[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
G03F 7/00
B05D 1/28

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03817850.8

[43] 公开日 2005 年 9 月 21 日

[11] 公开号 CN 1672100A

[22] 申请日 2003.7.10 [21] 申请号 03817850.8
[30] 优先权
[32] 2002. 7.26 [33] EP [31] 02078073.0
[86] 国际申请 PCT/IB2003/003060 2003.7.10
[87] 国际公布 WO2004/013697 英 2004.2.12
[85] 进入国家阶段日期 2005.1.25
[71] 申请人 皇家飞利浦电子股份有限公司
地址 荷兰艾恩德霍芬
[72] 发明人 M·H·布里斯

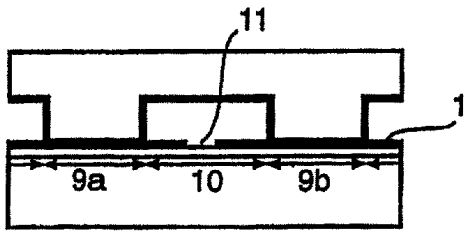
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 傅 康 张志醒

权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 5 页

[54] 发明名称 微接触印刷方法

[57] 摘要

本申请涉及微接触印刷，其中将一种自组装单分子层(SAM)形成的分子物种(1)应用到物品(3)的表面(2)上。 这种 SAM 形成的物种(1)包含一个极性官能团，当物种(1)形成单分子层时该极性官能团被曝光的。 这样可以使所述的印刷方法在真空中或气体环境中优选在空气中实施。 本发明也涉及到一种物品，其具有包含 SAM 的至少一个隔离区域的表面，所述 SAM 具有在 1 – 100 纳米范围内的横向尺寸。 而且，本发明也涉及到用于制造至少一种具有在 1 – 100 纳米范围内的横向尺寸的纳米线，或纳米线栅格的方法。




ISSN1008-4274

1、将一个分子物种的自组装单分子层应用于物品表面的方法，包括:

－在印模的冲压表面的至少一部分上提供自组装单分子层形成的分子物种，其具有被选择吸附到所述表面的第一官能团，和当物种形成单分子层时被曝光的第二官能团，所述的第二官能团是极性的，

－将分子物种从冲压表面转印到物品表面的第一部分，以及

－允许分子物种从物品表面的第一部分均匀扩散到物品表面的第二部分，其特征在于所述扩散是将印模和物品放在真空中或气体环境中完成的。

2、将两个分子物种的自组装单分子层应用于物品表面的方法，包括:

－在印模的冲压表面的至少一部分上提供第一自组装单分子层形成的分子物种，其具有被选择吸附到所述表面的第一官能团，和当物种形成单分子层时被曝光的第二官能团，所述的第二官能团是极性的，

－将分子物种从冲压表面转印到物品表面的第一部分，其特征在于

－在印模的冲压表面的至少一部分上提供第二自组装单分子层形成的分子物种，其具有被选择吸附到所述表面的第一官能团，和当物种形成单分子层时被曝光的第二官能团，所述的第二官能团是极性的或非极性的，

－将分子物种从冲压表面转印到涂敷有所述第一分子物种的单分子层的物品表面的所述第一部分，以及

－允许第二分子物种在第一单分子层上均匀扩散到物品表面的第二部分。

3、根据权利要求 2 的方法，其中扩散是在将印模和物品放置真空或气体环境中完成的。

4、根据权利要求 3 的方法，其中第二自组装单分子层形成的分子物种的第二官能团是非极性的。

5、根据权利要求 1，3 或 4 中任一项权利要求的方法，其中气态环境是空气。

6、根据权利要求 1－5 中任一项权利要求的方法，其中物品表面是

金属表面并且自组装单分子层形成的分子物种被选自以下基团:

－具有通式 R'－A－R"的末位功能化硫醇，其中 R'是－SH，A 是－$(CHR)_n$－，R 是 H 或－$CH_3$，并且 n 是 1－30 的整数，以及 R"是极性基团，

－具有通式 R"'－A－S－S－A'－R"的二硫化物，其中 R"'是极性或非极性基团，A 或 A'独立地是－$(CHR)_n$－，R 是 H 或－$CH_3$，并且 n 是 1－30 的整数，以及 R"是与 R"'不同或相同的极性基团，以及

－具有通式 R"'－A－S－A"－R"或 R"'－A－S－A'－S－A"－R"的硫醚，其中 R"' 是极性或非极性基团，A、A' 或 A"独立地是－$(CHR)_n$－，R 是 H 或－$CH_3$，并且 n 是 1－30 的整数，以及 R"是与 R"'不同或相同的极性基团。

7、根据权利要求 6 的方法，其中极性基团 R"是选自如下基团的官能团：－OH，－NCO，－$NH_2$，－COOH，－$NO_2$，－COH，－COCl，－$PO_4^{2-}$，－$OSO_3^-$，－$SO_3^-$，－$CONH_2$，－$(OCH_2CH_2)_nOH$，－$(OCH_2CH_2)_nOCH_3$，－$PO_3H^-$，－CN，－SH，－$CH_2I$，－$CH_2Cl$ 和－$CH_2Br$，其中 n=1－100 的整数。

8、一种物品，具有一个包含分子物种的自组装单分子层的至少一个隔离区域的表面，其特征在于所述区域具有 1－100 纳米范围内的横向尺寸。

9、制造至少一种纳米线，或纳米线栅格的方法，其特征在于该方法包括:

－提供具有第二材料的第二层的表面并在其上提供第一材料的表面层，

－在表面层上提供分子物种的自组装单分子层（SAM）的至少一个区域，所述区域具有 1－100 纳米范围内的横向尺寸，

－在表面层上应用选择作为去除未保护的第一材料的蚀刻剂，但是留下在位于所述未受影响的 SAM 的至少一个区域下的 SAM 和被保护的第一材料，

－应用选择作为基本上去除整个第二层的蚀刻剂，以及

－使用或不用所述 SAM 隔离所述第一材料，因此形成至少一个纳米线或纳米线栅格。

10、制造电子器件的方法，包括在物品表面上提供具有所希望的

图案的构图层的步骤，其特征在于：构图层通过提供根据权利要求 1 或 2 的任一项的单分子层所限定。

11、根据权利要求 10 的方法，其特征在于：电子器件被提供具有源电极、漏电极、沟道、栅电极和栅电介质的场效应晶体管，并且希望的图案限定源电极与漏电极间的沟道。

12、根据权利要求 10 的方法，其特征在于：

－物品包含在它的表面上的第一构图的导电材料层和第二半导体材料层的叠层，其中第一层中第一和第二相互绝缘的电极被限定；

－希望的图案是这样的以至于在第一层上它的垂直投影与第一和第二电极重叠；

－在限定图案以后，第二层被蚀刻剂蚀刻，该蚀刻剂被选为去除未保护的半导体材料，但留下未受影响的图案下面的图案和被保护的半导体材料。

13、制造电子器件的方法，包括在基底上提供纳米线的步骤，其特征在于：提供可根据权利要求9的方法获得的纳米线。

# 微接触印刷方法

## 技术领域

本发明涉及一种将分子物种（molecular species）的自组装单分子层应用到物品表面的方法。

本发明也涉及到一种物品，它的一个表面包含至少一个分子物种的自组装单分子层的隔离区域。

而且，本发明也涉及用于制造至少一种纳米线，或纳米线栅格的方法。

## 背景技术

在微电子和光学器件的制造中，将微米和/或纳米刻度范围内的图案转印到由一种导电的、绝缘的或半导体材料制成的物品表面上是一个关键性过程。此过程应该是可控的、方便的和有相对较低的失败率的廉价可再生的。

