

Bacteriorhodopsin과 flavin 복합 LB막을 이용한 색채인식기능의 인공감광소자

최 현 구 · 정 우 철 · 민 준 홍 · 이 원 홍 · †최 정 우
서강대학교 화학공학과
(접수 : 1999. 11. 3., 게재승인 : 1999. 12. 8.)

Bacteriorhodopsin/Flavin Complex LB Films-Based Artificial Photoreceptor for Color Recognition

Hyun-Goo Choi, Woo-Chul Jung, Junhong Min, Won Hong Lee, and Jeong-Woo Choi†
Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea
(Received : 1999. 11. 3., Accepted : 1999. 12. 8.)

An artificial photoreceptor composed of bacteriorhodopsin(bR)/flavin complex Langmuir-Blodgett(LB) films was developed by mimicking the human visual system. bR and flavin molecules were deposited onto solid substrate by LB technique, and the deposition of two molecules was proved by UV/VIS absorption spectroscopy and atomic force microscopy(AFM). Based on AFM images and photocurrent generation from the LB films, the optimal conditions for device fabrication were determined. With a series of light illuminations, the generated photocurrent could be detected, and the response characteristics of two molecules could be clearly distinguished from each other. According to the obtained signal shapes, three distinctive regions could be found in the obtained action spectrum. Using a correlation between the photocurrent generation and the wavelength of the input light, it was possible to organize the basic rules to interpret the wavelength of the input light. It is concluded that the proposed artificial photoreceptor would be applicable to the bioelectronic device for color recognition.

Key Words : bacteriorhodopsin, flavin, complex LB films, artificial photoreceptor, response characteristics

서 론

생체모방공학(Biomimetic technology)과 나노테크놀로지 분야의 발전과 함께 생물전자공학은 차세대 전자소자의 개발을 위한 핵심기술의 하나로 대두되고 있다(1-3). 진일보된 기능의 전자소자 및 시스템을 개발하기 위한 기본 아이디어는 매우 효율적인 기능을 지닌 생체시스템으로부터 얻을 수 있다. 광전특성(Photoelectric conversion property)을 지닌 생체분자를 이용하여 가시광선 영역의 빛을 감지하고 전기적 신호를 발생시킬 수 있는 생물전자소자를 개발함으로써 생체분자 광다이오드(Biomolecular photodiode)나 기본적인 형태의 이미지 바이오센서(Image biosensor)로서의 응용가능성을 제시한 연구들이 꾸준히 수행되고 있다(4-6).

인간의 시각기관은 외부로부터 유입되는 광을 감지하여 신경계

포를 통해 미세한 화학적, 전기적 신호를 전달하고 뇌에서 분석함으로써 외부의 물체나 화상을 인식하게 된다(7). 고도로 발달된 인간의 시각기관은 가시광선 영역에서 화상의 삼차원적 형태, 크기, 색상 등을 감지하고 인식할 수 있는 능력을 지니고 있다. 인간의 안구는 수정체, 홍채, 유리체, 망막 등으로 구성되고, 이들을 둘러싸고 있는 공막과 외안근의 상호 작용에 의해 일정량의 광이 입력되며, 안구내벽 전후직경의 후방 72%를 차지하는 망막에 존재하는 망막색소상피세포층과 감각신경망막층에 전달된 광신호는 시신경 세포를 거쳐 뇌에 전달되어 수집된 정보를 분석함으로써 화상 및 색채에 대한 인식이 수행된다.

광정보를 감지·인식할 수 있는 전자소자는 실리콘 칩을 기본으로 하여 개발되어 왔으며, charge-coupled device(CCD)나 charge-injection device(CID)와 같은 image capture device는 분광학, 전자산업, 의료 기기 등에서뿐만 아니라 일상 생활에서도 보편적으로 사용되고 있다(8). 그러나, 이러한 소자들은 현재 당면하고 있는 기술적인 문제-소자 집적의 한계-를 해결할 수 있는 대안을 제시하지 못하고 있으며, 향후 인공시각기관의 개발로 연결될 경우 생체적합성(Biocompatibility)의 측면에서 많은 문제점을 지니고 있다. 인공시각기관 개발에 관련된 연구들은 인간의 뇌기능 및 신경계의 정보전달 메카니즘의 규명 및 응용에 중

†Corresponding Author : Department of Chemical Engineering,
Sogang University, 1 Shinsu-Dong, Mapo-Gu, Seoul 121-742,
Korea
Tel : 02-705-8480, Fax : 02-711-0439
E-mail : jwchoi@ccs.sogang.ac.kr

섬을 두고 진행되고 있는데(9), 하드웨어에 해당하는 망막의 역할을 수행하는 감광소자는 기존의 CCD를 사용하고 있으며 생체분자를 이용한 감광소자의 개발은 거의 전무한 실정이다.

Bacteriorhodopsin(bR)은 *Halobacterium salinarium*의 세포막에 존재하는 단백질로서 광이성질현상에 의해 발생하는 수소이온의 농도구배를 구동력으로 하여 전류를 발생시키는 특성이 있다. bR은 안정성이 뛰어나고 양자수득율이 높다는 장점으로 인해 감광소자, 광기억소자, 화상정보처리소자 등의 생물전자소자 개발에 많이 응용되고 있다(10-14). bR은 다른 물질에 비해 상대적으로 넓은 파장 대(500~670 nm)의 빛에 반응하지만, 파란색이나 자주색의 빛이 입사될 경우에는 광전류가 발생되지 않는다.

Flavin은 flavin mononucleotide(FMN)의 구성 성분으로서 인공 광유발 전자전달계(artificial photoinduced electron transfer system)를 구성하는 핵심요소로서 사용되어 왔다(15-17). Flavin 분자의 광유발 여기현상은 400~500 nm 영역의 가시광선에 의해 나타나며, 일방향으로 전자를 전달시켜 광전류를 발생시킬 수 있는 광전특성으로 인해 여기상태에서의 flavin은 전도체와 같은 거동을 나타낸다. Flavin과 bR을 하나의 전도성 기판 위에 적절하게 배열하여 두 분자의 광전특성을 나타낼 수 있는 감광소자를 구현하면, 거의 모든 영역의 가시광선을 감지하는 것이 가능하다.

