基于电喷印集成制造阵列化嵌金属电极柔性微流体管道

吕孝峰^{1,2,3}, 郭洪吉^{2,3}, 孙丽娜^{1*}, 杨婷^{1,2,3}, 邹旻昊^{2,3,4}, 仲亚^{2,3,4}, 于海波^{2,3*}

1. 东北大学机械工程与自动化学院, 沈阳 110819;

2. 中国科学院沈阳自动化研究所, 机器人学国家重点实验室, 沈阳 110016;

3. 中国科学院机器人与智能制造创新研究院, 沈阳 110016;

4. 中国科学院大学, 北京 100101

* E-mail: lnsun@mail.neu.edu.cn; yuhaoibo@sia.cn

收稿日期: 2021-09-22; 接受日期: 2021-12-13; 网络版发表日期: 2022-02-28

国家重点研发计划项目(编号: 2018YFB1304904)和国家自然科学基金项目(批准号: 91848201)资助

摘要 微流控芯片在生物、化学、医学等领域受到了研究者的广泛关注, 尤其是含有金属电极的微流体管道在毛细电泳、电化学微量检测、生物医学工程和柔性电子领域具有广泛的需求前景. 文章提出了一种简单按需制备阵列化嵌金属电极柔性微流体管道的方法. 该方法基于电喷印直写技术并结合翻模和湿法刻蚀工艺, 实现了嵌金属电极柔性微流体管道阵列的制备. 首先, 通过在线性转动接收基底上叠加直写聚乙烯醇(PVA)纤维, 制备了可嵌入聚二甲基硅氧烷(PDMS)的表面光滑的线性凸起微结构(线宽为10~100 μm , 高宽比可大于1:2), 并以此作为模板, 实现了阵列化柔性微流体沟道的制造; 其次, 通过在平动接收基底上直写光刻胶作为保护层, 并结合湿法刻蚀工艺, 实现了在含有微流体沟道阵列的柔性基底上金属图案化导电电极(线宽低至5 μm)的灵活制造; 最后, 对通入不同浓度盐溶液的微流体管道进行电学测试, 验证了其管道的导通性和金属电极的导电性. 结果表明: 基于电喷印的集成制造流程可以灵活、简单、高效、低成本的按需加工阵列化嵌金属电极柔性微流体管道, 有望应用在生物医学工程和柔性电子等领域.

关键词 电喷印, 柔性微流体管道, 无掩膜制造, 柔性图案化金属电极

1 引言

几何尺寸小于100 μm 的微米级流体管道由于其体积小、易集成等优势已经在许多领域中显示出巨大的应用潜力^[1,2], 例如临床分析^[3]、高通量筛选^[4]、生物医学设备^[5,6]、细胞分离^[7,8]、可植入设备^[9]、化学

反应^[10,11]、微量(1~100 nL)试剂转移^[12,13], 以及化学和生物化学应用工具^[14~17], 因此微流体管道的集成制造已经成为备受关注的关键技术. 其中, 微电极与柔性微流体管道的集成在以上应用中均存在广泛的应用潜力^[18~21]. 如何以快速、灵活、低成本的方式制备含图案化微电极阵列的柔性微流体管道对于扩展其应用领

引用格式: 吕孝峰, 郭洪吉, 孙丽娜, 等. 基于电喷印集成制造阵列化嵌金属电极柔性微流体管道. 中国科学: 技术科学, 2023, 53: 525–535
Lü X F, Guo H J, Sun L N, et al. Fabrication of flexible microfluidic pipes with embedded metal electrodes based on electrohydrodynamic jet printing (in Chinese). Sci Sin Tech, 2023, 53: 525–535, doi: [10.1360/SST-2021-0445](https://doi.org/10.1360/SST-2021-0445)

域显得越发重要。

目前, 制造柔性微流体管道的方法主要有光刻技术^[22,23]、软光刻技术^[24~26]、激光直写技术^[27]、立体光刻技术^[28]以及微尺度铣削技术^[29]等。虽然光刻是较成熟的微/纳加工技术, 但其需要先进的设备、复杂的工艺步骤, 限制了其低成本和灵活批量制造; 而软光刻技术基于光刻制备的模板, 所以灵活性受限, 难以满足高效按需加工的需求。激光直写技术虽然不需要掩膜就可以制备微流控管道, 但制备过程耗时限制了加工效率的提高, 不易实现批量制造。立体光刻系统虽具有较好的灵活性, 但其主要基于直径大约100 μm 的激光束进行直写加工, 其加工精度受到一定限制, 且制造成本较高^[30]。微尺度铣削加工制造效率低、耗时长, 因此不易批量化生产和灵活制造。另一方面, 金属微电极的制造方法主要有光刻技术^[31]、转印技术^[32]、激光直写技术^[33]等, 但这些工艺不易在含有微流控管道的柔性聚合物表面上进行金属微电极的加工。因此来讲, 在嵌有图案化金属微电极阵列的柔性微流控管道集成制造仍然面临着诸多的挑战。

