



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

Perfluorophenyl Azide 유도체의  
SAM을 이용한 실리콘 웨이퍼  
표면개질에 관한 연구



2008년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

이미지시스템공학과

김 지 영

공학석사 학위논문

Perfluorophenyl Azide 유도체의 SAM를 이용한  
실리콘 웨이퍼 표면개질에 관한 연구

지도교수 정 연 태

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2008년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

이미지시스템공학과

김 지 영

김지영의 공학석사 학위논문을 인준함.

2008년 2월 26일



주	심	이학박사	김	종	수	인
위	원	이학박사	임	권	택	인
위	원	이학박사	정	연	태	인

# 목 차

목 차	i
List of Figures	iii
List of Schemes	v
Abstract	vi
I. 서 론	1
1. 자기조립단분자막 (Self-Assembled Monolayer)	3
가. Organosilane 유도체의 단층	5
나. SAM 말단 작용기를 이용한 표면 특성의 조절	7
다. 외부 자극에 감응하는 SAM을 이용한 동적인 표면 특성의 조절	8
2. Nitrene의 C-H 삽입 반응	9
II. 실험방법	10
1. 시 약	10
2. <i>N</i> -(3-triethoxysilylpropyl)-4-azidotetrafluorobenzamide (1)의 합성	10
3. 실리콘 웨이퍼 세정	11
4. PFPA-silane의 self-assembled monolayer 형성	12
가. Toluene에서의 SAM 형성	12

나. scCO <sub>2</sub> 에서의 SAM 형성 -----	13
5. 고분자 박막의 immobilization -----	13
6. 고분자 패턴 형성 -----	14
7. 기기 분석 및 측정 -----	15
III. 결과 및 고찰 -----	16
1. <i>N</i> -(3-triethoxysilylpropyl)-4-azidotetrafluorobenzamide의 구조 확인 -----	16
2. SAM 형성 ; 적정 immersion 시간과 PFPA-silane/매개체의 농도 -----	20
가. Toluene에서의 SAM 형성 -----	21
나. scCO <sub>2</sub> 에서의 SAM 형성 -----	23
3. 고분자 박막의 immobilization -----	28
가. UV 노광 시간 -----	30
나. 고분자 용액의 농도 -----	32
다. 고분자의 분자량 -----	35
4. 고분자 패턴 형성 -----	37
IV. 결론 -----	41
V. 참고문헌 -----	43
감사의 글 -----	47

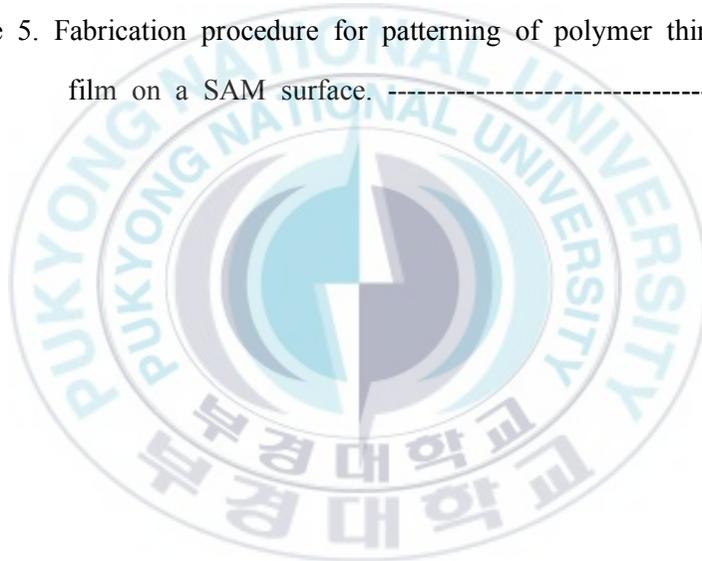
## List of Figures

Figure 1. Structure of SAM. -----	3
Figure 2. A schematic description of alkylsiloxane monolayer. ----	6
Figure 3. <sup>1</sup> H-NMR spectrum of <i>N</i> -(3-triethoxysilylpropyl)-4-azido- tetrafluorobenzamide. -----	18
Figure 4. <sup>19</sup> F-NMR spectrum of <i>N</i> -(3-triethoxysilylpropyl)-4-azido- tetrafluorobenzamide. -----	19
Figure 5. PFPA-silane film thickness formed in toluene as a func- tion of concentration. -----	22
Figure 6. PFPA-silane film thickness formed in toluene as a func- tion of deposition time. -----	22
Figure 7. PFPA-silane film thickness formed in scCO <sub>2</sub> as a func- tion of concentration. -----	24
Figure 8. PFPA-silane film thickness formed in scCO <sub>2</sub> as a func- tion of deposition time. -----	24
Figure 9. Comparison of average surface roughness for SAM for- med in scCO <sub>2</sub> and toluene. (a) AFM image of SAM formed in scCO <sub>2</sub> ( $R_{rms}$ :0.177 nm), (b) AFM image of SAM formed in toluene ( $R_{rms}$ :0.225 nm). -----	26
Figure 10. Contact angle of (a) cleaned silicon wafer, (b) PFPA- silane-treated silicon wafer. -----	27
Figure 11. Immobilized PS film thickness as a function of UV irr-	

irradiation time. PS ( $M_w$ 382,100) solution of 10 mg/mL was used for spin coating. -----	30
Figure 12. Immobilized PEOX film thickness as a function of UV irradiation time. PEOX ( $M_w$ 200,000) solution of 10 mg/mL was used for spin coating. -----	31
Figure 13. Water contact angle of (a) spin coated PS film, (b) im- mobilized PS film, (c) spin coated PEOX film, (d) i- mmobilized PEOX film. -----	32
Figure 14. Immobilized PS ( $M_w$ 382,100) film thickness as a func- tion of concentration. -----	34
Figure 15. Immobilized PEOX ( $M_w$ 200,000) film thickness as a function of concentration. -----	34
Figure 16. Immobilized PEOX film thickness as a function of mol- ecular weight. PEOX solution of 10 mg/mL was used. -----	36
Figure 17. AFM image of patterned PEOX/PS array. Pattern Width = 10 $\mu$ m. -----	39
Figure 18. SEM image of patterned PEOX/PS array. -----	40

## List of Schemes

Scheme 1. The insertion reaction of perfluorophenylazide. -----	9
Scheme 2. Synthesis of <i>N</i> -(3-triethoxysilylpropyl)-4-azidotetrafluoro- benzamide (PFPA-silane). -----	17
Scheme 3. Formation of SAM on Si wafer. -----	20
Scheme 4. Immobilization of PS/PEOX thin films. -----	29
Scheme 5. Fabrication procedure for patterning of polymer thin film on a SAM surface. -----	38



# Surface Modification via Self-Assembled Monolayer of Perfluorophenyl Azide Derivatives on Silicon Wafer

Ji Young Kim

Department of Image System Science & Engineering, The Graduate School,  
Pukyong National University

## Abstract

We report a simple and effective method to photochemically attach thin polymeric layers to solid surface. A thin film of polymer was fabricated on functionalized silicon wafer through self-assembled monolayer (SAM) of perfluorophenyl azide derivatives (PFPA-silane). The SAMs were formed in supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>) and toluene. The results indicate that scCO<sub>2</sub> is a good solvent for silylation reactions, better than common organic solvent such as toluene.

The immobilization of polymers is based on photoreactive azido groups of PFPA-silane which is bound to SiO<sub>2</sub> surface via silane anchor. As a result of the photochemical reaction, a thin layer of the polymer is covalently bound to the surface. Unbounded polymer is removed by sonication. As examples, we have successfully attached thin films of polystyrene and poly(2-ethyl-2-oxazoline).

Furthermore, the combination of immobilization chemistry with photolithography, which generated patterned polymer films and hybrid arrays with unique surface topographies is also reported.

# I. 서론

박막 기술은 cell adhesion[1], 패터닝[2-4], 센서[5], 분자전자공학 [6,7], 생체적합성 표면[8], 부식 억제[9]를 포함한 다양한 응용 분야에서 큰 관심을 끌고 있다. 또한, 유기 고분자와 생체 분자의 박막은 나노 기술의 새로운 재료로써 생체적합성에 대한 성과와 함께 주목받고 있다[10,11]. 고분자 박막을 이용한 표면 개질은 표면층의 물리적/화학적 성질 제어와 작용기 도입에 중요한 방법으로 부상하고 있다. 물질 표면의 구성과 구조는 습윤성, 흡착력, 생체적합성과 같은 성질에 영향을 미치기 때문에, 표면층의 물리적/화학적 성질은 물질의 기능과 용도를 결정하는데 중요한 역할을 한다[12-17]. 이러한 표면 개질에서 특히 중요한 박막의 성질은 안정성과 완벽함이다 [4].

Covalent, non-covalent 방법으로 모두 박막을 형성할 수 있더라도, covalent attachment는 고체 기판과 분자 사이에 화학적 결합을 형성하고, non-covalent attachment는 화학적 결합 없이 기판 위에 고분자가 물리적인 흡착을 형성하는 방법이다. Solution casting은 평평한 기판 사용 시 spin coating과 함께 고분자 박막을 형성시키는데 많이 이용되는 일반적인 방법이다. 하지만 이렇게 물리 흡착된 필름은 약한 반데르발스 힘에 의해 기판 표면에 붙어있는 것이므로, 용액에 행구어내는 것만으로도 쉽게 제거된다. 이에 비해 공유적으로 결합된 필름은 기판에 견고하게 붙어있게 되고, 주위 환경과 처

리 조건에 대해 더욱 강건하고 안정적이다. 고체 표면에 대한 고분자 박막의 공유적 결합은 용매와 치환제에 대한 안정성을 높인다는 점에서 매력적이다. 이로 인해 수많은 grafting 프로토콜이 개발되었다[18-22]. 하지만 이러한 covalent immobilization 방법은 때로 광대하고 복잡한 합성 과정을 필요로 하고 대부분 기판 혹은 고분자의 화학적 유도를 포함한다.

따라서 고분자 박막을 공유적으로 부착시키기 위해 고분자에 특별한 작용기의 도입을 필요로 하지 않는 간단하고 효과적인 photochemical attachment에 대한 연구를 기술하고자 한다. 본 연구에서는 실리콘 웨이퍼 표면에 고분자 박막을 형성시키고자 silane-functionalized perfluorophenyl azide (PFPA-silane)을 합성하여 사용하였다. 이 화합물은 세정 처리된 Si 웨이퍼에 self-assembled monolayer (SAM)를 형성하는 triethoxysilane 그룹과 광반응성을 가지는 azido 그룹을 지니고 있다. 고분자 박막의 형성은 고분자 막의 back-bone 혹은 side 그룹의 C-H bond과 웨이퍼 표면 위의 azido 그룹 사이의 광유도 반응에 기초한다. 이 방법의 가장 큰 장점은 용도가 넓다는 점과 고분자막 패턴을 광화학적 활성화에 의해 쉽게 형성할 수 있다는 점이다.

## 1. 자기조립단분자막 (Self-Assembled Monolayer)

자기조립단분자막 (SAM)은 고체 표면에 자발적으로 형성되는 유기 단분자막을 말한다. 유기막을 형성하는데 사용되는 분자의 구조는 크게 세 부분으로 나뉘는데 첫 번째가 head 그룹이다(Fig. 1). Head 그룹은 표면 위에 화학 흡착되는 부분으로 기관의 모든 표면에 흡착되어 결과적으로 closely-packed 단분자막이 형성된다. 두 번째 부분은 알킬 사슬로써 긴 사슬간의 van der Waals 상호작용으로 인해 정렬된 단분자막이 형성된다. 나머지 말단 부분은 작용기 부분으로 필요에 따라 여러 종류의 작용기를 도입할 수 있으며 이는 SAM을 여러 분야로의 응용에 적용할 수 있도록 해주는 부분이다.

