

## 전기화학을 이용한 실리콘 표면상으로 기능성 물질의 공간 선택적 고정화 연구

박수현 · 아칠성<sup>†</sup> · 김규원<sup>\*</sup>

인천대학교 화학과 · <sup>†</sup>한국전자통신연구원

(2008년 11월 21일 접수 : 2008년 12월 29일 채택)

## Spatially Selective Immobilization of Functional Materials onto Silicon Surfaces Using Electrochemical Method

Soohyoun Park, Chil Seong Ah<sup>†</sup>, and Kyuwon Kim<sup>\*</sup>

Department of chemistry, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea

<sup>†</sup>Electronics and Telecommunications Research Institute, Daejeon 305-700, Korea

(Received November 21, 2008 : December 29, 2008)

### 초 록

실리콘 표면을 전기화학적으로 활성화하여 활성화된 표면에만 선택적으로 단백질이나 나노입자 등의 기능성 물질을 고정화하는 방법을 개발하였다. 이를 위해 Carboxymethylbenzodiazonium (CMBD) 양이온을 전기화학적 환원반응을 통해 고정하여 실리콘 표면을 활성화하는 방식을 선택하였다. 그리고 활성화된 표면에서만 기능성 물질이 고정된 것을 확인함을 통하여 CMBD 양이온의 사용이 선택적 고정화에 매우 효과적임을 보였다. 나아가 이 방법을 응용하여 실리콘 나노소자에 탑재된 실리콘 나노선 어레이 중 선택된 나노선의 표면만을 활성화하고 금 나노입자를 선택적으로 고정하는 연구를 수행하였다.

**Abstract :** We present a method for spatially selective immobilization of functional materials, such as proteins and nanoparticles, onto pre-activated silicon surfaces by electrochemical reaction. Carboxymethylbenzodiazonium (CMBD) cations, being adsorbable on silicon surfaces through electrochemically reductive deposition, is used as an anchor molecule to prepare the pre-activated silicon surfaces. It is demonstrated that the use of BD reaction is very efficient for the selective immobilization because the functional materials are immobilized exclusively onto the pre-adsorbed CMBD region. The method is applied to immobilize gold nanoparticles on the selected nanowire of the nanowire array.

**Keywords :** Electrochemistry, Benzenediazonium cation, Spatially selective immobilization, Silicon nanowires.

### 1. 서 론

반도체 산업의 중심에 있는 실리콘의 응용에 대한 다양한 접근이 이루어지고 있다. 그 중에서도 바이오칩의

기관으로의 응용은 정보기술과 바이오기술의 융합의 한 축을 담당하게 될 정도로 그 중요성이 증가하고 있다. 특히 생체물질의 감지를 위해 전계 효과 (Field effect transistor)의 원리를 이용하는 실리콘 나노선 어레이가 탑재된 바이오칩은 표지가 따로 필요 없고 실시간으로 고감도의 검출이 가능하므로 이를 이용한 고성능의 진단용

<sup>\*</sup>E-mail: kyuwon\_kim@incheon.ac.kr

바이오칩 개발에 많은 관심이 집중되고 있다.<sup>1)</sup>

모든 종류의 바이오칩의 제작에 있어 DNA나 단백질 같은 생체물질의 고정화기술은 핵심 기술 중 하나이다. 여러 가지 고정화 기술 중에서 전기화학적으로 표면을 활성화시켜 생체 물질을 고정하는 방법은 원하는 물질을 필요한 위치에 공간 선택적으로 고정시킬 수 있기 때문에 활발한 연구가 진행되고 있다.<sup>2-6)</sup> 또한 다중감지가 필요한 경우 값비싼 어레이 로봇이 없이도 간단히 바이오칩을 만들 수 있어 그 사용범위가 확대되고 있다. 이 방법을 사용하면 고정화 단계에서 전기적인 신호를 선택적으로 가하여 다양한 분자를 직 병렬적으로 고정시킬 수 있을 뿐만 아니라 생체분자의 감지를 전기적인 측정을 통해 구현 가능한 장점 또한 존재한다. 이를 위해 개발되어야 할 필수적인 기술이 원하는 전극 상에 매개 물질을 고정하거나 또는 반응시켜 표면을 활성화 하는 것이다. 활성화된 표면을 만들기 위한 전기화학적 개질 방법으로 가장 널리 이용되어온 것으로는 전기중합(electropolymerization)이 있다.<sup>7)</sup> 하지만 박막을 균일한 조성으로 만드는데 한계가 있다. 자기조립(self-assembly) 과정을 거쳐 전기화학 활성을 가지는 단분자막(monolayers)을 제조하는 방식은 균일한 조성과 정량적인 반응 조절이 가능한 장점을 가지고 있어 고정화방법으로 널리 사용되고 있다.<sup>2,4)</sup> 특히 전기화학 활성을 가지는 물질에 금 전극 표면에 강하게 결합하는 싸이올(-SH)을 도입하여 자기조립박막을 형성하는 접근 또한 많이 이용되고 있다. 최근에는 탄소나 실리콘 표면에 benzenediazonium (BD) 양이온의 전기화학적인 반응을 이용하여 선택적으로 활성화시키는 연구 결과들이 발표되고 있다.<sup>8-10)</sup> 이 경우 생체분자가 달라붙을 수 있는 활성화 작용기(R)를 가진 BD 양이온의 용액에 전극을 노출시키고 환원 전압을 인가하면 질소 분자가 떨어져 나가면서 전극 상에 페닐

