

論文2000-37SC-4-7

능동형 박막 광도파로 칼슘 이온 센서의 개발 (Development of Active thin Film Optical Waveguide Ca²⁺-ion Sensor)

李水美*, 姜信元*
(Su-Mi Lee and Shin-Won Kang)

요 약

고분자 이온 감응막을 광도파로로 이용한 새로운 형태의 센서소자를 제작하여 칼슘이온의 농도 변화에 따른 그 특성을 평가하였다. 광도파로 소자는 실리카 유리기판에 기존의 반도체 사진식각법 (photolithography)을 이용하여 도파로가 형성되어질 부분을 에칭한 후 감지막을 스펀코팅법으로 코팅하여, 그 자체를 도파로로 이용한 고속 응답의 새로운 형태의 센서소자를 제작하였다. 도파로로 사용된 감지막은 칼슘이온에 대해 특이성을 가지는 변색성 이온감응물질인 ETH5294, 중성이온감응물질인 K23E1, anionic site인 NaTm(CF₃)₂PB, 가소제인 DOP 및 PVC-PVAC-PVA 폴리머를 THF 용매에 녹여 스펀 코팅법으로 제작하였다. 여러 가지 변수에 따른 센서의 특성을 평가하기 위하여 도파로의 두께(즉, 감지막의 두께), 변색성 이온감응물질의 농도, 각 모드 변화에 따른 센서의 감응특성을 비교 평가하였다. 제작된 센서는 칼슘이온에 대해 1×10⁻⁶~1M의 측정 범위를 가지며, 1×10⁻⁴~1×10⁻¹M 영역에서 선형성을 가지며, 기존의 광학적 측정 방법인 분광분석법에 비해 높은 감도를 나타냄을 확인하였다.

Abstract

A new functional organic thin film optical waveguide ion sensor is designed, which can select a specific ion, i.e., Ca²⁺-ion. The sensing membrane was composed of PVC-PVAC-PVA copolymer matrix based on anionic cation-selective chromoionophore(ETH5294), neutral ionophore(K23E1), anionic site and plasticizer and it was coated on the etched glass substrate as embedded type optical waveguide itself. The sensor sensitivity dependence on waveguide length and thickness, contence of chromoionophore, and each mode was investigated. And this sensor could detect Ca²⁺ ion in concentrations ranging from 1×10⁻⁶~1M(with 0.05M tris-HCl buffer solution of pH7.4) by measuring the absorbance change at 514nm of light. Utilizing thin film membrane, the fast response time and high sensitivity are obtained. Also, it is expected that this sensor can be applied to various biochemical important ions.

I. 서론

최근 생체 환경에 대한 광학적, 흡수(투과) 특성을 측정하기 위해 생체 물질의 변화나 응답을 측정하는

* 正會員, 慶北大學校 센서工學科

(Dept. of Sensor Engineering, Sensor Technology Research Center, Kyungpook National University)

接受日字:1999年9月10日, 수정완료일:2000年6月26日

기술의 연구와 중요성이 인식되고 있다. 특히, 임상진단용 의료용 센서 및 환경오염의 진단을 위한 여러 가지 금속이온들의 검출에 대한 연구의 필요성이 크게 대두되며 현재까지 활발히 진행되어져 오고있다. 다양하게 요구되어지고 있는 의료용 센서 분야 중에서도 혈액 내의 각종 전해질의 측정은 건강 진단의 기본이라 할 수 있으며 혈액 내에 존재하는 생체 관련 물질 중 생체 내의 대사와 조절 기능에 직, 간접적으로 관련된 K⁺, Ca²⁺, Na⁺ 및 Cl⁻ 등과 같은 전해질의 측정은 주로 이온 선택성 전극(ISE), 금속 전극과 같이 전

