

< 논문 >

구동력과 가스 제공을 위한 이산화탄소 발생기

최요한*·손상욱**·이승섭†

(2004년 12월 23일 접수, 2005년 5월 21일 심사완료)

Novel Micro Gas Generator of Carbon Dioxide for Actuation and Gas Source

Yo Han Choi, Sang Uk Son and Seung S. Lee

Key Words : NaHCO_3 (탄산수소나트륨), Na_2CO_3 (탄산나트륨), $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (싸이트르산, 구연산), CO_2 (이산화탄소), Cell Incubator (세포 배양기)

Abstract

This paper presents a novel microgenerator of CO_2 (carbon dioxide) gas. NaHCO_3 (sodium bicarbonate) in a chamber is decomposed by the underlaid microheater. Alternatively, water droplet is caged by paraffin layer and released by heating. The released water dissolve $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (citric acid) powder and then, NaHCO_3 reacts with the solubilized $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ and CO_2 is produced. Micropumps actuated by CO_2 generation were fabricated. A portable micro cell incubator of which pH is controlled by the produced CO_2 is also presented as one of the further applications.

1. 서론

1.1 개론

미세 구조물을 제작하여 학문적 수단으로, 혹은 실생활 응용으로 연결하기 위한 연구가 급속히 발전하여 다양한 형태의 소형 칩이 개발되고 있다. 이러한 소형 칩은 구조물 내부에서 유체의 흐름이 있는 경우가 많은데, 유체의 이동을 위한 구동력을 위해 외부의 부가 장치가 거대해지는 문제가 수반된다. 따라서, 소형화 되고 나아가 미세 구조물과 일체화되는 구동기의 개발에 관심이 모아지고 있다. 구조물 속의 유체를 밀어내는 방식 중, 최근에는 기체를 미세 펌프의 동력원으로 사

용하는 방법들이 보고된 바가 있다. 상업적 응용까지 시도된 대표적 경우로 물을 전기 분해하여 산소와 수소 등의 기체를 발생시키는 방법이 있다.⁽¹⁾ 이 경우는, 대량의 전기 에너지가 요구되어 대용량의 배터리가 수반되어야 하는 문제점이 있으며, 발생되는 기체 중에 수소가 포함되어 폭발할 수 있는 위험도 잠재하고 있다. 최근에는 압축된 공기를 사용하거나,⁽²⁾ 질소 기체를 화학적으로 발생시켜 구동력으로 사용하는 사례도 보고 되었다.⁽³⁾ 본 연구 그룹 또한 산소 기체를 화학적으로 발생시켜 구동 되는 새로운 형태의 초소형 펌프를 보고한 바가 있다.^(4,5) 본 연구에서는 기존의 기체를 이용한 초소형 펌프와는 또 다른 형태의 초소형 이산화탄소 발생기를 보고한다. 또한, 본 연구를 통하여 제작된 이산화탄소 발생기를, 이산화탄소의 공급으로 배양이 조절되는 동물 세포 배양기로 응용하는 것에 대해 소개한다.

1.2 원리

본 논문에서 보고하는 초소형 이산화탄소 발생기는 화학적으로 발생시킨 이산화탄소를 사용하여 작동한다. NaHCO_3 (탄산수소나트륨)는 다음과 같이 식 (1)에서 기술한 과정을 거쳐 분해되면서 물과 이산화탄소를 배출하게 된다.

* 한국과학기술원 기계공학과
현재 : Department of Chemistry, University of Alberta, Canada
E-mail : yohan@ualberta.ca
TEL : 1-780-492-0530 FAX : 1-780-492-8231

** 한국과학기술원 기계공학과

† 회원, 한국과학기술원 기계공학과
E-mail : sslee97@kaist.ac.kr
TEL : (042)869-3046 FAX : (042)869-5046

