

화학기상증착법의 Parylene 코팅에 의한 천연 라텍스 표면개질

송 점 식[†] · 최 서 윤 · 정 성 희 · 차 국 찬 · 이 석 민 · 문 무 성
재활공학연구소
(2004년 9월 1일 접수)

Surface Modification of Latex with Parylene by Chemical Vapor Deposition

Jeom Sik Song[†], Seo Yoon Choi, Seong Hee Jung,
Gook Chan Cha, Sukmin Lee, Mu Seong Mun
Korea Orthopedics & Rehabilitation Engineering Center (KOREC)
Kusan-dong 47-3, Bupyung-ku, Incheon, 403-712, South Korea
(Received September 1, 2004)

요 약 : 라텍스 고무의 기계적 성질과 생체적합성 등의 표면특성을 개선하기 위하여 3가지 종류의 패릴린(PA-N, PA-C 및 PA-D)을 라텍스 고무 표면에 증착하였다. 패릴린 증착은 화학기상증착법(chemical vapor deposition)법을 이용하였으며, 증착필름의 표면특성을 조사하였다. 증착 후 열처리에 의한 증착 필름의 기계적 성질 변화를 조사하였다. 패릴린 증착 필름과 라텍스 고무와의 접착력은 PA-C와 PA-D 모두 우수하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 PA-N의 경우는 접촉각이 커져 보다 소수성 쪽으로 변화는 경향을 보였으며, PA-C와 PA-D는 친수성에 가까운 쪽으로 변화하였다. 열처리 온도가 증가할수록 인장강도는 증가하고 연신율은 감소하였다. CVD법으로 증착된 패릴린 박막은 우수한 생체적합성을 나타내었다.

ABSTRACT : Three types of parylene (PA-N, PA-C, PA-D) were used for coating the surface on natural latex rubbers in order to improve surface characteristics including mechanical properties and biocompatibility. The parylene coating was the CVD (chemical vapor deposition) method, and the surface properties of the modified latex were measured. Annealing effects on the mechanical properties of the coated latex were also investigated. The adhesion between latex and parylene was good for all the types of parylene used. As annealing temperature was increased, latex modified with PA-N became more hydrophobic, while the latex treated with PA-C and PA-D became more hydrophilic. As the annealing temperature was raised, the tensile strength was increased, and the elongation was decreased. The biocompatibility was noticeably improved on the latex surface modified with the parylenes through CVD method.

Keywords : Parylene, latex rubber, CVD, contact angle, biocompatibility, adhesion strength

[†] 대표저자(e-mail : jssong@iris.korec.re.kr)

I. 서 론

패럴린(parylene : poly-*p*-xylene)은 화학기상증착법(chemical vapor deposition, 이하 CVD라 함)으로 쉽게 증착이 가능하며, pin-hole이 없어 기밀성이 우수하고 균일한 박막을 얻을 수 있으므로 반도체산업의 초고집적회로의 중간 절연체, 수분투과 방지막 및 유전 방지막 등의 산업 분야에 널리 이용되고 있다.¹⁻⁵ 패럴린은 USP Class VI로 분류된 의료용 고분자로 생체친화성과 내화학성이 우수하여 관상동맥용 스텐트(coronary stents), 카테터(catheter), 재활보조기(prosthetic components) 등의 인체 삽입형 의료기구 보호막으로 널리 적용이 되고 있다.⁶ 패럴린은 1947년 Szwarc에 의해 처음으로 발견된 이후, 여러 가지 우수한 특성을 가지고 있음에도 불구하고 명확한 증착 메카니즘이 밝혀지지 않다가 최근에 와서야 J. B. Fortin과 T.M. Lu⁷ 등에 의해 패럴린 박막의 화학기상증착 모델이 제시되었다. 이들에 따르면 패럴린 증착은 (1) 승화로부터 이량체(dimer) 승화 (2) 열분해로부터 이량체의 분해 (3) 증착실로의 단량체(monomer) 이송 (4) 피처리물에 단량체 확산 (5) 피처리물에 단량체흡착 (6) 표면이동과 단량체의 확산 (7) 화학반응 단계로 이루어진다.

