

• 研究论文 •

基于新型 DNA 金属化工艺银纳米线的制备

周清华^a 王英^{*,a} 刘强^b 张亚非^a

(^a上海交通大学微纳科学技术研究院 微米/纳米加工技术国家级重点实验室
薄膜与微细技术教育部重点实验室 上海 200030)

(^b上海交通大学 DNA 计算机交叉团队 上海交通大学 Bio-X 中心 上海 200030)

摘要 随着 DNA 金属化工艺逐渐发展, 以 DNA 为模板进行金属纳米线的制备, 使得生物与微细加工技术的结合变得可能. 我们将 DNA 模板金属化工艺加以改进, 利用半导体材料——硅作为样品衬底, 并在硅片上利用 Parafilm 疏水膜斜向拉伸排列 DNA 分子, 采用化学还原反应, 成功地进行了银纳米线的制备. 改进后的金属化工艺对 DNA 分子金属化程度较好, 而且制备出了金属纳米网状结构. 基于 DNA 构筑复杂纳米图形的实现, 进行相关的金属化, 有望构筑纳米集成电路.

关键词 DNA 金属化; 拉伸排列; Parafilm; 金属纳米线

DNA-Templated Construction of Ag Nanowires via a Novel Metallization Process

ZHOU, Qing-Hua^a WANG, Ying^{*,a} LIU, Qiang^b ZHANG, Ya-Fei^a

(^a Key Laboratory for Thin Film and Microfabrication Technology of Ministry of Education and National Key Laboratory of Micro/Nano Fabrication Technology, Research Institute of Micro/Nano Science and Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

(^b Bio-X DNA Computer Consortium, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

Abstract Metallization processes of DNA have been developing quickly, and DNA-templated construction of nanowires provides a possibility of the combination of biology and micro/nano fabrication. In this article, the traditional DNA elongating and metallization process was improved by the use of semiconductor material—silicon as the sample substrate. The good linear DNA was achieved by tilted elongation method. The novel metallization process proves to be a good method for fabrication of metal nanowires and nano networks on DNA. With the accomplishment of difficult nano-patterns by DNA construction, sequential metallization can be carried out and nano integrate circuits constructed in the future.

Keywords DNA metallization; elongated alignment; Parafilm; metal nanowire

近年来, 纳米器件迅速发展, 一维纳米线在构筑纳米器件中起到了非常重要的作用. DNA 分子具有构建纳米电子器件的巨大潜力, 为纳米技术与生物的结合奠定了基础. 以 DNA 金属化工艺为基础, 结合微细加工技术, 通过进一步的自组装和自识别技术, 将会在构建纳

米电子器件领域具有很广阔的发展前景.

众所周知, DNA 本身的导电性较弱, 但是, 随着以生物分子作为沉积、组装以及图形化无机纳米粒子模板工艺的逐渐实现, 就使得利用线性结构的 DNA 分子来制备金属纳米线或者金属纳米团簇链变得可能. 因此,

* E-mail: wangying@sjtu.edu.cn

Received November 11, 2007; revised January 30, 2008; accepted May 7, 2008.

国家重点基础研究 973 计划(No. 2006CB300406)、国家自然科学基金(No. 50272039)、上海市科委交叉领域创新团队专项课题(No. 03DZ14025)和上海市自然科学基金(No. 06ZR14047)资助项目.

以 DNA 分子作为模板, 通过金属化工艺制备出金属纳米线, 不但可以提高 DNA 分子的电导性能, 而且可以作为纳米互连, 有望构筑以 DNA 为模板的纳米器件甚至纳米集成电路^[1].

