

자기조립 단분자막

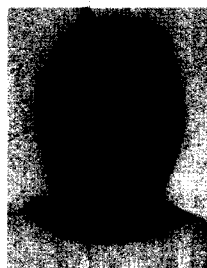
박경선 · 이보현 · 성명모

1. 서론

자기조립 단분자막 (self-assembled monolayers, SAMs)은 주어진 기질의 표면에 자발적으로 입혀진 규칙적으로 잘 정렬된 유기 분자막이다 (그림 1). SAMs의 제조에 이용되는 계면 활성제 분자는 그림 2에서 보여주듯이 세 개의 부분으로 이루어져 있다. 먼저 기질과 결합하는 머리 부분의 반응기, 규칙적인 분자 막 형성을 가능하게 하는 몸통 부분의 긴 알칸사슬, 그리고 분자 막의 기능을 좌우하는 꼬리 부분의 작용기로 나누어진다. 가장 간단한 작용기로는 알킬 그룹이 있으나 분자 막에 특수한 기능을 부여하기 위해서는 여러 가지 다른 그룹들 (예: NH_2 , OH , COOH 등)이 이용되고 있다.¹

최근 20 년 동안 다양한 종류의 SAMs가 개발되고 연구되어 왔는데 이들은 기질과의 상호작용에 따라 다음과 같이 나눌 수 있다. 기질과 이온 결합을 이루는 알칸산 (alkanoic acid)으로 만들어진 SAMs, charge-transfer complex를 형성하는 유기황 (or-

ganosulfur)으로 만들어진 SAMs, 그리고 순수한 공유 결합을 이루는 유기규소 (organosilicon)로 만들어진 SAMs가 있다. SAMs는 지금도 활발하게 연구되고 있는 Langmuir-Blodgett (LB) 막과 함께 대표적인 유기 분자 막막이다. LB 막과 SAMs가 뚜렷하게 차이를 보이는 부분은 막을 형성하는 과정으로 LB 막의 경우 막을 만들기 위해서는 Langmuir trough라는 기구를 이용하여 수평 방향으로 일정한 표면 압력을 가하여 분자들을 주로 물의 표면에 이차원으로 정렬시키고 여기에 기질을 수직으로



이보현

2003 국민대학교 화학과 (학사)
2003~ 국민대학교 화학과 석사과정
현재



박경선

2003 국민대학교 화학과 (학사)
2003~ 국민대학교 화학과 석사과정
현재



성명모

1986 서울대학교 화학과 (학사)
1992 한국화학연구원 연구원
1996 University of Houston 표면화학 (박사)
1997 University of California, Berkeley (Post Doc.)
2000 한국화학연구원 선임연구원
2000~ 국민대학교 화학과 조교수
현재

Self-Assembled Monolayers (SAMs)

국민대학교 (Kyung Sun Park, Bo Hyun Lee, and Myung Mo Sung, Department of Chemistry, Kookmin University, Chongnung-dong, Songbuk-ku, Seoul 136-702, Korea) e-mail:smm@kookmin.ac.kr

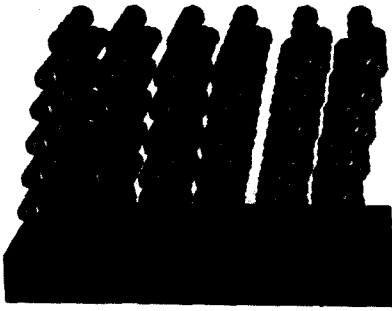


그림 1. 자기조립 단분자막 (SAMs).

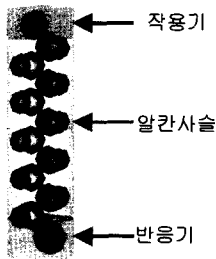


그림 2. 자기조립 단분자막 제조에 이용되는 분자의 구조.

용액에 담갔다 뺐다 하여 분자들이 기질의 표면에 막의 형태로 올라 붙게 하여야 한다. 그리고 분자 막과 기질 사이에는 이온 결합만이 존재하므로 튼튼한 분자 막이 형성되기는 어렵다. 이에 반하여 SAMs는 아무런 기구를 필요로 하지 않으며 기질의 표면과 막을 이루게 되는 분자들 사이에 직접적인 화학 결합이 있는 경우가 많아서 매우 튼튼한 분자 막을 만들 수 있다. 그리고 기질의 모양이나 크기에 영향을 받지 않아 복잡한 모양의 기질 위에서도 제조가 가능하며 대면적화에도 용이하다. 따라서 SAMs는 LB 보다 한 단계 발전한 유기 분자 박막이라 할 수 있다.

SAMs는 최근 수 십 년간 전세계적으로 많은 그룹들에 의해서 연구되어 왔고 지금은 더욱 더 많은 연구가 진행 중에 있는 매우 활발한 연구 분야이다. 초기 연구는 주로 SAMs의 화합물 개발, 형성기구나 구조 그리고 열안정성 등 기초적인 연구에²⁻⁶ 집중되어 오다가 1990년대에 들어서 보다 응용 연구 방향으로 발전해 나가고 있다. 그 대표적인 응용 분야는 표면개질, 마찰학, 화학센서, 고해상도 전사법 (high resolution lithography), 금속의 산화 방지막 등으로 매우 광범위한 분야에 SAMs가 이용되고 있다.

본 논고에서는 SAMs의 역사를 간단하게 기술하고 최근에 연구가 집중되고 있는 SAMs를 이용한 응용연구에 관해서 서술하고자 한다.

