

UV/Ozone 처리를 통한 Polydimethylsiloxane(PDMS) 주름 구조의 물리화학적 특성 분석

박흥규*,**, 박승엽*,***

Physicochemical Characteristics of UV/Ozone Treated Polydimethylsiloxane(PDMS) Wrinkle Structures

Hong-Gyu Park*,**, Seung-Yub Park*,***

요약 본 논문에서는 UV/Ozone 처리를 통해 Polydimethylsiloxane(PDMS) 표면에 주름 구조를 형성하고, 물리화학적 특성 분석을 통해 줄금 구조 형성 메커니즘을 밝혔다. 30분의 UV/Ozone 처리를 통해 PDMS 표면에 주름 구조를 형성하였으며, 주사전자현미경의 단면 촬영으로 PDMS 표면의 주기적인 주름 형성을 확인할 수 있었다. 또한, XPS 스펙트럼 분석을 통해 PDMS 표면에 SiO_x의 실리카 경질 표면이 UV/Ozone에 의해 만들어지는 것을 확인하였고, PDMS 표면의 경질층과 내부의 연질층 사이의 탄성 계수 불일치는 PDMS의 주름 형성의 팽윤 메커니즘을 확인시켜 준다. 본 연구 결과는 UV/Ozone 처리에 의한 PDMS 표면의 주름 구조 형성 메커니즘의 이해도를 향상시킬 뿐만 아니라, 향후 UV/Ozone 조사 조건에 따라 주름 구조의 진폭과 주기를 조정하는데 기초 연구로 쓰일 수 있을 것이다.

Abstract In this paper, a wrinkled structure was formed on the PDMS surface through UV/Ozone treatment, and the wrinkle structure formation mechanism was revealed through physicochemical characterization. A wrinkle structure was formed on the PDMS surface through UV/Ozone treatment for 30 min, and periodic wrinkle formation on the PDMS surface was confirmed by cross-sectional imaging of the scanning electron microscope. In addition, through x-ray photoelectron spectroscopy spectral analysis, it was confirmed that the silica-like-surface of SiO_x on the PDMS surface was formed by UV/Ozone. The results of this study not only improve the understanding of the mechanism of wrinkle structure formation on the PDMS surface by UV/Ozone treatment, but also can be used as a basic study to adjust the amplitude and period of the wrinkle structure according to UV/Ozone irradiation conditions in the future. contact angles and the surface energies of FSAMs, it was confirmed that pretilt angles of LC molecules increased according to the alkyl chain length. High optical transparency and uniform homeotropic LC alignment characteristics of FSAMs showed the possibility of FSAMs as an LC alignment layers.

Key Words : Polydimethylsiloxane, UV/Ozone, scanning electron microscopy, x-ray photoelectron spectroscopy.

1. 서론

최근 웨어러블(wearable), 전자피부(e-skin,

electronic skin) 등을 포함한 신축 소자(Stretchable devices) 기술이 집중적으로 연구되고 있으며, 이에 따라 유연하고 고풍성있고 신축성이 있는 전자 재료들의 대한

This research was supported by Changwon National University in 2021~2022.

*Department of Electrical, Electronic and Control, Changwon National University

**Department of Smart Manufacturing Engineering, Changwon National University

***Corresponding Author : Department of Electrical, Electronic and Control, Changwon National University (psy@changwon.ac.kr)

Received September 13, 2022

Revised October 02, 2022

Accepted October 08, 2022

개발도 다양하게 진행되고 있다 [1-5]. 유연하고 굽힘이 가능한 유연 소자 (Flexible devices)의 기판으로는 polyimide(PI), poly-carbonate(PC), poly(ethylene naphthalate)(PEN), poly(ethersulfone)(PES), poly(ethyleneterephthalate)(PET) 등이 널리 사용된다 [6-10]. 또한, 신축성 있고 변형 가능한 기판으로 thermoplastic polyurethane elastomers(TPU), polydimethylsiloxane(PDMS) 탄성체 등이 최근 들어 신축 소자에 널리 적용되고 있다 [11-14]. 다양한 후보 기판 중 PDMS는 우수한 광학 투과도, 물리적 화학적 안정성과 같은 특성으로 인하여 가장 널리 이용되고 있는 소재이다. 또한, 스핀 코팅(spin coating), 임프린팅(imprinting)과 같은 비교적 간단한 방법으로 제작이 가능한 장점이 있으며 우수한 기계적인 특성을 갖기 때문에 신축 소자에 널리 이용된다 [12-14].

