中国科学: 技术科学 2015 年 第 45 卷 第 9 期: 919 ~ 940

评 述 www.scichina.com tech.scichina.com

《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

微纳尺度 3D 打印

兰红波[①②*], 李涤尘[②③], 卢秉恒[②③]

① 青岛理工大学青岛市 3D 打印工程研究中心, 青岛 266033;
② 西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 西安 710049;
③ 西安交通大学快速制造国家工程研究中心, 西安 710049
* E-mail: hblan99@126.com

收稿日期: 2015-03-04; 接受日期: 2015-06-03
国家自然科学基金重大研究计划(批准号: 91023023)、国家自然科学基金(批准号: 51375250)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-11-1029)和青岛市创业创新领军人才计划(批准号: 13-CX-18)资助项目

摘要 复杂三维微纳结构在微纳机电系统、生物医疗、组织工程、新材料、新能源、高清显示、微流控器件、微纳光学器件、微纳传感器、微纳电子、生物芯片、光电子和印刷电子等领域有着巨大的产业需求, 然而现有的各种微纳制造技术无论从技术层面还是在生产率、成本、材料等方面还难以满足高效、低成本批量化制造复杂三维微纳结构的工业级应用的需求. 高效、低成本批量化制造复杂三维微纳结构(尤其是大面积复杂三维微纳结构)一直被认为是一项国际化难题, 也是当前国际上学术界和产业界的研究热点, 以及亟待突破的瓶颈问题. 微纳尺度 3D 打印(微纳结构增材制造)在复杂三维微纳结构、高深宽比微纳结构以及复合材料三维微纳结构制造方面具有突出的潜能和优势, 而且还具有设备简单、成本低、可使用材料种类多、无需掩模或模具、直接成形的优点. 微纳尺度 3D 打印被美国麻省理工学院(MIT)的《技术评论》列为 2014 年十大具有颠覆性的新兴技术. 本文论述了近年国际上微纳尺度 3D 打印重要的研究进展和代表性研究成果, 微纳尺度 3D 打印典型重大应用, 阐述了微纳尺度 3D 打印当前面临的挑战性问题, 并探讨了微纳尺度 3D 打印未来的应用前景和发展方向及趋势. 为深入开展微纳尺度 3D 打印、增材制造和微纳制造的科学研究和工程化应用提供一定的借鉴和参考作用.

关键词
微纳尺度 3D 打印
复杂三维微纳结构
微立体光刻
微纳制造
微纳结构增材制造

1 引言

3D 打印技术(增材制造, additive manufacturing)被认为是“一项将要改变世界的技术”, 第三次工业革命的重大标志. 2012 年, 奥巴马针对美国制造业提出了一系列发展方案, 将 3D 打印列为 11 项重要技术之一; 2013 年美国《哈佛商业评论》指出, 颠覆性创新 2013 年将取得突破性发展的四大趋势首位就是 3D 打印; 2013 年麦肯锡发布了一项报告“展望 2025: 决定未来经济的 12 大颠覆技术”, 3D 打印被排在第九位; 2014 年 10 月福布斯发布了《2015 年十大信息科技趋势》, 3D 打印以成本将进一步降低、发展速度将加快而位列其中[1~4].

微纳机电系统、生物医疗、组织工程、新材料(超材料、复合材料、光子晶体、功能梯度材料等)、新能源(太阳能电池、微型燃料电池等)、高清显示、微

引用格式: 兰红波, 李涤尘, 卢秉恒. 微纳尺度 3D 打印. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 919–940
Lan H B, Li D C, Lu B H. Micro-and nanoscale 3D printing (in Chinese). Sci Sin Tech, 2015, 45: 919–940, doi: 10.1360/N092014-00397

流控器件、微纳光学器件、微纳传感器、微纳电子、生物芯片、光电子和印刷电子等诸多领域对于复杂三维微纳米结构有着巨大的产业需求[5~9]. 然而, 现有的各种微纳制造技术无论从技术层面还是在生产率、成本、材料等方面还难以满足高效、低成本批量化制造复杂三维微纳结构的工业化应用的需求, 例如从技术层面, 现有的诸如光学光刻、电子束光刻、干涉光刻、激光微细加工、软光刻、纳米压印光刻等微纳制造技术主要实现2维或者2.5维微纳结构(简单几何图形)制造, 难以实现复杂真三维微纳结构的制造; 此外, 现有的这些微纳制造方法还面临设备和掩模(或者模具)昂贵、制造成本高、周期长、可用材料少等问题. 高效、低成本制造复杂三维微纳结构(尤其是大面积复杂三维微纳结构、高深宽比三维微纳结构、微纳复合结构)的一直被认为是一项国际化难题, 也是当前国际上学术界和产业界的研究热点, 以及亟待突破的瓶颈问题[10,11].

微纳尺度 3D 打印在复杂三维微纳结构、高深宽比微纳结构和复合(多材料)材料微纳结构制造方面具有很高的潜能和突出优势, 而且还具有设备简单、成本低、效率高、可使用材料种类广、无需掩模或模具、直接成形的优点[12~15]. 现有的 3D 打印技术已经实现了宏观尺度任意复杂三维结构的高效、低成本制造. 近年来, 国际上微纳尺度 3D 打印已经取得多项重大进展和突破. 2014 年 6 月, 美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室和麻省理工学院研究人员利用微尺度 3D 打印制造具有微结构的超轻和超强度的新型超材料(metamaterial), 可以承受至少 16 万倍于自身重量的负荷, 在航空航天、高速列车、汽车、船舶等交通运输行业具有巨大工业化应用前景[16]. 2014 年 2 月, 美国哈佛大学研究人员打印出带完整毛细血管活性组织, 这是人类第一次用 3D 打印技术获得功能性的“血管”, 嵌在复合的、排列好的细胞结构中[17]. 他们还采用 3D 打印制造出微型燃料电池(打印的锂离子电池只有 1 mm^2 大小, 精度达到 100 nm)[18]. 瑞典皇家理工学院开发3D硅纳米结构的3D打印机[19]. 2013 年德国 Nanoscribe GmbH 公司推出了全球打印速度最快、分辨率最高的商用微纳米结构的 3D 打印机-Photonic Professional GT, 实现了 100 nm 复杂三维微纳结构的制造[20]. 瑞士 IBM 研究中心(NanoFrazor, 3D 纳米打印)实现了 10 nm 以下复杂三维微纳结构制造[21]. 2014 年 9 月美国西北大学开发了纳米尺度 3D 打印机 NanoOPS, 最高分辨率达到 25 nm. 2015 年 1 月, 美国旧世界实验室(old world labs, OWL)推出了其最新的 3D 打印机 OWL Nano(两款最新的 MC 系列 3D 打印机: MC-1 和 MC-2), 打印精度达到 100 nm. 2015 年 3 月, 德国 TETRA 将推出全球精度最高的纳米 3D 打印机, 已经被用在组织工程和细胞培养等方面, 其高分辨率的支架可支持细胞成长, 同时也可针对不同类型的细胞进行优化. 2015 年 3 月 20 日, 美国 Carbon3D 公司和北卡罗来纳大学研究人员在 *Science* 杂志发表文章, 报道了一种革命性改进的 3D 打印技术——连续液体界面生产技术(continuous liquid interface production, CLIP)技术, 并被选为杂志封面, 将 3D 打印速度提高 100 倍[22]. 目前美国、德国、英国、日本、韩国等都纷纷斥巨资开展微纳尺度 3D 打印基础理论、装备、材料及工业化应用研究. 微纳尺度 3D 打印被美国麻省理工学院的《技术评论》列为 2014 年十大具有颠覆性的新兴技术.

微纳尺度 3D 打印目前已经被用于航空航天、组织工程、生物医疗、微纳机电系统、新材料(超材料、轻量化材料、智能材料、复合材料)、新能源(燃料电池、太阳能等)、柔性电子、印刷电子、微纳光学器件、微流控器件等众多领域和行业[23~26]. 图 1 给出了目前微纳尺度 3D 打印一些典型应用.

本文综述了微纳尺度 3D 打印近年重要的研究进展和代表性研究成果, 微纳尺度 3D 打印典型重大应用, 讨论了微纳尺度 3D 打印当前面临的挑战性问题、

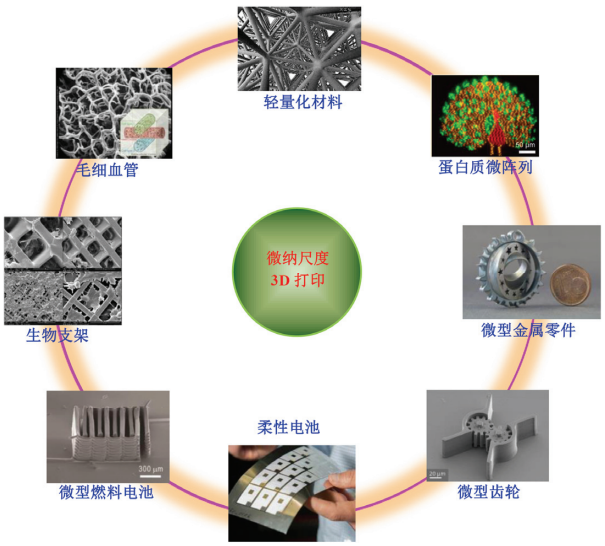


图 1　微纳尺度 3D 打印典型应用

需要重点解决的关键科学和技术问题, 并探讨了微纳尺度 3D 打印未来的应用前景和发展方向及趋势.

2　微纳尺度 3D 打印研究进展

随着 3D 打印和微纳科技的迅猛发展, 为了满足航空航天、生物医疗、组织工程、微纳机电系统等不同领域和行业的需求, 近年国内外研究人员已经开发出多种类型微纳尺度 3D 打印工艺、打印材料(聚合物、金属、陶瓷、生物材料、复合材料等)和装备, 并应用于多个领域和行业. 基于不同成型原理、打印材料、分辨率等因素, 微纳尺度 3D 打印可大致划分为: 微立体光刻; 基于双光子聚合 3D 激光直写; 电喷印; 微激光烧结(micro laser sintering technology , MLS 或者 laser micro sintering, LMS); 电化学沉积(electrochemical fabrication, EFAB); 喷墨打印、气溶胶喷射打印、微三维打印(喷射粘结)、复合 3D 打印、4D 打印等.

2.1　微立体光刻(microstereolithography, MSL/μSL)

微立体光刻是在传统 3D 打印工艺——立体光固化成型(stereolithography, SL)基础上发展起来的一种新型微细加工技术[27~29], 与传统的 SL 工艺相比, 它采用更小的激光光斑(几个微米), 树脂在非常小的面积发生光固化反应, 微立体光刻采用的层厚通常是 1~10 μm. 根据层面成型固化方式的不同划分为: 扫描微立体光刻技术和面投影微立体光刻技术, 其基本原理如图 2 所示[27,30,31]. 扫描微立体光刻是由 Ikuta 和 Kirowatari[32]最先提出, 扫描微立体光刻固化每层聚合物采用点-对-点或者线-对-线方式, 根据分层数据激光光斑逐点扫描固化(图 2(a)). 该方法加工效率较低、成本高. 近年, 国际上又开发了面投影微立体光刻技术(整体曝光微立体光刻), 通过一次曝光可以完成一层的制作, 极大提高加工效率. 其基本原理如图 2(b)所示: 利用分层软件对三维的 CAD 数字模型按照一定的厚度进行分层切片, 每一层切片被转化为位图文件, 每个位图文件被输入到动态掩模, 根据显示在动态掩模上的图形每次曝光固化树脂液面一个层面. 与扫描微立体光刻相比, 面投影微立体光刻具有成型效率高、生产成本低的突出优势. 已经被认为是目前最有前景的微细加工技术之一. 动态掩模是面投影微立体光刻的关键功能模块之一, 液晶显

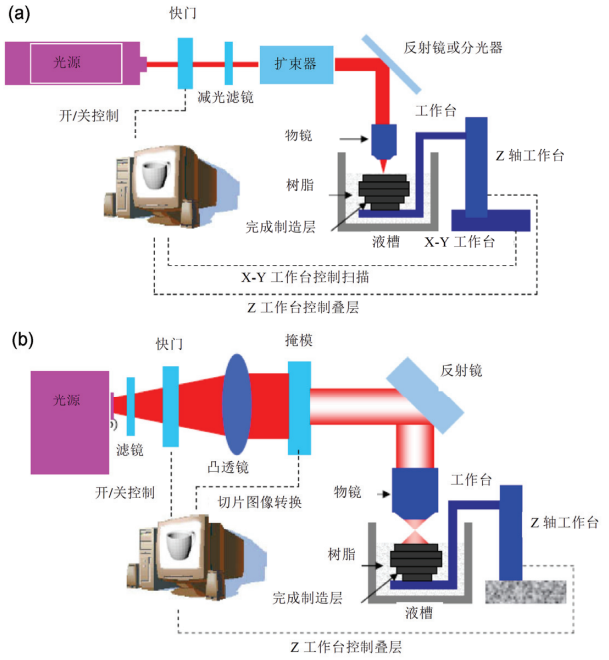


图 2　微立体光刻原理示意图[30]

(a) 扫描微立体光刻; (b) 面投影微立体光刻

示器(LCD)、空间光调制器(spatial light modulator, SLM)、数字微反射镜(digital micro-mirror device, DMD)等都已经被用作动态掩模. 1997 年, Bertsch 等人[33]首先提出采用 LCD 作为动态掩模, 但是基于 LCD 的面投影光刻存在一些固有的缺陷: 诸如转换速度低(~20 ms)、像素尺寸大(分辨率低)、低填充率、折射元件低的光学密度(关闭模式)、高光吸收(打开模式), 这些缺陷限制了面投影微立体光刻性能的改进和分辨率的提高. 近年提出的基于 DMD 动态掩模面投影微立体光刻已经显示出更好的性能和应用前景, 目前面投影微立体光刻主要采用数字 DMD 作为动态掩模. 微立体光刻已经被用于组织工程、生物医疗、超材料、微光学器件、微机电系统(MEMS)等众多领域[34~37]. 尤其是美国劳伦斯·利弗莫尔国家实验室和麻省理工学院采用面投影微立体光刻制造的超材料是该工艺重大代表性应用成果[16].

