

<2014 하계 POSTECH 환경연수프로그램>

PEGDA coating on si wafer, using SAM(Self-assembled Monolayers)

| | |
|--------|-----------------|
| 연구실 | 친환경 생체모사 재료 연구실 |
| 담당 교수님 | 황 동 수 교수님 |
| 학교 | 성균관대학교 |
| 학과 | 신소재공학과 |
| 이름 | 황 인 규 |

01 Introduction

1) SAM

SAM이란 Self-assembled monolayer의 약자로 주어진 substrate의 표면에 자발적으로 입혀지는, 규칙적으로 잘 정렬된 유기 분자막이다.

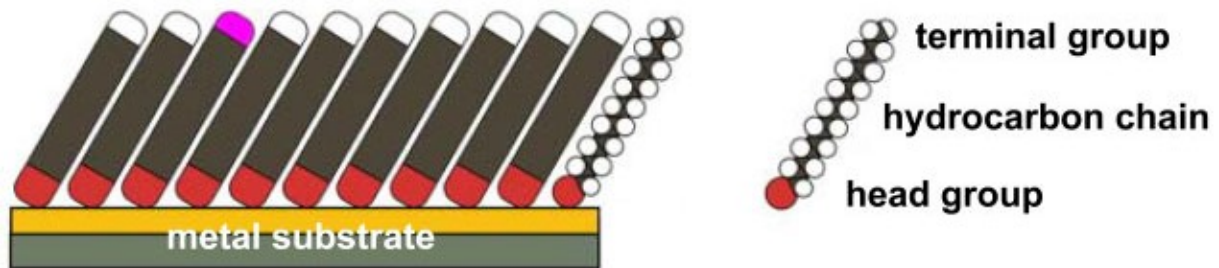


그림 1. 기판위에 형성된 SAM의 구조

SAMs의 제조에 이용되는 계면활성제 분자는 세 개의 부분으로 이루어져 있다. 먼저 기질과 결합하는 머리부분의 반응기(head group), 규칙적인 분자 막 형성을 가능하게 하는 몸통 부분의 긴 알칸 사슬, 그리고 분자 막의 기능을 좌우하는 꼬리 부분의 작용기(terminal group)로 나뉘어진다. 가장 간단한 작용기로는 알킬 그룹이 있으나 분자 막에 특수한 기능을 부여하기 위해 SH, NH₂, OH, COOH등 는 여러 가지 다른 그룹들이 이용되고 있다.

최근 20년 동안 다양한 종류의 SAMs가 개발되고 연구되어 왔는데 이들은 substrate과의 상확용에 따라 다음과 같이 나눌 수 있다. 기질과 이온 결합을 이루는 알칸산 (alkanoic acid)으로 만들어진 SAMs, charge-transfer complex를 형성하는 유기황 (organosulfur)으로 만들어진 SAMs, 그리고 순수한 공유결합을 이루는 유기규소 (organosilicon)로 만들어진 SAMs가 있다.

SAMs는 지금도 활발하게 연구되고 있는 Langmuir-Blodgett (LB)막과 함께 대표적인 유기 분자 박막이다. LB막은 여러 기구가 필요하고 튼튼한 막이 형성되기 어렵다. 그리고 분자 막과 기질 사이에는 이온 결합만이 존재하므로 튼튼한 분자 막이 형성되기는 어렵다. 이에 반하여 SAMs는 아무런 기구를 필요로 하지 않으며 기질의 표면과 막을 이루게 되는 분자들 사이에 직접적인 화학 결합이 있는 경우가 많아서 매우 튼튼한 분자막을 만들 수 있다. 그리고 기질의 모양이나 크기에 영향을 받지 않아 복잡한 모양의 기질 위에서도 제조가 가능하며 대면적화에도 용이하다. 따라서 SAMs는 LB보다 한 단계 발전한 유기 분자 박막이라고 할 수있다.

SAMs는 최근 수 십 년간 전세계적으로 많은 그룹들에 의해서 연구되어 왔고 지금은 더욱 더 많은 연구가 진행 중에 있는 매우 활발한 연구분야이다. 초기 연구는 주로 SAMs의 화합물 개발, 형성기구나 구조 그리고 열안전성 등 기초적인 연구에 집중되어 오다가 1990년대에 들어서보다 응용연구방향으로 발전해 나가고 있다. 그 대표적인 응용분야는 표면개질, 마찰학, 화학센서, 고해상도 전사법 (high resolution lithography), 금속의 산화 방지막 등으로 매우 광범위한 분야에 SAMs가 이용되고 있다.

2) Anti-fouling



그림 2. 선체 밑에 달라붙은 Founlings

바다 위에 있는 배 밑바닥에는 여러 해양생물과 해초들이 들러붙어 딱딱하게 굳어있는 모습을 종종 볼 수 있다. 이처럼 배의 바닥면에 붙어있는 유기물들을 fouling이라고 한다. 배의 선체에 파울링이 많이 존재할 경우 배의 성능을 떨어뜨리고 연료 요구량을 증가시킨다. 따라서 fouling들의 생성을 억제하고 수면아래의 배 외피부분을 보호하는 것이 필수적이다.

