

## 일정한 주름을 갖는 친수성 PDMS 제작 및 응용

### Fabrication of Hydrophilic Poly(dimethylsiloxane) with Periodic Wrinkling Surface and Its Application

이 동 국\* · 오 창 규\* · 양 승 호\*\* · 한 승 진\*\* · 정 옥 찬†  
(Dong-Guk Lee · Chang-Kyu Oh · Sung-Ho Yang · Seung-Jin Han · Ok-Chan Jeong)

**Abstract** - This paper presents a fabrication of hydrophilic Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) with periodic wrinkling surface. The proposed periodic wrinkling surface was fabricated using the sequential processes of typical curing process of PDMS, cutting process, platinum deposition process, and wrinkling transfer process. The surface morphology of the fabricated wrinkling surface was observed by using optical and dynamic atomic force microscopy and discussed. The measured period and amplitude of wrinkling was about 2.2  $\mu\text{m}$  and 0.31  $\mu\text{m}$ , respectively. And, the contact angles of water droplets on the wrinkled surface were measured in order to understand effect of the wrinkling surface on surface modification of hydrophobic PDMS. Our new finding was that the proposed wrinkling surface was hydrophilic and the measured contact angle was about 62°. Moreover, it was found out from the simple cell culture test that the fabricated wrinkling surface was more effective for cell spreading and adhesion than the case of native PDMS substrate.

**Key Words** : Hydrophilic, Cell spreading, Cell adhesion, PDMS, Wrinkling

#### 1. 서 론

최근 자연 현상 중의 하나인 주름[1]을 이용한 많은 소자 연구 개발에 대한 사례가 보고되고 있는데, 유연한 전자회로 [2], 마이크로 렌즈 어레이[3], 그리고 마이크로 머시닝 분야 [4] 등이 대표적이다. 주로 일정한 주기를 갖는 주름 제작은 유연한 폴리머 기판 위에 백금과 같이 상대적으로 강성이 높은 금속의 고온 증착 및 상온 냉각 과정을 통하여 발생하는 열 압축 응력을 이용한 방식이 일반적이다[5]. 또 폴리머 기판 위에 plasma oxidation 혹은 Ultra violet/ozone radiation 공정을 이용한 silicate를 증착하는 방법으로 일정한 주기를 갖는 주름을 형성하거나[6], silicate 증착과 더불어 폴리머를 한 방향 또는 두 방향으로 stretching /releasing을 순차적으로 인가하는 방식을 활용하여 주름 형상을 제어하기도 한다[7]. 이와 같이 기계적 혹은 화학적 방식과 더불어 다양한 방식의 주름 생성 방법에 대한 연구가 수행되고 있지만, 고가의 시약 및 특수한 시설 및 장비들이 필요하고, 또 복잡한 공정 및 숙련도 등이 요구된다.

Poly(dimethylsiloxane) (PDMS, Sylgard 184, Dow Corning Inc)는 간단한 제조 방법, 높은 투명도, 탄력성, 기계 투과성, 저렴한 가격, 무독성 등의 장점들을 가지고 있어 미세광학, 생명공학, 화학센서, 그리고 바이오 템스 분야에서 널리 사용되고 있다[8]. 하지만, PDMS는 소수성과 매끄러운

표면 특성[9]을 가지고 있기 때문에 세포 부착 및 성장에 적합하지 않다. 이러한 문제점을 해소하기 위하여 기계적[10] 혹은 화학적 방식[11]을 이용한 표면 개질에 대한 연구가 보고되고 있다. 세포 기관으로써 활용하기 위하여 폴리머[12]나 금속 표면[13]에 주름을 형성함으로써, 표면의 거칠기를 높이는 방식으로 세포 부착력을 증대시키기도 한다. 또 표면의 젖음 특성 또한 세포 부착과 관련이 깊은데, 오히려 초친수성의 표면에서는 세포 부착 능력이 감소하게 되고, 대략 접촉각이 약 64° 부근에서 세포 부착 능력이 증대된다[14].