目前多数微立体光刻工艺被限定使用单一材料, 然而对于许多应用(诸如组织工程、生物器官、复合材料等)需要多种材料的微纳结构. Choi 等人[38]开发了基于注射泵的面投影微立体光刻, 实现了多材料微纳尺度 3D 打印, 注射泵被集成到现有的微立体光刻系统中, 用于多种材料的输送和分配. 他们利用开

发的装置和工艺, 已经实现了多材料(三种不同树脂材料)微结构 3D 打印, 如图 3 所示.

微立体光刻成型材料以光敏树脂为主, Zhang 等人[39]开发了基于陶瓷材料的微立体光刻工艺, 微结构分辨率达到 1.2 μm, 已经制造出直径 400 μm 的陶瓷微齿轮, 以及深宽比达到 16 的微管. 对于基于陶瓷材料的微立体光刻, 为了进一步提高精度和表面质量, 需要降低陶瓷浆料的黏度(减小层厚和获得高质量的涂层), Adake 等人[36]使用羧酸作为分散剂, 1, 6 己二醇二丙烯酸酯树脂, 并提出一种约束表面质量技术, 避免陶瓷零件后处理烧结过程中出现裂纹缺陷. 维也纳Lithoz公司基于其核心专利技术基于光刻陶瓷制造(lithography-based ceramic manufacturing, LCM), 已经开发出工业级陶瓷 3D 打印机(CeraFab 7500), 其平面分辨率达到 40 μm.

通过光学再设计, 提高曝光和成像均匀性; 引入准直透镜和棱镜到光路系统中, 缩短光路距离、减小设备体积, Ha 等人[40]研发了一种新型面投影微立体光刻系统, 目标是用于介观尺度微结构阵列的规模化制造. 此外, 微立体光刻也被用于微制造中的免装配工艺, 极大降低生产成本, 提高产品的可靠性[41].

2015 年 3 月 20 日, Carbon3D 公司的 Tumbleston 等人[22]在美国 *Science* 上发表了一项颠覆性 3D 打印新技术: CLIP 技术. CLIP 技术不仅可以稳定地提高 3D 打印速度, 同时还可以大幅提高打印精度. 打破了 3D 打印技术精度与速度不能同时提高的悖论, 将 3D 打印速度提高 100 倍, 并且可以相对轻松地得到无层面(layerless)的打印制品. 困扰 3D 打印技术已久的高速连续化打印问题在 CLIP 技术中被完全克服. 图 4(a)是 CLIP 技术的基本原理, 以及在 *Science* 上的封面(图 4(b)). CLIP 的基本原理: 底面的透光板采用了透氧、透紫外光的特氟龙材料(聚四氟乙烯), 而透过的氧气进入到树脂液体中可以起到阻聚剂的作用, 阻止固化反应的发生. 氧气和紫外光照的作用在这个区域内会产生一种相互制衡的效果: 一方面, 光照会活化固化剂, 而另一方面, 氧气又会抑制反应, 使得靠近底面部分的固化速度变慢(也就是所谓的"Dead Zone"). 当制件离开这个区域后, 脱离氧气制约的材料可以迅速地发生反应, 将树脂固化成型. 除了打印速度快, CLIP 系统也提高了 3D 打印的精度, 而这一点的关键也还在"死区"上. 传统的 SLA 技术在打印换层的时候需要拉动尚未完全固化的树脂层, 为了不破坏树脂层的结构, 每个单层切片都必须保证一定的厚度来维持强度. 而 CLIP 的固化层下面接触的是液态的"死区", 不需要担心它与透光板粘连, 因此

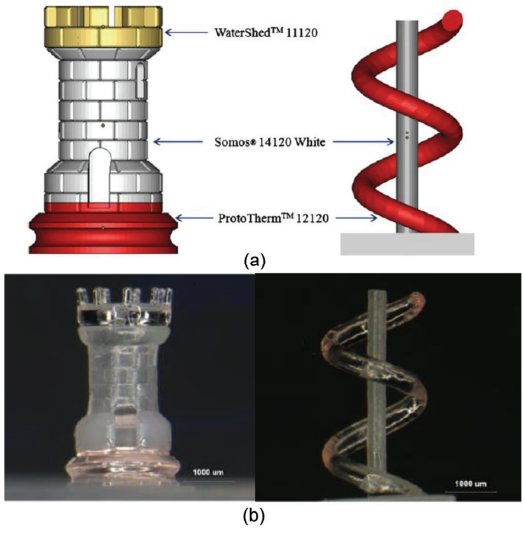


图 3　基于多材料微立体光刻工艺打印三材料微结构[38]

(a) 多材料 CAD 模型; (b) 打印的 Rook 和 Post and helix 结构

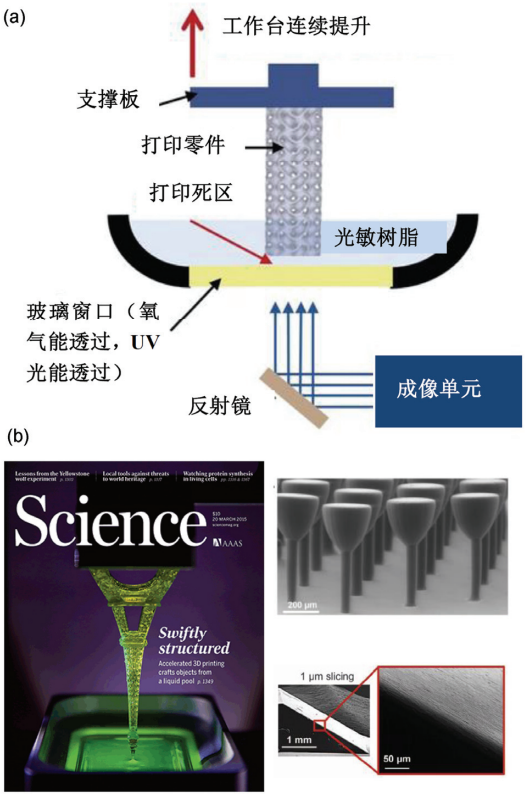


图 4　CLIP 技术基本原理和 Science 封面[22]

(a) CLIP 原理示意图; (b) Science 封面和 CLIP 打印的微纳结构

自然也更不容易被破坏. 于是, 树脂层就可以被切得更薄, 更高精度的打印也就能够实现了. CLIP 实现了高速连续打印[22].

最近, 澳洲 Gizmo 3D 公司展示了另一个速度超快的光固化(SLA)3D 打印机, 号称超过了 CLIP. Gizmo 3D 采用的是自上而下打印模式, 而非自下而上的打印(Carbon3D 公司). 此外, 来自美国 University of Buffalo 的 Pang 也开发了一种类似 CLIP 工艺, 但不使用可透氧气的窗口, 而是通过一种特殊的膜来创建未固化树脂薄层. 这种特殊的膜有 2 个优势. 首先, 它比可透氧窗口便宜得多, 其价格仅为后者的 1/100; 第二, 该膜是非常容易成型, 这意味着我们可以用这种膜制成我们的几乎任何形状.

尽管微立体光刻已经取得重大进展, 但是当前也面临一些挑战性和亟待突破的难题: 1) 提高分辨率和成型件的尺寸; 2) 由于微立体光刻无法使用支撑结构, 难以制造必须使用支撑结构的微零件或微结构; 3) 扩大可利用的材料(当前一个最大的不足就是仅仅有限的聚合物材料能够使用, 主要是丙烯酸酯、环氧树脂等光敏树脂材料), 开发新型复合材料; 4) 进一步提高生产效率, 降低生产成本.

2.2　基于双光子聚合激光 3D 直写

由于树脂材料的黏度、表面张力等因素的影响, 最小涂层厚等因素的限制; 以及微立体光刻固化是基于单光子吸收聚合固化的本质特性, 微立体光刻目前能达到的分辨率是在微尺度范围, 如果进一步提高微立体光刻的分辨率, 实现亚微尺度和纳尺度结构制造将面临巨大的挑战[42~44].

基于双光子聚合激光 3D 直写提供了一种有效的解决方案, 而且是目前实现纳尺度 3D 打印最有效的一种技术. 不同于传统的微立体光刻(是一种单光子微立体光刻工艺), 基于双光子聚合激光直写 3D 打印是基于双光子聚合原理(或者多光子吸收, multiphoton-absorption). 双光子聚合是物质在发生双光子吸收后所引发的一种光聚合过程, 双光子吸收是指物质的一个分子同时吸收两个光子, 双光子吸收的发生主要在脉冲激光所产生的超强激光焦点处, 光路上其它地方的激光强度不足以产生双光子吸收, 并且由于所用光波长较长, 能量较低, 相应的单光子吸收过程不能发生. 单光子激发聚合固化和双光子激发聚合固化二者的区别如图 5 所示[34]. 因此, 双光子过程

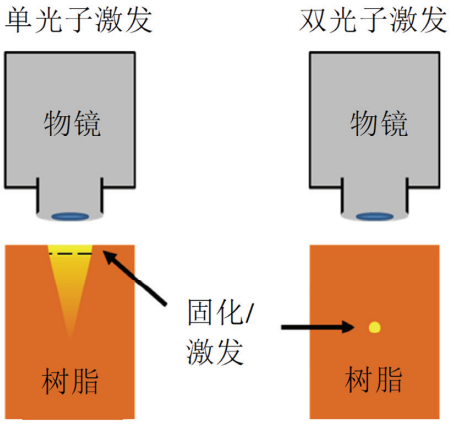


图 5　单光子激发聚合和双光子激发聚合[34]

具有良好的空间选择性. 双光子聚合激光直写 3D 打印就是利用了双光子吸收过程对材料穿透性好、空间选择性高的特点, 其基本原理如图 6 所示[34].

Maruo 等人[45]在 1997 年提出基于双光子聚合的微纳制造技术, 与现有的其他工艺相比, 双光子聚合能够制造更高分辨率的三维微纳结构. 根据阿贝衍射极限, 聚焦激光的分辨率被限定在所使用的光的波长和聚焦物镜的数值孔径(NA), 基于单光子聚合的微立体光刻难以达到亚微米分辨率. 其它高分辨微纳制造技术如电子束光刻受限于表面效应, 不像双光子聚合, 它是一种按量技术(in-volume). 双光子吸收是一种非线性现象, 如果辐照足够高并且在基态和激发态之间的跃迁能与两个光子的结合能相匹配, 任何材料都能发生双光子吸收. 双光子吸收率与入射光的强度的平法成正比. 这个二元效应限制这种现象在焦点处发生, 这又转而限制了光聚合在亚微尺度的体积内. 双光子聚合工艺已经实现 Sub-50 nm 复杂三维微纳结构的制造[42~44]. 德国 NanoScribe

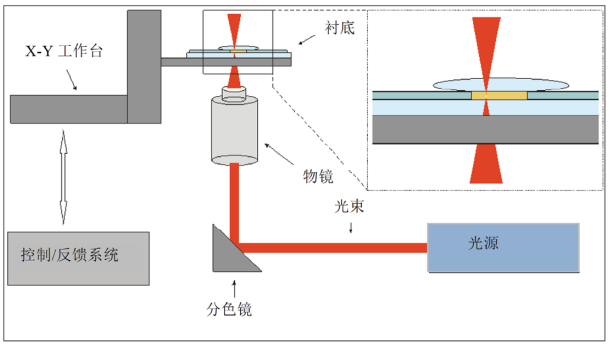


图 6　基于双光子聚合的激光直写系统原理示意图[34]

公司、维也纳科技大学等研究相继开发了基于双光子聚合激光直写微纳尺度 3D 打印设备和装置, 基于双光子聚合激光直写 3D 打印目前已经显示出巨大的潜能和工业化应用前景[20,46~48].

2001 年 Kawata 等人[5]利用超短脉冲激光(波长为 780 nm 的近红外飞秒脉冲激光)诱导光刻胶发生双光子聚合反应制造出长 10 和高 7 μm 的纳米牛, 其分辨率达到 120 nm, 突破了传统光学理论的衍射极限, 实现了利用双光子加工技术制造亚微米精度的三维结构. 在双光子聚合工艺中, 两种扫描方法(表面轮廓和栅格扫描)都不需要树脂分层, 对于表面轮廓扫描方式, 激光束光斑扫描在树脂三维内部, 飞秒激光脉冲具有极短的脉冲宽度和极高的峰值功率, 与物质相互作用时呈现强烈的非线性效应, 作用时间极短, 热效应小. 近红外区的飞秒激光又能避免紫外激光对大多数材料不透明的缺点, 它可以深入透明材料内部在介观尺度上实现真正意义上的三维立体微加工. 因此, 与传统分层微立体光刻相比, 双光子聚合具有更高的分辨率[42~44,49].

