

특집 : 자기조립 단분자층 기술 동향

MEMS 공정에서의 자기 조립 단분자층 기술 응용

이우진¹ · 이승민¹ · 강승균^{1,2,3,†}

¹서울대학교 재료공학부

²서울대학교 신소재공동연구소

³서울대학교 소프트파운드리연구소

Applications of Self-assembled Monolayer Technologies in MEMS Fabrication

Woo-Jin Lee¹, Seung-Min Lee¹, and Seung-Kyun Kang^{1,2,3,†}

¹Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, 1, Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 08826, Korea

²Research Institute of Advanced Materials, Seoul National University, 1, Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 08826, Korea

³Soft foundry institute, Seoul National University, 1, Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 08826, Korea

(Received June 8, 2023: Revised June 13, 2023: Accepted June 15, 2023)

초 록: 마이크로 전자기계 시스템 공정에서 표면 처리는 공정 방법의 일환이자 디바이스에 자체적인 기능을 부여하는 역할을 한다. 특히 자기 조립 단분자층은 마이크로 전자기계 시스템 공정에서 표면 개질 및 기능화를 수행하는 표면 처리 방법으로 침지 시간과 용액 농도에 따라 강도를 정밀하게 조절할 수 있는 유기 단분자막이다. 고분자 기판이나 금속/세라믹 부품에 자발적으로 흡착되어 형성되는 자기 조립 단분자층은 표면 특성의 개질 뿐만 아니라 나노스케일 단위의 높은 정밀도로 하여금 양산용 리소그래피 기술 및 초민감 유기/생체분자 센서에도 응용되고 있다. 본 논문에서는 마찰 특성의 조절부터 생체 분자의 탐침 기능까지 자기 조립 단분자층 기술이 발전되어 응용되고 있는 다양한 분야들에 대해 소개한다.

Abstract: The process of microelectromechanical system (MEMS) fabrication involves surface treatment to impart functionality to the device. Such surface treatment method is the self-assembled monolayer (SAM) technique, which modifies and functionalizes the surface of MEMS components with organic molecule monolayer, possessing a precisely controllable strength that depends on immersion time and solution concentration. These monolayers spontaneously adsorb on polymeric substrates or metal/ceramic components offering high precision at the nanoscale and modifying surface properties. SAM technology has been utilized in various fields, such as tribological property control, mass-production lithography, and ultrasensitive organic/biomolecular sensor applications. This paper provides an overview of the development and application of SAM technology in various fields.

Keywords: Micro electro mechanical system, Self-assembled monolayer, Sensor, Surface treatment, Nano patterning

1. 서 론

자기 조립 단분자층(Self-Assembled Monolayer, SAM) 기술은 일반적으로 특정한 작용기(end group)를 갖는 유기 분자가 포함된 용액에 기판을 담그거나 용액을 기판에 기화시키는 방식으로 형성되는 유기 단분자막을 응용하는 기술 전반을 일컫는다.¹⁻³⁾ 기판 표면에 일정하게 배열된 SAM은 화학적으로 반응하지 않는 다른 용매 등을 통해 행구고 건조하여 표면에 배열되지 않은 분자를 제

거한 후 사용된다. Zisman et al.⁴⁾ 이 최초로 발견한 유기 단분자층이 일정하게 배열되는 현상은 평평한 백금 등의 금속성 재료 표면에 계면활성제 역할로 사용되는 옥타데실아민(octadecylamine)을 흡착시켜 극성을 띤 아민(amine) 작용기가 금속 표면에 정렬되고, 소수성 꼬리 역할을 하는 메틸(methyl)작용기들이 외부로 정렬되게끔 나타났다.⁴⁾ 그러나 1900년대 중반까지 이러한 유기 단분자막의 일정한 배열은 “자기 조립 단분자층”으로 명명되지 못해 단순한 표면끼리의 상호작용으로 인한 특수한 계면 현상으

[†]Corresponding author

E-mail: kskg7227@snu.ac.kr

© 2023, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

로 치부되었고, 1900년대 중후반부터 SAM 기술을 통한 표면 특성 조절 등의 응용이 본격적으로 시작되어 다양한 작용기를 갖는 유기분자들의 응용이 이루어졌다.⁵⁻⁷⁾

SAM은 액상 또는 기상으로 존재하는 특정 유기분자들이 고상 기판으로 확산 및 대류 수송을 통해 흡착, 이후 정렬되어 형성된다. 유동성 용매 내에 분산된 유기분자들은 확산 속도 및 흡착 속도 간 평형을 이루어 기판 표면에 정렬하게 되는데, 이는 일반적으로 유기분자의 농도에 기인하는 깁스 흡착 등온식(Gibbs adsorption isotherm, Eq.1)의 거동을 따른다.

$$\Gamma = -\left(\frac{1}{RT}\right)\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\ln C}\right) \quad \{\text{Eq.1}\}$$

(Eq. 1)에서 Γ 는 표면 흡착량, C 는 농도, γ 는 표면장력, R 과 T 는 각각 기체 상수와 온도를 나타낸다.⁸⁻⁹⁾ 해당 식에 근거하여 기판 표면의 유기분자 흡착은 농도 변화로 인한 표면 흡착량의 변화에 따라 기판의 표면장력을 조절하려는 메커니즘을 통해 이루어진다. 또한 SAM의 정렬 정도에 영향을 주는 요소로는 온도와 표면 농도가 있는데, 삼중점(triple point) 이하의 온도에서는 농도 구배에 따른 아일랜드 성장(island growth)의 반복을 통해 조밀한 SAM을 형성하며, 반대의 경우 각 유기분자들이 높은 자유도(degrees of freedom)를 가져 비교적 무질서한 배열 상태를 갖는 경향이 보고된 바 있다.²⁻³⁾

