



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544.7

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11314

Технология создания и исследование газодинамических характеристик микрофлюидных газохроматографических колонок на кремниевых подложках

Игорь Артемьевич Платонов¹, Владимир Игоревич Платонов¹✉, Андрей Николаевич Агафонов¹, Тарас Андреевич Андреев¹, Ксения Игоревна Миланина¹, Николай Алексеевич Дюжев², Максим Юрьевич Чиченков², Владислав Витальевич Парамонов²

¹Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева, Самара, Россия, rovvv@yandex.ru✉

²Микросистемная техника и электронная компонентная база, Зеленоград, Россия

Аннотация. В статье представлена технология создания микрофлюидных газохроматографических колонок на плоскости кремниевых подложек с длиной канала 1 м и сечением канала 150x240 мкм. Канал формировался методом плазмохимического травления, герметизация канала проводилась при помощи анодного бондинга. Представлены результаты моделирования и экспериментального изучения газодинамических характеристик изготовленной колонки, показано, что результаты математического моделирования отличаются от экспериментальных данных менее чем на 1%, что делает возможным использование построенной модели для расчетов оптимального расположения пилларов внутри микрофлюидного канала, с целью получения максимальной загрузочной емкости и эффективности изготавливаемой газохроматографической колонки.

Ключевые слова: газохроматографическая колонка, МЭМС, микротехнологические системы, газодинамические характеристики.

Для цитирования: Платонов И.А., Платонов В.И., Агафонов А.Н., Андреев Т.А., Миланина К.И., Дюжев Н.А., Чиченков М.Ю., Парамонов В.В. Технология создания и исследование газодинамических характеристик микрофлюидных газохроматографических колонок на кремниевых подложках // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 3. С. 343-350. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11314>

Original article

Technology for the production and studying the gas-dynamic characteristics of microfluidic gas chromatographic columns on silicon substrates

Igor A. Platonov¹, Vladimir I. Platonov¹✉, Andrey N. Agafonov¹, Taras A. Andreev¹, Kseniya I. Milanina¹, Nikolay A. Dyuzhev², Maxim Yu. Chichenkov², Vladislav V. Paramonov²

¹Korolev Samara National Research University, Samara, Russian Federation, rovvv@yandex.ru✉

²Microsystem Technology and Electronic Component Base, Zelenograd, Russian Federation

Abstract. The article presents a technology for the production of microfluidic gas chromatographic columns on the plane of silicon substrates with a channel length of 1 m and a channel cross section of 150x240 μm. The channel was formed by plasma-chemical etching and it was sealed using anode bonding. The results of the

modelling and experimental study of the gas-dynamic characteristics of the manufactured column are presented, it was shown that the results of mathematical modelling differ from the experimental data by less than 1%, which allows using the constructed model to calculate the optimal location of the pillars inside the microfluidic channel in order to obtain the maximum loading capacity and efficiency of the manufactured gas chromatographic column.

Keywords: gas chromatographic column, MEMS, microtechnological systems, gas-dynamic characteristics.

For citation: Platonov I.A., Platonov V.I., Agafonov A.N., Andreev T.A., Milanina K.I., Dyuzhev N.A., Chichenkov M.Yu., Paramonov V.V. Technology for the production and studying the gas-dynamic characteristics of microfluidic gas chromatographic columns on silicon substrates. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(3): 343-350. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11314>

Введение

Современной тенденцией развития аналитической химии является миниатюризация и упрощение устройств, а также интеграция структур с дополнительным функциональным назначением. Такая тенденция обусловлена необходимостью в проведении экспресс-диагностики, экономии сырья и энергии, увеличении эффективности тепло- и массообмена и т.д.

Газохроматографическая колонка считается «сердцем» газового хроматографа. Большинство существующих хроматографов оснащаются классическими колонками, представляющими собой трубку из диоксида кремния или нержавеющей стали, содержащую иммобилизованную или шитую неподвижную фазу, связанную с внутренней поверхностью. Однако, за последние три десятилетия характер и конструкция колонок значительно изменились.

Терри и др. [1] были первой группой, которая представила концепцию «миниатюрного газового хроматографа» и «планарной колонки», получаемой путем травления каналов в подложке, а не с использованием капилляров традиционной технологии. Однако эта новаторская работа не привела к дальнейшему развитию соответствующих навыков или технологий до начала 1990-х годов.

