

文章编号 1004-924X(2014)05-1220-07

聚合物微结构热辅助超声波压印成形

罗 怡*, 闫 旭, 陈 莉, 王晓东

(大连理工大学 辽宁省微纳米技术及系统重点实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要:提出了基于硅模具的热辅助超声波压印成形方法,用于高效率、高精度地复制热塑性聚合物微结构。该方法利用作用于聚合物基片与模具间的超声波振动,快速升高界面温度,以达到聚合物的成形温度。为了降低破坏模具的风险,将模具预热到低于玻璃点转化温度(T_g)以下 35 °C 至 50 °C 之后再施加超声波进行成形。最后,通过正交实验研究了超声振幅、超声波压力、超声波时间、热辅助温度以及聚合物基片厚度对压印结果的影响,揭示了超声波压印工艺的成形机理。实验结果表明,热辅助温度对压印影响最大,其次为超声波振幅,而超声波压力是影响复制均匀性的最重要的参数;薄的聚合物基片在同样的超声波参数和模具结构下更容易成形。通过优化参数,对聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基片的深度复制精度达到了 99%,复制周期小于 50 s。研究表明,热辅助超声波压印成形效率高,是一种具有批量制造潜力的聚合物微结构成形方法。

关键词:热辅助超声压印;聚合物微结构;压印参数;正交实验

中图分类号:TH706;TB559 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20142205.1220

Replication of polymer microstructure using thermal-assisted ultrasonic embossing

LUO Yi*, YAN Xu, CHEN Li, WANG Xiao-dong

(Key Laboratory for Micro/Nano Technology and System of Liaoning Province,
Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

* Corresponding author, E-mail: luoy@dut.edu.cn

Abstract: A thermal-assisted ultrasonic embossing method was proposed based on silicon molds to replicate thermoplastic substrates in a low cost and high efficiency. The ultrasonic vibration was applied to the mold-polymer interface to heat the polymer rapidly to the embossing temperature. To reduce the risk of damaging the mold, the die was preheated to a temperature which is 35–50 °C below the glass transition temperature (T_g) of the polymer. Then, the influences of the ultrasonic amplitude, ultrasonic force, ultrasonic time, and the thermal-assisted temperature were studied by orthogonal array experiments to reveal the mechanism of ultrasonic embossing. The influence of the substrate thickness was also investigated. The experimental results show that the most important parameter for replication is the thermal-assisted temperature, follows by the ultrasonic amplitude. Moreover, the ultrasonic force is the most important parameter for replication uniformity, while the thinner polymer

收稿日期:2013-12-01;修订日期:2014-02-15.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 50975037);国家 973 重点基础研究发展计划资助项目(No. 2011CB013105)

sheets are more conducive to be replicated under the same circumstances. With the optimized parameters, the replication accuracy has reached 99% on a Polymethyl Methacrylate (PMMA) substrate, and the cycle time is less than 50 s. All these studies show that thermal assisted ultrasonic embossing has high replication efficiency and is a potential way to mass formation of polymer microstructures.

Key words: thermal-assisted ultrasonic embossing; polymeric microstructure; embossing parameter; orthogonal array experiment

1 引 言

聚合物材料具有生物兼容性好, 易成形, 易表面改性且价格低廉, 因此采用上述材料制造 MEMS 器件发展很快^[1]。常用的聚合物成形方法包括热压^[2, 3], 微模塑^[4]和微注塑^[5]等。其中热压成形需要加热和冷却整个基板, 通常要持续 10~20 min, 效率较低。微模塑是在实验室中广泛应用的另一种微结构复制技术, 但是这项技术通常仅适用于热固性聚合物和聚二甲基硅氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS)^[6]。微注塑方法是一种商业化的批量制造技术, 广泛应用于 CD 光盘的制造^[7]等。然而, CD 上的微结构深度较浅, 大约在微米量级; 而 MEMS 器件中通常会有几十微米深的微结构, 例如微流控芯片的沟道等, 熔融聚合物需要沿着长而窄的空腔流向微结构, 这使得微细结构, 尤其是在流场末端的微细结构很难通过注塑获得。另一方面, 注塑模具的制造复杂, 注塑机的成本也很高。目前, 一种新的微结构成形方法, 即超声波压印显示了它的明显的优势。首先超声波成形时, 模具和聚合物界面在超声波的作用下产热, 而聚合物的本体变形小, 聚合物成形效率高; 超声波成形适用于大部分的热塑性聚合物材料, 例如聚甲基丙烯酸甲酯 (Polymethyl Methacrylate, PMMA)^[2], 聚碳酸酯 (Polycarbonate, PC)^[8]和环烯烃共聚物 (Cyclo Olefin Copolymer, COP)^[9]; 再者, 超声波成形模具与热压成形模具可通用, 超声波成形所用的超声波焊机的价格在 10~25 万元左右, 自行搭建更便宜, 因此该方法具有很好的商业化制造前景。