电流体动力学喷墨打印技术, 作为一种新型的喷墨直写技术, 区别于传统的热驱动或挤压式驱动喷墨打印技术, 是在喷嘴处和基底间形成电场并以电场力作为驱动力将喷嘴处的墨液“拉”出。这种方法通过形成远小于喷嘴内径的锥射流, 可实现从微米到纳米级的直写精度^[34]。同时, 根据其喷嘴到接收基底的距离可将打印模式分为近场、中场、远场的喷印模式, 如表1所示^[35]。其中, 近场电喷印具有高分辨率、高定位性和广泛的材料适用性的独特优势, 可灵活加工点、

线微结构, 广泛应用于柔性电子器件^[36,37]、微/纳米光学器件^[38,39]和生物分析^[40,41]等领域。

本文基于电喷印技术, 结合翻模、湿法刻蚀工艺, 探究一种集成制造嵌金属电极柔性微流体管道阵列的方法。首先, 基于滚筒式静电纺丝模式, 本文探究电喷印直写叠加PVA纤维的参数状态对线性凸起微结构的影响, 制备表面光滑的线性凸起结构; 其次, 基于自主搭建的电喷印系统, 通过直写正性光刻胶作为保护层, 并结合湿法刻蚀工艺, 探究金属电极在柔性微流控管道阵列基底上的按需灵活制造; 最后, 将不同浓度的NaCl溶液通入微流体管道进行电学测试, 验证嵌金属电极柔性微流体管道的导通性和导电性。本文所探究的嵌金属电极柔性微流体管道集成制造方法, 拓展了电喷印制造所具有的灵活、简单、高效、低成本等特点, 将在毛细电泳、电化学微量检测、生物医学工程和柔性电子等领域具有广泛的应用场景。

2 材料与方法

2.1 实验材料

2.1.1 微流控管道制备使用材料

微流控管道的制备过程使用材料主要包括: (1) PVA水溶液(PVA与水的质量比为1:9, PVA分子量 ≈ 80000)购置于中国深圳市通力微纳科技有限公司; (2) 聚二甲基硅氧烷(PDMS)购置于美国道康宁公司, 型号为SYLGARD 184; (3) 无水乙醇购置于中国国药化学试剂有限公司, 产品规格为分析纯(AR 99.9%); (4) 无孔锡纸; (5) 去离子水。

2.1.2 金属图案化电极制备使用材料

金属图案化电极的制备过程使用材料主要包括: (1) 光刻胶AZ1505(黏度: 6.3 mPa·s, 固含量: 17.7%); (2) 显影液NMD-32.38%购置于长春应化(常熟)有限公司; (3) Au刻蚀液(I_2 (碘)、KI(碘化钾)、去离子水的质量配比为1:4:40); (4) Cr刻蚀液(CH_3COOH (冰醋酸)、 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ (硝酸铈铵)、去离子水的质量配比为21:80:400); (5) 喷嘴内径约为2 μm 玻璃喷头。

2.2 实验设备

2.2.1 微流控管道制造设备

微流控管道的制备过程使用的设备主要包括: (1) 静

表 1 喷嘴与收集器距离不同的电流体动力喷墨打印^[35]. Copyright©2013, RSC

Table 1 Electrohydrodynamic jet printing with different distances between the nozzle and collector^[35]. Copyright©2013, RSC

	距离	特点	应用
远场喷墨打印	$\geq 10\text{ cm}$	无序纤维 弯曲不稳定 实心纤维	无纺布衬垫 组织工程学 能源动力 生物传感
中场喷墨打印	1~10 cm	低定位性 弯曲不稳定 实心纤维	“蛇”形结构制备 分级结构 可拉伸电子产品
近场喷墨打印	$\leq 1\text{ cm}$	高定位性 低电压 实心且流变纤维	线性结构制备 点阵结构制备 压电能量获取 小通道制备

电纺丝机(型号: TL-Pro, 深圳市通力微纳科技有限公司, 中国), 其主要包括高压电源模块、微量注射泵模块、直径为100 mm旋转滚筒接收基底, 内径为0.33 mm、外径为0.64 mm钢制针头的打印模块; (2) 氧等离子体处理机(型号: FEMTO, Diener, 德国); (3) 匀胶机(型号: Easy coater 4(EZ4), 江苏雷博科学仪器有限公司, 中国).

2.2.2 金属图案化电极制造系统

金属图案化电极制备过程使用的设备主要包括: (1) 自主搭建的近场电喷印直写系统, 其主要由高压电源模块(天津东文高压电源, 天津东文, 中国)、高精度三维移动平台(Newport, 美国)、运动控制器(XPS-Q8, Newport, 美国)、微量注射泵(TJ-2A, 保定兰格恒流泵有限公司, 中国)、显微观测系统由显微镜(Navitars, 美国)模块和CCD相机(Point Gray, 加拿大)模块组成; (2) 毛细玻璃管拉制仪(型号: P-2000, Sutter Inc, 美国); (3) 磁控溅射仪(型号: TRP-450, 中国科学院沈阳科学仪器股份有限公司, 中国); (4) 电子天平(型号: GL2241-1SCN, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司, 中国); (5) 陶瓷加热板(型号: PC-600D, Corning, 美国); (6) 真空干燥箱(型号: DZF-6213, 中国上海一恒科学仪器有限公司, 中国); (7) 紫外固化灯(型号: GHS-LFDA3501100, 深圳市光华士科技有限公司, 中国).

