

文章编号 1004-924X(2010)07-1562-06

亲/疏水性不同壁面组成微通道的深宽比 与通道内液体的自发毛细流动

邓永波^{1,2}, 张 平^{1,3}, 杜 新^{1,2}, 吴一辉^{1,3}, 刘震宇¹, 刘永顺^{1,3}

(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130033;
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039; 3. 中国科学院 苏州生物医学工程技术研究所, 江苏 苏州 215163)

摘要:研究了聚合物芯片上由亲/疏水性不同壁面组成的微通道内流体的流动行为。为了实现该类微通道内液体的自发毛细流动和被操作液体的自发毛细输运, 根据系统总表面自由能极小原理, 提出了微通道内毛细输运自发实现时微通道的临界深宽比条件。在以二聚二甲基硅氧烷(PDMS)和玻璃为材料的微流控芯片上进行了三面疏水一面亲水微通道内水的毛细输运实验。针对 165 μm , 200 μm 和 265 μm 3 种深度的通道, 理论计算的临界深宽比为 0.5, 而实验得到的值分别为 0.4714, 0.4878 和 0.4818, 实验结果与理论预测结果基本相符, 从而验证了由亲疏水性不同的壁面组成的微通道内毛细输运自发实现的临界深宽比条件。

关键词: 聚合物芯片; 微通道; 深宽比; PDMS; 玻璃

中图分类号: TN305; TP391.4 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20101807.1562

Aspect ratio for microchannels with nonuniform surface properties and spontaneous capillary

DENG Yong-bo^{1,2}, ZHANG Ping^{1,3}, DU Xin^{1,2},
WU Yi-hui^{1,3}, LIU Zhen-yu¹, LIU Yong-shun^{1,3}

(1. *State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;*
2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;*
3. *Suzhou Institute of Biomedical Engineering and Technology, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215163, China*)

Abstract: The flow characteristics of the fluid in microchannels formed by different hydrophobic and hydrophilic walls on the polymeric microfluidic chips were researched in this study. To achieve the spontaneous capillary of the liquid in a microchannel, the aspect ratio condition of the microchannels for the smoothing capillary was proposed on the basis of the free energy minimization approach. The experiments of the capillary transportation in the microchannels with three Polydimethylsiloxane (PDMS) walls and one glass wall were performed to confirm the aspect ratio condition. According to proposed theory, the critical aspect ratio of the microchannels with the depths 165 μm , 200 μm and 265 μm is 0.5000. In our experiment, the critical aspect ratios are 0.4714, 0.4878 and 0.4818 respec-

收稿日期: 2009-08-22; 修订日期: 2009-09-30.

基金项目: 国家 863 高技术研究发展计划 B 类资助项目 (No. 2006AA04Z367); 国家 863 高技术研究发展计划重点资助项目 (No. 2007AA042102, No. 2006AA042358)

tively. Obtain data show that the experimental results are in good agreement with the theoretical one, which verifies the aspect ratio obtained by our experiments.

Key words: polymer chip; microchannel; aspect ratio; PDMS; glass

1 引言

由于用聚合物材料制作微流控芯片具有制作成本低、工艺简单等优点,因此诸如二聚二甲基硅氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS) 等在该领域得到了广泛的应用。在由聚合物材料制作的微流控芯片上,由亲/疏水性不同壁面组成的微结构广泛存在,而壁面的亲/疏水性会影响芯片内流体的流动行为,尤其是微结构内流体的毛细运输和充满过程。

毛细是液体分子内聚力和液体与固体粘附力作用的结果^[1]。它的物理机理由 Laplace 方程和 Young 方程描述,这两个方程分别从弯曲液面两侧的压强差和总表面自由能的角度对毛细进行了描述。20 世纪初, Lucas^[2] 和 Washburn^[3] 最先对毛细现象进行了研究,提出了 Lucas-Washburn 方程,从而揭示了毛细上升高度和时间之间的关系^[4]。近年来,毛细流动由于其在微流体器件中的重要作用而倍受关注,关于它的研究主要有 PDMS 微通道内毛细液面的形状及液面附加压强的计算^[5-7];毛细液面的数值模拟和液面模拟数值模型的建立^[8]以及不同亲/疏水性壁面槽状微通道内的毛细流动的研究^[9]。

