

УДК 544.72

ПАТТЕРНЫ СМАЧИВАЕМОСТИ НА ОСНОВЕ ФОТОРЕЗИСТА С ОМНИФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Карцев Д.Д. (Университет ИТМО), Лукьянов И.М. (Университет ИТМО)
Научный руководитель – канд. биол. наук, доцент Прилепский А.Ю.
(Университет ИТМО)

Аннотация: Методики гидрофильной и гидрофобной модификации поверхности, позволяющие создать платформы для работы с массивом микрокапель, лежат в основе современных высокопроизводительных тест-систем для биологических и химических тестов. Разработанные на данный момент платформы для размещения микрокапель имеют ряд недостатков, главные из которых это низкая износостойкость и невозможность работы с большинством органических растворителей. Данная работа направлена на решение перечисленных актуальных проблем и посвящена методике селективного нанесения омнифобного покрытия, позволяющей создать универсальную платформу для размещения органических жидкостей и водных растворов в виде массива микрокапель.

Введение.

Объединение областей с противоположной смачиваемостью на одной поверхности имеет множество применений. Массивы микрокапель (DMA), сформированные на поверхности с использованием паттернов смачивания, представляют собой мощный метод миниатюризации различных типов высокопроизводительных химических и биологических экспериментов. Гидрофобные, супергидрофобные или омнифобные барьеры смачиваемости действуют как «стены» между каплями жидкости и предотвращают слияние и перекрестное загрязнение между различными экспериментами. Таким образом, омнифильно-омнифобные паттерны смачиваемости поддерживают эксперименты в средах с различным поверхностным натяжением. Кроме того, было показано, что омнифобные поверхности обладают антиадгезионными свойствами, что предотвращает закрепление на их поверхности микроорганизмов. Всё это делает материалы с омнифобной поверхностью идеальными барьерами в экспериментах с живыми клетками.

Однако, объединение омнифобных и омнифильных свойств для создания паттернов с высоким разрешением является сложной задачей. Сообщалось лишь о нескольких примерах методов селективного модифицирования смачиваемости, применимых как к воде, так и к жидкостям с более низким поверхностным натяжением. Существующие на сегодняшний день подходы обладают критическими недостатками такими как многостадийность синтеза и низкая износостойкость омнифобных покрытий.

Подход NP-GLIDE, основанный на ковалентном включении компонента с низким поверхностным натяжением в полимерную матрицу, позволяет производить фотоотверждаемые полимерные покрытия с высокой износостойкостью, омнифобными свойствами поверхности и оптической прозрачностью. При этом, возможно фотоотверждение данных покрытий с применением фотоинициаторов - солей триарилсульфония гексафторантимоната. Аналогичный подход применяется в коммерческом фоторезисте SU-8, который широко используется в различных приложениях. Однако до сих пор не было описано селективное нанесение покрытий NP-GLIDE для создания паттернов смачивания. Поэтому мы решили проверить, можно ли использовать фотолитографию для нанесения покрытий NP-GLIDE в качестве негативного фоторезиста для создания омнифобно-омнифильных паттернов.

Основная часть.

В основе применяемого в данной работе подхода NP-GLIDE лежит включение линейной полимерной цепи полидиметилсилоксана в структуру мономера. Для этого мономер – глицидил полиэдрический силсесквиоксан GPOSS – химически модифицировали PDMS фрагментом. Реакция проводилась при нагревании реагентов с обратным холодильником в

бутилацетате при 120 °С в течение 1,5 часов. Реагент GPOSS был взят в избытке, это необходимо чтобы избежать присоединения двух или более цепей PDMS к одной молекуле GPOSS. После нагревания реакционную смесь, содержащую как мономеры GPOSS, так и модифицированные мономеры GPOSS-PDMS, добавляли к ацетонитрилу, что приводило к образованию мицеллярного раствора из-за амфифильной природы GPOSS-PDMS. Это обеспечило низкую энергию поверхности как до, так и после полимеризации. Перед нанесением на субстрат к полученному раствору был добавлен фотоинициатор. Нанесение покрытий производилось с помощью центрифугирования. Паттерны смачивания были получены путём облучения нанесённых покрытий ультрафиолетом через фотошаблон.

Для исследования возможного разрешения метода мы применили фотолитограф SÜSS MicroTec MJB4 (длина волны 365 нм, мощность 0,9 мВт/см²) на этапе экспонирования. Для исследования состава полимерных покрытий GPOSS-PDMS была применена ИК-спектроскопия НПВО. Для характеристики смачиваемости поверхностей паттернов были измерены краевые углы смачивания, углы скольжения и гистерезис контактного угла для различных жидкостей (вода, ДМСО, ДМФА, цетан, этанол). Точность фотолитографии была изучена с помощью оптической и атомной силовой и сканирующей электронной микроскопии.

Выводы.

В ходе исследования была оптимизирована методика нанесения тонких покрытий для выполнения фотолитографии. Для этого была определена зависимость между толщиной слоя и параметрами центрифугирования (250 нм при 4000 об/мин в течение 1 мин, 300 нм при 3000 об/мин в течение 1 мин, 450 нм при 2000 об/мин в течение 1 мин, и 750 нм при 1000 об/мин в течение 1 мин). Для работы были выбраны параметры, соответствующие формированию наиболее толстого слоя (1000 об/мин в течение 1 мин), чтобы обеспечить высокую механическую стойкость покрытия. Предельное достигнутое разрешение фотолитографии составило 5 микрон. Была изучена тенденция к смачиваемости полученных омнифобных поверхностей водой, ДМСО, ДМФА, цетаном и этанолом. Во всех случаях показатели краевых углов смачивания, гистерезиса контактного угла и углов скольжения омнифильных и омнифобных частей поверхности значительно различались. Была показана возможность нанесения перечисленных жидкостей на готовые платформы в виде массива микрокапель методом бегущей капли, а также с применением автоматизированного дозатора жидкостей. Также была показана селективная адгезия клеток C2C12 к омнифильным областям.

Далее готовые платформы будут включены в существующие тест-системы для валидации. Также будет проверена возможность их применения для органического синтеза в микрообъёмах и выращивания клеточных сфероидов.

Работа выполнена при поддержке государственного задания № FSER-2022-0008 в рамках национального проекта «Наука и университеты»