公知的用于转印图案到一物品上的技术是光刻。一个负性或正性光刻胶首先被涂敷到物品的表面上。然后光刻胶依照预设图案被照射并且被照射（正性光刻胶）或非照射（负性光刻胶）光刻胶部分被从表面上洗去以在表面上产生光刻胶的预设图案。接着光刻胶在蚀刻过程中作为一个掩膜，其中没有被光刻胶覆盖的物品表面被蚀刻，并且去除光刻胶之后，在物品的表面获得非蚀刻导电的、绝缘的或半导体材料的预设图案。

然而，光刻要求相对先进的、昂贵的设备并且其也是相对费时的。

转印图案到一个物品上的另一个方法是微接触印刷。本领域公知的有两个涉及微接触印刷的主要印刷原理以及多个变形。

第一个印刷原理，在这里称作“标准印刷”，包含彼此相对的挤压两个薄片，所述的两个薄片通过一平面彼此接触。在这个印刷原理的一种变形中，印模（stamp）被用来将图案从一个冲压表面（第一“薄片”）转印到物品表面（第二“薄片”）。一个改进的冲压过程是，例如，使用一个微小弯曲的冲压表面的印刷方法。另一个例子是柔性的冲压表面的各部分与物品表面顺序接触的一种印刷方法。

第二个印刷原理，在这里称作“滚动印刷”，包含沿着薄片滚动

一个圆筒，其中圆筒和薄片沿着一条线彼此接触。

然而，其它的微接触印刷原理，或变形和改进也是可能的。

WO96/29629 描述一种印刷过程，其中利用微接触印刷在物品表面上形成自组装分子单分子层。

自组装单分子层（SAMs）一般是由具有可选择附着（化学吸附）到一个特殊表面上的有官能团的分子形成。分子的剩余部分与邻近分子间相互作用形成相对有序的单分子层。

在 WO96/29629 公开了一种将分子物种的自组装单分子层应用到物品表面的方法，其包括利用自组装单分子层形成的分子物种涂敷印模的冲压表面的一部分，和将分子物种从冲压表面转印到物品表面的第一部分，同时将与分子物种不相容的物种应用于邻近第一部分的物品表面的第二部分。印模被保持与物品表面接触一个足以允许自组装单分子层形成的分子物种从物品表面的第一部分均匀扩散到物品表面的第二部分的时间。扩散时间以如此方式被控制，以便在表面提供具有所希望尺寸例如从 100nm 到 10μm 的非涂敷间隙，。在移开印模以后，表面应用蚀刻剂。选择的蚀刻剂并不影响自组装单分子层形成的分子物种。因此，蚀刻剂溶解由在物品表面上所述的非涂敷间隙确定的表面材料，并且去除自组装单分子层之后，在物品表面提供非蚀刻材料的图案。

如果分子物种是亲油性的（也就是憎水的），不相容物种是亲水的。此外，选择的不相容物种是对于物品表面的不能化学吸附的。

一般的，分子物种是憎水液体，例如带有憎水的长链烷基官能团的分子物种，或是被携带在憎水液体中，并且这时的不相容物种是一种亲水液体，例如水。根据 WO96/29629 申请，需要应用不相容物种以便在物品表面上获得所希望的分子物种平滑和界限分明的扩散。因此，如果没有不相容物种的存在，自组装单分子层形成的分子物种在印模表面的邻近区域之间不是所述的自发的扩散和化学吸附。

如今用于微接触印刷的一般过程在 WO96/29629 的第 2 实施例中描述。在这个实施例中，金涂敷的硅基底被放入盛一半水的有盖培养皿中并且使包括十六（烷）基硫醇的印模开始与金表面接触。将印模和基底的任一个从水中取出同时仍接触，然后分开，或印模被从金涂敷的基底上分开同时仍在水下。此后，非涂敷的金表面用氰化合物溶

液蚀刻。

这种方法的一个重要的缺陷是必须要整个印模浸入水中，因为否则将在水的表面形成另外一个单分子层，其退出水面时导致在整个物品表面上的完全沉积。为了避免如此的沉积，如在WO96/29629的第2实施例中公开的，水可以被几个体积的清水取代，同时物品表面仍在水下。然而，这是麻烦的工序并且在退出水面期间有残留的自组装单分子层形成的物种沉积在物品表面的风险。

从上面可以很容易理解，这个在水下的微接触印刷不是一个适合工业化的过程。因此，需要形成一个更方便的过程，其可用于工业化的规模。

发明内容

本发明的一个目的是缓和上述的问题，并提供一个微接触印刷方法，其不需要在与自组装单分子层形成的分子物种不相容的液体中实施。

根据本发明的第一方面，这个和其他的目的是通过一种向物品的表面应用分子物种的自组装单分子层的方法来实现的，包括:

－在一个印模的冲压表面的至少一部分上提供自组装单分子层形成的分子物种，其具有可选择的吸附到所述表面的第一官能团，和当物种形成单分子层时被曝光的第二官能团，所述的第二官能团是极性的，

－将分子物种从冲压表面转印到物品表面的第一部分，以及

－允许分子物种从物品表面的第一部分均匀扩散到物品表面的第二部分，其中扩散在印模和物品被放在真空中或气体中，最好在空气中时被完成。

根据本发明的第二方面，这个和其他的目的是通过一种向物品的表面应用分子物种的自组装单分子层的方法实现的，包括:

－在一个印模的冲压表面的至少一部分上提供第一自组装单分子层形成的分子物种，其具有可被选择的吸附到所述表面的第一官能团，和当物种形成单分子层时被曝光的第二官能团，所述的第二官能团是极性的，

－将分子物种从冲压表面转印到物品表面的第一部分，

－在一个印模的冲压表面的至少一部分上提供第二自组装单分子层形成的分子物种，其具有可被选择的吸附到所述表面的第一官能

团，和当物种形成单分子层时被曝光的第二官能团，所述的第二官能团是非极性的或极性的，优选是非极性的，

－将分子物种从冲压表面转印到涂敷有所述第一分子物种的单分子层的物品表面的所述第一部分，

－允许第二分子物种在第一单分子层上均匀扩散到物品表面的第二部分。其中扩散优选在印模和物品被放在真空中或气体中，更优选在空气中时被完成。

根据本发明，微接触印刷方法的一个优点是印刷可以在气体环境如空气中中实施。因此，印模和物品不需要浸入液体如水中。因而，根据本发明的方法比任何现有技术的微接触印刷方法更容易实施。

