

## 일반논문

# 원자외선에 의한 공액구조 자기조립 단분자막의 패턴 제작 및 전기적 특성

오세용\*<sup>†</sup> · 최형석 · 김희정 · 박제균\*\*

서강대학교 공과대학 화공생명공학과, \*서강대학교 공과대학 대학원 바이오협동과정,

\*\*한국과학기술원 공학부 바이오시스템학과

(2004년 7월 16일 접수, 2005년 6월 7일 채택)

## Studies on the Electrical Properties and Pattern Fabrication of Conjugated Self-Assembled Monolayer by Deep UV Light

Se Young Oh\*<sup>†</sup>, Hyung Seok Choi, Hee Jeong Kim, and Je Kyun Park\*\*

Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Sogang University, Sinsoo-Dong 1, Mapo-Gu, Seoul 121-742, Korea

\*Interdisciplinary Program of Integrated Biotechnology, Sogang University, Sinsoo-Dong 1, Mapo-Gu, Seoul 121-742, Korea

\*\*Department of Biosystems, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 305-701, Korea

(Received July 16, 2004; accepted June 7, 2005)

**초록:** 일반적으로 꼬리부분에 카복실산을 갖는 알칸티올레이트는 바이오 물질의 고정화 활성물질로 사용되고 있다. 본 연구에서는 알칸티올레이트의 전기적 성질과 물리적 안정성을 향상시키기 위해 공액구조를 갖는 방향족계 티올레이트를 사용하여 cytochrome c와 같은 단백질을 고정화시켰다. 방향족계 자기조립 단분자막의 패턴 형성은 다음과 같은 공정으로 행하였다. 4'-Mercapto-biphenyl-4-carboxylic acid와 4-mercapto-[1,1';4',1'']terphenyl-4''-carboxylic acid와 같은 방향족 티올레이트 분자를 금 기판에 흡착시킨 다음 네거티브 마스크를 가지고 원자외선 조사에 의해 산화반응을 시킨 후 deionized water로 현상하였다. 공액계 자기조립 단분자막의 패턴형성과 전기적 성질은 STM과 AFM 측정을 통해 조사하였다. 또한 cytochrome c 또는 ferrocene amide를 패턴이 형성된 금 기판에 고정화시킨 다음 cyclic voltammetry 측정을 통해 공액계 방향족 티올레이트의 전기적 활성을 검토하였다.

**Abstract:** In general, alkanethiolates having carboxylic acid in the tail group have been used as bioreceptors. In this study, we have immobilized a cytochrome c protein using conjugated aromaticthiolates in order to improve the electrical property and physical stability of alkanethiolates. The pattern formation of self-assembled aromaticthiolate monolayers was as follow. Aromatic thiolates bound on the gold surface by the adsorption of 4'-mercapto-biphenyl-4-carboxylic acid and 4-mercapto-[1,1';4',1'']terphenyl-4''-carboxylic acid were oxidized by the irradiation of deep UV light through a negative mask. The negative type pattern of the self-assembled monolayer (SAM) was obtained by developing with a deionized water. The pattern formation and electrical conductivity of aromaticthiolate SAMs was investigated by the measurements of STM and AFM. In addition, cytochrome c or ferrocene amide was immobilized onto the patterned substrate. We also studied on the effect of conjugated aromatic thiolates on the electrical activity of cytochrome c or ferrocene amide by cyclic voltammetry.

**Keywords:** aromatic thiolates, photopatterning, self-assembled monolayer, ferrocene amide, electrical conductivity and activity.

### 1. 서론

최근 분자소자의 연구 분야에서 가장 관심을 받고 있는 것은 공액 구조의 전도성 유기활성 물질로 구성되는 디바이스의 제작, 측정 그리고 전류-전압의 응답 특성에 대한 해석 및 분석에 관한 내용이다.<sup>1,3</sup> 전자 디바이스의 한 부분이 분자레벨의 구성요소로 이루어진다면 소자의 크기를 획기적으로 작게 만들 수 있으며, 이는 최근 많은 관심을 모으고 있는 테라바이트급 분자 메모리 소자의 개발에 접근할 수 있는 대안 중의 하나로 받아들여지고 있다. 이러한 분자소자의 연

구는 전자 디바이스 분야의 분자 다이오드 또는 트랜지스터로의 응용 뿐만 아니라 바이오 칩 및 소자나 센서에 활용될 수 있기 때문에 그에 따른 파급효과는 매우 클 것으로 기대되고 있다.<sup>4,7</sup>

분자소자의 제작에서 자기조립(self-assembly) 기법에 의한 단분자막의 제조기술은 가장 핵심적인 기술로 알려져 있다.<sup>8,11</sup> 자기조립 단분자막은 알맞은 종류의 기판을 계면활성 분자가 녹아있는 용액에 침지시키면 자발적으로 기판위에 유기 활성물질이 결합하여 초박막의 단분자막을 형성하는 것을 말한다. 여기서 사용되는 기판은 실리콘 산화물, 금 또는 백금이 사용되고 각각 유기규소, 티올계 유기물, 아민계 유기 활성물질이 자기조립 단분자막으로 형성될 수 있다. 자기조립기법에 사용되는 계면활성 분자는 기판과 화학적으로 결합하

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed. E-mail: syoh@sogang.ac.kr

는 머리부분과 분자간 또는 기관과의 van der Waals 인력으로 상호작용하는 몸통부분 그리고 마지막으로 분자 말단의 기능기 역할을 하는 꼬리 부분으로 나눌 수 있다. 말단 부분의 기능기는 자기조립 단분자막의 표면 성질을 결정하며 특히 다른 유기 또는 바이오 활성물질을 고정화시키는 역할도 한다. 이와 같은 자기조립 단분자막은 Langmuir-Blodgett 기법에 의해 제작되는 단분자막에 비하여 제조공정이 간단하고 기관과의 결합력이 크기 때문에 내구성면에서도 뛰어난 특성을 가지고 있다.

