

# 同时具有微米纳米结构的复合图形的构建方法

申请号：[200710046152.5](#)

申请日：2007-09-20

**申请(专利权)人** [上海交通大学](#)  
**地址** 200240上海市闵行区东川路800号  
**发明(设计)人** [纪强](#) [姜学松](#) [印杰](#)  
**主分类号** [C03C17/00\(2006.01\)I](#)  
**分类号** [C03C17/00\(2006.01\)I](#) [C03C15/00\(2006.01\)I](#)  
[C04B41/45\(2006.01\)I](#) [C04B41/53\(2006.01\)I](#)  
**公开(公告)号** 101157520  
**公开(公告)日** 2008-04-09  
**专利代理机构** [上海交达专利事务所](#)  
**代理人** [毛翠莹](#)



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101157520 B

(45) 授权公告日 2010.08.11

(21) 申请号 200710046152.5

(22) 申请日 2007.09.20

(73) 专利权人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 纪强 姜学松 印杰

(74) 专利代理机构 上海交达专利事务所 31201

代理人 毛翠莹

(51) Int. Cl.

C03C 17/00(2006.01)

C03C 15/00(2006.01)

C04B 41/45(2006.01)

C04B 41/53(2006.01)

(56) 对比文件

US 20040195635 A1, 2004.10.07, 全文.

JP 6165448 A, 1986.04.04, 全文.

JP 596556 A, 1984.01.13, 全文.

CN 1811921 A, 2006.08.02, 全文.

Hongkai Wu, Teri W. Odom, George M.

Whitesides. Connectivity of Features in MicroLens Array Reduction Photolithography: Generation of Various Patterns with a Single Photomask. J. AM. CHEM. SOC. 124 25. 2002, 124(25), 7288-7289.

杨玉良、邱枫、唐萍、张红东. 高分子体系相分离动力学及图样生成和选择. 化学进展 18 4. 2006, 18(4), 363-381.

Matthias Geissler, Younan Xia. patterning: principles and some new developments. ADVANCED MATERIALS 16 15. 2004, 16(15), 1249-1269.

审查员 郭锋

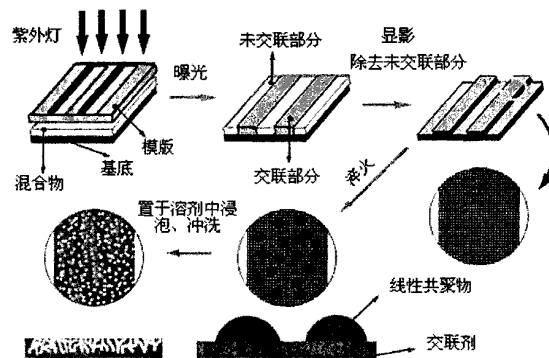
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

同时具有微米纳米结构的复合图形的构建方法

(57) 摘要

本发明涉及一种同时具有微米纳米结构的复合图形的构建方法, 通过将光刻技术及反应性相分离技术相结合, 制备同时具有微米及纳米结构的图形, 用于集成线路板、信息贮存装置、生物芯片和微机电系统中。首先用浓硫酸和丙酮处理玻璃基片或硅基片表面, 再将交联剂、线性共聚物、光引发剂配制成一定浓度的溶液在基片表面旋涂成膜, 将制备出的膜在模版下进行光刻、显影, 制得微米级的图形, 再将微米级图形进行淬火, 从而在微米级的图形表面生成纳米级的图形, 得到同时具有微米级和纳米级结构的复合图形。本发明方法简单易行, 可同时制备具有微米、纳米级的图形, 可以节约大量的设备和仪器。



CN 101157520 B

1. 一种同时具有微米纳米结构的复合图形的构建方法,其特征包括如下步骤:

1) 对基片进行表面处理:将玻璃片或硅片的基底放在含浓硫酸和双氧水的混合溶液中煮沸处理 10min-1h,浓硫酸与双氧水的质量比为 1 : 10-10 : 1,然后置于丙酮中超声 10min-30min,最后用去离子水冲洗、烘干,以去除基片表面的油污、杂质;

