

无掩膜流动刻蚀技术研究*

谢海波, 杜红阳

(浙江大学 流体传动及控制国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要: 为了实现玻璃材料高深宽比微结构的加工, 提出了一种基于微尺度下流体分层流动现象的微流道内无掩膜流动刻蚀方法。通过对玻璃基体材料进行大量的工艺实验, 明确了流动参数对于刻蚀成型微结构深宽比、侧壁形状、刻蚀速率的影响。证明了可以通过改变刻蚀剂与隔离剂的流动参数实现对成型微结构形貌的控制。实验结果表明约束流动刻蚀工艺可以在玻璃基体材料上加工出形态复杂、大深宽比的微结构, 微结构的形貌取决于微流道中流体的流速。本实验的结果对于微尺度下分层流动的特性研究有一定的参考价值, 并可为解决各向同性材料的微结构加工难题提供有效的解决方案。

关键词: 微流体; 微加工; 层流

中图分类号: TH162

文献标识码: A

文章编号: 1001-4551(2010)11-0009-04

Study on flow etching method without mask

XIE Hai-bo, DU Hong-yang

(The State Key Lab of Fluid Power Transmission and Control, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: To pattern micro structures with high aspect ratio on glass substrate, a micro fabrication method based on the laminar characteristics of microscale flow was introduced. Experiments on the flow parameters' effects on aspect ratios, side wall profile and etching rates were carried out based on the glass substrate. The experimental results reveal that the topography of micro structures patterned with restricted flow etching method is mainly determined by the flowrate of the separant and etchant. The method depicted in this research indicate that restricted flowing etching method can be used to pattern complex micro structures with high aspect ratio, and the topography is mainly depended on the flowrate of the stream and the shape and molecule diffusion of the interface. The conclusions are quite helpful for the research on microscale laminar flow, and provide useful reference for the microfabrication on isotropic materials.

Key words: microfluidics; microfabrication; laminar flow

0 引言

微流控分析芯片是指以微尺度流道网络为基础, 集成有微阀、微泵和微反应器等功能元件的生化检测元件。可以用于微流控芯片制作的材料主要有硅、玻璃以及 PDMS 等有机材料^[1-2]。因为具有很好的透光性、较高的强度和良好绝缘性, 玻璃材料目前的应用最为广泛。但是由于玻璃的各向同性特性, 采用化学湿法刻蚀的方法成型的微流道通常具有较小的深宽比。

虽然随着对微流控芯片结构微型化和功能复杂化要求的不断提高, 近年来出现了 LIGA、软光刻^[3]等新的微加工技术, 但上述问题始终得不到完善的解决。

微流体芯片, 又名芯片实验室, 是一种小型化生化分析系统。和宏观的实验室技术相比, 微流体芯片有着巨大的优势^[4-5]。微流体芯片通过微流道网络将各种功能模块(如微驱动器, 微控制单元和微检测单元等)连接起来, 其特征尺寸只有几十到几百微米。由于集成度高, 功能复杂, 适应性强, 微流控芯片正在受到国内外学者越来越高的关注。然而, 现有的微加工

收稿日期: 2010-04-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50705081)

作者简介: 谢海波(1975-), 男, 江苏无锡人, 副研究员, 博士, 硕士生导师, 主要从事微流体、流体传动及控制方面的研究. E-mail: hbxie@zju.edu.cn

技术已经跟不上需求的发展。近年来,微流道中流体的分层流动现象正在受到越来越多的关注。Tokeshi 等利用微流注射泵调节微流道中有机相和水相的流速,有效的把 Fe^{2+} 从水相中萃取到有机相中来^[6]。Kenis 等通过在多束层流交界面上的还原反应成功地在微流道底部淀积了单质银线^[7]。Takayama 等通过控制试剂的压力,在微混合器三路入口的交汇处分析和检测了单个细胞,并且生成了催化酶^[8]。R. F. Ismagliov 等结合分子扩散理论和 Navier-Stokes 方程对多束层流交界面分子扩散进行了理论推导,预测交界面分子扩散呈现蝴蝶效应^[9]。A. E. Kamholz 等对于微管中多束溶剂交界面上的分子扩散进行了数值仿真研究,进一步证明了交界面上的分子扩散呈现“蝴蝶效应”^[10-11]。

