

## 바이오 센서로의 응용을 위한 2차 양극산화 시간에 따른 나노튜브의 구조적, 전기적 특성

김용준<sup>1</sup>, 이태호<sup>1</sup>, 정혜린<sup>1</sup>, 이성갑<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 경상대학교 세라믹공학과

### Structural and Electrical Properties of Nanotube as Various Second Anodizing Time for Biosensor

Yong-Jun Kim<sup>1</sup>, Tae-Ho Lee<sup>1</sup>, Hye-Rin Jung<sup>1</sup>, and Sung-Gap Lee<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Ceramic Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University,  
Jinju 660-701, Korea

(Received July 31, 2013; Revised August 7, 2013; Accepted September 24, 2013)

**Abstract:** In this study, we fabricated anodic aluminum oxide (AAO) membrane by two step anodizing process for pH detection. The structural properties were observed by X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscope (FE-SEM). Electrochemical measurements of the pH sensor have been performed in capacitance-voltage (C-V) and drift rates. The characterization of AAO membrane exhibited high sensitivity (99.1 mV/pH) at second anodizing time of 4 min.

**Keywords:** Anodic aluminum oxide, Biosenor, pH

#### 1. 서론

전기 화학 센서 중 하나인 ISFET (ion sensitive field effect transistor)는 MOSFET (metal oxide semiconductor field effect transistor)에서 착안된 센서로서 gate electrode 영역에 감지막이 올라간 gate insulator로 대체한 구조이다 [1]. 이러한 ISFET는 감도가 높고, 반도체 공정과 호환이 쉽다는 장점이 있지만 drain과 source 영역이 쉽게 오염되어 안정성이 낮아지는 단점이 있다.

EIS (electrolyte-insulator-semiconductor) 소자는 이러한 ISFET의 gate 부분만을 이용한 소자로서 제작 공정이 간단하고 화학적으로 안정하다. 하지만 EIS 소자는 감도 측정 시 capacitance를 측정하고, 높은 capacitance 값을 얻기 위해서는 감지막의 표면적이 넓어져야 한다. 따라서 최근에는 EIS 소자의 감지막에 요철을 내거나 에칭 공정을 통해 소자를 소형화하면서도 표면적을 넓히는 연구가 진행되어 왔다 [2-4].

규칙적으로 배열된 나노 크기의 기공을 가지고 있는 다공성 알루미늄은 제작이 쉽고 생산 단가가 낮으며, 매우 큰 종횡비 (aspect ratio)를 갖기 때문에 1995년 처음 보고된 이래로 [5], 최근 응용 범위의 확대로 많은 관심을 끌고 있다. 이러한 다공성 알루미늄을 제조하는 기본 원리는 2단계 양극 산화나 나노 임프

a. Corresponding author: [lsgap@gnu.ac.kr](mailto:lsgap@gnu.ac.kr)

린트 등의 다양한 방법으로 금속을 양극 산화시키는 것이다 [6-8].

본 연구에서는 넓은 표면적을 갖는 다공성 양극산화 알루미늄 막을 바이오 센서로 활용하기 위해 2차 양극산화 시간을 1분에서 6분으로 변화시켜 막의 표면적을 다양화하였고, 이에 따른 막의 감지 특성을 비교하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험은 2단계 양극산화 과정을 통해 두께 0.5 mm aluminum foil (99.9995%, Alfa Aesar)에  $\text{Al}_2\text{O}_3$  층을 성장시켰다. 먼저 준비된 aluminum 시편을 에탄올과 아세톤으로 각각 30분 씩 초음파 세척하였다. 세척한 시편은 과염소산 (perchloric acid)과 에탄올의 혼합 용액 ( $\text{HClO}_4 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 4$  in volumetric ratio)을 이용하여  $10^\circ\text{C}$  15 V에서 3분 동안 electropolishing 과정을 통해 표면의 불순물을 제거하고 표면을 평탄화하였다. 그 후 0.04 M 옥살산 (oxalic acid) 용액을 이용하여  $10^\circ\text{C}$  80 V에서 3시간 동안 1차 양극 산화하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$  층을 성장시켰다. 성장된  $\text{Al}_2\text{O}_3$  층은 에칭 용액 (1.8 wt%  $\text{H}_2\text{CrO}_4 + 6$  wt%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )으로  $65^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 에칭하였다. 그리고 0.04 M 옥살산 (oxalic acid) 용액을 이용하여  $10^\circ\text{C}$  80 V에서 다양한 시간 (1분~6분) 동안 2차 양극 산화하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$  층을 재성장시켰다. 성장된  $\text{Al}_2\text{O}_3$  층은 5 wt% 인산 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 용액으로  $45^\circ\text{C}$ 에서 5분 동안 pore widening 과정을 진행하여 양극산화 알루미늄의 기공 크기를 조절하였다. Pore widening된 모든 시편은  $500^\circ\text{C}$ , Ar 분위기에서 2시간 동안 후열 처리하여 시편을 완성했다. 제작된 시편의 구조적 특성은 XRD (X-ray diffraction) 회절 분석과 FE-SEM (field emission scanning electron microscope)을 이용하여 관찰하였다. 시편의 전기적 특성은 Ag/AgCl 기준 전극을 이용하여 LCR meter (Fluke 6306)로 다양한 pH 용액별 C-V 커브를 측정하였고, voltage meter (Keithley 6517A)로 드리프트 효과를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 2단계 양극산화 과정을 통해 성장시킨 양극산화 알루미늄 층의 X-선 회절 분석을 나타낸 것이다. 모든 시편의 회절 모양은  $\gamma$ - $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1.333}$  (JCPDS

