

폴리머 센서

Polymer Materials for Sensor Applications

金 啓 用*

1. 서 론

최근 우리주위에서 센서(Sensor)라는 말을 자주 듣게 된다. 우리 생활 주위에서 매일 접하게 되는 가전제품이나 자동차등에도 센서가 많이 사용되고 있다. 센서에는 온도, 압력, 빛 등 물리량을 측정대상으로 하는 물리센서와 가스, 이온 등 화학물질을 측정대상으로 하는 화학센서가 있다. 이외에 효소, 미생물 등 생리활성물질을 측정대상으로 하는 생물센서도 있다. 현재 사용하고 있는 센서중에서 가장 오래된 것은 실험실에서 비교적 오래전부터 사용되어온 수소이온을 측정하는 pH 전극이다.

센서란 감 각이란 단어에서 유래된 것인데, 물리량이나 화학량(생리활성량도 포함)을 아주 빠르게 그리고 선택적으로 감지하여 이것을 전기신호로 변화시키는 것을 말한다. 현재 사용되고 있는 여러가지 센서중에서 물리센서는 반도체膜이 주로 사용되고 있으며 화학센서는 pH 전극 등 여러가지 이온을 선택적으로 측정하는 전극이나 막재료 등이 구성재료로 이용되고 있다. 또 최근 현저한 발전을 거듭하고 있는 생물센서(Biosensor)는 생체 물질을 측정하기 위하여 固定化酵素나 固定化細胞膜 등이 주로 이용되고 있다. 센서중에서 중요한 것을 구분하여 나열하면 다음과 같다.

- 물리센서 ; 光센서, 感壓센서, 音波感知센서, 壓電, 焦電센서, 溫度센서
- 생물센서 ; 酵素센서, 微生物센서, FET 센서, Drug 센서

센서는 우리들의 주위에서 일어나는 변화나 자극등을 視, 聽, 嗅, 味, 觸등의 五感으로 알아내는 것을 대신하는 기관이라 할 수 있다. 우리 인간이 활동하는데 제일 먼저 외부로부터의 변화를 감지하는 기관이 이들 五感이며 이 五感은 아주 예민하고 정확해야 한다. 그중 하나라도 이상이 있으면 행동하는데 불편을 느끼게 된다. 그러므로 이 五感を 대신하는 인공센서에 사용되는 재료는 고도의 정밀성과 선택성이 요구된다. 센서에 사용되는 재료는 고분자 재료를 비롯하여 금속, 반도체, 세라믹재료등이 있다. 센서 재료에 대한 것은 Table 1과 같다.

고분자 재료는 성형성, 유연성, 경량성, 강인성, 가공성등 다른 재료가 갖고 있지 않은 장점 때문에 센서재료로 사용하기에 아주 적합하다. 이외에도 기능성 고분자가 갖고 있는 전기전도성, 압전, 초전성, 광감응성 이온교환성 및 가스선택 투과성등을 연구개발하여 이 특성을 이용한 센서들이 차례로 개발되고 있다. 센서로 사

Table 1. 센서 재료

재료명	건정성	응용형상	검출신호
금속	多結晶 非結晶	膜, 線	구부림, 자기
반도체	단결정 비결정	膜, Bulk	온도, 적외선, 자기, 방사선, X선, 압력
세라믹	소결체 다결정	膜, Bulk	압력, 적외선, 온도
액체 폴리머	晶 膜	膜	온도, 적외선, 가속도
폴리머 (生物)		膜	압력, 하전입자, 자외선, X선 생화학 신호

* 漢陽大學校 工業化學科(Kea-Yong Kim, Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Han Yang University, Seoul, 133, Korea).

용되는 기능으로 신호처리가 용이한 전기물성을 사용한 것이 가장 많다. 고분자의 전기전도성은 전자에 의한 것과 이온에 의한 것 두가지가 있다. 전자는 전하이동 결합을 분자내에 갖고 있으며 후자는 이온전도성 물질이 재질내에 분산된 것으로 반도체 성질을 갖고 있다. 온도에 대한 저항이 큰 재질은 써미스터센서로 이용된다. 온도에 따라 유전율이 변화하는 감열유전체도 임피던스 변화량으로 온도를 감지할 수 있다. 빛에 의해서 전기저항이 변화하는 감광성고분자나 압력에 따라 전기저항이 변화하는 감압성고분자도 센서로 이용되고 있다. 적외선을 받을 때 표면전하가 변하는 焦電性폴리머, 압력이나 응력이 가해졌을 때 폴리머의 표면전하가 발생하는 압전성 폴리머도 센서로 사용된다. 전자나 광자를 받았을 때 2차전자를 발생하는 2차전자배증효과도 하전입자검출소자로 특수센서에 사용될 것이다.

물리화학적 인자를 활용한 것 중에서 응용을 이용한 것도 있다. 떨어져 있던 전선이 온도

Table 2. 고분자센서의 종류와 응용

검사인자	센서	응용예
온도	써미스터	전기담요, 카페트
	온도휴즈	전기담요, 카페트
	온도제어발열체	난방히터
	온도 스위치	모터등의 과승온방지
	감온 발색라벨	표면온도측정
압력, 변위	압전소자	마이크로폰, 초음파진단장치
	엘렉트레트	마이크로폰, 초음파 자동 초점카메라
	스트레인게이지 감압발색지	압력계측, 문개폐 스위치 압력측정필름
온도, 가스	습도센서	온도계, 空調제어
	결로센서	VTR 결로 검지
	가스센서	가스, 유기용제 검출
	누유검지소자	석유누출검출
광, 적외선	고분자초전소자	비접촉표면온도계측 칩입정보
	고분자광센서	복사기 감광판
하전입자	2차전자 증폭관	우주관측 (과학위성에 적재)
화학물질	고정화효소막	포도당, 요소, 아미노산의 검출

상승에 의하여 접촉하는 성질을 이용하여 온도를 감지하는 센서도 있다. Table 2는 고분자센서의 종류와 그 응용예를 나타낸 것이다.

2. 壓電, 焦電센서

2-1. 壓電性

PVF₂는 큰 압전성을 갖고 있다. PVF₂는 (CH₂-CF₂)_n로 표시되는 결정성고분자로 α형, β형 및 γ형의 세가지 구조가 존재한다^{1,2}. 압전성 및 초전성이 큰 물질을 얻기 위하여는 분자쇄가 Zig-Zag의 콤포메이션을 갖고 이 분자쇄의 동일 방향에 CF₂가 존재해야 한다. α형 PVF₂를 연신한 다음 직류고전압을 가하여 CF₂를 분극처리한다^{3,4}. 압전물은 세라믹등의 무기물이 고분자재료보다 훨씬 크지만 다음과 같은 장점 때문에 고분자물질이 세라믹 보다 실용면에서 볼때 유용하다.

- 가공성이 좋다(박막화 큰 표면적)
- 가요성이 좋다(충격등으로 파손되지 않음)
- 전압출력 정수가 크다(유전율이 작다)
- 비중이 작으므로 가볍다.
- 절연성, 내전압성이 크므로 고전압 입력에 견딜 수 있다.
- 기계적공진성(Q)이 작으므로 초음파분해능

Table 3. PVF₂ 박막의 압전 및 초전특성

성질	단위	값
Density	g/cm ³	1.78~1.79
Tensile Strength(yield point)	kg/mm ²	25~30(MD) 5~6(TD)
Tensile modulus	kg/mm ²	200~250(MD)
Elongation	%	18~25(MD)
Change in linear dimension at 100°C for 100min	%	4~5 (shrinkage) (MD)
Volume resistivity	10 ⁹ ohm-cm	8~10
Break down strength	KV(DC)/min	150~200
Dielectric constant	KHz	12~13
Dissipation factor	KHz	0.02~0.03

(MD); Machine direction of film
(TD); Transverse direction of film

Table 4. 각종 압전재료의 가로압전특성

재 료	밀 도	Elastic stiffness	Dielectric constant	Piezo electric constant				coupling coefficient				
				$\frac{p}{(kg/cm^2)}$ (10^8)	$\frac{c}{(N/m^2)}$	ϵ/ϵ_0	$\frac{d}{coul/N}$ (m/V) (10^{-12})	$\frac{e}{coul/m^2}$ ($N/V\cdot m$) (10^{-2})	$\frac{g}{V\cdot m/N}$ (10^{-8})	$\frac{h}{V/m}$ (10^{-7})	k(%)	
											계산치	실험치
PVF ₂	1.78	3.0	13	30	9	260	80	15.3	—			
Quartz	2.65	77.2	4.5	2	15	50	390	8.8	10			
Rochell salt	1.77	17.7	360	275	490	90	340	65.8	73			
PET	7.5	83.3	1200	110	920	10	95	30.8	30			
BaTiO ₃	5.7	110	1700	78	860	5	60	21.1	21			

Table 5. 몇가지 초전재료의 초전특성치

성질	재 료 명	PVF ₂	TGS	PbTiO ₃	LiTaO ₃
Curie temperature °C			49	470	600
Pyroelectric coeff pr (10^{-9} coul/cm ² . deg)		4	40	60	23
Dielectric constant (ϵ/ϵ_0)		13	35	300	54
Volume specific heat Cv(J/cm ² . deg)		2.4	2.5	3.2	3.2
Heat of conductivity K(W/cm.K)		1.3×10^{-3}	6.4×10^{-3}	3.2×10^{-3}	
Thermal diffusivity α (cm ² /sec)		0.5×10^{-3}	2.6×10^{-3}	9.9×10^{-3}	

TGS; triglycin sulfate

이 좋다.