基于 DNA 金属化工艺制备纳米线的方法主要采用模板法, 以 DNA 为模板在云母基底表面制备金、银、铜以及钯金属纳米线的工作已有报道^[2-9], 而金属纳米线的获得大多是通过化学方法制备的. 众所周知, DNA 的金属化是以 DNA 分子的拉伸排列为前提的, 所以 DNA 的拉伸程度直接影响到金属化效果的好坏. 目前, 拉伸 DNA 分子的方法较多, 有动态分子梳法、液流操纵法、离心法、LB 拉膜法等^[10-12]. 以云母为衬底的 DNA 排列工艺已经相当成熟^[13], 在其它的衬底, 诸如硅、聚合物衬底上也有 DNA 排列的^[14-16], 但是相对较少. 一般来讲, 这种基于硅衬底上的 DNA 分子排列, 通常都会在硅表面沉积一些诸如聚苯乙烯、乙烯基化合物等的覆盖层, 而对 DNA 分子的拉伸则主要采用分子梳方法^[17]. 由于硅晶片(wafer)表面平整度和洁净程度远远不及云母的解理面, 因此在硅上直接进行 DNA 分子的拉伸研究非常少见^[18,19]. 在微细加工领域, 硅材料仍将会占主导地位, 因此, 在硅衬底上进行 DNA 的金属化, 更加有利于后续的测试和应用. 本文将常见的 DNA 拉伸排列工艺加以改进, 在没有覆盖层的洁净硅片上排布 DNA, 然后采用新型的 Parafilm 疏水膜斜向拉伸法对硅基底上 DNA 拉伸排列, 结合微细加工技术, 通过化学方法进行金属化, 在硅衬底上成功地制备出了连续、均一的银纳米线.

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

实验所用的单链 λ DNA (λ -ssDNA) 和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APS)从 Sigma 公司购入, 丙酮、硫酸、双氧水、氨水、甲醛、CsNO₃、AgNO₃ 等试剂从上海国药集团购入, 所用试剂都为分析纯. 实验用水为去离子水. 干燥气体为 99% 的高纯度压缩氮气. 上海原子核物理研究所提供的原子力显微镜 AFM, 为美国 Digital 公司生产的 Nanoscope IIIa 系统, 扫描电子显微镜(SEM)由上海交通大学分析测试中心提供, 型号为 SEMS-1250.

1.2 衬底制备

本实验中, 选择单面抛光的新硅片, 切成约 8 mm × 8 mm 的方形, 将其浸泡在丙酮溶液中 10 min, 然后在超声机中处理 10 min. 其次, 将硫酸和双氧水按照体积比 1 : 1 混合, 将处理过的硅片在上述热的混合溶液中处理 20 min. 最后, 用超纯水彻底冲洗衬底, 氮气中

干燥.

1.3 DNA 分子的拉伸排列

将 λ -ssDNA 溶液配制成实验所需浓度, 震荡摇匀. 在 Parafilm 上滴加 APS 溶液若干滴, 将硅片以一端先接触的方式慢慢盖在上面, 使 APS 溶液充分铺展; 5~10 min 后, 用镊子夹住硅片一边与 Parafilm 成一定的角度, 斜向轻轻揭开, 用纯水冲洗, 氮气中干燥. 接下来, 在处理好的硅片上滴上 1~5 μ L λ -ssDNA 溶液, 慢慢盖在 Parafilm 上, 使 DNA 溶液充分铺展, 最后, 用纯水冲洗, 氮气中干燥.

1.4 金属化工艺

选用上述经过 Parafilm 拉伸处理过的 λ -ssDNA 样品, 在 10 mmol/L 的 CsNO₃ 溶液中处理样品 30 min 后, 将样品置于 10% 的氨水、10 mmol/L 的 CsNO₃ 以及 0.1 mmol/L 的 AgNO₃ 组成的混合溶液中 30 min, 取出后, 将衬底用 10 mmol/L 的 CsNO₃ 冲洗 5~10 s; 最后, 将衬底在新制备的 10% 的氨水、10 mmol/L 的 CsNO₃、10% 的甲醛混合溶液中处理 5 min.

