

자기조립단분자막을 이용한 표면처리 기술

지영식 · 강성민 · 최인성

1. 서론

20세기에 급격한 발전을 이룬 전자 소자 산업과 현재 활발하게 연구되고 있는 바이오 칩이나 바이오 센서 등의 바이오 산업 등은 고체의 표면을 그 연구의 근간으로 하고 있다. 이처럼 표면을 기반으로 하는 기술이 과학계에서부터 산업계에 이르기까지 전반적으로 적용되기 시작하면서 원하는 대로 정교하게 표면을 분자단위에서 설계하고 제작하는 기술에 대한 요구가 점점 증가하고 있다. 이러한 요구에 대한 대응으로 집적화된 표면을 효과적으로 구성하기 위한 공정(fabrication) 기술의 발전이 하나의 큰 흐름을 형성하고 있다. 이와 더불어 표면의 응용이 어느 한 방향으로 국한되지 않기 때문에 응용 분야에 따른 필요에 부합하여 표면의 특성을 다양하게 조절할 수 있는 기술을 개발하는 것은 또 다른 관점에서 매우 중요하다. 특히 다양한 요구에 대한 다양성의 관점에서, 원하는 특성을 가진 표면의 설계에 유기물을 이용하는 것은 그 다양성에 효과적으로 대응할 수 있는 방안이 될 것으로 기대된다.

이러한 흐름에 맞추어 최근 유기물을 이용하여 고체표면의 특성을 조절하고자 하는 연구가 다양한 영역에서 매우 활발하게 진행되고 있는데, 그 중심에 자리잡고 있는 하나가 자기조립단분자막(self-assembled monolayer, SAM) 형성 기술이다.¹⁻³ 본론에서 구체적으로 설명하겠지만, 다양한 고체의 표면에 정렬된 형태의 유기 단분자막을 안정하게 그리고 효과적으로 형성할 수 있는 이 방법은 단분자막을 이루는 분자의 특성이 고체 표면의 특성에 직결되기 때문에 표면의 특성 조절에 있어서 매우 유용하다. 본 총설에서는 다양한 표면에 SAM을 형성하는 방법에서 시작하여, 이를 이용하여 표면을 설계하고 특성을 조절하는 과정을 통해 실제 응용에 적용

되는 예에 이르기까지 살펴 보도록 하겠다.

2. 자기조립단분자막(Self-Assembled Monolayer, SAM)

자기조립단분자막(SAM)은 고체표면에 자발적으로 형성되는 유기 단분자막을 말한다(그림 1). 유기막을 형성하는데 사용되는 분자의 구조는 크게 세 부분으로 나뉘는데 첫 번째가 head group이다. Head group은 표면 위에 화학흡착되는 부분으로 기판의 모든 표면에 흡착되며 결과적으로 close-packed된 단분자막이 형성된다. 두 번째 부분은 알킬 사슬로서 긴 사슬간의 van der Waals 상호작용으로 인해 정렬된 단분자막이 형성된다. 나머지 말단 부분은 작용기 부분으로, 필요에 따라 여러 종류의 작용기를 도입할 수 있으며 이는 SAM의 여러 분야로의 응용을 가능케 해주는 부분이다. 다시 말해서, SAM은 SAM을 형성하는 구성분자가 고체 표면에 흡착됨과 동시에 분자들끼리의 상호작용에 따른 초분자 조립체를 형성함으로써



지영식
2002 KAIST 화학과 (학사)
2004 KAIST 화학과 (석사)
2004~ KAIST 화학과 박사과정
현재



강성민
2004 KAIST 화학과 (학사)
2004~ KAIST 화학과 석·박사통합과정
현재



최인성
1991 서울대학교 화학과 (학사)
1993 서울대학교 화학과 (석사)
2000 Harvard University, Department of Chemistry and Chemical Biology (박사)
2000~ MIT, Department of Chemical Engineering (Postdoctoral Associate)
2001 KAIST 화학과 (조교수)
2002~ 2003 KAIST 화학과 (조교수)
2004~ KAIST 화학과 (부교수)
현재

Surface Engineering Based on Self-Assembled Monolayers

KAIST 화학과 (Young Shik Chi, Sung Min Kang, and In Sung Choi, Department of Chemistry, KAIST, 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea) e-mail: ichoi@kaist.ac.kr

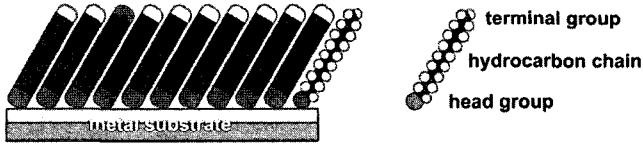


그림 1. SAM의 구조.

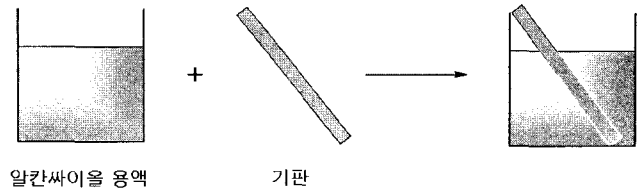
만들어진다. SAM 형성은 용액상 또는 기체상에서 이루어지는데, 금속 혹은 반도체 표면에서의 SAM 형성을 통하여 표면의 성질을 쉽게 조절할 수 있게 된다.

SAM 형성에 대한 연구의 시작은 1946년으로 거슬러 올라가는데, Zisman이 Pt 위에서 카복실산의 흡착에 의한 단분자막 형성이라는 논문을 발표하면서 처음으로 단분자막 형성에 관한 연구가 시작되었다.⁴ 단분자막 형성에 관한 연구가 시작된 이후로 알킬트리클로로실란(alkyltrichlorosilane)을 이용한 SiO₂ 기판 위에서의 SAM 형성 연구가 진행되었고, 그 외에도 여러가지 화합물을 이용한 SAM 형성에 대한 연구가 활발히 진행되었다. 크게 두 갈래의 SAM 연구가 각광받고 있는데 -OH 작용기를 갖는 표면 위에서의 organosilane SAM과 금 표면 위에서의 알칸싸이올 SAM이 그것이다. 특히 금 표면 위에서의 알칸싸이올 SAM은 구조가 잘 밝혀져 있으며, 또한 공기중에서의 안정성으로 인해 더욱 많은 연구가 진행되어 왔다. 최근에는 알칸을 실리콘 표면 위에 직접적으로 결합시켜 SAM을 형성시킴으로써 알칸싸이올 및 organosilane SAM과 더불어 SAM 형성 연구의 한 축이 구성되었다.⁵

형성된 SAM의 구조 분석은 주로 주사탐침현미경으로 이루어진다. 특히 원자힘현미경(atomic force microscopy)과 주사터널링현미경(scanning tunneling microscopy)의 발달은 SAM 구조나 형성 방법을 알아내는데 있어 분자수준에서의 접근을 가능케 해주었다. 이외에도 SAM 형성 후에 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy), SPR(surface plasmon resonance), ellipsometry, PIERS(polarized infrared external reflectance spectroscopy), contact angle 등을 통해 다양한 분석이 이루어진다.

2.1 알칸싸이올 자기조립단분자막(SAM of Alkanethiols)

알칸싸이올은 금, 은, 구리 그리고 팔라듐 표면과 강한 친화도를 갖는데, 그 중에서 SAM 형성에 가장 널리 쓰이는 금속은 금이다. 금이 알칸싸이올을 이용한 SAM 형성에 널리 이용되는 이유는 여러 가지가 있는데 첫 번째로 얇은 막을 형성하기 쉽다는 점을 들 수 있다. 금의 경우 physical vapor deposition과 스퍼터링, 그리고 electrodeposition 등의 방법을 통해 손쉽게 얇은 막의 형성이 가능하다. 두 번째로 금은 상대적으로 안정한 금속으로 녹는점 이하의 온도에서 산화되지 않으며, 공기중의 산소와도 잘 반응하지 않는다는 점을 들 수 있다. 뿐만 아니라 대부분의 다른 화합물들과도 반응을 하지 않기 때문에 대기조건에서 다루기가 쉽다는 큰 장점을 갖는다. 또한 금 표면 위에 얇은 막을 형성했을 때 측정할 수 있는 장비들이 많이 개발되어 있는 것도 금이 많이 사용되는 이유 중의 하나이다. 반면 은의 경우에 금 다음으로 많은 연구가 진행되어온 물질이지만 공기중에서 쉽게 산화된다는 단점을 가지고 있으며, 구리 또한 쉽게 산화되는 단점이 있다.⁶ 반면 팔라듐은 아직 많은 연구가 되어있지 않지만 공기중에서의 안정성이나 촉매로



알칸싸이올 용액

기판

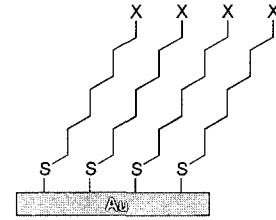


그림 2. 용액상에서의 알칸싸이올 SAM 형성.



