

溶剂辅助聚合物微成型

韩璐璐, 周晶, 龚晓, 高长有*

浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州 310027

* 联系人, E-mail: cygao@mail.hz.zj.cn

2008-09-12 收稿, 2009-02-18 接受

国家自然科学基金(批准号: 20774084)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2005CB623902)和国家杰出青年科学基金(批准号: 50425311)资助项目

摘要 微成型技术在高分子微图案的制备和功能器件开发中十分重要. 溶剂辅助微成型是在聚合物薄膜内引入溶剂来溶胀或溶解聚合物, 降低聚合物的玻璃化转变温度和黏度, 从而提高聚合物的流动性能, 结合模板压印技术可以容易地得到高质量的二维和三维图案. 该技术克服了高温成型下产生的热收缩、易降解、易破坏材料功能性等优点. 这种方法不仅适用于聚合物单层膜, 还适用于聚电解质多层膜. 通过对多层膜的压缩可以形成化学性质相同而物理性质不同的图案. 本文还讨论了在溶剂辅助微成型过程中模具、溶剂、压力、温度和图案密度对图案质量的影响.

关键词
微成型
聚合物薄膜
聚电解质多层膜
溶剂
图案

在现代科学技术的很多领域中, 图案的形成极为重要. 它与集成电路(integrated circuit)、信息存储设备(information storage devices)、微机电系统(micro-electromechanical system)、微传感器(miniaturized sensors)、微流道设备(microfluidic devices)、生物芯片(biochips)、光子晶体(photonic bandgap crystals)、微光学部件(micro-optical component)和衍射光学器件(diffraction optical elements)等许多产品相关. 在微电子和微机械等领域广泛使用的材料是较为传统的无机材料如硅、玻璃等, 但对生物领域的应用或者化学器件的构建如生物芯片、微流道系统等, 上述材料并不是最佳的选择. 硅和玻璃的高硬度限制了它们在很多领域的应用, 并且表面修饰相对困难. 相比于硬度较高的硅和玻璃等无机材料, 聚合物材料具有以下优点: 可以通过材料组成、分子量、交联度以及合适的掺杂等对杨氏模量进行调控, 可变范围非常大; 可以和硅、玻璃紧密结合, 易于被整合于传统的器件中形成新一代的杂化器件; 加工方便, 成本低廉; 微构建的方法丰富; 尺寸的下限只受加工手段的限制, 突破了光衍射造成硅材料加工存在下限等. 由于进入该领域的门槛较低, 因而聚合物材料的微成型

和器件受到了广泛的关注. 事实上, 以聚合物材料为主体的很多光、电器件已被开发出来, 如: 光栅、光波导、激光器等^[1]. 而聚合物特有的性质也使制备复杂拓扑结构成为可能, 如在微米和纳米尺度上都已经得到了螺旋、环、栏, 以及各种编织结构^[2].

目前, 如何制备微米到纳米尺寸的高精度结构是微纳科学和技术的关键问题之一. 利用各种印刷术可以实现高精度结构的构建, 该技术包括以下步骤^[3]: 在光刻掩膜(mask)或底版(master)上预先设计好图案; 通过某种方法把这些图案转移或复制到媒介(stamp)材料上; 利用媒介材料使功能性膜图案化. 目前有很多印刷术成型方法. 传统光学印刷术广泛应用于生产中, 但由于光的衍射和散射, 难以得到小于 100 nm 尺寸的图案. 而 X 射线、离子束、电子束印刷术造价昂贵且生产效率低, 不适合大量生产. 纳米压印(nanoimprint lithography)和软刻(soft lithography)技术^[4]不受波长衍射、散射和被压膜内的干涉、基底的背反等限制, 广为关注并已商业化.

纳米压印技术在 1995 年由 Chou 等^[5]首次提出, 并在过去的十几年里得到了快速发展, 可以制备出低于 10 nm 尺寸的图案. 传统压印技术是把聚合物加

热到玻璃化转变温度(T_g)以上,把硬印章放置在其上施加较大压力使聚合物发生变形,形成一个与印章互补的结构.用这种技术虽然可以得到纳米级的微结构,但也有一些缺点^[6]:第一,所需的高温高压导致热循环,可能使模具或基底断裂;第二,压印后要通过降温来固定微结构,材料的收缩会导致微结构发生改变;第三,脱模困难,压印后为了使模具从刻蚀层上易拿下来,模具表面需进行处理,例如自组装单层膜或沉积氟聚合物;第四,对大的图案存在质量转移问题,需要优化聚合物厚度、温度、压力和时间等条件;第五,对不平表面的限制,尤其是弯曲表面.但由于这种方法的高精确性、低廉、高产^[7],经过不断地发展产生了激光辅助纳米压印(laser-assisted nanoimprint)^[8]、多杠杆纳米压印(multilevel nanoimprint lithography)^[9]、逐步模压曝光法(step-and-flash imprint lithography)^[10]、室温压印(room temperature imprint lithography)^[11]、滚轮印刷(roller-imprint lithography)^[12]、聚合物黏接印刷(polymer-bonding lithography)^[13]等技术.

软刻技术的成型过程与压印类似,只是采用了弹性印章来转移微结构信息,避免了刚性印章无法准确与基片相接触的缺点.最近,软印章也被用于改良的压印技术中.目前,软刻方法包括微模塑(replica molding)^[14]、转移微模塑(microtransfer molding)^[15]、微接触印刷(microcontact printing)^[16]、毛细微模塑(micromolding in capillaries)^[17]、溶剂辅助微模塑(solvent-assisted micromolding)^[18]等多种技术.软刻低成本、高效率、简便、应用范围广,适用于各种材料和不同化学性质的表面.

在改良的压印技术和软刻中,溶剂扮演着十分重要的角色.单纯靠升高温度来成型,不仅会产生热收缩,对一些功能材料例如光电材料也有所限制.通过溶剂来改变高分子的黏度,在低温低压下成型是一种很好的选择.本文将重点介绍在溶剂参与下,通过外力作用在聚合物单层膜及聚电解质多层膜上形成物理图案的原理和技术,以及成型过程中的一些影响因素.

1 溶剂辅助微成型原理

在玻璃化转变温度(T_g)以下,物质处于玻璃态,黏度几乎与温度无关;而在 T_g 以上,黏度则快速降低.通常的压印即利用温度高于 T_g 时,聚合物层内的流动

来形成图案.对于刚性高聚物其 T_g 与降解温度很近,对于一些功能材料易高温变性,此时则可通过添加溶剂降低聚合物的黏度,在低温下成型.聚合物薄膜通过长缝的体积流动速率与黏度 μ 相关(图1)^[19].

