

文章编号: 1006-3471(2001)01-0001-09

# 微系统科技的发展及电化学的新应用

田昭武\* 林华水 孙建军 周勇亮 祖延斌 田中群  
罗瑾 林仲华 谢兆雄 胡维玲 胡涌刚 苏文煨

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室 福建 厦门 361005)

**摘要:** 本文根据田昭武在中国化学会第一届全国纳米技术与应用会议(2000.11.28,厦门)特邀大会报告内容整理而成:

- 1 微系统技术概述(技术的必要性和前景)
- 2 发展微系统技术的特殊困难
- 3 电化学在微系统技术中的应用
  - 3.1 用于复杂3D-图形微加工的约束刻蚀剂层技术(CEL T)
  - 3.2 聚焦电泳和微系统在(生物)化学中的应用( $\mu$ -TAS或芯片上实验室)
  - 3.3 芯片实验室中微流体运输网络的合理选择之一 - 灵巧(Smart)电渗泵
- 4 结论

**关键词:** 微系统;CEET;电渗; $\mu$ -TAS;芯片上实验室

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

## 1 微系统科学技术的必要性和前景

近半世纪以来,微电子技术进步已推动了信息产业的迅猛发展,从而导致人类社会生活巨大变革.进步的特征表现为器件大幅度减小(资源能源节约,适应微小空间,低成本,高产出,市场巨大,环境污染降低等等)而性能提高(信息质量提高,信息处理传递速度提高等等).

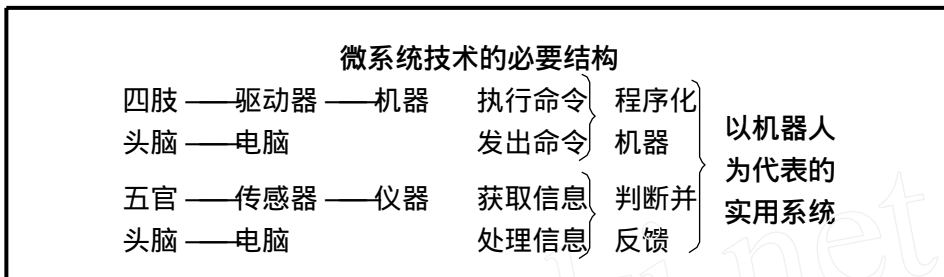
对微电子技术而言,其结构细节已经达到亚微米并且向纳米尺度继续发展.也可以说,已经超越了微系统的阶段.

但是人类社会生活对微系统的要求不只是信息处理,其道理正如只有头脑和神经还不够构成一个人.微系统指的是体积微小(尺寸一般在 $0.1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 之间)、集微型传感器、微型执行器以及相关的信息处理器于一体的微型系统.如果把微系统各要素的功能比拟作人体器官,那么,微驱动器犹如四肢,用以执行命令;微传感器是五官,用以获取信息;微信息处理器好比头脑,用以发布命令(接收微传感器的信息、处理、判断并反馈信息或向微驱动器发布命令).由此可知,微驱动器、微传感器和微信息处理器三者匹配是基本条件,符合这样基本条件的微系统具有机器人的禀赋,微型卫星、微型飞机、微型手术机器人、芯片化生物化学实验室以

收稿日期: 2000-12-15

\* 通讯联系人

及微化学合成系统等等都可视为微机器人的变形。



上述匹配的例子在漫长岁月自然形成的生物界中也是处处可见。不但在性能上要求匹配，也要在体积重量等方面相互匹配。人类在改造自然界时，机器（驱动器）是四肢的延伸，仪器（传感器）是五官的延伸，电脑（信息处理器）是人脑的延伸。这三个延伸也需要性能和体积重量等方面相互匹配。既然微电子技术的进步使信息处理器器件缩小而性能提高，那么机器和仪器的器件缩小而性能能否提高就成为微系统成败的关键。展望 21 世纪，微系统技术导致人类社会的物质文明和科学技术的巨大变革将不亚于微电子技术在上一世纪的作用。

