

Nedvesítési tulajdonságok szabályozása szilícium alapú digitális mikrofluidikai rendszerekben



Pardy Tamás

TDK dolgozat

Konzulensek:

Fekete Zoltán (MTA TTK MFA), dr. Fürjes Péter (MTA TTK MFA),

dr. Iván Kristóf (PPKE-ITK)

Információs Technológiai Kar

Pázmány Péter Katolikus Egyetem

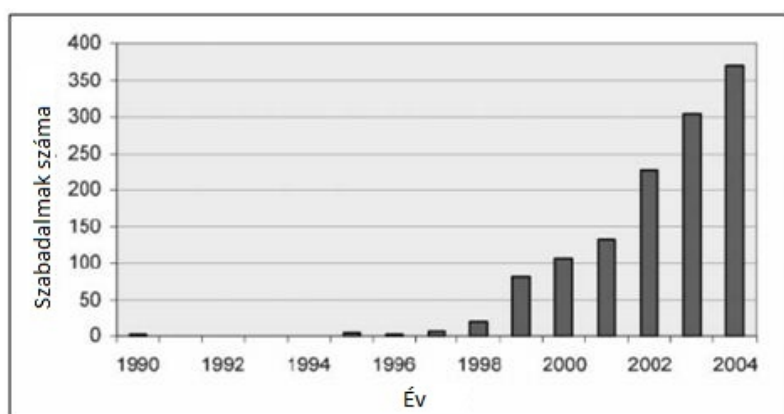
Budapest, 2011

Tartalomjegyzék

1. Bevezető	3
2. Hidrofobicitás növelése Si mikrostrukturálásával	6
2.1. Elméleti háttér	6
2.2. Mintapreparáció	11
2.3. Minősítési módszerek	12
2.4. Anyagválaszték jellemzése	14
2.4.1. Szilícium	14
2.4.2. Hidrofób fluoropolimerek	15
3. Hidrofobicitás szabályozása elektromos térrel	16
3.1. Elméleti háttér	16
3.2. Mintapreparáció	19
3.3. Minősítési módszerek	23
3.4. Anyagválaszték jellemzése	25
3.4.1. Szilícium-dioxid	25
3.4.2. Hidrofób polimerek	26
3.5. Mérési elrendezés	28
4. Eredmények értékelése	28
4.1. Mikrostrukturálás hatása a nedvesítésre	28
4.1.1. Mérés optikai mikroszkóppal	28
4.1.2. A becsléshez használt modellek pontossága	29
4.1.3. Szuperhidrofobicitás függése a geometriai paramétereiktől	29
4.1.4. Következmények	30
4.2. Elektromos tér hatása a nedvesítésre	31
4.2.1. Strukturálatlan szilícium szeletek	31
4.2.2. Nyílt digitális mikrofluidikai tesztchipek	34
5. További tervek	36
6. Összefoglalás	36
7. Köszönetnyilvánítás	37
8. Irodalomjegyzék	39

1. Bevezető

A mikrofluidika egy multidiszciplináris tudományterület, amely milliméter alatti (általában mikrométeres) mérettartományban foglalkozik különféle folyadékok tulajdonságaival, kezelésével, illetve mozgatásával. A mikrométeres, és az alatti mérettartományban a folyadékok tulajdonságai eltérnek a makrovilágban tapasztaltaktól: a felületi feszültség meghatározó a térfogati erőkkel szemben, az áramlás lamináris, és a különböző fluidumok rendszerint diffúzióval keverednek a határfelületükön keresztül. A folyadék térbeli eloszlásának tekintetében két, eltérő szemléletet különböztetünk meg: folytonos és cseppalapú (digitális) mikrofluidikát. A folytonos mikrofluidikai rendszerek többnyire külső pumpálással (pl. piezoelektromos pumpával) mozgatnak egy folytonos folyadékoszlopot, míg a digitális mikrofluidikai rendszerek egy előfeszített és egy földelt (többnyire sík) elektród között mozgatnak valamilyen polarizálható folyadékcseppet. A mikrofluidikai eszközök előnye jellemzően a kis helyigény, az alacsony fogyasztás, és a kis folyadékmennyiségből adódó gyors működés. A mikrofluidika külön tudományágként a 80-as évek elején alakult ki, először a Stanford Egyetemen, egy kromatográfiával kapcsolatos kutatással. Később az IBM erre az ötletre építve kezdte meg a tintasugaras nyomtatófej kifejlesztését, ami azóta nagyon széles körben elterjedt jó ár-érték aránya miatt. A 80-as évek végén és a 90-es évek elején, a mikrotechnológia fejlődésével együtt előretört a mechanikai eszközök miniatürizálása, az ún. MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) technológia, lehetővé téve mikropumpák, mikroszelepek és mikroérzékelők készítését, és integrálását egy rendszerbe. Így alakult ki többek között az ún. laboratórium egy chipen (Lab-On-a-Chip, röviden LOC) technológia is. Amint a piac felismerte a mikrofluidikában rejlő lehetőségeket, exponenciálisan ugrott az igény ilyen eszközökre, és ezzel arányosan a szabadalmak száma is (1. ábra). A tendencia a mai napig növekvő, és a Yolé Développement cég 2010-ben készített elemzése szerint 2014-re a mikrofluidikai eszközök piaci disztribúciója meghaladhatja a 3 milliárd USD-t (2. ábra).

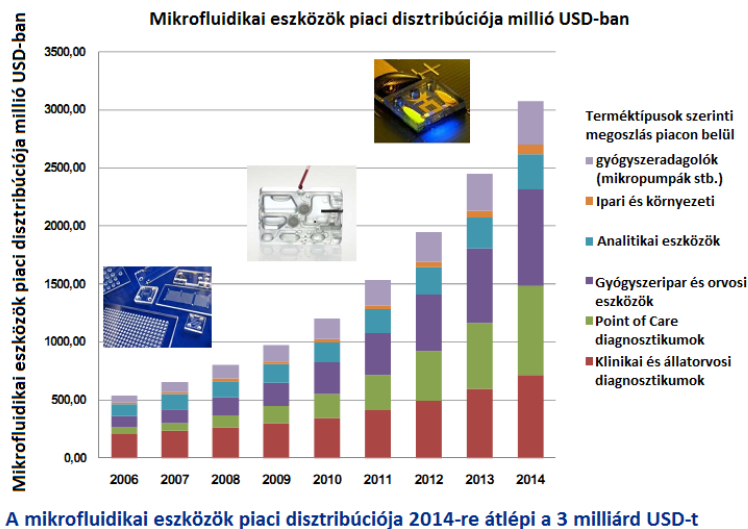


1. ábra. Mikrofluidikai szabadalmak számának alakulása 1990-2004 között [1]

A mikrofluidika egyik alkalmazási területe az érzékelők világa, ugyanis jellemzően a mikrofluidikai eszközök gyorsak, alacsony mennyiségű mintával dolgoznak, és kis helyen elférnek. Emiatt kitűnően alkalmazhatók vegyi és biológiai fegyverek, veszélyes vegyszerek, robbanószer-
rek valós idejű kimutatására közterületeken, reptereken, ipari létesítményekben stb. [2]. Ennek hosszú távon nagy jelentősége lehet a terrorelhárításban, illetve a munkavédelemben. A Yolé

Mikrofluidikai eszközök piaca

Piac és előrejelzés millió USD-ban



2. ábra. Mikrofluidikai eszközök piaci disztribúciója 2006-2014 (előrejelzés) között millió USD-ban kifejezve [5]

Développement már említett elemzése (2. ábra) alapján azonban látható, hogy a gyógyászati (főleg bioanalitikai) eszközök piaci jelenléte nagyságrendekkel nagyobb az ipari eszközökénél, és a különbség fokozatosan nő az előrejelzés szerint. Elképzelhető, hogy ezek a modern eszközök a közeljövőben felváltják régebbi, nagyobb méretű, bonyolultabb, ennél fogva drágább elődeiket. Például a molekuláris biológia számára elérhetők PCR (Polimerase Chain Reaction, polimeráz láncreakció) elvégzésére alkalmas mikrofluidikai chippek [3], és digitális mikrofluidikai platformon is végeztek már PCR-t 300 nl-es cseppekben [3] úgy, hogy a reagenseket a dolgozatban vizsgált (ld. 3. fejezet) elektromos nedvesítés (electrowetting) segítségével szállították a megfelelő helyre. Másik áttörés a nemrégiben publikált ún. SIMBAS chip (Stand-alone self-powered Integrated Microfluidic Blood Analysis System) [4], ami passzívan, a chip és környezete közötti nyomáskülönbséget kihasználva mozgat, illetve elkülöníti a sejtes elemeket a vérplazmától egy sejtesapda segítségével, és eddig biotin-streptavidin bekötődésekkel tesztelték.

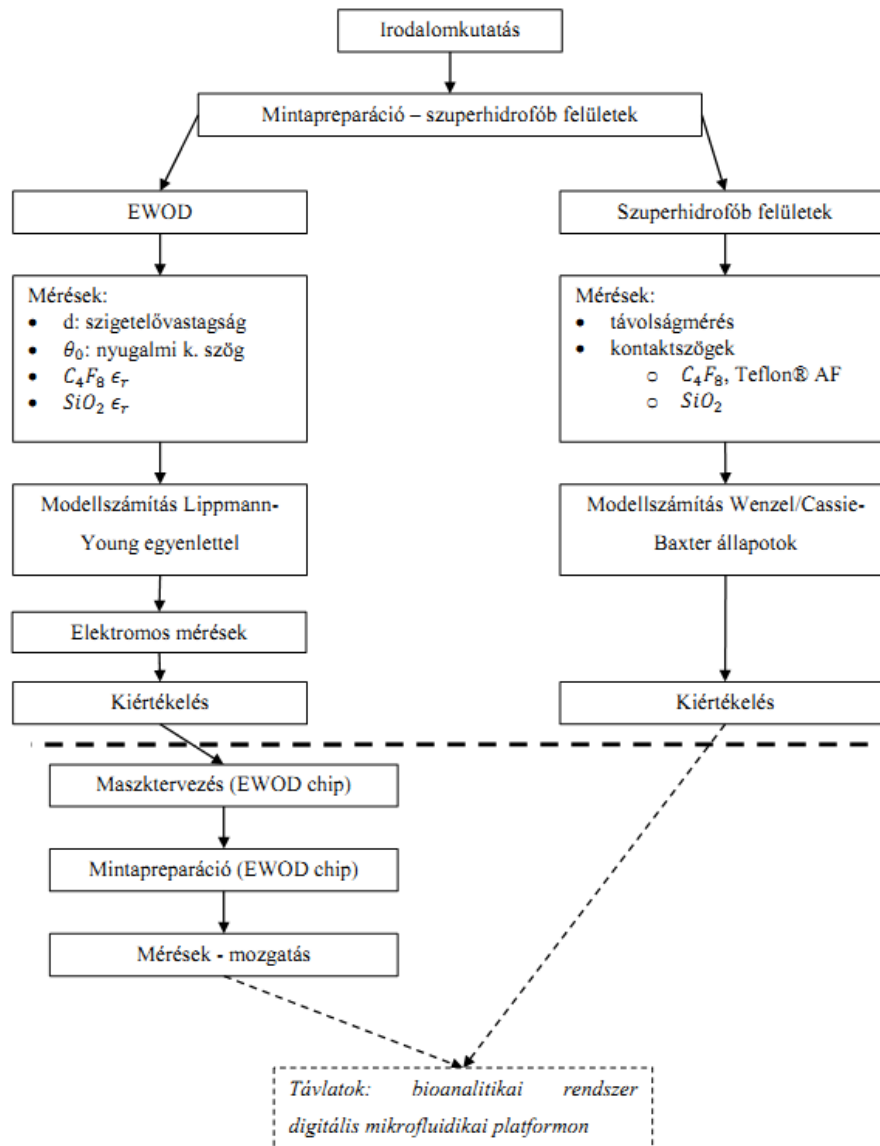
Az orvosi diagnosztikában új, és rendkívül gyorsan fejlődő terület a kezelés helyszínén végzett, ún. Point of Care (PoC) diagnosztika, ami lehetővé teszi emberi testnedvek azonnali vizsgálatát és az eredmények kiértékelését. Szokás ezt a vonalat betegágy melletti monitorozásnak (bedside monitoring) is nevezni. Ezen a területen 2006 óta egyre több LOC eszköz is jelen van (2. ábra). Egy folytonos mikrofluidikai LOC eszköz jellemzően egy funkcióra tervezett, egyszerű, eldobható, ennél fogva meglehetősen olcsó, míg a digitális mikrofluidikai rendszerek a bevezetőben már említett elektródokból (pontosabban a cseppekre méretezett elektródcellákból) állnak, amiket célszerűen elrendezve bárhogyan címezhetünk egy vezérlő elektronikával, és az elemzett folyadékok, ill. reagensek is változtathatók bizonyos határokon belül. Egy digitális mikrofluidikai chipen elméletileg bárhol rendelkezésre áll az összes laboratóriumi alpművelet, vagyis lehet folyadékokat kevertetni, szétválasztani, ill. mozgatni [6].

LOC rendszerek	Folytonos mikrofluidika	Digitális mikrofluidika
Előállítási költség	Nagy tételben alacsony	Nagy tételben alacsony, de függ az alkalmazástól
Egyéb költség	Magas: kiértékelés, meghajtás	Nincs/alacsony
Rugalmasság	Nincs	Van, újraprogramozható
Újrahasználható?	Nem	Igen ¹
Méret	Kicsi, de a meghajtás nagy (pl. piezoelektromos folyadékpumpa)	Kicsi, a vezérlő és kiértékelő elektronika integrálható a chipre
Kiértékelés	Külső, bonyolult, drága gépekkel történik	Külső/belső (integrált, pl. impedancia-változás mérése)
Áteresztőképesség	Kicsi/nagy (fizikai korlát)	Nagy, és programozással növelhető
Működési sebesség	Gyors	Gyors

1. táblázat. Mikrofluidikai bioanalitikai rendszerek összehasonlítása

Az eddig leírtak tükrében tehát érdemes digitális mikrofluidikai chipet tervezni, hiszen egy kész eszközzel többféle testnedv elemzése is lehetővé válik, és a rendszer könnyen továbbfejleszthető (párhuzamosítás, automatikus kiértékelés stb.). Az MTA TTK MFA MEMS laboratóriumában célom kifejleszteni egy működőképes digitális mikrofluidikai rendszert, ami képes folyadékcseppeket mozgatni, kevertetni, ill. szétválasztani. Egy ilyen rendszernek hosszú távú kifutása lehet egy teljesen automatikus LOC rendszer, ami néhány mikroliteres mintákat (akár chipenként többet is) képes gyorsan és költséghatékonyan vizsgálni. Elképzelhető, hogy még ebben az évtizedben elterjednek olyan bioanalitikai rendszerek, amik egy csepp mintából (pl. vérből) képesek, ha nem is minden, de a legtöbb szükséges értéket a mai laboratóriumi eszközök-nél gyorsabban és költséghatékonyabban kimérni. A dolgozat célja, hogy az alapoktól építkezve bemutassa egy nyílt digitális mikrofluidikai chip prototípusának tervezését és kivitelezését, illetve bemutasson és megvizsgáljon egy kitűnően víztaszító, ún. szuperhidrofób felületet, ami bioanalitikai alkalmazásban növelheti a chip hasznos élettartamát.

Az eddigiekben tárgyaltak szerint szeretnénk létrehozni egy polarizálható folyadékcseppek mozgatására alkalmas digitális mikrofluidikai eszközt. Ehhez számos előzetes mérést és számolást kell elvégezni (3. ábra, szaggatott vonal előtt), és a munka ebben a fázisban két jól elkülönülő szálon fut. A mérések elvégzését követően lehetővé válik prototípus nyílt digitális mikrofluidikai chip megtervezése (litográfias maszk, illetve gyártási művelet sor tervezése) és létrehozása (3. ábra, szaggatott vonal után). A prototípusokon végzett mérések alapján megtervezhetjük, hogy hosszú távon hogyan jöhet létre a végtermék, vagyis a humán testnedveket elemző, digitális mikrofluidikára épülő bioanalitikai készülék.



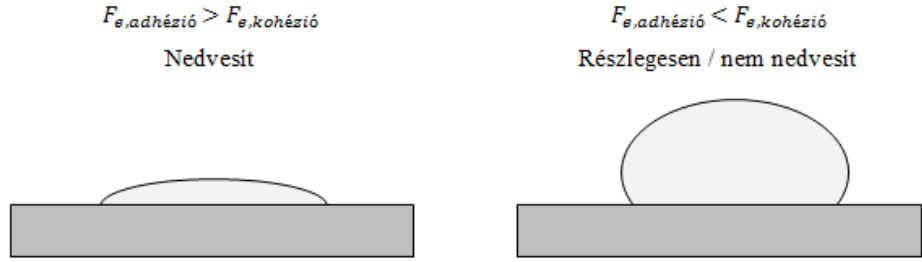
3. ábra. Kísérleti terv

2. Hidrofobicitás növelése Si mikrostrukturálásával

2.1. Elméleti háttér

Az alábbi alapfogalmak, összefüggések bővebben, levezetésekkel együtt megtalálhatók Berthier könyvében [7].