PVF₂ 이외에도 생체 고분자인 poly- γ -methyl-L-glutamate를 비롯하여 PVC, polytrifluoroethylene 등이 있으나 PVF₂보다는 압전성, 초전성이 작다. 최근에는 poly(VF₂-TFE) 등 공중합체에 대한 연구도 활발하다. 이 공중합체는 그 조성에 따라 특이한 압전성과 강유전성을 나타낸다.

압전성 고분자필름은 앞에서 언급한 바와 같이 연신, 분극과정을 거친다음 이 박막에 Al, Ni, Au, Cr 등을 증착하여 압전소자를 만든다. Table 3에 PVF₂ 압전 초전필름의 성질을 나타냈다.

박막의 두께는 5~500 μ m이다. PVF₂ 압전필름은 가로 방향(d_{31} , d_{32} 모드)과 두께방향(d_{33} 모드)가 이 모두 큰 압전성을 나타낸다. 이때 가로방향의 압전성은 저주파영역, 두께방향의 압전성은 고주파 영역에서 중요하다. Table 4에 PVF₂의 가로방향의 압전성을 다른 압전재료와

비교한 값을 나타냈다.

이 값은 세라믹 압전체보다 약하므로 전기→기계의 변환은 다른 재료보다 불리하지만정 g정수(전압출력계수)는 다른 재료보다 월등하게 좋으므로 기계→전기의 변환, 특히 전압신호에 적합하다. 이 성질이 압전센서재료로 사용하는데 아주 중요한 인자가 된다. 실제로 압전필름을 넓이 1cm(길이와 두께는 임의)로 자른 시료에 대하여 길이 방향으로 1그램의 힘을 가하면 필름양면에 200mV의 전압이 생성하게 된다^{5,6}. (d_{31} 모드) 1축연신한 필름은 연신방향의 압전성(d_{11} , g_{31})이 커서 직각방향의 압전성(d_{32} , g_{32})보다 10배 정도가 크다. 두께방향의 압전성(d_{33})은 고주파 영역의 트랜듀서로서 응용되는데 전기결합계수(Coupling constant)로 볼 때 세라믹보다 훨씬 나빠서 실용상에서는 문제점이 많았으나 다른 모노머와 공중합시킴으로써 30%까지 향상시킬수 있을 뿐 아니라 어떤 응용분야에서는 세라믹보다 우수하다.

2-2. 焦電性

초전필름은 압전필름과 비슷한 방법으로 만든다. 압전값과 초전값은 비례한다. Table 5에 PVF₂ 초전필름의 초전특성을 다른 초전재료와의 비교값을 나타냈다. 초전성 이외의 재료의 비열과 유전율 등을 나타냈다. PVF₂는 초전값은 낮지만 기타값에 대해서는 세라믹 초전 재료중에서 가장 우수한 것으로 알려져 있는 LiTaO₃와 비슷하므로 전압강도가 큰 전자재료로 사용할 수가 있다⁷. 즉 두께가 30 μ m인 PVF₂ 초전필름을 1°C 온도변화에 대하여 2.3 volt의 전압이 생긴다. PVF₂는 다른 재료보다 박막화가 쉬울뿐만 아니

라 열확산 계수가 작아서 열상(熱像) 분해능이 좋으므로 영상센서로도 적합하다.

2-3. 압전재료로서의 응용

압전체로서 최초로 상품화된 것은 헤드폰과 고음용 스피커이다. 압전성 박막이 진동막이 된다 3V의 입력으로 100dB의 음압레벨을 얻을 수 있다⁸. 구조가 간단하고 가벼우며 저음에서 고음에 이르기까지 전 영역에서 고른 음향재생성을 갖는 것이 특징이다⁹. Fig 1과 2는 PVF₂ 필름으로 만든 고음용 스피커와 헤드폰의 구조이다.

압전성 폴리머는 물이나 생체와의 친화성이 좋기 때문에 의료용 초음파탐촉자(超音波探觸者)로도 사용되고 있다. Fig.3은 PVF₂로 만든 탐촉자이다. 이 탐촉자로 부터 초음파를 발생시켜 생체 내의 조직으로부터 나오는 반사펄스를 같은

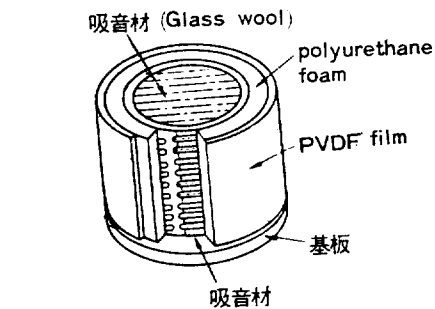
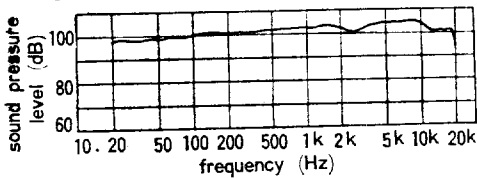
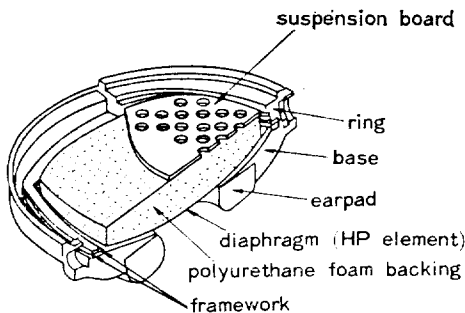


Fig. 1. PVDF 필름을 사용한 고음용 스피커



(a)



(b)

Fig. 2. 헤드폰의 특성과 구조

탐촉자로 받아서 펄스의 감소량을 상으로 만든다. 이때 탐촉자로 부터 생성된 펄스가 짧고 반사되어 나오는 펄스도 짧을 수록 분해능이 좋아 지는데 일반적으로 폴리머 압전체는 펄스발진이 가능하고 음향 임피던스가 물이나 생체의 그것과 비슷하므로 탐촉자가 생체로 부터 받을때의 손실이 작아서 분해능이 좋은 상을 얻을 수 있다.

이와 같은 특성을 이용하여 청진용 트랜듀서, 태아심음 모니터, 혈압측정용 트랜듀서 등에 응용하려는 연구가 활발하다.

이외에도 압전성필름은 무접점 키보드스위치(압전형 키보드스위치)에 실용화되고 있다. Photo 1이 압전형 키보드스위치(흰 종이같은 것이 압전체 이다)이다. Fig. 3에 키보드의 작동원리, 그리고 Fig. 4에 압전프린트기판을 나타내었다. 이 압전필름은 압전성을 향상시키기 위한 연신처리 없이 열융착가공만 한것이다.

2-4. 초전 재료로서의 응용

열에너지를 전기에너지로 바꾸는 초전성은 응용범위가 아주 크다¹⁰. 지름 수 mm 정도인 작은 소자로 만든 포인트센서가 상품화되어 화재경보기나 침입경보기에 사용되고 있다. 박막으로 대면적이 용이한 것을 이용하여 무기 초전재료로는 불가능하였던 대구경센서가 개발되어 현재 지름 350mm까지의 칼로리미터(레이저 출력 측정용)가 만들어졌다. 또, 열화상을 TV 모니터에 나타내는 바이로 비지콘이 상품화되어 있다. Photo 2에 바이로 비지콘장치와 화상처리한