본 연구에서는 화상 및 색채를 인식하는 망막(인간시각계의 하드웨어에 해당)의 광정보 감지기능을 모방하여, 기능성 생체분자로 구성된 색채인식기능의 인공감광소자를 개발하였다. 가시광선 영역의 기본색인 red, green, blue의 광을 감지함으로써 전기적 신호를 발생시키는 특성을 지닌 생체분자(bR과 flavin)를 Langmuir-Blodgett(LB)기법에 의해 금속기판 위에 배열시키고, 제작된 LB 박막을 이용하여 인공감광소자를 제작하였다. 가시광선 영역의 빛을 조사했을 때 발생하는 전기신호를 측정하여 입력되는 광원의 파장과 측정된 전류의 상관관계를 도출하고, 입력광의 색을 분석할 수 있는 기본 규칙을 설정함으로써, 제작된 인공감광소자의 색채인식기능을 검증하였다.

재료 및 방법

재료

Bacteriorhodopsin(bR)은 Sigma Chemical Co.(St. Louis, USA)에서 구입하였고, flavin(7,8-dimethyl 10-dodecyl isoalloxazine)은 Yoneda의 방법에 의해 합성하여 사용하였다(18). Potassium chloride, chloroform, n-hexane, *N,N*-dimethylformamide(DMF), *N*-[2-hydroxyethyl] piperazin-*N*-[2-ethane sulfonic acid](HEPES) 등은 Sigma Chemical Co.(St. Louis, USA)에서 구입하였다. bR과 flavin의 LB막 제작을 위한 기판으로는 quartz, silicon wafer, ITO glass(surface resistance < 20 Ω)를 사용하였다.

bR과 Flavin LB막 제작

Circular-type Langmuir trough(Model 2011, Nima Tech, UK)를 이용하여 bR과 flavin 분자를 LB막의 형태로 제작하였다. bR LB막을 제작하기 위해 bR 현탁액(5 mg/mL)을 n-hexane, DMF와 10:10:2(bR 현탁액:n-hexane:DMF)의 부피 비로 혼합하였다. HEPES 완충용액으로 구성된 subphase 위에 microemulsion 상태의 bR 혼합액 200 μ L를 microsyringe를 이용하여 전개시켜 단분자막을 형성시키고, LB막을 적층시킬 수 있는 표면압력에 도달

때까지 단분자막을 압축시킨 후, 표면 처리된 기판을 5 mm/min의 속도로 이동시켜 bR 단분자막을 기판위로 누적시켰다. Flavin LB막의 경우, chloroform에 용해시킨 1 mM flavin 용액 200 μ L를 subphase에 전개시켜 단분자막을 형성시키고, LB막을 적층시킬 수 있는 표면압력에 도달할 때까지 단분자막을 압축시킨 후, 표면 처리된 기판을 8 mm/min(upward stroke)와 5 mm/min(downward stroke)의 속도로 이동시켜 bR 단분자막을 기판위로 누적시켰다. bR과 flavin의 복합 LB막은 bR LB막 위에 flavin LB막을 적층시킴으로써 제작하였다.

흡광특성 및 박막표면특성 분석

bR과 flavin 분자의 적층을 확인하기 위해 bR LB막, flavin LB막 및 bR/flavin 복합 LB막의 흡광특성과 표면특성을 분석하였다. Quartz를 기판으로 사용하여 LB막을 제작하였고, UV/VIS spectrophotometer(V-550, JASCO, Japan)를 사용하여 LB막의 흡광특성을 측정하였다. 제작된 LB막에서의 분자밀도와 표면특성 분석을 위해 표면의 높이편차가 비교적 작은 silicon wafer를 기판으로 사용하여 LB막을 제작하였고, atomic force microscope (AFM, AutoProbe CP, PSIA, Korea)를 이용하여 분석하였다.

광전류 측정 및 신호분석

광전류를 측정하기 위해 전도성 기판인 ITO glass를 사용하여 bR과 flavin LB막 및 bR/flavin 복합 LB막을 제작하였다. 0.1 M KCl 전해질 수용액이 포함된 셀에 Pt 전극을 접지시켜 counter 전극으로 사용하고, 제작된 LB막을 장착함으로써 광전류 측정장치를 구성하였다. 소자는 bR/flavin 복합 LB막, Pt 전극, 전해질 셀을 이용하여 샌드위치 형태로 제작하였다. 300 W Xenon 램프(Oriel Co., USA)에 광학필터를 장착하여 광원으로 사용하였고, 전류증폭기(SR570, Stanford Research System, USA), 증폭기(DC1000H20, B&H Electronics Co., USA), 오실로스코프(HP54610B, Hewlett Packard, USA)와 컴퓨터를 이용하여 광전류를 측정하였다(Figure 1).

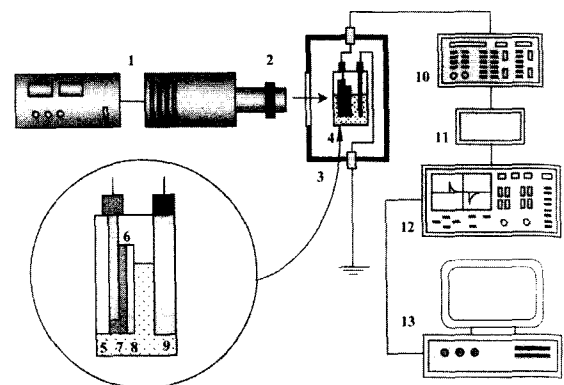


Figure 1. A schematic diagram of experimental setup for photocurrent measurement. 1. 300 W Xenon arc lamp; 2. Optical filter; 3. Shield box; 4. Electrochemistry cell; 5. Glass; 6. ITO; 7. bR LB films; 8. Flavin LB films; 9. Pt electrode; 10. Low-noise current preamplifier; 11. Amplifier; 12. Oscilloscope; 13. Personal computer.

