

Laser ablation을 이용한 폴리이미드 필름 전극제조 및 전기화학적 글루코오즈 바이오센서 응용

박덕수*

Fabrication of Polyimide Film Electrode by Laser Ablation and Application for Electrochemical Glucose Biosensor

Deog-Su Park*

Abstract

An ultraviolet pulsed laser ablation of polyimide film coated with platinum has been used to enhance the sensitivity for the application as an electrochemical biosensor. Densely packed cones are formed on polyimide surface after UV irradiation which results in increase of surface area. In order to apply the sensitivity improvement of laser ablated polyimide film electrodes, the glucose oxidase modified biosensor was fabricated by using an encapsulation in the gel matrix through sol-gel transition of tetraethoxysilane on the surface of laser ablated polyimide film. The optimum conditions for glucose determination have been characterized with respect to the applied potential and pH. The linear range and detection limit of glucose detection were from 2.0 mM to 18.0 mM and 0.18 mM, respectively. The sensitivity of glucose biosensors fabricated with laser ablated polyimide film is about three times higher than that of plain polyimide film due to increase in surface area by laser ablation.

Keywords : Polyimide, Laser ablation, Glucose Biosensor, H₂O₂, Sensitivity

1. 서론

센서의 특성을 나타내는 중요한 요소들 중의 하나는 분석대상 물질에 대한 감도(sensitivity)와 검출한계 (detection limit) 이다. 감도는 분석대상 물질의 농도 변화에 따른 측정 신호의 변화 정도를 나타내며, 검출한계는 바탕신호(blank signal)와 뚜렷하게 구별 가능한 분석대상물질의 최소 신호를 나타낸다. 감도와 검출한계를 증가시키는 일반적인 방법은 센서 표면적을 그대로 유지 하면서 화학적으로 센서 표면을 변성(chemical modification)시키는 방법을 사용하거나 또는 물리/화학적 과정을 통하여 센서의 표면적 직접 증가시키는 방법을 사용한다. 화학적인 변성방법은 전극표면에 센

서의 감도와 검출한계를 개선시키는 유기물, 무기물, 생체물질(효소, 항체, 단백질), 나노입자 등을 공유결합, 포획, 흡착 등의 방법을 이용하여 전극 표면에 도입한다[1-3]. 센서의 표면적 직접 증가시키는 방법은 물리/화학적 방법으로 센서표면을 처리하여 거칠기를 조절하거나 특정 구조를 센서표면에 직접 형성시킨다. 화학적인 변성법의 경우 다양한 작용기를 도입할 수 있어 현재 많이 사용되고 있으나, 과정이 복잡하고 변성 방법에 따라 변성제의 안정성이 떨어지는 단점이 있다.

센서의 표면을 직접 증가시키는 방법은 센서의 물리적인 표면적 증가로 인해 감응 면적이 늘어나 변성제의 사용 여부와 상관없이 센서의 신호를 안정적으로 증가시킬 수 있는 장점이 있다. 센서의 표면적을 직접 증가시키는 방법은 화학적 또는 전기화학적 방법을 이용하여 금속을 에칭시켜 표면의 거칠기를 조절하여 표면적을 증가시키거나[4, 5], nano/meso/micro 구조[6, 7] 또는 다공성을 가진 [8, 9] 물질 등 비표면적이 큰 물질을 전극으로 사용하는 방법을 사용하고 있다. 그리고 빛을 이용한 표면 처리법인 photo etching, photolithography는 photomask나 photoresist를 이용하여 표면에 pattern을 형성시켜 표면을 변성시키는 방법도 사용되고 있다 [10, 11]. 그러나 이들 표면처리법들도 표면의 morphology를 변화

부산대학교 바이오피지오센서연구소(Institute of BioPhysio Sensor Technology, Pusan National University)
IBST, Pusan National University, 2, Busandaehak-ro, 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea
*Corresponding author : dsupark@pusan.ac.kr
(Received : Aug. 19, 2013, Revised : Sep. 5, 2013, Accepted : Sep. 6, 2013)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

시기기 위해 다양한 화학물질을 사용하거나 복잡한 과정을 거친다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해, 레이저의 집속성과 에너지를 이용하여 직접 표면에 레이저를 조사하여 표면을 처리하는 laser ablation이 대안으로 연구되고 있다. Laser ablation은 레이저를 고체표면에 가하여 photochemical, thermal 에너지로 표면의 특정 물질을 제거하거나 변형시켜 다양한 형태로 가공하는 기술이다 [12, 13]. 특히 유기고분자(organic polymer)에 대한 laser ablation 적용기술은 전자회로 제조, micro-optical devices, microfluidic channels, microholes의 가공 등의 미세가공분야에서 사용되고 있다[14-18].

