

УДК 532.64; 531.748

© М. М. Игнатчик, Я. С. Посмитная, А. А. Евстрапов

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ СМАЧИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА И КАНАЛА МИКРОФЛЮИДНОГО ЧИПА ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ПЛАЗМОЙ В СРЕДЕ КИСЛОРОДА

Распространенной технологией формирования микроструктур при изготовлении микрофлюидных чипов является метод "мягкой" литографии в полидиметилсилоксане. Для некоторых приложений этот материал должен быть впоследствии обработан физико-химическими или химическими методами с целью придания требуемых свойств, в частности — гидрофильных. При этом важной задачей является сохранение стабильности полученных свойств во времени и/или обеспечение возможности восстановления этих свойств. В статье приведены результаты исследований изменения свойств смачивания каналов микрофлюидного чипа и пластин из полидиметилсилоксана от времени хранения после плазменной обработки. Повторная обработка микрофлюидного чипа в кислородной плазме приводит к восстановлению гидрофильных свойств в каналах. Определение угла смачивания непосредственно в канале микрочипа позволяет оценивать эффективность обработки или модификации внутренней рабочей поверхности.

Кл. сл.: микрофлюидный чип, угол смачивания, плазменная обработка, полидиметилсилоксан

ВВЕДЕНИЕ

Полидиметилсилоксан (ПДМС) — один из широко используемых полимерных материалов, применяемых в исследовательских лабораториях для оперативного прототипирования микрофлюидных чипов (МФЧ). Популярность данного материала объясняется рядом его полезных свойств, таких как оптическая прозрачность в широком спектральном диапазоне (что позволяет применять оптические методы детектирования), биоустойчивость, возможность быстрого получения отпечатков с микроструктурами, доступность технологий изготовления. В то же время одними из основных недостатков ПДМС являются гидрофобность поверхности и нестабильность полученных после модификации или обработки поверхности свойств во времени. В ряде случаев к недостаткам относят водо- и газопроницаемость материала из-за пористой структуры полимера [1, 2].

Важной задачей при создании микрофлюидных устройств является изменение свойств смачивания. Для получения гидрофильной поверхности применяются физико-химические (плазменная и УФ-обработка) и химические (ковалентные полимерные покрытия, самоорганизующиеся слои, силанизация и др.) методы, а также их сочетания [3]. Распространенным методом придания гидрофильных свойств поверхности является плазменная обработка (в среде кислорода, аргона

и др. газов), т. к. не требует использования дорогостоящих реагентов и больших временных затрат. Плазменная обработка в среде кислорода также применяется для герметизации микрочипов — создания неразъемного соединения канализированной и защитной пластин. Гидрофобность ПДМС зависит в том числе от метильных групп ($\text{Si}-\text{CH}_3$) на поверхности, которые в процессе обработки плазмой в среде кислорода замещаются силанольными группами ($\text{Si}-\text{OH}$). Полученные таким способом гидрофильные свойства сохраняются непродолжительное время и, по данным авторов [4], изменяются в течение нескольких дней. В работе [5] предложен простой способ сохранения приобретенных свойств — заполнение рабочих объемов МФЧ водой после плазменной обработки, и показано, что с использованием данной методики значения углов смачивания после 7 дней хранения составляют 60° .

Целью работы являлось исследование возможности восстановления гидрофильных свойств поверхности каналов методом плазменной обработки после длительного хранения готового МФЧ при нормальных условиях. Задачами работы являлись: изучение изменения свойств смачивания рабочих поверхностей каналов микрочипа во времени и сопоставление динамики изменения свойств смачивания на открытой поверхности и в канале МФЧ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

При исследованиях использовался МФЧ с двумя каналами шириной ≈ 110 мкм и глубиной ≈ 44 мкм. Отпечатки структур мастер-формы (кремний-фоторезист SU-8 (MicroChem Corp., США)) формировались в ПДМС Sylgard® 184 (DowCorning Corp., США) с соотношением компонентов 10:1 (основа : отвердитель) по традиционной технологии [6]. Полученная с матрицы реплика после плазменной обработки в среде кислорода герметично соединялась со стеклянной пластиной (GerhardMenzel GmbH, Германия) или пластиной из ПДМС.

