

文章编号 1004-924X(2015)03-0708-06

PC 微流控芯片黏接筋与溶剂的协同辅助键合

范建华^{1,2}, 邓永波¹, 宣明¹, 刘永顺^{1,2}, 武俊峰¹, 吴一辉^{1*}

(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 为了在微流控芯片上形成封闭的微通道等功能单元, 克服热压键合中微流控结构的塌陷和热压所致芯片微翘曲对后续键合的影响, 提出了一种适用于硬质聚合物微流控芯片的黏接筋与溶剂协同辅助的键合方法。以聚碳酸酯(PC)微流控芯片为研究对象, 通过热压法在 PC 微流控芯片上的微通道两侧制作凸起的黏接筋, 通过化学溶剂丙酮微溶 PC 圆片的表面, 然后将 PC 圆片与带有黏接筋的 PC 微流控芯片贴合、加压、加热, 从而实现微流控芯片的键合。分析了键合机理, 并对键合工艺参数进行了优化。实验结果表明: 键合质量受丙酮溶剂溶解 PC 圆片的时间和键合温度的影响, 能够保证键合质量的键合温度为 80~90°, 溶解时间为 35~45 s, 芯片的键合总耗时为 3 min。与已有键合工艺相比, 所提出的黏接筋与溶剂辅助键合工艺有效提高了键合效率。该键合方法不仅适用于具有不同宽度尺寸微通道的微流控芯片, 还可扩展用于不同材料的硬质聚合物微流控芯片。

关键词: 微流控芯片; 键合工艺; 黏接筋; 聚碳酸酯; 丙酮溶剂; 热压

中图分类号: TQ320.66; TN405 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20152303.0708

Synergistic bonding process of solvent and tendon for PC-based microfluidic chips

FAN Jian-hua^{1,2}, DENG Yong-bo¹, XUAN Ming¹, LIU Yong-shun^{1,2}, WU Jun-feng¹, WU Yi-hui^{1*}

(1. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

* Corresponding author, E-mail: yihuiwu@ciomp.ac.cn

Abstract: To form enclosed microchannels in microfluidic chips, a bonding method suitable for a polymer microfluidic chip was proposed to overcome the microstructure collapse of hot bonding and the microwarp of microfluidic chip fabricated by hot embossing and to ensure the subsequent bonding. A PC microfluidic chip was used in the research. The heating pressure method was used to prepare bonding tendons in two sides on microchannels of the microfluidic chip and the chemical solvent acetone was used to dissolve the surface of PC wafer slightly. Then the PC wafer and the microfluidic chip with bonding tendons were fitted, pressured and heated, and the bonding process was implemented. The bonding mechanism was analyzed and the bonding process parameters were also

收稿日期: 2014-01-10; 修订日期: 2014-02-15.

基金项目: 国家 863 高技术研究发展计划资助项目 (No. 2012AA040503); 国家自然科学基金资助项目 (No. 5120538)

optimized. Experimental results illustrate that dissolving time and bonding temperature influence the bonding quality obviously. The microfluidic chip with acceptable quality is achieved when the bonding temperature is between 80° and 90°C and the dissolving time is between 35 s and 45 s. Entire bonding process just needs 3 minutes. As compared with traditional process, this bonding process has improved the processing efficiency greatly and it not only can be used for the microfluidic chip with different channel widths, but also is suitable for the microfluidic chips fabricated by other polymers.

Key words: microfluidic chip; bonding process; bonding tendon; polycarbonate (PC); acetone; hot embossing

1 引言

微流控芯片被称为芯片实验室 (lab on a chip), 可把生化检测所涉及的样品制备、定量进样、液体混合、生化反应、分离检测等基本功能集成在几平方厘米的芯片上^[1-2], 是取代常规化学、生物实验室功能的一种便携、低成本、高精度、高通量技术平台。该类芯片具有体积小、易集成、分析速度快、消耗试剂少等优点^[3], 被广泛应用于免疫测定^[4]、细胞筛选^[5]、DNA 提纯^[6]等领域。由于聚合物具有成本低、易加工、光学特性好等优点^[7], 是微流控芯片普遍采用的加工材料。

