

文章编号: 1001-3806(2005)02-0138-04

高聚物生物芯片材料激光加工性能分析

祁 恒, 陈 涛*

(北京工业大学 激光工程研究院, 北京 100022)

摘要: 用准分子激光对高聚物材料进行微加工制作, 可以获得比较理想的高聚物基生物芯片。根据对制作生物芯片材料的性能要求, 比较了聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和聚碳酸酯 (PC) 对不同波长激光的光波透过率, 测量了高聚物材料经准分子激光加工后的微结构, 并得出准分子激光对不同材料的刻蚀速率与入射激光能量密度之间的关系。结果表明, PMMA 和 PC 都能够完全吸收 KrF 准分子激光能量, 可以用准分子激光在表面进行微加工制作生物芯片; 用 PMMA 制作出的生物芯片, 在使用时对检测结果的质量影响比 PC 小; 对于相同的入射激光能量密度, 准分子激光对 PMMA 的刻蚀率比 PC 高; 由于与准分子激光之间的反应机理不同, PMMA 更容易被加工, 但是加工后的微结构质量较 PC 差。

关键词: 生物芯片; 高聚物; 准分子激光; 微加工

中图分类号: TG665 **文献标识码:** A

Research of polymers used in fabrication of biochip

QI Heng, CHEN Tao

(College of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: Using excimer laser to manufacture polymer materials can get more ideal biochips. Considering the needed performances of materials used in fabrication of biochips, PMMA and PC's properties are compared. These properties involve in the transmittance of light waves of different wavelengths. The micro-structure of polymer materials after micromachined by excimer laser, the correlation of the ablation depth per pulse with different fluences of excimer laser for different polymers is measured. The energy of KrF excimer laser can be totally absorbed by PMMA and PC, therefore micromachining of biochip can be done by using excimer laser on PMMA and PC's surfaces. The influence on detection quality of PMMA is smaller than PC. The ablation depth per pulse of PMMA to excimer laser is higher than PC under the same fluence. PMMA is manufactured more easily but the quality of micro-structure ablated is worse than PC because of different reaction mechanics to excimer laser.

Key words: biochip; polymer; excimer laser; micromachining

引 言

在制作和使用生物芯片时, 用于制作生物芯片的材料性能, 对生物芯片的使用效果起着很大的作用。因此, 选择合适的材料, 在生物芯片的制作和使用过程中占有极其重要的位置。

高聚物有机材料因具有优越的性能而成为最具竞争力的生物芯片材料, 正在逐步取代传统的硅和玻璃材料。目前, 国际上已有很多的研究机构开始使用高聚物材料作为基底来制作生物芯片。ROBERTS 等

人^[1]用准分子激光刻蚀的方法, 在以高聚物为基底的芯片上制造出小型化液体处理系统。TRUCKENMÜLLER 等人^[2]采用加热成型的方法, 用高聚物材料制作出微流控器件。章吉良等人^[3]通过 LIGA 技术, 用高聚物材料制造出光化学分析系统中用于控制少量液体和气体的微泵。

本实验的目的是, 对用于生物芯片微加工制作的高聚物材料进行研究, 选择出适合用准分子激光微加工制备 PCR 生物芯片的高聚物材料。根据目前国内外在选择用于制作生物芯片的高聚物材料上的各种尝试和成果, 确定本实验选取聚甲基丙烯酸甲酯 (poly-methyl methacrylate, PMMA) 和聚碳酸酯 (polycarbonate, PC) 两种高聚物材料, 主要对它们的光学性能和激光加工性能进行实验分析: (1) 光学性能。包括光波吸收率要求和低的荧光背景要求。因为制作生物芯片采用的是用准分子激光在高聚物材料表面进行直写刻蚀加工的方法, 所以, 材料必须对准分子激光有低的透过率。这样, 准分子激光的能量才能被材料充分吸收, 在

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目 (50335050); 国家自然科学基金资助项目 (50175002); 北京市自然科学基金重点资助项目 (3031001); 北京市科技新星计划资助项目 (H013610210112)

