

다공성 세라믹 소재를 이용한 분자인식기술 개발

글 _ 임태영, 김진호
한국세라믹기술원 광·전자세라믹본부

1 서론

치료 및 진단용 또는 생체 대체용으로 인체 내에 이식되어 사용되는 생체대체 산업은 의료기술이 발달하고, 인구의 고령화로 인한 사회의 의료복지 수요가 증가함에 따라 그 중요성이 크게 부각되고 있다. 2000년대 초반의 참살이(Well-being) 및 삶의 질(Quality of Life) 향상과 관련하여 바이오산업은 미래 산업의 근간으로 주목 받고 있다. 특히, 2005년 말부터 LOHAS (Lifestyles of Health and Sustainability)에 편승하여 신기능 생체소재의 개발만이 미래 고부가가치 산업을 선점할 수 있는 기회로 자리매김 됨으로써 생체소재개발은 큰 이슈가 되고 있다. 현재까지의 생체소재 개발은 고분자 중심으로 발전을 해왔지만, 2000년도부터는 생체적합성과 높은 반응 표면적을 갖는 신기능 생체세라믹스 관련 소재를 중심으로 선진국에서 투자/개발 되어 오고 있다.

최근 바이오센서/칩 분야에 이용되고 있는 DNA 마이크로어레이의 경우 많은 양의 oligonucleotides/gene을 신속하게 측정하며, 적은양의 시료로도 정확한 평가가 가능한 방향으로 발전하고 있다. 기존의 광학적(optical) 방법에 의한 측정뿐 아니라 압전(piezoelectric)변화에 의한 방법, 전기화학적(electrochemical) 방법 등 다양한 측정방법들이 최근 개발되고 있으며, 측정방법에 따른 다양한 소재의 개발이 요구되고 있다. 광학적 측정에 필요한 기관소재로는 glass slide, 실리콘, 나일론(nylon) 멤브레인 등이 주로 사용되고 있다. 특히 glass는 우수한 광

투과성 및 경제성 등의 장점이 있기 때문에 광학적 측정법에 중요한 바이오센서의 기관소재로 이용되고 있다. 압전현상을 이용한 바이오센싱의 원리는 다른 압전 현상을 이용한 센싱법과 동일하며 PZT($Pb(Zr,Ti)O_3$) 등과 같은 압전 현상을 일으킬 수 있는 세라믹소재에 생체감지 물질을 고정시키고 감지물질이 대상물질과의 반응에 의한 압력의 변화를 전기적으로 변환 또는 미세 무게 변화에 의한 고유 진동수로 변환하여 대상 물질을 감지하는 방법이다. 주요 소재로는 세라믹복합체인 $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, PZT, ZnO, Quartz(SiO_2), $LiTaO_3$ 등이다.

전자소재에서는 ITO (Indium tin oxide), FTO (Fluorine doped tin oxide ($SnO_2:F$)), ZnO 등은 광학적으로 투명하고 전기전도성이 우수하여 세라믹 소재로서 개발되어 사용되어 왔다. 전도성이 우수한 세라믹 소재의 개발은 생체분자의 전기화학적 측정법을 가능케 하였는데 생체 감지물질(probe ssDNA)을 전극위에 고정시키고, 감지대상 DNA(target ssDNA)의 혼성화 (hybridization)발생시, 반응전후의 G(구아닌) 산화된 양의 차이를 측정한다. 전기화학센서의 소재 개발은 전극 소재 개발과 전극 지지체 개발로 분류할 수 있는데 전극 소재로는 Pt, Au 등의 귀금속, Hg, Cu 등의 전이금속, carbon paste, glassy carbon 탄소소나노튜브 등의 탄소 전극 등이 용도와 상업적 요구에 따라 다양하게 개발이 이루어졌으나 전극 지지체에 대한 개발은 대부분 고분자 물질에 국한되어 왔다.

본 고에서는 전기화학적 방법에 의해 측정되는 바이오센서를 개발하기 위해 필요한 생체친화성이 높은 반도체

세라믹 소재 개발에 관한 연구결과를 소개하고자 한다.

