

УДК 537.533.35+537.534.35

**ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОЙ ЛИТОГРАФИИ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ
НАНОРАЗМЕРНЫХ КАНАЛОВ МИКРОФЛЮИДНЫХ ЧИПОВ
В СТЕКЛЯННЫХ ПОДЛОЖКАХ**

А.А. Евстапов, И.С. Мухин, И.В. Кухтевич, А.С. Букатин

Исследованы режимы травления стекла марки К8, покрытого углеродной, золотой или хромовой пленками. Показано, что минимальный воспроизводимый размер микроканалов, который можно создать сфокусированным ионным пучком для выбранного материала, составляет 40 нм. Получены экспериментальные прототипы микрофлюидных чипов с системой наноканалов для фиксации и исследования биологических объектов.

Ключевые слова: микро- и наноструктуры, микрофлюидный чип, ионная литография, магнетронное напыление, электронная микроскопия, ионная микроскопия.

Введение

Микрофлюидные устройства находят широкое применение при обработке, подготовке проб и анализе жидких образцов в биологии, медицине и химии. Жидкостная хроматография, электрофорез, масс-спектрометрия в сочетании с микрофлюидными устройствами позволяют осуществлять анализ и идентификацию веществ с высокой чувствительностью [1]. Сокращение поперечного сечения микрофлюидных каналов к масштабу наноразмеров является привлекательным для обнаружения, транспортировки и сортировки отдельных биологических молекул, например ДНК. Кроме того, наноразмерные системы вызывают повышенный интерес в связи с их фундаментальным и прикладным значением в различных областях химии и физики. Однако высокая стоимость изготовления, дорогое оборудование и сложный процесс изготовления наноструктур препятствуют большому количеству исследований в этой области.

В настоящее время существует множество технологий получения наноканалов в различных материалах (полимерах, кремнии, стекле и др.). Наноканалы могут быть сформированы в специальных биосовместимых материалах, что позволяет успешно использовать такие системы в медицине [3]. Применение наноразмерных каналов и нанопор в микрофлюидных устройствах позволяет значительно улучшить

аналитические характеристики при разделении биологической пробы [4]. Нанофлюидные устройства используются для исследований конформационных, динамических и других свойств молекул ДНК в различных средах, для определения генетической информации по длине молекулы ДНК и т.д. [5].

Методы получения микро- и наноструктур в стеклянных подложках

Выбор метода формирования наноструктур в аналитическом микрочипе определяется требуемыми характеристиками и материалом подложки чипа. Наиболее отработанными методами для формирования микроструктур в кремниевых, кварцевых и стеклянных подложках являются фотолитография и кислотное травление. Для получения наноструктур или каналов с нанометровым разрешением используется фотолитография в ультрафиолетовой области спектра, причем чем меньше длина волны излучения, тем более высокое разрешение можно получить [6]. Методы оптической литографии неперестают развиваться, причем разработчики стремятся создать методы прямого формирования наноструктур, без применения шаблона. Экспериментально было показано, что воздействие фемтосекундного лазерного импульса на прозрачные диэлектрики приводит к нелинейным механизмам повреждения материала, позволяя удалять сверхмалые количества материала и формировать структуры с размерами меньшими, чем длина волны излучения лазера [7]. Методы наноимпринтовой литографии используются для создания системы наноканалов размерами до 10–50 нм [8].

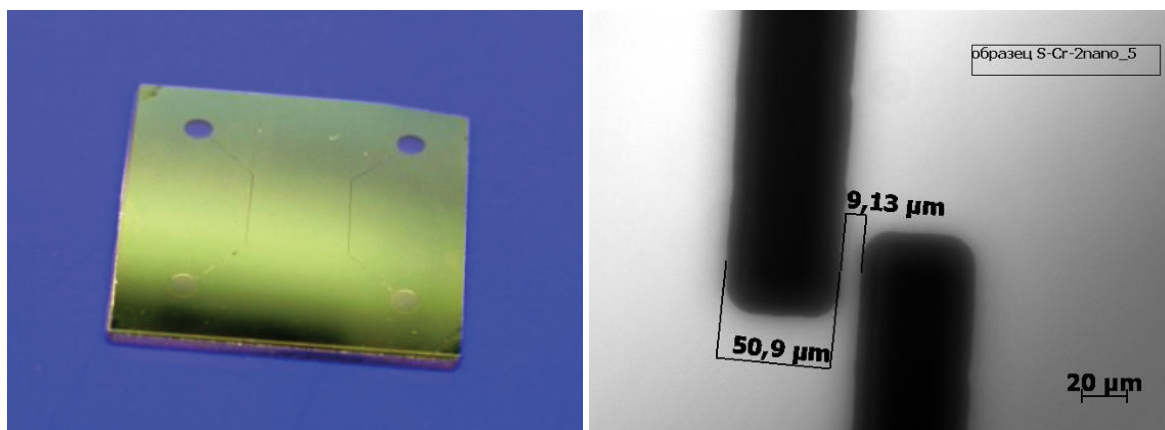
В то время как одиночные наноканалы и нанопоры позволяют изучать отдельные молекулы, множество параллельных наноструктур дает возможность оперировать с множеством молекул одновременно, получать более полную информацию об образце. Метод глубокого реактивного ионного травления (ГРИТ) – один из наиболее распространенных методов, позволяющий осуществлять серийное изготовление микроэлектромеханических устройств. С помощью этого метода можно достигнуть высоких аспектных соотношений (глубина : ширина) формируемых каналов – до 30:1 в кремниевых пластинах [9]. Существенным недостатком метода ГРИТ является необходимость применения агрессивных газовых смесей и достаточно высокая стоимость шаблонов.

