

УДК 544.638.2

## ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКИЙ НАСОС НА ОСНОВЕ АСИММЕТРИЧНЫХ КРЕМНИЕВЫХ МИКРОКАНАЛЬНЫХ МЕМБРАН\*

М. А. Паращенко, Н. С. Филиппов, В. В. Кириенко, С. И. Романов

*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13  
E-mail: map@isp.nsc.ru*

Работа посвящена созданию и характеристике электроосмотического насоса на основе асимметричных кремниевых микроканальных мембран. В экспериментах с использованием деионизованной воды впервые обнаружена ярко выраженная зависимость скорости потока (расхода жидкости насосом) от структурной асимметрии микроканалов. Определён расход жидкости насосом в зависимости от прикладываемого напряжения и ориентации матрицы по отношению к прокачиваемому объёму воды. Предложено аналитическое описание пространственной структуры микроканальных матриц, что дало возможность более точно связать между собой структурные и транспортные характеристики устройства. Полученные данные позволили вычислить дзета-потенциал системы деионизованная вода—двуокись кремния—кремний. Предполагается, что на основе обнаруженного эффекта могут быть созданы электроосмотические микронасосы для современных биоаналитических микро- и нанофлюидных систем.

*Ключевые слова:* макропористый кремний, микроканальная матрица, электроосмотический насос, микрофлюидная система.

**Введение.** В последние годы наблюдается стремительное развитие технологий создания микро- и нанофлюидных систем, применяемых в биологии и медицине, и всё чаще возникает потребность в универсальном высокотехнологичном материале, на основе которого возможно изготовление ведущих элементов биоаналитических комплексов — фильтров, смесителей, концентраторов. Идеальным материалом для этого служит макропористый кремний, особенно его высокоструктурированная форма — микроканальный кремний. Отработанная технология его получения позволяет изготавливать совершенные матрицы каналов различных длин и поперечных сечений с последующим их применением в сенсорных устройствах [1–4], микрореакторах [5], молекулярных и клеточных фильтрах [6, 7].

По многим причинам пористый кремний является наиболее перспективным материалом для создания компактных насосов, работающих на основе электроосмотического эффекта [8–11]. Такие насосы привлекают внимание благодаря ряду преимуществ, важнейшие из которых — простота изготовления, лёгкость интеграции устройства в сложные микро- и нанофлюидные системы и, самое главное, отсутствие движущихся частей, что обеспечивает высокую надёжность и долговечность прибора.

Целью предлагаемой работы было создание электроосмотического насоса на основе асимметричных мембран из микроканального кремния для транспорта малых и сверхмалых объёмов жидкости и его испытание с использованием в качестве рабочей жидкости

---

\*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ и Сибирского отделения РАН (Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», соглашение № 8879), Сибирского отделения РАН (Междисциплинарный интеграционный проект № 86), мэрии г. Новосибирска (договор № 59-13). Часть исследований проведена на оборудовании Центра коллективного пользования «Наноструктуры».

деионизованной воды (ДВ) — основного растворителя, применяемого в химических и биологических исследованиях.

**Электроосмотический кремниевый микроканальный насос.** *Принцип работы.* Течение жидкости в пористых телах, вызванное внешним электрическим полем (электроосмос), достаточно хорошо описывается известной теорией Гельмгольца — Смолуховского [12]. Это электрокинетическое явление обусловлено существованием двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела фаз жидкость — твёрдое тело. Электрическое поле, направленное вдоль границы, приводит в движение противоионы в диффузном ДЭС, которые увлекают за собой основную массу жидкости в канале, как показано на рис. 1.

