

마이크로/나노 다공질 실리콘을 이용한 바이오센서

박은진¹, 진준형¹, 송민정², 홍석인, 민남기
고려대학교 바이오마이크로시스템협동과정

¹ Department of Biosystems and Agricultural Engineering, Michigan State University
² 고려대학교 화공생명공학과

Micro/Nano Porous Silicon-based Biosensors

Eun-Jin Park, Joon-Hyung Jin¹, Min Jung Song², Suk-In Hong, Nam-Ki Min

Department of Biomicrosystem Technology, Korea University

¹ Department of Biosystems and Agricultural Engineering, Michigan State University
² Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University

Abstract - 본 논문에서는 마이크로/나노 다공질 실리콘 기판에 여러 형태의 전극을 형성하여 혈액 중의 요소, 콜레스테롤, AST, ALT 농도를 검출하는 바이오센서를 제작하고, 그 특성을 고찰하였다. 다공질 실리콘에 제작된 전극들은 모두 평면전극에 비해서 높은 감도증가를 나타내었는데, 이것은 다공질 실리콘 구조를 통한 유효전극면적의 증가에 기인하는 것으로 생각된다.

1. 서 론

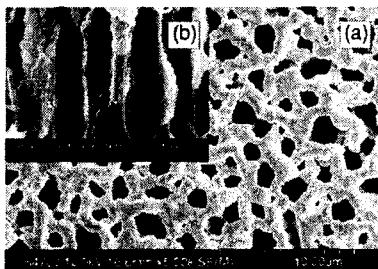
다공질 실리콘은 스폰지 구조를 가지며, 실리콘 와이어의 굵기가 마이크로 또는 나노 사이즈로 된다. 이로 인해 전기적·광학적·물리적 특성이 단결정 실리콘과 크게 다르다. 특히 다공질 실리콘의 표면적은 동일 평면의 단결정 실리콘에 비해 수 배 또는 수십 배로 증가하기 때문에 최근 새로운 화학센서나 바이오센서 재료로 주목받고 있다.

본 논문에서는 마이크로/나노 다공질 실리콘 기판에 여러종류의 전극을 제작하여 요소, 콜레스테롤, ALT, AST 검출용 바이오센서를 제작하여 표면적 증대와 감도 사이의 관계에 대해 고찰하였고, 감도향상효과를 단결정 실리콘 기판을 이용한 센서 전극과 비교하였다.

2. 본 론

2.1 Pt/Ti/PSi 전극 제작

다공질 실리콘은 49%HF : 95%C2H5OH : DI water = 1:2:1의 용액 속에서 전기화학적 예칭으로 형성되었다. 이때 흐르는 전류는 -7mA/cm^2 이었다. Ti와 Pt 층이 연속해서 층착되었고, 각각의 두께는 2nm와 200nm이다. 그림 1은 제작된 Pt/Ti/PSi 전극의 SEM이다.



〈그림 1〉 다공질 실리콘 위에 형성된 Pt/Ti/PSi 전극

2.2 P3MT-based Urea 센서

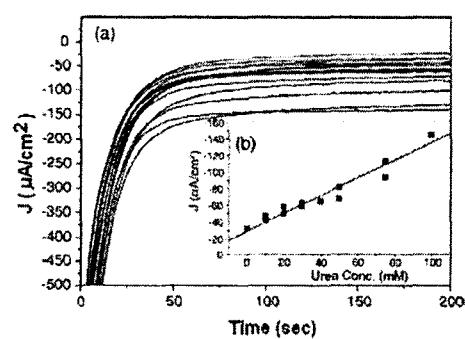
Poly(3-methylthiophene)(P3MT) 막은 0.1M 3MT와 0.1M NaClO₄로 구성되는 acetonitrile 용액 속에서 anodical electronpolymerization에 의해서 Pt-박막 위에 형성되었다. 이때 전위 범위 0-1.8 V vs. SCE에서 20회의 potential scanning을 실시하였으며, scan rate는 20 mV/s이었다. CV scanning 후 전극 표면에는 dark brown 막이 육안으로 관찰되었다.