键合工艺是微流控芯片制作过程中的重要步骤。目前, 键合方法可分为超声键合^[8]、溶剂键合^[9]、热压键合^[10]、黏接键合^[11]等。其中, 超声键合通过在微通道两侧制作导能筋结构, 将超声能量集中在导能筋上, 通过超声致热作用使局部聚合物发生熔融实现器件间的连接, 但超声键合在精度控制方面尚存在一定的问题^[12]; 热压键合通过加热聚合物芯片使其表面达到玻璃化温度, 并受压从而实现微流控芯片和盖片的黏接, 但热压键合中, 聚合物芯片受热, 微流控结构容易塌陷, 严重影响微流控结构的截面形状, 降低了微流控芯片对微量液体的操作精度; 溶剂键合通过有机溶剂使聚合物材料表面形成溶解层或溶胀层, 使其中的分子活动能力增强, 基片与盖片贴合后该层中的高分子链和链段越过界面相互扩散和缠结, 待溶剂蒸发后溶解层逐渐消失而在界面上形成高强度的永久性连接^[12]。溶剂键合具有操作简单、键合强度高优点。Koesdjojo^[13]为防止溶剂对微结构的破坏, 以水为牺牲层, 事先将水注满微通道, 在-20°C放置2 h使水结成冰后, 采用二氯乙烷作为溶剂, 实现聚甲基丙烯酸甲酯

(PMMA)的键合, 键合后放置室温使冰融化, 并用水冲洗15 min后使用。F. Umbrech^[14]等采用乙二醇作为溶剂, 在上板温度为85°C, 下板温度为87°C条件下完成了PMMA键合; 为了去除通道内的残留溶剂, 键合后芯片需要放置在60°C的真空环境下24 h。目前, 键合工艺是实现聚合物微流控芯片批量化制作的主要瓶颈^[9]。

热压法是制作微流控芯片的主要加工方法之一。具有复制精度高、成本低、加工工艺简单等优点, 适合微流控芯片的批量生产。但在热压过程中, 聚合物芯片受热变形, 会使得芯片出现微翘曲。芯片微翘曲导致的表面不平整会给后续的键合带来影响。因此, 本文提出了一种利用黏接筋与溶剂的协同辅助作用来实现硬质聚合物微流控芯片键合的方法。

本文选用聚碳酸酯(PC)作为微流控芯片基材, 丙酮为溶剂, 通过在微流控结构边缘加工制作黏接筋补偿芯片微翘曲对键合的影响。在该方法的实现过程中, PC微流控芯片无需受热至玻璃化温度(T_g), 只需适当加热, 使丙酮溶剂快速挥发, 以保证芯片的透明度。文中分析了溶剂溶解盖片时间、键合温度等工艺参数对键合的影响。实验结果表明该键合工艺具有简单、可靠性高、易操作等优点。

2 键合机理

在硬质聚合物微流控芯片键合过程中, 键合温度达到玻璃化温度以上时, 分子的布朗运动或链段的蠕动会在黏合界面产生相互扩散现象, 这种扩散作用是聚合物-胶黏剂-聚合物大分子在界面相互穿越形成的, 扩散的结果进一步促进黏合界面消失和过渡区的产生^[15], 从而形成永久性连接, 实现牢固的结合。

采用溶剂键合无需加热至玻璃化温度,可实现低温键合,所以要选择合适的溶剂和聚合物材料。根据聚合物和溶剂的溶解度参数可以很好地估计出它们之间是否互溶^[16]:

$$\delta = (\text{CED})^{1/2} = (\Delta E_v/V)^{1/2}, \quad (1)$$

其中: δ 为溶解度参数, ΔE_v 为内聚能, V 为摩尔体积,内聚能是表征物质分子间相互作用力强弱的一个物理量,

$$\Delta E_v = \Delta H_v - RT, \quad (2)$$

式中: ΔH_v 为汽化热, R 为气体常数, T 为温度。对聚合物和溶剂,当聚合物和溶剂的溶解度参数相等或相近时,溶解才会发生,聚合物的溶解度参数随温度变化很小,而溶剂的溶解度参数随温度变化很大。

根据 Hildebrand 和 Scott 溶液理论,高分子互相扩散过程的能量变化为^[17]:

$$\Delta U = \Phi_1 \Phi_2 V_m (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (3)$$