Структуры двуокись кремния—кремний, сформированные высокотемпературным влажным окислением кремния, имеют встроенный отрицательный заряд в диэлектрике. При контакте этой структуры с деионизованной водой в жидкости образуется приграничный слой, содержащий протоны  $H^+$ , протяжённостью (длина Дебая)  $\lambda_D \sim 500$  нм из расчёта, что для ДВ  $pH = 7$ . Для кремниевого микроканального насоса, использованного в данной работе, эта величина была значительно меньше поперечного размера микроканалов, составляющего  $\sim(8-9)$  мкм. Поэтому максимальный расход жидкости насосом, не испытывающим какого-либо противодействия (свободное течение), может быть представлен следующим выражением [13]:

$$Q_{\max} = \frac{\eta A A_0 \varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\mu l} U, \quad (1)$$

где  $Q_{\max}$  — максимальный расход жидкости;  $U$  — разность потенциалов между электродами;  $\eta$  — поверхностная плотность микроканалов;  $A$  — общая площадь насоса;  $A_0$  — площадь поперечного сечения одного микроканала;  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость жидкости;  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная;  $\zeta$  — дзета-потенциал;  $\mu$  — вязкость жидкости;  $l$  — расстояние между электродами.

*Изготовление асимметричной мембраны.* Кремниевую микроканальную мембрану, составляющую основу электроосмотического насоса, изготавливали анодным электрохимическим травлением монокристаллической пластины кремния с проводимостью  $p$ -типа, удельным сопротивлением  $40 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  и ориентацией поверхности (100). Детальное описание процесса анодного травления кремния представлено в [14, 15]. Схема изготовления насоса приведена на рис. 2.

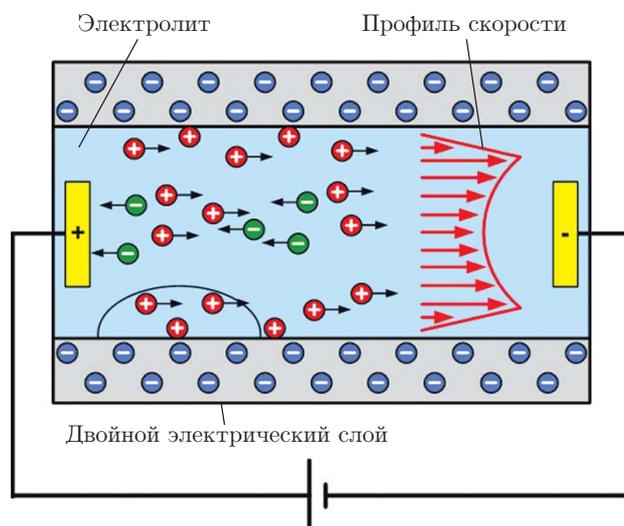


Рис. 1. Схема электроосмотического течения жидкости в микроканале

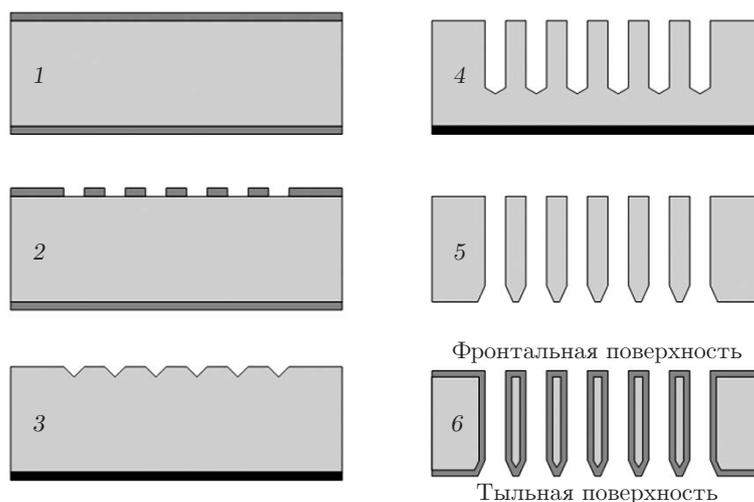


Рис. 2. Основные этапы изготовления электроосмотического кремниевого микроканального насоса: 1 — термическое окисление пластины кремния, 2 — вскрытие окон в слое диэлектрика, 3 — получение затравочных ямок, 4 — анодное электрохимическое травление, 5 — вскрытие микроканалов, 6 — высокотемпературное окисление микроканальной мембраны с формированием поверхностной структуры двуокись кремния—кремний