일정하게 배열된 수 나노미터 두께의 유기 단분자층은 금속, 세라믹, 폴리머를 포함한 다양한 재료의 표면 특성을 개질하는 데 사용될 수 있을 뿐만 아니라 특정 물질의 흡착을 방해하거나¹⁰⁻¹¹⁾ 그 자체로 기능성을 갖는 특수한 구조로¹²⁻¹³⁾ 사용할 수 있다. 대표적인 SAM 기술의 응용은 금속 표면의 마찰 계수를 감소시켜 내마모성을 개선하고¹⁴⁾ 기계 부품의 마찰열 발생을 줄이거나¹⁵⁾ 고분자 표면의 접착력을 향상시켜 내구성과 굽힘에 대한 저항성을 높이는 데 사용할 수 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 마찰 특성의 조절뿐 아니라 높은 정밀도와 공간 확장성(scalability)을 가진 SAM 기술은 양산형 리소그래피 기술 등의 미세소자 제조 공정에도 응용된 바 있는데, 마이크로 콘택트 프린팅(micro contact printing, μ CP)과 딥펜 나노리소그래피(dip-pen nanolithography)가 그 대표적인 예시이다. 또한 나노 수준의 높은 정밀도를 가지는 SAM은 의도된 구조를 통해 유기 분자를 성장시키는 금형(template)으로 응용되기도 하며, 특정한 작용기와 흡착을 통해 표면의 전기적/화학적 특성을 변화시켜 높은 민감도를 가진 센서로 자체 작동하기도 한다.¹⁹⁻²¹⁾ 이외에도 금속이나 세라믹과 같은 무기 재료(inorganic materials)의 초박막 형성 시 사용되는 영역-선택적 원자층증착법(area-selective atomic layer deposition)에²²⁻²⁴⁾ 응용되기도 하며, 본 논문에서는 특히 마이크로 전자기계 시스템(Micro Electro Mechanical System, MEMS)공정에서 SAM 기술이 응용된 사례들에 초점을 맞춰 소개한다.

2. 본 론

2.1. SAM의 형성 메커니즘

SAM은 머리 부분인 반응기(head group), 꼬리 부분(tail group), 꼬리 끝부분의 작용기로 이루어져 있으며 이는 Fig. 1a에서 모식적으로 나타난다. 반응기는 재료 표면과 공유 결합을 이루고, 긴 사슬 형태의 꼬리들은 서로 간 반발력으로 인해 일정한 배열을 갖는 수 나노미터 두께의 유기 단분자막을 형성한다. 이때, SAM의 종류에 따라 재료 표면이 갖고 있는 원래의 특성을 변화시킬 수 있는데, 이는 MEMS 공정에서 표면 개질, 나노 패터닝, 그리고 초정밀 센서의 제작을 가능하게 한다. Fig. 1에서는 대표적인 SAM 형성 메커니즘인 황이 포함된 유기 분자들의 금 표면 흡착과 아릴 디아조늄 염(aryl diazonium salt)의 탄소 표면 흡착, 유기 실레인(organosilane)분자와 실리콘 표면의 자연 산화막 또는 실리콘 옥사이드(silicon oxide, SiO_2)표면간 흡착을 보여준다. Fig. 1b에 표현된 대로 이황화물(disulfide)의 경우 낮은 표면 조도(surface roughness)를 가지는 금 표면과 강한 반데르발스 힘(van der Waals force)기반 상호작용을 통해 일정한 배열의 단분자층을 형성한다.²⁵⁾ 특히 황이 포함된 대표적인 유기 분자 중 알칸싸이올(alkanethiol)은 싸이올(thiol)작용기와 금 표면 간 반응의 결과로 발생하는 금 표면의 산화 및 수소 기체의 환원 이후 SAM을 형성하게 된다. 반면 아릴 디아조늄 염은 비교적 특수한 조건에서 SAM을 형성하는데, 이는 해당 반응이 0 V 미만의 매우 낮은 환원 전위를 가지기 때문이다.²⁶⁾ Fig. 1c에 나타난 아릴 디아조늄 염 기반 SAM은 pH 2 이하의 산 수용액이나 아세토나이트릴(acetonitrile, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) 용액에서 환원-흡착 과정으로 인한 탄소 간 결합을 통해 매우 강한 화학적 결합을 기반으로 형성되고, 반응의 부산물로 질소 기체가 발생한다.²⁶⁾

Fig. 1d는 실리콘 표면의 실란화(silanization)를 통한 SAM 형성 메커니즘을 자세하게 분석한 모식도이다.²⁷⁾ 물리적 흡착(physisorption)단계에서 유기 실레인은 수화된 실리콘 표면에 흡착된 이후, 실리콘 표면의 물 분자를 흡수하여 작용기의 가수분해(hydrolysis)과정을 거친다. 이후 형성되는 강한 공유 결합은 실리콘 표면의 자연 산화막 또는 실리콘 옥사이드 표면의 실란올(silanol)작용기의 O-H 결합을 끊고 실록산(siloxane)결합을 형성하는 방식으로 SAM을 형성하게 된다. 형성된 SAM은 극성 실리콘 표면과 유기 실레인의 극성 작용기(Head group)의 공유 결합으로 계면을 이루고, 유기 실레인의 메틸 작용기의 일정한 정렬을 통해 소수성 표면을 이룬다. 이러한 과정으로 형성되는 대표적인 SAM은 헥사메틸디실라잔(hexamethyldisilazane, HMDS)을 이용한 것으로, MEMS 등의 미세소자 제조 공정 중 포토레지스트(photoresist)와 실리콘 표면 간 접착 촉진제(adhesion promoter)로 작용해 높은 해상도의 패터닝(patterning)에 기여한 바 있다.²⁸⁻²⁹⁾

