



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101914296 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 201010244131. 6

EP 1970345 A2, 2008. 09. 17, 说明书附图 3,

(22) 申请日 2010. 08. 04

权利要求 1-10.

(73) 专利权人 上海交通大学

审查员 王舟

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 汪红 张振杰 丁桂甫 杨卓青

苏永其 赵小林

(74) 专利代理机构 上海汉声知识产权代理有限

公司 31236

代理人 郭国中

(51) Int. Cl.

C08L 101/00 (2006. 01)

C08L 63/00 (2006. 01)

C08L 79/08 (2006. 01)

C08K 7/06 (2006. 01)

B81C 1/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101260243 A, 2008. 09. 10, 权利要求 1.

CN 101123864 A, 2008. 02. 13, 权利要求 1.

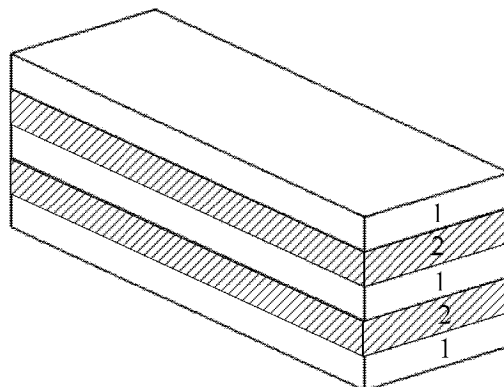
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

金属纤维增强聚合物基体复合材料及其制备方法

(57) 摘要

一种微机电系统技术领域的用于微结构器件的金属纤维增强聚合物基体复合材料及其制备方法,其组分及体积百分比含量为:金属相 20% -45% 以及 55% -80% 聚合物相,金属相和聚合物相依次交错排列。本发明采用微加工方法实现微米级别有序金属纤维增强聚合物基体复合材料。



1. 一种金属纤维增强聚合物基体复合材料,其组分及体积百分比含量为:金属相 20% -45%以及 55% -80%聚合物相,其特征在于:金属相和聚合物相依次交错排列;所述的聚合物相是指:SU-8、环氧聚酯或聚酰亚胺。

2. 根据权利要求 1 所述的金属纤维增强聚合物基体复合材料,其特征是,所述的交错排列为:上下层状交错堆叠、树枝状斜向交错排列或阵列交错排列。

3. 根据权利要求 1 所述的金属纤维增强聚合物基体复合材料,其特征是,所述的金属相是指:金属铜纤维或金属镍纤维。

4. 一种根据上述任一所述的金属纤维增强聚合物基体复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

第一步、在基底上旋涂光刻胶作为牺牲层,然后在牺牲层上溅射 Cu/Cr 层作为种子层,再在种子层上旋涂光刻胶作为光刻层;

第二步、对光刻层依次进行光刻显影处理并电镀金属结构;

第三步、去除光刻层后将聚合物填充到金属结构中,并固化聚合物,最后依次去除牺牲层和种子层中 Cr 元素,制成金属纤维增强聚合物基体复合材料。

5. 根据权利要求 4 所述的金属纤维增强聚合物基体复合材料的制备方法,其特征是,所述的光刻显影处理是指:先用 UV-LIGA 技术对光刻胶进行图形化后,再把光刻胶浸没在显影液中进行显影。

6. 根据权利要求 4 所述的金属纤维增强聚合物基体复合材料的制备方法,其特征是,所述的电镀是指:在酸性的金属硫酸盐溶液中采用电化学电镀方法电镀金属结构。

7. 根据权利要求 4 所述的金属纤维增强聚合物基体复合材料的制备方法,其特征是,所述的去除光刻层是指:在  $\text{pH} = 12$  的碱性溶液浸泡 30min。

8. 根据权利要求 4 所述的金属纤维增强聚合物基体复合材料的制备方法,其特征是,所述将聚合物填充到金属结构中的具体操作步骤为:把已经沉积有金属纤维的试样放在电泳液中进行电泳或是采用微加工的旋涂工艺把聚合物填充到金属纤维空隙中。