Обработка поверхностей реплик и защитных пластин (стеклянных и из ПДМС), а также обработка внутренней поверхности микроканала готового чипа осуществлялись высокочастотной плазмой в среде кислорода при низком давлении (13.56 МГц, 1 мбар) на установке Diener (Zepto, Германия). По результатам экспериментов для обработки открытой поверхности ПДМС было выбрано время 1.5 мин для изменения свойств смачивания и герметизации чипа. При обработке внутренних поверхностей готовых МФЧ время воздействия плазмой было увеличено до 6 мин, что позволило восстановить гидрофильные свойства в каналах после длительного срока хранения.

Для определения свойств смачивания на открытой поверхности материала использовался метод лежащей капли. На поверхность изучаемой пластины помещались 4–8 капель дистиллированной воды объемом 20 мкл, изображения которых фиксировались с помощью экспериментальной установки на основе микроскопа Prima Expert (ОАО "ЛОМО", Россия) и анализировались в программе ImageJ с помощью плагина LB-ADSA [7]. Таким способом измерялся статический краевой угол θ_s .

Определение качества обработки поверхности каналов готового МФЧ существенно отличается от подобной задачи для образцов пластин и пленок ПДМС и является более трудоемким. Для оценки свойств смачивания поверхностей каналов готовых МФЧ на микроскопе TCS SL (Leica, Германия) в режиме регистрации оптических изображений были получены изображения мениска жидкости в канале чипа. С помощью шприцевого насоса дистиллированная вода прокачивалась по каналам со скоростью 0.1 мкл/мин, а ее движение фиксировалось камерой Pike F421B (Allied Vision, США). По изображениям мениска жидкости проводился расчет угла смачивания θ_d [1]

$$\theta_d = \frac{180}{\pi} \arccos\left(\pm \frac{W}{2R}\right), \quad (1)$$

где знак минус соответствует гидрофобной поверхности (рис. 1, а), а плюс — гидрофильной (рис. 1, б), W — ширина канала, R — радиус окружности, построенной по границе раздела воздух/вода.

Такой подход является несколько упрощенным, во-первых, потому что предполагается сферичность поверхности мениска, а во-вторых, потому что оценивается величина динамического краевого угла, поскольку происходит движение мениска под действием капиллярных сил и давления, создаваемого насосом. Однако из-за малости капиллярных чисел в первом приближении можно предположить равенство значений динамического и статического краевых углов.

Регистрация угла смачивания на поверхности полимера и мениска в канале проводилась в день обработки, а также через 1, 2, 7 и 14 дней.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для отвержденного ПДМС без какой-либо обработки угол смачивания водой составляет $107 \pm 1^\circ$.

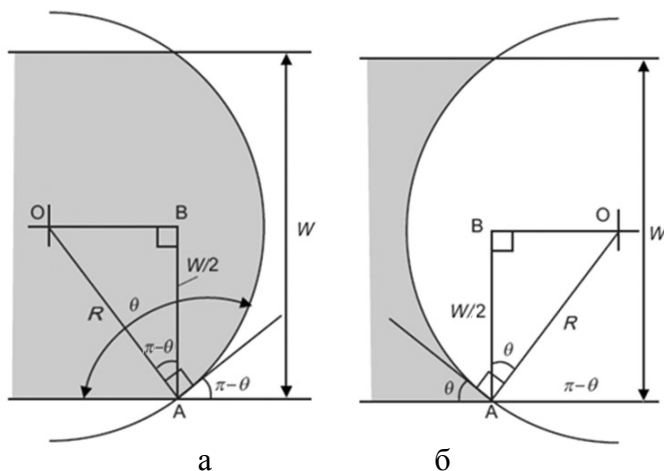


Рис. 1. Геометрия мениска на границе раздела вода/воздух (серая область соответствует жидкости). а — гидрофобная поверхность ($\theta > 90^\circ$), б — гидрофильная поверхность ($\theta < 90^\circ$)

