

# 부양형 탄소나노튜브 나노시트를 이용한 pH센서의 제작과 보정

유효봉<sup>1</sup> · 최우석<sup>1</sup> · 안태창<sup>2</sup> · 허준성<sup>1</sup> · 임근배<sup>1,3,+</sup>

## Fabrication and Calibration of pH Sensor Using Suspended CNT Nanosheet

Hyobong Ryu<sup>1</sup>, WooSeok Choi<sup>1</sup>, Taechang An<sup>2</sup>, Joonseong Heo<sup>1</sup>, and Geunbae Lim<sup>1,3,+</sup>

### Abstract

In this research, the pH sensor was developed using CNT nanosheet with Nafion coating for the advanced medical sensor such as a blood gas analyzer. The CNT nanosheet was formed by dielectrophoresis and water-meniscus between cantilever-type electrodes. Then, the process of the heat annealing and the Nafion coating was conducted for reducing contact resistance and giving proton selectivity respectively. We measured the response of the pH sensor as the electrolyte-gated CNT-nanosheet field effect transistor. The sensor showed a linear current ratio in a similar range of the normal blood pH. A calibration method for decreasing of the response variation among sensors has also been introduced. Coefficient of variance of the pH sensor was decreased by applying the calibration method. A linear relation between the calibrated response of the sensors and pH variance was also obtained. Finally, the pH sensor with a high resolution was fabricated and we verify the feasibility of the sensor by applying the calibration method.

**Keywords :** pH sensor, Carbon nanotube, Nafion, Calibration

### 1. 서론

현대 사회에서 센서는 학술적 연구분야뿐만 아니라, 산업 현장과 의학 분야 등에서 다양하게 이용되고 있다. 특히 pH 센서는 수질 측정, 인체 혈액 측정, 세포 배양, 화합물 제조 등에 매우 중요하게 사용되고 있다. 그에 따라 광학적 측정[1], 이온 응답성 전계 효과 트랜지스터(Ion-Selective Field Effect Transistor; ISFET) 방식[2]이나 고분자[3, 4], 무기물[5] 등의 측정 물질을 사용하는 등의 다양한 종류의 pH센서들이 제작되고 있다. 그러나 이러한 방법을 이용하는 pH센서는 제작에 높은 공정 복잡도가 부가되고, 추가적인

회로나 부가 장치 등이 필요하여 전제적인 부피 감소에 어려움을 가진다. 따라서, 일반 가정이나 응급 의료 현장에서 간편하고 빠르게 현장 검사(Point-of-Care Testing; POCT)를 진행하기 위해서는 소형화와 사용 용이성을 갖춘 센서의 개발이 반드시 필요하다. 그에 따라 나노 기술들을 접목한 다양한 pH 센서가 연구되고 있으며, 특히 측정 감지 물질로 나노 결정[6]이나 탄소나노물질[7]등을 이용하여 성능 향상을 시도하고 있다. 그러나 이러한 방법들도 나노 물질 제조 자체에 어려움이 있다는 것과 한정된 측정 범위와 낮은 해상도를 가진다는 한계가 있다.

본 연구에서는 앞에서 제시한 기존의 pH 센서들이 가지는 문제점들을 해결하고, 실제 현장 검사에 적용 가능성이 있는 센서를 개발하였다. 일반적인 초소형기전공학(MEMS) 공정들을 활용하여 부양형 전극(suspended type electrodes)을 제작하고, 그 사이에 탄소나노튜브(Carbon Nanotube; CNT)를 나노시트 형태로 형성시켜, 안정성과 해상도가 높은 pH 센서를 제작하였다. 또한, 보정법을 이용하여 제작된 센서들 간의 반응 차이를 줄이고, 실제 사용 가능성을 확인하였다.