결과 및 고찰

제안된 소자의 색채인식원리

가시광선 영역의 빛을 입사시켰을 때, flavin은 400~500 nm의 빛에 대해 광전류를 발생시키고(2), bR은 500~670 nm의 빛에 대해 광전류를 발생시킨다(14). 따라서 bR과 flavin으로 구성된 생체분자감광소자를 제작하면, 반응 스펙트럼은 가시광선의 거의 모든 영역인 400~670 nm에서 얻어질 수 있다. 400~500 nm의 범위에서는 pulse 형태의 flavin 신호가 지배적이고, 신호형태는 유지된 채 입사광의 파장(색채)에 따라 광전류의 크기만이 달라진다. 한편, 500~670 nm의 범위에서는 impulse 형태의 bR 신호가 지배적이고 flavin 신호는 감지되지 않는다. 또한, 두 분자의 반응 스펙트럼이 겹치는 500 nm 부근에서는 두 분자의 신호특성이 함께 나타나게 되며, bR의 신호형태는 flavin의 신호형태와 쉽게 구별될 수 있다(Figure 2). 따라서, 제안된 생체분자감광소자를 이용하면 거의 모든 가시광선 영역의 빛을 감지할 수 있고, 신호의 형태와 광전류의 크기를 비교함으로써 입사광의 파장(색채)을 분석할 수 있다.

LB막 형성에 대한 Subphase pH의 영향

단분자막을 형성시키기 위한 대상 물질을 수면(subphase)에 전개시킨 후 압축시키면, 전개된 분자의 표면적은 감소하게 되고 계면 상에서의 표면압은 증가하게 된다. 표면압이 점진적으로 증가하다가 어느 순간에 증가폭이 급격하게 변하게 되는데, 이 변화가 나타나는 지점에서 단분자막이 liquid-expanded 상태에서 liquid-condensed(solid-like state)로 상전이(phase transition) 현상을 일으킨다. 일반적으로 LB막은 상전이가 일어난 지점(solid-like state로 전이되는 지점)의 표면압보다 높은 표면압에서 적층시킨다.

bR과 flavin의 단분자막 형성에 대한 표면압-면적 등온곡선을 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)에 나타낸 바와 같이, bR의 경우 subphase의 pH가 증가함에 따라 단분자막의 등온곡선이 오른쪽으로(특정 표면압 하에서 표면적이 증가하는 방향으로) 이

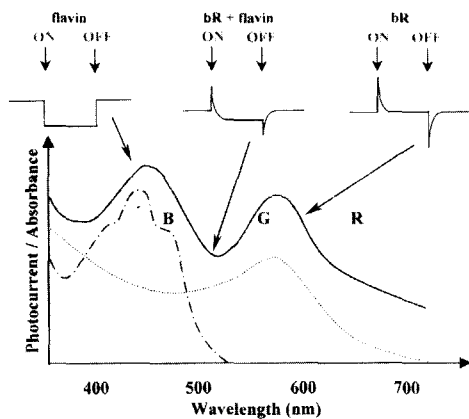
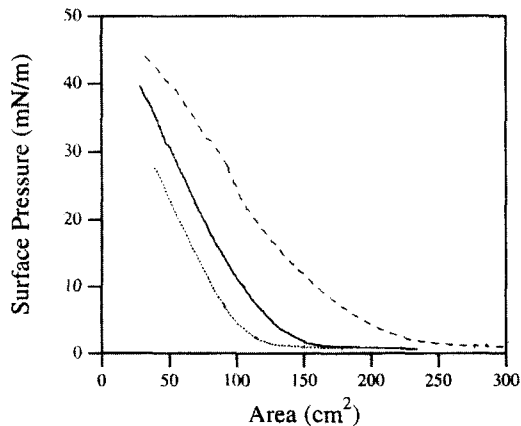
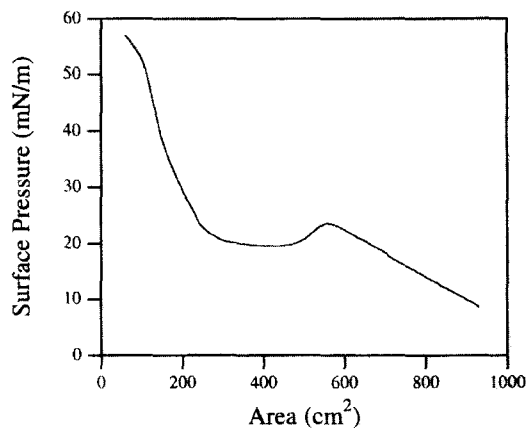


Figure 2. Principle of color recognition using the proposed photoreceptor. absorption spectrum of bR (dotted line); absorption spectrum of flavin (broken line); possible action spectrum of the proposed photoreceptor (solid line).



(a)



(b)

Figure 3. Surface pressure-Area(π -A) isotherm. (a) bR LB films, pH 5.0 (dotted line); pH 8.0 (solid line); pH 11.0 (dashed line). (b) flavin LB films.