2. 자기조립 단분자막의 역사

자기조립 단분자막 (self-assembled monolayers, SAMs)은 1946년에 Bigelow, Zisman 등에 의해 처음 발표되었는데 이들은 긴 알킬기를 가진 알코올이나 카르복실산이 유리나 백금의 깨끗한 표면에 흡착되어 그 표면을 소수성 (oleophobic)으로 만들며 흡착된 분자들은 촘촘히 배열된 단분자 층임을 밝혔다.⁷ 나중에 이 실험에서 만들어진 단분자막을 자기조립 단분자막 (self-assembled monolayer, SAM)이라고 부르게 되었다. 초기에 Zisman의 연구는 크게 관심을 끌지 못했는지 그 뒤로 뚜렷한 연구가 진전되지 않았고 유사한 연구를 수행한 연구자도 거의 없었다. 그러다가 1980년에 와서야 Sagiv 등에 의해 본격적인 SAMs에 관한 연구가 시작되었다.² 이 때까지만 해도 SAMs라는 말이 제대로 정립되지 않았었다. 이 연구에서 무엇보다도 주목할 만한 것은 자기조립 반응을 일으키기 위해서 알킬트리클로로실란이 사용되었다는 점이다. 알킬트리클로로실란은 유리 표면에 흡착되어 있는 물에 의해 가수 분해되어 염소를 잃고 수산화기를 대신 갖게 된다. 그러면 이것이 유리의 표면에 존재하는 수산화기와 반응하여 튼튼한 규소-산소-알킬기의 화학 결합이 형성되고, 표면과 반응하지 않고 남은 다른 수산화기들이 축합 반응으로 물을 잃음으로써 규소-산소-규소 등의 중합 반응이 일어나 유리의 표면 위에서 분자들이 서로 단단히 결합하고 알킬기들이 한 방향으로 정렬되는 자기조립 분자막이 생긴다. 이와 같은 알킬트리클로로실란의 사용은 SAMs 분야가 많은 사람들로 부터 관심을 받게 되고 이로 인하여 발전하게 되는 계기를 가져 왔다. 1983년에 Netzer와 Sagiv는 15-헥사데세닐트리클로로실란의 SAMs를 만들고 단분자막 위쪽 끝의 이중 결합을 디보란의 수소화붕소 첨가 반응을 거쳐 최종 수산화기로 바꾸어, 그 위에 두 번째의 단분자층이 화학 결합할 수 있는 방법을 고안하였다. 이로부터 LB 막처럼 다층분자막을 만드는 것이 가능하게 되었다.

같은 해에 Nuzzo와 Allara에 의해 금 표면에 여러 가지의 이황화물이 잘 흡착된다는 사실이 밝혀지면

서 알킬트리클로로실란과는 다른 분자들의 SAMs가 시작되었다.³ Porter와 Allara 등은 1987년에 티올이 새로이 증발된 금의 표면에 SAMs를 잘 형성함을 발표하였다. 이들은 n -알칸티올인 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ 의 단분자 막을 $n=1, 3, 5, 7, 9, 11, 15, 17, 21$ 에 대하여 제조하고 이 단분자막들의 물에 대한 접촉각을 측정하였다. 그 이후로 금 표면 또는 운모에 증착된 금 표면에 황화물 및 티올의 분자를 이용한 SAMs의 제조에 대한 연구가 활기를 띠게 되어 Strong과 Whitesides의 전자 회절 연구, Bain과 Whitesides의 혼합분자막 연구가 잇달아 진행되었다. 특히 Bain과 Whitesides는 1988년에 사슬의 길이가 다른 두 가지의 알칸티올의 혼합 분자막을 금 (크롬으로 에벌 코팅해 연마한 규소 기판에 증발시킨 금) 표면에 자기 조립시키고 이들의 표면 농도의 비와 표면의 젖음성 즉, 접촉각 크기의 변화의 상관 관계를 연구하였다.

한편, 1988년에 Lee와 Mallouk 등은 규소와 금의 표면에서 잘 정렬된 지르코늄포스포네이트 (zirconium phosphonate)의 다층막을 만드는 데 성공하였다.⁸ 이들의 방법에서는 $\text{X}-(\text{CH}_2)_n-\text{PO}_3\text{H}_2$ 를 규소 또는 금 기질에 입히고 용액 중에서 ZrOCl_2 를 단분자막의 끝에 있는 $-\text{PO}_3^{2-}$ 기와 반응시켜 한 개의 지르콘 양이온이 두 개의 $-\text{PO}_3^{2-}$ 기와 결합하면 여기에 다시 1,10-decanediylbis(phosphonate) ($\text{H}_2\text{O}_3\text{PC}_{10}\text{H}_{20}\text{PO}_3\text{H}_2$, DDBP)를 첨가하여 두 개의 DDBP가 처음의 지르콘 양이온에 차례로 결합함으로써 이분자층이 생기도록 하였다. 이 과정을 거듭하면 지르코늄포스포네이트의 다층 막막이 만들어진다. 이 연구자들은 그들의 방법으로 만든 막을 LB막의 무기 유사체 (inorganic analogue)라고 불렀다.

지금까지의 연구에서는 규소 웨이퍼 위에 SAMs를 만들기 위해 비결정성 산화층이나 금을 입혀야만 하는 방법상의 제한을 피할 길이 없었다. 그러나 1995년에 Cleland, Horrocks, Houlton이 발표한 알코올의 자기조립에 의해 규소를 직접 기능화한 연구는 위와 같은 번거로움을 없애기 위한 새로운 시도라고 할 수 있다. 이들은 규소 기판의 표면에 존재하는 이산화규소 층을 녹여 깨끗하게 드러난 규소의 표면을 플루오르화암모늄 (NH_4F) 용액으로 처리하여 표면의 규소 원자에 수소 원자가 화학 결합하도록 한 후, 여러 가지의 알코올을 이와 반응시켜 규소-산소의 직접적인 화학 결합을 가지는 분자 자기조립을 성공적으로 수행하였다. 이들이 지적인 바와

같이 분자를 바탕으로 하는 전자 시스템의 개발을 위해서는 규소를 기능화 (functionalization)하는 능력이 중요하다. 그리고 벌크 규소와 자기 조립된 막 사이에 전기적인 접촉을 유지하기 위해 산화층이 없는 규소의 표면을 직접 기능화하는 것은 매우 중요한 일이다. 마찬가지로 Linford와 Chidsey 등은 수소가 흡착된 (111) 규소 웨이퍼를 기질로 쓰고 그 위에 1-알칸올을 반응시켜 알킬 단분자막을 만들었다.¹⁰ 여기서 1-알칸올들의 가열에 의해서도 알킬 단분자막이 형성되지만 이들을 과산화디아실과 함께 쓰면 자유 라디칼 개시 반응에 의해 더 질이 좋은 알킬 단분자막이 생긴다고 하였다. 과산화디아실을 쓰는 경우에는 알킨들도 알킬 단분자막을 형성한다고 한다.

