

Prussian blue가 전착된 indium tin oxide 전극을 이용한 전기화학적 검출기

論 文

54C-10-4

An Electrochemical Detector Using Prussian Blue Electrodeposited Indium Tin Oxide Electrode

李仁濟[†] · 金主豪^{*} · 姜致中^{**} · 金容商^{***}
(In-Je Yi · Ju-Ho Kim · C. J. Kang · Yong-Sang Kim)

Abstract - We fabricated an electrochemical detector (ECD) to catalyze redox reaction efficiently by electrodepositing Prussian blue (PB) on the indium tin oxide (ITO) electrode. Capillary electrophoresis (CE) and amperometric method were used. We investigated the PB surface properties by topography from atomic force microscopy (AFM). Also PB film thickness calibration with respect to deposition time and voltage was used to get better PB surface. The PB thin film of dense and smooth surface could catalyze redox reaction efficiently. Comparing with CE-ECD microchip using bare-ITO electrode, proposed CE-ECD microchip using PB deposited electrode has shown better sensitivity by determining the detected peak current from the electropherograms while the concentration of tested analytes was maintained the same. It is verified that detection limit can be lowered for 0.01 mM of dopamine and catechol respectively.

Key Words : Prussian Blue, ITO, Biosensor, 도파민, 카테콜

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 하면, 모세관 전기영동을 이용한 방법 [3]은 전기영동에 의한 분리 시스템의 소형화에 한계가 없고 검출 물질 농도가 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 indium tin oxide (ITO) 전극에 전기축매작용을 하는 Prussian blue (PB)를 전착하여 비용이 저렴하며 공정이 간단하고 감도 또

한 개선되었다. 또한, 전자현미경을 사용하여 다양한 PB 전착시간과 전압에 대하여 PB 표면의 특성을 비교, 분석하였고 ITO만을 사용한 전극과 비교하여 PB를 전착한 ITO 전극의 개선된 감도를 관찰하였다. 감도를 관찰하기 위한 측정물질로는 신경전달물질의 일종인 도파민과 카테콜을 사용하였다. 도파민은 복잡한 인간정신 및 감정의 조절물질로 미세한 운동조절을 하기 때문에, 기능이 파괴되면 말과 운동이 원활하지 못한 파킨슨병이 생기게 되고 과도하게 되면 사고와 창조력이 절제되지 못하고 시간과 장소와 상황에 맞지 않은 병적인 사고 언행, 환각이 나타나는 정신분열증이 생기게 된다. 흡연에 의한 교감신경 흥분제인 카테콜의 증가는 심근의 전기적 자극에 대한 반응을 예민하게 하여 혈관이 수축되면서 심근의 혈류량을 급격히 감소시키게 된다. 이러한 두 물질을 측정함으로써 제안한 전기화학적 검출기는 의학에 응용될 수 있는 가능성을 제시하였다.

2. 본 론

2.1 microchip의 제작공정

그림 1에 PB가 전착된 ITO 전극을 이용한 전기화학적 검출기의 사진과 유리 기판위의 3전극 시스템을 나타내었으며 그림 2는 검출기 제작 공정을 나타내고 있다. 검출기에 사용된 전극은 ITO 층을 유리 기판 위에 R.F. magnetron sputtering을 사용하여 증착시켰다. ITO 층의 두께는 340 nm 이고, 10 Ω /square의 면저항을 가진다. ITO 전극을 제작하기 위하여 PR 패터닝공정을 하고 $FeCl_3/HCl$ 혼합용액을 이용

[†] 교신저자, 學生會員 : 明知大學 電氣工學科 碩士課程
E-mail : backstr@mju.ac.kr

^{*} 學生會員 : 明知大學 電氣工學科 碩士課程

^{**} 正會員 : 明知大學 物理學科 助課程 · 理博

^{***} 正會員 : 明知大學 電氣工學科 教授 · 工博

接受日字 : 2005年 7月 26日

最終完了 : 2005年 8月 30日

하여 식각하였다. 전기화학적 검출 시스템은 작업 전극 (100 μm 넓이), 기준 전극 (50 μm 넓이), 그리고 대 전극 (200 μm 넓이)의 3전극 시스템으로 제작하였다.