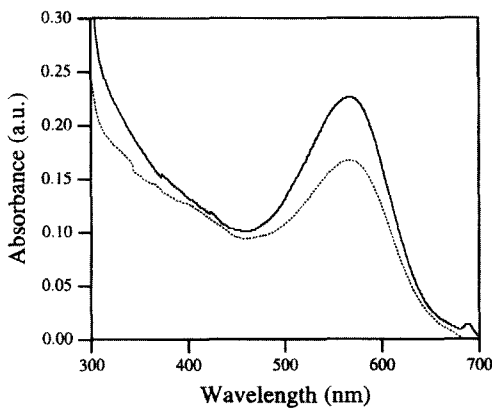
동하는 것을 알 수 있었다. bR은 세포막에 포접된 형태로 존재하므로 단백질 자체의 표면 전하와 세포막을 구성하는 lipid의 표면 전하는 주변의 pH에 따라 영향을 받게 된다. bR의 pI 값은 4.85이고 lipid bilayer를 구성하는 주성분은 phospholipid이므로, 주변의 pH가 5 이상일 경우 membrane fragment의 전체적인 표면 전하는 음성을 띠게 되어 fragment 사이에 정전기적 척력이 작용하게 된다. 따라서, subphase의 pH가 증가하면 단분자막을 구성하는 fragment 사이에 척력이 작용하게 되어 표면적이 증가하므로 등온곡선이 오른쪽으로 이동하게 된다. LB막을 제작하는 관점에서 볼 때, pH가 아주 높아지면(pH 10 이상) 분자간의 강한 정전기적 척력에 의해 단분자막 상에서의 표면 밀도가 떨어지게 되고, 등전위점 부근의 pH에서는 분자끼리의 응집이 발생하여 분자막의 균일성이 저하되므로, bR LB막을 제조하기 위한 subphase의 pH는 8.0으로 결정하였다. bR LB막은 solid-like state에 해당하는 표면압에서 적층시키는데, 본 연구에서는 표면압에 따른 분자밀도 (또는 응집정도)를 분석하기 위해 여러 가지 표면압(10, 20, 30, 40 mN/m)에서 LB막을 제작하였다. 모든 경우에 있어서 bR LB막은 Z-type으로 형성되었고, transfer ratio는 각각 $100 \pm 10\%$ (upward stroke)와 $0 \pm 10\%$ (downward

stroke)으로 나타났다.

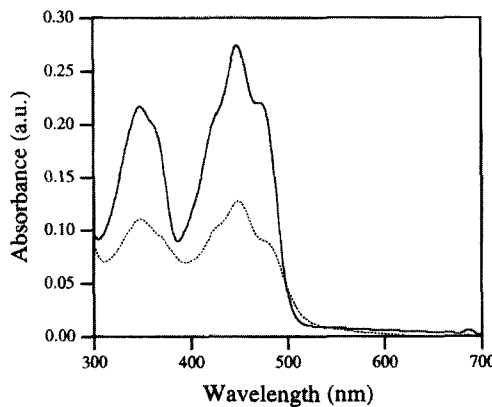
Flavin은 전하를 띠는 작용기가 없으므로 subphase의 pH에 의한 등온곡선의 변화는 크게 나타나지 않는다. Figure 3(b)에 나타난 flavin LB막의 표면압-면적 곡선에서 단분자막의 상전이가 일어나는 지점이 20, 40 mN/m의 두 부분에서 나타남을 볼 수 있는데, 첫 번째 solid-like state 이후의 평평한 부분은 flavin의 분자 구조상 발생하는 전이 특성으로서 분자의 재배열(rearrangement)이 나타나는 부분이고, 이 지점을 지나면서 보다 안정한 형태로 solid-like state의 분자막이 형성된다. Flavin LB막도 표면압에 따른 분자밀도를 분석하기 위해 solid-like state에 해당되는 여러 가지 표면압(20, 30, 40 mN/m)에서 LB막을 제작하였다. Flavin LB막은 모두 Y-type으로 형성되었고, transfer ratio는 upward stroke와 downward stroke의 경우에서 모두 $100 \pm 10\%$ 로 나타났다.

bR과 Flavin LB막의 흡광특성 및 표면특성

용액상태와 LB막 상태에서의 bR과 flavin의 흡광 스펙트럼을 Figure 4에 나타내었다. bR은 가시광선 영역에서 넓은 흡광 스펙트럼을 가지며, 최대흡광도는 568 nm 부근에서 나타나는 것으로 알려져 있다. bR 현탁액의 흡광스펙트럼을 측정된 결과, 최



(a)



(b)

Figure 4. Absorption spectrum of (a) bR and (b) flavin. solution state (solid line); LB films (dotted line).

대 흡광도는 568 nm 부근에서 나타났으며 450~670 nm의 비교적 넓은 영역의 스펙트럼을 가지는 것을 알 수 있었다. 가시광선 영역에서 flavin은 460 nm 부근에서 최대흡광도를 나타내는 것으로 알려져 있다. Flavin 용액의 흡광스펙트럼을 측정된 결과, 최대흡광도는 460 nm 부근에서 나타났고 가시광선 영역에서는 400~500 nm의 스펙트럼을 가지는 것을 알 수 있었다.

bR과 flavin 단분자막이 고체기판으로 적층되었는지의 여부를 판별하기 위해 LB막의 흡광스펙트럼을 분석하였다. Quartz 기판 위에 누적시킨 bR과 flavin의 흡광특성을 측정된 결과, 각각의 최대흡광도는 568 nm와 460 nm에서 관찰되었고, 흡광스펙트럼도 용액상의 흡광스펙트럼과 같은 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이로부터 bR과 flavin을 solid-like state인 LB막으로 제작하더라도 분자의 고유특성은 변화되지 않음을 알 수 있었다.

단분자막의 누적을 검증하고 고체 기판 위에서 단분자막의 표면밀도를 분석하기 위해 Si-wafer 표면에 LB기법을 이용하여 bR과 flavin을 단분자막으로 적층시킨 후, 형성된 LB막의 표면특성을 atomic force microscope(AFM)을 이용하여 측정하였다. bR은 purple membrane에 포접된 형태로 존재하므로, 형성된 단분자막은 Figure 5에 나타난 바와 같이 membrane fragment가 정렬된 형태를 유지하게 된다. 측정된 membrane fragment의 크기는 약 200~300 nm 정도이고, 형성된 단분자막에 나타난 fragment의 높이는 약 200 Å 정도인 것으로 밝혀졌다. bR분자의 크기가 가로 40 Å, 세로 70 Å이고 bR이 membrane에 포접된 형태인 것을 감안하면, AFM image에 나타난 membrane fragment의 크기는 상당히 신뢰할 만 하다고 할 수 있다. 누적압력이 증가함에 따라 단분자막에서의 표면 밀도가 점차 증가하면서 membrane fragment들이 서로 응집되는 것을 발견할 수 있는데, 30 mN/m와 40 mN/m에서 제작된 bR LB막의 경우에는 큰 차이 없이 표면밀도가 비슷하게 나타남을 알 수 있었다. 이로부터 bR LB막 제작을 위한 최적 표면압은 30 mN/m로 결정하였다.

