

用于数字微流体器件的介质上电润湿 (EWOD)液滴产生器*

曾雪锋 岳瑞峰 吴建刚 胡 欢 董 良 王喆垚
何 枫 刘理天

(清华大学 微电子学研究所, 工程力学系, 北京 100084)

摘要 介质上电润湿(EWOD)是指通过在介质层下面的微电极阵列上施加电势来控制液体和固体介质层表面之间的润湿特性. 研制出了 EWOD 液滴产生器的原型. 它采用“三明治”结构: 液体被夹在上下电极之间; 下极板用硅作为微电极阵列衬底、低压化学气相淀积(LPCVD)制备的 Si_3N_4 薄膜作为介质层, 感应耦合等离子体化学气相淀积(ICP-CVD)制备的碳氟聚合物薄膜作为厌水层; 上极板是覆盖有厌水层的透明导电玻璃板. 为了得到产生液滴所需要的最小电压, 对液滴产生的过程和临界条件进行了理论分析. 在 35V 电压下实现了包围在硅油中的去离子水液滴的产生.

关键词 微全分析系统 介质上电润湿 液滴产生和控制 感应耦合等离子体化学气相淀积

目前, 随着微细加工技术的发展, 微全分析系统(μTAS)或芯片实验室(LOC)已经日益成为微机电系统(MEMS)、生物技术、分析化学等交叉学科的一个前沿研究领域, 它在化学分析、生化检测、药物输运、分子分离、核酸分子的放大、排序或合成、环境检测等方面将具有重要的应用前景. 对微升、纳升、甚至皮升量级液体(液滴)的操纵与控制是微全分析系统的基础和核心. 早期的研究主要侧重对连续流体的操作. 由于连续流系统本身所存在的一些缺陷^[1], 近年的研究兴趣逐渐转向对单个液滴的操纵和控制. 随着分析液体体积的减小, 即液体的特征尺寸 l 减小, 表面张力 ($\propto l^2$) 逐渐地超过质量力 ($\propto l^3$), 成为微尺度下最主要的作

2005-01-25 收稿; 2005-08-08 收修改稿

* 清华大学基础研究基金(批准号: JC2003060 和 JC2003061)和国家自然科学基金(批准号: 10472055 和 60401009)资助项目

用力^[2]。因此,利用表面张力来操纵和控制液滴也吸引了越来越多的兴趣。

目前,利用表面张力来操纵和控制液滴的方法包括表面活性剂^[3]、热毛细管^[4,5]、介电电泳^[6]和介质上电润湿(electrowetting-on-dielectric, EWOD)^[7~9]等。EWOD通过在介质膜下面的微电极阵列上施加电势来改变上面的液体与介质膜表面的润湿特性,从而局部地改变液滴和固体表面的接触角,使得液滴两端产生不对称的形变,从而实现液体的驱动。除了利用表面张力操纵液滴之外,还有气动^[10]、静电力^[11]和非对称电极阵列^[12]、电化学^[13]等方法操纵液滴。但是,在这些方法中,目前只有EWOD法真正将液滴的产生、输运、分割和混合等基本操作集成在一块芯片上,形成了数字微流体系统的雏形,从而为制造基于微液滴的芯片实验室奠定了坚实的基础。和数字微流体系统中的其它几种操作相比,液滴的自动产生最为关键的一种。

Fair^[8]和Kim^[9]制备的基于EWOD的微液滴系统均采用三明治结构,由带有微电极阵列的玻璃作为下极板和带有氧化铟锡(indium-tin-oxide, ITO)的透明导电玻璃作为上极板,液滴夹在上下极板之间;采用计算机操纵控制电路调节微电极阵列上电压的通断时序来实现对液滴的操作;和液体相接触的灰水性薄膜都是采用Teflon® AF 1600 旋转涂覆法制备而成的。由于Teflon® AF 1600 的价格昂贵(约为黄金的 10 倍)、击穿电压较低,因此需要在其下定积其他高击穿电压的介质薄膜。由于采用玻璃为衬底,这些介质薄膜的制备只能在较低的温度条件下进行,导致制备的薄膜结构比较疏松且绝缘性能较差,存在漏电和击穿的问题。

