

## 面向微流控封装应用的 PDMS 表面无裂纹改性

陈 萌 郭 浩 杨江涛 赵苗苗 张斌珍 刘 俊 薛晨阳 张文栋 唐 军

(中北大学仪器科学与动态测试教育部重点实验室 山西太原 030051)

**摘要:** 基于 PDMS 的微流控系统的键合封装技术需要 PDMS 表面具有良好的粘合力 and 亲水性,作为 PDMS 表面改性技术,等离子体处理工艺(Plasma)具有高效、快捷、操作简单等特点,但它存在“回复”和裂纹问题。文中介绍了一种结合 Plasma 和表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)的二次处理工艺。先利用 Plasma 技术对 PDMS 表面进行无裂纹亲水处理,再利用十二烷基硫酸钠溶液对其表面进行二次处理。既可以避免 PDMS 表面出现裂纹,又可以使 PDMS 表面亲水性长久的保持。通过实验验证,两次处理后接触角减小为  $21^\circ$ ,表面粗糙度达到  $1.71\text{ nm}$ ,且表面无裂纹,并经过键合测试后,经过二次处理的 PDMS 与玻璃和 PDMS 实现了长久的键合,验证了该工艺技术可行,为微流控系统的键合封装提供了技术基础。

**关键词:** 微流控封装; PDMS; 氧等离子体; 十二烷基硫酸钠; 表面改性

中图分类号: TP212.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-1841(2015)01-0092-03

## Modification Research on Polydimethylsiloxane( PDMS) Surface without Cracks for Applications of Microfluidic Package

CHEN Meng ,GUO Hao ,YANG Jiang-tao ,ZHAO Miao-miao ,ZHANG Bin-zhen ,LIU Jun ,

XUE Chen-yang ,ZHANG Wen-dong ,TANG Jun

(Key Laboratory of Instrumentation Science & Dynamic Measurement ,  
Ministry of Education ,North University of China ,Taiyuan 030051 ,China)

**Abstract:** The bonding packaging technology based on polydimethylsiloxane ( PDMS) microfluidic system needs good adhesion and hydrophilicity in the surface of PDMS. As PDMS surface modification technology , plasma treatment process ( Plasma) has many characteristics , such as high efficiency , high speed and easy operation , but this technology has the problems of “reply” and “crack”. A secondary treatment process combined with Plasma technology and SDS was introduced in this paper. First , we made hydrophilic treatment without cracks on the PDMS surface using Plasma technology , then made secondary treatment with sodium dodecyl sulfate( SDS) . This can not only avoid the cracks of PDMS surface , but also make the PDMS surface hydrophilic permanently. Through experiments , the contact angle decreases to  $21^\circ$  after re-treatment , the roughness of the surface reaches to  $1.71\text{ nm}$  , and no crack is on the surface. After bonding test , PDMS after re-treatment can bond with glass permanently , which verifies the feasibility of the technology and lays the technical foundation for the bonding package of microfluidic systems.

**Key words:** microfluidic package; PDMS; plasma; sodium dodecyl sulfate; surface modification

### 0 引言

微流体系统被广泛地应用于核酸检测、蛋白质分析、药物分析与筛选以及单分子检测等方面,成为生物、医药等领域的主要技术之一<sup>[1-2]</sup>。基于光刻和软光刻技术制备的 PDMS 微流体芯片工艺兼容性好、可重复性高、成本低<sup>[3-4]</sup>。同时结合封装技术,微流体芯片与玻璃、硅片、聚二甲基硅氧烷(PDMS)等材料集成,使微流体系统向着成品化、集成化、多样化发展<sup>[5]</sup>。

然而,PDMS 是一种表面疏水、低粘性的材料,需要进行表面改性处理,提高亲水性<sup>[6-7]</sup>。等离子体工艺(Plasma)是 PDMS 表面改性的主要技术之一,相比其他技术,其工艺简单、易操作、环境要求低、处理效果好<sup>[8-12]</sup>。但 Plasma 处理后,

PDMS 的亲水性会发生“回复”现象<sup>[13]</sup>,且长时间处理会有裂纹,裂纹大小为  $300\text{ nm}$  左右,与微流体通道在一个数量级,直接影响着微流体器件的性能。

十二烷基硫酸钠(SDS)属于阴离子型表面活性剂,其分子由非极性的憎水基与极性的亲水基组成,在无催化剂、常温条件下,分子的一端易与 Si-O 键发生缩合反应,形成 Si-O-Si-SDS 链,而另一端为亲水端<sup>[14]</sup>。因此,结合 SDS 与 Si-O 键反应活性高,将 Plasma 处理过的 PDMS 进行二次改性处理,实现 PDMS 表面无裂的永久亲水改性。