根据本发明，微接触印刷方法的另一个优点是可控性有了提高。扩散数量通过例如温度、印模表面和物品表面的接触时间、自组装单分子层形成的分子物种的选择及其浓度得到控制。

根据本发明的第二方面的方法的再一个优点是可获得有一个横向尺寸≤100nm的自组装单分子层。

因此，根据本发明的第三方面，提供一种物品，其具有一个包含至少一个分子物种的自组装单分子层的隔离区域的表面，其中所述区域具有在1－100纳米范围内的横向尺寸。

根据本发明的物品的一个优点是它可能被用来制造一个器件，例如微电子器件，包含一个有很精细图案的导体、半导体和/或绝缘材料的物品表面。在此应用的单分子层可以是一个功能性层，但是可以可选地是光刻胶层。

如此很精细图案的特殊优选例子是在场效应晶体管中源电和漏电极之间的沟道。沟道的宽度，其是图案中的最小尺寸，决定晶体管的开关速度。利用本发明的方法，这个宽度可以被减小，并且因此晶体管的速度能增加。晶体管可以是在半导体基底上的金属氧化物半导体晶体管，但是优选是薄膜晶体管，其可能是显示器装置的一部分。在此薄膜晶体管中，通过溶解以及通过气相沉积，各种技术可被用于各层。因此利用印刷技术是优选的，尤其适合大的和柔性基底。

可选择的，很精细的、纳米尺寸图案可以被用于限定纳米尺寸的结构。

在一个优选的实施例中，在基底表面提供所述图案，该基底包含

一个限定第一和第二电极的导电材料的第一构图层和一个第二半导体材料层的叠层。叠层可能包含任何第一和第二层之间的附着性改善层。接着半导体材料层根据希望的图案使用本发明方法跟随一个蚀刻步骤被构图，其中单分子层作为光掩膜。为了阻止半导体材料的底部蚀刻，其优选被选择很薄的，在 5－10nm 级内。在此所希望的图案优选包含线状的图案，其从第一电极延伸到第二电极。结合一个能被提供在半导体材料的顶部，或作为基底的一部分的栅电介质和栅电极，能够获得一个包含纳米线半导体的晶体管。如非公开申请 EP02076428.8(PHNL020286)描述，纳米线可以包含具有较大宽度的部分，其能被用于存储器和光电子的目的。

更进一步，根据本发明的第四方面，提供用于制造至少一种纳米线，或纳米线栅格的方法。根据本发明方法所述包括:

－在第一材料的表面层上提供分子物种的自组装单分子层（SAM）的至少一个区域，其中所述区域具有 1－100 纳米范围内的横向尺寸，所述表面层被应用到第二材料的第二层上，

－在表面层上应用被选择作为去除非保护的第一材料的蚀刻剂，但是留下 SAM 和在所述未受影响的 SAM 的所述至少一个区域下面的被保护的第一材料。

－应用被选择作为基本上去除整个第二层的蚀刻剂，以及

－使用或不用所述 SAM 隔离所述第一材料，形成至少一个纳米线，或纳米线栅格，其具有在 1－100nm 范围内的横向尺寸。纳米线可由导体、半导体或绝缘材料制成。

使用根据本发明的第二方面公开的方法在第一材料的表面层上优选地提供分子物种的一个自组装单分子层（SAM）的至少一个区域。

本发明的其它特征和优点从以下描述的实施例和所附的权利要求中可以变的很明显。

附图说明

图 1 是示意性地示出根据本发明应用一个 SAM 的方法的一个实施例。

图 2 是示意性地示出根据本发明应用两个 SAM 的方法的一个实施例。

图 3 示出根据本发明的一个实施例通过应用一个 SAM 来制造环形

晶体管的 SEM 图。

图 4 示出根据本发明的一个实施例通过应用一个 SAM 来制造环形晶体管的 SEM 图。

具体实施方式

图 1a-e 是示意性地示出根据本发明在物品 3 的表面 2 上应用一个分子物种 1 的自组装单分子层的微接触印刷方法的第一个实施例。

物品 3 的表面 2 优选包括不是构成物品 3 的材料的另一个材料的表面层 2。

例如，物品 3 可以是涂敷金的表面层 2 的硅基底。

在所述的方法中，利用有一个表面 5 的印模 4。表面 5 优选具有形成一个压痕图案并限定多个突起 7 的多个压痕 6，其中突起 7 面向外部的表面形成一个冲压表面 8。

首先，冲压表面 8、一般是整个表面 5，装配有带有一个具有极性官能团的自组装单分子层形成的分子物种 1（见图 1a），当物种形成单分子层时，该自组装单分子层形成的分子物种 1 被曝光。

可以通过以下方法将 SAM 形成的物种 1 提供在冲压表面 8（或整个表面 5）上：（a）用物种 1 直接涂敷表面 8；(b)使冲压表面 8 与包含物种 1 的“印泥” 接触；（c）在印模的内部提供物种 1 并且允许物种 1 通过印模扩散直到它到达印模表面 8，或（d）任何其它本领域公知的应用方法，例如参见，

Libioulle, L; Bietsch, A; Schmid, H; Michel, B; Delamarche, E; Langmuir, 15(2), 300-304 页（1999），和 Blees 等人的 US 20020073861 A1。

此后使冲压表面 8 开始与物品表面 2 的第一部分 9 接触并且分子物种 1 被从冲压表面 8 转印到所述表面 2 的第一部分 9（参见图 1b）。

当冲压表面 8 和物品表面 2 的第一部分 9 仍接触时，分子物种 1 被允许被从物品表面 2 的第一部分 9 均匀扩散到第二部分 10，参见图 1c。这种扩散在印模 4 和物品 3 被放在气体环境中实施，优选在空气中。因此，不必如 WO96/29629 公开的应用一个与自组装单分子层形成的分子物种 1 不相容的物种，例如水。

印模 4 和物品 3 也可以被放在真空中或在减压环境中。

SAM 形成的分子物种 1 通常是通式 R’－A－R”，其中 R’是选择吸附

到某些材料的物品表面的官能团，A是间隔基（spacer），以及R"是当物种形成一个SAM时被曝光的官能团。因此R"限定SAM的功能。例如，如果曝光的官能团R"是亲水的，SAM展示一个亲水的曝光表面。

然而，SAM形成的分子物种1也可以有通式R'－A－R"－A'－R'，其中的A'是第二间隔基或与A相同，或R'－A－R"－A'－R'"，其中的R"'与R"是相同的或不同的曝光的官能团。此外，物种如R'－A－R"－B和B－R"'－A'－R'－A－R"'－B'可以被选择，其中B和B'与A相似的，不阻止R"'和R"对于周围环境曝光，并且其可以相同或不同。从上述的通式可以了解到，A和R"或R"'可以不是可区别的，但可以是连续的。例如，当A包含一个烷基链时，并且R"或R"'包含一个烷基官能团，A和R"或R"'可以共同简单定义一烷基链。

