

# 공액 고분자와 센서 응용

강미정 · 우한영

## 1. 서론

전도성 고분자의 등장 이래, 공액 고분자는 제 4세대 고분자 소재로서 유기전자소재, 센서 신호 변환물질 등과 같은 최첨단 기능성 소재로 주목을 받고 있다. 공액 고분자는 단일결합과 이중결합의 반복으로 인해 형성된  $\pi$ -공액 구조를 가지고 있어 기존의 고분자에 비해 낮은 밴드갭 에너지를 보이며, 이것에 기인한 반도체적 전기 전도성과 가시광 영역대의 흡수 및 발광을 주요한 특징으로 가지고 있다. 이러한 특성에 의해 공액 고분자는 유기태양전지나 유기발광다이오드, 유기트랜지스터와 같은 유기반도체 소자의 활성층으로 응용하기에 적합할 뿐만 아니라 소재의 유연성, 유기합성에 의한 구조 변형의 용이함, 대량 생산 가능성 등의 장점으로 인해 미래형 유기전자소재로 연구·개발되고 있다.

최근 들어 공액 고분자를 이용한 센서의 경우도 공액 구조의 반도체적 특성, 형광 특성, 산화-환원 특성 등을 활용하며 이를 화학 센서나 바이오 센서에 응용하고자 하는 연구개발이 양적·질적인 면으로 증가하고 있다(그림 1).<sup>1</sup> 센서는 시스템 내 특정한 변수에 관한 정보를 인지 가능한 신호로 바꾸어 주는 도구로 화학센서나 바이오센서의 경우, 특정 물질이나 반응을 선택적으로 인식하는 기능성 물질과 이를 여러 가지 물리적인 신호로 변환해 주는 신호 변환 물질로 이루어져 있다. 센서의 성능은 인식 기능을 담당하는 물질의 선택성, 신호 변환 물질의 감도에 의해 결정되며, 안정성, 재현성, 경제성 또한 센서 개발에 있어 고려해야 할 대상이다.

신호 변환에 관여하는 여러 가지 물리적 현상 중에서 형광은 높은 감

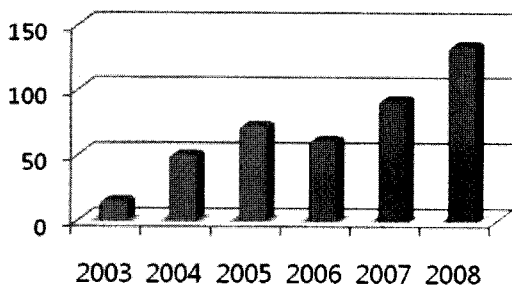


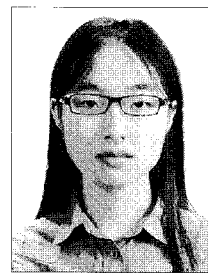
그림 1. 공액 고분자를 이용한 센서 관련 논문 발표 추이.

도(흡광 감도의 백만 배)와 빠른 응답성으로 인해 점차 그 적용 범위가 증가하고 있다. 공액 고분자는 형광분광법을 이용한 센서의 감도를 극대화할 수 있다. 단분자와 비교했을 때, 공액 고분자에서는 여러 광학적 활성 단위로부터 형성된 다수의 여기자가  $\pi$ -공액 구조의 주시슬을 통해 이동·집적되어 형광 신호가 증대되는 분자선 효과(molecular wire effect)를 기대할 수 있다. 본 특집에서는 이와 같이 공액 고분자에 의한 광학적 신호 증대를 장점으로 한 화학·바이오 센서의 감지 메커니즘, 검출 감도를 향상시키기 위해 제안된 여러 가지 접근법에 대해 알아보려 한다.

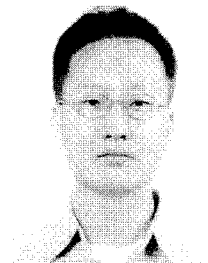
## 2. 본론

### 2.1 고분자의 형광 특성을 이용한 감지 메커니즘

고분자의 광학적 특성을 이용한 센서에는 고분자의 형광 세기 변화, 고분자 색 또는 형광 변화, 고분자에서 다른 형광체로의 형광공명에너지 전달(fluorescence resonance energy transfer, FRET)이 주요 메커니즘으로 이용되고 있다. 가장 간단하게는 시스템 내 특정 물질이



**강미정**  
2008 부산대학교 나노과학기술학부(학사)  
2008~ 부산대학교 나노융합기술학과(석사과정)  
현재



**우한영**  
1994 서강대학교 화학과(학사)  
1996 서강대학교 화학과(석사)  
1999 한국과학기술원 화학과(박사)  
1999~ 효성 R&D 센터(책임연구원)  
2003  
2003~ Center for Polymers and Organic Solids (CPOS), UCSB, USA (Post-doc)  
2006  
2006~ 부산대학교 나노정보소재공학과, 조교수  
현재

### Conjugated Polymers for Sensor Applications

부산대학교 나노과학기술대학(Mijeong Kang and Han Young Woo, Department of Nanofusion Technology (BK21), College of Nanoscience and Nanotechnology, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea) e-mail: hywoo@pusan.ac.kr

나 반응이 고분자와 직접적으로 상호작용하여 고분자의 광학적 특성을 변화시키는 것을 생각해 볼 수 있다. 고분자의 광특성은 밴드갭 에너지와 밀접한 관련이 있는데, 주로 고분자의 유효공액화도(effective conjugation length)를 조절하거나,  $\pi$ -stacking을 유도하여 밴드갭 에너지를 변화시키는 방법이 이용된다. 유효공액화도는 고분자의 형태(conformation)에 의해 민감하게 변화하는데, 고분자가 planar 형태를 이룰수록 증가하여 밴드갭 에너지를 낮추고 고분자의 흡수 및 형광 스펙트럼을 장파장 쪽으로 이동시키는 결과를 가져온다. 고분자와 특정 물질이 복합체를 이룰 때, 특정 물질의 형태에 따라 고분자의 형태가 변함으로써 유효공액화도의 변화를 유도하는 방식이 주로 이용된다. 이러한 복합체가 형성될 때 고분자의 공액화된 주사슬이 적재되도록 응집이 일어나기도 하는데( $\pi$ -stacking), 결과적으로 고분자 형광 스펙트럼이 장파장 쪽으로 이동하거나 스펙트럼의 모양과 세기가 변화하게 된다.

고분자와 형광 억제자의 해체 및 결합에 의한 고분자 형광의 유무를 통해 감지 신호를 얻을 수 있다. 일반적으로 형광 억제자는 강한 전자 받개로서 고분자에서 여기된 전자를 끌어당겨 고분자의 형광을 억제한다. 따라서, 고분자에 형광 억제자를 결합시켜 놓고, 시스템의 변화에 의해 억제자가 분리되어 고분자 형광이 되살아나는 형광 turn-on 형태와 형광을 발하는 고분자가 시스템의 변화에 의해 형광 억제자와 결합하여 형광이 감소되는 형광 turn-off 형태의 센서가 있다. 형광 turn-on의 경우에는 억제자를 충분히 제거해야만 높은 신호를 얻을 수 있기 때문에 일반적으로 형광 turn-off 유형이 높은 감도를 갖는다.

