

DNA를 형틀로 이용한 전도성 Polypyrrole Nanowire의 제작 연구

문학기, 노용한
성균관대학교 정보통신공학부

Studies on Conductive Polypyrrole Nanowires Fabricated with DNA templates

Hock-Key Moon, Yonghan Roh
School of Information and Communication Engineering, SungKyunKwan Univ.

Abstract : 나노 크기를 가지는 DNA 분자를 template로 사용하여 전도성 고분자의 일종인 polypyrrole nanowire를 합성하였다. 본 논문에서 합성된 polypyrrole nanowire는 단량체인 pyrrole과 산화제와의 화학적인 반응에 의해 만들어졌다. 먼저 DNA 분자를 APTES(3-aminopropyltriethoxysilane) modified Si surface 위에 정렬한다. 그리고 이 기판을 농도를 달리한 pyrrole solution에서 incubation한다. 마지막으로 APS (ammonium persulfate)와 반응시켜 conductive nanowire를 합성하였다. SEM을 이용하여 silicon 기판위에 1차원적으로 정렬된 나노 크기를 가지는 polypyrrole nanowire를 관찰할 수 있었다. 그리고 pyrrole의 농도에 따라 nanowire의 uniformity를 조절할 수 있었다.

Key Words : conductive polymer, self-assembly monolayer, APTES, APS, pyrrole

1. 서론

최근 DNA 분자를 template로 하여 다양한 nanowire를 합성하려는 연구가 진행되고 있다. 이것은 DNA 분자에 여러 가지 물질을 결합시키면 DNA의 구조, 특성, 기능을 획기적으로 개선할 수 있기 때문이다. DNA 분자와 결합을 시키는 물질의 종류에 따라서 metallic nanowire, magnetic nanowire, polymer nanowire 등의 다양한 물질적 특성을 가지는 nanowire들을 합성할 수 있게 된다.[1]

특히 고분자를 이용한 nanowire는 사용되는 고분자에 따라서 기능, 구조, 성질을 상대적으로 용이하게 조절가능하다는 장점이 있다.[2] 고분자의 일종인 전도성 고분자를 사용할 경우에는 도핑 정도에 따라 금속부터 절연체 정도까지 전도도를 조절할 수 있으며 플라스틱과의 융합성과 경량성과 민감성 때문에 각종 나노 전자 디바이스와 생화학 센서로서 응용되어질 수 있다.[3]

일반적으로 conductive polyaniline nanowire는 상대적으로 가격이 저렴하다는 이점 때문에 다른 전도성 물질들에 비해 연구가 활발한 편이다. 하지만 본 연구에서는 다른 전도성 고분자 보다 높은 전도도와 공기 중에서 안정성을 가지는 물질로써 보고된 conductive polypyrrole 사용하여 nanowire를 제작하고자 하였다.

Polypyrrole은 단량체 pyrrole를 polymeric condensation 반응을 통하여 얻어질 수 있다. 이 고분자가 전도성을 띄는 이유는 분자 내에 π conjugation에 기인하는 것으로 알려져 있다.[4] Polypyrrole nanowire를 device로 사용하기 위해서는 먼저 nanowire들을 기판에 잘 정렬할 필요가 있다. 본 연구에서는 silicon substrate가 positive charge를 띄게 하기 위해서 기판 표면에 APTES layer를 형성시켰다. Hydroxyl group들을 가지는 silicon 표면은 APTES와의 공유 결합을 통하여 modification된다. 그리하여 silicon 표면

에 positive charge를 띄는 APTES self-assembly monolayer가 얻어진다. DNA 분자 표면은 DNA 분자의 backbone에 있는 인산기 때문에 균일한 negative charge를 띠게 된다. 이런 이유로 DNA 분자들은 silicon surface위에 tilting에 의해 1 차원적으로 정렬될 수 있게된다.[5-6] 여기에 pyrrole 분자들은 silicon표면에 정렬된 DNA 분자들과 결합하게 된다.

DNA 분자 위에 달라붙은 pyrrole은 산화제인 APS에 의해 polymeric condensation을 통해 polypyrrole으로 산화된다. 따라서, 본 연구에서는 DNA template로 이용하여 전도성 polypyrrole nanowire를 형성하는 실험을 진행하였다.

2. 실험

DNA 분자 형틀을 정렬시키기 위해서 APTES modified Si wafer를 사용하였다. APTES의 modification을 하기 전에 silicon 표면의 이물질을 제거하는 과정이 필요하다. 이를 위해 p-type silicon substrate를 3차 증류수, trichloroethanol, acetone, methanol에 차례대로 담구고 sonication을 10분간 실시하였다. 그 다음으로 표면에 hydroxyl group이 생성되도록 하기 위해 piranha solution에 30분 동안 담근 뒤 3차 증류수로 씻고 nitrogen 가스로 건조시켰다. 이후 silicon 표면에 positive charge의 self-assembly monolayer를 형성하기 위해 APTES 용액을 사용하였다. 이 APTES 분자들은 silicon 표면에 존재하는 hydroxyl group들과 silanization반응을 결합하게 된다. 본 실험에서는 0.1 mM의 APTES 용액을 제조하기 위해 toluene을 사용하였다. 이 APTES 용액에 세정된 Si wafer 조각을 담고 나서 30분 뒤에 3차 증류수로 세정후 nitrogen 가스로 건조시켰다.

농도에 의한 polypyrrole nanowire 차이를 알아보기 위해 저 농도로 0.0456 M 과 고농도로 14 M pyrrole solution을 사용하였다. 0.0456 M pyrrole solution을 제조하

기 위해서 98% pyrrole과 용매로 3차 증류수를 사용하였다.

