

4'-Aminobenzo-15-crown-5를 수식한 새로운 K⁺-ISFET의 제조와 감응특성*

李興洛*, 尹鍾勳**, 梁昇泰*, 鄭東淑**, 孫炳基***

Preparation of a New K⁺-ISFET Modified with 4'-Aminobenzo-15-crown-5 and Its Response Characteristics

H.L. Lee, J.H. Yun, S.T. Yang, D.S. Jung, and B.K. Sohn

요 약

4'-Aminobenzo-15-crown-5를 수식한 새로운 K⁺-ISFET를 제조하고 그 감응특성을 조사하였다. K⁺-ISFET의 pH에 대한 감응기울기는 30.0 mV/decade였으며, 감응시간은 3분 이상이었다. 또 K⁺-ISFET의 K⁺에 대한 감응기울기와 감응시간은 각각 19.5±0.2 mV/decade와 약 3분이었다. K⁺에 대한 이 센서의 직선감응범위는 2.0×10⁻⁴~1.0×10⁻²M이었다. 알칼리금속과 알칼리토금속 이온들에 대한 K⁺-ISFET의 선택계수도 구하였다. 나트륨, 암모늄 및 칼슘이온 등이 비교적 크게 방해하였다. 이 센서의 장기안정도는 매우 개선되었으며, 약 50일 이상동안 사용할 수 있었다.

Abstract

A new potassium sensitive field effect transistor modified with 4'-aminobenzo-15-crown-5 was prepared and its response characteristics were evaluated. The response slope of K⁺-ISFET for pH was 30.0 mV/decade and the response time was more than 3 minutes. And the response slope and time of the K⁺-ISFET for potassium ion was 19.5±0.2 mV/decade and about 3 minutes, respectively. The linear response range of the sensor for potassium ion was 2.0×10⁻⁴~1.0×10⁻²M. The selectivity coefficients of the K⁺-ISFET for the alkali and alkaline earth metal ions were also evaluated. Sodium, ammonium and calcium ions exhibited relatively significant interference. The long term stability of the sensor was remarkably improved and it could be used for more than 50 days.

I. 서 론

칼륨이온은 체액의 중요한 구성성분 중의 하나로서 근육운동 및 단백질의 생합성 등 많은 생체 내의 대

사과정에 관여하는 양이온이다. 이것은 생체내의 여러가지의 대사과정에 관여하는 많은 효소들의 활성화도가 체액내의 칼륨이온의 농도에 의존하기 때문이다. 따라서 생체 내의 칼륨이온을 정확히 분석하는 것은 생리학적으로 대단히 중요한 일 중의 하나이다.

지금까지 칼륨이온의 정량에는 valinomycin 또는 crown ether 화합물을 칼륨이온에 선택적인 ionophore로서 이용하는 액체막형^[1](liquid membrane type) 또는 피복막형^[2~4](coated-wire type) 이온선택성 전극(ion-selective electrode)을 쓰는 방법이나, 원자흡수 또는 방출스펙트럼을 측정하는 원자분광법^[5](atomic spectroscopic method) 등이 주로 사용되어

* 正會員 : 慶北大學校 自然科學大學 化學科
(Dept. of Chemistry, Kyungpook Nat'l Univ.)

** 正會員 : 慶北大學校 센서기술연구소
(Sensor Technology Research Center, Kyungpook Nat'l Univ.)

*** 正會員 : 慶北大學校 電子工學科
(Dept. of Electronics, Kyungpook Nat'l Univ.)
<접수일자 : 1992년 6월 29일>

* 본 연구는 한국과학재단-경북대학교 센서기술연구소의 연구비 지원으로 수행되었음.

왔다. 그러나 이러한 방법들은 matrix가 복잡한 생체 시료에서는 전처리하여야 하며, 측정에 소요되는 시간이 비교적 길므로 현장·현시적으로 측정하여야 하고, 단시간에 수많은 시료를 처리하여야 하는 생체분석용으로는 그다지 바람직스럽지 못하였다.

