

전도성 고분자를 이용한 다공성 실리콘 요소센서

진준형, 홍석인, 민남기
고려대학교

Porous Silicon Urea Sensor with Conductive Polymer Matrix

Joon Hyung Jin, Suk-In Hong, Nam Ki Min
Korea University

Abstract - 본 논문에서는 마이크로 바이오 센서에 응용하기 위한 기초 실험으로서 다공성 실리콘을 이용한 요소 센서의 특성을 고찰하였다.

센서의 감도나 내구성 측면에서 보면 전도성 고분자를 전기중합(electropolymerization)한 후 효소를 전착(electrodeposition)하여 고정화하는 것보다는 PSI 표면에 효소를 코팅한 후 그 위에 고분자를 전기 중합하는 것이 유리하였다. SEM 이미지와 EDX 스펙트럼 분석 결과로부터 urease와 polypyrrole(PPy)이 다공질 실리콘 표면에 코팅되었음을 알 수 있었으며, 요소 농도가 1mM~1M 영역(일반적인 혈중 요소 농도는 20μM~30μM)에서 감도는 30μA/decade 였다.

였다. 기공의 지름은 약 2μm, 깊이는 약 10μm이며, 기다란 막대 모양의 구조를 갖고 있다.

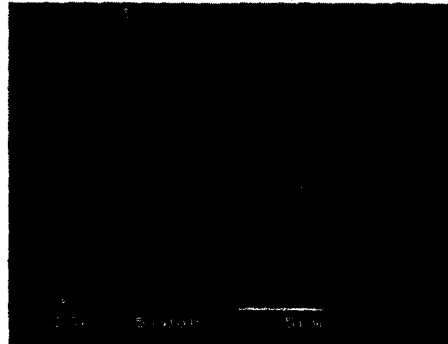
1. 서 론

바이오 센서의 응용 분야는 의료, 환경, 식품 등 그 범위가 매우 넓다. 이 중 의료용 센서는 기존의 기술로는 불가능한 각종 환자 상태의 in-line 계측, real-time 계측, In-vivo 계측을 위해 광범위한 연구개발이 이루어지고 있으며, 최근에는 반도체 기술을 이용한 마이크로 바이오 센서 연구가 활발히 진행 중이다. 그러나, 센서의 감지전극의 면적이 마이크로화 되는 경우, 감도가 크게 저하될 수 있고 전도성 매질로 사용되는 고분자와 효소의 고정화가 곤란하게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 한 방법으로서 최근 표면적이 매우 큰 다공성 실리콘을 이용한 바이오센서 논문이 발표된 바 있다⁽¹⁻⁵⁾. 그러나, 효소를 이용한 다공질 실리콘 바이오 센서의 경우는 단순히 효소 용액을 다공성 실리콘에 캐스팅 하는 수준이어서 효소의 고정화가 견고하지 못할 뿐만 아니라 재현성이 만족스럽지 못하다. 본 논문에서는 반도체를 이용한 마이크로 바이오 센서에 응용하기 위한 기초 실험으로서, 안정적인 효소의 고정화와 재현성을 위해 전도성 고분자를 매질로 하여 다공성 실리콘에 효소를 고정화하였으며 다공성 실리콘을 이용한 요소 센서의 특성을 고찰하였다.

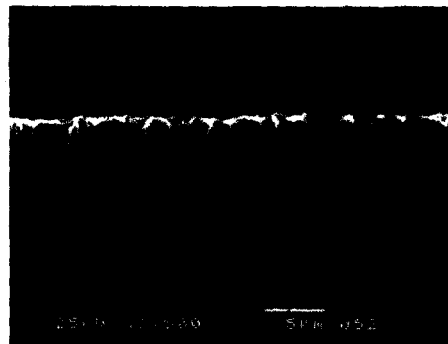
2. 실험 결과 및 검토

2.1 다공질 실리콘 형성

작업 전극으로 사용하기 위한 실리콘웨이퍼는 붕소가 불순물로 첨가된 비저항 14~17Ωcm, 100 p-type 실리콘을 사용하였다. 다공질 실리콘 형성을 위해 양극산화법을 이용하였으며, 에칭 조건은 HF:ethanol = 2:1의 용액에 실리콘웨이퍼를 산화 전극으로 하고, 백금전극을 환원전극으로 하여 약 30분간 10mA/cm²의 일정 전류를 흘려주었다. 이렇게 만들어진 다공질 실리콘의 표면과 측면에 대한 SEM 이미지를 그림 1에 보