기적인 방법을 이용하거나 분광 광도계를 이용하여 정량화 되어왔다. 그러나 이러한 방법들은 장비가 고가이며 용적이 클 뿐만 아니라 복잡한 전처리 과정 및 고농도에서의 비선형성 및 분석시간이 길고 사용의 까다로움 등으로 인해 짧은 시간에 많은 시료를 처리하여야 하는 생체 분석용 방법으로는 적합하지 않다. 그 외, 생체용 화학센서로서 많이 연구되고 있는 광섬유 optode형 센서는 광섬유가 갖는 장점과 더불어 전기적인 센서에 있어서 필수적인 참조전극을 필요로 하지 않으며 센서 감지부에 직접적으로 광기능성 재료를 이용함으로써 다양한 분석 대상 물질에 대한 응용성 확보가 용이하며 여러 분야에서 활발한 연구가 진행되고 있다^[1-5]. 그러나 이러한 optode 또한 대부분 광섬유 말단에 센싱부를 고정하여 투과광의 특성 변화를 측정하는 구조로서 실제적인 응용에 있어서, 주위 환경의 영향(간섭 및 산란)이 크고, 흡광도가 적은 미량이온들을 감지할 경우에 감응면적이 작음으로 인해 아주 낮은 감도와 큰 잡음을 나타낸다^[6-8].

한편 광도파로형 화학센서^[9-12]는 ISE(Ion Selective Electrode)나 optode에 대체되어질 수 있을 뿐만 아니라, 고감도 및 집적화가 가능한 등의 장점을 가지고 있다. 이러한 광도파로형 소자는 기존의 광통신에 있어서 광의 전달 및 변조를 위해 주로 이용되어져 왔으나 본 연구에서는 이를 화학 물질의 검출을 위한 센서소자로서 이용하고자 한다. 박막 광도파로법은 전파모드의 선택에 따른 목적 영역만의 광을 도파시킴으로써 종래의 분광법에 문제가 되는 타영역으로부터의 광산란, 주변광 흡수등의 영향을 최소화시킬 수 있다^[9-12].

한편, 광화학 이온센서들은 대개가 특이이온들에 대한 특이성을 가지는 이온감응물질과의 인식과정에서 유발되는 흡광, 발광등의 화학·생물학적 광학성질의 변화를 이용하고 있다. 임상 및 환경분야에 있어 중요한 여러 가지 특정 이온들에 대해 특이성을 가지는 이온감응물질에 관한 많은 연구가 진행되고 있으며, 이미 많은 물질들이 개발되어져 있다. 이러한 이온 감응 물질들은 보통 분광분석법^[3] 및 광섬유를 이용한 측정 시스템에 의해 이온을 감지하는데 주로 사용되어져 왔다.

따라서 본 연구에서는 광화학 이온센서에 있어서, 위에서 언급한 광도파로 소자의 장점 및 이온감응물질을 이용한 센서의 장점들을 접목한 칼슘이온에 대해 특이성을 가지는 물질로 널리 알려진 변색성 이온감응물질 ETH5294^[1-3] 및 이온감응물질인 K23E1을 포함

한 이온감응막 자체를 광도파로로 이용한 능동형 유기 박막 광도파로형 이온센서를 제작하여 그 특성을 평가하였다. 본 소자는 기존의 광도파로층 위에 감지막을 버퍼층으로 이용한 소자에 비해 고감도, 빠른 응답특성 및 제작이 용이한 등의 장점을 가진다.

본 센서는 $1 \times 10^{-6} \sim 1M$ 농도 범위의 $CaCl_2$ 용액에 대해 그 특성을 평가하였으며, 도파로(감지막) 두께변화, 모드 변화 및 변색성 이온감응물질에 근거한 감지막의 조성비 변화에 따른 센서의 응답특성 및 타이온에 대한 간섭효과를 측정하였을 뿐만 아니라, 기존의 투과법^[3]과 응답특성을 비교하여 본 센서의 유효성을 검토·고찰하였다.

II. 실험

1. 유기박막 광도파로 제작

도파로 기판을 제작하기 위해 6:1 BHF(Buffered hydrofluoric acid)에서 사진 식각법으로 실리카 유리 기판(76mm×26mm×1mm, 514nm 파장에서 굴절율=1.46)을 길이 15mm, 폭 26mm의 도파로로 에칭하고, 에칭된 부분에 실험 2-2에서 제작된 이온 감응용액을 스핀 코팅법으로 감지막을 형성하여 유기박막 광도파로를 제작하였다. 이때 도파로의 두께는 에칭 깊이에 따라 결정되어지고 본 실험에서는 약 1.2 μm 와 2.0 μm 의 두께로 제작하였다.