현재까지 이루어진 연구들은 주로 절연박막 및 각종 씰링 보호막 등⁸⁻¹¹의 분야에 집중되어 왔으나, 고무 또는 플라스틱 등의 고분자소재들의 표면 개질에 대해서는 발표된 연구가 많지 않다. 한편 라텍스와 고무 등의 연질소재를 이용한 의료용구 및 재활보조기의 제조는 크게 증가하고 있으며, 이들의 표면개질을 통한 생체적합성의 향상 및 표면 특성의 증진에 대한 관심이 크게 증가하고 있다.

특히, 패럴린을 라텍스 등의 고무류에 증착을 하기 위해서는 증착박막의 접착력도 우수하여야 하지만, 고무류의 재료 특성상 비교적 변형률이 큰 용도에 사용되기 때문에 증착된 박막 자체의 연신 특성과 연신에서의 접착현상도 매우 중요하다.

본 연구에서는 일반적으로 널리 이용되는 PA-N, PA-C 및 PA-D 3종을 라텍스 고무 표면에 증착하였다. 증착박막의 물리적 특성을 조사하기 위하여

15~18 μ m 두께를 갖는 균일한 필름을 제조하였으며, FT-IR, TGA 및 SEM 등 다양한 분석을 통하여 증착 박막의 특성을 분석하였고, 인장강도 시험을 통하여 인장-연신 특성을 고찰하였다. 라텍스 고무 표면에 증착하여 접착력을 시험하였으며, 접촉각 측정을 통하여 각 박막 표면의 젖음성(wettability)을 측정하였다. 또한 증착된 필름을 저온 열처리하였을 때 나타나는 인장강도와 연신율의 변화 특성을 조사하였으며, 패럴린 증착 후 일정한 온도의 열처리에 의하여 인장강도와 연신율의 상관관계를 규명하고자 하였다. 또한 생체적합성을 알아보기 위하여 세포독성시험을 통하여 세포들의 배양 특성을 관찰하였다.

II. 실험

1. 실험 재료

패럴린 코팅재료는 3가지 타입(C, N 및 D)의 시판용 분말형 다이머(specialty coating systems, USA)를 사용하였다. 패럴린 다이머는 비액상의 형태로 상업적으로 적용이 될 수 있는 유일한 중합체이며,

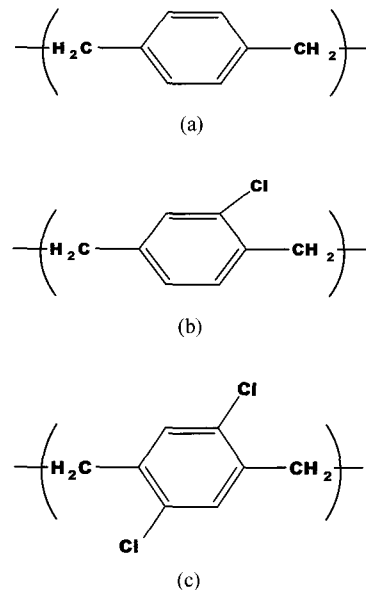


Figure 1. Molecular structures of (a)PA-N, (b)PA-C and (c)PA-D.

20여종이 있으나 주로 많이 이용되는 것은 벤젠링에 수소기의 치환유무와 염소기의 양에 따라 분류되는 패럴린-N(PA-N), 패럴린-C(PA-C) 및 패럴린-D(PA-D)의 3종이며, 이들 종류별 화학구조는 Figure 1에 나타내었다. 코팅 기지로는 천연 라텍스(Thai Rubber Co., Thailand)를 사용하였으며, 가소제를 첨가한 후 130℃에서 30분간 오븐에 유지하여 시트 형태로 가로시켜 2 mm 두께의 기지(substrate)시험편을 제작하였다.

