

Indium-Tin-Oxide 나노입자 인쇄박막의 pH sensor 응용에 대한 연구

이창한¹ · 노재하¹ · 안상수¹ · 이상태² · 서동민³ · 이문진³ · 장지호^{1,+}

pH Sensor Application of Printed Indium-Tin-Oxide Nanoparticle Films

Changhan Lee¹, Jaeha Noh¹, Sangsu An¹, Sangtae Lee², Dongmin Seo³, Moonjin Lee³, and Jiho Chang^{1,+}

Abstract

We investigated a pH sensor using an Indium tin oxide (ITO) nanoparticle (NP) film printed on a flexible substrate. First, the printing precision and mechanical stability of the ITO-printed film were investigated. In particular, the factors that influence the crystallinity of ITO films were studied using X-ray diffraction pattern analysis. The response of the ITO pH sensor was calibrated using a series of standard pH solutions (pH 3-11). The pH values of various specimens were measured using an ITO pH sensor, and the results were compared with those of various pH measurement methods. As a result of the experiment, the maximum error was approximately ± 0.04 pH (0.4 %) at pH 9, which indicated that the ITO pH sensor is highly suitable for pH measurement. Finally, we used the ITO pH sensor to the measure of general specimens such as solvents and beverages and compared the results in comparison with those obtained from several conventional methods.

Keywords: pH, sensor, ITO, nanoparticles, film

1. 서 론

최근 환경문제에 대한 관심이 날로 커져 다양한 환경 센서들의 필요성도 증가하고 있다. 환경 센서는 크게 프로브(Probe)형 센서[1], lab-on-a chip (LoC)형 센서[2], 그리고 여러가지 센서가 집적된 복합환경센서 등으로 구분할 수 있다. 프로브형 센서는 하나 또는 여러 개의 프로브로 작동하는 형태의 센서를 말한다. 주로 pH 센서[3]나 금속 이온 센서[4] 등으로 주요 활용되고 있으며 현장에 적용하기가 용이하다. LoC형 센서는 아직 연구 단계 수준에 있다고 할 수 있으며 주로 총질소 (TN)[5], 총인 (TP)[6] 검출 센서로 활용하며 검출용 시약과 시료의 반응을 유도하여 검체 합성을 유도하는 원리이다[7]. 상용화의 관점에서 가장 앞서 있는 복합환경센서는 기존의 여러 가지 센서를 하

나로 집적시킨 센서를 말하며, 가정, 사무실, 공장 또는 옥외 환경에 대해 온도, 습도, 조도, 자외선 (UV) 지수, 절대 압력, 소음, 가속도를 측정할 수 있는 다양한 기능을 갖추고 있다.

이렇게 다양한 환경 센서가 개발되어 있지만, 그 중에서도 이온 전극 센서는 가장 중요한 환경센서라고 할 수 있다. 이온 전극 (ion electrode) 또는 이온 선택성 전극 (ion-selective electrode) 이란 분석하고자 하는 용액 중의 특정 이온에 대해 선택적으로 감응하고 그 농도 (활동도)에 따라 선행적인 전위를 발생시키는 전극으로 [8], 이온 전극의 대표적인 예로 pH 측정용 유리 전극을 들 수 있다[9]. 많은 생화학적 메커니즘이 pH value에 의존하고 있어 환경적 관점에서 pH의 측정은 매우 중요한 주제이기 때문에 유리 전극이나 시약을 이용한 방법이 잘 정립되어 있다. 하지만 유리 전극을 사용한 pH 센서의 경우 외부 충격에 약하고 제조단가가 비싸다는 점과 주기적으로 표준 pH 용액을 사용하여 교정 작업을 거쳐야만 정확한 pH 값을 측정할 수 있으며 [10], 시약을 활용한 측정의 경우 적절한 방법으로 시료를 채취해야 하며 측정된 pH 값의 정확도에 제약이 있다는 등의 단점이 존재한다[11]. 따라서 Ion Sensitive Field Effect Transistor (ISFET) 센서[12], 광섬유 센서[13] 등 다양한 측정 방식의 pH 센서가 연구되어 왔으나 환경 센서에 대한 다양한 요구에 대응하기 위하여 지속적 연구가 필요한 상황이다.