## 2 发展微系统的特殊困难

在看到美好前景的同时，我们还必须冷静地依据微系统的特异性，充分地分析在发展微系统时遇到的特殊困难：

### (1) 发展适宜于微系统的新的加工技术和新材料

微驱动器和微传感器的元器件的多样性远远超过已有的微电子信息处理器的元器件的多样性。微驱动器的任务包括固体和流体的驱动，这比起电荷流动的任务更为多样化。虽然，微电子加工技术可以用于一部分微系统器件的加工，但却必须发展适宜于微系统的新的加工技术。我们只要联想到机器和泵的制造厂以及仪器厂里的元件就不难理解上述的复杂多样性。LIGA 技术 (Romankiw L. J. *Electrochimica Acta*, 42:2 985 (1977)) 以及近年出现的复杂三维微加工技术都是针对微系统需要的新的加工技术 (见下文)。新材料选择的范围也可以超出电子技术常用的半导体材料，例如 PDMA 已受到重视，但必须考虑与微电子部分的集成问题。

### (2) 多学科合作

微驱动器和微传感器原理和实验技术的多学科性也大大超过已有的微电子信息处理器的多学科性。例如微驱动器（机器、泵）和微传感器（力、加速度、光、化学、生物以及芯片上的分析分离仪等）显然需要机械学、化学、生物学、光学、医学等学科的原理和实验技术。如何组织起多学科队伍的合理分工，互相尊重支持，这是领导部门和科技工作者必须努力的任务。克服垄断意识是成败的关键。

### (3) 巨大的表面或界面

更重要的是微系统结构细节达到微米尺度所导致的巨大表面或界面的总面积。因此，与界面有关的众多性质（例如表面张力，表面吸附，界面双电层电荷等等）占据了突出甚至主导的作用，尺寸效应所引起的表面性质变化已成为影响微系统性质的关键因素之一。这就使得各学科原有适用于宏观世界的原理和实验技术必须在观点和理论以及解决问题的方法等方面创新或作重要的修正。表面物理化学和表面化学结构的研究必须受到重视。

### 3 电化学在微系统科技中的新应用

谈起电化学在微系统中的应用,人们通常想起电化学传感器、电化学电源和 LIGA 技术中的微区电铸(电镀). 本文将介绍的内容是在上述传统应用以外的三种新的应用:

- (1) 超微复杂三维加工技术
- (2) 芯片实验室聚焦电泳
- (3) 芯片实验室电渗泵

#### 3.1 用于三维复杂超微图形批量复制加工的技术

上文讨论中分析在发展微系统时遇到的特殊困难,提到了发展适宜于微系统的新的加工技术的必要性. 适宜于微系统的新的加工技术应能满足如下三方面要求:(1) 能够加工复制出真正的超微复杂三维微加工图形或器件;(2) 可批量生产;(3) 达到微-纳(米)尺寸.

图 1 示出有关微系统微加工技术的三个要求(以  $\circ$  表示)与当前加工技术(以  $\square$  表示)的矛盾.

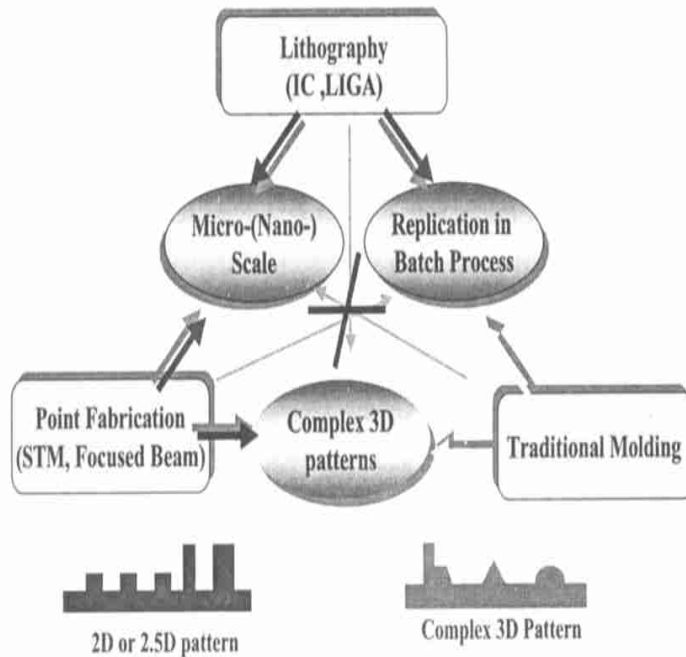


图 1 微系统微加工技术中的矛盾

Fig. 1 Contradictions in micromachining technique for microsystem

八十年代以前,国际上只能进行二维图象的微加工复制,八十年代出现的 LIGA 技术可以进行简单三维图象(或称 2.5D)的微加工复制.最近八年期间,先后出现了三种致力于发展微-纳(米)尺寸、可批量复制的真正复杂三维超微图形加工技术,应用的原理不约而同地都与电化学有密切关系.首先是我国于 1992 年由田昭武创立约束刻蚀剂层技术(Confined Etchant