式中: Φ_1 与 Φ_2 为聚合物与溶剂的体积分数, V_m 为混合体系的总摩尔体积, δ_1 与 δ_2 为聚合物和溶剂的溶解度参数。而 $\Delta U = \Delta H - P\Delta V$,混合过程中的体积变化可近似为 $\Delta V = 0$,所以:

$$\Delta H = \Phi_1 \Phi_2 V (\delta_1 - \delta_2)^2. \quad (4)$$

聚合物溶解过程中自由能的变化为:

$$\Delta G_M = \Delta H - T\Delta S, \quad (5)$$

式中: ΔG_M 为混合自由能, ΔH 为混合热, T 为绝对温度, ΔS 为混合熵变。

从热力学角度出发,任意溶解过程自发进行所需满足条件:

$$\Delta G_M < 0. \quad (6)$$

即:

$$\Delta H - T\Delta S < 0. \quad (7)$$

溶解过程是吸热过程,所以 $\Delta S > 0$, $\Delta H > 0$ 。对于高分子聚合物,熵变可忽略不计。欲使 $\Delta G_M < 0$, ΔH 必须接近 0,需满足 $\delta_1 - \delta_2 = 0$ 。

因此,溶剂键合需合理选择聚合物材料和溶剂。首先,要求溶剂具有较高的活性,以使聚合物表面溶胀到一定的黏度,这有利于基片和盖片的黏结;其次,考虑到芯片的透光性,需要溶剂具有快速的挥发性,以避免芯片发生龟裂或白色雾状膜。采用聚合物材料为 PC,溶剂为具有良好挥发性的丙酮溶液。根据文献^[18],丙酮和 PC 的溶解度参数分别为 $19.9(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 和 $19.4(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。

3 实验与结果讨论

3.1 芯片制作

芯片制作所需设备有甩胶机(Karl Suss RC8)、光刻机(Karl Suss MA6/BA6)、热板(Karl Suss HP8)和等离子体刻蚀机(ALCATEL 601E)。首先,在硅片上经涂胶、曝光、显影、干法刻蚀等步骤制得硅模具;然后,将聚二甲基硅氧烷(PDMS)与固化剂按 10:1 的质量比均匀混合后脱气;将液态 PDMS 浇涂于硅模具上,经加热固化后脱模得到 PDMS 阳模,即实验所需的 PDMS 软模具。把带有微结构的 PDMS 与 PC 圆片对准,通过施加压力,升温,恒温保持,降温冷却等步骤得到带有黏接筋的 PC 微流控芯片。工艺步骤如图 1 所示。

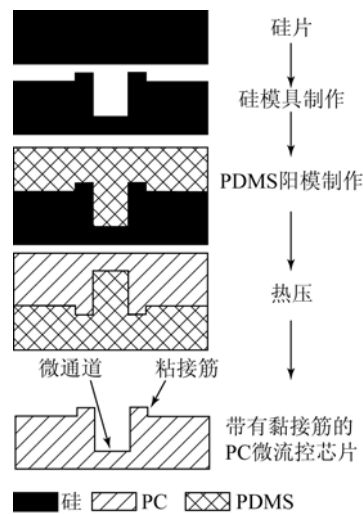


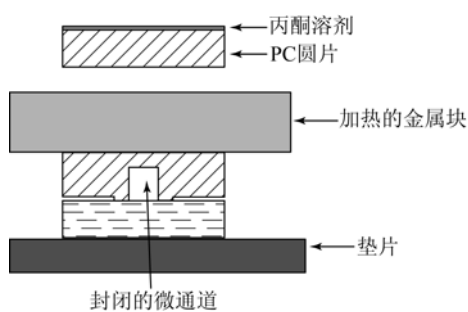
图 1 PC 微流控芯片制作工艺示意图

Fig. 1 Fabrication process of PC microfluidic chip

3.2 芯片键合

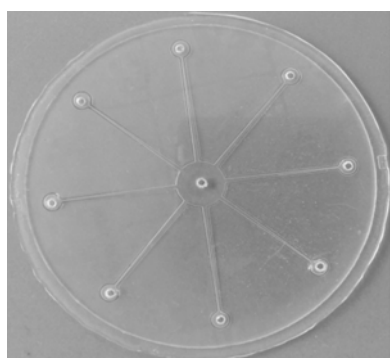
黏接筋与溶剂辅助键合方法实现过程所需的装置包括金属压块、热板、垫片和甩胶机;需要的材料有 PC 圆片、热压所得的 PC 微流控芯片和丙酮溶剂。将金属压块置于热板上加热至一定温度;将 PC 圆片固定于甩胶机上,在 PC 圆片上滴 3 mL 丙酮溶剂,丙酮溶剂在 PC 圆片表面流匀后,丙酮溶剂会使 PC 圆片表面微溶,为避免多余的丙酮溶剂在键合时破坏微通道,以 1 500 r/min 的转