2 结果与讨论

2.1 DNA 分子的斜向拉伸

本实验我们采用了新型的 Parafilm 疏水膜斜向拉伸方法. 由于该实验的 DNA 分子是排列在硅衬底上的, 所以为了得到较为理想的拉伸效果, 我们将常见的 DNA 拉伸方法进行了实验对比. 进行了离心法、LB 拉膜法以及 Parafilm 疏水膜拉伸法的对比, 从实验结果来看, Parafilm 疏水膜拉伸方法更加适宜于硅衬底上 DNA 分子的拉伸排列. 而且, 在拉伸时, 将 Parafilm 疏水膜与排列了 DNA 分子的衬底倾斜一个角度, 可以得到比普通的平行拉伸更好的效果.

2.1.1 0.1 mg/L DNA 的斜向拉伸

图 1 就是用这种新型的 Parafilm 斜向拉伸方法制备出的 0.1 mg/L 浓度的单一 DNA 分子 AFM 图, 从图中可以看出, 在硅衬底上大面积的 DNA 分子被较好地拉伸开来, 其形貌按线性分布, 而且团聚的 DNA 较少, 拉伸后的 DNA 分子长度可以达到几个微米. 如图中箭头所示. 从中我们可以得出结论: 这种 Parafilm 疏水膜斜向拉伸方法可以将硅片上排列的 DNA 分子较好地拉伸开.

2.1.2 0.5 mg/L DNA 的斜向拉伸

图 2 就是用这种新型的 Parafilm 斜向拉伸方法制备出的 0.5 mg/L 浓度的单一 DNA 分子 AFM 图, 从图中可以看出, 在硅衬底上大面积的 DNA 分子也被较好地拉伸开来, 由图可知, 在 DNA 浓度加大后, DNA 进一步被

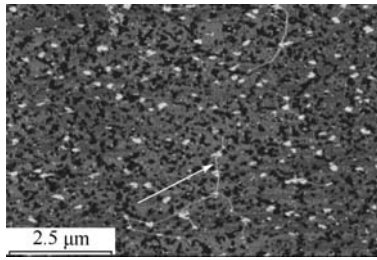


图 1 Parafilm 拉伸 0.1 mg/L DNA 金属化前的 AFM 图
Figure 1 AFM image of alignment of 0.1 mg/L single DNA elongated with Parafilm

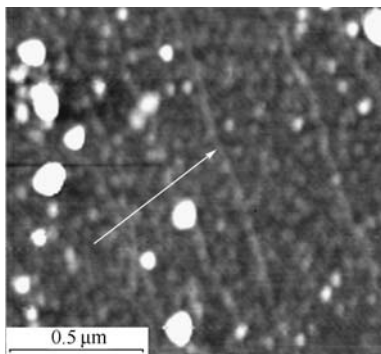


图 2 用 Parafilm 拉伸后单一 0.5 mg/L DNA 分子 AFM 图
Figure 2 AFM image of alignment of 0.5 mg/L single DNA elongated with Parafilm

很好地拉伸开来, 并且平行地呈线性排列, 团聚的部分更少, 拉伸后的 DNA 分子长度可以达到几个微米. 与 0.1 mg/L 的 DNA 拉伸图形进行分析可知, 当 DNA 浓度较低时, 硅片上的 DNA 尽管进行了拉伸, 但是因为分布较少, 所以无法反映整体形貌; 当 DNA 的浓度增加后, 拉伸后的现象非常直观, 如图中箭头所示, 呈现了平行的纤维状排列. 因此, 再次证明了本实验的 Parafilm 疏水膜斜向拉伸方法较适宜于硅片上的 DNA 拉伸排列.