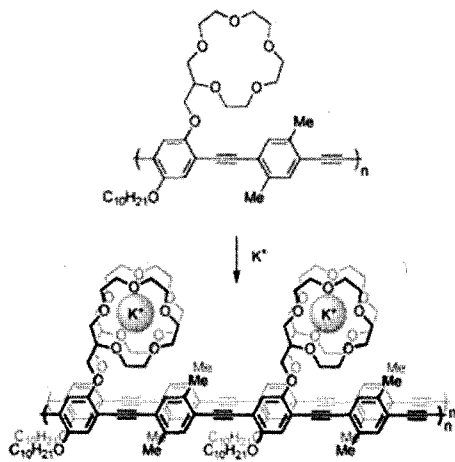


그림 2. Crown ether가 치환된 고분자를 이용한 금속이온 검출 및 형광억제.<sup>2</sup>

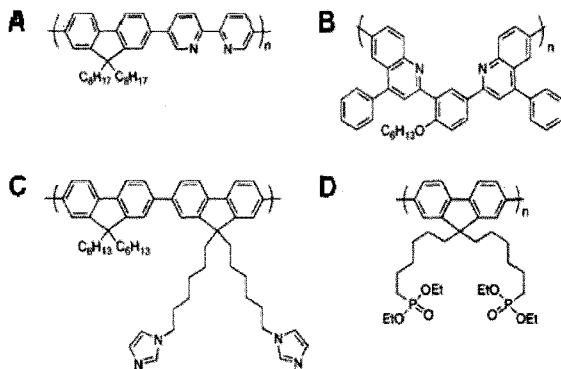


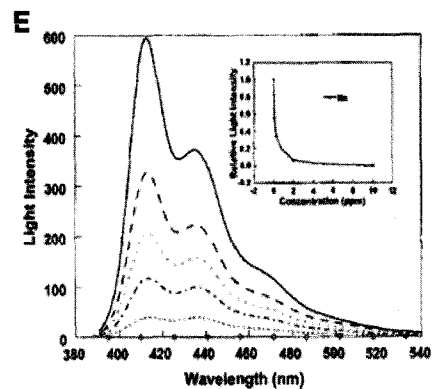
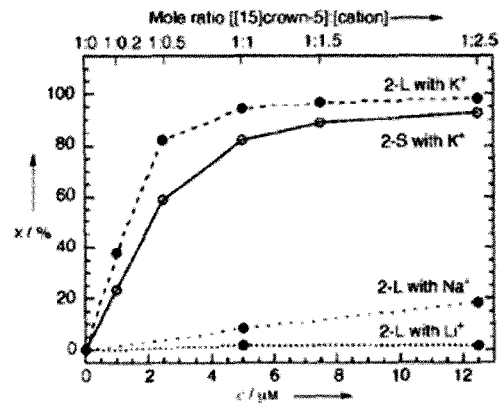
그림 3. 금속-리간드 배위결합을 이용한 전이 금속 이온 센서.<sup>3</sup>

FRET은 특히 생물학 분야에서 여러 가지 정보를 제공하는 도구로 이용되고 있다. FRET은 HOMO-LUMO 에너지 갭이 다른 두 형광체 사이의 쌍극자-쌍극자 상호작용에 의해 일어나는 에너지 전달 현상이다. 에너지 전달 효율이 형광체간 거리의 6승에 반비례하는 특징으로 인해 FRET을 통해 형광체간 거리를 분자수준에서 분석할 수 있으며 이러한 시스템을 molecular ruler라 한다. 일반적으로 탐침 물질에 형광체를 레이블하고, 표적 물질과 탐침 물질간의 상호작용의 결과로 형광체가 고분자에 근접할 수 있도록 센서 시스템을 디자인한다. 이때, 고분자로부터 형광체로의 FRET이 일어나 형광체의 발광을 관찰함으로써 표적 물질의 존재 여부를 판단하는 형태가 감지 메커니즘의 주를 이루고 있다.

## 2.2 화학 센서

### 2.2.1 이온 센서

생체 내 존재하는 여러 종의 이온, 인체에 해로운 전이 금속 이온 등을 감지하는 방법으로 crown ether를 포함하는 고분자가 이용되고 있다. Crown ether는 구성하는 ethylene oxide의 수에 따라 크기가 결정되는데, ring의 크기에 따라 특정 금속과 선택적으로 결합하는 특징을 갖는다. 그림 2는 이러한 선택적 결합의 예로, poly(p-phenylene ethynylene) 근간의 고분자 결사슬에 결합된 15-crown-5가  $K^+$  주위에 응집되는 것을 보여준다.<sup>2</sup> 이러한 상호작용은 고분자의  $\pi$ -stacking을 야기하여 고분자의 형광이 감소하고, 이를 통해  $K^+$ 의 존재 유무를 확인할 수 있다. 유사한 원리로 고분자 결사에 위치한 thymine과



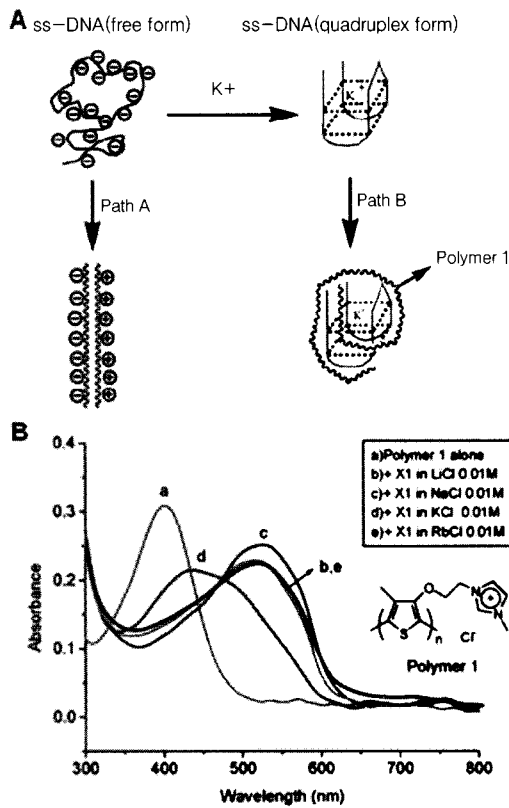


그림 4. DNA aptamer를 이용한 금속이온 센서.<sup>7</sup>

Hg<sup>2+</sup>의 선택적인 배위 결합에 의한 고분자 형광 감소 현상도 보고되었다.

