



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03823444.0

[43] 公开日 2005 年 10 月 19 日

[11] 公开号 CN 1684902A

[22] 申请日 2003.8.28 [21] 申请号 03823444.0

[30] 优先权

[32] 2002.8.28 [33] US [31] 10/230,882

[86] 国际申请 PCT/US2003/026751 2003.8.28

[87] 国际公布 WO2004/021084 英 2004.3.11

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.31

[71] 申请人 伊利诺斯大学理事会

地址 美国伊利诺斯州

[72] 发明人 拉尔夫·G·努佐

威廉·罗伯特·蔡尔兹

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 王永建

权利要求书 8 页 说明书 27 页 附图 10 页

[54] 发明名称 贴花转印微制造

[57] 摘要

一种制造微结构的方法，它包括在含硅弹性体的表面中形成图案；将所述图案与一基底接触；将所述氧化图案与所述基底粘合，从而使得所述图案与所述基底不可逆地附着在一起。该含硅弹性体可以可除去地附着在一转印垫上。

1. 一种制造微结构的方法，该方法包括：  
在含硅弹性体的表面上形成图案；  
5 氧化该图案；  
将该氧化图案与一基底接触；以及  
将该氧化图案与该基底粘合，以使该图案与该基底被不可逆地附着在一起。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述氧化步骤包括使  
10 所述图案暴露于紫外线辐射和氧气中。
3. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，还包括在使所述图案与  
所述基底接触之前使所述基底暴露于紫外线辐射和氧气中。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述粘合步骤包括使  
所述图案与所述基底之间的接触保持至少 16 个小时。
- 15 5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述粘合步骤包括使  
所述图案与所述基底在至少 70℃ 的温度下保持至少 20 分钟。
6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述粘合步骤包括使  
所述含硅弹性体暴露于紫外线辐射中至少 30 分钟。
7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述含硅弹性体包括  
20 选自聚硅氧烷、包括聚硅氧烷片断的嵌段共聚物以及硅改性弹性体中  
的一种成分。
8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述含硅弹性体包括  
聚硅氧烷。
9. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述含硅弹性体包括  
25 聚(二甲基硅氧烷)。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述氧化步骤包括将所述表面暴露于紫外线辐射和氧气中。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所述暴露进行 1—4 分钟。

5 12. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所述暴露进行 2—3 分钟。

13. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述基底包括选自硅、硅氧化物、石英、玻璃、聚合物和金属中的一种成分。

14. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述形成步骤包括：  
10 在原版图案上沉积弹性体前体；  
使得该弹性体前体固化为含硅弹性体；以及  
从该原版上除去该含硅弹性体。

15. 如权利要求 14 所述的方法，其特征在于，所述弹性体前体包括选自单体、预聚物和未交联聚合物中的一种成分。

15 16. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，还包括在图案氧化之前将含硅弹性体可除去地附着至转印垫上。

17. 如权利要求 16 所述的方法，其特征在于，所述可除去地附着的步骤包括：

氧化该含硅弹性体；  
20 向该氧化弹性体施加粘合控制剂；以及  
将该氧化弹性体与一转印垫材料接触。

18. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于，所述粘合控制剂包括选自离子表面活性剂、非离子表面活性剂、包括有机取代基的硅烷化合物、以及包括有机取代基的硅氧烷化合物中的一种成分。

25 19. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于，所述粘合控制剂包

括具有带 3—20 个碳原子以及 1—41 个氟原子的氟化有机取代基的三氯硅烷。

20. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于，所述氧化含硅弹性体的步骤包括将弹性体暴露于紫外线辐射和氧气中。

5 21. 如权利要求 16 所述的方法，其特征在于，所述可除去地附着的步骤包括在含硅弹性体和转印垫之间施加激发响应粘接剂。

22. 如权利要求 21 所述的方法，其特征在于，通过改变选自温度、辐射或电场的性质来降低含硅弹性体与转印垫之间的附着强度。

10 23. 如权利要求 21 所述的方法，其特征在于，所述激发响应粘接剂是光致抗蚀剂材料。

24. 如权利要求 16 所述的方法，其特征在于，所述含硅弹性体包括聚硅氧烷。

25. 如权利要求 24 所述的方法，其特征在于，所述含硅弹性体包括聚(二甲基硅氧烷)。

15 26. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，还包括向所述图案和所述基底施加蚀刻剂，以除去没有被图案所覆盖的部分基底；以及除去所述图案。

20 27. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，还包括将一材料沉积在所述图案和所述基底上；以及除去所述图案，以提供包括所沉积的材料的第二图案。

28. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述基底为非平面的。

29. 一种制造微结构的方法，该方法包括：

对包括含硅弹性体的薄膜的第一表面进行氧化；

25 其中所述第一表面包括图案，并且将所述薄膜附着在一转印垫上；

使所述图案与一基底接触；

将所述图案与所述基底粘合，以使得所述图案与所述基底被不可逆地附着在一起；以及

使所述转印垫与所述薄膜分离。

- 5        30. 如权利要求 29 所述的方法，其特征在于，  
所述转印垫包括与所述薄膜接续的含硅弹性体的主体部分；  
所述薄膜是含硅弹性体的一表面层；以及  
所述分离包括在所述主体部分和所述薄膜之间引发内聚破坏。

31. 如权利要求 30 所述的方法，其特征在于，所述氧化步骤包括  
10 将所述表面暴露于紫外线辐射和氧气中。

32. 如权利要求 30 所述的方法，其特征在于，所述基底包括选自硅、硅氧化物、石英、玻璃、聚合物以及金属中的一种成分。

33. 如权利要求 30 所述的方法，其特征在于，所述含硅弹性体包括聚硅氧烷。

- 15        34. 如权利要求 33 所述的方法，其特征在于，所述含硅弹性体包括聚(二甲基硅氧烷)。

35. 如权利要求 29 所述的方法，其特征在于，通过由氧化所述薄膜的第二表面、利用粘合控制剂处理所述第二表面以及将所述第二表面与所述转印垫接触所形成的粘合将所述薄膜与所述转印垫可除去地  
20 附着在一起。

36. 如权利要求 35 所述的方法，其特征在于，所述转印垫包括第二含硅弹性体。

37. 如权利要求 36 所述的方法，其特征在于，所述将第二表面与转印垫接触的步骤包括在所述第二表面上形成所述第二含硅弹性体。

- 25        38. 如权利要求 37 所述的方法，其特征在于，所述形成步骤包括

在所述第二表面上沉积弹性体前体，并使得该弹性体前体固化。

39. 如权利要求 38 所述的方法，其特征在于，所述弹性体前体包括选自单体、预聚物、未交联聚合物中的一种成分。

40. 如权利要求 35 所述的方法，其特征在于，所述粘合控制剂包括选自离子表面活性剂、非离子表面活性剂、包括有机取代基的硅烷化合物、以及包括有机取代基的硅氧烷化合物中的一种成分。

41. 如权利要求 35 所述的方法，其特征在于，所述粘合控制剂包括具有带 3—20 个碳原子以及 1—41 个氟原子的氟化有机取代基的三氯硅烷。

42. 如权利要求 35 所述的方法，其特征在于，所述氧化第一表面和氧化第二表面的步骤包括将所述第一表面和所述第二表面暴露于紫外线辐射和氧气中。

43. 如权利要求 35 所述的方法，其特征在于，所述基底包括选自硅、硅氧化物、石英、玻璃、聚合物以及金属中的一种成分。

44. 如权利要求 35 所述的方法，其特征在于，所述含硅弹性体包括聚(二甲基硅氧烷)。

45. 如权利要求 29 所述的方法，其特征在于，所述薄膜和所述转印垫通过激发响应粘接剂层而可除去地附着。

46. 如权利要求 29 所述的方法，其特征在于，还包括向所述图案和所述基底施加蚀刻剂，以除去未被所述图案覆盖的部分基底；以及除去所述图案。

47. 如权利要求 29 所述的方法，其特征在于，还包括将一材料沉积在所述图案和所述基底上；以及除去所述图案，以提供包括所沉积的材料的第二图案。

48. 如权利要求 29 所述的方法，其特征在于，所述基底为非平面

的。

49. 一种微结构，包括：

基底；以及

位于该基底上的带有图案的含硅弹性体；

5 其中该微结构通过将该含硅弹性体氧化、将该氧化弹性体与该基底接触、将该氧化弹性体与该基底粘合以使得该弹性体与该基底不可逆地附着在一起的方式形成。

50. 如权利要求 49 所述的微结构，其特征在于，所述带有图案的含硅弹性体的最小特征尺寸在 1 纳米至 500 微米之间。

10 51. 如权利要求 49 所述的微结构，其特征在于，所述带有图案的含硅弹性体的最小特征尺寸在 10 纳米至 100 微米之间。

52. 如权利要求 49 所述的微结构，其特征在于，所述带有图案的含硅弹性体包括不连续的图案。

15 53. 如权利要求 49 所述的微结构，其特征在于，所述带有图案的含硅弹性体设置在所述基底和一包括含硅弹性体的顶层之间。

54. 如权利要求 53 所述的微结构，其特征在于，所述带有图案的含硅弹性体还包括在所述基底和所述顶层之间的空沟道。

55. 如权利要求 53 所述的微结构，其特征在于，所述顶层的厚度在 100 纳米至 100 微米之间。

20 56. 如权利要求 53 所述的微结构，其特征在于，所述顶层的厚度在 500 纳米至 100 微米之间。

57. 如权利要求 53 所述的微结构，其特征在于，还包括设置在所述顶层和一包括含硅弹性体的第二顶层之间的第二带有图案的含硅弹性体。

25 58. 如权利要求 49 所述的微结构，其特征在于，所述基底为非平

面的。

59. 如权利要求 58 所述的微结构，其特征在于，所述基底是弯曲的。

60. 一种制造微结构的方法，包括：  
5 向如权利要求 49 所述的微结构施加蚀刻剂，以除去未被所述带有图案的含硅弹性体覆盖的一部分基底。

61. 如权利要求 60 所述的方法，其特征在于，还包括除去所述带有图案的含硅弹性体。

62. 如权利要求 60 所述的方法，其特征在于，所述基底为非平面  
10 的。

63. 一种制造微结构的方法，包括：

在如权利要求 49 所述的微结构上沉积材料；以及  
除去所述带有图案的含硅弹性体，以提供所述沉积材料的图案。

64. 如权利要求 63 所述的方法，其特征在于，所述基底为非平面  
15 的。

65. 一种微结构，包括：

基底；

位于该基底上的带有图案的含硅弹性体；以及

包括含硅弹性体的顶层；

20 所述带有图案的含硅弹性体设置在所述基底和所述顶层之间，并包括位于所述基底和所述顶层之间的空沟道；以及

所述顶层的厚度在 100 纳米至 500 微米之间。

66. 如权利要求 65 所述的微结构，其特征在于，所述顶层的厚度在 500 纳米至 100 微米之间。

67. 如权利要求65所述的微结构，其特征在于，还包括设置在所述顶层和一包括含硅弹性体的第二顶层之间的第二带有图案的含硅弹性体。

68. 如权利要求65所述的微结构，其特征在于，所述基底为非平  
5 面的。

## 贴花转印微制造

## 5 联邦政府发起的研究或进展

本申请的主题部分地由国家科学基金(授权号 CHE 0097096)、国防部高级计划局(DARPA; 授权号 SPAWAR: N66001-98-1-8915)、以及能源部(DOE 授权号 DEFG02-91ER45439)资助。政府在本发明中拥有一定的权利。

