

**Pro Gradu -tutkielma**

**HIILINANOPUTKIHEMISELLULOOSAN VIRTAUS  
MIKROKANAVAN LEVEYDEN FUNKTIONA**

**Joonas Saari**



**Jyväskylän Yliopisto**  
Fysiikan laitos  
18.12.2017



**Abstract:** Microfluidic and microelectronic systems are becoming part of everyday applications - in both research and daily life. By themselves, carbon nanotubes are one of the most researched materials today.

The goal of this M.Sc. Thesis project was to study how flow in microfluidic channels affects or is affected by carbon nanotubes. We wished to find out how specific solid structures we could mold out of polydimethylsiloxane (PDMS) for carbon nanotube hemicellulose. For this purpose, we wanted to make a consistent flow of carbon nanotube hemicellulose in microfluidic channel and find its restrictions as function of width. Our approach was to use several PDMS microfluidic channels 5, 20, 30 and 50 $\mu\text{m}$  wide and run the solution through all of them.

Fabrication methods requires producing PDMS channels, sonication and hydrophilicity treatments. The best method for sonication treatment was found to be an 1 hour sonication of PDMS in isopropanol, after which the PDMS -sample was let to rest for 2 hours before proceeding to the next phase. For the following RIE oxygen hydrophilicity treatment, the best results were received using 60 watts for 30 seconds. After the fabrication of PDMS channels, we observed the flow of carbon nanotube hemicellulose liquid through the channels. The smallest channel diameter, that the carbon nanotube hemicellulose was able to pass repeatedly, was 30 $\mu\text{m}$ . Using this method, it should be possible to coat silicon substrate with carbon nanotube hemicellulose down to 30  $\mu\text{m}$  width.

**Tiivistelmä:** Mikrofluidistiikka ja mikroelektroniset systeemit löytävät tiensä entistä useammin arkipäiväiseen elämään ja tutkimukseen. Vaikkakin hiilinanoputket ovat yksi tutkituimmista materiaaleista, niin lähestyimme asiaa käyttämällä hemiselluloosalla vesiliukoistettuja hiilinanoputkia. Tarkoituksena on tutkia tämän hiilinanoputki-hermiselluloosaluoksen kuljetusta mikrofluidististen kanavien läpi. Lähestymistapamme on käyttää PDMS mikrokanavia, joita valmistimme eri halkaisijoilla. Muotit mikrokanavien valmistusta varten saimme Aalto yliopistosta.

Päämäärää varten on valmistettava PDMS kanavia, suoritettava hydrofiilisyyskasittelyjä ja sonikaattorilla puhdistavia käsittelyjä. Parhaan tuloksen aikaansaamiseksi sonikoinnissa käsitelimme PDMS:aa tunnin ajan isopropanooli liuoksessa, jonka jälkeen annettiin PDMS:n levätä 2 tunnin ajan. RIE happiplasmahydrofiilisyyskasittelyn parametreiksi saatiin 60 wattia ja 30 sekuntia. Näytteiden valmistamisen tuloksena oli mikrokanava, joka pystyi kuljettamaan hiilinanoputthemiselluloosaa toistuvasti 30 µm leveiden mikrokanavien lävitse.

# SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. HIILINANOPUTKIMATERIAALIT	3
2.1 Hiilinanoputkien teoriasta	3
2.2 Hemiselluloosa ja hiilinanoputkihemiselluloosa	4
3. MIKROFLUIDISTIIKKA	6
3.1 Mikrofluidistiikkasta yleisesti	6
3.2 Yleisesti käytettyjä mikrofluidistisia järjestelmiä	8
3.3 Muotin valmistus	10
3.4 PDMS-kanavien valmistus	11
3.5 Polydimetyylisiloksaani mikrofluidistiikan materiaalina	12
4. KOKEET JA NIIDEN TAVOITTEET	16
4.1 Koejärjestelmä	16
4.2 Polydimetyylisiloksaanin valmistaminen	18
4.3 Polydimetyylisiloksaanin puhdistus sonikaattorilla	19
4.4 Hydrofiilisyyksästitely RIE-happiplasmalla	19
4.5 Virtauksen vaikutus hiilinanoputkiin PDMS-mikrokanavassa	20
4.6 Hiilinanoputkihemiselluloosan virtaus mikrokanavassa	21
5. TULOKSET JA ANALYYSI	22
5.1 Epäpuhtauksien poisto polydimetyylisiloksaanin pinnasta	22
5.2 Polydimetyylisiloksaanin sinetöinti piialustaan	24
5.3 Virtauksen vaikutus hiilinanoputkiin PDMS-mikrokanavassa	24
5.4 Hiilinanoputkihemiselluloosan virtaus mikrokanavan leveyden funktiona	28
6. JOHTOPÄÄTÖKSET	30
LÄHDELUETTELO	32



# 1 JOHDANTO

Nykyinen materiaalien tuntemus on suurelta osaltaan onnistunut pienentämään kaikkia teknologisia elektronisia hyödykkeitä, tehden niistä arkipäiväisiä tavallisellekin kuluttajalle. Tätä trendiä seuraa myös mikrofluidistiikka. Mikrofluidistiikkasta on kehittynyt monitieteellinen ala, jonka tarkoituksena on tutkia ja soveltaa mikroskooppisten nesteiden ja kaasujen virtauksia <sup>[1]</sup>. Erityistä kiinnostusta mikrofluidistiikkaa kohtaan on ollut biotieteiden ja kemian aloilla, sillä pienentämällä mittaskaalaa saadaan aikaan tarkkoja ja mobiileja mittausrakenteita <sup>[2]</sup>.

Mikrofluidististen järjestelmien tutkimus on edistynyt sen alkuajoista, ja erityisesti mikropumppujen, -venttiilien ja -sensoreiden kehitykset ovat olleet suuria kehitysaskelia nykypäivän tutkimuksessa <sup>[3]</sup>. Valmistusmateriaalien kehittäminen on ollut myös tärkeä osa edistystä. Ensimmäiset käytetyt materiaalit olivat entuudestaan tuttuja, kuten piitä ja lasia<sup>[1,4]</sup>. Kuitenkin niiden valmistusajan ja -kustannusten suuruuden vuoksi, mikrofluidistiikassa tyypillisesti siirryttiin käyttämään polymeeripohjaisia materiaaleja, kuten polydimetyylisiloksaania, eli PDMS:ää.

Mikrofluidistisissa järjestelmissä on yleensä noin 10 - 1000 µm leveitä kanavia, joissa voidaan kuljettaa pieniä määriä toivottuja fluideja hallitusti <sup>[4]</sup>. PDMS on kanavan valmistukseen erinomainen materiaali, koska se kykenee ottamaan muottinsa muodon jopa 0,1 µm tarkkuudella. Muihin PDMS:n suotuisiin ominaisuuksiin lukeutuu muun muassa edullisuus, inerttiys, optinen läpinäkyvyys ja myrkyttömyys sekä palamattomuus <sup>[5,6]</sup>. Epäsuotuisia ominaisuuksia PDMS:llä ovat herkkä roskaantuminen ja hydrofobisuus, jotka kummatkin ovat erittäin merkityksellisiä ominaisuuksia mikrofluidistiikassa. Tässä työssä tutustumme tarkemmin kumpaankin ongelmaan.

Siinä missä mikrofluidistiikka on viime vuosikymmeninä ottanut suuria harppauksia, ovat mikroelektroniset systeemit (MEMS, engl. *Micro Electro Mechanical Systems*) ottaneet ehkä jopa suurempia <sup>[7,8]</sup>. Yhdistämällä mikrofluidistiikka ja MEMS:it voidaan aikaansaada mielenkiintoisia kokonaisuuksia, joissa yhdistyy fluidien

mekaniikka ja elektroninen ohjattavuus. Vaikka tässä tutkimuksessa ei perehdytä näiden kahden tieteenalan yhteiselo, kumpikin on erittäin merkittävä osa kokonaisuutta.

Hiilinanoputket ovat olleet jo pitkään tyypillinen esimerkki teknologisesta kehityksestä MEMS:stä puhuttaessa. Niiden mekaaninen kestävyys ja monipuoliset elektroniset ominaisuudet tekevät niistä yhden tutkituimmista aineista nykypäivänä<sup>[9,10]</sup>. Potentiaalia hiilinanoputkissa on huomattavasti ja tämän vuoksi tutkimuksessamme yhdistetään hiilinanoputket hemiselluloosan kanssa. Hemiselluloosa pyrkii helpottamaan hiilinanoputkien vesiliukoisuutta, joka helpottaa hiilinanoputkien käyttöä pinnoitteissa.

Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää, kuinka kapean PDMS-kanavan lävitse pystymme kuljettamaan hiilinanoputkihemiselluloosaa. Osana tutkimusta selvitimme PDMS:n puhdistukseen liittyviä parametrejä, lisäksi tutkimuksen aikana käytiin läpi tyypillisiä PDMS:n hydrofiilisyyksäsitelyyn liittyviä parametrejä, ja vielä PDMS:n valmistussuhteen vaikutusta substraattimateriaalin ollessa peitettynä hiilinanoputkilla. Tutkimus on perustavan laatuista esimerkiksi haluttaessa valmistaa mahdollisimman kapeita ja ohuita hiilinanoputkihemiselluloosasta valmistettuja rakenteita piialustan pinnalle.

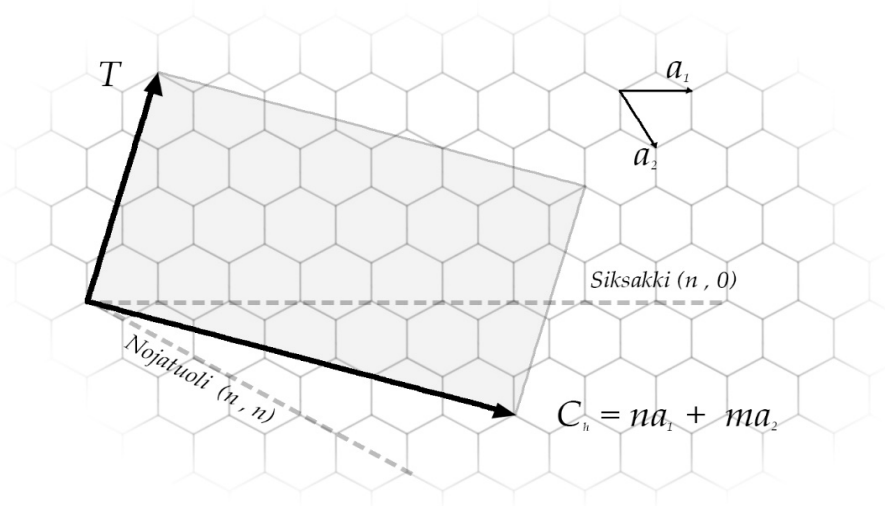


## 2 MATERIAALIT

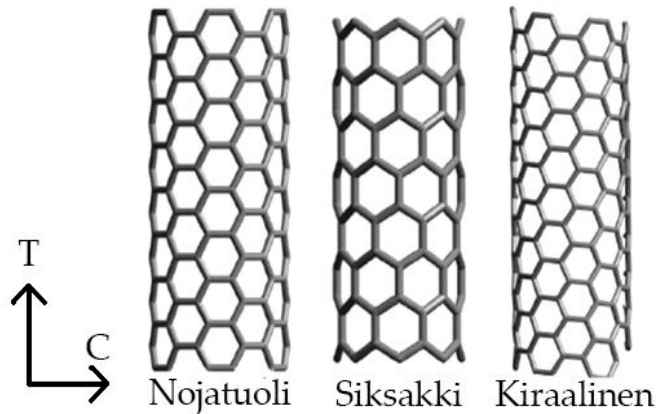
### 2.1 Hiilinanoputkien teoriasta

Hiilinanoputket koostuvat hiiliatomien muodostamasta rullalle kääriytyneestä grafeeniverkosta<sup>[11,12,13,14]</sup>. Yksittäiset hiilinanoputket ovat halkaisijaltaan muutamnan nanometrin kokoluokkaa ja pituudeltaan sadoista nanometristä jopa muutamiin senttimetreihin<sup>[15]</sup>. Hiilinanoputkien sähkönjohtavuus ja mekaaninen kestävyys tekevät hiilinanoputkista uniikkeja tutkimuksen kohteita. Kiraalisuus vaikuttaa hiilinanoputken sähkönjohtavuuteen, joka voi vaihdella aina johteesta puolijohteeksi.

Hiilinanoputkien kiraalisuudelle voidaan määrittellä kiraalisuus vektori  $C$ , joka määritetään  $C = na_1 + ma_2$ , missä  $m$  ja  $n$  ovat luonnollisia lukuja, sekä  $a_1$  ja  $a_2$ , jotka ovat kantavektoreita (kuva 1 ja 2)<sup>[13,14]</sup>. Vastaavasti  $T$  vektorin pituuden suuntainen ja vaikuttaa elektronien liikkuvuuteen putken rakenteissa, joka on kuin grafeeniverkko. Täten erilainen rakenne kiraalisuudessa vaikuttaa hiilinanoputken kykyyn kuljettaa elektroneita/virtaa eteenpäin putkessa, josta hiilinanoputket saavat ominaisuutensa vaihtelevalle sähköjohtavuudelle.



**Kuva 1.** Kiraalisuus vektorin  $C$  määrittämiseen tarvittavat kantavektorit  $a_1$  ja  $a_2$ . Kuvassa vektorit on aseteltu grafeeniverkon päälle. Vektori  $T$  on hiilinanoputken pituuden suuntainen.



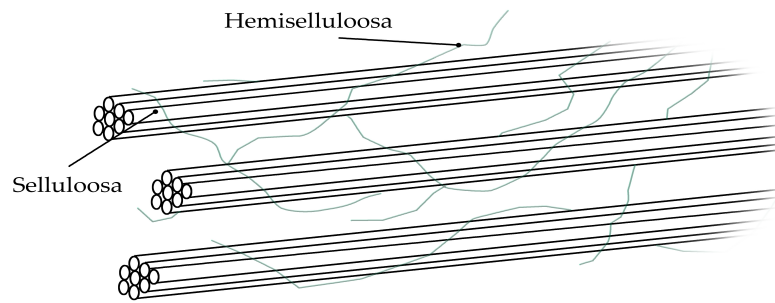
**Kuva 2.** Hiilinanoputkien erilaisia kiraalisuusrakenteita. Kuva muokattu alkuperäisestä <sup>[16]</sup>.

