

Prussian blue가 전착된 indium tin oxide전극을 이용한 전기화학적 검출기의 개발

이인재, 김주호, 강치중, 김용상
 명지대학교 전기공학과, *명지대학교 물리학과

Development of an electrochemical detector using Prussian blue modified indium tin oxide electrode

In-Je Yi, Ju-Ho Kim, C. J. Kang*, Yong-Sang Kim
 Dept. of Electrical Eng., *Dept. of physics, Myongji University

Abstract - 본 연구에서는 전기촉매제를 사용하여 증가된 감도를 가지는 검출 시스템을 제작하였다. 전극과 검출물질 사이의 산화환원반응을 촉진시키기 위한 물질로 Prussian blue (PB)를 indium tin oxide (ITO) 전극에 전착하였다. 본 실험에서는 분석물질의 이동 및 분리를 위하여 모세관 전기영동방법을 사용하였으며 측정방법은 전류량법을 사용하였다. 전착된 PB 박막의 특성은 원자현미경으로 분석하여 0.1 V, 3 min의 전착조건으로 최적화하였다. 전기 촉매제로써의 PB의 특성을 확인하기 위하여 ITO 전극만을 사용한 전기화학적 검출기와 비교하였으며 본 연구에서 제안된 검출기의 감도가 20 배 정도 더 좋다는 것을 확인하였다.

1. 서 론

최근 몇 년 동안 미세 유체 시스템을 이용한 biosensor에 관한 연구가 많은 연구 그룹에 의해 진행되고 있다. 미세 유체 시스템은 일회용/휴대용, 저비용, 자동화가 가능한 장점을 가지며 생·화학적 분석 시스템에 적용되었다 [1]. 기존의 미세유체 시스템의 검출 방법은 광학적 방법이 대부분 사용되고 있지만, 전기화학적 검출기에 대한 관심이 점점 늘어나고 있다. 전기화학적 검출은 감도가 높고 소형화가 가능하기 때문에 휴대용/일회용 모세관 전기영동 검출기에 적합하다 [2]. 기존의 chromatography와 비교를 해보면, 모세관 전기영동을 이용한 방법[3]은 전기영동에 의한 분리 시스템의 소형화에 한계가 없고 검출 물질 농도가 10 fI보다 낮게 될 수 있다는 이점이 있다. 일반적으로 전기화학적 검출기에 사용되는 전극은 금 또는 백금 등이 사용되었다 [4]. 그러나 이러한 물질들은 가격이 비싸고, 공정이 어려우며 사용 후 polishing을 해줘야 한다는 단점을 가진다.

본 연구에서 제안한 sensor는 ITO전극에 전기촉매작용을 하는 PB를 전착하여 비용이 저렴하며 공정도 간단하고 감도도 개선되었다. 또한, 전자현미경을 사용하여 다양한 PB 전착시간과 전압에 대하여 PB 표면의 특성을 비교, 분석하였다. 그리고 ITO만을 사용한 전극과 비교하여 PB를 전착한 ITO전극의 개선된 감도를 관찰하였다.

2. 본 론

2.1 microchip의 제작공정

그림 1은 PB가 전착된 ITO전극을 이용한 전기화학적 검출기의 사진과 유리 기판위의 3전극 시스템을 나타내고 있다. 그림 2는 검출기제작에서의 간단한 공정을 나타내고 있다. 검출기에서 사용된 전극은 ITO층을 유리 기판 위에 R.F. magnetron sputtering을 사용하여 증착시켰다. ITO층의 두께는 340 nm이고, 10 Ω/square의 면저항을 가진다. ITO 전극을 제작하기 위하여 PR 패턴

공정을 하고 ITO etchant에 담궈 식각하였다. 마지막으로 PR을 제거하여 ITO 전극을 완성하였다. 전기화학적 검출 시스템은 작업 전극 (100 μm 넓이), 기준 전극 (50 μm 넓이), 그리고 대 전극 (200 μm 넓이)의 3전극 시스템으로 제작하였다.

미세채널을 만들기 위하여, 40 μm 두께의 PR (SU-8 50)을 실리콘 웨이퍼위에 spin-coating 하였다. 패턴된 PR의 높이는 PDMS layer에 만들어질 미세채널의 깊이와 같은 40 μm이다. PDMS layer는 Sylgard 184 silicone elastomer 와 curing agent를 10:1의 비율로 섞어 SU-8 패턴이 형성된 실리콘 웨이퍼에 부은 후 72 °C에서 1시간동안 curing하였다. UV-Ozone cleaner를 사용하여 PDMS와 유리 기판을 접합하였다.