Urs(urea hydrolytic enzyme)는 chronoamperometry법으로 P3MT가 코팅된 백금 박막 전극위에 고정화되었다. 우리는 특성 비교를 위해서 두 가지 형태의 요소 바이오센서를 제작하였다. 하나는 다공질 실리콘 기판에 제작한 Urs/P3MT/Pt/Ti/PSi 전극이고, 다른 하나는 단결정 실리콘 기판에 제작한 Urs/P3MT/Pt/Ti/PSi 전극이다. 두 전극의 평면적은 동일하다. 그림 2는 Urea가 고정된 Urs/P3MT/Pt/Ti/PSi 전극의 표면을 보여주는 SEM사진이다.

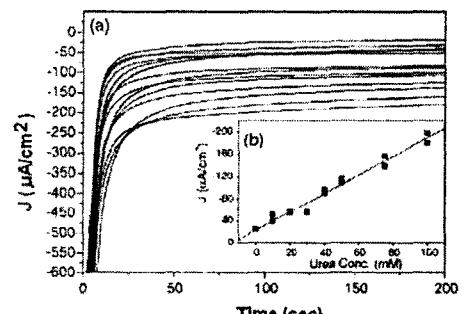


〈그림 2〉 Urs/P3MT/Pt/Ti/PSi 전극의 상면도와 단면도

그림 3은 PBS(phosphate buffered saline) 용액 속에서 수행된 Urs/P3MT/Pt/Ti/Si 전극과 Urs/P3MT/Pt/Ti/PSi 전극의 chronoamperogram과 교정곡선을 나타낸 것이다. 1-100mM 요소농도 범위에서 센서의 출력전류밀도가 요소 농도에 직선적으로 변화 함을 볼 수 있으며, 그림(b)의 다공질 실리콘에 제작된 전극의 감도는 $1.67\mu\text{A/mM}$ 로 평면적극에 비해 약 1.6배 만큼 증가하는 것으로 계산되었다.



(a) Urs/P3MT/Pt/Ti/Si 전극의 chronoamperogram과 교정곡선



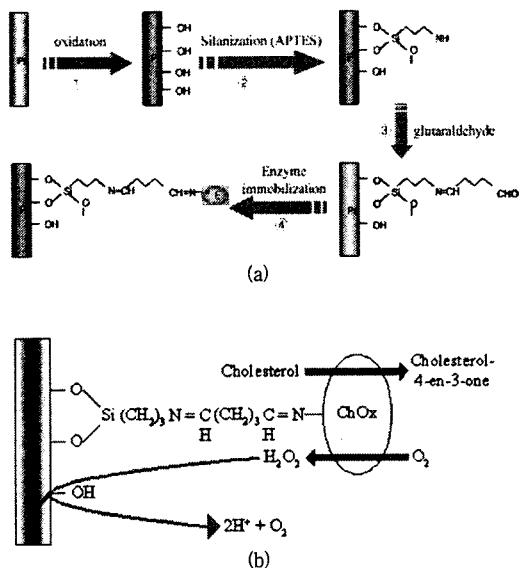
(b) Urs/P3MT/Pt/Ti/PSi 전극의 chronoamperogram과 교정곡선

〈그림 3〉 urea 센서 특성

2.3 SAM을 이용한 바이오센서

다공질 실리콘의 표면 이용을 극대화하기 위해 앞에서 제작한 Pt/Ti/PSi 전극 위에 SAM (self-assembled monolayer)를 형성한 후 효소를 고정화하였다.

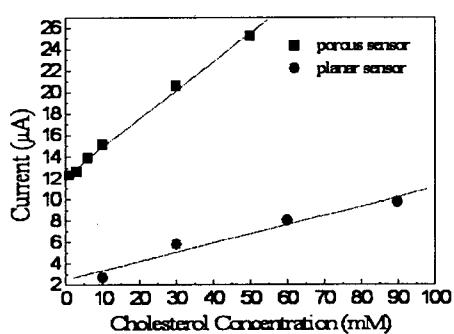
그림 4는 콜레스테롤 전극 제작과정을 나타낸 것으로, 그림(a)와 같이 silanization을 포함한 몇 단계의 SAM를 형성시키는 과정을 거쳐 효소를 고정화하였다. 고정된 효소에서 일어나는 반응은 그림 4(b)와 같다.