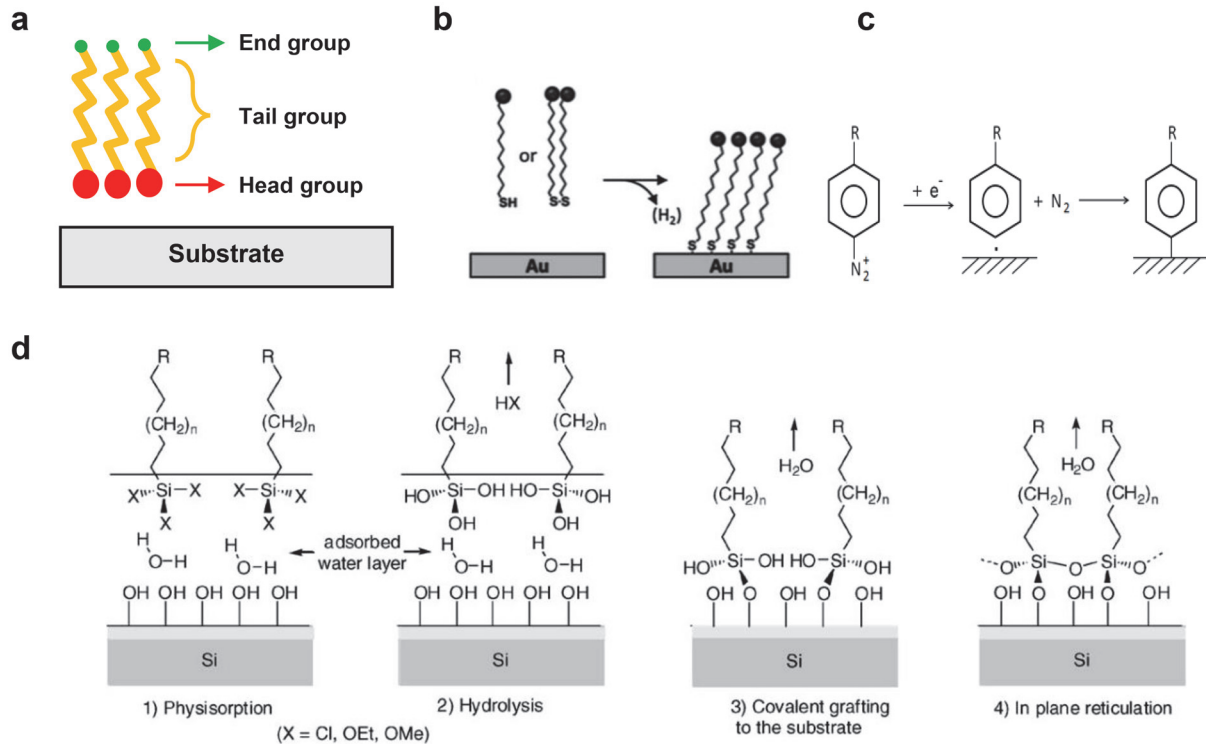


Fig. 1. Self-assembled monolayer formation mechanisms. (a) Schematic illustration of self-assembled monolayer structure (b) Thiol based SAM formation mechanism. Adapted with permission from Ref. 25. © Royal Society of Chemistry 2023 (c) Aryl diazonium based SAM formation mechanism. Adapted with permission from Ref. 26. © 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (d) Detail process of silanization of hydrated silicon surface. Adapted with permission from Ref. 27. Copyright © 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

2.2. 표면 개질을 위한 SAM

SAM 기술이 MEMS 공정에서 최초로 이용된 사례는 표면 마찰 특성의 조절을 통해 표면에 접착 방지 코팅을 형성한 것이다. SAM 코팅은 주로 친수성 특성을 갖는 기관 표면의 계면 접착 특성을 SAM의 소수성 꼬리로 하여금 조절하여 표면 및 계면의 마찰 특성 조절을 가능하게 한다. 접착 방지 코팅은 MEMS 부속품의 마찰이나 마모로 인한 고장을 방지하여 신뢰성을 높이는 데에 응용된 바 있다.³⁰⁻³² Fig. 2a에서는 표면 유기 단분자막 적용 여부에 따른 접착력 정도와, 금속별 접착력 차이를 분석한 결과를 나타내고 있다. 해당 논문에서는 수평 힘 현미경(Lateral Force Microscopy, LFM)을 이용하여 금속 표면 위의 SAM 형성 여부에 따른 마찰력을 비교하였다. 구리와 금 표면에 다양한 사슬 길이(chain length)를 가진 알칸싸이올계 열의 물질들(1-heptanethiol, 1-decanethiol, 1-dodecanethiol, HT, DT, DDT)이 기상 증착법을 통해 SAM을 형성하였다. 표면 처리를 다르게 한 각각의 재료에 따라 다른 마찰 특성을 가지는 결과로 SAM이 없는 구리와 금의 경우 가장 강한 마찰 특성을 가졌으며, 사슬 길이가 길수록 표면에 배열된 소수성 꼬리의 비율이 높아지며 대체로 약화된 마찰 특성을 가지는 경향이 확인되었다.³³

SAM 기술은 MEMS 공정 중 금속의 산화 방지 코팅으로도 사용되었는데, 해당 기술의 도입을 통해 Cu-Cu 저

온확산공정이 가능해짐으로써 MEMS 부품간 전기적 신뢰성을 향상시킨 바 있다.³⁴⁻³⁵ Fig. 2b는 구리 금속 표면에 산화 방지를 위한 SAM 패시베이션(passivation)코팅 유무에 따른 접합 정도의 비교를 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM)이미지를 통해 비교한 것이다. 왼쪽 그림과 오른쪽 그림은 각각 SAM이 형성되지 않은 상태의 각 100 nm 두께의 Cu-Cu 접합과 SAM을 통해 산화 방지 코팅을 형성한 후 Cu-Cu 접합을 약 250 °C에서 형성시킨 TEM 단면 이미지이다. SAM이 형성되지 않은 상태의 Cu-Cu 접합에서는 동종 접합이 이루어짐에도 불구하고 비교적 많은 결정립계(grain boundary)가 형성된 것을 확인할 수 있으나 SAM을 통해 금속의 산화를 방지한 경우에는 결정립계가 비교적 적게 형성되어 Cu-Cu 간 상호 확산(interdiffusion)이 더 잘 발생하였음이 확인된다.³⁴ 산화 방지 코팅으로 활용되는 SAM 기술은 금속 표면의 산화물을 적게 형성하는 효과로 인해 비교적 저온에서도 금속간 확산을 상대적으로 쉽게 일어나게 해 높은 전기적 안정성을 보장한다.³⁵

Fig. 2c에서는 계면의 열 전도 특성 조절에 사용된 SAM 기술을 소개한다. 나노 단위의 두께를 가진 SAM의 형성을 이용해 MEMS 디바이스를 포함한 다양한 기계 부품의 계면 열 전도 특성을 미세하게 조절 가능하다는 결과가 다수 보고된 바 있다.³⁶⁻³⁸ 해당 논문에서는 시간영역