10

## 背景技术

软光刻是用于微制造技术以产生微结构的通用构图(图案形成)技术。该技术采用带有图案的弹性体,以从原版向基底转印图案。带有图案的弹性体可以用作例如印模以转印物质、或者作为将由物质填充的模具、或者作为用于在基底上选择性沉积和/或从基底上选择性除去材料的掩膜。例如参见 Xia,Y.以及 Whitesides, G.M. *Annu. Rev. Mater. Sci.* (1998)28: 153-184。

相反,传统的光刻技术采用刚性光掩膜以对光致抗蚀剂层进行构图,然后带有图案的光致抗蚀剂在随后的蚀刻和沉积步骤中保护图案之下的材料。软光刻相对于传统的光刻技术具有多个优点。软光刻可以在一个沉积步骤中产生三维结构以及非平面结构,而不是需要单个层的阶梯方式组装。由于弹性体的机械灵活性,因此可以对非平面基底进行构图。各种软光刻技术可以采用比光刻技术更大范围的材料,用于软光刻的材料和技术通常成本更低。因为这些优点,已经证明软光刻用于包括集成光学系统、微机电系统(MEMS)、微流体技术、以及

例如蛋白质、核酸和细胞的生物学材料的构图的应用。

在一个例子中，带有图案的弹性印模可以与基底接触，以形成可以呈现出在二维或者三维尺寸图案的沟道。然后，该沟道可以填充用于固体物质的液体前体，例如聚合物或者陶瓷。该沟道可以用于混合不同的流体物质，因此作为微反应器或者微分析工具。利用这种技术形成固体带图案结构被称之为“毛细中的微模制”或者“MIMIC”。这种技术的缺点包括需要图案是连续的，以允许填充整个图案。而且，沟道必须足够大，以适应用于填充图案的流体的粘度，这会限制可以获得的分辨率。

10 在另一个例子中，带有图案的弹性印模可以涂布有物质并然后与基底接触。除去印模导致将该物质按照印模的图案沉积在基底上。如此转印的物质起到印在基底上的墨水的作用。该技术称之为微接触印刷或者“ $\mu$ CP”，可以用于形成不连续图案，并可以形成比 MIMIC 分辨率更高的图案。采用微接触印刷通常涉及加法光刻，它是在带有图案的墨水或者在暴露的基底上选择性沉积另一种物质。这种技术的缺点在于包括有限范围的可以用作基底和用作墨水的材料。

在另一个例子中，可以将带有图案的弹性体薄膜施加在基底上。该薄膜然后可以作为掩膜，用于选择性除去暴露的基底(减法光刻)，或者用于加法光刻。根据用作薄膜和基底的材料，在两者之间的可逆接合可以用于在所需的微制造中稳定薄膜并用于在已经实现其目的时除去该薄膜。这种技术的缺点包括施加、除去和操控薄的弹性体薄膜的极大困难。而且，薄膜必须是连续的，并且不能用于成像离散形态和图案。

因此，需要提供一种改进的软光刻技术，它可以用于在平面或者非平面基底上形成连续或者离散、二维或者三维图案，该图案可以呈

沟槽形式或者是用于加法和减法光刻的掩膜。也希望这些图案可以利用大范围的物质形成，而不需要对所涉及的材料进行精细的处理。

## 发明内容

5           在本发明的第一实施例中，提供一种制造微结构的方法，该方法包括在含硅弹性体表面上形成图案；氧化该图案；将该图案与一基底接触；将该氧化图案与该基底粘合（bonding），从而使得该图案与该基底被不可逆地附着在一起。

          在本发明的第二实施例中，提供一种制造微结构的方法，该方法  
10 包括对一薄膜的第一表面进行氧化，该薄膜包括含硅弹性体；其中该第一表面包括一图案，该薄膜附着至一转印垫上；将该图案与一基底接触；将该氧化图案与该基底粘合，从而使得该图案与该基底被不可逆地附着在一起；将该转印垫与该薄膜分离。

          在本发明第三实施例中，提供一种微结构，包括：基底；以及位  
15 于该基底上的带有图案的含硅弹性体。该微结构通过将含硅弹性体氧化、将氧化弹性体与基底接触、将氧化弹性体与基底粘合从而使得该弹性体与该基底不可逆地附着在一起的方式形成。还提供一种制造微结构的方法，包括向该微结构施加蚀刻剂，以除去未被带有图案的含硅弹性体覆盖的一部分基底。还提供一种制造微结构的方法，包括在  
20 该微结构上沉积材料，并除去带有图案的含硅弹性体，以提供沉积材料的图案。

          在本发明第四实施例中，提供一种微结构，包括：基底；位于该基底上的带有图案的含硅弹性体；以及包括含硅弹性体的顶层。该带有图案的含硅弹性体位于该基底和该顶层之间，并包括位于该基底和  
25 该顶层之间的空沟道，该顶层的厚度在 100 纳米至 500 微米之间。

## 附图说明

图 1 为采用不可逆附着的图案转印方法的示意图。

图 2 为采用不可逆附着和可除去附着的封闭图案转印方法的示意图。

图 3 为采用不可逆附着和可除去附着的开放图案转印方法的示意图。

图 4a 和 4c 为使用不可逆附着形成的弹性体图案的图像。

图 4b 为图 4a 的图案的轮廓测量数据的曲线图。

图 5a-c 为采用不可逆附着形成的弹性体图案的图像。

图 6a-d 为采用不可逆附着和可除去附着形成的开放图案。

图 7a-c 为采用不可逆附着和可除去附着形成的不连续开放图案的图像。

图 8a-c 为采用不可逆附着和可除去附着形成的封闭图案的图像。

图 9a-c 为采用不可逆附着和可除去附着形成的微流体结构的图像。

图 10a-d 为在图案转印之后通过减法蚀刻在基底上形成硅像素的图像。

## 具体实施方式

在本发明的第一实施例中，一种制造微结构的方法包括在含硅弹性体的表面中形成图案、氧化该图案并且使该氧化图案与一基底接触。氧化图案和基底可以被粘合，以使得图案和基底被不可逆地附着在一起。

在本发明的一个方面中，一种用于将含硅弹性体不可逆地附着在基底上的方法包括使含硅弹性体的暴露表面氧化，之后使氧化表面与基底接触并将该弹性体粘合在基底上。该粘合强度可以大于在位于该表面附近的一层弹性体和剩余弹性体材料之间的粘合强度。

5        在本发明的第二实施例中，一种制造微结构的方法包括：在含硅弹性体表面中形成图案，氧化该含硅弹性体；向该氧化弹性体施加拮合控制剂；并且将该氧化弹性体可除去地附着在转印衬垫材料上。该方法还可以包括：使在含硅弹性体的表面中的图案氧化；使氧化图案与基底接触；并粘合氧化图案和基底，以使得该图案和基底不可逆地  
10 附着在一起。

在本发明的一个方面中，一种用于将含硅弹性体可除去地安装在转印衬垫材料上的方法包括使含硅弹性体的暴露表面氧化并结合利用粘合控制剂处理该暴露表面，从而形成将可除去地附着在转印衬垫上的表面。因此，该弹性体可以被支撑和操纵，直到受到足够大的力，  
15 以从该转印衬垫中将弹性体除去。

在本发明的另一方面中，一种用于将含硅弹性体不可逆地附着在基底上的方法包括使含硅弹性体的暴露表面氧化，并使氧化表面与基底接触以及使氧化表面与基底粘合。

在本发明的第三实施例中，一种制造微结构的方法包括使一薄膜  
20 的第一表面氧化并且使图案与基底接触，其中该薄膜包括含硅弹性体。该第一表面包含有图案，并且该薄膜贴在转印衬垫上。该方法还包括如此粘合图案和基底，以使得图案和基底不可逆地附着在一起，然后使转印衬垫与薄膜分离。

在本发明的一个方面中，一种从转印衬垫将含硅弹性体薄膜转印  
25 到基底上的方法包括使含硅弹性体材料的一个表面氧化，之后使氧化

表面与基底接触并在弹性体表面和基底之间形成粘合。弹性体材料与基底分离导致弹性体在主体弹性材料和位于氧化表面附近的一层弹性体之间分开。因此，弹性体的薄膜保持粘合在基底上。

在本发明的另一个方面中，一种从转印衬垫将含硅弹性体薄膜转印在基底上的方法包括将含硅弹性体薄膜的一个表面可除去地附着在转印衬垫材料上，之后将该薄膜的另一个表面不可逆地附着在基底上。转印衬垫与基底的分离导致弹性薄膜从转印衬垫中去除，因此将薄膜从转印衬垫转印到基底上。

在本发明的再一个方面中，从原版将图案转印到基底上的方法包括基于原版形成带有图案的薄膜，之后将带有图案的薄膜不可逆地附着在基底上。带有图案的薄膜可以为能够可除去地附着在转印衬垫上的薄膜，或者它可以为靠近不可逆附着在该基底上的表面的一层含硅弹性体。

这里所使用的术语“微结构”表示包含1000微米( $\mu\text{m}$ )或更小尺寸部件的结构或图案。该微结构的形成在这里被称为“微制造”，并且包括但不限于例如微蚀刻、软蚀刻、MIMIC和自组装等技术。

这里所使用的术语“不可逆附着”表示在两种物质之间的粘合或结合(bonding)足够强，从而在不损坏或毁坏这些物质中的一种或两种的情况下不能用机械方式使这些物质分离。可以通过暴露于适当的化学环境例如化学试剂或照射下来使不可逆附着的物质分离。

