

스파이로파이란에 의한 표면 개질 및 자외선에 의해 유도된 표면 전위에 대한 분석

이봉수 · 한동근 · 손태일[†] · 정영환^{‡,*}

한국과학기술연구원 바이오소재센터

[†]중앙대학교 생명공학과

[‡]한국폴리텍바이오대학 바이오생명정보과

(접수 2011. 3. 22; 수정 2011. 3. 25; 게재확정 2011. 3. 31)

Surface Modification Using Spiropyran-Derivative and Its Analysis of Surface Potential Induced by UV

Bong Soo Lee, Dong Keun Han, Tae-II Son[†], and Young Hwan Jung^{‡,*}

Biomaterials Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

[†]Department of Biotechnology and Bio-Environmental Technology (BET) Research Institute, Chung-Ang University, Gyeonggi-Do 456-756, Korea

[‡]Department of Bioinformatics, Korea Bio Polytechnic, Chungnam 320-905, Korea

(Received March 22, 2011; Revised March 25, 2011; Accepted March 31, 2011)

요 약. 스파이로파이란이 함유된 물질은 자외선의 조사(irradiation)에 의해 메로시아닌 파생물로 변화되는데 이 물질은 페놀레이트 음이온과 아민 양이온으로 구성된 쌍극성(zwitterion) 이온을 가지고 있다. 이와 같은 메로시아닌 표면위에서 페놀레이트 음이온과 니켈 금속 양이온의 복합화는 표면 전하의 변화를 일으키며, 이를 Kelvin probe force microscopy (KFM)를 이용하여 측정하였다. 자외선 노출 시간에 따라 쌍극성 이온의 발생량의 정도가 달라지고, 이것을 표면 전위를 통해서 금속 이온을 매개로 간접적으로 측정할 수 있었으며 표면 전위는 자외선 노출시간이 증가함에 따라 선형적으로 감소하다가 결국 포화상태가 됨을 관측하였다. 또한 자외선 노출 시간이 증가함에 따라 니켈 이온의 부착된 양이 증가되는 결과를 XPS 방법을 사용하여 분석할 수 있었다. 이러한 성질은 다른 금속 이온의 검출 및 양적 분석을 위해 이용될 수 있을 것으로 생각되며, 금속이온과 결합 가능한 단백질이나 세포와 같은 생체물질을 양적 변화를 표면 전하량에 따라 제어할 수 있는 가능성을 제시하였다. 지금까지의 결과를 바탕으로 고선택성, 고감도를 가지고, 생체 물질의 정량적인 제어가 가능한 지지체 혹은 바이오칩을 만들 수 있을 것으로 예상된다.

주제어: 스파이로파이란, 광변색 현상, 메로시아닌, 켈빈 탐침력 현미경, 표면 전위

ABSTRACT. Merocyanine derivatives transformed from spiropyran-containing compounds by irradiating the light of ultraviolet (UV) include zwitterion of phenolate anion and amine cation. Complexation of this phenolate anion on merocyanine-modified surface and Ni ion among metal ions led to a change of surface charge and it was measured with kelvin probe force microscopy (KFM). We found that the resultant surface potential decreased linearly as UV-exposed time increased, and finally were saturated. Also it was analyzed through XPS the immobilized amount of Ni ions was increased according to increase of UV-exposed time. It is considered that these properties could be applied for detection and a quantitative control of different metal ions. Further research is to aim construct specific scaffold/matrix which enable high selective, high sensitive and, especially, a quantitative immobilization of metal ions-binding biomaterials such as proteins and cells.

Keywords: spiropyran, photochromism, merocyanine, kelvin probe force microscopy (KFM), surface potential

서 론

자연계에는 여러 가지 외부 요인에 의해 그 특성이 변하는 물질들이 다수 존재한다. 물질의 특성을 바꿀 수 있는 외부 요인은 일반적으로 온도, pH, 이온의 세기, 빛 등으로 나열할 수 있다. 온도에 의해 표면의 특성이 친수성

혹은 소수성으로 변화됨으로서 세포의 탈부착을 가역적으로 통제할 수 있는 열감응 고분자는 poly(NIPPAM)¹, elastin-like polymer(ELP)² 등이 있다. Lower critical solution temperature(LCST)를 기준으로 그 이상의 온도에서는 친수성이 되면서 표면 부착된 세포 판상(sheets)의 탈착이 일어난다. 그리고 그 이하의 온도에서는 탈착된 세포 판