(a) 다공질 실리콘 표면



(b) 다공질 실리콘 단면

그림 1 양극산화법을 이용한 다공질 실리콘 형성 후 얻은 SEM 이미지; 전류 밀도 10mA/cm²

2.2 Urease고정화 및 Polypyrrole 코팅

Sigma Chemical Co.(St. Louis, USA)로부터 구입한 urease(EC 3.5.1.5, type IV, from Jack Beans)를 물에 녹여 5mg/mL 농도의 효소 용액을 만든 후 다공질 실리콘의 표면에 떨어뜨려 상온에서 24시간 건조시킨 다음 이것을 작업 전극으로 하고, 백금전극과 포화 칼로멜 전극을 각각 상대전극, 기준전극으로 하는 3전극 시스템을 구성하여 요소 표면에 산화적 전기중합법(anodical electropolymerization)으로 PPy를 코팅한다. 용액의 조성은 지지전해질로서 NaHCO₃ 0.1M, pyrrole 0.1M이고 용매로서 acetonitrile을 사용하였다. 그림 2에 산화적 전기중합법에 의해 PPy를

코팅하여 얻은 순환 전압-전류곡선(cyclic voltammogram)을 보였다.

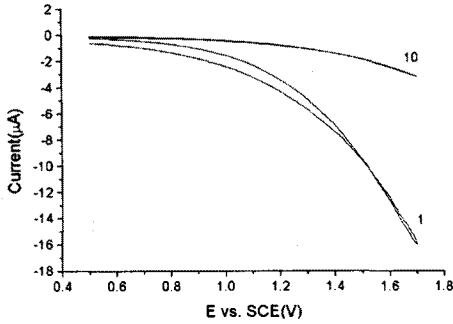
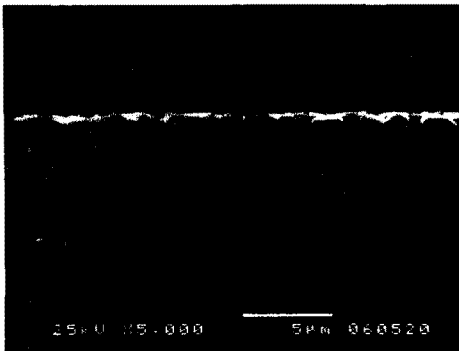


그림 2 순환 전압-전류법을 이용한 PPY의 산화적 전기중합. Scan rate 10mV/s.

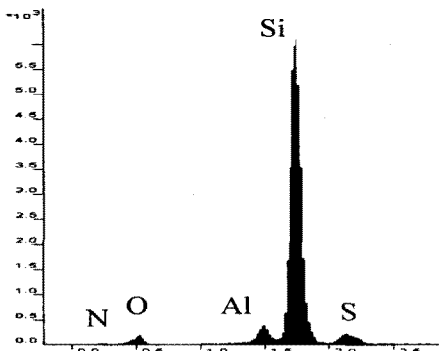
사이클 횟수가 증가할수록 피크 전류값이 감소하는 것은 전기적으로 비활성인(electro-inactive) 필름이 형성되고 있음을 의미하며, 필름이 비활성인 경우 센서의 감도가 향상되는 것으로 알려져 있다⁽⁶⁾.

2.3 센서 표면 분석

그림 3에 요소 센서 전극의 단면에 대한 SEM 이미지와 EDX 스펙트럼을 보였다.



(a) 요소 센서 전극 단면의 SEM 이미지



(b) 요소 센서 전극 단면의 EDX 스펙트럼

그림 3 다공질 실리콘 표면에 효소와 고분자를 코팅한 후 얻은 SEM 이미지(a)와 EDX 스펙트럼(b)

그림 2(a)를 그림 1(a)와 비교하면, urease와 PPY 코팅 후 다공질 실리콘 표면의 기공이 어떤 물질로 메워졌음을 알 수 있고, 그림 2(b)로부터 이들 물질이 질소와 황 성분을 함유하고 있는 것으로 보아 urease와 PPY가 코팅되었음을 간접적으로 알 수 있다.

2.4 센서의 감도

그림 4는 linear sweep voltammetry(LSV)법을 이용하여 요소 농도 변화에 따른 limiting 전류 변화 곡선을 얻은 것이다.