3. 자기조립 단분자막의 형성 메커니즘

3.1 유기황의 자기조립 단분자막

기질과 charge-transfer complex를 형성하는 유기황 (organosulfur)으로 만들어진 SAMs는 수소가 환원되면서 제거되고 잇달아 금 표면으로 황-수소의 산화성 첨가가 일어나면서 시작된다.¹ 금 표면 위의 알칸티올의 경우 그림 3에서 보여주듯이 다음의 단계를 거쳐서 형성된다. 초기에 티올이 표면에 덮여 있는 정도가 매우 낮을 때, 티올은 유동성을 가지고 움직이다가 (A) 표면의 덮인 정도가 임계 값 이상에 도달하면 분자들이 수평방향으로 표면에 정렬되고, 불균일하게 응축이 일어난다 (B). 그 후, 티올 분자가 표면 위에 포화를 이루게 되면 (C), 표면에 수직 한 방향으로 분자들의 재배열이 일어나게 됨으로써 분자들이 조밀하게 모여 있는 상태로 상전이가 일어난다. 표면에 수직하게 형성된 조밀한 상은 표면

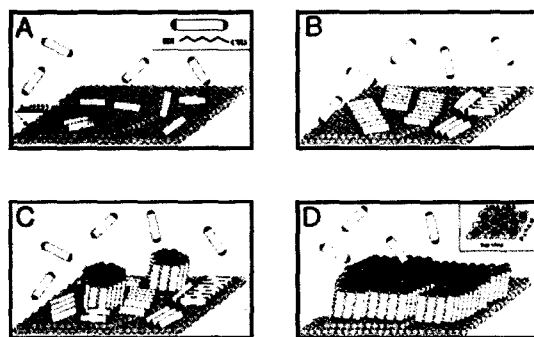


그림 3. 유기황의 자기조립 메커니즘.

이 모두 포화상태에 다 다를 때까지 계속해서 증가하여 잘 정렬된 SAMs를 형성하게 된다 (D).¹¹

3.2 알킬실란의 자기조립 단분자막

알킬트리클로로실란이 전구체 분자인 SAMs는 가수분해와 축합반응을 통해 다양한 친수성 기질 위에 알칸실록산 SAMs를 형성한다. 이 경우에 흡착은 규소-염소결합이 가수분해 되어 규소-수산화기를 형성함으로써 시작되며 이때 모든 규소-염소결합은 가수분해 된다. 이것은 SAMs 형성에 있어서 염소가 없어진 것을 관측함으로써 알 수 있다.¹² 가수분해 결과 생성된 수산화기는 인접한 분자의 수산화기와 축합반응으로 규소-산소-규소결합을 형성하게 된다. 마찬가지로 알킬실란 분자와 산화된 기질의 수산화기 또한 축합반응을 통해 기질과 분자간에 규소-산소-규소결합을 이룬다 (그림 4).

알칸실록산 SAMs의 형성단계에서 물은 매우 큰 역할을 한다.¹²⁻¹⁴ 친수성의 산화규소표면에는 얇은 물층이 존재하고 이 물층에 알킬실란 분자가 물리적인 흡착을 이룬다는 사실이 알려져 있다.^{13,14} 이 단계에서, 알킬실란 분자는 Langmuir 막의 평형상태와 유사한 높은 유동상태에 존재하게 됨으로 각각의 분자들은 축합반응을 이루기 전에 분자간 힘에 의해 가깝게 모일 수 있게 된다. 그 결과로 잘 정렬된 분자막을 만들 수 있다.^{15,16} 고품질의 알칸실록산 막을 형성하기 위해서는 적정온도가 존재하며 이 온도는 Langmuir 막의 삼중점과 유사하다는 것이 Brozoska 등에 의해 발견되었다 (그림 5).¹⁷⁻¹⁹

알킬사슬길이가 18개인 옥타데실트리클로로실란으로 이뤄진 SAMs의 경우, 16 °C 이하의 온도에서만 순수하게 아일랜드 성장을 하여 아일랜드 사이의 기질은 비어있게 되는데 이러한 성장형태는 Langmuir 막의 삼중점 아래의 기체상과 액체-응축상이

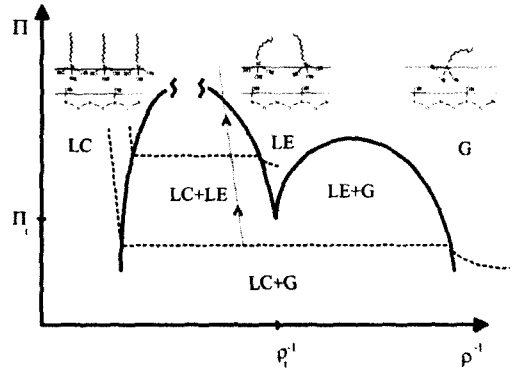


그림 5. Langmuir막의 간단한 모식도.

공존하는 영역으로 예상할 수 있다. 따라서 삼중점은 옥타데실실록세인 SAMs의 경우 약 16 °C이다. 16 °C < T < 40 °C 온도에서는 아일랜드의 성장속도가 느려지며 반면에 homogeneous 성장이 증가하여 아일랜드 사이의 기질은 옥타데실트리클로로실란 분자로 채워지게 된다. 이때의 성장 형태는 액체-확장상과 액체-응축상이 공존하는 것으로 생각할 수 있다. 마지막으로 40 °C 이상의 온도에서는 아일랜드 성장은 볼 수 없고 단지 homogeneous 성장만을 하게 된다.¹⁵

알칸실록산 SAMs와 유기황 SAMs의 형성 시, 공통적으로 유동층이 존재하며 이것은 유기 단분자막을 잘 정렬시키기 위한 필수 조건인 것으로 생각된다.¹⁶ 이러한 유동층에 대한 이해는 SAMs의 형성과정질을 제어하기에 유용하며 자기조립 과정을 이해하고 조절하는데 필수적인 부분이다.

4. 자기조립 단분자막을 이용한 나노패터닝

SAMs를 이용한 응용 연구 중 최근 들어 가장 활발하게 연구되고 있는 분야는 SAMs를 이용한 나노패터닝에 관한 것이다. 나노패터닝 기술은 반도체 소자, 센서, MicroElectroMechanical Systems (MEMS), 생명 공학 등 다양한 분야에서 필요로 하며 이를 위한 나노과학과 나노기술의 발전을 재촉하고 있다. 패터닝을 위한 전사법 (lithography)은 반도체 제조의 핵심 기술로서 최근 십 년간 눈부신 발전을 해왔으나 최근 들어 패터닝 해상도가 나노미터 크기로 줄어들면서 많은 어려움을 겪고 있다. 따라서 고해상도 전사법을 위해 폭넓은 기술이 개발되고

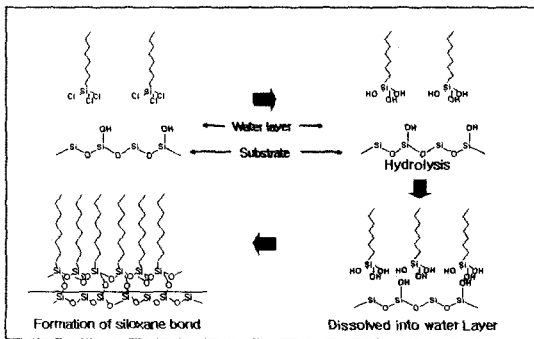


그림 4. 알킬실란의 자기조립 메커니즘.

