

O₂ 플라즈마로 표면 처리된 PDMS의 접합특성

유금표, 강문식, 표성열, 홍석인, 민남기
고려대학교

The bonding properties of PDMS - substrate by oxygen plasma treatment

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

Abstract - 최근 PDMS를 이용한 미세구조물의 제작을 통한 LOC(lap-on-a-chip) 개발에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 본 연구에서는 PDMS와 여러기판(유리와 실리콘) 사이의 접합 공정에 관한 연구를 하였으며, 특히 PDMS 표면의 물리적, 화학적 변화와 접합 특성과의 관계를 고찰하였다. O₂ 플라즈마를 사용하여 표면 처리된 기판의 표면에너지를 접촉각 측정방식으로 측정하였다. 또한 XPS를 이용하여 표면의 화학조성 변화 관찰하였으며, AFM으로 플라즈마 도즈량에 따른 표면 거칠기를 조사하였다.

1. 서 론

PDMS는 siloxane 계열의 고분자중합체로서 내화학성이며 높은 탄성을 갖는 고무계열의 고분자이다. 이러한 siloxane 계열의 고분자는 열에 강하며 높은 탄성을 가지며 -Si 기를 갖고 있어 말단기의 -CH₃의 표면 개질화를 통해 반도체 공정에서의 확산접합방식을 이용한 접합방식을 이용해 공유결합에 의한 접합을 이룰 수 있다.[1] PDMS의 특성을 이용한 연구들에는 Lap-on-a-chip의 펌프, 밸브 등에 초점이 맞춰져 있으며, 이러한 구조물에는 PDMS-PDMS 혹은 PDMS-실리콘, PDMS-유리의 접합이 필수적이다. [2-4]

본 논문은 O₂플라즈마 표면처리 방식을 이용한 PDMS 기판의 표면 처리와 접합특성과의 연관성에 대한 연구를 수행하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

접합공정을 위해 RF 플라즈마 표면처리장치를 사용하였다. PDMS 기판의 표면상태를 일정하게 하기 위해 Si 기판을 이용해 PDMS 기판을 몰딩공정을 이용하여 제작하고, 표면처리 공정에 따른 정확한 표면에너지의 측정하였다. PDMS 기판을 제작 순서는 다음의 그림 1과 같다.

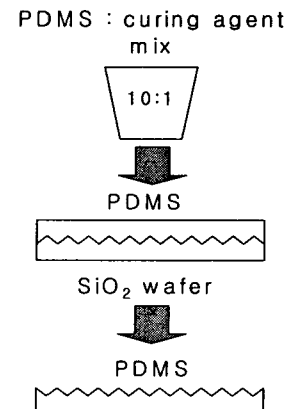


그림 1. PDMS 기판 제작공정.

PDMS base 용액과 경화제를 10:1의 비율로 희석한 후 희석공정에서 발생된 기포 제거를 위해 진공 오븐안에서 기포를 제거한다. 기포가 제거된 용액을 Si 기판위에 몰딩틀을 형성하여 일정량의 PDMS를 틀에 주입한다. PDMS가 주입된 틀을 진공 오븐안에서 저 진공상태에서 7시간동안 70℃를 유지하며 PDMS를 경화한다. 경화된 PDMS를 Si 몰드틀과 분리하여 일정한 표면상태를 갖고있는 PDMS를 제작하였다. 표면처리 공정을 하기 전에 일정한 표면 에너지상태의 기판을 사용하기 위해 SiO₂/Si 기판을 이용해 SiO₂를 제거하여 순수한 Si면을 갖는 기판을 사용하였으며, 유리 기판은 RCA1, RCA2용액을 이용해 세정공정을 하여 200℃에서 2시간동안 열처리 공정을 하여 탈수소화 시켰다. 상기의 공정으로 준비된 기판을 이용해 표면 처리공정을 수행했다. 다음의 그림 2는 표면처리 공정에 사용되는 플라즈마 처리장치의 구성도이다.