신축 소자 제작을 위한 고분자 재료의 나노구조 및 미세구조는 포토리소그래피, 임프린팅 등을 포함하여 다양한 방법으로 형성하고 있다. 그러나 이러한 방법은 제한된 생산량과 상대적으로 높은 공정 비용으로 맞춤형 소량 생산에 적합하다. 따라서 비용효율적이며, 대량생산 가능한 미세구조 제조 방법이 지속적으로 연구되고 있다. 플라즈마 공정, 이온빔 공정, 레이저 여기법, 그리고 UV/Ozone (UVO) 처리법 등 다양한 공정 방법을 통해 폴리머 표면층의 개질을 유도하여 미세구조를 제작할 수 있다 [1-3, 12-14]. 특히, 신축 소자를 제작하기 위한 고분자 재료의 기계적 특성, 전기적 특성, 그리고 광학 특성은 주름진 구조물의 위상적인 형성 제어를 통해 조절할 수 있기 때문에 고분자 재료 표면에서의 미세구조 제조 방법과 이를 통한 박막의 표면 개질 연구가 중요하다.

본 연구에서는 연신한 PDMS 박막에 UVO 처리를 통해 제작한 주름 구조의 물리화학적 분석을 진행하였다. SEM(Scanning Electron Microscope) 분석을 통해 UVO 처리한 PDMS 박막의 주름 구조를 확인하였고, X선 광전자 분광법(XPS; X-ray photoelectron spectroscopy)의 깊이 분석을 통해 PDMS 주름 표면의 화학 조성을 확인하여 주름 발생 메커니즘을 규명하였다.

2. 이론적 배경

PDMS 필름에 주름을 제작하기 위해 일축 연신한 PDMS 기판에 UVO를 조사하는 것은 널리 사용되어 왔다 [15-17]. PDMS를 일축 방향으로 사전 스트레칭 후 UVO를 조사하면 PDMS 필름 표면에 단단한 층을 만들고 후속 응력 완화를 통해 압축 상태에서 얇은 단단한 층과 탄성 기판 사이의 기계적 불일치로 PDMS 필름에 주름이 형성된다. 진폭 및 주기를 포함한 주름 매개변수는 일축 연신의 정도와 UVO 조사 중 산화로 인해 형성된 단단한 층의 두께와 직접적으로 관련된다.

본 연구에서는 주름 구조를 갖는 PDMS 필름의 XPS 깊이 분석을 통해 UVO 조사에 의한 PDMS 필름 표면으로부터의 조성 변화를 관찰하였다.

3. 실험

이방성 주름 구조는 UVO에 노출된 기계적으로 연신된 PDMS 표면에서 생성되었다. PDMS(Sylgard-184; Dow Corning)는 주체와 경화제를 10:1의 질량비로 혼합하여 제작하였다. PDMS 혼합물의 균질도를 높이기 위해 페이스트 믹서(paste mixer)로 1350 rpm에서 2분간 혼합하였고, 혼합물을 진공 챔버에 넣고 버블링이 멈출 때까지 10분간 탈포과정을 수행하였다. 그리고 스텐실 인쇄 공정을 이용해 1 mm 두께의 균일한 PDMS 필름을 제작하였다. 그 다음 버블이 제거된 PDMS 혼합물을 컨벡션 오븐에서 60°C로 1시간 동안 경화시켜 PDMS 기판을 제작하였고, 39×26 mm의 직사각형 시편으로 절단하였다. 이후 PDMS 시편을 60%의 변형률까지 일축으로 늘린 다음 30분 동안 UVO 처리하였다. UVO 조사를 위해 184 nm 및 254 nm의 광원이 실험에 사용되었다. 이후, 일축 연신된 PDMS 필름을 분리하여 PDMS 필름 표면상의 주름 구조를 편광현미경(BX53M, Olympus)과 SEM을 통해 관찰하였다. 그림 1은 이방성 주름 구조를 갖는 PDMS 필름을 제작하기 위한 공정도를 보여준다. PDMS 필름의 주름 구조의 적응 형태를 분석하고 주름형성 메커니즘을 파악하기 위해 XPS(K-Alpha, Thermo Fisher Scientific)로

