

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
G01N 27/30

(45) 공고일자 1996년09월 18일
(11) 공고번호 특1996-0012335

(21) 출원번호	특1991-0016150	(65) 공개번호	특1992-0006740
(22) 출원일자	1991년09월 16일	(43) 공개일자	1992년04월 28일
(30) 우선권주장	평2-243849 1990년09월 17일 일본(JP) 평3-151573 1991년06월 24일 일본(JP)		
(73) 특허권자	후지쓰 가부시끼가이샤 세끼사와 요시		
(72) 발명자	일본국 가나가와켄 가와사끼시 나까하라구 가미고다나까 1015번지 스즈끼 히로아끼 일본국 가나가와켄 가와사끼시 나까하라구 가미고다나까 1015번지 후지쓰 가부시끼가이샤 내 스가마 아끼오 일본국 가나가와켄 가와사끼시 나까하라구 가미고다나까 1015번지 후지쓰 가부시끼가이샤 내 고지마 나오미 일본국 가나가와켄 가와사끼시 나까하라구 가미고다나까 1015번지 후지쓰 가부시끼가이샤 내		
(74) 대리인	문병암		

심사관 : 김호석 (책
자공보 제4635호)

(54) 산소전극

요약

내용없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

산소전극

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 일 실시예에 따른 소형 산소전극을 도시한 평면도.

제2(a)도는 제1도의 선 II-II를 따른 단면도.

제2(b)도는 제1도의 선 I-I를 따른 단면도.

제3도는 제1도에 도시한 산소전극을 구성하는 전극기판을 도시한 평면도.

제4도는 제1도에 도시한 산소전극을 구성하는 용기기판을 도시한 평면도.

제5(a) 내지 제5(g)도는 제1도에 도시한 산소전극의 제조공정을 순서대로 보인 도.

제6도는 본 발명의 소형 산소전극의 검정곡선을 보인 도.

제7도는 종래 산소전극을 보인 평면도.

제8도는 제7도에 도시한 산소전극에서 선 VIII-VIII를 따른 단면도.

제9도는 제7도에 도시한 산소전극에서 선 IX-IX를 따른 단면도.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 산소전극 및 그의 제조방법에 관한 것으로 특히, 초소형 기계가공기술을 이용하여 제조된 소형 산소전극 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

더욱이, 본 발명은 불소수지막을 기판상에 접착시키는 방법에 관한 것이다.

특히 본 발명은 반도체 처리 또는 초소형 기계가공의 분야에서 실리콘 웨이퍼, 유리기판에 불소수지막을 견고하게 접착하는 방법에 관한 것이다.

산소전극은 용존 산소의 농도를 측정하는데 유용하게 사용된다. 예를 들어, 수질의 보존의 견지에서, 물 중의 생화학적 산소 요구량(BOD)이 측정된다. 산소전극은 이 용존 산소농도를 측정하기 위한 장치로 사용될 수가 있다. 더욱이, 발효공업에 있어서 알코올 발효를 높은 효율로 개선시키기 위해 발효조안의 용존 산소 농도를 조정하는 것이 필수적이며, 소형 산소전극이 이 용존 산소농도를 측정하기 위한 수단으로서 사용될 수 있다. 또한, 의료 분야에서 폐기처분 가능한 소형 산소센서가 요구된다. 더군다나, 소형 산소전극은 효소 전극을 구성하도록 효소와 조합될 수 있고 이 효소 전극은 당류나 알코올의 농도를 측정하기 위해 사용될 수 있다. 예를 들어, 글루코스는 글루코스 산화제라 불리는 효소에 의해 용존 산소와 반응하여 글루코노락톤(gluconolactone)으로 산화된다. 산소전극 셀에 확산된 용존 산소의 양이 이 반응에 의해 감소되는 현상을 이용해서 글루코스 농도를 소비된 용존 산소의 양으로부터 결정할 수 있다.

전술한 설명으로 알 수 있는 바와같이, 소형 산소전극이 환경공학, 발효공업 및 임상 의료등의 각종의 분야에서 사용될 수가 있고, 특히 도뇨관(catheter)에 부착되고 몸에 삽입되는 용도에 있어서는, 이 소형 산소전극이 소형이고 폐기처분 가능하며 가격이 싸기 때문에, 이용가치가 매우 높다.

시판되고 있는 산소전극으로는 소형화될 수 없고 대량생산이 불가능하기 때문에, 본 발명가는 리소그래피 기술 및 이방성 에칭기술에 의해 제조된 새로운 소형 산소전극을 개발해서 이 산소전극에 대한 특허출원(일본특허출원 제62-71739호, 일본특허공개 제63-238548호에 대응하는 미국특허 제4,975,175호, 제7도 내지 제9도 참조)을 하였다. 이 형태의 산소전극은 두 전극, 즉 양극 4 및 음극 5가 이방성 에칭에 의해 실리콘기판 1상에서 절연막 3에 형성되어 있는 호울 2상에 형성되어 전해질을 함유하는 용액 6이 이 호울에 담겨져서 마침내 호울의 윗면이 가스투과성막(얇은 막) 7로 피복된 구조를 갖는다. 도면에서 참조번호 8은 감응부를 표시하며 참조번호 9는 패드를 표시한다. 이 소형 전극은 소형으로, 분산 특성이 작다. 또한 대량 생산이 가능해지기 때문에 제조경비가 절감된다.

따라서, 종래의 소형 산소전극은 그 재료를 개선시켜서 실용적인 수준까지 개선시켰다. 그러나 아래에 전술한 바와같이, 생산라인 및 그 시판에 있어서, 소형 산소전극을 제조하는데 여전히 해결되지 않은 몇 가지 문제가 있다.

(1) 많은 경우에, 전해질층 및 가스투과성층을 선택적으로 형성하는 것이 어렵다. 따라서, 침마다 행하여야 할 작업수가 증대되어, 생산성이 감소된다. 이로인해, 소형 산소전극의 가격이 상승한다.

(2) 이방성 에칭에 의해 형성된 호울로부터 밑바닥까지 전극패턴을 형성하는 작업은 그 단차의 깊이가 증가할수록 어려워지고, 패턴을 형성하는 정밀도는 떨어져 랩 베이킹(lap baking)과 같은 특별한 수단이 필요하게 된다. 따라서, 제조가 매우 번거롭다.

(3) 종래의 소형 산소전극에서는, 가스투과성막이 감응부에 직접 형성되기 때문에, 겔 또는 고분자 고체 전해질안으로 침투된 전극이 사용된다. 그러나, 전해질의 양이 정확히 조절하는 것이 어려워서 나쁜 영향이 분산 특성에 해를 끼친다.