그림 3. 금 위에서의 SAM 형성 메커니즘.

서 갖는 성질로 인해 금의 대안 물질로서 떠오르고 있다.

2.1.1 용액상에서의 알칸싸이올 흡착

알칸싸이올 SAM은 용액상이나 증기상에서 자발적으로 형성된다. 그 중에서도 가장 흔히 사용되는 방법이 용액상 방법으로 알칸싸이올 에탄올 용액(~1-10 mM)에 금, 은, 팔라듐 등 SAM을 형성하기 원하는 기판을 담그고 상온에서 12~18시간 방치함으로써 원하는 SAM을 얻을 수 있다(그림 2). 보통 몇 분안에 알칸싸이올이 뽁뽁히 흡착되지만 분자의 밀도를 최대로 높이고 SAM의 결점을 최소화하기 위해서는 충분한 시간이 필요하다. 그리고 보통 298 K의 온도에서 SAM을 형성하는데, 온도가 높을수록 표면에 단순흡착되어 있던 물분자나 용매 분자의 탈착 속도가 빨라지며, 흡착물의 재조합 혹은 결사슬의 재정렬이 잘 일어난다. 용액상 알칸싸이올 SAM 형성에 영향을 미치는 요소에는 이외에도 여러가지가 있는데 용매, 흡착물의 농도, 담그는 시간, 흡착물의 순도, 용액중의 산소 농도, 기판의 깨끗한 정도, 흡착물의 사슬 길이 등을 들 수 있다.^{7,8} 이러한 요소들을 조절하여 금 표면 위에 SAM을 형성했을 때 표면 위에서의 흡착물 밀도는 최대 4.5×10^{14} 분자/cm²가 된다고 알려져 있다.⁹

2.1.2 알칸싸이올 SAM 형성 메커니즘

금 표면 위에서의 알칸싸이올 SAM 형성 메커니즘에 대해서는 최근까지도 연구가 진행되고 있으며, 일반적으로 받아들여지는 메커니즘은 다음과 같다(그림 3).¹⁰ 즉 S-H 결합의 금 표면으로의 산화 첨가 반응(oxidative addition) 이후에 수소의 환원 제거 반응(reductive elimination)으로 SAM이 형성되는 것이다. 하지만 이 메커니즘에 대해서는 아직 논쟁의 여지가 남아 있다.

2.1.3 알칸싸이올 SAM의 열적 안정성

금 표면 위에서 알칸싸이올 SAM의 열적 행동(thermal behavior)은 STM, XPS, temperature programmed desorption(TPD)를 통해 연구되었다. STM 연구를 통해 진공상태에서 SAM이 324 K까지 안정함을 확인하였으나, SAM의 분해는 진공과 공기 중 어느 곳에서 가열 냉각되었는가에 따라 달라진다. 진공상태에서는 약 350 K 부근부터 SAM이 탈착되기 시작하며,

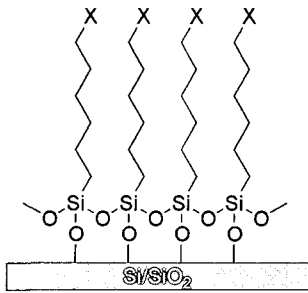


그림 4. 알킬실록산 SAM의 형성.

500 K 부근에서 완전히 탈착된다. 반면에 공기중에서는 375 K의 온도로 약 40시간 가열했을 때 비정렬된 부분을 발견하게 되는데, 이는 흡착되어 있던 싸이올이 공기중의 산소에 의해 산화되면서 부분적으로 탈착되기 때문이다.

2.2 알킬실록산 자기조립단분자막(SAM of Alkylsiloxanes)

알킬실록산을 이용하여 SiO₂, Al₂O₃, mica, glass와 같은 -OH 작용기를 갖는 표면 위에 SAM을 형성할 수 있다. 주로 알킬클로로실란과 알킬알콕시실란을 이용하여 SAM을 형성하는데, 알킬실록산 SAM 특별한 안정성 때문에 물질의 표면 개질과 기능화 응용에 아주 유용하다.

2.2.1 알킬실록산 SAM 형성

SiO₂ 기관위에서 알킬트리클로로실란 흡착은 Si-Cl 결합이 가수분해되어 Si-OH 결합이 생성되면서 이루어진다. 이 때 생성된 OH 작용기는 산화된 표면 위의 OH 작용기와 반응하게 되고 축합반응을 통해 기관 위에 Si-O-Si 결합이 생성된다. Si-O-Si 결합은 근접한 head group 들이 교차반응하면서 생성된다(그림 4).

SAM 형성에 있어 물이 아주 중요한 역할을 하는데, SAM 형성시 물의 함유량이 너무 많아지면 알킬실록산끼리의 고분자 중합이 일어나고 따라서 SAM 형성이 잘되지 않는다. 하지만 물이 완벽하게 없을 때에는 불완전하게 SAM 형성이 되기 때문에 물의 함유량을 적절히 조절하는 것이 중요하다. 물 함유량을 포함한 여러 반응 조건은 알킬실록산을 이용한 SAM 형성의 재현성에 큰 영향을 준다. 반응조건에 대한 SAM 형성의 민감성으로 인해 알킬실록산 SAM 형성에 재현성이 떨어지는 것은 지금까지도 해결해야 할 과제로 남아 있다. 한편 물이 SAM 형성에 어떻게 영향을 미치는지에 대해서도 연구가 이루어졌는데, 연구 결과에 따르면 SAM 형성시에 친수성 SiO₂ 표면 위에 물로 이루어진 얇은 막이 존재하게 되고 이 막 위에 알킬실록산이 물리 흡착된다.¹¹ 이렇게 물리 흡착된 알킬사슬은 유동성을 갖게 되고 축합반응이 일어나기 전에 분자들끼리 가깝게 되어 밀집된 SAM 형성을 가능하게 해준다. 밀집된 SAM 형성을 위한 최적의 물 함유량은 100 mL의 용매당 0.15 mg으로 보고되어 있다.

2.2.2 알킬실록산 SAM의 열적 안정성

알킬실록산 SAM은 진공에서 740 K까지 안정하다. 740 K 이상의 온도에서부터 SAM의 탈착이 시작되는데 이는 C-C 결합의 분해로부터 기인한 것이다. 이 결과 탄화수소 조각의 탈착이 일어나고 사슬길이가 줄어든다. C-C 결합과 Si-C 결합의 결합력이 각각 80과 70 kcal/mol인 것과 740 K에서의 탈착 활성화 에너지(desorption activation energy)가 약 45 kcal/mol인 점을 감안할 때 C-C 결합과 Si-C 결합의 단순한 균일 분해로는 탈착현

상을 설명할 수 없다. 따라서 다른 메커니즘인 라디칼 사슬 메커니즘(radical chain mechanism)을 생각해 볼 수 있는데, 보통 *n*-알칸의 분해에 대한 활성화 에너지가 50 kcal/mol로서 740 K에서의 탈착 활성화 에너지와 비슷하므로 탈착 현상을 설명해 줄 수 있는 메커니즘이다. 반면 실록산 head group은 표면에서 1100 K 부근까지 보존된다.

2.3 다른 종류의 자기조립단분자막

2.3.1 알킬 SAM

실리콘 표면에 결합된, 안정하고 밀집된 유기 단분자막은 공업적으로 사용이 용이하며, 자유로운 조정이 가능한 박막으로서 유용하게 사용될 수 있다. 최근, 알켄과 실리콘 표면의 반응을 통해 알킬 SAM을 형성함으로써 유기 단분자막을 만든 예가 발표되었는데 이는 가열이나 자외선 방사를 통해 알켄으로부터 자유라디칼이 생성되면서 형성된다. 초기에 만들어진 라디칼은 수소로 덮여있는 실리콘 표면으로부터 수소원자를 빼앗으며 이후 실리콘 표면에 생성된 라디칼과 알켄의 반응을 통해 알킬 SAM이 형성된다(그림 5).¹² 이렇게 형성된 SAM은 615 K까지 안정하며 그 이상의 온도에서 베타-수소 제거 반응(β -hydride elimination)에 의해 알킬 SAM의 탈착현상이 나타난다.