9. 根据权利要求 4 所述的金属纤维增强聚合物基体复合材料的制备方法,其特征是,所述的依次去除牺牲层和种子层中 Cr 元素是指:用  $\text{pH}$  在 12-13 之间的碱性溶液浸泡 12h 去除牺牲层;再在  $\text{pH} = 13$  的  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  溶液中去掉种子层中的 Cr 元素。

## 金属纤维增强聚合物基体复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种微机电系统技术领域的材料及其制备方法,具体是一种用于微结构器件的金属纤维增强聚合物基体复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 微机电系统 (Micro-Electro-Mechanical Systems, 简称 MEMS) 的传统材料是硅材料,硅材料有优良的物理化学性能,但是因为硅的脆性大,限制了它作为结构材料在微机电系统 (MEMS) 中的应用,特别是对那些综合力学性能要求高的微结构器件,以硅材料制得的微结构器件的力学性能远远不能满足要求;另一方面,镍、铜等金属和 SU-8 胶、聚酰亚胺等聚合物材料虽然能够作为微机电系统 (MEMS) 结构材料,但是单一的纯金属材料 and 纯聚合物材料由于各自力学性能存在固有的不足,它们也还是不能够满足微机电系统 (MEMS) 领域对其结构材料高强韧的特殊要求。为此,有必要设计和开发新型的具有高强韧性能、可用于微机电系统 (MEMS) 应用领域中微结构器件的结构材料。复合材料具有可设计性、兼有各组分材料优势的特点,使得复合材料作为微机电系统 (MEMS) 的结构材料成为可能。

[0003] 传统加工方法制得的复合材料,包括金属基复合材料 (Metal-Matrix Composite, 简称:MMC)、聚合物基复合材料 (Polymer-Matrix Composite, 简称:PMC) 和陶瓷基复合材料 (Ceramic-Matrix Composite, CMC) 进行了大量的研究,而纤维增强基体的复合材料具有优良的力学性能更是受到研究人员的广泛关注,也取得了很大的进展。但是,对于微机电系统 (MEMS) 应用领域中高强韧微结构复合材料的研究国内外尚未见报道,本设计首次提出设计金属纤维增强聚合物基体的高强韧微结构复合材料。

[0004] 经过对现有技术的检索发现,早在上个世纪七十年代后,研究人员就对大尺寸金属纤维增强聚合物基体复合材料进行了大量的研究,结果表明该类复合材料的力学性能不同于它的组分材料,有良好的综合力学性能,在一定程度上能够作为工程结构材料。近些年来,人们还在继续这方面的研究,大尺寸金属纤维增强聚合物基体复合材料的理论和实验都相对完善了,应用也在扩展中。

[0005] 在《Influence of fillers on the low amplitude oscillating wear behaviour of polyamide 11》一文中,作者已经做了相似的实验,基体材料是聚酰胺,基体材料中掺有不同种类的参杂物,试样尺寸属于大尺寸。

[0006] 试样的不同组分

[0007]

材料	玻璃短纤维 (wt%)	青铜粉末 (wt%)	铜粉末 (wt%)
A <sub>0</sub>	-	-	-
A <sub>g</sub>	20	-	-

$A_{GB}$	20	6	-
$A_{GC}$	20	-	6

[0008] 试样的性能

[0009]

性能	$A_0$	$A_G$	$A_{GB}$	$A_{GC}$
拉伸强度 (MPa)	36	38	43.5	46
拉伸伸长率 (%)	16	11	6	3
硬度 (维氏硬度)	80	81	82	82
折曲强度 (MPa)	29	40	40	54

[0010] 但是该现有技术都是对大尺寸的金属纤维增强聚合物基体复合材料,这种大尺寸的材料在微机电系统 (MEMS) 是无法应用的,参杂物也是玻璃纤维和不能有序分布的金属粉末,不能体现金属纤维增强和有序增强的优点。

