

用(110)硅面各向异性腐蚀的凸角结构制作微米针管

郑川 徐晓刚 高文秀
厦门大学, 厦门, 361005

摘要: 描述了一种用(110)晶面硅片制造微米针管的新方法。利用硅晶面在各向异性腐蚀中出现的凸角结构形成针管的三维构造, 针管内径约 $10\mu\text{m}$, 外径约 $90\mu\text{m}$, 长度约 $500\mu\text{m}$ 。整个针管结构平坦, 便于与微泵等其他MEMS器件相接合, 用于无痛皮下注射器和生化采样等。微米针管的制作工艺相对简单, 材料廉价, 适合于工业化批量生产。

关键词: 微米针管; MEMS; 各向异性腐蚀; 凸角结构; (110)晶面

中图分类号: TH162; TN603 **文章编号:** 1004-132 (2005)13-1161-04

A Novel Fabrication of in-Plane Silicon Microneedles Using Structure of Convex Corner in (110) Si-Wafer

Zheng Chuan Xu Xiaogang Gao Wenxiu
Xiamen University, Xiamen, 361005

Abstract: The paper presented a novel way to fabricate silicon microneedles with (110) si-wafer. The 3D structure of microneedles were formed by convex corner obtained in standard wet anisotropic etching for bulk micromachining. The microneedles inner-diameter is about $10\mu\text{m}$. The outer-diameter is about $90\mu\text{m}$ and the length is about $500\mu\text{m}$. The microneedles are so flat that it can be connected with other MEMS devices such as micropump. It is can be used in no-pain injection and biochemical sampling. The process of fabrication is relatively simple and the materials are inexpensive. So it can be applied to industrial mass productions.

Key words: microneedle; MEMS; wet anisotropic etching; convex corner; (110) si-wafer

0 引言

在药物输送和生化试验液体样品分析中, 针管是将流体导入流路系统的重要工具。作为传统

金属针头的替代品, 硅微针管具有普通针管所不具有的优点: 可给有机体注射或者抽取小剂量液体, 最大限度地保护有机组织; 对于需要定期注射胰岛素的糖尿病病人, 微针管可以极大地减少患者在注射时的痛苦, 甚至无痛; 小剂量可以有针对

收稿日期: 2004-08-04

局部化程度随叶片失谐量的增加而增强。量纲一转速对系统的振动模态局部化有很大影响, 转速越高, 局部化程度越大。本文研究方法同样适用于失谐叶片的高阶振动模态局部化分析。

参考文献:

[1] Wei S T, Pierre C. Localization Phenomena in Mistuned Assemblies with Cyclic Symmetry, Part 1: Free Bibration. ASME, Journal of Vibration, Acoustics, Stress, and Reliability in Design, 1988, 110: 429~438

[2] 周传月, 邹经湘. 失调对叶片-轮盘耦合系统振动影响的预测. 航空学报, 2001, 22(5): 465~467

[3] Ottarsson G S, Pierre C. A Transfer Matrix Approach to Free Vibration Localization in Mistuned Blade Assemblies. Journal of Sound and Vibration, 1996, 197(5): 589~618

[4] Xie W C, Ariaratnam S T. Vibration Mode Localization in Disordered Cyclic Structures, I: Single

Substructure Mode. Journal of Sound and Vibration, 1996, 189(5): 625~648

[5] Xie W C, Ariaratnam S T. Vibration Mode Localization in Disordered Cyclic Structures, II: Multiple Substructure Modes. Journal of Sound and Vibration, 1996, 189(5): 649~660

[6] Kuang J H, Huang B W. Mode Localization of a Cracked Blade Disk. ASME, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1999, 121: 335~341

[7] 李凤明. 结构中弹性波与振动局部化问题的研究: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2003

(编辑 马尧发)

作者简介: 戴静君, 女, 1957年生。北京石油化工学院过程装备与控制系副教授。主要研究方向为流体力学及流体机械。发表论文10余篇。李凤明, 男, 1969年生。北京石油化工学院机械基础教研室博士、讲师。时文刚, 男, 1973年生。北京石油化工学院过程装备与控制系博士、讲师。