깊이방향 성분분석을 실시하였다. X선 소스의 전력은 36W(12kV 및 3mA)였으며, 분석 영역은 400 μ m였다. 각 성분의 피크는 C1s 기준(284.6 eV)에 대해 보정되었다. 광범위 조사 스캔 결과 및 고해상도 코어 레벨 스펙트럼 분석을 실시하고, 깊이 프로파일링을 조사하였다.

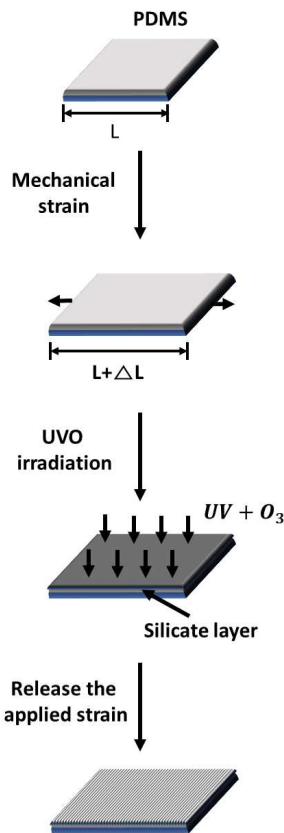


그림 1. 연신된 PDMS 표면에 UVO 조사를 통한 주름 구조 생성의 개략도

Fig. 1. Schematic illustration of wrinkled structure generation on the pre-strained PDMS surface caused by UVO irradiation

4. 결과 및 고찰

그림 2는 UVO 처리된 PDMS 표면의 주름 구조 이미지를 보여준다. PDMS 표면은 연신 및 UVO 처리에 따라 주름이 형성된 것을 확인할 수 있다. 그림 2(a)는

편광현미경을 통해 주름 표면을 관찰한 사진이다. 부분적으로 두 개의 주름이 수렴하는 점들이 나타났으나, 전반적으로 일축의 방향으로 정렬된 주름이 형성됨을 확인할 수 있다. 그림 2(b) SEM 사진을 통해 PDMS 필름의 단면을 세밀하게 관찰한 결과 정현파형의 주름 구조가 잘 만들어진 것을 확인하였다. 30분간 UVO 처리를 하였을 때 주름의 깊이는 10~12 μ m였고, 주름 간격은 15~20 μ m로 측정되었다.

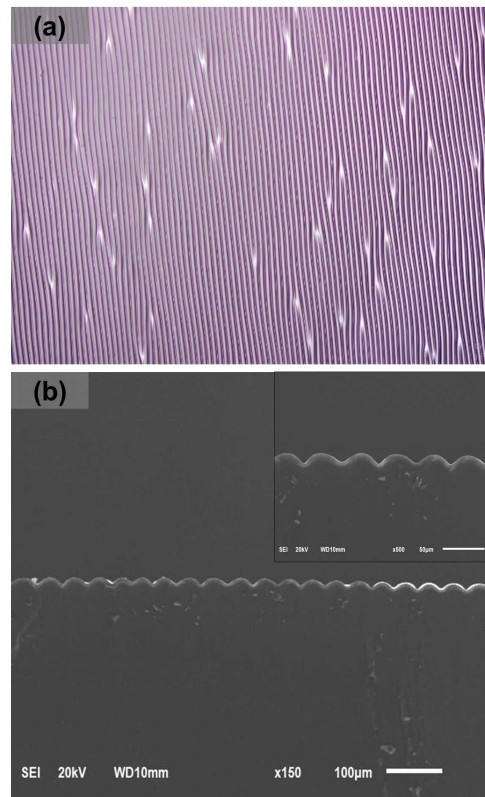


그림 2. (a) PDMS 표면의 주름구조에 대한 편광현미경 이미지 및 (b) 30분 동안 UVO에 노출된 PDMS 표면 주름구조의 SEM 단면 이미지

