

미세유체칩 제작용 신개념 표면 개질 및 접착 기술 연구

박용기차¹, 이규백^{1,2,3*}

고려대학교 바이오마이크로시스템기술협동과정¹

고려대학교 바이오의공학과²

고려대학교 정밀보건과학융합전공³

A new surface treatment and bonding technology for the fabrication of microfluidic device

Yong Gi Cha Park¹, Kyu Back Lee^{1,2,3*}

Department of Biomicrosystem Technology, Korea University, Korea¹

School of Biomedical Engineering, Korea University, Korea²

Interdisciplinary Program in Precision Public Health, Korea University, Korea³

*kblee@korea.ac.kr

Abstract

Microfluidic chips are a widely investigated technology in a variety of industries because they enable sophisticated and accurate experiments by manipulating a small volume of fluid. They are created by bonding two substrates together. In general, a silanol group generated by oxidizing the surface of polydimethylsiloxane (PDMS) is employed to bond through a siloxane bond. Conventional approaches have several problems, including a chamber size limitation, the requirement for specific equipment, and a high price. Here, we, for the first time, present a photocatalyst-based polymer-hydroxylation technique and a microfluidic chip bonding method. Under long-wavelength (365nm) UV light and proper environmental circumstances (humidity, oxygen concentration, etc.), the sol-gel TiO₂ hydroxylated the polymers successfully. Bonding between PDMS- (glass, PDMS, and cyclic olefin copolymer (COC)) was successful, as proved by the bonding strength test. In this study, we present a novel approach for hydroxylation of polymers using photocatalysts and provide the groundwork for future research.

1. 연구 배경

미세유체칩은 적은 부피의 유체 거동을 조절함으로써 큰 스케일의 기술보다 정교하고 정확한 실험과 분석을 할 수 있도록 하는 기술이다. DNA chip, lab on a chip, high throughput screening 등의 분야에서 탁월한 성과를 보인다.

미세유체칩을 만들기 위해서는 1) open 형태의 channel을 갖는 기판을 만들고 2) 다른 기판과 접착하여 밀폐된 channel을 만드는 두 단계 과정을 거친다. [1]

Polydimethylsiloxane (PDMS)는 미세유체칩에서 가장 널리 사용되는 소재이다. 광학적 투명도, 유연한 물성, 그리고 soft lithography로 쉽게 복제될 수 있는 특성은 PDMS의 장점을 극대화시킨다. PDMS를 다른 기판과 접착하는 방법은 여러가지가 알려져 있지만, 가장 널리 사용되는 방법은 PDMS 표면을 산화시킴으로써 (대표적으로 Oxygen plasma 방법) 표면에 silanol group (OH)을 만들어 타겟 기판과 siloxane bond (Si-O-Si)를 생성되게 하는 것이다 [1].

Silanol group을 만들기 위해 oxygen plasma는 가장 보편적으로 사용되는 방법이지만 chamber의 크기 제한, 장비의 높은 가격, 유지/보수의 어려움 등 여러 단점들이 존재한다. 최근에는 PDMS를 제작할 때 사용되는 cross-linker에 'adhesive material'을 넣음으로써 bonding process에서 UV 빛을 받아 타겟 기판과 cross-linking이 일어나도록 하는 방법이나, PDMS를 불완전하게 curing 시킨 후 bonding process 과정에서 표면에 남은 curing primer를 이용하는 방법 등 기존의 단점과 문제점을 해결하는 방법들이 보고되고 있다. 하지만 이러한 방법들은 가격과

편의성 그리고 가격, 시간, 장비의 사용 유무, 응용 가능성, 응용 범위의 제한성 등에서 한계를 갖는다.

이에 본 연구에서는 PDMS를 타겟 기판과 접착시키는 새로운 방법을 제시한다. Hydroxyl radical을 집중적[2]으로 생성할 수 있는 광촉매를 활용함으로써 PDMS bonding의 가장 중요한 화학종인 silanol group을 효율적으로 만들 수 있다. 이를 통해 PDMS- (glass, PDMS, COC) 간 bonding이 효과적으로 일어남을 확인할 수 있었고 500g의 무게추를 이용해 bonding strength를 확인함으로써 충분한 bonding stability를 갖고 있음을 보였다.

