

바이오 환경측정용 선택적 금속이온 감지 막의 특성 연구

A Study on Selective Metal Ion Sensing Membrane for Bio Environment Measurement

박형준*, 장갑수, 김인수*

Hyung-Jun Park*, Gab-Soo Jang, In-Su Kim*

Abstract

In this study, the research processed with a chemical sensor for measuring trace amount of heavy metal ions which is based on the requirements of the efficient sensing technology as recent equipment is applies molecular system in the chemical sensing section that can precisely recognizing selective target substance and transmit its data to physical signal as a result. In this research is concentrated on realize highly precise by utilizing SPR sensor application of recognition functional sensing membrane. Consequently, according to DTSQ-dye sensing membrane, the resonance angle from low-concentration to the highest concentration 10^{-4} M of Ag^+ ion is $2.17[^\circ]$ and this result indicating 4.3 times larger resonance angle changes compare to the other metal substance. Based on SQ-dye sensing membrane, the difference of resonance angle between low concentration and the highest concentration 10^{-4} M of Cu^{2+} ion is $2.3[^\circ]$ and this outcome is indicating 4.5 times greater resonance angle change to the other metal substance.

요약

본 연구에서는 화학센서의 개발에 있어서 감지 대상 물질을 정확히 선택적으로 인식하고 그 결과를 물리적 신호로서 발산할 수 있는 분자시스템이 화학센서의 감지부에 도입되고 이러한 기술을 바탕으로 효율적인 감지기술의 개발이 요청되고 있어 미량의 중금속 이온 측정용 화학센서의 연구를 하였다. 본 연구에서는 감지 대상 물질로서 저 농도의 Ag^+ , Cu^{2+} 이온들을 통하여 이들에 대한 선택적인 감지 결과를 SPR 센서를 응용한 인식 기능성 감지 막 제조를 하여 측정대상 금속이온들에 대한 선택적인 측정을 하여 저 농도에서 매우 정밀 하게 감지 가능한 센서시스템을 구현하였다. 이 결과 DTSQ-dye를 이용한 감지 막 측정 결과의 경우 저 농도 Ag^+ 이온에 따른 공명각의 변화는 Ag^+ 이온의 최고농도인 10^{-4} M 까지 공명각의 변화는 $2.17[^\circ]$ 이며, 다른 금속과 비교 시 약 4.3배나 되는 큰 공명각의 변화를 보였고, SQ-dye를 이용한 감지막 측정 결과의 경우 저 농도 Cu^{2+} 이온에 따른 공명각의 변화는 Cu^{2+} 의 최고농도인 10^{-4} M 까지 공명각의 변화는 $2.3[^\circ]$ 이며 다른 금속과의 비교 시 약 4.5배나 되는 큰 공명각의 변화를 보였다.

Key words : Surface plasmon resonance, sensing membrane, Ag^+ ion, Cu^{2+} ion, Bio Environment.

* Dept. of Material & Energy Engineering in Kyungwoon University.

★ Corresponding author

E-mail : iskim@ikw.ac.kr, Tel : +82-54-479-11140

※ Acknowledgment

Manuscript received Dec. 7, 2018; revised Dec. 18, 2018; accepted Dec. 21, 2018

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.

1. 서론

현대 사회는 산업분야의 발달 및 이에 따른 인구수의 증가로 인하여 생성되는 폐기물과 오염물로 인하여 발생하는 토양오염, 수질 등의 오염이 이미 우리사회에서는 여러 가지 문제를 야기하는 등 관심이 날로 증가하는 추세이다.[1-2]