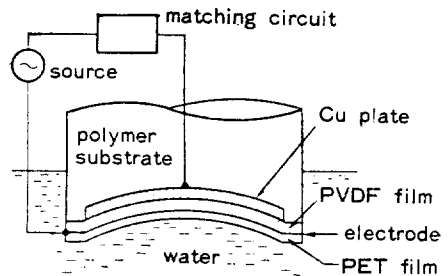


Fig. 3. PVF₂ 탐촉자의 구조

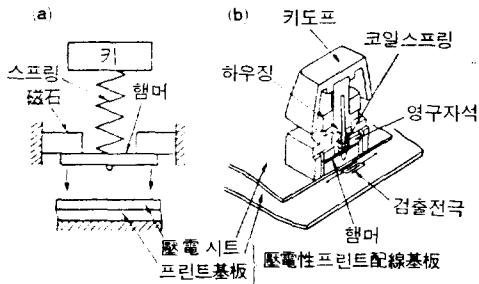


Fig. 4. 키보드의 작동원리

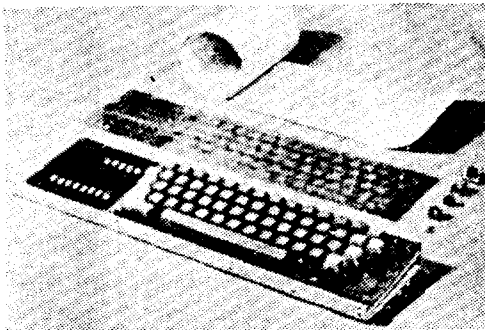


photo 1. 압전형 키보드 스위치

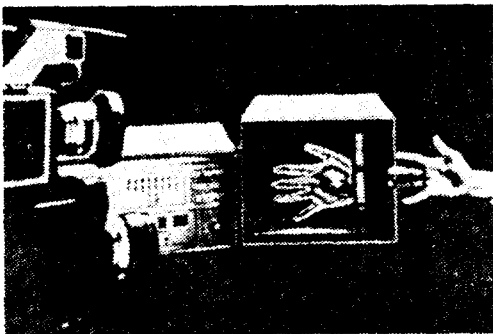


photo 2. 바이로비지콘과 열화상

손의 분포상을 나타냈다. $9\mu\text{m}$ 두께의 PVF_2 초전필름으로 된 소자에 결상하는 열분포상을 전위분포상으로 변환하여 전자빔으로 주사검출하여 모니터하는 방법으로 되어 있다. 이외에도 레이저, 밀리파장검지용 센서, 비접촉온도계, 칩입자 경보기, 화재경보기 복사기등이 연구되고 있으며 그중 일부는 상품화되어 있다.

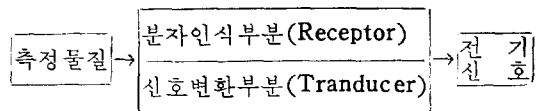
3. 生物센서(Bio sensor)

생체측매인 효소는 특정한 물질(기질)을 식별

하여 선택적으로 반응을 촉진하는 작용을 한다. 대부분의 생체반응은 상온, 상압에서 수용액중에서 일어나므로 반응종료후에 효소를 회수하여 재이용한다는 것은 곤란하였다. 이결점을 개선하기 위하여 효소를 어떤 기질에 고정하는 방법이 개발되었다. 이방법을 효소 고정화법이라고 하며 이기술이 정착되면서 효소특성을 공업적으로 활발하게 이용하게 되었다.

1940년대에 Clark는 이러한 효소의 특이성에 착안하여 전극과 결합한 기질로 효소를 계측할 수 있다는 제의를 하였다¹¹. 이것을 실용화한 고정화효소전극이 Updike와 Hicks에 의하여 결실을 맺게 되었다¹². 이것이 생물센서의 효시이다 생물에는 효소-기질, 효소-보조 효소, 항원-항체, 호르몬-리셉터등 서로 친화성이 있는 물질이 존재하는데 이들중 한쪽을 膜에 고정화시켜 분자감식소자로 이용한다면 친화성이 있는 상대방을 쉽게 계측할 수 있다. 이외에도 세포기관(organelle), 세포, 조직등을 이용하여 분자식별소자로 이용하는 센서를 생물센서(biosensor)라고 한다.

생물센서에는 분자식별소자의 종류에 따라서 효소센서, 면역센서, organelle센서, 효소면역센서, 미생물센서, 조직센서, drug sensor로 나눌 수 있다. 한편 계측하는 트랜듀서에 따라 분류한다면 전극바이오센서, 반도체바이오센서, 바이오씨미스터, 발광계측형 바이오센서등이 있다. 이 생물센서의 구성요소를 간략히 설명하면 다음과 같다.



생물물질(넓은 의미로는 화학물질)을 검출하는 센서를 생물센서라고 하는데 이것은 생물물질을 인식하는 부분과 인식된 부분을 전기신호로 변환하는 부분(tranducer)으로 나눌 수 있다. 생물센서의 원리를 ① 생체물질을 이용한 계측, ② 생체제를 모델로 한 계측, ③ 생체제를 대상으로 한 계측원티등으로 나누어 설명하기로 한

다.

3-1. 생체물질을 이용한 생물센서

생체물질을 센서재료로 널리 이용하게 된 것은 고체인 담체에 고정화시킬 수 있는 기술이 해결되면서 부터이다. Table 6에 분자인식기능을 갖는 생체물질을 나타냈다. 고정화시킬 수 있는 생체물질에는 膜, 입자, 섬유등이 있다.

고정화시킨 생체물질을 분자인식부분에 사용하므로써 생물센서를 만들 수 있다. 생물센서의 원리와 방법은 다음과 같다.

a. 화학신호를 전기신호로 변환하는 방식

효소는 화학반응에서의 촉매와 같은 기능을 갖고 있다. 효소는 어떤 특정 분자의 반응을 촉진하는 역할을 한다. 이 효소가 반응에 참여하여 물질의 증감을 촉진할 때 이 증감량을 전기신호로 바꾸 수 있는 방법이 가능하다면 생물센

Table 6. 생체물질과 고정화시키는 기질(분자)

생체물질	고정화시키는 배지
효 소	기질, 기질아나로그 금지제 보조효소
항 체	항원, 항원 아나로그
결합단백질	바이오딘, 래더날
렉틴	전분 분자쇄 또는 전분 분자쇄를 갖고있는 분자나 세포
호르몬리셉터	호르몬

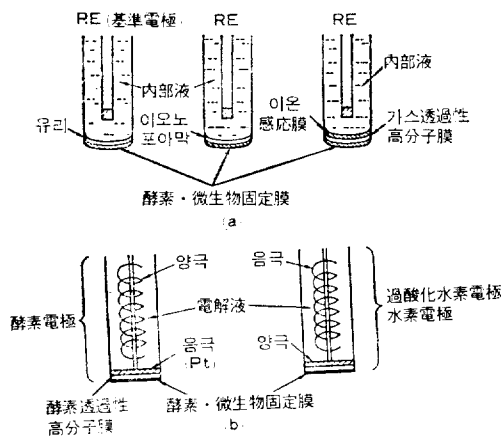


Fig. 5. 화학변화를 전기신호로 바꾸는 바이오센서

서를 만들 수 있다. 전극에는 크라크형 산소전극, 과산화수소전극, 수소이온전극, 이온전극, 암모니아전극, 이산화탄소전극등이 있다. Fig. 5에 화학변화를 전기신호로 변환시키는 바이오센서의 일 예를 나타냈다.

b. 열변화를 전기신호로 변환하는 방식

고정화시킨 생체물질이 분자를 감지할 때 열변화를 동반하는 경우가 있다. 이때 Fig. 6과 같이 고정화시킨 효소 물질이 측정대상 물질을 검지할때에 발생하는 미량의 열변화를 전기신호로 변환시키는 방법으로 써미스터를 사용한다. 써미스터로서 고정화효소를 사용하였다면 이 센서를 효소써미스터라고 부르며 현재 효소써미스터와 함께 미생물 써미스터도 연구중에 있다.

c. 광변화를 전기신호로 변환시키는 방식

효소가 촉매작용을 할 때 화학발광을 하는 것이 있다. 이 발광의 세기에 따라전기신호를 변환시키는 센서를 만들 수 있다. Fig. 7은 광변화를 전기신호로 변환시키는 방식의 바이오센서이다.

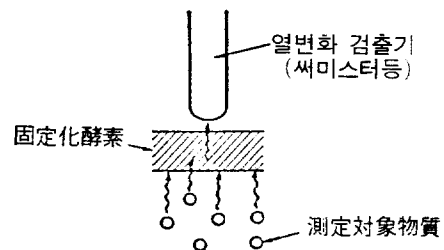


Fig. 6. 열변화를 전기신호로 변환하는 방식의 바이오센서

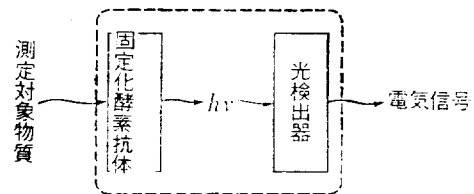


Fig. 7. 광변화를 전기신호로 변환하는 방식의 바이오센서

d. 전기신호를 직접 검출하는 방식

고정화된 생체 물질이 검지물질을 인식할때 전기적인 변화가 일어난다면 신호변환방식이 필요없이 검출할 수 있다. 항체, 결합단백질, 락톤등은 검지물질을 인식할때 안정한 복합체를 형성한다. 이 복합체 형성이 고체표면에서 이루어진다면 고체제면의 포텐셜이 변화하게된다. 예를들면 금속이나 반도체표면에 항체분자를 고정시킨 다음 용액중에서 항원(抗原)과 반응시키면 항원-항체 복합체가 형성된다. 이때 금속이나 반도체의 전위차를 측정하면 반응전과 반응후의 변화된 전위차를 구할 수 있다. 항체를 막에 고정화시킨 것이 면역센서이다. Fig. 8은 전기신호를 직접검출 하는 방식의 바이오센서이다.

