

Szilícium alapú mikrofluidikai eszközök technológiája

Készítette: Fekete Zoltán, Dr. Fürjes Péter

A mérés célja: Szilícium nedves kémiai és száraz marási eljárásainak megismerése

A mérési feladat: 3D tömbi megmunkálás demonstrálása szilíciumban lúgos marószerrel és száraz marási eljárások felhasználásával; az elkészített tesztstruktúrák minősítése

A mérés elvégzésével megszerezhető képességek: A szilícium technológia marási eljárásainak megismerésével a hallgatók átfogó képet kapnak a különböző mikrofluidikai eszközök előállításának technológiáiról. A megszerzett ismeretek birtokában, bioanalitikai rendszerek tervezésekor a mikrotechnológia eszköztárát is hatékonyan tudják majd kihasználni.

Elméleti összefoglaló

Komplex klinikai diagnosztikai rendszerek elkészítésére egyre nagyobb igény mutatkozik, így megjelent az igény a precíz, molekuláris szintű folyadékműveleteket (pl. keverés, molekulák méret alapján történő szétválogatása stb.) végezni képes integrált analitikai megoldásokra, mely az interdiszciplináris tudományok új ágát hívta életre – a mikrofluidikai rendszerek révén megnyílt az út a magasszintű kémiai elemzés előtt. Ennek megfelelően a mai bioszenzor alkalmazások igen nagy köre is tartalmaz valamilyen formában integrált mikrofluidikát. A cél az egy chip-en, minél több funkciót megvalósító ún. lab-on-a-chip (másik elterjedt nevén μ TAS, Micro Total Analysis System) rendszerek kialakítása. A mérettartomány csökkentése a hagyományosan laborberendezésekhez képest legfőképp azzal az előnnyel bír, hogy a felhasznált minták elemzése, manipulálása már nl-es térfogatok rendelkezésre állása esetén is elvégezhető, így az amúgy sokszor igen költséges biológiai minták gazdaságosabban használhatók fel. A mikrofluidikai eszközök kis mérete a hordozhatóság követelményeinek is megfelel, ugyanakkor a csatornarendszerekben a folyadékok transzportjához már kisebb energiabefektetés is elegendő, nem beszélve arról, hogy a mikrotartomány több makroméreteiben nem mutatkozó, ill. jellegében eltérő jelenség kihasználását is lehetővé teszi, melyet mind az érzékelés, mind a beavatkozás területein is alkalmazhatunk.

Röviden a mikrofluidikáról

Az integrált mikrorendszerek részeként folyamatosan fejlődnek a folyadék-műveleteket (pl. oldatok igen pontos keverése, szétválasztása, molekuláris szintű analízise, antitestek detektálása) igen kis anyagmennyiségekkel (akár 10^{-6} – 10^{-9} liter) végezni képes mikrofluidikai rendszerek. Mikrofluidikai eszközöknek tekintjük az olyan egy vagy több csatornát tartalmazó rendszereket, ahol a csatornáknak legalább az egyik mérete a milliméter alatti tartományban található. A folyadékok manipulációja mikroméreteiben az utóbbi időben különösen nagy jelentőséggel bír, az ilyen feladatokat megvalósító mikrofluidikai eszközöket leginkább kémiai, bioanalitikai célokra alkalmazzák. A szokásostól eltérő mérettartomány azonban ez esetben is újfajta tervezési-kivitelezési kihívásokat hordoz, melyekkel az ilyen eszközök készítésekor szembe kell nézni.

Az első áramlási rendszerek elkészültéhez át kellett értelmezni a makroszkopikus áramlásfizikai jelenségeket is: a mikro- és nanométeres mérettartományban a folyadékok viselkedését már olyan, fázishatárokon fellépő és molekulák közötti belső, komplex kölcsönhatások determinálják, melyek részben mindmáig feltáratlanok. A mikroelektronikai technológiák segítségével megvalósított csatornahálózatokban mozgó folyadékok mechanikájának mikrofizikai szemlélete, az analitikai vegyészet megfontolásaival, reagensanyagaival kiegészítve új eszközt adott a kutatók kezébe: megjelentek az egy chipen megvalósított „minilaborok”. Az analizált közegek lehetnek vérminták, sejtszuspenziók, fehérje- ill. antitest oldatok és különböző bufferoldatok. Ezek analizására számtalan mérési módszer létezik, így például lehetőség van diffúziós együtthatók, viszkozitás, pH mérésére, kémiai kötések, illetve enzimreakció kinetika elemzésére is.

