

졸겔법에 의한 친수성 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 유무기 혼성 레진의 제조 및 각종 응용

글 _ 홍난영, 윤태호*, 유항임, 김동표
충남대학교, *한국전자통신연구원

1. 서론

최근 나노/마이크로 패터닝을 이용한 미세유체소자의 연구가 활발하게 진행되면서, 초친수성/초소수성의 표면 특성을 가지며 우수한 기계적·화학적 특성을 가지는 소재의 관심도가 급증하고 있다. 특히 미세유체소자의 경우 체적에 대한 비표면적의 비가 매우 높아 불균일계 촉매 반응, 열전달 공정, 센서 공학 등에 그 중요도가 매우 증가하고 있다. 특히 나노 패턴의 경우 구조적인 특성으로 인하여 다양한 물리화학적 특성을 가지게 되며, 이때 표면의 특성을 제어하는 것은 매우 중요한 인자이다. 현재까지 표면의 친수성 혹은 소수성의 특성은 물질 특성으로 제어가 용이하나 내구성 및 성형성은 매우 부족한 실정이다¹⁾.

대표적으로 TiO_2 를 기반으로 하는 무기물질계는 박막 또는 분말의 형태로 제조되어 자가세척 표면특성, 오염물의 상화를 통한 수질 및 공기 정화, 김서림 방지 유리 등의 다양한 응용 사례를 연구하였지만, 이 연구들의 문제점은 단지 자외선 조사에 의해서만 친수성을 나타내는 심각한 단점이 있다²⁾. 최근에, 하버드대학 연구팀에서는 나노 입자를 박막 형태로 코팅하고 전해질 용액으로 처리하여 나노 다공체 구조내에 물이 침투하여 친수성을 나타내는 박막형성을 보고하였다. 그러나, 이러한 친수성 표면 형성법은 특정 조건하에서만 특성이 발현되는 등 단점이 있다. 특히 열처리에 의해 전해질의 표면이 제거 되면 박막의 투명성은 유지할지라도 친수성 표면은 발현

되지 못한다는 단점이 있다³⁾.

실용적인 친수성의 물질의 개발은 미세유체 분야와 융복합되어 바이오 분야에서도 다양한 관심의 대상이 되고 있으나, 관련 재료 및 공정이 다양하게 개발되지 못하여 연구가 활성화 되지 못하고 있는 실정이다. 대부분의 친수성 물질의 연구는 유기물 기반의 계면활성제, 이온 전해질, 하이드로겔을 기반으로 하는 연구가 대부분이다. 특히, polyethyleneglycol (PEG)과 그 유도체들은 대표적인 하이드로겔로써 친수성이며 생체에 대한 독성이 낮아 다양한 바이오 의학 응용연구에 사용되어 지고 있다⁴⁾. 그러나, 유기용매에서 심각한 팽창 등의 문제가 있어 화학적 안정성과 내구성이 부족하여 다양한 응용 연구에 부적절한 경우가 많아 제한된 조건에서만 응용되고 있다⁵⁾. 현재, 다양한 친수성 재료들을 개발하기 위한 연구가 진행 중이나 아직까지 실용적인 조건하에서 광범위하게 사용 가능한 재료는 아직 보고되지 않고 있다. 따라서 내구성이 우수한 친수성 무기고분자 소재의 레진 시스템의 개발이 필요한 실정이다.

한편 polydimethylsiloxane (PDMS)는 마이크로 단위에서 높은 성형성과 광학적 투명성이 우수하여 하버드 대학의 Whiteside 교수에 의해서 소프트리소그래피(soft-lithography) 분야에서 널리 활용되고 있는 물질이다⁶⁾. 특히, PDMS의 소수성이며 강도가 낮아 나노 스케일의 미세 패턴의 성형에 어려움이 있는 실정이다^{7,8)}. PDMS 표면은 산소 플라즈마 처리를 하거나, 실란화과정(silanization) 및 고분자 흡수 또는 단백질과 지질의 코팅

법으로 일시적인 친수화 처리를 하고 있지만, 내구성이 낮고 유기용매 안정성이 낮으며, 표면과의 불균일 성질로 인한 문제들로 인해 접착력이 낮아 화학적 또는 생화학적 응용 공정 개발에 문제점이 있다⁹⁾.

따라서, 본 총론에서는 앞서 설명한 물질들의 단점을 보완하기 위하여 졸겔화학을 이용하여 합성된 저점도, 자외선경화 또는 열경화성, 높은 강도(Young's modulus), 광학적 투명성, 높은 성형성과 같은 다양한 기능을 가진 새로운 친수성 유무기 혼성 레진에 대하여 소개하고자 한다. 이들 다공성 SiO₂-TiO₂ 유-무기 혼성 레진들은 아주 우수한 내구성과 다양한 기질에 대해 우수한 표면 점착성을 지니며, 이온성과 친수성 표면을 조절하는 성능을 보였다. 또한, 친수성 고분자 수지의 다공성 표면에 있는 -SO₃H는 우수한 고체산 촉매의 성능을 보여주었다. 이들 SiO₂-TiO₂ 혼성고분자 수지는 무기고분자 기반 내 Ti과 강력한 chelate 결합을 형성할 수 있는 카테콜(catecholic) 그룹을 도입하여 다양한 기능성을 가지고 있으며, 우수한 코팅성, 생체 친화성, 생체 물질과의 특이적 결합이 가능하여 생물학적 응용연구에 많은 가능성을 가진다. 이러한 유무기 혼성 레진은 바이오메디칼 소자와 바이오센서를 포함한 바이오 분야 연구에 유용한 재료임을 입증하였다.