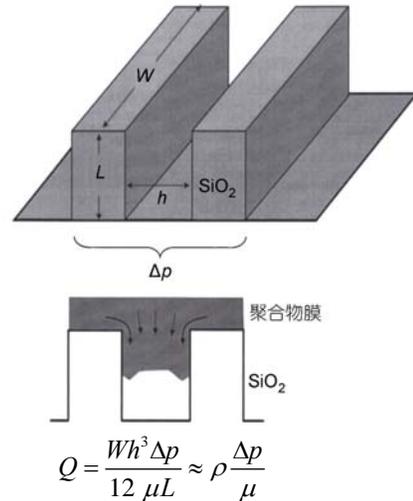


图1 聚合物在印章中的流动行为和几何参数的意义^[19]
 Q 为聚合物体积流动速率, W 为凸起部分的长度, h 为条纹之间的宽度, L 为沟渠的深度, μ 为黏度, p 为施加的压力

如图1所示,简化后可以把体积流动速率转变为压力和黏度的函数, ρ 为一个与表面尺度有关的常量. Q 为每单位时间内注入到模具缺口聚合物的体积,因此 Q 需要足够高刻蚀层才能到达沟渠的底部.成功的压印成型需要低 μ 和高 Q .提高温度或者加入溶剂都可以降低 μ ,提高 Q ^[19].

溶剂辅助微成型一般使用弹性体模具(通常为硅橡胶,PDMS)并选择合适的溶剂,聚合物内溶剂蒸发后便与PDMS模具表面形成相反的图案.首先用溶剂溶解或溶胀高分子,此过程的关键是弹性体模具的溶胀、聚合物溶剂的含量及溶剂在PDMS中的溶解和扩散^[20].由于模具具有气体和溶剂的渗透性,可使溶剂蒸发均匀并且使界面的气泡排出.利用这种方法在溶剂含量很低时也能进行成型.此外,若印章图案的高度远大于聚合物膜的高度,溶剂可以通过两者之间的缝隙排出,此时无需考虑溶剂在印章中的溶解和扩散,并可使用硬模具.该成型过程简单快速,无需专门成型的设备或系统,可以广泛应用在聚合物或预聚物的微成型中^[21].

2 聚合物单层膜的溶剂辅助微成型

通常使用的聚合物膜是在基底上通过旋涂聚合物

溶液而成, 这层膜在成型过程中被称为抗蚀层(resist). 这层膜的厚度可以通过改变旋涂的速度、旋涂时间、聚合物溶液的浓度等因素来改变. 目前, 在单层膜上的成型图案可分为二维和三维图案.

2.1 形成二维图案

Khang 等^[22]把旋涂后的膜放在三氯乙烯蒸汽中, 提高温度使溶剂被聚合物膜吸收, 移出聚合物膜并在室温条件下压印, 形成的图案尺寸可以在 60 nm 以下, 如图 2 所示. 通过改变温度可以控制高分子膜吸收溶剂的量. 需注意的是, 过量的溶剂会导致聚合物膜的黏性增强, 并可能引起脱模困难及破坏形成的图案. 当采用高挥发性溶剂时这种方法不能很好地控制溶剂含量; 即使吸收溶剂可控, 但当膜转移到外界时溶剂会从膜内部分挥发, 也会使溶剂在膜内的含量不可控, 并且部分干燥会引起膜内溶剂浓度产生梯度. 因此, Voicu 等^[23]发展了可控溶剂蒸汽环境, 通过溶剂提高聚合物的运动能力使聚合物膜在低压室温下能复制印章结构, 如图 3 所示. 首先, 将旋涂好的聚合物膜放置在样品室中, 铜块下面放置模具, 模具可以和聚合物膜充分接触. 样品室中充满精确控制压力的溶剂蒸汽. 有两个控制流速的氮气, 其中

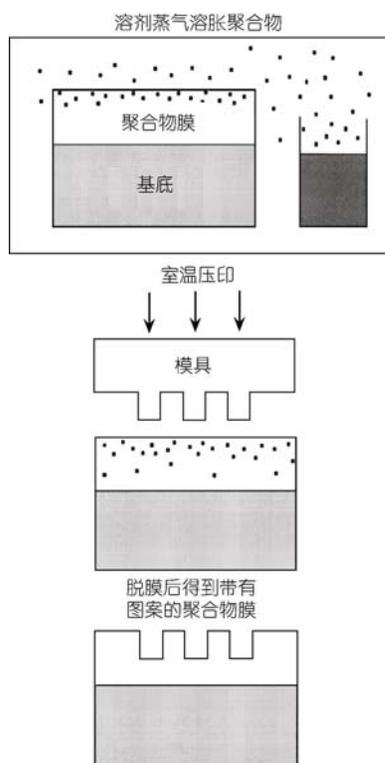


图 2 室温压印的流程图^[22]

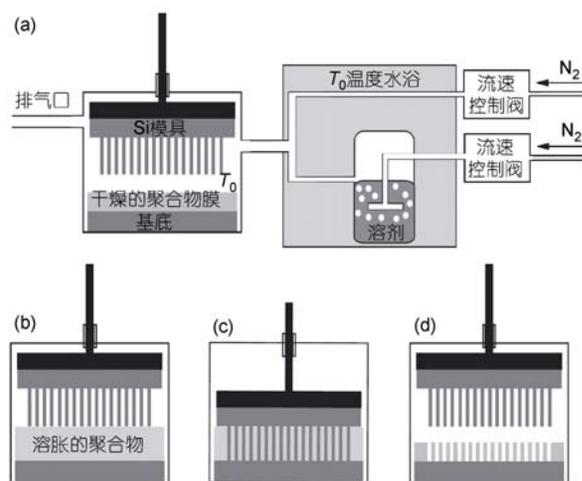


图 3 可控溶剂辅助压印图例说明^[23]

一个通过溶剂浴, 另一个直接到达样品室, 通过混合这两个氮气控制气流压力. 在给定的蒸汽压力下, 膜溶胀到平衡厚度, 然后给铜块一定压力将模具压到溶胀膜上. 其后再通入干燥的氮气使膜干燥, 移走模具, 即得到聚合物压印膜.

溶剂辅助微成型的方法不只适用于液体填充到聚合物膜内, 气体也可以起增塑作用并降低聚合物的 T_g 和黏度, 使其在室温或较低温度、低压下被压缩. 虽然大多数聚合物不溶于压缩的 CO_2 , 但它们可以大量地吸收 CO_2 . Wang 等^[24]以 CO_2 的增塑作用为基础, 用压缩的 CO_2 为“溶剂”产生聚合物图案. 聚合物膜烘干后把模具放置其上, 然后施加压力, 温度由外面的水浴控制. 密封后在高压锅中充入 CO_2 , 由高压注射泵控制 CO_2 的压力, 维持 60 min, CO_2 在室温下慢慢放出. 实验证明只有压缩 CO_2 的压力大于一定值时才可以压出图案, 这与 CO_2 的吸收量有关. Choi 等^[6]通过 CO_2 的增塑作用制得了 100 nm 尺寸的图案.