Bár egyes áramlástani és termodinamikai folyamatok a méretcsökkentés hatására jelentősen megváltoznak, az állandó érvényű alapelvek lehetőséget adnak a mikroméretű csatornáknak lezajló jelenségek vizsgálatára. A folyadékok fizikája két alapvető viselkedéstípust különböztet meg: a lamináris és a turbulens áramlást. A folyékony anyagok kinematikai jellemzésére szokásosan a Reynolds-szám használatos. Ez, az *Osborne Reynolds* angol fizikusról elnevezett mérőszám az anyagban fellépő tehetetlenségi és (belső) súrlódási erők hányadosaként definiált érték, mely alkalmas a mozgó folyadékok várható áramlástani viselkedésének leírására. Definíció szerint:

$$Re = \frac{\ell \cdot v_{\text{átl}} \cdot \rho}{\mu}, \quad \{1\}$$

ahol ℓ a csatorna térfogat/felület aránya, $v_{\text{átl}}$ az átlagos áramlási sebesség, ρ a folyadék sűrűsége, μ pedig az abszolút (dinamikai) viszkozitás.

Gyakorlati tapasztalatok igazolják, hogy $Re < 2300$ érték alatt az áramlás lamináris, azaz egymással párhuzamos, folyadékrétegek mozgásaként írható le. Az egyenes, egymás mellett futó áramvonalakkal szimbolizálható rendszerben a makroszkopikus méretekben megszokott turbulenciáktól mentes anyagmozgás tételezhető fel. A mikroméretű áramlási hálózatokban Re értéke igen alacsony, így ebben az esetben két, azonos csatornában áramló, egymással érintkező folyadék közötti anyagtranszport csak diffúzió útján történhet, egyedülállóan szabályozható keveredést biztosítva. A legtöbb biokémiai alkalmazásban nélkülözhetetlen a különböző oldatok, reagensok keverése, szétválasztása. Makroszkopikus rendszerekben turbulenciák gyorsítják a keveredést, mivel azonban a mikrocsatornáknak uralkodó viszonyok lamináris áramlást hoznak létre, két érintkező oldat csak molekuláris diffúzió útján vegyülhet. Nagyobb részecskék esetében a folyamat lassabban megy végbe, amennyiben az elérni kívánt reakció sebessége gyorsabb anyagtranszportot kíván, a keveredés külső elektromos vagy mágneses erőterekkel gyorsítható – magától értetődően adódik az igény az integrált megoldásokra.

Az első analitikai célú csatornakészítési törekvések a biokompatibilis és jól ki-dolgozott technológiai háttérű félvezetők (Si és vegyületei, pl. üvegek) felhasználásán alapultak. A speciális eszközháttér (tisztatár, veszélyes anyagok) igénye relatíve magas gyártási költségeket eredményez, így egyidejűleg megindult a keresés az olcsó, egyszerűen, ám korábban megszokott μm -es felbontással megmintázható alternatív eljárások irányába. Egy fluidikai célra is alkalmas mikrotechnikai alapanyagként összefoglalóan a következő feltételeket kell teljesíteni:

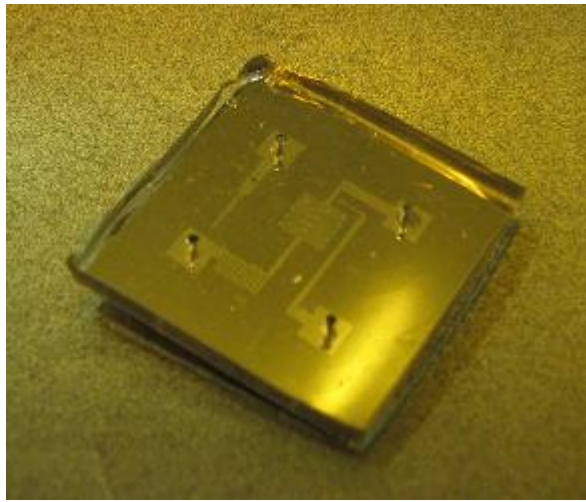
- biokompatibilitás
- nagy mélység/szélesség arányú, szivárgásmentesen lezárható csatornák alakíthatók ki
- a lamináris áramlások biztosíthatóságának érdekében a folyadékterek felületi érdessége pontosan kézben tartható
- csatlakoztatható külső, makroszkopikus áramlási rendszerekhez (csatolóelemek megvalósítására is alkalmas technológia)
- egyéb érzékelőelemekkel is integrálhatók

A polimerek kézenfekvő megoldásként kerültek a figyelem középpontjába, hiszen alaptermékülként (általában fotorezisztként felhasználva) már régóta jelen voltak a félvezetőiparban. Hamar megjelentek olyan polimerek, melyek kiemelkedő megminta-kezelésük mellett fénytörési- és áteresztési tulajdonságaikban is illeszkednek a napjainkban jelentős részben optikai alapokon folyó bioanalitika vizsgálatok módszertanához.