这里所使用的术语“可除去附着”表示在两种物质之间的粘合足够弱，从而可以在不明显损坏任一种物质的情况下用机械方式使这些物质分离。

这里所使用的术语“弹性体”被定义为当在外力作用下变形时能够回到其初始尺寸的聚合物。聚合物在满足以下标准时被当作是弹性

体。使呈固态并具有初始线性尺寸 $D^0$ 的聚合物试样受到这样一个力，以使该尺寸变化10%。一旦不再施加该力，则该尺寸呈现出 $D^e$ 数值，其中 $D^e = D^0 \pm 0.01D^0$ 。

这里所使用的术语“含硅弹性体”为包含硅(Si)原子的弹性体。含硅弹性体的示例包括但不限于聚硅氧烷，例如聚(二甲基硅氧烷)、聚(甲基硅氧烷)、部分烷基化聚(甲基硅氧烷)、聚(烷基甲基硅氧烷)、以及聚(苯基甲基硅氧烷)；嵌段共聚物，包括聚硅氧烷和其它聚合物的片断；硅改性弹性体，例如硅改性天然橡胶，硅改性聚烯烃(包括硅改性聚异丙烯、硅改性聚丁二烯，硅改性聚异丁二烯)；硅改性聚酰亚胺，硅改性交联酚醛树脂(硅改性NOVOIAC)、以及硅改性聚氨酯弹性体。可以通过与硅和硅氧烷反应(包括硅氢化和缩聚)来进行弹性体的硅改性。优选的是，含硅弹性体是聚硅氧烷。更优选的是，含硅弹性体是聚(二甲基硅氧烷)，称之为“PDMS”。

含硅弹性体的其它示例包括聚硅氧烷与其它聚合物的嵌段共聚物。例如，含有聚硅氧烷的嵌段共聚物可以利用聚烯烃形成，例如聚乙烯(US 5,618,903，在此引入作为参考)，聚异丁烯(US 5,741,859，在此引入作为参考)，聚丙烯(US 5,744,541，在此引入作为参考)，聚苯乙烯和各种聚二烯(US 5,932,649，在此引入作为参考)，以及聚异戊二烯和聚丁二烯(US 6,362,288，在此引入作为参考)。在另一个例子中，含有聚硅氧烷的嵌段共聚物可以利用丙烯酸酯(US 6,090,902，在此引入作为参考)、利用多种不饱和单体的聚合形成的聚合物(US 6,124,411，在此引入作为参考)、利用多种硅氧烷(US 5,637,668，在此引入作为参考)来形成。在另一个例子中，含有聚硅氧烷的嵌段共聚物可以利用缩聚聚合物例如聚碳酸酯(US 6,072,011，在此引入作为参考)和聚(芳烯基醚)(US 6,339,131，在此引入作为参考)形成，也可以利用聚醚例如聚环

氧乙烷和聚环氧丙烷(US 6,013,711, 在此引入作为参考)形成。含硅弹性体的其它示例包括含有聚硅氧烷重复单元以及聚酯和/或聚碳酸酯重复单元的共聚物(US 6,407,193, 在此引入作为参考), 也包括聚硅氧烷和聚酰胺的共混物(US 6,344,521, 在此引入作为参考)和聚硅氧烷和聚烯烃、聚氨酯或者苯乙烯聚合物的共混物(US 6,153,691, 在此引入作为参考)。含硅弹性体的另外的示例包括通过利用硅烷化合物处理而含有硅的改性聚合物(US 6,136,926, 在此引入作为参考)。

含硅弹性体的氧化可以通过该领域已知的各种方法来进行。例如, 在一种方法中, 弹性体可以暴露在氧化的等离子体中, 以氧化弹性体表面。通过在低至40°C的温度下将氧气流转化为等离子体而进行氧化。在另一种优选的方法中, 含硅弹性体表面的氧化通过将该表面暴露在足以从周围气氛中产生臭氧和/或其它氧化物种类例如单线态氧的紫外辐射中进行。这种特殊的氧化称之为UV/臭氧处理或者“UVO”。通过UVO氧化也可包括将表面暴露在富有分子氧(O<sub>2</sub>)或者臭氧(O<sub>3</sub>)的气氛中。通过UVO氧化的一个优点在于含硅弹性体可以在缓和的条件下充分氧化。例如参见Ouyang,M等, Chem.Mater.2000, 12,1591-1596。

然后通过将氧化表面和基底接触并将该表面和基底粘合(bond), 含硅弹性体的氧化表面被不可逆地附着至基底材料的表面。适当的基底包括但不限于, 硅; 陶瓷材料例如氧化硅、石英和玻璃; 聚合物例如聚苯乙烯和含硅弹性体, 包括PDMS; 以及金属例如钛、铬、钨、以及金。优选的是, 含硅弹性体的表面利用UVO在环境温度下处理预定长的时间, 然后立刻与已经刚刚清洁过的基底接触。例如, PDMS优选暴露在UVO中1-4分钟, 更优选的是2-3分钟, 进一步优选的是大约2.5分钟。

弹性体和基底保持接触，以允许形成不可逆粘合。接触的弹性体和基底可以进行加热和/或补充的紫外辐射，以有助于形成该粘合。例如在将UVO处理的PDMS与硅基底接触之后，可以通过将该接触在环境温度下保持大约16小时、通过在70℃下保持该材料至少20分钟、或者通过向PDMS施加至少30分钟的紫外辐射，可以获得不可逆粘合。未氧化的含硅弹性体仅暴露于热、臭氧或者UV辐射中的一种通常不会给基底提供不可逆的粘接。

含硅弹性体的氧化表面与基底表面之间的初始接触通常不会导致不可逆粘合。这种现象允许将弹性体和基底精确定位。因此，在形成不可逆粘合之前可以将弹性体和/或基底中的任何图案对准或者对齐。使用光学透明的含硅弹性体(例如PDMS)是理想的，因为利用光学观察可以进行薄膜和图案的对准或者对齐。

也希望在将基底与氧化的含硅弹性体接触之前对基底的表面进行清洁。可以通过传统的方法清洁基底。例如，硅或者硅氧化物的基底可以利用例如己烷和乙醇的溶剂清洗，并在例如氮气的惰性气体中干燥。在另一个示例中，玻璃和石英可以利用例如piranha(硫酸和过氧化氢)的反应试剂来清洗。基底也可以通过暴露于UVO、等离子体例如氩气等离子体或者其它等离子体或者其它化学处理进行清洁和/或氧化改性。也希望刚好在基底与氧化的弹性体接触之前利用UVO处理基底表面。通过将弹性体表面和基底表面进行同样的UVO曝光，可以方便地进行基底的处理。对于例如金的金属基底，可以向金属表面和/或弹性体表面施加粘合促进剂例如硫醇化合物。硫醇化合物的示例包括硫醇硅烷化合物，例如(硫醇丙基)三甲氧基硅烷。

185nm的紫外辐射被认为能将氧气转换为臭氧，它随后被254nm的紫外辐射转化为原子氧。不希望受到任何理论的束缚，据信弹性体的

含硅表面的氧化用于在表面上形成自由的硅一氧化物(Si-O)和/或硅一氢氧化物(Si-OH)功能团，因为通过初始的硅一氧一碳(Si-O-C)或者硅一碳(Si-C)键的裂解除去有机基团。在氧化的弹性体和基底之间的接触被认为促进了在两种材料之间的甲硅烷基醚(Si-O-Si, Si-O-C, 或者

5 Si-O-金属)键的形成。

根据含硅弹性体的类型以及基底材料的类型，可以改变UVO处理的量。例如，对于含有不如PDMS的甲基容易挥发的烷基或者芳基有机侧基的聚硅氧烷来说，需要施加高于5分钟的UVO。而且，对于硅改性弹性体和含有聚硅氧烷的嵌段共聚物来说，需要更多的UVO持续

10 时间，因为硅原子没有向在PDMS中那样集中。已经利用UVO处理了5分钟或者更长时间的PDMS弹性体可能不会不可逆地附着在基底上，处理4分钟可能产生粘合，对于不同的样品来说是不同的。其它的含硅弹性体也可以具有这种“过氧化”现象，因此存在一个最有效的UVO处理时间。

除了不可逆地附着在基底上之外，含硅弹性体的表面可以粘附在转印垫材料上从而使得该粘附能够被解除。含硅弹性体能够以足够牢固从而允许操作弹性体但不比弹性体内的结合力大的粘合作用附着在转印垫上。因此，在含硅弹性体和转印垫之间的可解除粘附可以允许弹性体在存储和/或其它处理过程中保持其理想形状，但是在利用足够

20 大的力将它们彼此拉开时，弹性体可从转印垫上完全除去。优选的是，这种除去可在不会撕坏弹性体和/或转印垫(内聚破坏)的情况下完成。

通过将弹性体表面的氧化与在氧化表面上沉积粘合控制剂结合起来，可以便于含硅弹性体与转印垫的可除去附着。例如，含硅弹性体的表面可以被氧化，然后暴露于粘合控制剂中，从而至少部分粘合控

制剂存在于该表面上。然后将该改性表面与转印垫接触可以提供通过可除去附着而连接的弹性体和转印垫。

粘合控制剂可以是任何物质，当它存在于含硅弹性体的氧化表面上时，会降低在氧化表面和另一种材料之间的粘合强度。粘合控制剂可以包括但不限于：表面活性剂例如离子和非离子表面活性剂，硅烷化合物例如含有有机取代基的三氯硅烷，硅氧烷化合物例如含有有机取代基的环甲基硅氧烷。优选的粘合控制剂包括含具有3—20个碳原子的有机取代基的三氯硅烷。更优选的粘合控制剂包括含具有3—20个碳原子以及1—41个氟原子的氟化有机取代基的三氯硅烷。特别优选的粘合控制剂是(十三氟—1,1,2,2-四氢辛基)三氯硅烷，以下称之为TDTS。

通过弹性体和转印垫之间的激发响应粘合层可以便于可除去附着。粘合层可以在该粘合层和含硅弹性体以及粘合层和其它材料之间提供不可逆附着，但是可以用于降低对弹性体和/或其它材料的附着强度。例如，粘接材料层可以经受例如温度、辐射或者电场等条件的改变而使得粘接强度得以降低。在一个例子中，光致抗蚀剂材料例如聚甲基丙烯酸甲酯、聚 $\alpha$ 甲基苯乙烯、聚降冰片烯马来酸酐共聚物或者酚醛树脂可以起初在材料之间提供粘接结合。然后通过辐射降解这些材料，以充分降低粘接强度并允许材料分开。这种基于光致抗蚀剂的可逆粘接可以包括光敏剂例如光酸产生剂的使用，以提高用于粘接强度降低的响应时间。

