

DNA 분자를 형틀로 이용한 Polypyrrole 나노와이어의 합성시 pH 효과

최용훈, 김경섭, 김남훈, 노용한*
성균관대학교

Effect of pH on Synthesis of Polypyrrole Nanowires by Using DNA Molecule Templates

Young-Hun Choi, Kyoung Soeb Kim, Nam-Hoon Kim and Yonghan Roh*
Sungkyunkwan Univ.

Abstract : Pyrrole and DNA can be used for synthesis of conducting nanowires. Protonated pyrrole and negatively charged DNA are absorbed by electrostatic interaction. The level of absorbance is related to pH of pyrrole. Therefore, DNA immobilized and aligned on the 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTES) modified Si surface. Positive pyrrole monomers was deposited on aligned DNA for the synthesis of nanowire in various pH condition. And polypyrrole nanowires were synthesized by polymerization with ammonium persulfate (APS). These polypyrrole nanowires were measured by AFM, and then we found optimal pH level for the synthesis of nanowires.

Key Words : Nanowire, Polypyrrole, DNA, pH, AFM

1. 서 론

반도체 공정의 기술 개선의 목표는 소자의 크기를 줄여나가 집적도를 높여 더욱 빠르고 용량이 큰 회로를 만드는 데에 있다. 그러나 기존의 공정들로는 소자 크기를 줄여나가는데 한계가 있어 최근에는 나노스케일의 물질을 이용해서 반도체 소자를 제작하려는 노력들이 나타나고 있다. 그중 DNA는 생물학적 결합으로 자기조립에 의한 나노블럭 형성이 가능하다는 점이 있어 최근 연구가 진행되고 있는 물질이다[1]. 하지만 DNA 자체는 전기 전도도가 매우 낮기 때문에 반도체 소자로서 사용에 제약이 있다. 따라서 DNA에 Cu, Ag, Pd, Au, MoGe 합금, CNT, 나노파티클, 전도성고분자등 전기적 특성이 우수한 물질을 흡착시켜 이용할 수 있다. 이 중에서 DNA에 흡착시키는 물질로 pyrrole과 같은 전도성고분자를 이용할 수 있다. 이러한 전도성고분자를 흡착시켜 합성한 나노와이어는 전도도를 생화학적으로 조절할 수 있다는 점, 그리고 flexible하고 환경에 안정하기 때문에 유용한 물질로 관심이 증대되고 있는 물질이다[2]. DNA에 전도성고분자를 흡착시키는 방법은 DNA 표면이 인산기들로 이루어져 음전하를 띄고 있는 것을 이용한다. DNA에 양전하를 띄는 전도성고분자의 단량체를 정전기적인 인력을 통해서 DNA 표면에 흡착시킬 수 있다. 이 방법을 이용하기 위해서는 단량체가 양전하를 띄게 만들어야하는데, 이는 단량체를 양성자화하여 이용할 수 있다. 따라서 양성자화 정도에 따라 민감하게 전도성고분자의 흡착되는 정도가 결정되어 합성한 나노와이어의 균일성과 높이 등 형태가 결정되고 이러한 점은 나노와이어의 전도성에 큰 영향을 주게 되어 이용성이 낮아지게 된다[3,4]. 본 논문에서는 DNA를 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTES)가 코팅된 Si 웨이퍼에 고정하여 정렬시킨 후 표면에 전도성고분자인 pyrrole를 흡착시키고 APS를 산화제로 이용하여 중합하여 polypyrrole 나

노와이어를 합성한다.[5] DNA에 pyrrole을 흡착시킬 때 여러 pH 조건에서 시행하여 pH에 따른 pyrrole의 양성자화 정도의 차이를 발생시키고, 이로 인해서 나타나는 polypyrrole 나노와이어의 합성 형태를 Atomic Force Microscopy (AFM)로 측정하여 pyrrole을 흡착시키는데 가장 알맞은 pH 조건과 그 이유에 대하여 기술하고자 한다.

