



다항목 표면성상 측정장치

BIO Reflect Meter

大西 信弘 / (주)마이크로텍니싸온

1. Bio Reflect Meter 개발 배경

의료, 치과용으로 사용되는 재료는 채액과 접하게 되면 금방 단백질 등의 생체 물질에 흡착된다.

이들로 뒤덮힌 재료 표면의 특성은 더욱이 그 위에서 일어나는 흡착현상이나 생체 반응에 많은 영향을 끼치나 이들 생체물질이 흡착한 표면의 WET성(소수, 친수성)을 비파괴적으로 측정하는 방법은 현재 확립되어져 있지 않다.

바이오 리프랙트 미터는 이를 가능케 하는 한 가지의 방법으로서 개발된 것이다.

생체물질의 흡착과 그 표면 WET성을 비파괴적으로 측정이 가능하며 현재 연구실 레벨을 넘어 막 표면의 물리 화학적 분석 장치로서 시장에 진출하며 바이오 분야 뿐이 아닌 막 표면의 물리화학적 분석장치로서 시장에 진출했다.

바이오 분야분이 아닌 막 표면물성이 문제가 되고 있는 여러 가지 광범위한 영역에도 이용되게 되었다.

2. Bio Reflect Meter 배경

본 장치는 레이저광의 기관표면에 있어서 반사시의 편광특성 변화(리프랙트메트리)와 액체 박막이 기관상을 낙하하는 운동(액막낙하법)을 동일장치로 축차적으로 계측을 가능케 한 것이며 이 장치에 의해 기관표면으로의 흡착막의 형성과정과 그 표면의 WET성(소수, 친수성)의 측정이 가능해 졌다.

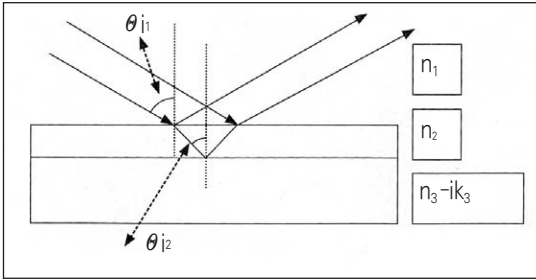
2-1. 리프랙트메트리

본 측정법은 다층박막에 있어서 빛의 반사, 굴절의 원리에 의해 반사광의 편광상태 변화를 관측, 해석하며 기관상의 코형 막 두께(흡착막 두께)를 구하는 것이다.

2-1-1. 삼상구조에 있어서 광반사

[그림 1]은 굴절용 n_1 을 가지는 용액(공기)측으로부터 굴절을 n_3 을 가지는 기관상에 고팅되어 있는 박막(굴절을 n_2)에 입사하는 광선을 나타내고 있다.

[그림 1] 3상 구조에 의한 광반사



두개의 계면(1/2와 2/3)에서 반사하는 빛은 간섭을 일으켜 반사되는 합성파는 입사파와 다른 편광상태로 된다.

편광상태의 변화는 입사면에 평행성분과 수직성분의 두가지의 광파의 위상차로 결정된다. 이 경우의 위상차(中)는 $\psi = 4\pi d_2 n_2 \cos\theta_{i2} / \lambda$ 로 되며 d_2 는 층2의 두께 λ 는 빛의 진공속에서의 파장이다.

He-Ne 레이저(helium-neon laser)에서 $\lambda = 632.8\text{nm}$ 이며 θ_{i2} 는 Snell 법칙으로 구해진다.

$$n_1 \sin\theta_{i2} = n_2 \sin\theta_{t2}$$

여기에서는 하부 기관만으로 흡수가 있는 경우를 상정한 해석을 하며 즉 3상의 광학정수 $n_1, n_2, n_3 - ik_3$ 의 경우이다.