(4) 가스투과성막은 처음부터 액체재료를 복각(dip)코팅이나 스프인 코팅하여 최초로 형성되었다. 이러한 가스투과성막에 사용되는 대부분의 재료(실리콘 수지등)는 년단위의 보존 안정성이 보장될 수 없게 때문에, 시간의 경과로 열화된다.

(5) 가스투과성막이 작용전극 근처에만 덮혀지더라도 충분하지만, 1개의 실리콘 기판만을 기판으로서 사용하는 전술한 산소전극에서는, 가스투과성막이 양극 영역과 같은 부적절한 부분에도 형성되어야만 하므로, 가스투과성막이 손상되기 쉽다.

반도체 처리 또는 초소형 기계가공의 분야에서, 예를 들어 가스투과성막이나 절연재료와 같은 불소 수지막이 초소형 기계가공기술을 사용하여 제조된 소형 클라크(Clark) 셀(장벽박막형)의 경우에서와 같이 실리콘 웨이퍼 또는 유리 기판에 견고하게 접착되어야만 한다.

이전에 지적한 바와같이, 소형 전극은 환경 공학, 발효공업 및 임상의료의 분야에서 사용될 수가 있고, 특히 소형 전극이 도뇨관에 부착되고 몸에 삽입되는 경우에는, 그 소형으로 폐기처분 가능하고 싸기 때문에 그 이용가치가 매우 높다.

예를 들어, 일본특허공개 제63-238548호에 대응하는 미국특허 제4,975,175호에 개시된 소형전극을 제조하는데 있어서, 가스투과성막의 형성은 복각 코팅 또는 스프인 코팅에 의해 방수성 고분자막을 형성하고, 후자의 경우 열 용착에 의해 불소형 FEP막을 접착함으로써 행해진다. 일본특허공개 제63-238548호에 개시된 방법은 간단하지만, 막패턴의 선택 형성 및 막 강도의 증가를 만족시키는 것이 일반적으로 어렵게 된다는 결정이 있다.

종래 반도체 처리에서, 절연재료로서 불소수지를 유리 기판이나 실리콘 웨이퍼에 접착시킬 때 불소수지용융온도(약 280°C)에서 용착을 행하는 방법이 공지되어 있다. 그러나, 이 방법에 의해 형성된 막은 용착시에 혼입하는 기포, 온도 변화 또는 마찰등에 의해서 박리되기 쉽고, 물적심에 대한 저항이 매우 낮다.

소형 센서와 같이 바이오 센서를 의료분야에서 사용하는 경우에, 센서를 미리 고압 증기 살균처리를 해야한다. 이 고압 증기 살균처리시에 가스투과성막이 박리되는 경우가 있어, 이것은 매우 심각한 문제이다.

본 발명의 주 목적은 앞서 말한 문제점들을 해결한, 산소전극 및 불소수지막의 접착 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 한 양상에 따라 이 목적은 적어도 2개의 전극(작용전극 및 카운터 전극)이 형성된 평면상 전극기판과, 이 2개의 전극에 대향하고 전해질을 수납하는 요부를 형성하고, 상기 평면상 전극기판에 접촉되는 용기기판을 구비하고, 상기 요부중, 작용전극을 구성하는 전극에 대향하는 요부는 평면상 전극기판과 반대측의 면까지 연장되는 관통공을 가지며, 이 관통공을 피복하는 가스투과성막을 구비하는 산소전극에 의해 달성된다.

본 발명의 다른 양상에 따라, 적어도 2대의 전극(작용전극 및 카운터 전극)이 형성된 평면상 전극기판을, 카운터 전극에 대향하는 전해질 주입 요부 및 작용전극에 대향하는 위치에 형성된 관통공을 갖는 용기기판에 접촉하고, 관통공을 가스투과성막으로 피복하여 호몰을 형성하며, 상기 요부 및 상기 호몰에 전해질을 주입하는 단계로 이루어지는 산소전극의 제조방법이 제공된다.

본 발명의 또다른 양상에 따라, 금속 나트륨을 함유하는 시약으로 불소수지막의 표면을 처리하고, 실란 결합제로 표면을 더 처리하며, 처리된 불소수지막을 기판에 가열융착시키는 단계로 이루어지는 불소수지막의 접착방법이 제공된다.

본 발명의 또다른 양상에 따라, 기판의 표면을 실란 결합제로 처리하고, 불소수지막을 처리된 표면에 가열융착시키는 단계로 이루어지는 불소수지막의 접착방법을 제공한다.

본 발명의 목적 뿐만 아니라 이점은 첨부한 도면에 의거한 본 발명의 바람직한 실시예에 의해 명백해질 것이다.

이전에 지적인 바와같이, 산소전극의 크기는 매우 작아서 이 소형 산소전극의 제조시에 초소형 기계가공의 기초 기술을 사용한다.

이 기초기술을 사용하는 본 발명의 공정은 다음의 특징이 있다.

- (1) 두개의 기판이 사용되고, 각 기판은 독립적으로 처리되고 서로 접촉되어 산소전극을 완성시킨다.
- (2) 전해질을 형성하는 단계가 생략된다. 즉, 전해질은 소형 산소전극의 제조자에 의해 투입되지 않고, 사용하기 바로 전 사용자에 의해 주입된다.
- (3) 작용전극, 기준전극, 카운터전극등의 전극 패턴이 깊은 단차로 형성되지 않고, 거의 표면상 기판상에 형성된다.
- (4) 관통공은 작용전극의 부분에만 형성되고, 가스투과성막은 이 부분에만 피복된다.
- (5) 가스투과성막은 열융착등에 의해 접착된다.

본 발명의 산소전극은 전극기판과 용기기판을 접촉해서 제조될 수 있다. 적어도 두 전극, 즉 작용전극과 카운터전극이 평면상 전극기판상에 형성된다.

두 전극 구조의 경우에는, 음극 및 양극을 형성하고, 음극은 작용전극으로써 작용하고, 양극은 카운터전극으로써 작용한다.

음극 및 양극은 제조되어질 전극이 폴라로(polaro)형인지 아니면 갈바니(galvanize)형인지에 따라 변화될 수 있다. 예를 들어 폴라로형의 산소전극의 제조시, 두 전극이 모두 금 전극 또는 플라티늄 전극에 의해 구성되거나 양극이 기준전극으로서 구성되어서 측정시에 양 전극 사이에 전압이 인가된다. 폴라로형의 산소전극의 경우에 실리콘 용기부분을 거의 부식시키지 않는 염화 칼륨 0.1M 수용액과 같은 중성 수용액이 전극으로서 바람직하게 사용된다. 적어도 만약 금이나 플라티늄 보다 더 화학적으로 반응하는 납이나 은 같은 금속의 전극이 양극측 전극으로서 사용되고 금, 플라티늄등의 전극이 음극측 전극으로서 사용되며 수산화칼륨 1M 수용액과 같은 알칼리 수용액이 전해질로 사용되면, 갈바니형 산소전극을 제조할 수 있다.