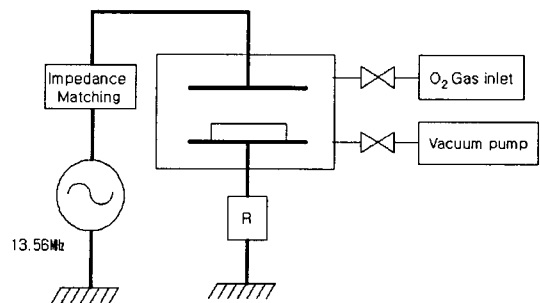


그림 2. 플라즈마 표면처리 장치

절연체로서 사용되는 PDMS의 표면처리를 위해 RF(13.56MHz) generator를 사용하였으며, 표면 처리에 사용된 O₂ 가스의 정밀한 제어를 위해 MFC(mass flow controller)를 사용하여 가스의 유량을 정밀하게 제어하였다. 이러한 시스템을 이용해 상기에 준비된 기판을 플라즈마 표면처리장치에 주입하여 표면처리 공정을 하였다.

표면처리조건은 플라즈마 처리공정 시 표면손상이 심한 연질의 PDMS 표면처리 조건에 맞춰 10W의 낮은 에너지를 갖는 플라즈마 분위기에서 공정을 시작하였으며, 단단한 기판에서의 표면 거칠기 조사를 위해 보다 높은 에너지 상태의 플라즈마를 이용해 추가공정을 수행했다.

O₂ 플라즈마를 이용한 표면처리는 표면 산화를 유발 시키며 특히 PDMS의 경우 강한 소수성을 갖는 말단기의 -CH₃를 -O, -OH기로 치환되는 것으로 알려져 있다. 이러한 공정을 통해 강한 소수성의 PDMS표면을 강한 친수성의 표면을 개질화 하여 Si-O-Si의 공유결합을 이룰 수 있는 조건을 형성시킬 수 있다. 다음의 그림 3은 친수성 처리된 PDMS의 표면상태를 도식화한 그림이다.

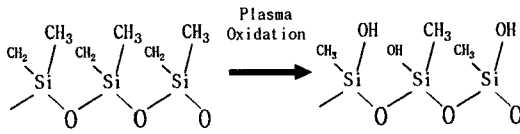


그림 3. 플라즈마 표면 개질화 공정 후의 PDMS.

그림 3의 표면상태의 PDMS를 처리하여 PDMS-Si, PDMS-glass 간의 접합공정을 하였다. 접합공정은 상온 분위기와 50°C 분위기하에서 접합하였다. 각각의 표면처리 조건에 따른 접합에너지 변화와 접합조건과의 특성을 조사하기 위해 접촉각을 이용한 고체기판 표면의 접촉각 특성을 조사하였다. 표면에너지는 네가지 형태의 van der Waals 상호작용이 기여하는데, 극성 성분(γ^p)은 영구 쌍극자, 유기쌍극자, 수소결합에 기인하고 분산 성분(γ^d)은 순간쌍극자에 기인한다. 일반적으로 표면에너지는 이러한 극성 성분과 분산 성분의 합으로 이루어진다. 이러한 두가지 성분을 측정하기 위해 강한 극성성분의 H₂O과 분산성분의 CH₂I₂를 사용하였다. 다음의 표1은 H₂O과 CH₂I₂의 표면자유에너지의 분산성분과 극성성분에 대한 표이다.

표 1. 표면 자유에너지의 분산성분과 극성성분.

	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

이러한 기준 용액을 이용해 접촉각을 측정하여 각각의 기판의 표면에너지를 측정하였다. 또한 표면처리에 따른 조성비를 조사하기 위해 XPS를 사용하였다. 표면의 화학적 변화에 의한 접합 특성에 대한 연구와 함께 플라즈마 영향에 의한 물리적 변화를 관찰하기 위해 AFM을 이용해 플라즈마 처리 시간에 따른 표면 거칠기를 관찰하여 각 조건에 따른 접합 특성을 평가하였다.

2.2 표면처리에 따른 기판의 표면 특성

PDMS, Si, 유리를 이용해 O₂ 분위기로 10W를 인가하여 플라즈마를 형성하였으며, 표면 처리 시간에 따른 표면에너지를 측정하였다. 그림 4는 플라즈마 표면처리 시간에 따른 표면에너지 변화를 나타낸다. PDMS의 경우 연질의 재료로서 10W 분위기에서 10초 경과 후부터 급격한 표면 에너지의 변화를 나타냄을 알 수 있으며 플라즈마 처리 방식을 통해 쉽게 친수성의 표면을 얻을 수 있었다. 실리콘 웨이퍼와 유리 기판 또한 플라즈마처리를 통해 친수성 표면을 얻을 수 있었다. PDMS 기판에 비해 표면의 변화정도가 약하다는 것을 접촉 각을 통해 예측 할 수 있다.