이러한 공정을 anti-fouling이라한다. 하지만 많은 Anti-fouling 코팅제들이 해양 생물체에게 독성이 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 nontoxic한 친환경적인 anti-fouling이 필요하다. 무독성의 Anti-fouling은 두 가지 방식으로 가능한데, hydrophobic한 물질을 이용한것과 hydrophilic한 물질을 이용한방식이다. Hydrophobic한 물질의 경우 마찰이 작고, 계면에너지가 작기에 미생물들이 달라붙지 못하게 되고, Hydrophilic한 경우는 hydration이 일어나기 때문에 단백질이 선체에 달라붙지 못하게 된다.

3) PEG(polyethylene glycol)

특히, 우리 실험에서 사용한 Anti-fouling 물질은 PEG(polyethylene glycol)이다. PEG는 hydrophilic한 고분자로서 단백질에 대한 anti-fouling 효과가 크다. 또한 혈액 접촉물질의 biocompatibility도 증가 시켜서 drug delivery의 역할도 할 수 있다.

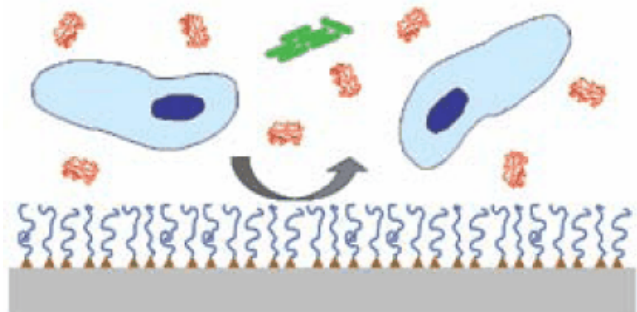


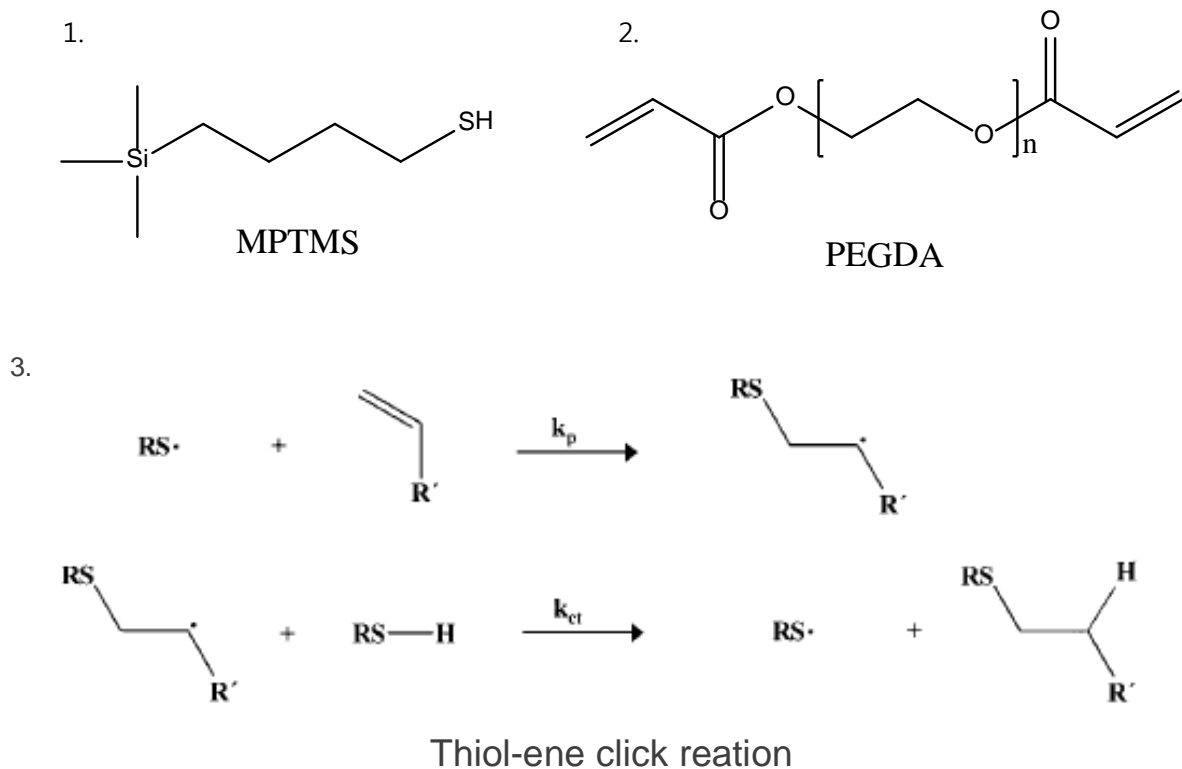
그림 3. PEG에 의한 Antifouling 효과

PEG의 anti-fouling에 영향을 미치는 인자는 hydrophilicity뿐만 아니라 Steric hinderance effect, chain length, grafting density, Chain conformation등이 있다.

