

Středoškolská odborná činnost

Možnosti využití stlačené horké vody pro leptání mikrofluidických struktur

Michal Vašina
Brno 2012/2013

Středoškolská odborná činnost

Obor č. 03 CHEMIE

**Možnosti využití
stlačené horké vody
pro leptání
mikrofluidických
struktur**

**Options for application
of pressurized hot
water for etching of
microfluidic structures**

Michal Vašina

Gymnázium Matyáše Lercha, Žižkova 55, Brno

Vedoucí práce: Ing. František Foret, CSc.

Ústav analytické chemie, Akademie věd ČR

Brno 2012/2013

Prohlašuji tímto, že jsem tuto práci vypracoval samostatně na základě pramenů uvedených v seznamu použité literatury a internetových zdrojů, a dále, že postup při zpracování a dalším nakládání s prací je v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb.

V Brně dne

.....

Podpis

Poděkování: Tímto bych chtěl poděkovat Ústavu analytické chemie za to, že mi umožnil tuto práci vytvořit a provést experimenty v jeho laboratořích. Zejména bych chtěl poděkovat jeho pracovníkům Ing. Pavlu Karáskovi, Ph.D. za pomoc při experimentech, analýze dat z měření a konzultaci formální stránky práce, a Jakubu Grymovi za praktickou i odbornou pomoc při experimentech. Dále bych chtěl poděkovat firmě FEI Czech Republic s.r.o., za možnost provést měření na elektronovém mikroskopu, a Fakultě Strojního inženýrství za provedení měření na optickém profilometru. Především bych chtěl ovšem poděkovat Ing. Františku Foretovi, CSc. za odbornou pomoc, za nemalou trpělivost a za cenné rady ohledně formální stránky práce.

Anotace

Předmětem této práce jsou metody leptání kanálků ve skle pro využití v mikrofluidice. Běžně se k leptání kanálků používá kyselina fluorovodíková, ale tato práce si klade za cíl rozšířit možnosti leptání o nový postup s využitím horké, stlačené vody namísto toxické kyseliny fluorovodíkové. Pro přípravu struktur určených k leptání byla použita standardní fotolitografická technika. K vlastnímu leptání struktur bylo využito zařízení umožňující stlačit destilovanou vodu na desítky megapascalů a zahřát až na několik set stupňů Celsia. Výsledný tvar a struktura povrchu kanálků byly analyzovány pomocí elektronové mikroskopie a profilometrie. Měření probíhala na Ústavu analytické chemie, Akademie věd České republiky v Brně, ve firmě FEI Czech Republic s.r.o a na Fakultě strojního inženýrství VUT v Brně.

Klíčová slova: mikrofluidika, fotolitografie, chemické leptání, sub/superkritická voda

The subjects of this study are the methods of glass etching and its application in microfluidics. Commonly, hydrofluoric acid is used for glass etching. However, the object of this study is to extend this option presenting a new method of glass etching using pressurized hot water. For the purpose of this study, a device has been used that is able to compress and heat water so that it can reach its critical point and therefore the device is able to etch a glass substrate. Furthermore, photolithography has been applied as a necessary step before the etching. To analyze the surface of the etched glass substrate, electron microscopy and profilometry have been used. The measurements have been carried out in the Institute of Analytical Chemistry – Academy of Science of the Czech Republic – in Brno, in the FEI Czech Republic s.r.o. and in the Faculty of Mechanical Engineering, Technical University of Brno.

Keywords: microfluidics, photolithography, chemical etching, sub/super critical water

Úvod.....	- 6 -
1 Teoretická část	- 7 -
1.1 Mikrofluidika a mikrofabrikace	- 7 -
1.2 Litografie.....	- 8 -
1.2.1 Typy litografií	- 9 -
1.2.2 Proces litografie.....	- 11 -
1.3 Leptání substrátu	- 11 -
1.3.1 Leptání pomocí kyseliny fluorovodíkové.....	- 13 -
1.4 Popis a využití specifických vlastností vody	- 13 -
1.5 Princip elektronového mikroskopu	- 17 -
1.6 Princip profilometru	- 19 -
2 Experimentální část.....	- 21 -
2.1 Úvod.....	- 21 -
2.2 Testování mikrofabrikační metody	- 22 -
2.2.1 Fotolitografie	- 22 -
2.2.2 Leptání pomocí kyseliny fluorovodíkové.....	- 23 -
2.2.3 Leptání horkou stlačenou vodou	- 24 -
2.2.4 Analýza povrchu kanálků	- 26 -
2.3 Fáze realizace testované metody	- 30 -
2.3.1 Bondování sklíček	- 31 -
2.3.2 Řezání sklíček.....	- 32 -
2.4 Výsledky a vyhodnocení	- 34 -
2.4.1 Analýza možností leptání skla.....	- 34 -
2.4.1.1 Závislost na tlaku	- 34 -
2.4.1.2 Závislost na teplotě	- 36 -
2.4.1.3 Srovnání s leptáním pomocí HF.....	- 39 -
2.4.2 Výroba mikrofluidického čipu	- 41 -
Závěr	- 42 -
Seznam použité literatury	- 43 -
Seznam použitých internetových zdrojů.....	- 44 -

Úvod

Ve své práci jsem se chtěl zabývat některými z moderních směrů chemie, která je mým oblíbeným předmětem ve škole. Oslovil jsem pracovníky na nedalekém Ústavu analytické chemie a bylo mi umožněno podílet se na výzkumné práci zaměřené na vývoj nových mikrofluidických analyzátorů. Tato práce mě zaujala také proto, že analytická chemie se na většině všeobecných gymnázií probírá jen okrajově. Cílem práce byl vývoj alternativní metody leptání kanálků mikroskopických rozměrů do skla, která by mohla přinést zásadní posun v oborech mikrofluidiky a mikrofabrikace.

Práci jsem rozdělil na dvě části – teoretickou a praktickou. V teoretické části se úvodem věnuji historii oborů mikrofluidiky a mikrofabrikace. Dále jsem v této části popsal metody, které jsem využíval při praktické části. Jedná se zejména o fotolitografii a metody leptání kanálků do skla. V práci se také zabývám elektronovou mikroskopií a profilometrií. Poznatky k teoretické části jsem získal zejména z knih Fundamentals of Microfabrication od Marca Madou¹, Springer Handbook of Nanotechnology Bharata Bhushana², Introduction to Microfabrication od Sami Franssilly³ a Scanning electron microscopy od Ludwiga Reimera⁴. Základní informace jsem také čerpal z článku Mikrofluidika v bioanalytické instrumentaci od Petra Smejkal a mého vedoucího práce Františka Foreta⁵. Dodatečné prameny jsou uvedeny v seznamu použité literatury a v seznamu použitých internetových zdrojů.

¹ MADOU, M., Fundamentals of Microfabrication, 2nd ed. USA: CRC Press, 1998. ISBN 0849394511

² BHUSHAN, B., et al. Springer Handbook of Nanotechnology. 1st ed. Heidelberg: Springer, 2004. ISBN 3-540-01218-4.

³ FRANSSILA, S., Introduction to Microfabrication. 1st ed. Chippenham: John Wiley & Sons, 2004. ISBN 0-470-85105-8.

⁴ REIMER, L., Scanning electron microscopy, 2nd ed. Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2004. ISBN 978-3-642-08372-3

⁵ SMEJKAL, P., FORET, F., Mikrofluidika v bioanalytické instrumentaci. Chemické listy, 2012, 106, 104-112.

1 Teoretická část

1.1 Mikrofluidika a mikrofabrikace

Cílem analýzy biologických a chemických látek či chemických reakcí vůbec je vystačit si s omezeným množstvím výchozích sloučenin. Snahou je tedy provádět chemickou analýzu na co nejmenším prostoru a za použití vzorků velmi malých hmotností a objemů. Terminologicky se jedná o **miniaturizaci**.

S tímto trendem se začaly vyvíjet i zcela nové vědní disciplíny jako **mikrofluidika** a s ní příbuzná **mikrofabrikace**, původně vyvinutá a uplatňovaná zejména v mikroelektronice. Mikrofluidika studuje chování kapalin v prostorech mikroskopických rozměrů a mikrofabrikace se zabývá mimo jiné výrobou prostředí, které může mikrofluidika studovat – členitost takové struktury se udává v řádech mikrometrů a menší. Zatímco mikrofluidika se vyvinula před ne méně než 20 lety ve Spojených státech Amerických⁵, mikrofabrikace se začala vyvíjet již na začátku 2. poloviny 20. století⁶ pro účely polovodičového průmyslu a pro mikrofluidické účely se začala uplatňovat v 80. letech⁷.

Ač oba obory nejsou široké veřejnosti příliš známé, setkáváme se s nimi v našich životech poměrně často. Typickým příkladem pro mikrofluidiku jsou inkoustové tiskárny, kde se skrz mikroskopické trysky díky teplu nebo piezoelektrickému jevu vytlačí malý, přesně definovaný objem kapaliny – inkoustu. S mikrofabrikací se pak setkáme ještě častěji např. u integrovaných obvodů v našich počítačích a jiných elektronických zařízeních nebo u solárních panelů.

Obě vědy mají ovšem ve vědeckých disciplínách daleko širší uplatnění. Zaměřím se pouze na mikrofluidiku, která je pro tuto práci klíčová. Od 90.

⁵ FRANSSILA, Sami, Introduction to Microfabrication. 1st ed. Chippenham: John Wiley & Sons, 2004. ISBN 0-470-85105-8. p.3

⁷ ZHANG, D. MEN, L., CHEN, Q., Microfabrication and Applications of Opto-Microfluidic Sensors. *Sensors* 2011, 11, 5360-5382.

let 20. století⁵ se začaly používat mikroanalyzační systémy neboli **μ-TAS** (micro-total analysis system), které splňují velký sen všech chemiků – provádět chemické reakce na velmi malé ploše – velikosti např. kreditní karty. Pokrok v této oblasti se dostal až tak daleko, že se prostor pro chemickou reakci zmenšil na velikost pouhého čipu – mluvíme o laboratoři na čipu (**lab-on-a-chip**)⁸. O úspěchu těchto technologií hovoří fakt, že je dnes možné provádět analýzu některých látek i ve vzorku jediné buňky⁹. Technologie μ-TAS a lab-on-a-chip se uplatňují v řadě nových odvětvích, jako je například genomika nebo proteomika a také v dalších analytických oborech.

Vzhledem k požadovaným vlastnostem a množství vzorku pro analýzu je třeba vyrábět a testovat struktury na zařízeních dosahujících vysokou rozlišovací schopnost – řádově v mikrometrech, ale i nanometrech. Pro docílení těchto hodnot přesnosti je ovšem potřeba využít určitých technických postupů. Těmito metodami se budu zabývat v následujících odstavcích.

1.2 Litografie

Mezi technikami mikrofabrikace patří na první místo litografie. Tato technika je známá už relativně dlouhou dobu, její kořeny sahají až do 19. století⁹. Tehdy byl tento postup ovšem využíván výhradně pro umělecké účely. Své průmyslové využití začala litografie nacházet až v druhé polovině 20. století¹⁰ v elektrotechnice ve výrobě integrovaných obvodů. Dnes existuje více litografických způsobů, z nichž v mikrofluidice se nejčastěji setkáme s tzv. „**fotolitografií**“ občas také nazývanou optická litografie, kterou se budu podrobněji zabývat. Mezi alternativy se pak řadí litografie využívající rentgenového záření nebo svazku elektronů.

⁸ MANZ, A., GRABER, N, WIDMER, H. M. Miniaturized Total Chemical-Analysis Systems - A Novel Concept For Chemical Sensing Sensors And Actuators B-Chemical, 1990, 1, 244-248.

⁹ MADOU, M., Fundamentals of Microfabrication, 2nd ed. USA: CRC Press, 1998, ISBN 0849394511 p.1

Základním cílem litografie je přenos určitého vzoru (terminologicky se jedná o tzv. „**masku**“) na pevný povrch **substrátu** - ploché destičky vyrobené nejčastěji z materiálů jako sklo, křemík, etc. Tento základní materiál má na sobě nanesené většinou dvě tenké vrstvy - **filmy**. Z těchto dvou vrstev je důležitá zejména povrchová vrstva **fotorezistu** – látky, která je citlivá na určitou vlnovou délku světla. Jako spodní vrstva, chránící substrát během leptání, se ve fotolitografii často používá např. chrom¹⁰. V závislosti na technologii je ale možné využít i více možností, včetně tenkých vrstev zlata nebo oxidů cínu a india.

Principem litografie je ozáření substrátu světlem (nebo také vystavení světlu – **expoze**) o vhodné vlnové délce, tj. takové, na kterou je citlivý fotorezist. Ve fotolitografii se jedná většinou o ultrafialové světlo, např. hluboké ultrafialové světlo (DUV – deep ultraviolet light) v rozsahu vlnových délek od 150-300 nm.¹¹

1.2.1 Typy litografů

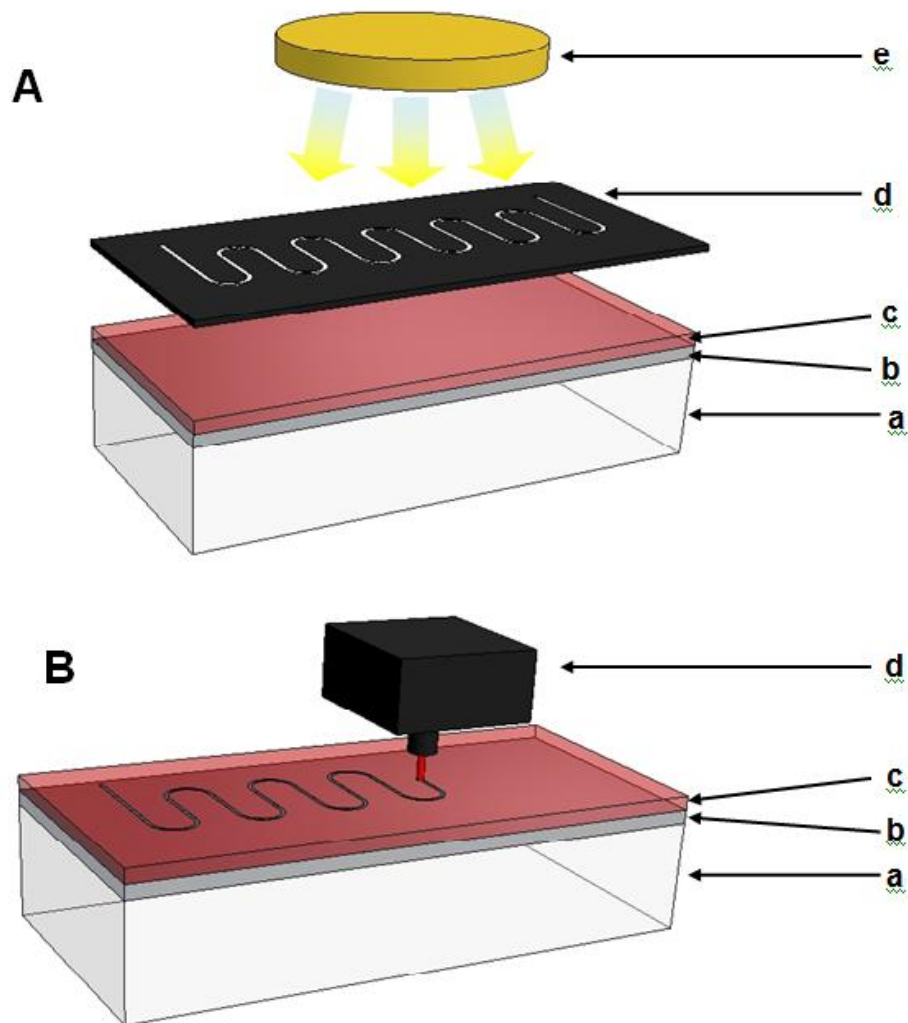
Litografy, jako ostatně všechny další potřebné nástroje, prošly svým vývojem a postupným zdokonalováním. Mezi první typy litografů, které se ovšem používají i dnes, patří systémy závislé na pozici masky. Existuje více typů těchto strojů.