박막 광학의 이론에 의하면 3상 전체에서의 진폭반사율(이 복소공역과의 적인 강도 반사율)의 입사면에 평행성분(p)과 수직성분(s)는 각각의 계면(1/2나 2/3)에서의 진폭반사율($r_{p/2}$ 등)과 앞에서 말한 위상차(ψ)를 사용하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$r_p = [r_{p12} + r_{p23} \exp(-i\psi)] / [1 + r_{p12} r_{p23} \exp(-i\psi)]$$

$$r_s = [r_{s12} + r_{s23} \exp(-i\psi)] / [1 + r_{s12} r_{s23} \exp(-i\psi)]$$

여기서 각 계면에 있어서 진폭 반사율 r 과

r_{sij} 는 다음과 같이 기술된다(i, j 는 1, 2, 3을 가리킨다).

$$r_{pij} = (n_i \cos\theta_i - n_j \cos\theta_j) / (n_i \cos\theta_i + n_j \cos\theta_j)$$

$$r_{sij} = (n_i \cos\theta_i - n_j \cos\theta_j) / (n_i \cos\theta_i + n_j \cos\theta_j)$$

단, n_3 에는 복소굴절율의 $n_3 - ik_3$ 을 사용한다.

그리고 초박막의 경우($0 \leq \psi \ll 1$)에는 $\exp(-i\psi) \approx 1 - i\psi$ 로 되며

$$r_p = [r_{p12} + r_{p23}(1 - i\psi)] / [1 + r_{p12} r_{p23}(1 - i\psi)]$$

$$r_s = [r_{s12} + r_{s23}(1 - i\psi)] / [1 + r_{s12} r_{s23}(1 - i\psi)]$$

과 근사 가능하다.

각각의 강도 반사율은, 각 성분의 진폭 반사율과 그 복소공역과의 적으로 구해진다.

$$R_p = r_p r_p^*, R_s = r_s r_s^*$$

이 방법에서는 편광성분의 강도비(R_p/R_s)를 지표로 해서 박막이나 흡착층의 해석을 한다.

2-1-2. 두개의 추정과 흡착량 추정

두개의 추정은 R_p/R_s 의 레이저광입사각도의 존성으로 추정한다.

위상차(ψ)의 식중에 있는 미지수 d_2 와 n_2 을 파라메로 하여 R_p/R_s 의 이론계산을 하고, 실험데이터와의 오차가 최소로 되는 d_2 와 n_2 와의 조합을 구한다.

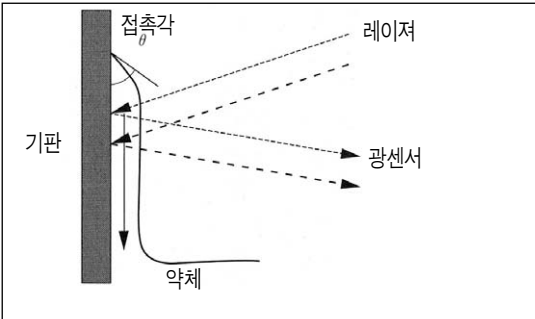
또 흡착층 두께의 추정은 다음과 같이 한다.

예를 들면 기관 3에 스텐레스관을 사용, 그 위에 고분자막층2를 코팅한 시료를 생각한다. 그 위에 단백질 등이 용액상 1로부터 흡착했을 때에는 실효적으로는 위에서 서술한 층2의 두께 d_2 가 증가했다고 생각할 수 있다(흡착층의 굴절률이 n_2 에 가까울때의 근사치).

d_2 의 증가에 의한 위상차(ψ)의 변화가 빛의 편



[그림 2] 액체박막의 낙하속도(시간) 측정



광 상태의 변화를 일으킨다. 입사각을 75도정도 (브류스타각 근처)로 고정하고 Rp/Rs의 시간 변화로부터 단백질 흡착의 과정을 모니터 할 수 있다.

흡착두께로부터 흡착량을 평가하려면 다음과 같이 생각하면 된다.

일반적으로 용액의 굴절율(n')은 용매의 굴절율(n^0)과 용질농도(c)로부터

$$n' = n^0 + (dn/dC)C \text{로 나타낸다.}$$

계면에서 흡착분자가 용매분자와 치환하여 흡착했을때의 굴절율을

$n^a = n_1 + (dn/dC)^{\Gamma}/d_a$ 로 나타내면(d_a 는 흡착층의 두께), 겔보기의 제2층의 두께($n^a = n_2$ 로 생각한다)는

$$d_2' = d_2 + (dn/dC)^{\Gamma}/(n_2 - n_1) \\ \approx d_2 + (dn/dC)^{\Gamma}/(n_2 - n_1) \text{로 표기된다.}$$

그리고, 제2층(표면처리층)이 없을 때($d_a = 0$ 일때)는 d_2' 는 흡착량 그 자체의 두께로 된다.

