

Biosensor용 microchannel 제작을 위한 co-polymer의 표면특성

강문식, 표성열, 유금표, 홍석인, 민남기
고려대학교

The surface properties of PDMS co-polymer for biosensor

Moon-Sik Kang, Seong-Yeol Pyo, Kum-Pyo Yoo, Suk-In Hong, Nam-Ki Min
Korea University

Abstract - 본 연구는 biosensor용 microchannel 제작에 사용되는 PDMS의 표면 개질화와 표면 환원 현상을 해결 하기위한 co-polymer를 이용한 표면 처리특성에 관한 연구이다. PDMS 와 PDMS co-polymer의 표면 개질화를 위해 O₂ RF plasma를 사용하였으며 10W, 1.5sccm의 분위기 하에서 표면 처리 공정을 수행하였다. 실험에 사용된 co-polymer는 소수성과 친수성의 성질을 동시에 갖는 triton x-100과 PDMS를 혼합하여 제작하였다. 각각 혼합비(0.5:100, 1:100, 1.5:100, 2:100)가 다른 시료를 제작하여 플라즈마 표면처리공정을 통해 표면처리를 하였으며, 표면 처리된 PDMS의 표면 특성변화에 비교 검증하였다.

1. 서 론

최근 PDMS를 이용한 microfluidic channel 제작과 구조물을 이용한 센서 및 구조물의 제작에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. PDMS는 물질자체의 유동성이 뛰어나며 쉽게 경화하여 구조물 제작이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 이러한 재료를 이용해 biosensor, micropump, microvalve등의 구조물을 제작하는 연구가 진행되고 있다[1]. 일반적으로 PDMS는 강한 표면에 -CH₃기를 형성하고 있으며, 강 소수성의 표면을 특성을 나타낸다. 이러한 소수성의 물질을 이용한 microchannel의 경우 벽면에 소수성의 단백질이나 그 밖의 소수성 물질의 흡착현상이 발생한다[2]. 이러한 흡착현상은 미소량의 시료측정을 위한 microsystem에서 매우 치명적인 시료의 손실을 발생시킨다. 또 한 LOC 등에 사용되는 시료는 대부분 수용액으로서 소수성인 채널 내부에서 모세관력에 의한 구동 및 강한 EOF 구동력을 얻기가 어렵다. 이러한 문제를 해결하기 위해 표면 개질화에 대한 연구가 여러 연구기관에 의해 진행되어지고 있다. 일반적인 표면 개질화 방식으로 plasma를 이용한 표면 산화[4]에 의한 PDMS 표면의 silanol 기의 형성에 의한 친수성 표면의 형성으로 순수한 PDMS 표면보다 단백질등의 시료 흡착 방식과 보다 강한 EOF 구동력을 얻을 수 있는 표면 처리에 대한 연구가 진행되었다. 하지만 산화공정에 의한 PDMS 표면에너지에 대한 불안정성에의해 소수성의 표면으로 환원되는 특성을 갖는다[3].

본 연구에서는 이러한 소수성의 성질을 갖는 PDMS의 microchannel의 응용에서의 단점을 해결하기 위한 연구로서 triton x-100과 PDMS base 용액의 혼합된 고분자 물질을 형성하여 보다 안정적인 표면 특성을 갖는 채널의 제작에 목적을 갖는다. 사용된 시료는 triton x-100 과 PDMS base agent를 4가지의 혼합비로 혼합하였으며 혼합된 합성고분자물질을 이용해 plasma 표면처리공정을 수행하였다.

표면처리 방식으로 RF plasma chamber를 이용한 O₂ plasma를 사용하여 표면 개질화 공정을 하였으며, 표면 에너지 평가 방법으로 순수와 iodidemethane을 이용한 polar, dispersion 성분의 분석을 통한 표면에

너지를 측정하였다. 표면처리에 따른 PDMS 표면의 구성 성분(탄소, 산소)의 성분비 변화를 관찰하기 위해 XPS를 이용해 표면 성분변화량을 관찰하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

PDMS co-polymer를 제작하기 위해 Triton x-100을 사용하여 PDMS 용액과 혼합하였다. Triton x-100은 친수성과 소수성을 양단에 갖고 있는 계면활성제로서 생화학시료의 용해에 사용되어지고 있는 시료이다.