H. MEKARU 首次报道了超声波在微结构成形中的应用^[10], 吸引了相关领域的学者对其

进行研究。H. Yu 等制作出凹凸两种镍模具, 上面有尺寸为 $70\ \mu\text{m} \times 70\ \mu\text{m}$ 的矩形阵列, 矩形间距为 $30\ \mu\text{m}$ 。施加频率为 20 kHz、振幅为 $20\ \mu\text{m}$ 的超声波, 在 $15\ \text{mm} \times 15\ \text{mm} \times 1\ \text{mm}$ 的 PMMA 基片上复制微结构, 凹凸模具所用的超声波时间分别为 2 和 2.5 s, 由于采用的是金属模具进行超声波压印成形, 摩擦产热速率较快, 因此超声波时间很短^[11]。台湾的 S. Liu 运用超声压印技术, 对半结晶材料与非结晶材料的复制精度进行对比, 实验结果表明, 在优化后的工艺参数下, 非结晶材料的成形性比半结晶性材料好^[12]。台湾的 C. Lin 等人提出了超声辅助热纳米压印系统, 将超声波振动引入热压印系统提供辅助热源, 解决了超声振动产生的热量不能及时传递到模具凹腔的问题, 在热板温度 80°C , 压印力 900 N, 超声振动 1 min, 保压 2 min 的条件下微结构成形达到最优^[13]。

上述研究结果表明, 聚合物超声波压印成形是一种高效高复制精度的微结构成形方法, 但其工艺参数对复制结果的影响的相关研究鲜有报导。现有的相关研究中, 模具采用金属模具, 或者直接图形化超声波焊机的钛合金或铝合金的工具头做模具, 模具制造工艺复杂, 工艺流程长且价格较高。若采用微制造中常用的硅做压印模具, 不同的模具材料会具有不同的摩擦产热特点。因此, 有必要对采用硅模具的聚合物超声波压印机理进行研究。

本文采用硅模具开展超声波压印成形, 这是因为硅模具的制造工艺最为成熟, 以往采用该种材料的制造工艺主要存在硅的成形过程中易碎的问题, 因此本研究提出了热辅助超声波压印方法来解决该问题。在此基础上, 研究了超声波工艺参数和聚合物基片厚度对复制结果的影响。

2 热辅助超声波压印实验

2.1 热辅助超声波压印系统

图 1 所示为本实验中所采用的超声压印系统以及压印工艺过程,其中超声波焊机为美国 Branson 公司的 2000xf 型塑料超声波焊机,如图 1(a)所示,工作频率为 30 kHz,超声波振幅为 $6\sim 60\ \mu\text{m}$,振幅的增幅步长为 $0.6\ \mu\text{m}$ 。本文采用时间控制模式研究了超声时间、超声振幅和超声压力对压印成形结果的影响。该超声压印系统中的工具头在超声过程中传递 30 kHz 的振动频率。热辅助超声波实验过程如图 1(b)所示,微结构模具与 PMMA 基片(阿托菲纳,韩国)通过夹具固定在工作台上,工作台的下方有温控热板对模具和聚合物基片加热。当工具头下降与 PMMA 接触之后施加超声,超声振动产生的能量分布在模具与基片的接触界面,如图 1(c)所示,压印过程中基片产生熔融的那部分发生在与模具的接触表面。待熔融的 PMMA 完全填充微结构,如图 1(d)所示,停止超声。最后达到设定的保压时间后,抬起超声波工具头,将 PMMA 基片从模具上分离,完成脱模。