2. 양극산화법을 이용한 다공성 니오븀 산화물 기판 제조

양극산화법은 수산화법, 직류황산화법, 혹은 아노다이징법이라고도 한다. 금속 또는 실리콘 같은 반도체 등을 적당한 전해액 속에서 양분극(陽分極)처리해 주면 표면에 산화물피막이 생성되는데 이러한 산화물 층은 매우 치밀하고 견고하여 내부의 금속을 보호해 주며 이러한 보호성의 산화막 또는 부동태 막을 얻는 것을 말한다. Fig. 1은 양극산화법을 이용하여 다공성 금속산화물을 제조하는 공정을 나타낸다.

Fig. 2는 1M H_3PO_4 와 1wt% HF용액을 기초전해질 (standard solution)로 사용하여, 양극산화(anodization) 시간에 따라 제조된 다공성 니오븀 산화막 표면을 나타낸다. 양극산화 시간에 따라서 HF에 의한 용출이 진행되며 H_3PO_4 가 용출을 억제하는 시간과 HF의 용출시간을 알아봄으로써 최적의 양극산화 시간을 알아보고 용출을 억제하는 시간에 따라서 산화막의 표면을 관찰하였다. 다공성 니오븀 산화물을 제조하기 위한 최적의 양극산화시간은 1h ~ 2h이며, 위 시간보다 오랜 양극산화는 극도로 불규칙한 표면용출을 야기한다.

3. 다공성 TiO_2 금속산화물 박막제조

용액 공정법인layer-by-layer (LBL)법과 liquid phase

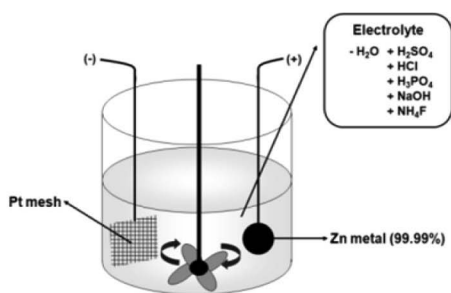


Fig. 1. Preparation of porous metal oxide by an anodization.

deposition (LPD)법을 이용하여 다공성 TiO_2 박막을 제조하였다. LBL법과 LPD법은 박막제조 공정이 간단하고 막 두께를 나노 스케일로 제어하기 용이하며 대면적 코팅에 유리한 장점을 갖고 있다. Fig. 3에 나타낸 LBL 법은 1992년 독일의 Decher에 의해 처음 보고된 나노 박막 제조 기술로써 친수 처리된 기판을 양전하 혹은 음전하를 갖는 전해질 폴리머 용액에 번갈아 가면서 침적시켜, 정전기력에 의해 반대 전하를 갖는 전해질 폴리머들을 기판의 표면에 증착시키는 박막 제조법이다. 이런 원리를 이용하여 상온 상압에서 유기뿐만 아니라 유기/무기 하이브리드 박막을 제조 할 수 있다.

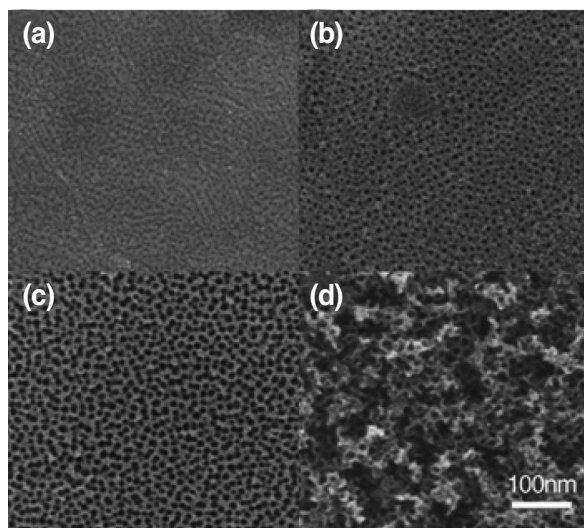
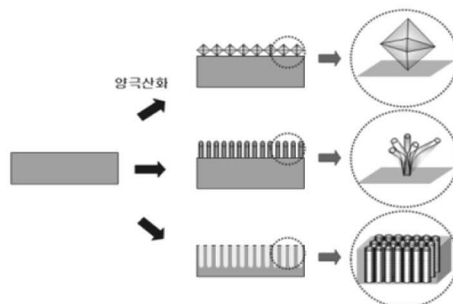