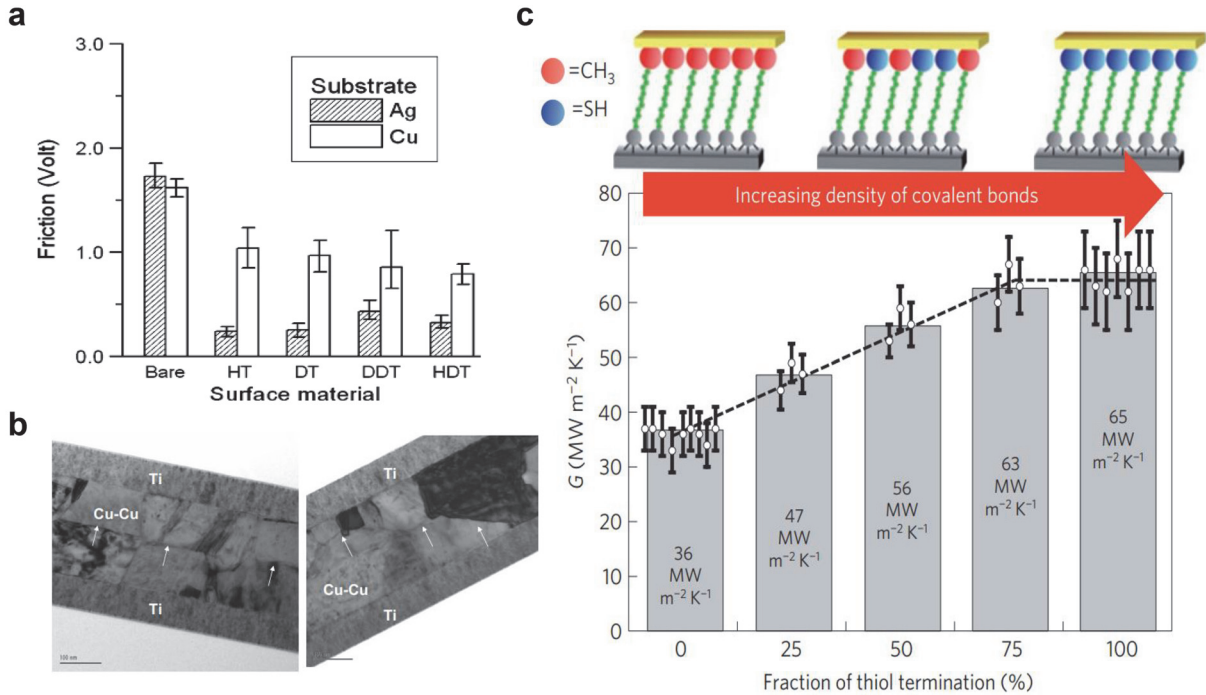


Fig. 2. Self-assembled monolayer technologies for surface modification. (a) Weakened adhesion property of copper and gold through various alkanethiols (HT: 1-heptanethiol, DT: 1-decanethiol, DDT: 1-dodecanethiol). Adapted with permission from Ref. 33. © 2004, Springer Science Business Media, Inc. (b) TEM images of bonded bare copper (left) and SAM-treated copper (right) between titanium. Adapted with permission from Ref. 34. © AIP Publishing (c) Tuned interfacial thermal conductance through controlling methyl:thiol end-group ratio. Adapted with permission from Ref. 36. © 2012, Springer Nature Limited

열반사법(Time-Domain Thermo-Reflectance, TDTR)을 이용하여 금과 실리콘 옥사이드 사이의 다른 종류의 SAM 처리에 따른 열 전도도의 조절이 가능함을 시사하고 있다. 각 SAM 용액은 메틸기(dodecyltriethoxysilane)와 싸이올기(11-mercaptoundecyltrimethoxysilane)를 말단기로 가지며, 톨루엔(toluene)을 용매로 하여 사용되었다. 해당 방법을 기반으로 정밀하게 조절된 메틸기와 싸이올기의 비율이 다른 SAM 조건에서 측정된 열 전도도는 싸이올기의 비율이 높을수록 높은 열전도도를 가지게 된다. 이는 금 표면과 싸이올기를 말단기로 갖는 SAM의 공유 결합 비율이 높을수록 포논 커플링(phonon coupling)효과가 더 강하게 작용하여 금과 실리콘 옥사이드 사이의 열 전도가 활발하게 이루어질 수 있기 때문이다.³⁶⁾ 말단기가 다른 SAM 물질의 적용을 통해 메틸 말단기로만 구성된 SAM에서는 약 36 MW/m²K, 싸이올 말단기로만 구성된 SAM에서는 약 65 MW/m²K 까지의 열전도도를 그 비율에 따라 정밀한 조절이 가능함이 증명된 바 있다.³⁶⁾

2.3. SAM이 응용된 나노 패터닝 기술

SAM의 높은 정밀도로 선택적인 분자의 표면 흡착을 유도하는 특성은 높은 해상도를 갖는 패터닝 기술에의 적용으로 제시된 바 있다. 기존에 사용되던 대표적인 나노 패터닝 방법인 새도우 마스크(shadow mask)를 이용한 포토리소그래피(photolithography)공정과³⁹⁾ 비교하여 SAM을 응용한 나노 패터닝 기술은 별도의 새도우 마스크가

불필요하다는 장점과 표면 작용기 처리만으로 특정 분자의 흡착을 저해하고, 동시에 흡착을 촉진시킬 수 있다는 의미를 갖는다.¹⁰⁻¹¹⁾ Fig. 3a는 SAM을 응용한 대표적인 패터닝 기술인 μCP를 모식적으로 표현한다.⁴⁰⁾ μCP 기술은 엘라스토머(elastomer)를 SAM 물질을 잉크로 사용하는 도장의 형태로 사용하여 원하는 영역에 SAM을 형성하는 식으로 패터닝을 진행하게 된다. SAM 물질은 약한 반데르발스 힘만으로 엘라스토머 도장에 흡착된 상태에서 처리하고자 하는 기판 표면과의 물리적 접촉을 통해 비교적 강한 공유결합을 형성할 수 있는 기판 표면으로 이동되어 유기 분자 기반 패턴을 형성한다. μCP 기술은 동일한 엘라스토머 도장으로 여러 번의 패터닝을 단순하고 빠르게 구현할 수 있어 큰 경제적 이점을 갖는다.⁴¹⁾

한편 Fig. 3b에서는 마이크로-나노 크기의 탐침을 이용하여 나노미터 수준의 선폴을 갖는 패터닝 구현 방법인 딥펜 나노리소그래피가 이루어지는 과정을 설명한다.⁴²⁾ 딥펜 나노리소그래피는 원자힘 현미경(Atomic Force Microscope, AFM)의 탐침 끝부분을 SAM 용액에 침지시켜 탐침에 SAM 분자들을 코팅시킨 이후 사용된다. 탐침에 코팅된 SAM 물질은 용매에 일정하게 분산된 잉크의 형태를 가져 SAM을 형성하고자 하는 기판에 메니스커스(meniscus)를 만들고, 동시에 탐침을 이동시켜 SAM 물질의 탐침에서 기판으로의 이동과 정렬이 이루어진다. 딥펜 나노리소그래피는 μCP와 비교하여 약 수십 나노미터 이하의 높은 해상도의 패터닝이 가능하다는 이점을 갖는