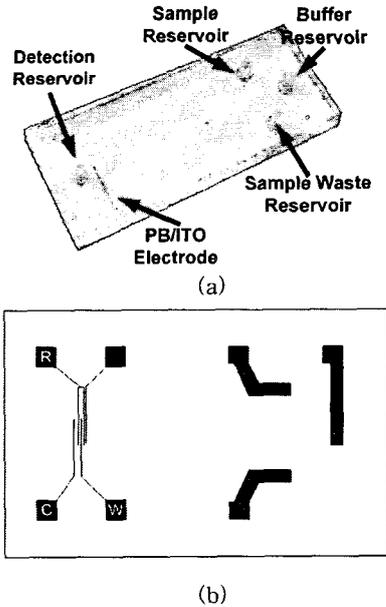


그림 1. 모세관 전기영동을 이용한 전기화학적 검출기의 구조 (a) 검출기 사진 (b)유리 기판 위의 3전극 시스템
 Fig. 1 Structure of CE-ECD microchip (a) Photograph of electrochemical detector (b) 3 electrode system on glass substrate

미세채널을 만들기 위하여, 40 μm 두께의 PR (SU-8 50)을 실리콘 웨이퍼위에 spin-coating 하였다. 패턴된 PR의 높이는 polydimethylsiloxane (PDMS) 층에 만들어질 미세채널의 깊이와 같은 40 μm 이다. PDMS 층은 Sylgard 184 silicone elastomer 와 curing agent를 10:1의 비율로 섞어 SU-8 패턴이 형성된 실리콘 웨이퍼에 부은 후 72 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간동안 curing하였다. UV-Ozone cleaner를 사용하여 PDMS와 유리 기판을 접합하였다.

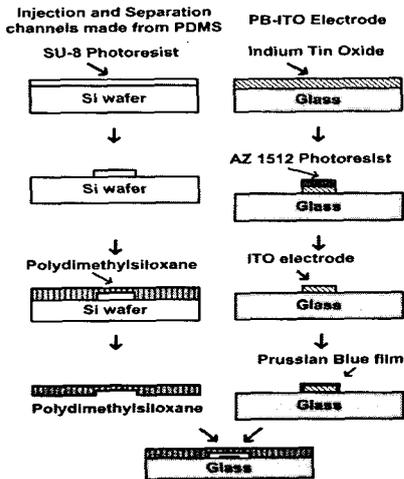


그림 2. PB/ITO 전극을 이용한 검출기 제작 공정
 Fig. 2 Fabrication procedure for CE-ECD microchip

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 FeCl_3 , 20 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 0.2 M KCl 그리고 0.1 M HCl로 이루어진 도금용액에 의해 정전위 방법으로 전착하였다. PB 박막이 전착된 유리기판은 3차 증류수로 세척한 후 질소 가스를 이용해 건조되었다. 전착된 PB 박막의 표면 이미지는 XE-100 (PSIA, Korea)을 이용하여 얻었다. 여러 가지 조건으로 만들어진 PB 표면 이미지의 roughness를 비교 분석하였다.

2.3 측정방법

완충용액은 10 N NaOH를 이용하여 pH가 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 reservoir에 검출하고자 하는 물질 (도파민과 카테콜)을 주입하였다. 검출물질들을 주입한 후 미세채널이 교차되어지는 부분에 검출물질들을 전기영동으로 주입하기 위하여 sample reservoir와 sample waste reservoir사이에서 50 V/cm의 전계를 7초 동안 인가해주었다. 검출물질의 분리를 위해 buffer reservoir와 detection reservoir사이에서 60 V/cm의 전계를 인가해주었고 작업전극과 기준전극사이의 검출전위는 +700 mV 의 DC 전압을 인가하였다. 모든 측정 데이터는 컴퓨터를 통해 바로 저장하였다.

