

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号: 20520091151397

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

电 化 学 软 印 章 微 纳 加 工 技 术

及 在 微 流 控 芯 片 中 的 应 用

Micro-nano fabrication technique based on electrochemical  
soft stamps and application in microfluidic chips

孙 文

指导教师姓名: 周勇亮教授级高工

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2012年6月

论文答辩时间: 2012年6月

学位授予日期: 2012年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

---

2012年6月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

---

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘    要 .....	I
ABSTRACT .....	III
第一章 绪论 .....	1
1.1 微流控芯片简介 .....	1
1.2 现代微纳加工技术 .....	2
1.2.1 微纳加工技术的分类 .....	3
1.2.2 光刻技术 .....	3
1.2.3 模型复制图案转移技术 .....	5
1.2.4 直写加工技术 .....	9
1.2.5 电化学微加工技术 .....	10
1.2.5.1 EFAB 技术 .....	11
1.2.5.2 超短脉冲电化学微加工技术 .....	11
1.2.5.3 约束刻蚀剂层技术(CELT) .....	12
1.2.5.4 电化学湿印章技术 .....	13
1.3 现代微加工技术在微流控芯片领域的应用 .....	14
1.3.1 高分子微流控芯片的制作 .....	14
1.3.2 玻璃微流控芯片的制作及挑战 .....	16
1.4 本论文的思路 .....	21
参考文献 .....	21
第二章 图案化聚丙烯酰胺 (PAG) 软印章技术 .....	29
2.1 引言 .....	29
2.2 实验仪器及耗材 .....	30
2.2.1 仪器 .....	30
2.2.2 试剂及耗材 .....	30
2.3 PAG 软印章的制备 .....	31

2.3.1 硬模的制作 .....	31
2.3.1.1 实验方法 .....	31
2.3.1.2 结果与讨论 .....	34
2.3.2 PAG 软印章的制备 .....	39
2.3.2.1 制备原理 .....	39
2.3.2.2 实验方法 .....	41
2.3.2.3 PAG 软印章 AFM 力曲线与弹性模量拟合 .....	44
2.3.2.4 PAG 软印章的质量分析 .....	49
2.3.2.5 影响 PAG 软印章的物理化学因素 .....	49
2.4 小结 .....	54
参考文献 .....	54
<b>第三章 PAG 软印章技术在玻璃微流控芯片制备中的应用 .....</b>	<b>57</b>
3.1 引言 .....	57
3.2 实验仪器及材料、试剂 .....	58
3.2.1 实验仪器 .....	58
3.2.2 耗材及试剂 .....	58
3.3 电化学软印章技术对 Cr/Au 膜的加工 .....	58
3.3.1 实验方法 .....	59
3.3.2 结果分析与讨论 .....	60
3.3.2.1 PAG 软印章的模量（模拟） .....	60
3.3.2.2 电位对电化学加工的影响 .....	63
3.3.2.3 压力对电化学加工的影响 .....	68
3.3.2.4 基底浸润性对电化学加工的影响 .....	69
3.3.2.5 刻蚀时间对电化学加工的影响 .....	71
3.3.2.6 PAG 软印章结构对加工的影响 .....	73
3.4 玻璃微流控芯片的刻蚀与键合 .....	75

---

3.4.1 实验方法.....	75
3.4.2 结果及讨论.....	77
3.4.2.1 腐蚀液组成及腐蚀时间的影响.....	77
3.4.2.2 牺牲层对腐蚀的影响.....	78
3.4.2.3 玻璃芯片低温键合探索.....	78
3.5 电化学软印章法的优势.....	79
3.5.1 玻璃芯片制作的成本计算.....	79
3.5.2 芯片制作的成功率和重现性.....	81
3.5.3 纳米结构加工探索.....	83
3.6 本章小结.....	86
参考文献.....	87
<b>展望.....</b>	<b>89</b>
参考文献.....	90