2. 패럴린 증착

천연 라텍스고무의 표면코팅을 위하여 패럴린을 전용 증착기(parylene deposition system, PDS-2060PC, SCS, USA)를 사용하여 PA-C, PA-N 및 PA-D를 15~18 μm 두께로 증착을 하였으며, 이 때 증착속도는 2.5 μm/hr이다. 증착을 하기 전에 시편을 알코올과 증류수를 이용하여 초음파 세척을 하였다. 패럴린 증착은 세척된 시험편을 증착장비에 장착하고, 진공이 약 18 mTorr에 도달하게 되면 증착장비 챔버에 연결된 증기 발생 장치(adhesion promotor)로부터 접착력을 높이기 위하여 증기 상태로 다시 한번 전처리 하였다. 이 전처리 용액이 활성이 되어 효과가 최대가 되는 시점(약 20 mTorr)에서 증착하였다. 인장시험편을 만들기 위한 얇은 패럴린 증착 필름은 평탄한 유리판 위에 이형제를 도포한 후, 필요한 두께로 증착을 한 다음, 필름을 유리판으로부터 떼어내어서 얻었다. 패럴린 증착 필름들의 열처리 온도변화에 따른 물성 변화 특성을 알아보기 위하여 대기상태의 50℃, 90℃ 및 130℃에서 각각 1시간씩 유지한 후 인장시험과 표면접착각을 측정하였다.

3. 특성 분석

패럴린 종류별 박막의 인장-연신 특성을 알아보기 위하여 유리판에서 떼어낸 얇은 박막을 Figure 2에서 보는바와 같이 KS M 6782 아령 2호 표준 인장시험편을 제작하였다. 인장시험은 만능재료시험기(Texture Analyser, Stable Micro Systems, UK)를 이용하였으며, 이 때 인장속도는 0.2 mm/sec이다. 패럴린 증착 표면의 젖음성을 알아보기 위하여 접

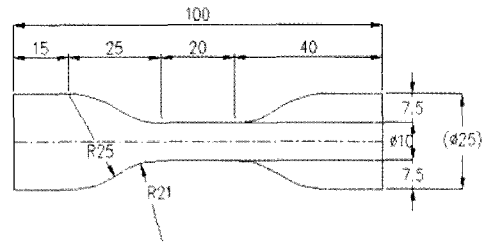


Figure 2. Schematic diagram of tensile test specimen (unit in mm).

촉각 측정기(contact angle meter, G-1, ERMA Inc., Japan)를 이용하여 패럴린 종류별로 접촉각을 측정하였다. 접촉각 측정은 증류수를 이용하였으며, 물방울의 크기는 지름이 1.5-3 mm 정도로 3회 측정하여 평균값을 취하였다.

라텍스고무와 패럴린 증착 박막 사이의 접착력 시험은 ASTM A264의 T형 Peel test법으로 실시하였다. 라텍스에 패럴린을 증착하기 전에 테이프를 이용하여 30 mm를 붙이고 증착 후 이 부분을 분리시켜 인장시험 시 고정부로 하였으며, 시편 접착면의 폭은 20 mm로 하였다. 패럴린 증착 필름의 표면특성을 알아보기 위하여 적외선분광기(FT-IR, EQUINOX 55, Bruker, Germany)를 이용하여 필름상태의 시편을 제작하여 패럴린의 종류에 따라 염소기와 CH기 유무를 관찰하였다.

패럴린 증착필름의 생체친화성을 알아보기 위하여 세포독성시험을 표준시험법에 따라 실시하였으며, 4일간 배양 후 각 시편의 단위면적당 잔존 세포수를 세어서 표기하였다. 시험 전에 각 시험편을 알코올과 멸균된 증류수로 초음파 세척을 하였다. 본 시험에서는 Human OsteoSarcoma(HOS) cell을 사용하여 초기 세포수를 $1.5 \times 10^3/cm^2$ 를 기준으로 각 시편에 분주한 후 4일간 배양을 한 다음, DMEM을 각 well에 넣어 세포를 떼어낸 후 세포수를 세었다.

III. 결과 및 고찰

1. 패럴린 증착 필름의 특성

CVD법에 의해 증착된 패럴린 박막은 무색이며

투명하다. 각 종류의 패럴린 화학구조를 보면 PA-N은 염소기가 없고, PA-C는 염소기가 한개, PA-D는 염소기가 두개 달린 구조로 되어 있으며, 20여종의 패럴린 중에서 위의 3가지가 널리 이용되고 있다.