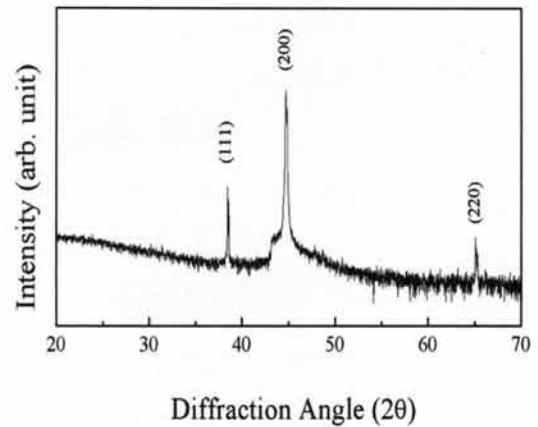


Fig. 1. XRD pattern of polycrystalline structure with  $\gamma$ - $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1.333}$  phase. That was confirmed by JCPDS card: 01-075-0921.

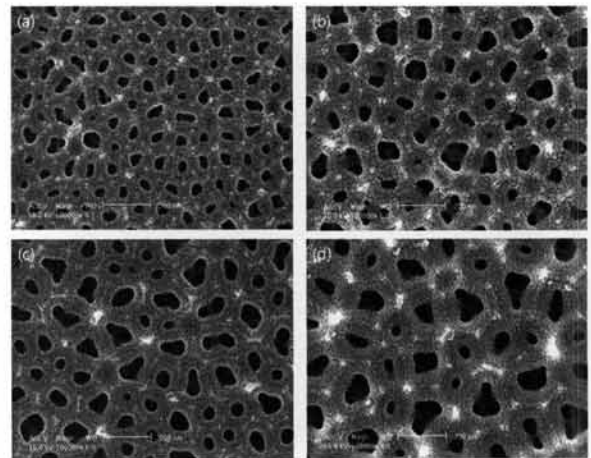


Fig. 2. Surface FE-SEM micrographs of anodic aluminum oxide membrane with various second anodizing time: (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 4 min, (d) 6 min.

01-075-0921) 상을 나타내었으며, 2단계 양극산화 과정을 통해  $\text{Al}_2\text{O}_3$  층이 잘 성장하였음을 알 수 있다.

그림 2, 3은 2단계 양극산화 과정을 모두 마친 시편의 표면, 단면 미세 구조를 나타낸 것이다. 2차 양극산화를 2분에서 6분까지 다양한 시간 변화에 따라 제작된 시편의 표면을 관찰한 결과 양극산화 알루미늄의 기공의 크기는 63.1 nm에서 136.8 nm로 점점 커지는 것을 확인할 수 있다. 또한 단면의 표면을 관찰한 결과 단면의 두께는 126.3 nm에서 642.8 nm로 매우 큰 변화를 나타내었다. 표면과 단면 FE-SEM

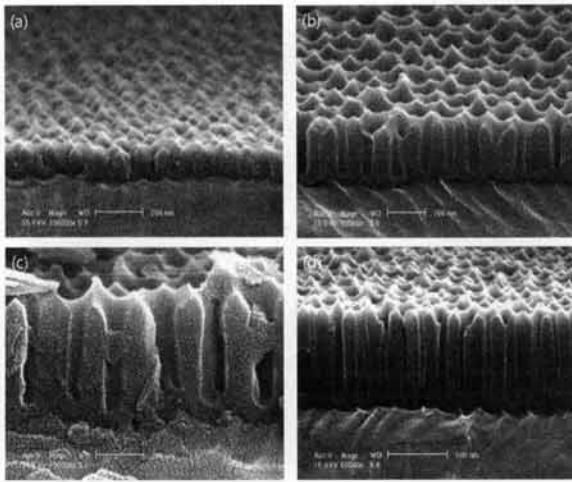


Fig. 3. Cross-sectional FE-SEM micrographs of anodic aluminum oxide membrane with various second anodizing time: (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 4 min, (d) 6 min.