我们采用了与上述文献报道相类似的“三明治”结构,但是以硅片作为微电极阵列的下极板,并在设计与制造过程中充分考虑了与CMOS工艺的兼容性,为进一步实现与控制电路的单片集成奠定了基础。并且由于采用硅为衬底,我们可以利用低压化学气相淀积(low pressure chemical vapor deposition, LPCVD)制备击穿电压较高的 Si_3N_4 薄膜作为介质层,从而大大提高了薄膜的击穿强度。另外,采用 $\text{c-C}_4\text{F}_8$ 气体感应耦合等离子体化学气相淀积(inductively coupled plasma chemical vapor deposition, ICP-CVD)制备碳氟聚合物薄膜作为灰水层。采用该方法制备碳氟聚合物薄膜的价格比Teflon® AF 1600 低得多。经测试,该薄膜结构均匀、共形性好,和去离子水之间的静态接触角为 110° ^[14]。而Teflon® AF 1600 薄膜和去离子水之间的静态接触角为 $103^\circ\sim 120^\circ$ ^[8,9,14],表明该碳氟聚合物薄膜具有良好的灰水特性。

本文分析了利用EWOD产生液滴的过程和所需要的临界条件,得到理论上液滴产生所需要最小电压。在利用EWOD实现液滴输运的基础上^[7],制作了基于EWOD的液滴产生器的原型,并实现了液滴的产生。

1 基于 EWOD 的液滴产生器工作原理

利用 EWOD 原理工作的液滴产生器的示意图如图 1 所示. 去离子水液滴被夹在两个平板电极中间, 上电极整体作为地电极, 而下电极由多个可独立控制的微电极阵列组成. 为了防止液体和电极之间的直接接触并获得良好的击穿特性, 在下电极上淀积一层绝缘薄膜作为介质层. 上下极板的表面都覆盖了一层很薄的碳氟聚合物薄膜作为厌水层, 来增加液体-固体表面之间的初始接触角. 为了避免液体的挥发和减少液滴运动时的阻力, 液滴包围在与它互不相溶的液体(如硅油等)中.

开始时, 所有的电极都接地, 因此液滴和上下极板表面的接触角都相同, 为 $\theta(0)$, 这里忽视重力对于液滴的影响. 根据Lippmann方程, 接触角 θ 可以由电势 V 来控制^[15]:

$$\cos \theta(V) = \cos \theta(0) + \frac{1}{2} \frac{1}{\gamma_{\text{oil-drop}}} C V^2, \quad (1)$$

其中, $\gamma_{\text{oil-drop}}$ 为油-液滴之间的表面张力, C 为介质层单位面积的电容. 当在某一个电极上加电时, 施加的电势降低了 $\gamma_{\text{sol-drop}}$, 因此在所加电电极表面的固体-液滴之间的接触角也相应地减小. 由电势作用引起的 EWOD 使得液体两端不对称形变, 在液体内部产生一个压力差, 使得液体运动.

固体-液滴之间的接触角变化使得油-液滴之间接触面的曲率半径也发生变化. 如图 1 所示, r_1 和 r_2 分别表示加电前后油-液滴接触面之间的曲率半径. 曲率半径和此处的接触角以及上下极板之间的间距 h 有关,