Развитие процессов микротехнической обработки способствовало появлению миниатюрных газовых хроматографов, основным рабочим элементом которых является микрофлюидная газохроматографическая колонка.

Микрофлюидные системы представляют собой устройства, позволяющие управлять микро- и нано-объемами жидкостной или газообразной пробы исследуемого вещества [2]. В частности, микрофлюидная газохроматографическая колонка представляет собой реализованный на кремниевой подложке канал глубиной порядка 150-300 мкм и длиной порядка 1-3 м, герметизированный кремниевой или стеклянной крышкой (чаще всего, неструктурированной). Внутренняя поверхность создаваемых таким образом каналов модифицируется с целью предания заданных селективных и хроматографических свойств создаваемых разделительных колонок. Изготовление подобных микрофлюидных колонок базируется на применении таких широко известных технологий как химическое травление, фотолитография, анодный бондинг и т.д.

Современные технологии микроструктурирования позволяют внедрить в канал микрофлюидной газохроматографической колонки дополнительные элементы в виде периодически расположенных вертикальных столбцов (пилларов). Преимущества пилларных колонок заключаются в лучшей управляемости параметрами потока внутри канала, а также большей площадью контакта компонентов анализируемой пробы со стенками [3]. В конечном счете, перечисленные параметры приводят к большей эффективности разделения газовой смеси внутри пилларных микрофлюидных колонок по сравнению с обычными микрофлюидными газохроматографическими колонками.

Применение микрофлюидных газохроматографических колонок вместо классических позволит значительно сократить массогабаритные параметры аналитического прибора, а также повысить эффективность разделительного процесса.

Экспериментальная часть

В рамках данной работы была разработана экспериментальная методика изготовления микрофлюидных газохроматографических колонок, которая состоит из следующих основных этапов:

1. подготовка кремниевой подложки и формирование топологии канала на ее поверхности при помощи фотолитографии;
2. глубокое плазмохимическое травление канала на кремниевой подложке (Bosch-процесс);
3. герметизация полученных каналов неструктурированной стеклянной пластиной при помощи технологии анодного бондинга;
4. формирование фитингов для подключения газовых линий к каналу газохроматографической колонки.

Одним из ключевых этапов изготовления газохроматографической колонки является формирование рельефа канала

глубиной 150-300 мкм на кремниевом кристалле. Наиболее подходящим способом для выполнения данной задачи является глубокое анизотропное плазменное травление, в частности Bosch процесс. Данный процесс широко применяется в микроэлектронике при работе с кремниевыми кристаллами благодаря своему преимуществу в реализации канавок и отверстий с высокими аспектными отношениями более 100:1 [4, 5]. Глубокое анизотропное плазменное травление (ГАПТ) позволяет получать высокий показатель анизотропии, минимальные уходы линейных размеров, предотвращать латеральный подтрав под маску и обеспечивать незначительную шероховатость боковых стенок, не влияющую в значительной на работу изделия.

Для изготовления экспериментальных образцов были использованы кремниевые пластины КДБ-12 диаметром 100 мм толщиной 1 мм, с кристаллографической ориентацией (100).

Поэтапная визуализация технологического процесса формирования канала газохроматографической колонки в кремниевой подложке представлена на рисунке 1.