2. 이온 감지막 제조

변색성 이온감응물질에 근거한 감지막은 2wt.% ETH5294 (Fluka AG.; 변색성 이온감응물질), 6wt.% K23E1 (Dojindo Lab.; 중성이온감응물질^[4-5]), 4.5wt.% Dioctylphthalate (이하 DOP, Aldrich; 가소제), 30wt.% PVC-PVAC-PVA(91:3:6)공중합체 (Aldrich)를 Tetrahydrofuran(이하 THF, 99%)용매에 혼합하여 칼슘이온 감응용액을 제작하였다. 감응용액을 이미 준비된 도파로 기판에 스핀 코팅하여 박막을 형성하고, 90℃의 오븐에서 약 30분간 건조시켜 유기 박막 광도파로를 제작하였다. 제작된 유기박막 광도파로의 굴절율은 프리즘 결합법^[13-14]으로 측정된 결과 약 1.51($\lambda=514$ nm에서)이었다.

3. 실험장치 및 측정

그림 1에 본 실험에서 사용된 실험장치의 모식도를

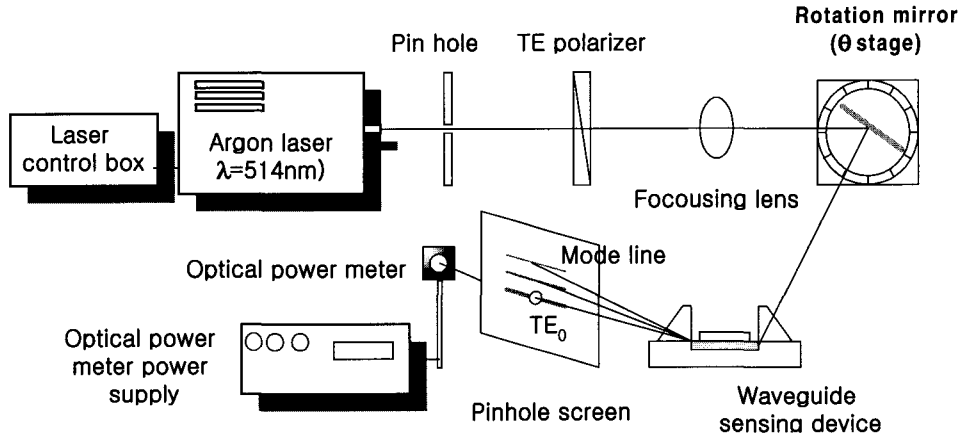


그림 1. 실험 장치도

Fig.1. Schematic diagram of the experimental setup.

나타내었다. 광원은 514 nm 파장의 아르곤 레이저 (Coherent 사, M532)를 사용하였으며, 광결합을 위해서는 2개의 직각 프리즘을 각각 광결합 및 광출사를 위해 사용한 프리즘 결합법을 이용하였다. 유리기관에 형성된 광도파로 및 프리즘의 고정 및 광결합각의 미세 조절을 위해 x-y-z 스테이지에 고정화하고 광원으로부터 나온 광은 TE 모드만을 필터하기 위해 편광기를 통과 시키고, 광결합 효율을 높이기 위해 집광렌즈 및 핀홀($\phi=1\text{ mm}$)을 통과시켰다. 프리즘을 통해 출사된 광은 각각 측정하고자 하는 모드만의 광출력을 선택적으로 검출하기 위해 핀홀 스크린을 통과시켜 광강도계 (Omnichrome Labmaster)에서 출력광의 강도를 측정하였다.

우선 실험을 위해 준비된 감지막을 pH7.4의 0.05 M Tris-HCl 완충용액으로 완전히 평형상태로 만들어주면 수소이온에 의해 프로톤화 (protonation)되고 이때 출력광 PB를 측정하여 기준값으로 사용하였다. 완충용액을 제거하고, $1 \times 10^{-6} \sim 1\text{ M}$ 의 CaCl_2 수용액을 각각 flow pump를 이용하여 시료 충전셀 내로 주입시킨 후 각각의 출력광 PS를 측정한다. 여기서, 센서 응답 즉, 흡광도 $A = -\log(P_S/P_B)$ 로 정의한다.

