

소수성 패턴을 이용한 미세유로에서의 유체 조작

이상호, 김용권
 서울대학교 전기 컴퓨터 공학부

Fluidic Manipulating in Microchannels Using Hydrophobic Patterns

Sang-Ho Lee, Yong-Kweon Kim
 School of Electrical Engineering, Seoul National University

Abstract - This study reports the fluidic handling method using hydrophobic patterns inside PDMS microchannels. In order to obtain hydrophobic patterns, we pattern fluorocarbon(FC) film surfaces by lift-off process. FC films are deposited by spin coating method and plasma polymerization method. Hydrophobic surfaces are used as the barriers to control fluid flow. Injected liquid is spontaneously filled up inside PDMS-microchannels by the capillary action. Liquid flow stops when it meets hydrophobic regions which can be the barrier against fluid flow. Then, again, when liquid is pressurized externally, liquid can move toward another hydrophilic region by external air pressure. Contact angle analyses are performed on fluorocarbon films to estimate the wettability of film surfaces.

작된 유체시스템을 이용하여 소수성 패턴을 이용한 미세 유로 안에서 불연속적인 유체 조작 기술에 관하여 보고한다.

2. 본 론

2.1 실험 방법 및 재료

2.1.1 소수성 표면 제조와 패터닝

Silicon, SiO₂ Glass 기판들은 piranha 용액 (4 vol% H₂SO₄/1vol% H₂O₂)에서 10분간 세정한 후 초순수에서 세척하였다. 세정된 기판 위에 4000rpm에서 AZ 4330 감광제를 회전 도포한 후 soft-baking을 거친 후 사진식각 공정이 수행되었다.

패터닝된 기판들 위에 불화유기박막(FC film)을 코팅하기 위하여, 회전도포 방법과 플라즈마 성층 공정을 사용하였다. 불화유기박막을 회전도포하기 위하여 3M사의 FC722와 FC40을 1:1 비율로 혼합하여 사용하였다. 회전도포된 불화유기박막은 120°C의 대류 건조식 오븐에서 30분간 hard baking하였다. 불화유기박막을 플라즈마 성층하기 위하여 Plasma-Therm사의 ICP RIE reactor를 사용하여 C₄F₈ 플라즈마 내에서 성층 공정을 수행하였다.

불화유기박막으로 코팅된 기판들은 아세톤 또는 piranha용액에서 Lift-off 공정을 이용하여 감광제 패턴을 제거하였다.

2.1.1 PDMS 몰딩법(PDMS replica molding)한 미세 유체시스템의 제작.

PDMS는 μm크기의 마이크로몰딩시 전사능력이 뛰어나며, 생적합성을 가지고 있으며, 비교적 저렴한 비용으로 유체소자를 제작할 수 있다. 또한 자외선 영역(~350nm)까지 광학적으로 투명하며, 소수성을 가지고 있다. 이러한 성질은 유체 흐름이나 biochip의 형광 분석에 유리하다 [8-11].

미세유로를 제작하기 위하여, PDMS 몰딩의 원형을 플라즈마 비등방성 실리콘 식각공정을 이용하여 제작하였다. 제작된 silicon 원형은 경화된 PDMS를 쉽게 탈착시키기 위하여, 플라즈마 성층법에 의하여 불화유기 박막을 코팅하였다.

다우 코닝사의 PDMS 고분자(Sylgard 184)와 경화를 10:1의 비율로 혼합한 후, 진공 오븐에서 혼합된 PDMS의 내의 기포를 제거하였다. 기포를 제거한 후 PDMS를 실리콘 원형에 붓고 70°C에서 대류식 오븐에서 4시간 동안 경화 시켰다. 경화된 PDMS를 탈착한 후, 선택적으로 패터닝된 소수성표면이 형성된 기판과 조립하여 유체시스템을 제작하였다.

Fig. 1은 PDMS 몰딩법을 이용한 유체시스템의 제작 공정도를 나타낸다. Fig. 2는 불화유기박막 소수성 패턴이 형성된 친수성의 SiO₂ 기판과 미세유로가 형성된 PDMS를 bonding하여 구성한 유체시스템을 나타낸다.

1. 서 론

최근 의료 환경 분야에서 사용될 수 있는 lab-on-a-chip 개념의 생화학 분석기기의 소형화에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1]. 생화학 분석기기의 소형화에 있어, 단위 유체소자들의 소형화는 매우 중요한 기술이며 유체를 극소량으로 정확히 조작하거나 혼합하는 기술은 정확한 분석과 진단 기술의 핵심이라고 할 수 있다 [2,3].