适当的转印垫材料包括但不限于硅、氧化硅、石英和玻璃，以及含硅弹性体例如PDMS。优选的是，该转印垫是含硅弹性体。更优选的是，该转印垫是PDMS。

含硅弹性体对基底的不可逆附着可以用于将弹性体的薄膜转印到基底上。例如，含硅弹性体的表面的氧化之后，将该氧化表面和基底

接触并粘合，可以在弹性体和基底之间形成不可逆附着。优选的是，该不可逆附着比弹性体内的粘合力（内聚力）强。尽管弹性体是统一的连续材料，但是可以认为它含有不与氧化表面邻接的主体部分以及  
5 与氧化表面邻接的表面层部分。因此，如果将弹性体从基底上拉开，弹性体会发生内聚破坏，从而使得主体部分与表面层部分分开。优选的是，内聚破坏使得仅在弹性体表面已经被氧化并且然后设置成与基底接触的区域中使弹性体材料的薄膜仍然粘合在基底上。

含硅弹性体对基底的不可逆附着可以用于将图案从原版上转印到基底上。例如参考图1，含硅弹性体可以基于原版图案20进行图案化。  
10 原版图案可以存在于原版材料22的表面上。在该带有图案表面上的最终含硅弹性体30的形成可以在该弹性体中形成图案的浮雕。含硅弹性体可以例如通过聚合单体和/或预聚物形成；通过单体、预聚物或聚合物的交联形成；以及通过弹性体从液体或者熔融状态固化形成。因此，粘性的弹性体前体例如单体、预聚物或者未交联的聚合物可以沉积在  
15 原版的带图案表面上。然后，聚合和/或交联可以提供带有图案的含硅弹性体，它可以从原版上除去。而且，处于熔点温度( $T_m$ )之上的温度的弹性体可以沉积在原版的带图案表面上。一旦弹性体被充分冷却至低于其 $T_m$ ，它便可以从原版上除去，以露出带有图案的弹性体。当利用不可逆附着和内聚破坏来转印图案时，优选将用于制造含硅弹性体  
20 的材料按照足以覆盖整个原版图案的量沉积在原版上。

可以通过任何数目的已知微制造技术对原版进行图案化，该原版可以利用各种材料制造。优选的是，在沉积用于制造带有图案的弹性体的材料之前，对原版进行清洁。也优选该原版不含有能够转印到带图案的弹性体表面上的物质，例如污物、润滑剂、盐、颗粒、小分子  
25 或者低聚物。

参考图1，一旦带有图案的含硅弹性体已经基于原版图案制造之后，其从原版上除去（参看附图标记40）。然后，如上所述，弹性体的带有图案的表面32可以氧化（参看附图标记42）并不可逆地粘合（参看附图标记44）至基底50上。基底和含硅弹性体因此沿着原版图案所给出的图案不可逆地附着在一起。当弹性体34的主体从基底上拉开时（参看附图标记46），弹性体将经受内聚破坏，从而仅在弹性体表面已经被氧化并然后设置成与基底接触的区域中留下粘合在基底上的弹性体材料的薄膜36。由于弹性体和基底按照图案的形状不可逆地附着在一起，因此基底上剩余的薄膜保持了该图案。

10 带有图案的弹性体在从基底上剥离时所产生的强度可以受到总的弹性体接触面积以及特征尺寸的影响。因此，基于内聚破坏的图案形成方法特别适用于在较大面积上转印具有小特征尺寸(100 $\mu\text{m}$ 或者更小)的图案。这种方法的一个优点在于它可以按照允许多个图案套合并能够在大面积上进行微米尺寸的构图的方式来转印图案。当尺寸接近15 于1微米的水平时，弹性体的内聚破坏的轨迹逐渐接近于特征表面的轨迹。基于作为具体示例的具有1 $\mu\text{m}$ 特征高度的原版，对于1.0 $\mu\text{m}$ 的最小特征尺寸来说，可以实现在10—100nm厚度范围内的图案转印。对于这些小的特征尺寸，主体弹性体的去除也倾向于需要较小的作用力。

含硅弹性体与转印垫的可除去附着也可以用于将弹性体的薄膜转20 印到基底上。在这种方法中，含硅弹性体的两个表面都被氧化，但是用于不同的效果。例如，氧化含硅弹性体的一个表面，然后沉积粘合控制剂，可以使得该表面被可除去地附着至另一种材料上。将该表面与转印垫接触可以在弹性体膜和转印垫之间形成可除去的粘合。一旦该表面可除去地附着至转印垫上，对含硅弹性体的另一个表面氧化，25 然后将该氧化表面与基底粘合，可以在弹性体薄膜和基底之间形成不

可逆的附着。这导致具有位于基底和转印垫之间的含硅弹性体薄膜的层状结构。如果转印垫从基底上拉开，该可除去的粘合会破裂，且不可逆的粘合会将薄膜保持与基底接触。因此，薄膜从转印垫转印至基底。对于利用激发响应的粘接剂形成的可除去附着，该粘接剂经受适当的条件，以降低在除去转印垫之前的粘接力。优选的是，转印垫和基底的分离使得弹性体材料的薄膜仅在弹性体表面已经被氧化并设置成与基底接触的区域中保持粘合在基底上。

转印垫在与弹性体薄膜接触之前可以是固体材料，或者转印垫可以在表面已经氧化并且利用粘合控制剂处理之后直接在弹性体薄膜上形成。在氧化和已经处理的表面上形成转印垫尤其适用于当转印垫为含硅弹性体时。因此，可以在氧化和处理的薄膜表面上沉积粘性弹性体前体，并使其固化为弹性转印垫。然后，一旦形成转印垫，弹性转印垫便可除去地附着在薄膜上。

在氧化和处理薄膜上形成弹性体转印垫的一例子中，可以在薄膜表面上沉积引发的PDMS前体并使其聚合为PDMS弹性体。典型地，当引发的PDMS前体加入到已经固化的部分PDMS中时，例如加入到弹性体薄膜中，新形成的层固化，而不会在层之间形成可测量的边界。因此，层之间的“粘接”是内部体粘接，它相对牢固。如果固化的PDMS薄膜表面已经用粘合控制剂处理但是没有氧化，则薄膜和转印垫层之间的粘接会小于体粘接，从而使得层和薄膜分开而不会损害任何一个层。通过在沉积粘合控制剂之前将固化的PDMS薄膜暴露于UVO可以进一步降低粘接。

对于经受UVO的固化PDMS薄膜来说，通过调整粘合控制剂的量可以控制粘接强度，其中增加粘合控制剂的量可以降低粘接强度。例如，经过50秒的UVO然后暴露于TETS中20分钟的固化PDMS薄膜具有

对PDMS转印垫最小的粘接力。TDTS暴露的减少用于PDMS转印垫的可除去附着，因此在整个薄膜—转印垫界面上支撑该薄膜，从而允许薄膜的暴露表面与基底接触而不会撕开、下垂或者折叠薄膜。也可以通过改变在施加粘合控制剂之前暴露于UVO的程度来控制粘接强度。

- 5 如果不改变粘合控制剂的类型或者量，UVO处理时间的延长可以降低粘接强度。

当与含硅弹性体对基底的不可逆附着相粘合时，含硅弹性体对转印垫的可除去附着可以用于从原版向基底转印图案。例如，含硅弹性体可以基于原版图案形成图案，其中原版和弹性体前体如上所述。

- 10 参考图2和3，用于制造带有图案的含硅弹性体薄膜的材料可以沉积在原版上，其沉积量足以覆盖整个原版图案，或者可以按照沿着长度和宽度尺寸而不是高度尺寸填充图案的量来沉积。参考图2，在第一情况中，弹性体60的连续薄膜覆盖整个原版图案20。一旦暴露的连续薄膜表面被氧化（参看附图标记70）和利用粘合控制剂72处理，可以  
15 按照预固化材料或者然后固化的弹性体前体的形式施加（参看附图标记74）转印垫材料80。参考图3，在第二情况中，原版图案20的顶部被暴露，弹性体薄膜90可以连续或者不连续。弹性体薄膜和原版的暴露部分可以进行氧化（参看附图标记70），然后施加粘合控制剂72。沉积弹性体前体76允许形成可除去地附着至带有图案的弹性体薄膜90上  
20 的固体弹性体82。

- 25 参考图2和图3，一旦薄膜(60或90)可除去地附着至转印垫(80或82)上，薄膜和转印垫可以与原版分离（参看附图标记40），以暴露薄膜的另一个表面(62或92)。已经根据原版图案形成图案的该暴露表面然后可以氧化（参看附图标记42）并粘合于基底50上（参看附图标记44），  
如上所述。基底和含硅弹性体然后沿着原版图案所给予的图案不可逆

地粘合。当转印垫(80或82)从基底上拉开时（参看附图标记78），可  
除去的附着会断裂，仅在弹性体表面已经被氧化并然后设置成与基底  
接触的区域中留下粘合在基底上的弹性体材料的薄膜(60或90)。如果  
5 通过弹性体和转印垫之间的激发响应粘接剂提供可除去的附着，可以  
通过沉积激发响应粘接剂来代替氧化（参看附图标记70）和粘合控制  
处理（参看附图标记72）。而且，一旦图案已经被氧化（参看附图标  
记42）和不可逆地粘合（参看附图标记44），粘接剂经受适当条件处  
理，以在从基底上除去转印垫78之前充分降低转印垫(80或82)与薄膜  
(60或90)之间的粘接强度。

10 由于弹性体和基底按照图案的形状不可逆地粘合，基底上残留的  
薄膜保持该图案。对于通过连续薄膜覆盖原版所形成的带有图案的薄  
膜来说，该图案将是一闭合图案，其具有在所有侧上由基底和弹性体  
薄膜界定的空间。在一例子中，这些空间形成空沟道，它们可以是离  
散的或者是互连的。对于通过留下暴露的原版图案的顶部而形成的带  
15 有图案的薄膜来说，图案将是开放图案，其含有基底的暴露区域。

在图案转印过程中使用用于弹性体薄膜的块状PDMS转印垫能够  
实现以前不能得到的结构（包括离散开放形式的图案）的微制造。另  
外，该方法可以以优异的精确度转印图案，并可以允许弹性体图案与  
其它基底特征套合或对齐，因为弹性体薄膜很容易操纵。薄膜厚度可  
20 以控制在非常宽的范围内，不限于图案尺寸、阵列尺寸或者可以复制  
的线宽度。图案以及转印垫的柔性也允许在非平面基底上形成图案。  
例如，可以在凹形或者凸形表面例如透镜上形成图案。