В предлагаемой работе использовали кремниевую матрицу микроканалов с ячейкой  $10 \times 10$  мкм, толщиной (длиной сквозных микроканалов) 215 мкм и площадью  $0,5 \text{ см}^2$  в круге диаметром 8 мм. Поперечное сечение микроканалов имело острочетырёхгранную форму, которая ясно просматривалась на изображении фронтальной поверхности матрицы, полученном в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) после операции вскрытия микроканалов (стадия 5 на рис. 2, рис. 3). Морфология входных отверстий в микроканалы на противоположных поверхностях мембраны различалась, что было связано со способом вскрытия микроканалов. Поверхности имели разные коэффициенты прозрачности (отношение площади, не заполненной материалом, к общей площади поверхности). Для использованной в экспериментах с ДВ микроканальной мембраны коэффициент прозрачности фронтальной поверхности равен 66 %, в то время как у тыльной составлял  $>90$  %. Схематично структурная асимметрия сквозных микроканалов показана на рис. 2.

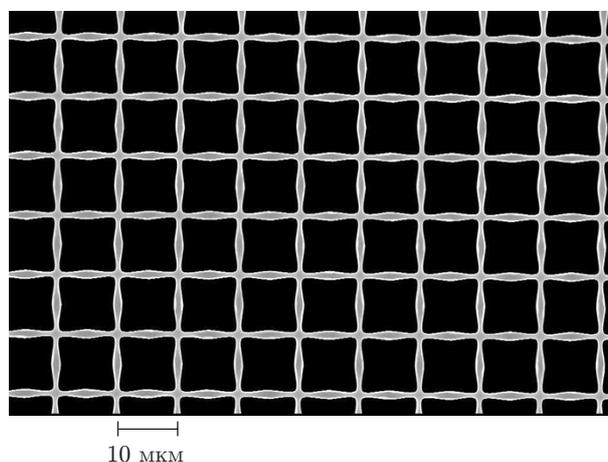
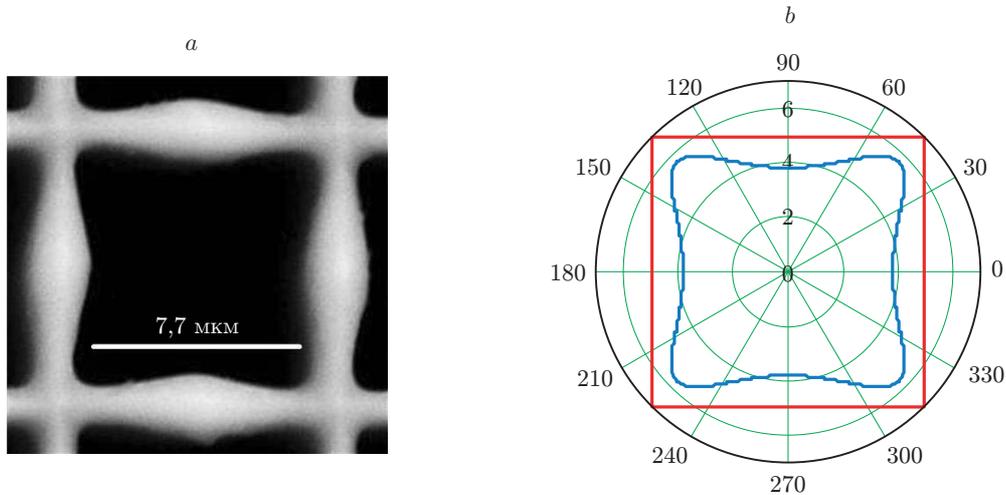


Рис. 3. Изображение фронтальной поверхности кремниевой микроканальной мембраны, полученное с помощью СЭМ, перед высокотемпературным окислением



*Рис. 4.* Микроканал, расположенный на фронтальной стороне матрицы: *a* — СЭМ-изображение после высокотемпературного окисления, *b* — его сечение на фоне матричной ячейки, представленное в полярных координатах (размеры в микрометрах, углы в градусах)

После термического окисления в парах воды при температуре 1000 °С в течение 1 ч на всей поверхности кремниевой структуры сформировался слой SiO<sub>2</sub> толщиной 90 нм (стадия *b* на рис. 2). На рис. 4, *a* представлено СЭМ-изображение отдельного микроканала. Микроканальная мембрана изготовлена непосредственно в монолитной кремниевой пластине.

