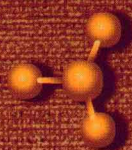




“十二五”国家重点图书出版规划项目

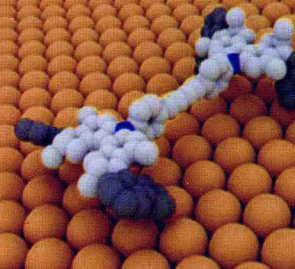


微米纳米技术丛书
MEMS与微系统系列

聚合物 微纳制造技术

Polymer Micro-nanofabrication
Technology

■ 王立鼎 刘冲 徐征 等编著



国防工业出版社
National Defense Industry Press

国家科学技术学术著作出版基金资助出版
微米纳米技术丛书·MEMS与微系统系列

聚合物微纳制造技术

Polymer Micro-Nanofabrication Technology

王立鼎 刘 冲 徐 征 编著
李经民 刘军山 梁军生



国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

聚合物微纳制造技术/王立鼎,刘冲,徐征编著. —北京:
国防工业出版社,2012. 11

(微米纳米技术丛书·MEMS与微系统系列)

ISBN 978-7-118-08359-0

I. ①聚... II. ①王... ②刘... ③徐... III. ①微电
子技术-生产工艺 IV. ①TN405

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第272535号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100048)

腾飞印务有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 15½ 字数 259 千字

2012年11月第1版第1次印刷 印数 1—3000册 定价 83.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。
2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。
3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。
4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,原国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金
评审委员会

国防科技图书出版基金 第六届评审委员会组成人员

主任委员 王 峰

副主任委员 宋家树 蔡 镭 杨崇新

秘 书 长 杨崇新

副 秘 书 长 邢海鹰 贺 明

委 员 于景元 才鸿年 马伟明 王小谟
(按姓氏笔画排序)

甘茂治 甘晓华 卢秉恒 邬江兴

刘世参 芮筱亭 李言荣 李德仁

李德毅 杨 伟 肖志力 吴有生

吴宏鑫 何新贵 张信威 陈良惠

陈冀胜 周一宇 赵万生 赵凤起

崔尔杰 韩祖南 傅惠民 魏炳波

《微米纳米技术丛书·MEMS与微系统系列》

编写委员会

主任委员 丁衡高

副主任委员 尤 政

委 员 (以拼音排序)

丁桂甫 邓中亮 郝一龙 黄庆安

金玉丰 金仲和 康兴国 李佑斌

刘晓为 欧 黎 王晓浩 王跃林

温志渝 邢海鹰 杨拥军 张文栋

赵万生 朱 健

序

1994年11月2日,我给中央领导同志写信并呈送所著《面向21世纪的军民两用技术——微米纳米技术》的论文,提出微米纳米技术是一项面向21世纪的重要的军民两用技术,它的出现将对未来国民经济和国家安全的建设产生重大影响,应大力倡导在我国及早开展这方面的研究工作。建议得到了当时中央领导同志的高度重视,李鹏总理和李岚清副总理均在批示中表示支持开展微米纳米技术的跟踪和研究工作。

国防科工委(现总装备部)非常重视微米纳米技术研究,成立国防科工委微米纳米技术专家咨询组,1995年批准成立国防科技微米纳米重点实验室,从“九五”开始设立微米纳米技术国防预研计划,并将支持一直延续到“十二五”。

2000年的时候,我又给中央领导写信,阐明加速开展我国微机电系统技术的研究和开发的重要意义。国家科技部于当年成立了“863”计划微机电系统技术发展战略研究专家组,我担任组长。专家组全体同志用一年时间圆满完成了发展战略的研究工作,这些工作极大地推动了我国的微米纳米技术的研发和产业化进程。从“十五”到现在,“863”计划一直对微机电系统技术给以重点支持。

2005年,中国微米纳米技术学会经民政部审批成立。中国微米纳米学术年会经过十几年的发展,也已经成为国内学术交流的重要平台。

在总装备部微米纳米技术专家组、“863”专家组和中国微米纳米技术学会各位同仁的持续努力和相关计划的支持下,我国的微米纳米技术已经得到了长足的发展,建立了北京大学、上海交通大学、中国科学院上海微系统与信息技术研究所、中国电子科技集团公司第十三研究所等加工平台,形成了以清华大学、北京大学等高校和科研院所为主的优势研究单位。