速旋转PC圆片;取下PC圆片放置于垫片上,将带有结构的PC微流控芯片置于PC圆片上,其中PC微流控芯片的黏接筋与PC圆片旋涂有丙酮的一面接触,将加热金属压块置于微流控芯片上,通过金属压块的重力将表面微溶的PC圆片和微流控芯片上的黏接筋键合在一起,并通过金属块的温度使多余的丙酮挥发。接着取下金属压块即可得到具有封闭结构的微流控芯片。键合工艺流程及所得键合芯片如图2所示。



(a) 芯片键合示意图

(a) Schematic of microfluidic chip bonding



(b) 键合后的芯片实物照片

(b) Photo of microfluidic chip after bonding

图2 芯片键合示意图及实物照片

Fig. 2 Schematic and photo of microfluidic chip

3.3 结果讨论

键合温度(即加热的金属块温度)与丙酮溶剂溶解PC圆片的时间是影响键合质量的主要参数。若溶剂溶解时间过长,PC圆片表面过软,使微流控芯片上黏接筋过溶,这会缩小微通道尺寸甚至阻塞;若溶解时间过短,PC圆片表面未达到足够软,微流控芯片黏接筋插入深度不够,导致键合强度过低,甚至微通道有泄漏。键合温度影响丙酮

溶剂的挥发速度,丙酮溶剂挥发速度低,会降低芯片透明度,进而影响微流控芯片操作结果的光谱探测等。因此,有必要对工艺参数进行优化。文中分别针对键合温度与丙酮溶剂溶解PC圆片的时间设计了2组实验,键合参数如表1、表2所示。

表1 不同键合温度下的实验参数

Tab. 1 Experimental parameters of different bonding temperatures

实验组数	键合温度/℃	丙酮溶剂溶解PC圆片时间/s	键合时间/min
1	20	35~45	3
2	40	35~45	3
3	60	35~45	3
4	80	35~45	3
5	85	35~45	3
6	90	35~45	3
7	110	35~45	3

表2 不同溶解时间下的实验参数

Tab. 2 Experimental parameters of different dissolving time

实验组数	键合温度/℃	丙酮溶剂溶解PC圆片时间/s	键合时间/min
1	80	60~75	3
2	80	45~60	3
3	80	35~45	3
4	80	20~35	3
5	80	5~20	3

实验结果表明,键合温度为80~90℃时,芯片表面无龟裂和白色雾状膜。将键合好的PC微流控芯片剖切,采用显微镜记录键合结构的剖面。图3所示为键合温度80℃、丙酮溶剂溶解时间分别为15,40和65s时键合芯片的微通道截面图。当丙酮溶解PC圆片时间为15s时,圆片表面溶解不充分,黏接筋插入深度过浅,键合不完全;溶解时间为65s时,黏接筋过溶,微通道尺寸受到影响;溶解时间为40s时,微通道无泄漏,微通道尺寸准确,键合质量理想。

