

На правах рукописи



Паращенко Максим Александрович

**СЕНСОРНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ УСТРОЙСТВА
НА ОСНОВЕ КРЕМНИЕВЫХ МИКРОКАНАЛЬНЫХ МЕМБРАН
ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ МИКРОФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ**

05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты,
микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Новосибирск – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент,
Романов Сергей Иванович

Официальные оппоненты: Анискин Владимир Михайлович,
доктор физико-математических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт теоретической и прикладной
механики им. С. А. Христиановича Сибирского
отделения Российской академии наук,
лаборатория № 13,
старший научный сотрудник

Сачков Виктор Иванович,
доктор химических наук, доцент,
Сибирский физико-технический институт
им. академика В. Д. Кузнецова Федерального
государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования «Национальный
исследовательский Томский государственный
университет»,
инновационно-технологический центр,
заведующий лабораторией

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт проблем технологии
микроэлектроники и особочистых материалов
Российской академии наук

Защита состоится 22 декабря 2015 г. в 11:00 в конференц-зале на заседании диссертационного совета Д.212.173.03 на базе Новосибирского государственного технического университета по адресу: 630073, г. Новосибирск, проспект Карла Маркса, д. 20.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Новосибирского государственного технического университета и на сайте www.nstu.ru.

Автореферат разослан «_____» _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.212.173.03
кандидат технических наук, доцент

Остертак Д. И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Данная диссертационная работа посвящена изучению возможности практического применения высокоструктурированных кремниевых микроканальных мембран для создания новых элементов микросистемной и микрофлюидной техники.

Более тридцати лет назад из активно развивающейся прикладной области науки и техники – микроэлектроники – выделилось новое направление – микросистемная техника. Появление всевозможных миниатюрных устройств, выполненных на основе кремния, ускорило и без того стремительное развитие технологий получения и обработки этого материала. Нарастающее количество публикаций и патентная активность в области микросистемной техники показали, что эти системы интересны как с точки зрения фундаментальных исследований, так и в плане практических применений в микро– и нанофлюидике с обширной сенсорной тематикой, связанной с анализом различных биохимических растворов.

Среди множества структурированных материалов, которые могут быть использованы при создании упомянутых выше устройств, выделяется пористый кремний, особенностью которого является его исключительно высокая адсорбционная способность по отношению к различным веществам, находящимся в жидкостной и газовой средах.

Пористый кремний представляет собой монокристаллический кремний, содержащий множество пустот и каналов, размер которых может варьироваться от нескольких нанометров до десятков микрометров. Адсорбция веществ на развитую поверхность этого материала приводит, как правило, к изменению его свойств, которые регистрируются различными физическими методами. Возможность контролируемого получения такого материала с необходимыми свойствами для создания различных элементов микросистемной техники имеет важнейшее практическое значение.

В многочисленных на сегодняшний день работах упоминаются микрофлюидные устройства, выполненные на основе пористого кремния, а именно:

разнообразные сенсоры, фильтры с каналами различного сечения, электроосмотические насосы и т.д. И лишь в некоторых работах использовались высокоупорядоченные кремниевые микроканальные мембраны. Подобные мембраны, имеющие однотипную внутреннюю поверхность, дают несомненное преимущество в эффективности их применения для процессов функционализации, иммобилизации и гибридизации биохимических веществ. Реализация прикладного потенциала кремниевых микроканальных мембран в области биомедицинского назначения требует последовательного и детального изучения возможностей создания на их основе приборов и устройств. В настоящее время микрофлюидные устройства, которые изготавливаются по единой технологии и на основе единообразных объектов, практически не изучены. Вышесказанное показывает, что выбранная тема исследований является актуальной.

Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы являлось создание транспортных и сенсорных элементов аналитических микрофлюидных систем на основе единообразных кремниевых микроканальных мембран, а также проведение испытаний разработанных устройств.

Для достижения указанной **цели** были поставлены и решены следующие **задачи**:

1) изучение электроосмотических потоков различных жидкостей в зависимости от структурных параметров кремниевых микроканальных мембран, напряженности электрического поля и разработка электроосмотического микроканального насоса;

2) изучение потенциала течения в зависимости от концентрации электролита и температуры водных растворов при их транспорте через кремниевую микроканальную мембрану и разработка электрокинетического потенциалометрического сенсора;

3) изучение генерации электрической энергии при принудительном транспорте жидкости через кремниевую микроканальную мембрану и разработка электрокинетического амперометрического сенсора;

4) изучение высокочастотной проводимости кремниевой микроканальной мембраны при взаимодействии мембраны с различными органическими и неорганическими жидкостями и разработка микроканального электрофизического сенсора;

5) развитие электрохимического метода изготовления кремниевых микроканальных мембран, отвечающих поставленным задачам.

Научная новизна полученных результатов

Научная **новизна** полученных результатов обусловлена тем, что в ходе выполнения настоящей работы впервые:

1) экспериментально обнаружена ярко выраженная ориентационная зависимость скорости электроосмотического потока жидкости от структурной асимметрии микроканалов;

2) предложено аналитическое описание пространственной структуры кремниевой микроканальной мембраны.

Практическая значимость работы

Практическая значимость работы определяется тем, что в ней детально и последовательно представлена концепция аналитических микрофлюидных систем, составляемых из унифицированных модулей на основе кремниевых микроканальных мембран. Системы включают в себя эффективные электроосмотические насосы, электрокинетические и электрофизические сенсоры, выполненные по единой технологии. Можно ожидать, что предлагаемый подход к созданию подобных микрофлюидных комплексов найдет применение в решении различных биоаналитических задач в биологии и медицине.

В работе экспериментально установлены численные параметры, используемые в феноменологической модели получения кремниевых микроканальных мембран анодным электрохимическим травлением p-Si (100).

Результаты работы нашли свое практическое применение в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения Российской академии наук (ИХБФМ СО РАН) при выполнении междисциплинарного интеграционного проекта фундаментальных исследований СО РАН № 86 «Биоаналитические платформы на основе электрофизических и электрокинетических сенсорных устройств».

Часть результатов, полученных в ходе выполнения диссертационной работы, была внедрена в образовательный процесс в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования Новосибирский государственный технический университет.

Методология и методы исследования

Предметом исследования являлись микрофлюидные системы, каждая из которых представляла собой совокупность конструктивных элементов и рабочего (чувствительного) тела, выполненного на основе окисленной кремниевой микроканальной мембраны.

В качестве основных методов исследования использовались:

- 1) определение объемов перекачиваемой жидкости как функции прикладываемого напряжения и пространственных характеристик микроканальных мембран;
- 2) измерение тока и напряжения, определение вырабатываемой мощности как функции высоты столба (давления) жидкости над мембраной;
- 3) измерение высокочастотной проводимости кремниевой микроканальной мембраны как функции времени при испарении различных микрообъемов исследуемой жидкости из микроканалов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Окисленные кремниевые микроканальные мембраны, получаемые в едином технологическом цикле методом электрохимического анодного травления p - $Si(100)$, пригодны для создания унифицированных транспортных и сенсорных элементов модульных микрофлюидных систем.