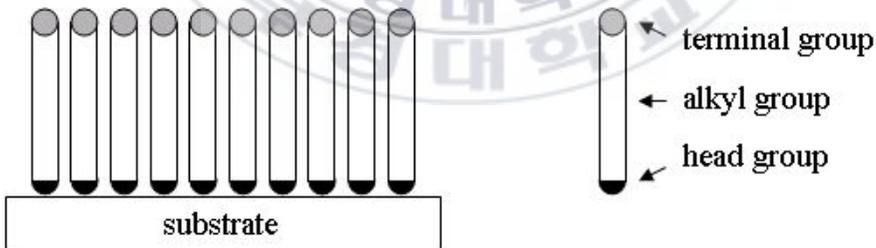


Figure 1. Structure of SAM.

다시 말해, SAM은 SAM을 형성하는 구성 분자가 고체 표면에 흡착됨과 동시에 분자들끼리의 상호작용에 따른 초분자 조립체를 형성함으로써 만들어진다. SAM 형성은 용액상 또는 기체상에서 이루어지는데, 금속 혹은 반도체 표면에서의 SAM 형성을 통해 표면의 성질을 쉽게 조절할 수 있게 된다. SAM은 개개의 분자에서 그리고 재료 수준에서 요구되는 구조 설계의 유연성을 가지며, 경계면에서의 상호작용 연구에 대한 매체를 제공한다. SAM은 분자 빔 에피택시 (MBE)나 화학 증착 (CVD)에 의해 만들어진 박막과 비교했을 때, 보다 잘 정렬 되어있고 방향 지어져있다. 또한, 알킬 사슬과 사슬 말단에 다양한 그룹을 도입할 수 있어 미세한 화학적 조절로 갖가지 표면을 만들어 낼 수 있다[23]. 안정하고 밀집한 구조에 의해 SAM은 부식 방지와 마멸 보호 등에 가능한 응용성을 가지고 있으며, 생체 모방적, 생체 적합한 성질로 화학적 그리고 생화학적인 검출 장치에도 응용할 수 있다. SAM의 나노패터닝에 대한 연구는 이러한 시스템이 GaAs의 패터닝과 센서 배열 제조에 적용성을 가진다고 제시하고 있다[24].

단분자막 형성에 관한 연구는 1946년 Zisman이 Pt 위에서 카복실산의 흡착에 의한 단분자막 형성이라는 논문을 발표하면서 시작되었다[25]. 초기에는 Kuhn에 의해 유리에 chlorosilane 유도체를 이용하는 연구가 진행되었으며, Nuzzo와 Allara는 금 위에 disulfides를 흡착하는 것에 대해 연구하였다[26]. 또한, alkyl trichlorosilane을 이용한 SiO<sub>2</sub> 기판 위에서의 SAM 형성 연구가 진행되었고 그 외에도 여러 가지 화합물을 이용한 SAM 형성에 대한 연구가 활발히 진행되었다. 크게 두 갈래의 SAM 연구가 각광 받고 있는데, -OH 작

용기를 갖는 표면 위에서의 organosilane SAM과 금 표면 위에서의 alkanethiol SAM이 그것이다. 특히 금 표면 위에서의 alkanethiol SAM은 구조가 잘 밝혀져 있으며, 또한 공기 중에서의 안정성으로 인해 더욱 많은 연구가 진행되어 왔다. 최근에는 alkene을 실리콘 표면 위에 직접적으로 결합시켜 SAM을 형성시킴으로써 alkanethiol 및 organosilane SAM과 더불어 SAM 형성 연구의 한 축이 구성되었다[27].

형성된 SAM의 구조 분석은 주로 주사탐침현미경으로 이루어진다. 특히 원자힘현미경 (atomic force microscopy, AFM)과 주사터널링 현미경 (scanning tunneling microscopy, STM)의 발달은 SAM 구조나 형성 방법을 알아내는데 있어 분자 수준에서의 접근을 가능하게 해주었다. 이외에도 SAM 형성 후에 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), ellipsometry, contact angle, SPR (surface plasmon resonance) 등을 통해 다양한 분석이 이루어진다.

## 가. Organosilane 유도체의 단층

Alkylalkoxysilanes, alkylchlorosilanes, alkylaminosilanes은 SAM을 형성하기 위한 기관으로써 수산화된 표면을 필요로 한다. SAM은 표면의 silanol 그룹 (-SiOH)과의 축합반응을 통해 기관 위에 Si-O-Si 결합을 생성시킨다. Si-O-Si 결합은 근접한 head 그룹들이 교차반응하면서도 생성된다(Fig. 2). 이러한 단층은 SiO<sub>2</sub>[28-33], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

[34,35], quartz[36-38], glass[33], mica[39-41], ZnSe[33,34], GeO<sub>2</sub>[33], Au[42-44]와 같은 표면 위에 성공적으로 형성될 수 있다. 특히 alkylalkoxysilanes SAM은 특별한 안정성 때문에 물질의 표면 개질과 기능화 응용에 아주 유용하다.

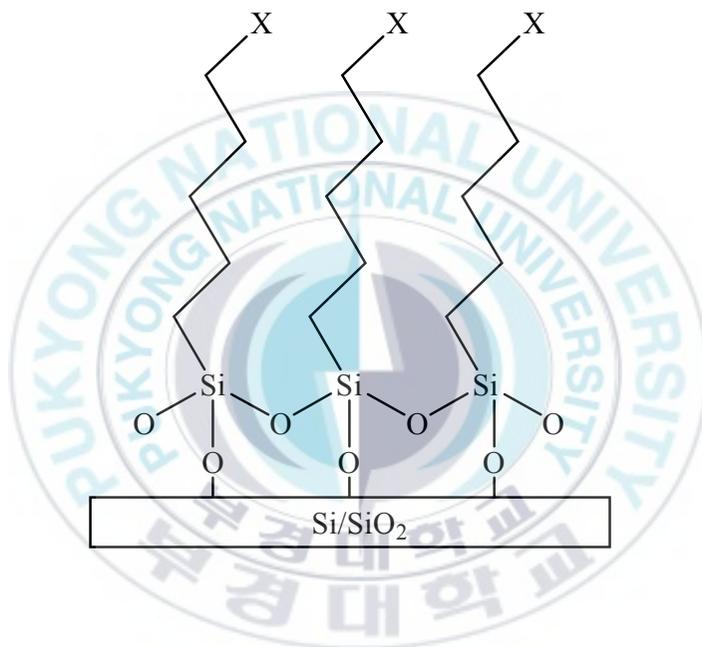


Figure 2. A schematic description of alkylsiloxane monolayer.

## 나. 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 패턴 형성에 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 있다면 그 표면은 소수성이 되고,  $-OH$ 나  $-COOH$ 와 같은 작용기가 있다면 친수성이 된다. 비록 간단하지만 이는 표면 특성에 단분자막의 말단 작용기가 미치는 영향을 보여주는 대표적인 예이다[45].

이와 같은 간단한 예에서 한발 더 나아가 말단의 작용기와 외부의 물질간의 상호작용에 대한 연구는 표면의 설계에 있어서 매우 중요한 문제이다. 표면 작용기의 조절을 통해 용액 중의 나노 입자를 표면에 선택적으로 붙이는 문제 등은 중요한 한 예시가 된다. 이처럼 어떤 목적을 위해 표면을 설계할 때, SAM은 매우 효과적인 기술이지만 그 이전에 목적에 맞는 분자를 설계하는 것이 매우 중요하다. 또한 다양한 특성에의 요구에 대응하기 위해 SAM의 개질 등을 통한 기능성의 부여 과정이 매우 중요하게 대두된다.

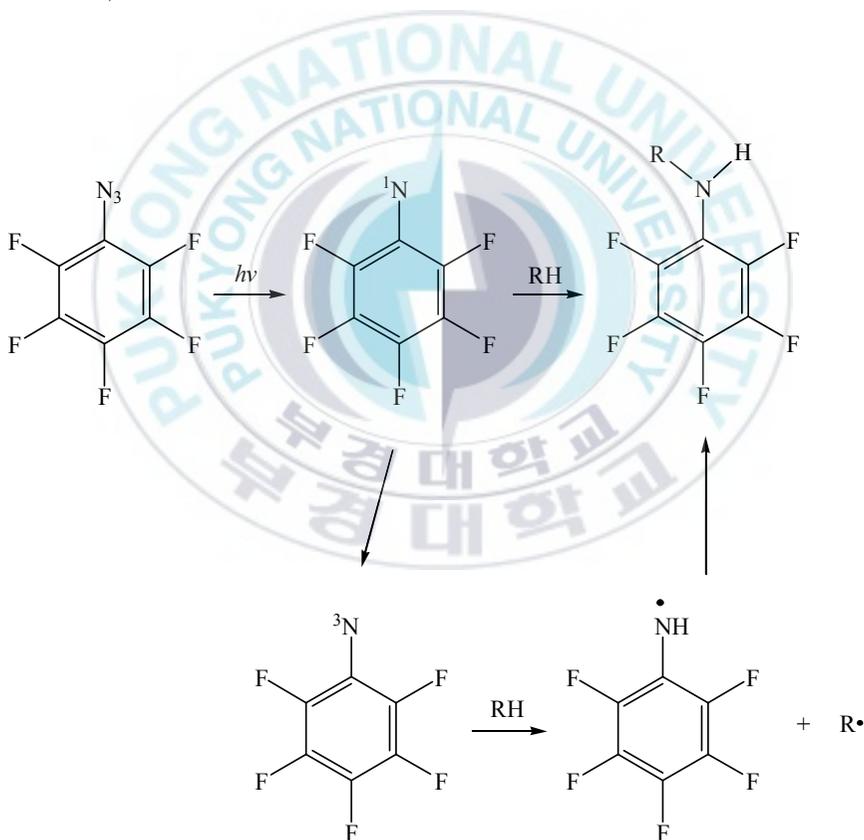
## 다. 외부 자극에 감응하는 SAM을 이용한 동적인 표면 특

### 성의 조절

이처럼 SAM은 말단의 작용기를 통해 표면의 특성을 효율적으로 조절할 수 있는 장점이 있다. 물론 그 자체만으로도 큰 의미를 가지지만 표면 특성을 원하는 대로 조절하는 것, 즉 외부의 인위적인 자극을 통해 표면 특성을 조절하는 것 또한 매우 중요한 연구의 초점이 되고 있다. 이러한 표면의 구성을 위해 외부의 자극에 반응하여 이성질화 등 구조적 변화를 일으키는 유기물로 단분자막을 구성하는 것이 기본적인 아이디어이며, 외부 자극으로는 주로 전기신호나 빛 등이 이용된다. 본 논문에서는 UV 노광에 의한 말단 그룹의 광분해를 이용해 표면 특성을 제어하는데 그 초점을 맞추었다.

## 2. Nitrene의 C-H 삽입 반응

광반응성을 가진 azido 그룹은 UV에 의해 광분해가 일어나 반응성이 매우 높은 singlet nitrene 중간체를 생성시킨다(Scheme 1). 이 중간체는 근접한 고분자 사슬의 C-H 결합에 삽입 반응을 하게 되어[46-49], 고분자가 웨이퍼 표면에 공유적 결합을 형성하도록 한다.



Scheme 1. The insertion reaction of perfluorophenylazide.

## II. 실험방법

### 1. 시약

합성에 사용된 시약 (3-aminopropyl)triethoxysilane은 Aldrich사에서 구입하여 정제 없이 사용하였고, 용매 dichloromethane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )은 calcium hydride로 증류하여 사용하였다. *N*-succinimidyl-4-azidotetrafluorobenzoate (PFPA-NHS)는 문헌에 따라 합성하였다[50]. Research-grade  $\text{CO}_2$  (대영사, 99.99%)를 사용하였고, poly(2-ethyl-2-oxazoline) (PEOX,  $M_w$  50,000, 200,000 및 5000,000)과 polystyrene (PS,  $M_w$  382,100)은 Aldrich사 제품을 사용하였다. 다른 모든 시약과 용매는 정제 없이 그대로 사용하였다.