Szilícium a mikrofluidikában

A szilíciumot a félvezetőipar régóta alkalmazza kiváló elektromos tulajdonságai miatt. Újabban az ún. mikro-elektro-mechanikai rendszerek (MEMS) elterjedésével a mikromegmunkálás módszereit a hagyományos CMOS technológiába beépítve, komplex érzékelő és beavatkozó rendszerek állíthatók elő. Ezáltal lehetőség van olyan eszközök, másnéven Smart-sensor alkalmazások előállítására is, melyek a mintaelőkészítés, az érzékelés és a detektálás lépéseit is egy chipen, akár integrált kiolvasó elektronika segítségével valósítják meg.

A szilícium anyagi tulajdonságai közül több is előnyösnek bizonyul a mikrofluidikai alkalmazások területén. Felületi tulajdonságai könnyen módosíthatók, az alkalmazás céljaitól függően akár hidrofób, akár hidrofil felületet is kialakíthatunk. A biofunkcionalizálásra szintén több eljárás létezik, melyek javíthatják a szilíciumban kialakított csatornarendszereink immobilizációs képességeit. A felület érzékenyítésén túl a különböző struktúráltságú szilícium mikrofluidikák optikai tulajdonságai ugyancsak széles fénytartományban kihasználhatók. Mikrofluidikai rendszerek előállítása során fontos a csatornarendszerek hermetikus lezárása a tökéletes folyadékmanipuláció számára. A csatornák lezárását anódikus bondolással szilícium és üveg, vagy akár az ún. rapid-prototyping technikával különböző polimerek (PDMS, PMMA) felhasználásával pontosan megoldhatjuk.



1. ábra: PDMS ellendarabbal lezárt szilícium mikrofluidikai rendszer

Mikrostruktúrák, csatornarendszerek kialakítása szilícium szubsztráton

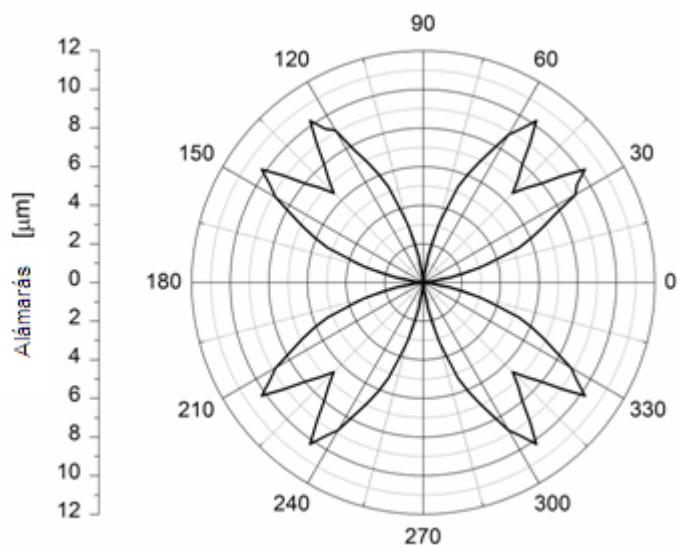
Szilícium szubsztráton csatornarendszerek kialakítására a klasszikus felületi- ill. tömbi mikromechanika számos lehetőséget kínál. A laborgyakorlat alkalmával a hallgatók a nedves kémiai marások alkalmazásával ismerkedhetnek meg. A felhasznált marószertől függően a csatornaprofil, az oldalfalak hajlási szögét, ill. a felületek érdességét is kontrollálhatjuk, így a megvalósítani kívánt analitikai funkcióhoz tulajdonságaiban leginkább illeszkedő mikrocsatornákat is létrehozhatunk.