패럴린 증착 공정은 처리온도와 반응과정에 따라 3단계로 나누어진다. 1단계는 승화부내의 온도 상승에 의해 장입한 다imer가 기체상태로 승화되고, 2단계로 승화된 다imer는 고온의 열분해 영역을 통과하며 기체상태의 모노머로 분해되며, 3단계로 기상의 모노머가 증착부로 이동하여 증착하고자 하는 모재 표면에 고분자를 형성하게 된다. 패럴린 박막은 다양한 종류의 기재와 접착력이 우수한 것으로 알려져 있다.^{2,12}

Figure 3에 패럴린 종류별 FT-IR 측정결과를 나타내었다. 패럴린 종류에 따라 벤젠고리에 공유결합된 H기의 치환상태가 다르며, 이들 박막들이 갖는 특성도 각각 다르다. 파동수 1500 cm⁻¹ 근처에

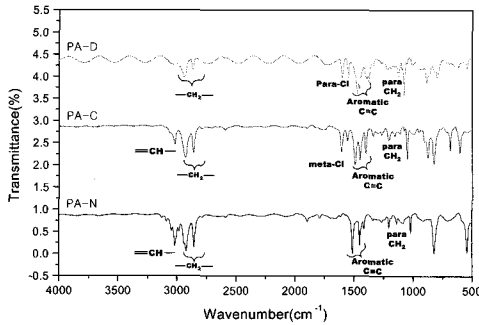


Figure 3. FT-IR spectra of as-deposited Parylene films.

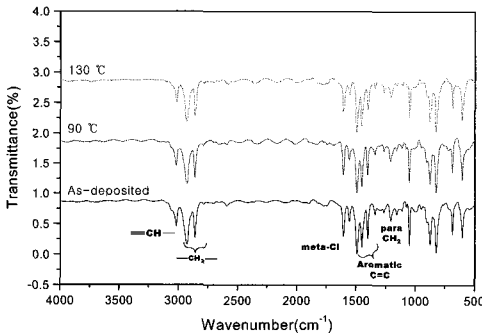


Figure 4. FT-IR spectra of annealed PA-C films.

있는 피크는 C=C in-plane vibration 혹은 -CH₂-를 나타낸다. 또한 이 파동수 근처에서 PA-N의 경우는 염소기가 나타나지 않으며, PA-C와 PA-D의 경우는 meta-Cl 및 para-Cl기가 나타난다. 또한 파동수 3000 cm⁻¹ 근처에 있는 피크는 방향족 C-H stretching을 나타내며, PA-D에서는 CH기의 피크가 거의 나타나지 않았으며, 염소기가 하나인 PA-C보다 PA-D에서 CH기 피크가 크게 나타남을 보여준다. 파동수 800 cm⁻¹ 근처에 있는 피크는 out-of-plane C-H wagging을 나타낸다. Aromatic ring(C=C)은 증착 동안 고분자/금속 계면과 평행하게 고분자 사슬이 형성되면서 박막이 성장하게 된다.¹³ 또한 Figure 4에서 보는바와 같이 증착된 박막을 130°C까지 재가열 열처리를 한 후, FT-IR spectrum을 면밀히 관찰하였으나 산화나 작용기 치환 등의 변화는 나타나지 않았다.

2. 기계적 강도

증착된 패럴린 박막의 기계적 특성을 관찰하기 위하여 증착 필름의 인장시험을 실시하였으며, 라텍스고무와의 밀착력을 평가하였다. 또한 증착 후 열처리를 하였을 때, 처리 온도의 변화에 따른 기계적 특성의 변화를 고찰하였다.