알킬 SAM을 통한 실리콘 표면의 개질은 유기물질의 선택성과 실리콘이 갖는 좋은 전기적 성질을 융합시킨 점에서 중요하다고 할 수 있다. 요즘은 이를 센서로 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있는데 DNA나 단백질, 탄화수소 등과 같이 생물학적 작용기(biological ligand)를 표면에 도입시킨 예들이 보고되고 있다.¹³⁻¹⁵

2.3.2 알칸인산(Alkanephosphonic Acid) SAM

티타늄과 티타늄합금이 갖는 장점(상대적으로 낮은 모듈러스, 부식에 대한 높은 저항성, 생체 조직에 대한 높은 친화성)이 알려지면서 티타늄과 그 합금에 대한 관심이 날로 증대되고 있다. 또한 이러한 관심에 발맞춰 티타늄과 티타늄합금의 표면 개질에 대한 연구도 활발히 진행되고 있는데 알칸인산은 티타늄을 비롯하여 주석, 철, 철강, 알루미늄, 구리와 같은 금속의 표면에서 SAM을 형성할 수 있는 물질로서 금속 표면 개질에 많이 이용되고 있다. 알칸인산의 산(acid) 부분은 약간의 가열을 통해 금속 표면 위에 강하게 고정되는데, 이를 통해 정렬된 알칸사슬 박막을 얻을 수 있다(그림 6).¹⁶

2.3.3 3,4-Dihydroxyphenylethylamine(Dopamine) SAM

3,4-Dihydroxyphenylethylamine(dopamine)은 산화철이나 티타늄, 스텐인레스 등의 다양한 금속표면에 대해 강한 고정력을 갖는 것으로 알려져 있다. Dopamine 구조를 이용하여 다양한 금

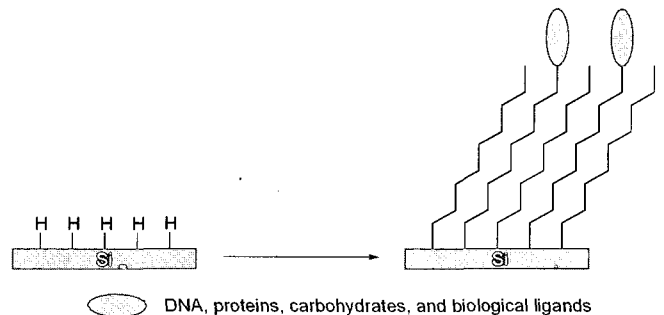


그림 5. Si-H 표면 상에서의 알킬 SAM의 형성.

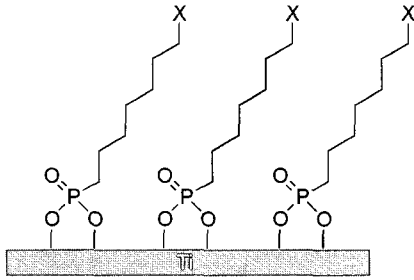


그림 6. 알칸인산 SAM의 형성.

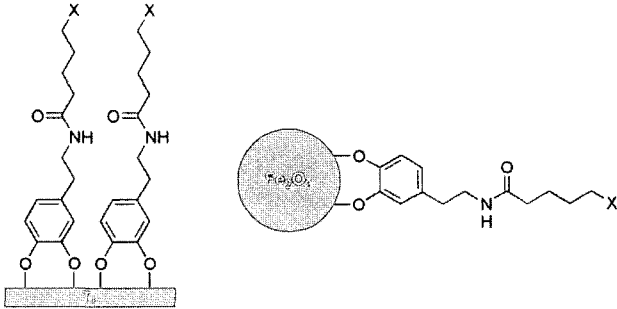


그림 7. Dopamine SAM의 형성.

속표면의 개질이 가능하기 때문에, 최근 들어 dopamine을 이용한 연구가 활발히 이루어지고 있으며 평평한 기판뿐만 아니라 나노입자의 표면 개질에 있어서도 중요하게 이용되고 있다(그림 7).¹⁷ 실제로 dopamine의 말단에 고분자 개시제를 도입하여 사용한 예가 보고 되었는데, 티타늄 표면에 SAM을 형성하고 표면으로부터 표면개시 고분자 중합을 함으로써 티타늄-고분자복합체를 합성하였다.¹⁸ 또한 앞서 말한 바와 같이 dopamine SAM은 특히 나노입자의 표면 개질에 많이 이용되고 있다.¹⁹ 특히 최근에는 dopamine SAM을 형성한 후 생물학적 리간드를 결합시키는 연구가 많이 이루어지고 있는데, 자기적 성질이 좋은 산화철 나노입자에 이를 이용하면 높은 민감도를 갖는 MRI 조영제로 사용할 수 있기에 많은 관심이 집중되고 있다.^{20,21}

3. SAM을 이용한 표면 특성의 조절

3.1 SAM 말단 작용기를 이용한 표면 특성의 조절

기본적으로 SAM을 사용하면 금속 등 다양한 고체 기판의 유기 박막 코팅을 통해 산화방지나 윤활과 같은 효과를 얻을 수 있다. 또한 분자의 patterning 기술을 적용하면 식각방지(etch resist) 특성을 이용하여 금속 패턴형성에 이용할 수 있음도 잘 알려져 있다. 하지만 이러한 단순한 특성보다는 말단의 작용기를 통한 분자 단위에서의 표면 특성의 조절에 더 많은 연구가 진행되고 있다. 즉, SAM의 잘 정렬된 구조적 특성으로 인하여 표면에 말단의 작용기가 노출되게 되며 이 작용기를 이용하여 표면의 특성을 분자 단위에서 제어할 수 있게 된다.

예를 들어 SAM 형성 시 말단에 $-CH_3$ 와 같은 작용기가 있었다면 그 표면은 소수성이 되고, $-OH$ 나 $-COOH$ 와 같은 작용기가 있었다면 친수성이 된다. 비록 간단하지만 이는 표면 특성에

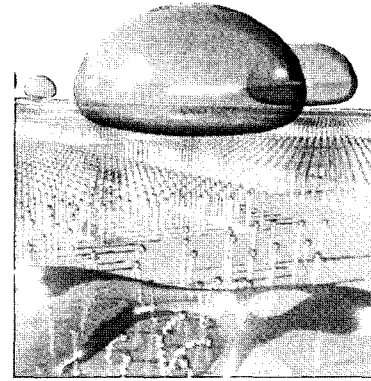


그림 8. SAM을 이용한 표면 wettability의 조절(그림에서 친수성과 소수성 표면이 바뀌어져 있으나, SAM을 이용한 wettability 제어의 단순한 예시로 사용하였다. 출처: MRS Bulletin, 30, 표지그림 (2005)).

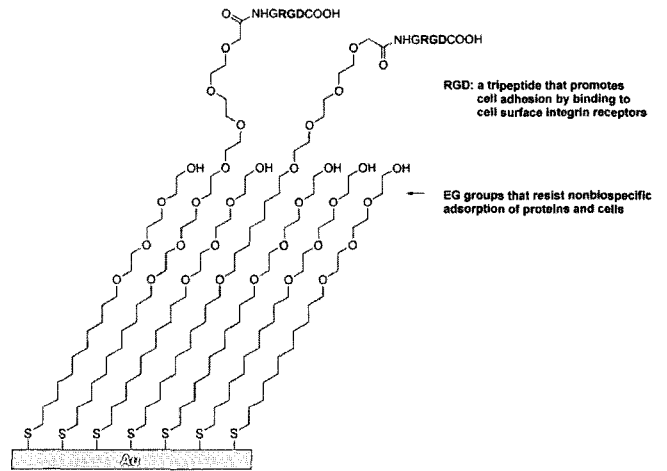


그림 9. 세포와의 선택적 결합이 가능하도록 설계된 표면.

단분자막의 말단 작용기가 미치는 영향을 보여주는 대표적인 예이다(그림 8).²²

이와 같은 간단한 예에서 한발 더 나아가, 말단의 작용기와 외부의 물질간의 상호작용에 대한 연구는 표면의 설계에 있어서 매우 중요한 문제이다. 표면 작용기의 조절을 통해 용액중의 나노입자를 표면에 선택적으로 붙이는 문제 등은 중요한 한 예시가 되겠지만, 최근 이보다는 생체물질이 관심의 중심을 차지하고 있다. 결국 표면에 생체물질을 어떻게 선택적으로 부착하느냐가 문제의 핵심인데 이를 위해서는 두 가지 문제가 대두된다. 하나는 어떻게 생체물질의 비특이적 흡착을 막을 수 있겠는가이며 다른 하나는 이를 기반으로 어떻게 선택적인 결합을 유도할 수 있겠는가이다.