Mikromechanikai struktúrák előállításánál az egykristályos szilícium marása igen fontos technológiai lépés. A marás alatt a szilícium szubsztrát irányított oldódását értjük. A módszerrel szemben támasztott fő követelmények:

- a marás szelektív legyen a használt maszkoló rétegre nézve
- a marási sebesség egyenletes legyen szubsztrát teljes felületén
- a kémiai reakció kontrollált legyen (nem a transzportfolyamat a meghatározó)

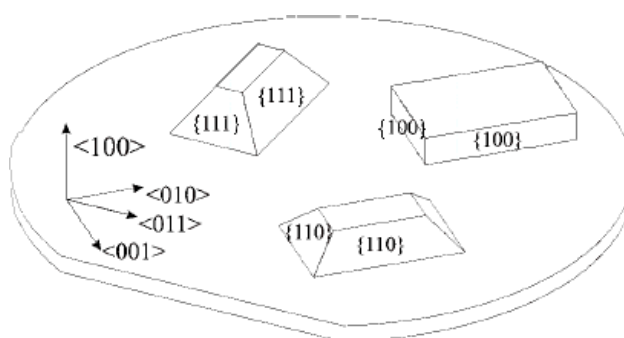
Marási anizotrópia

A szilícium nedves kémiai marásának izotróp, ill. anizotróp jellege azon alapul, hogy bizonyos kristálytani síkok mentén a „lógó”, közvetlenül reakcióképes kötések száma eltérő. A legtöbb ilyen kötés az $\langle 100 \rangle$ síkon fordul elő, így például KOH-ot használva marószerként, a marási sebesség ezen irányban lesz a legnagyobb. A KOH marási sebességének orientációfüggését szilíciumban a 3. ábra mutatja.



3. ábra: Marási sebesség orientációfüggése KOH marószer esetén

Jól látható, hogy az $\langle 111 \rangle$ sík gyakorlatilag marásmegállító síkként viselkedik. A maszk elorientált illesztésével a marási sebességekben további különbséget érhetünk el. Ennek megfelelően például hipós NaOH marószert használva, a maszkot 45° -kal elorientálva a flat-hez képest, közel függőleges oldalfalú falakat kaphatunk.



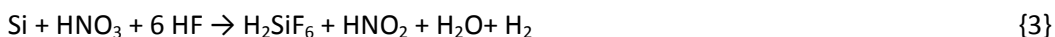
4. ábra: A maszk elorientálásának hatása lúgosan mart struktúrákra

Izotróp marás

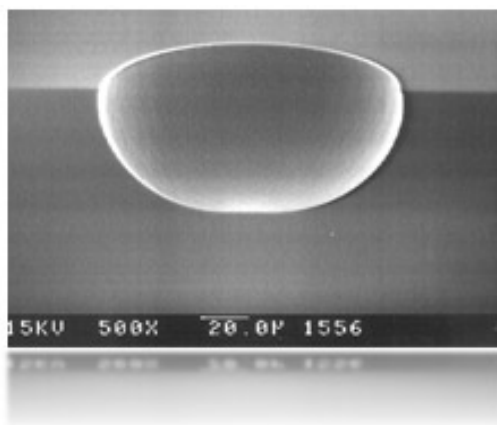
A HNO_3/HF rendszer széles körben használt kétkomponensű izotróp marószer elegy. A marás során két folyamat verseng: a felületi Si atomok HNO_3 általi oxidációja, és a kialakult passzív réteg HF-el történő marása:



Bruttó reakció:



A marási sebesség és az anizotróp jelleg függ a keveréstől, azaz a diffúzió mértékétől és az oldat összetételétől. Az anizotrópiát az okozza, hogy a kezdetben hidrogénnel borított Si felület oxidációja orientációfüggő folyamat. Azonban ha a sztöchiometrikusnál nagyobb mennyiségben adunk salétromsavat az oldathoz, akkor az oxidáció iránytól függetlenné, izotróppá válik. Nagyon sima és hibamentes felület érhető el kellő mértékű keveréssel és olyan összetételű oldattal, amelyben a SiO_2 oldási reakciója a sebesség meghatározó lépés, azaz ahol a HF koncentrációja alacsony a HNO_3 -éhoz képest.