2.1. 친수성 SiO₂-TiO₂ 유무기 혼성 레진 합성

친수성 및 다공성 SiO₂-TiO₂ 혼성 레진은 연속적인 졸겔 반응에 의하여 다음과 같이 합성하였다¹⁰⁾. 에탄올과 물(100:50 (v/v))의 혼합 용매에 촉매로써 HCl을 첨가하고 Tetraethylorthosilicate (TEOS)를 혼합하여 60°C에서 3시간 동안 수화반응 하였다. 비이온성 삼중블록 공중합체인 Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀)를 에탄올에 녹인 후, TEOS 졸에 첨가하여 구조 형성제로 사용하였다. 80:20 (v:v)의 물과 에탄올의 용매에 TiCl₄를 섞어서 티타니아 졸을 상온에서 제조하였다. 각각의 실리카와 티타니아 졸을 섞어 반응하여 SiO₂-TiO₂ 졸을 합성하였다. Ti과 킬레이트 결합을 하여 친수성 특성을 가지는 작용기로 도입한 4,5-dihydroxy-m-benzenedisulfonic acid disodium salt (catecholic salt, (HO)₂C₆H₂(SO₃Na)₂, Tiron)은

Table 1. Various Chemical Compositions of the Developed Hydrophilic Inorganic-organic Hybrid Resins

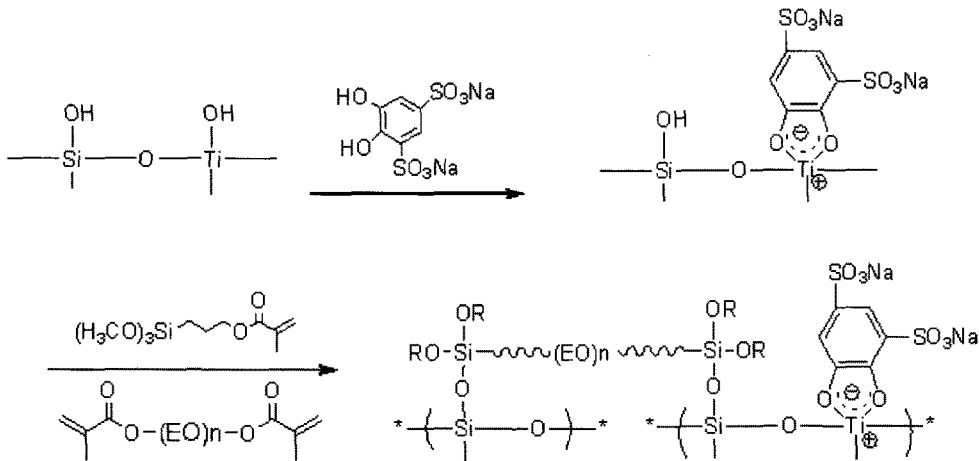
Materials Code	TEOS:TiCl ₄ :catecholic salt	MPTMS ^(a)	PEG-DMA ^(a)	Contact angle(°)
Plain SiO ₂ -TiO ₂	1 : 0.1 : 0	0	0	47
INR	1 : 0.1 : 0.025	0	0	36
HR-1	1 : 0.1 : 0.025	0.08	0.042	40
HR-2	1 : 0.1 : 0.025	0.22	0.104	43
HR-3	1 : 0.1 : 0.025	0.44	0.208	46
HR-4	1 : 0.1 : 0.025	0.88	0.416	49

^(a) The molar ratio of TEOS : MPTMS : PEG-DMA = 1 : x : y.

균일한 SiO₂-TiO₂ 졸에 첨가하고, 순식간에 진한 주황색으로 변하며 Ti과 Tiron이 킬레이트 결합을 형성하였다. Tiron을 포함한 SiO₂-TiO₂졸의 일반적인 몰비는 TEOS : TiCl₄ : Tiron : H₂O : EtOH = 1 : 0.1 : 0.025 : 12 : 8 이다. 유무기 혼성 레진을 합성하기 위하여, SiO₂-TiO₂졸에 실란 커플링제인 MPTMS (methacrylate trimethoxysilane)과 친수성의 유기물인 PEG-DMA (Polyethyleneglycol dimethacrylate)를 제조비에 따라 반응시켰다. 여러 종류의 SiO₂-TiO₂계 혼성 레진의 조성비를 Table 1에 나타내었다.

SiO₂-TiO₂ 유무기 혼성레진은 비이온성 계면활성제의 존재 하에서 졸겔 반응과 연속적으로 친수성 작용기로서 Tiron를 도입하여 Ti 이온과 카테콜 그룹의 단순한 킬레이트 화학을 적용하여 합성하였다^{11,12)}. 이 레진 시스템에서 중요한 요소는 무기 물질만으로 수화된 SiO₂-TiO₂ 시스템에 비해 -SO₃H 작용기가 도입됨으로써 훨씬 강력한 친수성의 특성을 나타낸다고 알려져 있다. 그리고, 무기 시스템인 SiO₂-TiO₂ 기본구조(INR)에 실란 커플링제인 MPTMS를 첨가하고 유기 PEG 작용기를 균일하게 도입하여, 강도와 다양한 기판에 접착성과 코팅의 우수성을 향상시킬 수 있는 유무기 혼성 레진 시리즈를 (HR-1에서 HR-4까지) 각각의 몰 비율을 조절하여 합성하였다. INR와 HR 물질들을 각각 다른 농도에서 스핀코팅 또는 딥코팅의 방법으로 두께를 ~2 μm에서 ~20 nm까지 조절 하여 코팅할 수 있으며, 코팅 표면은 아주 매끄러운 필름을 제조할 수 있다.

스핀 코팅된 레진 필름의 강도는 무기와 유기 물질의



Scheme 1. Schematic diagram of novel inorganic based hydrophilic resins. (R=CH₃).

상대적인 조성비에 따라 달라진다. 점차적으로 PEG 비율이 증가함에 따라, HR-3 레진의 경우에 각각 124 MPa (strength)와 2.34 GPa (Young's modulus)로 증가하였다. 그러나 HR-4 레진의 경우에는 유기물질의 비율이 조금 과량이 되면서 오히려 탄성이 증가하여 71 MPa (strength)와 1.76 GPa (Young's modulus)로 감소하였다. 이런 결과는 균일한 유무기 혼성 필름들에서 강도의 증가에 대한 문헌결과와 일치한다³⁾. 특히, SiO₂-TiO₂ 유무기 혼성 레진이 코팅된 필름은 실리콘 웨이퍼, 유리, 각종 플라스틱에서도 접착성이 아주 우수함은 스키치 테일 테스트(100/100)로 확인하였다. 코팅된 필름의 용매의 내구성은 물 뿐만 아니라 알콜, 유기용매인 THF, 톨루엔에 하루 동안 담근 후에도 내용매성이 있으며, 필름의 접착성에도 변화가 없었다.

