

폴리이미드 LB 필름을 이용한 패터닝 및 생물전자 소자로의 응용에 관한 연구

오세용[†] · 박준규 · 정찬문* · 최정우

서강대학교 공과대학 화학공학과, *연세대학교 문리대학 화학과
(2002년 4월 22일 접수, 2002년 9월 11일 채택)

Studies on the Patterning of Polyimide LB Film and Its Application for Bioelectronic Device

Se Young Oh[†], Joon Kyu Park, Chan Moon Chung*, and Jeong Woo Choi

Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

**Department of Chemistry, Yonsei University, Wonju, Kangwon-do 220-710, Korea*

[†]e-mail : syoh@sogang.ac.kr

(Received April 22, 2002; accepted September 11, 2002)

요약 : 고분자 주사슬에 벤젠과 sulfonyloxyimide moiety를 가지고 있는 polyamic acid 초박막을 LB 기법을 이용하여 제조한 다음 200 °C에서 1시간 동안 열처리에 의해 감광성 폴리이미드 LB 필름을 얻었다. Polyamic acid는 THF-pyridine 공용매를 가지고 축중합에 의해 합성하였다. 모든 단량체와 고분자는 원소분석, FT-IR, ¹H-NMR의 분광학적 측정을 통해 정량·정성분석을 행하였다. UV lithography 방법을 사용하여 금 기판 위에 제조한 감광성 폴리이미드 LB 필름의 마이크로 어레이 패턴을 제조하였다. 형성된 마이크로 어레이 패턴을 따라 두 가지의 자기조립 방법으로 단백질 cytochrome c 단분자 막을 고정화시켰다. 자기조립된 cytochrome c 단분자 막의 물리·전기 화학적 특성은 cyclic voltammetry와 AFM을 통해 조사하였으며 생물전자소자로의 응용 가능성에 대해서도 검토하였다.

ABSTRACT : Ultrathin film of polyamic acid having benzene and sulfonyloxyimide moieties was prepared using the Langmuir-Blodgett (LB) technique, and then photosensitive polyimide LB film was obtained by the thermal treatment of precursor polyamic acid multilayers at 200 °C for 1 hr. The polyamic acid was synthesized by condensation polymerization under THF and pyridine cosolvent. All monomers and polymers were identified through elemental analysis, FT-IR and ¹H-NMR spectroscopic measurements. The microarray patterning of photosensitive polyimide LB film on a gold substrate was generated with a deep UV lithography technique. The well-characterized monolayer of cytochrome c was immobilized on the microarray patterns using two different self-assembly processes. Physical and electrochemical properties of the self-assembled cytochrome c monolayer were investigated based on cyclic voltammetry and atomic force microscopy (AFM). Also, its application in bioelectronic device was examined.

Keywords : photosensitive polyimide LB film, micro array pattern, cytochrome c, self-assembly, electrochemical property.

서 론

실리콘 기판 위에 트랜지스터 (transistor), 저항, 캐퍼시터 (capacitor)를 고밀도로 배열시켜 이를 상호 배선하는 반도체 집적회로의 제작기술은 21세기 고도정보화 사회의 실현에 중요한 핵심기술로 많은 관심을 모으고 있다. 특히 반도체 집적회로의 원하는 회로를 미세하게 가공하여 고집적도를 달성할 수 있는 핵심기술인 미세가공 기술에 관한 연구는 반도체 주요 생산국을 중심으로 매우 활발하게 진행되고 있다.^{1,2} 하지만 현재 상업적으로 이용되고 있는 무기물 메모리 반도체의 최고 집적밀도는 제품 인치당 1 Gb이며 실험실 수준으로는 10 Gb까지 개발된 상태이지만, 100 Gb 이상의 집적은 고밀도에 의한 구성요소의 발열현상, 주변 회로 사이의 전자유출과 전자의 통계적 흔들림 등에 의하여 전자의 운동 방향이 무질서해지는 등, 물리적 한계로 인하여 기존의 기술로는 더 이상 집적밀도를 높이는 것이 어려운 것으로 인식되고 있다.³⁻⁵ 이러한 집적기술의 한계를 극복하기 위한 대안으로 제시되고 있는 것이 분자 단위의 소자를 제작하고자 하는 분자소자의 기술이며, 분자소자 기술로는 유기물과 생물분자를 사용하는 연구들이 활발히 진행되고 있다. 이 중 바이오 메모리소자 기술은 생물분자를 이용하여 메모리 기능을 구현하는 기술이다.⁶⁻¹¹ 분자전자소자의 궁극적인 목표인 분자 한 개를 기억 매체로 하는 소자로 구현할 경우 최고 1 테라비트까지 기억 용량을 높일 수 있다. 따라서 분자 전자소자 기술은 기가 바이트의 저장용량을 넘어 테라급 이상의 고집적 메모리 개발을 위한 필수적인 요소기술로 제시되고 있다. 생물전자소자 기술은 생물체의 특성을 모방한 것으로 응답속도 등 물리적 특성이 뛰어나 최근 세계적으로 연구가 활발히 진행 중이며, 우리나라에서는 아직 기술개발 단계가 미진한 상황이다. 특히 생물전자소자 구성에 있어서 핵심이 되는 단백질을 패턴을 따라서 전기화학적으로 안정하게 고정화시키는 기술은 단백질의 탈착, 불규칙적인 배열 등의 이유로 많은 개선의 여지가 필요하다.¹²⁻¹⁵