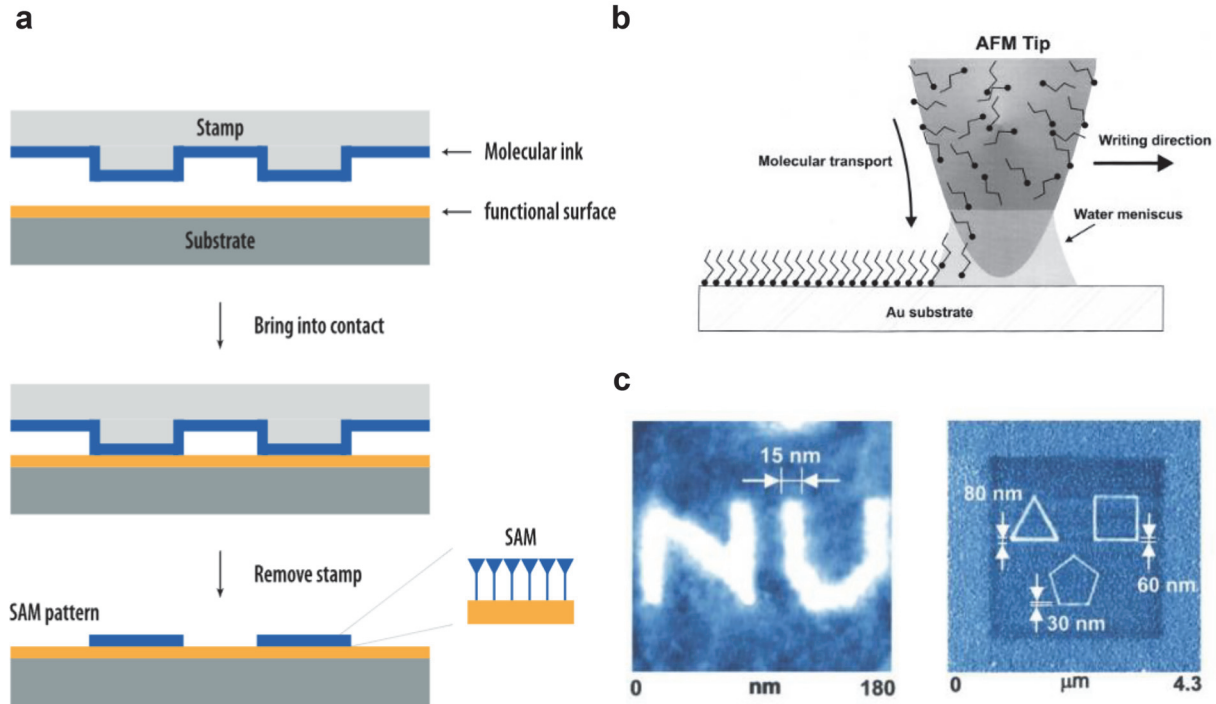


Fig. 3. Nanopatterning technologies applying self-assembled monolayer. (a) Schematic diagram of micro contact printing method. Adapted with permission from Ref. 40. © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (b) Schematic diagram of dip-pen nanolithography for SAM patterning. Adapted with permission from Ref. 42. © 1999, The American Association for the Advancement of Science (c) Patterned geometric structures via dip-pen nanolithography (white: 6-mercaptohexa-decanoic acid, dark blue: 1-octadecanethiol, light blue: unmodified gold). Adapted with permission from Ref. 43. © 1999, The American Association for the Advancement of Science

다.⁴²⁾ 또한 딥펜 나노리소그래피는 특정 유기 분자로 처리된 여러 탐침을 교체하며 사용해 다양한 SAM 물질로 구분되는 구조를 형성해, 하나의 기판에서 여러 작용기를 갖는 복잡한 패턴을 형성할 수 있다는 장점을 가진다.⁴³⁾ Fig. 3c에서는 딥펜 나노리소그래피의 적용을 통해 고해상도의 유기 분자 패턴링과, 다양한 유기 분자의 동일 기판 패턴링 가능성을 검증한 이미지를 보여준다.⁴³⁾ 해당 논문에서는 10 nm의 표면 곡률을 갖는 질화 실리콘 (silicon nitride, Si_3N_4) 탐침을 0.1 nN의 접촉력(contact force)을 가진 상태로 2 nm/s의 속도로 금(111) 표면 위에서 이동시켜 다양한 패턴을 형성한 후, 원자힘 현미경을 통해 형성된 패턴을 확인하였다.⁴³⁾ 탐침과 기판 사이에 맺힌 SAM 용액(16-mercaptohexa-decanoic acid, MHA) 메니스커스의 지름은 15 nm였으며 그 메니스커스의 이동을 통해 약 15 nm의 선폭을 갖는 'NU' 패턴의 형성이 확인되었다. 다양한 SAM 물질(MHA, 1-octadecanethiol, ODT)의 동일 기판 패턴링도 같은 방식으로 수행되었으며, 형성된 다각형 패턴은 각 물질의 종류에 따라 구분되어 표현되었다. (흰색: HMA, 진청색: ODT, 청색: 금(111))

2.4. SAM이 응용된 다양한 센서

높은 화학적 선택성 (selectivity)과 정밀도를 바탕으로 형성되는 SAM은 특정 분자와의 높은 친화성을 바탕으로 특정 분자와의 흡착 이후 광학적/전기적 특성 변화를

유발해 높은 센싱 성능을 갖는 센서로도 기능한다.⁴⁴⁻⁴⁷⁾ Fig. 4a는 SAM 물질과 유독성 기체인 포름알데히드 (formaldehyde)간 흡착 여부에 따라 표면 형광 특성이 변화하는 것을 바탕으로 SAM 기반 포름알데히드 센서의 제조 공정과 반응 원리를 보여준다.⁴⁸⁾ 트라이싸이오펜 (trithiophene SiCl , 3T-SiCl)은 실리콘 옥사이드 표면과 공유 결합을 형성하여 0.238 nm의 표면 조도를 갖는 높은 밀도의 SAM을 만들고, 형광($\lambda \sim 440$ nm)을 방출한다. 그 후 3T-SiCl은 전자 받개(Electron acceptor) 역할을 하는 산소와 결합하여 형광 특성을 잃고 싸이오펜 고리 구조에서 케톤(Ketone)구조를 갖게 된다. 형성된 케톤 구조는 포름알데히드와 높은 화학적 선택성을 가져 3T-SiCl에 포름알데히드가 흡착되고, 다시 형광($\lambda \sim 435$ nm)을 방출하여 0.914 ppm의 감지 한계를 갖는 센서로 작동함이 검증되었다.⁴⁸⁾