유기 고분자들 중 폴리이미드(polyimide)는 열적/화학적 안정성, 기계적 강도, 휘어짐 등의 특성을 가지고 있어 flexible printed circuit board, flexible display 및 flexible electrode 등의 재료로 최근 연구가 되고 있다[19-21]. 폴리이미드의 laser ablation은 폴리이미드의 특정 패턴이나 가공분야 등의 응용 분야에 적용되고 있으며, 폴리이미드의 표면처리를 통한 센서의 표면적 확대 및 감도 향상 연구는 거의 이루어지지 않고 있다[22]. 레이저가 조사된 폴리이미드 표면은 레이저의 특성에 따라 다양한 모양을 가지며, 이들 특성을 이용하면 센서의 새로운 표면처리 방법으로 적용이 가능하며, 표면의 morphology를 변화시켜 센서의 감응면적을 증가시켜 감도를 증가시킬 수 있다.

전기화학적 바이오센서는 구조가 간단하며 집적화/소형화 시킬 수 있고, 전기적 신호를 직접 측정하므로 감도 및 비용측면에서 유리하다. 레이저를 이용한 폴리이미드 전극의 센서응용을 위해 glucose oxidase (GOx)를 이용하여 바이오센서를 제작하였다. Clark에 의해 GOx를 고정시킨 산소전극을 이용하여 glucose를 측정하는 이후[23], 다양한 형태로 전류를 측정하는 glucose 바이오센서가 개발되었다. GOx 이외에 glucose dehydrogenase (GDH)도 사용되고 있으며, redox mediator, 나노입자, carbon nanotube, graphene 등을 도입하여 glucose 분석 시 방해작용의 제거 및 glucose 바이오센서의 감도와 안정성 향상에 연구가 이루어지고 있다[24-27].

본 연구에서는 폴리이미드 필름 표면에 UV 레이저를 가하여 마이크로 크기를 가진 삼각뿔 모양을 형성시켜 폴리이미드의 표면적을 증가시킨 후, 전기화학 전극으로서의 특성을 조사하였다. 이를 바탕으로 glucose oxidase를 폴리이미드 표면에 고정하여 glucose 분석용 전기화학적 바이오센서를 제작하였다. 제작한 바이오센서의 전기화학적 특성과, glucose 검출 시 바이오센서에 가하는 전위, pH, 방해작용 등에 따른 분석 최적조건을 조사하였다.

2. 연구 방법

2.1 시약

폴리이미드(polyimide, PI) 필름은 DuPont의 제품(Kapton® 두께 0.025 mm)을 사용하였다. NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , 효소인 glucose oxidase(GOx, from *Aspergillus niger*, 150 Units/mg), tetraethoxysilane (TEOS, 99%), H_2O_2 및 glucose는 Aldrich Co.를 이용하였다. 모든 용액 제조시 Millipore사의 milli-Q를 사용하여 얻은 탈 이온화된 3차 증류수를 사용하였다.

2.2 기기

전기화학 실험은 삼전극법을 이용하였다. 작업전극은 레이저로 표면을 처리한 폴리이미드 필름을 사용하였고, 기준전극은 Ag/AgCl(sat'd KCl), 보조전극은 백금선을 각각 사용하였다. 전위 조절 및 전류측정을 위해 potentiostat (IVIUM Technologies, Compactstat)를 사용하였다. 전류법(amperometry) 측정 시 용액은 magnetic stirrer를 이용하여 300 rpm의 속도로 저어 주었다.

2.3 폴리이미드 표면처리 및 전기화학 전극제조

UV 레이저는 DPSS (Diode-Pumped Solid State) Nd:YVO₄ 타입으로 파장 355 nm, 펄스폭(FWHM) 25 ns, 그리고 빔모드는 TEM₀₀이다. 빔직경은 약 100 μm 이며 10 μm 간격으로 빔을 중첩하여 폴리이미드 표면에 조사하였다. Fig. 1에 폴리이미드 필름 전극의 구조 및 제조 과정을 나타내었다. 폴리이미드 필름을 적당한 모양으로 자른 후(Fig. 1(a)), 레이저로 전기화학센서로 사용될 부분(3x3 mm) 만 조사하여 폴리이미드의 표면을 변화시킨다(Fig. 1(b)). 전기화학적 센서로 사용하기 위해서는 전극이 전기전도성을 가져야 하므로, 전도성 표면을 가지면서 과산화수소의 전기화학적 환원에 촉매 역할을 하는 백금 박막을 진공증착으로 폴리이미드 필름에 입혔다(Fig. 1(c)).

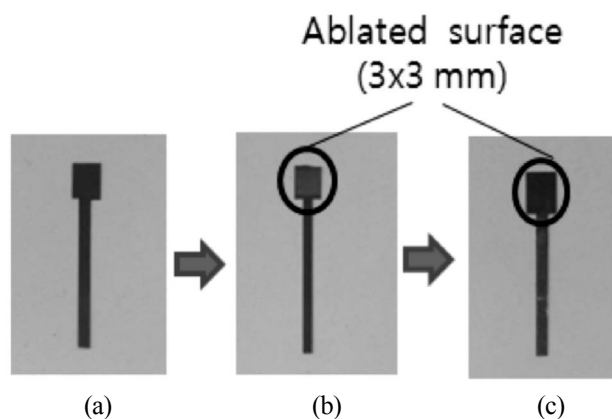


Fig. 1. Fabrication processes of laser-ablated polyimide electrode; (a) Plain polyimide, (b) laser-ablated polyimide, and (c) laser-ablated polyimide with platinum coating.