图 2 约束刻蚀剂层技术实验装备,宏运动控制柜(左),微驱动控制器(右)和超精密微细电化学加工台(中)

Fig. 2 Experimental equipment of the confined etchant layer technique(CEEL), Macromovement controller(left), microdriver controller(right) and the micromachining platform(middle)

Layer Technique, CEL T)<sup>[1~4]</sup>, 实现了超微复杂三维图象的加工复制. 它的基本原理是,利用电化学(或光电化学)反应,在具有复杂三维图形的模板表面产生刻蚀剂(如  $Br_2$ ),初生的刻蚀剂在向外扩散过程中迅速与溶液中的捕捉剂发生(均相)氧/还反应而失活. 这样,不被还原的刻蚀剂只能被约束在紧贴模板表面的微小区域内. 或者说,刻蚀剂的扩散层厚度极薄且被约束在紧靠模板的表面. 在此场合下,仅当模板十分接近欲加工材料的表面,处在约束层内的刻蚀剂才能在加工材料的表面发生刻蚀反应,如此加工出来的图形与模板互补.

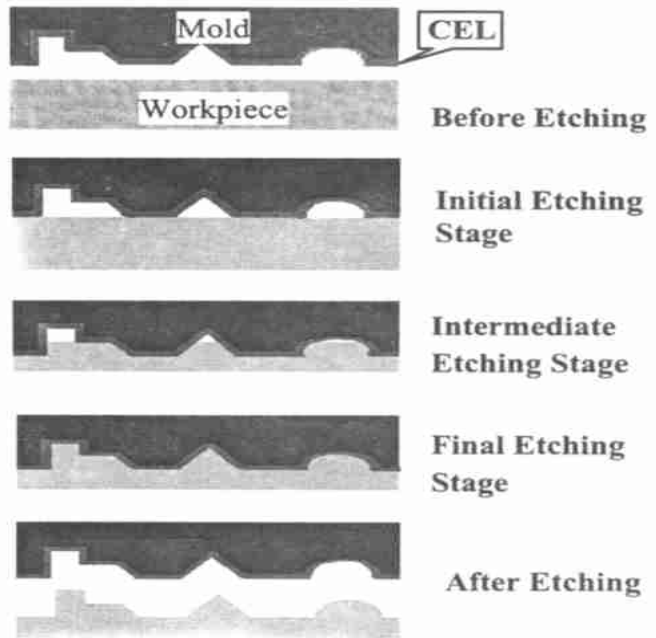


图 3 CEL T 工艺流程图解

Fig. 3 The schematic illustration of process of CEL T

作为 3D 电化学微加工的这项新技术,距离敏感性是其进行复杂三维微加工技术的关键.

图 3 示意地画出 CEL T 操作流程,图 4 是用锥状阵列模板在 GaAs( )面上刻蚀出来的锥坑阵列图形.

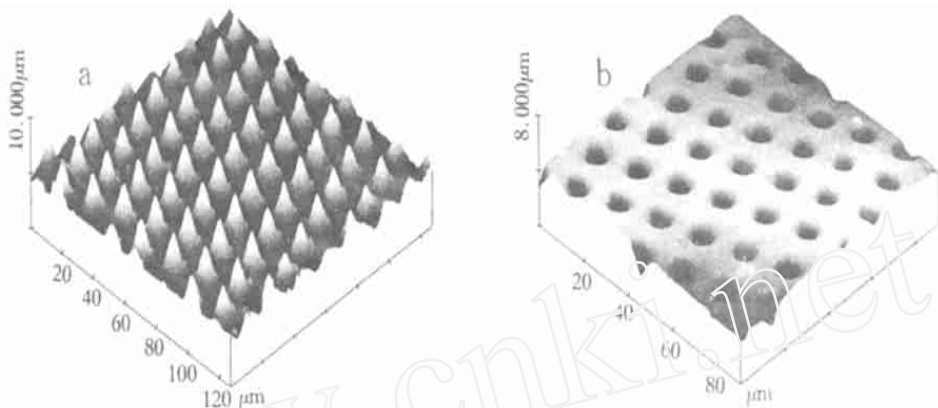


图 4 用具有锥状阵列的模板在 GaAs(111) 面上刻蚀出的图象

Fig. 4 The etched pattern on GaAs(111) (b) with a regular pyramid array mold (a).