Figure 5는 인장시험 후 패럴린 종류별 인장시험편의 파단 현상을 보여준다. 박막의 연신특성은 다imer 종류에 따라 차이가 나며, PA-D와 PA-N의 경우는 거의 연신이 되지 않고 바로 파단이 일어나는 반면, PA-C의 경우는 PA-D와 PA-N보다 높은 연신율을 나타내었으며, 하중이 증가함에 따라

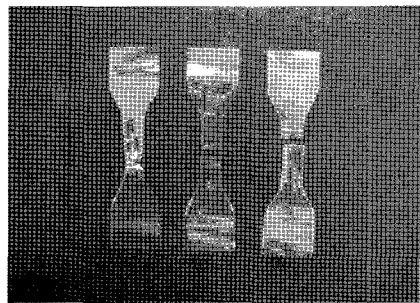


Figure 5. Specimens after tensile test.

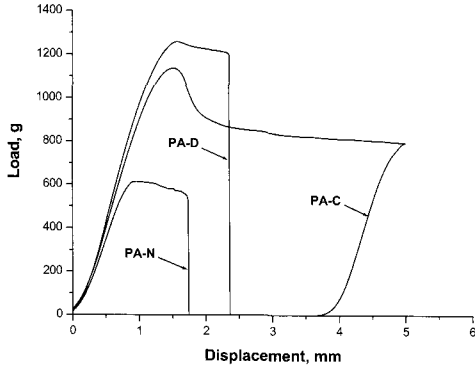


Figure 6. Load-displacement curves of as-deposited parylene films.

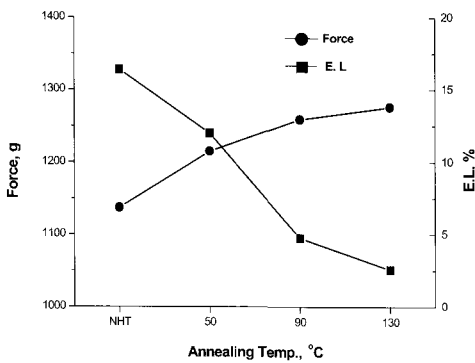


Figure 7. Plots of maximum force and elongation of PA-C films as a function of annealing temperature.

necking 현상을 나타내면서 큰 연신이 일어나며 최대강도도 매우 높게 나타났다. 이는 벤젠고리에 붙어있는 H기가 염소기로 치환되어 있는 정도에 따라 기계적인 물성 특성이 다르게 나타나며, 각 패럴린 타입에 따라 고분자 사슬의 결합에너지가 다르며, PA-C와 PA-D 가 염소기의 영향으로 연신특성이 우수한 것으로 사료 된다. Figure 6은 패럴린 증착 박막의 종류에 따라 다르게 나타나는 응력-변형 곡선도를 보여준다.

패럴린 증착 후 필름을 저온에서 열처리를 하게 되면 강도와 연신율이 변하게 된다. Figure 7은 PA-C의 열처리 온도 변화에 따른 힘과 연신율을 나타내고 있다. 전반적으로 열처리 온도가 증가함에 따라 최대 파단력은 증가하였으며 연신율은 감

소하는 경향을 나타내었다. 이러한 특성은 PA-N 및 PA-D에서도 동일하게 나타났다. 이는 열처리에 의해 진공상태에서 이루어지는 증합과정에서 발생한 잔류응력이 재가열로 인해 소멸되어 에너지 재배열 및 연결 체인들의 안정화의 영향으로 사료된다. 잔류응력(residual stress)이란 물질이 고형이 되었을 때 표면이나 물질 속에 갖고 있는 응력을 말하며, 이러한 현상은 금속이나 고분자 물질(플라스틱)에 많이 나타나는 현상으로 잔류응력을 없애기 위하여 열처리(어닐링) 방법이 많이 이용되고 있다. 이처럼 열처리에 의해 패럴린 증착 박막의 표면특성과 기계적 물성을 조절할 수 있다는 것은 매우 중요하다. 실제로 패럴린 증착의 응용에 있어 요구되는 성질에 따라 적절한 열처리를 해줌으로써 보다 효과를 증가시킬 수 있기 때문이다.