상이 다시 표면에 고정되는 현상이 일어난다. 온도에 의한 변화 이외에도 삼중 나선 구조를 가진 DNA는 3차 올리고뉴클레오타이드의 방향에 따라 평행 혹은 비평행 구조로 나누어 지며, pH에 의해 영향 받는 평행 구조에 대한 연구가 Choi *et al.* 그룹에서 수행되었다.³ 이온 세기의 경우는 Chung과 공동연구자들이 편평한 백금 판상 및 다양한 지름을 가진 메조다공성 백금 기관에서의 전기학적 분석을 시도하였는데 이온 세기와 관련된 전해질(여기서는 NaF) 농도에 따라 전기용량의 극적인 변화는 백금의 기하학적 구조에 따라 큰 차이가 존재하는 것을 관측하였다.⁴ 빛에 의해 변화를 보이는 물질은 산업적으로 사용해 왔던 스파이로파이란(spiropyran, SP)이라는 물질이 널리 알려져 있다.⁵ SP가 포함된 물질에 자외선 영역에 해당하는 파장영역(254 nm 혹은 365 nm)을 조사하게 되면 메로시아닌(merocyanine, MC)라는 이성질체를 유도할 수 있다. 닫힌 구조의 SP는 상대적으로 비극성을 띠고, 이로 인해 소수성 성질을 가지게 된다. 이러한 SP에 자외선을 조사하게 되면 C-O 기능기의 단절이 생기면서 -N과 -O에서 각각 +, -의 이중극자가 형성된다. 이는 곧 쌍극성 이온의 형성을 보여주는 것으로 SP에 비해 상대적으로 극성을 띠면서 친수성을 가지게 된다. 이런 결과를 바탕으로 Umezawa 연구 그룹은 표면에서 SP가 포함된 공중합체 물질을 고체 표면에 자기조립단분자막으로 표면에 흡착을 시킨 뒤 그 표면에 수직으로 자외선을 조사하고 나서 접촉각을 관측했을 때 약 11도의 변화를 가졌음을 보고 하였다.⁵ 닫힌 구조의 SP와 열린 구조의 MC에 의해 차이 나는 표면에너지는 결국 소수성이 친수성으로 변화면서 생기는 에너지차로 표현되며, 이는 표면 접촉각을 통해서 실험적으로 얻어진 결과이다.

유기 광변성 물질(organic photochromes)의 한 종류인 스파이로파이란은 지난 수십년 동안 많은 관심을 가져왔고, 광학 필터(optical filters), 광 에너지 변환 (light energy conversion), 데이터 이미징 및 저장(data imaging and storage), 광학 스위치(optical switches) 등 다양한 분야에서 응용 가능성 및 잠재력이 있는 물질로 알려져 왔다. 광변성 과정에 대한 기본적인 연구는 광화학적이고 광물리적인 메카니즘을 설명하는데 초점이 맞추어져 왔고, 특히 광 에너지(예들 들면, 자외선)에 의한 환 구조 열림 및 닫힘 현상에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 즉 광에너지를 조사했을 때 환 구조의 C-O 단절 현상이 일어나고 다시 가시광선을 쬐어주면 원 상태로 되돌아가는 원인을 물리화학적으로 분석하는 실험이 주로 진행되어왔다. 자외선에 의해 스파이로파이란 물질로부터 공명구조를 이루는 두 개의 공준 형태 (canonical forms)의 메로시아닌(merocyanin, MC)이 생성되는데, 각각 전하를 띤 쌍극성

(zwitterion) 이온을 가진 구조와 중성 쿼논 구조(neutral quinoidal structure)로 설명된다. 이때 메로시아닌 구조를 가진 표면 혹은 용액 상태에 2가의 금속이온이 첨가되면 MC-M-MC 구조가 형성되면서 공명 구조가 깨지고 전하를 띤 쌍극성 구조를 가진 메로시아닌만이 존재하게 된다.⁶

SP를 이용한 연구는 여러 문헌을 통해서 보고되고 있다. Carcia *et al.*은 표면의 물성을 제어하기 위해서 이 물질을 사용하였는데, 미세유로 시스템에 유용하게 사용할 수 있는 것으로 기대하였다. 대표적인 반응 용매인 물의 흐름과 양을 제어하여 원하는 곳으로 이동할 수 있는 마이크로채널을 제안함으로써 미세유로의 제어를 단순히 기계적이고 역학적인 고전적 시스템의 축소법(top-down 방식)에 의존하지 않을 수 있음을 보여주었다.⁷ 즉 미세한 양의 용매를 통제하기에는 기존의 미세유로 시스템은 너무 큰데, 이런 태생적 한계로 인해 용매 흐름 및 양적 조절은 힘들게 되고, 기계 내부에서 누수 현상을 겪을 가능성이 있다. 이러한 기술 개발은 극미세 전자기계시스템(Micro Electro Mechanical Systems, MEMS) 개발에 많은 도움을 줄 것으로 기대된다. 특히 Huan Chen *et al.*은 금 표면에 스파이로파이란 물질을 코팅 한 뒤 자외선을 조사하여 표면의 전하 분리를 유도하여 생성된 표면 전위를 측정하는 실험을 시도하였다.⁸ 그러나 자외선이 조사된 표면의 표면 전하의 변화는 제한적이었고 일회적인 자외선 조사로는 큰 변화를 보이지 않았다. 이를 바탕으로 자외선으로 개질된 표면에서 전하의 변화를 관측하기 쉬운 금속 이온을 코팅시켜 표면 전하의 측정이 가능하게 하고, 페놀레이트 음이온에 결합된 금속이온의 부착량에 대한 관계를 상대적으로 계산하기 위한 목적으로 스파이로파이란에 의한 표면 개질 실험을 시도하였다. 금속 이온의 구배 코팅(gradient coating)이 가능하게 된다면 생체 물질에 특이적으로 반응하는 금속 이온을 사용하여 생체 물질의 표면전하에 따른 정량적인 고정이 가능할 것이다.

본 연구에서는 실리콘 기판위에 증착된 금 기판을 준비하고 아미노에탄티올을 이용하여 표면을 아민이 노출된 표면으로 전환시킨 후, 카르복실기가 존재하는 스파이로파이란 물질을 표면위에서 아마이드 결합 방법으로 형성시켰다. 그 다음 단계로 자외선 광반응 후 니켈 금속 양이온으로 표면을 개질하여 최종적으로 금속 이온으로 개질된 표면을 완성하였다. 이 과정에서 자외선 노출시간에 따라 각각 변화된 표면을 동일한 농도의 니켈 양이온이 있는 용액에 넣어 반응시킨 후 그 표면의 전위를 관측 및 분석하였다. 표면 전위의 변화는 Kelvin probe force microscopy (KFM)를 이용하여 관측하였다. 표면에서 개질된 물질의 두께는 Ellipsometry로, 관능기 및 원소 함량 분석은 Fourier transform-infrared(FT-IR)과 X-ray photoelectron spectroscopy

(XPS)로, 최종적으로 Contact angle goniometry를 사용하여 표면의 친수성의 정도를 조사하여 각각의 변화된 표면 특성을 분석하였다.

