

电场诱导聚合物微结构成型研究及其新工艺探索

蔡安江 周嘉玮 叶向东*

(西安建筑科技大学,陕西省纳米材料与技术重点实验室,西安 710055)

摘 要 电场诱导聚物流变成型技术作为一种新型的微纳米成型技术受到越来越多的关注。详细介绍了电场诱导作用下聚合物微结构的成型机理,得到了影响电场诱导实验的关键参数。在常温条件下通过在图形化的硅模板和基底之间施加电压使热固性聚二甲基硅氧烷(PDMS)流变成型,分析了聚合物黏度、电压和空气间隙对聚合物成型的影响。研究表明,增大 PDMS 的黏度、提高电压以及降低空气间隙有利于聚合物在电场诱导作用下成型。针对 PDMS 在电场诱导过程中成型质量欠佳的问题,提出了一种基于电场诱导的新工艺。该工艺将金属模板引入常规电场诱导实验中,使预突起的聚合物在电场作用下沿金属模板孔壁生长,从而形成了一种双层异形结构。用新工艺制备的双层异形微结构薄膜具有超疏水特性,其接触角达到 150°。

关键词 电场诱导,聚二甲基硅氧烷,金属模板,微结构

Research on polymer microstructures formation by electrically induced and exploration of novel technology

Cai Anjiang Zhou Jiawei Ye Xiangdong

(Shaanxi Key Laboratory of Nano Materials and Technology, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055)

Abstract As a new type of micro-nanostructure forming technology, the electrically induced patterning technique has attracted more and more scholars' attention. The forming mechanism of polymer under the action of electric field was studied by theoretical analysis. The key parameters affecting the electrically induced were obtained. PDMS was formed by applying voltage between the patterned silicon template and the substrate at room temperature. The effect of polymer viscosity, voltage and air gap on polymer molding were analyzed. The results showed that increasing the viscosity of PDMS, voltage and reducing the air gap were beneficial to the induction molding of polymer under the electric field. In view of the poor quality of PDMS in electrically induced, a new process based on electrically induced was proposed. This method by introducing the metal template into the conventional electrically induced test, the method can make the pre-protrusion polymer grown along the hole wall of metal template under the electric field, thus forming a double layer heterotypic structure. The prepared film had superhydrophobic properties, and the contact angle reached 151°.

Key words electrically induced effect, PDMS, metal template, micro structure

聚合物微结构成型技术是微纳制造中的重要工艺,在聚合物上形成微结构可以应用于多种微材料和器件中,在传感器、太阳能电池和超疏水材料等领域有着广阔的应用前景,因此受到越来越多的关注^[1-3]。目前,微纳制造常采用光学光刻法和压印法。光学光刻法是利用光学系统曝光从而将掩模板上的图形成像到光刻胶上,经过显影等步骤,光刻胶

上形成了掩模板上的图形结构^[4]。但是光学光刻法需要特殊的光学设备和光敏聚合物材料,因此成本较高。压印法是通过在模板上施加一定的机械力从而将模板上的图形转移到聚合物上,形成相应的微结构^[5]。压印法不需要复杂的设备,工艺简单。但是压印过程中往往因为模板中空气的作用造成填充不均匀,并且模板脱模过程可能损伤相应的微

基金项目:陕西省教育厅重点实验室科学研究计划项目(18JS059)

作者简介:蔡安江(1965-),男,教授,博士生导师,研究方向为微纳制造与微纳器件化。

联系人:叶向东(1970-),博士,副教授,从事微纳制造工艺及其装备研究工作。

结构^[6]。

Schaffer 等^[7]、Chou 等^[8]提出了一种新的微纳制造方法,即静电场诱导聚合物的图形化技术。电场诱导是利用静电场激励聚合物,使聚合物表面的微观热扰动不断成长,在聚合物表面形成一定的微结构。电场诱导不需要光刻工艺中价格昂贵的光学发生设备和光刻胶,降低了成本,同时克服了压印工艺中聚合物填充不均匀、模板脱模过程中造成聚合物微结构损伤等问题,给未来的微纳制造提供了新的思路。Chou 等^[8]通过在热塑性聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)上施加电场形成了特定尺寸和形状的微结构。但是 PMMA 的熔融态黏度非常大,往往需要 12h 以上才能形成相应的微结构。李欣等^[9]在紫外光固化的光刻胶上施加电场,电场诱导完成后通过紫外光固化成型微结构。这种方法成型时间短、效率高,但需要紫外固化胶和特定的紫外光发生设备。