<sup>1</sup>포항공과대학교 기계공학과(Department of Mechanical Engineering, POSTECH)

Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, Gyungbuk 790-784, Korea

<sup>2</sup>안동대학교 기계설계공학과(Department of Mechanical Design Engineering, Andong National University)

Gyeongdong-ro, Andong 760-749, Korea

<sup>3</sup>포항공과대학교 융합생명공학부(Division of Integrative Bioscience and Biotechnology, POSTECH)

Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, Gyungbuk 790-784, Korea

<sup>+</sup>Corresponding author : [lmmems@postech.ac.kr](mailto:lmmems@postech.ac.kr)

(Received : Apr. 22, 2013, Accepted : May. 18, 2013)

### 2. 제작 방법

### 2.1 센서의 제작

본 연구에서 사용한 센서의 제작방법은 Fig. 1의 공정도에 나타나 있다. 먼저 Si 기판에 SiN를 저압 화학 기상 증착(Low-Pressure Chemical Vapor Deposition; LPCVD) 방법을 이용하여 1 μm를 올린다. 그 위에 Cr/Au전극을 20/200 nm의 높이로 형성한다. 그 후에 반응성 이온 식각(Reactive Ion Etching; RIE) 방법을 이용해 SiN를 패턴 식각한 후에, RSE200용액을 이용해 Si를 식각하여 외팔보(cantilever)를 만든다.

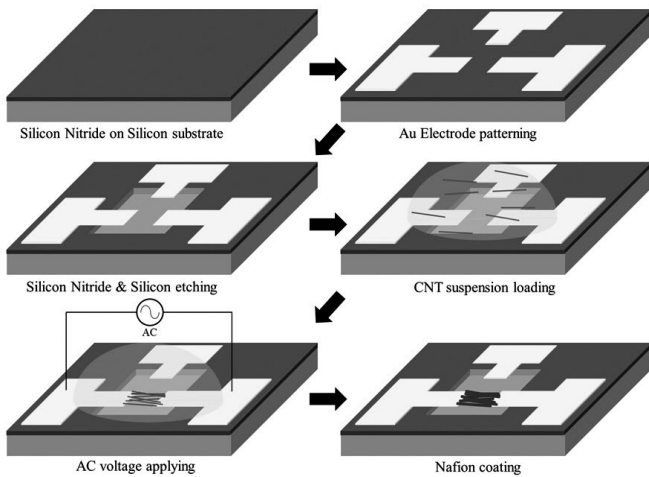


Fig. 1. Schematic process flow of making pH sensor with CNT nanosheet coated with proton permeable membrane.

강산을 이용하여 반도체형 CNT 용액의 표면 처리와 용액 속 CNT간의 분산을 동시에 진행하였다[8]. 황산과 질산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>)을 부피비 3:1로 혼합한 용액에 반도체형 CNT 1mg을 넣고, 6 시간 동안 초음파 진동 처리했다. 그 이후에 탈이온수(Deionized water; DI water)로 중화시키고, 원심분리기를 이용하여 침전시킨다. 침전된 CNT를 다시 꺼내 탈이온수로 용액의 pH가 중성이 될 때까지 여러 차례 중화시키기를 반복한다.

준비된 CNT 용액을 외팔보 전극 사이에 올리고, 함수발생기(function generator)를 이용하여 1 MHz의 교류를 6-10 V로 전극 양단에 걸어 준다. CNT가 전극 사이에 정렬되면, 남은 용액을 제거하여 물의 메니스커스(water meniscus)를 형성시킨 상태로 부양형 전극 사이에 남은 CNT를 서서히 압착 시키게 된다[8, 9]. 그 후에 전열기를 이용하여 200°C에서 10-15분의 CNT 열처리 과정을 거친다. PDMS (Polydimethylsiloxane)를 이용하여 제작한 마이크로 채널을 디바이스 위에 결합하고, 그 채널을 통하여 Nafion 용액을 주입시킨다. 그렇게 함으로써 채널 크기만큼의 균일한 소량의 양만 주입되어 CNT에 코팅될 수 있도록 하였다. 그 후에 PDMS를 다시 제거하고, Nafion 코팅을 위하여 전열기에서 95 °C에서 5분간 열처리를 진행한다.