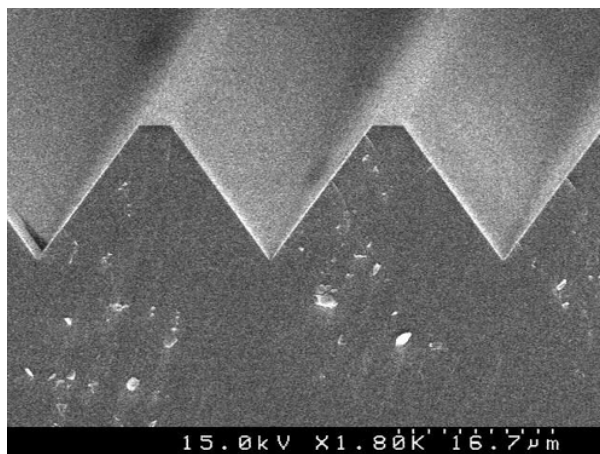
5. ábra: Jellegzetes izotróp marási profil

Anizotróp marás

Anizotróp szilíciummarást általában alkáli-hidroxidok vizes oldatában végeznek, például KOH, KOH/IPA vagy NaOH oldatban, de tetrametil-ammonium-hidroxid (TMAH) vagy etilén-diamin+pirokatechin vizes oldata is használatos. Ezeket a marószereket már az 1960-as évektől használják a mikroelektronikai iparban, manapság pedig ez a leginkább használatos Si marási technika a mikroszenzor technológiában. Lúgos oldatokban a Si-Si kötés szakadása után $\text{Si}(\text{OH})_4$ és hidrogén keletkezik:



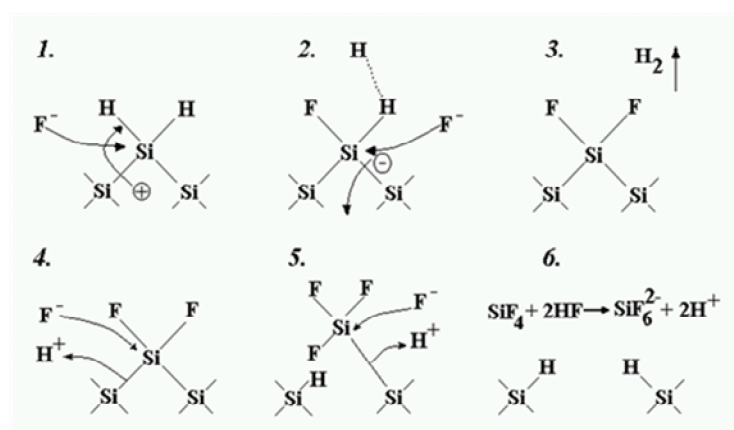
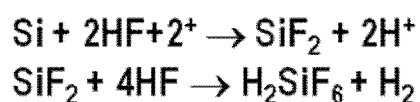
A marást gyakorlatilag a vízmolekulák végzik, de a reakciót az OH^- ionok jelenléte katalizálja. Lúgokban a marási sebesség az $\langle 111 \rangle$ kristálytani irányban a legkisebb, körülbelül századrésze az $\langle 100 \rangle$ irányban mutatottnak. Tehát lúgos marás során az oldalfalakat a leglassabban maródó $\langle 111 \rangle$ síkok határozzák meg. Az $\langle 100 \rangle$ és $\langle 111 \rangle$ síkok $54,7^\circ$ -os szöget zárnak be, így egy $\langle 100 \rangle$ orientációjú szeleten $54,7^\circ$ -os oldalfalak alakulnak ki. Lúgokban a szilícium-oxid és nitrid rétegek marási sebessége nagyon alacsony, ezért kiválóan megfelelnek maszkoló rétegnek az ábrakialakítás során.



6. ábra: Tipikus anizotróp marási profil

Pórusos szilícium marása

Pórusos szilícium elektrokémiai úton HF tartalmú oldatban történő marással állítható elő szilícium egykristályból. A kialakult anyag szivacsos szerkezetű, pórusai vékony (néhány 10nm) ám merev falakkal határoltak. Képződése során az anódnak kapcsolt szilícium felületére irányított lyukak polarizálják a felületi Si-H kötések, amik egy F^- ionnal nukleofil szubsztitúciós reakcióban vesznek részt, majd egy újabb F^- támadása révén a felület SiF_2 borítottá válik miközben H_2 fejlődik. Az Si-F kötések általi polarizáció csökkenti a hátsó Si-Si kötések erősségét, amik így könnyen reakcióba lépnek 2 HF-al, és a szilícium H_2SiF_6 formában oldódik.