2013 年 2 月德国 NanoScribe 公司发布了目前世界上具有最快打印速度的微纳尺度 3D 打印机, Photonic Professional GT(如图 7(a)所示), 图 7(b)是其设备照片, 它是一种激光直写技术或三维激光光刻工艺(direct laser writing/three-dimensional laser lithogr aphy), 利用超短激光脉冲曝光预定义的 3D 微纳结构在光敏材料上制作出具有自我支撑的微纳米结构, 实现无需掩模或者模具直接制造复杂三维微纳结构. 图 7(c)是制造的一些典型微纳结构. Photonic Professional GT 可以以每秒超过 5 太位(terabits)的速度来打印聚合物波导, 其三维侧向特征尺寸<200 nm, 典型的是 150 nm, 图形化面积达到 100 mm×100 mm. 已经被用于光子学、微光子学、微流道、生命科学、微纳科技等许多领域, 尤其在生物医学和纳米科技等领域已经显示出巨大潜能和广阔的工程应用前景[20,46~48]. 美国北卡罗莱纳州立大学、北卡罗来纳大学教堂山分校和德国汉诺威激光中心等利用该技术打印具有生物可兼容性的组织支架[44,50,51].

近年, 大量的研究聚焦在进一步提高效率、分辨率以及降低成本, 这对于基于双光子聚合激光直写 3D 打印的实际商业化应用非常重要.

2.3 电喷印

电喷印亦称为电流体动力喷射打印(electrohydrodynamic jet printing, E-jet), 由 Park 和 Rogers 等人提出和发展的一种基于电流体动力学(EHD)微液滴喷射成形沉积技术, 与传统喷印技术(热喷印、压电喷印等)采用“推”方式不同, EHD 喷印采用电场驱动以“拉”方式从液锥(泰勒锥)顶端产生极细的射流[52~55]. 其基本原理如图 8 所示: 在导电喷嘴(第一电极)和导电衬底(第二电极)之间施加高压电源, 利用在喷嘴和衬底之间形成的强电场力将液体从喷嘴口拉出形成泰勒锥, 由于喷嘴具有较高的电势, 喷嘴处的液体会受到电致切应力的作用, 当局部电荷力超过液体表面张力后, 带电液体从喷嘴处喷射, 形成极细的射流, 喷射沉积在衬底之上, 结合承片台(*x*-*y* 方向运动)和喷嘴工作台(*z* 向)的运动能够实现复杂三维微纳结构

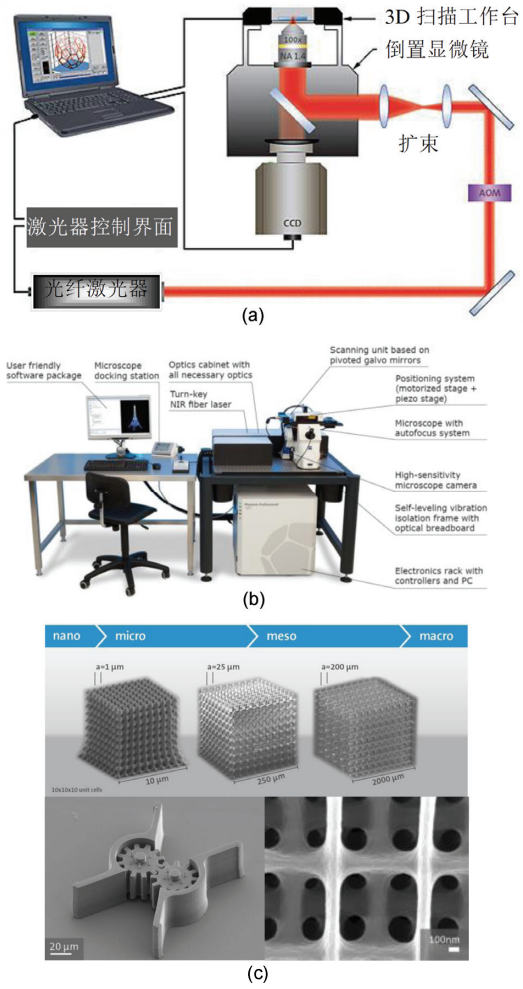


图 7 德国 NanoScribe 3D 打印原理、设备和打印结构[20]

(a) 原理示意图; (b) Photonic Professional GT 3D 打印设备; (c) 打印的复杂三维微纳结构

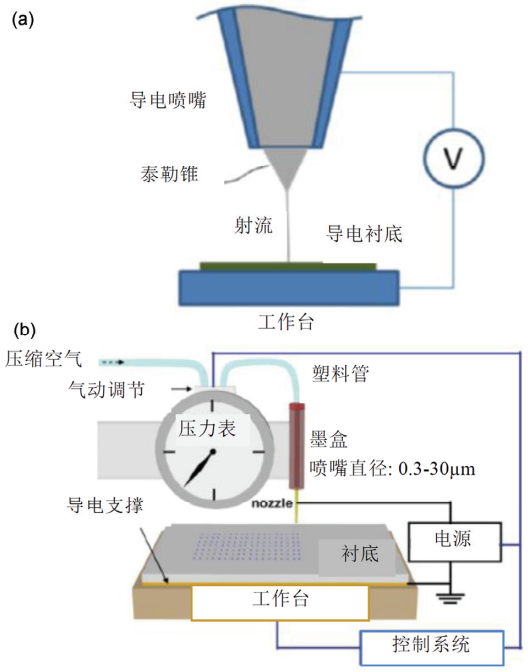


图 8　电喷印原理和结构示意图[56]

(a) 原理示意图; (b) 打印机结构示意图

的制造. 由于电喷印采用微垂流模式按需喷印的模式, 能够产生非常均匀的液滴并形成高精度图案; 打印分辨率不受喷嘴直径的限制, 能在喷嘴不易堵塞的前提下, 实现亚微米、纳米尺度分辨率复杂三维微纳结构的制造. 而且可用于电喷印的材料范围非常广泛, 包括从绝缘聚合物到导电聚合物, 从悬浊液到单壁碳纳米管溶液, 从金属材料、无机功能材料到生物材料等. 因此, 电喷印具有: 兼容性好(适用材料广泛, 以及高黏度液体)、成本低、结构简单、分辨率高等优点, 尤其是对于高黏度液体能够打印出比喷头结构尺寸低一个数量级的图案. 目前它已经被看作最具有应用前景的微纳尺度 3D 打印技术之一[13,52~56]. 图 9 展示了采用电喷印制造的各种三维微纳结构[52,58].

微纳尺度多材料打印具有非常广泛的应用, 但是多材料打印面临许多挑战性难题. Sutanto 等人[15]提出一种基于多打印头的多材料喷印解决方案, 开发了一种多打印头装置(如图 10 所示), 并且论述了多单元电喷印打印头的操控和模型, 以及展示了该设备和工艺在电子工业、生物传感器等方面的应用. 电喷印也被用于微光学器件的制造, 诸如微透镜阵列(图 11(a))、光学波导(图 11(b))等, 尤其是采用多喷

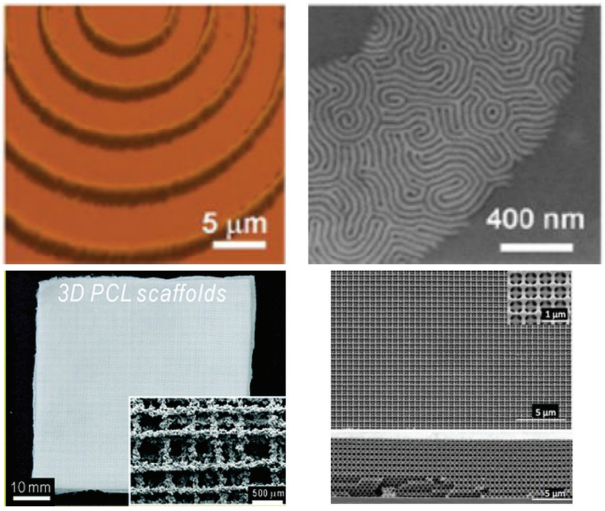


图 9　电喷印打印的微纳结构[52,57]

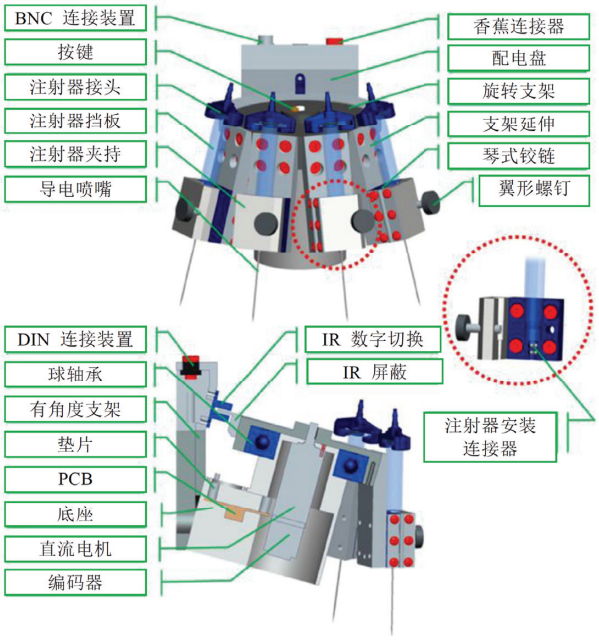


图 10　用于多材料打印工艺的打印头结构示意图[15]

头、多材料工艺, 成功制造出具有多种折射率的衍射光栅(图 11(c)), 实现了具有不同光学特性多种异质材料低成本、柔性集成. 这拓展了电喷印新的应用[58].

喷墨打印有两种供墨打印方式: 连续喷墨打印和按需喷墨打印(drop-on-demand, DOD). 通过采用脉冲直流电压, 并结合优化的工艺参数(如低偏置电压、脉冲宽度、脉冲峰值电压等), 实现按需喷墨打印, 为了进一步提高打印图形的一致性, Prasetyo 等人[59]系统研究了基于 DOD 电喷印制造金属银点状结构,

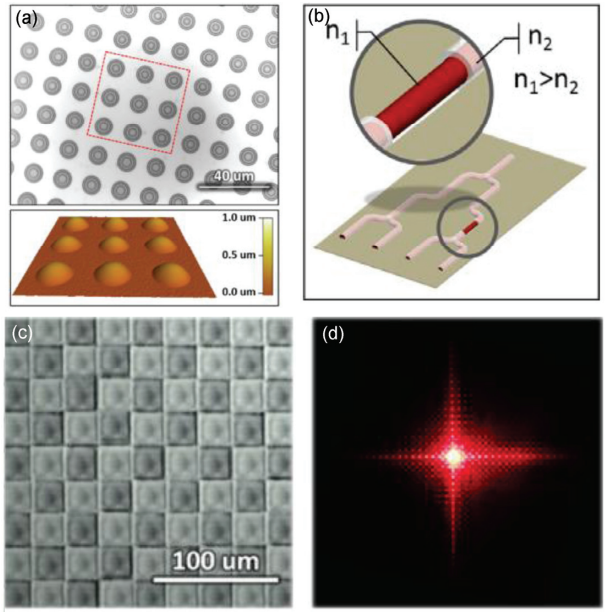


图 11　电喷印制造的微光学器件[58]

重点研究了衬底表面能、温度对于点结构形状(尺寸、一致性)的影响, 在硅衬底上打印出分辨率 10 μm 以下均匀金属银点状结构阵列, 如图 12 所示.

电喷印已经被用于再生组织领域, 尤其在包含微纳纤维 3D 支架组织材料制造方面, 与现有的其他 3D 打印工艺相比, 采用电喷印展示出更好的性能, 细胞培养结果显示, 采用电喷印制造的支架对于种子细胞的生长提供了更加优良的微孔生长环境条件(约高于 3.5 倍最初细胞附着和高于 2.1 倍细胞增殖). 图 13 给出了采用电喷印和传统 3D 打印制造的组织支架结构对比[60].

2012 年 Rogers 教授等报道了基于电喷印图形化蛋白质材料, 打印出功能蛋白质微阵列结构(图 14), 采用多喷头打印系统将四种不同蛋白质材料打印在同一个衬底上. 电喷印提供了一种适用于蛋白质材料大面积微纳图形化方法, 具有高效、图形一致性

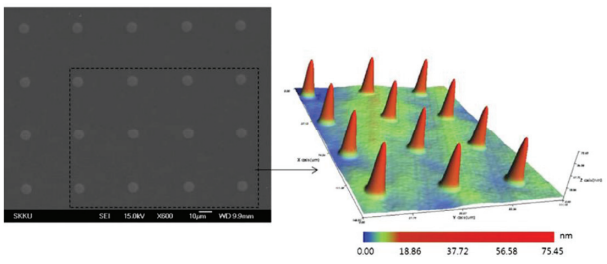


图 12　基于 DOD 模式电喷印制造的均匀点状结构阵列[59]

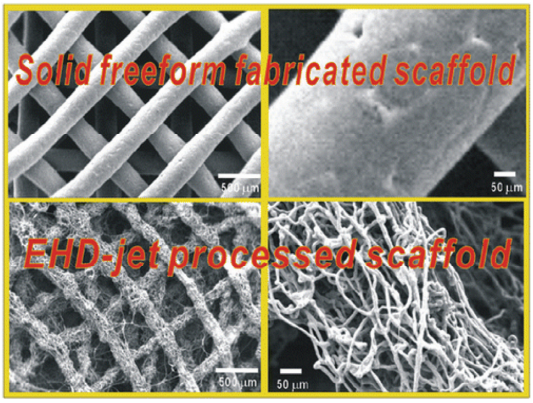


图 13　传统 3D 打印制造支架与电喷印制造支架[60]

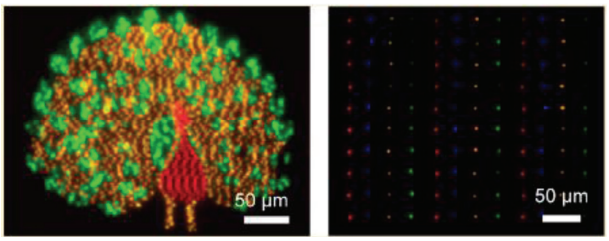


图 14　电喷印打印的功能性蛋白质微阵列[61]

好、定位精度高的特点, 而且能够兼容多种生物材料和衬底, 实现多种微纳图形的制造. 实验结果展示电喷印在生物技术和医疗等领域具有良好的应用前景和巨大的潜能[61].

