



Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ
ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

Πολυμερικά υμένα για την υδροφιλοποίηση μικροκαναλιών μικρορευστονικών διατάξεων

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΕΥΦΡΟΣΥΝΗΣ ΤΣΟΥΝΑΪ

Διπλωματούχου Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών (2012)

Επιβλέπουσα : **Δρ. Αγγελική Τσερέπη**
Διευθύντρια Έρευνας στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

Αθήνα, Δεκέμβρης 2015

Η σελίδα αυτή είναι σκόπιμα λευκή.

Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ
ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

**Πολυμερικά υμένα για την υδροφιλοποίηση μικροκαναλιών
μικρορευστονικών διατάξεων**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΕΥΦΡΟΣΥΝΗΣ ΤΣΟΥΝΑΪ

Διπλωματούχου Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών (2012)

Επιβλέπουσα : Δρ. Αγγελική Τσερέπη
Διευθύντρια Έρευνας στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 11 Δεκεμβρίου 2015.

(Υπογραφή)

.....
Αγγελική Τσερέπη
Διευθύντρια Έρευνας στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε.
«Δημόκριτος»

(Υπογραφή)

.....
Ευάγγελος Γογγολίδης
Διευθυντής Έρευνας στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε.
«Δημόκριτος»

(Υπογραφή)

.....
Ιωάννα Ζεργιώτη
Αν. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας αναπτύχθηκαν μέθοδοι για την σταθερή στο χρόνο υδροφιλοποίηση επιφανειών με στόχο τη χρήση τους σε μικρορευστονικές διατάξεις για τη διευκόλυνση της πλήρωσής τους με υδατικά διαλύματα και τη μείωση της προσρόφησης βιομορίων στις επιφάνειες τους. Μελετήθηκε η τεχνική της επικάλυψης επιφανειών με ουδέτερα υδρόφιλα πολυμερή, συγκεκριμένα την πολυβινυλική αλκόολη (polyvinyl alcohol, PVA) και την πολυαιθυλενογλυκόλη (polyethylene glycol, PEG). Στην περίπτωση της PVA δημιουργήθηκαν υμένια μέσω φυσικής προσρόφησης σε υποστρώματα πυριτίου, FR4 (υπόστρωμα σύνηθες στα τυπωμένα ηλεκτρονικά κυκλώματα) και τρία είδη συνθετικών πολυιμιδίων (DuPont™ Pyralux® LF Coverlay, Kapton® tape 7270, DuPont™ Pyralux® PC 1015), υποστρώματα τα οποία χρησιμοποιούνται σήμερα στην κατασκευή μικρορευστονικών διατάξεων. Ένα υδρόφιλο υμένιο σε λείο υπόστρωμα, όπως η PVA στο πυρίτιο, αναμένεται να έχει αυξημένη υδροφιλικότητα όταν επικαλύπτει υποστρώματα με τραχύτητα (μοντέλο Wenzel). Για το λόγο αυτό δημιουργήθηκε τραχύτητα στα προαναφερθέντα πολυμερικά υποστρώματα μέσω της εγχάραξης τους με πλάσμα οξυγόνου, πριν την επικάλυψή τους με PVA, ώστε να διαπιστωθεί αν αυτό αυξάνει την υδροφιλικότητα. Ο σχηματισμός των υμενίων πραγματοποιήθηκε μέσω της θέρμανσής τους, αφού επιλέχθηκε η κατάλληλη θερμοκρασία που τα καθιστά αδιάλυτα στο νερό. Από την άλλη, στην περίπτωση της PEG η ανάπτυξη των υμενίων πραγματοποιήθηκε μέσω χημικής πρόσδεσής της σε επιφάνειες πυριτίου, FR4 και DuPont™ Pyralux® PC 1015 μέσω σιλανίων. Επιπλέον δημιουργήθηκαν υμένια PEG με φυσική προσρόφηση σε υποστρώματα Pyralux® PC 1015 και με έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία.

Μετά την παρασκευή των υμενίων PEG και PVA μελετήθηκε η υδροφιλικότητά τους και η σταθερότητα της στο χρόνο μέσω μέτρησης των γωνιών επαφής νερού καθώς και η μορφολογία τους μέσω μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονικής δέσμης (scanning electron microscope, SEM). Η πρόσδεση των υμενίων PEG μελετήθηκε επίσης μέσω πειραμάτων προσρόφησης πρωτεϊνών στην επιφάνειά τους.

Τέλος κατασκευάστηκαν μικροκανάλια σε υποστρώματα FR4 και Pyralux® PC 1015, στα οποία δοκιμάστηκαν οι παραπάνω μέθοδοι υδροφιλοποίησης και μελετήθηκε κατά πόσο αυτές οι τροποποιήσεις διευκολύνουν την πλήρωση των καναλιών με νερό.

Λέξεις Κλειδιά: υδροφιλοποίηση, PVA, PEG, μικρορευστονικές διατάξεις, FR4, πολυιμιδίο, προσρόφηση πρωτεϊνών, τραχύτητα

Abstract

In the present work methods for stable hydrophilization of surfaces were developed, aiming at their implementation in microfluidic devices in order to facilitate their filling with water solutions and to avoid biomolecules adsorption on their surfaces. The method of surface coating with neutral hydrophilic polymers, such as polyvinyl alcohol (PVA) and polyethylene glycol (PEG), was studied. In the case of PVA, thin films were formed by physisorption on silicon, FR4 (typical substrate for the fabrication of printed circuit boards, PCBs), and three kinds of synthetic polyimide (DuPont™ Pyralux® LF Coverlay, Kapton® tape 7270, DuPont™ Pyralux® PC 1015), substrates recently implemented in the fabrication of microfluidic devices. When a thin film on a smooth surface is hydrophilic, such as PVA films on silicon, an increase in hydrophilicity is expected when the same is coated on a rough surface (Wenzel model). In the aforementioned polymeric substrates, surface roughness was induced by oxygen plasma etching, before PVA coating, in order to find out whether it leads to an increase in hydrophilicity. After coating of the substrates, baking of the films followed and the appropriate temperature that makes them insoluble in water was selected. On the other side, in the case of PEG, thin films were formed by their chemical bonding on silicon, FR4 and DuPont™ Pyralux® PC 1015 surfaces, by their covalent bonding through silanes. PEG films on Pyralux® PC1015 substrates were also formed by physisorption and their exposure to UV irradiation.

The aforementioned surfaces were characterized in terms of their hydrophilicity and its stability in time through contact angle measurements, and in terms of their morphology through scanning electron microscopy (SEM) observations. The creation of uniform PEG coatings was also confirmed through protein adsorption experiments.

Finally, microchannels were formed on FR4 and Pyralux® PC1015 substrates in order to study whether the hydrophilization of these surfaces improves the filling of these microchannels with water.

Keywords: hydrophilization, PVA, PEG, microfluidic devices, FR4, polyimide, protein adsorption, roughness

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΥΔΡΟΦΙΛΟΠΟΙΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ.....21

1.1 Εισαγωγή.....	21
1.2 Θεωρία διαβρεξιμότητας επιφανειών.....	22
1.3 Εφαρμογές υδρόφιλων και υπερυδρόφιλων επιφανειών.....	25
1.4 Υδροφιλοποίηση μικρορευστονικών διατάξεων.....	26
1.4.1 Υδροφιλοποίηση επιφανειών με τεχνικές αέριας φάσης.....	29
1.4.2 Υδροφιλοποίηση επιφανειών με επικαλύψεις λεπτών ή μονοστρωματικών υμενίων.....	30
1.5 Υμένια πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA)	33
1.5.1 Μέθοδοι επικάλυψης επιφανειών με PVA	35
1.6 Υμένια πολυαιθυλενικής γλυκόλης (PEG)	38
1.6.1 Μέθοδοι επικάλυψης επιφανειών με PEG.....	40
1.7 Σκοπός και δομή της εργασίας.....	45

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ47

2.1 Αντιδραστήρας Πλάσματος RIE	47
2.2 Σύστημα μέτρησης γωνιών επαφής.....	48
2.3 Φασματοσκοπική Ελλειγομετρία	49
2.4 Μικροσκοπία σάρωσης δέσμης ηλεκτρονίων (SEM)	50
2.5 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)	51

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΥΜΕΝΙΑ ΠΟΛΥΒΙΝΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ (PVA) ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ ΠΥΡΙΤΙΟΥ53

3.1 Δημιουργία υμενίων PVA.....	53
3.2 Αποτελέσματα.....	56
3.2.1 Μορφολογία της επιφάνειας των υμενίων PVA.....	59

3.2.2	Γήρανση των υμενίων κατά την αποθήκευσή τους σε συνηθισμένες συνθήκες.....	63
3.2.3	Γήρανση των υμενίων αποθηκευμένων PVA σε νερό	64
3.2.4	Συμπεράσματα.....	66

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΥΜΕΝΙΑ PVA ΣΕ ΤΡΑΧΕΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ69

4.1	Υποστρώματα DuPont™ Pyralux® LF Coverlay.....	70
4.1.1	Επιφάνειες Karton LF εγχαραγμένες με πλάσμα οξυγόνου	70
4.1.1.1	Μεθοδολογία.....	70
4.1.1.2	Χαρακτηρισμός Karton LF επιφανειών μετά από εγχάραξή τους με πλάσμα O ₂	72
4.1.1.3	Γήρανση των επιφανειών Karton LF κατεργασμένων με πλάσμα O ₂	74
4.1.2	Υμένια PVA σε τραχείες επιφάνειες Pyralux LF Coverlay	76
4.1.2.1	Μεθοδολογία.....	76
4.1.2.2	Χαρακτηρισμός των επιφανειών PVA/Karton LF.....	76
4.1.2.3	Γήρανση των επιφανειών PVA/KartonLF στον αέρα.....	81
4.1.2.4	Συμπεράσματα	82
4.2	Υποστρώματα Karton® tape 7270	84
4.2.1	Μεθοδολογία	84
4.2.2	Αποτελέσματα	84
4.3	Υποστρώματα DuPont™ Pyralux® PC 1015	86
4.3.1	Μεθοδολογία	86
4.3.2	Αποτελέσματα	87
4.4	Υποστρώματα FR4.....	90
4.4.1	Μεθοδολογία	90
4.4.2	Αποτελέσματα	91
4.5	Συμπεράσματα	93

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΥΔΡΟΦΙΛΟΠΟΙΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΜΕ ΥΜΕΝΙΑ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΚΗΣ ΓΛΥΚΟΛΗΣ (PEG).....	95
5.1 Δημιουργία υμενίων PEG με UV ακτινοβολία	95
5.1.1 Μεθοδολογία	95
5.1.2 Αποτελέσματα	96
5.1.2.1 Γήρανση επιφανειών PEG/PC1015	97
5.2 Υμένια PEG-Silane	98
5.2.1 Σιλανοποίηση επιφανειών FR4, Si και PC1015 με APTES	99
5.2.2 Μεθοδολογία για υμένια PEG-Silane.....	101
5.2.3 Αποτελέσματα	103
5.2.3.1 Χαρακτηρισμός των επιφανειών με στατικές γωνίες επαφής νερού	103
5.2.3.2 Προσρόφηση πρωτεϊνών στις επιφάνειες μετά την επικάλυψη με PEG-Silane	104
5.2.3.3 Γήρανση υμενίων PEG-Silane (18 ώρες εμβάπτιση) στον αέρα	106
5.3 Συμπεράσματα	106
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΜΕΝΙΩΝ ΡΝΑ ΚΑΙ PEG ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΕΥΚΟΛΥΝΣΗ ΤΗΣ ΡΟΗΣ ΣΕ ΜΙΚΡΟΚΑΝΑΛΙΑ	109
6.1 Εισαγωγή.....	109
6.2 Μεθοδολογία.....	110
6.3 Αποτελέσματα.....	112
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.....	117
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	121

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Ορισμός της γωνίας επαφής σύμφωνα με το μοντέλο του Young (α), των Cassie-Baxter (c) και του Wenzel (d). Στο 1. (b) φαίνεται μια σταγόνα νερού σε υδρόφοβη (αριστερά) και σε υδρόφιλη (δεξιά) λεία επιφάνεια.....	23
Σχήμα 1.2: Η κατάσταση hemi-wicking που περιγράφουν οι Bico και οι συνεργάτες του [1] (a). Από κάτω η ενδιάμεση κατάσταση Wenzel και Cassie Baxter [2] (b).	25
Σχήμα 1.3: Υδρόλυση πολυβινυλικής ακετάτης για τη δημιουργία πολυβινυλικής αλκοόλης (a). Το ποσοστό υδρόλυσης καθορίζει το πόσες ομάδες οξικού άλατος θα μετατραπούν σε ομάδες αλκοόλης. Στο τελικό πολυμερές θα υπάρχουν ανάλογα με το ποσοστό υδρόλυσης, υπολειπόμενες ομάδες οξικού άλατος (b).....	33
Σχήμα 1.4: Εξάρτηση του φαινομενικού ιξώδους και της διαλυτότητας της PVA στο νερό από το ποσοστό υδρόλυσης [3].....	34
Σχήμα 1.5: Μεταξύ των υδροξυλικών ομάδων της PVA και της GA δημιουργούνται γέφυρες ακετάλης.....	37
Σχήμα 1.6: Δεσμοί εστέρα που δημιουργούνται ανάμεσα στις υδρόξυλες ομάδες στην επιφάνεια πυριτίας λόγω πλάσματος νερού (αριστερά) και στις υδρόξυλες ομάδες της PEG (δεξιά)[4].....	41
Σχήμα 1.7: Ομοιοπολική σύνδεση PEG με τερματικές αμινοομάδες σε υπόστρωμα PDMS σιλιανοποιημένο [5].....	43
Σχήμα 2.1: Ο αντιδραστήρας πλάσματος RIE στον καθαρό χώρο του Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας.....	48
Σχήμα 2.2: Μια τυπική διάταξη ελλειψομετρίας. Μια δέσμη προσπίπτει στην επιφάνεια ενός υλικού και ανιχνεύεται η μεταβολή της πόλωσής της μέσω της ανακλώμενης δέσμης.....	50
Σχήμα 2.3: Αλληλεπίδρασης της δέσμης ηλεκτρονίων και του υπό μελέτη υλικού.....	50
Σχήμα 2.4: Η Διάταξη SEM του εργαστηρίου μικροηλεκτρονικής.....	51
Σχήμα 2.5: Αριστερά φαίνεται μια τυπική απεικόνιση μιας διάταξης AFM και δεξιά (β) φαίνονται οι κινήσεις που πραγματοποιεί ο βραχίονας λόγω της αλληλεπίδρασης της ακίδας με την τοπογραφία της επιφάνειας και τις αντίστοιχες ανακλάσεις της δέσμης.....	52

- Σχήμα 3.1:** Το πάχος του υμενίου PVA (nm) ως προς τη συγκέντρωση για διάφορες τιμές της ταχύτητας περιστροφής (rpm). Οι κύκλοι, τα τετράγωνα και τα τρίγωνα, είναι για 2000, 5000 και 6000 στροφές το λεπτό αντίστοιχα.**56**
- Σχήμα 3.2:** Γωνίες επαφής νερού σε υμένια PVA, παρασκευασμένα με διάλυμα 1 % w/v PVA (τετράγωνο), 2 % w/v PVA (κύκλοι) και 4 % PVA (τρίγωνα), ως προς τη θερμοκρασία ψησίματός τους**58**
- Σχήμα 3.3:** Εικόνες AFM σάρωσης 1x1 μm για δυο δείγματα. Δεξιά : Δείγμα A ($\theta = 39 \pm 0.9^\circ$). Αριστερά : Δείγμα B ($\theta = 38^\circ - 57^\circ$). Και στα δυο δείγματα φαίνονται κάποιες ατέλειες οι οποίες είναι είτε συσσωματώματα είτε βρωμιές. Η υπόλοιπη επιφάνεια είναι λεία με μέση τετραγωνική τραχύτητα ~ 3 nm. Δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφορά ανάμεσα στα δυο δείγματα.....**60**
- Σχήμα 3.4:** Εικόνες SEM από το δείγμα B σε διάφορες μεγεθύνσεις. Αριστερά : Σε περιοχή του δείγματος με μεγάλη γωνία επαφής ($> 50^\circ$) και Δεξιά: Περιοχή που δίνει μικρότερη γωνία επαφής ($\sim 40^\circ$). Η πρώτη σειρά είναι ακόμα μεγαλύτερης μεγέθυνσης, με μπάρα 100 nm, ενώ από κάτω η αντίστοιχη μπάρα είναι 10 μm.**61**
- Σχήμα 3.5:** Εικόνες SEM των δειγμάτων Γ και Δ. Πάνω αριστερά: Δείγμα Γ ($\theta = 45^\circ - 52^\circ$). Πάνω δεξιά: Δείγμα Δ ($\theta = 39 \pm 1^\circ$). Κάτω αριστερά : Δείγμα Δ ξανά, σε περιοχή που υπάρχουν ατέλειες.....**62**
- Σχήμα 3.6:** Γήρανση των υμενίων PVA ψημένων στους 140 °C και 160 °C (κύκλοι και τετράγωνα αντίστοιχα) κατά την αποθήκευσή τους στον αέρα.....**64**
- Σχήμα 3.7:** Γωνίες επαφής (τετράγωνα) και πάχος (τρίγωνα) του υμενίου PVA (1 % w.v) ψημένο στους 160 °C κατά την αποθήκευσή του σε νερό.....**65**
- Σχήμα 3.8:** Εικόνες SEM δείγματος PVA 1% w/v σε Si, ψημένο στους 160° C, αποθηκευμένο σε νερό για περίπου 2 μήνες. Αριστερά παρουσιάζεται εικόνα μεγαλύτερης μεγέθυνσης και δεξιά φαίνονται αλλοιώσεις που έχουν δημιουργηθεί στην επιφάνεια πιθανόν λόγω του νερού.....**66**
- Σχήμα 4.1:** Εικόνες SEM επιφανειών Kapton LF, ανάλογα με τον χρόνο εγχάραξής τους με πλάσμα οξυγόνου, πριν και μετά από τη σταθεροποίησή τους με νερό. Σε όλες τις περιπτώσεις η γωνία επαφής νερού στις επιφάνειες αυτές είναι $\theta = 0^\circ$**73**
- Σχήμα 4.2:** Γωνίες επαφής νερού επιφανειών Kapton LF, για διαφορετικούς χρόνους εγχάραξης με πλάσμα οξυγόνου, ως εξάρτηση του χρόνου αποθήκευσής τους στον αέρα....**75**

Σχήμα 4.3: Γωνίες επαφής υμενίων PVA (1 % w/v PVA, ψήσιμο στους 160 °C για 1 ώρα) σε υποστρώματα Kapton LF, ως συνάρτηση του χρόνου προκατεργασίας με πλάσμα οξυγόνου και σύγκριση με τις γωνίες επαφής των αντίστοιχων υποστρωμάτων χωρίς PVA.....	78
Σχήμα 4.4: Αριστερά δείγμα PVA 1 % w/v σε LF_ 15 min O ₂ με spin coating 6000 rpm και ψήσιμο στους 160 °C. Δεξιά το ίδιο για Kapton LF _10 min O ₂	79
Σχήμα 4.5: Δείγμα Kapton LF εγχαραγμένο με πλάσμα οξυγόνου για 10 min με PVA 4% w/v , με spin coating 3000 rpm και ψημένο στους 160 °C	79
Σχήμα 4.6: Γήρανση υμενίων PVA (PVA 1 % w/v) ψημένων σε θερμοκρασία T = 160 °C σε επιφάνειες Kapton LF εγχαραγμένες για 10 λεπτά (■) και 15 λεπτά (●) με πλάσμα O ₂ και σύγκριση με τη γήρανση επιφανειών Kapton LF εγχαραγμένων για 15 λεπτά και ψημένων για μια ώρα, χωρίς επικάλυψη με PVA (▲) (αποθήκευση στον αέρα).....	82
Σχήμα 4.7: Γήρανση υμενίων PVA (PVA 1 % w/v) ψημένων σε θερμοκρασία T= 140° C (κάτω) σε επιφάνειες Kapton LF εγχαραγμένες για 10 λεπτά (■) και 15 λεπτά (●) με πλάσμα O ₂ και σύγκριση με τη γήρανση επιφανειών Kapton LF εγχαραγμένων για 15 λεπτά και ψημένων για μια ώρα, χωρίς επικάλυψη με PVA (▲) (αποθήκευση στον αέρα).....	82
Σχήμα 4.8: Εικόνες SEM επιφανειών Kapton 7270 εγχαραγμένων με πλάσμα οξυγόνου για διάφορους χρόνους κατεργασίας.....	85
Σχήμα 4.9: Εικόνες SEM επιφανειών PC1015 εγχαραγμένων για 10 λεπτά με πλάσμα οξυγόνου, αμέσως μετά τη διεργασία πλάσματος (πάνω αριστερά), μετά από σταθεροποίηση της τοπογραφίας με εμβάπτιση σε νερό (πάνω δεξιά) και μετά από επικάλυψη 1% PVA με περιστροφή και ψήσιμο στους 160 °C (κάτω αριστερά).....	88
Σχήμα 4.10: Γωνίες επαφής ως συνάρτηση του χρόνου προκατεργασίας με πλάσμα O ₂ σε επιφάνεια PC1015, όταν αυτή δεν έχει υποστεί άλλη διεργασία (τετράγωνα), όταν έχει γίνει σε αυτήν επικάλυψη PVA 1% w/v και ψήσιμο στους 160 °C (κύκλοι) και όταν έχει ψηθεί στους 160 °C αλλά χωρίς PVA (τρίγωνα).....	90
Σχήμα 4.11: Εικόνες SEM (όψη υπό γωνία 45°) επιφανειών FR4. Τα υλικά αυτά διατίθενται με μια στρώση ρητίνης όπως φαίνεται στην πάνω δεξιά εικόνα. Με εγχάραξη της επιφάνειας στο μηχανουργείο σε βάθος 300 μm, η ρητίνη αφαιρείται και αποκαλύπτεται η δομή του υλικού, το οποίο αποτελείται από εποξικό υλικό ενισχυμένο με ένα υαλώδες πλέγμα (κάτω δεξιά). Στην εικόνα αριστερά φαίνεται καθαρά η εικόνα της δομής του υλικού.....	91

Σχήμα 5.1: Γωνίες επαφής των PEG/PC1015 επιφανειών συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης, σε λείες επιφάνειες με 1 min O ₂ (■) και σε τραχείες, με 5 min O ₂ (●) και 10 min O ₂ (▲)	98
Σχήμα 5.2: Παράδειγμα επικάλυψης με PEG-silane σε υπόστρωμα PDMS. Στην πάνω εικόνα η επιφάνεια έχει ενεργοποιηθεί με πλάσμα και έχει αποκτήσει υδροξυλικές ομάδες, ενώ από κάτω φαίνεται ο ομοιοπολικός δεσμός που δημιουργείται μετά την εμβάπτιση σε PEG –silane [6].....	99
Σχήμα 5.3: Δείγμα πυριτίου με επικάλυψη APTES. Στο σημείο που υπάρχει το πράσινο σκούρο χρώμα είχε τοποθετηθεί διάλυμα με βιοτίνη, και το σήμα αυτό επιβεβαιώνει την παρουσία APTES στην επιφάνεια του πυριτίου.....	100
Σχήμα 5.4: Δείγματα FR4 με επικάλυψη APTES (δεξιά) και χωρίς επικάλυψη (αριστερά).....	101
Σχήμα 5.5: Δείγματα PC1015 με επικάλυψη APTES (αριστερά) και χωρίς (δεξιά).....	101
Σχήμα 6.1: a) Κανάλια FR4, πλάτους 500 μm και βάθους 64 μm. Το σκούρο υλικό είναι το ψημένο PC1015 (1025) ενώ οι ενδιάμεσες λωρίδες είναι τα κανάλια με επιφάνειες FR4. b) Κανάλια PC1015, πλάτους 500 μm και βάθους 64 μm. Οι επιφάνειες των καναλιών αλλά και οι ενδιάμεσες λωρίδες αποτελούνται από το ίδιο υλικό για αυτό και δεν είναι ευκρινής η εικόνα τους.....	111
Σχήμα 6.2: Εικόνα από CCD κάμερα καναλιών PEG800/FR4, όταν σε αυτά εναποτίθεται σταγόνα 5 μl απιονισμένου νερού, σε χρόνο t = 0 sec, σε μια ενδιάμεση κατάσταση και μετά από 15 sec. Μέσα σε 13 sec το νερό αντλείται σε όλο το μήκος του καναλιού που είναι 4 cm.....	113
Σχήμα 6.3: Φωτογραφίες σταγόνων νερού, 5 μl, σε κανάλια FR4, με επικάλυψη PEG-Silane (αριστερά), ακατέργαστα (στη μέση), και με επικάλυψη PVA (δεξιά).....	113
Σχήμα 6.4: Σταγόνες νερού (5 μl) όπως αποτυπώνονται από την κάμερα CCD του γωνιόμετρου για κανάλια, με PEG-Silane, ακατέργαστα, και με PVA. Η εικόνα είναι κατά μήκος των καναλιών.....	114

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά μεγέθη του αντιδραστήρα RIE για τις διεργασίες της εργασίας.....	48
Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά του γωνιόμετρου της GBX Digidrop.....	49
Πίνακας 3.1: Γωνίες επαφής απιονισμένου νερού σε επιφάνειες πυριτίου ανάλογα με τον τρόπο καθαρισμού τους.....	54
Πίνακας 3.2: Διαλυτότητα στο νερό των επιστρώσεων PVA σε πυρίτιο ανάλογα με τη θερμοκρασία ψησίματος τους.....	57
Πίνακας 3.3: Γωνίες επαφής υμενίων PVA ψημένων στους 160 °C ως συνάρτηση του πάχους τους.....	58
Πίνακας 3.4: Μέση τετραγωνική τραχύτητα για τα δείγματα A και B και μέγιστο ύψος στις ατέλειες που παρατηρούνται από τις εικόνες SEM (Σχ. 3.3)	60
Πίνακας 3.5: Η γωνία επαφής και το πάχος των υμενίων PVA ψημένων στους 140°C ανάλογα με το χρόνο παραμονής τους στο νερό.....	65
Πίνακας 3.6: Συγκεντρωτικά οι γωνίες επαφής των υμενίων PVA (1 % w/v) ψημένων στους 140 °C και στους 160°C κατά την ημέρα παρασκευής τους, θ_0 , κατά την αποθήκευσή τους στον αέρα, και κατά την αποθήκευσή τους σε νερό. Οι αρχικές γωνίες επαφής αναφέρονται στα συγκεκριμένα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της γήρανσης.....	67
Πίνακας 4.1: Πίνακας με τις διεργασίες πλάσματος που πραγματοποιήθηκαν για τα πειράματα της επικάλυψης με PVA σε διάφορα υλικά.....	71
Πίνακας 4.2: Προσεγγιστικές τιμές για το ύψος της τραχύτητας που αποκτούν οι επιφάνειες Kapton LF ανάλογα με τον χρόνο εγχάραξης με πλάσμα O ₂ και οι τιμές τους μετά από εμβάπτιση σε νερό.....	72
Πίνακας 4.3: Γωνίες επαφής νερού σε υμένια PVA (1% w/v PVA, T = 160 °C) σε Kapton LF με ή χωρίς προκατεργασία πλάσματος οξυγόνου.....	77
Πίνακας 4.4: Σύγκριση γωνιών επαφής νερού σε PVA 1% w/v σε Kapton LF 10 ή 15 λεπτά εγχαραγμένο, ψημένων στους 140°C και στους 160°C, και σύγκριση των δειγμάτων αυτών με δείγματα «μάρτυρες» (δείγματα που αντί για διάλυμα PVA εμβαπτίστηκαν σε νερό και στη συνέχεια ψήθηκαν).....	80
Πίνακας 4.5: Γωνίες επαφής PVA υμενίων, παρασκευασμένων από διάλυμα 4 %w/v PVA και ψημένα στους 160° C για μια ώρα, ανάλογα με τον χρόνο προκατεργασίας του υποστρώματος με πλάσμα O ₂	80
Πίνακας 4.6: Γωνίες επαφής νερού υμενίων PVA 1%w/v σε Kapton 7270, ψημένων στους 160° C, ανάλογα με τον χρόνο κατεργασίας των υποστρωμάτων με πλάσμα O ₂	86

Πίνακας 4.7: Γωνίες επαφής νερού υμενίων PVA 1%w/v σε Kapton 7270, ψημένων στους 160° C, ανάλογα με τον χρόνο κατεργασίας των υποστρωμάτων με πλάσμα O ₂	88
Πίνακας 4.8: Γωνίες επαφής νερού σε υμένια PVA 1% w/v, ψημένα στους 160° C σε PC1015 ως συνάρτηση του χρόνου προκατεργασίας με πλάσμα O ₂ και σύγκριση τους με δείγματα «μάρτυρες» που εμβαπτίστηκαν σε νερό αντί για PVA με όλες τις άλλες διαδικασίες να παραμένουν ίδιες.....	89
Πίνακας 4.9: Μετρήσεις των στατικών γωνιών επαφής απιονισμένου νερού σε υποστρώματα FR4 αναλόγως των διεργασιών που έχουν πραγματοποιηθεί στις επιφάνειές τους.....	92
Πίνακας 4.10: Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα γωνιών επαφής στα διάφορα πολυμερικά υποστρώματα όταν σε αυτά έχει γίνει μόνο κατεργασία πλάσματος και όταν μετά την κατεργασία ακολουθεί επικάλυψη με PVA. Τα καλύτερα αποτελέσματα για τα υμένια PVA είναι κυκλωμένα.....	94
Πίνακας 5.1: Γωνίες επαφής νερού σε φωτοευαίσθητο PC1015 συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας με πλάσμα O ₂ αναλόγως της διεργασίας που την ακολουθεί. Για τη κάθε μέτρηση η τιμή που παρουσιάζεται είναι μέσος όρος από δυο δείγματα.....	97
Πίνακας 5.2: Γωνίες επαφής σε επιφάνειες πυριτίου, FR4 και PC1015 με ενεργοποίηση με πλάσμα οξυγόνου, πριν και μετά από την εμβάπτισή τους σε διάλυμα PEG-Silane σε τολουόλιο για 4 και 18 ώρες.....	103
Πίνακας 5.3: Προσκόλληση πρωτεϊνών (mouse IgG) σε επιφάνειες πυριτίου, FR4 και PC1015 , με ενεργοποίηση 1min με οξυγόνο, χωρίς καμία κατεργασία και μετά από την εμβάπτισή τους σε διάλυμα PEG-Silane σε τολουόλιο για 4 και 18 ώρες.....	105
Πίνακας 5.4: Συγκεντρωτικός πίνακας με τα πιο σημαντικά αποτελέσματα του Κεφ. 5.....	107
Πίνακας 6.1: Οι τροποποιήσεις που επιλέχθηκαν για τα μικροκανάλια FR4 και PC1015 και οι αντίστοιχες γωνίες επαφής που μετρήθηκαν στα Κεφ. 4& 5.....	112
Πίνακας 6.2: Συγκεντρωτικά οι τροποποιήσεις σε κανάλια FR4 και PC1015 και οι γωνίες επαφής στις απλές επιφάνειες όπως μετρήθηκαν στα Κεφ. 4&5. Επίσης παρατίθεται το αποτέλεσμα από τα πειράματα ροής νερού στα κανάλια.....	115
Πίνακας 7.1: Συγκεντρωτικά τα καλύτερα αποτελέσματα ως προς την υδροφιλικότητα ανάλογα με το υπόστρωμα και την τροποποίηση, καθώς και οι καλύτερες δοκιμές σε μικροκανάλια (όχι σε όλες τις περιπτώσεις).....	119

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία διεξήχθη στο Ινστιτούτο Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων (Ι.Π.Υ.Φ.Δ.Ν.Μ.) του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», στο Εργαστήριο Πλάσματος του τομέα Μικροηλεκτρονικής, στα πλαίσια της μεταπτυχιακής εργασίας για το ΔΠΜΣ «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις» με συντονίζουσα την Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του ΕΜΠ.

Αρχικά, θα ήθελα ιδιαιτέρως να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα Δρ. Αγγελική Τσερέπη, Ερευνήτρια Α', για την ανάθεση της εργασίας και την ευκαιρία που μου έδωσε, αλλά και για την καθοδήγηση, τις επιστημονικές συμβουλές και την υποστήριξή της σε όλο το διάστημα της εκπόνησης της εργασίας μου. Επίσης θερμά, ευχαριστώ όλη την ομάδα του εργαστηρίου Πλάσματος για την προθυμία τους να λύσουν κάθε μου απορία και να με βοηθήσουν. Ιδιαιτέρως θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Γεωργία Κάπρου για τον χρόνο που διέθεσε και την υπομονή της όποτε χρειαζόμουν την καθοδήγησή της καθώς και τη φιλική της συμπαράσταση. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Γιώργο Μπουλούση για τις μετρήσεις της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης αλλά και τη στήριξή του κατά την παραμονή μου στο εργαστήριο.

Μέρος των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανοσοναλύσεων/Ανοσοαισθητήρων του Ινστιτούτου Πυρηνικών & Ραδιολογικών Επιστημών & Τεχνολογίας, Ενέργειας & Ασφάλειας (Ι.Π.Ρ.Ε.Τ.Ε.Α), και θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την ερευνήτρια Δρ. Παναγιώτα Πέτρου και τον ερευνητή Δρ. Σωτήριο Κακαμπάκο που ήταν πάντα πρόθυμοι να συμβάλουν και να παρέχουν το εργαστήριο και οτιδήποτε χρειαστεί για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τις τεχνικούς του ινστιτούτου, Έφη και Χριστίνα που με την προθυμία τους και τη φιλική τους διάθεση διευκόλυναν την εκτέλεση των πειραμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΥΔΡΟΦΙΛΟΠΟΙΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

1.1 Εισαγωγή

Συχνά λέμε στην καθημερινότητα πως σημασία δεν έχει το περιτύλιγμα αλλά το περιεχόμενο. Φυσικά αυτό εν μέρει είναι σωστό, όμως αν σκεφτεί κανείς πως το «περιτύλιγμα» είναι αυτό που έρχεται σε επαφή με το περιβάλλον και προστατεύει το περιεχόμενο, αντιλαμβάνεται κανείς την αξία του. Έτσι λοιπόν όπως το δέρμα για τον ανθρώπινο οργανισμό έχει κρίσιμο ρόλο καθώς είναι το όργανο που πρώτο έρχεται σε επαφή και αλληλεπιδρά με τους διάφορους παράγοντες του περιβάλλοντος, έτσι και οι διάφορες επιφάνειες στα άψυχα αντικείμενα αποτελούν τον «συνοριοφύλακά» τους και καθορίζουν την αλληλεπίδραση τους με αυτό. Ένα στοιχείο που βρίσκεται συχνά στο περιβάλλον γύρω μας και είναι κύριο συστατικό των ζωντανών οργανισμών είναι το νερό και οι διάφορες φάσεις του. Επομένως είναι πολύ χρήσιμο να γνωρίζει και να ελέγχει κανείς το πώς οι επιφάνειες και τα υλικά αλληλεπιδρούν στην επαφή τους με το νερό.

Με βάση την αλληλεπίδραση τους με το νερό, οι επιφάνειες κατηγοριοποιούνται σε υδρόφιλες και υδρόφοβες. Στις πρώτες, το νερό προτιμά να απλώνεται καθώς οι δυνάμεις συνοχής του είναι μικρότερες από ότι αυτές με τα μόρια της επιφάνειας. Το αντίθετο συμβαίνει στις υδρόφοβες, τις οποίες το νερό αποφεύγει αν βρεθεί πάνω τους, σχηματίζοντας σταγόνες για να μειώσει την αλληλεπίδραση με αυτές. Έχει καθιερωθεί το προηγούμενο χαρακτηριστικό να ποσοτικοποιείται με τη γωνία επαφής (CA, contact angle) μιας σταγόνας νερού πάνω στην επιφάνεια που μελετάται. Συγκεκριμένα αν $\theta < 90^\circ$, οι επιφάνειες είναι υδρόφιλες ενώ αν $\theta > 90^\circ$, υδρόφοβες. Υδρόφιλη συμπεριφορά παρουσιάζεται συνήθως σε υλικά με μεγάλες επιφανειακές τάσεις, λόγω πολικών μορίων ή χημικών ομάδων στην επιφάνεια τους, ενώ υδροφοβικότητα εμφανίζεται σε περιπτώσεις υλικών με μικρή επιφανειακή τάση που είναι λιγότερο «δραστήριες» όσον αφορά την αλληλεπίδρασή τους με άλλα υλικά. Βέβαια υπάρχουν και υλικά, όπως είναι τα μέταλλα (ειδικά καθαρά χωρίς τα φυσικά οξείδια), τα οποία είναι υδρόφιλα χωρίς να υπάγονται στην προαναφερθείσα κατηγορία, αλλά το νερό ελκύεται από αυτά πιθανόν λόγω δυνάμεων διασποράς London [7].

Εκτός όμως από τη χημεία της επιφάνειας που παίζει πολύ σημαντικό ρόλο, ένας άλλος καθοριστικός παράγοντας είναι η τοπογραφία της. Είναι πλέον γνωστό πως η ύπαρξη μορφολογίας, τυχαίας ή μη, αυξάνει την ενεργό επιφάνεια και επομένως τις εγγενείς ιδιότητές της, ή εισάγει άλλα φαινόμενα ως προς το πώς θα συμπεριφερθεί το νερό σε αυτές.

Συγκεκριμένα για να αποκτηθούν επιφάνειες με εξαιρετικές ιδιότητες διαβρεξιμότητας, δηλαδή υπερυδρόφιλες ($\theta < 10^\circ$) ή υπερυδρόφοβες ($\theta > 150^\circ$), χρειάζεται να συνδυαστεί η εγγενής ιδιότητα τους (υδρόφιλη ή υδρόφοβη) με την ύπαρξη τραχύτητας.

Η δημιουργία επιφανειών με την επιθυμητή υδροφιλικότητα εφάπτεται ενός ευρέος φάσματος εφαρμογών, από βαφές αυτοκινήτων και προστασία τζαμιών έως τη βιοτεχνολογία, τα προσθετικά μέλη και τις μικρορευστονικές διατάξεις. Σε αυτή την εργασία γίνεται προσπάθεια για την υδροφιλοποίηση επιφανειών μικρορευστονικών διατάξεων, με ένα όσο το δυνατόν απλό και εύχρηστο τρόπο παρέχοντας μια μόνιμη και σταθερή λύση. Όταν μιλάμε για μικρορευστονικές διατάξεις εννοούμε συστήματα χαρακτηριστικών διαστάσεων μερικών χιλιοστών έως μικρομέτρων τα οποία χειρίζονται τη ροή μικρών σε όγκο (nl - μl) ρευστών. Σε αυτές τις διαστάσεις αλλάζει η συμπεριφορά των ρευστών και κυριαρχούν άλλες δυνάμεις από ότι στην περίπτωση των μακροσκοπικών ρευστών. Για παράδειγμα η βαρύτητα είναι αμελητέα ενώ αποκτά μεγάλη σημασία η επιφανειακή τάση και επίσης είναι πιο ισχυρές οι τριχοειδείς αλληλεπιδράσεις. Σύμφωνα λοιπόν και με αυτά που προαναφέρθηκαν είναι φανερό πως είναι απαραίτητο να υπάρχει έλεγχος της υδροφιλικότητας των υλικών εκ των οποίων κατασκευάζονται οι διατάξεις αυτές.

1.2 Θεωρία διαβρεξιμότητας επιφανειών

Όπως το λέει και η ίδια η λέξη, η διαβρεξιμότητα εκφράζει το πόσο βρέχεται ένα υλικό από ένα υγρό, ή αλλιώς πόσο θα απλωθεί το υγρό στην επιφάνεια του υλικού. Αν το υγρό είναι νερό τότε ο όρος που χρησιμοποιείται είναι υδροφιλικότητα. Για την ποσοτικοποίηση του μεγέθους αυτού, επί το πλείστον χρησιμοποιείται η γωνία επαφής που έχει μια σταγόνα νερού σε μια επιφάνεια όταν αυτή είναι σε ισορροπία. Ως γνωστόν όταν $\theta_Y > 90^\circ$ η επιφάνεια ορίζεται ως υδρόφοβη, ενώ για $\theta_Y < 90^\circ$ θεωρείται υδρόφιλη (Σχ. 1.1). Η κατάσταση ισορροπίας της σταγόνας σημαίνει ισορροπία των 3 διεπιφανειακών τάσεων στερεού/υγρού (solid/liquid, SL), στερεού/αερίου (solid/air, SA) και αέρα/υγρού (AL) (Σχ. 1.1 (a)) και εκφράζεται με την εξίσωση του Young ως εξής :

$$\cos\theta_y = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{AL}} \quad (1)$$

Πρέπει να σημειωθεί πως η παραπάνω εξίσωση ισχύει όταν οι επιφάνειες που μελετώνται είναι λείες και ομοιόμορφες. Στην πράξη αυτό δε συμβαίνει συχνά, αλλά επιπλέον για να εκδηλώνονται εξαιρετικές ιδιότητες διαβροχής (υπερυδροφιλικότητα ή υπερυδρόφοβικότητα-

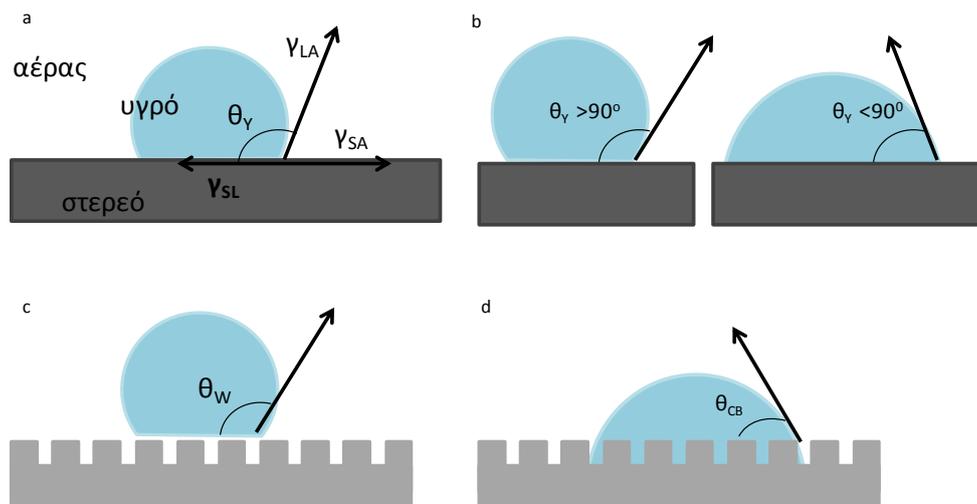
τα) η τραχύτητα είναι επιθυμητή. Ο Wenzel πρότεινε πώς όταν υπάρχει τραχύτητα η αλληλεπίδραση υγρού και στερεού είναι ανάλογη του παράγοντα της τραχύτητας (roughness factor, r) ο οποίος ισούται με τον λόγο του εμβαδού της πραγματικής επιφάνειας προς την προβολή της στο επίπεδο της διεπιφάνειας. Επομένως το σύστημα είναι πιο πολύπλοκο και αυτό που μετράται είναι η φαινομενική γωνία επαφής, θ_w , η οποία δίνεται από την εξίσωση :

$$\cos\theta_w = r \cos\theta_y \quad (2)$$

όπου θ_y είναι η γωνία στην αντίστοιχη λεία επιφάνεια. Από αυτή την εξίσωση προκύπτει πως για γωνία επαφής σε λεία επιφάνεια, $\theta_y < 90^\circ$, η ίδια επιφάνεια με τραχύτητα θα δώσει ακόμη μικρότερες γωνίες επαφής, ενώ αν στην λεία επιφάνεια, $\theta_y > 90^\circ$, στην τραχειά οι γωνίες επαφής θα αυξηθούν ακόμη περισσότερο. Γίνεται δηλαδή η παραδοχή πως το νερό έρχεται σε επαφή με όλη την ενεργή επιφάνεια του εκτραχυμένου υλικού (Σχ.1.1 (d)) και άρα η οποιαδήποτε αλληλεπίδραση αυξάνεται όταν αυξάνεται η επιφάνεια. Από την άλλη όμως, έχει διαπιστωθεί πως όταν δεν ευνοείται η αλληλεπίδραση του υγρού και του στερεού, η διαβροχή δεν ακολουθεί την τοπογραφία της επιφάνειας αλλά αντίθετα εγκλωβίζεται αέρας ανάμεσα στα δυο υλικά (Σχ.1.1 (c)) Αυτή η κατάσταση ισορροπίας μιας σταγόνας νερού, περιγράφεται από την εξίσωση Cassie-Baxter :

$$\cos\theta_{CB} = f(1 + \cos\theta_y) - 1 \quad (3)$$

όπου f είναι το ποσοστό της επιφάνειας που έρχεται σε επαφή με το νερό.



Σχήμα 1.1: Ορισμός της γωνίας επαφής σύμφωνα με το μοντέλο του Young (α), των Cassie-Baxter (c) και του Wenzel (d). Στο (b) φαίνεται μια σταγόνα νερού σε υδρόφοβη (αριστερά) και σε υδρόφιλη (δεξιά) λεία επιφάνεια.

Γενικά για μια χημικά ετερογενής επιφάνεια με ποσοστό διεπιφάνειας νερού στερεού f_i για το i υλικό, και θ_i η γωνία επαφής στην λεία επιφάνεια του i υλικού η φαινομενική γωνία επαφής, θ^* , δίνεται από την εξίσωση [2]:

$$\cos\theta^* = \frac{1}{\gamma} \sum_1^n f_i (\gamma_{i,SA} - \gamma_{i,SL}) = \sum_1^n f_i \cos\theta_i \quad (4)$$

Δηλαδή σε επιφάνειες με διαφορετικές γωνίες επαφής νερού ανά σημείο, η φαινομενική γωνία επαφής θα είναι ένας μέσος όρος των διαφορετικών υλικών. Για μια επιφάνεια με τραχύτητα στην οποία εγκλωβίζεται αέρας ανάμεσα στη σταγόνα νερού και του στερεού και θεωρώντας πως στην Εξ. (4) τα δυο υλικά στα οποία εφάπτεται η σταγόνα του νερού είναι το στερεό και ο αέρας, με ποσοστό κάλυψης, f , και $f-1$, αντίστοιχα, και γωνία επαφής στον αέρα, $\theta = 180^\circ$, και στο στερεό, θ_Y , αυτή καταλήγει στην εξίσωση Cassie-Baxter (Εξ.3).

Όπως είναι φανερό σε υδρόφιλες επιφάνειες με τραχύτητα τείνει να ισχύει η κατάσταση Wenzel, ενώ σε στις υδρόφοβες η κατάσταση Cassie-Baxter. Στην πραγματικότητα οι δυο ακραίες καταστάσεις Wenzel και Cassie Baxter σπάνια συμβαίνουν σε ένα υλικό, αλλά συνήθως υπάρχει μια ενδιάμεση κατάσταση, όπου η σταγόνα εν μέρει εισχωρεί στη μορφολογία της επιφάνειας και εν μέρει εφάπτεται σε στρώσεις αέρα (Σχ. 1.2) και η φαινομενική γωνία επαφής. δίνεται από την εξίσωση [2]:

$$\cos\theta^* = rf \cos\theta_Y + f - 1 \quad (5)$$

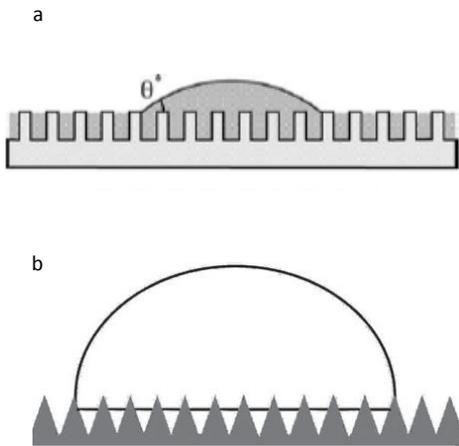
όπου, f είναι το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας από το νερό και r ο λόγος της ενεργής επιφάνειας που καλύπτεται με νερό ως προς την προβολή της.