Fig. 2. Porous niobium oxide prepared at 2.5V in 1 wt% HF+1M H_3PO_4 for (a) 10 min, (b) 30 min, (c) 2 h, and (d) 16 h.¹⁾



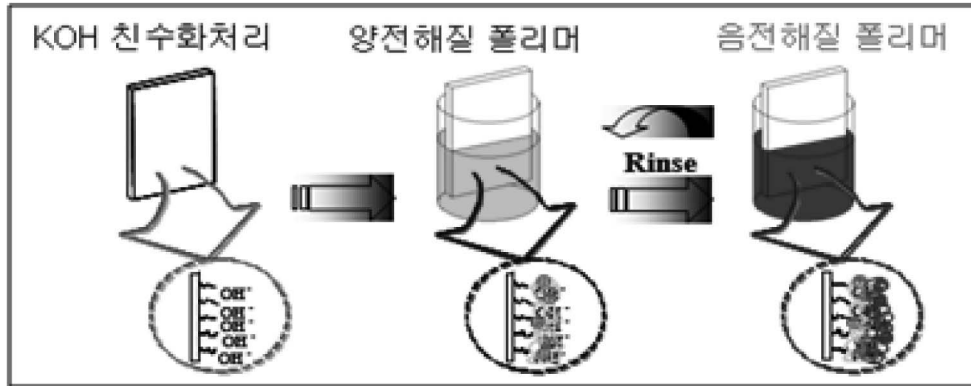


Fig. 3. Layer-by-layer (LBL) self-assembly method.

최근 SiO₂, TiO₂ 등의 금속산화물 박막을 제조하기 위해 과포화 화학용액을 이용하여 60°C 이하의 저온에서 제조하는 LPD법을 이용하고 있다. 특히 아나타제 타입의 TiO₂ 박막을 과포화 titanium(IV) fluoride(TiF₄) 용액을 이용하여 100°C 이하의 조건에서 제조할 수 있다. 이 방법을 이용하면 결정화를 위한 고온 열처리가 필요 없으며 유리 기판뿐만 아니라 다양한 형상의 기판 표면에 균일한 금속산화물 박막을 제조할 수가 있다. LPD법을 이용하여 TiO₂ 박막을 제조하는 공정을 Fig. 4에 나타내었다.

다공성 TiO₂ 박막을 제조하기 위해 우선, LBL법을 이용하여 texture 구조를 갖는 다공질 폴리머 박막을 제조하였다. 다공질 폴리머 박막 제조를 위해 양전하를 갖는 Poly (allylamine hydrochloride) (PAH, pH9.5)와 음전하를 갖는 Poly (acrylic acid) (PAA, pH6.0)를 사용하였

다. Fig. 5(a)는 texture 구조를 갖는 20 bilayers의 (PAH/PAA) 박막의 표면 구조를 나타낸다. LPD법을 이용한 TiO₂ 박막은 titanium(IV) fluoride (TiF₄)용액을 전구체로 사용하여 농도를 0.04mol/L, 용액 pH를 2로 적정하여 제조하였다. Fig. 5(b)는 texture 구조의 폴리머의 표면에 생성된 나노입자 TiO₂ 박막의 미세구조로써 micro-nano의 복합적인 구조를 갖는 비표면적이 높은 박막으로써 센서의 반응막으로 응용될 수 있다.