Fig. 4b에서는 싸이올 기반 SAM과 바이러스 입자의 높은 친화도를 이용하여 SARS-CoV-2의 외부에 위치한 스파이크 단백질(spike protein)센서가 작동하는 방식을 보여준다.⁴⁹⁾ 스파이크 단백질의 센싱은 바이러스 유무에 따라 SAM이 형성된 금 전극의 개방 회로 전위(open circuit potential)가 변화하는 것에 기반하여 이루어진다. 본 논문에서는 금 전극에 약 2 nm의 두께를 가지는 11-머캅토-1-운데칸올(11-mercapto-1-undecanol)기반 SAM을 형성하는 동시에 약 100 nm의 지름을 가지는 SARS-CoV-2 바

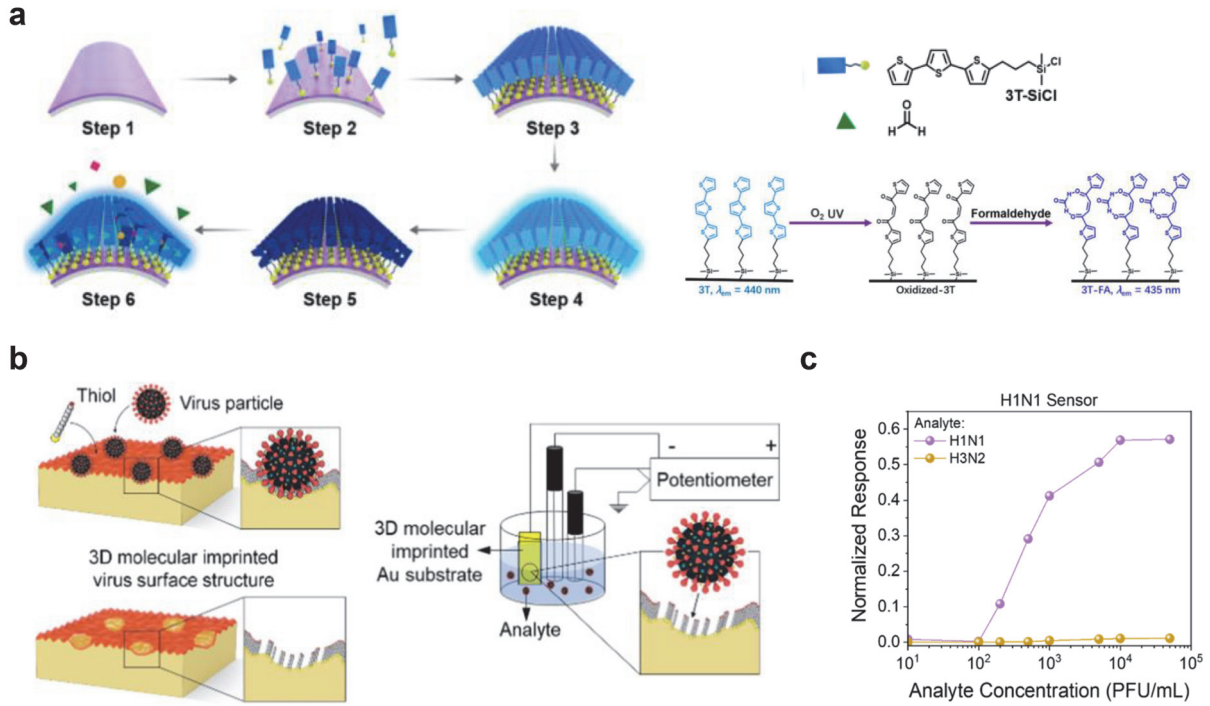


Fig. 4. Sensors applying self-assembled monolayer. (a) Schematic illustration of self-assembled monolayer-based formaldehyde sensor fabrication process and sensing mechanism. Adapted with permission from Ref. 48. © 2021, American Chemical Society (b) Schematic illustration of self-assembled monolayer-based virus sensing mechanism. Adapted with permission from Ref. 49. © 2022, American Chemical Society (c) Open circuit potential response of H1N1 sensor. Adapted with permission from Ref. 49. © 2022, American Chemical Society

이러스 또한 금 전극의 표면에 흡착시켰다.⁴⁹⁾ 이후 금 전극 표면을 3 M 농도의 염화 나트륨(sodium chloride, NaCl) 수용액으로 씻어내 바이러스가 흡착되었던 부분 각각을 바이러스의 구조를 가진 SAM 금형 형태로 유지한다. 특정 생체 분자의 크기와 그 생체 분자의 구조를 정밀하게 유지하는 SAM 금형은 효소-단백질 간 락앤키(lock-and-key)모델과 유사한 메커니즘을 유도하여 매우 높은 정확도의 센싱이 가능하게 한다.⁵⁰⁻⁵²⁾ 이의 검증으로 Fig. 4c에서 H1N1 바이러스의 형태를 갖는 SAM 금형을 가진 전극에 바이러스의 크기는 유사하나 다른 스파이크 단백질 구조를 가진 H3N2 바이러스를 노출시켰을 시 개방 회로 전위의 변화가 미미한 것이 확인되었다.⁴⁹⁾

3. 결 론

나노 수준의 두께를 갖는 초정밀 자기조립 단분자층 기술은 다양한 표면 특성의 개질에 응용되어 MEMS 공정의 개선과 새로운 공정 방법의 발견에 기여하였다. 비단 공정 기술의 발전에 국한되지 않고 유기분자층 그 자체로 센싱 기능을 갖기도 하는 SAM 물질은 높은 화학적 선택성을 갖는 센서의 센싱 부위로 작동하기도 한다. SAM을 응용한 분야가 마찰 특성의 조절부터 나노 패터닝, 초정밀 센서의 분야까지 확장되어 왔듯이 처리법은 간단하나 매우 높은 정밀도와 표면 조밀도를 갖는 자기조립 단

분자층 기술의 앞으로의 확장 가능성 또한 주목되는 바이다. 그러나 자기조립 단분자층의 강도를 정밀하게 조절하는 것의 반복적인 수행에 한계점이 다소 존재하여 표면 처리 정도의 신뢰성 검증과, 이를 바탕으로 한 보다 넓은 범위에서의 SAM 기술 적용과 발전을 도모해야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술정보통신부 및 한국연구재단의 집단연구지원사업 연구비 지원(‘2021R1A4A1052035’, 이중소재부품의 멀티스케일 계면 신뢰성 분석 및 향상 연구, ‘2022M3I7A4072293’, PIM 이중집적 패키지의 열기계 동적 특성 평가 인프라 구축)에 의해 수행되었습니다.