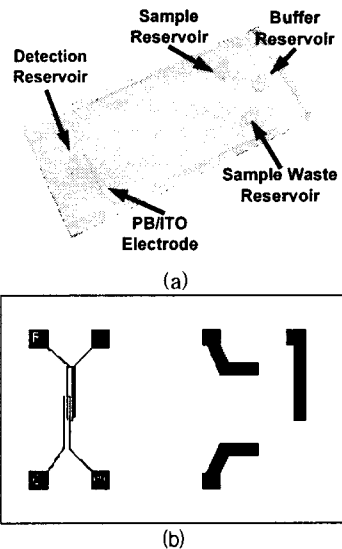


그림 1. 모세관 전기영동을 이용한 전기화학적 검출기의 구조 (a) 제안된 검출기 사진 (b)유리 기판 위의3전극 시스템

2.2 PB film의 전착

전기촉매제 역할을 위한 PB 박막은 작업전극에 전착하였다. 전착을 하기 전에, glass는 10분 동안 염산에 담가둔 후 암모니아수, 과산화수소 그리고 3차 증류수의 혼합물 (1:1:5)에 1시간동안 세척을 하였다. PB 박막은 20 mM FeCl₃, 20 mM K₃[Fe(CN)₆], 0.2 M KCl 그리고 0.1 M HCl로 이루어진 도금용액에 의해 정전위 방법으로 전착하였다. PB 박막이 전착된 유리기판은 3차 증류

수로 세척한 후 질소 가스를 이용해 건조하였다.

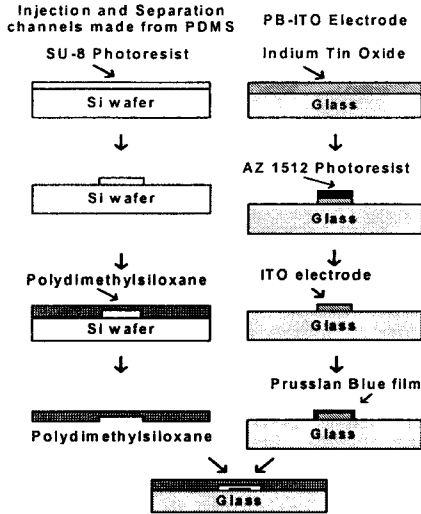


그림 2. PB/ITO전극을 이용한 검출기 제작 공정

2.3 실험

완충용액은 10 N NaOH를 이용하여 pH를 6.5로 조정된 10 mM MES 완충용액을 사용하였다. 미세채널의 세척을 위해 아세톤과 3차 증류수를 미세 채널에 흘려주고, 완충용액을 1시간가량 채널에 흘려주었다. 모든 reservoir들과 채널들이 완충용액으로 채워져 있을 때, "sample reservoir"에 검출하고자 하는 물질 (도파민과 카테콜)을 주입하였다. 검출물질들을 주입한 후 sample reservoir와 sample waste reservoir사이에서 50 V/cm의 전계를 7초 동안 가해주었다. 이것은 미세채널이 교차되어지는 부분에 검출물질을 전기영동으로 주입하기 위함이다. 검출물질의 분리를 위해 buffer reservoir와 detection reservoir사이에서 60 V/cm의 전계를 가해주었다. 작업전극과 기준전극사이의 검출전위는 +700 mV의 DC 전압을 인가하였다. 모든 측정 데이터는 컴퓨터를 통해 바로 저장하였다.

전착된 PB 막의 표면 이미지를 XE-100 (PSIA, Sungnam, Korea)을 이용하여 얻었다. 여러 가지 조건으로 만들어진 PB 표면 이미지의 roughness를 비교 분석하였다.