있다. 예를 들어 deep UV ($\lambda=200\sim 290$ nm)과 extreme UV ($\lambda < 200$ nm) 전자법, 상-이동 노광 기술 (phase-shift photolithography), 전자선 기술 (electron-beam writing), 이온빔 전자법 (ion beam lithography), X-선 전자법, 주사침전자법 등을 들 수 있다. 이 같은 노력에도 불구하고 나노패터닝 기술은 장치, 시약 등의 기술비용이 크고 포토레지스트 (photoresist)로 이용되는 고분자의 한계, 그리고 느린 패터닝 속도 등 여러 가지 어려움에 부딪치고 있다. 이로 인해 새로운 미래기술은 이런 문제를 해결하는 방향으로 진행되고 있다. 1990년부터 SAMs를 이용하여 이러한 문제점들을 해결하려고 노력하였으며 그 방법들에는 고해상도 전자법을 위해 기존의 포토레지스트로 사용되던 고분자 대신에 SAMs를 사용하는 것과 SAMs를 이용한 완전히 새로운 개념의 패터닝 기술인 soft 전자법을 들 수 있다.

4.1 고해상도 전자법 (High resolution photo-lithography)

반도체 산업의 발전에 따라 반도체 소자의 초고 집적화에 대한 요구는 더욱 더 작은 크기의 패터닝 기술을 필요로 하게 되었다. 지금의 광학 전자법 (Photolithography) 경우 패터닝 크기가 ~ 100 nm 수준이 그 한계점으로 드러나고 있다. 나노미터 크기의 고해상도 전자법의 개발을 위해서는 다음과 같은 조건들을 고려해야만 한다. 첫째, 전자된 광의 해상도가 좋아야 하는 데 이것은 광의 파장이 짧을수록 좋아지므로 고해상도를 위해서는 보다 단파장의 광원을 사용해야 한다. 최근 들어 deep UV ($\lambda=200\sim 290$ nm), extreme UV ($\lambda < 200$ nm), X-ray, 전자선, 이온살 등 단파장의 광원을 사용하려는 것은 광의 해상도를 증가시키기 위해서이다. 둘째, 광의 초점거리와 포토레지스트 막의 두께가 맞아야 한다. 광의 초점 거리는 그 파장에 반비례하므로 단파장의 경우 초점 거리가 짧아지게 되며 따라서 포토레지스트의 두께도 얇아져야만 한다. 셋째로 사용하는 광에 대해 포토레지스트의 투과율이 높아야 하는데 deep UV 이하의 단 파장의 경우 나노미터 크기의 아주 얇은 유기막 만을 투과할 수 있다. 이상에서 기술한 고해상도 전자법에 필요한 조건들 때문에 발생하는 문제들을 극복하기 위해서는 매우 얇은 두께의 포토레지스트를 사용해야 하는데 감광저항체로 사용되는 고분자들이 균열 없이 잘 입혀지기 위해서는 적어도 마이크론 이상의 두께로 입혀져야 한

다. 이와 같은 문제점을 해결할 수 있는 방법으로 제시된 것이 유기 단분자막을 이용하는 것으로 LB (Langmuir-Blodgett)나 SAMs를 포토레지스트로 사용하려는 연구가 진행되어 왔다. 그러나 LB막의 경우 기질 표면과의 결합이 약해서 에칭 과정에서 쉽게 박리가 되므로 최근 들어 SAMs를 이용한 고해상도 전자법 연구가 집중되고 있다.

1990년 초에 Naval Research Laboratory (NRL)의 Calvert 그룹은 SAMs와 얇은 금속막을 이용하여 deep UV 광원으로 나노미터 크기의 패터닝을 하는데 성공하였다. 그들은 유기규소 SAMs로 균열이 없는 유기 단분자막을 만들고 deep UV와 마스크를 이용하여 선택적으로 노광을 하고 금속을 입혔다. 노광 되지 않은 부분은 금속에 반응성이 좋아서 그곳만 선택적으로 금속이 입혀지므로 플라즈마 에칭을 하면 금속이 입혀진 부분은 에칭이 되지 않고 남게 된다. 그들은 이와 같은 방법으로 400 nm 크기의 패터닝을 만드는 데 성공했다.²⁰

SAMs는 또한 전자선을 이용한 전자법의 레지스트로 많이 사용되고 있는데 1997년 Craighead와 Allara는 organosilane SAMs와 전자-선 전자법으로 25 nm 크기의 고해상도 패터닝에 성공하였다.²¹ 그들은 **그림 6**에서 보여 주듯이 옥타데실트리클로로실란을 이용하여 실리콘 산화층위에 SAMs를 만들고 전자선으로 선택적인 노광을 한 후 UV/ozone으로 잔여물을 제거했다. 그리고 플루오르화수소 (HF)로 에칭을 하면 유기막이 제거된 부분의 산화막만을

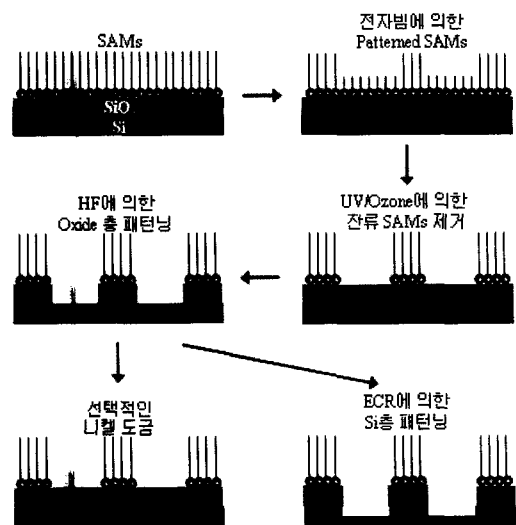


그림 6. SAMs와 전자선을 이용한 나노패터닝.