2. 실험

P-type (100)방향의 Si 웨이퍼를 de-ionized water(DIW)와 아세톤으로 세정을 한다. 이 Si Wafer를 piranha solution (H₂O₂ : H₂SO₄ = 1 : 2)에 30분간 담가 상온에서 반응시킨 후 DIW로 세척 후 N₂로 건조한다. APTES (99%, Aldrich Co.)를 톨루엔에 용해시켜 1mM의 농도로 만든 용액에 위의 Si Wafer를 담가 30분간 처리한 후 DIW로 세척하고 N₂로 건조한다. 그 후 105℃에서 5시간 동안 baking한다. wafer를 5×20 (mm)의 크기로 자른다. Lambda DNA (Bio Basic Inc.)를 TE buffer (pH 8.0, 10mM Tris-HCl and 1mM EDTA)으로 5ng/μl 농도로 만든 DNA 용액을 상기 시편위에 30μl를 떨어뜨린 후 3분 동안 DNA 끝단이 시편에 부착될 수 있게 한 후 천천히 기울여서 DNA를 시편에 정렬시킨 후 N₂로 건조한다. Pyrrole(98%, SIGMA-Adrich Inc.)를 DIW로 30mM로 희석시킨 후 HCl로 pH를 각각 6, 4, 2으로 맞춘다. 이 각각의 pyrrole 용액 1ml에 DNA가 정렬된 시편을 넣어 40분간 실온에서 반응시켜 DNA 표면에 정전기적 상호작용으로 pyrrole의 단량체들이 고정되게 한 후, DIW로 세척하여 DNA에 고정되지 않은 시편 표면에 있는 pyrrole을 세척한다. 이 시편을 0.134 M의 ammonium persulfate (APS) 1ml에 2분간 담가 DNA 표면에 흡착된 pyrrole를 중합반응을 시킨 후 DIW로 세척하고 N₂로 건조한다. 제작한 시편위의 나노와이어의 측정은 AFM (Scanning Probe Microscopy 400, Seiko- Instruments Inc.)를

trapping 모드를 이용하여 측정한다.

3. 결과 및 검토

그림 1(a)는 DNA를 정렬시킨 후의 AFM 사진이다. 정렬된 DNA의 평균 높이는 0.5 nm으로 DNA가 2가닥이 정렬되어 있다는 것을 확인할 수 있다. 그림1(b), (c), (d)은 pH 조건(6, 4, 2)인 pyrrole 용액을 DNA에 흡착시킨 후 산화제와의 반응을 거쳐 polypyrrole 나노와이어를 합성한 것이다. pH 6에서의 나노와이어는 DNA 중간 중간에 방울처럼 높이 2~3nm으로 뭉쳐서 polypyrrole이 합성되었지만 서로 연결되지 않고 분리되어 와이어로서는 사용할 수 없는 형태로 합성된 것을 볼 수 있다. 한편 pH 4에서의 나노와이어는 두께 2~3nm의 polypyrrole 나노와이어가 연속적으로 합성되어 각 시료들 중 가장 완벽한 나노와이어가 만들어진 것을 볼 수 있다. 또한 pH 2에서는 두께 1~2nm인 polypyrrole 나노와이어가 연속적으로 만들어지지만 pH4에서보다 두께가 얇으며 균일하지 않게 합성된 것을 볼 수 있다.