2) 将线性无规共聚物、交联剂、光引发剂溶于溶剂中,搅拌均匀形成均相溶液;溶液的固含量为 0.1% -5%,其中线性无规共聚物与交联剂的质量比为 1 : 5-5 : 1,光引发剂占线性无规共聚物和交联剂质量之和的 5% -10% ;

3) 将溶液在旋转涂膜仪上旋涂成膜,转速前 2-8s 为 0.1-1.2krad/min,之后为 2.0-4.5krad/min,总共旋转时间为 15s-1min,然后将制备得到的膜烘干;

4) 将具有微米图形的模版覆盖于上述所得膜的表面,置于紫外灯下曝光 5min-45min,使交联剂中的双键发生反应而交联,曝光之后在溶剂中显影 0.5-10min,洗去未光照交联部分,得到微米级的图形;

5) 将得到的具有微米级图形的膜在 80-250℃下淬火 3-48h,使线性无规共聚物与交联剂实现反应性相分离,然后将该膜置于溶剂中浸泡 1-24h,最后用溶剂冲洗,烘干,从而在微米级的图形表面生成纳米级的图形,得到同时具有微米级和纳米级结构的复合图形。

2. 根据权利要求 1 的同时具有微米纳米结构的复合图形的构建方法,其特征是所述的线性无规共聚物是由聚氨酯、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚酯、聚醚中的 2-3 种合成的无规共聚物。

3. 根据权利要求 1 的同时具有微米纳米结构的复合图形的构建方法,其特征是所述的交联剂是含有丙烯酸酯链段,可通过双键之间的反应互相交联成。

## 同时具有微米纳米结构的复合图形的构建方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种同时具有微米纳米结构的复合图形的构建方法,特别适用于采用具有光固化特性的材料以及无规共聚物构建同时具有微米纳米结构的复合图形,属于微纳米材料制备技术领域。

### [0002] 背景技术

[0003] 微米、纳米图形的制备作为一种重要的技术,因其在集成线路板、信息贮存装置、生物芯片和微机电系统中的广泛应用,越来越受到研究者的重视。为了寻找一套简单、有效的制备微纳米级图形的途径,各国研究者开发出多种方法如:激光光致化学沉积(LCVD)、微接触印刷( $\mu$ CP)、光刻和自组装。在所有这些方法中,光刻技术是唯一应用电子工业生产制备微米级图形的方法,例如文献 Geissler, M.; Xia, Y. N. Adv. Mater. 2004, 16, 1249. 介绍了一种使用聚焦的规则光束(光束粒子可以是中子、电子,或者是其它含能量的粒子)照射到材料表面,通过光束的移动来刻蚀出所需要的微米级图形的方法,由于紫外光的波长和光的衍射等缘故,光刻技术很难制备纳米级(小于 100nm)的图形。而据文献 Wu, H. K.; Odom, T. W.; Whitesides, G. M. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 25, 7288 所述,利用相分离嵌段聚合物的自组装,可以制备出尺寸在 10-100nm 左右的纳米级图形。但是大多数嵌段聚合物的制备是通过费时、费力活性聚合进行的,很难工业化。

[0004] 和嵌段聚合物自组装相比,研究发现在反应性相分离过程中,商用的均聚物和无规共聚物在聚合物网络中也能形成纳米级的相分离。结合光刻和反应性相分离技术,可以简单有效地制备微纳米复合图形。但是目前未见有相关的技术文献公开报道。

### [0005] 发明内容

[0006] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种同时具有微米纳米结构的

[0007] 为实现这一目的,本发明通过对光刻技术以及反应性相分离的结合,制备同时具有微米及纳米结构的图形。首先用浓硫酸和丙酮处理玻璃基片或硅基片表面,再将交联剂、线性共聚物、光引发剂配制成一定浓度的溶液在基片表面旋涂成膜,将制备出的膜在模版下进行光刻、显影,制得微米级的图形,再将微米级图形进行淬火,浸泡,从而在微米级的图形表面生成纳米级的图形,得到同时具有微米级和纳米级结构的复合图形。