物品表面2可以由不同的导电、绝缘或半导体材料做成。

被设定吸附在物品的表面2上的官能团R'的选择取决于物品表面2的材料。

一个用于物品表面2的合适材料的非限制的示范例的例举和化学吸附导该物品表面的优选官能团在下面给出。

稳固吸附到金属，如金、银、铜、镉、锌、钯、铂、汞、铅、铁、铬、镁、钨及其合金的含硫官能团例如硫醇类、硫化物、二硫化物等。

稳固吸附在掺杂或未掺杂的硅、石英、玻璃、和氧化物例如氧化铬、氧化钛、氧化铟，和氧化锡表面的硅烷和氯硅烷。

稳固吸附到金属氧化物，例如硅、铝，和其它氧化物表面，例如氧化铬、氧化钛、氧化铟、和氧化锡、石英、玻璃等的羧酸。

稳固吸附到铂和钯的腈和异腈。

稳固吸附到铜的异羟肟酸。

其它官能团包括酰基氯、酐、磺酰基、磷酰基、羟基和氨基酸基团。

用于物品表面的其它材料包括锗、镓、砷、砷化镓、环氧化合物、聚砜化合物，和其它聚合物材料。

用于根据本发明的方法中的SAM形成的分子物种1可包含任何一种选择吸附到某种表面材料的官能团。因此，根据本发明的方法适合于任何一种表面材料，只要SAM形成的分子物种1能够吸附到该材料表面。

在本方法中使用的SAM形成的分子物种1的要点在于曝光的官能团（R"和/或R"'）是极性的。

在此应用的术语“极性官能团”表示比$-CH_3$有更多极性特征的任何官能团。如此极性官能团也可以指亲水或疏油的。

一个可以应用到根据本发明的方法中的合适的极性官能团的非限制的示范例举如下：$-OH$, $-CONH$, $-CONHCO$, $-NCO$, $-NH_2$, $-NH-$, $-COOH$, $-COOR$, $-CSNH-$, $-NO_2$, $-SO_2^-$, $-COR$, $-COX$, $-ROR$, $-RCOR$, $-RCSR-$, $-RSR-$, $-PO_4^{2-}$, $-OSO_3^-$, $-SO_3^-$, $NH_XR_{4-X}$, $-COO^-$, $-SOO^-$, $-RSOR-$, $-CONR_2$, $-(OCH_2CH_2)_nOR$(其中n=1-100), $-PO_3H^-$, -2-咪唑, $-N(CH_3)_2$, $-NR_2$, $-PO_3H_2$, $-CN$, $-SH$, 卤代烃，或这些官能团的任何可能的化学组合。

在上述的例举中，R是氢官能团或有机官能团，例如一个烃或卤代烃。

在此应用的术语“烃”包括烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基等等。烃基可以是例如包括甲基、丙烯基、乙炔基、环己基、苯基、甲苯基，以及苄基基团。在此应用的术语“卤代烃”表示上述烃的卤代衍生物。

R也可以是生物学的活化物种，例如如本领域熟练技术人员所公知的抗原、抗体，或蛋白。因此，可提供有选择地束缚在各种生物或其它化学物种上的SAM。例如，如果R在SAM形成的物种中是一种抗体，相应的抗原可以有选择地束缚在涂敷有SAM形成的物种的表面。

X是一个卤素原子，例如Cl，F，或Br。

用于根据本发明的方法中的优选极性官能团可以是下述的官能团：

$-OH$, $-NCO$, $-NH_2$, $-COOH$, $-NO_2$, $-COH$, $-COCl$, $-PO_4^{2-}$, $-OSO_3^-$, $-SO_3^-$, $-CONH_2$, $-(OCH_2CH_2)_nOH$, $-(OCH_2CH_2)_nOCH_3$(其中n=1-100), $-PO_3H^-$, $-CN$, $-SH$, $-CH_2I$, $-CH_2Cl$和$-CH_2Br$。

表面材料和SAM形成的物种1的最慎重的组合是金表面2和包含一个含硫基团，例如硫醇基的SAM形成的分子物种1。

用于根据本发明的方法中的SAM形成的分子物种1优选选自的基团包括：

-末位功能化的硫醇，其有通式R'-A-R"，其中R'是$-SH$，A是

－（CHR）$_n$－，其中R是H或－$CH_3$，和n是1－30的整数，优选是12－30，更优选是16－20，R"是极性官能团。

－二硫化物，其有通式R"'－A－S－S－A'－R",其中R"'是极性或非极性官能团，A或A'独立的是－（CHR）$_n$－，其中R是H或－$CH_3$，并且n是1－30的整数，优选是12－30，更优选是16－20，R"是与R"'不同或相同的极性官能团，以及

－硫醚，其有通式R"'－A－S－A"－R"或R"'－A－S－A'－S－A"－R"，其中R"'是极性或非极性官能团，A、A'和A"独立的是－（CHR）$_n$－，其中R是H或－$CH_3$，并且n是1－30的整数，优选是12－30，更优选是16－20，R"是与R"'不同或相同的极性官能团。

－含硫官能团，例如－SH，吸附到物品的表面，并且R"是SAM形成的分子物种的曝光官能团。

更优选地，用于根据本发明的方法中的SAM形成的分子物种是末位功能化的硫醇。

参见图1c，物品表面2的第一部分9优选包括至少两个由第二部分10分开的隔离区域9a和9b。因此，分子物种1是优选从冲压表面8转印到第一部分9的至少两个隔离区域9a和9b，然后其允许从第一部分9的至少两个隔离区域9a和9b彼此相互扩散。冲压表面8与物品表面2的第一部分9优选保持接触一段时间，该时间足以在扩散的分子物种1之间提供具有一定预定尺寸的间隙11。

间隙11的宽度优选在50nm－5μm之间，更优选在100nm－2μm之间。

获得的间隙11的宽度取决于影响扩散过程的几个因素，这些因素是可控的。

首先，冲压表面8与所述的物品表面2的第一部分9接触的时间影响扩散的数量。

第二，SAM形成的分子物种1的浓度影响扩散的数量。高浓度导致快速扩散。

第三，所述扩散进行的温度影响扩散的数量。较高的温导致快速扩散。

第四，选择的SAM形成的分子物种1的类型影响扩散的数量。

第五，SAM形成的分子物种1到冲压表面8的流量（扩散速率）

也影响扩散的数量。例如，如果SAM形成的物种1在印模4的内部被提供，流量将取决于印模4内物种1的扩散系数和浓度。SAM形成的物种1的扩散系数由分子物种1的尺寸和形状以及在SAM形成的物种1和一般为橡胶的印模材料之间的相互作用所影响。因此，在某种程度上，扩散可以通过选择合适的印模材料或任何其它本领域公知的印模4的改进所控制。例如，扩散势垒，例如一个金属薄膜、聚合物薄膜、陶瓷薄膜，或合成的有机－无机材料薄膜，可以结合在印模4中来控制SAM形成的物种1的流量。这个扩散势垒可以提供在在印模4中的SAM形成的物种1的扩散路径的任何位置。

印模4的压痕6和突起7的尺寸也可以对扩散数量有较小的影响。

在气体（G）环境，如空气中，液（L）滴与固体（S）基底表面的表面张力（表面能）（γ）和接触角（θ）之间的关系，用Young's定律表示：

$$\gamma_{SG}=\gamma_{SL}+\gamma_{LG}\cos\theta \qquad (I)$$

$\gamma_{SG}$表示基底表面与空气间的表面张力，$\gamma_{SL}$表示固体表面与液滴之间的表面张力，并且$\gamma_{LG}$表示液滴与空气间的表面张力。