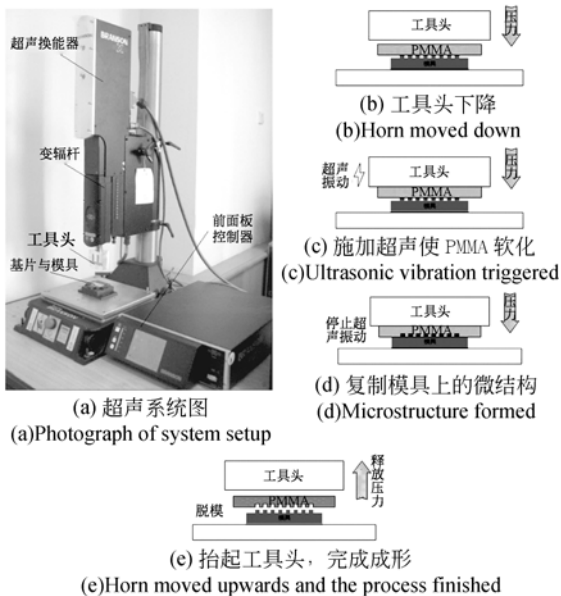


图 1 超声压印系统和压印过程

Fig. 1 Ultrasonic embossing system and process sequences

2.2 热辅助装置

热辅助加热装置主要包括电加热板,温度传感器,温度控制柜等。热板选用铸铜材质,因为铸铜有着较好的导热性,加热功率为 300 W,热板内部采用电热管方式产热。温度传感器选用 PT100 电阻,温度灵敏性为 $\pm 1\ ^\circ\text{C}$ 。温度控制柜包括 PXG-5 型智能温度控制器,交流接触器,总闸开关等。热辅助装置及其与超声波焊机的布置如图 2 所示。

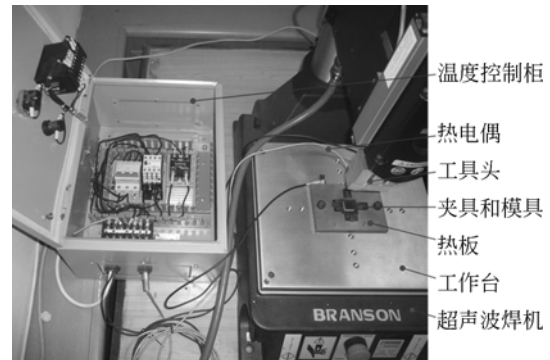


图 2 热辅助平台及超声成形系统布置

Fig. 2 Hot plate and its arrangement for ultrasonic embossing

2.3 硅模具的设计与制作

实验中应用的微模具是栅型阵列,硅模具的图形和尺寸如图 3 所示。硅片厚度为 2 mm,掩模上的栅型阵列尺寸为 $11\ \text{mm} \times 80\ \mu\text{m}$,间距为 $120\ \mu\text{m}$ 。硅模具采用湿法腐蚀获得。首先氧化硅片,获得 $1\ \mu\text{m}$ 厚度的 SiO_2 ,湿法腐蚀溶液为 $\text{KOH}:\text{IPA}:\text{H}_2\text{O}=40\ \text{g}:30\ \text{ml}:100\ \text{ml}$,腐蚀温度是 $73\ ^\circ\text{C}$ 。湿法腐蚀时,光刻光刻胶,将掩模图形转移到硅片上,然后利用该图形,采用 HF 溶液腐蚀 SiO_2 ,再利用 SiO_2 层作为硬质掩模腐蚀微结构,微结构的深度为 $20\ \mu\text{m}$ 。

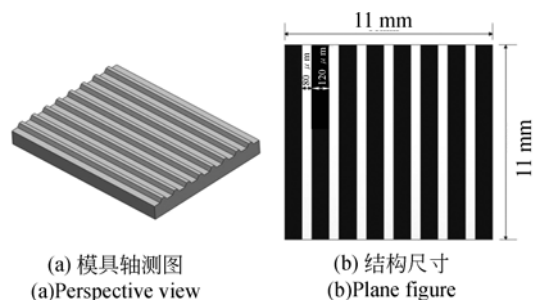


图 3 硅模具示意图

Fig. 3 Schematic views of designed silicon micromolds

2.4 正交实验

热辅助超声波压印工艺参数主要包括热辅助温度、超声振幅、压印压力、超声时间、保压压力和保压时间等。本实验主要研究超声阶段各工艺参数对压印效果的影响规律, 故在保压压力为 600 N, 保压时间为 30 s 的条件下设计了 4 因素 3 水平的正交实验, 以研究热辅助温度、超声振幅、压印压力与时间。2000xf 型塑料超声波焊机的最大夹持力为 680 N, 因此实验中设定的保压压力是 600 N, 有利于超声波停止后 PMMA 基片成形。最长保压时间可以被设为 30 s。通过前期取基片厚度为 1 mm 的 PMMA 进行实验的参数摸索, 得出在热辅助温度为 60℃, 超声波振幅为 12 μm, 超声时间 20 s, 超声波压力为 300 N 时, 基片成形的肉眼效果良好, 以此参数为基准设计 4 因素 3 水平正交实验参数, 实验参数如表 1 所示。所有硅模具实验后结构完好无损。