性地对病变器官微小局部送药, 避免药物对身体非患病器官的副作用。随着微电子机械系统(micro-electro mechanical system, MEMS) 逐步进入产业化, 硅针因其物理化学性质稳定、不对生物组织造成伤害、良好的机械性能和易于加工等优点, 越来越得到人们的重视。

世界上许多研究组早就开始了微米针管制造方法的研究。立体硅针按其其在硅片上的分布方式可以分为两大类: 面内构造和面外构造。面内构造是指针体方向与硅面方向平行, 针管最长可达 7mm, 便于与其他器件连接, 适合较大液体剂量采样, 但易碎裂, 制造成本相对较高, 其制造工艺主要有深刻蚀、键合^[1-3]; 面外构造指针体方向与硅面方向垂直, 针管矮胖, 结构坚固, 成本较低, 但长度有限, 最长只能与硅片厚度相当, 接口难于连接, 其制造工艺主要有电子束曝光、电镀、深刻蚀^[4-6]。

以上制造针管的方法采用的都是 MEMS 技术, 所用的设备价格昂贵、工艺复杂、产出效率低; 同时, 针管难以与其他零部件整合封装, 又进一步提高了成本, 抬高了市场准入门槛。鉴于上述产业研发背景, 我们开发了一种新颖的微米针管制造工艺, 为微针的工业化生产提供参考工艺流程。

1 微针管设计

硅单晶的晶体学单胞是面心立方结构, 晶面内共价键的分布情况是决定该晶面化学稳定性的主要参数^[7]。硅单晶三个主要的晶面有(100)、(110)和(111)面。其中(111)晶面性质最稳定, 被腐蚀的速度最慢, 是形成凸角结构的主要晶面。

在(110)硅片上各向异性腐蚀时有 6 个(111)晶面与表面相交, 如图 1 所示, 其中, 面和面与表面垂直, 它们与(110)晶面相交于[112]晶向; 面与表面夹角为 144.74°, 它与(110)晶面相交于[110]晶向。

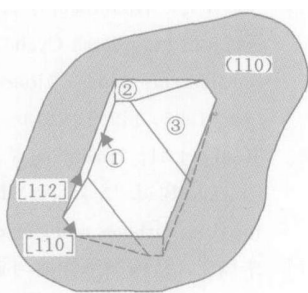


图 1 在(110)硅片上沿(111)晶面腐蚀示意图

为了使微米针管的制造工艺尽可能接近工业规模生产, 我们选择在(110)硅片上采用各向异性湿法腐蚀方法构造半片开放的针管立体结构, 然后通过键合, 把两个半片开放的微针管对准键合

形成封闭的流管。这种方法简单易行, 原材料成本低廉, 易于工业规模生产。如图 2 所示, 横截面 A-A 为针管外部轮廓以及贯穿于针管内部的半开放微沟道, 微沟道深度为 5 μm, 针管方向平行于[112]晶向, 使得在硅片正面加工时利用(111)面形成垂直面, 最后通过在硅片背面湿法腐蚀释放出来; 横截面 B-B 显示针柄轮廓以及内部的微容器, 针柄用于支撑释放后的针管, 微容器深度为 50 μm, 狭口处与微沟道相连, 广口处设计可与其他器件连接, 用于储存抽取样液或者盛装待注射液体。针柄以及微容器平行于[110]晶向排布, 由此腐蚀形成的坡面就能提供相当的机械强度, 容器端口平行于[112]晶向排布形成的垂面, 便于连接其他相关的微流路系统。

