

基于等离子法 PDMS 基体与玻璃键合效果分析

严 银,李梦一,戴隆超*

(扬州大学 机械工程学院,扬州 225127)

摘要:采用等离子法对聚二甲基硅氧烷(PDMS)基体和玻璃进行表面处理,根据所设计的正交实验和对比实验进行键合,探究键合的最优工艺参数组合、键合面积与键合时间的关系以及 PDMS 基体放置时间与键合面积的关系。实验结果表明:影响 PDMS 基体-玻璃键合面积因素从主到次为空气流量>清洗时间>射频功率,正交实验所得最优方案参数组合为 250W、2L/min、1min;最佳键合时间为 12h,在此时间内,键合时间越长,键合效果越好;PDMS 基体经过表面处理后,放置时间越长键合面积越小,为保证键合质量,键合实验通常在表面处理后 10min 内进行。

关键词:聚二甲基硅氧烷;等离子法;正交实验;键合面积;键合效果

引言

聚二甲基硅氧烷(PDMS)是一种性能优良的高分子聚合物,因具有良好的透光性、独特的弹性、封装性能好、制作过程简单、原材料成本低廉及无毒绝缘等特性^[1],在医药、微流控系统以及柔性电子等领域均得到广泛应用。Kim^[2]、Rogers 等^[3]研制了以 PDMS 为基底的可植入人体的具有良好生物组织适应性的临床医用柔性传感器,刘长春等^[4]利用浇注法制作了 PDMS 电泳微芯片,肖鑫泽^[5]制作出基于 PDMS 微纳结构的纯柔性单电极摩擦电纳米发电机。然而,由于固化后的 PDMS 表面具有高疏水性和对极性物质的强吸附性^[6]等缺点,PDMS 无法在未经表面处理的情况下,与其它材料(如玻璃、硅片等)进行键合,这极大限制了 PDMS 在各领域的应用。因此,如何改善 PDMS 表面的性质成为亟待解决的问题,现有的方法有微波法^[7]、臭氧紫外辐射^[8,9]、表面活性剂处理^[10]、接枝共聚法^[11]等。

等离子体处理法常用于高分子材料的表面改性。等离子体是气体经过“电离”后产生的具有高度激发性质的离子态物质^[12],在其作用于高分子材料表面后,材料的表面性质得到一定程度的改善,改善效果与工艺条件如射频功率、气体流量、照射时间等有十分密切的关联。叶雄鹰等^[13]利用氧气作为等离子体处理的反应气体,通过对比处理前后 PDMS 膜表面水滴的角度大小不同,得到使表面改性效果最佳的工艺参数;崔东旭等^[14]探究了以等离子法作基体表面处理方式时,PDMS-PDMS 基体键合的最佳工艺组合,本文与其相比,选取的材料在微流控芯片领域更常用,得到了此组材料达到最优键合状态的参数组合。PDMS 与其它材料的键合效果间接反应出 PDMS 表面改性效果的好坏,键合效果一般由键合强度或键合完整性反映。李永刚等^[15]采用 T 型剥离法测定了 PDMS 基体间的键合强度。由于在预实验阶段发现,PDMS 基体的抗拉强度远小于其与玻璃间的键合强度,造成剥离未成功之前 PDMS 基体自身断裂的不良后果,故本文将键合完整性作为评价键合效果的指标。

本文以等离子体法作为 PDMS 基体和玻璃表面处理方法,针对不同工艺参数设置正交实验,将 PDMS-玻璃键合面积百分比作为结果检测标准,得到各射频段使键合效果最佳的工艺参数组合和最佳实验方案,对各射频段最优实验组作对比实验,分析键合时间对键合效果的影响、PDMS 基体和玻璃经过表面处理后放置时间对键合效果的影响。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.06.005

收稿:2018-09-28;修回:2019-02-27;

作者简介:严银(1994-),男,江苏泰兴人,硕士研究生,研究方向为柔性电子;

* 通讯联系人,E-mail:dai_104@126.com.