2013 年 Rogers 教授等将电喷印与自组装技术相结合, 实现了复杂三维纳米结构的制造, 他们指出, 打印出的纳米结构的分辨率还可以进一步提高到 15 nm. 相关的研究成果发表在《自然·纳米技术》上, 他们打印出的一些纳米结构如图 15 所示. 将电喷印与自组装、纳米压印等其他微纳制造结合起来, 在实现 4D 打印、微纳复合结构制造、高分辨率纳米结构制造方面具有非常好的应用前景和潜能[57].

印刷电子尤其是柔性电子是电喷印最具有工业化应用前景的领域之一, Choi 等人[62]报道了他们的研究结果. 2011 年英国伦敦大学的 Wang 等人[63]报道了采用电喷印制造薄壁陶瓷结构, 一个厚度 100 μm 氧化锆薄壁结构被成功制造.

电喷印已经被看作一种强有力的工具用于各种功能材料的直接微纳图形化, 然而, 如果电喷印最终成为一种真正商业化实用化技术, 还必须解决以下挑战性难题: 1) 提高打印速度, 增加效率; 2) 开发结

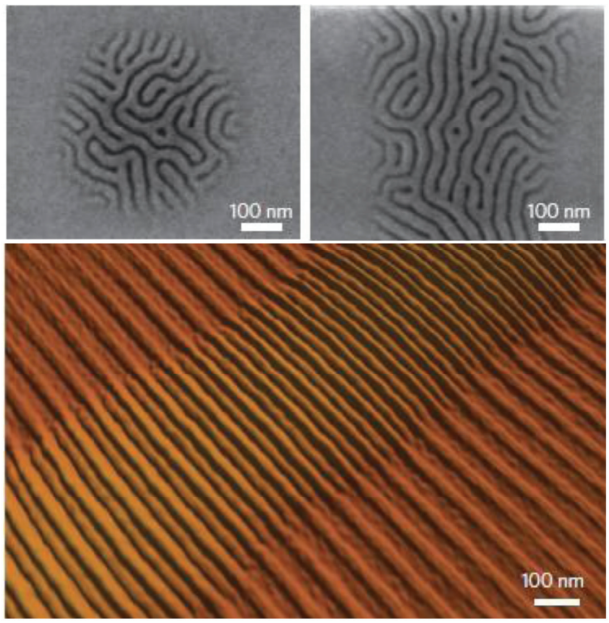


图 15　电喷印和自组装相结合制造的纳米结构[57]

构紧凑、低成本、用户友好的电喷印设备; 3) 多喷头、多材料电喷印技术是未来重点突破的研究方向之一; 4) 开发各种功能打印材料(例如无机材料碳纳米管、基于金属纳米粒子墨汁; 有机材料 PEDOT; 以及各种无机复合材料); 5) 多喷头优化设计(避免电场干涉); 6) 微喷嘴的设计与制造. 未来电喷印的发展方向可能是: 1) 多材料、多喷头打印; 2) 电喷印与其他工艺相结合(纳米压印、自组装等)形成复合电喷印技术(4D 打印技术), 拓展电喷印的工艺范围和提高打印的分辨率[64~68].

2.4　微激光烧结

微激光烧结是在传统 3D 打印 SLS 工艺基础上 2003 年由德国 Laserinstitut Mittelsachsen E.V. 和 University of Applied Sciences Mittweida 开发的一种微尺度 3D 打印技术, 通过采用亚微米的粉末材料、圆柱形涂层刮刀、以及调 Q 固体激光器(调制脉冲)技术, 实现金属、陶瓷等材料微尺度结构的制造. 与传统 SLS 工艺相比, 微激光烧结所制造的结构其分辨率和粗糙度都提高一个数量级. 各种金属材料(诸如 AI, Ag, Cu, Mo, Ti, W, 80Ni20Cr, WCu, 不锈钢材料等)都可以被使用, 分辨率已经达到 15 μm, 表面粗糙度 *Ra* 达到 1.5 μm, 深宽比达到 300, 烧结材料的相对密度高于 95%[69~72]. 对于陶瓷材料, 最高分辨率达到 50 μm. 图 16 是微烧结制造的氧化物陶瓷零件[71].

2013 年金属 3D 打印增材制造领导者 EOS 公司与激光微加工系统供应商 3D-Micromac 合作, 共同成立一个新的合资公司 3D MicroPrint, 将两个公司各自拥有的核心技术融合, 开发出一种新的微型激光烧结工艺, 并已经研制出微型激光烧结金属 3D 打印机. EOS GmbH 公司的创始人和 CEO Langer 博士认为目前市场对非常小而且采用传统工艺难于生产的金属零件的需求增长的非常快. 微型激光烧结技术为以下 3 个方面的需求提供了解决方案: 个性化、功能整合和小型化. 该技术的打印层厚已经可以达到 5 μm 以下, 焦点直径在 30 μm 以下, 他们使用的金属粉末颗粒大小也在 5 μm 以下. 因此微激光烧结技术让我们进入了更小的时代. 它甚至可以制造免装配的微型活动部件. 图 17 展示了制造的典型微尺度金属零件[73,74].

微激光烧结制造微尺度金属零件是近年微纳尺度 3D 打印技术比较重大的突破成果之一, 采用微激光烧结实现复杂三维金属微结构制造对于 MEMS, 微型喷嘴等器件制造具有非常重要意义. 目前, 德国在微激光烧结方面的研究处于国际领先水平, 采用微激光烧结实现复杂三维金属微结构制造是当前最具有影响力的微纳结构增材制造技术之一, 目前国际上学术界和产业界都是研究热点, 代表着微纳结构增材制造一个非常重要的方向和趋势[74~77].

2.5　电化学沉积

电化学沉积是美国南加州大学 Cohen 等人提出一种制作任意形状三维金属微结构技术[78~83]. 基于增材制造的原理, EFAB 利用实时掩模技术选择性电

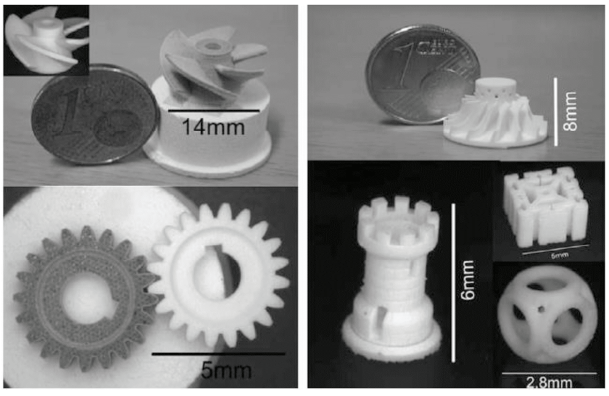


图 16　微激光烧结制造的氧化物陶瓷零件[71]

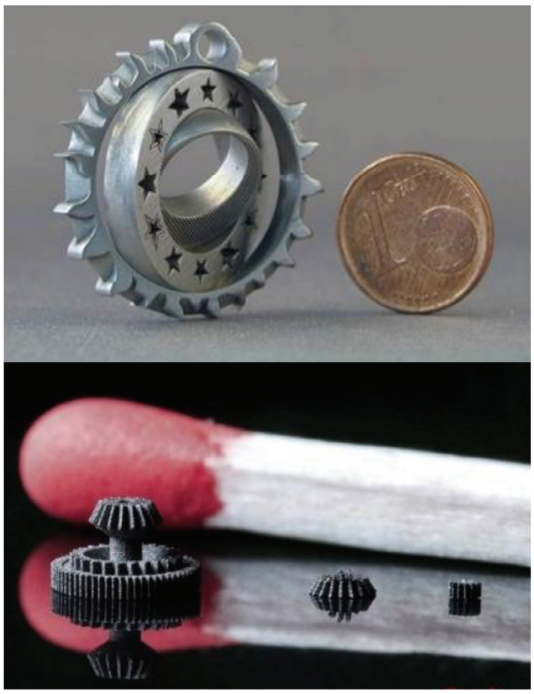


图 17　德国 3D MicroPrint 打印的微尺度金属零件[73]

沉积多层金属层, 制造出任意形状的金属三维微结构. 它可以直接批量生产复杂三维、高深宽比微尺度金属结构, 其基本原理如图 18 所示. 使用 EFAB 技术制作复杂微结构的工艺流程: 1) 利用实时掩模在阴极基底上选择性的沉积金属层, 该层可为牺牲层也可为结构层, 如图 18(a); 2) 利用常规电沉积法在前层材料上覆盖新材料, 若第一步沉积层为牺牲层, 则该步为沉积结构层, 反之亦然, 如图 18(b); 3) 平坦化: 利用微细铣削、微细磨削等手段将牺牲层和结构层一起磨平, 保证精确的厚度和平整度, 如图 18(c); 4) 循环第一至第三步, 直到达到加工厚度要求, 如图 18(d); 5) 用电化学或化学腐蚀法去除牺牲层, 得到复杂三维金属微结构, 如图 18(e). 实时掩模是 EFAB 技术的核心, 利用实时掩模实现了金属的选择性电沉积. 实时掩模由衬底和硅胶两部分组成. EFAB 采用两种材料: 结构层及牺牲层. 选择结构层材料时除要满足应用需求外, 还必须考虑牺牲层材料去除时不会破坏结构层. 目前, 应用最多的是以镍作结构层、铜作牺牲层[81].

EFAB 能够制作出各种微机械器件, MEMS, 微光机电系统, 还可以将其用于一些特殊领域, 诸如微器件封装、热管器件、医疗器械等. 尤其是 EFAB 可以直接、快速、批量生产出复杂、高深宽比三维金属微结构. EFAB 是基于增材制造, 因此其制造的微结构深宽比从理论上可以达到无限, 其加工精度主要取决于所使用掩模版的精度, 结合采用高精度掩模版, EFAB 技术将是一种比较有前途的真三维金属微结构制造技术.

Microfabrica 扩展了面向 MEMS 的 EFAB 工艺的

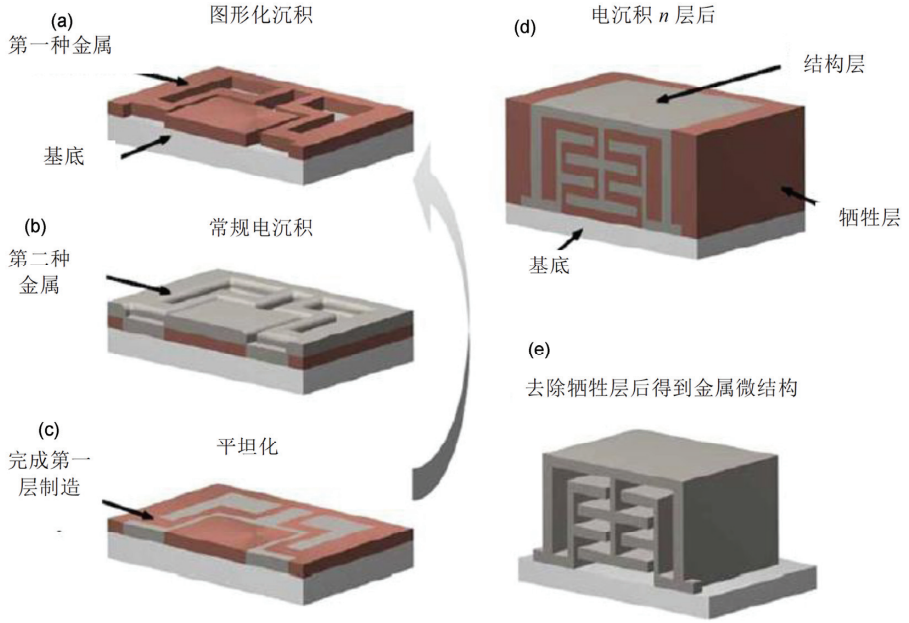


图 18　EFAB 的原理和工艺流程[81]

功能, 提供层厚度高达 50 μm 的结构. 由 10 μm 进步到 50 μm 意味着能利用该工艺构建更高的微器件, 如用于制造喷墨打印头微喷嘴、惯性测量部件、磁性微系统及引信起爆器件等. 实际上可以使用多个牺牲层和结构层, 这为一些特殊应用例如制造复杂多材料微结构或者微器件提供一种新的解决方案, 同时也拓展了 EFAB 工艺的应用范围. 图 19 给出了 EFAB 制造的一些三维金属结构[81,82].

EFAB 尽管已经提出了许多年, 但目前国际上跟踪该技术的相关研究较少, 近年其研究进展也没有很大突破. 该技术工艺过于复杂, 其发展应用和前景一般. 或许在某些特殊应用领域能发挥该技术的优势.