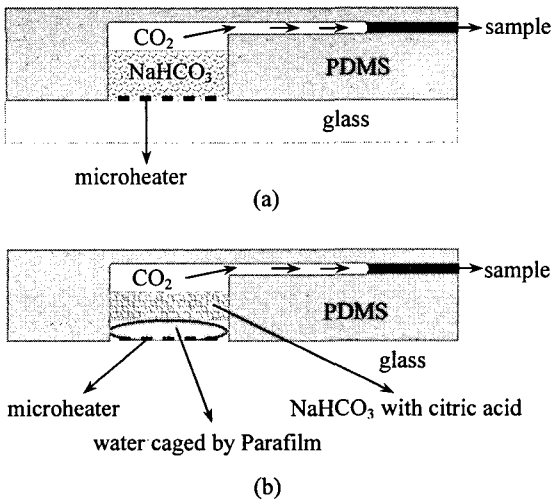
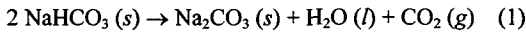
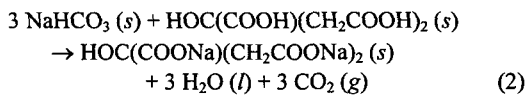


Fig. 1 Schematic diagrams of the two types of CO₂ generators. Pyrolysis of NaHCO₃ produces CO₂ gas (a). Otherwise, CO₂ is produced after the reaction of NaHCO₃ with citric acid (b). The reaction is started by addition of water to melt citric acid. Parafilm which is used as a barrier is melted by underlaid microheater



고체상태의 NaHCO₃는 50 °C에서부터 분해가 시작되므로, 반응이 원활하게 이루어지도록 하기 위하여 약간의 가열이 요구된다. 한편, NaHCO₃는 산성 용액과 반응해서도 물과 이산화탄소를 발생시킬 수 있는데, HOC(COOH)(CH₂COOH)₂ (구연산) 용액과 같이 식용으로 사용되는 약산도 이러한 반응을 유도하는 데에 아무런 문제가 없다. 식 (2)는 NaHCO₃와 용액 상태의 HOC(COOH)(CH₂COOH)₂와의 반응을 나타낸다.



이와 같이 NaHCO₃는 서로 다른 요구 조건에 따라 다양하면서도 간단한 방법에 의해 다량의 이산화탄소를 발생시킬 수 있는 공급원이 된다. 예를 들어, 1 g의 NaHCO₃가 완전히 분해되면, 이론적으로 약 267 ml의 이산화탄소가 발생하게 된다. 따라서, NaHCO₃의 반응은 이산화탄소의 공급원 제작이나 기체로 구동 되는 초소형 펌프의 제작에 응용될 수 있다. 본 연구에서 구상하고 제작한 이산화탄소 발생기의 구성과 구조 및 작동 원리가 Fig. 1에 나타나 있다.

Fig. 1의 (a)에 나타난 이산화탄소 발생기는 식 (1)의 반응을 응용한 경우이다. 즉, 반응기 속에 있는 NaHCO₃가 밑에 깔려 있는 미세 열선에 의한 가열로써 열분해 반응이 일어난다. 열분해 반응에 의하여 발생된 이산화탄소는 미세 채널 속을 흐르면서 앞의 유체를 밀어내어 흐르게 한다. 한편, Fig. 1(b)의 이산화탄소 발생기에서는 식 (2)의 반응이 일어난다. 이것은 간접적인 방법으로써 이산화탄소 발생을 시작 시킨다. NaHCO₃는 산성 용액과 섞이면 반응을 시작하여 이산화탄소를 발생시키는 점에 착안하였는데, 실험상의 안전과 향후의 보편성을 위하여 가루 상태로 존재할 수 있는 약산인 HOC(COOH)(CH₂COOH)₂를 선택하였고, 가루 상태의 HOC(COOH)(CH₂COOH)₂가 용액으로 변화하는 것을 반응의 시작점으로 삼았다. 소량의 물을 Parafilm (Pechiney Plastic Packaging)으로 격리하여 물방울로 만들고 이것을 미세 열선 위에 올려 놓았다. 이 위에 HOC(COOH)(CH₂COOH)₂ 가루와 NaHCO₃의 혼합물이 뿌려져 있다. 이때, NaHCO₃는 가루 상태의 HOC(COOH)(CH₂COOH)₂와는 전혀 반응하지 않는다. 미세 열선에 전류를 가하여 Parafilm이 녹으면 물이 방출되고 이 물에 HOC(COOH)(CH₂COOH)₂이 녹으면 약산 용액을 형성하게 된다. 이 용액 상태에서 NaHCO₃는 식 (2)에 따른 반응을 시작하여 이산화탄소가 발생한다. 이와 같이 발생한 이산화탄소는 반응기에서 나와 Fig. 1의 (a) 경우와 마찬가지로 미세 채널 속의 유체를 밀어내면서 흐르게 한다.