以上研究多集中于微通道内毛细液面的形态和附加压强的计算,缺乏在已有研究基础上对该类微通道内毛细运输自发完成时深宽比应满足的临界条件的研究。因此,本文将对由亲/疏水性不同壁面组成的毛细运输微通道深宽比对自发毛细流动的影响进行研究。

从热力学的角度分析,微通道内各相界面的存在形式总是趋向于总表面自由能取极小值的状态^[10]。因此,在微通道内液固界面自由能小于液气界面自由能时,液固界面将会取代液气界面,以使系统自由能趋向极小值,这就意味着毛细现象的发生。毛细的发生同时也意味着液面附加压强是微通道内流动的驱动压强。因此,本文从系统总表面自由能极小的角度出发,针对微通道侧壁亲水和疏水两种情况进行讨论,提出了由亲/疏水

性不同壁面组成的微通道内毛细运输自发实现时其深宽比应满足的条件;同时指出在侧壁疏水时,用调节微通道深宽比的方法来实现自发毛细运输的局限性;最后,通过 PDMS/玻璃芯片上三面疏水一面亲水的微通道内水的毛细运输实验,验证了所提出的毛细运输自发完成时微通道深宽比应满足的临界条件的正确性。

2 矩形微通道内毛细输运理论

在由聚合物材料制作的微流控芯片上,微通道的 4 个壁面常常是由亲/疏水性不同材料组成的。由于制作工艺的原因,通常情况下芯片上微通道的截面为矩形,且两侧壁的性质相同(见图 1)。该类微通道内的毛细输运主要是依靠亲水面

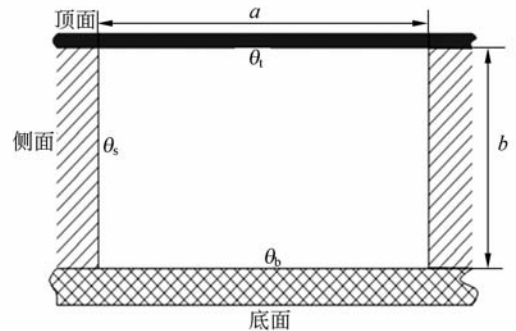


图 1 壁面组成复杂的微通道截面示意图
(a 为通道宽度, b 为通道深度)

Fig. 1 Schematic for cross-section of microchannel with nonuniform surface properties (a is the width, and b is the depth)

的亲合力克服疏水面的阻力来实现。因此,合理设计微通道的深宽比可以稳定地实现该类微通道内的自发毛细输运。在长度为 l 的微通道内,当液面在微通道内的 x 位置时,液面前进 dx ,微通道内表面所具有的表面自由能的变化量 dE 和弯曲液面附加压强的功 dW 分别^[11]为:

$$\begin{aligned} dE &= \gamma_{tl} a dx + 2\gamma_{sl} b dx + \gamma_{bl} a dx - \\ &\quad \gamma_{ta} a dx - 2\gamma_{sa} b dx - \gamma_{ba} a dx \\ dW &= \Delta p \cdot a b dx . \end{aligned}$$

根据 Young 方程,微通道各壁面上的表面张

力平衡关系^[12]为

$$\begin{cases} \gamma_{ta} = \gamma_{tl} + \gamma \cos \theta_t \\ \gamma_{sa} = \gamma_{sl} + \gamma \cos \theta_s \\ \gamma_{ba} = \gamma_{bl} + \gamma \cos \theta_b \end{cases}$$

表面自由能的变化量由弯曲液面附加压强的功来度量,则

$$dE = -dW$$

因此,这种壁面组成为异性的微通道内毛细液面上的附加压强^[5,9]为:

$$\Delta p = \gamma \cdot \left(\frac{\cos \theta_t + \cos \theta_b}{b} + \frac{2 \cdot \cos \theta_s}{a} \right), \quad (1)$$

其中, γ_{tl} , γ_{bl} 和 γ_{sl} 分别为微通道各壁面上固液界面的表面自由能, γ_{ta} , γ_{ba} 和 γ_{sa} 分别为各壁面上固气界面的表面自由能, γ 为液气界面的表面自由能; θ_t , θ_s 和 θ_b 分别是液体与微通道顶面、侧面和底面的平衡接触角; $\Delta p = p_l - p_a$ 为弯曲液面的附加压强^[12], p_l 为液面液体侧的压强, p_a 为液面气体侧的压强。