또한 극소 미량의 경우로도 인체에 치명적이며 인체의 신진대사를 파괴하는 여러 가지의 중금속 이온들에 대한 감지 역할 뿐만 아니라 다양한 형태

를 가진 이온 및 작은 규모의 단 분자를 센싱 하기 위한 화학센서의 연구 및 개발이 진행되고 있다. 현재 환경측정용, 식의약품응용 등에 광범위하게 사용되고 있다.[3-4] 이 중에서 이온선택성 전극을 이용한 측정법, 광학적으로 분석 가능한 측정 방법 등이 시중에 판매되고 있다. 하지만 이러한 상용화된 제품들은 가격이 고가이며, 측정에 따른 분석 시간이 긴 단점이 있다. 또한 사용상의 불편함도 있다. 따라서 이러한 해결점으로서 소형화, 경량화, 양산화 등의 장점과 아주 작은 극소량의 측정 또한 가능하고 이러한 기술을 기반으로 하는 새로운 물질의 분석을 위한 환경측정용 시스템의 개발이 요구되어 지고 있다. 따라서 이러한 노력의 결과를 살펴보면 표면 플라즈몬 공명(Surface Plasmon Resonance, SPR)형 센서의 이용이 현재 연구개발 진행 중 이다.[5-6]

물리학 측면에서 보면 표면 플라즈몬(SPR) 현상은 입사광에 의해서 매질의 표면에서 발생하는 굴절률의 변화를 응용하는 기술로서 최근 많이 유용되는 광학 기술 중 하나이다. 다시 정리하면 매질의 표면에서의 어떠한 물리적인 현상에 있어서도 물리적인 양의 변화가 굴절률의 변화를 유도하면 이러한 경우에 매우 정밀하게 측정할 수 있는 기술 중 하나이다. 즉, 화학센서의 개발에는 감지하고자 하는 대상물질의 경우 정확하게 선택성 있게 감지하고 이러한 결과 값을 물리적인 신호로서 확인 가능한 분자인식용 감지시스템의 도입으로 인하여 어떠한 물질을 인식하는데 중요한 단서를 제공할 수 있다.

따라서 본 논문에서는 환경측정용 감지기술의 개발이 시급 한 바 이러한 점에 착안하여 화학센서의 연구를 진행하게 되었다. 본 연구에서는 감지대상 물질로서 Ag^+ , Cu^{2+} 등의 이온을 설정하고 이에 따른 감지 결과를 광학적 물리량의 변화로서 인식하는 기능성 감지 막을 제조하였다. 결과적으로 측정하고자 하는 각종 금속이온들에 대한 감지능력을 낮은 농도 영역에서도 정밀하게 감지 할 수 있는 센서 시스템을 구현하고자 하였다.

II. 본론

1. 표면 플라즈몬 공명(SPR) 현상의 이해

표면 플라즈몬 공명(SPR) 현상은 금속박막의 표

면 쪽에서 발생하는 전자(Electron)들의 집단적인 진동현상으로 인하여 생성되어 발생하는 표면 플라즈몬 파는 금속물질과 유전체물질의 경계면을 따라 진행되는 표면 발생형 전자기파의 일종이다. 본 논문에서는 빛을 이용하여 금속박막 구조에 표면 플라즈몬을 여기(Excitation)시키기 위하여 광학소자인 프리즘을 이용한 감쇄형 전반사 원리를 이용한 Krestschmann[7-8]의 구조를 응용한 구조를 사용하였다. 이러한 구조는 입사매질 자체를 프리즘으로 하여 프리즘의 맨 밑면에 얇은 금속 박막을 증착(Deposition)하고, 프리즘 내에 임계각 보다 큰 각으로 빛을 입사시키면서 금속박막의 반사도를 측정하는 방법으로서 입사파는 프리즘과 금속박막의 경계지점에서 전반사를 일으키고 이외 소실되는 파는 경계면에서 금속 박막 쪽 으로 지수함수형태로 감소를하게 되며 이에 따른 특정한 입사각과 금속박막의 두께에서 박막의 경계면과 평행한 방향의 입사되는 파의 파수벡터분과 표면 플라즈몬의 파수벡터분의 크기가 같아지므로 입사파와 표면 플라즈몬이 결합하여 금속박막과 공기의 경계면을 따라서 표면 플라즈몬 파가 진행된다.

