

玻璃-PDMS 微流控芯片制备工艺

程莉莉^{1,2}, 余冬冬^{1,2}, 邓晓清^{1,2}, 王升高^{1,2,3*}, 李艳琼^{1,2}, 汪建华^{1,2,3}

(1. 武汉工程大学湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;

3. 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要:以玻璃为基片的微流控芯片在制备方面存在制作成本偏高及加工周期较长等问题。本研究以廉价的载玻片为微流控芯片基片材料,以铬膜为牺牲层,通过优化光刻和湿法刻蚀工艺,得出较为优异的湿法刻蚀条件,制备出了较佳结构的玻璃微沟道。将其与 PDMS 进行不可逆封接后,获得了玻璃-PDMS 芯片。该工艺简单,且有效地降低了芯片的制作成本。电渗性能测试结果表明,该芯片电渗性能稳定、良好。

关键词:微流控芯片; PDMS; 电渗; 电泳

中图分类号: O657

文献标识码: A

0 引言

微流控芯片以其独特的优势在生物医学、环境监测食品卫生等领域有着广泛的应用前景。随着研究的不断深入,各种材料的芯片不断涌现,其中,玻璃和高分子材料应用最为广泛^[1]。比较而言,玻璃具有良好的电渗和光学性能,其表面吸附和表面反应能力都有利于对其进行表面改性,且玻璃基底散热效果好,具有良好的化学惰性,制备出的沟道也不会封装过程中产生变形^[2]。

目前,利用湿法刻蚀制备玻璃沟道大多数都采用石英或 Pyrex 7740 玻璃作为基质^[3-5]。但这两种材料价格昂贵,且需要长时间的刻蚀才能达到所需的管道或腔体深度。另外,玻璃芯片的键合设备昂贵,且键合对玻璃基底表面的平整度及键合环境都提出了很高的要求^[6]。这些对于微流控芯片的普及和批量生产极为不利。本研究以廉价的载玻片及聚二甲基硅烷(PDMS)来制作玻璃-PDMS 芯片,经空气等离子体改性后实现了芯片的不可逆封接,解决了玻璃芯片键合难的问题,简化了芯片制备工艺。

1 实验部分

1.1 设备和材料

本研究所用设备主要有磁控溅射镀膜机

(JCP-200, 北京中科科仪有限公司), 光刻机(URE-2000/17, 中国科学院光电技术研究所), 微波等离子体化学气相沉积装置(实验室自制), JC2000A 型接触角测量仪(上海), 真空干燥箱(DZF 6020, 上海精宏实验设备有限公司), 超声波清洗机(AS3120, AUTOSCIENCE)。

研究中所用到的材料有显微载玻片(76 mm×26 mm×1 mm, 帆船牌 7101, 上海机械进出口集团公司), Sylgard184 型 PDMS 预聚体及固化剂(Dow Corning Corp, USA), 正性光刻胶(RZJ304, 苏州瑞红), 光刻胶显影液(2.38% TMAH(四甲基氢氧化铵), 苏州瑞红), 硝酸铈铵(分析纯), 高氯酸(分析纯), 硝酸(分析纯), 氢氟酸(分析纯)等。

1.2 芯片的加工过程

玻璃-PDMS 芯片的制备如图 1 所示。具体的制备过程为:使用 AutoCAD 软件绘制芯片图形,用高分辨率激光照排机在照相底片上制得光刻掩膜。利用磁控溅射镀膜机在清洗后的玻璃基片表面镀上铬膜,然后在其表面匀上 RZJ-340 正性光刻胶。通过前烘、曝光、显影后,将玻璃片浸入铬的刻蚀液中进行刻蚀并通过坚膜以提高光刻胶和牺牲层的附着力,然后将处理后的玻璃片浸入含 HF 和 HNO₃ 的刻蚀液中进行湿法刻蚀。预聚体 Sylgard184 及固化剂按质量比 10:1 均匀混合并去除气泡后,于 75 °C 下固化即可得到 PDMS 盖片。