十几年来,经过国防预研、重大专项、国防“973”、国防基金等项目的支持,我国已经在微惯性器件、RF MEMS、微能源、微生化等器件研究,以及微纳加工技术、ASIC技术等领域取得了诸多突破性的进展,我国的微米纳米技术研究平台已经形

成,许多成果获得了国家级的科技奖励。同时,已经形成了一支年富力强、结构合理、有影响力的科技队伍。

现在,为了更有效、有针对性地实现微米纳米技术的突破,有必要对过去的研究工作做一阶段性的总结,把这些经验和知识加以提炼,形成体系传承下去。为此,在国防工业出版社的支持下,以总装备部微米纳米技术专家组为主体,同时吸收国内同行专家的智慧,组织编写一套微米纳米技术专著系列丛书。希望通过系统地总结、提炼、升华我国“九五”以来微米纳米技术领域所做出的研究工作,展示我国在该技术领域的研究水平,并指导“十二五”及以后的科技工作。

丁衡高

2011年11月30日

前 言

微纳技术是在机械工程、材料工程、微电子、生物医学和化学等学科基础上发展起来的交叉前沿研究领域,它使材料、设备和系统的加工及制造产生了革命性的变化,在生物医学、信息技术、能源、航天和国家安全等领域得到广泛应用。聚合物微纳器件具有良好的力学和光学性能、成本低廉、制作方便快捷,已成为近年来微纳领域重要的研究分支,在生化分析、航空航天、环境监测等领域有广泛应用前景。

目前,国内还没有聚合物微纳器件制造方面的学术专著,尽管有些学术著作涉及到聚合物微纳制造技术,但将各种技术有机串连和融合起来介绍的,却尚无先例。本书全面介绍了聚合物微纳制造的各项关键技术,涵盖了聚合物材料特性、模塑和非模塑成形方法、封合连接技术等,侧重点在于模塑微纳加工方法,并对聚合物微纳技术发展及主要应用成果进行了全面介绍。书中主要内容源于作者所在研究团队多年来的实际科研成果,除介绍专业的技术性工作以外,也包含了一些创新性的观点。

全书共分为9章。第1章对聚合物微纳器件与制造方法进行概述;第2章介绍和讨论可用于微纳加工的聚合物材料特性;第3章介绍微注塑成型涉及的微模具设计、模具加工、参数优化、注塑机等相关技术;第4章叙述聚合物微纳热压成型的理论与技术;第5章介绍用于聚合物微纳成形的软刻蚀方法;第6章介绍激光加工、高能电子束和聚焦离子束加工、等离子体刻蚀等用于聚合物微纳加工的典型非模塑成形方法;第7章介绍聚合物微纳器件封合与连接方法;第8章和第9章分别介绍聚合物微纳制造技术在生命科学和微能源领域的实际应用。

参加本书编写的有:王立鼎(第1章、第3章),刘冲(第4章、第6章)、徐征(第5章、第8章、第3章和第7章部分内容)、李经民(第2章)、梁军生(第9章)、刘军山(第7章)。全书由王立鼎和刘冲审定,由徐征整理完成。

本书的研究工作得到了国家自然科学基金委和国家科技部大力支持。本研究组的研究生王蕾、陈雪叶、王俊尧、杨铎、朱应利、张华、冯权磊等参与了本书编写工作,付出辛勤劳动。浙江大学陈恒武教授认真审阅并帮助修改了本书第7章。本书的完成还得益于大连理工大学杜立群、王敏杰、于同敏、王晓东、罗怡、宋满仓等老师的研究成果。在此成书之际,特向他们表示诚挚的谢意!

在本书创作过程中,国防工业出版社给予了大力支持,使本书得以高质量和及时出版,在此对他们的关心和辛勤劳动表示衷心感谢。感谢责任编辑王晓光女士为本书付出的努力。很荣幸能够有机会与读者分享本书涉及的方法技术,由于作者水平有限,书中必然存在许多错误不当之处,在文字和结构上亦存缺憾,恳请读者批评指正!