本发明的图案转印方法允许以非常显著的特征尺寸范围沉积精确  
设计的聚合物薄膜。这些图案中的最小特征尺寸可以小于1000微米。  
25 优选的是，该最小特征尺寸可以是1纳米至500微米，更优选的是10纳

米至100微米。对于含硅弹性体薄膜所覆盖的封闭形式的图案来说，顶部薄膜层可以具有从毫米至纳米数量级的厚度。优选的是，顶层厚度为500微米至100纳米，更优选是100微米至500纳米。

可以形成开放或者封闭的三维构图结构的设计，它可以连续或者  
5 不连续。这种技术可以用于各种软光刻应用，包括形成微流体薄膜以及图案化蚀刻抗蚀剂。

### 实例

从DOW CORNING(Midland, MI)以SYLGARD184获得聚二甲基硅  
10 氧烷(PDMS)前体。从SILICON SENSE, INC.(Nashua, NH)获得硼掺杂的硅晶片(<100>)。从GELEST(Morrisville, PA)获得(十三氟-1,1,2,2-四氢辛烷基)三氯硅烷(TDTS)。从ALDRICH(Milwaukee, WI)获得荧光素和所有溶剂。从FISHER(Springfield, NJ)获得Rhodamine B, 硫酸, 30%过氧化氢。从Fisher获得常用溶剂。

15 在环境大气气氛中通过将硅晶片加热至大约800℃并保持几个小时而在硅晶片上生长硅氧化物，以提供~2500Å厚的氧化物层。将采用173微瓦/每平方厘米( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )的低压汞灯(BHK, Claremont, CA)的设备作为紫外光源，实验室插座用于将样品保持在几毫米的球状物中。以如Deng等人在Anal. Chem.73: 3176-3180(2000)以及Deng等人在  
20 Langmuir 15: 6575-6581(1999)中所述的方式制造原版。采用接触光刻方法并利用5080dpi的透明物作为曝光掩膜以及通过将AZ5214(CLARIANT, Sommerville, NJ)或SU-85(MICROCHEM, Newton, MA)光致抗蚀剂形成图案来制造原版图案。用于处理样品的溶剂为分析级或者更高级别，不用提纯。

利用OLYMPUS BH-2光学显微镜(OLYMPUS AMERICA, Melville, NY)以及PANASONIC GP-KR222数码彩色摄像机(PANASONIC USA, Seacaucus, NJ)记录光学显微照片。利用ZEISS DSM 960(CARL ZEISS, INC., Thomwood, NJ)或HITACHI S-4700(HITACHI AMERICA, Tarrytown, NY)扫描电子显微镜(SEM)记录电子显微镜照片。对于SEM样品, 在检查之前在它们上面溅射6nm的钨/金合金, 以便于成像。利用OLYMPUS PROVIS AX70光学显微镜以及OLYMPUS UMWIB分色镜组件记录荧光图像。该装置利用100WHg弧光灯并通过带通滤波器(470—505nm)发出激励, 以激励填充有pH为12的0.01mM荧光素溶液

5 样品。从样品发出的光通过高带通滤波器(>515nm), 用于利用ASAHI PENTAX K100 35mm摄像机(PENTAX, Denver, CO)并采用KODAK COLOR WATCH胶卷(EASTMAN KODAK, Rochester, NY)进行捕获。所显示的所有图像是未经处理的。通过表面轮廓学并利用SLOAN DEKTAK<sup>3</sup> ST(从VEECO INSTRUMENTS, Histon, Cambs, United

10 Kingdom获得)确定表面特征高度。

15

#### 例1—样品制备和粘接处理

根据DOW CORNING在SYLGARD 184成套工具的推荐方式通过将低聚物和引发剂按照10: 1的比例混合制备PDMS模具和模板。通过

20 在室温下在几分钟内利用真空炉降低压力(50托), 以除去夹带的气泡, 从而改进所推荐的程序。预聚物混合物浇注在原版上, 等待10分钟以使得混合物流平之后, 将混合物在70℃下固化两个小时。然后从原版上取出带有图案的PDMD弹性体, 用乙醇洗涤, 在高纯氮气流中干燥。在图案转印之前处理基底。硅、热生长的氧化物以及石英基底用己烷

25 和乙醇漂洗, 并用氮气干燥, 在使用之前暴露于UVO15分钟。玻璃载

片基底在piranha(3: 1的硫酸: 30%的过氧化氢)中清洗5分钟, 利用去离子水全面漂洗, 在氮气流下干燥。通过将表面暴露于UVO20分钟, 然后等待5—10分钟, 利用乙醇漂洗, 利用氮气干燥, 从而制备出PDMS基底。

- 5        为了将含硅弹性体不可逆地粘合至基底上, 通过将PDMS的带有图案的表面暴露于紫外灯下150秒来对该表面进行改性。改性表面立刻与清洁的基底接触。在保持接触的同时, 将样品在炉中于70℃下加热至少20分钟。

10        例2—利用不可逆附着形成图案

该形成图案的工序在上述粘合步骤之后。在模制的PDMS弹性体和硅基底之间引发粘附之后, 通过利用镊子夹住弹性体整体的一个边角来转印弹性体图案。然后将弹性体整体以物理方式剥离基底, 以留下该图案的PDMS薄膜。

- 15        图4a-c显示了以这种方式形成的具有极为不同的尺寸和设计规则的两个PDMS图案的示例。图4a中所示的图案是通过将PDMS线400转印到平面硅基底上而形成的。该图案的原稿是共平面线的原版, 其线宽度为15 $\mu\text{m}$ , 深度为1.5 $\mu\text{m}$ , 线间隔为20 $\mu\text{m}$ 。该图像显示了因为将印模沿着与线平行的方向剥离导致的内聚破坏, 并在印模中靠近表面特  
20 征与PDMS整体接合的区域处导致失败。这种聚合物材料中的不幸失败导致弹性体的缩颈, 这会扭曲印模结构的原始直线轮廓的形状。需要指出的是, 在图4b所示的轮廓学数据中, 所沉积的线分享特征高度和间隔的均匀度。

- 25        图4c中的图案与图4a中的图案相比, 具有大的线宽度, 但是具有同样的PDMS表面覆盖量, 并需要更大的作用力来从基底上剥离弹性

体。这种图案基于具有一定轮廓的 $180\mu\text{m}$ 的线410，其宽度为 $180\mu\text{m}$ ，深度为 $8.6\mu\text{m}$ ，间距为1。沿着与线垂直的方向剥离印模。在弹性体基底截面处精确地再现图案，当然也形成了悬伸部分。

图5a-c中也显示了利用PDMS构图的小特征的例子。图5a显示了一组线500， $1\mu\text{m}$ 粗，间距为1，它是通过该方法形成图案的。该图案具有明确定义的高度分布，线高度在整个阵列上集中在亚微米级上。图5b显示了从具有孔的方形阵列的原版得出的 $2.5\times 2.5\text{cm}$ 图案，所提供的PDMS圆510的直径为 $2\mu\text{m}$ ，深度为 $1.5\mu\text{m}$ ，中心对中心的距离为 $2.7\mu\text{m}$ 。没有观察到PDMS变薄低于 $10\text{nm}$ 的厚度，这种厚度允许图案用作抗蚀剂，用于通过湿法蚀刻和活性离子蚀刻进行硅处理。图5c中以更大的视角显示了同样的图案。很明显，在图案的整个 $6.25\text{cm}^2$ 的面积上看见很少的缺陷。

这些结果清楚地显示，该方法可以在非常宽的基底区域上制造具有微米级特征尺寸的PDMS结构，同时总的来说具有少量的缺陷。事实上，这种方法也很容易适应亚微米设计规则。

### 例3—通过可除去和不可逆的附着形成图案

这种形成图案的程序涉及形成粘合在转印垫层上的明确定义的PDMS层，所述转印垫层具有特殊设计的释放性能。除了在预聚物初始旋转浇注在原版上所采用的限制不同外，用于开放图案或者封闭图案的程序是相同的。在沉积预聚物之前，已经知道原版上的特征高度，且可以对开放图案或者封闭图案调整所使用的预聚物的量。对于开放图案，按照使得混合物的顶部低于原版特征高度的量来沉积PDMS预聚物。对于封闭图案，按照使得混合物的顶部高于原版特征高度的量

来沉积PDMS预聚物。在PDMS预聚物旋转浇注之后，将两种贴花膜在70℃下固化30分钟。

然后通过在其仍然处于原版上并将其保持为距离UV光源仅几毫米的状态下将薄膜暴露于UVO下3分钟，从而对PDMS薄膜改性，以可  
5 除去地附着。然后将该薄膜在室温下放置在带有(十三氟-1,1,2,2-四氢辛烷基)三氯硅烷(TDTS)开口瓶的干燥气体容器中20分钟，然后用另一个更厚的PDMS预聚物层覆盖，该预聚物层已经在70℃下在适当的位置固化了2个小时。利用解剖刀沿着图案的边缘切割，以将该复合复制品从原版上取出。原版可以再次用于形成图案。利用上述例2中描述的  
10 基底和印模的制备，通过将带有图案的薄膜表面暴露于UVO下150秒，并在70℃下固化20分钟的过程中将印模设置成与基底接触，从而在二者之间引发不可逆的粘着。在最后的步骤中，利用镊子在远处的边角处很容易地除去转印垫，以暴露贴花。

图6a-d显示了各种连续的开口形式的PDMS图案。通过在原版上特  
15 征的高度之下旋转浇注PDMS预聚物的第一次涂布可以获得这种设计(见图3)。通过利用甲苯将PDMD预聚物4:1稀释，并将该混合物在具有5μm高的特征的原版上旋转浇注成600nm的厚度，沉积图6a所示的硅支撑的结构，该结构为宽度为5μm、间距为1的线600的连续开放形式的图案。通过在含有5μm高、10μm宽的圆形柱子的原版上将PDMS预  
20 聚物旋转浇注为2.8μm厚，以形成具有10μm宽的圆孔610的图案，从而制造图6b所示的结构。图6c所示的热氧化物基底上的图案620通过在带有13μm高的特征的原版上浇注成8μm厚的预聚物形成。最后，图5d所示的PDMS线的复合组显示了一组连续开放形式、70μm宽的线630，这些线的间隔为20μm，它们在硅上先前沉积的一组类似线640上垂直沉  
25 积。每一水平面上所使用的PDMS线为8μm厚。