전이 금속과 리간드간 배위결합을 이용한 금속 센서 또한 활발히 연구되고 있다. 리간드로는 주로 2,2'-bipyridine 유도체가 많이 이용되고 있으나(그림 3(A)),<sup>3</sup> 질소를 포함한 다른 형태의 리간드(quinoline(그림 3(B)),<sup>4</sup> quinoxaline, imidazole(그림 3(C)),<sup>5</sup> phosphate(그림 3(D))와<sup>6</sup> 같이 새로운 물질도 개발되고 있다. 이러한 리간드를 고분자 주사슬 또는 결사슬에 도입한 후, 여기에 금속 이온을 첨가하면 고분자의 형광 특성이 변화한다. 예를 들어, 그림 3(A)의 고분자의 형광은 고분자 용액 내 Mn<sup>2+</sup> 농도가 높아질수록 감소하는 것을 볼 수 있다(그림 3(E)).

최근 활발히 연구되고 있는 DNA aptamer는 상보적인 DNA 뿐만 아니라 특정 생체분자와 상호작용할 수 있는 염기서열을 가진 단일 가닥 DNA로 센서의 분자 인식 기능을 담당하는 물질로 각광받고 있다. DNA aptamer와 고분자의 상호작용을 이용한 감지 기작의 예는 다음과 같다(그림 4(A)). Poly(thiophene) 계열의 고분자는 K<sup>+</sup>와 결합을 이루는 DNA aptamer와 정전기적 상호작용에 의해 복합체를 형성함에 따라 random-coil 형태에서 planar 형태로의 변형을 거친다.<sup>7</sup> 여기에 K<sup>+</sup>가 첨가되면 aptamer가 K<sup>+</sup>와의 결합에 의해 quadruplex 형태를 띠게 되고, 이러한 변화에 대응하여 고분자 또한 twisted 형태가 됨으로써 유효공액화도에 영향을 미쳐 광 특성에 변화가 일어난다. 그림 4(B)는 여러 가지 알칼리 이온 중 K<sup>+</sup>에 대해서만 고분자의 흡수 스펙트럼이 단파장 쪽으로 이동하는 현상을 보여주고 있다.

양이온 센서와는 다르게 현재 연구되고 있는 음이온 센서는 그 감지 대상이 한정되어 있고, 그 중에서도 F<sup>-</sup> 센서가 높은 비율을 차지하고

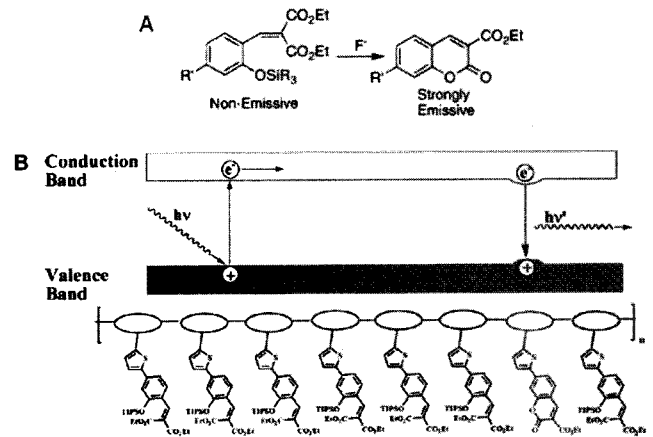


그림 5. F<sup>-</sup>와 반응하는 발광물질을 이용한 F<sup>-</sup> 센서.<sup>8</sup>

있다. 그림 5의 F<sup>-</sup> 센서에 이용된 고분자는 F<sup>-</sup>와 반응하여 강한 형광 체인 coumarin 유도체가 형성되는 비형광성 분자(그림 5(A))를 결사슬에 도입하였다.<sup>8</sup> 이 고분자에서는 exciton이 주사슬을 통해 이동하다가 F<sup>-</sup> 존재 하에 형성된 coumarin 단위체로 Dexter 전자 교환되어 coumarin의 형광에 기여하고 고분자 형광은 감소하는 현상을 볼 수 있다.

### 2.2.2 폭발물 센서

폭발물 센서는 실제 공항이나 교전 지역에서의 보안을 위해 이용되고 있다. 많은 종류의 폭발물은 질소를 포함한 유기 분자이다. 이들은 강한 전자받개로서 광여기전자전달(photo-induced electron transfer, PET)를 통해 고분자의 형광을 효과적으로 억제할 수 있다. 대부분의 폭발물 센서 연구는 이와 같이 간단한 감지 메커니즘을 이용하는데, 폭발물과 반응하기 전 고분자의 형광을 극대화하여 감지 감도를 향상시키는 데 주력하고 있다. 폭발물질 검출은 고분자를 박막 형태로 제조하여 증기 상태의 폭발물질에 노출하는 과정을 포함하는데, 박막 상태 고분자의 형광이 자가형광억제(PL self-quenching)되는 것을 방지하기 위한 여러 가지 고분자 구조 디자인이 제안되었다. 그림 6(A)의 고분자는 단단하고 부피가 큰 치환체를 이용하여 박막 상태 고분자의 응집을 감소시킨다.<sup>9</sup> 그림 6(B)는 이 고분자를 TNT(trinitrotoluene) 증기에 노출시킨 후 0, 10, 60, 120, 180, 300, 600초 이후에 측정된 고분자 형광으로, 표적 물질 존재하에 고분자 형광이 즉각적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 고분자 결사슬에 aromatic ring을 도입하여 주사슬을 encapsulation하는 방법(그림 6(C)) 역시 고분자의 자가형광 억제와 photobleaching을 감소시켜 TNT와 결합하기 전 고분자의 형광을 증대시켜서 센서의 감도를 향상시킬 수 있다(그림 6(D)).<sup>10</sup>