### 2.2 측정 장비

유전전기영동힘을 발생시키기 위하여, 전극 양단에 함수발생기(Tektronix AFG3101)를 이용하였다. 또한, pH 센서의 전기적 특성은 반도체 분석기(HP 4156A) 장비를 이용하여 측정하였다. 부양형 전극 사이에 형성된 CNT와 코팅된 Nafion은 전자현미경(Hitachi SU6600)을 이용하여 그 형상을 확인하였고, Energy Dispersive Spectrometry (EDS) 분석을 통해 Nafion 코팅 여부를 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 센서의 형상

Fig. 2(a)-(d) 에서 보여지듯이 pH센서 제작 단계의 각 과정을 전자현미경을 통하여 관찰하였다. Fig. 2(a)에서 부양형 전극 사이에 CNT가 균일하게 연결된 것을 확인 할 수 있다. Fig. 2(b)에서는 전극 사이에 전기장 방향으로 CNT가 잘 정렬되어 있는 것을 볼 수 있다. 그 이후에 전극과 CNT간의 접촉 저항을 낮추고, 용액에 포함될 수 있는 유기 불순물들을 제거하기 위하여 열처리 과정을 거치고 나면 Fig. 2(e)에서처럼 전도도(conductance)가 크게 증가 하는 것을 알 수 있다.

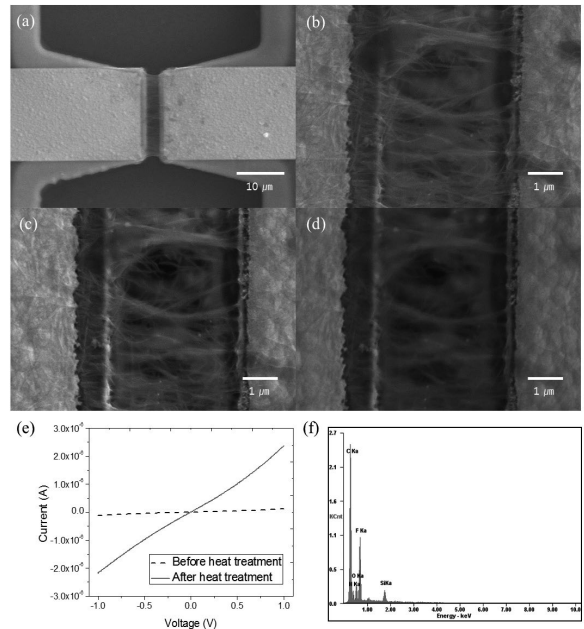


Fig. 2. SEM images of (a) the suspended CNT nanosheet, (b) the magnified center of the CNT nanosheet, (c) after heat annealing and (d) Nafion coating. (e) I-V graph of CNT nanosheet and after heat annealing. (f) EDS analysis of CNT coated with Nafion.

그 후에 Fig. 2(d)에서처럼 Nafion 코팅을 거치게 되는데, Fig. 2(f)에서 Nafion에 포함되어 있는 불소(F) 성분이 검출됨으로써 Nafion 코팅이 잘 이루어 졌다는 것을 확인 할 수 있었다. 이전 연구에 비하여 CNT 나노시트 형성 후에 순차적으로 Nafion을 코팅함으로써 CNT-전극, CNT-CNT간의 전기적 접합을 방해하지 않고, 측정 대상 용액 속에서 pH 측정에 영향을 주는 양성자만을 측정하는 것이 가능해진다. 이 과정을 통하여 신호대 잡음비 비율을 증가시킬 수 있고, 측정 감도를 향상시킬 수 있었다[10].