本研究使用热固型聚合物聚二甲基硅氧烷(PDMS)进行常温电场诱导微结构成型实验,分析了热固性聚合物 PDMS 在电场诱导作用下的成型原理。针对 PDMS 在常规电场诱导过程中成型质量欠佳的问题,尝试在电场诱导实验中引入金属模板制备了一种双层异形微结构 PDMS 薄膜,为聚合物的电场诱导成型提供了新思路。

1 电场诱导聚合物微结构成型原理

对于无结构的平面模板,为了便于分析将上模板和下基底视为 2 个理想电极板,并且忽略聚合物表面存在的热扰动。假设在上极板和下极板施加电压,根据电动力学方程^[10],平面下的电场强度计算方法见式(1):

$$E_a(d-h) + E_p h = V \quad (1)$$

式中, E_a 为聚合物与模板之间空气中的电场强度,V/m; E_p 为聚合物内部的电场强度,V/m; d 为聚合物与模板之间的距离,m; h 为聚合物薄膜厚度,m; V 为施加的电压,V。

当聚合物表面没有自由电荷时,根据电磁场边界条件得出, E_a 与 E_p 之间存在如下关系:

$$D = \epsilon_a \epsilon_0 E_a = \epsilon_r \epsilon_0 E_p \quad (2)$$

式中, D 为有电位移,C/m²; ϵ_r 为聚合物的相对介电常数,F/m; ϵ_a 为空气的相对介电常数,F/m; ϵ_0 为真空介电常数,F/m。

将式(2)代入式(1),可得:

$$E_a = \frac{\epsilon_r V}{\epsilon_r d - (\epsilon_r - 1)h} \quad (3)$$

$$E_p = \frac{V}{\epsilon_r d - (\epsilon_r - 1)h} \quad (4)$$

由于相对介电常数的不连续性,因此在空气与聚合物的交界处存在静电压强^[11],静电压强的表达式为:

$$P_e = \frac{1}{2} \epsilon_r \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E_p^2 \quad (5)$$

式中, P_e 为静电压强,Pa。

在聚合物表面施加外加电场后,由于聚合物本身存在一定程度的热扰动,在电场作用下热扰动形成的波峰和波谷将受到压强的作用。聚合物表面静电学分析示意图见图 1。

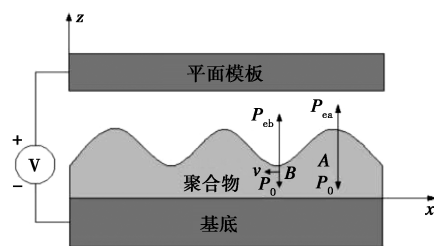


图 1 聚合物表面静电学分析示意图

由流体静力学分析可得,聚合物中 A 与 B 两点内部所受压强表达式为:

$$P_A = P_\tau + P_0 - P_{ea} \quad (6)$$

$$P_B = P_\tau + P_0 - P_{eb} \quad (7)$$

式中, P_A 、 P_B 分别为 A、B 两点处的压强,Pa; P_0 为大气压强,Pa; P_τ 为气液界面处表面张力的等效压强,Pa; P_{ea} 、 P_{eb} 分别为 A、B 两点处的静电压强,Pa。

因此,A、B 两点的压强差为:

$$\Delta P = P_B - P_A = P_{ea} - P_{eb} = \frac{1}{2} \epsilon_r \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \times \left(\frac{1}{[\epsilon_r d_a - (\epsilon_r - 1)h_a]^2} - \frac{1}{[\epsilon_r d_b - (\epsilon_r - 1)h_b]^2} \right) \quad (8)$$

式中, ΔP 为 A、B 两点的压强差,Pa; h_a 和 h_b 分别为 A、B 两点处聚合物的厚度,m; d_a 和 d_b 分别为 A、B 两点模板与基底之间的距离,m。

因为聚合物处于热扰动作用下,如图 1 所示 A 点在热扰动的波峰位置,B 点在热扰动的波谷位置,故 $h_a > h_b$ 。因此,由式(8)可以得到 $P_B > P_A$ 。

