



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101903477 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 30

(21) 申请号 200880122030. 2

(22) 申请日 2008. 12. 15

(30) 优先权数据

61/014, 984 2007. 12. 19 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 06. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/086754 2008. 12. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02009/085678 EN 2009. 07. 09

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 祖丽君 马修·H·弗雷

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

C09D 11/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2006/0209117 A1, 2006. 09. 21, 全文.

CN 1863853 A, 2006. 11. 15, 全文.

US 2006/0254387 A1, 2006. 11. 16, 全文.

Colin D. Bain, etc. . . . Formation of

Monolayer Films by the Spontaneous Assembly
of Organic Thiols from Solution onto Gold.

《American Chemical Society》. 1989, 全文.

审查员 贾燕

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

用于微接触印刷的油墨溶液

(57) 摘要

本发明描述了一种油墨溶液, 其包含 (a) 具有 (i) 在约 50℃ 至约 100℃ 之间的沸点, (ii) 小于约 0.4 的相对极性和 (iii) 小于约 1.25 的聚(二甲基硅氧烷) 溶胀比的溶剂; 和 (b) 一种或多种溶解的有机硫化合物, 其中每种有机硫化合物具有 10 个或更多个碳原子。一种或多种有机硫化合物以至少约 3mM 的总浓度存在, 且所述油墨溶液基本上不含有机硫化合物的固体颗粒或衍生自有机硫化合物的固体颗粒。

1. 一种油墨溶液,其包含:

(a) 溶剂,其中所述溶剂具有 (i) 介于 50℃至 100℃之间的沸点, (ii) 小于 0.4 的相对极性,和 (iii) 小于 1.25 的聚(二甲基硅氧烷)溶胀比;和

(b) 一种或多种溶解的有机硫化合物,其中每种有机硫化合物为具有 10 个或更多个碳原子的烷基硫醇;

其中所述一种或多种溶解的有机硫化合物以至少 3mM 的总浓度存在,且所述油墨溶液含有的有机硫化合物的固体颗粒或衍生自有机硫化合物的固体颗粒的量小于有机硫化合物总含量的 10 重量%。

2. 根据权利要求 1 所述的油墨溶液,其中所述溶剂的沸点在 55℃至 77℃之间。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的油墨溶液,其中所述溶剂的相对极性在 0.2 至 0.4 之间。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的油墨溶液,其中所述溶剂具有小于 1.10 的聚(二甲基硅氧烷)溶胀比。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的油墨溶液,其中每种硫醇化合物具有 10 至 20 个碳原子。

6. 根据权利要求 5 所述的油墨溶液,其中每种硫醇化合物具有 16 个碳原子、18 个碳原子或 20 个碳原子。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的油墨溶液,其中所述一种或多种溶解的有机硫化合物以至少 5mM 的总浓度存在。

8. 根据权利要求 7 所述的油墨溶液,其中所述一种或多种溶解的有机硫化合物以至少 10mM 的总浓度存在。

9. 根据权利要求 8 所述的油墨溶液,其中所述一种或多种溶解的有机硫化合物以至少 20mM 的总浓度存在。

10. 根据权利要求 9 所述的油墨溶液,其中所述一种或多种溶解的有机硫化合物以至少 100mM 的总浓度存在。

11. 根据权利要求 1 所述的油墨溶液,其中有机硫化合物的固体颗粒或衍生自有机硫化合物的固体颗粒在所述油墨溶液中的含量小于有机硫化合物总含量的 5 重量%。

12. 根据权利要求 11 所述的油墨溶液,其中有机硫化合物的固体颗粒或衍生自有机硫化合物的固体颗粒在所述油墨溶液中的含量小于有机硫化合物总含量的 1 重量%。

13. 根据权利要求 12 所述的油墨溶液,其中所述油墨溶液不含任何有机硫化合物的固体颗粒或衍生自有机硫化合物的固体颗粒。

14. 根据权利要求 1 或 2 所述的油墨溶液,其中所述一种或多种溶解的有机硫化合物是具有 10 至 16 个碳原子的烷基硫醇,并且其以至少 20mM 的浓度存在。

15. 根据权利要求 1 或 2 所述的油墨溶液,其中所述一种或多种溶解的有机硫化合物是具有 17 至 18 个碳原子的烷基硫醇,并且其以至少 5mM 的浓度存在。

16. 根据权利要求 1 或 2 所述的油墨溶液,其中所述一种或多种溶解的有机硫化合物是具有 19 个或更多碳原子的烷基硫醇,并且其以至少 3mM 的浓度存在。

17. 根据权利要求 1 或 2 所述的油墨溶液,其中所述油墨溶液可稳定至少 14 天。

18. 根据权利要求 17 所述的油墨溶液,其中所述油墨溶液可稳定至少 30 天。

19. 根据权利要求 18 所述的油墨溶液,其中所述油墨溶液可稳定至少 60 天。

20. 一种微接触印刷方法,包括:

- (a) 用根据权利要求 1 所述的油墨溶液给弹性体印模涂墨 ; 和
- (b) 使所述印模的着墨表面与基底表面相接触 ;

其中所述印模的着墨表面包括第一凸纹图案, 或者所述基底的表面包括第二凸纹图案, 或者两个所述表面均包括所述凸纹图案 ; 且其中根据一种或两种所述凸纹图案把有机硫化合物的图案转印至所述基底。