일반적으로 바이오 물질의 고정화에 사용되는 유기물질은 카복실산을 기능기로 갖는 알칸티올레이트 화합물이 많이 사용되고 있다. 여기서 티올기의 머리부분은 금과 같은 기관에 자발적으로 결합할 수 있게 해주며 기능기인 카복실산 부분은 바이오 활성물질을 고정화시키는 역할을 한다. 즉 금속-알칸티올레이트-단백질로 구성되는 바이오센서<sup>12</sup> 또는 디바이스의 제작이 가능한데 여기서 사용되는 몸통 구조가 유연성이 큰 메틸렌 사슬로 이루어져 있기 때문에 단백질의 전기적 산화-환원의 활성이 금속기관으로 전달될 때 감소하게 되어 전기적 신호를 이용한 바이오 센서의 제작이 곤란하고 또한 몸통구조의 유연성이 크기 때문에 자기조립 복합층 분자의 물리적 안정성 및 분자의 배향성이 좋지 않은 단점을 지적할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 위에서 언급한 문제점들을 개선하기 위해 방향족계 티올레이트를 합성하여 단백질을 고정화시킬 수 있는 바이오 리셉터로 사용하였다. 즉 벤젠계의 올리고머로 구성되는 몸통구조에 티올그룹과 카복실산을 머리와 꼬리 부분에 도입하여 바이오 물질의 고정화 활성물질로 사용하였다. 이와 같은 공액계 방향족 티올레이트는 전기적 특성의 향상뿐만 아니라 물리적인 내구성 또한 증가할 것으로 기대된다. 최종적으로는 원자의 선의 조사에<sup>13-15</sup> 의한 방향족계 티올레이트 자기조립 단분자막의 패턴을 형성한 다음 그 위에 cytochrome c 또는 ferrocene amide를 적층하여 공액계로 구성되는 고정화 활성물질의 구조가 바이오 물질의 전기적 활성에 미치는 영향을 비교 분석하여 전기적 신호를 이용한 바이오 센서의 제작 가능성을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

본 실험에서 사용한 3-mercaptopropanoic acid(3-MPA), 11- mercaptoun-

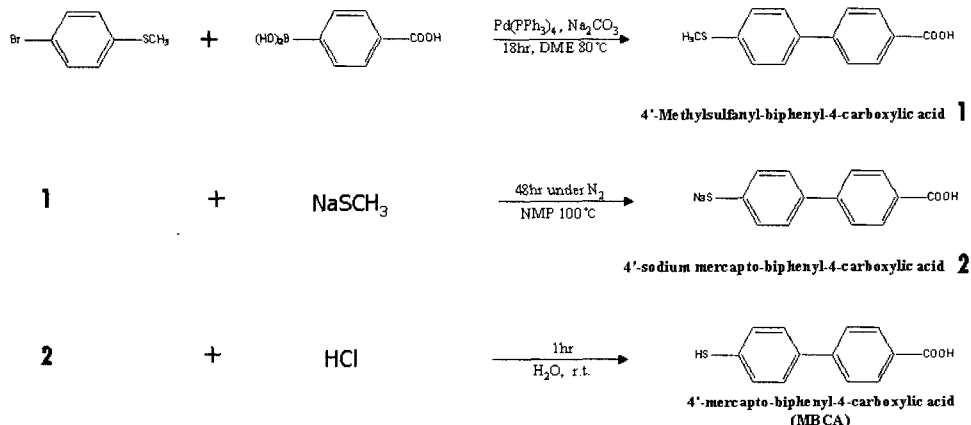
decanoic acid (11-MUDA), horse heart muscle cytochrome c, phosphate buffer solution, 4-carboxyphenyl boronic acid, 4-bromophenyl boronic acid, 4-bromothioanisole, 4-chlorothioanisole, sodium thiomethoxide, tetrakis(triphenyl phosphine)palladium(0)(Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), ferrocenecarboxylic acid, *N*-(3-dimethylaminopropyl)-*N*'-ethylcarbodiimide hydrochloride(EDC) 와 ethylalcohol anhydrous(99.99%)는 Aldrich Chem Co. (USA)의 특급 시약을 구입하여 정제과정 없이 사용하였다. 용매로 사용된 ethyleneeglycol dimethylether, DMF, NMP는 시판되는 1급 시약을 증류하여 사용하였다.