1 实验部分

1.1 仪器与实验用品

PT-10S 真空等离子清洗机(深圳三和波达有限公司);GP-YJ-12A 匀胶机;DZF-6050AB 真空干燥箱(邦西仪器科技有限公司);UPTC-10L 超纯水机(力辰科技有限公司);SYLGARD184 型硅橡胶及固化剂(美国道康宁公司),SYLGARD184 硅橡胶的主要参数是密度 1.03g/cm³、粘度 3500mPa·s;10mmx10mm 盖玻片。

1.2 键合实验

实验步骤:(1)将 PDMS 前聚物与固化剂以 10 : 1 的比例混合,用玻璃棒搅拌均匀,而后将混合物放入匀胶机中以 250r/min 的速度匀胶、脱泡 20min,再放入真空干燥箱中抽 3 次真空,真空度以大于 0.085MPa 为标准,最后将处理好的混合物放入真空干燥箱中,以恒温 85℃加热 35min,最终固化成型得到 PDMS 基体。

(2)将盖玻片用浓硫酸浸泡两个小时,然后依次用甲苯、丙酮、氯仿、无水乙醇、超纯水超声清洗 15min,烘干待用。

(3)将制作好的 PDMS 基体用手术刀切割成 10mmx10mm 的方片,然后和清洗完毕的盖玻片一起放入等离子体机中以设定的参数进行清洗,清洗完毕后将盖玻片与 PDMS 基体在 1min 内贴合(贴合面不留气泡),然后用重物压实,键合时间 12h。

(4)键合完毕后,进行 PDMS 基体与盖玻片的剥离,然后用工业相机拍下剥离表面,应用 Photoshop 软件处理,计算键合面积百分比,评价键合效果。

1.3 键合效果评价

本实验研究盖玻片与 PDMS 基体的不可逆键合,两者键合强度必定大于 PDMS 基体自身的抗拉强度,在进行键合强度测定时有一定困难,故选用键合完整性作为键合效果的评判标准。由于在实验过程中,切割 PDMS 基体的刀具和键合过程中的一些动作会对其边缘产生污染,影响键合效果,因此将键合面积百分比大于 90 % 的样品视为合格。键合剥离后样品如图 1 所示,键合面积公式如下:

$$\text{键合面积百分比} = \frac{\text{键合部分像素}}{\text{基体像素}} \times 100\%$$

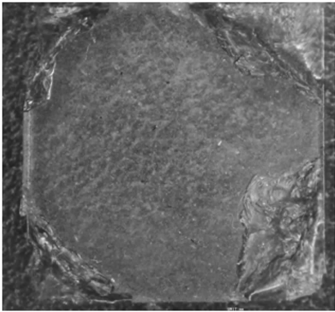


图 1 PDMS 基体和玻璃键合效果图

Figure 1 PDMS substrate and glass bonding effect diagram

1.4 对比实验

选取正交实验中各射频段最佳工艺参数组合,分别将键合时间调整为 30min、1h、6h、12h、24h,每组做 3 组平行实验键合面积求平均值,分析键合效果与键合时间的关系;将各组样品表面处理后放置不同时间后进行键合实验,分析键合面积与放置时间的关系。

2 正交实验设计与结果分析

2.1 正交实验设计

本实验中,等离子体清洗机具有三个可调工艺参数:射频功率、氧气流量、清洗时间,参数大小不同,对 PDMS 基体及盖玻片表面亲水性的改善效果不同。为了探究键合效果达到最佳时的工艺参数组合需要做大量实验,为了节约实验成本、缩短实验周期,采用针对多因素多水平实验的正交实验法,它根据正交性从全面实验中挑选出部分具有“均匀分散,齐整可比”特性的点进行实验,给实验带来极大便利。根据现有条件,每个参数设置四个水平条件,选用正交实验表 $L_{16}(4^3)$ 设计实验。为保证实验具有可重复性,每组实验在相同环境下做三次平行实验,键合面积百分比值取均值。正交实验三因素四水平条件如下表 1 所示,所设计的正交实验表及结果如表 2 所示。

表 1 正交实验三因素四水平
Table 1 Orthogonal test three factors and four levels

序号	射频功率/W	空气流量(L/min)	清洗时间/min
1	150	0.5	1
2	250	1	2
3	350	1.5	3
4	450	2	4

表 2 正交实验表及结果
Table 2 Orthogonal test table and results

序号	射频功率/W	空气流量(L/min)	清洗时间/min	键合面积百分比
1	150	0.5	1	6.84
2	150	1	2	93.59
3	150	1.5	3	35.33
4	150	2	4	68.45
5	250	0.5	2	5.62
6	250	1	1	73.67
7	250	1.5	4	80.56
8	250	2	3	98.42
9	350	0.5	3	1.33
10	350	1	4	0
11	350	1.5	1	100
12	350	2	2	87.24
13	450	0.5	4	0
14	450	1	3	74.14
15	450	1.5	2	53.10
16	450	2	1	97.65