2. 제작 과정

식 (1)과 식 (2)를 응용한 서로 다른 두 가지 방식의 이산화탄소 발생기가 각각 제작되었는데, 최종 물질 주입 단계 외에는 공통되게 제작되었으며 그 과정이 Fig. 2에 나타나 있다.

2.1 미세 열선 제작

유리판 (Dow Corning) 위에 알루미늄을 약 0.5 μm의 두께로 열증착 (thermal evaporation) 내지는 전자빔 증착 (e-beam evaporation)을 하여 알루미늄 박막을 형성하였다.[Fig. 2(a)] 감광제의 흡착을 높이기 위한 HMDS (hexamethyldisilazane)와 양감광제의 일종인 AZ 5214 (Clariant)를 차례로 회전도포 (spin-coating) 한 후에 미세 열선 모양이 형성된 마스크를 사용하여 자외선 노광하였다. 현상 과정을 통하여 감광제 층을 미세 열선 모양으로 만들었고, 감광제로 보호되지 않는 부위의 알루미늄을 K₃Fe(CN)₆/KOH 혼합액으로 식

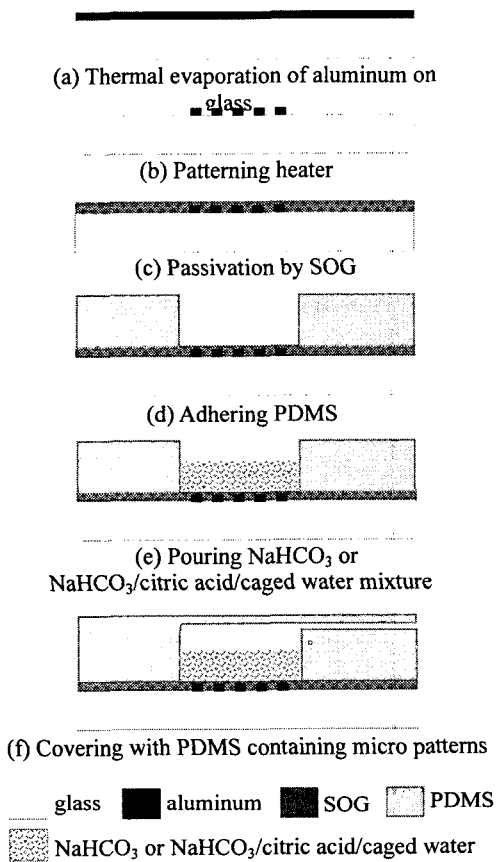


Fig. 2 Fabrication process of CO_2 generator. The thickness of aluminum and SOG was exaggerated for clarity

각하여 제거하였다.[Fig. 2(b)] 미세 열선을 덮고 있던 잔여 감광제는 아세톤과 메탄올로 각 5 분씩 처리해 제거하여 미세 열선을 완성하였다. 미세 열선은 선폭은 $30\ \mu\text{m}$ 이며 $50\ \mu\text{m}$ 간격으로 배열되도록 설계되었다. 전체 면적은 $2\ \text{mm} \times 2\ \text{mm}$ 이고, 저항값은 약 $300\ \Omega$ 으로 측정되었다. 제작된 미세 열선의 사진이 Fig. 3 에 일부 확대된 모습으로 삽입되어 있다. 한편, 추후의 제작 과정에서 발생할 수 있는 물리적 손상과 구동 시에 발생하게 되는 산화 등으로 인한 손상으로부터 미세 열선을 보호하기 위하여 SOG (spin-on-glass)를 회전도포하고 열 굳힘 작업(curing)을 수행하였다.[Fig. 2(c)]

2.2 SU-8 mold 제작

미세 채널과 저장기 등의 형상을 제작하기 위하여 음감광제의 일종인 SU-8 50 (MicroChem)을 실리콘 웨이퍼 위에 회전도포하였다. 제조사에서

제공하는 취급법에 따라 상기한 사진식각기술로써 미세 채널과 저장기를 형성하여 mold 로 사용하였다. 제작된 mold 에서, 시료 저장기와 미세 채널 등의 미세 구조물들은 약 $50\ \mu\text{m}$ 의 두께를 가지는 것으로 측정되었으며, 미세 채널의 선폭은 $50\ \mu\text{m}$ 로 설계되었다.