본 연구에서는 ITO-NP를 인쇄하여 제작한 박막 (film)을 이용한 전기저항 방식의 pH센서를 제안하였다. ITO-NP 인쇄박막이 액체 센서로 적용하기 적합한 기계적 강도를 가지고 있는지

¹ 한국해양대학교 전자소재공학과(Major of Electronic Materials Engineering, Korea Maritime and Ocean University), Busan, 49112, Korea

² 한국해양대학교 해양플랜트운영학과(Department of offshore plant management, Korea Maritime and Ocean University), Busan, 49112, Korea

³ 선박해양플랜트연구소 해양안전환경연구본부(Maritime safety and Environmental Research Division, KRISO), Daejeon, 34103, Korea

⁺ Corresponding author: jiho_chang@g.kmou.ac.kr

(Received: Jan. 20, 2022, Revised: Feb. 15, 2022, Accepted: Feb. 22, 2022)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://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.

평가하고, 이 박막을 이용하여 pH센서를 제작하고 표준 pH용액을 이용하여 센서 응답을 교정하고 이를 임의의 시료의 pH 측정에 적용하여 응용 가능성을 평가하였다.

2. 연구 방법

본 실험에서는 센서를 제작하기 위하여 ITO-NP를 사용하여 박막을 제작하였다. 센서 제작은 인쇄전자 (printed electronics) 기법 중에서도 경제적이며 다양한 물질을 이용할 수 있는 장점이 있는 Screen Printing 기법을 사용하였다. ITO-NP와 바인더를 이용한 paste를 제작하고, 이를 Polyethylene terephthalate (PET) 기판 상에 인쇄하고 열처리를 통하여 바인더를 제거한 후, Ag 전극을 ITO-NP인쇄박막 위에 인쇄하는 방법으로 센서를 제작하였다. 인쇄 전 기판 표면은 DI water에서 약 10분 동안 초음파 세척하였다. 센서 제작에 사용한 paste는 α -terpineol과 ethyl cellulose를 혼합하여 제작한 유기 바인더와 ITO NP을 0.4:1 비율로 혼합하여 제작하였다.

Fig. 1(a)는 ITO pH센서의 검지부이다. 기판의 크기는 20×20 mm²의 크기로 절단하여 사용하였고, ITO-NP 인쇄박막은 16×13 mm²로 제작하였다. 이때 ITO-NP 인쇄박막의 두께는 30±2.3 μm로 Fig.1(b)에서 보인 것처럼 유연한 특징을 가지고 있다. Fig.1(c)는 광학현미경을 통하여 관찰한 ITO-NP 인쇄박막의 모습이다. 인쇄전자 공정의 정밀도는 패턴의 사이즈 대비 인쇄된 박막의 사이즈로 전사율을 평가하여 판단하였다. 참고로 본 실험에서 paste의 점도가 550 dPa·s 일 때 전사율은 96% 정도였다. Fig. 1(d)은 제작한 ITO-NP 인쇄박막의 표면을 Scanning Electron Microscope (SEM)로 관찰한 사진이다. 선행 연구를 통

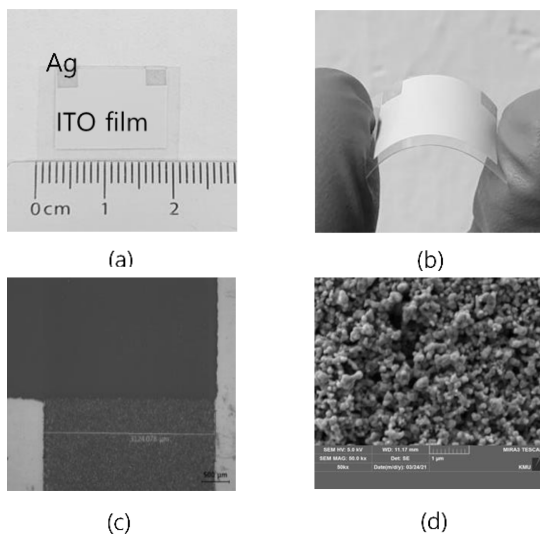


Fig. 1. (a) Photograph of the printed ITO-NP sensor, (b) ITO NP film with flexible characteristics, (c) Optical microscopy image for printing precision measurement, (d) SEM image of porous surface of ITO-NP film.