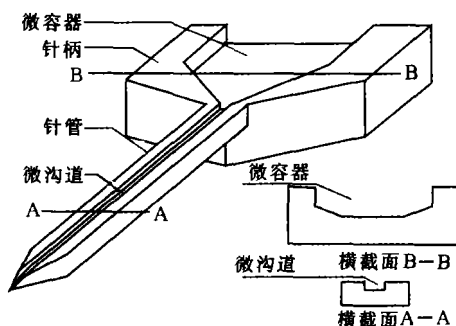
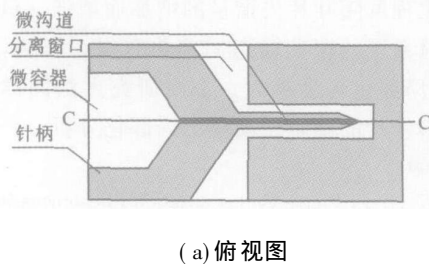
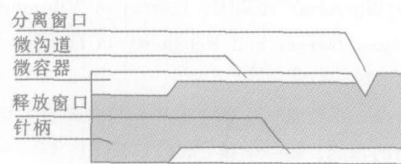


图 2 硅针管下半部分示意图

图 3a 为半开放针管与硅片分离前的俯视图, 微沟道已经腐蚀成形, 在其表面氧化形成的 SiO₂ 膜防止它在后续工艺中被腐蚀。此时在硅片表面光刻出针管轮廓, 通过各向异性湿法腐蚀将针管前端与硅片分离, 同时在针柄处形成微容器。图 3b 为半开放针管与硅片分离前的侧视图, 此时用



(a) 俯视图



(b) 侧视图

图 3 半开放硅针管

于从硅片背面释放针管的窗口已经通过腐蚀显露出来, 由于针柄处留有保护膜, 所以它没有被腐蚀, 并保留有硅片全部厚度(500~550 μm)。此

后只需将两片半开放针管键合以形成完整的针管结构,最后沿着释放窗口继续腐蚀直到针管完全与硅片分离。

2 工艺流程

使用(110)单面抛光硅片,以图2横截面A-A为例说明制作针管的几个关键步骤。

(1)在 1000°C 的通有水蒸气和氧气的氧化炉中将(110)硅片双面氧化3h,硅片表面 SiO_2 膜厚度为 800nm ;然后使用1号光刻板在硅片正面的氧化膜上光刻出针管中的微沟道构造,在 70°C 的四甲基氢氧化氨(tetramethyl ammonium hydroxide, TMAH)溶液中腐蚀,直至微沟道深度达到 $5\mu\text{m}$,在1:20氢氟酸缓冲液中浸泡,去除硅片表面所有的 SiO_2 薄膜,形成图4a效果。为防止微沟道的深度在以后的湿法腐蚀中加深,第二次将硅片放入氧化炉中氧化,使得硅片表面重新生长一层厚 800nm 的氧化膜,此时微沟道也被氧化膜保护(图4b)。

(2)使用2号光刻板,以微沟道为基准,在硅片正面 SiO_2 薄膜上光刻出微容器及针管外部轮廓,然后在硅片背面的氧化膜上使用3号光刻板光刻出释放针管窗口(图4c)。上述两步光刻要求相当良好的对准精度,否则在实施后续的针管对准键合以及释放针管中会出现严重偏差。

(3)将硅片放入 70°C 的TMAH溶液中腐蚀,直至硅片正面的微容器、分离窗口以及硅片背面的释放窗口的深度都达到 $50\mu\text{m}$,半开放针管的锥形已经显现(图4d)。

(4)键合两片完全对称的针管,这是形成封闭针管最关键的步骤。将硅片进行一套完整的标准清洗,清除硅片表面可能存在的粉尘、有机物残渣以及金属颗粒;将两片硅片精确对准后在真空中紧压 15min ,然后将互相贴紧的硅片放入 1100°C 通有氮气的退火炉中退火4h。此时,原来半开放的针管和微容器已经完全封闭,并包含在硅片内部,即使将来再进行其他操作,也不会分开(图4e)。

