

CO₂ 激光刻蚀 PMMA 制备微流道的研究

李晓宇 陈继民 刘富荣 李晓刚 张强

(北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124)

摘要 介绍了采用 CO₂ 激光器对聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)板进行刻蚀制备微流道的工艺实验。通过实验分析工艺参数对微流道深度和宽度的影响及其中变化规律。结果表明,激光能量密度与刻蚀微流道宽度两者关系呈指数增长,得到了线能量密度和微流道宽度的数学拟合公式,曲线和数据点拟合决定系数 $R^2=0.96$ 。当线能量密度小于 300 J/m 时,微流道深度与线能量密度呈近似线性关系;当线能量密度大于 300 J/m 时,偏离线性关系。通过理论计算得到在低线能量密度下微流道深度的变化曲线图,并与实际测量值吻合较好。最后,通过优化工艺参数,制备出微流道宽度为 170 μm ,深度为 180 μm 的生物芯片。

关键词 激光刻蚀;聚甲基丙烯酸甲酯;CO₂ 激光;微流道;深度模型

中图分类号 TN205 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP48.041401

Micro-Channel Fabrication with CO₂ Laser Ablation of Polymethyl Methacrylate

Li Xiaoyu Cheng Jimin Liu Furong Li Xiaogang Zhang Qiang

(Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract A micro-ablation of polymethyl methacrylate (PMMA) is carried out by CO₂ laser. The effect of the process parameters on the depth and width of the channel is further studied. The rule of the process parameters how to affect the groove depth and width is obtained by the experimental analysis. The results show that the laser line energy density has an exponential relation with the channel width. Through the experiment, we achieve the experimental formula about the line energy density and groove width and the decisive coefficient R^2 is 0.96. When the line energy density is less than 300 J/m, the depth of ablated channel has a linearity relation with the line energy density, but this relation is deviated for the line energy density over 300 J/m. By the law of conservation of energy, a model about the channel depth and line energy density is set up. At the situation of low line energy density less than 300 J/m, the calculated results agree well with the experiment. At last, with optimization of process parameters, we make a fine biochip with width of 170 μm and depth of 180 μm .

Key words laser ablation; polymethyl methacrylate; CO₂ laser; micro channel; depth model

OCIS codes 140.3470; 350.3390; 220.4610

1 引言

传统的单晶硅、玻璃等无机材料由于加工成本高,生物相容性差等原因使微流道的应用方面受到限制。聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),由于透明性高、比重小、机械强度大和结构稳定等优良性能,在微流道芯片制作方面已广泛取代传统的硅片和玻璃基底^[1~4]。聚合物微流道的激光直写加工技术是近年来的研究热点。Klank Henning 等在 CO₂ 激光加工聚合物微流控芯片方面展开了深入的研究^[5], Detlef Sankenborg 等^[6]使用 CO₂ 激光器加工 PMMA,提出加工深度与加工参数的数学模型,研究了加工次数对刻蚀深度的影响及加工路径对加工通道的影响。L. Romoli 等^[7]对 Sankenborg 等的模型基础进行修改,并根据实验数据得到拟合的刻蚀宽度经验公式以及多次刻蚀次数与深度的关系。Wilhelm Pfleging 等^[8]利用 CO₂ 激光刻蚀

