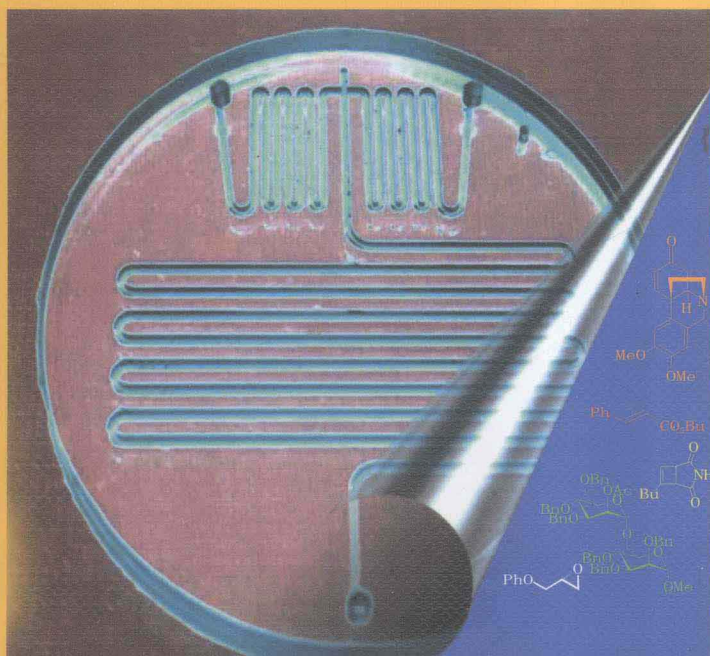


# 微反应器在有机合成及催化中的应用



[英] 托马斯·沃思 (Thomas Wirth) 主编  
赵东波 译

## Microreactors in Organic Synthesis and Catalysis



化学工业出版社

# 微反应器在有机合成及催化中的应用

[英] 托马斯·沃思 (Thomas Wirth) 主编

赵东波 译



化学工业出版社

· 北京 ·

本书为 WILEY-VCH 出版社“Microreactors in Organic Synthesis and Catalysis”一书的中译本。该书首次在化学反应和化学工程的交叉领域全面系统地总结了微反应技术在有机合成和催化中的应用进展；不仅深入浅出地介绍了微反应技术的背景资料，而且分章节系统阐述了微反应技术在不同有机反应类型中的发展和在工业应用中的最新进展。前三章主要介绍了适合有机合成和催化的微反应器的制作、微反应器的使用及性能特点，并总结了当前的应用领域以及将来广阔的应用前景。本书的其他章节利用非常大的篇幅总结并列举了微反应器在有机合成和催化反应各个方面的研究应用情况，如均相反应（金属催化处理及光化学转变等）、非均相反应（固载试剂和催化剂等）、液-液两相反应、气-液两相反应、生物有机反应以及连续生产工艺的工业应用。

该书内容丰富翔实、结构清晰明了；而且由一直活跃在该领域的众多顶尖大学教授、企业专家共同编著，翔实记录了世界范围内从科研院所到工业应用全方位的微反应技术的最新研发应用成果，可视为相关领域的“一站式”百科全书。

本书可以作为化学和化学工程领域包括高等院校和工业界的专家学者共同关注的工具书，也可以作为微反应器技术领域初学者或相关专业高等院校学生、研究生的参考用书或教材。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

微反应器在有机合成及催化中的应用/[英]沃思(Wirth, T.)主编;赵东波译. —北京:化学工业出版社, 2012.7

书名原文: Microreactors in Organic Synthesis and Catalysis  
ISBN 978-7-122-14421-8

I. 微… II. ①沃…②赵… III. ①反应器-应用-有机化工-有机合成②反应器-应用-有机化工-催化 IV. TQ2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 113098 号

Microreactors in Organic Synthesis and Catalysis, First Edition/Edited by Thomas Wirth

ISBN 978-3-527-31869-8

Originally published in the English Language by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstrabe 12, D-69469 Weinheim, Federal Republic of Germany, under the title “Microreactors in Organic Synthesis and Catalysis”. Copyright 2008 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

本书中文简体字版由 Wiley-VCH 出版公司授权化学工业出版社独家出版发行。未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。  
北京市版权局著作权合同登记号：01-2011-2340

---

责任编辑：吴刚  
责任校对：顾淑云

文字编辑：糜家铃  
装帧设计：韩飞

---

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）

印刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装订：三河市万龙印装有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张16 字数296千字 2012年10月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