Bergveld^[6]에 의하여 최초로 연구·보고된 ion sensitive field effect transistor(ISFET)는 이러한 목적의 유용한 센서가 될 수 있다는 인식이 확산되자 여러 연구자들이 많은 생체시료 분석용 ISFET를 개발하여 왔다. Bergveld 등,^[7] Zemel,^[8] Moss 등^[9] 및 Matsuo 등^[10]은 pH-ISFET 또는 여러가지의 이온측정용 ISFET에 대하여 연구하였다. 또 Hanazato 등^[11,12] 및 Miyahara 등^[13]은 요소 및 포도당 등과 같은 생체관련 화합물을 측정하기 위한 ISFET를 연구하였다. 또한 Moss 등^[14]은 pH-ISFET에 PVC/valinomycin막을 입혀서 K⁺-ISFET를 제조하였고, Haemmerli 등^[15]은 pH-ISFET와 K⁺의 이온교환체(Corning 477317)로써 제작된 K⁺선택성 미소전극을 짝지워서 K⁺ μ -ISFET를 제조한 바 있다. 한편 Matsuo 등^[16]은 pH-ISFET의 게이트를 parylene 고분자막으로 입히고, 여기에 4'-aminobenzo-18-crown-6를 공유결합시킨 K⁺-ISFET를 제조하였다. 그러나 이들의 연구는 pH-ISFET의 게이트에 K⁺의 ionophore를 직접 화학결합시킨 것이 아니고, 물리적으로 흡착시키거나 고분자막에 결합시켰기 때문에 센서의 안정도와 수명에는 많은 문제점이 있었다.

이러한 문제점을 개선하기 위하여 본 연구에서는 K⁺의 ionophore인 4'-aminobenzo-15-crown-5를 pH-ISFET의 게이트에 직접 화학적으로 수식하여 새로운 K⁺-ISFET를 제조하였고, 이 센서의 pH에 대한 감응 특성, K⁺에 대한 감응특성, 알칼리금속 및 알칼리토 금속 이온에 대한 선택계수, 그리고 장기안정도 등을 조사하였다.

II. 실험

1. 장치 및 시약

ISFET의 출력전압을 측정하기 위한 전압계로서는 Keithley제(model 107 DMM과 model 196 DMM)를 사용하였으며, 기록기로서는 Philips제의 X-t recorder(model PM8252A)를 썼다. 또한 합성한 물질을 확인하기 위하여 Bruker AC-80 FT-NMR과 Bomem Michel-

son Series 100 FT-IR을 각각 이용하였다.

한편 benzo-15-crown-5와 3-aminopropyltriethoxysilane(3-APTES)은 Sigma제를, glutaraldehyde(25% solution)와 palladium on activated charcoal(이하 5% Pd/C로 줄임)은 Fluka제를 각각 썼으며, hydrazine(80% monohydrate)은 Yakuri제를 사용하였다. 기타의 모든 시약은 특급품을 정제하지 않고 그대로 썼다. 모든 용액의 제조에는 Millipore제의 Milli-Q Water System을 써서 증류·탈염한 물($\geq 18M\Omega$ cm)을 썼다.

2. 4'-Aminobenzo-15-crown-5의 합성

우선 4'-nitrobenzo-15-crown-5를 합성하기 위하여 Ungaro 등의 방법^[17]을 따랐다. 곧 2.5g의 benzo-15-crown-5를 35mL의 클로로포름과 30mL의 아세트산에 완전히 녹인 후, 용액을 잘 저으면서 30분에 걸쳐서 8.5mL의 진한 질산을 한 방울씩 천천히 첨가한다. 실온에서 24시간 동안 저으면서 방치한 후, 탄산나트륨용액으로 중화하여 유기층을 분리시킨다. 분리한 클로로포름층에 MgSO₄를 넣어서 건조시킨 후, 용매를 휘발시키면 노란색의 결정이 얻어진다. 무수에탄올 용액에서 재결정하여 약 2.0g(수득률 70%)의 4'-nitrobenzo-15-crown-5를 얻었다. 한편 이 물질의 녹는점^[17]은 84~85°C로서 측정되었으며, proton NMR(CDCl₃)의 흡수 peak data는 3.6~4.4(m, 16H), 6.8(d, 1H), 7.65(d, 1H), 7.8(dd, 1H)로서 문헌치^[17]와 일치하였다.

다음에는 4'-aminobenzo-15-crown-5를 Son의 방법^[18]에 따라서 합성하였다. 곧 2.5g의 4'-nitrobenzo-15-crown-5를 300 mL의 무수에탄올에 녹이고, 여기에 3g의 5% Pd/C와 80 mL의 hydrazine용액(80%)을 첨가하여 24시간 동안 reflux한 후, 미반응물을 걸러버린 다음, 용액의 부피가 약 20 mL로 될 때까지 농축한다. 이 용액을 하루밤 실온에서 방치한 후, 생긴 흰색 침전을 무수에탄올로 세척하고, 이소프로필알코올에서 재결정하여 2.1g의 순수한 4'-aminobenzo-15-crown-5를 얻었다. 한편 이 물질의 녹는점^[17]은 73~74°C로서 측정되었으며, IR(KBr)의 흡수 peak data는 3344 및 3395cm⁻¹(N-H stretching)이고, proton NMR(CDCl₃)의 흡수 peak data는 3.2~3.6(s, broad, 2H), 6.3(d, 1H), 6.7(d, 1H)로서 문헌치^[17]와 일치하였다.