收稿日期: 2010-10-08; **收到修改稿日期**: 2010-12-06

基金项目: 北京市教委重点项目(KZ200910005006)资助课题。

作者简介: 李晓宇(1985—),男,硕士研究生,主要从事激光微加工方面的研究。E-mail: lixiaoyu0323@sina.com

导师简介: 陈继民(1964—),男,教授,主要从事激光微加工方面的研究。E-mail: jimmin@bjut.edu.cn

PMMA 板获得毛细微电流通道芯片,研究了不同 PMMA 材料对刻蚀形貌的影响,并得到在不同离焦情况下的刻蚀深度和宽度关系。祁恒等^[9]使用 CO₂ 激光直接刻蚀 PMMA 板加工微通道,分析功率和速度对加工质量的影响,验证了采用 CO₂ 激光加工 PMMA 基微流控芯片的可行性。相恒富等^[10]通过有限元模拟,得到在 CO₂ 激光加工 PMMA 过程中不同时刻下深度的变化规律。虽然关于激光直写微流道的加工参数对宽度和深度的影响有诸多报道,但大多都是根据实验得到的测量值,或者深度与加工参数的关系。由于激光加工光源为高斯光源,实际刻蚀中,刻蚀深度随位置不同而不同,单纯考虑刻蚀深度与加工参数的关系,不够全面。本文研究激光能量密度对激光刻蚀宽度和整个深度形貌的影响,通过理论模型得到在低线能量密度下微流道深度的变化曲线。

2 实验方法

实验中所用试样为 2 mm 厚 PMMA 板,试件尺寸规格为 60 mm×20 mm×2 mm。为了研究各参数对实验结果的影响,便于统计分析和比较试件刻蚀路径,用 CAD 设计如图 1 所示的微流道:每条微流道间隔为 10 mm,长度为 12 mm。实验中所使用激光器为美国 Synrad CO₂ 激光器,其功率为 30 W,输出波长为 10.6 μm 的连续激光,输出激光经过反射聚焦后入射到加工平面上,聚焦光斑为 140 μm,通过计算机控制加工轨迹。加工系统如图 2 所示。

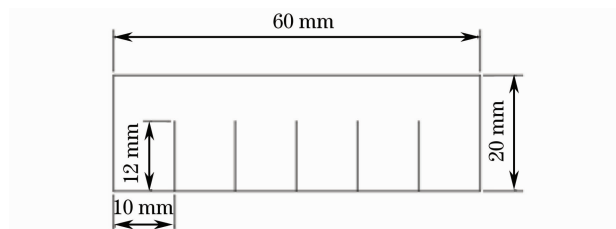


图 1 加工试样图

Fig. 1 Sample of processing part

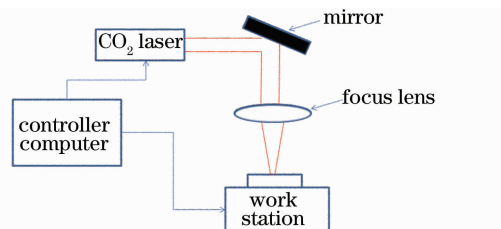


图 2 加工系统示意图

Fig. 2 Diagram of ablation process

通过改变激光功率 P 和加工速度 V 来探讨不同工艺参数对微流道宽度、深度及热影响区的影响,并通过后续的理论分析计算与实际测量值进行对比。实验中功率 P 与加工速度 V 分别取 5 组参数进行分析,如表 1 所示。

表 1 实验参数

Table 1 Experimental parameters

| | | | | | |
|------------------|----|----|----|-----|-----|
| Power /W | 6 | 9 | 12 | 15 | 18 |
| Velocity /(mm/s) | 25 | 50 | 75 | 100 | 125 |

3 实验结果与分析

3.1 不同加工参数对刻蚀微流道宽度的影响

图 3 给出了在不同功率和加工速度及线能量密度下,刻蚀微流道宽度的变化趋势图,线能量密度 E_d 定义为功率与速度的比值: (P/V) 。从图 3(a)可以看出,在同一功率下随着速度的增加刻蚀宽度变窄。但在不同的速度水平下改变激光功率刻蚀宽度的变化率不同。在速度较快时($V=125$ mm/s),随着功率增加刻蚀宽度增加明显,当速度较慢时($V=25$ mm/s),随着功率增加刻蚀宽度变化不大。图 3(b)给出了试件在不同线能量密度下刻蚀宽度的变化规律。当线能量密度小于 350 J/m 时微流道宽度随着线能量密度增加快速增大,从最小 170 μm 增加到 270 μm。而当线能量密度在 350~800 J/m 时刻蚀微流道宽度增长放缓,从 270 μm 增加到 300 μm,当线能量密度大于 500 J/m 时宽度几乎不增加。