세 전극 구조의 경우에는, 기준 전극이 더 형성되고, 작용전극 및 카운터전극이 금이나 플라티늄 전극에 의해 구성되며 은/염화은 기준전극등의 기준전극으로서 바람직하게 사용된다. 이들 전극은 진공증착 또는 스퍼터링과 같은 막 형성방법에 의해 유리하게 형성될 수 있다.

염화 칼륨 수용액과, 수산화 칼륨 수용액 및 황산나트륨 수용액과 같은 여러 용액들이 전해질로서 사용될 수 있다.

가스투과성막은 소수성으로 수용액이 통과하지 않는 것은 필수조건이며, 가스투과성막은 열융착등에 의해 실리콘 기판이나 실리콘 산화 기판에 밀착성 좋게 접착되어야 하는 것이 중요하다.

본 발명의 산소전극의 바람직한 실시예를 지금부터 서술한다.

작용전극과 카운터전극 이외에 기준전극이 평면상 전극기판상에 형성되고, 전해질을 주입하기 위한 요부가 용기기판상에 형성된다.

평면상 전극기판상에 형성된 전극은 각각의 전극의 표면에 형성된 생산물에 영향을 받지 않은 정도로 서로 떨어져 있는 것이 바람직하다.

평면상 전극기판을 구성하는 재료의 바람직한 예로서는, 파이렉스 유리 기판, 납 유리 기판, 납 유리막이 표면에 형성된 실리콘 기판 파이렉스 유리 함유 보로실리케이트 유리(pyrex glass-containing borosilicate glass)의 막이 표면에 형성된 실리콘 기판, 납 유리막이 표면에 형성된 실리콘 기판, 및 열산화막이 형성된 실리콘 기판등을 들 수가 있다.

패드는 전극기판상에 형성된 각 전극의 한 끝에 형성되며, 패드의 크기는 IC의 소켓 단자들을 패드에 직접 끼운 상태로 사용될 수 있을 정도의 크기이다.

반도체 기판, 특히 실리콘 기판은 용기기판의 재료로서 사용된다. (100)면 실리콘 기판은 특히 실리콘

기판으로서 사용되는 것이 바람직하다.

실리콘 기판이 사용되는 경우, 절연막이 실리콘 산화막등에 의해 구성될 수 있다. 예를 들어, 기판이 실리콘으로 구성된다면 실리콘 산화막은 기판의 열적산화에 의해 쉽게 형성될 수 있다. 실리콘 질화막은 절연막처럼 매우 좋은 특성을 가지지만, 양극 접합(접착)이 불가능하기 때문에 실리콘 접합면으로 사용할 수 없다.

전해질을 함유하기 위하여 용기기판에 형성된 각 요부는 긴 홈을 통해 연결될 수 있다.

또한, 본 발명의 산소전극에서는 전극이 전극 패턴에 따라 평평하게 에칭된 얇은 홈에 형성되는 것이 바람직하다.

용기기판의 정면에, 즉 전극 기판에 접합되어 지는 표면의 반대면에서는, 요부가 용기기판에 형성된 관통공의 주변가장자리 부분에 형성되어서 이 요부를 가스투과성막으로 피복한다. 만약 이 구조가 적용된다면 가스투과성막과 작용전극 사이의 거리가 상당히 짧아지고, 그 자체로서 산소 전극의 감도가 향상될 수 있다.

테트라플루오르에틸렌/헥사플루오르에틸렌 공중합체(FEP)막이 가스투과성막으로서 사용되고, 이 막의 두께는 약 20 μ m보다 작다.

금 전극, 플라티늄 전극, 탄소 전극등은 작용전극(음극)으로서 사용되고, 마찬가지로 금 전극, 플라티늄 전극, 탄소 전극 등은 카운터 전극(양극)으로서 사용된다. 적어도 은/염화은 전극은 기준 전극으로서 사용된다.

염화 칼륨 수용액, 수산화 칼륨 수용액등은 전해질로 사용된다.

본 발명의 소형 산소 전극은 카운터 전극(양극) 또는 기준 전극에 대하여 음의 일정한 전압이 작용전극(음극)에 인가되는 상태로 사용된다. 이 소형 산소 전극의 감응부가 완충용액에 침지하는 상태에서는 용존산소가 가스투과성막을 통해 침투되고 작용전극(음극)에 도달하고, 여기서 환원이 행해진다. 이 점에서 발생된 전류값이 측정된다면, 용존 산소가 지표로서 전류값으로 알려질 수 있다.

본 발명에 따른 불소수지 막의 접착방법을 이제부터 상세히 설명한다.

상기 서술한 문제들을 해결하여 얻은 연구의 결과로, 본 발명자는 아래 서술된 두가지 수단에 의해 문제점이 해결될 수 있다는 것을 알아냈다. 본 발명은 이 발견에 의거하여 완성되었다.

제1수단에 따르면, 실리콘 웨이퍼의 표면이나 불소수지의 표면은 화학적으로 변경되어 이들간의 화학결합을 형성함으로써, 접착력이 증가된다.

불소수지는 반응성이 없다는 점에 특징이 있으나, 표면부분에 존재하는 불소만이 분리되어 실란 결합체로 그 표면이 처리된다면, 화학결합이 불소수지와 실리콘 웨이퍼 사이에 형성되어서 견고한 접착이 가능하게 된다.

즉, 본 발명의 제1수단은 불소수지막의 표면이 금속 나트륨을 함유하는 시약으로 처리된다는 특징이 있는데, 그 표면이 실란 결합체로 처리되고 처리된 기판에 용착된다. 후자의 방법에서 금속 나트륨을 함유하는 시약으로 처리된 불소수지 막은 불소수지막으로 사용될 수 있고, 또는 금속 나트륨을 함유하는 시약으로 처리되고 난 후 실란 결합체로 처리된 불소수지 막으로 사용될 수 있다.

제2수단은 특히 전술한 후자의 문제점을 해결하는 것이다.