### 2. *N*-(3-triethoxysilylpropyl)-4-azidotetrafluorobenzamide

#### (1)의 합성

아르곤 가스로 치환된 플라스크에 PFPA-NHS (0.55 g, 1.66 mmol)를 넣은 후  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1.7 mL를 주입한다. 그리고 (3-aminopropyl)triethoxysilane (0.5 mL, 2.10 mmol)을 주입하여 상온에서 5시간 동안 교반하며 반응을 진행시켰다. Silicagel column chromatography (ethyl acetate:hexane = 1:5 v/v)로 분리한 후, rotary evaporator를 이용하여 농축시켰다. 진공 오븐에서 24시간 건조하여 옅은 노란색을 띄는 액체 생성물을 얻었다.

yield: 45%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.41 (s, 1H), 3.80 (q, 6H), 3.47 (q, 2H), 1.74 (m, 2H), 1.20 (t, 9H),  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -140.90 (br, 2F), -150.54 (br, 2F). FTIR (neat, KBr): 3281, 3094, 2938, 2840, 2126, 1680, 1543, 1476, 1283, 1090, 986, 823, 780  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. Calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{F}_4\text{O}_4\text{Si}$ : C, 43.83; H, 5.02; N, 12.77. Found: C, 43.81; H, 5.12; N, 12.59

### 3. 실리콘 웨이퍼 세정

약 1.2 cm x 1.2 cm로 자른 실리콘 웨이퍼를 80~90 °C의 piranha 용액 (concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 7:3 v/v)에 90분 동안 처리하였다. 그리고 deionized water (18.2 M $\Omega$ , Elga Maxima Scientific)에 90분 동안 처리해 수세한 다음 질소 가스로 건조시켰다. 이러

한 세정 처리는 다음의 silanization 과정을 촉진시키기 위해 표면에 하이드록실기가 풍부하도록 만든다.

#### 4. PFPA-silane의 Self-Assembled Monolayer 형성

##### 가. Toluene에서의 SAM 형성

세정된 실리콘 웨이퍼를 methanol, methanol:toluene (1:1 v/v), toluene에 차례로 헹구어낸다. 그리고 준비된 PFPA-silane/toluene 용액에 웨이퍼를 담가 SAM을 형성시켰다. 용액의 농도에 따른 그리고 immersion 시간에 따른 SAM의 두께 변화를 관찰하여, toluene에서의 SAM 형성에 대한 적정 조건을 찾고자 하였다. immersion 후 웨이퍼를 용액에서 꺼내어 toluene에 5분 동안 초음파처리 시키고 toluene:ethanol (1:1 v/v), ethanol에 차례로 헹구었다. 마지막으로 질소 가스로 건조시키고 ellipsometer를 사용하여 형성된 SAM 두께를 측정하였다.

## 나. 초임계 이산화탄소 (Supercritical Carbon Dioxide, scCO<sub>2</sub>)

### 에서의 SAM 형성

PFPA-silane과 세정된 실리콘 웨이퍼를 10 mL 스테인레스 반응기에 넣은 후 이산화탄소를 주입하여 압력을 15 MPa로 유지시켰다. 반응기 내부의 압력은 ISCO syringe pump (260D)를 이용하여 조절하였으며, 가압 직후에 반응기를 40 °C로 유지하면서 반응을 진행하였다. PFPA-silane/scCO<sub>2</sub>의 농도에 따라 그리고 반응 시간에 따라 SAM의 두께 변화를 관찰하여, scCO<sub>2</sub>에서의 SAM 형성을 위한 적정 조건을 찾고자 하였다. 반응을 진행시킨 후, 반응기에서 웨이퍼를 꺼내어 methylene chloride, acetone, methanol에 차례로 헹구었다. 마지막으로 질소 가스로 건조시키고 ellipsometer를 사용하여 형성된 SAM 두께를 측정하였다.

## 5. 고분자 박막의 immobilization

스핀 코터를 이용해 SAM이 형성된 웨이퍼 위에 고분자 용액을 2000 rpm에서 60초 동안 코팅시켜 고분자 막을 형성시켰다. PS는 toluene에 PEOX는 chloroform에 용해시켜 사용하였다. 고분자 막이

형성된 웨이퍼를 질소로 건조시키고 UV 노광 실험에 사용하였다. UV 노광은 실온에서 high pressure Hg lamp (200 W, Osram)이 장착된 Karl Suss MJB 3 mask aligner를 이용하여 실행하였다. 원하는 시간 동안 노광 시킨 후, SAM과 결합되지 않은 고분자를 제거하기 위해 PS가 코팅된 웨이퍼는 toluene에 PEOX가 코팅된 웨이퍼는 chloroform에 넣어 최소한 3분 동안 초음파처리 하였다. 최종 고분자 막의 두께는 ellipsometer를 이용해 측정하였다. 또한, 고분자 박막의 형성을 확인하기 위해 물 접촉각을 측정하였다.

## 6. 고분자 패턴 형성

Quartz photomask를 PEOX (10 mg/mL in  $\text{CHCl}_3$ )가 스핀 코팅된 웨이퍼 위에 얹고 원하는 시간 동안 UV광을 조사하였다. 웨이퍼를  $\text{CHCl}_3$ 에 넣어 초음파처리 함으로써 미노광부분의 PEOX와 SAM과 결합되지 않은 PEOX를 제거하였다. 그 다음 PS (10 mg/mL in toluene)를 2000 rpm에서 60초 동안 스핀 코팅하였다. UV 전면 노광을 준 후 결합되지 않은 고분자를 제거하기 위해 toluene에 넣어 초음파 처리하였다. 질소 가스를 이용해 건조시킨 다음, 형성된 PEOX/PS 배열을 AFM과 SEM을 통해 관찰하였다.

## 7. 기기 분석 및 측정

스핀 코팅은 E.H.C SC-300을 이용하여 수행하였다. 필름 두께는 입사각  $70^\circ$  로 Gaertner L2W830 ellipsometer를 이용해 측정하였다. 굴절율:  $\text{SiO}_2$  1.465, PFPA-silane 1.503, PS 1.592, PEOX 1.520은 다양한 필름 두께를 측정하는데 사용되었다. PFPA-silane의 굴절율은 Bausch & Lomb Abbe 3L refractometer를 이용해 측정하였다. 두께는 웨이퍼에서 6군데를 측정하여 평균 낸 값을 사용하였다. Contact angle은 SEO Phoenix 300x microscope를 이용하여 측정하였다. 적외선 분광은 Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR spectrometer를 사용하였다. Jeol JNM-ECP 400 MHz FT-NMR spectrometer를 이용하여  $^1\text{H}$  NMR과  $^{19}\text{F}$  NMR을 측정하였다. CHN 분석은 Fisons EA1108 analyzer를 이용하였다. 고분자 패턴은 atomic force microscopy (Nano-scope IIIa, Digital Instruments)와 scanning electron microscope (JSM-6700F, JEOL)를 이용하여 관찰하였다.

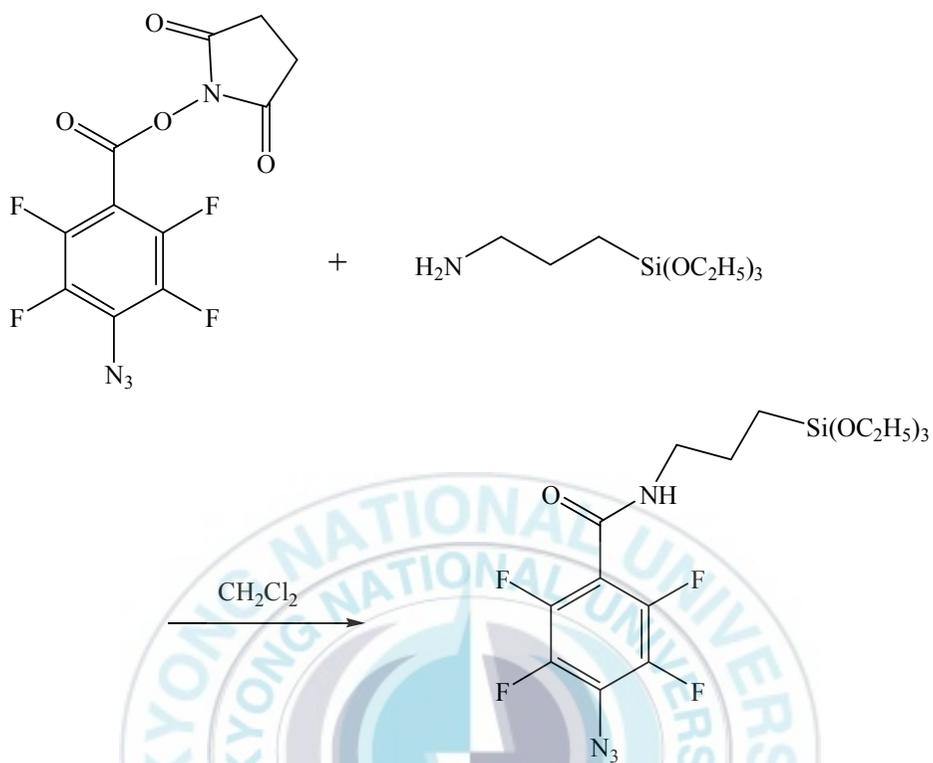
### Ⅲ. 결과 및 고찰

#### 1. *N*-(3-triethoxysilylpropyl)-4-azidotetrafluorobenzamide

##### 의 구조 확인

실리콘 웨이퍼에 고분자 막을 광화학적으로 immobilization 시키기 위해, *N*-(3-triethoxysilylpropyl)-4-azidotetrafluorobenzamide (1, PFPA-silane)를 합성하였다. PFPA-silane은 Si 웨이퍼에 SAM을 형성하는 triethoxysilane 그룹과 광활성을 지닌 azido 그룹을 동시에 가지고 있다. Azido 그룹은 UV에 의해 매우 큰 반응성을 가지는 singlet nitrene 중간체가 되고, 근접한 고분자 체인에 C-H 삽입 반응을 한다.  $^1\text{H}$  NMR,  $^{19}\text{F}$  NMR로 그 구조를 확인하였다. 합성한 PFPA-silane의  $^1\text{H}$  NMR,  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum을 Fig. 3, Fig. 4에 나타내었다.

*N*-hydroxysuccinimide active ester와 (3-aminopropyl)triethoxysilane의 1차 아민 그룹 사이에 amide화 반응에 의하여 합성하였다 (Scheme 2).



Scheme 2. Synthesis of  
*N*-(3-triethoxysilylpropyl)-4-azidotetrafluorobenzamide  
(PFPA-silane).