---

定 价：79.00 元

版权所有 违者必究

# 中文版序

作为一种新型的过程强化技术，微反应技术为医药和化工工艺过程的研究及其经济性的提高均开拓了新的思路。一方面，许多化工、制药以及生命科学领域的工程师、科学家将微反应技术视为寻求新反应途径、合成新化合物的新型工具；另一方面，通过微型化改造现有工艺并建立新的更具经济性的微反应工厂也颇具吸引力。微反应技术实际上具有很强的学科交叉的特点，尤其近十年来在许多应用领域的发展更可谓突飞猛进。例如，目前为止已经发表了成百上千篇关于微反应器技术研究和应用的文献，也有一些相关综述和专著；此外基于微反应器的学术期刊和国际专题会议也为该领域的交流和发展提供了很好的平台。

微反应技术在欧洲的研究最早也最深入，国内起步则相对较晚；但由于其独特的过程强化理念和优势，微反应技术在国内的发展也非常迅速。虽然在早些年已有微反应器专著的中文译本曾经介绍过微反应器的加工制作以及应用微反应器进行各种化工单元操作的基本知识，但在微反应器技术快速发展的有机合成和催化领域却一直没有系统全面的总结和著述。该书第一次就有有机合成和催化中微反应技术的应用和最新进展进行了综述，可视为相关领域“一站式”的百科全书。本书译者所具有的先后在国内外科院所和跨国企业长期从事有机合成和催化以及微反应器技术应用的复合科研背景，使他成为该化学、化工交叉领域研发的佼佼者以及翻译本书《微反应器在有机合成及催化中的应用》的合适人选。

我们认为此次关于微反应器在有机合成和催化应用方面的翻译工作可以给该领域带来新的发展思路和研究成果，进一步促进我国正蓬勃发展的医药化工和有机合成等行业，并满足对于绿色化工、低碳合成等新型工艺日益增长的需求。该中译本可以作为化学和化学工程领域包括高校和工业界的专家学者共同关注的工具书，也可以作为微反应器技术领域初学者或相关专业高等院校学生、研究生的教材或参考书。



中国科学院上海有机化学研究所

# 译者前言

“微反应器” (microreactor) 也被称为“微通道”反应器 (micro-channel reactor), 是微反应器、微混合器、微换热器、微控制器等微通道化工设备的通称。由于其独特优势, 微反应器自 20 世纪 90 年代中期间世以来迅速发展成为科研院校和企业界共同的研究热点, 并在医药、农药、材料、食品及其他精细化工等多个行业的研发和实际生产过程中得到了越来越多的应用。相对于传统的批次反应工艺, 微反应器具有高速混合、高效传热、窄的停留时间分布、重复性好、系统响应迅速、便于自动化控制、几乎无放大效应以及高的安全性能等优势。据统计, 在有机合成和催化反应中有大约 30% 的反应工艺可以通过微反应技术在产率、选择性或安全性等方面得到优化和提升。

微反应器技术在国内起步较晚, 但近十年来的发展应用非常迅速, 特别是在传质、换热以及连续安全生产等方面的优势已经逐渐为业内人士了解并接受。目前国内的研究者主要集中在一些大学、研究所 (如清华大学、中国科学院大连化学物理研究所等) 和一些跨国公司的研发应用中心, 也成功开发了数起工业化应用实例。微反应器不仅是化工领域技术和设备的一次革新, 使得单元操作的基础研究和应用更加丰富多彩; 而且为有机合成和催化领域提供了非常高效的研发平台, 其快速放大的特点对于工业应用更有现实意义。微反应技术还是最近几年兴起的流动化学 (flow chemistry) 技术的重要组成部分, 并催生出许多低碳合成的新概念, 例如需求点合成 (point-of-demand synthesis)、模块化设计 (modular design) 和分散生产 (decentralized production) 等。

该书是微反应领域的最新权威论著之一, 首次在化学反应和化学工程的交叉领域全面系统地总结了微反应技术在有机合成和催化中的应用进展。该书的另一特色是由一直活跃在该领域的众多顶尖大学教授、企业专家共同编著, 翔实记录全世界范围内从科研院所到工业应用全方位的微反应技术最新研发应用成果。在深入浅出地介绍微反应技术的背景资料 (包括微反应器制作方法、使用和性能特点以及目前的机遇和挑战等) 之后, 编者采用极大的篇幅系统总结了微反应器在有机合成和催化反应各个方面的研究应用情况, 例如均相反应 (金属催化处理及光化学转变)、非均相反应 (固载试剂和催化剂)、液-液两相反应、气-液两相反应、生物有机反应以及连续生产工艺的工业应用。