3-2. 생체계를 모델로한 생물센서

시각(視覺), 청각(聽覺), 촉각(觸覺), 통각(痛覺), 온도감각(溫度感覺), 미각(味覺), 취각(嗅覺) 등 생체에는 수많은 감각기관이 있다. 생물센서의 중요목표는 이와같은 인간의 감각기관의 기능을 대행할 수 있는 센서를 만드는 것이다. 감각기관중에서 화학물질에 응답하는 미각과 취각을 감지하는 것을 화학수용기라고 하

는데 이 화학수용기는 생체계를 모델로 한 생물센서중에서는 미각과 취각센서가 가장 중요하다. 이 화학수용기는 막의 형태로된 수용막에서 인식되는 맛과 냄새에 의한 계면전위의 변화량을 검지하여 측정하는 원리로 되어있으며 현재 개발중에 있다.

4. 효소센서

효소센서란 기질에 효소를 고정화하고 이것을 전기화학장치와 연결하여 고정화효소와 측정물질간의 효소반응으로 소비되는 활성물질의 양을 전기화학장치로 측정하고 전기신호로 변환시키는 원리로 되어 있다.

효소에는 산화환원효소, 가수분해효소등이 있다. 센서에는 단일효소를 주로 사용하는데 복합효소를 사용하는 때도 있다. 전기화학장치에서 전기신호로 변환시키는 방식에는 전위법과 전류법이 있다. 전위법에서는 효소반응에 참가하는 각종 이온농도를 선택성이 있는 폴리머膜에서 생성하는 막전위로 부터 측정한다. 1가의 음이온 또는 양이온 전극 이산화탄소 또는 암모니아 가스전극을 사용한다. 전류법에서는 측정물질의 농도를 계산한다. 이때 효소전극, 과산화수소 전극등을 사용한다. 대표적인 효소센서중에서는 글루코오스계 측정 효소센서가 있다. 글루코오스는 글루코오스옥시다제의 촉매작용으로 산화되어 글루코노락톤과 과산화수소가 생성된다.

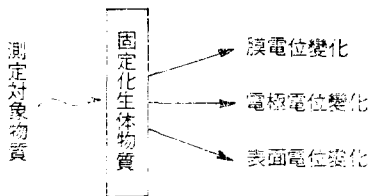


Fig. 8. 전기신호를 직접 검출하는 바이오센서

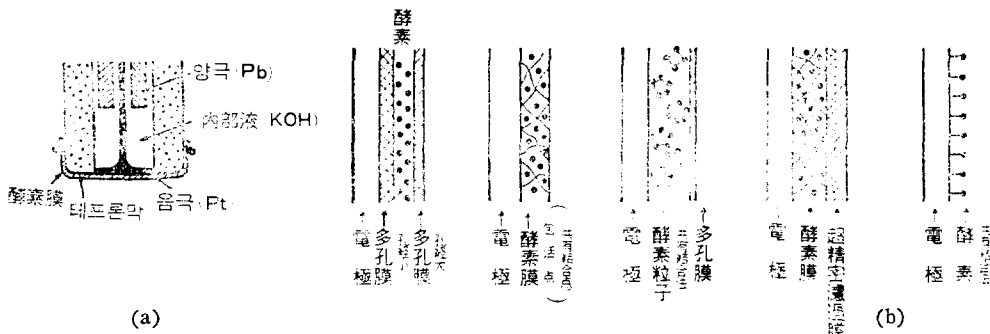
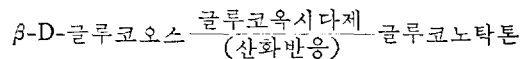


Fig. 9. 글루코오스 측정용 효소센서 (a)와 분자인식부분의 종류 (b)

이 반응에서 소비되는 산소량이나 생성하는 과산화수소량을 전기화학적으로 측정한다. 간단한 장치는 Fig. 9와 같다.

백금음극표면에 산소투과성 테프론막을 장치하고 여기에 다시 글루코오스옥시다제 고정막을 밀착시킨다. 산소농도측정용 클라크형 산소전극은 백금 음극 또는 납으로 된 양극 전해액(KOH)으로 되어있다. 이 효소센서를 글루코오스를 함유하는 액에 담그면 효소막중에 확산되는 글루코오스는 산화되며 이때 산소는 소비된다. 이때 산소농도는 산소전극의 출력전류의 감소량과 같은데 이것은 글루코오스농도에 비례하게 된다. Table 7은 효소센서의 종류와 특성이다.

4-1. 효소막 제법

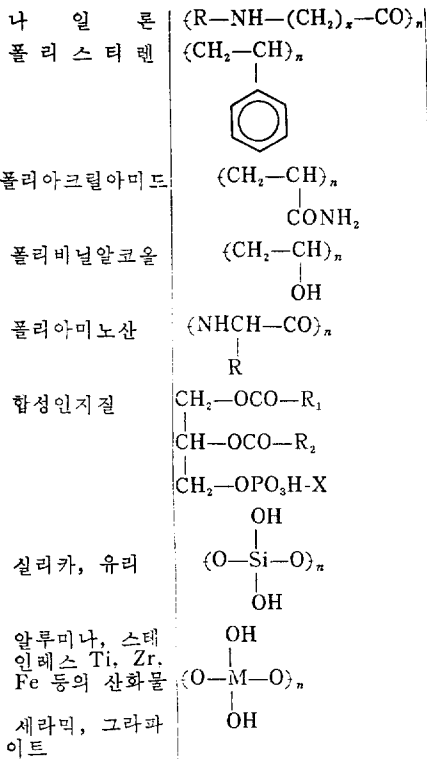
효소센서를 만드는데 가장 중요한 것은 효소를 고정화시키는 기술이다. 담체결합법, 가교화법, 포괄법 등 세가지가 있다(Fig.10). 효소를 고정화시키는데 중요한 것은 담체선택이다. Table 8에 중요한 담체를 열거하였다. 자세한 고정화 방법은 문헌을 참고하기 바란다^{13,14}. 담체에는 유기담체와 무기담체가 있으며 유기담체중에는 천연고분자와 합성고분자가 있다. 천연담체중에서 많이 사용되고 있는 것은 셀룰로오스와 폴라젠이다. 합성고분자로서는 폴리아미노산, 나일론, 폴리아크릴아미드, PVC, PVA 등이 있다. 유기금속산화물등 무기물질도 있으나 센서용 담체로는 많이 사용되고 있지 않다.

Table 7. 효소센서의 종류와 특성

센서	효소	고정화법	전기화학장치	안정(일)	반응시간(분)	측정범위(mg/l)
글루코오스	글루코오스옥시다제	공유결합법	산소전극	100	1/6	1~5×10 ²
페놀	티로시나제	포괄법	백금전극	—	5~10	5×10 ⁻² ~10
카테콜	카테콜 1,2-옥시게나제	가교화법	산소전극	30	1/2	5×10 ⁻³ ~10
비루빈산	비루빈산옥시다제	흡착법	산소전극	10	2	10~10 ³
요산	유리카제	가교화법	산소전극	120	1/2	10~10 ³
L-아미노산	L-아미노산옥시다제	공유결합법	암모니아가스전극	70	—	5~10 ²
D-아미노산	D-아미노산옥시다제	포괄법	암모니아이온전극	30	1	5~10 ³
요소	우레아제	가교화법	암모니아가스전극	60	1~2	10~10 ³
콜레스테롤	콜레스테롤에스테라	공유결합법	백금전극	30	3	10~5×10 ³
중성지질	리파아제	공유결합법	pH 전극	14	1	5~5×10
인지질	포스포리파아제	공유결합법	백금전극	30	2	10 ² ~5×10 ³
페니실린	페니실리나제	포괄법	pH 전극	7~14	0.5~2	10~10 ³
크레아티닌	크레아티나제	흡착법	암모니아가스전극	—	2~10	1~5×10 ³
과산화수소	카타라제	포괄법	산소전극	30	2	1~10 ²
모노아민	모노아미노옥시다제	포괄법	산소전극	7 이상	4	10~10 ²
인산이온	포스포다제, 글루코오스옥시다제	가교화법	산소전극	120	1	10~10 ³
질산이온	질산테타다제, 아질산테타다제	—	암모니아이온전극	—	2~3	5~5×10 ²
아질산이온	아질산테타다제	가교화법	암모니아가스전극	120	2~3	5×10 ³
황산이온	아틸솔포다제	가교화법	백금전극	30	1	5~5×10 ³

Table 8. 효소고정화 담체

담체명	분자식	반응성유도체
맥스트란	$\{R(OH)_x\}_n$	셀룰로오스→트리아진화, 디아조화
셀룰로오스	$\{R-(OH)_x\}_n$	셀룰로오스→CNBr화
콜라겐	$\{R-NH-CO\}_n$	콜라겐→알데히드, 산아지드화
새파텍스	$\{R-(OH)_x\}_n$	