Сразу после обработки образца полимера плазмой в среде кислорода наблюдается значительное улучшение свойств смачивания, после чего происходит постепенное частичное восстановление исходных свойств (рис. 2). Это, по-видимому, объясняется: а) диффузией непрореагировавших низкомолекулярных олигомеров к поверхности материала и б) взаимодействием активных групп на поверхности с окружающей средой [4]. Причем взаимодействие с окружающей средой определяет динамику быстрого восстановления свойств непосредственно после обработки, а более медленные диффузионные процессы — длительность всего процесса. Это в некоторой степени подтверждается тем, что полученная экспериментальная зависимость θ в интервале от 1 до 14 дней может быть хорошо (коэффициент корреляции 0.999) аппроксимирована функцией вида (2) (рис. 2)

$$\Theta_s(t) = a - b \times \ln(t + c), \quad (2)$$

где a , b , c — соответствующие эмпирические коэффициенты, а t — время после обработки материала (дней).

Исходные значения углов смачивания, рассчитанные по формуле (1), для каналов МФЧ из материалов стекло—ПДМС и ПДМС—ПДМС без предварительной обработки составляют $126 \pm 4^\circ$ и $130 \pm 2^\circ$ соответственно. Такое отличие значений углов в канале от данных для открытой поверхности ПДМС (107°) может быть обусловлено: влиянием гидрофильной поверхности стекла на профиль мениска и геометрией каналов, а именно особенностью формирования мениска в углах канала.

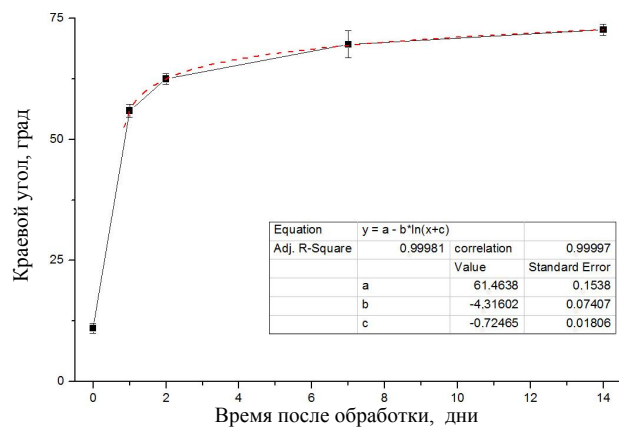


Рис. 2. Изменение величины угла смачивания на открытой поверхности пластины из ПДМС после плазменной обработки в среде кислорода (1.5 мин)

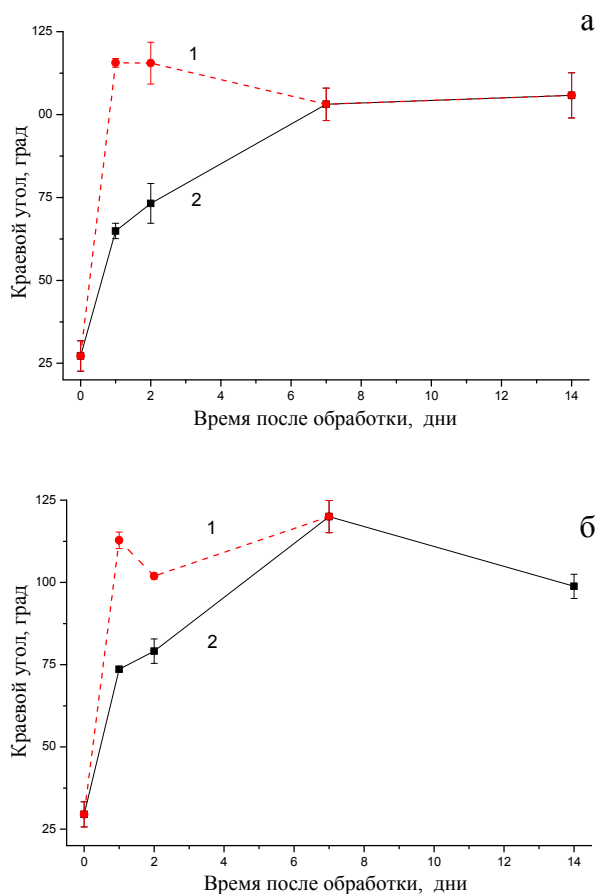


Рис. 3. Изменение величины угла смачивания в каналах в зависимости от времени хранения для МФЧ. а — (ПДМС—стекло); б — (ПДМС—ПДМС). 1, 2 — группы измерений (см. в тексте)