Peel test법은 테이프의 접착력(adhesive bond strength) 측정시에 널리 이용되는 시험법이며, 본 연구에서는 90° 시험법을 사용하였다. Figure 8은 라텍스 고무와 패럴린 종류별 접착강도를 나타내었다. PA-N의 경우는 시험 초기에 서서히 강도가 증가하여 200 gr에서 일정한 값을 유지하면서 접착경계면에서 분리가 진행되었다. 반대로 PA-C와 PA-D는 계면의 접착력이 강하여 인장시험 시 접착경계면에서 분리가 일어나지 않고 오히려 패럴린 박막이 끊어지는 현상을 보였다. 따라서 PA-C와 PA-D는 PA-N 보다 상대적으로 우수한 접착강도를 나타냄을 알 수 있었다.

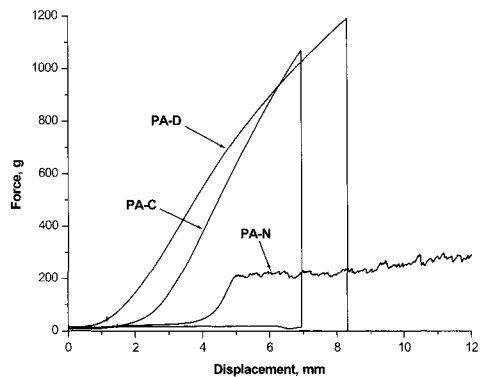


Figure 8. Adhesive bonding strength of parylene films deposited on the latex rubber.

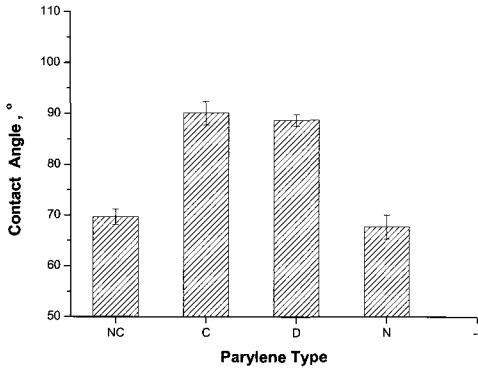


Figure 9. Contact angles of surfaces coated with different parylenes.

3. 증착 필름의 표면 특성

패럴린으로 증착된 라텍스 표면의 특성을 알아보기 위하여 물과의 접촉각을 측정하였다. 접촉각 (θ)은 액체가 고체 표면 위에서 열역학적으로 평형을 이룰 때 가지는 각이며, 고체 표면의 젖음성(wettability) 정도를 나타낸다. 낮은 접촉각은 친수성(hydrophilicity)으로 높은 표면에너지를, 높은 접촉각은 소수성(hydrophobicity)으로 낮은 표면에너지를 의미한다.

Figure 9는 패럴린 증착 필름의 종류에 따른 접촉각 측정 결과를 나타내었으며, Figure 10은 접촉각을 측정시 표면에 형성되는 물방울의 모양을 보여준다. 박막이 PA-C, PA-D 및 PA-N의 경우 각각 90.1, 88.7 및 67.7°의 접촉각을 나타내며, 표면처리하지 않은 라텍스 표면은 접촉각이 69.7°으로 상대적으로 큰 친수성을 나타내었다. PA-N의 경우는 라텍스 고무표면과 비슷한 표면접촉각을 보였으며, PA-C와 PA-D의 경우는 라텍스보다 더 큰 소수성

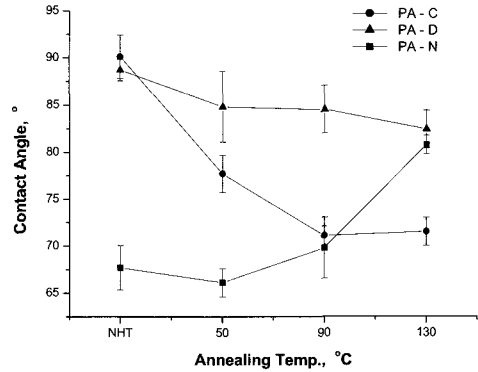


Figure 11. Contact angles of latex surfaces coated with different parylenes at different annealing temperatures.

을 나타낸다.

