

低温空气等离子体改性 PDMS 的研究

李艳琼, 王升高, 程莉莉, 汪建华

(武汉工程大学, 等离子体化学与新材料省重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 为了改善聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的亲水性和稳定其电渗性能, 采用空气微波等离子体在低温条件下对其表面进行改性。利用原子力显微镜 (AFM)、X 射线光电子能谱 (XPS) 及静态接触角对处理前后的 PDMS 进行分析。经空气微波等离子体处理 3 min 后, PDMS 的亲水性得到极大的改善, 水在其表面的接触角接近零度。XPS 结果表明: 处理后 PDMS 表面形成 SiO_x 薄层; AFM 显示空气等离子体处理对 PDMS 的表面没有损伤。与文献报道的高、中真空氧等离子体处理方法相比, 亲水效果基本一致, 却大幅度降低了对设备真空系统的要求, 并缩短了操作时间, 节约了成本。最佳处理条件为: 微波为 100 W, 腔体内气压为 1.0 kPa, 空气的流量为 20 sccm (1 sccm=1 cm³·min⁻¹), 时间 3 min。

关键词: 聚二甲基硅氧烷; 空气等离子体; 微波; 亲水性能

中图分类号: O634

文献标识码: A

文章编号: 1006-7086(2008)02-0086-05

HYDROPHILIC SURFACE MODIFICATION OF POLY(DIMETHYLSILOXAN) USING LOW- TEMPERATURE AIR MICROWAVE PLASMA

LI Yan- qiong, WANG Sheng- gao, CHENG Li- li, WANG Jian- hua

(Hubei Provincial Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials,
Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073 , China)

Abstract: In order to improve the hydrophilicity of Poly (dimethylsiloxane) (PDMS) and steady its electroosmotic flow (EOF) properties, the air plasma generated by microwave was chosen to treat PDMS. Analysis was conducted with AFM, XPS, and contact angle before and after plasma treatment. After being treated for only 3 min, the static contact angle of PDMS almost changed to zero, which shows the hydrophilicity of PDMS is improved. As times flies, the hydrophilic surface turned to hydrophobic gradually. The XPS result indicates the modification of the PDMS to a silica- like surface (SiO_x) and AFM result shows that the air plasma treatment does not change the surface morphology of the PDMS. Compared to the reported procedures using oxygen plasma treatment under high and mediate vacuum, this approach needs equipment with simple vacuum system, and also it has a higher efficiency. The best treating conditions are as follows: the microwave power is 100 W, the total pressure in the chamber is kept at 1.0 kPa, and the flow rate of air is 20 sccm (1 sccm=1 cm³·min⁻¹).

Key words: PDMS; air plasma; microwave; hydrophilicity

1 引 言

自从微流控芯片作为一种新的微型分析平台建立于 20 世纪 90 年代以来, 多晶硅、玻璃、石英先后用作微流控芯片的制作材料。硅生产工艺成熟, 但易碎、价格贵、电绝缘性能不够好, 且表面化学行为复杂。玻璃和石英具有优良的光学和电渗等性能, 但制作玻璃微流控芯片的光刻和蚀刻技术工艺冗长、费时, 需要超净环境, 芯片键合难度大, 材料易碎且成本较高。聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 能透过 300 nm 以上的紫外和可见光,

收稿日期: 2007- 10- 08.

基金项目: 国家自然科学基金 (No.50572075) 及教育部科学技术研究重点项目 (No. 206098) 资助。

作者简介: 李艳琼 (1982-), 女, 湖北省宜昌市人, 在读研究生, 从事等离子体与薄膜材料研究。

并具有无毒、用浇注法能复制微通道、加工简便快速和芯片成本低等特点,因而成为目前微流控分析芯片制备中使用较多的高聚物材料。但因其表面具有惰性和憎水性^[1],电渗流的大小和稳定性均低于玻璃或石英材料^[2],使用前通常需进行改性以增强表面的极性 or 亲水性,从而实现 PDMS 基芯片的永久封接。研究者在改善 PDMS 亲水性能方面做了大量的工作,采用方法有紫外光照^[3]、液体处理法^[4]、氧等离子体氧化法^[5]。Bernhard Schnyder^[3]等采用紫外光照射 PDMS 的表面从而提高其亲水性能,但长时间或重复地照射会破坏 PDMS 的表面结构;叶美英等利用 H₂O₂ 和 NaOH^[4]的溶液对 PDMS 芯片进行改性,所需时间为 3 天;Duffy D C 课题组^[5]采用氧等离子体来改善 PDMS 的亲水性能,但需要在高真空的条件下处理,因而对实验设备的要求很高,在一般的实验室是很难实现的。