Kísérleti rendszereinkben minden esetben két, egymással nem elegyedő fluidum, jelesen egy kb. 2,5-20 mikroliteres vízcsepp és az azt körülvevő levegő érintkezik egy víztaszító polimerrel bevont, szigetelt szilíciumszelettel. Bármely két, nem keveredő fluidum határán létrejön egy pár atomos vastagságú határfelület, ahol mindkét fluidum részecskéi megtalálhatók. Vastagsága elhanyagolható a csepp méreteihez képest, ezért felületként kezelik. A cseppet alkotó vízmolekulák között az azonos molekulákra jellemző vonzó kölcsönhatás, az ún. kohézió hat (a csepp főtömegében a kohéziós erők eredője közel 0, a főtömegbeli molekulák térbeli elhelyezkedése időben közel állandó). A levegő- és vízmolekulák között a különböző molekulákra jellemző vonzó



4. ábra. Csepp nyugalmi állapotai szilárd felületen

kölcsönhatás, az adhézió zajlik, ám mivel a levegő gáz, és molekulái kitöltik a rendelkezésükre álló, itt végtelennek becsült teret, kevesebb az interakció a határfelületen, és erősebb a kohézió (a kohéziós erők eredője pedig a főtömeg felé mutat, behúzza a határfelületet, és kialakítja a levegőben függő cseppekre jellemző gömbölyű alakot).

A határfelület létrehozásához munkát kell végezni, és az egységnyi határfelület kialakításához szükséges munkát felületi feszültségnek² ($\gamma[N/m]$) nevezik. $\gamma = \frac{\Delta E_f}{\Delta A}$, vagyis a felületi feszültség megmutatja, hogy egységnyi felületváltozás (ΔA) mekkora potenciálisenergia-változással (ΔE_f) jár. E_f -et [J] szokás felületi energiának nevezni. Értelemszerűen a rendszer minimális E_f -re törekszik (ezért pl. a levegőben levő vízcsepp gömbölyű). A felületi feszültség értelmezhető szilárd, folyékony és légnemű anyagok között is. Továbbá meghatározza a határfelület stabilitását: ha $\gamma_{12} > 0$, akkor az 1-es fluidum nem keveredik a 2-es fluidummal, míg ha $\gamma_{12} = 0$, akkor igen (pl. a víz a sós vízzel keveredik, megszűnik a határfelületük).

A vízcseppek felszíne a teljes nedvesítés esetét kivéve mindig görbe. R görbületi sugár a C síkgörbéhez illesztett simuló kör sugara. Főkörköknek nevezik a legkisebb (R_1 [m]) és legnagyobb (R_2 [m]) ún. fő görbületi sugarakhoz tartozó köröket. A görbület egy felületelemére ható felületi erők eredője mindig a homorú oldal felé mutat, a felület érintőjére merőlegesen. A Laplace-törvény (máshol Young-Laplace egyenlet) meghatározza egy csepp külseje és belseje közötti nyomáskülönbség, illetve a csepp alakja közötti összefüggést:

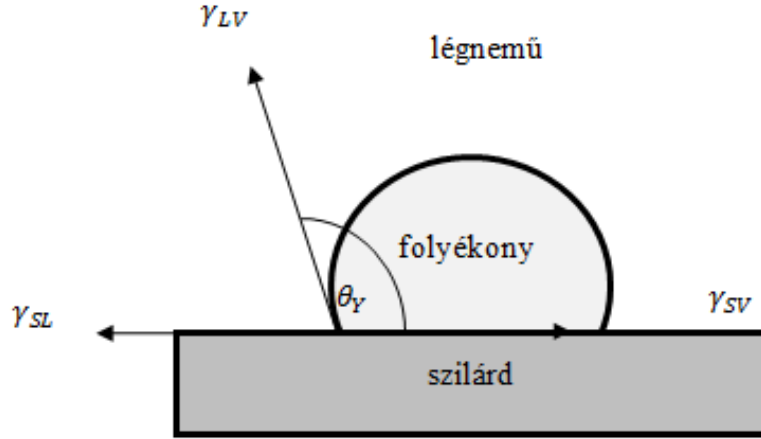
$$\Delta P = P_0 - P_1 = P_g = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1)$$

ahol P_g [Pa] az említett eredő erőből adódó ún. görbületi nyomás, γ a vizsgált felületre vett felületi feszültség. Gömbfelület esetén az összefüggés $P_g = \frac{2\gamma}{R}$ -re egyszerűsödik. Ebből az összefüggésből látszik, hogy a cseppt összehúzó görbületi nyomás egyenesen arányos a határfelületen fellépő felületi feszültséggel (egyelőre kísérleteink során mindig $\gamma = 7,28 \cdot 10^{-2} \frac{N}{m}$), és fordítottan arányos a csepp sugarával. A Laplace-törvény segítségével számos, számunkra fontos jelenség írható le, pl. cseppek szétválása (egy elnyújtott csepp két oldalán csökken a görbületi sugár, emiatt nő a görbületi nyomás).

Vegyük figyelembe a szilárd felületet is. Így három határfelületet vizsgálunk, és a szilárd felület anyagi minőségétől függ az adhéziós-kohéziós erőhatások viszonya. Attól függően, hogy melyik erősebb, kétféle nyugalmi állapotot különböztetünk meg (4. ábra).

A három határfelületen három különböző erő hat, amik egymást kiegyenlítik, ha a rendszer

²Megjegyzés: a szakirodalom γ helyett gyakran α -val vagy σ -val jelöli ezt a mennyiséget.



5. ábra. Hármass érintési vonal (TCL) és nyugalmi kontaktszög a Young-egyenlet szerint

nyugalomban van. Az erők vektorai a felületre és a cseppre nézve érintőirányúak, nagyságuk az adott határfelület felületi feszültségétől függ (szilárd=S, légnemű=V, folyadék=L), metszéspontjukban ún. hármass érintési vonalat alakítanak ki (TCL, Triple Contact Line). Az erők egyensúlyában kialakul az előbb tárgyalt egyensúlyi állapotok egyike, hogy melyik, azt a jól ismert Young-egyenletből határozzuk meg:

$$\cos\theta_0 = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2)$$

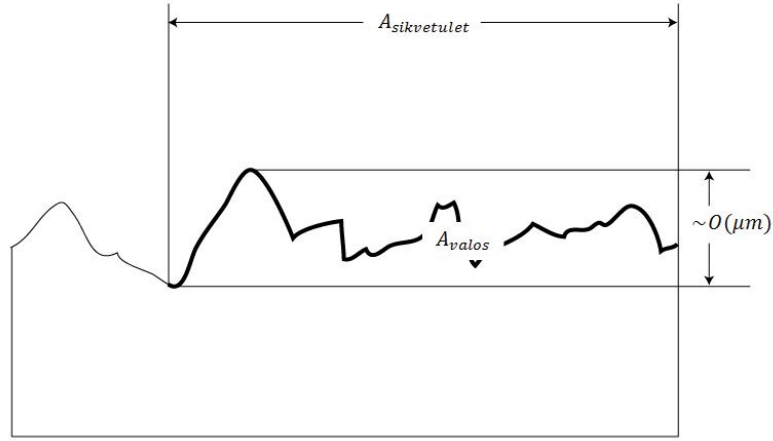
ahol θ_0 [° vagy rad] az ún. nyugalmi kontaktszög (5. ábra). Ebből az összefüggésből az egyensúlyi feltétel: $|\gamma_{SV} - \gamma_{SL}| \leq \gamma_{LV}$. Ha $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$, akkor $\theta_0 < \frac{\pi}{2}$, a csepp nedvesít (ún. hidrofil érintkezés), ha $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$, akkor $\theta_0 > \frac{\pi}{2}$, a csepp részlegesen nedvesít (ún. hidrofób érintkezés). Szemléletesen fogalmazhatunk úgy, hogy ha $\gamma_{SV} \ll \gamma_{SL}$, akkor energetikailag költségesebb a szilárd-folyadék határfelület létrehozása, mint a szilárd-légnemű határfelületé, vagyis a cseppek igyekeznek minél kevésbé érintkezni a felülettel, és a növekvő kontaktszöggel arányosan egyre gömbölyűbbek lesznek.

A vízcsepp és a szilárd felület érintkezését továbbvizsgálva bevezetjük a kohéziós munka (azonos anyagú felületek szétválasztásához szükséges), ill. az adhézión munka (különböző anyagú felületek szétválasztásához szükséges) fogalmát. A szétválasztáshoz szükséges munka (W_a) arányos a felületi feszültséggel, és a két felületre nézve a Young-Dupré egyenlettel meghatározható:

$$W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (3)$$

Ebből az következik, hogy ha $\theta \rightarrow \pi$, akkor $W_a \rightarrow 0$, azaz minél kisebb a kontaktszög, annál könnyebb a cseppet elválasztani a felülettől. A szakirodalom szerint $\theta > 150$ esetén ún. szuperhidrofób felületekről beszélünk, amikről a vízcseppek minimális érintkezés mellett legördülnek. Kísérleti rendszereinket alacsony felületi energiájú (és egyben felületi feszültségű) polimerrel vonjuk be, ami miatt a cseppek minden esetben csak részlegesen nedvesítenek, vagyis könnyebb őket elmozdítani, mintha csak a szigetelőréteg borítaná a szeleteket.

Már a múlt század első felében felismerték, hogy az egyenetlenség javítja a felület hidro-



6. ábra. Látszólagos felület szemléletes jelentése

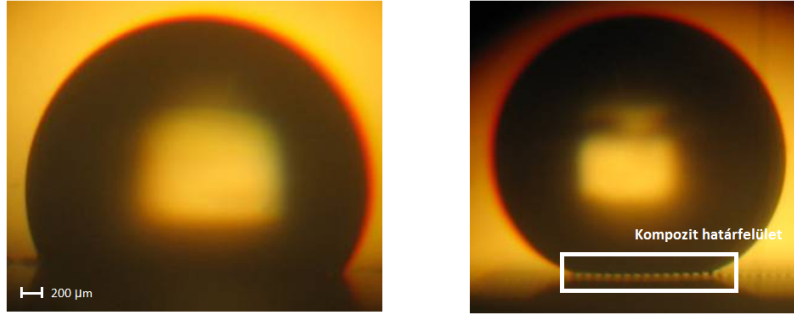
főb/hidrofil tulajdonságát [8]. Bizonyos növények (lótuszvirág) és állatok (elsősorban ízeltlábúak) testének felülete teljes mértékben vízlepergető. Ebből a felismerésből származik a lótuszvirág és a tisztaság azonosítása a távol-keleti kultúrákban. Ezen élőlények kultakaróját szeretnénk „lemásolni” a bioinspirált mérnöki gyakorlatban.

Bevezetjük a látszólagos felület, illetve látszólagos kontaktszög (θ^*) fogalmát. Előbbi az egyenetlen felület síkra vetített nagysága (6. ábra), utóbbi a már leírtak szerint vett kontaktszög erre a felületre [7]. Bevezetjük továbbá az úgynevezett egyenetlenségi hányadost (roughness factor, jele: r), mely a teljes felületnek, illetve síkvetületének (látszólagos felület) hányadosa. A Wenzel-egyenlet által modellezett esetben az egyenetlenségek között víz van, és az egyenetlenségeket figyelembe véve a nyugalmi kontaktszög $\cos\theta_W = r\cos\theta_0$ szerint módosul. Ez az összefüggés egy új nyugalmi állapotot fejez ki, amit Wenzel-állapotnak neveznek (7. ábra, bal).

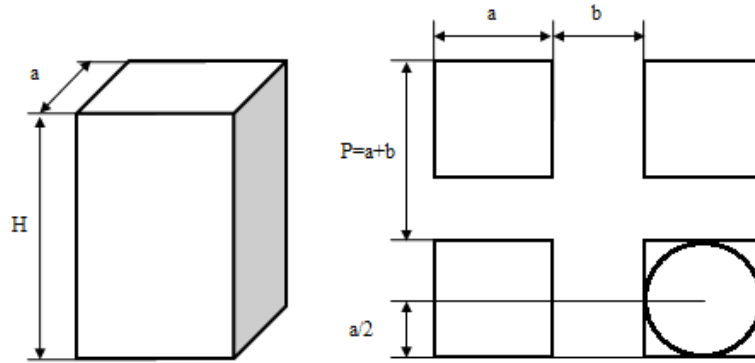
Kémiai, vagy fizikailag (pl. az egyenetlenségek közé levegő szorul) inhomogén felületeken másként jön létre egyensúlyi állapot. Ehhez az esethez vezette be Cassie az összetett határfelület (composite interface) fogalmát: $f = f_1 + f_2 = 1$, vagyis a teljes határfelületet felosztjuk szilárd-folyékony (jellemzően f_1), illetve folyékony-légzemű (f_2) határfelületi részre. Ebben a rendszerben is kialakulhat nyugalmi állapot, amit Cassie-állapotnak neveznek (7. ábra, jobb), az állapotra jellemző kontaktszöget a Cassie-Baxter egyenlet határozza meg: $\cos\theta_C = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2$, ahol θ_1, θ_2 f_1 -re, illetve f_2 -re jellemző nyugalmi kontaktszögek.

Rendkívül nehéz azonban előre megjósolni, hogy egy kísérleti rendszerre melyik állapot lesz jellemző. Egy lehetséges összefüggés a következő: $\cos\theta_i = \frac{f-1}{r-f}$, ahol θ_i egy kritikus kontaktszög, ami ha nagyobb, mint a nyugalmi kontaktszög (és $\frac{\pi}{2} < \theta < \theta_i$), akkor a Wenzel-állapot, ha kisebb ($\theta > \theta_i$), akkor a Cassie-állapot a valószínűbb nyugalmi állapot [9].

Az MTA TTK MFA MEMS labor által létrehozott szeletek négyzetes hasáb alapú oszlopstruktúrákkal vannak mintázva, amiknek a felülete egy alacsony felületi energiájú fluorokarbon polimerrel (ld. 2.4. alfejezet) van bevonva. Hengeres oszlopstruktúrákkal is foglalkoznak az irodalomban [10], de a levilágítás során ehhez túl sok villantás lenne szükséges, ami nagy sűrűség mellett az MFA MEMS laborban jelenleg rendelkezésre álló eszközökkel nem állítható elő. Ezekre az oszlopstruktúrákra vonatkoznak az alábbi, számításaink során alkalmazott összefüggések. Há-



7. ábra. Cseppek nyugalmi állapotai szuperhidrofób felületeken: Wenzel-állapot (bal), illetve Cassie-állapot (jobb)



8. ábra. Négyzetes hasáb alapú szuperhidrofób vékonyréteg-struktúra: egy oszlop (bal), illetve 4 oszlop felülnézetben (jobb)

rom alapvető dimenziót kell kezelnünk: „a” a négyzetes hasábok alapja, „H” a magasságuk, „b” a hasábok közötti távolság a szélüktől mérve. Szokták még alkalmazni a Pitch ($P = a + b$) fogalmát, ami egy oszlop középpontjától a következő középpontjáig terjedő távolság (8. ábra).

A homogén határfelülethez tartozó egyenletlenségi hányadost a következőképpen adjuk meg (jelöléseket ld. 6.ábra ill. 8. ábra):

$$r = \frac{A_{\text{valos}}}{A_{\text{szikvetület}}} = \frac{(a + b)^2 + 4aH}{(a + b)^2} = 1 + \frac{4A}{a/H} \quad (4)$$

ahol $A = (\frac{a}{a+b})^2$. A heterogén határfelülethez tartozó egyenletlenségi hányadost a következőképpen adjuk meg (A_{teteje} az oszlopok tetejének felületösszege):

$$f = \frac{A_{\text{teteje}}}{A_{\text{szikvetület}}} = \frac{a^2}{(a + b)^2} = A \quad (5)$$

A Wenzel-tartományhoz tartozó kontaktszög:

$$\cos\theta_W = [1 + \frac{4A}{(\frac{a}{H})}] \cos\theta \quad (6)$$

A Cassie-tartományhoz tartozó kontaktszög:

$$\cos\theta_C = -1 + A(1 + \cos\theta) \quad (7)$$

Optimális méretezéssel, alternatív oszlopformákkal is foglalkozik az irodalom [11].

2.2. Mintapreparáció

Méréseim során az MTA TTK MFA MEMS labor által korábban tervezett és létrehozott mintát használtam. 3''-es ($380\ \mu\text{m}$ vastag) $\langle 100 \rangle$ orientációjú p+ szilícium szeleten 24 cellában anizotropán a felületbe mart, négyzetes hasábokból álló oszloperdők helyezkedtek el, 4x6 sor, növekvő sorrendben az oszlopok mérete és távolsága szerint ($P = a + b$ oszloptávolság vagy ún. Pitch távolság, 8. ábra szerint). A magasság (H) 10, illetve $20\ \mu\text{m}$ volt. A méretezést a 2. táblázat foglalja össze, $a + b$ a tervezett oszloptávolság, a , ill. b a kész mintán mért távolságok. A szuperhidrofób felületeken végzett mérések célja meghatározni a mintasorozat geometriai paraméterei (a, b, H), illetve a rajtuk mért kontaktszög közötti összefüggést.