表 1 热辅助超声压印正交实验参数

Tab. 1 Orthogonal array experimental parameters for thermal-assisted ultrasonic embossing

序号	热辅助温度/℃	超声振幅/μm	超声时间/s	超声压力/N
1	50	8.4	15	200
2	50	9.0	18	250
3	50	9.6	20	300
4	60	8.4	18	300
5	60	9.0	20	200
6	60	9.6	15	250
7	70	8.4	20	250
8	70	9.0	15	300
9	70	9.6	18	200

3 结果讨论

3.1 深度复制精度评价方法

PMMA 基片上微结构的深度是通过表面轮廓仪进行测量的(ET100, 日本小坂)。初步试验表明, 深度复制率达到 95% 以上, 复制的微结构

的形状与模具形状复合程度很好, 因此本研究采用深度复制精度来表征复制。压印的基片如图 4(a)所示, 基片上的测试点如图 4(b)所示。以 3 个测试点的平均复制率作为正交实验的评价指标。

深度复制精度的计算公式为:

$$\delta_h = \frac{h_0}{h} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: h 为微沟道理想高度, h_0 为实际测得高度。

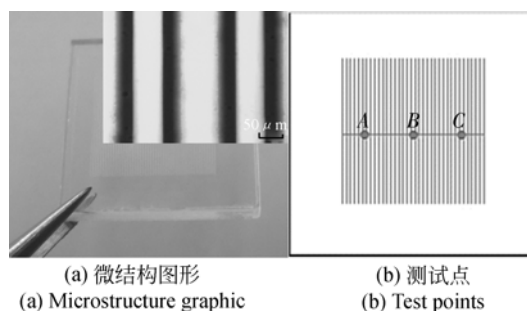


图 4 PMMA 基片

Fig. 4 PMMA substrate

3.2 实验结果

1 mm 和 2 mm 厚的 PMMA 基片正交阵列实验的复制结果分别如表 2 和表 3 所示。对比表 2 和表 3 知, 相同工艺参数下, 1 mm 厚 PMMA 的复制深度远大于 2 mm 基片的复制深度。

表 2 1 mm 厚 PMMA 基片的复制深度

Tab. 2 Replication depths of 1 mm PMMA substrates (μm)

实验序号	测试深度		
	A	B	C
1	0.002	0.000	0.001
2	0.053	0.058	0.065
3	2.167	1.073	19.092
4	0.025	0.019	0.027
5	0.027	0.033	0.018
6	19.755	19.698	17.605
7	19.777	19.830	19.831
8	19.607	14.418	17.114
9	19.869	19.909	19.817

表 3 2 mm 厚 PMMA 基片的复制深度

Tab. 3 Replication depths of 2 mm PMMA substrates (μm)

实验序号	测试深度		
	A	B	C
1	0.040	0.018	0.010
2	8.971	0	0
3	0.033	0.068	0.018
4	0.299	0.164	0.217
5	0.022	0.016	0.008
6	0.034	0.016	1.696
7	2.586	0.086	0.588
8	0.165	0.088	0.116
9	17.705	5.481	19.656

表 4 1 mm PMMA 基片正交阵列实验平均复制率的分析

Tab. 4 Analysis of mean replication rate for orthogonal array experiments for 1 mm PMMA substrate

	热辅助温度	超声振幅	超声时间	超声压力
M_1	0.125	0.331	0.601	0.332
M_2	0.318	0.286	0.332	0.648
M_3	0.945	0.772	0.455	0.409
R	0.820	0.486	0.269	0.316