2. Заполнение деионизованной водой окисленной кремниевой микроканальной мембраны приводит к образованию на границе раздела «двуокись кремния – жидкость» двойного электрического слоя с дзета–потенциалом, равным минус 0,46 В.

3. Структурная асимметрия окисленных кремниевых микроканальных мембран приводит к 30 % различию величин электроосмотических потоков жидкости, транспортируемой в противоположных направлениях.

4. Течение жидкости через окисленную кремниевую микроканальную мембрану приводит к появлению разности потенциалов между её торцевыми поверхностями. Возникающий потенциал течения линейно зависит от разности давления, вызывающей течение через мембрану, что делает его измерение высокоточным способом определения расхода жидкости.

5. Заполнение окисленной кремниевой микроканальной мембраны различными жидкостями приводит к изменению её высокочастотной проводимости. Изменение проводимости во времени носит с высокой точностью воспроизводимый и специфический для каждой жидкости характер.

Апробация работы

Основные положения и результаты, представленные в диссертационной работе, были доложены и обсуждались на лабораторных и институтских семинарах, на заседаниях Ученого совета ИФП СО РАН, а также на следующих российских и международных конференциях:

1. Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM), 2011 International Conference and Seminar of Young Specialists on June 30 2011–July 4 2011, Erlagol, Altai.

2. VIII Международная конференция и VII школа ученых и молодых специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, наноразмерных структур и приборов на его основе («КРЕМНИЙ – 2011»), Москва, 5–8 июля 2011.

3. 19th International Symposium NANOSTRUCTURES: Physics and Technology, Ekaterinburg, Russia, June 20–25, 2011.

4. Международная конференция «Постгеномные технологии для биомедицины» («РВТ–2012»), Новосибирск, 25–29 июня 2012 г.

5. IV Всероссийская конференция ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ (с участием иностранных ученых) и международная молодежная конференция РАДИАЦИОННО–ТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ И ПРОЦЕССЫ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ, Новосибирск, 23–26 октября 2012 года.

6. The 7th Russian–French Workshop on Nanoscience and Nanotechnologies, Novosibirsk, Russia, 3–6 June 2013.

7. XIV Международная конференция молодых специалистов по микро/нанотехнологиям и электронным приборам (EDM 2013), 1–5 июля, Эрлагол, Республика Алтай.

8. 10th International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (NN13), 9–12 July 2013, Porto Palace Conference Centre and Hotel Thessalonili, Greece.

9. Russian–British Workshop «New Advanced Materials and Systems for Photonics and Sensors», Novosibirsk, Russia, March 17–20, 2014, p. 15.

10. 22nd International Symposium NANOSTRUCTURES: Physics and Technology, Saint Petersburg, Russia, June 23–27, 2014.

11. X конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе («КРЕМНИЙ–2014»), Иркутск, 7–12 июля 2014, стр. 88.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* обоснована актуальность темы исследования. Сформулированы цель и задачи работы, изложены основные защищаемые положения, указаны их научная новизна и практическая значимость. Представлены структура и состав диссертации.

В *первой главе* проводится краткий обзор литературы по тематике микрофлюидных систем, микроканального кремния, сенсорных и транспортных устройств. На основе анализа существующей литературы сделан вывод о необходимости привлечения кремниевых микроканальных мембран для создания элементов аналитических микрофлюидных комплексов.

Вторая глава диссертационной работы посвящена технологическим аспектам создания кремниевых микроканальных мембран. Детально представлены процесс анодного травления и используемая феноменологическая модель получения слоев упорядоченного макропористого кремния. Впервые дается пространственное описание кремниевой микроканальной мембраны.

Исходным материалом для изготовления микроканальных мембран служили монокристаллические пластины кремния с проводимостью p-типа, удельным сопротивлением от 30 до 50 Ом·см и кристаллографической ориентацией поверхности (100). Поверхность исходных пластин была структурирована методами фотолитографии с помощью специально изготовленных фотошаблонов, позволяющих формировать на поверхности затравочные ямки пирамидальной формы для последующего травления микроканалов с решеткой каналов 4×4, 6×6, 10×10 и 15×15 мкм². Для анодного травления кремния использовалась электрохимическая ячейка, изготовленная из фторопласта-4, с электродами из благородных металлов – анод и катод из золота и платины соответственно. При травлении применялся водный раствор электролитов NH_4F и HCl с включенным в состав поверхностно-активным веществом типа неол. Контроль и управление комбинированными режимами анодного травления без использования подсветки осуществлялись с помощью программируемого источника тока и напряжения.

Изменение во времени плотности электрического тока при анодном травлении осуществлялось по закону:

$$j(t) = c_1 \cdot c_2 \cdot \exp(-c_3 \cdot t), \quad (1)$$

согласно разработанной феноменологической модели процесса, коэффициенты в которой были определены опытным путем. Необходимый по глубине профиль микроканалов получали, выполняя анодное травление плотностью электрического тока, изменяемой по записанному выше закону. Схема изготовления микроканальных мембран приведена на Рисунке 1, в подписи к которому отражены основные технологические этапы процесса создания.

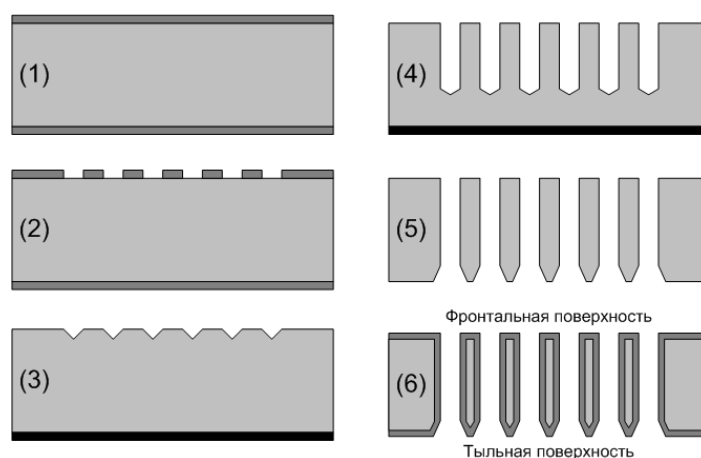


Рисунок 1 – Процесс изготовления кремниевой микроканальной мембраны: (1) термическое окисление химически обработанной пластины $p\text{-Si}(100)$ с получением маскирующего слоя SiO_2 , (2) фотолитография по слою диэлектрика на фронтальной поверхности пластины, (3) получение затравочных ямок и удаление SiO_2 химическим травлением с последующим осаждением пленки алюминия на тыльную поверхность кремниевой пластины и отжигом–формовкой омического контакта, (4) анодное электрохимическое травление с образованием микроканальной структуры с несквозными каналами, (5) вскрытие микроканалов и (6) термическое окисление с целью формирования пассивирующего слоя диэлектрика на поверхности

Все использованные в работе мембраны изготавливались в монолитном кремниевом обрамлении и демонстрировали высокое качество внутренней поверхности. На контрольных СЭМ–изображениях шероховатость внутренних стенок микроканалов почти полностью отсутствовала, что отчетливо видно на Рисунке 2.