微通道内毛细现象是通道内液体分子内聚力和液体与固体之间粘附力作用的结果^[11], 这两种微观力最终表现为毛细弯曲液面附加压强, 毛细能否顺利发生取决于该压强对毛细流动的驱动作用。因此, 微通道内毛细输运能够实现的条件为:

$$\Delta p > 0. \quad (2)$$

若侧面亲水, 即 $\theta_s < 90^\circ$, 毛细输运对微通道深宽比的要求为:

$$\frac{b}{a} > -\frac{\cos \theta_t + \cos \theta_b}{2 \cdot \cos \theta_s}; \quad (3)$$

若侧面疏水, 即 $\theta_s > 90^\circ$, 毛细输运对微通道深宽比的要求为:

$$\frac{b}{a} < -\frac{\cos \theta_t + \cos \theta_b}{2 \cdot \cos \theta_s}, \quad (4)$$

对于疏水的侧面上: $\theta_s > 90^\circ$, $\cos \theta_s < 0$, 所以式(1)能够满足式(2)的前提条件 $\cos \theta_t + \cos \theta_b > 0$, 则:

$$\theta_t + \theta_b < \pi. \quad (5)$$

其中, θ_t 和 θ_b 取值为 $0 \sim \pi$ 。在 $\theta_s > 90^\circ$ 的情况下, 顶面和底面的接触角只有满足式(5)时, 才能通过合理调节微通道的深宽比达到稳定毛细输运的目的; 反之, 则需要通过表面处理等方法改变接触角使之满足式(5), 然后通过调节深宽比达到控制微通道内自发毛细现象的目的。例如, 在侧面平衡接触角 $\theta_s = 120^\circ$ 的情况下, 若顶面的平衡接触角 $\theta_t = 30^\circ$, 底面的平衡接触角 $\theta_b = 120^\circ$, 则

$b/a < 0.3660$, 满足此深宽比的微通道可以通过合理设计尺寸后加工得到; 若顶面的平衡接触角 $\theta_t = 60^\circ$, 底面的平衡接触角 $\theta_b = 150^\circ$, 则 $b/a < -0.3660$, 这是不合理的, 但可以通过减小 θ_t 或 θ_b 的方法来实现微通道内自发毛细流动。

目前, 在微流控芯片的实验研究中, PDMS 和玻璃是广泛采用的加工材料, 而 PDMS 和玻璃为材料制作的微流控芯片上的微通道恰好是三面疏水一面亲水的(见图 2)。根据式(1), 该类微通道内毛细弯曲液面的附加压强为:

$$\Delta p = \gamma \cdot \left(\frac{\cos \theta_g + \cos \theta_p}{b} + \frac{2 \cdot \cos \theta_p}{a} \right), \quad (6)$$

其中, θ_g 和 θ_p 分别为水与玻璃和 PDMS 面的平衡接触角。由式(6)可知, 微通道的宽度 a 越大或深度 b 越小, 毛细液面两侧的压差 Δp 越大, 微通道内的毛细输运也就更容易实现。其毛细输运实现对微通道深宽比的要求为:

$$\frac{b}{a} < -\frac{\cos \theta_g + \cos \theta_p}{2 \cdot \cos \theta_p}. \quad (7)$$

水与 PDMS 的接触角一般不大于 130° , 水与玻璃的接触角通常是在 $20 \sim 40^\circ$, 所以以 PDMS 和玻璃为材料制作的芯片满足式(5)所限制的条件, 可以采用水在 PDMS 芯片微通道内的毛细输运实验来验证以上理论。

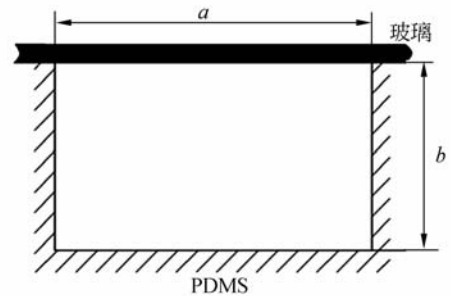


图 2 PDMS 芯片上的微通道壁面组成
(a 为通道宽度, b 为通道深度)

Fig. 2 Walls of microchannel on PDMS chip
(a is the width, and b is the depth)