하여 기판의 변형이 관찰되지 않는 바인더 제거 공정의 온도 (debinding temperature)는 열처리 퍼니스의 설정 온도 기준으로 100°C로 선정하여 진행하였다.

이는 357 K (84°C) 로 알려진 PET의 유리화 온도[14] 보다 약간 높은 정도이지만 충분한 바인더 제거를 위하여 선택하였다. 본 연구에서 사용한 ITO-NP은 입도가 20~70 nm였고, 열처리 후 넓은 표면적을 갖는 다공성 표면을 형성하는 것을 확인하였다.

제작한 ITO-NP인쇄박막은 센서 응용에 적합한지 판단하기 위하여 기계적 특성과 전기적 특성을 분석하였다. 박막의 기계적 특성은 유연성 기판 위에 제작한 인쇄 박막에 일반적으로 적용되는 굽힘 테스트 (bending test)와 벗겨짐 테스트 (peeling test)를 진행하였고 I-V 측정을 통하여 전기적 특성을 확인하였다. 전기적 특성은 I-V sourcemeter (Keithely 2400)를 사용하여 진행하였다. pH 측정 실험은 먼저 표준 pH 용액을 사용하여 정확한 pH value에 따른 ITO-NP인쇄박막의 센서 응답을 측정하고 교정하였다. 또한 표준 pH 용액이 아닌 각각의 pH value에 따라 대표적인 시료를 선정하여 같은 방식으로 실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

가장 먼저 제작한 ITO-NP 인쇄박막의 기계적 특성을 조사하였다. Fig. 2는 bending test 결과이다. Bending test를 진행한 ITO-NP인쇄박막의 두께는 32 μm였고, bending 반경은 10 mm로 고정하여, 굽힘 횟수는 총 5000회 실시하였다. ITO-NP 인쇄박막의 저항 측정은 500회 bending을 1 사이클로 하여 매 사이클 진행 후 저항 변화를 관찰하였다. 실험 결과 초기 1사이클 진행 후 약 6배의 큰 폭의 저항 증가를 관찰할 수 있었다. 이후 저항 증가 폭이 약 줄어들어 5000회 실시 후 저항이 약 110 kΩ으로 포화되었다.

이러한 결과는 종래의 ITO관련 bending test 보고[15]와 유사한 것으로, Li 등은 sputter로 제작한 얇은 두께의 (t = 4.7 μm)

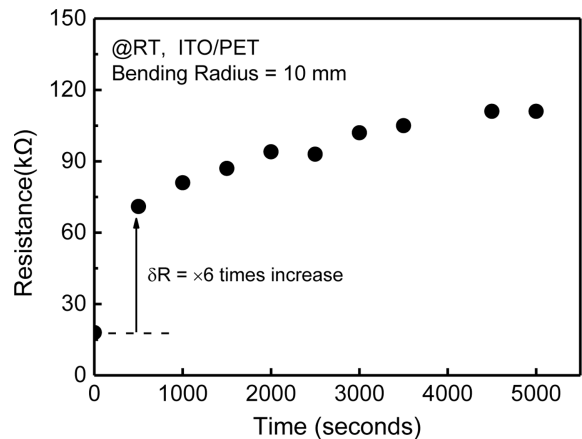


Fig. 2. Resistance change during bending test. Bending radius was 10 mm, measurement was performed for every 500 bendings.