当线能量密度在 0~800 J/m 范围内时,从数据点的分布看,微流道宽度变化趋势为近似指数增长。由于刻蚀微流道宽度与入射光束尺寸有关,因此定义刻蚀微流道宽度 W 与线能量密度 x 的数学表达式为

$$W = \Phi \left[a + b \exp\left(\frac{x-c}{d}\right) \right], \quad (1)$$

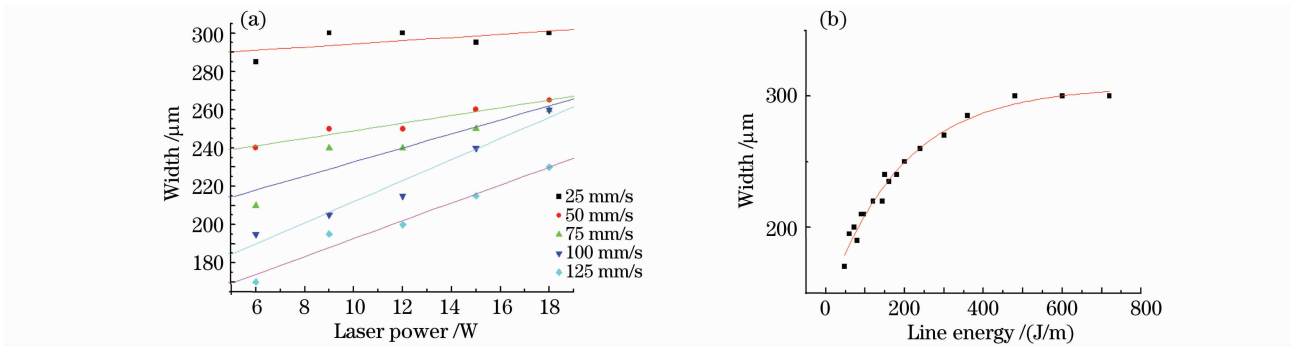


图3 不同加工参数与刻蚀微流道宽度关系图

Fig. 3 Channel width variety with different processing parameters

式中 Φ 为入射光束尺寸, 实际测量入射激光尺寸为 $140 \mu\text{m}$, a, b, c, d 为待定系数。通过对数据点的拟合, 得到刻蚀宽度与线能量密度的关系式为

$$W = 140 \times \left[2.19 - 1.41 \times \exp\left(\frac{x - 33.9}{189.4}\right) \right]. \quad (2)$$

(2)式[图3(b)中曲线]与实际测量值[图3(b)中数据点]拟合得很好, 曲线和数据点拟合决定系数 $R^2 = 0.96^{[11]}$ 。实验中测量的数据与文献[7]所测得的数据比较接近, 但与文献[8]有较大差异, 这可能与材料有关。在文献[8]中提到对不同厂家生产的不同型号 PMMA 材料, 同等参数条件下获得的微流道形貌有较大差异, 这可能与材料的分子量有关。另外文献[8]所测量的微流道宽度变化主要是线能量密度小于 50 J/m 下的情况。当刻蚀激光功率相对较小或加工速度相对较快时, 材料有效吸热气化面积较小, 当刻蚀激光功率相对较大或加工速度相对较慢, 即线能量较大时, 材料有效吸热气化面积达到激光束最大作用效果面积, 因而刻蚀宽度基本保持不变。