고리가 달라붙게 된다. (Fig. 1)

실리콘은 반도체이며 전도성이 있어 전극으로 사용가능함에도 불구하고, 산화되어 전도성을 잃어버리기 쉬운 실리콘 표면의 특성 때문에 표면을 전극으로 사용하는 것은 한계가 있다. 하지만 실리콘의 자연적인 산화 정도만 수반되면서 전기화학적으로는 환원 반응을 이용하는 작업에는 전도도의 손해를 최소화 할 수 있어 전극으로의 사용에 있어 문제가 없게 된다.<sup>11)</sup>

본 연구에서는 실리콘 표면을 전기화학적으로 활성화하여 활성화된 표면에만 선택적으로 생체물질이나 나노입자 등의 기능성 물질을 고정화하는 방법을 개발하고자 한다. 이를 위해 카르복실 산이 연결된 BD 물질을 전기화학적 환원반응을 통해 고정하여 실리콘 표면을 활성화하는 방식을 선택하였다. 그리고 활성화 된 표면에서만 기능성 물질이 고정된 것을 확인함을 통하여 BD 양이온을 사용한 고정화의 방법이 선택적 활성화를 위한 효과적인 방법임을 증명하고자 한다. 이것은 두 가지 경우로 나누어 진행된다. 첫째 실리콘 웨이퍼를 두 구역으로 나누어 생체물질인 효소단백질을 공간 선택적으로 고정화한다. 둘째 실리콘 나노소자에 탑재된 실리콘 나노선 어레이 중 선택된 나노선의 표면만을 활성화하고 금 나노입자를 선택적으로 고정한다. BD 양이온의 전기화학반응을 이용한 실리콘 나노선 어레이 상으로의 선택적 고정화에 관한 연구는 아직 보고된 적이 없다.<sup>5)</sup>

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료

4-carboxymethylaniline (CMAn) bromobenzenediazonium (BrBD) salt, ammonium fluoride, 금 나노입자 콜로이드 (10nm)는 시그마-알드리치, biotin-(PEO)<sub>4</sub>-amine

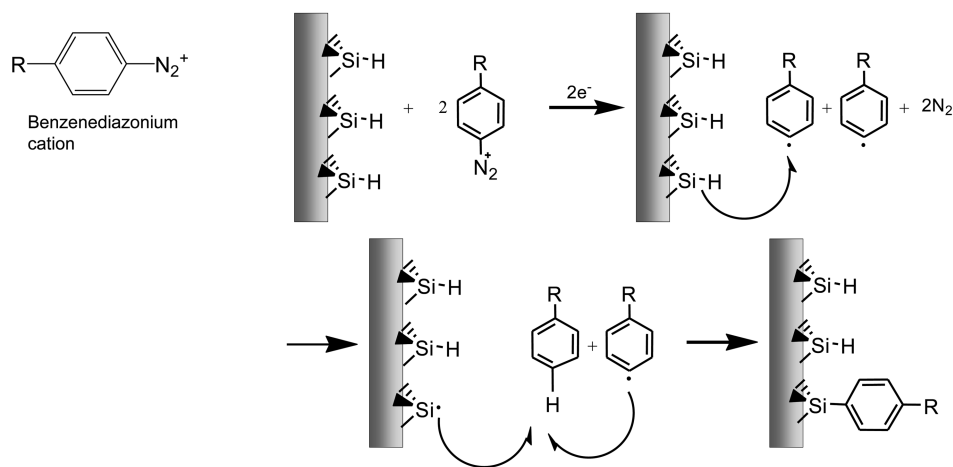


Fig. 1. Structure of benzenediazonium cation (BD) and the electrochemical reaction of BD on silicon surfaces.

은 Pierce, Horseradish peroxidase (HRP)-conjugated streptavidin (SA)은 Endogen에서 구입하였다. 다른 시약은 특별한 언급이 없으면 시그마-알드리지에서 구입하여 사용하였다. 사용한 실리콘 웨이퍼로는 저항이  $<0.005 \text{ ohm.cm}$  인 N-type Si(100) (prime 급)을 사용하였으며 폴리싱이 이루어진 면만 전극부분으로 활용하였다. 전극으로 사용 전에 40%  $\text{NH}_4\text{F}$  수용액에서 20분 이상 에칭시켜 실리콘 산화막을 제거하였다.