Tiron과 킬레이트 결합을 하지 않은 SiO₂-TiO₂ 레진 코팅 필름에서 접촉각은 47도인 반면 INR 필름은 접촉각 36도의 친수성 표면의 특성을 보여주었다. 유기 PEG 조성비가 증가함에 따라, HR-1 레진은 40도의 접촉각과 HR-4 레진의 경우 49도의 젖음성을 유지하며, 이들 모두 친수성의 특성을 나타내었다. 이들 결과는 -SO₃H 작용기 도입에 의해 친수성의 특성이 더욱 나타남을 알 수 있다. 또한, 친수성의 특성은 -SO₃H 작용기의 비율뿐 아니라 앞서 설명 한대로 PEG의 비율에 따라서도 조절이 가능하다. 유기물의 조성변화에 따른 유무기 혼성 레진

들의 마이크로 구조를 조사하기 위하여 소각측정 XRD(small-angle XRD) 패턴을 측정하였다. X-ray 결과에서 INR과 HR 레진 시리즈들은 대략 10 nm의 기공 크기를 가진 hexagonal SBA-15의 전형적인 다공성 구조의 패턴을 보여 주었다⁴⁾.

2.2. 친수성 레진의 생체적합성 시험

바이오 물질의 표면에서 피브리노겐 흡착(340 kD 분자량의 큰 혈장단백질)은 혈액 응고와 혈전증을 유발한다고 알려져 있다. 이는 때때로 생명이 위협할 수도 있고, 인공 장기 이식, 인공 혈관, 의료장비에 접촉하는 다른 혈액의 응용 면에서 기능적 장애를 초래 할 수도 있다⁵⁾. 특히, 피브리노겐은 소수성 표면에 잘 흡착되며, 게다가 접착성 혈청 단백질 모델로써 널리 사용되어진다고 보고 되어져 있다⁶⁾. 그래서, 피브리노겐을 레진 필름의 흡착성을 조사하기 위한 모델 단백질로 선택하였다. 레진 필름들의 피브리노겐 흡착거동은 표면 플라즈몬 공명 (Surface Plasmon Resonance) 스펙트로스코피로 25도의

Table 2. Swelling Ratio of the Cured Hybrid Resins in Various Solvents

Solvent	Swelling ratio of the cured hybrid resins
methanol	< 0.1 wt%
ethanol	< 0.1 wt%
dehydrated toluene	< 0.5 wt%
tetrahydrofuran	< 0.3 wt%

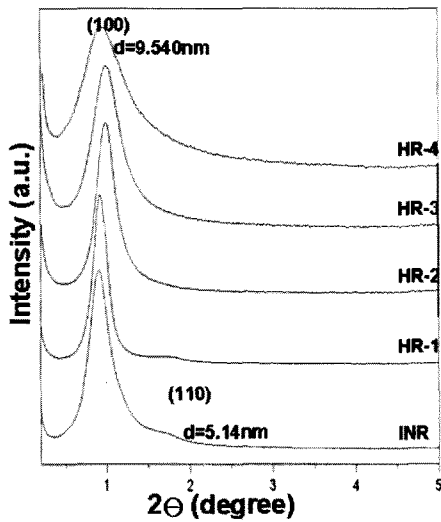


Fig. 1. Small-angle XRD patterns of the hydrophilic resins with different organic portions.

인산완충 생리식염수(PBS, pH 7.4)에서 측정하였다. 그림에서 보여진 것처럼, 피브리노젠은 INR과 HR 레진들의 표면에 전혀 흡착되지 않았다. 반면 -SO₃H 작용기가 도입되지 않은 무기필름 (plain SiO₂-TiO₂ base film)은 피브리노젠의 흡착이 관찰되었다. 이는 INR과 HR 레진 필름들이 유기 PEG와 SO₃H 작용기에 의해 친수성의 특성을 가지기 때문에 피브리노젠의 비흡착성을 보이는 것이다. 생체재료들을 사용하여 수술할 경우 발생하는 감염의

대부분은 표피포도상구균(*S. epidermidis*), 황색포도상구균(*S. aureus*), 장구균(*E. faecalis*), 녹농균(*P. aeruginosa*)과 대장균(*E. coli*)를 포함한 몇 가지 병원균들에 의한 감염이다^{5,17}. 이들 다섯 개의 병원균을 선택하여 HR 필름에 부착성을 테스트 하였다. SO₃H 작용기가 도입되지 않은 무기필름에서는 모든 병원성균 균주에서 강한 부착성을 보였지만, INR과 HR 필름에서는 녹농균을 제외하고 나머지 병원성균 균주들은 거의 부착되지 않았다. 일반적으로 병원성균은 단백질 비흡착성 표면일 지라도 대부분의 표면에 잘 부착되며, 군체(colonize)를 잘 형성하는 경향이 있다. 하지만 PEG와 음이온 고분자와 같은 친수성 고분자 표면 또는 히알루론산(hyaluronic acid)와 당지질(liposaccharides)과 같은 천연 친수성 표면에서 병원성균이 약간의 비흡착성을 보인다고 보고되고 있다⁸. 비록 녹농균이 INR과 HR 필름에서 약간 흡착되어 있기는 하지만, 여전히 SO₃H 작용기가 도입되지 않은 무기필름에 비하면 훨씬 낮은 정도이다. 그 중에서도, PEG의 함량이 높은 HR 필름에서는 더 낮은 흡착을 나타냈다. 이러한 사실은 INR과 HR 레진 필름들의 PEG와 SO₃H 작용기가 친수성의 특성과 이온성의 특성을 동시에 제공하고 있으며, 필름 표면에 병원성균이 부착되는 것을 방해하는 가장 중요한 요소인 것으로 보여진다. 본 연구에서는 바이오 물질의 개발에서 중요한 요소인 이온성과 친