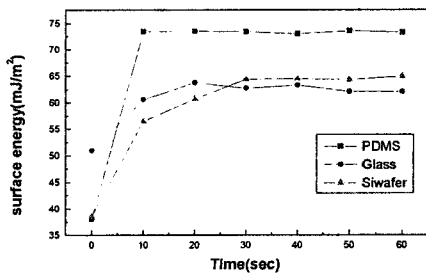


그림 4. 플라즈마 처리된 기판의 표면에너지 변화.

그림 4에서와 같은 PDMS 시편을 이용해 XPS분석을 하였다. 다음의 그림 5는 플라즈마 처리 시간에 따른 PDMS 표면 조성변화에 따른 XPS 결과이다.

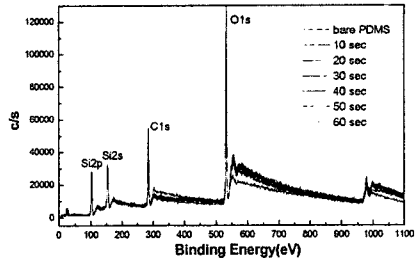


그림 5. PDMS 플라즈마 처리 시간에 따른 표면 조성변화.

그림 5의 결과에서 플라즈마 처리 시간이 경과함에 따라 284.38 eV에서 검출되는 C1s의 탄소 성분비는 감소하며 532eV에서 검출되는 O1s의 산소함량이 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 결과를 통해 산소 플라즈마에 의한 표면처리 시간에 따라 PDMS 표면에 형성되어 있는 -CH₃기가 -OH나 -O기로 치환되고 있음을 알 수 있었다. 이러한 표면성분 변화는 매탄기를 알콜기나 산소기로 치환하여 표면 특성을 강한 소수성에서 친수성으로 변화시키는 가장 중요한 요인으로 작용한다. 이러한 표면의 화학적변화와 같이 플라즈마 처리 공정에서 발생하는 표면 거칠기 변화를 관찰하기 위해 AFM을 이용해 표면 거칠기를 조사하였다.

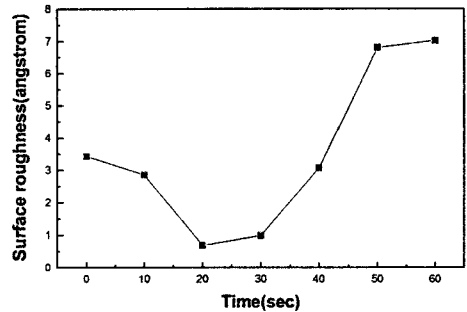
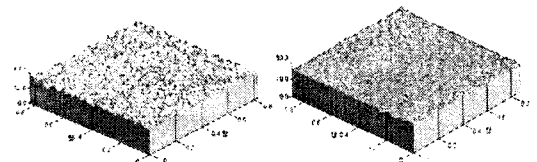


그림 6. 표면처리 시간에 따른 표면 거칠기 변화.(PDMS)

그림 6에서의 결과는 플라즈마 표면 처리 공정시 표면의 약한 식각공정이 일어나는 것과 같은 현상을 관찰할 수 있다. 초기의 3.43Å 거칠기를 갖는 PDMS 기판은 20~30초 사이의 플라즈마 처리 공정시 가장 낮은 표면 거칠기를 갖으며 다음의 그림 7에서와 같이 O₂ 플라즈마에 의한 표면 식각현상이 일어나는 것을 관찰할 수 있다.



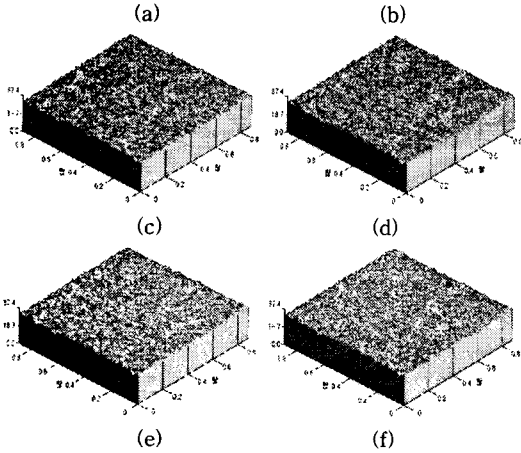


그림 7. 플라즈마 처리시간에 따른 PDMS 표면형상의 변화: (a)10초, (b)20초, (c)30초, (d)40초, (e)50초, (f)60초.