**CONTENTS**

**Abstract In Chinese ..... I**

**Abstract..... III**

**Chapter 1 Introduction..... 1**

1.1 Introduction on microfluidic chip ..... 1

1.2 Introduction of Modern Micromachining Techniques ..... 2

1.2.1 Classification of micromachining techniques ..... 3

1.2.2 Lithography ..... 3

1.2.3 Replicating techniques ..... 5

1.2.4 Direct writing techniques..... 9

1.2.5 Electrochemical micromachining techniques ..... 10

1.2.5.1 EFAB ..... 11

1.2.5.2 Electrochemical 3D micromachining..... 11

1.2.5.3 Confined etchant layer technique (CELT) ..... 12

1.2.5.4 Electrochemical wet stamping (EWETS)..... 13

1.3 Applications of Modern Micromachining Techniques in Microchips ..... 14

1.3.1 Fabrication methods of PMMA and PDMS microfluidic chips ..... 14

1.3.2 Fabrication methods and difficulty of glass microfluidic chips..... 16

1.4 Objectives and contents of this dissertation ..... 21

References..... 21

**Chapter 2 Fabrication of Patterning Polyacrylamide Hydrogel (PAG) Stamp ... 29**

2.1 Introduction..... 29

2.2 Instruments and Regents ..... 30

2.2.1 Instruments ..... 30

2.2.2 Regents and materials..... 30



2.3 Fabrication of patterning PAG stamps .....	31
2.3.1 Preparation of mold .....	31
2.3.1.1 Methods and process .....	31
2.3.1.2 Results and discussion .....	34
2.3.2 Fabrication of patterning PAG stamps .....	39
2.3.2.1 Principle .....	39
2.3.2.2 Method .....	41
2.3.2.3 AFM force curve and Young's modulus' fitting of the PAG stamps .....	44
2.3.2.4 Consistency analysis of the PAG stamps .....	49
2.3.2.5 Optimization of PAG stamps .....	49
2.4 Conclusions .....	54
References .....	54
<b>Chapter 3 Electrochemical micromachining of Glass MicroChips By PAG Stamps .....</b>	<b>57</b>
3.1 Introduction .....	57
3.2 Instruments and Regents .....	58
3.2.1 Instruments .....	58
3.2.2 Regents and materials .....	58
3.3 Electrochemical Micromachining of Cr/Au by PAG Stamps .....	58
3.3.1 Methods and process .....	59
3.3.2 Results and discussion .....	60
3.3.2.1 Young's modulus' of the PAG stamps .....	60
3.3.2.2 The influence of the electric potential on etching .....	63
3.3.2.3 The influence of the pressure on etching .....	68
3.3.2.4 The influence of the substrate modification on etching .....	69
3.3.2.5 The influence of the etching time on etching .....	71

---

3.3.2.6 The influence of the PAG stamp on etching.....	73
3.4 Etching and bonding of Glass Microfluidic Chips .....	75
3.4.1 Methods and process .....	75
3.4.2 Results and discussion.....	77
3.4.2.1 The influence of the Etching solution composition and the etching time.....	77
3.4.2.2 The influence of the Sacrificial layer .....	78
3.4.2.3 Low-temperature bonding .....	78
3.5 Advantages of PAG stamps electrochemical micromachining .....	79
3.5.1 Costing of chip production.....	79
3.5.2 The yield and reproducibility of chip production.....	81
3.5.3 Exploration on nanometer level .....	83
3.6 Conclusions .....	86
References .....	87
<b>Outlook.....</b>	<b>89</b>
References .....	90

## 摘 要

微流控芯片 (Microfluidic Chip) 以其在尺寸、传质传热速度、自动化以及成本等多方面无可比拟的优势, 近年来活跃于化学、生物、医学、食品等领域中。快速高效低成本的芯片制作是微流控芯片广泛应用的前提。玻璃是目前商品化应用最为广泛的芯片材料之一, 但现有的玻璃芯片制备方法均不能满足大批量生产的需要。

本论文基于 PAG 软印章技术, 探索高效率、低成本的玻璃芯片加工技术。主要的工作包括以下几个方面:

(1) 建立了图案化 PAG 软印章的制备方法, 详细考察单体浓度, 交联剂用量、硬模类型、基底图案类型与尺寸、基底亲疏水性以及环境条件如温度、pH 等因素对 PAG 印章制备的影响。经过条件筛选和工艺优化, 在最佳条件下可制备大面积(2cm × 2cm)软印章图案, 且几无缺陷, 测得不同印章之间 RSD = 0.3 %, 表明 PAG 软印章重现性好, 一致性高, 其中最小结构可达 320nm。

(2) 利用 AFM 力-距离曲线和赫兹模型拟合对不同浓度 PAG 印章进行杨氏模量的测试表征。详细探讨了单体和交联剂浓度对印章模量的影响, 结果表明, 当交联剂浓度为 0.6%, 单体浓度为 30% 的 PAG 杨氏模量为 4.46MPa, 比琼脂糖凝胶 (75kPa) 高出两个数量级。并使用 ANSYS 软件, 模拟了不同模量的印章在压力下的应力与应变情况, 为后续电化学微纳加工提供了指导。