表 4 显示了 1 mm 厚 PMMA 基片正交实验的分析结果。其中 M_1 、 M_2 、 M_3 为均值，对于 M_1 行的每个因素，包含水平 1 的 3 次实验结果和的平均值，就得到了 M_1 行的均值数据，以此类推。极差就是 M_1 、 M_2 、 M_3 3 个均值中最大值与最小值的差值。根据正交试验原理，R 的值反映了各个因素对深度复制精度的影响意义。由于 2 mm 厚度的 PMMA 基片在该参数下均无良好复制，故不分析表 3 中的实验结果。

3.3 压印参数的影响分析

由表 4 可知，压印参数对复制结果的影响如图 5 所示。热辅助温度和超声波振幅对深度复制精度有显著的影响，其次是超声波压力。超声时

间对复制结果的影响最小。

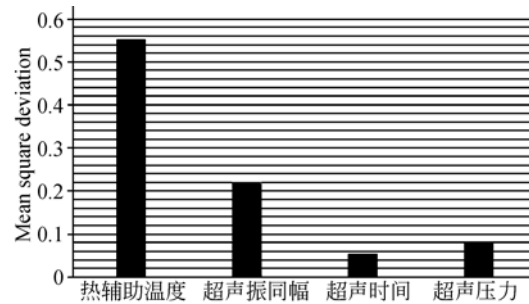


图 5 超声参数对深度复制精度的影响的均方图

Fig. 5 Mean square value of each ultrasonic parameter influences on the replication accuracy

热辅助温度缩小了初始温度与聚合物 T_g 之间的差距，在超声波压印中可使用小振幅使得界面温度达到成形温度，提高压印过程可控性。另一方面，由于热辅助温度较 T_g 温度低 35~55℃，此时基片整体处于玻璃态，整体变形小。

超声压力的作用是在压印过程中为模具和聚合物基片的接触面提供压力，保持界面接触从而摩擦产生热量。同时超声压力的存在还帮助熔融态聚合物更好的填充模具图案空腔形成微观结构。

3.4 基片厚度的影响

聚合物基片的厚度也影响压印的结果。在 1 mm 厚的 PMMA 基片的正交阵列实验中，表 2 中的 7 号和 9 号平均复制率分别达到 99.1% 和 99.3%。而对于 2 mm 厚的 PMMA 基片，同样参数下 7 号和 9 号的复制率仅为 5.4% 和 71.4%。原因为 2 mm 的基片的刚度大于 1 mm PMMA 基片的刚度，因此在相同的超声压力下，1 mm 厚 PMMA 基片的应力值高于 2 mm 厚 PMMA 基片，这有利于超声波在摩擦加热阶段产热和软化聚合物并流入模具型腔中。

另一个原因是随着温度的上升，聚合物在黏弹性状态时会吸收一小部分超声振动，2 mm 的 PMMA 基片可以比 1 mm PMMA 基片吸收更多的能量。

上述原因导致 1 mm 厚 PMMA 基片更容易复制微结构，也就是薄的基片较厚的基片更易超声波压印成形。

3.5 复制均匀性

表 5 所示为 1 mm PMMA 基片微结构复制

均匀性情况的分析结果。

表5 1 mm PMMA 基片的正交阵列实验的复制偏差均值分析

Tab. 5 Analysis of mean replication deviation for orthogonal array experiments for 1 mm PMMA substrate

	热辅助温度	超声振幅	超声时间	超声压力
M ₁	3.885	0.013	1.348	0.017
M ₂	0.473	0.879	0.019	0.485
M ₃	0.904	4.370	3.900	4.760
R	3.412	4.357	3.881	4.743

复制结果的均匀性主要受超声压力影响,然后是超声振幅和超声时间。超声压力有助于在模具和 PMMA 基片接触面产生一个均匀分布的应力。超声振幅与模具-聚合物界面热生成速率相关,所以它也影响基片复制的均匀性。此外较长的超声时间有助于积累足够的热量以软化聚合

物,因此该参数也对均匀性有影响。

4 结 论

本文采用超声波压印方法成形聚合物微结构,提出了热辅助超声压印方法以减小硅模具与聚合物基片间的接触应力。所有模具在重复实验中均无整体和微结构损坏,因此实现了硅模具在超声波压印成形中的应用。

通过正交实验研究了热辅助温度和超声参数对压印成形的影响,结果表明:热辅助温度对超声压印有显著的影响,其次是超声振幅。PMMA 基片厚度也对复制结果产生影响,薄的基片易于成形。而超声压力对于成形均匀性的影响较大。采用优化后的工艺参数,聚合物微结构的深度复制精度可达到 99%,成形周期,包括超声波时间和保压时间少于 50 s。