Использование фокусированного ионного пучка (ФИП) в настоящее время распространено в микроэлектронной промышленности, например, при модификации и характеристике интегральных схем, исследовании материалов и т.д. Ионное травление используется как техника безмасочного производства микро- и наноструктур. Травление ионным пучком является востребованным из-за возможности применения в микро- и наноинженерии, а также возможности использования в электронной и ионной микроскопии как эффективного средства воздействия на материал [10]. Основной проблемой технологии ионного травления является сложность расчета параметров травления для достижения заданной геометрии формируемой поверхности. Особенностью ионного травления является то, что скорость травления материала выше скорости электронного травления, а минимально достижимый размер вытравливаемой области позволяет использовать эту технологию для микропроизводства с субмикронной точностью. Методы ФИП являются наиболее подходящими для прямого (безмасочного) формирования наноканалов для небольшой партии микрофлюидных чипов в лабораторных условиях.

В данной статье представлены результаты работ по формированию наноканалов в стеклянном микрофлюидном чипе методом ФИП.

Методы, оборудование и образцы

Для проведения экспериментов в работе применялась двулучевая установка *CrossBeam Neon 1040* производства *Carl Zeiss* (Германия). В работе исследовались режимы травления стекла марки К8. Как известно, стекло является непроводящим материалом, что вызывает трудности при исследовании и модификации образцов с помощью сканирующей электронной и ионной микроскопий. Под действием пучка заряженных частиц на поверхности образца скапливается нескомпенсированный отрицательный или положительный заряд при облучении потоками электронов или ионов соответственно. Этот заряд влияет на исходный пучок, что делает невозможным фокусирование на субмикронных размерах. При облучении исследуемой части образца одновременно и ионным, и электронным пучками только часть заряда компенсируется противоположно заряженными частицами. Для решения проблемы с заряженной поверхностью образец стекла покрывался тонким слоем проводящего материала, повторяющим топологию поверхности исходного образца. На поверхности образца методом магнетронного напыления формировались золотые, углеродные и хромовые пленки. При этом использовалась установка магнетронного напыления *SPI Module Sputter/Carbon Coater* (Structure Probe, Inc. США). Толщина слоя золота составляла около 10 нм, углеродного покрытия – до 100 нм, хромового – до 140 нм. Эксперименты проводились с заготовками для микрофлюидных чипов из стекла К8 (с габаритами 24×24 мм, толщиной 2 мм), в которых методом фотолитографии и кислотного травления были сформированы микроканалы шириной 50 мкм и глубиной 12 мкм, подходящие друг к другу на расстояние около 9 мкм (рис. 1).



а

б

Рис. 1. Заготовка для микрофлюидного чипа с микроканалами (а) и изображение подводящих микроканалов, между которыми формируются наноканалы (б)

Чтобы оценить количество удаляемого материала, часто используют эмпирические модели и оценки. Для кремниевых материалов используются выражения вида [10]