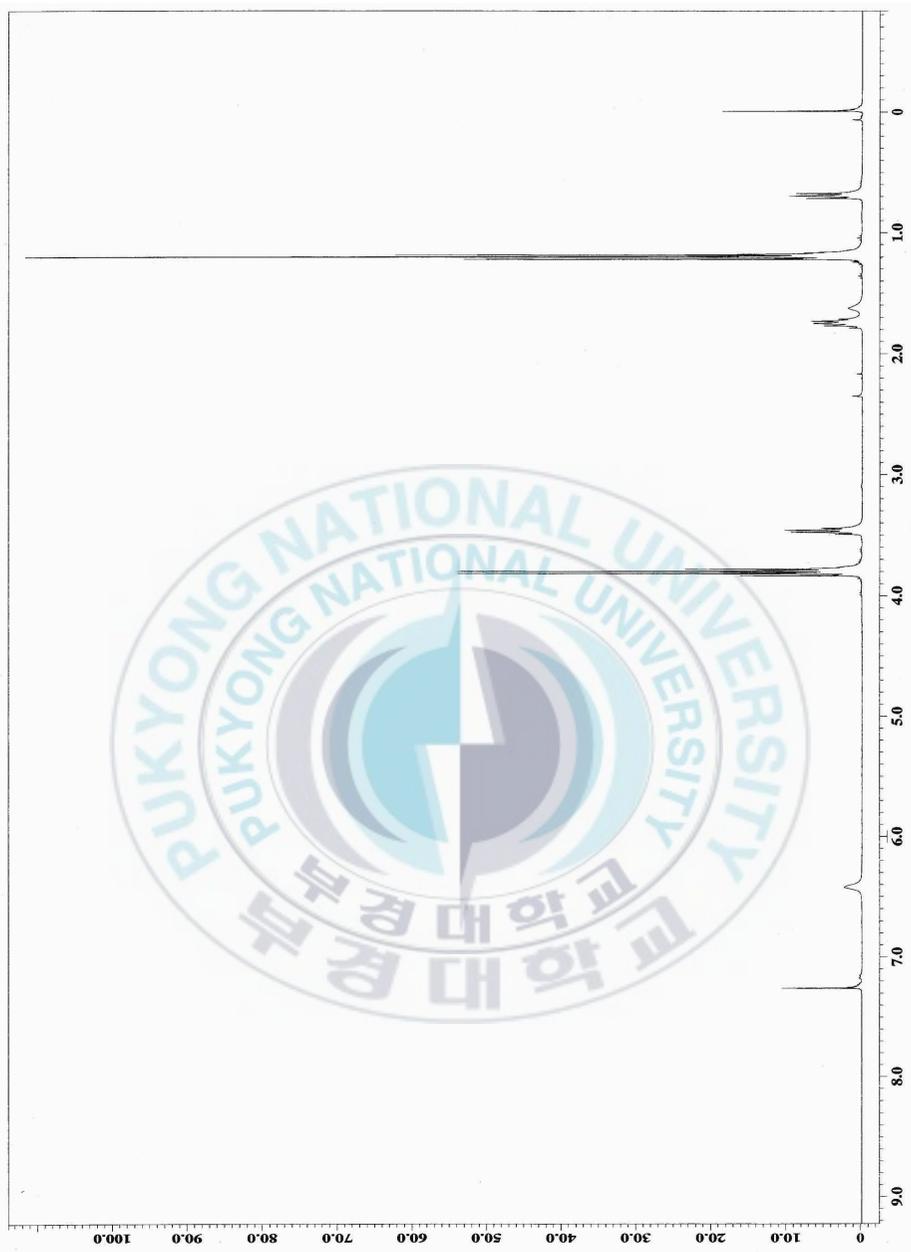


Figure 3.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of *N*-(3-triethoxysilylpropyl)-4-azidotetrafluorobenzamide.

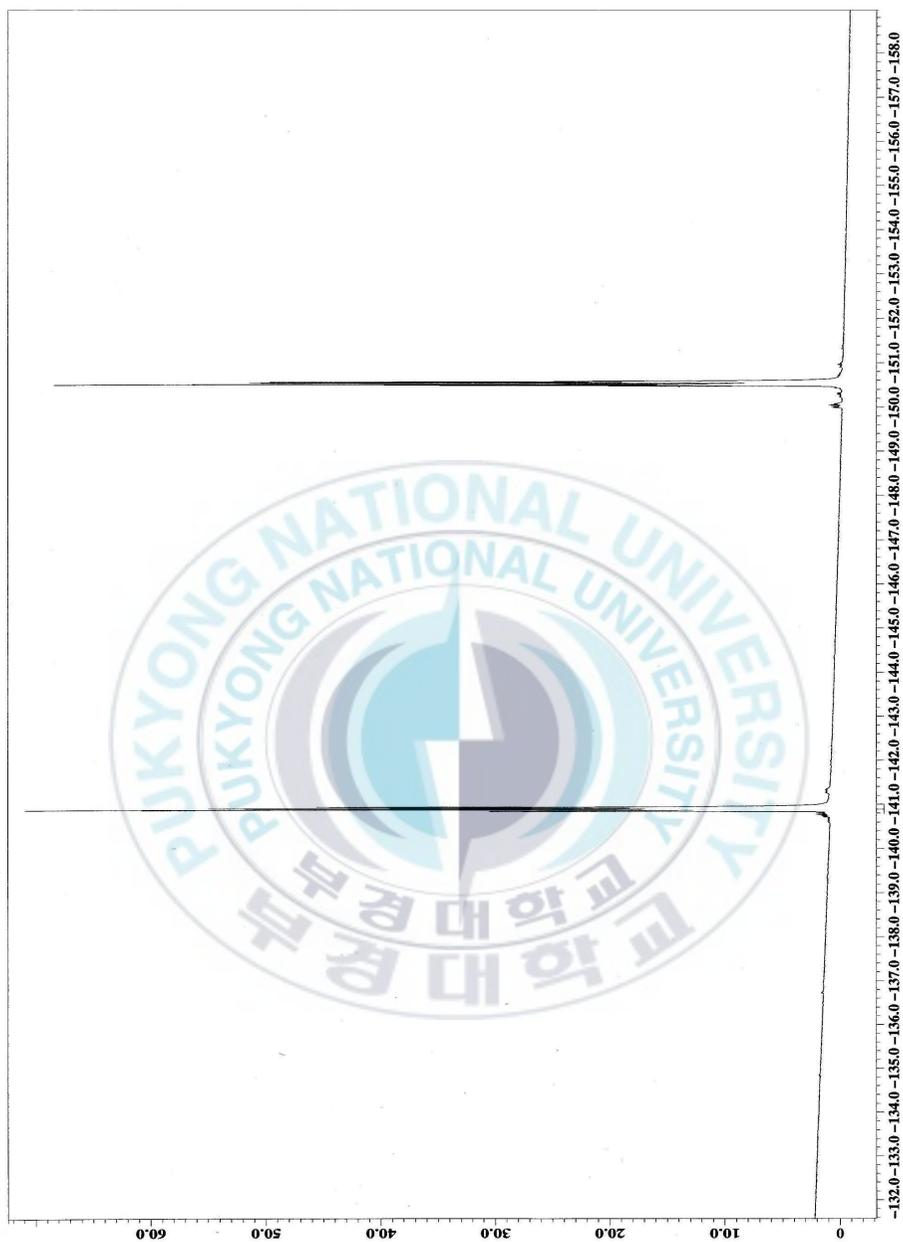
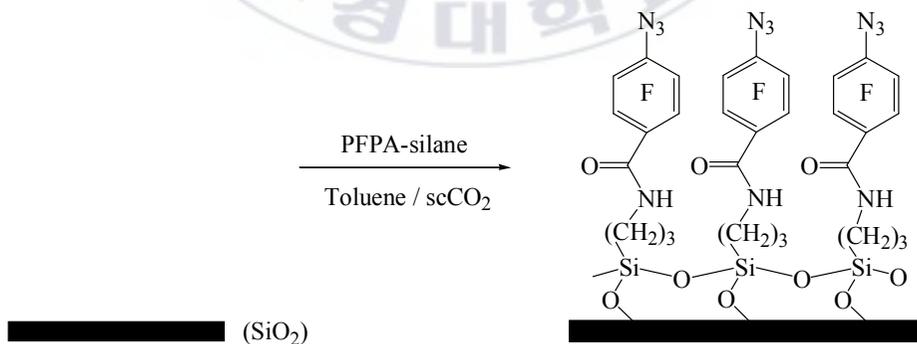


Figure 4.  $^{19}\text{F}$ -NMR spectrum of *N*-(3-triethoxysilylpropyl)-4-azidotetrafluorobenzamide.

## 2. SAM 형성 ; 적정 immersion 시간과 PFPA-silane/

### 매개체의 농도

Si 웨이퍼에 azido 그룹층을 도입하기 위해 PFPA-silane으로 웨이퍼를 functionalization 시켰다. PFPA-silane SAM을 형성시키기 위한 매개체로써 전형적인 유기 용매인 toluene과 초임계 이산화탄소 (scCO<sub>2</sub>), 이 두 가지를 사용하여 실험하였다. 각 매개체에서 SAM이 형성되는 적정 immersion 시간과 적정 PFPA-silane/매개체의 농도를 찾고자 하였으며, 웨이퍼에 SAM이 형성되는 구조는 다음과 같다.



Scheme 3. Formation of SAM on Si wafer.

## 가. Toluene에서의 SAM 형성

PFPA-silane을 용해시킨 toluene 용액에 세정 처리하여 하이드록실기가 풍부한 Si 웨이퍼를 담가둠으로써 웨이퍼 표면에 PFPA-silane이 immobilization 된다. 이는 PFPA-silane이 가지는 triethoxy-silane 그룹이 anchor 역할을 하기 때문이다.

Fig. 5는 PFPA-silane/toluene 용액의 농도에 따른 SAM 두께의 변화를 나타낸 것이다. 농도가 증가함에 따라 형성되는 SAM 두께도 함께 증가하다 2.2 mg/mL 후 일정해지는 것을 알 수 있다. Fig. 6은 용액의 농도가 일정한 조건 (2.2 mg/mL)에서 웨이퍼의 immersion 시간에 따른 SAM 두께의 변화를 나타낸 것이다. 형성되는 SAM 두께가 9시간까지 증가하다 그 후 일정해지는 것을 알 수 있다. 이때 형성된 SAM의 두께는 약 12 Å이었다.

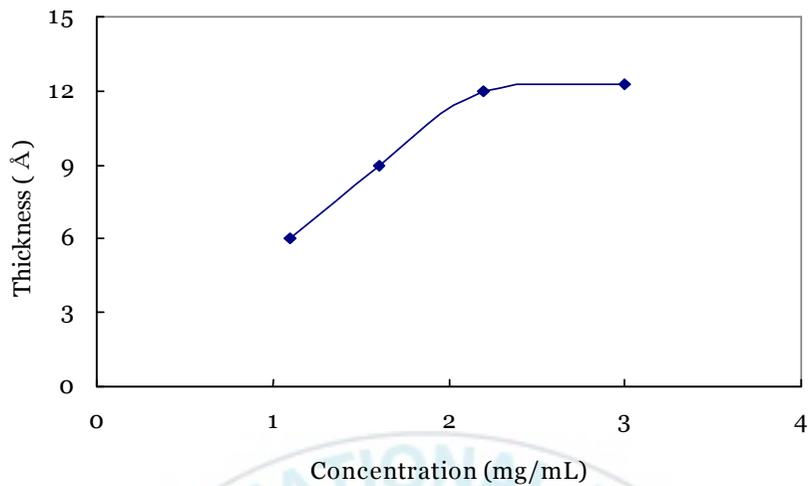


Figure 5. PFPA-silane film thickness formed in toluene as a function of concentration.