본 연구에서는 영구적으로 일정한 주름을 갖는 PDMS 표면을 제작하는 방식을 제안하고, 제작된 일정한 주름을 갖는 PDMS 표면 형상 관찰 및 접촉각 측정을 활용한 친수 개질 효과, 그리고 세포 배양을 통한 세포의 퍼짐 및 부착 정도를 토론한다.

#### 2. 주름 생성 방법

그림 1은 본 연구에서 제안하는 일정한 주름을 갖는 PDMS 제작 방법이다. 먼저 PDMS의 주재료와 경화제 비율을 각각 10:1 및 20:1로 달리하여 혼합 및 교반한 물리적 특성이 다른 PDMS-A 및 PDMS-B 프리폴리머를 준비한다 [15]. 유리 기판 위에 PDMS-B를 도포하고, 75 °C에서 4 시간 동안 경화한다. 다시 경화된 PDMS-B 층 위에 PDMS-A를 도포하고, 125 °C에서 1 시간 동안 경화한다(a). 이때 주름은 자연 냉각과정에서 두 PDMS 층 접합면에 기계적 물성치의 차이로 인하여 발생하게 되는데[16] 이러한 주름 생성은 실험 자체의 반복 재현성이 낮고, 주름의 형태 및 밀도 제어가 용이하지 않다. 이에 본 연구에서는 백금 증착 공정을 이용하여 일정한 주름을 갖는 PDMS 구조물을 제작한다.

† Corresponding Author : Dept. of Mechanical Engineering, Inje University, Korea

E-mail : memsoku@inje.ac.kr

\* Dept. of Mechanical Engineering, Inje University, Korea

\*\* Inje University, Korea

Received : March 5, 2014; Accepted : April 15, 2014

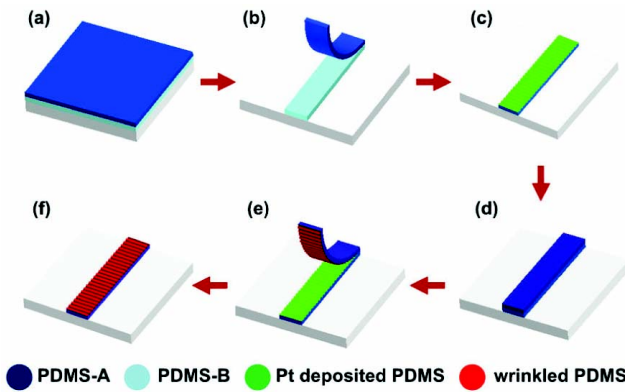


그림 1 주름을 갖는 PDMS 제작 공정. (a) 2층 PDMS-A/PDMS-B 도포 및 경화, (b) 시편 절단 및 상부 PDMS-A 층 제거, (c) 백금 증착 공정을 통한 주름 생성, (d) PDMS-A 도포 및 경화, (e) 상부 PDMS-A 층 분리, (f) 주름 복제.

Fig. 1 Fabrication process of periodic wrinkling surface. (a) coating and curing of dual layer PDMS-A/PDMS-B, (b) cutting of sample and peel off of PDMS-A, (c) wrinkling generation through a platinum deposition process, (d) coating and curing of PDMS-A, (e) peel off of PDMA-A, (f) duplication of wrinkling shape

경화된 시편을 펀칭 머신 (QM130, QMESYS, Korea)을 사용하여 폭과 길이가 각각 2 mm 와 4 cm인 직사각형 형태로 절삭한 후 PDMS-A를 PDMS-B로부터 분리하고(b), PDMS-A 접합면에 30 nm 두께의 백금을 증착한다(c). 백금의 고온 증착 공정 중, 냉각 과정에서 백금과 PDMS 사이에 열 압축 응력이 발생하게 되는데, 시편의 물리적 형상으로 인하여 시편의 길이 방향과 수직으로 주름이 발생한다. 백금이 증착된 PDMS 표면은 세포 기관으로 활용하기 힘들기 때문에, 세포 기관을 제작하기 위해 순수한 PDMS를 이용하여 주름을 복제한다. 백금이 증착된 주름 형상을 복제하기 위하여 일정한 주름을 가진 PDMS-A 위에 액상 PDMS-A를 코팅한 후 50 °C에서 2 시간 경화한다(d). PDMS-A를 백금이 증착된 PDMS-A로부터 분리 후(e), 일정한 주름을 갖는 PDMS의 제작을 완료한다(f).