První litografický systém je tzv. „**kontaktní**“, v praxi to znamená, že se maska dotýká povrchu substrátu. U druhého, anglicky známého jako systém „**proximity**“, je maska umístěna v těsné blízkosti substrátu, ale nedotýká se ho, viz obr. 1 – A. Třetí a v mikrofabrikaci nejpoužívanější litografická soustava se nazývá „**projekční**“. Tento systém pracuje se s optickým zmenšením motivu pomocí vhodné projekční optické soustavy, kterou se část po části exponuje substrát, který se během procesu posunuje.

¹⁰ Tloušťka takové vrstvy se pohybuje kolem 800 Å - MADOU, M., Fundamentals of Microfabrication, 2 nd ed. USA: CRC Press, 1998. ISBN 0849394511 p.2

¹¹ MADOU, M., Fundamentals of Microfabrication, 2nd ed. USA: CRC Press, 1998, ISBN 0849394511 p.4

Technika však už pokročila tak daleko, že už nemusíme mít masku fyzicky vyrobenou. Stačí nám její elektronická verze ve formátu obrázku v jednobitové hloubce – litograf potřebuje mít zadaná jen místa (pixely), která osvítí a která mají zůstat neosvícená. Takovéto litografy pracují nejčastěji s **lasery**, např. UV laser KrF s vlnovou délkou 248 nm¹². Laser se pomocí mechanického zařízení posunuje o velmi malé úseky a daný bod (1 pixel se může na substrátu exponovat až na pouhý 1 μm^2) vždy buď osvítí, nebo se posune dál, viz obr. 1–B.



Obrázek č. 1 **Základní optická litografie:** **A** – a) substrát (sklo); b) vrstva chromu; c) vrstva fotorezistu; d) maska e) zdroj UV nebo jiného záření; **B** – a) substrát (sklo); b) vrstva chromu; c) vrstva fotorezistu; d) zdroj UV záření – laser

¹² BHUSHAN, B., et al. Springer Handbook of Nanotechnology. 1st ed. Heidelberg, Springer, 2004, ISBN 3-540-01218-4. p. 148

1.2.2 Proces litografie

Litografie zahrnuje kromě samotného osvětlení substrátu mnohem více kroků. Sem patří **předexpoziční** postupy a **poexpoziční** postupy.

Mezi předexpoziční kroky, tedy přípravu substrátu pro litograf, patří především nanášení filmů. Jedná se o technologicky náročný proces, odlišný pro jednotlivé filmy. Chrom je na povrch substrátu naprášen v tzv. **naprašovačce**. Fotorezist se musí na substrát rozprostřít v tzv. „**spinneru**“¹³ a poté zapéct, aby k substrátu lépe přilnul.

Po osvětlení je třeba fotorezist vyvolat, podobně jako u klasické fotografie. **Vývojkou** je odplaven fotorezist, který byl exponován, a na substrátu zůstane ten, který osvětlen nebyl. Dalším krokem před leptáním je odstranění chromu z exponovaných míst. Používá se leptací směs na chrom. Zbylý fotorezist zabrání leptání chromu na jiných místech.

1.3 Leptání substrátu

Leptání substrátu (anglicky etching) se většinou považuje za součást litografického procesu, ovšem kvůli celkovému zaměření této práce jsem leptání věnoval vlastní kapitole. Základním úkolem leptání je pomocí leptací směsi přeměnit strukturu substrátu na rozpustné sloučeniny a tím odstranit požadovanou část substrátu (např. vyhloubit do skla kanálek či jiný útvar). Schematicky je princip leptání vidět na následující rovnici:

pevná látka (substrát) + leptací směs → rozpustné produkty nebo plyn¹⁴

Tohoto cíle dosahujeme více způsoby, nejčastěji ale rozlišujeme dva základní druhy leptání:

1. **Leptání na sucho** (dry etching nebo také plasma etching¹⁵)
2. **Leptání v roztoku** (wet etching)

Chceme-li oba způsoby srovnat, musíme vycházet z jejich charakteristik. Metody leptání se obecně porovnávají na základě jejich efektivit – tím

¹³ MADOU, M., Fundamentals of Microfabrication, 2nd ed. USA: CRC Press, 1998, ISBN 0849394511 p.3

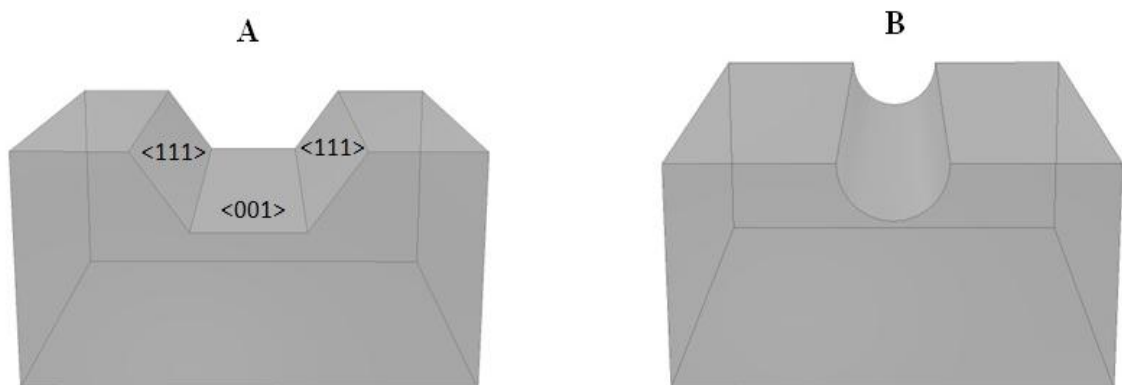
¹⁴ FRANSSILA, S., Introduction to Microfabrication. 1st ed. Chippenham: John Wiley & Sons, 2004, ISBN 0-470-85105-8. p. 119

rozumíme rychlost, kterou leptají – a na základě jejich potenciálu, čímž vyjadřujeme škálu materiálů, které lze touto metodou leptat.

V obou kritériích vychází lépe leptání v roztoku – rychlost leptání je u prvního způsobu při běžném leptání pouze v řádu $0.1\mu\text{m} / \text{min.}$, zatímco u druhého dosahujeme rychlostí až několik desítek $\mu\text{m}/\text{min.}$ ¹⁵ Leptání v roztoku je také mnohem častěji využívané, protože pracuje s mnohem větší škálou materiálů – od křemíku, se kterým se pracovalo od počátku při výrobě integrovaných obvodů a dodnes je to nejvíce využívaný substrát, po titan nebo zlato jako méně obvyklé materiály. Metodu leptání na mokro není možné využít pro všechny materiály substrátů (není vhodná např. pro diamant nebo polovodič nitrid gallia¹⁵). Pro sklo, které je pro tuto práci klíčové, se ovšem využívá téměř výhradně.

Proto se tato práce zabývá především tímto typem leptání. Dále se pak zaměřuje na možnosti použití dvou leptacích roztoků – klasické leptání pomocí **kyseliny fluorovodíkové** a na novou metodu – leptání pomocí **stlačené horké a přehřáté vody**.

Vyleptaný povrch má zásadní význam pro pozdější využití mikrofluidického zařízení. Leptací směsi se liší podle směru, kterým leptají. Substráty mohou být leptány buď izotropicky nebo anizotropicky. Izotropické leptání znamená, že substrát je leptán do všech směrů stejně, takže výsledný profil vyleptaného kanálku tvaru polokruhu. U anizotropického leptání tomu tak není, v některých směrech leptá směs lépe, v některých hůře. Mezi leptací směsi pro sklo, které leptají izotropicky, patří kyselina fluorovodíková – HF; mezi anizotropicky leptající směsi náleží hydroxid tetramethylamonný. (TMAH) Oba typy leptání jsou schematicky nakresleny na obr. č. 2.



Obrázek č. 2 **Typy leptání:** **A** – Anizotropické leptání – ve směru krystalové roviny <001> leptá lépe než ve směru <111>, **B** – Izotropické leptání – ve všech směrech leptá stejně.

¹⁵ MADOU, M., Fundamentals of Microfabrication, 2nd ed. USA: CRC Press, 1998, ISBN 0849394511 p.163

O tom, jestli se v určitém případě jedná o izotopické či anizotropické leptání, rozhodují vlastnosti leptací směsi a krystalografie substrátu – tedy rozmístění atomů v krystalu.

1.3.1 Leptání pomocí kyseliny fluorovodíkové

Pro leptání skla, které je pro tuto práci nejdůležitější, se nejčastěji uplatňuje **kyselina fluorovodíková – HF**, respektive roztok fluoridu amonného – NH_4F v HF známý jako **leptací pufr**. Molární poměr NH_4F a HF je 7:1¹⁶. Průběh leptání je popsán v následující rovnici:



Tento postup je využíván již mnoho desítek let. Jeho výhodou je velmi dobře zvládnutá technologie, která dnes umožňuje zvládnout litografické postupy s nanometrovým rozlišením. Mezi nevýhody kyseliny fluorovodíkové patří její agresivita a toxicita, jedná se o žravinu, která způsobuje těžké poleptání, při větším rozsahu až smrtelná. Proto je nutné přenášet ji pouze v plastových (polypropylenových) nádobách.

Nahrazení kyseliny fluorovodíkové méně nebezpečnou látkou by mělo velký praktický význam. Připočteme-li k tomu ještě výši nákladů, lze poté snadno odůvodnit, proč se začínají hledat alternativy této metody leptání.

1.4 Popis a využití specifických vlastností vody

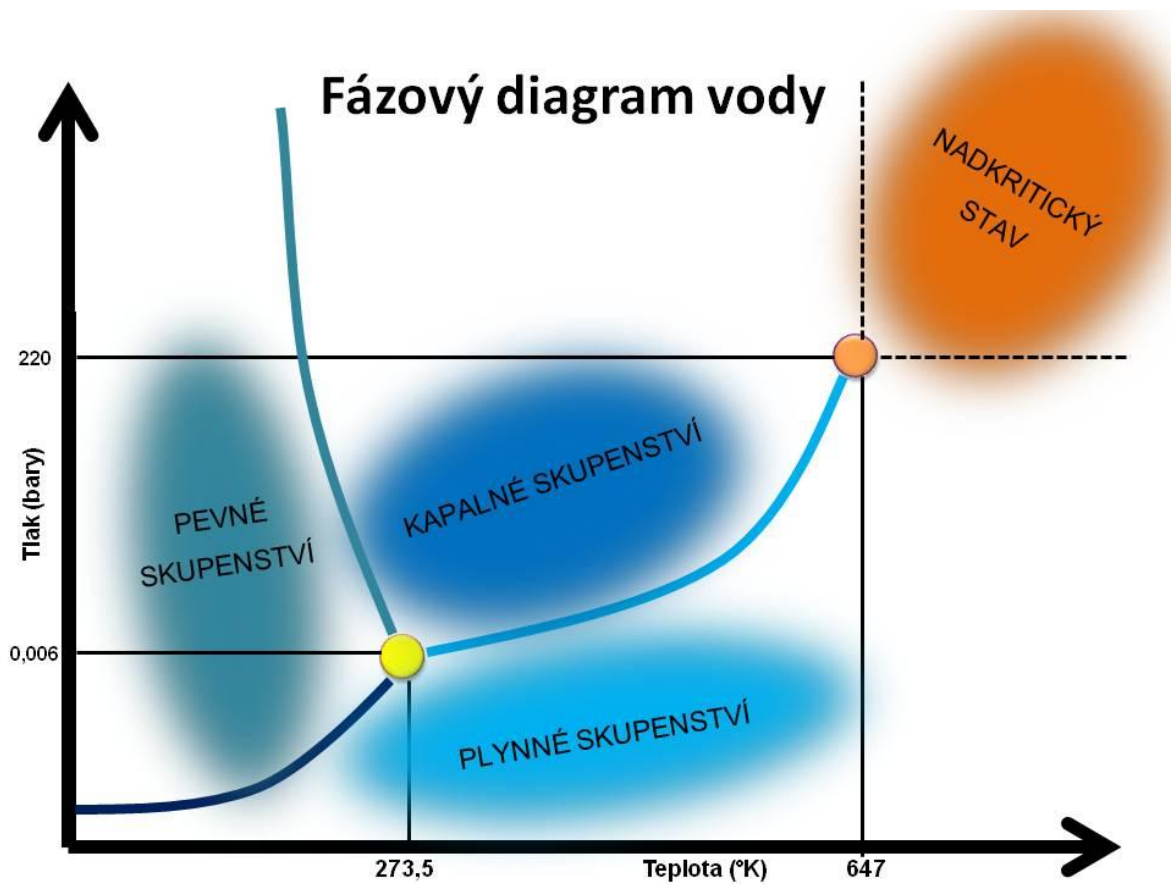
V přírodě přetváří zemský povrch zejména voda, která svým omíláním rozpouští různé horniny. Některé z nich mohou obsahovat jak křemičitany, tak i čistý a podstatně odolnější oxid křemičitý, tedy křemen. Tyto procesy se ovšem řadí mezi velmi pomalé děje, význam mají pouze v geologickém měřítku řádově milionů let. Z geologie je nicméně známo, že ve vysokých hloubkách zemské kůry dochází k přetváření hornin reakcemi s vodou za vysokých tlaků a teplot a jedná se o reakce podstatně rychlejší.