불소수지막을 용착할 때에는 막과 기판 사이의 접착 영역을 감소시키기 위해서 불소수지막과 기판 사이에 기포가 남겨지고, 고압증기 살균처리시에는 기포가 팽창하여서, 막을 박리시킨다는 것이 판명되었다. 또한, 진공중에서 기포를 제거하거나 용착을 통해 진공중에서 공정을 행함으로써 이 박리의 문제를 해결할 수 있음이 판명되었다.

본 발명의 제2수단은 불소수지 막을 표면이 금속 나트륨을 함유하는 시약으로 처리한 후, 실란 결합체로 처리하며, 처리된 불소수지막을 기판에 가열 용착되고, 융합 접착된 기판을 진공속에 방치하고, 융합 접착된 기판을 대기압하에 놔두고 그 기판을 다시 용착시키는데 특징이 있고, 또는 불소수지막의 표면을 금속 나트륨을 함유하는 시약으로 처리한 후 실란 결합체로 처리되며, 처리된 불소수지막을 진공하에 기판상에 열 용착하고, 용착된 기판을 진공속에 방치한 후, 다시 진공하에서 열용착하는데 특징이 있다.

본 발명에 있어서, 기판은 실리콘 웨이퍼, 유리 기판등을 의미하고, 실란 결합체는 γ -APTES (γ -아미노프로필트레옥시실란) 및 헥사메틸디실라잔과 같은 실리콘 화합물을 의미한다.

본 발명은 이제 본 발명의 범위에 제한하지 않는 다음의 실시예를 참조하여 상세히 설명한다.

[실시예]

우선 첫째로, 본 발명에 따라 소형 산소 전극의 제조방법의 바람직한 실시예를 첨부한 도면의 제1 내지 제4도를 참조하여 서술한다.

제1도는 본 발명의 소형 산소 전극 A를 보인 평면상도이다. 도시한 산소 전극은 직사각형이고, 감응부(작용전극부)가 가스투과성막 20으로 피복되고, 부속장치에 연결하기 위해서 작용전극 21, 카운터 전극 22 및 기준전극 23의 일부가 노출하여 패드 24를 형성한다. 도시한 전극을 단지 작용전극 21 및 카운터 전극 22로만 구성되는 2개의 전극 구조를 가질 수 있다. 또는, 은/염화은 전극으로 구성된 기준 전극 23을 더 포함하는 3개의 전극 구조도 사용할 수 있다.

제1도에 도시한 소형 전극의 구조는 제3 및 제4도로부터 쉽게 이해될 것이다. 특히 작용전극 21, 카운터 전극 22 및 기준전극 23은 유리로 구성된 전극 기판 B상에 형성된다. 전해질 26을 저장하기 위한 요부

25는 이방성 에칭에 의해 작용전극 21, 카운터 전극 22 및 기준전극 23에 대항하는 부분에 용기기판 C상에 형성된다. 가스투과성막 27을 형성하기 위하여 작용전극 21에 대항하는 부분의 요부 25a가 실리콘 기판 32의 반대측까지 관통하도록 형성된다. 즉, 가스투과성막 27이 요부 25a의 윗면에 형성된다. 각각의 호일은 미세한 움을 통해 서로 연결된다. 예를 들어 0.1M KCl 전해질이 제조후 용기기판 C의 요부에 채워지고, 주입홀 26a 및 26b가 이 전해질을 미세한 호일에 주입시키기 위한 패드 24의 근처에 형성된다.

본 발명의 산소 전극 A는 전극 기판 B와 용기기판 C를 같이 접착하여 제조되므로 전극 기판 B상에 형성된 전극은 용기기판 C에 형성된 요부에 대항한다. 제2도는 이렇게 제조된 산소 전극 A의 단면 II-II를 도시한 것이다.

제1도에 도시한 소형 산소 전극은 제5도에 도시한 순서로 제조된다. 아래에 주어진 설명에서 1개의 산소 전극이 1개의 웨이퍼에 대해 형성되는 실시예를 쉽게 이해할 수 있도록 설명하지만 실제로 많은 소형 전극들은 동시에 형성된다. 제5도에서는, 작용전극의 근처만 도시하였지만 다른 부분들도 비슷하게 형성된다.

(I) 전극 기판의 제조

(1) 작용전극(음극), 카운터 전극(양극) 및 기준전극의 패턴과 같은 패턴을 갖는 네가티브 포토레지스트막이 전극 형성영역에 유리가 노출되는 방법으로 소위 2인치 파이렉스 유리(이와키유리 7740)상에 형성된다.

(2) 같은 네가티브 포토레지스트막이 뒷면전체에 피복되어 30분 동안 150°C에서 베이킹을 행한다.

(3) 웨이퍼를 1/1/8의 비율로 50% 불소산, 농축된 질산 및 40% 불화 암모늄으로 구성된 혼합용액에 1시간 동안 침지하여 노출된 유리를 에칭한다. 에칭 깊이는 3μm이다.

(4) 단계(1) 및 (2)를 거쳐 형성된 네가티브 포토레지스트막을 2/1의 비율(제5(a)도 참조)의 황산 및 과산화 수소로 구성된 혼합 용액에서 박리한다.

(5) 기판을 과산화수소와 암모니아의 혼합 용액으로 충분히 세척하고 난 후 순수한 물로 세척하고 나서 건조한다.

(6) 금막을 진공 기상 증착법에 의해 기판상에 형성된다. 금과 유리 사이의 밀착성이 매우 나쁘기 때문에 부착력을 개선하도록 얇은 크롬층을 사이에 끼운다. 크롬층의 두께는 40nm이고 금층의 두께는 400nm이다.

(7) 포지티브 포토레지스트막(토쿄오까제, OFPR-5000)을 기판의 금증착된 표면상에 형성한다.

(8) 단계(1)에서 사용된 같은 패턴을 사용하여, 작용전극(음극)패턴 및 카운터 전극(양극)패턴을 형성한다.

(9) 40ml의 물에 4g KI와 1g I₂를 용해시켜 형성된 금 에칭용액에 레지스트 패턴 형성 기판을 침지하여 노출된 금의 부분을 에칭에 의해 제거한다. 그 다음에, 기판을 순수한 물로 세정하고 레지스트를 아세톤으로 제거한다.

(10) 4ml의 물에 1g K₃Fe(CN)₆과 0.5g NaOH를 용해시켜 만든 크롬 에칭용액에 기판을 침지하여 노출된 크롬부분을 제거한다.

(11) 기판을 순수한 물로 충분히 세척하고 나서 건조한다.

금 전극만으로 구성된 2개의 전극 시스템의 경우에는, 제조가 상기 단계에서 종료된다. 그러나 3개의 전극시스템에서는 다음 단계를 통해 기준 전극이 더 형성된다.