4. 다공성 ZnO 박막제조

ZnO는 반도체성, 압전성, 형광성, 광도전성과 같은 특성을 갖기 때문에 가스센서, 촉매 바리스터, 전자사진용 감광제, 형광 표시관 등에 응용되고 있으며 이런 특성들은

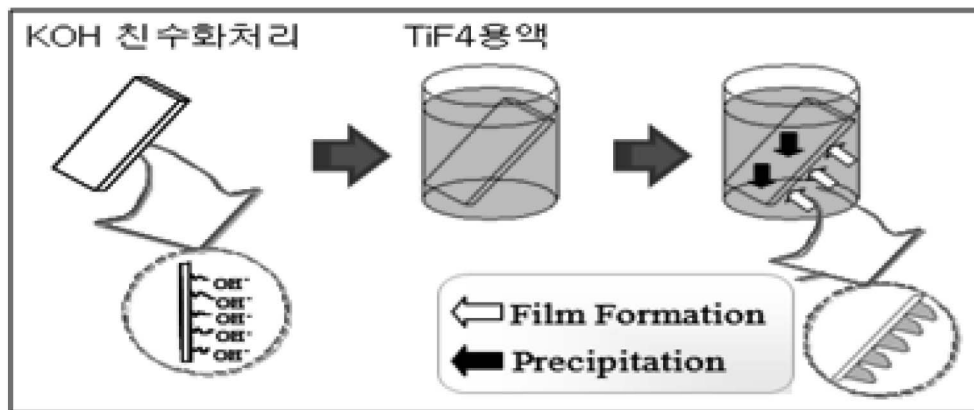


Fig. 4. Liquid phase deposition (LPD) method.

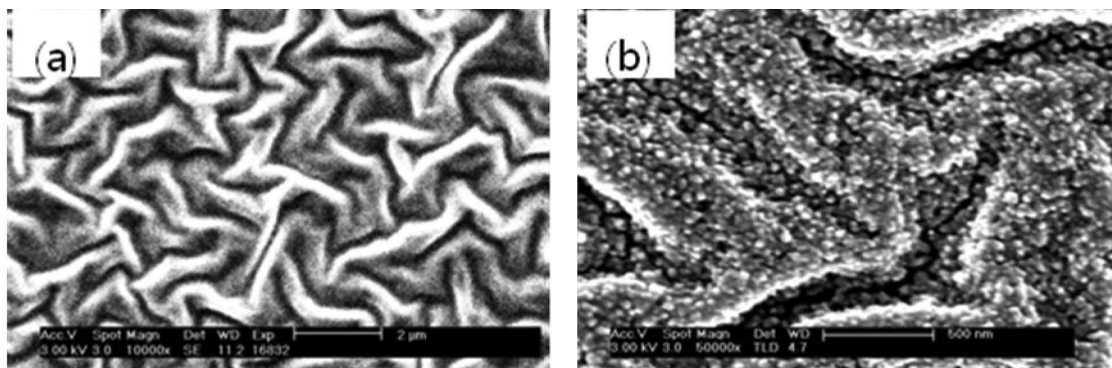


Fig. 5. Fabrication of porous TiO₂ thin film.

ZnO가 나노 사이즈를 가질 때 더 우수한 특성으로 나타난다. ZnO 박막은 electrochemical deposition, sputtering, sol-gel, chemical vapor deposition, pulsed-laser deposition 등의 방법에 의해 제조된다. 본 연구에서는 다공성 금속산화물 ZnO 박막을 제조하기 위하여 sol-gel법과 LPD법을 이용하여 다공성 ZnO 박막을 제조 하였다.

Sol-gel법에 의한 1st seed layer ZnO 박막은 LPD법에 의해 wurzite 형 ZnO 나노로드를 수직으로 성장시키기 위해 기판 위에 코팅되었다. Fig. 6은 LPD를 이용하여 90°C ZnO 수용액 속에서 유리기판의 표면에 성장된 hexagonal rod 형상을 갖는 ZnO 막의 미세구조를 나타낸다. 제조된 ZnO rod들은 수직방향으로 성장되어 있으며 침적시간이 늘어남에 따라 rod의 직경이 약 50 nm에서 300 nm까지 커지는 것을 확인하였다. 이 기판재료는

바이오센서의 전기적 신호를 증폭시키고, 단위 면적당 바이오 분자의 고정화 기술을 향상시키기 위해 응용될 수 있다.