但是这些探索性的研究对于微流道内流动刻蚀技术的应用还是远远不够的,主要是因为上述研究中都不涉及刻蚀成型的质量、形貌等与流动参数等的定量关系。为此,本研究讨论了一种基于微尺度分层流动的无掩膜流动刻蚀技术。

1 无掩膜流动成形技术

在多束流体的层流系统中,化学溶液可以在微通道的指定约束部位产生化学反应,这种反应即可以发生在溶液与微流道内壁之间,也可以在两溶液相邻的界面处。无掩膜流动刻蚀玻璃微通道的方法是指在 PDMS-玻璃微通道中,刻蚀剂(HF , HNO_3 和 NH_4F 的溶液)受隔离剂(去离子水)约束,在微通道的指定部位对玻璃表面进行刻蚀,因此,玻璃表面逐渐形成微通道。微流道内无掩膜流动成型技术的示意图如图 1 所示(图中,试剂从上方 3 个小孔通入,中间孔是刻蚀剂入口孔,两侧孔均为隔离剂入口孔)。3 道流体在 PDMS-玻璃微通道中形成层流系统,由于扩散作用而在界面处有少许混合。在刻蚀剂作用下,刻蚀剂流动区域对应的玻璃表面逐渐形成微通道。这种无掩膜流动成形技术具有如下特点:

(1) 改变 PDMS 上微通道的平面形状,三道流体的流动区域发生改变,其形成的层流系统也发生改变,刻蚀剂受到的约束随之变化,因此刻蚀而成的玻璃微通道发生一定的变化,这一变化主要体现在微通道的平面形状上;

(2) 调节刻蚀剂和隔离剂的流速使不同流束的束宽发生变化,这一变化主要体现在微通道的截面宽度条件上;

(3) 调节刻蚀剂和隔离剂的通入时间,此时刻蚀作用时间变化,玻璃表面发生的化学反应时间变化,这

一变化主要体现在微通道的截面深度条件上。

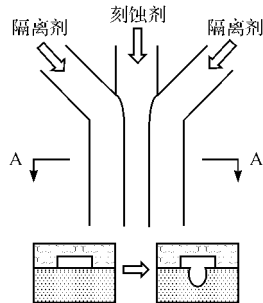


图 1 微流道内无掩膜流动成形技术

2 设计和制造

2.1 Glass-PDMS 微流控芯片制作

试验用微流道通过典型的基于 SU-8 光刻胶的软光刻技术在 PDMS 上成型。主要的制作工序包括微流道的成型和键合过程。Glass-PDMS 微流控芯片(如图 2 所示)的具体制作过程如下:

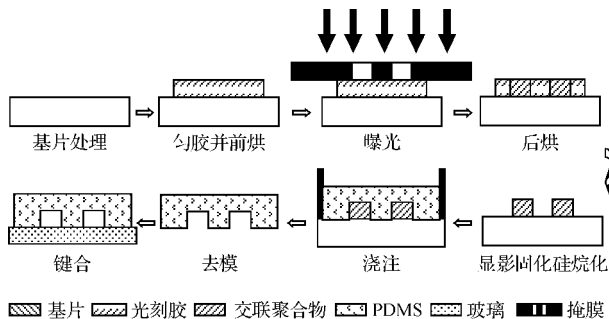


图 2 Glass-PDMS 微流控芯片制作工艺

(1) 基片处理。为获得最大工艺可靠性,在涂敷光刻胶之前要对基片进行清洗和干燥。首先将基片切割成所需尺寸,然后利用超声波清洗器分别用丙酮、无水乙醇和去离子水进行 3~4 次清洗,干净后,将基片置于热板上烘干。

(2) 匀胶。根据实验所用光刻胶 SU-8 2000 的粘度,以及产品推荐转速与涂胶厚度的关系,再由实验所需光刻胶厚度确定涂胶机转速。例如,需要 50 μm 的胶层厚度,在室温 25 $^{\circ}\text{C}$ 时,涂胶机转速:先设定转速 600 r/min 运行 18 s,然后设定转速 4 000 r/min 运行 30 s。

(3) 前烘。这一步骤包括两个温度:65 $^{\circ}\text{C}$ 和 95 $^{\circ}\text{C}$ 。根据胶层厚度确定两个温度下的前烘时间,例如:对于 100 μm ~ 150 μm 厚的胶层,65 $^{\circ}\text{C}$ 时前烘时间约为 5 min,95 $^{\circ}\text{C}$ 前烘时间为 20 min ~ 30 min。