Ο Bico και οι συνεργάτες του έχουν αναφέρει άλλη μια κατάσταση (hemi-wicking, HW) στην οποία μπορεί να βρεθεί νερό σε μια υδρόφιλη επιφάνεια, και αφορά κυρίως επιφάνειες που είναι πορώδεις ή η μορφολογία τους είναι τέτοια που λειτουργούν ως πορώδεις. Σε αυτή την περίπτωση το νερό εισχωρεί στις κοιλότητες της τοπογραφίας δημιουργώντας μια λεπτή υγρή στρώση και η υπολειπόμενη σταγόνα του νερού κάθεται σε μια επιφάνεια με τμήματα από νερό και τμήματα από υγρό. Η κατάσταση αυτή είναι αντίστροφη της Cassie Baxter, και αντί για κενά αέρος, ανάμεσα στο υγρό και την επιφάνεια, παρεμβάλλεται η στρώση του νερού. Η φαινομενική γωνία επαφής σε αυτή την περίπτωση ισούται με [1] :

$$\cos\theta^* = f \cos\theta_Y + 1 - f \quad (6)$$

και επίσης ως κριτήριο για να υπερισχύει αυτή η κατάσταση έναντι κάποιας άλλης τίθεται η παρακάτω σχέση για την γωνία επαφής σε λεία επιφάνεια:

$$\theta < \theta_c, \text{ όπου } \cos\theta_c = \frac{1-f}{r-f} \quad (7)$$



Σχήμα 1.2: Η κατάσταση *hemi-wicking* που περιγράφουν οι Bico και οι συνεργάτες του [1] (a). Από κάτω η ενδιάμεση κατάσταση *Wenzel* και *Cassie Baxter* [2] (b).

1.3 Εφαρμογές υδρόφιλων και υπερυδρόφιλων επιφανειών

Η τροποποίηση των επιφανειών σε υδρόφιλες και υπερυδρόφιλες επιφέρει μια σειρά από χαρακτηριστικά όπως, αυτοκαθαρισμός, αντιθαμβωτική δράση, βιοσυμβατότητα ή έλεγχο της ροής ρευστών σε μικροκανάλια. Για παράδειγμα, όταν υπάρχει υγρασία και οι υδρατμοί έρχονται σε επαφή με μια κρύα επιφάνεια, όπως είναι τα γυαλιά, οι καθρέφτες ή οι φακοί, συμπυκνώνονται και υγροποιούνται. Αν η επιφάνεια είναι υδρόφιλη, τότε θα δημιουργηθεί σε αυτήν μια λεπτή στρώση νερού αντί για σταγόνες, και η ορατότητα θα παραμείνει ίδια με αυτήν του υποστρώματος (αντιθαμβωτική ιδιότητα). Με τον ίδιο τρόπο προκύπτει και η αυτοκαθαριζόμενη δράση, καθώς η λεπτή αυτή στρώση σε ένα τζάμι θα κυλήσει λόγω της βαρύτητας και ταυτόχρονα δεν θα επιτρέψει την προσκόλληση άλλων ουσιών σε αυτό, αφήνοντάς το καθαρό.

Στο εμπόριο υπάρχουν διαλύματα σε μορφή σπρέυ τα οποία επί το πλείστον περιέχουν διοξείδιο του τιτανίου ή άλλους φωτοκαταλυτικούς ημιαγωγούς, οι οποίοι με την έκθεσή τους σε ηλιακό φως ενεργοποιούνται από την υπεριώδη ακτινοβολία και καθιστούν τις επιφάνειες υπερυδρόφιλες[8] [9]. Επιπλέον το διοξείδιο του τιτανίου έχει μελετηθεί για την αντιμικροβιακή ιδιότητά του καθώς σε επαφή με το οξυγόνο και την υγρασία του περιβάλλοντος δημιουργεί οξειδωτικές ρίζες οι οποίες καταστρέφουν οργανικούς λεκέδες ή μικροοργανισμούς [10][11]. Ακόμη, γίνεται προσπάθεια να δημιουργηθεί μια μόνιμη υπερυδρόφιλη επικάλυψη που θα έχει αυτά τα χαρακτηριστικά και βρίσκεται κανείς στη

βιβλιογραφία διάφορες μεθόδους , όπως είναι αυτή του Zorba και των συνεργατών του [12] οι οποίοι εναπόθεσαν με τη μέθοδο sol-gel οξείδιο του τιτανίου σε υποστρώματα γυαλιού. Με αυτό τον τρόπο δημιουργείται μια πορώδης ιεραρχική δομή που σε συνδυασμό με την εγγενή υδροφιλικότητα του TiO_2 δίνει πλήρως διαβρέξιμη επιφάνεια χωρίς φωτοκαταλυτική δράση .

Ένας άλλος τρόπος τροποποίησης των επιφανειών είναι η επικάλυψή τους με πολυμερή, όπως η πολυβινυλική αλκόολη (PVA, poly vinyl alcohol) το οποίο είναι υδρόφιλο. Ερευνητές στον Καναδά δημιούργησαν μια μόνιμη υδρόφιλη επικάλυψη για διαπερατά στο ορατό φως πλαστικά η οποία έχει αντιθαμβωτικές ιδιότητες. Η μέθοδος τους συνιστάται σε τρία βήματα όπου γίνεται ομοιοπολική σύνδεση μιας στρώσης PVA πάνω σε μια στρώση PEMA (poly ethylene-maleic anhydride), αφού πρώτα έχει γίνει ενεργοποίηση του υποστρώματος με piranha και πλάσμα αζώτου [13]. Μια άλλη λύση έχει προταθεί από την Mundo και τους συνεργάτες της [14] οι οποίοι χρησιμοποίησαν πλάσμα οξυγόνου για να δημιουργήσουν τραχύτητα σε ένα υπόστρωμα PC και στη συνέχεια εναπόθεσαν υμένιο με βάση το πυρίτιο σε αντιδραστήρα πλάσματος χρησιμοποιώντας οξυγόνο, αργό και HDMSO.

Όσον αφορά τις βιοιατρικές εφαρμογές, χρειάζονται υλικά τα οποία να ανταποκρίνονται καλά στην επαφή τους με βιολογικά υλικά, δηλαδή να είναι βιοσυμβατά. Ανάλογα την εφαρμογή αυτό μπορεί να σημαίνει πως απαιτείται μειωμένη τριβή κατά την εισχώρηση τους στον ανθρώπινο οργανισμό, όπως στην περίπτωση των καθετήρων ή να μην γίνεται σε αυτά προσρόφηση κυττάρων, όπως στα διάφορα εμφυτεύματα, τεχνητές βαλβίδες καρδιάς ή φακούς επαφής. Επιπλέον, με την αντίσταση στην προσρόφηση βιομορίων υπάρχει ταυτόχρονα και αντιμικροβιακή δράση καθώς δεν αναπτύσσονται σε αυτά βακτήρια ή άλλα μικρόβια[15]. Κυρίως τα υλικά που χρησιμοποιούνται για επιστρώσεις υδρόφιλων επιφανειών είναι πολυμερικά, όπως το οξείδιο του πολυαιθυλενίου (PEO, polyethylene oxide), η πολυβινυλοπυρρολιδόνη, το πολυακρυλικό οξύ ή οι πολυσακχαρίτες [7]. Βέβαια και σε αυτή την περίπτωση το TiO_2 βρίσκει πολλές εφαρμογές καθώς πέρα από τις ιδιότητες που προαναφέρθηκαν έχει μηχανική αντοχή, ελαστική σταθερά κοντά σε αυτήν των οστών, είναι ελαφρύ, και είναι επομένως κατάλληλο υλικό για ορθοπεδικά μοσχεύματα [16].

1.4 Υδροφιλοποίηση μικρορευστονικών διατάξεων

Η μικρορευστονική είναι η επιστήμη και η τεχνολογία συστημάτων που επεξεργάζονται και διαχειρίζονται μικρές ποσότητες υγρών (10^{-6} - 10^{-12} L), χρησιμοποιώντας κανάλια με χαρακτηριστικές διαστάσεις μερικών δεκάδων ή εκατοντάδων μικρομέτρων [17]. Οι ίδιες οι

μικρορευστονικές διατάξεις είναι από μερικά χιλιοστά έως λίγα εκατοστά [18] και η ανάπτυξη της τεχνολογίας τους έχει οδηγήσει σε πολλές εφαρμογές αλλά και στην ανάπτυξη προϊόντων, όπως είναι οι φορητές συσκευές ινσουλίνης αλλά και οι εκτυπωτές ψεκασμού μελάνης (inkjet printer) [19]. Εντούτοις ο βασικός στόχος της έρευνας είναι η ολοκλήρωση διαφόρων επιμέρους διατάξεων που χειρίζονται υγρά (βαλβίδες, αντλίες, αναμίκτες) μαζί με τεχνολογίες διαχωρισμού σωματιδίων και χημικών ή βιολογικών αναλύσεων σε μια μόνο διάταξη για την επίτευξη μιας πλήρους ανάλυσης σε μια μικρή ψηφίδα (chip)[20]. Οι ολοκληρωμένες αυτές διατάξεις αναφέρονται ως ολοκληρωμένα μικροαναλυτικά συστήματα (μTAS, micro Total Analysis Systems) ή Lab-on-a-chip, μιας και στοχεύουν, αναλύσεις που συνήθως γίνονται σε ένα εργαστήριο, να πραγματοποιούνται σε μια ψηφίδα.

Τα πλεονεκτήματα της σμίκρυνσης των βιοαναλυτικών τεχνικών περιλαμβάνουν, μείωση του μεγέθους του εξοπλισμού, γρήγορη ανάλυση, μικρούς χρόνους αντίδρασης, παράλληλη λειτουργία για πολλαπλές αναλύσεις, και δυνατότητα φορητότητας των διατάξεων για in-situ εφαρμογές [20]. Επίσης χρειάζονται μικρές ποσότητες δείγματος και αντιδραστηρίων, άρα μειώνεται το κόστος και επιπλέον οι διαχωρισμοί και οι ανιχνεύσεις έχουν μεγάλη ευαισθησία και διακριτική ικανότητα (resolution) [17].

Σε αυτές τις μικρές διαστάσεις φαινόμενα που μακροσκοπικά είναι αμελητέα αποκτούν μεγάλη σημασία και το αντίστροφο. Για παράδειγμα, μιας και ο λόγος επιφάνειας προς τον όγκο είναι πολύ μεγαλύτερος, οι επιφανειακές αλληλεπιδράσεις, όπως είναι η επιφανειακή τάση και οι τριχοειδείς δυνάμεις γίνονται σημαντικές. Αντίθετα, η βαρύτητα και οι αδρανειακές δυνάμεις δεν έχουν ιδιαίτερη επίδραση. Αυτό σημαίνει πως οι ιδιότητες διαβροχής των υλικών που έρχονται σε επαφή με τα υγρά πρέπει να ληφθούν υπόψη. Επιπλέον απόρροια αυτών είναι και οι μεγάλες απώλειες θερμότητας με συνέπεια την διατήρηση σχετικά σταθερών θερμοκρασιών και την αποφυγή της υπερθέρμανσης τέτοιων διατάξεων [21]. Άλλη παράμετρος που αποκτάει σημαντικό ρόλο είναι το ιξώδες και η υδραυλική αντίσταση, επομένως ο αριθμός Reynold, που εκφράζει τον λόγο των αδρανειακών δυνάμεων προς την επίδραση του ιξώδες, είναι μικρός και η ροή είναι στρωτή. Ο μόνος τρόπος για να γίνει μίξη σε τέτοιου είδους ροές είναι η διάχυση. Αυτό είναι κάτι ακόμη που πρέπει οι ερευνητές να έχουν κατά νου στον σχεδιασμό των διατάξεων.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μικρορευστονικών διατάξεων επιλέγονται με βάση κάποιες ιδιότητες, όπως είναι η ευκολία κατασκευής, η επιφανειακή ενέργεια, η προσρόφηση βιομορίων, η ηλεκτροωσμωτική κινητικότητα (electrosmotic flow mobility) και άλλα. Με βάση την τεχνολογία των μικροηλεκτρομηχανικών συστημάτων

(MEMS, Micro Electro Mechanical Systems) και της μικροηλεκτρονικής, αρχικά οι μικρορευστονικές διατάξεις κατασκευάστηκαν από γυαλί ή πυρίτιο χρησιμοποιώντας τις καθιερωμένες τεχνικές της φωτολιθογραφίας [22]. Παρόλα αυτά τα ίδια τα υλικά είναι κοστοβόρα, ειδικά για μαζική παραγωγή, αλλά και οι διεργασίες τους είναι ακριβές και χρονοβόρες μιας και χρειάζονται υποδομές καθαρού χώρου [23]. Επίσης ανασταλτικό για την χρήση του πυριτίου είναι το γεγονός πως είναι μη διαπερατό στο ορατό φως (δυσχεραίνει την ανίχνευση), εύθραυστο, αλλά και ως ημιαγωγός δεν είναι κατάλληλο για κάποιου είδους λειτουργίες. Πλέον χρησιμοποιούνται κυρίως πλαστικά και πολυμερή, με πρώτο το PDMS στις βιολογικές εφαρμογές μιας και είναι οπτικά διαφανές, εύκολο στην μορφοποίηση χάρη στην λιθογραφία μαλακής ύλης (soft lithography) και βιοσυμβατό [17][20][24]. Βέβαια, καλώς ή κακώς, τίποτα δεν είναι τέλειο και έτσι το PDMS παρουσιάζει διάφορα προβλήματα, όπως για παράδειγμα δεν αντέχει σε οργανικά διαλύματα γιατί φουσκώνει ή διαλύεται. Για αυτόν αλλά και για άλλους λόγους δοκιμάζονται διάφορα υλικά, όπως το COC (Cyclic Olefin Copolymer), PMMA (poly methyl methacrylate), PET (polyethylene terephthalate), PU (polyurethane) και άλλα [20][24][25][26].

Όπως ειπώθηκε και στην εισαγωγή, η ιδιότητα που ενδιαφέρει σε αυτή την εργασία είναι η υδροφιλικότητα των υλικών. Τα περισσότερα πολυμερή, όπως αυτά που αναφέρθηκαν προηγουμένως είναι υδρόφοβα ή με γωνίες επαφής μεγαλύτερες από 60° και υπάρχουν πολλοί λόγοι για να τροποποιηθεί μια επιφάνεια μικρορευστονικής διάταξης ώστε να βελτιωθεί η υδροφιλικότητά της. Ήδη όπως έχει αναφερθεί, μιας και επί το πλείστον οι εφαρμογές έχουν να κάνουν με βιολογικά δείγματα είναι επιθυμητή η αντίσταση στην μη επιλεκτική προσκόλληση των βιομορίων (anti biofouling). Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές αναφορές σε μεθόδους υδροφιλοποίησης επιφανειών με υλικά που αποτρέπουν την προσρόφηση πρωτεϊνών ή άλλων βιολογικών υλικών σε αυτά [24][15][27].

Επιπλέον με την μετατροπή των επιφανειών σε υδρόφιλες διευκολύνεται η ροή του ρευστού και η πλήρωση των καναλιών και των άλλων μερών της διάταξης. Γενικά για να μεταφερθεί ένα ρευστό, σε έναν τριχοειδή σωλήνα για παράδειγμα, χρειάζεται να εφαρμοστεί διαφορά πίεσης στα δυο άκρα του [21]. Κάνοντας τις επιφάνειες υδρόφιλες η ροή του ρευστού διευκολύνεται και μάλιστα σε συνδυασμό με τα χαρακτηριστικά μεγέθη των καναλιών ή σε υπερυδρόφιλες επιφάνειες, πραγματοποιείται τριχοειδής άντληση [28][29][30].

Τέλος, ο σχεδιασμός επιφανειών με συνδυασμό υπερυδρόφιλων και υπερυδρόφοβων περιοχών προσφέρει νέες λειτουργίες των μικροδιατάξεων όπως είναι η παραγωγή και ο χειρισμός μικροσταγονιδίων (droplets) [31] ή η ακινητοποίηση κυττάρων σε επιλεγμένα σημεία και η

καλλιέργεια τους [32]. Επιπλέον με την δημιουργία περιοχών με μεγάλη διαφορά μεταξύ τους ως προς τη διαβρεξιμότητα, δύναται να δημιουργηθούν καλά καθορισμένες υδρόφιλες περιοχές, όπου μπορεί να υπάρξει ροή κάποιου υγρού ή πλήρωσή τους με αυτό, αφήνοντας τις υπερυδρόφοβες περιοχές ανέπαφες, και έλεγχος της ροής μέσω τριχοειδών δυνάμεων με τη δημιουργία παθητικών βαλβίδων και άλλα [33].

1.4.1 Υδροφιλοποίηση επιφανειών με τεχνικές αέριας φάσης

Μια συνήθης μέθοδος τροποποίησης μιας επιφάνειας είναι η έκθεση της σε πλάσμα αερίων, όπως Ar, N₂, O₂, NH₃, CF₄, SF₆ και άλλα, τα οποία αλληλεπιδρούν με τα μόρια της επιφάνειας του υποστρώματος δημιουργώντας χημικές λειτουργικές ομάδες. Ανάλογα με την αλληλεπίδραση που λαμβάνει χώρα οι διεργασίες κατηγοριοποιούνται σε εναπόθεση, εγχάραξη ή ενεργοποίηση της επιφάνειας. Ιδιαίτερη σημασία έχει πως κατά την διεργασία ενός υλικού με πλάσμα, εκτός από την τροποποίηση της χημείας της επιφάνειας συντελείται συχνά και αλλαγή της μορφολογίας της, με πιο συχνό αποτέλεσμα τη δημιουργία τυχαίας τραχύτητας. Εκμεταλλευόμενοι την επίδραση της τραχύτητας σε συνδυασμό με την επιλεκτική χημεία της επιφάνειας, διάφορες ερευνητικές ομάδες έχουν μελετήσει και δημιουργήσει υπερυδρόφοβες και υπερυδρόφιλες επιφάνειες [33].

Για παράδειγμα, η Τσουγένη και οι συνεργάτες της χρησιμοποίησαν πλάσμα O₂ για την υδροφιλοποίηση καναλιών σε PMMA και PEEK (poly(ether ether ketone)) και έδειξαν πως πραγματοποιείται σε αυτά αυθόρμητη τριχοειδής άντληση, σταθερή για τουλάχιστον 5 εβδομάδες [34]. Στην ίδια ομάδα παρατήρησαν πως με πλάσμα O₂ σε επιφάνειες PMMA [35] ή πλάσμα SF₆ σε επιφάνειες PDMS [36] εκτός από βελτιωμένη υδροφιλικότητα- οι επιφάνειες είναι υπερυδρόφιλες ($\theta < 5^\circ$)- παρατηρείται και μεγάλη βελτίωση της ακινητοποίησης πρωτεϊνών σε αυτές. Αν και γενικά οι υδρόφιλες επιφάνειες είναι γνωστές για την αντίσταση στην προσκόλληση των πρωτεϊνών, αυτές που έχουν οξυγόνο και κυρίως καρβοξυλικές ομάδες, δένουν απευθείας πρωτεΐνες ή και κύτταρα. Στις υπερυδρόφιλες, όπου υπάρχει και τραχύτητα, γίνεται ακόμη μεγαλύτερη προσκόλληση, λόγω της αύξησης της ενεργού επιφάνειας [31]. Από την άλλη, ο Patel δημιούργησε υπερυδρόφιλα κανάλια PET με έκθεση τους σε αντιδραστήρα πλάσματος και έδειξε πως με αυτό τον τρόπο εμποδίζεται η προσκόλληση πρωτεϊνών και δημιουργείται αντιθαμβωτική δράση [27]. Ένα άλλο παράδειγμα για τη δημιουργία ενεργών ομάδων, -OH, -COOH είναι η χρήση του πλάσματος ατμοσφαιρικού αέρα, όπως στην περίπτωση της ομάδας του Bartali, όπου υδροφιλοποίησαν επιφάνειες PET και PDMS για την επίτευξη τριχοειδούς άντλησης σε μικροκανάλια [28].

Όπως φαίνεται από τη βιβλιογραφία η κατεργασία πλάσματος είναι ένας πολύ αποτελεσματικός τρόπος για την υδροφιλοποίηση μικροκαναλιών, δίνοντας μάλιστα υπερυδρόφιλες επιφάνειες. Το πρόβλημα όμως σε αυτή την περίπτωση είναι η επαναφορά της υδροφοβικότητας με το πέρασμα του χρόνου η οποία ανάλογα με το υλικό συμβαίνει σε λίγες ώρες ή μετά από μέρες [37][34].

Παρόμοια αποτελέσματα παίρνει κανείς με την έκθεση πολυμερών σε υπεριώδη ακτινοβολία, όπου λόγω της οξειδωσης της επιφάνειας δημιουργούνται ενεργές ομάδες που συμβάλλουν στην υδροφιλικότητα και στην δραστικότητα της επιφάνειας. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αναφορές υδροφιλοποίησης μικρορευστονικών διατάξεων PMMA, PDMS, ή PS με υπεριώδη ακτινοβολία ή με χρήση υπεριώδης ακτινοβολίας κενού [38]. Επίσης σε αυτή την περίπτωση όπως και με τις διεργασίες πλάσματος υπάρχει το πρόβλημα της επαναφοράς των υδρόφοβων χαρακτηριστικών με το πέρασμα του χρόνου.

1.4.2 Υδροφιλοποίηση επιφανειών με επικαλύψεις λεπτών ή μονοστρωματικών υμενίων

Όταν μια επιφάνεια δεν έχει τα επιθυμητά χαρακτηριστικά, όπως η διαβρεξιμότητα, αυτά μπορούν να δημιουργηθούν εναποθέτοντας ένα λεπτό υμένιο ενός άλλου υλικού. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές για να υλοποιηθεί κάτι τέτοιο, και γενικά θα μπορούσαν να κατηγοριοποιηθούν σε χημικές και φυσικές ανάλογα με τον τρόπο που γίνεται η σύνδεση της επικάλυψης με το υπόστρωμα. Στην περίπτωση της χημικής διαδικασίας, η σύνδεση γίνεται με ομοιοπολικό δεσμό και χρειάζεται να υπάρχουν ειδικές ενεργές ομάδες στην επιφάνεια του υποστρώματος. Αυτό σημαίνει πως η διεργασία αυτή είναι συνήθως ειδική και πρέπει να λαμβάνει υπόψη της τη χημεία των υλικών, και αυτό είναι ένα μειονέκτημα. Ένα όμως από τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η αξιόπιστη κατασκευή σταθερών στο χρόνο υμενίων.

Στην άλλη μεριά, η φυσική μέθοδος προκύπτει με τη φυσική προσρόφηση των μορίων της επικάλυψης πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος, και οφείλεται κυρίως σε δυνάμεις ηλεκτροστατικές, Van der Waals ή υδρόφοβες, ή σε δεσμούς υδρογόνου. Η φυσική προσρόφηση πραγματοποιείται με απλή εναπόθεση ενός υδατικού διαλύματος πάνω στο υπόστρωμα. Εναλλακτικά, οι οξειδωμένες επιφάνειες PDMS χρησιμοποιούνται ως βάση για να γίνει σε αυτά η προσρόφηση άλλων υδρόφιλων πολυμερικών υλικών όπως η PVA [39], b-PEI (branched polyethyleimine) με γωνία επαφής, $\theta \sim 32^\circ$, [40] ή PEG [41] με στόχο την εμπόδιση της επαναφοράς της υδροφοβικότητας του αρχικού υλικού. Ο Hemila εκτός από

PEG μελέτησε την επικάλυψη δυο άλλων βιοσυμβατών υλικών, της 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) και του polyvinylpyrrolidone (PVP) με τρεις διαφορετικούς τρόπους: 1) φυσική προσρόφηση σε ακατέργαστες επιφάνειες PDMS, 2) σε επιφάνειες PDMS με ενεργοποίηση πλάσματος οξυγόνου για 15 και 90 δευτερόλεπτα και 3) ίδιο με 2) αλλά μετά την εμφάνιση τα δείγματα υπέστησαν άλλη μια κατεργασία πλάσματος οξυγόνου για 90 ή 180 δευτερόλεπτα, για τον πολυμερισμό ελεύθερων ριζών (free radical polymerization, FRP). Σε όλες τις περιπτώσεις η εμφάνιση έγινε για 1 λεπτό και για 10 ώρες. Όλες οι επιστρώσεις σε ακατέργαστη επιφάνεια PDMS δώσανε μεγάλες γωνίες επαφής ($\theta > 90^\circ$), ενώ με προεργασία πλάσματος υπήρχε σε όλες τις περιπτώσεις σημαντική μείωση τους. Συγκεκριμένα για το HEMA, τα καλύτερα αποτελέσματα ήταν για 10 ώρες εμφάνιση με ή χωρίς FRP, δίνοντας γωνίες επαφής $\theta \sim 20^\circ$ με γρήγορη όμως επαναφορά της υδροφοβικότητας (< 1 μήνα). Για το PEG οι γωνίες επαφής ήταν σε όλες τις περιπτώσεις μικρότερες από 40° , με καλύτερα αποτελέσματα για τις επιφάνειες με προεργασία πλάσματος για 90 sec και FRP 180 sec, διατηρώντας γωνίες επαφής, $\theta \sim 10^\circ$, για πάνω από 6 μήνες. Τέλος για την PVP τα καλύτερα αποτελέσματα δίνουν οι επιφάνειες χωρίς FRP με γωνίες επαφής, $\theta \sim 30^\circ$, που διατηρούνται για τουλάχιστον 6 μήνες.

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος για γίνει μια ομοιοπολική σύνδεση μεταξύ δυο υλικών είναι η σιλιανοποίηση κατά την οποία παράγωγα σιλανίων σχηματίζουν δεσμούς σιλοξανίων (siloxane) με υδροξυλικές ομάδες μιας επιφάνειας. Άρα όπως είναι φανερό το πρώτο βήμα είναι να αποκτηθεί μια επιφάνεια πλούσια σε $-OH$ ομάδες η οποία μπορεί να προκύψει από οξείδωση μέσω διεργασίας πλάσματος, υπεριώδους ακτινοβολίας, ή κάποιας υγρής χημείας όπως το πιράνχας. Πολλές μελέτες έχουν γίνει με παράγωγα αμινών όπως το αμινοπροπυλτριεθοξυσιλάνιο (APTES, aminopropyltriethoxysilane) [42]. Τα υμένα αυτά δημιουργούνται συνήθως με εμφάνιση των υποστρωμάτων σε διαλύματα APTES σε τολουόλιο και για την υδροφιλικότητα τους δίνονται στη βιβλιογραφία τιμές γωνιών επαφής από $30^\circ - 50^\circ$ [43][44]. Η Βλαχοπούλου και οι συνεργάτες της χρησιμοποίησαν επιστρώματα APTES για τη δημιουργία ενεργών ομάδων σε διάφορα πολυμερή όπως το PMMA και PS, ώστε αυτά στη συνέχεια να μπορούν να συνδεθούν με φύλλα PDMS [45]. Τα πολυμερή εμφάνιστηκαν σε υδατικά διαλύματα και αφέθηκαν για κάποια λεπτά στους $80^\circ C$ με τελικό αποτέλεσμα επιφάνειες με γωνίες επαφής 40° .

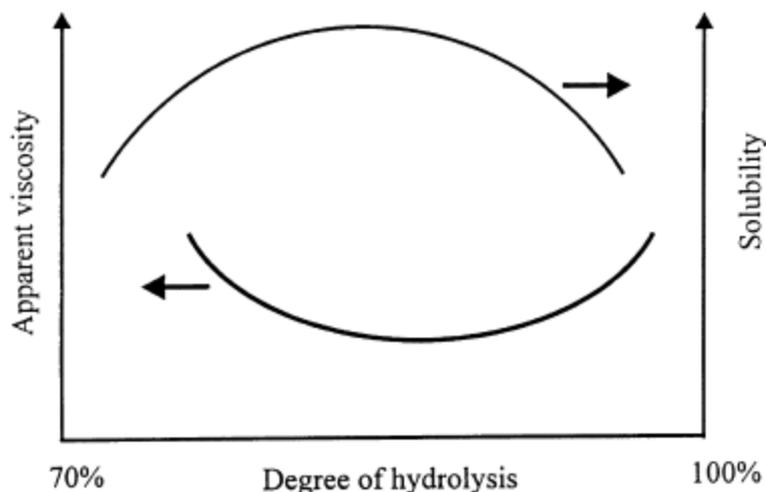
Πολλές φορές τα σιλάνια δεν είναι η τελική επιφάνεια που θέλει κανείς να αποκτήσει αλλά λειτουργεί ως ενδιάμεσο υλικό μεταξύ ενός υποστρώματος και του υλικού που επιθυμείται να επιστρωθεί. Για παράδειγμα γίνεται σιλιανοποίηση μιας επιφάνειας ώστε να γίνει στη

συνέχεια σε αυτήν πρόσδεση πολυμερούς PEG, όπως στην περίπτωση του Hitzbleck, ο οποίος υδροφιλοποίησε με αυτό τον τρόπο μικρορευστονικές διατάξεις πυριτίου [46]. Μια άλλη τεχνική είναι η επικάλυψη μικρορευστονικών διατάξεων με PEG με ενεργές θειόλες πάνω σε μονοατομική στρώση χρυσού [47] [30]. Οι επιφάνειες αυτές δίνουν γωνία επαφής 40° και προσφέρονται για τριχοειδή άντληση σε ένα αυτόνομο μικρορευστονικό σύστημα. Επίσης μια άλλη επιλογή είναι η χρήση διμεθακρυλικής πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG-DMA, polyethylene glycol- dimethylacrylate) η οποία υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας δημιουργεί σταθερό υμένιο μέσω σταυροδεσμών με αύξουσα γωνία επαφής $\theta \sim 40^\circ$ [48].

Η πιο απλή μέθοδος για την επικάλυψη ενός πολυμερούς ή άλλου υλικού σε ένα υπόστρωμα είναι η φυσική προσρόφηση με ηλεκτροστατικές δυνάμεις ιοντικών πολυμερών ή δυνάμεις Van der Waals ή υδρόφοβες ουδέτερων πολυμερών. Ανάμεσα στις διάφορες μεθόδους για τη δημιουργία λεπτών υμενίων είναι η εναπόθεση LbL (Layer by Layer) εναλλάξ ανιονικών και κατιονικών πολυμερών για τη δημιουργία πολλαπλών στρώσεων πολυηλεκτρολυτών (PEM, Polyelectrolyte Multilayers). Τα θετικά αυτής της τεχνικής είναι η αποτελεσματική επικάλυψη επιφανειών και ο έλεγχος του πάχους των υμενίων με ακρίβεια νανομέτρων [49]. Ο Zhu αναφέρει υμένια PEMS σε υποστρώματα PDMS για τη βελτίωση της υδροφιλικότητας ή για την προσκόλληση ή μη βιομορίων ή την περεταίρω ομοιοπολική σύνδεση σε αυτό σωματιδίων χρυσού ή PEG [49]. Για παράδειγμα ο Wu και οι συνεργάτες του, αφού ενεργοποίησαν υποστρώματα PDMS με πλάσμα οξυγόνου, εναπόθεσαν σε αυτό 3 στρώσεις PVA, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με υδρογονικούς δεσμούς δημιουργώντας έτσι σταθερό υδρόφιλο υμένιο με καλή απόδοση στη μη προσκόλληση πρωτεϊνών [39]. Πιο πολύπλοκη αλλά με εξίσου καλά αποτελέσματα στη σταθερότητα υδρόφιλων υμενίων είναι αυτή του Makamba και των συνεργατών του. Σε υποστρώματα PDMS τροποποιημένα κατάλληλα με υδρολυμένα poly(styrene-co-maleic anhydride, h-PSMA) εναπόθεσαν PEMS με στρώσεις polyethyleneimine (PEI)/polyacrylic acid (PAA) και πάνω σε αυτά σύνδεσαν ομοιοπολικά με carboimide δεσμούς υμένιο PEG [50].

Ήδη έως τώρα έχουν αναφερθεί τα ουδέτερα πολυμερή PEG και PVA, τα οποία εναλλακτικά μπορούν να επιστρωθούν με απλή φυσική προσρόφηση και στη βιβλιογραφία βρίσκει κανείς πολλές αναφορές με κύρια εφαρμογή τη μη επιλεκτική προσκόλληση πρωτεϊνών. Στην επόμενη ενότητα θα αναφερθούν αναλυτικά τα χαρακτηριστικά των υλικών αυτών και οι συνήθεις διεργασίες για την επίστρωσή τους.

και των μορίων του νερού. Η ύπαρξη ομάδων οξικού άλατος και η ποσότητα τους, δηλαδή το ποσοστό υδρόλυσης, επηρεάζει τη δημιουργία των δεσμών αυτών. Όσον αφορά το μοριακό βάρος, όσο αυτό αυξάνεται μειώνεται η διαλυτότητα της PVA στο νερό [52] και ο βαθμός κρυστάλλωσής της[53].



Σχήμα 1.4: Εξάρτηση του φαινομενικού ιξώδους και της διαλυτότητας της PVA στο νερό από το ποσοστό υδρόλυσης [3].

Στη βιομηχανία η PVA είναι μια από τις πιο διαδεδομένες συνθετικές ρητίνες, καθώς είναι υδρόφιλη, υδατοδιαλυτή, έχει καλές οπτικές ιδιότητες (οπτικά διαφανής), είναι χημικά σταθερή, μη τοξική και βιοδιασπώμενη με μόνα προϊόντα διάσπασης το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα [51]. Τα χαρακτηριστικά αυτά την καθιστούν κατάλληλη για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, όπως είναι η βιομηχανία χαρτιού, η επικάλυψη υφασμάτων ή συνθετικών δέρματος[54], ως κόλλα, στις συσκευασίες τροφίμων, ως γαλακτωματοποιητής για τη σταθεροποίηση του πολυμερισμού και επίσης στη φαρμακοβιομηχανία ως πρόσθετο υλικό[51].

Προσθέτοντας στα προηγούμενα χαρακτηριστικά την ιδιότητα της να λειτουργεί ως εμπόδιο στην μη επιλεκτική προσκόλληση των πρωτεϊνών στις διάφορες επιφάνειες, η PVA αποτελεί μια καλή επιλογή βιοσυμβατού υλικού. Έτσι, σε μορφή υδρογέλης ή υμενίου, χρησιμοποιείται ως υλικό εμφύτευσης σε ορθοπεδικά μοσχεύματα ή μοσχεύματα χόνδρων, σε φακούς επαφής και σε καθετήρες[55]. Επίσης μελετάται ως φορέας φαρμακευτικών ουσιών για ελεγχόμενη και επιλεκτική αποδέσμευση [53], ως ultrafiltration μεμβράνη σε τεχνητά όργανα όπως το νεφρό, το πάγκρεας και το συκώτι [56]. Τέλος, η PVA έχει

χρησιμοποιηθεί κατά κόρον σε διατάξεις σχετικές με την τριχοειδή ηλεκτροφόρηση, ως μόνιμη ή δυναμική επικάλυψη, αυξάνοντας την αποδοτικότητά τους [57][58][42].

1.5.1 Μέθοδοι επικάλυψης επιφανειών με PVA

Μια απλή μέθοδος επικάλυψης με PVA για τον διαχωρισμό πρωτεϊνών είναι η δυναμική, όπου η PVA διοχετεύεται στο buffer κατά τη διαδικασία του διαχωρισμού. Για παράδειγμα ο Gilges και οι συνεργάτες του πρόσθεσαν PVA σε συγκέντρωση 0.05 % w/w στο buffer σε σωλήνες πυριτίας για τον διαχωρισμό 5 βασικών πρωτεϊνών. Με την προσθήκη της PVA δημιουργείται στα τοιχώματα του σωλήνα μια λεπτή επικάλυψη η οποία εμποδίζει την προσκόλληση των πρωτεϊνών και προσφέρει καλή αποδοτικότητα για τον διαχωρισμό σε χαμηλές τιμές pH ($\text{pH} < 4$) και επίσης μειώνει (suppress) την ηλεκτροοσμωτική ροή (EOF) για pH έως και 8 [59]. Με αυτό τον τρόπο η επικάλυψη δεν είναι σταθερή αλλά η διαδικασία επαναλαμβάνεται σε κάθε χρήση. Από την άλλη ο Baderia και η ομάδα του, πρόσθεσαν σε ένα σωλήνα πυριτίας υδατοδιάλυμα 4 % w/w PVA και το άφησαν έτσι για 5 με 6 ώρες ώστε να ενισχυθεί η σταθερότητα της επικάλυψης [58]. Αποτέλεσμα αυτού, η καλή απόδοση σε διαχωρισμό βασικών πρωτεϊνών, και μάλιστα για 40 συνεχείς φορές με την ίδια επικάλυψη σε pH 4.5.

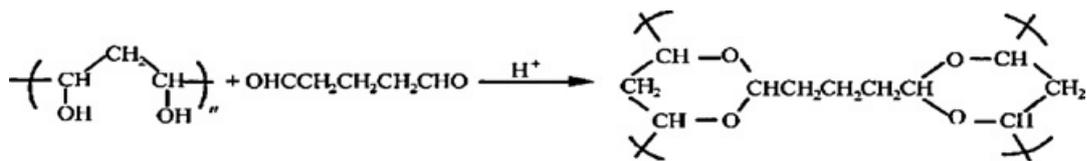
Επίσης έχει παρατηρηθεί πως η PVA προσροφάται (φυσική προσρόφηση) σε υδρόφοβες επιφάνειες, FEP (poly(tetrafluorethylene-co-hexafluoropropylene)), PET (poly (ethyleneterphthalate)), PMP (poly(4-methyl-1-pentene), σε διάφορες μονοστρώσεις χλωροσιλανίων σε βάσεις πυριτίου [60] και σε πολυστυρένιο [61]. Συγκεκριμένα 10 % w/v PVA επιστρώνεται στις επιφάνειες αυτές και αφήνεται να στεγνώσει ολονυχτίς. Σε όλα τα υποστρώματα συντελείται προσρόφηση της PVA όμως το πάχος και η αύξηση της υδροφιλικότητας εξαρτάται από το είδος του υποστρώματος. Ακόμη έχει προταθεί η προσθήκη χλωριούχου νατρίου στο διάλυμα της PVA καθώς από πειράματα φάνηκε πως ενισχύει την προσρόφηση σε υποστρώματα PMMA, PS και PDMS [62]. Με την εναλλαγή επιστρώσεων PVA και PMMA και κύκλους στεγνώματος, δημιουργούνται σταθερά και αδιάλυτα στο νερό υμένια.

Τη σταθεροποίηση των επικαλύψεων ενισχύει η δημιουργία σταυροδεσμών των πολυμερικών αλυσίδων. Μια φυσική μέθοδος για την πραγματοποίηση αυτού, είναι η παροχή θερμότητας στα PVA επιστρώματα, καθώς έτσι οι πολυμερικές αλυσίδες μπορούν να αναδιαταχτούν και να αποκτήσουν ημικρυσταλλική μορφή. Έτσι ο Gilges και η ομάδα του εκτός από δυναμική, πραγματοποίησαν και μόνιμη επικάλυψη, θερμαίνοντας σωλήνες πυριτίας στους 140 °C για κάποιες ώρες, αφού σε αυτά πρόσθεσαν υδατικό διάλυμα 10 % w/v PVA, δημιουργώντας σταθερό υμένιο ικανό για τον διαχωρισμό πρωτεϊνών για μεγάλο εύρος pH

(3-10). Με παρόμοια τεχνική δημιουργήθηκαν υμένα PVA σε γυάλινα μικροτσίπ ηλεκτροφόρησης [63][64] συντελώντας σε βελτιωμένη αποδοτικότητα διαχωρισμού, μείωση του μήκους και του χρόνου διαχωρισμού, σταθερότητα χρήσης για τουλάχιστον ένα μήνα χωρίς να χρειάζονται χρονοβόρα βήματα για εγχάραξη και επαναδημιουργία του υμενίου ανάμεσα στις χρήσεις. Με τη μέθοδο της θερμικής κατεργασίας οι Amanda και άλλοι κατασκεύασαν μεμβράνες PVA για το φιλτράρισμα μακρομορίων από μικροδιαλύτες ψήνοντας τις για μια ώρα στους 100 °C, οι οποίες παρουσίασαν καλή διαχωριστική ικανότητα σταθερή για 48 ώρες χρήσης [65].

Από την άλλη ο Wu και οι συνεργάτες του τροποποίησαν μικροτσίπ PDMS με πλάσμα οξυγόνου για ένα λεπτό και στη συνέχεια δημιούργησαν τρεις στρώσεις PVA με ψήσιμο στους 110 °C ενδιάμεσα, και στους 140 °C για 20 λεπτά στο τέλος [39]. Με την προεργασία του πλάσματος δημιουργούνται οι κατάλληλες χημικές ομάδες στις οποίες θα προσδεθεί η PVA, ενώ αντίθετα σε PDMS χωρίς προεργασία πλάσματος δεν παρατηρείται δημιουργία υμενίου PVA.

Ένας άλλος τρόπος για τη σταθεροποίηση της επικάλυψης PVA είναι η δημιουργία σταυροδεσμών των πολυμερικών αλυσίδων με χημικές μεθόδους. Πολύ συχνά για το λόγο αυτό στο διάλυμα της PVA εισάγεται ποσότητα γλουταραλδεϋδης (glutaraldehyde, GA) και μεταξύ των υδροξυλικών ομάδων των δυο υλικών δημιουργούνται γέφυρες ακετάλης (Σχ. 1.5)[66]. Για παράδειγμα μεμβράνες υπερδιήθησης για τεχνητό συκώτι ή πάγκρεας επιστρώθηκαν με μίξη όξινου διαλύματος PVA και όξινου διαλύματος GA [67] και αφού αφέθηκαν για 90 λεπτά στους 50 °C για τη σταθεροποίησή τους, μελετήθηκαν οι ιδιότητες ως προς τη διαπερατότητα σε διάφορες πρωτεΐνες. Από τα αποτελέσματα φάνηκε πως οι μεμβράνες με την επικάλυψη της PVA είναι πιο αποτελεσματικές σε σχέση με τις συμβατικές πολυσουλφόνης ή τις μεμβράνες κυτταρίνης. Ο Ahmad και οι συνεργάτες του μελέτησαν τη μορφολογία των πόρων των μεμβρανών και τη διαπερότητά τους ως προς τον χρόνο της αλληλεπίδρασης της PVA και της GA. Το μέγεθος των πόρων μειώνεται όσο αυξάνεται ο χρόνος της αντίδρασης ενώ η διαπερότητα, η οποία εξαρτάται άμεσα από την υδροφιλικότητα, είναι μέγιστη για αντίδραση 1 ώρας, ενώ μειώνεται για μικρότερο ή μεγαλύτερο χρονικό διάστημα [68]. Τέλος με τον ίδιο τρόπο ο Belder δημιούργησε σταθερά υμένα PVA σε σωλήνες πυριτίας για τη διεκπεραίωση τριχοειδής ηλεκτρόφορησης ζώνης. Τα υμένα αυτά παρέμειναν σταθερά για 100 διαχωρισμούς βασικών πρωτεϊνών χωρίς να μειώνεται η αποδοτικότητα διαχωρισμού [69].



Σχήμα 1.5: Μεταξύ των υδροξυλικών ομάδων της PVA και της GA δημιουργούνται γέφυρες ακετάλης

Ένας άλλος τρόπος για να δημιουργηθούν σταυροδεσμοί είναι με την προσθήκη φωτοευαίσθητης ουσίας και έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία. Αντίστοιχο παράδειγμα είναι η δημιουργία PVA μεμβρανών με προσθήκη βενζοϊκού νατρίου. Με την φωτοκατάλυση του βενζοϊκού νατρίου δημιουργούνται χημικές ρίζες οι οποίες συνδέονται με τις υδροξυλικές ομάδες της PVA συντελώντας σε σταυροδεσμούς και άρα στην σταθεροποίηση της μεμβράνης [70]. Εναλλακτικά ο Zhang και οι συνεργάτες του κατασκεύασαν πολλαπλές στρώσεις διαζοριτίνης (diazoresin, DR) και PVA εναλλάξ, με υπεριώδη ακτινοβολία στη συνέχεια για τη δημιουργία σταθερού υμενίου PVA σε σωλήνες πυριτίας με εφαρμογή στον διαχωρισμό πρωτεϊνών [71]. Παρατηρήθηκε πως η καλύτερη αποδοτικότητα προέκυψε για 4 στρώσεις DR/PVA. Στην ομάδα του Αργεΐτη -στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»- δημιούργησαν υμένα PVA σε υποστρώματα πολυστερίνης για την ελεγχόμενη προσρόφηση πρωτεϊνών με εφαρμογή σε βιοαισθητήρες. Η σταθεροποίηση των υμενίων αυτών πραγματοποιήθηκε μέσω φωτο-οξειδωσης προσθέτοντας στο διάλυμα PVA και πολυοξυμεταλάτη (polyoxometalate), ως καταλύτη, η οποία αφαιρείται μετά τη φωτολιθογραφία, χρησιμοποιώντας ως διάλυμα για την εμφάνιση ένα μείγμα μεθανόλης και νερού[72].

Επιπλέον, πέρα από την φυσική προσρόφηση της PVA στα διάφορα υποστρώματα υπάρχουν και χημικές μέθοδοι. Ο Chevalier δημιούργησε πολλαπλές στρώσεις PVA και poly(ethylene-maleic)anhydride (PEMA), με την τελευταία να συνδέει ομοιοπολικά τις αμινο-ομάδες του γυάλινου υποστρώματος-δημιουργημένες με πιράνχας και πλάσμα H/N₂ για 600 s- με τις υδροξυλικές ομάδες της PVA. Με αυτό τον τρόπο δημιούργησαν αντιθαμβωτικές επιφάνειες σταθερές για 24 ώρες σε νερό, με γωνία επαφής, $\theta \sim 42^\circ$, στην 1^η στρώση PEMA/PVA και $\theta \sim 53^\circ$, στη δεύτερη[13]. Εναλλακτικά η ομοιοπολική σύνδεση μεταξύ υποστρώματος και PVA μπορεί να γίνει με μια ενδιάμεση στρώση σιλανίων, όπως για παράδειγμα αμινοπροπυλοτριεθοξυσιλάνη (aminopropyltriethoxysilane, APTES), ή μερκαπτοπροπυλοτριεθοξυσιλάνη (mercaptopropyltrimethoxysilane, MPTMS) σε επιφάνειες μικροκαναλιών PDMS αφού έχει προηγηθεί σε αυτές κατεργασία πλάσματος οξυγόνου [73]. Οι επιφάνειες APTES/PVA έχουν γωνίες επαφής $\theta \sim 23^\circ$ τις 20 πρώτες μέρες με σταδιακή αύξηση έχοντας, $\theta = 37^\circ$ την 30^η μέρα, ενώ αντίστοιχα οι MPTMS/PVA έχουν αρχικά γωνία επαφής $\theta \sim 10^\circ$

με σημαντική αύξηση της από την 20° και $\theta = 70^\circ$ την 30° . Ο Xu και οι συνεργάτες τους συνδύασαν την τεχνική της σιλανοποίησης με APTES για τον ομοιοπολικό δεσμό της PVA με τα εσωτερικά τοιχώματα σωλήνων πυριτίας και την προσθήκη γλουταραλδεΐδης για τη δημιουργία σταυροδεσμών της προκύπτουσας επικάλυψης. Με αυτό τον τρόπο επιτεύχθηκε σταθερό υμένιο ακόμη και μετά από 100 χρήσεις των σωλήνων για διαχωρισμό πρωτεϊνών [74].

Συνοψίζοντας, υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για τη δημιουργία ενός υμενίου PVA, είτε φυσικές, βασιζόμενες σε φυσική προσρόφηση της PVA και σε σταθεροποίησή του με παροχή θερμότητας, είτε χημικές, βασισμένες σε ομοιοπολικό δεσμό της PVA με το υπόστρωμα και χημική σταθεροποίηση προσθέτοντας κάποια χημική ουσία που θα προκαλέσει τη δημιουργία σταυροδεσμών. Οι χημικές μέθοδοι εν γένει θεωρούνται σταθερές, όμως όπως φάνηκε και παραπάνω η θερμική διεργασία και η φυσική προσρόφηση είναι πιο εύχρηστες και προσφέρουν επίσης μια καλή λύση για τη δημιουργία σταθερών επιστρώσεων. Επομένως στην εργασία αυτή επιλέχθηκε αυτή η μέθοδος ως η πιο κατάλληλη ώστε να αποφευχθούν πολύπλοκες χημικές μέθοδοι.