5. 초친수/초발수 패터닝 금속산화물 기판 제조

최근 바이오칩이 점점 더 고집적화 됨에 따라 바이오 분자들의 고정화 효율을 증가시켜 더 빠르고 정확하게 반응을 검출 할 수 있는 기술이 요구됨에 따라 초친수/초발수 패터닝 기판이 바이오칩 용 기판재료로서 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 LPD법을 이용하여 나노 rod 구조를 갖는 친수성 ZnO 박막을 제조한 후 표면에너지를 줄이기 위해 FAS를 이용하여 발수 처리를 하여 표면 접촉각이 160°인 초발수 박막을 제조하였다. 제조된 초발수 ZnO 박막 위에 마스크(spot size: 300μm)를 덮고 UV를 조사하여 ZnO의 광축매 효과를 이용하여 UV가 조사된 부분의 유기 발수 성분을 제거함으로써 초친수/초발수 패터닝 박막을 제조 하였다. 또한 박막의 두께를 제어하여 고 투과율을 갖는 패터닝 박막을 제조 하였다. Fig. 7은 초친수/초발수 패터닝 기판 제조 공정과 기판위에 물을 떨어뜨렸을 때, 초친수 부분에만 물이 접촉하여 약 300μm의 spot을 형성하는 초친수/초발수 패터닝 기판을 나타낸다.

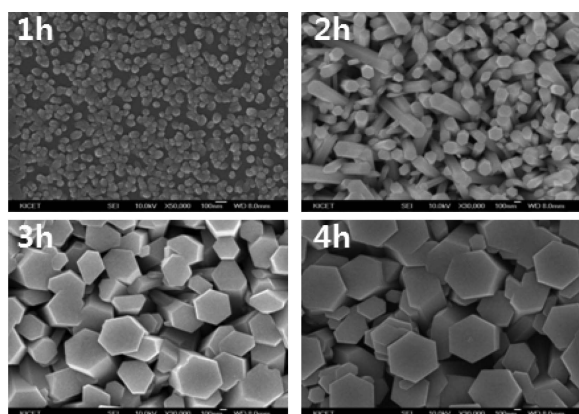


Fig. 6. Fabrication of ZnO thin films as a function of immersion time into an aqueous solution.

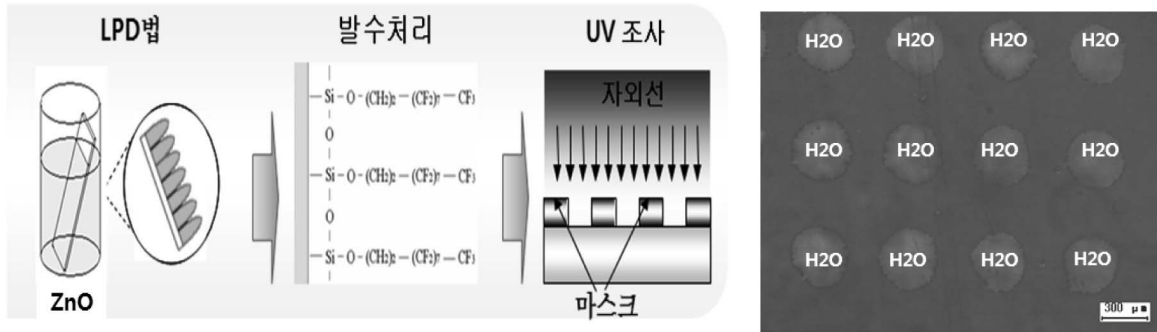


Fig. 7. Fabrication of superhydrophilic/superhydrophobic patterned film.