2.2 形成三维图案

在溶剂参与的成型中, 不仅可以形成二维图案还可以形成三维结构. Kim 等^[25]通过适量溶剂蒸汽处理聚合物膜来降低压印过程中的压力, 获得了具有类金字塔梯形及一些其他三维结构的图案(图 4). 在这种情况下用压印中典型的硬模具很难形成图案, 因此选用软模具使其吸收聚合物膜内的溶剂并成型. 旋涂在基底上的聚合物膜无需烘干. 聚合物形成图案时膜内只含很少的溶剂, 这样可以确保结构的真实性. 因此, 对这种成型技术来说关键是使用易于软印章吸收的溶剂并且溶剂在印章内有良好的扩散性能,

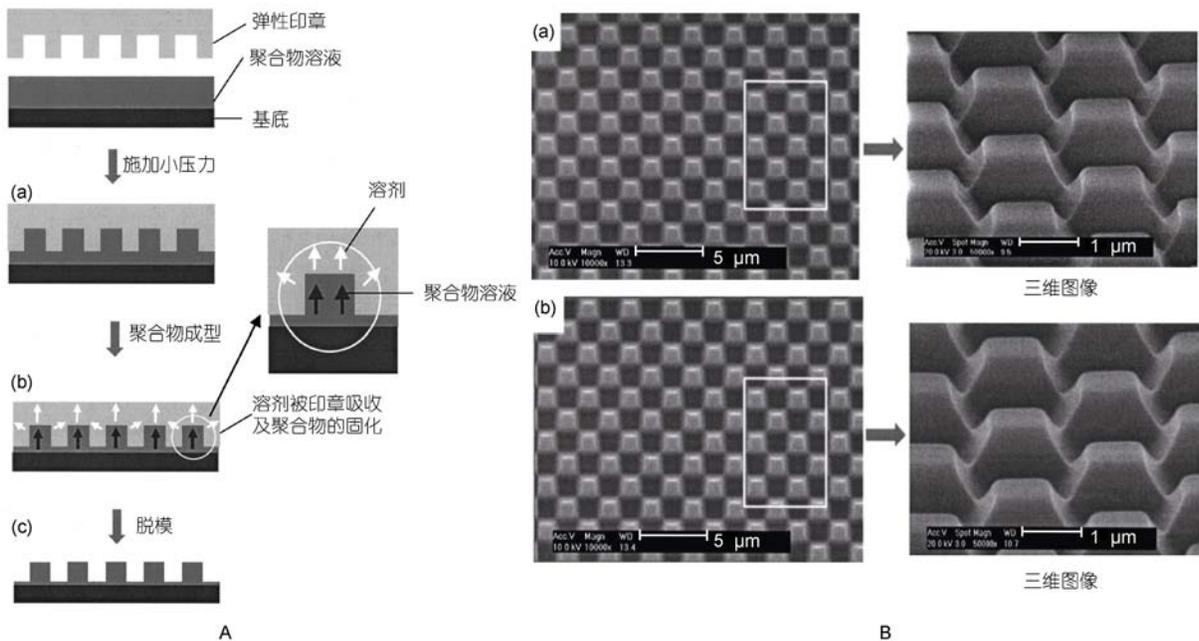


图 4

A 图: (a) 在旋涂的聚合物膜上放置弹性模具, 然后在其上施加轻微压力, 聚合物膜上形成图案; (b) 释放压力, 放置一段时间使膜压结构中的溶剂被模具吸收并固化; (c) 移走模具. B 图: (a) 模具的 SEM 图像; (b) 聚合物图案的 SEM 图像^[25]

一般溶剂的吸收速率要大于挥发速率. 这种成型技术高效、低廉, 是一个应用到大范围图案的简单方法.

该方法还可与其他方法结合起来制造 3D 图案. 例如, Kim 等人^[26]利用反应离子刻蚀与溶剂辅助成型结合, 方便地将聚合物的图案转移到基底. 在此过程中, 需要减少成型过程中残留层(未成型图案的聚合物层)的厚度, 因此需要更稀的聚合物溶液和更长的成型时间; 成膜方法也采用浸渍代替旋涂, 并且浸好的膜立刻成型. 溶剂吸收和蒸发速度仍是该技术的关键. 为减少残留层的厚度, 要保证溶剂充足以使高分子通过毛细力不断地移动到空白处. 最后用反应离子来刻蚀聚合物层, 从而使基底带有图案.

3 聚电解质多层膜的溶剂辅助微成型

1966 年 Iler^[27]建议了交替沉积制备自组装薄膜的方法, 其后为 Mallouk 研究组^[28]进一步发展. Decher^[29]后来提出了基于聚合物阴阳离子静电作用的层-层(LBL)自组装概念. LBL 技术的核心是基于聚阳离子和聚阴离子在基底上的交替吸附. LBL 技术的优势在于, 由于可利用多种化学基团, 因而可用来制备功能可控的聚合物薄膜. 聚电解质多层膜的结构取决于溶液中聚阳离子和聚阴离子的静电相互作用以及界面上的静电反转. 这种方法构建的多层膜可

以在纳米尺度上精确调控膜的厚度, 可以从几个埃到几百纳米甚至几个微米; 对基底的形状没有限制, 无论是平面、弯曲表面还是小球的表面都可以进行组装; 此外, 电解质溶液的盐浓度、溶剂类型、pH、温度等因素可以精确控制多层膜的增长厚度、粗糙度、密度、水含量、模量等. 这些性质使聚电解质多层膜无论在生产还是基础研究中都引起人们很大的关注, 使之应用到催化装置^[30]、电子和光学设备^[31]、传感器^[32]及生物医用产品^[33,34]中.

聚电解质多层膜由不溶的聚电解质络合物组成. 与传统的聚合物薄膜成分、结构、性质单一不同, 聚电解质多层膜有独立的化学和物理性质, 其微成型方法与聚合物单层膜有很大不同. 对聚电解质多层膜的图案化处理一般集中在化学图案的构建, 或通过共价键等力的作用来进行修饰, 例如: 化学图案表面选择性沉积^[35]、喷墨压印(inkjet imprinting)^[36]、光图案技术(photopattern technology)^[37]、剥离技术(lift-off technology)^[38]、多层膜转移印刷(multilayer transfer printing)^[39]、微接触印刷(microcontact printing)^[40-42]等. 通过溶剂对多层膜的增塑作用来实现多层膜的微成型具有一定的普适性, 对多层膜化学性质限制少, 易于构建物理图案. 目前有压缩^[43]与压印^[44]两种技术. 压缩时采用的压力小, 形变产生的原

因是垂直方向大分子链对外界应力变化调整构象, 高分子链相互靠近, 自由体积减小, 膜结构更加致密; 压印中采用的压力更大, 导致大分子链在水平和垂直方向上流动来形成图案, 因而图案的高度受压力影响. 由于在聚电解质多层膜上溶剂辅助微成型技术发展较晚, 目前的研究集中在二维方向.

3.1 压缩

由于聚电解质多层膜是由聚阳离子和聚阴离子相互穿插而成的薄膜, 很难被一些有机溶剂溶解, 因此基本是靠水在多层膜内的增塑作用来实现压缩.