本研究充分利用实验室自行研制的微波等离子体化学气相沉积装置设备^[6],采用低温空气微波等离子体对 PDMS 的表面进行处理。处理过程中,微波为 100 W,腔体内气压维持在 1.0 kPa 左右,空气的流量为 20 sccm,通过 AFM、XPS 及静态接触角分析方法对处理前后的 PDMS 进行分析。结果表明,采用低温空气微波等离子体能够有效地改善 PDMS 的亲水性能,而且对其表面没有损伤。

2 实验

2.1 PDMS 的固化

将洗净的玻璃片放入硅烷试剂中浸泡 15 min,以方便 PDMS 与玻璃基片脱模过程,避免脱模时对 PDMS 造成不必要的损伤。硅烷化后的玻璃基片放入真空干燥箱中,四周围上以铝合金薄片制成的围筐,防止液体 PDMS 外流。将预聚体 Sylgard184 及固化剂 (Dow Corning Corp, USA)按质量比 10:1 均匀混合,室温下放入真空设备并在 10~20 mm 汞柱下抽气 30 min,浇注于玻璃片上,在自身重力的作用下形成 1 mm 左右的液层。于 75 °C 下固化 3~4 h,达到预定的固化时间后,将 PDMS 取下。

2.2 PDMS 的表面改性

经过固化的 PDMS 放入自行研制的微波等离子体化学气相沉积装置的腔体中^[7]抽真空。待真空度达到 3.0×10^2 Pa 时,往腔体内通入空气,达到合适的压力后,启动微波源,产生空气等离子体。调节合适的微波功率、气体流量、腔体内气压,对 PDMS 进行改性处理。

2.3 PDMS 的表征

XPS 分析是在 ESCALAB MK 型光电子谱仪上进行的,分析室真空度优于 10^{-7} Pa。测试采用的 X 射线辐射源为 MgK α (1 253 eV),扫描步长为 0.45 eV,高分辨谱扫描的步长为 0.05 eV,样品表面的荷电效应用 C1s (284.8 eV)标定。

水在 PDMS 表面的静态接触角采用 JC2000A 测角仪进行测量,滴在表面的水的体积为 2 μ L,在不同的地方测量 5 次,取其平均值。

利用广州本原 CSPM4000 型原子力扫描显微镜,观察处理前后的 PDMS 表面。

3 实验结果与讨论

未经等离子体处理的 PDMS 表面具有惰性和憎水性,水与其表面是不浸润的,其静态接触角在 110° 左右。但经空气等离子体改性后,PDMS 表面由憎水性变为亲水性。水滴能迅速的在其表面铺展开来,接触角接近于零度。图 1 为空气等离子体处理前后,水在 PDMS 表面的静态接触角。等离子体处理的条件为:微波功率 100 W,空气流量 20 sccm,压力 1.0×10^3 Pa,处理时间为 3 min。

PDMS 经氧等离子体处理后的亲水性增加,Fakes 等^[8]认为氧等离子体处理前的 PDMS 表面主要是以 Si-CH₃ 的形式存在,表现出较强的疏水性;而经氧等离子体处理后的 PDMS 表面产生了大量的 Si-OH 基团,表现出较强的亲水性。沈德新等^[9]在中真空条件下,采用氧等离子体对 PDMS 进行改性处理,利用透射红外光谱对处理后的 PDMS 进行表征,在 3450 cm^{-1} 处出现较强的羟基特征宽吸收峰,表明处理过程中在 PDMS 表面产生了大量 OH 基团。但在本研究中,经过空气等离子体处理后的 PDMS 做红外透射分析,在红外图谱上没有出现 OH 的特征吸收峰。P. HOLGERSON 认为 PDMS 亲水性能得到改善,有可能是在其表面形成了一层