文中通过控制 Plasma 工艺参数,在保证 PDMS 表面无裂纹的情况下,联合十二烷基硫酸钠(SDS)二次处理 PDMS 表面,使 PDMS 表面亲水性长久的保持。通过 PDMS 与玻璃、PDMS 键合测试,实现了 PDMS 与玻璃、PDMS 等材料的永久性键合。

### 1 实验部分

#### 1.1 PDMS 制备

将 Sylgard 184 型 PDMS 按前聚物和固化剂按 10:1 的质

基金项目:国家自然科学基金资助项目(91123016,61171056,51105345);国家重点基础研究发展计划资助项目(2012CB723404);国家杰出青年科学基金资助项目(51225504);山西省高等学校优秀青年学术带头人支持计划资助项目。

收稿日期:2014-01-10 收修改稿日期:2014-11-09

量比混合于烧杯中, 搅拌 10 ~ 15 min 后倒入培养皿, 置于真空干燥箱中, 在真空状态下常温静置 1 h, 进行第一次脱泡; 脱泡完成后将其平铺在玻璃板上, 再次置于真空干燥箱中, 在真空状态下常温静置 1 ~ 2 h 进行第二次脱泡; 最后放入加热箱在 65 °C 下固化 3 h 后取出, 切割成 3 cm × 1 cm 的长块, 经去离子水、丙酮、无水乙醇、去离子水分别超声 10 min 后, 用氮气吹干, 放入真空干燥箱中保存待用。

1.2 实验仪器及测试

实验中采用 ION40 型等离子体系统对 PDMS 表面进行第一次无裂纹处理。用 DATAPHYSICS - OCA15EC 型接触角测试仪测量水在 PDMS 样品表面的静态接触角, 滴在 PDMS 表面的水滴体积为 1 μL, 为了减小测量误差, 取同一样品表面 5 个不同位置的点, 最后计算这些点的平均值。利用 CSPM5500 系列扫描探针显微镜 (AFM) 观察处理前后 PDMS 表面形貌。AFM 工作模式为轻敲式, 扫描频率为 2 Hz, 扫描范围设为 19 μm × 19 μm。

2 结果与讨论

2.1 Plasma 工艺

等离子体处理技术改善活化性质不活泼的聚合物表面, 增强界面的交互作用, 以使单层分子更容易扩散到其表面<sup>[15]</sup>。通过该方法使 PDMS 表面疏水的 Si - O 键转变为亲水的 Si - OH 基团, 形成 SiO/SiO<sub>2</sub>, 改善了 PDMS 表面亲水性。

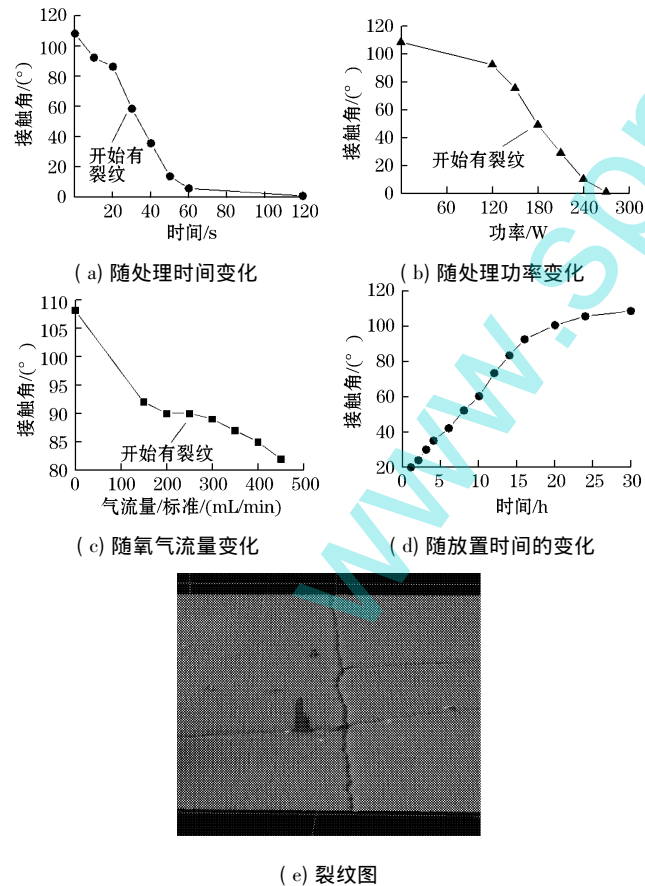


图 1 接触角随 PDMS 改性工艺参数的变化

图 1(a) 为不同处理时间后静态接触角变化图, 从图中可知, 随处理时间的增大, 静态接触角从 108° 减小到 0°, 变成超亲

水特性, 但是当时间超过 20 s 后, 表面出现大量裂纹, 如图 1(e) 所示。同理, 图 1(b)、图 1(c) 为不同功率和气流变化下, PDMS 表面亲水性的变化规律, 当超过一定阈值后, PDMS 表面同样出现大量裂纹。