3 实验与结果讨论

3.1 微结构的制作

针对亲/疏水性不同壁面组成微通道的设计理论, 本文采用由 PDMS/玻璃构成微通道结构进行实验验证。主要制作工艺包括: 首先, 在硅片上经光刻、干法刻蚀^[13-14]等工艺步骤制得硅微通道

模具^[15];然后将与固化剂混合均匀的液态 PDMS 涂于硅模具上,经加热固化后脱模制得 PDMS 阳模;再将与固化剂混合均匀的液态 PDMS 涂于阳模上,经加热固化后脱模制得的 PDMS 阴模即所需的 PDMS 微通道结构;最后将 PDMS 阴模与玻璃键合,即得到实验所用的 PDMS/玻璃微通道结构(见图 3)。

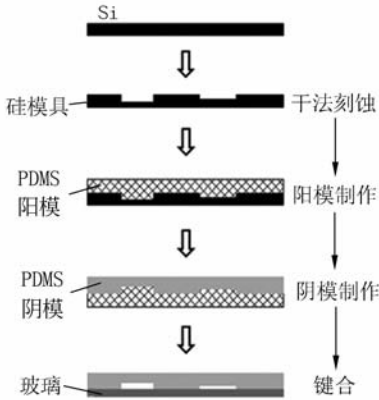


图 3 PDMS 芯片上微结构制作工艺流程图示意图

Fig. 3 Fabrication process of microstructure on PDMS chips

按照上述工艺,首先作了实验所需的 PDMS 芯片,然后将玻璃做亲水性处理并与 PDMS 芯片键合,最终得到实验需要的微通道(见图 4)。

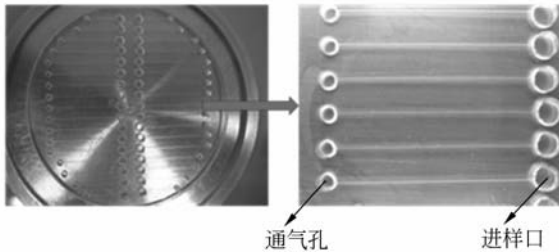


图 4 PDMS 芯片上的微通道

Fig. 4 Microstructure on PDMS chips

3.2 微通道实验结果与讨论

对于水来说,PDMS/玻璃键合成的微通道恰好为三面疏水一面亲水,因此,课题组用水来进行微通道的相关实验。在实验中,课题组制作的 PDMS 芯片(见图 4)上有 165 μm , 200 μm 和 265 μm 3 种深度的微通道,对应的微通道宽度如表 1 所示。实验所用的玻璃基片经过 O_2 -Plasma 处理后,水在其表面可以铺展形成水膜,故将水与 O_2 -Plasma 处理后的玻璃的接触角视为 0° 。由于干法刻蚀硅所得的微通道内壁粗糙,使得脱模复制

得到的 PDMS 微通道内壁同样粗糙,在 PDMS 粗糙表面上水的平衡接触角远大于其光滑面上的平衡接触角,实验测得其值为 120° 。因此,按式(7)计算得微通道内毛细流动顺畅发生的临界深宽比为 0.5,故在 165 μm , 200 μm 和 265 μm 3 种深度的通道内,理论预测的自发毛细顺利发生的临界宽度为 330 μm , 400 μm 和 530 μm 。

由于干法刻蚀工艺本身存在加工误差,导致了实验用硅模具的结构尺寸与设计尺寸之间的误差,而且 PDMS 结构从硅模具上脱下之后有一定程度的尺寸收缩。因此,在实验中课题组采用实际测量尺寸进行计算。微通道的设计宽度、实际测量宽度和实验结果如表 1 所示。

表 1 PDMS 芯片上微通道的尺寸和实验结果(其中, W 为通道的设计宽度, W' 为通道的实际宽度, R 为实验结果, ‘+’代表微通道内毛细顺利发生, ‘-’代表无毛细流动)