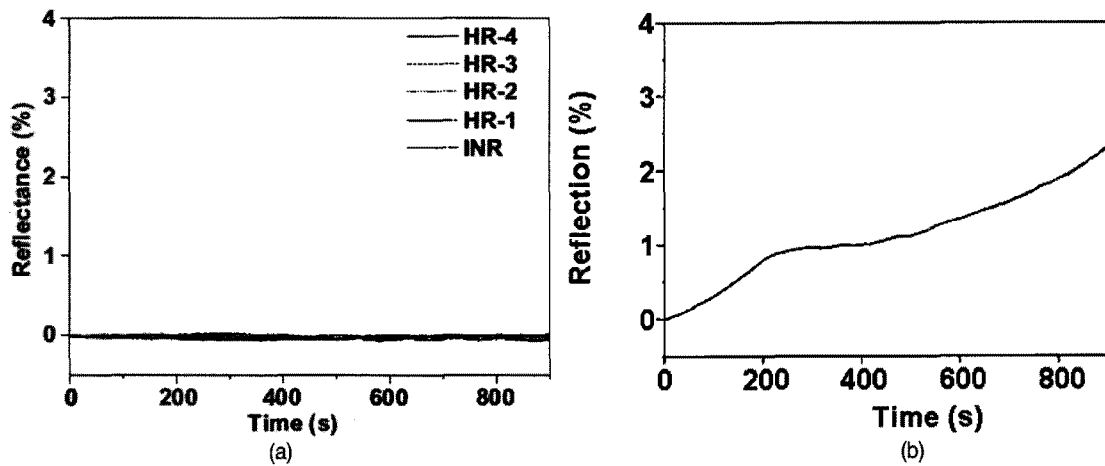


Fig. 2. (a) Reflectance variations of the INR and HR films and (b) a plain SiO₂-TiO₂ base film measured during adsorption of fibrinogen in PBS solution (1 mg/mL) at 25°C by SPR spectroscopy at a fixed angle at which the film reveals the minimum light reflectance. The flow rate of the fibrinogen solution was 7.5 mL/min.



수성 특성의 적절한 조절에 대해 설명하였고, 병원성균 비흡착 표면은 전적으로 생체불활성(bioinert) 물질이라 할 수 있다.

대부분 바이오 응용에서 바이오 물질은 심혈관계 이식(cardiovascular implants) 또는 체외 보조장치 경우에서 뼈 조직과 심장혈관 조직, 혈액 세포와의 적합성이 매우 중요하다⁹⁾. 따라서, 의료용 소자에서 바이오 재료와 세포와의 상호작용에 관해 조사가 필요로 한다. 본 연구에서는 레진 필름 위에서 셀 부착과 증식을 실험하기 위하여 필름 위에 HEp-2 세포를 뿌린 후 7일 후에 셀의 배양을 관찰하였다. INR과 HR 필름(HR-1 에서 HR-4) 경우에는 각각의 필름에 HEp-2 세포의 부착과 정상적인 증식을 보였다. 반면 SO₃H 작용기가 도입되지 않은 무기필름에서는 HEp-2 세포가 잘 부착되지 않으며, 동일한 시간 동안에 정상적인 배양을 하지 못했다¹⁰⁾. 일반적으로 기질에 세포가 부착되는 것은 표면의 강도, 표면 전하밀도, 친수성 또는 기질의 물의 흡수에 의존한다고 보고되어 있다^{20,21)}. 그래서 INR과 HR 레진 필름에서 셀의 우수한 부착성과 배양은 필름의 이러한 이온성, 친수성, 강도 특성에 기인 한 것이다. 반면 SO₃H 작용기가 도입되지 않은 무기필름에서의 셀의 낮은 부착성과 배양은 낮은 친수성과 비이온성에 기인한 것으로 추측된다. 레진 필름에 부착된 셀의 활성은 7일 배양 후에 Trypan Blue^{22,23)}로 염색 시험한 결과, INR과 HR 레진 필름에

부착된 셀들은 모두 건강한 상태임을 알 수 있었다. 따라서 본 재료는 향후 의료용 이식장비에 활용될 수 있는 생체 적합성이 있음을 알 수 있다²⁴⁾.

2.3. 고강도 복제 몰드(replica mold) 및 나노 유체소자(nanofluidic module) 응용

고강도 복제 몰드와 나노 유체 소자를 제작하기 위하여, 패턴 형성성이 우수한 저점도의 HR-4 혼성레진을 사용하였다. 패턴링 테스트를 위하여 CD(700 MB, Sony)와 블루레이 디스크(BD, 23G, Maxwell)를 마스터로 사용하였다. 마이크론 크기(패턴 50 um 넓이, 10 um 높이) 마스터는 포토리소그래피 기술(photolithography technique)로 실리콘 웨이퍼에 희석한 SU-8 photoresist (MicroChem, USA)와 PGMEA를 활용하여 제작하였다. 100과 900 nm 높이의 단차를 가지는 실리콘 나노 패턴 마스터는 e-beam 리소그래피를 이용하여 제작하였다²⁵⁾. HR-4 임프린팅 고강도 복제 몰드는 CD와 BD 마스터를

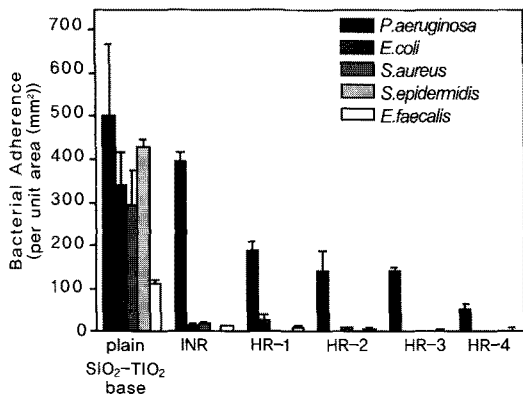


Fig. 3. Bacterial adherence (the numbers of adhered bacteria per unit area mm²) to the films of the plain SiO₂-TiO₂ based resin, INR, and HR materials.