Особенностью всех создаваемых мембран являлась структурная асимметрия микроканалов, имеющих различную морфологию фронтальной и тыльной поверхностей. Фронтальная поверхность мембраны всегда имела большую площадь занятых материалом участков (толщины стенок между микроканалами), чем

противоположная тыльная поверхность, что являлось следствием применяемой в данной работе технологии изготовления. Эти поверхности имели разный коэффициент прозрачности (отношение площади, не заполненной материалом, к общей площади поверхности): у фронтальной поверхности этот параметр был всегда меньше, чем у тыльной стороны. Например, для мембран с решеткой каналов $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ коэффициент прозрачности фронтальной поверхности был равным 66 %, в то время как у тыльной составлял более 90 %.

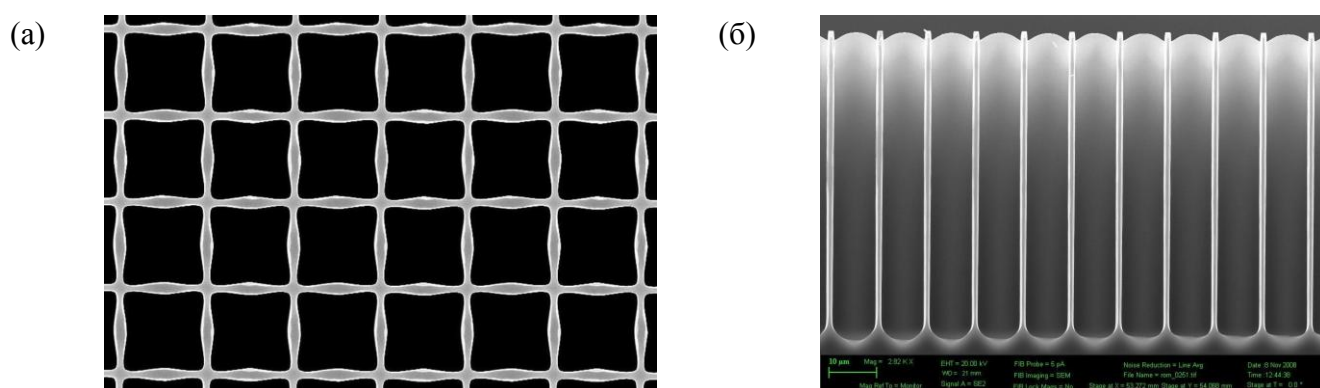


Рисунок 2 – СЭМ изображения мембран микроканального кремния $10 \times 10 \text{ мкм}^2$, изготовленных для изучения электроосмотических потоков: (а) фронтальная поверхность, (б) поперечное сечение

Микроканальные мембраны подвергались термическому окислению. Для устройств, описываемых в главах 3 и 4, кремниевые мембраны проходили высокотемпературное окисление в парах воды (H_2O / Ar) при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. Указанный режим позволял получать диэлектрик (двуокись кремния) толщиной примерно 100 нм. Для создания чувствительного элемента сенсора, описываемого в главе 5, на поверхности кремниевой микроканальной мембраны формировался тонкий слой термического SiO_2 толщиной приблизительно 5 нм. Для этого образец окислялся в потоке сухого кислорода при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 минут. Далее на поверхности мембраны путем осаждения золота через маску на установке ВУП–5 формировались контактные площадки. После осаждения контактов проводилась их формовка отжигом в аргоне при температуре $300 \text{ }^\circ\text{C}$ длительностью 30 минут с целью улучшения адгезии золота с окисленной поверхностью мембраны.

Структурные исследования, показали, что кремниевые микроканальные мембраны с постоянной решетки каналов более либо равной 10 мкм, создаваемые по представленной выше технологии, имели микроканалы с заметно утолщенными в средней части стенками. Высокотемпературное окисление микроканальной структуры еще более усиливало этот эффект. Для практического применения мембран (вычисление расхода жидкости насосом по соответствующей формуле) необходимо было знать площадь поперечного сечения микроканалов A_0 .

Для решения этой задачи было привлечено аналитическое описание, так называемого остро–четырёхгранного сечения микроканалов в полярных координатах:

$$\rho(\varphi) = \left[\left| \frac{1}{a} \cos\left(\frac{m\varphi}{4}\right) \right|^{n_2} + \left| \frac{1}{b} \sin\left(\frac{m\varphi}{4}\right) \right|^{n_3} \right]^{-\frac{1}{n_1}}, \quad (2)$$

где коэффициенты a , b , m и n_i ($i = 1, 2, 3$) подбирались под конкретный контур каналов. Далее площадь сечения микроканала A_0 и его периметр P_0 рассчитывались по хорошо известным из курса интегрального исчисления формулам.

Для кремниевой микроканальной мембраны, использованной в качестве рабочего тела электроосмотического насоса, имевшего микроканалы с остро–четырёхгранной формой поперечного сечения (см. Рисунок 3 (а)), были установлены следующие значения подгоночных коэффициентов в формуле (2): $a = 2,35$, $b = 2,35$, $m = 4,00$, $n_1 = 4,70$, $n_2 = 7,40$, $n_3 = 7,40$. На Рисунке 3 (б) представлен в графическом виде уже математически описанный контур поперечного сечения микроканала в границах матричной ячейки 10×10 мкм².

В результате такого аналитического подхода было получено полное пространственное описание микроканальной мембраны с матрицей микроканалов, содержащих ячейку 10×10 мкм².

В *третьей главе* изложены результаты исследования электроосмотического транспорта жидкости через микроканальные мембраны в зависимости от пространственной структуры мембраны, внешнего электрического поля, концентрации раствора. Детально изучалась работа электроосмотического насоса на

основе асимметричной кремниевой микроканальной мембраны, определены его производительность и КПД.