2.6　各种工艺比较与讨论

现有各种微纳尺度 3D 打印工艺, 每种工艺都有其显著的优势和不足, 表 1 分别从成型原理、分辨率、效率、材料、应用等方面对以上 5 种典型工艺进行了相互比较. 结果显示, 双光子聚合激光直写具有最高的分辨率, 目前已经达到 Sub-50 nm, 但是成本高, 它在生物医疗(如毛细血管)、超材料等领域有显著的

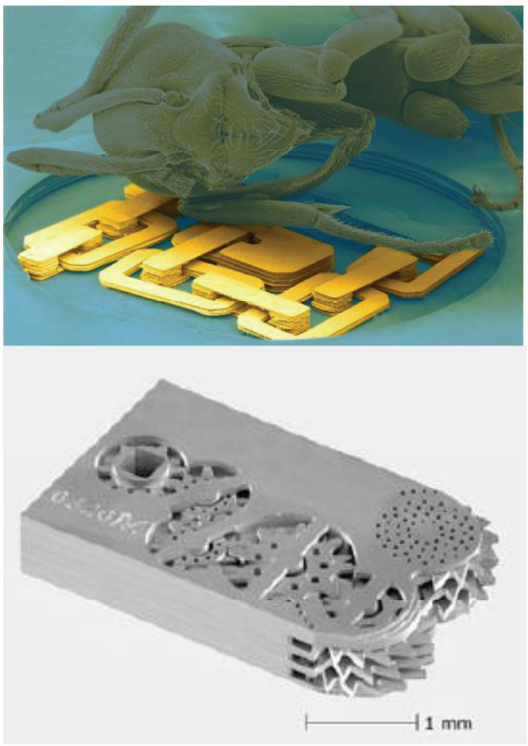


图 19　EFAB 制造的微结构[81,82]

优势和应用前景. 面投影微立体光刻具有成本低、效率高、成型面积大的优势, 是当前的研究热点, 在超材料、组织工程、微纳光学等领域有着很好的应用前景, 但分辨率、尺寸、打印材料等方面需要进一步改进和提高. 电喷印具有结构简单、成本低、以及可以实现多材料打印的突出优势, 在生物医疗、组织工程、印刷电子等领域应用前景广阔, 尤其是结合自组装材料, 能够实现 4D 打印, 在微纳复合结构制造方面具有显著的优势. 多喷头、多材料电喷印是未来重点发展和突破的方向. 微激光烧结目前是制造复杂三维金属微结构最理想的工艺之一, 随着成本进一步降低、分辨率进一步提高未来发展潜力巨大, 是当前金属材料微纳尺度 3D 打印亟待突破的重点方向.

2.7　近年开发的纳尺度 3D 打印工艺

纳尺度 3D 打印近几年取得多项重大突破, 2014 年 9 月, 美国西北大学高速纳米制造中心(CHN)研究人员发布了革命性的纳米制造 3D 打印机 (nanoscale offset printing system, NanoOPS), 如图 20 所示, 这个巨大的六边形机约有 7 英尺宽, 在它的中心固定着一个机械臂, 用以转移模板和产品. NanoOPS 的工作原理是: 与常见的挤出式 3D 打印机逐层堆积树脂或塑料不同, 纳米 3D 打印机一开始就会在产品的模具或模板上打印. 需要打印的计算机芯片或另一块电子器件会浸入含有微小纳米粒子的溶液. 系统向溶液施加电脉冲, 以引导纳米粒子附着在产品上, 通过精确控制粒子数量生成指定的任意形状. 使用该方法, 铜纳米颗粒可以制成有史以来最小、最精确的形状. 这套全自动的原型系统使用了全新的纳米打印技术, 充分利用纳米材料的独特性能优势, 在几分钟内, 该系统就能在柔性或硬质基材上使用导电、半导体或绝缘性的纳米材料(有机或无机)3D 打印出纳米结构或电路(最低分辨率可达 25 nm). CHN 的主任 Ahmed Busnaina 认为该技术将对一些工业领域产生革命性的影响, 比如电子器件, iPhone 手机的生产成本在理论上可以降低至 10 美元. 同时医学界也将大大受益. 药物可以制成纳米颗粒直接通过皮肤吸收, 而不用注射到血管里. NanoOPS 可以用来制造新的、更实惠的电子产品、药品, 更强、更轻、更智能的复合材料, 或更快、更便宜的能源采集和存储设备. NanoOPS 系统的运行、生产成本也远低于普通的纳米制造设备, 使之具备了商业化的广阔前景(http://www.think3d.in/

表 1　微纳尺度 3D 打印工艺比较

工艺/内容	微立体光刻	双光子聚合激光直写	电喷印	微激光烧结	EFAB
原理	减小激光光斑, 小面积固化	基于双光子聚合 3D 激光直写	基于 EHD 微液滴喷射沉积	调 Q 固体激光器和精密涂布亚微度材料	电化学沉积
分辨率	微尺度(μm)	纳尺度 sub-50 nm	亚微米尺度	微尺度	微尺度
材料	材料有限, 液态光敏树脂、陶瓷等	材料单一, 液态光敏树脂	材料广泛, 包括金属材料、无机功能材料到生物材料	金属、陶瓷	金属、半导体材料等
成本	低(面投影)	高	低	高	低
效率	高(面投影)	低	低	低	高
模板	动态掩模板	不需要	不需要	不需要	实时掩模
图形化面积	大	小	大	小	大
应用领域	超材料、组织工程、微纳光学	生物医疗、微纳科技、微纳光学	生物医疗、组织工程、印刷电子、微纳光学	MEMS, 功能零件	MEMS, 医疗器械, 微喷嘴等
优势	成本低、效率高、图形化面积大	分辨率最高	结构简单、成本低、多材料打印	实现复杂三维金属微结构制造	大深宽比三维微金属结构
缺陷	材料单一、分辨率低, 难以制造必须使用支撑结构	成本高、材料单一、图形化面积小	打印效率需要提高(单喷头)、	成本高、分辨率需要进一步提高	层间结合强度低、有错移
主要参考文献	[16,22, 29~41]	[20,42~51]	[13,15,52~68]	[69~77]	[78~83]
备注	面投影微立体光刻具有很好的应用前景	目前唯一实现纳尺度打印复杂三维微纳结构	结合自组装实现 4D 打印	实现复杂三维金属微结构制造	直接、快速、批量生产复杂三维金属微结构

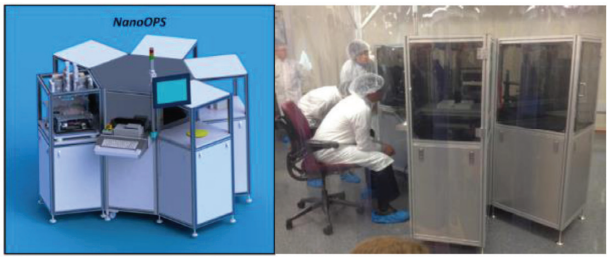


图 20　纳米 3D 打印机 NanoOPS

nanoops-3d-nanoparticle-3d-printer/).

2013 年美国佐治亚理工学院报道了一种新开发的纳尺度 3D 打印机, 借助于气体喷射, 使用聚焦电子束诱导沉积(FEBID), 发送一个高度聚焦束高能电子, 制造出纳米尺度层状结构. 无论电子撞击何处表面, 都可以生长沉积, 这为生长分辨率在数十纳米的各种材料的复杂三维纳结构提供了一种新的工具. 他们希望利用这项技术制造基于石墨烯和碳纳米管的传感器、执行机构、高性能互连接口等电子设备; 以及通过改变纳米结构和组合材料的形状和组成, 研制出具有新属性的光学和磁性材料[84,85].

2014 年 IBM 报道了最新开发的纳米 3D 打印机(nanofrazor 3D nanoprinter), 与传统的 3D 打印机的工作方式完全不同. 传统的 3D 打印机, 是将原材料依次挤出, 并一层一层地叠加起来, 完成原型打印. 而该款 3D 打印机却和传统 3D 打印机截然相反, 它是在原材料上直接加工, 用一种类似于雕刻的方式, 完成原型制造. 该款 3D 打印机的打印针孔采用纳米级硅尖针孔, 是日常生活的笔尖粗细的 10 万分之一. 在打印过程中, 纳米级硅尖会被加热到 1000°C 左右, 可以直接将原材料表面物质气化, 并形成不同深度的凹痕. 通过对原始图像每个像素进行扫描, 来确定凹痕的深浅程度, 最终打印出 3D 的灰度图像(如图 21 所示), 实现了非常高的分辨率, 在 10 nm 极大降低了成本和复杂性. 已经成功打印出世界最小杂志封面, 将《国家地理儿童(National Geographic Kids)》杂志的封面打印在 11 μm×14 μm 的平面上[21].

2015 年 1 月 6 日, OWL 在国际消费电子展上出两款纳米级高精度 3D 打印机(MC-1 和 MC-2), 其精度达到±50 nm. 图 22 分表是 MC-1 和 MC-2 (http://oldworldlabs.com/).

韩国研究人员开发出完全由石墨稀组成的 3D 打印纳米结构, 利用弯液面实现纳米级 3D 打印. 使用



图 21　纳米 3D 打印机和制造最小杂志封面[21]



图 22　2015 年 OWL 推出两款纳米级高精度 3D 打印机

在微管尖端形成的弯液面, 石墨稀氧化物(GO)细丝在室温下生长. 接下来, 细丝通过热或化学处理进行还原. 随着溶剂的迅速蒸发, 通过拉动微管实现的 GO 沉积, 从而推动 GO 细丝的生长. 通过调整微管的拉伸率, 研究人员能够准确地控制 rGO 细丝, 能够达到的最小值为 150 nm. 研究人员指出, 他们采用的方法在石墨稀纳米结构 3D 打印, 以及多材料 3D 纳米打印中相当有效. 采用这种技术, 他们生产出各种各样的独立的 rGO 体系结构, 包括直丝、桥梁、悬挂连接点和编织结构.

使用 3D 打印实现不同材质的无缝集成是一个巨大的挑战, 普林斯顿大学的研究人员已经成功 3D 打印出基于量子点的 LED(QD-LED), 如图 23 所示. 研究显示出不同类型的材料可以 3D 打印, 并完全集成到具有有源器件性能的组件中. 研究人员描述了五种不同材料的无缝交织, 其中包括: 1) 光致发光半导体的无机纳米粒子; 2) 一种弹性体基质; 3) 作为电荷传输层的有机聚合物; 4) 固体和液体金属引线; 5) UV 粘合透明基板层[2,86].

近日, 美国科学家宣布制造出一台分子制造机—即可以在分子水平上工作的 3D 打印机, 只需点击鼠标, 即可根据需要组装出复杂的小分子(如图 24 所

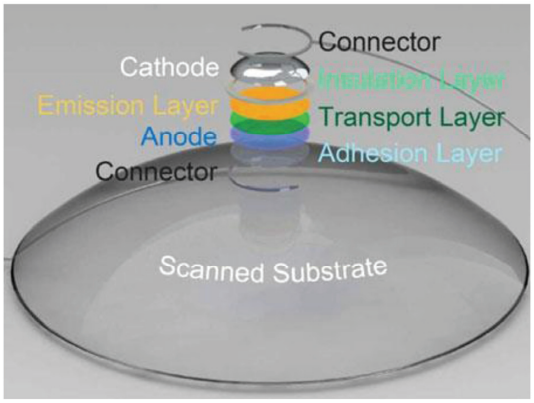


图 23　3D 打印完整的量子点 LED

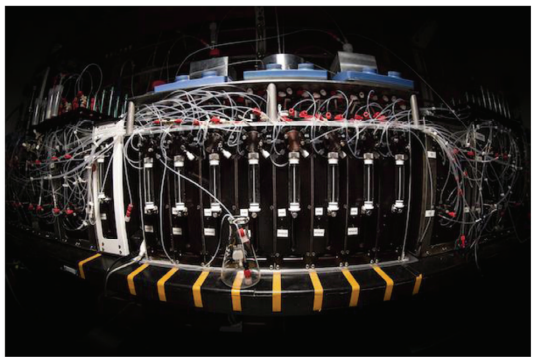


图 24　美国科学家开发出可制造分子的 3D 打印机

示). 这款突破性的分子制造设备是由伊利诺伊大学香槟分校的化学教授 Burke 课题组研究成功的. 这可以简化小分子的化学合成, 并为定制化学提供了巨大的可能性.

北卡罗莱纳州立大学开发出一种低成本打印 3D 纳米结构技术, 使用米氏散射(Mie scattering)原理控制光粒子相互作用, 从而制造出各种各样的 3D 结构, 成本非常低. 该技术在制造纳米针、纳米喷嘴和具有各相异性的材料方面具有很高的应用潜能. 2015 年, 在 CES 展上, Voxel8 公司推出了全球首款多材料 3D 电子打印机, 该产品能够直接打印嵌入式的电子产品. 它具有两个不同的打印头, 一个是基于常见 FFF/FDM 技术的使用熔融线材的打印头, 另外一个则是使用导电银墨水的打印头. 该技术的潜在用途很广泛, 可用于印刷电子、用于组织工程的 3D 聚合物支架和用于能量收集储存的先进材料等. 韩国科学家开发出纳米级 3D 打印笔 HYPER, 可以创建尺寸小于 100 nm 的 3D 结构. MIT 开发出用 DNA 做材料的纳

米级 3D 打印技术, 该技术能够让研究人员根据需要制造出 DNA 支架来固定被称为载色体的蛋白质和感光分子阵列, 该载色体主要用来模仿植物细胞中的光合作用蛋白; 或创建新的药物运载工具, 以及 RNA 疗法等, 另外 3D 打印 DNA 结构的应用包括分子支架及纳米级模具等. 韩国科学家预期三年内实现石墨烯 3D 纳米打印机商业化, 研究人员已经制作了各种独立的 rGO 结构, 包括直导线、桥梁, 悬浮结和编织结构等, 这一技术在多个工业领域都有很广泛的应用前景, 特别是, 它能够给印刷电子领域带来全新的模式; 也可以用于其他电子工业领域, 比如 3D 打印电路板、晶体管、太阳能电池和传感器等.