2.2.3 实验表征设备

使用的设备主要包括: (1) 浩视显微镜系统(型号: KH-7700 3-D, Hirox(浩视)公司, 日本); (2) 扫描电子显微镜(SEM)(型号: EVO MA 10, 卡尔蔡司(Carl Zeiss)公司, 德国); (3) 自主搭建的光学显微系统(CCD相机(Point Gray, 加拿大)); (4) 晶圆探针台(型号: EPS150 Coax-Triax-RF-FA, EOULU, 美国); (5) 数字源表(型号: KEITHLET 2400, 吉时利, 美国).

2.3 嵌金属电极柔性微流体管道制备

2.3.1 微流体沟道的制备流程

微流体沟道的制备包括: 模板制备和PDMS翻模两个工艺流程, 如图1所示.

(1) 模板制备. 如图1(a), 在温度30℃, 湿度50%RH条件下, 利用滚筒式静电纺丝机, 将无孔锡纸包覆在滚筒上, 作为接收基底(由于无孔锡纸的导电性良好, 使

得工作电场稳定, 有利于轨迹的图案化直写), 使内径为0.33 mm、外径为0.64 mm钢制针头垂直滚筒表面, 由于PVA为水溶性材料, 当翻模过程中在沟道内有残留时, 短时间去离子水浸泡即可去除, 所以采用PVA溶液作为打印材料. 实验参数设置为: 针尖与滚筒垂直距离为3 mm、微量注射泵的推液速度为0.6 mL/h、电势差为2 kV、滚筒转速400 r/min、单条轨迹原位打印时间为20 s, 完成光滑线性凸起结构的制备, 得到如图1(c)所示的样品.

(2) PDMS翻模. 根据上述实验的微凸起结构, 完成图1(b)中 i ~iii 的翻模流程. 采用PDMS, 主剂与固化剂的质量比例为10:1, 利用匀胶机, 转速500 r/min, 匀胶40 s对光滑的线性凸起结构进行均匀的旋涂覆盖后, 转移至陶瓷加热板上80℃加热2 h固化, 待固化后进行剥离得到微米尺度沟道, 得到如图1(d)所示的样品, 且模板可以重复翻模5次以上.

2.3.2 微流体管道微电极的制备流程

微流体管道微电极的制备主要流程包括: 含微沟道PDMS表面溅射沉积金属、光刻胶保护层的直写图案化、湿法刻蚀工艺和光刻胶去除, 如图2所示.

(1) 含微沟道PDMS表面溅射沉积金属. 如图2(b), 在含微沟道的PDMS表面溅射沉积金属, 磁控溅射仪载物台转动速度6 r/min, 功率150 W, 溅射时间2 min, 溅射5 nm的铬(Cr), 用来增加金(Au)与PDMS的黏附性; 功率80 W, 溅射时间2.5 min, 溅射50 nm的金(Au), 作为导电层.

(2) 光刻胶保护层的直写图案化. 如图2(c)所示, 利用电喷印系统进行光刻胶图案化, 以光刻胶AZ1505作为打印材料, 用玻璃拉制仪制备针尖内径约为2 μm的玻璃针头, 针尖距打印基底高度约为100 μm、基底移动速度为200 μm/s, 工作电压设置: 直流电压为300 V、交流电压为50 V、频率为1000 Hz、占空比为75%. 基于LabVIEW软件开发的控制程序, 进行光刻胶保护层的图案化打印; 最后, 在加热板上以60℃加热30 min使得光刻胶固化.

(3) 湿法刻蚀工艺. 将Au刻蚀液滴在含有光刻胶的样品上30 s, 使未被光刻胶保护的区域Au被刻蚀, 用去离子水清洗10 s; 将Cr刻蚀液滴在含有光刻胶的样品上30 s, 使未被光刻胶保护的区域Cr被刻蚀, 用去离子水清洗10 s; 在加热板上60℃加热20 min使得表面

图1 (网络版彩图)柔性微流体管道加工示意图。(a)线性微凸起结构打印示意图;(b)PDMS翻模制造微流体管道示意图;(c)线性凸起结构SEM图;(d)微流体沟道的SEM图,其中局部放大图为光学表征图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of flexible microfluidic pipes processing. (a) Schematic diagram of linear convex microstructure printing; (b) schematic diagram of microfluidic pipes manufactured by PDMS mold turning; (c) scanning electron microscope (SEM) image of linear convex structure; (d) SEM image of the microfluidic channel, in which the local enlarged image is the optical characterization image.

图2 (网络版彩图)微流体管道微电极的制备过程。(a)图案化直写光刻胶保护层示意图;(b)、(c)、(d)制造金属微电极的流程;(b)对样品进行磁控溅射金属;(c)光刻胶的图案化打印;(d)金属湿法刻蚀后的样品;(e)、(f)、(g)分别为PDMS翻模后的微沟道、溅射金属后的微沟道、保留微沟道内金属电极的光学表征图

Figure 2 (Color online) The fabrication process of microfluidic pipes with microelectrodes. (a) Schematic diagram of patterned direct writing photoresist protective layer; (b), (c) and (d) processes for manufacturing metal microelectrodes; (b) magnetron sputtering metal on the sample; (c) patterned printing of photoresist; (d) samples after metal wet etching process; (e), (f) and (g) are the optical characterization images of the microchannel after PDMS mold turning, the microchannel after metal sputtering and the metal electrode in the retained microchannel, respectively.