Hiilinanoputket hylkivät luonnollisesti vettä, koska niiden pinnassa ei ole vetysidoksiin vaadittavia polaarisuksia. Tämän vuoksi vesiliuoksessa hiilinanoputket muodostavat kimppuja (engl. *bundle*) ja relaksoiduttua muodostava oman faasin veden ja ilman rajapintaan. Tätä voidaan ehkäistä esimerkiksi sonikoimalla, kuitenkin tämä ei ole vakaa ja hiilinanoputket alkavat kimppuuntua heti sonikoinnin loputtua <sup>[17]</sup>. Kimppuuntuneiden hiilinanoputkien erotteluun on kehitetty erilaisia kemiallisia keinoja, esimerkiksi natrium karboksyyylimetyyliselluloosa (Na-CMC) tai hydroksyylietyyliselluloosa (HEC) <sup>[18]</sup>. Motivaationa tälle on tarve saada tasaisesti jakautuneita hiilinanoputki kerroksia, jotka eivät häiritse tai kontaminoi näytteitä.

Yhdestä grafeenikerroksesta koostuvia hiilinanoputkia kutsutaan yksiseinäisiksi hiilinanoputkiksi (engl. *single-walled carbon nanotube*)<sup>[11,15]</sup>. Hiilinanoputket voivat myös muodostua useammista kerroksista, joita nimitetään moniseinäisiksi hiilinanoputkiksi (engl. *multi-walled carbon nanotubes*)<sup>[19,20,21]</sup>. Kerroksien määrät vaikuttavat johtavuuteen ja yleensä monimutkaistavat systeemiä, jolloin niiden ominaisuuksien ennustettavuus hankaloituu.

## 2.2 Hemiselluloosa ja hiilinanoputkihemiselluloosa

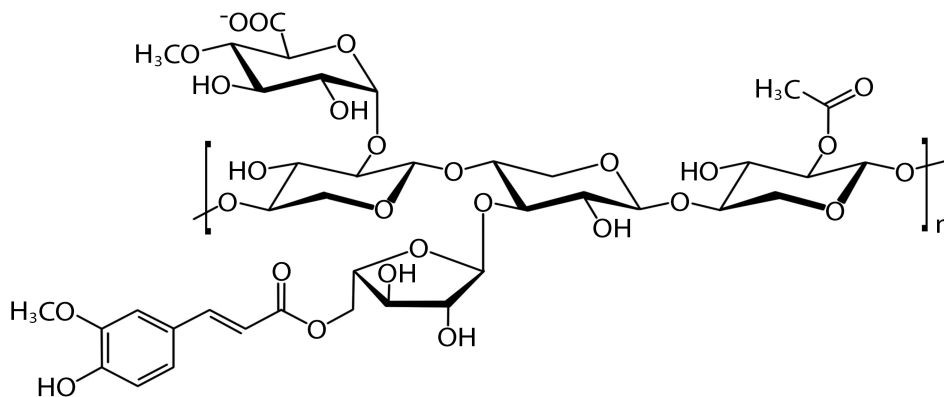
Hemiselluloosa on kasvien soluseinämistä löytyvä polysakkaridi, jonka tehtävänä on vahvistaa soluseinämissä olevia rakenteita <sup>[22]</sup>. Hemiselluloosa on selluloosaan verrattuna lyhyttä, koska hemiselluloosasta löytyy yleisimmin noin 500 – 3000 poly-



**Kuva 3.** Skemaattinen kuva hemiselluloosan rakenteita vahvistamasta toiminnasta soluseinämässä.

sakkaridin monomeeriä, kun vastaavasti selluloosasta löytyy noin 7 000 - 15 000 glukoosi monomeeriä. Hemiselluloosan massa kattaa 10 – 35% soluseinämien massasta [23]. Koska hemiselluloosan polymeerit ovat lyhyitä verrattuna selluloosaan, pystyy se ujuttautumaan selluloosan rakenteiden väliin ja vahvistamaan soluseinämien rakenteita (kuva 3). Hemiselluloosa voi koostua eri tyyppisistä molekyyleistä, joita ovat ksylaani, glukuronoksyylaani, arabinoksyylaani, glukomannaani ja ksyloglukaani.

Tässä tutkimuksessa on käytetty hemiselluloosana ksylaania. Kuvasta (4) on nähtävissä, kuinka paljon ksylaanin polymeerissä on hydroksyyliiryhmiä, jotka tekevät ksylaanista hydrofiilisen eli vesiliukoisen. Kuten aikaisemmin mainittiin hiilinanoputket eivät sekoitu veteen helposti, mutta sekoittamalla niitä hemiselluloosan (ksylaanin) kanssa aikaansaadaan vesiliukoista materiaalia, jota voidaan hyödyntää tutkimuksissa [24].



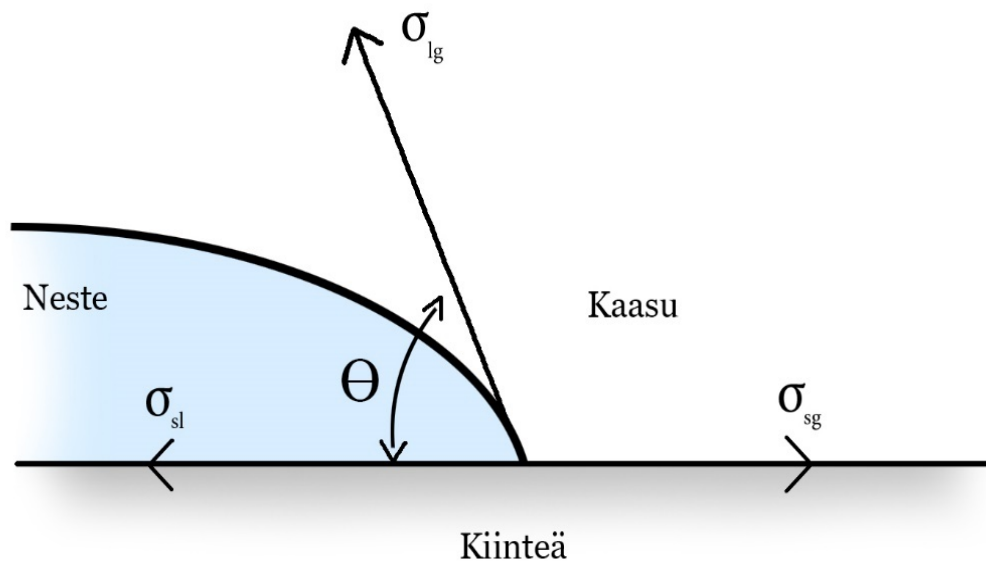
**Kuva 4.** Ksylaanin molekyyli rakenne.

### 3 MIKROFLUIDISTIIKKA

Mikrofluidistiikka on tärkeä osa tutkimusta, koska pyrkimyksenä on selvittää, kuinka kapeasta kanavasta hiilinanoputkihemiselluloosa-liuos kykenee kulkeutumaan läpi. Hyödyntämällä mikrofluidistiikan perusteita voidaan aikaansaada parempia tuloksia. Tämä osio pitää sisällään osia aikaisemmin tehdystä kandidaatin tutkielmasta.

#### 3.1 Mikrofluidistiikkasta yleisesti

Mikrofluidistisen järjestelmän mikrokanavissa kulkevat fluidit ovat jatkuvassa vuorovaikutuksessa kanavan seinämän kanssa [25]. Virtausmekaniikassa käytettävän Navier-Stokesin yhtälön reunaehdon mukaan virtaus seinämän kohdalla on nolla ja kasvaa graduaalisesti aina maksimivirtaukseen asti. Kanavien pienentyessä vuorovaikutusten merkitys kasvaa, sillä pienissä kanavissa vuorovaikutukset seinämän kanssa tapahtuvat koko kanavan leveydeltä niin, ettei fluidi pysty saavuttamaan makroskooppista maksimivirtaustaan. Tämän takia on tärkeää, että seinämästä aiheutuvat vuorovaikutukset voidaan minimoida.



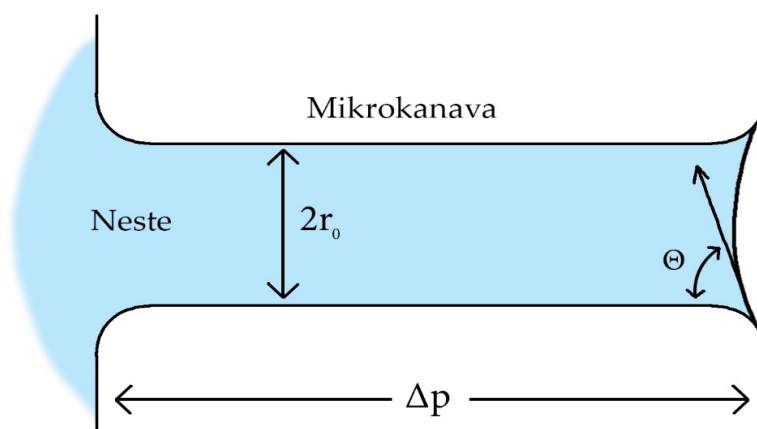
**Kuva 5.** Kuvitettu vesipisara tasaisella kiinteällä alustalla.

Hydrofiilisyyden käsitteenä tulee tyypillisesti kolmen rajapinnan (kiinteän, nesteen ja kaasun) välisestä kontaktista (kuva 5)<sup>[25]</sup>. Kiinteän aineen ollessa jäykkä, saadaan jännite kahden muun rajapinnan välille vaikuttava jännitevektori, jonka suunta vastaa veden kontaktikulmaa.

$$\sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cos \theta = \sigma_{sg}, \quad (1)$$

missä  $\sigma_{sl}$  on kiinteän ja nesteen välinen jännite,  $\sigma_{lg}$  on nesteen ja kaasun välinen jännite,  $\sigma_{sg}$  on kiinteän ja kaasun välinen jännite ja  $\theta$  on veden kontaktikulma. Hydrofiiliseksi pintaa kutsutaan, jos  $\theta < 90^\circ$  ja jos  $\theta > 90^\circ$  kutsutaan ainetta hydrofobiseksi.

Materiaalien pinnan kemia on tärkeä osa mikrofluidistiikkaa. Kaavan (1) perusteella on tärkeä huomioida pinnan adheesio eri nesteiden ja pintojen välillä. Kemiallisesti pinnan ja nesteen välillä on vain puoleensavetäviä vuorovaikutuksia. Kuitenkin näiden vuorovaikutusten puuttuessa näyttää se ulkoisesti siltä, kuin voimat olisivat hylkiviä. Koska vesi on yleisimpiä kuljettavia aineita mikrokanavissa, on tärkeää saada mikrokanavat hydrofiiliseksi. Tällöin käytettäessä luontaisesti hydrofobista ainetta, kuten PDMS:ää, on tarvetta hydrofiilisyyden käsittelyille. Hydrofiilisyyden käsittelyt muuttavat kiinteän aineen pintakemiaa lisäämällä pintaan polaarisia ryhmiä, kuten hydroksyyli-ryhmiä (-OH), jolloin polaariset nesteet vuorovaikuttavat paremmin kanavan seinämän kanssa.



**Kuva 6.** Paine-eroa vastaava kuva, jossa esiteltynä kaikki vaikuttavat muuttujat.

Järjestelmän sujuvuuden kannalta otolliset vuorovaikutukset näkyvät myös paineessa, jota tarvitaan kanavien läpivirtauksen aikaansaamiseksi. Tarvittava paine nesteen kuljettamiseen kanavan läpi on seuraavaa:

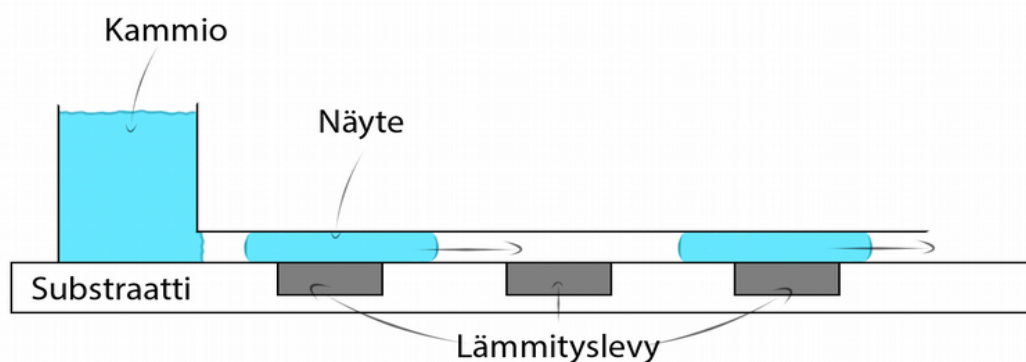
$$\Delta p = \frac{2\sigma_{lg} \cos \theta}{r_0}, \quad (2)$$

missä  $\Delta p$  on paine-ero,  $\sigma_{lg}$  on nesteen ja kaasun välinen jännite,  $\theta$  on veden, kaasun ja substraatin välinen kontaktikulma ja  $r_0$  on kanavan leveys. Kaavasta (2) nähdään että, jos  $\theta \rightarrow 90^\circ$ , niin  $\cos \theta \rightarrow 0$  ja siis myös  $\Delta p \rightarrow 0$ , eli huomataan että hydrofiilinen kanava täyttyy itsestään nesteellä. Tästä samasta syystä hydrofiilinen kanava voi olla hankala saada tyhjäksi. Hydrofobisen kanavan täyttyminen olisi sen sijaan hankalaa vedellä, minkä vuoksi tarvitaan painetta ylläpitäviä mekanismeja. Kaavasta (2) voidaan huomata, jos kanavan säde  $r_0$  pienenee, tarvitaan suurempi paine (jos  $\theta < 90^\circ$ ). Tarkasteltaessa  $r_0$ :n vaikutusta laskennallisesti on huomattavia eroja makroskooppisen ja mikroskooppisten putkien välillä. Approksimoidaan  $\sigma_{lg} = 0,025 \text{ N m}^{-1}$  ja  $\theta = 0^\circ$ . Tavalliselle puutarhaletkun ( $r_{PL} = 0,0127 \text{ m}$ ) paine-eroksi saadaan  $\Delta p_{PL} = 3,93 \text{ pa}$ , kun taas mikrokanavalle ( $r_{MK} = 50 \mu\text{m}$ ) vastaavasti paine-eroksi saadaan  $\Delta p_{MK} = 1000 \text{ pa}$ . Makro-skooppisessa tapauksessa paine-ero on lähes tulkoon mitätön, kun taas mikroskooppinen paine-ero on huomattava.

### 3.2 Yleisesti käytettyjä mikrofluidistisia järjestelmiä

Yleisesti käytettyjä mikrofluidistisia järjestelmiä ovat muun muassa mikroventtiilit, -pumput, -neulat, -sekoittimet, -reaktorit, -annostelijat ja -erottelijat. Yleisesti ottaen kokoluokka vaihtelee käyttötarkoituksesta riippuen. Yksinkertaisempia rakenteita voidaan valmistaa, kuten esimerkiksi mikroneuloja, joiden leveys on vain  $5 \mu\text{m}$  [26]. Kun vastaavasti monimutkaisemmat rakenteet vaativat enemmän tilaa, esim. pneumaattinen mikroventtiili voi olla leveydeltään  $4\,000 \mu\text{m}$  [26]. Materiaali valinnoilla on suuri merkitys siihen, kuinka käytännöllisiä rakenteita voidaan valmistaa, ja millaisia valmistus prosesseja voidaan kullekin järjestelmälle valita.