Sugár: $a/2 = 11,5\ \mu\text{m}$		
$a+b\ [\mu\text{m}]$	Oszlopszélesség (a) [μm]	Oszloptávolság (b) [μm]
30	$23,21 \pm 0,69$	$7,49 \pm 0,44$
40	$22,75 \pm 0,42$	$17,81 \pm 0,11$
50	$22,98 \pm 0,28$	$28,07 \pm 0,32$
30	$22,61 \pm 0,32$	$7,94 \pm 0,37$
40	$22,12 \pm 0,71$	$18,41 \pm 0,2$
50	$22,70 \pm 0,37$	$27,74 \pm 0,72$
60	$21,68 \pm 0,48$	$38,51 \pm 0,16$
70	$22,53 \pm 0,54$	$48,36 \pm 0,23$
80	$22,28 \pm 0,67$	$58,59 \pm 0,15$
60	$21,86 \pm 0,26$	$38,69 \pm 0,32$
70	$21,66 \pm 0,41$	$49,16 \pm 0,26$
80	$21,39 \pm 0,49$	$59,34 \pm 0,1$
Sugár: $a/2 = 24\ \mu\text{m}$		
$a+b\ [\mu\text{m}]$	Oszlopszélesség (a) [μm]	Oszloptávolság (b) [μm]
55	$48,31 \pm 0,08$	$7,20 \pm 0,09$
60	$48,18 \pm 0,39$	$12,43 \pm 0,24$
70	$48,10 \pm 0,47$	$22,68 \pm 0,2$
80	$48,40 \pm 0,2$	$32,63 \pm 0,3$
95	$48,06 \pm 0,13$	$47,76 \pm 0,42$
110	$48,24 \pm 0,5$	$62,77 \pm 0,29$

2. táblázat. Szuperhidrofób vékonyréteg-struktúra paraméterezése

Mintapreparációs műveletsor

1. Szelettisztítás (9. ábra/1.): füstölő salétromsavval kezelik a felületet, amit ultrahangos vizes öblítés és konvekciós kályhában történő dehidratálás követ. Célja, hogy a szelet tiszta és pormentes legyen, mivel a legkisebb szennyeződés is komoly hibát okozhat később.
2. Termikus oxidáció, $1\ \mu\text{m}$ vastagságban (9. ábra/2.): a SiO_2 növesztés nedves közegben történt, mert ezáltal az oxidnövekedés sebessége is gyorsabb. Magas hőmérsékleten (1000-

1200 °C) vízpárát juttatnak a reakciótérbe, ahol a következő folyamat zajlik le: $Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2$.

3. Fotolitográfia (9. ábra/3.): a fotoreziszt egy olyan UV fényre érzékeny anyag, mely pozitív jelleg esetén megvilágítás hatására oldhatóvá válik egy ún. előhívó oldatban. A levilágítás króm-üveg maszkon át, maszkillesztő berendezés segítségével történik.
4. Oxideltávolítás (9. ábra/4.): A reziszt által szabadon hagyott oxidot puffertelt hidrogén-fluorid oldatban távolítjuk el. $Si + HNO_3 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + HNO_2 + H_2O + H_2$
5. A felesleges fotorezisztet gőzölgő salétromsavban távolítjuk el (9. ábra/5.).
6. Alumínium vákuumgőzölés (ld. 3.2. alfejezet) és szinterelés: szinterelés során a szemcse-határokon beálló olvadás (450 °C-on) következtében egységes, szilárd felület alakul ki. (9. ábra/5.)
7. DRIE (Deep Reactive-ion Etching), „Bosch³ process”: egy nagyon anizotrop száraz marási eljárás, amivel közel függőleges oldalfalakat lehet kialakítani. Az eljárás ciklikusan ismételt két lépést: marást, illetve leválasztást. A marás SF_6 jelenlétében történik (idő: 9 s). Ezután C_4F_8 passzíváló réteg kerül leválasztásra ($\sim 10\text{ nm}$) a falakra, ami a mi rendszereinkben egyben a hidrofób réteg is (idő: 4 s). Egy ciklus alatt kb. 500-1000 nm-t is kimarhatunk a felületből. (9. ábra/6.)
8. A kész szelet fűrészelése (magas fordulatszámú gyémánttárcsával), mérések végzése.

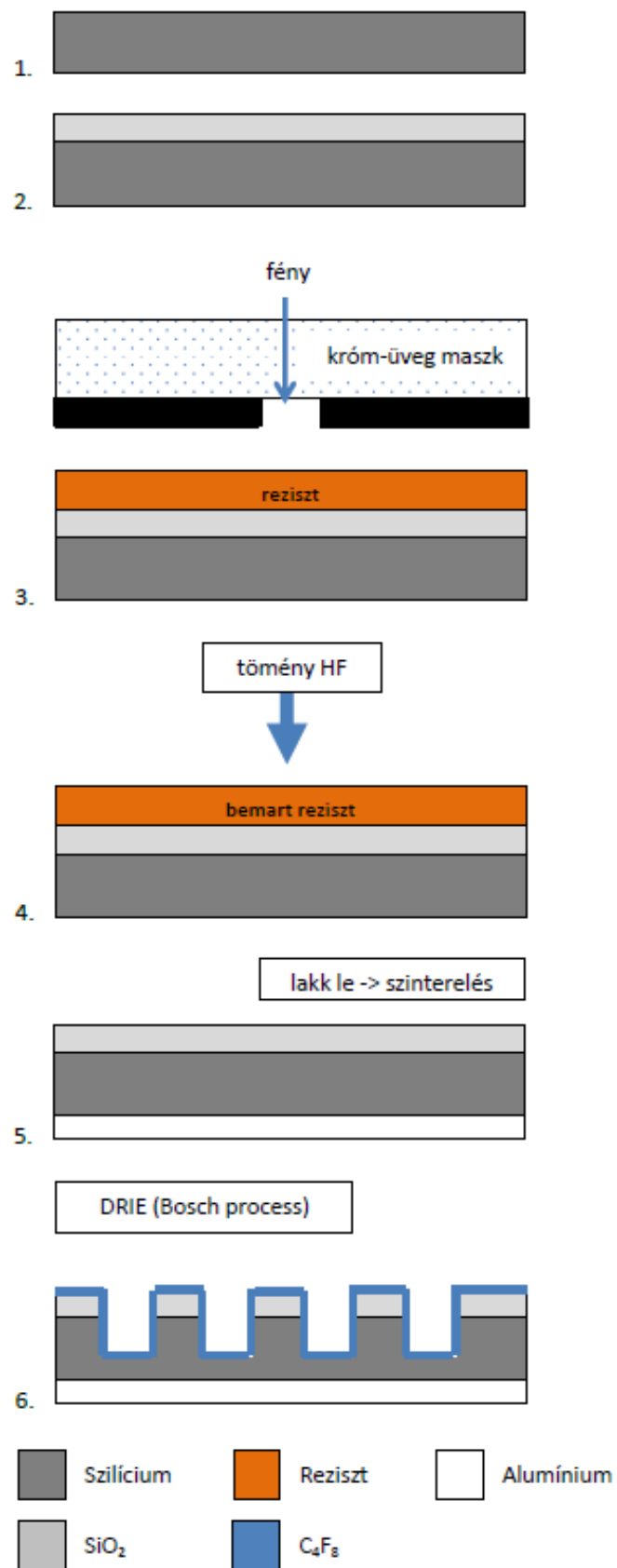
A DRIE biztosítja a legnagyobb marási anizotrópiát, de lúgos marással (KOH, NaOH + hipó) is készültek minták. 0 fokban, illetve 45 fokban orientált maszkkal levilágítva, majd hipós NaOH-ban marva készült két minta. 45 fokban orientált maszk mellett közel függőlegesek az oldalfalak. A dolgozat keretein kívül végzett korábbi mérések szerint ezek a minták 5-10 fokkal rosszabbul teljesítenek kontaktszögek szempontjából, mint a DRIE eljárással mart minták. Egyéb mikrofluidikai alapvetések mellett a mintapreparáció lépéseit is részletezi Nguyen könyve [12], a folyamat mikrotechnológiai vonatkozásairól Dr. Mojzes Imre Mikroelektronika és technológia című könyvében olvashatunk [13].

2.3. Minősítési módszerek

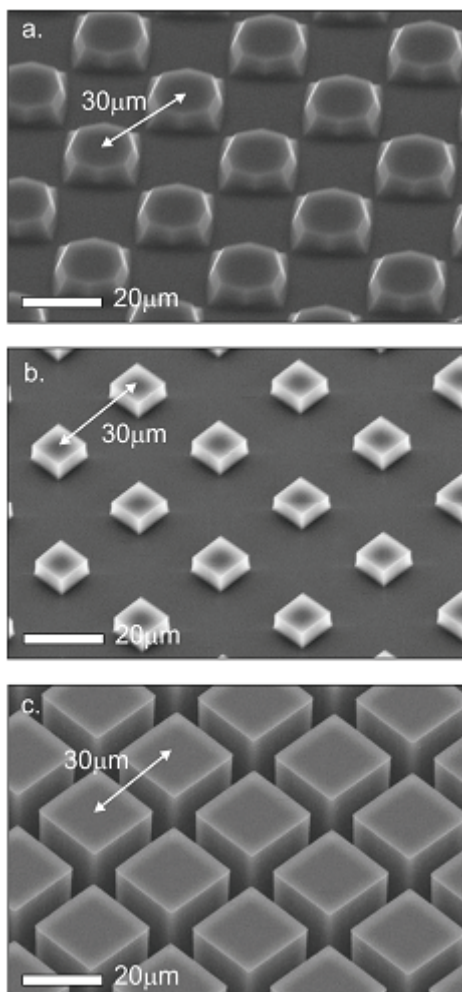
Nedvesítési szög mérése A kontaktszög-mérés célja az alapvető szeletminősítésen túl, hogy alapot adjon a nedvesítési tulajdonságok összehasonlítására a kész minták között, illetve θ_0 kimérése. A mérés során a vizsgált szeletre folyadékot pipettázunk (ált. víz), majd ezt egy oldalsó megvilágítású mikroszkópon át egy digitális fényképezőgéppel lefényképezzük. A képeken egy képfeldolgozó program segítségével lemérjük a szögeket (ált. 5-6 mérés átlagából azt mondhatjuk, hogy ha $\sigma < \sim 2,5^\circ$, akkor az eredmény elfogadható).

Pásztázó elektronmikroszkópos mérés A pásztázó elektronmikroszkóp (PEM) (Scanning Electron Microscope, SEM) olyan elektronoptikai eszköz, amely a vizsgált tárgy felszínének meghatározott területét irányított, vékony elektronnyalábbal pontos minta szerint

³Szabadalom: Robert Bosch GmbH, Reutlingen, Németország



9. ábra. Mintapreparáció: szuperhidrofób felületek



10. ábra. Szuperhidrofób felületek PEM képe, a,b: kétkomponensű lúgos marószer elegyben mart, c: DRIE eljárással mart

végigpásztázza, az elektronsugár és a tárgy kölcsönhatásából származó jeleket erre alkalmas detektorokkal érzékeli, és ezeket megfelelően feldolgozva, az elektronsugár mozgásával szinkronizálva képileg (esetleg más formátumban, például spektrum) kijelzi. Kísérleti mintáinkon a mintapreparáció pontosságát, illetve az oszlopok épségét ellenőriztük PEM-mel. A mintákról készült felvételek (10. ábra) fentről lefele haladva: 0 fokban (a.), illetve 45 fokban orientált (b.), hipós NaOH-ban, illetve DRIE eljárással mart minták (c.). A felvételeken jól látható a DRIE eljárás során kialakuló marási anizotrópia, ami közel egyenes oldalfalakat eredményez.

2.4. Anyagválaszték jellemzése

2.4.1. Szilícium

A mikroelektronikában alkalmazott elemi, illetve vegyület-félvezetők egyike a szilícium, amelyet nagy tisztaságú, lehetőleg kristályhibamentes egykristályok formájában használnak. Ipari előállítás kvarchomokból történik, amit magas hőmérsékletű, illetve vegyi tisztítási és desztillációs eljárásokkal kezelnek, majd a tiszta anyagból egykristályokat növesztenek. A kész rudakat szeletekre fűrészelik, a szeletek felületét polírozzák. A szeletek típusát és az egykristály orientációját

a szeletbe köszörült síkfelület jelzi. Az MTA TTK MFA MEMS laborban, a dolgozatban részletezett mintapreparációs eljárások során p típusú, $\langle 100 \rangle$ orientációjú, $0,001\text{--}0,0014\ \Omega\text{cm}$ fajlagos ellenállású szeleteket használtak [13]. A szilícium nedvesítési tulajdonságait a felületkezelés határozza meg. A mintázatlan, oxiddal borított szilícium hidrofil tulajdonságú.

2.4.2. Hidrofób fluoropolimerek

Kísérleti chipjeinket kétféle, alacsony felületi energiájú hidrofób polimerrel fedjük. A Politetrafluoretilén, vagy a DuPont fő gyártócége nevén Teflon, egy ún. fluoropolimer, amit a tetrafluoretilén monomer polimerizációs reakciójával gyártanak. A nagy molekulásúlyú polimert, ami a láncvégi hidrogén atomok kivételével csak szén és fluor atomokból áll, sem hidrofil, sem hidrofób folyadékok nem nedvesítik. Az Oktafluor-ciklobután (perfluor-ciklobután) egy fluorokarbon polimer, amiben a C-H kötések C-F kötések váltják fel. Iparilag tetrafluor-etilén dimerizációjával állítják elő. Mindkét anyag kémiaiailag rendkívül ellenálló, de a mechanikai sérülésekre érzékeny.

Kontaktszög növelése hidrofób polimerrel A mintázatlan, bevonat nélküli SiO_2 felszínén a kontaktszög 6 mérésből: $\theta_0 = 53,36^\circ \pm 0,3^\circ$. Ezért kísérleti mintáinkat alacsony felületi energiájú polimerrel vonjuk be, ez szolgál hidrofób réteggént (ld. 2.2. alfejezet, 3.2. alfejezet). A felületkezelés kétféleképpen lehetséges: DRIE közben gázfázisból választható le a C_4F_8 (Oktafluor-ciklobután), illetve híg oldatából (6%) pörgethető fel a PTFE (Politetrafluoretilén, ipari forgalomban DuPont™ Teflon® AF). A kétféle anyag tulajdonságait a 3. táblázat foglalja össze.

Az első mérést C_4F_8 -cal fedett 4''-es, mintázatlan szilícium szeleten végeztem. 5 mérés átlagából az eredmény $\theta_0 = 107,5^\circ \pm 1,57^\circ$ -nak adódott. Két másik szeletre 1,5 ml 6%-os Teflon® AF oldatot pörgettünk 600-as, illetve 2000-es percenkénti fordulatszám (rpm) mellett. Szeletenként 5 mérés átlagából, a 2 szeletre átlagolva $\theta_0 = 107,62^\circ \pm 1,5^\circ$. Az ipari körülmények között felvitt Teflonon (DuPont™ Teflon®) az irodalom szerint a víz kontaktszöge, vagyis az általunk leválasztott hidrofób réteg nem tér el szignifikáns mértékben az ipari minőségűtől.

Tapasztalataim szerint kontaktszög-méréshez $7\ \mu\text{l}$ -es cseppek optimálisak, amiket egy $10\text{--}100\ \mu\text{l}$ -es pipettával érdemes a felületre juttatni, mert így a némileg hidrofil pipetta szártól rázás nélkül elválik a folyadék. Ennek a szuperhidrofób felületek vizsgálatánál van nagy jelentősége, mivel a felülethez érintve a csepp nem tapad le, továbbra is a száron függ (vagy ha túl erősen érintjük a felülethez, akkor az oszlopok közé juthat a folyadék). A pipettát rázogatva, határozottan lenyomva nem a tervezett folyadékmennyiség jut a felületre, ami később hamis eredményhez vezethet. További hibákhoz vezet, ha az oldalsó megvilágítású mikroszkóp mélység-élesség szabályozója rosszul van beállítva. A pontos méréshez magas felbontású (legalább 10 megapixel), pontosan a víz-levegő határfelületre fókuszált képekre van szükség. Észrevettük, hogy a kontaktszög-mérés automatizálható probléma. Az ehhez szükséges képfeldolgozó eljárás fejlesztés alatt van.

Hidrofobicitás növelése fluorokarbon polimerrel Ugyanazon 5 cellát összevetettem egy C_4F_8 polimerrel fedett, illetve polimerrel nem fedett szeleten. A polimer jelenlétében szuperhidrofób volt a felület ($\theta_0 = 147,64^\circ \pm 0,99^\circ$), annak hiányában viszont egyértelműen hidrofil

Hidrofób vékonyrétegek	PTFE	C_4F_8
Rétegvastagság	Kiégetés előtt (4000 rpm – 2500 rpm) $525,625 \pm 1,96 \text{ nm} - 658,6 \pm 0,1 \text{ nm}$ Kiégetés után (6000 rpm – 2500 rpm) $370,16 \pm 6,55 \text{ nm} - 587,36 \pm 2,71 \text{ nm}$	75 nm
Ár	Magas	Alacsonyabb
Felületkezelés	Spin coater, 165°C hot plate	Gázfázisú leválasztás
Kontaktszög (víz)	$107,5^\circ \pm 1,57^\circ$	$107,62^\circ \pm 1,5^\circ$
Olvadáspont	327°C	$-40,1^\circ\text{C}$

3. táblázat. Fluoropolimer vékonyrétegek összehasonlítása

($\theta_0 = 41,53^\circ \pm 0,53^\circ$). A sima, bevonat nélküli SiO_2 felszínén a kontaktszög 6 mérésből átlagolva: $53,36^\circ \pm 0,30^\circ$. Mindez a polimer jelenlétében $107,5^\circ$. Ami azt jelenti, hogy a polimer hidrofóbbá teszi a felületet, nélküle viszont hidrofil. A hidrofób bevonat alacsony felületi energiájú felületet eredményez, amin a 2.1. alfejezetben részletezett fizikai jelenségek miatt magas a víz kontaktszöge, nem jön létre nedvesítés.

Összességében arra következtethetünk, hogy az oszlopstruktúra a szuperhidrofobicitás szükséges, de nem elégséges feltétele. Szuperhidrofób felületen a Teflon® AF használata nem lehetséges, mivel a pörgetés (eljárást ld. 3.2. alfejezet) során az oszlopok mentén halmozódna fel a viszkózus, lakkszerű anyag, inhomogén területet eredményezve.