收稿日期:2008-06-16

基金项目:国家自然科学基金(50572075),武汉市科技攻关项目(200710421119),武汉工程大学研究生创新基金资助

作者简介:程莉莉(1983-),女,安徽阜阳人,硕士研究生,研究方向:等离子体技术与薄膜材料。

指导老师:王升高,男,教授,硕士生导师,研究方向:等离子体技术与薄膜材料。*通信联系人

盖片与基片经空气等离子体处理后迅速贴紧,即制得玻璃-PDMS 微流控芯片。

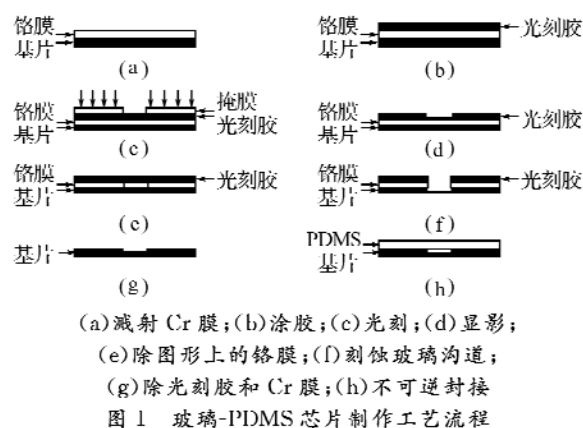


Fig. 1 The fabrication process of glass-PDMS microchip

2 结果和讨论

2.1 微流控芯片玻璃沟道制备工艺

2.1.1 曝光、显影时间对十字沟道图形的影响

在光刻技术中若曝光时间太短,光反应不完全,使显影时间加长。曝光时间太长则容易在掩膜图形的边缘发生衍射,使图形边缘部分感光,通道边缘不整齐。光刻掩膜和光胶层必须紧密接触,当光掩膜和光胶不能紧密接触时,通道图形边缘部分的光胶也会受到紫外光照而曝光,在显影时就容易脱落。同时显影时间长,会引起胶膜溶胀,影响光胶与基片的粘附力,不同曝光、显影时间得到的十字沟道的 CCD 照片如图 2 所示。在本实验中当显影时间超过 2 min 时,未曝光的光刻胶也被显影液溶解了一部分,以至于在显微镜下观察到的十字沟道对比度不高,图形较模糊。因此本实验采用光照时间 10 s,显影 30 s,得到的图形边缘整齐。

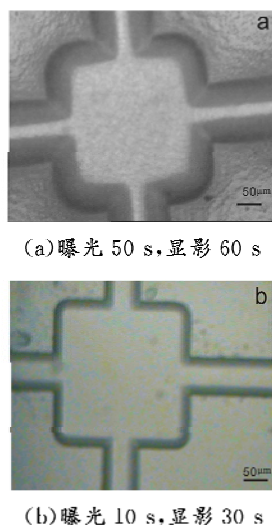


图 2 不同曝光、显影时间得到的十字沟道的 CCD 照片

Fig. 2 CCD Photographs of the channel at different time of exposure and development

2.1.2 后烘时间和温度对沟道刻蚀效果的影响

后烘的目的是去除基片表面残留的显影液溶剂,提高曝光后光胶层的硬度,防止光胶层在基片的刻蚀时脱落。后烘温度对 HF 刻蚀玻璃片时的稳定性至关重要。温度过高时会使光胶变形,使光胶边缘与基片的粘附力减小,HF 从光胶与基片的边缘渗入引起钻蚀,使通道变宽,且边缘不平整。另外当温度过低时,光胶与基片的粘附力小,刻蚀时基片也容易发生浮胶。不同后烘时间、温度下得到的沟道 CCD 照片如图 3 所示。因此,通过实验结果的比较分析,得出最佳的后烘条件为:温度 120 °C,时间 3 min。

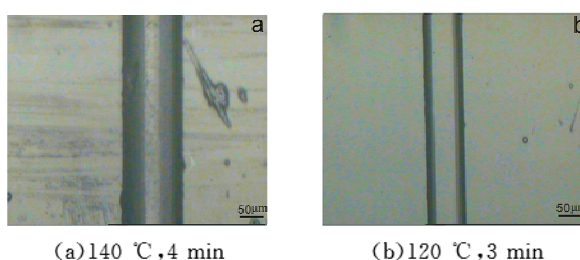


图 3 不同后烘时间、温度得到沟道的 CCD 照片

Fig. 3 CCD Photographs of the channel at different postbaking time and temperature

2.1.3 牺牲层对沟道刻蚀效果的影响

牺牲层对沟道刻蚀效果的影响如图 4 所示。在清洗后的载玻片上,利用磁控溅射镀上 Cr 膜,作为刻蚀的牺牲层。采用牺牲层后,沟道的刻蚀质量有很大改善。未使用牺牲层的沟道边缘发生坍塌,产生严重的钻蚀现象,沟道的横向刻蚀速率远大于纵向刻蚀速率,沟道的整体质量差。而采用铬膜作为牺牲层后,在室温下,刻蚀 50 min,铬与玻璃的附着力很好,铬膜也不会出现微洞,沟道的刻蚀质量得到很大改善,沟道的边缘齐整,上宽大于下宽,近似于梯形。为此在芯片的制作过程,均利用牺牲层来提高沟道的刻蚀质量。