2.4 glucose biosensor 제조

1 mL TEOS, 0.2 mL 증류수, 10 μ L 1.0 M HCl과 0.2 mL의 에탄올을 혼합시킨 TEOS 겔 용액에 phosphate 완충용액(pH 7.4, 0.1 M)에 녹인 GOx를 가하여 5분간 sonication 시켜 TEOS 겔 매트릭스에 GOx를 고정시켰다. 제작된 폴리이미드 필름 표면 위에 GOx가 고정된 TEOS 겔용액 5 μ L를 가한 다음, 4°C에서 2시간 건조 후 사용하였다. 폴리이미드 전극 표면에 입힌 GOx의 함량은 고체 GOx 대 겔용액의 질량/부피 퍼센트(wt/v%)로 환산하여 2 wt/v%를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 폴리이미드 전극의 특성 및 glucose 분석조건

Fig. 2에 단위면적 당 레이저의 에너지인 플루언스(flucence) 변화에 따른 폴리이미드 표면의 morphology 변화를 나타내었다.

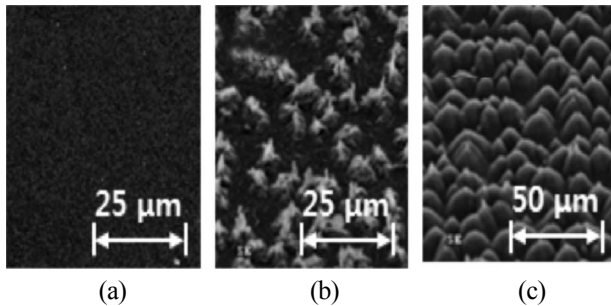


Fig. 2. SEM images for polyimide film at different fluences; (a) Plain polyimide, fluence of (b) 69.4 mJ/cm², and (c) 94.5 mJ/cm².

레이저를 가하기 전에는 폴리이미드 자체의 고른 표면이 관찰되었으나(Fig. 2(a)), 레이저를 가하면 표면 변성이 일어나 morphology의 변화가 관찰되었다. 69.4 mJ/cm²의 낮은 플루언스에서는 레이저의 photothermal에너지에 의해 박리되는 표면 변화가 불연속적으로 일어나 밀도가 낮은 원뿔 모양의 돌기가 생성된다(low density polyimide, L-PI). 94.5 mJ/cm²의 높은 플루언스에서는 박리된 폴리이미드들이 서로 뭉쳐져서 균일하게 밀도가 높은 원뿔모양의 구조체를 형성하였다(high density polyimide, H-PI). 생성된 폴리이미드 필름의 표면 구조는 XeCl 또는 KrF excimer 레이저를 폴리이미드 필름에 가하여 형성시킨 구조와 유사한 모양을 나타내었다[28-30]. 레이저의 에너지가 증가하면 폴리이미드 표면에서 photothermal 과정에[31, 32] 의해 표면변성이 더 많이 일어남을 알 수 있다. 이 결과 폴리이미드 표면적의 증가가

일어나며 전기화학 센서로 사용할 경우 감응면적이 늘어나 감도가 증가할 것으로 예상된다. 레이저를 가하여 표면을 변성시킨 폴리이미드 표면에 백금막을 입힌 후 전극을 glucose 분석용 GOx 바이오센서를 제작하고, 폴리이미드 표면적의 변화에 따른 GOx 바이오센서의 감도 변화를 조사하였다.

GOx 바이오센서를 이용하여 glucose를 전기화학적으로 분석할 경우, 전극에 고정된 GOx에 의해 glucose가 분해되어 H₂O₂가 생성된다. 생성된 H₂O₂의 농도는 glucose의 양에 따라 증가하며, 일정 전압을 가하면 H₂O₂가 산화/환원되면서 전류가 흐르게 된다. 일반적으로 H₂O₂는 전도성고체 전극(탄소, 금) 전극에서 과전위가 커서 환원반응이 일어나기 힘들다. 그러나 백금전극은 H₂O₂의 전기화학적 환원과정에 대해 촉매로 작용하여 낮은 전위에서 H₂O₂의 환원반응이 일어난다. 이러한 백금의 촉매 특성은 바이오센서의 감응과정에 발생하는 H₂O₂를 낮은 전위에서 검출 가능하게 한다. 그리고 H₂O₂를 낮은 전위에서 검출할 경우 분석용액에 들어 있는 방해물질의 전기화학적 산화를 억제하여 방해작용을 감소시키거나 제거하는데 유리하다. 백금 표면에서 일어나는 H₂O₂의 환원반응은 2전자 과정으로 다음과 같다.