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1. 표면 형상

그림 2는 PDMS-A 표면의 광학 (Hi-Rox, KH-7700) 및 3축 동적 원자 힘 현미경 (dynamic atomic force microscopy) 이미지이다. 평균 표면 거칠기 (Ra) 및 최고 거칠기(Rv)는 large area AFM system (SII Nano Technology)으로 측정하였다. 단순 경화 공정만으로 유리 기관 위에 생성된 단층 PDMS(a)와는 달리, 2층 PDMS인 경우와 백금 증착인 경우(b-d), 모두 주름이 발생하였다. PDMS 시편을 절단하지 않았을 경우에는 무작위 주름이 관

찰되었으며(b), 좁고 긴 형태로 시편을 절단하고, 백금 증착한 경우에는 길이 방향과 수직인 형태로 주름이 비교적 균일하게 발생하였다(c). 평균 거칠기는 6.32 nm이고, 최고 거칠기 값은 105.3 nm이다. 그림 2(d)는 앞서 제작된 백금이 증착된 PDMS 표면을 복제한 것으로써, 평균 거칠기는 백금이 있는 경우 (c)와 흡사하나, 최고 거칠기 값은 다소 차이가 있다. 이는 PDMS 자체의 강한 소수성으로 인하여 주름 형상으로 완벽하게 스며들기 힘들기 때문에 완전한 복제가 힘들다고 사료된다. 그림 3은 복제한 주름을 갖는 PDMS-A의 단면 SEM 이미지이다. 주름이 주기적으로 반복됨을 확인할 수 있었으며, 이 때 주름의 주기는 대략 2.2  $\mu\text{m}$ 이고 높이는 0.31  $\mu\text{m}$ 이다.

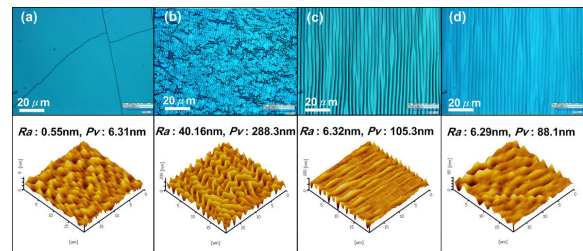


그림 2 PDMS의 주름 형상. (a) 단층 경화 PDMS 경우, (b) 2층 PDMS 경우, (c) 백금 증착한 절단된 PDMS 시편인 경우, (d) 주름을 복제한 PDMS 시편인 경우.

Fig. 2 Wrinkling PDMS morphology. (a) curing of PDMS monolayer, (b) PDMS dual layer, (c) cutting PDMS with depositing platinum, (d) duplicated wrinkling PDMS

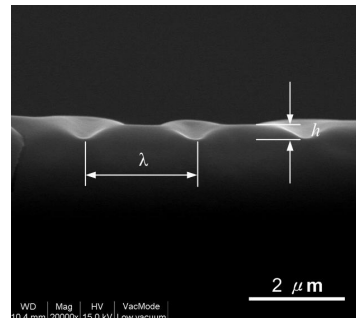


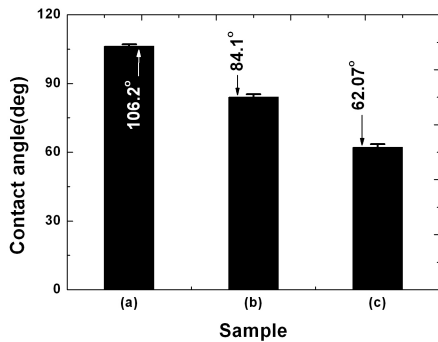
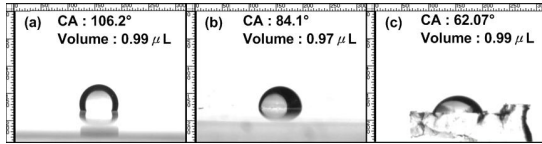
그림 3 복제된 일정한 주름을 갖는 PDMS의 단면 FE-SEM 이미지.