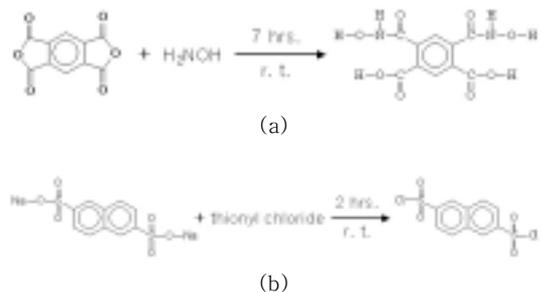
본 연구에서는 이러한 문제점을 개선하고자 기존에 사용되어왔던 패터닝 기술에 바탕으로 포지티브형 포토레지스트 물질인 감광성 폴리이미드 LB 박막

을 이용하여 원하는 패턴을 제조한 후¹⁶⁻¹⁹ 이 패턴을 따라 단백질을 고정화시키기 위해 다양한 방법으로 금 전극의 표면을 개질화하였다. 특히 제조한 생물전자소자의 물리화학적 특성을 조사하여 최적의 제조공정을 검토하였다.

실 험

시 약. 단량체 합성에 사용한 1,2,4,5-benzenete-tricarboxylic dianhydride, 2,6-naphthalene-di-sulfonic acid disodium salt, hydroxylamine, pyridine, sulfolane은 Aldrich Chemical Co.의 특급시약을 정제과정 없이 사용하였다. Thionyl chloride는 Fluka Co.의 특급시약을 그대로 사용하였다. 단량체 합성 및 중합에 사용된 용매는 시판되는 1급 시약을 molecular sieve로 건조시킨 후 증류하여 사용하였다. LB 필름 제조에 사용한 *N*-methyl-*N*-octadecyl-1-octadecanamine과 단백질로 사용한 horse heart muscle cytochrome c, 그리고 금 전극 표면개질에 사용한 11-mercaptoundecanoic acid (11-MUDA), 1-decanethiol (DT), 3-mercaptopropionic acid (3-MPA), 1-[3-(dimethyl amino)propyl]-3-ethylcarbodiimide hydrochloride (3-ECIC)는 Aldrich Chemical Co.로부터 구입하여 사용하였다.

***N,N'*-dihydroxybenzenetetracarboxylic amic acid (DHBTA)합성.** 단량체 DHBTA의 합성은 Scheme 1에 나타낸 방법으로 행하였고 자세한 내용은 다음과 같다. 아르곤 가스로 치환한 Schlenk 플라스크에 메탄올 100 mL를 넣고 0~5 °C로 온도를 유지시켰다.



Scheme 1. Synthetic routes of (a) DHBTA and (b) NDSC monomers.

메탄올 용매에 hydroxylamine, 6.8 g (0.2 mol)을 넣고 30분 동안 교반시킨 후 1,2,4,5-benzenetracarboxylic dianhydride 21.8 g (0.1 mol)을 천천히 첨가하였다. 이 용액을 완전히 용해시킨 후 온도를 상온으로 올려 7시간 동안 반응시켰다. 이 반응용액을 여과하여 amic acid 형태의 단량체를 얻었다 (수율 62.3%, 17.69 g).

$$C_{10}H_8N_2O_8$$

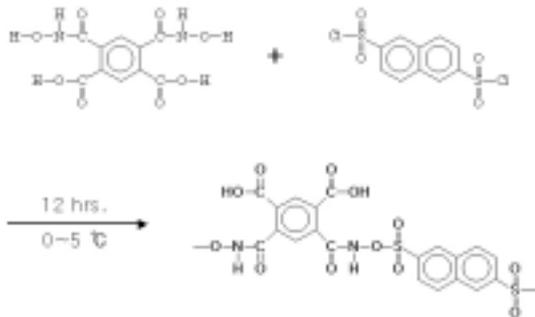
Calc.	C 42.3%	H 2.8%	N 9.9%
Found	C 42.9%	H 2.9%	N 9.1%

2,6-Naphthalene disulfonyl chloride (NDSC) 합성. 아르곤 가스로 치환된 Schlenk 플라스크에 DMF 용매 200 mL를 넣고 5 °C 이하로 온도를 낮춘 후 thionyl chloride 125 mL를 서서히 첨가하면서 30분간 교반시켰다. 이 용액에 2,6-naphthalenedisulfonic acid disodium salt 32.5 g (0.1 mol)을 넣고 상온으로 온도를 올려 2시간 동안 반응시킨 후 crushed ice water에 천천히 침전시켰다 (Scheme 1). 석출된 목적물을 여과하고 물로 세척한 다음 아세톤으로 재결정하여 고순도의 NDSC를 얻었다 (수율 89.1%, 28.95 g).

$$C_{10}H_6Cl_2O_4S_2$$

Calc.	C 36.9 %	H 1.9 %	S 19.7 %
Found	C 37.0 %	H 1.7 %	S 19.7 %

고분자 합성. Polyamic acid의 합성은 Scheme 2에 나타낸 바와 같이 용액 축중합으로 행하였고 자세한 내용은 다음과 같다. 공용매 THF 10 mL와 py-



Scheme 2. Synthesis of polyamic acid.

ridine 3 mL가 포함된 중합용 Schlenk 플라스크에 단량체 DHBTA 0.57 g (2 mmol)을 넣고 교반시켰다. 이 용액에 단량체 NDSC 0.65 g (2 mmol)이 함유된 THF 용액 5 mL를 서서히 첨가하였다. 반응온도를 0~5 °C로 유지시키면서 12시간 동안 중합시킨 후 메탄올과 물을 사용하여 세척하였다. 석출된 고분자를 여과시키고 아세톤으로 세척한 후 진공오븐에서 24시간 동안 진공건조시켜 노란색 분말의 polyamic acid 고분자를 얻었다 (수율 56%, 0.68 g).