02 Strategy & Purpose

이번 실험에서는 substrate에 SAM을 이용하여 Anti-fouling효과가 있는 PEG(Polyethylene glycol)을 간단하게 코팅하는 방법을 시도했다. 이때 사용한 substrate, SAM, PEG는 각각 Si wafer, MPTMS¹(3-Mercapto propyl trimethyl silicon), PEGDA²(poly ethylene diacrylate) 이다.

대략적인 procedure는 매우 간단하다. Si Substrate위에 MPTMS를 이용해서 SAM을 형성시킨다. 그 위에 PEGDA를 Coating한다. 이때 MPTMS의 -SH기와 PEGDA의 양 끝 단의 이중결합이 아주 손쉽게 반응하면서 coating이 진행될 것이라고 예상했다. (by click reaction³) 그리고 **IR**, **AFM**, **Contact Angle**, **Cell Test**를 통해 특성을 분석 및 평가해보았다.



이번 실험의 평가 항목은 다음과 같다,

- ① Si wafer위에 MPTMS가 잘 붙었는가??
- ② 그 위에 PEGDA가 고르게 잘 붙었는가??
- ③ Antifouling효과가 잘 나타나는가??

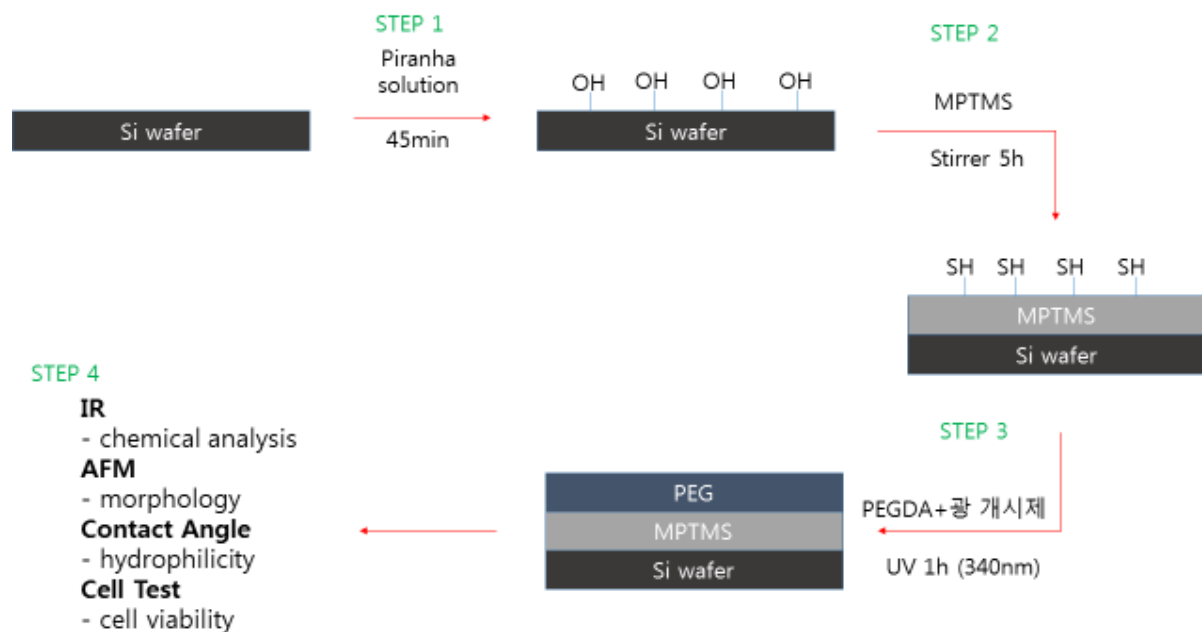
03 Experiment

Material

Si Wafer, MPTMS(3-Mercapto propyl trimethyl silicon), PEG DA(Poly ethylene glycol diacrylate), Irgacure184(광개시제)