随着微反应技术在有机合成和催化中的应用日益增多, 我们觉得有必要将该交叉领域的最新论著翻译成中文以飨读者。原书由来自不同研究机构的众多研究者参

与完成，因此在翻译过程中译者尽可能保持其原有的写作风格。同时，译者对于原文中有错误或容易引起歧义的地方进行了修正、调整或以添加“译者注”的形式方便读者理解。对于一些专业术语和专有名词，为方便统一查找，在行文中也保留了相当多的中英文对照。但由于时间关系以及译者精力有限，加之微反应技术作为一个新兴领域而涉及众多学科，本书内容相当广泛，因此在翻译中可能会有不当之处，恳请各位专家和读者批评指正。

译者在此谨对协助本书出版的老师和同行深表谢意，尤其是中国科学院上海有机化学研究所戴立信院士、丁奎岭教授和胡金波教授的推荐和鼓励，使译者更加有信心完成该翻译工作。同时也对原书的编者 Thomas Wirth 教授在本书成稿过程中的诚恳建议和有益商讨表示诚挚的谢意。当然没有化学工业出版社老师们的大力支持和帮助，这项任务也会异常困难，在此表示衷心感谢。最后对参与本书翻译工作的同行和学生表示感谢，他们是周华、黄炜、王光学和姜浩等。王哲女士在书稿校录方面做了大量工作，在此也一并感谢。

译者

# 英文版前言

随着微反应技术的日益成熟，它在众多科学领域的应用也越来越广泛。与传统技术相比，该技术通过将结构特征尺寸达到微米级别来实现其各项优点。本书汇编了微反应技术进行有机合成和催化反应的发展现状。本书中“微反应器”这一称谓或许在不同章节中有着不同的含义：它可以代表各种具体的仪器设备，甚至在个别案例中，这一称谓并不适合，但是本书中提到的绝大多数反应和转化在很大程度上都得益于微反应器的性能特点，诸如提高了产品质量和热交换效率等，这主要是由于微反应器极高的比表面积和富有规律的层流特征可以大幅提高反应的产率和选择性。在微反应器中对于热量和浓度分布的精密控制，使得化学转化可以多种新的方式获得高效时-空产率，同时可以通过精确控制底物和反应试剂的混合来提高反应质量。由于在反应过程中所产生的危险中间体保持在微量级别，而且在封闭系统中会立即参与后续反应中，因此变得非常安全。本书还首次阐述通过适当地整合分析设备，微反应器可以对反应优化实现快速的反馈。

众所周知，有机化学如今从快速反应及其快速获得新化合物的实验方案中获益良多。尽管并非每个反应都能从微反应技术中获益，但是该技术还是为高效的有机合成提供了更多的平台。不可否认，在烧瓶等容器中进行的传统化学反应具有许多优点，而涉及固体的大多数反应在微型结构设备中往往却难以控制。

前两章主要讨论对化学合成有益的微反应器的制作方法，同时着重阐述了由此引起的一系列机遇和问题。第1章主要涉及金属基和陶瓷基微反应器的制作，Brandner对其中的不同工艺进行了详细介绍。在第2章，Frank重点介绍了以玻璃和硅（这两种材料对有机化学家来说非常熟悉且在各种不同实验室中频繁使用）为原料制作的微反应器。在第3章，Barrow总结了微反应器的使用和性能特点，并从更广阔的视角阐述了微反应器的概念、当前的应用领域和未来广阔的应用前景。

本书的其他章节涉及利用微反应器进行有机合成和催化反应的各个方面。在4.1节，Ryu等人对于在微反应器中的许多均相反应进行了罗列和归纳，主要包括从传统的酸碱基反应开始的各种反应。上述这些反应中经常伴随金属催化处理和光化学转变，因此特别适合微反应器。在4.2节，Ley等人综述了微反应器在非均相反应中的应用以及使用固载试剂和催化剂进行连续工艺的优势。虽然对于反应物和催化剂的选择有一定的局限性，但是流动化学在该类反应中具有不可比拟的优势。该章节也详述了立体选择性转化和多级合成反应的最新进展，其他两相反应将在接下来的两个章节中进行阐述。例如4.3节重点描述了液-液两相反应以及微反应器