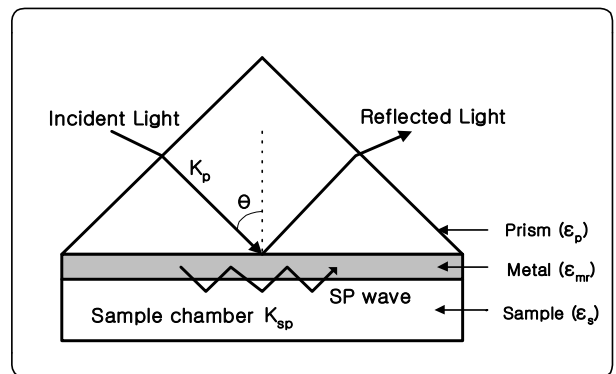


Fig. 1. Kretschmann's Structure Diagram for Surface Plasmon Resonance

그림 1. 표면 플라즈몬 공명을 위한 Kretschmann 구조도

외부에서 전계를 금속과의 경계면에 적용하면 각각 ϵ_0 , ϵ_1 의 유전율에 대한 값을 갖는 두 매질사이의 경계면에서 전기장의 수직방향 성분의 불연속적인 특성으로 식(1)에서와 같이 표면 전하가 유도된다.

$$\sigma = E_{z1} - E_{z0} \tag{1}$$

본 논문에서는 Kretschmann[17]이 제안한 고 굴절률의 프리즘을 이용하여 측정하였다. 일명 Kretschmann 방법은 전반사 조건으로 빛을 입사시킬 때 프리즘의 반사 경계면에서 발생하는 소산장파(Evanescent Wave)의 파수벡터와 이 입사광에 의해 반사막 표면에서 여기 된 플라즈몬 파의 파수 벡터를 공명시키는 방법으로 제안된 구조는 그림 1과 같으며 프리즘의 아래 부분은 전반사막으로 형성된 얇은 금(Au) 박막에서 플라즈몬을 여기 시키고 반사된다. 따라서 SPR 원리는 측정하고자 하는 샘플의 화학량에 따라 감지 막 표면의 유전율이 변화하게 되어 이의 감도를 나타내 주는 결과로서 공명되는 각이 변화되는 현상을 이용하여 정밀한 센서의 개념으로 사용될 수 있다.

2. 금속이온 감지 막의 설계

표면 플라즈몬 공명(SPR) 현상을 이용한 고정밀 측정용 금속이온 감지를 위한 방법으로 대상물질의 화학량이나 물질의 농도에 따른 감지 막 표면의 유전율의 변화량에 기인하는데 이는 양이온과 음이온의 교환 체에 의한 전하-이온 간의 상호작용 및 금속 이온과 감지 막 사이의 정전기적인 인력 또는 금속이온과 리간드의 상호작용[16] 등에 기인한다. 따라서 SPR 원리는 측정하고자 하는 대상물질의 화학량에 따른 감지 막 표면의 유전율의 변화를 유도하여 공명 각이 변하는 현상에 적용된다. 이러한 특정한 금속이온용 선택성 물질을 가지고 고분자 지지체를 형성하고 수용액 상태에서 박막의 형태를 유지하기 위해 Copolymer를 사용하였으며, 금 박막과의 부착력과 박막의 유연성을 높여서 특정금속이온의 감지 효율을 높이기 위하여 Plasticizer를 사용하였다. 박막의 전기적인 상태를 증성으로 유지하는 전기적 균형을 유지하고 안정화를 위하여 음이온 사이트를 사용하여 선택적인 이온 감지 막을 제작하기 위하여 설계하였다. 이러한 막은 센서 칩 위에 고정화하여 시료용액과의 경계면에서 서로 상호작용하여 특정이온에 대한 인식작용을 한다.