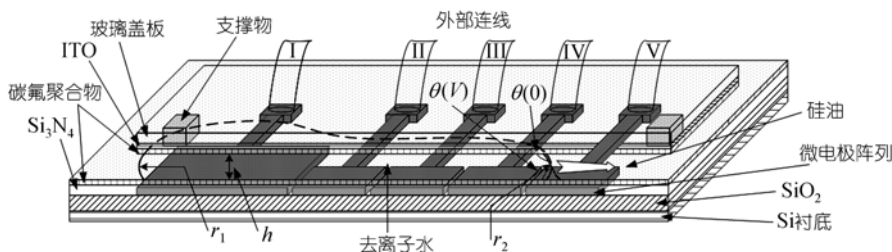


图 1 EWOD 液滴产生器示意图

$$r_1 = -\frac{h}{2 \cos \theta(0)}, \quad (2)$$

$$r_2 = -\frac{h}{\cos \theta(0) + \cos \theta(V)}. \quad (3)$$

如图 2 中所示, 初始时刻, 一个大液滴的绝大部分放置在初始的大电极 上,

这个大液滴被称为“水库”，而另一部分在电极 上. 然后，在电极 和 上加电，而其他电极接地. 当液柱的前端到达电极 时，电极 ， 和 加电，而电极 接地. 相似地，当液柱前端到达电极 时，电极 ， 和 加电，而电极 和 接地. 因此，液柱在 EWOD 的作用下从“水库”中被拖出来. 由于中间的电极 ， 和 接地，为了保持总的液体体积不变，中间电极上的液柱开始变细.

根据 Laplace 方程，液柱中间和前端的油-液滴界面之间的压力 P_1 和 P_2 可以用此处的曲率半径 R_1 和 R_2 来描述，如图 2 和 3 所示.

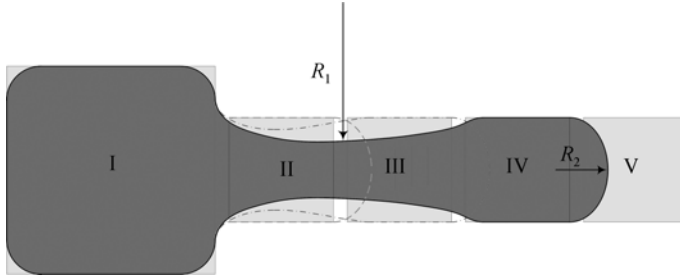


图 2 液滴分割顶视图

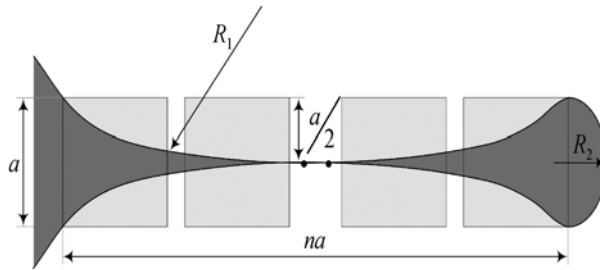


图 3 液滴产生的临界条件示意图

$$P_1 - P_a = \gamma_{\text{oil-drop}} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{r_1} \right), \quad (4)$$

$$P_2 - P_a = \gamma_{\text{oil-drop}} \left(\frac{1}{R_2} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (5)$$

其中, P_a 是大气压. 准静态情况下, 液体内部的压力相等, 即 $P_1 = P_2$.

$$\gamma_{\text{oil-drop}} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{r_1} \right) + P_a = \gamma_{\text{oil-drop}} \left(\frac{1}{R_2} + \frac{1}{r_2} \right) + P_a,$$

$$\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} = \frac{\cos \theta(0) - \cos \theta(V)}{h},$$

$$\frac{R_2}{R_1} = 1 + \frac{R_2}{h} [\cos \theta(0) - \cos \theta(V)]. \quad (6)$$

将接触角变化的公式(1)带入(4),

$$\frac{R_2}{R_1} = 1 - \frac{R_2}{2h\gamma_{\text{oil-drop}}} CV^2. \quad (7)$$

图 3 中给出了液滴产生的临界状态. 假设液柱需要经过 n 个电极之后, 液滴才能完全产生, 每个电极的边长为 a , 则

$$R_1 = \frac{n^2 + 1}{4} a. \quad (8)$$

并假设在顶视图中液滴前端的直径近似等于电极的边长 a , 则

$$R_2 = \frac{a}{2}. \quad (9)$$

将(8)和(9)式带入(7)式, 可以得到电势 V 、电极数目 n 、电极边长 a 、极板间距 h 、油-液滴之间表面张力 $\gamma_{\text{oil-drop}}$ 和介质层电容 C 之间的关系:

$$\frac{a}{4h\gamma_{\text{oil-drop}}} CV^2 = 1 - \frac{2}{n^2 + 1}. \quad (10)$$

在(10)式中带入实际值, 并考虑在极限情况液体所经过的电极数目 $n \rightarrow \infty$, 因此可以得到产生液滴所需要的最小理论电压为 20.5 V. 但是还有其他的一些因素也会影响实际的电压. 比如, 加在上下极板之间的电压并不等于总电压. 而且, 在模型中没有考虑接触角饱和的影响^[16~18]. 接触角饱和是指随着电压的增加到一定值, 接触角不会随电压增大而减小的现象. 因此, 实现液滴产生所需要的电压应大于上述分析得到的理论电压值.