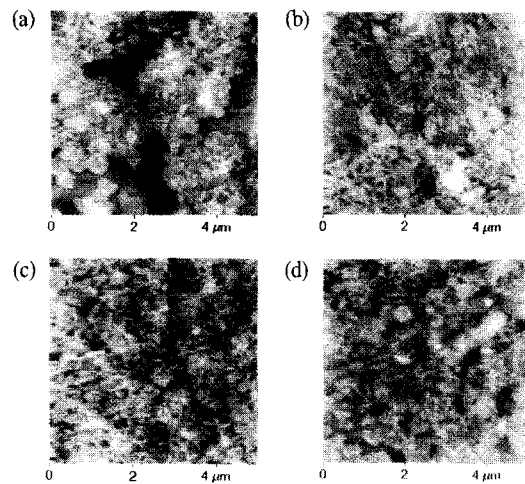


Figure 5. AFM images of bR LB films fabricated under the various surface pressures. (a) 10 mN/m, (b) 20 mN/m, (c) 30 mN/m, (d) 40 mN/m.

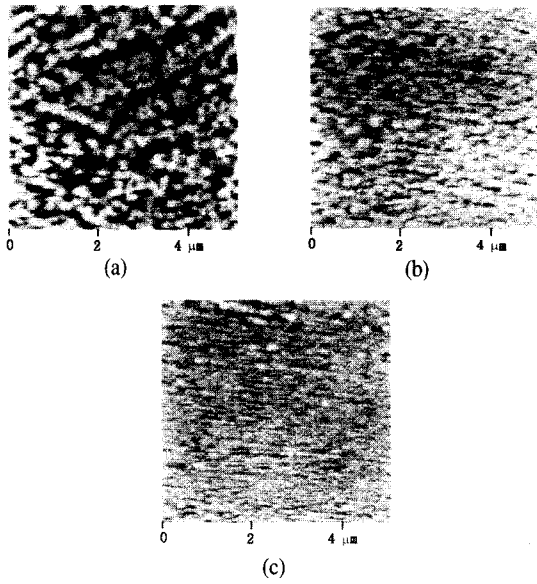
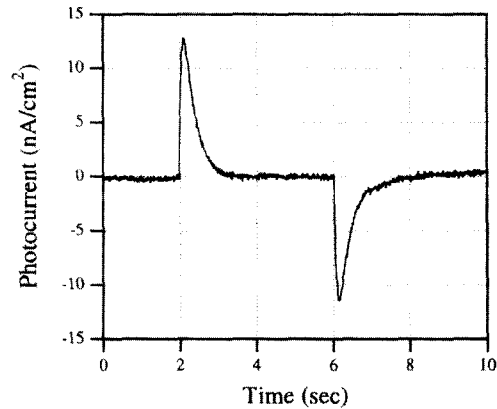


Figure 6. AFM images of flavin LB films fabricated under the various surface pressures. (a) 20 mN/m, (b) 30 mN/m, (c) 40 mN/m.

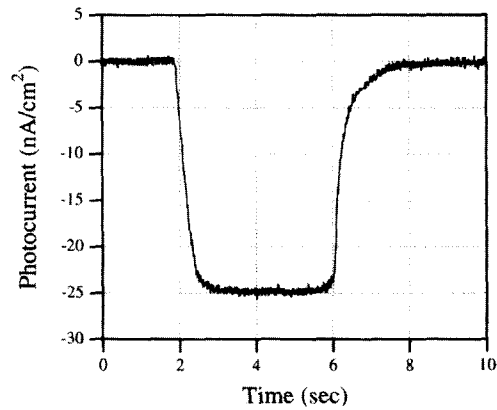
Si-wafer에 적층시킨 flavin 단분자막의 표면 특성을 Figure 6에 나타내었다. Flavin은 단분자막 형성시 전이영역이 두 군데에서 나타나는 것에 기인하여 분자들의 2차원적 배열이 재구성(rearrangement)되면서 분자간 응집(agggregation)이 크게 나타나는 것으로 사료된다. 응집된 입자의 크기는 약 100~200 Å의 분포를 보이고, 높이는 약 30~40 Å의 분포를 나타내는 것으로 밝혀졌다. Flavin 분자의 크기가 20 Å 미만인 것을 감안하면, 응집된 입자내의 flavin 분자의 수는 30~60 개 이상인 것으로 사료된다. Flavin 단분자막의 경우도 누적압력이 증가함에 따라 단분자막에서의 표면 밀도가 점차 증가하는 것을 발견할 수 있었다. 40 mN/m에서 분자의 표면밀도가 가장 높게 나타나고, 그 이상에서는 단분자막이 붕괴되기 때문에 flavin LB막 제작을 위한 최적 표면압은 40 mN/m로 결정하였다.

bR과 flavin LB막의 광전류 응답 특성

bR은 가시광선 영역의 빛을 받을 경우, 발색단인 Schiff base의 광이성질현상에 의해 세포막 내부에서 외부로 수소이온을 전달함으로써 전하구배를 형성시켜 미세한 전류를 발생시킨다. 측정되는 광전류 응답신호는 impulse 형태로 나타나고, 빛이 꺼지는 순간 역전류가 다시 한 번 발생한다. 제작된 bR LB막(10 layers)의 전형적인 광전류 응답신호를 Figure 7(a)에 나타내었다. 광원으로부터 550 nm의 빛을 입사시켰을 때 impulse 형태의 응답신호를 얻을 수 있었고, 빛을 차단했을 때 역전류가 발생하는 것을 알 수 있었다. 응답신호의 decay time은 약 1 sec로 나타났으며, 광전류의 크기는 약 10 nA/cm²인 것으로 밝혀졌다. Flavin은 가시광선 영역(또는 자외선 영역)의 빛을 받을 경우, 에너지 준위가 여기상태로 전이되어 에너지 준위가 낮은 쪽으로 전자를 전달함으로써 일방향 전하흐름을 유도하여 광전류를 발생시키는 데, 측정되는 광전류 응답신호는 pulse 형태로 나타난다. Figure



(a)



(b)

Figure 7. Typical photoelectric responses of (a) bR LB films and (b) flavin LB films.