III. 실험 및 검증

1. 센서시스템 설계 조건

표면 플라즈몬(SPR) 센서의 전체 시스템은 그림

2와 같은 구조로 설계되었다. 시스템의 광원 부는 4.5[mW]급 레이저다이오드($\lambda=670[\text{nm}]$, Melles Griot Co.)를 사용하였고, 입사되는 빛에 의해 여기 되는 플라즈몬 성분은 전장성분만을 가지고 있어서 표면 플라즈몬 파와 소산파와의 공명 조건을 만들어 주기 위해서 P편광기(Suruga Seiki Co.)를 사용하여 입사되는 빛을 TM 편광으로 만들어 주었다. 이에 따라 편광 된 입사광은 직각 프리즘(굴절률=1.5)에 입사 시키고, 프리즘의 아래 부분에는 센서 칩을 장착하였다. 또한 이 과정에서 프리즘과 센서 칩 사이에는 공기층으로 인한 굴절률의 차를 극복하기 위하여 이물질 오일(굴절률= 1.515~1.517)을 프리즘과 센서 칩 사이에 주입하여 굴절률 차를 보완하였다. 시료용 충전 셀에는 용액이 흐를 수 있도록 마이크로 튜브 펌프를 이용하여 용액의 출입을 제어하였다. 전체 구성 감지 부를 X-Y- θ 회전판 위에 고정시키고 회전판을 이용하여 공명 각을 찾기 위해 입사각의 변화를 주고 측정하였다. 그림 2에서는 본 논문에서 진행한 센서시스템의 개략도를 보여 주고 있다.

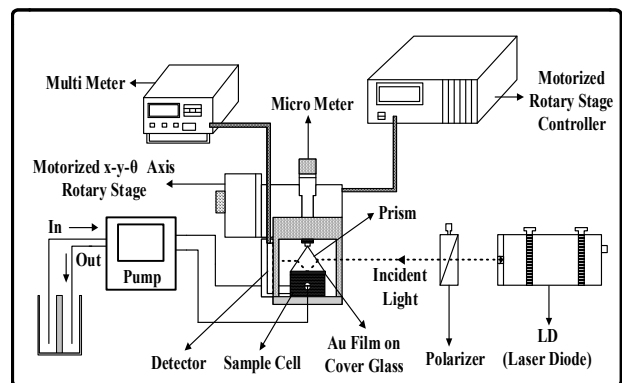


Fig. 2. Schematic of SPR sensor system.

그림 2. SPR 센서 시스템의 개략도

2. 센서 칩의 제조 및 특성

Kretschmann법에서 사용한 직각 프리즘의 빛변에 금속을 증착시켜 플라즈몬을 여기 시키는 방법을 선택할 경우 프리즘 구조상 금속을 증착하기가 어렵고 측정이 끝난 후 세척 시 비효율적인 성질을 가지고 있다. 따라서 본 논문에서는 프리즘과 굴절률 차가 없는 커버글라스를 기판으로 사용하고 이 기판위에 플라즈몬 여기가 쉽고 화학적으로 안정한 금 박막을 증착하여 효율을 높일 수 있도록 하였다. 표 1에서는 금 박막의 증착 시에 필요한 진공 증착 조건에 대한 항목을 보여주고 있다.

Table 1. The condition of Au thin film deposition by vacuum evaporator

표 1. 금 박막의 진공증착 조건

Deposition parameter	
Vacuum	7×10^{-7} [torr]
Time	1 ~ 2 [h]
HV (high voltage)	4 [kV] DC
Ni - Cr (thickness)	30 [Å]
Au (thickness)	500 [Å]

그림 3에서는 본 논문에서 제작된 센서 칩의 개략도를 보여주고 있다. 현미경용 커버 글래스 위에 Ni-Cr층을 증착하고 맨 위층에 Au층을 증착하였다.

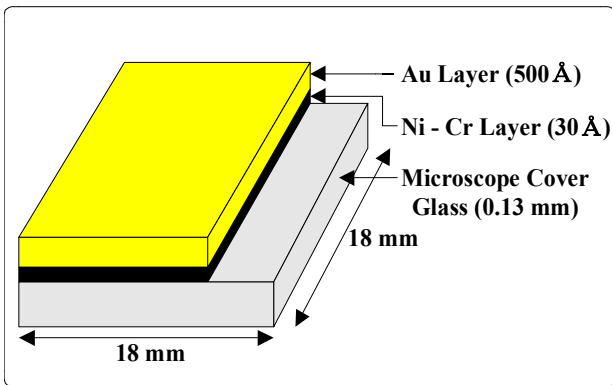


Fig. 3. Schematic of sensor system.