Esimerkkinä mikrofluidistiikan kehitykselle voidaan esitellä vaikkapa rikostutkimuksellisestikin hyödyllinen PCR (engl. *polymerase chain reaction*) menetelmä. PCR eli polymeraasiketjureaktio on menetelmä, jolla voidaan monistaa yksittäisiä geenejä tai DNA:n pätkiä eksponentiaalisesti. Perinteinen PCR on työlästä ja hidasta, jonka vuoksi se on jäänyt vähälle käytölle. PCR:n prosessissa tarvitaan näytteen toistuvaa kuumennusta ja kylmennystä, mikä on suuremmissa määrissä erityisen vaivalloinen prosessi, jonka vuoksi saavutetaan vain 2–3 °C/s lämpötilan muutoksia <sup>[28,29]</sup>. Vastaavasti mikrofluidistisissa järjestelmissä voidaan saavuttaa jopa 10 – 50 °C/s vaihtelut <sup>[30]</sup>. Kuumennus ja viilennys prosessi ovat suhteellisen yksinkertainen järjestää pienissä järjestelmissä, koska lämmittimet on erityisen helppoa kohdentaa tietylle alueelle, kuten kuvasta (7) voidaan nähdä. Näytteen virratessa mikrokanavassa olevien lämmityslevyjen ylitse, saavuttaa näyte tarkoin säädellyn lämpötilan. Koska PCR:ssä tämä prosessi yleensä toistetaan useita kertoja, tarjoaa mikrofluidistinen järjestelmä tähän yksinkertaisen ratkaisun, lisäämällä tarvittavien lämmityslevyjen määrää tai monimutkaistamalla järjestelmää, esim. lisäämällä kierroksien (engl. *loop*) määrää.



**Kuva 7.** Skemaattinen kuva rikostutkimuksissa käytetystä PCR -menetelmästä. Kuvassa nähtävissä kuinka monistettava materiaali (DNA) virtaa mikrokanavaa pitkin, joissa se saavuttaa toivotut lämpötilat. Prosessi on helpposti toistettavissa monistamalla tarvittavien lämmityslevyjen määrän.

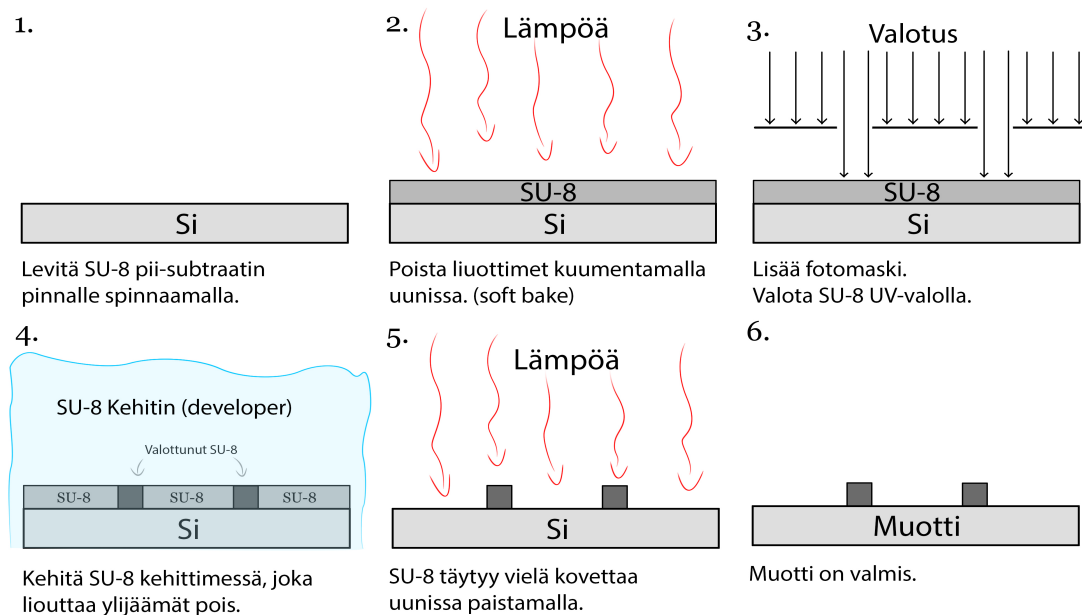
### 3.3 Muotin valmistus

Yleisimpiä tapoja valmistaa PDMS:lle muotti (engl. *master*) on fotolitografisesti <sup>[31,32]</sup>. Fotoresisti (SU-8) levitetään puhdistetulle, yleensä piistä valmistetulle, substraatille ohueksi kerrokseksi. Ohut kerros saadaan aikaiseksi pyörittämällä substraattia nopeasti (1000 – 4000 rpm), samanaikaisesti fotoresistiä kaadetaan tipoitain substraatin päälle. Näin aikaansaadaan substraatin päälle ~ 2 – 500 µm paksu tasainen SU-8 -kerros. SU-8 -kerroksen luonnin jälkeen siitä poistetaan liuottimet esikuumentamalla (engl. *soft bake*). Kuumennus onnistuu joko uunissa tai keittolevyllä noin 65 – 100 °C lämmössä, 1 - 5 minuutin ajan. Seuraavaksi näyte valoitetaan UV-valolla. Valoituksen tarkoituksena on aktivoida katalyytit, jotka myöhemmin jälkipaistossa pidentävät ja sitovat SU-8:n epoksiketjut ristiin, ja näin kovettavat sen. Valotuksessa käytetään valotusmaskia, jolla voidaan piirtää toivottu kuvio kovettavaksi. SU-8 on negatiivinen fotoresisti, joten valottunut fotoresistin polymeeriketjun sidokset lisääntyvät, kun taas positiivisessa fotoresistissä valottuneissa alueissa sidokset katkeavat. Valottamisen jälkeen on SU-8 vielä jälkikuumentettava (engl. *post exposure bake*) 60 – 100 °C lämmössä, noin 1 minuutin ajan, mikä parantaa sidostumista polymeeriketjussa.

Jälkikuumentamisen jälkeen näyte upotetaan SU-8 -kehitinliuokseen, joka poistaa ylimääräisen SU-8:n. Kovettuneen SU-8:n pitkät polymeeriketjun sidokset estävät kehitteen liuottamasta valottuneen kuvion, jolloin jälkeen jää vain valoitettu alue ja ei-valottunut SU-8:an liukenee pois. Kehitysaajat voivat vaihdella minuuteista tunteihin riippuen SU-8 kerroksen paksuudesta. Kehittymisen lopettamiseksi yleisimmin käytetään isopropanolia (IPA), jonka jälkeen näyte voidaan kuivata typpipistoolilla.

Muotti on tässä vaiheessa yleisimmin valmis. Kuitenkin käyttötarkoituksesta riippuen voidaan muottia vielä pintakäsitellä. Esimerkiksi mainittakoon kuonan poisto (engl. *descumming*), joka tarkoittaa kovetetun kuvion rajoja. Jos kovetetuista rakenteista halutaan vieläkin kovempia, voidaan niitä vielä kuumentaa noin 120 – 150 °C (engl. *hard bake*), jolloin substraatti ja rakenteet sulautuvat rajapinnoista yhteen.



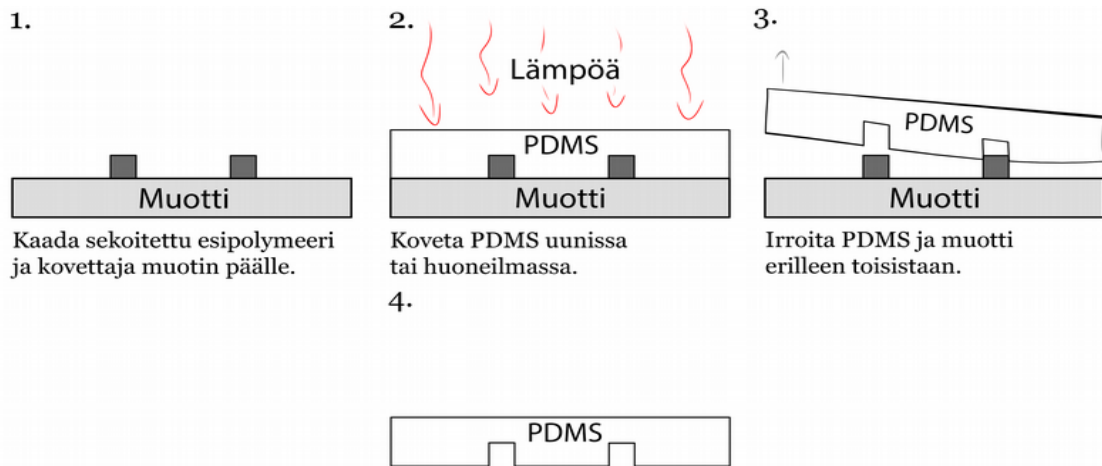


**Kuva 8.** Muotin valmistus prosessista skemaattinen valmistusmenetelmä. 1) Puhtaan pii-substraatin päälle levitetään SU-8 kerros. 2) SU-8 kovetetaan lämmittämällä. 3) Toivottu kuvio aikaansaada fotolitografisesti valoittamalla ja rajaamalla fotomaskilla. 4) Ylimääräinen SU-8 poistetaan kehittämillä. 5) SU-8 kovetetaan kuumassa lämpötilassa. 6) Loppu tuloksena toivottu muotti.

### 3.4 PDMS-kanavien valmistus

Muotin valmistamisen jälkeen PDMS-kanavat ovat yksinkertaisia valmistaa <sup>[33,34,35]</sup>. PDMS:n esipolymeeriä (esimerkiksi Sylgard 184) ja kovettajaa sekoittamalla saadaan aikaiseksi PDMS:ää, joka on tässä vaiheessa vielä juoksevaa. Esipolymeerin ja kovettajan sekoitussuhde on yleensä 10:1 (esipolymeeri:kovettaja), kuitenkin haluttaessa elastisempi lopputulos, voidaan käyttää esimerkiksi suhdetta 20:1, kuten tässä tutkimuksessa käytettiin. PDMS:n tasaisen laadun takaamiseksi, yhdistettyjä aineksia on hyvä sekoittaa voimakkaasti ainakin noin minuutin verran.

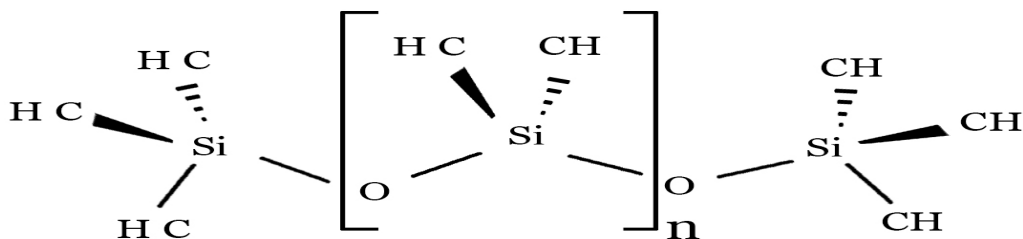
Sekoitettu PDMS voidaan tämän jälkeen valaa muottiin. PDMS:n kovettumisessa kestää noin 1 - 3 tuntia uunissa 50 - 60, tai 1 päivä huoneen lämmössä. Kovettumisen aikana PDMS on ottanut muotin muodon ja kovettunut PDMS voidaan irrottaa muotista.



**Kuva 9.** PDMS:n valmistaminen muotin avulla. 1) Muotin päälle valetaan PDMS-kerros. 2) PDMS kovetetaan uunissa lämmittämällä. 3) Kovettunut PDMS voidaan kuoria irti muotista. 4) Valmis PDMS-näyte tai mikrokanava.

### 3.5 Polydimetyylisiloksaani mikrofluidistiikan materiaalina

McDonalain ja Whitesidesin vuoden 2000 julkaisussa saatiin havaintoja, jotka ovat avanneet PDMS:n käyttöä yleisesti kaikkialla mikrofluidistiikassa<sup>[34,36]</sup>. PDMS eli polydimetyylisiloksaani ( $C_2H_6OSi$ )<sub>n</sub> on piipohjainen polymeeri, joka koostuu piihappi-silloilla ketjuutuvasta epäorgaanisesta siloksaanirangasta ja siihen kiinnittyneistä metyyliryhmistä (kuva 10). Metyyliryhmät ovat otollisia pitämään PDMS-polymeereja tiukasti toisissaan kiinni Van der Waalsin vuorovaikutuksilla, mutta mikrofluidistiselta kannalta metyyliden hydrofobinen luonne voi olla epäedullista. Hydrofobisuudesta johtuen mikrokanavien ja polaaristen nesteiden väliltä voi jäädä puuttumaan puoleensa vetäviä vuorovaikutuksia, jotka estävät nesteen kuljetuksen mikrokanavassa. PDMS on stabiili niin kosteissa kuin lämpimis-

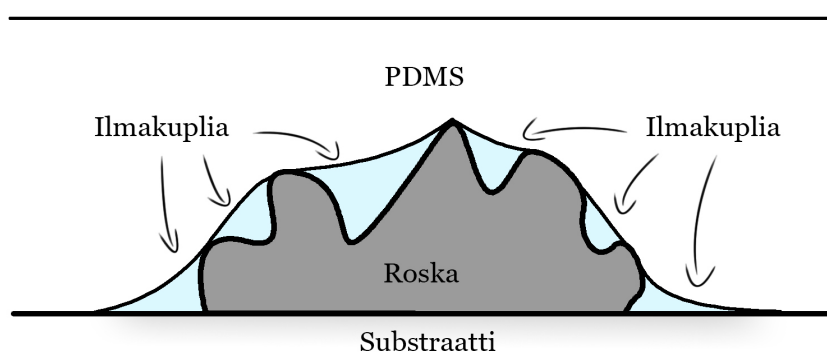


**Kuva 10.** PDMS:n rakennekaava.

säkin oloissa ja sen rajapintojen energia on matala, mikä estää useimpien polymeerien molekyyliä kiinnittymästä ja reagoimasta PDMS:n pinnan kanssa. Lisäksi helpottaa näytteen irrottamista muotista, siten että muottiin tai näytteeseen ei tule vaurioita, jotta niitä voidaan käyttää toistuvasti. Hydrofobisuutta voi kuitenkin muokata muun muassa happiplasmakäsittelyllä, mikä on tarpeellista joitain PDMS:n käyttötarkoituksia varten.