## 2.2. 4-carboxymethylaniline로부터 4-carboxymethylbenzenediazonium (CMBD) 양이온의 합성

보고된 문헌을 참고하여 CMBD를 합성하였다. 합성 후 정제는 따로 하지 않았으며 혼합물의 상태로 전기화학 실험에 사용하였다. 혼합물의 제조한 뒤 사용하고 남은 용액은 영하  $20^\circ\text{C}$  냉동실에 보관하였으며 1주일 이상 지난 것은 사용하지 않았다.

## 2.3. 실리콘 표면 및 나노 소자를 사용한 전기화학 실험

모든 전기화학 실험은 Ivium사의 compactstat을 사용하여 수행하였다. 작업전극으로는 실리콘 표면을 기준전극은 Cypress사의 Ag/AgCl를 보조전극으로는 백금 선을 사용하였다. 소자상의 나노선을 작업전극으로 사용할 경우 polydimethylsiloxane (PDMS) 재질의 전기화학 셀을 제작하여 소자 기판 상에 눌러 고정시켜 전해질 용액이 새지 않게 하였다. 실리콘 나노선이 탑재된 소자는 이미 보고된 문헌대로 제작되었다.<sup>12)</sup> 약  $1.1 \times 1.1 \text{ cm}$  크기의 silicon-on-insulator (SOI) 기판 상에 다양한 길이와 폭을 가지는 33개의 실리콘 나노선이 top-down 공정을 통해 탑재되어 있다. 이것은 한국전자통신연구원으로부터 제공되었다. 사용 전에 4%  $\text{NH}_4\text{F}$  수용액에서 10 초에서 1 분 정도 에칭시켜 실리콘 산화막을 제거하였다. 33개의 나노선 중에서 특정한 몇 개의 번호만 골라 그 번호에 해당되는 나노와이어에 연결된 금 재질의 패드에 작업전극에 대한 금속 프루브를 눌러 접촉시켜 전기화학적 신호를 가하였다.

## 2.4 전기화학적으로 CMBD가 고정된 실리콘 표면의 반응

CMBD가 고정된 실리콘 표면은 Fig. 2와 같이 카르복실 작용기가 용액 쪽으로 드러나 있다. 이 작용기를 N-hydroxysuccinimide (NHS)와 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDC)의 혼합용액을 사용하여 NHS의 ester를 생성시켜 이 표면이 용액 중의 일차 아민과 빠른 반응이 가능하도록 한다. 선택적으로 표면 반응이 진행된 것을 확인하기 위하여 효소가 만드는 침전반응을 관찰하였다. 이 방법은 이미 발표된 논문의 방법을 그대로 이용하였다.<sup>4)</sup> 10 mM의 biotin-

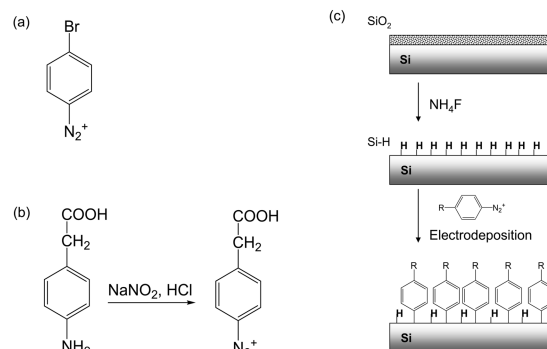


Fig. 2. Structure of bromobenzenediazonium (BrBD) (a), the preparation of 4-carboxymethylbenzenediazonium (CMBD) from 4-carboxymethylaniline (b), the process for etching of silicon oxide followed by electrodeposition of BD.

(PEO)<sub>4</sub>-amine의 phosphate-buffered saline (PBS, pH 7.2) 용액과 반응시켜 바이오틴이 고정된 표면을 생성 후 HRP-SA (100 mM PBS solution)을 연속적으로 고정시킨다. 그리고 4-Chloronaphthol (4-CN)을 메탄올에 녹이고 PBS 용액과 섞어준 뒤 미량의  $\text{H}_2\text{O}_2$  촉매를 더한 용액에 HRP가 고정된 실리콘 표면을 노출시키면 4-CN 이 반응하여 용액에 녹지 않는 침전을 만들게 되어 표면의 색깔을 변화시킨다. 실리콘 나노 와이어에 CMBD를 반응시킨 후 마찬가지로 EDC/NHS 용액을 사용하여 활성화 한 후 일차아민인 aminohexanethiol을 반응시킨 후 싸이올 말단이 드러난 와이어 표면을 생성시킨다. 여기에 10 nm 금 나노입자를 30분 동안 반응시키면 CMBD를 반응시킨다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Benzenediazonium 이온의 준비