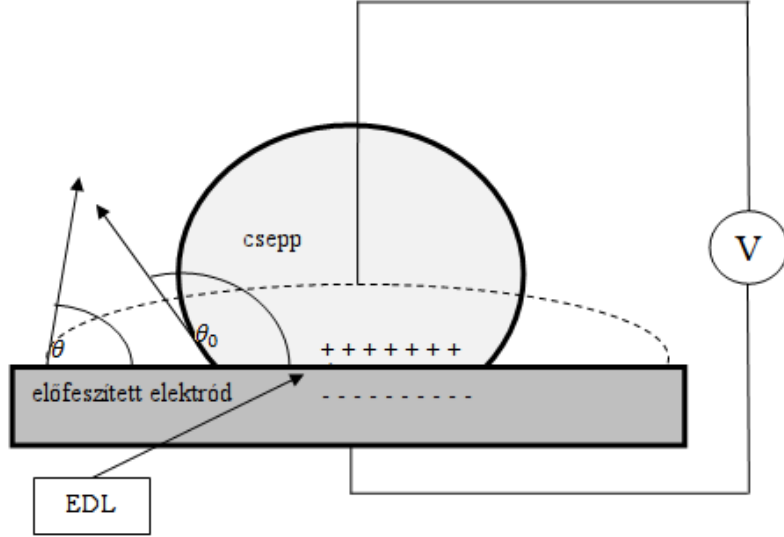
3. Hidrofobicitás szabályozása elektromos térrel

3.1. Elméleti háttér

Gabriel Lippmann már 1857-ben észrevette, hogy elektromos töltések jelenlétében két függőleges, töltött lemez közé helyezett higany szintje megemelkedik, és az emelkedést elektrokapilláris emelkedésnek, a jelenséget elektrokapillaritásnak nevezte. Hasonló hatás érhető el, ha egy előfeszített fém síkelektrod felszínére helyezünk egy csepp vizet, és felülről egy tűlelektróddal földeljük a cseppet (11. ábra).

Ekkor a vízben átrendeződnek a töltések, és az elektróddal határos felszíntől d_H távolságig húzódó réteg, illetve a fémelektrod felső rétege között létrejön az ún. elektromos kettősréteg (EDL, Electric Double Layer). Ez az eddigiekben tárgyalt erőegyensúlyt megbontja, és egy változást idéz elő a szilárd-folyadék felületi feszültségben (az effektív felületi feszültségben, vagyis γ_{SL}^{eff} -ben), aminek hatására új egyensúlyi állapot jön létre. Ez az új egyensúlyi állapot, és egyúttal a vízcsepp kontaktszöge ($\theta(V) < \theta_0$), függ attól, hogy mekkora feszültséget kapcsoltunk a rendszerre. Ezt a függést írja le a Lippmann-Young egyenlet, amit Bruno Berge hozott létre 1993-ban Lippmann elektrokapillaritásra vonatkozó összefüggéséből, illetve a Young-törvényből:

$$\cos\theta = \cos\theta_0 + \frac{C}{2\gamma_{LV}}V^2 \quad (8)$$



11. ábra. Electrowetting-jelenség

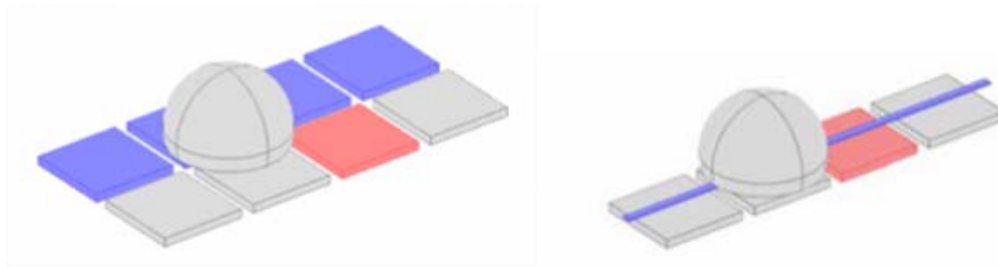
ahol $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_D}{d_H}$ az elektromos kettősréteg kapacitása, ϵ_D a kettősréteg dielektromos állandója, d_H a vastagsága [m], ϵ_0 a vákuum dielektromos állandója [As/Vm], és V az előfeszítés [V]. A bemutatott összeállítás felfogható síkkondenzátorként, aminek fegyverzetei közé vizet helyezünk. Ha az előfeszítés nyomán kialakuló elektrosztatikus teret elmozdítjuk, a csepp deformálódni fog a változásnak megfelelően. Ez az észrevétel teszi lehetővé a mozgatást, szétválasztást, és kevertetést. Gyakorlatban a rendszer kiegészül egy szigetelőréteggel, illetve egy hidrofób réteggel. Előbbire azért van szükség, mert a mozgatáshoz szükséges feszültségérték mellett fedetlen elektródon hidrolízis jönne létre, utóbbira pedig azért, mert hidrofil elektródfelületen a feszültségforrás által végzett munka nem lenne elég ahhoz, hogy a cseppet elmozdítsa (ld. Young-Dupré egyenlet, 2.1. alfejezetben) az alkalmazható maximális feszültségérték mellett. A számolások során a két új réteg két, a kettős réteggel sorba kapcsolt síkkondenzátorként fogható fel. Mivel ezekhez képest az EDL kb. két nagyságrenddel vékonyabb, az ott kialakuló kapacitást (C_{EDL}) elhanyagoljuk. Az eredő kapacitás tehát az alábbi:

$$C = \frac{1}{\left(\frac{1}{C_{EDL}}\right) + \left(\frac{1}{C_{szigetelo}}\right) + \left(\frac{1}{C_{hidrofob}}\right)} \quad (9)$$

ahol $C_{szigetelo}$ a szigetelőréteg, $C_{hidrofob}$ a hidrofób réteg kapacitása.

A szigetelővel, illetve hidrofób réteggel bevont rendszereket szokták EWOD (ElectroWetting On Dielectric) rendszereknek nevezni, és az imént leírt módon változtatott Lippmann-Young egyenletet szokás EWOD alapegyenletnek nevezni. Újabb kutatások szerint a Lippmann-Young egyenlet 40-50 V feszültségig ad jó közelítést, e fölött ún. kontaktszög-szaturáció lép fel, és a feszültség növelése nem okoz további kontaktszög-csökkenést. Erre a jelenségre egyelőre nem létezik általánosan elfogadott magyarázat.

Cseppmozgatásra alkalmas digitális mikrofluidikai rendszert eddig háromféleképpen valósítottak meg: hagyományos NYÁK-on (NYomtatott ÁramKöri hordozó), flexibilis NYÁK-on, illetve MEMS technológiával megmunkált chipen. NYÁK-kal csak magas feszültségek (min. 150-300 V) mellett tudtak nagyságrendileg milliméteres méretű elektródokon vízcseppeket mozgatni. Ez



12. ábra. Nyílt digitális mikrofluidikai chip, lehetséges elrendezések (kék jelöli a földelt, szürke a lebegő, és piros az előfeszített elektródokat) [15]

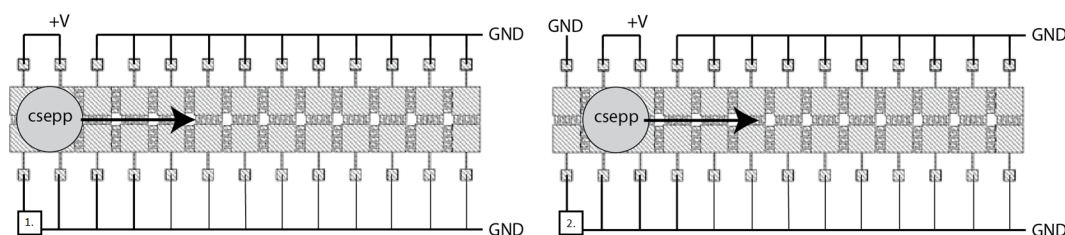
a két alternatívánál olcsóbb és egyszerűbb technológia [14], ugyanakkor a magas feszültség számos nehézséggel jár, pl. a szigetelőréteg vastagságát (forrasztásgátló lakk, vagy egyéb, ipari forgalomban kapható anyagok) pontosan kell meghatározni, hogy elég vékony legyen a mozgathoz, de elég vastag, hogy ne legyen átütés. Továbbá a magas üzemi feszültség érintésvédelmi veszélyeket hordozhat, illetve jelentősen növelheti az eszköz elektronikai alkatrészeinek méretét a mobilitás kárára. Flexibilis NYÁK-on alacsonyabb feszültséggel ($< 100\text{ V}$) lehet mozgatni, de drágább, mint a hagyományos NYÁK. A magas üzemi feszültség miatt az eddig felsoroltak közül egyik sem maradéktalanul alkalmas bioanalitikai rendszerek létrehozására. A harmadik, és egyben a három lehetőség közül a szakirodalomban leggyakrabban taglalt lehetőség a MEMS technológiára alapoz. Si-SiO₂ vékonyréteg-struktúrán mikrofluidikai rendszert kialakítani azért előnyös, mert a gyártási költségek nagy tételben alacsonyak, sokkal jobb felbontás érhető el (5-10 mikrométer egyenes oldalfalak mellett), mint NYÁK-on, ebből kifolyólag alacsonyabb feszültség (kb. 30–60 V) szükséges a mozgathoz. Kísérleti mintáinkat tehát Si-SiO₂ vékonyréteg-struktúrákon alakítjuk ki MEMS technológiával.

A szakirodalomban kísérleti digitális mikrofluidikai (DMF) rendszert úgy hoznak létre, hogy polarizálható folyadékot helyeznek változtatható elektrosztatikus térbe. Egy lehetséges megvalósítás, hogy a csepp két szigetelt elektród (sík, vagy tű) közé kerül, és az egyiket előfeszítik (ezt hívják vezérlő elektródnak), a másikat földelik (11. ábra). A vezérlő elektródokat cellákra (jellemzően $600 \times 600\text{ }\mu\text{m}^2$, $800 \times 800\text{ }\mu\text{m}^2$, $1 \times 1\text{ mm}^2$ -es) osztják és külön címezik. Egy cellát előfeszítenek, a többi földelik, így csak a csepp egyik részét éri az elektrosztatikus tér, ami miatt az deformálódik, és elmozdul. Az előfeszítést cellánként léptetve mozgatni, kevertetni, szétválasztani és egyesíteni is lehet a cseppeket. Elrendezés szerint kétféle megoldás lehetséges: nyílt („single-plate”), illetve zárt („two-plate”) rendszer [15]. Nyílt rendszer egyszerűbben kivitelezhető, de kevésbé tartós, ezért hosszabb távon mindenképpen kerülendő. Arra viszont alkalmas, hogy a jelenség működését igazoljuk. A nyílt rendszer nevéből adódóan nincs fedve. A földelt elektród többféleképpen kivitelezhető (összefoglalás: [15]), ezek közül az egyik legkönnyebben megvalósítható az ún. koplanáris (12. ábra, bal) elrendezés, ahol a földelt, ill. vezérlő elektród egy síkban, egymással párhuzamosan helyezkedik el. Egy lehetséges alternatíva a csepp középvonalában távtartóra (szigetelőszalag vagy lakkréteg) függesztett, néhány mikrométeres átmérőjű drót (12. ábra, jobb).

Zárt rendszer esetében a fedőlemez általában a földelt elektród is egyben. Ennek hátránya, hogy átlátszó ellenelektród szükséges a minta optikai vizsgálhatóságához. Üveg fedőlemezre többnyire ITO (indium-ón-oxid) vékonyréteget gőzölnek, ez azonban meglehetősen költséges.

Elrendezés	Leírás	Cikk
Szilícium-üveg	Átlátszó üvegre gőzölt elektród a föld, mozgató elektródcellák alul	[16][8][17][18][19]
Üveg - szilícium	Mozgató elektródcellák üvegen, alul folytonos föld	[20]
Szilícium - szilícium	Csak teszt, folytonos föld, folytonos előfeszített elektród	[21][17]
Üveg - üveg	Folytonos föld, mozgató elektródcellák üvegen	[6]

4. táblázat. Zárt digitális mikrofluidikai rendszerek irodalmának osztályozása a megvalósított elrendezések alapanyagai alapján



13. ábra. Nyílt digitális mikrofluidikai chip működési vázlata: az előfeszítés léptetésével aktuálható a vízcsepp

A lehetőségeket figyelembe véve a kezdeti kísérletezéshez nyílt, koplanáris elrendezésű chipet hozunk létre. A 4. táblázatból látható, hogy zárt rendszerek közül a szilícium-üveg elrendezések a leggyakoribbak, ezért hosszú távon ezekkel érdemes foglalkozni.

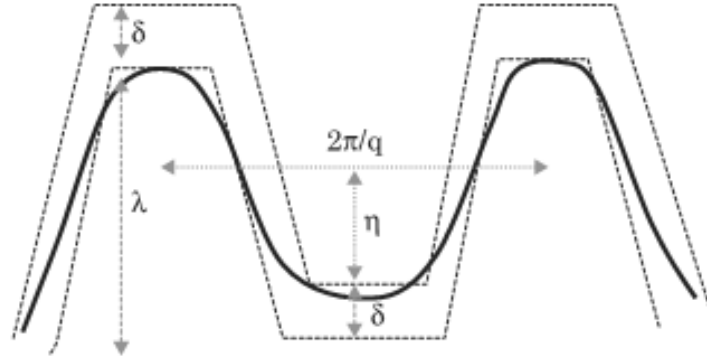
3.2. Mintapreparáció

A bevezetőben említett bioanalitikai eszköz felé vezető úton a következő lépés egy működő, egyelőre nyílt, digitális mikrofluidikai rendszer megtervezése és létrehozása, majd az alapvető szeletminősítésen túl az első mozgatói kísérletek elvégzése.

Előkészítés Megvalósítás és működés szempontjából egyszerű és robosztus megoldásra volt szükség, ezért döntöttünk a koplanáris elrendezésű nyílt rendszerek mellett (ld. 3.1. alfejezet). Két párhuzamos oszlopban egymástól állandó távolságra elektródcellák helyezkednek el, az egyik oszlop minden cellája földelt, a másik oszlopban pontosan egy, vagy két cella előfeszített, a többi földelt. Lebegő cellák nincsenek. A vízcseppek négy cellán helyezkednek el, és az előfeszítést léptetve mozgathatók (13. ábra).

Méretezés Méretezési kérdésekben a szakirodalomra támaszkodtam [7]. Elsődleges célom volt a tervezéskor, hogy az alsó és felső mérettartományokat valósítsam meg. A szakirodalomban leírt rendszerekben az elektródcellákat periodikus, szinuszoid profillal közelíthető interdigitális struktúrával fűzik össze (14. ábra), hogy a köztük levő árok minél kisebb legyen. Az elektródcellák közötti távolság csökkentésével a cseppek kevésbé tapadnak le a felülethatárokon, ami gyorsabb mozgást tesz lehetővé.

A szakirodalom bevezeti G jósági tényezőt, ami egy tapasztalati összefüggés egy EWOD chip geometriai paramétere és várható gyakorlati teljesítménye között:



14. ábra. Elektródok közötti interdigitális szerkezet paraméterei [7]

$$G = \frac{\frac{\gamma}{e}}{\frac{\delta}{e} + [\frac{\theta_2}{\theta_1} - 1] \frac{1}{\pi n}} > 1 \quad (10)$$

ahol θ_1 a legkisebb, θ_2 a legnagyobb kontaktszög mozgathatóság közben ($\theta_2 - \theta_1 \geq 30^\circ$, ekkora szögváltozás szükséges az elmozduláshoz), $\gamma [\mu m]$ az interdigitális elektródák (fogak) szélessége, $\delta [\mu m]$ a két síkelektrod közötti árok szélessége, $e [\mu m]$ az elektród alapjának hossza. A szakirodalomban közölt eredmények szerint $G \approx 3$ optimális eredményt ad [16], de a legkisebb javasolt paramétereket is megvalósítottam. A tervezett elrendezéseket 5, illetve 6 táblázatok foglalják össze:

Maszktervezés A króm-üveg levilágító maszkokat az eddigiekben részletezett paraméterekkel terveztem. Az első réteg a fémzés helyét (EWOD-METAL maszk, 15. ábra), a második réteg a kontaktusablakok nyitásának helyét határozta meg (EWOD-CONT maszk, 15. ábra). A chipen minden vezeték 50 mikrométer széles, a vezetékek között legalább 100 mikrométer távolság van, az átütést elkerülendő. Az elektromos kontaktusok (bonding pad) 400x400 mikrométer területűek (a chipbeültető gép által kezelt legkisebb méret). A méretezésnél a jó helykihasználás, illetve a robosztus működés közötti optimális arányt kerestem.

A mintákat 4"-es (525 μm vastag) szilícium szeleten alakították ki az alábbi művelet sor szerint. A művelet sor több lépése a 2.2 alfejezetben is megtalálható, részletes leírásuktól itt eltekintünk.

Mintapreparációs művelet sor

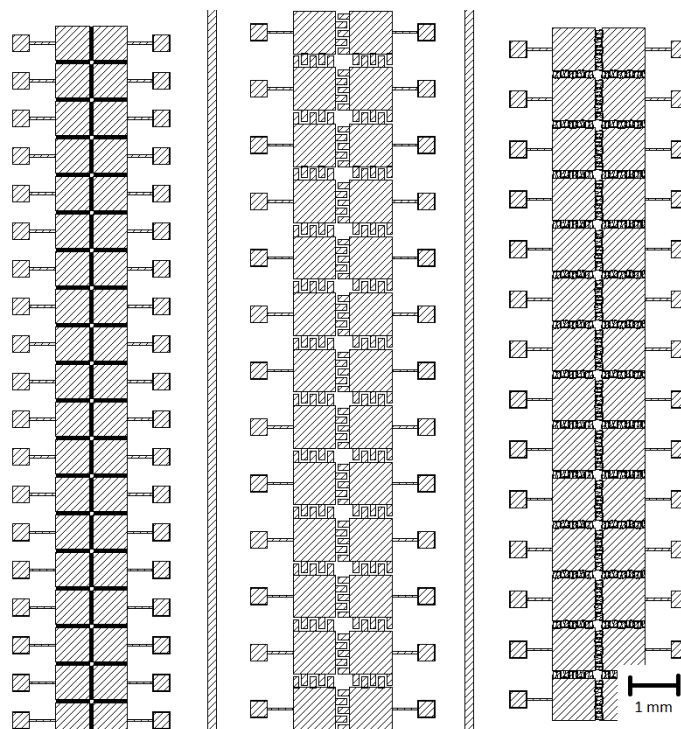
1. Kémia, szelettisztítás (17. ábra/1.): ld. bővebben 2.2. alfejezet
2. Termikus oxidáció, 1 μm rétegvastagságban (17. ábra /2.): ld. bővebben 2.2. alfejezet
3. Alumínium gőzölés, 1 μm rétegvastagságban (17. ábra/3.): a leválasztandó, gáz halmazállapotúvá tett anyag (jelen esetben alumínium) vákuumban jut a célfelületre (target), ahol lecsapódik, és szilárd halmazállapotúvá válik.
4. Fotolitográfia 1/2, (EWOD-METAL maszk, ami a fémzés helyét határozza meg) (17. ábra/4.)