2004年 Gao 等^[43]在聚电解质多层膜上进行不可逆压缩. 把组装好的聚电解质多层膜放在一定的湿度环境中干燥. 干燥达到平衡后, 将 PDMS 软印章向上放置, 将多层膜扣于其上, 施加一定的压力, 维持一段时间后, 揭起印章(图 5). 在相对湿度 70%~90% 环境中干燥聚苯乙烯磺酸钠(PSS)/聚二烯丙基甲基铵盐酸盐(PDADMAC)多层膜压缩后的厚度为原厚度的 10%~30%, 形成良好的物理图案, 而且图案的深度同组装膜的层数和组装时所用的盐浓度成正比, 所施加的压力对最后形貌并没有显著影响. 以上结果表明聚电解质多层膜可以很大程度地被压缩, 并在基材表面构建聚合物微结构. 压缩过程和性质是由多层膜内部微结构及其本身性质直接决定的. 多层膜的压缩性质与其干燥过程密切相关. 完全干燥或完全水化的多层膜并不能够被压缩, 而部分干燥的多层膜, 如在相对湿度 70%~90% 环境中干燥的膜就可以被压缩. 压缩性质与多层膜内部分子组织结构有关, 特别是与膜中的结合水紧密相关. 水在膜内以

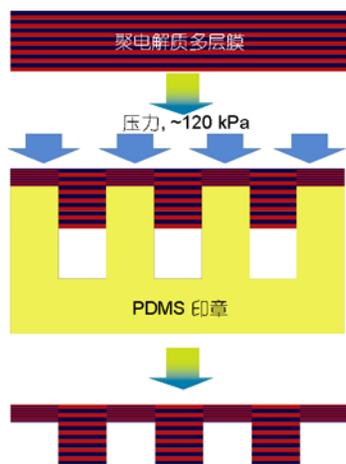


图 5 聚电解质多层膜压缩过程^[43]

结合水的方式存在, 在部分干燥的情况下, 多层膜有可能达到一个动态平衡, 此时结合水量既使多层膜不至塌陷, 又能使大分子链对应力变化作出及时的构象调整, 因而显示出良好的可压缩性. 这种压缩不是瞬间完成的, 而是有一个链段调整的过程.

这种聚电解质的压缩和单层膜的微成型有所不同, 单层膜成型后有相同的物理化学性质, 有不同的表面形貌. Wang 等^[45]的研究发现聚电解质多层膜压缩后与印章接触的被压部分与未压部分的物理性质有所不同. 这主要是因为(图 6)作为小分子增塑剂的水分子被挤出膜外, 导致多层膜一定程度的脱水; 高分子链相互靠近, 自由体积减小; 形成更多的离子键以及疏水络合物, 聚合物迁移受阻而造成的影响使多层膜的玻璃化转变温度提高. 因此压缩由分子聚集态的改变而引起的, 表面的化学组成仍然保持均质、不变.

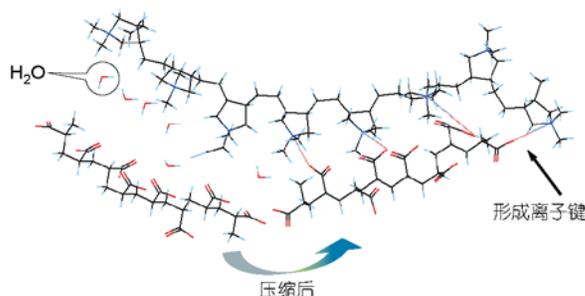


图 6 聚电解质多层膜压缩机理示意图^[45]

压缩可以导致膜结构和性能发生变化. 例如, PSS/PDADMAC 聚电解质体系中未压缩的区域表面粗糙度随组装层数和盐浓度的增加而增大(图 7)^[43]. 而压缩过的区域具有基本恒定的表面粗糙度, 这一值又大大小于印章的表面粗糙度. 致密压缩的多层膜表面粗糙度从某种意义上是该体系内性质的表现.

压缩后表面亲疏水性也发生了变化^[46]. 在组装过程中, 以 PDADMAC 为最外层的多层膜, 随着层数从 3 层增加至 15 层, 由于多层膜内部的层间穿插, 越来越多的亲水基团, 如磺酸根负离子和季铵盐阳离子, 暴露于表面, 静态接触角也从 90°下降至 50°. 而均匀压缩后的多层膜表面却始终保持 90°的接触角, 并不随组装过程而减小. 这主要是因为压缩过后, 膜结构更加密实, 亲水基团被包埋于膜内, 使表面亲疏水性体现的主要是聚合物主链的性质.

此外, 压缩还会引起荧光探针在多层膜中包埋和释放性质的变化^[47]. 染料分子(荧光素)仅会渗透进

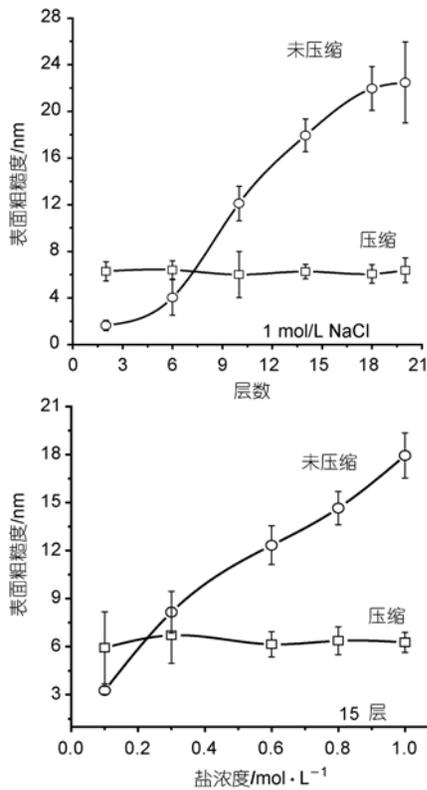


图7 PSS/PDADMAC 聚电解质体系中压缩和未压缩区域表面粗糙度值随组装层数和盐浓度的变化^[43]

入未压缩的区域；对于压缩过的区域，荧光素分子难以渗入或者渗入量较少。通过这种方法，可以在化学均质而物理异质的表面简单方便地得到荧光图案。压缩还会影响表面软硬程度及多层膜 pH 响应性^[45]。

因此，压缩会导致膜结构和性能的变化，如多层膜的玻璃化转变温度、强度、水含量、粗糙度、渗透性、溶解性能及其他环境响应性能(温度、离子强度、pH 等)，这些信息对于在纳米尺寸上阐明聚电解多层膜的结构和性质有重要意义，并且对在多层膜上开展其他科学性或工程性研究具有一定的指导作用。