作者简介: 祁恒 (1980-), 男, 硕士研究生, 从事 PCR 生物芯片的材料性能和加工工艺的研究。

* 通讯联系人。E-mail: chentao@bjut.edu.cn

收稿日期: 2004-03-07; 收到修改稿日期: 2004-05-27

材料表面完成所需的微加工制作,获得需要的微结构。同时,在生物芯片的使用过程中,需要对样品进行检测。目前常用的是荧光检测法。根据检测方法的要求,材料必须能够高度透过激发光,并把激发出的荧光完整地传递到接收仪器中,以保证检测质量。因此,根据生物芯片在使用时对材料光学性能的要求,实验测试两种材料对不同波长激光光波的透过情况,这包括对准分子紫外激光光波的吸收率以及对检测时的激发光和荧光光波的透过率。(2)激光加工性能。在使用准分子激光进行微加工的过程中,除了有需要的热吸收区,还会产生不需要的热影响区,这会使烧蚀的范围扩大。排出的残渣增多以及热影响区扩大,都会降低激光加工的质量。特别是对于高聚物材料,热影响区以及加工时排出的残渣会较大幅度地破坏加工出的微结构。脉冲激光对材料加工影响最大的因素是入射激光能量密度。实验主要研究入射激光能量对不同材料刻蚀后特征形貌的影响和入射激光能量密度与材料刻蚀速率之间的关系。

1 光学性能测试与分析

实验仪器选用紫外分光光度计 UV-V IS-N R SCANN NG SPECTROPHOTOMETER (UV-3101PC SHIMADZU);实验材料尺寸为 30mm×25mm×2mm;厚度均为 2mm 的 PMMA 和 PC,对不同波长光波的透过率测试结果(测试范围 200nm~1600nm),分别见图 1 和图 2。从图 1 中可以看出,对于 PMMA,280nm 以下的光波完全被吸收,没有任何透过;280nm 以上的光波

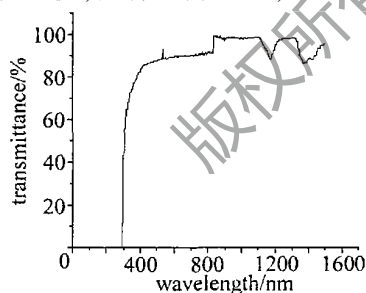


Fig 1 The transmittance of PMMA to light waves of different wavelengths

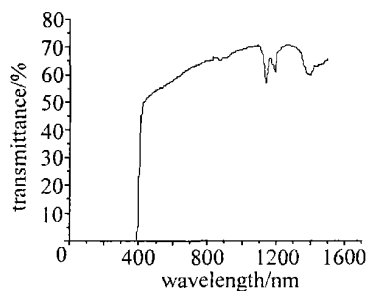


Fig 2 The transmittance of PC to light waves of different wavelengths
透过率逐渐升高;380nm 以上的光波,透过率均在 80% 以上。从图 2 中可以看出,对于 PC,380nm 以下

的光波完全被吸收,没有任何透过;380nm 以上的光波透过率比较高,虽有一些波动,但是均在 50% 以上,最高值为 70%。

本实验使用的是 KrF 准分子激光 (LPX305 iF LAMBDA PHYSIK LASERTECHNIK),波长 248nm。用该波长的准分子激光对高聚物材料进行刻蚀加工,选用的高聚物材料应该对该波长光波有很高的吸收率,即很低的透过率,只有这样,KrF 准分子激光才能将能量大量地聚集在材料的表面,以完成所需的微加工。因此,比较两种材料对不同波长光波的透过率可以看出,PMMA 允许光波透过的初始值是 280nm,PC 允许光波透过的初始值是 380nm。所以,PMMA 和 PC 都符合要求,均能够完全吸收 KrF 准分子激光,充分地利用准分子激光能量进行微加工制作。