Polymeerin pituus vaikuttaa suoraan PDMS:n elastisuuteen, mikä on yksi sen tärkeimmistä ominaisuuksista<sup>[37]</sup>. Elastisuutensa ansiosta PDMS muun muassa kiinnittyy epätasaisiin pintoihin ja on mekaanisesti kestävä. Liian lyhyeksi jääneet polymeerit saavat aikaan ongelmia PDMS:n kovettumisen kanssa, mikä johtaa helposti tuotteen repeilyyn sitä käsiteltäessä. Mikäli PDMS:n polymeerit ovat kasvaneet liian pitkiksi, eli  $n$  on kasvanut suureksi, alkaa PDMS menettää elastisuuttaan ja jäykistyä. Tällöin voivat roskat ja erilaiset substraatin pinnalla olevat rakenteet aiheuttavat ongelmia PDMS:n ja substraatin väliselle kontaktille, jolloin nesteitä voi päästä vuotamaan PDMS:n ja substraatin väliin (kuva 11).

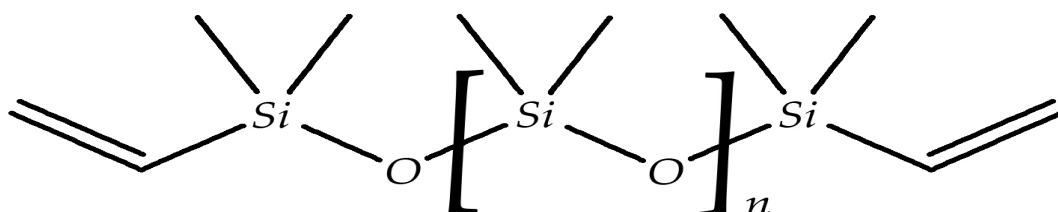
Epäpuhtauksien ympärille voi jäädä myös ilmakuplia, jotka voivat olla paljon itse roskaa suurempia. Ollessaan tarpeeksi suuria, ilmakuplat voivat yhdistää useamman erillisen mikrokanavan toisiinsa, johtaen nesteiden sekoittumiseen ja virtauksen vääristymiseen. PDMS:n elastisuudella on myös käänteinen puolensa. Vaikka elastisuus helpottaa substraatin ja PDMS:n välistä kontaktia ja sidoksen syntyä, paine



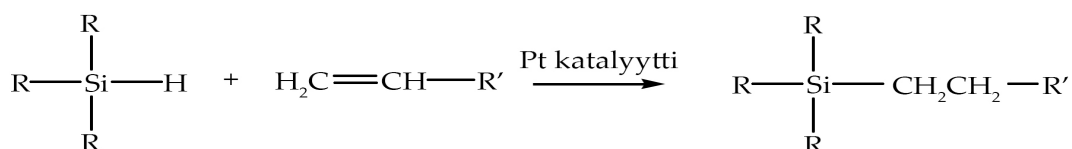
**Kuva 11.** Epäpuhtauden aiheuttama efektiivinen alue, jossa epäelastinen PDMS sinetöitynä substraatin pinnalle.

voi aiheuttaa elastisten mikrokanavien seinien taipuisuutta ja näin kanavien tilavuuden muutoksia. Tämä voi aiheuttaa ongelmia, mikäli tilavuudet ovat tutkimuksessa tärkeitä muuttujia<sup>[33]</sup>. Elastisuutta säädellään esipolymeerin (engl. *prepolymer*) ja kovettajan (engl. *curing agent*) suhteella: suurempi esipolymeerin määrä johtaa elastisempaan lopputuotteeeseen. Elastisempaa PDMS:ää halutaan yleensä, jos substraatilla on rakenteita.

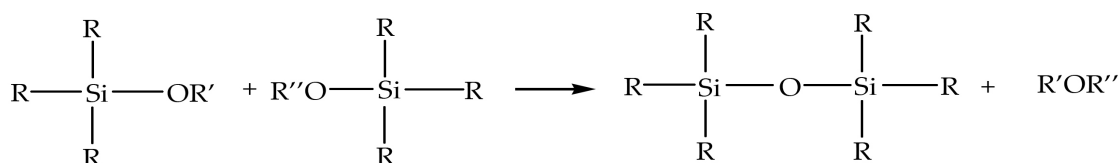
PDMS kemiallinen synteesi on monimutkainen, koska Sylgard 184 esipolymeerin ja kovettajan rakenteet eivät ole täysin yksiselitteisiä, vaan niissä on erilaisia polymeerejä ja katalyyttejä<sup>[38,39]</sup>, jotka saavat aikaan lopputuotteen (PDMS). Sylgard 184 esipolymeeri on läpinäkyvää suhteellisen viskoosia nestettä. Kovettaja on esipolymeerin tapaan läpinäkyvää, mutta huomattavasti juoksevampaa nestettä. Sylgard 184 esipolymeerin tyypillinen rakenne on esitelty kuvassa 12. Erityistä tässä rakenteessa on kaksoissidos ketjun päässä, joka mahdollistaa siloksaanien ketjuuntumisen<sup>[40]</sup>. PDMS valmistuksessa tyypilliset reaktiomekanismit on esitelty kuvissa 13 ja 14. Reaktiot aikaansaavat pidempiä ketjuuntuneita molekyyliä, joiden väliset vuorovaikutukset muuttavat PDMS:n rakenteen kovemaksi.



**Kuva 12.** Sylgard 184 esipolymeerin yleisin molekyyli rakenne, joka kattaa >60% massasta.

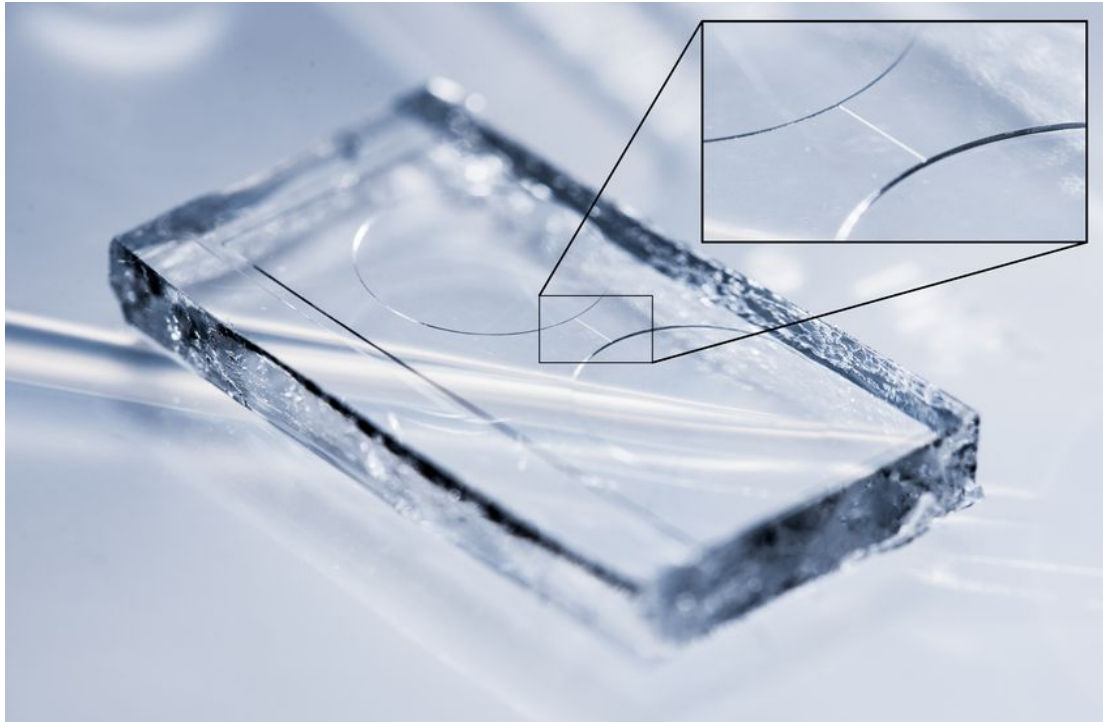


**Kuva 13.** Tyypillinen siloksaaninen ketjuuntumisreaktio platinakatalyytin avulla.



**Kuva 14.** Tyypillinen siloksaaninen ketjuuntumisreaktio, jossa jää ylimääräisiä tuotteita.

Yksi erittäin hyödyllinen PDMS:n ominaisuus on myös sen läpinäkyvyys (kuva 15). Läpinäkyvyys johtuu PDMS:n matalasta näkyvän valonabsorptiokyvystä. Ominaisuudesta on hyötyä, jos halutaan visuaalisesti varmistaa näytteen toimivuus tai kuvata mikrokanavissa tapahtuvia prosesseja.



**Kuva 15.** Valokuva PDMS-näytteestä ja suurennos mikrokanavasta.

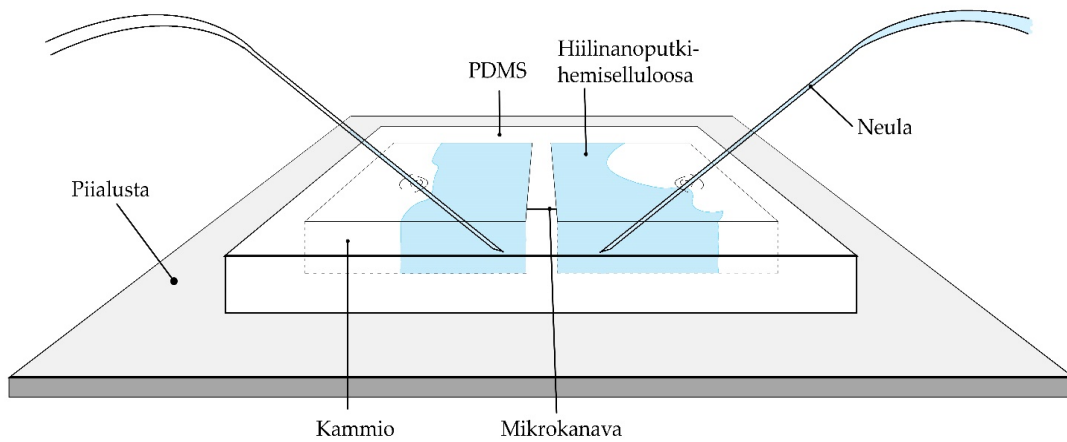
## 4 KOKEET JA NIIDEN TAVOITTEET

### 4.1 Koejärjestelmä

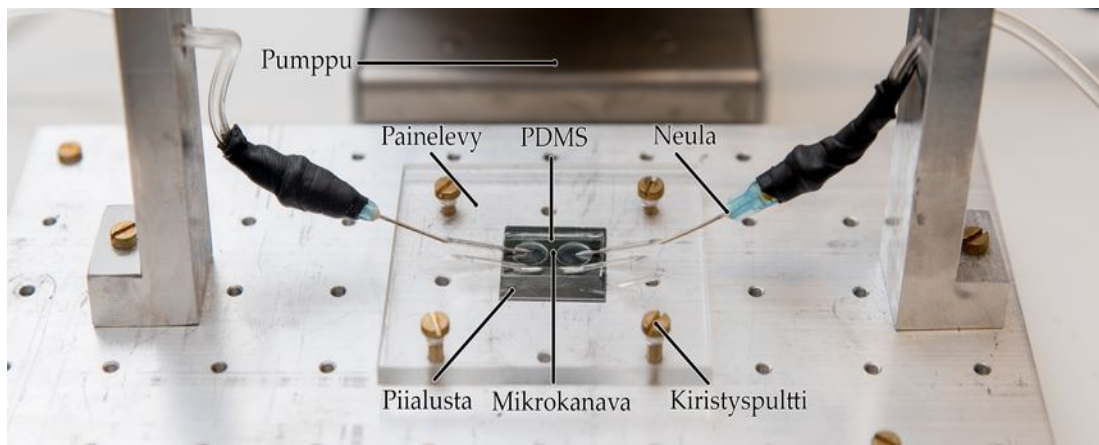
Kokeet aloitettiin suunnittelemalla koejärjestelmä, jossa voisimme tutkia mikrokanavissa olevien nanoputkien (MWCNT) dynamiikkaa, kun mikrokanavasta juoksettaisiin vettä lävitse. Tutkimusjärjestelmän tarkemmat yksityiskohdat on selitetty myöhemmin kohdassa 4.5. Kokeiden hankalan luonteen vuoksi emme saaneet onnistuneita mittauksia, joten tästä ryhdyttiin toimenpiteisiin, jotka muuttivat järjestelmää radikaalisti. Tämän tutkimuksen tarkoituksena on valmistaa koejärjestelmä, jonka läpi on mahdollista kuljettaa hiilinanoputkihemiselluloosaa ja tutkia kuinka ohuen kanavan läpi liuos kulkee. Tätä lähdettiin toteuttamaan PDMS:stä valmistettujen mikrokanavien avulla. Pienentämällä mikrokanavaa pystyimme haarukoimaan mahdollisimman pienen kanavan, jonka lävitse vielä on mahdollista kuljettaa hiilinanoputkihemiselluloosaa. Kun pienin mahdollinen kanava on löydetty, on tarkoitus tutkia, kuinka hiilinanoputkihemiselluloosa on käyttäytynyt kanavan lävitse kuljettuaan ja voidaanko esimerkiksi havaita jonkinlaisia orientaatio muutoksia.

Jälkimmäisiin kokeisiin tarkoitettu koejärjestelmä koostuu pääosin kolmesta osasta (kuvat 16-19). Ensimmäisenä on piisubstraatti, jonka päälle järjestelmä rakennetaan. Toisena on PDMS-mikrokanava, jonka tarkoitus on toimia kanavana ja rajoittaa hiilinanoputkihemiselluloosan virtaamista mielivaltaisesti. Tutkimuksessa hiilinanoputkihemiselluloosa-liuoksen virtauksen muutoksia selvitetään vaihtelemalla mikrokanavan leveyttä. Kolmantena osana on putkisto ja tarvittavat pumpit nesteen kuljetukseen. Putkisto ja PDMS-mikrokanavat liitetään toisiinsa neuloilla. Pumppu on valittava tarkoin, jotta nesteen virtausnopeus tai paine ei kasva liian suureksi. Lisäksi tutkimuksessa käytetään erillistä läpinäkyvää akryylista valmistettua painelevyä, jonka tarkoituksena on pitää PDMS paikoillaan neulojen asetuksessa ja tukea neuloja kokeen aikana. Painelevyn kireyttä säädellään kiristyspulttien avulla, joita on koejärjestelmässä kaikkiaan 4 kappaletta, yksi näytteen jokaiseen kulmaan asetettuna.