### 2.2 4'-Mercapto-biphenyl-4-carboxylic acid (MBCA)의 합성

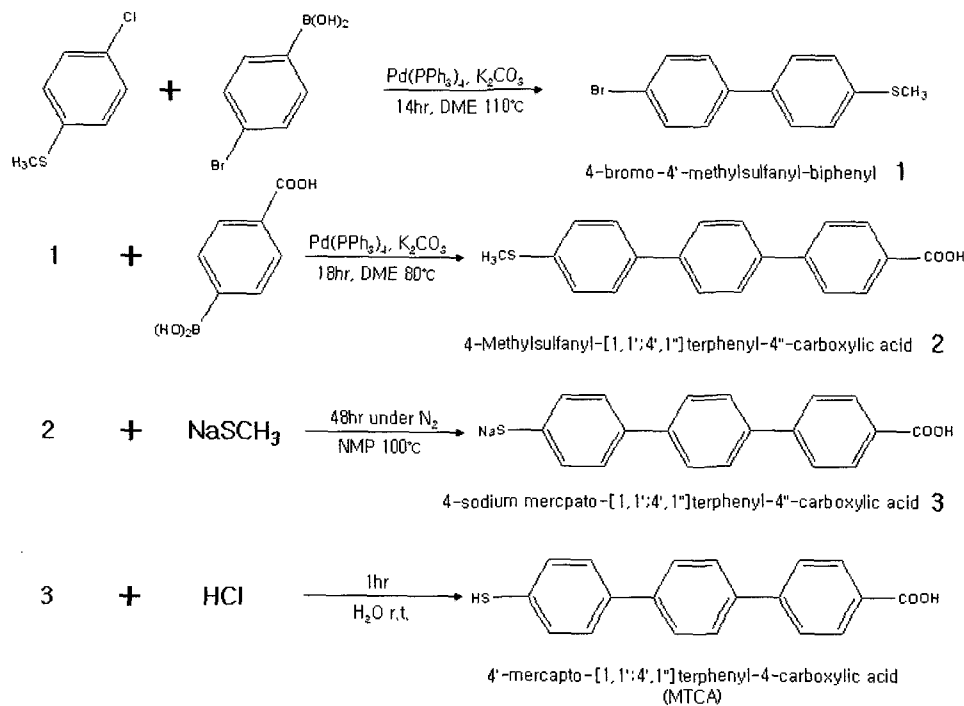
분자의 말단그룹에 카복실산을 갖는 바이페닐계 MBCA의 합성은 Scheme 1에 나타낸 3단계의 방법으로 행하였고, 자세한 내용은 다음과 같다. 먼저 1단계에서는 4-bromothioanisole 6.12 g (0.03 mol)과 4-carboxyphenyl boronic acid 5.0 g(0.03 mol)이 함유된 ethyleneeglycol dimethylether(DME) 용액에 촉매인 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 1.73 g(5 mol%)과 조촉매인 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2 mol 수용액 70 mL를 넣어 80 °C 질소 분위기 하에서 18시간 동안 반응시킨다. 반응 종료 후 석출된 고체를 여과하고 증류수로 세척한 다음 24시간 동안 진공 건조시킨다. 최종적으로 메탄올을 사용하여 재결정에 의해 고순도의 4'-methylsulfonyl-biphenyl-4-carboxylic acid를 얻었다(수득률: 94.0%); 원소분석: 이론치, C: 68.63, H: 4.95, S: 13.13; 실험치, C: 69.11, H: 4.87, S: 13.04. 2단계에서는 1단계 목적물 4'-methylsulfonyl-biphenyl-4-carboxylic acid 6.92 g(0.028 mol)과 sodium thiomethoxide 9.8 g(0.14 mol)을 NMP 용매에 넣고 100 °C 질소 분위기 하에서 48시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 반응용액에서 NMP 용매를 진공 증류하고 남은 성분을 증류수에 넣고 녹지 않는 1단계 원료물질을 여과에 의해 제거하였다. 마지막 단계에서는 2단계 목적물이 녹아있는 수용액에 진한 염산 수용액을 넣고 실온에서 1시간 동안 반응시킨 후 석출된 반응 목적물을 여과하고 증류수로 반복 세척하여 최종 목적물인 MBCA 1.59 g을 얻었다(2·3 단계 수득률 : 24.6%); 원소분석: 이론치, C: 67.80, H: 4.38, S: 13.92; 실험치, C: 67.51, H: 4.50, S: 14.13.

### 2.3 4-mercapto-[1,1':4',1'']terphenyl-4''-carboxylic acid(MTCA)의 합성

방향족 공액구조 분자에서 벤젠고리가 3개로 이루어진 MTCA의 합성은 Scheme 2에 나타낸 4단계의 방법으로 행하였고 자세한 내용은 다음과 같다. 1단계에서는 4-chlorothioanisole 3.95 g(0.025 mol)과 4-bromophenyl boronic acid 5.0 g(0.025 mol)이 함유된 DME 용액



Scheme 1. Synthetic route of MBCA.



Scheme 2. Synthetic route of MTCA.

에 촉매인  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  2.89 g(10 mol%)과 조촉매인  $\text{K}_2\text{CO}_3$  2 mol 수용액 70 mL를 넣어 110 °C 질소 분위기 하에서 14시간 동안 반응시키고 반응종료 후 반응용액의 용매를 증발시킨 후에 증류수로 반복 세척한 다음 진공 건조시켰다. 이동상으로 methylene chloride와 methanol(10:1)을 사용하여 컬럼분리하여 고순도의 1차 목적인 4-bromo-4'-methylsulfanyl-biphenyl을 얻었다(수득률 70%); 원소분석: 이론치, C: 55.92, H: 3.97, S: 11.49; 실험치, C: 56.12, H: 3.88, S: 11.72. 2단계에서는 1단계 목적물 4-bromo-4'-methylsulfanyl-biphenyl 4.89 g (0.0175 mol)과 4-carboxyphenyl boronic acid 2.9 g(0.0175 mol)을 DME 용매에 녹이고 촉매인  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  1.01 g(5 mol%)과 조촉매인  $\text{K}_2\text{CO}_3$  2 mol 수용액 50 mL를 넣은 후 80 °C 질소 분위기 하에서 18시간 동안 반응시킨다. 2단계 반응 목적물인 4-methylsulfanyl-[1,1':4',1'']terphenyl-4''-carboxylic acid의 정제는 MBCA의 합성과정과 마찬가지로 메탄올로 재결정하였다(수득률 : 91%); 원소분석: 이론치, C: 74.97, H: 5.03, S: 10.01; 실험치, C: 75.16, H: 4.98, S: 9.92. 3단계에서는 2단계 목적물 5.11 g(0.016 mol)과 sodium thiomethoxide 5.61 g(0.08 mol)을 NMP에 녹인 후 100 °C 질소분위기 하에서 48시간 동안 반응시킨 후 반응물의 NMP를 진공 증류하고 증류수로 3단계의 원료물질들을 분리하였다. 마지막 단계에서는 3단계의 목적물 수용액에 진한염산 수용액을 넣어 상온에서 1시간 동안 반응시킨 후, 반응물을 여과하고 증류수로 반복 세척하여 최종 목적물인 MTCA 1.04 g을 얻었다(3단계 수득률 : 21.2%); 원소분석: 이론치, C: 74.48, H: 4.61, S: 10.47; 실험치, C: 74.69, H: 4.57, S: 10.25.

#### 2.4 자기조립 단분자막의 패턴 형성

세척된 금 전극(1×1 cm)을 알칸티올레이트의 경우 3-MPA와 11-MUDA의 에탄올 용액(1 mmol)에 24시간 동안 침지시켰고, 방향족 티올레이트의 경우에는 MBCA와 MTCA의 DMF 용액(5 mmol)에 48시간 동안 침지시켜 4가지 종류의 자기조립 단분자막을 제작하였다.