1.6 Υμένια πολυαιθυλενικής γλυκόλης (PEG)

Η πολυαιθυλενογλυκόλη (polyethylene glycol, PEG) είναι ένας σύνθετος πολυαιθέρας με χημική ένωση $-H-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$. Η παραγωγή της προέρχεται από την αντίδραση οξειδίων του αιθυλενίου με νερό ή με αιθυλενογλυκόλη ή με ολιγομερή αιθυλενογλυκόλης και οι καταλύτες της αντίδρασης μπορεί να είναι είτε βασικοί είτε όξινοι [75]. Με την ονομασία PEG αναφερόμαστε συνήθως σε πολυμερή μοριακού βάρους μικρότερου από 20.000 g/mol, ενώ μεγαλύτερου μοριακού βάρους αποκαλούνται οξείδια του πολυαιθυλενίου (polyethylene oxide, PEO). Επίσης μπορεί να το συναντήσει κανείς με την ονομασία πολυοξυαιθυλένιο (polyoxyethylene, POE), ανεξαρτήτως του μοριακού του βάρους.

Σε μικρά μοριακά βάρη, < 1000 , το PEG είναι παχύρευστο άχρωμο υγρό ενώ σε μεγαλύτερα μοριακά βάρη έχει τη μορφή άσπρου κερώδους στερεού [76]. Η θερμοκρασία τήξης της στερεάς μορφής εξαρτάται επίσης από το μοριακό βάρος αλλά φτάνει σε πλατό σε θερμοκρασία περίπου $67^\circ C$ [76]. Μια ιδιότητα της PEG είναι η διαλυτότητά της στο νερό αλλά και σε άλλους οργανικούς διαλύτες όπως η τολουόλη, μεθανόλη, αιθανόλη, ακετονοτρίλη, βενζίνη και άλλοι. Γενικά συναντάται ως γραμμικό αλλά και ως

διακλαδωμένο πολυμερές και παρά την απλή μορφή του έχει κάποια ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που τη καθιστούν κατάλληλη για διάφορες βιοτεχνολογικές και βιοϊατρικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, η ιδιότητά της όταν βρίσκεται σε υδατικό περιβάλλον να αποκλείει τα άλλα πολυμερή, μεταφράζεται σε δημιουργία δυο φάσεων με αυτά, δίνοντας τη δυνατότητα για διαχωρισμό βιολογικών μορίων, πρωτεϊνών και νουκλεϊκών οξέων. Επίσης άλλη συνέπεια αυτού είναι η απομάκρυνση και μη προσκόλληση πρωτεϊνών σε μόρια ή σωματίδια που είναι προσδεμένα ή επιστρωμένα με PEG, η αντιγονικότητα και η μη πρόκληση αντίδρασης του ανοσοποιητικού συστήματος. Επιπλέον είναι μη τοξική και αναγνωρισμένη από τον αμερικάνικο οργανισμό τροφίμων και φαρμάκων για εσωτερική κατανάλωση. Έτσι η PEG αποτελεί ένα άριστο βιοσυμβατό υλικό.

Μια πολύ καλά μελετημένη εφαρμογή της PEG είναι η πρόσδεση της σε πρωτεΐνες ή πεπτίδια για φαρμακευτική χρήση. Εύκολα διαμορφώνεται χημικά και προσδέεται σε άλλα μόρια και επιφάνειες και όταν συνδέεται με αυτά έχει ελάχιστη επίδραση στη χημεία τους αλλά κυρίως ελέγχει τη διαλυτότητά τους και αυξάνει το μέγεθός τους. Διάφορες πρωτεΐνες και πεπτίδια έχουν μελετηθεί για τη χρήση τους ως φαρμακευτικές ουσίες, παρουσιάζουν όμως σοβαρά μειονεκτήματα καθώς προκαλούν την αντίδραση του ανοσοποιητικού συστήματος ή απορροφούνται γρήγορα από τα νεφρά και δεν έχουν μεγάλο χρόνο ημιζωής στον οργανισμό ώστε να δράσουν. Με τη σύζευξή τους σε μόρια PEG ή σύνθετα αυτών επιτυγχάνεται η αύξηση του χρόνου ημιζωής τους και επίσης αυξάνεται το μέγεθός τους ώστε να μειωθεί ο ρυθμός αποβολής τους από τα νεφρά [77][78][79]. Επιπλέον η PEG χρησιμοποιείται κατά κόρον για τη σύνθεση ή την επικάλυψη λιποσωμάτων με σκοπό ξανά την αύξηση του χρόνου ημιζωής τους στο κυκλοφοριακό σύστημα αλλά και λόγω της βιοσυμβατότητας της για την μεταφορά φαρμακευτικών ουσιών [80][81]. Επίσης η PEG προσδέεται σε ένζυμα με φαρμακευτική χρήση για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω αλλά και για την αύξηση της διαλυτότητα τους σε οργανικούς διαλύτες με εφαρμογή σε οργανικές συνθέσεις και σε διαδικασίες βιομετασχηματισμών [82].

Μια άλλη εφαρμογή της PEG είναι η επικάλυψή της σε επιφάνειες με βιοτεχνολογικές εφαρμογές ή σε επιφάνειες μικρορευστονικών διατάξεων για την αποτροπή προσκόλλησης πρωτεϊνών και κυττάρων σε αυτές. Έχουν μελετηθεί για παράδειγμα ομοιοπολικές επικαλύψεις PEG σε υποστρώματα πυριτίας, γυαλιού ή δισκίων πυριτίου ως προς τα φυσικά τους χαρακτηριστικά και ως προς την αποτελεσματικότητά τους στην μη επιλεκτική προσκόλληση πρωτεϊνών [4][83][84]. Άλλο παράδειγμα είναι η μελέτη επιφανειών με νανοδομές και επικάλυψη μέρος της επιφάνειες με PEG ώστε για ελεγχόμενη επιλεκτική

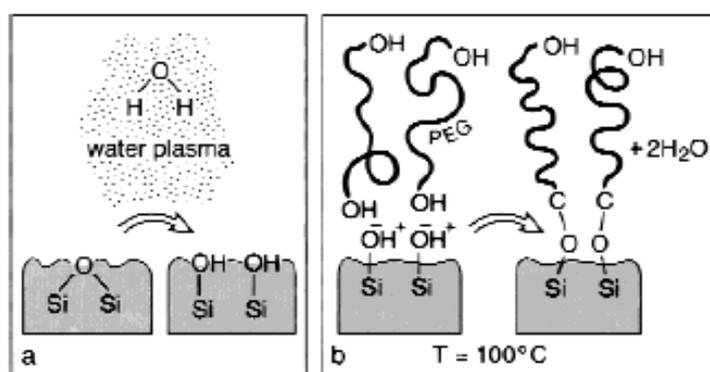
προσκόλληση κυττάρων ή πρωτεϊνών [85][86][87]. Στις δυο πρώτες αναφορές η PEG λειτουργεί ως η επικάλυψη στην περιοχή που δεν επιθυμείται προσκόλληση, ενώ στην περίπτωση του Kim και των συνεργατών του οι νανοδομές από PEG αυξάνουν την υδροφοβικότητα της επιφάνειας και επιφέρουν το αντίθετο από το σύνηθες αποτέλεσμα, αυξάνουν το ποσοστό των κυττάρων που κολλάνε στην επιφάνεια. Χάρη στην ηλεκτρική της ουδετερότητα σε συνδυασμό με τα παραπάνω χαρακτηριστικά η PEG έχει χρησιμοποιηθεί για την επικάλυψη σωλήνων πυριτίας για τη διεξαγωγή τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης βελτιώνοντας τον διαχωρισμό με την απομάκρυνση των διαφόρων βιολογικών μορίων από την επιφάνεια και τον έλεγχο της ηλεκτρο-οσμωτικής ροής [88] ή σε μικρορευστονικές διατάξεις από γυαλί [89] [90]

Στα προηγούμενα κεφάλαια αναφέρθηκαν οι μικρορευστονικές διατάξεις, η χρησιμότητά τους και τονίστηκε η ανάγκη για την εύρεση κατάλληλων υλικών για την υδροφιλοποίησή τους. Η PEG έχει μελετηθεί επίσης για την επικάλυψη μικροκαναλιών σε μικρορευστονικές διατάξεις για βιοϊατρικές ή βιολογικές εφαρμογές[47][46]. Για παράδειγμα, ο Kahdemhosseini [91] δημιούργησε μικροδομές PEG με τη μέθοδο της λιθογραφίας τριχοειδούς δύναμης για τον εγκλωβισμό κυττάρων σε μικροκανάλια PDMS, παρέχοντας επιφάνειες όπου αποτρέπεται η προσκόλληση κυττάρων (antifouling). Αντίστοιχο παράδειγμα αλλά με διαφορετική μέθοδο επικάλυψης είναι αυτή του Soui [92] και των συνεργατών του, πάλι σε μικροκανάλια PDMS, οι οποίοι έδειξαν πως η διάταξη είναι κατάλληλη για DNA υβριδισμό, επιλεκτική προσκόλληση κυττάρων επιστρώνοντας περιορισμένες περιοχές με άλλο υλικό πέρα της PEG, και για ανοσολογικές εξετάσεις. Αντί για επικάλυψη σε κάποιο υπόστρωμα, έχουν δημιουργηθεί κανάλια εξολοκλήρου από PEG τα οποία αποδείχτηκαν επαναχρησιμοποιούμενα για τουλάχιστον 10 φορές με εφαρμογή σε ανοσολογικές εξετάσεις [93]. Τέλος, έχει ερευνηθεί η επικάλυψη PEG σε μικροκοιλότητες συνδεδεμένες σε ολοκληρωμένες μικροδιατάξεις, παρέχοντας τη δυνατότητα ελέγχου της μεταφοράς και του χειρισμού βιολογικών δειγμάτων [94][95].

1.6.1 Μέθοδοι επικάλυψης επιφανειών με PEG

Για να δημιουργηθούν επιστρώματα ενός πολυμερούς, όπως ήδη έχει αναφερθεί, υπάρχει η επιλογή της φυσικής προσρόφησης ή της ομοιοπολικής σύνδεσης μέσω κάποιας χημικής διαδικασίας. Στην περίπτωση της PEG, για να πραγματοποιηθεί φυσική προσρόφηση απαιτείται προεργασία του υποστρώματος ώστε να δημιουργηθούν χημικές ομάδες κατάλληλες για τη πρόσδεση των υδροξυλικών ομάδων του πολυμερούς. Για παράδειγμα ο Iki [96] και οι συνεργάτες επιστρώσαν τις εσωτερικές επιφάνειες σωλήνων πυριτίας για

τριχοειδή ηλεκτροφόρηση με PEO μεγάλου μοριακού βάρους (8 000 000). Από πειράματα διαχωρισμού βασικών πρωτεϊνών, παρατηρήθηκε πως πριν την επικάλυψη υδατινού διαλύματος PEO, για καλές αποδόσεις και ελεγχόμενη ηλεκτροωσμωτική ροή, απαραίτητη είναι η προεργασία των σωλήνων με υδροχλώριο, δημιουργώντας σιλανόλες (Si-OH) οι οποίες συνδέονται με τις λειτουργικές ομάδες του πολυμερούς. Η επικάλυψη αναφέρεται ως μόνιμη, όμως για επαναχρησιμοποίηση του σωλήνα πρέπει να επαναληφθούν τα βήματα με το υδροχλώριο και την PEO. Ένας άλλος τρόπος για την δημιουργία ενεργών ομάδων στην επιφάνεια της πυριτίας είναι με πλάσμα νερού [4]. Μετά την διεργασία του πλάσματος εναποτίθεται PEG (Mw = 400) και οι επιφάνειες θερμαίνονται στους 100 °C για 43 ώρες, συντελώντας στη δημιουργία σταθερών δεσμών Si-O-C, όπως φαίνεται στο Σχ. 1.6. Τα υμένια που προκύπτουν είναι σταθερά, με γωνία επαφής, $\theta = 25 \pm 2^\circ$, και η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί γενικά σε επιφάνειες με σιλανόλες χωρίς να απαιτείται κάποια ειδική χημική μέθοδος.



Σχήμα 1.6: Δεσμοί εστέρα που δημιουργούνται ανάμεσα στις υδρόξυλες ομάδες στην επιφάνεια πυριτίας λόγω πλάσματος νερού (αριστερά) και στις υδρόξυλες ομάδες της PEG (δεξιά)[4]

Επίσης, με την ίδια λογική κατασκευάστηκαν σταθερά υμένια PEG σε υποστρώματα PDMS κατεργασμένα με πλάσμα οξυγόνου [41]. Δυο διαφορετικοί χρόνοι κατεργασίας πλάσματος δοκιμάστηκαν, 15 και 180 sec, με καλύτερα αποτελέσματα ως προς την υδροφιλικότητα να προκύπτουν για τη μεγαλύτερη διάρκεια καθώς αυξάνονται οι ενεργές ομάδες της επιφάνειας συντελώντας σε καλύτερη κάλυψη από την PEG. Τα αποτελέσματα της προσρόφησης των μορίων της PEG μελετήθηκαν για δυο διαφορετικούς χρόνους, 1 λεπτό και 10 ώρες και παρατηρήθηκε πως αρκεί 1 λεπτό για την δημιουργία ομοιόμορφης επικάλυψης με γωνίες επαφής (για προεργασία πλάσματος για 180sec) $\theta \sim 20^\circ$, οι οποίες διατηρούνται για τουλάχιστον 6 μήνες. Επίσης, οι επιφάνειες μετά την προσρόφηση της PEG απλά ξεπλύθηκαν με νερό χωρίς κάποια διαδικασία θέρμανσης. Στη μελέτη αυτή δεν λαμβάνεται υπόψη η συνεισφορά στην βελτιωμένη υδροφιλικότητα της μορφολογίας της επιφάνειας

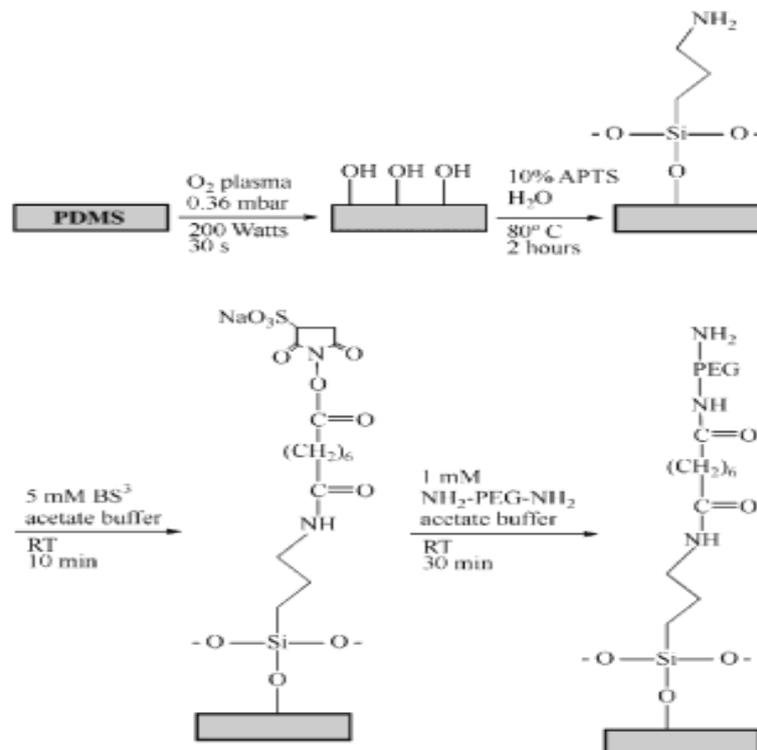
PDMS μετά την κατεργασία του πλάσματος, η οποία αποκτά εμφανή τραχύτητα (κυματοειδής όψη).

Ένας τρόπος για τη σταθεροποίηση των επιστρώσεων είναι η προσθήκη φωτοευαίσθητων ουσιών στο διάλυμα της PEG, οι οποίες σε συνθήκες UV ακτινοβολίας οδηγούν σε δημιουργία σταυροδεσμών. Ο Brikman και οι συνεργάτες του εφάρμοσαν προσρόφηση PEO (180 000), διαλυμένο σε διχλωρομεθάνιο, σε επιφάνειες με βάση συμπολυμερή πολυουρεθάνης (Pellethane® 2363 80 A) χωρίς κάποια προεργασία αλλά με τη προσθήκη ενός οργανικού υπεροξειδίου (dicumyl peroxide, DCP) το οποίο με θέρμανση ή με UV ακτινοβολία οδηγεί σε δημιουργία σταυροδεσμών[97]. Τα υμένα ακτινοβολήθηκαν για μια ώρα σε UV ή εναλλακτικά θερμάνθηκαν για μια ώρα στους 130 °C. Και στις δυο περιπτώσεις η γωνία επαφής είναι, ανάλογα του διαλύματος που χρησιμοποιείται για ξέπλυμα, $\theta = 30^\circ$, (ξέπλυμα με νερό) και, $\theta = 35^\circ$ (ξέπλυμα με διχλωρομεθάνιο). Πραγματοποιώντας τις πάνω διεργασίες χωρίς προσθήκη DCP, υπάρχει ξανά βελτίωση της υδροφιλικότητας, είτε με θέρμανση είτε με UV ακτινοβολία, αν και στην περίπτωση της θέρμανσης για 1 ώρα η γωνία επαφής είναι $\theta = 45^\circ$.

Συνήθως για τη σταθεροποίηση μέσω UV ακτινοβολίας χρησιμοποιείται PEG η οποία περιέχει μεθακρυλικό οξύ (PEG DMA), όπως στην περίπτωση των Kim και συνεργατών, οι οποίοι κατασκεύασαν νανοδομές PEG σε επιφάνειες πυριτίου ή γυαλιού [85]. Οι λείες επιφάνειες χωρίς δομές δώσανε γωνία επαφής, $\theta = 20 - 25^\circ$, ενώ με τις δομές η επιφάνεια έγινε υδρόφοβη, έχοντας γωνία επαφής, $\theta = 90 - 100^\circ$, λόγω του αέρα που εγκλωβίζεται ανάμεσα στις νανοδομές (κατάσταση Cassie). Οι δομές και οι επιφάνειες ήταν σταθερές ακόμη και μετά από δυο βδομάδες σε νερό ή σε αιθανόλη. Βασιζόμενοι στην ίδια μέθοδο η ομάδα του Kim, αλλά και οι Han και συνεργάτες, κατασκεύασαν κανάλια εξολοκλήρου από PEG[93]. Παρόμοια τεχνική είναι αυτή των Brandhoff και των συνεργατών του, όπου δημιούργησαν υμένα PEG σε μικροκανάλια εμπορικής ρητίνης κατασκευασμένα με τρισδιάστατη εκτύπωση[98]. Συγκεκριμένα τα κανάλια εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα με PEG σε ποσοστό 95% v/v, 5% PEG-DA και 0.25% υδροξυμεθυλφαινολοπροπανόνη (hydroxymethyl phenyl propanone, HMPP), που λειτουργεί ως ο καταλύτης για την δημιουργία σταυροδεσμών της PEG-DA, και τέθηκαν σε υπεριώδη ακτινοβολία για ένα τέταρτο. Τα υμένα που προκύπτουν έχουν πολύ χαμηλές γωνίες επαφής, $\theta \sim 12^\circ$, οι οποίες διατηρούνται χαμηλές ακόμη σε εμβάπτιση σε βραστό νερό όπου $\theta \sim 22^\circ$, δεν αναφέρεται όμως η γήρανσή τους κατά την αποθήκευσή τους στον αέρα για κάποιο χρονικό διάστημα.

Γενικά η φυσική προσρόφηση έχει το θετικό της εύκολης εναπόθεσης ενός υλικού σε μια επιφάνεια και θεωρητικά αυτό συμβαίνει σε όλες τις επιφάνειες χωρίς κάποια επιλεκτική χημεία. Αλλά στην πράξη κυρίως έχει μελετηθεί η προσρόφηση της PEG σε επιφάνειες που περιέχουν πυρίτιο ή πυριτία, συμπεριλαμβανομένου και του PDMS μιας και αυτά είναι γνωστά υλικά συχνά χρησιμοποιούμενα. Από την άλλη η ομοιοπολική σύνδεση ενός πολυμερούς δεν εφαρμόζεται σε οποιαδήποτε επιφάνεια, παρά είναι επιλεκτική μέθοδος που χρησιμοποιείται ανάλογα με τα υλικά και τις επιφάνειες που θέλει κανείς να επιστρώσει, παρέχει όμως σταθερά υμένια χάρη στους χημικούς δεσμούς που δημιουργούνται.

Όπως έχει τονιστεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο, ένας τρόπος να δημιουργήσει κανείς ομοιοπολικούς δεσμούς ενός πολυμερούς με μια επιφάνεια είναι η μεταξύ τους σύνδεση με σιλάνια. Αυτή είναι μια χημική μέθοδος που έχει μια πιο ευρεία εφαρμογή και βασίζεται στην ύπαρξη κατάλληλων χημικών ομάδων, συνήθως υδροξυλίων, στο υπόστρωμα. Για παράδειγμα, επιφάνειες με PDMS με μικροδομές, έχουν επιστρωθεί με PEG με αμινοομάδες, αφού πρώτα το υπόστρωμα υπέστη σιλανοποίηση με αμινοπροπυλτριεθοξυσιλάνιο (aminopropyltriethoxysilane, APTS) [5]. Για να γίνει η σιλανοποίηση πρέπει το υπόστρωμα να ενεργοποιηθεί, σε αυτή την περίπτωση η επιφάνεια οξειδώνεται με πλάσμα οξυγόνου. Στο Σχ.1.7. φαίνονται τα βήματα και οι χημικές διεργασίες της επικάλυψης.



Σχήμα 1.7: Ομοιοπολική σύνδεση PEG με τερματικές αμινοομάδες σε υπόστρωμα PDMS σιλανοποιημένο με APTS [5]

Εναλλακτικά η σιλανοποίηση μιας επιφάνειας μπορεί να πραγματοποιηθεί με ξηρή χημεία τοποθετώντας σε υπόστρωμα πυριτίου γλυκιδυλοξυπροπυλτριμεθοξυσιλάνιο (glycidyl-oxi-propyltrimethoxysilane, GOPTS) χωρίς τη χρήση διαλύματος. Στη συνέχεια PEG με λειτουργικές ομάδες, διααμινο- ή διανθρακικό PEG (PEGDA, PEGDC, για περαιτέρω επιλεκτική σύνδεση με βιολογικά μόρια) επιστρώθηκε στα σιλανοποιημένα υποστρώματα, θερμαινόμενα στους 75 °C για 36 ώρες [83]. Με τη χρήση της ξηρής χημείας επιτυγχάνεται πιο ομοιόμορφη και πυκνότερη κάλυψη των επιφανειών από ότι με άλλους τρόπους σιλανοποίησης. Οι αύξουσες και φθίνουσες γωνίες επαφής στα υμένα PEGDA και PEGDC είναι $\theta \sim 30^\circ$ με μικρή υστέρηση, κάτι που φανερώνει τη σχετικά λεία και ομοιόμορφη επιφάνεια. Επιπλέον, μπορεί να συνδυαστεί η χημική σύνδεση της PEGDA σε μια επιφάνεια με σιλανοποίηση αυτής, και παράλληλα προσθήκη φωτοευαίσθητης ουσίας για σταθεροποίηση του υμενίου με UV ακτινοβολία [94].

Πλέον στο εμπόριο βρίσκει κανείς έτοιμα PEG συνδεδεμένα σε σιλάνια (PEG-silane) απλοποιώντας τις διαδικασίες επικάλυψης σε ένα μόνο βήμα. Αρχικά δημιουργούνται οι κατάλληλες υδροξυλικές ομάδες στο επιθυμητό υπόστρωμα, μέσω διεργασίας πλάσματος ή υγρής χημείας piranha, και στη συνέχεια πραγματοποιείται η επικάλυψη του διαλύματος PEG-silane, συνήθως σε τολουόλιο ή σε αιθανόλη. Το πλέον χρησιμοποιημένο είναι το μεθοξυ-πολυαιθλενοξυπροπυλ-τριμεθοξυσιλάνιο σε υποστρώματα πυριτίου και PDMS, (methoxy polyethyleneoxypropyl-trimethoxysilane) [99][6][100][92] υπάρχουν όμως και PEG σιλάνια με ουρεθάνη [89][43]. Δεν χρειάζεται θερμότητα σε αυτές τις περιπτώσεις και οι διαδικασίες διαρκούν περίπου 4 με 18 ώρες για την επίτευξη ομοιόμορφης στρώσης PEG, και οι γωνίες επαφής που αναφέρονται για αυτές τις επιφάνειες είναι $\theta = 32^\circ - 40^\circ$.

Εκτός από την επικάλυψη του πολυμερούς σε μια επιφάνεια, κανείς μπορεί να πραγματοποιήσει πολυμερισμό επί τόπου στο υπόστρωμα που επιθυμεί, χρησιμοποιώντας τεχνολογία πλάσματος και τα κατάλληλα μονομερή, που περιέχουν τη δομή $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, όπως το αιθυλενικό οξύ ή αιθυλενική γλυκόλη [101]. Στη βιβλιογραφία βρίσκει κανείς και άλλες μεθόδους πιο εξειδικευμένες, όπως σε επιφάνειες χρυσού όπου η πρόσδεση της PEG πραγματοποιείται με θειόλες [100][102][30] ή πιο πολύπλοκες αποτελούμενες από περισσότερα βήματα, εδώ όμως οι αναφορές περιορίστηκαν στις πιο συνηθισμένες και εύχρηστες τεχνικές. Βάσει αυτών λοιπόν πραγματοποιήθηκαν και τα πειράματα με υμένα PEG που θα περιγραφούν αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο.

1.7 Σκοπός και δομή της εργασίας

Στόχος αυτής της εργασίας είναι η εύρεση μιας μεθόδου σταθερής στο χρόνο υδροφιλοποίησης επιφανειών μικροευστονικών διατάξεων. Επιθυμείται μια τεχνική χωρίς πολύπλοκα βήματα, που θα παρέχει αδιάλυτα στο νερό και σταθερά στον χρόνο υμένια. Η μέθοδος που μελετήθηκε είναι η επικάλυψη των επιφανειών με ουδέτερα, βιοσυμβατά και υδρόφιλα πολυμερή.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφονται τα πειράματα με επιστρώσεις PVA σε υποστρώματα πυριτίου με τη μέθοδο της περιστροφής και με ψήσιμο για τη σταθεροποίηση τους. Τα υμένια που προκύπτουν χαρακτηρίστηκαν ως προς την υδροφιλικότητα μέσω μέτρησης των γωνιών επαφής και ως προς τη μορφολογία μέσω μικροσκοπίας SEM και AFM. Στόχος είναι να μελετηθούν τα υμένια PVA σε ένα λείο υπόστρωμα. Επίσης μελετήθηκαν τα υμένια κατά την αποθήκευσή τους στον αέρα και σε νερό για να διαπιστωθεί η γήρανσή τους, δηλαδή η μεταβολή της διαβρεξιμότητάς τους με τον χρόνο.

Στο τέταρτο κεφάλαιο πραγματοποιούνται επιστρώσεις PVA, με την ίδια μέθοδο όπως στο 3^ο κεφάλαιο, σε τραχείες επιφάνειες διαφόρων υλικών με βάση το πολυιμίδιο και σε επιφάνειες FR4. Για την ενεργοποίηση των επιφανειών και τη δημιουργία της τραχύτητας οι επιφάνειες κατεργάστηκαν πρώτα με πλάσμα οξυγόνου. Τα επιστρώματα και εδώ χαρακτηρίστηκαν ως προς την υδροφιλικότητά τους μετρώντας τις γωνίες επαφής και η τραχύτητα μελετήθηκε μέσω μικροσκοπίας SEM. Στόχος είναι να μελετηθεί αν η ύπαρξη τραχύτητας των υποστρωμάτων συνεισφέρει στην περαιτέρω αύξηση της υδροφιλικότητας των επιστρωμάτων PVA (μοντέλο Wenzel). Επίσης μελετήθηκε η γήρανση των επιφανειών μετά την κατεργασία τους με πλάσμα και μετά από την επίστρωσή τους με PVA.

Στη συνέχεια, στο 5^ο κεφάλαιο, πραγματοποιήθηκαν επικαλύψεις με άλλο πολυμερές, την PEG. Επιλέχθηκε η μέθοδος της ομοιοπολικής σύνδεσης σε υποστρώματα πυριτίου, FR4 και φωτοευαίσθητου πολυιμιδίου μέσω σιλιανοποίησής τους. Επίσης δημιουργήθηκαν υμένια PEG σε φωτοευαίσθητο πολυιμίδιο με φυσική προσρόφηση και έκθεσή τους σε υπεριώδη ακτινοβολία. Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, χαρακτηρίστηκε η υδροφιλικότητα των επιστρωμάτων με τη μέτρηση των γωνιών επαφής των επιφανειών τους καθώς και η γήρανση κατά την αποθήκευσή τους στον αέρα.

Τέλος, στο 6^ο κεφάλαιο εφαρμόστηκαν οι πλέον επιτυχείς των προηγούμενων διεργασιών σε μικροκανάλια FR4 και φωτοευαίσθητου πολυιμιδίου. Όπως ειπώθηκε πιο πάνω η τελική εφαρμογή, στην οποία στοχεύει η εργασία, για τις υδρόφιλες επικαλύψεις είναι οι

μικρορευστονικές διατάξεις. Για αυτό το λόγο κατασκευάστηκαν ενδεικτικά ορθογώνιας διατομής μικροκανάλια και μελετήθηκε η επίδραση της υδροφιλοποίησης με τις πιο αποτελεσματικές επικαλύψεις στην αυθόρμητη ροή του νερού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

2.1 Αντιδραστήρας Πλάσματος RIE

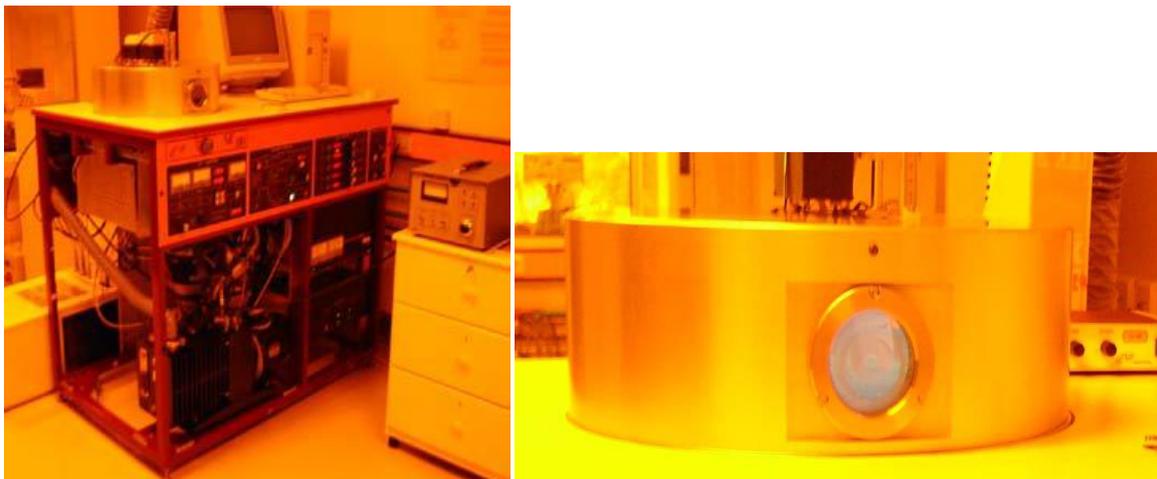
Για τις κατεργασίες πλάσματος χρησιμοποιήθηκε ο αντιδραστήρας RIE – Nextral Alcatel NE330 (Σχ. 2.1.) στο εργαστήριο του Καθαρού Χώρου στο ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας. Η αρχή λειτουργίας μιας τέτοιας διάταξης είναι η εκκένωση πλάσματος μέσω ενός ισχυρού RF ηλεκτρομαγνητικού πεδίου στο ηλεκτρόδιο στο οποίο τοποθετείται το δείγμα, ιονίζοντας τα μόρια του αερίου που εισέρχεται στον θάλαμο της διάταξης. Στα ηλεκτρόδια δημιουργείται μεγάλη διαφορά τάσης και έτσι τα ιόντα του πλάσματος κατευθύνονται στην κάθοδο όπου και έχει τοποθετηθεί το δείγμα προς εγχάραξη προσφέροντας ανισοτροπική εγχάραξη.

Η διάταξη του εργαστηρίου φαίνεται στο Σχ. 2.1. όπου φαίνεται και ο θάλαμος διεργασιών κατασκευασμένος από αλουμίνιο με εσωτερική διάμετρο 42 cm. Η κάθοδος, διαμέτρου 33 cm, καλύπτεται από ένα δίσκο χαλαζία, στον οποίο τοποθετούνται τα προς εγχάραξη δείγματα. Έτσι, αποφεύγεται οποιαδήποτε μόλυνση από το χάλυβα της καθόδου. Πάνω από την κάθοδο τοποθετείται το ηλεκτρόδιο της ανόδου, διαμέτρου 30 cm, που είναι γειωμένο και σε ρυθμιζόμενη απόσταση από την κάθοδο. Τα αέρια των διεργασιών τροφοδοτούνται στον θάλαμο συμμετρικά μέσα από την άνοδο. Το σύστημα κενού που επιτρέπει την εκκένωση των αερίων και των προϊόντων των αντιδράσεων, αποτελείται από μία μηχανική αντλία και μια τουρμπο-μοριακή αντλία που εξασφαλίζει κενό μέχρι 10⁻⁶ mbar. Η πίεση του θαλάμου ρυθμίζεται από 5 μέχρι 100 mTorr και διατηρείται σταθερή με τη βοήθεια ρυθμιστικής βαλβίδας, που διαχωρίζει το θάλαμο από το σύστημα κενού. Για την εισαγωγή των αερίων διατίθενται τρεις ρυθμιστές ροής για τα αέρια SF₆, CHF₃ και O₂. Ο εγχαρακτής λειτουργεί στη συχνότητα εναλλασσόμενης τάσης 13,56 MHz και διαθέτει ένα δίκτυο προσαρμογής (matching network), για να ελαχιστοποιεί την ανακλώμενη ισχύ προς τη πηγή. Το δίκτυο περιλαμβάνει μία σταθερή επαγωγή και δύο μεταβλητούς πυκνωτές. Τέλος η μέγιστη ισχύς της γεννήτριας RF είναι 600 W. Συνοπτικά τα κύρια χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα για τις διεργασίες που θα πραγματοποιηθούν δίνονται στον παρακάτω πίνακα. Σε αυτή την εργασία χρησιμοποιείται πλάσμα O₂ με παροχή 50sccm και ρυθμίζεται η πίεση ή ισχύς ανάλογα της επιθυμητής διεργασίας. Συγκεκριμένα για την ενεργοποίηση των επιφανειών με πολικές ομάδες, όπως υδροξύλια, καρβονύλια κ.λπ., η πίεση του αερίου είναι 100 mTorr και η ισχύς της RF ρυθμίζεται στα 100W, μιας και για την χημική τροποποίηση

της επιφάνειας δεν χρειάζεται μεγάλη κατευθυντικότητα. Αν επιθυμείται η εγχάραξη και η δημιουργία τοπογραφίας η πίεση είναι χαμηλότερη, 10 mTorr, και η ισχύς της γεννήτριας μεγαλύτερης, 400 W.

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά μεγέθη του αντιδραστήρα RIE για τις διεργασίες της εργασίας

Ισχύς Πηγής	Έως 600 W 100 W για χημική τροποποίηση 400 W για εγχάραξη
Παροχή Αερίου	O ₂ 50 sccm
Πίεση	5-100 mTorr 100 mTorr για χημική τροποποίηση 10 mTorr για εγχάραξη



Σχήμα 2.1: Ο αντιδραστήρας πλάσματος RIE στον καθαρό χώρο του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας

2.2 Σύστημα μέτρησης γωνιών επαφής

Για τις μετρήσεις των γωνιών επαφής χρησιμοποιήθηκε το σύστημα της GBX Digidrop Contact Angle Measurement System στο εργαστήριο πλάσματος του ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας. Η διάταξη αυτή περιλαμβάνει αυτοματοποιημένη σύριγγα η οποία εναποθέτει σταγόνες νερού ανάλογα με την εντολή που δίνεται μέσω ενός λογισμικού, και ομοίως ρυθμίζεται η βάση στην οποία τοποθετούνται τα δείγματα. Το δείγμα και η σύριγγα τοποθετούνται κατάλληλα ώστε να βρίσκονται στο οπτικό πεδίο μιας CCD κάμερας η οποία επίσης περιλαμβάνεται στο σύστημα μέτρησης. Οι εικόνες που

λαμβάνονται από τη CCD κάμερα, αφού γίνει η σωστή εστίαση, απεικονίζονται σε έναν υπολογιστή, και μέσω του ειδικού λογισμικού γίνονται οι επεξεργασίες τους.

Η μέτρηση των στατικών γωνιών επαφής γίνεται με τη μέθοδο του Sessile drop, όπου μέσω του λογισμικού καθορίζεται το σχήμα και η περίμετρος της σταγόνας και υπολογίζονται οι γωνίες επαφής δεξιά και αριστερά της σταγόνας. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα κύρια χαρακτηριστικά του συστήματος σύμφωνα με τις προδιαγραφές κατασκευής. Σε όλες τις μετρήσεις που έγιναν σε αυτή την εργασία ως υγρό χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό (απιονισμένο νερό) όγκου 5 μl.

Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά του γωνιόμετρου της GBX Digidrop

Εύρος Μετρήσεων	0 - 180°
Ακρίβεια	± 0.5°
Διακριτική ικανότητα	0.1°
Όγκος σταγόνας	≥ 0.5 μl
Χωρητικότητα σύριγγας	1 ml

2.3 Φασματοσκοπική Ελλειψομετρία

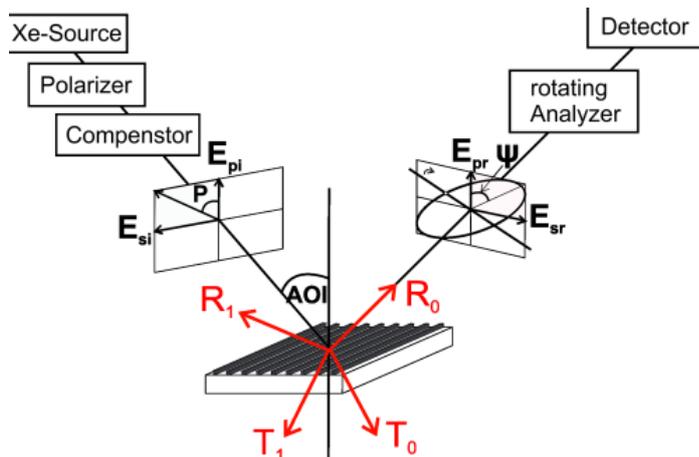
Η φασματοσκοπική ελλειψομετρία (spectroscopic ellipsometry, SE) αποτελεί μια αναλυτική, μη καταστροφική, οπτική μεθοδολογία για τη μελέτη λεπτών υμενίων. Βασίζεται στη μέτρηση της αλλαγής της κατάστασης πόλωσης μιας δέσμης φωτός η οποία αλληλεπιδρά με το προς ανάλυση υλικό για ένα φάσμα μηκών κύματος (Σχ. 2.2). Αυτό που μετράται στην πραγματικότητα από την SE, είναι οι ελλειψομετρικές γωνίες Ψ και Δ, οι οποίες εξαρτώνται από τις οπτικές ιδιότητες και το πάχος του υλικού μέσω της εξής σχέσης:

$$\tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta} = \rho = \frac{r_p}{r_s} \quad (3)$$

όπου τα r_p και r_s είναι οι μιγαδικοί συντελεστές Fresnel για την p- και s- συνιστώσα του πολωμένου φωτός. Στη συνέχεια μέσω κατάλληλου λογισμικού παρέχεται ένα μοντέλο βασισμένο στα μεγέθη C και Δ, το οποίο χρησιμοποιώντας, κάποιες αρχικές τιμές για τα μετρούμενα μεγέθη, π.χ. δείκτη διάθλασης και πάχος, προσεγγίζει τις πραγματικές τιμές.

Σε αυτή την εργασία χρησιμοποιήθηκε το SE M2000 (EC400) της εταιρείας J.A. Wollam στο εργαστήριο πλάσματος του ινστιτούτου νανοεπιστήμης και νανοτεχνολογίας. Πρόκειται για ένα ελλειψόμετρο με περιστρεφόμενο αντισταθμιστή φάσης (Rotating Compensator

Ellipsometer-RCE), στο οποίο τόσο ο πολωτής όσο και ο αναλυτής παραμένουν σταθερά, ενώ ο αντισταθμιστής φάσης περιστρέφεται συνεχώς. Με το συγκεκριμένο μοντέλο είναι δυνατόν να καταγραφούν και να αναλυθούν 479 μήκη κύματος, από 245.18 nm έως και 998.86 nm, με ανάλυση 1.57 nm. Για τη δέσμη φωτός χρησιμοποιείται λυχνία Xe (Hamamatsu Photonics K.K., L-2194-01).

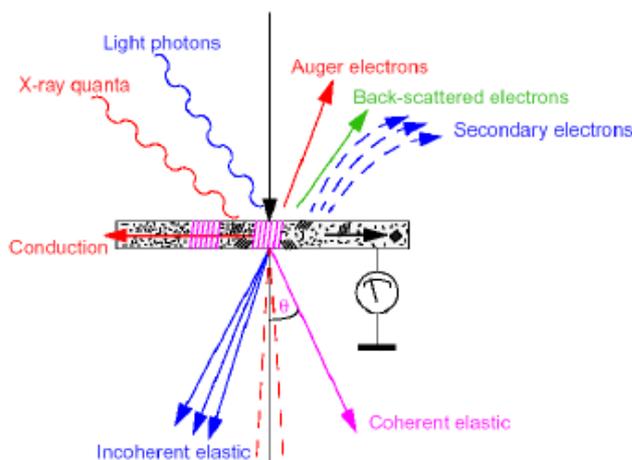


Σχήμα 2.2: Μια τυπική διάταξη ελλεισομετρίας. Μια δέσμη προσπίπτει στην επιφάνεια ενός υλικού και ανιχνεύεται η μεταβολή της πόλωσής της μέσω της ανακλώμενης δέσμης

2.4 Μικροσκοπία σάρωσης δέσμης ηλεκτρονίων (SEM)

Για τη μελέτη μεγάλης τραχύτητας χρησιμοποιήθηκε το μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM). Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης παρόλο που αναλύει τη τοπογραφία μιας επιφάνειας στην κλίμακα των νανο-μέτρων δεν μπορεί να δώσει πληροφορίες ύψους για την ανάλυση της τραχύτητας μιας επιφάνειας με ύψος > 100 nm αλλά επίσης το SEM προσφέρει

ταχύτερες σαρώσεις και μπορεί να αποδώσει την τοπογραφία μιας ολόκληρης δομής.



Σχήμα 2.3: Αλληλεπίδρασης της δέσμης ηλεκτρονίων και του υπό μελέτη υλικού

Όπως υποδηλώνει και το όνομά του, η σάρωση πραγματοποιείται με μια δέσμη ταχέως κινούμενων ηλεκτρονίων τα οποία αλληλεπιδρούν με το δείγμα (Σχ. 2.3) και από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτει το ανάλογο σήμα που μέσω του ειδικού λογισμικού θα σχηματίσει το είδωλο της επιφάνειας. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την εργασία είναι το μοντέλο JSM-7401F FEG της εταιρείας JEOL Europe του εργαστηρίου μικροηλεκτρονικής του ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (Σχ. 2.4). Το συγκεκριμένο μικροσκόπιο μπορεί να μεγεθύνει μια επιφάνεια μέχρι και 1.000.000 φορές και σαρώνει με ανάλυση έως και 2.2 nm. Σαρώνει επιφάνειες με δύο λειτουργίες, η πρώτη χρησιμοποιεί δευτερεύοντα ηλεκτρόνια (secondary electron image, SEI) και η δεύτερη οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered electron image, BEI). Επιπλέον για την αναπαραγωγή της εικόνας χρησιμοποιεί το συνδυασμό και των λειτουργιών SEI και BEI. Η τάση λειτουργίας του οργάνου SEM επιταχύνεται με βήματα των 10 V από τα 0,5 μέχρι τα 2,9 kV και με βήματα των 100 V από τα 2,9 μέχρι τα 30 kV, ενώ το ρεύμα της δέσμης παίρνει τιμές από τα 10-13 μέχρι και τα 2×10^{-9} A.



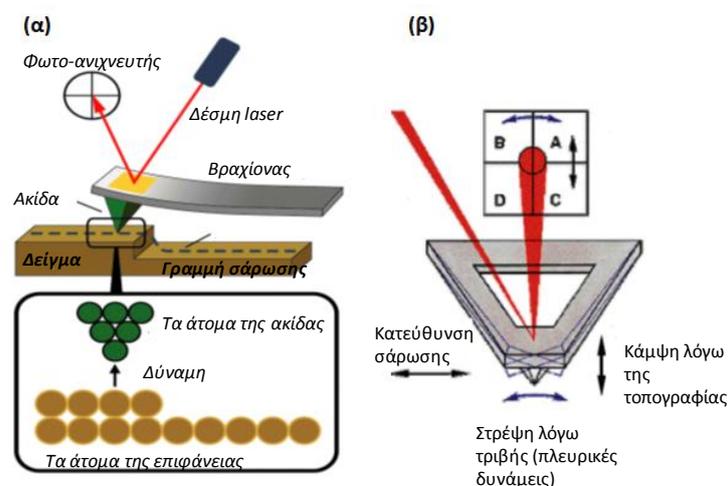
Σχήμα 2.4: Η Διάταξη SEM του εργαστηρίου μικροηλεκτρονικής

2.5 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

Η τεχνική της μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscopy, AFM) υπάγεται στην ευρύτερη κατηγορία της μικροσκοπίας σάρωσης με ακίδα (Scanning Probe Microscope, SPM). Τέτοιες μέθοδοι χρησιμοποιούν μια ακίδα διαστάσεων λίγων νανομέτρων για τη σάρωση μιας επιφάνειας συνήθως νάνο ή μικρο-σωματιδίων, προσφέροντας τρισδιάστατες εικόνες υψηλής ανάλυσης. Η ακίδα αυτή σαρώνει την

επιφάνεια σε απόσταση λίγων νανομέτρων ή με μηχανική επαφή και εκτρέπεται λόγω των δυνάμεων αλληλεπίδρασης ακίδας-δείγματος. Οι δυνάμεις αυτές είναι κυρίως δυνάμεις Van der Waals και σε κοντινές αποστάσεις είναι απωστικές ενώ σε μεγαλύτερες αποστάσεις είναι ελκτικές. Μετρώντας αυτές τις αλληλεπιδράσεις, μεταφέροντας τα σχετικά δεδομένα σε έναν υπολογιστή και χρησιμοποιώντας ένα κατάλληλο λογισμικό, δύναται να κατασκευαστεί μια Σχήματος υπό μελέτης επιφάνειας. Η κίνηση της ακίδας εκτελείται από μια συσκευή εξαιρετικής ακρίβειας κατασκευασμένη από πιεζοηλεκτρικά κεραμικά με εφαρμογή τάσεων σε ηλεκτρόδια στις x, y και z διαστάσεις (ο z άξονας είναι κάθετος στο δείγμα). Ο πιεζοηλεκτρικός σαρωτής μπορεί να έχει διακριτική ικανότητα πικομέτρου.

Σε αυτή την εργασία χρησιμοποιήθηκε το μικροσκόπιο CP-II της εταιρείας Veeco, στα εργαστήρια του τμήματος Μικροηλεκτρονικής για την μελέτη της μορφολογίας και της τραχύτητας πολυμερικών υμενίων με μικρού ύψους τραχύτητας. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκαν οι ακίδες n^+ PPP-NCHR-50 και η σάρωση έγινε σε tapping mode. Για την παραγωγή και επεξεργασία εικόνων χρησιμοποιήθηκε το ειδικό λογισμικό της ίδιας εταιρείας, SPMLab Analysis.