2.3 조립

PDMS (polydimethyl siloxane, Dow Corning)를 경화제와 섞어서 평판에 약 $3\ \text{mm}$ 의 두께로 부은 후에 $75\ ^\circ\text{C}$ 에서 5 시간 이상 보관하여 경화시켰다. 이렇게 경화된 PDMS 판에 $3\ \text{mm} \times 3\ \text{mm}$ 크기의 구멍을 내어 저장기 공간을 형성하고, Fig. 2c 에서 준비된 유리판 위에 붙여서 NaHCO_3 나 $\text{NaHCO}_3/\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 혼합물을 위한 저장기층을 확보하였다.[Fig. 2(d)] Fig. 2(d)에서 준비된 것에 각각의 경우에 맞추어 NaHCO_3 나 $\text{NaHCO}_3/\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 의 혼합물을 부어 넣었다.[Fig. 2(e)] 한편, $\text{NaHCO}_3/\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 혼합물을 넣은 저장기에는 Parafilm 으로 싸여진 약 $20\ \mu\text{l}$ 의 물방울을 함께 보관하였다. 이때, NaHCO_3 의 분자량은 84.01 이며 $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 의 분자량은 192.1 인데, 이 두 물질은 3:1의 molar ratio로 반응하므로, 질량비 4:3의 비율로 섞어 약 0.05 g 을 사용하였다. 마지막으로, 2.2 항목에서 제작된 SU-8 틀에 PDMS 를 부은 후에 상기한 바와 같이 경화시켜 미세 형상들이 형성된 PDMS 판을 제작하였으며, 이 판을 Fig. 2(d)의 제작물에 덮어서 이산화탄소 발생기를 완성하였다.[Fig. 2(f)] 한편, 본 논문에서 보고하는 이산화탄소 발생기는 구성 성분이 매우 저렴하므로, 일회용 사용을 염두에 두고 제작하였다.

3. 실험 결과

본 논문에서 보고하는 두 가지 형태의 이산화탄소 발생기의 초기 구동을 위해서는 전류 공급이 필요하다. Fig. 1(a) 형태의 이산화탄소 발생기에서는 전류의 공급에 의한 미세 열선으로써 NaHCO_3 가 열분해 되어 기체 상태의 이산화탄소가 발생하였고, 이것은 시료 저장기 속의 액체 시료를 밀어내어 미세 채널 속을 흐르게 하였다. 6F22 형식의 9 볼트 배터리로써 직류 전원을 공급하였으며, 기체 발생까지는 10 초 미만의 시간이 소요되었다. 한편, Fig. 1(b)와 같은 형태의 이산화탄소 발생기에도 전류를 공급하여 구동을 시작하였지만 상기한 바와 같이

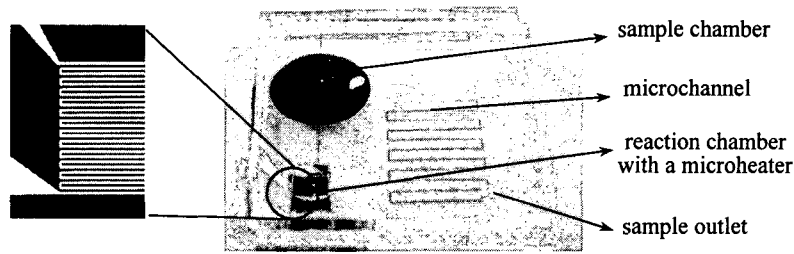


Fig. 3 A CO₂ generator on a slide glass. Sample is flowing through a microchannel. Magnified view of the fabricated microheater used in this device is shown. Refer to the text for the detailed dimensional specifications

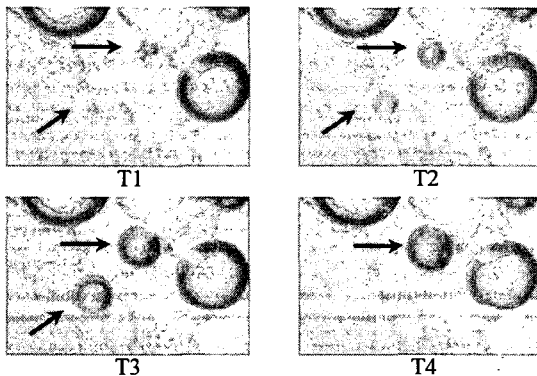


Fig. 4 Production of CO₂ bubbles through the reaction of NaHCO₃ with citric acid. Ballooning of CO₂ bubbles are indicated by arrows. Time intervals between each picture are one second