즉 위 식으로부터

$\Gamma = (d_2' - d_2)(n_2 - n_1)/(dn/dC)$ 로 되며 두께 변화량과 굴절율차의 적을 굴절율의 농도변화로 나눈 것으로 흡착량은 주어진다. 그리고(dn/dC)는 시차굴절율계로 측정되는 용질분자고유의 값이다.

2-2. 액막낙하법

기판위에 부착한 수막의 낙하운동을 관측하는 것에 의해 기판의 물에 대한 WET성을 평가하는 방법이다.

2-2-1. 기판상의 액체박막의 낙하운동

기판을 액체로 수직으로 침지하고 어느 특정 시간 후에 액체로부터 도중까지 끌어 올리면(혹은 액체용기를 내린다) 일반적으로 기판상에 액체막이 형성되어 있다.

이 액막을 중력, 점성력, 계면장력의 발란스로 하방으로 운동(낙하)한다.

단백질 등 생체고분자를 포함하는 수용액의 경우에는 이들 분자가 기판상으로 흡착하여 흡착막을 형성하므로 어느 시간 흡착처리한 후에 기판을 빼내면 액막은 이 흡착막 표면을 낙하하게 된다. 낙하 속도가 대단히 빠른 경우를 제외하고 실제로는 중력 효과는 액체막의 상단의 형상을 결정하며 낙하운동 그 자체는 계면장력과 점성력으로 결정된다.

액체박막의 운동방정식을 풀면 평행접촉각(θ)과 액막속도(V)와의 관계가 당므과 같이 구해진다.

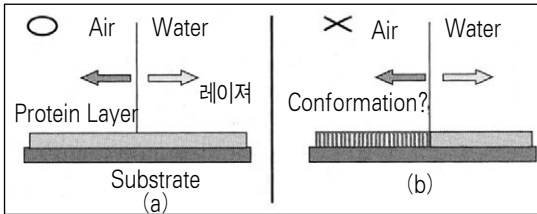
여기서 A, B, C는 측정계로 결정는 정수이다.

순수한 물 일때, A=0.34, B=0.07, C=0.18

알부민이 포화흡착한 기/수계면에서는 A=0.32, B=0.40, C=0.15로 기술할 수 있다.

실험적으로는 기판상의 2점에 레이저광을 대어 액막단의 2점 통과시의 광신호 변화의 시간 간격(낙하시간 : DT)을 측정하는 것에 의해 WET성을 평가한다(낙하시간으로부터 V는 계산할 수 있다)(그림 2).

[그림 3] WET성



2-2-2. 액막낙하법 특징 : 액적법보다 나은점

통상 WET성 평가에 이용되는 접촉각 측정은 액적법에 의하는 것이 많다

이 방법은 액적(수적)을 기판상에 적하하여 액적이 고체 기판과 이루는 각을 측정한다.

그러나 단백질 등처럼 환경에 따라 형태 변화하기 쉬운 흡착막표면의 소수, 친수성을 알려고 하는 경우, 이것은 반드시 좋은 결과를 주지 않는다. [그림 3]과 같이 기판상에 단백질의 흡수착막이 있고 기상(증기상)과 수상의 계면이 기판에 수직으로 존재할 경우를 상정한다. 기/수계면이 좌우로 이동할때의 자유 에너지의 차이가 표면의 WET성(소수, 친수성)의 원인이다.

즉, 좌로 이동하기 쉬우면 물에 젖기 쉽고(친

수성) 그 반대라면 소수성이다.

우리가 알고 싶은 것은 그림속의(a)(흡착층 표면이 균일)에 있어서 계면의 좌우로의 이동이지만, 환경에서 형태변화(기상에 접하면 형태가 변한다)하는 물질의 막의 경우는 (b)와 같이 되어 버린다.