图 1(d) 为 Plasma 工艺处理后静态接触角的“回复”现象, 该现象使得键合封装的时间大为减少, 因此, 在短时间、低功率等工艺参数条件下, Plasma 工艺能快速、简洁的改善 PDMS 表面亲水性, 且无裂纹。

2.2 二次处理工艺

实验中采用 SDS 对 Plasma 处理后表面无裂纹的 PDMS 进行了二次处理<sup>[14]</sup>, 图 2 为处理前后 PDMS 的表面形貌和静态接触角。从图中可知, PDMS 未处理时, 接触角为 108° (图 2(a)), Plasma 无裂纹处理后, 接触角减小为 72° (图 2(b)), 经过二次处理后, 接触角减小到 21° (图 2(c)), 且放置 48 h 后 PDMS 表面接触角无变化, 改善了 PDMS 表面亲水性的“回复”现象。同时, PDMS 未处理时, 表面粗糙度为 1.24 nm (图 2(d)), Plasma 无裂纹处理后, 表面粗糙度增加为 1.48 nm (图 2(e)), 经过二次处理后, 表面粗糙度增加到 1.71 nm (图 2(f)), 经过二次处理后, PDMS 表面粗糙度由 1.24 nm 增大到 1.71 nm, PDMS 的表面活性增大, 可键合能力提高。

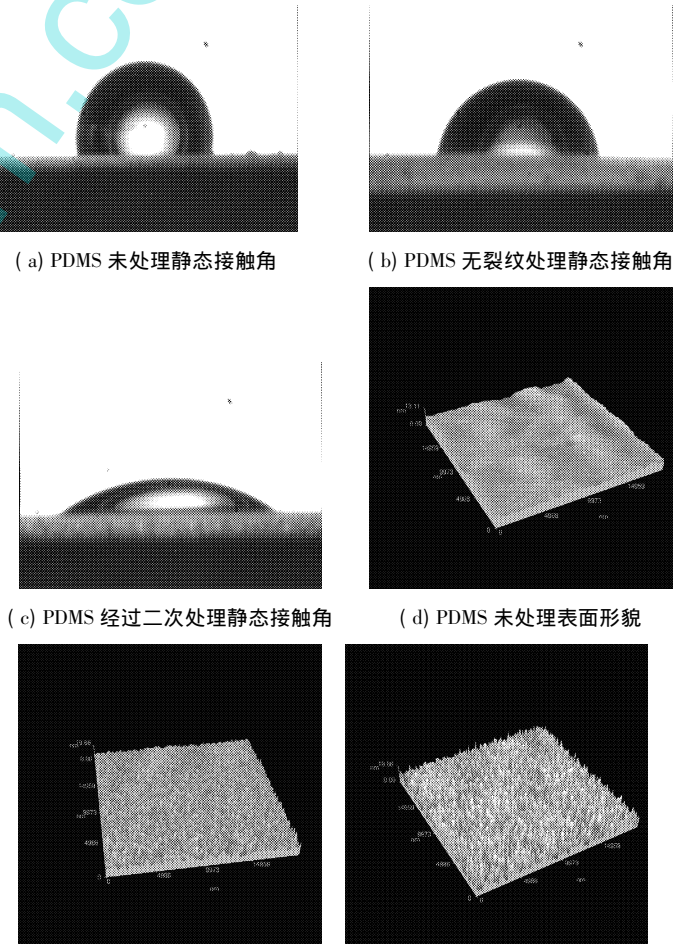
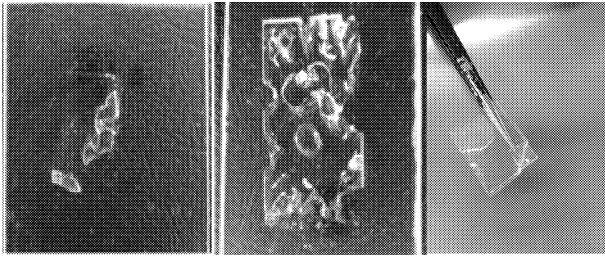


图 2 处理前后 PDMS 的表面形貌和静态接触角

### 2.3 键合测试

实验中通过键合测试<sup>[16-19]</sup>进一步研究了不同工艺处理后 PDMS 的表面改性结果。将 PDMS 黏贴在表面清洁的载玻片和另一片处理过的 PDMS 上,放入空气压力 0.1 不中心 MPa 的真空干燥箱中进行真空键合。图 3 为不同修饰条件下 PDMS 与载玻片、PDMS 键合 48 h 后的结果图。从图中可知,经 Plasma 单独处理的 PDMS 由于“回复”问题,没有与载玻片键合成功,而经过二次处理后的 PDMS 实现了与载玻片和另一片 PDMS 的永久性键合。