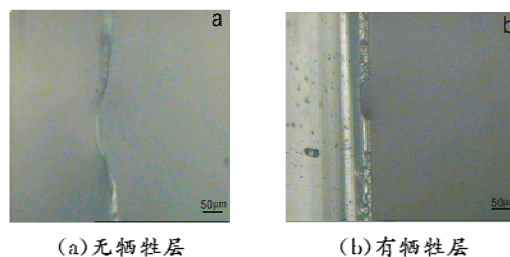


图 4 有无牺牲层的条件下所得沟道截面 CCD 照片

Fig. 4 CCD Photographs of the section of the channel with and without sacrificial layer

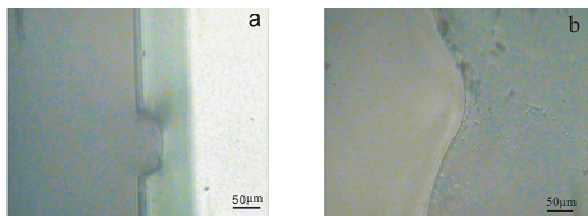
2.1.4 刻蚀液的选择、刻蚀温度、刻蚀时间对刻蚀效果的影响

刻蚀液的选择考虑两个方面,即刻蚀液对牺

性层和基片的刻蚀需要有比较大的刻蚀速度差;其次是考察刻蚀液对基片的刻蚀速率和刻蚀面光滑程度.实验中分别按 $V_{\text{HF}}:V_{\text{HNO}_3}:V_{\text{H}_2\text{O}}=10:20:70$ (1号)和 $V_{\text{HF}}:V_{\text{HNO}_3}:V_{\text{H}_2\text{O}}=5:10:85$ (2号)两种比例配制刻蚀液,分别在冰水混合物和室温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)进行刻蚀.实验结果表明,刻蚀相同时间后,在玻璃刻蚀液 1 中刻蚀速率大于在刻蚀液 2 中的刻蚀速率,在室温下的刻蚀速率大于在冰水混合物中的刻蚀速率.

因此可以得出,玻璃的刻蚀速率随 HF 浓度的增大而增大,随温度的升高而增大.但 HIF 的浓度不能太大,因为刻蚀速率过大,刻蚀过程难以控制.温度过高,虽然可以加速玻璃的刻蚀,但同时会造成光刻胶浮胶,使其不能很好地起到掩模的作用.

图 5(a)为在优化的工艺参数刻蚀出的沟道的 CCD 照片.所采用的蚀刻液为 $V_{\text{HF}}:V_{\text{HNO}_3}:V_{\text{H}_2\text{O}}=10:20:70$,曝光时间 10 s,显影时间 30 s,后烘温度 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$,后烘时间 3 min,蚀刻时间为 20 min.图 5(b)为未优化条件得到的玻璃沟道的截面照片,比较图 5(a)和图 5(b)可以看出,优化刻蚀条件后所得到的玻璃沟道质量大大提高.



(a) 优化工艺条件后

(b) 未采用优化条件

图 5 优化工艺前后所得的沟道截面 CCD 照片

Fig. 5 CCD Photographs of the section of the channel before and after optimized process

2.2 微流控芯片 PDMS 盖片的改性与芯片的不可逆封接

本研究利用低温空气等离子体对 PDMS 表面进行改性处理,微波功率 100 W,腔体压强 1.0 kPa 左右,空气的流量为 20 mL/min.静态接触角分析结果表明,经低温空气等离子体处理的 PDMS 的亲水性得到了显著改善,结果如图 6 所示.

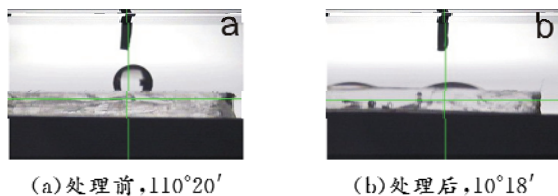
(a) 处理前, $110^{\circ}20'$ (b) 处理后, $10^{\circ}18'$

图 6 PDMS 表面接触角的测量

Fig. 6 Surface contact angle of PDMS

将玻璃基片和 PDMS 盖片同时置于空气等离子体中进行改性处理后迅速贴紧以进行不可逆封接.采用拉力测试法对键合强度进行了三次测量,玻璃 PDMS 芯片的键合强度为 140 g/cm,而且只是 PDMS 本身被拉断,键合面没有出现开裂现象,说明此键合方法的键合效果良好.