2. 연구 방법

2.1. 이산화 티타늄 코팅된 기판 제작 및 분석

Titanium isopropoxide를 precursor로 사용했으며 낮은 precursor 농도, 높은 catalyst 농도를 이용해 안정적인 Ti sol을 만들었다. 2주 이상의 sol aging 기간을 거친 후 20*20mm eagleXG glass 위에 spin coating 법으로 도포했다.

기판의 결정화도를 분석하기 위해 XRD를 사용했고 표면의 화학 관능기를 분석하기 위해 ATR-FTIR을 사용했다. 또한 SEM을 통해 표면의 미세구조를 확인했으며 EDX 분석을 통해 표면의 원소 분포를 확인하였다.

2.2. 표면 화학 개질과 bonding process 및 분석

Hydroxylation은 습도와 온도가 조절된 환경에서 진행되었다. 광촉매 코팅된 기판과 물리적으로 밀착시킨 후 365nm 파장의 자외선을 125mW/cm²의 세기로 일정시간동안 조사하였다. (그림 1(a))

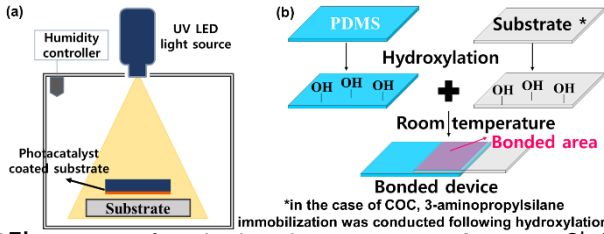


그림 1. (a) surface hydroxylation process (b) PDMS와 대상 substrate의 bonding process

타겟 기판은 glass, PDMS, COC를 사용했고, activation된 기판을 클램프 등으로 맞닿게 한 후, 상온에서 약 30분간 반응시켰다. Bonded area는 약 3cm² 이었다. (그림 1(b))

고분자 표면에 유도된 수산화기를 정량하기 위해 수산화된 표면을 3-aminopropyl trimethoxysilane와 반응시킨 후, 1차 아민과 선택적 결합하는 Fluorescein isothiocyanate를 반응시켰다. 형광 현미경으로 형광 세기를 측정하고 ImageJ 프로그램을 통해 단위 면적당 밝기를 정량 비교하였다. PDMS 표면에 유도된 수산화기의 화학 관능기를 분석하기 위해 ATR-FTIR을 사용했다.

3. 연구 결과

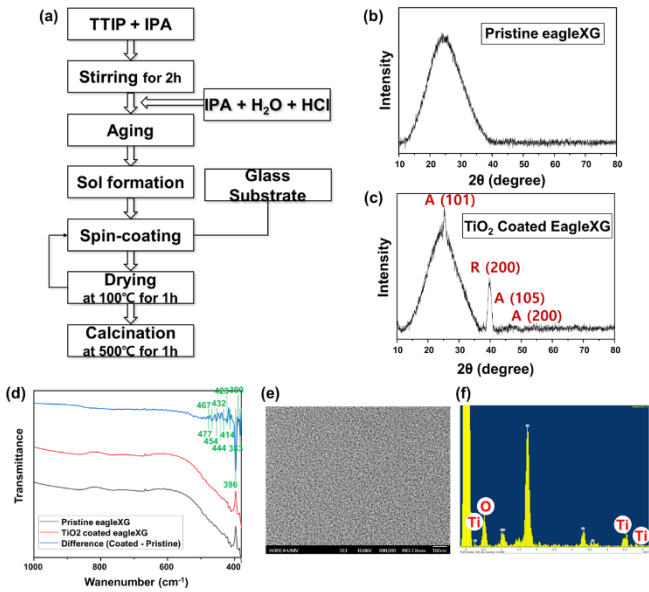


그림 2. (a) TiO₂ sol 제작 흐름도 (b~f) TiO₂ 코팅된 eagleXG glass 기판의 b~c: XRD 스펙트럼 d: ATR-FTIR 스펙트럼 e: SEM image f: EDX 스펙트럼

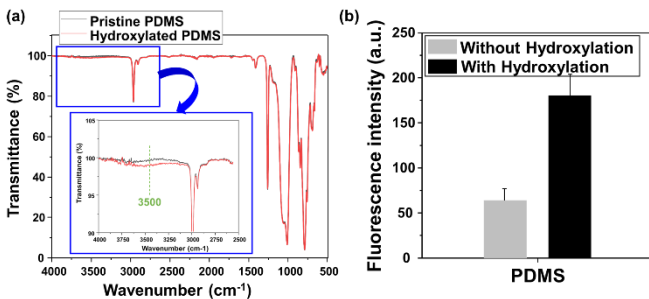


그림 3. (a) 형광현미경을 이용한 PC, PDMS, COC의 hydroxylation 정량 그래프 (b) PDMS의 hydroxylation 반응 전과 후의 ATR-FTIR 스펙트럼

