

바이오/환경 센서 응용을 위한 응답특성이 향상된 초소형 용존산소 센서

이이재, 김정두, 박재영

마이크로/나노 소자 및 패키징 연구실, 전자공학과, 광운대학교, 서울

Ultra-High Responsive Dissolved Oxygen Sensor for Bio/Environmental Sensor Applications

Yi-Jae Lee, Jung-Doo Kim, and Jae-Yeong Park

Micro/Nano Devices & Packaging Lab, Department of Electronic Engineering, Kwangwoon University, Seoul

Abstract - 본 논문에서는 바이오/환경센서 응용을 위해 실리콘 기판 위에 나노 동공구조 백금 전극을 작동전극으로 갖는 소형화된 용존산소 센서를 설계 및 제작하고 그 특성을 분석하였다. 제작된 용존산소 센서는 15 mm × 8 mm × 0.6 mm의 소형화된 크기를 가졌으며, -0.9 V의 인가전위 시에 각각 산소 포화 상태와 무산소 상태에서 2.14 mA와 0.8 mA의 환원전류 특성을 보였다. 또한, 다양한 산소 농도상태에서 각기 다른 전류응답 차이를 보였다. 이를 통해서 다양한 산소농도에 대한 센서특성을 검증하였다. 한편, 제작된 용존산소 센서는 전극제작에 사용된 나노 동공구조 백금 전극의 높은 촉매 특성에 기인하여 90% 전류응답 시간이 7초 이내로 기발표된 다른 연구들에 비해 현저히 향상된 응답특성을 보였다.

1. 서 론

지난 수 십년 간 다양한 타입의 산소 전극이 제안되고 실용화되어 의료 및 환경 모니터링 현장에서 사용되어 왔다. 최근에는 산업, 환경 분석 시스템에 있어 중요한 지표로서 뿐 아니라, 혈중 산소량 분석을 위한 목적으로 고성능, 소형화된 용존산소 센서에 대한 필요성이 크게 대두되고 있다. 용존산소 측정을 위한 방법은 크게 광학적, 전기화학적 방법으로 구분할 수 있다. 광학적 측정 방법은 광원을 인가하고, 흡착 물질의 형광 및 발광 intensity를 바탕으로 용해되어 있는 산소농도를 인지하는 방식이다 [1]. 하지만, 상대적으로 높은 power가 요구되고 광학환경을 구성하는데 공간 소모적이라는 단점을 갖는다. 뿐만 아니라, 정확한 산소농도를 측정하는데도 한계가 있다. 한편, 전기화학적 기반 용존산소 센서는 금, 백금을 이용한 Clark 전극, KCl 전해질, 선택적 산소 투과막의 구성으로 비교적 간단히 초소형으로 센서를 구현할 수 있는 동시에 정확한 산소농도를 측정할 수 있다는 장점을 지닌다 [2]. 이는 센서의 전체적인 크기를 소형화하는데 기여할 뿐 아니라, single 칩 위에 다기능 센서의 구성이 가능하고, 저가의 대량생산이 용이하다는 장점을 갖는다. 게다가 소형화된 센서의 크기는 요구되는 샘플의 volume을 최소화하는 역할까지 할 수 있다. 따라서, 이러한 이유 때문에 초소형 고성능 응답 특성을 갖는 전기화학 기반 용존산소 센서에 대한 연구가 수행되어 왔다. 그러나, 낮은 센서 감응도, 소형화의 한계, 장시간 사용에 따른 불안정성 등과 같은 단점 들은 극복해야 할 사항이 되고 있다 [3].

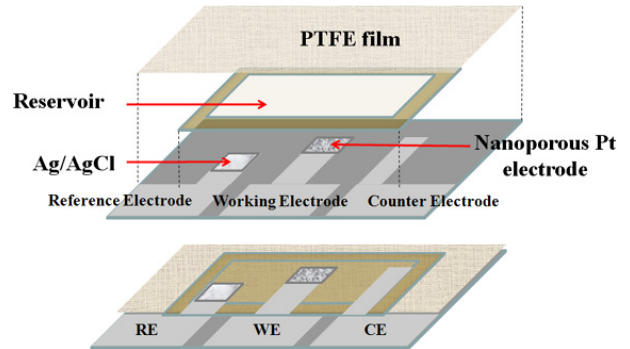
본 논문에서는 초소형 고성능 특성을 갖는 용존산소 측정 센서를 나노 동공구조 백금 전극과 MEMS 기술을 적용하여 설계 및 제작, 그 특성을 분석한다. 나노 동공구조 백금 전극의 높은 전극표면 거칠기와 촉매특성은 센서감도의 개선, 전체적인 크기의 소형화, 응답시간의 향상하기 위해서 효과적으로 적용된다.