(5)将两片键合紧密的硅片放入TMAH溶液继续腐蚀,由于是从两面同时腐蚀,所以腐蚀进度几乎一样,当两面释放窗口腐蚀相通时,针管也就释放完毕(图4f)。

3 结果与讨论

由于单个针管的容积和流量有限,所以我们设计由多个针管组成一个单元,这样可以容纳更多的药液,且用更多的针管进行分流。如图5所示,宽

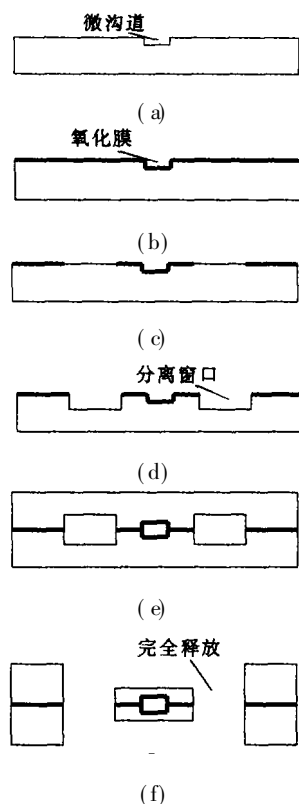


图4 微米针管的制作流程

度约 $90\mu\text{m}$ 的针管中间有 $10\mu\text{m}$ 的微沟道,针管尖端的锐角约为 45° ,其四周的深沟槽为针管与硅片的分离窗口(图左上部为针管尖端的放大图)。

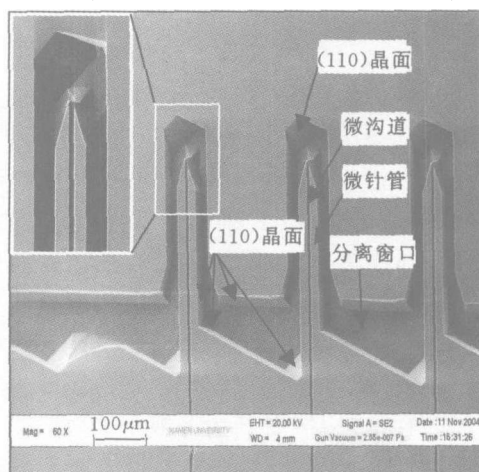


图5 多针管微沟道与微容器接口 SEM 照片(俯视图)

图6为微沟道与微容器接口处的SEM照片。微容器底面因腐蚀而变得粗糙,经测定,底面高低起伏在 $1\sim 2\mu\text{m}$ 之间。图中深度为 $5\mu\text{m}$ 的微沟道与深度为 $50\mu\text{m}$ 的微容器相通,两个连接面都是(111)晶面,其中一个与表面夹角 90° ,另一个与表面夹角 144.74° 。图中左上部为接口处的放大图,可以清楚地看到有一个特殊的晶面也暴露出来,经计算发现它是(311)晶面,其形成原因是:在腐蚀过程中,许多晶面腐蚀速度与(110)面腐蚀速度相比较慢(表1^[8]),导致它们在

晶面腐蚀过程中逐渐暴露出来。

表 1 70℃下 25% TMAH 溶液腐蚀晶面的速度^[8]

晶面	腐蚀速度($\mu\text{m}/\text{min}$)
(100)	0.272(0.51)
(110)	0.532(1.00)
(210)	0.597(1.12)
(211)	0.527(0.99)
(221)	0.477(0.89)
(310)	0.589(1.11)
(311)	0.576(1.08)
(320)	0.574(1.07)
(111)	0.009(0.02)