2.4 결과 및 토론

전기화학적 검출기를 위한 PB/ITO 전극을 설계하고 최적화하기 위하여 PB의 전착시간에 따른 PB/ITO 전극의 표면을 원자현미경으로 측정하였다. 그림 3(a)는 ITO 전극의 표면 이미지를 나타내고 있고 그림 3(b)에서 3(d)까지는 ITO전극 위의 PB 표면 이미지를 나타내고 있다. ITO 전극의 표면 이미지와 ITO 전극에 PB가 전착된 이미지가 확연히 다르다는 것을 알 수가 있다. 전착 전압을 가변함으로써 전압에 따라 변화하는 PB 표면 이미지를 확인할 수 있었다. 평균 표면 roughness (σ_{rms})는 전압이 증가함에 따라 증가하였다. 3분 동안 0.1 V의 전압을 인가하였을 때 가장 roughness가 좋은 것을 확인할 수 있었고, 이 때의 표면 이미지는 그림 3(b)이다. 또한, 그리고 0.1 V의 고정된 전압 아래 전착 시간을 가변하여 PB를 전착하였다. 전착 시간이 늘어날수록 PB film의 두께가 늘어나는 것을 볼 수 있었다. 여러 가지

조건으로 PB film을 전착한 결과 0.1 V의 전압으로 3분 동안 전착한 PB의 roughness가 가장 좋은 것을 알 수 있었다.

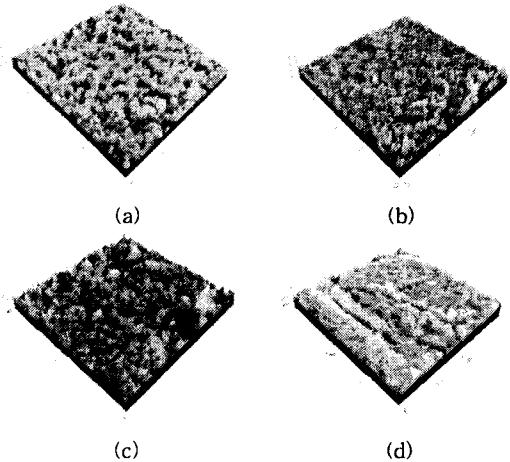
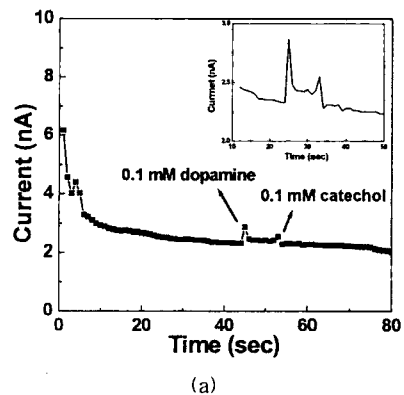


그림 3. 표면의 차이를 보여주는 AFM topography (a) bare ITO electrode (b) 전압 0.1 V 인가한 PB film (c) 0.3 V (d) 0.5 V (전류 인가시간은 3분으로 고정) scan area: $10 \times 10 \text{ m}^2$

0.1 V의 전압으로 3분 동안 전착한 PB/ITO 검출기를 제작하고 도파민과 카테콜을 분석 시료로 사용하여 특성을 분석하였다. 검출 물질들을 분리하기 위해 미세채널은 MES 완충용액으로 채운 후 sample reservoir에 도파민과 카테콜의 혼합물을 주입하였다. 검출전위는 기준전극에 대한 작업 전극의 전압을 +700 mV로 유지하고 작업 전극에 흐르는 전류를 측정하였다. 분석 시료의 주입을 위하여 50 V/cm 전계를 인가 후 분리를 위한 60 V/cm 전계를 인가하였다. 그림 4는 0.1 mM의 도파민과 카테콜을 검출한 electroferogram이다. 그림 4(a)는 ITO전극을 이용한 경우이고 그림 4(b)는 PB/ITO전극을 이용한 실험의 결과이다. PB/ITO전극을 사용하였을 경우 ITO전극을 사용한 경우보다 약 20배 정도 더 피크 전류 값을 가지는 것을 알 수 있다. ITO전극의 측정 한계는 0.1 mM이지만 PB/ITO전극은 검출 한계를 0.01mM로 낮추었다 (그림 5).



(a)

3. 결 론

ITO 전극만을 사용한 경우보다 PB가 전착된 ITO전극을 사용한 전기화학적 검출기의 감도가 좋다는 사실을 알 수 있었다. 이러한 결과는 PB의 전기촉매제로써의 특성이 우수하다는 것을 확인할 수 있다. 또한 PB/ITO 전극을 이용한 검출기는 저렴한 제작비용, 비교적 용이한 공정, 높은 감도, 안정성 등의 장점을 가진다. 이러한 점에서 PB/ITO전극은 흔히 많이 사용되는 금 혹은 백금 전극을 대체할 수 있다. PB/ITO전극을 이용한 전기화학적 검출기는 비용, 분리 및 분석 능력 등을 볼 때 기존의 biosensor와 비슷한 특성을 가진다. 본 연구 결과는 'lap-on-a-chip'을 위한 micropump [5]와 microvalve [6]와의 집적 가능성을 보여주고 있다.