폴리이미드 LB 박막 제조. Polyamic acid alkylamine salt LB 박막은 circular type trough (NIMA 2000)을 사용하여 제조하였다. 자세한 제조조건은 다음과 같다. DMAc와 벤젠을 1:1 부피비로 섞은 혼합용액에 polyamic acid와 *N*-methyl-*N*-octadecyl-1-octadecanamine를 1.0 mmol/L 농도를 갖도록 각각 제조한 후 이를 다시 1:2의 부피비로 혼합하여 이 용액을 Milli Q ultra pure purification 장치에 의해 제조된 deionized water (18 MΩ)에 전개시켰다. 다음으로 황산과 과산화수소를 7:3의 비율로 혼합한 피라나 용액에 12시간 동안 세척한 금 기판에 40 mN/m의 표면압에서 5 mm/min의 속도로 수직 dipping에 의해 LB 박막을 누적시켰다. Polyamic acid LB 박막의 누적은 18 °C에서 행하였으며 형성된 LB 필름은 Y type에 해당된다. 이렇게 제조한 폴리이미드 전구체 polyamic acid LB 박막은 200 °C에서 1시간 동안 진공건조시켜 폴리이미드 구조로 전환시켰다. FT-IR과 ¹H-NMR을 사용하여 열처리에 의해 제조한 폴리이미드의 화학구조를 검토하였다. 고분자 LB 박막의 두께는 Gaentner Scientific Co.의 L116C ellipsometry를 사용하여 측정하였다.

광분해 특성 및 미세화상 평가. LB 기법을 이용하여 석영 기판 위에 폴리이미드를 누적시켜 박막을 제조한 후 UV-Visible 분광학 장치를 사용하여 광조사량과 박막의 두께에 따른 고분자의 광흡수 파장 범위 및 광조사 파장 (254 nm)에서의 광흡수율을 조사하였다. 미세화상을 형성시키기 위하여 금 기판 위에 폴리이미드 LB 박막을 제조하고, 이 박막 위에 포토마스크를 놓고 254 nm의 원자외선 (500 W high pressure mercury lamp)을 조사한 후 THF 용매를 사용하여 20초 동안 침지 현상하였다. 이와 같이 제조한 미세화상은 Nikon Co.의 OPTIPHOT2-POL

광학 현미경과 Park Scientific Instruments의 AFM을 이용하여 조사하였다.

금 전극의 표면 개질을 통한 단백질의 고정화. 금 전극 위에 제조한 패턴을 따라서 단백질 cytochrome c를 고정화시키기 위해 Scheme 3에 나타난 바와 같이 두 가지 방법을 사용하여 금 전극의 표면을 개질화하였다. 첫 번째 방법 (a)는 혼합 단분자 막을 이용하는 것으로 11-MUDA와 DT를 각각 1 mM의 농도로 에탄올에 녹인 후 이를 일정 비로 혼합한 용액에 금 전극을 12시간 동안 침지시켜 자기조립된 alkanethiolate 혼합 단분자 막을 제조하였다. 자기조립 과정 후 전극 위에 남아 있는 과량의 alkanethio-

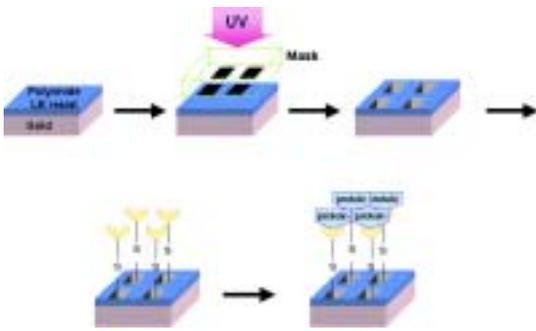
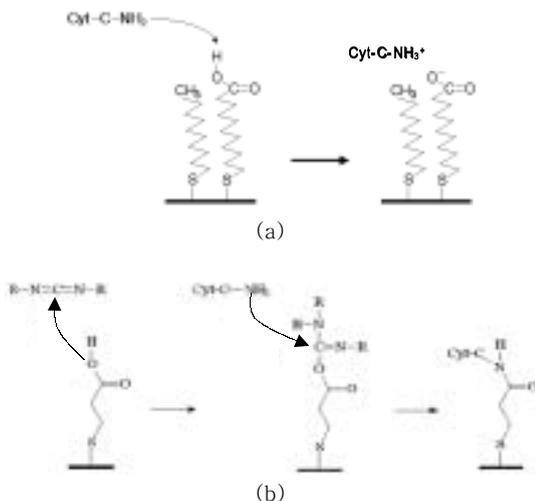


Figure 1. Immobilization procedure of cytochrome c on a patterned gold substrate.



Scheme 3. Self-assembly processes of cytochrome c.

late를 에탄올과 deionized water (18 M Ω)로 세척하여 제거하였다. 두 번째 방법 (b)는 카르보이미드로 카르복실기를 활성화시켜 단백질 cytochrome c의 NH₂기와 결합을 유도하는 것으로 자세한 방법은 다음과 같다. 우선 1 mM의 농도를 갖도록 3-MPA를 에탄올에 녹인 후 금 전극을 12시간 침지시켜 표면을 산성형으로 처리한 다음 3-ECIC를 1 mM로 녹인 물 속에 다시 12시간을 침지시켜 표면을 개질화하였다. 이와 같은 방법들을 이용하여 표면이 개질화된 금 전극을 cytochrome c가 50 μ M의 농도로 녹아 있는 10 mM phosphate buffer solution (pH 7.2, 0~5 $^{\circ}$ C)에 12시간 동안 침지시켜 cytochrome c를 패턴을 따라서 표면이 개질화된 금 전극 위에 고정화시켰다. 고정화된 단백질 cytochrome c의 집적도 및 전기적 특성을 AFM (Park Scientific Instruments, Auto Probe CP)과 Zahner Elektrik의 IM6 system cyclic voltammetry (CV)를 이용하여 검토하였다.