Fig. 2. (a) Polarized optical microscopy image of the wrinkled structure on the PDMS surface and (b) SEM cross-sectional images of the wrinkled structure on the PDMS surface exposed to UVO for 30 min

UVO 조사에 의한 PDMS 표면의 주름 구조 형성 메커니즘을 파악하기 위해 XPS 깊이 프로파일링을 수

행하였다. Ar+ 이온 에칭 세기는 500 eV, 레스터 크기는 2mm x 2mm로 설정하였다. 그림 3에서 보여지는 C1s, O1s, 그리고 Si2p 에너지 준위의 XPS 깊이 프로파일링은 100초 간격으로 0~2000 초의 에칭 시간에서 수행되었다. 0~100초 사이의 에칭 시간 사이에 PDMS 표면에 가장 큰 조성 변화가 보였고, 100 초~1400초 사이의 에칭 시간 사이에 PDMS 내부의 안정화 영역이 관찰되었다. 이는 주름구조를 형성하는 PDMS의 표피의 화학적 조성이 UVO로 인해 바뀌었음을 나타낸다. 그리고 PDMS 층 내부로 들어갈수록 화학적 변화가 감소하고 일정한 조성비를 나타냄을 알려준다.

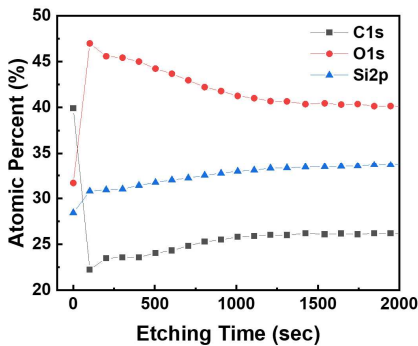


그림 3. PDMS 주름 구조 표면의 Ar 이온 에칭으로 인한 C1s, O1s, 그리고 Si2p 원소에 대한 XPS 깊이 프로파일링 분석
Fig. 3. XPS elemental analysis depth profile for C, O, and Si produced by Ar+ beam etching

그림 4는 Ar+ 이온 에칭 시간에 따른 PDMS 표면의 저해상도 XPS 조사 스펙트럼이다. PDMS의 화학식은 $(O-Si(CH_3)_2)_n$ 으로 표현되고, 따라서 XPS 스펙트럼을 살펴보면 주된 성분은 C, O, Si로 파악된다 [18]. Ar+ 이온 에칭 시간에 따라 각 성분의 피크값은 변하는 것을 관찰할 수 있다. C1s, O1s, 그리고 Si2p의 각 성분은 PDMS 표면을 구성하는 화학구성비를 나타내는데, 각 성분의 피크값의 변화는 PDMS 깊이에 따라 성분비가 달라지는 것을 나타낸다.

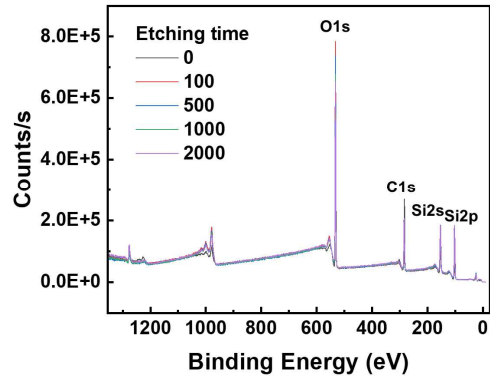


그림 4. Ar+ 이온 에칭 시간에 따른 PDMS 표면의 주름 구조에 대한 XPS 스펙트럼 조사

Fig. 4. XPS spectra survey of the wrinkled structure on the PDMS surface as a function of Ar+ ion etching time