자기조립 과정 후에는 에탄올 및 DMF 그리고 탈이온수로 세척하여 잔량의 분자들을 제거하였다. 모든 자기조립 과정은 질소가 치환된 glove box 안에서 행하였으며 용매로 사용된 에탄올 및 DMF는 충분한 degassing을 함으로써 기포발생을 최소화하였다. 이와 같이 제조한 자기조립 단분자막의 광산화반응은 254 nm의 파장을 갖는 원자의선 (deep UV)을 광원으로 하는 노광장비를 사용하였다(Spectral Energy Co. equipped with a 500 W high mercury lamp). 수마이크로미터 크기의 네거티브 마스크를 사용하여 광조사를 시킨 후 조사된 표면을 탈이온수로 현상하여 자기조립 단분자막의 네거티브 패턴을 제작하였다. 패턴이 형성된 자기조립 단분자막의 두께는 매우 얇아 금 기판과의 높이 차이가 거의 없어 AFM으로 패턴형태의 확인이 쉽지 않았다. 따라서 KCN(0.1 mol)과 KOH(1 mol)의 혼합 용액으로 패턴된 금 기판을 식각한 다음 AFM으로 표면을 조사하여 간접적인 방법으로 패턴형성을 확인하였다.

#### 2.5 자기조립 단분자막의 전기적 특성

금기판 위에 형성된 자기조립 단분자막의 전기적 특성이 분자의 구조 및 길이에 따라서 어떻게 달라지는지 조사하기 위하여 Figure 1 과 같이 STM을 이용하여 전류-전압(I-V) 특성을 측정하였다. 각각의 종류별로 자기조립 단분자막이 형성된 금 기판을 STM에 고정시키고 Au tip을 단분자막 표면에 접촉시킨다. 이 상태에서 기판과 tip에 전압(1V~1V)을 가해주어 단분자막의 특성에 따른 전류 값이 어떻게 달라지는지를 비교 분석하였다.

또한 각각의 단분자막의 전기적 특성이 고정화시키는 물질의 전기적 활성을 전달해줄 수 있는 전도성 와이어 역할을 할 수 있는지를 검토하기 위해 자기조립 단분자막 위에 ferrocene amide를 고정화시켰다. 먼저 ferrocene 분자를 자기조립 단분자막의 말단기인 카복실산에 고정화시키기 위해서 ferrocene 말단 그룹에 아민기를 도입하였다. Ferrocenecarboxylic acid 5.0 g(0.0217 mol)을 암모니아수에

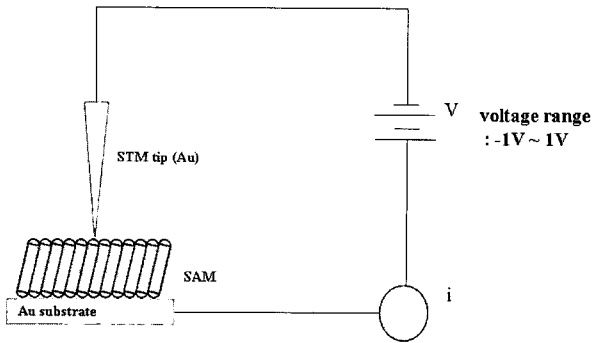


Figure 1. Schematic illustration of I-V measurement by STM.

넣고 수시간 동안 반응시키면 ferroceneammonium carboxylate가 형성된다. 반응이 종료되면 암모니아수를 증발시키고 생성된 염을 진공 오븐에서 130 °C로 탈수반응을 진행시켜 ferrocene amide를 얻을 수 있었다(수득률 : 98%). 자기조립 단분자막위에 ferrocene amide를 고정화시킬 때 10 wt% *N*-(3-dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimide hydrochloride(EDC) 수용액을 사용하여 단분자막의 카복실산과 ferrocene amide를 공유결합시켰다. 자기조립 단분자막의 분자구조에 따라 단분자막위에 고정화된 ferrocene 분자의 전기적 산화환원 전류의 활성에 미치는 영향을 조사하기 위해 cyclic voltammetry(CV)를 측정하였다.

2.6 단백질 고정화 및 내구성

원자의외선을 통해 패턴이 형성된 자기조립 단분자막을 50 μmol cytochrome c phosphate buffer(pH 7.2) 용액에 12시간 동안 침지시켜 단분자막의 말단기 카복실산에 단백질을 고정화시켰다. MBCA, MTCA, 3-MPA 그리고 11-MUDA 단분자막을 각각 이용하여 cytochrome c 단백질을 고정화시켜 각각의 CV 측정을 통하여 단백질 분자의 고정화를 정성적으로 확인하는 것은 물론 cytochrome c 분자의 전기적 활성을 비교하여 자기조립 단분자막의 전기적 성질을 간접적으로 검토하였다. 또한 자기조립 단분자막의 분자 구조에 따른 내구성을 검토하기 위해 자기조립 단분자막 표면에 105 W 초음파(Sonosmasher ULH - 700S, Ulssco Hitech co.)를 30초 동안 조사한 후 cytochrome c 단백질을 고정화시키고 CV 측정을 통하여 단백질 분자의 고정화된 정도를 비교분석하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 방향족 티올레이트의 합성 및 분석

본 연구에서 합성한 MBCA 및 MTCA는 head group이 티올기로 구성되어 있어 금 전극 위에 자기조립 단분자막 형성이 가능하며, tail group은 카복실산을 가지고 있어 단백질과 같은 바이오 물질의 고정화가 가능하다. 또한 body group은 벤젠고리의 공액구조를 이루고 있기 때문에 일반적으로 바이오 물질의 고정화 리셉터로 사용되는 11-MUDA와 같은 메틸렌 사슬로 구성된 분자보다 전기적 특성이 우수하다는 장점이 있다. 방향족 티올레이트의 합성은 Scheme 1과 2에 나타낸 바와 같이 3·4단계의 반응으로 얻을 수 있었으며 원소분석, FT-IR 등으로 정량정성 분석을 하여 고순도의 목적물이 합성된 것을 확인하였다. Figure 2(a)에 MBCA의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 티올(-SH)기의 특성피크가 2550 cm<sup>-1</sup>에서 나타났고, 카복실산 피크(2800~3000, 1300, 1700 cm<sup>-1</sup>)와 벤젠고리 피