7(b)에 flavin LB막(10 layers)의 전형적인 광전류 응답신호를 나타내었다. 광원으로부터 400 nm의 빛을 입사시켰을 때 pulse 형태의 안정한 응답신호를 얻을 수 있었으며, 측정된 광전류의 크기는 약 25 nA/cm²인 것으로 밝혀졌다.

bR과 flavin LB막의 광전류 발생에 대한 누적층수의 영향을 알아보기 위해 LB막을 여러 가지 누적층수로 제작하여 광전류를 측정하였다. Figure 8(a)에 나타난 바와 같이 bR LB막의 누적 층수가 증가함에 따라 측정되는 광전류의 크기가 증가함을 알 수 있었다. 그러나 누적층수가 10이상인 경우에는 측정되는 광전류의 크기에는 큰 변화가 나타나지 않았다. bR의 광전류는 광이성질현상에 의해 생성되는 수소이온 농도구배의 크기와 농도구배 형성속도에 의해 크게 좌우된다. bR LB막의 층수가 증가함에 따라 bR의 양은 증가하므로 수소이온 방출량은 증가하는 반면, 수소이온의 이동경로는 제한을 받게되어 확산제한 현상이 일어난다. 즉, 누적되는 LB막의 층수가 어떤 값 이상이 되면 수소이온의 이동이 저해되므로, 생성되는 농도구배의 크기는 더 이상 증가하지 않게 되고, 발생하는 광전류의 크기도 크게 증가하지 않는다. 이로부터 안정한 광전류를 얻기 위한 bR LB막 제작의 최적 층수는 10으로 결정하였다. 한편, flavin의 경우에는 측정되는 광전류의 크기가 누적 층수에 따라 크게 변하지 않는 것으로 나타나는데, 이것은 flavin의 광전류 생성 메카니즘

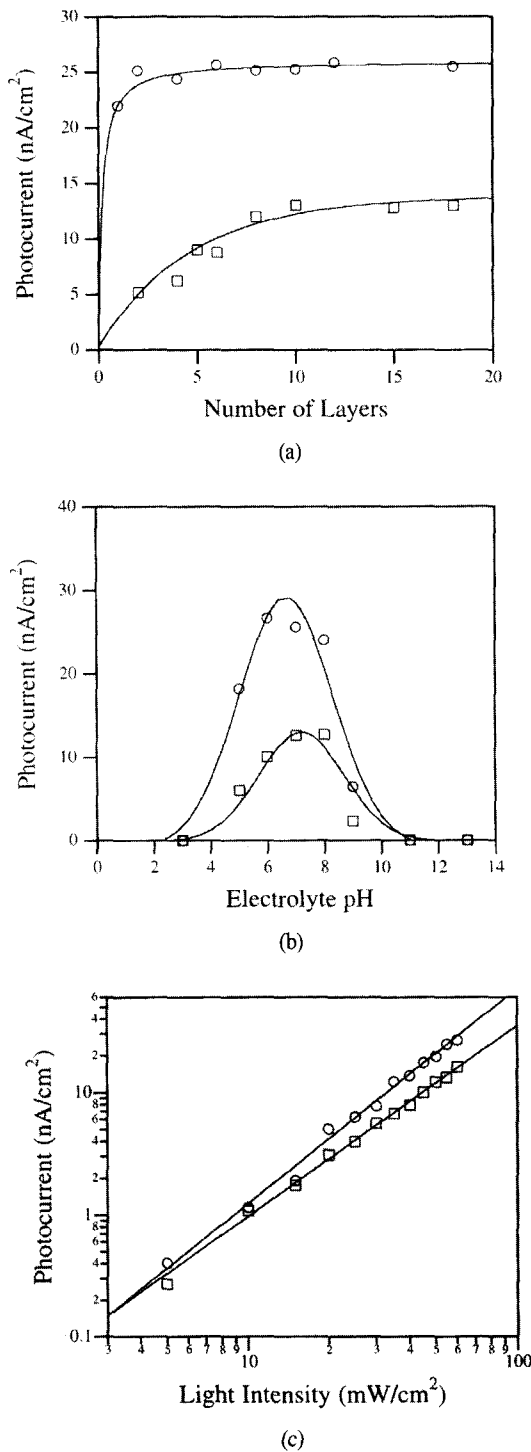


Figure 8. Photocurrent generation of bR and flavin LB films with respect to the various conditions. (a) number of layers, (b) electrolyte pH, (c) incident light intensity. bR (□); flavin (○).

이 bR과 다르기 때문인 것으로 사료된다. Flavin은 광유발 여기 현상에 의해 에너지 준위가 높아진 flavin 분자로부터 산화·환원전위가 낮은 쪽으로 전자를 전달시킴으로써 광전류를 발생시킨다. 즉, 전자의 flux에 의해 측정되는 광전류의 크기가 좌우되는데, flavin 분자-전극 계면의 유효 면적이 flux의 세기를 결정하는 주요인자가 된다. 따라서, flavin의 광전류는 flavin 단분자