나노 소자상의 실리콘 나노와이어 어레이를 전극으로 사용함에 앞서 실리콘 웨이퍼를 일정한 크기로 잘라서 전극으로 사용하여 선택적 활성화 반응을 연구하고 이 결과를 나노소자를 이용하는데 반영하고자 하였다. 실리콘의 산화막은 나노전자소자 센서의 감도를 감소시키므로 전기화학 반응시 환원반응에 의한 앵커 물질의 고정화가 일어나게 하는 것이 유리하다. 따라서 본 연구에서는 앵커 물질로 전기화학적 환원에 의해 반응을 일으키는 benzenediazonium (BD) 이온을 선택하였고 실리콘 전극에서 환원반응을 시켜 Fig. 1과 같은 메커니즘으로 실리콘 표면에 고정하게 된다. 다양한 작용기 중에서 carboxyl 작용기를 가지는 BD 이온을 고정시킨 뒤 추가의 표면 반응을 진행하여 생체분자나 나노입자를 선택적으로 고정시키는 과정을 구현하고자 하였다. 또한 carboxyl 작용기의 반응성을 검정하기 위해

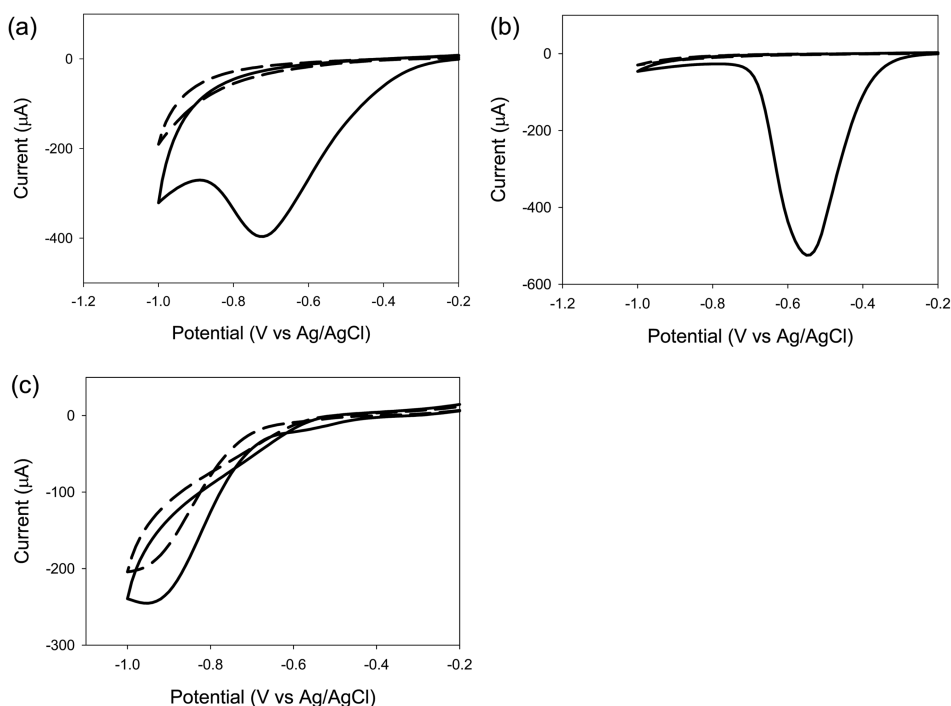


Fig. 3. Cyclic voltammetry for the electrodeposition reaction of BrBD (a), CMBD (b), and 4-carboxymethylaniline (c). Solid line: first cycle, dashed line: second cycle. Scan rates are all 50 mV/sec.

Bromobenzenediazonium (BrBD)을 사용하였다. carboxyl 작용기가 도입된 BD는 상업적으로 판매되지 않으므로 직접 합성하였다. Fig. 2의 (a)와 (b)에서 BrBD와 carboxymethylbenzenediazonium (CMBD)의 구조 및 CMBD의 합성 과정을 보여준다. Benzene 고리의 아민기를 이소늄 이온으로 변형시키는 유기화합반응을 거쳐 준비하였으며 따로 분리하지 않고 혼합물의 형태로 사용하였고 고정화 반응 직전에 합성하여 사용하였다. 정제되지 않은 혼합용액을 사용하여 carboxyl 작용기를 가지는 BD 고정화 연구는 이미 보고된 예가 있다.<sup>13)</sup>

### 3.2. 전기화합반응을 이용한 BD의 실리콘 표면으로의 고정화 연구

실리콘 웨이퍼를 적당한 크기로 자르고 Fig. 2의 (c)와 같은 과정으로 세척 후 전기화학 반응의 작업전극을 사용하였다. 먼저 진한 황산과 30% 과산화수소 (3 : 1) 용액에서 1분간 씻어준 뒤 40%  $\text{NH}_4\text{F}$  수용액에서 20분간 담가 산화막을 제거하였다. 과량의 3차 증류수로 씻어준 뒤 미리 준비한 BD의 전해질 용액에 노출시켜 전기화학 반응을 수행하였다. Fig. 3은 순환전압전류법 (cyclic voltammetry, 이하 CV)으로 수행한 전기화학 반응의 결과를 도시한 것이다. BrBD의 CV (Fig. 2의 (a))에서는