Dextran, galactose, zwitterionic 화합물의 표면 도입 등 다양한 시도들이 생체물질의 비특이적 흡착 방지를 위해 행해지고 있지만 ethylene glycol(EG)이 가장 일반적으로 이용되고 있으며 EG를 말단에 가지는 단분자막은 생체물질의 비특이적 흡착에 큰 저항성을 갖는 것이 확인되었다.²³ 이를 기반으로 EG의 말단에 생물학적 리간드를 도입하면 비특이적 흡착이 방지된 상태에서 생체물질과 리간드간의 결합을 통해 생체물질의 선택적인 표면 도입이 가능하게 된다. 그림 9는 비특이적 흡착이 방지된 표면

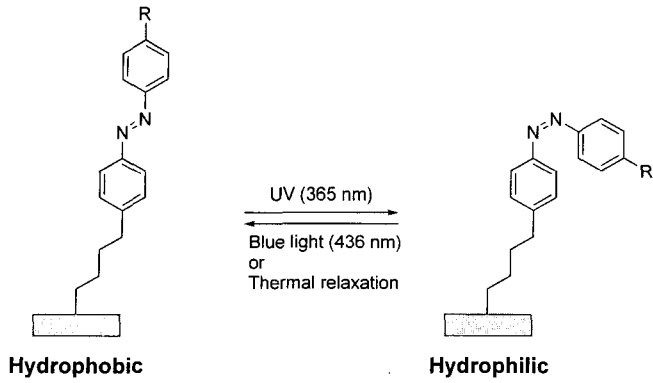


그림 10. Azobenzene 이성질화를 이용한 wettability 스위칭.

의 말단에 RGD(arginine-glycine-aspartate) peptide를 도입하여 세포와의 선택적 결합이 가능하도록 설계된 표면의 예를 보여준다.²⁴

이처럼 생체물질의 도입과 같은 어떤 목적을 위해서 표면을 설계할 때, SAM은 매우 효과적인 기술이 될 것이지만 그 이전에 그 목적에 맞는 분자를 설계하는 것이 매우 중요하다. 또한 다양한 특성에의 요구에 대응하기 위해 SAM의 개질 등을 통한 기능성의 부여 과정이 매우 중요하게 대두되는데 뒤에서는 이에 대해 주로 다루도록 하겠다.

3.2 외부자극에 감응하는 SAM을 이용한 동적인 표면 특성의 조절

이처럼 SAM은 말단의 작용기를 통해 표면의 특성을 효율적으로 조절할 수 있는 장점이 있다. 물론 그 자체만으로도 큰 의미를 가지지만 표면 특성을 원할 때 원하는 대로 조절하는 것, 즉 외부의 인위적인 자극을 통하여 표면 특성을 조절하는 것 또한 매우 중요한 연구의 초점이 되고 있다. 이러한 표면의 구성을 위하여 외부의 자극에 반응하여 이성질화 등 구조적 변화를 일으키는 유기물로 단분자막을 구성하는 것이 기본적인 아이디어이며, 외부 자극으로는 주로 전기신호나 빛 등이 이용된다. 여기서는 주로 표면의 wettability나 bioactivity의 스위칭에 그 초점을 맞추도록 하겠다.

3.2.1 Wettability Switching

Azobenzene 화합물은 빛에 반응해서 *cis-trans* 이성질화 반응을 하는 것으로 알려져 있다. 구체적으로 UV($\lambda \sim 365$ nm)를 조사하면 *cis* 구조를 주로 가지고, 청색광($\lambda \sim 436$ nm)을 조사하면 다시 안정한 *trans* 구조로 돌아오는 것이 확인되었다. 이러한 구조의 변화는 표면에 노출되는 부분의 화학 구조를 변화시켜 표면 wettability의 변화를 유도한다(그림 10). Ichimura 그룹에서는 이러한 개념을 적용하여 물방울이 닿아있는 azobenzene 화합물이 노출된 표면의 양극단에 비대칭적으로 빛을 조사하여 표면 특성의 비대칭성을 유도해 한 방향으로 물방울의 움직임을 유도하는 연구를 수행하였다.²⁵

빛과 더불어 전기적인 자극 또한 SAM에 쉽게 가해질 수 있는데 이는 SAM을 형성하는 고체기판이 금과 같이 전도성을 갖는 금속인 경우가 많기 때문이다. 이러한 전기적 신호 또한 단분자막 분자의 구조적 변화를 유도할 수 있는데 Langer 그룹에서 발표한 최근의 연구 결과가 대표적인 예이다(그림 11). SAM의 말단 작용기가 음전하를 띠는 경우, 전압의 조절을 통해 금속표면에 음전하를 유도하면 전기적 반발로 말단 작용기는 표면에 노출되어

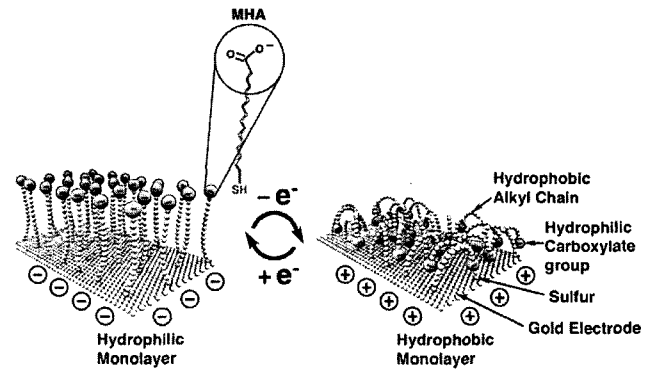


그림 11. 표면 전하의 조절을 이용한 wettability 스위칭.

친수성 표면을 형성한다. 하지만 금속표면에 양전하를 유도하면 정전기적 인력에 의해 말단이 표면에 접하면서 중간의 탄소사슬이 표면에 노출되어 표면은 소수성으로 변화한다. 이때 이러한 구조적 변화를 용이하게 하기 위해 단분자막을 뻘뻘하지 않게 만드는 것이 중요하다.²⁶

이외에도 imidazolium으로 구성된 양이온 단분자막에서 음이온의 교환을 통해 음이온의 특성에 따라 wettability를 조절하는 방법 등 다양한 시도들이 진행 중이다.^{27,28}

3.2.2 Dynamic Bioactive Surface

생활성 표면의 관점에서 가장 많이 이용되는 것은 전기적인 자극에 의한 표면 화학 구조의 변화인데 이 부분에 대해서는 Mirksich 그룹이 가장 활발하게 연구를 수행하고 있다. 구체적으로 금 표면에 hydroquinone 작용기를 갖는 단분자막을 형성하면, 이는 전기적 산화 과정을 통해 quinone으로 변화한다. 이때 quinone 그룹은 cyclopentadiene(Cp) 그룹을 갖는 생화학적 리간드와 Diels-Alder 반응을 하여 표면에 생활성 특성이 유도된다(그림 12(a)). 즉 Cp tag을 어떤 물질에 붙여두느냐에 따라 다양한 기능을 갖는 표면을 얻을 수 있는데, 예를 들어 biotin-Cp는 streptavidine binding을 위한 표면,²⁹ RGD-Cp는 세포를 고정화하기 위한 표면,^{30,31} carbohydrate-Cp는 carbohydrate chip을,³² 그리고 oligopeptide-Cp는 peptide chip을 구현하는데 적용할 수 있다.³³

이와 유사한 전기화학적 반응의 과정은 다른 예들에서도 쉽게 찾아 볼 수 있는데 활성이 없도록 설계된 biotin 화합물이 전기적 자극에 의해 deprotection의 과정을 거쳐 활성을 되찾아 streptavidine 단백질과 효과적으로 결합하는 것은 또 다른 대표적인 예이다(그림 12(b)).³⁴

Wettability의 경우처럼 azobenzene 화합물의 빛에 의한 *cis-trans* 이성질화 반응 또한 이렇게 이용되는 예가 발견된다. 앞에서 언급했듯이 RGD peptide는 세포표면의 수용체와 잘 결합해서 표면에 세포의 고정화를 위해 많이 이용되는데, RGD peptide와 표면 결합부위의 사이에 azobenzene 작용기를 두면 빛에 의해 RGD peptide의 표면 배향성을 조절할 수 있다. 이러한 표면 배향성이 세포와의 결합능력에 차이를 유도하는데 이로 인해 이 표면은 세포에 대해서 동적인 특성을 갖는 표면이 된다(그림 13).³⁵

