

1003-7713/2005/03-439-4

微接触印刷法制造聚合物多层次准三维立体微结构*

金邦坤**, 何平笙

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 直接用聚合物稀溶液作为“印墨”进行微接触印刷, 制作了诸如聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯等聚合物的微细结构, 通过重复交叉盖印得到多层次准三维立体微结构, 并用可聚合的双(甲苯磺酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇脂的丙酮稀溶液作微接触印刷, 观察了微条纹上的聚合. 对聚合物溶液的微接触印刷的过程中溶剂挥发等因素的影响进行了观察分析, 结果表明, 溶剂挥发时间对微图形的准确复制是十分重要的, 过长或过短的溶剂挥发时间都不利于得到清晰精确的微结构.

关键词: 软刻蚀; 聚二甲基硅氧烷; 聚苯乙烯; 聚甲基丙烯酸甲酯; 双(甲苯磺酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇脂
中图分类号: O631 **文献标识码:** A

Making Multilayer Polymeric Microstructure with Microcontact Printing*

Jin Bangkun**, He Pingsheng

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Microstructures of various polymers, such as polystyrene and polymethyl methacrylate, were fabricated with microcontact printing, directly using the corresponding dilute polymeric solutions as “inks”, whose concentrations were about 10 g/L. By repeatedly cross-stamping with the inks, multilayer quasi-three-dimensional polymeric microstructures could be obtained. Both optical photographs and SEM photos showed clear microstructures, which were nearly accurate replication of the original patterns in the PDMS stamps. Microlines of poly-[bis-(p-toluene sulfonate)-2,4-hexadiyne-1,6-diol] (PTS) were also fabricated by first processed microcontact printing with solution of the corresponding monomer TS/acetone as ink, then followed with UV-polymerization of the monomer micropatterns at solid state. Unlike small molecule processes, the molecules of polymeric inks did not self-assembly on the surface of substrates. The formation of polymeric microstructures could be ascribed to the fact that, after volatilization of solvents, polymers tend to stick to the surface of glass substrate which has higher surface free-energy (about 72 mN/m), but not to the surface of PDMS stamp which has lower surface free-energy (about 20 mN/m). Also the microcontact printing process was studied with optical microscopy, and the main factor—volatilization time of solvent was discussed. The results showed that the volatilization time of solvent is very crucial to the process of polymeric microcontact printing, and with too longer or too shorter volatilization time, the obtained microstructures would become discontinuous or distorted, respectively. For example, with a polystyrene/chloroform solution as ink, the optimal volatilization time was about 15 ~ 20 s.

Key words Soft lithography, Poly(dimethylsiloxane), Polystyrene, Polymethyl methacrylate, Bis-(p-toluene sulfonate)-2,4-hexadiyne-1,6-diol.

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20374049).

** Corresponding author, Email: jbk@ustc.edu.cn Received 24 February 2004; in final form 25 May 2004.

1 引言

“软刻蚀(Soft Lithography)”^[1-3]技术成本低廉、操作简单、无须复杂设备及苛刻的实验室条件就可大面积制作,尤其易于制作 100 nm 以下的精细结构.微接触印刷(μ CP)^[3-5]是软刻蚀中的一项主要技术,传统上使用自组装分子作为“印墨”分子,在“盖印”表面形成图案化的自组装单分子膜,可以对基片表面进行理化改性或用作化学刻蚀的保护膜.随着该项技术的发展,“印墨”的选择已不再局限于自组装分子,诸如有机质子酸^[6]、胶体溶液^[7]等其它多种材料都可用来进行微接触印刷.本工作直接使用聚合物溶液作为“印墨”,进行微接触印刷以制造聚合物多层次准三维立体微结构,并用双炔酸酯微条纹通过固态聚合得到相应的聚合物微条纹.

2 实验

弹性印章材料采用有机硅橡胶——聚二甲基硅氧烷(PDMS),Sylgard 184, Dow Corning Co. 生产.将 Sylgard 184 的 A、B 两组分按 10:1 准确称量并混合均匀,抽真空数分钟以脱除其中的气泡,然后将其浇注在刻有微条纹的光刻模板上,在 60 °C 固化 1 h 或在室温下固化 24 h.轻轻剥下硅橡胶,则在硅橡胶印章表面上精确复制了模板上原有的微条纹.