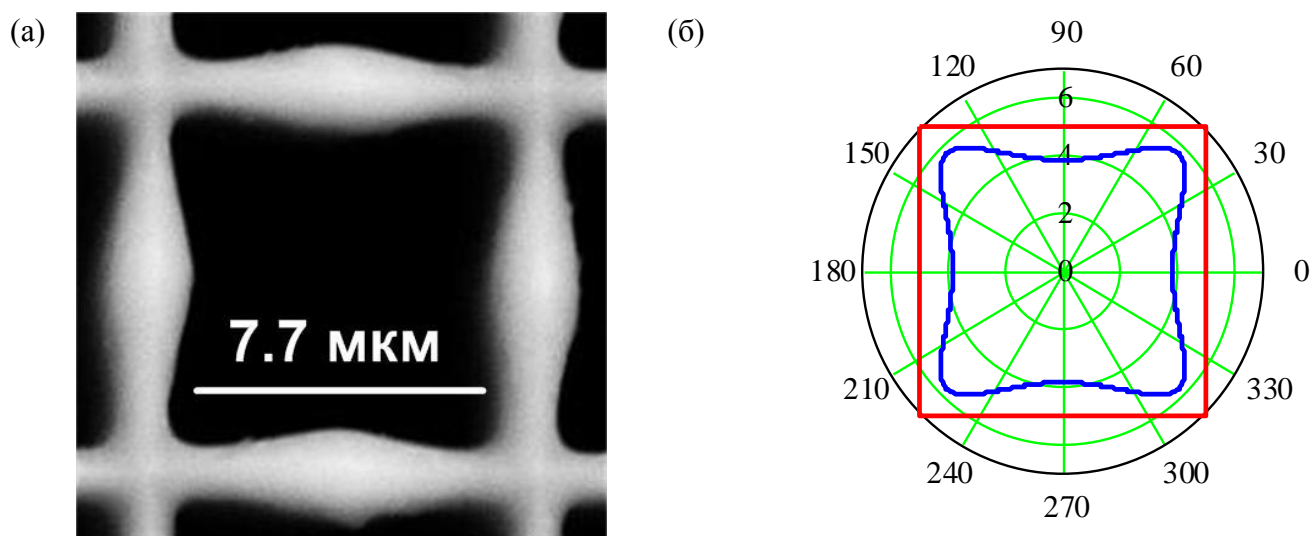


Рисунок 3 – СЭМ–изображение микроканала, расположенного на фронтальной стороне мембраны, после высокотемпературного окисления (а) и его сечение на фоне матричной ячейки, представленное в полярных координатах (размеры в мкм, углы в градусах) (б)

Для электроосмотических насосов были созданы микроканальные мембраны с решеткой каналов 4×4 , 6×6 , 10×10 , 15×15 мкм² с различной морфологией торцевых поверхностей. Изготовленные асимметричные микроканальные мембраны помещались в симметричную двухкамерную ячейку, имеющую сквозной горизонтальный канал диаметром 3 мм с платиновыми электродами на границе с отводными вертикальными каналами. Предложенная конструкция устройства позволяла измерять как электроосмотическое давление, создаваемое насосом, так и объем перекачиваемой рабочей жидкости (см. Рисунок 4), которой являлись деионизованная вода H_2O и буферный раствор тетрабората натрия $Na_2B_4O_7$ с концентрацией 1 мМ. Выбор этих жидкостей был обусловлен их широким применением в биомедицинской практике.

Показано, что при увеличении поперечных размеров микроканалов электроосмотическое давление, создаваемое насосом при транспорте раствора тетрабората натрия, заметно ослабевало и для мембраны 15×15 мкм² практически отсутствовало. Наиболее сильный эффект был отмечен для кремниевой микроканальной мембраны с решеткой каналов 4×4 мкм², который с уменьшением напряженности электрического поля ослабевал и при напряженности поля меньше

20 В/см не наблюдался. Полученные результаты полностью соответствовали предсказаниям теории электрокинетических явлений.

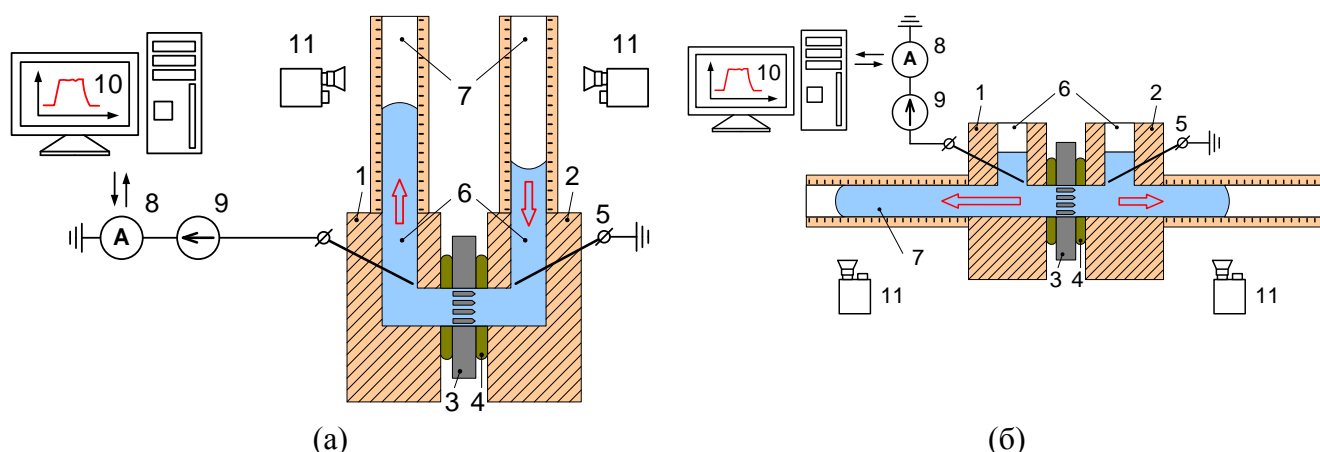


Рисунок 4 – Схема электроосмотического микроканального насоса с измерительным стендом для определения давления (а) и расхода (б): 1, 2 – камеры насоса, 3 – микроканальная мембрана, 4 – силиконовые уплотняющие кольца, 5 – платиновые электроды, 6 – отводные каналы, 7 – калиброванные цилиндры, 8 – амперметр, 9 – источник напряжения, 10 – ЭВМ, 11 – видеокамера. Длина стрелок и объем жидкости в цилиндрах отмечают движение жидкости

Установлено, что по сравнению с деионизованной водой расход водного раствора тетрабората натрия электроосмотического насоса с микроканальной мембраной $4 \times 4 \text{ мкм}^2$ существенно увеличился с $3 \text{ мкг}/(\text{В} \cdot \text{с})$ для воды до $30 \text{ мкг}/(\text{В} \cdot \text{с})$ для 1 мМ раствора. Предполагалось, что наблюдаемый эффект обусловлен в основном увеличением дзета-потенциала микрофлюидной системы при добавлении электролита. Для стабилизации движения растворов по транспортной магистрали микрофлюидной системы предложено размещать электроосмотический насос перед модулем загрузки анализата и использовать в качестве рабочей жидкости, например, только деионизованную воду.

Обнаружена ярко выраженная зависимость расхода жидкости электроосмотического насоса от структурной асимметрии микроканалов. Продемонстрировано, что расход деионизованной воды, прокачиваемой насосом с мембраной $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ в прямом и обратном направлениях, зависел от ориентации асимметричных микроканалов по отношению к потоку (см. Рисунок 5). В более прозрачном направлении удельный расход воды насосом был сильнее в среднем на 30 % и составил величину $13,2 \text{ мкл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{см}$ при дзета-потенциале системы, равным минус 46,3 мВ.

