Regular Paper
J. KIEEME
Vol. 27, No. 6, pp. 394-398 June 2014
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2014.27.6.394
ISSN 1226-7945 (Print), 2288-3258 (Online)

바이오센서로 응용을 위한 양극산화알루미늄의 양극산화 온도에 따른 제작 및 전기적 특성

여진호[1], 이성갑[1,a], 김용준[1], 이영희[2]
[1] 경상대학교 세라믹공학과
[2] 광운대학교 전자재료공학과

Fabrication and Electrical Properties of Anodic Aluminum Oxide Membrane with Various Anodizing Temperatures for Biosensor

Jin-Ho Yeo[1], Sung-Gap Lee[1,a], Yong-Jun Kim[1], and Young-Hee Lee[2]
[1] Department of Ceramic Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea
[2] Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received July 29, 2013; Revised August 14, 2013; Accepted May 3, 2014)

Abstract: We fabricated the electrolyte-dielectric-metal (EDM) sensor on the base of AAO (anodic aluminum oxide) template with variation of the anodizing temperature. When a surface is immersed or created in an aqueous solution, a discontinuity is formed at the interface where such physicochemical variables as electrical potential and electrolyte concentration change significantly from the aqueous phase to another phase. Because of the different chemical potentials between the two phases, charge separation often occurs at the interfacial region [1]. This interfacial region, togeter with the charged surface, is usually known as the electrical double layer (EDL) [2]. The structural and electrochemical properties of AAO sensor were investigated for applications in capacitive pH sensors. To change the thickness of the AAO template, the anodizing temperature was varied from 5℃ to 20℃, the thickness of the AAO template invreased from 300 nm to 477 nm. The pH sensitivity of sensors with the anodizing temperature of 20℃ showed the highest value of 56.4 mV/pH in the pH range of 3 to 11. The EDM sensor with the anodizing temperature of 20℃ exhibited the best long-term stability of 0.037 mV/h.

Keywords: AAO, Biosensor

1. 서 론

바이오센서는 의료 진단, 환경 분석, 식품 검사, 약물 검출 등 많은 분야에서 활용되고 있다. 바이오센서는 특정 물질을 감지하여 그 농도의 변화에 따라 물리적·화학적 특성이 변하는 감지막 부분, 물리적·화학적 변화를 전기적 신호로 바꾸어 주는 트랜스듀서 부분, 그리고 전기적 신호를 읽어 들이는 부분으로 나눌 수가 있다. 바이오센서는 트랜스듀서의 종류에 따라 분류를 하게 되면 전기 화학적, 광학적, 압전적, 열적 등 다양하게 나눌 수 있는데, 이중 전기 화학적

a. Corresponding author: lsgap@gnu.ac.kr

Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

인 방법을 사용하게 되면 소형화가 가능하고 높은 감지 성능을 나타낸다. 전기 화학적인 방법으로는 대표적으로 1940년대에 Piet bergveld에 의하여 개발된 ISFETs (ion selective field effect transistors)가 있는데 이는 MOSFETs (metal-oxide-semiconductor field effect transistors)에서 착안되어서 metal gate부분을 감지막이 올라간 gate insulator로 대체한 구조이다 [3]. ISFETs로 인해 바이오센서의 반도체화가 가능하게 되었고, 소형화가 가능하며, 제3의 표지 물질이 필요하지 않는 장점을 가지게 되었다. 하지만 물리화학적으로 안정적이지 못하며, 리소그라피 등의 공정으로 인하여 제작비용이 비싼 단점을 가진다. 그리고 EIS (electrolyte-insulator-semiconduct) 구조는 ISFETs에서 drain과 source를 제외한 부분만 이용하는 구조로 간단한 구조를 가진다. EIS 바이오센서는 화학적으로 안정하며, 제작 비용이 저렴한 장점을 가진다. EIS 바이오센서는 캐패시턴스의 특성을 이용하기 때문에 감지막 표면적에 영향을 받아 소형화에 어려움이 있다. 따라서 감지막에 요철을 주거나 에칭공정을 통하여 표면적을 넓히거나, 높은 유전율을 가지는 감지막을 사용하는 연구가 진행되어 왔다. 감지막으로 사용된 물질로는 Al_2O_3, Ta_2O_5, Si_3N_4 [4-7], HfO_2 [8-10], SnO_2 [11], TiO_2 [12,13] 등이 있다. 기본적인 EIS 바이오센서는 Si기판을 이용하기 때문에 에칭공정을 실행하였을 때 유해한 화학물질을 많이 사용하게 된다. 따라서 이번 실험에서는 감지막으로 사용할 수 있는 Al_2O_3를 바로 이용할 수 있도록 AAO (anodic aluminum oxide) 공정을 한 시편을 바로 바이오센서로 이용하기 위한 실험을 실시하였다. AAO는 금속 알루미늄을 전기 화학적인 방법으로 양극산화한 것으로, 표면에 다공성 알루미나 층을 갖는 구조이고, 이 기공의 직경과 깊이 등을 나노 단위에서 제어가 가능하다. 이번 실험에서는 AAO template를 양극산화 온도 조건을 변화시켜 제작을 하여 EDS형 센서로 제작하고 전해질의 농도의 따라서 전기 이중층의 면적이 변화하고 따라서 캐패시턴스 값이 변하게 되는 특성을 이용하여 바이오센서로의 응용에 대하여 알아보았다.