-0.4 ~ -0.7 V 근처에서 전류 봉우리가 관찰되었으며 두 번째 순환에서는 그 봉우리가 사라지는 것이 관찰되었다. 이것은 이미 보고된 BD 이온에 대한 CV 형태와 일치하며, 첫 번째 순환에서 실리콘 표면에 BD의 박막이 생성되고, 두 번째 순환에서는 이미 생성된 박막으로 인해 전기화학 반응이 방해받은 것에 기인한다고 해석된다. 이런 형태의 CV 관찰은 첫 번째 순환만으로도 실리콘 표면 고르게 박막이 형성될 수 있다는 것을 짐작하게 한다. Fig. 3의 (b)는 CMBD의 혼합용액에 대한 CV를 보이고 있다. BrBD와 비교하면 봉우리의 위치가 약간 이동하였으나 전체적인 거동은 유사함을 알 수 있다. CMBD 혼합용액에 대한 CV 결과도 이미 보고된 유사한 실험 결과들과 일치한다.<sup>13)</sup> Diazonium을 가지고 있지 않은 4-carboxymethylaniline (CMAAn)에 대해 같은 조건에서 전기화학반응을 시켜보면 Fig. 3의 (c)와 같이 봉우리가 -0.9 V 근처의 음전위 방향으로 크게 이동하며 두 번째 순환에서도 비슷한 형태를 가지고 있다. 따라서 관찰된 봉우리들은 표면에 고정되기 위해 수반되는 전기화학 반응은 아닌 것으로 생각된다.

CMBD의 고정화반응 의해 생성된 박막이  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  이온에 대한 실리콘 전극 표면으로의 전자전달 반응을 방해하는 현상을 관찰하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이

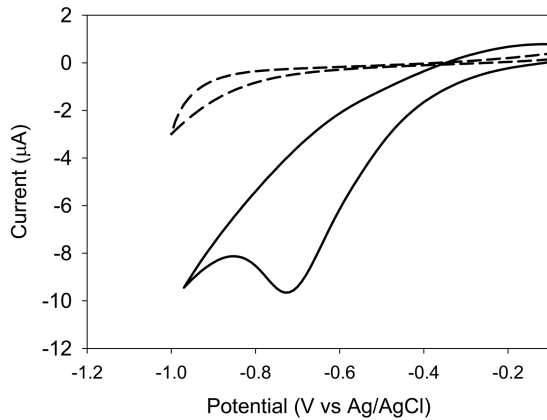


Fig. 4. Cyclic voltammograms of an aqueous solution with 1 mM  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  and 0.1 M KCl on a H-Si surface (solid line) and CMBD deposited Si surface (dashed line) as working electrodes. Scan rates are all 50 mV/sec.

CMBD 혼합용액으로 전기화학반응을 보낸 실리콘 표면에 대한  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  이온의 반응은 박막에 의한 전자 전달에 대한 반응속도론적 에너지 장벽 때문에 전류 봉우리가 관찰되지 않았으나 CMBD가 없는  $\text{NaNO}_2$ 와 HCl 혼합용액만을 전해질로 사용하여 반응시킨 표면에서는  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ 의 환원 봉우리가  $-0.7\text{ V}$  근처에서 관찰되었다. 이 결과 또한 CMBD의 박막형성을 뒷받침하고 있다. 다만 CMBD 없이 반응시킨 표면에서도 전류 봉우리가 예상한 위치보다 음의 전위에서 관찰되었으며 이것은 박막이 없는 실리콘 표면이라 할지라도  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  이온의 환원반응에 대한 과전위가 크기 때문에 생기는 현상이라고 생각한다. 이 현상은 이미 보고된 유사한 물질의 박막에 대한 것과 일관성 있는 결과이다.<sup>14)</sup>

### 3.3. CMBD가 고정된 실리콘 표면의 반응 및 기능성 물질의 고정

실리콘 표면 전극을 선택적으로 활성화하기 위하여 실리콘 웨이퍼 조각의 일부분만을 CMBD를 포함한 혼합용액에 담가 전기화학반응을 시키거나 O-ring으로 전극을 한정시켜 전기화학반응을 진행하였다. CMBD의 고정으로 활성화된 부분에만 선택적으로 기능성 물질을 고정시키기 위해 carboxyl 작용기에 추가적인 반응을 시켰고 기능성 물질로는 생체물질인 과산화효소나 금 나노입자를 사용하였다. 과산화효소를 선택한 것은 과산화효소의 촉매 반응을 이용하여 고정화 여부를 쉽게 판단할 수 있을 뿐 아니라 이 효소를 표지로 한 바이오센서 연구가 활발하게 진행되기 때문이다.<sup>15)</sup> 금 나노입자 또한 촉매나 표지로 많이 활용되는 유용한 물질이다.<sup>16)</sup>