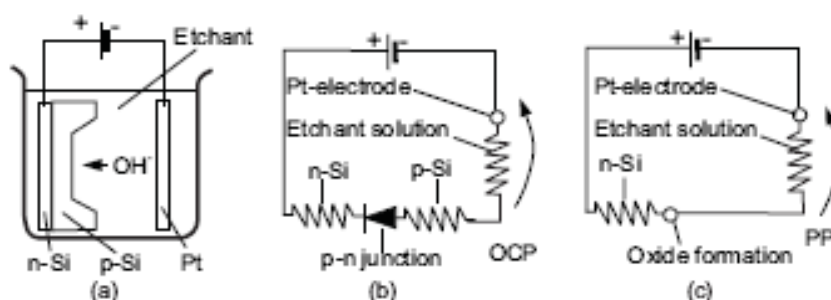
7. ábra Pórusos szilícium marási mechanizmusa

A reakció feltétele, hogy az elektrolit/Si felületen lyukak legyenek, ami anódos polarizációval érhető el. A pórusképződésért a marás kezdetén a Si felületén kialakuló térerő-eloszlás a felelős, mely a pórusnövekedéssel egyre erősödik. p típusú szilíciumban a pórusok közti falak vastagsága a töltési réteg vastagságának kb. kétszerese, így töltésátlépés csak a pórusok alján tud lejátszódni. A pórusos szilícium szivacsos szerkezete mellett megtartja egykristályos jellegét, ami számos

technológiai lépésnél jól kihasználható. Használják napelemek antireflexiós bevonataként vagy fajlagos felületét kihasználva gázérzékelőkben vagy mikroreaktorok töltőanyagaként. Csatornarendszerek kialakításakor, feláldozandó réteggként alkalmazzuk. Ekkor a pórusos réteget higított KOH oldattal távolítjuk el.

Elektrokémiai marásmegállítás (ECES)

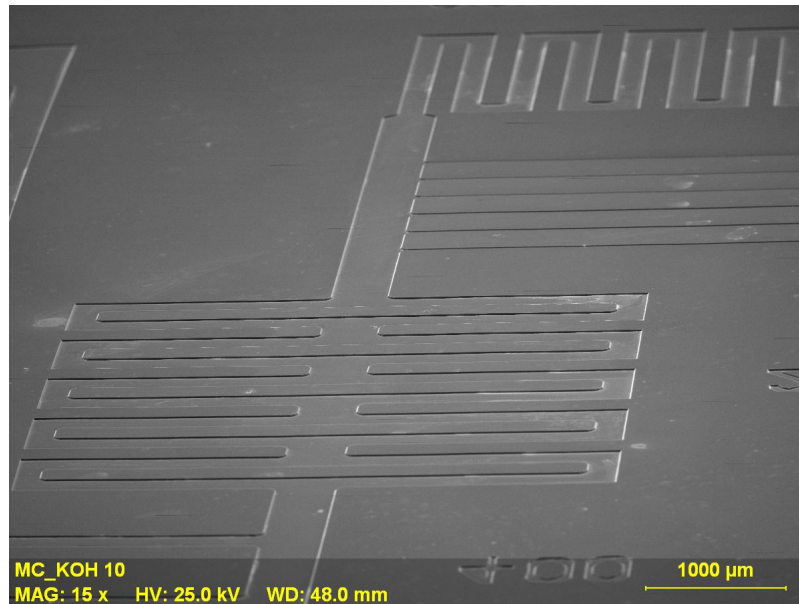
Egyes struktúrák, például membránok marással történő kialakításánál kulcsfontosságú a marási folyamat egy meghatározott ponton való leállítása. Ez történhet marásmegállító rétegekkel: például erős bóradalékolás hatására jelentősen csökken a marási sebesség. Szintén lehetséges megoldás az elektrokémiai marásmegállítás, amikor az alkalmazott potenciál eredményezi a marási sebesség megváltozását. A módszernél használt elektrokémiai cellában az egyik elektród a marni kívánt szilícium szelet, a másik pedig általában platina elektróda, melyekre megfelelő feszültséget kapcsoltunk. A lúgos oldatban – pl. KOH-ban, vagy EDP-ben – végzett marás sebessége függ az alkalmazott feszültségtől. A szilícium oldódni fog OCP (open-circuit potential) alatt. Katódos körülmények között az oldódás sebessége csökken, míg kissé anódos potenciálon az oldási sebessége arányosan nő az OCP nagyságával. Ha az anódos potenciál nagyobbá válik, mint a PP (passivation potential), akkor a szilícium elektród passzíválódni fog, mivel egy vékony anódos oxidréteg alakul ki és az oldódás elhanyagolhatóvá válik, a marási folyamat megáll. Lúgos elektrolitokban az ECES megvalósítható p-n átmenettel is, az előzővel azonos elrendezéssel, azzal a különbséggel, hogy a marni kívánt szilícium szeletben p-n átmenetet hoznak létre. Ennek egyik oldalára kb. 0,5-0,6V, az átmenet számára záróirányú, anódos feszültséget kapcsoltak. Ha a p-n átmenet marósszer felőli oldala átmaródik, akkor a marás megáll, mivel az átmeneten passzív SiO_2 réteg keletkezik. A marásmegállítási módszereket a szelektivitásukkal szokták jellemezni, aminek a definíciója: marási sebesség a gyorsabb részen / marási sebesség a lassabb részen. A fenti módszereknél a szilícium marási sebessége kb. 500-szorosa a SiO_2 -ének.