그림 3. 센서 시스템의 개략도

3. 저 농도 측정용 Ag⁺ 이온 측정 감지막 제작

본 논문에서 제작된 센서 칩을 이용하여 저 농도의 Ag⁺ 이온을 검출하기 위하여 금속 이온들에 대한 선택적인 상호작용을 통해 인식결과를 흡광도 변화로서 발산하는 DTSQ-dye와 SQ-dye를 사용하여 금속 이온 감지막을 제작하였다. 그림 4와 5에서는 DTSQ-dye 박막과 SQ-dye 박막의 구조를 각각 보여주고 있다.

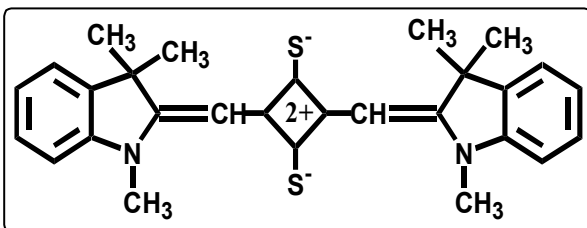


Fig. 4. Structure of DTSQ-dye.

그림 4. DTSQ-dye의 구조

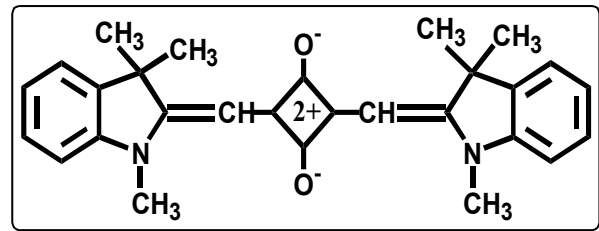


Fig. 5. Structure of SQ-dye.

그림 5. SQ-dye의 구조

그림 6에서는 DTSQ-dye를 포함한 감지막의 두께에 따른 감지막의 두께 측정 결과를 알파-스텝 장비를 이용하여 측정한 결과 2510[Å]를 확인하였다. 그림 7에서는 SQ-dye를 포함한 감지막의 두께 측정 결과를 역시 알파-스텝 장비를 이용하여 측정한 결과 2240[Å]를 확인하였다. 이 결과 DTSQ-dye의 감지막이 좀 더 단차가 확실하게 일어남을 확인하였다.

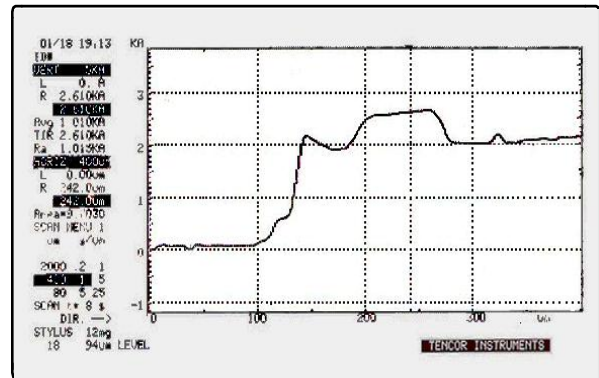


Fig. 6. Thickness of the DTSQ-dye sensing membrane.

그림 6. DTSQ-dye 감지막의 두께 측정 결과

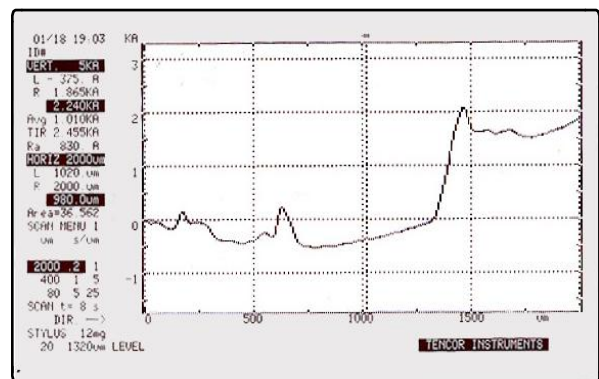


Fig. 7. Thickness of the SQ-dye sensing membrane.