3. 수식된 K⁺-ISFET의 제조

바탕소자인 pH-ISFET의 게이트(SiO₂/Si₃N₄)를 4'-aminobenzo-15-crown-5로써 화학적으로 수식하기 위하여는 우선 게이트표면을 실란화시켜야 한다.^[19] 곧 pH-ISFET의 게이트에 1% 3-aminopropyltriethoxysilane(3-APTES) 용액 1μL를 떨어뜨린 후, 약 10분간 80°C로 조절된 오븐 속에 방치하였다. 다음에는 4'-aminobenzo-15-crown-5의 에탄올 용액(10mg/mL) 0.5μL를 적하하고, 2~3초 후에 25% glutaraldehyde 용액 0.5μL를 적하하였다.^[20] 실온에서 약 2시간 이상 방치하여 용매가 완전히 휘발할 때까지 기다린 다음, 미반응의 glutaraldehyde를 0.10 M glycine 용액으로 세척하여 제거하고,^[21] 증류수 및 0.10M tris buffer(pH 7.4) 용액으로 각각 세척한 후, 질소분위기의 테스케이터에 보관하면서 사용하였다. 완성된 K⁺-ISFET의 개략적인 구조는 Fig. 1에 나타낸 것과 같다.

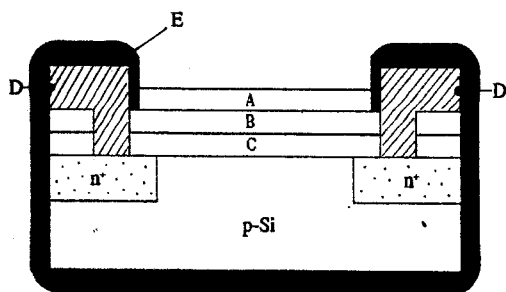


그림 1. 4'-Aminobenzo-15-crown-5를 수식한 K⁺-ISFET의 구조

A : 4'-aminobenzo-15-crown-5를 수식한 이온 감응층, B ; Si₃N₄, C ; SiO₂, D ; 접속단자, E ; encapsulation 층

Fig. 1. Structure of a K⁺-ISFET modified with 4'-aminobenzo-15-crown-5.

A ; ion sensitive layer modified with 4'-aminobenzo-15-crown-5, B ; Si₃N₄, C ; SiO₂, D ; electrical contact, E ; encapsulation layer.

4. 측 정

본 연구에서 이용한 측정장치는 Fig. 2와 같다.^[22,23] 곧 K⁺-ISFET와 염다리가 연결되어 있는 포화칼로멜 전극을 측정용액에 담그고, 드레인전압 V_D를 1.2 volt, 드레인 전류 I_D를 30μA로 고정하였다. 용액의 온도를 일정하게 유지한 다음, 자석교반기를 써서 용액을 조용히 교반하면서 기준전극과 접지 사이의 전압 곧 출력전압 V_R의 변화를 X-t recorder로써 기록하였다.

한편 V_R의 값은 평형전위에 도달할 때까지 기다린 후, 이 값을 측정치로 하였다.

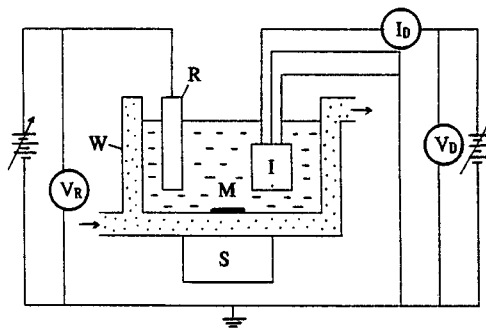


그림 2. 출력전압 측정회로의 개략도

I ; K⁺-ISFET, R ; SCE 기준전극, M ; 자석 막대, W ; 항온수조, S ; 자석젓개, I_D ; 드레인 전류계, V_D ; 드레인 전압계, V_R ; 기준전위 측정용 전압계

Fig. 2. Schematic diagram of an output voltage measuring circuit.