Далее на внутреннюю поверхность канала наносились тонкие пленки оксида

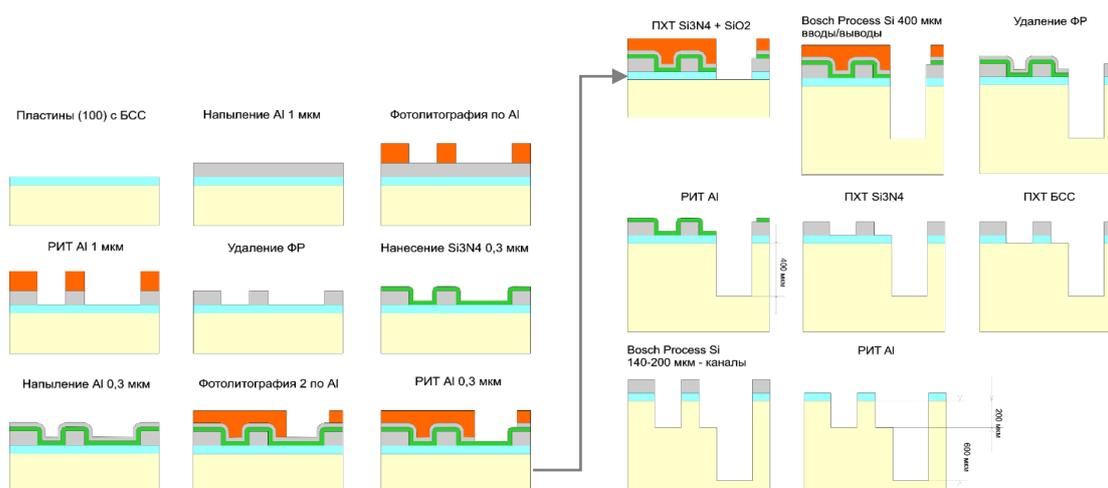


Рис. 1. Формирование канала газохроматографической колонки в кремниевой подложке

Fig. 1. Formation of the channel of the gas chromatographic column in a silicon substrate

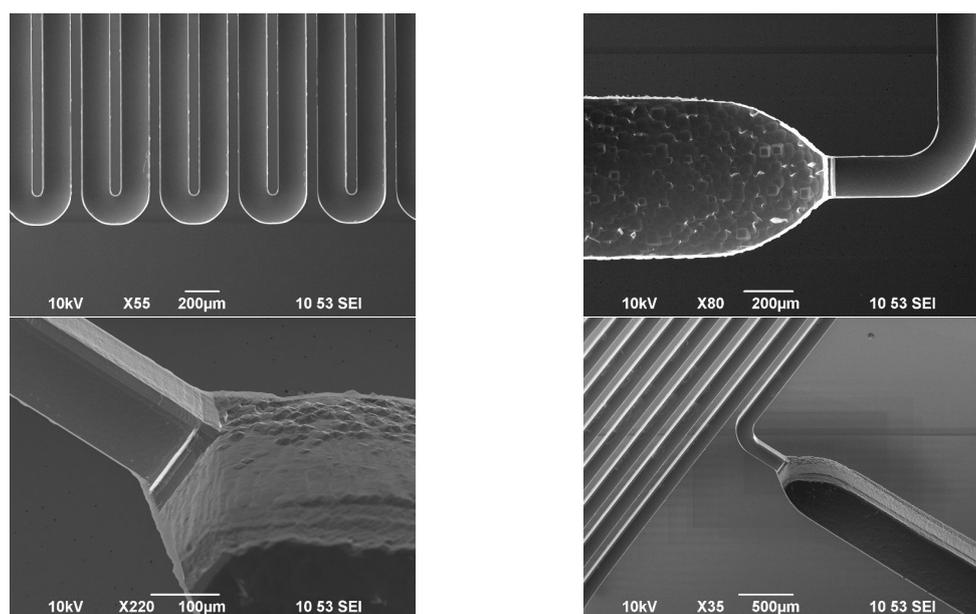


Рис. 2. Канал газохроматографической колонки до герметизации стеклянной пластиной
Fig. 2. Channel of the gas chromatographic column before sealing with a glass plate

алюминия с целью повышения эффективности последующего нанесения неподвижной фазы на стенки канала. Нанесение изолирующих наноразмерных пленок Al_2O_3 осуществлялось на оборудовании Picosun Sunale ALD R-200. Полученные на данном этапе каналы были исследованы при помощи растрового электронного микроскопа FEI Quanta 200 (рис. 2).

Для герметизации полученного канала газохроматографической колонки использовалось стекло марки ЛК105, так как его коэффициент линейного расширения приближен к значениям для кремния. Для сращивания подложек в вакууме использовалась установка SUSS MicroTec SB6e, обеспечивающая температуру процесса до 550°C , максимальную силу прижатия 3 кН, и напряжение смещения до 2 кВ.

При герметизации экспериментального образца газохроматографической колонки с помощью анодного бондинга были использованы следующие параметры: напряжение смещения $U_{\text{см}} = -1.5$ кВ, сила прижатия $P_{\text{пр}} = 200$ кг, температура нагрева нижнего электрода $T = 350^\circ\text{C}$.

В результате проделанных технологических работ по изготовлению микрофлюидной газохроматографической колонки было получено четыре экспериментальных образца, один из которых изображен на рисунке 3.