编著者

2012年6月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 微纳制造概论	1
1.2 聚合物微纳制造发展简史	3
1.3 聚合物微纳制造方法概述	6
参考文献	7
第 2 章 聚合物材料结构特征与性能	8
2.1 聚合物材料的特点与分类	8
2.2 微纳领域常用的聚合物材料	11
2.2.1 聚甲基丙烯酸甲酯	11
2.2.2 聚酰亚胺	11
2.2.3 聚对二甲苯	12
2.2.4 聚二甲基硅氧烷	13
2.2.5 光敏聚合物	14
2.3 聚合物材料的玻璃化转变	15
2.3.1 描述热塑性聚合物玻璃转化的理论	15
2.3.2 聚合物分子链刚性对玻璃转化温度的影响	18
2.3.3 聚合物分子量对玻璃转化温度的影响	19
2.3.4 聚合物分子结构对玻璃转化温度的影响	19
2.3.5 交联度对玻璃转化温度的影响	20
2.4 热塑性聚合物材料的高弹态力学性能	20
2.4.1 高弹性	21
2.4.2 热弹逆变现象	22
2.5 聚合物熔体的流变特性	23
2.5.1 聚合物熔体流动传输方程	23
2.5.2 聚合物熔体本构关系	25
参考文献	33

第3章 微注塑成型	35
3.1 微注塑成型的应用背景	35
3.2 微注塑成型的特征	36
3.3 微注塑成型计算机辅助设计方法	37
3.4 微注塑成型模具制造方法	39
3.4.1 微注塑成型模具组成	39
3.4.2 微模具型芯材料选择和加工方法	40
3.5 微注塑机	43
3.6 微注塑成型模具设计与注塑工艺优化	46
3.6.1 微注塑成型模具设计	46
3.6.2 微注塑成型工艺参数优化	49
参考文献	54
第4章 微热压成型	57
4.1 聚合物微热压形变填充机理	57
4.2 微热压中聚合物形变填充理论模型	59
4.2.1 玻璃态应力模型	59
4.2.2 高弹态应力模型	62
4.2.3 应变模型	64
4.3 热塑性聚合物热压形变填充的数值模拟	64
4.4 玻璃态/高弹态聚合物热压形变填充实验	69
4.5 微热压成型设备	72
4.6 微热压模具制作技术	74
4.7 微热压成型工艺正交试验	81
参考文献	85
第5章 软刻蚀方法	87
5.1 PDMS 弹性印章及其他 PDMS 微器件的制造方法	87
5.1.1 PDMS 固化机理	87
5.1.2 PDMS 模塑成型工艺步骤	88
5.1.3 PDMS 表面改性	90
5.1.4 PDMS 微纳器件封合方法	93
5.1.5 典型 PDMS 微纳器件与单元	94
5.2 微接触印刷法	96
5.3 转移微模塑法	99
5.4 毛细微模塑法	100

5.5 溶剂辅助聚合物微模型	102
参考文献	102
第6章 高能束微纳刻蚀	105
6.1 激光刻蚀	105
6.1.1 激光刻蚀的概念与特征	105
6.1.2 CO ₂ 激光刻蚀	106
6.1.3 准分子激光刻蚀	110
6.1.4 飞秒激光刻蚀	114
6.2 电子束和聚焦离子束刻蚀	116
6.2.1 电子束刻蚀	116
6.2.2 聚焦离子束刻蚀	117
6.3 等离体刻蚀	119
参考文献	122
第7章 聚合物微纳器件封合与集成	125
7.1 热键合封合	125
7.1.1 直接热键合	125
7.1.2 辅助热键合	127
7.1.3 多层微流控芯片热键合	132
7.2 激光焊接	136
7.3 直接黏接法	138
7.4 超声波焊接	139
7.5 聚合物表面的金属图形化	142
7.5.1 易腐蚀金属的湿法腐蚀工艺	142
7.5.2 惰性金属的剥离工艺	145
7.5.3 化学镀工艺	147
参考文献	150
第8章 聚合物微流控芯片及应用	153
8.1 聚合物微流控芯片概述	153
8.2 微流控芯片中流体流动与物质输运	154
8.2.1 微流控芯片中流体流动现象	154
8.2.2 微流控芯片中样品输运现象	156
8.2.3 微流控芯片中液体流动和样品输运特点	158
8.2.4 描述微流控芯片中液体和样品输运的无量纲数	158
8.3 微流控芯片单元技术	159