I ; K⁺-ISFET, R ; SCE reference electrode, M ; magnetic bar, W ; water jacket, S ; magnetic stirrer, I_D ; ammeter for drain current, V_D ; voltmeter for drain voltage, V_R ; voltmeter for reference voltage.

III. 결과 및 고찰

pH-ISFET를 바탕으로 하여 게이트(SiO₂/Si₃N₄)를 4'-aminobenzo-15-crown-5로써 화학적으로 수식한 K⁺-ISFET를 제조하고, 이 센서의 여러가지의 감응특성을 다음과 같이 조사하였다.

1. pH에 대한 감응특성

문헌의 방법^[22,24,25]에 따라서 제작한 바탕소자 pH-ISFET와 화학적으로 수식된 K⁺-ISFET의 pH에 대한 감응시간과 감응기울기를 조사하기 위하여 다음과 같이 실험하였다. 곧 새로 만든 1.0×10⁻⁴M NaOH 용액(약 pH 10.0) 10mL에 pH-ISFET와 K⁺-ISFET를 각각 포화칼로멜 전극과 짝지워 담그고, 출력전압이 안정하여질 때까지 기다린 다음, 이 용액에 1.110×10⁻³M HCl 1mL를 첨가한 후(약 pH 4.0으로 됨), 각 센서의 출력전압의 변화를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림으로부터 수 있는 바와 같이 K⁺-ISFET의 감응시간(약 3분 이상)은 pH-ISFET의 감응시간(약 15초 내외)보다도 매우 길었으며, 감응기울기도 약 1/2 정도로 감소하였다. 이러한 사실은 pH-ISFET의

게이트가 4'-aminobenzo-15-crown-5로서 화학적으로 수식되므로써 pH에 대한 감응 site^[26](Si_3N_4)가 상대적으로 감소하였기 때문인 것으로 생각된다.

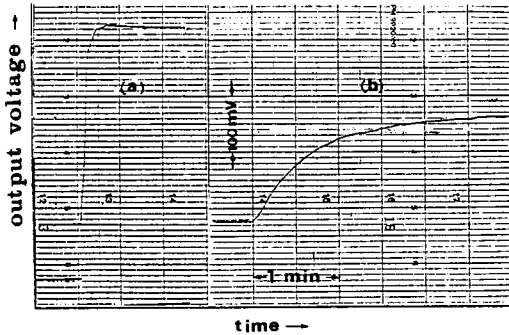


그림 3. pH 10→pH 4의 변화에 대한 (a) pH-ISFET와 (b) 4'-aminobenzo-15-crown-5를 수식한 K^+ -ISFET의 출력전압-시간 profile

Fig. 3. Output voltage-time profiles of (a) a pH-ISFET and (b) a K^+ -ISFET modified with 4'-aminobenzo-15-crown-5 for the change of pH 10→pH 4.

한편 pH 4.0~10.0의 영역에서 pH-ISFET와 K^+ -ISFET의 감응기울기를 비교하기 위하여 다음과 같이 표준 pH 완충용액을 제조하였다.^[27,28] 곧 1.10 M citric acid 1 L에 0.10 M NaOH 32.0 mL를 가하여 pH 4.0의 완충용액을, 아세트산나트륨 2.5g과 아세트산 1.2 mL를 1 L의 증류수에 녹이므로써 pH 5.0의 완충용액을, 0.0910 M의 Na_2HPO_4 와 NaH_2PO_4 용액을 각각 60:40의 부피비로 혼합하여 pH 7.0의 완충용액을, 0.0960 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 1 L에 0.40 M HCl 18.0 mL를 첨가하여 pH 9.0의 완충용액을, 그리고 0.10 M NaHCO_3 용액 1 L에 0.20 M NaOH용액 214.0 mL를 첨가하여 pH 10.0의 완충용액을 각각 제조하였다. 이 때 모든 용액의 이온세기는 0.10이 되도록 조절하였다. Fig. 4는 표준 pH 완충용액을 써서 측정한 pH-ISFET와 K^+ -ISFET의 pH에 따른 출력전압의 변화를 도시한 것이다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 바탕소자인 pH-ISFET는 pH 4~10의 범위에서 58.0 ± 0.2 mV/decade의 감응기울기를 나타내었으나, 화학적으로 수식된 K^+ -ISFET는 감응기울기가 30.0 ± 0.5 mV/decade로서 pH-ISFET의 감응기울기보다도 매우 낮았다. 이러한 현상은 pH-ISFET의 게이트($\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$)를 4'-aminobenzo-15-crown-5로서 화학적으로 수식하므로써 수소이온 감응 site인 Si_3N_4 의 많은 부분^[26]이 K^+ 의 감응 site인 benzo-15-crown-5로서 피복되었기 때문인

것으로 생각된다. 또 30 mV/decade의 감응기울기가 나타나는 것으로 보아서 아직도 많은 감응 site(Si_3N_4)가 게이트의 표면에 존재하고 있음을 짐작할 수 있다.