본 연구에서는 이러한 시료를 이용하여 PDMS가 가지고 있는 소수성기가 Triton x-100이 갖는 소수성기와 결합할 수 있다는 것에 착안하여 소수성기는 PDMS 쪽으로 결합시켜 co-polymer를 형성하며 친수성기를 채널의 표면에 형성하여 보다더 높은 표면 자유에너지를 갖는 채널을 제작하기 위한 기초연구를 하였다. Triton x-100의 양을 0.5²g하고 PDMS용액의 양을 100g으로 하는 희석용액을 사용하여 PDMS 기판을 제작하여 연구를 수행하였다. 다음의 그림 1은 Triton x-100의 화학구조식이다.

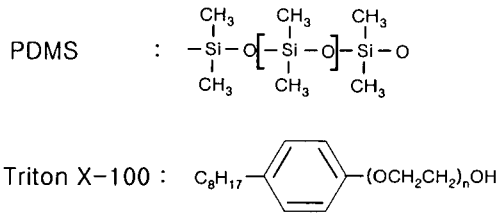


그림 1. PDMS와 triton x-100의 화학구조.

그림 1의 PDMS와 Triton x-100을 혼합 하였다. 혼합된 co-polymer는 PDMS 경화제와 혼합하여 진공 오븐에서 70℃, 6시간의 경화공정을 통해 기판을 제작하였다. 표면 에너지의 정확한 측정을 위해 표면 거칠기가 일정한 기판을 제작해야 하므로 기판의 몰드 마스터로 표면 거칠기가 작은 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 기판 제작을 위한 몰드 공정에 사용된 실리콘 웨이퍼는 거칠기가 약 1.28Å이며, 그림 2는 기판제작에 사용된 실리콘 기판의 AFM 사진이다. 이렇게 제작된 기판을 이용해 표면 개질화 공정을 하였다. 표면 개질화 공정을 위해 RF power가 장착된 진공 챔버를 사용하였으며, O₂ 플라즈마를 생성시켜 PDMS 표면을 개질화 하였다. 표면 개질화 조건으로 1×10⁻³torr 분위기에서 10W, 1.5sccm의 산소를 공급하여 1×10⁻²torr에서 산소 플라즈마를 이용해 표면 개질화 공정을 하였다.

산소플라즈마로 표면 처리된 기판의 표면에너지 평가를 위해 접촉각을 이용한 고체표면의 자유에너지를 측정하였다.

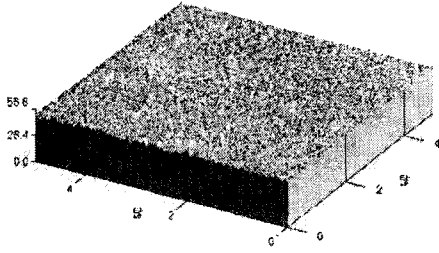


그림 2. 기판제작에 사용된 실리콘웨이퍼의 AFM사진.

표면 에너지변화는 접촉각 측정을 통한 dispersion과 polar성분의 분석에 의한 표면에너지 측정방식을 사용하였다. 순수과 CH₂I₂를 기준 용액으로 사용하였으며, 다음 표 1은 기준용액의 표면 자유에너지이다.

표 1. 기준용액의 표면자유에너지.

	γ^d (mJ/m ²)	γ^p (mJ/m ²)	γ^{total} (mJ/m ²)
Water	21.9	51.1	73.0
Methylene iodide	48.3	2.5	50.8

표1의 기준값을 이용해 Owen과 Wendt에 의해 사용된 다음의 식 1과 2의 연립방정식의 해를 구하여 표면 에너지를 평가 할 수 있다[5].

$$\gamma_{LV}(\cos\theta_1 + 1) = 2(\gamma_{LV}^d \cdot \gamma_{SV}^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_{LV}^p + \gamma_{SV}^p)^{\frac{1}{2}} \dots\dots(1)$$

$$\gamma_{LV}(\cos\theta_2 + 1) = 2(\gamma_{LV}^d \cdot \gamma_{SV}^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_{LV}^p + \gamma_{SV}^p)^{\frac{1}{2}} \dots\dots(2)$$

2.2 결과 및 토론

Triton x-100이 혼합된 PDMS co-polymer는 다음의 그림 3에서 보이는 것과 같이 혼합 량이 많아짐에 따라 높은 광 투과성을 갖는 PDMS 본래의 광학적 특성을 잃고 변색 하였다. 이러한 변화는 물질 자체가 가지고 있던 결합구조가 변화하면서 결합구조의 결합에 의해 변화한 것으로 예측된다.