在不相混溶液体间的快速混合方面带来的多种优势。通过选取多个实例，我们证明微反应器可以极大地加快液-液两相间的有机反应。在 4.4 节，Hessel 等人指出（微反应器）在气-液两相反应方面具有更加广阔的应用领域。在介绍连续性流体的不同接触原理之后，多个实例也清晰地展示了微反应器应用于此类反应中的喜人前景。腐蚀性和危险性的气体如氟气，可以在微反应器中实现安全控制和反应。在 4.5 节，Hest 主要描述了生物有机反应的初步发展；该章节所阐释的很多反应可以直接应用在很有价值的医学诊断上。尽管在芯片上进行生物学材料的试验分析是其中的重要领域，但当前的研究结果表明，微反应器也可以高效地应用于生物催化工艺中（以上这些在本节中都有详细描述）。在第 5 章，Hessel 等人对微反应器技术在不同规模化学品的连续性生产进行了论述。虽然在工业领域取得的成绩很少被公开发表，但作者们凭借敏锐的洞察力还是对这一领域的进展进行了宏观把握和描述。由于微反应器设备容易实现数量放大，因此从实验室规模放大到大型工业生产规模不需要进行大的变动就可以完成。本书也列举了当前生产加工中令人震撼的实例，并且展望了该领域在今后的快速发展。非常感谢为本书做出贡献的所有作者，我希望此次关于微反应器在有机合成和催化反应应用方面的编撰可以给该领域带来新的发展思路和研究成果。

**Thomas Wirth**

**2007 年 8 月于加地夫**



# 原著编写人员

Batoul Ahmed-Omer, 英国加地夫大学化学学院

Ian R. Baxendale, 英国剑桥大学化学系

Juergen J. Brandner, 德国卡尔斯鲁厄技术研究所微过程工程研究所

Thomas Frank, 德国 Little Things 工厂有限公司 (Ilmenau)

Takahide Fukuyama, 日本大阪府立大学理学院化学系

John J. Hayward, 英国剑桥大学化学系

Volker Hessel, 荷兰埃因霍温技术大学化学与化工学院和德国美因茨微技术研究  
研究所

Kaspar Koch, 荷兰奈梅亨大学分子和材料学院有机化学系

Steve Lanners, 英国剑桥大学化学系

Steven V. Ley, 英国剑桥大学化学系

Patrick Löb, 德国美因茨微技术研究

Holger Löwe, 德国约翰内斯-古腾堡大学和德国美因茨微技术研究

Md Taifur Rahman, 日本大阪府立大学理学院化学系

Floris P. J. T. Rutjes, 荷兰奈梅亨大学分子和材料学院有机化学系

Ilhyong Ryu, 日本大阪府立大学理学院化学系

Christopher D. Smith, 英国剑桥大学化学系

Jan C. M. van Hest, 荷兰奈梅亨大学分子和材料学院有机化学系

Thomas Wirth, 英国加地夫大学化学学院

# 目 录

- 1 以金属与陶瓷为原料加工微反应器 /1**
  - 1.1 金属制作技术 /1
    - 1.1.1 蚀刻技术 /2
    - 1.1.2 (机械)加工 /2
    - 1.1.3 再生方法——选择性激光熔化 (SLM) /6
    - 1.1.4 金属成型技术 /6
    - 1.1.5 金属微结构的组装和连接 /8
  - 1.2 陶瓷器件制作技术 /10
    - 1.2.1 概述 /10
    - 1.2.2 连接和密封 /12
  - 参考文献 /13
  
- 2 以玻璃和硅为原料制作与组装微反应器 /16**
  - 2.1 微反应器的构造原理 /16
  - 2.2 玻璃材质 /17
  - 2.3 硅材质 /19
  - 2.4 玻璃和硅的结构化 /20
  - 2.5 微系统技术中通过掩蔽蚀刻的结构化 /20
  - 2.6 蚀刻技术 /21
    - 2.6.1 硅的各向异性(晶体的)湿法化学蚀刻(氢氧化钾) /22
    - 2.6.2 硅的各向同性湿法化学蚀刻 /24
    - 2.6.3 硅的各向异性干法蚀刻 /25
    - 2.6.4 硅玻璃的各向同性湿法化学蚀刻 /26
    - 2.6.5 特殊玻璃的光结构化 /27
  - 2.7 碎片移除工艺 /29
    - 2.7.1 钻孔、金刚石研磨和超声研磨 /29
    - 2.7.2 微粉喷砂 /29
  - 2.8 键合方法 /32
    - 2.8.1 玻璃和硅的阳极键合 /32
    - 2.8.2 硅的直接键合(硅的熔融键合) /32
    - 2.8.3 玻璃熔融键合 /32
  - 2.9 流体接触的确立 /33
  - 2.10 其他材质 /34
  - 参考文献 /35