#	Fogak száma	Fogak szélessége [μm]	γ [μm]	δ [μm]	G
e=800 μm , négyszögletű interdigitális szerkezet					
1	20	20	60	20	2,4
2	5	120	200	40	3,4
e=1000 μm , négyszögletű interdigitális szerkezet					
3	10	60	150	40	2,9
4	5	140	260	60	3,1

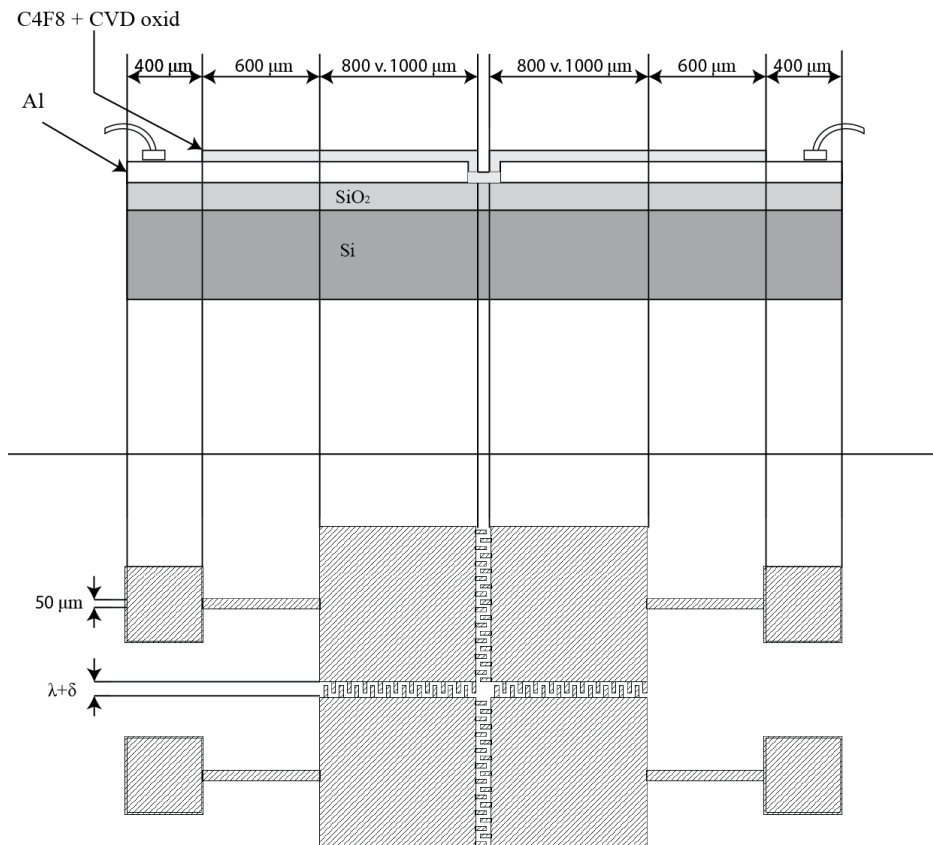
5. táblázat. Elektródok közötti interdigitális szerkezet paraméterei

#	Fogak száma	Fogak szélessége [μm]	Elforgatás [$^\circ$]	γ [μm]	δ [μm]	G
e=800 μm , háromszögletű interdigitális szerkezet						
5	4	141	45	100	20	2,3
6	2	353	45	250	40	2,5
e=1000 μm , fűrészfogas interdigitális szerkezet						
7	3	151	82,4	150	20	2,5
8	2	253	80,91	250	40	2,3
nem interdigitális						
9	0	0	0	0	0	-

6. táblázat. Az elforgatást igénylő interdigitális szerkezet paraméterei



15. ábra. EWOD-METAL, illetve EWOD-CONT fotolitográfias maszk



16. ábra. EWOD chip keresztmetszeti képe (fent), illetve maszkterve (lent)

5. Alumíniummarás, felesleges lakk lemosása (17. ábra/5.)
6. Oxidleválasztás, 100 nm LTO leválasztás (17. ábra/5.): az LTO (Low-Temperature Oxide, vagyis alacsony hőmérsékletű oxidleválasztás) leválasztás szilánból (SiH_4) történik $300 - 500^\circ C$ -on, alacsony vagy atmoszferikus nyomás mellett, oxigén adagolása mellett, a következő folyamat szerint: $SiH_4 + O_2 \rightarrow SiO_2 + H_2$
7. Fotolitográfia 2/2, (EWOD-CONT maszk, ami kontaktusablakok nyitásához szükséges) (17. ábra/6.): ld. bővebben 2.2. alfejezet
8. Oxidmarás (17. ábra/7.): az ún. SILOX marási eljárás specifikusan szilícium felületre leválasztott oxidrétegek marására alkalmas. Az oxid alatti alumíniumot minimális mértékben támadja (mivel a marószer alumíniummal telített).
9. Lakk leoldás, fűrészelés
10. Teflon® AF lakk pörgetése: magas fordulatszámú centrifugára rögzítik a szeletet, majd a szükségesnél nagyobb mennyiségű oldatot visznek a felületre, amiből a felesleg centrifugálás közben távozik, egyenletes rétegvastagságot eredményezve. A rétegvastagságot a fordulatszám szabályozza. Ezt követően 10 percig hot plate-en ($165^\circ C$) kiégetik a szeletet, hogy az oldószer távozzon a lakkból. A kontaktusokat (16. ábra) fóliával fedjük, így azokra nem kerül lakkréteg.

11. Kiszerezés, kihuzalozás NYÁK lapra: az ún. termokompressziós eljárás során egy tű végén függő megolvasztott, kb. $25\ \mu\text{m}$ -es átmérőjű arany huzalvéget nyomnak a felhevített chip felületére, ahol a nyomás és hő hatására kötés jön létre. A pozicionálást mikroszkóppal végzik.

A fenti műveletsor szerint elkészített chip működéséhez hosszú távon szükség van valamilyen vezérlőelektronikára (terveink szerint egy, a számítógéphez soros porton keresztül csatlakozó programozható áramkörre). Minden esetben az elemi chipet először egy NYÁK lapra huzalozzuk ki. A NYÁK lap tervezhető úgy, hogy integrálva legyen rá a vezérlőelektronika. Tervezhető úgy is, hogy egy specifikus interfészbe legyen illeszthető (pl. National Instruments Elvis). A leg rugalmasabb megoldás, ha a NYÁK lapon csak vezetékezés van, ugyanis így a legelső méréseknél tűvel is ráléphetünk a kontaktusokra, később pedig tetszőleges áramkört csatlakoztathatunk. Ennek megfelelően a kész chipet, miután bevontuk hidrofób réteggel (hidrofób rétegek ld. 2.4. alfejezet), NYÁK lapokra rögzítettük, és az ábrán látható módon mikrohuzalokkal kiveztük a kontaktusokat a hordozó szélére (18. ábra).

3.3. Minősítési módszerek

C-V mérés A C-V mérés alapvető célja integrált áramkörök tranzistorai dielektromos rétegének minősítése, a hibák jelenlétének felismerése. Erre szolgál a szeleteken egy tesztábra, ami rendszerint passzív elemeket (pl. ellenállás, kondenzátor) tartalmaz. Esetünkben a mérés célja az alapvető szeletminősítésen túl, hogy a számoláshoz (4.2. alfejezet) kimérjük az oxidrétegünk ϵ_r relatív permittivitását.

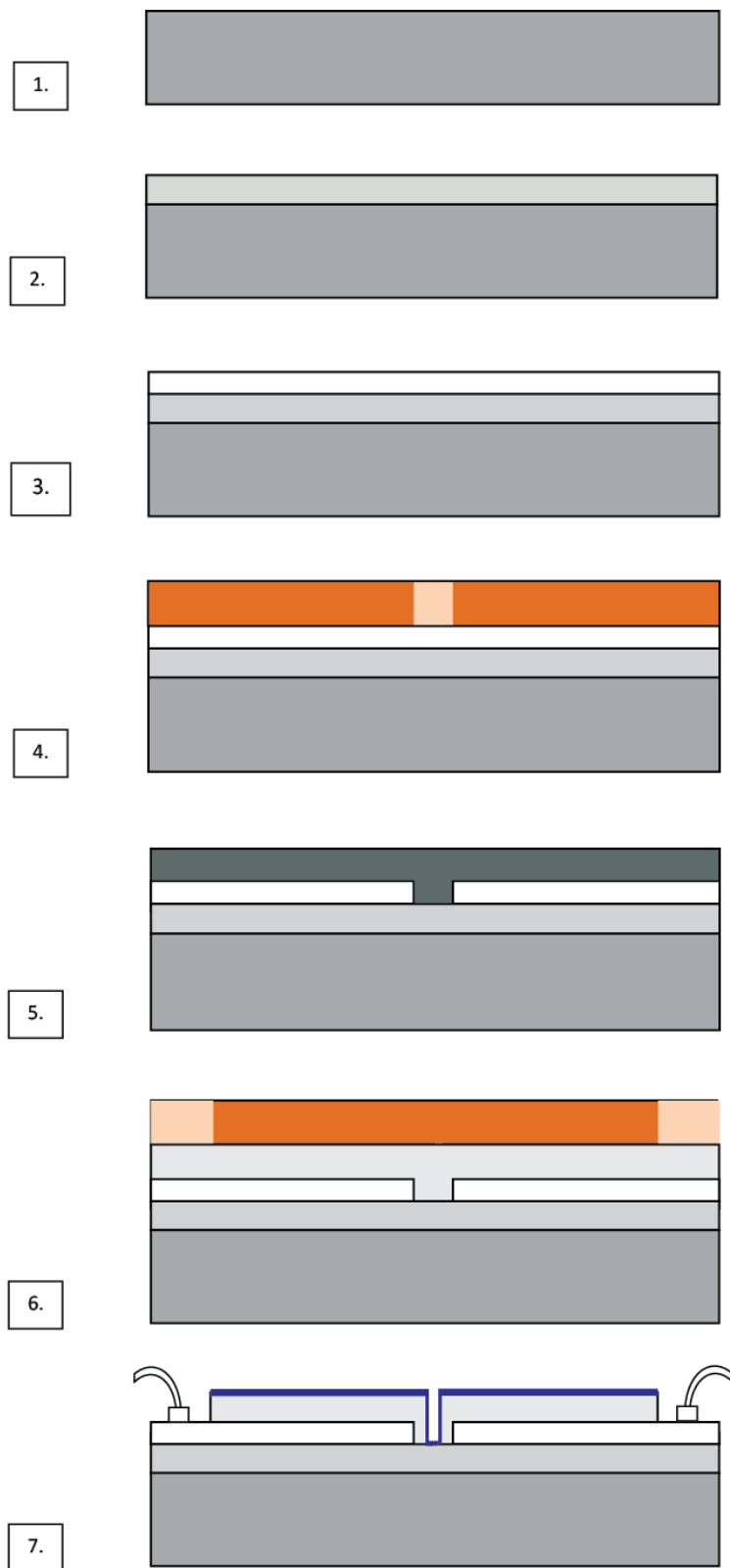
Mérésünk során a szeletet síkkondenzátornak tekintjük, ismert felülettel (A [m]), és ismert távolsággal a fegyverzetek között (d [m]). A rendszert ismert V [V] feszültség szinten töltjük fel, és a mért kapacitásokat a feszültségek függvényében ábrázoljuk. A jelet egy függvénygenerátor szolgáltatja, adott frekvencián, függvényvel, és lépésközzel.

A mérési eredményekből készített görbe telítési (ún. akkumulációs) tartományában leolvasható a kapacitás értékét a síkkondenzátor jól ismert képletéből számolható a relatív permittivitás:

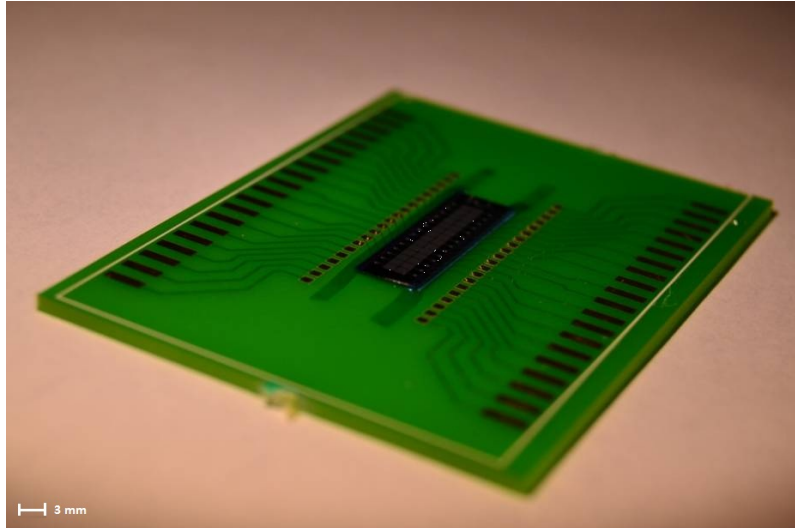
$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}$$

$$\epsilon_r = \frac{dC}{A\epsilon_0} \text{ ahol } \epsilon_0 = 8,852 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}} \quad (11)$$

Rétegvastagság-mérés A vékonyrétegek vastagsága többféleképpen mérhető. Ha fontos a réteg épsége, érdemes optikai úton mérni (ellipszometria). Az ellipszometria egy olyan, érintés- és roncsolásmentes optikai vizsgálati módszer, amellyel a nagyon vékony, akár nanométeres vastagságú rétegek, dielektrikumok fizikai sajátosságait lehet mérni, az anyag felületére bocsájtott, majd onnan visszaverődő polarizált fény optikai jellemzőit vizsgálva. Az ellipszometria vizsgálati módszer roncsolásmentes, mivel kis energiájú fénysugarat használnak. Ha rendelkezésre áll egy lépcső (pl. egy karcolás a rétegben), akkor egyszerűbb



17. ábra. Mintapreparáció: EWOD chipek



18. ábra. Kihuzalozott nyílt digitális mikrofluidikai chip

az Alpha-Step felületi profilvizsgáló használata (Tencor Alpha-Step 500). A mérés során a berendezés egy tűt érint a felülethez, majd folyamatos mozgással végighalad a lépcsőn. A gép a tű függőleges kitérése alapján kirajzol egy karakterisztikát, amiből megállapítható a lépcső magassága.

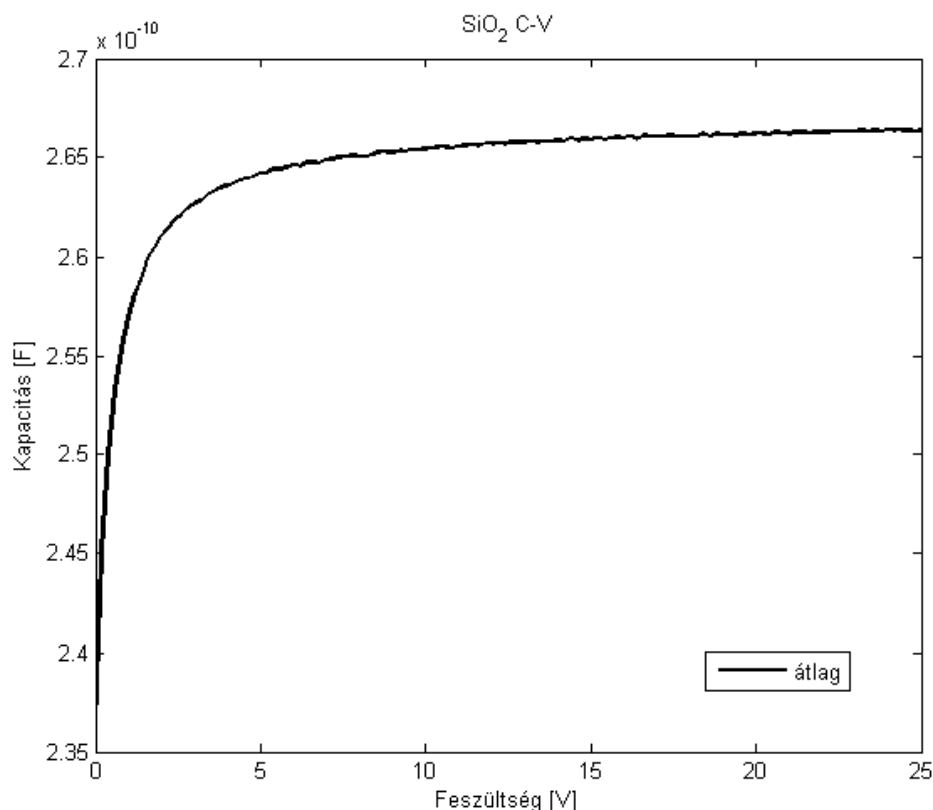
Mikroszkópos távolságmérés A távolságmérés célja a levilágítás pontosságának ellenőrzése, illetve a mintapreparáció közben kialakult hibák feltárása. Kétféleképpen mérhetünk. Az egyik lehetőség teljesen manuális: egy felső megvilágítású mikroszkópra rögzített távolságmérő berendezéssel történik, aminek a száleresztjét mozgatva egy számlapos kijelzőn olvasható le az eredmény. A másik lehetőség, hogy a mikroszkóp optikáján keresztül digitális fényképezőgéppel készített nagyfelbontású képen egy, a kamerához, ill. a mikroszkóphoz kalibrált (pixel a képen/mikrométer a mintán) szoftver méri a távolságokat.