¹⁶ FRANSILLA, S., Introduction to Microfabrication. 1st ed. Chippenham: John Wiley & Sons, 2004, ISBN 0-470-85105-8. p.120

¹⁷ WONG, L. et al, The Effect of HF/ NH_4F Etching on the Morphology of Surface Fractures on Fused Silica, Journal of Non-Crystalline Solids, 2009, 355, 797-810.

Věda se těmito poznatky inspirovala a začala hledat možnosti uplatnění těchto znalostí. Přišlo se nato, že jedním z „alternativních“ postupů při leptání skla může být využití specifických vlastností vody za určitých podmínek. Fyzikální veličiny, kterými jsou definovány podmínky, ve kterých se v danou chvíli nachází jakákoli látka, jsou zejména teplota a tlak. Z těchto dvou základních veličin můžeme zpracovat fázový diagram. Fázový diagram nás informuje o tom, v jaké fázi se nachází látka za určité teploty a určitého tlaku. Fázový diagram pro vodu zachycuje obr. č. 3.

Z fázového diagramu je možné zjistit fakt, že kromě základních 3 skupenství existuje také tzv. „nadkritický“ stav látky, kterého lze dosáhnout extrémním zvýšením tlaku a teploty v soustavě. Tento stav je využíván v chemii stlačených tekutin, své uplatnění nachází tato vědní disciplína zejména při vysokotlakových extrakcích a separacích.



Obrázek č. 3 **Fázový diagram vody** ukazuje dva významné body. Žlutý bod se nazývá **trojný bod** a je definován teplotou kolem 0°C (273,5 °K) a tlakem 600 Pa (0,006 atmosféry) – za těchto podmínek existují vedle sebe všechny tři skupenství. Oranžový bod je znám jako **kritický bod**, je definovaný teplotou 374°C (kolem 646 °K) a tlakem kolem 22 MPa (218 barů) – za tímto bodem již nelze vodu zkapalnit sebevětším tlakem - voda v tzv. „nadkritickém“ stavu se stává neurčitou – není možné určit, o jaké skupenství se jedná.

Mezi tekutiny, které mohou dosahovat nadkritického (nebo superkritického) stavu, patří i voda¹⁸⁻²⁰. Za normálních podmínek voda rozpouští jen některé, zejména polární a iontové sloučeniny – sklo přitom prakticky neatakuje. Ovšem při extrémním nárůstu teploty a tlaku, které definují její kritický stav – z angličtiny pochází termín „supercritical water“ (SCW) – začíná výrazně měnit své vlastnosti. Ztrácí svůj polární charakter, je schopna rozpouštět i zcela nepolární sloučeniny²¹ a v přítomnosti kyslíku se stává velmi agresivní.

Pro každou látku existují jiné hodnoty teploty a tlaku, které určují její kritický bod. Příkladem látky s velice příznivou (nízkou) hodnotou kritického bodu je oxid uhličitý, který se v nadkritickém stavu využívá jako extrakční rozpouštědlo pro **superkritickou fluidní extrakci** (SFE)²². Tabulka č. 1. ukazuje hodnoty kritických bodů dalších látek.

Sloučenina	Kritická teplota (°K)	Kritický tlak (MPa)
Oxid uhličitý (CO ₂)	304,1	7,38
Voda (H ₂ O)	647,096	22,064
Metan (CH ₄)	190,4	4,6
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	513,9	6,14

Tabulka č. 1 **Kritické teploty a tlaky některých látek**

Fakt, že dosáhnout kritického stavu oxidu uhličitého je relativně snadné, vedl k rozšíření SFE jako standardní extrakční metody v mnoha laboratořích. V současnosti je SFE využívána především pro výrobu

¹⁸ RAMOS, L, KRISTENSON, E.M., BRINKMAN, U.A.Th., Current use of pressurized liquid extraction in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 2002, 975, 3-29.

¹⁹ SMITH, Roger M. Extractions with superheated water. *Journal of Chromatography A*, 2002, 975, 31-46.

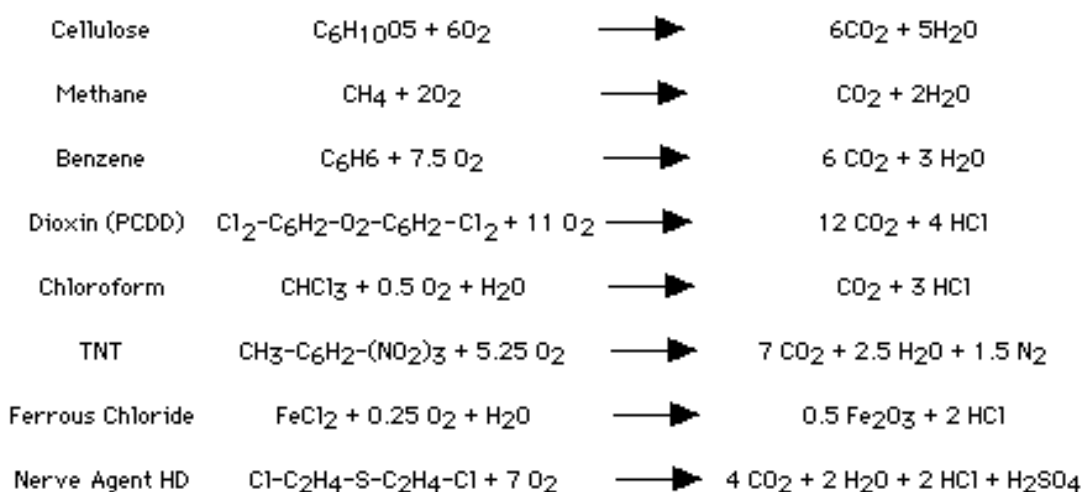
²⁰ KRONHOLM, J., HARTONEN, K., RIEKKOLA, M.-L., Analytical extractions with water at elevated temperatures and pressures. *Trends in Analytical Chemistry*, 2007, 26, 396-412.

²¹ HAWTHORNE, S. B., YANG, Y., MILLER, D. J., Extraction of Organic Pollutants from Environmental Solids with Sub- and Supercritical water *Anal. Chem.*, 1994, 66, 2912–2920.

²² MÍČÍČ V. et al., Supercritical fluid extraction with carbon dioxide at different pressures. *Contemporary Materials*, 2011, 2, 84-87.

potravinových doplňků z různých rostlinných materiálů. Na rozdíl od SFE nelze dosáhnout superkritického stavu vody tak snadno, a proto se tomuto výzkumu věnují jen specializovaná pracoviště. Ačkoliv jsou vlastnosti SCW známy geologům již desítky let, v posledních letech se na specifické vlastnosti vody zaměřují také vědci jiných odvětví za účelem jejího využití v praxi.

Jedním z příkladů využití SCW je např. zpracování organického odpadu. Firma, která se tímto oborem (anglicky: supercritical water oxidation - SCWO), zabývá je např. SCFI s projektem AquaCritox²³. Díky SCWO je možné zpracovat celou škálu různých organických látek, některé z nich jsou zobrazeny na obr. č. 4. SCWO je také využívána armádou Spojených států Amerických pro likvidaci starých chemických zbraní.



Obrázek č. 4 **Reakce vody s organickým odpadním materiálem a vzduchem** - převzatý z webové stránky Turbosynthesis -

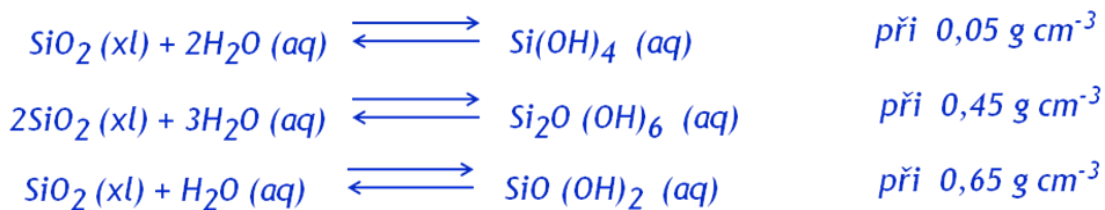
<http://www.turbosynthesis.com/summitresearch/sumscw1.htm>

Mezi další využití superkritické vody patří také syntéza nanočástic²⁴ a pro tuto práci velmi významná možnost leptání skla. Princip leptání skla byl popsán již v 60. letech 20. století²⁵ a rovnice procesu jsou zobrazeny na obrázku č. 5. Posledně zmíněným využitím superkritické vody se budu více zabývat v experimentální části.

²³ <http://www.scfi.eu/products/>

²⁴ LESTER, E. et al., Reaction Engineering: The Supercritical Water Hydrothermal Synthesis of Nano-Particles, Supercrit. Fluids, 2006, 37, 209-214.

²⁵ GLEMSER, O., WENDLANDT, H. G. Über die Einwirkung von Wasser auf SiO₂ bei höheren Drucken und Temperaturen, Naturwissenschaften 1963, 50, 352 – 353.



Obrázek č. 5 **Reakce vody se sklem** – typ produktu závisí na hustotě vody

1.5 Princip elektronového mikroskopu

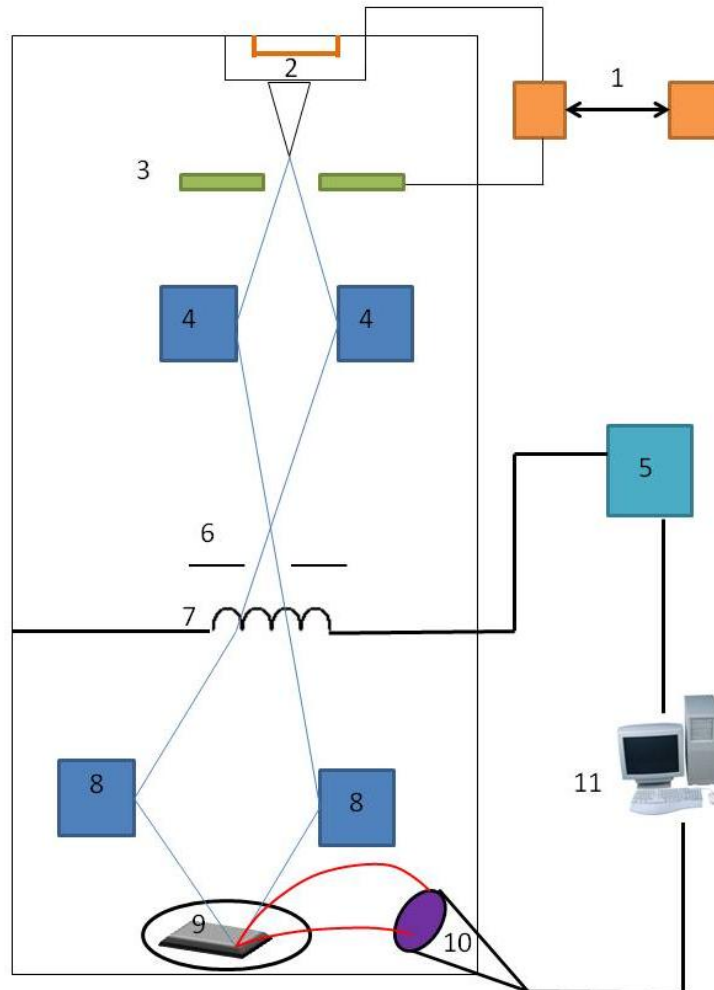
Pro analýzu miniaturních struktur slouží mikroskopie. Za dobu své existence dosáhla tato technologie značného pokroku a dnes existuje mnoho typů mikroskopů.

Elektronové mikroskopy, které jsou pro tuto práci důležité, se ještě dále dělí na dva typy:

1. **Prozařovací elektronové mikroskopy** (anglicky: transmission electron microscope – TEM)
2. **Rastrovací elektronové mikroskopy** (anglicky: scanning electron microscope – SEM)

Pro tuto práci byl použit rastrovací elektronový mikroskop, proto je tato část zaměřena právě na jeho činnost. Schéma SEM je zobrazeno na obrázku č. 6. Celý proces se odehrává v tubusu a experimentální komoře, které jsou evakuované. V tzv. elektronové trysce (na obrázku - popisek 2) se nachází Schottkyho katoda a pomocné elektrody. Elektrické pole a vysoká teplota katody umožňují emisi elektronů z malého virtuálního zdroje. Generátor vysokého napětí (1) ovlivňuje kinetickou energii elektronů, které dopadnou na substrát. Úkolem kondenzoru (4) je zmenšit obraz zdroje elektronů. Pomocí vychylovacích cívek (7), které jsou řízené generátorem rastrovacího signálu (5) nakláníme elektronový svazek a tím ho směřujeme na různá místa preparátu. Finální čočka neboli objektiv (8) zaostřuje svazek do co nejmenší stopy na vzorek (9). Dopadající elektrony způsobují emisi elektronů z preparátu a ty je možné detekovat pomocí integrálních detektorů (10). Signál z detektoru se v paměti počítače (11) skládá podle časování rastrovacího signálu do dvojrozměrného obrazu, který je možné promítnout na obrazovku počítače.

Pomocí metod elektronové mikroskopie můžeme zobrazovat povrchy vzorků s rozlišením kolem 1 nm.²⁶ Oproti prozařovacím mikroskopům mají rastrovací tu výhodu, že vzorek není limitován tloušťkou a velikost vzorku je určena pouze velikostí experimentální komory, ve které měření probíhá. Pro kvalitu zobrazení v elektronovém mikroskopu je vhodné, aby byl vzorek z vodivého materiálu. Výroba elektronových mikroskopů je rozšířená po celém světě. V Brně se výrobou zabývají firmy FEI Czech Republic s.r.o. a Tescan a.s..