실 험

재료 및 합성

Aminoethanthiol, 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide (EDC) 및 NiCl₂은 모두 Aldrich사에서 구매하여 재결정 없이 사용하였으며 실험에서 사용된 용매 또한 HPLC 용으로 구매하여 사용하였다. 금 기판은 실리콘 웨이퍼위에 100 nm의 금과 5 nm의 티타늄을 열 증착을 이용하여 제조하였다.⁹ 사용하기 전 각각의 기판은 아세톤 및 에탄올이 담긴 비커에서 초음파세척기를 이용하여 표면의 물리적 흡착을 떨어 낸 후 아르곤 가스를 이용하여 말리는 작업을 거쳤다.

Fig. 1은 말단 부위에 카르복실기를 가지고 있는 스파이로피란(SP-COOH)의 합성에 관한 모식도이다. 합성 과정은 크게 아래와 같이 크게 두 부분으로 나눌 수 있다.

1'-(2-Carboxyethyl)-3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[2H-1]benzopyran-2,2'-indoline(SP-COOH)^{10,11}: 2,3,3-trimethylindolenine (1, 11.0 g, 69.1 mmol)와 3-iodopropionic acid (13.8 g, 69.1 mmol)의 혼합액은 질소 공급조건하에서 3시간 동안 섭씨 100도로 가열하였다. 그 혼합액을 2차 증류수에 녹인 뒤 그 혼합용액을 클로로포름 용액으로 세척하였다.

1-(2-carboxyethyl)-2,3,3-trimethylindoleninium iodide **2**을 얻기 위해서 용매를 증발시켰고, 얻어진 iodide (21.0 g, 84.6%)를 더 이상 정제하지 않고 다음 반응에 사용하였다. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.98 (1H, m), 7.83 (1H, m), 7.60 (2H, m), 4.65 (2H, t, *J* = 6.9 Hz), 2.98 (2H, t, *J* = 6.9 Hz), 2.86 (3H, s), 1.52 (6H, s).

1-(2-carboxyethyl)-2,3,3-trimethylindoleninium iodide (**2**, 21.0 g, 58.5 mmol) 와 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde (9.8 g, 58.5 mmol), 그리고 piperidinein (5.8 mL, 58.5 mmol), butanone (200 mL)와 같은 용매 속에서 질소 분위기 하에서 3시간 동안 환류하였다. 냉각시킨 후에 침전물을 걸러 내었고, 섭씨 50도로 가열된 에탄올로 재결정을 실시하였다. 최종적으로 창백한 노란색을 띠는 고체 **3** (14.7 g, 66.1%)을 얻

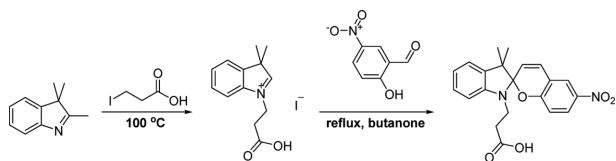


Fig. 1. Synthetic procedure of 1'-(2-Carboxyethyl)-3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[2H-1]benzopyran-2,2'-indoline (SP-COOH).

었다. ¹H NMR (300MHz, DMSO) δ 8.20 (1H, d, *J* = 2.8 Hz), 7.99 (1H, dd, *J* = 2.8, 9.0 Hz), 7.20 (1H, d, *J* = 10.4 Hz), 7.13(1H, d, *J* = 7.3 Hz), 7.12 (1H, dd, *J* = 7.3, 7.9 Hz), 6.85 (1H, d, *J* = 9.0 Hz), 6.79 (1H, dd, *J* = 7.3, 7.3 Hz), 6.65 (1H, d, *J* = 7.9 Hz), 5.98 (1H, d, *J* = 10.4 Hz), 3.41(2H, m), 2.50 (2H, m), 1.18 (3H, s), 1.07 (3H, s); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO) δ 172.9, 159.1, 146.2, 140.6, 135.7, 128.3, 127.7, 125.5, 122.9, 121.8 (2), 119.3, 118.9, 115.5, 106.6 (2), 52.4, 38.9, 33.3, 25.4, 19.6; EIMS calcd C₂₁H₂₀N₂O₅: 380.1. Found[M+H]⁺: 381.0.

표면 개질 과정

Fig. 2는 니켈 이온을 최종적으로 금속 표면에 부착시키기 위한 표면 공정 과정에 대한 모식도이다. 아민 말단 자기조립단분자막 형성과정(NH₂-SAMs), 스파이로피란의 부착과정(SP-modified surface), 자외선 조사에 의한 메로시아닌 변화 과정(MC-modified surface), 마지막으로 니켈이온의 복합화(complexation) 반응 과정(Ni-modified surface)을 표현하였다.

먼저 아민이 포함된 자기조립단분자막을 제조하였다(NH₂-SAMs). 실리콘 웨이퍼위에 증착된 1×1 cm² 크기의 금판을 에탄올 속에 넣고 초음파세척기를 사용하여 먼지 및 이물질을 떨어내는 전처리 과정을 거친다(Fig. 2a). 아미노에탄티올(aminoethanthiol)을 에탄올에 녹여 전처리된 금판을 잠기게 두고 하루 동안 상온에서 반응시킨다. 반응이 끝난 금판은 에탄올을 깨끗이 세척하고, 아르곤 가스로 철저히 표면을 말려둔다.