*Пространственное описание окисленной микроканальной мембраны.* Структурные исследования показали, что кремниевые микроканальные матрицы с постоянной решётки каналов  $\geq 10$  мкм, создаваемые по представленной выше технологии, имели микроканалы с заметно утолщёнными в средней части стенками (см. рис. 3). Высокотемпературное окисление микроканальной структуры ещё более усиливало этот эффект (см. рис. 4, *a*). При вычислении расхода жидкости насосом по формуле (1) необходимо было знать площадь поперечного сечения микроканалов  $A_0$ .

Для решения этой задачи привлечено аналитическое описание так называемого остро-четырёхгранного сечения микроканалов в полярных координатах [16]:

$$\rho(\varphi) = \left[ \left| \frac{1}{a} \cos\left(\frac{m\varphi}{4}\right) \right|^{n_2} + \left| \frac{1}{b} \sin\left(\frac{m\varphi}{4}\right) \right|^{n_3} \right]^{-1/n_1}, \quad (2)$$

где коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $m$  и  $n_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) подбирались под конкретный контур каналов. Тогда площадь сечения микроканала  $A_0$  и его периметр  $P_0$  легко рассчитывались по формулам

$$A_0 = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} [\rho(\varphi)]^2 d\varphi, \quad (3)$$

$$P_0 = \int_0^{2\pi} \sqrt{[\rho(\varphi)]^2 + \left[ \frac{d}{d\varphi} \rho(\varphi) \right]^2} d\varphi. \quad (4)$$

Для электроосмотического насоса, использованного в предлагаемой работе и имевшего микроканалы с острочетырёхгранной формой поперечного сечения (см. рис. 4, *a*), были установлены следующие значения подгоночных коэффициентов в формуле (2):  $a = 2,35$ ;  $b = 2,35$ ;  $m = 4$ ;  $n_1 = 4,7$ ;  $n_2 = 7,4$ ;  $n_3 = 7,4$ . На рис. 4, *b* представлен в графическом виде уже математически описанный контур поперечного сечения микроканала в границах матричной ячейки  $10 \times 10$  мкм.

В результате такого аналитического подхода было получено полное пространственное описание основного элемента тестируемого электроосмотического насоса: матрица микроканалов с ячейкой  $10 \times 10$  мкм; поверхностная плотность микроканалов  $\eta = 1 \cdot 10^6$  см<sup>-2</sup>; микроканал (длина (толщина матрицы) 215 мкм, площадь поперечного сечения  $A_0 \approx 66$  мкм<sup>2</sup>, периметр  $P_0 \approx 33$  мкм, площадь внутренней поверхности  $S_0 \approx 7,1 \cdot 10^3$  мкм<sup>2</sup>).

Таким образом, для расчёта расхода жидкости по формуле (1) осталось экспериментально установить значение дзета-потенциала для исследуемой системы деионизованная вода—двуокись кремния—кремний.

*Конструкция насоса.* Изготовленная асимметричная микроканальная мембрана помещалась в симметричную двухкамерную ячейку, имеющую сквозной горизонтальный канал диаметром 3 мм с платиновыми электродами на границе с отводными вертикальными каналами (рис. 5). Камера, в которую обращена фронтальная поверхность матрицы, обозначена цифрой 1, противоположная — 2. К камерам присоединены калиброванные цилиндры, с помощью которых осуществлялось измерение объёма прокачиваемой жидкости. Расстояние между электродами с учётом толщины мембраны и силиконовых уплотняющих колец составляло 8,4 мм. Отводные каналы служили для удаления газовых продуктов электролиза жидкости.

*Методика измерений.* Измеряемыми величинами являлись объём прокачиваемой насосом жидкости и ионный ток, протекающий через микроканальную мембрану, в зависимости от величины и полярности напряжения между электродами. Первая характеристика электроосмотического насоса получена при регистрации видеокамерой положения границы воздух — вода в калиброванных цилиндрах во времени, вторая — с помощью