Обработка кислородной плазмой готового МФЧ приводит к уменьшению угла смачивания в каналах до $27 \pm 5^\circ$ (стекло—ПДМС) и $30 \pm 4^\circ$ (ПДМС—ПДМС). Очевидно, что эффективность плазменной обработки внутренних каналов микрочипа ниже, чем открытой поверхности. При хранении МФЧ при обычных условиях в воздушной среде наблюдается увеличение угла смачивания и частичное восстановление гидрофобных свойств (рис. 3).

Следует отметить, что приобретенные свойства поверхности после плазменной обработки нестабильны в течение первых нескольких дней, так что даже каналы одного МФЧ могут обладать различными свойствами (один канал — гидрофобными, другой — гидрофильными). Поэтому результаты измерений были разделены на две группы (№ 1 и № 2) (рис. 3). Однако у всех образцов наблюдается тенденция к стабилизации приобретенных свойств через 6–7 дней после обработки.

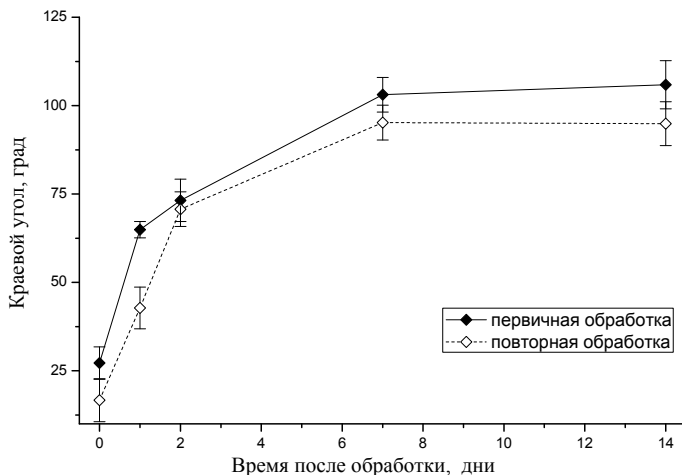


Рис. 4. Изменение величины угла смачивания в канале МФЧ (ПДМС—стекло) после повторной плазменной обработки

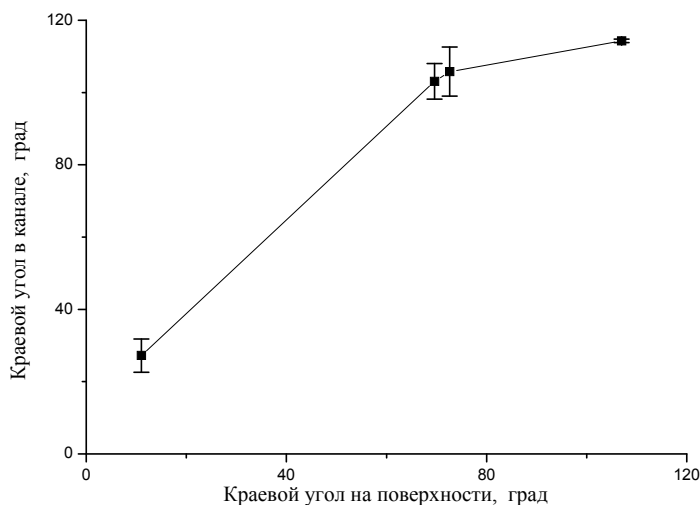


Рис. 5. Зависимость угла смачивания в канале МФЧ и краевого угла на поверхности ПДМС

Поэтому для обеспечения воспроизводимости результатов исследований на МФЧ следует использовать чипы либо сразу же после обработки, либо применять дополнительные методы модификации, либо использовать чипы по истечении 7 дней после их изготовления. Одним из наиболее простых методов восстановления исходных свойств является термическая обработка МФЧ при температуре 80 °С не менее 4 ч.