Etching conditions: 10 mmol/L HBr + 50 mmol/L HCl + 50 mmol/L  $H_2AsO_3$  at a constant current  $i = 4.1 \times 10^{-3} A \cdot cm^{-2}$ ,  $t = 8 \text{ min}$

最近两年,引人注目的又有美国南加州大学信息研究所 A. Cohen, et al. (12th IEEE International Microelectromechanical Systems Conference, Technical Digest, (1999) IEEE) 提出的 EFAB 技术和德国 Fritz - Haber 研究所 R. Schuster, G. Ertl, et al. (Science, 289 (2000) 101) 提出的 3D 电化学微加工技术。

1) 美国 EFAB (Electrochemical Fabrication) 的制作技术的大意是:利用计算机技术将真正的三维模具图形(犹如地貌图)分解成一个个的等高(线)平面图,并以此制成一系列适用于微加工刻蚀、依照等高线的高低顺序进行层层叠加刻蚀,工艺流程中包括反复的电沉积和最终牺牲金属的电溶解,由此而得出几近真正三维的超微图形结构。这个技术的本质依然是二维图象的无限多次套刻。

2) 德国的 3D 电化学微加工 (Electrochemical 3D Micromachining) 方法的基本原理如图 5 所示。相应的微加工过程为:对加工件(电极)的双电层进行超短脉冲定时充电。模具电极与加工件(电极)之间的溶液电阻随二者距离而呈线性变化,这样加工片上双电层的有效充电仅发生在两电极距离只有微 - 纳尺寸范围内。由于电化学反应的速率与双电层内的电位降成指数关系变化,所以电极反应被强烈地限制在非常靠近模具电极的极化区,于是,即可通过电极(加工片)上刻蚀反应达到进行三维复杂图形微加工复制目的。

### 3.2 聚焦电泳和微系统在(生物)化学中的应用

电泳技术是(生物)化学中最普遍应用的一种高效分离、分析方法。虽然,传统的毛细管电泳具有分离速度快、应用面广等诸多优点,但也存在一些严重的缺陷,限制了它的进一步发展和微型化。随着微系统技术的发展,研究尺寸微小、构造灵巧、可用于分离、分析、医疗卫生、环境监控、法医检测等方面的微系统已成为当前纳米科技应用研究的热点。

根据微系统的多功能特性,设想将传统电泳分析中的进样、分离和检测三个步骤集成于一

体. 并将仪器微型化乃至芯片化, 这就是所谓的  $\mu$ TAS(微(生物)化学仪器)和 Lab on a Chip(芯片上实验室)的创作构思, 它是一种电/光/机械/化学/生物总集成的高功能微仪器, 具备以下优点:

- 1) 低进样量(高灵敏度);
- 2) 低试剂量(环境友好, 低运作成本);
- 3) 快速响应;
- 4) 高分辨率;
- 5) 低功耗(电池运作, 便携式);
- 6) 重量轻, 体积小;
- 7) 高产出;
- 8) 市场巨大.

而从传统的毛细管电泳发展成  $\mu$ TAS 或芯片上实验室, 在设计上, 必须符合以下要求:

- a) 样品中分离组份的电泳聚焦;
- b) 分离通道内的阵列化;
- c) 微流体的(网络)输运
- d) 元件的微型化、集成化

上列这些技术指标将给实际研究过程带来一系列不易攻克的难关, 其中, 最主要的是:

- \* 现场浓缩: 由于毛细管电泳的进样量只能是纳升或亚纳升级, 其检测光程短. 因而, 样品的可检测浓度下限殊不尽人意, 尽管可以采取预浓缩的办法来改进检测浓度下限, 但至今尚未有可以现场浓缩的办法.
- \* 常规毛细管电泳的毛细管管径极细(内径约  $25 \sim 100 \mu\text{m}$ ), 且管道又长, 于其两端所施加的电压竟高达数万伏(一般为  $10 \sim 30 \text{ kV}$ ), 难于实现微型化, 芯片化.