图7a-c也显示了该方法的设计灵活性的例子。这些非连续图案中的每一个均是在特征高度平均为 $13\mu\text{m}$ 的原版上浇注大约 $8\mu\text{m}$ 而成。图7a是以8的字体尺寸印刷的符号700和710的例子，它使得每个薄膜图案大约为 $1\text{mm}^2$ 。该例子显示了即使在薄膜和基底之间具有非常大的物理接触区域，也容易释放弹性体薄膜图案。图7b所示的结构720、722、724、726从长度为 $210\mu\text{m}$ 、宽度为 $50\mu\text{m}$ 的矩形725得出的图案生成，但是具有一定范围的间隔。图7c所示的图案示了在一复杂图案中一定范围的特征尺寸以及间距的构图。在 $20\mu\text{m}$ 中心上的4个 $30\mu\text{m}^2$ 的正方形730的正方形阵列与隔开 $420\mu\text{m}$ 中心的 $120\times 140\mu\text{m}$ 的矩形740的较大正方形阵列相互贯通。

图8a-c显示了各种连续的封闭形式的PDMS图案，通过在原版上特征的高度之上旋转浇注PDMS预聚物的第一次涂布可以获得这种设计(见图2)。图8a所示的图案从沉积在原版上的膜厚为 $37\mu\text{m}$ 的PDMS预聚物得出。由于原版特征仅为 $12\mu\text{m}$ 高，图案是 $75\mu\text{m}$ 直径的圆柱800以及 $40\times 10\mu\text{m}$ 截面形状的810腔穴的 $400\mu\text{m}$ 中心上的相互贯通的正方形阵列，所有这些均密封在 $25\mu\text{m}$ 厚的PDMS薄膜下。图8b和8c所示的实施例分别由用于制造图6a和6b的图案的相同原版制造，但是该薄膜浇注为 $7\mu\text{m}$ 厚，覆盖原版的 $5\mu\text{m}$ 特征。这些图案具有间距为1的 $5\mu\text{m}$ 的空沟道820以及中心由 $20\mu\text{m}$ 竖直分开并且 $30\mu\text{m}$ 水平分开的 $10\mu\text{m}$ 孔830的矩形阵列，所有这些均覆盖 $2\mu\text{m}$ 厚的薄膜。这些例子显示了显著的设计公差以及用于宽区域构图的可能性。图8b和c所示的基本无缺陷的结构特别有希望用于基于微流体设备的传感器应用。

#### 例4—微流体设备

使用具有高度为12微米( $\mu\text{m}$ )的光致抗蚀剂的连续图案的原版, 刚刚被引发的PDMS预弹性体以 $3 \times 10^3 \text{rpm}$ 在原版上旋转涂布40秒。在如例3覆盖第二层PDMS预弹性体之前, 利用UVO和TDTs固化和处理薄膜。在第二层已经固化之后, 使用金属皮革冲头在PDMS结构中形成孔, 其与从原版中除去的单个预设计毛细管相交。带有图案的PDMS表面被不可逆地密封至硅上。将0.01mM的荧光素溶液注射在孔中, 以形成染料容器。使用毛细除气技术, 通过施加真空1分钟而将毛细管填充荧光素。当解除真空时, 自发或者带有适度搅拌地填充毛细管。然后在容器和图案之间形成竖直切口, 注意不要切割过深而切断毛细管向填充图案的延伸。将PDMS转印垫层剥离, 在含有容器的部分上留下一个层, 以防止蒸发或者反向毛细作用。

通过重复这些步骤, 并将带有图案的薄膜转印到前面沉积的薄膜的顶部, 可以向微流体系统增加另外的水平面。已经发现, 容易设计覆盖该方法所产生的任何沟槽系统的弹性体的厚度, 以覆盖从基本大的尺寸(mm)到小至 $1\mu\text{m}$ 的范围, 而不会撕裂。随后使用光学显微镜对齐这些层, 并在提供最后的粘合的最终加热处理之前进行误差的校正。

在图9a-c的例子中侧重于允许制造薄膜微反应器的图案。图9a显示了大的PDMS沟道系统的一部分, 其所具有的特征从 $20\mu\text{m}$ 宽的空沟道 $900$ 至 $600\mu\text{m}^2$ 的正方形部分910。用于构成该沟道系统的弹性体图案的高度为 $22\mu\text{m}$ 。由于原版特征为 $12\mu\text{m}$ 高, 该复杂的沟槽系统由厚度仅为 $10\mu\text{m}$ 厚的薄膜所封闭。图9b是叠置结构的两个同样的微流体系统的例子, 底部毛细管系统920填充有荧光素, 顶部930填充有若丹明B。这两个系统都在 $13\mu\text{m}$ 高度轮廓的原版上浇注 $23\mu\text{m}$ 的厚度, 相应的厚度仅为 $10\mu\text{m}$ 的可透过薄膜在两个水平面之间分开流体。格子沟道为 $75\mu\text{m}$ 宽, 交点在 $240\mu\text{m}$ 中心上分开。因为设备的尺寸大, 图9b是几个

显微镜照片的接合，以为沟槽成像。图9c是类似的叠置沟道系统的截面的扫描电镜照片(SEM)，该沟道系统具有75 $\mu\text{m}$ 宽、12 $\mu\text{m}$ 高的沟道940，覆盖20 $\mu\text{m}$ 的厚膜950。

## 5 例5—硅像素制造

低温反应性磁控管溅射(RMS)用于在玻璃载片、平面石英基底和在平面—凸面透镜上沉积无定形硅。在氩气中、1.5毫托下在不加热的情况下沉积薄膜20分钟，表面轮廓学显示膜厚为 $\sim 4000\text{\AA}$ 。SYLGARD184允许在平面原版上固化，以形成该原版的弹性模具，如10 例2所示。除去弹性体，通过将其带有图案的表面暴露于UVO下150秒进行改性，并然后立刻设置成与预先清洁的硅涂布的基底接触。然后将基底和弹性体在60—70 $^{\circ}\text{C}$ 之间加热20分钟。将PDMS剥离，基于接触区域留下带有图案的薄膜(图10a)。

然后在平行板等离子体腔室中在50瓦、200毫托的情况下利用15 20sccm的六氟化硫蚀刻带有PDMS图案的基底11分钟，以制造覆盖有PDMS抗蚀剂102的硅像素(图10b)。蚀刻过程中的电势大约为12V。然后通过将基底在四氢呋喃(THF)中的1M四丁基氟化铵(TBAF)中浸没30秒来除去PDMS薄膜，以产生无定形硅像素104。也可以采用缓释的20 HF(6:1氟化铵:HF)，通常是在蚀刻之后浸没1分钟，以清洁表面并区分硅和硅氧化物层，从而用于SEM评估。带有图案的区域为 $1\text{cm}^2$ ，但是如果需要可以更大。在基底上溅射大致5nm的金，以便于SEM成像。

如SEM所成像(图10)，沉积在平面石英基底上的PDMS薄膜具有直径大致为2微米的特征，并具有变化的特征厚度和形态。在为了获得各25 向异性蚀刻条件的努力中，将腔室压力降低至30毫托，以得到具有更

好侧壁比例但是损失了形状控制的像素。这种化学选择性的降低大部分是由于提高了抗蚀剂的物理蚀刻。在另一种尝试中，在蚀刻过程中加入0.5sccm的氧，以试图通过氧化来钝化侧壁。这种少量的氧如我们所希望的那样氧化了PDMS，但是也改变了蚀刻特征曲线，再次导致5 形状的损失。

参考图10，图案特征开始为直径为 $2\mu\text{m}$ 的圆形薄膜100并在整个蚀刻过程中在底部保持该直径。由于侧臂比率仅仅比均一性稍好一些，像素104的顶部具有 $1.6\mu\text{m}$ 的平均直径。然而，这仍然给出了大约 $2000\text{\AA}$ 的边缘分辨率，同时具有高水平的形状保持和硅像素保护功能。

10 去除PDMS之后形成图案对于大多数减法光刻规程是很重要的。在带有图案的PDMS薄膜的情况下，1M TBAF/THF能够溶解PDMS，而不会对无定形硅或玻璃产生任何明显影响。这保护了薄膜的完整性和其支撑。缓释的HF仅仅用于说明硅和玻璃在SEM成像中的分离，但是该PDMS薄膜不能阻止长于几分钟的蚀刻。

15 硅像素阵列也形成于非平面基底上。如图10a-d的例子中所示的平面基底所述，石英透镜被涂覆有 $4000\text{\AA}$ 厚的无定形硅，随后是位于该无定形硅层上的PDMS抗蚀剂图案。无定形硅像素在蚀刻和去除PDMS抗蚀剂之后形成。

## 20 例6—金属的加法光刻

通过采用不可逆附着或采用不可逆附着以及可去除附着的贴花转印方法所形成的图案可用于加法光刻，以将其它材料的图案沉积在基底上。PDMS图案可以不可逆地附着于硅基底上。该图案通过用于形成图8a所示的图案的相同原版形成，但沉积PDMS预聚物，从而得25 到 $5\mu\text{m}$ 厚的弹性体。将该带有图案的PDMS层可去除地附着在一PDMS

转印垫层上，然后将该图案不可逆地附着在一硅基底上，随后除去转印垫层(如例3所述)，从而提供含有75 $\mu\text{m}$ 的直径并在400 $\mu\text{m}$ 的中心上形成阵列的圆柱形孔的图案；这些圆柱体孔与40 $\times$ 10 $\mu\text{m}$ 的截面形状的孔相互贯通。沉积40nm厚的60%钯/40%金的合金层，然后除去PDMS图案，从而提供在硅上的圆形和十字形的金属图案。这种技术与例5所述的非平面基底图案形成技术结合，以在弯曲的石英透镜上产生金属图案。该图案由1000 $\text{\AA}$ 厚的金形成，在石英和金之间具有钛粘接层。

#### 例7— 在其它基底上形成图案

前面描述和例举的图案形成技术以及所导致的加法光刻、减法光刻和微流体制造可以用于各种其它基底。在1.4 $\mu\text{m}$ 厚的热氧化物基底上形成PDMS抗蚀剂。这种抗蚀剂含有直径为75 $\mu\text{m}$ 的圆柱形孔，并且利用四氟化碳/氧等离子体蚀刻热氧化物，然后通过用1M TBAF/THF处理除去PDMS层。这些相同的技术可以用于0.8 $\mu\text{m}$ 厚的热氧化物基底，以制造PDMS抗蚀剂以及随后的带有图案的氧化物。