[0008] 本发明的同时具有微米纳米结构的复合图形的构建方法包括如下步骤:

[0009] 1) 对基片进行表面处理。将玻璃片或硅片的基底放在含浓硫酸和双氧水的混合溶液中煮沸处理 10min-1h,浓硫酸与双氧水的质量比为 1 : 10-10 : 1,然后置于丙酮中超声 10min-30min,最后用去离子水冲洗、烘干,以去除基片表面的油污、杂质。

[0010] 2) 将线性无规共聚物、交联剂,光引发剂溶于溶剂中,搅拌均匀形成均相溶液;溶液的固含量为 0.1% -5%,其中线性无规共聚物与交联剂的质量比为 1 : 5-5 : 1,光引发剂占线性无规共聚物和交联剂质量之和的 5% -10%。

[0011] 3) 将溶液在旋转涂膜仪上旋涂成膜,转速前 2-8s 为 0.1-1.2krad/min,之后为 2.0-4.5krad/min,总共旋转时间为 15s-1min。然后将制备得到的膜烘干。

[0012] 4) 将具有微米图形的模版覆盖于上述所得膜的表面,置于紫外灯下曝光

5min-45min,使交联剂中的双键发生反应而交联,曝光之后在溶剂中显影 0.5-10min,洗去未光照交联部分,得到微米级的图形;

[0013] 5) 将得到的具有微米级图形的膜在 80-250℃下淬火 3-48h,使线性无规共聚物与交联剂实现反应性相分离,然后将该膜置于溶剂中浸泡 1-24h,最后用溶剂冲洗,烘干,从而在微米级的图形表面生成纳米级的图形,得到同时具有微米级和纳米级结构的复合图形。

[0014] 本发明中所述的线性无规共聚物是由聚氨酯、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚酯、聚醚中的 2-3 种合成的无规共聚物。

[0015] 所述的交联剂是含有丙烯酸酯链段,可通过双键之间的反应互相交联成网状结构的物质。

[0016] 所述光引发剂包括有:安息香醚、二乙氧基苯乙酮、磺酰基苯乙酮、二苯甲酮、异丙基硫杂蒽酮、芳香重氮盐、芳香硫鎓盐、2,2'-二甲氧基-2-苯基苯乙酮。

[0017] 所述溶剂为:氯仿、甲苯、甲醇、二氯甲烷、环己酮、N,N-二甲基乙酰胺、1,1,2-三氯乙烷、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃或 N-甲基吡咯烷酮。

[0018] 本发明通过将光刻技术及反应性相分离技术相结合,创造性的使用无规共聚物来制备同时得到具有微米及纳米结构的图形。因为避免使用昂贵的嵌段共聚物,所以方法经济实用,同时也拓宽了制备纳米图形原料选取范围。本发明方法简单易行,可同时制备具有微米、纳米级的图形,因而节约大量的设备和仪器。通过本发明方法制备得到的纳米和微米级的图形可用于集成线路板、信息贮存装置、生物芯片和微机电系统中。

[0019] 附图说明

[0020] 图 1 为本发明方法的流程图。

[0021] 图 2 为本发明实施例得到的微米级的图形。

[0022] 图 3 为本发明实施例得到的纳米级的图形。

[0023] 具体实施方式

[0024] 以下结合附图和实施例对本发明的技术方案作进一步详细描述。以下实施例是对本发明的进一步说明,而不是限制本发明的范围。

[0025] 图 1 为本发明方法的流程图。如图 1 所示,首先将溶有线性共聚物、光引发剂、交联剂的混合溶液旋涂于清洗后的基底表面,形成一层均匀的膜。将含有微米级图形的模板置于膜的表面,一同置于紫外灯下曝光。受到紫外灯照射的部分发生交联反应,未照射的部分则不发生反应,并在进一步的显影过程中被除去,光照交联部分则留于基底表面,从而得到微米级的图形。将经过显影处理的膜烘干,然后进行淬火处理。最后将经过淬火处理的膜置于溶剂中浸泡、冲洗、烘干,在微米图形的表面进一步得到纳米级的图形,从而实现了制备具有微米级和纳米级结构的复合图形。