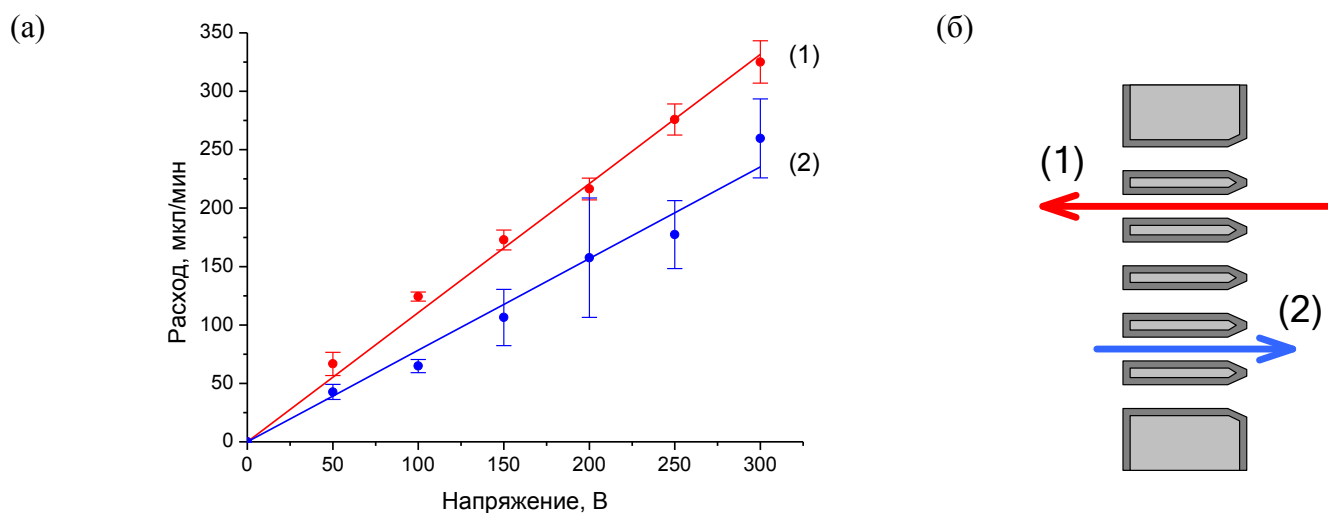


Рисунок 5 – Расход воды электроосмотического микроканального насоса в зависимости от напряжения между электродами при отрицательной (1) и положительной (2) полярности электрода в камере 1 (а) и схематичное изображение асимметричной мембраны с демонстрацией ориентационной зависимости (б). Длина стрелок схематично отмечает величину потоков. Интервал ошибок измерений указан с доверительной вероятностью 90 %. Большая величина погрешности для плюс 200 В для положительной полярности электрода (2) объясняется малым количеством измерений

Максимальный коэффициент полезного действия разработанного электроосмотического насоса с учетом некоторых допущений составил величину 1,91 %.

Четвертая глава содержит результаты исследования электрокинетического сенсора потока жидкости, созданного на основе кремниевой микроканальной мембраны. Рассматривались различные режимы работы созданного прибора. Изучался выходной сигнал сенсора в зависимости от температуры рабочей жидкости и концентрации в ней электролита. Рассмотрена работа устройства с внешней резистивной нагрузкой и при генерации электрической энергии.

Изготовленная микроканальная мембрана с решеткой каналов 10×10 мкм² помещалась в симметричную двухкамерную ячейку, имеющую сквозной вертикальный канал диаметром 2,5 мм (см. Рисунок 6). Внутри ячейки на расстоянии 200 мкм с обеих сторон от мембраны располагались сетчатые вольфрамовые электроды толщиной 50 мкм с отверстиями гексагональной формы, поперечный размер которых составлял 150 мкм. Расстояние между электродами с учетом толщины мембраны и уплотняющих колец, изготовленных из полидиметилсилоксана, было приблизительно 600 мкм. Над ячейкой вертикально

закреплялся стеклянный калиброванный капилляр с внутренним диаметром 2,5 мм и длиной 500 мм. Капилляр крепился к загрузочному резервуару высотой 100 мм с внутренним диаметром 20 мм.

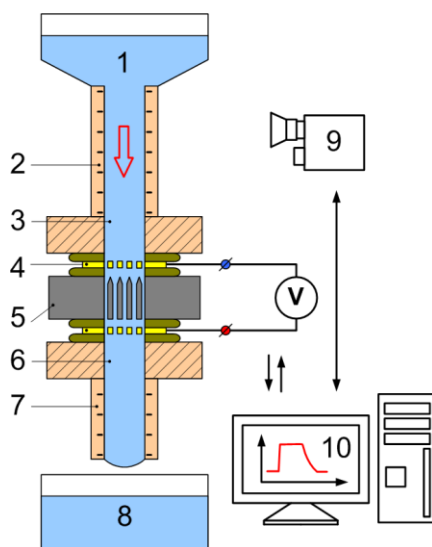


Рисунок 6 – Схема сенсорного устройства с измерительным стендом:

1 – загрузочный резервуар, 2 – стеклянный калиброванный капилляр, 3 – верхняя камера, 4 – вольфрамовые электроды и уплотняющие кольца, 5 – микроканальная мембрана, 6 – нижняя камера, 7 – гибкий капилляр, 8 – накопитель, 9 – видеокамера, 10 – ЭВМ. Стрелка показывает направление движения жидкости.

В представленном выше сенсорном устройстве измеряемыми величинами были (1) потенциал течения V_s и (2) ток во внешней присоединенной резистивной нагрузке I . В первом варианте осуществлялись измерения напряжения электрического поля между электродами сенсора вольтметром с достаточно большим входным сопротивлением (потенциалометрический режим измерений). Во втором случае (амперометрический режим измерений) к электродам подключали либо амперметр с небольшим внутренним сопротивлением, либо амперметр с дополнительной изменяемой резистивной нагрузкой.

Получены рабочие характеристики созданного сенсора $V_s(Q)$ и $V_s(\Delta P)$, представленные на Рисунке 7 (а) и Рисунке 7 (б). Установлено, что потенциал течения изменялся в пределах от 0,5 до 2 В при расходах деионизованной воды от 45 до 180 мкл/с. Полученные зависимости были аппроксимированы следующими линейными функциями:

$$V_s = k_{VQ} \cdot Q = k_{VP} \cdot \Delta P, \quad (3)$$

где $k_{VQ} = 0,01 \text{ В}\cdot\text{с/мкл}$ и $k_{VP} = 0,32 \text{ В/кПа}$. В этих пределах чувствительность потенциалометрического микроканального устройства S_{VQ} , определяемая как

$$S_{VQ} = \frac{\Delta V_s}{\Delta Q}, \quad (4)$$

равнялась коэффициенту k_{VQ} и составила величину $0,01 \text{ В}\cdot\text{с/мкл}$.