类玻璃的薄层^[10]。

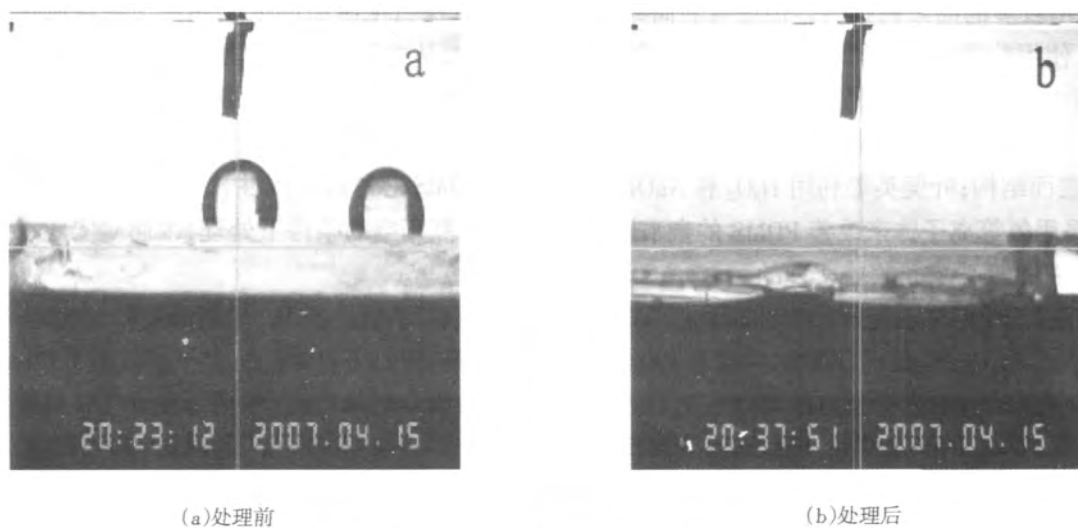


图 1 水在 PDMS 表面的静态接触角

为了对 PDMS 亲水性的改善做进一步的研究,作者采用 XPS 对处理前后的 PDMS 进行分析。图 2 为处理前后 PDMS 的 XPS 全谱。从图中可以看出改性后 C1s 的特征峰强度减弱,表明经空气等离子体处理后 C1s 的含量减小, O1s 的特征峰强度增强,含量增加(如图 a 曲线所示),同时 S/C 由改性前的 0.54 变为 0.65, S/O 由改性前的 0.37 变为 0.24。

采用拟合软件 XPSPEAK 4.1 对 C1s 特征峰进行拟合。图 3 为 PDMS 样品表面 C1s 的谱峰及拟合曲线,未处理的 PDMS 在 284.8 eV 处出现 C1s 的特征峰;经空气等离子体处理后的 PDMS 除了在 284.8 eV 处的特征峰以外,还在 286.3 eV 处出现第二个特征峰,表明处理后的 PDMS 表面的 C 元素除了以 $-CH_3$ 或 $-CH_2$ 形式存在外,还以 C-O 键存在。