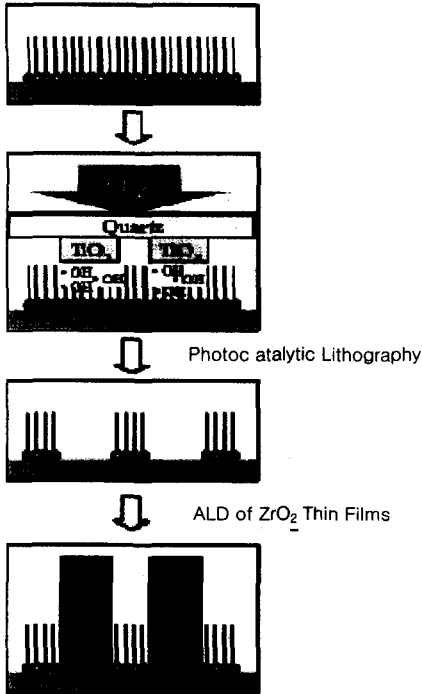


그림 7. 고해상도전사 기술의 모식도.

제거할 수 있다. 여기에 니켈을 입히면 산화막이 제거된 부분만 선택적으로 니켈이 입혀진다.

새로운 고해상도 전사 (high resolution photo-lithography) 기술로는 그림 7에서 보듯이 TiO₂ 광촉매 효과를 이용하는 방법이 있다. 이 기술은 광원의 파장과 무관하게 고해상도 패터닝이 가능한 새로운 전사 방법이다. TiO₂ 광촉매는 UV(254 nm)에서 활성산소를 매우 효율적으로 생성하므로 이를 이용하면 SAMs를 쉽게 분해할 수 있다. TiO₂ mask에서 만들어진 활성산소는 SAMs를 효과적으로 분해하여 분자막을 패터닝시킨다. 여기에 선택적 박막 성장 방법인 원자층 성장 (Atomic Layer Deposition, ALD)을 이용하면 bottom-up 방식으로 패터닝된 박막을 제조할 수 있다. 그림 8은 이와 같은 방법으로 산화지르코늄박막을 증착시킨 것을 나타낸다.²²

4.2 Soft 전사법인 미세접촉인쇄 (Microcontact Printing- μ CP)

1990년 초부터 Harvard 대학의 Whitesides 교수는 미세접촉인쇄 (microcontact printing- μ CP)와 미세주물 (micromolding)를 “soft 전사법 (soft lithography)”방법으로 정의하고 많은 독보적인 연

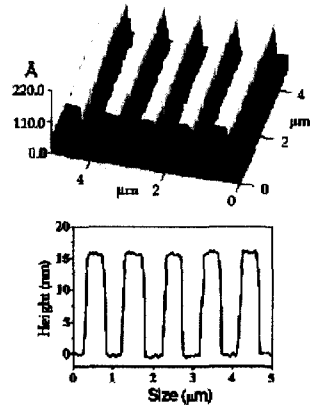


그림 8. 패터닝 된 ZrO₂ 박막.

구 결과들을 발표하였다.²⁵ “Soft lithography” 방법은 soft한 유기물질 (작용기를 갖는 알칸과 고분자 물질)을 사용하여 기존의 광전사법 (photolithography)에서 사용하는 복잡한 장치를 사용하지 않고 형상 (pattern)이나 구조물을 만드는 새로운 전사법을 말한다. 따라서 장단점의 측면에서 다른 기술과 큰 차이를 보인다. 현재 이 기술은 사실상 개발 단계이지만 빠르고 값싸게 나노 또는 마이크로 크기의 형상과 구조물을 제작하기에 용이하다.

미세접촉인쇄는 원하는 구조로 형상화된 고무도장에 SAMs 잉크를 묻혀 접촉에 의해 고체 기질의 표면에 옮긴 후 선택적 에칭을 통하여 기질을 패터닝하는 기술이다. 먼저 규소 기판에 기존의 광학전사법을 이용하여 원하는 구조의 형상을 만든 후 보통 폴리다이메틸실록산 (polydimethylsiloxane-PDMS)으로 만든 탄성중합체 (elastomer)를 부어서 원하는 모양의 도장을 제작한다. 이상과 같이 제작한 고무도장에 알칸티올과 같이 SAMs를 제조할 수 있는 분자화합물 용액을 묻혀 접촉에 의해 금 또는 은과 같은 기질 표면에 옮기면 그림 9에서 보듯이 기질 표면에 패터닝된 SAMs가 만들어진다.

미세접촉인쇄는 (i) 알칸티올레이트 (alkanethiolate)를 금, 은, 구리, GaAs에 적용한 경우 (그림 10(a)),²³ (ii) 유리, 규소/산화규소, 고분자 등에 알칸실록산 (alkanesiloxane)을 적용한 예 (그림 10(b)),²⁴ (iii) 금속의 산화막 위에 카르복실 (carboxylic)이나 히드록사믹산 (hydroxamic acid)를 적용한 경우, 산화지르코늄에 알킬포스포네이트 (alkylphosphonate)를 적용한 경우, 인듐-틴-산화물에 알킬

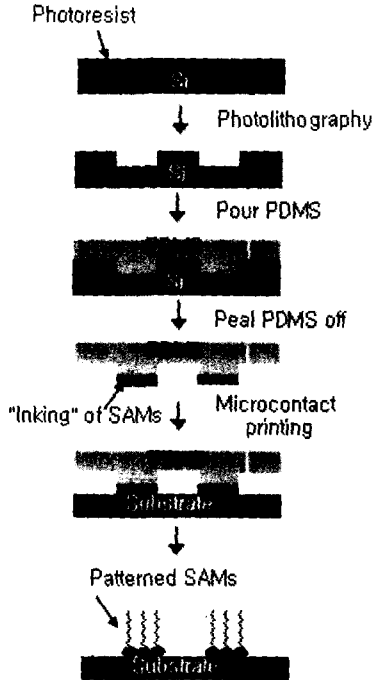
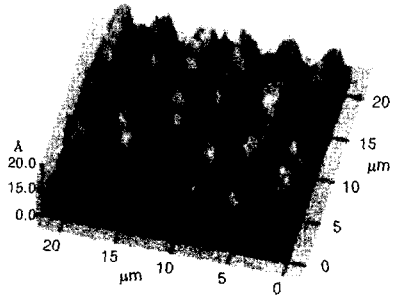
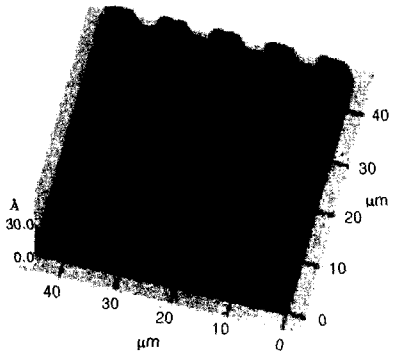


그림 9. 미세접촉인쇄와 패턴닝된 SAMs.