激光加工参数不仅对微流道宽度有影响而且不同工艺参数对微流道边缘表面质量也有很大的影响。图4(a), (b)为在不同激光功率下微流道周围表面的形貌变化。从图4(a), (b)可以明显看出, 随着功率的增加微流道周围表面质量急剧下降, 由于 PMMA 玻璃化转化温度为 $115 \text{ }^\circ\text{C}$, 熔化温度在 $170 \text{ }^\circ\text{C} \sim 210 \text{ }^\circ\text{C}$ 间, 当超过熔化温度后有机物主链发生断裂造成高分子材料的分解, 随着功率的增大刻蚀微流道边缘材料形成气化小孔现象逐渐严重。图4(c)为刻蚀微流道边缘表面局部放大图, 小黑微坑为热作用下气化分解所形成的小坑。在图4(a)中的边缘热影响区由于光束为高斯光束, 在光束边缘外围能量密度不够使材料不能达到气化温度, 在刻蚀后形成了比较明显的熔融再固化区域。

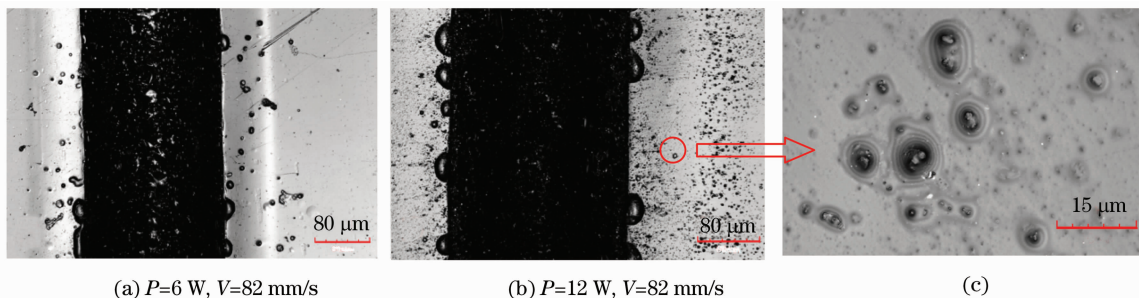


图4 (a), (b)在不同激光功率下微流道表面形貌的变化, (c)微流道边缘气化小坑

Fig. 4 (a), (b) Change of surface quality with different processing powers, (c) craterlet on micro channel margin

通过立体形貌仪测量发现熔融再固化区有轻微的凹陷。这主要是靠近微流道周边, 材料部分气化使得材料气化程度比远离刻蚀微流道区域多引起的。当功率达到 18 W 时, 微流道边缘表面受到热作用影响表面气化现象严重。在微流道和材料中心未受热影响区域, 有一热影响过渡区, 过渡区内气化小坑向中心区逐渐减少。文献[12]认为, 刻蚀表面粗糙度主要受这些气化小坑影响, 并认为这些小坑是由于激光作用过程中材料表面迅速再固化速度快于下沉气化材料逃逸速度, 使得下层气化材料未能及时从表面逃逸造成了表面质量的破坏及粗糙度的降低, 通过预热法使材料在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右加工能比在常温下加工得到更低的表面粗糙度。

3.2 不同加工参数对刻蚀微流道深度的影响

图5为刻蚀微流道深度与激光参数的关系曲线图。当线能量密度低于300 J/m时,微流道深度与线能量密度呈近似线性关系[见图5(b)],这也与大多数文献[6~8]报道的规律相同;当线能量密度大于300 J/m时,刻蚀微流道深度与线能量密度的关系逐渐偏离线性关系。主要有以下两点:1)材料的物理性能并不是为定值,而是随着温度变化而变化的,当能量密度较小时,刻蚀深度不很明显,而当能量密度过大时,影响会逐渐加大。2)实验中材料厚度为2 mm,因此当线能量密度达到一定值时,微流道深度已接近材料厚度,而当微流道深度过深而接近底面时,加工过程中热传递而损失的能量也逐渐增加,因此微流道深度与线能量的关系会逐渐偏离线性。当加工材料厚度不同时所得到的线能量与刻蚀微流道深度关系也将有所变化,当材料厚度增加时呈线性关系的临界线能量密度阈值也将增加。