References

1. A. Ulman, "Formation and structure of self-assembled monolayers", *Chem. Rev.*, 96(4), 1533-1554 (1996)
2. F. Schreiber, "Structure and growth of self-assembling monolayers", *Progress in Surface Science*, 65(5-8), 151-257 (2000)
3. D. K. Schwartz, "Mechanisms and kinetics of self-assembled monolayer formation", *Annual Review of Physical Chemistry*, 52, 107-137 (2001)
4. W. C. Bigelow, D. L. Pickett, and W. A. Zisman, "Oleophobic monolayers: I. Films adsorbed from solution in non-polar liq-

- uids”, *Journal of Colloid Science*, 1(6), 513-538 (1946)
5. C. D. Bain and G. M. Whitesides, “Modeling organic surfaces with self-assembled monolayers”, *Angewandte Chemie*, 101(4), 522-528 (1989)
 6. C. E. D. Chidsey, and Dominic N. Loiacono, “Chemical functionality in self-assembled monolayers: structural and electrochemical properties”, *Langmuir*, 6(3), 682-691 (1990)
 7. D. Möbius, “Designed monolayer assemblies”, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 82(9), 848-858 (1978)
 8. H. Haidara and S. Noirot, “In situ study of simultaneous adsorption of surfactant at model solid-liquid and liquid-liquid interfaces using the two-liquid contact angle method”, *The Journal of Adhesion*, 57(1-4), 191-202 (1996)
 9. E. P. Enriquez, “Nano-Engineering of Molecular Films by Self-Assembly and Langmuir-Blodgett Techniques”, *Kimika*, 14(1), 1-9 (1998)
 10. C. N. Sayre and D. M. Collard, “Electrooxidative deposition of polypyrrole and polyaniline on self-assembled monolayer modified electrodes”, *Langmuir*, 13(4), 714-722 (1997)
 11. J.-N. Chazalviel and P. Allongue, “On the origin of the efficient nanoparticle mediated electron transfer across a self-assembled monolayer”, *Journal of the American Chemical Society*, 133(4), 762-764 (2011)
 12. P. T. Hammond and G. M. Whitesides, “Formation of polymer microstructures by selective deposition of polyion multilayers using patterned self-assembled monolayers as a template”, *Macromolecules*, 28(22), 7569-7571 (1995)
 13. S. Kidambi, C. Chan, and I. Lee, “Selective depositions on polyelectrolyte multilayers: Self-assembled monolayers of m-dPEG acid as molecular template”, *Journal of the American Chemical Society*, 126(14), 4697-4703 (2004)
 14. H. Cheng, and Y. Hu, “Influence of chain ordering on frictional properties of self-assembled monolayers (SAMs) in nano-lubrication”, *Advances in colloid and interface science*, 171, 53-65 (2012)
 15. M. Akbulut, A. R. G. Alig, and J. Israelachvili, “Triboelectrification between smooth metal surfaces coated with self-assembled monolayers (SAMs)”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(44), 22271-22278 (2006)
 16. S.-L. Ren, S.-R. Yang, J.-Q. Wang, W.-M. Liu, and Y.-P. Zhao, “Preparation and tribological studies of stearic acid self-assembled monolayers on polymer-coated silicon surface”, *Chemistry of materials*, 16(3), 428-434 (2004)
 17. S. Watson, M. Nie, L. Wang, and K. Stokes, “Challenges and developments of self-assembled monolayers and polymer brushes as a green lubrication solution for tribological applications”, *RSC Advances*, 5(109), 89698-89730 (2015)
 18. I. Luzinov, D. Julthongpipit, A. L.-Vinson, T. Cregger, M. D. Foster, and V. V. Tsukruk, “Epoxy-terminated self-assembled monolayers: molecular glues for polymer layers”, *Langmuir*, 16(2), 504-516 (2000)
 19. K. D. Schierbaum, T. Weiss, E. U. van Veizen, J. F. Engbersen, D. N. Reinhoudt, and W. Göpel, “Molecular recognition by self-assembled monolayers of cavitation receptors”, *Science*, 265(5177), 1413-1415 (1994)
 20. C. Boozer, J. Ladd, S. Chen, Q. Yu, J. Homola, and S. Jiang, “DNA directed protein immobilization on mixed ssDNA/oligo (ethylene glycol) self-assembled monolayers for sensitive biosensors”, *Analytical chemistry*, 76(23), 6967-6972 (2004)
 21. N. A. S. Omar, Y. W. Fen, J. Abdullah, Y. M. Kamil, W. M. E. M. M. Daniyal, A. R. Sadrolhosseini, and M. A. Mahdi, “Sensitive detection of dengue virus type 2 E-proteins signals using self-assembled monolayers/reduced graphene oxide-PAMAM dendrimer thin film-SPR optical sensor”, *Scientific Reports*, 10(1), 2374 (2020)
 22. X. Jiang, and S. F. Bent, “Area-selective ALD with soft lithographic methods: using self-assembled monolayers to direct film deposition”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(41), 17613-17625 (2009)
 23. E. Färm, M. Vehkamäki, M. Ritala, and M. Leskelä, “Passivation of copper surfaces for selective-area ALD using a thiol self-assembled monolayer”, *Semiconductor Science and Technology*, 27(7), 074004 (2012)
 24. N. Phung, M. Verheijen, A. Todinova, K. Datta, M. Verhage, A. A.-Ashouri, H. Köbler, X. Li, A. Abate, S. Albrecht, and M. Creatore, “Enhanced Self-Assembled Monolayer Surface Coverage by ALD NiO in pin Perovskite Solar Cells”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(1), 2166-2176 (2021)
 25. C. Nicosia, and J. Huskens, “Reactive self-assembled monolayers: from surface functionalization to gradient formation”, *Materials horizons*, 1(1), 32-45 (2014)
 26. J. J. Gooding, “Advances in interfacial design for electrochemical biosensors and sensors: aryl diazonium salts for modifying carbon and metal electrodes”, *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Electroanalysis, Sensors and Bioelectronic Devices*, 20(6), 573-582 (2008)
 27. D. K. Aswal, S. Lenfant, D. Guerin, J. V. Yakhmi, and D. Vuillaume, “Self assembled monolayers on silicon for molecular electronics”, *Analytica Chimica Acta*, 568(1-2), 84-108 (2006)
 28. Y. Horii, M. Ikawa, K. Sakaguchi, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, R. Azumi, H. Mogi, M. Kitagawa, H. Konishi, and K. Yase, “Investigation of self-assembled monolayer treatment on SiO₂ gate insulator of poly (3-hexylthiophene) thin-film transistors”, *Thin Solid Films*, 518(2), 642-646 (2009)
 29. S. Ramadan, Y. Zhang, D. K. H. Tsang, O. Shaforost, L. Xu, R. Bower, I. E. Dunlop, P. K. Petrov, and N. Klein, “Enhancing structural properties and performance of graphene-based devices using self-assembled HMDS monolayers”, *ACS omega*, 6(7), 4767-4775 (2021)
 30. S. T. Patton, K. C. Eapen, J. S. Zabinski, J. H. Sanders, and A. A. Voevodin, “Lubrication of microelectromechanical systems radio frequency switch contacts using self-assembled monolayers”, *Journal of Applied Physics*, 102(2), 024903 (2007)
 31. J. Pu, Y. Mo, S. Wan, and L. Wang, “Fabrication of novel graphene-fullerene hybrid lubricating films based on self-assembly for MEMS applications”, *Chemical Communications*, 50(4), 469-471 (2014)
 32. S. A. Henck, “Lubrication of digital micromirror devicesTM”, *Tribology Letters*, 3(3), 239-247 (1997)
 33. Sung, I-H. and D-E. Kim. “Surface damage characteristics of self-assembled monolayers of alkanethiols on metal surfaces”, *Tribology Letters*, 17, 835-844 (2004)
 34. C. S. Tan, D. F. Lim, S. G. Singh, S. K. Goulet, and M. Bergkvist, “Cu-Cu diffusion bonding enhancement at low temperature by surface passivation using self-assembled monolayer of alkane-thiol”, *Applied Physics Letters*, 95(19), 192108 (2009)
 35. D. F. Lim, S. K. Goulet, M. Bergkvist, J. Wei, K. C. Leong,