(4) 曝光。根据不同胶层厚度,来确定曝光剂量,具体曝光剂量,可查阅相应产品说明。例如:对于

100 μm ~ 150 μm 的胶层厚度,曝光剂量为 240 mJ/cm^2 ~ 260 mJ/cm^2 。为获得垂直侧壁,曝光时可以加入过滤器将紫外线中波长小于 350 nm 成分滤掉。

(5) 后烘。这一步骤也包括两个温度:65 $^{\circ}\text{C}$ 和 95 $^{\circ}\text{C}$ 。涂胶的基片曝光后应立即置于热板上进行后烘,后烘时间根据产品说明及现场条件进行选择。例如:对于 100 μm ~ 150 μm 厚的胶层,65 $^{\circ}\text{C}$ 时加热 5 min,然后 95 $^{\circ}\text{C}$ 时加热 10 min ~ 12 min。

(6) 显影。待后烘后,让基片随热板冷却至室温,然后将基片浸入 SU-8 胶的专用显影液中,时间以显影完全为止,显影速率大约为 10 $\mu\text{m}/\text{s}$ (具体可以参考产品推荐显影时间)。显影完全后,用未用过的显影液冲洗 10 s,再用异丙醇冲洗 10 s,用压缩空气或氮气风干。

(7) 固化。为防止在后续使用中由于高温使 SU-8 胶膜失效,可以在完成显影后,将基片置于热板上,将温度调至高于最高使用温度 10 $^{\circ}\text{C}$,时间为 5 min ~ 30 min。根据最高使用温度,固化的温度可以达 150 $^{\circ}\text{C}$ ~ 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

(8) 硅烷化处理。为使基片容易与 PDMS 分离,完成固化后,可以进行硅烷化处理。具体是先将基片浸入三氟乙酸中 30 min,然后再将基片置于真空干燥箱中,在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 30 min,然后随箱冷却至室温。

(9) 液态 PDMS 准备。将 PDMS 基质与交联剂按体积比 10 : 1 混合,搅拌均匀后,将液态 PDMS 置于真空干燥箱内将空气抽出。

(10) 浇注 PDMS。将基片用方框围住,将上述混合后完成抽气的 PDMS 注入框内,然后用真空干燥箱再次抽气。最后将温度设定为 95 $^{\circ}\text{C}$,在干燥箱内加热 30 min,再随箱冷却至室温。

(11) 键合。将上述 PDMS 与 SU-8 基片分离,再将所得 PDMS 切割成需要大小,在需要位置打孔,然后将 PDMS 与要进行键合的玻璃基片一同用无水乙醇清洗 3 ~ 4 次,干净为止,然后将二者在紫外光下照射大约 25 min,最后让 PDMS 与玻璃紧密接触,放置大约 12 h,完成制作。

2.2 实验方法

本实验中隔离剂与刻蚀剂均通过精密医用注射泵注入微流道中,以保证微流道中流动速率的准确和稳定,通过调节注射泵的流量来调节微流道中刻蚀剂和隔离剂的流动速率。注射泵通过特别设计的夹持装置与微流控芯片的 3 个入口相联结,刻蚀后的废液从排液口排除,如图 3 所示。刻蚀剂为 HF, HNO_3 和 NH_4F 的溶液 ($\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{NH}_4\text{F} = 0.75 \text{ mol/L} : 0.5 \text{ mol/L} :$

0.5 mol/L); 隔离剂为去离子水。刻蚀完成以后去下微流控芯片,将 PDMS 薄膜撕下即可对刻蚀微结构进行检测分析。

由于从俯视角度(如图 1 所示)很难观察到成型微槽侧壁的轮廓形状,所以将经过刻蚀以后的微流道从 A-A(如图 1 所示)处切断,这样可以从 A-A 的截面图中通过电子显微镜清楚的拍摄的到整个微槽的数码照片。商业软件 Scion image (Scion, Frederick, MD) 可以对所得的数码照片以像素为单位进行处理和测量。在本试验中,A-A 处 PDMS 微流道的截面(如图 1 所示)宽度为 200 μm 深度为 50 μm 。