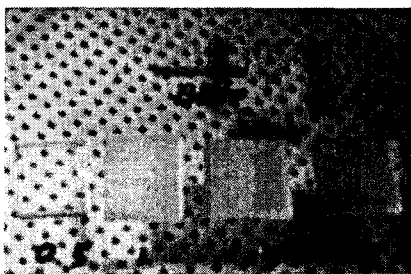


그림 3. 혼합비에 따른 PDMS co-polymer.

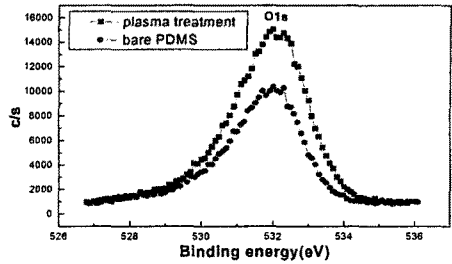
그림 3의 4개의 PDMS co-polymer와 순수한 PDMS 기판을 이용해 표면처리 공정을 하여 각각의 기판에 대한 표면 에너지의 변화를 관찰 하였다. PDMS co-polymer의 표면 에너지 변화를 비교 관찰하기 위해 먼저 순수한 PDMS 기판의 표면처리 공정을 하였다. 다음의 표 2는 표면처리 공정에 따른 PDMS의 표면에너지 변화이다.

표 2. 플라즈마처리에 따른 PDMS 표면 에너지변화.

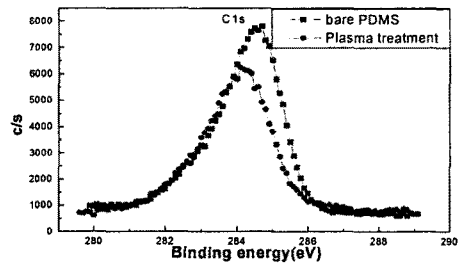
시간(초)	10	20	30	40	50
표면에너지(mJ/m ²)	73.41	73.48	73.39	73.39	72.98

표면의 -CH₃기를 갖는 PDMS는 O₂ 플라즈마에 의해 -OH, -O로 치환되어 매우 낮은 표면 에너지를 갖는다.

이러한 표면 조성변화를 조사하기 위해 XPS를 측정하였다. 다음의 그림 4는 PDMS의 플라즈마 처리에 따른 표면 조성변화에 의한 XPS 특성이다.



(a)



(b)

그림 4. PDMS 플라즈마 처리에 따른 표면 조성변화.

위의 그림 4에서 볼 수 있듯이 플라즈마 표면처리를 함에 따라 PDMS 표면의 탄소 성분비는 감소하고 산소량성분비가 증가하였다. 이러한 PDMS의 표면 성분의 변화에 의한 표면 에너지변화는 높은 표면 자유에너지를 갖는 친수성의 표면에서 시간이 경과함에 낮은 표면 에너지를 갖는 소수성 표면으로 변화한다. 이러한 표면 에너지 변화를 관찰하기 위해 표면처리 된 시편을 100°C로 가열하여 표면의 소수성변화를 촉진 시켜 시간에 따른 표면 에너지 변화를 측정하였다. 다음의 그림 5는 표면 처리된 순수한 PDMS 기판의 시간에 따른 표면에너지 변화를 관찰하였다.

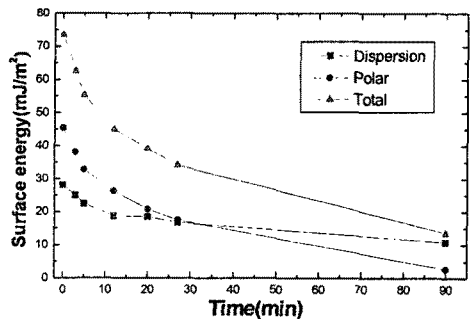


그림 5. 플라즈마처리된 PDMS의 시간에 따른 표면 에너지 변화.