水分蒸发。

(4) 光刻胶去除。将上述流程制造出的样品紫外曝光30 min; 将曝光后的样品浸泡在显影液中, 待光刻胶保护层与显影液充分反应5 min; 用无水乙醇和去离子水分别清洗1 min用于去除残留试剂, 在加热板上60℃加热20 min, 使得表面水分蒸发, 得到结果如图2(d)所示。

2.3.3 微流体管道封装流程

如图1(b)中iv封装处理所示, 将PDMS薄膜与样品带微沟道的一侧向上放入氧等离子体处理机, 真空处理10 min至真空度低于40 mTor(1 Tor=10² Pa); 通入氧

气, 维持真空度在320 mTor; 施加电流0.05 A, 氧等离子体紫外光处理5 min。氧等离子体处理后的PDMS微结构层, 其表面的甲基结构会被具有亲水性的氢氧基结构所替代, 将处理后的PDMS表面进行贴合, 能形成永久性的紧密键合^[42,43], 进而完成嵌金属电极柔性微流体管道的制备。

3 结果与讨论

3.1 线性凸起结构制备表征

电喷印的加工过程中打印材料、针尖尺寸、针尖

与基底的距离和电势差、基底移动速度、微量泵推液速度等均对打印状态有影响. 本文重点研究了微量注射泵的推液速度、电势差、滚筒转速(基底移动速度)对打印状态的影响, 在其他参数一致的条件下, 单条轨迹原位打印20 s, 完成间距1 mm的线性凸起阵列结构的制备. 图3为不同加工参数下电喷印结构的SEM图.

如图3(a)所示, 参数中电势差为3 kV, 微量泵推液速度为0.4 mL/h, 滚筒转速为400 r/min. 结果表明: 由于喷嘴处的锥射流电场拉力较大且供给液不足, 针尖处射流状态为间断的锥射流, 使得轨迹线最终的结果呈现出图中带有微柱的线性凸起微结构, 此种打印状态下不能作为翻模微沟道的底模板.

图3(b)针对图3(a)的实验现象对参数进行优化, 减小电势差为2 kV、并提高微量泵推液速度为0.6 mL/h, 滚筒转速为400 r/min. 实验结果表明: 针尖处射流状态为单线稳定喷印, 由于新的纤维落在已沉积纤维上, 二者均未固化并融合, 经过多次的叠加以及基底的旋转

运动, 最终得到带有高度且表面光滑的线性凸起结构, 适合作为翻模微沟道的底模板. 在此种加工模式下, 通过直写纤维的叠加、融合, 解决了因打印材料流变特性造成的不易形成较好高宽比轨迹的难题.

图3(c)是在图3(b)采用的实验参数基础上, 仅增加滚筒转速为500 r/min. 实验结果表明: 由于喷嘴处锥射流所受基底的机械拉力增大, 使得喷嘴处的射流状态纤维较细, 喷嘴处依然呈现为单根稳定的锥射流, 但由于单根丝线较细, 固化速度较快, 在沉积到基底之前已固化, 导致最终的线性轨迹呈现多纤维堆叠而成的形貌, 线性凸起结构表面不光滑. 因此, 此种打印状态不能作为翻模微沟道的底模板.

综合图3(a)~(c), 实验表明: 针尖与接收基底距离相同时, 微量泵推液速度、电势差、基底移动速度(滚筒转速)均对电喷印状态有着明显且协同的影响. 本文通过实验参数优化, 得到了一组可稳定制造表面光滑线性凸起结构的加工参数(针尖与滚筒垂直距离为3 mm, 微量泵推液速度为0.6 mL/h、电势差为2 kV、

图 3 (网络版彩图)不同加工参数下电喷印结构的SEM图. (a) 微量泵推液速度为0.4 mL/h、电势差为3 kV、滚筒转速400 r/min、单条轨迹原位打印时间为20 s; (b) 微量泵推液速度为0.6 mL/h、电势差为2 kV、滚筒转速400 r/min、单条轨迹原位打印时间为20 s; (c) 微量泵推液速度为0.6 mL/h、电势差为2 kV、滚筒转速500 r/min、单条轨迹原位打印时间为20 s; (d) 采用(b)的加工参数, 进行二次打印, 得到夹角90°的交叉轨迹

Figure 3 (Color online) SEM images of electrohydrodynamic jet printing structure under different processing parameters. (a) The pushing speed of the micropump is 0.4 mL/h, the potential difference is 3 kV, the drum speed is 400 r/min, and the *in-situ* printing time of the single track is 20 s; (b) the pushing speed of the micropump is 0.6 mL/h, the potential difference is 2 kV, the drum speed is 400 r/min, and the *in-situ* printing time of single track is 20 s; (c) the pushing speed of the micropump is 0.6 mL/h, the potential difference is 2 kV, the drum speed is 500 r/min, and the *in-situ* printing time of the single track is 20 s; (d) the fabrication parameters of (b) are used for secondary printing to obtain the cross track with an included angle of 90°.