考虑到在使用生物芯片的过程中需要对生物芯片中的样品进行荧光检测,因为一般使用的激发光的波长约在 400nm~700nm 之间,激发出的荧光波长根据激发激光种类的不同,波长一般在 500nm~700nm 之间^[4]。所以,要求生物芯片对于这两个波长范围的光波有很好的透过性能。比较两种材料对 400nm~700nm 波长范围光波的透过情况,可以看出,PMMA 的透过率为 85% 左右,而 PC 的透过率仅为 55% 左右。所以,从材料光学性能的角度考虑,若选择 PMMA 制作生物芯片,在使用时可以比 PC 更好地透过激发光和受激辐射出的荧光,能够提高检测结果的质量。

2 激光刻蚀的微结构测试与分析

高聚物材料经准分子激光刻蚀后的特征形貌,对以后的使用质量有很大的影响。影响准分子刻蚀后特征形貌的参数较多,其中激光单脉冲能量值对加工质量的影响较大。因此,为了比较不同高聚物材料在准分子刻蚀时加工参数对特征形貌的影响,实验中选择激光单脉冲能量值为比较参数,在其它参数不变的条件下,逐渐增加激光单脉冲能量,通过单脉冲能量对材料在准分子刻蚀后特征形貌的影响,比较相同加工条件下不同材料的激光加工性能。

实验采用正方形刻蚀坑为特征形体,对高聚物材料经准分子刻蚀后的特征形貌进行测试分析。固定参数值为脉冲频率 4Hz,脉冲个数 24。激光单脉冲能量由 3.28mJ 逐渐增加到 4.24mJ。准分子激光通过边长为 4mm 的正方形掩模(即理论加工光斑为边长约 400 μ m 的正方形)对高聚物材料进行刻蚀加工。

用摄影显微镜,其放大倍数为 4(物镜)×1.2(光学图像适配器)。对 PMMA 和 PC 在激光单脉冲能量由 3.28mJ 逐渐增加到 4.24mJ 下得到的正方形刻蚀坑进行观察,可以看出,激光单脉冲能量的增加对这两

种材料特征形貌的影响不大,刻蚀坑底面的尺寸变化很小。图3和图4分别是PMMA和PC在4.04mJ下的正方形刻蚀坑的特征形貌。

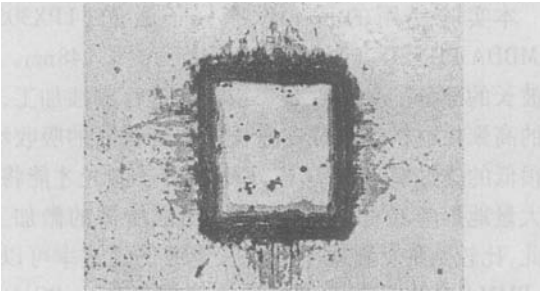


Fig 3 Image of square hole in PMMA at 4.04mJ

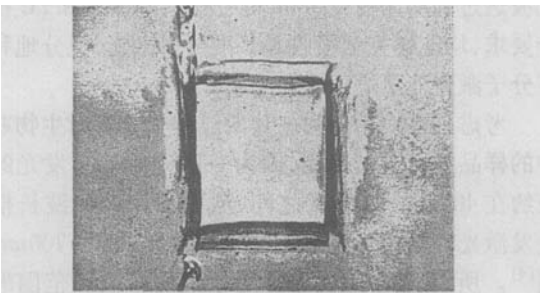


Fig 4 Image of square hole in PC at 4.04mJ

用图像数据处理软件(Image-Pro PLUS, Media Cybernetics Inc)对两种材料表面的正方形刻蚀坑进行测量,计算出PMMA表面的刻蚀坑边长为 $230\mu\text{m} \times 252\mu\text{m}$, PC表面的刻蚀坑边长为 $238\mu\text{m} \times 255\mu\text{m}$ 。刻蚀坑不是理论上边长为 $400\mu\text{m}$ 的正方形,这主要与光学系统的成像质量和成像比例(理论上为10:1)有关。为今后计算简便,对于两种高聚物材料,加工光斑尺寸可以统一简化为 $235\mu\text{m} \times 255\mu\text{m}$ 。