近两年, 各种新型微纳尺度 3D 打印工艺不断出现, 但是, 目前仅仅德国 NanoScribe 公司能够提供成熟商品化微纳尺度 3D 打印设备, 德国 TETRA 公司、美国 OWL 公司也将于 2015 年底推出商业化 3D 打印机, 其他大多还停留在实验室或者工程样机阶段, 未来亟需开发成熟、可靠、低成本的商品化微纳尺度 3D 打印设备和材料.

3 微纳尺度 3D 打印典型应用

微纳尺度 3D 打印已经被用于新材料(超材料、复合材料、光子晶体、功能梯度材料、石墨烯等)、生物医疗、组织工程、微纳光学、微纳机电系统、新能源(太阳能电池、微型燃料电池等)等诸多领域, 尤其是近两年, 在组织工程和生物医疗(组织支架、血管、器官)、先进材料(轻量化材料、超材料、智能材料、复合材料、石墨烯等)、印刷电子产品和新能源(柔性显示、微型燃料电池、有机太阳能电池)、微纳机电系统和微纳光学产品以及复杂三维金属微结构/器件的制造方面取得重大进展和突破, 微纳尺度 3D 打印技术的重大作用愈发凸显出来.

3.1 超材料和先进材料

轻量化、高强度、高刚度一直是航空航天、高速列车、汽车等交通运输设备的目标和发展方向, 航空航天、高速列车、汽车等领域对于具有高强度超轻材料有着巨大的产业需求[16,87~89]. 2014 年 6 月, 采用微立体光刻技术, 美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室和麻省理工学院的研究人员开发出一种新的超轻、超强的超材料[16], 该材料可以承受至少 16 万倍自重的负载, 在重量和密度相当情况下, 刚度是气凝胶材料的 1 万倍. 该超材料是基于一种新型微晶格超轻、高强高刚度超材料单元, 即使在极低的密度, 该种超材料每单位质量密度也能几乎维持恒定的刚度. 当材料组分变化时, 这个特征也不会发生改变(用金属、陶瓷和聚合物构造的这种具有纳米尺度特征的微晶格都能获得很高的刚度). 这种超材料可以在三个数量级范围内显示出超刚特性. 这与大多数轻质蜂窝材料的机械性能不同. 大多数的蜂窝结构材料往往会在荷载作用下弯曲, 且刚度随密度降低. 该材料比目前学术报道中的其他超轻量级点阵材料刚度高 100 倍. 这个受拉桁架为主的结构单元是由聚合物使用面投影微立体光刻技术制造. 如图 25(a)所示, 打印的单元阵列如图 25(b).

Bauer 等人受人类骨骼的启发使用基于双光子聚合激光直写 3D 打印技术开发了一种高强度轻质材料. 这种材料比其它所有工程材料的强度重量比都高, 而且密度比水还低. 他们采用德国 NanoScribe 公司的 Photonic Professional GT 微纳尺度 3D 打印机制造该种新型材料, 如图 26 所示. Bauer 和他的团队对上述不同结构的材料进行压力测试, 从而找出具有最

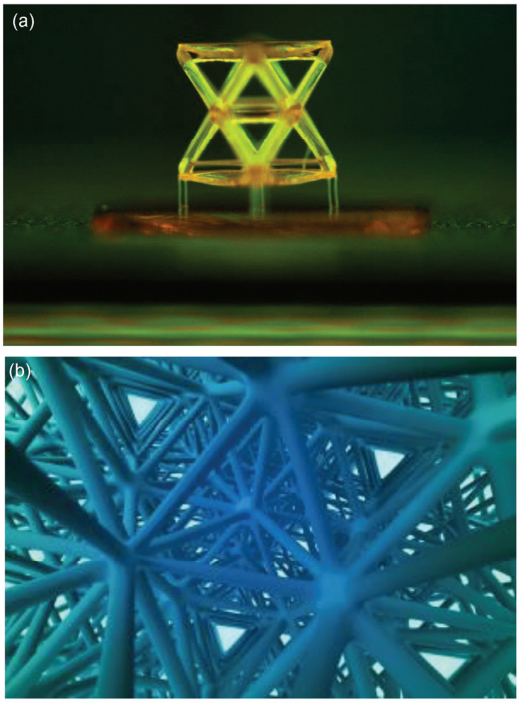


图 25 微纳尺度 3D 打印制造的超材料[16]
(a) 打印的单个结构单元; (b) 单元阵列

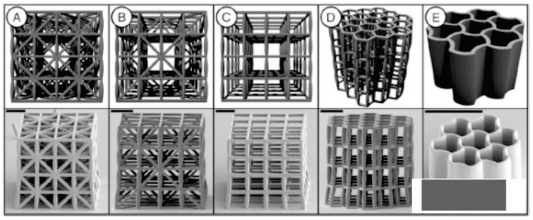


图 26　基于双光子聚合激光直写 3D 打印制造的具有不同微结构高强度轻质材料[90]

高强度重量比的新型材料. 实验结果显示最强材料内部拥有蜂窝结构体而且被 50 nm 厚的氧化铝涂层包裹. 它能够承受的压力高达 280 MPa, 成为目前最强的人造材料[90].

Moon 等人[87]提出一种网格结构方法, 并采用高分辨率 Objet 350 3D 打印机制造了基于提出网格结构的无人机机翼, 如图 27 所示. 他们提出了三种网格结构: 3D Kagome structure, 3D Pyramidal structure and the hexagonal diamond structure. 3D Kagome 结构具有最高的承载能力, Hexagonal diamond 结构具有理想的能量和减震吸收性能.

微纳尺度 3D 打印为超材料、复合材料、功能梯度材料、变密度材料的研制提供了一种强有力的工具, 使得许多原本是概念性的设计成为现实, 尤其是超材料成功开发对于航空航天、高速列车、汽车等行业具有非常重要的意义. 利用微纳尺度 3D 打印制造各种先进材料是当前微纳尺度 3D 打印最重大的需求之一, 也是当前和未来微纳尺度 3D 打印最重要的研究方向之一.

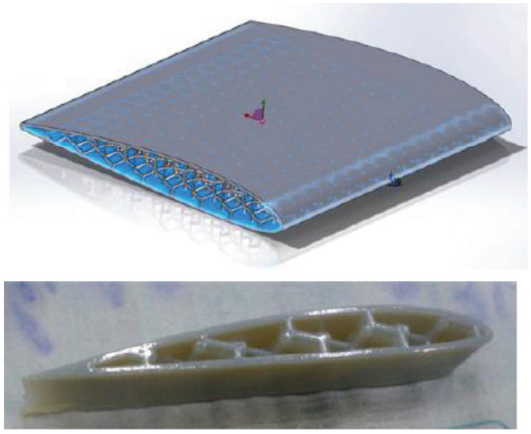


图 27　3D 打印具有高强度、超轻特性的无人机机翼[86]
(a) 基于网格结构无人机机翼 CAD 模型; (b) 3D 打印的物理模型

3.2　生物组织器官和血管

微纳尺度 3D 打印被美国 MIT《技术评论》列为 2014 年十大具有颠覆性的新兴技术, 指出其突破点在于“适用多材料微纳尺度 3D 打印能够打印出具有血管的生物组织”, 重要性在于“该技术可以制造出拥有理想功能的生物材料, 最终获得人造器官”. 越来越多的研究证实, 微纳尺度 3D 打印技术适用于打印血管、细胞、生物支架, 细胞活性因子和构建 3D 细胞-生物支架材料复合物[17,34,35,60,61,91].

血管是人体循环系统的重要组成成分, 供给器官以营养, 输运氧气, 并运走废物. 科学家已经成功打印出人工心脏、肝脏、肺、肾等组织器官, 但人工制造血管网络却一直都是一个难题和瓶颈, 尤其是管径非常小(平均为 6~9 μm)的毛细血管打印则面临更大的挑战. 科学家发现, 血管的搭建不是一件简单的事情, 器官需要动脉, 静脉以及毛细血管来促使血液循环和体内营养的传输和气体交换. 但是, 血管都非常的长、且结构非常细微, 呈三维管状, 这样就大大增加了打印的难度. 先前研究人员试图通过两种方法研发 3D 打印的血管, 要么打印出真正的细胞, 要么打印出细胞附着生长的支架, 细胞完成生长后支架会自动降解. 但打印细胞经常会损坏或者造成细胞死亡, 支架在降解后会对细胞造成一定伤害.

德国弗劳霍夫研究所的科学家采用基于双光子聚合激光直写 3D 打印技术尝试制造“人造血管”. 打印出来的血管可以与人体组织相互“沟通”, 不会遭器官排斥, 打印时使用的“墨水”是生物分子与人造聚合体. 当然, 这只是目前人们的良好愿望, 能否做到真正的无免疫排斥, 可能还有一段路要走. 但无论如何, 这项技术为未来血管外科发展会带来非常大的变化, 甚至是革命性的变化[92].

2014 年, 哈佛大学的詹妮弗·里维斯教授利用微纳尺度 3D 打印技术第一次获得功能性的“血管”, 嵌在复合的, 排列好的细胞结构中, 如图 28 所示. 为了打印血管, 他们开发出一种具有特殊属性的“生物墨水”(以“凝胶”为基础的这种“墨水”, 由蛋白质, 和其他人体内环绕细胞的生物性分子组成, 要么来自人类皮肤的细胞. 这些墨水具有足够的黏性, 能够在被打印机打印出来后, 但还保持它们的结构): 这种墨水温度降低时会融化. 研究小组首先打印出由这种墨水长丝形成的互连网络, 然后通过冷却使其融化,

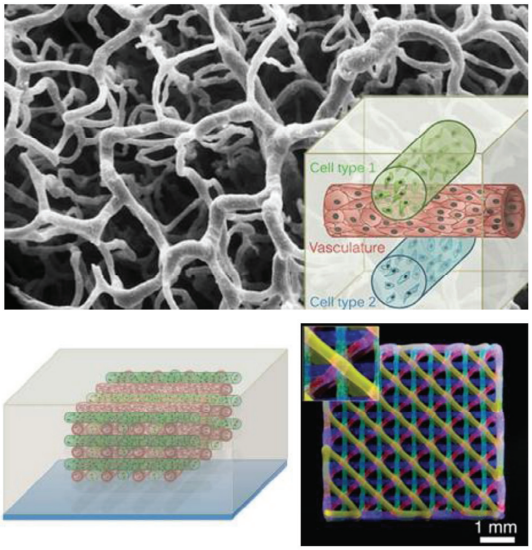


图 28　哈佛科学家 3D 打印的功能性“血管”[17]

而后将液体吸出, 从而在组织内部形成一个空心管或血管网络. 然后, 科学家将人类内皮细胞注入空心管网, 这些细胞就在里面重新生长形成真正的血管. 利用生物打印技术制作的血管可以在人体内存活, 并且进行不断的分化和繁殖. 相比于以前无法吸收营养物质的人造血管, 这种 3D 打印血管可能更加适合人体. 他们打印出来的血管最小管径为 75 μm , 这与真正的毛细血管相比, 还是大很多. 但是, 这已经朝着为遭受重大疾病和创伤的病人“生物打印”可移植组织和器官的目标迈进一大步[17].

结合光固化生物材料和开发面投影微立体光刻制造装置, Gill 制造出神经导管[17,93], 如图 29 所示. 此外, 还还打印了 PLA 支架用于 NG108-15 神经元细胞的培养, 如图 30 所示[17].

普林斯顿的研究人员已经研制造出能捕获超过人耳感知声音频率更广的频率范围的仿生耳. 他们使用纳米材料通过 3D 打印技术来制造仿生耳, 仿生耳的原料是三种不同的油墨, 其中一种是仿生耳的结构构件(聚合物溶液), 第二种是生物成分(生物细胞)、第三个成分是电子导电元件(银纳米粒子). 3D 打印技术将纳米材料很好地结合在一起, 生物成分和敏感的电子设备有机的结合在一起形成了仿生耳. 英国剑桥大学的科学家也打印出了复杂的视网膜细胞, 并用这些细胞制造出了复杂的眼部组织. 加州大学采用面投影微立体光刻打印出仿生 3D 微结构支架(25, 45, 120 μm 宽的沟槽模拟不同管径的血管)研究

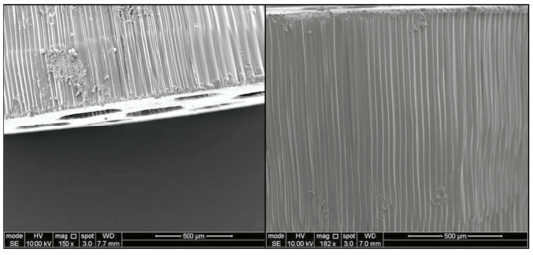


图 29　面投影微立体光刻制造的神经导管[17]

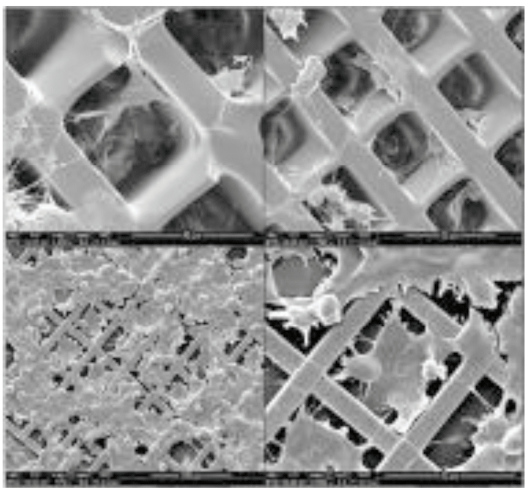


图 30　打印的 PLA 支架用于培养 NG108-15 神经元细胞(培养 2 天和 7 天)[17]

癌细胞扩散机理. 这些都是微纳尺度 3D 打印技术非常令人瞩目的研究成果[17,93~98].