3.4. Anyagválaszték jellemzése

3.4.1. Szilícium-dioxid

Szilícium-dioxid nedvesítési tulajdonságai A mintázatlan, bevonat nélküli SiO_2 felszínén a kontaktszög 6 mérésből: $\theta_0 = 53,56^\circ \pm 0,3^\circ$.

Szilícium-dioxid dielektromos állandója Ennek a mérésnek az a célja, hogy megmérjük a (Lippmann-Young egyenlethez szükséges) szigetelőréteg relatív permittivitását egy olyan szeleten, amin az előoldalon csak $Si - SiO_2$ volt, a hátoldalon alumínium. A méréseket 0-25 V-ig, 0,2 V/s lépésközzel 1MHz-en végeztem négyszögjellel, az eredményeket 5 mérés átlagából az ábra szerintiék (19. ábra). A mért kapacitás $C = 2,66 \cdot 10^{-10} \pm 0,02 \cdot 10^{-10} F$. Ebből a 3.1. alfejezetben részletezettek szerint számolva, ha a szelet oxidvastagsága $d = 80 nm$ (ellipszometriával mérve) és a mérést egy $A = 800 \mu m$ -es cellában végzem, akkor $\epsilon_r = 3,67 \pm 0,4$. Az irodalmi értékhez (3,9 [22]) képesti eltérést a leválasztás laborspecifikus körülményei okozzák.

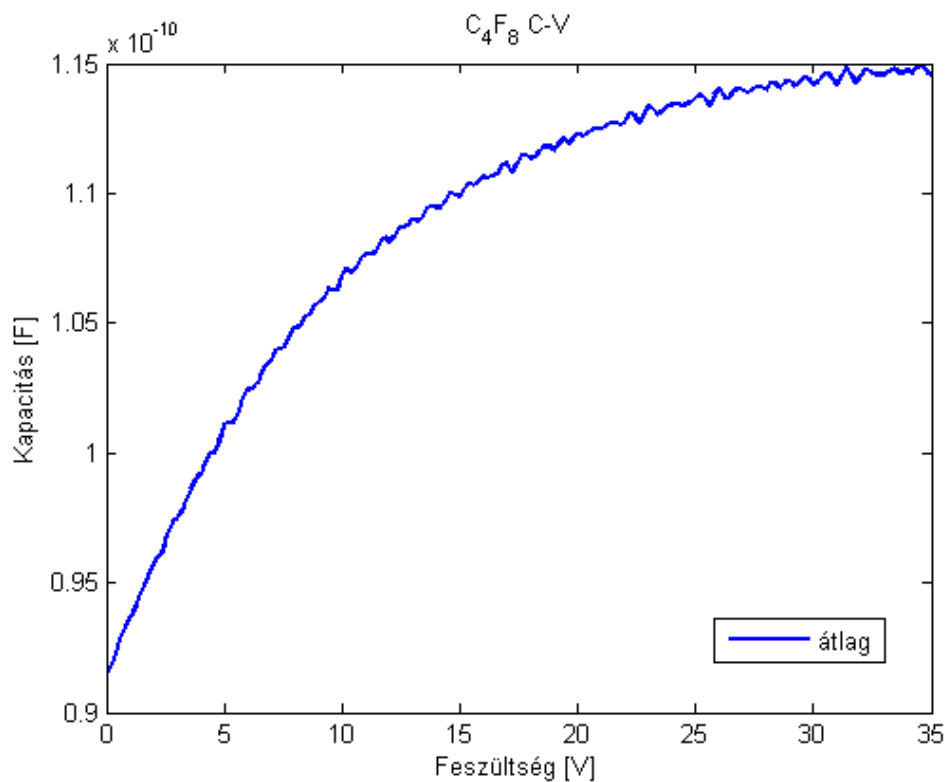


19. ábra. Szilícium-dioxid C-V görbék átlaga

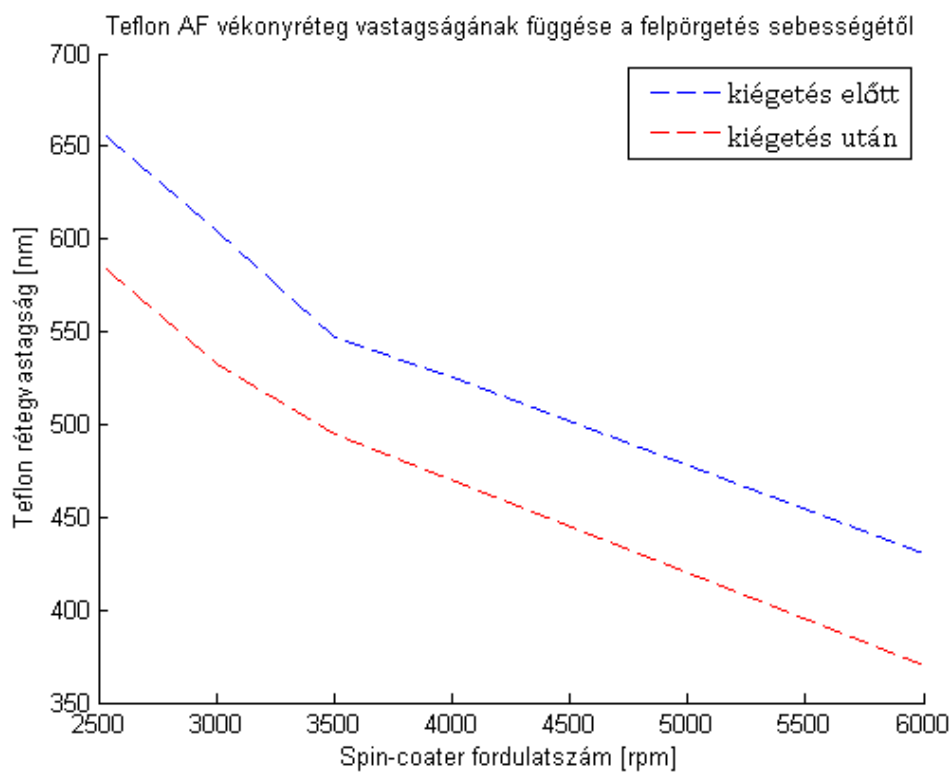
3.4.2. Hidrofób polimerek

Fluorokarbon polimer dielektromos állandója A C_4F_8 statikus dielektromos állandója az irodalomban [22] szobahőmérsékleten ($20^\circ C$) $\epsilon_d \in [1,68; 1,67]$. A méréseket 10-35 V-on, 1 MHz-en, négyszögjellel, 0,2 V/s lépésközzel végeztem, és 6 mérés átlagából kaptam az eredményt a 20. ábra szerint. Látható, hogy telítés $C = 1,15 \cdot 10^{-10} \pm 0,05 \cdot 10^{-10} F$ -nál volt. Ebből $\epsilon_r = 1,52 \pm 0,54$, ami közel van az irodalmi értékhez. Tehát az általunk használt anyag jó minőségű, és jól szigetelne, mégsem tudjuk önmagában használni, mert pórusok haladnak át rajta, amit a gyakorlatban is igazoltunk (előfeszítéskor rövidzár keletkezett víz jelenlétében).

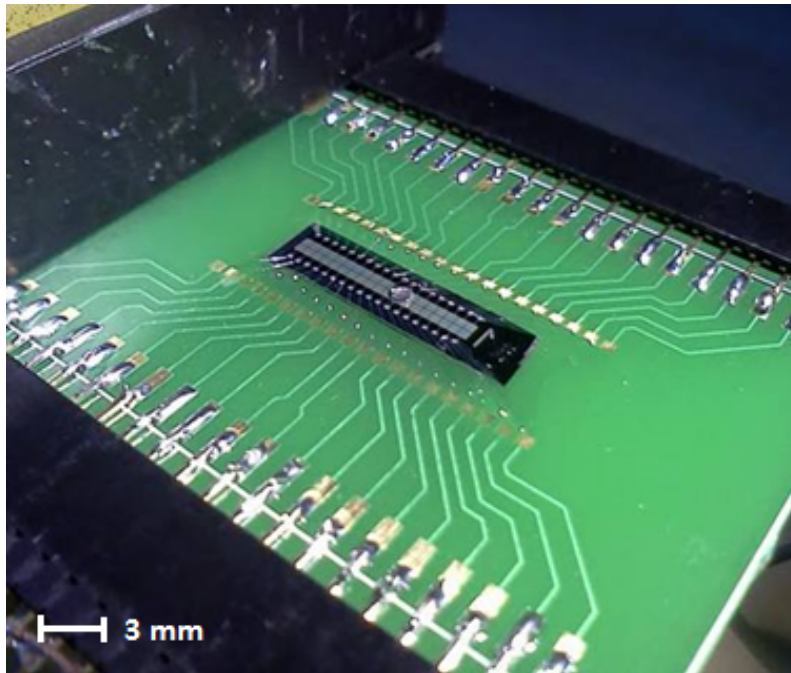
Teflon® AF rétegvastagság szabályozása A Teflon® AF réteg vastagságának akkor van jelentősége, amikor a rendszert előfeszítjük. Minél vékonyabb a réteg, annál alacsonyabb feszültségre van szükség a vízcseppek mozgatásához. A vastagság a pörgetés sebességével szabályozható. 2500-6000 rpm-en pörgettem fel vékonyrétegeket 1 ml oldatból, majd lemértem a rétegvastagságokat Alpha-step segítségével kiégetés előtt, illetve után. A Teflon® AF réteget $165^\circ C$ -os hot plate-en kell kiégetni, hogy az oldószer távozzon belőle. A kiégetés jelentős csökkenést eredményez a rétegvastagságban (átlagban $30,15 nm$), illetve a mechanikai sérülésekkel szemben is ellenállóbbá teszi a vékonyréteget. A 3.2 alfejezetben tárgyalt mintákon 6000 rpm-en 1 ml oldatból pörgettem fel a hidrofób rétegeket, majd 10 percig $165^\circ C$ -os hot plate-en kiégettem őket. Így a chipen $400 \pm 10 nm$ -es hidrofób



20. ábra. Fluorokarbon polimer C-V görbék átlaga



21. ábra. Teflon AF vékonyréteg vastagságának függése a felpörgetés sebességétől



22. ábra. Mozgatási kísérlethez előkészített nyílt digitális mikrofluidikai chip

réteget hoztam létre.

3.5. Mérési elrendezés

Kétféle elrendezést használtam a dolgozatban részletezett kvalitatív mérésekhez. A mintázatlan szeletekre, illetve elemi chipekre a 3.3. alfejezetben részletezett C-V mérő tűvel léptem rá (29. ábra). A mintázatlan szeletek esetén a szelettartó anódosan volt előfeszítve, és egy tűvel földeltem a rendszert. Az előfeszítést HP 4140B DC forrással végeztem. Az elemi chipekre két tűvel léptem rá, amikkel átlósan, illetve párhuzamosan elhelyezkedő cellákat feszítettem elő, illetve földeltem le. A többi cella ebben az elrendezésben lebegett. A cseppeket Hamilton mikropipettával juttattam a felületre.

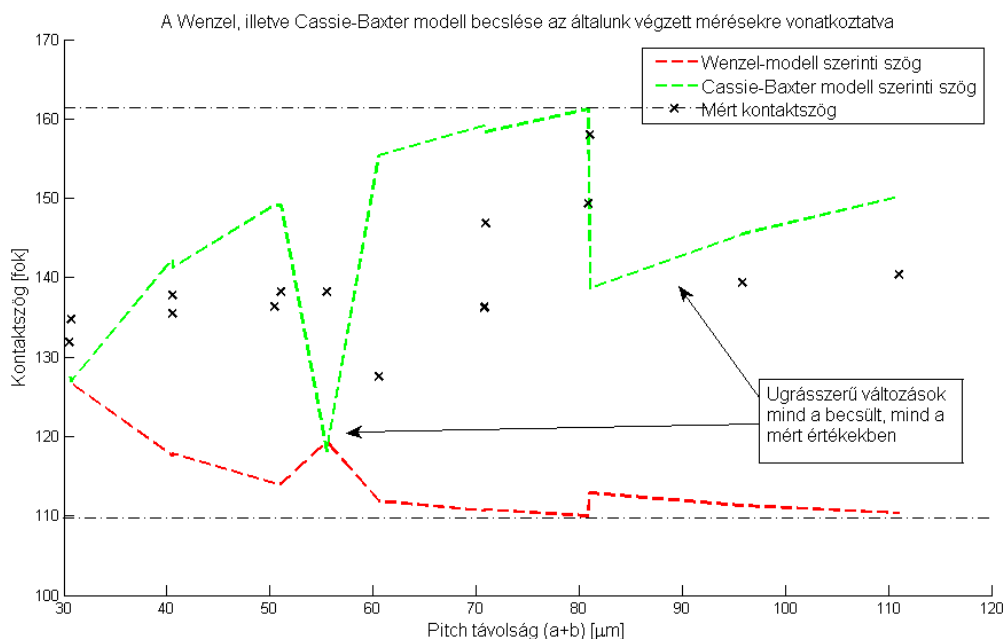
A chipekhez huzalozott NYÁK lapokhoz csatlakozóaljzatokat forrasztottam (22. ábra). A csatlakozó aljzatokhoz elkészítettem a csatlakozókat, amiket egy TR-9178 jelű egyenáramú labortáphoz kötöttem. Később ezeken a csatlakozókon keresztül a rendszert egy PIC mikroprocesszorra épülő, váltakozó feszültségű generátorhoz fogjuk csatlakoztatni. A cseppeket orvosi fecskendővel vittem a felületre.

4. Eredmények értékelése

4.1. Mikrostrukturálás hatása a nedvesítésre

4.1.1. Mérés optikai mikroszkóppal

Az osztályozás mellett ez a mérés igazolta az előállítás precizitását. A 24 cella mindegyike növekvő sorrendben 30-110 μm -ig tartalmazott oszloperdőket a + b értéke (oszloptáv + szélesség)



23. ábra. A Wenzel, illetve Cassie-Baxter modell becslése a kontaktszög-mérésekre vonatkoztatva

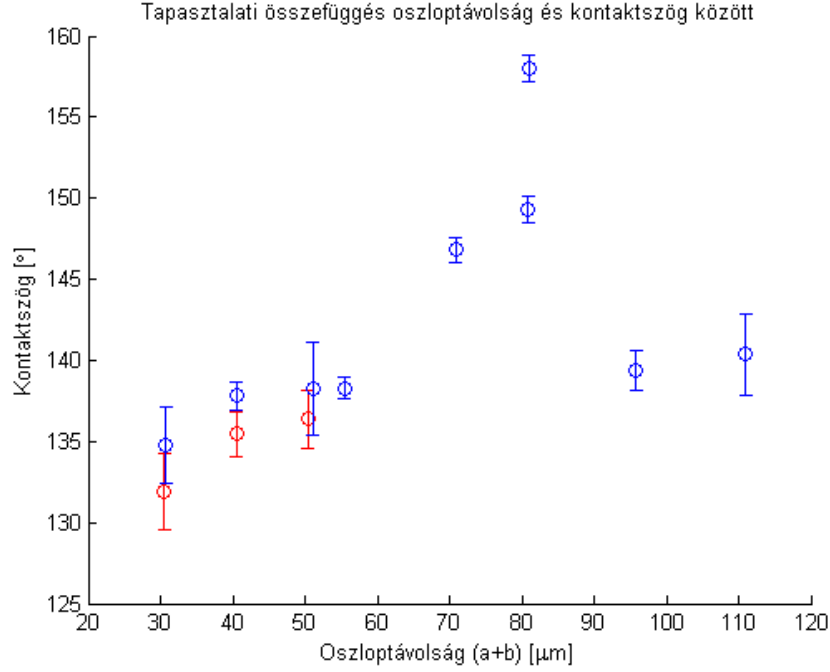
szerint. A mérési eredmény alapján a tervezettől átlagosan $0,70 \mu\text{m}$ -rel tértünk el, ami a maszk-illesztő 5 mikrométeres felbontásából eredő hiba.

4.1.2. A becsléshez használt modellek pontossága

A 3.1. alfejezet képleteivel előzetes számolásokat végeztem, amik a 23. ábra szerint közelítik a mérési eredményeket. A Wenzel-egyenlettel végzett becslés hibája $12,03^\circ \pm 5,58^\circ$, a Cassie-Baxter egyenlettel $6,26^\circ \pm 3,7^\circ$. A Wenzel-egyenlet alsó, a Cassie-Baxter egyenlet felső közelítő értékeket ad a valós szögekre, és követi a szögváltozásban megfigyelhető trendeket. A nyilakkal jelölt pontokon ugrásszerű esés figyelhető meg a kontaktszögekben, ami átmenetet jelent a Wenzel-tartományba. Ahol emelkedés tapasztalható a Cassie-Baxter egyenlet görbéjén (23. ábra, felső görbe), ott esés tapasztalható a Wenzel-egyenlet görbéjén (23. ábra, alsó görbe), és fordítva, vagyis következtethetünk az oszloptávolság változásával arányos kontaktszög-változásra. Ezt a gyakorlatba átültetve: az oszloptávolsággal arányosan nőnek a kontaktszögek egészen egy felső határig (ld. bővebben: 4.1.3. alfejezet).