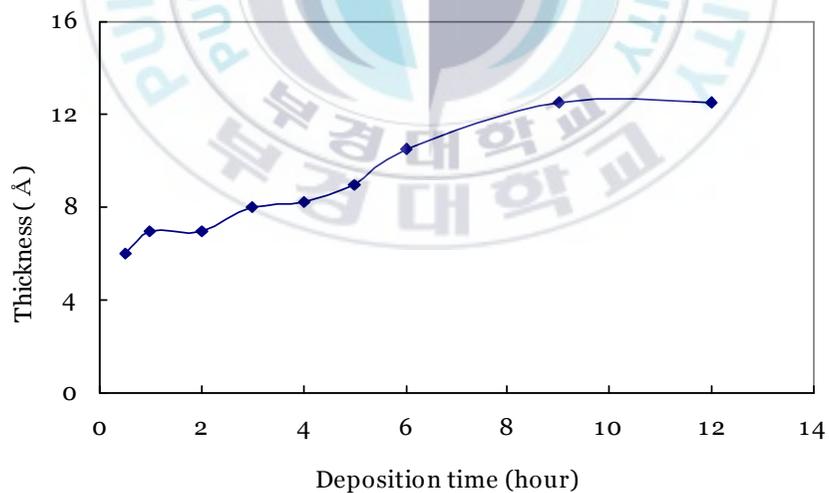
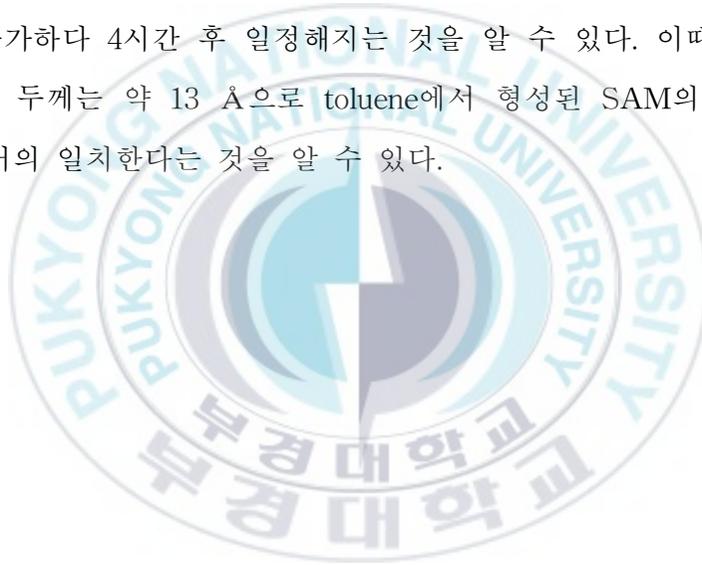


Figure 6. PFPA-silane film thickness formed in toluene as a function of deposition time.

## 나. scCO<sub>2</sub>에서의 SAM 형성

Fig. 7은 PFPA-silane/scCO<sub>2</sub>의 농도에 따른 SAM 두께의 변화를 나타낸 것이다. 0.55 mg/mL 이상의 농도에서 SAM의 두께가 일정하다는 것을 알 수 있다. Fig. 8은 PFPA-silane/scCO<sub>2</sub>의 농도가 일정한 조건 (0.55 mg/mL)에서 반응 시간에 따른 SAM 두께의 변화를 나타낸 것이다. 시간이 증가함에 따라 형성되는 SAM의 두께도 함께 증가하다 4시간 후 일정해지는 것을 알 수 있다. 이때 측정된 SAM의 두께는 약 13 Å으로 toluene에서 형성된 SAM의 두께(12 Å)와 거의 일치한다는 것을 알 수 있다.



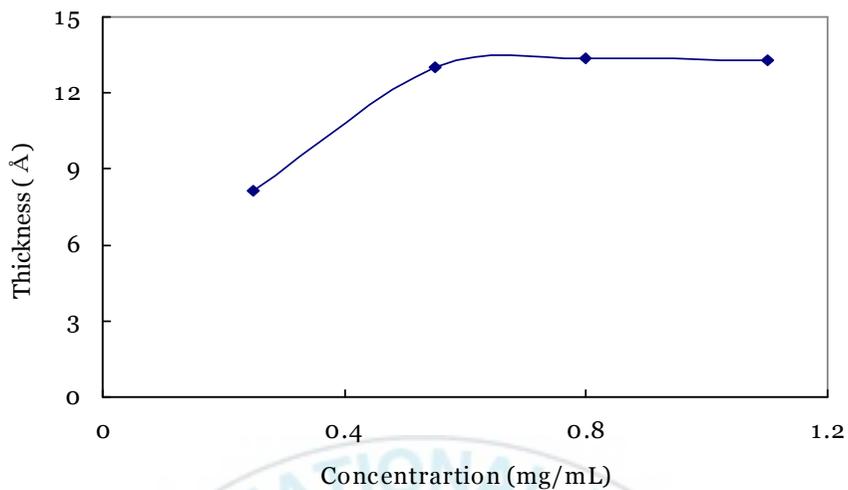


Figure 7. PFPA-silane film thickness formed in scCO<sub>2</sub> as a function of concentration.

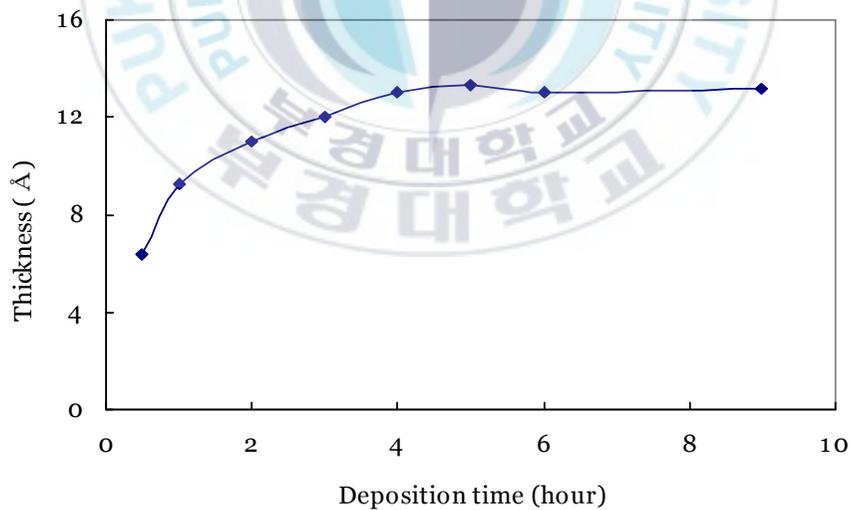


Figure 8. PFPA-silane film thickness formed in scCO<sub>2</sub> as a function of deposition time.

SAM 형성 시, 매개체가 toluene인 경우 2.2 mg/mL의 적정 농도와 9시간의 적정 시간을 가졌고, scCO<sub>2</sub>의 경우 0.55 mg/mL의 적정 농도와 4시간의 적정 시간을 가졌다. scCO<sub>2</sub>에서의 적정 농도는 toluene에서의 적정 농도보다 낮고, 적정 반응 시간은 더욱 짧은 것을 알 수 있다. 그리고 각 매개체에서 형성된 SAM의 surface roughness를 비교하였다.

Fig. 9는 scCO<sub>2</sub>와 toluene에서 형성된 SAM의 root-mean-square average surface roughness ( $R_{rms}$ )를 나타낸 것이다.  $R_{rms}$ 값은 AFM sectional analysis에서 측정하였다. scCO<sub>2</sub>에서 형성된 SAM의  $R_{rms}$ 값은 0.177 nm로 toluene에서 형성된 SAM의  $R_{rms}$ 값 0.225 nm보다 낮았다.

Toluene과 scCO<sub>2</sub>에서의 적정 농도와 적정 시간 그리고  $R_{rms}$ 값을 비교한 결과, scCO<sub>2</sub>가 전형적인 용매인 toluene보다 SAM 형성에 더욱 우수하다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 toluene보다 유리한 용해도, 낮은 밀도, 높은 운송 성질을 갖는 scCO<sub>2</sub>의 특성에 의한 것이며, scCO<sub>2</sub>는 또한 무독성, 불연성 등의 장점도 지니고 있다.

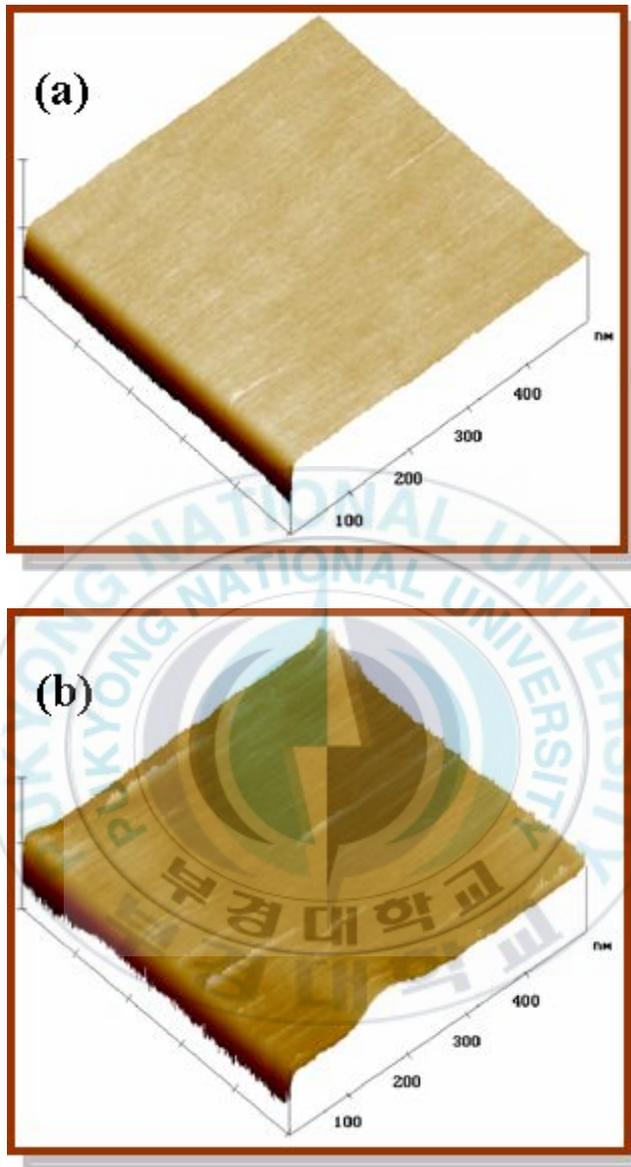


Figure 9. Comparison of average surface roughness for SAM formed in scCO<sub>2</sub> and tolueme.

- (a) AFM image of SAM formed in scCO<sub>2</sub> ( $R_{rms}$ :0.177 nm),
- (b) AFM image of SAM formed in toluene ( $R_{rms}$ :0.225 nm).

Si 웨이퍼 표면에 SAM의 형성을 확인하기 위해 ellipsometer를 이용해 두께를 측정하였고, 실리콘 웨이퍼 표면의 water contact angle 또한 측정하였다 (Fig. 10). 세정된 실리콘 웨이퍼의 물 접촉각은  $10^\circ$  를 나타냈지만, SAM이 형성된 웨이퍼의 물 접촉각은  $60^\circ$  로 측정되었다.

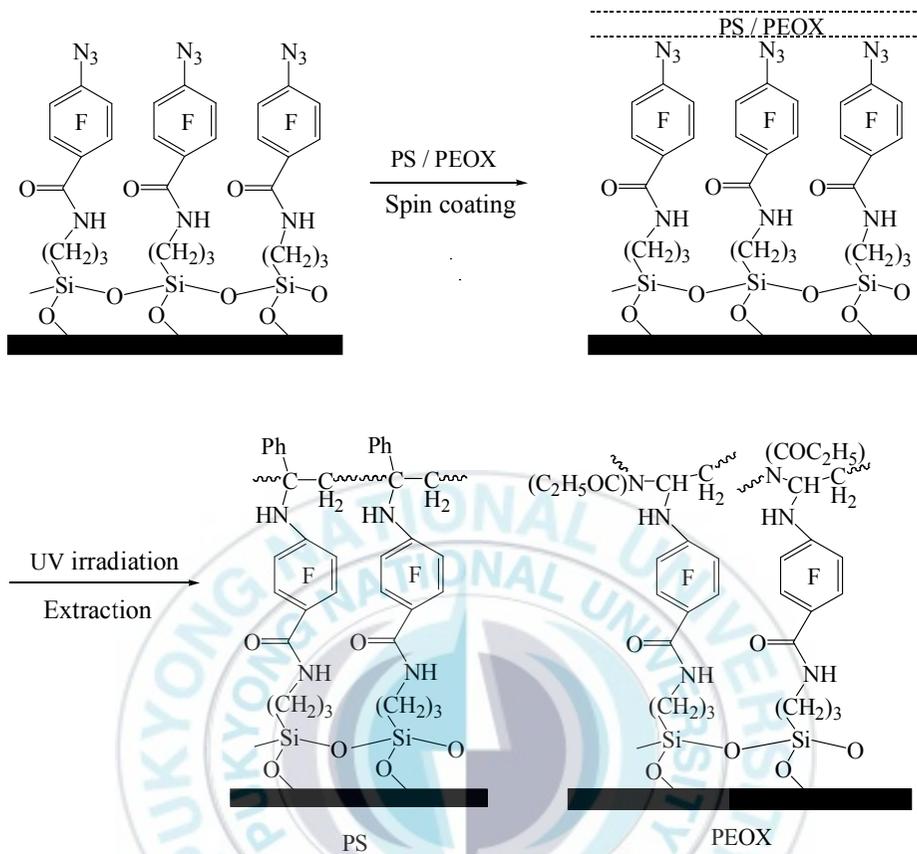


Figure 10. Contact angle of (a) cleaned silicon wafer, (b) PFPA-silane-treated silicon wafer.