크(1400~1600 cm<sup>-1</sup>)가 잘 나타나 있는 것으로 보아 합성이 잘 진행된 것을 알 수 있었다. MTCA의 스펙트럼 결과도 MBCA의 FT-IR 결과와 유사한 경향을 나타내었다. 또한 원소분석을 행한 결과 각각 물질의 이론치와 실험치가 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

3.2 자기조립 단분자막 제작 및 패턴 제작

바이오 물질의 고정화를 위한 자기조립 단분자막은 시판되는 알칸티올레이트로 3-MPA와 11-MUDA를 사용하였고, 방향족계 티올레이트의 경우 본 연구에서 합성한 MBCA와 MTCA를 사용하여 제작하였다. 자기조립 단분자막 중에서 MBCA SAM의 구조분석은 FT-IR을 사용하여 검토하였다. 이 결과를 Figure 2(b)에 나타내었다. MBCA SAM 스펙트럼 결과에서도 MBCA 화합물의 FT-IR 결과와 유사한 스펙트럼을 나타내는 것으로 보아 금 기판에 MBCA 분자의 고정화가 잘 진행된 것을 확인할 수 있었다.

이와 같이 제작한 각각의 자기조립 단분자막 위에 마스크를 올려놓고 원자의외선 조사에 의해 패턴을 제작하였다. 원자의외선이 조사된 부분은 금 표면과 결합하고 있는 티올기(-S)가 설포네이트(-SO<sub>3</sub>)로 산화되어 금 전극과의 결합력이 약해지게 되고 따라서 탈이온수에 의한 현상으로 원하고자 하는 패턴의 제작이 가능하였다. 원자의외선을 이용한 패턴 형성시 필요한 노광시간을 조사하기 위해서 3-MPA, 11-MUDA, MBCA와 MTCA 단분자막이 형성되어 있는 금 기판에 원자의외선을 노광시킨 후 노광시간에 따른 물방울의 접촉각을 측정하였다. Figure 3에 노광시간에 따른 접촉각의 변화를 나타내었다. Figure

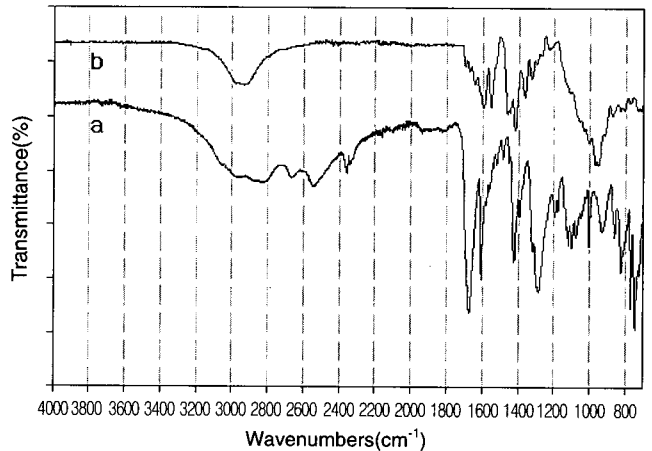


Figure 2. FT-IR spectra of MBCA compound(a) and MBCA SAM(b).

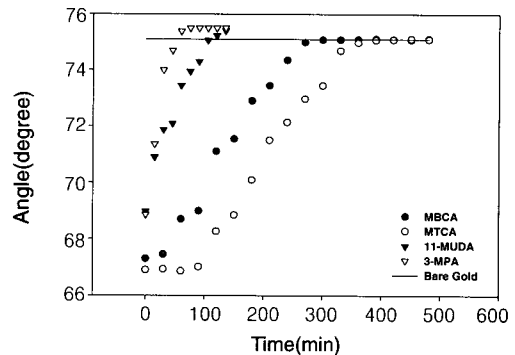


Figure 3. Changes in contact angle of self-assembled monolayers (SAMs) during exposure to deep UV light.

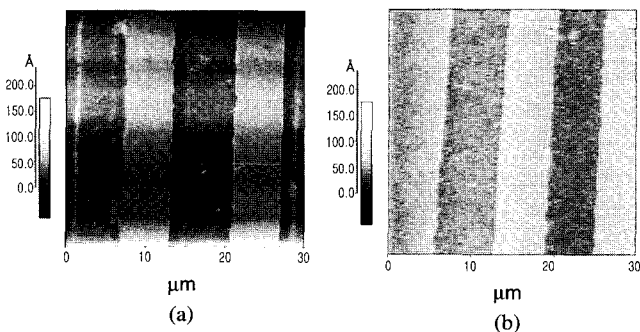
3에서 알 수 있듯이 3-MPA는 60분, 11-MUDA 140분, MBCA 300분 그리고 MTCA는 360분에서 노광 후 접촉각의 변화가 없어지면서 금 기판 자체의 접촉각과 비슷해지는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 자기조립 단분자막의 분자 구조와 크기에 따라 원자외선 조사에 따른 산화반응이 완전히 일어나는 데 필요한 시간이 다르다는 것을 알 수 있었다. 즉 자기조립 단분자막의 분자구조에서 지방족 구조보다 방향족 벤젠고리 구조가 자외선 노광에 의한 산화반응이 훨씬 오래 걸리는데 이러한 이유는 방향족으로 구성되는 단분자막의 분자가 금 기판과의 결합력이 크기 때문이며 또한 입체적으로 bulky한 방향족 분자의 경우 원자외선의 조사에 의한 산화 반응이 방해받기 때문인 것으로 생각된다.