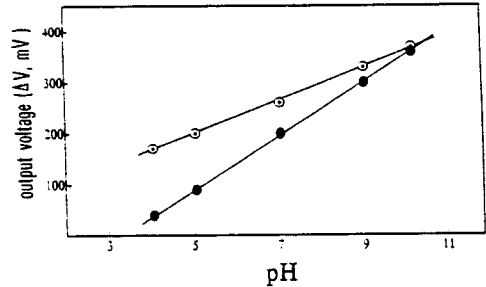


그림 4. pH와 (●) pH-ISFET 및 (○) 4'-aminobenzo-15-crown-5를 수식한 K^+ -ISFET의 출력전압 사이의 관계

Fig. 4. Relationships between pH and output voltage of (●) a pH-ISFET and (○) a K^+ -ISFET modified with 4'-aminobenzo-15-crown-5.

2. K^+ 에 대한 감응특성

K^+ -ISFET의 K^+ 에 대한 감응시간과 감응기울기를 구하기 위하여 다음과 같이 실험하였다. 곧 pH 7.4의 tris buffer 용액으로 제조한 10^{-4} M KCl 표준용액 10 mL에 K^+ -ISFET와 pH-ISFET를 각각 기준전극과 짝지워 담고, 안정한 출력전압이 나타날 때까지 기다린 다음, 이 용액에 tris buffer로써 제조한 1.090×10^{-2} M KCl용액 1.0 mL를 첨가한 후, 출력전압의 변화를 시간에 따라서 연속적으로 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 바탕소자인 pH-ISFET의 출력전압의 변화는 매우 작았으나(약 4 mV), 감응시간은 비교적 빨랐다(1분 이내). 그러나 화학적으로 수식된 K^+ -ISFET는 상대적으로 매우 큰 출력전압의 변화(약 37 mV)가 나타났으나, 감응시간에 있어서는 pH-ISFET보다는 비교적 길었다(약 3분). 이러한 사실은 K^+ 에 대하여 거의 감응하지 않는(약 2 mV/decade) pH-ISFET를 K^+ 의 ionophore인 4'-aminobenzo-15-crown-5로써 게이트를 수식함으로써 K^+ 의 감응 site가 생기게 되므로 K^+ 에 감응하는 센서를 제조할 수 있음을 시사하고 있다.

한편 0.10 M의 tris 완충용액(pH 7.4)을 이용하여 110°C에서 4시간 이상 건조한 특급시약 KCl(99.5%)을 써서 1.0 M의 K^+ 저장용액을 제조하고, 이 용액을 단계적으로 묽혀서 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ M 범위의 K^+ 표준용액을 각각 제조하였다. 이 K^+ 표준용액에 대한

K⁺-ISFET의 출력전압의 변화(V_R , mV)를 각각 측정하고, 이 값을 K⁺의 몰농도의 역의 상용대수값에 대하여 도시한 검정곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 4'-aminobenzo-15-crown-5로서 수식된 K⁺-ISFET의 직선감응범위는 $2.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ M였으며, 이 때의 감응기울기는 19.5 ± 0.2 mV/decade였다. 이 결과는 valinomycin을 ionophore로서 이용한 Moss 등^[9]의 K⁺-ISFET 및 본인 등^[29]의 선행연구결과 보다도 비교적 그 성능이 뒤떨어지는 것으로 평가할 수 있다.

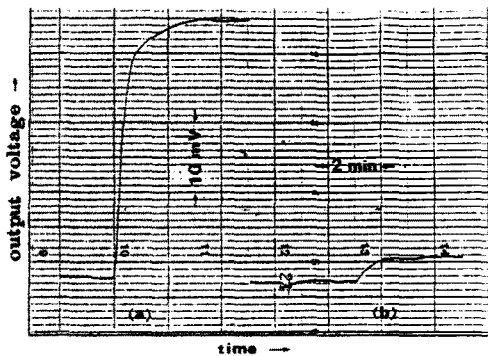


그림 5. pK 4→pK 2의 변화에 대한 (a) 4'-aminobenzo-15-crown-5를 수식한 K⁺-ISFET와 (b) pH-ISFET의 출력전압-시간 profile

Fig. 5. Output voltage-time profiles of (a) a K⁺-ISFET modified with 4'-aminobenzo-15-crown-5 and (b) a pH-ISFET for the change of pK 4→pK 2.