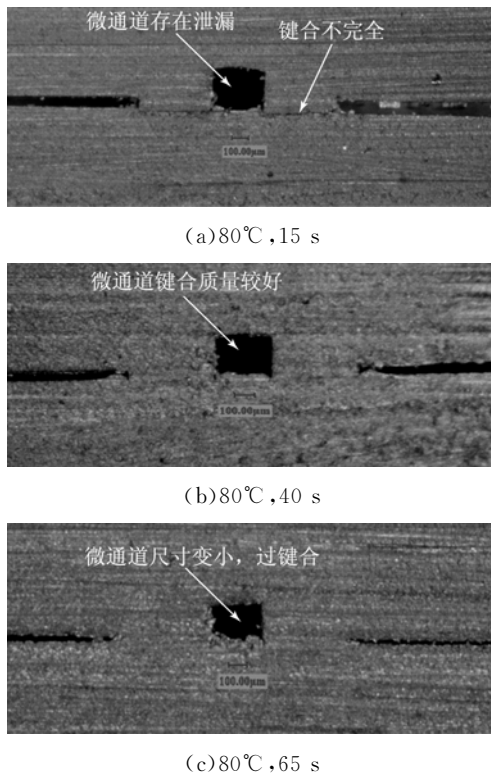


图 3 键合后微通道的截面图

Fig. 3 Cross-section of microchannel after bonding

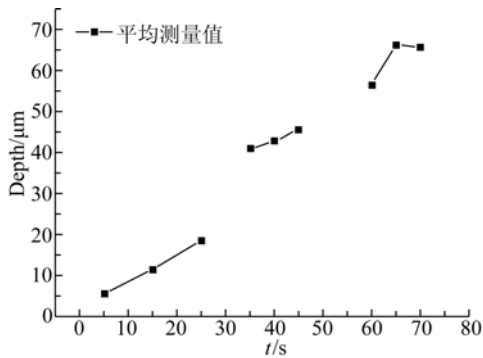


图 4 丙酮溶解时间对黏接筋插入深度的影响

Fig. 4 Effect of acetone dissolving time on insert depth of bonding tendon

参考文献:

- [1] 林秉承, 秦建华. 图解微流控芯片实验室 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
LIN B CH, QIN J H. *Graphic Laboratory on a Microfluidic Chip* [M]. Beijing: Science Press, 2008. (in Chinese)
- [2] 孟伟东, 孙丽存, 李强, 等. 基于 PDMS 基片的可变焦柱透镜 [J]. 中国光学, 2013, 6(3): 365-370.

黏接筋插入 PC 圆片深度直接影响键合强度, 而黏接筋插入的深度与丙酮溶解时间有关。因此, 分析了丙酮溶剂溶解时间与黏接筋插入深度之间的关系。将键合芯片掰开, 利用台阶仪测量 PC 圆片上由黏接筋产生凹槽的深度, 即黏接筋的插入深度, 测量数据如图 4 所示。图 4 表明, 黏接筋插入 PC 圆片的深度与溶解时间有关; 在 5~65 s 内, 插入深度随溶解时间增加而变深; 在 65~80 s 内, 插入深度基本不随溶解时间变化。当溶解时间为 40 s, 插入深度可达 42 μm , 键合后的微通道表面完好。

4 结 论

本文给出了 PC 微流控芯片黏接筋与溶剂的协同辅助键合工艺, 分析了键合机理, 通过在微结构周围制作黏接筋补偿热压所得芯片的微翘曲对键合的影响, 有效地避免了溶剂流入微通道对其造成的溶解, 进而避免了对微结构的破坏。对于百微米级别的微通道和浓度为 99% 的丙酮溶剂, 键合温度为 80~90 $^{\circ}\text{C}$, 溶剂溶解时间为 35~45 s 时, 芯片微通道无泄漏, 键合质量理想。键合工艺耗时为 3 min, 效率高, 工艺简单, 可靠性高, 且易于实现。所提出的黏接筋与溶剂辅助键合工艺与已有键合工艺相比, 有效提高了键合效率。

通过对 PC 微流控芯片黏接筋与溶剂的协同辅助键合工艺的研究, 基于对溶剂溶解时间和键合温度的讨论分析, 给出了工艺参数优化的实验思路, 该键合方法同样适合具有不同宽度尺寸微通道的微流控芯片, 同时也可以扩展到不同的材料的硬质聚合物微流控芯片, 如 PMMA、COC 等, 该键合方法为促进微流控芯片向高效率且低成本的发展提供了有效的参考。

MENG W D, LIN L C, LI Q *et al.*. Variable-focus cylindrical lens based on a PDMS substrate [J]. *Chinese Optics*, 2013, 6(3): 365-370. (in Chinese)

- [3] 李明宇, 薛懿, 罗根, 等. 平面光波导生物传感器微流通道的不可逆封合 [J]. 中国光学, 2013, 6(1): 103-110.