HRP를 직접 사용하는 대신 보다 용이한 고정화연구를 위해 단백질인 SA가 연결된 형태인 HRP-SA를 사용하였다. SA이란 단백질은 avidin 처럼 biotin이란 리간드물질과 매우 강하게 비가역적으로 결합한다고 알려져 있다. 이 결합성질을 이용하면 Fig. 5의 (a)와 같이 표면에 고정된 carboxyl 작용기에 biotin을 고정하는 반응을 통해 HRP-SA를 고정시킬 수 있다. 먼저 전기화학적으로 표면을 일부분만 CMBD와 반응시켜 부분적으로 carboxyl 작용기가 고정된 상태의 실리콘 기판을 준비한다. 이 기판 전체를 EDC/NHS 2:1 혼합용액에 담그면 CMBD와 반응한 곳만 NHS ester를 생성된다. 세척 후 이 기판 전체를 다시 biotin-(PEO)<sub>4</sub>-amine (10 mM)의 PBS (pH 7.4) 용액에 노출시켜 아마이드 결합을 통해 biotin이 드러난 표면을 만들었다. 표면에 비특이적인 단백질의 흡착을 방지하기 위하여 Bovine serum albumin (BSA)가 혼합된 PBS 용액에서 10 분간 노출시켰다. 세척 후 HRP-SA의 PBST (PBS + 0.05% Tween) 용액과 기판 전체를 접

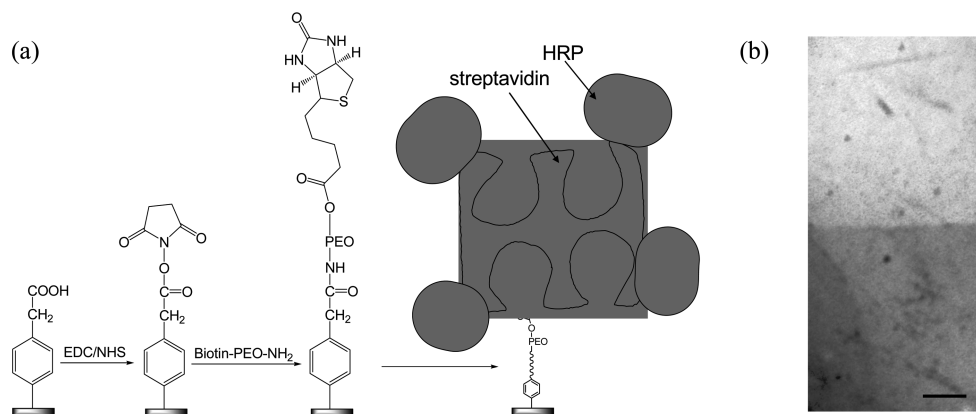


Fig. 5. (a) Chemical reaction process for immobilizing HRP-conjugated streptavidin (HRP-SA) onto CMBD-deposited silicon surfaces. (b) A pattern image obtained from HRP-catalyzed precipitation reaction following spatially selective immobilization of HRP-SA. Scale bar = 500 nm.

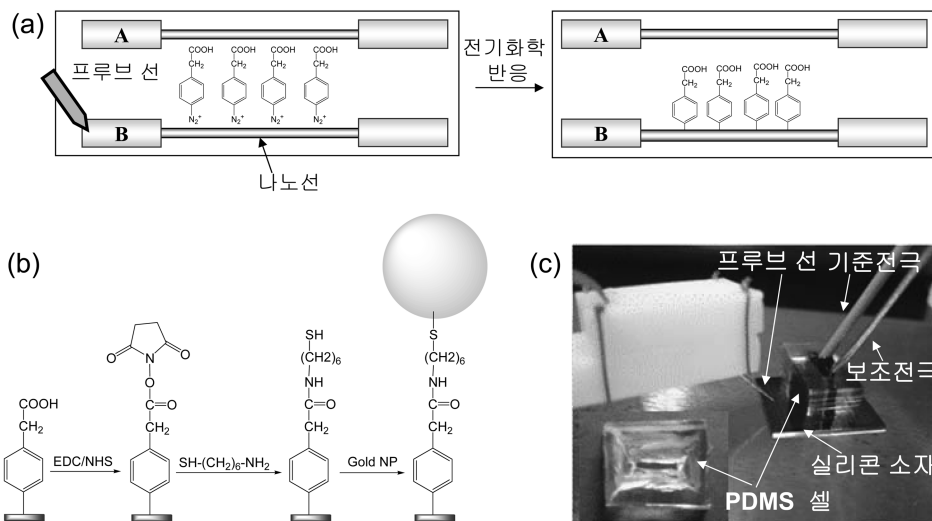
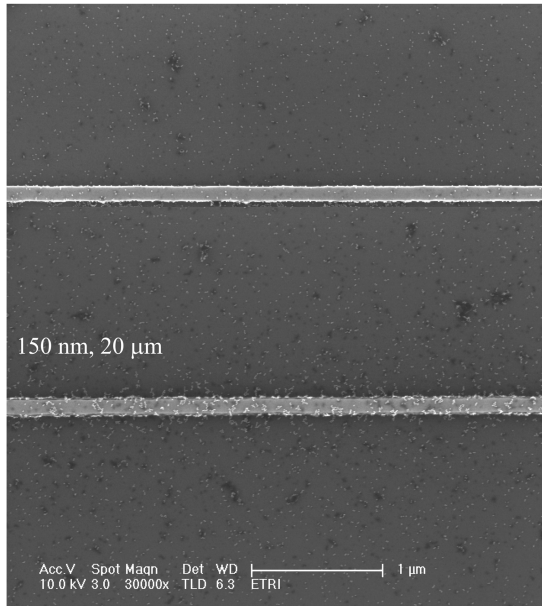