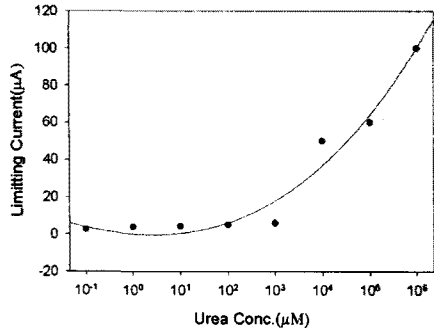


그림 4 Linear sweep voltammetry법으로 얻은 요소 농도 변화에 따른 limiting 전류 변화 곡선

기존의 potentiometry법에 의한 감도 측정은 Nernst 식을 이용하여 가역적 전극 반응의 경우에만 적용될 수 있는 반면, voltammetry법은 식(1)로 주어지는 Cottrell식을 이용하여 가역적 전극 반응과 비가역적 전극 반응에 모두 적용할 수 있다.

$$i_l(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (1)$$

(1)식에서 F 는 패러데이 상수(96485C/mol), A 는 전극 면적, D_0 는 전극계면에서 산화물의 확산계수이며, limiting 전류가 산화물의 벌크 농도 C_0^* 에 비례함을 알 수 있다. 감도는 요소 농도를 0~1M 까지 10배씩 증가시키면서 측정하였는데, 0~1mM의 영역에서는 거의 감도를 보이지 않았다. 1mM~1M의 영역에서는 약 $30 \mu A/decade$ 의 감도를 보였다. 일반적으로, 체내 요소의 농도는 $20 \sim 30 \mu M$ 이므로 저농도에서 감도 향상에 대한 연구가 요구된다.

3. 결론

다공질 실리콘을 이용한 반도체 요소 센서를 제작하기 위한 기초 실험으로서 다공질 실리콘에 urease와 PPY를 코팅한 전극을 이용한 전기화학형 요소 센서를 제작하고 그 표면과 감도를 고찰하였다. SEM 이미지와 EDX 스펙트럼 분석 결과로부터 urease와 PPY가 다공질 실리콘 표면에 코팅되었음을 알 수 있었으며, 이것을 센서 전극으로 하여 LSV법으로 감도 측정을 한 결과, 요소 농도 1mM~1M의 영역에서 약 $30 \mu A/decade$ 의 감도를 보였다. 센서 전극이 마이크로화 되는 경우, 감도가 크게 저하될 수 있고 전도성 매질로 사용될 고분자와 효소를 고정화함에 있어 어려움이 따를 수 있으므로 본 연구 결과가 이러한 문제점을 해결하는데 도움이 될 수 있다고 생각한다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 한국과학재단의 특정목적기초
연구지원사업(과제번호 : 1999-2-307-001-3)에 의해
서 연구되었음

[참 고 문 헌]

- [1] D. Noort, S. Wwlin-Klimtstrom, H. Arwin, S. Zangoie, I. Lundstrom, C.-F. Mandenius, "Monitoring specific interaction of low molecular weight biomolecules on oxidized porous silicon using ellipsometry", *Biosensors & Bioelectronics*, Vol. 13, No 34, pp439-449, 1998
- [2] M. Thust, M. J. Schoning, S. Frohnhoff, R. Arens-Fischer, P. Kordos, H. Luth, "Porous silicon as a substrate material for potentiometric biosensors", *Meas. Sci. Technol.*, Vol 7, pp26-29, 1996
- [3] V. S.-Y. Lin, K. Motesharei, K.-P. S. Dancil, M. J. Sailor, M. R. Ghadiri, "A Porous Silicon-Based Optical Interferometric Biosensor", *Science*, Vol. 278, pp840-843, 1997
- [4] M. J. Schoning, F. Ronkel, M. Crott, M. Thust, J. W. Schultze, P. Kordos, H. Luth, "Miniaturization of potentiometric sensors using porous silicon microtechnology", *Electrochemica Acta*, Vol. 42, No 20-22, pp3185-3193, 1997
- [5] R. W. Bogue, "Novel porous silicon biosensor", *Biosensors & Bioelectronics*, Vol. 12, No 1, 1997
- [6] T. Osaka, S. Komaba, M. Seyama, K. Tanabe, "High-sensitivity urea sensor based on the composite film of electroinactive polypyrrole with polyion complex", *Sensor & Actuators*, Vol. B 35-36, pp463-469, 1996