Для подтверждения работоспособности полученных экспериментальных образцов газохроматографической колонки был проведен эксперимент по определению их газодинамических характеристик, а именно, объемного расхода газовой пробы. Данный эксперимент проводился с использованием детектора газа Agilent G3388A, который подключался к выходам каналов. При этом, на вход каналов подавался гелий при различном избыточном давлении.

Кроме того, в рамках данной работы было проведено численное моделирование газовой динамики в канале с целью получения расчетных параметров топологии, обеспечивающих требуемые для работы газохроматографической колонки характеристики потока газа носителя и пробы.

Для проведения численных экспериментов был использован пакет Comsol Multiphysics. Для расчета газодинамических характеристик потока использо-

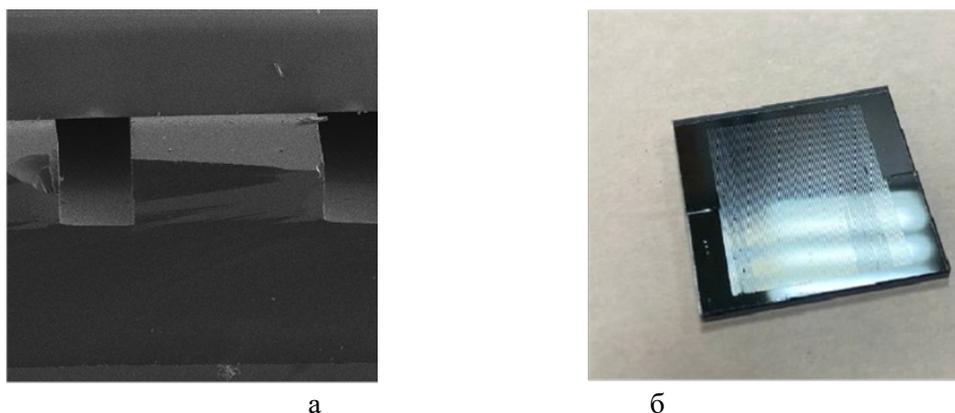


Рис. 3. экспериментальный образец микрофлюидной газохроматографической колонки после герметизации: а – снимок места соединения на РЭМ; б – общий вид структуры
Fig. 3 Experimental sample of a microfluidic gas chromatographic column after sealing:
a – photograph of the junction on the SEM; b – general view of the structure

вался модуль Laminar Flow, для расчета динамики поля концентрации пробы в потоке использовался модуль Transport of Diluted Species. Взаимодействие пробы с внутренними поверхностями канала описывалось кинетическим уравнением адсорбции при допущениях модели Лэнгмюра [6].

В рамках численного эксперимента проводилась верификация модели путем сравнения расчетного объемного расхода канала прямоугольного сечения с полученными в ходе натурных экспериментов результатами. Моделирование проводилось для стационарного случая.

Обсуждение результатов

В ходе экспериментальных исследований для четырех экспериментальных образцов газохроматографических колонок были получены значения объемного расхода газовой пробы, свидетельствующие о газовой проходимости изготовленных макетных образцов и соответствующие современным коммерческим газохроматографическим колонкам (порядка 0.5-1 см³/мин). Результаты экспериментальных испытаний представлены в таблице 1.

Согласно экспериментальным данным, приведенным в таблице 1, отклонение значений объемного расхода газа для разных образцов при одинаковых

давлениях не превышает 5%, что говорит о хорошей повторяемости технологических операций.

На рисунке 4 приведены результаты численных и натурных экспериментов по определению зависимости объемного расхода газа от давления на входе канала.

Как видно из представленных данных, разработанная модель с высокой точностью описывает зависимость объемного расхода аргона от давления на входе канала в сравнении с экспериментальными данными (отклонение менее 1%), что позволяет использовать ее для предварительных расчетов с целью определения оптимальной топологии канала газохроматографической колонки, в том числе,-pillарной.

На рисунке 5 приведен пример расчетной зависимости объемного расхода от радиуса пиллара типа «цилиндр».