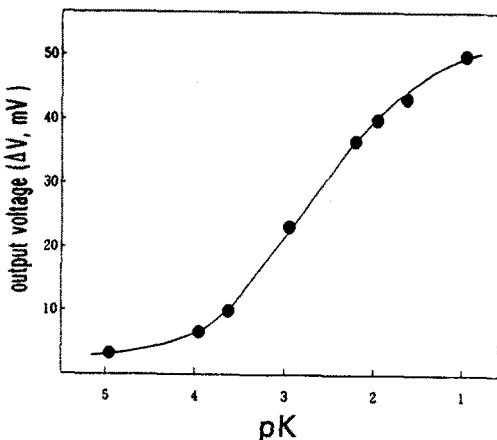


그림 6. 4'-Aminobenzo-15-crown-5를 수식한 K⁺-ISFET의 칼륨이온 검정곡선

Fig. 6. Calibration curve of a K⁺-ISFET modified with 4'-aminobenzo-15-crown-5 for potassium ion.

3. K⁺-ISFET의 선택성

알칼리금속 및 알칼리토금속 이온들에 대한 K⁺-ISFET의 선택계수를 구하기 위하여 다음과 같이 실험하였다. 곧 Li⁺, Na⁺, Rb⁺ 및 NH₄⁺ 등의 일가양이온과 Mg²⁺ 및 Ca²⁺ 등의 이가양이온의 염화물을 0.10 M tris buffer(pH 7.4)용액으로써 각각 10⁻³ M와 10⁻² M로 되도록 제조하고, 각 농도에서 K⁺-ISFET의 출력전압(V_R)을 측정하였다. 이 값을 써서 단독용액법^[30]으로부터 계산한 각 이온의 선택계수를 Table 1에 나타내었다. 이 표로부터 알 수 있는 바와 같이 일가양이온 중에서 Na⁺과 NH₄⁺이 비교적 큰 선택계수를 나타내며, 이가양이온 중에서 Ca²⁺이 다소 큰 선택계수를 나타내었다.

표 1. 4'-Aminobenzo-15-crown-5를 수식한 K⁺-ISFET의 알칼리금속 및 알칼리토금속 이온들에 대한 선택계수

Table 1. Selectivity coefficients of a K⁺-ISFET modified with 4'-aminobenzo-15-crown-5 for the alkali and alkaline earth metal ions.

interfering ion	selectivity coefficient	
	10 ⁻³ M	10 ⁻² M
Li ⁺	0.050	0.080
Na ⁺	0.500	0.650
Rb ⁺	0.001	0.001
NH ₄ ⁺	0.200	0.240
Mg ²⁺	0.045	0.060
Ca ²⁺	0.125	0.180

* Values evaluated from separate solution method

이러한 결과는 다음과 같이 설명할 수 있다. 곧 crown ether 화합물은 분자 내에 전자밀도가 풍부한 산소원자가 적어도 4개 이상 들어 있으므로 양이온과 이온-dipole 상호작용에 의하여 쉽게 complex를 형성한다. 이러한 성질 때문에 crown ether 화합물을 양이온의 ionophore로서 이용할 수 있다. Crown ether 화합물 중에서 15-crown-5의 cavity는 1.7~2.2Å이며, 이 화합물 자체는 K⁺보다도 오히려 Na⁺의 diameter (1.90Å)와 비슷하다.^[31] 그러나 그 유도체인 benzo-15-crown-5는 K⁺와 1:2의 complex를 형성하지만, Na⁺과는 1:1 complex를 이루므로 K⁺과의 안정도상수가

더 큰 것으로 알려져 있다.^[17] 또한 crown ether에 치환기가 도입되거나 polymer 또는 macromolecule에 benzo-15-crown-5가 결합되면, K^+ 와의 안정도상수가 더 커지는 것으로 알려져 있다.^[32] 따라서 Na^+ 의 선택계수는 1보다도 작지만, 비교적 큰 값을 가지게 된다. 그리고 Ca^{2+} 의 diameter(1.98Å)는 Na^+ 과 매우 비슷하므로 선택계수가 다소 큰 값을 나타낸다. 그러나 Li^+ (1.20Å), Mg^{2+} (1.30Å) 및 Rb^+ (2.96Å) 등의 이온 diameter가 benzo-15-crown-5의 cavity와 매우 다르기 때문에^[31] 선택계수가 작은 것으로 생각된다.