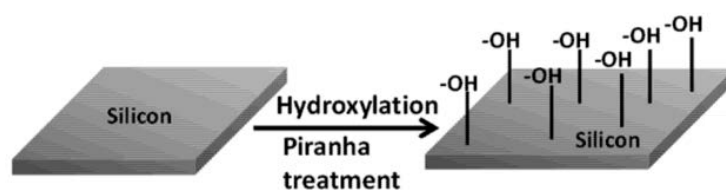
IR/AFM/Contact Angle/Cell Test

Procedure



STEP 1 - Si wafer 준비

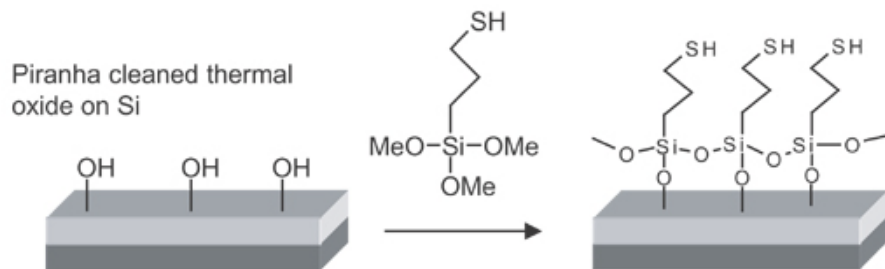
- 1) 비커에 황산, 과산화수소 3:1로 넣고 잘 섞어준다. 80ml (piranha solution)
- 2) Si wafer 10개를 piranha solution에 45min동안 담근 후, 꺼내에 DW에 씻어낸다.
(표면의 유기물과 큰 먼지들을 제거하고, 표면을 -OH기를 형성시켜주기 위해서)



- 3) 비커에 DW와 Si wafer를 넣고, Sonicator에 20min 동안 처리한다. (표면의 불순물 제거)
- 4) 그 후 si wafer를 꺼내어 건조시킨다.

STEP 2 - MPTMS coating하기 (SAM)

- 1) 에탄올:물(5:1) 100ml + MPTMS 5mM의 용액에 Si wafer를 집어넣은 후 stirrer로 5시간동안 섞어준다. (Si위에 MPTMS가 잘 달라붙도록)
- 2) 그 후 Butanol에 넣어 sonicator로 2분동안 cleaning. (잔여물 제거)



STEP 3 - MPTMS coating하기 (SAM)

- 1) Butanol에 PEGDA와 Irgacure184(광개시제)를 5%씩 섞고 40초 동안 spincoating!
- 2) 340nm의 UV를 1h동안 쬐어준다. (PEGDA가 달라 붙도록!)
- 3) 그 후 sonicator로 cleaning. (위에 반응 안한 물질을 제거하기 위해서)

STEP 4 – 분석하기

- 1) IR(Infrared Spectroscopy)

- 원자의 진동운동(vibration)방식은 크게 두 가지이다. 원자 사이 결합길이가 길어졌다 짧아졌다 하는 Stretching vibration과 원자들 사이의 결합각이 변하는 Bending방식이다. IR은 화합물에 적외선을 쬐어 그 분자의 공유 결합이 낮은 진동 에너지(vibration Energy)준위에서 높은 진동 에너지 준위로의 전이를 관찰한다. 서로 다른 작용기들은 결합 길이가 다르므로, 작용기마다 특정한 스펙트럼이 얻어지고, 이를 통하여 특정한 반응 여부를 확인 할 수 있다.

이번 실험에서는, MPTMS에 있는 Thiol기(-SH)와 PEGDA의(C=O) peak을 통해 MPTMS와 PEG가 잘 붙었는 지 확인 할 수 있다.

- 2) AFM(Atomic Force Microscopy)

- AFM은 표본의 표면을 캔틸레버 라고 불리는 작은 막대가 scan을 하면, 이 때 Cantilever 끝에 붙어있는 탐침(tip)이 시료 표면에 접근하여 탐침 끝의 원자와 시료표면의 원자 사이에 서로의 간

격에 따라 끌어당기거나(인력, 반데르발스 힘) 밀치는 힘(척력, 쿨롱 힘)이 작용하게 되고, 이 힘에 의해 캔틸레버가 아래 위로 휘어지게 되며, 이 휘는 정도를 측정하여 영상을 만들어서 원자단위의 morphology를 파악하게 할 수 있게 된다.

여기서는 Si, MPTMS, PEG의 표면의 morphology 각각 확인 하여 roughness를 비교하고 고르게 코팅되었는지 확인해보기 위해 사용하였다.

3) Contact Angle

물을 1μL 떨어뜨렸 때, 표면의 hydrophilicity에 따라 Contact Angle이 달라진다. 표면이 Hydrophilic하면 물이 표면에 거의 맞게 퍼질 것이고, Hydrophobic하다면 물이 서로 뭉쳐서 송골송골 맺히게 될 것이다.

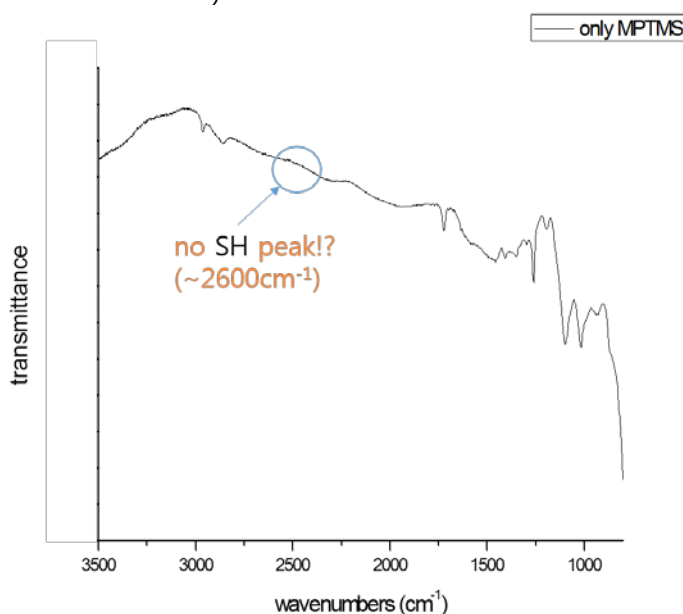
Step1, Step2, Step3의 contact Angle을 측정함으로써 MPTMS, PEG의 coating이 제대로 되었는지 확인해 볼 수 있다.