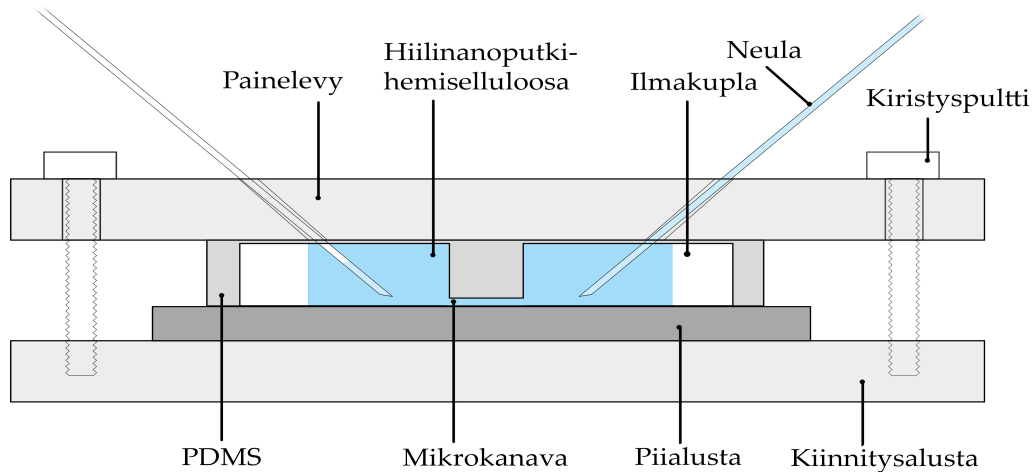
Tutkimuksessa käytettiin peristaltispumppua. Peristaltisen pumpun toiminta perustuu, kun kovat rullat puristavat pehmeän putken seiniä ja täten aiheuttavat nesteen syrjäytymisen putkessa <sup>[41]</sup>. Systemaattisesti toteutettuna tämä aikaan saa tasaisen virran putkistoon. Rullien pyörimisnopeus on verrannollinen virtausnopeuteen. Hidastamalla pyörimisnopeutta ja pienetämällä putkiston tilavuutta aikaansaadaan mikroskooppisen käyttöön tarkoitettuja pumppuja.



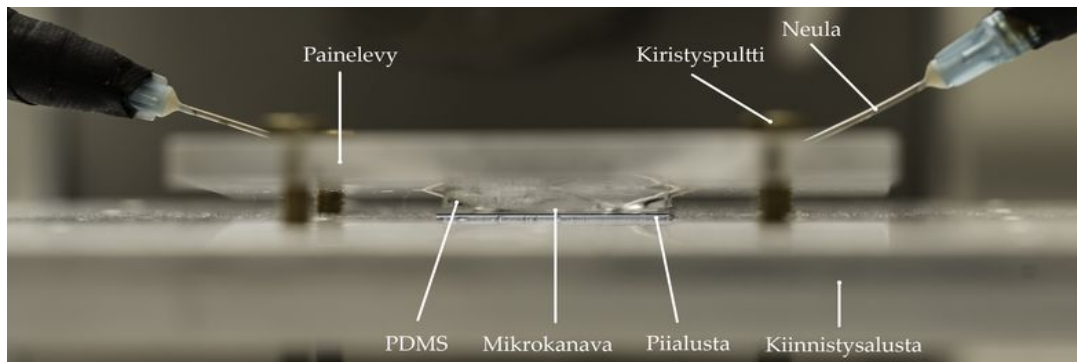
**Kuva 16.** Skemaattinen kuva koejärjestelmästä, jossa mikrokanavan läpi kulkee hiiliinanoputkihemiselluloosaa kammioista A kammioon B, ja neulan kautta putkistoon.



**Kuva 17.** Valokuva koejärjestelmästä.



**Kuva 18.** Skemaattinen kuva koejärjestelmästä sivusta kuvattuna.



**Kuva 19.** Valokuva koejärjestelmästä sivusta kuvattuna.

## 4.2 Polydimetyylisiloksaanin valmistaminen

PDMS:n valmistaminen aloitetaan sekoittamalla Sylgard 184m (Dow Corning) ja kovettajaa 20:1 tai 10:1 suhteella. Seosta sekoitetaan 1 - 2 minuuttia rivakasti, jonka jälkeen seos valetaan muottiin noin 4 mm paksuiseksi kerrokseksi. Aalto yliopistossa, professori Sami Franssilan ryhmässä, TkT Ville Jokinen valmisti projektiamme varten tarvittavan PDMS-muotin. Muotin on valmistettu pii-substraatin päälle, niin että rakenteet ovat SU-8:sta. Sekoituksesta aiheutuu seokseen suuria määriä kuplia, jonka vuoksi seos laitetaan kevyesti alipaineistettuun kammioon. Kaasukuplat poistuvat alipaineen ansiosta kovettumattomasta PDMS-seoksesta. Seos pidetään kammiossa tunnin verran, jonka aikana reaktiot rauhoittuu. PDMS-seos poistetaan kammioista ja sen jälkeen PDMS-seos jätetään kovettumaan tasaiselle alustalle yön yli. Kovettunut PDMS leikellään 1x2 cm levyisiksi PDMS-mikrokanaviksi, joita käytetään eri



kokeissa. Kuvassa 15 on nähtävillä tällä prosessilla valmistettu yksikanavainen PDMS-mikrokanava.

### **4.3 Polydimetyylisiloksaanin puhdistus sonikaattorilla**

Tahmean oloinen PDMS mikrokanava on herkkä vetämään roskaa puoleensa. Erityisesti valmistusvaiheessa muotin pinnalla olleet roskat jäävät kovettuneen PDMS:n tarttumapintaan. Tämän vuoksi puhdistamiseen tulee kiinnittää erityistä huomiota. Sonikointiin kuluvan ajan optimoimiseksi suoritetaan seuraava koe.

Valmiit kovettuneet PDMS-mikrokanavat upotetaan puhtaaseen syvään petrimaljaan, jossa on runsaasti isopropanolia. Isopropanoli on herkästi haihtuvaa, joten on hyvä varmistaa, että sitä on riittävästi. PDMS sonikoidaan petrijamaljassa, ja suoritetaan kolme eri mittausta. Parametreina käytetään 20, 40 ja 60 minuutin sonikointi. Sonikoidut PDMS:t ovat 20 kanavaisia ja leveydeltään 3  $\mu\text{m}$  ja pituudeltaan 1 mm. Sonikoinnin aikana sonikaattorin ultraäänet tärisyttävät roskat pois PDMS:n pinnasta, jolloin saadaan puhdas pinta. Sonikoinnin jälkeen puhtaat PDMS:t kuivataan typpipistoolilla ja viedään mikroskoopin alle kuvattavaksi.

Kuvauksen jälkeen havaitaan, että PDMS-mikrokanavat ovat taipuneet. Tämä vuoksi on tarpeellista tehdä lisätutkimus, jossa selvitetään kuinka kauan PDMS:n mikrokanavalla kestää palautua takaisin muotoonsa isopropanolisonikointi-puhdistuksen jälkeen. Puhdistettu PDMS asetetaan tasaiselle piilevyille, jonka tarkoituksena on olla vaakatasona ja vertailukohtana. Kuvaus suoritetaan järjestelmäkameralla, joka ottaa intervallikuvaa 1 minuutin välein, 5 tunnin ajan. Kuvat otetaan sivustapäin, jotta taipuminen näkyy parhaiten.

### **4.4 RIE happiplasmahydrofiilisyyksästitely**

PDMS:n hydrofiilisyyden parantamiseksi tutkimuksessa haarukoidaan parhaiten toimiva hydrofiilisyyksästitely. Prosessi aloitetaan hydrofilisoimalla pii-substraatti. Nitridikerroksella (1000 nm paksu kerros) päällystetty pii-substraatti käy läpi RIE-

happiplasmahydrofiilisyyskäsittelyn, jonka kesto on 120 sekuntia ja teho 200 wattia. Tutkimusten aikana alustan käsittely pidetään samana. Tämän jälkeen myös puhdistettu PDMS käsitellään RIE-happiplasmahydrofiilisyyskäsittelyllä. Prosessin kesto pidetään vakiona 30 sekuntia, mutta tehoa säädetään ja parametreiksi asetetaan 30, 40, 50 ja 60 wattia. Jokainen PDMS-näyte käydään läpi erikseen, minkä jälkeen PDMS poistetaan laitteesta ja viedään kontaktiin hydrofiilisen pii-substraatin kanssa mahdollisimman nopeasti prosessin loputtua. PDMS:n ja pii-substraatin annetaan olla kontaktissa 1 - 2 tuntia, jonka aikana PDMS ja pii sitoutuvat toisiinsa kovalenttisin sidoksin. Kun näyte ja substraatti ovat sinetöityneet, kiinnitetään näyte alustaan ja painelevy asetetaan kevyesti näytteen päälle. Putkiston päissä olevat neulat pistetään painelevyvyn tehtyjen reikien läpi ja kevyesti painaen PDMS:n kalvon läpi. Tässä vaiheessa näyte on valmis koetta varten. Vesipumput käynnistetään ja virtausnopeudeksi asetetaan 56  $\mu\text{l}/\text{min}$ . Nesteen virratessa näytteeseen, havainnoidaan sidoksen paineensietokykyä.

#### **4.5 Virtauksen vaikutus hiilinanoputkiin PDMS-mikrokanavassa**

Suoritetaan koe, jonka tarkoituksena on tarkastella, millainen vaikutus 50  $\mu\text{m}$  leveän mikrokanavan läpi pumpatulla vedellä on tasaisesti levitettyyn hiilinanoputkimateriaaliin (MWCNT) piisubstraatinpinnalla. Näytteen valmistaminen aloitetaan puhdistamalla pii-alusta. Alusta asetetaan aluksi lämmitettyyn asetoniin, jossa sitä hangataan kevyesti pumpulipuikoilla. Lisäksi alusta huuhdellaan IPA:lla, jonka jälkeen se kuivataan typpipistoolilla.

Puhdistuksen jälkeen alustan pinta hydrofiilisyys käsitellään RIE happiplasmassa. Käsittelyn parametrit ovat 200 wattia ja 120 sekuntia. Hydrofiilinen alusta laitetaan spinneriin, jonka pyörimisnopeus on 3000 rpm ja 60 sekuntia. Spinnauksen aikana alustan päälle tiputetaan 3-5 pisaraa moniseinäistä hiilinanoputki-liuosta, jonka dikloorietaani konsentraatio on 0,5 mg/ml[654]. Spinnauksen aikana pisarat leviävät alustan pinnalle ja hiilinanoputket leviävät tasaisesti ympäri substraattia.

Kokeessa käytetään kahta eri sekoitussuhteella valmistettua PDMS-kanavaa 10:1 ja 20:1. Kanavat hydrofiilisyys käsitellään RIE happiplasmassa (60 wattia ja 30 sekuntia) ennen kuin ne viedään kontaktiin alustan kanssa. Näytteen annetaan sinetöityä 2 tunnin ajan, jonka jälkeen näyte asetetaan koejärjestelmään kiinni. Näytteen läpi pumpataan vettä 15 minuutin ajan, jonka jälkeen näytteet kuvataan mikroskoopilla. Tämän jälkeen näytteet kuivataan pumpaamalla ilmaan näytteisiin. Tämän jälkeen PDMS-kanava irrotetaan pii-alustasta ja viedään kuvattavaksi SEM:iin (Scanning electron microscope).

#### **4.6 Hiilinanoputkihemiselluloosan virtaus mikrokanavassa**

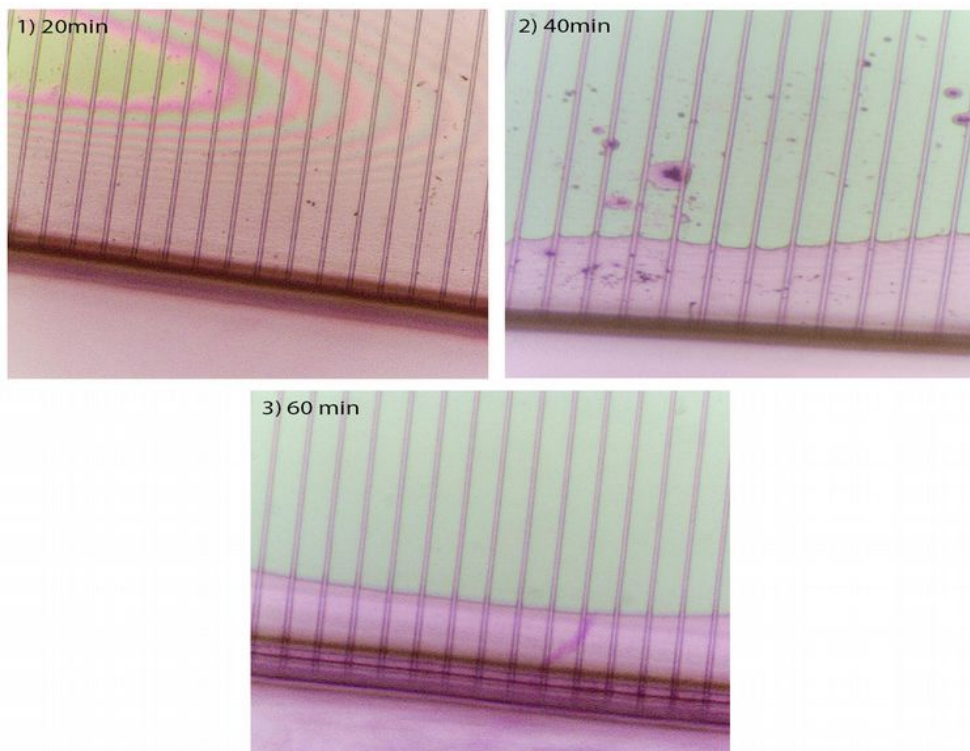
Edeltävien kokeiden tuloksia hyödyntäen valitaan sopivat valmistus menetelmät tähän kokeeseen. Alustaksi valitaan 1000 nm paksulla nitridikerroksella päällystetty pii-alusta. Pii-alustan pinnasta poistetaan ylimääräiset roskat puhdistamalla alusta ensin asetonissa ja sen jälkeen isopropanolissa pumpulipuikolla hangaten. Näyte kuivataan typpipistoolilla. Kovettunutta PDMS-mikrokanavaa sonikoidaan isopropanolissa 60 minuutin ajan. Näyte kuivataan typpipistoolilla ja jätetään tasaantumaan 2 tunniksi. Hydrofiilisyyskäsittelyt aloitetaan ensin käsittelemällä puhdistettu pii-alusta. Alustan hydrofiilisyys käsittelyn parametreiksi asetetaan 120 sekuntia ja 200 wattia. Tämän jälkeen PDMS-näyte käsitellään RIE-happiplasmahydrofiilisyyskäsittelyllä 30 sekunnin ajan, 60 watin teholla. RIE-happiplasmahydrofiilisyyskäsittelyn jälkeen näyte asetetaan kontaktiin pii-alustan kanssa mahdollisimman pian. PDMS:n ja alustan annetaan sitoutua toisiinsa 2 tuntia. Kun näyte ja alusta ovat sinetöityneet, kiinnitetään näyte koejärjestelmään ja asetetaan painelevy kevyesti näytteen päälle. Putkiston päissä olevat neulat pistetään painelevyyden tehtyjen reikien läpi ja kevyesti painaen PDMS kalvon läpi. Putkistoon pumpataan hiilinanoputkihemiselluloosaa, joka virtaa suoraan PDMS-näytteen kammioon, josta se pyrkii mikrokanaviin. Hiilinanoputkihemiselluloosa on Morphona LTD:n valmistama, ja sen valmistus suhde on 25mg : 25 mg : 1 litra (hiilinanoputki : hemiselluloosa : vesi). Pumpausta ja nesteen kulkua dokumentoidaan videolla. Tämä koe tehdään jokaiselle 13 näytteelle erikseen. Kuitenkin vaihtelevana tekijänä on mikrokanavan leveys. Kanavien leveydet ovat 3, 20, 30 ja 50 µm.