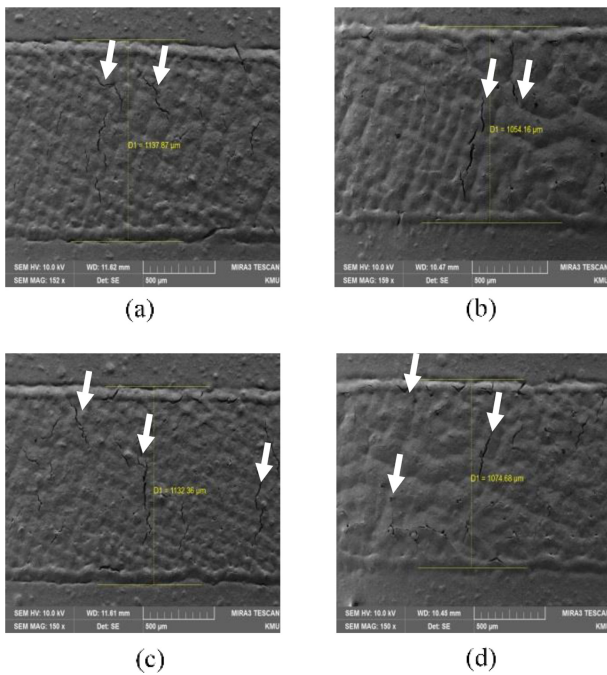


Fig. 3. SEM images of ITO-NP film surface before bending test ((a) and (b)) and after bending test ((c) and (d)). (a) and (b) represents for the different position on the same specimen.

ITO/PET박막의 경우에도 테스트 초기에 큰 폭의 저항 증가가 나타나고 이후 저항 증가폭이 감소하는 결과를 보인다고 보고 하였다[15]. 이 연구에서는 초기의 저항 변화를 마이크로 크랙의 발생에 의한 것으로, 즉 박막 내 결함의 증가에 의해 저항이 증가하는 것으로, 설명하고 있다. 하지만 본 연구와는 박막 제작 방법이 달라 본 연구의 경우에도 같은 메커니즘으로 설명할 수 있는지 확인하였다. 먼저 SEM을 이용한 표면의 마이크로 크랙 밀도 변화를 관찰하였다.

Fig. 3은 본 연구에서 진행한 bending test 전·후 ITO-NP 인쇄박막의 표면 SEM 사진이다. Fig. 3(a), 3(b)는 테스트 전, Fig. 3(c), 3(d)는 테스트 후이다. Fig. 3(a)와 3(b)는 동일 시료 내 다른 위치에서 관찰한 결과이다.

테스트 전과 후의 마이크로 크랙의 개수와 길이 변화를 살펴 보았다. 이때 표면에서 관찰되는 크랙형 결함을 임의로 마이크로 크랙으로 분류하였다. 테스트 전 ITO-NP 인쇄박막의 평균 microcrack 밀도는 0.066 [개/ μm^2], 단위 면적당 크랙 길이의 합은 2.51 mm이고, 테스트 후 평균 microcrack 밀도는 0.109 [개/ μm^2], 단위 면적당 크랙 길이의 합은 3.02 mm로 변화하였다. 이러한 결과에 따르면 평균 밀도는 약 69%, 평균 길이는 약 20% 증가한 것을 알 수 있다. 이 결과를 보면 앞서 언급한 Li 등의 결과[15]와 유사한 결과로 보이지만, 그들의 연구에서는 초기에는 관찰되지 않았던 결함이 실험 후 관찰되었으나 본 연구에서는 초기에도 결함이 관찰되었기 때문에 차이가 있다고 생각한다. 이러한 차이의 원인을 알아보기 위해서 인쇄박막의 구