滚筒转速400 r/min、单条轨迹原位打印时间为20 s). 并利用此组参数进行网栅图案化加工, 得到图3(d)中的交叉网格线.

本实验中的线性凸起微结构是电喷印原位叠加、融合制造的, 因此原位沉积时间同样影响凸起结构的线宽、线高等形貌. 在其他加工参数相同的条件下, 本文研究了原位沉积时间对线性凸起结构形貌的影响. 图4(a)为不同打印时间线性凸起结构SEM表征图. 由图4(b)可得, 基于优化的实验参数, 在稳定、连续的射流状态下, 随着原位沉积时间的增加使得纤维叠加数量增大, 进而提升了凸起结构的线宽、线高, 且在

打印时间大于20 s后, 高宽比可达1:2以上.

3.2 微沟道制备表征

基于上述实验制备的底模板, 选取其中加工线宽为 $59.53\ \mu\text{m}$, 高度为 $28.10\ \mu\text{m}$ 的光滑凸起结构作为底模板进行PDMS翻模, 制备微沟道. 图5(a)为微沟道形貌表征图, 对沟道随机三处切面进行形貌曲线绘制如图5(b)所示. 结果表明: 利用电喷印直写出的纤维进行叠加、融合, 所制备的微沟道表面光滑、形貌对称且均一, 深宽比几近于1:2, 解决了电喷印加工中由于打印墨水流动特性而不易获得较好高宽比的问题.

图4 (网络版彩图)不同打印时间线性凸起结构表征图. (a) 不同打印时间的线性凸起结构SEM图; (b) 不同打印时间线性凸起结构的宽度、高度数值统计图

Figure 4 (Color online) Characterization of linear convex microstructure with different printing times. (a) SEM images of linear convex microstructure with different printing times; (b) numerical statistics of width and height of linear convex microstructure with different printing times.

图5 (网络版彩图)微沟道形貌表征图. (a) 沟道光学放大图; (b) 沟道三处切面采样的形貌数据曲线

Figure 5 (Color online) Characterization of micro channel morphology. (a) Enlarged optical image (OM) of microchannel; (b) profile data curve of the three sections sampled in the channel.

图 6 (网络版彩图)含微沟道PDMS表面图案化金属电极的光学表征图. (a)、(b) 曲线金属电极图案化; (c)、(d) 阵列化金属电极图案化; (e)、(f) 多线路金属电极图案化; (g) 微沟道全覆金属的电极图案化

Figure 6 (Color online) OM characterization of patterned metal electrodes on the PDMS surface with the microchannel. (a), (b) Patterning of curved metal electrodes; (c), (d) patterning of arrayed metal electrodes; (e), (f) patterning of multi-line metal electrodes; (g) electrode patterning of microchannel fully covered with metal.

3.3 微电极制备表征

基于课题组前期对电喷印加工系统的搭建与应用加工探索, 进行了电喷印系统在柔性聚合物基底上多种材料的图案化沉积, 通过直写光刻胶并结合湿法刻蚀工艺可实现金属图案化电极在柔性基底的直写制造^[44].

图6为含微沟道PDMS表面不同图案化金属电极的光学表征图(采用自主搭建的光学显微系统进行表征). 如图6(a)~(f), 微沟道内的电极最小线宽约为5 μm. 结果表明: 该方法制造的金属微电极分辨率可以达到微米级, 实现了在非平面柔性聚合物基底上灵活地进行金属图案化电极按需制造. 因此来讲, 利用电喷印技术结合湿法刻蚀技术, 有望实现在三维结构表面金属图案化电极的按需制造.

由于PDMS表面金属电极最大拉伸极限约为1.4%^[45], 因此本文所制造的嵌金属电极柔性微流体管道不适用于存在较大拉伸的场景.

图7为PDMS表面金属电极电学弯曲测试曲线. 首先, 在厚度为200 μm的PDMS表面制造宽500 μm、长10 mm的金属电极; 然后, 对样品进行引线连接、封装后, 取用5片样品进行电学弯曲测试. 由图7可得, 当 K ($K=1/R$, R 为弯曲曲率半径)值在0~0.003 mm⁻¹区间内变化时, 由于曲率增大过程中金属电极逐渐出现褶皱, 电极阻值呈现明显的下降趋势, 由初阻364.94±5.94 Ω下降到220.60±1.96 Ω; 当 K 值在0.003~0.005 mm⁻¹区间

内变化时, 由于金属电极褶皱量逐渐趋于稳定, 使得电极的阻值从220.60±1.96 Ω逐渐减小到213.55±1.36 Ω; 当 K 值在0.005~0.04 mm⁻¹区间内变化时, 由于金属电极褶皱量已经趋于稳定, 使得电极的阻值维持在214.83±1.74 Ω~212.39±0.54 Ω.

因此, K 值在0.005~0.04 mm⁻¹区间内, 嵌金属电极柔性微流体管道电阻信号稳定, 表明器件在弯曲的应用场景下具备良好的性能.

3.4 性能测试

图8(a)为嵌金属电极微流体管道测试示意图, 使用晶圆探针台, 将探针连接到预留的金属电极,

图 7 (网络版彩图)PDMS表面金属电极电学弯曲测试曲线
Figure 7 (Color online) Electrical bending test curve of the metal electrode on the PDMS surface.