Σχήμα 2.5: Αριστερά φαίνεται μια τυπική απεικόνιση μιας διάταξης AFM και δεξιά (β) φαίνονται οι κινήσεις που πραγματοποιεί ο βραχίονας λόγω της αλληλεπίδρασης της ακίδας με την τοπογραφία της επιφάνειας και τις αντίστοιχες ανακλάσεις της δέσμης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΥΜΕΝΙΑ ΑΛΚΟΟΛΗΣ (PVA) ΣΕ ΠΟΛΥΒΙΝΥΛΙΚΗΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

3.1 Δημιουργία υμενίων PVA

Στόχος των παρόντων πειραμάτων είναι η δημιουργία σταθερών στον χρόνο, μη διαλυτών στο νερό και υδρόφιλων υμενίων. Επίσης, επιθυμητή είναι η δημιουργία λεπτών υμενίων, ~ 15 – 20 nm, ώστε να γίνεται επικάλυψη σε δομημένες επιφάνειες χωρίς να αλλοιώνεται η μορφολογία τους, για παράδειγμα σε νανοδομημένες μικρορευστονικές διατάξεις. Αρχικά μελετήθηκε η δημιουργία υμενίων πάνω σε δισκία πυριτίου μιας και αυτό έχει λεία και ομοιόμορφη επιφάνεια και αποτελεί μια καλή επιλογή υποστρώματος ως αναφορά για άλλα υλικά. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, οι παράμετροι που πρέπει να προσέξει κανείς είναι το πάχος, που εξαρτάται από τη συγκέντρωση του πολυμερούς στο διάλυμα και την ταχύτητα περιστροφής, και η θερμοκρασία ψησίματος των δειγμάτων.

Με την παροχή θερμότητας, εκτός από την απομάκρυνση του διαλύτη-δηλαδή εδώ του νερού- επιτυγχάνεται εν μέρει κρυστάλλωση του υλικού. Όπως είναι γνωστό, θερμαίνοντας πολυμερή πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ($T_g \sim 80^\circ \text{C}$), διευκολύνεται η κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων και η αναδιάταξή τους με τρόπο τέτοιο ώστε το υλικό να αποκτήσει μια ψευδοκρυσταλλική δομή. Συνεπώς, όταν η PVA κρυσταλλώνεται δημιουργούνται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των αλυσίδων της αποκτώντας πιο σταθερή δομή και εμποδίζοντας το νερό να εισχωρήσει και να διαλύσει το υλικό. Αυτό είναι σημαντικό καθώς η PVA είναι υδατοδιαλυτή, ενώ επιθυμείται τα υμένια που δημιουργούνται να είναι σταθερά στην επαφή τους με υδατικά διαλύματα, όπως είναι τα περισσότερα βιολογικά δείγματα που χρησιμοποιούνται στις μικρορευστονικές διατάξεις.

Στην παρούσα εργασία τα υμένια PVA δημιουργήθηκαν με τη τεχνική της φυσικής προσρόφησης στις επιφάνειες των υποστρωμάτων και με παροχή θερμότητας για την απομάκρυνση του διαλύτη και τη σταθεροποίηση τους. Συγκεκριμένα υδατοδιάλυμα PVA επιστρώθηκε σε διάφορα υποστρώματα με την τεχνική της περιστροφής (spin coating) και στη συνέχεια τα δείγματα τέθηκαν σε θερμαινόμενη πλάκα για μια ώρα.

Παρασκευή διαλύματος

Χρησιμοποιήθηκε PVA της Sigma Aldrich, 87 - 89% υδρολυμένη και μοριακού βάρους 31-50 kDa. Αρχικά η PVA, που είναι σε μορφή μικρών κρυσταλλιτών, πολτοποιείται σε ένα γουδί μέχρι να γίνει σκόνη. Με αυτόν τον τρόπο διευκολύνεται η διαλυτότητα της στο νερό, μιας και όντας μικρότεροι οι κόκκοι, αυξάνεται η επιφάνεια αλληλεπίδρασής τους με αυτό. Στη συνέχεια η σκόνη του πολυμερούς εκχύνεται σε απιονισμένο νερό υπό συνεχή ανάδευση με μαγνητική περιστροφή και σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια αφού έχει διαχυθεί η επιθυμητή ποσότητα της PVA στο νερό, αφήνεται να διαλυθεί για 1 με 2 ώρες στους 90 °C, πάντα υπό ανάδευση. Αφού κρυώσει, το διάλυμα φιλτράρεται με φίλτρα πόρων διαμέτρου 0.45 μm για να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα αδιάλυτης ουσίας και να είναι ομοιογενές το αποτέλεσμα.

Καθαρισμός των δισκίων πυριτίου

Τα δισκία πυριτίου, στα οποία θα επιστρωθεί η PVA, καθαρίζονται με ακετόνη/προπανόλη/νερό, αν είναι καινούρια ή αν έχουν πάνω προηγούμενη επικάλυψη PVA, με piranha (1:1, H₂O₂ :H₂SO₄) ή με πλάσμα οξυγόνου (1 λεπτό στον RIE, 100 mTorr, 100 Watt). Ακολουθεί ο Π. 3.1 με τις τιμές των γωνιών επαφής απιονισμένου νερού πάνω στα δισκία ανάλογα με τον τρόπο καθαρισμού. Δεν παρατηρήθηκε κάποια μεταβολή στις γωνίες επαφής των υμενίων PVA για τους διαφορετικούς τρόπους καθαρισμού των δισκίων. Λόγω του φυσικού διοξειδίου του πυριτίου οι επιφάνειες αυτές είναι υδρόφιλες με γωνίες επαφής 24 °, ενώ με piranha ή πλάσμα οξυγόνου αυτές αποκτούν ομάδες υδροξυσιλανίων (silanols) και γίνονται ακόμα πιο ενεργές δίνοντας μικρότερες γωνίες επαφής.

Πίνακας 3.1: Γωνίες επαφής απιονισμένου νερού σε επιφάνειες πυριτίου ανάλογα με τον τρόπο καθαρισμού τους

Τρόπος καθαρισμού	Γωνία επαφής απιονισμένου νερού σε υπόστρωμα Si
Ακετόνη/ προπανόλη/νερό	24 ± 1°
Piranha (H ₂ O ₂ :H ₂ SO ₄ , 1:1)	< 5°
1 min O ₂ plasma (100mTorr, 100W)	9 ± 2°

Επικάλυψη PVA με περιστροφή (spin coating)

Η επικάλυψη PVA πάνω στα δισκία πυριτίου έγινε με τη μέθοδο της περιστροφής. Τα υμένια που προκύπτουν με αυτό τον τρόπο είναι ομοιόμορφα και ελεγχόμενου πάχους. Συγκεκριμένα το πάχος της στρώσης που προκύπτει εξαρτάται από τη συγκέντρωση (% w/v) του πολυμερούς στο διάλυμα και την ταχύτητα περιστροφής (περιστροφές ανά λεπτό, rpm,

revolution per minutes). Έγιναν δοκιμές με διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων PVA και ταχύτητες περιστροφής από 2000 rpm έως 6000 rpm. Όπως είναι αναμενόμενο όσο αυξάνεται η ταχύτητα περιστροφής και όσο μειώνεται η συγκέντρωση, προκύπτουν πιο λεπτά υμένια (Σχ. 3.1.).

Θερμική διεργασία των υμενίων

Για τη σταθεροποίηση των επικαλύψεων και την απομάκρυνση του διαλύτη, τα δείγματα τέθηκαν σε θερμαινόμενη πλάκα για μια ώρα. Δοκιμάστηκαν τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες, 60 °C, 120 °C, 140 °C και 160 °C, για να διαπιστωθεί ποια είναι η ελάχιστη που καθιστά τα υμένια σταθερά στο χρόνο και αδιάλυτα στο νερό.

Τεστ διαλυτότητας στο νερό

Μετά τη θερμική διεργασία τα δείγματα εμβαπτίζονται σε απιονισμένο νερό για διάφορα χρονικά διαστήματα ώστε να μελετηθεί ο ρυθμός διάλυσης των PVA επιστρώσεων σε αυτό. Για να διαπιστωθεί τυχόν διαλυτότητα μετρώνται τα πάχη των επιστρώσεων πριν και μετά την εμβάπτιση με τη μέθοδο της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας. Πριν από κάθε μέτρηση τα δείγματα στεγνώνουν με υψηλής πίεσης αέριο N₂ και αφήνονται σε θερμαινόμενη πλάκα για 10 λεπτά στους 120 °C για να απομακρυνθεί η υγρασία.

Χαρακτηρισμός των επιφανειών

Στη συνέχεια οι τελικές επιφάνειες χαρακτηρίστηκαν ως προς το πάχος, τις γωνίες επαφής και τη μορφολογία τους.

1. Φασματοσκοπική Ελλειψομετρία

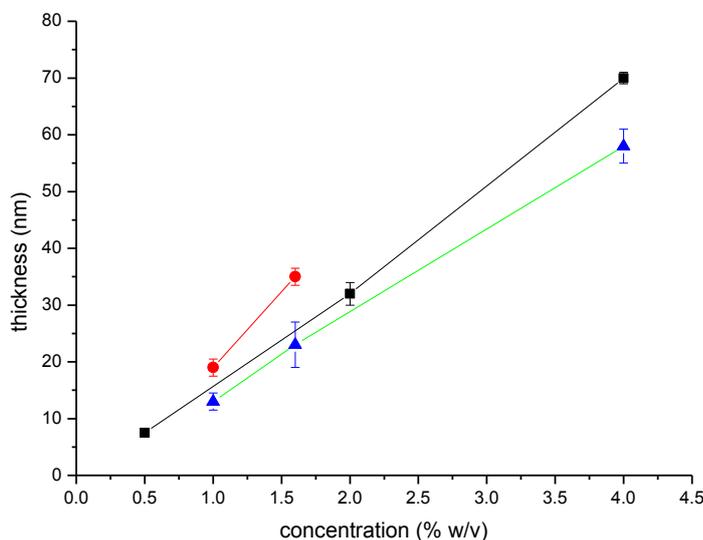
Με τη μέθοδο της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας μετρήθηκαν το πάχος και ο δείκτης διάθλασης των υμενίων σε υποστρώματα πυριτίου. Στη βιβλιογραφία οι τιμές που δίνονται για τον δείκτη διάθλασης είναι από 1.49 - 1.52, αναλόγως των χαρακτηριστικών της PVA. Στις μετρήσεις που ελήφθησαν σε αυτή την εργασία για το πάχος των υμενίων, δόθηκε ως αρχική τιμή του δείκτη διάθλασης $n = 1.49$.

2. Γωνιόμετρο

Για τον χαρακτηρισμό της υδροφιλικότητας των PVA επιφανειών μετρήθηκαν οι στατικές γωνίες επαφής νερού σε αυτές. Συγκεκριμένα, όλες οι μετρήσεις έγιναν με σταγόνες απιονισμένου νερού, όγκου 5 μl. Η κάθε μέτρηση προκύπτει από τον μέσο όρο τριών διαφορετικών σημείων ενός δείγματος, ενώ για τις μέσες τιμές των τελικών αποτελεσμάτων ως σφάλμα έχει υπολογιστεί η τυπική απόκλιση από τη μέση τιμή στο σύνολο των εκάστοτε δειγμάτων.

3. Μορφολογία της επιφάνειας

Η μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας, δηλαδή η τραχύτητα, η ομοιομορφία και λοιπά χαρακτηριστικά, έγινε με μικροσκοπία σάρωσης με ηλεκτρονική δέσμη (SEM) και μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM).



Σχήμα 3.1 : Το πάχος του υμενίου PVA (nm) ως προς της συγκέντρωση για διάφορες τιμές της ταχύτητας περιστροφής (rpm). Οι κύκλοι, τα τετράγωνα και τα τρίγωνα, είναι για 2000, 5000 και 6000 στροφές το λεπτό αντίστοιχα.

3.2 Αποτελέσματα

Όπως ειπώθηκε στην εισαγωγή αυτού του κεφαλαίου, οι παράμετροι που μελετήθηκαν για τη δημιουργία των υμενίων είναι το πάχος τους, που εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος κυρίως και από τη ταχύτητα περιστροφής, και η θερμοκρασία ψησίματος. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων και παρατηρήθηκε πως συγκέντρωση 1 % w/v PVA είναι αρκετή για την ομοιόμορφη κάλυψη του υποστρώματος πυριτίου, ενώ επιστρώματα με 0.5% w/v PVA παρουσίασαν αμφιλεγόμενα αποτελέσματα ως προς τις γωνίες επαφής και δεν θεωρήθηκαν αξιόπιστα. Επομένως επιλέχθηκε να παραχθούν υμένια με συγκεντρώσεις 1 % , 2 % και 4 % w/v PVA και τα αντίστοιχα πάχη που προκύπτουν είναι 13 - 25 nm, 20 - 35 nm και 60 - 80 nm ανάλογα με την ταχύτητα περιστροφής, όπως αυτά μετρήθηκαν με φασματοσκοπική ελλειγομετρία (Σχ. 3.1).

Στον Π. 3.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τα τεστ διαλυτότητας σε νερό για τις διάφορες θερμοκρασίες ψησίματος. Για θερμοκρασία 60 °C και 120 °C τα υμένια δεν είναι

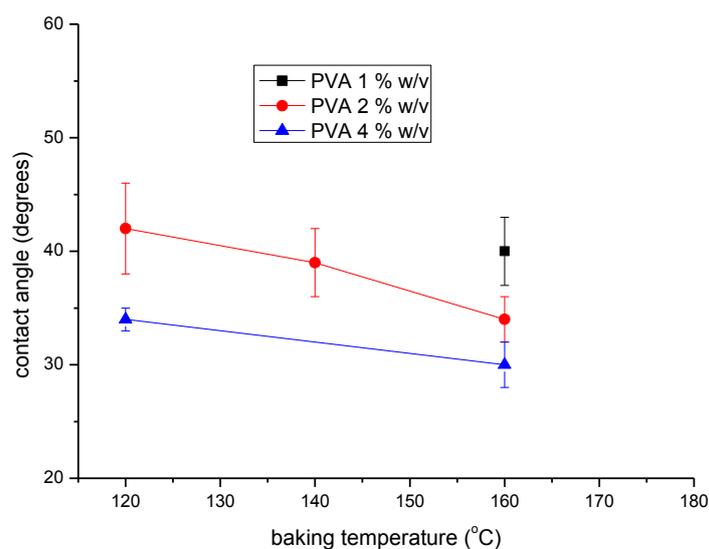
σταθερά και διαλύονται με ένα απλό ξέπλυμα σε νερό, ενώ τα δείγματα ψημένα στους 140 °C, δεν μετέβαλλαν το πάχος τους μετά από 2 μέρες αποθηκευμένα σε νερό, άρα τυχόν ρυθμός διαλυτότητας τους είναι πολύ μικρός. Από την άλλη, τα δείγματα ψημένα στους 160 °C διατήρησαν αμετάβλητο το πάχος τους για ένα μήνα αποθηκευμένα σε νερό και επομένως στη θερμοκρασία αυτή τα υμένα καθίστανται αδιάλυτα.

Τα δείγματα ψημένα στους 60 °C είναι τα μόνα που έχουν πολύ μικρότερη γωνία επαφής, $\theta = 22 \pm 2^\circ$ (πάχος = 14 ± 1 nm) και αυτό συμβαίνει διότι η θερμοκρασία αυτή είναι κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης της PVA και έτσι δεν αναμένεται να υπάρχει κάποια κρυστάλλωση και δημιουργία υμενίου. Στις άλλες περιπτώσεις παρατηρείται (Σχ. 3.2) μια ελαφριά μείωση της γωνίας επαφής όσο αυξάνεται η θερμοκρασία του ψησίματος, η οποία όμως δεν είναι σημαντική και είναι κοντά στα όρια του σφάλματος. Δείγματα ψημένα στους 120 °C έχουν μέσο όρο γωνίας επαφής, $\theta = 42 \pm 4^\circ$ (2% w/v PVA), στους 140 °C, $\theta = 39 \pm 3^\circ$ (2% w/v PVA), και στους 160 °C, $\theta = 34 \pm 2^\circ$ (2% w/v PVA).

Από την άλλη, διαλύματα PVA 4 % w/v ψημένα στους 120° C έχουν γωνία επαφής, $\theta = 34 \pm 1^\circ$, ενώ ψημένα στους 160° C, $\theta = 30 \pm 2^\circ$. Στον Π. 3.3 παρουσιάζονται οι τιμές της γωνίας επαφής για δείγματα ψημένα στους 160 °C ως εξάρτηση του πάχους τους. Παρατηρείται πως με αύξηση του πάχους των PVA υμενίων υπάρχει μια πτωτική τάση της τιμής της γωνίας επαφής. Αυτό πιθανόν οφείλεται στην περίσσια υδρόφιλων ομάδων που δεν καταναλίσκονται για την πρόσδεση στην επιφάνεια ή στην μεταξύ τους σύνδεση μέσω δεσμών υδρογόνου.

Πίνακας 3.2: Διαλυτότητα στο νερό των επιστρώσεων PVA σε πυρίτιο ανάλογα με τη θερμοκρασία ψησίματος τους

Θερμοκρασία ψησίματος	Διαλυτότητα στο νερό
T = 60 °C	Διαλύεται αμέσως με απλό ξέπλυμα
T = 120 °C	Διαλύεται με απλό ξέπλυμα
T = 140 °C	Για 72 ώρες σε νερό δεν μεταβλήθηκε το πάχος
T = 160 °C	Έως και 30 μέρες στο νερό δεν μεταβλήθηκε το πάχος των υμενίων



Σχήμα 3.2: Γωνίες επαφής νερού σε υμένα PVA, παρασκευασμένα με διάλυμα 1 % w/v PVA (τετράγωνο), 2 % w/v PVA (κύκλοι) και 4 % PVA (τρίγωνα), ως προς τη θερμοκρασία ψησίματός τους

Πίνακας 3.3: Γωνίες επαφής υμενίων PVA ψημένων στους 160° C ως συνάρτηση του πάχους τους

Πάχος (nm)	Γ.Ε. νερού (μοίρες)	Αριθμός δειγμάτων
13 ± 1	40 ± 3°	16
25 ± 7	37 ± 3°	5
33 ± 3	37 ± 6°	4
60 ± 4	30 ± 2°	2

Συμπερασματικά, για να αποκτήσει κανείς αδιάλυτα υμένα PVA μέσω θέρμανσης χρειάζονται θερμοκρασίες 140 °C και μεγαλύτερες. Συγκέντρωση διαλύματος 1 % w/v PVA είναι αρκετή για να αποκτήσει κανείς ομοιόμορφη κάλυψη των επιφανειών πυριτίου και τα υμένα αυτά ψημένα στους 160 °C, δίνουν γωνία επαφής $\theta = 40 \pm 3^\circ$ και έχουν πάχος $d = 13 \pm 1$ nm (6000 rpm). Παρατηρείται μια αύξηση της υδροφιλικότητας σε υμένα μεγαλύτερου πάχους, η οποία πιθανόν οφείλεται στην περίσσια υδρόφιλων ομάδων που δεν καταναλώνονται στην επικάλυψη της επιφάνειας και μάλιστα για πάχος περίπου 60 nm η γωνία επαφής είναι περίπου 30°. Το κέρδος ως προς την υδροφιλικότητα στα πιο παχιά υμένα δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλο και είναι προτιμότερη η χρήση πιο λεπτών υμενίων ώστε να μην επικαλύπτονται τυχόν νανοδομές στις επιφάνειες των μικρορευστονικών διατάξεων.

Στη βιβλιογραφία για υμένια PVA μέσω φυσικής προσρόφησης αναφέρονται τιμές γωνιών επαφής από 25° [103] σε πορώδεις επιφάνειες έως 45° σε υποστρώματα PMMA [62]. Για υμένια PVA με ενίσχυση της δημιουργίας σταυροδεσμών με GA έχει αναφερθεί τιμή της γωνίας επαφής, $\theta = 43^\circ$ [66]. Από την άλλη καλύτερα αποτελέσματα φαίνεται να έχει η πρόσδεση της PVA σε υποστρώματα επιστρωμένα με APTES ή PMTPS, με τις επιφάνειες αυτές να δίνουν γωνίες επαφής, $\theta = 10 - 20^\circ$ [73]. Με εξαίρεση λοιπόν τη τελευταία αναφορά, οι τιμές των γωνιών επαφής που μετρήθηκαν σε αυτή την εργασία είναι στο εύρος των τιμών που βρίσκει κανείς και σε άλλες εργασίες.

3.2.1 Μορφολογία της επιφάνειας των υμενίων PVA

Στα αποτελέσματα της προηγούμενης ενότητας παρατηρεί κανείς πως υπάρχουν αποκλίσεις από τη μέση τιμή της γωνίας επαφής της τάξης των 3° έως και 6° για δείγματα με τις ίδιες παραμέτρους (θερμοκρασία ψήσιματος, πάχος). Επίσης υπήρχαν κάποια δείγματα, τα οποία δεν ελήφθησαν υπόψη στον υπολογισμό των προηγούμενων μετρήσεων, καθώς παρουσίασαν μεγάλες αποκλίσεις στην τιμή της γωνίας επαφής σε διαφορετικές περιοχές του ίδιου δείγματος. Θα είχε ενδιαφέρον να δει κανείς αν κάποιο από τα παραπάνω αποτελέσματα οφείλεται στη μορφολογία των υμενίων, σε κάποιες ατέλειες ή στην ύπαρξη τραχύτητας. Πέρα από αυτό όμως, η μορφολογία των επιφανειών μελετάται ούτως ή άλλως για να έχει κανείς μια εικόνα της ομοιομορφίας των υμενίων και της ύπαρξης ή μη τραχύτητας σε αυτά.

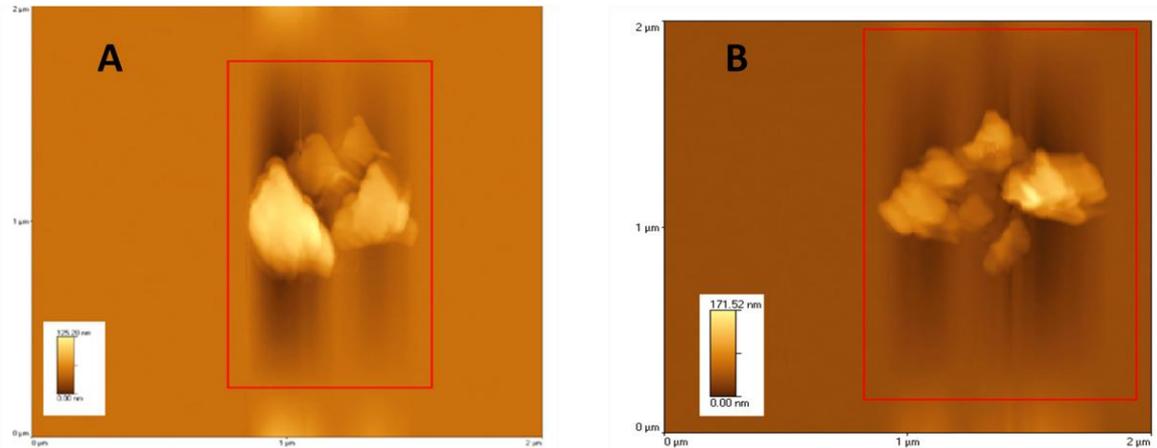
Για τη μελέτη της μορφολογίας των PVA υμενίων χρησιμοποιήθηκε αρχικά η μέθοδος του AFM για να μετρηθεί η τραχύτητα και να διαπιστωθεί αν υπάρχουν ανομοιομορφίες. Παράλληλα γίνεται σύγκριση δυο δειγμάτων που αν και κατασκευάστηκαν μαζί υπό τις ίδιες συνθήκες (1% w/v PVA, 6000 rpm, ψήσιμο για μια ώρα στους 160° C) παρουσίασαν διαφορετική συμπεριφορά ως προς την υδροφιλικότητα (Σχ. 3.3):

Δείγμα A : πάχος = 13.0 ± 0.3 nm, Γωνία επαφής = $39 \pm 0.9^\circ$

Δείγμα B : πάχος = 16 ± 1.0 nm, Γωνία επαφής : ανομοιόμορφη, προκύπτουν διάφορες τιμές γωνιών επαφής στα διάφορα σημεία με μεγάλη απόκλιση μεταξύ τους.

Πραγματοποιήθηκαν διάφορες σαρώσεις, μεγέθυνσης από 1x1 μm έως 4x4 μm, σε 3 διαφορετικά σημεία της επιφάνειας των δειγμάτων. Στο Σχ. 3.3 παρουσιάζονται ενδεικτικά οι εικόνες της τοπογραφίας για σάρωση μεγέθυνσης 1x1 μm. Παρατηρήθηκε πως και στα δυο δείγματα υπήρχαν λείες περιοχές (rms ~ 3 nm) και ενίοτε κάποια σωματίδια τα οποία είτε είναι συσσωματώματα είτε βρωμιές. Στον Π. 3.4 παρουσιάζονται οι τιμές της μέσης

τετραγωνικής τραχύτητας (rms) όπως αυτές μετρήθηκαν στο AFM, η οποία στην «καθαρή» περιοχή των επιφανειών είναι περίπου 3 nm. Επίσης υπάρχουν και οι τιμές για το μέγιστο ύψος που μετρήθηκε πάνω στις ατέλειες.

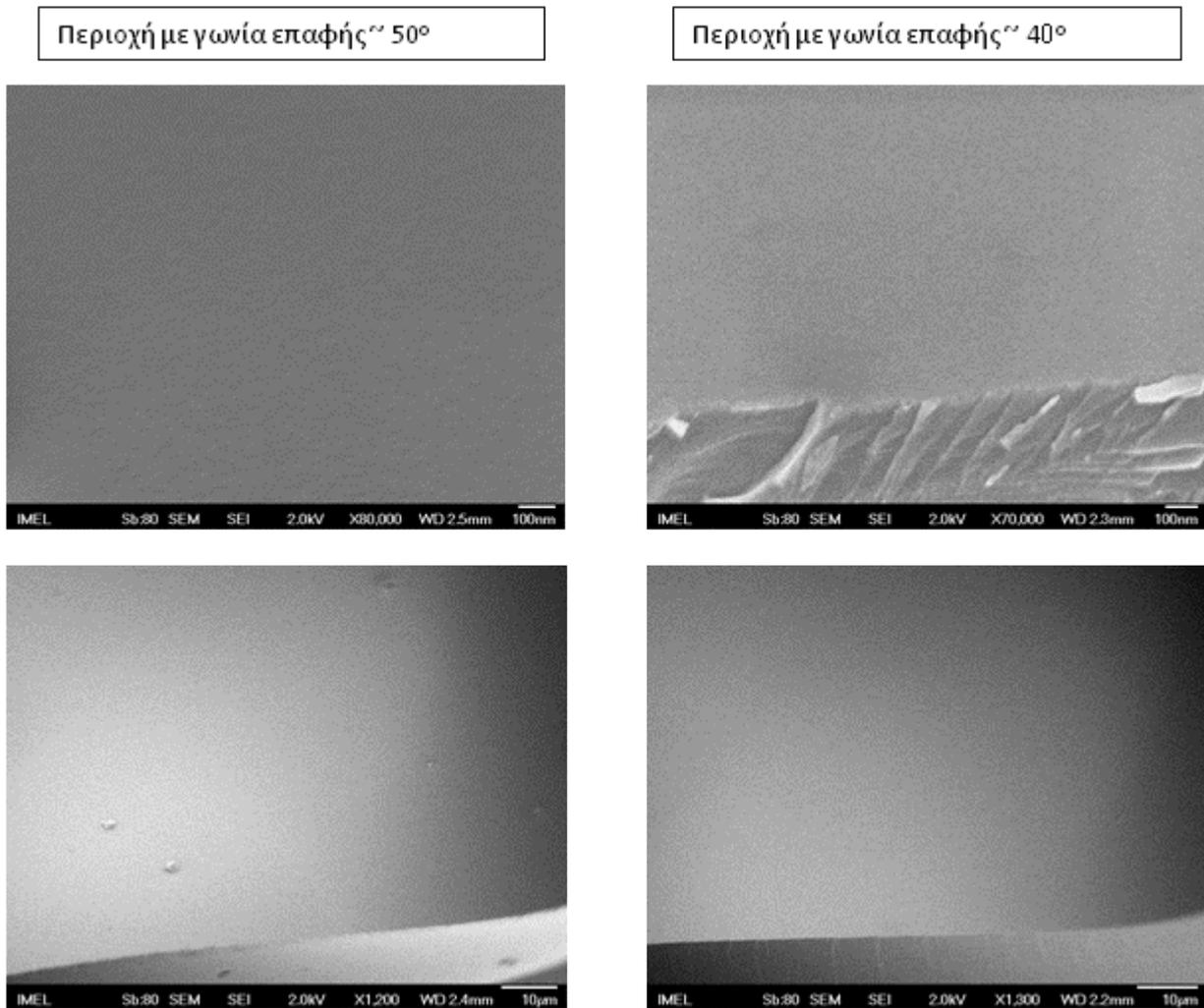


Σχήμα 3.3: Εικόνες AFM σάρωσης 1x1 μm για δυο δείγματα. Δεξιά : Δείγμα A ($\theta = 39 \pm 0.9^\circ$). Αριστερά : Δείγμα B ($\theta = 38^\circ - 57^\circ$). Και στα δυο δείγματα φαίνονται κάποιες ατέλειες οι οποίες είναι είτε συσσωματώματα είτε βρωμιές. Η υπόλοιπη επιφάνεια είναι λεία με μέση τετραγωνική τραχύτητα ~ 3 nm. Δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφορά ανάμεσα στα δυο δείγματα.

Πίνακας 3.4: Μέση τετραγωνική τραχύτητα για τα δείγματα A και B και μέγιστο ύψος στις ατέλειες που παρατηρούνται από τις εικόνες SEM (Σχ. 3.3)

	Δείγμα A	Δείγμα B
Μέση τετραγωνική ρίζα τραχύτητας (rms roughness)	3.3 nm	3.0 nm
Μέγιστο ύψος	171.5 nm	125.2 nm

Συνεπώς ένα πρώτο συμπέρασμα είναι πως τα υμένα PVA έχουν πολύ μικρή τραχύτητα, δηλαδή αποτελούν λείες επιφάνειες και επίσης οι διαφορές που παρατηρήθηκαν στις τιμές της γωνίας επαφής σε δείγματα με μεγάλη διακύμανση γωνιών επαφής, όπως για παράδειγμα το δείγμα B, δεν οφείλονται σε διαφορές στην επιφανειακή τοπογραφία.



Σχήμα 3.4: Εικόνες SEM από το δείγμα B σε διάφορες μεγεθύνσεις. Αριστερά : Σε περιοχή του δείγματος με μεγάλη γωνία επαφής ($> 50^\circ$) και Δεξιά: Περιοχή που δίνει μικρότερη γωνία επαφής ($\sim 40^\circ$). Η πρώτη σειρά είναι ακόμα μεγαλύτερης μεγέθυνσης, με μπάρα 100 nm, ενώ από κάτω η αντίστοιχη μπάρα είναι 10 μm .

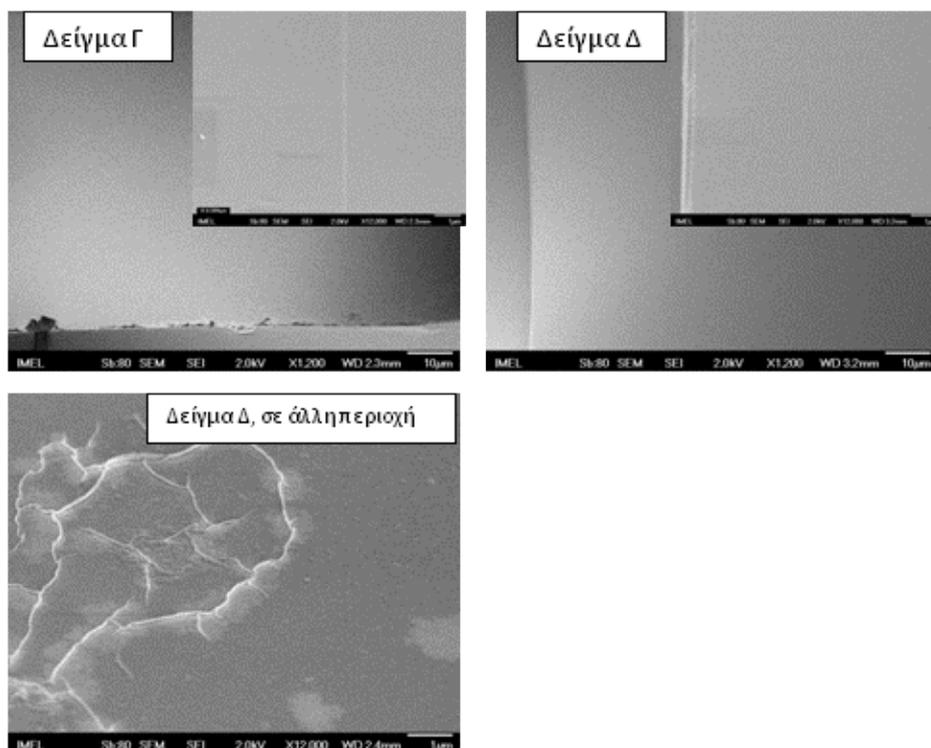
Στη συνέχεια, για να αποκτηθεί πληροφορία από μεγαλύτερη περιοχή του δείγματος και να διαπιστωθεί αν υπάρχουν συστηματικά ατέλειες, έγινε σάρωση των ίδιων δειγμάτων με SEM. Στο Σχ. 3.4 παρουσιάζονται εικόνες SEM σε διάφορες μεγεθύνσεις του δείγματος B, σε περιοχή της επιφάνειας όπου παρουσιάστηκε μεγάλη γωνία επαφής. ($\theta > 50^\circ$) και σε περιοχή της επιφάνειας όπου η γωνία επαφής ήταν η αναμενόμενη ($\theta \sim 40^\circ$). Δεν παρατηρήθηκε κάποια διαφορά στη μορφολογία του δείγματος ανάμεσα στις διάφορες περιοχές, και οι όποιες ατέλειες παρατηρούνται δεν είναι συστηματικές και δεν αναμένεται να επηρεάζουν τον μέσο όρο της τιμής της γωνίας επαφής.

Στο Σχ. 3.5, όπου παρουσιάζονται εικόνες SEM από δυο δείγματα, Γ και Δ, φαίνεται άλλο ένα παράδειγμα δειγμάτων με διαφορετική συμπεριφορά ως προς την τιμή της γωνίας επαφής, η οποία δεν αντιστοιχεί σε διαφορά στην μορφολογία της επιφάνειας. Τα δείγματα αυτά είναι επίσης κατασκευασμένα μαζί υπό τις ίδιες συνθήκες (PVA 1% w/v, 6000 rpm, ψήσιμο στους 160 °C) και έχουν τα εξής χαρακτηριστικά:

Δείγμα Γ: $d = 13.8 \pm 1$ nm, γωνία επαφής: ανομοιόμορφη με διαφορετικές τιμές σε διαφορετικά σημεία

Δείγμα Δ: $d = 13.4 \pm 0.1$ nm, γωνία επαφής: $39 \pm 1^\circ$

Επίσης στο Σχ. 3.5 φαίνονται ατέλειες που παρατηρήθηκαν σε περιοχή του δείγματος Δ, οι οποίες όμως δεν ήταν συστηματικές αλλά τυχαίες.



Σχήμα 3.5: Εικόνες SEM των δειγμάτων Γ και Δ. Πάνω αριστερά: Δείγμα Γ ($\theta = 45^\circ - 52^\circ$). Πάνω δεξιά: Δείγμα Δ ($\theta = 39 \pm 1^\circ$). Κάτω αριστερά : Δείγμα Δ ξανά, σε περιοχή που υπάρχουν ατέλειες.

Συμπερασματικά, από τη μελέτη των επιφανειών με AFM και SEM παρατηρείται πως τα υμένια PVA σε πυρίτιο είναι λεία, με τραχύτητα περίπου 3 nm. Σε κάποιες περιπτώσεις υπήρχαν ατέλειες οι οποίες όμως δεν ήταν συστηματικές, και άρα δεν αναμένεται να επηρεάζουν το αποτέλεσμα στην τιμή της γωνίας επαφής. Επίσης οι αποκλίσεις που εμφανίστηκαν σε δείγματα με ανομοιόμορφη συμπεριφορά ως προς τη γωνία επαφής, αλλά

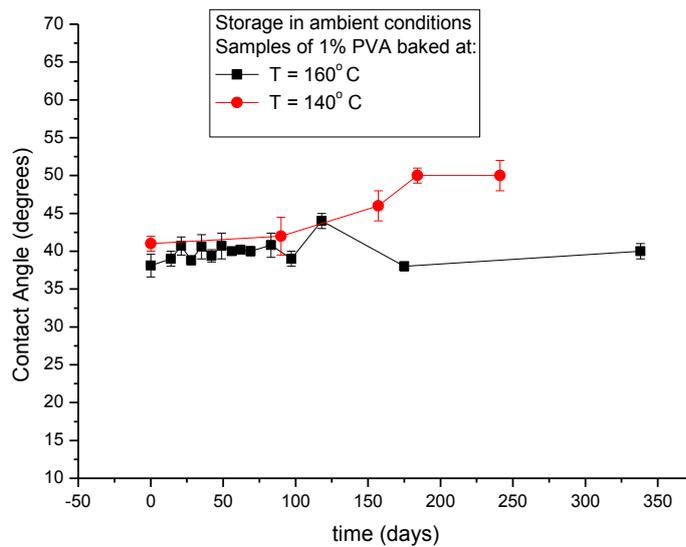
και τα σφάλματα της τάξεως των 3° και πάνω, στον μέσο όρο των δειγμάτων, δεν δικαιολογούνται από την τοπογραφία των υμενίων. Άρα η παρατηρούμενη διασπορά στις γωνίες επαφής οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα σε χημική ανομοιομορφία. Μιας και η δημιουργία των υμενίων οφείλεται σε κρυσταλλοποίηση μέσω θερμότητας, μια διαδικασία που δεν είναι ελεγχόμενη με ακρίβεια, πιθανόν αυτό να συντελεί στη διασπορά που παρατηρήθηκε στις τιμές της γωνίας επαφής.

3.2.2 Γήρανση των υμενίων κατά την αποθήκευσή τους σε συνηθισμένες συνθήκες

Επόμενο βήμα για τον χαρακτηρισμό των υμενίων είναι η μέτρηση της υδροφιλικότητας με το πέρασμα του χρόνου, όταν αυτά αποθηκεύονται στον αέρα σε συνηθισμένες συνθήκες (ατμοσφαιρική πίεση, θερμοκρασία δωματίου).

Τα δείγματα ψημένα στους 120°C μελετήθηκαν για περίπου 1.5 μήνα, και στο διάστημα αυτό δεν παρουσίασαν αλλαγή στην υδροφιλικότητά τους, οι τιμές της γωνίας επαφής διατηρήθηκαν σταθερές, $\theta_{\text{αρχικά}} = 42 \pm 2^\circ$ και $\theta_{44\text{ημέρες}} = 43 \pm 1^\circ$. Επομένως, αν και διαλύονται στο νερό, διατηρούν σταθερή την υδροφιλικότητα τους σε απλή αποθήκευση, χωρίς χρήση υδάτινων διαλυμάτων, για τουλάχιστον έναν μήνα. Από την άλλη, για τις άλλες δυο περιπτώσεις, $T = 140^\circ\text{C}$ και 160°C , έγιναν μετρήσεις για περίπου 6 μήνες και σχεδόν ένα χρόνο αντίστοιχα. Στο παρακάτω διάγραμμα (Σχ. 3.6) φαίνεται η εξέλιξη της υδροφιλικότητας των υμενίων PVA για τις θερμοκρασίες αυτές. Στην πρώτη περίπτωση μετά τους 3 μήνες υπάρχει μικρή άνοδος στην τιμή της γωνίας επαφής ενώ τα δείγματα ψημένα στους 160°C παραμένουν σταθερά καθόλη τη διάρκεια της αποθήκευσής τους.

Συνοψίζοντας, τα υμένια PVA τα οποία έχουν ψηθεί στους 160°C διατηρούν την υδροφιλικότητά τους, $\theta \sim 38^\circ$, για τουλάχιστον ένα χρόνο, επομένως αποτελούν μια καλή λύση για σταθερές υδρόφιλες επιφάνειες. Ψήσιμο στους 140°C δίνει υμένια σταθερά σε αποθήκευσή τους στον αέρα για περίπου τρεις μήνες, σταδιακά όμως παρατηρείται αύξηση της γωνίας επαφής, η οποία φτάνει την τιμή $\theta = 50^\circ$ από $\theta = 41^\circ$ που ήταν αρχικά.



Σχήμα 3.6: Γήρανση των υμενίων PVA ψημένων στους 140 °C και 160 °C (κύκλοι και τετράγωνα αντίστοιχα) κατά την αποθήκευσή τους στον αέρα

3.2.3 Γήρανση των υμενίων αποθηκευμένων PVA σε νερό

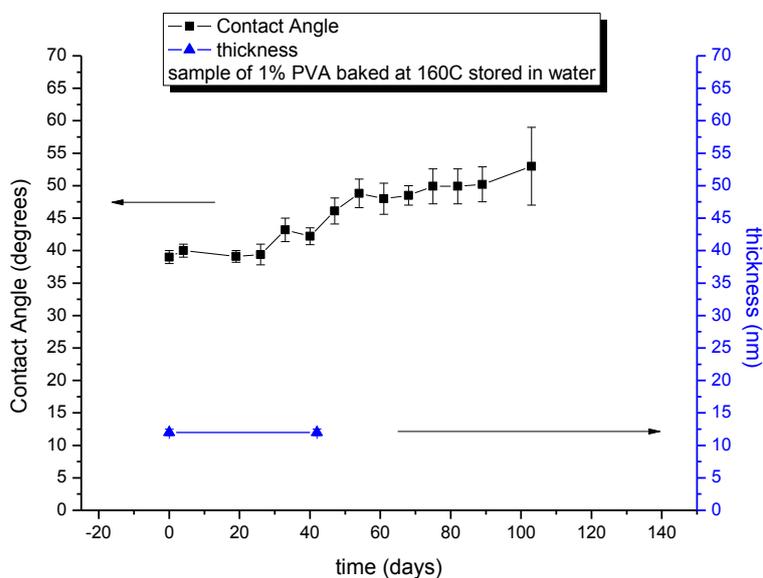
Έχοντας εξασφαλίσει τη δημιουργία ενός υμενίου μη διαλυτό στο νερό και σταθερό στο χρόνο, το επόμενο βήμα είναι να διαπιστωθεί η μακροχρόνια επίδραση του νερού σε αυτό, όπως για παράδειγμα θα συνέβαινε σε μια μικρορευστονική διάταξη μετά από πολλαπλές χρήσεις. Για το λόγο αυτό μια πρώτη δοκιμή είναι η αντοχή του υμενίου PVA σε αποθήκευσή του σε νερό. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως τα δείγματα ψημένα στους 120° C μπορούν να αποθηκευτούν σε αέρα για ενάμιση μήνα διατηρώντας την υδροφιλικότητά τους, όμως στο νερό διαλύονται αμέσως. Τα δείγματα ψημένα στους 140° C αποθηκεύτηκαν σε απιονισμένο νερό μόνο για τρεις μέρες και μετρήσεις φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας δεν έδειξαν κάποια σημαντική μεταβολή στο πάχος (Π. 3.5). Επομένως ο ρυθμός διαλυτότητας, αν υπάρχει, είναι πολύ μικρός. Παρόλα αυτά επιβεβαιώνεται πως τα δείγματα αυτά γηράσκουν ελαφρά, καθώς ήδη στις τρεις μέρες υπάρχει μια σταδιακή αύξηση της γωνίας επαφής, από 39° (η τιμή του συγκεκριμένου δείγματος που αποθηκεύτηκε) αρχικά, στις 43° την 3^η μέρα στο νερό.

Για τα υμένια που είναι ψημένα στους 160°C η γωνία επαφής μέχρι και 40 μέρες παραμένει μικρή, $43 \pm 2^\circ$, και στην συνέχεια αρχίζει και αυξάνεται έως και περίπου 50° στους τρεις μήνες (Σχ. 3.7). Επίσης μετά τον ενάμιση μήνα περίπου, είναι ορατές και αλλοιώσεις στην επιφάνεια του υμενίου, διαμέτρου περίπου 15 μm, όπως παρατηρείται από εικόνες SEM και η επιφάνεια φαίνεται κοκκώδης (Σχ. 3.8). Παρόλα αυτά, μετρήσεις φασματοσκοπικής ελλει-

ψομετρίας (Σχ. 3.7) δείχνουν πως το πάχος στο διάστημα του ενάμιση μήνα παραμένει σταθερό κοντά στην τιμή των 13 nm.

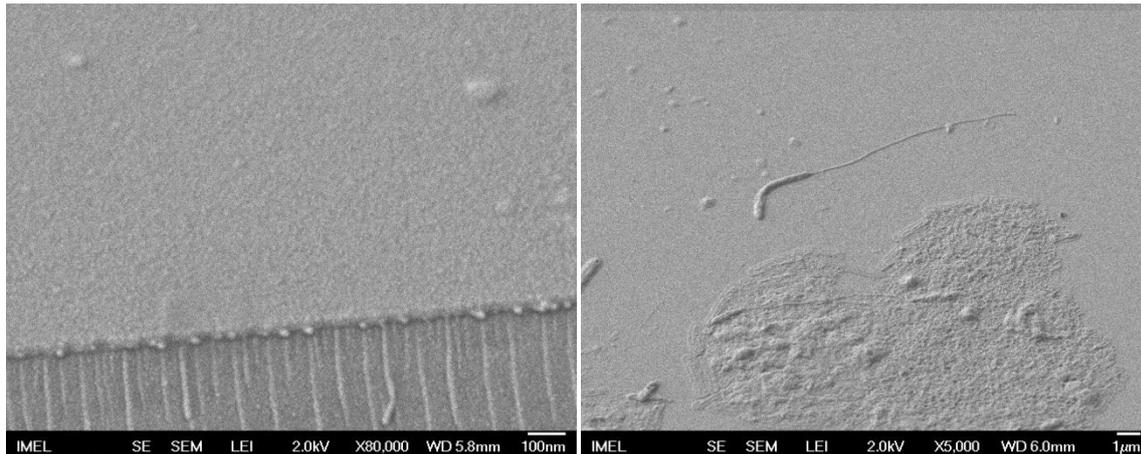
Πίνακας 3.5: Η γωνία επαφής και το πάχος των υμενίων PVA ψημένων στους 140°C ανάλογα με το χρόνο παραμονής τους στο νερό

ώρες σε νερό	Γωνία επαφής νερού (μοίρες)	Πάχος (nm)
0	39 ± 1	35.9 ± 0.2
24	41 ± 1	--
72	43 ± 1	34.2 ± 0.2



Σχήμα 3.7: Γωνίες επαφής (τετράγωνα) και πάχος (τρίγωνα) του υμενίου PVA (1 % w.v) ψημένο στους 160 °C κατά την αποθήκευσή του σε νερό

Συμπερασματικά, μπορεί να ειπωθεί πως τα υμένια PVA ψημένα στους 160 °C διατηρούν τη γωνία επαφής τις πρώτες περίπου 30 μέρες, ενώ στη συνέχεια σταδιακά παρουσιάζουν μείωση της υδροφιλικότητας, η οποία όμως παραμένει ικανοποιητική για έως και 1.5 μήνα. Αντίθετα αυτά ψημένα στους 140° C, να μην δεν διαλύονται στο νερό αλλά ήδη στις πρώτες μέρες παρουσιάζουν μείωση της υδροφιλικότητας.



Σχήμα 3.8: Εικόνες SEM δείγματος PVA 1% w/v σε Si, ψημένο στους 160° C, αποθηκευμένο σε νερό για περίπου 2 μήνες. Αριστερά παρουσιάζεται εικόνα μεγαλύτερης μεγέθυνσης και δεξιά φαίνονται αλλοιώσεις που έχουν δημιουργηθεί στην επιφάνεια πιθανόν λόγω του νερού.

3.2.4 Συμπεράσματα

Δημιουργήθηκαν υμένα PVA σε υποστρώματα πυριτίου με τη μέθοδο της επικάλυψης με περιστροφή και του ψησίματος για τη σταθεροποίησή τους, και διαπιστώθηκε πως για θερμοκρασίες πάνω από 140° C προκύπτουν υμένα αδιάλυτα στο νερό. Από τη μέτρηση των γωνιών επαφής παρατηρήθηκε μια μικρή εξάρτηση της υδροφιλικότητας από τη θερμοκρασία ψησίματος, όμως κοντά στα όρια του σφάλματος και όχι σημαντική. Από την άλλη παρατηρήθηκε μείωση της γωνίας επαφής με την αύξηση του πάχους των υμενίων. Συγκεκριμένα, υμένα πάχους $d \sim 60$ nm ($T = 160$ °C) έχουν γωνίες επαφής $\theta = 30 \pm 2^\circ$ ενώ για πάχη $d \sim 13 - 30$ nm είναι $\theta = 37^\circ - 40^\circ$. Παρόλα αυτά, δεδομένου ότι η μείωση αυτή δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλη, προτιμάται η επιλογή των υμενίων πάχους 13 – 20 nm ώστε να υπάρχει μεν ομοιόμορφη κάλυψη των επιφανειών αλλά παράλληλα να μην καλύπτονται νανοδομές στις πιθανές διατάξεις που αυτά θα χρησιμοποιηθούν.