다음의 그림 8은 실리콘과 유리 기판의 표면 거칠기 변화 특성이다.

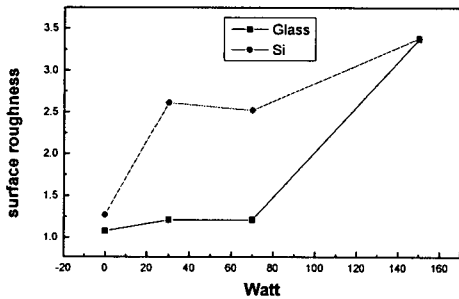


그림 8. 실리콘과 유리기판의 표면 거칠기 변화.

유리와 실리콘 기판의 경우 PDMS와 같은 영역에서의 표면 처리 경우 변화가 나타나지 않았으며, 변화를 확인하기 위해 플라즈마의 에너지 영역을 높여 변화를 관찰하였다. PDMS에 비해 높은 에너지 영역에서의 표면처리 조건에서 매우 작은 변화를 볼 수 있었다.

이러한 표면 특성을 갖는 PDMS 기판을 이용하여 표면처리된 실리콘기판과 유리기판과의 접합실험을 하였다. 다음의 그림 9는 상기에서 표면처리된 PDMS 기판을 이용한 PDMS-실리콘, PDMS-유리, PDMS-PDMS의 접합율을 나타낸다.

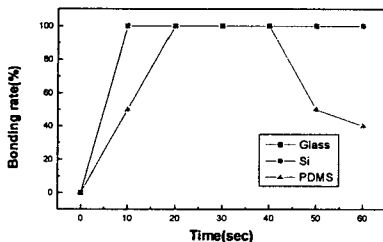


그림 9. PDMS의 접합률

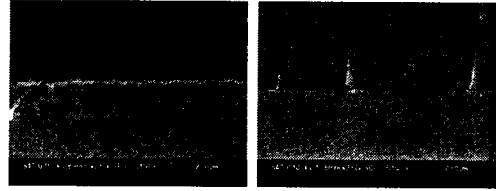


그림 10. PDMS가 접합된 기판의 단면도: (a) PDMS-유리, (b) PDMS-실리콘.

그림 10은 PDMS가 접합된 기판의 단면도를 나타낸다. 연질의 PDMS와 접합된 기판은 스트레서가 발생하지 않았으며 매우 좋은 접합 특성을 나타내었다.

3. 결 론

본 연구에서는 O₂ 플라즈마를 이용하여 PDMS와 PDMS, 유리, 실리콘과의 접합 특성에 관한 연구를 수행하였다. 플라즈마 처리시간에 따른 표면의 Si-O, Si-OH 기가 증가하는 것으로 관찰 되었으며, 유리와 실리콘의 경우 매우 작은 표면 거칠기를 나타내었다. 반면 PDMS의 경우 표면 처리 공정시간에 따라 표면에너지의 변화가 눈에 띄게 많은 변화를 보였으며, 친수성을 표면을 쉽게 얻을 수 있었다. 접합특성에 영향을 주는 요소로서 표면 PDMS의 표면 거칠기가 20~30초 사이의 영역에서 감소와 증가가하는 변곡 영역을 형성하였다. 또한 접합 실험결과 PDMS의 표면 거칠기가 증가하는 영역에서 접합률이 감소하는 현상을 관찰 할 수 있었다. 이를 통해 PDMS 접합 공정 시에 화학적 변화도 매우 중요한 역할을 하지만 물리적 표면 거칠기 또한 매우 중요한 요소로 작용함을 알 수 있었다.

감 사 의 글

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

[참 고 문 헌]

- [1] Chang Sil Yang, et al. "The influence of carbon content in carbon-doped silicon oxide film by thermal treatment", Thin Solid Films, In Press, Corrected Proof, Available online 25 April 2003
- [2] B Xu, et al, "Evaluation of viscous dissipation in liquid flow in microchannels", J. Micromech. Microeng, 13, 53-57, 2003
- [3] Chun-Ping Jen, et al, "Design and simulation of bi-directional microfluidic driving system", J. Micromech. Microeng., 12,115-121, 2002
- [4] J. Cooper McDonald, et al, "Poly(dimethylsiloxane) as a Material for Fabricating Microfluidic Devices" American chemical society, 35, 7, 491-499, 2002