采用微立体光刻制造组织支架存在的一个主要的限制就是缺乏合适的可用材料. 微立体光刻和双光子聚合使用的树脂材料具有比较差的生物兼容性和有限的细胞黏附能力. 而且大多数可以利用的 UV 固化树脂是非生物吸收材料, 不能满足组织支架的要求. 基于生物降解光固化聚合物材料(例如 PLA, PCA 等)应当被开发(这些材).

利用微纳尺度 3D 打印技术制造人工血管尤其是毛细血管是当前组织工程、生物医疗领域亟待突破的瓶颈问题, 一旦获得突破, 能够打印出功能性人造组织器官(免于排斥反应), 这对于全人类的贡献则是巨大的.

4　微纳尺度 3D 打印材料

材料是微纳结构增材制造技术最重要的工艺要

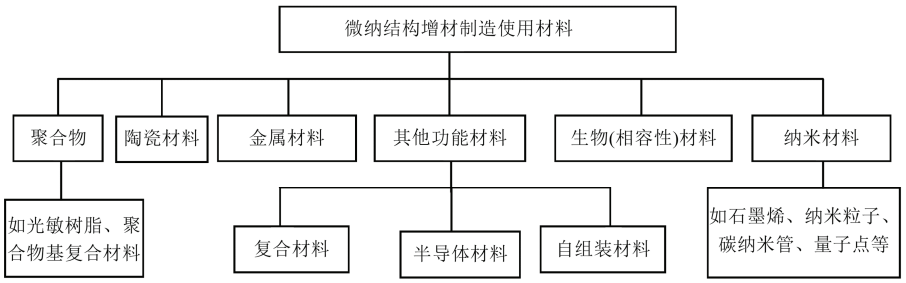


图 31　微纳尺度 3D 打印所使用材料

素之一, 它对于所制造的微纳结构的精度、分辨率、物理性能、功能、应用等都有着非常重要的影响. 微纳尺度 3D 打印使用的材料种类众多, 从聚合物材料、金属材料、陶瓷到生物材料、纳米材料、半导体材料到复合材料等, 各种新的材料也在不断的开发, 图 31 是微纳尺度 3D 打印所使用材料的基本分类.

根据目前的现状、行业需求和技术发展趋势, 有关微纳尺度 3D 打印所使用材料发展优先度和规模化应用潜能的分析如表 2.

微纳尺度 3D 打印所使用材料总的发展趋势是: 环保、低成本、可重复利用、功能性材料. 此外, 能够提高分辨率、生产效率也是其重点发展方向.

表 2　微纳尺度 3D 打印用材料发展优先度 a)和规模化应用潜能 b)

材料类型	发展优先度	规模化应用潜能
光敏树脂	3	5
光敏树脂基复合材料	2	3
生物(兼容性)材料	3	5
金属材料	3	4
陶瓷材料(复合、纳米)	3	4
金属纳米粒子	5	4
纳米银墨水	2	4
石墨烯	2	4
半导体材料	2	4
自组装材料	2	3
纳米材料(金属纳米粒子、碳纳米管、陶瓷和半导体纳米粒子等)	3	5
复合材料	2	4

a) 发展优先度. 1 正常; 2 优先; 3 重点优先;
b) 规模化应用潜能. 1 低; 2 较低; 3 一般; 4 较高; 5 很高

5　微纳尺度 3D 打印面临挑战、未来发展方向及趋势

尽管微纳尺度 3D 打印在工艺、材料、装备和应用等方面已经取得重大的进展和突破, 但是在打印分辨率、效率、成本、可靠性、装备等方面还不能满足当前组织工程、航空航天、生物医疗、微纳光学等行业的实际工程要求, 尤其是目前还不能成功打印出功能性毛细血管, 严重制约了组织器官的普及和实用化. 当前微纳尺度 3D 打印面临的挑战性问题:

1) 效率低. 这是现有微纳结构增材制造所面临的共性问题, 尤其是双光子光刻和单喷头喷印工艺需要进一步提高生产效率, 以满足工业级实际生产应用的要求.

2) 可供打印功能性材料种类少, 尤其是既能满足高效、高精度微纳结构增材制造工艺要求, 又能满足具体功能要求(诸如生物相容性、良好导电性、高强度等)的材料. 微立体光刻、双光子光刻目前可用的材料还主要局限在光敏树脂聚合物. 面向生物组织和器官的生物相容性材料、可降解的组织支架材料等还较少, 尤其是能够可以成熟利用的材料则更为匮乏.

3) 多材料打印. 对于生物组织和器官、超材料、复合材料等应用, 亟需多材料打印工艺, 现有的各种微纳尺度 3D 打印大多还是单材料打印, 工业级微纳尺度多材料 3D 打印设备目前市场几乎还是空白.

4) 亚微尺度复杂三维金属微结构控形、控性制造. 现有的微激光烧结打印机能达到的精度还局限在微尺度. 另外, 满足亚微尺度金属微结构制造要求的粉末状金属材料、金属基复合材料几乎还没有.

5) 组织工程和生物医疗是未来微纳结构增材制造所面临的最巨大的市场需求. 虽然 3D 打印的牙齿、植入式假体(骨替代物、关节等)、简单组织支架等目前已经被用于临床, 但是, 真正巨大需求的活性生物组织和器官(心脏、肝脏、肾等)3D 打印距离临床

应用实用化还有很长的距离. 目前最大的制约因素和瓶颈就是血管的 3D 打印和复杂内脏组织支架, 尤其是管径非常小(平均为 6~9 μm)的毛细血管还无法制造. 目前在免于排斥反应、具有生物活性组织器官打印方面还未成熟.

6) 微纳复合3D打印. 同时具有微尺度和纳尺度跨尺度制造功能, 实现大面积三维微纳复合结构制造的微纳复合 3D 打印目前的相关研究几乎还处于空白.

7) 多材料、高深宽比微纳复合结构控形、控性一体化制造.

此外, 与传统3D打印类似, 微纳尺度3D打印也同样面临台阶效应、层间错位、机械特性各项异性等原理上难以解决的问题. 此外, 有关 3D 微纳结构增材制造建模、可靠性、技术标准的研究也亟待被深入开展.

面投影微立体光刻、双光子光刻、微激光烧结、亚微尺度的多材料电喷印系统、CLIP 代表着未来微纳尺度 3D 打印的发展方向. 复合 3D 打印技术(与现有微纳制造技术相结合, 如 3D 打印与纳米压印, 3D 打印与自组装生长等)、大面积宏/微/纳跨尺度 3D 打印、多喷头和多材料 3D 打印、柔性电子器件 3D 打印、纳尺度 4D 打印是未来几年亟待突破的方向. 工业级微纳尺度 3D 打印设备, 低成本、环保、功能打印材料、复合材料、纳米材料以及生物兼容材料是未来微纳尺度 3D 打印技术亟待突破的领域. 毛细血管、轻量化材料、超材料、组织器官、柔性电子、微纳光学器件、亚微尺度复杂三维金属结构/零件的制造是当前微纳尺度 3D 打印在应用方面的研究热点.

此外, 基于物理/化学/生物等原理的微纳结构增材制造新方法与新工艺, 复合微纳尺度 3D 打印、4D 打印技术以及基于微纳结构增材制造的宏/微/纳跨尺度研究也是未来重点亟待突破的方向.

尽管目前微纳尺度 3D 打印还处于发展初期, 面临许多挑战性难题. 但是, 微纳尺度 3D 打印的发展潜力、社会需求和影响力是重大的, 其巨大的潜能还远远没有被完全挖掘和释放出来. 通过更深入的研究. 构建系统完善的微纳尺度 3D 打印体系结构, 包括微纳尺度 3D 打印设计建模、工艺、装备、材料和应用等, 加强多学科交叉和融合. 微纳尺度 3D 打印(微纳结构增材制造)未来必将成为一项重要的微纳制造技术和强有力的工具.

参考文献

1 Derby B. Printing and prototyping of tissues and scaffolds. Science, 2012, 338: 6109
2 Lewis J A, Ahn B Y. Device fabrication: Three-dimensional printed electronics. Nature, 2015, 518: 42–43
3 李涤尘, 贺健康, 田小永, 等. 增材制造: 实现宏微结构一体化制造. 机械工程学报, 2013, 49: 129–135
4 Compton B G, Lewis J A. 3D-Printing of lightweight cellular composites. Adv Mater, 2014, 26: 5930
5 Kawata S, Sun H B, Tanaka T, et al. Finer features for functional microdevices. Nature, 2001, 412: 697–698
6 Campo A, Arzt E. Fabrication approaches for generating complex micro- and nanopatterns on polymeric surfaces. Chem Rev, 2008, 108: 911–945
7 Armand M, Tarascon J M. Building better batteries. Nature, 2008, 451: 652–657
8 Cui B. Recent Advances in Nanofabrication Techniques and Applications. Rijeka: InTech, 2011. 173–195
9 Verschuuren M A, Sprang H A, Polman A. Large-area nanopatterns: improving LEDs, lasers, and photovoltaics. Nanotechnology, 2011, 22: 505201
10 Ahn S, Guo L. Large-area roll-to-roll and roll-to-plate nanoimprint lithography: A step toward high-throughput application of continuous nanoimprinting. ACS Nano, 2009, 3: 2304–2310
11 Zhang Y L, Chen Q D, Xia H, et al. Designable 3D nanofabrication by femtosecond laser direct writing. Nano Today, 2010, 5: 435–448
12 Hermann Seitz M V, Yang S F. A review on 3D micro-additive manufacturing technologies. Int J Adv Manuf Technol, 2013, 67: 1721–1754
13 Park J U, Hardy M, Kang S J, et al. High-resolution electrohydrodynamic jet printing. Nat Mater, 2007, 6: 782–789
14 Gibson I, Rosen D W, Stucker B. Additive Manufacturing Technologies. New York: Springer, 2010
15 Sutanto E, Shigeta E, Kim Y K, et al. A multimaterial electrohydrodynamic jet (E-jet) printing system. J Micromech Microeng, 2013, 22: 045008
16 Zheng Z, Lee H, Weisgraber T H, et al. Ultra-light, ultra-stiff mechanical metamaterials. Science, 2014, 344: 1373–1377
17 Kolesky D B, Truby R L, Gladman A S, et al. 3D bioprinting of vascularized, heterogeneous cell-Laden tissue constructs. Adv Mater, 2014,

26: 3124–3130
18 Kolesky D B, Truby R L, Gladman A S, et al. 3D printing of interdigitated Li-Ion microbattery architectures. Adv Mater, 2014, 26: 3124–3130
19 Fischer A C, Belova L M, Rikers Y G M, et al. 3D free-form patterning of silicon by ion implantation, silicon deposition, and selective silicon etching. Adv Funct Mater, 2012, 22: 4004–4008
20 Leventon W. 3-D printers making more products—and news. Micromanufacturing, 2013, 6: 31–34
21 Pires D, Hedrick J L, Silva A D, et al. Nanoscale three-dimensional patterning of molecular resists by scanning probes. Science, 2010, 328: 732–735
22 Tumbleston J R, Shirvanyants D, Ermoshkin N, et al. Continuous liquid interface production of 3D objects. Science, 2015, 347: 1349–1352
23 Mosadegh B, Xiong G, Dunham S, et al. Current progress in 3D printing for cardiovascular tissue engineering. Biomed Mater, 2015, 10: 034002
24 Yudistira H T, Tenggara A P, Sang S, et al. High-resolution electrohydrodynamic jet printing for the direct fabrication of 3D multilayer terahertz metamaterial of high refractive index. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2015, 25: 045006
25 Stanton M M, Trichet-Paredes C, Sanchez S. Applications of three-dimensional (3D) printing for microswimmers and bio-hybrid robotics. Lab on a Chip, 2015, 15: 1634–1637
26 Lifton V A, Lifton G, Simon S. Options for additive rapid prototyping methods (3D printing) in MEMS technology. Rapid Prototyping J, 2014, 20: 403–412
27 Bertsch A, Renaud P. Microstereolithography. In: Bártolo P J, ed. Stereolithography: Materials, Processes and Applications. Berlin: Springer Science+Business Media, 2011. 81–112
28 Yang H, Tsiklos G, Ronaldo R, et al. 2008, in IFIP international federation for information processing. Ratchev S, Koelemeijer S, eds. Micro-Assembly Technologies and Applications, Vol 260. Boston: Springer, 2008. 171–176
29 Xu G, Zhao W, Tang Y, et al. Development of a high–resolution rapid prototyping system for small size objects. Int J Adv Manuf Technol, 2007, 31: 941–947
30 Choi J. Development of projection-based microstereolithography apparatus adapted to large surface and microstructure fabrication for human body application. Dissertation for the Doctoral Degree. Pusan: Pusan National University, 2007
31 Zhao X Y. Process planning for thick-film mask projection micro stereolithography. Dissertation for the Master Degree. Atlanta: Georgia Institute of Technology, 2009
32 Ikuta K, kirowatari K. Real three dimensional micro fabrication using stereo-lithography and metal molding. In: Proceedings An Investigation of Micro Structures, Sensors, Actuators, Machines and Systems, Fort Lauderdale, 1993. 42–47
33 Bertsh A, Zissi S, Jezequel J Y, et al. Microstereolithography using a liquid crystal display an dynamic mask generator. Microsyst Technol, 1997, 3: 42–47
34 Gill A A. Applications of microstereolithography in tissue engineering. Dissertation for the Doctoral Degree. Sheffield: University of Sheffield, 2012
35 Choi J W, Wicker R, Lee S H, et al. Fabrication of 3D biocompatible/biodegradable micro-scaffolds using dynamic mask projection microstereolithography. J Mater Proc Tech, 2009, 209: 5494–5503
36 Adake C V, Gandhi P, Bhargava P. Fabrication of ceramic component using constrained surface microstereolithography. Procedia Mater Sci, 2014, 5: 355–361
37 Lehtinen P. Projection microstereolithography equipment. Dissertation for the Master Degree. Helsinki & Espoo: Aalto University, 2013
38 Choi J, MacDonald E, Wicker R. Multi-material microstereolithography. Int J Adv Manuf Technol, 2010, 49: 543–551
39 Zhang X, Jiang X N, Sun C. Micro-stereolithography of polymeric and ceramic microstructures. Sensor Actuat, 1999, 77: 149–156
40 Ha Y M, Choi J W, Lee S S. Mass production of 3-D microstructures using projection microstereolithography. J Mech Sci Technol, 2008, 22: 514–521
41 Yang H, Tsiklos G, Ronaldo R, et al. Application of microstereolithography technology in micromanufacturing. In: Ratchev S, Koelemeijer S, eds. Micro-Assembly Technologies and Applications, Vol 260. Boston: Springer, 2008. 171–176
42 Lee K S, Yang D Y, Park S H, et al. Recent developments in the use of two-photon polymerization in precise 2D and 3D microfabrications. Polym. Adv Technol, 2006, 17: 72–82
43 Park S H, Yang D Y, Lee K S. Two-photon stereolithography for realizing ultraprecise three-dimensional nano/microdevices. Laser & Photon Rev, 2009, 3: 1–11
44 Weiß T, Hildebrand G, Schade R, et al. Two-Photon polymerization for microfabrication of three-dimensional scaffolds for tissue