4) Cell Test

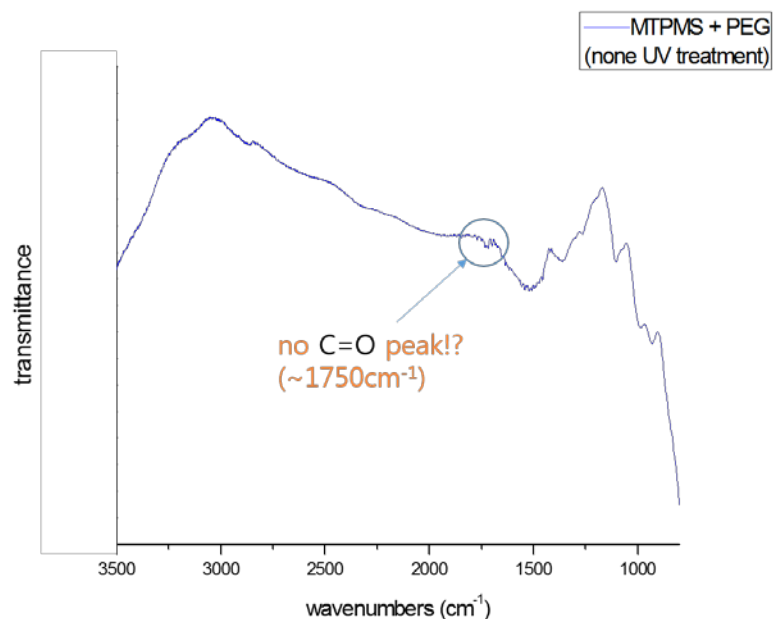
Cell Test는 PEGDA의 Antifouling 특성을 이용한 실험이다. 『①Polystyrene용기, ②bare Si wafer, ③MPTMS + Si, ④PEG + MPTMS + Si』의 총4개의 물질에 각각 3일동안 초기에 15000마리의 MC3T3(쥐의 조골세포)를 키워서 Cell이 얼마나 증식 하는지 여부를 통해서 각 STEP이 잘 진행 되었는지 여부를 파악한다.

04 Analysis

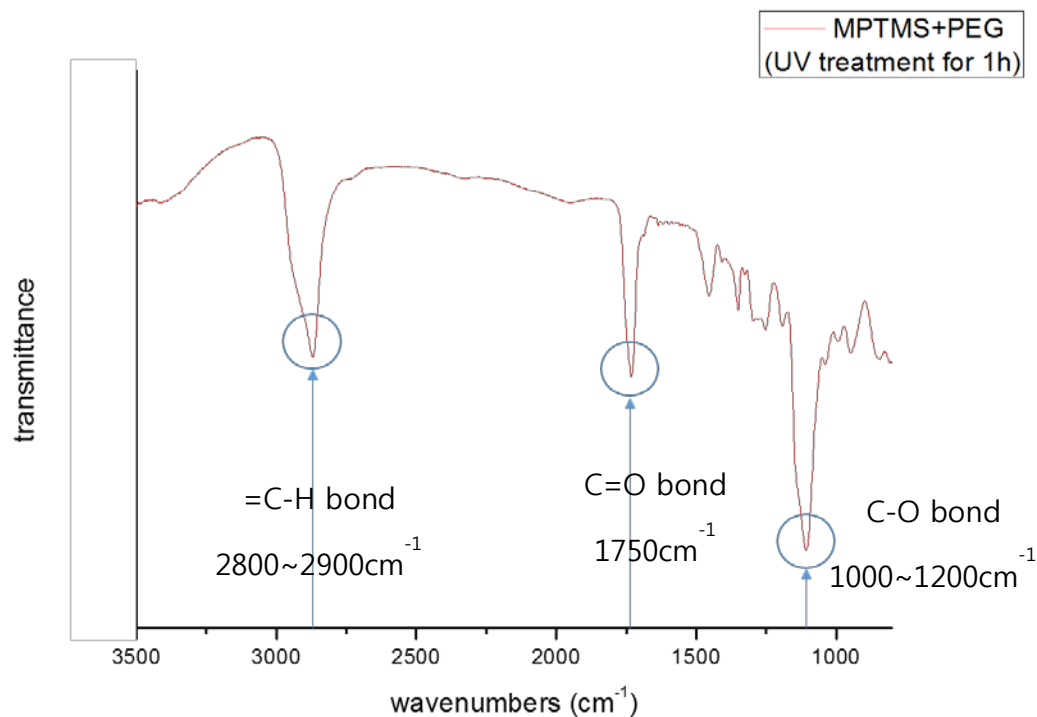
1) IR



그래프 1. MPTMS (step2)