Obrázek č. 6 **Rastrovací elektronový mikroskop (SEM)** - 1 – generátor vysokého napětí, 2 – elektronová tryska se Schottkyho katodou (zdroj elektronů), 3 – anoda, 4 – kondenzor, 5 – generátor rastrovacího signálu, 6 – clona, 7 – vychylovací cívky, 8 – objektiv, 9 – vzorek (preparát), 10 - detektor (sensor pro odražené elektrony) 11 – počítač s příslušným softwarem

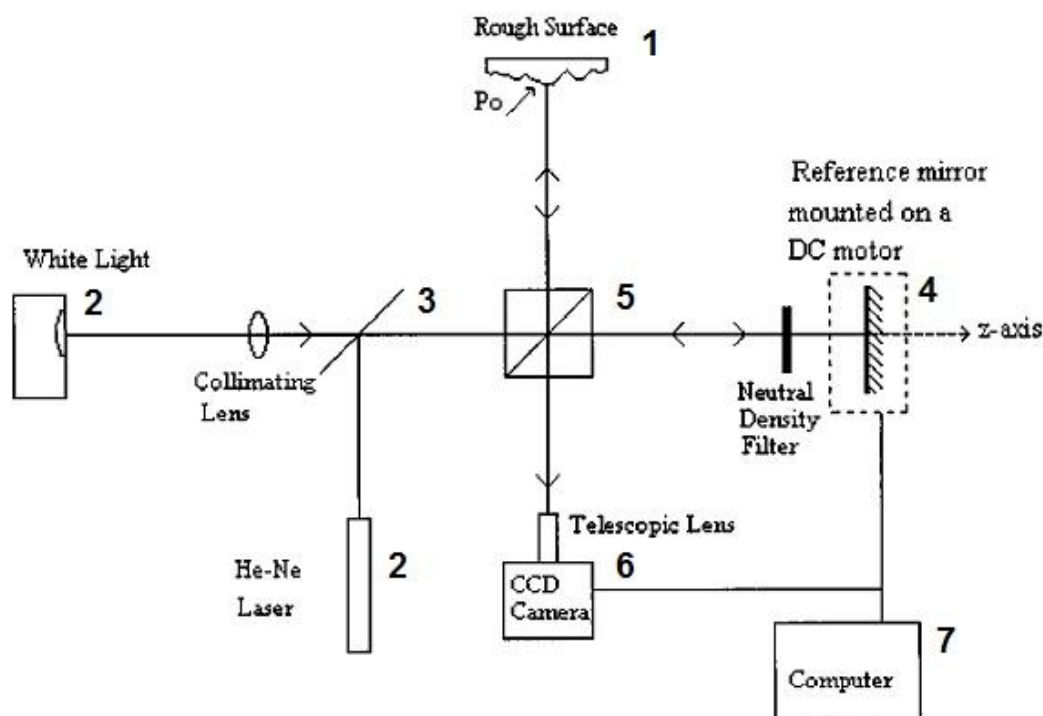
²⁶ REIMER, L., Scanning electron microscopy, 2nd ed. Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2004, ISBN 978-3-642-08372-3. p.1

1.6 Princip profilometru

Profilometrie je metoda analýzy povrchu určitého vzorku. Existují dva základní typy profilometrie:

1. **Kontaktní** (mechanická)
2. **Bezkontaktní** (optická)

Pro účely této práce byl použit optický profilometr. Celý proces optické profilometrie je zobrazen na obrázku č. 7²⁷. Principem jeho činnosti je osvětlení vzorku přes dělič svazků světlem určitého typu (např. laser nebo bílé světlo, některé profilometry mají dokonce 2 zdroje světla, viz obrázek), dělič svazků pustí světlo jak na povrch vzorku, tak do referenčního zrcátka. Od obou těchto povrchů se světlo odrazí zpět a v děliči svazků se oba světelné svazky opět setkají. Kvůli drsnostem povrchu vzorku a nestejně optické dráze nabude ovšem první ze svazků oproti druhému fázový posun. Mezi oběma svazky dochází k **interferenci**.



Obr. č. 7 **Optický profilometr** - 1 – vzorek s nerovným povrchem 2 – zdroje světla (laser a bílé světlo), 3 – polopropustné zrcadlo, 4 – referenční zrcátko, 5 – dělič svazku, 6 – CCD kamera, 7 – počítač s příslušným softwarem

²⁷ BOWE, B., TOAL, V., White light interferometric surface profiler, Optical Engineering, 1998, 37, 1796.

Detektor zaznamenává rozdíly v intenzitě svazku díky konstruktivní a destruktivní interferenci. V případě profilometru je detektorem CCD kamera, kde se kombinuje zvětšený obraz vzorku s interferenčními proužky. Z kamery pak data putují do počítače, jehož software dokáže z těchto dat vytvořit jak dvojrozměrný tak trojrozměrný profil povrchu.

Rozlišení profilometrů ve směru podél svazku (v ose z) dosahuje hodnot 0,1 nm, oproti tomu laterální rozlišení (v osách x a y) se pohybuje ve stovkách nanometrů. Výrobou profilometrů se zabývají např. firmy Bruker²⁸ nebo Zometrics.²⁹

²⁸ www.bruker.com

²⁹ www.zometrics.com

2 Experimentální část

2.1 Úvod

Experimentální část práce se věnuje vlastním pokusům a měřením, které byly naznačeny v teoretické části. Nejdříve jsou popsány pracovní postupy jednotlivých operací, následně jsou vyhodnoceny dosažené výsledky a v závěru je porovnána nová metoda s metodou standardní. Praktické uplatnění nové metody je pak ukázáno na příkladu výroby mikrofluidického zařízení.

1. **Testování mikrofabricační metody** – výroba kanálek do skla – čipů – za využití stlačené horké vody. Pro porovnání bylo použito i leptání pomocí kyseliny fluorovodíkové. Na závěr byla provedena analýza jednotlivých čipů.
2. **Realizace testované metody pro výrobu mikrofluidické struktury** – poznatky z analýzy z předchozí fáze byly využity pro vytvoření mikrofluidické struktury, kterou bude možné využít v dalších experimentech.

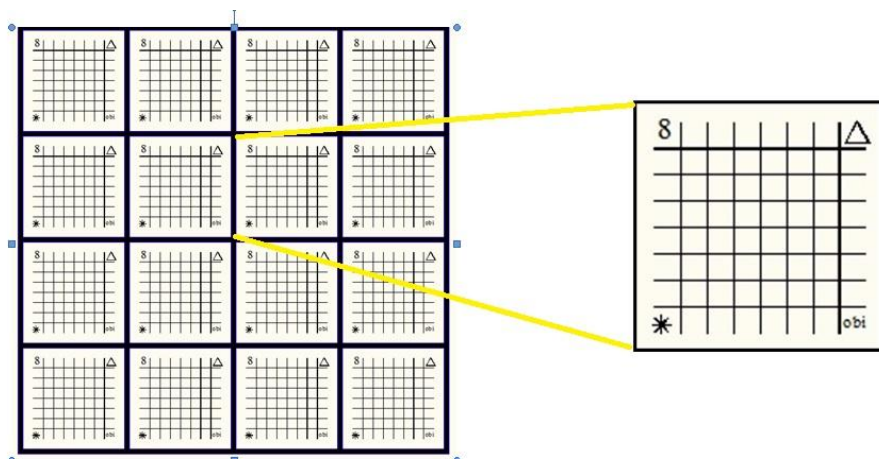
Souhrn pracovních kroků, provedených v jednotlivých fázích na čipech, ukazuje tabulka č. 2

1. Fáze	2. Fáze
Fotolitografie	Fotolitografie
Leptání stlačenou horkou H_2O a leptání standardní metodou pomocí HF	Leptání stlačenou horkou vodou
Analýza povrchu kanálek elektronovým mikroskopem a profilometrem	Bondování a řezání čipů pro vytvoření mikrofluidického systému

Tabulka č. 2 **Práce vykonané v jednotlivých fázích experimentální části**

2.2 Testování mikrofabrikační metody

V testovací fázi probíhala práce na 48 vzorcích. Z těchto čipů – každý o velikosti 1x1 cm – bylo 45 leptáno stlačenou horkou vodou a 3 pomocí kyseliny fluorovodíkové. Do všech vzorků byla leptána stejná maska, kterou je možné vidět na obrázku č. 8.



Obrázek č. 8 **Maska pro litograf** – na jedno sklo bylo osvětleno 16 čtverečků (viz na obrázku vlevo), každý o velikosti 1x1 cm, jednotlivé kanálky jsou široké deset μm a vzdálené jsou od sebe 0,1 mm

2.2.1 Fotolitografie

Litografický proces probíhal na Ústavu analytické chemie následujícím způsobem:

1. Komerčně dostupné borosilikátové sklo Nanofilm o tloušťce 1,9 mm, velikosti 5x5 cm, pokryté ochrannou vrstvou chromu a 2 mm vrstvou fotorezistu AZ 1518 bylo vloženo do laserového litografu (viz obrázek č. 9).
2. Ozařování laserem o vlnové délce 375 nm, výkon byl nastaven na hodnotu 18 mW. Maska byla vytvořena v programu AutoCAD 2012 a z formátu *.DWG byla konvertována do formátu *.BMP, aby mohla být načtena softwarem litografu.
3. Po ozáření bylo potřeba odstranit fotorezist z exponovaných míst. K tomu byla použita vývojka – 2% roztok TMAH. Vzorek byl ponořen do roztoku vývojky v petriho misce po dobu 1-2 minut.

4. Po vyvolání části fotorezistu bylo nutné odleptat na exponovaných místech chrom – k tomu byl použit leptací roztok – 16,5 gramů dusičnanu ceričitoamonného– $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, spolu s 4,2 ml koncentrované kyseliny chloristé HClO_4 bylo doplněno destilovanou vodou na objem 100 ml.
5. Sklo bylo rozřezáno na jednotlivá menší sklíčka pomocí malého diamantového kotouče



Obrázek č. 9 **Laserový litograf** – Heidelberg Instruments – μPG 101

2.2.2 Leptání pomocí kyseliny fluorovodíkové

Leptání leptací směsí díky HF probíhalo v těchto krocích:

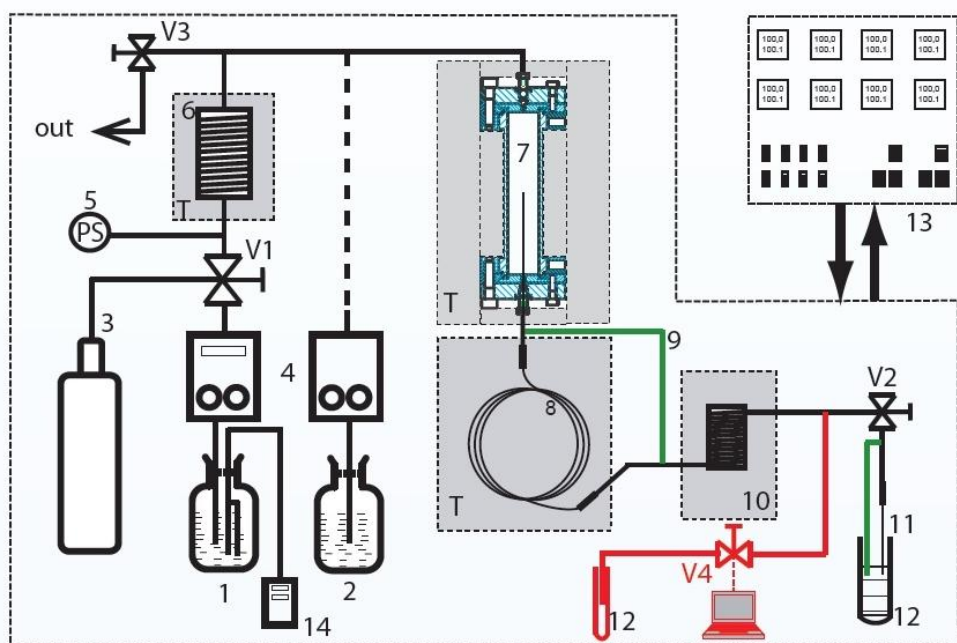
1. Nejprve byla získán tzv. „**leptací pufr**“. Leptací pufr se skládal ze 40 g fluoridu amonného NH_4F rozpuštěného v 55 ml destilované vody, a z 15 ml 49% HF.
2. Konečná leptací směs byla dosažena smícháním 7,5 ml leptacího pufru a 10 ml 35% koncentrované kyseliny chlorovodíkové HCl.
3. Jednotlivé vzorky byly ponořeny v polypropylenové kádince do leptací směsi.
4. Vzorky v kádince byly zahřívány na varné desce, každý za různé teploty po různou dobu.
5. Po leptání byla ze vzorků destilovanou vodou smyta zbylá HF.

Jednotlivé vzorky byly leptány po různou dobu a za různé teploty. Průměrná rychlost leptání byla pro tuto leptací směs $0,25 \mu\text{m}/\text{min}$.

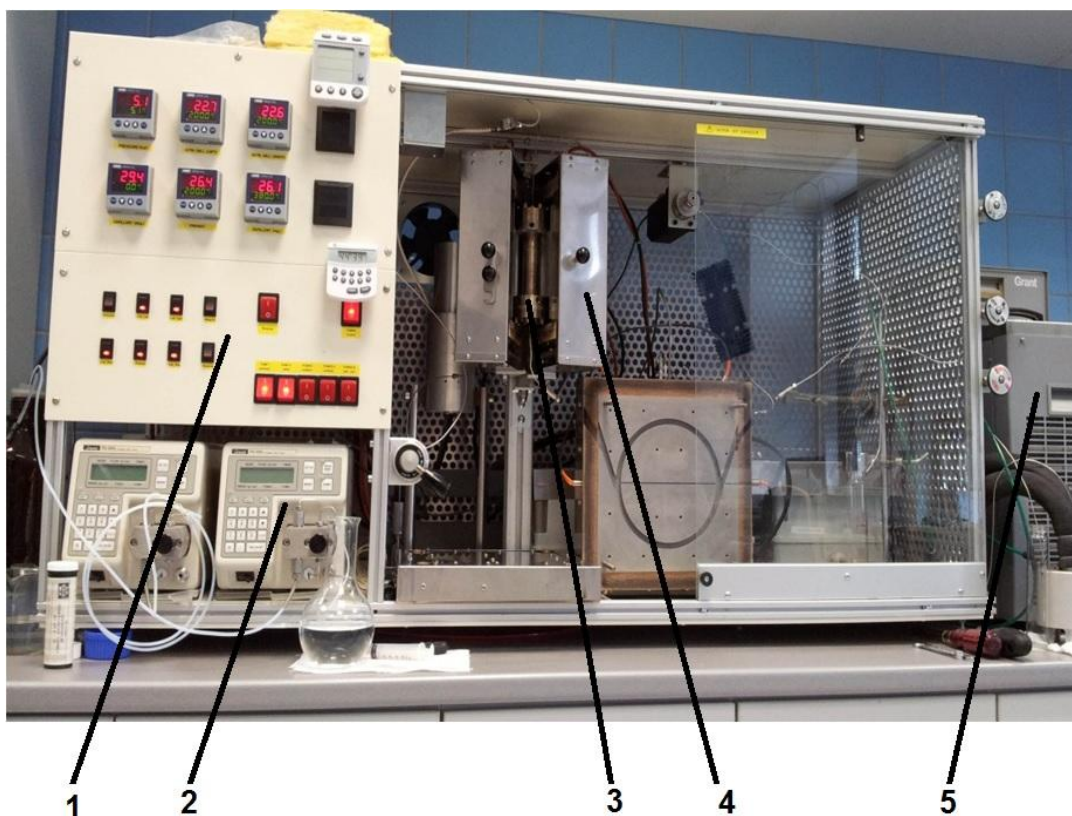
Po samotném leptání bylo nutné smýt zbylý fotorezist acetonem a propláchnout vzorek vodou. Následně byl odstraněn zbylý chrom a to za pomoci leptacího roztoku uvedeného výše v odstavci 2.2.1 – krok č.4. Pro konečné čištění vzorku byla použita ultrazvuková čistička. Vzorek byl vložen do kádinky naplněné metanolem, a v ultrazvukové čističce byl čištěn 5–10 minut.