막과 전극이 만나는 면, 즉 첫 번째로 적층된 단분자막의 면적에 의해서만 좌우된다. 이론적으로는 LB기법에 의해 단분자막을 누적시킬 때 단분자막이 전극표면을 완전히 덮지만, 실제로 제작된 LB막의 표면을 살펴보면 약간의 defect를 발견할 수 있는데, Figure 6에 나타난 바와 같이 flavin LB막의 경우도 단분자막을 한 층만 누적시켰을 때는 전극 표면의 몇몇 부분이 flavin 분자가 적층되지 않은 상태로 남아있음을 알 수 있다. 전도성기판에 한 층의 flavin 단분자막을 누적시켜 LB막을 제작했을 경우, flavin 분자에 의해 덮이지 않고 노출되는 부분이 생기기 때문에 전해질 용액이나 젤 속에서 광전류를 측정하면 전도성기판이 전해질과 직접 접촉하게 되어 전류신호 측정에 오차를 발생시킬 수도 있다. 따라서, flavin 분자들이 전도성 기판을 완전히 덮음으로써 측정시 발생하는 오차를 최소화시킬 수 있도록 flavin LB막 제작을 위한 최적 층수는 6으로 결정하였다.

bR과 flavin LB막의 광전류 발생에 대한 전해질 pH의 영향을 알아보기 위해 여러 가지 pH값을 지닌 전해질로 채워진 cell에 제작된 LB막을 장착하여 측정되는 광전류의 크기를 비교하였다. Figure 8(b)에 나타난 바와 같이 전해질의 pH가 중성 부근일 때 광전류가 가장 크게 발생하는 것을 알 수 있었다. bR의 수소이온 방출효과는 pH 5~8 일 때 극대화되고, 이 범위보다 낮거나 높은 pH일 때는 급격히 감소하는 것으로 알려져 있다(11). bR의 광전류를 발생시키는 구동력은 수소이온 방출에 의한 전하의 농도구배이므로, 중성의 pH에서 측정된 광전류의 크기가 가장 크게 나타난 것은 신뢰할만한 결과라 할 수 있다. Flavin의 경우도 bR과 마찬가지로 중성의 pH에서 광전류의 크기가 가장 크게 나타났는데, 중성보다 낮거나 높은 pH에서는 전극의 전위와 flavin의 산화·환원전위가 영향을 받게 되어 광전류 발생이 감소하는 것으로 사료된다. 따라서, 감광소자 제작을 위한 전해질의 최적 pH는 광전류 발생이 극대화되는 7로 결정하였다.

광전특성이 있는 물질을 감광소자로 사용하기 위해서는 발생하는 광전류의 크기가 입사되는 광원의 세기에 따라 선형적으로 증가하는 지를 검증해야 한다. Figure 8(c)에 나타난 바와 같이 bR과 flavin LB막의 경우 입사되는 광원의 세기가 증가함에 따라 발생하는 광전류의 크기가 선형적으로 증가함을 알 수 있었고, 이로부터 bR과 flavin LB막으로 감광소자를 제작할 수 있음을 확인하였다.

bR/flavin 복합 LB막으로 구성된 소자의 광전류 응답특성

ITO 기판 위에 bR LB막(10 layers)을 누적시키고, 그 위에 flavin LB막(6 layers)을 누적시켜 ITO/bR/flavin의 구조를 지닌 복합 LB막을 제작하였고, 앞서 설명한 바와 같이 전해질 젤을 사용하여 샌드위치 형태의 소자를 제작하였다. 300 W Xenon arc lamp에 400, 430, 450, 480, 500, 550, 600, 630, 650 nm의 광학필터를 장착하여 소자에 광을 입사시킨 후, 소자로부터 발생하는 광전류의 크기를 비교·분석하였다. 복합막의 흡광 스펙트럼과 함께 측정된 광전류의 크기를 입력된 광의 파장 대에 따라 Figure 9에 나타내었다. 가시광선 영역에서 측정된 action 스펙트럼을 분석한 결과 얻어지는 신호의 형태에 따라 세 가지의 구분 가능한 영역(400~480 nm 영역에서는 pulse 형태, 500 nm 부근에서는 pulse와 impulse가 혼합된 신호형태, 520~670 nm 영역에서는 impulse 형태)이 존재함을 알 수 있었다. 400~480 nm에서는 pulse 형태의 flavin 신호가 나타났으며, 입력광의

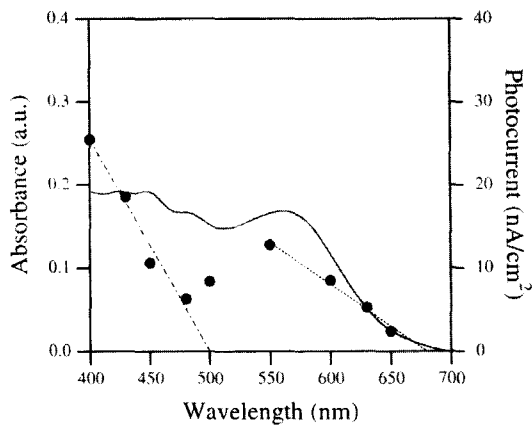


Figure 9. Action spectrum of the proposed photoreceptor consisting of bR/flavin complex LB films. photocurrent (●); absorption spectrum of bR/flavin complex LB films (solid line).

파장과 발생된 광전류 사이에는 선형관계가 성립함을 알 수 있었다. 520~670 nm에서는 impulse 형태의 bR 신호가 나타났으며, 입력광의 파장과 발생된 광전류 사이에는 역시 선형관계가 성립하였다. 또한, 480~520 nm에서는 bR과 flavin의 신호가 혼합된 형태로 나타났다.

제작된 소자에 임의의 파장을 지닌 광원이 입사되면, 광전류의 신호형태와 크기를 비교·분석함으로써 입사광의 파장을 구할 수 있다. 신호가 pulse 형태이면 입사광은 400~480 nm(보라색, 남색, 파란색에 해당)에 속하므로, 광전류의 크기와 입사광의 파장에 대한 상관관계를 이용하여 입력되는 광원의 색채를 구분할 수 있다. 신호가 impulse 형태이면 입사광은 520~670 nm(초록색, 노란색, 주황색, 빨간색)에 해당되므로, 광전류의 크기와 입사광의 파장에 대한 상관관계를 이용하면 입력되는 광원의 색채를 구분할 수 있다. 따라서, 가시광선 영역의 광원이 입사되었을 경우 소자로부터 발생하는 광전류의 신호형태로부터 영역을 구분한 후, 광전류의 크기와 입사광의 파장에 대한 상관관계를 이용하여 분석하면 입력되는 광의 파장 대를 구분할 수 있고, 이를 바탕으로 입력된 광의 색채를 구분·인식하는 것이 가능하다.