#### 发明内容

[0011] 本发明针对现有技术存在的上述不足,提供一种金属纤维增强聚合物基体复合材料及其制备方法,可作为微机电系统 (MEMS) 应用领域的结构材料,扩大了微机电系统 (MEMS) 应用领域中结构材料的种类。

[0012] 本发明是通过以下技术方案实现的

[0013] 本发明涉及一种金属纤维增强聚合物基体复合材料,其组分及体积百分比含量为:金属相 20% -45% 以及 55% -80% 聚合物相,其中:金属相和聚合物相依次交错排列。

[0014] 所述的交错排列为:上下层状交错堆叠、树枝状斜向交错排列或阵列交错排列。

[0015] 所述的金属相是指:金属铜纤维或金属镍纤维;

[0016] 所述的聚合物相是指:SU-8、环氧聚酯或聚酰亚胺;

[0017] 所述的复合材料中的金属相和聚合物相都保持各自原有的结构。

[0018] 本发明涉及上述金属纤维增强聚合物基体复合材料的制备方法,其步骤包括:

[0019] 第一步、在基底上旋涂光刻胶作为牺牲层,然后在牺牲层上溅射 Cu/Cr 层作为种子层,再在种子层上旋涂光刻胶作为光刻层;

[0020] 所述的基底为洁净光滑的玻璃片;用纳米  $CaCO_3$  粉末擦拭直径为 3 英寸的玻璃片,直到玻璃片从水中拿出时在玻璃表面不会有明显的水迹存在。

[0021] 所述的牺牲层的厚度为 1-10 微米;

[0022] 所述的种子层的厚度为 10-100 纳米;

[0023] 所述的光刻层的厚度为 10-100 微米;

[0024] 第二步、对光刻层依次进行光刻显影处理并电镀金属结构;

[0025] 所述的光刻显影处理是指：先用 UV-LIGA 技术对光刻层进行图形化后，再把光刻层浸没在显影液中进行显影；

[0026] 所述的电镀是指：在酸性的金属硫酸盐溶液中采用电化学电镀方法电镀金属结构；

[0027] 第三步、去除光刻层后将聚合物填充到金属结构中，并固化聚合物，最后依次去除牺牲层和种子层中 Cr 元素，制成金属纤维增强聚合物基体复合材料；

[0028] 所述的去除光刻层是指：采用 pH = 12 的碱性溶液浸泡时间 30min；

[0029] 所述将聚合物填充到金属结构中的具体操作步骤为：把已经沉积有金属纤维的试样放在电泳液中进行电泳或是采用微加工的旋涂工艺把聚合物旋涂填充到金属纤维空隙中。

[0030] 所述的依次去除牺牲层和种子层中 Cr 元素是指：先选用 pH 在 12-13 之间的碱性溶液浸泡时间 12h 去除牺牲层；再在 pH = 13 的  $K_3[Fe(CN)_6]$  溶液中去除种子层中的 Cr 元素。

[0031] 与现有技术相比，制备得到的复合材料的综合力学性能，尤其是强度和韧性有了不同程度的提高，扩展了微机电系统 (MEMS) 中结构材料的种类。

#### 附图说明

[0032] 图 1 为实施例 1 结构示意图。

[0033] 图 2 为实施例 2 结构示意图。

[0034] 图 3 为实施例 3 结构示意图。

#### 具体实施方式

[0035] 下面对本发明的实施例作详细说明，本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施，给出了详细的实施方式和具体的操作过程，但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0036] 实施例 1