### 3.2 pH 측정

본 연구에서 제작한 pH 센서를 이전의 연구에서 개발하였던 방법을 기본으로 pH 변화에 따른 센서의 반응을 측정하였다[10]. CNT가 연결된 전극 양단에 0.6 V의 전압을 일정하게 걸어주고, 게이트(gate)용 전극을 이용하여 게이트 전압을 0에서 1 V로 변화시키며 드레인-소스(drain-source)전류를 측정한다. 드레인-소스 전류 값에서 게이트 전압이  $V_g = 0$  V 일 때의 기울기를, 각각의 pH 값에서 구한다. 그 값은 Fig. 3의 결과처럼 정상 혈액의 pH 부근 범위(약 pH 7.4)에서, pH에 따라 선형적으로 값이 변화하였다. 이전 연구에 비하여 반도체형 CNT를 이용하였고, 전극 사이에 나노시트 형태로 CNT를 연결하여 측정 표면적을 증가시켰으며, 추가적으로 CNT열처리 과정과 마이크로 채널을 통한 일정한 소량의 Nafion 코팅 방법을 도입함으로써, pH 센서의 해상도 향상을 이끌어 내었다.

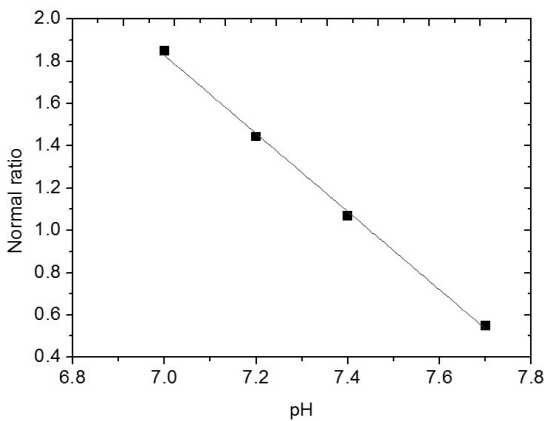


Fig. 3. Response of the pH sensor.

### 3.3 보정 방법 도입

앞에서의 pH 측정을 통하여 pH 변화에 따라 센서의 선형적인 반응 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 여러 공정 또는 측정 상의 이유로 제작된 센서마다 다소 편차가 발생 할 수가 있게 된다. 그에 따라 보정법(calibration method)을 도입함으로써, 그 차이를 줄일 수

있게 보완할 수 있다. 본 연구에서 제작한 pH 센서는 전계효과 트랜지스터 특성을 보이며[8], 그에 따라 다음과 같이 표현된다[11].

$$I_{ds} = e\mu\epsilon\epsilon_r \frac{A V_{ds}}{d L} (V_g - V_T) \tag{1}$$

여기서  $I_{ds}$ 는 드레인-소스 전류이고,  $e$ 는 전기소량,  $\mu$ 는 디바이스에서의 이동도,  $\epsilon$ 는 진공의 유전율,  $\epsilon_r$ 은 절연층의 유전율,  $A$ 는 채널의 면적,  $d$ 는 캐패시터의 간격,  $V_{ds}$ 는 드레인-소스 전압,  $L$ 은 채널의 길이,  $V_g$ 는 게이트 전압,  $V_T$ 는 문턱 전압(threshold voltage) 값이다. 여기서 측정 용액 속의 양성자가 CNT 나노시트에 게이트 전압으로 영향을 미치는 것을  $\Delta I$  라고 두고, 식 (1)을 정리하면 다시 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\Delta V = \frac{\Delta I}{\frac{dI_{ds}}{dV_g}} \tag{2}$$

여기서  $\Delta I$ 는 pH 용액으로 인한  $I_{ds}$ 의 변화량이다. 결국 실험적으로 오른쪽 항을 구하고 그 값들을 대입하면 식 (2)의  $\Delta V$  값을 구할 수 있다.