미세 유체 조작 방법은 전통적으로 마이크로 펌프나 밸브를 이용한 연속적인 조작 방법 (continuous flow control)과 마이크로펌프나 밸브와 같은 소자를 사용하지 않는 불연속적인 조작 방법 (discrete flow control)으로 나눌 수 있다. 연속적인 유체소자는 유체의 잔류 시간의 한계 (limitation of retention time), 유체 체적의 손실 (dead volume), 기포의 고착(bubble sticking)등의 문제가 있으며, 이러한 문제들은 유체 소자의 성능을 감소시키는 요소 작용한다. 최근 이러한 단점을 보완하기 위하여 마이크로펌프와 밸브를 사용하지 않고, 단순히 외공압(external pressure)과 소수성 표면을 이용한 불연속적인 유체 조작 방법이 연구되고 있다. 이러한 유체 조작 방법은 표면처리와 플라스틱 마이크로 머시닝법으로 제작된 간단한 유체시스템에 구현되고 있다. 불연속적인 유체 조작 방법에서는 유체의 흐름을 정지시킬 수 있는 barrier로 이용되는 선택적인 소수성 표면의 형성이 중요한 문제이다 [4,5].

불화유기고분자(fluorocarbon polymer)는 소수성을 띠고 있으며, 매우 낮은 표면에너지를 가지고 있다. 또한 여러 가지 산, 염기, 유기용매에 대하여 화학적 안정성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다 [6,7].

본 연구에서는 소수성 표면을 선택적으로 얻기 위하여 불화유기박막을 이용하여 lift-off 공정을 이용하여 패터닝하였으며, 미세유로를 형성하기 위하여 PDMS 마이크로 몰딩 방법을 사용하여 유체시스템을 구성하였다. 제

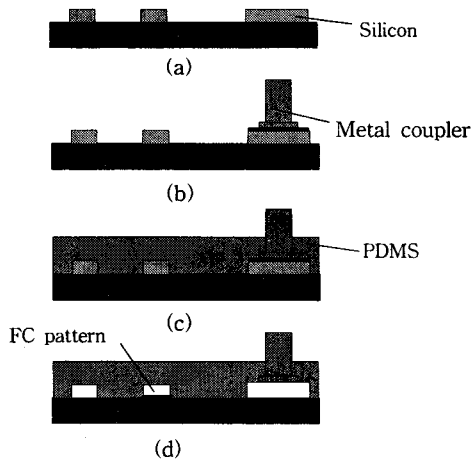


Fig. 1 Microfluidic device fabrication process flow: (a) Mold master formation by Silicon deep RIE, (b) Aligning and adhering a metal coupler, (c) PDMS-mixture pouring after FC treatment for the easy peeling-off and curing at 70°C for 4hr, (d) Bonding PDMS microchannels on the substrate with hydrophobic patterns.

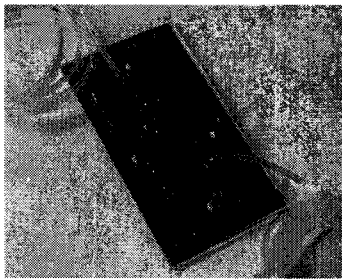


Fig. 2 Microfluidic systems fabricated by PDMS-replica micromolding and FC patterning technique by lift-off process.

2.1.2 측정 및 분석

접촉각 분석을 위하여 Krüss사의 G10 접촉각 측정기를 사용하였으며, 정 접촉각 측정 이루어졌다. 측정 용액으로 극성을 가지고 있는 초순수와 HCONH₂, 무극성의 CH₂ 용액이 사용되었다. 접촉각 분석에서 제조된 불화유기박막을 표면 특성을 비교 분석하기 위하여, Bulk Teflon 기판을 사용하였다.

패턴된 불화유기박막의 현미경 사진을 얻기 위하여, KEYENCE사의 VF-7510 profile micrometer를 사용하였다.

2.2 실험 결과 및 고찰

2.2.1 선택적으로 패턴된 불화유기박막

감광제 패턴 위의 회전도포된 불화유기박막과 감광제 패턴은 아세톤 용액에서 제거하였으며, 감광제 패턴 위의 플라즈마 성층된 불화유기박막과 감광제 패턴은 piranha 용액에서 제거되었다. 회전 도포된 불화유기박막의 경우 초음파 세척을 이용한 lift-off 방법이 효과적이었다. Fig. 3는 lift-off 공정을 이용하여 패턴된 불화유기박막의 현미경 사진을 보여준다.