3.3. 표면 유기 반응(Surface Organic Reactions)

앞에서 볼 수 있듯이 SAM을 이용한 표면 특성의 조절은 매

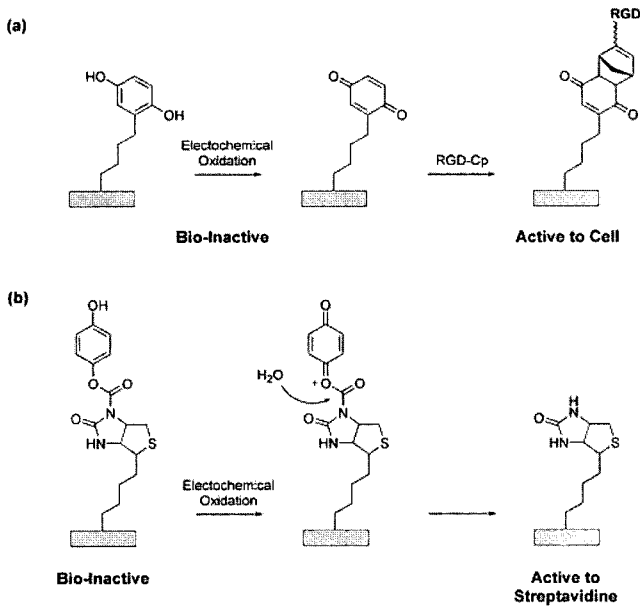


그림 12. 전기화학적 산화 반응을 이용한 표면의 생활성 특성 조절.

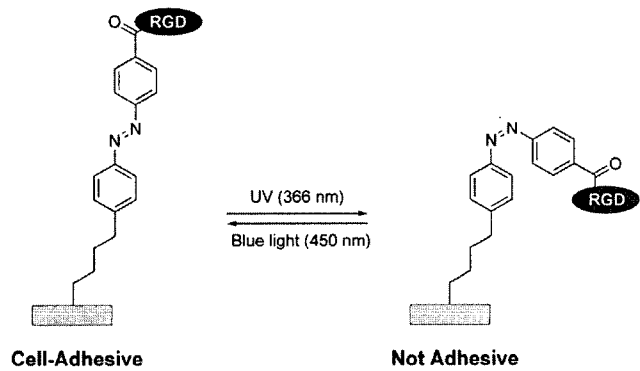


그림 13. Azobenzene 이성질화를 이용한 표면의 생활성 특성 조절.

우 효과적이다. 하지만 SAM을 형성하기 위해서는 분자자체가 thiol 혹은 실란과 같은 특정 작용기를 가지고 있어야 한다. 다양한 분자에 이러한 작용기를 도입하는 것은 매우 복잡한 합성의 과정을 필요로 하며 경우에 따라서는 thiol 혹은 실란과의 반응성 때문에 그 합성이 불가능해지는 경우도 있다. 따라서 이에 대한 해결책으로 쉽게 형성할 수 있는 단분자막 위에서 표면 반응을 통해 다양한 기능성 분자를 도입하는 연구가 활발히 진행 중이다.³⁶

SAM이 형성된 표면에 다양한 기능성 분자 혹은 biomaterial 을 도입하기 위해 가장 많이 이용되는 반응은 amine group을 이용한 coupling이다. 예를 들어 aldehyde group을 가진 표면과의 schiff's base의 형성을 통한 결합이나 *N*-hydroxysuccinimidyl ester, pentafluorophenyl ester, interchain carboxylic anhydride, acyl halide 등과 같은 다양한 carboxylic acid의 활성화 형태의 작용기와의 amide 결합은 가장 일반적으로 이용되는 표면반응이다. 그림 14는 amine group을 갖는 물질의 표면 도입을 위해 많이 이용되는 작용기들을 보여준다.

위의 반응들은 Au, SiO₂ 등 다양한 표면에서 가장 널리 적용

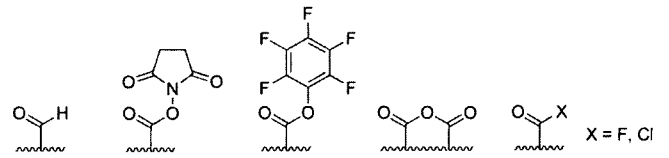


그림 14. 표면에서 amine과의 반응을 위해 이용되는 작용기들.

되고 있기는 하지만 표면에 도입하고자 하는 분자의 다양성과 그 목적으로 인하여 다른 반응의 개발에 대한 필요가 증가하고 있다. 예를 들어 생활성 표면을 구성하기 위하여 biomolecule을 표면에 도입하고자 하는 경우에 이러한 반응은 큰 문제점을 드러내는데 단백질, DNA 등과 같은 물질들이 갖는 lysine peptide나 DNA의 염기부분의 amine group에서 원하지 않는 반응이 진행되는 것을 피할 수 없다. 그런데 이러한 반응의 진행은 biomolecule의 표면 도입 과정에서 종종 활성의 손실을 유발하거나 표면에서의 배향성 문제 등으로 인하여 활성을 나타낼 수 없는 상태를 유도한다. 이는 비단 biomolecule의 영역에서 뿐 아니라 다양한 작용기를 지니는 분자들에서는 어디서든 문제가 생길 가능성이 있고 amine 작용기가 항상 존재하는 것은 아니므로, 다양한, 특히 선택성이 부여된 표면 반응을 개발하는 것은 매우 중요한 일이라 할 수 있다.

3.3.1 Newly-Developed Surface Reactions

앞에 소개한 반응들의 한계를 고려할 때에, amine과 같은 biomolecule에 내재되어 있는 반응성이 높은 다양한 작용기에 대해서는 저항성을 가지면서도 특정 작용기와는 매우 효율적으로 반응하는 방법이 필요하게 된다. 또한, 그 응용성을 고려할 때 물과 같은 용매에서도 적용 가능한 반응이라면 매우 이상적일 것이다. 이러한 관점에서 Staudinger reaction은 가장 대표적인 예라 할 수 있다. 변형된 phosphine 화합물과 azide 간의 반응을 통해 aza-ylide를 형성하고 이후 hydrolysis의 과정에서 안정한 amide bond를 형성하는데, 이 과정이 biomaterial내의 다양한 작용기에 대해서 매우 독립적으로 이루어진다는 점이 매우 중요하다. Bertozzi group에서는 이 반응을 세포의 표면에서 수행하여 세포의 기능을 유지하면서도 부분적이고 선택적인, 그리고 효율적인 화학적 개질이 가능하다는 연구 결과를 발표하였는데 이는 생물학적인 실험조건에서 Staudinger reaction의 유용성을 보여주는 가장 대표적인 예이다.³⁷ 이는 고체 표면에도 적용되어 당이나 biotin과 같은 분자의 고정화에서부터 특정 부분이 azide로 개질된 단백질의 배향성이 조절된 고정화에까지 효과적으로 이용되었다(그림 15(a)).^{38,39}

Staudinger reaction처럼 높은 selectivity와 reactivity를 부여 할 수 있는 새로운 방안으로 click chemistry가 최근 부상하고 있다(그림 15(b)). Sharpless “click chemistry”라 불리는 이 반응은 Cu(I) 촉매가 사용되는 azide와 alkyne 간의 [3+2] cycloaddition을 통한 triazole의 형성 반응이다. 최근 Tirrell group에서는 *E. Coli*와 같은 세포 표면의 선택적 개질에 이 반응을 이용하는 등 생물학적인 유용성에 대해 많은 보고가 이루어지고 있다.⁴⁰ Click chemistry 또한 표면 반응의 영역에서 매우 많이 연구되고 있는데, 예를 들면 최근 SAM의 말단에 존재하는 alkyne과 용액상의 azide group이 효과적으로 반응해 기능성 분자를 표면

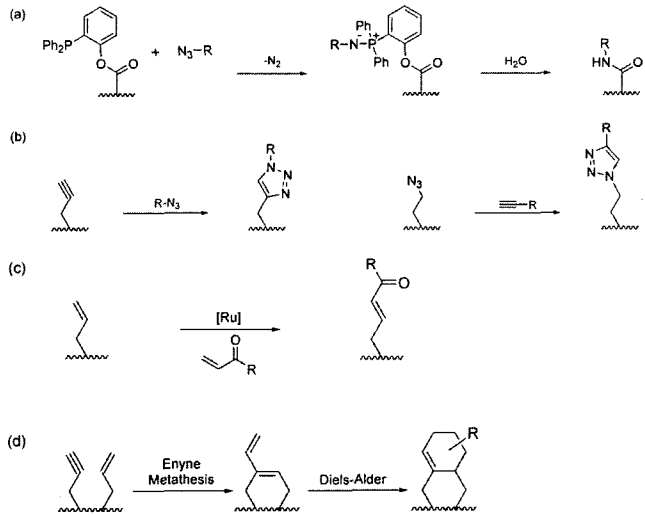


그림 15. 표면에서 반응에 이용된 (a) modified-Staudinger reaction, (b) 두 종류의 click chemistry, (c) olefin cross-metathesis, (d) enyne metathesis에 이은 Diels-Alder reaction.