2.2.3 Leptání horkou stlačenou vodou

Leptání horkou stlačenou vodou probíhalo na zařízení, které bylo sestrojeno pracovníky Ústavu analytické chemie. Tímto zařízením je možné leptat malé čipy nebo struktury (maximálně o rozměrech 1,5 x 1,5 cm), ale využít ho lze i pro vyleptání kapilár. Schéma tohoto přístroje je je zobrazeno na obrázku č. 10, fotografie instrumentace je na obrázku č. 11.



Obrázek č. 10 **Schéma zařízení pro leptání horkou stlačenou vodou** – 1 – zásobník vody, 2 – zásobník s čidlem (nebyl nutný pro tuto práci), 3 – tlak. láhev s heliem, 4 – vysokotlaké pumpy (HPLC), 5 - tlakový senzor, 6 – předehřívací jednotka, 7 – extrakční cela v termostatu, 8 – termostát s kapilárou (nebyl nutný pro tuto práci), 9 – odvodný kanálek, 10 – chladičí zařízení, 11 – restriktor, 12 – sběrná kádinka, 13 – řídicí panel, 14 – kontrola pH a konc. O₂, V1 – ventil H₂O/helium, V2 – výpustný ventil, V3 - ventil odtlakování, V4 – elektronicky řízený ventil. **Zelený obvod** – statický mód, **Černý obvod** – dynamický mód, **Červený obvod** - semidynamický mód



Obrázek č. 11 **Fotografie zařízení pro leptání horkou stlačenou vodou** – 1- řídicí panel, 2 – HPLC pumpa, 3 – extrakční cela, 4 – termostat, 5 – chladič zařízení

Postup práce na tomto zařízení se skládal z následujících kroků:

1. Před samotným experimentem byly na příslušnou teplotu předehřáty termostaty a extrakční cela.
2. Čip s vyvolanou maskou byl umístěn do extrakční cely, která byla uzavřena hlavou s měděným těsněním.
3. Dvakrát destilovaná a osmoticky vyčištěná voda byla po 10 minut probublávána heliem, aby z ní byly odstraněny rozpuštěné plyny, zejména oxid uhličitý a kyslík.
4. Extrakční cela byla umístěna do vyhřátého termostatu.
5. Pomocí vysokotlaké pumpy byla extrakční cela natlakovaná vodou na příslušný tlak.
6. Po stanovenou dobu probíhal v uzavřeném systému statický mód extrakce

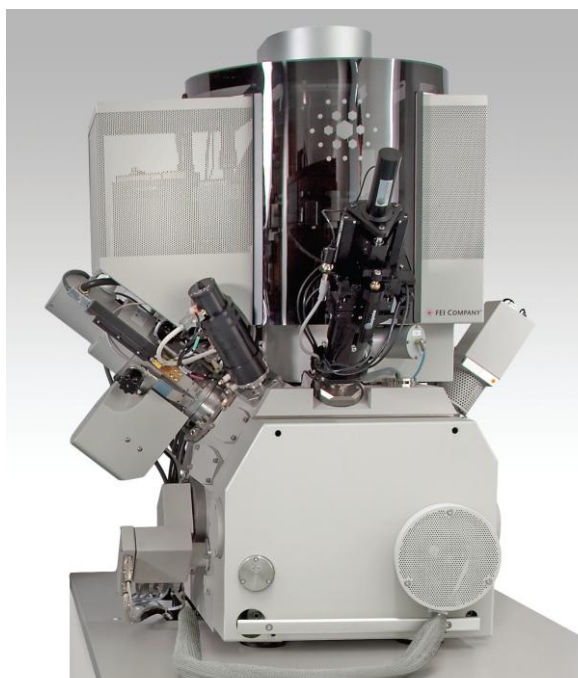
7. Po ukončení extrakce byla voda přes chladicí zařízení vypuštěna do odpadní nádoby.
8. Po leptání bylo ještě potřeba odstranit zbylý chrom. Tento proces proběhl opět za pomoci $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$.

Celý proces byl opakován s celkem 45 vzorky. Každý vzorek byl leptán při jiných podmínkách tak, abychom mohli posoudit vliv tlaku, teploty a doby leptání.

2.2.4 Analýza povrchu kanálek

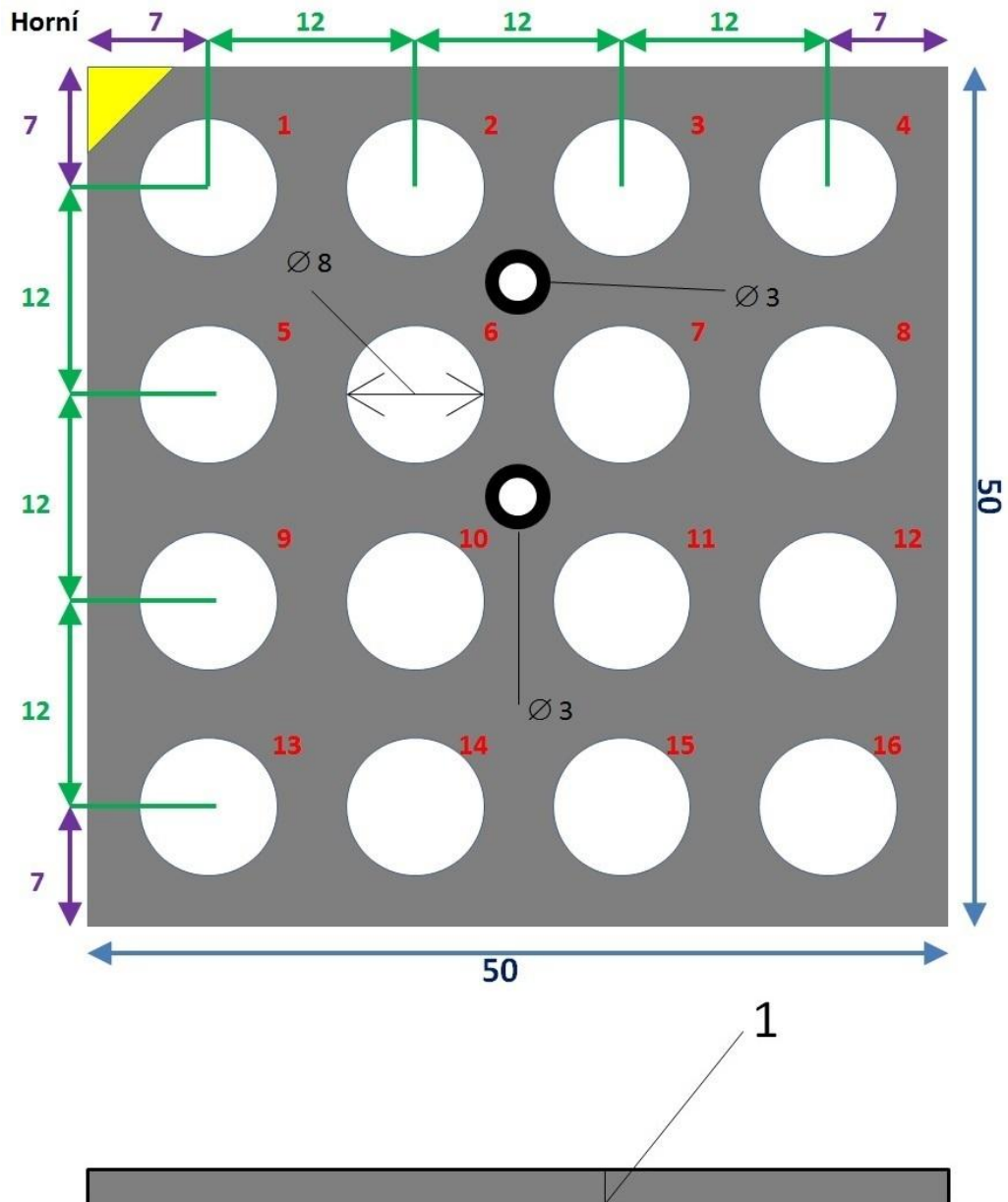
Analýza povrchu probíhala v první řadě na elektronovém mikroskopu Helios Nanolab 600i³⁰, viz obrázek č. 12, ve firmě FEI Czech Republic s.r.o., Brno. Cílem bylo pořídit snímky jednotlivých vzorků a to ve zvětšení 300x, 20 000x a 50 000x. Nejprve bylo potřeba navrhnout a sestrojít zařízení pro uchycení vzorků. Návrh tohoto „držáku“ je zobrazen na obrázcích č. 13 a 14.

Vzorky se skládaly mezi tyto dvě kovové destičky, které k sobě byly připevněny šroubky M3. Levý horní roh vybarvený žlutou barvou značí, že tento kus byl uříznut – toto seříznutí umožnilo lepší orientaci při pozorování v mikroskopu. Tyto dvě destičky z duralového plechu byly vyrobeny v dílně Ústavu analytické chemie.



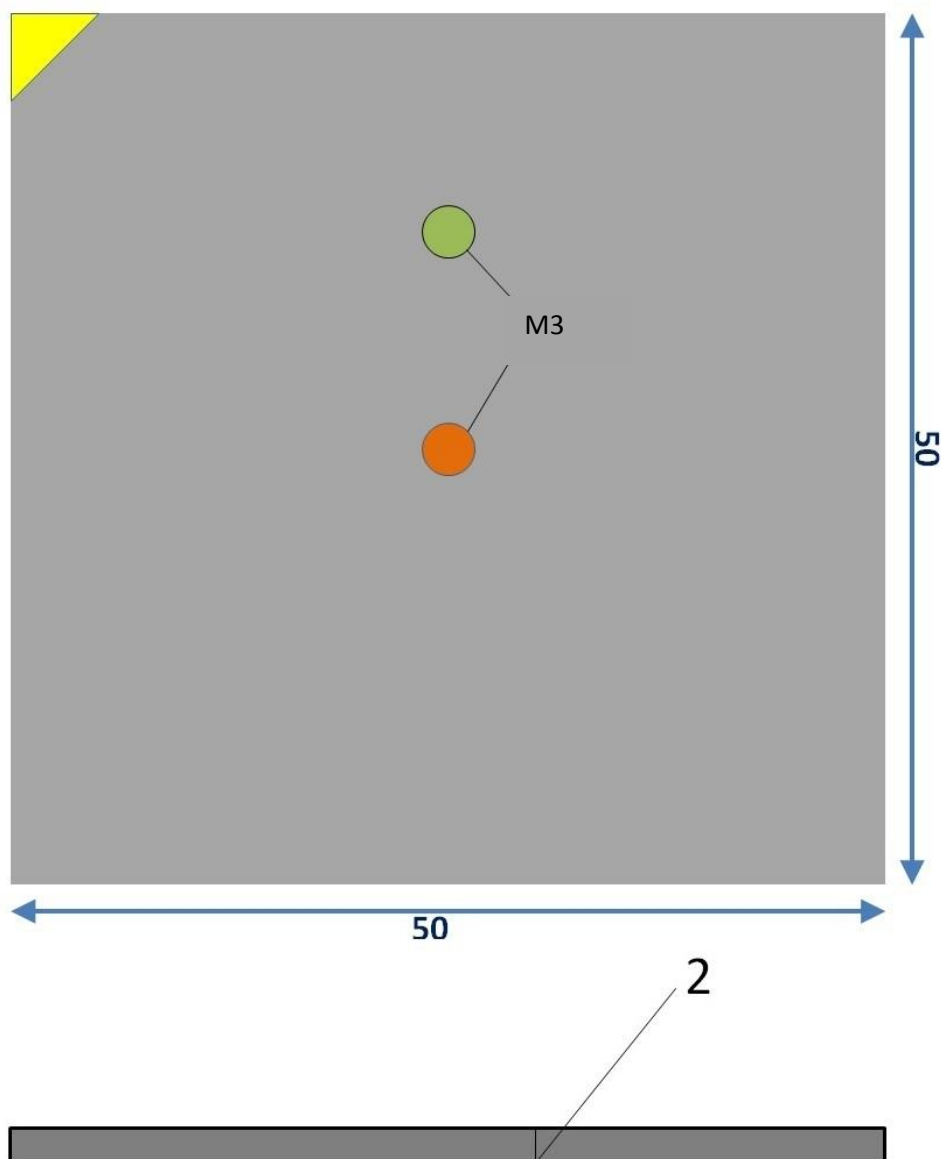
Obrázek č. 12 **Elektronový mikroskop** - FEI Czech Republic
- Helios Nanolab 600i

³⁰ Převzato z <http://www.fei.com>



Obrázek č. 13 **Horní část držáku vzorků v elektronovém mikroskopu** – červená čísla udávají číslo vzorku – na reálné destičce jsou mechanicky vyražena. Ostatní čísla určují rozměry v milimetrech. Vzorky byly naskládány tak, aby byly vidět skrz otvory (na obrázku bílé kruhy). Menšími dírkami uprostřed prochází šroubky M3. Destička byla silná 1 mm.

