

07;12

## Формирование края микроразмерного канала в полиимидах методом лазерной абляции

© А.А. Евстратов, А.О. Поздняков, С.Г. Горный, К.В. Юдин

Институт аналитического приборостроения РАН, С.-Петербург  
ООО „Лазерный центр“, С.-Петербург  
E-mail: evstra@iai.rssi.ru

Поступило в Редакцию 25 февраля 2005 г.

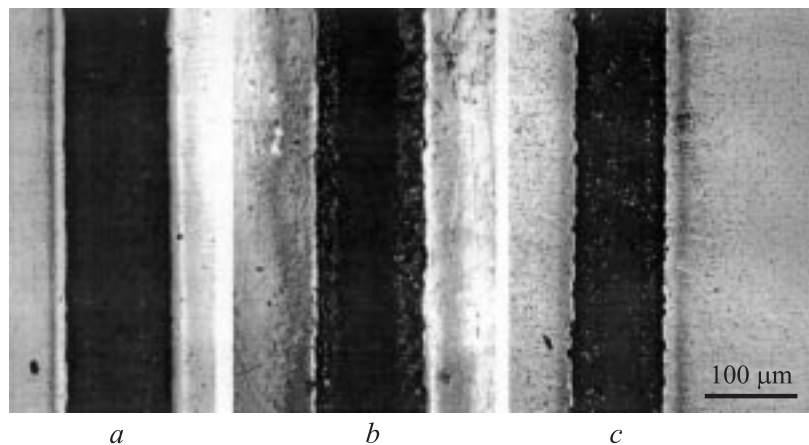
Методом лазерной абляции (ЛА) сформированы каналы в полиимиде (ПИ). Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования данной технологии для формирования функциональных структур микрофлюидных чипов (МФЧ). Показано, что форма края канала может определяться тепловыми характеристиками ПИ. Это дает возможность оптимизации процесса формирования каналов необходимой формы путем подбора ПИ и режима ЛА. Для оптимизации прочих параметров (механические свойства, планарность полимерного МФЧ) с целью получения чипа в целом необходимо проведение дополнительных исследований.

Микро- и наноразмерные структуры являются важным элементом современных аналитических микрофлюидных устройств (МФУ) [1]. МФУ позволяют осуществлять уникальные манипуляции с микроколичествами вещества: ввод и дозирование пиколитровых количеств пробы, перемешивание пробы, ее смешивание с реагентами, проведение химических реакций, детектирование и фракционирование продуктов [2]. Важным элементом МФУ является МФЧ. Для изготовления МФЧ до сих пор широко использовались подложки из кварца и кремния [3]. Сравнительно низкая стоимость полимерных материалов и возможность массового производства МФЧ из полимеров делает эти материалы все более привлекательными. Уже известны способы изготовления микроструктур в полимерах, например, механическое тиснение и формирование временных прослоек, удаляемых после формирования МФЧ. Эти способы успешно применимы к полимерам с невысокой теплостойкостью [4–6]. Естественно предполагать, что

выжигание каналов в высокотеплостойких полимерах, например ПИ, с помощью ЛА позволит проводить быстрое формирование каналов. Обзор литературы показывает, что этот вопрос в настоящее время практически не изучен, однако актуален. Формирование каналов в МФЧ с помощью недорогих инфракрасных (ИК) лазеров представляется наиболее технически и экономически обоснованным решением задачи по созданию микроразмерных структур в полимерных материалах. В данной работе представлены результаты первого этапа работ по отработке условий эксперимента по ЛА полиимидов в ИК-диапазоне, с целью формирования оптимальной формы краев каналов.