本研究中采用湿法腐蚀工艺制作硅模具,受限于硅材料的晶向,微结构深度较浅。未来拟采用深反应刻蚀工艺(DRIE)提高模具的微结构深度并开展超声波压印工艺研究。

参考文献:

- [1] CHEN X, CUI D, ZHANG L. Portable fluorescence detection system integrated with isoposable microfluidic chip [J]. *Nanotechnology and Precision Engineering*, 2009, 7(2):127-131.
- [2] 罗怡,张苗苗,孙屹博,等.面向聚合物微器件超声波精密密封接的阵列微导能结构[J]. *光学精密工程*, 2011, 19(4):754-761.
LUO Y, ZHANG M M, SUN Y B, *et al.*. Micro energy director array for ultrasonic precise sealing of polymer MEMS device [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2011, 19(4):754-761. (in Chinese)
- [3] 魏正英,熊孝东,杜军,等.常温微压印中抗蚀剂流动的研究及工艺优化[J]. *光学精密工程*, 2010, 18(8):1822-1832.
WEI Z Y, XIONG X D, DU J, *et al.*. Flow behavior of resist in room-temperature micro-imprinting and its process optimization. *Opt. Precision Eng.*, 2010, 18(8):1822-1832. (in Chinese)
- [4] CHOU S, KRAUSS P, RENSTROM P. Nanoimprint lithography [J]. *Journal of Vacuum Science*

and Technology B, 1996, 14(6):4129-4133.

- [5] 祝铁丽,周亮,刘永云.注射成形微流控芯片微沟槽成形质量的无损检测[J]. *光学精密工程*, 2010, 18(7):1605-1612.
ZHU T L, ZHOU L, LIU Y Y. Non-destructive testing for micro grooves of injection molded microfluidic chips [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2010, 18(7):1615-1612. (in Chinese)
- [6] SHIH T, CHEN C, HO J, *et al.*. Fabrication of PDMS(polydimethylsiloxane)microlens and diffuser using replica molding [J]. *Microelectronic Engineering*, 2006, 83:11-12.
- [7] KOSTADINOV K, TRIFONOV D, AL-WAHAB M, *et al.*. CD-based microfluidic device for automated immobilization and microinjection of biological cells [J]. *Micro and Nanosystems*, 2011, 3: 236-249.
- [8] WANG Y, HE Q, DONG Y, *et al.*. In-channel modification of biosensor electrodes integrated on a polycarbonate microfluidic chip for micro flow-injection amperometric determination of glucose [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 145:

- 553-560.
- [9] LUO Y, WANG X, YANG F. Microfluidic chip made of COP(Cyclo-Olefin Polymer)and comparison to PMMA (Polymethylmeth-acrylate)microfluidic [J]. *Materials Processing Technology*, 2008, 208:63-69.
- [10] MEKARU H, NOGUCHI T, GOTO H, *et al.*. Nanoimprint lithography combined with ultrasonic vibration on polycarbonate [J]. *Japan Society of Applied Physics*, 2007, 46:6355-6362.
- [11] YU H, SHIN B, LEE C, *et al.*. Polymer micro-replication using ultrasonic vibration energy [J]. *Micro/Nanolith MEMS MOEMS*, 2009, 8(2), 021113.
- [12] LIU S, HUANG Y. Manufacture of dual-side surface-relief diffusers with various cross angles using ultrasonic embossing technique [J]. *Optics Express*, 2009, 17(20):18083-18092.
- [13] LIN C, WANG C, CHEN R. Assisted-heating for ultrasonic nanoimprint lithography [C]. *Genoa, Italy IEEE Conference on Nanotechnology*, 2009, 126-129.

作者简介:



罗 怡(1973—),女,安徽合肥人,副研究员,博士生导师,1994年于大连理工大学获得学士学位,1997年、2001年于上海大学分别获得硕士、博士学位,主要从事聚合物微纳器件制造和自动精密装配方面的研究。E-mail: luoy@dlut.edu.cn



闫 旭(1987—),男,河南郑州人,硕士研究生,2010年于安徽理工大学获得学士学位,主要从事聚合物超声波成形研究。E-mail: jiushiwo_yx@163.com

(版权所有 未经许可 不得转载)