기기분석. ¹H-NMR 측정은 0.03 v/v% TMS가 들어있는 DMSO-d₆와 1 v/v% TMS가 들어있는 CDCl₃ 및 D₂O를 용매로 사용하여 Varian Gemini 500 MHz FT-NMR 분광기로 행하였고, FT-IR은 MIDAC Peospect IR을 사용하여 측정하였다. UV Visible 측정은 JASCO V-507 UV/Vis/NIR 분광기를 사용하였다. ISCO ODS 칼럼과 V4 UV 검출기를 갖춘 JASCO HPLC 장치로 단량체의 정량·정성 분석을 행하였다.

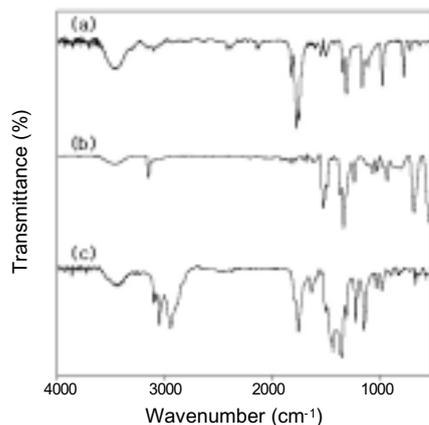


Figure 2. FT-IR spectra of (a) DHBTA, (b) NDSC, and (c) polyamic acid.

결과 및 고찰

고분자 구조. Figure 2는 두 단량체 및 polyamic acid의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 단량체 NDSC의 스펙트럼에서는 sulfonyl chloride 작용기의 SO₂Cl 신축진동에 해당되는 흡수밴드가 1381 cm⁻¹에서 나타나는 반면 고분자에서는 그 흡수밴드가 사라지고 SO₃ 신축진동에 해당되는 새로운 흡수밴드가 1240 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 것으로 보아 고분자의 중합이 진행된 것을 확인할 수 있었다. Figure 3에 polyamic acid의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타내었다. 고분자 스펙트럼에서는 5 ppm에서 나타나는 단량체 DHBTA의 hydroxyl 수소 피크가 사라졌으며 또한 단량체 NDSC의 naphthalene 1, 3번 위치의 수

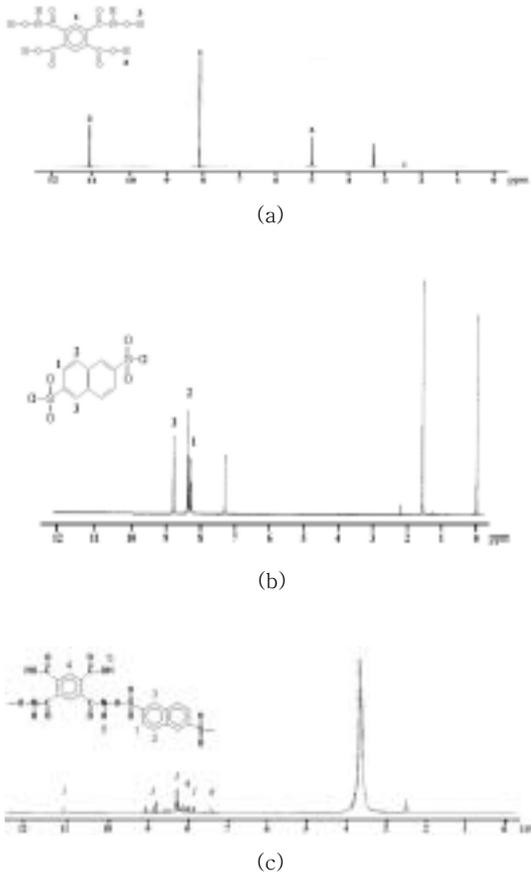


Figure 3. ¹H-NMR spectra of (a) DHBTA, (b) NDSC, and (c) polyamic acid.

소 피크가 2번 위치의 수소 피크를 기준으로 약간 이동된 것으로 보아 중합이 진행된 것을 알 수 있었다. 또한 고분자의 원소분석 결과 실험치와 이론치 값이 거의 일치하는 것으로 보아 고분자의 중합을 확인할 수 있었다.

폴리이미드 LB 박막 특성. Figure 4에 polyamic acid alkyl amine salt의 π -A isotherm을 나타내었다. π -A isotherm 결과로부터 40 mN/m의 누적압력과 5 mm/min의 속도를 LB 박막이 안정하게 누적되는 최적조건으로 사용하였다. LB 박막의 형성 여부를 조사하기 위해 각 층에 따른 누적 전이비를 측정하였다. LB 박막을 1~25층까지 Y 형태로 제작하면서 누적 전이비를 조사한 결과 각 층에 따른 누적 전이비의 평균 수치는 90% 전후로 매우 높은 값을 나타내었다. Polyamic acid LB 박막을 200 °C에서 1시간

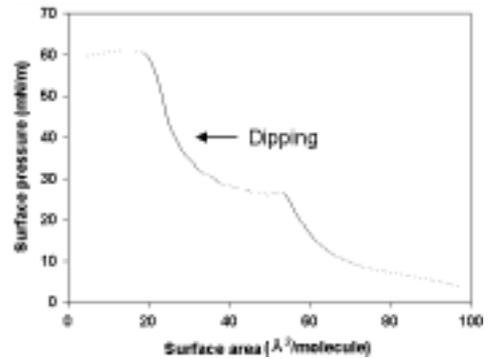


Figure 4. π -A isotherm of polyamic acid alkyl amine salt.