[0026] 实施例 1

[0027] 1. 基底的处理

[0028] 将玻璃片基底放在含浓硫酸和双氧水的混合溶液中煮沸半小时处理,浓硫酸与双氧水的质量比为 7 : 3,然后置于丙酮中超声 30 分钟,最后用去离子水冲洗,烘干。

[0029] 2. 配置线性共聚物、交联剂和光引发剂的溶液

[0030] 选取线性无规共聚物 PS-r-PMMA、交联剂为 TMPTA(trimethylolpropanetriacrylate),光引发剂为 2,2'-二甲氧基-2-苯基苯乙酮,将上述三种物质溶于氯仿中,溶液的固

含量为 1%，其中 PS-r-PMMA : TMPTA (质量比) = 5 : 3, 光引发剂占无规共聚物和 TMPTA 质量之和的 5%。

[0031] 3. 旋涂成膜

[0032] 将溶液在旋转涂膜仪上旋涂成膜, 选取的转速为前 6s 为 1.2krad/min, 后 10s 为 3.2krad/min, 然后将制备得到的膜烘干。

[0033] 4. 微米级图形的制备

[0034] 将旋涂得到的膜置于具有微米图形的模板下, 在紫外灯下曝光 30min, 使交联剂中的双键发生反应而交联, 曝光之后在氯仿中显影 3min, 洗去未光照交联部分, 从而复制得到与模版相同的微米级的图形。如附图 2 所示, 图 2a 中浅色部分为光引发交联形成的微米级结构, 深色部分为被洗去的未光照交联的部分, 由图 2b 中可看出所形成的图形尺寸为微米级别的。

[0035] 5. 纳米级图形的制备

[0036] 将上述得到的具有微米级图形的膜在 200℃ 下淬火 12h, 使线性无规共聚物与交联剂实现反应性相分离, 然后将该膜置于氯仿中浸泡 4 小时, 最后用少量氯仿冲洗, 烘干, 从而在微米级的图形表面生成纳米级的图形, 得到同时具有微米级和纳米级结构的复合图形。如图 3a 所示, 在微米图形的表面形成了尺寸更小的图形, 由图 3b 可以得知, 该图形是尺寸为纳米级的凹凸结构。

[0037] 实施例 2

[0038] 1. 基底的处理

[0039] 将玻璃片基底放在含浓硫酸和双氧水的混合溶液中煮沸 1 小时处理, 浓硫酸与双氧水的质量比为 10 : 1, 然后置于丙酮中超声 15 分钟, 最后用去离子水冲洗, 烘干。

[0040] 2. 配置线性共聚物、交联剂和光引发剂的溶液

[0041] 选取线性无规共聚物 PS-r-PEMA、交联剂为 TMPTA (trimethylolpropanetriacrylate), 光引发剂为异丙基硫杂蒽酮, 将上述三种物质溶于甲苯中, 溶液的固含量为 5%, 其中 PS-r-PEMA : TMPTA (质量比) = 1 : 1, 光引发剂占无规共聚物和 TMPTA 质量之和的 10%。

[0042] 3. 旋涂成膜

[0043] 将溶液在旋转涂膜仪上旋涂成膜, 选取的转速为前 3s 为 1.5krad/min, 后 20s 为 3.5krad/min, 然后将制备得到的膜烘干。

[0044] 4. 微米级图形的制备

[0045] 将旋涂得到的膜置于具有微米图形的模板下, 在紫外灯下曝光 45min, 之后在甲苯中显影 10min, 洗去未光照交联部分, 从而复制得到与模版相同的微米级的图形。