8. ábra Az ECES marási folyamatának szemléltetése

Tömbi struktúrálás nedves kémiai marással

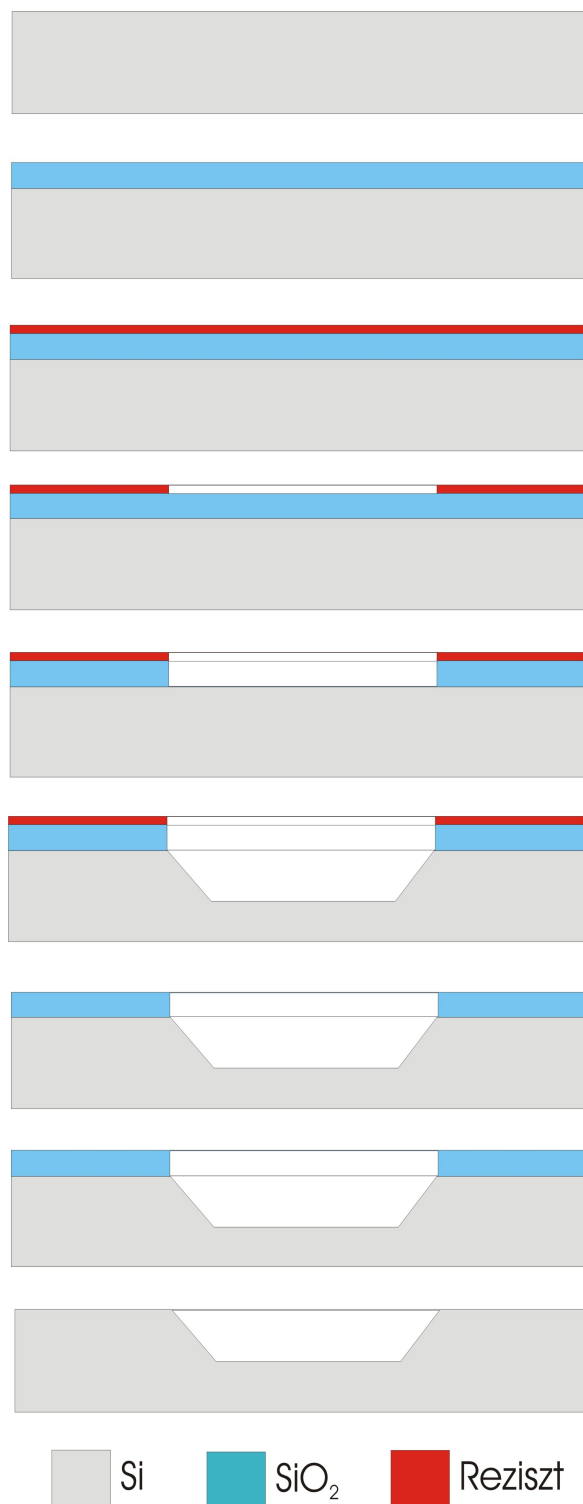
A gyakorlat során a hallgatók feladata a MEMS labor tisztaszobájában egy mikrofluidikai tesztstruktúra elkészítése, tesztelése és az előállított eszköz kialakításának értékelése.