在电场的作用下,聚合物薄膜在波谷 B 点处的内压大于波峰 A 点处的内压,故聚合物在内压作用下会从压强高的 B 点流向压强低的 A 点,A 点在内压作用下逐渐升高,故 A 点的聚合物薄膜厚度增加;而 B 点的聚合物因为不断地流向 A 点,聚合物厚度逐渐缩小。由式(3)可知 A 点的电场强度逐渐增加。故随着时间的延长,A 点和 B 点的内压差逐

渐增加,从而形成一个正反馈过程^[12]。B点的聚合物最终完全流向A点,最终形成图形化的微结构。

对于具有微阵列的图形化模板而言,电场诱导初始时刻假设 $h_a = h_b$, 因为 $d_a < d_b$, 由式(8)可以看出 $P_B > P_A$, 随着时间的延长, 在内压的作用下聚合物从B点流向A点, 因此, 处于模板凸出位置的A点的聚合物高度逐渐升高, 形成与模板相对应的图形化结构。图形化模板的聚合物成型示意图见图2。

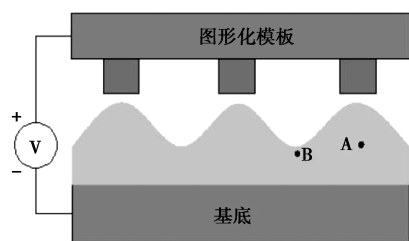


图2 图形化模板的聚合物成型示意图

从上述理论模型分析可以看出, 缩短基板和模板之间的距离、增大上下极板的电压等在一定程度上有助于聚合物在电场作用下的诱导成型。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

PDMS(牌号 ESSIL 291), 法国 AXSON 公司; 十七氟癸基三甲氧基硅烷, 泉州市思康新材料发展有限公司; 异丙醇、丙酮、无水乙醇, 天津市天力化学试剂有限公司; 去离子水, 实验室自制。

台式匀胶机(KW-4A型), 中科院微电子所; 超声波清洗机(KQ-600B型), 昆山市超声仪器有限公司; 扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-6390A型), 日本电子株式会社; 光学显微镜(OLYMPUS GX51型), OLYMPUS; 加热板, 德国 IKA 公司; 高压直流电源(DW-N202-50ACD8型), 天津东文高压电源厂; 接触角测量仪(OCA20型), 德国 Dataphysics。

2.2 电场诱导实验步骤

2.2.1 硅模板的预处理

实验所用硅模板为高掺杂硅片经刻蚀后形成的柱状阵列, 尺寸 $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$, 电阻率为 $0.0015\Omega \cdot \text{cm}$ 。将硅模板依次在丙酮、无水乙醇、去离子水中超声清洗 10min, 随后将硅模板放入由 2mL 十七氟癸基三甲氧基硅烷和 98mL 异丙醇配制的氟硅烷溶液中, 浸泡 2h 后放置在 150°C 加热板上充分干燥。由于十七氟癸基三甲氧基硅烷水解后, 带有硅醇基的氟硅烷能与硅模板表面的羟基充分反应形

成化学键合, 当溶剂挥发后在硅模板的表面形成自组装的单分子氟硅薄膜层。因此经过处理的硅模板表面能极低, 能够防止聚合物粘连在硅模板上。

2.2.2 聚合物微结构成型过程

将 PDMS 和固化剂按质量比 10:1 混合, 用玻璃棒充分搅拌 5min, 随后将 PDMS 放入真空腔中抽真空, 以充分去除 PDMS 中的气泡。实验所用基底为镀有氧化铟锡(ITO)的玻璃。旋涂 PDMS 前, 在 ITO 玻璃两端粘连一定宽度的聚酰亚胺(PI)薄膜, 将匀胶机转速设置为 3000r/min, 把 PDMS 旋涂在 ITO 玻璃上, 所得 PDMS 膜厚为 $35\mu\text{m}$ 。撕去 PI 薄膜、粘连新的 PI 胶带, 用胶带来控制模板与基底之间的空气间隙, 最后将硅模板置于 PI 胶带上。实验中硅模板接正极, ITO 玻璃接负极, 通电一定时间后加热固化, 得到与模板相对应的微结构。