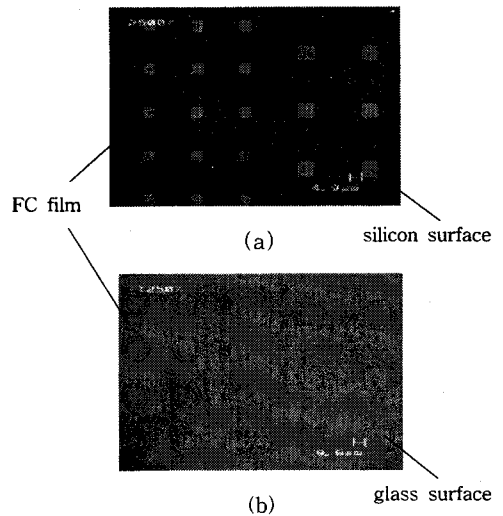


Fig. 3 Optical micrographs of (a) plasma deposited and patterned FC film surfaces on silicon, (b) spin coated and patterned FC surfaces on glass.

2.2.2 불화유기박막의 젖음성 (wettability) 분석

접촉각 분석은 거시적인 표면 분석에 매우 유용하며, 특히 여러 가지 용액에 대한 유기박막의 젖음성 평가에 비교적 정확한 정보를 제공할 수 있다. 본 연구에서는 불화유기박막의 소수성의 정도와 표면에너지를 계산하기 위하여 초순수(polar), HCONH₂(polar), CH₂(nonpolar) 세 가지 측정 용액에 대하여 정 접촉각(static contact angle)을 측정하였다. Table 1에서 알 수 있듯이, 제조된 불화유기박막은 모든 측정 용액에 대하여 평가 기준으로 삼은 Teflon보다도 높은 접촉각을 보였다.

표면에너지(γ_s)는 산 열기 이론에 근거를 둔 계산식으로부터 계산되었으며, 계산된 불화유기박막의 표면에너지는 Teflon보다 낮은 값을 보였다 [7,12].

Table 1. Static contact angles of probe liquids on FC films and calculated surface energies

Films	θ Water	θ HCONH ₂	θ CH ₂	γ_s (dyne/cm)
Teflon	108	86	80	18.08
Spincoated FC film	120	100	100	10.51
Plasma deposited FC film	108	97	87	14.26

2.2.3 미세유로에서의 유체 조작

PDMS 마이크로 몰딩법으로 제작된 미세유로 안으로 초순수를 시린지를 이용하여 주입하였다 (Fig. 4 (a)). 실험에 사용된 유로의 깊이는 50 μ m, 넓이는 600 μ m였다. 미세 유로 1 (microchannel 1) 안으로 주입된 액체는 바닥면이 친수성의 SiO₂ 표면으로 이루어져 있으므로, 소수성의 표면인 불화유기박막의 패턴을 만날 때까지 모세관 현상으로 진행하게 된다 (Fig. 4 (b)). 다시 소수성의 표면으로 발생된 음압(negative pressure)을 극복할 수 있는 외압을 주어 액체를 밀어 주게 되면, 정지 상태에 있던 유체는 움직이게 되며, 이때 소수성의 미세유로에서 나타나는 유체의 불룩한 meniscus를 관찰할 수 있었다

(Fig. 4 (c, d)). 외압에 의해서 진행된 유체는 다시 친수성 영역으로 들어가게 되면, 모세관 현상에 의해서 급속히 진행하게 된다. 다시 미세유로 2 (microchannel 2)의 양쪽에 형성된 소수성 패턴으로 인하여, 유로 안에 가두어지게 된다 (Fig. 4 (e)).

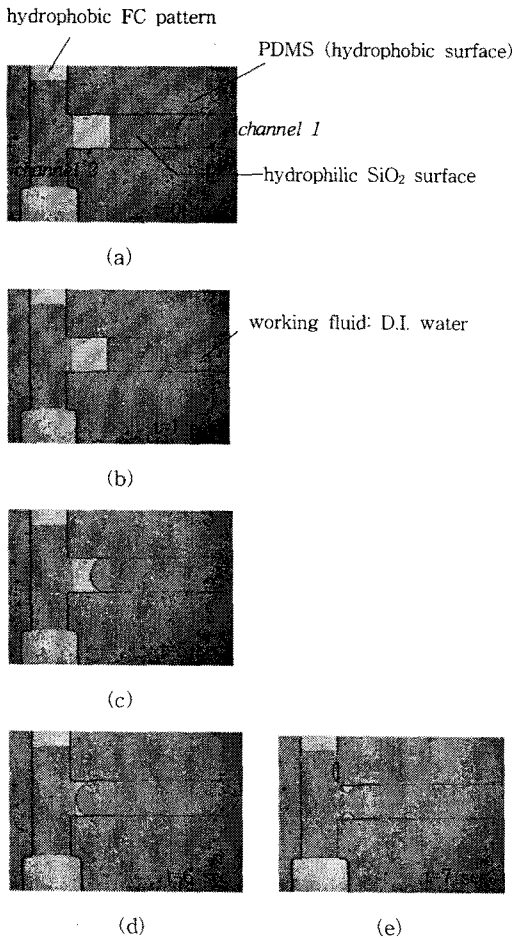


Fig. 4 The time sequence of fluidic behavior inside PDMS microchannels (channel depth: $50\mu\text{m}$, channel width: $600\mu\text{m}$).