포스포닉산 (alkylphosphonic acid)를 적용한 경우 등이 보고되었다. 이와 같은 마이크로 전사법의 원리는 금과 은에 대해 가장 잘 밝혀져 있는데 긴 사슬의 알칸티올레이트의 말단에 위치한 소수성의 메틸기가 아래쪽의 기질을 수용성 에칭용액의 용해로부터 보호하기 때문이다.²⁶ 형상화된 금속의 박막은 바닥의 기질인 산화규소, 규소 또는 GaAs의 에칭에 대한 새로운 마스크로 사용이 가능하다. 미세접촉 인쇄는 곡면에 적용이 용이하여 모세관에 SAMs를 적용하면 기계로는 만들 수 없는 70 μm 넓이의 코일 모세관에 감을 수 있고 이와 같은 마이크로 코일은 나노 미터 부피의 고분해능 양성자 핵자기공명 (¹H-NMR)용 분석에 사용할 수 있다. 또한 원하는 모양의 3차원적 금속 구조물을 손으로 종이모형을 만드는 것처럼 마이크로의 크기를 제작할 수 있어 미세가공이 가능하다. 실험은 매우 간단하고 연쇄작업이 가능하여 마이크로미터 이하의 형상을 갖는 50 cm² 표면을 30초안에 제작할 수 있다.²¹ 이와 같은 활용성은 셀-부착, 센서, 전기화학, 광학회로 등의 연구 등에 적합하도록 디자인하여 용도에 맞게 직접 이용이 가능하다. 또한 적심 (wetting)이나 접착 (adhesion)과 같은 마찰학 (tribology)의 기초적인 연



(a)



(b)

그림 10. SAMs의 패턴닝 (a)CH₃(CH₂)₁₇SH/Au (b)CH₃(CH₂)₁₇SiCl₃/SiO₂.

구가 가능하다. 그러나, 최종산물의 품질이 아직 몇 가지 측면에서 반도체 소자의 제조에 적합하지 못하다. 첫째, SAMs 중에 금과 은에 형성된 것이 레지스터 물질로는 가장 훌륭하지만 전자재료 제작에서 마스크로는 적절하지 못하다. 둘째, 최고의 품질의 SAMs에서 조차 결함밀도가 5 pits/mm²로 비교적 크다.²⁷ 셋째, 다층막 제조공정은 레지스터 형상화에 필요한 기술은 아직 잘 정립되지 못한 상태이다. 미세접촉인쇄 기술은 이러한 문제를 해결하는 방향으로 빠르게 연구가 활발히 이루어지고 있다. 미세접촉인쇄는 전자재료의 제작공정에서 통상적인 전사법에 병행되는 미래기술로서 연구가 계속 될 것이다.

미세접촉인쇄를 이용한 bottom-up 방식의 박막 패턴닝 기술은 표면의 특성을 변화시켜 원하는 부분에만 박막 증착시킬 수 있게 한다. 산화규소 표면에 알칸실록산 (alkanesiloxane)을 미세접촉인쇄한 후 선택적 박막 제조 방법인 원자층 성장 (ALD) 방법을 이용하면 패턴닝된 박막을 얻을 수 있다

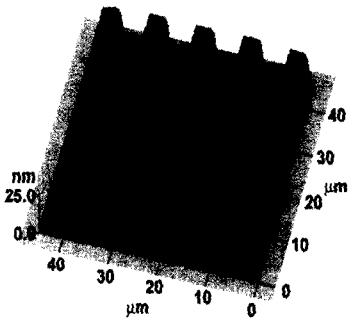
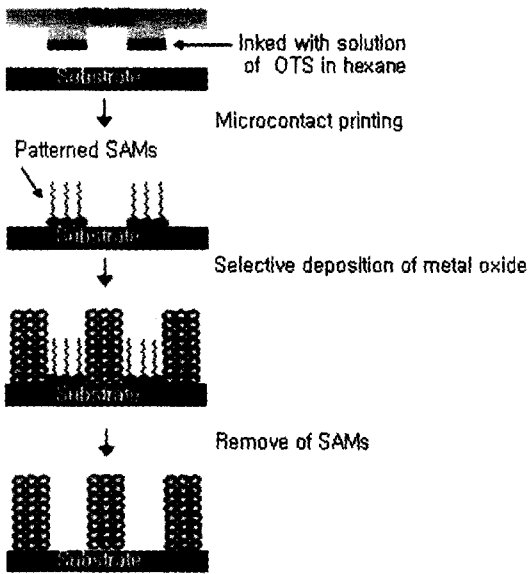


그림 11. 선택적 박막 형성화.

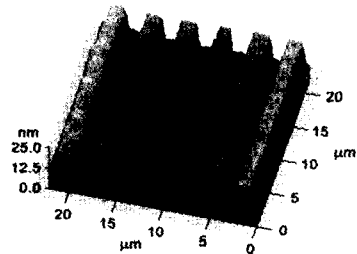
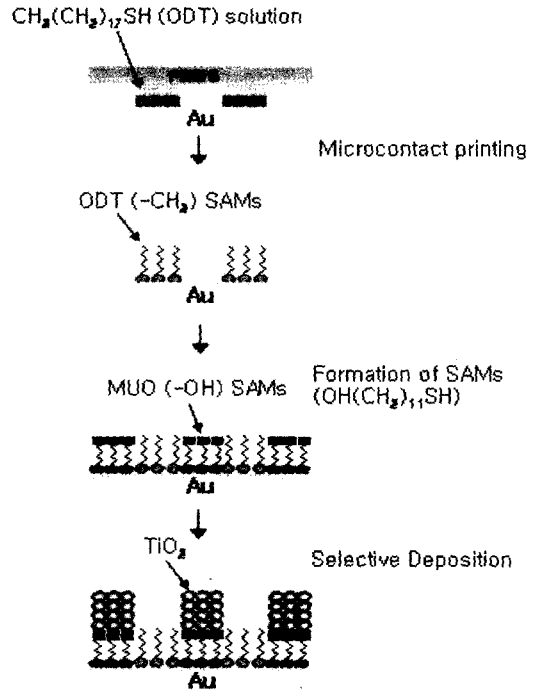


그림 12. 금 표면에 TiO₂박막의 패턴닝.