그림 5는 Ar+ 이온의 에칭 시간에 따른 PDMS 표면의 주름 구조의 Si2p, O1s의 개별 XPS 스펙트럼을 보여준다. 측정된 모든 XPS 스펙트럼은 공기 중 오염 탄소 (C1s) - 284.8 eV 기준으로 결합에너지가 보정되었다. 에칭 시간이 0~100초 사이에서, Si2p의 피크는 101.3 eV에서 102.7 eV로 이동이 크게 나타났고, 이후 에칭 시간이 증가할수록 Si2p의 피크는 감소하는 것으로 나타났다. 에칭 시간이 0인 조건은 주름 구조를 갖는 PDMS의 표면의 성분을 나타내는 것으로, UVO 조사에 의해 조성비가 바뀐 상태를 의미한다. PDMS 표면의 화학적 특성은 SiO_x와 같은 실리카 층으로 변한 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 실리콘이 산소와 결합할 때 산화 정도에 따라 Si2p의 피크 위치의 이동이 일어난다. Si2p 피크 위치가 101.3 eV에서 101.9 eV로 위치할 때는 두 개의 산소에 결합된 실리콘 원자 (-Si-O-Si)로 간주되고, Si2p 피크 위치가 102.4 eV에서 102.8 eV에 위치할 때는 3개의 산소와 결합된 실리콘 원자 (-Si-OH-)로 여겨진다 [19]. Ar+ 에칭 시간이 100~2000초 사이, 즉, PDMS 층 내부에서는 Si2p의 피크의 이동은 없고, 피크값만 조금 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 유기 PDMS 층이 UV O에 의해 얇은 박막 형태의 무기 실리카 표면으로 변형되었음을 나타낸다 [20,21]. 이러한 결과는 그림 5

(b) O1s XPS 스펙트럼에서도 살펴볼 수 있다. 에칭 시간이 0인 PDMS 표면에서 PDMS 내부와 확연히 다른 화학구성비를 보였다. 이는 UVO로 인해 PDMS의 경질층과 연질층 사이의 충분한 화학적 변화를 나타내는 것이고, 이러한 결과는 PDMS의 주름 형성의 팽윤 메커니즘을 확인시켜 준다 [12,13].

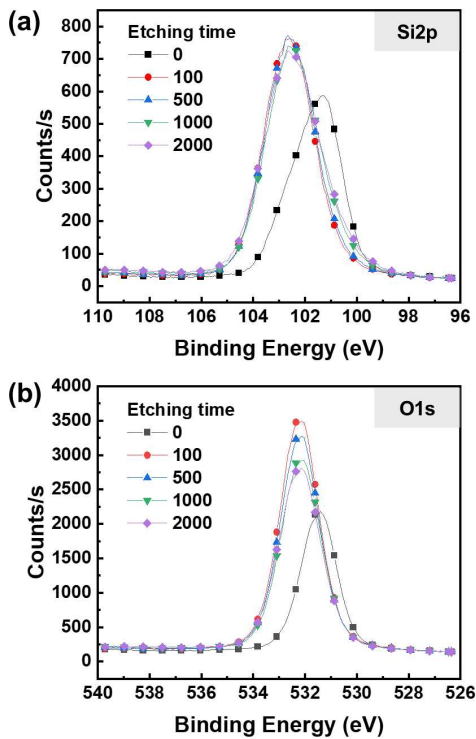


그림 5. Ar+ 이온 에칭 시간에 따른 PDMS 표면의 주름 구조의 (a) Si2p 및 (b) O1s의 XPS 스펙트럼
 Fig. 5. XPS spectra of (a) Si2p and (b) O1s of the wrinkled structure on the PDMS surface as a function of Ar+ ion etching time