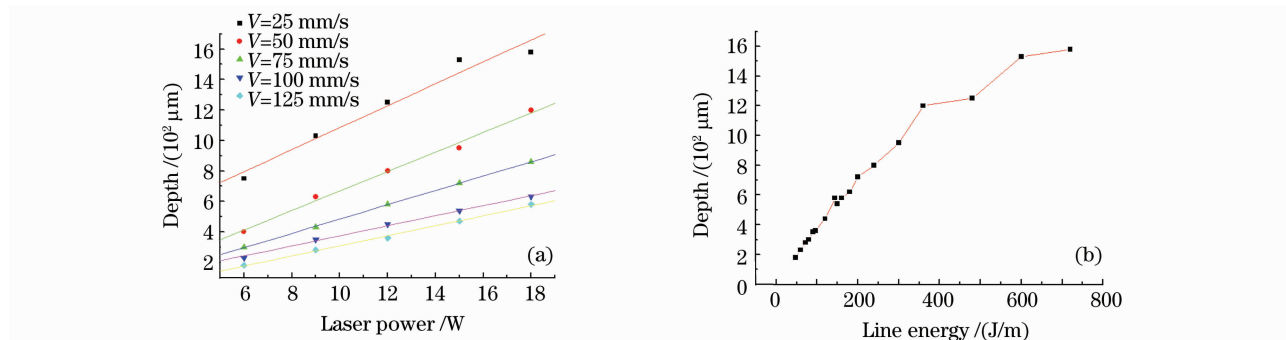


图5 不同加工参数与刻蚀微流道深度关系图

Fig. 5 Channel depth variety with different processing parameters

图6为加工速度82 mm/s,激光功率分别为6 W和15 W时刻蚀微流道的形貌图。随着功率的增加,微流道深度从250 μm 增加到650 μm ,而微流道形貌的变化主要为中间区域材料的气化改变造成的。激光在材料中的能量衰减服从朗伯定律,随着穿透距离的增加光强按指数规律衰减,深入表层下 Z 处的光强为

$$I(z) = (1 - R)I_0 \exp(-\alpha z), \quad (3)$$

而入射激光的能量分布服从高斯能量密度分布

$$I_0(x, y) = \frac{\alpha(x, y)P}{\pi R^2} \exp\left(-2 \frac{x^2 + y^2}{R^2}\right). \quad (4)$$

因此,当功率增大时通道中心区的气化将明显大于边缘区的气化量,随着激光功率增加刻蚀微流道形貌陡度增加。

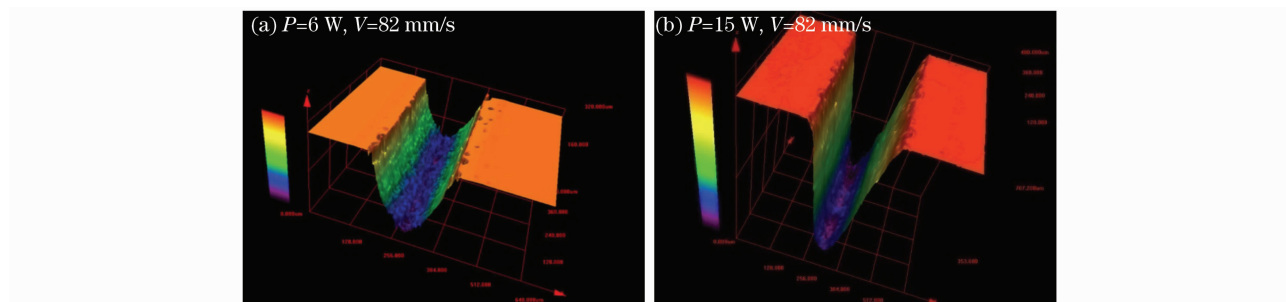


图6 不同功率下刻蚀通道形貌

Fig. 6 Profile of the channel with different processing powers

4 低能量密度下刻蚀模型

激光刻蚀有机玻璃主要为热作用的过程,刻蚀过程中材料的去除靠激光使材料瞬间气化。在高功率密度激光束加热下,除一部分被反射外,其余部分被材料吸收变为热能使材料表面温度迅速升至气化温度。因此从能量守恒角度分析,激光刻蚀材料的能量损失主要为热传导和气化材料所消耗能量:

$$E_b(x, y) = E_{\text{cond}}(x, y) + E_p(x, y), \quad (5)$$

式中 E_b 为材料吸收的能量, E_{cond} 为材料热传导所损失的能量, E_p 为材料气化所消耗的能量。假设入射激光为理想基模高斯光束, 对于基模高斯分布输出的光束而言其功率密度表示为^[13]

$$I(x, y) = \frac{\alpha(x, y)P}{\pi R^2} \exp\left(-2 \frac{x^2 + y^2}{R^2}\right), \quad (6)$$

式中 $\alpha(x, y)$ 为材料的吸收率, P 为入射激光功率, R 为入射光束半径。PMMA 对二氧化碳激光的吸收率为 0.92^[14]。

取辐照在工件表面位于聚焦光斑内的单位面积 ds 进行分析 ($ds = dx dy$), 激光束经过单位面积 ds 所需时间为 $dt = ds/V$, 此时光束经过面积 ds 入射到其表面的总能量为

$$E_b = It = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{aP}{\pi R^2} \exp\left(-2 \frac{x^2 + y^2}{R^2}\right) ds \frac{dx}{V}, \quad (7)$$

气化一定体积材料所需的相变能量可以表示为^[15]

$$E_p(x, y) = \rho[L_v + C_p(T_p - T_\infty)]Dds, \quad (8)$$

式中 ρ 为材料密度, L_v 为材料气化潜热, C_p 为材料比热容, T_p 为分解温度, T_∞ 为室温。

由于 PMMA 为热的不良导体且刻蚀作用时间短, 从图 4(a) 以及图 7 可知, 当线能量密度低于 300 J/m 时, 刻蚀微流道深度与线能量密度呈近似线性关系。激光刻蚀 PMMA 当线能量密度较低为 80 J/m 时, 由于热传导损失的能量为总入射能量的 3.4%^[6]。为简化计算可以忽略由于热传导而导致的热量损失。假设吸收能量都用于材料的气化分解, 则

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{aP}{\pi R^2} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{R^2}\right) ds \frac{dx}{V} = \rho[C_p(T_p - T_a) + L_v]Dds. \quad (9)$$

因此, 得到在不同点 (x, y) 处的刻蚀深度 D

$$D = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{aP}{\pi R^2} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{R^2}\right) \frac{dx}{V} / \{\rho[C_p(T_p - T_a) + L_v]\}, \quad (10)$$

式中 $\rho = 1190 \text{ kg/m}^3$, $C_p = 1150 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$, PMMA 热分解温度为 543 K, $L_v: (0.2 \sim 0.3) \times 10^6 \text{ J/kg}$ ^[16]。

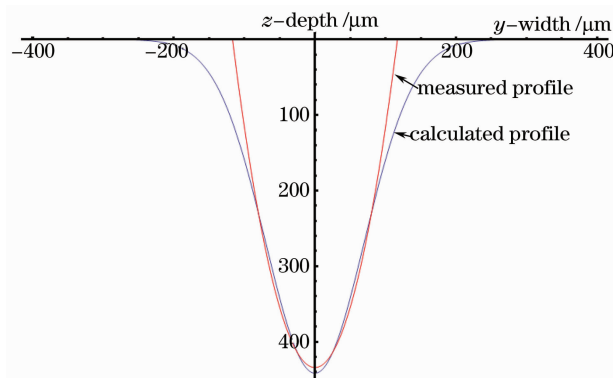


图 8 计算值与实际测量微流道轮廓形貌图 ($E_d = 110 \text{ J/m}$)

Fig. 8 Comparison of measured profile and calculated profile ($E_d = 110 \text{ J/m}$)