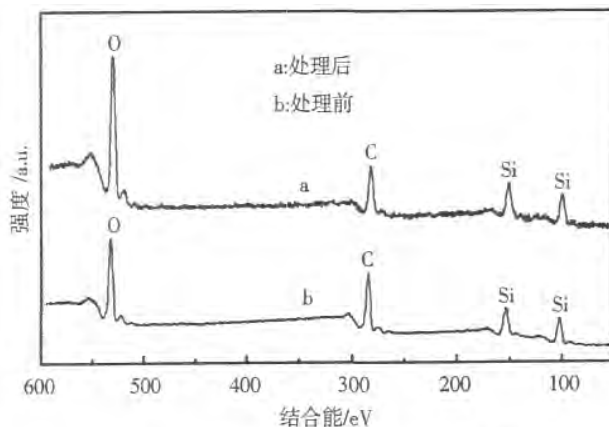


图 2 处理前后 PDMS 的 XPS 全谱

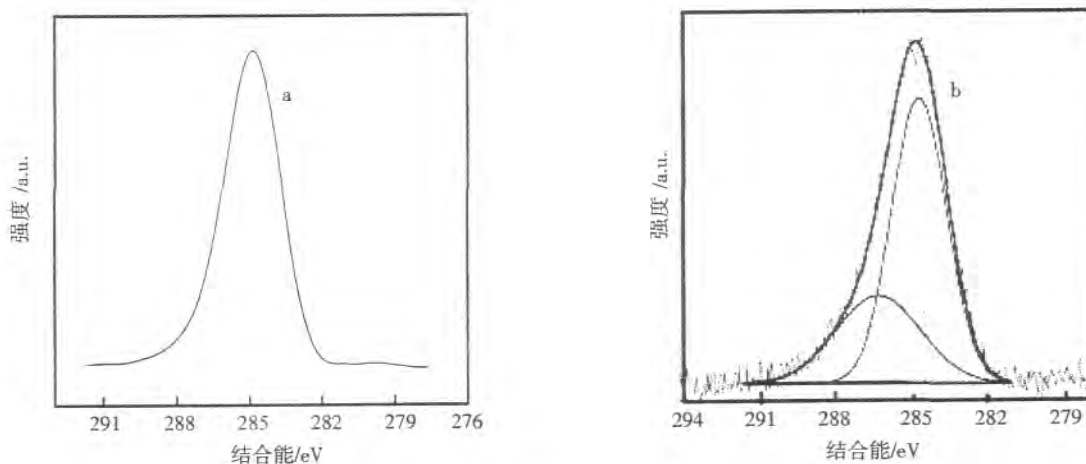


图 3 PDMS 样品表面 C1s 的谱峰及拟合曲线

图 4 为 PDMS 样品表面 Si2p 谱峰及拟合曲线,所采用拟合软件为 XPSPEAK 4.1。未处理的 PDMS 在 102.3 eV 处出现 Si2p 的特征峰;经空气等离子体处理后的 PDMS 除了在 102.4 eV 处的特征峰以外,还在 103.7 eV 处出现第二个特征峰,表明处理后的 PDMS 表面的 Si 元素除了以最初的形式存在外,还以无机形

式的 SiO_x 103.0~103.7 eV 存在^[11]。

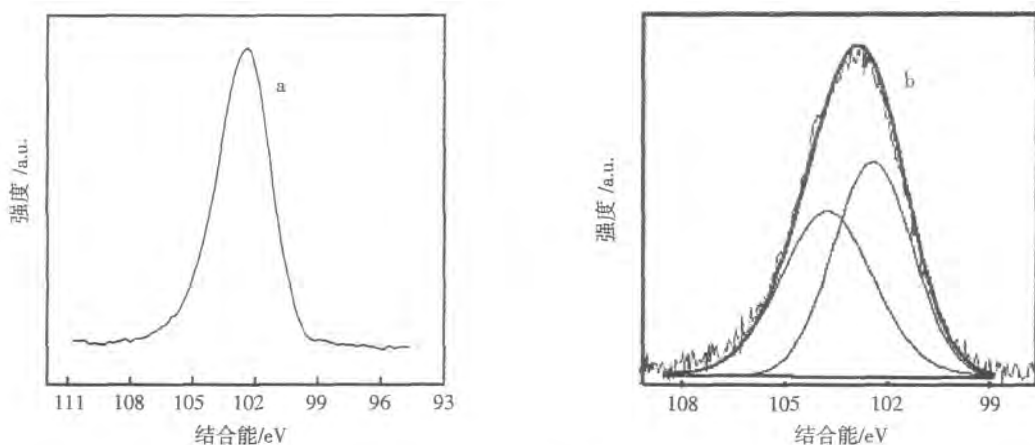


图4 PDMS 样品表面 Si2p 谱峰及拟合曲线

图5为PDMS样品表面O1s的谱峰及拟合曲线。经空气等离子体处理后的PDMS表面的O1s特征峰,除了峰的强度有所增强外,峰的位置也有所偏移。采用拟合软件对O_s特征峰进行拟合。经空气等离子体处理后的PDMS除了在532.6 eV处的特征峰以外,还在533.7 eV处出现第二个特征峰,进一步验证了处理后PDMS表面有无机形式的 SiO_x 存在。