从图3和图4中可以看出,PMMA表面的正方形刻蚀坑边缘轮廓质量较差,有毛刺,底面平整光滑但是有微小颗粒;PC表面的正方形刻蚀坑边缘轮廓较清晰,底面平整光滑,但是边角有轻微缺损。由此可见,不同高聚物材料在相同加工参数下经准分子激光刻蚀后的特征形貌有较大差异,PC的加工质量较PMMA好。产生这种情况,主要是由于准分子激光与高聚物材料之间的反应机理有所不同。

3 刻蚀速率与入射激光能量密度之间的关系

因为激光的入射光能量密度对加工质量有重要影响,所以,准分子激光对高聚物材料的刻蚀速率与入射光能量密度的关系,是研究准分子激光刻蚀高聚物材料规律的重要组成部分。实验研究准分子激光对材料的刻蚀速率与入射激光能量密度之间的关系。其中,入射激光能量密度是入射激光单脉冲能量与实际加工光斑面积的比值。

由于实验所选择的高聚物材料是用来制作生物芯

片,需要在材料表面刻蚀微通道,所以,根据具体情况,实验的方法为:将脉冲频率为4Hz,工作台纵向移动速度为 $4\text{mm}/\text{min}$ 、激光单脉冲能量由 3.28mJ 逐渐增加到 4.24mJ 的准分子激光,通过边长约为 4mm 的正方形掩模,对高聚物材料进行刻蚀,得到长度约为 6mm 的微通道。

用摄影显微镜对PMMA和PC在激光单脉冲能量为 3.28mJ 至 4.24mJ 下得到的微通道进行观察,可以看出,激光单脉冲能量的增加对这两种材料的微通道表面形貌影响不大,但是PC的微通道底面比PMMA的平滑。图5和图6分别是PMMA和PC在 4.04mJ 下的微通道形貌。

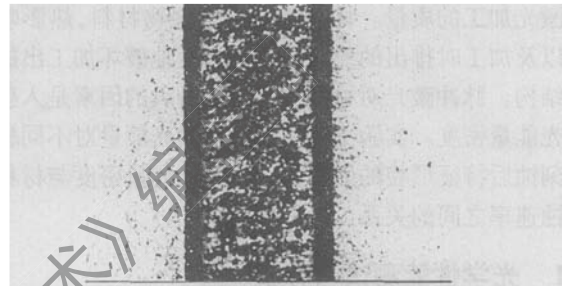


Fig 5 Image of micro tunnel in PMMA at 4.04mJ

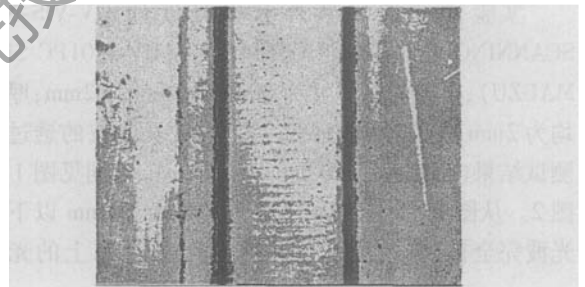


Fig 6 Image of micro tunnel in PC at 4.04mJ

根据理论光斑尺寸(边长约 $400\mu\text{m}$ 的正方形)、脉冲频率和工作台的移动速度,计算出微通道底部每一点要经受24个脉冲,所以,对应的加工光斑面积可以根据上面的实验,取为 $235\mu\text{m} \times 255\mu\text{m}$ 。因此,加工光斑约为 0.06mm^2 。表1中为不同激光单脉冲能量下的入射激光能量密度。

Table 1 Fluences at different single pulse energies

single pulse energy /mJ	3.28	3.56	3.77	4.04	4.13	4.21	4.24
fluence/($\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$)	5.47	5.93	6.28	6.73	6.88	7.02	7.07

用触针式轮廓仪(surfcom Ver2.12 TOKYO SEM-ITSU)测量两种材料刻蚀出的微通道(垂直截面)深度,得到截面轮廓图。图7和图8分别为PMMA和PC在 4.04mJ 时的截面轮廓图。

因为刻蚀速率(每个脉冲的切削深度)采用多脉冲平均,即多脉冲的总深度除以脉冲总数。所以,不同激光单脉冲能量下的单脉冲刻蚀深度为微通道总深度