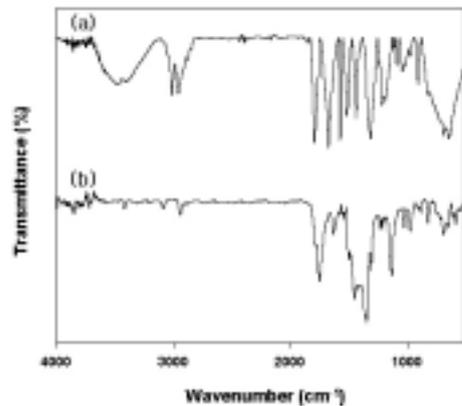


Figure 5. FT-IR spectra of (a) polyamic acid alkyl amine salt and (b) polyimide LB film.

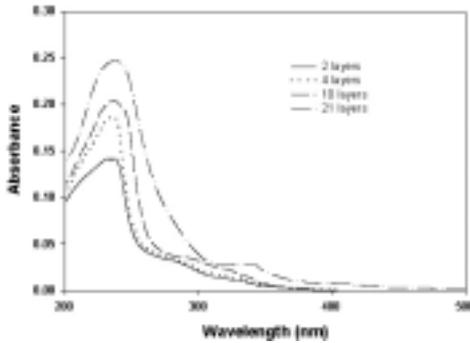


Figure 6. UV Visible spectra of polyimide LB films having different layers.

동안 진공오븐에서 열처리시킨 후 그에 따른 구조변화를 FT-IR를 사용하여 조사하였다. Figure 5에 그 결과를 나타내었다. Polyamic acid alkyl amine salt의 스펙트럼에서는 long alkyl chain과 OH 신축진동에 해당하는 흡수띠가 3000 cm^{-1} 와 3400 cm^{-1} 에서 나타나는 반면 열처리에 의해 polyamic acid의 고리가 닫힌 후 폴리이미드의 스펙트럼에서는 그 흡수띠가 사라지는 것을 확인할 수 있었다.

폴리이미드 박막의 균일한 누적 정도를 정량적으로 조사하기 위해 UV Visible 장치를 사용하여 LB 막 층수에 따른 흡광도의 변화를 검토하였고 이 결과를 Figure 6에 나타내었다. 폴리이미드의 최대 흡수 피크는 236 nm에서 나타났고 이 피크는 pyromellitic diimide의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 해당된다. 폴리이미드 LB 박막 층이 증가함에 따라 236 nm에 해당하는 피크의 흡광도가 거의 비례적으로 증가하는 것으로 보아 LB 박막이 균일하게 형성된 것을 알 수 있었다. 또한 ellipsometry로 측정된 LB 박막의 두께가 층의 증가에 따라 비례적으로 증가하는 결과에서도 막의 균일한 형성을 간접적으로 입증할 수 있었다.

광분해 거동 현상. UV Visible 분광학 장치를 사용하여 고분자의 광흡수 파장 범위 및 광조사 파장 (254 nm)에서 광조사량에 따른 고분자의 광흡수율을 조사하여 광분해 특성을 검토하였다. 고분자 주사슬에 pyromellitic diimide를 갖는 폴리이미드의 UV Visible 스펙트럼을 Figure 7에 나타내었다. 폴리이미드의 최대 흡수 피크는 236 nm에서 나타나며 광조사에 의해 약간 blue shift 되면서 흡광도가 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과를 검토하기 위해 단량체 DHBTA

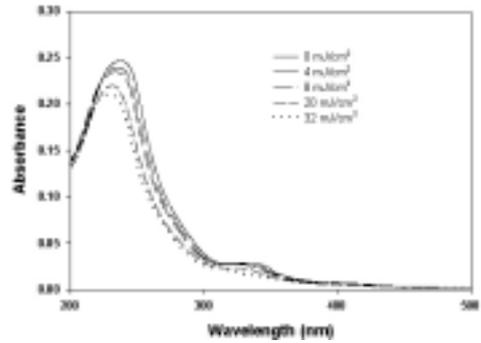


Figure 7. UV Visible absorption spectral changes of polyimide LB films upon the irradiation of 254 nm UV light.

와 *N,N'*-dihydroxypyromellitic diamide의 UV Visible 스펙트럼을 측정하였다. 단량체 DHBTA는 236 nm에서 최대 흡수 피크가 나타나는 반면 imide 고리가 열린 *N,N'*-dihydroxypyromellitic diamide는 234 nm에서 최대 흡수 피크가 나타났다. 이와 같은 결과로부터 pyromellitic diimide 구조를 갖는 폴리이미드가 광조사에 의해 imide 고리가 먼저 열리면서 pyromellitic diamide 구조로 분해된 후 sulfonyloxyimide 골격이 분해되어 최대 흡수 피크가 단파장으로 이동되면서 흡광도가 감소되는 것으로 생각된다.

