文章编号:1005－0523(2006)04－0163－03

微接触印刷法诱导沉积 NH_4Cl 微图形结构

杨小敏,刘建平,夏 坚,王 卫

(华东交通大学 化学化工系,江西 南昌 330013)

摘要:以聚二甲基硅氧烷有机硅橡胶(PDMS)为弹性印章,十八烷基三氯硅烷(OTS)的正已烷溶液为"墨水",用微接触印刷技术使普通显微盖玻璃基片表面形成诸多具有不同浸润性的图形化微区,将基片放入氯化铵气体中沉积形成氯化铵微图形结构.讨论了沉积时间、基片表面预处理方式对微图形精细度的影响.

关 键 词:微接触印刷;选择性气相沉积;微图形

中图分类号:TH163 **文献标识码**:A

1 前言

软刻蚀(Soft lithography)技术[1－3]为微制造业提供了一个新的微细加工的思路.它采用弹性印章来加工或转移微图形,无需复杂的设备和苛刻的环境条件[4－5],特别是其可以实现在非硅表面进行微结构的加工制造[6－8].本文以普通显微镜用的盖玻璃片为基片,通过软刻蚀技术中的微接触印刷方法在基片表面进行印刷操作,使基片表面形成不同浸润性的微区,当基片放在氯化铵气体中,氯化铵将会沉积在具有特定浸润性的微区上,从而形成了氯化铵的微图形结构,为研究探讨微接触印刷在功能薄膜材料制备领域的应用提供了实验技术基础.

2 实验

2.1 试剂与仪器

制备弹性印章的有机硅橡胶(PDMS)为美国 Dow Corning 公司产的双组份 Sylgard184 十八烷基三氯硅烷(OTS)购自 Aldrich,用正已烷配制成浓度为 10 mmol/L 的稀溶液;氯化铵为干燥的分析纯试剂.含有微图形(1cm×1 cm×2 μm)的单晶硅模板由清华大学微电子中心刻制,有条状、蜂窝状和方格状等多种微图形.

气相沉积装置为改装的 DM－3 型电热板.NH_4Cl 微图形用带 CCD 摄像装置的光学显微镜(上光厂,44XII)观察拍照.

2.2 弹性印章的制备

将 PDMS 预聚物和固化剂按 10:1 的重量比混合并搅匀,待混合物中的小气泡完全除去后,将其浇注在硅模板上并置于 70℃环境中固化 2h.在固化后的 PDMS 冷却至室温后,将其小心地从硅模板上剥离,这就是实验所用的弹性印章,其表面上的微结构与硅模板上的图形互补,大小等同.

2.3 微接触印刷及气相沉积过程

本文选用经严格除污亲水处理后的普通光学显微镜盖玻片为 NH_4Cl 微结构承载基片.用脱脂棉球蘸取少量 OTS 正已烷溶液,将其涂抹到 PDMS 弹性印章带有图形的表面,吹干溶剂,直到用肉眼无法直接看到印章表面溶液的痕迹,小心地将印章扣压在基片上,用手指轻轻压住印章,保持 30 s 后移走印章,基片表面就形成了由 OTS 单分子层组成的微图形.

收稿日期:2006－05－13

基金项目:华东交通大学校立基金(304139)

作者简介:杨小敏(1973－),女,陕西咸阳人,讲师,主要从功能材料合成加工研究.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

称取一定量 NH_4Cl 粉末倒入电热板上的烧杯中，让 NH_4Cl 均匀铺开．将基片印刷过的一面朝烧杯底部并使其固定在 10cm 高处，升温到所需时间后取走玻璃片，进行显微观察．

3 实验结果分析

3.1 选择性气相沉积 NH_4Cl 微图形

使用 OTS 作“墨水”在玻璃基片表面进行微接触印刷，OTS 是经过化学反应过程键合到基片表面上的．当 OTS/正已烷溶液被涂抹在印章表面后，在溶剂的挥发过程中，由于空气中存在的微量水分，OTS 分子中三个 Si—Cl 键水解生成三个羟基，当印章与基片保持紧密贴合时，OTS 分子上的羟基会与基片表面的羟基反应从而让 OTS 分子化学键合到玻璃表面．由于印章表面是带有图形的，即其表面是凹凸不平的，在盖印时并不是印章整个表面的 OTS 分子都与基片表面发生反应，只有印章上突起的部分上涂抹的 OTS 分子才有机会发生化学吸附并附着在基片表面，所以微接触印刷后的基片表面覆盖有一层图形化 OTS 自组装单分子层．