Повторная обработка в кислородной плазме готовых МФЧ после длительного их хранения на воздухе приводит к восстановлению гидрофильных свойств каналов (на рис. 4 приведена зависимость для группы измерений № 2). При последующем хранении при нормальных условиях угол смачивания имеет несколько меньшую вели-

чину, чем после первичной обработки. Это, по-видимому, обусловлено тем, что часть активных групп, сформированных на поверхности после первичной обработки, сохраняется. Полученные зависимости также достаточно хорошо могут быть аппроксимированы функцией вида (2), что свидетельствует о сходных процессах восстановления свойств на открытой поверхности и в замкнутом объеме.

Хотя авторы статей (например, [2]) утверждают, что для увеличения продолжительности сохранения гидрофильных свойств микрочипы должны храниться в водной среде, но наши эксперименты показали, что заполнение только каналов МФЧ водой не дает ощутимого результата, поскольку из-за пористой структуры ПДМС проис-

ходит поглощение и испарение жидкости, а поверхность канала становится гидрофобной. Полное погружение МФЧ в водную среду во многих случаях является неудобным условием для хранения. Поэтому восстановление гидрофильных свойств МФЧ при повторной обработке в кислородной плазме является хорошей альтернативой регенерации чипов после длительного хранения.

Построение зависимости краевого угла на поверхности образца и краевого угла в канале, вычисленного по изображению мениска, осуществлялось по значениям углов смачивания образцов без предварительной обработки, сразу после модификации, а также через одну и две недели после воздействия кислородной плазмой (рис. 5). Полученная зависимость имеет явно нелинейный монотонно возрастающий характер. По изображению мениска жидкости в канале МФЧ можно определить значения углов смачивания и оценить качество обработки внутренней поверхности микрочипа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально подтверждено, что при хранении устройств из ПДМС при обычных условиях в воздушной среде свойства обработанного полимера становятся стабильными через 6–7 дней. Причем в разных каналах одного и того же МФЧ наблюдается разная динамика потери приобретенных обработкой свойств.

Повторная обработка плазмой низкого давления в среде кислорода позволяет восстановить гидрофильные свойства после длительного хранения МФЧ. При этом величина краевого угла несколько ниже, чем при первичной обработке.

Величина краевого угла может быть вычислена по изображению мениска жидкости в канале. Поскольку величина краевого угла в канале связана с геометрией и размерами канала, а также с особенностями конструкции микрочипа (рабочая поверхность из одного материала или из разных), то такой подход является эффективным и позволяет оценить качество локальной модификации канала. Это является существенным для вариантов капельной микрофлюидики, особенно в том случае, когда близко расположенные микроканалы должны обладать разными свойствами смачивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tan S.H., Nguyen N.-T., Chua Y.C., Kang T.G.* Oxygen plasma treatment for reducing hydrophobicity of a sealed polydimethylsiloxane microchannel // *Biomicrofluidics*. 2010. Vol. 4, no. 3. 032204. Doi: 10.1063/1.3473720.
2. *Hemmila S., Cauich-Rodriguez J.V., Kreutzer J. et al.* Rapid, simple, and cost-effective treatments to achieve long-term hydrophilic PDMS surfaces // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258, no. 24. P. 9864–9875. Doi: 10.1016/j.apsusc.2012.06.044.
3. *Prakash S., Karcaor M.B., Banerjee S.* Surface modification in microsystems and nanosystems // *Surface Science Report*. 2009. Vol. 64, no. 7. P. 233–254. Doi: 10.1016/j.surfrep.2009.05.001.
4. *Bhattacharya S., Datta A., Berg J.M. et al.* Studies on surface wettability of poly(dimethyl) siloxane (PDMS) and glass under oxygen-plasma treatment and correlation with bond strength // *Journal of microelectromechanical systems*. 2005. Vol. 14, no. 3. P. 590–597. Doi: 10.1109/JMEMS.2005.844746.
5. *Zhao L.H., Lee J., Sen P.N.* Long-term retention of hydrophilic behavior of plasma treated polydimethylsiloxane (PDMS) surfaces stored under water and Luria-Bertani broth // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2012. Vol. 181. P. 33–42. Doi: 10.1016/j.sna.2012.04.038.
6. *Xia Y., Whitesides G.M.* Soft lithography // *Angewandte Chemie International Edition*. 1998. Vol. 37, no. 5. P. 550–575. Doi: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980316)37:5%3C550::AID-ANIE550%3E3.3.CO;2-7.
7. URL: <http://bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis/>.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург (Игнатчик М.М., Посмитная Я.С., Евстапов А.А.)