그림 2(a)와 같이 TiO₂ 코팅된 eagleXG 기판을 얻었다. XRD 분석으로 Rutile phase와 Anatase phase가 섞여 있음을

확인하였다. (그림 2(b~c)) 또한 ATR-FTIR 분석을 통해 Ti-O-Ti, Ti-O-O-Ti bond를 확인할 수 있었다. (그림 2(d)) 그림 2(e)를 통해 defect 없이 TiO₂이 코팅됨을 알 수 있었고 그림 2(f)를 통해 Ti, O외 다른 불순물이 없음을 확인하였다.

그림 3(a)는 그림 1(a) 방법으로 PDMS를 수산화한 전후를 ATR-FTIR 스펙트럼으로 분석한 그래프이다. 수산화된 PDMS는 형광 현미경을 통해 표면의 수산화기를 형광 세기로 상대 정량할 수 있었다. (그림 3(b))

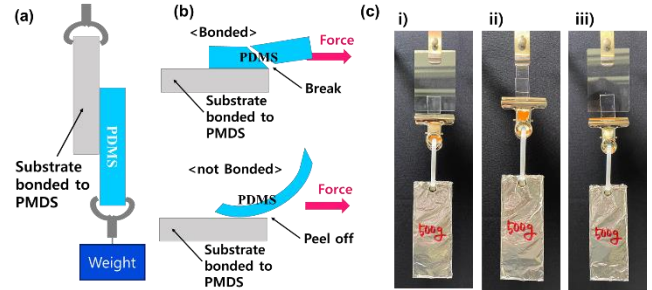


그림 4. (a) bonding strength test 모식도 (b) PDMS와 substrate의 bonding strength에 따른 결과 예상도 (c) PDMS와 대상 substrate의 bonding strength test i) PDMS-glass. ii) PDMS-PDMS iii) PDMS-COC

PDMS와 타겟 기판의 bonding strength test는 500g의 무게추를 이용해 shear strength를 측정함으로써 확인했다. (그림 4(a)). Bond strength가 충분하지 못할 경우 PDMS는 타겟 기판에서 떨어지게 된다. (그림 4(b)) 모든 경우에 있어 5N 이상의 shear stress를 견뎌주며 oxygen plasma bonding된 경우 (2~10N) [3]와 비교해 준수한 강도를 보였다. 반대로 hydroxylation이 되지 않은 기판의 경우 무게추를 거는 즉시 PDMS가 벗겨져 떨어졌다.

본 연구를 통해 미세유체칩 bonding을 위한 새로운 방법을 제시할 수 있었다. 이 방법은 기존 방법과 비교해 간단하고 저렴하며 친환경적인 방법임과 더불어 매우 mild한 환경에서 화학적으로 수산화기를 유도할 수 있음을 보였다. 본 연구의 장점 및 중요한 시사점은 다음과 같다. 1) 광촉매를 활용한 고분자 기판 표면의 수산화 반응을 처음으로 제시하였다. 2) 반응 환경 조건을 조절함으로써 화학 반응을 조절할 수 있다. 3) 기존 표면 개질 기술 대비 확장성, 응용성, 특성이 우수하다. 4) 기존 기술과의 융합 등 융합 연구에 대한 응용성이 우수하다.

4. Acknowledgements

이 연구는 National Research Foundation of Korea (NRF) 과제의 지원을 받아 수행하였음. (NRF-2021R1F1A1064087)

5. 참고 문헌

- [1] Eddings, M.A. and M.A. Johnson. "Determining the optimal PDMS-PDMS bonding technique for microfluidic devices." *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 18(6), p. 067001, 2008.
- [2] Sun, X., et al., "Photocatalytic generation of gas phase reactive oxygen species from adsorbed water: Remote action and electrochemical detection." *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 9(2): p. 104809, 2021.
- [3] OYAMA and Tomoko Gowa. "A simple method for production of hydrophilic, rigid, and sterilized multi-layer 3D integrated polydimethylsiloxane microfluidic chips". *Lab on a Chip*, Vol. (20)13, p. 2354-2363, 2020.