我们于 1997 年首创一种新型的电泳技术——聚焦电泳技术<sup>[5]</sup>, 从原理上根本性地改变了已有的各种电泳分析模型. 其基本依据是: 使电泳溶液逆电流方向流动, 而分离管通道内的电场分布被设计成梯度分布, 样品中待分离的离子(组份)按其自身迁移率的大小在分离管内形成各自的狭窄区带, 进而定位聚焦, 并在聚焦点呈现高斯分布, 据此, 即可有效快速地达到分离、分析目的.

这一新型电泳技术可同时大幅度地提高分离效率和富集效果, 是实现高效分离芯片化的

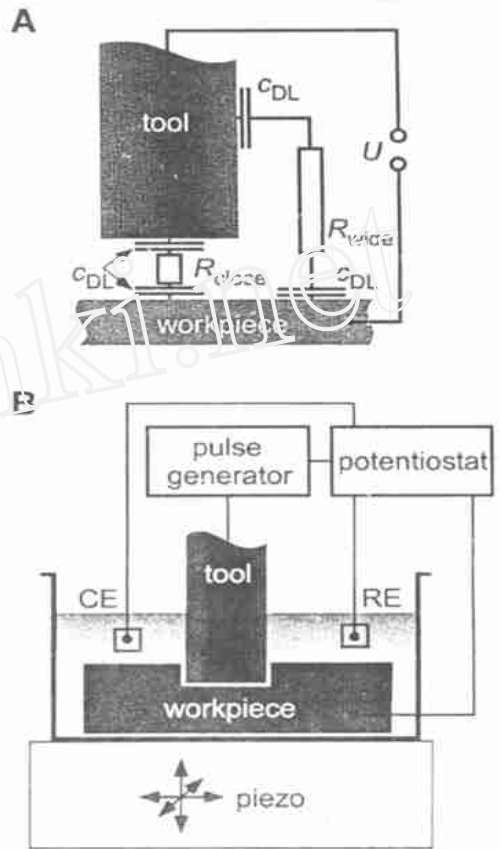


图 5 3D-电化学微加工实验设计示意  
Fig. 5 Schematic illustration of the 3D-electrochemical micromachining technique

技术关键,突出的创新之处体现在:

- \* 通过聚焦的办法实现了在分离的同时进行现场浓缩,提高了分辨率,使检测下限改善一个数量级,并可缩短毛细管长度一个数量级,降低电压数十倍,十分有利于芯片化和集成化.
- \* 因电泳样品分离为聚焦点,电泳通道短,便于建立阵列毛细管的检测技术.在阵列毛细管情况下,实现现场标定,并可降低对光源及光学或电化学检测的要求.

聚焦电泳的适用范围比等电聚焦毛细管区带电泳更广,既适用于任何带电微粒,也可用于不带电的物质(加胶束).同时,还能有效地避免等电聚焦中致命的等电点沉降现象.综上,聚焦电泳所具备的主要优点有:

- 1) 电泳通道短(一般仅数 cm);
- 2) 工作电压低;
- 3) 更好的可检测下限;
- 4) 通道阵列化和高产出(High Through out)
- 5) 低运作成本(便于使用)

### 3.3 芯片实验室中微流体输运网络的合理选择之一 ——灵巧(Smart)电渗泵

对微型化或芯片化的微(生物)化学仪器(如微电泳仪、微血液分析仪、药物筛选仪等)的研制,微量流(液)体的输运和控制也是设计技术中的关键.为此,必须同时着重研究表面微通道的微观输运特性以及微流体力学等的运动规律,才能作出合理的选择和设计.