光刻模板的微条纹由中国科学技术大学国家同步辐射实验室光刻站刻制.本工作所用模板上微条纹的周期间隔为 25 μ m.所制样品用 X-650 型扫描电子显微镜(SEM)和德国 Rathenow 光学显微镜进行观察及拍照,SEM 观察前需对样品进行蒸金处理.

所用聚合物是聚苯乙烯(PS),兰州石油化工公司生产;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),黑龙江龙新化工厂生产.所用可聚合单体是双(对甲苯磺酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇酯(TS),由本实验室自己合成^[8].

3 结果与讨论

3.1 微接触印刷制作聚合物微条纹

将 PS(或 PMMA)粒料用氯仿配制成 10 g/L 的稀溶液,均匀涂抹在弹性印章有微条纹的表面,在空气中自然干燥,然后将这带有条纹的面面向下盖在基片(经仔细清洗的盖玻片)表面,并稍稍施加一定压力使其与基片表面紧密贴合.揭去印章,则在基片表面上复制得规则的微条纹结构.图 1 分别是以

PMMA溶液和 PS 溶液作“印墨”进行微接触印刷得到的微条纹.与传统微接触印刷不同的是,这里聚合物“印墨”分子并不在基片表面发生自组装.由于弹性印章较低的表面自由能(硅橡胶的表面自由能约为 20 mN/m),聚合物与玻璃基片(表面自由能约为 72 mN/m)具有更强的结合能力,因而溶剂挥发后,印章上凸出的微条纹上的聚合物分子便转移到基片表面,形成相应的聚合物微图形.在此过程中应特别注意选择合适的溶剂挥发时间,挥发时间太长,聚合物溶液在印章表面易干燥固化,无法“盖印”转移;挥发时间太短,印章表面残留有太多溶剂,“印墨”易流动,造成表面污染变形,以致图形失真.

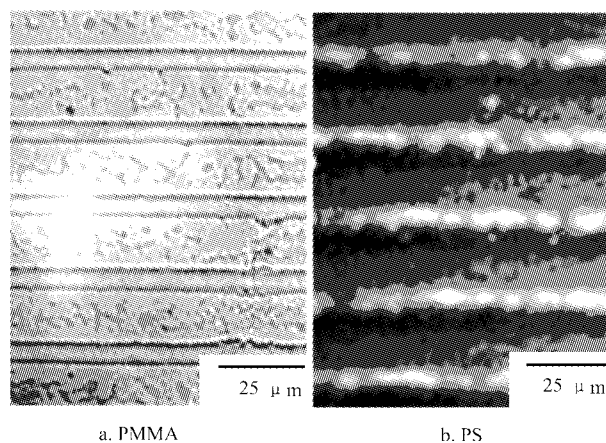


图1 微接触印刷法得到的 PMMA 和 PS 微条纹
Fig.1 Optical graphs of micro-lines of PMMA and PS

3.2 重复盖印制作多层次结构

先用聚合物溶液在基片上盖上一层微条纹,再按同样方法在此条纹的不同方向上再交叉盖一层,这样可得到两层重叠的聚合物微结构.多次重复交叉盖印则可得到更为复杂的准三维立体微结构.图

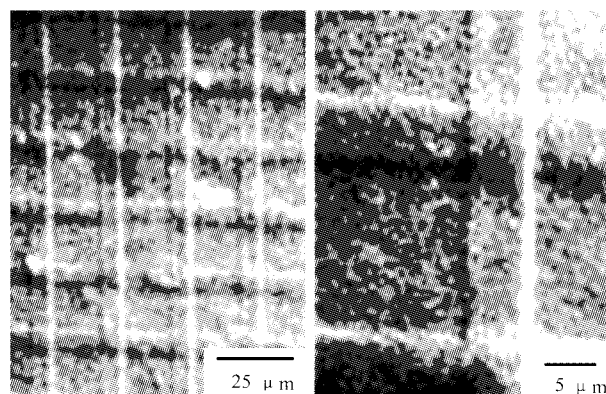


图2 PS 经两次交叉盖印制作的两层微结构
Fig.2 SEM of bilayer microstructure of PS by double cross-stamping