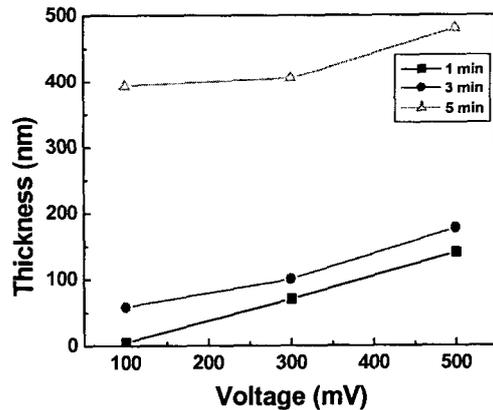


그림 3. 전류 인가시간과 가해진 전압에 대한 PB의 두께
 Fig. 3 PB thickness with respect to electroplating time and applied voltage

2.4 결과 및 토론

전기화학적 검출기를 위한 PB/ITO 전극을 설계하고 최적화하기 위하여 PB전착조건 중 전류 인가시간과 인가전압의 크기에 따른 PB의 두께변화를 측정하고 (그림 3), 그에 따른 PB/ITO 전극의 표면을 원자현미경으로 관찰하였다. 그림 4(a)는 ITO 전극의 표면 이미지를 나타내고 있고 그림 4(b)

에서 4(d)까지는 ITO 전극 위의 PB 표면 이미지를 나타내고 있다. ITO 전극의 표면 이미지와 ITO 전극에 전착된 PB의 표면 이미지가 차이점을 보이고 있으며 전착 전압을 가변함으로써 전압에 따른 PB 표면이미지가 변화함을 확인할 수 있었다. 평균 표면 roughness (σ_{rms})는 전압이 증가함에 따라 증가하였으며 전류인가 시간을 3분으로 고정한 상태에서 0.1 V의 전압을 인가하였을 때 표면이 가장 평탄했다(그림 4(b)). 또한 0.1 V의 고정된 전압 아래 전착 시간을 가변하여 PB를 전착한 바, 전착 시간이 늘어날수록 PB film의 두께가 늘어나는 것을 확인하였다. 여러 가지 조건으로 PB film을 전착한 결과 0.1 V의 전압으로 3분 동안 전착한 PB의 roughness가 가장 좋은 것을 알 수 있었다.

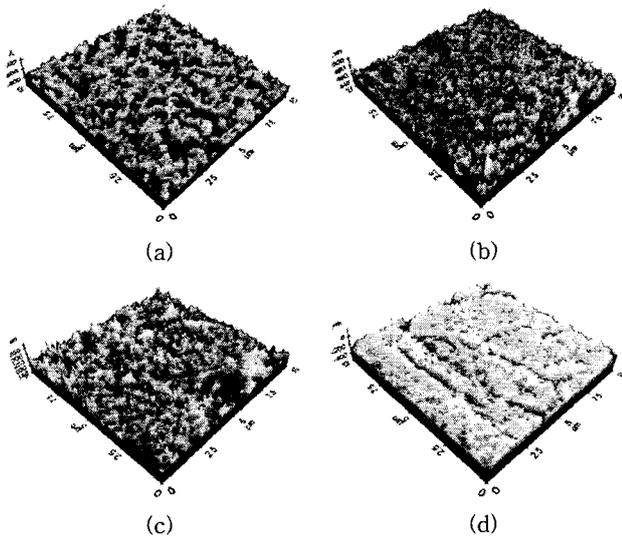


그림 4. 표면의 차이를 보여주는 AFM topography (a) bare-ITO 전극 (b) 전압 0.1 V 인가한 PB film (c) 0.3 V (d) 0.5 V (전류 인가시간은 3분으로 고정) scan area: $10 \times 10 \mu m^2$

Fig. 4. AFM topography showing change in the microscopic features on the electrode surface of (a) bare ITO electrode, the PB film with deposition voltage of (b) 0.1 V, (c) 0.3 V, and (d) 0.5 V with deposition time of 3 min (scan size : $10 \times 10 \mu m^2$)

PB를 0.1 V의 전압으로 3분 동안 전착한 전극을 이용하여 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 5는 0.1 mM의 도파민과 카테콜을 검출한 electropherogram이다. 그림 5(a)는 ITO 전극을 이용한 경우이고 그림 5(b)는 PB/ITO 전극을 이용한 실험의 결과이다. PB/ITO 전극을 사용하였을 경우 ITO 전극을 사용한 경우보다 약 20배 정도 더 큰 측정전류 값을 가지는 것을 알 수 있

었고 분리 전계인가 이후 도파민은 35초가량, 카테콜은 59초가량에서 측정이 되었다. 이와 같은 결과는 60 V/cm의 전계를 인가하여 80초 이내에 두 혼합물을 빠르고 간편하게 분리하고 검출할 수 있다는 것을 보여준다.

