

광 검출용 마이크로시스템을 이용한 ECL 특성

표성열, 강문식, 유금표, 홍석인, 민남기  
고려대학교

The characterized electrochemiluminescence in microsystem with photodiode

Seong-Yeol Pyo, Moon-Sik Kang, Kum-Pyo Yoo, Suk-In Hong, Nam-Ki Min  
Korea University

**Abstract** - 본 논문은 광 검출을 이용한 전기화학발광(Electrochemiluminescence : ECL)을 마이크로시스템에 적용하여 소형화하였으며, 기존 광 검출 시스템과 결과를 비교하여 그 특성을 분석하였다. ECL은 전기에너지를 촉매로 사용하기 때문에 화학발광 보다 마이크로채널 내에서 발생하는 증류문제를 해결할 수 있는 적합한 방법이다. 유리기판에 Au를 박막으로 증착하여 전극으로 사용하였으며, SU-8 구조물을 이용한 PDMS mold를 사용하여 마이크로채널을 제작하였다. 전극과 PDMS는 O<sub>2</sub> 플라즈마를 이용하여 접합하였다. luminol과 과산화수소는 Syringe pump로 구동하였으며, 발생된 빛은 반도체 공정기술로 제작한 P-N접합 포토다이오드를 이용하여 전류신호로 측정하였다. 새로 구성된 시스템을 이용하여 마이크로채널 내에서의 luminol과 과산화수소의 유속, 농도변화에 따른 광전류 변화를 측정하여 기존시스템과 비교하였다.

2. 본 론

2.1.1 전극과 마이크로채널 제작

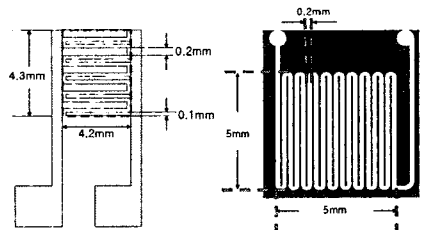
전극은 anode전극의 면적을 크게 할수록 더 큰 ECL반응을 얻을 수 있다. 그러나 마이크로채널에서는 각각의 채널 공간에서 anode와 cathode 전극이 같이 존재하여야 하므로 ECL 반응면적이 제한되게 된다. 따라서 전극형태를 교차형(interdigitated type)으로 제작하였다.

그림 2(a)는 설계된 교차형 전극의 모양이다. 선폭은 anode전극을 200um cathode 전극을 100um로 설계하였다. 전극은 유리기판위에 photolithography공정을 이용하여 희생층을 패터닝하였으며, Ti/Au를 각각 100Å/2000Å로 증착 하였다. 증착된 유리기판은 lift-off공정을 적용하여 전극을 형성하였다. 전극 세척은 RCA 표준 세정법을 사용하였다.

그림 2(b)는 설계된 마이크로채널의 모양을 나타내고 있다. 마이크로채널은 Si기판위에 3000r.p.m으로 SU-8 포토레지스트를 코팅하였으며, photolithography 공정을 이용하여 패터닝 하였다. 패터닝된 SU-8 채널 구조물을 mold로 사용하여 PDMS(polydimethylsiloxane)를 이용한 마이크로채널을 형성하게 된다. 채널면적은 25mm<sup>2</sup>이며 채널 폭은 200um이다.

1. 서 론

전극을 이용한 luminescence 현상은 1927년 Grignard 합성의 빛 방사와 1929년 luminol의 ECL이 보고 되는 등 [1] 오래전부터 연구 되어왔다. 전기화학발광(Electrochemiluminescence:ECL)은 전기에너지를 이용하여 화학발광을 하는 바이오센서분야에서 사용ه은 검출 방식중 하나이다. ECL은 간단하고, 넓은 선형영역범위의 검출범위를 갖기 때문에 분석 화학적으로 폭넓게 이용되어 왔다.[2] 그림 1은 luminol과 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)의 ECL 반응을 나타낸 것이다. 알칼리성 매개체인 luminol은 산화된 음이온을 형성한다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에서 diazo화합물의 산화는 전극에 인가된 전압에 의해 에너지를 얻어 여기상태가 되며 3-aminophtalate를 생성한다. 여기 상태에서 다시 바닥상태로 변할 때 420nm의 빛에너지를 방출하게 된다.[3] 이때 발생하는 빛을 검출하여 ECL 특성을 검출한다. 최근에 ECL의 측정은 flow injection analysis(FIA)를 사용하는 새로운 방식으로 발전해왔다.[4] 본 논문에서도 FIA방식을 마이크로시스템에 적용하여 ECL을 검출하였다. 따라서 ECL반응이 안정적으로 반응하는 조건을 실험하기위해 인가전압, flow rate, luminol 농도를 변화시켜 측정을 하였으며 최적화된 시스템을 구성하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도에 따른 ECL특성을 측정하였다.



(a) 전극 (b)마이크로채널

그림 2 설계된 전극과 채널의 형태.

실제 제작된 마이크로채널을 그림 3에 나타내었다.