在 OTS 自组装单分子层中，长长的烷基链及其末端的甲基是朝向空气中的，也说是说经过盖印基片表面上有 OTS 的微区变成憎水微区，而没有发生反应的微区（保留羟基的玻璃裸露部分）仍保持着亲水性质．即基片表面自由能发生了改变，变成了由亲水微区和憎水微区相间组成的隐性图形表面，这种图形与印章表面的图形是相对应的，通过化学沉积可以使这些隐性图形显影出来．正是这样的表面性质才有了软刻蚀所谓的图形转移及选择性沉积．

NH_4Cl 是一种在加热情况下非常容易分解，遇冷又重新结合的无机物．实验时印刷后的玻璃基片放在 NH_4Cl 上方，将 NH_4Cl 加热到其分解温度（150℃左右）以上，NH_4Cl 分解成氨气和氯化氢，气体在上升的过程中遇到温度较低的玻璃基片会重新结合生成 NH_4Cl 并附着在基片上，这就是沉积的原理．不过，基片是经过微接触印刷处理的，沉积只会优先发生在某种性质的微区上，通过对沉积出的基片的显微观察（图 1a，b，c）可以看出，NH_4Cl 的沉积优先发生在憎水微区内，氨气与氯化氢的化合反应优先发生在 OTS 分子烷基端，这一点与溶液沉积有着明显的不同[9]．基片在盖印前是经过预处理的，没有与印章接触到的微区仍保留着基片表面洁净的特性，这样的微区内没有任何可以让 NH_4Cl 优先沉积的条件，而憎水微区内的 OTS 分子会起着诱导的作用，让氨气和氯化氢分子在 OTS 分子上发生化合．实验中，将条状弹性印章在同一基片上旋转 45°二次盖印沉积得到图 1c，可以更清楚的看到，沉积是优先发生在憎水微区内．

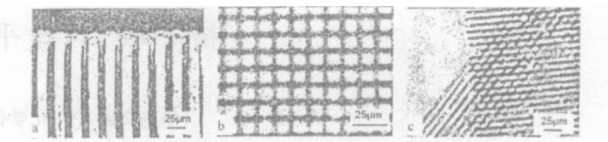

图 1 NH_4Cl 微图形的光学显微照片。（沉积时间 10min）

3.2 沉积时间的影响

为考察沉积时间对图形精度的影响，分别在 3 min、10 min、15 min 取下基片进行显微观察，得到图 2．可以看出，随着沉积时间的增加，图形对比度逐渐加大，到 10 min 到达最大值，15 min 时 NH_4Cl 也会在基片上没有 OTS 的微区内发生沉积．到 30 min 时整个基片表面全部沉积上了 NH_4Cl 晶体，也就是说到此时已经不存在选择性沉积，在 OTS 微区和非 OTS 微区只有非常微小的界线来区分．所以要达到选择性沉积，沉积时间应该在 10 min 左右为最佳．

3.3 基片预处理对沉积的影响

图 2 表明，随沉积时间的延长，NH_4Cl 晶体也会沉积在非 OTS 微区内．这是由于实验操作是在普通实验室条件下进行的，无法彻底避免外界环境的干扰，空气中的灰尘等污点在玻璃表面的附着就会使 NH_4Cl 晶体在此找到生长晶核；同样，实验中使用普通的显微镜的盖玻璃作基片，其表面本身固有的缺陷也会带来上述结果．为了尽可能改善沉积效果，在盖印前基片经过了严格的预处理，同时为了防止盖印过程后基片被二次污染，盖印结束后又将基片放入丙酮中经过超声波处理以期最小程度的减少外来污染对沉积选择性的影响．实验发现，经过超声处理的基片用于沉积可以明显改善图形质量（图 3）．在超声波的轰击下，一些灰尘等污染物会脱离基片表面，在 OTS 微区，那些没有与玻璃反应的 OTS 分子也会脱离基片，使 OTS 微区内 OTS 分子的排列更加规整．

4 结论

由于盖印后的基片表面上 OTS 微区的诱导作用，在 10min 时间内 NH_4Cl 晶体会优先沉积在此微区内，但时间过长后，基片上非 OTS 微区的不均匀

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

性也会使 NH_4Cl 在此区域内发生沉积. 如果在沉积前对盖印后的基片进行超声处理，沉积效果会明显改善. 实验说明，微接触印刷技术用于微结构的制造不仅成本低廉，而且图形转移与复制效果较好；当其与气相沉积方法结合，可以用于薄膜功能材料微图形结构的制备.