에 도입 할 수 있음이 보고되었다.⁴¹ 또한 Chidsey 그룹에서는 SAM의 말단에 azide group을 도입하고 용액상의 alkyne과의 반응을 통해 oligonucleotide와 같은 다양한 기능성 분자를 chemoselective하게 표면에 효과적으로 고정화 할 수 있음을 발표하였다.⁴²

전이금속 촉매를 이용하는 반응을 표면에 적용하는 것은 표면 반응의 또 다른 한 범주가 될 것으로 기대된다. Ruthenium catalyst를 이용하는 cross-metathesis 반응을 표면에 수행한 최근의 몇몇 연구 결과들은 이 영역의 대표적인 사례가 될 것이다. SAM 말단의 vinyl group에 Grubbs에 의해 개발된 ruthenium catalyst를 이용한 cross-metathesis 반응을 적용하여 용액상의 $\alpha\beta$ -unsaturated carbonyl 화합물을 표면에 효과적으로 도입 할 수 있음이 보고되었다(그림 15(c)).⁴³ 이 반응은 온건한 반응조건하에서 다양한 기능성 분자를 도입할 수 있다는 점, 다른 작용기에 대한 반응성이 적은 vinyl group을 이용하였다는 점 등으로 인해 표면에서 효과적으로 이용될 수 있는 가능성을 가지고 있다. Olefin 간의 cross-metathesis 반응에서 한발 나아가 표면에 vinyl 말단과 acetylenyl 말단이 혼재되어 있는 단분자막에서 둘 간의 in-plane enyne metathesis 반응을 수행한 연구결과 또한 보고되었다(그림 15(d)).⁴⁴ SAM이 형성된 표면에서 나타나는 작용기간의 인접성을 이용해 수행된 이 반응은 반응의 주된 생성물이 1,3-diene이라는 점에서 큰 의미를 갖는데, dienophile과의 Diels-Alder 반응을 통해 다양한 기능성 분자들을 표면에 도입할 수 있는 가능성이 있다.

3.3.2 External Stimuli-Responsive Reactions

이처럼 표면에 다양한 물질들을 효과적으로, 그리고 선택적으로 도입하기 위한 반응을 개발하는 것은 매우 중요하다. 이와 더불어, 앞에서 표면 특성의 동적인 조절이라는 측면과 일맥상통하는, 외부에서 조절할 수 있는 요소를 통한 표면 반응의 조절 또한 중요한 의미를 갖는다. 이러한 특성은 표면에 원하는 시점에 위치 선택적으로 물질을 도입할 수 있는 기술적 기반을 제공한다. 이러한 개념은 전기적 산화·환원 반응에 의해 유발되는 반응에 가장

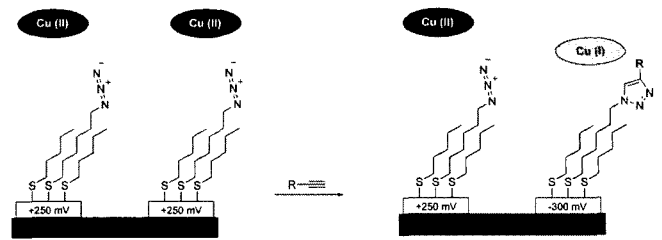


그림 16. 전기화학적 촉매 활성화를 이용한 위치선택적 표면 반응.

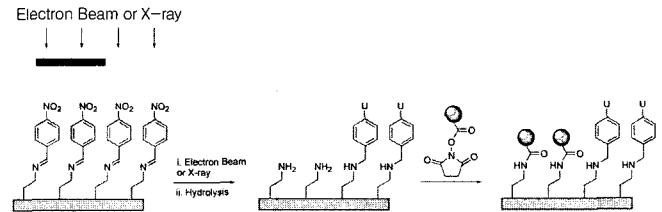


그림 17. 전자빔이나 X선을 이용한 위치선택적 표면 반응.

쉽게 접목되는데 hydroquinone의 전기적 산화에 이은 Diels-Alder 반응 등 그림 12에서 이미 보여준 예가 대표적이다.

이러한 예들이 대부분 전기적으로 산화·환원 반응을 일으키는 분자의 단분자막 자체를 이용했다면, 최근의 몇몇 예들은 이러한 전기화학적 산화·환원 반응이 용액중의 촉매를 활성화시켜 표면 반응을 유도하는 새로운 개념을 보여주고 있다. 이때 전기적 자극을 위한 전극 자체가 패터닝되어 있으면 국부적인 촉매의 활성화를 통해 표면의 위치 선택적인 개질이 가능하다. 이러한 전기적 산화·환원 반응의 개념은 기존의 반도체 기술과 쉽게 접목이 가능하기 때문에 실제 적용이 매우 용이하다. 그림 16의 예는 Cu(II) 화합물의 전기화학적 환원 과정을 통해 azide와 alkyne 간의 click 반응에 활성을 갖는 형태인 Cu(I) 상태를 유도하여 위치선택적인 반응을 유도한 예를 보여준다.⁴⁵

이와 더불어 빛 혹은 전자 빔을 이용한 반응 또한 위치선택적인 반응을 통한 array의 형성 등에 매우 용이하게 이용이 가능할 것으로 생각된다. 실제로 빛을 이용하는 이러한 개념은 이미 DNA 칩의 제작 등에서 효과적으로 이용되고 있어서 그 유용성이 입증된 상태이다. 그리고 그림 17의 예는 전자 빔을 단분자막의 반응에 이용하여 생체분자의 표면 정렬에까지 응용한 최근의 예를 보여준다.⁴⁶

이외에도 많은 반응들이 표면에 성공적으로 적용되어, 이처럼 짧은 내용으로 전체를 아우르는 것은 불가능하다. 하지만 한가지 단언할 수 있는 것은 SAM의 형성 이후 유기반응을 통한 표면 개질, 혹은 다른 물질의 도입은 다양한 기능성 표면의 구성에서 가장 핵심적인 부분을 차지하고 있다는 사실이다. 따라서 응용분야에 따라 효과적으로 적용할 수 있는 표면 반응을 개발하는 것은 매우 의미 있는 일이라 하겠다.

3.4 표면개시 고분자 중합(Surface-Initiated Polymerization, SIP)

앞에서 단분자막 그 자체, 혹은 단분자(small molecule)의 표면 도입을 통한 표면의 설계에 대해 다루었다면 이번에는 SAM을 기반으로 한 고분자 박막의 형성에 대해 다루고자 한다. 특히 SAM을 이용하는 경우는 일반적으로 단분자막의 말단에 고분자 중합 개시를 위한 작용기를 두어 그 위치로부터 고분자의 중합이 시작되는 표면개시 고분자 중합법(SIP)을 이용하게 된다(그림 18)

이 방법을 적용하면 기존의 방법, 즉 용액상에서 합성된 고분자를 표면에 도입하는 방법과 비교하여 코팅된 고분자의 안정성 향상, 고분자 사슬의 밀도 향상 등의 장점을 얻을 수 있다. 이러한 점은 고분자 박막의 실제응용에 있어서 매우 적합한 특성이라 할 수 있다.⁴⁷

SIP에 적용되는 고분자의 중합법은 다양한데, radical, cationic, anionic, ring-opening metathesis, ring-opening polymerization 등 용액상에서 가능한 대부분의 고분자 중합법을 단분자막의 설계를 통해 적용할 수 있다. 그 한가지로 생체친화성이며 생분해성인 고분자인 polyester 계열 고분자를 ring-opening polymerization을 통한 SIP를 이용하여 표면에 코팅한 예를 쉽게 찾아 볼 수 있다. 우선 단량체와 반응할 수 있는 작용기인 -OH, -NH₂ 말단을 갖는 단분자막을 표면에 형성한 후 촉매와 단량체를 넣고 중합반응을 수행하면 표면에 코팅된 고분자 박막을 형성할 수 있다(그림 19(a)). 이러한 방법은 poly(lactic acid) (PLA), poly(ϵ -caprolactone) (PCL), poly(*p*-dioxanone) (PPDX) 등 다양한 polyester 계열 고분자 코팅에 적용될 수 있음이 확인되었다. 그리고 고분자 중합시의 촉매는 Sn(Oct)₂나 AlEt₃와 같은 유기 금속화합물들이 주로 이용되어 왔고 최근에 유기 금속화합물이 갖는 독성 등을 고려하여 효소를 이용한 중합법도 개발되었다.⁴⁸ 이러한 생체친화성 고분자의 코팅법을 임플란트(implant)와 같은 생체재료의 표면처리에 적용하면 생체 친화성을 높이고 조직적합성을 증대시키는 효과가 기대되는데, 이는 생명공학, 의학

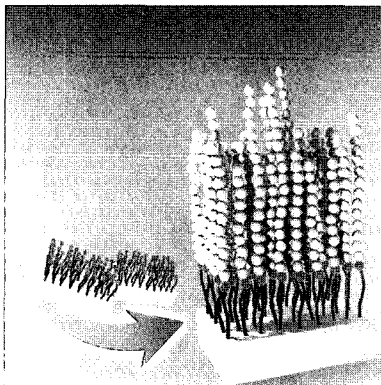


그림 18. 표면에 SAM의 형성과 표면개시 고분자 중합.