2. 실험 방법

2.1 양극산화 알루미늄 제작

양극산화 알루미늄의 제작 방법은 장벽층과 다공층에 따라 사용하는 전해질이 달라지고, 미세한 방법의 차이가 있다.

본 연구에서는 Masuda 등이 개발한 2-step anodizing 방법을 사용하였으며 [14], 표 1에 각 공정에서 사용한 시약의 순도 및 제조회사를 나타내었다. 양극산화 알루미나는 전기 화학적 합성조건에 의해 장벽층과 다공층의 두 종류의 다른 구조를 가지게 된다. 장벽층은 일반적으로 중성 또는 약산성용액 ($5<pH<7$)에서 얻어지며, 다공층은 강산성용액에서 형성된다.

본 실험에서는 다공층 알루미나를 제작하기 위해서, 황산, 인산, 옥살산, 크롬산 중 옥살산을 이용하였다. 산화막 형성을 위한 전기 화학적 산화조건에 의하여 부피팽창율 (volume expansion coefficient, ξ)이 변화하게 되는데, 이때 ξ가 최댓값인 2에 가까우면, 기계적인 힘이 너무 크게 되어 기공이 형성되지 않으며, ξ가 1.2 보다 작으면, 기계적 힘이 매우 작아 정렬되지 않은 다공성 알루미나 구조가 형성된다. 정렬된 다공성 알루미나는 ξ가 1.2와 매우 가까울 때 얻어지며, $1.3<\xi<2$에서는 정렬된 다공성 알루미나의 영역이 점점 줄어들고 궁극적으로는 결국 사라지게 된다. 옥살산은 40 V의 전압을 인가할 경우 규칙적으로 정렬된 기공과 기공 사이의 크기가 100 nm인 다공성 알루미나가 형성된다. 이러한 자기정렬 영역을 벗어나 전기 화학적 양극산화를 할 경우 정렬되지 않은 다공성 알루미나가 얻어지게 된다. 따라서 옥살산을 이용하여 자기 정렬된 다공성 알루미나를 얻기 위해 40 V의 전압을 인가하고 온도 변화에 따라 막을 생성하였고 이에 따라 막이 가지는 전기적 특성을 측정하였다.

표 1의 시약에 따라 전해연마 과정에서는 과염소산 (perchloric acid), 에탄올 (ethanol)을 부피비로 1:4로 혼합된 용액 안에서 시행되며 제작 조건은 표 2와 같다. 1차, 2차 양극산화는 0.04 M의 옥살산 (oxalic acid) 용액을 사용하였으며, 에칭용액은 1.8 wt%의 크롬산 (chromium acid)과 6 wt%의 과염소산 (phosphoric acid)을 혼합한 용액, pore-widening 용액으로는 5 wt%의 인산 (phosphoric acid)을 사용하였다. 용액의 온도는 이중비커와 순환계 (Lab. Companion, RW-1025G)를 이용하여 일정하게 유지시켰으며, 음극전극으로는 Pt 전극을 사용하였다. 그 이후 생성된 알루미나 층의 결정화를 위해서 분위기로 (Dae Heung Science, DTF-60300-PTFS)를 이용하여 100 cc/min의 Ar 분위기에서 550℃, 2시간 동안 열처리하였다.

Table 1. Purity and manufacturer of material was used at process.