H₂O₂의 산화/환원에 대한 폴리이미드 필름 전극의 특성을 알아보기 위해, 순환전압전류법(cyclic voltammetry) 이용하여 H₂O₂의 전기화학적 특성을 조사하였다. phosphate 완충용액(0.1 M, pH 7.4)에 들어 있는 1.0 mM H₂O₂ 용액에 대해, 백금이 코팅된 폴리이미드 전극의 표면 morphology 변화에 따른 환원전위 및 전류의 변화를 조사하였다.

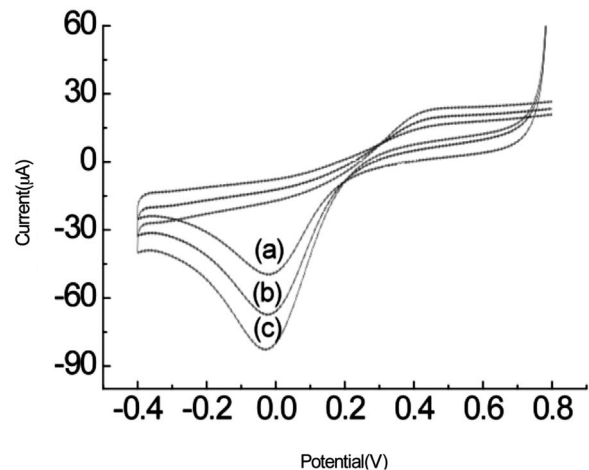


Fig. 3. Cyclic voltammograms of 1.0 mM H₂O₂ in a phosphate buffer solution of pH 7.4 for (a) plain Pt/PI, (b) laser ablated L-PI, and (c) laser ablated H-PI electrodes.

백금이 코팅된 폴리이미드 전극 모두 H₂O₂의 환원이 0.2 V에서 부터 시작되어 -0.03 V에서 최대 전류인 환원피이크를 나타내어 H₂O₂의 전기화학적 촉매 환원이 일어났다[33, 34]. 레이저를 가하지 않은 폴리이미드 전극(plain Pt/PI, Fig. 3(a))에 비해 레이저를 가하여 표면을 변성시킨 전극들의 전류가 증가하였으며, 높은 레이저 플루언스를 가한 폴리이미드 전극(Fig. 3(c))의 경우, 레이저를 가하지 않은 폴리이미드 전극에 비해 환원전류가 약 2배 증가하였다. 환원 전류의 증가는 Fig. 2의 결과에서 나타난 바와 같이 laser ablation에 의해 폴리이미드 표면적이 증가하여 감응면적이 늘어나 감도가 증가하였기 때문이다.

glucose는 GOx에 의해 다음 (2)과 같이 반응한다.

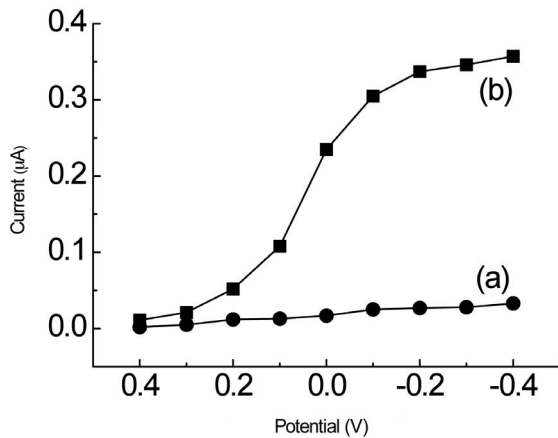
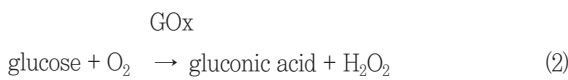


Fig. 4. Hydrodynamic voltammograms of 1.0 mM glucose for (a) H-PI and (b) GOx/H-PI electrode in a phosphate buffer solution of pH 7.4.

산소 존재 하에서 GOx에 의해 glucose가 분해되어 H₂O₂가 생성된다. GOx에 의해 생성되는 H₂O₂의 농도는 glucose의 양에 따라 증가하며 일정 전압을 가하면 반응식 (1)에 의해 H₂O₂가 환원되면서 전류가 흐르게 된다. 백금이 코팅된 폴리이미드 전극 표면에 GOx를 포획시킨 TEOS 겔을 입혀 GOx 바이오센서를 제작[35, 36]한 후, H₂O₂ 환원에 대한 GOx 바이오센서의 특성을 조사하였다. 1.0 mM glucose를 완충용액(pH 7.4)에 첨가하여, 가하는 전압에 따라 GOx에 의해 생성되는 H₂O₂의 환원전류 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 높은 레이저 인플루언스를 가한 폴리이미드 전극(H-PI electrode)을 이용하여 pH 7.4 phosphate 완충용액에 1.0 mM의 glucose를 첨가한 후, GOx가 고정되어 있지 않고 alkoxy silane만 입힌 폴리이미드 전극과 GOx를 고정시킨 폴리이미드 바이오센서 대해 H₂O₂의 환원전류를 조사하였다. GOx가 없을 경우 글루코스의 분해 반응이 일어나지 않으므로 H₂O₂가 생성되지 않아 전류

가 흐르지 않는다(Fig. 4(a)).