4. K^+ -ISFET의 장기안정성

K^+ -ISFET의 장기안정성을 조사하기 위하여 최적 성능의 K^+ -ISFET를 사용하여 5.0×10^{-3} M의 K^+ 의 표준용액에 대하여 매일 3회씩 출력전압을 측정하고, 평균값을 구하여 방치시간에 따라 도시하면 Fig. 7에 나타내었다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 측정개시일로부터 50일까지는 K^+ -ISFET의 출력전압이 거의 일정하였으나, 그 이후에는 다소 감소하였다. 이러한 사실로부터 이 센서를 제조한 다음 50일까지는 성능이 거의 변화하지 않으므로 이 센서의 수명은 약 50일로 추정할 수 있다. 이 결과를 Moss 등^[14]의 14일, Haemmerli 등^[15]의 10~15일, Matsuo 등^[16]의 7일, 그리고 본인 등^[29]의 약 20일 등과 비교하여 보면, 이 센서의 장기안정성이 약 2.5~7배에 달한다. 이것은 화학적으로 수식한 센서가 가지는 일반적인 장점 중의 하나이다.^[33]

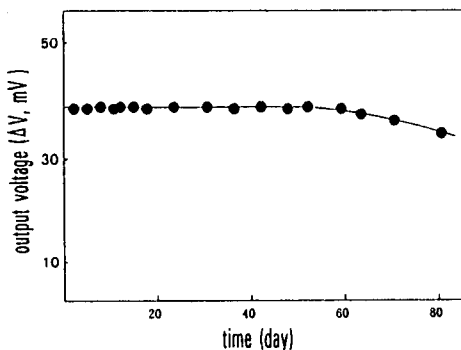


그림 7. 4'-Aminobenzo-15-crown-5를 수식한 K^+ -ISFET의 5.0 mM의 K^+ 표준용액에 대한 출력전압의 장기안정도

Fig. 7. Long term stability of output voltage of a K^+ -ISFET modified with 4'-aminobenzo-15-crown-5 for 5.0 mM of potassium ion standard solution.

IV. 결 론

4'-Aminobenzo-15-crown-5로써 pH-ISFET의 게이트를 화학적으로 수식하여 새롭게 만든 K^+ -ISFET는 pH에 대하여 30 mV/decade의 감응기울기를 나타내었으며, 감응시간은 3분 이상이었다. 또한 K^+ 에 대하여는 19.5 ± 0.2 mV/decade의 감응기울기를 나타내었고, 감응시간은 약 3분으로서 비교적 길었다. 이 센서의 직선감응범위는 $2.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ M이었으며, Na^+ , NH_4^+ 및 Ca^{2+} 등의 이온에 대하여 비교적 큰 선택계수를 나타내었다. K^+ -ISFET의 장기안정성은 매우 개선되었으며, 그 수명은 약 50일 정도로 추정되었다.

참 고 문 헌

- [1] D.M. Band, J. Kratochvil, P.A. Poole Wilson, and T. Treasure, *Analyst*, 103, 246, 1978.
- [2] H. Tamura, K. Kimura, and T. Shono, *Anal. Chem.*, 54, 1224, 1982.
- [3] K. Suzuki, H. Aruga, and T. Shirai, *ibid.*, 55, 2011, 1983.
- [4] K. Kimura, A. Ishikawa, H. Tamura, and T. Shono, *J. Chem. Soc. PERKIN TRANS. II*, 447, 1984.
- [5] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, *Annual Book of ASTM Standards, Water and Environmental Technology*, Amer. Soc. Testing and Materials, Philadelphia, Pa, Volume 11.01, 1986.
- [6] P. Bergveld, *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, BME-17, 70, 1972.
- [7] P. Bergveld and N.F. DeRooij, *Sensor and Actuators*, 1, 5, 1981.
- [8] J.N. Zemel, *Anal. Chem.*, 47, 255, 1975.
- [9] S.D. Moss, C.C. Johnson, and J. Janata, *IEEE BME-25*, 49, 1977.
- [10] T. Matsuo and M. Esashi, *Denki Kagaku*, 50, 64, 1982.
- [11] Y. Hanazato, M. Nakako, and S. Shiono, *IEEE Trans. Electron Devices*, 33, 47, 1986.
- [12] Y. Hanazato, K. Inatomi, M. Nakako, S. Shiono, and M. Maeda, *Anal. Chim. Acta*, 212, 49, 1988.