(3) 建立了电化学 PAG 印章加工技术, 考察了刻蚀电位、压力、时间、印章图案等因素对刻蚀效果的影响, 结果表明, 在最优条件下, 利用 320nm 的软印章可以得到约 380nm 的清晰图案, 相比琼脂糖湿印章电化学技术加工精度 (20 $\mu$ m) 提高了两个数量级。

(4) 利用 PAG 电化学软印章技术进行玻璃微流控芯片的批量加工, 考察了玻璃腐蚀液、金属牺牲层对玻璃微通道加工的影响。结果表明, 不同芯片之间 RSD = 0.72 %, 加工重现性高; 在优化条件下, 该方法 200s 内即可实现对 Cr/Au 牺牲层的图案加工, 结合湿法刻蚀与室温键合技术, 可以得到底部平整、边壁光

滑的微流控芯片。成本分析表明，量产 50 片以上时，玻璃芯片的加工成本由光刻法的 148 元降为 33.4 元，降低约 80%。

**关键词：**玻璃微流控芯片；微纳米加工；电化学加工；软印章；聚丙烯酰胺。

厦门大学博硕士论文摘要库

## ABSTRACT

In recent years, microfluidic chips have demonstrated a great potential as innovative tools in the field of chemistry, biology and medical, food analysis . Chip productions, especially the fabrication of glass chip, are the first problem need to be solve before they are wilely applied. However, none of the existing methods could meet these needs.

Based on PAG soft stamps, this paper dedicate in inventing a better method of glass microfluidic chip fabrication .The main work of this paper are shown below:

(1) Establish the method to generate patterned PAG stamps, the monomer (Acr) concentration, amount of crosslink (bis), the type of the Si mask, the pattern scale and the hydrophilic and hydrophobic properties were studied and optimized. The effect of pattern shapes and scales and the hydrophilic and hydrophobic properties in the process of pattern transformation were carefully discussed. After optimization, large area (2cm×2cm) and little defects of PAG stamp was fabricated. The minimum pattern scale was 320nm.

(2) Determine the force-distance curves of the PAG stamps with the different concentration, moreover, the Young's modulus are obtained by fitting the approaching curve with Hertz model. The effects of the Acr and bis concentration to stamp modulus were discussed as a basis to explore the stamp stress and strain under pressure. The results show that when the bis of 0.6%, the Acr 30%, The Young's modulus of gel is 4.46 MPa, which is 2 orders of magnitude higher than the agarose gel.

(3) Establish the electrochemical PAG soft stamp fabrication technique, and examined the role of different etching potential, pressure, time, pattern shape played during the electrochemical etching process. The result shows that the minimum etching pattern was on the 380nm scale, which is 2 orders of

**magnitude higher than EWETs.**

**(4) Microfluidic chip based on glass were fabricated by the method of electrochemical stamp, and the etching of glass, the metal sacrificial layer were investigated to find the effect to the fabrication of the glass micro channels. We got the microchip with the smooth side's wall and the bottom. The cost analysis showed that the processing costs of the glass chip is reduced from 148 yuan in lithography to 33.4 yuan at the yield is more than 50 chips, reduced by about 80%.**

**Key Words: glass microfluidic chip; micro-nano fabrication; electrochemical fabrication; gel stamp; Polyacrylamide.**

## 第一章 绪论

### 1.1 微流控芯片简介

科学技术的“家庭化”、“个人化”一直是未来科学发展的重要趋势和主要目标之一。上世纪末到本世纪初，微电子技术的迅猛发展已经使得原本昂贵、稀有的个人计算机、移动电话等设备走入千家万户。而作为人类生活生产过程中赖以发展的重要组成部分，基础分析技术一直对人类生活水平的进步起到了巨大的推动作用。目前，随着微纳加工技术的进步，分析检测仪器的微型化和集成化研究，也已经渐渐发展成为一全新领域——微流控芯片。