图8 (网络版彩图)嵌金属电极微流体管道测试图。(a) 嵌金属电极微流体管道电学测试示意图; (b) 管道通入不同浓度NaCl溶液后的电阻测试曲线

Figure 8 (Color online) Test diagram of microfluidic pipes with embedded metal electrodes. (a) Schematic diagram of electrical test of microfluidic pipes with embedded metal electrodes; (b) resistance test curve after microfluidic pipes with different concentrations of NaCl solution.

在微流体管道入口一侧分别通入浓度为10 wt%、15 wt%、20 wt%、25 wt%的NaCl溶液, 当溶液完全连通两个电极时, 通过数字源表对电阻进行记录。图8(b)为嵌金属电极微流体管道通入不同浓度NaCl溶液后的电阻测试图。结果表明: 随着通入管道内NaCl溶液浓度升高, 电极间的阻值随之下降, 验证了微流体管道的导通性以及管道内金属电极的导电性。在制造面向电学检测的微流体器件方面提出了新的途径, 可以利用器件柔性优势实现贴合或嵌入。

4 结论

本文基于电喷印直写技术, 结合传统的翻模、湿法刻蚀工艺, 提出了一种集成嵌金属电极柔性微流体管道阵列的制造方法。首先, 本文研究了分析了滚筒

静电纺丝模式的电喷印直写叠加PVA纤维的参数对线性凸起微结构的影响, 在优化的加工参数下, 通过改变原位叠加纤维数量实现了不同尺寸的表面光滑线性凸起微米级结构(线宽为10~100 μm, 高宽比可达1:2)制造; 其次, 基于自主搭建的电喷印系统, 在优化的实验条件下, 通过直写商业化光刻胶作为保护层, 并结合湿法刻蚀工艺, 实现了金属图案化导电电极(线宽最细5 μm)在柔性微流控管道阵列基底上的按需沉积; 此外, 将不同浓度的NaCl溶液通入管道, 测试了微量盐溶液的电阻, 验证了嵌金属电极柔性微流体管道的导通性和导电性。上述结果表明: 基于电喷印的集成制造方法, 无需使用高昂的仪器设备和繁复的工艺流程, 具有简单、高效、低成本等优势。此方法可按需加工嵌金属电极柔性微流体管道, 在柔性混合电子制造方面具有更加经济、灵活的应用前景。

致谢 中国科学院沈阳自动化研究所机器人学国家重点实验室葛治星、章昱昭、王金刚等人在SEM测试与实验材料等方面提供帮助, 课题得以顺利完成, 在此深表谢忱。

参考文献

- Whitesides G M. The origins and the future of microfluidics. *Nature*, 2006, 442: 368–373
- Fang Z L, Fang Q. Developments and trends of microfluidic chip analytical systems (in Chinese). *Modern Sci Instrum*, 2001, 4: 3–6 [方肇伦, 方群. 微流控芯片发展与展望. 现代科学仪器, 2001, 4: 3–6]
- Lu X, Chow J J M, Koo S H, et al. Sheathless and high-throughput elasto-inertial bacterial sorting for enhancing molecular diagnosis of bloodstream infection. *Lab Chip*, 2021, 21: 2163–2177