### 3. 고분자 박막의 immobilization

PFPA-silane 처리된 실리콘 웨이퍼 위에 고분자막 형성을 위해 고분자 용액을 스핀 코팅시키고 UV를 조사했다. 광분해는 PFPA-silane의 azido 그룹을 활성화시켜 큰 반응성을 가진 singlet nitrene 중간체를 생성시키고, 이것은 근접한 고분자 체인에 C-H 삽입 반응을 일으킨다. 적정 용매에서의 초음파 처리로 결합되지 않은 고분자는 제거되고, 화학적으로 immobilization된 고분자 박막만이 남게 된다. 이러한 과정을 Scheme 4에 나타내었다.

웨이퍼 표면에 고분자 박막의 광화학적 attachment에 대한 과정을 연구하기 위해 고분자 PS와 PEOX를 사용하여 여러 가지 조건의 실험을 수행하였다. 이 시스템의 용도가 넓다는 것을 증명하기 위해 소수성인 PS와 친수성인 PEOX를 선택하여 실험하였으며, 모든 실험은 균등한 세기의 UV 하에서 행해졌다.



Scheme 4. Immobilization of PS/PEOX thin films.

## 가. UV 노광 시간

웨이퍼 표면에 고분자를 성공적으로 immobilization 시키기 위한 적정 노광 시간을 알아내고자 PS와 PEOX 막이 형성된 웨이퍼에 UV 노광 시간을 바꾸어가며 실험하였다. 이 실험에  $M_w$  382,100인 PS와  $M_w$  200,000인 PEOX를 사용하였고, 스핀 코팅을 위해 PS는 toluene에 PEOX는 chloroform에 용해시켜 10 mg/mL 농도로 사용하였다. Fig. 11, 12는 UV 노광 시간에 따라 최종 immobilization된 각 고분자 막의 두께를 나타낸 것이다.

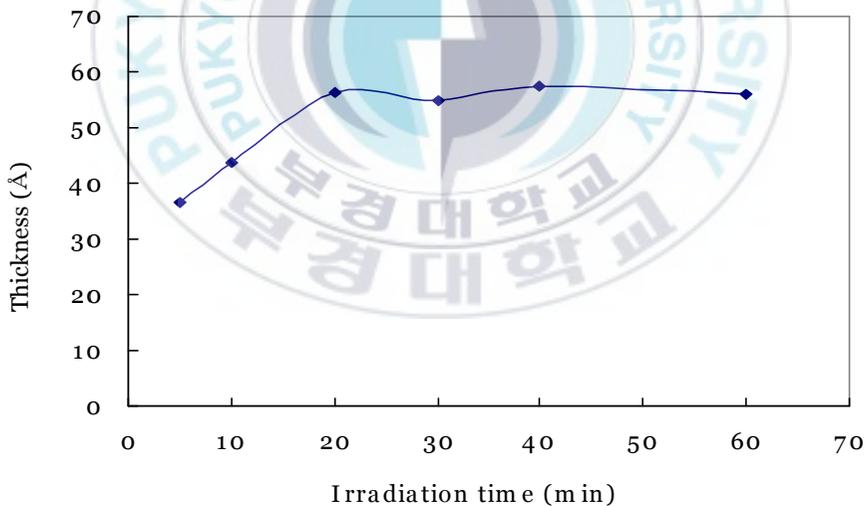


Figure 11. Immobilized PS film thickness as a function of UV irradiation time. PS ( $M_w$  382,100) solution of 10 mg/mL was used for spin coating.

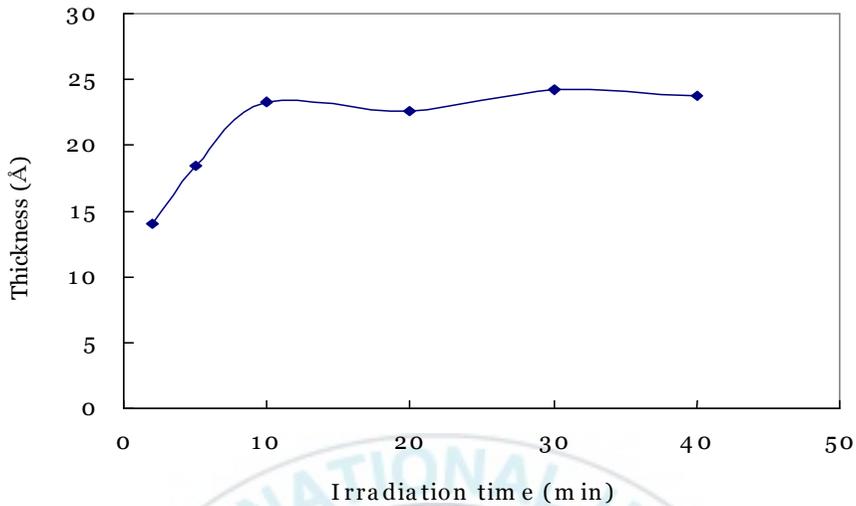


Figure 12. Immobilized PEOX film thickness as a function of UV irradiation time. PEOX ( $M_w$  200,000) solution of 10 mg/mL was used for spin coating.

Fig. 11에서 최종 immobilization 되는 PS 박막의 두께는 UV 노광 시간이 증가함에 따라 함께 증가하다가, 20분 이후 일정해지는 것을 알 수 있다. Fig. 12에서 최종 immobilization되는 PEOX 박막의 두께도 노광 시간과 함께 증가하다가, 10분 이상의 노광 시간에서는 두께가 일정하다는 것을 알 수 있다. 따라서 PS는 20분, PEOX는 10분을 적정 노광 시간으로 사용하였고, 측정된 고분자 박막의 두께는 PS의 경우 57 Å, PEOX의 경우 23 Å이었다.

또한, 물 접촉각을 측정함으로써 고분자의 immobilization 과정을 확인하였다(Fig. 13). 스핀 코팅된 PS 막은 83°, 최종적으로 형성된

PS 박막은  $81^\circ$ 의 접촉각을 가졌다. 이것은 PS 박막이 꽤 균등하게 형성되었다는 것을 나타낸다. PEOX의 경우, 스핀 코팅된 막은  $12^\circ$ , 최종 형성된 박막은  $30^\circ$ 의 접촉각을 가졌다. 이러한 차이점은 최종 형성된 PEOX 박막이 약 2 nm로 극히 얇아 SAM ( $60^\circ$ )의 영향을 받은 것으로 추정된다.



Figure 13. Water contact angle of (a) spin coated PS film, (b) immobilized PS film, (c) spin coated PEOX film, (d) immobilized PEOX film.

#### 나. 고분자 용액의 농도

고분자 용액의 농도가 최종 immobilization 되는 고분자 박막의 두

께에 어떤 영향을 끼치는지 관찰하고자 5~30 mg/mL (고분자/용매)의 농도 범위에서 변화를 가하며 실험을 수행하였다. PFPA-silane 처리된 즉, SAM이 형성된 Si웨이퍼에 다양한 농도의 PS ( $M_w$  382, 100) 용액과 PEOX ( $M_w$  200,000) 용액을 스핀 코팅시켰다. 그 다음, 웨이퍼에 적정 노광 시간 (PS-20분, PEOX-10분)동안 UV를 가하고, 적절한 용매 (PS-toluene, PEOX-chloroform)에서 초음파 처리를 하여 결합되지 않은 고분자를 제거시켰다.

Fig. 14는 PS 용액의 농도에 따른 스핀 코팅된 PS막의 두께와 최종 형성된 PS 박막의 두께를 나타내고 있다. 스핀 코팅된 막의 두께는 용액의 농도가 높아질수록 두꺼워지지만, 최종 형성된 박막의 두께는 일정한 것을 알 수 있다. Fig 15은 PEOX 용액의 농도에 따른 스핀 코팅된 PEOX막의 두께와 최종 형성된 PEOX 박막의 두께를 나타내고 있다. PS의 경우와 마찬가지로 용액의 농도가 높아질수록 스핀 코팅된 막의 두께는 두꺼워지나, 최종 형성된 박막의 두께는 일정하다는 것을 알 수 있다.

고분자 막이 두껍게 형성되어 있더라도 Scheme 4에서 보듯이, SAM의 azido 그룹이 인접한 고분자 체인과 C-H 삽입 반응을 하고 나머지 고분자는 초음파 처리로 제거되어지기 때문에, 최종적으로 형성되는 박막의 두께에는 영향을 미치지 못한다. 그러므로 UV 노광 후 고분자의 단층만 Si 웨이퍼 표면에 부착되어진다.

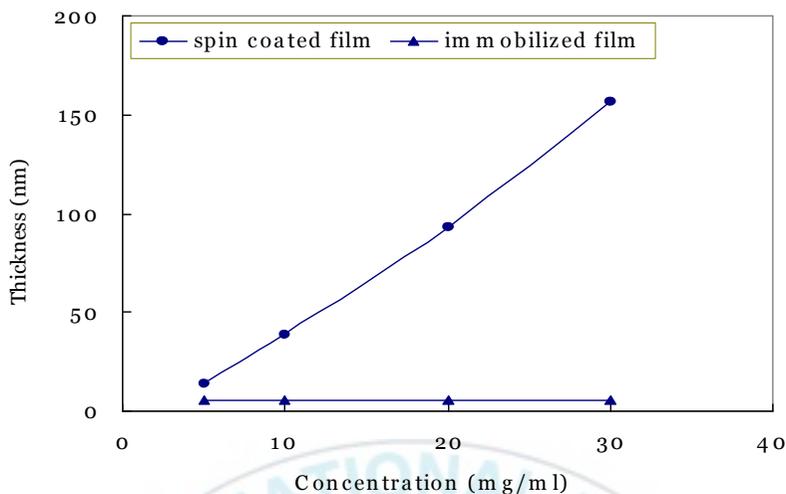


Figure 14. Immobilized PS ( $M_w$  382,100) film thickness as a function of concentration.

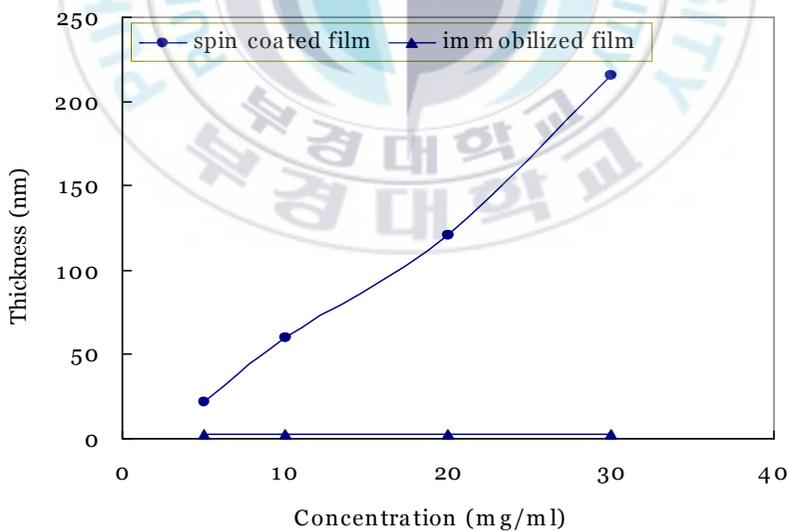


Figure 15. Immobilized PEOX ( $M_w$  200,000) film thickness as a function of concentration.