当$\theta \approx 0$时发生扩散，因此

$$\gamma_{SG} \geqslant \gamma_{SL}+\gamma_{LG} \qquad (II)$$

在所述扩散期间，非吸附的SAM形成的物种在单分子层上扩散。单分子层上那些非吸附的分子物种的扩散是分子尺寸的，很类似于基底表面上的液滴行为。因此，Young's定律，至少近似，可适用于叙述扩散过程。

单分子层与空气之间的表面张力对应于Young's定律里的$\gamma_{SG}$。

扩散非吸附SAM形成的物种和单分子层之间的表面张力对应于Young's定律里的$\gamma_{SL}$。

扩散非吸附SAM形成的物种与空气间的表面张力对应于Young's定律里的$\gamma_{LG}$。

对于空气中的金表面，$\gamma_{SG}>500mJ/m^2$。

末位功能化的硫醇的单分子层包括一个非极性甲基官能团，$HS-(CH_2)_{17}-CH_3$，在空气中给出大约$20mJ/m^2$的$\gamma_{SG}$。

末位功能化的硫醇的单分子层包括一个极性羧酸基，$HS-(CH_2)$

$_{15}$－COOH，在空气中给出大约 50mJ/m$^2$ 的 $\gamma_{SG}$。

因此上述包含非极性曝光官能团的硫醇在它自己的单分子层上不会扩散，即，硫醇被描述作为自憎的，因为 $\gamma_{SG}$ 是相对低的。

然而，上述包含一个极性曝光官能团的巯醇将在它自己的单分子层上扩散，因为 $\gamma_{SG}$ 是相对高的。

参见图 1d，由于所希望的间隙宽度已获得，印模 4 被从物品表面 2 上移开，获得具有表面 2 并且涂敷有 SAMs 1 的物品 3，其中表面 2 包含至少一个区域 12，优选地包含多个区域 12，所述区域 12 由小间隙 11 分开。

在移开印模 4 后，蚀刻剂被用到物品表面 2 上。被选择的蚀刻剂不影响 SAM 形成的分子物种 1，但其蚀刻用于物品表面 2 的材料，如金。因此由在物品表面 2 上的间隙 11 限定的表面材料由蚀刻剂去除，而涂敷 SAM 的区域 12 保持原样。

在蚀刻过程后，SAM 1 或者被去除，结果导致被构案的物品表面 2 具有一个由对应于所述间隙 11（参见图 1e）尺寸的蚀刻区域 11'分隔的表面材料的凸起区域 2'，或者 SAM 1 被保持在物品表面 2'上，例如，在其上应用附加层时作为粘附促进剂，或因为它实际上可以对得到的包含所述物品的器件的功能产生一个有利影响。

Delamarche 等人，J Am Chem Soc,124, 第 3835 页（2002）描述一种制备相对于上述的有一相反图案的物品表面的方法。该方法包含通过微接触印刷将第二 SAM 形成的物种应用到部分涂敷第一 SAM 形成的物种的物品表面的非涂敷区域。SAM 形成的物种被以如此方式选择以便只有第一 SAM 受一特定蚀刻剂影响，而第二 SAM 不受影响。

根据本发明的上述公开的方法也可以用于提供如此的相反图案。

或者，代替蚀刻，使用根据本发明的方法获得的部分 SAM 涂敷的物品表面可以进行有选择地沉积例如非电极沉积、电极沉积、颗粒/聚合物从溶剂中吸收、表面引发聚合，或化学蒸汽沉积。

图 2a-e 示意性地示出根据本发明的微接触印刷方法的第二实施例的各部分。执行上述公开的所有步骤，和图 1a-d 所示，直到印模 4 被移开。在图 2a，没有 SAM 形成的物种 1 的扩散被示出已发生。然而，由于以下指出的一些原因，允许有扩散发生是可能有好处的。

去移开印模 4 以后，通过去除任何残留 SAM 形成的物种 1 清洁印

模 4，并且通过上述任何公开的方法在冲压表面 8 上提供具有优选的非极性官能团的第二 SAM 形成的分子物种 13，参见图 2a。

代替清洁印模 4，第二印模具有等同于用于第一分子物种 1 的转印的冲压表面，或者可以使用与第一印模相比有不同图案和/或尺寸的冲压表面。

随后冲压表面 8 再一次开始与涂敷有第一 SAM 形成的物种 1 的物品表面 2 的第一部分 9 接触，参见图 2b。如果一个相同的冲压表面 8 被用于 SAM 形成的物种 1 和 13 的转印，由于定位的原因，在应用第二 SAM 形成的物种 13 以前允许分子物种 1 的一些扩散是有利的。

分子物种 13 不能化学吸附到物品表面 2 的第一部分 9 上，因为第一 SAM 形成的物种 1 已吸附到上面。然而，第二 SAM 形成的物种 13 将在第一 SAM 1 上扩散直到它到达物品表面 2 的第二未涂敷的部分 10 上，参见图 2c。只要第二 SAM 形成的物种 13 的一些分子一吸附到物品表面 2 并且形成第二 SAM 13 时，扩散就停止，因为有非极性曝光官能团的 SAM 形成的物种 13 是自憎的，即分子不能在它们自己的单分子层上扩散。因此，提供有很小的横向尺寸例如在 1－40nm 范围内的第二 SAM 形成的物种 13 的薄带。

因此，提供包含至少一个分子物种 13 的自组装单分子层的隔离区域的表面 2 的物品 3，其中所述区域具有在 1－40nm 范围内的横向尺寸。

第一分子物种 1 然后再一次被应用并吸附到剩下的未涂敷的物品表面 2，参见图 2d。第一分子物种 1 可以通过浸渍涂敷、汽相沉积、喷涂，或利用没有压痕或突起的平坦印模的转印得以应用。

所选择的去除第一 SAM 形成的物种 1 并且蚀刻物品表面 2 的下面的材料但不影响第二 SAM 形成的物种 13 的蚀刻剂被应用到物品表面 2。在蚀刻过程之后，如果希望，除去第二 SAM 13，造成被构图的物品表面 2 具有被蚀刻区域 14 所分开的表面材料的凸起区域 2'，参见图 2e。

第一SAM形成的分子物种1的一个例子是季戊四醇四（pentaerythritol-tetrakis）（3-吗啉基丙酯（3-mercaptopropionate））。

第二 SAM 形成的分子物种 13 的一个例子是 1－十八烷基硫醇（1-octadecylthiol）。

在本发明的第三实施例中，上述的第二 SAM 形成的分子物种 13 包含一个极性第二官能团。因此，此类分子物种不是自憎的，它表示分子将在它们自己的单分子层上扩散并且提供具有大的横向尺寸例如范围在 40－100nm 内的 SAM 带，或者比上述第二实施例公开的更大。