2.1.3 1 mg/L DNA 的斜向拉伸

由于 DNA 分子极易团聚, 当 DNA 浓度加大时, 就更加不易将其拉伸开来. 为了进一步证实斜向拉伸法的效果, 我们进行了较大浓度的 DNA 分子的拉伸排列. 图 3 就是 Parafilm 拉伸的 1 mg/L 浓度的 DNA 分子 AFM 图, 由于 DNA 分子浓度变大, 拉伸排列后, 从 AFM 测试图形中我们看到, 在硅片上形成了排列均匀的网格状结构. 从这些网状结构的表面形貌可以看到一个个类似“蜂窝”的结构, 而且大小分布较为均匀, 如图中箭头所示. 与前面较低浓度的 DNA 拉伸相比较, 增大了 DNA 浓度, 使得拉伸后的 DNA 相互交错, 于是形成了这种网络交错的结构. 显然, 利用我们实验所采用的新型的 Parafilm 疏水膜斜向拉伸处理方法, 对单一 DNA 分子的

拉伸效果较好, 这一点在前面的实验中也得到了证实.

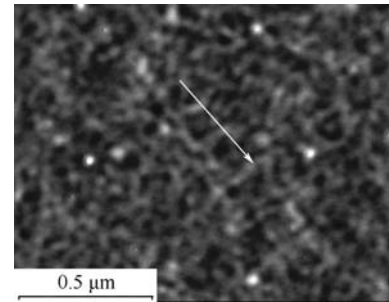


图 3 Parafilm 拉伸 1 mg/L DNA 金属化前的 AFM 图
Figure 3 AFM image of alignment of 1 mg/L DNA elongated with Parafilm

根据分析, 我们认为在斜向拉伸的过程中, 当用 Parafilm 倾斜一个角度进行拉伸时, 由于 Parafilm 膜具有独特的柔韧性和疏水性, 使得附着在 Parafilm 上的 DNA 液滴与衬底表面间形成类似的“弯月面”, 而这个“弯月面”就会对水珠状内部的 DNA 液滴提供一个回复力, 从而加大了对 DNA 分子的拉伸作用; 因此使斜向拉伸可以将 DNA 分子更好地拉伸开来.

2.2 基于 DNA 模板的银金属化

2.2.1 0.1 mg/L DNA 的银金属化

将 0.1 mg/L 拉伸后的 DNA 进行金属化, 实验方法见 1.4 节, 图 4 是拉伸的 0.1 mg/L 浓度的单一 DNA 分子银金属化后的 AFM 图形. 从图中可以看到, 拉伸后的 DNA 经过金属化后, 在其表面包裹了一层圆形的颗粒状物质. 如图中箭头所示. 在样品表面的大范围上都以这种形貌分布, 表明银纳米粒子在 DNA 表面形成. 原理在于, 在金属化制备工艺中, 银离子与 DNA 中带负电的磷酸盐骨架静电结合, 与核酸基处于同一列位置, 经过化学还原反应过程, 银纳米线就会在 DNA 分子的表面生成. 从而制备出了连续的、较为均一的银纳

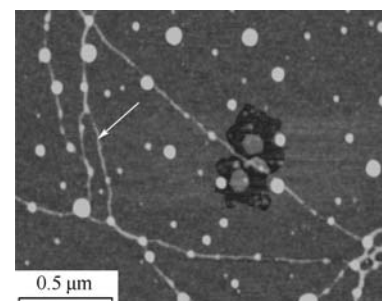


图 4 用 Parafilm 拉伸后 0.1 mg/L DNA 银金属化后的 AFM 图 (深色部分高度在 10 nm 以上)

Figure 4 AFM image of 0.1 mg/L DNA-Ag metallization elongated with Parafilm (Scale height of the dark section is above 10 nm)

米粒子线. 此外, 由图4我们可以看到, 除了DNA分子的表面之外, 在硅片表面也有部分银纳米粒子形成, 这是因为金属银粒子在衬底上不可避免地会发生沉积. 通过金属化前后 AFM 测试图形的对比, 直接证明了本实验中, DNA 分子在经过较好的拉伸排列后, 取得了较为满意的金属化结果.

