

친수성 유지를 위해 Monomethyl Ether Hydroquinone이 제거된  
2-Hydroxyethyle methacrylate로 처리하는 PDMS 표면개질

김 상 철\*, 양 상 식  
아주대학교 전자공학부

PDMS Surface Modification for hydrophilicity Using 2-Hydroxyethyle Methacrylate  
without Monomethyl Ether Hydroquinone

Sang Cheol Kim\*, Sang Sik Yang  
Division of Electronics Engineering, Ajou University

**Abstract** - In this paper, the surface modification of PDMS (polydimethyl-siloxane) which is a useful material of microfluidic devices is presented. PDMS-based devices can be fabricated by casting the polymer in a mold, but the porosity and the hydrophobicity of PDMS make difficult to use as bio-medical devices. To overcome these disadvantages, the PDMS surface is grafted with HEMA (2-Hydroxyethyle methacrylate) treatments and O<sub>2</sub> plasma process.

The O<sub>2</sub> plasma process is performed for 20 sec after curing PDMS, and PDMS is put in the prepared HEMA without Monomethyl Ether Hydroquinone. Residual monomers and homopolymers of HEMA-treated PDMS surface are removed using soxhlet extractor.

The PDMS surface modification using HEMA without Monomethyl Ether Hydroquinone is experimented, and compare to when adding FeCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. A method with a soxhlet extractor compare to the existing rinse method. The hydrophilicity is confirmed by the measurement of a contact angle, and we observe whether the hydrophilicity is retained.

1. 서 론

최근 MEMS (Micro electromechanical systems) 기술과 바이오화학 기술이 접목된 바이오칩 관련 연구가 다양하게 진행되고 있다. 소형화가 가능한 바이오칩은 적은 양의 시료로 빠른 시간 안에 여러 가지의 검사를 간편하게 수행할 수 있다는 장점 때문에 차세대 유체 분석 시스템으로 각광을 받고 있다. 미세 유체 분석기의 재료로 여러 종류의 폴리머가 사용되고 있다. 폴리머는 제작의 편리성, 낮은 제작 단가, 다용도성 등의 장점을 갖고 있으며, 대표적인 소재로 PDMS (polydimethyl-siloxane), PMMA (polymethyl methacrylate), 폴리우레탄 (polyurethan), 폴리스티렌 (polystyrene), 실리콘 러버, 파릴린 등이 있다. 이중 PDMS는 미세한 패턴 제작시 높은 청정 분위기를 필요로 하지 않으며 제작방법이 간편하여 MEMS 분야와 마이크로-나노 스케일 분야에 이용되고 있다[1,2]. 그러나 PDMS는 다음과 같은 단점을 가지고 있다. 첫째, 높은 소수성을 지니므로 용액을 소형 유체 소자 내에 채우기가 어렵다. 둘째, PDMS 표면에서 미소 알갱이나 세포 등의 흡착 경향이 강하게 나타난다[3]. 이러한 단점들을 제거하기 위해서 PDMS 표면의 친수성 처리가 요구된다.

1984년 플라즈마를 이용한 화학적 표면처리 방법 등장 이후[4], 생체물질로 쓰이는 여러 가지 기판재료의 표면 자유에너지를 증가시켜 친수성을 갖도록 하는 연구가 활발하게 진행되어 왔다. 현재 PDMS 표면 개질이 이용되는 방법은 O<sub>2</sub> 플라즈마를 비롯하여, SiCl<sub>4</sub>, CCl<sub>6</sub> 플라즈마와 silanization, 흡수성 코팅, 그리고 단백질 또는 지

질 코팅의 방법 등이 이용된다[5,6]. 그러나 그림 1에서 보여주는 O<sub>2</sub> 플라즈마를 이용한 방법이나 테슬라 코일을 이용한 코로나 방전은 일시적인 (수-수십분) 표면처리 효과에 머무른다. 지속적인 표면 개질효과를 갖는 단백질 코팅 방법은 정교한 패턴 형성이 어렵고 변성된 일부 분자와 다른 겹들로 방향성이 다양하게 적층이 되어 이종의 표면 성질을 갖기도 한다[3]. 그의 플라즈마를 이용하는 방법들과 표면 코팅방법은 다단계의 공정을 요구하여 사용상 어려움이 있다[7].