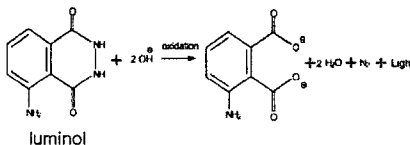


그림 1 Luminol의 ECL반응.

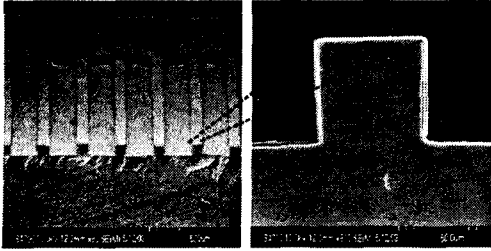


그림 3 마이크로채널의 SEM 이미지.

### 2.2.1 마이크로시스템의 접합

luminol과  $H_2O_2$ 을 injection하는 마이크로시스템을 압력구동하기 위하여 PDMS와 전극을 접합하였다. PDMS와 전극의 표면을 개질화하기 위해  $O_2$ 를 이용한 RF 플라즈마를 사용하였다. 공정조건은  $O_2$ 를 1.5 sccm으로 주입하였으며, PDMS 표면은 15W, 30초로 표면처리 하였으며, 전극이 증착된 유리기판은 50W, 180초로 표면처리 하였다. 표면 처리된 PDMS와 유리기판을 접합한 후, 약 50°C의 온도에서 heating을 하였다. 그림 4는 표면처리를 통해 접합된 실제 마이크로시스템의 사진이다.

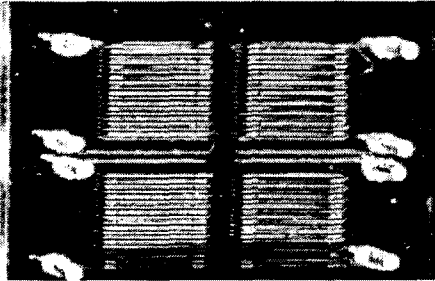


그림 4 PDMS와 유리기판전극을 접합한 마이크로시스템.

### 2.2.1 포토다이오드의 제작

ECL의 검출을 위한 포토다이오드를 제작하였다. 본 논문에서 사용한 포토다이오드는 n-type, (100), 비저항 1~10 $\Omega \cdot cm$ 인 실리콘웨이퍼를 사용하였다. n영역 실리콘 내부에 불순물 B을 70keV로 이온주입하여 p-n접합을 형성하였으며, 그 위에 Al박막을 2000Å 증착하여, 열처리과정을 거쳐 전극을 형성하였다. 모든 공정에서의 세척은 RCA 표준 세정법을 사용하였다.

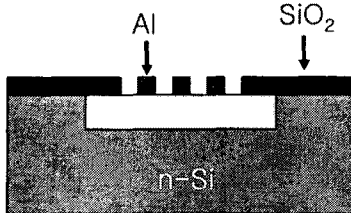


그림 5 포토다이오드의 단면도.

### 2.2.2 인가전압의 영향

안정된 ECL반응에 필요한 전압조건을 최적화하기 위해 전극에 potentiostat를 이용하여 0V~2.5V를 인가하였다. 그림 6은 인가된 전압에 따른 ECL반응을 나타낸 것이다. 약 1.5V에서 강한 ECL반응이 발생하였다. 따라서 본 논문에서는 실험적으로 얻은 1.5V를 시스템에 인가전압으로 사용하였다.

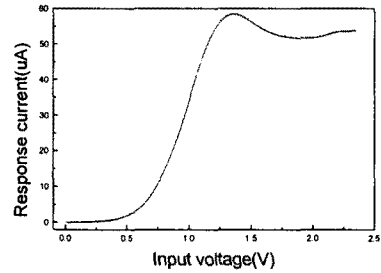


그림 6 인가전압에 따른 ECL의 세기 : luminol(5mM),  $H_2O_2$ (10mM), flow rate(0.05ml/min).

### 2.2.3 Flow rate의 영향

마이크로시스템에서 사용하는 luminol과  $H_2O_2$ 의 구동방식은 Syringe pump를 이용한 압력구동방식이기 때문에 flow rate는 ECL검출에 매우 중요한 요소이다. flow rate를 0.05ml/min~0.7ml/min로 변화시켰을 때 ECL반응의 변화를 측정하였다. 그림 7과 같이 flow rate의 증가에 따라 ECL intensity는 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 luminol과 전극사이의 동일 면적에서 flow rate가 빨라질수록 반응하는 시간이 짧아지기 때문에 발생하는 것이다. 최종측정조건에서 flow rate는 0.05ml/min으로 선택하였다.

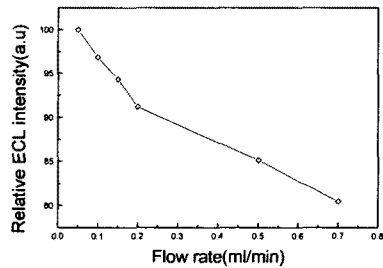


그림 7 flow rate에 따른 ECL 응답 : Luminol(5mM),  $H_2O_2$ (10mM), 인가전압(1.5V).