두 번째로 스파이로피란으로 개질된 표면을 제조하였다(SP-modified surface). 이번 반응은 NH₂-SAMs이 되어있는 금판 표면에 카르복실기를 가진 스파이로피란 물질(SP-COOH)을 코팅하는 단계이다(Fig. 2b). 먼저 SP-COOH를 0.5 mg/mL의 농도로 에탄올에 녹인 뒤 10 mg/mL의 비율로 EDC를 추가하여 녹인다. 그 후 NH₂-SAMs의 금판을 그 용액 속에 넣고 상온에서 5시간 동안 반응시킨다. 반응이 끝난 금판은 에탄올로 철저히 세척한 후 아르곤 가스로 표면을 말린다.

세 번째로 메로시아닌 형태로 개질된 표면을 제조하였다(MC-modified surface). 자외선을 조사하여 금판 표면을 스파이로피란에서 고리가 깨어진 메로시아닌 표면으로 바꾸는 과정이다(Fig. 2c). 350 nm의 파장을 가진 자외선 레이저를 이용하여 30 mW의 강도로 SP로 개질된 표면에 조사한다. 이때 조사 시간을 0, 10, 30, 60, 120, 240, 360초 등 7가지로 설정하여 표면의 개질 정도를 달리하였다. Fig. 3은 KFM의 모식도와 시편 위에 자외선 조사 과정을 나타낸 것이다. 자외선 발생기는 30 W 355 nm의 Nd:YAG 레이저를 사용하였다. 각각 샘플의 표면 전위를 측정하기

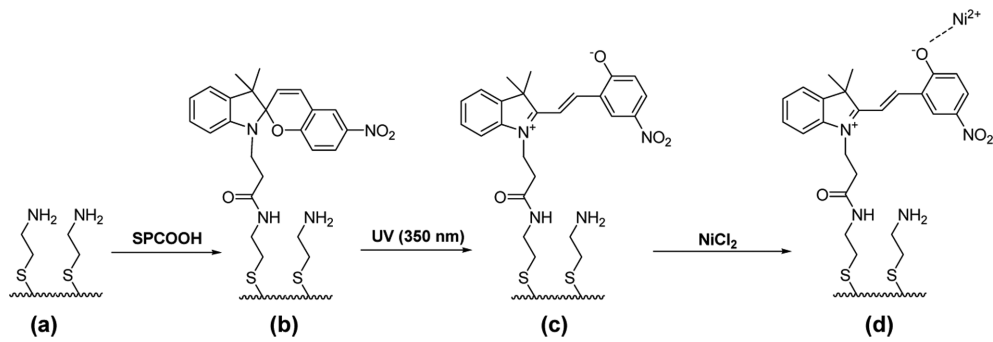


Fig. 2. Surface modification on gold plate; (a) preparation of NH₂-SAMs by aminoethanethiol, (b) SP-modified surface by SP-COOH, (c) MC-modified surface by UV irradiation, and (d) Ni-modified surface by NiCl₂.

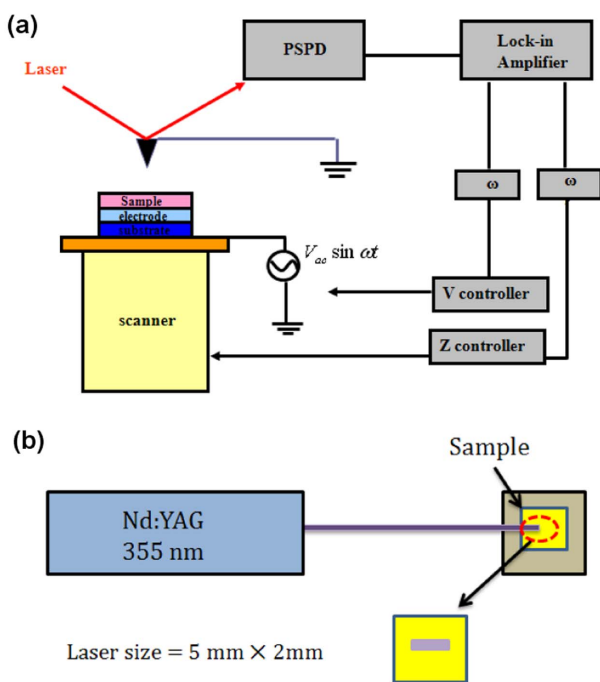


Fig. 3. (a) Description of KFM and (b) procedure of UV irradiation on samples.

위해서 SPM(surface probe microscopy) 시스템의 KFM (kelvin probe force microscopy, Seiko Inc., SPA 400) 모드를 사용하였다. 이 측정 장비에서 로듐(Rhodium) 코팅된 실리콘 캔틸레버(~1.6 N/m와 ~27 kHz의 공명주파수)가 사용된다.

네 번째로 니켈이 결합된 메로시아닌 표면을 제조하였다(Ni-modified surface). 이번 단계에서는 양이온을 띠는 니켈 이온과 표면의 음전하 물질(O⁻)의 결합을 시도하였다(Fig. 2d). 자외선의 조사시간에 따라 다른 표면성질을 가지는 금판을 50 mM 염화니켈 에탄올 용액 속에 넣고 하루 동안 상온에서 반응을 보냈다. 표면을 에탄올로 철저히 세척한 후 아르곤 가스로 말리고 그 후 Kelvin probe force microscopy (KFM)장비를 사용하여 표면의 전위 변화를 관측하였다.