그러나 GOx 바이오센서에서는 +0.1V부터 H₂O₂의 환원전류가 흐르기 시작하여 전위가 “-“ 방향으로 증가함에 따라 H₂O₂의 환원 전류도 증가한다(Fig. 4(b)). -0.2 V 부터는 H₂O₂의 환원전류가 최대에 도달하여 일정하게 흐른다. H₂O₂환원전류의 검출 결과로부터 alkoxy silane 겔 matrix에 GOx가 안정적으로 고정되어 있음을 확인하였으며, GOx 바이오센서의 안정성과 방해작용을 고려하여 -0.2 V를 glucose의 검출전위로 결정하였다.

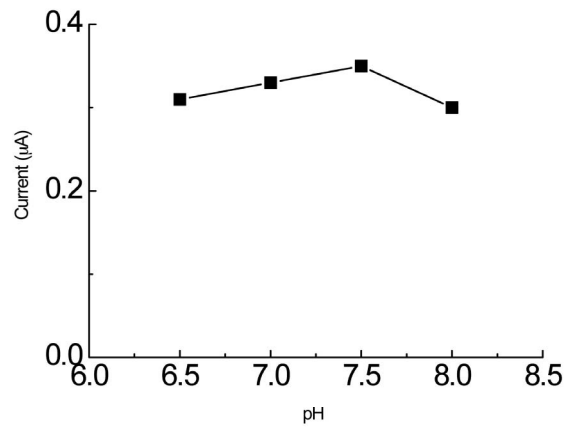


Fig. 5. The effect of pH for 1.0 mM glucose at GOx/H-PI electrode in a phosphate buffer solution of pH 7.4.

바이오센서는 용액의 pH에 따라 효소의 활성이 달라지므로 감도가 변하게 되므로, 측정용액의 pH 변화에 따른 H₂O₂ 환원전류를 전류법으로 조사하였다(Fig. 5). pH 6.5~8.0 범위에서 pH를 변화시킬 때, pH 변화에 따른 1.0 mM glucose의 전류변화를 측정전압 -0.2 V에서 GOx/H-PI 바이오센서를 이용하여 조사하였다. pH 6.5에서 7.0으로 높아지면 환원전류는 증가하여 pH 7.5에서 최대 전류에 도달하고, 이후의 pH에서는 전류가 감소한다. 이상의 전류법 결과로부터 H₂O₂를 분석할 경우 생체 pH 7.4을 최적조건으로 하여 전류를 측정하였다.

이상의 전류법 결과로부터 glucose를 분석할 경우 측정전압 -0.20 V 및 pH 7.4을 최적조건으로 하여 전류를 측정하였다.

3.2 glucose 분석 검량선 및 실제시료 분석

폴리이미드 필름의 표면상태 및 표면적에 따른 GOx 바이오센서의 감도변화를 조사하기 위해, 전류법(amperometry)으로 glucose 농도에 따른 바이오센서의 전류변화를 나타내었다(Fig. 6). glucose 분석 최적조건(측정전압: -0.2 V, pH 7.4)에서 폴리이미드 GOx 바이오센서를 이용하여 glucose의 농도를 2.0 mM 단위씩 변화시키면서 시간에 따른 바이오센서의 전류를 측정하였다.

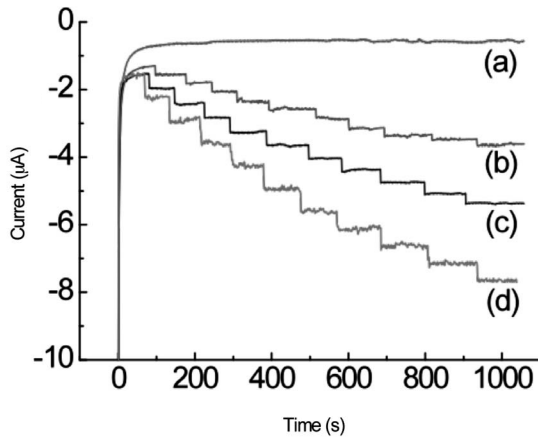


Fig. 6. Amperometric response of polyimide film electrodes for successive addition of 2.0 mM glucose for (a) plain PI electrode, (b) GOx/plain PI, (c) GOx/L-PI, and (d) GOx/H-PI biosensors in a phosphate buffer solution of pH 7.4. Applied potential, -0.2 V; stirring rate, 300 rpm.

GOx가 고정되지 않은 폴리이미드 전극에서는 glucose의 농도 변화에 따른 전류 증가가 관찰되지 않았다(Fig. 6(a)). GOx가 고정되어 있는 폴리이미드 필름 바이오센서에서는 glucose의 농도가 증가함에 따라 전류도 증가하였지만 폴리이미드의 표면 morphology에 따라 전류의 증가 경향이 변하였다. 레이저를 가하지 않은 폴리이미드 필름 바이오센서(plain PI, Fig. 6(b))에 비해 레이저를 가하여 표면을 변형시킨 바이오센서들의 전류가 증가하였으며, 높은 레이저 플루언스를 가한 폴리이미드 필름 바이오센서(Fig. 6(d))의 경우, 레이저를 가하지 않은 폴리이미드 필름 바이오센서에 비해 환원 전류가 약 3배 정도 증가하였다. glucose 검출시 폴리이미드의 표면 morphology에 따른 환원 전류의 증가는 레이저에 의해 표면 변형이 일어나 폴리이미드 표면적의 증가하고, 이에 따라 감응면적이 늘어나 감도가 증가하였기 때문이다.