$$MRR = 0,61 - 6,032 \times 10^{-3} A + 0,02V + 2,25 \times 10^{-4} AV.$$

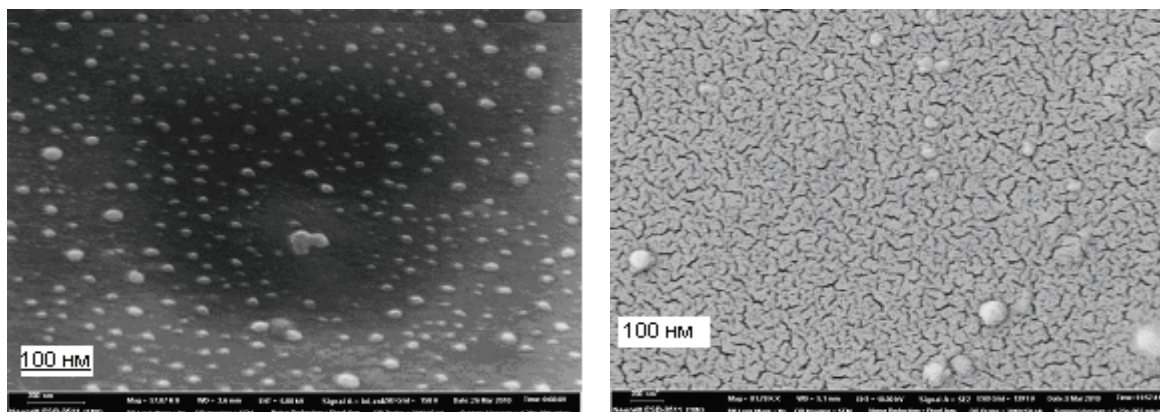
При использовании статистической модели

$$MRR = 0,74 - 0,78\delta + 0,043T_d - 0,28T_d^2,$$

где MRR – оценка удаляемого материала ($\text{мкм}^3/\text{с}$), A – размер апертуры (мкм), V – ускоряющее напряжение (кВ), T_d – время экспозиции (мкс), δ – размер пикселя (мкм). Хотя оба уравнения зависят от используемой установки, они дают вполне достоверные оценки при правильном выборе коэффициентов. Глубина травления также может быть выражена через получаемую плотность энергии (ионная плотность потока), время экспозиции и размер пикселя.

Экспериментальные исследования

На рис. 2 представлены изображения поверхности стекла, покрытого тонким слоем углерода (а) и золота (б), полученные на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) *CrossBeam Neon 1040*. В зависимости от условий осаждения можно подобрать режимы напыления сплошной пленки или пленки с островками размерами от 5 нм до 100 нм, как представлено на рис. 2, а. Мы считаем, что материал покрытия – золото, углерод или хром – несущественно влияет на процессы травления стекла из-за малой толщины. В работе исследованы режимы травления стекла К8 при разных ионных токах, а именно, 5 пА, 10 пА, 50 пА, 200 пА и 500 пА, и временах травления 10–200 с. Образец располагался на расстоянии 5 мм от ионной пушки. При больших токах размер сфокусированного ионного пучка превышает 1 мкм, следовательно, такой режим не может быть использован для создания субмикронных структур.



а

б

Рис. 2. Изображения поверхности стекла, покрытого углеродной (а) и золотой (б) пленками (а и б – СЭМ CrossBeam Neon 1040)

Для изучения и выбора режимов травления материала формировались поры и каналы длиной 2 мкм и толщиной в 1 пиксел, что приблизительно соответствует диаметру ионного пучка. Созданные поры и каналы исследовались с помощью сканирующей электронной и ионной микроскопий.

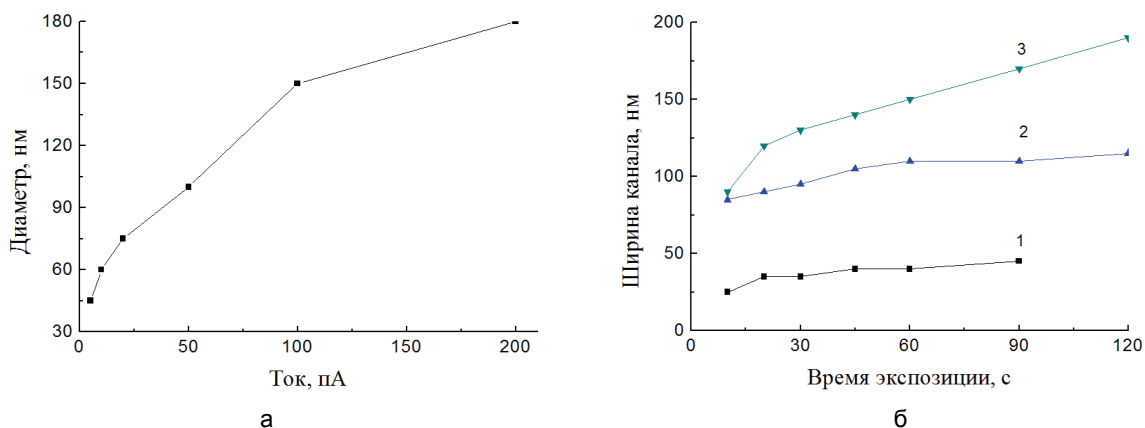


Рис. 3. а – зависимость диаметра поры от ионного тока при времени экспозиции 1 с, б – зависимость ширины канала от времени травления при ионном токе: 5 пА (1); 20 пА (2); 50 пА (3)