5. 결론

지금까지의 기술로는 신뢰도가 높고 안정한 고성능의 바이오센서를 일반 대중들을 위한 제품 차원으로 구현하기엔 한계가 있음을 보여준다. 따라서 기존 기술의 한계를 극복하는 새로운 개념의 기술개발이 시급한데, 이에 바이오센서 기술에의 나노기술의 접목은 현재의 문제점을 해결할 수 있는 최적의 방안이라 하겠다. 이 분야의 기술 선진국 역시, 나노기술이 접목된 바이오센서 기술 그 중에서도 산업화 가능한 기술분야는 상대적으로 초기 단계라고 볼 수 있기 때문에 현재 본 분야의 국내 기술 바탕이 척박함에도 불구하고, 이미 반도체 기술과 소재 분야에서 우수한 인프라를 가지고 있어 이를 적극 활용할 수 있다는 장점이 있다. 본 연구에서 개발된 반도체 세라믹 소재들은 향후 portable 나노 바이오센서 제작에 실제 적용가능 할 것으로 기대한다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. J. Choi, J. H. Lim, S. C. Lee, J. H. Chang, K. J. Kim, and M. A. Cho, "Porous Niobium Oxide Films Prepared by Anodization in HF/H3PO4, *Electrochimica Acta*, **51** 5502 (2006).

2. G. Decher, J. D. Hong, and J. Schmitt, "Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-assembly Process: III. Consequitively Alternating Adsorption of Anionic and Cationic Polyelectrolytes on Charged Surfaces", *Thin Solid Films*, **210/211** 831 (1992).

3. J. D. Mendelsohn, C. J. Barrett, V. V. Chan, A. J. Pal, A. M. Mayes, and M. F. Rubner, "Fabrication of Microporous thin Films from Polyelectrolyte Multilayers", *Langmuir*, **16** 5017 (2000).

4. S. S. Shiratori and M. F. Rubner, "pH-dependent Thickness Behavior Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes", *Macromolecules*, **33** 4213 (2000).

5. J. H. Kim and S. Shiratori, "Characterization of TiO₂/Polyelectrolyte thin Film Fabricated by a Layer-by-layer self-assembly Method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** 7588 (2005).

6. Y. Tsuge, J. H. Kim, Y. Sone, O. Kuwaki and S. Shiratori, "Fabrication of Transparent TiO₂ Film with High Adhesion by Using Self-assembly Method: Application to Super-hydrophilic Film", *Thin Solid Films*, **516** 2463 (2008).

7. P. R. Patil and S. S. Joshi, "Polymerized Organic-inorganic Synthesis of Nanocrystalline Zinc Oxide", *Mater. Chem. Phys.*, **105** 354 (2007).

8. M. N. R. Ashfold, R. P. Doherty, N. G. N. Angwafor, D. J. Riley and Y. Sun, "The Kinetics of the Hydrothermal Growth of ZnO Nanostructures", *Thin Solid Films*, **515** 8679 (2007).

9. M. Li, J. Zhai, H. Liu, Y. Song, L. Jiang and D. Zhu, "Electrochemical Deposition of Conductive Superhydrophobic Zinc Oxide thin Films", *J. Phys. Chem.*, **B 107** 9954 (2003).

10. K. H. Yoon, J. W. Choi and D. H. Lee, "Characteristics of ZnO thin Films Deposited onto Al/Si



- Substrates by r.f. Magnetron Sputtering”, *Thin Solid Films*, **302** 116 (1997).
11. C. Y. Tasy, H. C. Cheng, W. T. Tung, W. H. Tuan, and C. K. Lin, “Effect of Sn-doped on Microstructural and Optical Properties of ZnO thin Films Deposited by Sol-gel Method”, *Thin Solid Films*, **517** 1032(2008).
 12. B. H. Kong, S. K. Mohanta, D. C. Kim, and H. K. Cho, “Optical and Structural Properties of ZnO thin Films Grown on Various Substrates by Metalorganic Chemical Vapor Deposition”, *Physica B: Condensed Matter*, **401-402** 399 (2007).
 13. S. Liu, S. Zhou, Y. Wang, X. Zhang, X. Li, C. Xia, Y. Hang, and J. Xu, “Epitaxial Growth of ZnO thin Films on LiGaO₂ Substrates by Pulsed-laser Deposition”, *J. Cryst. Growth*, **292** 125 (2006).

●● 임태영



- 2004년 한양대학교 세라믹공학과 박사
- 2000년~현재 한국세라믹기술원 전자/광소재 센터 수석연구원

●● 김진호



- 2005년 케이오대학 기초이공학 박사
- 2008년~현재 한국세라믹기술원 선임연구원