## 5 TULOKSET JA ANALYYSI

Polydimetyylisiloksaani puhdistuksen sonikaattorilla, RIE happiplasma hydrofiiliisyyskäsittelyn sekä hiilinanoputkihemiselluloosan virtaus mikrokanavassa tulokset ja analyysi käsitellään yhdessä seuraavassa.

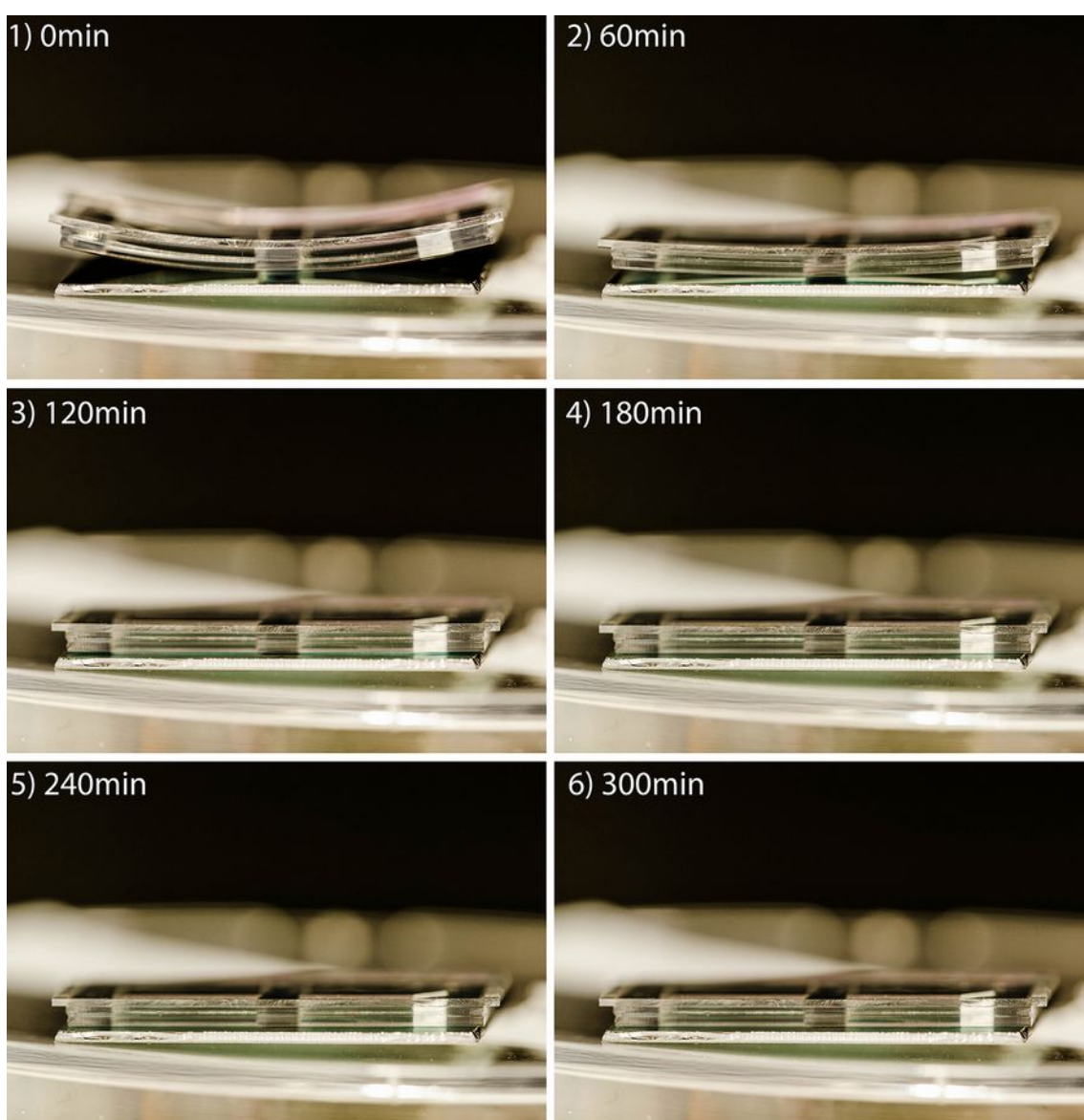
### 5.1 Epäpuhtauksien poisto polydimetyylisiloksaanin pinnasta

Sonikaattorilla suoritetusta puhdistuksesta saatiin pääosin vain kuvallista materiaalia. Kuvassa 20 nähdään isopropanolisonikointi-puhdistuksen tuloksia. Kuitenkin hieman erikoiseksi tuloksista tekee sen, ettei 20 ja 40 minuutin prosessien välillä ole merkittävää eroa. Kuitenkin 40 ja 60 minuutin prosessien välinen ero on todella merkittävä. Tämä voisi ehkä selittyä satunnaisella otantavirheellä. Tärkein huomio kuitenkin on, että 60 minuutin prosessi tuotti erinomaista jälkeä. Tämän kokeen perusteella 60 minuutin puhdistusprosessi asetettiin normiksi.



**Kuva 20.** Isopropanolisonikointi puhdistus tutkimuksen mikroskooppikuvat. 1) 20 minuutin sonikoinnilla, 2) 40 minuutin sonikoinnilla ja 3) 60 minuutin sonikoinnilla.

Sonikointipuhdistuskokeen ohella tehdyn PDMS-relaksaatiokokeen tulokset ovat nähtävissä kuvassa 21. Merkittävin muutos tapahtuu 0 – 60 minuutin aikana, mutta siitä huolimatta 60 minuutin jälkeen PDMS näytteet ovat liian taipuneita, jotta niitä voitaisiin käyttää kokeessa. Kuvasta 21 erityistä huomiota herättää, että vielä 120 – 180 minuutin aikana PDMS relaxoituu erittäin vähän, mutta siitä huolimatta tuleviin kokeisiin valittiin 120 minuutin relaksaatio aika. Huomionarvoista on, että myöhemmissä kokeissa voitiin hyväksyä pieni taipuminen, koska kokeissa käytettiin painelevyä, joka puristaa kevyesti PDMS:n ja pii-alustan toisiinsa.



**Kuva 21.** Relaksaatio kokeen kuvia. 1) Alkutilanteessa eli 0 min, 2) 60 min, 3) 120 min 4) 180 min 5) 240 min ja 6) 300 min relaksaatiolla.

## 5.2 Polydimetyylisiloksaanin sinetöinti piialustaan

RIE-happiplasmahydrofiiliisyyskäsittelyn tulokset ovat esitelty taulukossa 1. Käsittelyt joiden tehoina käytettiin 50 W ja 60 W ovat onnistuneita ja niiden sinetöinti on tarpeeksi vahva, eikä veden pumppaus aiheuttanut vuotoa reunoihin. Käsittelyt joiden tehot olivat 50 W ja 60 W saivat aikaan irreversiibelin sidoksen piialustan ja PDMS näytteen välillä. Tämä voidaan päätellä siitä, että mittausten jälkeen yrittäessä erotella nämä kaksi toisistaan, huomataan että PDMS repeää ennemmin kuin rajanpinnan välinen sidos ratkeaisi. Eli lopputulos on tarpeeksi luja meidän käyttöömme. Tuleviin kokeisiin näistä valittiin 60 W käsittelyyn.

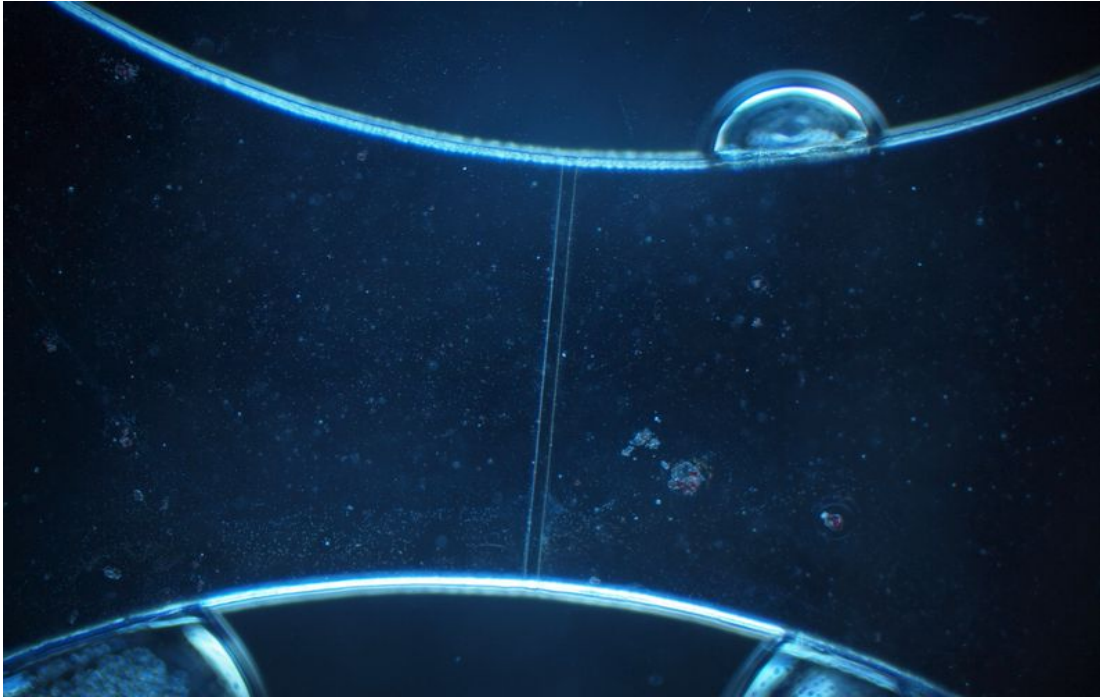
**Taulukko 1.** RIE happiplasma hydrofiiliisyyskäsittelyiden tulokset.

Leveys	Kanavien lkm	Neste	Puhdistus	RIE	Huomioita
3µm	10	Vesi	60 min	30s 30W	Ei pitävä sinetöinti
3µm	10	Vesi	60 min	30s 40W	Ei pitävä sinetöinti
3µm	10	Vesi	60 min	30s 50W	Sinetöinti pitävä
3µm	10	Vesi	60 min	30s 60W	Sinetöinti pitävä

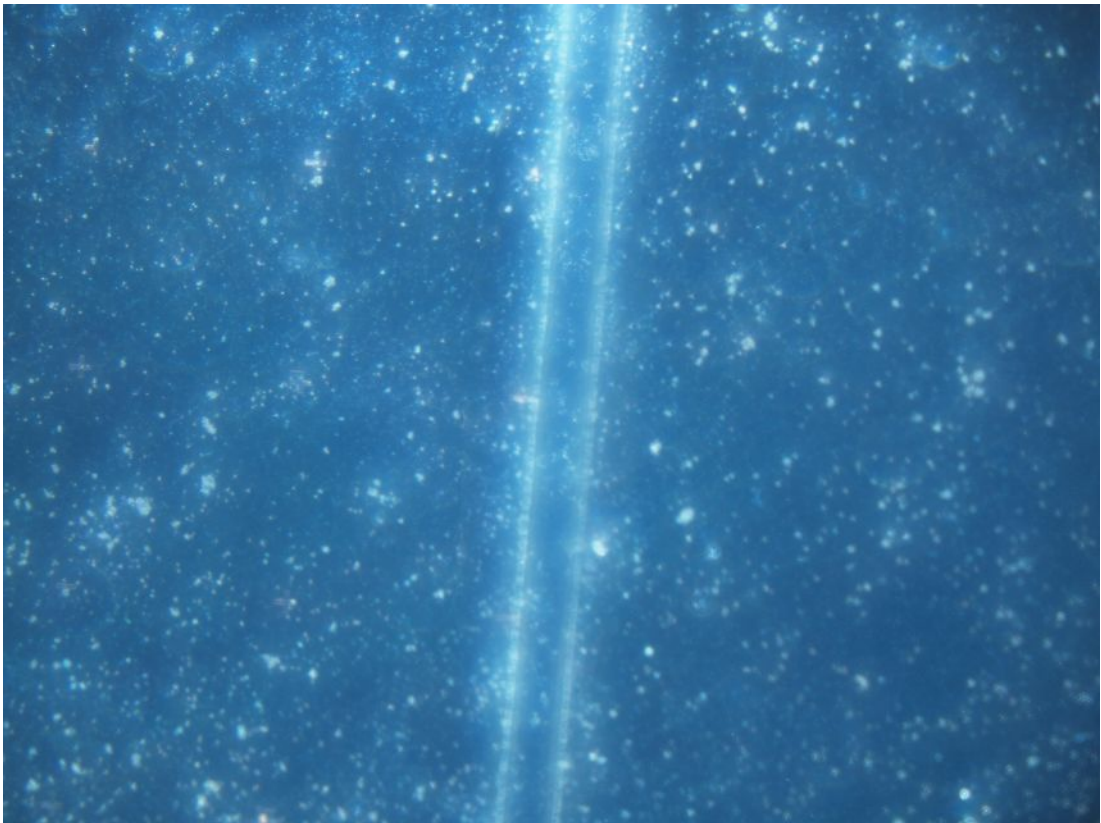
## 5.3 Virtauksen vaikutus hiilinanoputkiin PDMS-mikrokanavassa

Hiilinanoputkien puhdistus PDMS-kanavan avulla kokeessa käytettiin kahta eri sekoitussuhteen omaavaa PDMS:ää. Kokeet joissa käytettiin 1:10 sekoitussuhteen PDMS:ää osoittautuivat liian jäykiksi, ja eivät mukautuneet näytteen pintaan, koska siinä olevat hiilinanoputket tekevät pinnasta epätasaisen. Näistä kokeista ei siis saatu mikroskooppi tai SEM kuvia, koska sinetöityminen epäonnistui ja näin ollen puhdistus prosessikin mahdoton suorittaa. Kokeet joissa käytettiin 20:1 sekoitussuhteen PDMS:ää, saatiin kuvattua ja tulokset on esitelty kuvissa 22-27.