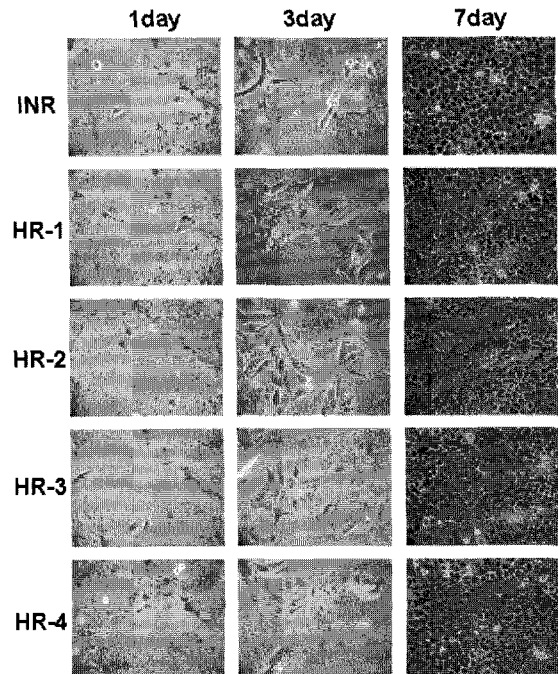


Fig. 4. HEp-2 cell adhesion to the INR and HR films. The cell adhesion and growth in a humidified 5% CO₂ atmosphere at 37°C were monitored up to 7 days. Original magnifications were 400x.

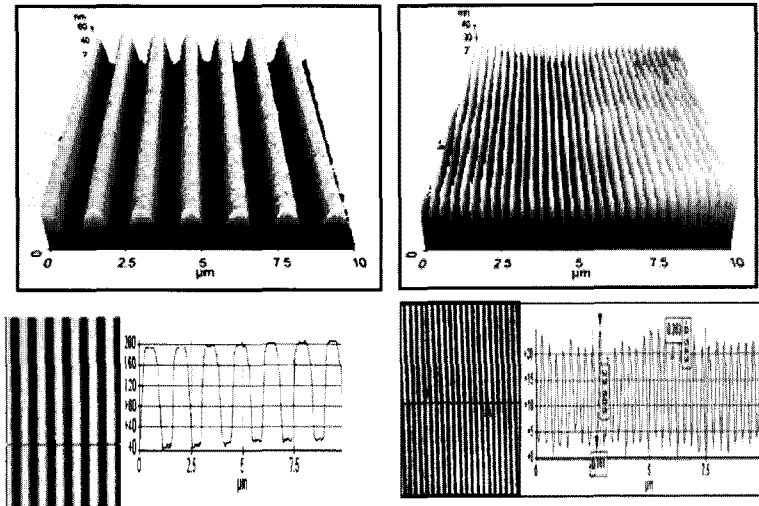


Fig. 5. (a) AFM images of CD derived HR-4 pattern (width; 1 μ m, height; 200nm) and (b) AFM images BD derived HR-4 pattern (width; 170nm, height; 23nm).

사용하였다. 소프트 리소그래피법(soft lithography)으로 CD를 활용해 PDMS 몰드를 먼저 제작하고, 그 다음 PDMS 몰드를 스핀 코팅한 HR-4 레진 위에 0.1 MPa의 압력으로 3분 동안 눌러서 패턴을 전사하였다. 혼성 레진 HR의 나노 패턴 형성성을 테스트하기 위하여 마스터로는 CD와 BD의 나노 패턴을 사용하였다. HR 레진의 점도는 PDMS(Sylgard 184, Dow Corning, USA)의 점도(3900 cP)에 비해 아주 낮으며, 에탄올 희석으로 더욱 낮게 조절 할 수 있어 나노구조의 패턴복제 특성을 보였다. Fig. 5(a)와 Fig. 5(b)의 AFM 이미지에서와 같이, CD로부터 패턴닝한 HR 레진은 200 nm의 높이와 1 μ m 넓이의 패턴형상을 보였으며, BD로부터 얻은 HR 레진의 패턴은 170 nm의 넓이와 23 nm의 높이 패턴형상을 보여주었다.

PDMS는 100nm 이하의 크기에서는 정확한 패턴 전사가 적합하지 않은 반면, 친수성 수지를 활용한 HR-PDMS 복합몰드는 우수한 특성을 나타내었다²⁶⁾. 단단한 HR 패턴을 PDMS 기판위에 접착하여 사용하는 HR-PDMS 복합몰드는 다음과 같이 제조하였다. HR-4 레진을 BD 마스터 위에 실란화제인 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl-trichlorosilane를 진공 상태에서 처리하고 난 후 스핀코

팅 하였다. 경화전의 HR-4층 위에 PDMS를 붓고 나서, PDMS와 HR 층의 강한 결합을 위하여 70도에서 12시간 동안 경화시켰다. 최종적으로 이중 층의 HR-PDMS 복합몰드를 BD 마스터에서 떼어내고, 후처리 과정으로 100도에서 5시간 경화하여 제조하였다.

나노 또는 마이크로 유체 채널의 제조를 위해 실리콘 마스터로부터 나노 채널 패턴의 HR-PDMS 복합몰드를 동일한 과정으로 제조하였다. 투명한 나노 또는 마이크로 유체 채널은 표면에 플라즈마 처리를 한 보통의 유리 슬라이드 위에 접합시켜 제조하였다. 모세관 흐름 현상을 확인 하기 위하여 PDMS와 PDMS-HR4 복합몰드를 사용하여 50 μ m와 10 μ m 넓이의 두 종류의 마이크로 채널을 제조 하여 채널 내의 물의 흐름을 확인하였다. 모세관 전기영동 실험(CE)은, 형광 프로브가 결합된 2종류의 DNA 혼합물 (11,500 bp, 21,226 bp) k-DNA를 HR-PDMS 마이크로 채널에 주입하여, 491 nm 파장에서 형광현미경(fluorescence microscopy)으로 CE에 의해 분리된 DNA를 관찰하였다.

PDMS보다 훨씬 월등한 HR의 패턴 전사능력을 증명하기 위하여, Fig. 8(a)에서 보여진 것처럼, 100 nm와 900 nm 높이의 weir 구조를 갖는 복잡한 나노 마스터를

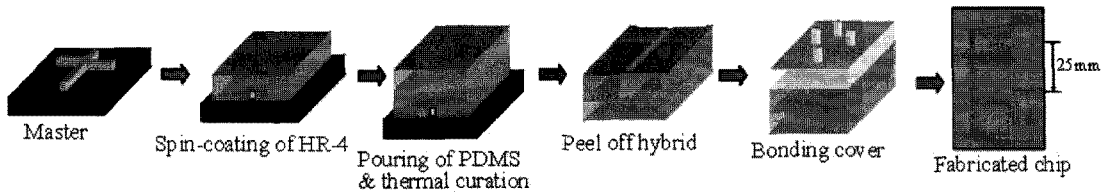


Fig. 6. Procedure for fabrication of micro-and nano-channel in the HR-PDMS composite.