Fig. 3 FE-SEM image of cross-section of duplicated periodic wrinkling PDMS

#### 3.2. 접촉각

그림 4는 일정한 주름을 갖는 PDMS 표면의 영향을 파악하기 위해 PDMS-A 상부에서 물방울의 형상이다. 물방울 형상 및 접촉각 측정은 contact angle analyzer(Surface Electro Optics Phoenix 150)을 이용하였으며, 그림 2에서 표면 측정하였던 시편을 사용하였다. 총 3번 측정하였으며,

평균값을 그래프로 나타내었다. 일반 PDMS의 접촉각(a) 보다 주름이 생성된 경우의 접촉각이 낮게 관찰되었으며(b-c), 복제된 일정한 주름이 있는 경우(c), 그 값이 62° 정도이다. 이로부터 일정한 주름을 갖는 PDMS의 경우 친수성이 크게 향상된다는 결론을 얻었다.



**그림 4** 다양한 PDMS 상부에서의 물방울 형상 및 접촉각. (a) 주름이 없는 단층 일반 PDMS 상부, (b) 2층 PDMS 구조 중 무작위 주름을 갖는 상부 PDMS의 접합면, (c) 일정한 주름을 갖는 PDMS 표면. (CA : Contact Angle)

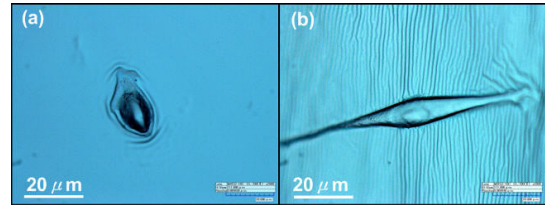
**Fig. 4** Water droplet image and contact angle on (a) pristine monolayer, (b) random wrinkling, (c) periodic wrinkling PDMS surface. (CA : Contact Angle)

### 3.3. 세포 형상

그림 5는 주름이 없는 PDMS와 복제된 일정한 주름을 갖는 PDMS 표면 위에 배양된 MG-63(human osteoblast) 세포 형상이다. PDMS 표면에 접촉된 세포는 37 °C 및 5 % CO<sub>2</sub> 환경에서 5 일 동안 배양했다. 배양 후 표면을 PBS로 세 번 이상 세척한 후, 세포들은 4 % paraformaldehyde (Santa Cruz Biotechnology)를 이용하여 1 시간 동안 4 °C 에서 고정하고, PBS로 세척한 후, 상온에서 건조하였다. 부착된 세포를 관찰하기 위해서 2 nm의 두께의 백금을 증착 후, 광학 현미경으로 관찰하였다. 주름이 없는 PDMS의 경우(a), 세포 형태학적으로 보았을 때 세포가 정상적으로 부착되지 못한 둥근 모양을 하고 있으나, 복제된 일정한 주름을 갖는 PDMS의 경우(b)에는 방추 형태로 정상적으로 배양되었다[17].

이러한 현상은 서론에서도 언급하였듯이 세포 부착면의 거칠기와 친수 표면에 기인한 것으로 사료된다. 세포 기관 표면의 지형학적인 특성들은 osteoblast cell의 부착력에 중요한 역할을 하는데[18], 표면이 거칠수록 그리고 친수성 표면에서 세포의 부착력 증가하게 된다. 따라서 본 연구에서 제안한 방식으로 제작한 일정한 주름을 갖는 PDMS는 위의

두 가지 조건을 모두 만족하기 때문에, 일반적인 소수성 PDMS 표면과는 달리 세포 배양이 원활하게 이루어진 것으로 판단된다.