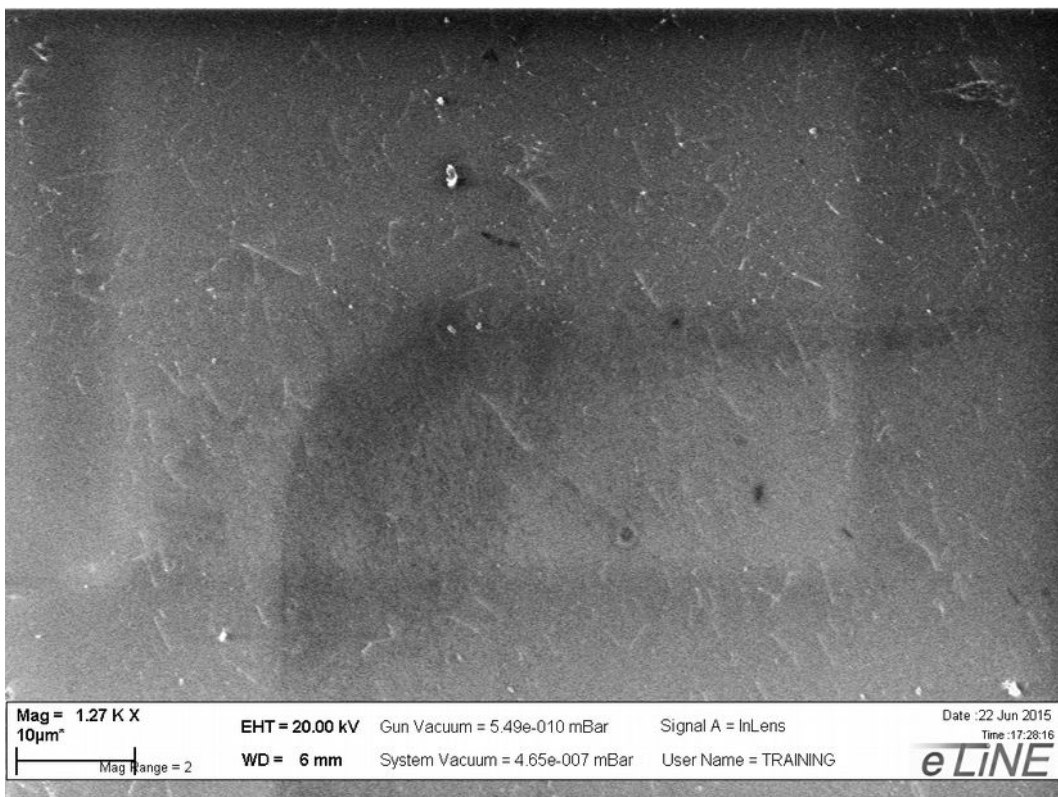
**Kuva 22.** Mikroskooppikuva 50 μm leveästä PDMS-kanavasta puhdistus prosessin jälkeen.



**Kuva 23.** Lähikuva 50 μm leveästä PDMS-kanavasta puhdistus prosessin jälkeen.

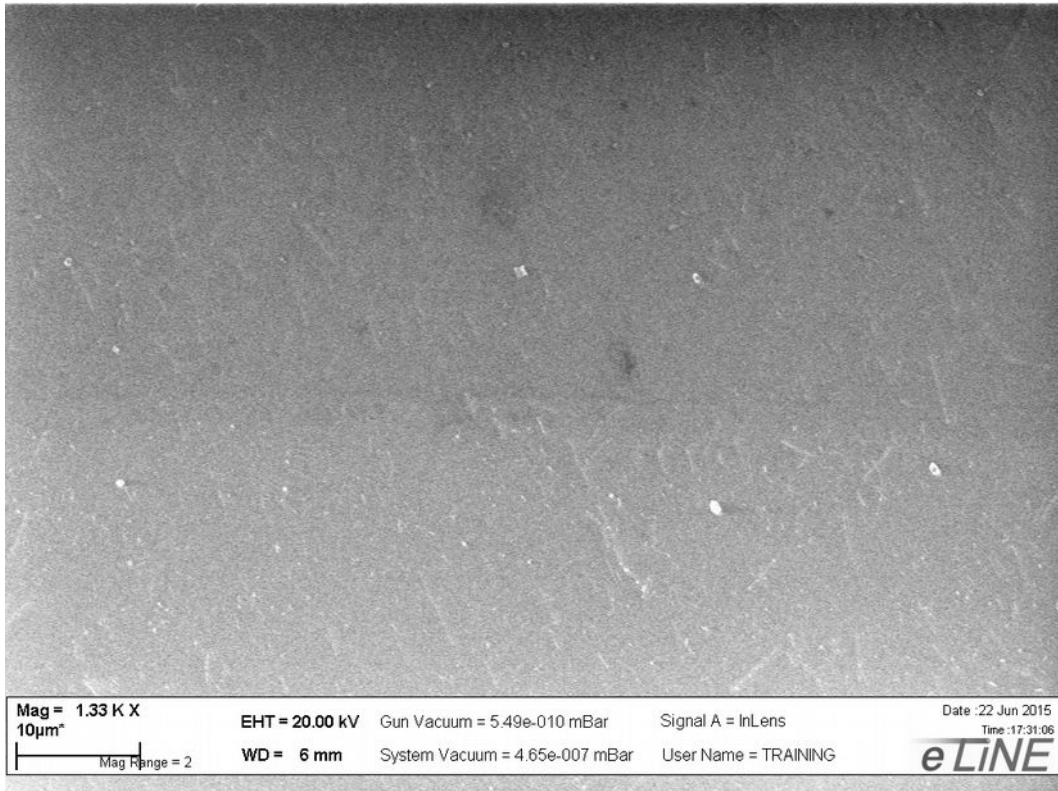


Kuva 24. SEM:llä otettu yleiskuva kanavan suuaukolta.

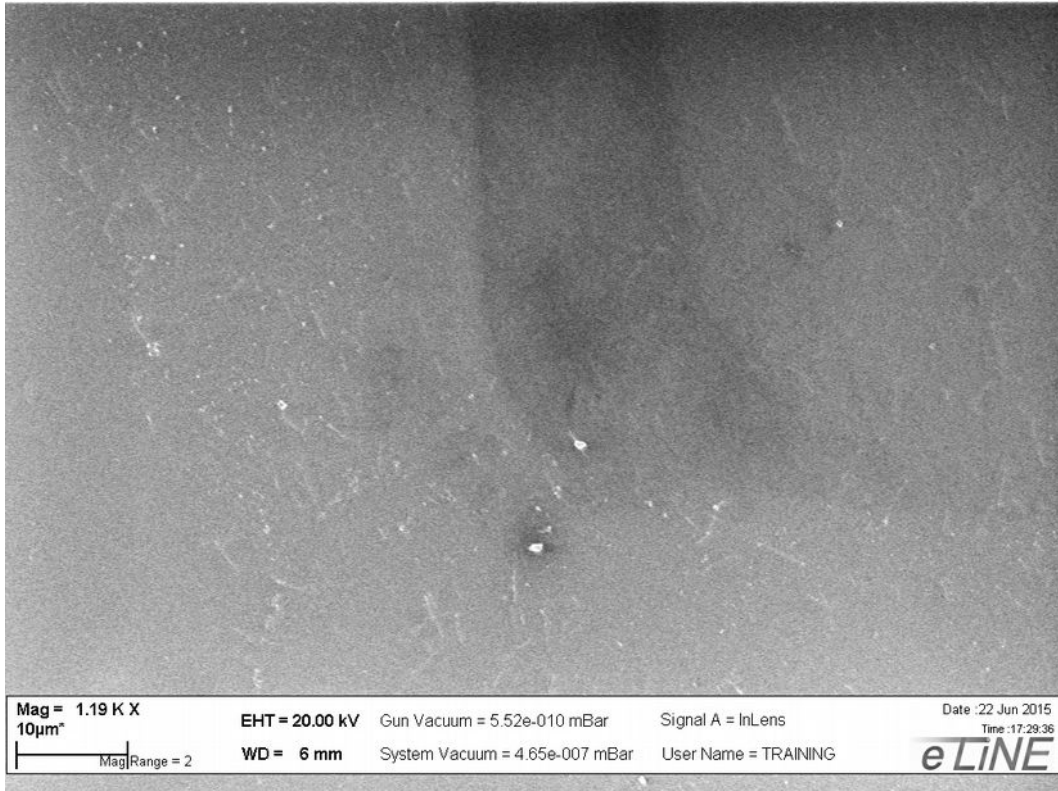


Kuva 25. SEM kuva puhdistetusta piialustasta. Kuvassa kanavan suuaukko.





**Kuva 26.** SEM kuva puhdistetusta piialustasta. Yläosassa PDMS:n peittänyt osa ja ala puolella kanavan alue.



**Kuva 27.** SEM kuva puhdistetusta piialustasta. Kuvassa kanavan suuaukko, jossa PDMS:n peittävä alue on oikeassa ylänurkassa.

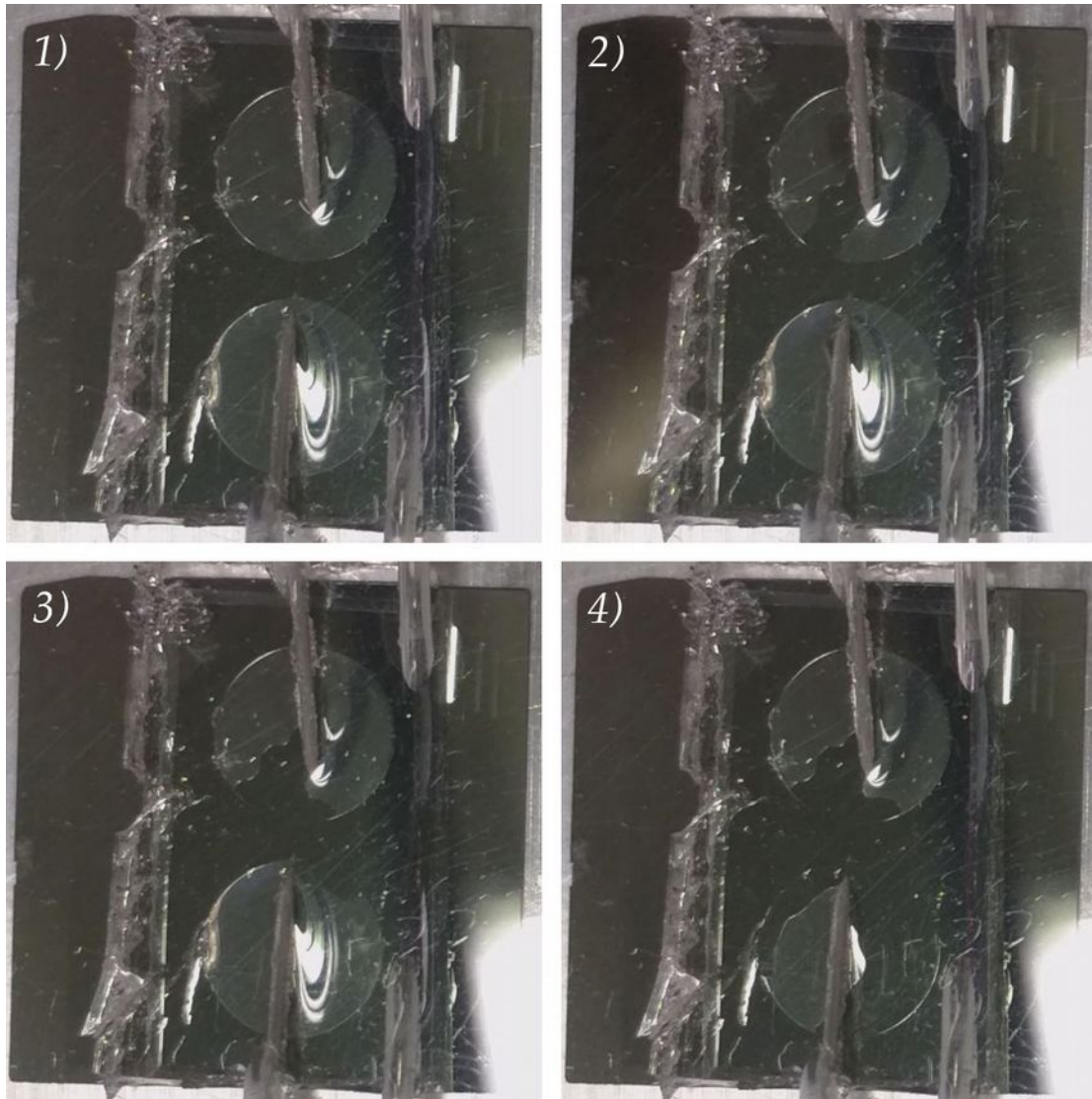
## 5.4 Hiilinanoputkihemiselluloosan virtaus mikrokanavan leveyden funktiona

Hiilinanoputkihemiselluloosan kokeen aikana saadaan tuloksia 12:sta eri näytteestä. Kokeessa vaihdeltujen kanavien leveydet ovat 3 µm, 20 µm, 30 µm ja 50 µm. Ensimmäisenä tehty koe on 50 µm leveällä kanavalla. Nesteen kulku on huomattavan vaivaton ja virtaus on hyvä. Tämän jälkeen pyritään pienentämään kanavan leveyttä ja haarukoimaan, missä välissä nesteen kulku lakkaa. Kokeista havaitaan, että 3 ja 20 µm eivät päästä nestettä lävitse, kun taas 30 ja 50 µm päästävät. Kokeet toistetaan kahdesti 3, 20 ja 30 µm levyisillä kanavilla, joissa edeltäviä kokeita korreloivat tulokset. Tämän jälkeen tehtiin lisäkokeet vielä 30 µm leveälle kanavalle. Kuvasta 28 on nähtävissä, kuinka neste kulkee kanavan läpi 30 µm leveällä kanavalla. Näiden tulosten perusteella voidaan sanoa, että 30 µm leveällä mikrokanavalla voidaan saada virtaus kanavan läpi, ja pienemmillä ei voida toteuttaa toistuvasti vastaavaa.

**Taulukko 2.** Hiilinanoputkihemiselluloosan virtaus mikrokanavassa mittausten tulokset.

Leveys	Kanavien lkm	Neste	Puhdistus	RIE	Huomioita
50 µm	1	HNPFS*	60min	30s, 60W	Neste kulki kanavan läpi
3 µm	20	HNPFS*	60min	30s, 60W	Reunat pettivät
20 µm	1	HNPFS*	60min	30s, 60W	Reunat pettivät
30 µm	1	HNPFS*	60min	30s, 60W	Neste kulki kanavan läpi
3 µm	20	HNPFS*	60min	30s, 60W	Reunat pettivät
20 µm	1	HNPFS*	60min	30s, 60W	Reunat pettivät
30 µm	1	HNPFS*	60min	30s, 60W	Neste kulki kanavan läpi
30 µm	1	HNPFS*	60min	30s, 60W	Epäonnistunut sinetöinti
30 µm	1	HNPFS*	60min	30s, 60W	Neste kulki kanavan läpi
30 µm	1	HNPFS*	60min	30s, 60W	Neste kulki kanavan läpi
30 µm	1	HNPFS*	60min	30s, 60W	Epäonnistunut sinetöinti
30 µm	1	HNPFS*	60min	30s, 60W	Epäonnistunut sinetöinti
30 µm	1	HNPFS*	60min	30s, 60W	Neste kulki kanavan läpi

\* HNPFS = Hiilinanoputkihemiselluloosa



**Kuva 28.** Videosta kaapatut kuvat, joissa on nähtävissä hiilinanoputkihemiselluloosan kulkeminen  $30\mu\text{m}$  leveän kanavan läpi yläkammiosta alakammioon. Ensimmäisessä kuvassa kammiossa ei ole vielä hiilinanoputkihemiselluloosaa. Toisessa kuvassa on nähtävissä, että nestettä on jo kammiossa. Kolmannessa kuvassa neste on kulkenut ylemmän kanavan suulle ja sieltä kanavan kautta alakammioon. Neljännessä alakammio on suurimmaksi osaksi täyttynyt nesteestä.