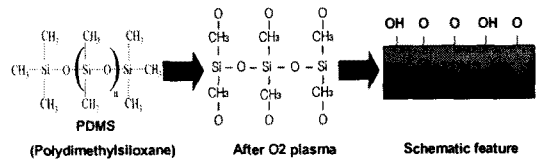


그림 1. 산소 플라즈마에 의한 PDMS 표면 구조의 변화.

Bio-MEMS 분야에서 재료의 생체적합성은 필수 요건이며[8], HEMA는 생체적합성, 투명성, 그리고 높은 기계적 강도를 가져 바이오메디컬 분야를 포함한 많은 분야에서 표면 처리물질로 사용되고 있다. 기존 연구[9]에서는 앞서 언급된 표면 개질 방법들에 반하여 생체적합성이 입증된 HEMA (2-Hydroxyethyle methacrylate)를 이용하여 화학적 표면 개질을 수행하였다.

본 논문에서는 반응억제제-제거제 (Inhibitor-remover, Aldrich社)를 이용하여 HEMA에 포함되어 있는 반응억제제를 제거한 후 정제된 HEMA를 이용하여 실험하였다. 경화시킨 PDMS는 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리 후 여러 농도의 HEMA를 이용하여 처리한 후 속속렛 추출기를 이용하여 린스하였다. HEMA 처리된 PDMS의 표면개질을 확인하기 위해 접촉각을 측정하고, 시간경과에 따른 친수성의 유지여부를 관찰하였다.

2. 표면 개질

진공 중에서 경화시킨 PDMS를 반응억제제를 제거한 HEMA를 이용하여 표면 개질을 하였고, 개질의 효율을 높이기 위하여 HEMA에 산화-환원 중합 반응을 일으키는 환원제를 첨가하였다.

2.1 진공 중에서의 PDMS 경화

PDMS 시편을 제작하기 위해 PDMS prepolymer(Sylgard 184, Dowcorning社)와 교차결합 촉매를 10:1의 비율로 섞어 실리콘 기판들 위에 붓는다. PDMS의 기포를 제거하기 위해 진공 오븐에 넣은 후 710-760 mmHg로 진공을 뿜는다. 1시간 경과 후, 진공을 풀어주고 오븐의 온도를 75 °C로 올린 뒤에 기포가 제거된 PDMS를 3시간동안 경화시킨다.

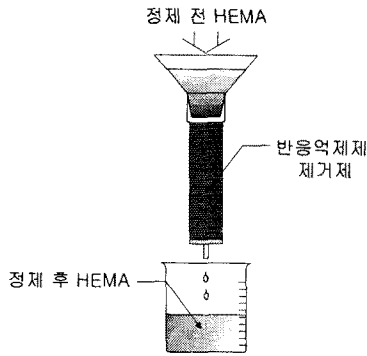


그림 2. 반응억제제 제거를 위한 장치도.

## 2.2 반응억제제 제거

HEMA는 Aldrich사의 2-Hydroxyethyl methacrylate 97%를 사용하였다. HEMA에는 반응억제제가 300 ppm이 포함되어 있다. 이것은 PDMS 표면 처리시 중합반응을 방해한다. HEMA 모노머에서 폴리머 반응억제제를 제거하는 방법으로는 진공 증류 등의 방법이 있으나, 본 연구에서는 반응억제제-제거제를 이용하여 간단하게 반응억제제를 제거하였다. 그림 2와 같이 작은 고체 알갱이 형태인 반응억제제-제거제를 채운 기둥과 깔때기를 이용하여 HEMA를 정제시킨다. 이때, 산성을 띠는 반응억제제는 염기성을 띠는 제거제 (remover)를 통과하면서 제거된다.