因此，提供包含分子物种 13 的自组装单分子层的至少一个隔离区域的表面 2 的物品 3，其中所述区域具有一个在 40－100nm 范围内的横向尺寸。

本发明也涉及到用于制造至少一种导体、半导体或绝缘材料的纳米线，或纳米线栅格的方法。上述公开的具有包含分子物种 13 的自组装单分子层的至少一个隔离区域的表面 2 的物品最好利用在这个方法中，其中所述区域有一个在 1－100nm 范围内的横向尺寸，。

因此，在根据本发明的这个方法的实施例中，包含第一材料的表面层和至少一个位于表面层下面的第二材料的第二层的物品被用于上面公开的根据本发明第二方面的方法中。在上述公开的去除第一 SAM 形成的物种 1 和位于表面层下面的材料（第一材料）之后，应用第二蚀刻剂，其被选为去除构成整个第二层的第二材料，包括位于第二 SAM13 下面的区域。由于通过第二蚀刻剂去除第二层，可能还涂敷有第二 SAM 形成的分子物种 13 的非蚀刻表面材料例如金的至少一种绝缘纳米线，或绝缘纳米线栅格，被与物品分开。如果其仍存在，第二 SAM 形成的物种 13 随后将被从纳米线或栅格中去除，或如果需要将被保持。因此，提供至少一个有 1－100nm 范围横向尺寸的纳米线，或纳米线栅格。

在此用到的术语“纳米线”并不严格限制为有一个对称横截面的线。它还可能只是具有，例如，基本矩形的横截面的线。如此的线也可以称为“纳米带”。

包含如此纳米线或纳米线栅格的器件的实施例，是场发射器、线栅偏振器和微电子器件。

根据本发明的微接触印刷的方法可以如引言中公开的用任何已知的印刷原理，例如标准印刷、滚动印刷或其变化来实施。

根据本发明的方法对于制造例如电子器件，如晶体管、生物传感器、液晶显示器、光学器件，或其它包含有微结构图案表面（弯曲的或非弯曲的）的物品是有用的。

通过下面非限制的实施例，本发明将被进一步阐明，其示出根据本发明的方法被应用的 SAM 形成的物种的扩散距离，随印模表面和物品表面的接触时间而增加。

实施例 1

一个包含极性羧酸基团的末位功能化的硫醇，$HS-(CH_2)_{13}-COOH$，被在乙醇中溶解，产生浓度为 25mM 的硫醇。

其它有机溶剂，可以用例如甲醇、2－丁酮、丙酮、1－丙醇、2－丙醇、甲苯、邻二甲苯、对二甲苯、四氢呋喃（tetrahydrofyran），或二甲基甲酰胺（dimethyformamide）。然而，优选使用乙醇溶剂。

具有通过几个凸起的向外的表面限定的冲压表面的印模被提供有溶解的硫醇。

在这个实施例里研究的凸起间的距离是 2.5μm 并且垂直于印模表面的凸起的高度为 2.1μm。凸起在尺寸上对应于晶体管结构的源电极和漏电极。

具有 5nm 厚度的钛（Ti）层，在其顶部，通过在涂敷有 200nm 厚度的热氧化物的硅基底上使用热蒸发来相继施加具有 20nm 厚度的金（Au）层。在此钛层作为金和氧化物间的粘合剂。其它物质，例如铬（Cr）、钼(Mo)、钨化钛(TiW)，也可以用作粘合剂层。

利用上述公开并在图 1a-e 中示出的方法，所述硫醇被从冲压表面转印到金涂敷的硅基底的第一部分。由此在金表面形成自组装单分子层。金表面的第一部分包含被金表面的第二部分分隔的几个隔离区域。

冲压表面和金表面在移开印模之前接触 60s。在这段时间中，硫醇从每一个隔离区域朝着相邻区域扩散，在扩散的硫醇间创建大约为 0.85μm 的间隙宽度，在此该间隙宽度还被称为漏源距离。因此，在接触的 60s 中硫醇扩散大约 0.8μm。

在接触期间的温度为 23℃。

产生的具有部分 SAM 涂敷的金表面的基底然后在 23℃下在含有 1.0M KOH、0.1 M $K_2S_2O_3$、0.01 M $K_3Fe(CN)_6$，和 0.001 M $K_4Fe(CN)_6$ 的水溶液中浸渍 8 分钟。蚀刻剂去除由间隙限定的非涂敷的金表面，但不影响硫醇，因此留下涂敷非蚀刻的硫醇的区域。

钛层在金被去除的地方暴露。通过将基底在 40℃下浸渍在含有

1.5M $H_2O_2$ 和 1.0 M $(NH4)_2HPO_4$ 的水溶液中，去除在该区域的钛。

在该蚀刻过程之后，在氩气环境中压力为 0.25mbar 时，通过将基底放到微波等离子体反应器中一分钟，硫醇被除去，因此提供具有由横向尺寸约 850nm 的蚀刻区域分开的金的突起区域的构图的金表面。

根据这个实施例产生的环（形）晶体管的 SEM 图在图 3 中示出。在此外部环限定漏电极，并且内环限定源电极。沟道存在于源电极和漏电极之间。半导体材料、栅电介质和栅电极没有被示出，但能被已知方式应用。半导体材料是，例如非晶硅或有机半导体或其被提供作为半导体材料的纳米线。