간접적인 방식이 채택되었다. 9 볼트의 직류 전원을 공급하였을 때에 수 초 후에 Parafilm 이 녹으면서 물이 분출되었고, 분출된 물은 저장기내의 HOC(COOH)(CH₂COOH)₂ 를 녹여내어 약산성의 용액을 형성하였다. 이렇게 조성된 약산성의 환경에서 NaHCO₃ 는 격렬히 반응하여 이산화탄소 발생 반응이 시작되었다. Parafilm 이 녹아 터지는 데에는 배터리 연결 후 약 5 초가 소요되었으며, 이후의 일련의 화학 반응들은 Parafilm 이 녹아 터지는 순간에 즉시 시작되어 더 이상의 시간 지연은 존재하지 않았다. 또한, 이산화탄소 발생 반응은 전류 공급이 중단된 이후에도 자체적으로 계속되었으며, 사용된 NaHCO₃/HOC(COOH)(CH₂COOH)₂ 혼합물의 양에 따라 다소 영향을 받았지만 대체로 수 분 이상 지속되었다. 다만, 초기의 격렬하고 신속한 구동이 지난 후에는 느리게 지속되는 구동이 관찰되었다. 완성된 후에 구동을 시킨 이산화탄소 발생기의 모습이 각 부위별 명칭과 함께 Fig. 3 에 나타나 있다.

식 (2) 형식을 적용한 발생기에서는 초기의 격렬한 반응이 10 여 초간 진행된 이후에 외형적

으로는 반응이 완전히 끝난 것 같았다. 그러나, 다소 미약하지만 수 분 이후에도 지속적인 반응이 있음이 현미경을 통하여 관찰되었다. 이는, 초기의 반응에 참여하지 않고 미세 국부적으로 불규칙하게 분포하여 존재하던 NaHCO₃ 가 반응하는 것으로 여겨진다. Fig. 4 는 Fig. 1(b) 형태의 이산화탄소 발생기를 구동시킨 후, 격렬한 반응이 사라지고 약 2-3 분이 경과한 이후에 반응기 내부의 모습을 확대하여 1 초간의 간격으로 연속 촬영한 것이다. T1 부터 T4 까지 이산화탄소 기포가 발생하면서 점차 팽창하거나 터져 사라지는 모습을 관찰할 수 있다. 주변에 관찰되는 고형 물질들은 반응 후 형성된 HOC(COOH)(CH₂COONa)₂ (구연산 나트륨, sodium citrate)로 추측된다.

4. 결론

본 연구에서는 화학적 방법을 사용하는 초소형 이산화탄소 발생기를 기술하였다. 본 연구를 통하여 보고한 이산화탄소 발생기는 서로 다른 두 가지 원리를 이용한다. 지속적인 외부 전류를 가하여 열분해로써 이산화탄소를 발생시키는 경우에는 외부의 전원을 계속 요구한다는 단점이 있으나 이산화탄소의 발생 조절이 용이하다는 장점이 있다. 두 번째 경우에는 반대로 초기의 전류 공급만으로도 이산화탄소 발생기의 구동이 가능하며 이후로 추가의 외부 전원 공급 없이 구동이 지속된다는 장점이 있는데, 일단 반응이 시작되면 중단이 어려우며 구동이 시작되면서 중단될 때까지 구동력에 차이가 발생한다. 각각의 발생기는 응용 대상에 따라 선택적으로 적용될 수 있을 것이며, 구성 성분이 매우 저렴하므로 일회용으로도 적합하다.