APTES modified Silicon에 DNA 분자 정렬은 약 6 μ m 길이를 가지는 λ -DNA분자를 사용하였다. 먼저 APTES-modified silicon위에 λ -DNA 용액 30 μ l을 뿌리고 3분간 incubation 한 뒤에 tilting 방법을 통하여 제거하였다. 그리고 이 샘플을 3차 증류수로 세정한 후 nitrogen 가스로 건조시켰다. 그 다음으로 Pyrrole solution 30 μ l를 silicon wafer에 뿌린다. 그러면 pyrrole 분자들은 electrostatic interaction에 의해 DNA 분자와 결합하게 된다. 이 샘플의 pyrrole을 polypyrrole로 polymerization하기 위하여 0.134 M APS 용액 30 μ l을 샘플에 뿌리고 2분간 incubation한 후에 3차 증류수로 세정하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1에서 pyrrole이 저 농도일 때 polypyrrole은 불연속적이지만 1차원적으로 잘 정렬된 단일 nanowire형태를 가지고 있음을 보여주고 있다. 이는 실험의 3단계가 잘 이루어졌음을 의미한다. 첫 번째, DNA 분자가 APTES-capped Si wafer위에 정렬되는 단계에서 DNA 분자와 기판 위의 APTES와 정전기적인 결합에 의해 1차원적이고 직선 형태로 결합되었다는 것이다. 두 번째, 기판에 고착된 DNA 분자들과 pyrrole들과의 접합이 일어났다는 것을 의미한다. 세 번째, DNA 분자 위에 입혀진 pyrrole 분자들이 산화제와 반응하여 polypyrrole 형태로 변화되었음을 의미한다.

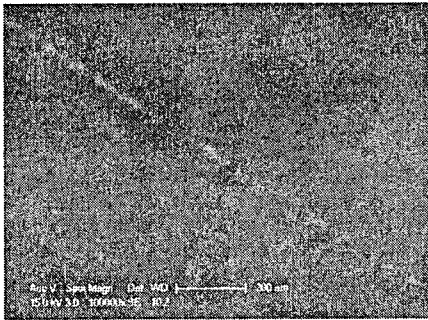


그림 1. pyrrole solution이 저 농도일 때 polypyrrole nanowire의 SEM image.

그림 1에서 형성된 nanowire는 폭이 50 nm정도이며 몇 개의 polymer dot들이 용착된 형태이다. 형성된 polypyrrole nanowire가 불연속적인 모습을 갖는 것은 pyrrole분자들이 한 가닥의 DNA분자에 균일하게 결합하지 않았기 때문이다.

그림 2에서는 pyrrole의 농도가 고농도일 때 연속적인 branch nanowire형태를 가지고 있음을 보여주고 있다. 이는 pyrrole 분자들이 기판 위에 고착된 DNA 분자들과 균일하게 결합되었음을 의미한다. 그림 2의 nanowire는 50nm의 지름을 가지며 구부러진 모습을 가지고 있음을 보여주고 있다. 이것은 한 가닥의 DNA분자가 APTES-modified wafer

에 배열되지 못하고 몇 개의 DNA 분자들이 bundle 형태로 random하게 배열되었음을 의미한다. DNA 분자들을 직선적으로 정렬하는 문제는 DNA분자들의 유동과 substrate의 표면장력 등의 조건에 의해 영향을 받는 것으로 판단되어진다.

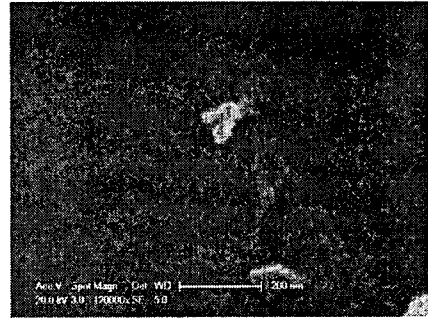


그림 2. pyrrole solution이 고농도일 때 polypyrrole nanowire의 SEM image.

전체 실험을 통하여 사용된 pyrrole의 농도에 따라 polypyrrole의 uniformity에 직접적인 영향을 주는 것임을 알 수 있었다. 차후에는 1차원적이고 직선적으로 배열된 conductive polymer nano-wire를 이용하여 전자 디바이스를 만들기 위해서 전극 구조물을 형성하고 전기적 특성을 얻어내는 단계가 필요 할 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 polypyrrole nanowire를 제작하는 데 나노 크기의 DNA 분자를 형틀로 하여 정렬시켰고 그 DNA 분자 위에 APS를 이용하여 polypyrrole을 합성하였다. 이 nanowire들을 합성하는 데 사용된 pyrrole의 농도가 nanowire의 uniformity에 영향을 주는 것을 알 수 있었다. 합성된 nanowire의 지름은 거의 동일하게 50 nm를 가지는 것으로 나타났다. 향후 이와같은 polypyrrole nanowire를 이용하여 특정 pattern에 선택적으로 접합시켜 나노 전자 디바이스나 센서로서 활용이 가능 할 것으로 보인다.

참고 문헌

- [1] P. Nickels, W. U Dittmer, S. Beyer, J. P Kotthaus, F. C Simmel. Nanotechnology 15 (2004) 1524.
- [2] V. Bocharova, A. Kiriy, H. Vinzelberg, I. Mnch, M. Stamm, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 6391.[2] Y.
- [3] Yang, J. Liu, M. Wan, Nanotechnology 13 (2002) 771.
- [4] A. J. Heeger, J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 36.
- [5] Y. Ma, J. Zhang, G. Zhang, H. He, J. AM. CHEM. SOC. 126 (2004) 7097.
- [6] S. Ren, S. Yang, Y. Zhao, Langmuir 19 (2003) 2763.