3.2 压印

Lu 等^[44]在水的作用下把室温纳米印刷术应用到聚电解质和氢键组装膜上。压印过程如图 8 所示。由于在压印后图案的高度比原来的膜厚要高，因此膜垂直压缩不单是图案形成的原因，在这里还有高分子向与模具非接触部分的横向移动。这些压过的膜在室温条件下放置一个月，膜的图案依旧没有改变，也侧面说明了用这种方法压成的膜有一定的稳定性。

在此基础上，Lu 等^[48]研究了多层膜形成图案的

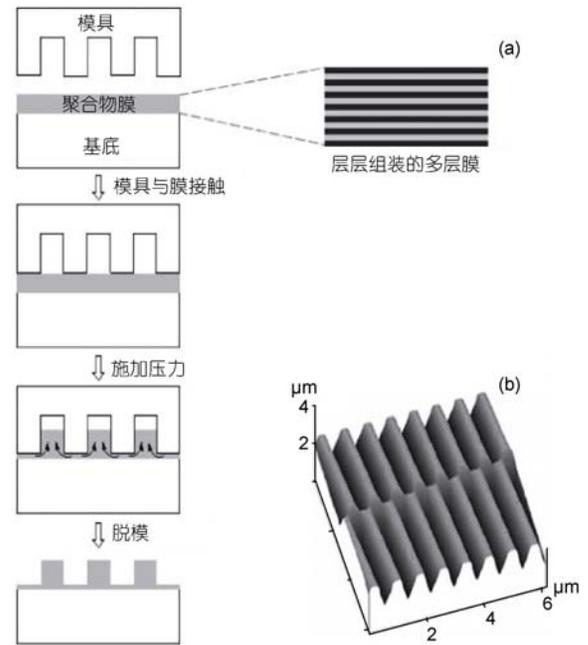


图 8

(a) 室温纳米压印过程示意图；(b) Ni 模板突起线宽 420 nm，空隙宽 330 nm，高 1 μm ^[44]

过程。首先是印章与多层膜的接触区域被压缩，同时被压的多层膜向未压缩的区域侧向移动，侧向移动在印章和聚合物膜之间的边缘最先发生，然后逐渐向中心延展。在这种方法中，压印中图案的高度受压力影响很大。在压力较大时，垂直的压力和同时产生的侧向移动能形成更高的图案；压力低时，只有垂直的压缩发生，压缩高度相对要小。当尺寸达到十到几十微米时增大压力和延长压印时间就非常必要。水在多层膜压印过程中起增塑剂的作用，可以降低聚合物膜的黏度，利于膜的压缩和移动。图案高度随压印时间的延长而增大，但在水蒸汽处理 24 h 后由于聚电解质链的溶胀和重排图案会消失，形成可逆压缩；用交联等方法可使膜图案稳定。此外，他们还把压印的图案化多层膜用于研究细胞的黏附性^[49]。当图案的尺寸增大或图案高度减小时，细胞的黏附性变好。因此，可以通过调节多层膜表面图案的尺寸和深度来控制细胞的黏附性。

Yoo 等^[50]在饱和水蒸汽环境中使聚电解质多层膜图案化成型，并可通过水蒸汽的温度来控制水在多层膜中的含量。由于成型后的图案化多层膜在水中会发生溶胀，当图案二维尺寸小于 700 nm 时，难以形成稳定的图案。当形成的图案高度(二维尺寸大

于 700 nm)超过 100 nm 时, M13 病毒能够在线性聚乙烯亚胺(linear polyethyleneimine, LPEI)和聚丙烯酸(polyacrylic acid, PAA)多层膜上定向排列.

4 影响因素

在溶剂辅助微成型中影响图案形成的因素很多, 包括模具、溶剂、压力、温度、时间、图案密度等. 在成型过程中可能某一个因素占主导地位, 也可能是由多种因素共同作用.

4.1 模具

模具的材质主要有软、硬两类. 硬模具一般为二氧化硅和硅, 也包括其他金属、陶瓷和钻石等. 这些硬模具有模量高、不易被溶胀等优点. 但其弹性不好, 与材料的贴合性差, 不易脱模; 在较大压力时易断裂; 加工手段有限(常采用光刻或电子束刻蚀)^[51]. 软模具则多为弹性体, 常用的为 PDMS 和聚氨酯, 也包括聚酰亚胺、交联酚醛树脂、其他类型的聚硅氧烷及新发展的含氟聚合物弹性体等.

在这些模具中 PDMS 使用最广泛. 它的优点^[21,52]主要为价格低廉、高耐久性; 高弹性, 使其可以和聚合物膜充分接触并能应用于弯曲表面^[53]; 化学惰性、低表面自由能使其可用于制备多种材料的图案, 成型后易于移走; 各向同性, 在波长 280 nm 以上透明, 可用于预聚物的紫外光聚合图案制备. 但 PDMS 也有一定缺点, 它会吸收很多非极性、低分子量的有机化合物; PDMS 易被一些有机溶剂溶胀, 从而不利于图案二维结构的稳定; 在大外力下或图案纵横比较大时, 软印章会发生变形^[54], 例如图 9 中发生相邻黏结、中空区域向基底的弯曲、PDMS 固化后的收缩等;

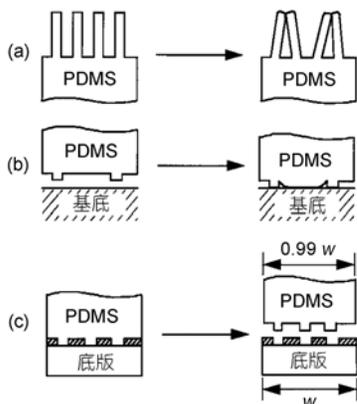


图 9 PDMS 弹性体表面微结构可能的变形和扭曲 (a) 相邻黏结; (b) 弯曲; (c) 收缩^[21]

当制备高精度的图案时, PDMS 的表面能还不够低(易导致溶剂吸附). 目前, 广泛使用的 PDMS 为 Dow Corning 公司生产的 Sylgard 184^[55].

在溶剂辅助微成型中, 由于成型温度低, 故无需考虑高温对 PDMS 的影响, 因此需重点考虑 PDMS 在有机溶剂中的溶胀变形. 通过改变 PDMS 的组成成分^[56], 表面改性^[57]或降低表面能等方法可以克服 PDMS 的一些缺点, 例如, Deng 等^[58]研究了甲苯对模具的影响, 发现当溶剂溶胀 PDMS 后使聚合物不能形成图案或只能形成很差的图案. 当 PDMS 上旋涂一层低表面能的无定形含氟聚合物时, 由于阻止了 PDMS 被溶剂溶胀, 形成了和印章结构一致的图案, 如图 10.