ПИ покрытия получали из двух преполимеров ПИ, т.е. двух полиамидокислот (ПАК). Одна из ПАК синтезирована из 3,3',3,4'-дифенилоксида тетракарбоновой кислоты (ДФО), парафенилендиамин (ПФ) и 2,5-бис(4-аминофенил)-пиримидина (ПРМ). Кроме этого, покрытия формировали из суспензий ДФО–ПФ–ПРМ с фуллереном  $C_{60}$ . Детали синтеза ДФО–ПФ–ПРМ и формирования суспензий ДФО–ПФ–ПРМ с фуллереном  $C_{60}$  смотри, например, в [7]. В качестве второй ПАК использован промышленный лак АД-9103, ТУ-6-19-247-84. Данная ПАК представляет собой продукт взаимодействия пиромеллитового диангирида с 4,4'-диаминодифенилоксидом. Слои ПАК отливали на поверхность стеклянных подложек (стекло марки К8) и выравнивали стеклянным шпателем до получения тонкого слоя толщиной  $\sim 60 \mu\text{m}$ . Перед нанесением слоя ПАК поверхность подложек тщательно обезжиривали в ацетоне. После нанесения слоя ПАК образец сушили в течение нескольких часов в вакууме  $\sim 700 \text{ mbar}$  и температуре  $\sim 40^\circ\text{C}$ . После этого проводили термическую имидизацию ПАК нагреванием образца в вакууме  $\sim 700 \text{ mbar}$  до  $\sim 360^\circ\text{C}$  со скоростью  $\sim 2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Для формирования покрытий использовали вакуумную печь VT6060T, Kendro Laboratory Products, Germany.

Микроструктуры в ПИ покрытиях формировали с помощью промышленной установки фирмы TROTEC „Speedy II“ с ИК-лазером Synrad (USA) при мощностях лазера 1; 1.25; 1.75; 2.5; 3.75 W. Использовался  $\text{CO}_2$ -лазер с квазинепрерывным излучением (длина волны  $10.6 \mu\text{m}$ ). Механизм сканирования луча — „летающая оптика“, скорость перемещения луча —  $6 \text{ mm/s}$ . Разрешение наносимых изображений — до 1000 dpi. Удобное программное обеспечение установки позволяет оперативно изменять режимы сканирования, что, в свою очередь, позволяет корректировать топологию наносимых каналов.



**Рис. 1.** Форма канала в ПМ (*a*), ДФО–ПФ–ПРМ (*b*) и ДФО–ПФ–ПРМ/С<sub>60</sub> (*c*), полученного при скорости перемещения луча 6 mm/s и мощности лазера 1.25 W.

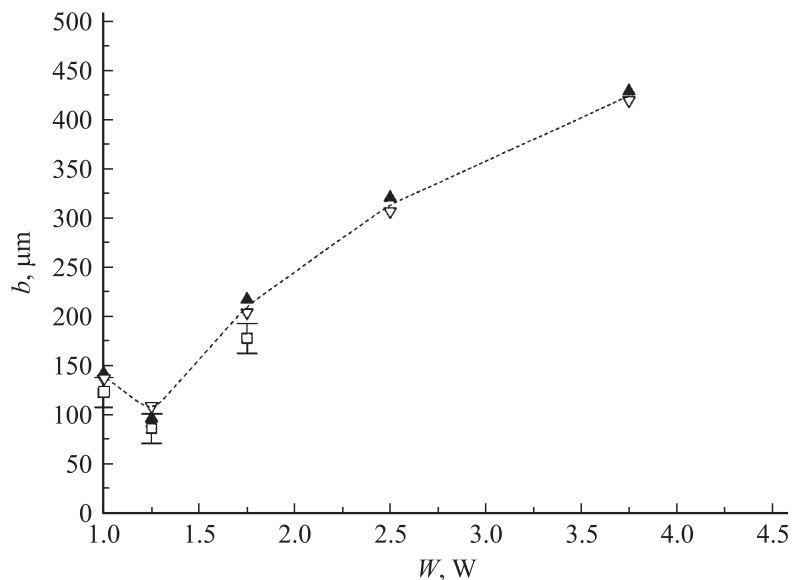
Измерение размеров и параметров получаемых структур проводили на конфокальном сканирующем лазерном микроскопе марки Leica NCS SL (Leica, Germany). Измерения проводились в отраженном свете при длине волны сканирования 458 nm.