- 4 Rienzo M, Lin K C, Mobilia K C, et al. High-throughput optofluidic screening for improved microbial cell factories *via* real-time micron-scale productivity monitoring. *Lab Chip*, 2021, 21: 2901–2912
- 5 Lin D, Li P, Feng J, et al. Screening therapeutic agents specific to breast cancer stem cells using a microfluidic single-cell clone-forming inhibition assay. *Small*, 2020, 16: 1901001
- 6 Jia P F, Jiang K M, Liu C, et al. Microfluidic droplet technology and its application in biomedical analysis (in Chinese). *Chem Res Appl*, 2015, 27: 1097–1103 [贾鹏飞, 蒋克明, 刘聪, 等. 微流控液滴技术及其在生物医学分析中的应用进展. *化学研究与应用*, 2015, 27: 1097–1103]
- 7 Yan S, Zhang X, Dai X, et al. Rhipsalis (cactaceae)-like hierarchical structure based microfluidic chip for highly efficient isolation of rare cancer cells. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8: 33457–33463
- 8 Chen Y Y, Gao Y, Xiong C Z, et al. Behaviors of blood cells in microfluidic devices and sorting technology (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2016, 46: 684–696 [陈园园, 高扬, 熊成章, 等. 微流控器件中血细胞行为的研究与分离技术. *中国科学: 技术科学*, 2016, 46: 684–696]
- 9 Xue Y, Seiler M J, Tang W C, et al. Retinal organoids on-a-chip: A micro-millifluidic bioreactor for long-term organoid maintenance. *Lab Chip*, 2021, 21: 3361–3377
- 10 Sierra T, Crevillen A G, Escarpa A. Electrochemical detection based on nanomaterials in ce and microfluidic systems. *Electrophoresis*, 2019, 40: 113–123
- 11 Yan L S, Liang N, Luo G A, et al. Rapid fabrication of monolithic PDMS microchips and highly sensitive chemiluminescence detection for amino acids (in Chinese). *Chem J Chin Univ*, 2003, 24: 54–58 [颜流水, 梁宁, 罗国安, 等. 整体式PDMS电泳芯片快速成型及高灵敏化学发光检测氨基酸. *高等学校化学学报*, 2003, 24: 54–58]
- 12 Payne E M, Wells S S, Kennedy R T. Continuous and automated slug flow nanoextraction for rapid partition coefficient measurement. *Analyst*, 2021, 146: 5722–5731
- 13 Deng N, Xie R, Liu Z, et al. Recent advances in microfluidic manipulation and coalescence of microscale droplets (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2015, 45: 7–15 [邓楠楠, 谢锐, 刘壮, 等. 微化工技术专题微流控技术操控微尺度液滴及其聚并的研究进展. *中国科学: 化学*, 2015, 45: 7–15]
- 14 Shen Y, Yi J, Song M, et al. Highly efficient enrichment and identification of pathogens using a herringbone microfluidic chip and by maldi-tof mass spectrometry. *Analyst*, 2021, 146: 4146–4153
- 15 Wang Y, Wang X, Pan T, et al. Label-free single-cell isolation enabled by microfluidic impact printing and real-time cellular recognition. *Lab Chip*, 2021, 21: 3695–3706
- 16 Gao R, Zhan C, Wu C, et al. Simultaneous single-cell phenotype analysis of hepatocellular carcinoma ctes using a sers-aptamer based microfluidic chip. *Lab Chip*, 2021, 21: 3888–3898
- 17 Li H, Zhang Y, Lin J. Recent advances in coupling techniques of microfluidic device-mass spectrometry for cell analysis (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2014, 44: 777–783 [李海芳, 张英, 林金明. 基于微流控芯片-质谱联用的细胞分析研究进展. *中国科学: 化学*, 2014, 44: 777–783]
- 18 Feng J, Wu T, Cheng Q, et al. A microfluidic cathodic photoelectrochemical biosensor chip for the targeted detection of cytokeratin 19 fragments 21-1. *Lab Chip*, 2021, 21: 378–384
- 19 Li J, Shao Y, Hou C, et al. Capillary force driven printing of asymmetric na-ion micro-supercapacitors. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 22083–22089
- 20 Kim D, Kang H, Nam Y. Compact 256-channel multi-well microelectrode array system for *in vitro* neuropharmacology test. *Lab Chip*, 2020, 20: 3410–3422
- 21 Sassa F, Biswas G C, Suzuki H. Microfabricated electrochemical sensing devices. *Lab Chip*, 2020, 20: 1358–1389
- 22 Huang X H, Torres-Castro K, Varhue W, et al. Self-aligned sequential lateral field non-uniformities over channel depth for high throughput dielectrophoretic cell deflection. *Lab Chip*, 2021, 21: 835–843
- 23 Li C W, Cheung C N, Yang J, et al. Pdms-based microfluidic device with multi-height structures fabricated by single-step photolithography using printed circuit board as masters. *Analyst*, 2003, 128: 1137–1142
- 24 Hsiao S W, Chen Y J, Huang J T. Portable self-flowing platform for filtration separation of samples. *Anal Methods*, 2021, 13: 3605–3613
- 25 Zheng X L, Yan J W, Hu N, et al. Research progress of materials and fabrication methods of microfluidic chip (in Chinese). *Trans Microsy Technol*, 2011, 30: 1–4, 7 [郑小林, 鄢佳文, 胡宁, 等. 微流控芯片的材料与加工方法研究进展. *传感器与微系统*, 2011, 30: 1–4, 7]
- 26 Yin X F, Fang Q, Lin Y Y. Microfabrication techniques for production of microfluidic chips (in Chinese). *Modern Sci Instrum*, 2001, 4: 10–14 [殷学锋, 方群, 凌云扬. 微流控分析芯片的加工技术. *现代科学仪器*, 2001, 4: 10–14]
- 27 Zheng Y C, Zhao Y Y, Zheng M L, et al. Cucurbituril-carbazole two-photon photoinitiators for the fabrication of biocompatible three-dimensional