미세 구조를 관찰한 결과 양극산화 시 시간 변화에 따라 기공의 크기와 단면의 두께가 변하지만 시간은 두께 변화에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 모든 시편의 기공의 크기와 두께는 표 1에 정리하였다.

그림 4는 AAO 막의 다양한 pH 용액별 C-V 곡선 그래프이다. C-V 곡선은 pH 3 용액부터 pH 11 용액으로 변화시켜 가며 측정하였다. 그리고 기준전압은 capacitance의 최댓값  $C_{max}$ 의 50%의 값으로 정의하였다. 2차 양극산화 시간에 따른 pH 감도는 63.3 mV/pH에서 99.1 mV/pH로 다양한 값을 나타냈다.  $Al_2O_3$  막의 pH 감지는 fast response site에 의해 발생되며 [9,10], 그 모든 시편의 pH 감도는 표 1에 정리하였다. 측정된 시편의 감도는 2차 양극산화 시간을 4분으로 하여 제작된 시편의 감도가 99.1 mV/pH로 가장 높게 측정되었다. 이는 2차 양극산화 시간의 증가에 따라 기공의 크기와 두께가 증가 하여 양극산화 알루미늄 막과 pH 용액의 접촉 면적이 점점 커지기 때문이다.

또한 2차 양극산화 시간을 6분으로 하여 제작된 시편의 감도는 다시 감소하였는데 이는 capacitance는 표면적에 비례하고 두께에 반비례 하는데, 제작된 시편의 두께가 크게 증가하여 pH 용액의 표면장력에 의해 pH 용액이 기공 안으로 충분히 들어가지 못하여 접촉면의 감소로 인해 감도가 감소하였다.

그림 5는 2단계 양극산화 과정을 모두 마친 시편의 기준 전압에 따른 드리프트 효과를 측정한 그래프이

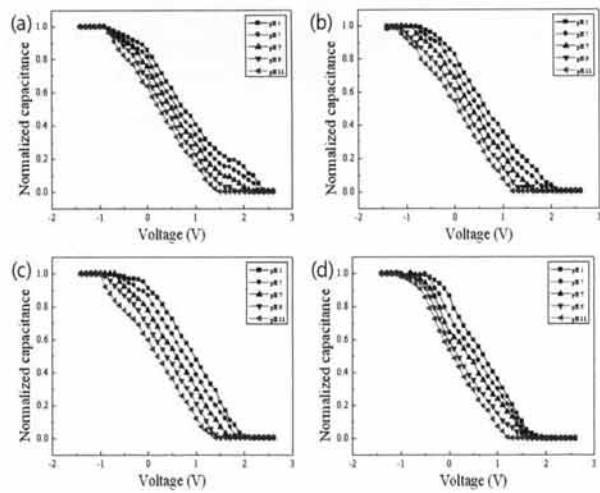


Fig. 4. Normalized C-V curves response of anodic aluminum oxide membrane in different pH buffer solution with various second anodizing time: (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 4 min, (d) 6 min.

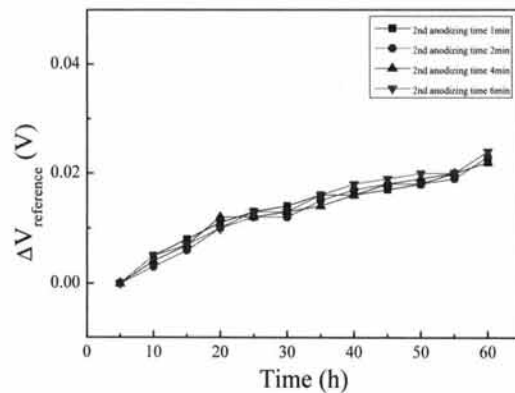


Fig. 5. Drift rate of anodic aluminum oxide membrane with various second anodizing time in pH 7.