**3.3 자기조립 단분자막의 패턴 형성**

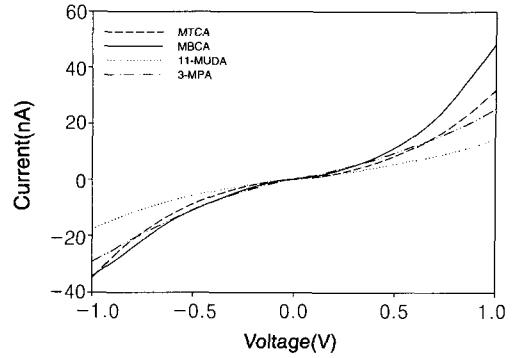
4가지 종류의 자기조립 단분자막이 형성된 금 기판에 7 μm 선폭의 마스크를 사용하여 각 물질별로 최적의 시간 동안 원자외선을 조사시켰다. 이러한 방법으로 패터닝된 단분자막의 패턴형성 확인 및 전기적 특성을 검토하였다. 먼저 자기조립 단분자막의 패턴은 단분자막의 두께가 너무 얇아 AFM 등으로의 확인이 쉽지 않다고 생각된다. 따라서 패턴이 형성된 자기조립 단분자막을 KCN-KOH 용액에 넣고 식각에 의해 간접적으로 패턴형성을 확인하였다. 즉 자기조립 단분자막이 남아 있는 부분과 금 기판으로 식각용액의 침투속도가 다르기 때문에 두 부분의 식각되는 정도의 차이를 AFM으로 조사하였다. Figure 4에 AFM 사진의 결과를 나타내었다. Figure 4(a)는 MBCA 자기조립 단분자막의 패턴을 나타내고, (b)는 MTCA 자기조립 단분자막의 패턴을 나타낸다. Figure 4에서 알 수 있듯이 밝은 부분이 네거티브로 패턴형성이 된 자기조립 단분자막 부분에서 식각된 영역으로 식각용액의 확산에 의한 침투속도가 자기조립 단분자막의 방해로 금기판의 경우보다 식각된 부분의 높이가 작아 AFM 사진에서 밝게 나타나는 것을 알 수 있었다. 또한 방향족계 티올레이트 분자에서 벤젠고리가 3개 있는 MTCA 자기조립 단분자막은 bulky한 벤젠고리의 길이가 2개인 MBCA 분자보다 크기 때문에 식각용액의 침투를 저지하여 보다 선명한 패턴을 형성하는 것을 알 수 있었다. 이러한 식각 공정에 의한 간접적인 패턴형성의 확인 결과로부터 MBCA 및 MTCA 자기조립 단분자막은 간단한 노광장비로 마이크로 크기의 패턴형성이 가능하다는 것을 알 수가 있었으며 결과적으로 간단한 노광 공정을 통해 분자소자의 제작이 가능하다고 사려된다.

**3.4 자기조립 단분자막의 전기적 성질**

자기조립 단분자막의 분자구조에 따른 전기적 특성을 검토하기



**Figure 4.** AFM images of (a) MBCA and (b) MTCA SAMs patterned with a 7 μm negative mask.



**Figure 5.** I-V curves of alkanthiolate and aromaticthiolate SAMs.

위해 4가지 종류의 자기조립 단분자막의 STM을 이용한 I-V 특성을 조사하였다. Figure 5에 각각 단분자막의 I-V 곡선을 나타내었다. Figure 5에서 알 수 있듯이 방향족계 티올레이트 분자의 전기적 성질이 지방족계 티올레이트 분자보다 좋은 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 2-3개로 구성되는 벤젠고리의 공액구조가 분자골격의 π 전자를 비편재화시키고 결과적으로 분자내 또는 분자간으로의 캐리어 전달을 용이하게 하기 때문이라고 생각된다. 방향족계 티올레이트에서 벤젠고리가 3개로 구성되는 MTCA 단분자막의 전기적 성질이 MBCA 분자보다 공액길이 증가함에도 불구하고 감소하는 이유는 벤젠고리의 회전에 의해 분자골격에서 공액구조의 평면성이 떨어지기 때문인 것으로 사려되며 지방족 티올레이트에서 3-MPA 단분자막의 전기적 성질이 11-MUDA 분자보다 큰 것은 에틸렌 사슬이 짧아 캐리어의 터널링이 일어나기 때문이라고 생각된다. 여기서 강조하고 싶은 내용은 방향족계 티올레이트 단분자막의 전기적 성질이 터널링이 일어나는 짧은 지방족 티올레이트보다 좋다는 점과 특히 bulky한 벤젠구조의 자기조립 단분자막은 바이오 분자의 고정화에 있어서 분자의 배향성 등을 향상시켜주기 때문에 고정화의 효율 증가는 물론 전기적 성질을 이용한 자기조립 복합층으로 구성되는 바이오 소자의 제작에 중요한 역할을 할 수 있을 것으로 생각된다.

이와 같이 방향족 티올레이트 자기조립 단분자막은 전기적 성질이 뛰어나기 때문에 유기 반도체 활성물질 또는 바이오 물질을 고정화시켜 분자레벨에서의 분자소자 또는 바이오소자를 제작할 경우 전기적 신호를 이용할 수 있는 전도성 와이어의 리셉터로 활용 가능성이 높다. 이러한 특성을 검토하기 위해 전기화학적 활성이 큰 ferrocene amide를 4가지 종류의 자기조립 단분자막에 고정화시킨 후 ferrocene 분자의 전기적 활성의 차이를 조사하였다. Figure 6에 각각의 자기조립 단분자막에 ferrocene amide가 고정화되었을 때의 cyclic voltammogram을 나타내었다. 전해질은 phosphate buffered saline 0.01 M, NaCl 0.138 M과 KCl 0.0027 M의 탈이온수(pH 7.4, 25 °C)를 사용하였고, 상대전극은 백금, 기준전극은 Ag/AgCl을 각각 사용하였다. 네 가지 종류의 자기조립 복합막 모두 ferrocene 분자의 산화-환원 특성이 잘 나타났다. 특히 방향족계 티올레이트 자기조립 단분자막 위에 고정화된 ferrocene amide 분자의 산화환원 전류 값이 가장 높은 것을 알 수 있었다. 하지만 방향족계와 지방족계열의 SAM 분자에 대한 ferrocene amide의 고정화가 같은 정도의 밀도를 갖는다고 단언하기 어려울 것 같다. 따라서 SAM 분자막에 고정화된 ferrocene amide의 CV 결과로부터 전기적 활성의 차이가 전도성 와이어 SAM 분자의 전기 전도도의 차이로만 기인한다고 결론을 내리기는 어려울 것 같다.