(12) 단계(11)에서 얻은 기판상에 은을 400nm의 두께로 진공증착한다. 밀착성의 관점에서 보면, 단계(11)의 상태에서 기준 전극의 부분상에 금 전극의 패턴도 형성하는 것이 더 바람직하다. 금 패턴이 아래에 위치되는 경우는 단계(6)에서 끼워진 Cr층이 불필요하게 된다.

(13) 포지티브 포토레지스트를 기판의 표면에 피복하고, 베이킹, 광노출 및 현상후 기준전극이 형성되고 지는 부분에서만 포토레지스트 패턴을 형성한다.

(14) 1/1/20의 비율로 29% 암모니아, 31% 과산화수소 및 순수한 물로된 혼합 용액속에 전체 기판을 침지하여 은을 에칭한다

(15) 기판을 순수한 물로 충분히 세척하고, 전체 기판을 0.1M FeCl₃용액속에 10분 동안 침지하여 은의 표면에 염화은의 박층을 형성한다.

단계(1) 내지 (16)을 거쳐서 전극 기판이 완성된다.

[제5(b)도 참조] 또한, 제5(b)도에서 참조번호 31은 작용전극(음극)을 나타낸다.

(II) 용기기판의 제조

(1) 350μ의 두께를 갖는 2인치(100)면 실리콘 웨이퍼 32를 제조하고 웨이퍼를 과산화수소 및 암모니아의 혼합 용액과 농축질산으로 세척한다.

(2) 실리콘 웨이퍼 32를 200분 동안 1050°C에서 습식 열산화 처리하여 전 표면상에 0.1μm의 두께를 갖는 SiO₂막 33을 형성한다.

(3) 60cP의 점성을 갖는 네가티브 포토레지스트(토쿄오카제 OMR-83)를 실리콘 기판의 매끈한 표면에 피복하고, 노출, 현상 및 행금을 행하여 웨이퍼상의 에칭을 위한 레지스트 패턴을 형성한다.

(4) 웨이퍼를 1/6의 비율로 50% 불소산과 40%불화 암모늄으로된 혼합 용액에 침지하여 노광된 SiO₂부분(제5(c)도 참조)을 에칭한다.

(5) 단계(1) 및 (2)를 통해 형성된 네가티브 포토레지스트막을 황산과 과산화수소가 2/1의 비율로된 혼합용액에서 박리시킨다.

(6) 기판을 80℃로 유지된 35% KOH안에 침지형 처리(Ⅰ)에서 제조된 전극 패턴을 대응한 요부를 형성한다. 요부 패턴이 복잡한 때에는 단계(1) 내지 (6)이 여러번 반복된다. 마침내, 카운터 전극 및 기준 전극에 대항하는 부분에 전해질 저장 공동(cavities)과 작용 전극에 대항하는 부분에 관통공 34를 갖는 용기기판을 얻는다.

(7) 실리콘 위의 표면에 마스크로서 사용된 SiO₂가 남겨진다면 아래 서술한 양극 접착(Ⅲ)을 위해 높은 온도가 필수적이기 때문에 단계(4)에서 사용된 에칭 용액에서 SiO₂를 완전히 제거한다. 전해질 저장 용기기판이 단계 (1) 내지 (7)을 통해 완성된다[제5(d)도 참조].

(Ⅲ) 전극 기판과 용기기판의 접착

(1) 처리(Ⅰ)에 의해 완성된 전극 기판을 순수한 물에서 초음파 세정을 하고, 처리(Ⅱ)에 의해 완성된 전해질 저장 용기기판을 과산화 수소/암모니아의 수용액과 순수한 물로 충분하게 세정한다.

(2) 처리(Ⅰ)에서 얻어진 전극 형성표면의 패턴과 처리(Ⅱ)에서 에칭에 의해 형성된 요부를 갖는 표면의 패턴의 위치맞춤을 정전 분위기에서 행한다.

(3) 250℃의 온도에서 1200V의 전압을 기판들 사이에 인가하여, 전극 기판과 용기기판 사이에 양극 접착을 행하므로, 전극 기판이 네가티브 측에 위치된다[제5(e)도 참조]

(Ⅳ) 가스투과성막의 형성

(1) 처리(Ⅱ)에 의해 제조된 용기기판의 접착된 표면과 반대측의 표면에서, 관통공이 형성되는 부분에 가스투과성막[예를 들어, 12γ의 두께를 갖는 FEP막(트레이에 의해 공급됨)]을 적당한 크기로 절단한다.

(2) 단계(1)을 거친 기판을 FEP가 용해하는 온도에서 가열함으로써, FEP막이 기판과 접착된다(제5(f)도 참조).

(Ⅴ) 기판의 잘라내기

(1) 다수의 산소 전극이 형성된 기판을 다이싱톱(dicingsaw) saw을 사용하여 칩으로 잘라낸다.

(Ⅵ) 전해질의 주입

소형 산소 전극 이내에 형성된 호울의 크기가 작을때는 0.1M KC1에 소형 산소 전극을 침지하여 감소된 압력하에서 전체 전해질을 두어 전해질의 주입을 행할 수 있다. 이 방법에 의해서 주입이 어렵다는 주입을 쉽게 하기 위해 다음 식을 행한다.

(1) 비이커속에 전해질을 채우고, 소형 산소 전극의 전해질 주입홀의 부분을 전해질안에 두며 가스투과성막의 부분을 기상속에 둔다. 이 상태에서, 전해질과 비이커는 밀폐된 용기안에 채워지고, 진공 펌프에 의해 공기를 빼낸다.

(2) 용기를 잠시 방치한 후에, 용기기판속에 공기를 급격히 도입한다. 이 조작에 의해, 전해질 36은 한 번에 가스투과성막이 존재하는 곳까지 들어간다.

(3) 기포가 가스투과성막의 부분에 남겨지는 경우에는 상기 조작 (1), (2)를 반복한다.

전해질의 주입을 위해, 전해질을 함유하는 일긴산 나트륨을 산소전극의 관통공 및 요부에 채우고, 산소 전극 전체를 염화칼슘의 수용액에 침지하여 이 수용액을 요부 및 관통공에 채우고 알긴산 나트륨을 알긴산 칼슘으로 겔화하고, 산소전극을 상기 전해질의 수용액안에 침지함으로써, 산소전극안에 전해질을 충분히 채울 수 있는 방법도 사용될 수가 있다. 요부가 너무 길어서 단시간내에 알긴산 나트륨을 겔화할 수 없다면, 처리순서를 반대로 한다. 즉 요부 및 관통공내에 우선 염화칼슘 수용액을 채우고 전극전체를 베이킹하여 용액에 있는 물을 증발시키고 나서, 전해질을 함유하는 일긴산 나트륨을 공동내에 채운후, 겔을 얻는다. 또는 산소전극을 전해질을 함유하는 용융된 아가로오즈(agarose)겔에 침지하여, 겔을 산소 전극의 내부에 있는 요부와 쓰루 호울안으로 넣을 수 있다.