Spodní



Obrázek č. 14 **Spodní část držáku vzorků v elektronovém mikroskopu** - destička, na kterou byly pokládány vzorky. Oranžovou dírkou procházel šroubek sloužící k uchycení držáku k manipulátoru. Zelenou dírkou procházel šroubek zamezující protočení horní destičky. Destička byla silná 2 mm. Závity byly vytvořeny pro šroubky velikosti M3.

Práce na elektronovém mikroskopu probíhala v následujících krocích:
Experimentální komora mikroskopu byla zavzdušněna.

1. Držák se vzorky byl připevněn na tzv. manipulátor – zařízení v mikroskopu, které držák se vzorky posouvá v osách x a y. Na obrázku č. 15 je vidět pozice držáku a objektivu v experimentální trubici. Bylo potřeba, aby byl držák vhodně orientován v manipulátoru mikroskopu kolineárně s osami x a y.

2. Experimentální komora mikroskopu byla evakuována
3. Byl spuštěn elektronový paprsek a nastaveny pracovní parametry – vysoké napětí 25 kV a proud 86 pA.
4. Byl nalezen orientační bod držáku vzorků – tedy výše zmíněný sražený roh.
5. Manipulátor popojel s držákem tak, aby byl vidět první vzorek.
6. Byl nalezen průsečík dvou kanálek a následně zaostřen a zvětšen na zvětšení 300x
7. Pro zvětšení 20 000x a 50 000 x byl nutný přechod na tzv. imerzní čočku – držák se vzorky byl „ponořen“ do magnetického pole, čím se zkrátila ohnisková vzdálenost čočky a tím se snížily i optické vady.
8. Pro pořízení snímku bylo nutné nastavit vhodný čas skenování jednoho pixelu – tzv. dwell time. Čím větší byl tento čas, tím větší byl sice čas naskenování celého obrázku – frame time, ale tím menší byl šum, protože měl mikroskop delší čas na průměrování pixelů. Pro snímky byl volen dwell time buď 10 nebo 30 μ s.
9. Při větších zvětšeních bylo kromě fokusování (zaostřování) nutné taky tzv. stigmatovat – tedy odstranit optickou vadu zvanou astigmatismus. Při stigmatování bylo vždy potřeba najít správné hodnoty stigmátoru, aby byl obraz co nejostřejší.
10. Obraz v daném zvětšení byl uložen ve formátu *.TIFF.
11. Manipulátor přešel na další vzorek a opakovat se výše popsany postup.

Povrch kanálek byl dále analyzován optickým profilometrem Bruker ContourGT – X8 na Fakultě strojního inženýrství VUT. Těchto měření jsem se bohužel nemohl zúčastnit, mohu tedy pracovat jen s výslednými snímky z profilometru.

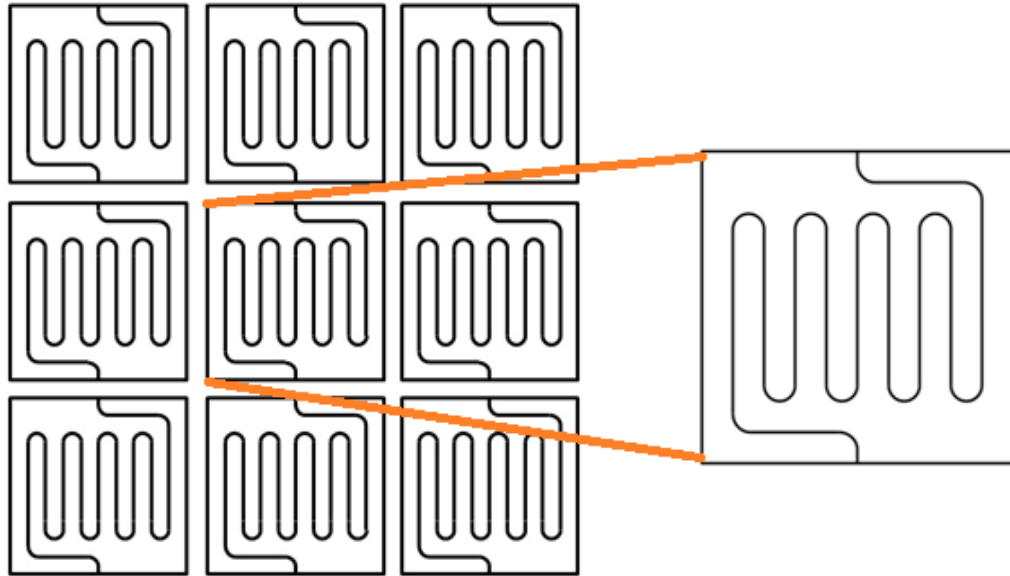


Obrázek č. 15 Experimentální trubice elektronového mikroskopu – 1 – objektiv, 2 – držák vzorků, 3 – manipulátor

2.3 Fáze realizace testované metody

Cílem druhé fáze experimentální části bylo navrhnout masku pro mikrofluidické zařízení a jeho následnou výrobu (mikrofabrikaci) pomocí stlačené horké vody. Postup práce byl shodný jako v případě testování metody, tedy fotolitografie s následným leptáním stlačenou horkou vodou. Realizace se lišila pouze v podobě použité masky a v následných metodách dosažení mikrofluidické funkcionality. Nový typ masky je zobrazen na obrázku č. 15.

Po odleptání exponovaných míst a odstranění zbylého chromu byly uplatněny dvě metody – **tepelné bondování** (slnutí) pro spojení čipu s krycí vrstvou, aby byl umožněn průtok kapaliny, a přesné **řezání** pro získání konečné podoby.



Obr. č. 15 **Maska č. 2 pro litograf** – na sklo o velikosti 5x5 cm bylo osvíceno 9 motivů (viz vlevo), každý o velikosti 1x1 cm, jednotlivé kanálky jsou široké 10 μm a vzdálené jsou od sebe 0,1 mm

2.3.1 Bondování sklíček

Postup práce při bondování čipů se skládal z následujících kroků:

1. Byla připravena dvě sklíčka podobné velikosti, první bylo jedním ze vzorků, který prošel procesem leptání, druhé nebylo nijak modifikováno.
2. Obě sklíčka k sobě byla spojena v destilované vodě, tím že k sobě hladké povrchy snadno přilnou. Destilovaná voda zamezila, aby se mezi obě sklíčka dostaly nečistoty.
3. Samotné bondování probíhalo v peci, jejíž fotografie je zobrazena na obrázku č. 16



Obrázek č. 16 **Pec od firmy Clasic, Řevnice** – typ 3013-S

4. Obě sklíčka byla umístěna mezi 2 křemíkové destičky a zatížena závažím, viz schéma bondování na obrázku č. 17
5. Na kontrolním panelu byl nastaven vhodný program bondování.
6. Po uplynulé době byla slinutá sklíčka vytažena z pece.



Obrázek č. 17 **Schéma tepelného bondování** – 1 – závaží, 2 – tepelně odolné sklo, 3 – křemíková destička, 4 – skla určená pro bondování

Program bondování se skládal z následujících kroků:

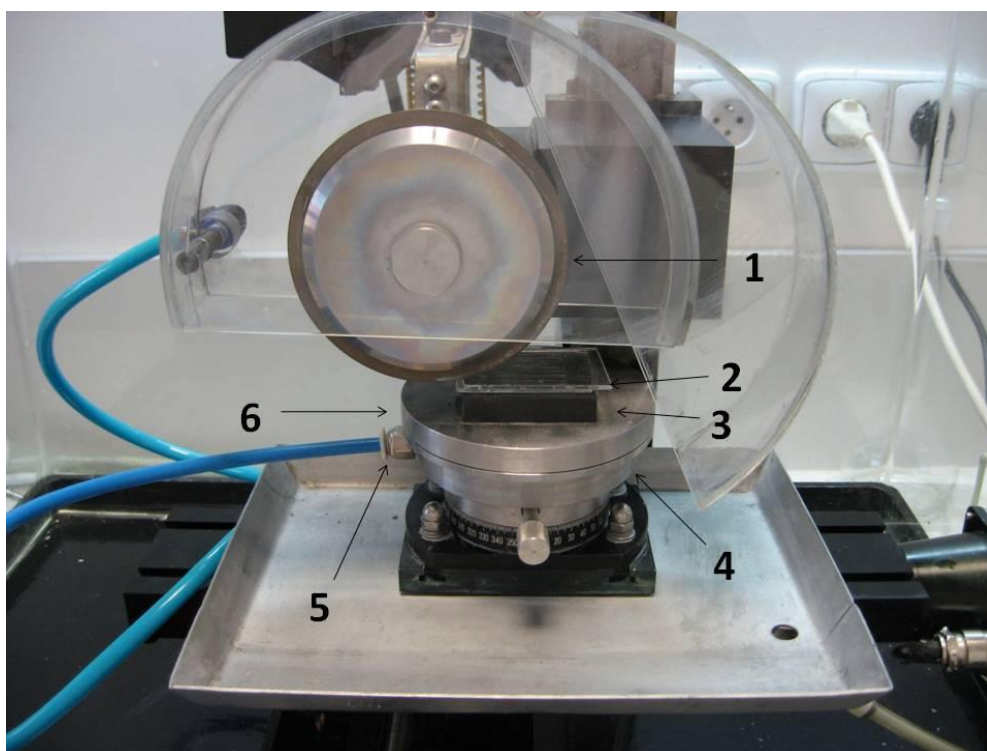
1. Z pokojové teploty byla pec zahřáta, teplota vzrůstala po $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, dokud nedosáhla hranice 100°C .
2. Poté byla teplota držena po dobu jedné hodiny na této hodnotě, aby se ze soustavy vypařila všechna přebytečná voda.
3. Následně byla pec opět zahřívána, teplota přibývala po $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, dokud nedosáhla hodnoty 625°C .
4. Na této teplotě byla soustava udržována po dalších 10 hodin.
5. Po uplynutí této doby byla pec postupně ochlazována.

2.3.2 Řezání sklíček

Z hrubě ořezaného sklíčka, které bylo dále uzavřeno krycím sklíčkem, bylo v závěru potřeba vytvořit funkční mikrofluidické zařízení tím, že bylo přesně nařezáno. Toto řezání probíhalo na řezačce, viz obrázek č.18.

Práce na řezačce se skládala z následujících kroků:

1. Uzavřený čip byl přilepen voskem ke grafitové destičce
2. Epoxidem byla tato grafitová destička s čipem připevněna k základně posuvnému stolku řezačky.
3. Základna byla připevněna do řezačky pomocí vakuového upínáku.
4. Na počítači byly nastaveny požadavky pro řezání, konečná velikost čipu byla 1x1 cm
5. Řezání probíhalo díky diamantovému kotouči, který musel být neustále chlazen chladicí směsí Kooring 551, která byla smíchána s destilovanou vodou v poměru 1:5
6. Řezání probíhalo rychlostí 2 mm/min
7. Po dořezání byl čip očištěn vodou



Obrázek č. 18 **Řezačka od firmy MTI corp.** – EC-400 – 1 – diamantový kotouč, 2 – vzorek určený pro řezání, 3 - grafitový držák, 4 – vakuový upínák, 5 – vstup z vakuové pumpy, 6 – základna vakuového upínáku

2.4 Výsledky a vyhodnocení

Vyhodnocení dosažených výsledků je rozděleno do dvou částí. První část popisuje vliv jednotlivých extrakčních parametrů (teplota, tlak) na výsledný tvar a povrch kanálek, druhá část je pak věnována praktické výrobě mikrofluidického zařízení.

2.4.1 Analýza možností leptání skla

Celkem bylo leptáno 48 vzorků, 45 bylo leptáno stlačenou horkou vodou a 3 vzorky (srovnávací) byly leptány standardní metodou pomocí kyseliny fluorovodíkové.

Za účelem dosažení co největších rozdílů v leptání, byly voleny poměrně široké rozsahy jednotlivých parametrů, které lze na přístroji měnit. Extrakční tlak byl nastavován v rozsahu 130-450 bar, pracovní teplota od 260-400 °C a doba leptání se pohybovala od 5 minut do 4 hodin.

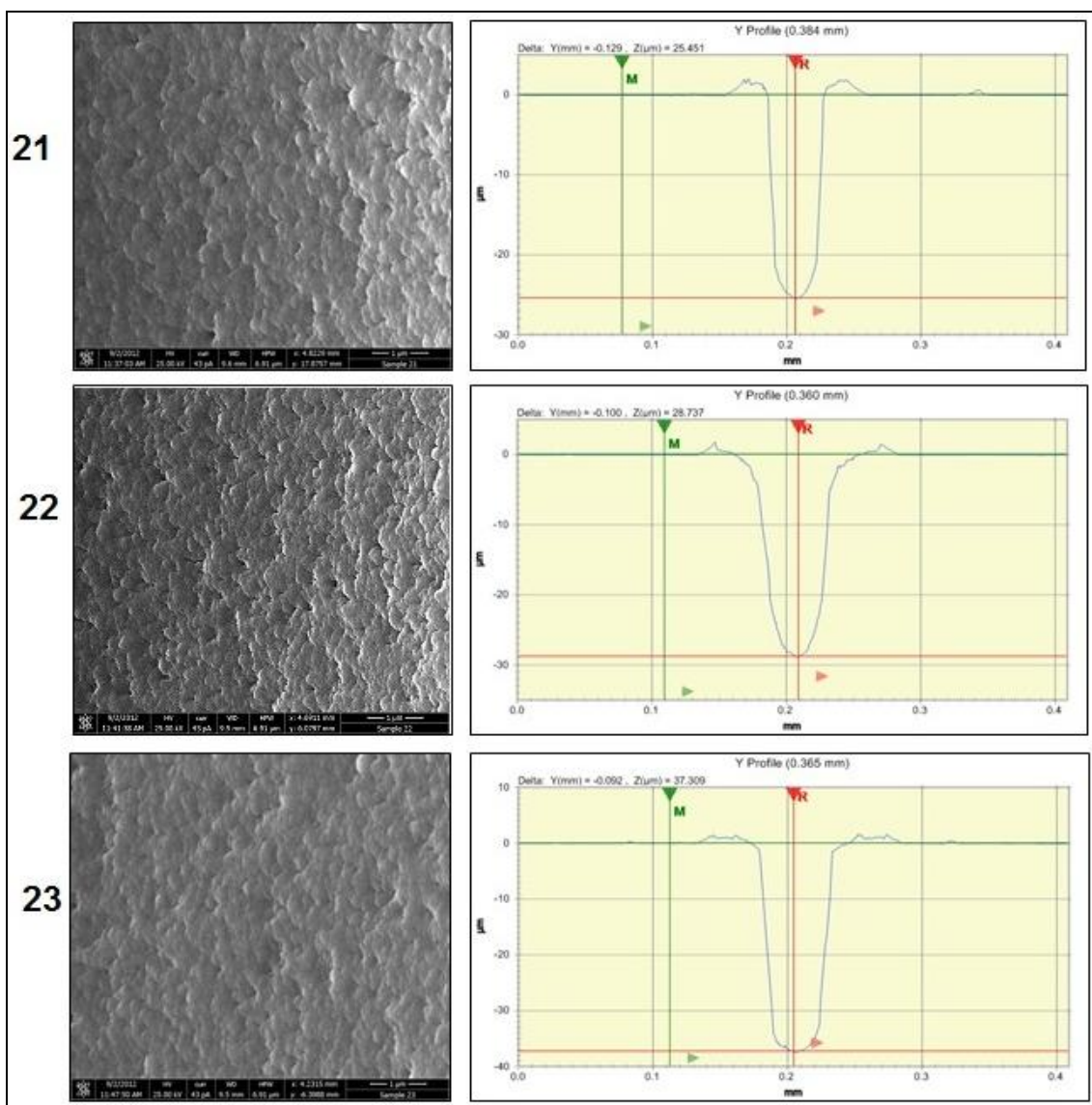
Ačkoliv byly vyhodnoceny vlastnosti kanálek všech vzorků (šířka, hloubka a povrch), dále jsou uvedeny výsledky jen těch vzorků, u kterých bylo možno najít určitý druh závislosti na zvoleném parametru. Výrazných rozdílů bylo dosaženo především při změně teploty a tlaku.