사용하였다. HR-PDMS 복합몰드 패턴은 Fig. 8(b)에서 보여지는 것처럼 완벽한 나노 구조물을 보여준 반면, Fig. 8(c)에서 보여준 바와 같이, PDMS는 나노 크기의 패턴 성형성이 우수하지 못하여 나노 몰드를 만들기에 적합하지 않은 재료임을 알 수 있었다⁸⁾.

2 μ m 높이의 소수성의 PDMS 채널(Fig. 9(a))에서는 젖음성이 좋지 않아 볼록 메니스커스를 가지며, 연속적인 물의 흐름을 보이지 않는다. 반면 친수성의 HR 채널(Fig. 9(b))에서는 PDMS 표면에 비해 물에 대한 젖음성이 좋기 때문에 모세관력에 의한 오목 메니스커스를 가지며, 연속적인 물의 흐름을 보였다. 특히, 100 nm와 900 nm 높이를 가지는 weir 구조를 가지는 독특한 친수성의 HR 레진으로 제작한 모세관 전기영동 모듈에서 완충용액을 떨어뜨리면 친수성 나노채널을 따라 용액이 점점 채워지며 연속적인 흐름을 보였다.(Fig. 9(c,d,e)) 모세관 전기영동 모듈에서는 분리 영역에서 나노 구조물이 주는 흐름 저해요소에 의해 각각 다른 분자 크기의 DNA들의

다른 이동 속도에 의해 분리를 할 수 있다^{8,27)}.

20 volts DC 채널에 주입한 k-DNA 혼합시료는 채널을 따라 흐르고 491 nm 파장 하에서 형광 현미경에 의해 관찰하였다. Power supply를 이용한 DC 전기 흐름의 변화에 따라 11,500와 21,226 bps의 k-DNA 혼합물들은 3 cm에 달하는 총 분리 영역에서 저항에 의해 각각 분리되어진다. 그리하여 두 개의 다른 염기쌍 수의 k-DNA들은 젤매트릭스(gel matrix)없이 친수성 HR 레진으로 제조한 나노크기의 모세관 전기영동 모듈에서 성공적으로 분리할 수 있었다. 이로써 이온성이며 친수성인 HR 레진 물질들은 다양한 분야에 폭넓은 응용 가능성을 가지고 있는 실용적인 물질임을 입증하였다²⁷⁾.

2.5. 고체산 촉매로서의 응용(The solid acid catalytic performance)

SO₃H 작용기가 도입된 다공성 실리카는 에스테르반응에 사용할 수 있는 고체산으로 Brønsted acidity가 높

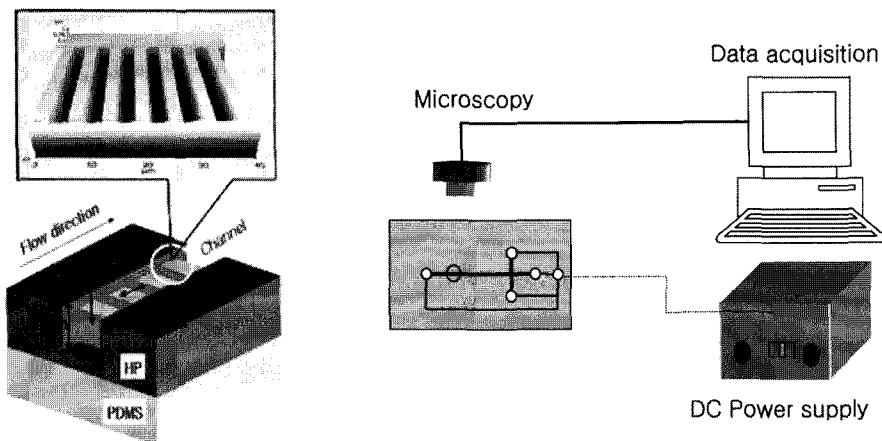


Fig. 7. (a) AFM image and schematic diagram of separation region of nano capillary electrophoresis (CE) module, (b) fabricated CE module with Pt electrode, reservoir and analysis setup.

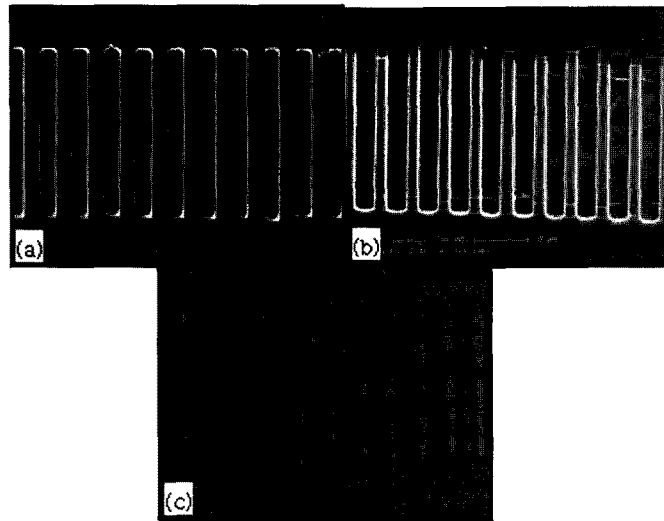


Fig. 8. (a) Master with weir structured channel pattern 30 μm of width and 100 and 900 nm of height, (b) fabricated nanoweir structures with HR resin, and (c) the defected fabricated pattern on PDMS.