그림 7. SQ-dye 감지막의 두께 측정 결과

4. Ag⁺이온의 감지특성 결과

본 논문에서 제작된 Ag⁺ 이온의 감지시스템으로 다양한 종류의 금속 이온들에 대한 상호작용 및

감지 정도와 선택성을 조사하였다. 그림 8과 9에서와 같이 DTSQ-dye를 이용한 감지 막으로 Ag^+ 이온에 대한 선택성을 알아보기 위하여 Ag^+ 이온 농도에 따른 공명각의 변화와 여러 금속에 이온들에 대한 감지 막의 공명도 변화를 측정하였다. 그 결과 DTSQ-dye를 사용한 감지 막의 이온선택성은 변화가 없는 반면에 Ag^+ 이온에 대해서는 높은 선택성을 보였다.

그리고 그림 10과 11에서는 SQ-dye는 Cu^{2+} 이온에 대해서 공명각의 현저한 변화를 보여 주고 있다. 이러한 실험 결과를 기반으로 SPR형 센서와 선택적 감지 막을 응용하여 저 농도의 중금속을 포함한 용액의 측정이 용이한 고감도 Ag^+ , Cu^{2+} 이온 센서시스템을 제작할 수 있다.

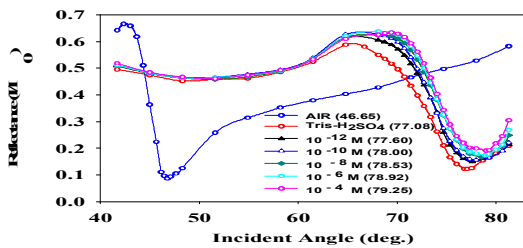


Fig. 8. Resonance angle shift according to Ag^+ ion concentration using the DTSQ-dye.

그림 8. DTSQ-dye를 이용한 Ag^+ 이온 농도에 따른 공명각의 변화

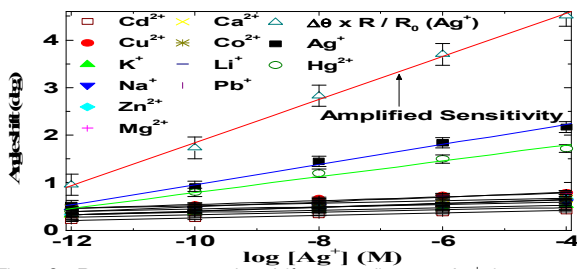


Fig. 9. Resonance angle shift according to Ag^+ ion concentration using the DTSQ-dye.

그림 9. DTSQ-dye의 금속이온들에 대한 공명각의 변화

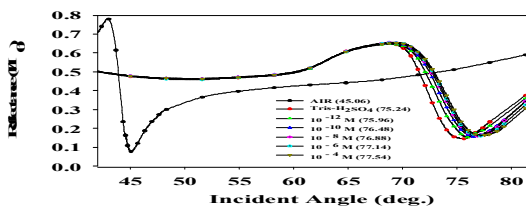


Fig. 10. Resonance angle shift according to Cu^{2+} ion concentration using the SQ-dye.

그림 10. DTSQ-dye를 이용한 Cu^{2+} 이온 농도에 따른 공명각의 변화

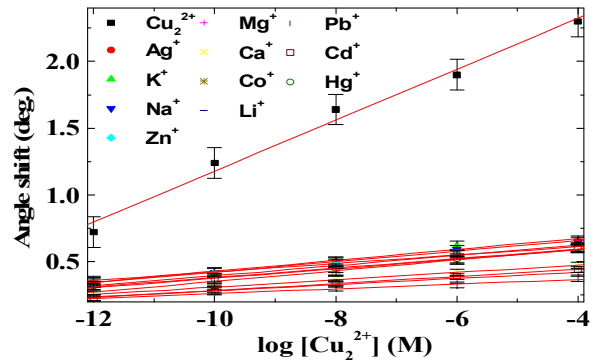


Fig. 11. Resonance angle shift according to Cu^{2+} ion concentration using the SQ-dye.

그림 11. SQ-dye를 이용한 Cu^{2+} 이온 농도에 따른 공명각의 변화

IV. 결론

본 논문에서는 특정한 금속이온들에 대해서 선택적인 특성을 가지고 반응하는 감지 막과 초 소량의 이온들에 대한 감지를 높이는 SPR 센서와 소량의 Ag^+ , Cu^{2+} 이온 검출용 센서의 설계 및 제작을 통하여 다양한 특성실험을 하였다.