## 다. 고분자의 분자량

최종적으로 형성되는 고분자 박막의 두께에 대한 고분자 분자량의 영향을 알아보려고 하였다. 이 실험은 다양한 분자량의 PEOX ( $M_w$  50,000, 200,000, 500,000)를 사용하여 수행하였다. SAM이 형성된 웨이퍼에 10 mg/mL의 각 분자량에 따른 PEOX/chloroform 용액을 스핀 코팅하여 PEOX 막을 형성시켰다. 그 다음 10분 동안 UV에 노광시킨 후 chloroform에 초음파 처리하여 결합되지 않은 고분자를 제거하였다.

Fig. 16는 PEOX의 분자량이 증가함에 따라 최종적으로 형성되는 PEOX 박막의 두께가 두꺼워지는 것을 나타내고 있다. 낮은 분자량 (50,000)에서 약 8 Å의 박막을 형성하는 반면, 높은 분자량 (500,000)에서는 더욱 두꺼운 약 28 Å의 박막을 형성하였다. 이러한 결과는 고분자의 분자량과 함께 증가하는 고분자 coil의 gyration 반경 ( $R_g$ )에 관련된 것이다[51]. 고분자의 분자량이 높아질수록, gyration 반경도 커지고 그에 따라 박막의 두께가 두꺼워지는 것이다. 따라서 고분자의 분자량이 증가함에 따라 형성되는 고분자 박막의 두께도 함께 두꺼워지는 것이다.

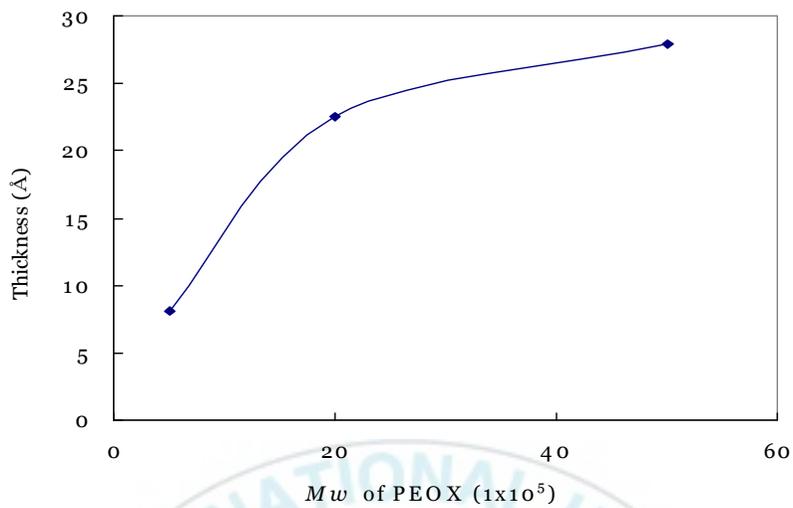
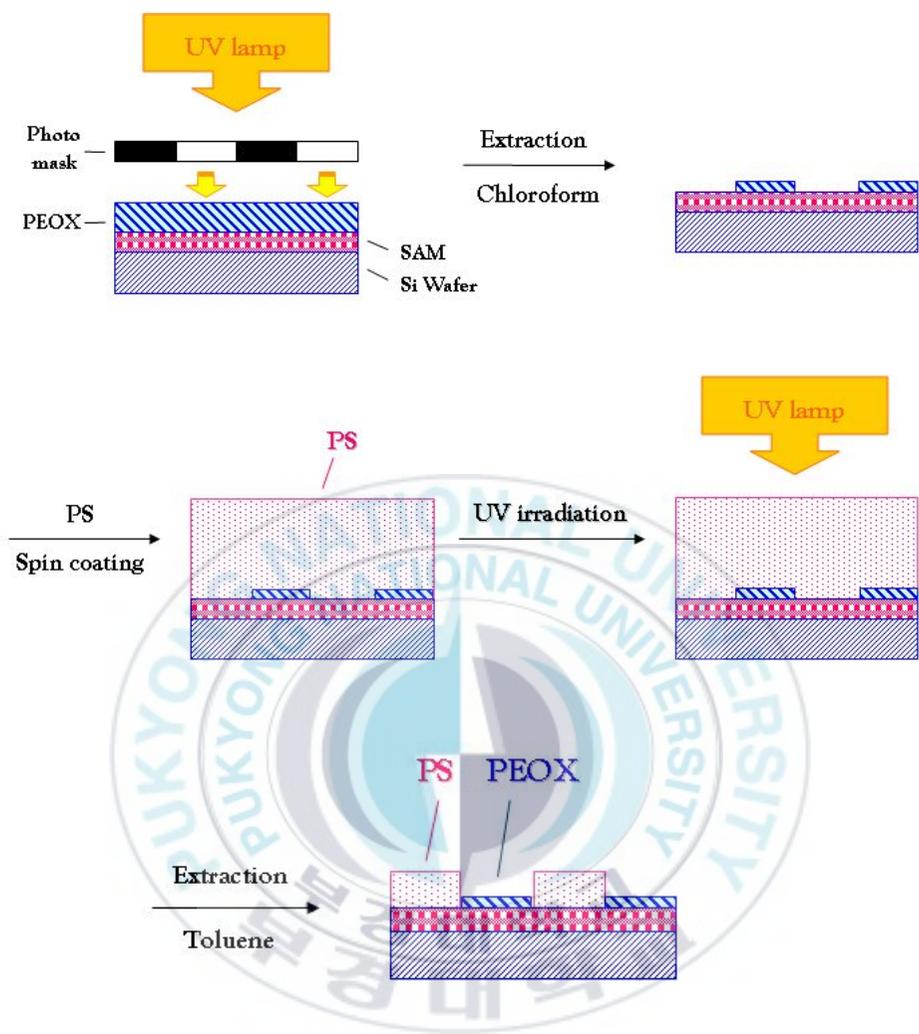


Figure 16. Immobilized PEOX film thickness as a function of molecular weight. PEOX solution of 10 mg/mL was used.

#### 4. 고분자 패턴 형성

이 immobilization 화학을 이용하여 패턴이 형성된 고분자 박막을 만들었다. Scheme 5에 그 과정을 나타내었다. PEOX ( $M_w$  200,000)가 스핀 코팅된 웨이퍼 위에 quartz photomask를 얹어 UV 노광을 실행하였다. Photomask는 10  $\mu\text{m}$  L/S (Line/Space) 패턴을 가진다. 노광 부분의 azido 그룹은 광분해 되어 인접한 PEOX와 결합하게 되고, 결합되지 않은 PEOX는 초음파 처리를 통하여 제거하였다. PEOX 패턴이 형성된 웨이퍼 위에 두 번째 고분자 (10 mg/mL, PS/toluene)를 스핀 코팅하여 PS 막을 형성시킨다. 전면 노광으로 미노광 부분의 반응하지 않은 azido 그룹이 PS와 결합하게 되고, 결합되지 않은 PS는 초음파 처리를 이용하여 제거하였다. 이로써 최종적으로 PEOX/PS 혼성 배열을 형성시켰다. PEOX/PS 배열 형성은 AFM과 SEM을 통해 확인하였다(Fig. 17, Fig. 18.). 그림에서 보듯이 PEOX와 PS의 경계가 잘 구분되며, Fig. 17에 삽입된 그림은 PEOX와 PS의 수직 간격이 3.576 nm라는 것을 나타내고 있다. 이것은 앞서 측정한 PS 박막 두께 (57 Å)와 PEOX 박막 두께 (23 Å)의 차이와 잘 맞아떨어진다. 이러한 결과는 SAM을 이용한 고분자 박막 immobilization 방법이 특이한 고분자 배열 표면을 형성시키는 데 쉽고 유용하다는 것을 나타낸다.



Scheme 5. Fabrication procedure for patterning of polymer thin film on a SAM surface.

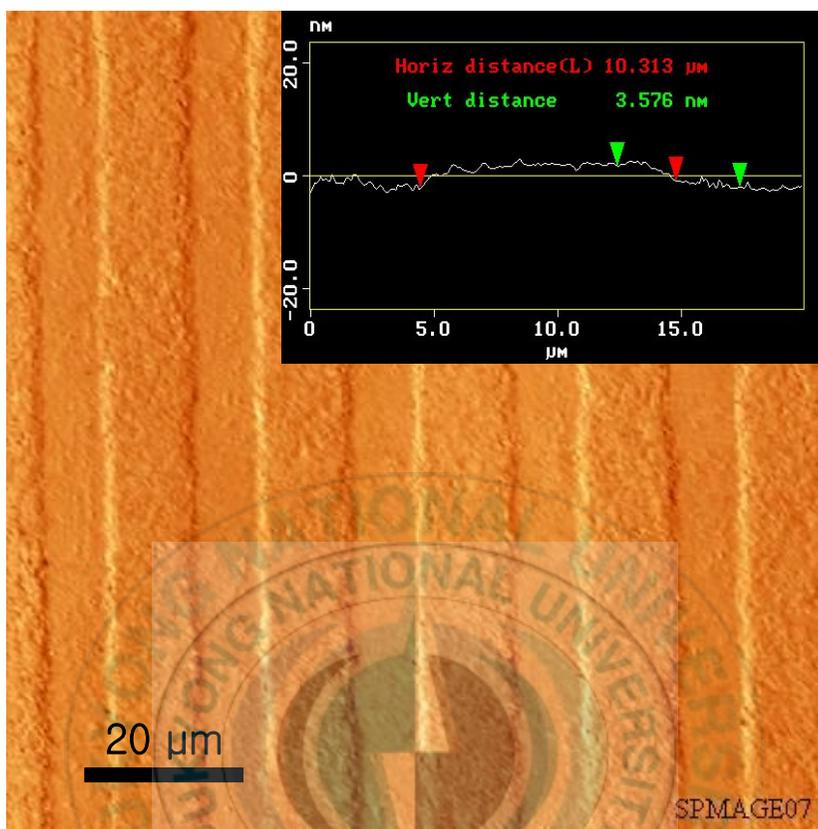


Figure 17. AFM image of patterned PEOX/PS array.  
Pattern Width = 10  $\mu\text{m}$ .

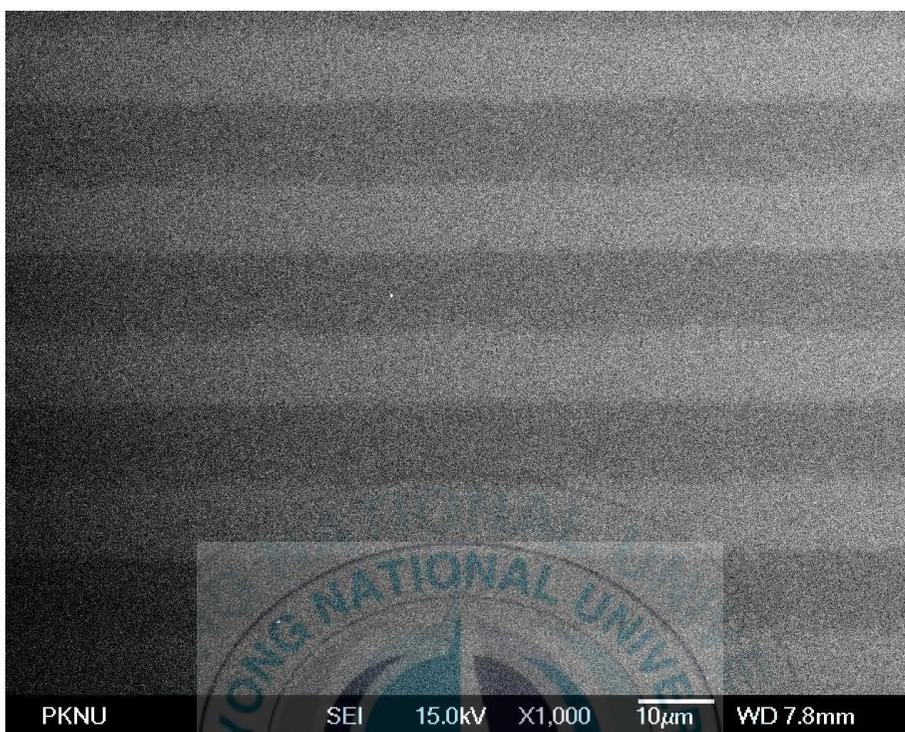


Figure 18. SEM image of patterned PEOX/PS array.