2.2 结果分析

从表 2 实验结果可以看出,在每个不同的射频功率段内,除去工艺参数为 350W、1L/min、4min 和 450W、0.5L/min、4min 的两组实验键合结果为零,其余各组实验的键合结果均不为零,不同射频功率实

验组内都有一组使键合效果达到满足实验要求的因素组合,说明尽管射频功率不同,但通过调整合适的空气流量和清洗时间,能够使 PDMS 基体与玻璃的键合效果达到最优。当射频功率是低频时,等离子清洗机的能量较低,在空气流量、清洗时间一定时,电离空气得到的离子态物质较少,故需适当增大空气流量,使电离气体得到的离子态物质增多,延长清洗时间让离子态物质在 PDMS 基体表面的界面交互作用增强,极大改善 PDMS 基体的表面亲水性,最终使键合面积符合实验要求。若这两种参数过小,PDMS 基体表面的界面交互作用不充分;过大会破坏 PDMS 基体表面,最终都会导致键合面积过小,不符合实验要求。

根据正交实验结果分析的极差分析方法,参照表 3 中各因素水平均值 k 及极差 R 值,发现极差 R 值从大到小分别为 0.845、0.3229 和 0.1743,则实验影响因素由主到次依次为氧气流量、清洗时间和射频功率,射频功率对实验影响最小,氧气流量的影响最大。第 2、8、11、16 组实验都达到实验要求,其工艺参数分别为 150W、1L/min、2min;250W、2L/min、3min;350W、1.5L/min、1min;450W、2L/min、1min。表 3 中各因素均值最大的一组为 $K_20.6457$ 、 $K_40.8794$ 、 $K_10.6954$,因此,根据正交实验法最优方案选择,得到实验效果最佳的参数组合为 250W、2L/min、1min。

表 3 各因素水平均值 k 和极差 R 值
Table 3 Each factors level mean value K and range value R

水平	射频功率	空气流量	清洗时间
K_1	0.5105	0.0345	0.6954
K_2	0.6457	0.6035	0.5989
K_3	0.4714	0.6728	0.5231
K_4	0.5622	0.8794	0.3725
R	0.1743	0.8450	0.3229

2.2.1 最佳键合时间探究 表 4 选取各射频段最优工艺参数组合,分别选取不同键合时间,将 PDMS-玻璃键合物剥离后,记录其键合面积,发现经过处理的 PDMS 样品与玻璃无法在短时间内进行键合,键合面积随键合时间增加而增大,在键合时间达到 12h 后,键合效果达到最佳状态,此后键合时间再增加,键合面积的改变始终保持在 $\pm 3\%$ 内,其主要原因可视为测算面积百分比时的误差。因此,得到使键合效果最优的时间点 12h,这为后续 PDMS 基体与玻璃键合实验提供最有效的键合时间,使实验效果达到最优状态。

2.2.2 放置时间与键合面积的关系 最优参数组合处理后的 PDMS-玻璃的键合效果与放置时间的关系如图 2 所示。从图 2 中可以看出,各组样品键合面积随着放置时间增加而减小,最终在放置超过 20h 后,除去射频功率为 350W 的一组实验,其它 3 组实验皆键合失效。经过 150W、1L/min、2min 工艺表面处理过的 PDMS 样品在放置相同时间段后的键合效果明显差于其它实验,可能的原因是由于其射频功率最小,激发的 PDMS 基体表面能低于其它 3 组实验,放置相同时间表面能恢复较快。放置 20min 后,键合面积已经明显下降,为了保证键合效果,实验应保证在 10min 内完成键合。在放置 60min 后,键合效果仍然满足实验要求($>90\%$)的只有工艺为 350W、1.5L/min、1min 的实验组,从图 2 中可以看出,其折线的斜率远小于其它 3 组实验,放置时间超过 24h 后,键合失效。

3 结论

本文以等离子体法作为 PDMS 基体和玻璃表面处理的方法,利用正交实验和对比实验方案进行 PDMS 基体-玻璃键合实验,将键合面积作为 PDMS 基体-玻璃键合效果的评判标准。实验结果表明:影响键合面积大小的因素由主到次为氧气流量 $>$ 清洗时间 $>$ 射频功率,最佳实验方案的工艺参数为