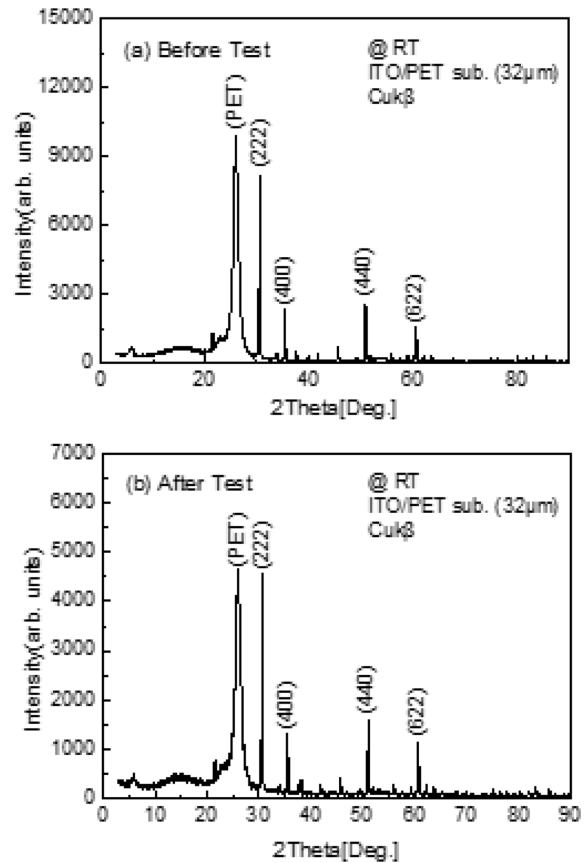


Fig. 4. XRD rocking curves of ITO-NP film (a) before bending test and (b) after bending test.

조적 결함의 변화 여부를 조사하였다.

Fig. 4는 bending test 전·후 시료의 X-ray diffraction (XRD) 분석 결과이다. Fig. 4(a)는 bending test 전, 4(b)는 bending test 후의 결과이다. Fig. 4(a)와 4(b) 사이에 XRD의 peak강도나 반치폭 (Full width at half maximum : FWHM)의 유의미한 변화는 관찰되지 않아 ITO-NP 인쇄박막의 경우 XRD FWHM에 영향을 미치는 구조적 결함의 증가는 관찰되지 않았다고 할 수 있다.

종래의 연구에서는 테스트 전과 비교해서 테스트 후 Slip bands, Lateral crack, microcrack이 형성되었음을 보고하였다[15]. 따라서 bending test시 가해진 응력에 대응하여 발생하는 결함의 형태는 박막의 두께나 제작 방법에 따라 달라진다는 것을 알 수 있었다. 즉 나노 결정을 이용한 박막의 경우에는 sputter 등을 이용한 박막에 비해 결정학적 결함의 증가 보다는 거시적 결함의 증가가 주도적이며 따라서 소자의 성능 변화가 작을 것인 것을 예측할 수 있었다.

다음으로는 pH 센서의 검지부로 사용할 ITO-NP 인쇄박막의 전기적 특성 측정 결과이다. 우선 가장 기본적인 전기적 특성으로 비저항을 측정하였다. $20 \mu\text{m}$ 두께의 ITO-NP 인쇄박막을 Hall Effect Measurement System (HMS-5300/ATH55)을 사용하여 측정 한 결과 $\rho = 8.35 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 결과를 얻었다. 참고로 종래의 연

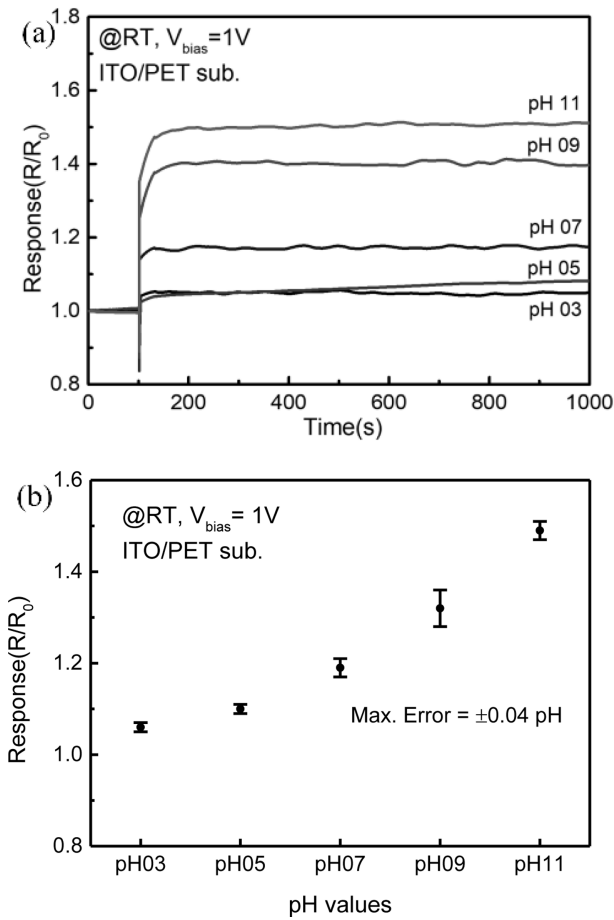


Fig. 5. (a) temporal response of ITO pH sensor and (b) calibration curve for ITO pH sensor. External bias was 1V for all samples.