(a) 只有 Plasma 处理后的 PDMS 与玻璃的键合 (b) 二次处理过的 PDMS 与玻璃的键合 (c) 二次处理过的 PDMS 与 PDMS 的键合

图 3 PDMS 与玻璃、PDMS 键合效果图

### 3 结论

文中详细研究了 Plasma 工艺参数对 PDMS 表面亲水性和裂纹的影响,结合 SDS 对 Si-OH 基团的高活性,优化 Plasma 工艺参数,对 PDMS 表面进行了联合亲水性处理,实现了 PDMS 表面无裂纹亲水性改善,通过与玻璃、PDMS 的键合,实现了对 PDMS 表面的永久性改善,为基于 PDMS 的微流体系统的封装工艺提供了良好的改性技术。

#### 参考文献:

- [1] ZHOU J W, ELLIS A V, VOELCKER N H. Recent developments in PDMS surface modification for microfluidic devices. *Electrophoresis*, 2010, 31(1): 2-16
- [2] ZHOU J W, KHODAKOV D A, ELLIS A V, et al. Voelcker. Surface modification for PDMS-based microfluidic devices. *Electrophoresis*, 2012, 33(1): 89-104.
- [3] BOSQ N, GUIGO N, PERSELLO J, et al. Melt and glass crystallization of PDMS and PDMS silica nanocomposites. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(17): 7830-7840.
- [4] DESTGEER G, LEE K H, JUNG J H, et al. Continuous separation of particles in a PDMS microfluidic channel via travelling surface acoustic waves (TSAW). *Lab On a Chip* 2013, 13(21): 4210-4216.
- [5] SILVA M N, DESAIR, ODDE D J. Micro-Patterning of Animal Cells on PDMS Substrates in the Presence of Serum without Use of Adhesion Inhibitors. *Biomedical Microdevices* 2004, 6(3): 219-222.
- [6] TESTA G, PERSICHETTI G, SARRO P M, et al. A hybrid silicon-PDMS optofluidic platform for sensing applications. *Biomedical Optics Express* 2014, 5(2): 417-426.
- [7] JO M C, GULDIKEN R. Effects of polydimethylsiloxane (PDMS) microchannels on surface acoustic wave-based microfluidic devices. *Microelectronic Engineering* 2014, 113: 98-104.
- [8] LYCANS R M, HIGGINS C B, TANNER M S, et al. Plasma treatment of PDMS for applications of in vitro motility assays. *Colloids Surf B Biointerfaces* 2014, 116: 687-694.
- [9] LI H Z, 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, 181: 33-42.
- [10] KIM H I and JEONG O C. PDMS surface modification using atmospheric pressure plasma. *Microelectronic Engineering*, 2011, 88(8): 2281-2285.
- [11] XIONG L C, CHEN P, ZHOU QS. Adhesion promotion between PDMS and glass by oxygen plasma pre-treatment. *Journal of Adhesion Science and Technology* 2014, 28(11): 1046-1054.
- [12] BODAS D, KHAN-MALEKC. Formation of more stable hydrophilic surfaces of PDMS by plasma and chemical treatments. *Microelectronic Engineering* 2006, 83(4): 1277-1279.
- [13] FRITZ J L, OWEN M J. Hydrophobic recovery of plasma-treated polydimethylsiloxane. *The Journal of Adhesion*, 1995, 54(1-4): 33-45.
- [14] ZHANG Q Y, GALVAN MIYOSHI J M, PEZZOTTI F, et al. Synthesis and surface properties of PDMS-containing latexes by emulsion polymerization using AIBN as the initiator. *European Polymer Journal*, 2013, 49(8): 2327-2333.
- [15] TIAN L, WU L, WANG W, et al. Research on the PDMS surface modification technique. *Key Engineering Materials* 2013, 562-565: 131-135.
- [16] BEH C W, ZHOU W, WANG T H. PDMS-glass bonding using grafted polymeric adhesive-alternative process flow for compatibility with patterned biological molecules. *Lab On A Chip* 2012, 12(20): 4120-4127.
- [17] HAUBERT K, DRIER T, BEEBE D. PDMS bonding by means of a portable low-cost corona system. *Lab on a chip* 2006, 6(12): 1548-1549.
- [18] LIU K, GU P, HAMAKER K, et al. Characterization of bonding between poly(dimethylsiloxane) and cyclic olefin copolymer using corona discharge induced grafting polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science* 2012, 365(1): 289-295.
- [19] ARAN K, SASSO L A, KAMDAR N, et al. Irreversible direct bonding of nanoporous polymer membranes to PDMS or glass microdevices. *Lab on a Chip* 2010, 10(5): 548-552.

作者简介: 陈萌(1990—), 硕士研究生。主要研究方向为 MEMS 传感器技术。E-mail: chenmeng\_413@163.com