폴리스티렌 → 클로로메틸스티렌

폴리아크릴아미드 → 페닐아민 → 디아조화

폴리비닐알코올 → 트리아진화

폴리글루타민산 → 아지드화

포스파지드 에탄올아민 → 아미노화
($X=CH_2CH_2NH_2$)

히드록시기 → 알킬아미노화

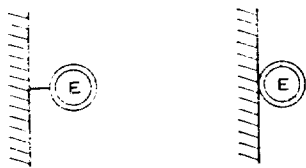


Fig. 10-a 담체 결합법

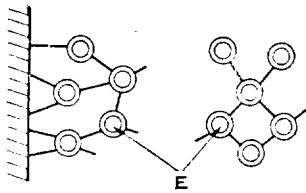
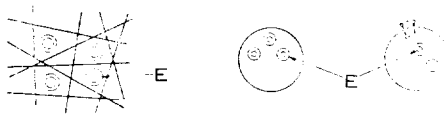


Fig. 10-b 가교화법



- i) 격자형포괄법
- ii) 마이크로캡슐
- iii) 리보솜

Fig. 10-c 포괄법

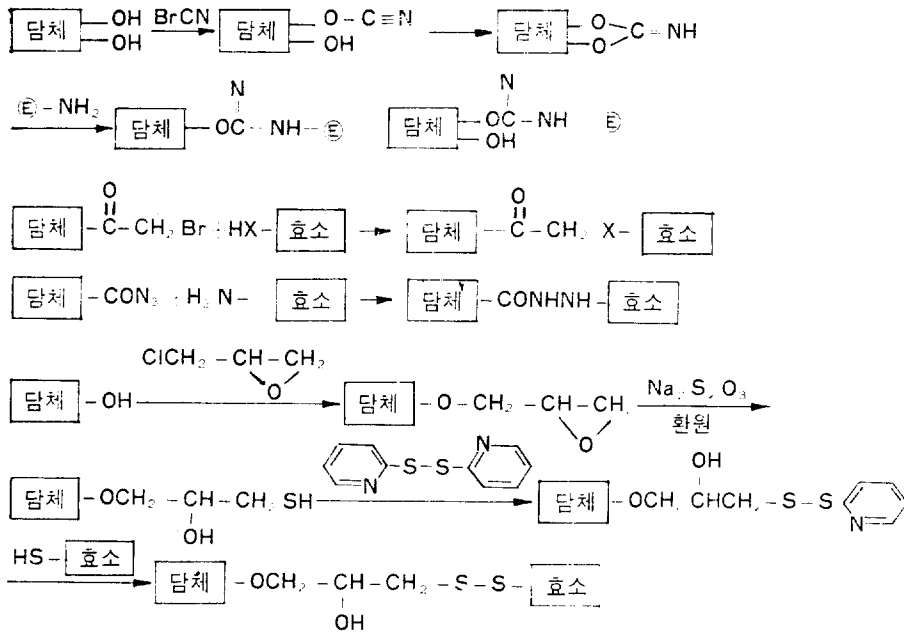
Fig. 10. 효소고정화용 조제법

다음에 효소고정화방법을 간단히 설명한다.

a. 擔體結合法

공유 결합법이나 흡착법이 있다. 센서용에는 주로 공유결합법을 사용한다. 효소에는 아미노기나, 카르복시기, 히드록시기 등 극성작용기가 있으므로 이 작용기와 담체에 있는 작용기간의 반응으로 고정화시킬 수 있는데, 이방법을 공유 결합법이라 한다. 펩티드결합법, 알킬화법, 디아조화법등이 있다^{15,16}. 몇 가지 방법을 소개하던 다음과 같다.

카르복시기를 갖고 있는 담체를 산아지드 유도체로 효소와 반응시키는 방법에서는 담체로서 콜라겐이나 카르복시메틸셀룰로오스를 사용한다^{17,18}. 담체인 고분자막이 갖는 아미노기나 카르복시기를 효소의 작용기와 카르보디이미드와 결합하는 방법도 있다¹⁹. 방향족 아미노기를 가지고 있는 담체막을 아질산나트륨과 반응시켜 디아조늄화합물로 만들고 여기에 효소의 티로신잔기와 결합시키는 방법도 있다^{20,21}. 효소를 물리적으로 담체에 흡착시키는 방법을 흡착법이라



하는데 이온의 상호작용이나 소수성결합등으로 효소를 담체에 결합시킨다. DEAE-셀룰로오스, PMMA, 다공성 PVC 등이 흡착제로 사용되고 있다^{22,23}. 다공성 PVC에 글루코오스옥시다제를 고정화하는 방법도 있다.

b. 포괄법(Entrapment)

폴리머 matrix 내에 효소를 포괄하여 고정화시키는 방법이다. 이 방법으로 글루코오스옥시다제를 고정화하여 고정화효소막으로 사용하고 있다. 아크릴아미드와 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드를 과황산암모늄개시제로 중합시킨 공중합체는 커다란 matrix 공간을 가지고 있다. 이외에 콜라겐, 셀룰로오스, PVA 등도 matrix로 사용되고 있다.

c. 가교화법

효소분자를 저분자량의 다작용기성 시약으로 공유결합하여 효소를 불활성화시켜 막을 만드는 방법이다. 결합시약으로 이작용기성 글루타르알데히드를 사용하기도 한다. 예를 들면 효소용액 또는 효소를 단백질 혼합용액에 혼합하여 글루타르알데히드를 첨가한 다음 유리판위에서 효소

막을 만든다. 장점은 아주 간단하게 효소를 불용화 할 수 있다는 것이다. 단점은 효소의 손실이 많고 다작용기성 시약때문에 가교화된 효소의 활성이 감소하거나 없어진다는 것이다.

4-2. 효소막의 특성

효소막은 생명체이기 때문에 외부와의 공간이 필요하다. 또, 측정물질과 반응하여 효소반응으로 생성된 활성물질을 효소막을 통하여 전극에 전달할 수 있는 담체 matrix의 충분한 표면적이 필요하다. 특히 고분자막에 포괄법으로 고정화할 때는 더욱 필요하다.

그런데, matrix의 면적이 너무 커지면 포괄되었던 효소의 용출이 일어나고 너무 작으면 측정물질과의 접촉이 제한되어 활성이 저하된다.

효소막의 두께는 센서의 감도에 큰 영향을 미친다. 측정물질은 막 내를 확산하여 전극에 도달하여 전기신호로 변환되므로 박막일수록 측정물질이 막 내를 확산하기 쉬워지기 때문에 전극의 응답속도가 빨라진다. 효소막은 사용기간에 비례하여 점차 활성이 저하되므로 고정화시킬때 이온양보다 과량 고정시키는 것이 수명을 연장하는

데 필요하다. 센서의 수명을 오래 동안 유지시키기 위해서는 시료액의 pH, 온도, 기질농도를 잘 유지해야 한다. 그러므로 센서막을 만들때는 막두께, matrix의 공간, 다작용기성막등에 대하여 고려를 아끼지 말아야 할 것이다.

5. 음파 센서

음파에 에너지를 전기신호로 변환하는 트랜듀서를 가지고 있는 것을 음파센서 또는 음파감지센서라고 한다. 전화기나 테이프레코더, 비데오카메라 및 인터폰등에 음파감지센서가 내장되어 있다. 최근에는 음성타이프라이터, 음성입력컴퓨터단말기, 음성인식장치 등이 개발 또는 연구진행중에 있다.

이 음파센서에 사용하는 것은 기능성고분자로 된 진동막이다.

Fig.11 (a)는 음파감지센서의 개략도이다. 그림의 진동막은 고분자 박막이다. 얇게 연신한 경금속박막도 사용되고 있다.

5-1. 고분자 진동막

콘덴서형 마이크로폰은 진동막의 편위에 따라 진동막과 고정전극막간의 정전용량이 변화하는 것을 이용한 것인데 넓은 주파수영역에서 감도를 좋게 하기 위해서는 진동계의 stiffness S를 높게 하고 制動抵抗 γm 을 적게 하여야 한다. 그림 Fig.11 (b)는 진동막의 운동모델이다.

질량 $m(\text{kg})$ 인 강체가 stiffness $S(\text{N/m})$ 인 스프링에 매달려 있다면 기계적저항 γm 을 받으면서 일정주파수의 외력 $f(t) = F_0 e^{i\omega t}$ 로 강제진동시킨다고 할 때 운동방정식은 다음과 같다.