## IV. 결 론

본 논문에서는 광활성 작용기를 가진 PFPA-silane의 self-assembled monolayer (SAM)을 이용하여 광화학적으로 고분자 박막을 형성시키는 새로운 방법에 대해 소개하였다. PFPA-silane은 간단한 과정을 거쳐 손쉽게 합성할 수 있다. 고분자는 UV 노광에 의해 PFPA-silane이 처리된 웨이퍼에 azido 그룹과 반응하여 박막을 형성하게 된다. 이 시스템의 용도가 넓다는 것을 증명하기 위해 소수성 고분자 PS와 친수성 고분자 PEOX를 선택하여 실험하였다.

우선 SAM 형성 시, scCO<sub>2</sub>에서의 반응 시간은 toluene보다 약 2배 빨랐으며, 사용되는 PFPA-silane의 양 또한 toluene에서 사용된 양보다 약 1/4배로 적었다. 하지만, 고분자 immobilization에 대한 SAM의 반응도는 toluene에서 형성된 SAM과 비교하여 전혀 뒤떨어지지 않았으며 같은 경향을 나타냈다. 따라서 초임계 이산화탄소는 톨루엔과 같은 일반적인 유기용매보다 SAM 형성에 더욱 효과적인 용매라고 볼 수 있다. 이러한 결과는 초임계 이산화탄소의 다음과 같은 성질에 의한 것이다.; 작은 분자 크기, 낮은 점도, 높은 자기확산성. 또한 scCO<sub>2</sub>는 불연성, 친환경성 등의 장점을 가지고 있다.

소수성 고분자 PS와 친수성 고분자 PEOX 모두 Si 웨이퍼에 성공적으로 박막을 형성시켰으며, 두께는 PS의 경우 57 Å, PEOX의 경우 23 Å으로 보통 수 nm를 나타내었다. 이때 최종적으로 형성되는 고분자 박막의 두께는 스핀 코팅되는 고분자 용액의 농도와는 무관

하며, 다른 분자 구조의 고분자와 고분자의 분자량에 따라 조절이 가능하다.

이렇게 고분자 박막을 공유적으로 부착시키는 광화학적 방법의 장점은 웨이퍼에 SAM을 형성시키는 silane의 합성이 간단하다는 것과 박막 형성에 사용될 수 있는 고분자에 대한 다능성이다. 이 간단한 과정은 무수한 분자와 물질에 공유적 결합을 형성시키는 nitrene의 화학적 반응성에 의해 용도가 매우 넓으며, 특이한 지형의 고분자 배열 또한 쉽게 형성 가능하다는 장점이 있다.



## V. 참고문헌

- [1] D.A. Stenger, J.H. Georger, C.S. Dulcey, J.J. Hickman, A.S. Rudolph, T.B. Nielsen, S.M. McCort and J.M. Calvert, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8435 (1992).
- [2] N.L. Jeon, K. Finnie, K. Branshaw and R.G. Nuzzo, *Langmuir*, **13**, 3382 (1997).
- [3] Y. Xia, X.M. Zhao and G.M. Whitesides, *Microelectronic Engineering*, **32**, 255 (1996).
- [4] H.Y. Kim and H. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **4**, 78 (1998).
- [5] M.H. Keefe, R.V. Slone, J.T. Hupp, K.F. Czaplewski, R.Q. Snurr and C.L. Stern, *Langmuir*, **16**, 3964 (2000).
- [6] W.K. Wen, J.H. Jou, H.S. Wu and C.L. Cheng, *Macromolecule*, **31**, 6515 (1998).
- [7] J.T. Santini Jr, M.J. Cima and R. Langer, *Nature*, **397**, 335 (1999).
- [8] S.J. Sofia, V. Premnath and E.W. Merrill, *Macromolecules*, **31**, 5059 (1998).
- [9] F.P. Zamborini and R.M. Crooks, *Langmuir*, **14**, 3279 (1998).
- [10] X. Zhang, S. A. Jenekhe, and J. Perlstein, *Chem. Mater.*, **8**, 1571 (1996).
- [11] J. E. Babensee, J. M. Anderson, L. V. McIntire, and A. G. Mikos, *Adv. Drug Delivery Rev.*, **33**, 111 (1998).

- [12] D. Oner and T. J. McCarthy, *Langmuir*, **16**, 7777 (2000).
- [13] C. D. Bain and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5897 (1988).
- [14] L. A. Baker, F. P. Zamborini, L. Sun, and R. M. Crooks, *Anal. Chem.*, **71**, 4403 (1999).
- [15] W. Inglis, G. H. W. Sanders, P. M. Williams, M. C. Davies, C. J. Roberts, and S. J. B. Tendler, *Langmuir*, **17**, 7402 (2001).
- [16] M. L. Bruening, Y. Zhou, G. Aguilar, R. Agee, D. E. Bergbreiter, and R. M. Crooks, *Langmuir*, **13**, 770 (1997).
- [17] S. H. Um, J. B. Lee, J. W. Choi, and K. K. Koo, *J. Ind. Eng. Chem.*, **9**, 243 (2003).
- [18] H. B. Ouada, H. Hommel, A. P. Legrand, H. Balard, and E. Papier, *J. Colloid Interface Sci.*, **112**, 441 (1988).
- [19] K. Bridger and B. Vincent, *Eur. Polym. J.*, **16**, 1017 (1980).
- [20] A. V. Dimitrenko, N. E. Shadrina, S. S. Ivanchev, N. N. Ulinskaya, and A. M. Volkov, *J. Chromatogr.*, **520**, 21 (1990).
- [21] K. Hashimoto, T. Fujisawa, M. Kobayashi, and R. Yosomiya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4529 (1982).
- [22] R. Laible and K. Hamann, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **13**, 65 (1980).
- [23] A. Ulman, S. D. Evans, Y. Shnidman, R. Sharma, J. E. Eilers, and J. C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1499 (1991).
- [24] A. Kumar, H. A. Biebuyck, and G. M. Whitesides, *Langmuir*, **10**, 1498 (1994).

- [25] W. C. Bigelow, D. L. Pickett, and W. A. Zisman, *J. Colloid Interface Sci.* **1**, 513 (1946).
- [26] R. G. Nuzzo and D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4481 (1983).
- [27] M. R. Linford, P. Penter, P. M. Eisenberg, and C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3145 (1995).
- [28] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 92 (1980).
- [29] P. Silberzan, L. Léger, D. Ausserré, and J. J. Benattar, *Langmuir*, **7**, 1647 (1991).
- [30] S. R. Wasserman, Y. -T. Tao, and J. M. Whitesides, *Langmuir*, **5**, 1074 (1989).
- [31] J. D. Le Grange, J. L. Markham, and C. R. Kurjian, *Langmuir*, **9**, 1749 (1993).
- [32] R. Maoz and J. J. Sagiv, *Colloid Interface Sci.*, **100**, 465 (1984).
- [33] J. Gun and J. J. Sagiv, *Colloid Interface Sci.*, **112**, 457 (1986).
- [34] J. Gun, R. Iscovici, and J. J. Sagiv, *Colloid Interface Sci.*, **101**, 201 (1984).
- [35] N. Tillman, A. Ulman, J. S. Schildkraut, and T. L. Penner, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6136 (1988).
- [36] S. Brandriss and S. Margel, *Langmuir*, **9**, 1232 (1993).
- [37] K. Mathauser and C. W. Frank, *Langmuir*, **9**, 3002 (1993).
- [38] K. Mathauser and C. W. Frank, *Langmuir*, **9**, 3446 (1993).
- [39] G. Carson and S. J. Granick, *Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2767 (1989).
- [40] C. R. Kessel and S. Granick, *Langmuir*, **7**, 532 (1991).

- [41] D. K. Schwartz, S. Steinberg, J. Israelachvili, and Z. A. N. Zasadzinski, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 3354 (1992).
- [42] H. O. Finklea, L. R. Robinson, A. Blackburn, B. Richter, D. L. Allara, and T. Bright, *Langmuir*, **2**, 239 (1996).
- [43] I. Rubinstein, E. Sabatani, R. Maoz, and J. Sagiv, *Proc. Electrochem. Soc.*, **86**, 175 (1986).
- [44] I. Rubinstein, E. Sabatani, R. Maoz, and J. Sagiv, *Electroanal. Chem.*, **219**, 365 (1987).
- [45] L. A. Buboia, B. R. Zegarski, and R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 570 (1990).
- [46] R. Poe, K. Schnapp, M. J. T. Young, J. Grayzar, and M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5054 (1992).
- [47] N. P. Gritsan, A. D. Gudmundsdóttir, D. Tigelaar, Z. Zhu, W. L. Karney, C. M. Hadad, and M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1951 (2001).
- [48] M. Yan, S. X. Cai, and J. F. W. Keana, *J. Org. Chem.*, **59**, 5951 (1994).
- [49] M. Yan, S. X. Cai, M. N. Wybourne, and J. F. W. Keana, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 814 (1993).
- [50] J. F. W. Keana and S. X. Cai, *J. Org. Chem.*, **55**, 3640 (1990).
- [51] D. G. H. Ballard, G. D. Wignall, and J. Schelten, *Eur. Polym. J.*, **9**, 965 (1973).

## 감사의 글

본 논문이 나오기까지 먼저 대학원 생활 동안 많은 가르침과 조언으로 저를 지도해주신 정연태 교수님께 깊은 감사의 마음을 전하고 싶습니다. 또한, 논문 심사를 맡아주시고 격려해주신 임권택 교수님과 김종수 교수님, 학부 때부터 많은 도움을 주신 김종태 교수님, 허훈 교수님, 김지홍 교수님, 오정수 교수님, 정용석 교수님께도 감사드립니다.

같이 2년간 석사 과정을 밟으며 묵묵히 신경 써주시고 배려해주셨던 영환 선배, 실험 초기 잦은 질문에도 항상 친절하게 대답해주셨던 지은 선배, 다른 실험실이지만 항상 밝은 얼굴로 부족한 저에게 많은 도움을 주신 민영 선배와 은주 선배, 항상 친숙하게 대해주신 조교 찬기 선배와 유경이, 여유로움이 있는 귀여운 후배 효진이, 힘들 때 서로 위로해주고 같은 실험실에서 열심히 생활하고 있는 성훈이, 새내기 때부터 여전히 편안하고 좋은 친구들인 우리들의 이야기 12기 동기들과 친한 선후배들에게도 고맙다는 말을 전합니다. 어려운 일은 같이 고민해주고 저에게 힘을 북돋아 주는 기분 좋은 활력소이자 아끼는 친구들 정아, 성희, 선영, 현정, 정희, 은희에게도 정말 고마운 마음을 전하고 싶습니다.

마지막으로 항상 저를 믿어주시고 저의 든든한 버팀목이 되어주시는 아버지와 어머니, 멀리 떨어져 있는 누나대신 부모님 곁을 지키는 동생 환준이에게 고맙고 사랑한다는 말을 전합니다. 제 주변의 모든 사람들이 항상 건강하고 행복 가득하길 바랍니다.

2008. 2. 김지영