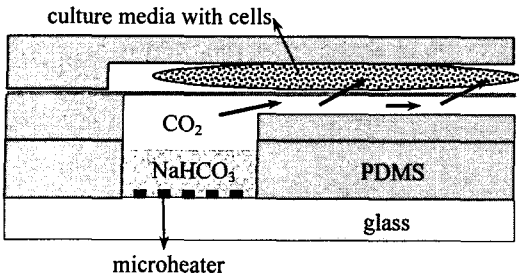


Fig. 5 Schematic view of the micro cell incubator with an integrated CO2 generator

5. 고찰

본 논문에서 제작한 초소형 이산화탄소 발생기는 기체 발생을 통한 미세 칩의 구동으로 폭 넓게 응용될 수 있을 것으로 기대된다. 이미, 본 연구 그룹에서 제작한 유사한 구조의 산소 발생기를 초소형 세포 계수기에 적용한 바도 있다.⁽⁶⁾ 한편, 발생하는 이산화탄소를 이용하는 미세 칩 개발의 첫 모델로서 초소형 세포 배양기를 제작하였다. 동물 세포의 배양에는 영양분, 온도, 습도 등을 비롯한 매우 까다롭고 다양한 주위 조건들이 최적화된 상태로 요구된다. 이러한 점들 때문에 세포 배양기 자체의 크기가 비대하고 복잡해지고 초소형 내지는 이동형 세포 배양기의 개발에 어려움이 있다. 특히, 배양액의 pH는, 배양액이 포함하고 있는 NaHCO₃가 외부에서 공급되는 이산화탄소와 작용하여 조절되며, 이러한 방식은 현재 거의 모든 동물 세포의 배양에서 채택하여 사용하고 있다.⁽⁷⁾ 결과적으로 동물 세포의 배양에는 세포 배양기 뿐만 아니라 거대한 이산화탄소 저장기가 반드시 수반되어야 한다. 따라서, 휴대가 가능한 초소형 세포 배양기, 나아가 세포 칩의 개발에 있어서 pH 조절에 대한 문제는 거대한 이산화탄소 저장 용기를 배제한 상태에서의 적절한 이산화탄소 공급이 관건이다. 본 연구에서 보고하는 이산화탄소 발생기는 그 구성 물질과 구조가 매우 단순하며 여타의 소자와 집적화 되기에 대단히 용이한 형태이다. 특히, 세포 배양의 특성상 대부분의 시료와 용품들이 일회용으로 사용되어야 하는데, 본 논문의 이산화탄소 발생기는 대단히 저렴한 요소들로 구성되어 있어서 경제적인 면에 있어서도 경쟁력을 갖는다.

본 연구 그룹에서 제작한 이산화탄소 발생기가 내장된 초소형 세포 배양기의 구조와 작동 원리가 Fig. 5 에 나타나 있다. 저장기 안의 NaHCO₃ 는 미세 열선에 의하여 열분해 되고, 이 결과로 발생한 이산화탄소는 미세 채널을 통하여 흐르게 된다.

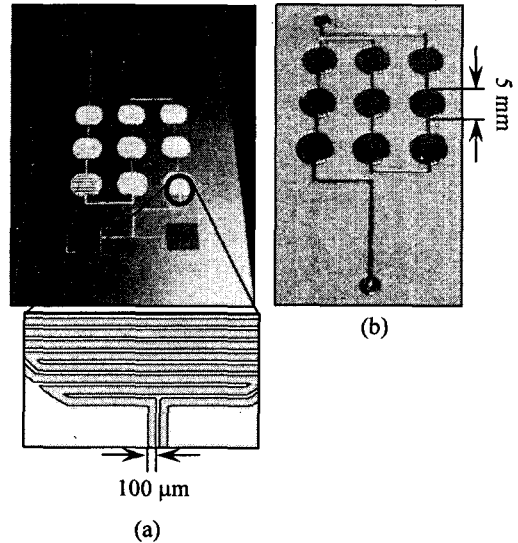


Fig. 6 SU-8 molds for PDMS sheets. Molds for gas-line (a) and media-line with arrayed cell chambers (b) are shown

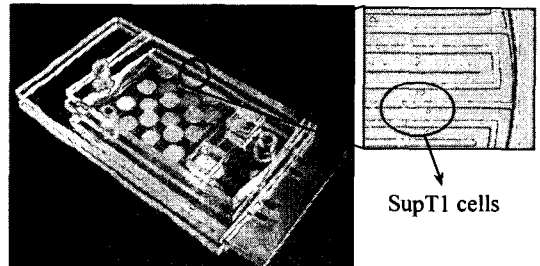


Fig. 7 SupT1 cells in a cell chamber are shown as white dots. Note that circular cell chambers are superimposed on transparent serpentine gas-lines