应该注意到晶体管的开关频率随漏源距离而平方地减少。

实施例 2

除了接触时间是 160s 外实施例 1 被重复，并且在这个实施例里所研究的在凸起之间的距离是 5.0μm。

提供的间隙的宽度（漏源距离）约为 2.4μm。因此，在接触的 160s 时间里硫醇扩散大约 1.3μm。

根据实施例产生的环晶体管的 SEM 图在图 4 中示出。

虽然本发明已被详细描述并且参照其特定实施例，但对本领域的技术人员来说，在没有背离其实质和范围的前提下，很明显可以做出多种变化和改进。

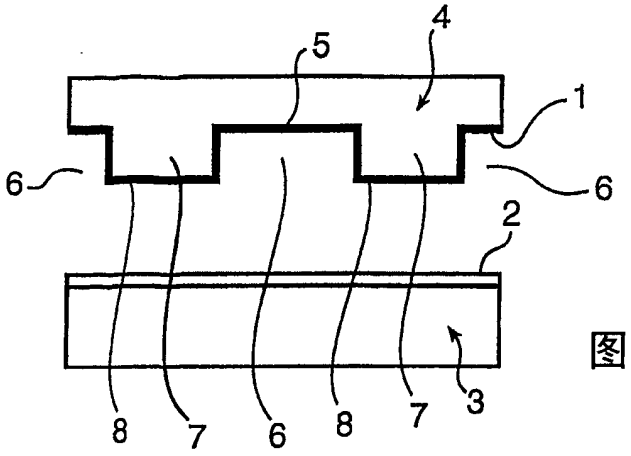



图 1a

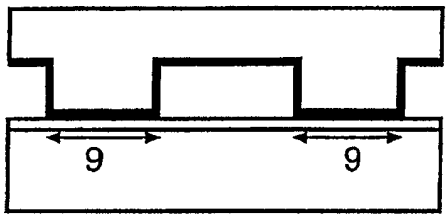



图 1b

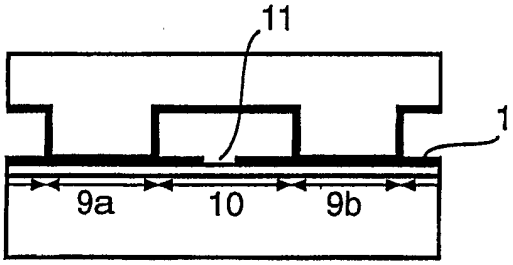



图 1c

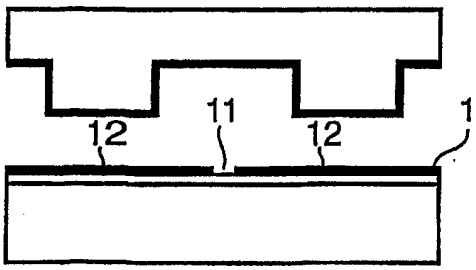



图 1d

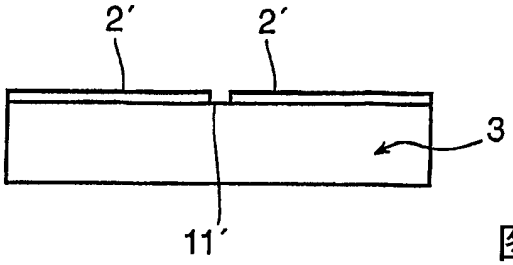



图 1e

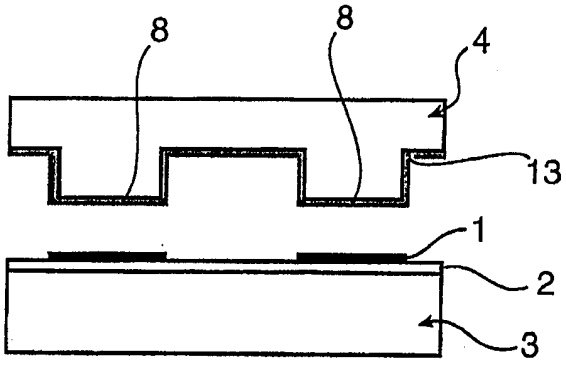



图 2a

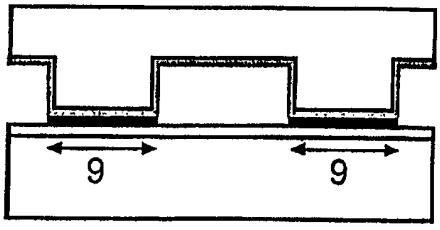



图 2b

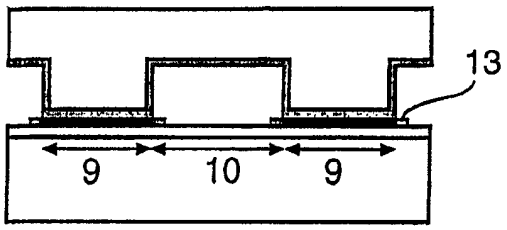



图 2c