На рис. 3, а, представлена зависимость диаметра получаемой поры от ионного тока, которая достаточно хорошо аппроксимируется полиномом второй степени:

$$D = 42,945 + 1,422i - 0,0036i^2,$$

где D – диаметр получаемой поры, i – величина ионного тока. Хотя здесь нет параметра, связанного с временем травления, но, сняв несколько зависимостей для разных времен и определив рабочее время травления с удовлетворительной точностью, можно выбрать требуемый режим, вычислив величину требуемого тока для заданных размеров поры. Сложнее выбрать нужный режим в случае создания протяженных каналов. При этом требуется проведение тестовых травлений при разных режимах. На рис. 3, б, представлены результаты режимов травления канала длиной 2,2 мкм в стекле при разных ионных токах и временах экспозиции. При малых ионных токах наблюдается слабая зависимость изменения ширины канала от времени экспозиции, при изменении времени от 20 до 60 с ширина канала варьируется от 35 до 40 нм. При существенном увеличении ионного тока увеличивается размер ионного пятна, и, соответственно, увеличивается латеральный размер канала. При возрастании времени экспозиции также увеличиваются глубина канала и его ширина. Максимальная ширина канала может достигать нескольких микрометров. При больших глубинах канала начинает сказываться влияние процессов пересадки материала.

Измерения глубины канала после травления осуществлялись на сколе образца. Так как дно и стенки протравленного канала состоят из диэлектрика, то после травления проводилось покрытие поверхности токопроводящим материалом (золотом), а затем – измерения в электронном микроскопе. Профиль канала в первом приближении должен соответствовать профилю ионного пучка. На практике существует множество факторов, приводящих к искажению формируемой структуры. Поэтому важным является визуализация профиля и контроль характеристик канала. На рис. 4, а, представлено СЭМ изображение канала шириной 350 нм и глубиной свыше 2 мкм, протравленного током 100 пА в течение 150 с.

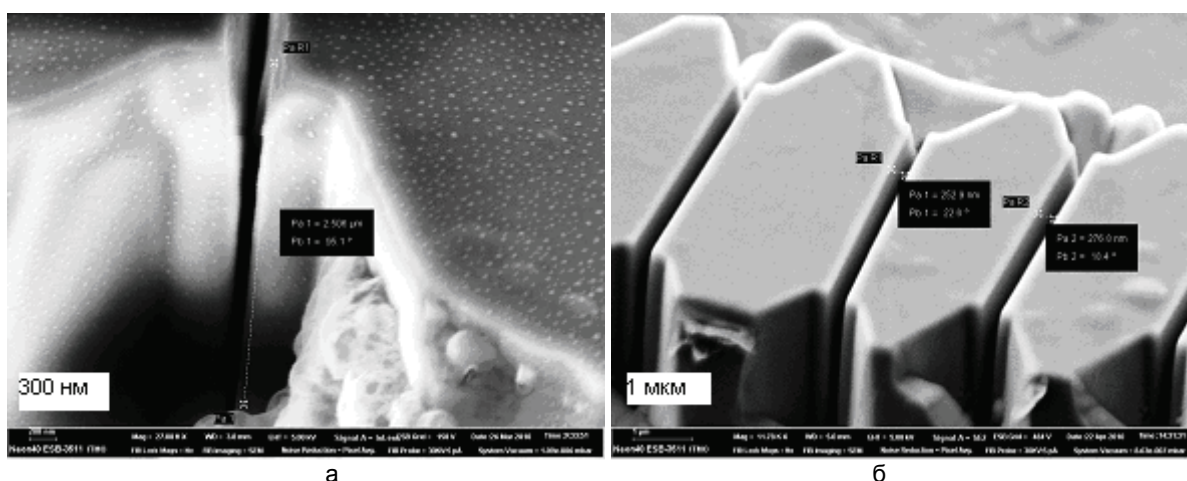


Рис. 4. Изображение канала, протравленного током 100 пА в течение 150 с (а). Изображение протравленных наноканалов с заходами между микроканалами (б) (СЭМ CrossBeam Neon 1040)

В данной работе был получен прототип микрофлюидного чипа с механической «ловушкой», выполненной в виде сети наноканалов, соединяющих два микроканала. Такая топология предполагает, что размер исследуемых биологических объектов находится в диапазоне от 0,5 до 5 мкм. В соответствии с

этой топологией были изготовлены образцы стеклянных пластин (рис. 1) с микроканалами. Между микроканалами методом ФИП были сформированы соединяющие наноканалы шириной около 250 нм с заходами. Изображение полученных наноканалов в микрофлюидном чипе представлено на рис. 4, б. Травление осуществлялось при ионном токе 200 пА. Время травления канала составляло 100 с, время травления заходов – 150 с. Из рисунка видно, что параллельные стороны трапеции захода составляют 0,5 мкм и 1,5 мкм, а глубина превышает 2 мкм. Время создания прототипа микрофлюидного чипа с 10 наноканалами составляет около 1 часа.