也在金基底上形成PDMS图案。对于该金/弹性体粘合，在金与氧化的弹性体接触并不可逆地粘合之前，(硫醇丙基)三甲氧基硅烷沉积在金和氧化的弹性体之间。(硫醇丙基)三甲氧基硅烷可以施加在氧化的弹性体上，或者它可以施加在金表面上。

PDMS图案也可以用于聚苯乙烯基底。该例子中的聚苯乙烯基底在其与氧化的弹性体接触并不可逆地粘合之前用氧等离子体处理。

虽然已经参照其特定示例性实施例对本发明进行了说明和阐述，但这并不意味着本发明局限于这些示例性实施例。本领域的普通技术人员将认识到，在不脱离由下面权利要求所限定的真实范围和精神的

---

情况下可以作出许多变化和改进。因此，在本发明的范围包括落入在所附权利要求及其等同方案的范围内的所有这些变化和改进。

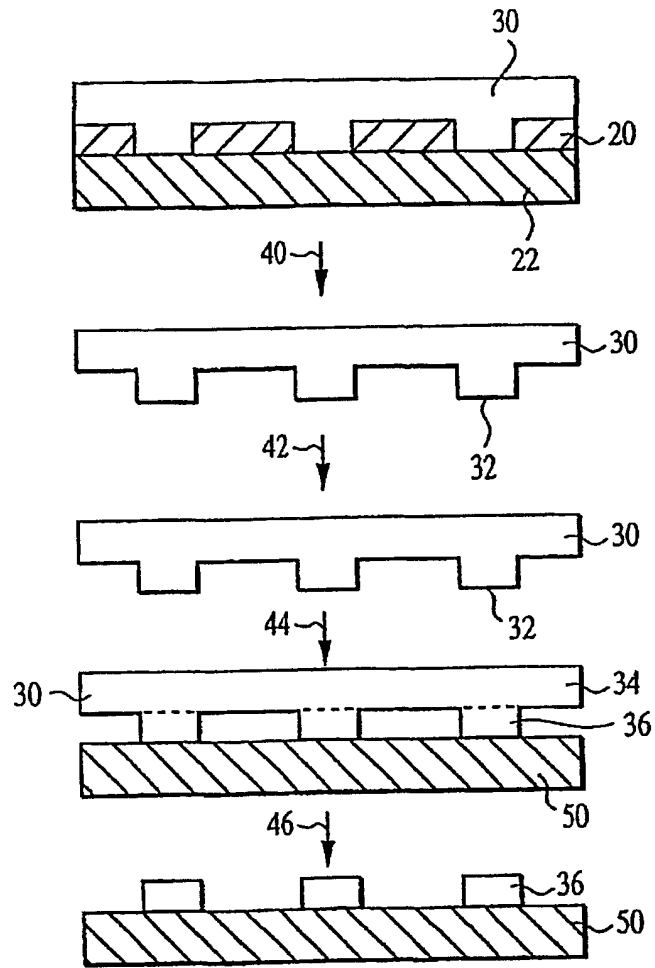


图 1

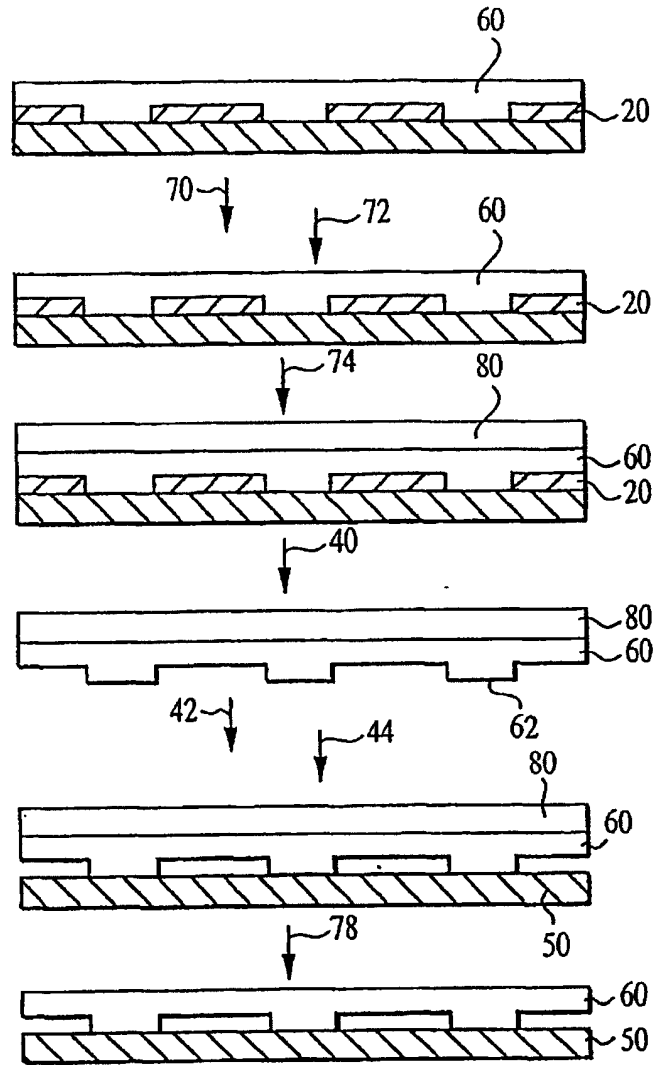


图2

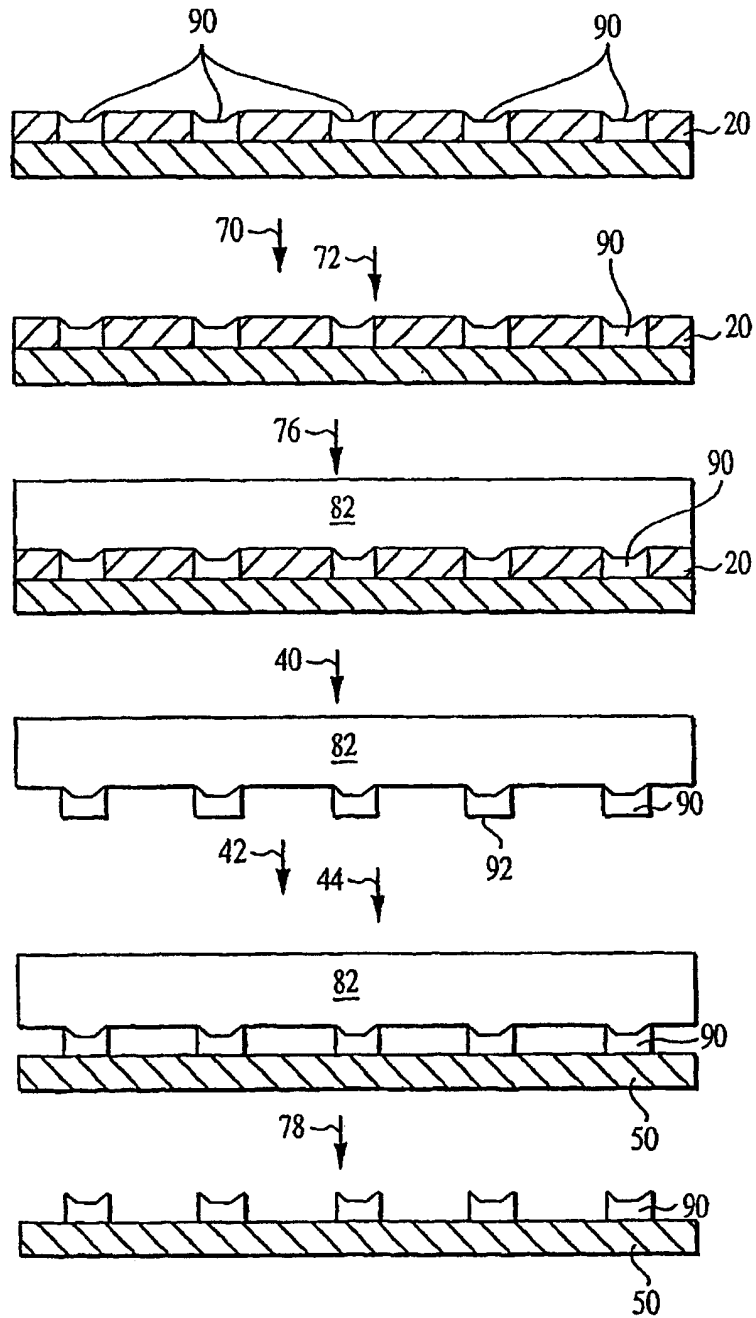


图3

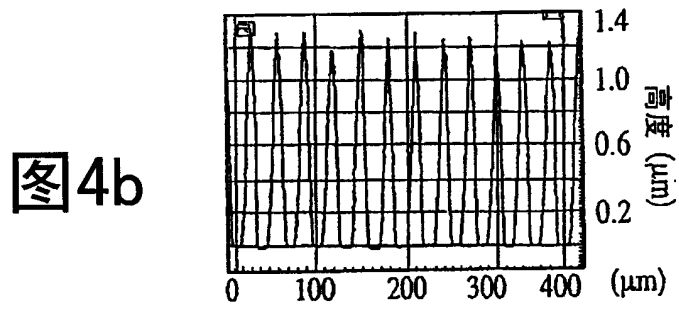
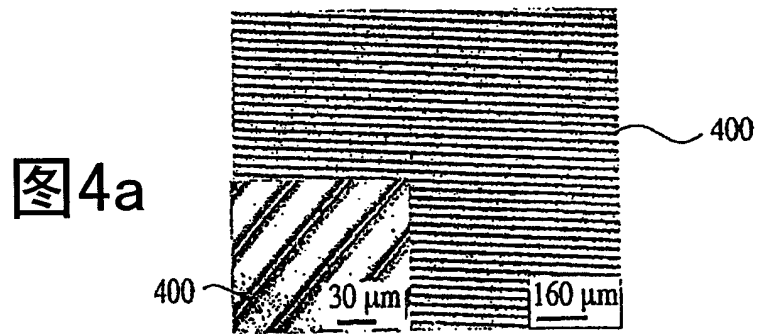