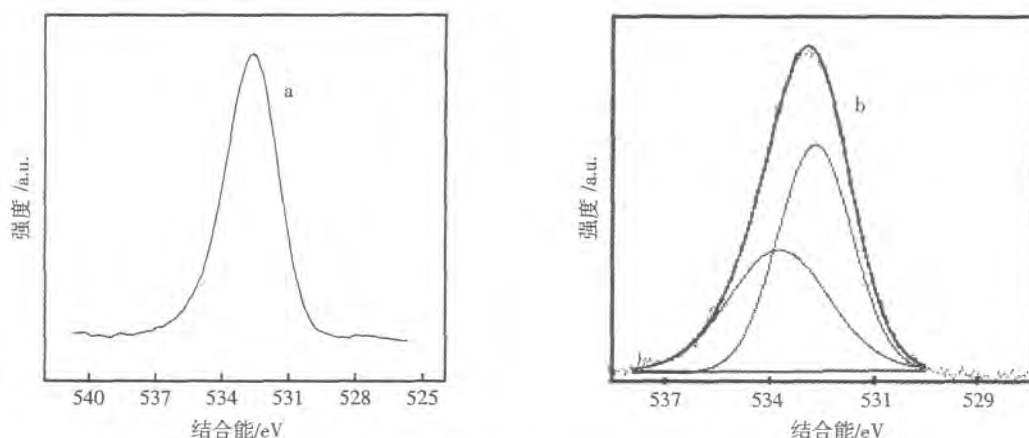


图5 PDMS 样品表面 O1s 的谱峰及拟合曲线

为了考察空气等离子体对PDMS表面形态的影响,利用AFM对其表面进行表征。图6为空气等离子体处理前后PDMS的AFM图。处理前PDMS的表面粗糙度为0.566 nm,经空气等离子体处理后,PDMS的表面粗糙度为0.461 nm。说明在实验误差允许的范围内,空气等离子体并没有改变PDMS的表面形貌,对PDMS没有损伤,有利于芯片的封接。

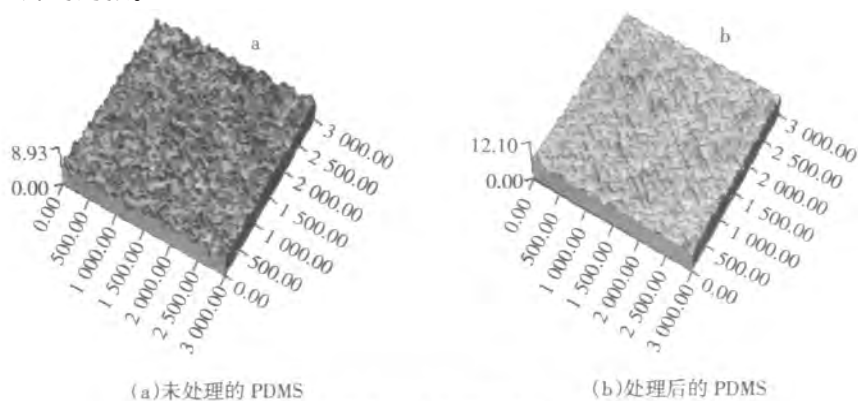


图6 空气等离子体处理前后PDMS的AFM图

PDMS 样品经空气等离子体处理 3 min 后, 放在清洁环境中, 对表面润湿性随放置时间的变化进行了考察, 结果随 PDMS 放置时间的增加, 表面润湿性逐渐变差。接触角随放置时间的变化如图 7 所示, 这与文献报道^[9]的高真空处理基本一致。Owen^[12]认为处理后的 PDMS 在空气中放置一段时间后, 表面亲水的 Si-OH 基团翻转到内部, 同时表面的 SiO_x 薄层发生脆裂, 内部自由的 PDMS 短链移动到表面, 从而疏水性逐渐恢复。

用空气等离子体处理 PDMS 可以使其表面由疏水性变为亲水性, 实现芯片的永久封接, 这一点对构建封闭的沟道是至关重要的。由于经空气等离子体处理后的 PDMS 存在失效性, 所以处理后的 PDMS 必须尽快地与其他材料贴紧, 实现不可逆封接。因此, 需寻求更新的方法来改善 PDMS 的亲水性能, 比如, 先在低温空气等离子体中处理, 然后再嫁接高分子。