Process	Material	Purity [%]	Manufacturer
Electro polishing	perchloric acid	60.0	Samchun pure chemical Co., Ltd.
	Ethanol	99.99	Daejung Chemicals and metals Co., Ltd.
1st, 2nd aodizaing	Oxalic acid, anhydrous	99.0	Samchun pure chemical Co., Ltd.
Etching	Chrominum (VI) oxide	First grade	Kanto chemicla Co., Inc.
	Phosphoric acid	85.5	Samchun pure chemical Co., Ltd.
Pore widening	Phosphoric acid	85.0	Samchun pure chemical Co., Ltd.

Table 2. Fabrication diagram and conditions for the anodic aluminum

Process	Experiment
Electro-Polishing	10℃, 20 V, 2 min
1st anodizing	0℃, 40 V, 60 min
Etching	65℃, 120 min
2nd anodizing	0℃, 40 V, 3 min
Pore widening	45℃, 15 min
Crystallizing	500℃, 120 min

2.2 측정

2.2.1 결정구조 및 미세구조

양극산화 알루미늄의 표면 및 단면 이미지를 관찰하기 위하여 주사전자현미경 (field emission scanning electron microscope-Philips, XL30S FEG) 측정을 하였다. 측정을 위하여 이온 스퍼터링 장비 (Vacuum Device Inc., MSP-1S)를 이용하여 Pt 코팅을 하였으며, 30초 간 증착하였다.

2.2.2 C-V 특성 측정

EIS형 구조의 센서는 C-V (capacitance-voltage)특성을 측정하게 되는데 이 곡선은 LCR (Fluke, PM6306)를 사용하여 측정하였다. D.C. 전압은 1 V에서 4 V까지, 100 mV씩 변화하며 측정하였고, A.C. 전압을 50 mV, 120 Hz로 가하여 pH용액 (Daejung Chemicals and Metals Co., Ltd., standard buffer solution) 변화에 따라 capacitance를 측정하였다.

2.2.3 PH 변화에 따른 stability 측정

PH용액에 안정성을 확인하기 위하여 전압을 읽어드리는 데이터 수집기 (Agilent, 34970A)를 이용하여 측정하였다. PH 7 용액에서 24시간 측정을 실시하였으며, 1시간 간격으로 수집하였다. PH용액에 따라 특성을 측정하였고, pH 용액은 standard buffer solution을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

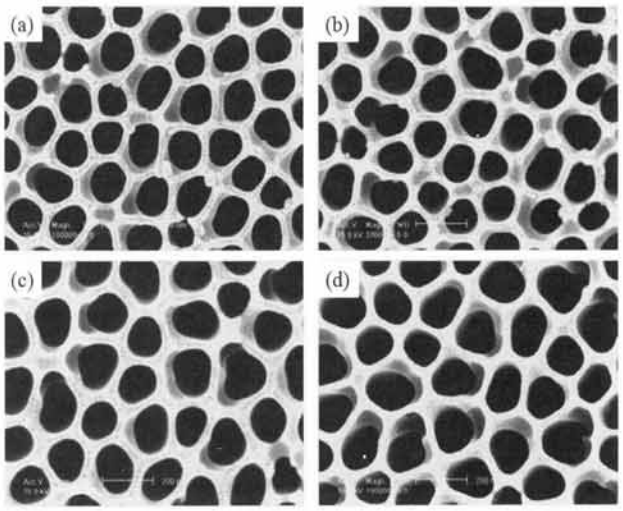

Fig. 1. Surface FE-SEM images of AAO template. Anodizing temperature was (a) 5℃, (b) 10℃, (c) 15℃, and (d) 20℃.

여기에 그림 1은 양극산화 온도 변화에 따른 FE-SEM 표면 사진이다. 10만 배의 배율로 관찰하였고, 평균 pore size는 200 nm로 D_{int}= kU에서 U는 양극산화 전압, k는 비례상수인데 다공성 알루미나의 경우 비례상수 k는 2.5로 알려져 있다. 40 V 전압을 인가 시 평균 100 nm의 기공과 기공사의 거리를 가지는 다공성 알루미나를 제조할 수 있는데 pore-widening 공정을 통해 약 2배인 평균 200 nm의 기공 크기를 얻을 수 있었다. 기공의 크기는 인가된 전압에 비례하기 때문에 양극산화의 온도에 따라서는 기공의 크기에는 별다른 차이점을 찾을 수 없었다.