그래프 2. MPTMS+PEG(UV처리 안함)



그래프 3. MPTMS+PEG(UV 1시간 처리) **step3**

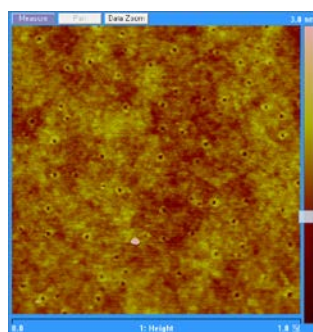
IR 을 이용해서 STEP2, STEP3 에서 MPTMS 와 PEGDA 가 각각 잘 coating 되었는지 여부를 확인 하고, UV treatment 의 효과에 대해서 알아보고자 했다.

- 그래프 1 은 Step2 의 IR data 이다. si 위에 MPTMS 가 제대로 올라갔다면, -SH(Thiol) Peak 이 2600cm^{-1} 근처에서 나타날 것이라고 예상했다. 그러나, -SH Peak 은 찾아볼 수 없었다.

- 그래프 3 은 Step3 의 IR data 이다. C=O bond 에 의한 peak 이 1750 이 나타난 것을 볼 수 있는데, 따라서 PEG 가 coating 되었음을 알 수 있고, step2 또한 제대로 진행되어야 가능한 일이었다. STEP2 에서 MPTMS 의 -SH peak 이 나타나지 않은 이유는 아마도 MPTMS 의 두께가 너무작아 peak 이 안 나타난 것이라 추측했다.

- 그리고 uv 처리를 하지 않은 그래프 2 에서는 C=O bond peak 을 비롯한 다른 peak 들이 나타나 지 않았다. 즉 PEGDA 를 coating 할 때 UV 에 의한 Radical 반응이 필요하다는 것을 알 수 있다.

2) AFM



Si wafer
Roughness: 1.53nm
z-axis : 3nm
 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$

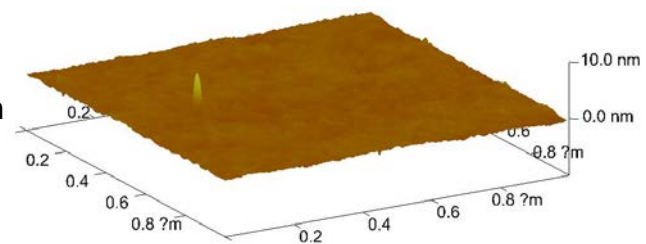
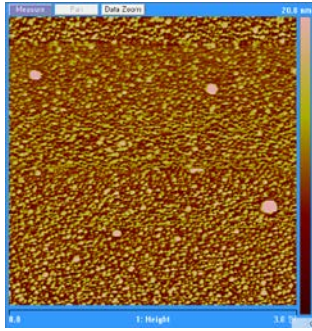


그림 4. **STEP1** AFM image



MPTMS only
 Roughness : 3.25nm
 z-axis : 20nm
 3 μ m x 3 μ m

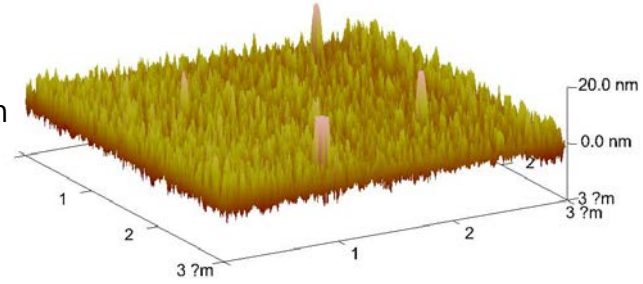
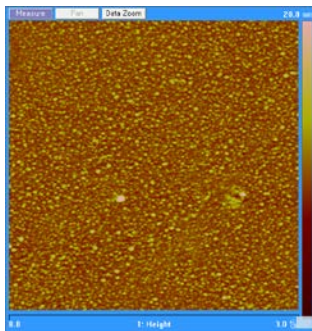


그림 5. STEP2 AFM image



PEGDA
 Roughness : 1.30nm
 z-axis : 20nm
 3 μ m x 3 μ m

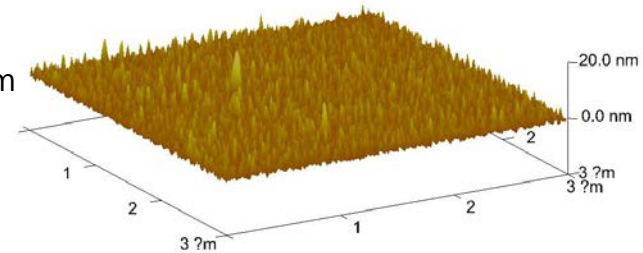


그림 6. STEP3 AFM image

-AFM측정 결과 step2 step3 모두 Rounghness가 수 nm scale로 매우 clear함을 알 수 있다. 특히 PEGDA의 경우 오히려 MPTMS 때보다 오히려 매끄러운 표면을 보여주는 것은 예상 밖이었다. PEDGA의e의 양끝단이 MPTMS의 -SH기에 각각 하나씩 붙어서 매끄럽게 되지 않을까 예상했다.