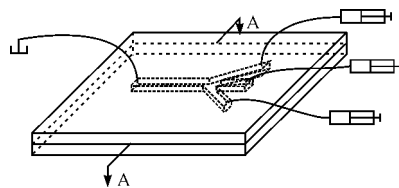
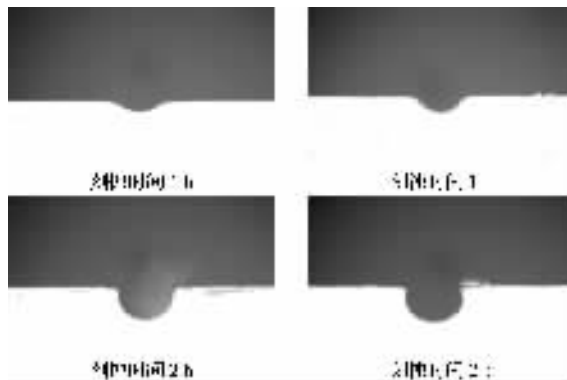


图 3 实验装置连接方式

3 实验结果及讨论

在工艺实验中,保持入口流量为 0.5 ml/h 和 1 ml/h 不变,刻蚀时间从 1 h 变化到 5 h,实验结果如图 4 所示。入口流量 0.5 ml/h 和 1 ml/h 时微槽最大深度 h 随刻蚀时间变化的曲线如图 5、图 6 所示。入口流量 0.5 ml/h 和 1 ml/h 时微槽最大宽度 w 随刻蚀时间变化的曲线如图 7、图 8 所示。因为图 4 是在保持入口流量不变的情况下,经过不同的刻蚀时间后,微结构的形貌的显微照片,所以反映了入口流量分别为 0.5 ml/h 和 1 ml/h 经过 5 h 刻蚀后形成的微槽的成型过程。如图 5 ~ 图 8 所示,当入口流量分别为 0.5 ml/h 和 1 ml/h 时,其纵向刻蚀速率相差不多,但是其侧向刻蚀速率却相差较大。正是因为不同的入口流量下侧向刻蚀速率存在差异,造成了最终成型微槽具有不同的深宽比和不同的侧壁弯曲度。刻蚀过程中深宽比的变化如图 9、图 10 所示。