분석 장비

질소가 내부로 공급되며 Smart apertured grazing angle (SAGA) 부가장치를 탑재한 Thermo Nicolet Nexus FT-IR 분광기를 사용하여 기판을 흡광 모드에서 분석하였다. p 분광파는 기판에 대해 80도로 입사되며 해상도 4 cm⁻¹에서 4000번의 백그라운드 스캔과 시료 스캔을 실시하고, 모든 스펙트럼은 깨끗한 금 표면에 대한 흡광 모드에서 관측되며 기록된다. 각각의 물질로 결합된 단분자막의 두께는 632.8 nm 파장의 He-Ne 레이저가 장착된 Gaertner L116s ellipsometer (Gaertner Scientific Corporation, Ghicago, IL)으로 측정하였다. 측정 입사각은 70도이다. 모든 기판에 대한 굴절률은 1.46으로 고정하였다. 단일형(monochomatized)의 Al K α X-ray 소스가 장착된 VG Scientific ESCALAB 250 분광기(UK)를 이용하여 표면 원소 분석을 시도하였다. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)에서 방출된 광전자는 표면에 대해 take-off 각도는 90도로 설정되어 있고 다중검출기로 감지한다. 측정하는 동안 기본 압력은 10⁻⁹에서 10⁻¹⁰ Torr로 설정되었고, 모든 원소의 결합 에너지는 C1s 기준으로 결정되었다. 접촉각은 비디오 카메라가 장착된 Phoenix 300 apparatus(Surface Electro Optics Co. Ltd., Korea)를 사용하여 측정하였다. 최소한 네 지점의 접촉각을 측정하여 평균을 구했고 그 값을 측정값으로 보고하였다.⁹

결과 및 고찰

표면 두께 측정 및 접촉각 측정

Table 1은 변화된 표면에서의 두께 및 접촉각의 측정값을 정리한 것이다. 금 기판 표면에 부착된 아미노에탄올에 의해 두께가 9 nm 가량 증가하였다. 그러나 이후로 스파이로피라이란 계열의 물질이 결합되었을 때의 두께 변화는 증가하지 않았고, 광변화를 일으킨 메로시아닌 표면은 두께 변화가 거의 없었다. 기존 금 기판의 접촉각은 70

Table 1. Ellipsometric thickness and static contact angle for each surface

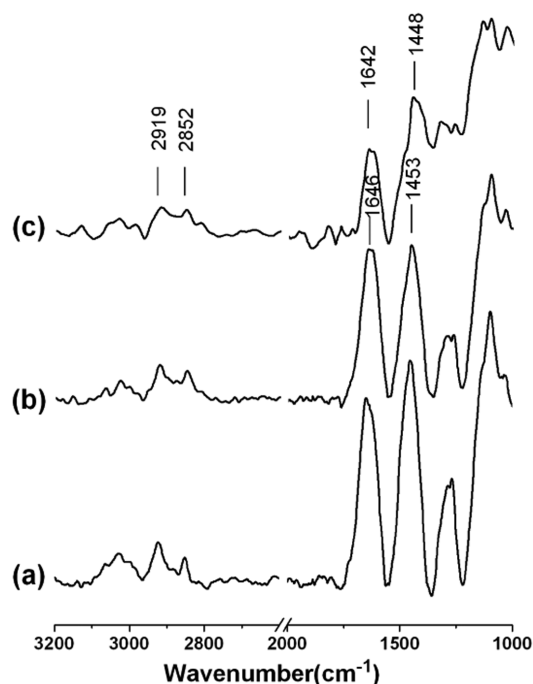
Surface	Measurements	
	Thickness (nm)	Contact angle (°)
NH ₂ -SAMs	9.3 ± 0.2	67.1 ± 1.0
SP-modified	13.7 ± 2.9	64.5 ± 0.8
MC-modified	14.1 ± 1.5	54 ± 1.2

도가량으로 보고되어 있기 때문에 아민기가 부착된 표면의 접촉각은 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 그리고 아민기가 있는 금판에서 스파이로파이란이 있는 표면으로 전환되었을 때 접촉각의 변화는 없었으나 자외선을 조사한 기판에서는 약 10도 정도의 접촉각 감소가 발생하였다. 이러한 결과는 자외선에 의해 만들어진 스파이로파이란 이성질체인 메로시아닌 표면이 더욱 친수화가 되었음을 나타내는 것이다. 실리콘 기판상에서는 약 15도 정도의 변화를 보인다고 기존에 보고되었으므로 거의 일치한다고 볼 수 있다.¹²

표면의 관능기 변화 측정(FT-IR)

Fig. 4(a-c)는 각각 금판에 아민기를 도입하는 과정, 아민기가 있는 금판에 스파이로파이란을 도입하는 과정, 그리고 자외선을 조사하여 메로시아닌을 만든 과정을 FT-IR 분광기를 사용하여 분자 진동 모드를 관측한 그래프이다.

(a)와 (b) 과정은 적외선 분광기상에서 큰 변화를 관측

**Fig. 4.** IR modes of (a) NH₂-SAMs, (b) SP-modified surface, and (c) MC-modified surface.

할 수 없었다. 그러나 (b)과정과 (c) 과정을 비교할 때 (c) 과정의 대표적인 분자 진동 흡수 모드 즉 C-N (1646 cm⁻¹) 결합과 링구조(1453 cm⁻¹)가 자외선에 의해 C=N과 C=C 결합이 되는 과정에서 진동모드들이 청색 이동하는 것을 알 수 있다.