[참 고 문 헌]

- [1] Manz, A., Graber, N., Widmer, H. M., "Miniaturized total chemical analysis systems: A novel concept for chemical sensing," *Sens. & Act. B*, 1, 244-248, 1990.
- [2] Stephen C. Jacobson, Roland Hergenroder, Lance B. Koutny, J. Michael Ramsey, "High-Speed Separations on a Microchip," *Anal. Chem.*, 66, 1114-1118, 1994.
- [3] Ju-Ho Kim, C J Kang, and Yong-Sang Kim, "A Development of a Microfabricated Disposable Microchip with a Capillary Electrophoresis and Integrated Three-Electrode Electrochemical Detection," *Biosensors & Bioelectronics*, v.20 no.11, pp.2314-2317, 2005.
- [4] Martin, R. S., Ratzlaff, K. L., Huynh, B. H., Lunte, S. M., "In-Channel Electrochemical Detection for Microchip Capillary Electrophoresis Using an Electrically Isolated Potentiostat," *Anal. Chem.*, 74, 1136-1143, 2002.
- [5] Kim, J.-H., Na, K.-H., Kang, C.J., Jeon, D., Kim, Y.-S., "Thermopneumatic-actuated PDMS Microvalve," *Microelectronic Engineering*, vol.71, pp.119, 2004.
- [6] Kim, J.-H., Na, K.-H., Kang, C.J., Jeon, D., Kim, Y.-S., "A disposable thermopneumatic-actuated microvalve stacked with PDMS layers and ITO-coated glass," *Microelectronic Engineering*, Vol. 73-74, pp.864-869, 2004.

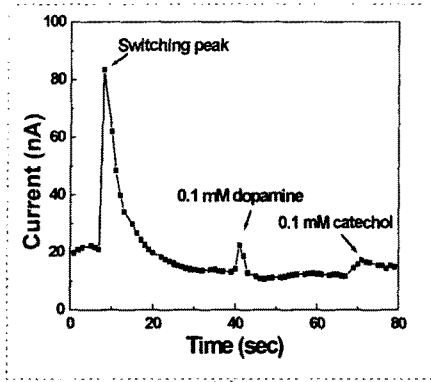


그림 4. 0.1 mM dopamine과 catechol의 Electro-pherogram (a) ITO전극 (b) PB/ITO전극

PB/ITO 전극을 이용한 실험 결과는 성공적인 electropherogram을 보여준다. 검출 물질을 주입한 후, 전기화학적 검출기의 전류는 검출 이후 빠른 시간 내에 그 전의 바탕전류상태로 돌아갔고, 두 혼합물 (도파민과 카테콜)의 빠른 분리가 이루어 졌다. 측정된 peak 전류는 검출물질들의 농도에 비례하는 것을 볼 수 있다. Peak가 검출되는 시간이 다른 것은 UV-Ozone으로 처리된 PDMS의 표면 특성 변화 때문이다. UV-Ozone으로 처리된 PDMS의 표면은 대기 중에 노출되었을 때만 하루정도 친수성을 유지하다 그 뒤 소수성 표면 특성을 가지게 된다. 위 결과로부터 ITO전극을 사용한 전기화학적 검출기보다 PB/ITO전극을 사용한 검출기가 감도가 더 높다는 것을 알 수 있다.

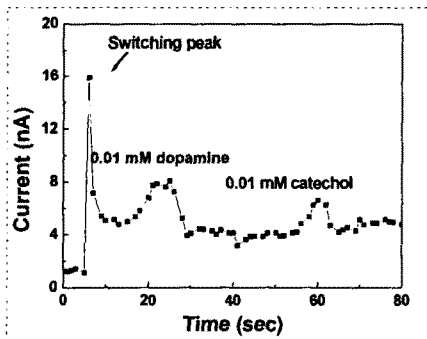


그림 5. 0.01 mM dopamine과 catechol의 electro-pherogram