Η μελέτη της μορφολογίας με SEM και AFM δείχνει πως τα υμένα που προκύπτουν είναι λεία, με μέση τετραγωνική τιμή της τραχύτητας περίπου 3 nm και πως η όποια διασπορά στον μέσο όρο των γωνιών επαφής που μετρήθηκαν δεν οφείλεται σε αντίστοιχη διασπορά στην μορφολογία της επιφάνειας.

Επίσης μελετήθηκε η γήρανση των υμενίων όταν αυτά αποθηκεύονται στον αέρα και σε νερό. Υμένα ψημένα στους 140° C είναι αδιάλυτα στο νερό αν και ήδη στις 3 μέρες αποθήκευσης παρουσιάζουν αύξηση της γωνίας επαφής, από 39° στις 43°, ενώ με την αποθήκευσή τους στον αέρα διατηρούνται σταθερά για πολύ μεγαλύτερο διάστημα (η γωνία επαφής διατηρείται σταθερή για 3 μήνες ενώ στη συνέχεια παρουσιάζεται αυξητική τάση). Η καλύτερη επιλογή για τη θερμοκρασία ψησίματος αποδείχτηκε πως είναι αυτή στους 160° C,

η οποία δίνει υμένια σταθερά ως προς την υδροφιλικότητά τους, $\theta \sim 38^\circ$, για τουλάχιστον έναν χρόνο κατά την αποθήκευσή τους σε αέρα, και διατηρούν χαμηλή γωνία επαφής, $\theta \sim 42^\circ$, έως και 40 ημέρες μετά την αποθήκευσή τους στο νερό. Συνοπτικά τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στον Π. 3.6 που ακολουθεί.

Πίνακας 3.6: Συγκεντρωτικά οι γωνίες επαφής των υμενίων PVA (1 % w/v) ψημένων στους 140°C και στους 160°C κατά την ημέρα παρασκευής τους, θ_0 , κατά την αποθήκευσή τους στον αέρα, και κατά την αποθήκευσή τους σε νερό. Οι αρχικές γωνίες επαφής αναφέρονται στα συγκεκριμένα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της γήρανσης.

Θερμοκρασία ψησίματος	Γωνία επαφής μετά από αποθήκευσή στον αέρα	Γωνία επαφής μετά από αποθήκευση σε νερό
140°C	$\theta_0 = 41 \pm 1^\circ$ $\theta_{90\text{ημέρες}} = 42 \pm 3^\circ$ $\theta_{244\text{ημέρες}} = 50 \pm 2^\circ$	$\theta_0 = 39 \pm 1^\circ$ $\theta_{3\text{ημέρες}} = 43 \pm 1^\circ$
160°C	$\theta_0 = 38 \pm 2^\circ$ $\theta_{338\text{ημέρες}} = 40 \pm 1^\circ$	$\theta_0 = 39 \pm 1^\circ$ $\theta_{40\text{ημέρες}} = 42 \pm 1^\circ$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΥΜΕΝΙΑ ΡΥΑ ΣΕ ΤΡΑΧΕΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

Σύμφωνα με τη θεωρία που αναλύθηκε στο 1^ο κεφάλαιο, η τραχύτητα εν γένει αυξάνει την ενεργό επιφάνεια ενός υλικού και άρα τις όποιες επιφανειακές ιδιότητες αυτό έχει. Αυτό συμβαίνει με τη διαβρεξιμότητα, δηλαδή εάν μια επιφάνεια είναι υδρόφιλη ή υδρόφοβη τότε με τη τραχύτητα αναμένεται να αυξηθεί η υδροφιλικότητα ή η υδροφοβικότητα αντίστοιχα. Από την άλλη, δημιουργώντας μια τοπογραφία αλλάζει και ο τρόπος που θα διαβρεχτεί η επιφάνεια, δηλαδή η επαφή ενός υγρού με αυτήν, για παράδειγμα το πώς θα σταθεί μια σταγόνα νερού πάνω της (Σχ. 1.1, Κεφ.1).

Από τα πειράματα της επικάλυψης με PVA σε λείες επιφάνειες πυριτίου προέκυψε πως τα υμένια αυτά είναι υδρόφιλα με γωνία επαφής περίπου 40°, επομένως αναμένεται σε τραχεία επιφάνεια η γωνία επαφής να μειώνεται περαιτέρω. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με το θεωρητικό μοντέλο του Wenzel (Εξ. 2), ένα υλικό με γωνία επαφής Young σε λεία επιφάνεια, $\theta_y = 40^\circ$, θα αποκτήσει φαινομενική γωνία επαφής σε τραχεία επιφάνεια $\theta^* = 0^\circ$, αν η τραχύτητα είναι τέτοια ώστε ο λόγος r να είναι ίσος ή μεγαλύτερος του 1.3:

$$\theta^* = 0, \cos\theta^* = r \cos\theta_y \Leftrightarrow 1 = r \cos(40) \Rightarrow r = 1/0.8 = 1.3$$

Αλλιώς, η προαναφερθείσα επιφάνεια ακόμη και με μορφολογία η οποία δίνει $r \sim 1.2$ θα αποκτήσει γωνία επαφής, σύμφωνα με το μοντέλο του Wenzel, περίπου 20°. Από προηγούμενες εργασίες που βρίσκει κανείς στη βιβλιογραφία, έχει διαπιστωθεί πως η τοπογραφία των πολυμερών μετά από κατεργασία τους με πλάσμα είναι τυχαία αλλά πλούσια και μέσω AFM μπορεί κανείς να υπολογίσει τη μέση τετραγωνική τραχύτητα αλλά και το λόγο r . Για παράδειγμα σε πειράματα της Τσουγένη και των συνεργατών της σε PMMA προέκυψε πως ο λόγος r μετά από κατεργασία τους με πλάσμα οξυγόνου για χρόνους μεγαλύτερους του ενός λεπτού είναι $r > 2$ [35].

Αντίστοιχα παραδείγματα επιφανειών με αυξημένη υδροφιλικότητα λόγω της ύπαρξης τραχύτητας είναι πορώδεις επιφάνειες PVA μεμβρανών [68], όπου αύξηση της διαμέτρου των πόρων επιφέρει μείωση της τιμής της γωνίας επαφής, από 47° στις επιφάνειες με τη μικρότερη διάμετρο, στις 17° σε αυτές με τη μεγαλύτερη. Επίσης ο Maquet και συνεργάτες [103] αναφέρουν πορώδεις επιφάνειες PVA με γωνίες επαφής, $\theta = 25 \pm 2^\circ$, χωρίς να υπάρχει όμως σύγκριση με αντίστοιχη λεία επιφάνεια PVA.

Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις, επόμενος στόχος της εργασίας ήταν η βελτίωση της υδροφιλικότητας των PVA υμενίων επιστρώνοντάς τα αυτή τη φορά σε τραχιές επιφάνειες κατεργασμένες σε πλάσμα οξυγόνου. Αρχικά μελετήθηκε η τοπογραφία και η υδροφιλικότητα των διαφόρων υποστρωμάτων, μετά την κατεργασία πλάσματος, και στη συνέχεια τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά μετά την επικάλυψή τους με PVA ώστε να διαπιστωθεί αν προκύπτει η επιθυμητή βελτίωση της υδροφιλικότητας.

4.1 Υποστρώματα DuPont™ Pyralux® LF Coverlay

Το Pyralux LF Coverlay (Kapton LF για λόγους συντομίας) είναι σύνθετο υλικό που αποτελείται από ένα υμένιο πολυιμιδίου Kapton της εταιρείας DuPont επιστρωμένο στη μια πλευρά με μια τροποποιημένη B-stage ακρυλική κόλλα (π.χ. για το LF0150 που χρησιμοποιείται εδώ: πάχος κόλλας = 25μm, πάχος Kapton = 127μm). Το υμένιο του πολυιμιδίου έχει μεγάλες θερμικές και μηχανικές αντοχές και προτείνεται για την επικάλυψη πολλαπλών επιστρώσεων και εγχαραγμένων δομών με σκοπό την προστασία τους και τη θερμική τους μόνωση. Σε αυτή την εργασία επιλέχθηκε ως υπόστρωμα για τη δημιουργία τραχύτητας και στη συνέχεια επικάλυψης με PVA μιας και είναι εύκολο στη χρήση και αντέχει στις θερμοκρασίες που χρειάζονται για τη δημιουργία σταθερών υμενίων PVA. Στο INNστο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», το υλικό αυτό χρησιμοποιείται κυρίως ως επιφάνεια για την κατασκευή μικρορευστονικών διατάξεων όπου αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες, για παράδειγμα για τη διενέργεια αλυσιδωτής αντίδρασης πολυμεράσης (polymerase chain reaction, PCR). Επομένως ενδιαφέρουν τρόποι βελτίωσης της διαβρεξιμότητας της επιφάνειάς του, η οποία έχει γωνία επαφής όπως μετρήθηκε στο εργαστήριο, $\theta = 70^\circ$.

4.1.1 Επιφάνειες Kapton LF εγχαραγμένες με πλάσμα οξυγόνου

4.1.1.1 Μεθοδολογία

Συγκόλληση Pyralux Kapton LF σε υποστρώματα δισκίων πυριτίου

Το Kapton LF είναι ένα εύκαμπτο υλικό οπότε για την εκτέλεση των πειραμάτων χρειάζεται να συγκολληθεί σε μια σταθερή βάση, όπου εδώ ως βάση επιλέχθηκαν δισκία πυριτίου. Όπως ειπώθηκε, το υλικό αυτό έχει μια ακρυλική κόλλα β-φάσης, που σημαίνει πως είναι έτοιμη ώστε με κατάλληλη θερμοκρασία και πίεση να πάρει την τελική μορφή και να σταθεροποιηθεί. Για την επιτυχή σφράγιση καναλιών ή διατάξεων χρειάζεται πίεση 14-28 kg/cm² και θερμοκρασία 182-199°C. Για τα πειράματα αυτής της εργασίας, αυτό που έχει κυρίως σημασία είναι η σταθερότητα της συγκόλλησης του υμενίου Kapton για τα επόμενα

βήματα της διαδικασίας, όπως είναι η επικάλυψη με περιστροφή και η καλή επαφή με το υπόστρωμα ώστε να μην υπάρχουν απώλειες θερμότητας λόγω θερμομόνωσης του αέρα κατά τη διάρκεια των ψησιμάτων. Διαπιστώθηκε πως για αυτή τη χρήση δεν είναι απαραίτητο να γίνει η συνήθης διαδικασία συγκόλλησης. Επιλέχθηκε επομένως να γίνει συγκόλληση στο Mega Photopolymer Laminator στους 110°C και με σχετικά ελάχιστη πίεση για να μην σπάνε τα δισκία πυριτίου που χρησιμοποιήθηκαν ως βάση.

Καθαρισμός της επιφάνειας των δειγμάτων

Μετά τη συγκόλληση τα δείγματα καθαρίζονται με ισοπροπανόλη, ξεπλένονται με απιονισμένο νερό, και στεγνώνουν με ροή αερίου N₂ υψηλής πίεσης και τέλος αφήνονται 5 λεπτά σε θερμαινόμενη πλάκα στους 120 °C για να απομακρυνθεί η υγρασία.

Εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου στον αντιδραστήρα RIE

Η διεξαγωγή όλων των πειραμάτων εγχάραξης με πλάσμα οξυγόνου, έγινε στον RIE αντιδραστήρα πλάσματος που βρίσκεται στον καθαρό χώρο του τομέα μικροηλεκτρονικής του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος». Τα αποτελέσματα της διεργασίας στην επιφάνεια καθορίζονται από την πίεση και την ισχύ του αντιδραστήρα. Στην περίπτωση που στόχος είναι η τροποποίηση μόνο της χημείας της επιφάνειας ενός υλικού, ώστε να δημιουργηθούν σε αυτήν οι επιθυμητές ενεργές ομάδες, συντελείται η διαδικασία Α που φαίνεται στον παρακάτω πίνακα. Αντίστοιχα για να γίνει επιπλέον και τροποποίηση της μορφολογίας, δηλαδή η επιφάνεια να αποκτήσει τραχύτητα εκτελείται η διαδικασία Β του Π.4.1 για τη χρονική διάρκεια που επιθυμείται.

Πίνακας 4.1: Διεργασίες πλάσματος που πραγματοποιήθηκαν για τα πειράματα της επικάλυψης με PVA σε διάφορα υλικά

	Διαδικασία Α	Διαδικασία Β
Παροχή οξυγόνου	50 sccm	50 sccm
Πίεση	100 mTorr	10 mTorr
Ισχύς	100 W	400 W
Χρόνος	1 min	5, 7, 10, 15 min

Μελέτη της σταθερότητας της τοπογραφίας των επιφανειών μετά την εμβάπτιση των δειγμάτων σε νερό (σταθεροποίηση)

Ο απώτερος στόχος ήταν να διαπιστωθεί αν υδατικά διαλύματα, όπως το απιονισμένο νερό, κατά την αλληλεπίδραση τους με την τροποποιημένη επιφάνεια καταστρέφουν την δημιουργούμενη τραχύτητα με τη μεγάλη ενεργή επιφάνεια. Για αυτό το λόγο επιφάνειες Kapton LF, κατεργασμένες σε πλάσμα O_2 για 5, 10 και 15 min, εμβαπτίστηκαν σε απιονισμένο νερό για 5 λεπτά και στη συνέχεια στέγνωσαν με ροή αέριου N_2 υψηλής πίεσης και αφέθηκαν 5 με 10 min σε θερμαινόμενη πλάκα στους 120 °C.

4.1.1.2 Χαρακτηρισμός Kapton LF επιφανειών μετά από εγχάραξή τους με πλάσμα O_2

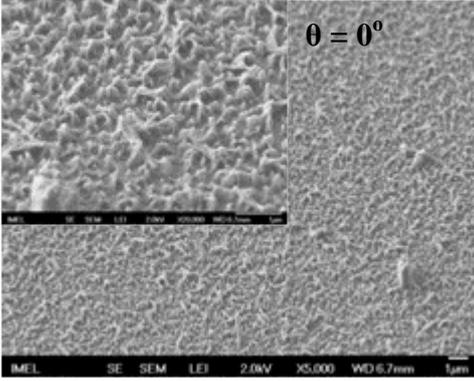
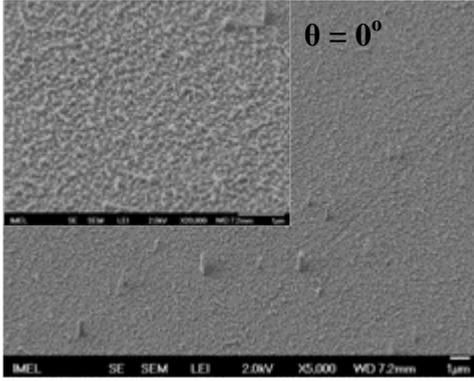
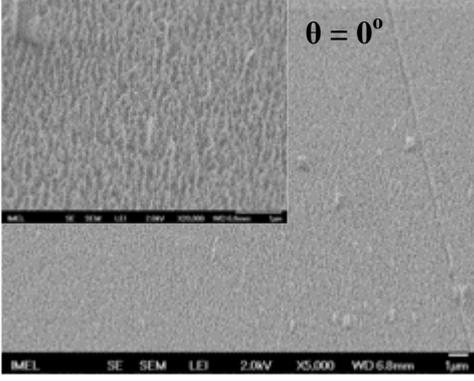
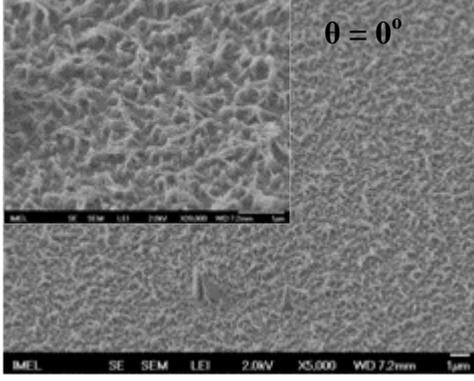
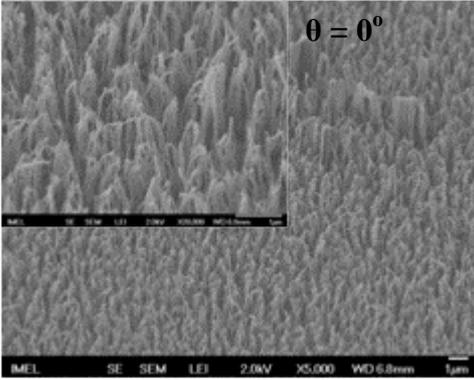
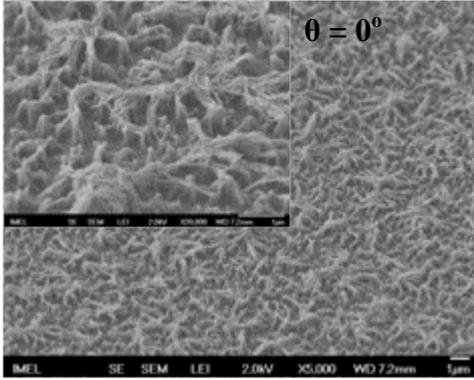
Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, με τη διεργασία πλάσματος B δημιουργείται τραχύτητα της επιφάνειας και μάλιστα όσο αυξάνεται ο χρόνος εγχάραξης αυξάνεται και το ύψος της τραχύτητας (Π.4.2). Παρατηρεί κανείς από τις εικόνες SEM (Σχ. 4.1), πως το πλάσμα οξυγόνου δημιουργεί μικρά «κολωνάκια» σαν νημάτια, των οποίων το μήκος μεγαλώνει όσο μεγαλώνει η χρονική διάρκεια της διεργασίας. Αυτό το φαινόμενο έχει αναφερθεί σε άλλες σχετικές εργασίες, για παράδειγμα σε επιφάνειες PMMA με πλάσμα O_2 [104], σε PDMS με πλάσμα SF_6 [105] και σε PET με πλάσμα He ή O_2 [106].

Πίνακας 4.2: Προσεγγιστικές τιμές για το ύψος της τραχύτητας που αποκτούν οι επιφάνειες Kapton LF ανάλογα με τον χρόνο εγχάραξης με πλάσμα O_2 και οι τιμές τους μετά από εμβάπτιση σε νερό

	Πριν τη διαβροχή		Μετά τη διαβροχή	
	Ύψος τραχύτητας	Γωνία επαφής νερού	Ύψος τραχύτητας	Γωνία επαφής νερού
1 min O_2	-	10°	-	-
5 min O_2	0.4μm	0°	0.1μm	0°
10 min O_2	0.7μm	0°	0.4μm	0°
15 min O_2	1.5μm	0°	0.7μm	0°

Στην περίπτωση της ενεργοποίησης των επιφανειών, δηλαδή για 1 λεπτό διεργασία πλάσματος (100 mTorr, 100 W) δεν δημιουργείται τραχύτητα και η γωνία επαφής είναι, $\theta = 10^\circ$. Σε όλες τις περιπτώσεις της διεργασίας B, οι επιφάνειες είναι υπερυδρόφιλες ($\theta \sim 0^\circ$) και η σταγόνα του νερού απλώνεται αμέσως με το που έρθει σε επαφή με την εγχαραγμένη επιφάνεια Kapton LF. Σε αυτό συνεισφέρει και ο μεγαλύτερος χρόνος της διεργασίας και

άρα η αύξηση των ενεργών ομάδων που δημιουργούνται αλλά και η ύπαρξη της τραχύτητας που έχουν πλέον αποκτήσκει οι επιφάνειες αυτές.

Διαδικασία	Αμέσως μετά την κατεργασία πλάσματος	Μετά τη διαδικασία σταθεροποίησης
5 min O₂ 10 mTorr, 400 W		
10 min O₂ 10 mTorr, 400 W		
15 min O₂ 10 mTorr, 400 W		

Σχήμα 4.1: Εικόνες SEM επιφανειών Karton LF, ανάλογα με τον χρόνο εγχάραξής τους με πλάσμα οξυγόνου, πριν και μετά από τη σταθεροποίησή τους με νερό. Σε όλες τις περιπτώσεις η γωνία επαφής νερού στις επιφάνειες αυτές είναι $\theta = 0^\circ$.

Καθώς οι εκτραχυμένες επιφάνειες προορίζονται ως υποστρώματα των PVA υμενίων, πρέπει να διαπιστωθεί η επίδραση των διαδικασιών της εμβάπτισης σε υδατινό διάλυμα PVA και η απομάκρυνση του διαλύτη στην τοπογραφία. Για το λόγο αυτό, αρχικά μελετάται η τοπογραφία και η υδροφιλικότητα σε δείγματα κατεργασμένα με πλάσμα, τα οποία εμβαπτίστηκαν σε νερό και στη συνέχεια στεγνώσανε με ροή αζώτου και αφέθηκαν λίγα λεπτά σε θερμαινόμενη πλάκα. Η διαδικασία αυτή θα μπορούσε να ονομαστεί σταθεροποίηση, γιατί μετά από αυτό οι επιφάνειες παραμένουν σταθερές όσον αφορά τη μορφολογία τους σε επόμενες εμβάπτισεις ή διαβροχές [107].

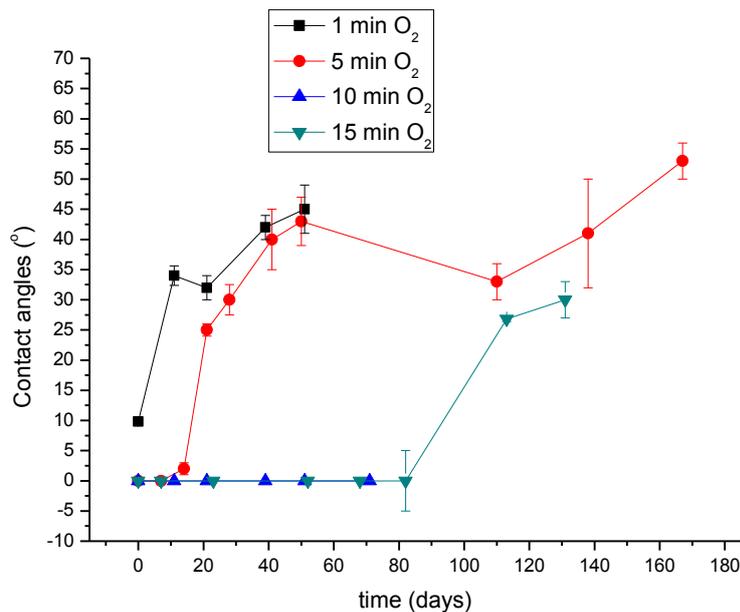
Στις εικόνες SEM (Σχ. 4.1) φαίνεται πως η κολωνοειδής δομή λυγίζει και τα νημάτια συσσωματώνονται μετά την αλληλεπίδραση με το νερό και κατά το στέγνωμα. Παρατηρεί κανείς πως μετά τη σταθεροποίηση τους η τραχύτητα πέφτει στο μισό περίπου σε μήκος, και για τις επιφάνειες με 5 λεπτά εγχάραξη μειώνεται ακόμη πιο πολύ (Π. 4.2). Αυτό όμως που πρέπει να τονιστεί είναι πως σε όλες τις περιπτώσεις, και μετά την εμβάπτιση σε νερό οι επιφάνειες διατηρούν την υπερυδροφιλικότητά τους, $\theta \sim 0^\circ$.

4.1.1.3 Γήρανση των επιφανειών Kapton LF κατεργασμένων με πλάσμα O₂

Ως γνωστόν, η κατεργασία πολυμερών με πλάσμα επιφέρει υπερυδροφιλικότητα η οποία όμως, τις περισσότερες φορές υποχωρεί μέσα σε λίγες μέρες, οδηγώντας στο αποκαλούμενο φαινόμενο της υδροφοβικής επαναφοράς [108][37]. Συνήθως κύρια αιτία της γήρανσης είναι η διάχυση υδρόφοβων πολυμερικών αλυσίδων από τον κύριο όγκο του υλικού στην επιφάνεια. Επομένως, το επόμενο βήμα για την μελέτη των κατεργασμένων σε πλάσμα υποστρωμάτων είναι η διαπίστωση της γήρανσής τους κατά την αποθήκευση σε συνθήκες περιβάλλοντος. Όπως και στα προηγούμενα πειράματα, αυτό γίνεται για να συγκριθούν οι ιδιότητες των εκτραχυμένων Kapton LF επιφανειών με τις αντίστοιχες στις οποίες γίνεται επικάλυψη με PVA. Με αυτό τον τρόπο αποκτά κανείς μια εικόνα για τα χαρακτηριστικά και τα οφέλη της επικάλυψης αυτής, αν αυτά υπάρχουν.

Στο διάγραμμα του Σχ. 4.2 παρουσιάζονται οι γωνίες επαφής νερού σε τέσσερα δείγματα Kapton LF -κατεργασμένων σε πλάσμα O₂ για χρόνους 5, 10 και 15 min και για 1 min ενεργοποίηση- ως προς την εξάρτησή τους από τον χρόνο αποθήκευσής τους στον αέρα, σε συνθήκες δωματίου. Παρατηρείται πως οι επιφάνειες που έχουν υποστεί 1 min ενεργοποίηση, δηλαδή κυρίως χημική τροποποίηση και όχι εκτράχυνση, αυξάνουν την υδροφοβικότητα φτάνοντας τις 35° σε 10 ημέρες, από 10° την 1^η μέρα. Παρόλα αυτά ακόμη και για 50 ημέρες η γωνία επαφής είναι μικρότερη από αυτήν του αρχικού υλικού ($\theta \sim 70^\circ$). Όπως είναι φυσικό, αύξηση του χρόνου εγχάραξης στο πλάσμα συντελεί στη διατήρηση της

υπερυδροφιλικότητας για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Έτσι τα δείγματα κατεργασμένα 5 min σε O₂ διατηρούνται πλήρως διαβρέξιμα ($\theta \sim 0^\circ$) για δυο βδομάδες, ενώ αυτά για 10 και 15 min σε O₂ για περίπου 2 και 3 μήνες αντίστοιχα. Σε κάθε περίπτωση η γωνία επαφής παραμένει μικρότερη από ότι στο αρχικό ακατέργαστο υλικό για πολλούς μήνες, και για 10 και 15 λεπτά εγχάραξη είναι κοντά στις 30° ακόμη και μετά από 4 μήνες. Αυτό έχει παρατηρηθεί και από τη Τσουγένη και την ομάδα της σε επιφάνειες PMMA, όπου οι μεγάλοι χρόνοι εγχάραξης σε πλάσμα O₂ διατηρούν για περισσότερες μέρες την υπερυδροφιλικότητα [35].



Σχήμα 4.2: Γωνίες επαφής νερού επιφανειών Kapton LF, για διαφορετικούς χρόνους εγχάραξης με πλάσμα οξυγόνου, ως εξάρτηση του χρόνου αποθήκευσής τους στον αέρα

Η αύξηση του χρόνου εγχάραξης αναμένεται να επηρεάζει την υδροφιλικότητα με δυο διαφορετικούς τρόπους. Από τη μια αυξάνονται οι ενεργές υδρόφιλες ομάδες που αποκτά η επιφάνεια, και από την άλλη αυξάνεται η τραχύτητα, άρα και η υδροφιλικότητα. Για τον ίδιο λόγο, η γήρανση των επιφανειών θα είναι πιο αργή σε επιφάνειες εγχαραγμένες για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και όσο η επιφάνεια διατηρεί τις υδρόφιλες ομάδες, η τραχύτητα συντελεί σε περαιτέρω χαμηλές τιμές της γωνίας επαφής, καθυστερώντας έτσι την υδροφοβική επαναφορά, όπως επίσης έχει παρατηρηθεί σε επιφάνειες PDMS [105] και PMMA[35].

Συγκριτικά με άλλα πολυμερή, το Kapton LF διατηρεί την υπερυδροφιλικότητα που προκύπτει από το πλάσμα για μεγάλο χρονικό διάστημα, τουλάχιστον για 3 μήνες με 15 min O₂. Για παράδειγμα για το PMMA [35] σε πλάσμα O₂ η υπερυδροφιλικότητα διατηρείται για

20 ημέρες, όμως σε πολύ μεγάλους χρόνους εγγάραξης (>20min) ενώ στη συνέχεια αυξάνει ραγδαία. Ανάλογα αποτελέσματα προκύπτουν σε δουλειά των Jokinen και συνεργατών, σε διάφορα υλικά, όπως, PMMA, PS, PDMS, SU-8 [37], όπου στις περισσότερες περιπτώσεις ήδη στις 2 μέρες οι γωνίες επαφής είναι $>30^\circ$, εκτός από το PS, το οποίο ακόμη και μετά από 100 μέρες έχει γωνία επαφής $\sim 18^\circ$. Επίσης επιφάνειες COC κατεργασμένες με πλάσμα Ar/O_2 , οι οποίες αρχικά είναι πλήρως διαβρέξιμες ενώ σε 30 ημέρες έχουν γωνία επαφής $\theta = 50-60^\circ$ [109]. Η διατήρηση της υδροφιλικότητας του εκτραχυσμένου πολυιμιδίου για μεγάλο χρονικό διάστημα πιθανόν οφείλεται στις ιδιότητες του υλικού που λόγω της σκληρότητας και της μεγάλης θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης εμποδίζεται η επαναφορά των υδρόφοβων ομάδων στην επιφάνεια.

4.1.2 Υμένια PVA σε τραχείες επιφάνειες Pyralux LF Coverlay

4.1.2.1 Μεθοδολογία

Τα βήματα πριν την επικάλυψη της PVA είναι ίδια με αυτά που περιγράφηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Έγινε επικάλυψη σε Kapton LF, εγχαραγμένο σε πλάσμα O_2 με τις διαδικασίες A, και B για χρόνους 5, 10 και 15 min. Τα υποστρώματα αρχικά εμβαπτίζονται σε διάλυμα PVA για 10 min, στη συνέχεια προστίθεται επιπλέον διάλυμα PVA στο δείγμα και γίνεται η τελική επικάλυψη με τη μέθοδο της περιστροφής με ταχύτητα 3000 rpm. Χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα 1% w/v και 4% w/v PVA σε απιονισμένο νερό. Τέλος τα δείγματα τίθενται σε θερμαινόμενη πλάκα για μια ώρα σε θερμοκρασία $T = 140^\circ\text{C}$ ή 160°C για την απομάκρυνση του διαλύτη και τη σταθεροποίηση των υμενίων, όπως έγινε στα υποστρώματα πυριτίου. Εναλλακτικά δημιουργήθηκαν δείγματα «μάρτυρες» στα οποία πραγματοποιήθηκαν τα ίδια ακριβώς βήματα με εμβάπτιση αυτή τη φορά σε απιονισμένο νερό αντί διαλύματος PVA, για να γίνει σύγκριση μεταξύ τους και να διαπιστωθεί η συνεισφορά της PVA στις μετρήσεις των τιμών της γωνίας επαφής.

4.1.2.2 Χαρακτηρισμός των επιφανειών PVA/Kapton LF

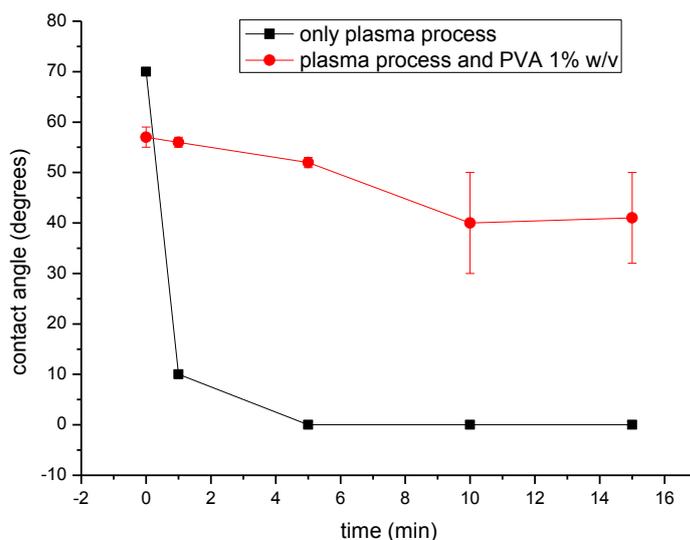
Στον Π. 4.3 παρουσιάζονται οι γωνίες επαφής νερού σε PVA υμένια - φτιαγμένα από διάλυμα 1 % w/v PVA και ψημένα στους 160°C για 1 ώρα- ως εξάρτηση της προκατεργασίας πλάσματος του υποστρώματος. Σε όλες τις περιπτώσεις υπάρχει βελτίωση της υδροφιλικότητας και οι γωνίες επαφής είναι μικρότερες από αυτές της αρχικής επιφάνειας Kapton LF, όμως η διαβρεξιμότητα δεν βελτιώνεται σε σχέση με τα επίπεδα PVA πάνω σε Si. Σε υποστρώματα που δεν έχουν υποστεί προκατεργασία πλάσματος, και άρα

θεωρούνται λεία, δημιουργούνται υμένια με γωνία επαφής $\theta \sim 57^\circ$, τιμή που είναι πολύ μεγαλύτερη από ότι η αντίστοιχη των υμενίων σε πυρίτια ($\theta \sim 40^\circ$). Αυτό πιθανόν συμβαίνει γιατί δε γίνεται ομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας με PVA και η φαινομενική γωνία επαφής, αυτή δηλαδή που μετρείται με το γωνιόμετρο, είναι ο μέσος όρος για τα δυο υλικά, Karton και PVA. Όμως τροποποιώντας την επιφάνεια του Karton με 1 λεπτό ενεργοποίηση με πλάσμα O_2 , έτσι ώστε να έχει περισσότερες ενεργές ομάδες και άρα ίσως καλύτερη κάλυψή της με PVA, δεν βελτιώνεται το αποτέλεσμα ως προς την υδροφιλικότητα, η γωνία επαφής είναι παρόμοια με πριν ($56 \pm 1^\circ$). Αυτό υποδηλώνει πως ο λόγος για τη μεγάλη γωνία επαφής συγκριτικά με αυτήν σε PVA στο πυρίτιο, δεν είναι η μη επαρκής κάλυψη του υποστρώματος αλλά η απώλεια υδροφιλικών ομάδων $-OH$ κατά την προσρόφηση της PVA στην Karton επιφάνεια και ο τρόπος που αυτή κρυσταλλώνεται κατά το ψήσιμο.

Πίνακας 4.3: Γωνίες επαφής νερού σε υμένια PVA (1% w/v PVA, $T = 160^\circ C$) σε Karton LF με ή χωρίς προκατεργασία πλάσματος οξυγόνου

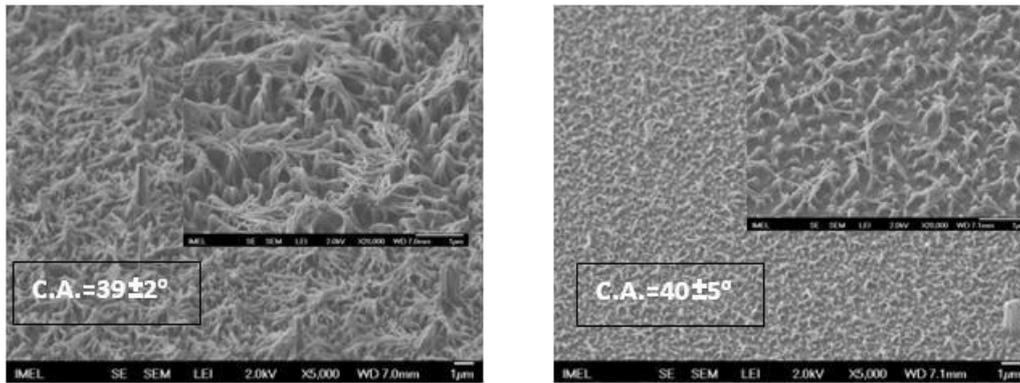
Χρόνος εγχάραξης με O_2	Γωνία Επαφής	Αριθμός δειγμάτων
Χωρίς κατεργασία πλάσματος	$57 \pm 2^\circ$	5
1 min O_2	$56 \pm 1^\circ$	2
5 min O_2	$52 \pm 1^\circ$	2
10 min O_2	$42 \pm 8^\circ$	6
15 min O_2	$41 \pm 9^\circ$	5

Υμένια PVA σε εκτραχυμένες επιφάνειες έχουν μικρότερες γωνίες επαφής από ότι σε λείες επιφάνειες Karton LF, $\theta = 52 \pm 1^\circ$, $42 \pm 8^\circ$ και $41 \pm 9^\circ$, για προκατεργασία πλάσματος 5, 10 και 15 min αντίστοιχα. Παρατηρεί όμως κανείς πως ακόμη και στις επιφάνειες με πλούσια τοπογραφία η γωνία επαφής δεν μειώνεται σημαντικά όπως αναμένεται από τη θεωρία του Wenzel για πλήρη διαβροχή σε τραχείες όπου η γωνία Young είναι $\theta_Y \sim 40^\circ$. Τα αποτελέσματα αυτά φαίνονται πιο παραστατικά στο διάγραμμα του Σχ. 4.3, όπου παρατηρείται πως σε κάθε περίπτωση οι επιφάνειες Karton είναι πολύ περισσότερο υδρόφιλες όταν σε αυτές πραγματοποιείται μόνο κατεργασία πλάσματος, χωρίς μετέπειτα επικάλυψη με PVA.

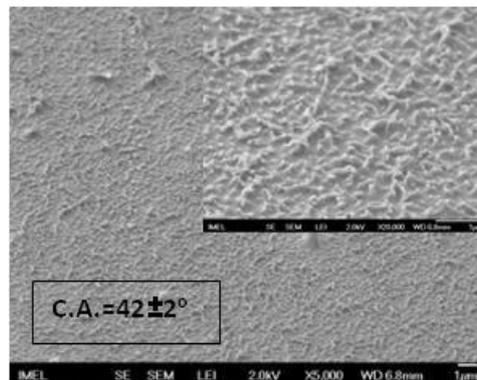


Σχήμα 4.3: Γωνίες επαφής υμενίων PVA (1 % w/v PVA, ψήσιμο στους 160° C για 1 ώρα) σε υποστρώματα Kapton LF, ως συνάρτηση του χρόνου προκατεργασίας με πλάσμα οξυγόνου και σύγκριση με τις γωνίες επαφής των αντίστοιχων υποστρωμάτων χωρίς PVA.

Εικόνες SEM των εκτραχυμένων επιφανειών Kapton LF με PVA (Σχ. 4.4) φανερώνουν πως οι διεργασίες που πραγματοποιούνται κατά την επικάλυψη (περιστροφή σε υψηλές ταχύτητες και ψήσιμο) δεν αλλοιώνουν τη μορφολογία της επιφάνειας. Επιπλέον, όπως και στην περίπτωση των λείων υποστρωμάτων Kapton LF, η υπόθεση της μη ομοιόμορφης κάλυψης με PVA δεν είναι πιθανή, καθώς το κατεργασμένο με πλάσμα υπόστρωμα χωρίς τη PVA δίνει γωνία επαφής $\theta \sim 0^\circ$, και παραμένει ίδια μετά από ψήσιμο για 1 ώρα (Π. 4.4). Επομένως, αν η σταγόνα νερού «βλέπει» μια επιφάνεια με δυο υλικά, ένα με γωνία επαφής $\theta = 56^\circ$ (όσο είναι η PVA σε λείο Kapton LF) και ένα με $\theta = 0^\circ$, θα έδινε σε κάθε περίπτωση (για κάθε ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας με PVA) γωνία επαφής, $\theta < 50^\circ$, και λαμβάνοντας υπόψη τον παράγοντα τραχύτητας r ($r > 2$) η φαινομενική γωνία επαφής της επιφάνειας θα ήταν κοντά στις 0° , κάτι που δε συμβαίνει στην πράξη. Παρόλο που η τιμή 56° εμπίπτει στο φάσμα των υδρόφιλων γωνιών, πιθανόν να ισχύει η ανάμεικτη κατάσταση Wenzel και Cassie, δηλαδή η σταγόνα του νερού δεν εισχωρεί εντελώς στην τοπογραφία αλλά σε ένα ποσοστό της επιφάνειας εγκλωβίζεται αέρας ανάμεσα σε αυτήν και το νερό. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό (Εξ. 2, Κεφ. 1) μια επιφάνεια με αρχική τιμή 56° θα είχε φαινομενική γωνία επαφής $\theta \sim 40^\circ$ σε υμένα PVA σε εκτραχυμένες επιφάνειες, ακόμη και αν το ποσοστό της επιφάνειας ανάμεσα στη σταγόνα και στην επιφάνεια που εγκλωβίζεται από αέρα είναι 20% (θεωρώντας πως $r \sim 2$).



Σχήμα 4.4: Αριστερά δείγμα PVA 1 % w/v σε LF_ 15 min O₂ με spin coating 6000 rpm και ψήσιμο στους 160°C. Δεξιά το ίδιο για Kaptan LF_10 min O₂



Σχήμα 4.5: Δείγμα Kaptan LF εγχαραγμένο με πλάσμα οξυγόνου για 10 min με PVA 4% w/v , με spin coating 3000 rpm και ψημένο στους 160° C

Επίσης πραγματοποιήθηκε ψήσιμο των επιστρώσεων PVA/Kaptan LF στους 140° C για μια ώρα και παρατηρήθηκε πως τα υμένια που προκύπτουν έχουν αισθητά μικρότερες γωνίες επαφής, $\theta \sim 20^\circ$, από ότι αυτά ψημένα στους 160° C (Π. 4.4). Ενώ αυτό είναι ένα καλό αποτέλεσμα, έχει το μειονέκτημα ότι τα υμένια αυτά δεν είναι σταθερά καθώς μετά από διαβροχή με νερό η υδροφιλικότητα μειώνεται και αποκτούν γωνία επαφής $\theta \sim 40-50^\circ$, οπότε ξανά δεν υπάρχει βελτίωση σε σχέση με τα υμένια PVA σε Si.

Τέλος, δημιουργήθηκαν υμένια PVA από διάλυμα συγκέντρωσης 4 % w/v, μιας και στα αντίστοιχα σε υποστρώματα πυριτίου είχε σημειωθεί μείωση της γωνίας επαφής. Οι δοκιμές αυτές πραγματοποιήθηκαν σε υποστρώματα Kaptan LF εγχαραγμένα για 7 και 10 min σε πλάσμα O₂. Στην περίπτωση των υμενίων σε επιφάνειες με κατεργασία 7 min, παρατηρήθηκε μείωση της γωνίας επαφής ενώ κάτι τέτοιο δε συνέβη σε αυτά με κατεργασία 10 min (Π. 4.5). Ακόμη και σε αυτή την περίπτωση όμως η γωνία επαφής δεν μειώνεται όσο θα περίμενε κανείς από τη θεωρία για εκτραχυμένες υδρόφιλες επιφάνειες.

Πίνακας 4.4: Σύγκριση γωνιών επαφής νερού σε PVA 1% w/v σε Kapton LF 10 ή 15 λεπτά εγχαραγμένο, ψημένων στους 140°C και στους 160°C, και σύγκριση των δειγμάτων αυτών με δείγματα «μάρτυρες» (δείγματα που αντί για διάλυμα PVA εμβαπτίστηκαν σε νερό και στη συνέχεια ψήθηκαν)

Χρόνος διεργασίας πλάσματος	Θερμοκρασία ψησίματος	Γωνία Επαφής	
		PVA 1% w/v	Δείγματα χωρίς PVA
10 min O ₂			
	T = 140 °C (2 δείγματα)	22 ± 7°	0°
	T = 160 °C	42 ± 8°	0°
15 min O ₂			
	T = 140 °C (2 δείγματα)	19 ± 2°	0°
	T = 160 °C	41 ± 9°	0°

Πίνακας 4.5: Γωνίες επαφής PVA υμενίων, παρασκευασμένων από διάλυμα 4 %w/v PVA και ψημένα στους 160 °C για μια ώρα, ανάλογα με τον χρόνο προκατεργασίας του υποστρώματος με πλάσμα O₂

Χρόνος διεργασίας πλάσματος	Γωνία Επαφής	Αριθμός δειγμάτων
7 min O ₂	28±5°	2
10min O ₂	42±1°	2

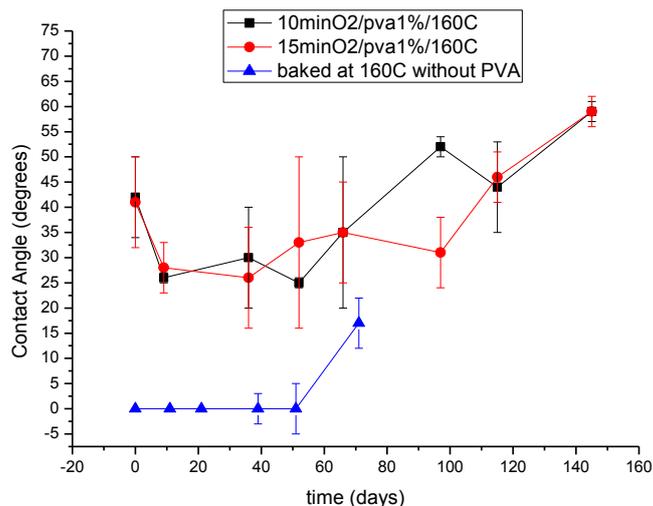
Συμπερασματικά, η επικάλυψη PVA σε επιφάνειες Kapton LF επιφέρει μείωση της γωνίας επαφής σε σύγκριση με το αρχικό ακατέργαστο υλικό ($\theta = 70^\circ$), καθώς $\theta \sim 56^\circ$ σε λεία υποστρώματα, και $\theta \sim 40^\circ$ σε εκτραχυμένα (10 και 15 λεπτά σε πλάσμα O₂). Παρόλα αυτά θα περίμενε κανείς πως με την ύπαρξη τέτοιας τοπογραφίας, όπως είναι οι επιφάνειες εγχαραγμένες για 10 και 15 λεπτά με πλάσμα, να υπήρχε μεγαλύτερη μείωση των γωνιών επαφής, όπως προβλέπεται από το θεωρητικό μοντέλο Wenzel ($\theta \sim 0^\circ$ σε τραχείες επιφάνειες

με λόγο $r \sim 2$, όπου η αντίστοιχη γωνία επαφής σε λεία επιφάνεια είναι $\theta \sim 56^\circ$). Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί αντίστοιχη αύξηση της γωνίας επαφής σε επιφάνειες PVA σε υποστρώματα PDMS λόγω αύξησης της τραχύτητας[13]. Συγκεκριμένα, στο παράδειγμα αυτό κατασκευάστηκαν υμένα PVA μέσω σύνδεσης του πολυμερούς και υποστρώματος με PEMA, και δημιουργία δεύτερης στρώσης PEMA/PVA οδηγεί σε αύξηση της τραχύτητας και επίσης αύξηση της γωνίας επαφής, από, $\theta = 42 \pm 4^\circ$ στην 1^η στρώση, σε, $\theta = 53 \pm 5^\circ$ στη 2^η. Το φαινόμενο έχει παρατηρηθεί και στο πολυμερές PEG, όπου η δημιουργία νανοδομών μετατρέπει τις επιφάνειες σε υδρόφοβες ($\theta \sim 90^\circ$), ενώ η αντίστοιχη λεία επιφάνεια είναι, $\theta \sim 25^\circ$ [85]. Φαίνεται ότι στην περίπτωση των τραχειών υποστρωμάτων Kapton LF που χρησιμοποιήθηκαν, η μορφολογία και η χημεία της επιφάνειας είναι τέτοιες που οδηγούν σε μικτές καταστάσεις Wenzel-Cassie (partial wetting).