[0046] 5. 纳米级图形的制备

[0047] 将上述得到的具有微米级图形的膜在 180℃ 下淬火 24h, 然后置于甲苯中浸泡 12 小时, 最后用甲苯冲洗, 烘干, 从而在微米级的图形表面生成纳米级的图形, 得到同时具有微米级和纳米级结构的复合图形。

[0048] 实施例 3

[0049] 1. 基底的处理

[0050] 将玻璃片基底放在含浓硫酸和双氧水的混合溶液中煮沸半小时处理, 浓硫酸与双氧水的质量比为 1 : 1, 然后置于丙酮中超声 15 分钟, 最后用去离子水冲洗, 烘干。

[0051] 2. 配置线性共聚物、交联剂和光引发剂的溶液

[0052] 选取线性无规共聚物 PS-r-PBMA、交联剂为 2,2-双(4-丙烯酸酯基戊乙氧基)苯基-丙烷,光引发剂为二苯甲酮,将上述三种物质溶于 1,1,2-三氯乙烷中,溶液的固含量为 1%,其中 PS-r-PBMA : 交联剂(质量比) = 3 : 5,光引发剂占无规共聚物和交联剂质量之和的 5%。

[0053] 3. 旋涂成膜

[0054] 将溶液在旋转涂膜仪上旋涂成膜,选取的转速为前 3s 为 1.0krad/min,后 15s 为 3.0krad/min,将制备得到的膜烘干。

[0055] 4. 微米级图形的制备

[0056] 将旋涂得到的膜置于具有微米图形的模板下,在紫外灯下曝光 30min,之后在 1,1,2-三氯乙烷中显影 3min,洗去未光照交联部分,从而复制得到与模版相同的微米级的图形。

[0057] 5. 纳米级图形的制备

[0058] 将上述得到的具有微米级图形的膜在 150℃下淬火 12h,然后置于 1,1,2-三氯乙烷中浸泡 4 小时,最后用 1,1,2-三氯乙烷冲洗,烘干,从而在微米级的图形表面生成纳米级的图形,得到同时具有微米级和纳米级结构的复合图形。