由于金属化后银粒子的直径较大, 因此我们对样品进行 SEM 测试, 图 5a 就是 16 万倍数下, 对拉伸的 0.1 mg/L DNA 分子生成的银纳米线的测试图形, 观察图形可以发现, 金属化后, 在 DNA 分子的表面包裹上了一层发亮的颗粒状物体, 其直径可以达到 30 nm. 在扫描电子显微镜中, 由于 DNA 本身的不良导电性, 会影响到测试结果, 所以观察不到这个间隙结构中 DNA 分子的存在. 对此图形进行 EDX 分析, 如图 5 右边图形示, 可以证实此白色颗粒状物质为金属银. 图 5b 的结果更加有力地证明了本实验中新型的 DNA 金属化方法较适宜于硅衬底, 而且可以制备出较为连续、均一的金属银纳米粒子线.

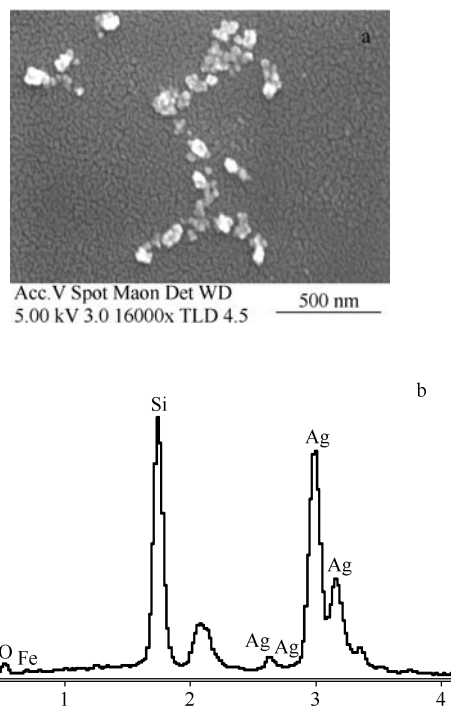


图5 用Parafilm拉伸后的 0.1 mg/L DNA 银纳米线SEM图(a)与EDX分析结果(b)

Figure 5 SEM image of Ag metallization of 0.1 mg/L DNA elongated with Parafilm (a) and energy dispersive X-ray analysis results (b)

2.2.2 1 mg/L 的 DNA 的金属化

利用与 2.2.1 节相同的金属化步骤对上述 Parafilm 斜向拉伸后的 1 mg/L 的 DNA 样品进行银金属化, 得到

了金属化后 1 mg/L 浓度的 DNA 分子, 如图 6 所示. 从图中可以看出, 样品表面仍然可以清晰地看到网格分布, 而且在网格状的 DNA 表面均匀包裹了一层发亮的圆形颗粒. 如图中箭头所示. 经过金属化后, 拉伸的 DNA 的网格状形貌没有被破坏, 在蜂窝状的结构上附着了分布较为均匀的亮色颗粒状物质. 整体形貌比较直观. 同样通过EDX分析, 可以确定这种圆形颗粒为金属银. 从而说明, 对较大浓度的DNA分子, 采用本实验的新型DNA斜向拉伸和金属化方法也可以达到预期的金属化效果.

从图7的三维立体结构分析图形中可以清楚地看出这种网格排列.

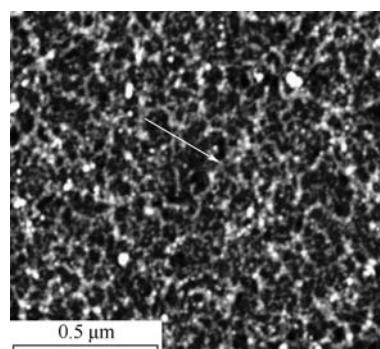


图6 Parafilm 处理过的 1 mg/L 的 DNA 银金属化 AFM 图(金属粒子高度在 15 nm 以上)

Figure 6 AFM image of 1 mg/L DNA-Ag metallization elongated with Parafilm (Scale height of the metal grain is above 15 nm)