Заключение

В работе были исследованы режимы травления стекла марки К8, покрытого углеродной, золотой или хромовой пленками. Выявлено, что материал покрытия не оказывает существенного влияния на характеристики получаемых наноструктур. Изучены зависимости ширины канала от времени экспозиции при разных величинах ионного тока. Показано, что минимальный воспроизводимый размер микроканалов, который можно создать сфокусированным ионным пучком для данного материала, составляет 40 нм. Созданы экспериментальные прототипы микрофлюидных чипов для фиксации и исследования биологических объектов в их нативном состоянии. Такие микрочипы в дальнейшем могут использоваться как основа для создания новых аналитических приборов для современных систем медицинской диагностики и бионанотехнологии.

Исследования проведены в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы», проект «Исследования и диагностика клеточных структур: новые методические подходы и инструментальные решения на основе сканирующей зондовой микроскопии и микрочиповых технологий» (№ 4247) и в рамках Программы поддержки научно-исследовательской работы молодых ученых вузов России по гранту Carl Zeiss.

Литература

1. Mark D., Haeberle S., Roth G., von Stetten F. Roland Zengerle Microfluidic. Lab-on-a-chip platforms: requirements, characteristics and applications // Chem. Soc. Rev. – 2010. – V. 39. – P. 1153–1182.
2. Aigars Piruska, Maojun Gong, J.V. Sweedler and P.W. Bohn. Nanofluidics in chemical analysis // Chem. Soc. Rev. – 2010. – V. 39. – P.1060–1072.
3. Zenglian Yue, Guoqing Zhao, Bin Peng, Shasheng Huang. Nanochannel and its application in analytical chemistry // Recent Advances In Biology And Biomedicine. Puerto De La Cruz, Tenerife, Canary Islands, Spain. – 2009. – P. 80–93.
4. Noritada Kaji, Yukihiro Okamoto, Manabu Tokeshi and Yoshinobu Baba. Nanopillar, nanoball, and nanofibers for highly efficient analysis of biomolecules // Chem. Soc. Rev. – 2010. – V. 39. – P. 948–956.
5. Stephen L. Levy and Harold G. Craighead. DNA manipulation, sorting, and mapping in nanofluidic systems // Chem. Soc. Rev. – 2010. – V. 39. – P. 1133–1152.
6. Hoang H.T., Segers-Nolten I.M., Berenschot J.W., de Boer M.J., Tas N.R., Haneveld J., Elwenspoek M.C. Fabrication and interfacing of nanochannel devices for single-molecule studies // J. Micromech. Microeng. – 2009. – V. 19. – P. 065017 (10 pp).
7. Jeffrey F. Herbstman and Alan J. Hunt Single femtosecond pulse nanochannel formation in glass // Proc. SPIE. – 2010. – V. 7585. – P. 75850X.
8. Han Cao, Zhaoning Yu, Jian Wang, J.O. Tegenfeldt, R.H. Austin, Erli Chen, Wei Wu, S.Y. Chou Fabrication of 10 nm enclosed nanofluidic channels // Appl. Phys. Lett. – 1 July 2002. – V. 81. – № 1. –P. 174–176.
9. Abdolvand R., Ayazi F. An advanced reactive ion etching process for very high aspect-ratio sub-micron wide trenches in silicon // Sensors and Actuators. – 2008. – V. A 144. – P. 109–116.
10. Mohammad Yeakub Ali, Wayne Hung and Fu Yongqi A Review of Focused Ion Beam Sputtering // Int. J. of Precision Engineering And Manufacturing. – 2010. – V. 11. – № 1. – P. 157–170.

Евстапов Анатолий Александрович	–	Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат технических наук, доцент, apevs@yandex.ru
Мухин Иван Сергеевич	–	Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, imukhin@yandex.ru
Кухтевич Игорь Владимирович		Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студент, ba@inbox.ru
Букатин Антон Сергеевич		Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студент, antbuk.fiztek@gmail.com