미세화상 형성 평가. UV Visible 분광학 장치를 사용하여 광조사량에 따른 고분자의 광흡수율을 조사하여 폴리이미드 LB 박막 두께에 따른 광분해 특성을 검토하였다. Figure 8은 광분해에 필요한 최소의 광조사량을 두께에 따라서 조사한 결과이다. 이 값은 광분해에 따른 고분자의 흡광도가 더 이상 감소하지 않는 지점을 기준으로 얻은 것으로 Figure 8에서 알 수 있듯이 폴리이미드의 광분해에 필요한 최소 조사량이 박막 두께와 반비례하는 것을 알 수 있었다. 즉 일반적으로 스핀 캐스팅에 의해 제작된 폴리이미드 박막은 3000 \AA 정도로 광분해가 이루어지기 위해서는 50 mJ/cm^2 의 광조사량을 필요로 하는 반면에 LB 방법에 의해 제작된 초박막의 경우는 15 mJ/cm^2 이하의 적은 광조사량에 의해서도 쉽게 광분해가 이루어져 미세화상을 얻을 수 있었다. 또한 폴리이미드 LB 박막의 두께에 따른 미세화상 형성을 조사하기 위해 금 기판 위에 LB 박막을 제조한 후 이 박막에

포토마스크를 씌운 다음 254 nm의 원자외선을 조사하였다. 용매 THF를 사용하여 현상한 후 헥산으로 세척하여 포지티브형 미세화상을 얻을 수 있었다. Figure 9는 서로 다른 두께를 갖는 폴리이미드 LB 박막을 사용하여 얻은 미세화상의 광학 현미경 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 15층 LB 박막에

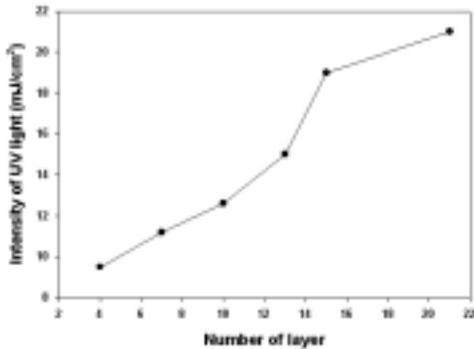


Figure 8. Photosensitivity of polyimide LB films having different layers.

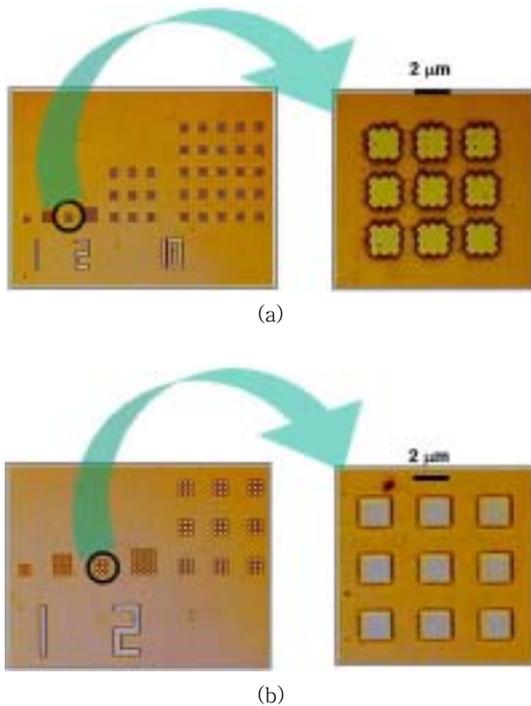


Figure 9. Positive tone images of polyimide LB films having (a) 7 layers and (b) 15 layers; (Left) $\times 50$ and (Right) $\times 400$.

서는 균일하게 높은 해상도를 갖는 화상을 얻을 수 있었으나 7층에서는 오히려 해상도가 떨어지는 것을 알 수 있었다. 이는 박막의 두께가 너무 얇을 경우 오히려 광산란으로 인한 이차적인 광분해 반응에 의해 proximity 현상이 발생한 것으로 판단된다. 이러한 결과는 400배의 확대 사진에서 더욱 확연히 나타났다. 사각형 네 번의 직선 패턴의 해상도가 7층을 갖는 LB 박막에서는 물결모양을 이루면서 떨어지는 반면 15층의 두께에서는 해상도가 뛰어난 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 15층의 LB 박막이 높은 해상도의 패턴을 얻을 수 있는 최적의 조건이라는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 폴리이미드의 두께가 얇을수록 고분자 골격내의 imide 고리가 보다 적은 광조사량에서도 쉽게 분해되고, 같은 광을 조사하였을 경우 얇은 두께의 고분자가 THF 현상액에 대한 용해성이 크게 향상이 되기 때문에 감도 특성도 우수해지지만 지나치게 얇은 초박막의 LB 막에서는 광산란에 의해 해상도가 떨어지는 것을 알 수 있었다.

금 전극의 표면 개질을 통한 단백질 배열. 금 전극 위에 제조된 패턴에 따라 단백질 cytochrome c를 고정화 시키기 위해 Scheme 3에 나타낸 바와 같이 두 가지 방법으로 표면을 개질화시켰다. 위에서 제시한 두 가지 방법으로 개질화된 금 전극 표면에서 고정화된 cytochrome c의 집적도를 비교분석하기 위해 CV를 사용하여 각각의 산화환원 전류를 조사하였다. Figure 10에 그 결과를 나타내었다. 혼합 단분자막(A 방법)을 사용하여 고정화시킨 cytochrome c의 산화환원 피크가 카르보 이미드를 사용한 경우(B 방법)보다 큰 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 카르보 이미드를 cytochrome c 단백질의 고정화에 사용하는 경우 cytochrome c 분자와 이미드 작용기 간의 화학적인 반응이 부분적으로 진행되지 않기 때문이라고 사료된다. 하지만 B 방법에 의해 고정화된 cytochrome c 단백질의 물리적 안정성은 A 방법의 경우보다 뛰어났다. 한편 말단에 카르복실기를 갖는 alkanethiol moiety에 단백질을 고정화시키는 방법은 일반적으로 많이 알려져 있다. 하지만 본 연구에서는 카르복실기를 갖는 alkanethiolate 분자와 스페이서로 작용하는 alkanethiolate 분자를 혼합한 단분자막을 cytochrome c 단백질의 고정화에 사용하였으며