2 基于 EWOD 的液滴产生器的制备

图 4 给出了基于 EWOD 的液滴产生器下极板的工艺制备流程图. Si 作为带有微电极阵列的下极板的衬底. 首先在单面抛光的 Si 片上 1050°C 热氧化生长一层 6000 Å 的 SiO₂. 然后在 SiO₂ 上面分别溅射 200 Å 的 Ti 和 1800 Å 的 Pt, 并用正胶剥离工艺形成微电极阵列, 初始大电极的尺寸为 3.9 × 3.9 mm², 而其他电极的尺寸都为 1.2 × 1.2 mm². 然后在电极上用 LPCVD 覆盖一层 2800 Å 厚的 Si₃N₄ 作为介质层. 最后, 用 c-C₄F₈ 气体 ICP-CVD 在 Si₃N₄ 上淀积一层 200 Å 厚的碳氟聚合物薄膜作为厌水层.

液滴产生器的上极板整体为地电极, 是一块覆盖有透明导电 ITO 薄膜的玻璃片. 在相同的工艺条件下, 用 ICP-CVD 在 ITO 上淀积一层 200 Å 厚的碳氟聚合物薄膜作为厌水层. 由于组成上极板的材料都是透明的, 这样就可以从顶部观察液

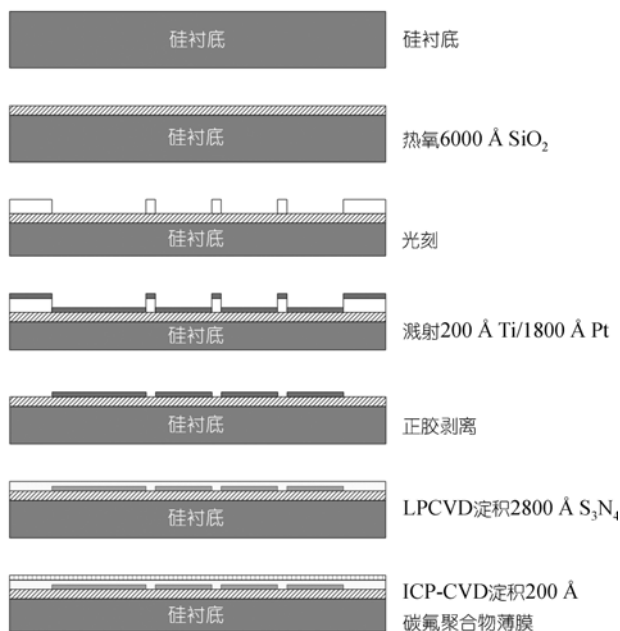


图 4 下极板的工艺制备流程图

体的运动情况.

3 实验结果及讨论

实验中用双面胶来制作支撑物来支撑上极板, 并通过调整其厚度控制上下极板之间的间隔. 我们选取上下极板厚度为 $150\ \mu\text{m}$. 测试时, 将体积为 $2\ \mu\text{L}$ 的去离子水液滴用注射器滴到覆盖有硅油的初始大电极表面, 作为“水库”, 然后将上极板放到支撑物上. 为了减小碳氟聚合物薄膜和介质层击穿的可能性, 在电极上施加脉冲信号, 脉冲信号的频率和占空比都可调. 采用我们自己开发的单片机系统来控制电极上的电压信号^[7].