8.3.1	过滤	159
8.3.2	富集浓缩	160
8.3.3	微混合	161
8.3.4	分离单元	163
8.3.5	检测方法	164
8.4	微流控芯片应用现状	171
8.4.1	临床疾病诊断方面	171
8.4.2	食品安全方面	174
8.4.3	环境监测领域	176
8.5	展望	177
	参考文献	178
第9章	聚合物在微小型燃料电池中的应用	183
9.1	微型质子交换膜燃料电池概述	183
9.1.1	发展历程	183
9.1.2	结构和工作原理	184
9.1.3	应用前景	186
9.2	聚物流场板的应用	186
9.2.1	燃料电池流场板功能	186
9.2.2	聚物流场板制作方法	188
9.2.3	聚物流场板导电增强方法	189
9.2.4	基于聚物流场板的微型燃料电池	190
9.3	质子交换膜	192
9.3.1	全氟质子交换膜	192
9.3.2	全氟质子交换膜的改性	194
9.3.3	质子交换膜厚度对微型燃料电池性能的影响	195
9.4	聚合物微封装技术	196
9.4.1	微封装工艺流程	196
9.4.2	封装应力对微型燃料电池性能的影响	197
9.4.3	封装聚合物特性	199
9.5	应用实例	200
9.5.1	环氧树脂封装孪生 MEMS 微型燃料电池	200
9.5.2	次瓦级孪生电池堆	201
9.5.3	气液自驱替燃料电池堆	203
	参考文献	205

Table of Contents

Chapter 1	Introduction	1
1.1	Survey on Micro-Nanofabrication	1
1.2	Development History of Polymer Micro-Nanofabrication	3
1.3	Survey on Polymer Micro- Nanofabrication	6
	References	7
Chapter 2	Performance and Characteristics of Polymer Materials	8
2.1	Characteristics and Variety of Polymer Materials	8
2.2	Commonly Used Polymer Materials for Micro-Nanofabrication	11
2.2.1	Polymethylmethacrylate	11
2.2.2	Polyimide	11
2.2.3	Parylene	12
2.2.4	Polydimethylsiloxane	13
2.2.5	Photosensitive Polymer	14
2.3	Glass Transition of Polymer Materials	15
2.3.1	Glass Transition Theory of Thermoplastics Polymer	15
2.3.2	Effect of Chain Rigidity on Glass Transition Temperature	18
2.3.3	Effect of Molecular Weight on Glass Transition Temperature	19
2.3.4	Effect of Molecular Structure on Glass Transition Temperature	19
2.3.5	Effect of Crosslinking Density on Glass Transition Temperature	20
2.4	Mechanical Properties of Thermoplastics Polymer in Elastometric State	20
2.4.1	Elastometric State	21
2.4.2	Thermo Elastic Inversion Phenomenon	22
2.5	Rheological Properties of Polymer Melt	23
2.5.1	Fluid Flow and Mass Transport of Polymer Melt	23

2.5.2	Constitutive Equations of Polymer Melt	25
	References	33
Chapter 3	Micro Injection Molding	35
3.1	Application Background of Micro Injection Molding	35
3.2	Characteristics of Micro Injection Molding	36
3.3	Computer Aided Design of Micro Injection Molding	37
3.4	Mold Manufacturing for Micro Injection Molding	39
3.4.1	Components of Mold	39
3.4.2	Material Selection and Fabrication of Mold Inserts	40
3.5	Microinjection Machines	43
3.6	Mold Design and Process Optimization for Micro Injection Molding	46
3.6.1	Mold Design	46
3.6.2	Process Optimization	49
	References	54
Chapter 4	Micro Hot Embossing	57
4.1	Mechanism of Deformation and Filling in Micro Hot Embossing	57
4.2	Theoretical Model of Deformation and Filling in Micro Hot Embossing	59
4.2.1	Stress Model in Glassy State	59
4.2.2	Stress Model in High Elastic State	62
4.2.3	Strain Model	64
4.3	Numerical Simulation of Deformation and Filling in Micro Hot Embossing	64
4.4	Experiments of Deformation and Filling in Micro Hot Embossing	69
4.5	Systems for Micro Hot Embossing	72
4.6	Mold Manufacturing for Micro Hot Embossing	74
4.7	Orthogonal Experiment Method for Micro Hot Embossing	81
	References	85
Chapter 5	Soft Lithography	87
5.1	Fabrication of PDMS Elastic Stamp and Other PDMS Microdevices	87
5.1.1	PDMS Curing Mechanism	87
5.1.2	Molding Process of PDMS	88