다고 알려져 있다. $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ 고체산 촉매들은 대부분 두 단계의 합성과정에 의해 제조한다; 첫 번째 단계는 alkoxide 전구체를 포함한 -SH 작용기의 축합반응(co-condensation) 또는 앵커링(anchoring), 두 번째는 H_2O_2 에 의한 산화과정 또는 후개질 그래프트 과정이다. 그러나 본 재료는 다공성 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 표면에 benzene disulfonate를 포함하고 있는 한 단계 반응으로 간단하게 합성이 가능하다. 또한, 합성에서 주요한 과정은 단단한 다공성 네트워크에 두 개의 SO_3H 작용기를 함유하는 카테콜 화합

물인 Tiron이 전이 금속인 Ti과 킬레이트 반응이다. $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ 촉매의 산도는 0.01 M NaOH (aq)로 분석하였으며, INR의 산도는 0.32 meq H^+/g 에서 HR-4의 산도는 0.08 meq H^+/g 로 감소하였다. 이는 유기물의 함량이 증가함에 따라 활성기인 SO_3H 작용기의 가리움 효과에 의해 산도가 감소하는 것으로 보여진다. BET 흡착법에 의한 표면적은 INR은 313 m^2/g 이었고, HR-4는 120 m^2/g 이었다. 유기물의 함량이 증가함에 따라 표면적이 감소하는 이유는 다공성 구조 내에서 부분적으로 찌그러

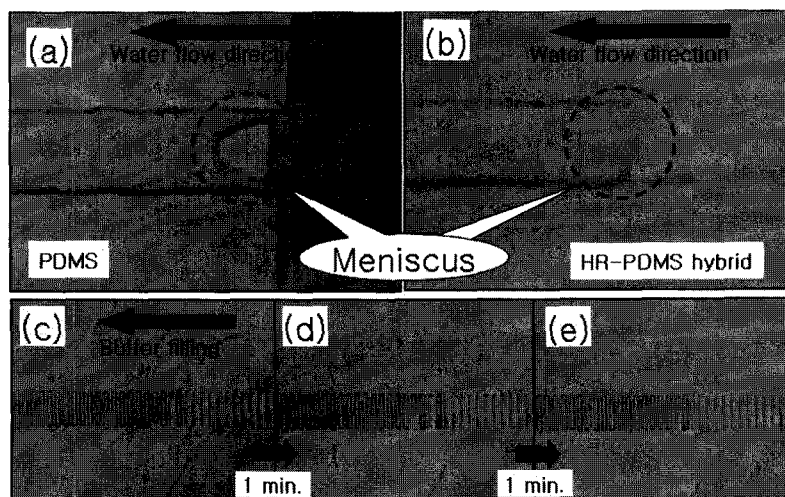


Fig. 9. (a) Flow pattern of fabricated channels with line pattern 50 μm wide and 2 μm height with PDMS and (b) HR resin, (c), (d), and (e) Buffer filling into nanochannel 100 nm of height in every 1 min, respectively.



지거나 정렬이 흐트러지기 때문이다. 에스테르 반응에서의 다공성 SiO₂-TiO₂-SO₃H의 고체산 촉매의 성능은 80도에서 아세트산과 에탄올의 반응으로 수행하였다. 높은 산도를 가지고 있는 INR의 경우에는 반응시간이 2시간 일 경우 86%의 수율과, 6시간일 경우 97%의 반응 수율 인 반면, HR-4의 경우는 6 시간의 반응에서 66%의 반응 수율을 보였다. 반응 수율은 산도 또는 카테콜의 SO₃H 작용기의 함량이 증가함에 따라 증가되는 경향을 보였다. 앞서 보고된 -SH 작용기의 산화반응으로 합성한 SiO₂-SO₃H 고체산 촉매 3.3wt%의 에스테르 반응에서 70도에서 1시간에 ~30%의 수율과 6시간에 90%의 수율을 보인 반면²⁸⁾, INR 1.3wt%의 수율은 6시간에 97%로 앞서 보고된 촉매의 활성에 비해 높은 반응 수율을 보였다²⁹⁾. SiO₂-TiO₂-SO₃H의 산 촉매로써의 활성이 향상된 것은 전자주개(electron withdrawing)로 작용하는 페닐 작용기인 카테콜의 산도(acid strength)가 증가 되었을 뿐 아니라 한 분자의 카테콜 화합물에 있는 두 개의 SO₃H 작용기에 의한 큰 기공으로 인해 산밀도가 증가 되었기 때문이다. 또한, 킬레이트화된 benzene disulfonic acid가 초친수성이므로 촉매반응에서 발생하는 물의 흡수를 극대화시켜 에스테르 반응을 촉진 시키기 때문이다.

3. 맺음말

친수성 SiO₂-TiO₂ 유무기 혼성 수지는 각종 재료와 계면에 이온성뿐 아니라 친수성 기능을 부여하기 위해 Ti-카테콜 결합의 단순한 반응으로 친수성 SiO₂-TiO₂계 무기고분자 수지의 개발 방법에 관한 것으로 실리카-금속산화물과 유기화합물들이 혼합된 새로운 유무기 혼성재료이다. 친수성 SiO₂-TiO₂계 혼성 수지 용액은 카테콜 화합물의 SO₃H 작용기와 유기성분(MPTMS와 PEG-DMA)의 비율 조절을 통해 친수성 및 혼화성의 물성 조절이 가능하다. 계면과의 접착성을 강화하기 위한 유기결합제와 열 혹은 자외선 경화성 유기고분자를 포함한 친수성 용액은 용액의 점도가 낮아 다른 재료와의 혼합뿐 만 아니라 액상 코팅법으로 유리, 실리콘웨이퍼, 플라스틱 기판에 내구성이 우수한 친수성 코팅박막을 형성하

여 다양하게 활용이 가능하다. 이들 SiO₂-TiO₂ 유무기 혼성 레진들은 아주 우수한 내구성과 다양한 기질에 대해 우수한 표면 점착성을 지니며, 이온성과 친수성 표면을 조절하는 성능을 보였다. 혼성 수지 필름은 피브리노겐(fibrinogen)의 비특이적 흡착에 높은 비흡착성을 보이며, 표피포도상구균, 황색포도상구균, 장구균, 녹농균과 대장균과 같은 병원성균(bacterial pathogens)의 부착에도 높은 비흡착성을 보였다. 또한, HEP-2 cell 흡착에 있어서는 아주 우수한 생체적합성을 보였다. 이러한 SiO₂-TiO₂ 유무기 혼성 레진은 생체의료용 소자와 바이오센서를 포함한 바이오분야 연구에 유용한 재료임을 입증하였다. 새로운 친수성 HR 레진은 170 nm 이하의 다양한 마스터의 나노크기 패턴 복제에도 유용하였다. 친수성 소재의 HR 마이크로와 나노 유체소자는 어떤 표면처리도 없이 수용성계에서 우수한 흐름을 보여주었으며, 미세관 전기영동에 의한 DNA 혼합물을 젤매트릭스 없이 훌륭하게 분리하였다. 특히 다공성의 SiO₂-TiO₂-SO₃H는 에스테르 반응에서 산 촉매로써 작용하여 친환경적인 고체산으로 유용하게 활용될 수 있으며, 또한 우세한 촉매의 활성은 전자 주개인 페닐 작용기에 의해 -SO₃H의 산의 강도를 더욱 촉진 시킨 것이다. 본 연구에서 개발된 새로운 친수성 SiO₂-TiO₂ 혼성 물질은 향후 다양한 Ti-카테콜 화합물에 적용하여 MEMS/NEMS 소자, 멤브레인, 연료 전지를 비롯한 다양한 분야에 폭넓은 응용이 기대된다.