(그림 11).²³

금 표면에 미세접촉인쇄법을 이용하여 알칸티올레이트 (alkanethiolate)를 패턴닝하는 연구는 많은 분야에서 수행되어 왔으나 금 표면은 화학적으로 매우 안정하여 다른 박막을 형성하는데 어려움이 있다. 하지만 SAMs의 작용기를 화학적 반응성이 좋은 수산화기 (OH)로 만들어 주면 금 표면에서도 선택적으로 패턴닝 된 TiO₂ 박막을 제조 할 수 있다 (그림 12).²⁴

5. 자기조립 단분자막을 이용한 표면개질

5.1 초소형 기계 시스템의 표면개질

최근에 SAMs의 응용 연구에 있어 가장 성공적인 예 중 하나는 미세전자 회로 및 초소형 기계 시스템 (MEMS: microelectromechanical system)의 표면처리 과정에 SAMs를 이용한 것이다. 반도체 제작 기술의 눈부신 발전은 이를 이용한 초소형 기계들 (micromachines)의 제작을 가능하게 했다. 반도체 기술을 이용하여 한 칩 (chip)위에 특정한 기능을 가진 초소형 기계와 미세전자 회로가 동시에 제작된 것을 MEMS라고 부르며 이는 최근 20년간 비약적인 발전을 거듭하여 왔다. 초기 MEMS의 대표적인 실용화 예는 디지털 거울 디스플레이 (digital mirror display)와 에어백 센서이다. 디지털 거울 디스플레이는 수백만 개의 초소형 알루미늄 거울을 CMOS (complementary metal-oxide-

semiconductor), SRAM(static random access memory)과 함께 한 칩 위에 제작하였으며 에어백 센서는 다결정 규소로 만들어진 축전기 형태의 센서와 CMOS로 이루어져 있다. MEMS는 기계적인 센서 제작에 국한된 것이 아니라 여러 가지 증착 물질을 통해서 화학적 센서의 제작도 가능하여 거의 모든 종류의 센서들을 대체할 수 있어 많은 연구가 진행되고 있다. 하지만 아직도 MEMS의 제작 과정이나 구동 과정에서 표면 작용에 의한 몇 가지 문제점들 (점착과 마찰 등)이 완전히 해결되지 않아 그 상용화에 어려움을 주고 있다.

MEMS제작의 핵심 기술인 표면 미세기계화는 **그림 13**에서 보여 주듯이 반도체 기술에서 이용하는 여러 가지 단계들로 이루어져 있다. 먼저 규소 기판 위에 격리층 (isolation layer)을 입히고 그 위에 희생층 (sacrificial layer)을 입힌다. 이 희생층에 원하는 형태로 패터닝을 만들고 구조층 (structural layer)을 입힌다. 마지막으로 구조층에 패터닝을 만든 후 희생층을 제거하면 그림에서 보듯이 마이크로캔틸레버빔 (microcantilever beam)과 같은 별도 받침대가 필요 없는 초소형 기계가 만들어 진다.

표면 미세화에 의해 제작된 초소형 기계들은 수 μm 의 넓이와 수백 μm 길이를 가지는 구조물들로 이루어지며 그 구조물 사이나 기질과의 간격은 0.1 μm 에 불과하다. 이처럼 매우 큰 표면적과 아주 작은 간격 때문에 구조물들은 점착에 의해 쉽게 점착

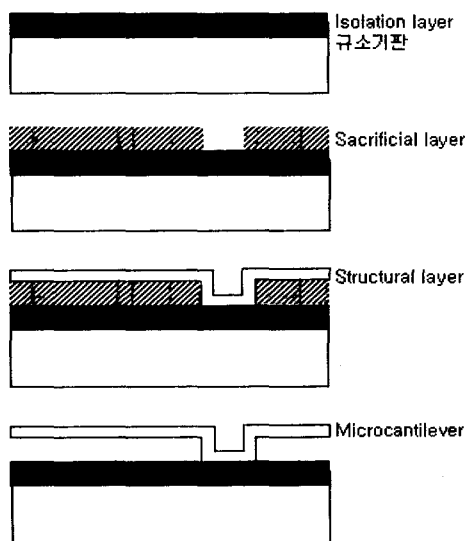


그림 13. 표면 미세 기계화.

(adhesion)될 수가 있다. 점착의 주원인은 수분에 의한 모세관힘으로 구조물의 표면을 소수성으로 바꿀 수 있으면 구조물간의 점착을 많이 줄일 수 있을 것으로 기대된다. 초소형 기계의 구조물 표면을 소수성으로 개질하는 방법 중의 하나인 SAMs는 점착을 줄일 수 있는 이상적인 유기박막이다. 규소 표면에 가장 많이 이용되는 SAMs는 n-알킬트리클로로실란 계통으로 특히, 옥타데실트리클로로실란 (OTS)이 널리 사용되었다. 규소 산화막 위에 OTS를 입히면 접촉각은 112° 정도로 높아지며 접촉일도 3 $\mu\text{J}/\text{m}^2$ 로 급격하게 감소한다. SAMs 코팅 표면의 장점은 그 안정성에 있다. OTS가 입혀진 규소 표면은 1년 이상 아무 변화 없이 그 소수성을 유지할 수 있으며 산이나 여러 가지 유기 용매에도 매우 안정한 것으로 나타났다. 하지만 공기 중에서의 열 안정성을 그리 좋지 않아서 200 °C 이상에서 분해되기 시작한다. OTS SAMs의 열 안정성 문제는 작용기의 메틸기에 불소가 함유된 탄소 분자로 치환하여 해결하였다. OTS 대신에 FTS ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{SiCl}_3$)를 이용하면 400 °C 이상에서도 규소 표면의 소수성을 유지할 수 있으며 더욱이 FTS SAMs는 OTS SAMs보다 접촉각이 3~4° 정도 커서 점착일이 1 $\mu\text{J}/\text{m}^2$ 이하로 감소하게 한다.