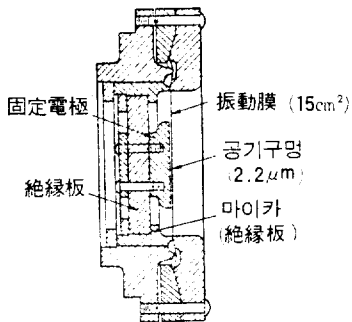


Fig. 11. (a) 콘덴서형 마이크로폰

$$m \frac{d\dot{\xi}}{dt} + \gamma m \dot{\xi} + \frac{1}{c_m} \int \dot{\xi} dt = F_0 e^{i\omega t}$$

여기서

ξ : 강체의 정지위치로부터 이동거리

C_m : Compliance $C_m = 1/S$

$\dot{\xi}$: 운동속도

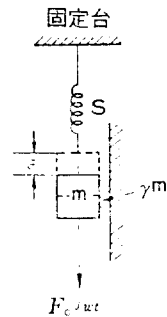
위 식에서 이동거리 ξ , 이동속도 $\dot{\xi}$, 가속도 $\ddot{\xi}$ 의 절대값은 외력 F_0 와 그의 각주파수 ω , 강체 질량 m , stiffness S , 기계저항 γm 의 함수로 구할 수 있다.

일반적으로 음파의 에너지밀도는 상당히 작으므로 이와 같은 아주 미소한 에너지를 받고 진동하기 위해서는 진동막이 아주 가벼워야 한다, 또 마이크로폰에서는 stiffness를 크게 해야 한다. 이 목적을 달성하기 위해서는 막의 장력을 높게 해야 한다. 장력은 금속이 높다. 각종 금속의 항장력과 밀도의 비를 Table 9에 나타냈다. 그리고 각종 고분자필름의 항장력과 밀도의 비는 Table 10에 나타냈다. 고분자필름중에서는 폴리이미드막과 폴리에틸렌테레프탈레이트막이 진동막재료로서 제일 좋다.

콘덴서형 마이크로폰의 진동막재료로는 필름의 한쪽면에 금속을 증착시킨 PET 필름이 가장 많이 사용되고 있다.

음파센서용 폴리머막을 개발하는데 중요한 포인트는 다음과 같은 것이 있다.

a) 밀도가 작고 기계적강도가 큰 것



- S: 스프링
- m: 剛體
- γm : 制動抵抗
- $F_0 e^{i\omega t}$: 起振力
- ξ : 剛體靜止로부터의 변위

Fig. 11. (b) 진동막의 운동 모델

- b) 제막성이 좋아서 박막을 만들 수 있는 것.
- c) 팽창계수가 적은 것.

5-2. 고분자 엘렉트레트(Electret) 진동재료

고분자막 이외에 고분자 엘렉트레트가 진동재료로 사용된다.

Electret란 영구적인 정전계를 갖고 있는 물질이다. 이것을 콘덴서형 전기음향변환기의 진동전극이나 고정전극으로 사용한다면 바이어스용 전압을 사용하지 않고도 변환기를 만들 수 있다

현재 콘덴서형 마이크로폰의 90% 이상이 엘렉트레트형이다. 테이프레코더에 사용하는 콘덴서는 대부분이 엘렉트레트이다. 최초의 엘렉트레트는 카루노우바와스와 송진을 동량 섞어서 만들었다.

5-3. 엘렉트레트용 폴리머와 제법

Copoly(tetrafluoroethylene-propylene)을 가장 많이 사용한다. 이외에 PP, PET, teflon,

Table 9. 금속재료의 비강도

재 료	비 강 도
티 탄 연경	12.2
강 력 티 탄 합금	20.0
연 강	28.0
18-8 스테인레스 연경	5.1
강 력 알 루 미 늬 합금	7.8
24S-T4	13.3
75S-T6	17.4
다 그 네 슨 합금	20.4
	16.6

Table 10. 각종 플라스틱의 비강도

플 라 스틱 명	비 강 도
셀룰로오스아세테이트	4.9
폴리카아보네이트	4.9
폴리스티렌 (배향)	5.3
폴리이미드	12.4
폴리우레탄	2.9
폴리에틸렌테레프탈레이트	10.1
FEP 테프론	0.9
PVF ₂	2.8

$$\text{비강도} = \text{항장력} / \text{밀도} \left(\frac{\text{kg/mm}^2}{\text{g/cm}^3} \right)$$

polydiphenylene oxide, polycarbonate 등도 사용이 검토되고 있다.

엘렉트레트가 나타내는 정전계의 수명은 엘렉트레트를 만드는 방법에 따라 달라진다. 엘렉트레트의 표면전하의 극성에 따라 달라진다. 표면전하가 플러스일때는 수명이 짧다. 엘렉트레트의 전압은 사용시에 오랜동안 소실되지 않고 안정하게 유지되어야 한다. Fig. 12는 copoly(tetrafluoroethylene-propylene) 엘렉트레트의 전압보유율과 경과시간과의 관계를 나타낸 것이다. 여기서 엘렉트레트의 전압보유율이란 엘렉트레트 제작후의 표면전위 $V_{s,0}$ 와 t 시간후의 표면전위 $V_{s,t}$ 의 비 $(V_{s,t}/V_{s,0}) \times 100$ 이다.

엘렉트레트 제법을 소개하면 다음과 같다.

1) 열 엘렉트레트

유전체재료를 연화점부근 온도에서 직류전압을 가한 다음 서서히 냉각하면서 전기분극을 동결하는 방법.

2) 전기 엘렉트레트

폴리머재료에 전자선을 조사하여 전자를 주입하는 방법²⁴과 코로나방전으로 하전입자를 주입하는 방법²⁵ 등 공업적으로 이용되고 있다.

3) 마그네트 엘렉트레트

유전체고분자재료에 강한 자계와 정전계를 조사하면서 용융, 냉각한 다음 전기분극을 동결하는 방법²⁶

4) 라디오 엘렉트레트

정전체재료에 X선이나 γ 선을 조사하는 방법²⁷

5) 광 엘렉트레트

광전도성물질에 광을 비추면서 직류전압을 가하여 전기분극을 유지하는 방법

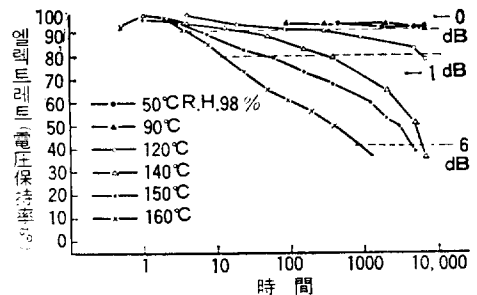


Fig. 12. Coploy(TFE-PP) 엘렉트레트 표면전위의 경시변화

6) 메카노 엘렉트레트

폴리머에 강한 압력을 가하여 변형시켜 고분자를 하전시키는 방법.

5-4. 막엘렉트레트와 팩엘렉트레트의 비교

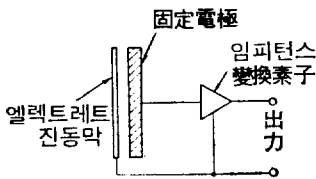
엘렉트레트콘덴서형 마이크로폰에는 두가지 방식이 있다(Fig. 13).

진동막쪽에 엘렉트레트를 설치한 것을 막엘렉트레트라고 하고 고정전극쪽에 부착한 것을 팩엘렉트레트라고 한다. copoly(TFE-PP) 막은 진동막재료로서는 PET보다 나쁘기 때문에 팩엘렉트레트 방식을 사용하고 있다.

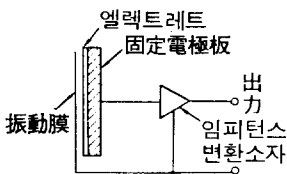
음파감지센서의 진동계에 사용하는 막엘렉트레트는 잡음이 많다. 기계적진동이 있는 곳. 예를 들면 차내, 비디오카메라 등에는 팩형 마이크로폰이 좋다. 이 두가지 방식을 비교하면 다음과 같다.

	장 점	단 점
팩형 엘렉트레트	기계적 진동이 있는 곳에 적합	가격이 비싸다
막형 엘렉트레트	값싼 엘렉트레트를 만들 수 있다	사용에는 한계가 있다.

Fig. 14는 팩형 마이크로폰의 구조이며 Fig. 15는 막 및 팩형엘렉트레트형 콘덴서 마이크로폰



(a)



(b)

Fig. 13. 엘렉트레트 콘덴서형 (a) 마이크로폰의 두가지 형태 (b)

의 진동면에 대한 음압레벨을 나타낸 것이다.

6. 습도(濕度)센서

습도센서는 공업용, 건물의 공기조절, 가정의 전자레지, 제습기 등에 사용되고 있다. 현재 사용하고 있는 습도기에는 1) 전습구식 습도계, 2) 모발 습도계, 3) 전기저항식 습도계, 4) 노점 습도계, 5) 마이크로과습도계 등이 있다.

전기저항습도계는 감습부의 전기저항이 습기의 흡탈착으로 변화하는 양으로 측정한다. 감습부의 센서 재료로는 금속, 반도체, 고분자등의 박막이나 미분말을 증착, 스프레이등으로 칠하여 만든다. 이 재료에는 염화리튬, 염화아연, 금, 알루미늄, 금속산화물, 탄소입자, 이온교환수지, 폴리머등이 사용되고 있다.