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Посмитная Я.С., Евстапов А.А.)

Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет РАН (Евстапов А.А.)

Контакты: *Игнатчик Макар Михайлович, marchibald93@gmail.com*

Материал поступил в редакцию 11.01.2016

STUDY OF MODIFICATION WETTING PROPERTIES OF THE SURFACE OF POLYDIMETHYLSILOXANE AND THE MICROCHANNEL AFTER EXPOSURE BY HIGH-FREQUENCY PLASMA IN OXYGEN

M. M. Ignatchik¹, Y. S. Posmitnaya^{1,2}, A. A. Evstrapov^{1,2,3}

¹*ITMO University, Saint-Petersburg, Russia*

²*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg, Russia*

³*Saint-Petersburg National Research Academic University, Russian Academy of Sciences, Russia*

Soft lithography is a general technique for micro patterns fabrication in polydimethylsiloxane (PDMS). The surface of PDMS should be treated by physical and/or chemical methods depending on the end goal of modification. An important factor to ensure reproducible measurements on microfluidic chips is the stability of the obtained properties of treatment surfaces in time. We have investigated the change of wetting properties of the microchannel and the open surface of PDMS after plasma treatment depending on storage time. The estimation of the contact angle in the microchannel allow to evaluate the efficiency of processing or modification of the working surface. The possibility of determining the relationship between the contact angle on the substrate of PDMS and the meniscus of the liquid in the channel is discussed.

Keywords: microfluidic chip, contact angle, plasma treatment, polydimethylsiloxane

REFERENCES

1. Tan S.H., Nguyen N.-T., Chua Y.C., Kang T.G. Oxygen plasma treatment for reducing hydrophobicity of a sealed polydimethylsiloxane microchannel. *Biomicrofluidics*, 2010, vol. 4, no. 3, 032204. Doi: 10.1063/1.3473720.
2. Hemmila S., Cauich-Rodriguez J.V., Kreutzer J. et al. Rapid, simple, and cost-effective treatments to achieve long-term hydrophilic PDMS surfaces. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 258, no. 24, pp. 9864–9875. Doi: 10.1016/j.apsusc.2012.06.044.
3. Prakash S., Karcaor M.B., Banerjee S. Surface modification in microsystems and nanosystems. *Surface Science Report*, 2009, vol. 64, no. 7, pp. 233–254. Doi: 10.1016/j.surfrep.2009.05.001.
4. Bhattacharya S., Datta A., Berg J.M. et al. Studies on surface wettability of poly(dimethyl) siloxane (PDMS) and glass under oxygen-plasma treatment and correlation with bond strength. *Journal of microelectromechanical systems*, 2005, vol. 14, no. 3, pp. 590–597. Doi: 10.1109/JMEMS.2005.844746.
5. Zhao L.H., Lee J., Sen P.N. Long-term retention of hydrophilic behavior of plasma treated polydimethylsiloxane (PDMS) surfaces stored under water and Luria-Bertani broth. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2012, vol. 181, pp. 33–42. Doi: 10.1016/j.sna.2012.04.038.
6. Xia Y., Whitesides G.M. Soft lithography. *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, vol. 37, no. 5, pp. 550–575. Doi: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980316)37:5%3C550::AID-ANIE550%3E3.3.CO;2-7.
7. URL: <http://bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis/>.

Contacts: *Ignatchik Makar Michaylovich*,
marchibald93@gmail.com

Article received in edition: 11.01.2016