## 2.3 바이오 센서

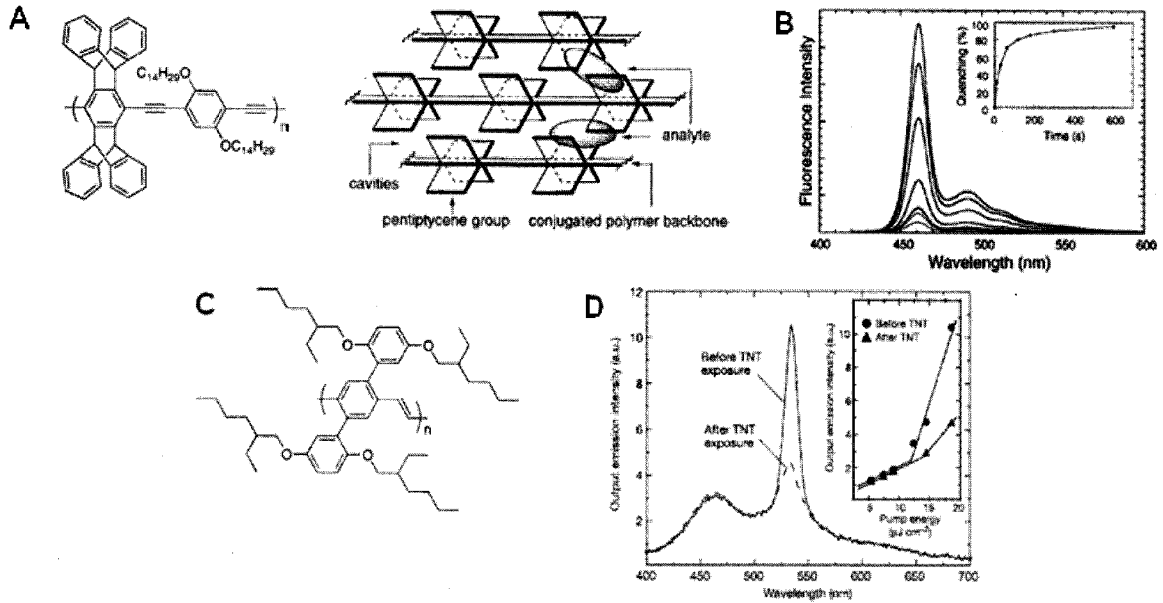
### 2.3.1 생화학종 감지 센서

특정 물질의 존재 유무에 따른 고분자 형광의 on/off 현상을 감지 메커니즘으로 이용할 수 있다. ATP는 ADP나 AMP에 비해 높은 음전하 밀도를 가지므로 Cu<sup>2+</sup>와 높은 결합 친화도를 보이는 현상을 이용하여 ADK(adenylated kinase)의 촉매반응(ATP+AMP ⇌ 2ADP) 활성도를 모니터링하는 연구를 예로 들 수 있겠다(그림 7(A)).<sup>11</sup> Cu<sup>2+</sup>가 포함된 수용액 내에서 그림 7(B) 고분자의 형광은 Cu<sup>2+</sup>에 의해 억제되지만, ATP와 AMP 존재시 ATP와 Cu<sup>2+</sup>의 결합에 의해 공액 고분자로부터 Cu<sup>2+</sup>가 떨어져 나감으로써 고분자의 형광이 회복된다. 이때, ADK에 의해 ATP와 AMP가 반응하여 ADP가 형성되는 과정에서

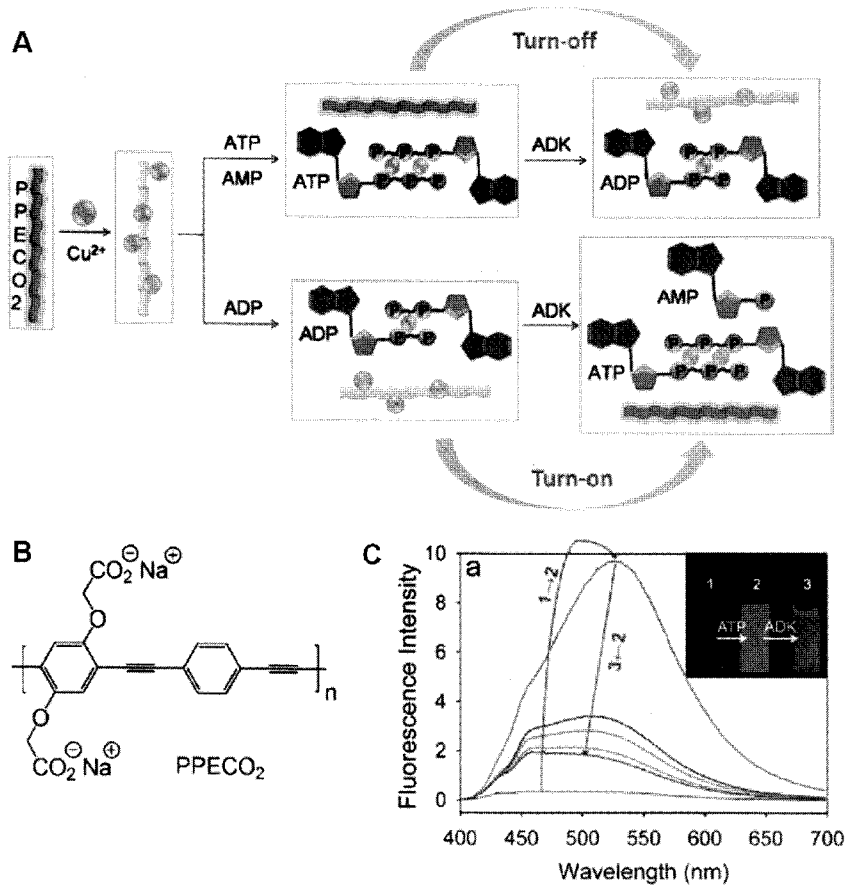
ATP가 소모될 경우,  $\text{Cu}^{2+}$ 는 다시 고분자와 정전기 착체를 이루게 되어 고분자의 형광이 억제된다. **그림 7(C)**는 고분자 용액에 ATP를 첨가하여 고분자의 형광이 증대되고(1→2) 여기에 ADK를 첨가함에 따라 고분자 형광이 억제되는 과정(2→3)을 실제 스펙트럼으로 보여주고 있다.

### 2.3.2 단백질 센서

**그림 8**은 FRET에 의한 고분자 형광 변화를 통해 상이한 isoelectric point를 갖는 단백질을 구별할 수 있는 센서를 보여준다.<sup>12</sup> **그림 8(A)**의 양이온성 고분자는 청색 형광을 내는 단량체 고분자에 소량(5%)의 녹색 형광을 내는 단량체를 도입한 것으로, 묽은 용액 내에서 청색 형광



**그림 6.** 전자 전달에 의한 형광 억제를 이용한 폭발물 센서.<sup>9,10</sup>



**그림 7.** 고분자 형광 세기의 변화를 이용한 ATP 센서.<sup>11</sup>

을 낸다. 이 용액에 양이온의 단백질을 첨가하면 고분자의 형광 특성이 변화하지 않지만, 음이온의 단백질이 존재할 경우 고분자/단백질 정전기 착체가 형성되어 고분자-고분자간 거리가 감소함에 따라 고분자의 청색 형광 분절에서 녹색 형광 분절로의 형광 에너지 전달이 일어나게 된다(그림 8(B)). 그림 8(C)의 PL 스펙트럼은 고분자 용액에 음전하의 bovine serum albumin(BSA)을 첨가하면서 측정된 것으로, BSA의 양이 증가함에 따라 녹색 형광이 증대됨을 알 수 있다. 또한, 6가지 단백질을 이용하여 단백질의 전하 특성에 따라 고분자의 청색, 녹색 형광 비가 달라지는 것을 알 수 있다(그림 8(D)).