В рамках численных экспериментов, направленных на выявление наиболее эффективных с хроматографической точки зрения конфигураций канала, проводилось моделирование распространения концентрационного пика примеси по области моделирования, также вычислялось количество вещества в адсорбированном и свободном

Таблица 1. Результаты экспериментального определения объемного расхода аргона
 Table 1. Results of experimental determination of the volumetric flow rate of argon

№ п/п (образца)	Давление газа на входе в канал, атм.	Допустимое отклонение, атм.	Наименование значения	Измеренное значение, см ³ /мин.
1	1	±0.05	Объемный расход газа	0.060
	2			0.120
	3			0.185
2	1			0.064
	2			0.125
	3			0.186
3	1			0.059
	2			0.120
	3			0.180
4	1			0.062
	2			0.121
	3			0.183

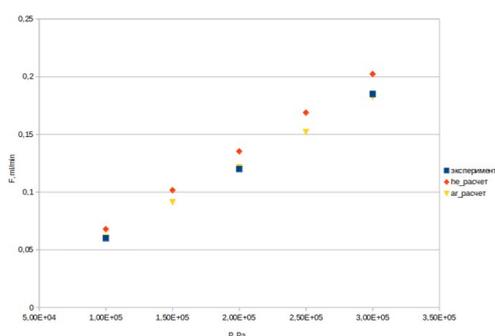


Рис. 4. Объемный расход в зависимости от давления на входе микроканала
 Fig. 4. Volume flow depending on the pressure at the inlet of the microchannel

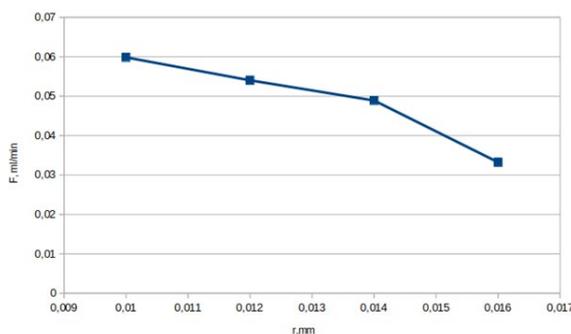


Рис. 5. Расчетная зависимость объемного расхода от радиуса пиллара типа «цилиндр»
 Fig. 5. Calculated dependence of volume flow on the radius of the "cylinder"-type pillar

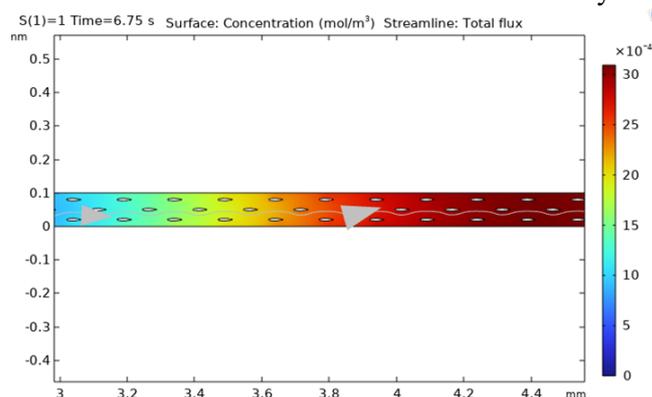


Рис. 6. Распределение концентрации пробы на участке микроканала с пилларами типа «капля» в условиях ламинарного течения газа носителя
 Fig. 6. Distribution of sample concentration in the section of the microchannel with pillars of the "drop" type under conditions of laminar flow of the carrier gas

состоянии, что позволяет оценить взаимодействия с пробой. На рисунке 6 эффективность топологии с точки зрения приведено распределение концентрации



пробы в один из произвольных моментов времени на участке микроканала с пилларами типа «капля». Моделирование проводилось во временной области (time dependent).

Полученные в ходе моделирования результаты показывают, что при параметрах топологии, обеспечивающих одинаковые объемные расходы, количество вещества пробы, вступающего во взаимодействие с поверхностью для микроканалов с пилларами типа «капля» выше, чем для микроканалов с пилларами типа «цилиндр», что позволяет сделать вывод о потенциально большей эффективности колонок такого типа.