3) Contact Angle

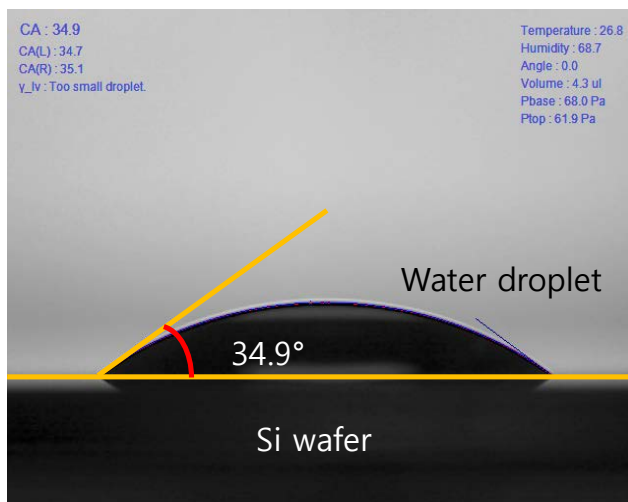


그림 7. STEP1의 contact angle

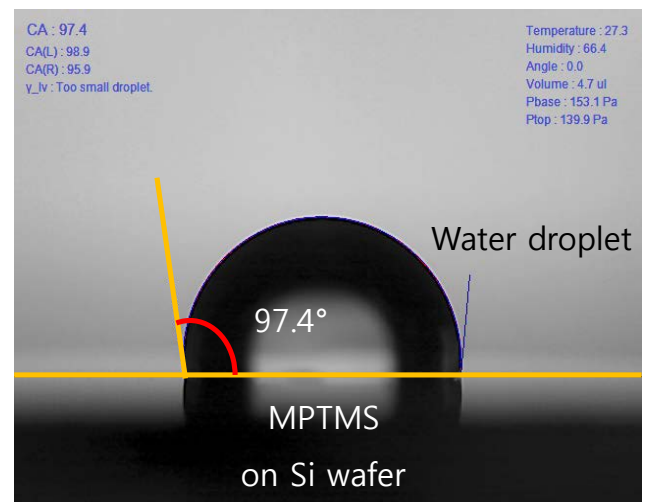


그림 8. STEP2의 contact angle

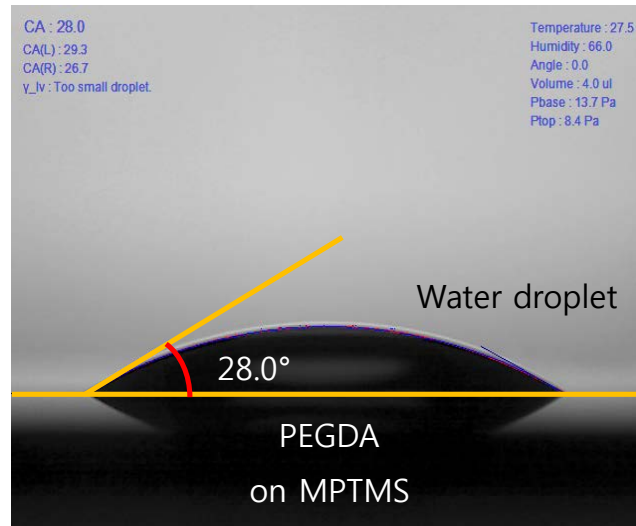
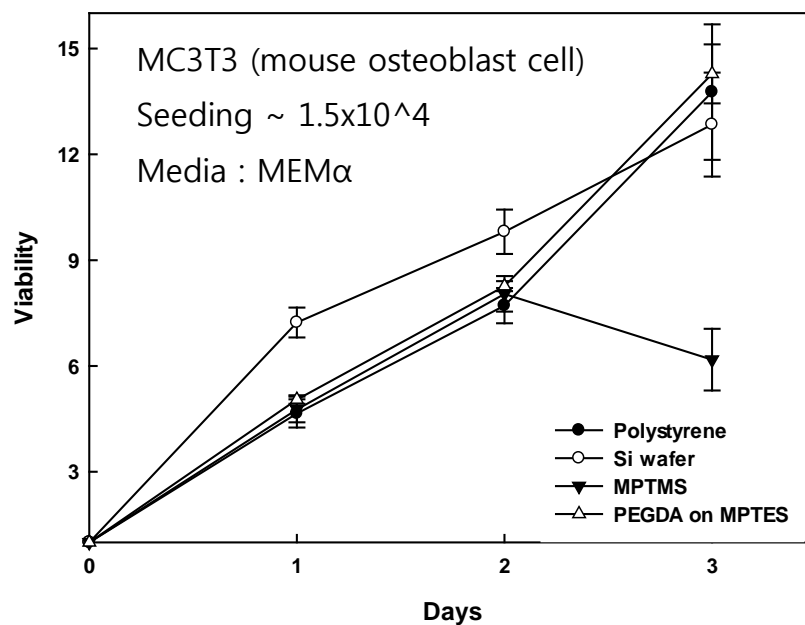