이들 조작이 끝난 후에, 실제로 작용이 가능한 소형 산소전극을 제공할 수 있다.[제5(g)도 참조]

(Ⅶ) 외부 측정기와와의 접속

이렇게 제조된 소형 산소전극이 사용될 때, 소형 산소전극을 외부 증폭기나 검출기에 접속하는 것이 필요하다. 제1도에 도시한 것처럼 큰 패드부분을 형성하면, 예를 들어 IC 소켓의 금구(金具)부분을 떼어내서 여기에 리드선을 부착하여 리드선을 통해 접속을 한다. 패드부분도 용액에 침지되는 가능성이 있는 경우에는, 리드선(예를 들어 약 50μm의 직경을 갖는 알루미늄선)을 패드부에 접착하여 패드부분과 리드선 부분을 수지로 절연한다. 접착 강도에 대한 문제가 생기는 경우에는, 패드부분까지 용기 기판(실리콘)으로 덮고, 관통공을 감응부분 뿐만 아니라 패드부분에 형성하고, 리드선의 상단을 패드부분에 삽입하여 삽입된 리드선을 인동이나 은 페이스트로 고정하고 절연수지로 더 고정하는 방법을 적용할 수 있다.

(Ⅷ) 소형 산소전극의 사용예

전술한 소형 전극의 특성을 pH 7.00이 10mM 인산염 완충용액에서 25℃에서 조사한다. 인가된 전압은 -0.8V(vs. Ag/AgCl)이다. 0.1M KCl 전해질을 전극에 직접 주입한 경우와 비교하여, 노이즈를 감소하여 안정된 출력을 얻을 수 있기 때문에 알긴산 칼슘 겔에 채워진 상태에서 전해질을 사용하는 것이 유리하다. 90% 감응시간이 약 2분이고, 용존 산소농도가 0%인 상태에서는 잔류 전류값이 약 7%이다. 얻은 검정 곡선은 제6도에 도시한다. 용존 산소농도는 8.2ppm(용존 산소의 포화농도) 이하이고 좋은 선형성을 얻는다.

본 발명의 처리는 상기 서술한 구조를 갖기 때문에, 전해질층을 형성하는 단계는 생략할 수 있다. 따라서, 어떤 특별한 문제없이 처리를 통해 웨이퍼 형태를 유지하면서 산소전극을 제조할 수 있으므로 제조비용의 감소효과를 얻을 수 있다. 적어도, 깊은 호몰을 갖지 않는 평면상 기판상에 전극을 형성하기 때문에 전극 패턴을 쉽게 형성할 수 있다. 또한 전해질층이 없는 건조상태에 전극이 보존될 수 있어서 가스투과성막의 열화가 거의 일어나지 않는다. 따라서 장기간의 보존이 가능해지고 가스투과성막이 필수적인 영역이 상당히 제한되므로 가스투과성막이 거의 손상을 입지 않는다. 더욱이, 전해질이 저장될 수 있어서 전극의 수명이 길어진다.

본 발명의 불소수지막을 접착하는 방법을 다음 실시예를 참조하여 서술한다.

[실시예 A]

12 μm이 두께를 갖는 FEP(토레이제, 플루오르에틸렌-프로필렌)막을 불소수지막으로 사용하였다. FEP막을 에탄올로 세정하여 건조시켰다.(제1단계). 세정된 샘플을 Na를 포함하는 시약(노튼제, Chemgrip)에 30초 동안 침지하여 반응시켰다. 그 샘플을 아세톤으로 세번 세정하였다.(제2단계). 그리고 나서, 샘플을 50℃에서 γ-APTES(Aldrich제, γ-아미노프로필트리에톡시실란으로 구성된 실란 결합제)의 10% 수용액에 30분 동안 침지하였다(제3단계).

각 단계에서 얻은 샘플을 제조하였다.

실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하였고, 처리되지 않은 실리콘 웨이퍼(a)와 실란 결합체(γ-APTES)로 처리된 실리콘 웨이퍼(b)를 제조하였다.

각 단계에서 얻은 샘플을 두 웨이퍼(a) 및 (b)상에 개별적으로 위치시키고, 280℃로 유지된 뜨거운 판상에서 용착을 하였다. 그리고 나서, 오토클레이브(autoclave)에서 15분 동안 2기압하에 120℃의 물에서 고압 살균처리를 하여, 용착상태를 조사하였다.

살균후의 접착비는 표 1에서 표시한다. 각 샘플에 대해, 10개의 시험편을 시험하였다. 종래 방법[(1)-(a)]에 따라, 물속에서 쉽게 막이 벗겨진다. 표본 (2)-(a) 이외에, 표면 처리된 샘플은 물속에서 벗겨지지 않으며, 강한 접착이 이들 샘플에서는 얻어진다. 특히, 샘플 (2)-(b)는 강한 접착력을 가지며 접착 셀로판 테이프에 의한 박리시험에서 높은 저항력을 보인다.

[표 1]

[표면처리 조건 및 접착율(%)]

불소수지 (Si 웨이퍼)	제 1 단계에서의 샘플(1) (처리되지 않음)	제 2 단계에서의 샘플(2) (Na 시약)	제 3 단계에서의 샘플(3) (Na 시약 & γ-APTES)
(a) 처리되지 않음	0	0	100 ◎
(b) γ-APTES	100 ◎	100 ◎	100 ◎

주: ◎: 매우강함

[실시예 B]

소형 산소전극 등의 센서본체가 형성된 기판을 순수한 물에서 충분히 초음파 세정을 했다. 그리고 나서, 12 μm의 두께를 갖는 FEP(토레이제)막을 금속 나트륨 함유 처리제(예로서, Chemgrip)에 침지하여서 막 표면상에 남아있는 불소원자를 제거했다. 그리고 나서, 실란결합체(γ-APTES)로 FEP막을 더 처리했다.

표면 처리된 막을 270℃로 가열된 기판상에 놓고, 열용착을 행하였다. 막과 기판 사이에 남은 기포를 제거하기 위해서, 막이 용착된 기판을 진공에서 5분 동안 놔두고 즉시 압력을 상압으로 되돌려서 막 접착된 기판을 270℃에서 다시 가열하였다.