<b>3</b>	<b>微反应器的性能及应用</b>	<b>/36</b>
3.1	简介	/36
3.2	微反应器的物理特征	/36
3.2.1	几何尺寸	/36
3.2.2	构造材料及其性质	/37
3.3	流体流及传送机制	/39
3.3.1	流体流	/39
3.3.2	液体传送	/40
3.3.3	混合机制	/41
3.4	多功能集成	/41
3.5	微反应器的应用	/42
3.5.1	综述	/42
3.5.2	不稳定中间体的快速反应及放热反应	/43
3.5.3	精密颗粒制备	/43
3.5.4	拓展工业化环境	/44
	参考文献	/45

<b>4</b>	<b>微反应器中的有机化学</b>	<b>/49</b>
4.1	均相反应	/49
4.1.1	酸促进反应	/49
4.1.2	碱促进反应	/52
4.1.3	缩合反应	/53
4.1.4	金属催化反应	/57
4.1.5	光化学反应	/59
4.1.6	电化学反应	/62
4.1.7	其他反应	/67
4.2	非均相反应	/69
4.2.1	简介	/69
4.2.2	流动模式合成中的概念	/70
4.2.3	实现流动化学的方法	/71
4.2.4	对单片反应器的介绍	/77
4.2.5	过渡金属化学催化条件下的流动反应	/79
4.2.6	对映选择性反应	/90
4.2.7	多步合成	/95
4.2.8	结论与展望	/99
4.3	液-液两相反应	/100
4.3.1	简介	/100
4.3.2	背景	/101
4.3.3	两相体系的动力学	/101
4.3.4	在微通道中的两相流动	/102
4.3.5	面-液和液-液的相互作用	/104

- 4.3.6 有机合成中的液-液微体系 /108
- 4.3.7 结论和展望 /113
- 4.4 气-液反应 /113
  - 4.4.1 简介 /113
  - 4.4.2 接触原理和微反应器 /113
  - 4.4.3 气-液反应 /127
  - 4.4.4 气-液-固反应 /138
  - 4.4.5 均相催化的气-液反应 /142
  - 4.4.6 其他应用 /146
  - 4.4.7 结论与展望 /147
- 4.5 生物有机反应 /147
  - 4.5.1 概述 /147
  - 4.5.2 诊断检测应用 /148
  - 4.5.3 生物催化 /156
  - 4.5.4 结论 /168
- 参考文献 /169

## 5 工业化微反应器工艺开发及产业化 /185

- 5.1 微反应技术工业应用的影响和障碍 /185
- 5.2 实验室中的筛选研究 /186
  - 5.2.1 肽的合成 /186
  - 5.2.2 Hantzsch 反应 /189
  - 5.2.3 Knorr 合成 /189
  - 5.2.4 烯胺的合成 /191
  - 5.2.5 羟醛缩合反应 /191
  - 5.2.6 Wittig 反应 /192
  - 5.2.7 聚乙烯的合成 /192
  - 5.2.8 非对映选择性烷基化反应 /193
  - 5.2.9 放射性标记的成像探针的多步合成 /194
- 5.3 实验室规模的工艺进展 /195
  - 5.3.1 取代苯衍生物的硝化 /195
  - 5.3.2 苯硼酸的合成 /196
  - 5.3.3 偶氮颜料黄 12 的制备 /197
  - 5.3.4 硫脲的去对称化 /199
  - 5.3.5 维生素前体的合成 /200
  - 5.3.6 酯水解制醇 /200
  - 5.3.7 亚甲基环戊烷的合成 /201
  - 5.3.8 2-三甲硅基乙醇的缩合 /201
  - 5.3.9 (S)-2-乙酰基四氢呋喃的合成 /201
  - 5.3.10 喹诺酮抗生素药物中间体的合成 /202
  - 5.3.11 并行方式的多米诺环加成反应 /203