초소형 기계의 구조물을 만드는 표면 미세기계화의 마지막 단계는 칩을 증류수로 여러 번 세척 후 물에서 꺼내 건조하는 것으로 이 과정에서 모세관힘에 의해 구조물들이 점착이 일어나 사용할 수 없게 된다. 구조물을 건조하는 중에 발생하는 점착은 물 (액체)과 공기 (기체)의 계면에서 일어나는 현상으로 임계조건 이상에서 건조하면 (supercritical drying) 계면이 존재하지 않아 점착이 일어나지 않는다. 하지만 이러한 건조는 사용이 불편하며 비용이 많이 드는데 비해 SAMs는 코팅이 간편하며 아주 저렴한 방법이다. 더구나 아무 문제 없이 MEMS를 제작하였을 경우도 구동 중에 친수성의 표면에 물이 흡착되어 모세관 힘이 작용하는 경우가 발생할 수 있고 움직이는 구조물간에 마찰에 의해 구조물이 못쓰게 되는 경우도 종종 있다. 따라서 구조물 표면에 SAMs를 코팅하여 소수성의 표면을 만들면 물이 흡착되지 않고 구조물간에 유효 효과도 있어서 구동 시 점착을 많이 줄여 준다 (**그림 14**). SAMs는 MEMS를 제작하거나 작동하는 경우 구조물의 점착을 아주 효과적으로 줄여주는 탁월한 기능을 가지고 있어 현재 초소형 기계의 구조

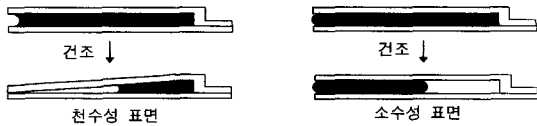


그림 14. 모세관 힘 효과.

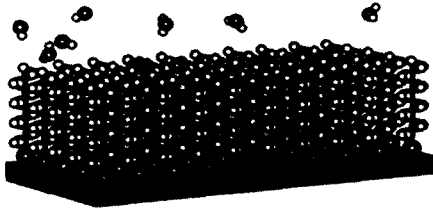


그림 15. MgO박막의 보호막.

물 표면에 많이 이용되고 있다. 그 이외에도 SAMs를 초소형 기계의 센서 부분에 코팅하고 다양한 작용기를 부여하여 화학 센서의 제작에도 이용할 수 있다.

5.2 불안정한 고체의 표면 보호막

SAMs는 고체 표면에 잘 정렬된 그리고 기질과의 결합력도 아주 안정된 유기 분자막으로 고체 표면의 보호막으로는 매우 좋은 성질들을 가지고 있어 공기 중에서 표면이 불안정한 여러 가지 고체 (Cu, MgO, ZrO₂, PbTiO₂ 등)의 표면 보호막으로 사용할 수 있다.

금속 배선으로 많이 이용되는 Cu의 경우 SAMs를 입히면 표면 산화를 크게 감소시켜 성능 저하를 막을 수 있는 것으로 나타났다. PDP (Plasma Display Panel)에 이용되는 MgO 막의 경우도 공기중에 노출되면 수분과 반응하여 표면이 빠른 속도로 수화되며 PDP의 수명이나 MgO의 2차 전자 방출 효율을 급격하게 저하시키는데 SAMs를 이러한 MgO에 코팅하면 매우 안정한 보호막을 형성하여 성능저하를 감소시킬 수 있다.

참고문헌

1. A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*; Academic Press: Boston, MA, 1991.
2. J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 92 (1980).
3. R. G. Nuzzo and D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4481 (1983).
4. G. E. Poirier and E. D. Pylant, *Science*, **272**, 1145

- (1996).
5. M. M. Sung, G. J. Kluth, O. W. Yauw, and R. Maboudian, *Langmuir*, **13**, 6164 (1997).
6. G. J. Kluth, M. M. Sung, and R. Maboudian, *Langmuir*, **13**, 3775 (1997).
7. W. C. Bigelow, D. L. Pickett, and W. A. Zisman, *J. Colloid Interface Sci.*, **1**, 513. (1946).
8. H. Lee, L. J. Kepley, H.-G. Hong, and T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 618 (1988).
9. P. E. Laibinis, J. J. Hickman, M. S. Wrighton, and G. M. Whitesides, *Science*, **245**, 845 (1989).
10. M. R. Linfood, P. Fenter, P. M. Eisenberger, and C. E. Chidsey, *D. J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3145 (1995).
11. G. E. Poirier and E. D. Pylant, *Science*, **272**, 1145 (1996).
12. S. R. Wasserman, Y.-T. Tao, and G. M. Whitesides, *Langmuir*, **5**, 1074 (1989).
13. P. Silberzan, L. Leger, D. Ausserre, and J. J. Benattar, *Langmuir*, **7**, 1647 (1991).
14. D. L. Allara, A. N. Parikh, and F. Rondelez, *Langmuir*, **11**, 2357 (1995).
15. C. Carraro, O. W. Yauw, M. M. Sung, and R. Maboudian, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4441 (1998).
16. M. M. Sung, C. Carraro, O. W. Yauw, Y. Kim, and R. Maboudian, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1556 (2000).
17. J. B. Brozoska, N. Shahidzadeh, and F. Rondelez, *Nature*, **360**, 719 (1992).
18. J. B. Brozoska, I. Ben Azouz, and F. Rondelez, *Langmuir*, **10**, 4367 (1994).
19. A. N. Parikh, D. L. Allara, I. B. Azouz, and F. Rondelez, *J. Phys. Chem.*, **98**, 7577 (1994).
20. D. Suh, J. K. Simons, J. w. Taylor, T. S. Koloski, and J. M. Calvert, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B11**, 2850 (1993).
21. D. W. Carr, M. J. Lercel, C. S. Whelan, H. G. Craighead, K. Seshadri, and D. L. Allara, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A15**, 1446 (1997).
22. J. P. Lee and M. M. Sung, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 28 (2004).
23. M. H. Park, Y. J. Jang, H. M. Sung-Suh, and M. M. Sung, *Langmuir*, **20**, 2257 (2004).
24. E. K. Seo, J. W. Lee, H. M. Sung-Suh, and M. M. Sung, *Chem. Mater*, **16**, 1878 (2004).
25. A. Kumar and G. M. Whitesides, *Science*, **263**, 60 (1994).
26. Y. Xia, X.-M. Zhao, E. Kim, and G. M. Whitesides, *Chem. Mater*, **7**, 2332 (1995).
27. X. -M. Zhao, J. L. Wilbur, and G. M. Whitesides, *Langmuir*, **12**, 3257 (1996).