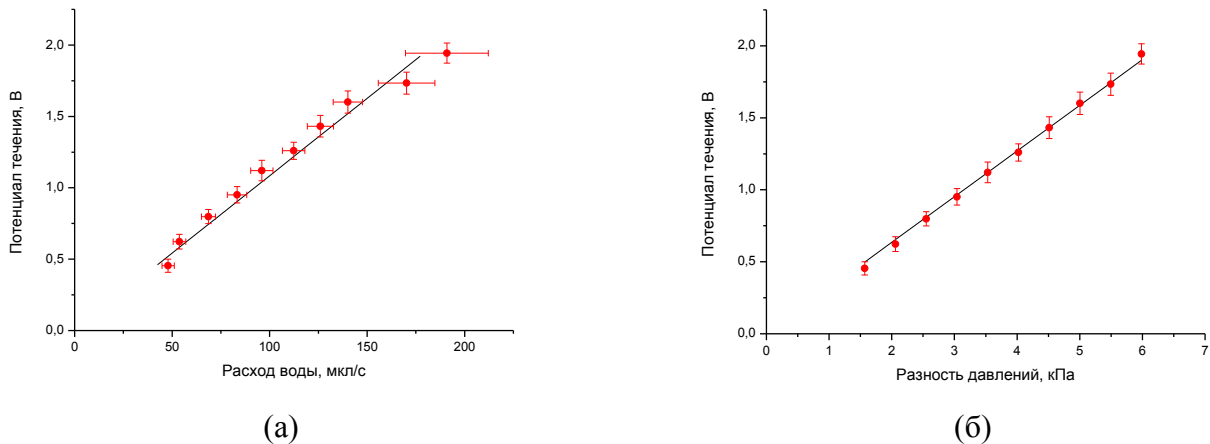


Рисунок 7 – (а) Зависимость потенциала течения от расхода жидкости при прохождении деионизованной воды через калиброванный капилляр. (б) Зависимость потенциала течения от разности давлений, оказываемых деионизованной водой на микроканальную мембрану при прохождении калиброванного капилляра. Интервал ошибок измерений указан с доверительной вероятностью 90 %

Выполнена оценка времени установления и релаксации стационарного максимального значения потенциала течения V_s в ходе испытаний реакции сенсора на подачу и отключение потока жидкости. Времена нарастания переднего и затухания заднего фронтов повторяющихся импульсов V_s не превышали 200 мс, что допускает применение предлагаемого прибора для контроля пульсирующих течений жидкостей в микрофлюидных системах с частотами, по крайней мере, не более 5 Гц.

Получены характеристики $I(Q)$ и $I(\Delta P)$ электрокинетического сенсора, используемого в амперометрическом режиме измерений без дополнительной резистивной нагрузки. Показано, что ток короткого замыкания изменялся в пределах от 0,25 до 1,4 мкА при расходах воды от 45 до 180 мкл/с. Результаты испытаний, представленные на Рисунке 8 (а) и Рисунке 8 (б), были описаны линейными функциями:

$$I = k_{IQ} \cdot Q = k_{IP} \cdot \Delta P, \quad (5)$$

где $k_{IQ} = 0,007$ мкА·с/мкл, $k_{IP} = 0,2$ мкА/кПа. В этих пределах расхода воды чувствительность амперометрического микроканального устройства S_{IQ} составила величину $0,007$ мкА·с/мкл.

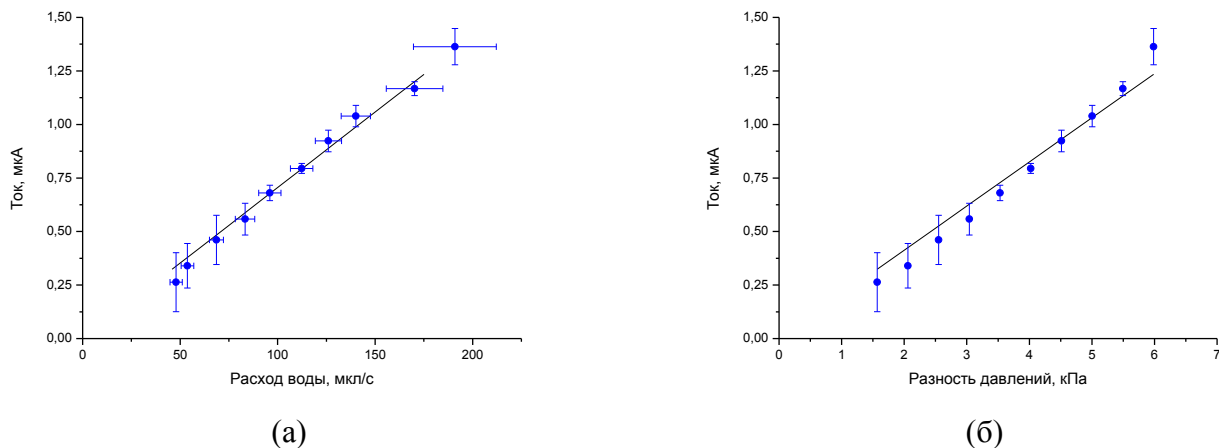


Рисунок 8 – (а) Зависимость тока от расхода жидкости при прохождении деионизованной воды через калиброванный капилляр. (б) Зависимость тока от разности давлений, оказываемых деионизованной водой на микроканальную мембрану при прохождении калиброванного капилляра. Интервал ошибок измерений указан с доверительной вероятностью 90 %

Установлено, что линейный характер зависимости потенциала течения от расхода воды сохранялся при температурах среды от 10 до 35 °С. Однако была обнаружена немонотонная зависимость V_s от температуры. При температурах более 25 °С потенциал течения уменьшался, что было связано с различным вкладом в V_s зависимых от температуры параметров, таких как вязкость и проводимость воды, дзета-потенциала системы.

Обнаружена сильная зависимость потенциала течения от концентрации электролита в водных растворах *NaCl*. С ростом концентрации соли в пределах от 1,5 до 150 мМ потенциал течения уменьшался вплоть до смены полярности для 150 мМ раствора (физиологический раствор), см. Рисунок 9. Предполагалось, что последнее было обусловлено сменой знака дзета-потенциала системы.

Продемонстрирована возможность использования электрокинетического микроканального сенсора в качестве электрогенерирующего элемента для подключения регистрирующих электронных устройств.

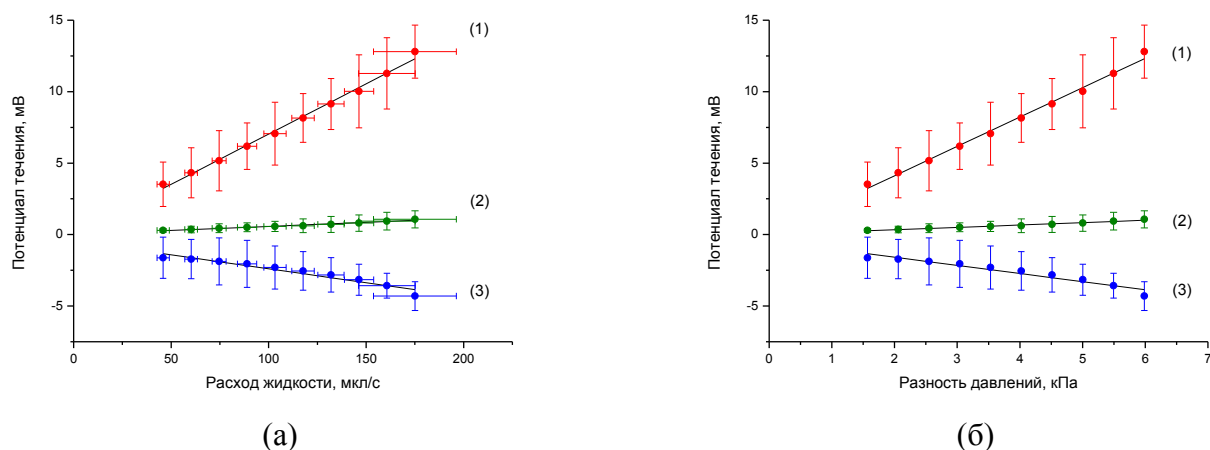


Рисунок 9 – (а) Зависимость потенциала течения от расхода водного раствора $NaCl$ с концентрацией 1,5 мМ (1), 15 мМ (2), 150 мМ (3). (б) Зависимость потенциала течения от разности давлений, вызывающих движение водного раствора $NaCl$ с концентрацией 1,5 мМ (1), 15 мМ (2), 150 мМ (3). Интервал ошибок измерений указан с доверительной вероятностью 80 %