노점습도계 센서는 기체의 온도와 노점을 측정하여 습도를 계산한다.

마이크로습도계는 수증기의 마이크로과 흡수성을 이용한 것이다. 습도센서는 수분의 탈착과 흡착양으로 측정하기 때문에 장시간 사용과 오염물질의 부착, 화학적인 변화등으로 감도가 떨어져서 오차범위가 커지는 결점이 있다.

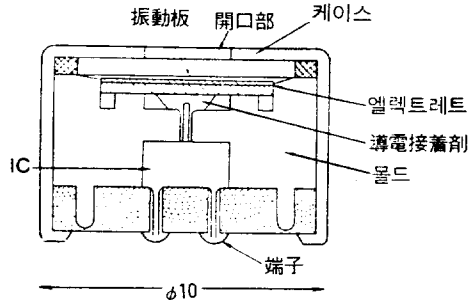
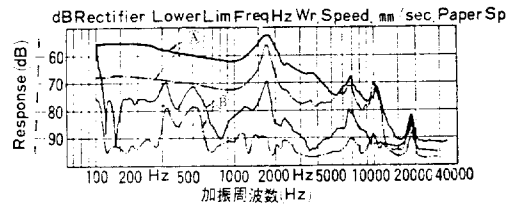


Fig. 14. Pack Electret형 마이크로폰의 구조



A: 진동막면과 수직방향에 加振
B: 진동막면과 평행방향에 加振
실선; 막엘렉트레트형 마이크로폰 加振加速度 0.2G
점선; Toshiba형 pack 엘렉트레트형 마이크로폰
Fig. 15. 콘덴서형 마이크로폰의 加振특성

6-1. 고분자습도센서의 원리와 성능

고분자 습도센서는 Fig. 16과 같은 구조로 되어 있다. 실용화되고 있는 센서의 구조는 알루미늄 기판에 빗모양의 금 전극을 설치한 것을 스크린 인쇄하고 고온소성한 다음 여기에 전도성 고분자를 코팅하였다. 여기에 리드선들은 파라핀전극에 부착시킨 것이 연결되어 있다. 이 알루미늄 기판위에 습도를 감지할 수 있는 감습감지 폴리머막이 코팅되어 있다.

감습막에 물분자가 부착된 상태에서 교류전류를 통하면 전기전도도가 증가하므로 물분자의 양에 따라 변하는 전도도의 변화양으로 습도를 측정할 수 있게 되어 있다.

고분자습도센서와 기존습도센서를 비교하면 다음과 같은 차이가 있다.

- a) 정밀도가 높다. 5% RH 이내의 정밀도.
- b) 히스테리시스가 적고 재현성이 우수하다. 가습과 제습과정에서 히스테리시스는 1% RH 이내이다.
- c) 장치가 작고 가벼우며 감습막이 박막이므로 응답속도가 아주 빠르다.
- d) 전기저항이 상대습도에 대하여 직선적이다
- e) 한개의 감습소자로 광범위한 습도범위(30~90% RH)에서 사용할 수 있으므로 가격이 저렴하고 장치를 소형화시킬 수 있다.
- f) 재현성이 우수하므로 가열등 청소과정이 필요없다.
- g) 제조방법이 간단하므로 다량생산이 가능하다.
- h) 온도에 대한 내구성이 있다. 기존습도센서

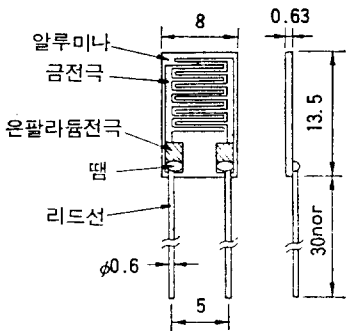


Fig. 16. 고분자 습도센서의 구조

Table 11. 고분자습도센서의 규격

항	목	값
정격	전압	A.C. 1.5 Vrms (max)
정격	전력	A.C. 0.5mW (max)
사용	온도범위	0~50°C
사용	습도범위	0~90% RH
온도	응답시간	1분 이내(2.5m/s 기류중)
히스테리시스		-2%RH(max)

보다 저온 고온에서의 사용신뢰도가 높다. -20°C에서 50°C 사이에서 사용가능하다. 100°C에서도 300시간 정도는 5% RH의 오차범위에서 측정가능하다.

i) 유기용매중에서도 측정가능하다(신나, 아세톤, 포르말린, 암모니아, 무기염류등의 존재하에서도 정밀도우수)

현재 상품화되고 있는 습도센서로는 다음과 같은 것이 있다. 온습도측정기, 습도조절기, 디지털습도계등이 있으며 이 외에도 룸에어컨등 가전제품이나 온풍난방기의 습도센서, 의료기기, 빌딩의 온습도조절등에도 사용되고 있다.

7. 임상화학검사용 생물센서

반도체기능의 발달과 소형화로 인한 공용효과와 의료분야인 임상검사분야에 까지 확대되고 있다. 질병을 예방하거나 치료하기 위하여 여러가지 전자기기들이 개발 발전되어 활용되고 있다. 심전도 검사, 뇌파 검사, X선 검사등이 정밀한 전자기기를 가지고 환자를 검사하는데 비하여 환자의 혈액이나 소변을 시료로 하였을 때는 생

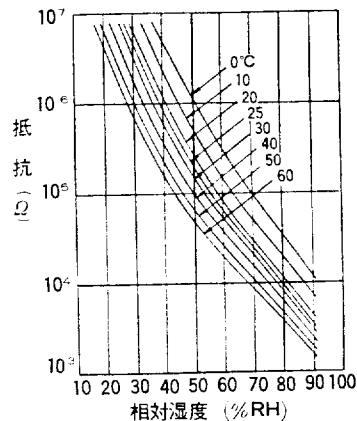


Fig. 17. 대습도와 전기저항

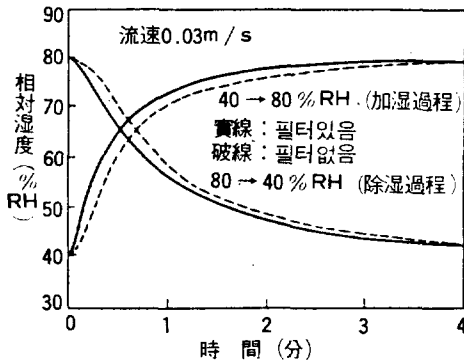


Fig. 18. 습도에 대한 응답특성

화학적 혈액학적, 혈청학적, 미생물학적으로 임상 검사를 해야한다. 이와 같은 체액성분을 정밀하게 검사하기 위하여 바이오센서가 최근 활발하게 사용되고 있다. 이 바이오센서에 대하여 언급하고자 한다.

7-1. 임상검사용 바이오센서의 특징과 종류

임상검사용센서는 대상이 생체시료인 체액이기 때문에 다음과 같은 여러가지 제약이 있다.

- 체액에는 수많은 성분의 화합물이 함유되어 있을 뿐 아니라 함량도 103mM에서 1pM에 이르기 까지 다양하다.
- 환자로 부터는 소량의 시료밖에 채취할 수 없으므로 다성분함유되어 있는 시료에서 어떤 특정화합물을 분석하기 위하여 분별채취할 수 없기 때문에 타성분과 혼합되어 있는 그대로의 시료를 가지고 분석한다.
- 다수의 시료를 신속, 정확하게 분석해야 한다.
- 특히 혈청중의 미량성분의 농도를 측정하는 등의 경우에는 소량의 시료와 성분의 종류가 많기 때문에 표준용액을 사용한다.

바이오센서는 어떤 생화학적 반응을 이용한 신호를 내는 부위인 receptor와 이 신호를 전류로 변화시키는 전기변환부위인 transducer로 되어 있는 것은 다른 센서와 같다. 이 두 부위를 분리하여 사용하는 것을 분리형바이오센서라고 하며 밀착하여 하나의 기기로 사용하는 것을 밀착형 바이오센서라고 한다. 임상검사용바이오센서에서 이용되고 있는 생물화학적 반응에는 효소반응과 면역반응이 있다. 생물화학적반응계에서는 다

성분제인 체액을 그대로 분석하는 임상화학분석용바이오센서가 좋다. 대개 효소를 감별시약으로 할때 이 센서를 효소센서, 항원 또는 항체를 감별시약으로 하는 센서를 면역센서라고 한다. 면역센서에 효소반응을 검출계로 내장하고 있는 센서를 효소면역센서라고 하는데 이 면역센서와 효소면역센서는 효소센서보다 훨씬 감도가 높다.

현재 임상화학분석용바이오센서로서 시판 또는 실용화 단계에 있는 것을 나열하면 Table 12와 같다.

7-2. 임상화학분석용효소센서

임상화학분석용효소센서에는 크게 나누어 세가지 방법이 있다.