필요에 따라, 이 가열처리를 반복하였다. 따라서, 막의 밀착성이 개선되었다.

막이 평면상 기판에 용착되는 경우에, 금속 나트륨 및 실란 결합제를 함유하는 시약으로 처리하는 것에 의해서만 충분한 강도를 얻을 수 있다. 그러나, 실제 소형 산소전극에서와 같이 표면상에 볼록면과 오목면을 갖는 기판에 막을 접착하는 경우에는 막과 표면사이에 기포가 종종 남겨진다. 이것은 고압증기 살균처리에 평창하여 막을 박리시킨다고 고려되며, 막과 기판의 접촉면적을 작게하여서 밀착성을 저하시킨다. 이 경우에는, 막의 용착시의 진공 처리가 효과적이다.

실시예 B의 방법에 의해 얻은 효과는 표 2에 표시한다.

실시예 B에 서술한 바와같이 금속 나트륨과 γ-APTES로 처리된 막을 처리되지 않은 실리콘 웨이퍼에 용착하여 진공 처리를 하여서 소형 산소전극을 완성하였다. 한편, 금속 나트륨과 γ-APTES를 함유한 시약으로 처리된 막을 처리되지 않은 실리콘 웨이퍼에 용착하되, 진공 처리를 하지 않았다.

얻어진 소형 산소전극을 비교전극으로 사용하였다. 두 전극을 고압 증기 살균처리를 하고, 그후, 막의

상태를 조사하여 비교하였다. 그 결과는 표 2에 표시한다.

[표 2]

[용착시의 진공 처리에 의한 효과]

	막의 박리율(%)
처리되지 않은 샘플	75
진공 처리된 샘플	0

표 2에 나타난 결과로부터, 진공 처리에 의해 높은 효율이 얻어질 수 있음이 확인되었다.

전술한 설명으로부터 명백한 바와같이, 본 발명에 따르면, 전술한 구조의 요부에 의해, 기판과 막을 서로 견고하게 접착할 수 있고 기판으로부터 불소수지막의 박리를 방지할 수 있다. 특히, 실제 산소전극을 일단 제조한 후, 고압 증기 살균처리와 같은 가혹한 처리를 한 경우에는, 진공 처리를 포함하는 본 발명의 방법에 따라, 가스투과성막의 밀착성이 매우 개선되므로 막의 박리가 일어나지 않는다. 따라서 본 발명에 의해 우수한 효과를 발휘할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

적어도 작용전극과 카운터전극이 형성된 평면상 전극 기판과, 상기 작용전극과 카운터전극에 대향하도록 형성된 요부들과 이들 요부를 서로 연결하고 전해질을 수납하는 미세 홈부를 가지며, 상기 평면상 전극 기판에 접합되는 용기 기판을 갖고, 상기 요부들중, 작용전극에 대향하는 요부는 상기 평면상 전극 기판과 반대측의 면까지 연장되는 관통공을 갖고, 상기 관통공을 피복하도록 전해질에 스며들지 않는 가스투과성막이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 산소전극.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 평면상 전극 기판상에 기준전극이 더 형성되어 있고, 상기 기준전극에 대향하도록 상기 용기 기판상에 전해질 주입요부가 더 형성되어 있는 산소전극.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 평면상 전극 기판상에 형성된 작용전극과 카운터전극이 그 각각의 표면에 형성된 생성물에 의해 영향을 받지 않을 정도의 거리만큼 서로 떨어져 있는 산소전극.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 전해질 주입요부를 상기 다른 요부들에 연결하기 위한 가늘고 긴 홈을 더 갖는 산소전극.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 요부들의 각각은 상기 용기 기판의 접합면의 반대면측의 관통공의 주변 가장자리 부분에 형성되고, 상기 가스투과성막으로 피복되는 산소전극.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 평면상 전극 기판이 보로실리케이트 유리 기판, 납유리 기판, 보로실리케이트 유리막을 표면에 형성한 실리콘 기판, 납유리막을 표면에 형성한 실리콘 기판, 파이렉스유리를 포함하는 보로실리케이트 유리막을 표면에 형성한 유리 기판, 납유리막을 표면에 형성한 유리 기판, 및 열산화막을 표면에 형성한 실리콘 기판으로 되는 군에서 선택되는 산소전극.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 작용전극과 카운터전극이 이들 전극의 전극패턴에 따라 에칭함으로써 상기 평면상 전극 기판상에 형성된 얇은 홈속에 형성되는 산소전극.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 용기 기판이 (100)면 실리콘 기판인 산소전극.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 가스투과성막이 FEP(fluorinated ethylene propylene)막인 산소전극.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 작용전극과 카운터전극의 각 한쪽의 끝에 패트가 더 형성되고, 이 패트의 크기가 집적회로(IC)의 소켓단자를 직접 끼울 수 있는 정도의 것인 산소전극.

청구항 11

제1 및 제2전극이 형성된 전극 기판과, 상기 제1 및 제2전극에 대향하는 요부들과 이 요부들을 서로 연결하는 가늘고 긴 홈을 갖는 용기 기판을 구비하되, 상기 요부와 상기 가늘고 긴 홈은 전해질을 수납하

고, 상기 용기 기판은 상기 제1전극에 대항하는 상기 요부가 상기 전극 기판과 반대측까지 연장되는 관통공을 갖도록 상기 전극 기판에 접합되며, 상기 관통공을 피복하도록 상기 전해질에 스며들지 않는 가스투과성막이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 산소전극.

청구항 12

기판 일면에 형성된 절연막으로 피복되는 요부, 상기 요부의 저부에 상호 이간된 관계로 형성되는 다수의 전극, 상기 요부내에 충전되는 전해질, 및 상기 요부를 피복하는 방식으로 상기 전해질을 주입하는 관통공이외에 상기 전극이 형성된 부분에 형성되는 가스투과성막으로 구성되는 산소전극.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 요부를 형성하는 기판이 실리콘 기판 또는 유리 기판인 산소전극.

청구항 14

제12항에 있어서, 다수의 전극이 작용전극 및 카운터전극외에 기준전극을 포함하는 산소전극.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 가스투과성막이 EFP 수지의 막인 산소전극.

청구항 16

기판의 일면에 형성된 절연막으로 피복되는 요부, 상기 요부의 저부에 상호 이간된 관계로 형성되는 다수의 전극, 상기 요부내에 충전되는 전해질, 상기 요부를 피복하는 방식으로 상기 전해질을 주입하는 관통공이외에 상기 전해질이 형성된 부분에 형성되는 가스투과성막, 및 상기 가스투과성막상에 형성된 효소 또는 미생물 고정막의 적어도 1층으로 구성되는 바이오센서.