Figure 11에는 패럴린 증착된 박막을 열처리 시 접촉각변화를 나타내었다. 증착된 박막을 저온에서 재가열하면 접촉각이 변화하는 것을 알 수 있었다. PA-N의 경우 증착된 상태에서는 친수성이 컸지만 90°C이상의 온도에서 열처리시 접촉각이 커져서 소수성이 커짐을 보였다. PA-C와 PA-D는 PA-N과 반대 특성을 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 PA-D는 접촉각의 감소가 적었으나 PA-C의 경우는 접촉각이 급격히 감소하여 친수성 쪽으로 변하는 경향을 나타내었다.

Figure 12는 여러 종류의 패럴린으로 표면처리된 라텍스고무의 세포독성시험 결과를 보여준다. PA-C는 PA-N과 PA-D에 비해 상대적으로 세포적합성이 떨어지는 것으로 나타났다. Control blank 시험군을 기준으로 했을 때, PA-D는 107%, PA-N은 88%로 세포의 증식이 활발하게 이루어졌음을 알 수 있다. Counting된 세포수가 많다는 것은 그만큼 세포에

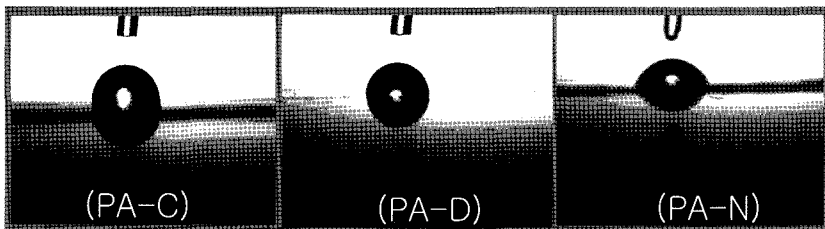


Figure 10. Optical photographs of the typical droplets of water on the latex surfaces modified with different parylenes.

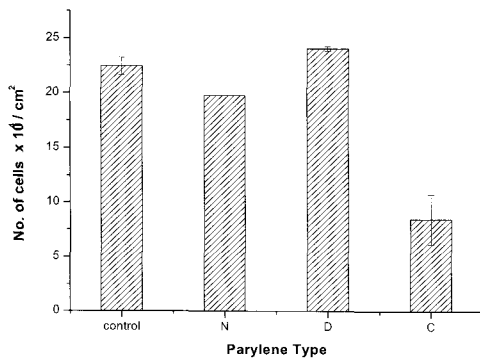
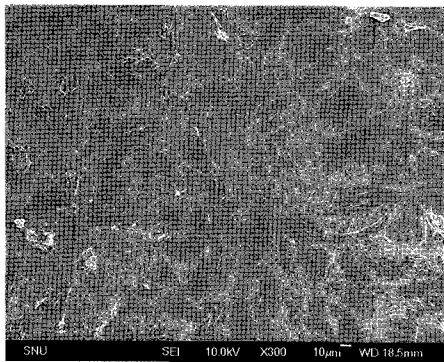
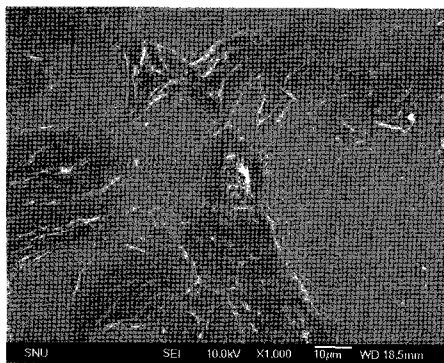


Figure 12. HOS cells grown on different parylenes.



(a)



(b)

Figure 13. HOS cells grown on the PA-D surface after 4 day cultures.((a)×300, (b)×1000)

미치는 독성이 적어서 세포분열이 활발하여 계속 세포수가 증가하는 것을 의미한다.

Figure 13은 PA-D 표면에 세포를 4일간 배양 후 세포를 고정시켜 SEM으로 관찰한 세포사진이다. 둥글게 보이는 것은 세포핵(cell nucleus)이며, 거미줄처럼 뻗어나가고 있는 것은 세포질이다. PA-D의 경우는 세포와 친화성이 매우 좋아 증착필름표면에 세포의 증식이 균일하게 분포되어있는 것을 보여준다.