3 结果与讨论

3.1 PDMS 黏度对聚合物微结构成型的影响

PDMS 黏度对其在电场诱导作用下的成型影响较大。实验所用电压 600V、模板与基板之间的空气间隙为 $55\mu\text{m}$ 、PDMS 薄膜厚度为 $35\mu\text{m}$ 。对没有预固化的 PDMS 薄膜模板和基底通电 5min 加热固化, PDMS 薄膜形成的复形结构如图 3(a)所示。由图可以看出, PDMS 薄膜没有按照模板下凸结构所引发的电场流动, 部分聚合物自发地生长, 填充进腔体内部, 形成与模板互补的两层图形结构。

将 PDMS 薄膜放置在 60°C 加热板上预固化 2min, 随后通电 5min 加热固化, PDMS 薄膜形成的结构见图 3(b)。从图可以看出, PDMS 薄膜在柱状阵列模板所引发的电场作用下, 形成了与模板对应的结构, 其图案与模板一一对应。产生这种现象的原因是 PDMS 薄膜在初始条件下并不是完全水平的, 而是存在一定的热扰动。施加电场后, 聚合物薄膜的热扰动逐渐增强, 导致聚合物薄膜沿着最不稳定波长的方向生长^[13-14]。聚合物预固化一定时间后, 由于预固化处理提高了聚合物的黏度, 也在一定程度上减弱了聚合物的热扰动, 使得聚合物朝着电场作用强的方向生长, 从而形成了与模板对应的微结构。

为验证上述结论, 对没有预固化的 PDMS 薄膜进行长时间电场诱导成型实验, 图 3(c)为通电 3h 后 PDMS 薄膜形成的复形结构。从图可以看出: 没有预固化的 PDMS 薄膜既形成了与图 3(a)相似的与模板互补的结构, 也形成了与图 3(b)相似的与

模板一一对应的结构。形成这种多层结构的原因是通电初始,聚合物由于热扰动在部分地方形成了相似的互补结构。但是由于聚合物长时间暴露在空气中,其薄膜黏度也逐渐增加,导致热扰动显著降低,最后在黏度下形成与模板对应的阵列结构。

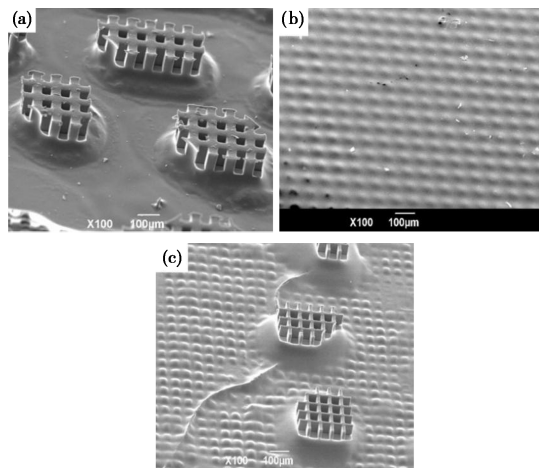


图3 预固化对 PDMS 薄膜微结构诱导成型的影响
[(a)没有预固化通电 5min;(b)预固化 2min 后通电 5min;
(c)没有预固化通电 3h]

3.2 电压及空气间隙对聚合物微结构诱导成型的影响

由电场诱导微结构成型理论可知,增大电压有利于聚合物的复形,但电压不能无限增大,否则会击穿模板。在模板与基底之间的空气间隙为 $55\mu\text{m}$ 、PDMS 薄膜厚度为 $35\mu\text{m}$ 、于 60°C 施加 300V 电压预固化 2min 条件下,PDMS 薄膜微结构的 SEM 图见图 4(a)。从图可以看出,聚合物没有按照模板的结构复形,而是随机自发地生长。图 4(b)为保持其他条件不变,电压增大到 700V 加热固化后 PDMS 薄膜微结构的 SEM 图。由图可以看出,聚合物成型后与模板的柱状结构一一对应。在模板与基底之间的空气间隙为 $40\mu\text{m}$ 、PDMS 薄膜厚度为 $35\mu\text{m}$ 、先预固化再施加 400V 电压加热固化条件下,PDMS 薄膜微结构的 SEM 图见图 4(c)。由图可以看出,聚合物按照模板的结构复形。由于模板与基底之间的空气间隙较小,诱导生长后聚合物的微结构与模板发生了微接触,形成了类似“印章”的效果。从实验结果可以看出,适当地增大模板与基底之间的电压,缩小两者之间的空气间隙均有利于聚合物的诱导成型。