На рис. 1 представлены каналы, полученные в покрытиях ПМ, ДФО–ПФ–ПРМ и ДФО–ПФ–ПРМ/С<sub>60</sub> однократным сканированием при мощности лазерного излучения 1.25 W и скорости перемещения луча 6 mm/s. Видно, что края канала в покрытии ПМ имеют существенно меньшую изрезанность по сравнению с каналами в покрытиях ДФО–ПФ–ПРМ и ДФО–ПФ–ПРМ/С<sub>60</sub>. Аналогичный вид края каналов наблюдается для всех мощностей лазера. Ширина канала в покрытии ДФО–ПФ–ПРМ/С<sub>60</sub> оказывается более узкой по сравнению с шириной канала в покрытиях ПМ и ДФО–ПФ–ПРМ. Одним из наиболее важных требований к каналам МФЧ является обеспечение ламинарности потока жидкости в канале, а это, в свою очередь, определяет требования к микрорельефу (шероховатости) поверхности и однородности канала на всей его протяженности. Из полученных результатов следует, что канал, сформированный в ПМ, в наибольшей

степени удовлетворяет этим требованиям. Полученные в экспериментах каналы могут использоваться при создании функциональных устройств для МФЧ: транспортных и сепарационных каналов, смесителей и т.п., так как имеют вполне подходящие для этих целей размеры (ширина 100–200  $\mu\text{m}$ , глубина 10–50  $\mu\text{m}$ ), трапецеидальный профиль и приемлемый микрорельеф.

В связи с важной ролью геометрической формы получаемых каналов необходим выбор характеризующих ее оценок. В рамках фрактальных представлений [8] длину береговой линии  $L$  можно измерить с помощью отрезков характерной длины  $d$ . Построение зависимости  $\log L$  от  $\log d$  позволяет определить фрактальную размерность,  $D$ , входящую в соотношение  $L(d) = L_0 \cdot d^{(1-D)}$ , где  $L_0$  — длина нефрактальной кривой. Обработка представленных на рис. 1 данных позволила определить фрактальную размерность береговой линии каналов. Она оказалась равной  $\sim 1$  для покрытий ПМ и  $> 1.05$  для покрытий ДФО–ПФ–ПРМ и ДФО–ПФ–ПРМ/С<sub>60</sub>. Поскольку фрактальная размерность может оказаться важным количественным параметром для характеристики формы краев каналов, ее точное определение является предметом более детальных исследований.

На рис. 2 представлены зависимости ширины канала  $b$  от мощности лазера  $W$  при постоянной скорости перемещения луча 6 mm/s. Сопоставление зависимостей  $b$  от  $W$  подтверждает результаты рассмотрения микрофотографий (рис. 1), указывающие на то, что ширина канала в покрытии ДФО–ПФ–ПРМ/С<sub>60</sub> оказывается несколько более узкой по сравнению с шириной канала в чистом ДФО–ПФ–ПРМ и ПМ. Увеличение мощности лазера приводит к увеличению ширины формируемых каналов (рис. 2). При  $W \sim 1.25$  W наблюдается отклонение от монотонного роста зависимости  $b$  от  $W$ . Отклонение от монотонного роста зависимости ширины канала от мощности лазера при  $\sim 1.25$  W естественно объяснимо изменением условий поглощения и теплопроводности в момент полного выжигания полимерного покрытия, т.е. при контакте лазерного луча с поверхностью стекла. Анализ рельефа каналов показывает, что при мощности лазера менее  $\sim 1.25$  W каналы действительно формируются непосредственно в полимерном покрытии. При мощности выше 1.25 W происходит „прожигание“ слоя насквозь. В первом случае рельеф канала имеет форму сектора цилиндра. Во втором случае форма канала приближается к прямоугольной.



**Рис. 2.** Зависимости ширины канала  $b$  от мощности лазера  $W$  при скорости перемещения луча  $6 \text{ mm/s}$  для покрытий: ПМ (сплошные треугольники), ДФО–ПФ–ПРМ (полые треугольники) и ДФО–ПФ–ПРМ/С<sub>60</sub> (полые квадраты).