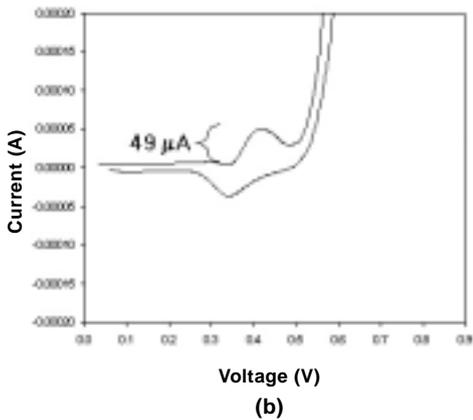
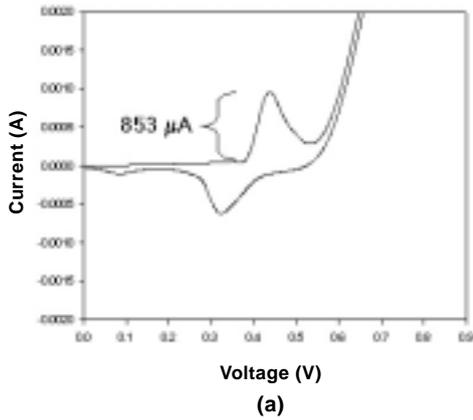


Figure 10. Cyclic voltammograms of cytochrome c immobilized on a patterned gold substrate; (a) A method and (b) B method.

특히 스페이서 분자의 함유량에 따른 단백질의 집적도를 CV로 검토하였다. 이 결과를 Figure 11에 나타내었다. Figure 11에서 알 수 있듯이 말단에 카르복실기를 갖는 혼합 단분자막의 비율이 70%일 때를 정점으로 하여 CV 곡선의 피크가 감소하는 것을 알 수 있었다. 여기서 친수성인 카르복실기를 말단에 가지는 alkanethiolate는 단백질을 고정화시킴으로써 산화환원 작용을 하는 단백질과 금 전극간의 전자이동을 가능하게 해주는 반면 소수성 alkanethiolate 분자는 cytochrome c 단백질 분자들간의 고정화에 있어서 스페이서로서 작용하면서 단백질의 고정화에 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다. 실제로 카르복실기 alkanethiolate 분자만을 가지고 단분자막을 형성

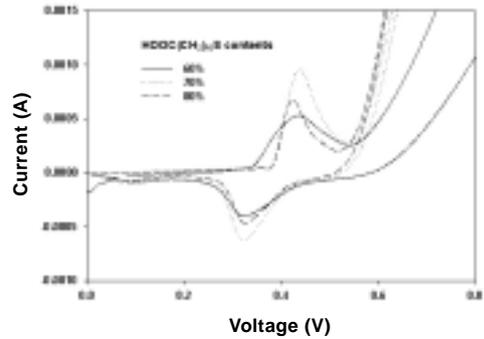


Figure 11. Cyclic voltammograms of cytochrome c immobilized on a patterned gold substrate using a mixed alkanethiolate monolayer.

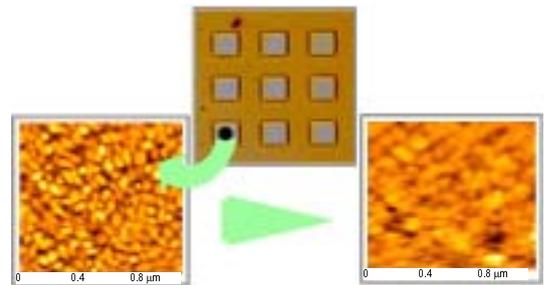


Figure 12. AFM images of cytochrome c immobilized with (a) carboxylic acid alkanethiolate and (b) mixed alkanethiolate monolayer.

시킨 후 cytochrome c를 고정화했을 때 보다 스페이서를 이용한 혼합 단분자막으로 고정화시킨 cytochrome c의 산화환원 전류가 높은 것을 알 수 있었고 결과적으로 cytochrome c의 배열 및 고정화는 적당한 스페이서가 있을 경우 효율적으로 진행되는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Figure 12의 AFM 사진을 통해서도 확인할 수 있었다. 즉 혼합 단분자막을 사용하여 고정화시킨 cytochrome c 분자의 표면이 보다 큰 도메인을 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

생물전자 소자로의 응용. 생명체의 기능성을 전자 소자의 관점에서 보았을 때 분자수준에서의 전자전달, 광에너지 전달 및 전환, 이온 수송 등은 기능성 분자 소자로 응용될 수 있으며 결과적으로 생명체의 신호 전달 및 전달기능을 모방한 생물분자 메모리 소자가 개발될 수 있다. 본 연구에서 사용한 단백질 cyto-