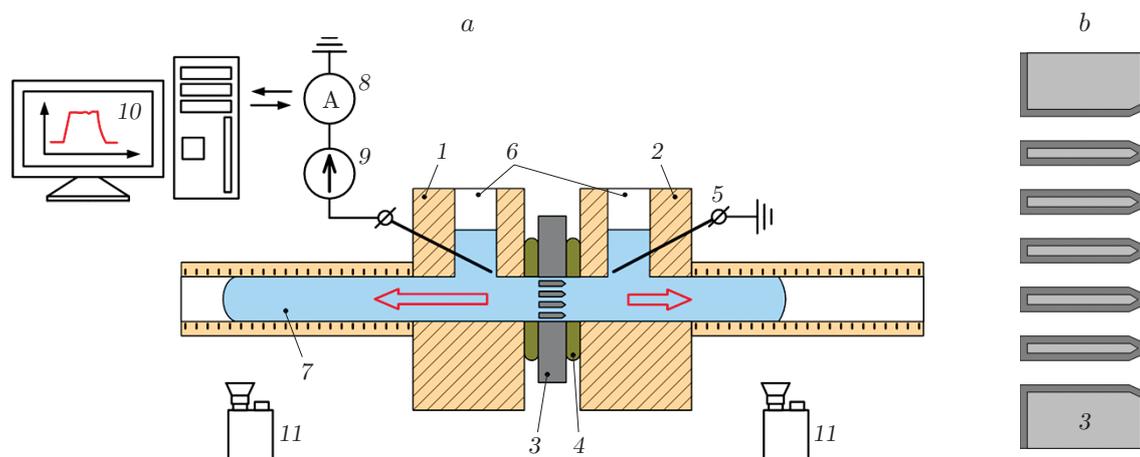


Рис. 5. Схема электроосмотического микроканального насоса: *a* — измерительный стенд (1, 2 — камеры насоса, 3 — микроканальная мембрана, 4 — силиконовые уплотняющие кольца, 5 — платиновые электроды, 6 — отводные каналы, 7 — калиброванные цилиндры, 8 — амперметр, 9 — источник напряжения, 10 — ЭВМ, 11 — видеокамера; длина стрелок и объём жидкости в цилиндрах отмечают обнаруженный эффект); *b* — асимметричная кремниевая микроканальная мембрана

цифрового мультиметра "Keithley 2000", работающего в режиме амперметра. Управление процессами измерения, накопления, сохранения и вывода получаемых данных осуществлялось ЭВМ по протоколу GPIB под контролем программного обеспечения, созданного в среде разработки Embarcadero RAD Studio XE2.

Все измерения проводились при комнатной температуре по следующей схеме:

— предварительная продувка системы инертным газом аргоном в целях восстановления исходного состояния насоса,

— заливка в систему ДВ специальным калиброванным дозатором,

— подача напряжения на электроды электроосмотического насоса,

— непрерывное измерение ионного тока и объёма прокачиваемой жидкости.

В экспериментах использовалась чистая деионизованная вода, полученная с помощью установки очистки "Milli-Q Integral-10".

**Результаты и обсуждение.** Как и следовало ожидать, электроосмотический насос на основе асимметричной кремниевой микроканальной мембраны всегда направлял поток воды в сторону камеры с отрицательной поляризацией электрода. Это обусловлено тем, что на внутренней поверхности матрицы находился диэлектрический слой  $\text{SiO}_2$ , несущий в себе отрицательный заряд. В результате внутри микроканалов формировался диффузионный слой катионов, в нашем случае протонов, которые при появлении внешнего электрического поля устремлялись к отрицательному электроду и увлекали за собой воду, заполняющую каналы.

На рис. 6, *a* представлен типичный результат одного из экспериментов, в котором на электрод в камере 1 подавался потенциал  $-100$  В по отношению к заземлённому второму электроду. Регистрировались поток воды в камеру 1 и ионный ток между электродами. Как видно, имела место линейная зависимость объёма перекачиваемой жидкости от времени, что было в полном соответствии с теоретическими предсказаниями [13]. Расход воды в данном случае составил  $124,4 \pm 3,9$  мкл/мин (доверительная вероятность 90 %). Ионный ток при этом изменялся в пределах 5–6 мкА.

При изменении поляризации электрода на противоположную, т. е. подаче  $+100$  В, вода перекачивалась обратно в камеру 2, однако поток жидкости существенно уменьшался (рис. 6, *b*). Расход воды составлял уже  $64,8 \pm 5,6$  мкл/мин при ионном токе 12–13 мкА.