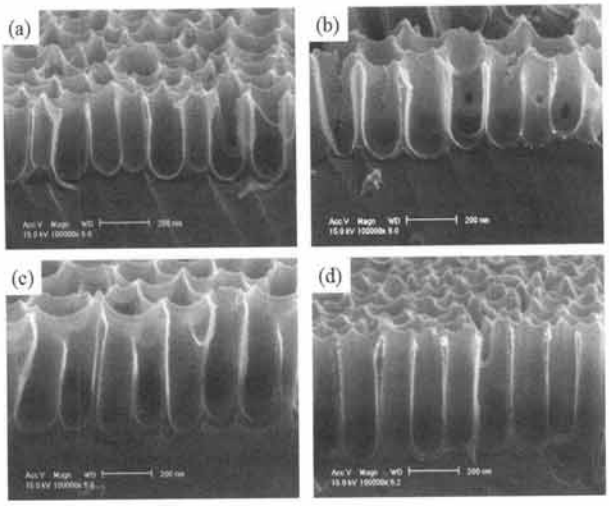

Fig. 2. Cross-section FE-SEM images of AAO template. Anodizing temperature was (a) 5℃, (b) 10℃, (c) 15℃, and (d) 20℃.

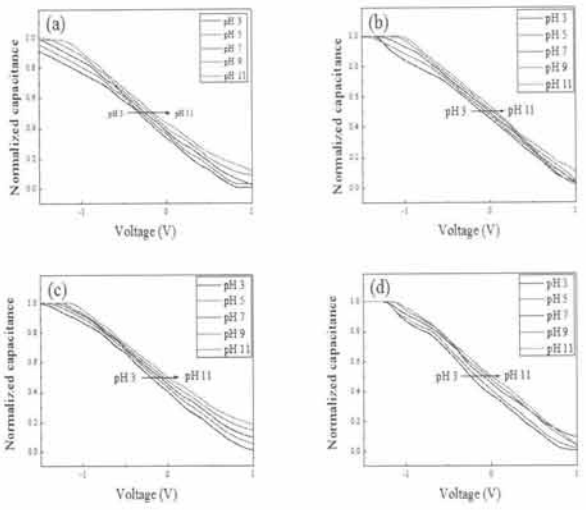

Fig. 3. Capacitance-voltage curve of AAO template. Anodizing temperature was (a) 5℃, (b) 10℃, (c) 15℃, and (d) 20℃.

그림 2는 양극산화 온도 변화에 따른 FE-SEM 단면사진이다. 10만 배의 배율로 관찰하였고, 알루미나 기둥의 길이는 각각 약 300 nm, 333 nm, 411 nm, 477 nm로 나타났다. 온도가 증가함에 따라 막의 두께도 동일한 조건에서 두꺼워진 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 저온에서 양극산화 공정을 거칠 경우 기공과 기공사이의 두께가 두꺼우면서 조밀하고, 단단한 다공성 산화막이 형성되며 고온에서는 얇고 부드럽지만 보호성이 없는 산화막이 형성된다고 보고되어 있어 단단한 다공성 산화막을 얻기 위해서 저온에서 실험을 실시하였다.

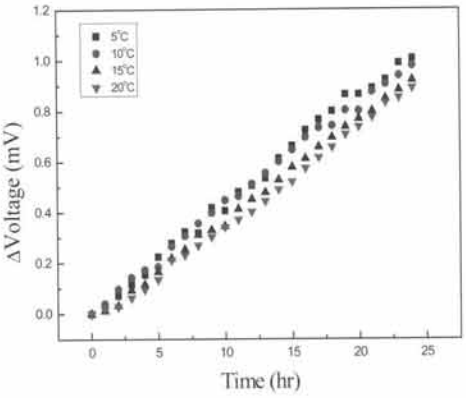

Fig. 4. Stability curve of AAO template with different anodizing temperature at pH 7.

그림 3은 양극산화 온도 변화에 따른 C-V curve이다. C-V curve는 전해질과 감지막 즉, 액체와 고체 사이의 계면에서 발생하는 접촉전위 차의 변화하면서 그 특성을 나타내가 된다. pH 값이 변화는 전해질의 수소농도가 변화한다는 것을 나타내며, 전해질의 농도 변화는 접촉전위차의 변화를 일으킨다. 이렇게 발생한 전기 이중층은 그 두께에 따라 C값이 변화를 하게 되고 [1,2], 이때 C값의 60%되는 지점의 값을 보고 센서의 감도 특성을 결정하게 되는데, (a)~(d) 시편 모두 약 52.7 mV/pH ~ 56.4 mV/pH로 큰 차이를 보이진 않았지만 양극산화 온도가 증가할수록 소폭 증가하였다. Nernst식에 의하여 전해질의 온도가 25℃일 때 59.3 mV/pH의 높은 감도를 갖게 되는데, Nernst식의 값에 근사한 값을 얻을수 있었다.