(c)에서는 스파이로파이란 물질에 자외선을 조사하여 메로시아닌 이성질체를 만드는 과정을 적외선 분광기를 이용해 분자 진동 모드를 관측한 그래프이다. C-O 결합이 깨지면서 페놀레이트 산소가 형성된다. 그리고 그와 동시에 탄소간 이중결합과 탄소 질소간 이중결합이 생긴다. 이와 같은 분자 형태 변화를 적외선 분광기를 사용하여 관측할 수 있었다. 대표적인 메로시아닌 분자 흡수 모드는 비대칭 CH₂ 스트레칭(2919 cm⁻¹), 대칭 CH₃ 스트레칭(2852 cm⁻¹), C=C과 C=N 스트레칭(1642 cm⁻¹)에서 등장한다.¹³

표면 원소 조성 변화 측정(XPS)

Fig. 5(a-d)는 표면 개질이 이루어진 단계별로 황의 결합에너지를 조사한 그래프이다. (a)의 표면 개질과정에서 168 eV의 결합에너지를 관측할 수 있는데, 이것은 공기중의 산소에 의해 산화된 황화물(SO₃)이 존재함을 의미한다.¹⁴ 또한 162 eV 결합에너지로부터 S2p의 존재를 관측할 수 있다. (b)의 표면 개질과정에서는 상대적으로 산화된 황화물이 감소하였고 여전히 S2p의 에너지는 유지됨을 관측할 수 있다. 이것은 (a)과정의 결과로 일차아민이 노출된 상태였는데, SP-COOH과 결합하면서 표면에 고정된 일차아민 그룹이 많이 감소해졌을 것이고 이로써 그 표면이 산화되었을 때 생산되는 황산화물이 감소될 수 있음을 보여주는 것이다. (c)의 경우 다시 상대적으로 황산화물 결합에너지가 증가하였다가 (d)의 경우는 감소하는 것을 볼 수 있어서, (c)에서 (d)로 표면의 변화가 일어나는 것을 알 수 있다.

Fig. 5(e-h)는 각각 표면이 개질된 기판의 질소 결합에너지를 나타낸 그래프이다. 각 표면 개질 과정별로 공통적으로 400 eV 근방에서 N1s 모드가 관측됨을 알 수 있었다. (e)에서는 NH₂-SAMs의 두께가 10 nm이하에 불과해 질소 및 황의 양이 적어 그 결합에너지의 세기가 약하다. 그러나 (f) 과정에서 SP-COOH 결합이후 -N- 및 -NO₂ 물질의 존재로 인해 질소의 양이 눈에 띄게 증가됨을 400 eV 근방에서 관측할 수 있었다. 그러나 (g) 과정에서 -NO₂ 모드로 예상되는 결합에너지를 406 eV에서 관측할 수 있었지만, (f)나 (h)과정에서는 보이지 않는다.

니켈이 결합된 스피로파이란 표면의 전위

Fig. 6의 그래프와 Table 2는 니켈이 도포된 표면의 표

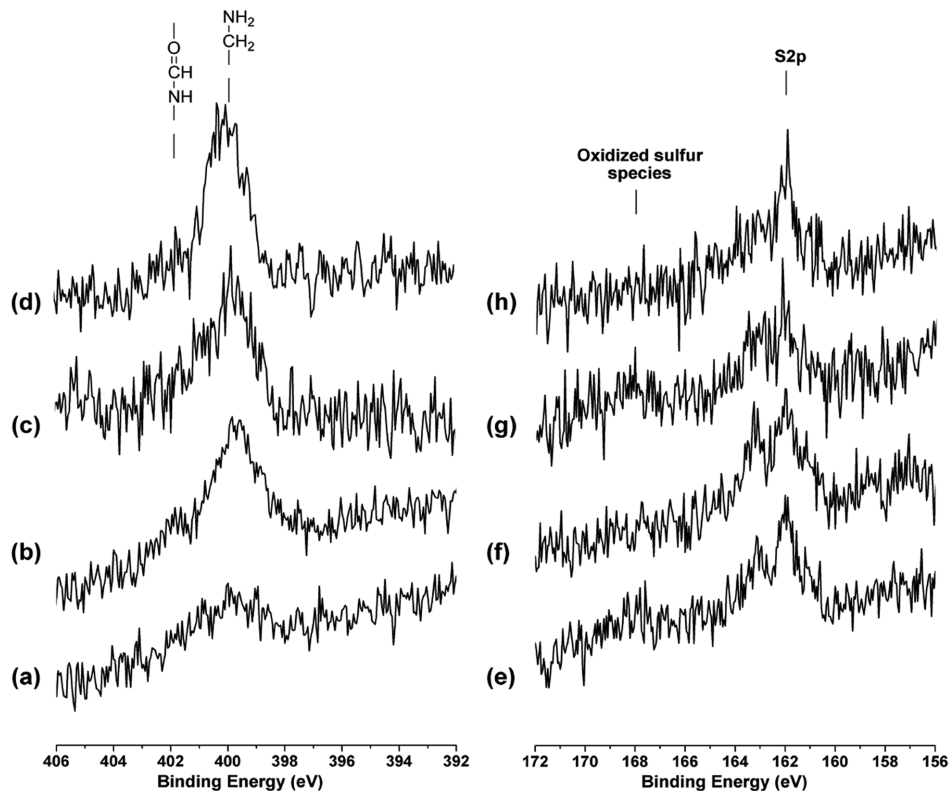


Fig. 5. XPS narrow scans of (a-d) S2p level and (e-h) N1s level for NH₂-SAMs, SP-modified surface, MC-modified surface, respectively.