5. 결론

결론적으로, 우리는 UVO 조사에 의한 PDMS 표면의 주름 구조 형성 메커니즘을 물리화학적 분석을 통해 확인할 수 있었다. SEM을 통해 UVO 조사에 의한 PDMS 표면의 주름 구조를 확인하였으며, 단면 분석을 통해 주름의 깊이는 10~12 μm 였고, 주름 간격은

15~20 μm 로 형성되어짐을 확인하였다. 그리고 XPS 깊이 프로파일링을 통해 PDMS 표면에 SiO_x의 실리콘 경질 표면이 만들어지는 것을 확인하였고, PDMS 층의 깊이가 깊어질수록 UVO 조사의 영향이 미치지 않아 유기 PDMS막 본연의 화학구성비를 나타내었다. 이러한 결과들을 통해, UVO 조사가 PDMS 층에 화학 조성을 깊이에 따라 변형시키는 것을 확인할 수 있었고, 본 연구 결과는 향후 UVO 조사 조건에 따라 주름 구조의 진폭과 주기를 조정하는데 기초 연구로 쓰일 수 있을 것이다.

REFERENCES

- [1] J. R. Windmiller, J. Wang, "Wearable electrochemical sensors and biosensors: A review", *Electroanalysis*, Vol. 25 (1) pp. 29-46, January, 2013.
- [2] Y. Cheng, K. Wang, H. Xu, T. Li, Q. Jin, D. Cui, "Recent developments in sensors for wearable device applications", *Anal. Bioanal. Chem.*, Vol. 413 (24) pp. 6037-6057, October, 2021.
- [3] X. Wang, L. Dong, H. Zhang, R. Yu, C. Pan, Z. L. Wang, "Recent progress in electronic skin", *Adv. Sci.*, Vol. 2 (10) 1500169, October, 2015.
- [4] J. A. Rogers, T. Someya, Y. Huang, "Materials and mechanics for stretchable electronics", *Science*, Vol. 327 (5973) pp. 1603-1607, March, 2010.
- [5] J. C. Yang, S. Lee, B. S. Ma, J. Kim, M. Song, S. Y. Kim, D. W. Kim, T.-S. Kim, S. Park, "Geometrically engineered rigid island array for stretchable electronics capable of withstanding various deformation modes", *Sci. Adv.* Vol. 8 (22), eabn3863, January, 2022.
- [6] S. Y. Xiao, L. F. Che, X. X. Li, Y. L. Wang, "A novel fabrication process of MEMS devices on polyimide flexible substrates", *Microelectron. Eng.*, Vol. 85 (2), pp. 452-457, February, 2008.
- [7] N. L. Vaklev, R. Müller, B. V. O. Muir, D. T. James, R. Pretot, P. Schaaf, J. Genoe, J.-S. Kim, J. H. G. Steinke, A. J. Campbell,