## 6 JOHTOPÄÄTÖKSET

PDMS:n puhdistuksen tulokset olivat odotettavia ja hyödyllisiä, koska epäpuhtauksien määrän minimoiminen on nanotieteissä ja mikrofluidistiikassa erittäin merkittävä tekijä. Sonikointi prosessin, jonka kesto oli 60 minuuttia, sai muita prosesseja huomattavasti puhtaamman tuloksen. Mietittäväksi jää olisiko vieläkin pidemmät prosessit saanut parempia tuloksia. Valitettavasti ajan säästämisen vuoksi kokeita, joissa olisi vielä pidemmät puhdistus prosessit, ei ryhdytty tekemään. Erityisesti koska 60 minuutin prosessi tuotti riittävän hyvää tulosta (kuva 20). Toinen vaikuttava tekijä valittuun prosessiin on jokaisen näytteeseen kulunut aika. Prosessointi aika halutaan optimoida mahdollisimman lyhyeksi, kuitenkin niin että näytteet eivät epäonnistuisi huonon sinetöinnin vuoksi. Oman yllätyksensä tutkimukseen toi ennalta arvaamaton taipuminen PDMS:n ollessa IPA:ssa pitkiä aikoja. Relaksaatio kokeen tuloksena valittiin 120 minuutin relaksaatio aika. Tämä 120 minuutin relaksaatio valittiin ajan säästämiseksi ja pienellä merkityksellä 120 ja 180 minuutin relaksaatioiden välillä. Kuvasta 21 voidaan huomata pienoinen muutos kyseisten relaksaatioaikojen välillä, jolloin olisi luonnollista valita pidempää relaksoitunut, kuitenkin poikkeus voitiin tehdä, koska myöhemmissä kokeissa käytetään painelevyä.

RIE happiplasmahydrofiilisyyskäsittelykokeista saatiin johdonmukaisia tuloksia, joista voidaan sanoa, että 50 ja 60 watin käsittelyt olivat sopivia myöhempisiin prosesseihin. Vastaavasti 30 ja 40 watin prosesseilla ei tuottaneen riittävää sinetöinti-voimakkuutta. Emme paneutuneet tarkemmin, mikäli hydrofiilisyys käsittelyä suurennettaisiin yli 60 watin, mutta vastaavan tyyppisiä kokeita on tehty <sup>[42,43]</sup>, joissa voidaan todeta, että kovemmillä prosesseilla PDMS:n pintaan ilmaantuu huokosia. Tavoitteemme siis oli estää pinnan huokoistuminen kuitenkin, niin että prosessi on riittävän tehokas muodostamaan irreversiibelin sidoksen, joten 60 wattia vaikuttaa sopivalta.

Vesivirran vaikutus hiilinanoputki pinnoitteeseen PDMS-kanavan avulla kokeen tuloksista voi olla hankala ottaa selkeää kuvaa. Mikroskooppikuvissa PDMS-kanava



on vielä kiinni alustassa, joten kokeen tuloksia voi verrata suoraan kuinka paljon heijastavaa materiaalia on PDMS:n alla verrattaen kammiossa tai kanavassa. Mikroskooppikuvasta 22 voi nähdä, että PDMS:n peittämällä alueella on enemmän heijastavaa materiaalia, kun kanavassa tai kammioissa. Kuitenkaan lähikuvasta 23 ero ei ole niin selkeä, mutta pieni ero on huomattavissa. Joten vaikuttaisi siltä, että materiaalia on poistunut virtauksen mukana. Kuitenkin mitä materiaalia sieltä on poistunut, on hankala sanoa mikroskooppikuvan perusteella. Sitä varten näytteistä otettiin SEM-kuvat. SEM kuvia varten PDMS-kanava täytyi poistaa näytteestä. Tämä aikaansaa sen, että elastisen PDMS:n (20:1 sekoitussuhteella) vie mukanaan osan hiilinanoputkista erityisesti sinetöityneiltä alueilta. Ero on huomattavissa kuvissa 24-27. Niillä alueilla missä PDMS on sinetöitynyt alustan kanssa, on huomattavissa rajapinta, ja rajapinnan sisäpuolella oleva alue on huomattavasti vähemmän nanoputkia. Kokeissa toivottiin, että voisimme nähdä virtauksen vaikuttavan nanoputkien suuntaukseen, mutta tämän tyyppistä käytöstä ei voitu kuvista havaita. Kuitenkin näistä kokeista ehkä merkittävin informaatio tuli siitä, että sekoitussuhteen muuttaminen (10:1→20:1) vaikutti niin paljon, että koe pystyttiin edes suorittamaan loppuun. Piialusta ollut hiilinanoputki materiaali kuitenkin silti häiritsi PDMS:n kokonaisvaltaisesti sinetöitymistä sillä tavoin, että jopa 2 tunnin sinetöinti aika ei riittänyt irreversiibelin sidoksen syntymiseen vaan PDMS-kanava oli poistettavissa alustan pinnasta.

Hiilinanoputkiehemiselluloosa-liuoksen ollessa molekulaarisesti huomattavasti kookkaampaa kuin vesi, on ymmärrettävää, että tämä ei pysty virtaamaan yhtä pienien kanavien lävitse. Mittauksien perusteella voimme todeta, että raja jossa hiilinanoputkiehemiselluloosa-liuos ei enää kykene virtaamaan kanavan läpi on jossain 20 ja 30 µm metrin leveydessä. Tämä tarkoittaa sitä, että mikäli aikomuksena on aikaansaada tarkempia / pienempi rakenteita, kun esimerkiksi 20 µm leveitä, täytyy harkita muita lähestymistapoja. Tämä on merkittävä löytö, koska nykyinen mikroelektroniikka kuitenkin perustuu suurelta osalta pienentämään jatkuvasti rakenteiden kokoa ja näissä puhutaan yleensä nanometrin mittaluokasta. Kuitenkin tämä on perustavanlaatuinen tulos, joka helpottaa ymmärtämään mitä vastaavaan tyyppisellä valmistusprosessilla voidaan aikaansaada.

## LÄHDELUETTELO

- [1] N.T. Nguyen, S.T. Wereley, *Fundamentals and Applications of Microfluidics*, Norwood: Artech House Inc., pp. 1-6, (2002).
- [2] Manz, A., Graber, N., and Widmer, H., *Miniaturized Total Chemical Analysis Systems: a Novel Concept for Chemical Sensing*, *Sensors and Actuators B*, **1**, 244-248, (1990).
- [3] N.T. Nguyen, S.T. Wereley, *Fundamentals and Applications of Microfluidics*, Norwood: Artech House Inc., pp. 247-370, (2002).
- [4] J.C. McDonald, G.M. Whitesides, *Poly(dimethylsiloxane) as a material for fabricating microfluidic devices*, *Accounts of Chemical Research*, **35**, 491 (2002).
- [5] N.T. Nguyen, S.T. Wereley, *Fundamentals and Applications of Microfluidics*. Norwood: Artech House Inc., pp. 108, (2002).
- [6] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Soft Lithography*, *Angewandte Chemie International Edition*, **37**, pp.153-181, (1998).
- [7] Becker, H., Gärtner, C., *Polymer microfabrication technologies for microfluidic systems*, *Anal Bioanal Chem*, **390**, 89-111, (2008).
- [8] Maluf, N., Williams, K., *An Introduction to Microelectromechanical Systems Engineering*, Norwood: Artech House Inc. (2004).
- [9] Peng, B., Locascio, M., Zapol, P., Li, S., Mielke, S.L., Schatz, G.C, Espinosa, H.D., *Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements*, *Nature Nanotechnology*, **3**, 626-631, (2008).
- [10] Atkins, P., De Paula, J., *Atkin's Physical Chemistry*, Oxford: Oxford University press, 9th edition, pp. 715-724, (2010).
- [11] S.Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, *Nature*, **354**, 56-58, (1991).
- [12] M.S Dresselhaus, G. Dresselhaus, R.Saito, *Ground states of large icosahedral fullerenes*, *Physical Review B*, **46**, 9906-9909, (1992).
- [13] M.S Dresselhaus, G. Dresselhaus, R.Saito, *Physics of Carbon Nanotubes*, Elsevier science LTD, **33**, 883-891, (1995).
- [14] S. Elliott, *The Physics and Chemistry of Solids*, West Sussex, John Wiley and Sons, pp. 676-679, (1998).
- [15] H.W Zhu, C.L. Xu, D.H. Wu, B.Q. Wei, R.Vajtai, P.M. Ajayan, *Direct Synthesis of Long Single-Walled Carbon Nanotube Strands*, *Science*, **296**, 884-886, (2002).
- [16] Online kopio URL: ”<http://teachers.yale.edu/curriculum/extra/images/2010/10.05.02.01.jpg>”.
- [17] Q. Yang, L. Shuai, J. Zhou, F. Lu, X. Pan, *Functionalization of multiwalled Carbon Nanotubes by Pyrene-Labeled Hydroxypropyl Cellulose*, *The Journal Of Physical Chermistry B*, **112**, 12934-12939, (2008).

- [18] N. Minami, Y. Kim, K. Miyashita, S. Kazaoui, B. Nalini, *Cellulose derivatives as excellent dispersants for single-wall carbon nanotubes as demonstrated by absorption and photoluminescence spectroscopy*, Applied Physics Letters, **88**, 093123, (2006).
- [19] A.L. Hemasa, N. Naumovski, W.A. Maher, A. Ghanem, *Application of Carbon Nanotubes in Chiral and Achiral Separations of Pharmaceuticals, Biologics and Chemicals*, MDPI Nanomaterials, **7**, 186, (2017).
- [20] M. Hokkanen, *On-chip Purification of Arc-discharge Synthesized multivalled carbon nanotubes via mobile liquid interface*, Appl. Phys. A, **122**, 634 (2016).
- [21] A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, M. Abasi, Y. Hanifehpour, S. Woo Joo, *Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications*, Nanoscale Research Letters, **9**:393, (2014).
- [22] Gibson, L.J. *The hierarchical structure and mechanics of plants materials*, Journal of the Royal Society Interface, **7**, 2749-2766 (2012).
- [23] H. Chen, *Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice*, Beijing:Chemical Industry Press, (2014).
- [24] V. Saunajoki, "Thin film conductivity measurements of carbon nanotube hemicellulose complex", Master's Thesis, University of Jyväskylä (2014).
- [25] N.T. Nguyen, S.T. Wereley, *Fundamentals and Applications of Microfluidics*, Norwood: Artech House Inc., pp. 11-64, (2002).
- [26] I. Papautsky, J. Brazzle, H.Swerdlow, R. Weiss, A.B. Frazier "Micromachined pipette arrays" IEEE Transactions on Biomedical Engineering, **47**, 812-819, (2000).
- [27] N.T. Nguyen, S.T. Wereley, *Fundamentals and Applications of Microfluidics*, Norwood: Artech House Inc., pp. 247-422, (2002).
- [28] B. Bruijins, A. van Asten, R. Tiggelaar, H. Gardeniers, *Microfluidic Devices for Forensic DNA Analysis: A Review*, MDPI Biosensors, **6**, 41, (2016).
- [29] J. Wu, R. Kodzius, W. Cao, W. Wen, *Extraction, amplification and detection of DNA in microfluidic chip-based assays*, Microchimica Acta, **181**, 1611-1631, (2013).
- [30] J. El-Ali, I.R. Perch-Nielsen, C.R. Poulsen, D.D. Bang, P. Telleman, A. Wolff, *Simulation and experimental validation of a SU-8 based PCR thermocycler chip with integrated heaters and temperature sensor*, Elsevier, **110**, 3-10, (2004).
- [31] A. del Campo, C. Greiner, *SU-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3D submicron lithography*, Journal of Micromechanics and Microengineering, **17**, 81, (2007).
- [32] R. Martinez-Duarte, M.J. Madou, *SU-8 Photolithography and Its Impact on Microfluidics*, Microfluidics and Nanofluidics Handbook, CRC press, Boca Raton, pp. 231-268, (2012).
- [33] J.C. McDonald, G.M. Whitesides, *Poly(dimethylsiloxane) as a material for fabricating microfluidic devices*, Accounts of Chemical Research, **35**, 491 (2002).
- [34] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Soft Lithography*, Angewandte Chemie International Edition, **37**, 153-181, (1998).

- [35] A. Mata, A.J. Fleischman, and S. Roy, *Characterization of Polydimethylsiloxane (PDMS) Properties for Biomedical Micro/Nanosystems*, *Biomedical Microdevices*, **7**, 281-293, 2005.
- [36] J.C. McDonald, D.C. Duffy, J.R. Anderson, D.T. Chiu, H. Wu, O.J.A. Schueller, G.M. Whitesides, *Fabrication of Microfluidic systems in Poly(dimethylsiloxane)*, *Electrophoresis*, **21**, 27-40, (2000).
- [37] I.D Johnston, D.K McCluskey, C.K.L Tan, M.C. Tracey, *Mechanical Characterization of Bulk Sylgard 184 for Microfluidics and microengineering*, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **24**, 35017, (2014).
- [38] K.W. O'Brien, *Synthesis of Functionalized Poly(dimethylsiloxane)s and the preparation of Manetite Nanoparticle Complexes and Dispersions*, Doctoral Dissertation, Virginia Polytechnic Inst. And State Univ., 2003 , (2003).
- [39] O. Acosta, *Sylgard® Cure Inhibition Characterization*, Los Alamos National Laboratory, (2012).
- [40] A. Colas, *Silicones: Preparation, Properties and Performance*, Dow Corning life sciences, (2005).
- [41] N.T. Nguyen, S.T. Wereley, *Fundamentals and Applications of Microfluidics*, Norwood: Artech House Inc., pp. 304-305, (2002).
- [42] C. de Menezes Atayde, I.Doí, *Highly stable hydrophilic surfaces of PDMS thin layer obtained by UV radiation and oxygen plasma treatments*, *Physica Status Solidi*, **7**, 189-192, (2010).
- [43] V. Jokinen, P. Suvanto, S. Franssila, *Oxygen and nitrogen plasma hydrophilization and hydrophobic recovery of polymers*, *Biomicrofluidics*, **6**, 16501-1650110, (2012).