Полученные экспериментальные данные позволяют оценить некоторые энергетические параметры эксперимента по ЛА. В рамках „пороговой модели“ удаление материала полимера в ходе ЛА наступает при превышении некоторого порогового значения поглощаемой энергии. Таким образом, „край“ канала представляет собой ту геометрическую область покрытия, где плотность энергии падающего излучения  $E$  приблизительно равна пороговой плотности энергии  $\varepsilon$ . При заданных скорости сканирования ( $v$ ), диаметре луча ( $a$ ) и его мощности ( $W$ ) можно оценить величину  $E$  по формуле:  $E = W \cdot a / (S \cdot v)$ , где  $S$  — эффективная площадь пересечения луча с поверхностью. В нашем эксперименте падающая мощность определялась на половине высоты гауссова распределения интенсивности излучения. Таким образом, в нашем опыте величину  $S$  с достаточной точностью можно оценить как

площадь квадрата ( $S = a^2$ ). Расчет показывает, что в предположении идеального гауссова распределения интенсивности луча и непрерывности излучения, для получаемой в эксперименте ширины канала в ПМ и ДФО–ПФ–ПРМ для  $W = 1 \text{ W}$  (т.е. до полного выжигания покрытия) величина  $\varepsilon$  составляет  $\sim 2.3 \text{ J/cm}^2$ . Для содержащего фуллерен покрытия ДФО–ПФ–ПРМ/ $\text{C}_{60}$  эта величина оказывается несколько выше и составляет  $\sim 5 \text{ J/cm}^2$ , что означает повышение энергетического порога абляции для ПИ, содержащего фуллерен. Важно отметить, что форма края канала в наполненном фуллереном ПИ практически не отличается от формы края канала в чистом ПИ. Это, в свою очередь, указывает на то, что фуллерен практически не оказывает влияния на термостойкость матрицы, но может приводить к некоторому росту ее термостойкости. Механизм влияния фуллерена на термостойкость ПИ при ЛА остается пока не выясненным.

Сильное поглощение ИК-излучения для ПИ марки ПМ (смотри, например, данные исследования ЛА аналогичного полиимиду ПМ полиимида марки Karton<sup>TM</sup> [9]) наблюдается при длине волны  $\sim 9.2 \mu\text{m}$ . Как показано в [9], для использованной в нашей работе длины волны ( $10.6 \mu\text{m}$ ) поглощение существенно ниже. Это естественно объяснимо более высоким энергетическим порогом ЛА на этой длине волны, равным, согласно данным авторов [9],  $\sim 2.1 \text{ J/cm}^2$ . Данная величина энергетического порога ЛА находится в отличном согласии с полученной нами экспериментальной оценкой  $\varepsilon$  ( $\sim 2.3 \text{ J/cm}^2$ ). Обратим внимание, что авторы [9] получили это значение как для свободных пленок Karton<sup>TM</sup> толщиной около  $70 \mu\text{m}$ , так и для покрытий из этого полимера толщиной  $\sim 5 \mu\text{m}$  на кремнии.

Согласно данным ИК-спектроскопии [10], поглощение ИК-излучения для ДФО–ПФ–ПРМ при длине волны  $10.6 \mu\text{m}$  также низкое (интенсивное поглощение для этого ПИ наблюдается выше  $1050 \text{ cm}^{-1}$ ). При сопоставимых коэффициентах пропускания и отражения в данной геометрии эксперимента это позволяет полагать, что значения  $\varepsilon$  для ПМ и ДФО–ПФ–ПРМ практически не отличаются. При разумном допущении о малом отличии теплопроводности исследованных нами ПИ формирование края канала определенной формы объяснимо разогревом полимера в областях покрытия, для которых соблюдается условие  $E \sim \varepsilon$ . Различный характер отклика полимеров на разогрев (это проявляется в более изрезанной линии края канала в ДФО–ПФ–ПРМ по сравнению с краем канала в ПМ) можно объяснить тем, что в