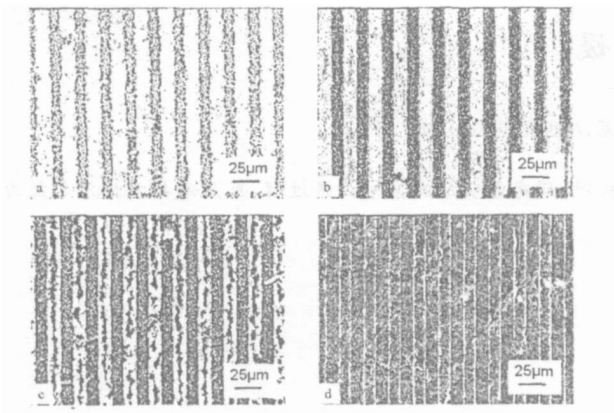

图 2　沉积 3min(a)、10min(b)、15min(c)、30min(d) 时 NH_4Cl 微图形显微照片

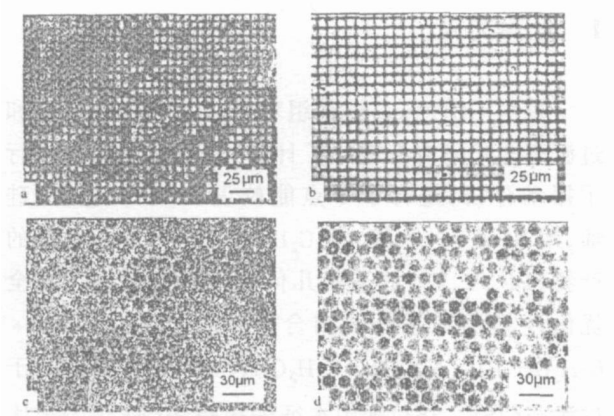

图 3　(a)，(b)盖印后的基片直接用于沉积；(c)，(d)盖印基片在丙酮中超声处理 10min 后再沉积。(沉积时间 10min)

参考文献：

[1] XIA Y N, Whitesides G M. Soft lithography [J]. Annu Rev Mater Sci, 1998, 28, 153－184.

[2] 潘力佳，何平笙. 软刻蚀－图形转移和微制造新工艺 [J]. 微细加工技术，2000, 2,1－7.

[3] Whitesides G M. Love J C. The art of building small [J], Scientific American, 2001, 9, 39－45.

[4] ZHAO X M, XIA Y N, Whitesides G M. Soft lithographic methods for nanofabrication [J]. J Materl Chem, 1997. 7, 1069－1074.

[5] XIA Y N, Rogers J A, Paul K E et al. Unconventional methods for fabricating and patterning nanostructures [J]. Chem Rev, 1999, 99,1823－1848.

[6] YU M, Lin J, Wang Z et al. Fabrication patterning and optical properties of nanocrystalline YVO^4:a (a＝Eu^{3+}, Dy^{3+}, Sm^{3+}, Er^{3+}) phosphor films via sol-gel soft lithography [J], Chem Mater, 2002,14(5), 2224－2231.

[7] 刘建平，郭　斌，何平笙，张其锦. 微模塑法制备 PMMA/$SiO2$ 杂化材料微结构[J]. 化学物理学报，2004, 17(6), 779－782.

[8] 崔婧怡，马莒生，王广龙. 微接触印刷术－制备纳米器件的新技术[J]. 电子元件与材料，2005, 24(8), 56－59.

[9] 刘建平，何平笙. 微接触印刷法构造金属银的二维和准三维微图纹结构[J]. 物理化学学报，2003, 19(12), 1143－1145.

Micropatterns of NH_4Cl Induced Deposition by Microcontact Printing

YANG Xiao-min, LIU Jian-ping, XIA Jian, WANG Wei

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Using polydimethylsiloxane (PDMS) as elastomeric stamp and Octadecyltrichlorosilane (OTS) /n-hexane solutions as "ink", patterned glass substrate with different wetting properties was obtained by processing microcontact printing. When the glass substrate was hang among the ammonium chloride gas, the induced deposition of NH_4Cl was taken place only on OTS micro-zone. The influence of the deposition time and the cleanness of glass substrate on pattern contrast were also discussed in detail.

Key words: microcontact printing; selective deposition; micropatterns

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net