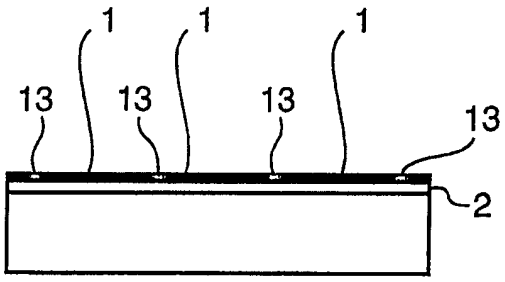



图 2d

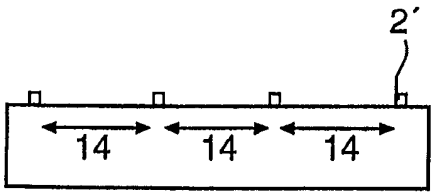



图 2e

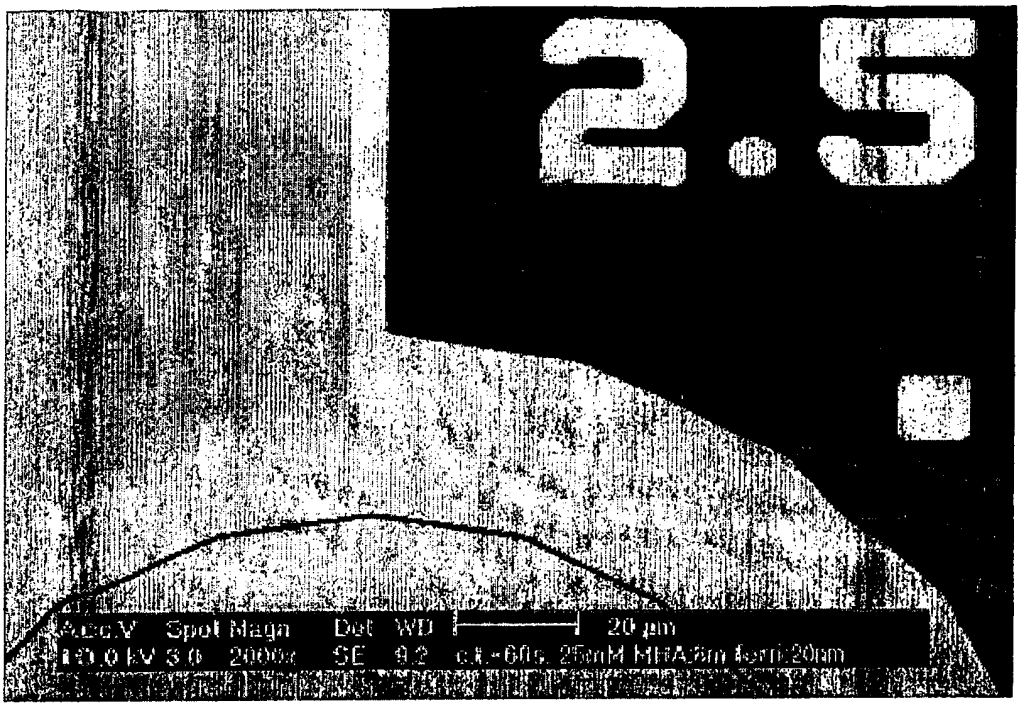

2.5
Acc.V Spot Magn Det WD 20 μm
10.0 kV 3.0 2000x SE 9.2 c.t.-60s; 25mM MHA;8m ferri;20nm

图 3a

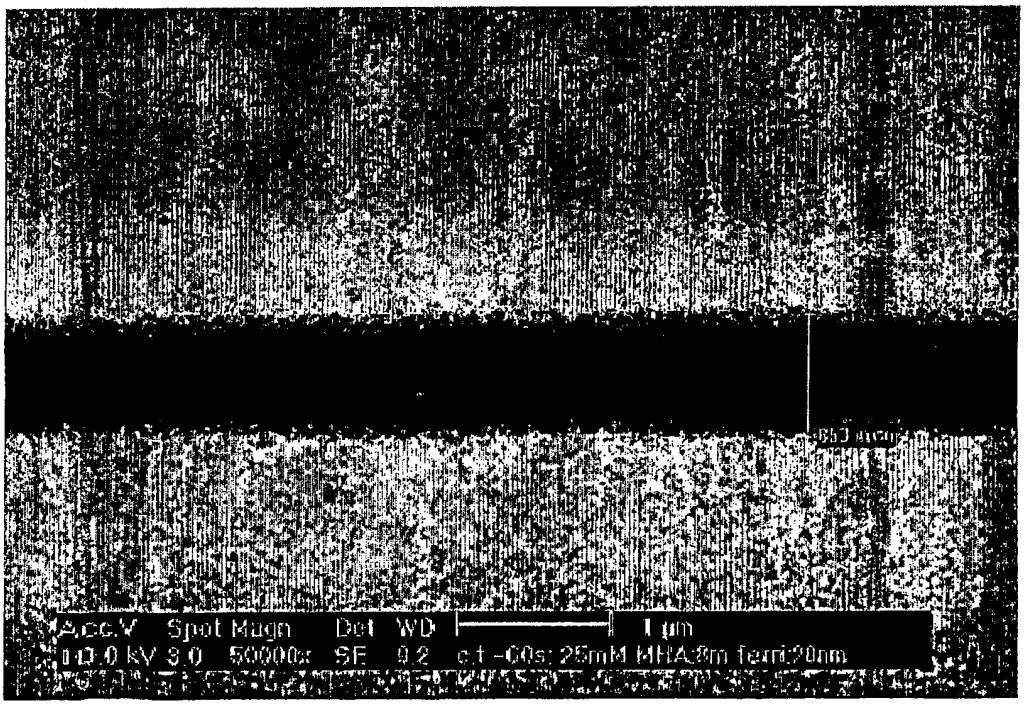

Acc.V Spot Magn Det WD 1 μm
10.0 kV 3.0 50000x SE 9.2 c.t.-60s; 25mM MHA;8m ferri;20nm

图 3b

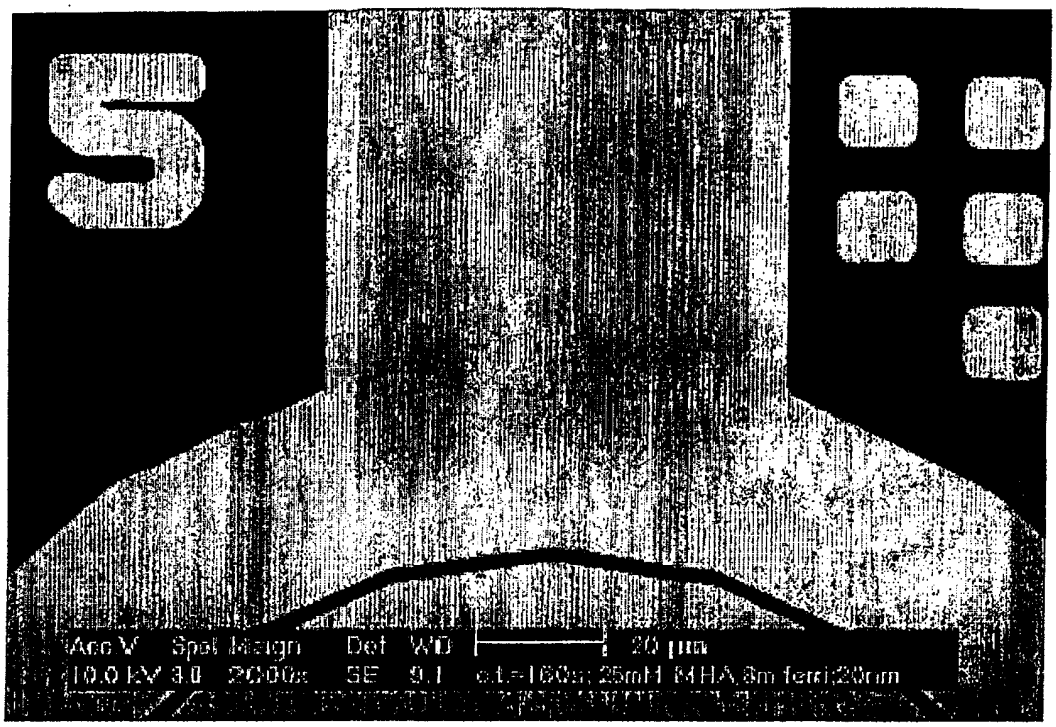

Acc.V Spot Magn Det WD 20 µm
10.0 kV 3.0 2000x SE 9.1 c.t.=100s; 25mM MHA,8m ferri;20nm

图 4a

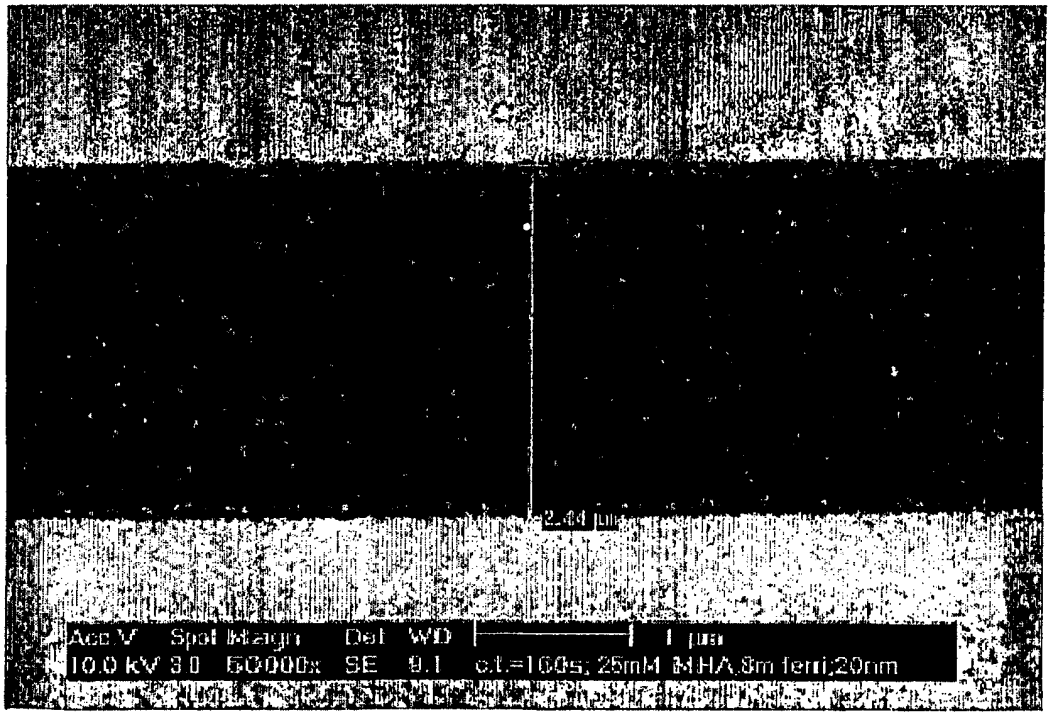

Acc.V Spot Magn Det WD 1 µm
10.0 kV 3.0 50000x SE 9.1 c.t.=100s; 25mM MHA,8m ferri;20nm

图 4b