2.3 芯片电渗性能

利用电流监测法^[7]对分离沟道长为 3.5 cm 的玻璃-PDMS 芯片中的电渗性能进行了研究,实验装置示意图如图 7 所示.实验中,先将整个芯片中充满 25 mM 的醋酸钠缓冲溶液,再将液池 C 中换成浓度为 15 mM 的醋酸钠溶液.在 BC 间加高压,利用电渗进样.断开 BC 间的高压电源,打开 CD 间的高压电源,通过记录电路中电流的变化来研究芯片的电渗性能.测试结果如图 8 所示,当电场为 300 V/cm 时,电渗时间为 18 s.在长时间的电渗性能测试过程中,电渗流稳定,没有出现因封接不牢而产生的渗液、漏液现象.

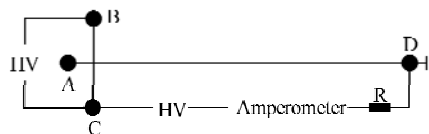


图 7 电流监测装置示意图

Fig. 7 Schematic diagram of the current measurement setting

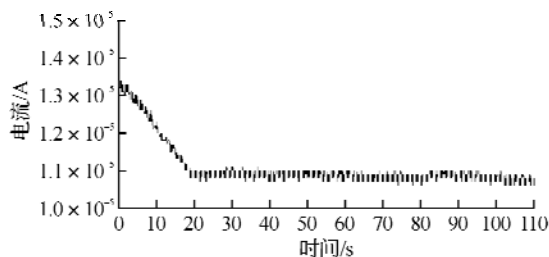


图 8 醋酸钠作为缓冲液的电渗结果

Fig. 8 The electroosmosis result of sodium acetate as the buffer

3 结 语

通过对载玻片上沟道制备工艺的研究,得出了较佳的刻蚀工艺.以 PDMS 作为盖片,经空气等离子体处理后实现了芯片的不可逆封接,获得了结构良好的玻璃-PDMS 芯片.该工艺简单,无需复杂的键合条件和苛刻的键合环境.芯片的电渗性能稳定,无渗液、漏液现象出现,满足微流控芯片的分离测试的需要.

参考文献:

- [1] 罗怡,姜志峰,褚德南,等. 玻璃微流控芯片的制作[J]. 纳米技术与精密工程,2004,2(1):20-23.
- [2] 林炳承,秦建华. 微流控芯片实验室[M]. 北京:科学出版社,2006:4-17.
- [3] Felix C Leinweber, Jan C T Eijkel, Johan G Bomer, et al. Continuous Flow Microfluidic Demixing of Electrolytes by Induced Charge Electrokinetics in Structured Electrode Arrays[J]. Anal Chem, 2006, 78(5):1425-1434.
- [4] Jesus M Ruano, Vincent Benoit, J Stewart Aitchison, et al. Flame Hydrolysis Deposition of Glass on Silicon for the Integration of Optical and Microfluidic Devices[J]. Anal Chem, 2000, 72(5):1093-1097.
- [5] Jan Lichtenberg, Nico F de Rooij, Elisabeth Verpoorte. A microchip electrophoresis system with integrated in-plane electrodes for contactless conductivity detection[J]. Electrophoresis, 2002, 23(21):3769-3780.
- [6] 陈强,李刚,潘爱平,等. 玻璃微流控芯片廉价快速制作方法的研究[J]. 化学学报, 2007, 65(17):1863-1868.
- [7] Huang X, Gordon M J, Zare R N. Current-Monitoring Method for Measuring the Electroosmotic Flow Rate in Capillary Zone Electrophoresis [J]. Anal Chem, 1988, 60(17):1837-1838.

Fabrication of glass/ PDMS micro-fluidic chips

CHENG Li-li^{1,2}, YU Dong-dong^{1,2}, DENG Xiao-qing^{1,2}, WANG Sheng-gao^{1,2,3},
LI Yan-qiong^{1,2}, WANG Jian-hua^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials of Hubei Province, Wuhan 430074, China;

2. School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

3. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

Abstract: There are many problems on the preparation of micro-fluidic chip with the slide glass as substrate, such as the high manufacture cost and the long producing cycle. After optimizing lithography and wet-etching techniques, the glass channel with the slide glass as the substrate material was made. Then the glass with channel was sealed with poly(dimethylsiloxane) PDMS and received the glass/PDMS micro-fluidic chips at last. This method was easy and also could decrease the fabricating cost. The result of electroosmosis study shows that the performance of this chip was steady and great.

Key words: micro-fluidic chips; PDMS; electroosmosis; electrophoresis

本文编辑:萧 宁