**그림 5** (a) 주름이 없는 단순 PDMS와 (b) 일정한 주름 표면 PDMS 상에 배양된 MG-63 세포의 광학 이미지.

**Fig. 5** Optical image of MG-63 cell on (a) pristine and (b) periodic wrinkling PDMS surface.

### 4. 결 론

본 연구에서는 일정한 주름을 갖는 친수성 PDMS 표면 제작 방법을 제안하였으며, 제작된 시편의 친수 특성 및 세포 기관으로써의 활용 가능성에 대해서 평가하였다. 일정한 주름을 갖는 PDMS 구조는 경화된 PDMS의 절삭, 고온의 백금 증착, 그리고 복제 과정을 이용하여 제작하였다. 일정한 주름을 갖는 PDMS는 주름이 없거나 혹은 무작위 주름인 경우보다 접촉각이 작았다. 또, MG-63 세포들의 기관 부착 상태 관찰로부터, 일정한 주름을 갖는 PDMS 표면이 세포 배양에 상대적으로 용이함을 알 수 있었다.

본 연구에서 제안하는 일정한 주름을 갖는 친수 PDMS의 표면을 제작하는 방법은 다양한 친수성 PDMS 표면 제작 및 PDMS를 세포 기관으로 활용할 경우 그 응용 가능성이 매우 높다고 판단된다.

### 감사의 글

이 논문은 2011년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2011-413-G00006).

### References

- [1] J. Genzer and J. Groenewold, "Soft matter with hard skin: From skin wrinkles to templating and material characterization", *Soft Matter*, Vol. 2, pp. 310-323, 2006.
- [2] D. Y. Khang, H. Jiang, Y. Huang, and J. A. Rogers, "A stretchable form of single-crystal silicon for high-performance electronics on rubber substrates", *Science*, Vol. 311, pp. 208-212, 2006.
- [3] E. P. Chan and A. J. Crosby, "Fabricating microlens arrays by surface wrinkling", *Advanced Materials*, Vol. 18, pp. 3238-3242, 2006.
- [4] C. M. Stafford, C. Harrison, K. L. Beers, A. Karim,