이와 같은 상태는 상술한 액적법에 의한 접촉각 측정에는 왕왕 일어나서 정확한 값을 얻을 수 없다. 액막낙하법에서는 흡착막이 건조되는 일 없이 순간적으로 준비 파괴적으로 측정할 수 있다는 점에서 이와 같은 경우에도 보다 정확한 소수, 친수성(WET성)의 측정이 가능하다.

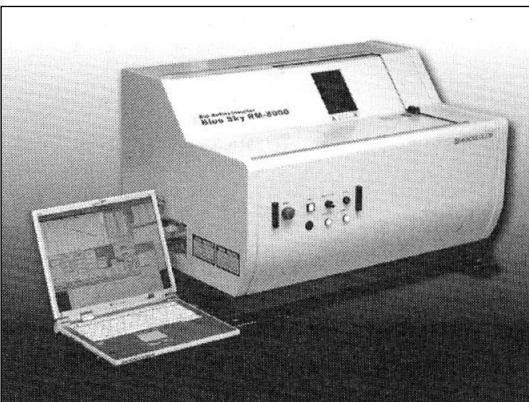
3. 산관제휴 지적재산권 실용화 모델

바이오리프렉트메타- '블루스카이 Rm-8000'은 (독)산업기술종합연구소와의 공동개발의 성과를 공적지원펀드의 자금(보조금)을 유효 활용하여 완성시킨 '산관제휴의 지적재산 실용화 모델'이다.

3-1. '블루스카이 RM-8000'

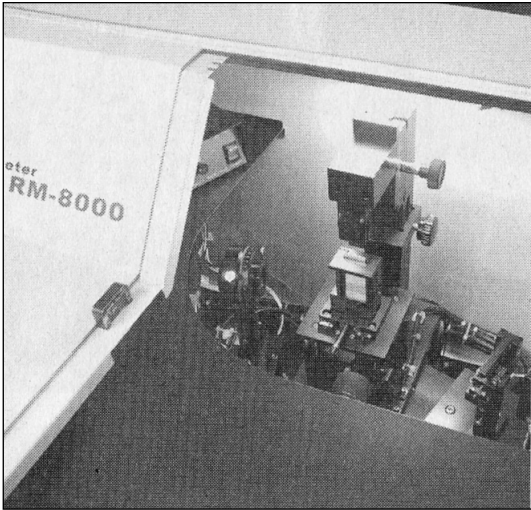
기재표면에 흡착, 수식된 나노메타레벨의 두께 측정, WET성 측정, 흡착량의 해석에는 종래에는 3종류의 측정장치를 사용할 필요가 있었지만 블루스카이 RM-8000은 재료기판표면이 코팅두께, 에립소 메타에 가까운 레벨에서의 용액속에서의 흡착현상의 경시변화 측정, 기판표면의 액막 낙하운동의 관측에 의한 표면 WET성(소수, 친수성) 측정의 3가지 측정을 저렴한 양산형 측정 장치로서 처음으로 가능케 되었다((사진 1), [표 1]).

[사진 1] 블루스카이 RM-8000





[사진 2] 측정시료실



상하 2점에 조사하는 구조를 가지며 또 고정밀도 고니오메타, 독자적인 자연낙하식 시료스테이지 등 신규 기구를 탑재한다.

1) 고정밀도 고니오메타와 시료 홀더

강성이 높은 후레임에 탑재된 고정밀도 고니오메타(서보구동의 선형할출 테이블)는 편광측정의 광입사 각 범위가 45~90도로 되어 있으며 정밀도는 0.02도로 신뢰성이 매우 높다. 신료기판 홀더는 거치식 타입과 매대는 타입의 두 종류가 있으며 전자는 기판의 광학 정수나 코팅두께의 측정에 후자는 흡착측정과 WET성 측정에 이용된다. 측정부 본체는 모두 하스카바로 보호되며 외부부의 레이저 난반사를 막아 안전한 측정이 가능하고, 장래에 향온향습, 혐기성, 여압음압 등의 환경 작성도 대응 가능한 구조이다(사진 2).