- 효소전극법
- 연속유동방식의 자동분석계법
- 시험지법

a) 효소전극법

효소전극은 transducer에 산소, 과산화수소, 이온등 감수성이 있는 전극표면에 receptor 부인 효소막을 증착시킨 것이다^{29,30)}. 효소전극법은 전극표면에 증착된 막내에 검지물질이 확산되도록 하는 등 앞에서 설명한 바와 같이 효소를 고정화시키는데 여러가지 방법이 강구되고 있다. 효소전극법은 시약을 필요로 하지 않는다는 장점이 있다. 글루코오스옥시다제막과 과산화수소전극 또는 산소전극등을 조합시킨 혈당정량장치, 우레아제막과 암모니아전극을 조합한 인공투석용모니터, 요소질소정량장치등이 시판되고 있다.

b) 연속유동방식의 자동분석계를 사용하는 방법.

transducer부에는 비색계, 형광계측제, 전극등을 사용한다. receptor부에는 칼럼, 튜브, 막등이 사용된다. 칼럼형에 대하여 간단히 설명하면 다음과 같다(Fig.19). 입자상 고정화효소를 칼럼에 충전하고 연속유동방식의 autoanalyzer에 부착하여 혈액중의 요산, 글루코오스, 요소질소, 콜레스테롤등을 측정한다.

7-3. 면역센서

항원 또는 항체고정화막과 막전위측정용 tra-

Table 12. 임상화학분석용 바이오센서

종류	방법	형태	고분자재료	분석항목
효소	효소전극법	막	셀룰로오스 아세테이트 폴리카아보네이트 클라젠 PTFE	혈당(Glucose autostat) 혈당(Glucose analyser) 혈당, 요산, 콜레스테롤(효소센서) 요소(효소센서)
	시험지법 고정화효소칼럼 고정화효소튜브 다층분석필름법	시험지 비드 튜브 필름	셀룰로오스 다공성실리카, 유리 나일론 TiO ₂ -셀룰로오스아세테이트 TiO ₂ -셀룰로우스아세테이트 PTFE	혈당 BUN, 콜레스테롤, 혈당(고정화효소칼럼) 혈당, 요산(Innovation-2) 혈당, BUN(Ektachem system) 혈당, BUN(분석필름)
면역	면역전극법	막	셀룰로오스 아세테이트	대독항체, 혈액형물질(면역센서)
	방사면역측정법	겔 비드 시험관	세파덱스 폴리스티렌 폴리스티렌	β_2 -미크로글로브린, c-단백질(파데마스) HBs (Austria II -125) T ₃ , T ₄ (스파)
	형광면역측정법	비드	PAN	헤니포인, 겐타마이신, T ₃ , T ₄ (Immuno Beads)
	응집반응법	스티크	폴리스티렌	HCG, FDP, α -FP, β_2 -미크로글로브린
효소면역	효소면역전극법	막 비드 시험관	셀룰로오스 아세테이트 폴리스티렌 폴리스티렌	IgG, α -FP (효소면역센서) 인슐린, HBs HBs

BUN : 혈중요소질소
HBs : B형 간염 바이러스
T₃ : 트리 요오드 티로닌
T₄ : 테트라 요오드 티로닌(티록신)
HCG : 코나드 트론빈
FDP : 피브리린 분해산물
 α -FP : α -페토프로테인
IgG : 면역 글로브린

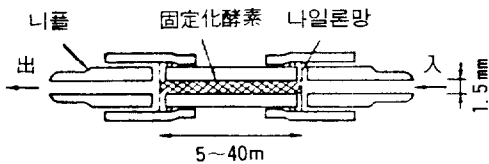


Fig. 19. 효소를 고정화시킨 입자를 충전한 칼럼

ducer로 되어 있다. 항원을 결합시킨 항체고정화막의 항원과 결합하게 된다. 이때 막의 하전상태가 변하게 되는데 이 전위를 측정하면 된다. 이것으로 항체량을 정량할 수가 있다. 현재 매독혈청측정센서가 개발되어 시판되고 있다.

또 면역센서는 효소면역센서법으로 그 기술이 발전되면서 극미량의 단백질이나 호르몬등도 계

측정원리이다. 과산화수소분해카타라제로 표식된 항원과 비표식 항원을 함유하는 용액중에 항체고정화막을 격막식산소전극의 테프론막에 장치한 센서를 침지하면 표식 및 비표식항원은 경쟁적으로 막에 결합한다. 미반응 항원을 제거한 다음 과산화수소를 첨가하면 카타라제에 의하여 분해시에 생성되는 산소때문에 전류값이 증가한다. 표식항원을 일정하게 하고 비표식항원측정물질의 양을 크게 하면 항체막에 결합하는 표식항원량은 감소하여 전류의 변화량이 감소하게 된다. 이와 같은 방법으로 극미량의 항원을 측정할 수 있다.

이 원리를 이용하여 면역글로블린 G, 사람섬모성코난트로빈(HCG), α -페토프로테인(AFP) 등을 측정하는 센서가 개발되었다. $10^{-8} \sim 10^{-11}$

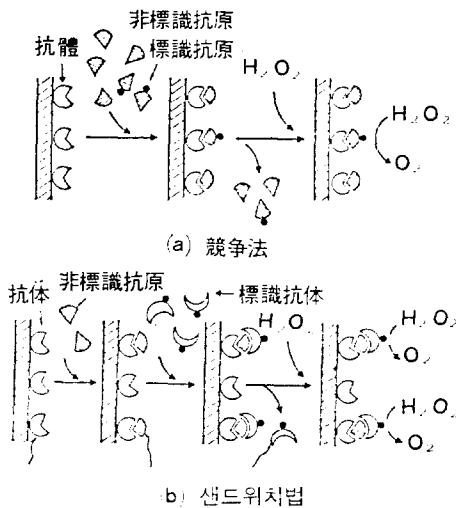


Fig. 20 효소면역센서의 측정원리

g/cm³의 극미량의 측정이 가능하다고 한다.

References

1. R. Hasegawa, *etal.*, *Polymer J.*, **31**, 600 (1972).
2. S. Weinhold, *etal.*, *J. Polym. Sci. Polym. Letter*, **17**, 585 (1979).
3. N. Murayama, *etal.*, *J. Polym. Sci. Phys.*, **13**, 1033 (1975).
4. N. Murayama, *et al.*, *Ferroelectrics*, **32**, 85 (1981).
5. R. Hayagawa, Y. Tanabe, *et al.*, *Rept. Progr. Polymer Phys. Japan*, XVII, 601 (1974)
6. Piezoelectric and Pyroelectric Symposium-Workshop, April 15 and 16, 1975, National Bureau of Standard.
7. M. Date, *Polymer J.*, **8**, 60 (1976).
8. 田村, 日本音響學會論文集, 3-3-5(1974) 437.
9. 小畑, 日本電子通信學會總合全國大會 **96**(1978)1-96.
10. E. Yamaka, *et al.*, *Proc. 1st Meet Ferro Materials and Applications* (1977) 255.

11. L. C. Clark and C. Lyons, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **102**, 29 (1962).
12. S. J. Updike and G. P. Hicks, *Nature*, **214**, 986 (1967).
13. 千畑, 固定化酵素, 講談社 (1974).
14. K. Mosbach, Ed: *Method in Enzymology*, Vol. 44 (1976) Academic Press, New York.
15. L. Karube and K. Hara, *Anal. Chim. Acta*, **106**, 243 (1979).
16. D. J. Leblond, C. L. Ashendel and W. A. Wood, *Anal. Biochem.*, **104**, 370(1980).
17. P. R. Coulet, C. Bertrand, *Anal. Lett.*, **12**, (B14), 581(1979).
18. L. Goldstein, *Biochimie*, **62**, 401(1980).
19. K. G. Kjelen, H. Y. Neujahr, *Biotechnol. Bioeng.*, **22**, 299(1980).
20. G. Manecke, H. V. Vogt, *J. Solid-Phase Biochem.*, **4**, 233(1979)
21. C. G. Beddows, R. A. Mirauer and J. J. Guthrie, *Biotechnol. Bioeng.*, **22**, 311(1980).
22. S. W. Carleysmith, M. B. L. Eames, *Biotechnol. Bioeng* **22**, 957(1980).
23. J. Kucera and M. Kminkova, *Collect. Czech. Chem. Commun*, **45**, 298(1980).
24. G. M. Sessler and J. E. West, *Studies of Electret Charges Produced on Polymer Film by Electron Bombardment*, *Polymer Letter* (1969) 367-370.
25. R. A. Creswell and M. M. Perlman, *Thermal Currents from Corona Charged Mylar*, *J. Appl. Phys.*, **41**, No.6, 2365(1970).
26. P. K. C. Pillai, Kamlesh Jain and V. K. Jain, *Magnetolectret Effect in Shellac Wax*, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1675(1971).
27. B. Gross, *Irradiation Effect in Plexiglass*, *J. Polymer Phys.* **27**, 135(1958).
28. A. F. Vavrek, *Photoelectret State in Polycrystal Sulfur by X-ray*, *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, (Bulgatia) **30**, 10 (1977)1395.