当电压脉冲信号为 $35\ \text{V}$, 频率为 $2\ \text{Hz}$, 占空比为 $1:1$ 的条件下, 我们成功地从水库中拖出一个液柱并形成了液滴, 如图 5 所示. 在初始 t_1 时刻, 液滴位于大电极之上作为“水库”. 然后在所有电极上加电, 电极上液体和表面之间的接触角减小. 因此在 EWOD 的作用下, 液体逐渐从“水库”中被拖出来, 直至液体的前端到达下一个电极. t_2 时刻, 除了初始大电极之外的所有电极都加电, 因此液体在 EWOD 的作用下继续向前运动至下一个电极. 至 t_4 时刻, 液体已跨越 3 个电极. 此时在两端的电极上加电, 中间电极接地, 液体两端受到向外的作用力. 在这个力的作用下, 液体在中间被逐渐分开, 最终形成液滴.

由于我们工艺设备的问题, 淀积金属和生长 Si_3N_4 介质层薄膜的过程中在器

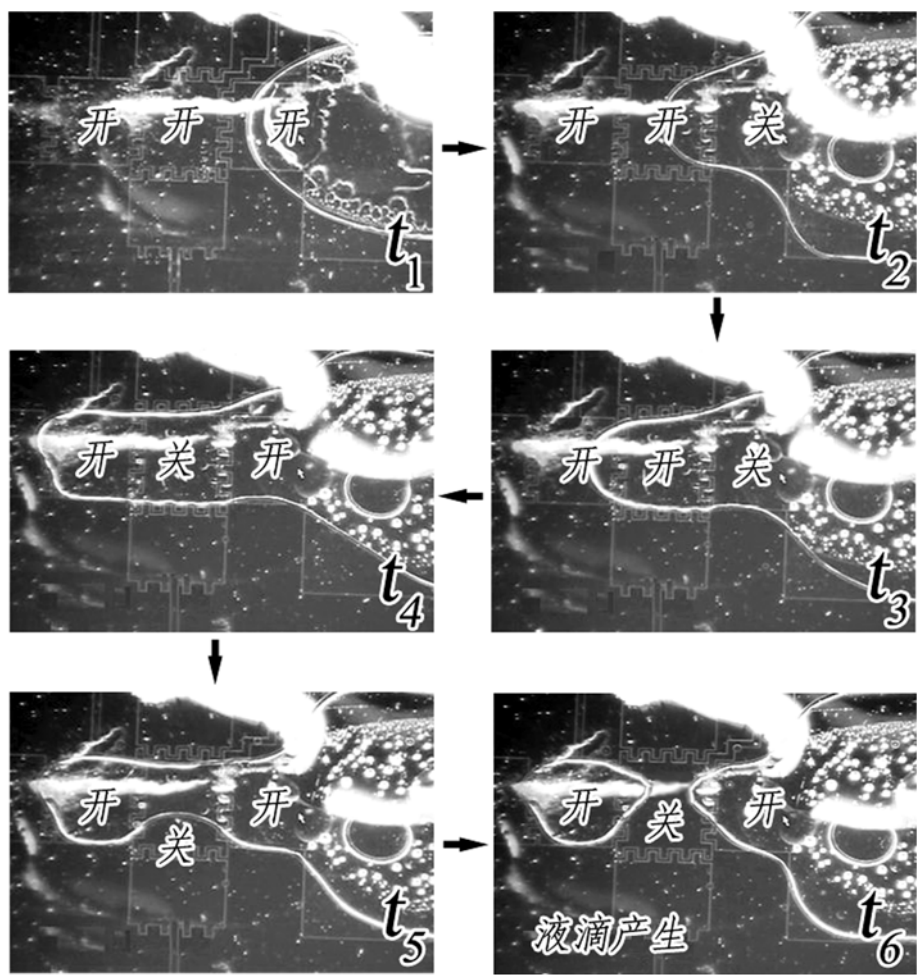


图 5 液滴产生的过程

电压脉冲信号为 35 V, 频率为 2 Hz, 占空比为 1:1

件表面引入了一些杂质颗粒和缺陷. 这些颗粒不仅妨碍了液体的顺利流动, 使得液体容易黏附在颗粒附近, 并且和缺陷一起使得碳氟聚合物薄膜和 Si_3N_4 介质层薄膜在施加电势时容易被击穿. 目前, 我们正在通过调整工艺条件来减小淀积金属、介质层薄膜过程中引入的颗粒和缺陷, 减小薄膜被击穿的可能性, 增加薄膜的击穿电压, 从而可以进一步减低液滴产生所需要的电压.