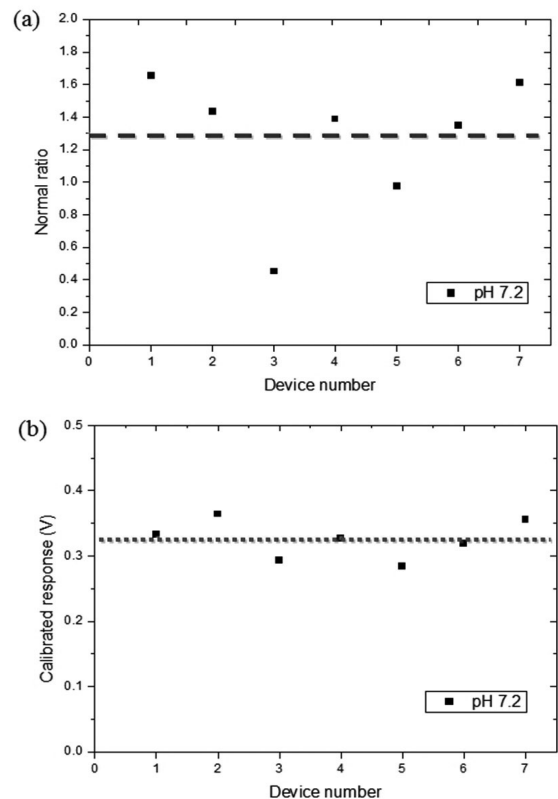


Fig. 4. Response distribution of (a) using previous method and (b) calibrated method at pH 7.2. Dotted line is the mean value of each result.

그 값이 pH에 의한 센서의 신호 변화 정도라고 생각하여, 새로운 보정 반응 값을 생각할 수 있다.

이렇게 도입한 보정값(calibrated response)과 이전 측정 방법을 이용하여 구한 여러 센서 간의 반응 값 차이 분포를 Fig. 4에서 비교하였다. 각각의 방법으로 pH 7.2에서의 변동 계수 값(Coefficient of Variance; CV)을 구하면, 이전 측정 방법에서는 CV= 약 33% 이었으나 보정법을 적용하면 그 값이 약 9%로 감소한 결과를 얻을 수 있었다. 이를 통하여 센서간의 편차를 성공적으로 줄일 수 있는 것을 확인하였다.

이러한 방법으로 정상 혈액 pH의 부근에서, 제작한 pH 센서의 표준곡선(standard curve)을 구하였다. Fig. 5에서 나타난 것처럼 pH변화에 따라 선형적으로 그 값이 변하는 것으로 나타났다.

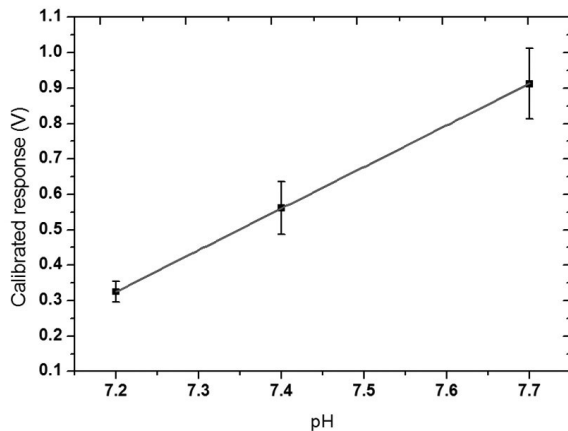


Fig. 5. Calibrated response of the sensors to pH changes.