1990年，瑞士 Ciba-Geigy 公司的 Manz 等人首次提出了微型全分析系统 (miniaturized total analysis system,  $\mu$ -TAS) 的概念<sup>[1]</sup>，强调了分析系统的“微”与“全”，开创了一个全新的研究领域。次年，Manz 等又在平板芯片上实现了毛细管电泳与流动注射分析<sup>[2]</sup>，从而把微系统的主要结构定位为厚度一般不超过 5 mm，面积为数平方厘米的平板芯片。在此基础上，随着更多的关于提高芯片性能与实用性的工作发表<sup>[3,4,5]</sup>，微流控芯片或称芯片实验室 (Lab on a Chip) 的定义渐渐明朗，即把传统生物和化学实验室中所涉及的样品制备、反应、分离、检测等基本操作单元集成或基本集成到一块几平方厘米(甚至更小)的平面衬底上<sup>[6]</sup>。由微通道组成网络系统，控制微量级流体贯穿其间，从而在微尺度上实现一种或多种预期的单元操作。

微流控芯片的基本特征是在数十到数百微米的微通道上将多种常规单元操作实现最大限度的灵活集成，高集成化是其重要标志之一，如图 1.1。由于芯片的有效结构至少在一个维度上为微米级，在这一尺度上，许多与物体表面有关的物理化学因素成为芯片执行过程中的主要因素，这一特点使得微流控芯片不但可以完成常规生化实验室中的基础功能，又具有一些特殊效应，包括：(1) 层流效应；(2) 表面张力和微毛细效应；(3) 快速传热传质效应。基于以上特点，与传统的实验平台相比，微流控芯片在试剂消耗、检测速度、便携性以及自动化程度等方面都具有巨大的优势。尤其是面对一些珍贵的生物试样，如蛋白质，微流控芯片不仅可以使试剂消耗大大降低至微升甚至纳升级，而且也因此使分析检测速

度成百倍地提高，相应的费用则大大下降。

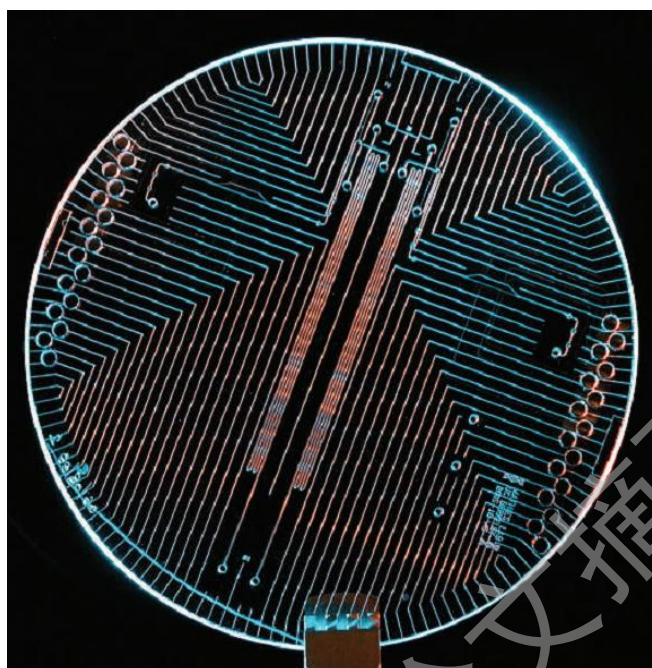


图 1.1 高度集成化的微流控芯片<sup>[7]</sup>(集成了热循环单元、样品纯化以及毛细管电泳的玻璃-PDMS 杂交芯片)

近些年来，微流控芯片已经发展成为结合了材料、电子、物理、化学、生物等诸多学科交叉的领域，其发展方向也早已跳脱分析化学的藩篱，并开始逐渐形成商品，向具体的科研、生产、生活应用发展，在生物分析<sup>[8]</sup>、食品检测、药物筛选<sup>[9,10]</sup>、细胞研究<sup>[11]</sup>等多方面发挥所长。商品化的微流控芯片和以其为基础的分析仪器也不断涌现，对芯片质量和数量的需求也与日俱增，因而发展低成本、高效率的芯片制造方法成为近一阶段的重要需求，特别是在纳流通道的需求日益增多。下面我们将对芯片加工的基础——微纳加工技术，做一简单介绍。

## 1.2 现代微纳加工技术

微流控芯片的基本要素是微纳米级别的通道，而一般的加工技术很难在此尺度下得到应用，因此需要发展与之匹配的微加工方法。早期的微流控芯片，主要是依靠在微电子领域已经发展成熟的微机电加工技术（Micro Electro Mechanical System, MEMS）在单晶硅上实现的。近年来，微纳加工技术的飞速发展也为微流控芯片技术提供了更为可靠的支持。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库