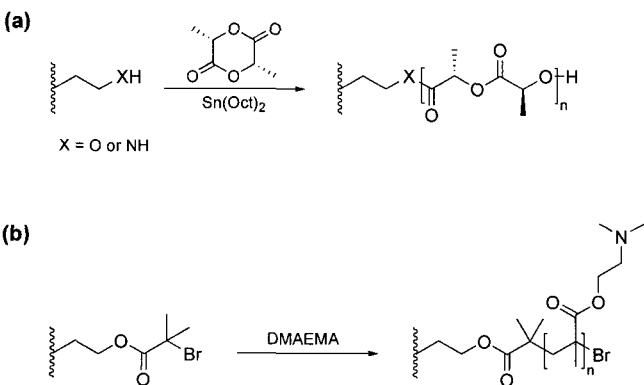


그림 19. 표면개시 고분자 중합의 예. (a) Ring-opening polymerization and (b) atom-transfer radical polymerization.

등 다양한 영역에서 그 응용이 기대된다.

그 응용성의 영역은 일단 차치하고, 단순히 고분자 중합 기술의 관점에서 위와 같은 설계를 통한 SIP 방법은 한가지 한계를 나타내는데 이는 표면개시를 통한 고분자의 형성과 용액상에서의 독립적인 고분자 중합이 동시에 일어난다는 점이다. 이러한 관점에서 최근 많은 관심을 받고 있는 원자이동 라디칼 중합법(atom-transfer radical polymerization, ATRP)은 한가지 중요한 대안을 제시한다(그림 19(b)). 앞에서와는 달리 단분자막 말단에 고분자 개시제를 두어 반응이 순수하게 표면에서만 시작되도록 유도할 수 있으며 중합법의 특성상 고분자 박막의 두께 조절 등이 매우 용이하다. 물론 라디칼 중합법이라는 점 때문에 모든 단량체에 적용하기는 어렵지만 그 반응특성은 SIP를 이용한 고분자 코팅에 매우 적합하다 할 것이다. ATRP를 SIP에 적용한 예는 다양하게 발견할 수 있는데, 예를 들어 Russell 그룹에서는 이를 적용하여 poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) (pDMAEMA) 박막을 형성하였다. 이어서 ethylbromide를 이용해 3차 아민을 quaternization시키는 고분자 개질의 과정을 거쳐 항비이러스 특성을 갖는 표면을 제작하였다.⁴⁹ 또한 같은 고분자 박막을 이용하여 biomimetic silicification의 과정을 통해 표면에 실리카 구조체를 형성할 수 있음이 보고되었다.⁵⁰ 최근 Chilkoti 그룹에서는 이 중합방법을 poly(oligo(ethylene glycol) methyl methacrylate) 박막 형성에 적용하여 단백질 혹은 세포의 비특이적 흡착을 억제하는 표면을 구현하여 생의학적 응용 가능성을 보고하였다.⁵¹ 또한 열감응성 고분자인 poly(*N*-isopropylacrylamide) 박막을 형성한 예 또한 많이 발견되는데 고분자가 갖는 32 °C의 lower critical solution temperature(LCST) 특성을 이용하여 표면에서 세포의 성장 그리고 탈착의 응용이 많이 연구되어 조직공학분야에서 매우 효과적으로 이용될 것으로 기대된다.⁵²

이처럼 단분자막을 이용한 SIP는 단분자막 등 반응 시스템의 설계에 따라 다양한 고분자를 효과적으로 고체 표면에 형성할 수 있는 수단이 된다. 이때 표면에 형성된 고분자가 갖는 고유한 특성이 SIP라는 고분자 코팅법의 장점과 연계되어 고분자를 통한 표면 특성의 개질에 매우 유용하게 이용될 것으로 기대된다.

4. 다른 기술과의 연계

이처럼 SAM은 다양한 특성을 가지는 표면 설계라는 점에 매우 효율적으로 이용될 수 있으며, 또한 다른 기술과 접목될 때에는 상승작용을 통해 그 활용 영역이 크게 확대될 수 있다. 예를 들어, microcontact printing, dip-pen nanolithography와 같은 patterning 기술과의 접목이 SAM의 가치를 한 단계 끌어 올렸다고 볼 수 있다. 반대로 자세히 살펴보면 위와 같은 patterning 기술 자체가 SAM의 존재로부터 비롯되었다고 생각할 수도 있겠다. Microcontact printing은 PDMS(poly(dimethylsiloxane)) 고분자 도장을 이용하여 표면에 마이크로 크기의 유기패턴을 형성하는 기술을 말하는데 유기패턴의 형성에 주로 SAM의 형성과정을 이용하고 있다. 이는 마이크로 크기의 유기 기능성 패턴을 형성하는데 매우 큰 장점을 갖는 방법으로 단백질과 세포 array 형성 등에 매우 효과적으로 이용되고 있다(그림 20(a)).⁵³ Dip-pen

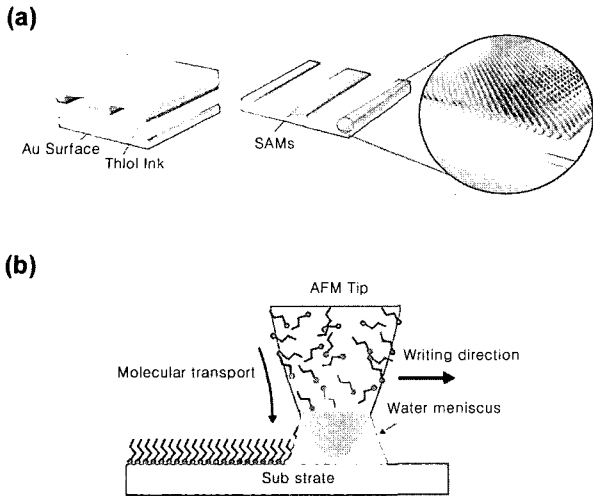


그림 20. (a) Microcontact printing and (b) dip-pen nanolithography.

nanolithography는 AFM(atomic force microscopy)의 tip에서 ink 분자가 표면으로 옮겨가는 과정을 통해 표면에 나노크기의 유기분자 패턴을 형성하는 기술을 말하는데, 이때 ink 분자가 표면으로 옮겨가는 과정 또한 SAM의 형성과정을 따른다. 이 방법은 원하는 분자를 이용해 고체표면의 원하는 위치에 나노크기의 패턴을 형성하는데 매우 유용한 기술이며, 나노입자부터 생체분자까지 다양한 물질의 패턴형성에 유용하게 이용되고 있다(그림 20(b)).⁵⁴

이러한 기술들과의 접목을 통해 이루어진 진보는 차치하더라도, SAM 형성은 최근 각광을 받고 있는 나노 물질의 효과적인 응용을 위해서도 또한 필수적인 기술로 인식되고 있다. 즉 나노 물질 자체의 특성을 이용하기 위한 전 단계로 표면처리를 통한 기능성의 부여 과정이 필요한데, 예를 들어 반도체 나노선을 이용한 바이오 센서의 개발에서 표면에 검출목표가 되는 생체 물질이 선택적으로 결합하도록 나노선 표면을 개질하는 과정을 적용한 것은 그 대표적인 예라 할 수 있다.⁵⁵ 이처럼 SAM이 고체표면의 특성 조절에 매우 유용하기는 하지만 이를 실제 다양한 영역에서 효과적으로 이용해 그 가치를 배가시키기 위해서는 이 기술을 필요로 하는, 혹은 적용할 수 있는 다양한 분야와의 연계가 매우 중요하다고 생각된다.