Fig. 6. (a) Electrodeposition scheme to immobilize CMBD on silicon nanowire surfaces. (b) Chemical reaction process to immobilize gold nanoparticles (NP). (c) Electrochemical cell set up for silicon nano-device.

촉시커 표면 biotin과 반응시켰다. 반응 후의 표면에서 HRP의 효소반응을 일으키기 위하여 이후 HRP의 기질인 4-Chloronaphtol, 1 mM를 녹인 5 mL의 메탄올과 PBS의 혼합 용액에 HRP-SA가 고정된 기관 표면을 노출시킨 상태에서 수  $\mu$ L의 과산화수소를 가하여 효소의 촉매 반응을 일으키게 하였다. HRP가 고정된 곳에는 수용액에 녹지 않는 촉매반응의 생성물 침전이 쌓이게 되어 색깔이 짙게 변하고 이것은 눈이나 현미경으로 식별이 가능하다. Fig. 5의 (b)에서는 전기화학적으로 CMBD를 반응시킨 아래 부분과 그렇지 않은 위 부분의 경계를 HRP의 효소 반응 후 광학 현미경의 반사모드로 관찰한 영상을 보이고 있다. 그 경계를 두고 색깔의 대비가 매우 뚜렷하게 나타나 있으며 이것은 CMBD가 반응한 부분에만 높은 선택성으로 생체물질을 고정시킬 수 있음을 말해주는 결과라 할 수 있다. 다만 높은 대비 결과가 biotin 고정에 있어 선택성이 큼을 의미하지는 않는다. 이유는 SA가 고정되는 최대 양은 표면 biotin 양이 가장 높은 밀도일 때와 비교하여 10% 정도일 때라는 사실 때문이다.<sup>17)</sup>

이번에는 SOI 기관 상에 제작된 실리콘 나노와이어 어레이를 이용하여 선택적으로 나노입자를 고정시키는 연구를 수행하였다. 앞서 실리콘 웨이퍼를 잘라 작업 전극 기관으로 사용한 경우와 달리 나노와이어가 탑재된 소자 상에서는 10 nm 크기의 금 나노입자의 선택적 고정 현상을 관찰하였다. (Fig. 6 참고) 하나의 소자 당 총 33개의 와이어 중에서 인접하지 않은 두 세 개의 번호를 임의로 선택하여 전기화학 반응을 진행시킨 후 그 번호와 인접한 와이어와 고정된 나노입자의 양을 SEM 이미

지를 통해 비교하는 식으로 진행하였다. 면적이 크고 두터운 실리콘 전극에 비해 실리콘 와이어는 저항이 커지므로 전기화학적 반응의 조건이 달라질 수 있으므로 세척 또는 반응시간 등의 조절에 있어 보다 조심스런 접근이 필요하다. 세척과정에서는 4% NH<sub>4</sub>F 용액을 제조하여 소자 전체를 담가 10초에서 1분 까지 다양한 시간 동안 자연적으로 생성된 SiO<sub>2</sub>를 제거하였다. 다양한 길이와 폭을 가지는 실리콘 나노와이어 어레이가 탑재된 칩 상에서 전기화학 반응을 수행하기 위해 PDMS 재질의 전기화학 셀을 제작하였다. 이 셀을 실리콘 나노와이어 칩 상에 밀착시켜 용액이 새어 나가지 못하게 하였다. 각 나노와이어를 작업 전극으로 사용하기 위하여 핀 형태의 프루브를 나노와이어에 연결된 금 박막 패드에 눌러 접촉시키고 일정전위기 (potentiostat)에 연결하였다. 표면에 고정시킬 CMBD 용액을 피펫을 사용하여 PDMS 셀 내에 삽입하고 Fig. 6의 (c)와 같이 기준전극과 작업전극을 연결한 뒤 일정전위기를 이용하여 CV를 수행하였다. CMBD의 고정화 반응 후 소자를 세척한 뒤 Fig 6의 (b)와 같이 EDC/NHS 혼합용액을 사용하여 NHS ester 형태로 활성화 시키고 mercaptohexylamine (HS(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>)을 반응시켜 아마이드 결합을 통해 나노와이어 표면에 싸이올 작용기를 노출되게 하고 그 위에 금 나노입자를 고정되게 하였다. 이런 일련의 과정을 거친 후 얻은 금 나노입자의 선택적 고정화를 주사전자현미경 (SEM)을 사용하여 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 실제 소자 상에서는 인접한 나노와이어 사이의 간격이 200  $\mu$ m 이나 나노와이어간의 비교를 용이하게 하기위하여 겹쳐 제시하였다. 전기화학 반응으로