2.4.1.1 Závislost na tlaku

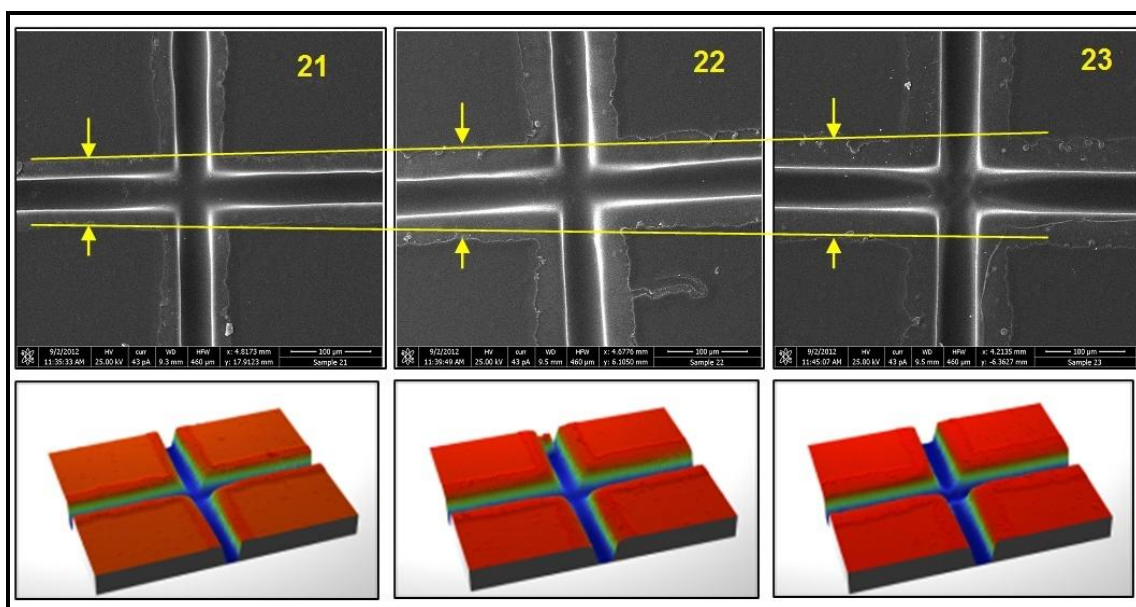
Závislost na tlaku za konstantní teploty je zobrazena v tabulce č. 3, dosažené výsledky jsou dále zobrazeny na obrázcích č. 19–A a 19–B

Závislost na tlaku vody						
Číslo vzorku	P (bar)	T (°C)	t (min)	ρ (g/cm ³)	d (μm)	w (μm)
21	250	374	5	0,5209	25	40
22	350	374	5	0,5944	28	57
23	450	374	5	0,6316	37	52

Tabulka č. 3 **Závislost na tlaku vody** – tabulka ukazuje hodnoty tlaku, teploty a hustoty vody při leptání, dobu leptání a výsledky z profilometrie – hloubku (d) a šířku (w)



Obrázek č. 19-A - **Závislost povrchu kanálku na tlaku vody** – obrázek je rozdělen do dvou sloupců. V levém sloupci jsou zobrazeny struktury povrchů jednotlivých vzorků pořízené elektronovým mikroskopem, za zvětšení 20 000x. Čísla na levém boku určují číslo daného vzorku. V druhém sloupci jsou vidět 2D-profilové kanálků změřené optickým profilometrem. Na těchto grafech je částečně možné vidět podleptání chromové vrstvy – stěna kanálku by byla v ideálním případě na grafu odstupovala z povrchu v přímém směru. Z těchto grafů byla odečtena hodnota hloubky a šířky kanálku, které jsou zaznamenány v tabulce č. 3.



Obrázek č. 19-B **Závislost šířky kanálku na tlaku vody** – tento obrázek je členěn do dvou řad. V horní řadě jsou zobrazeny snímky z elektronového mikroskopu při zvětšení 300x. Žlutě jsou zde vyznačeny čísla vzorků a žluté přímky ukazují vliv tlaku na šířku podleptané zóny v horní části kanálků. V dolní řadě jsou zobrazeny 3D-profiloly kanálků z optického profilometru.

Z výše uvedených obrázků a tabulky je patrné, že extrakční tlak při kritické teplotě vody nemá zásadní vliv na strukturu povrchu kanálku (viz obrázek č. 19-A). Dále je vidět, že se zvyšujícím se tlakem se zvětšuje hloubka kanálku (pozitivní efekt), ale současně dochází k výraznějšímu podleptávání chromové vrstvy (negativní efekt) - viz obrázek č. 19-B. Profilometrická měření (viz obrázek č. 19-A.) ukazují, že toto podleptání je v řádu jednotek μm a není zatím prozkoumáno, zda není tento efekt zcela potlačen bondováním.

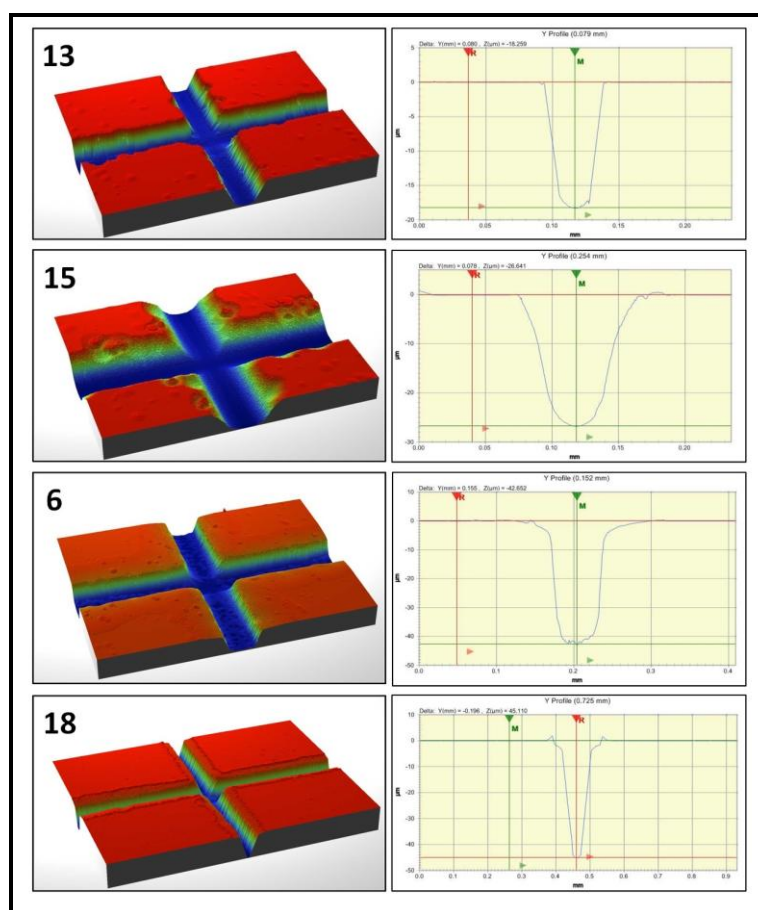
2.4.1.2 Závislost na teplotě

Závislost charakteru kanálku na extrakční teplotě ukazuje tabulka č. 4, další výsledky jsou dále zobrazeny na obrázcích č. 20-A a 20-B.

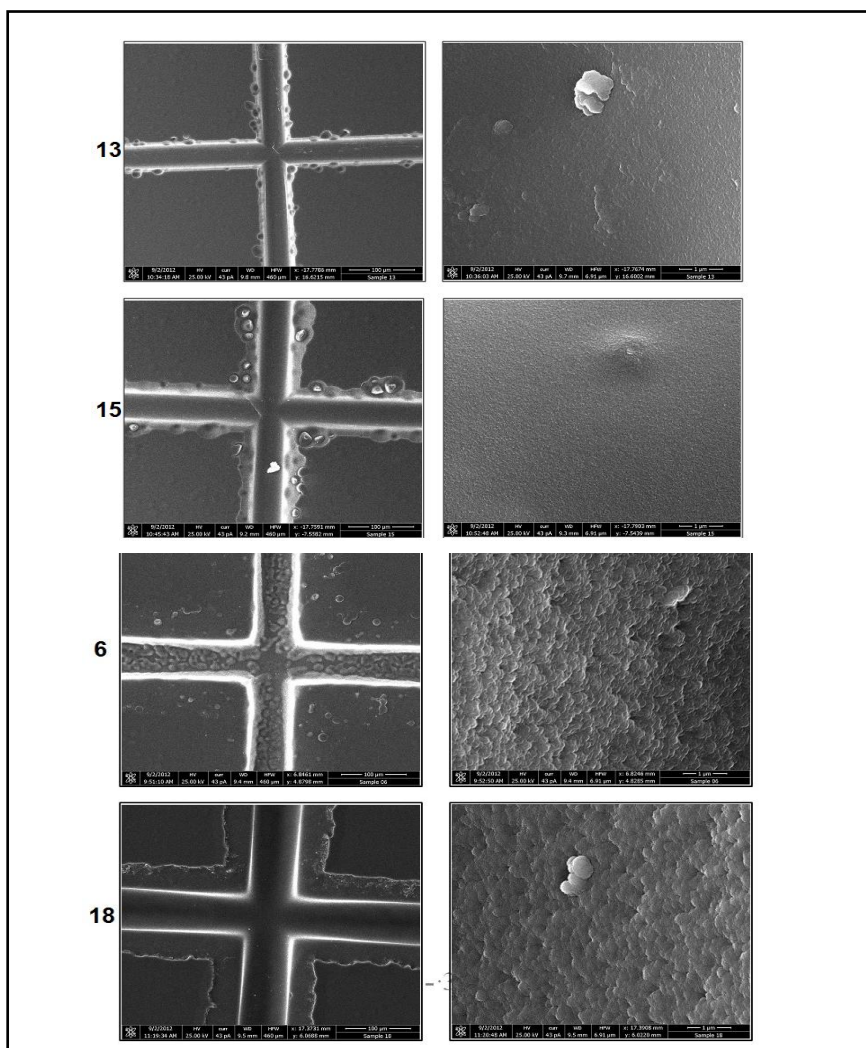
Závislost na teplotě vody

Číslo vzorku	P (bar)	T (°C)	t (min)	ρ (g/cm ³)	d (μm)	w (μm)
13	400	300	30	0,7644	18	45
15	400	320	30	0,7310	27	93
6	400	340	30	0,6931	43	78
18	400	360	30	0,6487	45	88

Tabulka č. 4 **Závislost na teplotě vody** – tabulka ukazuje stejné hodnoty jako tabulka č. 3, tentokrát však pro jiné vzorky a se zaměřením na teplotu.



Obrázek č. 20-A - **Závislost na teplotě vody (profilometr)** – obrázek zobrazuje data získaná z optického profilometru, v levém sloupci ukazují 3D-profil, v pravém na grafech 2D profil. Číslo v horním rohu 3D- profilu určuje číslo daného vzorku. Obrázky nelze přímo opticky srovnávat, protože přístroj zobrazuje každý vzorek v jiném měřítku vzhledem k ostatním vzorkům. U vzorků č. 6 a č. 18 je na 2D-profilu zřetelně vidět podleptání chromové vrstvy. Z grafů 2D-profilů byly odečteny hodnoty hloubek a šířek kanálků, které jsou zaznamenány v tabulce č. 4.



Obrázek č. 20-B **Závislost na teplotě vody (elektronový mikroskop)** – na obrázku jsou zobrazeny snímky pořízené elektronovým mikroskopem. V levém sloupci jsou obrázky se zvětšením 300x, pravý sloupec zobrazuje povrch kanálku ve zvětšení 20 000x. Je zřetelné, že povrch kanálku výrazně závisí na teplotě leptající vody – vzorky č. 13 a 15 mají relativně hladký povrch, zatímco zbylé dva vzorky už mají kanálek značně členitý.