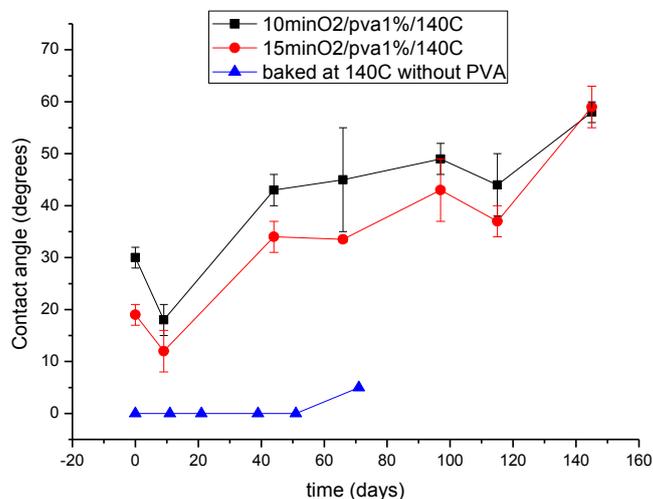
4.1.2.3 Γήρανση των επιφανειών PVA/KaptonLF στον αέρα

Επιφάνειες υμενίων PVA διατηρήθηκαν στον αέρα, σε συνήθεις συνθήκες για να μελετηθεί η γήρανσή τους. Συγκεκριμένα έγινε μέτρηση των στατικών γωνιών επαφής σε υμένα PVA ψημένα στους 140°C και 160°C σε υποστρώματα Kapton LF κατεργασμένα με πλάσμα O_2 για 10 και 15 min. Επίσης συγκρίθηκε η γήρανση με δείγματα εμβαπτισμένα σε νερό χωρίς PVA και ψημένα για μια ώρα .

Τα υμένα ψημένα στους 160°C παρουσιάζουν μια σταδιακή αύξηση της γωνίας επαφής, έως $\theta \sim 60^\circ$, μετά από 5 μήνες (αρχικά $\theta = 40 \pm 10^\circ$) (Σχ. 4.6). Τα δείγματα ψημένα στους 140°C έχουν μετρηθεί αφού έχουν υποστεί ξέπλυμα με απιονισμένο νερό και στέγνωμα με αέριο N_2 . Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα αυτό έγινε για να διαπιστωθεί αν είναι σταθερά τα υμένα που δημιουργούνται σε αυτή την περίπτωση. Μετά τη διαβροχή η γωνία επαφής ήταν, $\theta \sim 40^\circ$, και μετά από 5 μήνες είναι όπως και αυτή των υμενίων στους 160°C , $\theta \sim 60^\circ$ (Σχ. 4.7). Επίσης, όπως και στις αρχικές τιμές των γωνιών επαφής (φρέσκα δείγματα), παρατηρείται μεγάλη διασπορά, η οποία αντικατοπτρίζει την ανομοιομορφία της επιφάνειας. Αυτό συμβαίνει εν μέρει λόγω της τυχαίας μορφολογίας της επιφάνειας, αλλά όπως παρατηρήθηκε στο κεφάλαιο 3, το υμένο PVA αυτό καθαυτό παρουσιάζει επίσης μεγάλη τυπική απόκλιση στις τιμές των γωνιών επαφής.



Σχήμα 4.6: Γήρανση υμενίων PVA (PVA 1 % w/v) ψημένων σε θερμοκρασία $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ σε επιφάνειες Karton LF εγχαραγμένες για 10 λεπτά (■) και 15 λεπτά (●) με πλάσμα O_2 και σύγκριση με τη γήρανση επιφανειών Karton LF εγχαραγμένων για 15 λεπτά και ψημένων για μια ώρα, χωρίς επικάλυψη PVA (▲) (αποθήκευση στον αέρα)



Σχήμα 4.7: Γήρανση υμενίων PVA (PVA 1 % w/v) ψημένων σε θερμοκρασία $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ (κάτω) σε επιφάνειες Karton LF εγχαραγμένες για 10 λεπτά (■) και 15 λεπτά (●) με πλάσμα O_2 και σύγκριση με τη γήρανση επιφανειών Karton LF εγχαραγμένων για 15 λεπτά και ψημένων για μια ώρα, χωρίς επικάλυψη PVA (▲) (αποθήκευση στον αέρα)

4.1.2.4 Συμπεράσματα

Έγιναν δοκιμές με δείγματα ψημένα στους $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ και στους $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, και ενώ αρχικά οι γωνίες επαφής στην 1^η περίπτωση ήταν αρκετά μικρότερες ($\theta \sim 20^{\circ}$) με την αποθήκευσή

στον αέρα αυτές επανέρχονται στις ίδιες τιμές με υμένα ψημένα στους 160 °C ($\theta \sim 40^\circ$). Επίσης κατασκευάστηκαν υμένα από διάλυμα PVA 4 % w/v μιας και στο πυρίτιο παχύτερα υμένα είχαν δώσει μικρότερες γωνίες επαφής. Ξανά όμως δεν επήλθε αύξηση της υδροφιλικότητας και οι γωνίες επαφής στα υμένα αυτά ήταν ίδιες με αυτά από διάλυμα συγκέντρωσης 1 % w/v PVA. Επομένως διατηρήθηκαν για όλα τα πειράματα που ακολουθούν οι ίδιες συνθήκες με αυτές που έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα για το πυρίτιο, συγκέντρωση διαλύματος 1 % w/v PVA και ψήσιμο των επικαλύψεων για μια ώρα στους 160 °C.

Τα υμένα PVA (1 % w/v, $T = 160$ °C) σε υποστρώματα Kapton LF αυξάνουν την υδροφιλικότητα του υλικού από 70° αρχικά, στις 56° μετά την επικάλυψη. Παρόλα αυτά η μείωση αυτή δεν είναι σημαντική, η γωνία αυτή είναι μεγαλύτερη από ότι οι αντίστοιχες επικαλύψεις σε πυρίτιο ($\theta \sim 40^\circ$) και επιθυμείται ακόμη μεγαλύτερη υδροφιλικότητα. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν επικαλύψεις PVA σε Kapton LF εγχαραγμένα με πλάσμα οξυγόνου για 10 ή 15 λεπτά, μιας και αναμένεται η τραχύτητα να αυξήσει την υδροφιλικότητα υμενίων που είναι ήδη υδρόφιλα σε λείες επιφάνειες (μοντέλο Wenzel). Τα υμένα σε τραχεία υποστρώματα μειώσανε όντως τη γωνία επαφής τους από 56° (σε Kapton LF χωρίς εγχάραξη) σε 40° (σε Kapton LF με 10 ή 15 λεπτά εγχάραξη) παρόλο που θα περίμενε κανείς ακόμη μεγαλύτερη μείωση για επιφάνειες με τέτοια τοπογραφία. Πιθανόν η χημεία και η τοπογραφία της επιφάνειας είναι τέτοια που δημιουργείται μια ανάμεικτη κατάσταση Wenzel-Cassie με αποτέλεσμα η γωνία επαφής να μην μειώνεται όσο θα περίμενε κανείς, αν παρουσιαζόταν μόνο η συνθήκη Wenzel για υδρόφιλες επιφάνειες.

Μελέτη της γήρανσης κατά την αποθήκευση των υμενίων στον αέρα, έδειξε πως οι γωνίες επαφής διατηρούνται χαμηλές ($<45^\circ$) για περίπου 3 μήνες με μια σταδιακή αύξηση στη συνέχεια.

Παρατηρήθηκε επίσης πως μια άλλη καλή επιλογή για την υδροφιλοποίηση του Kapton LF είναι η εγχάραξη του με πλάσμα οξυγόνου για 10 και 15 min χωρίς να ακολουθεί επικάλυψη με PVA. Οι επιφάνειες αυτές είναι υπερυδρόφιλες ($\theta \sim 0^\circ$) και διατηρούνται έτσι για περίπου 3 μήνες κατά την αποθήκευσή τους στον αέρα. Επομένως στην περίπτωση του Kapton LF, όσον αφορά την υδροφιλικότητα, είναι προτιμότερη η κατεργασία με πλάσμα O_2 χωρίς να ακολουθεί επικάλυψη με PVA. Αν όμως κάποιος θέλει μια μόνιμη επικάλυψη που επίσης θα εμποδίζει την προσκόλληση βιομορίων στις επιφάνειες, καλή επιλογή για τα εγχαραγμένα με πλάσμα υποστρώματα, είναι η επικάλυψη με PVA.

4.2 Υποστρώματα Kapton® tape 7270

Παράλληλα με τα πειράματα σε Kapton LF έγιναν μετρήσεις και σε ένα επιπλέον υλικό με βάση το Kapton. Το υλικό αυτό, Kapton tape 7270 (Kapton tape για χάρη συντομίας), είναι σε μορφή κολλητικής ταινίας, έχοντας στη μια του πλευρά ένα λεπτό υμένιο Kapton (50μm) και στην άλλη πλευρά κόλλα θερμορρυθμιστικής πυριτίας (Therm-X silicone thermosetting adhesive system). Όπως και το Kapton LF έτσι και το Kapton tape, αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες και είναι κατάλληλο για την κατασκευή μικρορευστονικών διατάξεων που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Η γωνία επαφής νερού στην ακατέργαστη επιφάνεια, όπως μετρήθηκε στο εργαστήριο, είναι $\theta = 70^\circ$.

4.2.1 Μεθοδολογία

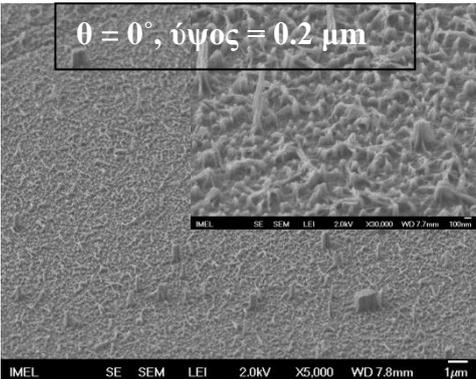
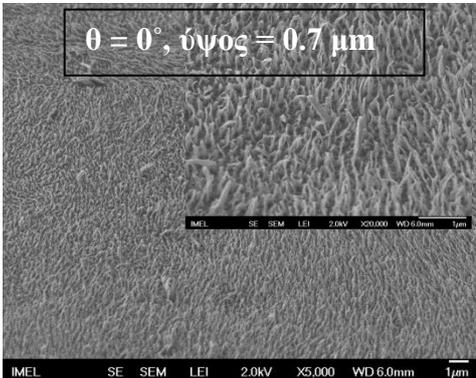
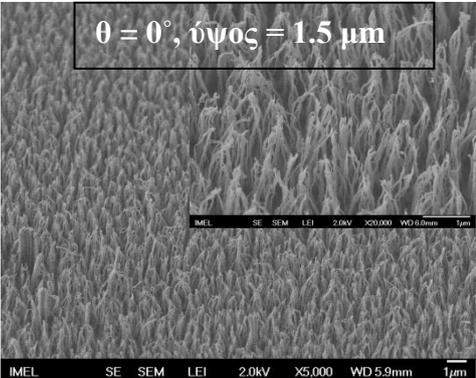
Το Kapton tape συγκολλήθηκε πάνω σε βάσεις πυριτίου με απλή εφαρμογή πίεσης στην επιφάνεια τους. Στη συνέχεια ακολούθησε η συνήθης διαδικασία καθαρισμού η οποία περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα. Οι επιφάνειες κατεργάστηκαν με πλάσμα O_2 , για 1 min ενεργοποίηση (100 mTorr, 100 W), και για 5, 10 και 15 min εγχάραξη (10 mTorr, 400 W) και μετρήθηκαν οι γωνίες επαφής τους. Στη συνέχεια έγινε επικάλυψη 1% w/v PVA στις κατεργασμένες επιφάνειες με την ίδια μέθοδο που περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα (10 min εμβάπτιση και περιστροφή με ταχύτητα 3000 rpm), αλλά και σε επιφάνειες Kapton tape χωρίς προκατεργασία πλάσματος.

4.2.2 Αποτελέσματα

Στο Σχ. 4.8 που ακολουθεί φαίνονται οι εικόνες SEM (πλάγια όψη, 45°) επιφανειών Kapton tape κατεργασμένων με πλάσμα O_2 για 5 min, 10 min και 15 min. Όπως και με το προηγούμενο υλικό, παρατηρείται αύξηση του ύψους των μικροκολώνων με αύξηση του χρόνου κατεργασίας. Επίσης οι επιφάνειες είναι υπερυδρόφιλες σε όλες τις περιπτώσεις και διατηρούνται έτσι για τουλάχιστον δυο εβδομάδες, ενώ η επιφάνεια εγχαραγμένη για 15 min διατηρείται υπερυδρόφιλη για τουλάχιστον δυο μήνες.

Οι επιφάνειες PVA/Kapton tape παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά με τις PVA/KaptonLF και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Π. 4.6. Από τα πειράματα σε Kapton LF φάνηκε πως η αύξηση του χρόνου προκατεργασίας από 10 σε 15 min δεν επιφέρει βελτίωση της υδροφιλικότητας, επομένως δεν κρίθηκε σκόπιμο να γίνει προκατεργασία στα 15 min για τα επόμενα υλικά. Η αρχική ακατέργαστη επιφάνεια έχει γωνία επαφής, $\theta = 70^\circ$, ενώ με την επικάλυψη με PVA αυτή μειώνεται ελάχιστα, $\theta \sim 61^\circ$, και περαιτέρω μείωση

σημειώνεται για τα υμένα σε προκατεργασμένες επιφάνειες. Συγκεκριμένα για 1 λεπτό προκατεργασία η γωνία επαφής είναι $\theta = 56^\circ$, ενώ για 5 και 10 min O_2 , είναι $\theta \sim 50^\circ$ και 40° αντίστοιχα. Επιβεβαιώνονται σε αυτή την περίπτωση τα αποτελέσματα που προέκυψαν στις επιφάνειες PVA/KartonLF, συγκεκριμένα ότι τα υμένα αυτά δεν γίνονται υπερυδρόφιλα όταν επιστρώνονται σε τραχεία υποστρώματα Karton.

Χρόνος εγχάραξης	Γωνία επαφής νερού και ύψος μικροδομών (μm)
t = 5 min	
t = 10min	
t=15min	

Σχήμα 4.8 : Εικόνες SEM επιφανειών Kapton 7270 εγχαραγμένων με πλάσμα οξυγόνου για διάφορους χρόνους κατεργασίας

Πίνακας 4.6: Γωνίες επαφής νερού υμενίων PVA 1% w/v σε Kapton 7270, ψημένων στους 160° C, ανάλογα με τον χρόνο κατεργασίας των υποστρωμάτων με πλάσμα O₂

Χρόνος κατεργασίας το πλάσμα (min)	Γωνία Επαφής νερού (μοίρες)
0	61 ± 5°
1(100 mTorr, 100 Watt)	56 ± 2°
5	49 ± 1°
10	40 ± 6°

4.3 Υποστρώματα DuPont™ Pyralux® PC 1015

Το Pyralux PC 1015 είναι ένα συνθετικό φωτοευαίσθητο υμένιο πάχους 38 μm, αποτελούμενο από μια ειδική σύνθεση ακρυλικού, ουρεθάνης και ενός υλικού με βάση το ιμίδιο (imide). Έχει μεγάλη χημική και θερμική αντίσταση, είναι ευλύγιστο, και χρησιμοποιείται ως προστατευτικό υλικό για μικροηλεκτρονικές διατάξεις. Ύστερα από τη φωτολιθογραφία η εμφάνιση γίνεται σε ήπια καυστικό διάλυμα και στο τέλος το υλικό ψήνεται για να αποκτήσει την τελική του μορφή. Στο εργαστήριο Πλάσματος του INN στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» το υλικό αυτό χρησιμοποιείται για την κατασκευή μικρορευστονικών διατάξεων, κυρίως για PCR, μιας και παράλληλα προσφέρει ευκολία στη δημιουργία δομών, παρέχει μια μη τοξική βιοσυμβατή επιφάνεια, αλλά επίσης αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες. Από μετρήσεις στο εργαστήριο η γωνία επαφής του PC1015 είναι $\theta = 73^\circ$.

4.3.1 Μεθοδολογία

Παρασκευή επιφανειών PC1015

1. Αρχικά έγινε η συγκόλληση του PC1015 σε υποστρώματα FR4 (εποξικό υλικό ενισχυμένο με πλέγμα γυαλιού, θα αναλυθεί σε επόμενη ενότητα) ως σταθερή βάση, με τη μέθοδο της ελασματοποίησης. Για την ελασματοποίηση χρησιμοποιήθηκε το μηχάνημα της εταιρείας Mega Photopolymer Laminators, σε θερμοκρασία 75 °C και μέγιστη πίεση.
2. Έκθεση των δειγμάτων σε υπεριώδη ακτινοβολία για 30 sec στην UV λάμπα στον Καθαρό Χώρο του Ινστιτούτου.

3. Λίγα λεπτά θέρμανση σε θερμαινόμενη πλάκα για την αφαίρεση του προστατευτικού καλλύματος της επιφάνειας PC1015.
4. Ψήσιμο σε φούρνο (της εταιρείας Blue, στον καθαρό χώρο) στους 160 °C για 2 ώρες, για την τελική σταθεροποίηση του υλικού.

Καθαρισμός των επιφανειών PC1015

Τα δείγματα καθαρίζονται με ισοπροπανόλη, ξεπλένονται με απιονισμένο νερό, και στεγνώνουν με ροή αερίου N₂ υψηλής πίεσης και τέλος αφήνονται 5 λεπτά σε θερμαινόμενη πλάκα στους 120 °C για να απομακρυνθεί η υγρασία.

Επικάλυψη με PVA

Αρχικά τα υποστρώματα εμβαπτίζονται σε διάλυμα PVA για 10 min και στη συνέχεια προστίθεται και άλλο διάλυμα στο δείγμα και γίνεται η τελική επικάλυψη με τη μέθοδο της περιστροφής με ταχύτητα 3000 rpm. Χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα 1% w/v PVA σε απιονισμένο νερό. Τέλος τα δείγματα τίθενται σε θερμαινόμενη πλάκα για μια ώρα σε θερμοκρασία $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ για την απομάκρυνση του διαλύματος και τη σταθεροποίηση των υμενίων.

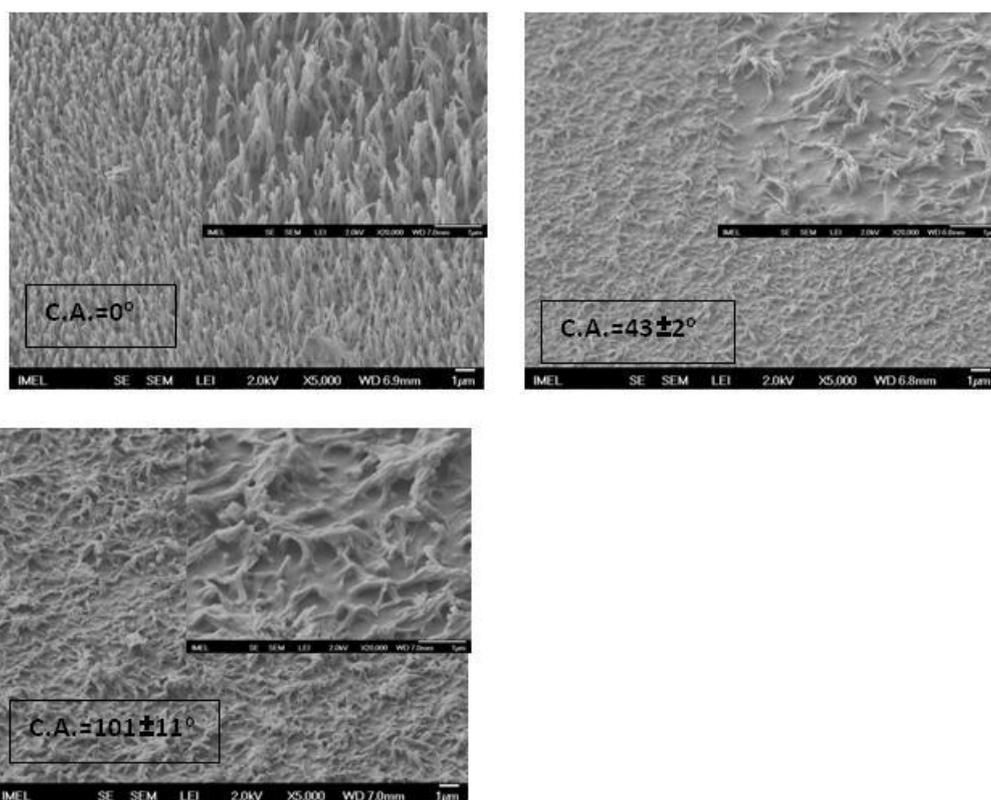
4.3.2 Αποτελέσματα

Όπως και με τα προηγούμενα υλικά έγινε κατεργασία με πλάσμα O₂ για να μελετηθεί η επιφάνεια που προκύπτει ως προς τη μορφολογία και την υδροφιλικότητά της. Επίσης μελετήθηκε η σταθεροποίηση των τραχειών επιφανειών PC1015 για να διαπιστωθεί η επίδραση του νερού και της εξάτμισης αυτού στην επιφάνεια και στα χαρακτηριστικά της. Εικόνες SEM πριν και μετά τη σταθεροποίηση και μετά από επικάλυψη με PVA με περιστροφή παρουσιάζονται στο Σχ. 4.9. Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, μετά τη διαβροχή με νερό και μετά την εξάτμισή του, τα νήματα που δημιουργούνται από την εγχάραξη με οξυγόνο λυγίζουν και συσσωματώνονται. Ύστερα από εμβάπτιση σε διάλυμα PVA και επικάλυψη με περιστροφή η μορφολογία δεν αλλάζει σημαντικά σε σχέση με τα δείγματα εμβαπτισμένα σε νερό.

Στον Π. 4.7 φαίνονται οι τιμές των γωνιών επαφής νερού στις επιφάνειες αυτές πριν και μετά τη σταθεροποίηση. Οι επιφάνειες PC1015 με 1 min O₂ δεν γίνονται υπερυδρόφιλες όπως στην περίπτωση των Kapton υλικών ($\theta_{\text{PC1015}} = 45 \pm 7^{\circ}$, $\theta_{\text{kaptonLF}} = 10^{\circ}$). Τα δείγματα κατεργασμένα για 5 και 15 min, είναι πλήρως διαβρέξιμα ($\theta \sim 0^{\circ}$), ενώ μετά από εμβάπτιση σε νερό και εναπόθεσή τους σε θερμαινόμενη πλάκα για 10 min ($T = 120^{\circ}\text{C}$) γηράσκουν αποκτώντας γωνίες επαφής $55 \pm 3^{\circ}$ και $43 \pm 2^{\circ}$ αντίστοιχα.

Πίνακας 4.7: Γωνίες επαφής νερού σε PC 1015, ως συνάρτηση του χρόνου εγχάραξης με πλάσμα, πριν και μετά τη σταθεροποίηση

Χρόνος κατεργασίας πλάσματος	Γωνία Επαφής απιονισμένου νερού	
	Αμέσως μετά το πλάσμα O ₂	Μετά από σταθεροποίηση με νερό και 10 λεπτά σε θερμαινόμενη πλάκα
1 min	45 ± 7°	-
5 min	0°	55 ± 3°
10 min	0°	43 ± 2°



Σχήμα 4.9: Εικόνες SEM επιφανειών PC1015 εγχαραγμένων για 10 λεπτά με πλάσμα οξυγόνου, αμέσως μετά τη διεργασία πλάσματος (πάνω αριστερά), μετά από σταθεροποίηση της τοπογραφίας με εμβάπτιση σε νερό (πάνω δεξιά) και μετά από επικάλυψη με 1% PVA με περιστροφή και ψήσιμο στους 160 °C (κάτω αριστερά)

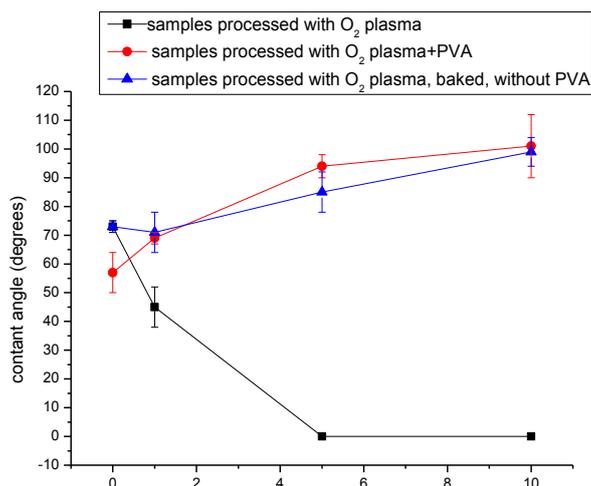
Παράλληλα με την επικάλυψη με PVA 1 % w/v, δημιουργήθηκαν και δείγματα «μάρτυρες», τα οποία εμβάπτιστηκαν σε νερό αντί για PVA με όλες τις άλλες διαδικασίες (περιστροφή και ψήσιμο) να είναι ίδιες. Στον Π. 4.8 φαίνονται τα αποτελέσματα για τις τιμές των γωνιών

επαφής νερού και για τις δυο περιπτώσεις, όπου παρουσιάζονται οι τιμές των γωνιών επαφής για όλες τις παραπάνω διαδικασίες ανάλογα με τον χρόνο προκατεργασίας σε πλάσμα O₂ και πιο παραστατικά αυτά φαίνονται στο διάγραμμα του Σχ. 4.10. Από τα αποτελέσματα αυτά παρατηρείται πως τα υμένα PVA σε εκτραχυμένα PC1015 είναι υδρόφοβα ($\theta > 90^\circ$) και η μόνη περίπτωση που υπάρχει βελτίωση της υδροφιλικότητας μετά από επικάλυψη με PVA είναι όταν δεν έχει γίνει προκατεργασία της επιφάνειας με πλάσμα O₂. Ίσως οι υδρόφιλες ομάδες της PVA καταναλώνονται κατά την πρόσδεσή τους στα υδροφιλοποιημένα από το πλάσμα δείγματα. Οι τιμές αυτές είναι παρόμοιες με τις γωνίες επαφής σε δείγματα «μάρτυρες», στα οποία έγινε κατεργασία πλάσματος, και στη συνέχεια ψήθηκαν χωρίς να πραγματοποιηθεί επικάλυψη με PVA. Ο λόγος που οι γωνίες επαφής και στις δυο περιπτώσεις είναι μεγαλύτερες από ότι στο αρχικό υλικό είναι εγκλωβισμός αέρα ανάμεσα στις δομές κάτω από τη σταγόνα του νερού (κατάσταση Cassie-Baxter).

Πίνακας 4.8: Γωνίες επαφής νερού σε υμένα PVA 1% w/v, ψημένα στους 160° C σε PC1015 ως συνάρτηση του χρόνου προκατεργασίας με πλάσμα O₂ και σύγκριση τους με δείγματα «μάρτυρες» που εμβάπτιστηκαν σε νερό αντί για PVA με όλες τις άλλες διαδικασίες να παραμένουν ίδιες

Χρόνος εγχάραξης	Γωνία Επαφής	
	Δείγματα με PVA 1% w/v	Δείγματα μετά από εμβάπτιση σε νερό και ψήσιμο στους 160° C για 1 ώρα
χωρίς κατεργασία πλάσματος	57 ± 7°	73 ± 5° (ακατέργαστο υλικό)
1 min	69 ± 2°	71 ± 7°
5 min	94 ± 4°	85 ± 7°
10 min	101 ± 11°	99 ± 5°

Συμπερασματικά, η κατεργασία με πλάσμα O₂ για 5 και 10 λεπτά μετατρέπει τις επιφάνειες PC1015 σε υπερυδρόφιλες ($\theta \sim 0^\circ$), οι οποίες γηράσκουν γρήγορα με τη θέρμανση, ενώ επικάλυψη PVA σε αυτές δεν βελτιώνει την υδροφιλικότητα, αντίθετα τις μετατρέπει σε υδρόφοβες. Επομένως η επίτευξη σταθερών υδρόφιλων επιφανειών PC1015 είναι αδύνατη είτε με κατεργασία πλάσματος είτε με επικάλυψη PVA.



Σχήμα 4.10: Γωνίες επαφής ως συνάρτηση του χρόνου προκατεργασίας με πλάσμα O₂ σε επιφάνεια PC1015, όταν αυτή δεν έχει υποστεί άλλη διεργασία (τετράγωνα), όταν έχει γίνει σε αυτήν επικάλυψη PVA 1% w/v και ψήσιμο στους 160 °C (κύκλοι) και όταν έχει ψηθεί στους 160 °C αλλά χωρίς PVA (τρίγωνα)

4.4 Υποστρώματα FR4

Το FR4 χρησιμοποιείται ως βασικό υλικό για πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων, και αποτελείται από εποξικά φύλλα ενισχυμένα με υαλώδες πλέγμα. Στην εικόνα φαίνεται η δομή ενός τέτοιου υλικού (η δομή και το υαλώδες πλέγμα δεν είναι ίδιο σε όλα τα εμπορικά FR4, όμως η σύσταση αναμένεται να είναι ίδια). Το υλικό αυτό διατίθεται με μια στρώση χαλκού από τη μια πλευρά και μια στρώση ρετίνης στην άλλη. Για τα πειράματα αυτής της εργασίας οι στρώσεις αυτές δεν χρειάζονται και αυτό που ενδιαφέρει είναι η εσωτερική δομή του υλικού, η οποία θα αποτελέσει την επιφάνεια για τους θαλάμους και τα κανάλια των μικροδιατάξεων. Στο Σχ. 4.11 φαίνεται η δομή των επιφανειών αυτών. Στο εργαστήριο της Μικρορευστονικής το υλικό αυτό χρησιμοποιείται για την κατασκευή μικρορευστονικών διατάξεων για PCR.

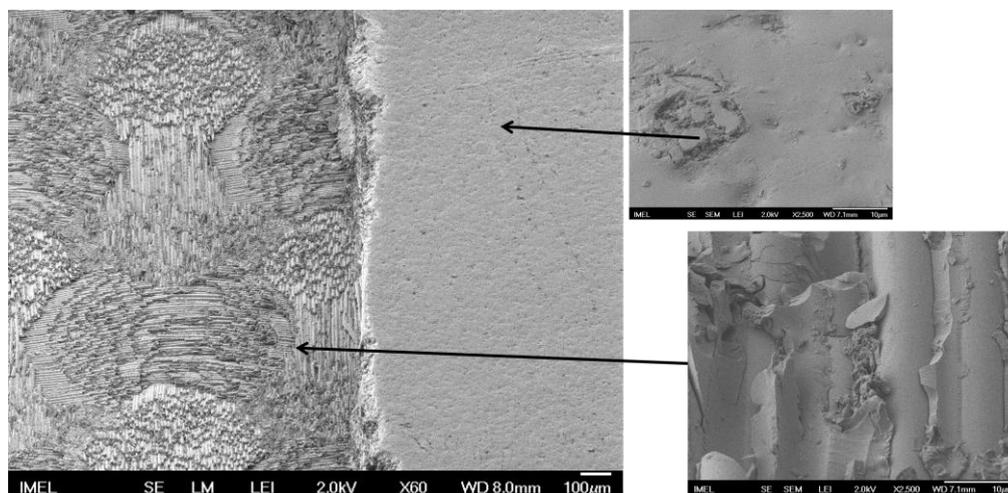
4.4.1 Μεθοδολογία

Αφαίρεση της στρώσης χαλκού

Αρχικά αφαιρείται με ακετόνη η προστατευτική στρώση της πλακέτας που καλύπτει την επικάλυψη χαλκού. Στη συνέχεια, αφού καθαριστεί καλά, η πλακέτα αφήνεται σε θερμό υδατικό διάλυμα υπερθειικού νατρίου (Na₂S₂O₈) (T = 90 °C) για 2 ώρες, υπό συνεχής ανάδευση. Τέλος ξεπλένεται καλά με απιονισμένο νερό και αφήνεται να στεγνώσει.

Αφαίρεση της ρητίνης

Στην εξωτερική επιφάνεια της πλακέτας υπάρχει μια στρώση στεγνής ρητίνης που καλύπτει τη δομή των εποξικών φύλλων και του γυαλιού. Για την αφαίρεσή της, οι πλακέτες εγχάρασσονται μηχανικά με φρέζα σε βάθος περίπου 300 μm . Η μηχανική εγχάραξη γίνεται στο μηχανουργείο του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος». Το αποτέλεσμα φαίνεται στο Σχ. 4.11, όπου αριστερά είναι η εγχαραγμένη περιοχή, και δεξιά το κάλυμμα με τη ρητίνη.



Σχήμα 4.11: Εικόνες SEM (όψη υπό γωνία 45°) επιφανειών FR4. Τα υλικά αυτά διατίθενται με μια στρώση ρητίνης όπως φαίνεται στην πάνω δεξιά εικόνα. Με εγχάραξη της επιφάνειας στο μηχανουργείο σε βάθος 300 μm , η ρητίνη αφαιρείται και αποκαλύπτεται η δομή του υλικού, το οποίο αποτελείται από εποξικό υλικό ενισχυμένο με ένα ναλώδες πλέγμα (κάτω δεξιά). Στην εικόνα αριστερά φαίνεται καθαρά η εικόνα της δομής του υλικού.

Καθαρισμός των επιφανειών

Τα δείγματα καθαρίζονται με ισοπροπανόλη, ξεπλένονται με απιονισμένο νερό, και στεγνώνουν με ροή αερίου N₂ υψηλής πίεσης και τέλος αφήνονται 5 λεπτά σε θερμαινόμενη πλάκα στους 120 °C για να απομακρυνθεί η υγρασία.

Επικάλυψη με PVA και χαρακτηρισμός

Τα βήματα είναι όμοια με αυτά που περιγράφονται στις προηγούμενες ενότητες. Πραγματοποιήθηκε επικάλυψη με PVA 1% w/v σε υποστρώματα FR4 με προκατεργασία 1 min ενεργοποίησης και 10 min εγχαραγμένα με πλάσμα O₂. Τα υμένια ψήθηκαν στους 160 °C για 1 ώρα.

4.4.2 Αποτελέσματα

Η αρχική επιφάνεια FR4, όπως μετρήθηκε στο εργαστήριο, έχει γωνία επαφής περίπου 100°. Κατεργασία με πλάσμα O₂, είτε για ενεργοποίηση της επιφάνειας για 1 min, είτε για την εγχάραξή του για 10 min, δίνει υπερυδρόφιλες επιφάνειες, $\theta \sim 0^\circ$. Ως γνωστόν το γυαλί δεν

εγχαράσσεται από το πλάσμα O₂, συνεπώς στο FR4 η εκτράχυνση πραγματοποιείται μόνο στη ρητίνη που υπάρχει ενδιάμεσα στις ράβδους ή στο εξωτερικό κάλυμμα του υλικού.

Επικάλυψη με PVA στα υποστρώματα κατεργασμένα με 1 min πλάσμα και με ψήσιμο για 1 ώρα στους 160°C, δίνει επιφάνειες με γωνία επαφής, $\theta \sim 71^\circ$. Από την άλλη δείγματα που μετά την κατεργασία του πλάσματος εμβαπτίζονται σε νερό αντί για διάλυμα PVA και ψήνονται για 1 h στους 160 °C είναι υδρόφοβα, $\theta \sim 114^\circ$. Σε υποστρώματα με προκατεργασία για 10 min O₂, η επικάλυψη με PVA δίνει ξανά την ίδια τιμή της γωνίας επαφής με πριν, $\theta \sim 71^\circ$, σε αντίθεση με τα δείγματα μάρτυρες, $\theta \sim 124^\circ$. Επομένως από τη σύγκριση των δειγμάτων μάρτυρες με τα δείγματα επιστρωμένα με PVA, φαίνεται πως η επικάλυψη αυτή μεταβάλλει τη χημεία της επιφάνειας, και άρα έχει πραγματοποιηθεί προσρόφηση της PVA στην επιφάνεια. Επίσης παρατηρείται πως ψήσιμο των δειγμάτων εγχαλασμένων σε πλάσμα οξυγόνου επιφέρει γήρανσή τους και επαναφορά της υδρόφοβης χημείας της επιφάνειας και μάλιστα η γωνία επαφής αυξάνεται και πέρα της τιμής του αρχικού υποστρώματος. Αυτό το τελευταίο οφείλεται στην τραχύτητα που αποκτούν οι επιφάνειες από την κατεργασία του πλάσματος (κατάσταση Cassie).

Πίνακας 4.9: Μετρήσεις των στατικών γωνιών επαφής απιονισμένου νερού σε υποστρώματα FR4 αναλόγως των διεργασιών που έχουν πραγματοποιηθεί στις επιφάνειές τους

Χρόνος κατεργασίας με πλάσμα O ₂	Γωνία επαφής νερού		
	Μετά από την κατεργασία πλάσματος	Μετά από εμβάπτιση σε νερό και 1 h ψήσιμο στους 160° C	PVA 1% w/v +1h ψήσιμο στους 160° C
Χωρίς κατεργασία πλάσματος	$\sim 100^\circ$	-	-
1 min	0°	$114^\circ \pm 4^\circ$	$71 \pm 2^\circ$
10 min	0°	$124 \pm 4^\circ$	$71 \pm 3^\circ$

Συμπερασματικά, οι επιφάνειες FR4 μετατρέπονται σε υπερυδρόφιλες μετά από κατεργασία πλάσματος είτε για 1 είτε για 10 λεπτά. Όταν σε αυτές πραγματοποιείται επικάλυψη με PVA οι γωνίες επαφής είναι μικρότερες από ότι αυτή της ακατέργαστης επιφάνειας, σημαντικά μεγαλύτερες όμως από όσο θα περίμενε κανείς για μια τραχεία επιφάνεια με μια τέτοια

επικάλυψη ή με τα επίπεδα υμενίων PVA σε Si, $\theta \sim 40^\circ$. Οπότε και σε αυτή την περίπτωση η επικάλυψη με PVA δεν υδροφιλοποιεί σημαντικά την επιφάνεια, προφανώς λόγω απώλειας των υδρόφιλων ομάδων όπως και στην περίπτωση των άλλων υλικών.

4.5 Συμπεράσματα

Επικάλυψη PVA σε λεία πολυμερικά υποστρώματα, Kapton LF, Kapton tape, PC1015 και FR4, είτε με προκατεργασία πλάσματος για 1 min είτε χωρίς, αυξάνει την υδροφιλικότητα των υλικών αυτών, αλλά όχι σημαντικά και σε κάθε περίπτωση τα υμένια που προκύπτουν έχουν γωνίες επαφής μεγαλύτερες από ότι οι επιφάνειες PVA/Si. Με την εκτράχυνση των υποστρωμάτων με μεγαλύτερους χρόνους κατεργασίας με πλάσμα O_2 , η γωνία επαφής των PVA υμενίων μειώνεται στην περίπτωση των Kapton υλικών, του FR4 είναι παρόμοια είτε με 1 είτε με 10 min κατεργασία, ενώ αντίθετα αυξάνει στην περίπτωση του PC1015, όπου το υλικό γίνεται υδρόφοβο, με γωνία επαφής μεγαλύτερη από αυτήν του υλικού χωρίς καμία κατεργασία (Π. 4.10). Συνοψίζοντας, σε κανένα από τα υμένια PVA στα διάφορα υποστρώματα δεν παρουσιάστηκε η αύξηση στην υδροφιλικότητα ($< \theta_{PVA/Si} = 40^\circ$) που θα περίμενε κανείς σύμφωνα με το μοντέλο του Wenzel για υδρόφιλες τραχείες επιφάνειες. Εν μέρει αυτό οφείλεται στο ότι η γωνία Young των υμενίων PVA στα λεία υποστρώματα είναι μεγαλύτερη από ότι η αντίστοιχη σε πυρίτιο και επίσης, πιθανόν συνυπάρχει κατάσταση Wenzel και Cassie Baxter, με εν μέρει εγκλωβισμό του αέρα ανάμεσα στο νερό και στην τραχεία επιφάνεια του υμενίου. Μέτρια υδροφιλικότητα, παρόμοια με αυτή σε υμένια PVA σε Si, επιτεύχθηκε μόνο στην περίπτωση των εκτραχυμένων Kapton υλικών και οι επιφάνειες αυτές διατηρούν γωνίες επαφής $\theta < 45^\circ$ για 3 μήνες.

Από την άλλη, τα παραπάνω υλικά είναι υπερυδρόφιλα ($\theta \sim 0^\circ$) μετά την εγχάραξη τους με πλάσμα οξυγόνου για 10 ή 15 λεπτά, όταν δεν ακολουθεί κάποια άλλη διεργασία και μάλιστα στην περίπτωση του Kapton LF οι γωνίες αυτές διατηρούνται για μεγάλο χρονικό διάστημα (~ 3 μήνες). Συνεπώς, φαίνεται πως για την υδροφιλοποίηση των υλικών Kapton είναι προτιμότερο να γίνεται μόνο κατεργασία με πλάσμα οξυγόνου. Για τα υποστρώματα PC1015 η υδροφιλικότητα δεν βελτιώνεται με επικαλύψεις PVA αλλά ούτε με κατεργασία πλάσματος, καθώς ενώ είναι αρχικά υδρόφιλα γηράσκουν γρήγορα με τη θέρμανση (όπως θα συνέβαινε για παράδειγμα σε μια διάταξη μικρο-PCR). Στην περίπτωση των υποστρωμάτων FR4 οι επικαλύψεις με PVA ακόμη και αν δεν επιφέρουν πολύ χαμηλές γωνίες επαφής, βελτιώνουν τη διαβρεξιμότητα του υλικού ενώ μόνο με κατεργασία πλάσματος τα δείγματα γηράσκουν κατά τη θέρμανσή τους.

Πίνακας 4.10: Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα γωνιών επαφής στα διάφορα πολυμερικά υποστρώματα όταν σε αυτά έχει γίνει μόνο κατεργασία πλάσματος και όταν μετά την κατεργασία ακολουθεί επικάλυψη με PVA. Τα καλύτερα αποτελέσματα για τα υμένια PVA είναι κυκλωμένα.

Υπόστρωμα	Χωρίς πλάσμα O ₂		1 min O ₂		5 min O ₂		10 min O ₂	
	Χωρίς PVA	Με PVA	Χωρίς PVA	Με PVA	Χωρίς PVA	Με PVA	Χωρίς PVA	Με PVA
Kapton LF	70°	57 ± 2°	10°	56 ± 1°	0°	52 ± 1°	0°	42 ± 8°
Kapton tape	70°	61 ± 5°	10°	61 ± 5°	0°	49 ± 1°	0°	40 ± 6°
PC1015	73°	57 ± 7°	45 ± 7°	69 ± 2°	0°*	94 ± 4°	0°*	101 ± 11°
FR4	100°	--	0°*	71 ± 2°	0°*	--	0°*	71 ± 3°

* Οι επιφάνειες PC1015 και FR4 μετά από κατεργασία πλάσματος είναι υπερυδρόφιλες, γηράσκουν όμως με τη θέρμανση.

Στη συνέχεια, μιας και η PVA δεν έφερε τα επιθυμητά αποτελέσματα, θα δοκιμαστεί ένα άλλο υδρόφιλο πολυμερές, επίσης μη τοξικό και κατάλληλο για βιοϊατρικές εφαρμογές, η πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG, polyethylene glycol). Στο επόμενο κεφάλαιο ακολουθούν τα σχετικά πειράματα και αποτελέσματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΥΔΡΟΦΙΛΟΠΟΙΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΜΕ ΥΜΕΝΙΑ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΚΗΣ ΓΛΥΚΟΛΗΣ (PEG)

Στο πρώτο κεφάλαιο αναφέρθηκαν οι ιδιότητες της PEG και κάποιες από τις εφαρμογές της. Το πολυμερές αυτό αποτελεί μια άριστη επιλογή βιοσυμβατού υδρόφιλου υλικού, και έχει κατά κόρον χρησιμοποιηθεί σε μικροδιατάξεις για βιο-εφαρμογές. Για τα πειράματα αυτού του κεφαλαίου δοκιμάστηκαν δυο είδη PEG, η PEG 800 της Sigma Aldrich, καθαρή PEG μοριακού βάρους 800 Da, και ένα σύνθετο παράγωγο της, η PEG-Silane. Στην περίπτωση του απλού PEG, η δημιουργία λεπτού υμενίου σε κάποιο υπόστρωμα βασίζεται στην φυσική προσρόφηση του πολυμερούς στην επιφάνεια και στη δημιουργία σταυροδεσμών μέσω υπεριώδους ακτινοβολίας. Αντίθετα στην περίπτωση του PEG-Silane γίνεται ομοιοπολική σύνδεση της PEG μέσω των σιλανίων σε υποστρώματα των οποίων οι επιφάνειες είναι πλούσιες σε ομάδες υδροξυλίων. Στη συνέχεια ακολουθούν αναλυτικά τα βήματα για τη δημιουργία υμενίων στις δυο περιπτώσεις και τα αποτελέσματα που προκύπτουν.

5.1 Δημιουργία υμενίων PEG με UV ακτινοβολία

5.1.1 Μεθοδολογία

Παρασκευή Διαλύματος 1 % v/v PEG

Για τη δημιουργία διαλυμάτων PEG, 100 μl PEG 800 της Sigma Aldrich εγχύθηκε σε 10 ml απιονισμένο νερό και στη συνέχεια έγινε ανάδευση για 5 λεπτά.

Παρασκευή και καθαρισμός υποστρωμάτων

Τα πειράματα αυτής της ενότητας έγιναν σε υποστρώματα PC1015, των οποίων η παρασκευή και προετοιμασία έχει περιγραφεί στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Προκατεργασία υποστρωμάτων σε πλάσμα O₂

Στα υποστρώματα PC1015 έγινε προκατεργασία σε πλάσμα O₂ για 1, 5 και 10 min. Όλες οι προαναφερθείσες διαδικασίες είναι ίδιες με αυτές που έχουν περιγραφεί στα προηγούμενα κεφάλαια.

Δημιουργία επιστρώσεων PEG

Στα υποστρώματα που δημιουργήθηκαν με τις πάνω διεργασίες έγινε έγχυση μερικών μL διαλύματος 1 % v/v PEG και στη συνέχεια τα επιστρώματα τέθηκαν υπό υπεριώδη ακτινοβολία για 1 h. Η ακτινοβολία έγινε στην υπεριώδη λάμπα στις εγκαταστάσεις του Καθαρού Χώρου του τομέα Μικροηλεκτρονικής του Ινστιτούτου. Μετά την UV ακτινοβολία τα δείγματα ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό για να απομακρυνθούν μη συνδεδεμένα μόρια PEG, στέγνωσαν με ροή αερίου N₂, και αφέθηκαν σε θερμαινόμενη πλάκα (T = 120°C) για 5 min.

Οι επιφάνειες PEG σε υποστρώματα πυριτίου, εναλλακτικά, ψήθηκαν σε θερμαινόμενη πλάκα στους 130 °C, για 1 ώρα, και έγινε σύγκριση αυτών με τις αντίστοιχες επιφάνειες οι οποίες υπέστησαν UV ακτινοβολία για 1 ώρα.

Χαρακτηρισμός των επιφανειών

Για τον χαρακτηρισμό της υδροφιλικότητας των επιφανειών μετρήθηκαν οι στατικές γωνίες επαφής νερού σε αυτές. Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με σταγόνες απιονισμένου νερού 5 μL. Η κάθε τιμή προκύπτει από τον μέσο όρο τριών διαφορετικών σημείων του εκάστοτε δείγματος. Επιπλέον, στις επιφάνειες PEG/Si έγινε μέτρηση με ελλειψόμετρο για να διαπιστωθεί αν δημιουργήθηκε υμένιο PEG και το πάχος του.

5.1.2 Αποτελέσματα

Πραγματοποιήθηκαν επιστρώσεις PEG σε υποστρώματα PC1015 κατεργασμένα με πλάσμα οξυγόνου για 5 και 10 min, καθώς και σε υποστρώματα που δεν έχουν υποστεί κατεργασία πλάσματος. Επίσης ακολουθήθηκαν τα ίδια βήματα (πλάσμα οξυγόνου ή μη, UV ακτινοβολία για 1 ώρα) σε δείγματα στα οποία δεν εγχύθηκε διάλυμα PEG, για να γίνει σύγκριση με τα δείγματα με επιστρώματα PEG και να διαπιστωθεί αν και πως αυτό αλλάζει τις ιδιότητες της επιφάνειας. Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, οι επιφάνειες PC1015 σε πλάσμα O₂ για 5 min και 10 min είναι υπερυδρόφιλες, ενώ για 1 min σε O₂ η γωνία επαφής είναι $\theta \sim 40^\circ$, όμως γηράσκουν κατά τη θέρμανσή τους.