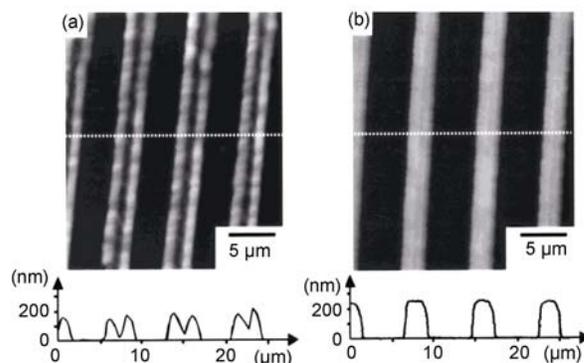


图 10 PDMS 溶胀后形成的图案(a)和旋涂无定形含氟聚合物的 PDMS 形成的图案(b)^[56]

氟化弹性体有卓越的易脱性, 并且不易被单体或溶剂溶胀. Rolland 等^[59]对比了 PDMS 和全氟聚醚(perfluoropolyether, PFPE)为模具时在有机溶剂存在下对图案质量的影响. 结果表明, 用 PFPE 为模具可以形成 70 nm 的图案, 精度可达到 ± 1 nm; 由于极低的表面能, 模具易于脱下. 而 PDMS 由于溶剂的溶胀很难形成精细图案. Truong 等^[55]通过与 PDMS 的对比也肯定了 PFPE 的高模量、低表面能、化学惰性和抗溶剂溶胀等优良性能, 同时也指出了这类材料的缺点, 如不易表面功能化. 因此模具的选择与材料、溶剂、印章尺寸等密切相关.

4.2 溶剂

在溶剂辅助成型中, 选择正确的溶剂极为重要, 也正是溶剂的存在使一些难以在高温下流动的功能材料成型. 溶剂的选择主要从两方面着手: 一是根据所选印章的要求, 如印章的扩散性及溶胀性等; 二是

能溶解或溶胀聚合物膜。有关溶剂和印章的作用已在上节中进行了讨论。此处，溶剂除了可以直接作用于聚合物材料之外，溶剂也用于预聚体的溶胀成型^[60,61]。通过进一步的聚合形成所需的聚合物图案。这可用于某些难以直接溶胀的聚合物材料的成型。例如，Pai 等^[60]利用溶剂辅助纳米压印得到了聚酰亚胺(polyimide, PI)纳米结构图案。PI 通常用于液晶显示阵列层(liquid crystal display alignment layers)和聚合物绝缘层(polymer dielectric layers)中。由于分子链的位阻和刚性大，该材料不熔不溶。Pai 等将其预聚体聚酰胺酸(polyamic acid)在溶剂辅助下成型，如图 11 所示。将成型后的预聚体在高温下烘烤，使聚酰胺酸转化为 PI，得到 550 nm 宽度的条带图案。在成型过程中温度保持在 90 °C，既可加快溶剂的挥发，又不会导致预聚体发生聚合。可以通过控制成型前对预聚体的处理来改变图案高度。将旋涂好的聚酰胺酸放置在室温，35, 45 和 60 °C 时 1 min 后成型，图案高度分别为 95, 55, 35 和 2 nm。这主要是因为温度高时溶剂挥发快，膜的黏度增大，因此聚酰胺酸更难流动。

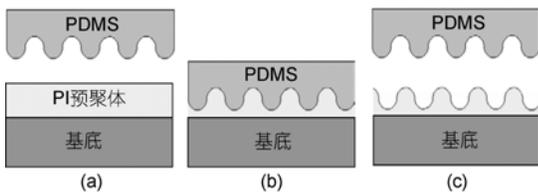


图 11 纳米压印示意图

(a) PI 预聚体旋涂在基底上；(b) PDMS 放在预聚体上，施加轻微压力，温度保持在 90 °C，溶剂可被 PDMS 印章吸收；(c) 压印完毕后，移走印章^[60]

此外，Gourgon 等^[62]研究了聚合物中残余溶剂对纳米压印的影响。在相同的压缩条件下，膜中的溶剂含量可通过温度和时间调整，并进而能在 25% 的范围内调整图案的高度。因此，选择适当的溶剂与聚合物匹配，不但可以使一些难以加工的聚合物成型，还可以方便地调控图案高度。

4.3 温度

由于溶剂的辅助，成型过程中一般都无需较高的温度。调整温度主要用来控制溶剂在聚合物中的含量。当聚合物膜本身不含有溶剂，仅依靠吸收成型过程中外界的蒸气溶剂时，提高温度可提高溶剂在聚合物中的含量，使聚合物更容易流动，但过高的温

度会使聚合物和印章发生收缩，使复制的精度不够。当聚合物膜本身含有溶剂，在干燥环境下成型，则成型温度直接影响溶剂的挥发速度；适当提高温度能提高微成型效率。此时，也可以利用成型前不同干燥温度^[60]或干燥时间^[63]来改变膜内溶剂的含量，得到不同高度或不同结构的图案，通常温度越高图案高度越小。

4.4 压力

施加适中的压力有利于印章压入聚合物膜内。如果不施加压力或施加的压力非常小，印章容易移动，图案无法复制或不准确；而施加太大的压力，软印章易发生变形，如塌陷扭曲等，而硬模具则可能发生断裂，同样无法获得高质量的图案。

4.5 图案密度/图案尺寸

通常，印章与聚合物膜接触的面积越大，流动到相同面积非接触区域的质量就越多，图案越高。图案尺寸大小有时也与成型难易相关。

Gourgon 等^[64]研究了图案密度对压印的影响。在压印过程的起始阶段，模具进入聚合物膜内，无论图案疏密聚合物都沿着模具结构的侧壁向上升(图 12(a))。开始时，分布在模具图案处的压力均匀，因此无论图案的密度大小模具压入聚合物膜内的深度都相同。随着模具的压入，聚合物图案的高度不断增加。此时，图案越密集高度增加得越快，导致在模具结构侧壁和聚合物之间垂直方向接触面积更大，因此图案密集的模具压入膜内的速度下降更快。这个差异导致在图案密度不同区域和变形模具之间的残

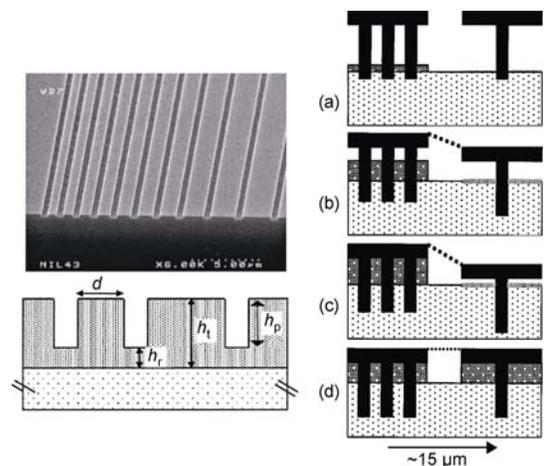


图 12 非周期性条带压印后膜的 SEM 和印章的几何尺寸(左图)及在压印过程中聚合物的变形(右图)^[64]

余厚度(h_r)不一样(图 12(b)). 当排出聚合物填满了模具和聚合物之间的空隙时, h_r 的差异达到最大(图 12(c)). 与此相反, 当聚合物黏度足够低, 以至于在图案密集处模具产生的压力可使聚合物从图案密集处流到稀疏处时, 稀疏区域的残余厚度会增大, 并可导致残余厚度最终达到一致(图 12(d)).