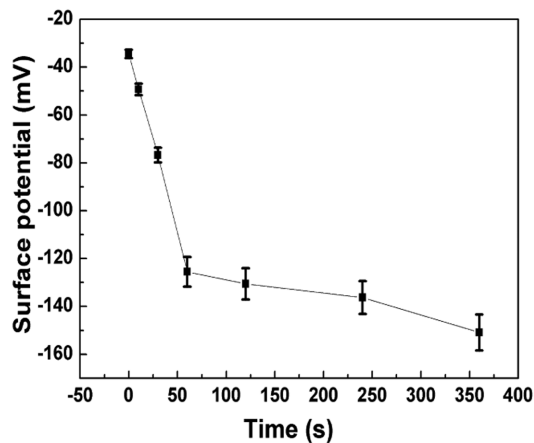


Fig. 6. Surface potentials according to an exposure time of UV on Ni-modified surfaces.

면 전위를 나타내는데, 노출시간이 증가함에 따라 그 전위가 감소하고 있음을 보여주고 있다. 자외선 노출시간이

많아지게 되면 스파이로파이란의 C-O 결합의 해리량이 증가하게 되어 음이온의 페놀레이트 분자와 양이온성 질소 원자(N⁺)가 증가하게 된다. 이중 분리(hemolytic cleavage)가 이루어지고 나서 니켈이온이 든 용액을 첨가했을 때 페놀레이트 분자는 니켈이온과 정전기적 상호작용에 의해 결합하게 된다. 즉 메로시아닌 쌍극성 이온(merocyanine zwitterion)은 페놀레이트 음이온과의 복합화(complexation)를 통해서 금속 이온과 결합할 수 있다. 결과적으로 MC-M-MC(MC: 메로시아닌, M: 금속, 여기서는 니켈 2가 양이온)의 복합 구조를 이루게 된다. 0초 동안 자외선을 쬐어준 시료의 경우에는 니켈이온이 전혀 도포되지 않은 경우이다. 이때 -32.43 mV의 기준 표면 전위가 측정되었다. 그 밖의 시료들의 경우 모두 기준 표면 전위보다 낮게 측정되었고, 전위 감소가 서서히 줄어든다는 것을 그래프를 통해서 분석할 수 있다. 전위가 계속적으로 감소하는 것은 니켈 양이온 외에 염소 음이온(Cl⁻)의 영향으로 해석할

Table 2. Measurement of surface potential according to different UV-irradiation exposure time on the Ni-modified surfaces

	Exposure time (sec)						
	0	10	30	60	120	240	360
Surface potential (mV)	-32.4	-47.3	-76.76	-121.1	-128.6	-134.3	-148.4

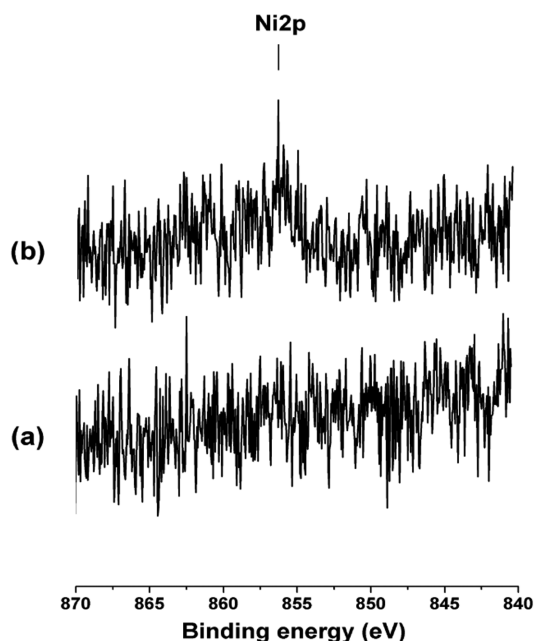


Fig. 7. XPS narrow scans of Ni2p level under UV exposure time of (a) 0 sec and (b) 360 sec.

수 있다. 즉 염화니켈 용액이 해리되어 니켈 양이온과 염소 음이온 2원자로 분리되는데 각각 메로시아닌 쌍극성 이온의 구성 이온인 페놀레이트 음이온 및 질소 양이온과 결합하게 된다. 2몰의 원자 염소 이온이 질소 양이온과 1대1 결합하고 표면에 남아 있을 가능성이 있으므로 표면 전위 감소에 영향을 끼칠 수 있다. 또한 니켈 양이온과 2몰의 페놀레이트 음이온이 결합하여 음이온 수를 감소시켜 전위 증가에 영향을 줄 수 있다. 결국 이 두 가지 요인에 의해 발생하는 전위의 경쟁 및 상쇄효과로 인해 전위 감소 변화가 줄어들면서 결국 포화상태에 이른 것으로 분석된다.

Fig. 7은 XPS를 통해서 니켈 이온의 존재를 조사하였다. 자외선에 노출 되지 않는 시료(Fig. 7a)와 360초 동안 자외선에 노출된 시료(Fig. 7b)의 그래프를 비교했을 때 자외선에 노출된 그래프에서 Ni2p 준위가 856 eV에서 관측되었고, 니켈 이온에 의해 표면이 개질되었음을 증명하였다.¹⁵ 그리고 Table 3은 30초와 360초간 자외선으로 조사된 표면에서의 원자 농도를 조사한 것이다. 니켈 이온의 양이 미량으로 분포함을 알 수 있었는데, Ni/C의 값은 각

각 0.018 및 0.033으로 두 샘플에서의 니켈 원소의 비가 1.83배가량 증가함을 알 수 있다. 이때의 표면 전위는 30초 시료에 대해 360초 시료가 1.62배 정도 더 큰 것으로 계산되었는데, 원소 함량 증가 수치가 표면 전위 증가 수치와 유사하게 되는 흥미로운 결과를 얻을 수 있었다.