III. 결 과

1. 감지막의 분광특성

자외-가시광 분광분석기 (Simazu Co.)를 이용하여 가시광 영역에서 변색성 이온감응물질 ETH5294를 포함한 감지막에 대해 분광특성을 조사하였다. 변색

성 이온감응물질인 ETH5294에 근거한 감응성 용액을 실피카 유리 기관 위에 스핀 코팅하여 약 $6\mu\text{m}$ 두께로 막을 형성하여 CaCl_2 수용액 $1 \times 10^{-5} \sim 1\text{ M}$ 과 0.05 M Tris-HCl 완충용액에 대해 탈프로톤화 (deprotonation)된 상태와 프로톤화된 상태의 흡광도 변화를 그림 2에 나타내었다^[9]. 그림에서 보듯이 프로톤화된 상태에서는 660 nm와 612 nm파장에서 최고 흡광도를 나타냈으며, 탈프로톤화된 상태에서는 558 nm에서 최고 흡광도를 나타내었다. 또한 탈프로톤화된 상태에서, 각각의 농도에 대해 흡광도 변화를 비교해 볼 때 514 nm파장에서 명확한 흡광도 변화를 볼 수 있다.

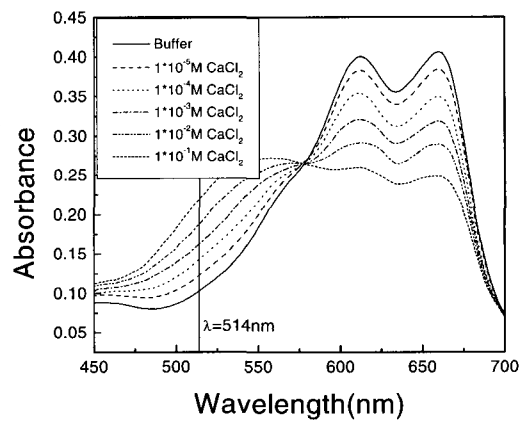


그림 2. ETH5294에 근거한 공중합체 유기박막의 흡수 스펙트럼(막두께 : $6\mu\text{m}$)

Fig. 2. Absorbance spectra of copolymer matrixed organic thin film membrane based on ETH5294 (membrane thickness: about $6\mu\text{m}$).

따라서 본 실험에서는 변색성 이온감응물질인 ETH 5294에 근거한 감지막에 대해 흡광특성이 좋은 514 nm파장의 광원을 사용하여 측정샘플인 Ca^{2+} 이온농도에 대해 센서의 응답특성을 조사하였다. 또한 타이온에 대한 분광분석 결과를 바탕으로 상대 흡광도 비를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 K^+ , Na^+ , Mg^{2+} 및 Li^+ 에 대해서 거의 간섭을 받지 않음을 확인하였고, Ca^{2+} 이온에 대해서는 다른 이온에 비해 상대적으로 큰 감도 변화를 나타내어 타이온에 대해 간섭효과를 무시할 수 있음을 확인하였다.

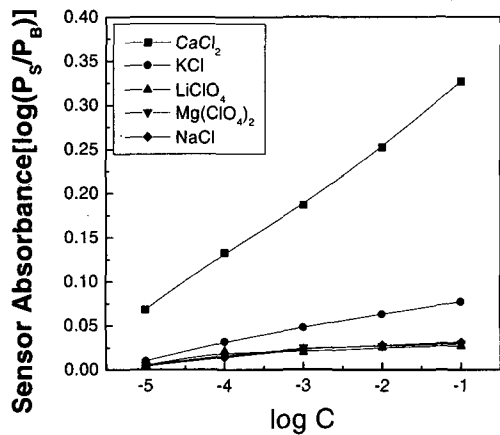


그림 3. $CaCl_2$, KCl , $LiClO_4$, $Mg(ClO_4)_2$, $NaCl$ 에 대한 UV-Vis. 분광분석 스펙트럼에 의한 상대 흡광도 (C:샘플용액의 몰농도)

Fig. 3. Relative absorbance for the absorbance spectra of the $CaCl_2$, KCl , $LiClO_4$, $Mg(ClO_4)_2$, $NaCl$.