### 2.3.3 DNA 센서

그림 9(A)의 양이온성 polythiophene 유도체는 수용액에서 random-coil 형태를 가지며 노란색(최대흡수파장,  $\lambda_{max}=397$  nm)을 띠는데, 단일가닥 probe DNA(ssDNA<sub>1</sub>)와의 정전기 착체 형성 이후에는 ssDNA<sub>1</sub>과의 이중 나선 구조를 이루어 고분자 사슬의 형태 변화에 의해 붉은색( $\lambda_{max}=527$  nm)을 띠고 형광 세기가 감소하게 된다.<sup>13</sup> 여기에 target DNA(ssDNA<sub>2</sub>)를 첨가하는데, 이것이 ssDNA<sub>1</sub>과 상보적일 경우 이중 나선의 DNA(dsDNA) 구조가 형성되어 고분자/dsDNA의 삼중 나선의 정전기 착체가 이루어지면서 고분자의 형태가 변하고 유효 공액화도에 영향을 주어 억제되었던 형광 세기가 회복됨과 동시에 다

시 노란색( $\lambda_{max}=421$  nm)을 띠게 된다. 이와 같은 광 특성 변화를 통해 ssDNA 염기서열에 대한 정보(ssDNA<sub>1</sub>에 대한 상보성 여부)를 얻을 수 있다.

양이온성 공액 고분자(energy donor)에서 PNA에 레이블된 발색단(energy acceptor)으로의 FRET을 이용한 고분자 바이오 센서의 경우, 높은 감도를 장점으로 가지고 있다. 이것은 두 가지 중요한 분자간 상호작용을 포함하고 있다.<sup>14</sup> 첫 번째는 양이온 공액 고분자와 음전하인 DNA 사이의 정전기적 인력이다. 검출하고자 하는 target DNA와 상보적인 염기서열을 갖고 정전기적으로 중성인 PNA(peptide nucleic acid)에 FRET acceptor인 발색단(chromophore)을 레이블하고 (probe PNA) 이것과 시료 DNA와의 hybridization을 유도한다. 시료 내에 찾고자하는 target DNA가 존재할 때, 이것은 probe PNA와 hybridization을 통해 duplex를 이룬다. 여기에 양이온의 고분자가 첨가되면 정전기적 인력에 의해 전체적으로 음전하를 띠는 DNA-PNA duplex에 근접하게 된다. 시료 내에 찾고자 하는 DNA가 존재하지 않으면, 오직 음전하의 DNA와 고분자만이 정전기적 인력에 의해 근접하게 된다. 여기서, 두 번째 메커니즘인 형광에너지전달 과정에 의해 두 가지 경우가 구별 가능한데, 시료 내에 target DNA가 존재하는 경우 FRET에 의해 유도된 발색단의 형광을 볼 수 있고, 시료 내에 target

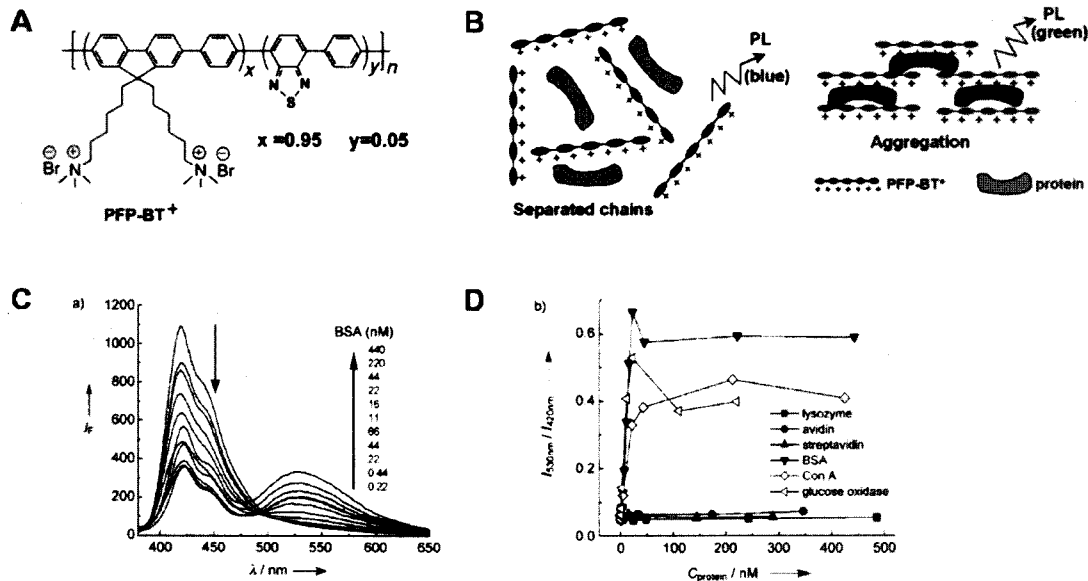


그림 8. 고분자 응집에 따른 고분자 형광 변화를 이용한 단백질 센서.<sup>12</sup>

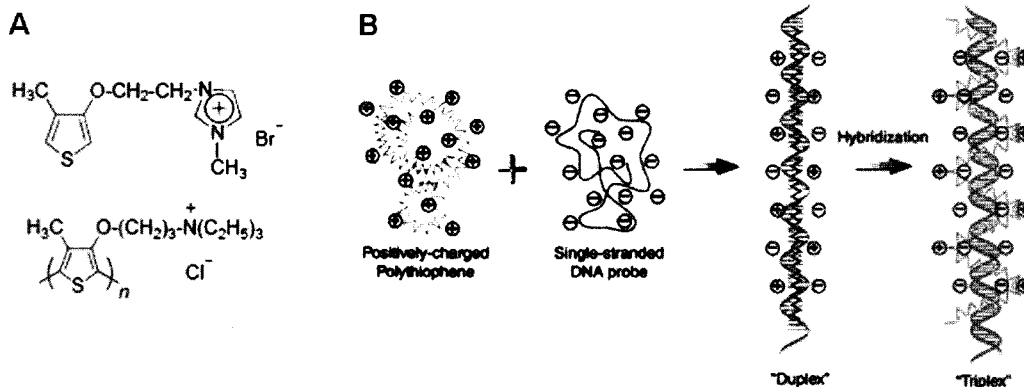


그림 9. 고분자 형태 변화에 따른 색/형광 변화를 이용한 DNA 센서.<sup>13</sup>

DNA가 없는 경우 고분자의 형광을 보게 된다(그림 10). 따라서, 발색단 형광 유무를 통해 시료 내 찾고자 하는 DNA 존재 유무를 실시간으로 검출할 수 있는데, 고분자를 에너지 donor로 이용하였을 경우 고분자의 광학적 안테나 효과로 인해 기존 형광 DNA 센서에 비해 25배 이상 증가된 감도 특성을 얻을 수 있다.