注: 腐蚀速度括号内为与(110)晶面腐蚀速度的比值。

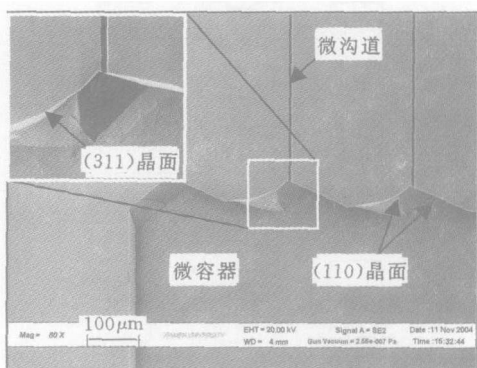


图 6 多针管末端(SEM)俯视图

以上 SEM 图片表明, 以(111)晶面构造微米针管的设计是可以实现的, 虽然在腐蚀过程有其他晶面的微小干扰, 但对重要结构不会造成破坏。

4 与文献[9]的比较

2003 年, Paik 等^[9]曾制造了与本文结构类似的硅微针, 他们选择在(100)硅片上制造微针尖, 针尖构造也是纵向与硅面平行。Paik 等的制作流程如下: 先采用 DRIE 刻蚀出细槽, 然后往槽内灌注各向同性腐蚀液, 腐蚀液顺着细槽腐蚀硅单晶形成微沟道; 利用 LPCVD 生长多晶硅密封细槽, 形成针尖中的微导管构造; 采用 DRIE 在硅片正面腐蚀出针体外观, 在硅片背面释放针尖结构。

可以看出, 构造微针尖外观时, Paik 等主要利用的是 DRIE 技术, 该技术不仅需要先进的深刻蚀设备, 还需要丰富的操作经验, 且一次性只能对单硅片进行加工; 另外 LPCVD 生长多晶硅也是技术性非常强的工艺。所以 Paik 等的方法制造速度和成品率都非常低。

我们采用各向异性腐蚀技术构造针尖外观, 可以一次性地对成百个硅片进行加工, 不需要复杂的操作和精密的仪器, 因而工艺更加简单易行, 比较符合工业生产的需要。

5 结语

本文给出了一种新颖的构造微米针管的方

法, 即利用在(110)硅片上各向异性腐蚀中出现的凸角结构构造针管。针管布局严格按照(110)硅片表面晶向排布, 使其结构在腐蚀过程中自然显现。由于这种制造针管的方法对设备以及材料要求不高, 适合于工业低成本规模生产。

参考文献:

- [1] Paik Seung-Joon, Lim Jung-Min, Jung Ilwoo, et al. A Novel Microneedle Array Integrated with a PDMS Biochip for Microfluid System. The twelfth International Conference on Transducers, Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, Boston, Massachusetts, 2003
- [2] Brazzle J, Papautsky I, Frazier A B. Micromachined Needle Arrays for Drug Delivery or Fluid Extraction. Engineering in Medicine and Biology Magazine, IEEE, 1999, 18(6): 53~ 58
- [3] Lin Liwei, Pisano A P. Silicon-Processed Microneedles. Journal of MEMS, 1999, 8(1): 78~ 84
- [4] Gardeniers J G E, Berenschot J W, de Boer M J, et al. Silicon Micromachined Hollow Microneedles for Transdermal Liquid Transfer. The Fifteenth IEEE International Conference on MEMS, Las Vegas, Nevada, 2002
- [5] Chun K, Hashiguchi G, Toshiyoshi H, et al. An Array of Hollow Microcapillaries for the Controlled Injection of Genetic Materials into Animal/Plant Cells. The twelfth IEEE International Conference on MEMS, Orlando, Florida, 1999
- [6] Griss P, Stemme G. Side-Opened Out-of-Plane Microneedles for Microfluidic Transdermal Liquid Transfer. Journal of MEMS, 2003, 12(3): 296~ 301
- [7] Lysko Jan M. Anisotropic Etching of the Silicon Crystal-surface Free Energy Model. Materials Science and Engineering: B, 2002, 95(3): 191~ 194
- [8] Sato K, Shikida M, Yamashiro T, et al. Anisotropic Etching Rates of Single-Crystal Silicon for TMAH Water Solution as a Function of Crystallographic Orientation. The eleventh International Workshop on MEMS, Haldelberg, Germany, 1998
- [9] Paik Seung-Joon, Byun Sangwon, Lim Jung-Min, et al. In-plane Single-crystal-silicon Microneedles for Minimally Invasive Microfluid Systems. Sensors and Actuators A: Physical, 2004, 114(2-3): 276~ 284

(编辑 苏卫国)

作者简介: 郑川, 男, 1981 年生。厦门大学物理系硕士研究生。研究方向为机电系统。徐晓刚, 男, 1976 年生。厦门大学机电工程硕士研究生。高文秀, 男, 1957 年生。厦门大学纳米工程技术中心教授。