LING M Y, XUE Y, LUO G, *et al.*. Irreversible adherence of micro-fluidic channel of bio-sensor on slab optical waveguide [J]. *Chinese Optics*, 2013, 6

- (1);0103-0110. (in Chinese)
- [4] LEE B S, LEE Y U, KIM H S, *et al.*. Fully integrated lab-on-a-disc for simultaneous analysis of biochemistry and immunoassay from whole blood [J]. *Lab on a Chip*, 2011, 11(1): 70-78.
- [5] BURGER R, KIRBY D, GLYNN M, *et al.*. Centrifugal microfluidics for cell analysis [J]. *Chemical Biology*, 2012, 16:409-414.
- [6] STROHMEIER O, EMPERLE A, ROTH G, *et al.*. Centrifugal gas-phase transition magnetophoresis (GTM)-a generic method for automation of magnetic bead based assays on the centrifugal microfluidic platform and application to DNA purification [J]. *Lab on a Chip*, 2013, 13:146-155.
- [7] 邓永波, 张平, 杜新, 等. 亲/疏水性不同壁面组成微通道的深宽比与通道内液体的自发毛细流动[J]. *光学精密工程*, 2010, 18(7):1562-1567.
DENG Y B, ZHANG P, DU X, *et al.*. Aspect ratio for microchannels with nonuniform surface properties and spontaneous capillary [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2010, 18(7):1562-1567. (in Chinese)
- [8] 罗怡, 张苗苗, 孙屹博, 等. 面向聚合物微器件超声波精密封接的阵列波导能结构 [J]. *光学精密工程*, 2011, 19(4):754-761.
LUO Y, ZHANG M M, SUN Q B, *et al.*. Microenergy director array for ultrasonic precise sealing of polymer MEMS device [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2011, 19(4):754-761. (in Chinese)
- [9] 徐征, 王继章, 杨铎, 等. 辅助溶剂对 PMMA 微流控芯片模内键合的影响 [J]. *光学精密工程*, 2012, 20(2):321-328.
XU ZH, WANG J ZH, YANG Y, *et al.*. Effect of assistant solvent on in-mold bonding of PMMA microfluidic chips [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2012, 20(2):321-328. (in Chinese)
- [10] WANG X D, JIN J, LI X, *et al.*. Low-pressure thermal bonding [J]. *Microelectronic Engineering*, 2011, 88:2427-2430.
- [11] CHO W W Y, LEI K, SHI G, *et al.*. Microfluidic channel fabrication by PDMS-interface bonding [J]. *Smart Materials and Structures*, 2006, 15: S112-S116.
- [12] 张宗波. 聚合物微流控芯片超声波键合机理与方法研究 [D]. 大连:大连理工大学博士论文, 2010.
ZHANG Z B. *Study on the Mechanism and Methods of Ultrasonic Bonding for Polymer Microfluidic Chips* [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010. (in Chinese)
- [13] KOESDJOIO M T, TENNICCO Y H, REMCHO V T. Fabrication of a microfluidic system for capillary electrophoresis using a two-stage embossing technique and solvent welding on poly(methylmethacrylate) with water as a sacrificial layer [J]. *Anal. Chem.*, 2008, 80(7): 2311-2318.
- [14] UMBRECHT F, MLLER D, GATTIKER F, *et al.*. Solvent assisted bonding of polymethylmethacrylate: Characterization using the response surface methodology [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2009, 156:121-128.
- [15] 严志云, 石虹桥, 梁世强, 等. 聚合物复合材料界面粘合理论研究进展 [J]. *仲恺农业技术学院学报*, 2007, 20(2): 62-65.
YAN ZH Y, SHI H Q, LIANG SH Q, *et al.*. Progress of study on the interfacial adhesion of polymer composites [J]. *Journal of Zhong kai University of Agriculture and Technology*, 2007, 20(2): 62-65. (in Chinese)
- [16] NG S H, TJEUNG R T, WANG Z F, *et al.*. Thermally activated solvent bonding of polymer [J]. *Microsyst Technol.*, 2008, 14:753-759.
- [17] 高保娇. 溶解度参数及其应用 [J]. *山西化工*, 1998(2):18-19.
GAO B Q. Application for solubility parameters [J]. *Shanxi Chemical Industry*, 1998(2): 18-19. (in Chinese)
- [18] TSAO C W, DEVOE D L. Bonding of thermoplastic polymer microfluidics [J]. *Microfluid Nanofluid.*, 2009, 6:1-16.

作者简介:



范建华(1988—),男,吉林九台人,博士研究生,2011年于长春理工大学获得学士学位,主要研究方向为微流控芯片的设计与制造。E-mail: jianhua_fan@163.com

导师简介:



吴一辉(1965—)女,吉林长春人,研究员,博士生导师,1991,1996年于中科院长春光机所分别获得硕士、博士学位,主要研究方向集成微光机电系统方面的研究。E-mail: yihuiwu@ciomp.ac.cn