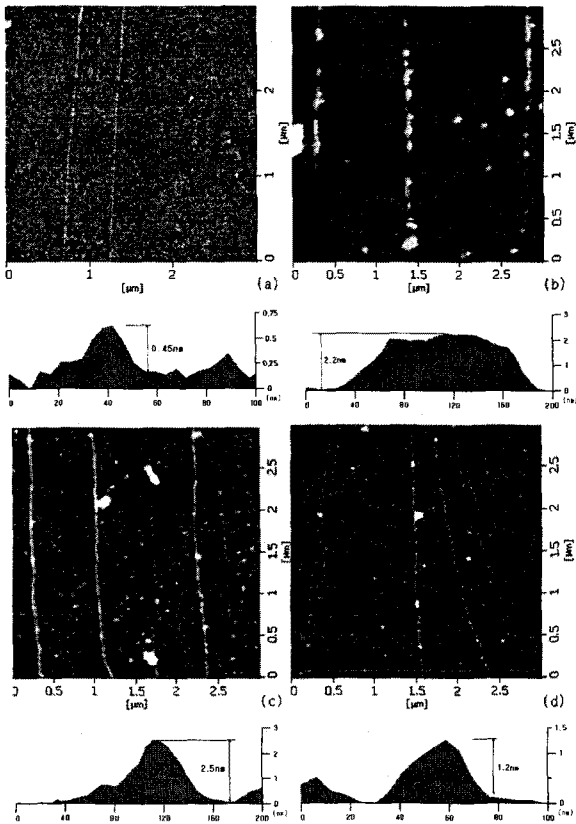


그림 1. (a) DNA가 정렬된 Si chip의 모양, (b) pH 6, (c) pH 4, (d) pH 2에서 pyrrole을 흡착시킨 후 중합시킨 나노와이어

이러한 이유는 pyrrole이 DNA에 흡착되는 메커니즘과 DNA의 파괴에 기인한다. DNA는 앞서 언급했듯이 표면이 음전하를 띄고 있다. DNA에 pyrrole을 흡착시키기 위해서는 pyrrole을 양전하를 띄게 만들어야하는데 여기에 pH가

큰 역할을 하게 된다. 낮은 pH 환경에서는 높은 농도의 수소이온들로 인해서 pyrrole이 양성자화되어 양전하를 띄게 된다. 이렇게 양전하를 띄게 된 pyrrole 단위체들은 DNA와의 정전기적 인력으로 인해서 DNA에 흡착되게 된다. 하지만 높은 pH 환경에서는 수소농도가 낮아 양성자화된 pyrrole이 적어져 그만큼 DNA에 흡착된 pyrrole이 적어지게 된다. 따라서 중합반응을 거친 후에는 그림1(b)처럼 부분적으로만 polypyrrole이 합성되어 연속적인 나노와이어를 얻지 못하는 것이다[3]. 그러나 pH 2.6 이하의 pH에서는 DNA가 변형되어 형틀로서 역할을 충분히 하지 못하여 나노와이어가 얇아지는 것을 볼 수 있게 된다.[6]

4. 결론

본 연구에서는 DNA를 형틀로서 하여 polypyrrole 나노와이어를 합성 과정에서 pyrrole 단위체가 DNA에 흡착되는 과정에 pH에 따른 나노와이어의 합성 결과들에 대하여 알아보았다. 낮은 pH에서는 pyrrole의 양성자화가 충분히 이루어져 polypyrrole이 매끄럽고 연속적인 나노와이어가 만들어지는 반면에 높은 pH에서는 pyrrole의 양성자화가 불충분하여 불연속적으로 방울로 만들어진다. 그러나 pH 2.6 이하의 더욱 낮은 pH에서는 DNA가 변형되어 나노와이어의 두께가 얇아지는 결과를 가져오게 된다. 따라서 비교적 낮은 pH에서 만들어진 연속적이고 균일한 나노와이어를 이용하여 향후에 패턴을 형성할 수 있게 되면 나노 전자 디바이스나 센서로 이용이 가능할 수 있을 것으로 보인다.

참고 문헌

- [1] H. He, N. J. Tao, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology Volume X: Pages (1-18)
- [2] L. Dong, T. Hollis, S. Fishwick, B. A. Connolly, N. G. Wright, B. R. Horrocks, and A. Houlton, Chem. Eur. J. 2007, 13, 822 - 828
- [3] Y. Ma, J. Zhang, G. Zhang, and H. He, J. AM. CHEM. SOC. 2004, 126, 7097- 7101
- [4] P. Nickels, W. U. Dittmer, S. Beyer, J. P. Kotthaus and F. C. Simmel, Nanotechnology 15 (2004) 1524-1529
- [5] J. F. Allemand, D. Bensimon, L. Jullien, A. Bensimon, and V. Croquette, Biophysical Journal Volume 73 October 1997 2064-2070
- [6] E. P. GEIDUSCHEK, JOURNAL OF POLYMER SCIENCE VOL. XXXI, PAGES 67-75 (1958)