- 5.3.12 环丙沙星的多步合成 /204
- 5.3.13 氨基甲酸甲酯的合成 /205
- 5.3.14 Newman-Kwart 重排 /206
- 5.3.15 N-叔丁氧羰基-4-哌啶酮的扩环反应 /206
- 5.3.16 格氏试剂和有机锂试剂 /207
- 5.4 中试装置及生产 /209
  - 5.4.1 过氧化氢的合成 /209
  - 5.4.2 龙沙的多元范例分析 /211
  - 5.4.3 聚丙烯酸酯的生成 /212
  - 5.4.4 基于丁基锂的烷基化反应 /213
  - 5.4.5 德国 2005 年项目集群 /216
  - 5.4.6 OLED 材料生产的开发 /216
  - 5.4.7 液-液和气-液精细化学品生产的开发 /216
  - 5.4.8 利用臭氧化和卤化进行医药中间体生产的开发 /217
  - 5.4.9 工业光化学 /220
  - 5.4.10 离子液体生产的开发 /220
  - 5.4.11 日本 2002 年项目集群 /221
  - 5.4.12 甲基丙烯酸甲酯合成的中试装置 /222
  - 5.4.13 格氏交换反应 /222
  - 5.4.14 卤-锂交换反应中试装置 /224
  - 5.4.15 Swern-Moffat 氧化的中试装置 /224
  - 5.4.16 生产纳米颜料黄的装置 /226
  - 5.4.17 缩聚 /226
  - 5.4.18 Friedel-Crafts 烷基化反应 /227
  - 5.4.19 基于过氧化氢氧化制备 2-甲基-1,4-萘醌 /228
  - 5.4.20 3-氧丁酸乙酯的直接氟化 /229
  - 5.4.21 环氧丙烷的合成 /230
  - 5.4.22 各种工业中试导向的集合 /231
  - 5.4.23 聚合物中间体的生产 /232
  - 5.4.24 重氮颜料的合成 /233
  - 5.4.25 硝酸甘油的生产 /235
  - 5.4.26 精细化工生产工艺 /236
  - 5.4.27 格氏试剂烯醇化物的制备 /237
- 5.5 面临的挑战和关注的问题 /239
- 参考文献 /239

# 1

## 以金属与陶瓷为原料加工微反应器

Juergen J.Brandner

制作微反应器材料的选择很大程度上取决于其应用需要。诸如温度和压力的适用范围、所用流体的腐蚀性、催化剂一体化 (catalyst integration) 或避免催化活性盲区 (catalytic blind activity) 的需要、热导率和温度分布、比热容和电特性等因素以及其他一些参数对材料选择的影响。最后, 微反应器本身的设计也是需要考虑的重要因素。由于制作工艺的要求, 非常独特的设计只有应用一些特殊的材料才能实现, 而且有时还需要一些专门的技术和材料对表面进行处理。

此外, 由于所需设备数量的不同, 一些制作技术可行而另一些则不可行。

本章将简单介绍微反应器元件与设备的制作、连接和包装。针对金属微反应器元件与陶瓷微反应器设备的制作工艺主要介绍一些成熟的技术, 这些技术的详细阐述见参考文献 [1~5]。最常见的连接和密封技术将在关于连接的章节中做简短介绍, 同时还对金属与陶瓷材料进行说明<sup>[4,6]</sup>。

本章主要讨论侵蚀型和生成型两种主要的制作技术, 并将同时考虑上述涉及的材料。其他技术如压花 (embossing) 和成型 (molding), 将被列入生成型制作技术。

### 1.1 金属制作技术

金属与合金不仅是传统工程设备中最常见的制造材料, 而且对于微反应器也是。这些金属材料包括银、铑、钯、铂等贵金属以及铜、钛、铝、镍基合金等金属<sup>[1,4~6]</sup>。大多数金属微结构的制作技术与半导体 (大多数为硅) 生产或常规精密加工有关。这些众所周知的技术已被用于微观层面; 而且通过调整和改进可以使产品达到所需尺寸的精度和表面质量。制造/制作宏观和微观设备很少采用相同的制作工艺, 因为这对于二者而言很难取得预期结果。在大多数情况下, 为了能够达到工程中所需的精度和质量, 或多或少地需要对设备的设计、工艺方法学和制作工艺本身进行重要修改。除了一种技术 (选择性激光熔化, 这种独特的技术将在下文进行讨论) 外, 几乎所有的技术在制作金属微结构时都会产生磨损。

### 1.1.1 蚀刻技术

基于硅和其他半导体的干、湿法蚀刻技术是众所周知的。蚀刻是制作亚毫米尺寸金属结构的一种相对便宜而成熟的技术；该技术在文献 [1~5, 7] 中有详细描述。金属蚀刻需要一种感光高分子材料掩膜，并通过包含多层结构的主要掩膜将其暴露于光线中。在这里有采用许多不同的技术，其细节详见关于半导体加工的文献或文献 [1~3]。聚合物制备成功就意味着未暴露部分发生了聚合反应；因而当使用溶剂去除覆盖在待蚀刻部位的聚合物残余时不会被冲淡，这样就形成了掩膜（但在掩膜的开口处可以蚀刻金属）。为了制作蚀刻用的掩膜，其他技术如利用激光直接屏蔽书写（direct mask writing）也是常用的一种可能方法。