- hydrogel scaffolds by laser direct writing in aqueous solutions. *ACS Appl Mater Inter*, 2019, 11: 1782–1789
- 28 Kamperman T, Teixeira L M, Salehi S S, et al. Engineering 3d parallelized microfluidic droplet generators with equal flow profiles by computational fluid dynamics and stereolithographic printing. *Lab Chip*, 2020, 20: 490–495
- 29 Geng Y, Ling S D, Huang J, et al. Multiphase microfluidics: Fundamentals, fabrication, and functions. *Small*, 2020, 16: 1906357
- 30 Coppola S, Nasti G, Todino M, et al. Direct writing of microfluidic footpaths by pyro-ehd printing. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, 9: 16488–16494
- 31 Chen X, Nie S, Guo W, et al. Printable high-aspect ratio and high-resolution Cu grid flexible transparent conductive film with figure of merit over 80000. *Adv Electron Mater*, 2019, 5: 1800991
- 32 Zhu H, Narakathu B B, Fang Z, et al. A gravure printed antenna on shape-stable transparent nanopaper. *Nanoscale*, 2014, 6: 9110–9115
- 33 Zhou W, Bai S, Ma Y, et al. Laser-direct writing of silver metal electrodes on transparent flexible substrates with high-bonding strength. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8: 24887–24892
- 34 Park J U, Hardy M, Kang S J, et al. High-resolution electrohydrodynamic jet printing. *Nat Mater*, 2007, 6: 782–789
- 35 Huang Y A, Bu N, Duan Y, et al. Electrohydrodynamic direct-writing. *Nanoscale*, 2013, 5: 12007–12017
- 36 Lee S, Kim S W, Ghidelli M, et al. Integration of transparent supercapacitors and electrodes using nanostructured metallic glass films for wirelessly rechargeable, skin heat patches. *Nano Lett*, 2020, 20: 4872–4881
- 37 Huang Y, You X, Fan X, et al. Near-field electrospinning enabled highly sensitive and anisotropic strain sensors. *Adv Mater Technol*, 2020, 5: 2000550
- 38 Zhou P, Yu H, Zou W, et al. Cross-scale additive direct-writing fabrication of micro/nano lens arrays by electrohydrodynamic jet printing. *Opt Express*, 2020, 28: 6336–6349
- 39 Zhou P, Yu H, Zhong Y, et al. Fabrication of waterproof artificial compound eyes with variable field of view based on the bioinspiration from natural hierarchical micro-nanostructures. *Nano-Micro Lett*, 2020, 12: 166
- 40 Park J U, Lee J H, Paik U, et al. Nanoscale patterns of oligonucleotides formed by electrohydrodynamic jet printing with applications in biosensing and nanomaterials assembly. *Nano Lett*, 2008, 8: 4210–4216
- 41 Yang W, Sun L, Cai S, et al. Dynamically directing cell organization via micro-hump structure patterned cell-adhered interfaces. *Lab Chip*, 2020, 20: 2447–2452
- 42 Lambaré C, Tessier P Y, Poncin-Epaillard F, et al. Plasma functionalization and etching for enhancing metal adhesion onto polymeric substrates. *RSC Adv*, 2015, 5: 62348–62357
- 43 Shen D X, Zhang F, Zhang C Q, et al. Surface modification and bonding of poly (dimethylsiloxane) by oxygen plasma treatment under medium vacuum (in Chinese). *J Xiamen Univ (Nat Sci)*, 2005, 44: 792–795 [沈德新, 张峰, 张春权, 等. 聚二甲基硅氧烷中真空氧等离子体表面改性与键合. 厦门大学学报(自然科学版), 2005, 44: 792–795]
- 44 Zou W, Yu H, Zhou P, et al. High-resolution additive direct writing of metal micro/nanostructures by electrohydrodynamic jet printing. *Appl Surf Sci*, 2021, 543: 148800
- 45 Liu J, Guo H, Li M, et al. Photolithography-assisted precise patterning of nanocracks for ultrasensitive strain sensors. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 4262–4272

Fabrication of flexible microfluidic pipes with embedded metal electrodes based on electrohydrodynamic jet printing

LÜ XiaoFeng^{1,2,3}, GUO HongJi^{2,3}, SUN LiNa¹, YANG Ting^{1,2,3}, ZOU WuHao^{2,3,4}, ZHONG Ya^{2,3,4} & YU HaiBo^{2,3}

¹ School of Mechanical Engineering and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

² State Key Laboratory of Robotics, Shenyang Institute of Automation, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

³ Institutes for Robotics and Intelligent Manufacturing, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

⁴ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China

Microfluidic chips have attracted increasing research attention in biology, chemistry, and medicine; in particular, microfluidic pipes containing metal electrodes have broad prospects in capillary electrophoresis, electrochemical microdetection, biomedical engineering, and flexible electronics. In this study, a simple on-demand method for fabricating arrayed flexible microfluidic pipes with embedded metal electrodes was proposed. The method is based on the direct-writing technology of electrohydrodynamic jet printing (E-jet), which is combined with the conventional mold turning and wet etching processes to obtain flexible microfluidic pipe arrays with embedded metal electrodes. First, a linear convex microstructure with a smooth surface (line width of 10–100 μm and aspect ratio $>1:2$) was prepared by stacking direct-writing polyvinyl alcohol fibers using the E-jet printing system with a linear rotation-receiving substrate to serve as a template. Using the template, the arrayed microfluidic channels were obtained. Second, a flexible metal patterned conductive electrode (line width $<5\ \mu\text{m}$) was printed on the flexible microfluidic pipe array substrate using the E-jet printing system with a linear translation-receiving substrate and the wet etching process, with a direct-writing photoresist as the protective layer. Finally, the microfluidic pipes were electrically tested with different salt solution concentrations to verify the conductivity of the pipes and the metal electrode. The results indicate that the integrated manufacturing process based on the E-jet printing could be used to simply and efficiently fabricate flexible microfluidic pipe arrays embedded with gold electrodes on-demand and at a low cost. These arrays can be broadly applied in biomedical engineering and flexible electronics.

electrohydrodynamic jet printing, flexible microfluidic pipe, maskless fabrication, flexible patterned metal electrode

doi: [10.1360/SST-2021-0445](https://doi.org/10.1360/SST-2021-0445)