### 2.2.4 Luminol의 영향

luminol 농도의 최적화 조건을 결정하기위해 luminol의 농도를 1mM에서 5mM까지 측정하였다. 그림 8은 luminol 농도변화에 따른 ECL의 intensity변화를 나타냈다. ECL반응은 luminol의 농도에 영향을 받는다. 그러나 증가폭은 4mM을 지나면서 감소하기 시작하는 것을 볼 수 있다. 그러므로 실험적으로 나온 5mM의 농도의 luminol을 본 시스템에서 선택하게 되었다.

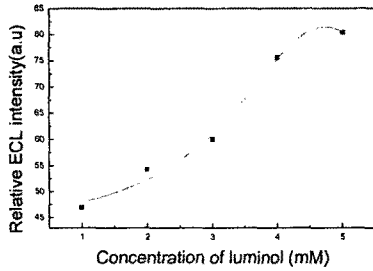


그림 8 Luminol 농도에 따른 ECL 응답 :  $H_2O_2$ (10mM), flow rate(0.05ml/min), 인가전압(1.5V).

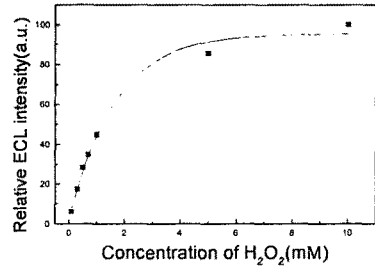


그림 10  $H_2O_2$ 의 농도에 따른 ECL반응 : Luminol(5mM), flow rate(0.05ml/min), 인가전압(1.5V).

### 2.2.5 시스템 구성

앞의 실험에서 결정된 1.5V의 인가전압, 0.05ml/min의 flow rate 그리고 5mM의 luminol 농도를 사용하여 ECL을 측정하였다. 측정 시스템은 그림 9와 같이 구성하였다. 마이크로채널에 0.05ml/min의 flow rate로 Syringe pump를 이용해 luminol과  $H_2O_2$ 를 주입한다. 주입된 luminol과  $H_2O_2$  혼합용액은 전극이 있는 채널 내부를 채우게 되며, 이때 전극에 1.5V의 전압을 인가하면, 전극의 anode와 cathode 사이에서 ECL 반응이 발생하게 된다. 발생된 420nm 파장의 빛은 포토다이오드를 통해 검출 전류신호로 측정된다.

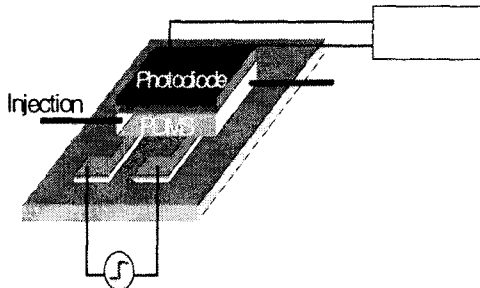


그림 9 ECL측정을 위한 마이크로시스템의 구성도

### 2.2.6 $H_2O_2$ 의 농도에 따른 ECL 측정

그림 9에서 구성한 시스템을 통해 0.1~10mM까지의  $H_2O_2$ 의 농도변화에 따른 ECL반응을 측정하였다.  $H_2O_2$ 의 농도변화는 0.1~1mM까지 안정적으로 증가하였으며, 1mM이후 증가폭은 점차 감소하였다. 그림 10에  $H_2O_2$ 의 농도변화에 따른 ECL반응을 나타내었다. 기존 측정과 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

## 3. 결 론

본 논문은 PDMS와 glass의 접합을 하여 기존 ECL 시스템을 마이크로시스템에 적용할 수 있었다. 새로운 시스템에 구동을 위해 1.5V인가 전압, 0.05ml/min의 flow rate, 그리고 5mM의 luminol 농도조건을 최적화하였다. 동일 조건에서  $H_2O_2$ 의 농도를 변화시켜 ECL 반응을 측정하였으며, 이 측정된 값은 기존 시스템처럼 일정한 선형영역을 나타내었다. 측정영역을 확대함으로써 좀더 소형화된 바이오시스템을 제작할 수 있는 가능성을 실험적으로 구현할 수 있었다. 향후 luminol과  $H_2O_2$ 의 마이크로채널 내에서의 혼합실험을 통해 시스템을 실현할 수 있는 조건을 확립할 예정이다.

## 감 사 의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2002-000-00591-0)지원으로 수행되었음.

## [참 고 문 헌]

- [1] Karsten. A., et al., "Recent applications of electrogenerated chemiluminescence in chemical analysis", *Talanta*, Vol. 54, pp.263, 2001
- [2] Liande Zhu, et al, "A novel flow through optical fiber biosensor for glucose based on luminol electrochemiluminescence", *sensors and Actuators B* 86, 209-214, 2002
- [3] S. Sakura, "Electrochemiluminescence of hydrogen peroxide·luminol at a carbon electrode", *Anal. Chim. Acta* 262, 49, 1992
- [4] Philippe E. Michel, et al, "Integrated sensor for continuous flow electrochemiluminescent measurements of codeine with different ruthenium complexes" *Analytica Chimica Acta*, 392, 95-103, 1999