- E. J. Amis, M. R. Vanlandingham, H. C. Kim, W. Volksen, R. D. Miller, and E. E. Simonyi, "A buckling-based metrology for measuring the elastic moduli of polymeric thin films", *Nature Materials*, Vol. 3(8), pp. 545-550, 2004.
- [5] N. Bowden, S. Brittain, A. G. Evans, J. W. Hutchinson, and G. M. Whitesides, "Spontaneous formation of ordered structures in thin films of metals supported on an elastomeric polymer", *Nature*, Vol. 393(6681), pp. 146-149, 1998.
- [6] N. Bowden, W. T. S. Huck, K. E. Paul, and G. M. Whitesides, "The controlled formation of ordered, sinusoidal structures by plasma oxidation of an elastomeric polymer", *Applied Physics Letters*, Vol. 75, pp. 2557-2559, 1999.
- [7] P. C. Lin and S. Yang, "Spontaneous formation of one-dimensional ripples in transit to highly ordered two-dimensional herringbone structures through sequential and unequal biaxial mechanical stretching", *Applied Physics Letters*, Vol. 90, pp. 241903, 2007.
- [8] W. C. Sung, C. C. Chang, H. Makamba, and S. H. Chen, "Long-term affinity modification on Poly(dimethylsiloxane) substrate and its application for ELISA analysis", *Analytical chemistry*, Vol. 80, pp. 1529-1535, 2008.
- [9] Y. J. Lee, S. J. Park, W. K. Lee, J. S. Ko and H. M. Kim, "MG63 osteoblastic cell adhesion to the hydrophobic surface precoated with recombinant osteopontin fragments", *Biomaterials*, Vol. 24, pp. 1059-1066, 2003.
- [10] M. W. Moon, S. H. Lee, J. Y. Sun, K. H. Oh, Ashkan Vaziri and J. W. Hutchinson, "Wrinkled hard skins on polymers created by focused ion beam", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 104, pp. 1130-1133, 2007.
- [11] K. S. Jeon, H. J. Oh, H. J. Lim, J. H. Kim, D. H. Lee, E. R. Lee, B. H. Park and S. G. Cho, "Self-renewal of embryonic stem cells through culture on nanopattern PDMS substrate", *Biomaterials*, Vol. 33, pp. 5206-5220, 2012.
- [12] C. Xu, F. Yang, S. Wang, and S. Ramakrishna, "In vitro study of human vascular endothelial cell function on materials with various surface roughness", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, Vol. 71, pp. 154 - 161, 2004.
- [13] H. H. Huang, C. T. Ho, T. H. Lee, T. L. Lee, K. K. Liao, and F. L. Chen, "Effect of surface roughness of ground titanium on initial cell adhesion", *Biomolecular Engineering*, Vol. 21, pp. 93 - 97, 2004.
- [14] D. P. Dowling, I. S. Miller, M. Ardhaoui, and W. M. Gallagher, "Effect of surface wettability and topography on the adhesion of osteosarcoma cells on plasma-modified polystyrene", *Journal of Biomaterials Applications*, Vol. 26, pp. 327-347, 2011.
- [15] T. K. Kim, J. K. Kim, and O. C. Jeong, "Measurement of nonlinear mechanical properties of PDMS elastomer", *Microelectronic Engineering*, Vol. 88, pp. 1982 - 1985, 2011.
- [16] D. G. Lee and O. C. Jeong, "Fabrication of a wrinkled surface on Poly(dimethylsiloxane) using a thermal curing process", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 52, pp. 06GK11, 2013.
- [17] J. Y. Yang, Y. C. Ting, J. Y. Lai, H. L. Liu, H. W. Fang, and W. B. Tsai, "Quantitative analysis of osteoblast-like cells (MG63) morphology on nanogrooved substrate with various groove and ridge dimensions", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, Vol. 90A, pp. 629 - 640, 2009.
- [18] K. Anselme, "Osteoblast adhesion on biomaterials", *Biomaterials*, Vol. 21(7), pp. 667 - 681, 2000.

## 저 자 소 개



### 이 동 국 (李東掘)

1988년 10월 17일 생. 2013년 인제대학교 의용공학과 졸업. 현재 동 대학원 기계공학과 석사과정.

Tel : 055-320-3785

E-mail : leedk3504@gmail.com



### 오 창 규 (吳昌圭)

1988년 3월 2일 생. 2013년 인제대학교 의용공학과 졸업. 현재 동 대학원 기계공학과 석사과정.

Tel : 055-320-3785

E-mail : changglu3437@hanmail.net



### 양 승 호 (梁承浩)

1969년 4월 25일 생. 1990년 KAIST 산업디자인학과 졸업, 2003년 Sweden Umea University Interaction Design 졸업(석사), 2012년 국민대학교 테크노디자인 전문대학원 인터랙션 디자인 전공 졸업(박사), 현재 인제대학교 디자인학부 교수.

Tel : 055-320-3891

E-mail : deyangsh@inje.ac.kr



**한 승 진 (韓 承 眞)**

1967년 5월 20일 생. 1994년 연세대학교 생화학과 졸업, 서울대학교 대학원 분자생물학과 졸업(석사), 동 대학원 생명과학부 졸업(박사), 2002년 U.S. Stanford University College of Medicine 박사 후 과정, 현재 인제대학교 생명과학부 교수.

Tel : 055-320-3787

E-mail : hansjin@inje.ac.kr



**정 옥 찬 (鄭 玉 贊)**

1972년 6월 28일 생. 1995년 아주대학교 제어계측공학부 졸업, 1997년 동 대학원 제어계측공학부 졸업(석사), 2004년 동 대학원 제어계측공학부 졸업(박사). 2004년 일본 입명관 대학교 박사 후 과정, 현재 인제대학교 기계공학과 교수.

Tel : 055-320-3785

E-mail : memsoku@inje.ac.kr