그림 9. STEP3의 contact angle

-Si와 hydrophilic하기에 낮은 물이 표면에 잘 달라붙었고(그림7), MPTMS의 경우 Thiol기에 의해서 hydrophobic하므로 물방울이 서로 뭉치며 높은 contact angle을 나타냈다(그림8).

-PEDGA경우는 si보다 hydrophilic하므로 더 낮은 contact angle을 보여주었다(그림9). 하지만 우리의 원래 예상으로는 PEDGA는 0°에 가까운 각도를 나타내야 했다. discussion결과 우리가 사용한 PEDGA의 분자량이 700정도로 작은 PEDGA를 사용했기에 예상보다 덜 hydrophilic해진 것으로 생각된다. (보통 MW2000이상 사용...)

4) Cell Test



그래프 1. cell viability test

예상대로라면 STEP3에서는 PEG가 붙었기 때문에 Antifouling 효과에 의해 Cell의 단백질이 잘 달라붙지 못하게 되고, Cell이 잘 자라지 못할 것이다.

-PS 용기와 none-coating된 si wafer에서 Cell은 잘 자라는 것을 볼 수 있다. 그런데 PEGDA가 coating된 wafer는 PS과 거의 비슷한 수준으로 자랐다. 즉 Antifouling을 하지 못하였다.

-MPTMS만 coating된 Si wafer의 경우 3일째 Thiol기의 독성 때문에 cell이 죽기 시작했다.

05 Conclusion

MPTMS라는 SAM을 이용하여 Si위에 Antifouling 물질은 PEGDA를 coating하는 실험을 해보았다. STEP별로 IR, AFM, Contact angle, Cell Test를 통해 각 물질이 잘 붙었는 등 여러 가지를 평가해보았다.

① Si wafer위에 MPTMS가 잘 붙었는가??

-step2의 IR결과값에서 SH기를 찾아볼 수 없었지만, step3의 결과값에서 PEGDA의 C=O peak이 나타났다, MPTMS가 붙었다고 판단된다. Contact angle도 매우 hydrophobic하고 또한 Cell Test에서 step2에 올린 cell이 3일째 감소하는 것은 MPTMS의 SH기에 독성의 의한 것이다. AFM image에서 보듯이 MPTMS가 고르게 잘 붙었다,.

② 그 위에 PEGDA가 고르게 잘 붙었는가??

-일단 IR peak로 말미암아 PEGDA가 coating되었음을 알 수 있다. 또한 AFM image를 통해서 PEGDA가 아주 매끄럽게 coating되었음을 볼 수 있다.

③ Antifouling 효과가 잘 나타나는가??

-Cell Test결과 PEGDA에 의한 Anti-fouling 효과가 거의 없었다.(그냥 polystyrene에서 자라는 것과 비슷) 또한 Contact Angle이 예상한 수준(0°)보다 덜 hydrophilic했다. 이러한 원인은 PEGDA의 분자량 때문일 것이다. 보통 2000이상의 MW이지만, 우리가 사용한 PEGDA는 MW700이었다.

PEG의 anti-fouling 효과는 chain의 length가 길어질수록 강력하다. 긴 chain의 PEG는 brush처럼 단백질의 흡착을 방해한다. 이러한 결과를 토대로 Self-assembled monolayer와 분자량이 더 큰 PEGDA를 사용 하면 친환경적이고 효과적인 anti-fouling을 해줄 수 있을 것으로 생각된다.

06 Reference

- S.E.Bae, K.D.Park and D.K. Han. " Surface characteristics and Selective Albumin Adsorption of Si wafer chemisorbed with C18-PEG", Biomaterials Research, 12(4) 167~173(2008)
- Muquan Yang, Jun Mao, Wei Nie, Zhixin Dong, Dapeng Wang, Ziliang Zhao and Xiangling Ji, "Facile Synthesis and Responsive Behavior of PDMS-b-PEG Diblock Copolymer Brushes via Photoinitiated "Thiol-ene" Click Reaction Muquan", Polymer Chemistry, 50 2075~2083(2012)
- Jae-Hyung Parka, Yong-Geun Leeb and Seong-Geun Oh. "Easy synthesis of highly monodispersed silica@M (M = Ag, Au, Pd, Pt) particles using thiol compounds as a connecting agent", Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 12, No. 4, 456~461 (2011)
- 지영식 · 강성민 · 최인성, "자기조립단분자막을 이용한 표면처리 기술", Polymer Science and Technology Vol. 17, No. 2, 172~181 (2006)