В пятой главе представлена разработка электрофизического сенсора на основе кремниевой микроканальной матрицы, используемой в качестве резистора – чувствительного элемента, реагирующего на жидкостную среду. Методом измерения высокочастотной проводимости микроканальной мембраны было изучено поведение во времени различных органических и неорганических жидкостей (деионизованной воды, этанола, водно-этанольных растворов, уксусной кислоты и гидроксида аммония), помещаемых на пористое тело. Показано, что для каждой детектируемой жидкости микроканальный резистор имел свой специфический, воспроизводимый с высокой точностью отклик, см. Рисунок 10. Представлен подробный анализ полученных данных, который позволил установить основные физические механизмы, определяющие электронный отклик сенсора на контакт с жидкостной средой, а именно: процессы капиллярного смачивания, растекания и испарения с изменением компонентного состава растворов. Продемонстрировано, что реакция сенсора может быть описана девятью характеристическими параметрами, по которым устанавливался тип жидкости и ее компонентный состав с подтверждением на примере водно-этанольных растворов. Предложено использовать рассмотренный электрофизический метод детектирования жидкостных сред с помощью кремниевых микроканальных мембран

для анализа биохимических растворов и специфических молекулярных реакций в составе аналитических микро- и нанофлюидных комплексов.

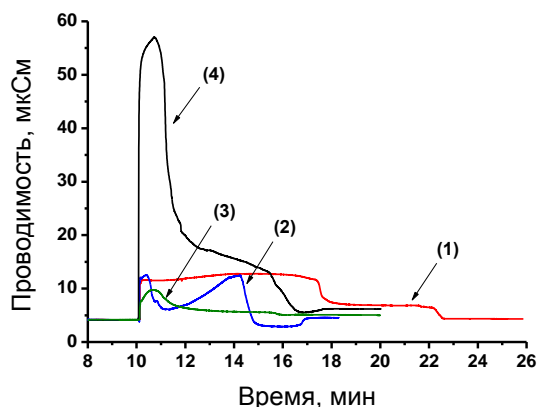


Рисунок 10 – Электронный отклик микроканального сенсора при контакте с различными жидкостями объемом 3 мкл: (1) вода – эталонный сигнал; водные растворы этанола с концентрацией 50 об. % (2), уксусной кислоты – 37 вес. % (3) и аммиака – 18 вес. % (4)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа относится к области микрофлюидной техники и посвящена изучению возможности практического применения структурированных кремниевых микроканальных мембран для создания сенсорных и транспортных устройств. В рамках единого подхода разработаны элементы микрофлюидных систем, а именно: электроосмотический насос, электрокинетический и электрофизический сенсоры. Проведена характеристика созданных устройств, и получены следующие основные результаты.

1. Определены условия, при которых в кремниевых микроканальных мембранах проявляется электроосмос. Обнаружен эффект влияния асимметрии микроканальных мембран на электроосмотические потоки. На основе данного эффекта создан электроосмотический насос с линейной характеристикой расхода жидкости в интервале рабочих напряжений от 50 до 300 В с удельным расходом $13,2 \text{ мкл}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{мин}^{-1}\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{см}$ для прямого и $9,3 \text{ мкл}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{мин}^{-1}\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{см}$ для обратного потоков деионизованной воды при комнатной температуре. Показано, что КПД созданного устройства может достигать 1,9 %. Предложено использовать переменное напряжение для работы созданного электроосмотического насоса, что

позволит избежать нежелательного электролиза водных растворов на электродах устройства.

2. Разработан электрокинетический сенсор потока жидкости на основе окисленной кремниевой микроканальной мембраны. Показано, что созданный сенсор обладал линейной передаточной характеристикой в диапазоне расхода деионизованной воды от 45 до 180 мкл/с и температурах от 10 до 35 °С, причем при комнатной температуре имел чувствительность 0,01 В·с/мкл и 0,007 мкА·с/мкл при потенциометрическом и амперометрическом режимах измерений соответственно. Обнаружена немонотонная зависимость потенциала течения от температуры воды с уменьшением значений при температурах более 25 °С. Установлена сильная зависимость потенциала течения от концентрации электролита в водных растворах *NaCl*. С ростом концентрации соли в пределах от 1,5 до 150 мМ потенциал течения уменьшался вплоть до смены полярности при растворе 150 мМ.

3. Разработан электрофизический сенсор, предназначенный для детектирования жидкостей посредством измерения высокочастотной проводимости контактирующей с нею кремниевой микроканальной мембраны. Проведена характеристика сенсора тестированием различных органических и неорганических жидкостей, которая показала специфический и точно воспроизводимый электронный отклик сенсора на каждую жидкостную среду. Продемонстрировано, что реакция сенсор может быть описана девятью характеристическими параметрами, по которым устанавливался тип жидкости и ее компонентный состав с подтверждением на примере водно–этанольных растворов.

Результаты настоящей работы убедительно доказали, что на базе высокотехнологичного кремния могут быть созданы основные элементы аналитических микрофлюидных систем – электроосмотические насосы, электрокинетические и электрофизические сенсоры, выполненные по единой технологии. Впервые предложено использовать асимметричные кремниевые микроканальные мембраны для изготовления эффективных насосов. Впервые разработанные микроканальные сенсоры продемонстрировали свои возможности

для контроля транспорта жидкости в системах и в перспективе должны найти свое применение и для анализа специфических молекулярных реакций.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

[A1] Пат. 2516612 Российская Федерация. Канальная матрица и способ ее изготовления / С. И. Романов, Н. С. Филиппов, М. А. Паращенко ; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук (ИФП СО РАН). – № 2012146733/28 ; заявл. 01.11.2012 ; опубл. 20.05.2014, Бюл. № 14. – 18 с.

[A2] Паращенко М. А. Сенсор на основе кремниевого микроканального резистора / М. А. Паращенко, Н. В. Вандышева, В. В. Кириенко, Н. С. Филиппов, С. И. Романов // Микроэлектроника. – 2013. – Т. 42, № 1. – С. 23–33.

[A3] Паращенко М. А. Электроосмотический насос на основе асимметричных кремниевых микроканальных мембран / М. А. Паращенко, Н. С. Филиппов, В. В. Кириенко, С. И. Романов // Автометрия. – 2014. – Т. 50, №3. – С. 121–129.