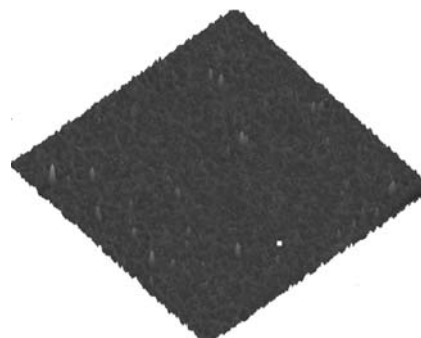


图7 Parafilm 处理过的 1 mg/L 的 DNA 银金属化 AFM 三维图(高度为 15 nm 级)

Figure 7 Three dimension AFM figure of 1 mg/L DNA-Ag metallization elongated with Parafilm (Scale height of the metal grain is above 15 nm)

3 结论

我们选用半导体材料硅作为制备样品的衬底, 使后续的 SEM、EDX 测试变得可行; 采用了新型的 Parafilm 疏水膜斜向拉伸 DNA 分子的拉伸排列工艺, 在不同的

DNA分子浓度下, 都可以取得较好的拉伸排列结果, 而在后续的金属化工艺中, 制备出了图形较为直观的银纳米粒子线.

目前来讲, 利用 DNA 分子构筑复杂纳米图形的技术已经逐渐发展起来^[20,21], 随着生物技术与微细加工技术的结合, 实现 DNA 分子复杂纳米图形金属化的可行性越来越高. 在此基础上, 有望制备出电导性较好的分子导线, 从而为探索利用生物分子导线构建纳米集成电路提供广阔的发展前景.

References

- 1 Stoltenberg, R. M.; Woolley, A. T. *Biomed. Microdevices* **2004**, 6(2), 105.
- 2 Patolsky, F.; Weizmann, Y.; Lioubashevski, O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41(13), 2323.
- 3 Braun, E.; Eiche, Y.; Sivan, U. *Nature* **1998**, 391, 775.
- 4 Monson, C. F.; Woolley, A. T. *Nano Lett.* **2003**, 3(3), 359.
- 5 Richter, J.; Merting, M.; Pompe, W. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78(4), 536.
- 6 Chan, T. F.; Ha, C.; Phong, A. *Nucleic Acids Res.* **2006**, 34(17), e113.
- 7 Michalet, X.; Ekong, R.; Fougères, F. *Science* **1997**, 277(5), 1518.
- 8 Yang, T.; Wei, G.; Niu, L.; Li, Z. *Chem. J. Chin. Univ.* **2006**, 27(6), 1126 (in Chinese).
- 9 Zhang, X. D.; Jin, J.; Yang, W. S. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60(3), 532 (in Chinese). (张晓东, 靳健, 杨文胜, 化学学报, **2002**, 60(3), 532.)
- 10 Jing, J.; Reed, J.; Huang, J. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **1998**, 95, 8046.
- 11 Yang, H. S.; An, H. J.; Li, Y. F. *Eur. Food Res. Technol.* **2006**, 223, 78.
- 12 Ijiro, K.; Matsuo, Y.; Shimmura, M. *Nucleic Acids Res. Suppl.* **2003**, 3, 47.
- 13 Hu, J.; Zhang, Y.; Gao, H.-B. *Nano Lett.* **2002**, 2(1), 56.
- 14 Aherne, D.; Satti, A.; Fitzmaurice, D. *Nano Technology* **2007**, 18, 125205.
- 15 Klein, D. C. G.; Gurevich, L.; Janssen, J. W. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78(16), 2396.
- 16 Bension, D.; Simon, A. J.; Croquette, V. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74(23), 4754.
- 17 Bension, A.; Simon, A.; Chiffaudel, A. *Science* **1994**, 265(5181), 2096.
- 18 Minjun, S.; Chilwoo, K.; Seong, K. K. *Nano Lett.* **2006**, 6(7), 1334.
- 19 Minjung, S.; Taekeun, K.; Chilwoo, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, 45(3B), 2076.
- 20 Le, J. D.; Pinto, Y.; Seeman, N. C. *Nano Lett.* **2004**, 12, 2343.
- 21 Rothmund, P. W. K. *Nature* **2006**, 440, 297.

(A0711035 CHEN, J. X.)