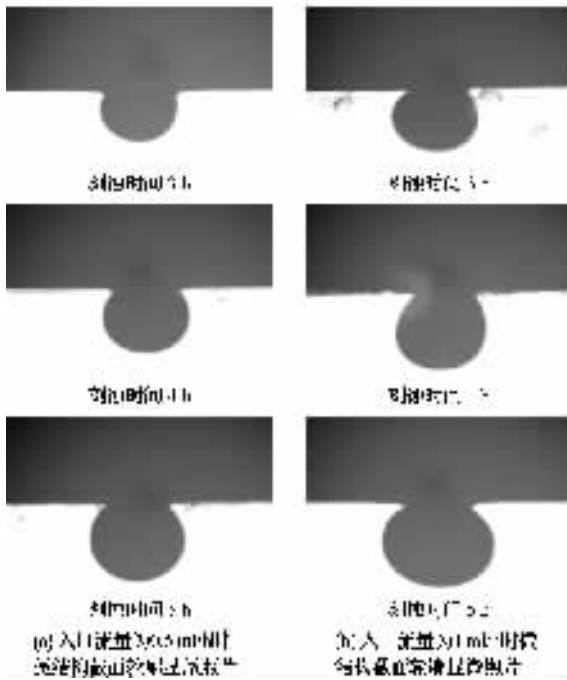


图 4 不同入口流量下,显微结构截面轮廓随时间变化规律

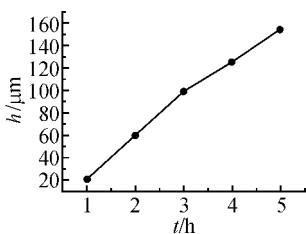


图 5 入口流量 0.5 ml/h 时微槽深度随刻蚀时间变化的曲线

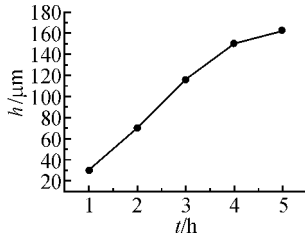


图 6 入口流量 1 ml/h 时微槽深度随刻蚀时间变化的曲线

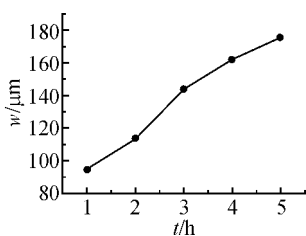


图 7 入口流量 0.5 ml/h 时微槽宽度随刻蚀时间变化的曲线

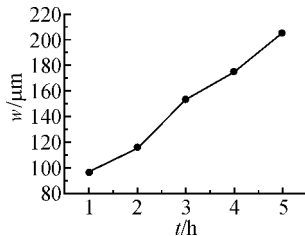


图 8 入口流量 1 ml/h 时微槽宽度随刻蚀时间变化的曲线

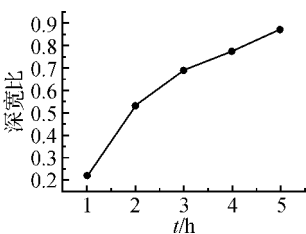


图 9 入口流量 0.5 ml/h 时微槽深宽比随刻蚀时间变化的曲线

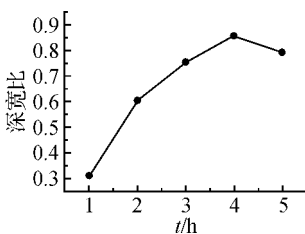


图 10 入口流量 1 ml/h 时微槽深宽比随刻蚀时间变化的曲线

当刻蚀时间足够长时,微结构的侧壁轮廓趋向于圆形。当入口流量较小时,由于反应生成的络和物对侧壁的保护作用使得纵向刻蚀速率大于侧向刻蚀速率,所以成型的微槽具有较大的深宽比和比较竖直的侧壁。

4 结束语

本研究提出了一种基于微流道中流体分层流动特性的无掩膜流动刻蚀方法,对其刻蚀成型的微结构的形貌进行了定量研究并且就其成因进行了深入的分析和讨论。无掩膜流动刻蚀方法与其他微加工方法的本质性区别在于先使用传统的光刻技术在 PDMS 上加工出微槽,再制作非永久性封接的 Glass-PDMS 微芯片,然后通过流动刻蚀的方法对玻璃基体进行刻蚀加工。此加工方法能够克服玻璃等各项同性材料不能进行高深宽比刻蚀的缺陷,为微流控芯片的加工提供了一种新颖的加工方法。

参考文献 (References):

- [1] WHITESIDES G M. The origins and the future of microfluidics[J]. **Nature**, 2007, 442(7): 368 - 373.
- [2] DITTRICH P S, TACHIKAWA K, MANZ A. Micro total analysis systems. latest advancements and trends[J]. **Anal. Chem.**, 2006, 78(12): 3887 - 3907.
- [3] 谢海波,傅新,刘玲,等. 基于玻璃湿法刻蚀的微流控器件加工工艺研究[J]. **机械工程学报**, 2003, 39(11): 123 - 129.
- [4] MALEK C K, SAILE V. Applications of LIGA technology to precision manufacturing of high-aspect-ratio micro-components and systems[J]. **Microelectronics Journal**, 2004, 35(2): 131 - 143.
- [5] 冯颖,王敏. 微流控层流技术的研究[J]. **化学进展**, 2006, 18(7/8): 966 - 973.
- [6] MANABU T, TOMOKO M, TAKEHIKO K. Integration of a microextraction system on a glass chip: ion-pair solvent extraction of Fe(II) with 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline-disulfonic Acid and Tri-n-octylmethylammonium Chloride[J]. **Anal. Chem.**, 2000, 72(7): 1711 - 1714.
- [7] KENIS P J A, ISMAGILOV R F, WHITESIDES G M. Microfabrication inside capillaries using multiphase laminar flow patterning[J]. **Science**, 1999, 285(6): 83 - 85.
- [8] TAKAYAMA S, OSTUNI E, LEDUC P, et al. Selective chemical treatment of cellular microdomains using multiple laminar streams[J]. **Chemistry and Biology**, 2003, 10(2): 123 - 130.
- [9] ISMAGILOV R F, STROOCK A D, KENIS P J A, et al. Experimental and theoretical scaling laws for transverse diffusion broadening in two-phase laminar flows in microchannels[J]. **Applied Physics Letters**, 2000, 76(17): 2376 - 2378.
- [10] LEE G B, CHANG C C, HUANG S B, et al. The hydrodynamic focusing effect inside rectangular microchannels[J]. **J. Micromech. Microeng.**, 2006, 16(5): 1024 - 1032.
- [11] YOON S K, MITCHELL M, CHOBAN B E R, et al. Gravity-induced reorientation of the interface between two liquids of different densities flowing laminarly through a microchannel[J]. **Lab on a Chip**, 2005, 5(11): 1259 - 1263.