- and C. S. Tan, "Enhancing Cu-Cu diffusion bonding at low temperature via application of self-assembled monolayer passivation", *Journal of the Electrochemical Society*, 158(10), H1057 (2011)
36. M. D. Losego, M. E. Grady, N. R. Sottos, D. G. Cahill, and P. V. Braun, "Effects of chemical bonding on heat transport across interfaces", *Nature Materials*, 11, 502-506 (2012)
37. S. Park, J. Jang, H. Kim, D. I. Park, K. Kim, and H. J. Yoon, "Thermal conductance in single molecules and self-assembled monolayers: Physicochemical insights, progress, and challenges", *Journal of Materials Chemistry A*, 8(38), 19746-19767 (2020)
38. K. Zheng, F. Sun, J. Zhu, Y. Ma, X. Li, D. Tang, F. Wang, and X. Wang, "Enhancing the thermal conductance of polymer and sapphire interface via self-assembled monolayer", *ACS Nano*, 10(8), 7792-7798 (2016)
39. K. Fujimaru, T. Ono, R. Nagai, and H. Matsumura, "Nanometer pattern-mask fabricated by conventional photolithography", *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(12S), 7786 (1997)
40. T. Schmaltz, G. Sforazzini, T. Reichert, and H. Frauenrath, "Self-assembled monolayers as patterning tool for organic electronic devices", *Advanced Materials*, 29(18), 1605286 (2017)
41. R. J. Hofmann, M. Vlatković, and F. Wiesbrock, "Fifty years of hydrosilylation in polymer science: A review of current trends of low-cost transition-metal and metal-free catalysts, non-thermally triggered hydrosilylation reactions, and industrial applications", *Polymers*, 9(10), 534 (2017)
42. R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, and C. A. Mirkin, "'Dip-Pen' Nanolithography", *Science*, 283(5402), 661-663 (1999)
43. S. Hong, J. Zhu, and C. A. Mirkin, "Multiple ink nanolithography: toward a multiple-pen nano-plotter", *Science*, 286(5439), 523-525 (1999)
44. S. Flink, F. C. J. M. van Veggel, and D. N. Reinhoudt, "Sensor functionalities in self-assembled monolayers", *Advanced Materials*, 12(18), 1315-1328 (2000)
45. D. Samanta and A. Sarkar, "Immobilization of bio-macromolecules on self-assembled monolayers: methods and sensor applications", *Chemical Society Reviews*, 40(5), 2567-2592 (2011)
46. D. Mandler and S. Kraus-Ophir, "Self-assembled monolayers (SAMs) for electrochemical sensing", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15, 1535-1558 (2011)
47. L. Basabe-Desmonts, J. Beld, R. S. Zimmerman, J. Hernando, P. Mela, M. F. G. Parajó, N. F. van Hulst, A. van den Berg, D. N. Reinhoudt, and M. Crego-Calama, "A simple approach to sensor discovery and fabrication on self-assembled monolayers on glass", *Journal of the American Chemical Society*, 126(23), 7293-7299 (2004)
48. M. Li, K. Xie, G. Wang, J. Zheng, Y. Cao, F. Wei, H. Tu, and J. Tang, "A formaldehyde sensor based on self-assembled monolayers of oxidized thiophene derivatives", *Langmuir*, 37(19), 5916-5922 (2021)
49. W.-I. Lee, A. Subramanian, S. Mueller, K. Levon, C.-Y. Nam, and M. H. Rafailovich, "Potentiometric Biosensors Based on Molecular-Imprinted Self-Assembled Monolayer Films for Rapid Detection of Influenza A Virus and SARS-CoV-2 Spike Protein", *ACS Applied Nano Materials*, 5(4), 5045-5055 (2022)
50. F. Schreiber, "Self-assembled monolayers: from 'simple' model systems to biofunctionalized interfaces", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(28), R881 (2004)
51. S. D. Kelly, K. M. Kemner, G. E. Fryxell, J. Liu, S. V. Matigod, and K. F. Ferris, "X-ray-absorption fine-structure spectroscopy study of the interactions between contaminant tetrahedral anions and self-assembled monolayers on mesoporous supports", *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(27), 6337-6346 (2001)
52. E. Jeoung, J. B. Carroll, and V. M. Rotello, "Surface modification via 'lock and key' specific self-assembly of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) derivatives to modified gold surfaces", *Chemical Communications*, 14, 1510-1511 (2002)



- 강승균
- 서울대학교
- 재료공학부/신소재공동연구소/소프트파운드리연구소
- 생분해성 전자소재, 유연 신축 소자, 복합 환경 신뢰성, 3D 전자소자
- e-mail: kskg7227@snu.ac.kr



- 이승민
- 서울대학교 재료공학부
- 생분해성 유연전자소자
- e-mail: klsm1213@snu.ac.kr



- 이우진
- 서울대학교 재료공학부
- 생분해성 전자소자, 유연소자 신뢰성
- e-mail: woojin00@snu.ac.kr