3. 결 론

Lift-off 공정을 이용하여 선택적으로 불화유기박막을 패터닝할 수 있었다. 감광제 패턴 위에 회전 도포된 불화유기박막과 감광제 패턴은 아세톤 초음파 세척시 비교적 깨끗이 잔류 불화유기박막이 제거되었다. 플라즈마 성층된 불화유기박막은 아세톤 용액과 piranha용액에서 제거 할 수 있었으며, $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ 정도의 패턴까지 비교적 선명한 패턴을 얻을 수 있었다.

정 접촉각 분석에서 제조된 불화유기박막은 매우 뛰어난 소수성을 가지고 있으며, 계산된 표면에너지도 10 dyne/cm 정도로 매우 낮은 표면 에너지를 가지고 있다는 것을 알 수 있었다.

유체 조작 실험에서 친수성 표면과 소수성의 불화유기박막 패턴을 사용하여 유체의 흐름을 정지시키거나 다시 외압을 이용하여 원하는 영역으로 움직일 수 가 있었다.

향후 연구에서는 소수성 표면과 친수성 표면을 이용한

여 액체를 metering 하거나, mixing 할 수 있는 불연속적 유체 조작 기술에 관하여 연구되어 질 것이다.

후기

이 논문은 2000년도 두뇌한국21사업과 초미세 생체전자 시스템 연구센터에 의하여 지원되었음.

(참 고 문 헌)

- [1] C. H. Mastrangelo, M. A. Burns, and D. T. Burke, "Microfabricated Devices for Genetic Diagnostics," *Proceedings of the IEEE*, Vol. 86 No. 8, pp.1769-1787, 1998.
- [2] K. Hosokawa, T. Fujii, and I. Endo, "Droplet-based Nano/Pico liter Mixer using Hydrophobic Microcapillary Vent," *Proc. MEMS '99*, pp. 388-393, Orlando, Florida, USA.
- [3] P. F. Man, C. H. Mastrangelo, M. A. Burns, and D. T. Burke, "Microfabricated Capillarity-Driven Stop Valve and Sample Injector," *Proc. MEMS '98*, pp. 45-50, Heidelberg, Germany.
- [4] K. Hosokawa, T. Fujii, and I. Endo, "Hydrophobic Microcapillary for Pneumatic Manipulation of Liquid in TAS" *TAS '98*, pp. 307-310, Banff, Canada.
- [5] K. Handique, D. T. Burke, C. H. Mastrangelo and M. A. Burns, "Nanoliter-volume Discrete Drop Injection and Pumping in Microfabricated chemical Analysis Systems," *Proc. Solid-State Sensor and Actuator Workshop '98*, pp. 346-349, South California, USA.
- [6] H. V. Jansen, J. G. E. Gardeniers, J. Elders, H. A. C. Tilmans, and M. Elwenspoek, "Applications of Fluorocarbon Polymers in Micromechanics and Micromachining," *Journal of Sensors and Actuators A*, Vol. 41-42, pp. 136-140, 1994.
- [7] S. H. Lee, M. J. Kwon, J. G. Park, Y. K. Kim, and H. J. Shin, "The Surface Modification with Fluorocarbon Thin Films for the Prevention of Stiction in MEMS," *Proceedings of Materials Research Society Symposium*, Vol. 518, pp. 143-148, 1998.
- [8] Y. Xia, E. Kim, and G. M. Whitesides, "Micromolding of Polymers in Capillaries: Applications in Microfabrication," *Chem. Mater.*, Vol. 8 No. 7, pp. 1558-1567, 1996.
- [9] D. Armani, C. Liu, and N. Aluru, "Re-configurable Fluid Circuit by PDMS Elastomer Micromachining," *Proc. MEMS '99*, pp. 222-227, Orlando, Florida, USA.
- [10] A. Folch, A. Ayon, O. Hurtado, M. A. Schmidt and M. Toner, "Molding of Deep Polydimethylsiloxane Microstructures for Microfluidics and biological Applications," *J. Biomech. Eng.*, Vol. 121, pp. 28-34, 1999.
- [11] D. C. Duffy, O. J. A. Schueller, S. T. Brittain, and G. M. Whitesides, "Rapid Prototyping of Microfluidic Switches in Poly(dimethylsiloxane) and Their Actuation by Electro-osmotic Flow," *J. Micromech. Microeng.*, Vol. 9, pp. 211-217, 1999.
- [12] R. J. Good, in *Contact Angle, Wettability an Adhesion*, VSP BV, Urecht, The Netherlands, pp. 3-36, 1993.