폴리이미드 필름 바이오센서들은 2.0~18.0 mM의 glucose 농도 범위에서 직선적인 감응을 나타내었다. 표면적 증가의 효과가 크게 일어나 감도가 가장 좋은 폴리이미드 필름 바이오센서인 GOx/H-PI (Fig. 6(d))에 대해 직선 감응 농도범위에서 검량선을 구하였다. 검량선의 직선식은 $y(\mu A) = 0.6367x(\text{glucose, mM}) + 0.125$ 이며, $R^2 = 0.9965$ 인 우수한 직선성을 나타내었다. 일반적인 혈액의 glucose 평균 농도가 5.5 mM 이므로 제작한 폴리이미드 필름 바이오센서는 혈액의 glucose 분석이 가능하다. 2.0 mM에서 4회 반복 측정하여 바이오 센서신호의 상대표준편차는 $\pm 5.3\%$ 였으며, 최적 분석조건에서 구한 검출한계는 0.18 mM 이었다.

전기화학적으로 체액(혈액, 소변)에 들어있는 glucose를 검출할 경우 전기화학적으로 쉽게 산화 또는 환원이 일어나는 물질들에 의한 방해 작용이 분석의 결과에 영향을 미친다. 체액에 들어있는 대표적인 방해물질들은 uric acid, acetaminophen 및 ascorbic

acid 등이 있으며 전위를 가하여 glucose를 분석할 경우 uric acid, acetaminophen 및 ascorbic acid 등도 가하는 전위에 의해 동시에 산화가 일어나 glucose 분석 시 방해작용을 일으킨다. 본 연구에서 사용한 폴리이미드 필름 바이오센서는 전극 표면에 백금이 입혀져 있어, glucose 측정 시 방해물질들의 산화가 일어나지 않는 전위에서 H_2O_2 의 환원 전류를 측정하므로 방해물질들의 산화에 의한 영향을 최소화 할 수 있다. 폴리이미드 필름 바이오센서의 측정전위인 -0.2 V에서 방해 물질들의 방해작용을 전류법으로 조사하였다. Fig. 7에 GOx/H-PI 바이오센서를 이용하여 분석 최적 조건에서 2.0 mM H_2O_2 용액에 0.1 mM의 uric acid, acetaminophen 및 ascorbic acid 을 각각 첨가한 결과를 나타내었다. glucose를 가하여 일정한 전류를 나타낼 때 uric acid와 acetaminophen 을 첨가하면 방해작용이 나타나지 않았고, ascorbic acid의 경우 첨가 초기에 약간의 방해작용을 나타내었으나 시간이 지남에 따라 전류가 감소하여 세 물질 모두 방해작용이 일어나지 않음을 확인 하였다.

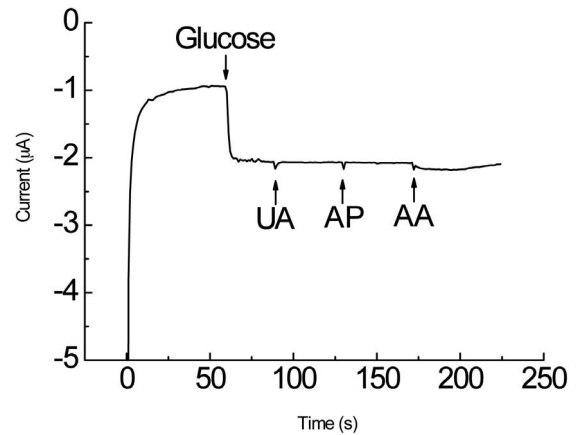


Fig. 7. Interference effect of GOx/H-PI biosensor for successive addition of 0.1 mM uric acid (UA), acetaminophen (AP) and ascorbic acid (AA) in a phosphate buffer solution of pH 7.4. Applied potential, -0.2 V; stirring rate, 300 rpm.