〈그림 4〉 콜레스테롤 전극

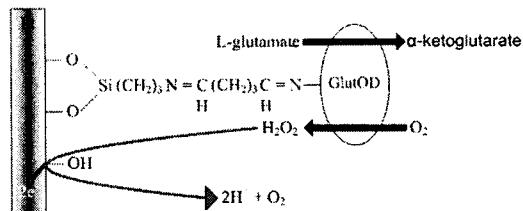
그림 5는 다공질 실리콘에 제작된 콜레스테롤 센서와 일반 실리콘에 제작된 센서의 감도를 비교한 결과이다. 일반 실리콘 전극의 바이오센서는 10 mM-100 mM의 콜레스테롤 농도 범위에서 평균 감도가 0.08567 uA/mM (correlation coefficient (r) = 0.975)이었고, 다공질 전극을 이용한 바이오센서에서는 1 mM-100 mM에서 0.2656 uA/mM (r = 0.975)의 감도를 나타내었다.

Randles-Sevick equation을 이용해 계산된 planar 전극의 유효전극면적은 0.1608cm^2 , 다공질 실리콘 전극의 유효면적은 0.5054 cm^2 로 되어, 다공질 실리콘 전극의 유효면적이 약 3배로 증가함을 알 수 있었으며, 따라서 다공질 전극을 이용한 바이오센서의 감도 증가는 다공질 실리콘 구조의 유효전극면적 증가에 기인하는 것으로 생각된다.



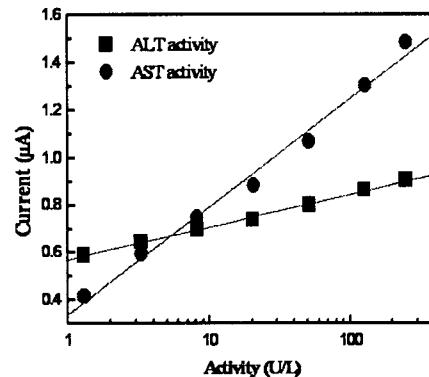
〈그림 5〉 다공질 실리콘에서 제작된 콜레스테롤 바이오센서의 특성

위의 결과와 같이 전극의 유효면적을 증가시켜 센서감도를 향상시킨 전극을 이용하여 간기능 지표물질 감지器를 위한 바이오센서를 제작하였다. 간에는 많은 효소가 존재하는데, 간질질이 파괴되면 이 효소들이 혈중으로 나오게 되며 대표적인 물질이 AST와 ALT이다. 따라서 본 바이오센서에서 혈중의 AST, ALT 활성을 검출함으로써 간질질 질환을 예측할 수 있다. 바이오센서 전극 제작과정은 그림 4와 동일하나, 고정화 하는 효소가 ALT, AST로 이를 효소의 전극 표면에서의 반응과정은 그림 6과 같다.



〈그림 6〉 PS 바이오센서에서의 ALT, AST 반응

그림 7은 다공질 실리콘 전극에 제작된 바이오센서에서의 ALT, 및 AST에 따른 감도를 나타낸다. ALT 센서는 $0.13598\text{ }\mu\text{A}/(\text{U/L})$ 의 감도를 나타내었고, AST 센서는 $0.45439\text{ }\mu\text{A}/(\text{U/L})$ 의 감도를 나타내었고, 높은 직선성(ALT의 correlation coefficient(r)은 0.9984, AST는 0.9946)을 갖는 센서가 제작되었음을 확인할 수 있었다.



〈그림 7〉 PS 바이오센서에서 ALT, AST 감도

3. 결 론

마이크로/나노 다공질 실리콘 기판에 제작된 바이오센서의 특성을 요약하면 다음과 같다.

- Poly(3-methylthiophene)(P3MT)를 이용한 요소센서의 감도는 1 mM-100 mM의 농도에서 $1.67\text{ }\mu\text{A}/\text{mM}$ 로, 약 1.7배의 감도증가를 보였다.
- 콜레스테롤 센서의 감도는 1 mM-100 mM의 농도에서 $0.2656\text{ }\mu\text{A}/\text{mM}$ (r = 0.975)로, 약 3배의 감도증가를 보였다.
- ALT 센서는 $0.13598\text{ }\mu\text{A}/(\text{U/L})$, AST 센서는 $0.45439\text{ }\mu\text{A}/(\text{U/L})$ 의 감도를 나타내었다.

이와 같이 다공질 실리콘에 제작된 전극들은 모두 평면전극에 비해서 높은 감도증가를 나타내었는데, 이는 다공질 실리콘의 표면적 증가가 유효전극면적을 증가시켜 감도에 영향을 미치는 것으로 생각된다.