Στον πίνακα που ακολουθεί (Π. 5.1) παρουσιάζονται αναλυτικά οι τιμές της γωνίας επαφής συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας σε πλάσμα O₂ για δείγματα με PEG και για αυτά χωρίς. Συγκεκριμένα στα δείγματα που τέθηκαν σε UV ακτινοβολία χωρίς έγχυση διαλύματος PEG παρουσιάστηκε αύξηση της τιμής της γωνίας επαφής σε σχέση με τις επιφάνειες που έχουν κατεργαστεί με πλάσμα O₂ ($\theta > 60^\circ$ σε όλες τις περιπτώσεις) ενώ τα αντίστοιχα δείγματα με PEG έδωσαν γωνίες επαφής, $\theta = 47 \pm 7^\circ$, σε λεία επιφάνεια

(προκατεργασία με 1 min σε O₂), και $\theta = < 7^\circ$, σε επιφάνειες προκατεργασμένες με O₂ για 5 και 10 λεπτά.

Πίνακας 5.1: Γωνίες επαφής νερού σε φωτοευαίσθητο PC1015 συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας με πλάσμα O₂ αναλόγως της διεργασίας που την ακολουθεί. Για τη κάθε μέτρηση η τιμή που παρουσιάζεται είναι μέσος όρος από δυο δείγματα.

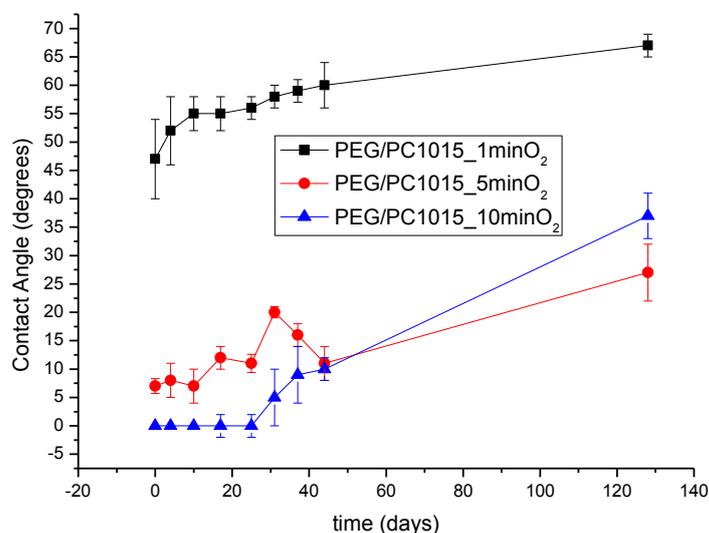
Χρόνος κατεργασίας με πλάσμα O ₂	Γωνία επαφής νερού		
	Πριν την UV ακτινοβολία	1 ώρα UV Χωρίς PEG	1 ώρα UV + PEG
Χωρίς κατεργασία πλάσματος	73 ± 7°	79 ± 3°	-
1 min	45 ± 7°	62 ± 5°	47 ± 7°
5 min	0°	66 ± 4°	7 ± 1°
10 min	0°	60 ± 1°	0°

Από τα πάνω αποτελέσματα παρατηρείται πως η προσθήκη PEG στις επιφάνειες με έκθεση σε UV ακτινοβολία τις μετατρέπει σε υδρόφιλες και υπερυδρόφιλες, ανάλογα με την τραχύτητα. Αυτό υποδεικνύει πως στα υποστρώματα PC1015 έχει επιτευχθεί με αυτή τη μέθοδο προσρόφηση και δημιουργία PEG υμενίων που καθιστά τις επιφάνειες αυτές υπερυδρόφιλες όπως ήταν και ο αρχικός στόχος των πειραμάτων.

5.1.2.1 Γήρανση επιφανειών PEG/PC1015

Για τη μελέτη της γήρανσής τους διατηρήθηκαν δείγματα PEG/PC1015 σε υποστρώματα με 1, 5 και 10 λεπτά προκατεργασία πλάσματος. Στο Σχ. 5.1 φαίνεται η εξέλιξη των γωνιών επαφής σε αυτές τις επιφάνειες κατά την αποθήκευσή τους στον αέρα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες για περίπου 4 μήνες. Οι επιφάνειες PEG/PC1015 με 1 min O₂ επαναφέρουν την αρχική υδροφοβικότητα στο διάστημα αυτό, με σταδιακή αύξηση της γωνίας επαφής ήδη από τις πρώτες μέρες. Οι τραχείες επιφάνειες PEG/PC1015 διατηρούν την υπερυδροφιλικότητά τους ($\theta < 10^\circ$) για μεγάλο χρονικό διάστημα (περίπου 1.5 μήνα), ενώ ακόμη και στους 4 μήνες οι γωνίες επαφής διατηρούνται μικρές ($\theta < 40^\circ$). Από τα παραπάνω συνεπάγεται πως η υπερυδροφιλικότητα που παρουσιάζουν οι τραχείες επιφάνειες

PEG/PC1015 είναι συνδυασμός της υδρόφιλης χημείας της PEG επιφάνειας και της μορφολογίας των υποστρωμάτων PC1015 καταργασμένων με πλάσμα οξυγόνου.



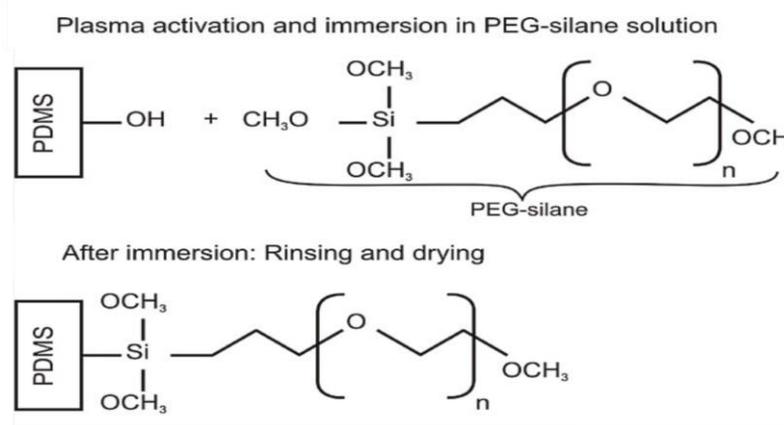
Σχήμα 5.1: Γωνίες επαφής των PEG/PC1015 επιφανειών συναρτήσεως του χρόνου αποθήκευσης, σε λείες επιφάνειες με 1 min O₂ (■) και σε τραχείες, με 5 min O₂ (●) και 10 min O₂ (▲)

Αντίστοιχο παράδειγμα είναι η επικάλυψη PEG σε επιφάνειες PDMS καταργασμένες με πλάσμα οξυγόνου, που πραγματοποίησε η ομάδα του Hemmila[41]. Σε αυτή την περίπτωση ύστερα από τη διεργασία πλάσματος ακολουθεί απλή φυσική προσρόφηση χωρίς UV ακτινοβολία ή παροχή θερμότητας, παρόλα αυτά αναφέρεται πως τα υμένια που προκύπτουν διατηρούνται υδρόφιλα για 6 μήνες. Οι τιμές της γωνίας επαφής που αναφέρονται σε αυτή την εργασία (για τη συγκεκριμένη διαδικασία) είναι $\theta \sim 20^\circ$ για 180 sec προκατεργασία πλάσματος, ενώ $\theta \sim 40^\circ$ για 15 sec O₂. Στην πρώτη περίπτωση η επιφάνεια έχει τραχύτητα (7 - 8 nm), κάτι που θεωρείται από τους συγγραφείς πως δεν συνεισφέρει στην υδρόφιλη συμπεριφορά της επικάλυψης. Μπορεί να πει κανείς πως οι τιμές των γωνιών επαφής που μετρήθηκαν εδώ είναι συγκρίσιμες με αυτές του Hemmila και της ομάδας του.

5.2 Υμένια PEG-Silane

Διαβάζοντας κανείς τη βιβλιογραφία για τις μεθόδους δημιουργίας σταθερών υμενίων, παρατηρεί πως μια καλή λύση για τη χημική προσρόφηση πολυμερών σε διάφορες επιφάνειες είναι η χρήση σιλανίων ως ενδιάμεση τροποποίηση. Το ίδιο συμβαίνει και με την PEG, μπορεί να συνδεθεί ομοιοπολικά σε κάποιο υπόστρωμα, αν η επιφάνεια του δύναται να υποστεί σιλανοποίηση.

Στο εμπόριο υπάρχει έτοιμο διάλυμα PEG-Silane (2-[METHOXY(POLYETHYLENEOXY) PROPYL]TRIMETHOXYSILANE (6-9 EO), με χημικό τύπο, $C_3H_9O_3Si(C_2H_4O)_{6-9}CH_3$, το οποίο επιτρέπει τη δημιουργία σταθερών υμενίων σε ένα μόνο βήμα εμβάπτισης. Τα υποστρώματα κατεργάζονται ώστε να αποκτήσουν υδροξυλικές ομάδες, εδώ με πλάσμα O_2 , και στη συνέχεια εμβαπτίζονται στο διάλυμα με τη PEG-Silane (Σχ. 5.2) Έτσι για τα επόμενα πειράματα επιλέχθηκε αυτός ο τρόπος επικάλυψης επιφανειών με PEG μιας και είναι εύχρηστος χωρίς να απαιτούνται πολύπλοκες χημικές διαδικασίες για τη δημιουργία σταθερών υμενίων.



Σχήμα 5.2: Παράδειγμα επικάλυψης με PEG-silane σε υπόστρωμα PDMS. Στην πάνω εικόνα η επιφάνεια έχει ενεργοποιηθεί με πλάσμα και έχει αποκτήσει υδροξυλικές ομάδες, ενώ από κάτω φαίνεται ο ομοιοπολικός δεσμός που δημιουργείται μετά την εμβάπτιση σε PEG – silane[6].

Τα πειράματα επιστρώσεων PEG-Silane πραγματοποιήθηκαν στο Ι.Π.Ρ.Ε.Τ.Ε.Α. του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» στο εργαστήριο Ανοσοδιαγνωστικών προϊόντων.

5.2.1 Σιλιανοποίηση επιφανειών FR4, Si και PC1015 με APTES

Αρχικά έγιναν δοκιμές σιλιανοποίησης σε επιφάνειες FR4, Si και PC1015 με APTES σε υδατικό διάλυμα και στη συνέχεια, αφού βεβαιώθηκε ότι η δημιουργία APTES υμενίου ήταν επιτυχής, ακολούθησε εμβάπτιση σε διάλυμα PEG με λειτουργικές ομάδες οι οποίες συνδέονται ομοιοπολικά με τα σιλάνια. Οι δοκιμές αυτές έδειξαν πως τα υποστρώματα που επιλέχθηκαν μπορούν να υποστούν επιτυχή σιλιανοποίηση και στη συνέχεια να επικαλυφθούν με υμένιο PEG.

Αναλυτικά τα βήματα είναι τα εξής:

- εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου για 10 λεπτά (10 mTorr, 400W) και

- εμφάνιση σε υδατικό διάλυμα 2 % v/v APTES για 20 λεπτά
- ξέπλυμα με απιονισμένο νερό, στέγνωμα με αέριο άζωτο
- ψήσιμο στους 120 °C, για 20 λεπτά

Για να επιβεβαιωθεί ότι η επικάλυψη με APTES ήταν επιτυχής έγινε τεστ προσκόλλησης βιοτίνης, της οποίας τα μόρια συνδέονται ομοιοπολικά σε τέτοιες επιφάνειες. Σταγόνες από υδατικό διάλυμα βιοτίνης (με 0.1 NaOH, pH 8.5) εναποτίθενται στα δείγματα με APTES και στη συνέχεια αυτά εμβαπτίζονται σε διάλυμα που περιέχει στρεπταβιδίνη με HRP. Η στρεπταβιδίνη συνδέεται επιλεκτικά με τη βιοτίνη και η HRP αντιδρά μέσω ενός διαλύματος ABTS. Όταν πραγματοποιείται μια τέτοια αντίδραση εκπέμπεται ένα ασθενές σήμα πράσινου χρώματος, το οποίο υποδηλώνει ότι στο σημείο υπάρχει στρεπταβιδίνη, άρα βιοτίνη και άρα APTES στην αρχική επιφάνεια.

Τα αποτελέσματα αυτών των δοκιμών φαίνονται στις παρακάτω εικόνες. Παράλληλα με τα δείγματα με APTES έγιναν δοκιμές σε δείγματα χωρίς, με όλες τις διαδικασίες ίδιες, ώστε να υπάρξει σύγκριση και επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων.

Πυρίτιο

Όπως φαίνεται και στην εικόνα του Σχ. 5.3 η σιλιανοποίηση σε δείγματα πυριτίου είναι επιτυχής.

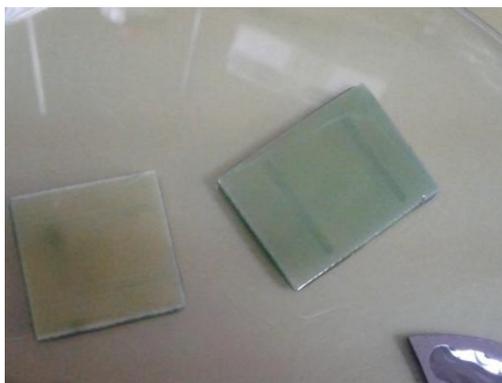


Σχήμα 5.3: Δείγμα πυριτίου με επικάλυψη APTES. Στο σημείο που υπάρχει το πράσινο σκούρο χρώμα είχε τοποθετηθεί διάλυμα με βιοτίνη, και το σήμα αυτό επιβεβαιώνει την παρουσία APTES στην επιφάνεια του πυριτίου.

FR4

Είναι φανερό πως στο δείγμα με APTES έχει πραγματοποιηθεί η αναμενόμενη αντίδραση, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή σιλιανοποίηση της επιφάνειας (Σχ. 5.4). Από την άλλη, στο δείγμα χωρίς APTES παρατηρούνται επίσης κάποια σημεία που έδωσαν σήμα, χωρίς να έχει γίνει η σύνδεση της βιοτίνης σε APTES. Το σήμα αυτό είναι πολύ ασθενές και εντοπίζεται στις εγχοπές που έχουν εγχαραχθεί, πιθανόν λόγω της τραχύτητας. Είναι γνωστό πως

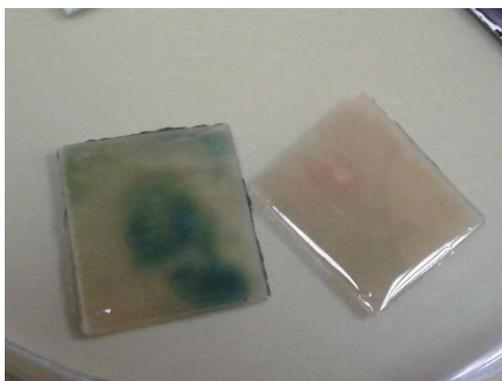
επιφάνειες με έντονη τραχύτητα αυξάνουν την επιφανειακή πυκνότητα κάλυψης από προσκόλληση πρωτεϊνών.



Σχήμα 5.4 : Δείγματα FR4 με επικάλυψη APTES (δεξιά) και χωρίς επικάλυψη (αριστερά)

PC1015

Ομοίως με πριν, είναι εμφανής η διαφορά στο χρώμα ανάμεσα στα δυο δείγματα με και χωρίς APTES (Σχ. 5.5). Επιβεβαιώνεται η ύπαρξη APTES στην επιφάνεια στα σημεία όπου έχει τοποθετηθεί και προσδεθεί η βιοτίνη (πράσινα σημεία), ενώ στο δείγμα χωρίς APTES δεν υπάρχει σήμα.



Σχήμα 5.5: Δείγματα PC1015 με επικάλυψη APTES (αριστερά) και χωρίς (δεξιά)

Συμπερασματικά, επιβεβαιώθηκε πως στα πάνω υλικά πραγματοποιείται επιτυχής σιλιανοποίηση των επιφανειών τους.

5.2.2 Μεθοδολογία για υμένα PEG-Silane

Διάλυμα PEG-Silane

Από την εταιρεία Gelest προμηθεύτηκε διμεθυξυ(πολυαιλενοξύ)προπυλτριμεθυοξυσιλάνιο (PEG-Silane) μοριακού βάρους 450-600. Σε γυάλινο δοχείο με 50 ml άνυδρο τολουόλιο εγχύθηκαν 250 μl PEG-Silane και 40 μl HCl (0.08% v/v), ως καταλύτης, και ακολούθησε ανάδευση για 5 λεπτά.

Προετοιμασία υποστρωμάτων

Χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα δισκίων Si, FR4 και PC1015. Το Si και το PC1015 προετοιμάστηκαν με τον ίδιο τρόπο όπως στις προηγούμενες ενότητες. Στη συνέχεια όλες οι επιφάνειες καθαρίστηκαν με ισοπροπανόλη, απιονισμένο νερό, στέγνωσαν με ροή αέριου N₂ και αφέθηκαν σε θερμαινόμενη πλάκα (T = 120°C) για 5 min.

Σε όλες τις επιφάνειες, πριν την επικάλυψη, έγινε ενεργοποίηση με πλάσμα O₂ για 1 min στον RIE αντιδραστήρα στον καθαρό χώρο του ινστιτούτου INN (100mTorr, 100W).

Δημιουργία υμενίων PEG-Silane

Τα κατάλληλα προετοιμασμένα υποστρώματα εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα 0.5% v/v PEG-Silane για 4 και για 18 h. Μετά την εμβάπτιση τα δείγματα ξεπλύθηκαν με τη σειρά που παρατίθενται με άνυδρο τολουόλιο, αιθανόλη και απιονισμένο νερό. Τέλος στέγνωσαν με ροή αέριου N₂ υψηλής πίεσης.

Χαρακτηρισμός των επιφανειών

1. Γωνιόμετρο

Για τον χαρακτηρισμό της υδροφιλικότητας των επιφανειών μετρήθηκαν οι στατικές γωνίες επαφής νερού σε αυτές. Συγκεκριμένα, όλες οι μετρήσεις έγιναν με σταγόνες απιονισμένου νερού, όγκου 5μl.

2. Τεστ δέσμωσης αντισωμάτων ποντικού IgG

Η ικανότητα της επιφάνειας ως προς τη δέσμωση πρωτεϊνών μελετήθηκε με προσρόφηση γ-ανοσοσφαιρίνης ποντικού (mouse IgG). Η ακινητοποίηση των πρωτεϊνών αυτών προσδιορίστηκε ποιοτικά μέσω της αντίδρασης με συνδεδεμένα μόρια επισημασμένα με φθορίζουσες ουσίες.

Διάλυμα 50μg/ml mouse IgG σε 50mM ρυθμιστικό φωσφορικό διάλυμα (phosphate buffer) pH 7.4 εναποτέθηκε με πιπέττα πάνω στις επιφάνειες και αφέθηκε για επώαση για μια ώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στις υπερυδρόφιλες επιφάνειες το διάλυμα όπως ήταν φυσικό απλώθηκε σε όλη την επιφάνεια του δείγματος, ενώ στις άλλες παρέμεινε στην έκταση της αρχικής σταγόνας. Μετά το ξέπλυμα έγινε εμβάπτιση σε 1% w/v διάλυμα BSA (Bovum Serum Albumin) σε phosphate buffer ξανά για 1 ώρα, σε θερμοκρασία δωματίου, για τον αποκλεισμό της μη ειδικής προσρόφησης πρωτεϊνών. Στη συνέχεια τα δείγματα εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα με αντίσωμα του mouse IgG επισημασμένο με φωσφορική ουσία σε phosphate buffer με 1% w/v BSA για μια ώρα σε θερμοκρασία δωματίου, ώστε να γίνει η αντίδραση με τις δεσμευμένες πρωτεΐνες των επιφανειών. Τέλος τα δείγματα ξεπλύθηκαν με 50 mM

phosphate buffer με 0.05%v/v Tween 20 και στέγνωσαν υπό ροή N₂. Η ύπαρξη ή μη φθορισμού διαπιστώθηκε με γυμνό μάτι.

5.2.3 Αποτελέσματα

5.2.3.1 Χαρακτηρισμός των επιφανειών με στατικές γωνίες επαφής νερού

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται οι τιμές των γωνιών επαφής των επιφανειών PEG-Silane/Si, PEG-Silane/FR4 και PEG-Silane/PC1015 με εμβάπτιση 4 και 18 h. Παράλληλα, για σύγκριση, δίνονται τα αποτελέσματα για ακατέργαστα υποστρώματα όσο και για κατεργασμένα σε πλάσμα O₂ χωρίς εμβάπτιση σε PEG-Silane. Σε υποστρώματα Si, η PEG-Silane δίνει υμένα με γωνία επαφής $\theta = 35 \pm 1^\circ$, ενώ σε επιφάνειες FR4, $\theta = 30 \pm 5^\circ$. Συνολικά συμπεραίνεται πως με τη μέθοδο αυτή δημιουργούνται σταθερά υμένα με καλή επαναληψιμότητα. Οι γωνίες επαφής που αναφέρονται για αυτές τις επιφάνειες είναι $\theta = 32^\circ - 40^\circ$ [99][6][100], άρα τα αποτελέσματα σε αυτή την εργασία είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία.

Πίνακας 5.2: Γωνίες επαφής σε επιφάνειες πυριτίου, FR4 και PC1015 με ενεργοποίηση με πλάσμα οξυγόνου, πριν και μετά από την εμβάπτισή τους σε διάλυμα PEG-Silane σε τολουόλιο για 4 και 18 ώρες

Υλικό υποστρώματος	<u>Καμία</u> <u>κατεργασία</u>	<u>1 min activation</u> <u>με O₂</u>	<u>4 h σε PEG-Silane</u>	<u>18 h PEG-Silane</u>
<u>Si</u>	24±1°	9±2°	35±0.5°	35±1°
<u>FR4</u>	>70°	0°	~30°	~30°
<u>PC1015</u>	~73°	48±4°	54±4°	54±3°

Το PC1015, όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, μετά από ενεργοποίηση της επιφάνειάς του με 1 min O₂, δεν μετατρέπεται σε υπερυδρόφιλο όπως συμβαίνει με τα άλλα δυο υλικά. Αυτό σημαίνει πως δημιουργούνται λιγότερες -OH ομάδες, οι οποίες είναι απαραίτητες για τη δέσμευση μορίων PEG-Silane στην επιφάνεια. Επομένως στις επιφάνειες

PEG-Silane/PC1015, υπάρχει μεν διαφοροποίηση από αυτές χωρίς PEG, όμως πιθανόν δεν πραγματοποιείται ομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας και άρα δημιουργία ομοιόμορφου λεπτού υμενίου. Για το συγκεκριμένο υλικό συνιστάται η μελέτη με κατεργασία πλάσματος για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

Τέλος πραγματοποιήθηκαν δυο χρόνοι εμφάνισης για να διαπιστωθεί αν υπάρχει σημαντική μεταβολή στη χημική σύνθεση της επιφάνειας, δηλαδή στην κάλυψη της επιφάνειας από μόρια PEG-Silane. Σε όλες τις περιπτώσεις οι γωνίες επαφής είναι ίδιες για δείγματα εμφάνισης για 4 ή για 18 ώρες (Π. 5.2).

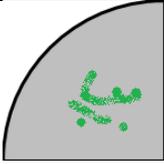
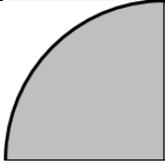
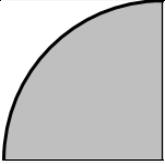
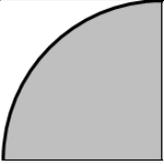
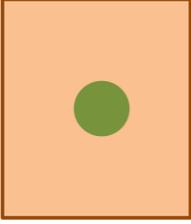
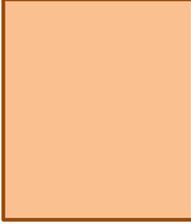
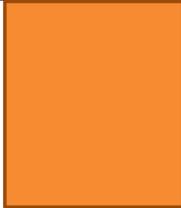
5.2.3.2 Προσρόφηση πρωτεϊνών στις επιφάνειες μετά την επικάλυψη με PEG-Silane

Για επιπλέον εξακρίβωση της επιτυχούς δημιουργίας υμενίων PEG-Silane έγινε δοκιμή των επιφανειών σε δέσμευση πρωτεϊνών mouse IgG. Ως γνωστόν τα υμένια PEG παρουσιάζουν αντίσταση στην προσρόφηση πρωτεϊνών ή εν γένει βιομορίων, συνεπώς η απουσία ένδειξης φθορισμού σε συνδυασμό με ένδειξη φθορισμού στις αντίστοιχες επιφάνειες που είναι κατεργασμένες σε πλάσμα O₂ χωρίς PEG ή στις πλήρως ακατέργαστες υποδηλώνει επιτυχή δημιουργία του υμενίου στην επιφάνεια. Στον Π. 5.3 απεικονίζονται σχηματικά τα αποτελέσματα αυτών των δοκιμών σε επιφάνειες PEG-Silane/Si, PEG-Silane/FR4 και PEG-Silane/PC1015 εμφάνισης για 4 και 18 h. Παράλληλα, για σύγκριση, δίνονται τα αποτελέσματα για τα ακατέργαστα υποστρώματα και για κατεργασμένα σε πλάσμα O₂. Η διαδικασία αυτή δεν αναμένεται να έχει κάποια ένδειξη στα Si υποστρώματα αφού σε κάθε περίπτωση δεν γίνεται σε αυτά προσρόφηση πρωτεϊνών, εκτός από την περίπτωση της ακατέργαστης επιφάνειας, όπως και επιβεβαιώνεται στις εικόνες (Π. 5.3). Η δοκιμή προσρόφησης πρωτεϊνών επιβεβαιώνει τα συμπεράσματα που πρόεκυψαν από τις μετρήσεις των γωνιών επαφής στις διάφορες επιφάνειες. Όλες οι επιφάνειες εμφάνισης σε PEG-Silane παρουσιάζουν μηδενική δέσμευση πρωτεϊνών (μηδενικό σήμα φθορισμού). Όμως, ενώ στις γωνίες επαφής δεν παρουσιάστηκε διαφορά ανάμεσα στους δυο χρόνους εμφάνισης, στην περίπτωση της ακινητοποίησης πρωτεϊνών σε PEG-Silane/FR4 παρουσιάζεται μέγιστη αντίσταση για τα δείγματα εμφάνισης για 18 ώρες, ενώ αυτά για 4 ώρες παρουσιάζουν ένα ισχνό σήμα φθορισμού.

Σε κάθε περίπτωση στις ακατέργαστες επιφάνειες FR4 ή σε αυτές ενεργοποιημένες για 1 min με πλάσμα O₂ υπάρχει ισχυρή ένδειξη δέσμευσης πρωτεϊνών αφού όπου εναποτέθηκε η σταγόνα με τα mouse IgG υπάρχει έντονος φθορισμός. Στην επιφάνεια κατεργασμένη με πλάσμα η σταγόνα με διάλυμα mouse IgG απλώνεται παντού μιας και το υπόστρωμα είναι

υπερυδρόφιλο λόγω του οξυγόνου και έτσι εξηγείται η έντονη ένδειξη φθορισμού σε όλη την επιφάνεια. Αντίθετα στην ακατέργαστη επιφάνεια FR4 η οποία είναι υδρόφοβη ($\theta \sim 90^\circ$), η σταγόνα παραμένει ως έχει, και η ένδειξη φθορισμού εντοπίζεται εκεί μόνο.

*Πίνακας 5.3: Προσκόλληση πρωτεϊνών (mouse IgG) σε επιφάνειες πυριτίου, FR4 και PC1015, με ενεργοποίηση 1min με οξυγόνο, χωρίς καμία κατεργασία και μετά από την εμφύσησή τους σε διάλυμα PEG-Silane σε τολουόλιο για 4 και 18 ώρες**

Υλικό υποστρώματος	<u>Καμία κατεργασία</u>	<u>1 min activation με O₂</u>	<u>4 h σε PEG-Silane</u>	<u>18 h PEG-Silane</u>
<u>Si</u>				
<u>FR4</u>				
<u>PC1015</u>				

* Οι εικόνες μικροσκοπίου που ελήφθησαν δεν είναι διαθέσιμες επειδή κατά λάθος σβήστηκαν τα αντίστοιχα αρχεία από τον υπολογιστή.

Οι επιφάνειες PEG-Silane/PC1015 και για τους δυο χρόνους εμφύσησης παρουσιάζουν ισχυρή αντίσταση στην προσρόφηση πρωτεϊνών, παρόλο που από μετρήσεις γωνιών επαφής δεν επιβεβαιώθηκε η δημιουργία λεπτής στρώσης PEG σε αυτά. Οι ακατέργαστες επιφάνειες PC1015 ή κατεργασμένες για 1 min σε O₂, παρουσιάζουν ισχυρή ένδειξη φθορισμού στην περιοχή όπου εναποτέθηκε η σταγόνα με το διάλυμα mouse IgG και άρα σύγκριση των προηγούμενων δείχνει πως κατά τη διαδικασία εμφύσησης σε διάλυμα PEG-Silane συντελείται χημική τροποποίηση των επιφανειών PC1015.

5.2.3.3 Γήρανση υμενίων PEG-Silane (18 ώρες εμβάπτιση) στον αέρα

Για τη μελέτη της γήρανσης των υμενίων PEG-Silane δημιουργήθηκαν δείγματα Si και FR4 εμβαπτισμένα σε διάλυμα PEG-Silane σε τολουόλιο για 18 ώρες και μετά την παρασκευή τους διατηρήθηκαν σε αέρα για 80 ημέρες. Η αποθήκευση στον αέρα έγινε σε συνήθεις συνθήκες περιβάλλοντος και ανά τακτά χρονικά διαστήματα πραγματοποιήθηκε μέτρηση των στατικών γωνιών επαφής σταγόνων νερού. Στο διάστημα αυτό οι γωνίες επαφής παρέμειναν αμετάβλητες, $35 \pm 0.5^\circ$ για τις επιφάνειες PEG-Silane/Si και $30 \pm 5^\circ$ στις PEG-Silane/FR4. Συμπερασματικά, οι τροποποιήσεις επιφανειών Si, FR4 με PEG-Silane είναι αποτελεσματικές και πολύ σταθερές στο χρόνο. Τουλάχιστον για 3 μήνες, το διάστημα στο οποίο έγιναν μετρήσεις, δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή της γωνίας επαφής.

5.3 Συμπεράσματα

Από τα προαναφερθέντα πειράματα διαπιστώθηκε πως η τροποποίηση με PEG-Silane προσφέρει σταθερές στο χρόνο (για τουλάχιστον 3 μήνες) υδρόφιλες επιφάνειες σε υποστρώματα πυριτίου και FR4, $\theta = 35 \pm 1^\circ$ και $\theta = 30 \pm 5^\circ$ αντίστοιχα. Για να υπάρξει επιτυχής δημιουργία υμενίου PEG, απαραίτητη είναι η ύπαρξη υδροξυλικών ομάδων στην επιφάνεια του υποστρώματος, κάτι που εδώ πραγματοποιείται με την κατεργασία τους με πλάσμα O_2 για 1 min. Παρατηρήθηκε πως για το υλικό PC1015 η προκατεργασία του υποστρώματος με 1 min O_2 δεν ήταν αρκετή και συστήνεται διεργασία πλάσματος σε μεγαλύτερους χρόνους. Παρόλα αυτά, από το τεστ προσκόλλησης πρωτεϊνών προέκυψε πως υπήρχε χημική τροποποίηση και των επιφανειών PC1015 με PEG, που απέτρεψε την πρόσδεση πρωτεϊνών. Επίσης για τα παραπάνω αποτελέσματα, αρκεί να γίνει εμβάπτιση σε διάλυμα PEG-Silane για 4 ώρες, ενώ εμβάπτιση σε μεγαλύτερους χρόνους δεν μεταβάλλει τη γωνία επαφής αν και προσφέρει καλύτερη αντίσταση στη μη ειδική ακινητοποίηση πρωτεϊνών. Άρα η τροποποίηση επιφανειών με PEG-Silane προσφέρει μια καλή λύση για υδροφιλοποίηση υλικών στα οποία επιτυγχάνεται εύκολα η δημιουργία υδροξυλικών ομάδων, όπως συνέβη εδώ για το FR4 και το πυρίτιο.

Από την άλλη στα υποστρώματα PC1015, στα οποία έχει δημιουργηθεί τραχύτητα με πλάσμα O_2 για 5 και 10 min, δημιουργούνται σταθερά υδρόφιλα υμένια PEG ($\theta < 40^\circ$ για 4 μήνες) μέσω ακτινοβόλησης με UV λάμπα για 1 ώρα. Συνεπώς, όσον αφορά τις τροποποιήσεις σε υποστρώματα PC1015, για να υπάρξει βέλτιστη υδροφιλικότητα είναι απαραίτητη η προκατεργασία πλάσματος για χρόνους μεγαλύτερους του ενός λεπτού. Στον

πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι γωνίες επαφής για τις επιτυχείς υδροφιλοποιήσεις με υμένια PEG (Π. 5.4).

Πίνακας 5.4: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις επιτυχείς υδροφιλοποιήσεις με υμένια PEG

Υμένιο/Υπόστρωμα	Γωνίες επαφής
PEG-Silane/Si (προκατεργασία με 1 min O ₂)	35 ± 1°
PEG-Silane/FR4 (προκατεργασία με 1 min O ₂)	30 ± 5°
PEG(UV)/PC1015 (προκατεργασία με 5 min O ₂)	7°
PEG(UV)/PC1015 (προκατεργασία με 10 min O ₂)	~ 0°

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΜΕΝΙΩΝ PEG ΚΑΙ PVA ΓΙΑ ΤΗΝ ΔΙΕΥΚΟΛΥΝΣΗ ΤΗΣ ΡΟΗΣ ΣΕ ΜΙΚΡΟΚΑΝΑΛΙΑ

6.1 Εισαγωγή

Η επικάλυψη υδρόφιλων πολυμερικών υμενίων σε μικρορευστονικές διατάξεις διευκολύνει τις λειτουργίες που αυτές επιτελούν, καθώς προσφέρει βιοσυμβατές επιφάνειες, κατάλληλες για χρήση βιολογικών δειγμάτων και με αντίσταση στη μη ειδική προσκόλληση βιομορίων. Επίσης, αν οι επιφάνειες των διατάξεων είναι υδρόφιλες διευκολύνεται η ροή των βιολογικών δειγμάτων και σε κάποιες περιπτώσεις μάλιστα, δεν χρειάζονται αντλίες για να ασκήσουν πίεση στο δείγμα, αλλά η πλήρωση των καναλιών γίνεται αυτόματα μέσω της τριχοειδούς άντλησης [48][110]. Με βάση την υδροφιλικότητα αλλά και τη γεωμετρία των καναλιών μπορεί να ελέγξει κανείς τη ροή χωρίς αντλίες ή βαλβίδες ως επιπλέον κομμάτια της διάταξης [30][46]. Όπως αναφέρθηκε και στο 1^ο κεφάλαιο, οι υδρόφιλες επιφάνειες PVA, σε γυάλινα μικροτσιπ ηλεκτροφόρησης για παράδειγμα, χρησιμεύουν επίσης σε έλεγχο της ηλεκτροωσμωτικής ροής και συντελούν σε βελτιωμένη αποδοτικότητα διαχωρισμού, μείωση του μήκους και του χρόνου διαχωρισμού[63][64].

Επιπλέον, ένα πρόβλημα που προκύπτει σε τέτοιες διατάξεις είναι η δυσκολία της εισαγωγής του δείγματος όταν τα τοιχώματα των καναλιών είναι υδρόφοβα και συχνά δημιουργούνται φυσαλίδες αέρα. Αυτό εκτός από τον κίνδυνο της παραμόρφωσης της διάταξης οδηγεί σε μη καλή πλήρωση των θαλάμων και των καναλιών και στην δυσκολία απομάκρυνσης των φυσαλίδων. Όλα αυτά λοιπόν έχουν ως αποτέλεσμα τη μη καλή λειτουργία της μικρορευστονικής διάταξης και καταδεικνύουν την ανάγκη για την εύρεση μιας μεθόδου υδροφιλοποίησης των εσωτερικών τοιχωμάτων της.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα για τα παραπάνω είναι οι μικροδιατάξεις για τη διενέργεια μPCR, οι οποίες είτε λειτουργούν υπό συνεχή ροή σε τρεις ζώνες θερμοκρασίας, είτε με κυκλική εναλλαγή της θερμοκρασίας μέσω ανακυκλοφορίας του δείγματος, πρέπει να αποτελούνται από υλικά που θα διατηρούν το δείγμα στην κατάλληλη θερμοκρασία. Αντίθετα, οι φυσαλίδες αέρος που δημιουργούνται κατά την εισαγωγή του δείγματος στη διάταξη, δημιουργούν μεγάλες διαφορές θερμοκρασίας στο θάλαμο και επίσης πιέζουν το δείγμα να εξέλθει και για αυτό θεωρούνται ένας από τους κύριους λόγους που οι διατάξεις μPCR αποτυγχάνουν στη λειτουργία τους [111][112][113]. Μια λύση για αυτό έδωσαν ο Xu

και οι συνεργάτες του [114], οι οποίοι δημιούργησαν στατικές διατάξεις μPCR και επιστρώσαν τα τοιχώματα των καναλιών με μια κόλλα με καλές οπτικές ιδιότητες, Norland Optical Adhesive 81 (NOA81), η οποία δίνει υδρόφιλη επιφάνεια με γωνία επαφής $\theta = 33^\circ$. Έδειξαν πως με αυτό τον τρόπο η δημιουργία φυσαλίδων μειώθηκε με συνέπεια τη μεγάλη θερμική ομοιομορφία στο θάλαμο της διάταξης και επιπλέον ότι το NOA81 παρουσιάζει αντίσταση στην προσκόλληση των μορίων DNA.

Από τα παραπάνω διαφαίνεται η κρισιμότητα της διαβρεξιμότητας των εσωτερικών επιφανειών μιας μικρορευστονικής διάταξης. Με βάση αυτό λοιπόν, το επόμενο βήμα της εργασίας είναι η εφαρμογή των τροποποιήσεων που προηγουμένως δοκιμάστηκαν σε απλές επιφάνειες, σε μικροκανάλια και να διαπιστωθεί κατά πόσο αυτές διευκολύνουν τη ροή υδατικών διαλυμάτων. Ως υποστρώματα για τα υδρόφιλα επιστρώματα επιλέχθηκαν το FR4 και το PC1015 μιας και είναι αυτά που συνήθως χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο για τις διατάξεις διενέργειας μPCR, που είναι μια από τις κύριες εφαρμογές που ενδιαφέρει την παρούσα εργασία. Στα κανάλια FR4 έγινε σύγκριση των τροποποιήσεων με PVA ή PEG-Silane σε επιφάνειες με προκατεργασία πλάσματος O_2 για 1 min. Από την άλλη, στα κανάλια PC1015 έγινε τροποποίηση με PEG 800 σε προκατεργασμένη επιφάνεια με πλάσμα O_2 για 5 min, καθώς η διεργασία αυτή έδωσε επιφάνειες αρχικά υδρόφιλες και με μικρές γωνίες επαφής ($\theta < 30^\circ$) για τουλάχιστον 4 μήνες.

6.2 Μεθοδολογία

Δημιουργία μικροκαναλιών FR4

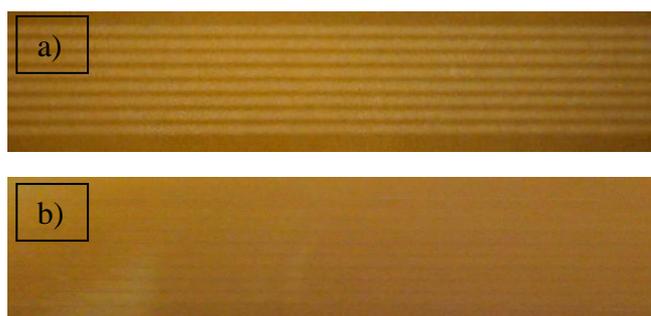
Κατασκευάστηκαν μικροκανάλια σε επιφάνειες FR4 πλάτους 500 μm , ύψους 64 μm και μήκους 5 cm. Για την κατασκευή τους χρησιμοποιήθηκε η γνωστή μέθοδος της φωτολιθογραφίας. Ως φωτοευαίσθητο υλικό χρησιμοποιήθηκε το DuPontTM Pyralux® PC 1025 πάχους 64 μm , το οποίο επιστρώθηκε στο FR4 υπόστρωμα με τη μέθοδο του λεπτού ελάσματος. Η ελασματοποίηση πραγματοποιήθηκε με το μηχάνημα της Mega Photopolymer Laminators, και η διαδικασία είναι ίδια με αυτήν που περιγράφηκε για τη δημιουργία επιφανειών PC1015 (Κεφ. 4).

Αφού γίνεται η συγκόλληση, το φωτοευαίσθητο υλικό εκτίθεται σε υπεριώδη ακτινοβολία για 25 δευτερόλεπτα στον ευθυγραμμιστή μασκών της εταιρείας Karl-Suss, μοντέλο MJB 3 STD, με υπεριώδη λάμπα ευρυζωνικής έκθεσης. Μετά την έκθεση τα δείγματα θερμαίνονται για λίγη ώρα για την αφαίρεση του προστατευτικού καλύμματος του PC1015. Στη συνέχεια πραγματοποιείται η ανάπτυξη της λιθογραφίας σε 1 % υδατικό διάλυμα ανθρακικού νατρίου.

Τέλος τα δείγματα τοποθετούνται σε φούρνο στους 160° C για δυο ώρες ώστε να γίνει η σταθεροποίηση του φωτοευαίσθητου υλικού. Το τελικό αποτέλεσμα των διεργασιών φαίνεται στο Σχ. 6.1

Κανάλια PC1015

Αρχικά δημιουργήθηκε μια στρώση photo PC (πάχους 64 μm) σε βάση FR4 σύμφωνα με τη διεργασία που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μια δεύτερη στρώση PC1015 (64 μm) πάνω στην οποία έγινε η διεργασία της φωτολιθογραφίας για την αποτύπωση των μικροκαναλιών όπως περιγράφηκε παραπάνω για τα κανάλια FR4. Χρησιμοποιήθηκε η ίδια μάσκα με προηγουμένως και τα κανάλια που προκύπτουν έχουν πλάτος 500 μm, ύψος 64 μm και μήκος 5 cm. Στο Σχ. 6.1 παρουσιάζεται το τελικό αποτέλεσμα, αν και η φωτογραφία δεν είναι ευκρινής στην περίπτωση του PC1015 μιας και υπάρχει το ίδιο υλικό στα τοιχώματα των καναλιών αλλά και στις ενδιάμεσες λωρίδες.



Σχήμα 6.1: a) Κανάλια FR4, πλάτους 500 μm και βάθους 64 μm. Το σκούρο υλικό είναι το ψημένο PC1015 (1025) ενώ οι ενδιάμεσες λωρίδες είναι τα κανάλια με επιφάνειες FR4. b) Κανάλια PC1015, πλάτους 500 μm και βάθους 64 μm. Οι επιφάνειες των καναλιών αλλά και οι ενδιάμεσες λωρίδες αποτελούνται από το ίδιο υλικό για αυτό και δεν είναι ευκρινής η εικόνα τους.

Υμένια PEG-Silane / PEG 800(UV)/ PVA

Στα κανάλια FR4 έγινε τροποποίηση με επικάλυψη 1 % PVA και με εμβάπτιση σε 0.5 % PEG-Silane για 18 ώρες σε υποστρώματα με προκατεργασία πλάσματος O₂ για 1 min (αντιδραστήρας RIE, 100 mTorr, 100 W). Επίσης πραγματοποιήθηκε επικάλυψη με PEG 800 και UV ακτινοβολία σε υπόστρωμα με προκατεργασία πλάσματος O₂ για 5 min (RIE, 10 mTorr, 400 W). Τα βήματα για τις διεργασίες αυτές είναι ίδια με αυτά που πραγματοποιήθηκαν σε ελεύθερες επιφάνειες στα προηγούμενα κεφάλαια.

Στα κανάλια PC1015 δημιουργήθηκαν υμένα PEG με PEG 800 και UV ακτινοβολία, ενώ είχε προηγηθεί κατεργασία πλάσματος O₂ για 5 min. Ξανά τα βήματα είναι ίδια με τα αντίστοιχα επιστρώματα σε απλές επιφάνειες PC1015. Ακολουθεί πίνακας με τις τροποποιήσεις αυτές σε επιφάνειες χωρίς κανάλια και οι αντίστοιχες γωνίες επαφής όπως μετρήθηκαν στα προηγούμενα πειράματα (Π. 6.1)

Πίνακας 6.1: Οι τροποποιήσεις που επιλέχθηκαν για τα μικροκανάλια FR4 και PC1015 και οι αντίστοιχες γωνίες επαφής που μετρήθηκαν στα Κεφ. 4 & 5

Υπόστρωμα	Τροποποίηση	Γωνία Επαφής
FR4	1 min O ₂ / PVA 1 % w/v Ψήσιμο στους T = 160 ° C	71 ± 2°
FR4	1 min O ₂ /PEG-Silane Εμβάπτιση 18 ώρες	30 ± 5° Σταθερά για 80 ημέρες
FR4	5 min O ₂ / PEG 800 1 ώρα UV ακτινοβολία	< 10°*
PC1015	5 min O ₂ / PEG 800 1 ώρα UV ακτινοβολία	~ 7° (θ < 20°, για 2 μήνες θ < 40°, για 4 μήνες)

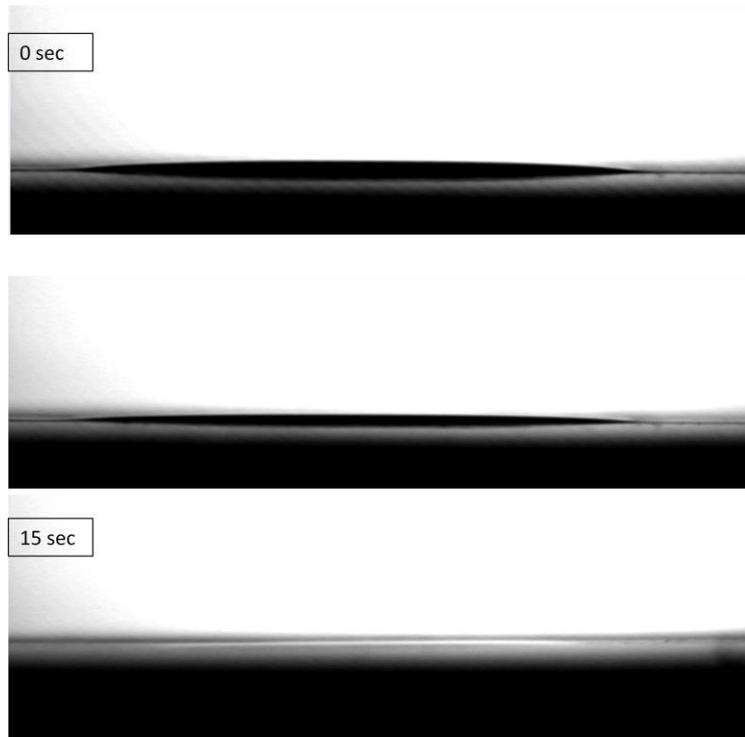
*Η μέτρηση της γωνίας επαφής σε αυτή την περίπτωση έγινε μαζί με την προετοιμασία των καναλιών και δεν αναφέρεται στα προηγούμενα κεφάλαια.

6.3 Αποτελέσματα

Αφού δημιουργήθηκαν τα διάφορα κανάλια και οι κατάλληλες υδροφιλοποιήσεις το επόμενο βήμα είναι η δοκιμή της ροής υδατικών διαλυμάτων σε αυτά. Όπως έχει αναλυθεί στην εισαγωγή, για τη ροή σε ένα κανάλι παίζει ρόλο η υδροφιλικότητα των τοιχωμάτων καθώς και η γεωμετρία και οι διαστάσεις τους και ανάλογα με τα μεγέθη αυτά συντελείται τριχοειδής άντληση ή αντίθετα εμποδίζεται η ροή.