[0037] 如图 1 所示，本实施例包括：

[0038] 图中显示了一种层状金属纤维增强聚合物复合材料。图中五个相同的部分上下层状地叠加在一起，是多层复合的一种，聚合物基体只是部分地包裹了金属纤维。图中每一单体部分的尺寸： $40\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$ ，其中标有 1 的部分是聚合物基体层，标有 2 的部分是金属层，金属和聚合物基体上下层状地堆叠在一起。它是一个简单的多层层状复合材料，层间界面结合把聚合物基体和金属纤维结合在一起，所以金属和聚合物要有很好的相容性。在每一层上都没有再进行第二次的复合。

[0039] 制备步骤：

[0040] 第一步、在基底上旋涂  $1\mu\text{m}$  厚的光刻胶作为牺牲层，然后在牺牲层上旋涂  $3\mu\text{m}$  厚的聚合物作为第一聚合物层，再在第一聚合物层上溅射  $3\mu\text{m}$  厚的金属层作为第一金属层；

[0041] 第二步、重复第一步的过程得到第二、第三聚合物层和金属层后，在第三层金属层上在旋涂一层  $3\mu\text{m}$  厚的聚合物；

[0042] 第三步、固化聚合物，把含有试样的玻璃片放入 pH 在 12-13 之间的碱性溶液中浸

泡 12h 去除牺牲层,使试样能够从玻璃片上得以释放。

[0043] 实施例 2

[0044] 如图 2 所示,本实施例包括:

[0045] 图中显示了一种复杂但有序的金属纤维增强聚合物复合材料。图中样品是一个单层的复合材料,尺寸:  $30\mu\text{m}\times 15\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ 。图中标有 2 和 3 的部分是金属纤维,二者可以是同种金属纤维,也可以是不同种金属纤维,它们有序均匀的分布,金属纤维的整体构型是有序枝状的。在复合材料样品的受力方向上标有 2 的部分是主金属纤维,它贯穿于整个复合材料样品,其尺寸:  $30\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ 。在主金属纤维的两侧分别阵列排布着标有 3 的枝状金属纤维。侧枝金属纤维可以是对阵或是不对称的有序枝状,枝状金属纤维与主金属纤维的夹角是任意选择的,所有金属纤维尺寸是可以变化的,图中侧枝金属纤维是对称的,这些枝状金属纤维与标有 2 的主金属纤维之间的夹角为  $60^\circ$ ,侧枝金属纤维的尺寸:  $2\mu\text{m}\times 6.7\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ 。其余标有 1 的部分都是聚合物基体。聚合物基体部分地包裹着金属纤维。相比于实例 1 的设计,这种设计方法在体积相同的情况下,有更大的界面面积,有更好的复合效果。

[0046] 制备步骤:

[0047] 第一步、在基底上旋涂  $5\mu\text{m}$  厚的光刻胶作为牺牲层,然后在牺牲层上溅射 100nm 厚的 Cu/Cr 层作为种子层,再在种子层上旋涂  $20\mu\text{m}$  光刻胶作为光刻层;

[0048] 第二步、用 UV-LIGA 技术对光刻胶依次进行光刻显影处理,并在酸性的金属硫酸盐溶液中采用化学电镀方法电镀金属结构;

[0049] 第三步、光刻显影电镀后用化学电泳将聚合物填充到金属结构空隙中,并固化聚合物,然后在  $\text{pH} = 12$  的碱性溶液中先去除牺牲层,再在  $\text{pH} = 13$  的碱性  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  溶液中去掉种子层中 Cr 元素,使得试样得以释放,制成金属纤维增强聚合物基体复合材料。

[0050] 实施例 3

[0051] 如图 3 所示,本实施例包括:

[0052] 图中显示了一种复杂有序的金属纤维增强聚合物基体复合材料。样品也是单层的复合材料,整个样品的尺寸:  $39\mu\text{m}\times 15\mu\text{m}\times 7\mu\text{m}$ 。图中标有 2 和 3 的部分是金属纤维,二者可以是同种金属纤维,也可以是不同种金属纤维,它们有序均匀的分布于整个样品,金属纤维的整体构型是有序网状的。图中标有 2 的金属纤维的尺寸:  $3\mu\text{m}\times 15\mu\text{m}\times 7\mu\text{m}$ ,图中标有 3 的金属纤维的尺寸:  $39\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}\times 7\mu\text{m}$ 。图中金属纤维 2 和金属纤维 3 交汇的区域标有 4,这个区域的金属纤维可以是金属纤维 2 或是金属纤维 3,也可以是另外一种金属。这一区域的金属纤维空间结构和尺寸是可以改变的,可以是图中的长方体,也可以是圆柱体、棱柱体等,图中这一区域是不同于金属纤维 2 和金属纤维 3 的第三种金属纤维,尺寸:  $3\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}\times 7\mu\text{m}$ 。图中其余标有 1 的部分都代表聚合物基体,中间的聚合物块的尺寸:  $3\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}\times 7\mu\text{m}$ ,两侧的聚合物块的尺寸:  $3\mu\text{m}\times 4\mu\text{m}\times 7\mu\text{m}$ 。聚合物包裹了金属纤维的一些面,通过界面的结合使得二者复合在一起。

[0053] 制备步骤:

[0054] 第一步、在基底上旋涂  $10\mu\text{m}$  厚的光刻胶作为牺牲层,然后在牺牲层上溅射 30nm 厚的 Cu/Cr 层作为种子层,再在种子层上旋涂  $10\mu\text{m}$  光刻胶作为光刻层;

[0055] 第二步、用 UV-LIGA 技术对光刻胶依次进行光刻显影处理,并在酸性的金属硫酸

盐溶液中采用化学电镀方法金属结构；

[0056] 第三步、光刻显影电镀后用旋涂方法将聚合物(SU-8胶、聚酰亚胺等)填充到金属结构空隙中,并固化聚合物,然后在  $\text{pH} = 12$  的碱性溶液中先去除牺牲层,再在  $\text{pH} = 13$  的碱性  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  溶液中去除种子层中 Cr 元素,使得试样得以释放,制成金属纤维增强聚合物基体复合材料。

[0057] 本方法的技术创新点是在微机电系统(MEMS)应用领域利用复合材料具有可设计性、制备得到兼有组分材料优点的复合材料。通过合理的设计,利用组分材料的优点克服或弱化另一组分材料的不足,制备得到含有不同体积百分含量的、不同形状和构型的、不同排列方式的、不同界面结合面积的金属纤维增强聚合物基体复合材料。制备得到的高强韧性能的复合材料在一定程度上能够满足微机电系统(MEMS)中微结构器件对材料的要求,有望成为微机电系统(MEMS)中实用的结构材料,扩展了微机电系统(MEMS)中结构材料的种类。