2 为经两次盖印制得的两层 PS 的微结构, 图中显示出清晰的立体层次结构. 图 3 为四次交叉盖印后得到的 PS 立体微结构. 由于光学显微镜的聚焦原因, 有个别方向上条纹不是很明显, 但仔细观察还是可以看到的. 而由于扫描原理的限制, 两层以上的微结构在扫描电镜上也无法分辨.

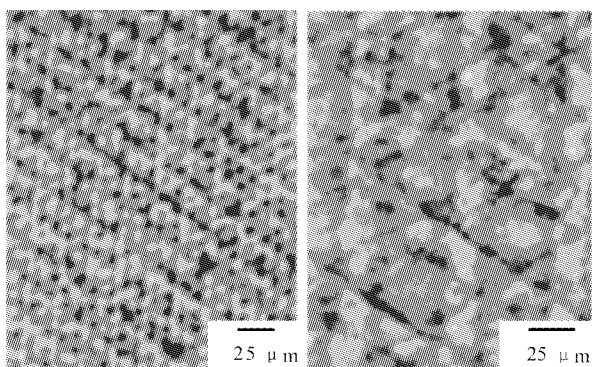


图3 PS 经四次交叉盖印得到的准立体微结构

Fig. 3 Quasi-three-dimensional four-layer microstructure of PS

在这里, 如果溶液足够稀, 在 PDMS 印章表面具有很好的“解浸润”(dewetting)作用, 那么“油墨”溶液在印章表面会凝聚成小液滴, 从而得到比印章结构尺寸小的微结构, 此即所谓“微流动接触印刷”^[9].

3.3 微条纹上的聚合反应

双(对甲苯磺酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇酯(TS)是为数不多的可以直接发生固态聚合的有机化合物单体^[10], 我们把 TS 溶于丙酮中, 用 10 g/L 的 TS/丙酮溶液在基片上进行微接触印刷, 丙酮挥发后留下 TS 微晶体, 再用紫外光聚合得到了聚双(对甲苯磺酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇酯(PTS)的微条纹(如图 4 所示). 聚合前 TS 的条纹很浅, 呈细颗粒状, 紫外聚

合后微条纹则变得连贯, 由几近无色转变为深红色. 由于 TS 条纹很薄, 聚合后的 PTS 条纹经 SEM 观察条纹对比也相应很浅.

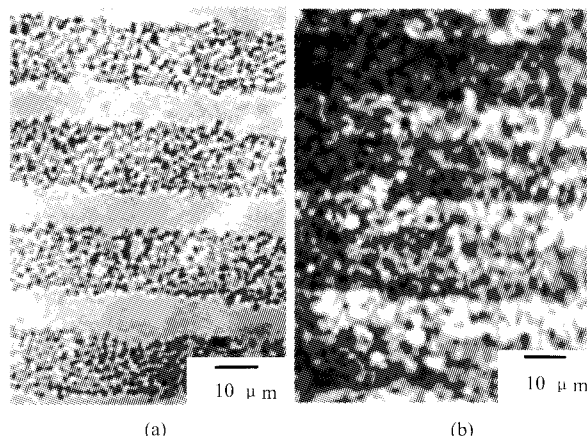


图4 TS 的微条纹的固态聚合

(a) TS 聚合前的光学照片;

(b) 聚合后 PTS 的扫描电镜照片.