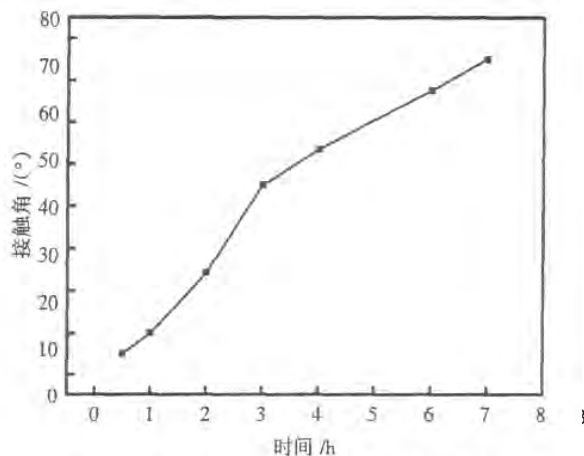


图 7 空气等离子体处理后 PDMS 表面亲水性随时间变化关系

4 结 论

PDMS 经空气等离子体处理 3 min 后, 在其表面形成 SiO_x 薄层, 使得亲水性能得到改善, 水在其表面的静态接触角几乎为零度。AFM 结果显示 PDMS 经空气等离子体处理后, 其表面的形态没有发生改变。采用低温空气微波等离子体能有效地改善 PDMS 的亲水性能, 并且对其表面没有损伤。与文献报道的高、中真空等离子体处理方法相比, 效果基本一致, 却大幅度降低了对设备真空系统的要求, 并缩短了操作时间, 节约了成本。空气等离子体处理对 PDMS 电渗流的影响, 有待进一步的研究。

参考文献:

- [1] WU J M, CHUNG YAOKUANG, BELFORD K J, et al. A surface-modified sperm sorting device with long-term stability [J]. *Biomed Microdevices*, 2006, 8: 99-107.
- [2] LOEUSCIO L E, PERSO C E, LEE C S. Superporous agarose beads as a hydrophobic interaction chromatography support [J]. *Chromatogr A*, 1999, 857 (1-2): 275-284.
- [3] BERNHARD SCHNYDER, THOMAS LIPPERT, ALEXANDER WOKUAUN, et al. UV-irradiation induced modification of PDMS films investigated by XPS and spectroscopic ellipsometry [J]. *Surface Science*, 2003, (532-535): 1067-1071.
- [4] 叶美英, 方群, 殷学锋. 聚二甲基硅氧烷基质微流控芯片通道的氧气气氛改性研究 [J]. *分析化学*, 2004, 32 (12): 1585-1589.
- [5] GREGORY G BAUSCH, JENNIFER L STASSER, JAMES S TONGE, et al. Behavior of Plasma-Treated Elastomeric Polydimethylsiloxane Coatings in Aqueous Environment [J]. *Plasmas and Polymers*, 1998, 3 (1): 23-34.
- [6] DUFYD C, MCDONALD J C, SCHUEHER O J A, et al. Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane) [J]. *Anal Chem*, 1998, 70 (23): 4974-4984.
- [7] 王升高, 汪建华, 张保华, 等. 在镍基板上低温生长纳米碳管膜 [J]. *真空与低温*, 2003, 9 (2): 102-105.
- [8] FAKES D W, DAVIES M C, BROWN A, et al. The surface analysis of a plasma modified contact lens surface by SSIMS [J]. *Surface and Interface Analysis*, 1988, 13: 233-236.
- [9] 沈德新, 张峰, 张春权, 等. 聚二甲基硅氧烷中真空氧等离子体表面改性与键合 [J]. *厦门大学学报 (自然科学版)*, 2005, 44 (6): 792-795.
- [10] HOLGERSON P, SUTHERLAND D S, CHAKAROW D. Patterning and modification of PDMS surface through laser micromachining of silicon masters and molding [J]. *Appl Phys A*, 2005, 81: 51-56.
- [11] SPANOS C G, EBBENS S J, GOODWIN A J, et al. Surface Segregation and Plasma Oxidation of Poly(dimethylsiloxane)-Doped Polyolefins [J]. *Macromolecules*, 2001, 34 (23): 8149-8155.
- [12] FRITZ J L, OWEN M J. Hydrophobic Recovery of Plasma-Treated Polydimethylsiloxane [J]. *J Adhesion*, 1995, 54 (1-4): 33-45.