9. ábra: A megvalósítandó Si chip részlete véranalízishez használható keverő és szeparátor struktúrákkal

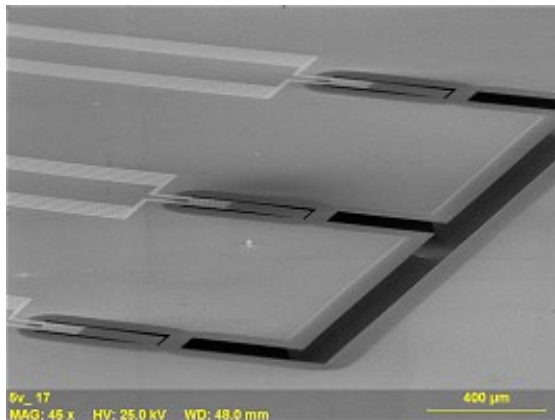
Mikrofluidikai tesztstruktúra előállításának lépései

1. A szeleteket oxidáció előtt forró salétromsavban tisztítjuk meg.
2. A lúgos marásnál a vastagoxid jó maszkolóréteg. A megtisztított szeletre $1\mu\text{m}$ vastag oxidréteget növesztünk. 1100°C hőmérsékletre fűtött kályhában 3 óráig oxidáljuk a szeletek felületét.
3. A feloxidált szeleteket 900°C -on, N_2 atmoszférában 20 percig dehidratáljuk.
4. A mintázatkialakításhoz szükséges fotorezisztet felpörgetjük a szelet felületére.
5. A lakkábrát a NANOCH V2 maszkon keresztül levilágítjuk, majd kioldjuk a kiexponált lakkréteget. NaOH marás esetére a flat-hez képest 45° -kal elorientálva illesztjük a maszkot!
6. A reziszt által szabadon hagyott oxid felületét tömény HF-dal távolítjuk el.
7. Az oxidmaráshoz használt maszkoló lakkréteget eltávolítjuk.
8. Az anizotróp marást hígított KOH/NaOH oldatban, 30 percig áztatva $10\mu\text{m}$ mély árkokat marunk.
9. A lúgos marás ellen maszkoló oxidréteget tömény HF-ban távolítjuk el.
10. A kész csatornarendszert az előzetesen kiöntött sík PDMS ellendarabbal, O_2 plazmás felületaktiválást követően lefedjük.

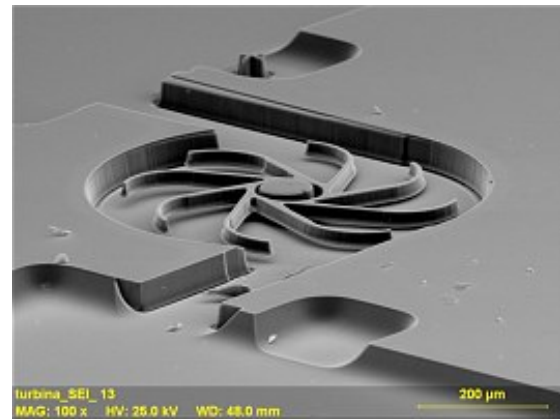


10. ábra: A technológiai lépéssor sematikus ábrája

Példák komplex szilícium alapú mikrofluidikai elemekre



10. ábra: Pórusos szilícium mikromegmunkálással kialakított termo-mechanikus vezérlésű szelepsor



11. ábra: Protonnyalábos mikromemunkálás és pórusos szilícium marás kombinációjával megvalósított egykristályos szilícium mikroturbina (MFA-ATOMKI együttműködés)

A mérés menete

1. Mikrocsatorna tesztstruktúra készítése nedves kémiai marással
2. Minősítés optikai mikroszkóp alatt és SEM felvételek alapján
3. A marási eljárás összehasonlítása más marási technikával elkészített tesztstruktúrákkal
4. Kitekintés: néhány komplex Si alapú mikrofluidikai rendszer működésének és előállításának megismerése SEM felvételek alapján

Ellenőrző kérdések

1. Szilícium marásakor mik a legfőbb követelmények?
2. Mi a marási anizotrópia, és mi az oka?
3. Milyen reakció játszódik Si izotróp marásakor?
4. Mi határozza meg a marási profilt Si lúgos marószerrel végzett anizotróp marásakor?
5. Mi az elektrokémiai marásmegállítás (ECES) lényege?
6. Mi a reakció feltétele Si elektrokémiai marásakor?
7. Ismertesse az anizotróp marás technológiai lépéseit!

Ajánlott irodalom

1. Mojzes Imre: Mikroelektronika és technológia
2. Nam-Trung, Wereley: Fundamentals And Applications of Microfluidics