области, где соблюдается условие  $E < \varepsilon$  (т.е. вне формирующегося при ЛА канала), материал ДФО–ПФ–ПРМ не удаляется лазером, но несколько размягчается. При близкой термостойкости ДФО–ПФ–ПРМ и ПМ данное объяснение механизма формирования края канала подтверждается наличием у ДФО–ПФ–ПРМ температуры размягчения ( $\sim 320^\circ\text{C}$  [10]). Прохождение луча с заданной скоростью сканирования может, таким образом, после прохождения луча приводить к эффекту переохлаждения размягченных областей полимера и фиксации его структуры. При заданной скорости сканирования время прохождения луча  $\tau$  через область поверхности покрытия размером, сопоставимым с диаметром луча ( $\sim 50\ \mu\text{m}$ ), составляет приблизительно 0.1 s. Учитывая низкий коэффициент теплопроводности ПИ ( $D \sim 10^{-7}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), можно оценить характерный линейный размер  $x$  области, ограничивающей тепловые потоки вблизи края канала из соотношения  $x = \sqrt{D \cdot \tau}$ . Расчет показывает, что этот размер составляет величину  $\sim 100\ \mu\text{m}$ . Эта величина существенно превышает характерный размер неровностей края канала ( $\sim 1\ \mu\text{m}$ ), а также толщину покрытия ( $\sim 50\ \mu\text{m}$ ). С одной стороны, это указывает на локальность процессов формирования края канала. С другой стороны, это указывает на то, что не исключено и изменение формы канала под действием температуры в больших, по сравнению с характерным размером неоднородностей края канала, областях материала в плоскости подложки, для которых соблюдается условие  $E < \varepsilon$ . По-видимому этот эффект определяет некоторую неровность областей ПИ вне канала (рис. 1) с размерами, существенно превышающими характерный размер изрезанности края канала. Это естественно объяснимо снижением температуры полимера при удалении от края канала в ходе ЛА.

Причиной снижения подвижности макромолекул (что может проявляться в отсутствии размягчения полимера в областях материала, для которых соблюдается условие  $E < \varepsilon$ , может быть наличие в полимере шивок разнообразной природы. Электронно-акцепторные свойства молекул фуллерена могут приводить к его взаимодействиям с участками макромолекул, обладающими электронно-донорными свойствами (например, концевыми аминными группами ПАК), а также участвовать в сложных реакциях, сопровождающих термическое разложение полимеров. Очевидно, что эти эффекты могут в сильной степени определяться степенью дисперсности данного молекулярного наполнителя в полимерной матрице [7]. Более детальное изучение оп-

тимизации формы формируемых ЛА каналов с помощью варьирования физико-химических свойств ПИ и их композитов является предметом дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (грант № 03–01–39003 GFEN\_a), Федеральной целевой научно-технической программы „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники“ на 2002–2006 гг., проект 10, „Разработка комплекса приборов для химического микроанализа“.

Авторы выражают глубокую признательность руководству фирмы Leica за оперативную помощь при восстановлении конфокального лазерного микроскопа, на котором были проведены эти исследования.

## Список литературы

- [1] *Micro total analysis system 2003, Proceedings of  $\mu$ TAS 2003 Seventh International Conference on Micro Total Analysis Systems / Ed. M. Allen Northrup, Klavs F. Jensen, D. Jed Harrison, Squaw Valley, California, USA. 2003. V. 1 & 2.*
- [2] *Carey L., Mitnik L. // Electrophoresis. 2002. V. 23. P. 1386–1397.*
- [3] *Lichtenberg L., Verpoorte E., Rooij N.F. // Electrophoresis. 2001. V. 22. P. 258–271.*
- [4] *Gerlach A., Knebel G., Guber A.E. et al. // Microsyst. Technol. 2002. V. 7. P. 265–268.*
- [5] *Martynova L., Locascio L.E., Gaitan M. et al. // Anal. Chem. 1997. V. 69. P. 4783–4789.*
- [6] *Metz S., Holzer R., Renaud F. // Polyimid-based microfluidic devices. Lab on a Chip. 2001. V. 1. P. 29–34.*
- [7] *Поздняков А.О., Гинзбург Б.М., Маричева Т.А. и др. // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 7. С. 1328–1332.*
- [8] *Mandelbrot B.B. The Fractal Geometry of Nature. W.H. Freeman and Company, 1983, New York. P. 468.*
- [9] *Brannon J.H., Lankard J.R. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 48. N 18. P. 1226–1228.*
- [10] *Pozdnyakov A.O., Kudryavtsev V.V., Friedrich K. // Wear. 2003. V. 254. P. 501–513.*