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

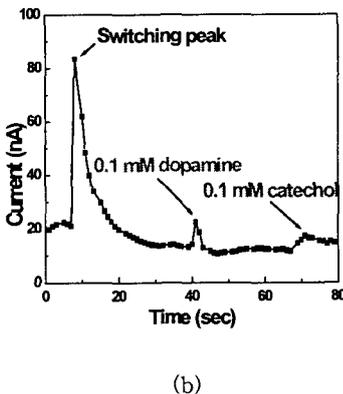
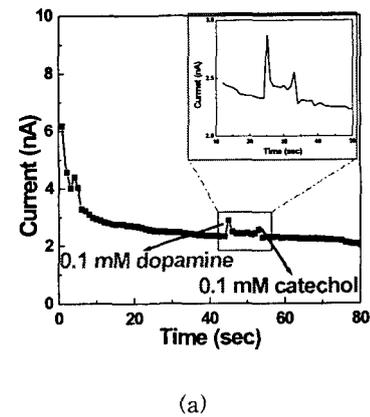


그림 5. 0.1 mM 도파민과 카테콜의 electropherogram (a) ITO 전극 (b) PB/ITO 전극

Fig. 5 Electropherogram of 0.1 mM dopamine and catechol using (a) bare ITO electrode and (b) PB/ITO electrode.

3. 결 론

ITO 전극만을 사용한 경우보다 PB가 전착된 ITO 전극을 사용한 전기화학적 검출기의 감도가 향상되었으며 이는 PB의 전기촉매제로써의 특성이 우수하다는 것을 나타낸다. PB/ITO 전극을 이용한 검출기는 저렴한 제작비용, 비교적

용이한 공정, 높은 감도, 안정성 등의 장점을 가진다. 이러한 점에서 PB/ITO 전극은 흔히 많이 사용되는 금 혹은 백금전극을 대체할 수 있다. 또한 PB/ITO 전극을 이용한 전기화학적 검출기는 비용, 분리 및 분석 능력 등의 측면에서 기존의 biosensor와 비슷한 특성을 가진다. 제안된 전기화학적 검출기는 microvalve [5]와 micropump [6]등과의 집적이 용이하여 lab-on-a-chip을 구현할 수 있는 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, vol. 1, pp. 244-248, 1990.

[2] Stephen C. Jacobson, Roland Hergenroder, Lance B. Koutny, J. Michael Ramsey, "High-Speed Separations on a Microchip," Anal. Chem., vol. 66, pp. 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, vol. 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., vol. 74, pp. 1136-1143, 2002.

[5] Jin-Ho Kim, Kwang-Ho Na, C. J. Kang, D. Jeon, and Yong-Sang Kim, "A disposable hermopneumatic-actuated microvalve stacked with PDMS layers and ITO-coated glass," Microelectronic Engineering, vol. 73-74, pp. 864-869, 2004.

[6] Jin-Ho Kim, C. J. Kang, and Yong-Sang Kim, "A disposable polydimethylsiloxane-based diffuser micropump actuated by piezoelectric-disc," Microelectronic Engineering, vol. 71, Issue 2, pp. 119-124, 2004.

저 자 소 개



이 인 제(李仁濟)

1980년 8월 23일생. 2005년 명지대 전기공학과 졸업. 현재 동 대학원 석사과정
E-mail : backstr@mju.ac.kr



김 주 호(金主豪)

1979년 1월 1일생. 2004년 명지대 전기공학과 졸업. 2004년 현재 동 대학원 석사과정



강 치 중(姜致中)

1967년 4월 17일생. 1990년 서울대 물리학과 졸업. 1998년 서울대 대학원 물리학과 졸업(이박), 1993~1995년 삼성전자 반도체 연구소 연구원, 1998~1999 서울대 반도체 공동연구소 연구원, 1999~2002 하이닉스 반도체 메모리연구소 연구원, 현재 명지대물리학과 조교수



김 용 상(金容商)

1965년 6월 5일생. 1988년 서울대 전기공학과 졸업. 1994년 서울대 대학원 전기공학과 졸업(공박), 1999년~2001년 UC Berkeley 방문연구원, 현재 명지대학교 전기공학과 교수
E-mail : kys@mju.ac.kr