구에서 sputter 로 제작한 ITO film[16]의 비저항은 $149 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 였고, 잉크젯을 이용하여 인쇄하고 400 °C에서 열처리한 580 nm 두께의 ITO-NP 인쇄박막[17]의 경우 $3.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, spin coating 을 통하여 제작하고 300°C에서 열처리한 ITO[18]의 비저항은 $7.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 제작 방법 및 열처리 온도에 따라 다양한 비저항 값을 가짐을 알 수 있다. 여기서 전기저항형 센서 응용과 관련해서 고찰해보면, 센서의 저항변화는 박막의 내부저항과 표면저항의 병렬저항으로 주어지므로, 작은 비저항이 센서 응용에 적합한 것은 아니며, 오히려 적절히 큰 내부저항이 표면저항의 변화를 민감히 반영하는 센서 제작에 유리하다는 것을 알 수 있다.

이렇게 기계적 특성과 전기적 특성을 분석한 ITO-NP 인쇄박막은 Fig. 1(a)에서 보인 바와 같이 양쪽 모퉁이에 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ 크기의 Ag 전극을 형성하여 센서를 제작하고 그 응답 특성을 확인하였다. 가장 먼저 pH변화에 따른 센서 응답의 변화를 측정하기 위하여 pH버퍼용액으로 알려진 표준 pH 용액 (pH 3, 5, 7, 9, 11)을 사용하여 각 표준 용액 별 응답 변화를 알아보았다.

Fig. 5는 pH값 변화에 대한 센서의 응답특성이다. Fig. 5(a)는 pH에 대한 시간에 따른 동적 응답 특성이다. Fig. 5(a)에서 표

Table 1. Comparison of pH measurement results of several specimens.

Specimens	Previous reports	Litmus paper	Commercial sensor	ITO NP sensor
City water	7	7	7.32	5.6 ± 0.4
Cola	2.41 [19]	3	2.54	3 ± 1
Orange juice	3.75 [19]	4 - 5	4.01	3.2 ± 2.7
Ion beverage	3.34 [19]	3	3.49	8.6 ± 1.6

준pH 용액을 투여했을 때 pH 농도에 따라 응답이 안정적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이 결과를 이용하여 ITO pH센서의 응답특성을 교정 (calibration) 하였다. Fig. 5(b)는 여러 개의 시료를 이용하여 반복 측정된 pH별 응답 특성을 정리한 결과이다. 이때 각 시료 간에 관찰되는 오차는 오차 막대로 표시하였다. 낮은 pH영역에 비하여 높은 pH영역에서 비교적 큰 오차를 가짐을 알 수 있었다. 이러한 오차는 인쇄 박막의 특성, 즉 사용한 NP의 종류나 입도, 바인더 배합비율, 표면에 잔류하는 바인더의 양 등에 기인하는 것으로 실험을 통하여 확인하였다. 센서 특성의 교정 결과는 3.0 ~ 11.0 pH의 측정 범위에서 실험하여 pH 9에서 최대 $\pm 0.04 \text{ pH}$ (0.4 %)의 오차가 관찰되었고, 각각의 응답에서 최대 9 s의 응답시간이 관찰되었다.