그림 4는 양극산화 온도 변화에 따른 안정성 곡선이다. 이는 특정한 pH 용액 내에서 장시간 동안 막의 성질이 바뀌지 않고 유지가 되고 있는가를 확인하는 데이터이다. 각각 약 0.042 mV/hr, 0.04 mV/hr, 0.0383 mV/hr, 0.037 mV/hr의 값을 나타내었고 작업전극과 기준 전극의 전위 차가 시간 당 0.03 mV에서 0.04 mV로 미세한 변화로 C-V curve에 영향을 미치지 않았고, 양극산화 공정 중 온도가 증가할수록 안정성이 소폭 향상된 것으로 보인다. 이는 온도가 증가할수록 막의 전기적 성능이 향상된 것을 알 수가 있고 더 높은 온도에서의 실험이 필요할 것으로 요구된다.

4. 결 론

본 연구에서는 양극산화 알루미늄을 바이오센서로 응용해 보고자 양극산화 온도 조건을 바꾸어 제작한 뒤 적합한 조건을 찾고자 하였다. 자기 정렬된 다공성 알루미나 구조를 얻기 위하여 0.3 M의 옥살산에서 40 V의 전압을 인가하였고, 온도 조건을 제외한 나머지 동일한 조건으로 실험을 진행하였다. 온도가 증가함에 따라 막의 두께가 증가하였고, 따라서 두께가 증가한 만큼 표면적의 증가하는 결론을 얻었다. 용액의 온도는 산화막 생성 속도와 용해 속도에 영향을 미치며, 온도가 증가할수록 생성 속도 및 용해 속도 모두가 증가한다. 온도가 높을 경우 생성된 산화막의 용출 속도가 빠르게 되어, 두꺼운 다공성 알루미나를 제조하기 어려워진다. 특히, 양극산화 과정은 발열 반응이므로, 온도를 제어하지 않는다면 용액의 온도는 계속하여 증가하게 된다. 20℃ 내에서는 시료 전체에 걸쳐 정렬된 다공성 알루미나가 형성된 것으로 확인이 되었고, C-V curve 또한 안정적이게 형성되는 것을 확인하였다.

그림 4에서 20℃ 내에 양극산화 온도가 높아짐에 따라 시간의 변화에 따른 안정성이 좋아지는 것으로 보아 더 높은 온도에서 좋은 특성을 나타내는 조건을 찾아야 될 것으로 사료된다.

감사의 글

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

REFERENCES

[1] E. Gilead, *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Materials Scientists, VCH* (New York, 1993).
[2] R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science* (Oxford University, New York, 1985)
[3] C. Toumazou and P. GeorgiouSpecial Supplement: Semiconductors in Personailised Medicine, *Electronics Letters*, S7-S12 (2011).
[4] M. J. Schoning and H. Luth, *Physica Status Solidi*, 185, 5 (2001).
[5] P. Bergveld, *Sensors and Actuators B*, 88, 1 (2003).
[6] M. J. Schoning, D. T. Sarouchas, L. Beckers, J. Schubert, W. Zander, P. Kordes, and H. Luth, *Sensors and Actuators B*, 35, 228 (1996).
[7] M. J. Schoning, M. Arzdorf, P. Mulchandani, W. Chen, and A. Mulchandani, *Sensors*, 3, 119 (2003).
[8] I. S. Wang, Y. T. Lin, C. H. Huang, T. F. Lu, C. E. Lue, P. Yang, D. G. Pijanswska, C. M. Yang, J. C. Wang, J. S. Yu, Y. S. Chang C. Chou, and C. S. Lai, *Nanoscale Research Letter*, 7, 179 (2012).
[9] C. S. Lai, C. M. Yang, and T. F. Lu, *Electrochem Solid-State Letter*, 9, G90 (2006).
[10] P. D. can der Wal, D. Briand, G. Mondin, S. Jenny, S. Jeanneret, C. Millon, H. Roussel, C. Dubourdieu, and N. F. de Rooij, *Proc. of IEEE Sensors* (2004) p. 677. doi: 10.1109/ICSENS.2004.1426257.
[11] J. C. Chou and Y. F. Wang, *Sensors and Actuators B*, 86, 58 (2002).
[12] P. K. Shin, *Appl. Surf. Sci.*, 214, 214 (2003).
[13] J. C. Chou and L. P. Liao, *Thin Solid Film*, 476, 157 (2005).
[14] H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, 9, 1466 (1995).