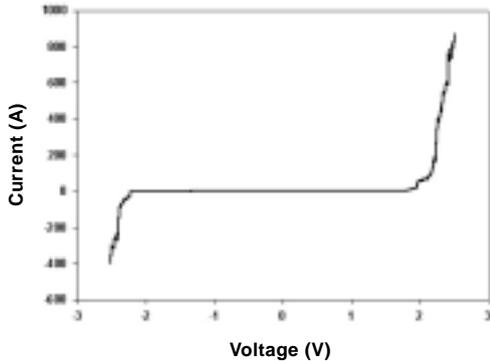


Figure 13. I-V characteristics of cytochrome c immobilized on a patterned gold substrate.

chrome c는 전자 수용기능을 가지고 있으며 이 단백질 분자에 높은 형광 양자수율을 나타내는 GFP (Green Fluorescent Protein) 분자를 연결시키면 광다이오드 특성을 나타내어 생물 분자메모리 소자로의 응용이 가능하다. 따라서 본 연구에서는 원하고자 하는 패턴을 금 기판에 형성시킨 다음 가교분자를 자기조립화시킨 후 단백질 cytochrome c 분자를 고정시킨 분자 디바이스의 정류특성을 검토하여 생물전자소자로의 응용 가능성을 검토하였다. 상부전극으로는 기존에 사용되어온 Al 대신 STM 측정용 Au 팁을 사용하여 단백질 분자의 전기적 특성을 측정하였다. 이 결과를 Figure 13에 나타내었다. Figure 13에서 알 수 있듯이 정방향의 전압을 인가했을 때 전류가 지수함수적으로 증가한 반면 역방향의 전압을 인가한 경우 전류가 흐르지 않음으로써 정류특성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 금 전극과 단백질 cytochrome c 분자의 에너지 레벨차에 기인하는 것으로 생체내의 에너지 전달 특성 중 일방향 전달특성을 갖는 생물전자소자로의 응용이 가능할 것으로 사료된다.

결 론

고분자 주사슬에 광분해 작용기를 갖는 감광성 폴리이미드 박막을 LB 기법으로 원하는 두께를 갖도록 금 전극 위에 제조한 후 254 nm의 deep UV를 광원으로 사용하여 패턴을 제작하였다. 제조된 패턴을 따라 자기조립된 가교분자로 단백질 cytochrome c 분

자를 고정화시킨 후 집적도 및 전기적 특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. LB 기법을 사용하여 균일한 polyamic acid LB 박막을 제조하였으며 열처리에 의해 폴리이미드의 초박막을 얻을 수 있었다.
2. 제조된 폴리이미드 LB 박막은 254 nm의 원자외선 조사 및 THF를 사용한 현상에 의해 포지티브 미세화상을 얻을 수 있었다.
3. 폴리이미드 LB 박막의 두께가 감소함에 따라 광분해에 필요한 최소 광조사량이 감소하였다.
4. 형성된 금 기판의 패턴을 따라 단백질 cytochrome c를 고정화시키는데 있어서 스페이서 분자가 혼합된 가교분자막을 사용하는 경우보다 높은 집적도를 나타내는 것을 알 수 있었다.
5. 패턴을 따라 고정화된 cytochrome c의 I-V 특성으로부터 바이오 메모리 소자로의 응용 가능성을 확인할 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 정보통신부의 선도기반기술 개발사업(과제번호 : IMT 2000-B3-2) 및 정보통신부의 대학기초연구지원사업(과제번호 : 2000-007-02)의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. L. T. Romankiw, *Electrochimica Acta*, **42**, 2985 (1997).
2. S. A. MacDonald and C. G. Willson, *Acct. Chem. Res.*, **27**, 151 (1994).
3. F. Hong, "Molecular Electronics: Biosensor and Biocomputers", Plenum Press, New York, 1989.
4. G. Roberts, "Langmuir-Blodgett Films", Plenum Press, New York, 1990.
5. T. Kubota and M. Iwamoto, *Synthetic Metals*, **71**, 1981 (1995).
6. D. Harrer, *Nature*, **355**, 287 (1992).
7. Noboru Saito and Takehisa Matsuda, *Material Science and Engineering*, **C 6**, 261 (1998).
8. Dan V. Nicolau, Takahisa Taguchi, Hiroshi Taniguchi, and Susumu Yoshikawa, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **155**, 51 (1999).
9. J. W. Choi, Y. S. Nam, S. Y. Oh, D. H. Kim, and W.

- H. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **349**, 295 (2000).
10. J. W. Choi, C. J. Yoo, Y. S. Nam, W. H. Lee, S. Y. Oh, and Masamichi Fujihira, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **370**, 317 (2001).
 11. J. W. Choi, Y. S. Nam, S. J. Park, W. H. Lee, D. H. Kim, and Masamichi Fujihira, *Biosensors and Bioelectronics*, **16**(9), 819 (2001).
 12. Emanuele Ostuni, Lin Yan, and George M. Whitesides, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **15**, 3 (1999).
 13. A. S. Blawas and W. M. Reichert, *Biomaterials*, **19**, 595 (1998).
 14. Jinghong Li and Guangjin Cheng, *J. Electroanal Chem.*, **416**, 97 (1996).
 15. A. P. F. Turner, "Biosensor: Fundermental and Application", Oxford Univ. Press, Oxford, 1989.
 16. S. Y. Oh, J. Y. Lee, S. Y. Cho, and C. M. Chung, *Polymer(Korea)*, **23**(4), 604 (1999).
 17. S. Y. Oh, J. Y. Lee, S. Y. Cho, and C. M. Chung, *Polymer(Korea)*, **24**(3), 407 (2000).
 18. S. Y. Oh, J. Y. Lee, S. Y. Cho, and C. M. Chung, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **349**, 95 (2000).
 19. S. Y. Oh, J. K. Park, J. W. Choi, and C. M. Chung, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **370**, 169 (2001).