利用蚀刻技术时我们必须考虑两个主要因素：首先，湿法化学蚀刻最适宜的高宽比（aspect ratio，某一结构宽度和深度的比例）只能小于 0.5；这是由于湿法溶剂的同向蚀刻性，某一结构的最小宽度是其深度加上掩膜切口宽度的两倍。干法蚀刻（如激光）就不受限于这样的高宽比，但同样会有其他限制而且费用非常高（见文献 [1]）。其次，由于湿法化学蚀刻的各向同性，往往得到半椭圆或者半圆形的结构。而干法蚀刻一般会产生其他几何形状的结构，例如可能得到矩形通道。图 1.1 所示的是利用湿法化学蚀刻加工的不锈钢微通道结构，这些微通道被用来制作适合非均相气相反应的反应器（宽  $360\mu\text{m}$ 、深  $130\mu\text{m}$ ）。图 1.2 所示为该微通道的进口区域，我们可以清晰地看到其半圆形的结构。关于蚀刻工艺和试剂的其他详细描述参见文献 [1, 4, 7, 8]。

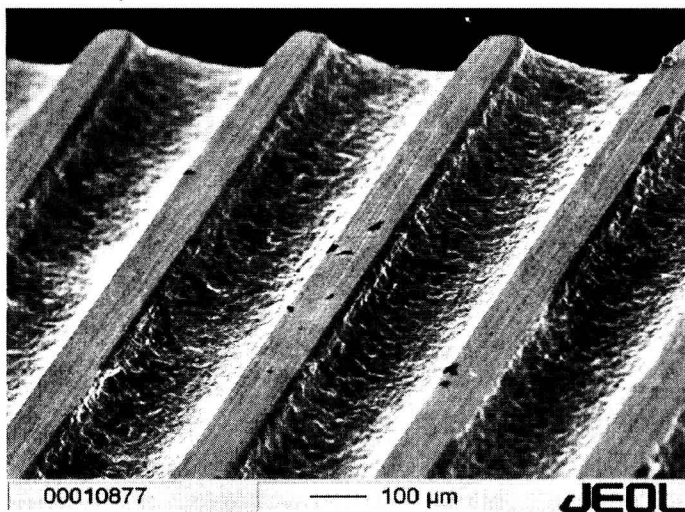


图 1.1 在不锈钢箔片中利用化学湿法蚀刻加工的微通道

### 1.1.2 （机械）加工

并非所有材料均可方便蚀刻而费用不高。特别是一些贵金属或钼材，其性质非

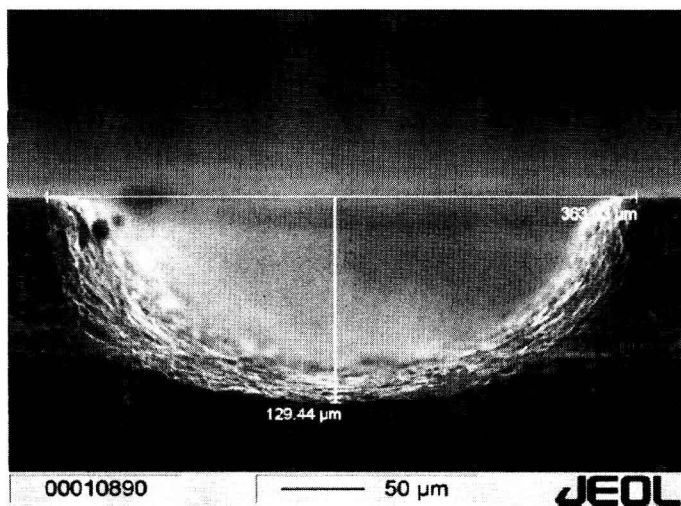


图 1.2 图 1.1 中微通道的结构

可以清楚地看到通道的半椭圆形状，该微通道的尺寸约为  $360\mu\text{m}$  宽和  $130\mu\text{m}$  深

常稳定，因而对绝大多数腐蚀结构化方法有耐受性。因此可以利用精密加工技术来加工这些金属和其他标准合金，如不锈钢或者哈氏合金。根据材料的不同，我们可以选用电火花腐蚀（有线电火花腐蚀和反渗透电火花腐蚀）、激光加工和机械精密加工，其中机械精密加工包括磨制（milling）、钻孔（drilling）、开槽（slotting）以及切面（planing）。尽管此处提及的加工技术与我们熟悉的用于毫米或更大尺寸的技术相当，但需要使用更小的工具。虽然电火花腐蚀（spark erosion）和激光加工（laser machining）适合所有金属材料，机械精密加工（mechanical precision machining）及其对应的工具却取决于待加工合金的稳定性。例如天然金刚石微型车刀（diamond microtool）适合并广泛应用于黄铜和青铜的加工，但不锈钢和镍基合金的加工却需要硬金属工具。图 1.3 是天然金刚石切割器（diamond cutter）的照片，而图 1.4 是硬金属制成的微转头的照片。图 1.5 显示的是一个蜂巢状微通道的铑催化剂体系。通过有线电火花腐蚀制成的通道和半圆的面如图 1.6 所示。