이러한 문제점을 조사하기 위해 ferricyanide의 전해질 하에서 금 전극과 MUDA, MBCA SAM 전극을 사용한 전기화학적 활성 실험과 각각의 SAM 단분자막에 고정화된 ferrocene amide의 surface plasmon resonance(SPR) 분석을 행하였다. 금 기판과 MUDA SAM으로 고정화된 금 기판 그리고 MBCA SAM으로 고정화된 금 기판을 사용하고 phosphate buffered saline 0.01 M, NaCl 0.138 M, KCl 0.0027 M,  $K_3Fe(CN)_6$  1 mM, 용매로 탈이온수를 사용한 전기화학적 실험으로  $K_3Fe(CN)_6$ 의 전기적 활성이 금 기판과 두 가지 종류의 SAM 분자로 박막화된 샘플의 CV 결과를 Figure 7에 나타내었다. 상대전극과 기준전극은 각각 Pt와 Ag/AgCl를 사용하였다. Figure 7에서 알 수 있듯이 ferricyanide의 산화환원 전류값은 금 전극과 MBCA SAM 전극에서는 큰 값을 나타내지만 MUDA SAM 전극의 경우 크게 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 MUDA SAM 분자의 전기 전도도가 매우 작아 ferricyanide의 산화환원에 따른 전기적 전달 특성을 감소시키기 때문인 것으로 생각된다. 결과적으로 MBCA SAM 분자의 전기적 특성이 전기화학적 셀에서 전극으로 사용되는 경우 내부의 전기적 신호를 전극으로 잘 전달시켜주는 전도성 와이어 역할을 할 수 있는 것으로 결론을 낼 수 있다. 이와 같은 결과는 자기조립 단분자막 자체의 전기적 성질의 결과와 거의 일치하는 것으로 지방족계 티올레이트 자기조립 단분자막 위에 고정화된 ferrocene amide의 경우 ferrocene 분자의 전기화학적 활성을 상대적으로 감소시키는 것을 입증해주고 있다고 생각된다. 또한 Figure 8에 금 기판과 MUDA와 MBCA SAM에 고정화된 ferrocene amide의 SPR 결과를 나타내었다. 각각의 ferrocene amide 자기조립 단분자막의 각도는 금

기판 자체의 각도보다 약간 증가하지만 지방족 SAM과 방향족 SAM에 고정화된 ferrocene amide의 차이는 거의 나타나지 않았다. 결과적으로 MUDA와 MBCA SAM에 고정화된 ferrocene amide의 패킹된 분자의 밀도는 거의 비슷한 결과를 나타내는 것으로 간주할 수 있고, 따라서 두 가지 종류의 SAM에 고정화된 ferrocene amide의 전기적 활성의 차이는 SAM 분자의 전기적 특성의 차이에 크게 기인하는 것으로 생각할 수 있다.

이와 같이 방향족계 티올레이트 분자를 바이오 또는 유기 활성 물질의 리셉터로 사용하는 경우 고정화되는 활성물질의 전기적 신호를 금속 기판에 잘 전달해주기 때문에 전기적 신호를 이용하는 분자소자의 제작에 용이하다는 것을 알 수 있었다.

3.5 자기조립 단분자막의 내구성 및 Cytochrome c 고정화

단백질 cytochrome c는 전자를 받고자하는 능력이 뛰어난 바이오 물질로 형광특성이 좋은 green fluorescent protein과 같은 바이오 물질과 복합층으로 구성된 소자를 제작할 경우 전기적 스위칭 특성이 있다고 보고된 바 있다.<sup>12</sup> 본 연구에서 제조한 방향족계 티올레이트 자기조립 단분자막을 사용하여 단백질의 고정화가 가능한지를 조사하였다. 특히 단백질 고정화 리셉터의 내구성을 비교하기 위해 MBCA와 MUDA SAM에 초음파를 조사한 후 cytochrome c를 고정화시킨 다음 초음파 조사 전후의 cyclic voltammetry를 측정하였다. 전해질은 phosphate buffered saline 0.01 M, NaCl 0.138 M과 KCl 0.0027 M의 탈이온수(pH 7.4, 25 °C)를 사용하였고, 상대전극은 백금, 기준전극은 Ag/AgCl를 각각 사용하였다. Figure 9에서 알 수 있듯이 MBCA SAM에 고정화된 cytochrome c의 산화환원 전류 특성이 MUDA SAM의 경

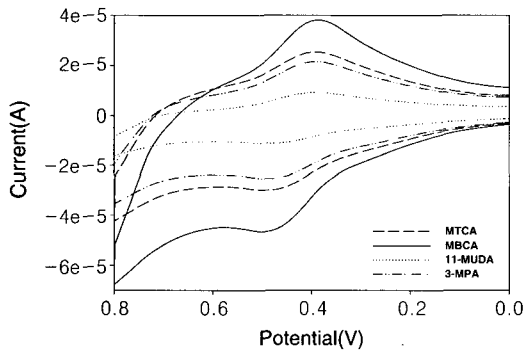


Figure 6. Cyclic voltammograms of ferrocene amide immobilized onto the each SAMs.

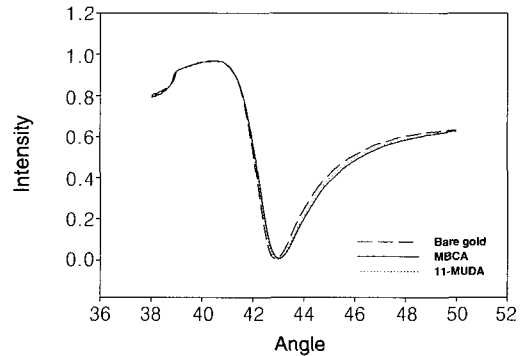


Figure 8. SPR results of bare gold and ferrocene amide immobilized onto the MBCA and MUDA SAMs.