[A4] Паращенко М. А. Электрокинетический сенсор потока жидкости / М. А. Паращенко, Н. С. Филиппов, В. В. Кириенко, С. И. Романов // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика. – 2014. – Т. 9, вып. 4. – С. 89–96.

[A5] Филиппов Н. С. Электрофоретическое осаждение коллоидных наночастиц CdS на аморфную кремниевую мембрану / Н. С. Филиппов, Н. В. Вандышева, М. А. Паращенко, С. С. Косолюбов, О. И. Семенова, Р. О. Анарбаев, Д. В. Пышный, И. А. Пышная, С. И. Романов // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48, вып. 7. – С. 995–1001.

[A6] Паращенко М. А. Микрофлюидный электрогенератор на основе кремниевой микроканальной мембраны / М. А. Паращенко, Н. С. Филиппов, В. В. Кириенко // Автометрия. – 2015. – Т. 51, №1. – С. 115–125.

[A7] Parashchenko M. A. Electrical Microchannel Silicon Sensor for Solvent Detection / M. A. Parashchenko, N. V. Vandyшева, V. V. Kirienko, N. S. Filippov, S. I. Romanov //

EDM 2011. 12 International conference and seminar on micro/nanotechnologies and Electron Devices, Erlagol, Altai, Russia, 30 June – 4 July 2011. – Novosibirsk, 2011. – P. 150–150.

[A8] Паращенко М. А. Электрофизический жидкостный сенсор на основе микроканального кремния / М. А. Паращенко, Н. В. Вандышева, В. В. Кириенко, Н. С. Филиппов, С. И. Романов // Кремний 2011. 8 Международная конференция и 7 школа ученых и молодых специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, наноразмерных структур и приборов на его основе, Москва, 5–8 июля 2011 г. : тез. докл. – М., 2011. – С. 254.

[A9] Романов С. И. Наноканальные мембраны на основе кремния и окислов кремния с упорядоченно расположенными каналами для селективного фильтрования биомолекул / С. И. Романов, Н. В. Вандышева, Н. С. Филиппов, М. А. Паращенко, С. С. Косолюбов, О. И. Семенова, О. А. Виноградова, А. А. Ломзов, Д. В. Пышный // Кремний 2011. 8 Международная конференция и 7 школа ученых и молодых специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, наноразмерных структур и приборов на его основе, Москва, 5–8 июля 2011 г. : тез. докл. – М., 2011. – С. 256.

[A10] Филиппов Н. С. Создание кремниевых наноканальных фильтров и их применение для электрофореза коллоидных полупроводниковых наночастиц / Н. С. Филиппов, Н. В. Вандышева, М. А. Паращенко, С. С. Косолюбов, О. И. Семенова, Р. О. Анарбаев, Д. В. Пышный, И. А. Пышная, С. И. Романов // Кремний 2011. 8 Международная конференция и 7 школа ученых и молодых специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, наноразмерных структур и приборов на его основе, Москва, 5–8 июля 2011 г. : тез. докл. – М., 2011. – С. 260.

[A11] Parashchenko M. A. Microchannel resistor sensor for liquids analysis / M. A. Parashchenko, N. V. Vandisheva, V. V. Kirienko, N. S. Filippov, S. I. Romanov // 19th International Symposium NANOSTRUCTURES: Physics and Technology, Ekaterinburg, Russia, 20–25 June 2011. – Ekaterinburg, 2011. – P. 243–244.

- [A12] Filippov N. S. Electroosmotic pump based on silicon microchannel membrane for bioanalytical platforms / N. S. Filippov, M. A. Paraschenko, N. V. Vandysheva, T. S. Vashutina, S. I. Romanov. // PBT–2012. Международная конференция Постгеномные технологии для биомедицины, Новосибирск, 25–29 июня 2012 г. : тез. докл. – Новосибирск, 2012. – С. 150.
- [A13] Филиппов Н. С. Создание электрокинетических фильтров с использованием плазмо–стимулированного осаждения кремния / Н. С. Филиппов, М. А. Паращенко, Н. В. Вандышева, О. И. Семенова, С. С. Косолюбов, С. И. Романов // 4 Всероссийская конференция Физические и физико–химические основы ионной имплантации (с участием иностранных ученых) и международная молодежная конференция Радиационно–термические эффекты и процессы в неорганических материалах, Новосибирск, 23–26 октября 2012. – Новосибирск, 2012. – С. 78.
- [A14] Filippov N. S. Developing of silicon micro– and nanochannel membranes for microfluidic analytical systems // N. S. Filippov, M. A. Paraschenko, N. V. Vandysheva, S. I. Romanov // The 7th Russian–French Workshop on Nanoscience and Nanotechnologies, Novosibirsk, Russia, 3–6 June 2013. – Novosibirsk, 2013. – С. 55.
- [A15] Parashchenko M. A. Flow–through Ordered Macroporous Silicon Sensor for Liquids Detection / M. A. Parashchenko, N. S. Filippov, V. V. Kirienko, S. I. Romanov // EDM 2013. 14th International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices, Erlagol, Altai, Russia, 1–5 July 2013. – Novosibirsk, 2013. – P. 25–26.
- [A16] Filippov N. Silicon micro– and nanochanel membranes for bioanalytical applications / N. Filippov, M. Paraschenko, N. Vandycheva, S. Romanov // NN13. 10th International Conference on Nanoscience and Nanotechnology, Thessalonili, Greece, 9–12 July 2013. – Thessalonili, Greece, 2014. – P. 93.
- [A17] Parashchenko M. A. Flow–through Ordered Macroporous Silicon Sensor for Liquid Detection / M. A. Parashchenko, N. S. Filippov, V. V. Kirienko, S. I. Romanov // Russian–British Workshop New Advanced Materials and Systems for Photonics and Sensors, Novosibirsk, Russia, 17–20 March 2014. – Novosibirsk, 2014. – P. 15.

[A18] Filippov N. S. Bioanalytical platforms based on silicon micro– and nanochannel membranes / N. S. Filippov, M. A. Parashchenko, N. V. Vandysheva, S. I. Romanov // Russian–British Workshop New Advanced Materials and Systems for Photonics and Sensors, Novosibirsk, Russia, 17–20 March 2014. – Novosibirsk, 2014. – P. 36.

[A19] Parashchenko M. A. Ordered Macroporous Silicon Sensor for Liquid Detection / M. A. Parashchenko N. S. Filippov, V. V. Kirienco, S. I. Romanov // 22nd International Symposium NANOSTRUCTURES: Physics and Technology, Saint Petersburg, Russia, 23–27 June 2014. – Saint Petersburg, 2014. – P. 209–210.

[A20] Паращенко М. А. Электроосмотический насос на основе асимметричной кремниевой микроканальной мембраны / М. А. Паращенко, Н. С. Филиппов, В. В. Кириенко, С. И. Романов // Кремний 2014. 10 Международная конференция и 9 школа ученых и молодых специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе, Иркутск, 7–12 июля 2014 г. : тез. докл. – Иркутск, 2014. – С. 88.