Για να διαπιστωθεί αν στα κανάλια που δημιουργήθηκαν υπάρχει ενίσχυση της ροής ή αν πραγματοποιείται τριχοειδής άντληση έγινε απλή εναπόθεση απιονισμένου νερού με μια πιπέττα. Στα κανάλια FR4 και PC1015 με τραχύτητα πλάσματος O₂ για 5 λεπτά και υμένο PEG800, πραγματοποιείται τριχοειδής άντληση, και για κανάλι μήκους 4 cm χρειάζονται περίπου 13 sec (ταχύτητα ~ 0.3 cm/sec) για την πλήρωσή του και στις δυο περιπτώσεις. Στο Σχ. 6.2 παρουσιάζονται φωτογραφίες CCD κάμερας (η κάμερα της διάταξης του

γωνιόμετρου) για κανάλια PEG800/FR4, όταν σε αυτά εναποτίθεται σταγόνα νερού όγκου 5 μl . Αντίστοιχες είναι οι εικόνες και για κανάλια PEG800/PC1015.

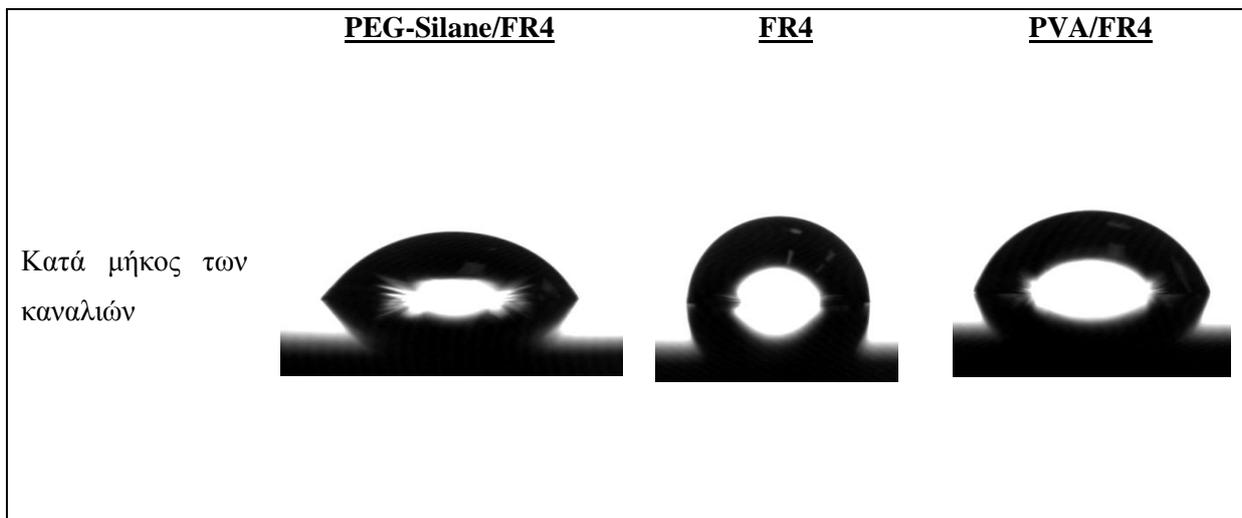


Σχήμα 6.2: Εικόνα από CCD κάμερα καναλιών PEG800/FR4, όταν σε αυτά εναποτίθεται σταγόνα 5 μl απιονισμένου νερού, σε χρόνο $t = 0 \text{ sec}$, σε μια ενδιάμεση κατάσταση και μετά από 15 sec. Μέσα σε 13 sec το νερό αντλείται σε όλο το μήκος του καναλιού που είναι 4 cm



Σχήμα 6.3: Φωτογραφίες σταγόνων νερού, 5 μl , σε κανάλια FR4, με επικάλυψη PEG-Silane (αριστερά), ακατέργαστα (στη μέση), και με επικάλυψη PVA(δεξιά)

Στα κανάλια FR4 τροποποιημένα με PVA και PEG-Silane παρουσιάστηκε βελτίωση της υδροφιλικότητας του καναλιού σε σχέση με τα κανάλια χωρίς κάποια διεργασία υδροφιλοποίησης χωρίς όμως να πραγματοποιείται αυθόρμητη τριχοειδής πλήρωση. Στην φωτογραφία του Σχ. 6.3 φαίνονται σταγόνες νερού 5 μl , στην κατάσταση ισορροπίας, πάνω σε κανάλια FR4, ακατέργαστα, με επικάλυψη PVA και με επικάλυψη PEG-Silane. Όπως είναι αναμενόμενο την καλύτερη υδροφιλικότητα παρουσιάζουν τα κανάλια επιστρωμένα με PEG-Silane, το οποίο αντιστοιχεί και στην πιο υδρόφιλη επιφάνεια. Παρατηρείται πως μεγαλύτερη εξάπλωση του νερού κατά μήκος των καναλιών υπάρχει στα κανάλια επιστρωμένα με PEG-Silane και η μικρότερη στα κανάλια χωρίς κάποια τροποποίηση.



Σχήμα 6.4: Σταγόνες νερού (5 μl) όπως αποτυπώνονται από την κάμερα CCD του γωνιόμετρου για κανάλια, με PEG-Silane, ακατέργαστα, και με PVA. Η εικόνα είναι κατά μήκος των καναλιών.

Τα παραπάνω διακρίνονται ακόμη καλύτερα στις εικόνες b,c,d, (Σχ. 6.4) όπου φαίνονται οι σταγόνες νερού (5 μl) στην κάμερα CCD του γωνιόμετρου, κατά μήκος των καναλιών. Οι φαινομενικές γωνίες επαφής πάνω στα κανάλια λόγω της μορφολογίας (κανάλια πλάτους 500 μm με ενδιάμεσες λωρίδες $\sim 250 \mu\text{m}$) δεν μπορούν να συγκριθούν με τις αντίστοιχες στις απλές επιφάνειες. Στην περίπτωση των καναλιών υπάρχει περιορισμός κατά πλάτος λόγω της υδροφοβικότητας των πλάγιων τοιχωμάτων και η οποιαδήποτε επιμήκυνση κατά μήκος των καναλιών συντελείται λόγω της υδρόφιλης κάτω επιφάνειας. Ένας πιθανός λόγος για την υδροφοβικότητα των πλάγιων τοιχωμάτων των FR4 καναλιών είναι η μη επαρκής ενεργοποίησή τους κατά την κατεργασία με πλάσμα οξυγόνου ή η τραχύτητα τους.

Στον Π. 6.1 παρουσιάζονται συνολικά οι τροποποιήσεις σε κανάλια FR4 και PC1015, η βελτίωση της υδροφιλικότητας ως προς τη ροή του νερού σε αυτά και οι γωνίες επαφής σε απλές επιφάνειες με τις αντίστοιχες τροποποιήσεις. Συνοψίζοντας, παρατηρήθηκε πως σε

κανάλια FR4 και PC1015 με τραχύτητα (5 min προκατεργασία με πλάσμα O₂) και τροποποίηση με PEG 800 και ακτινοβολία UV πραγματοποιείται τριχοειδής άντληση και αυθόρμητη πλήρωση. Οι αντίστοιχες επιφάνειες παρουσίασαν επίσης τις χαμηλότερες γωνίες επαφής.

Πίνακας 6.2: Συγκεντρωτικά οι τροποποιήσεις σε κανάλια FR4 και PC1015 και οι γωνίες επαφής στις απλές επιφάνειες όπως μετρήθηκαν στα κεφάλαια 4&5. Επίσης παρατίθεται το αποτέλεσμα από τα πειράματα ροής νερού στα κανάλια.

Υλικό υποστρώματος	τροποποίηση	Γωνία επαφής σε απλή επιφάνεια	Ροή νερού στο κανάλι
FR4	Καμία	100°	Η σταγόνα νερού δεν απλώνεται καθόλου
FR4	1 min O ₂ + PVA 1%, ψημένο στους 160°C για μια ώρα	71 ± 2°	Υπάρχει μια εξάπλωση του νερού κατά μήκος του καναλιού
FR4	1 min O ₂ + Εμβάπτιση σε PEG-Silane για 18 ώρες	30 ± 5°	Εξάπλωση του νερού κατά μήκος του καναλιού λίγο μεγαλύτερη από ότι σε κανάλι με PVA
FR4	5 min O ₂ + PEG800, 1 ώρα UV ακτινοβολία	< 10°	Αυθόρμητη ροή του νερού στο κανάλι
PC1015	Καμία	73°	Η σταγόνα του νερού δεν εξαπλώνεται
PC1015	5 min O ₂ + PEG800, 1 ώρα UV ακτινοβολία	~7°	Αυθόρμητη ροή του νερού στο κανάλι

Σε κανάλια FR4 χωρίς τραχύτητα η καλύτερη επιλογή είναι η υδροφιλοποίηση με PEG-Silane όπου, ναι μεν δεν συντελείται τριχοειδής πλήρωση, υπάρχει όμως αισθητή βελτίωση

της υδροφιλικότητας. Παρόλο όμως που δεν πραγματοποιείται τριχοειδής άντληση στην περίπτωση του υμενίου PEG-silane, η βελτίωση της υδροφιλικότητας όπως ειπώθηκε στην εισαγωγή είναι σημαντική. Οι επιφάνειες αυτές διευκολύνουν τη πλήρωση των καναλιών ώστε να μην δημιουργούνται φυσαλίδες, ζημιογόνες για τις μικροδιατάξεις. Επίσης αποδείχτηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο πως προσφέρουν αντίσταση στη μη επιλεκτική προσκόλληση πρωτεϊνών ή βιομορίων, που μπορεί να αλλοιώσει το βιολογικό δείγμα. Τέλος οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι κατάλληλες για εφαρμογή σε επιφάνειες με μικροδομές και κανάλια ή σε έτοιμες διατάξεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

ΚΑΙ

Στόχος της εργασίας ήταν η δημιουργία σταθερών στο χρόνο υδρόφιλων υμενίων με εφαρμογή τους σε επιφάνειες μικρορρευστονικών διατάξεων. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν επικαλύψεις σε πυρίτιο και πολυμερικά υποστρώματα με ουδέτερα υδρόφιλα πολυμερή, την PVA και την PEG. Η PVA συναντάται συχνά στη βιβλιογραφία για την επικάλυψη διατάξεων και μικροδιατάξεων για τη διενέργεια τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης και τον διαχωρισμό πρωτεϊνών, συνήθως κατασκευασμένων από πυρίτιο, γυαλί και PDMS. Εδώ δημιουργήθηκαν υμένια PVA με επικάλυψη υποστρωμάτων πυριτίου, FR4 και τρία είδη συνθετικών πολυιμιδίων, με φυσική προσρόφηση και στη συνέχεια θέρμανση ώστε να είναι αδιάλυτα στο νερό. Διαπιστώθηκε πως για να προκύψουν αδιάλυτα υμένια χρειάζεται ψήσιμο σε θερμοκρασίες $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ή και μεγαλύτερες. Το πάχος των υμενίων επιλέχθηκε να είναι της τάξης των $\sim 20\text{ nm}$ ώστε να είναι αρκετό για την ομοιόμορφη κάλυψη των επιφανειών αλλά να μην καλύπτονται νανοδομές στις μικροδιατάξεις στις οποίες μπορεί να εφαρμοστούν. Από τα πειράματα των υμενίων PVA σε πυρίτιο προέκυψε πως καλύτερη επιλογή για τη θερμοκρασία ψησίματος είναι η $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ και η γωνία επαφής τους είναι $\theta \sim 40^{\circ}$. Μελέτη της γήρανσής τους (δηλαδή της διατήρησης της υδροφιλίας στο χρόνο) έδειξε πως οι επιφάνειες αυτές διατηρούν σταθερές γωνίες επαφής για ένα χρόνο αποθηκευμένα στον αέρα ($\theta \sim 40^{\circ}$) και έχουν χαμηλές γωνίες επαφής ($\theta < 43^{\circ}$) αποθηκευμένα για 40 ημέρες σε νερό.

Από την άλλη, τα υμένια PVA στα πολυμερικά υποστρώματα δώσανε διαφορετικές γωνίες επαφής, μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες στο πυρίτιο. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε επικάλυψη PVA σε επιφάνειες πολυιμιδίων και FR4 εγχαραγμένες με πλάσμα O_2 , ώστε να είναι τραχείες. Σύμφωνα με το μοντέλο του Wenzel, μια υδρόφιλη επιφάνεια με τραχύτητα, όπως για παράδειγμα τα υποστρώματα εγχαραγμένα με πλάσμα, θα έχει μικρότερες γωνίες επαφής από την αντίστοιχη λεία. Τα υμένια PVA σε υποστρώματα Kapton LF και Kapton tape εγχαραγμένα για 10 και 15 λεπτά με πλάσμα O_2 , ναι μεν δεν έχουν την επιθυμητή αύξηση της υδροφιλικότητας που αναμένεται σε τραχείες επιφάνειες, παρόλα αυτά έχουν γωνίες επαφής $\theta \sim 40^{\circ}$, τιμές που είναι ικανοποιητικές σε σχέση με το αρχικό υλικό ($\theta_{\text{KAPTON}} \sim 70^{\circ}$). Μελέτη της γήρανσης αυτών των επιφανειών έδειξε πως οι γωνίες επαφής παραμένουν σε αυτά τα επίπεδα για περίπου 2 μήνες και στη συνέχεια παρατηρείται μια μικρή σταδιακή αύξηση. Παρατηρήθηκε επίσης πως τα υλικά Kapton εγχαραγμένα με

πλάσμα O_2 για 10 και 15 λεπτά, διατηρούν την υπερυδροφιλικότητά τους ($\theta < 10^\circ$) για περίπου 3 μήνες σε αντίθεση με άλλα πολυμερή που συνήθως επαναφέρουν την υδροφοβικότητα τους σε λίγες ώρες ή μέρες. Στα υποστρώματα FR4, η PVA επιφέρει μικρή βελτίωση της υδροφιλικότητας, $\theta \sim 71^\circ$, ($\theta_{FR4} \sim 100^\circ$), ενώ αυξάνει σημαντικά τις γωνίες επαφής των επιφανειών PC1015 ($\theta_{PVA/PC1015} \sim 100^\circ$, $\theta_{PC105} \sim 70^\circ$).

Σύμφωνα με τα προηγούμενα αποτελέσματα, συμπεραίνει κανείς πως η PVA βελτιώνει την υδροφιλικότητα για τα εγχαραγμένα Karton αλλά δεν βελτιώνει σημαντικά την υδροφιλικότητα για το FR4 και καθόλου για το PC1015. Επομένως, στη συνέχεια επιλέχθηκε για την επικάλυψη των επιφανειών ένα άλλο υδρόφιλο πολυμερές, η PEG. Σε αυτή την περίπτωση για την παρασκευή των υμενίων επιλέχθηκε μια χημική μέθοδος, η ομοιοπολική σύνδεση της PEG στο υπόστρωμα μέσω σιλανίων. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε υποστρώματα πυριτίου, FR4 και PC1015, τα οποία είχαν αρχικά κατεργαστεί με πλάσμα O_2 για ένα λεπτό, καθώς η ύπαρξη ενεργών ομάδων στην επιφάνεια των υλικών είναι ένα απαραίτητο βήμα για αυτή την τεχνική. Τα υμένια που προκύπτουν είναι υδρόφιλα, $\theta = 35^\circ$, για υποστρώματα πυριτίου και $\theta = 30^\circ$ για υποστρώματα FR4, και διατηρούν αυτές τις τιμές για τουλάχιστον 3 μήνες αποθηκευμένα στον αέρα. Στην περίπτωση των υμενίων PEG-Silane σε PC1015, οι γωνίες επαφής ήταν μεγαλύτερες, $\theta \sim 55^\circ$. Εναλλακτικά στα υποστρώματα PC1015 πραγματοποιήθηκαν επικαλύψεις με υμένια PEG μέσω έκθεσής τους σε UV ακτινοβολία για 1 ώρα. Τα υμένια αυτά είναι υπερυδρόφιλα ($\theta < 7^\circ$) στην περίπτωση υποστρωμάτων που έχουν κατεργαστεί με πλάσμα O_2 για 5 ή 10 λεπτά, και διατηρούν χαμηλές γωνίες επαφής ($\theta < 20^\circ$) για 2 μήνες, ενώ στη συνέχεια οι τιμές εξακολουθούν να είναι χαμηλές παρουσιάζοντας όμως σταδιακή αύξηση.

Μελετήθηκε επίσης η προσκόλληση πρωτεϊνών σε επιφάνειες με επικαλύψεις PEG για το πυρίτιο, το FR4 και το PC 1015. Επιβεβαιώθηκε πως σε όλες τις περιπτώσεις υπήρξε επιτυχής κάλυψη των επιφανειών με PEG και όπως είναι αναμενόμενο σε αυτή την περίπτωση οι πρωτεΐνες δεν προσκολλώνται σε αυτές.

Οι τροποποιήσεις με PEG-silane και PEG (UV) εφαρμόστηκαν σε μικροκανάλια FR4 και PC1015, και επιβεβαιώθηκε η βελτίωση που αυτές προσφέρουν στην πλήρωση μικροκαναλιών με νερό. Στα μεν κανάλια με PEG-silane υπάρχει εμφανής βελτίωση σε σύγκριση με κανάλια με PVA ή χωρίς κάποια τροποποίηση, ενώ σε αυτά με 5 λεπτά προκατεργασία πλάσματος O_2 και PEG (UV) παρατηρήθηκε αυθόρμητη τριχοειδής άντληση του νερού.

Συνοψίζοντας, διαπιστώθηκε πως το πολυμερές PEG είναι η βέλτιστη επιλογή για την υδροφιλοποίηση των υποστρωμάτων που μελετήθηκαν, καθώς προσφέρει υδρόφιλα και σταθερά στον χρόνο υμένια τα οποία επίσης ανθίστανται στην προσκόλληση βιομορίων.

Συγκεντρωτικά οι τροποποιήσεις με τα καλύτερα αποτελέσματα ως προς την υδροφιλικότητα παρουσιάζονται στον Π.7.1 μαζί με πληροφορίες για τη σταθερότητα τους στον χρόνο και τη δοκιμή τους σε μικροκανάλια για την πλήρωση τους με νερό.

Πίνακας 7.1: Συγκεντρωτικά τα καλύτερα αποτελέσματα ως προς την υδροφιλικότητα ανάλογα με το υπόστρωμα και την τροποποίηση, καθώς και οι καλύτερες δοκιμές σε μικροκανάλια (όχι σε όλες τις περιπτώσεις)

Υμένιο/υπόστρωμα	Γωνία επαφής	Γήρανση	Δοκιμή σε μικροκανάλια
Si/PVA	30-40°	Σταθερά για ~ 1 χρόνο	--
Si/PEG-silane	35°	Σταθερά για 80 ημέρες	--
KAPTON LF_10 minO ₂ /PVA	41°	Σταθερά για 2 μήνες	--
KAPTON LF_10 minO ₂	0°	Σταθερά για 3 μήνες	--
FR4_5minO ₂ /PEG(UV)	< 10°	--	Τριχοειδής άντληση
FR4_1minO ₂ /PEG-Silane	30°	Σταθερά για 80 ημέρες	Βελτίωση πλήρωσης
PC1015_5minO ₂ /PEG(UV)	< 10°	θ < 20° στους 2 μήνες θ < 40° στους 4 μήνες	Τριχοειδής άντληση

Προοπτικές: Επειδή αποδείχτηκε πως η παρασκευή υμενίων με ομοιοπολική σύνδεση της PEG-silane σε επιφάνειες μέσω σιλανίων είναι μια καλή επιλογή για σταθερά υδρόφιλα υμένια, πειράματα σε τραχείες επιφάνειες αναμένεται να δώσουν ακόμη μικρότερες γωνίες επαφής. Προτείνεται η διεξαγωγή σχετικών πειραμάτων για την επιβεβαίωση αυτού. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν εδώ αφορούσαν διαλύματα PEG-Silane σε τολουόλιο και θα μπορούσε κανείς να δοκιμάσει εναλλακτικά εμβάπτισεις σε αιθανόλη ή άλλο διάλυμα που θα είναι λιγότερο επιβλαβές σε πιο ευαίσθητα υλικά όπως το PMMA και το PDMS.

Παρόμοια τεχνική, σύνδεση σε σιλανοποιημένες επιφάνειες, συναντά κανείς στην βιβλιογραφία και για την PVA, οπότε θα είχε ενδιαφέρον στο μέλλον να διεξαχθούν σχετικά πειράματα, ώστε να υπάρχει μια πιο καθολική εφαρμογή της PVA για διάφορα υποστρώματα και πιθανόν μια χημική μέθοδος να επιφέρει και χαμηλότερες γωνίες επαφής.

Τέλος οι τροποποιήσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή της εργασίας δοκιμάστηκαν σε απλά μικροκανάλια, όμως θα είχε ενδιαφέρον να εφαρμοστούν και σε λειτουργικές μικρορευστονικές διατάξεις, π.χ. ενίσχυσης DNA, και να μελετηθεί η βελτίωση που επιφέρουν στην πλήρωσή τους με βιολογικά δείγματα ή νερό.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] J. Bico, U. Thiele and D. Quere, «Wetting of textured surfaces» *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 206, pp. 41-46, 2002.
- [2] E. Bormashenko, «Wetting transitions on biomimetic surfaces» *Phil.Trans. R. Soc. A* , pp. 368, 4695-4711, 2010.
- [3] B. Briscoe, P. Luchkam and S. Zhu, «The effects of hydrogen bonding upon the viscosity of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions» *Polymer* , 41, pp. 3851-3860, 2000.
- [4] N. A. Alcantar, E. S. Aydil and J. N. Israelachvili, «Polyethylene glycol-coated biocompatible surfaces» *J Biomed Mater Res*, 51, pp. 343-351, 2000.
- [5] C. Donzel, M. Geissler, A. Bernard, H. Wolf, B. Michel, J. Hiborn and E. Delamarche, «Hydrophilic poly(dimethylsioxane) stamps for microcontact printing» *Adv. Mater.*, 13, pp. 1164-1167, 2001.
- [6] S. Demming, C. Lesche, H. Schmolke, C.-P. Klages and S. Buttgenbach, «Characterization of long-term stability of hydrophilized PEG-grafted PDMS within different media for biotechnological and pharmaceutical applications» *Phys. Status Solidi A*, 208, pp. 1301-1307, 2011.
- [7] J. Drelich, E. Chibowski, D. D. Meng and K. Terpilowski, «Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and material» *Soft Matter*, pp. 7, 9804, 2011.
- [8] [Ηλεκτρονικό]. Available: www.nanophos.com.
- [9] [Ηλεκτρονικό]. Available: www.mfnano.com.
- [10] Zhang, Jilin; Severston, Steven J, «Fabrication and use of artificial superhydrophilic surfaces» *Journal of Adhesion Science and Technology*, pp. 1-18, 2012.
- [11] A. Kubacka, M. S. Diez, D. Rojo, R. Bargiela, S. Ciordia, I. Zapico, J. P. Albar, C. Barbas, V. Martins dos Santos, M. Fernandez Garcia and M. Ferrer, «Understanding the antimicrobial mechanism of TiO₂-based nanocomposite films in a pathogenic bacterium» *Scientific Reports*, p. 04134, 2014.
- [12] V. Zorba, X. Chen and S. S. Mao, «Superhydrophilic TiO₂ surface without photocatalytic activation» *J. Appl. Phys*, 96, p. 093702, 2010.

- [13] P. Chevalier, S. Turgeon, C. Sarra-Burnet, R. Turcotte and G. Laroche, «Characterization of Multilayer Anti-Fog Coatings» *ACS Appl.Mater. Interfaces*, 3, pp. 750-758, 2011 .
- [14] R. D. Mundo, R. D'Agostino and F. Palumbo, «Long-Lasting Antifog Plasma Modification of Transparent Plastics» *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, pp. 17059-17066, 2014.
- [15] V. K. Vendra, L. Wu and S. Krishnan, «Polymer Thin Films for Biomedical Applications» σε *Nanostructured Thin Films and Surfaces*, Weinheim, WILEY-VCH, 2010 .
- [16] M. Geetha, A. Singh, R. Asokamani and A. Gogia, «Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review» *Progress in Materials Science* , 54, pp. 397-425, 2009.
- [17] G. M. Whitesides, «The origins and the future of microfluidics» *NATURE*, 442, pp. 368-373, 2006.
- [18] O. Skurtys and J. M. Aguilera, «Applications of Microfluidic Devices in Food Engineering» *Food Biophysics*, 3, pp. 1-15, 2008.
- [19] S. Pennathur, C. D. Meihart and H. T. Soh, «How to exploit the features of microfluidics technology» *Lab on a chip* , 8, pp. 20-22, 2008.
- [20] G. S. Fiorini and D. T. Chiu, «Disposable microfluidic devices: fabrication, function, and application» *BioTechniques*, 38, pp. 429-446, 2005.
- [21] H.-J. Butt, K. Graf and M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2003.
- [22] R. C. Lo, «Application of Microfluidics in Bioprocesses» *J. Bioprocess Biotechniq*, 2, αρ. 5, pp. 1-2, 2012.
- [23] D. C. Duffy, J. McDonald, J. A. Schueller and G. M. Whitesides, «Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane)» *Anal.Chem.*, 70, pp. 4974-4984, 1998.
- [24] H. Becker and L. E. Locascio, «Polymer microfluidics devices» *Talanta*, 56, pp. 267-287, 2002.

- [25] E. K. Sackmann, A. L. Fulton and D. J. Beebe, «The present and the future role of microfluidics in biomedical research» *Nature*, 507, pp. 181-188, 2014.
- [26] W.-I. Wu, K. N. Sank, J. L. Brash and P. R. Selvaganapathy, «Polyurethane- based microfluidic devices for blood contacting applications» *Lab Chip*, 12, pp. 960-970, 2012.
- [27] P. Patel, C. K. Choi and D. D. Meng, «Superhydrophilic surfaces for Antifogging and Antifouling Microfluidic Devices» *JALA*, 15, pp. 114-119, 2010.
- [28] R. Bartali, L. Lorenzelli, M. Scarpa, E. Morganti, C. Collini, V. Michelli, G. Gottardi, A. Gambetti, G. Gambetti, G. Coser, R. Pandiyan, I. Luciu and N. Laidani, «Super-Hydrophilic PDMS and PET Surfaces for Microfluidic Devices» *Advances in Science Technology*, 81, pp. 96-100, 2012.
- [29] M. Jang, C. K. Park and N. Y. Lee, «Modification of polycarbonate with hydrophilic/hydrophobic coatings for the fabrication of microdevices» *Sensors and Actuators B*, 193, pp. 599-607, 2014.
- [30] D. Juncker, H. Schmid, U. Drechsler, H. Wolf, M. Wolf, B. Michel, N. de Rooji and E. Delamarche, «Autonomous Microfluidic Capillary System» *Anal. Chem.*, 74, pp. 6139-6144, 2002.
- [31] Ueda, Eric; Levkin, Pavel A., «Emerging Applications of Superhydrophilic-Superhydrophobic Micropatterns» *Adv. Matter*, 25, pp. 1234-1247, 2013.
- [32] F. L. Geyer, E. Ueda, U. Liebel, N. Grau and P. A. Levkin, «Superhydrophobic-Superhydrophilic Micropatterning:Towards Genome-on-a-Chip Cell Microarrays» *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, pp. 8424-8427, 2011.
- [33] E. Gogolides, K. Ellinas and T. Angeliki, «Hierarchical micro and nano structured, hydrophilic, superhydrophobic and superoleophobic surfaces incorporated in microfluidics, microarrays and lab on chip microsystem» *Microelectronic Engineering*, 132, pp. 135-155, 2015 .
- [34] K. Tsougeni, D. Papageorgiou, A. Tserepi and E. Gogolides, «"Smart" polymeric microfluidics fabricated by plasma processing: controlled wetting, capillary filling and hydrophobic valving» *Lab on a Chip*, 10, pp. 462-469, 2010.
- [35] K. Tsougeni, P. S. Petrou, A. Tserepi, S. E. Kakabakos and E. Gogolides, «Nano-

- texturing of poly(methyl methacrylate) polymer using plasma process and applications in wetting control and protein adsorption» *Microelectronic Engineering*, 86, pp. 1424-1427, 2009.
- [36] M.-E. Vlachopoulou, P. Petrou, S. Kakabakos, A. Tserepi, K. Beltsios and E. Gogolides, «Effect of nanostructuring of PDMS on wetting properties, hydrophobic recovery and protein adsorption» *Microelectronic Engineering*, 86, pp. 1321-1324, 2009.
- [37] V. Jokinen, P. Suvanto and S. Fransilla, «Oxygen and nitrogen plasma hydrophilization and hydrophobic recovery of polymers» *Biomicrofluidics*, 6, pp. 016501-1 -10, 2012.
- [38] M. Kitsara and J. Ducree, «Integration of functional materials and surface modification for polymeric microfluidic systems» *J. Micromech. Microeng.*, 23, pp. 033001 1-19, 2013.
- [39] D. Wu, Y. Luo, X. Zhou, Z. Dai and B. Lin, «Multilayer poly(vinyl alcohol)-adsorbed coating on poly(dimethylsiloxane) microfluidic chips for biopolymer separation» *Electrophoresis*, 26, pp. 211-218, 2005.
- [40] N. Maheshwari, A. Kottantharayil, M. Kumar and S. Mukherj, «Long term hydrophilic coating on poly(dimethylsiloxane) substrates for microfluidic applications» *Applied Surface Science*, 257, pp. 451-457, 2010.
- [41] S. Hemmila, J. V. Cauich-Rodriguez, J. Kreutzer and P. Kallio, «Rapid, simple, and cost-effective treatments to achieve long-term hydrophilic PDMS surfaces» *Applied Surface Science*, 258, pp. 9864-9875, 2012.
- [42] Abdallah, B.G.;Ros, A., «Surface coatings for microfluidic-based biomedical devices» σε *Microfluidic devices for Biomedical Applications*, Arizona, USA , 2013, pp. 63-99.
- [43] Y. L. Khung, M. A. Cole, S. J. P. McInnes and N. H. Voelcker, «Control over wettability via surface modification of porous gradients» *BioMEMS and Nanotechnology III*, 6799, pp. 679909 1-12, 2007.
- [44] X. Zeng, G. Xu, Y. Gao and Y. An, «Surface Wettability of (3-Aminopropyl)triethoxysilane Self-Assembled Monolayers» *J. Phys. Chem. B*, 115, pp. 450-454, 2011.
- [45] M.-E. Vlachopoulou, A. Tserepi, P. Pavli, P. Argitis and M. Sanopoulou, «A low

- temperature surface modification assisted method for bonding plastic substrates» *J. Micromech. Microeng.*, 19, pp. 015007 1-6, 2009.
- [46] M. Hitzbleck and E. Delamarche, «Advanced Capillary Soft Valves for Flow Control in Self-Driven Microfluidics» *Micromachines*, 4, pp. 1-8, 2013.
- [47] M. Zimmermann, P. Hunziker and E. Delamarche, «Valves for autonomous capillary systems» *Microfluid. Nanofluid.*, 5, pp. 395-402, 2008.
- [48] H. E. Jeong, P. Kim, M. K. Kwak, C. H. Seo and K. Y. Suh, «Capillary kinetics of water in homogeneous, hydrophilic polymeric micro-to nanochannels» *Microfluidic kinetics*, 3, pp. 778-782, 2007.
- [49] J. Zhu, A. V. Ellis and N. H. Voelcker, «Recent developments in PDMS surface modification for microfluidic devices» *Electrophoresis*, 31, pp. 2-16, 2010.
- [50] H. Makamba, Y.-Y. Hsieh, W.-C. Sung and S.-H. Chen, «Stable Permanently Hydrophilic Protein-Resistant Thin-Film Coatings on Poly(dimethylsiloxane) Substrates by Electrostatic Self-Assembly and Chemical Cross-Linking» *Anal. Chem.*, 77, pp. 3971-3978, 2005.
- [51] F. Marten, «Vinyl Alcohol Polymers» σε *Encyclopedia Of Polymer Science and Technology*, New Jersey, John Wiley and Sons , 2002, pp. 399-437.
- [52] M. L. Hallensleben, «Polyvinyl Compounds, Others» σε *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, NJ, John Wileys and Sons, 2002, pp. 605-609.
- [53] S. K. Mallapragada, N. A. Peppas and P. Colombo, «Crystal dissolution - controlled release systems. II. Metronidazole release from semicrystalline poly(vinyl alcohol) systems» *J. Biomed Mater Res.* , 36, pp. 125-30, 1997.
- [54] H. Traubel, *New Materials Permeable to Water Vapor*, Berlin: Springer, 1999.
- [55] M. I. Baker, S. P. Walsh, Z. Schwartz and B. D. Boyan, «A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications» *J Biomed Mater Res Part B* , pp. 000-000, 2012.
- [56] Dai, W.S.;Barbari, T.A.;; «Gel-impregnated pore membranes with mesh-size asymmetry for biohybrid artificial organs» *Biomaterials* , 21, pp. 1363-1371, 2000.
- [57] C. A. Lucy, A. M. MacDonald and M. D. Gulcev, «Non-covalent capillary coatings for protein separations in capillary electrophoresis» *Journal of Chromatography A*, 1184,

pp. 81-105, 2008.

- [58] V. K. Baderia, V. Gowri, S. K. Sanghi, A. Shukla, D. K. Singh and S. B. Sanghi, «Stable Physically Adsorbed Coating of Poly-Vinyl Alcohol for the Separation of Basic Proteins» *Journal of Analytical Chemistry*, 67, pp. 278-283, 2012.
- [59] M. Gilges, M. H. Kleemiss and G. Schomburg, «Capillary Zone Electrophoresis Separations of Basic and Acidic Proteins Using Poly(vinyl alcohol) Coatings in Fused Silica Capillaries» *Anal. Chem.*, 66, pp. 2038-2046, 1994.
- [60] M. Kozlov, M. Quarmyne, W. Chen and T. J. McCarthy, «Adsorption of Poly (vinyl alcohol) onto Hydrophobic Substrates. A General Approach for Hydrophilizing and Chemically Activating Surfaces» *Macromolecules*, 36, pp. 6054-6059, 2003.
- [61] D. A. Barret, M. S. Hartshorne, M. A. Hussain, P. N. Shaw and M. C. Davies, «Resistance to Nonspecific Protein Adsorption by Poly(vinyl alcohol) Thin Films Adsorbed to a Poly(styrene) Support Matrix Studied Using Surface Plasmon Resonance» *Anal. Chem.*, 73, pp. 5232-5239, 2001.
- [62] T. Serizawa, S. Kamimura, N. Kawanishi and M. Akashi, «Layer-by-Layer Assembly of Poly (vinyl alcohol) and Hydrophobic Polymers Based on Their Physical Adsorption on Surfaces» *Langmuir*, 18, pp. 8381-8385, 2002.
- [63] M. Ludwig and D. Belder, «Coated microfluidics devices for improved chiral separations in microchip electrophoresis» *Electrophoresis*, 24, pp. 2481-2486, 2003.
- [64] D. Belder, A. Deege, F. Kohler and M. Ludwig, «Poly (vinyl alcohol)-coated microfluidic devices for high-performance microchip electrophoresis» *Electrophoresis*, 23, pp. 3567-3573, 2002.
- [65] A. Amanda and S. K. Mallapragada, «Comparison of Protein Fouling on Heat-Treated Poly(vinyl alcohol), Poly (ether sulfone) and Regenerated Cellulose Membranes Using Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy» *Biotechnol. Prog.*, 17, pp. 917-923, 2001 .
- [66] C.-H. Zhang, F.-l. Yang, W.-J. Wang and B. Chen, «Preparation and characterization of hydrophilic modification of polypropylene non-woven fabric by dip-coating PVA (polyvinyl alcohol)» *Separation and Purification Technology*, 61, pp. 276-286, 2008.
- [67] W. Dai and T. Barbari, «Gel-impregnated pore membranes with mesh-size asymmetry

- for biohybrid artificial organs» *Biomaterials* , 21, pp. 1363-1371, 2000.
- [68] A. Ahmad, N. Yusuf and B. Ooi, «Preparation and modification of poly (vinyl) alcohol membrane: Effect of crosslinking time towards its morphology» *Desalination* , 287, pp. 35-40, 2012.
- [69] D. Belder, A. Deege, H. Husmann, F. Kohler and M. Ludwig, «Cross-linked poly(vinyl alcohol) as permanent hydrophilic column coating for capillary electrophoresis» *Electrophoresis*, 22, pp. 3813-3818, 2001.
- [70] T. M. Miranda, A. R. Goncalves and P. M. Amorim, «Ultraviolet-induced crosslinking of poly(vinyl alcohol) evaluated by principal component analysis of FTIR spectra» *Polym Int* , 50, pp. 1068-1072, 2001.
- [71] L.-X. Zhang, B. Yu, H.-L. Cong, L. Xue and P. Liu, «Self-assembly Capillary Coatings of Diazo resin and PVA for CE Analysis of Proteins» *Integrated Ferroelectrics*, 145, pp. 94-98, 2013.
- [72] P. Pavli, P. S. Petrou, A. M. Douvas, D. Dimotikali, S. E. Kakabakos and P. Argitis, «Protein-Resistant cross-linked poly(vinyl alcohol) micropatterns via photolithography using removable polyoxometalate photocatalyst» *Appl. Mater. Interfaces*, 20, pp. 17463-73, 2014.
- [73] L. B. Carneiro, J. Ferreira, M. J. Santos and J. P. Monteiro, «A new approach to immobilize poly(vinyl alcohol) on poly(dimethylsiloxane) resulting in low protein adsorption» *Applied Surface Science* , 257, pp. 10514-10519, 2011.
- [74] L. Xu, X.-Y. Dong and Y. Sun, «Novel poly(vinyl alcohol)-based column coating for capillary electrophoresis of proteins,» *Biochemical Engineering Journal*, 53, pp. 137-142, 2010.
- [75] «http://chemindustry.ru/Polyethylene_Glycol.php,» 2000-2010. [Ηλεκτρονικό]. [Πρόσβαση 2015].
- [76] M. J. Harris, Poly(ethylene glycol) Chemistry Biotechnical and Biomedical Applications, New York: Springer Science+ Business Media, 1992.
- [77] Harris, Milton J.; Chess, Robert B., «Effect of pegylation on pharmaceuticals» *Nature*, 2, pp. 214-221, 2003.
- [78] P. Caliceti and F. M. Veronese, «Pharmokinetic and biodistribution properties of

- poly(ethylene glycol)-protein conjugates» *Advanced Drug Delivery Reviews*, 55, pp. 1261-1277, 2003.
- [79] G. Pasut and F. M. Veronesse, «PEG conjugates in clinical development or use as anticancer agents: An overview» *Advanced Drug Delivery Reviews*, 61, pp. 1177-1188, 2009.
- [80] J. Senior, C. Delgado, D. Fisher, C. Tilcock and G. Gregoriadis, «Influence of surface hydrophilicity of liposomes on their interaction with plasma protein and clearance from the circulation: studies with poly(ethylene glycol)-coated vesicles» *Biochimica et Biophysica Acta*, 1062, pp. 77-82, 1991.
- [81] V. P. Torchilin, V. G. Omelyaneko, M. I. Papisov, A. A. Bogdanov, V. S. Trubetskoy, J. N. Herron and C. A. Gentry, «Poly(ethylene glycol) on the liposome surface: on the mechanism of polymer-coated liposome longevity» *Biochimica et Biophysica Acta*, 1195, pp. 11-20, 1994.
- [82] Z. Samuel, «Chemistry of polyethylene glycol conjugates with biologically active molecules» *Advanced Drug Delivery Reviews*, 16, pp. 157-182, 1995.
- [83] J. Piehler, A. Brecht, R. Valiokas, B. Liedberg and G. Gauglitz, «A high-density poly(ethylene glycol) polymer brush for immobilization on glass-type surfaces» *Biosensors & Bioelectronics*, 15, pp. 473-481, 2000.
- [84] X.-Y. Zhu, Y. Yun, D. Staarup, R. Major, S. Danileson, V. Boiadjiev, W. Gladfelter, B. C. Bunker and A. Guo, «Grafting of High-Density Poly(ethylene Glycol) Monolayers on Si(111)» *Langmuir*, 17, pp. 7798-7803, 2001.
- [85] P. Kim, K. D. H. K. B, S. K. Choi, S. H. Lee, A. Khademhosseini, R. Langer and K. Y. Suh, «Fabrication of nanostructures of polyethylene glycol for applications to protein adsorption and cell adhesion» *Nanotechnology*, 16, pp. 2420-2426, 2005.
- [86] J. Blummel, N. Perschmann, D. Aydin, Drinjakovich, Jovana, T. Surrey, M. Lopez-Garcia, H. Kessler and J. P. Spatz, «Protein repellent properties of covalently attached PEG coatings on nanostructured SiO₂-based interfaces» *Biomaterials*, 28, pp. 4739-4747, 2007.
- [87] N. Li and C.-M. Ho, «Patterning Functional Proteins with High Selectivity for

- Biosensor Applications» *JALA*, 13, pp. 237-242, 2008.
- [88] R. C. S., «Applications of physical adsorbed polymer coatings in capillary electrophoresis» *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 30, pp. 729-759, 2007.
- [89] T. T. Razunguzwa, M. Warriar and T. A. T., «ESI-MS compatible permanent coating of glass surfaces using poly» (ethylene glycol)-terminated alkoxy silanes for capillary zone electrophoretic protein separations, 78, pp. 4326-4333, 2006.
- [90] M. Schulze and D. Belder, «Poly(ethylene glycol)-coated microfluidic devices for chip electrophoresis» *Electrophoresis*, 33, pp. 370-378, 2012.
- [91] A. Khademhosseini, J. Yeh, S. Jon, G. Eng, K. Y. Suh, J. A. Burdick and R. Langer, «Molded polyethylene glycol microstructures for capturing cells within microfluidic channels» *Lab Chip*, 4, pp. 425-430, 2004.
- [92] G. Sui, J. Wang, C.-C. Lee, W. Lu, S. P. Lee, J. V. Leyton, A. M. Wu and H.-R. Tseng, «Solution-Phase surface modification in intact poly(dimethylsiloxane) microfluidic channels» *Anal. Chem.*, 78, pp. 5543-5551, 2006.
- [93] J.-H. Han and J.-Y. Yoon, «Reusable, polyethylene glycol-structured microfluidic channel for particle immunoassays» *Journal of Biological Engineering*, pp. 3-6, 2009.
- [94] A. Revzin, R. G. Tompkins and T. Mehmet, «Surface engineering with poly(ethylene glycol) photolithography to create high-density cell arrays on glass» *Langmuir*, 19, pp. 9855-9862, 2003.
- [95] D. H. Kang, H. N. Kim, K. Pilnam and K.-Y. Suh, «Poly(ethylene glycol) (PEG) microwells in microfluidics: fabrication methods and applications» *BioChip J.*, 8, pp. 241-253, 2014.
- [96] N. Iki and E. S. Yeung, «Non-bonded poly(ethylene oxide) polymer-coated column for protein separation by capillary electrophoresis» *Journal of Chromatography*, 731, pp. 273-282, 1996.

- [97] E. Brinkman, A. Poot, L. van der Does and A. Bantjes, «Platelet deposition studies on copolyether urethanes modified with poly(ethylene oxide)» *Biomaterials*, 11, pp. 200-205, 1990.
- [98] L. Brandhoff, S. van den Driesche, F. Lucklum and M. J. Vellekoop, «Creation of hydrophilic microfluidic devices for biomedical application through stereolithography» *Bio-MEMS and Medical Microdevices II*, 9518, pp. 95180D-1 - 6, 2015.
- [99] S. Lan, M. Veiseh and M. Zhang, «Surface modification of silicon and gold-patterned silicon surfaces for improved biocompatibility and cell patterning selectivity» *Biosensors and Bioelectronics*, 20, pp. 1697-1708, 2005.
- [100] A. Papra, A. Bernard, D. Juncker, N. B. Larsen, B. Michel and E. Delamarche, «Microfluidic networks made of poly(dimethylsiloxane), Si, and Au coated with polyethylene glycol for patterning proteins onto surfaces» *Langmuir*, 17, pp. 4090-4095, 2001.
- [101] K. S. Siow, S. Kumar and H. J. Griesser, «Low Pressure Plasma Methods for Generating Non-reactive Hydrophilic and Hydrogen- Like Bio-Interface Coatings - A Review» *Plasma Process. Polym.*, 12, ap. 1, pp. 8-24, 2015.
- [102] M. Zimmermann, P. Hunziker and E. Delamarche, «Valves for autonomous capillary systems» *Microfluid Nanofluid*, 5, pp. 395-402, 2008.
- [103] V. Maquet, D. Martin, B. Malgrange, R. Franzen and J. Schoenen, «Peripheral nerve regeneration using bioresorbable macroporous polylactide scaffolds» *J. Biomed Mater Res.*, 52, pp. 639-651, 2000.
- [104] N. Vourdas, A. Tserepi, A. Boudouvis and E. Gogolides, «Plasma processing for polymeric microfluidics fabrication and surface modification. Effect of superhydrophobic walls on electroosmotic flow» *Microelectronic Engineering*, 85, pp. 1124-1127, 2008.
- [105] M. E. Vlachopoulou, P. Petrou, S. Kakabakos, A. Tserepi and E. Gogolides, «High-

- aspect-ratio plasma- induced nanotextured poly(dimethylsiloxane) surfaces with enhanced protein adsorption capacity» *J. Vac. Sci. Technol. B*, 26, pp. 2543-2548, 2008.
- [106] M. J. Perez-Roldan, D. Debarnot and F. Poncin-Epaillard, «Processing of plasma-modified and polymer grafted hydrophilic PET surfaces, study of their aging and bioadhesive properties» *The Royal Society of Chemistry*, pp. 1-7, 2013.
- [107] K. Tsougeni, P. S. Petrou, D. P. Papageorgiou, S. E. Kakabakos, A. Tserepi and E. Gogolides, «Controlled protein adsorption on microfluidic channels with engineered roughness and wettability» *Sensors and Actuators B*, 161, pp. 216-222, 2012.
- [108] K. S. Siow, L. Bricher, S. Kumar and H. J. Griesser, «Plasma Methods for the Generation of Chemically Reactive Surfaces for Biomolecule Immobilization and Cell Colonization - A Review» *Plasma Process. Polym.*, 3, pp. 392-418, 2006.
- [109] S. Roy, C. Y. Yue, Y. C. Lam, Z. Y. Wang and H. Hu, «Surface analysis, hydrophilic enhancement, ageing behaviour and flow in plasma modified cyclic olefin copolymer (COC)-based microfluidic devices» *Sensors and Actuators B*, 150, pp. 537-549, 2010.
- [110] A. Ghosh, R. Ganguly, T. M. Schutzius and C. M. Megaridis, «Wettability patterning for high-rate, pumpless fluid transport on open, non-planar microfluidic platforms» *Lab Chip*, 14, pp. 1538-1550, 2014.
- [111] H.-B. Liu, H.-Q. Gong, N. Ramalingam, Y. Jiang, C.-C. Dai and K. M. Hui, «Micro and air bubble formation and its control during polymerase chain reaction (PCR) in polydimethylsiloxane (PDMS) microreactors» *J. Micromech. Microeng.*, 17, pp. 2055-2064, 2007.
- [112] T. Nakayama, H. M. Hiep, S. Furui, Y. Yonezawa, M. Saito, Y. Takamura and E. Tamiya, «An optimal design method for preventing air bubbles in high-temperature microfluidic devices» *Anal. Bioanal. Chem.*, 396, pp. 457-464, 2010.
- [113] Zhang, Chunsun; Xing, Da, «Survey and Summary Miniaturized PCR chips for nucleic acid amplification and analysis: latest advances and future trends» *Nucleic Acids Research*, 35, pp. 4223-4237, 2007.

- [114] J. Xu, X. Lv, Y. Wei, L. Zhang, R. Li, Y. Deng and X. Xu, «Air bubble resistant and disposable microPCR chip with a portable and programmable device for forensic test» *Sensor and Actuators B*, 212, pp. 472-480, 2015 .
- [115] N. S. K. Gunda, M. Singh, L. Norman, K. Kaur and S. K. Mitra, «Optimization and characterization of biomolecule immobilization on silicon substrate using (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) and glutaraldehyde linker» *Applied Surface Science*, 305, pp. 552-530, 2014.
- [116] D. Bodas and C. Khan-Malek, «Hydrophilization and hydrophobic recovery of PDMS by oxygen plasma and chemical treatment- An SEM investigation».
- [117] M. R. Sherman, D. L. Williams, M. G. Saifer, J. A. French, L. W. Kwak and J. J. Oppenheim, «Conjugation of High-Molecular Weight Poly(Ethylene Glycol)to Cytokines: Granulocyte-Macrophage Colony-Stimulating Factors as Model Substrates» *ACS Symposium Series* , Washington DC, American Chemical Society , 1997, pp. 155-169.