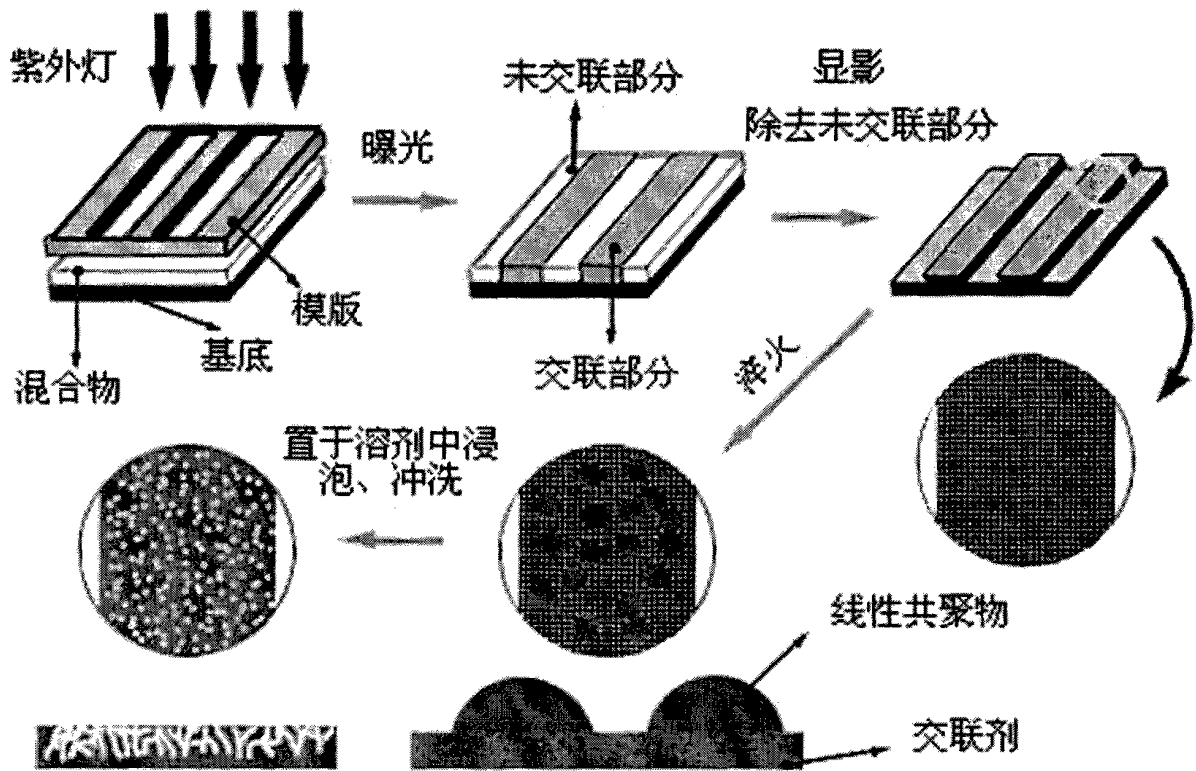


图 1



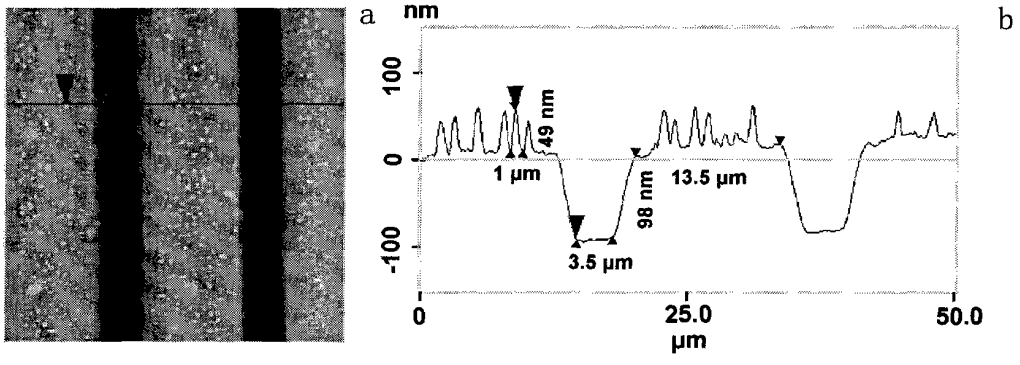


图 2

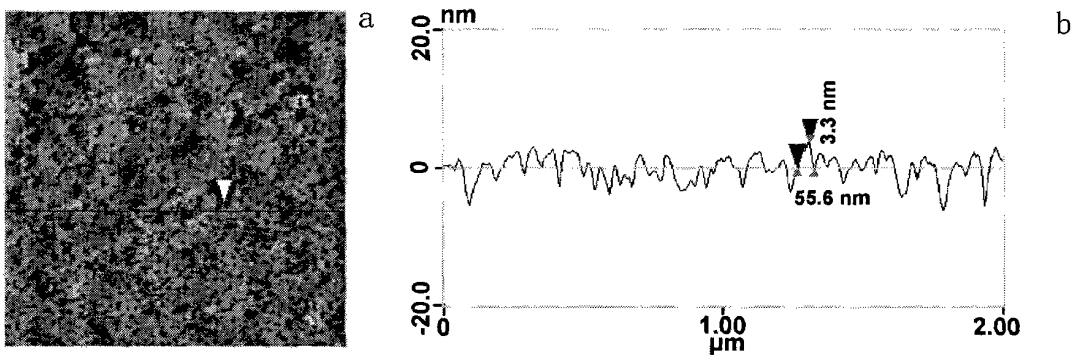


图 3