2. 센서의 응답특성

그림 4에 프리즘 결합법에 의해 유기 박막 광도파로에서의 도파사진과 그에 따른 모드사진을 나타내었다. 그림 4(a)는 도파로 두께가 약 $1.2 \mu m$ 에서 광이 도파되는 모습을 보여주고 있으며, 그림 4(b)는 그에 따른 모드라인이 두 개가 나타남을 보여주고 있다.

그림 5는 도파로의 두께가 각각 $1.2 \mu m$ 및 $2.0 \mu m$ 인 소자에 대해 TE0 및 TE1 모드에 대한 센서의 응답 특성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Ca^{2+} 이온의 농도변화에 따른 흡광도 변화는 $1 \times 10^{-5} \sim 1 M$ 의 넓은 영역에서 Ca^{2+} 이온 농도의 측정이 가능하였으며, $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} M$ 농도에서 선형성을 나타내었다. 그림 5는 동일 조성비에 대해 두께가 $2.0 \mu m$ 인 도파로에 대한 모드 변화에 따른 흡광도 변화를 나타내었다.

고차모드에서 감도가 향상됨을 알 수 있는데, 이것은 고차모드일수록 각 층의 경계면에서의 전반사 횟수가 많아짐으로 인해 그만큼 광경로 길이가 길어짐으로 해서 흡광면적이 넓어지기 때문인 것으로 해석되어진다. 막 두께 변화에 따른 흡광도 변화를 나타낸 것으로서 감지막의 두께가 얇을수록 감도가 향상됨을 알 수 있으며, 이 또한 감지막의 두께가 얇을수록 광경로가 길어지기 때문으로 해석된다. 감지막의 두께가 두꺼울수록 모드 변화에 따른 흡광도의 변화가 작아지는데 이는 두께가 두꺼워짐에 따라 상대적으로 광경로 길이의 차가 무시할 만큼 작아지기 때문이다. 따라서 센서의 감도는 감지막의 두께에 반비례하고, 고차모드일수록 감도가 향상되며, 두께가 두꺼워짐에 따라 모드 변화에 따른 흡광도 변화도 작아짐을 알 수 있다.

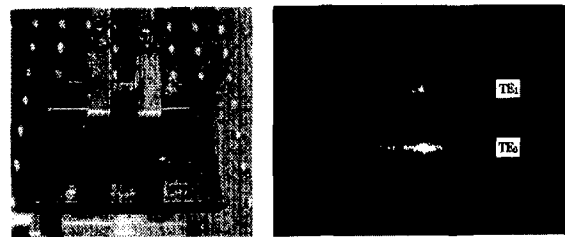


그림 4. 유기박막 광도파로 (a) 광도파 사진, (b)도파모드 사진

Fig. 4. The organic thin-film optical waveguide. (a)The photograph of waveguiding, (b) photograph of mode line.

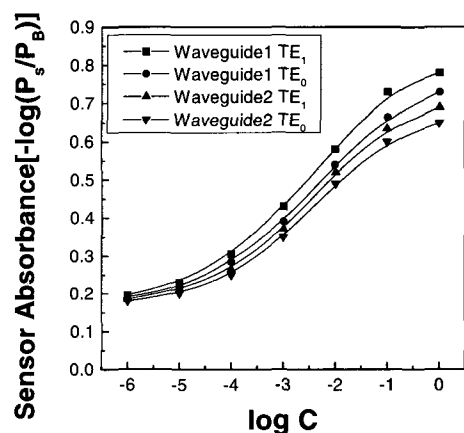


그림 5. 도파로의 두께 (waveguide1: $1.2 \mu m$, waveguide 2: $2.0 \mu m$) 및 모드에 따른 센서의 감도 특성

Fig. 5. Absorbance change of sensor according to the each mode and waveguide thickness (waveguide1: $1.2 \mu m$, waveguide2: $2.0 \mu m$).