제작한 ITO pH 센서의 성능을 기존의 pH측정 방법과 비교하여 보았다. 본 실험에서는 측정 대상으로 수돗물, 콜라, 오렌지주스, 이온음료 등을 선정하고 비교군으로 (1)선행연구를 통하여 알려진 수치, (2)리트머스 시험지 측정결과, (3)상용 유리전극 센서 (WGC-24)를 이용하였다. 측정된 결과를 Table 1에 정리하였다. Table 1에서 볼 수 있듯, 콜라, 오렌지주스 등의 음료는 모든 센서가 유사한 결과를 확인하였다. 하지만 수돗물과 이온음료에 대해서는 비교적 큰 오차가 확인되었다. 이러한 결과는 ITO NP인쇄를 위해 혼합한 바인더의 용해작용 때문으로 예상된다. α -terpineol은 알콜류로 에탄올에 용해되는 것으로 알려져 있고, ethyl cellulose는 수용성이 아닌 무독성 필름 및 증점제로 물로부터 성분을 보호하는 데 사용할 수 있다고 알려져 있으나[20], 다양한 분자구조를 가질 수 있으며, 특정 수용액 중에서 용해되는 것으로 알려져 있다. 따라서 바인더의 용해작용에 의한 수용액의 pH 변화가 있었을 가능성이 있다. 이를 확인하기 위하여 이온음료 (300 ml)와 오렌지주스 (300 ml)에 각각 ethyl cellulose(1 g)를 혼합하여 pH value변화를 확인하였다. 이온음료의 경우 혼합 전 3.73 pH에서 3.54 pH로 5.1% (0.19 pH) 변화하였고, 오렌지주스의 경우에도 3.87 pH에서 3.90 pH로 0.78% (0.03 pH) 변화하였다. 이러한 결과를 보면 ITO-NP인쇄 박막을 이용한 pH 센서는 사용하는 액체의 종류에 따른 적절한 바인더 선정 등의 보완이 필요하지만, 임의의 시료에 대해서도 지속적으로 pH측정이 가능한 전기저항형 pH 센서의 개발이 가능하다는 것을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 ITO-NP 인쇄박막을 이용하여 pH 센서를 제작하고 그 가능성을 평가해 보았다. 인쇄박막을 액체 검출용 센서로 응용하기 위하여 먼저 기계적 특성과 전기적 특성을 분석하였다. 분석 결과 다른 인쇄박막과 다르게 bending test에 의한 구조적 결함의 증가보다는 microcrack 등의 거시적 결함의 증가가 주로 관찰됨을 알 수 있었다. Ag전극을 인쇄하여 제작한 pH센서는 표준 pH용액을 이용한 교정 결과 최대 ± 0.04 pH (0.4 %)의 오차를 보여 pH 센서로 활용하기 적합한 것을 확인하였다. 또한 임의의 액체에 대해 기존의 측정방법과 비교하여 정확한 pH센서로 활용하기 위해서 보완할 부분을 검토하고 고찰하였다.

감사의 글

이 논문은 2021년 해양수산부재원으로 해양수산과학 기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구 [위험유해물질 (HNS)사고 관리기술 개발]입니다. 또한 2021년 해양수산부재원으로 해양수산과학 기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구 [해양산업시설 배출 위험유해물질 영향평가 및 관리기술 개발]입니다.