4 结论

以 Si 为微电极阵列的衬底, LPCVD 制备的 Si_3N_4 薄膜为介质层, ICP-CVD 制备的碳氟聚合物薄膜为厌水层, 并和带有 ITO 导电薄膜的玻璃板相结合制作出基

于 EWOD 的液滴产生器. 通过分析液滴产生的过程和临界条件, 得到液滴产生所需要的最小理论电压为 20.5 V. 在电压脉冲信号为 35 V, 频率为 2 Hz, 占空比为 1:1 的条件下, 成功地从包围在硅油中的“水库”中拖出了一条液柱, 实现了液滴的产生. 通过大大减少薄膜制造过程中引入的颗粒与缺陷, 我们的基于 EWOD 液滴操作器件可望实现液滴的产生、运输、分割和混合等基本操作的单片集成, 从而为数字微流体芯片实验室奠定基础.

参 考 文 献

- 1 Schwartz J A, Vykoukal J V, Gascoyne P R C. Droplet-based chemistry on a programmable micro-chip. *Lab Chip*, 2004, 4: 11~17[DOI]
- 2 Trimmer W S N. Microrobots and micromechanical systems. *Sensors and Actuators*, 1989, 19(3): 267~287[DOI]
- 3 Adamson A W, Gast A P. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: John Wiley and Sons Inc, 1997
- 4 Jun T K, Kim C J. Valveless pumping using traversing vapour nubbles in microchannels. *Journal of Applied Physics*, 1998, 83(11): 5658~5664[DOI]
- 5 Togo H, Sato M, Shimokawa F. Multi-element thermo-capillary optical switch and sub-nanometer oil injection for its fabrication. *Proceedings IEEE MEMS '99*, 1998. 418~423
- 6 Jones T B. On the relationship of dielectrophoresis and electrowetting. *Langmuir*, 2002, 18: 4437~4443[DOI]
- 7 Zeng X F, Yue R F, Wu J G, et al. Actuation and control of droplets by using electrowetting-on-dielectric. *Chinese Physics Letter*, 2004, 21(9): 1851~1854[DOI]
- 8 Pollack M G, Fair R B. Electrowetting-based actuation of liquid droplets for microfluidic application. *Applied Physics Letter*, 2000, 77(11): 1725~1726[DOI]
- 9 Cho S K, Moon H, Kim C J. Creating, transporting, cutting, and merging liquid droplets by electrowetting-based actuation for digital microfluidic circuits. *Journal of MicroElectroMechanical System*, IEEE, 2003, 12(1): 70~80[DOI]
- 10 Lee S H, Lee C S, Kim B G. Quantitatively controlled nanoliter liquid manipulation using hydrophobic valving and control of surface wettability. *J Micromech Microeng*, 2003, 13: 89~97[DOI]
- 11 Masao Washizu. Electrostatic actuation of liquid droplets for micro-Reactor applications. *IEEE Trans Ind Appl*, 1998, 34(4): 732~737[DOI]
- 12 Ajdari A. Pumping liquids using asymmetric electrode arrays. *Physical Review E*, 2000, 61(1): 45~48[DOI]
- 13 Gallardo B S, Gupta V K, Eagerton F D, et al. Electrochemical principles for active control of liquids on submillimeter scales. *Science*, 1999, 283: 57~60[DOI]
- 14 Dupont Inc, Product Information: Teflon AF 1601S Amorphous Fluoropolymer Solutions, 234264C, 1998
- 15 Lippmann M G. Relations entre les phénomènes électriques et capillaires. *Ann Chim Phys*, 1875, 5(11): 494~549
- 16 Peykov V, Quinn A, Ralston J. Electrowetting: a model for contact-angle saturation. *Colloid Polym Sci*, 2000, 278: 789~793[DOI]
- 17 Verheijen H J J, Prins M W J. Reversible electrowetting and trapping of charge: Model and experiments. *Langmuir*, 1999, 15: 6616~6620[DOI]
- 18 Vallet M, Vallade M, Berge B. Limiting phenomena for the spreading of water on polymer films by electrowetting. *The European Physical Journal B*, 1999, 11: 583~591[DOI]