Tab.1 Sizes of microchannels and experimental results (W is the design width, W' is the actual width, and R is the experimental results. ‘+’ and ‘-’ represent the smoothed and unsmoothed capillaries, respectively)

| 165 | | | 200 | | | 265 | | |
|-----|------|-----|-----|------|-----|-----|------|-----|
| W | W' | R | W | W' | R | W | W' | R |
| 230 | 230 | - | 294 | 280 | - | 420 | 430 | - |
| 240 | 240 | - | 304 | 295 | - | 430 | 430 | - |
| 250 | 250 | - | 314 | 305 | - | 440 | 450 | - |
| 260 | 260 | - | 324 | 320 | - | 450 | 460 | - |
| 270 | 270 | - | 334 | 320 | - | 460 | 470 | - |
| 280 | 280 | - | 344 | 340 | - | 470 | 480 | - |
| 290 | 290 | - | 354 | 350 | - | 480 | 480 | - |
| 300 | 300 | - | 364 | 360 | - | 490 | 500 | - |
| 310 | 300 | - | 374 | 360 | - | 500 | 490 | - |
| 320 | 310 | - | 384 | 365 | - | 510 | 500 | - |
| 330 | 320 | - | 394 | 375 | - | 520 | 520 | - |
| 340 | 330 | - | 404 | 385 | - | 530 | 520 | - |
| 350 | 330 | - | 414 | 400 | - | 540 | 530 | - |
| 360 | 350 | + | 424 | 410 | + | 550 | 550 | + |
| 370 | 370 | + | 434 | 415 | + | 560 | 550 | + |

根据表 1,实验得到的微通道内自发毛细顺利发生的临界宽度为 350 μm , 410 μm 和 550 μm 。因此,实验所得的通道内毛细运输顺利发生的临界深宽比为 0.471 4, 0.487 8 和 0.481 8,与理论计算结果的误差分别为 5.720%, 2.440% 和 3.640%。上述实验结果与理论计算基本一致。实验误差的主要来源是水与 PDMS 接触角的测

量误差和 PDMS 在微通道上收缩导致的尺寸误差。另外,实验采用的是非连续变化宽度的微通道,所以通过减小实验中采用的一系列微通道宽度方向的尺寸梯度,可以得到更准确的临界宽度,从而进一步减小实验误差。

在 100 nm 尺度以上的微尺度范围内,水的表面张力值与宏观测量值相等^[16]。Sobolev 等人在石英毛细管内做了非极性液体(CCl_4 或苯)的毛细实验,实验结果证明了 Young-Laplace 方程在 100 nm 尺度范围的有效性^[17];Niels 等人利用 Sobolev 等人得到的 100 nm 尺度毛细现象的结论,研究了相同尺度的微通道内水的毛细负压,并得到了与 Young-Laplace 方程的计算结果一致的实验结果,从而进一步验证了 Young-Laplace 方程在 100 nm 尺度范围的有效性^[16]。而本文中由表面性质不同壁面组成微通道内毛细运输顺利发生的临界深宽比条件是基于从总表面自由能的角度描述毛细现象的 Young 方程。因此,本文提出

的方法适用于 100 nm 尺度以上的微尺度范围内由亲/疏水性不同壁面组成的微通道深宽比的设计。

4 结 论

本文给出了聚合物亲/疏水性不同壁面组成的毛细运输微通道内毛细流动自发进行时深宽比应满足的临界条件,以及侧面疏水时从深宽比角度设计微通道的局限性,即在侧面疏水的微通道顶面和底面的平衡接触角 θ_t 和 θ_b 应满足式(5),否则就需要通过表面处理等方法来改变顶面或底面的平衡接触角。实验中,在以 PDMS 和玻璃为材料制作的芯片上,三面亲水/一面疏水的微通道内水的毛细运输顺利实现的临界深宽比与理论计算结果 0.5 的相对误差分别为 5.720%、2.440% 和 3.640%,该结果与理论计算基本一致,可为微流控芯片设计和制作提供指导。

参考文献:

- [1] GESCHKE O, KLANK H, TELLEMAN P. *Microsystem Engine of Lab-on-a-Chip Device* [M]. New York: Wiley, 2004.
- [2] LUCAS R. Ueber das zeitgesetz des kapillaren aufstiegs von flüssigkeiten [J]. *Colloid & Polymer Science*, 1918, 23(5): 15-22.
- [3] BLAKE T D, HAYNES J M. Kinetics of liquid/liquid displacement [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1969, 30(3): 273-423.
- [4] ZHMUD B V, TIBERG F, HALLSTENSSON K. Dynamics of capillary rise [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 228(3): 263-269.
- [5] ENOCH K, GEORGE M W. Imbibition and flow of wetting liquids in noncircular capillaries [J]. *Physical Chemistry B*, 1997, 101(6): 855-863.
- [6] EMMANUEL D, ANDRE B, HEINZ S, et al.. Microfluidic networks for patterning of substrates; design and application to bioassays [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120(3): 500-508.
- [7] ANDERSSON H, WIJNGAART W, GRISS P. Hydrophobic valves of plasma deposited octafluorocyclobutane in DRIE channels [J]. *Sensors and Actuators B*, 2001, 75(1-2): 136-141.
- [8] HUANG W F, LIU Q SH, LI Y. Capillary filling flows inside patterned-surface microchannels [J]. *Chemical Engineering and Technology*, 2006, 29(6): 716-723.
- [9] JOKINEN V, FRANSSILA S. Capillary in microfluidic channels with hydrophilic and hydrophobic walls [J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2008, 5(4): 443-448.
- [10] SHIKHMURZAEV Y D. *Capillary Flows with Forming Interfaces* [M]. Cleveland: CRC, 2007.
- [11] LUNG J Y, TZE J Y, YU C T. The marching velocity of the capillary meniscus in a microchannel [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2004, 14(2): 220-225.
- [12] 朱步瑶, 赵振国. 界面化学基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [13] ZHU B Y, ZHAO ZH G. *Interfacial Chemistry* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. (in Chinese)
- [13] 张涛, 吴一辉, 黎海文, 等. 基于 MEMS 工艺的高能量密度微电磁驱动器 [J]. *光学精密工程*, 2007, 15(6): 866-872.
- ZHANG T, WU Y H, LI H W, et al.. Micro electromagnetic actuator with high energy density based on MEMS technology [J]. *Opt. Precision*

Eng., 2007, 15(6): 866-872. (in Chinese)

- [14] 郭占社, 吴一辉, 宣明, 等. 电磁型平面微电机及其制作工艺[J]. 光学精密工程, 2003, 11(2): 120-124.
GUO ZH S, WU Y H, XUAN M, *et al.*. Research on the fabrication of micro electromagnetic actuator [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2003, 11(2): 120-124. (in Chinese)
- [15] 周连群, 吴一辉, 张平, 等. 一种采用微硅片狭缝的新型微小型光纤光谱仪[J]. 光学精密工程, 2005, 13(6): 637-642.
ZHOU L Q, WU Y H, ZHANG P, *et al.*. A new

mini-fiber-spectrometer adopting micro-silicon-slit [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2005, 13(6): 637-642. (in Chinese)

- [16] NIELS R T, PETRA M, TOBIAS K, *et al.*. Capillarity induced negative pressure of water plugs in nanochannels [J]. *Nano Letter*, 2003, 3(11): 1537-1540.
- [17] SOBOLEV V D, CHURAEV N V, VELARDE M G, *et al.*. Surface tension and dynamic contact angle of water in thin quartz capillaries [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 222(1): 51-54.

作者简介:



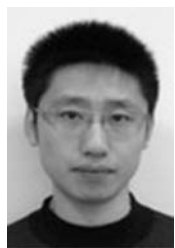
邓永波(1985—),男,山东临朐人,博士研究生,2007年于青岛大学获得学士学位,主要研究方向为集成多功能微流控芯片。E-mail: yongbo_deng@hotmail.com



杜新(1975—),男,山东潍坊人,博士研究生,2001年于中国科学院力学研究所获得硕士学位,主要研究方向为微流动控制。E-mail: duxin@cust.edu.cn



胡亮红(1985—),男,湖北蕲春人,硕士研究生,2007年于中南大学获得学士学位,主要研究方向为集成多功能微流体混合。E-mail: hulihong@163.com



刘永顺(1982—),男,吉林长春人,助理研究员,2005年于吉林大学获得学士学位,主要研究方向为MEM微加工工艺。E-mail: liuyongshun@hotmail.com

导师简介:



张平(1958—),女,吉林长春人,副研究员,硕士生导师,1982年于吉林大学获得学士学位,主要研究方向为硅与非硅MEMS工艺技术。E-mail: zhangpingres@163.com



吴一辉(1965—),女,浙江温州人,研究员,博士生导师,1996年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要研究方向为微机电系统。E-mail: yihuiwu@ciomp.ac.cn



刘震宇(1972—),男,辽宁大连人,研究员,博士生导师,2000年于大连理工大学获得博士学位,主要研究方向为微流控芯片设计制造理论。E-mail: zhenyuliu_ciomp@hotmail.com