또한 그림 5에서 보는 바와 같이 변색성 이온감응 물질인 ETH5294의 전체 비율 변화에 따른 센서소자의 흡광도 변화를 측정된 결과 그림5에서 보는 바와 같이 ETH5294의 양이 증가함에 따라 흡광도 역시 증가함을 알 수 있다.

감지막이 샘플에 대한 응답시간은 샘플주입 후 5 초 이내에 급격한 흡광도 변화를 나타내었으며, 95% 응답시간은 약 1분 이내였다. 또한 반응이 끝난 후 감지막이 완충용액 (pH7.4, 0.05M Tris-HCl)에서 수소이온(H+)과 결합하여 초기 상태의 흡광도로 회복되는 시간은 1분 이내였다.

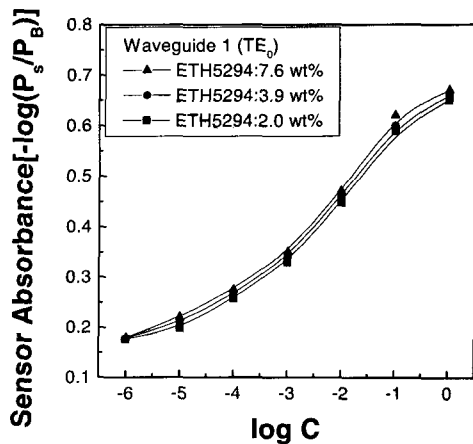


그림 6. ETH5294의 양의 변화에 따른 센서의 흡광도 변화 (도파로 두께 : 1.2 μm)

Fig. 6. Absorbance change of sensor for the variation amount of ETH5294 (thickness of waveguide: 1.2 μm).

3. 투과법과 유기박막 광도파로의 응답특성 비교

그림 7에 투과법(spectrophotometry)와 유기박막 광도파로법에 의한 센서의 응답특성을 비교하여 나타내었다. 먼저 투과법은 감지막을 1 μm 두께로 스핀 코팅하여 분광분석기를 이용하여 흡광도를 측정하였고, 유기박막 광도파로는 약 1.2 μm 정도의 두께로 박막을 형성하여 프리즘 결합법을 이용하여 흡광도를 측정하였다. 그림에서 보듯이 투과법에 비해 유기박막 광도파로를 이용한 것이 약 4배 이상의 우수한 감도를 나타내었으며, 측정 범위 또한 10⁻⁶M까지로 투과법에 비해 넓은 것을 알 수 있었다. 또한 그림 2에서와 같은 분광분석법에 의해 명확한 감도 변화를 확인하기 위해서는 약 4 μm이상의 충분한 두께 또는 더 많은 양의 이온감응물질이 요구되어진다.

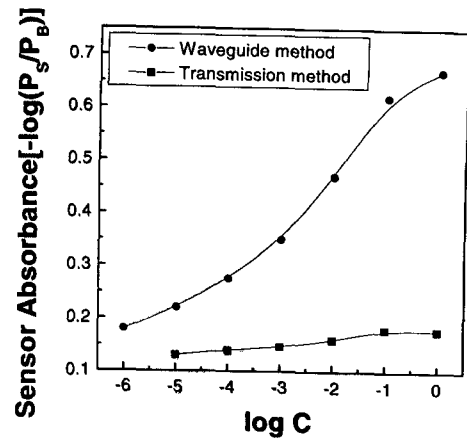


그림 7. 투과법과 유기박막 광도파로법에 의한 흡광도 비교

Fig. 7. The comparison of absorbance between transmission method and waveguide method.

IV. 결 론

본 연구에서는 기존의 분광분석기를 이용한 투과법이 갖는 근본적인 단점인 주위 환경의 영향 (간섭 및 산란)이 크고, 낮은 감도와 큰 잡음비를 개선한 능동형 유기박막 광도파로 센서를 제안하였다. 투명한 유전체 유리기판을 6:1 BHF(buffered hydrofluoric)를 이용한 기존의 사진 식각법으로 기판을 제작하고 그 위에 특정이온에 대해 선택적으로 반응하는 물질을 포괄법으로 고정화한 감지막을 스핀 코팅법으로 형성한 새로운 형태의 유기박막 광도파로 Ca²⁺ 이온센서를 제작하여 그 특성을 평가하였다.