engineering application. Eng Life Sci, 2009, 9: 384–390
45 Maruo S, Nakamura O, Kawata S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. Opt Lett, 1997, 22: 132–134
46 Zeng H, Martella D, Wasylczyk P, et al. High-resolution 3D direct laser writing for liquid-crystalline elastomer microstructures. Adv Mater, 2014, 26: 2319–2322
47 Jang D, Meza L R, Greer F, et al. Fabrication and deformation of three-dimensional hollow ceramic nanostructures. Nat Mater, 2013, 12: 893–898
48 Phillips D B, Padgett M J, Hanna S, et al. Shape-induced force fields in optical trapping. Nat Photonics, 2014: 8: 400–405
49 Belfield K D, Yao S, Bondar M. Two-photon absorbing photonic materials: from fundamentals to applications. Adv Polym Sci, 2008, 213: 97–156
50 Greiner A M, Jäckel M, Scheiwe A C, et al. Multifunctional polymer scaffolds with adjustable pore size and chemoattractant gradients for studying cell matrix invasion. Biomaterials, 2014, 35: 611–619
51 Greiner A M, Richter B, Bastmeyer M, et al. Micro-engineered 3D scaffolds for cell culture studies. Macromol Bio, 2012, 12: 1301–1314
52 Raje P V, Murmu N C. A review on electroohydrodynamic-inkjet printing technology. Int J Emerg Tech Adv Eng, 2014, 4: 174–183
53 Huang Y, Bu N, Duan Y, et al. Electrohydrodynamic direct-writing. Nanoscale, 2013, 5: 12007–12017
54 尹周平, 黄永安, 布宁斌, 等. 柔性电子喷印制造: 材料、工艺和设备. 科学通报, 2010, 55: 2487–2509
55 Khan A, Rahman K, Hyun M T, et al. Multi-nozzle electrohydrodynamic inkjet printing of silver colloidal solution for the fabrication of electrically functional microstructures. Appl Phys A, 2011, 104: 1113–1120
56 Barton K, Mishra S, Alleyne A, et al. Control of high-resolution electrohydrodynamic jet printing. Control Eng Pract, 2011, 19: 1266–1273
57 Onses M S, Song C, Williamson L, et al. Hierarchical patterns of three-dimensional blockcopolymer films formed by electrohydrodynamic jet printing and self-assembly. Nat Nanotechnol, 2013, 8: 667–675
58 Sutanto E, Tan Y, Onses M S, et al. Electrohydrodynamic jet printing of micro-optical devices. Manuf Lett, 2014, 2: 4–7
59 Prasetyo F D, Yudistira H T, Nguyen V D, et al. Ag dot morphologies printed using electrohydrodynamic (EHD) jet printing based on a drop-on-demand (DOD) operation. J Micromech Microeng, 2013, 23: 095028
60 Kim M S, Kim G. Electrohydrodynamic jet process for pore-structure-controlled 3D fibrous architecture as atissue regenerative material: fabrication and cellular activities. Langmuir, 2014, 30: 8551–8557
61 Shigeta K, He Y, Sutanto E, et al. Functional protein microarrays by electrohydrodynamic jet printing. Anal Chem, 2012, 84: 10012–10018
62 Choi K H, Rahman K, Muhammad N M, et al. Electrohydrodynamic inkjet – micro pattern fabrication for printed electronics applications. In: Recent Advances in Nanofabrication Techniques and Applications. Rijeka: InTech, 2011. 547–567
63 Wang D Z, Edirisinghe M J, Jayasinghe S N. Solid freeform fabrication of thin-walled ceramic structures using an electrohydrodynamic jet. J Am Ceram Soc, 2006, 89: 1727–1729
64 Lee M, Kim H Y. Toward nanoscale three-dimensional printing: Nanowalls built of electrospun nanofibers. Langmuir, 2014, 30: 1210–1214
65 Mishra S, Barton K L, Alleyne A G, et al. High-speed and drop-on-demand printing with a pulsed electrohydrodynamic jet. J Micromech Microeng, 2010, 20: 095026
66 Castrej'on-Pita J R, Baxter W R S, Morgan J, et al. Future, opportunities and challenges of inkjet. Atomization Spray, 2013, 13: 541–565
67 Khanv A, Rahman K, Kim D B, et al. Direct printing of copper conductive micro-tracks by multi-nozzle electrohydrodynamic inkjet printing process. J Mater Proc Tech, 2012, 212: 700–706
68 Liu F, Chen C. Electrohydrodynamic cone-jet bridges: Stability diagram and operating modes. J Electrostat, 2014, 72: 330–335
69 Regenfuss P, Streek A, Hartwig L, et al. Principles of laser micro sintering. Rapid Prototyping J, 2007, 13: 204–212
70 Regenfuß P, Ebert R, Exner H. Laser micro sintering-a versatile instrument for the generation of microparts. Laser Technik J, 2007, 4: 26–31
71 Exner H, Horn M, Streek A, et al. Laser micro sintering: A new method to generate metal and ceramic parts of high resolution with sub-micrometer powder. Virt Phys Prototyping, 2008, 3: 3–11
72 Regenfuß P, Streek A, Hartwig L, et al. Advancements in laser micro sintering. In: Proceedings of the Third International WLT-Conference on Lasers in Manufacturing, Munich, 2005. 1–4
73 Goebner J. A peek into the EOS Lab: Micro laser sintering. Source: IVAM, EOS, 2013
74 Goebner J, Winderlich M. Micro Laser-Sintering by 3D MicroPrint GmbH. 3D Microprint, 2013
75 Regenfuss P, Hartwig L, Klötzer S, et al. Industrial freeform generation of microtools by laser micro sintering. Rapid Prototyping J, 2005, 11: 18–25

76 Cheng D, Zhu H, Ke L. Investigation of plasma spectra during selective laser micro sintering Cu-based metal powder. Rapid Prototyping J, 2013, 19: 373–382

77 Zhu H, Ke L, Lei W, et al. Effect of the Q-switch parameters on the sintering behavior of laser micro sintering Cu-based metal powder using Q-switched Nd-YAG laser. Rapid Prototyping J, 2013, 19: 44–50

78 Cohen A, Zhang G, Tseng F, et al. EFAB: Rapid, low-cost desktop micromachining of high aspect ratio true 3-D MEMS. In: Proceedings of the IEEE International MEMS 99 Conference, Orlando, 1999. 244–251

79 Cohen A. Going beyond silicon MEMS with EFAB Technology. Burbank: Microfabrica Inc, 2004

80 Cohen A, Chen R, Frodis U, et al. Microscale metal additive manufacturing of multi-component medical devices. Rapid Prototyping J, 2010, 16: 209–215

81 Evans J D, Bang C. A demonstration of EFAB as a fundamental shift in the way microdevices are manufactured. ASME 2002 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, New Orleans, 2002

82 Alper S E, Ocak Ilker E, Akin T. Ultrathick and high-aspect-ratio nickel microgyroscope using EFAB multilayer additive electroforming. J Microelectromech S, 2007, 16: 1025–1035

83 Cohen A, Frodis U, Tseng F, et al. EFAB: Low-cost automated electrochemical batch fabrication of arbitrary 3D microstructures. SPIE Proc, 1999, 3874, doi: 10.1117/12.361227

84 Kim S, Kulkarni D D, Davis R, et al. Controlling the physicochemical state of carbon on graphene using focused electron-beam-induced deposition. ACS Nano, 2014, 8: 6805–6813

85 Serrano-Ramón L, Córdoba R, Magen C, et al Ultrasmall functional ferromagnetic nanostructures grown by focused electron-beam-induced deposition. ACS Nano, 2011, 5: 7781–7787

86 Kong Y L, Tamargo I A, Kim H, et al. 3D printed quantum dot light-emitting diodes. Nano Lett, 2014, 14: 7017–7023

87 Moon S K, Tan Y E, Hwang J, et al. Application of 3D printing technology for designing light-weight unmanned aerial vehicle wing structures. Int J Pr Eng Man-GT, 2014, 1: 223–228

88 Park, J H, Kim K J. Optimal design of camber link component for light weight automobile using CAE (Computer Aided Engineering). Int J Precis Eng Manuf, 2013, 14: 1433–1437

89 Chu W S, Kim C S, Lee H T, et al. Hybrid manufacturing in micro/nano scale: A review. Int J Pr Eng Man-GT, 2014, 1:75–92

90 Bauer J, Hengsbach S, Tesari I, et al. High-strength cellular ceramic composites with 3D microarchitecture. Proc Natl Acad Sci USA, 2014, 111: 2453–2458

91 Ovsianikov A, Gruene M, Pflaum M, et al. Laser printing of cells into 3D scaffolds. Biofabrication, 2010, 2: 014104

92 谷涌泉, 武欣. 3-D 打印技术在血管外科的应用. 中国修复重建外科杂志, 2014, 28: 276–278

93 Melissinaki V, Gill A A, Ortega I, et al. Direct laser writing of 3D scaffolds for neural tissue engineering applications. Biofabrication, 2011, 3: 045005

94 Lee V K, Lanzi A M, Ngo H, et al. Generation of multi-scale vascular network system within 3D hydrogel using 3D bio-printing technology. Cell Mole Bioeng, 2014, 7: 460–474

95 Connell J L, Ritschdorff E T, Whiteley M, et al. 3D printing of microscopic bacterial communities. Proc Natl Acad Sci USA, 2013, 110: 18380–18385

96 Melchels F P W, Domingos M A N, Klein T J, et al. Additive manufacturing of tissues and organs. Prog Polym Sci, 2012, 37: 1079–1104

97 Huang T Q, Qu X, Liu J, et al. 3D printing of biomimetic microstructures for cancer cell migration. Biomed Microdevices, 2014, 16: 127–132

98 Zhu W, Ock J, Ma X, et al. 3D printing and nanomanufacturing. In: Zhang L J G, Fisher J P, Leong K, eds. 3D Bioprinting and Nanotechnology in Tissue Engineering and Regenerative Medicine. Salt Lake City: Academic Press, 2015. 25–55

Micro-and nanoscale 3D printing

LAN HongBo[1,2], LI DiChen[2,3] & LU BingHeng[2,3]

[1]*Qingdao Engineering Research Center for 3D Printing, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, China;*
[2]*State Key Laboratory for Manufacturing System Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;*
[3]*National Engineering Research Center for Rapid Manufacturing, Xi'an 710049, China*

There are great demands for complicated three-dimensional (3D) micro/nanostructures in various areas and micro-components, such as MEMS, bio-medical engineering, tissue engineering, new materials, new energy, HD display, micro fluidics, micro- and nano-optical devices and systems, micro/nano sensors, micro/nano electronics, optoelectronic device, printed electronics, etc. However, existing micro/nano manufacturing technologies cannot well meet these requirements of cost-effective mass producing 3D micro/nanostructures. High volume manufacturing complex 3D micro/nanostructures with low cost and high throughput, particularly for producing 3D micro/nanostructures with high aspect ratios and multi-materials as well as from wide range of materials, currently has been considered as the most significant challenging issues. Micro-and nanoscale 3D printing (micro/nanostructure additive manufacturing) has showed high potentials and unique strengths in creating arbitrary 3D micro/nanostructures, true micro/nanostructures with high aspect ratios, and advanced materials with micro/nanostructures as well as composite materials. It can also be considered to enhance capability of micro/nanofabrication technology in true 3D microcomponents manufacturing area. This paper provides a comprehensive review on significant results, recent progress for a large variety of 3D micro-and nano scale 3D printing processes, and performs the comparison of each process. Furthermore, typical applications and various 3D printing materials available are presented. Finally, the prospects, challenges and future trends are discussed. The paper may provide a reference and direction for the further explorations and studies of micro/nanostructure additive manufacturing both in industry and academia.

micro-and nanoscale 3D printing, complex 3D micro/nanostructures, microstereolithography, micro/nanomanufacturing, micro/nanostructure additive manufacturing

doi: 10.1360/N092014-00397