우선 DTSQ-dye를 이용한 감지 막으로 측정된 저 농도 Ag^+ 이온에 대한 감지결과 공명각의 변화와 여러 이온들에 대한 변화로 Ag^+ 이온의 고농도인 $10^{-4}[M]$ 까지 공명 각은 $2.17[^\circ]$ 로서 다른 이온들에 비하여 큰 공명각의 변화를 보였다. 또한, SQ-dye를 이용한 감지 막으로 저 농도의 Cu^{2+} 이온에 대한 측정 결과 Cu^{2+} 이온의 고농도인 $10^{-4}[M]$ 까지 공명각의 변화는 $2.3[^\circ]$ 로 다른 이온들의 같은 농도에 따른 공명각의 변화율 보다 크게 감지되었다. 이러한 결과를 바탕으로 하여 기업체에서 제작된 화학센서시스템은 보다 더 간단하고 고감도, 짧은 측정 시간 등이 기반이 되고 저 농도의 중금속이온을 포함한 용액감지 및 기타 센서로서 응용 연구 분야 등 여러 분야에 응용이 가능할 것으로 사료된다.

References

[1] Jiao S, Gu S, Yang H, Fang H, Xu S., "Highly sensitive dual-core photonic crystal fiber based on a surface plasmon resonance sensor with a silver nano-continuous grating," *Appl Opt.*, vol.28, pp.8350-8358, 2018.

DOI:10.1364/AO.57.008350

[2] Chen Q, Liu J, Yang HM, Liu HS, Wei Y, Yuan BL, Li J, Zhao K., "Research on tunable distributed SPR sensor based on bimetal film," *Appl Opt.*, vol.26, pp.7591-7599, 2018.

DOI:10.1364/AO.57.007591

[3] Hearty S, Leonard P, Ma H, O'kennedy R., "Measuring Antibody-Antigen Binding Kinetics Using Surface Plasmon Resonance," *Method Mol Biol.*, pp.42-455. 2012.

DOI:10.1007/978-1-61779-974-7_24

[4] Canoa P, Popplewell J., "A quantitative binding study of fibrinogen and human serum albumin to metal oxide nanoparticles by surface plasmon resonance," *Biosens Bioelectron*, vol.74, pp.376-383, 2015. DOI:10.1016/j.bios.2015.05.070

[5] Renaudin A, Chabot V, Grondin E, Aimez V, Charette PG, "Integrated active mixing and biosensing using surface acoustic wave(SAW) and surface plasmon resonance(SPR) on a common substrate," *Lab chip.*, vol.10, pp.111-115, 2010.

DOI:10.1039/b911953a

[6] B. L. Seleznev, A. V. Legin, Y. G. Vlasov, "Chemical sensors in Nature Water : Behavioral Features of Chalcogenide Glass Electrodes for Determining Copper, Lead and Cadmium ions," *Anal. Chem.*, vol.51, pp.813-817, 1996.

[7] P. Pokrowsky, "Optical methods for thickness measurements on thin metal films," *Applied optics*, vol.30, pp.3228-3232. 1991. DOI:10.1364/AO.30.003228

[8] E. Kretschmann, "Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von oberflächen plasma schwingungen," *Z. Physik.*, vol.241, pp.31-324, 1971. DOI:10.1007/BF01395428

BIOGRAPHY

Hyung-Jun Park (Member)



1998 : MS degree in Sensor & Display Engineering, Kyungpook National University.

2003 : PhD degree in sensor & Display Engineering, Kyungpook National University.

2003~2008 : Principal Researcher, Samsung Techwin.

2009~2013 : Project Manager, IT Health.

2013~Present : Assistant Professor,

Dept. of Material & Energy Engineering in Kyungwoon University.

Gab-Soo Jang (Member)



2000 : MS degree in Sensor & Display Engineering, Kyungpook National University.

2002~Present : President, NIBiZ Corporation.

Kim in-soo (Member)



1985 : BS degree in Physics Youngnam University.

1987 : MS degree in Physics Youngnam University.

1994 : PhD degree in Physics Youngnam University.

1998~Present : Professor, Dept. of Material & Energy Engineering in Kyungwoon University.