4. 결론

본 연구에서는 UV 레이저를 가하여 표면적을 증가시킨 폴리이미드 필름 전극으로 GOx 바이오센서를 제작하여 바이오센서의 감도변화 특성을 조사하였다. UV 레이저를 가하면 폴리이미드 필름 표면 변형이 일어나 morphology의 변화가 관찰되었다. 69.4 mJ/cm²의 낮은 플루언스에서는 폴리이미드의 표면에 밀도가 낮고 불연속적인 원뿔 모양의 돌기가 생성되었으나, 94.5 mJ/cm²의 높은 플루언스에서는 박리된 폴리이미드 들이 서로 뭉쳐져서 원뿔모양의 구조체를 균일하게 형성하여 높은 밀도를 나타내었다. 레이저를 가하여 표면을 변형시킨 폴리이미드 표면에 백금막을 입힌 후 전

극을 제작하여 폴리이미드 표면적의 변화에 따른 전기화학적 glucose 분석용 GOx 바이오센서의 감도 변화를 조사하였다. 전류법 분석 결과 레이저를 가하지 않은 폴리이미드 필름 바이오센서에 비해 레이저를 가하여 표면을 변형시킨 바이오센서들의 전류가 증가하였다. glucose 분석 최적 조건은 측정전압 -0.20 V 및 pH 7.4 이었으며, 2.0~18.0 mM 의 glucose 농도 범위에서 직선적인 감응을 나타내었다 상대표준편차는 $\pm 5.3\%$ 였으며, 최적 분석조건에서 구한 검출한계는 0.18 mM 이었다. uric acid, acetaminophen 및 ascorbic acid의 방해작용을 조사한 결과 모두 방해작용이 일어나지 않았다. 실제 혈액에 대한 glucose 분석 검증을 위해, human serum에 glucose 표준물을 첨가하여 recovery test를 실시한 결과 실제 혈액시료에서도 적용이 가능함을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2009-0090157).

REFERENCES

- [1] J. M. Zen, A. S. Kumar, and J. C. Chen, "Electrocatalytic oxidation and sensitive detection of cysteine on a lead ruthenate pyrochlore modified electrode", *Anal. Chem.*, Vol. 73, pp. 1169-1175, 2001.
- [2] L. Adler-Abramovich, M. Badihi-Mossberg, E. Gazit, and J. Rishpon, "Characterization of peptide-nanostructure-modified electrodes and their application for ultrasensitive environmental monitoring", *Small*, Vol. 6, No. 7, pp. 825-831, 2010.
- [3] D. Du, M. Wang, J. Cai, and A. Zhang, "Sensitive acetylcholinesterase biosensor based on assembly of β -cyclodextrins onto multiwall carbon nanotubes for detection of organophosphates pesticide", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 146, pp. 337-341, 2010.
- [4] M. Grdeń, M. Alsabet, and G. Jerkiewicz, "Surface science and electrochemical analysis of nickel foams", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 4, pp. 3012-3021, 2012.
- [5] A. Ressine, C. Vaz-Dominguez, V. M. Fernandez, A. L. De Lacey, T. Laurell, T. Ruzgas, and S. Shleev, "Bioelectrochemical studies of azurin and laccase confined in three-dimensional chips based on gold-modified nano-/microstructured silicon", *Biosens. Bioelectron.*, Vol. 25, pp. 1001-1007, 2010.
- [6] B. J. Melde and B. J. Johnson, "Mesoporous materials in sensing: morphology and functionality at the meso-interface", *Anal. Bioanal. Chem.*, Vol. 398, pp. 1565-1573, 2010.
- [7] S. J. Bao, C. M. Li, J. F. Zang, X. Q. Cui, Y. Qiao, and J. Guo, "New nanostructured TiO₂ for direct electrochemistry and glucose sensor applications", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 18, pp. 591-599, 2008.
- [8] J. S. Im, S. C. Kang, S. H. Lee, and Y. S. Lee, "Improved gas sensing of electrospun carbon fibers based on pore structure, conductivity and surface modification", *Carbon*, Vol. 48, pp. 2573-2581, 2010.
- [9] M. Kathiwala, A. O. Affum, and A. B. Toth, "Direct measurements of xanthine in 2000-fold diluted xanthinuric urine with a nanoporous carbon fiber sensor", *Analyst*, Vol. 133, pp. 810-816, 2008.
- [10] S. C. B. Mannsfeld, B. C-K. Tee, R. M. Stoltenberg, C. V. H-H. Chen, S. Barman, B. V. O. Muir, A. N. Sokolov, C. Reese, and Z. Bao, "Highly sensitive flexible pressure sensors with microstructured rubber dielectric layers", *Nat. Mater.*, Vol. 9, pp. 859-864, 2010.
- [11] L. Valentini, C. Cantalini, I. Armentano, J. M. Kenny, L. Lozzi, and S. Santucci, "Highly sensitive and selective sensors based on carbon nanotubes thin films for molecular detection", *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 13, pp. 1301-1305, 2004.
- [12] C. R. Pippis, *Laser Ablation and Its Applications*, Springer Science, New York, 2007.
- [13] A. N. Samant and N. B. Dahotre, "Laser machining of structural ceramics-A review", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 29, pp. 969-993, 2009.
- [14] N. S. Allen, *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, John Wiley & Sons, New Jersey, pp. 541-568, 2010.
- [15] R. Srinivasan and B. Braren, "Ultraviolet laser ablation of organic polymers", *Chem. Rev.*, Vol. 89, pp. 1303-1316, 1989.
- [16] C. David, J. Wei, T. Lippert, and A. Wokaun, "Diffractive grey-tone phase masks for laser ablation lithography", *Microelectron. Eng.*, Vol. 57-58, pp. 453-460, 2001.
- [17] R. Suriano, A. Kuznetsov, S. M. Eaton, R. Kiyam, G. Cerullod, R. Osellame, B. N. Chichkov, M. Levi, and S. Turria, "Femtosecond laser ablation of polymeric substrates for the fabrication of microfluidic channels", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 257, pp. 6243-6250,