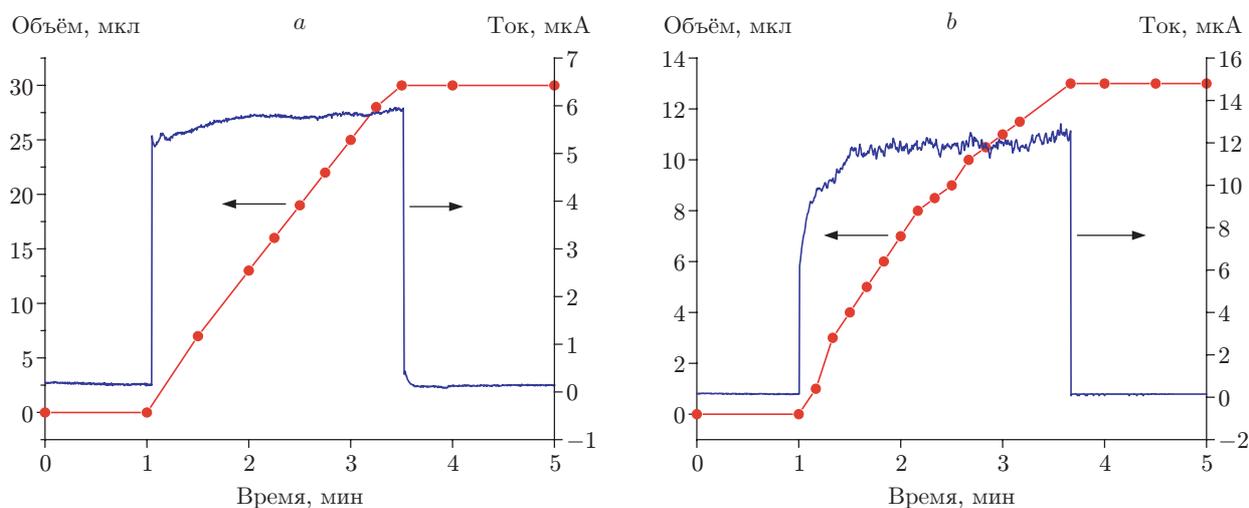


Рис. 6. Зависимости объёма перекачиваемой воды и ионного тока от времени при разной полярности электрода в камере 1: разность потенциалов между электродами  $-100$  В (*a*) и  $+100$  В (*b*)

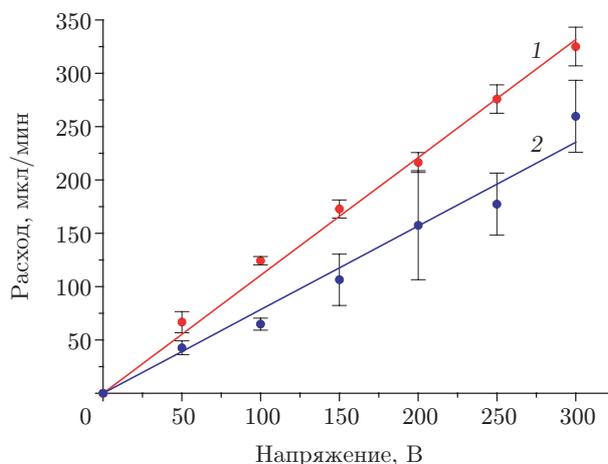


Рис. 7. Расход воды электроосмотического микроканального насоса в зависимости от напряжения между электродами при отрицательной (1) и положительной (2) полярностях электрода в камере 1. Интервал ошибок измерений указан с доверительной вероятностью 90 %

Результаты измерений расхода воды при напряжениях электрического поля от 50 до 300 В (расстояние между электродами насоса 8,4 мм) обобщены на рис. 7. Отчётливо видна закономерность: при прочих равных условиях поток воды в камеру 1 был всегда больше потока в противоположном направлении. Наблюдаемый эффект, на наш взгляд, возникал из-за различной структуры поверхностей микроканальной мембраны, как это представлено на рис. 5, б. Фронтальная и тыльная поверхности мембран, изготавливаемых по используемой в данной работе технологии, всегда имели различные коэффициенты прозрачности. Для тестируемой структуры фронтальной поверхности этот коэффициент равен 66 %, в то время как для тыльной составил >90 %. Можно думать, что поток жидкости, проникающий в микроканальную матрицу через тыльную поверхность (из камеры 2 в камеру 1), всегда испытывал меньшее гидродинамическое сопротивление, чем в обратном направлении. По этой причине, по-видимому, и возникал обнаруженный эффект.