## 2.3 HEMA를 이용한 PDMS의 표면처리

정화된 PDMS를 틀에서 분리하여 적당한 크기로 자른다. O<sub>2</sub> 플라즈마 처리 (25sccm, 100W, 200mTorr)를 20초간 실시한 후, 미리 준비한 질소분위기의 스테어링 되고 있는 HEMA 용액에 PDMS를 6시간동안 담가둔다. HEMA의 온도는 40 °C이고 산화-환원 중합 반응을 위해 FeCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (1mg)를 미리 첨가한다. 마지막으로 그림 3의 속슬렛 추출기를 이용해 HEMA 처리된 PDMS의 표면에 남은 모노머 혹은 호모폴리머를 제거한다.

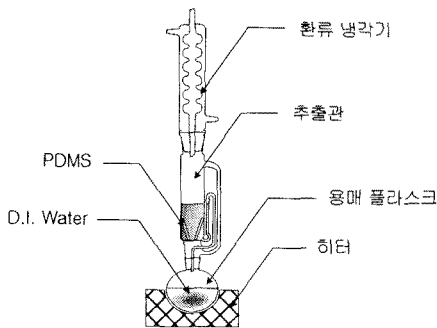
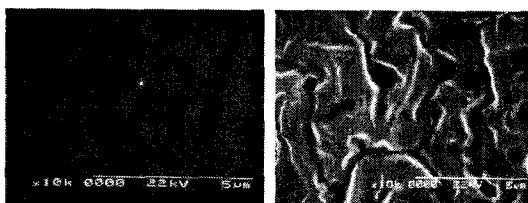


그림 3. 속슬렛 추출기와 히터.



(a) HEMA 처리 전 (b) HEMA 처리 후

그림 4. HEMA 처리 전후의 PDMS 표면 사진.

그림 4의 a)는 표면처리하기 전의 PDMS SAM사진이고 b)는 HEMA 처리한 PDMS의 SAM사진이다. 표면 처리된 PDMS의 표면이 주름같은 형상을 띠고 있다. HEMA 처리 후 PDMS의 무게가 50mg이상 증가했으며, 이로써 중합 반응이 일어났음을 확인할 수 있다.

## 2.4 산화-환원 중합 반응

저온에서 라디칼 중합을 개시할 때 과산화물(여기서는 hydroperoxide기) 개시제 단독으로는 라디칼 생성 속도에 한계가 있지만 적당한 환원제(Fe<sup>2+</sup>)를 첨가하면 산화-환원계를 형성하여 저온에서도 다량의 라디칼이 형성된다. 이 현상을 이용하는 라디칼 중합을 산화-환원 중합이라 한다. 저온에서 중합하기 때문에 연쇄이동, 가교등의 부작용을 억제할 수 있고, 열에 의한 호모폴리머의 생성을 줄일 수 있기 때문에 과산화기가 도입된 표면에서의 개질 효율을 높일 수 있다. Fe<sup>2+</sup> (ferrous ion)이 전자를 빼앗겨 산화수가 높은 Fe<sup>3+</sup> (ferric ion)로 산화되고, 과산화기가 라디칼로 분해되며 수산기 라디칼이 전자를 받아 OH-로 환원된다. 전자를 주고 받는 이런 산화환원 반응이 과산화기의 decomposition을 촉진시킨다. 그림 5는 산화-환원 중합 반응의 구조식이다[10].

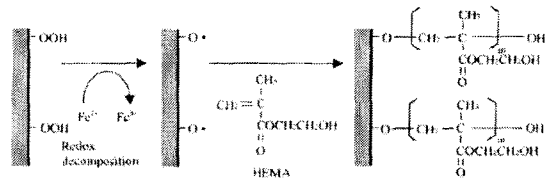


그림 5. 산화-환원 중합 반응의 구조식

## 3. 친수성 관찰 실험

그림 6은 PDMS 표면의 친수성 확인을 위한 접촉각 측정 장치도이다. PDMS 표면위에 주사기를 이용하여 물방울을 떨어뜨린 후 CCD 카메라를 이용하여 물방울의 측면을 관찰하였다. 그림 7은 떨어뜨린 물방울의 여러 접촉각 사진이다. 표면 처리하지 않은 PDMS의 접촉각 (95° ~ 105°)보다 작은 접촉각 (30° ~ 60°)을 갖는 것을 볼 수 있으며, 이를 통해 친수화 표면 처리 되었음을 알 수 있다.