플라즈마 처리된 PDMS의 표면에너지는 가열시간이 증가함에 따라 표면처리 전과 같은 강한 소수성의 낮은 표면에너지를 갖는 상태로 환원되었다. 이러한 문제점을

해결하는 방법으로 PDMS co-polymer를 제작하여 표면 처리 후 같은 열처리 방식으로 표면에너지 변화를 관찰하였다. 다음의 그림 6은 triton x-100이 희석된 PDMS co-polymer의 표면 노화에 따른 고체표면 에너지의 변화를 측정된 결과이다.

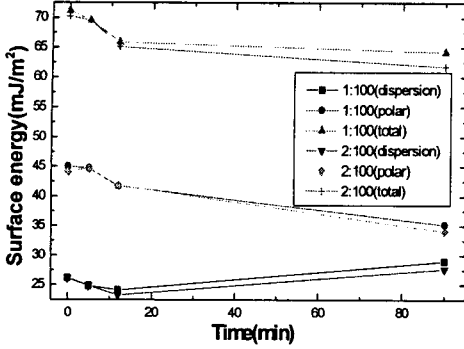


그림 6. 플라즈마 처리된 PDMS co-polymer의 표면 노화에 따른 표면 에너지 변화.

PDMS co-polymer의 열처리 과정을 통한 표면 노화에 따른 표면에너지 변화를 관찰한 결과 시간이 흐름에 따라 표면에너지 감소량이 완화 되는 것을 볼 수 있었다. 위의 그림 5의 순수한 PDMS 기판의 표면 에너지 변화와 비교했을 때 PDMS co-polymer의 표면상태가 보다 더 안정한 상태를 갖고 있으며, 장시간동안 높은 표면 에너지 상태를 유지하였다. 다음의 그림 7은 표면 에너지 변화 후의 같은 조건으로 처리된 PDMS와 PDMS co-polymer의 접촉각 변화를 나타낸다.

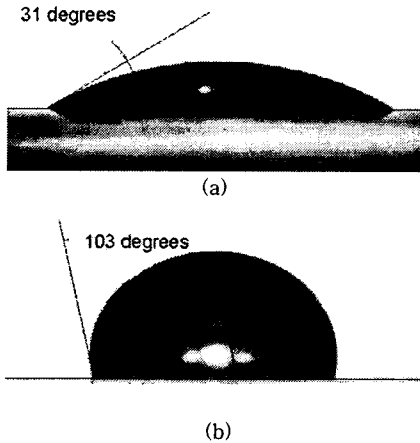


그림 7. PDMS와 PDMS co-polymer의 플라즈마 처리와 열처리 공정 후의 접촉각 특성.

3. 결 론

본 연구에서는 PDMS의 플라즈마 처리와 시간에 따른 표면 에너지 변화에 대한 연구를 하였다. 일반적인 순수한 PDMS의 경우 시간에 따라 표면 에너지가 변화하였으며, 이러한 문제를 해결하는 방식으로 triton x-100을 혼합한 PDMS를 이용하여 co-polymer를 제작하여 실험하였다. 순수한 PDMS에 비해 co-polymer의 표면에너지가 매우 안정적인 특성을 나타내는 것으로

관찰 되었다. 이러한 특성은 기존의 PDMS 공정을 이용하여 triton x-100 만을 혼합함으로써 친수성의 표면 상태를 장시간 유지할 수 있는 채널을 제작함으로써 세포 흡착 방지 및 전기 영동법에 의한 유체의 구동력 또한 향상시킬 수 있을 것이다.

차후 연구로 co-polymer 채널 내부의 단백질, 효소 등의 각각의 생체 시료에 대한 흡착 실험이 진행 되어야 할 것이다.

감 사 의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2002-000-00591-0)지원으로 수행되었음.

[참 고 문 헌]

- [1] X. Yang, C. Grosjean, Y. C. Tai, C. M. Ho,, Sens. Actuat. A 64, p. 101, 1998.
- [2] Duffy, d. c., McDonald, j., Schueller, O. J. A., Whiteside, G. M., Anal. Chem., 70, p.4974, 1998.
- [3] Owen. M. J.,and Smith, P. J., J. Adesion Sci. Technol. 8, p. 1063, 1994.
- [4] Morra, M., Occhiello, E., Marola, R., Garbassi, F., Humphrey, P., and Johnson, D., J. Colloid Interface Sci. 137, p. 11, 1990.
- [5] D. K. Owen, et. al."Evaluation of the surface free energy of polymers", J. Appl. Polym. Sci., 13, p.1741, 1969.