REFERENCES

- [1] S. Kim, X. Y. Fu, X. Wang and M. Ishii, "Development of the miniaturized four-sensor conductivity probe and the signal processing scheme", *Int. J. Heat mass transf.*, Vol. 43, pp. 4101-4118, 2000.
- [2] J. Gallardo-Gonzalez, A. Baraket, S. Boudjaoui, T. Metzner, F. Hauser, T. Robler, S. Krause, N. Zine, A. Streklas, A. Alcacer, J. Bausells and A. Errachid, "A fully integrated passive microfluidic Lab-on-a-Chip for real-time electrochemical detection of ammonium: Sewage applications", *Sci. Total Environ.*, Vol. 653, pp. 1123-1230, 2019.
- [3] G. F. Kirkbright, R. Narayanaswamy and N. A. Welti, "Fibre-optic pH probe based on the use of an immobilised colorimetric indicator", *Analyst*, Vol. 109, pp.1025-1028, 1984.
- [4] K. D. Belfield, M. V. Bondar, A. Frazer, A. R. Morales, O. D. Kachkovsky, I. A. Mikhailov, A. E. Masunov, and O. V. Przhonska, "Fluorene-Based Metal-Ion Sensing probe with high sensitivity to Zn^{2+} and efficient Two-photon absorption", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 114, pp. 9313-9321, 2010.
- [5] J. Hur and J. W. Cho, "Prediction of BOD, COD, and total nitrogen concentrations in a typical urban river using a fluorescence excitation-emission matrix with PARAFAC and UV absorption indices", *Sensors*, Vol. 12, pp. 972-986, 2012.
- [6] C. Wu, J. Wu, J. Qi, L. Zhang, H. Huang, L. Lou and Y. Chen, "Empirical estimation of total phosphorus concentration in the mainstream of the Qiantang River in China using Landsat TM data", *Int. J. Remote Sens.*, Vol. 31, No. 9, pp. 2309-2324, 2010.
- [7] D. G. Jung, D. W. Jung and S. H. Kong, "Lab-on-a-chip based total-phosphorus analysis device utilizing a photocatalytic reaction", *Solid State Electron*, Vol. 140, pp.100-108, 2018.
- [8] E. Pungor and K. Toth, "Ion-selective membrane electrodes. A review", *Analyst*, Vol. 95, No. 1132, pp. 625-648, 1970.
- [9] D. D. Lee, "Chemical sensors technology", *J. Sens. Sci. Technol.*, Vol. 18, No. 1, pp. 1-21, 2009.
- [10] E. W. Moore, "Determination of pH by the glass electrode: pH meter calibration for gastric analysis", *Gastroenterology*, Vol. 54, No. 4, pp. 501-507, 1968.
- [11] W. H. Choi and H. J. Hur, "pH measurement using isobestic point of indicator", *J. Korean Chem. Soc.*, Vol. 33, No. 2, pp. 203-207, 1989.
- [12] B. S. Oh, H. I. Seo, J. H. Lee and B. K. Sohn, "Development pH-meter using ISFET", *Trans. Korean Inst. Electr.*, pp. 301-304, 1988.
- [13] W. J. Yoo, J. Y. Heo, D. H. Cho, K. W. Jang, J. K. Seo, B. S. Lee, Y. H. Cho, J. H. Moon, and B. G. Park, "Spectroscopic study on the development of fiber-optic pH sensor", *J. Sens. Sci. Technol.*, Vol. 18, No. 5, pp. 365-371, 2009.
- [14] Y. Wang, W. Wang, Z. Zhang, L. Xu and P. Li, "Study of the glass transition temperature and the mechanical properties of PET/modified silica nanocomposite by molecular dynamics simulation", *Eur. Polym. J.*, Vol. 75, pp. 36-45, 2016.
- [15] T. C. Li and J. F. Lin, "Fatigue life study of ITO/PET specimens in cyclic bending tests", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, Vol. 26, pp. 250-261, 2015.
- [16] K. Utsumi, O. Matsunaga, and T. Takahata, "Low resistivity ITO film prepared using the ultra high density Ito target", *Thin Solid Films*, Vol. 334, pp. 30-34, 1998.
- [17] M. S. Hwang, B. Y. Jeong, J. H. Moon, S. K. Chun and J. H. Kim, "Inkjet-printing of indium tin oxide (ITO) films for transparent conducting electrodes", *Mater. Sci. Eng. B.*, Vol. 176, pp. 1128-1131, 2011.
- [18] J. Ederth, P. Heszler, A. Hultaker, G. A. Niklasson, and C.G. Granqvist, "Indium tin oxide films made from nanoparticles: models for the optical and electrical properties", *Thin Solid Films*, Vol. 445, pp.199-206, 2003.
- [19] D. Y. Choi and S. C. Shin, "A study on pH of several beverages in Korea", *J. Korean Acad Oral*, Vol. 20, No. 3, pp. 399-410, 1996.
- [20] D. Li and M. A. McHugh, "Solubility behavior of ethyl cellulose in supercritical fluid solvents", *J. Supercrit Fluids.*, Vol. 28, pp. 225-231, 2004.