청구항 17

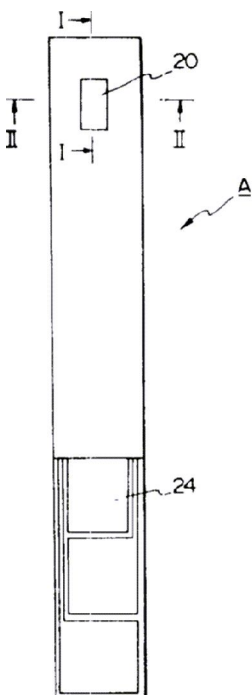
기판의 일면에 형성된 절연막으로 피복되는 요부, 상기 요부의 저부에 상호 이간된 관계로 형성되는 다수의 전극, 상기 요부내에 충전되는 전해질, 상기 요부를 피복하는 방식으로 상기 전해질을 주입하는 관통공이외에 상기 전해질이 형성된 부분에 형성되는 가스투과성막, 및 상기 요부와 상기 가스투과성막 사이에 형성된 효소 또는 미생물 고정막으로 구성되는 바이오센서.

청구항 18

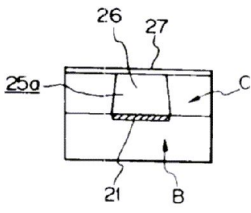
기판의 일면에 형성된 절연막으로 피복되는 요부, 상기 요부의 저부에 상호 이간된 관계로 형성되는 다수의 전극, 상기 요부내에 충전되는 전해질, 상기 요부를 피복하는 방식으로 상기 전해질을 주입하는 관통공이외에 상기 전해질이 형성된 부분에 형성되는 가스투과성막, 및 상기 요부와 상기 가스투과성막 사이에 형성된 제1효소 또는 미생물 고정막, 및 상기 가스투과성막 사이에 형성된 제2효소 또는 미생물 고정막으로 구성되는 바이오센서.

도면

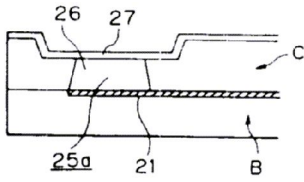
도면1



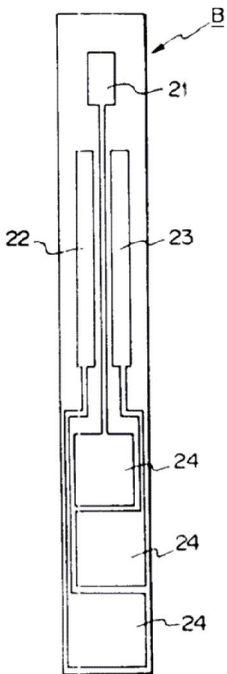
도면2a



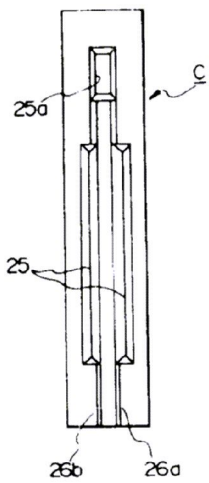
도면2b



도면3



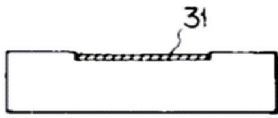
도면4



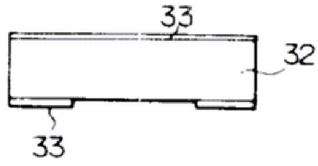
도면5a



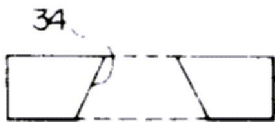
도면5b



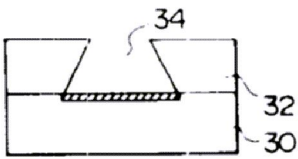
도면5c



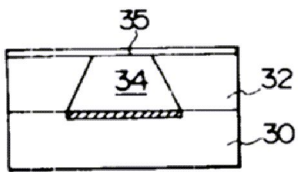
도면5d



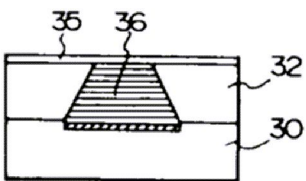
도면5e



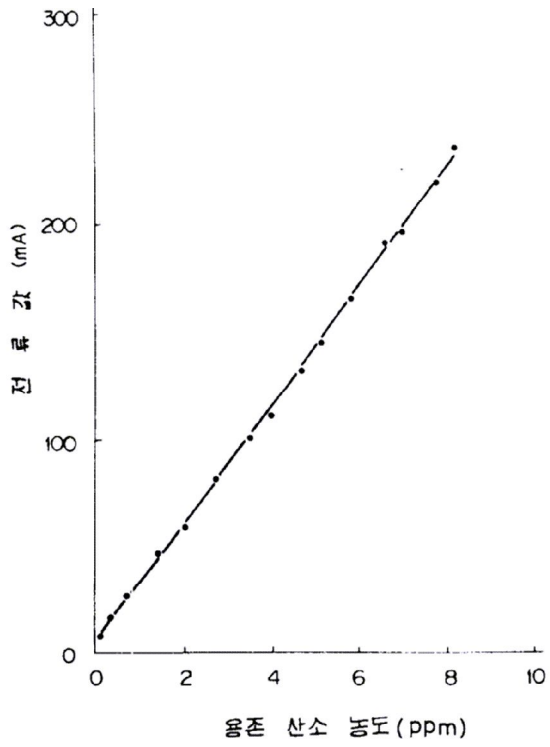
도면5f



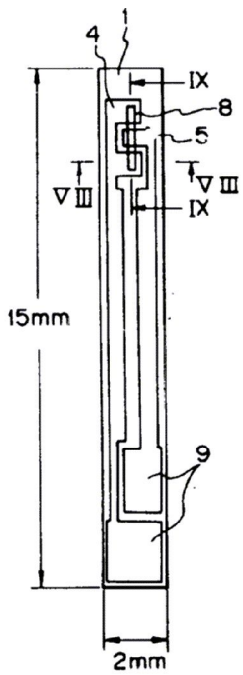
도면5g



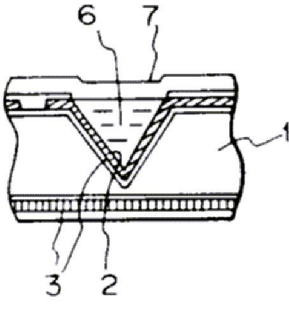
도면6



도면7



도면8



도면9