在微系统中,微量流体的输运网络和通常的电(流)路网络有其相似之处,现将两者的基本参数对比如下:

- \* 压力 —— 电压
- \* 微流体流速 —— 电流
- \* 流体粘度 —— 电阻
- \* 恒流量装置 —— 恒电流装置

微泵是控制微流(液)体在通道网络中输运的驱动器,应用微系统制作的微泵,有各种不同方式可供选择,例如:

- 静电的
- 电磁的 } 驱动器 + 阀
- 热力的 } 形成脉动流
- 压电的
- 离心力的,表面张力的
- 电渗泵

与其他的动力源相比,应用电渗泵来控制微流(液)体在通道网络中的输运具有如下优点:

- \* 无阀、无脉冲
- \* 微小的体积
- \* 很低的流速——有利于芯片化
- \* 低成本
- \* 无时间滞后,无死角(死体积很小)
- \* 易于芯片上集成

我们于 1998 年开始进行电渗泵的研究和研制,运用特殊的设计对原有的电渗泵模式作了一系列的创新改进.研制出一种灵巧(smart)高效电渗泵,其独特之处表现在克服了一般电渗泵的缺点:

- \* 避免了工作溶液中的电场及电泳现象
  - \* 消除了氧化还原反应
  - \* 通道壁上电荷稳定化
  - \* 可设定恒流量模式(降低交叉通道干扰)
  - \* 可程序化
  - \* 自动化
- } 特别有利于操纵细胞

详细的研究成果待另行发表.

#### 4 结束语

- \* 纳米和微米科技是多学科交叉渗透的领域.
  - 化学是其中不可缺少的学科,电化学在这方面有其特殊的地位
- \* 复杂的三维微加工技术是发展微机电光化生系统的关键之一.
  - 距离敏感性是复杂三维微加工技术的关键.当前 CEL T 技术(我国厦门大学 1992 年)和 3D 电化学微加工技术(德国 Fritz-Haber 研究所 2000 年)都是具有距离敏感特性的有发展前景的复杂三维微加工技术.
- \* 芯片实验室技术是当今生命科学的热点技术之一.
  - 聚焦电泳技术是芯片实验室中高效分离的关键技术
  - 灵巧电渗透泵是芯片实验室中微流体输运网络的合理选择之一.

致谢:衷心感谢国家自然科学基金委多年来对本文各研究项目的资助支持.基金项目批准号:29233070(重点项目,1993),29383004(1994),59605017(1997),29775020(重点项目,1998),29833070(1999),29927001(2000).

谢雷、陈东英、李春增、苏连永、黄海苟、蒋利民、乔兴忠等博士研究生、硕士研究生先后、分别参加本文各课题研究工作.



# The Development of Microsystems and New Applications of Electrochemistry

TIAN Zhao-wu<sup>\*</sup>, LIN Hua-shui, SUN Jian-jun, ZHOU Yong-liang,  
ZU Yan-bin, TIAN Zhong-qun, LUO Jin, LIN Zhong-hua,  
XIE Zhao-xiong, HU Wei-ling, HU Yong-gan, SU Wei-duan  
(State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surface,  
Dept. Chem. Xiamen Univ., Xiamen, 361005, China)

## Abstract :

- 1 Brief introduction to microsystems
- 2 Discussions on the developments of microsystem technologies
- 3 Applications of electrochemistry in microsystem
  - 3.1 Confined Etchant Layer Technique (CEL T) for the complex 3D - pattern micromachining
  - 3.2 Focusing Electrophoresis and the application of microsystem in (bio) chemistry ( $\mu$ TAS or Lab on A Chip)
  - 3.3 Smart Electro - Osmosis pump ——a reasonable choosing for microfluidic network
- 4 Concluding remark

**Key words :** Microsystem ,CEL T ,Electro - osmosis ,  $\mu$ TAS , Lab on A Chip

## References :

- [1] Tian Z W, Feng Z D, Tian Z Q, et al. Confined etchant layer technique for two-dimensional lithography at high resolution using electrochemical scanning tunneling microscope[J]. Faraday Discuss, 1992, 94: 37.
- [2] Tian Z W, Tian Z Q, Lin Z H, Xie Z X. Micro (nano) fabrication technique for three dimensional complex patterns—their common difficulties and solution[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 1996, 17(1): 14
- [3] Huang Hai-gou, sin Jian-jun. , Tian Zhao-wu et al. Three dimensional microfabrication on GaAs using a regular patterns mold[J]. Electrochemistry(in Chinese), 2000, 3: 253.
- [4] Zu Y B, Xie L, Mao B W, Tian Z W. Studies on silicon etching using the confined etchant layer technique [J]. Electrochimica Acta, 1998, 43: 1 683.
- [5] Chen Dong-yung, Lin Huashui, Tian Zhao-wu et al. A Novel focusing electro-phoresis technique based on the mobility differences [J]. Electrochemistry(in Chinese), 1997, 2: 139.