Функциональная связь расхода воды и напряжения между электродами насоса была аппроксимирована методом наименьших квадратов в линейную зависимость (см. рис. 7), что позволило определить основную характеристику электроосмотического насоса, удельный расход  $q$  прокачиваемой насосом жидкости для широкого диапазона напряжённости внешнего электрического поля. Этот параметр характеризует производительность устройства в объёмах жидкости, перемещаемой в единицу времени через единичную поверхность насоса на единицу напряжённости электрического поля. Расчёты показали, что параметр  $q$  равен 13,2 и 9,3 мкл · см<sup>-2</sup> · мин<sup>-1</sup> · В<sup>-1</sup> · см для транспорта воды в камеры 1 и 2 соответственно.

Полученные экспериментальные результаты дали возможность рассчитать другой важнейший параметр, характеризующий исследованную микрофлюидную систему деионизованная вода—двуокись кремния—кремний. Это — дзета-потенциал ( $\zeta$ ), определяющий электрическое поле в диффузионной области ДЭС после частичной экранировки встроенного заряда диэлектрика SiO<sub>2</sub> жёстким слоем противоионов ДЭС. Введя в формулу (1) величину  $q$  и решая её относительно  $\zeta$ , запишем

$$|\zeta| = \frac{\mu}{\eta A_0 \epsilon \epsilon_0} q_{\max}. \quad (5)$$

В выражении (5) все величины известны:  $q_{\max} = 13,2$  мкл · см<sup>-2</sup> · мин<sup>-1</sup> · В<sup>-1</sup> · см;  $\mu =$

$= 1 \cdot 10^{-3}$  Па · с;  $A_0 = 66$  мкм<sup>2</sup>;  $\varepsilon = 81$ ;  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф · м<sup>-1</sup>. В результате вычислений с учётом истинного знака  $\zeta$  получили  $\zeta \approx -46,3$  мВ. Отметим, что близкие значения дзета-потенциала для аналогичных микрофлюидных систем были приведены в [9, 17, 18].

**Заключение.** Экспериментальные данные убедительно показали, что электроосмотический насос, созданный на основе асимметричной кремниевой микроканальной мембраны, может быть эффективным электрическим устройством для транспорта жидкостей в микро- и нанофлюидных системах. Впервые установлена ярко выраженная зависимость рабочей характеристики подобного типа микроканальных насосов от тонкой структуры микроканалов. Удельный расход жидкости, прокачиваемой электроосмотическим насосом в прямом и обратном направлениях, изменялся в среднем на 30 % в зависимости от ориентации микроканальной мембраны, имеющей различную морфологию входных отверстий каналов. В более «прозрачном» направлении потока воды были сильнее. Предполагается, что обнаруженный эффект обусловлен разным гидродинамическим сопротивлением, оказываемым асимметричной мембраной движению жидкости. Однако для более обоснованного объяснения сильной ориентационной зависимости электроосмотического течения необходимо решить электрогидродинамическую задачу и рассчитать потоки жидкости, ионные токи и распределение электрического потенциала для асимметричных профильных микро- и наноканалов.

Представленный в данной работе подход аналитического описания пространственной структуры микроканальных мембран позволил более точно связать между собой структурные и транспортные характеристики устройства.

Результаты предлагаемой работы становятся основой для создания более простых и эффективных электроосмотических микронасосов, действующих по новому принципу, а именно: эти устройства могут функционировать при переменных напряжениях на электродах, используя эффект асимметрии каналов. Последнее позволит полностью избежать влияния электролиза воды на их работу, что всегда являлось основным недостатком электроосмотических насосов и существенно усложняло их конструкцию. Два таких насоса, установленных навстречу друг другу в транспортной магистрали микро- и нанофлюидного комплекса, обеспечат движение растворов в системе в обоих направлениях, работая поочередно на переменном напряжении.