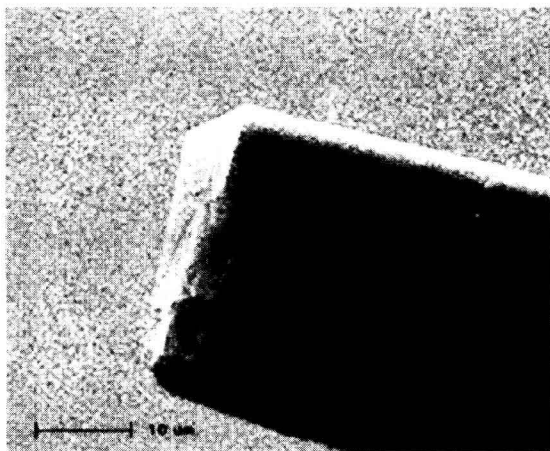


图 1.3 用于金属微加工的天然金刚石切割器

图 1.3 是天然金刚石切割器（diamond cutter）的照片，而图 1.4 是硬金属制成的微转头的照片。图 1.5 显示的是一个蜂巢状微通道的铑催化剂体系。通过有线电火花腐蚀制成的通道和半圆的面如图 1.6 所示。



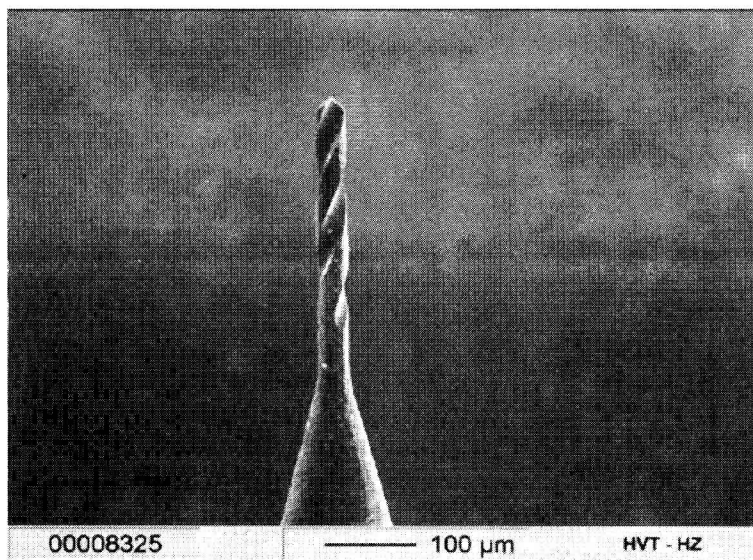


图 1.4 由硬金属制成的微转头  
该转子的直径约为  $30\mu\text{m}$

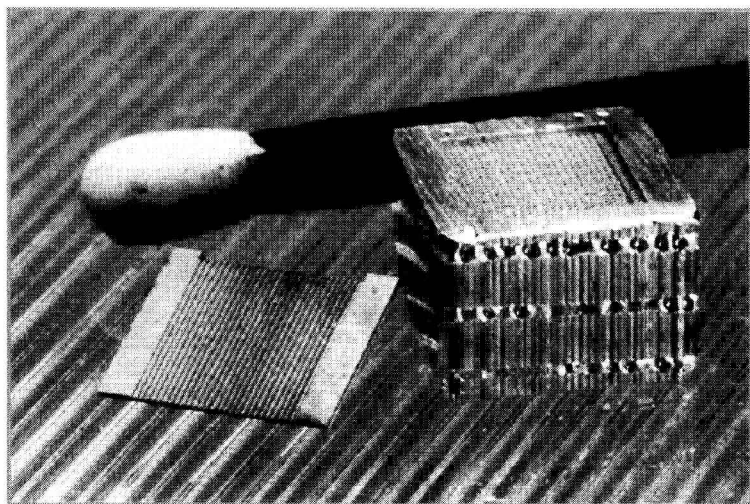


图 1.5 蜂巢状铑催化剂微结构设备  
其中的微通道通过有线腐蚀制成

利用不同技术加工达到的表面质量范围，通常取决于材料和加工参数。电火花腐蚀技术一般得到相当粗糙的表面；激光消融（laser ablation）所产生的表面质量在很大程度上取决于所要加工的材料和正确的参数设置。一般情况下，这一数值介于约  $1\mu\text{m}$  到几十微米之间。例如激光消融不锈钢时，选用错误参数导致的结果见图 1.7。