요약

인간시각계의 색채인식기능을 모방하여, 가시광선영역의 빛에 의해 전기신호를 발생시키는 생체분자인 bR과 flavin을 LB막으로 제작하고, 이를 이용하여 개발된 인공감광소자의 색채인식기능을 검증하였다. bR과 flavin은 LB막 상태에서 고유의 특성을 유지할 수 있었으며, 가시광선 영역의 입력광에 대해 안정한 전기신호를 발생시켰다. AFM image와 광전류의 크기를 바탕으로 bR과 flavin LB막의 제작을 위한 최적 조건을 얻을 수 있었다. bR과 flavin을 차례로 적층하여 bR/flavin 복합 LB박막을 제작하였고, 이를 이용하여 감광소자를 제작하였다. 광전류 data를 바탕으로 얻어진 action spectrum을 분석함으로써, 가시광선 영역에서 얻어지는 신호의 형태가 입력되는 빛의 파장 대(색)에 따라 다름을 알 수 있었고, 입력되는 빛의 파장과 측정된 광전류의 크기와의 상관관계를 도출할 수 있었다. 입력되는 빛의 색채(파

장)에 따라 나타나는 광전류의 형태 및 크기를 비교하고 제시된 관계식을 이용함으로써, 제한한 소자가 R, G, B 뿐만 아니라 가시광선 영역의 7가지 기본 색에 대해 색채식별능력이 있음을 검증할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단 학술연구조성비(생물화학공학, 1998-020-E00045)에 의해 지원되었습니다.

REFERENCES

- Birge, R. R. (1990), Photophysics and Molecular Electronic Applications of the Rhodopsin, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 683-733.
- Isoda, S. (1992), Bioelectronic Devices Based on Biological Electron Transport System Using Flavin-Porphyrin Molecular Heterojunction, *FED J.*, **2**, 59-65.
- Cass, A. E. G. (1996), The Potential for Protein Engineering in the Design of Biosensing and Bioelectronic Devices, *FED J.*, **7**, 5-12.
- Fujihira, M., K. Nichiyama, and H. Yamada (1985), Photoelectrochemical Responses of Optically Transparent Electrodes Modified with Langmuir-Blodgett Films Consisting of Surfactant Derivatives of Electron Donor, Acceptor, and Sensitizer Molecules, *Thin Solid Films*, **132**, 77-82.
- Miyasaka, T., K. Koyama, and I. Itoh (1992), Quantum Conversion and Image Detection by a Bacteriorhodopsin-Based Artificial Photoreceptor. *Science*, **255**, 342-344.
- Min, J., J. W. Choi, W. H. Lee, and U. R. Kim (1998), Photoreceptor Consisting of Spiropyran-Bacteriorhodopsin Films for Photosignal Enhancement, *Biosensors & Bioelectronics*, **13**, 1151-1155.
- Shier, D., J. Butler, and R. Lewis (1996), *Hole's Human Anatomy & Physiology*, 7th ed., pp 466-484, Wm. C. Brown Publishers, Boston.
- Sims, G. R. (1994), Principles of Charge-Transfer Devices, Charge-Transfer Devices in Spectroscopy (J. V. Sweedler, K. L. Ratzlaff, and M. B. Denton, eds.), pp 1-58, VCH Publishers, Inc., New York.
- Teller, D. Y. (1990), The Domain of Visual Science, Visual Perception : The Neurophysiological Foundations (L. Spillman and J. S. Werner, eds.), pp 11-22, Academic Press, Inc., New York.
- Miyasaka, T. and K. Koyama (1992), Image Sensing and Processing by a Bacteriorhodopsin-Based Artificial Photoreceptor, *Appl. Opt.*, **32**, 6371-6379.
- Miyasaka, T. and K. Koyama (1992), Rectified Photocurrents from Purple Membrane Langmuir-Blodgett Films at the Electrode-Electrolyte Interface, *Thin Solid Films*, **210/211**, 146-149.
- Thoma, R. and N. Hampp (1992), Real-Time Holographic Correlation of Two Video Signals by Using Bacteriorhodopsin Films, *Opt. Lett.*, **17**, 1158-1160.
- Choi, H. G., J. Min, J. W. Choi, and W. H. Lee (1998), Molecular Photoreceptor Consisting of Bacteriorhodopsin/Flavin Complex LB Films, *Biosensors & Bioelectronics*, **13**, 1069-1075.
- Min, J., H. G. Choi, J. W. Choi, and W. H. Lee (1998), Photocurrent of Bacteriorhodopsin Films Deposited by

- Electrophoretic Method, *Thin Solid Films*, **327/329**, 698-702.
15. Choi, J. W., M. J. Kim, S. W. Chung, S. Y. Oh, W. H. Lee, and D. S. Shin (1996), Molecular Photodiode Consisting of Flavin-Viologen Hetero-Langmuir-Blodgett Films, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **280**, 367-372.
 16. Choi, J. W., M. J. Kim, S. W. Chung, S. Y. Oh, D. M. Shin, and W. H. Lee (1997), Molecular Photodiode Consisting of Flavin-Viologen-TCNQ LB Multilayers, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **294**, 217-220.
 17. Choi, J. W., S. W. Chung, S. Y. Oh, W. H. Lee, and D. M. Shin (1998), Photoinduced Electron Transfer in a MIM Device Composed of Ferrocene-Flavin-Viologen-TCNQ Molecular Heterojunction, *Thin Solid Films*, **327/329**, 671-675.
 18. Yoneda, F., Y. Sakuma, M. Ichiba, and K. Shinomura (1972), Synthesis of Isoalloxazines : A New Synthesis of Riboflavin, *Chem. Pharm. Bull.*, **20**(8), 1834-1836.