**Fig. 7. Electron micrographs revealing the spatially selective immobilization of gold nanoparticles via CMBD electrodeposition reaction. An SOI device with 150 nanometer wide wires. Bottom wire was subjected to the electrodeposition. Top one was not subjected. Gold nanoparticles are exclusively visible on the bottom wire.**

CMBD를 선택적으로 반응시킨 아래 부분의 나노와이어에만 주로 금 나노입자가 고정된 것을 볼 수 있다. CMBD를 전기화학 반응시키는 시간 및 이후 화학 반응 시간 등을 조절하면 보다 선택성이 높은 고정화가 가능할 것으로 예상된다. 또한 전기화학 반응이 진행된 나노와이어 가까이의 SiO<sub>2</sub> 표면상에도 나노입자가 많이 발견되었다. 이것은 나노와이어 표면상에 자연스럽게 생성되었을 SiO<sub>2</sub>의 에칭과정에서 와이어 주변의 SiO<sub>2</sub> 박막이 일부 벗겨져 나간 것에 기인한다고 생각된다. 그 부분에는 와이어에 걸어진 전류의 누설이 생길 수 있고 그 결과 CMBD의 흡착이 가능하게 된다. 이결과로 볼 때 전류의 누설이 있는 경우라 하더라도 500nm 정도 까지는 영향을 받지 않기 때문에 보다 밀집된 어레이의 제작이 가능할 것으로 본다.

#### 4. 결 론

CMBD 양이온의 전기화학적 고정반응을 통해 효소 단백질과 금 나노입자 등의 기능성 물질을 실리콘 전극

표면상에 공간 선택적으로 고정시키는 방법을 개발하였다. CMBD를 반응시킨 영역에만 작용기 물질이 지배적으로 고정됨을 확인하여 우리의 방법이 높은 선택성의 고정화에 효율적임을 증명하였다. 이 방법은 다중의 물질을 서로 다른 실리콘 나노와이어에 고정하여 다중의 기능을 가지는 센서 소자의 제작에 유용하게 사용될 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

이 논문은 인천대학교 2007 년도 자체연구비 지원에 의하여 연구되었음.

#### 참고문헌

1. G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W. U. Wang, and C. M. Lieber, *Nat. Biotechnol.* **23**, 1294 (2005).
2. M. N. Yousaf and M. Mrksich, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4286 (1999).
3. K. Kim, H. Yang, S. Jon, E. Kim, and J. Kwak, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 15368 (2004).
4. K. Kim, M. Jang, H. Yang, E. Kim, Y. T. Kim, and J. Kwak, *Langmuir*, **20**, 3821 (2004).
5. Y. Bunimovich, G. Ge, R. Ries, K. Beverly, L. Hood, and J. Heath, *Langmuir*, **20**, 10630 (2004).
6. K. Kim, J. Hwang, I. Seo, T. H. Youn, and J. Kwak, *Chem. Commun.*, **45**, 4723 (2006).
7. S. Cosnier, *Biosens. Bioelectron.*, **14**, 443 (1999).
8. M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson and J. -M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 5883 (1992).
9. A. Shabani, A. Mak, W. H. Gerges, I. L. Cuccia, and M. F. Lawrence, *Talanta*, **70**, 615 (2006).
10. S. Griveau, D. Mercier, C. Vautrin-UI, and A. Chausse, *Electrochem. Commun.* **9**, 2768 (2007).
11. R. D. Rohde, H. D. Agnew, W.-S. Yeo, R. C. Bailey, and J. R. Heath, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9518 (2006).
12. A. Kim, C. S. Ah, H. Y. Yu, J.-H. Yang, I.-B. Baek, C.-G. Ahn, C. W. Park, M. S. Jun, and S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 103901 (2007).
13. S. Baranton, D. Bélanger, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 24401 (2005).
14. C. J. Barrelet, D. B. Robinson, J. Cheng, T. P. Hunt, C. F. Quate, and C. E. D. Chidsey, *Langmuir* **17**, 3460 (2001).
15. W. Sun, K. Jiao, S. Zhang, C. Zhang, and Z. Zhang, *Anal. Chim. Acta*, **434**, 43 (2001).
16. A. I. Gopalan, K.-P. Lee, K. M. Manesh, P. Santhosh, J. H. Kim and J. S. Kang, *Talanta*, **71**, 1774 (2007).
17. J. Spinke, M. Liley, F. J. Schmitt, H. J. Guder, L. Angermaier, and W. Knoll, *J. Chem. Phys.* **99**, 7012 (1993).