참고문헌

1. T-L. Sun, G-J. Wang, L. Feng, B-Q. Liu, Y-M. Ma, L. Jiang, and D-B. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43** 357 (2004).
2. D. Ren, X. Cui, J. Shen, Q. Zhang, X. Yang, Z. Zhang, and L. Ming, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **29** 131 (2004).
3. F-C. Cebeci, Z. Wu, L. Zhai, R-E. Cohen, and M-F. Rubner, *Langmuir*, **22** 2856 (2006).
4. B-D. Ratner, F-J. Schoen, A-S. Hoffman, and J-E. Lemons, *Biomaterials science, An Introduction to Materials in Medicine*, Elsevier, New York, 2004.
5. P-N. Kim, B-K. Lee, H-Y. Lee, T. Kawai, and K-Y. Suh, *Adv. Mater.*, **20** 31 (2008).
6. X. Yu, D. Zhang, T. Li, L. Hao, and X. Li, *Sensors*

Actuator A, **108** 103 (2008).

7. X. Zhang and S-J. Haswell, *MRS. Bull.*, **31** 95 (2006).
8. P-N. Kim, S-E. Lee, H-S. Jung, H-Y. Lee, T. Kawai, and K-Y. Suh, *Lab Chip*, **6** 54 (2006).
9. Y. Berdichevsky, J. Khandurian, A. Guttman, and Y-H. Lo, *Sensors Actuator B*, **97** 402 (2003).
10. L-Y. Hong, G. Kim, T. Lee, J. Jung, D-P. Kim, H. Kim, I-J. Kim, J-R. Kim, and M. Ree, *Biomaterials*, **31** 2517-2525 (2010).
11. S. Belin, L-R-B. Santos, V. Briois, A. Lusvardi, C-V. Santilli, S-H. Pulcinelli, T. Chartier, and A. Larbot, *Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **216** 195 (2003).
12. L-Y. Hong, Y-S. Cho, and D-P. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11** 275 (2005).
13. C. Li and G-L. Wilkes, *Chem. Mat.*, **13** 3663 (2001).
14. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G-H. Fredrickson, B-F. Chmelka, and G-D. Stucky, *Science*, **279** 548 (1998).
15. J. Dankert, A. H. Hogt, and J. Feijen, *CRC. Crit. Rev. Biocomp.*, **2** 219 (1986).
16. R. G. Chapman, E. Ostuni, S. Takayama, R. E. Holmlin, L. Yan, and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** 8303 (2000).
17. W. E. Stamm, *Ann. Intern. Med.*, **89** 764 (1978).
18. L-Y. Hong, T-H. Yoon, H. I. Ryoo, S-H. Jung, and D-P. Kim, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **57** 279 (2011).
19. B. D. Ratner, *Biomaterials Science: an Introduction to Materials in Medicine*, p. 104-6, New York, Elsevier; 2004.
20. M. A. Hiortso, *Cell Adhesion: Fundamentals and Biotechnological Applications*, p.61-101, New York, Marcel Dekker Publishing, 1995.
21. N. G. Maroudas, *J. Cell. Physiol.*, **90** [3] 511 (1977).
22. H. M. Evans and W. Schulemann, *Science*, **39** 443 (1914).
23. A. M. Pappenheimer, *J. Exp. Med.*, **25** [5] 633 (1917).
24. S. V. Fulzele, P. M. Satturwar, and A. K. Dorle, *Eur. J. Pharm. Sci.*, **20** 53 (2003).
25. P. Watts and S-J. Haswell, *Chem. Eng. Technol.*, **28** 290 (2005).
26. B-K. Lee, L-Y. Hong, H-Y. Lee, D-P. Kim, and T. Kawai, *Langmuir*, **25** 11768 (2009).
27. T-H. Yoon, L-Y. Hong, M. Lee, J-K. Lee, and D-P. Kim, *Anal Chem.*, **83** [6] 1901 (2011).
28. Q. Yang, M-P. Kapoor, S. Inagaki, N. Shirokura, J-N. Kondo, and K. Domen, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **230** 85 (2005).

●● 홍난영



- 1990년 전남대학교 화학과 이학사
- 1992년 전남대학교 화학과 이학석사
- 1996년 전남대학교 화학과 이학박사
- 2002년~2008년 충남대학교 신소재연구소 전임연구교수
- 2008년~현재 충남대학교 바이오응용화학연구소 전임연구교수

●● 윤태호



- 1994년 충남대학교 화학공학과 공학사
- 1996년 충남대학교 화학공학전공 공학석사
- 2004년 충남대학교 화학공학전공 공학박사
- 2004년~2005년 University of Dortmund, Dept. Chem. Eng., Post doc.
- 2005년~2011년 충남대학교 신소재연구소 전임연구교수
- 2011년~현재 한국전자통신연구원 중소기업협력팀 선임연구원

●● 유향임



- 1989년 인하대학교 화학과
- 1992년 서강대학교 화학과 이학석사
- 2011년 충남대학교 공업화학전공 공학박사
- 2011년 3월~현재 충남대학교 미세유체응용화학 연구소 박사 후 연구원

●● 김동표



- 1985년 서강대학교 화학과 이학사
- 1986년 서강대학교 화학과 이학석사
- 1991년 Temple University 화학과 이학박사 (재료화학)
- 1993년~1995년 한국화학연구소, 무기소재부 선임연구원
- 1995년~현재 충남대학교 정밀응용화학과 교수