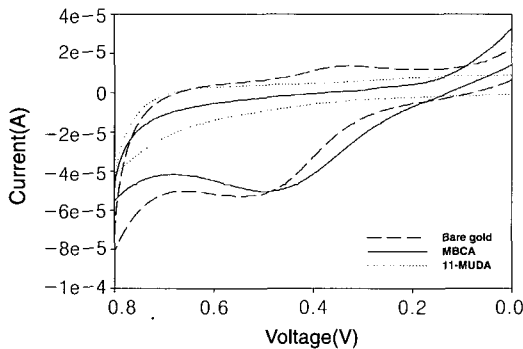


Figure 7. Cyclic voltammograms of ferricyanide in bare gold, MBCA and MUDA SAMs.

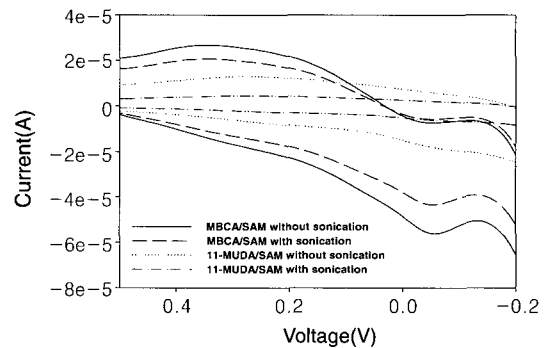


Figure 9. Cyclic voltammograms of cytochrome c immobilized onto the MBCA and MUDA SAMs before and after sonication.

우에 비하여 큰 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 이전 실험결과에서 알 수 있듯이 MBCA 자기조립 단분자막의 전기적 성질이 좋기 때문이며 또한 bulky한 구조를 가진 MBCA 분자에 단백질의 고정화가 용이하기 때문인 것으로 생각된다. 특히 방향족계 자기조립 단분자막은 지방족계 자기조립 단분자막보다 내구성이 뛰어나 초음파 조사 후에도 단백질의 고정화된 바이오 물질의 밀도가 높아 전기적 활성의 감소가 작은 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

방향족 공액구조의 계면활성 분자를 합성하여 자기조립 단분자막을 제작한 후 원자외선을 조사하여 마이크로 수준의 패턴을 제작하였다. 패턴 형성된 자기조립 단분자막에 cytochrome c와 ferrocene amide를 고정화시킨 후 전기화학적인 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 자기조립 단분자막이 형성된 금 기판에 254 nm의 원자외선을 조사하게 되면 금 기판과 결합하고 있는 계면활성 분자의 광산화 반응이 진행되어 간단한 세척공정을 통해 패턴 형성이 가능하였다.
- 2) 자기조립 단분자막의 전기적 성질은 STM을 사용하여 I-V 측정을 통해 조사하였다. 방향족 티올레이트 단분자막의 전기적 성질은 지방족 티올레이트 단분자막보다 7~8배 정도 큰 것을 알 수 있었다.
- 3) 방향족과 지방족계 티올레이트의 자기조립 단분자막 위에 ferrocene amide를 고정화시킨 후 ferrocene 분자의 전기적 활성을 검토한 결과 MBCA SAM에 고정화된 ferrocene 분자의 전기적 활성이 가장 좋은 것을 알 수 있었다.
- 4) 금 기판과 MBCA, MUDA SAM 기판을 사용하여 ferricyanide의 전기화학적 활성을 검토한 결과 MUDA 기판의 경우 MUDA SAM 분자의 전기적 저항이 높아 전기적 활성이 크게 감소하는 것을 알 수 있었다.
- 5) MBCA와 MUDA SAM에 고정화된 ferrocene amide의 SPR 측정 결과 두 복합층의 분자밀도의 차이는 크지 않은 것을 알 수 있었다.
- 6) 방향족 티올레이트의 자기조립 단분자막에 전자 수용 특성이 좋은 cytochrome c 단백질을 고정화시킨 후 CV 측정을 통해 단백질의 고정화를 확인할 수 있었다. 특히 방향족 티올레이트와 지방족

티올레이트의 자기조립 단분자막에 초음파를 조사한 후 cytochrome c를 고정화시킨 결과 방향족 티올레이트 자기조립 단분자막의 내구성이 뛰어나 단백질의 고정화가 초음파 조사 후에도 가능한 것을 CV 측정을 통해 확인할 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 Korea Research Foundation Grant(KRF-2003-042-D00068)에 의해 지원된 것으로 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. S. Huang and J. M. Tour, *J. Org. Chem.*, **64**, 8898 (1999).
2. L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, and P. S. Weiss, *Science*, **271**, 1705 (1996).
3. J. C. Ellenbogen and J. C. Love, *Proceed. IEEE*, **88**, 386 (2000).
4. S. Creager, C. J. Yu, C. Bamdad, S. O'Connor, T. MacLean, E. Lam, Y. C. Chong, G. T. Olsen, J. Luo, M. Gozin, and J. F. Kuyyem, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1059 (1999).
5. D. W. Price, Jr., S. M. Dirk, F. Maya, and J. M. Tour, *Tetrahedron*, **59**, 2497 (2003).
6. X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, L. A. Nagahara, and S. M. Lindsay, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 8609 (2002).
7. J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.*, **33**, 791 (2000).
8. A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir Blodgett to Self-Assembly*, San Diego, Academic Press, 1991.
9. A. Ulman, *Thin Films : Self-Assembled Monolayers of Thiols*, San Diego, Academic Press, 1998.
10. A. Ulman, *Chem. Rev.*, **96**, 1533 (1996).
11. A. Ulman, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 855 (2001).
12. S. Y. Oh, J. K. Park, C. B. Ko, and J. W. Choi, *Biosensor & Bioelectronics*, **19**, 103 (2003).
13. S. Y. Oh, H. S. Jie, H. S. Choi, and, J. W. Choi, *Int. J. Nanosci.*, **1**, 611 (2002).
14. S. Y. Oh, H. S. Choi, H. S. Jie, and J. K. Park, *Mater. Sci. and Eng. C*, **24**, 91 (2004).
15. N. J. Brewer, R. E. Rawsterne, S. Kothari, and G. J. Leggett, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4089 (2001).