图5a

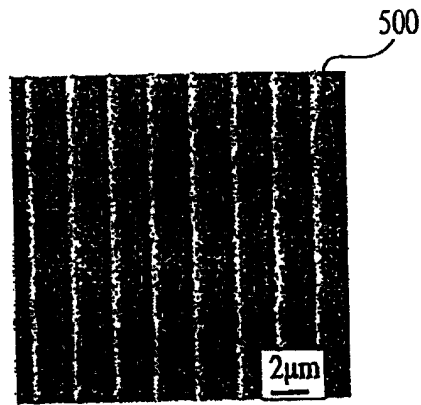


图5b

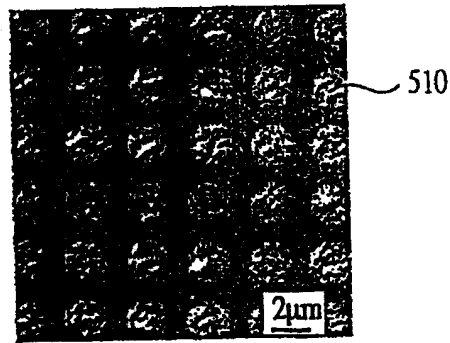
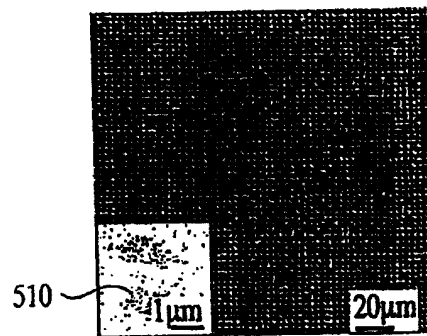


图5c



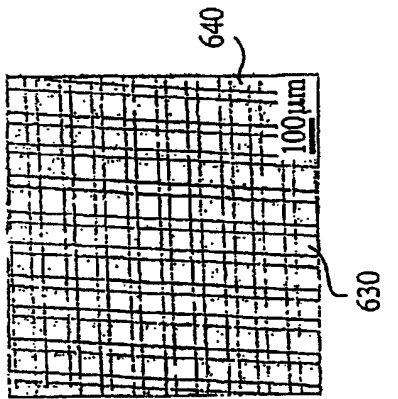


图6d

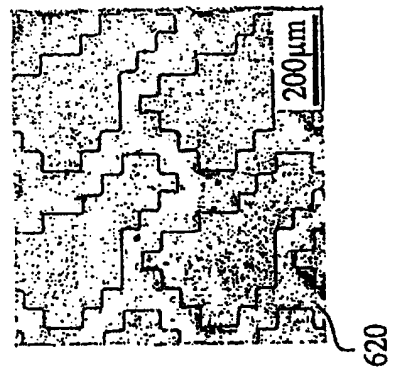


图6c

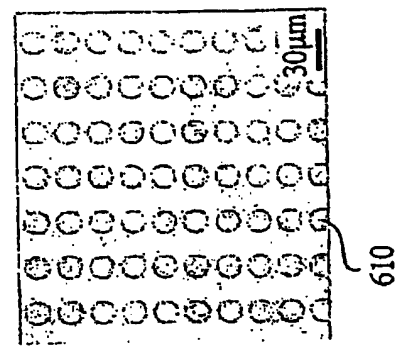


图6b

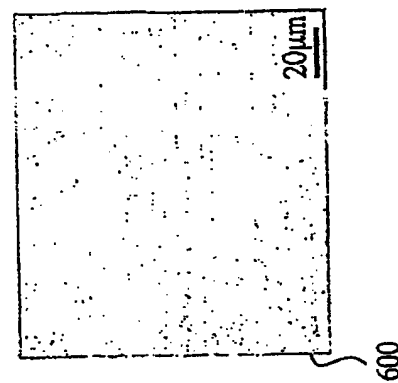


图6a

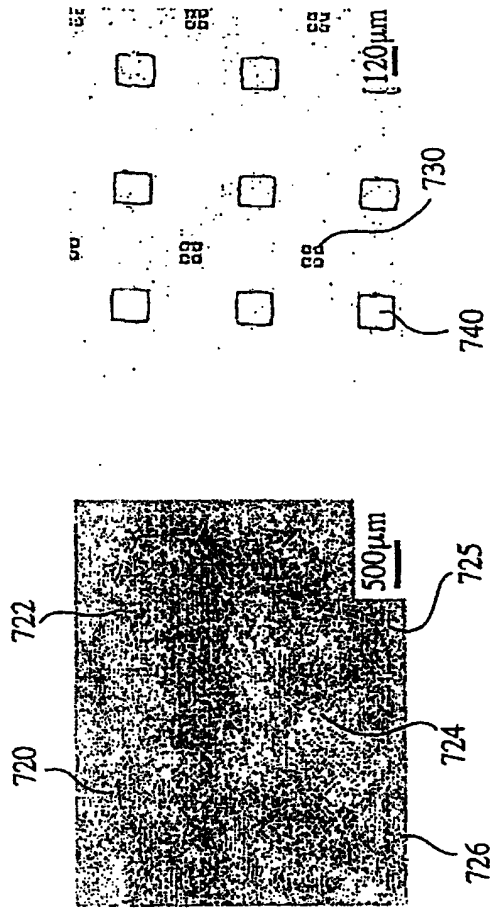


图7c

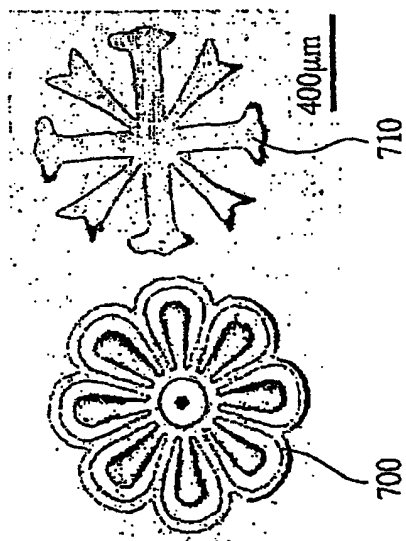


图7a

图7b

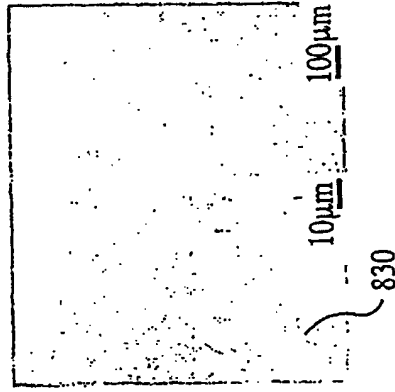


图 8c

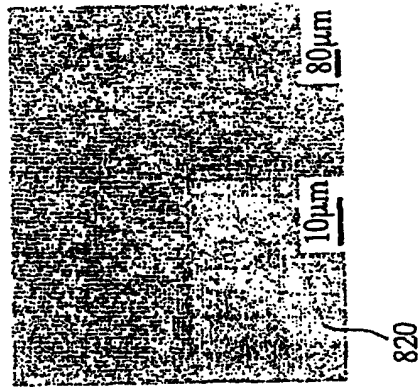


图 8b

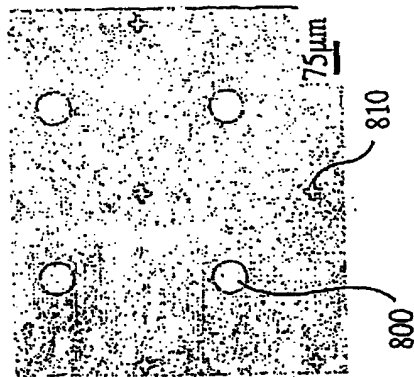


图 8a

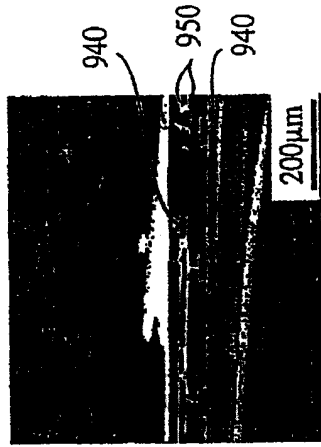


图9c

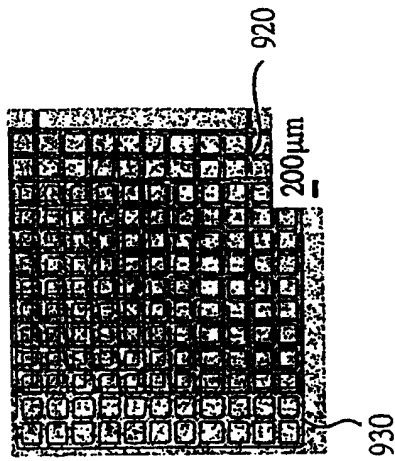


图9b

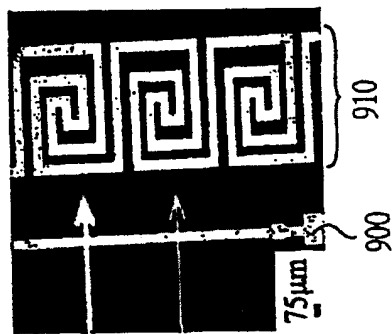


图9a

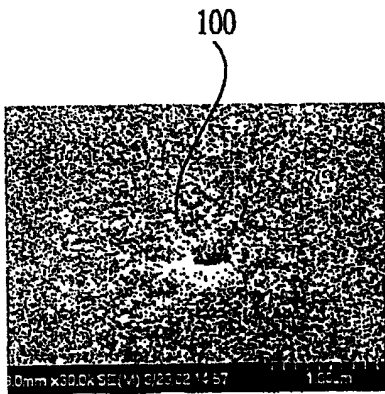


图10a

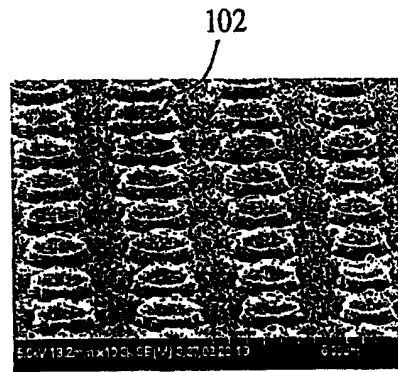


图10b

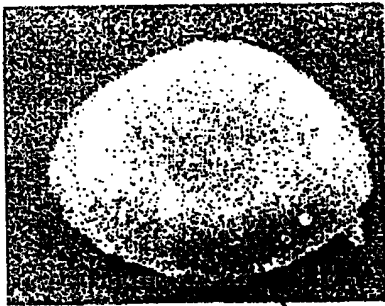


图10c

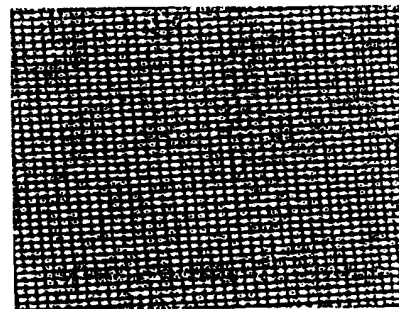


图10d