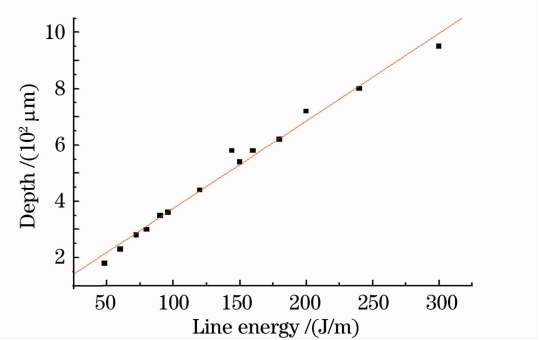


图 7 线能量密度低于 300 J/m 时, 刻蚀微流道深度变化图

Fig. 7 Depth of channel change with the line energy below density of 300 J/m

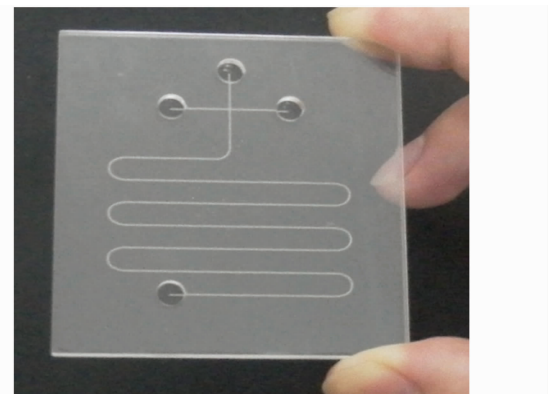


图 9 实际加工微流道芯片

Fig. 9 Sample of processed micro channel chip

从图 8 可见, 理论计算值和实际测量值较好地吻合, 但也有一定程度的误差。在通道上部误差较大, 主要由于刻蚀微流道上表面与外界空气接触, 热辐射和对流明显能量损失较大, 使得计算值和测量值有一定程度的误差。另外从图 4(a) 可知, 刻蚀通道边缘存在比较明显的熔融再固化区域, 由于激光束能量成高斯分布, 在边缘处能量不能使材料完全气化形成熔融再固化区域, 使得实际测量时存在一定的测量误差, 实际测

量中刻蚀宽度为完全气化形成凹槽区,同时也观察到熔融再固化区域有一定的深度,而在测量中并未考虑。

根据上述理论,通过优化激光加工工艺参数,当 $P=6\text{ W}$, $V=100\text{ mm/s}$ 时,实际加工出微流道宽度为 $170\text{ }\mu\text{m}$,深度为 $180\text{ }\mu\text{m}$ 的生物芯片,如图 9 所示。

5 结 论

1) 使用 CO_2 激光对 PMMA 进行刻蚀实验,发现微流道宽度与线能量呈指数增长关系,通过实验得到刻蚀宽度与线能量密度的数学拟合式,与实际测量值吻合较好。

2) 当有机玻璃厚度为 2 mm ,线能量密度低于一定值 300 J/m 时,刻蚀微流道深度与线能量密度呈近似线性关系,当线能量密度大于这一值时由于材料的物理性能变化以及热传递导致的能量损失增大,刻蚀微流道深度与线能量密度将偏离线性关系。