4.1.3. Szuperhidrofobicitás függése a geometriai paraméterektől

Bármely becslés akkor ad jó közelítést, ha a csepp az adott modellhez tartozó nyugalmi állapotban van (Wenzel/Cassie). Azt, hogy melyikben van, a kritikus kontaktszög (ld. 2.1. alfejezet) határozza meg. Nyugalmi kontaktszögnek a mért értéket tekintjük (a csepp mérés során mindig nyugalomban kell, hogy legyen), ha ennél kisebb a kritikus kontaktszög, akkor a csepp valószínűleg Cassie-állapotban van, és a Cassie-Baxter egyenlet közelíti jobban a mért értéket. A kritikus kontaktszögre vonatkozó modell közelítésének minőségét tapasztalati úton lehet igazolni: ha a felületet megdöntve a csepp legördül, a rendszer Cassie-állapotban volt, és egyértelműen



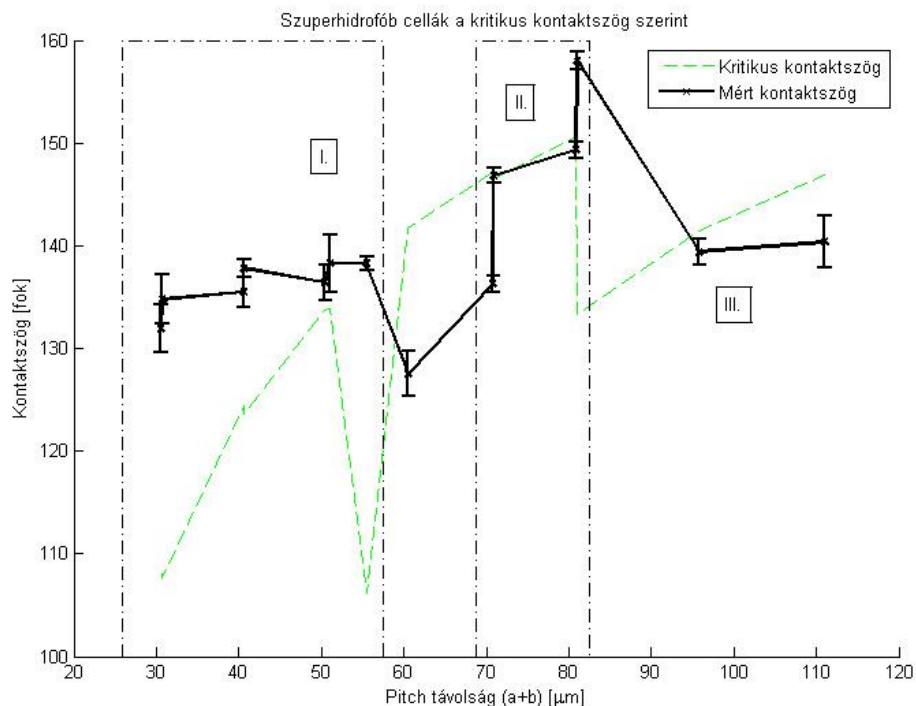
24. ábra. Tapasztalati összefüggés oszloptávolság és kontaktszög között

szuperhidrofób. A tapasztalat azt mutatja (25. ábra, szaggatott vonal fölött), hogy magas kontaktszögek mellett sem feltétlenül szuperhidrofób egy felület. A szakirodalomra támaszkodva azt biztosan állíthatjuk, hogy 150 fokos kontaktszög fölött a felület szuperhidrofób (mérési eredményeket ld. 24. ábra). Ennek megfelelően, ha 80 mikrométeres Pitch-távolsággal helyezzük el az oszlopokat, a felület minden bizonnyal szuperhidrofób lesz (paraméterezést ld. 2. táblázat).

A pontosabb meghatározáshoz felhasználjuk a kritikus kontaktszögre vonatkozó összefüggést. Ha a mért értékekkel egy grafikonon jelenítjük meg a kritikus kontaktszögeket (25. ábra), három figyelemre méltó tartomány adódik. Az I. számmal jelölt tartomány a modell szerint az alacsonyabb kontaktszögek ellenére is szuperhidrofób (Cassie-állapot), míg a II. tartományban a magasabb kontaktszög sem feltétlenül jelent szuperhidrofób felületet. Azonban a kis eltérés miatt ez könnyen adódhat a modell, vagy a mérés hibájából. A III. tartomány azért érdekes, mert ugrásszerűen csökken a kontaktszög, és a kritikus kontaktszögre vonatkozó modell szerint a csepp várhatóan Wenzel-állapotban lesz. Mivel kísérleti mintáinkon az oszlopok alapja csak két konstans értéket vehetett fel, míg a távolságuk fokozatosan változott, kimondhatjuk, hogy az oszloptávolság függvényében a kontaktszög kb. 95 mikrométeres oszloptávolságig növekszik, aztán ugrásszerűen csökken. Ezt azzal magyarázzuk, hogy a nagy távolság miatt a határfelület instabillá válik, és a rendszer számára energetikailag kedvezőbb lesz megtörni azt. Tehát a csepp erőteljesen betüremkedik az oszlopok közé, és kialakul a Wenzel-állapot. Feltételezhetjük, hogy 110 mikrométeres távolság fölött ez az állapot állandósul [23].

4.1.4. Következmények

Méréseink során méretezési és anyaghasználati kérdésekre kerestünk választ, valamint ellenőriztük a mintapreparáció sikerességét. A mikroszkópos vizsgálat igazolta, hogy a tervezetnek



25. ábra. Szuperhidrofób cellák a kritikus kontaktszögre vonatkozó összefüggés szerint: három fontos szögtartomány adódik, amit az ábrán szaggatott keret jelöl

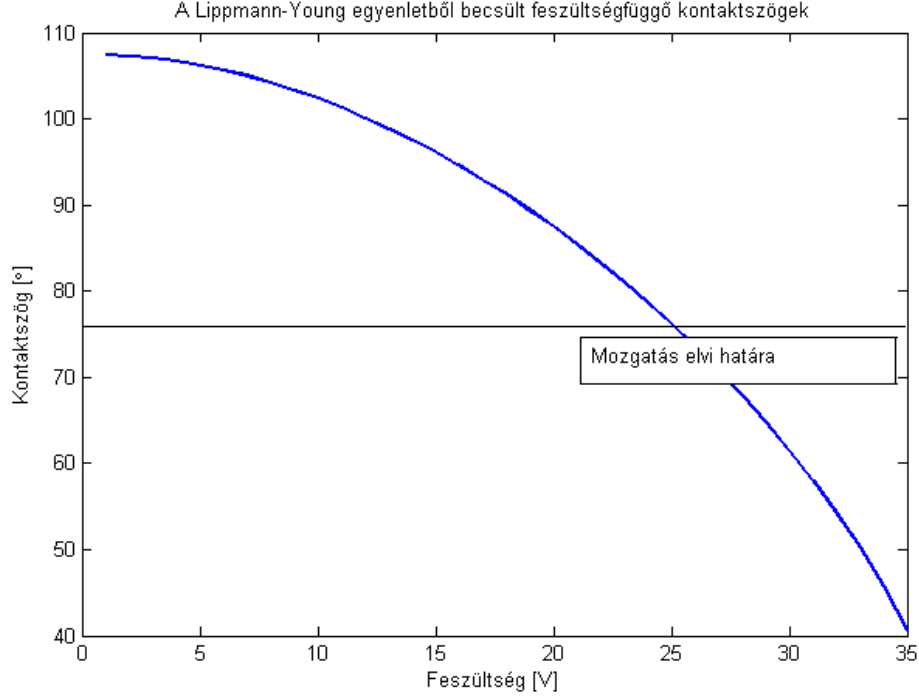
megfelelő a végleges minta méretezése. Az előzetes becslés, illetve a kontaktszög-mérések eredményei szerint minél távolabb vannak egymástól az oszlopok, annál jellemzőbb a felületen levő cseppekre a Cassie-állapot. Ennek a tendenciának van azonban egy felső határa, ami az oszloptávolságot tekintve 95 mikrométernek adódott. Másrészt azt láttuk, hogy a felületi mintázat a szuperhidrofobicitás szükséges, de nem elégséges feltétele, sőt, önmagában a strukturáltság tovább csökkenti a kontaktszöget, hiszen nagyobb a csepp számára rendelkezésre álló felület. A DRIE során leválasztott fluorokarbon polimerrel bevonva vékonyréteg-struktúránk szuperhidrofóbbá válik. A polimer alatt bármilyen vékonyréteg lehetne, és az anyagválasztéknak csak a megmunkálási eljárás korlátai szabnak gyakorlati határt.

4.2. Elektromos tér hatása a nedvesítésre

4.2.1. Strukturálatlan szilícium szeletek

Lippmann-Young egyenlet alkalmazása

Digitális mikrofluidikai rendszerekben a nedvesítési tulajdonságok elektromos szabályzásával mozgatják a vízcseppeket. Ez a gyakorlatban egy jelentős ($30 - 40^\circ$ -os) kontaktszög-változást jelent. Ehhez szükséges egy minimális feszültségérték, ami a vékonyréteg-struktúra rétegeinek vastagságától függ. Egy maximális feszültségérték fölött azonban a szigetelőrétegen átüt a rendszerre kapcsolt feszültség, és hidrolízis zajlik le, ami megakadályozza a mozgatást. A Lippmann-Young egyenlet (ld. 3.1. alfejezet) segítségével becsülhető a cseppek feszültségfüggő kontaktszöge (θ), és egyúttal a mozgatáshoz optimális feszültségérték (V):



26. ábra. Lippmann-Young egyenlet alkalmazása

$$\cos\theta = \cos\theta_0 + \frac{C}{2\gamma_{LV}}V^2 \quad (12)$$

ahol $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_D}{d_H}$. Az optimális feszültségérték becsléséhez tehát szükség van az oxidvastagságra, ami ellipszometriai (ellipszometria ld. 3.3. alfejezet) mérés szerint $d = 75 \text{ nm}$. Irodalom szerint az átütési feszültség SiO_2 -ra $V_{BD} \approx 10^7 \text{ V/cm}$ [24]. Ez alapján végzünk egy becslést: $d = 75 \text{ nm}$ oxidon kb. 75 V feszültség üt át. Irodalom [22] szerint $\gamma_{LV} = 0,072 \text{ mN/m}$. Már említettük, hogy a rendszer síkkondenzátorként fogható fel. Kísérleti mintánkon két réteg is van, jelesen egy hidrofób (C_4F_8 , $d = 85 \text{ nm}$), és egy szigetelő (SiO_2), amik együtt két sorba kapcsolt síkkondenzátort alkotnak, vagyis $C = \frac{1}{\left(\frac{1}{C_{\text{szigetelo}}}\right) + \left(\frac{1}{C_{\text{hidrofob}}}\right)}$ (ahol $C_{\text{szigetelo}}$ a szigetelőréteg, C_{hidrofob} a hidrofób réteg kapacitása). Mindezt figyelembe véve a számítások alapján a 26. ábrán látható görbe adódik (jelölés: irodalom szerint kb. 30 – 40° kontaktszög-változás elegendő a mozgathoz).

A modellszámítás szerint tehát kb. 25-30 V feszültség szükséges a fentiek szerint paraméterezett vékonyréteg-struktúrán vízcseppek megmozdításához.

Elektromos mérések strukturálatlan szilícium szeleteken

A kísérleteket a szeletminősítésben használt C-V mérő (feszültségfüggő kapacitás-karakterisztika kimérésére alkalmas eszköz) DC forrásának segítségével végeztem hátoldali alumínium kontaktussal ellátott, hidrofób fluorokarbon polimerrel bevont szilícium szeleteken. Vizet használtam 2,5-20 μl mennyiségben, amit egy Hamilton pipetta segítségével juttattam a felületre (megjegyzés: tapasztalataim szerint 5 μl láthatóság és használhatóság szempontjából is optimális).



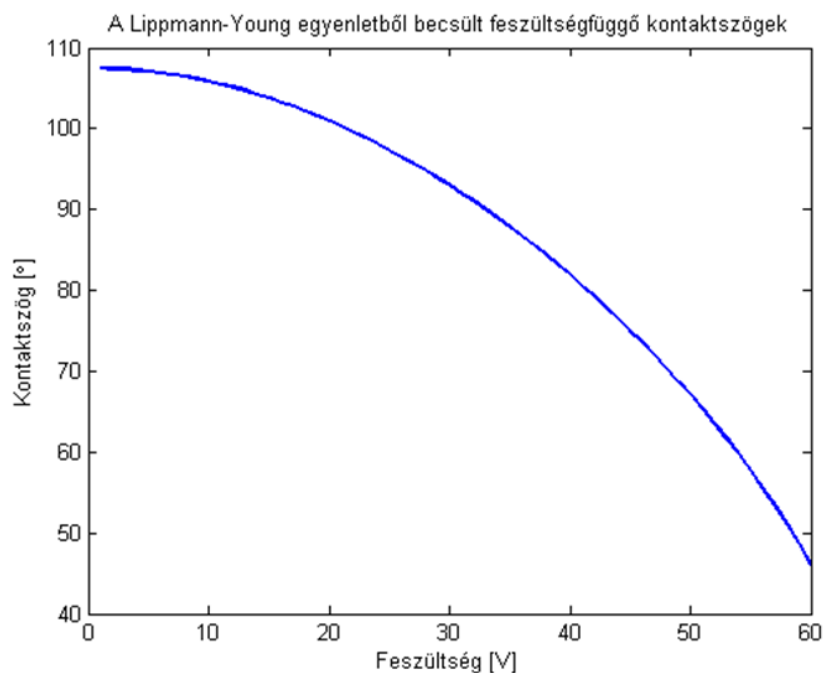
27. ábra. EWOD mozgás strukturálatlan szilícium szeleten

Méréseim során a szelettartó anódosan volt előfeszítve, és egy átlósan beszúrt wolfram tűelekt-ród szolgált földként. A rendszerre kapcsolt feszültségértéket voltmérőn követtem. Kísérleteim során átütést nem tapasztaltam (átütés nyomán a folyadék hidrolizál, és további mozgás nem lehetséges). Három feszültségérték mellett figyeltem meg a nedvesítési tulajdonságok változását a mintán: +30 V, +60 V, illetve +80 V mellett. +30 V mellett alig észlelhetően mozgott a csepp. +60 V ill. +80 V előfeszítéssel már jól látható elmozdulást értem el, és a kettő között érdemi eltérés ebben a tekintetben nem volt. Azt tapasztaltam, hogy látványos elmozdulás az előfeszítés kikapcsolásakor történik (27. ábra). A függvénygenerátor jele 0,1-0,5 s után érte el a maximumát, ami nem volt elég gyors a mozgatáshoz. Ezek után a próbákat négyszögjeles gerjesztéssel folytattam (0-60 V, illetve 0-80 V, 10 V lépésköz, 0,1 s tartási idő).

Négyszögjeles gerjesztéssel sikerült elmozdítanom a cseppet. Ha a csepp oldalába volt be-szúrva az elektród, akkor a középvonala felé mozdult el. A cseppek mozgatásához tehát váltakozó feszültségre, vagy hasonló jelalakú gerjesztésre van szükség.

Következmények

Méréseink során megvizsgáltuk az általunk használt szerkezeti anyagok fontosabb jellemzőit. Kísérleteink során láthattuk, hogy kb. 60 V előfeszítés mellett megmozdul a csepp, és jelentős javulást a nagyobb feszültség ebben nem okoz. Négyszögjeles gerjesztéssel sikerült elmozdítani a cseppeket. Érdekes tehát a továbbiakban váltakozó feszültséggel gerjesztési kísérleti rendsze-reinket.



28. ábra. Lippmann-Young egyenlet becslése a nyílt digitális mikrofluidikai chipen várható feszültségfüggő kontaktszögekre

4.2.2. Nyílt digitális mikrofluidikai tesztchipek

Előkészítés

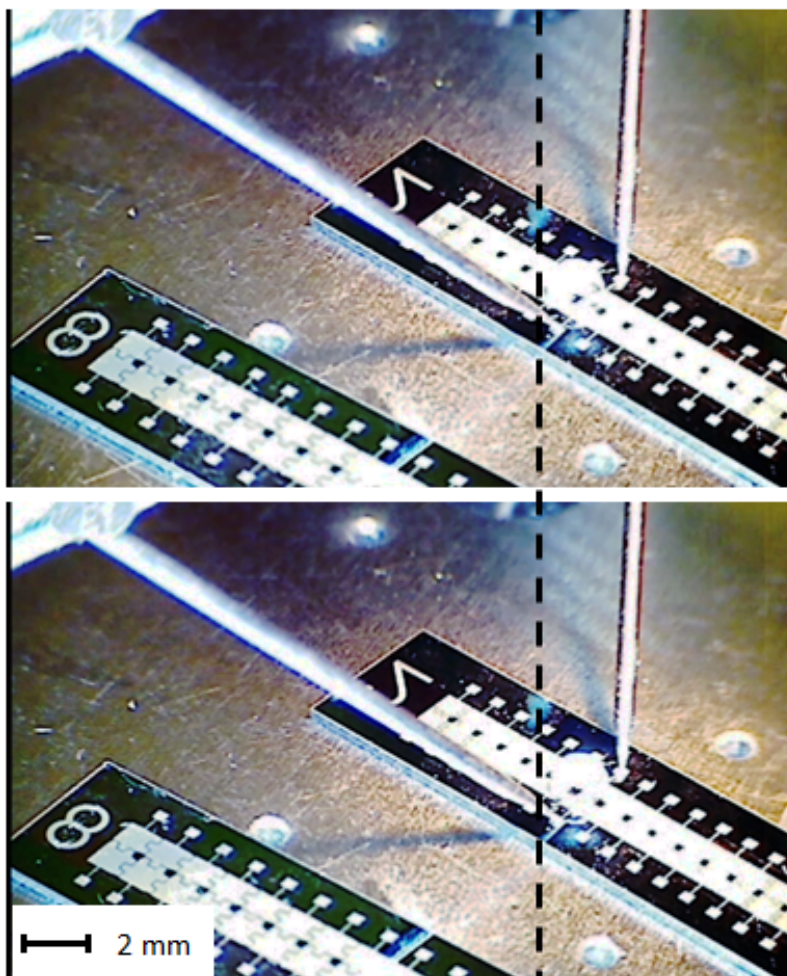
A mintapreparációt megelőzően ellenőriztem a levilágító maszk előállításának precizitását mikroszkóppal, és úgy találtam, hogy a fémzés nem ér össze, nincsenek rövidzárak, a méretek pontosan leképeződtek, és a maszkon nem találhatók fizikai sérülés nyomai.