5. 결론

지금까지 자기조립단분자막이 다양한 고체 표면상에 형성되는 과정과 이를 통한 효과적인 표면 특성의 조절을 바탕으로 다양한 영역에 자기조립단분자막이 적용될 가능성을 가지고 있음을 살펴 보았다. 현재 활발하게 연구중인 분야인 만큼 그 실제적인 활용의 가능성은 아직 미지수로 볼 수 있다. 하지만 필자의 경험과 최근의 평평한 표면에서 나노입자 등에게까지 적용되는 다양한 연구 결과들을 살펴보면 고체 표면의 특성 설계에 있어서 매우 효과적인 기술임은 분명해 보인다.

이러한 기술이 지속적인 연구를 통해 발전하고, 표면에 대한 다

양한 수요와 접하거나 새로운 영역을 개척하게 되면 그 파급효과는 기대 이상일 수 있다. 따라서 지속적인 기초연구와 더불어, 표면 처리 기술을 요구하는 다양한 분야와의 연계 혹은 표면의 고유한 장점을 살릴 수 있는 영역의 개발 등이 필요한 시점이라 하겠다.

참고문헌

1. A. Ulman, *Chem. Rev.*, **96**, 1533 (1996).
2. J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, *Chem. Rev.*, **105**, 1103 (2005).
3. Y. S. Chi, J. K. Lee, K.-B. Lee, D. J. Kim, and I. S. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **26**, 361 (2005).
4. W. C. Bigelow, D. L. Pickett, and W. A. Zisman, *J. Colloid Interface. Sci.*, **1**, 513 (1946).
5. M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberg, and C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3145 (1995).
6. P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y. T. Tao, A. N. Parikh, and R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7152 (1991).
7. C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, and R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 321 (1989).
8. M. Kawasaki, T. Sato, T. Tanaka, and K. Takao, *Langmuir*, **16**, 1719 (2000).
9. L. H. Dubois and R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **43**, 437 (1992).
10. M. Hasan, D. Bethell, and M. Brust, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1132 (2002).
11. D. L. Allara, A. N. Parikh, and F. Rondelez, *Langmuir*, **11**, 2357 (1995).
12. M. R. Linford and C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 12631 (1993).
13. L. C. P. M. de Smet, G. A. Stork, G. H. F. Hurenkamp, Q.-Y. Sun, H. Topal, P. J. E. Vronen, A. B. Sieval, A. Wright, G. M. Visser, H. Zuilhof, and E. J. R. Sudhoelter, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13916 (2003).
14. T. Strother, W. Cai, X. Zhao, R. J. Hamers, and L. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1205 (2000).
15. A. R. Pike, L. H. Lie, R. A. Eagling, L. C. Ryder, S. N. Patole, B. A. Connolly, B. R. Horrocks, and A. Houlton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 615 (2002).
16. E. S. Gawalt, M. J. Avaltroni, N. Koch, and J. Schwartz, *Langmuir*, **17**, 5736 (2001).
17. L. Chen, T. Liu, M. Thurnauer, R. Csencsits, and T. Rajh, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 8359 (2002).
18. X. Fan, L. Lin, J. L. Dalsin, and P. B. Messersmith, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15843 (2005).
19. C. J. Xu, K. M. Xu, H. W. Gu, R. K. Zheng, H. Liu, X. X. Zhang, Z. H. Guo, and B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9938 (2004).
20. H. W. Gu, K. M. Xu, Z. M. Yang, C. K. Chang, and B. Xu, *Chem. Commun.*, 4270 (2005).
21. H. W. Gu, K. M. Xu, C. J. Xu, and B. Xu, *Chem. Commun.*, 941

- (2006).
22. L. A. Buboiss, B. R. Zegarski, and R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 570 (1990).
 23. K. L. Prime and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10714 (1993).
 24. C. Roberts, C. S. Chen, M. Mrksich, V. Martichonok, D. E. Ingber, and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6548 (1998).
 25. K. Ichimura, S. K. Oh, and M. Nakagawa, *Science*, **288**, 1624 (2000).
 26. J. Lahann, S. Mitragotri, T. N. Tran, H. Kaido, J. Sundaram, I. S. Choi, S. Hoffer, G. A. Somorjai, and R. Langer, *Science*, **299**, 371 (2003).
 27. B. S. Lee, Y. S. Chi, J. K. Lee, I. S. Choi, C. E. Song, S. K. Namgoong, and S. G. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 480 (2004).
 28. Y. S. Chi, J. K. Lee, S. G. Lee, and I. S. Choi, *Langmuir*, **20**, 3024 (2004).
 29. M. N. Yousaf and M. Mrksich, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4286 (1999).
 30. M. N. Yousaf, B. T. Houseman, and M. Mrksich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 1093 (2001).
 31. M. N. Yousaf, B. T. Houseman, and M. Mrksich, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **98**, 5992 (2001).
 32. B. T. Houseman and M. Mrksich, *Chem. Biol.*, **9**, 443 (2002).
 33. B. T. Houseman, J. H. Huh, S. J. Kron, and M. Mrksich, *Nat. Biotechnol.*, **20**, 270 (2002).
 34. K. Kim, H. Yang, S. Jon, E. Kim, and J. Kwak, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 15368 (2004).
 35. J. Auernheimer, C. Dahmen, U. Hersel, A. Bausch, and H. Kessler, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16107 (2005).
 36. T. P. Sullivan and W. T. S. Huck, *Eur. J. Org. Chem.*, **17** (2003).
 37. J. A. Prescher, D. H. Dube, and C. R. Bertozzi, *Nature*, **430**, 873 (2004).
 38. M. Köhn, R. Wacker, C. Peters, H. Schröder, L. Soulère, R. Breinbauer, C. M. Niemeyer, and H. Waldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5830 (2003).
 39. A. Watzke, M. Köhn, M. Gutierrez-Rodríguez, R. Wacker, H. Schröder, R. Breinbauer, J. Kuhlmann, K. Alexandrov, C. M. Niemeyer, R. S. Goody, and H. Waldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 1408 (2006).
 40. A. J. Link and D. A. Tirrell, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11164 (2003).
 41. J. K. Lee, Y. S. Chi, and I. S. Choi, *Langmuir*, **20**, 3844 (2004).
 42. N. K. Devaraj, G. P. Miller, W. Ebina, B. Kakaradov, J. P. Collman, E. T. Kool, and C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8600 (2005).
 43. J. K. Lee, K. B. Lee, D. J. Kim, and I. S. Choi, *Langmuir*, **19**, 8141 (2003).
 44. J. K. Lee, Y. S. Chi, J. S. Lee, Y. G. Kim, Y. H. Jung, E. Oh, S. B. Ko, H. J. Jung, P. S. Kang, and I. S. Choi, *Langmuir*, **21**, 10311 (2005).
 45. N. K. Devaraj, P. H. Dinolfo, C. E. D. Chidsey, and J. P. Collman, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1794 (2006).
 46. Y. J. Jung, Y. H. La, H. J. Kim, T. H. Kang, K. Ihm, K. J. Kim, B. Kim, and J. W. Park, *Langmuir*, **19**, 4512 (2003).
 47. S. Edmondson, V. L. Osborne, and W. T. S. Huck, *Chem. Soc. Rev.*, **33**, 14 (2004).
 48. K. R. Yoon, K. B. Lee, Y. S. Chi, W. S. Yun, S. W. Joo, and I. S. Choi, *Adv. Mater.*, **15**, 2063 (2003).
 49. S. B. Lee, R. R. Koepsel, S. W. Morley, K. Matyjaszewski, Y. Sun, and A. J. Russell, *Biomacromolecules*, **5**, 877 (2004).
 50. D. J. Kim, K. B. Lee, Y. S. Chi, W. J. Kim, H. J. Paik, and I. S. Choi, *Langmuir*, **20**, 7904 (2004).
 51. H. Ma, J. Hyun, P. Stiller, and A. Chilkoti, *Adv. Mater.*, **16**, 338 (2004).
 52. F. J. Xu, S. P. Zhong, L. Y. L. Yung, E. T. Kang, and K. G. Neoh, *Biomacromolecules*, **5**, 2392 (2004).
 53. Y. Xia and G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 550 (1998).
 54. D. S. Ginger, H. Zhang, and C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 30 (2004).
 55. G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W. U. Wang, and C. M. Lieber, *Nat. Biotechnol.*, **23**, 1294 (2005).