- [13] Y. Miyahara and T. Moriizumi, *Sensor and Actuators*, 7, 1, 1985.
- [14] S.D. Moss, J. Janata, and C.C. Johnson, *Anal. Chem.*, 47, 2238, 1975.
- [15] A. Haemmerli and J. Janata, *ibid.*, 52, 1179, 1980.
- [16] T. Matsuo and H. Nakajima, *Proc. Int. Meet. Chem. Sens.*, Bordeaux, 1986.4, pp.423-426.
- [17] R. Ungaro, B. El Haj, and J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 5198, 1976.
- [18] B.K. Son, Ph.D. thesis of Texas Tech Univ., 1985, pp.37-39.
- [19] M.S. Wrighton, *Science*, 231, 32, 1986.
- [20] S. Nakamoto, N. Ito, T. Kuriyama, and J. Kimura, *Sensor and Actuators*, 13, 165, 1988.
- [21] M. Mascini and G.G. Guilbault, *Anal. Chem.*, 49, 795, 77.
- [22] 이광만, "생체의 혈액 pH측정을 위한 ISFET 마이크로프로브", 경북대 박사학위논문, 1986. 12. p.25.
- [23] S.D. Yu, J.K. Shin, Y.H. Lee, and J.H. Lee, *Res. Rev. Kyungbook Nat'l. Univ.*, 36, 461, 1983.
- [24] 최광돈, "K⁺-ISFET의 제조 및 그 동작특성", 경북대 석사학위논문, 1984.5, pp.9-13.
- [25] 손병기, "감이온 전장효과 트랜지스트", 대한전자공학회지, 18권5호, 22-29(1981).
- [26] 서화일, "ISFET 요소센서와 신호처리회로의 단일칩 집적", 경북대 박사학위논문, 1990년 12월, pp.23-27.
- [27] R.G. Bates, *Determination of pH, theory and practice*, Wiley-Interscience, New York, 1973, Chap.3.
- [28] 이홍락, 분석화학, 형설출판사, 대구, 1989, p. 700.
- [29] H.L. Lee, J.H. Yun, and S.T. Yang, to be published.
- [30] J. Koryta, *Ion-Selective Electrode*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1975, Chap.2.
- [31] Reference 18의 pp.5-6.
- [32] P.D. Beer, E.L. Tite and A. Ibbotson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2691, 1990.
- [33] R.W. Murray, A.G. Ewing and R.A. Durst, *Anal. Chem.*, 59, 379A, 1987.

著 者 紹 介



李 興 洛

1966년 2월 경북대학교 문리과 대학 화학과, 이학사. 1968년 2월 경북대 대학원 화학과, 이학 석사. 1979년 일본 경도대학 이학부 화학교실 박사과정, 이학 박사. 1972년~1987년 경북대학교 자연대 화학과 전강, 조교수, 부교수. 1987년~현재 경북대학교 자연대 화학과 교수.



梁 昇 泰

1979년 2월 경북대학교 문리과 대학 화학과, 이학사. 1981년 2월 경북대 대학원 화학과 석사과정, 이학석사. 1990년 2월 경북대 대학원 화학과 박사과정, 이학박사. 1991년 6월~1992년 6월 경북대 센서기술연구소 연구원. 1992년 7월~현재 미국 The University of Kentucky, Postdoctoral Fellow.



尹 鍾 勳

1982년 2월 경북대학교 자연대 화학과, 이학사. 1984년 2월 경북대 대학원 화학과 석사과정, 이학석사. 1987년 8월 경북대 대학원 화학과 박사과정, 이학 박사. 1987년 4월~1992년 3월 경북대 환경과학연구소 조교. 1992년~현재 경북대 센서기술연구소 연구원.



鄭 東 淑

1991년 2월 경북대학교 자연대 화학과, 이학사. 1991년 6월~현재 경북대 센서기술연구소 연구원.



孫炳基

1960년 3월 경북대학교 사범대학 물리학과 이학사 학위취득. 1962년 2월 경북대학교 대학원 물리학과 이학석사 학위 취득. 1981년 2월 동대학원 이학박사 학위 취득. 1976년~현재 경북대학교 전자공학과 교수. 1979년 8월~1980년 8월 University of Arizona, Microelectronics 연구소 객원교수. 1982년 5월~1984년 1월 한국전자기술연구소 위촉책임 연구원. 1983년 1월~1983년 2월 上智대학 전기전자과 객원교수. 1988년 7월~1990년 6월 경북대학교 전자기술연구소 소장. 1990년 4월~현재 센서기술연구소 소장. 주관심분야는 센서공학 전반.