메로시아닌으로 개질된 표면을 자외선 노출 시간을 달리하는 방법으로 조사한 뒤 일정량의 니켈 용액에 담근 후 표면 전위를 측정했을 때 전체적으로 감소하는 전하값을 나타내었는데 이는 니켈 양이온의 부착 정도가 어느 한계에 다르면 더 이상 증가하지 않을 것이라는 예상을 할 수 있다. 그리고 니켈의 농도를 증가시켜 실험을 수행하게 된다면 양의 값을 가지는 표면 전위를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

결론

본 실험에서는 광반응 물질인 스파이로파이란을 금 기판에 부착 시킨 후 자외선을 조사하여 금속이온을 결합할 수 있는 표면 개질을 시도하였다. 그리고 자외선의 조사시간을 달리한 뒤 일정 농도의 금속이온 물질을 사용하여 결합을 시도한 결과 자외선에 노출된 시간에 따라 금속이온의 부착 농도가 달라지는 것을 표면 전위 측정을 통해 관측할 수 있었다. 이러한 자외선 노출 시간에 따라 표면 전위를 통제할 수 있는 기술은 여러 가지 금속이온에 적용할 수 있으며 특히 생체 물질과 부착 가능한 금속이온의 표면 개질을 통해 금속 특이적인 생체 물질의 구배 코팅(*gradient coating*)이 가능할 것이다. 니켈 이온은 히스티딘의 이미다졸 잔기와 배위공유결합을 할 수 있으므로 생체물질의 양적 측정이 가능하므로 추후 실험을 통해 증명할 예정이다.

표면 전위를 측정을 통해 알아낸 결과는 표면이 광에너지에 영향을 받아 그 표면의 물성이 달라지는 것을 정량적으로 분석할 수 있다는 점이었다. 이를 제대로 통제할 수 있다면 궁극적으로 Non-biofouling 메커니즘의 근본 원인을 알 수 있을 것이다. 왜냐하면 Non-biofouling 현상이 일어나는 이유 중에 스파이로파이란에서는 양쪽성 이온이 크게 관여하는데 이런 양쪽성 이온은 결국 중성 현상을 띠고 있어 표면 전위를 통해서 제대로 분석하기 힘들 수 있다. 하지만, 이런 중성 상태를 갠 뒤 다시 복원

Table 3. Atomic concentrations from Ni-modified surface formed under UV exposed for 30 and 360 sec

Exposure time (sec)	Atomic concentration (%)					
	Au4f	C1s	I3d	N1s	Ni2p	O1s
30	42.28	37.59	0.36	3.6	0.67	15.59
360	45.48	35.73	0.91	3.64	1.17	13.07

하는 실험을 통해서 궁극적으로 Non-biofouling 현상을 규명할 수 있을 것이며 생체물질의 선택적 코팅을 인공적으로 수행할 수 있을 것으로 생각된다. 생체 물질의 존재와 비존재를 정확하게 가릴 수 있는 자발적이고 스마트한 표면을 만드는데 중요한 역할을 할 것이다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. KRF-2008-331-C00175).

REFERENCES

- Kim, D. J.; Kong, B.; Jung, Y. H.; Kim, K. S.; Kim, W.-J.; Lee, K.-B.; Kang, S. M.; Jeon, S. J.; Choi, I. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2004**, *25*, 1629.
- Na, K.; Jung, J.; Kim, O.; Lee, J.; Lee, T. G.; Park, Y. H.; Hyun, J. *Langmuir* **2008**, *24*, 4917.
- Jung, Y. H.; Lee, K.-B.; Kim, Y.-G.; Choi, I. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5960.
- Boo, H.; Park, S.; Ku, B.; Kim, Y.; Park, J. H.; Kim, H. C.; Chung, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4524.
- Higuchi, A.; Hamamura, A.; Shindo, Y.; Kitamura, H.; Yoon, B. O.; Mori, T.; Uyama, T.; Umezawa, A. *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1770.
- Fries, K.; Samanta, S.; Orski, S.; Locklin, J. *Chem. Commun.* **2008**, 6288.
- Rosario, R.; Gust, D.; Hayes, M.; Jahnke, F.; Springer, J.; Garcia, A. A. *Langmuir* **2002**, *18*, 8062.
- Chen, H.; Li, Y.; Hyo, F.; Wang, Z.; Zhang, X. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 1094.
- Lee, B. S.; Chi, Y. S.; Lee, K.-B.; Kim, Y.-G.; Choi, I. S. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 3923.
- Li, X.; Wang, Y.; Matsuura, T.; Meng, J. *Heterocycles* **1999**, *51*, 2639.
- Fissi, A.; Pieroni, O.; Ruggeri, G.; Ciardelli, F. *Macromolecules* **1995**, *28*, 302.
- Samanta, S.; Locklin, J. *Langmuir* **2008**, *24*, 9558.
- Macuil, R. D.; Lpez, M. R.; Gayou, V. L.; Daz, A. O. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2006**, *28*, 139.
- Wang, H.; Chen, S.; Li, L.; Jiang, S. *Langmuir* **2005**, *21*, 2633.
- Nesbitt, H. W.; Legrand, D.; Bancroft, G. M. *Phys. Chem. Minerals* **2000**, *27*, 357.