IV. 결 론

CVD법으로 증착된 각 종류의 패럴린 박막의 표면특성을 비교하고, 저온 열처리에 의한 물성변화 특성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열처리에 의해 증착필름의 물성 조절이 가능하였으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 연신율은 감소하고 최대 인장강도는 증가하였다.

2. 라텍스 고무와 패럴린 박막의 접착력은 PA-N 보다 PA-C, D가 우수하였으며, 박막의 파단강도보다 더 강한 접착력을 나타내었다.

3. 열처리 온도가 증가함에 따라 상대적으로 hydrophilic한 PA-N은 접촉각이 증가하였으며, hydrophobic한 PA-C, D는 접촉각이 급격히 감소하여 hydrophilic한 특성을 보였다.

4. 패럴린 박막의 생체적합성은 우수하였으며, 특히 PA-D가 다른 종류의 박막보다 상대적으로 세포의 증식률이 높았다.

본 연구의 결과들을 종합해보면 증착된 패럴린 박막을 저온에서 열처리를 통하여 기계적 물성과 생체적합성이 우수한 라텍스의 표면특성과 기계적 성질을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 보건복지부 의료공용합기술개발사업 (과제번호:02-PJ3-PG6-EV03-0004)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 표합니다. 또한 패럴린 코팅 시험편 제작에 도움을 주신 패럴린코리아(주)에 감사드립니다.

참고문헌

1. Seshadri Ganguli, Hemant Agrawal, Bin Wang, Jack F. McDonald, Toh-M. Lu, G.-R. Yang, and William N. Gill, "Improved growth and thermal stability of Parylene films", *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**(6), 3138 (1997).
2. Kathleen M. Vaeth and Klavs F. Jensen, "Transition Metals for Delective Chemical Vapor Deposition of Parylene-Based Polymers", *Chem. Mater.* **12**, 1305 (2000).
3. Eui Jung Kim, Sun Kyu Kim, Rae Hak Park, and Joo Tae Kim, "Low Temperature Napor Deposition of Parylene-N Films from [2.2]Paracyclophane", *J. of the Korean Institute of Chemical Enginners*, **36**(6), 896-902 (1998).
4. Soo-Jin Chua, Lin Ke, Ramadas Senthil Kumar, and Keran Zhang, "Stabilization of electrode migration in polymer electroluminescent devices", *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1119 (2002).
5. D. T. Price, R. J. Gutmann, and S. P. Murarka, "Damascene Copper Interconnects with Polymer ILDs" *Thin Solid Films*, **308**, 523 (1997).
6. Nichols, M. F. "The Challenges for Hermetic Encapsulation of implanted devices" *Critical Reviews in Biomed. Eng.* **22**, 39 (1994).
7. J. B. Fortin and T. -M. Lu, "A Model for the Chemical Vapor Deposition of Poly(para-xylylene) (Parylene) Thin Films, *Chem. Mater.* **14**, 1945 (2002).
8. Taejin Lee, Junho Lee, and Chinho Park, "Characterization of Parylene Deposition Process for the Passivation of Organic Light Emitting Diodes", *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(4), 722 (2002).
9. Tom Stanczyk, B. Ilic, Peter J. Hesketh, Member, IEEE, and James G. Boyd, IV, "A Microfabricated Electrochemical Actuator for Large Displacements", *J. Microelectromechanical systems*, **9**, 314 (2000).
10. J. B. Fortin and T. -M. Lu, "Mass spectrometry study during the vapor deposition of poly-para-xylylene thin films", *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**(5), 2459 (2000).
11. Jay J. Senkevich, G. -R. Yang, and T. -M. Lu, "Aqueous ammonium sulfide to modify the surface of low k dielectric thin films, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* **214**, 119 (2003).
12. K. G. Pruden, K. Sinclair, S. Beaudoin, "Characterization of Parylene-N and Parylene-C Photooxidation", *J. of Polymer Science A*, **41**, 1486 (2003).
13. Vaeth, K. M., Jensen, K. F., "Chemical Vapor Deposition of Thin Polymer Films Used in Polymer Based Light Emitting Diodes" *Adv. Mater.* **9**, 490 (1997).