이산화탄소가 흐르는 미세 채널의 위층에는 세포가 배양액과 함께 저장되어 있는 저장기 구조물이 존재하며, 이 두 층은 얇은 PDMS 박막으로 분리되어 있다. 그런데, PDMS 는 여타의 실리콘 고분자 물질들에 비하여 이산화탄소를 비롯한 여러 종류의 기체에 대한 투과성이 우수한 것으로 알려져 있으며,⁽⁸⁾ 실제로 산소 투과성을 이용한 세포 배양 장치가 보고된 바도 있다.⁽⁹⁾ 따라서, 미세 채널을 따라 흐르던 이산화탄소는 PDMS 박막을 통하여 배양액 층으로 확산되어 들어가서 배양액의 pH 를 조절하게 된다. Fig. 6 에서는 이산화탄소가 지나가는 미세 채널과 배양액이 저장되는 구조물들을 위해 각각 양각으로 제작된 SU-8 mold 를 나타내고 있다. NaHCO₃ 를 위한 저장기는 두 개로 하였는데, 경우에

따라서 한 쪽은 예비로 사용하거나 산소 발생을 위한 용도로 사용한다.⁽⁹⁾ 미세 채널들은 배양액 저장기와 접쳐지는 부위에서는 굴곡된 형태를 가지게 하여 투과에 관여하는 면적을 최대화하였다.[Fig. 6(a)] 배열화된 배양액 저장기로는 경우에 따라서 하나의 주입구로 세포와 배양액이 공급될 수도 있고, 여러 개의 주입구를 도입하여 서로 다른 종류의 배양액이나

세포를 사용할 수도 있다. 제작된 세포 배양기는 총 4 층의 PDMS 와 각 한 층의 유리판, 열선, SOG 등으로 구성되어 있다.[Fig (7)] 한편, 이산화탄소의 발생량과 속도에 따른 pH 의 미세한 조절은 좀 더 지속적으로 추진되어야 하며, 부착성 세포 (adherent cells)의 배양을 위한 PDMS 표면 처리도 추가로 연구되어야 할 것이다.

후 기

본 연구는 과학기술부가 주관하는 21 세기 프론티어 연구개발 사업의 일환인 나노메카트로닉스기술개발사업단의 연구비 지원 (02-K14-01-005-1-2)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) Hee Chan Kim, You Han Bae and Sung Wan Kim, 1999, "Innovative Ambulatory Drug Delivery System Using an Electrolytic Hydrogel Infusion Pump," *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, Vol. 46, No. 6, pp. 663~669.
- (2) Chien-Chong Hong, Jin-Woo Choi and Chong H. Ahn, 2002, "Disposable Air-Bursting Detonators as an Alternative On-chip Power Source," *Proceedings of the 15th IEEE MEMS conference*, pp. 240~243.
- (3) Chien-Chong Hong, Suresh Murugesan, Sanghyo Kim, Gregory Beaucage, Jin-Woo Choi and Chong H. Ahn, 2003, "A Functional On-chip Pressure Generator Using Solid Chemical Propellant for Disposable Lab-on-a-chip," *Proceedings of the 16th IEEE MEMS conference*, pp. 16~19.
- (4) Yo Han Choi, Sanguk Son and Seung S. Lee, 2003, "Novel Micropump Using Oxygen as Pumping Source," *Proceedings of the 16th IEEE MEMS conference*, pp. 116~119.
- (5) Yo Han Choi, Sang Uk Son and Seung S. Lee, 2004, "A Micropump Operating with Chemically Produced Oxygen Gas," *Sensor & Actuat. A-Phy.*, Vol. 111, pp. 8~13.
- (6) Sang Uk Son, Yo Han Choi and Seung S. Lee, 2004, "Micro Cell Counter Integrated with Oxygen Micropump," *Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers A*, Vol. 28, No. 8, pp. 1159~1165.
- (7) Ian Fresheny, R., 1994, *Culture of Animal Cells*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., USA
- (8) Charati, S. G and Stern, S. A., 1998, "Diffusion of Gases in Silicone Polymers: Molecular Dynamics Simulations," *Macromolecules*, Vol. 31, pp. 5529~5535.
- (9) Eric Leclerc, Yasuyuki Sakai and Teruo Fujii, 2003, "A Multi-Layer PDMS Microfluidic Device for Tissue Engineering Applications," *Proceedings of the 16th IEEE MEMS conference*, pp. 415~418.