다. 드리프트 효과는 소자의 안정성을 알 수 있는 방법으로서 소자를 한 종류의 pH 용액에 장시간 노출시켜 기준 전압의 변화 정도를 측정하는 것이다. 드리프트 현상은 수화 현상으로 인해 막 내부의 trap site나 buried site의 반응 때문에 나타나며 반응을 생성하는 이온의 거동은 dispersive transport model과 hopping trap limited transport mechanism으로 설명된다 [11]. 장시간 이온에 노출 시 이온의 침투로 인한 막의 두께에 변화를 일으키게 되고, 이로 인해 소자의 안정성을 낮추게 된다. 본 연구에서는 pH 7 용액에서 60시간 동안 노출시켜 5시간 마다 기준 전압

**Table 1.** Pore size, thickness, sensitivity and drift rate of AAO membrane with various second anodizing time.

Second anodizing time (min)	Pore size (nm)	Thickness (nm)	Sensitivity (mV/pH)	Drift rate (mV/h)
1	63.1	126.3	63.3	0.36
2	94.7	221	67.5	0.38
4	126.3	515.7	99.1	0.36
6	136.8	642.8	77.5	0.39

의 변화를 측정하였다. 측정된 기준 전압의 변화 정도는 0.36 mV/h부터 0.39 mV/h로 매우 안정된 특성을 나타내었다. 제작된 시편의 드리프트 효과는 큰 차이를 보이지 않았고, 모든 시편의 측정된 drift 효과는 표 1에 정리하였다.

#### 4. 결론

본 논문은 2단계 양극산화 과정을 통해 양극산화 알루미늄 제작 시 다양한 2차 양극산화 시간으로 양극산화 알루미늄 막을 제작하고, 이에 따른 영향을 알아보기 위해 양극산화 알루미늄 막의 구조적, 전기적 특성을 분석하였다. 제작된 각 시편은 양극산화 시간이 증가함에 따라 기공의 사이즈는 63.1 nm에서 136.8 nm로 증가하였고, 막의 두께는 126.3 nm에서 642.8 nm로 매우 크게 증가하였다. 2차 양극산화 시간에 따른 영향은 기공의 사이즈 보다 막의 두께에 더욱 크다는 것을 알 수 있다. 바이오센서로의 응용을 위해 다양한 pH 용액으로 C-V 커브를 측정한 결과 감도는 63.3 mV/pH에서 99.1 mV/pH로 측정되었으며 2차 양극산화 시간이 4분일 때 99.1 mV/pH의 높은 감도를 나타내었다. 소자의 안정성을 확인하기 위해 드리프트 효과를 측정한 결과 0.36 mV/h에서 0.39 mV/h라는 매우 안정된 값이 측정되었다.

다양한 2차 양극산화 시간에 따른 시편을 제작하고 특성을 측정한 결과 2차 양극산화 시간을 4분으로 하여 제작된 시편이 가장 감도가 우수한 것으로 평가되었다. 양극산화 알루미늄 나노튜브는 높은 감지 성능과 안정성을 바탕으로 바이오 센서로서의 응용에 우수한 특성을 가진다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국연구재단을 통해 교육과학기술부의 미래유망 융합기술 파이오니어 사업 (2012-0001054) 으로부터 지원받아 수행되었음.

#### REFERENCES

- [1] P. Bergveld, *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, BME-17, 70 (1970).
- [2] M. Klein, *Sensor. Actuat. B*, 1, 354 (1990).
- [3] C. D. Fung, P. W. Cheung, and W. H. Ko, *IEEE Trans. Electron Dev.*, 33, 8 (1986).
- [4] M. J. Schöning, Ü. Malckoc, M. Thust, A. Steffan, P. Kordoš, and H. Lüth, *Sensor. Actuat. B*, 65, 288 (2000).
- [5] H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, 268, 1466 (1995).
- [6] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, and K. Nielsch, *Nat. Mater.*, 5, 741 (2006).
- [7] J. S. Choi, J. K. Lee, J. H. Lim, and S. J. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 19, 249 (2008).
- [8] D. H. Kim, S. H. Ryu, H. J. Lee, Y. Y. Park, E. J. Lee, and T. J. Ko, *J. Korean Mag. Soc.*, 20, 5 (2010).
- [9] L. Bousse, S. Mostar-shed, B. Vander Schoot, and N. F. de Rooij, *Sensor. Actuat. B*, 17, 157 (1994).
- [10] L. Bousse and P. Bergveld, *Sensor. Actuat. B*, 6, 64 (1984).
- [11] T. M. Pan, M. D. Huang, C. W. Lin, and M. H. Wu, *Sensor. Actuat. B*, 144, 139 (2010).