위와 같이 고분자를 이용한 바이오센서가 현재 가지는 문제점으로는 공액 구조의 주사슬에서 기인한 소수성으로 인해 고분자의 수용성이 불충분하여 수용액 내에서 고분자 응집체가 형성되어 고분자의 광학적 특성이 저하되고 감지하고자 하는 물질과의 상호작용이 감소하여 센서 신호의 세기가 제한되는 현상을 들 수 있겠다. 이를 해결하기 위해 고분자 결사슬에 ethylene glycol unit을 도입하거나,<sup>15</sup> 계면 활성제와 고분자의 미셀 복합체 형성을 유도하여 고분자의 수용성을 높이는 연구가 있어 왔다. 그 밖에도 FRET 신호를 감소시키는 대표적인 요인

으로 PCT에 의한 형광억제 현상이 있는데, 이를 억제하기 위하여 고분자와 DNA간 거리를 조절하거나 이들의 전자 구조, 즉 HOMO와 LUMO 에너지 준위를 조절하는 방법이 주를 이루었다. 예를 들어, 고분자 결사슬의 길이를 변경하거나 고분자 주사슬과 결사슬 사이에 molecular spacer를 삽입하여 고분자와 DNA의 거리를 조절하거나<sup>16</sup> 고분자 주사슬에 전자 친화도가 높은 또는 낮은 치환체를 달아서 고분자의 전자 구조를 제어한 연구결과들이 발표되었다.<sup>17</sup> 그러나, 대부분이 복잡한 합성을 수반하거나 여러 종류의 고분자에 일반적으로 적용시키기 어려운 단점이 있다. 따라서, 대부분의 고분자에 적용 가능한 간단한 방법을 통해 센서 특성을 향상시키려는 연구가 활발하다. 비이온 계면 활성제와 양이온성 공액 고분자(그림 11(A)) 간의 미셀 복합체 형성을 이용하여 물에서의 고분자 응집을 억제하여 FRET 기반의 DNA 센서 감도를 향상시킨 접근법을 그 예로 들 수 있겠다(그림 11(B)).<sup>18</sup> 대부분의 수용성 공액 고분자는 소수성 주사슬에 의해 수용액에서 응집체를 형성하는데, 이는 고분자의 self-quenching을 일으키고, 바이오 물질과의 상호작용 저하를 초래한다. 비이온성 계면 활성제는 고분자와 바이오 물질간 정전기적 상호작용에는 영향을 주지 않으면서 고분자와의 미셀 복합체를 형성하여 응집 현상을 해소한다(그림 11(C)). 이로 인해 고분자에서 DNA에 레이블된 dye로의 FRET에 의해 형광이 최대 400% 가량 증대되는 효과를 얻을 수 있으며, 계면 활성제의 길이에 따라 고분자와 DNA간의 거리를 분자레벨에서 제어하여 PCT와 FRET의 경쟁제어도 가능함을 보고하였다(그림 11(D)).

대부분의 수용성 공액 고분자가 결사슬 말단에 이온 그룹을 가지고, 이를 상쇄하기 위한 반대이온을 수반한다는 점에서, 반대 이온의 종류를 변경하여(그림 12(A)) 고분자와 DNA간 정전기 착체의 미세구조를 조절하고 FRET과 PCT에 의한 형광억제 현상의 경쟁 관계를 분석한 연구 또한 일반적인 고분자에 적용 가능한 간단한 방법을 제시한다.<sup>19</sup> 반대 이온은 고분자/DNA 정전기 착체 형성을 간섭하여 착체의 미세 구조, 예를 들어 고분자-DNA간 거리에 분자레벨의 미세변화를 일으켜 거리에 민감한 FRET과 PCT간 경쟁 관계에 영향을 미친다(그림 12(B)). 반대 이온의 크기가 증가할수록 FRET 신호가 향상됨을 알 수 있는데(그림 12(C)), 이는 부피가 큰 반대 이온에 의해 고분자-DNA간 거리가 증대되어 PCT가 현저히 줄어들어 따라 억제되었던 형광 신