- "High-performance flexible bottom-gate organic field-effect transistors with gravure printed thin organic dielectric", *Adv. Mater. Interfaces*, Vol. 1 (3), 1300123, June, 2014.
- [8] L. Lamanna, F. Rizzi, F. Guido, L. Algieri, S. Marras, V. M. Mastronardi, A. Qualtieri, M. D. Vittorio, "Flexible and transparent aluminum nitride-based surface-acoustic-wave device on polymeric polyethylene naphthalate", *Adv. Electron. Mater.*, Vol. 5 (6), 1900095, June, 2019.
- [9] M. S. Oh, W. Choi, K. Lee, D. K. Hwang, S. Im, "Flexible high gain complementary inverter using n-ZnO and p-pentacene channels on polyethersulfone substrate", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 93 (3), 033510, July, 2008.
- [10] L. Sun, G. Qin, H. Huang, H. Zhou, N. Behdad, W. Zhou, Z. Ma, "Flexible high-frequency microwave inductors and capacitors integrated on a polyethylene terephthalate substrate", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 96 (1), 013509, January, 2010.
- [11] T. Chen, Y. Xie, Z. Wang, J. Lou, D. Liu, R. Xu, Z. Cui, S. Li, M. Panahi-Sarmad, X. Xiao, "Recent advances of flexible strain sensors based on conductive fillers and thermoplastic polyurethane matrixes", *ACS Appl. Polym. Mater.*, Vol. 3 (11), pp. 5317-5338, November, 2021.
- [12] H.-C. Jeong, H.-G. Park, J. H. Lee, Y. H. Jung, S. B. Jang, D.-S. Seo, "Homogeneous self-aligned liquid crystals on wrinkled-wall poly(dimethylsiloxane) via localised ion-beam irradiation", *Sci. Rep.* Vol. 5, 8641, March, 2015.
- [13] H.-G. Park, H.-C. Jeong, Y. H. Jung, D.-S. Seo, "Control of the wrinkle structure on surface-reformed poly(dimethylsiloxane) via ion-beam bombardment", *Sci. Rep.* Vol. 5, 12356, July, 2015.
- [14] J.-H. Hwang, J.-S. Hong, C.-W. Oh, M.-J. Joe, H.-C. Jeong, H.-G. Park, "Soft imprint lithography for liquid crystal alignment using a wrinkled UVO-treated PDMS transferring method", *J. Mol. Liq.*, Vol. 323 (1), 115150, February, 2021.
- [15] A. Schweikart, A. Fery, "Controlled wrinkling as a novel method for the fabrication of patterned surfaces", *Microchim. Acta.*, Vol. 165 (3-4), pp. 249-263, June, 2009.
- [16] J. Rodriguez-Hernandez, "Wrinkled interfaces: taking advantage of surface instabilities to pattern polymer surfaces", *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 42, pp. 1-41, March, 2015.
- [17] A. Campo, A. Nogales, T. A. Ezquerro, J. Rodriguez-Hernandez, "Modification of poly(dimethylsiloxane) as a basis for surface wrinkle formation: Chemical and mechanical characterization", Vol. 98, pp. 327-335, August, 2016.
- [18] D. Fuard, T. Tzvetkova-Chevolleau, S. Decossas, P. Tracqui, P. Schiavone, "Optimization of poly-di-methyl-siloxane (PDMS) substrates for studying cellular adhesion and motility", *Microelectron. Eng.*, Vol. 85 (5-6), pp. 1289-1293, May-June, 2008.
- [19] S. I. Kim, H. W. Yoon, J. S. Yoon, J. H. Yun, H. W. Kim, C. J. Yun, "Reversible surface modification of polydimethylsiloxane film for stretchable display", *J. Soc. Inf. Disp.*, Vol. 28 (2), pp. 184-193, February, 2020.
- [20] T.-Y. Lin, T. T. Pfeiffer, P. B. Lillehoj, "Stability of UV/ozone-treated thermoplastics under different storage conditions for microfluidic analytical devices", *RSC Adv.*, Vol. 7 (59), pp. 37374-37379, July, 2017.
- [21] A. Campo, A. Nogales, T. A. Ezquerro, J. Rodríguez-Hernández, "Modification of poly(dimethylsiloxane) as a basis for surface wrinkle formation: Chemical and mechanical characterization", *Polymer*, Vol. 98, pp. 327-335, August, 2016.

저자약력

박 홍 규 (Hong-Gyu Park)

[중신회원]



- 2007년 8월: 연세대학교 전기전자공학부 (공학사)
- 2009년 8월: 연세대학교 전기전자공학부 (공학석사)
- 2015년 2월: 연세대학교 전기전자공학부 (공학박사)
- 2016년 3월 ~ 현재: 창원대학교 전자공학과 부교수

〈관심분야〉 액정응용소자, 박막증착 및 표면처리

박 승 엽 (Seung-Yub Park)

[정회원]



- 1981년 2월: 고려대학교 전기공학부 (공학사)
- 1984년 2월: 고려대학교 전기공학부 (공학석사)
- 1998년 2월: 고려대학교 전기공학부 (공학박사)
- 1988년 3월 ~ 현재: 창원대학교 전자공학과 교수

〈관심분야〉 자동제어, 디스플레이