본 센서는 감지막 자체를 도파로로 이용한 3층 구조의 능동형 박막 광도파로 소자로서 종래의 optode 형 소자 및 투과법에 비해 고감도의 특성을 보여주었으며, 10⁴ order의 넓은 농도 범위에서 선형성 및 빠른 응답 특성을 나타내었다.

참 고 문 헌

[1] K. Seiler, W. E. Morf, B. Rusterholz and W. Simon, "Design and Characterization of a Novel Ammonium Ion Selective Optical Sensor Based on Neutral Ionophores", *Analy. Scien.*, vol. 5, pp. 557-561, 1989.

- [2] S. Ozawa, Peter C. Hauser, K. Seiler, Susie S. S. Tan, W. E. Morf, and W. Simon, "Ammonia-Gas-Selective Optical Sensors Based on Neutral Ionophores", *Anal. Chem.*, **vol. 63**, pp. 640-644, 1991.
- [3] U. E. Spichiger, D. Freiner, E. Bakker, T. Rosatzin and W. Simon, "Optodes in clinical chemistry: potential and limitations", *Sensors and Actuators B*, **vol. 11**, pp. 263-271, 1993.
- [4] K. Watanabe, E. Nakagawa, H. Yamada, H. Hisamoto, and K. Suzuk, "Lithium Ion Selective Optical Sensor Based on a Neutral Ionophore and Lipophilic Anionic Dye", *Anal. Chem.*, **vol. 65**, pp. 2704-2710, 1993.
- [5] W. E. Morf, K. Seiler, B. Rusterholz, and W. Simon, "Design of a Calcium-Selective Optode Membrane Based on Neutral Ionophores", *Anal. Chem.*, **vol. 62**, pp. 738-742, 1990.
- [6] D. A. Stephens and P. W. Bohn, "Long path length absorption measurements in thin dielectric films", *Anal. Chem.* **vol. 59**, pp. 2563-2566, 1987.
- [7] R. Narayanaswamy and F. Sevilla III, "Optical fiber sensors for chemical species", *J. Phys. E* **21**, pp. 10-17, 1988.
- [8] W. F. Love and L. J. Button, "Optical characteristics of fiber optic evanescent wave sensors", in *Chemical Biochemical and M.T. Wlodarczyk, eds., Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.* **vol. 990**, pp. 175-180, 1988.
- [9] S. W. Kang, K. Sasaki and H. Minamitani, "Sensitivity analysis of a thin-film optical waveguide biochemical sensor using evanescent field absorption", *Appl. Opt.*, **32**, pp. 3544-3549, 1993.
- [10] S. S. Saavedra and W. M. Reichert, "A flow cell for mode specific, integrated optical waveguide spectroscopy in aqueous superstrates", *Appl. Spectrosc.*, **vol. 44**, pp. 1420-1423, 1990.
- [11] P. H. Paul, and G. Kychakoff, "Fiber-optic evanescent wave methane gas sensor using optical absorption for the 3.392- μm line of a He-Ne laser", *Opt. Lett.*, **12**, pp. 437-439, 1987.
- [12] S. W. Kang, "Biochemical sensing by evanescent field absorption on thinfilm integrated optical waveguide", *SICE '91*, July 17-19, Yonejawa, pp. 931-934, 1991.
- [13] R. Ulrich and R. Rorge, "Measurement of thin film parameters with a prism coupler", *Appl. Opt.*, **vol. 12**, pp. 2901-2908, 1973.
- [14] S. T. Kirsch, "Determining the refractive index and thickness of thin films from prism coupler measurements", *Appl. Opt.*, **vol. 20**, pp. 2085-2089, 1981.

저 자 소 개



李水美(正會員)

1972년 9월 5일생, 1995년 대구 효성가톨릭대학교 물리학과 졸업 (이학사), 1997년 경북대 센서공학과(공학석사), 1999년 경북대 센서공학과(박사수료), 현재 동대학원 박사과정. 세부연구분야 :

광섬유 및 평판형 광도파로소자, 화학 및 바이오 센서, 미각센서

姜信元(正會員) 第36卷D編第7號 參照
현재 경북대 센서기술연구소, 센서공학과 부교수