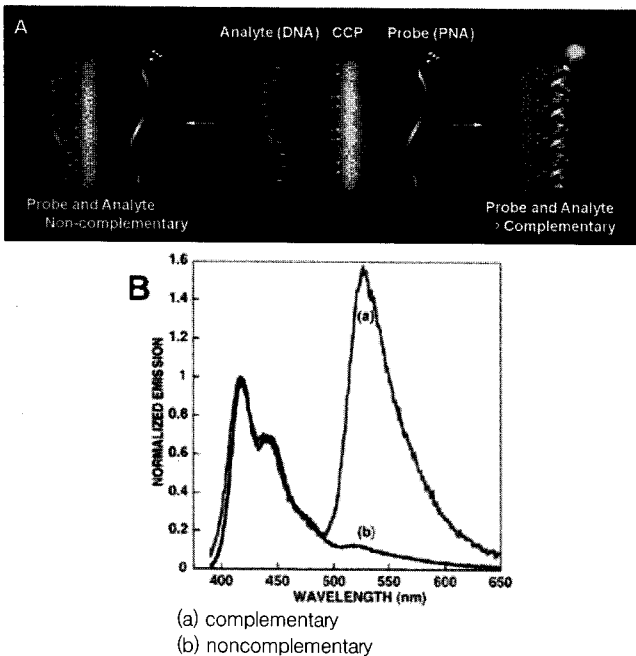


그림 10. 고분자에서 발색체로의 FRET을 이용한 DNA 센서.<sup>14</sup>

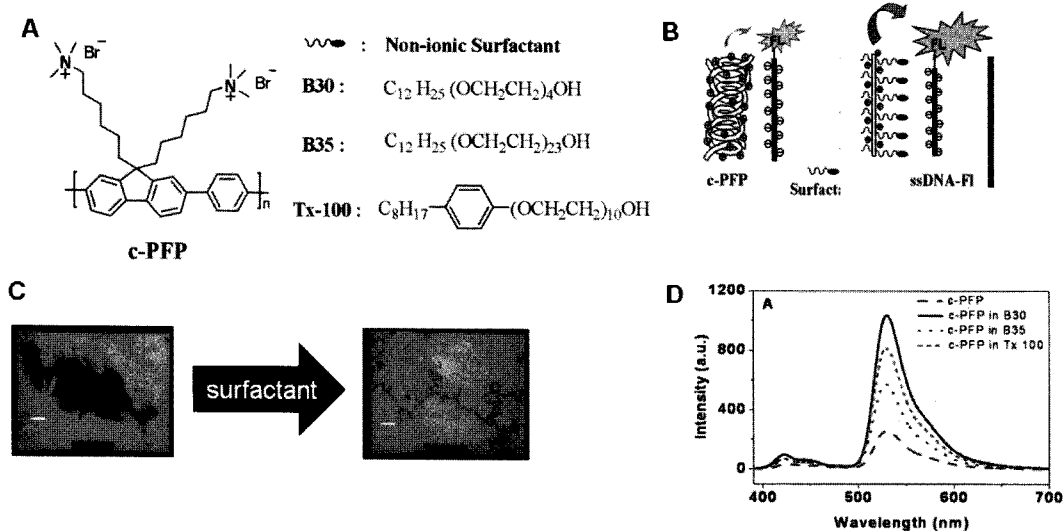


그림 11. 비이온 계면 활성제를 이용한 FRET 기반의 DNA 센서 감도 향상.<sup>18</sup>

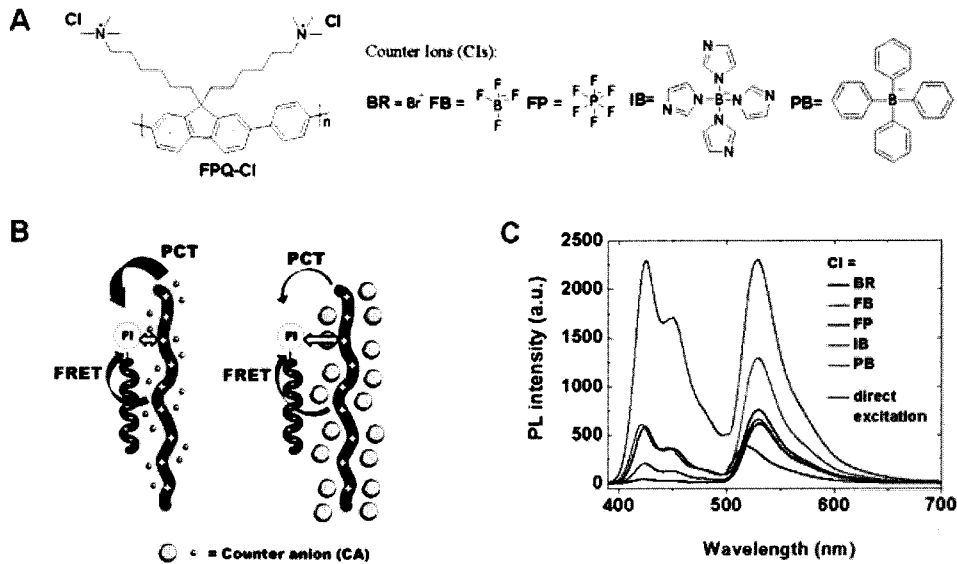


그림 12. 양이온성 공액 고분자의 반대이온 변경을 통한 FRET 기반의 DNA 센서 형광신호 증대.<sup>19</sup>

표 1. 바이오칩 분류별 세계시장 현황 및 전망 (단위: 백만달러, %)

구분	2005	2010	2015	연평균 성장률
DNA칩	657	2075	6015	25.0
단백질칩	54	858	6015	60.4
Lab-on-a-chip	194	1579	8140	45.3
총계	905	4510	20350	36.5

호가 회복되기 때문으로 해석할 수 있다.

#### 2.4 칩 형태의 센서

화학 센서의 경우, 고분자를 박막 형태로 제조하여 고체 상태의 간단하고 실용적인 센서로 이용되고 있다. 바이오 센서도 실제로 생물학적 연구, 질병 진단 등에 효과적으로 이용되기 위해서 칩 상에서의 검출법이 요구되고 있다(표 1).<sup>20</sup> 바이오칩은 크게 microfluid chip과 microarray 칩으로 나눌 수 있다. Microfluid 칩은 칩 상에 형성시킨  $\mu\text{m}$  단위의 채널 내로 시료를 흘려 보내면서 기존의 실험실에서 수행하던 일련의 감지 과정을 수행한다 하여 Lab-on-a-chip이라 불린다. Microarray 칩은 여러 probe 생체물질을 고체기질 위에 고밀도로 집적화하여 다량의 정보를 한번에 수집하는데 이용될 수 있다. 실질적으로 센서를 이용하기 위해서 새로운 감지 메커니즘의 개발과 센서 감도 향상을 위한 연구에 이어 칩 상에서의 센서 구현이 필요하여 대학 및 산업체에서 활발히 연구되고 있다. 고분자 기반의 microarray 칩 및 microfluid 칩의 예는 다음과 같다.

##### 2.4.1 Microfluid를 이용한 바이오칩

그림 13(A)의 고분자는 liposome 형태를 가지며 청색을 띠는데,  $\alpha$ -cyclodextrin이 결사술에 끼어 들어가면 liposome 형태의 변화가 야기되면서 적색을 띠게 된다. 칩에 고분자 용액을 주입하고, 그 양 옆에서 cyclodextrin 용액을 주입했을 때 이들이 만나 하나의 흐름을 형성하도록 채널을 제작하면(그림 13(B)), hydrodynamic focusing에 의해 두 용액이 확산하여 섞이게 된다. 이 와중에  $\alpha$ -cyclodextrin이 고분자와 inclusion 복합체를 형성하여 고분자의 색이 청색에서 적색으로 변화하는 것을 현미경을 통해 관찰할 수 있다. 그림 13(C)에서 알 수 있듯이  $\beta$ -,  $\gamma$ -cyclodextrin을 주입하였을 때에는 고분자 형광