PDMS의 표면 처리를 위해 10 : 1 (HEMA:Water) HEMA 수용액과 2 : 1 수용액, 그리고 HEMA 원액을 사용하여 실험하였다. 10 : 1 HEMA 수용액과 HEMA 원액에는 FeCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O가 첨가되었다. PDMS를 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리 후 HEMA 수용액에 넣기 전 에탄올에 10분 동안 넣어 HEMA 처리 시 에탄올에 의한 효과 여부를



그림 6 접촉각 측정.

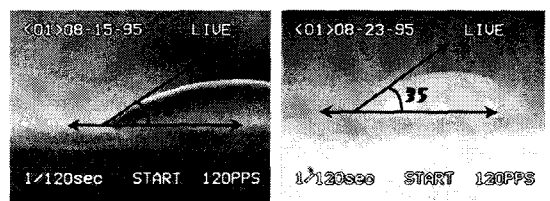


그림 7. HEMA로 표면 처리된 PDMS의 접촉각 사진들.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 HEMA를 이용한 PDMS의 표면 개질을 하고 친수성 유지 실험을 하였다. 기포 제거 후 경화시킨 PDMS를 반응억제제가 제거된 HEMA에  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하여 처리하고, 속슬렛 추출기를 이용하여 린스 하였다.  $\text{O}_2$  플라즈마 후 에탄올 사용은 HEMA 처리에 효과를 보이지 않았다. PDMS의 HEMA 원액 처리 시 속슬렛 추출기를 이용한 린스가 낮은 접촉각을 유지하였고,  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하지 않은 2 : 1 HEMA 처리 시에는 다른 농도의 HEMA 처리 시보다 낮은 접촉각을 보여주었다.

향후 HEMA를 이용한 실험에서 친수성 유지 시간을 증가시키기 위하여 새로운 조건에 대한 실험을 수행할 예정이다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 초미세 생체전자 시스템 연구센터의 지원에 의해 수행되었습니다. 그리고, 속슬렛 추출기 이용에 도움을 주신 서울대학교 유기합성연구실의 정우재씨께 감사드립니다.

#### [참 고 문 헌]

- [1] Xia Younan, Whitesides George M, "Soft lithography," *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, pp550-575, 1998.
- [2] Amit Kumer, Hans A Biebuyek, and George M Whitesides, "Patterning Self-Assembled Monolayers: Applications in Material Science", *Langmuir* 10, pp. 1498-1511, 1994.
- [3] Shuwen Hu, Xueqin Ren, Mark Bachman, Christopher E. Sims, G. P. Li, and Nancy Allbritton, "Surface Modification of Poly(dimethylsiloxane) Microfluidic Devices by Ultraviolet Polymer Grafting," *Analytical Chemistry*, vol. 74, pp. 4117-4123, 2002.
- [4] G. Kuhn, St. Weidner, R. Decker, A. Ghode, J. Fridrich, "Selective surface functionalization of polyolefins by plasma treatment followed by chemical reduction," *Surface and Coatings Technology*, pp. 796-801, 1999.
- [5] B. Grzybnowski, R. Haag, N. Bowden, G. M. Whitesides, "Generation of Micrometer-Sized Patterns for Microanalytical Applications using a Laser Direct-Write Method and Micro-Contact Printing," *Analytical Chemistry*, vol. 70, pp. 4645-4652, 1998.
- [6] Barker, S.L.R.; Ross, D.; Tarlov, M.; Locascio, L.E., "Control of Flow Direction in Microfluid Devices with Polyelectrolyte Multilayers," *Analytical Chemistry*, vol. 72, pp. 5925-5929, 2000.
- [7] S. D. Gillmor, B. J. Larson, J. M. Braun, C. E. Mason, L. E. Cruz-Barba, F. Denes, and M. G. Lagally, "Low-contact-angle Polydimethyl Siloxane(PDMS) Membranes for Fabricating Micro-Bioarrays," 2nd Annual International IEEE-EMBS special Topic Conference on Microtechnologies in Medicine & Biology, Madison, pp. 51-56, 2002.
- [8] Siyi Lai, Y. Hudiono, L. J. Lee, S. Daunert, M. Madou, "Resin-gas injection technique for bonding and surface modification of polymer-based microfluidic platforms," *ANTEC SPE*, pp. 2703-2707, 2002.
- [9] 최은수, "PDMS 채널에서의 전기삼투에 의한 유체 구동의 특성 조절에 관한 연구", 석사학위논문, 아주대학교, 2003.
- [10] Young Wang, Jae-Hong Kim, Kwang-Ho Choo, Yoon-Sik Lee, Chung-Hak Lee, "Hydrophilic modification of polypropylene microfiltration membranes by ozone-induced graft polymerization", *J. Memb. Sci.*, 169, 269-276, 2000.