3) 从加工过程的能量守恒出发,得到在一定低线能量密度情况下流道轮廓的数学模型,使用 Mathematic 软件进行拟合得到了模型并和实际轮廓测量值吻合较好。

参 考 文 献

- 1 Wang Hongjie, Guo Wengang, Dong Zhaohui *et al.*. Application of laser etching technology[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2004, **33**(5): 469~472
王宏杰, 郭文刚, 董兆辉 等. 激光刻蚀技术的应用[J]. 红外与激光工程, 2004, **33**(5): 469~472
- 2 Zhao Zeyu, Hou Desheng, Dong Xiaochun *et al.*. Research on etching properties of polycarbonate by KrF excimer laser[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2004, **31**(2): 4~7
赵泽宇, 侯德胜, 董小春 等. 准分子激光刻蚀聚碳酸酯材料研究[J]. 光电工程, 2004, **31**(2): 4~7
- 3 Zhang Lin, Lou Qihong, Wei Yunrang *et al.*. Micropatterns on polymers etched by excimer lasers[J]. *Laser Technology*, 2002, **126**(2): 94~96
章 琳, 楼棋洪, 魏运荣 等. 准分子激光刻蚀聚合物微图形制作研究[J]. 激光技术, 2002, **126**(2): 94~96
- 4 Hong Tingfu, Zhu Weizhong, Liang Zhichuang *et al.*. Rapid fabrication of microfluidic chip on PMMA substrate by CO_2 laser [J]. *Nanotechnology and Precision Engineering*, 2009, **7**(4): 352~354
- 5 Klank Henning, J. P. Kutter, O. Geschke. CO_2 -laser micromachining and back-end processing for rapid production of PMMA-based microfluidic systems[J]. *Lab. Chip.*, 2002, **2**(4): 242~246
- 6 Detlef Sankenburg, Henning Klank, Jorg P. Kutter. Microstructure fabrication with a CO_2 laser system [J]. *J. Micromech. Microeng.*, 2004, **14**(2): 182~189
- 7 L. Romoli, G. Tantussi, G. Dini. Layered laser vaporization of PMMA manufacturing 3D mould cavities[J]. *Annals of the CIRP*, 2007, **56**(1): 209~212
- 8 Wilhelm Pflöging, Robert Kohler, Phillip Schierjott *et al.*. Laser patterning and packaging of CCD-CE-Chips made of PMMA[J]. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2009, **138**(1): 336~343
- 9 Qi Heng, Wang Songxian, Chen Tao *et al.*. Fabrication and application of PMMA continuous-flow PCR microfluidic chip with CO_2 laser direct-writing ablation micromachining technique[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5): 1239~1245
祁 恒, 王松贤, 陈 涛 等. PMMA 基连续流 PCR 微流控芯片的 CO_2 激光直写加工与应用[J]. 中国激光, 2009, **36**(5): 1239~1245
- 10 Xiang Hengfu, Fu Jianzhong, Chen Zichen. Dynamic interface for three-dimensional transient laser ablation polymer micro-channels[J]. *J. Zhejiang University (Engineering Science)*, 2007, **41**(11): 1908~1911
相恒富, 傅建中, 陈子辰. 三维瞬态激光烧蚀聚合物微流道动态界面研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2007, **41**(11): 1908~1911
- 11 Mao Shisong, Cheng Yiming, Pu Xiaolong. Probability and Statistics Tutorial[M]. Beijing: Higher Education Press, 2008. 418~419
茆诗松, 程依明, 濮晓龙. 概率论与数理统计[M]. 北京:高等教育出版社, 2008. 418~419
- 12 Yongguang Huang, Shibing Liu, Wei Yang *et al.*. Surface roughness analysis and improvement of PMMA-based microfluidic chip chabers by CO_2 laser cutting[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**(6): 1675~1678
- 13 Zuo Tiechuang. The 21st Century's Advanced Manufacturing-Laser Technology and Engineering[M]. Beijing: Science Press, 2007. 13~14

- 左铁钊. 21 世纪的先进制造-激光技术与工程[M]. 北京:科学出版社, 2007. 13~14
- 14 M. G. Baeva. CW CO₂ laser cutting of plastics[C]. *SPIE*, 1997, **3092**: 772~775
- 15 S. Turchetta, L. Carrino. An energy based model for laser cutting natural stone[J]. *Int. J. Mach. Tool. Manu.*, 2005, **45**(7-8): 761~767
- 16 H. Arisawa, T. B. Brill. Kinetics and mechanisms of flash pyrolysis of poly (methyl methacrylate) (PMMA)[J]. *Combust and Flame*, 1997, **109**(3): 415~426