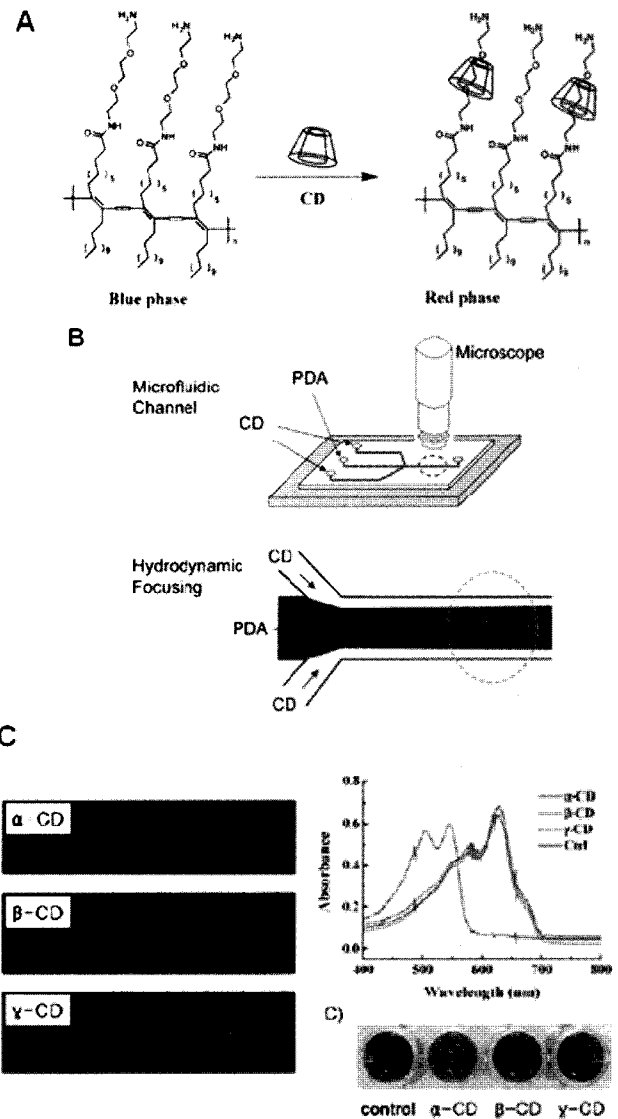


그림 13. 마이크로유체를 이용한 바이오칩.<sup>21</sup>

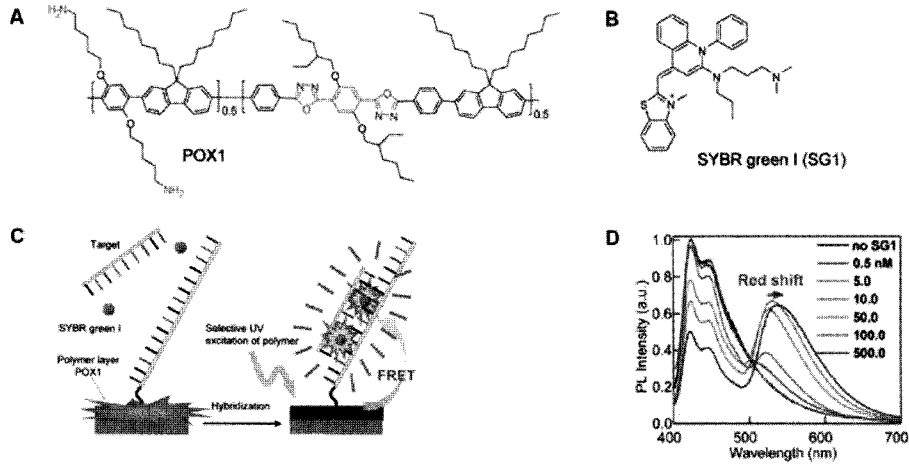


그림 14. 고분자 박막에 고정된 probe DNA를 이용한 DNA 칩.<sup>22</sup>

에 변화가 없어  $\alpha$ -cyclodextrin에 대한 센서의 높은 선택성을 보여 주고 있다.<sup>21</sup>

#### 2.4.2 고정화 기술을 이용한 바이오칩

Intercalating dye는 DNA 이중나선의 major groove에 결합하는 성질을 가지고 있어서 DNA 염기서열 분석시 유용하게 이용될 수 있다. 그러나, 충분한 형광 신호를 얻기 위해 dye 농도를 높이는 과정에서 nonspecific binding이 발생하여 감지 선택성이 떨어지는 단점을 가지고 있는데, 공액 고분자에서 dye로의 FRET을 이용하여 소량의 dye로 높은 형광 신호를 유도한 연구결과가 보고되었다.<sup>22</sup> Target DNA에 상보적인 DNA(probe DNA)를 공액 고분자(그림 14(A)) 박막 위에서 합성한 후 샘플 DNA와 intercalating dye(그림 14(B))를 넣어주고 hybridization을 시키면, target DNA와 probe DNA가 이중 나선을 형성할 경우에 intercalating dye가 이중나선 안으로 끼어들게 되어 고분자에서 dye로 FRET이 일어나 target DNA 존재시 dye의 형광이 관찰되는 것을 보고하였다(그림 14(C)). 그림 14(D)는 intercalating dye의 농도가 증대됨에 따라 FRET 신호가 향상되는 것을 보여주고 있다.

### 3. 결론

지금까지 공액 고분자의 흡수, 형광, 광여기 전자전달에 의한 형광억제, 형광 공명 에너지 전달 등 다양한 메커니즘을 활용한 화학 센서 및 바이오 센서의 종류, 선택성과 감도를 향상하기 위한 다양한 접근을 살펴 보았다. 이러한 검출법은 형광의 높은 감도를 활용할 수 있고 복잡한 분석기기를 필요로 하지 않기 때문에 실시간 감지 및 진단 도구로 실제 응용가능성이 매우 높다고 할 수 있다. 또한, 고분자 기반 센서 응용의 경우 특정 바이오 물질 혹은 화학반응에 적합한 분자 디자인의 용이성, 분자선 효과에 의한 신호 증대 효과, 고분자의 기계적 유연성 등을 활용한 다양한 형태로의 소자 가공 등 많은 장점을 갖고 있다고 할 수 있다. 이와 같은 공액 고분자를 이용한 화학 및 바이오센서 응용 연구는 인류의 건강 및 행복 증진에 밀접히 관련되어 있는 매우 중요한 분야이며 고분자가 갖고 있는 여러 가지 장점을 잘 활용하여 기초 및 응용연구에 집중하면 미래성장을 주도할 고부가가치의 미래 핵심기술 개발로 연결될 수 있으리라 기대된다.

### 참고문헌

1. Web of Knowledge에서 conjugated polymer\* detection으로 검색.
2. J. Kim, D. T. McQuade, S. K. McHugh, and T. M. Swager, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3868 (2000).
3. B. Liu, W.-L. Yu, J. Pei, S.-Y. Liu, Y.-H. Lai, and W. Huang, *Macromolecules*, **34**, 7932 (2001).
4. H. Tong, L. Wang, X. Jing, and F. Wang, *Macromolecules*, **35**, 7169 (2002).
5. X.-H. Zhou, J.-C. Yan, and J. Pei, *Macromolecules*, **37**, 7078 (2004).
6. G. Zhou, G. Qian, L. Ma, Y. Cheng, Z. Xie, L. Wang, X. Jing, and F. Wang, *Macromolecules*, **38**, 5416 (2005).
7. H.-A. Ho and M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1384 (2004).
8. T.-H. Kim and T. M. Swager, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 4803 (2003).
9. J.-S. Yang and T. M. Swager *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11864 (1998).
10. A. Rose, Z. Zhu, C. F. Madigan, T. M. Swager, and V. Bulovic, *Nature*, **434**, 876 (2005).
11. Y. Liu and K. S. Schanze, *Anal. Chem.*, **81**, 231 (2009).
12. L. Au, S. Wang, and D. Zhu, *Chem. Asian J.*, **3**, 1601 (2008).
13. H.-A. Ho, M. Boissino, M. G. Bergeron, G. Corbeil, K. Dore, D. Doureau, and M. Leclerc, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1548 (2002).
14. B. S. Gaylord, A. J. Heeger, and G. C. Bazan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **99**, 10954 (2002).
15. K.-Y. Pu, Z. Fang, and B. Liu, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1321 (2008).
16. (a) H. Y. Woo, D. Vak, D. Korystov, A. Mikhailovsky, G. C. Bazan, and D.-Y. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 290 (2007). (b) B. Liu, B. S. Gaylord, S. Wang, and G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6705 (2003).
17. B. Liu and G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1188 (2006).
18. R. R. Nayak, O. K. Nag, M. Kang, Y. Jin, H. Suh, K. Lee, and H. Y. Woo, *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 633 (2009).
19. M. Kang, O. K. Nag, R. R. Nayak, S. Hwang, H. Shu, and H. Y. Woo, *Macromolecules*, **42**, 2708 (2009).
20. 생명공학정책연구센터 (2008).
21. S.-H. Eo, S. Song, B. Yoon, and J.-M. Kim, *Adv. Mater.*, **20**, 1690 (2008).
22. K. Lee, J.-M. Rouillard, T. Pham, E. Gulari, and J. Kim, *Chem. Mater.*, **20**, 2848 (2008).