3-2. 제품 특징

블루스카이 RM-8000은 3가지 측정을 1대로 가능케 하기 위해서 He-Ne 레이저(633nm, 1mW)와 다이오드레이저(633nm, 1mW)의 두 가지 레이저를 시료 기판표면에 수래에 떨어진

2) 용액셀

레이저광의 편광해석을 최대한으로 유의한

[표 1] RM-8000 사양

측정항목	박막측정, 흡착량측정, WET성 측정과 이들의 조합의 측정
측정 가능막	고분자코팅막, 흡착막등(광학연마표면기재에 수식되어 레이저광을 침투하는 것)
측정두께범위	10nm~10Mm(시료에 따라 다르다)
측정시간	약 1분~수분(해석처리제외 박막측정, WET서어 측정)
측정 방식	서브초~수시간(해석처리제외, 흡착경시변화 측정) 레이저에 의한 편광해석 측정(박막측정, 흡착량 측정) 2레이저 광속에 의한 편광강동 측정(WET성 측정)
전원	AC100V, 50/60Hz, 200VA(일본국내사양)
측정 액체시료필요량	30ml(흡착량측정, WET성 측정, 단 샘플종류에 의한다)
외형치수	830(W)×550(D)×540(H)(돌기부 제외)
질량(측정부)	50kg
판매형식(시스템 구성)	본체, 컴퓨터, 계측, 해석소프트, 케이블류 1식

용액셀은 흡착량 경시 변화의 정밀 측정을 실현 하는 형상(입사각 75도 대응)과 가공이 되어 있다.

또 용액의 순환이나 보급, 폐기 등에 대응하는 특수한 유로를 가지며 용액치환을 위한 시린지 분주를 장치 외부에서 할 수 있는 구조이다.

3) 중력낙하 시료 스테이지

WET성 측정에는 독자적인 중력 낙하시료 스테이지가 설치 되어져 있다.

용액셀에 침지된 측정 대상 시료에 대해 레이저를 조사 중, 용액셀을 임의의 타이밍에서 중력에 의한 자연낙하 시키는 것에 의해 순간적으로 그 시료 표면에 있는 액체 박막의 운동의 자동 계측을 할 수 있다.

또 흡착량 경시 변화 측정→WET성 측정이 연속 측정도 할 수 있으며 각각의 상관 관계도 찾을 수 있다.

4) 소프트웨어 : 독자적 알고리즘

산업기술종합연구소에서 개발된 독자적 해석 소프트웨어는 계측제어부터 해석까지를 모두 담당한다.

측정데이터를 컴퓨터에 넣어 커브 휘팅에 의해 자동으로 추정두께 등을 산출하는 것이 가능하다.

4. 종합

바이오리프랙트 메타로 명명된대로 개발당시에는 생체 고분자(단백질 등)의 흡탈착현상 해석을 주 대상으로 하여 상정하였지만 2005년 가을

발매 개시이래 다방면의 분야로부터 문의가 와 도입 제1호기는 바이오분야가 아닌 케미칼, 코팅 분야 대기업의 연구 부문이었다.

용도가 기대되는 주 분야로서는 다음과 같다.

① 액정재료, 반도체 재료 등에서의 표면제어 기술의 평가, 센서디바이스 등 바이오분야에서의 기능성 신소재의 평가

② 잉크나 인쇄에 사용하는 각종 케미칼 재료의 기능평가, 어퍼타이트 등 생체에 사용하는 치과 재료의 박막 성형(흡착)평가

③ 공법전반의 각종 코팅재료 평가나 가공기술과 품질 관리 등이 있다.

미래에는 박막, 흡탈착, WET성(소수, 친수)의 영역에서 새로운 지표로 될 수 있는 여러 가지 측정 버프리케이션을 각 분야의 연구자들에게 제공할 수 있게 될 것이다. ☐

기술원고를 모집합니다.

**포장과 관련된 신기술을
발표할 업체와 개인은
'월간 포장계' 편집실로
연락주시기 바랍니다.**

**편집실 : (02)2026-8655~9
E-mail : kopac@chollian.net**