2. 본 론

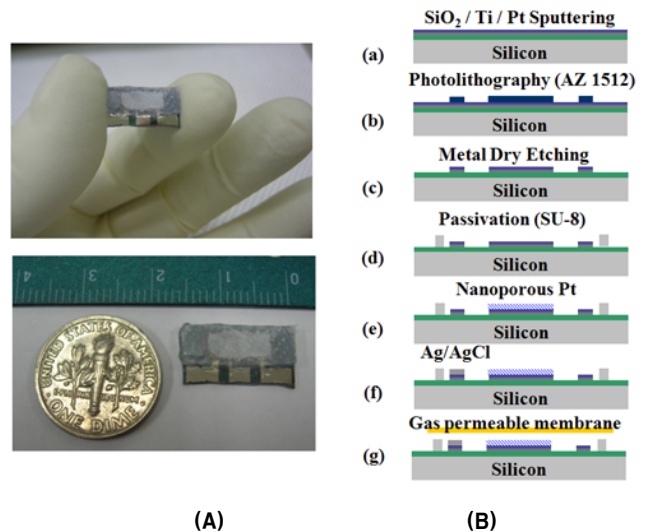
2.1 용존산소 센서의 제작

그림 1은 나노 동공구조 백금 전극을 작동전극으로 갖는 제안된 용존산소 센서의 개념도이다. 그림 1에서 보는 것과 같이 센서는 실리콘 기판 위에 전극부로 작동전극(nanoporous Pt 작동전극; 3.25 mm²), 보조전극(plane Pt), 기준전극(Ag/AgCl)이 구성되며, 전극부 위로 전해질(KCl)을 수용할 수 있는 reservoir (9 mm × 4 mm × 150 μm, SU-8 layer)가 형성된다. 그리고 최상부는 측정 시료내의 산소 가스만을 선택적으로 투과할 수 있는 선택적 산소 투과막 (50 μm 두께 PTFE)으로 구성된다.

그림 2는 실리콘 기판 위에 나노 동공구조 백금 전극을 작동전극으로 갖는 제작된 용존산소 센서의 이미지 (A)와 제작순서 (B) 이다. 그림 2(B)에서 보는 바와 같이 실리콘 기판 위에 절연층으로서 SiO₂ 막을 형성하고 Ti/Pt 막을 증착한다. 그 후 사진공정과 metal dry etching을 통해서 센서의 각 전극을 형성한다. 다음으로 작동전극에 나노 동공구조 백금을 형성한다. 나노 동공구조 백금 전극을 제작하는 자세한 과정은



〈그림 1〉 실리콘 기판 위에 나노 동공구조 Pt 전극을 갖는 제안된 용존산소 센서의 개념도

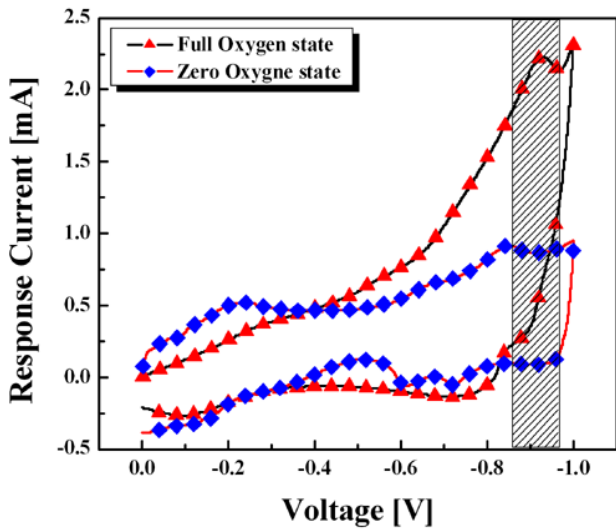


〈그림 2〉 실리콘 기판 위에 나노 동공구조 백금 전극을 갖는 제안된 용존산소 센서의 이미지 (A)와 제작 순서 (B)