由上述分析可知,对于图形化模板而言,虽然 PDMS 在一定的条件下通过电场诱导作用可以形成

与模板一一对应的结构,但由于黏度的原因,限制了聚合物微结构的成型质量。

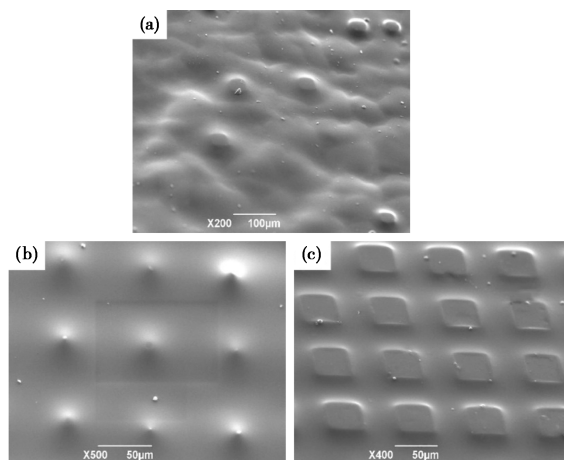


图4 模板与基底之间的电压及空气间隙不同条件下 PDMS 薄膜微结构的 SEM 图

[(a)电压 300V 空气间隙 $55\mu\text{m}$;(b)电压 700V 空气间隙 $55\mu\text{m}$;
(c)电压 400V 空气间隙 $40\mu\text{m}$]

4 电场诱导成型新工艺探索

4.1 双层异形微结构 PDMS 薄膜的制备

为提高 PDMS 在电场作用下的成型质量,对电场诱导实验进行了改进。通过尝试引入金属模板,使聚合物在金属模板的作用下预成型,随后通过电场来促进微结构的生长,提高其成型质量。新工艺成型原理与传统电场诱导成型的原理相同,可以实现任意图形化结构的复形。改进后聚合物电场诱导成型示意图如图 5 所示。

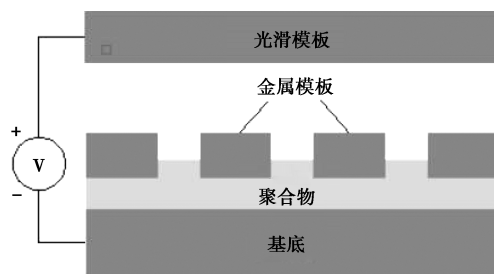


图5 改进后聚合物电场诱导成型示意图

实验所用金属模板孔的直径为 $70\mu\text{m}$,模板厚度为 $50\mu\text{m}$ 。将经过氟硅烷处理的金属模板置于旋涂后的 PDMS 薄膜上,PDMS 薄膜在毛细力的作用下会沿金属模板突起一定的高度,如图 6(a)所示。随后将光滑模板放在胶带上,并在基底和光滑模板之间施加 500V 电压。在电场的作用下,聚合物会在预突起的位置逐渐向上生长。图 6(b)是通电 2min 后 PDMS 薄膜双层异形微结构的 SEM 图。

由图可以看出,在电场的作用下聚合物沿孔壁向上生长,从而形成了顶层下凹的双层结构。通电 5min 后,聚合物生长至孔壁顶部,在电场作用下,其顶层的下凹结构逐渐变为平面结构,如图 6(c)所示。

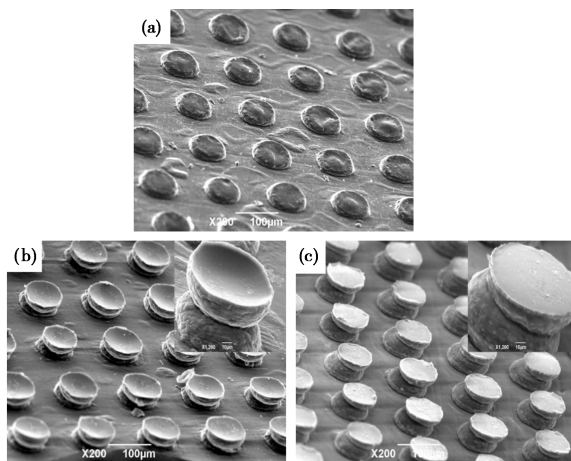


图6 引入金属模板后 PDMS 薄膜微结构的 SEM 图

[(a)通电前;(b)通电 2min;(c)通电 5min]