Lu 等^[48]在压印聚合物多层膜时, 也发现当聚合物印章和 PAA/聚烯丙基氨盐酸盐(poly (allylamine hydrochloride), PAH)多层膜之间的接触区域变宽时, 有更多的聚合物膜发生侧向移动, 从而形成更高的条纹图案.

5 结论

溶剂辅助微成型由于操作简单、价格低廉、成型精度高等优点受到了人们的很大重视. 溶剂辅助微成型过程中溶剂在聚合物内作为增塑剂降低聚合物的玻璃化转变温度和黏度, 能够克服高温下成型产生的热收缩、易降解、易破坏材料功能性的缺点. 通过溶剂辅助微成型不仅可以在聚合物单层膜上形成微米及纳米尺寸的图案, 还可以在聚电解质多层膜上进行压缩或压印. 目前, 溶剂辅助微成型主要处于实验室的研究阶段, 一些理论基础尚不健全, 其实际应用也仍需发展, 未来的发展空间还很大.

参考文献

- 1 Quake S R, Scherer A. From micro- to nanofabrication with soft materials. *Science*, 2000, 290(5496): 1536—1540[DOI]
- 2 Xia Y, Rogers J A, Paul K E, et al. Unconventional methods for fabricating and patterning nanostructures. *Chem Rev*, 1999, 99(7): 1823—1848[DOI]
- 3 Geissler M, Xia Y. Patterning: Principles and some new developments. *Adv Mater*, 2004, 16(15): 1249—1269[DOI]
- 4 Chou S Y, Krauss P R, Renstrom P J. Imprint lithography with 25-nanometer resolution. *Science*, 1996, 272(5258): 85—87[DOI]
- 5 Chou S Y, Krauss P R, Renstrom P J. Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers. *Appl Phys Lett*, 1995, 67(21): 3114—3116[DOI]
- 6 Choi W M, Song M Y, Park O O. Compressed-carbon dioxide (CO₂) assisted nanoimprint lithography using polymeric mold. *Microelectron Eng*, 2006, 83(10): 1957—1960[DOI]
- 7 Chou S Y, Krauss P R, Zhang W, et al. Sub-10 nm imprint lithography and applications. *J Vac Sci Technol B*, 1997, 15: 2897—2904[DOI]
- 8 Xia Q, Keimel C, Ge H, et al. Ultrafast patterning of nanostructures in polymers using laser assisted nanoimprint lithography. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(24): 4417—4419[DOI]
- 9 Alkaiji M M, Jayatissa W, Konijn M. Multilevel nanoimprint lithography. *Curr Appl Phys*, 2004, 4(2-4): 111—114[DOI]
- 10 Bailey T, Choi B J, Colburn M, et al. Step and flash imprint lithography: Template surface treatment and defect analysis. *J Vac Sci Technol B*, 2000, 18(6): 3572—3577[DOI]
- 11 Khang D Y, Yoon H, Lee H H. Room-temperature imprint lithography. *Adv Mater*, 2001, 13(10): 749—752[DOI]
- 12 Tan H, Gilbertson A, Chou S Y. Roller nanoimprint lithography. *J Vac Sci Technol B*, 1998, 16(6): 3926—3928[DOI]
- 13 Borzenko T, Tormen M, Schmidt G, et al. Polymer bonding process for nanolithography. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(14): 2246—2248[DOI]
- 14 Xia Y, Kim E, Zhao X M, et al. Complex optical surfaces formed by replica molding against elastomeric masters. *Science*, 1996, 273(5273): 347—349[DOI]
- 15 Zhao X M, Xia Y, Whitesides G M. Fabrication of three-dimensional micro-structures: Microtransfer molding. *Adv Mater*, 1996, 8(10): 837—840[DOI]
- 16 Kumar A, Whitesides G M. Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol “ink” followed by chemical etching. *Appl Phys Lett*, 1993, 63(14): 2002—2004[DOI]
- 17 Kim E, Xia Y, Whitesides G M. Polymer microstructures formed by moulding in capillaries. *Nature*, 1995, 376(17): 581—584[DOI]
- 18 Kim E, Xia Y, Zhao X M, et al. Solvent-assisted microcontact molding: A convenient method for fabricating three-dimensional structures on surfaces of polymers. *Adv Mater*, 1997, 9(8): 651—654[DOI]
- 19 Chu C, Parsons G N. Solvent enhanced resist flow for room temperature imprint lithography. *J Vac Sci Technol B*, 2006, 24(2): 818—