- 2011.
- [18] C. A. Aguilera, Y. Lua, S. Maob, and S. Chen, "Direct micro-patterning of biodegradable polymers using ultraviolet and femtosecond lasers", *Biomaterials*, Vol. 26, pp. 7642-7649, 2005.
- [19] B. Rubehn, C. Bosman, R. Oostenveld, P. Fries, and T. Stieglitz "A MEMS-based flexible multichannel ECoG-electrode array", *J. Neural Eng.*, Vol. 6, p. 036003, 2009.
- [20] S. P. Lacour, S. Benmerah, E. Tarte, J. F. Gerald, J. Serra, S. McMahon, J. Fawcett, O. Graudejus, Z. Yu, and B. Morrison III, "Flexible and stretchable micro-electrodes for in vitro and in vivo neural interfaces", *Med. Biol. Eng. Comput.*, Vol. 48, pp. 945-954, 2010.
- [21] B. Roeger, "Laser microvia formation in polyimide thinfilms for metallization applications", *Circuit World*, Vol. 37, No. 4, pp. 20-29, 2011.
- [22] K. T. Kim, J. Y. Oh, B. S. Shin, and D. S. Park, "Surface treatment of polyimide film by pulsed UV laser ablation and its effect on the electrochemical characteristics", *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 33, No. 12, pp. 3937-3938, 2012.
- [23] L. C., Jr. Clark and C. Lynos, "Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery", *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, Vol. 102, pp. 29-45, 1962.
- [24] A. E. G. Cass, G. Davis, G. D. Francis, H. A. O. Hill, W. J. Aston, I. J. Higgins, E. V. Plotkin, L. D. L. Scott, and A. P. F. Turner, "Ferrocene-mediated enzyme electrode for amperometric determination of glucose", *Anal. Chem.*, Vol. 56, pp. 667-671, 1984.
- [25] M. Yang, Y. Yang, Y. Liu, G. Shen, and R. Yu, "Platinum nanoparticles-doped sol-gel/carbon nanotubes composite electrochemical sensors and biosensors", *Biosens. Bioelectron.*, Vol. 21, pp. 1125-1131, 2006.
- [26] C. Deng, J. Chen, Z. Nie, and S. Si, "A sensitive and stable biosensor based on the direct electrochemistry of glucose oxidase assembled layer-by-layer at the multiwall carbon nanotube-modified electrode", *Biosens. Bioelectron.*, Vol. 26, pp. 213-219, 2010.
- [27] C. Shan, H. Yang, J. Song, D. Han, A. Ivaska, and L. Niu, "Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on graphene", *Anal. Chem.*, Vol. 81, pp. 2378-2382, 2009.
- [28] V. Oliveira and R. Vilar, "KrF pulsed laser ablation of polyimide", *Appl. Phys. A*, Vol. 92, pp. 957-961, 2008.
- [29] P. E. Dyer, S. D. Jenkins, and J. Sidhu, "Development and origin of conical structures on XeCl laser ablated polyimide", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 49, No. 8, pp. 453-455, 1986.
- [30] B. Hopp, Z. Szilassi, K. Révész, Z. Kocsis, and I. Mudra, "Excimer laser induced conductivity on silver salt filled polyimide films", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 109/110, pp. 212-217, 1997.
- [31] N. Bityurin, B. S. Luk'yanchuk, M. H. Hong, and T. C. Chong, "Models for laser ablation of polymers", *Chem. Rev.*, Vol. 103, pp. 519-552, 2003.
- [32] R. Srinivasan and B. Braren, "Ultraviolet laser ablation of organic polymers", *Chem. Rev.*, Vol. 89, No. 6, pp. 1303-1316, 1989.
- [33] P. Karam and L.I. Halaoui, "Sensing of H₂O₂ at low surface density assemblies of Pt nanoparticles in polyelectrolyte", *Anal. Chem.*, Vol. 80, pp. 5441-5448, 2008.
- [34] J. M. You, D. Kim, and S. Jeon, "Electrocatalytic reduction of H₂O₂ by Pt nanoparticles covalently bonded to thiolated carbon nanostructures", *Electrochim. Acta*, Vol. 65, pp. 288-293, 2012.
- [35] W. Z. Jia, K. Wang, Z. J. Zhu, H. T. Song, and X. H. Xia, "One-step immobilization of glucose oxidase in a silica matrix on a Pt electrode by an electrochemically induced sol-gel process", *Langmuir*, Vol. 23, pp. 11896-11900, 2007.
- [36] S. C. Chang and D. S. Park, "Development of glucose biosensor using sol-gel reaction of tetraethoxysilane", *J. Sensor Sci. & Tech.*, Vol. 21, No. 4, pp. 311-317, 2012.