A mintapreparációt követően a mérésekhez használt chipet is megvizsgáltam mikroszkóppal, és nem találtam hibákat. Az elektromos kontaktusokat is ellenőriztem, mindegyiket épnek találtam. A huzalkötést követően a NYÁK lapokra csatlakozókat forrasztottam (22. ábra), így kötöttem őket a feszültségforráshoz. A Lippmann-Young egyenlettel (adatok 3.2. alfejezet szerint) végzett előzetes számításaim szerint legalább 40-50 V gerjesztés szükséges a helyes működéshez.

Mozgatási kísérletek

Előfeszítés tűs mérővel Huzalkötés előtt megvizsgáltam, hogy a 4.2.1. alfejezetben leírtak megvalósulnak-e az új elrendezésen is. Az MTA TTK MFA MEMS laborban a 3.3. alfejezetben leírt tűs mérő (C-V mérő) segítségével előfeszítettem és földeltem két elemi chipet (2 ill. 8, a 5. ill. 6. táblázat szerint). A méréshez ivóvizet használtam kevesebb, mint $2\ \mu\text{l}$ mennyiségben. Négyzetgjeles gerjesztés (0-50; 0-80; 0-100 V, 0,1 s tartási idő, 10 V lépésköz) mellett attól függően, hogy az elektródon hogyan helyeztem el a cseppeket, jobban vagy kevésbé mozgott a határfelületük. 0-100 V gerjesztéssel cellák közötti mozgást értem el (29. ábra). Minél nagyobb felületen éri a cseppet az előfeszítésből adódó elektrosztatikus tér, annál intenzívebb elmozdulás tapasztalható. Megvalósítás szempontjából a koplanáris

elrendezésű nyílt digitális mikrofluidikai chippek optimálisak, azonban az elektrosztatikus tér eloszlása szempontjából kedvezőbbek a zárt rendszerek (ld. 3.1. alfejezet).



29. ábra. Electrowetting mozgató elemi nyílt digitális mikrofluidikai chipen

Előfeszítés csatlakozón keresztül Huzalkötést követően (1 ill. 3, a 5. táblázat szerint), a chipet szabályozható egyenáramú feszültségforrásra csatlakoztattam. A chip egyik oldalán az összes lábat földeltem, a másik oldalon a csepp alatti elektródot előfeszítettem. 32-40 V (DC) között végeztem kísérleteket. A cseppek határfelülete alig észlelhetően mozgott az első előfeszítések során, majd egyre kevésbé, ahogy az előfeszítést ismételttem. Végül, mivel a kettősréteg feltöltődött, a cseppek letapadtak.

A tűs mérővel végzett kísérletek alapján arra következtetek, hogy nagyobb feszültségértékek használata indokolt (a SiO_2 vékonyréteg átütési feszültsége kb. 100 V), illetve egyenfeszültség helyett váltakozó feszültség.

Következmények

Megterveztünk és létrehoztunk egy nyílt digitális mikrofluidikai teszchipet, mely kb. $1,5 \mu l$ -es cseppek mozgására képes. Kezdeti méréseink során tűs mérőberendezéssel feszítettük elő a rendszert. 0-80 V-os, négyszögjeles gerjesztés mellett megmozdultak a cseppek. Huzalkötést

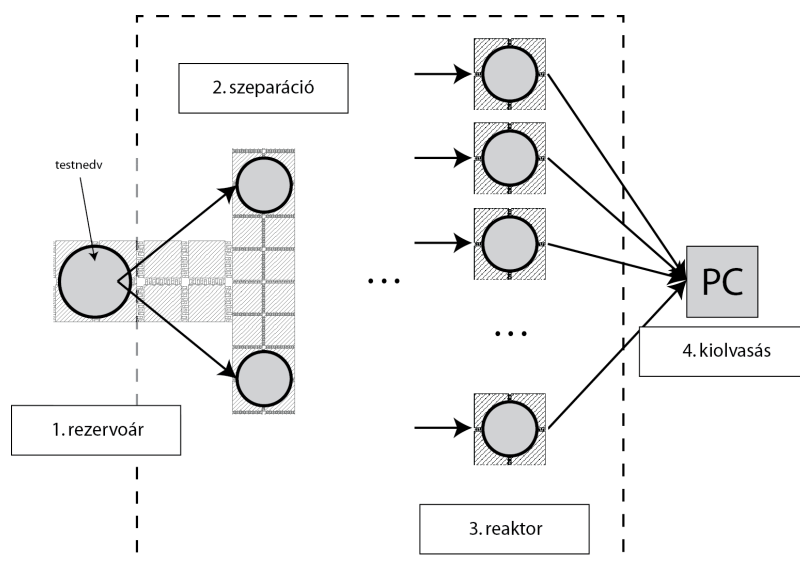
követően a chippek egyik oldalán az összes elektródcellát földelve, a másik oldalon egy cellát 32-40 V egyenárammal előfeszítve megmozdult a cseppek határfelülete. Ezen eredmények alapján – a megfelelő gerjesztést alkalmazva - érdemes további méréseket végezni, és meghatározni a chippek paraméterei, illetve a mozgatási tulajdonságok (sebesség, maximális cseppméretek) közötti összefüggéseket. A következőkben tűs mérőberendezéssel előfeszítve a chippeket fogunk méréseket végezni ezen összefüggések feltárására. Továbbá a PPKE-ITK-n folyamatban van egy FPGA alapú váltakozó feszültségű generátor kivitelezése, amivel lehetővé válik a kihuzalozott, NYÁK lapra szerelt chippek előfeszítése.

5. További tervek

Rövid távú célunk a dolgozatban leírt eszköz mintamozgatási funkcióinak tökéletesítése, illetve újabb alapfunkciók (szétválasztás, kevertetés, egyesítés, adagoló) implementálása. További fejlesztési célunk a jelenleg használt egyenáram helyett váltakozó feszültségű gerjesztéssel meghajtani a rendszert. Erre azért van szükség, mert egyenáramú előfeszítés mellett a cseppben található, töltéssel rendelkező szilárd részecskék leülepedhetnek, illetve a szigetelőben töltések halmozódhatnak fel, ami a helyes működést akadályozza. Középtávú célunk a nyílt rendszert zárttá tenni vagy úgy, hogy egy fedőlemezzel légmentesen zárjuk a chipet, vagy úgy, hogy ellen-elektrodát alakítunk ki a fedőlemezen. Elképzeléseink szerint a kutatás hosszú távú kifutása egy többféle emberi, vagy állati testnedv elemzésére alkalmas digitális mikrofluidikára épülő LOC eszköz lehet. Bár a szakirodalom már foglalkozott ilyen rendszerek implementációjával [25][26], a bioanalitikai eszközök piacán egyelőre rendkívül kis mértékben vannak jelen a technológiára épülő termékek. Egy digitális mikrofluidikára épülő LOC eszköz célja, hogy kisméretű, olcsóbb, mégis robosztus alternatívát kínáljon a ma használatos laboratóriumi elemző készülékekre. A magasabb rendű élőlények testnedvei rendszerint olyan elektrolitok, amiket mozgatni tudunk egy digitális mikrofluidikai chipen. Ezen a chipen egy kezdeti cellába helyeznénk a mintát (mikroliteres nagyságrendű csepp), amit aztán 2 hatványai szerint szeparálnánk, majd az utolsó cellákban kialakított mikroreaktorokban fluoreszcensen jelölt, specifikus antitestekkel kevernénk őket össze. Ezután az eredményt optikailag lehetne kiértékelni, fényintenzitás szerint. A folyamat teljesen automatizálható (30. ábra). Értelmeszerűen egy ilyen projekt túlmutat egy ember munkáján, de a ma jellemző trendek szerint több diszciplína és tudományos intézmény kutatói együtt meghatározó eredményeket érhetnek el, és idővel a prototípus eszközből ipari forgalomba hozható termék válhat.

6. Összefoglalás

A mikrofluidikai eszközök piaci jelenléte 2006 óta rohamosan növekszik, és az orvosi diagnosztikában is egyre elterjedtebbek a technológiára épülő ún. LOC (Lab-on-a-Chip) rendszerek. Ezen rendszerek legfőbb előnyei a ma elterjedt megoldásokkal szemben a kis méret, az alapeszköz alacsony ára, illetve a gyors működés. További előny, hogy a kiértékeléshez kis mennyiségű minta (pl. vér) elegendő. Ezen tények ismeretében, az MTA TTK Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézetének Mikrotechnológiai laboratóriumával (MTA TTK MFA MEMS Lab.) együttműködve elkezdtük egy digitális mikrofluidikára épülő, biológiai minták elemzésére alkalmas LOC



30. ábra. Humán testnedv-elemző készülék működési vázlata

rendszer fejlesztését.

Szilícium alapú technológiával létrehozott tesztchipeken vizsgáltuk az elektromosan szabályozott nedvesítés (EWOD) jelenségét. Kimértük a használt szerkezeti anyagok (oxid, hidrofób rétegek) nedvesítési és elektromos tulajdonságait, majd modellszámításokkal becsültük, hogy milyen feszültségérték szükséges vízcseppek mozgatásához. Egy korábban kialakított vékonyréteg-struktúrán elvégeztük az első sikeres mozgatási kísérleteket. Egyenáramú előfeszítés mellett töltődött a kettősréteg, ami az ismételhetőséget csökkentette. Négyszögjel alkalmazásával látványosabb eredményeket értünk el. Továbbá láttuk, hogy egy optimális feszültségérték (60 V) fölött a feszültség növelése érdemi javulást nem okoz a mozgatásban. Ezen eredményekre támaszkodva szilícium alapú nyílt digitális mikrofluidikai tesztchipeket terveztünk, melyeket nyomtatott áramköri hordozóra huzaloztunk ki. Az első mozgatási kísérletek kapcsán kiderült, hogy a rendszeret érdekesebb váltakozó feszültséggel meghajtani, mert az egyenáramú előfeszítés nyomán töltések raktározódnak a szigetelőrétegben, ami akadályozza a mozgatást. Tűs mérővel, 100 V amplitúdójú négyszögjeles gerjesztéssel egyik celláról a másikra mozgattunk egy cseppet.

Továbbá létrehoztunk és vizsgáltunk szilícium vékonyréteg-struktúrán kialakított szuperhidrofób felületeket, amik a chippek hasznos élettartamát növelhetik. Ezek a felületek kiváló víztaszító tulajdonságuk révén megvédhetik az eszközt a biológiai minták károsító hatásaitól.

Célunk rövid távon a mintamozgatási funkció tökéletesítése, illetve újabb elemi funkciók (kevertetés, szeparálás) megvalósítása. További cél az ehhez szükséges programozható feszültségforrás kivitelezése is. Eredményeinket felhasználva hosszú távon szeretnénk egy LOC rendszerbe integrálható chipet létrehozni, amely több biológiai minta egyidejű, automatikus kiértékelésére alkalmas.

7. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani Fekete Zoltánnak (MTA TTK MFA) a dolgozat megírása közben nyújtott segítségért, az MFA MEMS labornak a kísérletekhez szükséges minták biztosításáért,

illetve dr. Fürjes Péternek (MTA TTK MFA), dr. Iván Kristófnak (PPKE-ITK), Laki András Józsefnek (PPKE-ITK) és Kovács Dánielnek (PPKE-ITK).

8. Irodalomjegyzék

Hivatkozások

- [1] K. Sharp V., „Microfluidic opportunities and challenges in security RD,” *NSF Workshop on Frontiers in Transport Phenomena Research and Education*, May 2007.
- [2] „Profile: The mChemLabTM project: micro total analysis system R&D at sandia national laboratories,” *Lab on a Chip*, vol. 1, no. 1, p. 5, 2001.
- [3] M. G. Pollack, P. Y. Paik, A. D. Shenderov, V. K. Pamula, F. S. Dietrich, and R. B. Fair, „Investigation of electrowetting-based microfluidics for real-time PCR applications,” in *Proc. 7th Int. Conf. Miniaturized Chemical and Biochemical Analysis Systems (MicroTAS)*, p. 619–622, 2003.
- [4] I. K. Dimov, L. Basabe-Desmonts, J. L. Garcia-Cordero, B. M. Ross, A. J. Ricco, and L. P. Lee, „Stand-alone self-powered integrated microfluidic blood analysis system (SIMBAS),” *Lab on a Chip*, vol. 11, no. 5, p. 845, 2011.
- [5] F. Breussin, „Emerging markets for microfluidic applications in life sciences and in-vitro diagnostics,” *16th Annual World Micromachine Summit*, Apr. 2010.
- [6] R. B. Fair, „Digital microfluidics: is a true lab-on-a-chip possible?,” *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 3, pp. 245–281, Mar. 2007.
- [7] J. Berthier, *Microdrops and digital microfluidics*. Norwich NY: William Andrew Pub., 2008.
- [8] Y. Li, W. Parkes, L. I. Haworth, A. A. Stokes, K. R. Muir, P. Li, A. J. Collin, N. G. Hutcheon, R. Henderson, B. Rae, *et al.*, „Anodic Ta₂O₅ for CMOS compatible low voltage electrowetting-on-dielectric device fabrication,” *Solid-State Electronics*, vol. 52, no. 9, p. 1382–1387, 2008.
- [9] D. Quéré, „Non-sticking drops,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 68, pp. 2495–2532, Nov. 2005.
- [10] J. Yeo, M. J. Choi, and D. S. Kim, „Robust hydrophobic surfaces with various micropillar arrays,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 20, p. 025028, 2010.
- [11] C. Luo, M. Xiang, X. Liu, and H. Wang, „Transition from Cassie–Baxter to wenzel states on microline-formed PDMS surfaces induced by evaporation or pressing of water droplets,” *Microfluidics and Nanofluidics*, Oct. 2010.
- [12] N. Nguyen, *Fundamentals and applications of microfluidics*. Boston: Artech House, 2nd ed. ed., 2006.
- [13] I. Mojzes, *Mikroelektronika és Technológia*, vol. 1. Műegyetemi Kiadó, 2005.
- [14] J. Gong and C. Kim, „Direct-Referencing Two-Dimensional-Array digital microfluidics using multilayer printed circuit board,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 17, no. 2, pp. 257–264, 2008.

- [15] M. Abdelgawad, P. Park, and A. R. Wheeler, „Optimization of device geometry in single-plate digital microfluidics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 9, p. 094506, 2009.
- [16] J. Wu, R. Yue, X. Zeng, M. Kang, Z. Wang, and L. Liu, „Design, simulation and fabrication of Electrowetting-Based actuators for integrated digital microfluidics,” in *Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, 2006. NEMS’06. 1st IEEE International Conference on*, p. 1097–1100, 2007.
- [17] J. Lee, H. Moon, J. Fowler, T. Schoellhammer, and C. J. Kim, „Electrowetting and electrowetting-on-dielectric for microscale liquid handling,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 95, no. 2-3, p. 259–268, 2002.
- [18] A. R. Wheeler, R. L. Garrell, H. Moon, C. J. Kim, and J. A. Loo, „Electrowetting-On-Dielectric for analysis of peptides and proteins by matrix assisted laser Desorption/Ionization mass spectrometry,” in *Tech. Digest, IEEE Solid-State Sensor and Actuator Workshop*, p. 402–403.
- [19] Y. Fouillet, D. Jary, C. Chabrol, P. Claustre, and C. Peponnet, „Digital microfluidic design and optimization of classic and new fluidic functions for lab on a chip systems,” *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 4, pp. 159–165, Mar. 2007.
- [20] Y. Z. Wang, Y. Zhao, and S. K. Cho, „In-Droplet magnetic beads concentration and separation for digital microfluidics,” in *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference, 2007. TRANSDUCERS 2007. International*, p. 711–714, 2007.
- [21] H. Moon, S. K. Cho, R. L. Garrell, and C. J. Kim, „Low voltage electrowetting-on-dielectric,” *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 7, p. 4080, 2002.
- [22] R. D. Lide and W. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, vol. 1. 90th ed., Mar. 2009.
- [23] L. Barbieri, E. Wagner, and P. Hoffmann, „Water wetting transition parameters of perfluorinated substrates with periodically distributed Flat-Top microscale obstacles,” *Langmuir*, vol. 23, pp. 1723–1734, Feb. 2007.
- [24] H. Bartzsch, „Properties of SiO₂ and Al₂O₃ films for electrical insulation applications deposited by reactive pulse magnetron sputtering,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 174-175, pp. 774–778, Oct. 2003.
- [25] V. Srinivasan, V. Pamula, M. Pollack, and R. Fair, „Clinical diagnostics on human whole blood, plasma, serum, urine, saliva, sweat, and tears on a digital microfluidic platform,” in *Proc. MicroTAS*, p. 1287–1290, 2003.
- [26] R. Fair, A. Khlystov, V. Srinivasan, V. Pamula, and K. Weaver, „Integrated chemical/biochemical sample collection, pre-concentration, and analysis on a digital microfluidic lab-on-a-chip platform,” in *Proc. SPIE*, vol. 5591, p. 113–124, 2004.