- 822[DOI]
- 20 Sjogren H, Ulvenlund S. Comparison of the helix-coil transition of a titrating polypeptide in aqueous solutions and at the air-water interface. *Biophys Chem*, 2005, 116(1): 11—21[DOI]
- 21 Xia Y, Whitesides G M. Soft lithography. *Annu Rev Mater Sci*, 1998, 28(1): 153—184[DOI]
- 22 Khang D Y, Lee H H. Room-temperature imprint lithography by solvent vapor treatment. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(7): 870—872[DOI]
- 23 Voicu N E, Ludwigs S, Crossland E J W, et al. Solvent-vapor-assisted imprint lithography. *Adv Mater*, 2007, 19(5): 757—767[DOI]
- 24 Wang Y, Liu Z M, Han B, et al. Compressed-CO₂-assisted patterning of polymers. *J Phys Chem B*, 2005, 109(25): 12376—12379[DOI]
- 25 Kim Y S, Suh K Y, Lee H H. Fabrication of three-dimensional microstructures by soft molding. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(14): 2285—2287[DOI]
- 26 Kim Y S, Park J, Lee H H. Three-dimensional pattern transfer and nanolithography: Modified soft molding. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(6): 1011—1013[DOI]
- 27 Iler R K. Multilayers of colloidal particles. *J Colloid Interface Sci*, 1966, 21(6): 569—572[DOI]
- 28 Keller S W, Johnson S A, Brigham E S, et al. Photoinduced charge separation in multilayer thin films grown by sequential adsorption of polyelectrolytes. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(51): 12879—12880[DOI]
- 29 Decher G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. *Science*, 1997, 277(5330): 1232—1237[DOI]
- 30 Huang M H, Bi L H, Shen Y, et al. Nanocomposite multilayer film of preysllertype polyoxometalates with fine tunable electrocatalytic activities. *J Phys Chem B*, 2004, 108(28): 9780—9786[DOI]
- 31 Wang T C, Cohen R E, Rubner M F. Metalodielectric photonic structures based on polyelectrolyte multilayers. *Adv Mater*, 2002, 14(21): 1534—1537[DOI]
- 32 Hoshi T, Saiki H, Anzai J. Amperometric uric acid sensors based on polyelectrolyte multilayer films. *Talanta*, 2003, 61(3): 363—368[DOI]
- 33 He P L, Hu N F, Rusling J F. Driving forces for layer-by-layer self-assembly of films of SiO₂ nanoparticles and heme proteins. *Langmuir*, 2004, 20(3): 722—729[DOI]
- 34 Mendelsohn J D, Yang S Y, Hiller J, et al. Rational design of cytophilic and cytophobic polyelectrolyte multilayer thin films. *Biomacromolecules*, 2003, 4(1): 96—106[DOI]
- 35 Kidambi S, Chan C, Lee I S. Selective depositions on polyelectrolyte multilayers: Self-assembled monolayers of m-dPEG acid as molecular template. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(14): 4697—4703[DOI]
- 36 Cheng K, Yang M H, Chiu W W W, et al. Ink-jet printing, self-assembled polyelectrolytes, and electroless plating: Low cost fabrication of circuits on a flexible substrate at room temperature. *Macromol Rapid Comm*, 2005, 26(4): 247—264[DOI]
- 37 Shi F, Wang Z Q, Zhao N, et al. Patterned polyelectrolyte multilayer: Surface modification for enhancing selective adsorption. *Langmuir*, 2005, 21(4): 1599—1602[DOI]
- 38 Cho J, Jang H, Yeom B, et al. Modulating the pattern quality of micropatterned multilayer films prepared by layer-by-layer self-assembly. *Langmuir*, 2006, 22(3): 1356—1364[DOI]
- 39 Park J, Hammond P T. Multilayer transfer printing for polyelectrolyte multilayer patterning: Direct transfer of layer-by-layer assembled micropatterned thin films. *Adv Mater*, 2004, 16(6): 520—525[DOI]
- 40 Jiang X P, Clark S L, Hammond P T. Side-by-side directed multilayer patterning using surface templates. *Adv Mater*, 2001, 13(22): 1669—1673[DOI]
- 41 Yang J, Gao C Y. Progress in fabricating arrays of soft spherical vessels on mesoscale with spatial control. *Chinese Sci Bull*, 2008, 53(22): 3477—3490[DOI]
- 42 Yang J, Gao C Y. Fabrication of microcapsule arrays on chemically patterned surfaces via covalent linking. *J Zhejiang Univ Sci A*, 2009, 10(1): 114—120[DOI]
- 43 Gao C Y, Wang B, Feng J, et al. Irreversible compression of polyelectrolyte multilayers. *Macromolecules*, 2004, 37(24): 8836—8839[DOI]
- 44 Lu Y, Hu W, Ma Y, et al. Patterning layered polymeric multilayer films by room-temperature nanoimprint lithography. *Macromol Rapid Comm*, 2006, 27(7): 505—510[DOI]
- 45 Wang B, Liu L, Chen K, et al. Compression-inhibited pore formation of polyelectrolyte multilayers containing weak polyanions: A

- scanning force microscopy study. *Chemphyschem*, 2006, 7(3): 590—596[DOI]
- 46 Wang B, Feng J, Gao C Y. Surface wettability of compressed polyelectrolyte multilayers. *Colloid Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2005, 259(1-3): 1—5[DOI]
- 47 Wang B, Gao C Y, Liu L L. Loading and release behaviors of compressed polyelectrolyte multilayers for small dye molecules. *J Phys Chem B*, 2005, 109(11): 4887—4892[DOI]
- 48 Lu Y, Chen X, Hu W, et al. Room-temperature imprinting poly(acrylic acid)/poly(allylamine hydrochloride) multilayer films by using polymer molds. *Langmuir*, 2007, 23(6): 3254—3259[DOI]
- 49 Lu Y X, Sun J Q, Shen J C. Cell adhesion properties of patterned poly(acrylic acid)/poly(allylamine hydrochloride) multilayer films created by room-temperature imprinting technique. *Langmuir*, 2008, 24(15): 8050—8055[DOI]
- 50 Yoo P J, Nam K T, Belchert A M, et al. Solvent-assisted patterning of polyelectrolyte multilayers and selective deposition of virus assemblies. *Nano lett*, 2008, 8(4): 1081—1089[DOI]
- 51 McClelland G M, Hart M W, Rettner C T. Nanoscale patterning of magnetic islands by imprint lithography using a flexible mold. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(8): 1483—1485[DOI]
- 52 Ujihara M, Orbulescu J, Imae T, et al. Film structures of poly(amido amine) dendrimers with an azacrown core and long alkyl chain spacers on water or Ag nanoparticle suspension. *Langmuir*, 2005, 21(15): 6846—6854[DOI]
- 53 Xia Y, Venkateswaran N, Qin D, et al. Use of electroless silver as the substrate in microcontact printing of alkanethiols and its application in microfabrication. *Langmuir*, 1998, 14(2): 363—371[DOI]
- 54 Delamarche E, Schmid H, Michel B, et al. Stability of molded polydimethylsiloxane microstructures. *Adv Mater*, 1997, 9(9): 741—746[DOI]
- 55 Truong T T, Lin R S, Jeon S, et al. Soft lithography using acryloxy perfluoropolyether composite stamps. *Langmuir*, 2007, 23(5): 2898—2905[DOI]
- 56 Kang H, Lee J, Park J, et al. An improved method of preparing composite poly(dimethylsiloxane) moulds. *Nanotechnology*, 2006, 17(1): 197—200[DOI]
- 57 Lee J, Kim M J, Lee H H. Surface modification of poly(dimethylsiloxane) for retarding swelling in organic solvents. *Langmuir*, 2006, 22(5): 2090—2095
- 58 Deng T, Ha Y H, Cheng J Y, et al. Micropatterning of block copolymer solutions. *Langmuir*, 2002, 18(18): 6719—6722[DOI]
- 59 Rolland J P, Hagberg E C, Denison G M, et al. High-resolution soft lithography: Enabling materials for nanotechnologies. *Angew Chem Int Edit*, 2004, 43(43): 5796—5799[DOI]
- 60 Pai I T, Leu I C, Hon M H. Nanostructures prepared on polyimide films by nanoimprinting with the assistance of residual solvent. *J Micromech Microeng*, 2006, 16(10): 2192—2196[DOI]
- 61 Lee N Y, Lim J R, Lee M J, et al. Hydrophilic composite elastomeric mold for high-resolution soft lithography. *Langmuir*, 2006, 22(21): 9018—9022[DOI]
- 62 Gourgon C, Tortai J H, Lazzarino F, et al. Influence of residual solvent in polymers patterned by nanoimprint lithography. *J Vac Sci Technol B*, 2004, 22(2): 602—606[DOI]
- 63 Gong X, Yang J, Han L, et al. Influence of drying time of polyelectrolyte multilayers on the compression-induced pattern formation. *Langmuir*, 2008, 24 (24): 13925—13933[DOI]
- 64 Gourgon C, Perret C, Micouin G, et al. Influence of pattern density in nanoimprint lithography. *J Vac Sci Technol B*, 2002, 21(1): 98—105[DOI]