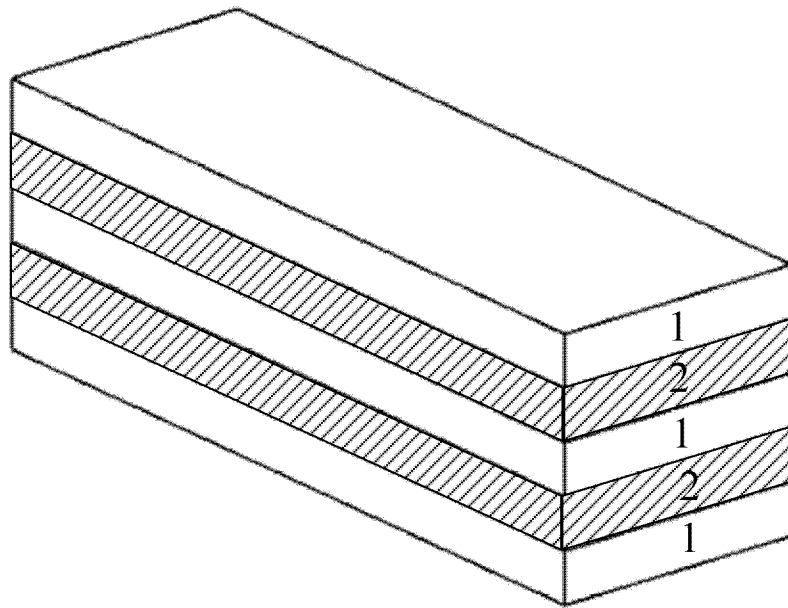


图 1

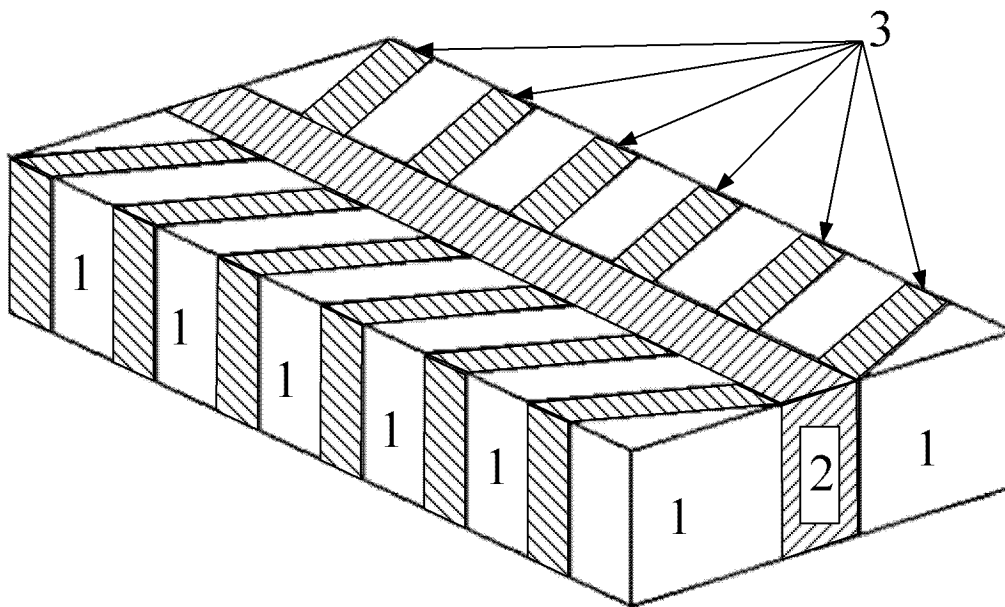


图 2



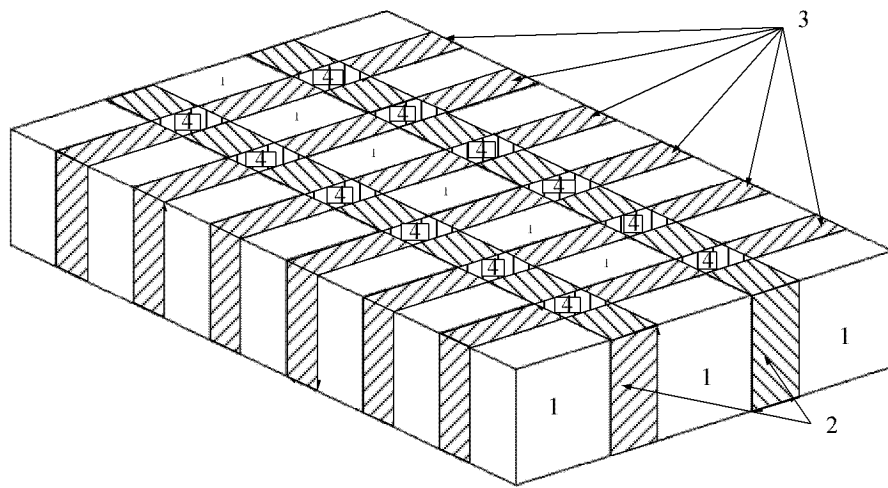


图 3