#### 4. 결론

본 연구에서는 부양형 전극 사이에 CNT 나노시트를 형성하고 Nafion을 코팅함으로써, 해상도와 안정성이 높은 pH 센서를 개발하였다. 실리콘 기판 위에 금속 증착과 벌크 식각 방법을 이용하여 부양형 전극을 제작하고, 유전전기영동과 용액 제거 시 생기는 메니스커스를 이용하여 CNT 나노시트를 만든다. 제작된 나노시트에 열처리 과정을 거쳐 불순물을 제거하고 CNT와 전극 사이의 연결을 향상시켰다. 그리고 센서의 반응 선택성 향상을 위하여 Nafion을 코팅하는데 있어, PDMS마이크로 채널을 제작하고 그것을 이용하여 균일한 소량의 양이 코팅에 사용될 수 있도록 하였다. 이렇게 제작된 센서는 정상 혈액의 pH 범위인 pH 7.4 부근에서 선형적인 반응을 보였으며, 도입한 보정법을 통하여 센서간의 편차도 충분히 감소시킬 수 있었다. 그에 따라 제작 재현성과 사용 가능성을 모두 확인한 소형화된 pH 센서를 제작 하였다.

#### 감사의 글

이 논문은 2013년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2012R1A1A2007580).

#### REFERENCES

- [1] W. Shi, S. He, M. Wei, D. G. Evans, and X. Duan, "Optical pH sensor with rapid response based on a fluorescein-intercalated layered double hydroxide", *Advanced Functional Materials*, Vol. 20, No. 22, pp. 3856-3863, 2010.
- [2] Y.-H. Chang, Y.-S. Lu, Y.-L. Hong, S. Gwo, and J. A. Yeh, "Highly sensitive pH sensing using an indium nitride ion-sensitive field-effect transistor", *IEEE Sensors Journal*, Vol. 11, No. 5, pp. 1157-1161, 2011.
- [3] W. Gao and J. Song, "Polyaniline film based amperometric pH sensor using a novel electrochemical measurement system", *Electroanalysis*, Vol. 21, No. 8, pp. 973-978, 2009.
- [4] T. An, W. Choi, E. Lee, I. Kim, W. Moon, and G. Lim, "Fabrication of functional micro- and nanoneedle electrodes using a carbon nanotube template and electrodeposition", *Nanoscale Research Letters*, Vol. 6, No. 1, p. 306, 2011.
- [5] R. Zhao, M. Xu, J. Wang, and G. Chen, "A pH sensor based on the TiO<sub>2</sub> nanotube array modified Ti electrode", *Electrochimica Acta*, Vol. 55, No. 20, pp. 5647-5651, 2010.
- [6] R. C. Somers, R. M. Lanning, P. T. Snee, A. B. Greytak, R. K. Jain, M. G. Bawendi, and D. G. Nocera, "A nanocrystal-based ratiometric pH sensor for natural pH ranges", *Chem. Sci.*, Vol. 3, No. 10, pp. 2980-2985, 2012.
- [7] N. Lei, P. Li, W. Xue, and J. Xu, "Simple graphene chemiresistors as pH sensors: Fabrication and characterization", *Meas. Sci. Technol.*, Vol. 22, No. 10, p. 107002, 2011.
- [8] T. An, K. S. Kim, S. K. Hahn, and G. Lim, "Real-time, step-wise, electrical detection of protein molecules using dielectrophoretically aligned SWNT-film FET aptasensors", *Lab Chip*, Vol. 10,

- No. 16, pp. 2052-2056, 2010.
- [9] T. An, W. Choi, S. W. Joo, and G. Lim, "A novel fabrication method of CNT-CP composite single nanowires self-templated by dielectrophoresis and electropolymerization", *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, Vol. 5, No. 7, pp. 235-237, 2011.
- [10] W. Choi, T. An, and G. Lim, "Organic electro-chemical transistors based on a dielectrophoretically aligned nanowire array", *Nanoscale Research Letters*, Vol. 6, No. 1, p. 339, 2011.
- [11] F. N. Ishikawa, M. Curreli, H.-K. Chang, P.-C. Chen, R. Zhang, R. J. Cote, M. E. Thompson, and C. Zhou, "A calibration method for nanowire biosensors to suppress device-to-device variation", *ACS Nano*, Vol. 3, No. 12, pp. 3969-3976, 2009.