Авторы выражают признательность профессору Университета Нью-Мексико (США) С. Н. Смирнову и члену-корреспонденту РАН А. В. Двуреченскому за критические замечания и плодотворную дискуссию при проведении исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Паращенко М. А., Вандышева Н. В., Кириенко В. В. и др.** Сенсор на основе кремниевое микроканального резистора // Микроэлектроника. 2013. **42**, № 1. С. 23–33.
2. **Archer M., Christophersen M., Fauchet P. M.** Macroporous silicon electrical sensor for DNA hybridization detection // Biomed. Microdev. 2004. **6**, N 3. P. 203–211.
3. **Wang Y., Yeow J. T. W.** Humidity sensing of ordered macroporous silicon with HfO<sub>2</sub> thin-film surface coating // IEEE Sensors Journ. 2009. **9**, N 5. P. 541–547.
4. **Романов С. И., Пышный Д. В., Вандышева Н. В. и др.** Кремниевая микроканальная матрица для биочиповых технологий // Нано- и микросистемная техника. 2007. **9**. С. 55–60.
5. **Splinter A., Stürmann J., Bartels O., Benecke W.** Micro membrane reactor: a flow-through membrane for gas pre-combustion // Sensors and Actuators B. 2002. **83**, N 1. P. 169–174.
6. **Вайнер О. Б., Запорожченко И. А., Романов С. И. и др.** Использование микроканальных кремниевых матриц для размер-селективной сепарации клеток // Вестн. НГУ. Сер. Биология, клиническая медицина. 2010. **8**, № 2. С. 5–12.

7. **Letant S. E., van Buuren T. W., Terminello L. J.** Nanochannel arrays on silicon platforms by electrochemistry // *Nano Lett.* 2004. **4**, N 9. P. 1705–1707.
8. **Yao S., Myers A. M., Posner J. D. et al.** Electroosmotic pumps fabricated from porous silicon membranes // *Journ. Microelectromech. Syst.* 2006. **15**, N 3. P. 717–728.
9. **Wallner J. Z., Nagar N., Friedrich C. R., Bergstrom P. L.** Macro porous silicon as pump media for electro-osmotic pumps // *Phys. Status Solidi A: Applications and Materials Science.* 2007. **204**, N 5. P. 1327–1331.
10. **Vajandar S. K., Xu D., Sun J. et al.** Field-effect control of electroosmotic pumping using porous silicon—silicon nitride membranes // *Journ. Microelectromech. Syst.* 2009. **18**, N 6. P. 1173–1183.
11. **Xu Z., Miao J., Wang N. et al.** Digital flow control of electroosmotic pump: Onsager coefficients and interfacial parameters determination // *Solid State Commun.* 2011. **151**, N 6. P. 440–445.
12. **Hunter R. J.** *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications.* N. Y.: Academic Press, 1981. 386 p.
13. **Laser D. J., Santiago J. G.** A review of micropumps // *Journ. Micromech. and Microeng.* 2004. **14**, N 6. P. R35–R64.
14. **Пат. 2 388 109 РФ.** Способ получения кремниевой микроканальной мембраны в монолитном обрамлении /Н. В. Вандышева, С. И. Романов. Опубл. 27.04.2010, Бюл. № 12.
15. **Пат. 2 410 792 РФ.** Способ получения кремниевой микроканальной матрицы /Н. В. Вандышева, С. С. Косолюбов, С. И. Романов. Опубл. 27.01.2011, Бюл. № 3.
16. **Gielis J.** A generic geometric transformation that unifies a wide range of natural and abstract shapes // *Amer. Journ. Botany.* 2003. **90**, N 3. P. 333–338.
17. **Бастрыкина Н. С., Хамизов Р. Х., Воронов А. А. и др.** Сорбционно-мембранный электрокинетический микронасос // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2007. **7**, № 1. С. 11–27.
18. **Григорьев О. Н.** *Электрокинетические явления: Курс лекций.* Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1973. 198 с.

*Поступила в редакцию 23 октября 2013 г.*

---