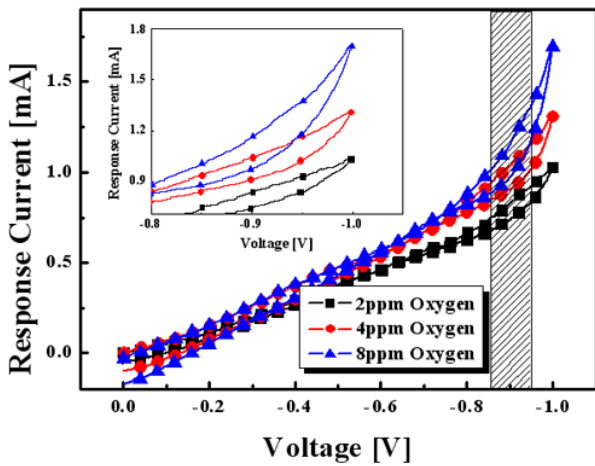
선행 연구를 통해 소개된 바 있다 [4]. 나노 동공구조 백금 전극이 형성된 전극부는 SU-8을 이용하여 전극부 passivation 및 전해질을 수용하는 reservoir 층을 패터닝하고, Ag/AgCl paste를 이용하여 기준전극을 형성한다. 최종적으로 시료내에서 산소 가스만을 선택적으로 투과할 수 있는 선택적 가스 투과막 PTFE를 결합시킨다. 최종적으로 제작된 용존산소 센서의 크기는 15 mm × 8 mm × 0.6 mm 이었다.

2.2 실험결과

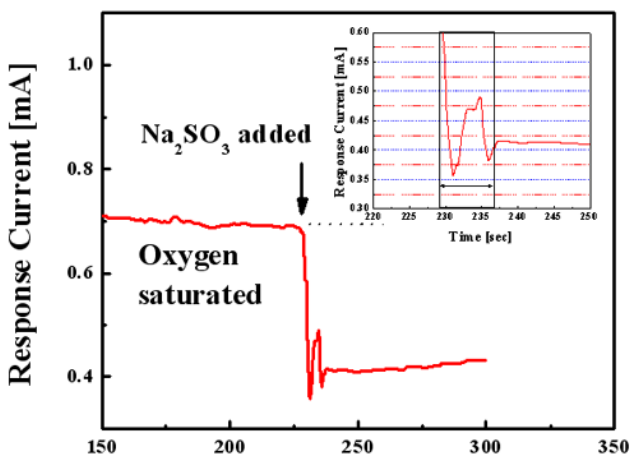
제작된 나노 동공구조 백금 전극을 작동전극으로 갖는 용존산소 센서는 전해질 reservoir에 0.1 M의 KCl 용액을 전해질로 채우고 PTFE 필름과 결합하였다. 그 특성 분석은 3전극 시스템에 기반한 전기화학 분석기 (CHI 600B series, CH Instruments Inc., USA)를 이용하여 50 mV/s의 scan rate로 수행하였다. Cyclic voltammetry는 수행되었으며, 산소 포화 농도는 0.1 M의 Na₂SO₃를 이용하여 조정하였다.



〈그림 3〉 제작된 용존산소 센서의 full-oxygen 상태와 zero-oxygen 상태에서의 산소 환원 cyclic voltammograms



〈그림 4〉 제작된 나노 동공구조 백금 전극을 갖는 용존산소 센서의 다양한 산소 농도에서의 cyclic voltammograms



〈그림 5〉 제작된 나노 동공구조 백금 전극을 갖는 용존산소센서의 산소 포화상태에서 zero 상태로 농도변화에 따른 응답전류 변화

그림 3은 제작된 용존산소 센서의 산소포화 상태와 무산소 상태에서의 cyclic voltammograms 결과로서 상온, 상압환경에서의 환원전류 응답특성을 보여주는 결과이다. 그림 3에서 보는 바와 같이 각각의 용존산

소 환원 전류응답 값은 인가전위 -0.9 V에서 2.14 mA 와 0.8 mA 이었다. 이와 같은 상대적으로 큰 전류응답 결과는 작동전극으로 구성된 나노 동공구조 백금 전극의 고감도 촉매 특성에 기인한 것으로 판단된다.

그림 4는 다양한 용존산소 농도에서 제작된 용존산소 센서의 cyclic voltammograms 전류 응답특성을 보여준다. 제작된 센서는 각기 다른 농도의 용존산소에서 각기 다른 환원전류 응답특성을 보였다. 용존 산소 농도가 증가할수록 그에 따른 환원전류 응답값은 증가하였다. 이는 제작된 센서의 용존 산소 농도별 센싱 능력을 검증하는 결과라고 할 수 있다.