4.2 双层异形微结构 PDMS 薄膜的疏水性能表征

将 $5\mu\text{L}$ 液滴滴在所制双层异形微结构 PDMS 薄膜表面,用接触角测量仪测试静态接触角(见图 7)。图 7(a)为顶层下凹的双层异形微结构 PDMS 薄膜的接触角。由图看出,液滴在薄膜的表面呈近似球状,液滴与薄膜接触的面积较小,表明水与薄膜之间的静态接触角很大,静态接触角达到 150° ,薄膜具有超疏水特性。图 7(b)为顶部平整的双层异形微结构薄膜的接触角,其接触角为 143° 。

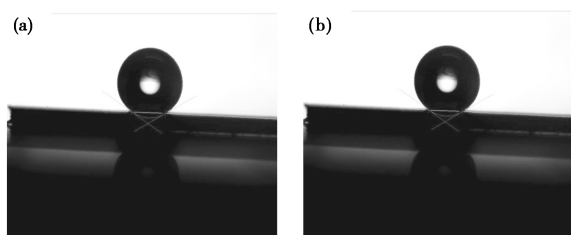


图7 双层异形微结构 PDMS 薄膜的接触角

[(a)顶部下凹;(b)顶部平整]

5 结论

(1)热固性聚合物 PDMS 在电场诱导作用下的成型与其黏度关系密切。黏度较小的 PDMS 在静电场作用下,会因为表面热扰动的作用而无规则地生长;增大 PDMS 黏度则抑制了其表面的热扰动,当黏度增加到一定程度时,有利于 PDMS 对模板的复形。

(2)增大模板与基底间的电压、缩小两者之间的

空气间隙有利于聚合物对模板的复形,但电压过大会产生击穿现象,而空气间隙过小则限制了聚合物微结构的高度。

(3)受聚合物黏度、电压以及模板与基底空气间隙的限制,聚合物微结构的复形质量欠佳。

(4)将金属模板引入电场诱导实验,在电场作用下 PDMS 形成了双层异形微结构。接触角测试结果表明,这种结构的薄膜具有超疏水特性。

参考文献

- [1] 葛文勋,丛鹏.微机电系统发展动向[J].纳米技术与精密工程,2007,5(3):182-189.
- [2] Discher D E, Janmey P, Wang Y L. Tissue cells feel and respond to the stiffness of their substrate[J]. Science, 2005, 310(5751):1139-1143.
- [3] Mcalpine M C, Ahmad H, Wang D W, et al. Highly ordered nanowire arrays on plastic substrates for ultrasensitive flexible chemical sensors[J]. Nature Materials, 2007, 6(5):379-384.
- [4] Naber A, Kock H, Fuchs H. High-resolution lithography with near-field optical microscopy[J]. Scanning, 1996, 18(8):567-571.
- [5] 丁玉成,刘红忠,卢秉恒,等.下一代光刻技术——压印光刻[J].机械工程学报,2007,43(3):1-7.
- [6] 王国彪.纳米制造前沿综述[M].北京:科学出版社,2009:92-93.
- [7] Schaffer E, Thurn-albrecht T, Russell T P, et al. Electrically induced structure formation and pattern transfer[J]. Nature, 2000, 403(6772):874-877.
- [8] Chou S Y, Zhuang L. Lithographically induced, self-assembly of periodic polymer micropillar arrays[J]. Journal of Vacuum Science & Technology: B, 1999, 17(6):3197-3202.
- [9] 李欣,邵金友,田洪森,等.电场诱导微结构图形化形成机理及常温制备工艺[J].纳米技术与精密工程,2010,8(6):504-509.
- [10] 郭硕宏.电动力学[M].第2版.北京:高等教育出版社,1997.
- [11] Schaffer E. Instabilities in thin polymer films: structure formation and pattern transfer[M]. Konstanz: University Konstanz, 2001.
- [12] Zhuang L. Controlled self-assembly in homopolymer and diblockcopolymer[D]. Elizabeth: Princeton University, 2002:38-41.
- [13] Verma R, Sharma A, Kargupta K, et al. Electric field induced instability and pattern formation in thin liquid films[J]. Langmuir, 2005, 21(8):3710-3721.
- [14] Tian H M, Ding Y C, Shao J Y, et al. Formation of irregular micro-or nano-structure with features of varying size by spatial fine-modulation of electric field[J]. Soft Matter, 2013, 9(33):8033-8040.

收稿日期:2017-11-30

修稿日期:2019-01-13