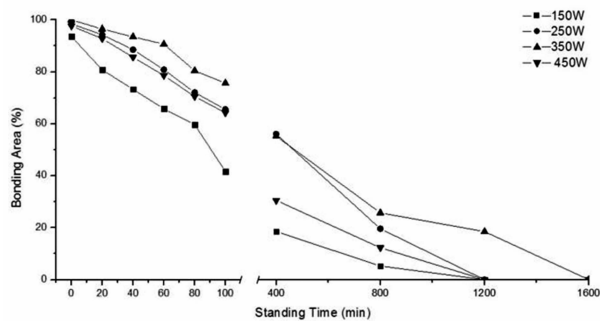


图 2 键合面积随放置时间增加的变化曲线

Figure 2 Curve of the bond area changing with the increasing placement time

250W、2L/min、1min,通过调整合适工艺参数,各射频段都有一组参数组合使 PDMS 基体-玻璃键合面积符合实验要求;最佳键合时间为 12h,在此时间内,键合时间越长,键合效果越好,超过 12h,键合面积的变化细微;表面处理过的 PDMS 基体放置时间越长,键合面积越小,放置时间超过 20h,键合失效。为保证键合质量,表面处理完毕后,10min 内应完成键合。此次实验为本课题组对 PDMS 基体表面处理、键合封装实验提供了可靠实验数据,为后续深入研究 PDMS 基体相关问题奠定基础。

参考文献:

[1] 许巍,卢天健.力学进展,2008,2:137~150.

[2] Kim D H, Lu N S, Ghaff A R, et al. NPG Asia Mater, 2012, 4: 1~8.

[3] Rogers J A, Huang Y G. PNAS, 2009, 106(27): 10875~10876

[4] 刘长春,崔大付,王利.传感器技术,2004,7:77~80.

[5] 肖鑫泽.基于 PDMS 微纳结构的纯柔性单电极摩擦电纳米发电机.吉林大学,2015.

[6] Aerts S, Vanhulsel A, Buekenhoudt A, Weyten H, Kuypers S, Chen H, Bryjak M, Gevers L E M, Vankelecom I F J, Jacobs P A. J Membr Sci, 2005, 275(1): 212~219.

[7] 张雅雅,崔建国.表面技术,2015,44(09):78~83.

[8] 孟斐,陈恒武,方群,朱海霖,方肇伦.高等学校化学学报,2002,7:1264~1268.

[9] 张雅雅,崔建国.表面技术,2016,45(03):89~95.

[10] Tsougeni K, Tserepi A, Constantoudis V, et al. Langmuir, 2010, 26(17):13883~13891.

[11] Wang A J, Xu J J, Chen H Y. Anal Chim Acta, 2006, 569(1):188~194.

[12] 杨城鑫.基于氮气等离子体技术的 PDMS 表面改性研究.成都:西南交通大学硕士毕业论文,2016.

[13] 叶雄英,施镠佳,朱荣,杜敏,冯金扬.清华大学学报(自然科学版),2010,50(12):1974~1977,1982.

[14] 崔东旭,张若愚,俞天,戴隆超.机械科学与技术,2018,37(05):792~796.

[15] 李永刚. PDMS 微流控芯片关键工艺技术研究.长春:中国科学院研究生院(长春光学精密机械与物理研究所)硕士毕业论文,2006.

Analysis of Bonding Effect of PDMS Substrate and Glass Based on Plasma Method

YAN Yin, LI Meng-yi, DAI Long-chao*

(Yangzhou University, School of Mechanical Engineering, Yangzhou 225127, China)

Abstract: Using plasma method to treat the polydimethylsiloxane (PDMS) substrates and glass's surface, exploring the optimal process parameter combination of polydimethylsiloxane (PDMS) matrix and glass bonding, the relationship between bonding effect and bonding time, and the relationship between PDMS substrate placement time and bonding area. The test results showed that the influencing factors were oxygen flow > cleaning time > radio frequency from primary to secondary. The optimal parameter combination of test scheme was 250W, 2L/min, 1min; the most suitable bonding time was 12h, during this time the longer the bonding time, the better the bonding effect; the longer the PDMS substrate was placed, the worse the bonding effect was. To ensure the bonding quality, bonding test was usually performed within 10 minutes after the surface treatment.

Key words: Polydimethylsiloxane; Plasma method; Orthogonal test; Bonding area; Bonding effect