Заключение

Была разработана технология создания микрофлюидных газохроматографических колонок на плоскости кремниевых подложек с длиной канала 1 м и сечением канала 150x240 мкм. Показано, что результаты математического моделирования отличаются от экспериментальных данных менее чем на 1%, что делает

Список литературы/References

1. Terry SC, Jerman JH, Angell JB., A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 1979; 26(12): 1880-1886. <https://doi.org/10.1109/T-ED.1979.19791>
2. Agafonov A.N., Platonov V.I., Batalova A.M., Potienko K.I., Gorovenko T.A., Eremin A.V., Development of the manufacturing technology of microfluidic systems on glass plates. *AIP Conference Proceedings*. 2020; 2276: 020038. <https://doi.org/10.1063/5.0026170>
3. Azzouz I., Bachari K., MEMS Devices for Miniaturized Gas Chromatography, *MEMS Sensors - Design and Application*. 2018; Ch.7: 149-169. <https://doi.org/10.5772/intechopen.74020>
4. Chang B., Leussink P., Jensen F.,

возможным использование построенной модели для расчетов оптимального расположения пилларов внутри микрофлюидного канала, с целью получения максимальной загрузочной емкости и эффективности изготавливаемой газохроматографической колонки. Полученные в ходе моделирования результаты показывают, что при параметрах топологии, обеспечивающих одинаковые объемные расходы, количество вещества пробы, вступающего во взаимодействие с поверхностью для микроканалов с пилларами типа «капля» выше, чем для микроканалов с пилларами типа «цилиндр», что позволяет сделать вывод о потенциально большей эффективности колонок такого типа.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Hübner J., Jansen H., DREM: Infinite etch selectivity and optimized scallop size distribution with conventional photoresists in an adapted multiplexed Bosch DRIE process. *Microelectronic Engineering*. 2018; 191: 77-83. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2018.01.034>

5. Mu J., Chou X., He T., Ma Z., He J., Xiong J., Fabrication of high aspect ratio silicon micro-structures based on aluminum mask patterned by IBE and RIE processing. *Microsyst. Technol.* 2016; 22(1): 215-222. <https://doi.org/10.1007/s00542-015-2661-x>

6. Agafonov A.N., Eremin A.V., Milanina K.I. Gavrillov V.M., Application of molecular dynamics for modeling processes in microfluidic devices. *J. of Physics: Conference Series*. 2021; 1745: 012076. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1745/1/012076>



Информация об авторах / Information about the authors

И.А. Платонов – профессор кафедры химии, д.т.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

В.И. Платонов – доцент кафедры химии, к.х.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

А.Н. Агафонов – доцент кафедры инженерии, к.т.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

Т.А. Андреев – инженер кафедры наноинженерии, Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

К.И. Миланина – ассистент кафедры наноинженерии, Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

Н.А. Дюжев – директор ЦКП МСТ и ЭКБ, к.ф.-м.-н., Центр коллективного пользования «Микросистемная техника и электронная компонентная база», Зеленоград, Россия

М.Ю. Чиченков – директор центра проектирования изделий «Нано – и микросистемной техники», к.ф.-м.н., Центр коллективного пользования «Микросистемная техника и электронная компонентная база», Зеленоград, Россия

В.В. Парамонов – аспирант кафедры интегральной электроники и микросистем, Центр коллективного пользования «Микросистемная техника и электронная компонентная база», Зеленоград, Россия

I.A. Platonov – prof., grand Ph.D (technics), department of Chemistry, Samara National Research University, e-mail: pia@ssau.ru

V.I. Platonov – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, e-mail: rovvv@yandex.ru

A.N. Agafonov – Ph.D. (technics), associate prof., department of Nanoengineering, Samara National Research University named after academician S.P. Korolev, Samara, Russian Federation

T.A. Andreev – engineer, department of Nanoengineering, Samara National Research University named after academician S.P. Korolev, Samara, Russian Federation

K.I. Milanina – assistant lecturer, department of Nanoengineering, Samara National Research University named after academician S.P. Korolev, Samara, Russian Federation

N.A. Dyuzhev – Director of the CCU of MST and EKB, Ph.D. (physics and mathematics), Center for Collective Use "Microsystem Technology and Electronic Component Base", Zelenograd, Russian Federation

M.Yu. Chichenkov – Director of the Center for Product Design "Nano - and Microsystem Technology", Ph.D. (physics and mathematics), Center for Collective Use "Microsystem Technology and Electronic Component Base", Zelenograd, Russian Federation

V.V. Paramonov – post-graduate student, Department of Integrated Electronics and Microsystems, Center for Collective Use "Microsystem Technology and Electronic Component Base", Zelenograd, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 09.04.2023; одобрена после рецензирования 04.05.2023; принята к публикации 17.05.2023.

The article was submitted 09.04.2023; approved after reviewing 04.05.2023; accepted for publication 17.05.2023.