그림 5는 산소 포화 상태에서 무산소 상태로 산소포화도를 변화시켰을 때, 제작된 용존산소 센서의 응답전류 특성을 보여준다. 산소 포화상태에서 Na_2SO_3 용액을 injection 하여 무산소 상태가 되었을 때, 응답전류의 급격한 변화를 보였으며 90% 응답시간은 7초 이내였다. 이는 나노 동공구조 백금 전극의 높은 촉매특성에 기인한 것으로 작동전극에서의 산소 환원이 활발히 발생하는 것으로 판단할 수 있다. 나노 동공구조 백금 전극은 전해질 및 전극 계면에서의 이온의 빠른 mass transport를 가능하게 할 뿐 아니라, 극대화된 전극 실표면적과 짧은 diffusion length 때문에 빠르고 활발한 전기화학반응을 유도할 수 있다 [5].

표 1은 본 연구를 통해 설계 제작된 용존산소 센서의 응답시간과 기 발표된 용존산소 센서의 응답시간을 비교한 것이다. 다음의 비교와 같이 제작된 용존산소 센서는 7초 이내에서 90% 전류응답 특성을 보였다. 이는 기발표된 용존산소센서의 응답시간에 비해 크게 향상된 수치였다.

〈표 1〉 본 연구를 통해 제작된 용존산소 센서와 다른 센서의 응답시간 비교

Reference	This work	[2]	[3]
Response Time (sec)	~ 7	60	30

3. 결 론

본 논문에서는 바이오 및 환경센서 응용을 위해 나노 동공구조 백금전극을 작동전극으로 갖는 초소형 고감도 용존산소 센서를 설계 및 제작하고 그 특성을 분석하였다. 제작된 용존산소 센서는 실리콘 기판 위에 나노 동공구조 백금 작동전극, plane Pt 보조전극, Ag/AgCl 기준전극의 3전극 전극부, 전해질 reservoir, 선택적 산소 투과막으로 구성되어 있다. 제작된 센서는 cyclic voltammetric 환원전류 응답 특성을 측정하였다. 상온에서 용존산소 유무 상태에 따른 환원전류, 산소농도에 따른 환원전류 특성은 확연히 구분되게 측정되었다. 또한, 산소 포화상태에서의 무산소 상태로의 변화에 따른 환원 응답전류 변화는 7초 이내에 이루어져 나노 동공구조 백금 전극이 작동전극으로서 사용됨으로서 기존 연구에 비해 향상된 응답속도 결과를 얻을 수 있었다고 판단된다.

향후 본 센서는 측정 시료를 수용할 수 있는 reservoir를 선택적 산소 투과 layer 상부에 구성하여 소량의 측정시료에서 산소 농도 분별을 위해 연구 진행될 예정이다.

3. 감사의 글

본 연구는 Seoul Research and Business Development Program (Grant No.10583)과 한국 과학기술부의 지능형 RF연구센터 (ERC) (Grant No.R11-2005-029-06004-0)의 지원을 받아 수행하였음.

[참 고 문 헌]

- [1] H. Suzuki, A. Sugama, N. Kojima, "Micromachined Clark oxygen electrode," Sens. Actu. B, 10, 91, 1993
- [2] Xingbo Na, wencheng Niu, Huawei Li, Jianxiang Xie, "A novel dissolved oxygen sensor based on MISFET structure with Pt-LaF3 Mixture film," Sens. Actu. B, 87, 222, 2002
- [3] Alberto J. Palma, Javier Lopez-Gonzalez, Luis J. Asensio, Maria Dolores Fernandez-Ramos, Luis Fermin Capitan-Vallvey, "Microcontroller-based portable instrument for stabilised optical oxygen sensor," Sens. Actu. B, 121, 629, 2007
- [4] Yi-Jae Lee, Dae-Joon Park, Jae-Yeong Park, Younghun Kim, "Fabrication and Optimization of a Nanoporous Platinum Electrode and a Non-enzymatic Glucose Micro-sensor on Silicon," SENSORS-BASEL, 8, 6154, 2008
- [5] Sejin Park, Hankil Boo, taek Dong Chung, "Electrochemical non-enzymatic glucose sensors," Anal. Chim. Acta., 556, 46, 2006