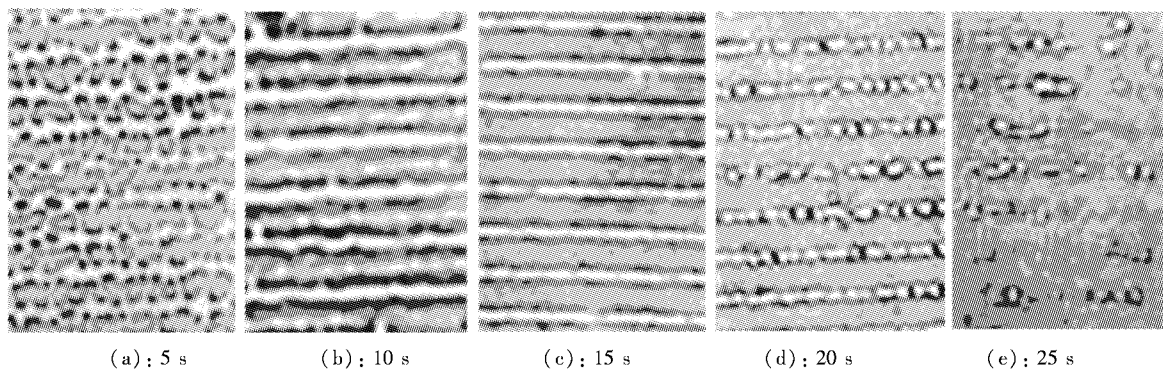
Fig. 4 Microlines of PTS by solid-polymerization of TS

(a) Optical graph of TS microlines,

(b) SEM of PTS microlines after UV polymerization.

3.4 聚合物稀溶液微接触印刷的最佳过程优化

为了确定聚合物溶液在弹性印章表面溶剂挥发阶段的合适时间, 我们用经历了不同溶剂挥发时间的印章进行微接触印刷. 结果显示, 对于聚苯乙烯(PS)/氯仿溶液“油墨”, 只经历 5 s 溶剂挥发的印章盖印时明显存在溶液流动, 条纹呈现不规则的波纹边界(图 5a); 溶剂挥发 10 s 后, 条纹逐渐成形, 但仍可见流动痕迹(图 5b); 溶剂挥发 15 s 后, 所得条纹清晰连续, 效果最好(图 5c); 挥发 20 s 后所得的条纹因溶液的部分固化而变得有些断续(图 5d); 挥发 25 s 后盖印则不能到清晰连续的图形(图 5e).



(a): 5 s

(b): 10 s

(c): 15 s

(d): 20 s

(e): 25 s

图5 经历不同溶剂挥发时间的微接触印刷效果(图中微条纹的周期均为 25 μm)

Fig. 5 Microlines of PS produced by μ CP with different volatilization time of solvent (the periods of all above microlines are 25 μ m)

由此可见,溶剂挥发时间的精确控制对于聚合物溶液微接触印刷是十分重要的.对于以氯仿为溶剂的聚苯乙烯溶液,其最佳挥发时间为15~20 s.

上述结果表明,用聚合物稀溶液作为“印墨”直接进行微接触印刷是切实可行的,不仅可以制造聚合物条纹结构,而且通过重复交叉盖印可以得到多层次准立体微结构.当然与小分子自组装体系相比,这里的情况要复杂得多,影响因素也更多.溶液浓度的选择、溶剂挥发时间的掌握等因素都应严加控制.

参 考 文 献

- [1] Xia Y, Whitesides G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**: 550
- [2] Xia Y, Rogers J A, Paul K E, Whitesides G. *Chem. Rev.*, 1999, **99**: 1823
- [3] Pan L J (潘力佳), He P S (何平笙). *Chem. Bull.* (化学通报), 2000, (12): 12
- [4] Wu X S (吴晓松), Jin B K (金邦坤), He P S (何平笙). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 406
- [5] Xia Y, Qin D, Whitesides G. *Adv. Mater.*, 1996, **8**: 1015
- [6] Marzolin C, Terfort A, Tien J, Whitesides G. *Thin Solid Films*, 1998, **315**: 9
- [7] Hidber P C, Nealey P F, Helbig W, Whitesides G. *Langmuir*, 1996, **12**: 5209
- [8] He P S (何平笙), Jang Z J (江志坚), Zhu Z W (朱志伟). *J. Univ. Sci. Tech. China* (中国科学技术大学学报), 1984, **14**: 371
- [9] Wang M, Braun H G, Kratzmüller T, Meyer E. *Adv. Mater.*, 2001, **13**: 1312
- [10] He P S, Li C E, Peng J B. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1992, **30**: 381