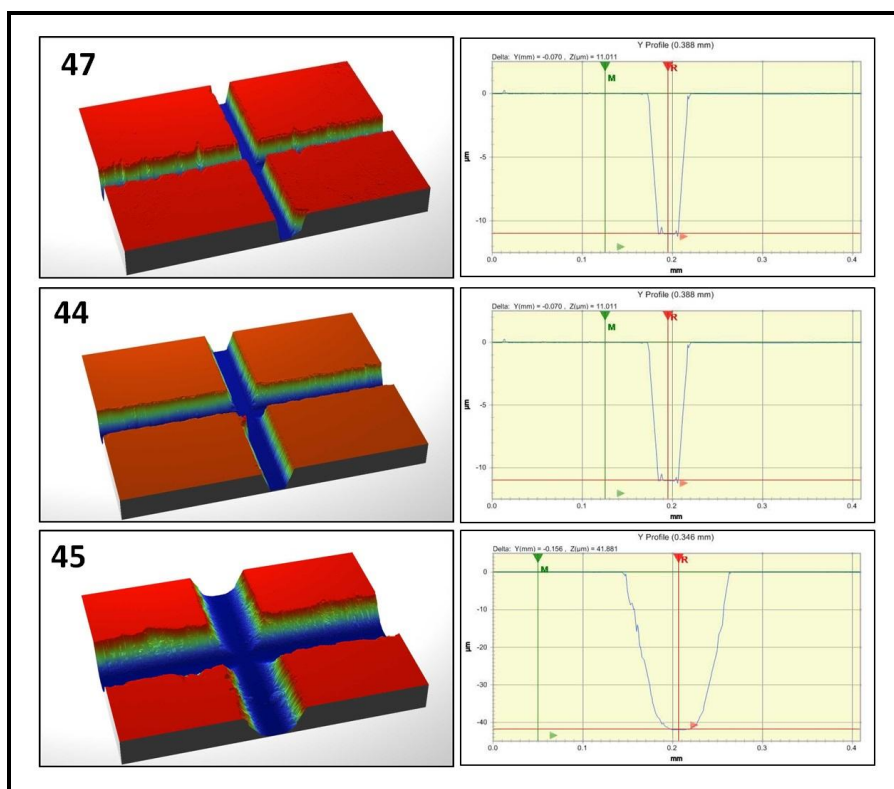
Dosažené výsledky ukázaly zásadní vliv teploty na celkový charakter kanálku. Změna teploty při konstantním tlaku ovlivňovala výrazně nejen šířku a hloubku kanálku, ale také strukturu povrchu (viz obrázek č. 20-B). Výše zmíněné podleptávání se projevilo až u teploty 360°C, tedy teploty blízké kritickému bodu. Volba správné teploty bude tedy záviset na charakteru povrchu, který potřebujeme získat pro konkrétní aplikaci. Hloubku kanálku lze totiž také ovlivnit dobou leptání, a není tak nutné používat vysokých teplot pro dosažení větší hloubky kanálku. Naopak použití vysoké teploty je nezbytné pro výrobu čipu s bohatou strukturou kanálku.

2.4.1.3 Srovnání s leptáním pomocí HF

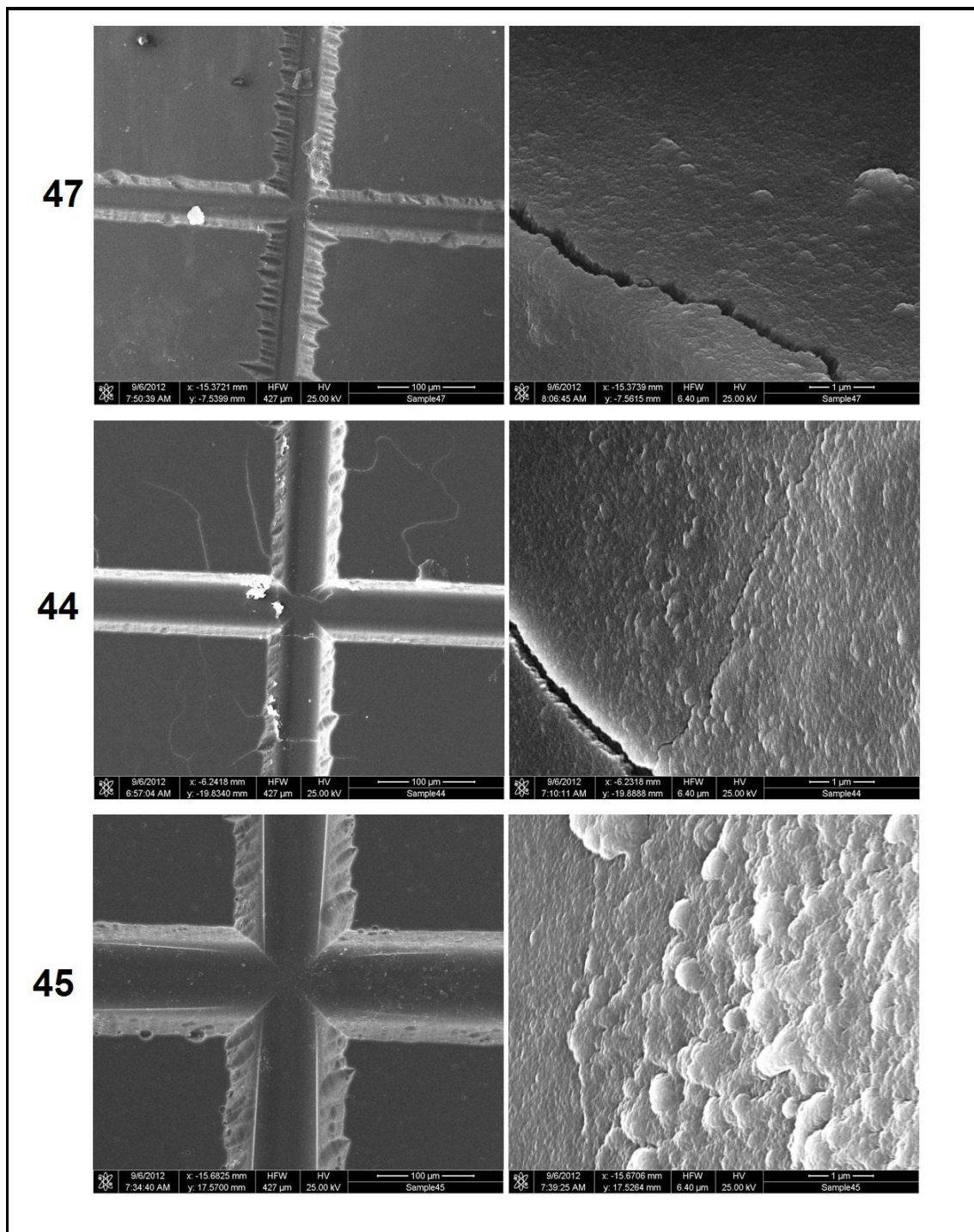
Výsledky dosažené standardní metodou leptání jsou zobrazeny v tabulce č. 5, dále pak na obrázcích č. 21-A a 21-B.

Leptání pomocí HF				
Číslo vzorku	T (°C)	t (min)	d (μm)	w (μm)
47	75	40	11	42
44	50	60	19	59
45	50	120	42	120

Tabulka č. 5 **Leptání pomocí HF** – tři vzorky nebyly leptány horkou stlačenou vodou, ale standardní leptací metodou. Tabulka zobrazuje podmínky standardní metody leptání – teplotu soustavy a dobu leptání.



Obrázek č. 21-A **Leptání pomocí HF - výsledky z profilometru** – podobně jako u předchozích obrázků, i zde jsou zobrazeny 3D, resp. 2D profily kanálků, šířku lze ale přímo opticky srovnat, neboť je zobrazena ve shodném měřítku. Z těchto obrázků byla odečtena data, která jsou vepsána v tabulce č. 5.



Obrázek č. 21-B **Leptání pomocí HF - výsledky z elektronového mikroskopu** – levý sloupec zobrazuje snímky 300x zvětšené, snímky v pravém sloupci jsou zvětšené 20 000x.

Z výše uvedené tabulky a obrázků lze vyvodit některé závěry týkající se podmínek leptání. Oproti leptání stlačenou horkou vodou je pomocí standardní leptací metody kanálek leptán do mnohem větší šířky. Tento jev může mít ve výsledku jak pozitivní, tak negativní efekt – záleží na konkrétním využití čipu. Pokud však srovnáme dobu leptání obou metod, nabízí nám leptání stlačenou horkou vodou mnohem rychlejší variantu leptání.

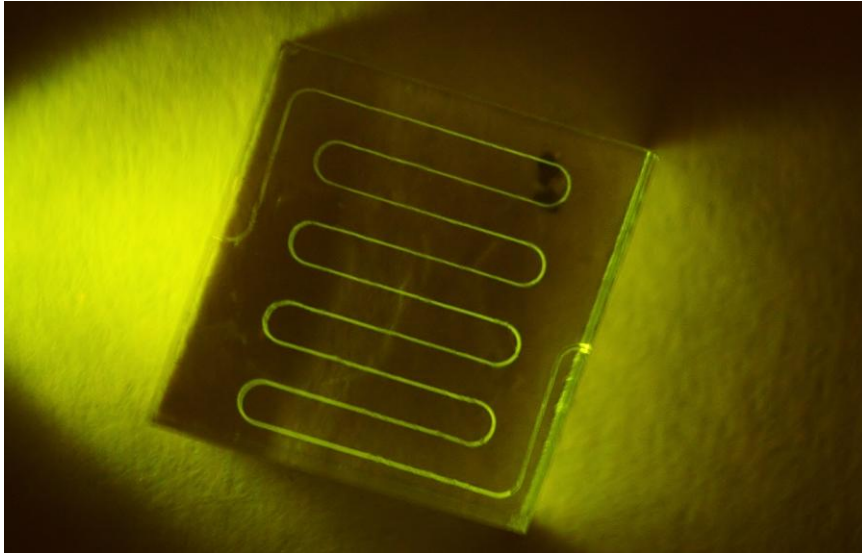
Srovnáme-li obě metody leptání komplexně, vychází nám pro leptání stlačenou horkou vodou následující pozitiva:

- **Všestrannost** – díky vhodně zvoleným podmínkám (tlaku a teplota vody, doba leptání aj.) je možné dosáhnout povrchu kanálku jak členitého, tak hladkého. Tuto metodu lze také využít pro leptání kapilár.
- **Čistota povrchu** – kanálek vyleptaný stlačenou horkou vodou neobsahuje žádné tzv. hetero-atomy, tedy atomy, které zůstaly přichyceny na stěnu kanálku po procesu leptání pomocí jiných roztoků (mezi něž patří také leptání pomocí HF).
- **Ekologie** – destilovaná voda není oproti HF v žádném případě toxická, je běžně dostupná, levná a nezanechává po sobě žádný odpad.

Mezi nevýhody leptání stlačenou horkou vodou patří pouze komplexita zařízení pro samotné leptání a v daném případě omezená velikost leptaného vzorku.

2.4.2 Výroba mikrofluidického čipu

Díky metodě leptání stlačenou horkou vodou bylo vyleptáno 9 vzorků, z nichž byl jeden vybrán, úspěšně uzavřen krycím sklíčkem a nařezán, viz obrázek č. 22.



Obrázek č. 22 **Hotový, ořezaný čip** po tepelném slinutí leptaného substrátu a krycího skla. Rozměry 10 x 10 x 4 mm.

Těchto 9 vzorků bylo leptáno za různých podmínek s cílem získat různou strukturu povrchu kanálek. Rozdíly ve struktuře mohou být konkrétně využity např. při tzv. imobilizaci neboli znehybnění enzymů na stěně kanálku v čipu. Případný experiment by ukázal, zda se větší množství určitého enzymu naváže spíše na povrch hladký, nebo povrch členitý.

Závěr

Dosažené výsledky naznačily, že nová metoda leptání disponuje mnohem širším potenciálním využitím, než je tomu u standardní metody leptání pomocí HF. Dále tato metoda vyniká také po stránce ekologické a je možné dosáhnout vysoké kvality povrchu leptaných míst. Mezi její jediná omezení patří zatím pouze maximální velikost substrátu.

Tato nová metoda by díky dosaženým výsledkům mohla v budoucnu nahradit některé současné leptací metody. Samozřejmostí je, že by bylo potřeba notně zdokonalit technické parametry leptacího zařízení a optimalizovat leptací proces.

Seznam použité literatury

MADOU, M., Fundamentals of Microfabrication, 2nd ed. USA: CRC Press, 1998. ISBN 0849394511

BHUSHAN, B., et al. Springer Handbook of Nanotechnology. 1st ed. Heidelberg: Springer, 2004. ISBN 3-540-01218-4.

FRANSSILA, S., Introduction to Microfabrication. 1st ed. Chippenham: John Wiley & Sons, 2004. ISBN 0-470-85105-8.

REIMER, L., Scanning electron microscopy, 2nd ed. Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2004. ISBN 978-3-642-08372-3

SMEJKAL, P., FORET, F., Mikrofluidika v bioanalytické instrumentaci. Chemické listy, 2012, 106, 104-112.

ZHANG, D. MEN, L., CHEN, Q., Microfabrication and Applications of Opto-Microfluidic Sensors. *Sensors* 2011, 11, 5360-5382.

MANZ, A., GRABER, N, WIDMER, H. M. Miniaturized Total Chemical-Analysis Systems - A Novel Concept For Chemical Sensing Sensors And Actuators B-Chemical, 1990, 1, 244-248.

WONG, L. et al, The Effect of HF/NH₄F Etching on the Morphology of Surface Fractures on Fused Silica, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, 355, 797-810.

RAMOS, L, KRISTENSON, E.M., BRINKMAN, U.A.Th., Current use of pressurized liquid extraction in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 2002, 975, 3-29.

SMITH, Roger M. Extractions with superheated water. *Journal of Chromatography A*, 2002, 975, 31-46.

KRONHOLM, J., HARTONEN, K., RIEKKOLA, M.-L., Analytical extractions with water at elevated temperatures and pressures. *Trends in Analytical Chemistry*, 2007, 26, 396-412.

HAWTHORNE, S. B., YANG, Y., MILLER, D. J., Extraction of Organic Pollutants from Enviromental Solids with Sub- and Supercritical water *Anal. Chem.*, 1994, 66, 2912–2920.

MÍČÍĆ V. et al., Supercritical fluid extraction with carbon dioxide at different pressures. Contemporary Materials, 2011, 2, 84-87.

LESTER, E. et al., Reaction Engineering: The Supercritical Water Hydrothermal Synthesis of Nano-Particles, Supercrit. Fluids, 2006, 37, 209-214.

GLEMSER, O., WENDLANDT, H. G. Über die Einwirkung von Wasser auf SiO₂ bei höheren Drucken und Temperaturen, Naturwissenschaften 1963, 50, 352 – 353.

BOWE, B., TOAL, V., White light interferometric surface profiler, Optical Engineering, 1998, 37, 1796.

Seznam použitých internetových zdrojů

<http://www.scfi.eu/products>

<http://www.turbosynthesis.com/summitresearch/sumscw1.htm>

<http://www.bruker.com>

<http://www.zemetrics.com>

<http://www.fei.com>