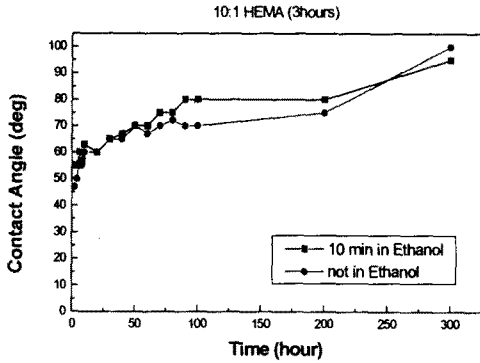


그림 7. 에탄올에 10분간 넣은 PDMS의 접촉각.

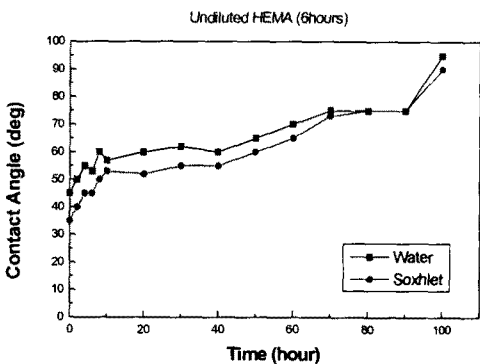


그림 8. 물과 속슬렛 추출기 이용시의 접촉각 비교.

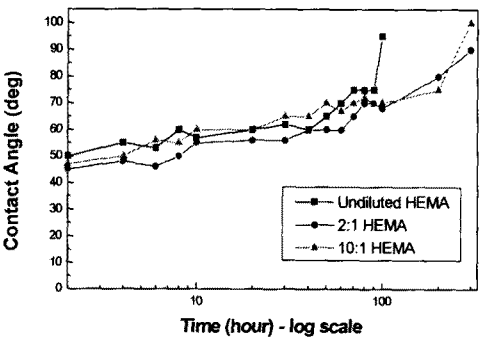


그림 9. 농도별 HEMA의 접촉각 비교.

관찰하였다. 그림 7은  $\text{O}_2$  플라즈마 처리 후 HEMA에 넣은 PDMS와의 접촉각을 비교하였다. 에탄올에 넣을 때보다 평균  $5^\circ$  가 낮게 측정되었다. PDMS를 에탄올에 넣는 것은 HEMA 처리하는데 큰 효과가 없음을 보여준다. 그림 8은 물로 린스 시와 속슬렛 추출기를 이용한 린스 시의 접촉각을 보여준다. HEMA 원액의 경우 속슬렛 추출기를 이용한 린스의 접촉각이 더 낮게 나타났으나, 그 외의 농도에서는 반대의 경우를 나타냈다. 그림 9에서는 3가지 농도별 HEMA로 실험한 결과를 비교하여 보여준다.  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하지 않은 2 : 1 HEMA 수용액에서 비교적 낮은 접촉각을 보여주고 있다. 각각의 농도별 수용액에서 시간이 지남에 따라 소수성 성질로 되돌아감을 볼 수 있다.