21. 根据权利要求 20 所述的方法, 其中所述印模的着墨表面包括聚(二甲基硅氧烷)。

22. 根据权利要求 20 或 21 所述的方法, 还包括蚀刻所述基底不含有机硫化合物的部分。

23. 根据权利要求 20 或 21 所述的方法, 其中所述有机硫化合物的图案包括毫米尺寸的特征。

24. 根据权利要求 20 所述的方法, 其中所述印模的着墨表面包括第一凸纹图案, 并且所述基底的表面不包括凸纹图案。

25. 根据权利要求 20 所述的方法, 其中所述基底的表面包括第二凸纹图案, 并且所述印模的着墨表面不包括凸纹图案。

26. 根据权利要求 20 所述的方法, 其中所述方法包括 10 秒或更短的印刷时间。

用于微接触印刷的油墨溶液

技术领域

[0001] 本发明涉及可用于例如微接触印刷自组装单层的油墨溶液。另一方面,本发明涉及微接触印刷的方法。

背景技术

[0002] 微接触印刷是一种可用于例如生成功能化分子(即,通过化学键附着于基底表面或经涂布的基底表面的分子)的图案,从而形成图案化的自组装单层(SAM)(即,通过例如化学键附着于表面且相对于该表面甚至彼此之间采取择优定向的单层分子)的印刷技术。

[0003] 微接触印刷 SAM 的基本方法涉及对凸纹图案的弹性体印模(例如聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)印模)施加含功能化分子的油墨,然后使着墨的印模接触基底表面(通常是金属或金属氧化物表面),从而在印模与基底之间接触的区域形成 SAM。通常情况下,对包含溶于溶剂的功能化分子的油墨来说,在印刷性能与实际实施方式的某些方面存在着取舍问题,这种问题推动了对于分子的浓度选择。在一些情况下,可取的是使用可能的最高油墨浓度,因为使用较高的油墨浓度可以缩短印刷时间,但使用这种高浓度造成了与油墨稳定性有关的实际麻烦。在过去,高浓度的稳定油墨制剂需要使用不利地溶胀 PDMS 印模的溶剂(例如己烷)。

[0004] 微接触印刷 SAM 中最常用的油墨是烷基硫醇的乙醇溶液。然而遗憾的是,烷基硫醇在乙醇中的溶解度和稳定性相对较低。因此,包含在乙醇中的烷基硫醇的油墨通常含有相对较低浓度的烷基硫醇。

发明内容

[0005] 鉴于上述情况,我们认识到,在本领域中需要烷基硫醇浓度增加的烷基硫醇油墨。我们进一步认识到,油墨必须与 PDMS 相容,因为 PDMS 是微接触印刷印模最常用的材料。此外我们认识到,油墨还必须具有适合于商业应用的有效保存期限。我们还认识到,为了有助于往印模上或印模里施加烷基硫醇分子并使之均匀分布,有利的是油墨中所含的溶剂可表现为具有优选范围内的蒸气压,这可以由沸点范围所体现。

[0006] 简言之,一方面,本发明提供包含一种或多种溶解的有机硫化合物和溶剂的油墨溶液,该溶剂(i)沸点在约 50°C 至约 100°C 之间,(ii)相对极性小于约 0.4,且(iii)聚(二甲基硅氧烷)溶胀比小于约 1.25。每种有机硫化合物具有 10 个或更多的碳原子,且有机硫化合物以至少约 3mM 的总浓度存在。该油墨溶液基本上不含有机硫化合物的固体颗粒或衍生自有机硫化合物的固体颗粒。优选每种有机硫化合物是硫醇化合物。更优选每种均是烷基硫醇。

[0007] 本发明的油墨溶液满足本领域中关于烷基硫醇浓度增加的烷基硫醇油墨的要求。其有机硫化合物(例如烷基硫醇)的浓度增加可以使微接触印刷能够以较高的速度进行,因此使印刷成本减少。此外,它们与 PDMS 相容,并且具有有效的保存期限。

[0008] 另一方面,本发明提供使用本发明的油墨溶液的微接触印刷方法。该方法包括(a)

用本发明的油墨溶液对弹性体印模进行涂墨,以及 (b) 使印模的着墨表面与基底表面相接触。印模的着墨表面包括第一凸纹图案,或者基底的表面包括第二凸纹图案,或者两个表面均包括凸纹图案。根据一种或两种所述的凸纹图案把有机硫化合物的图案转印至基底。

具体实施方式

[0009] 本发明的油墨溶液包含一种或多种有机硫化合物。每种有机硫化合物优选为硫醇化合物;更优选为形成 SAM 的硫醇化合物。硫醇是包含 -SH 官能团的化合物。硫醇也可以称为巯基醇 (mercaptan)。硫醇基可用于在化合物的分子与金属表面之间建立化学键。本发明可用的硫醇包括烷基硫醇和芳基硫醇。本发明其它可用的有机硫化合物有二烷基二硫化物、二烷基硫醚、烷基黄原酸酯、二硫代磷酸酯和二烷基硫代氨基甲酸酯。本文中所述的对于硫醇可用的化学结构和取代基同样适用于其它可用的有机硫化合物。

[0010] 优选油墨溶液包含烷基硫醇,例如直链烷基硫醇:

[0011] $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{X}$

[0012] 其中 n 是亚甲基单元数, X 是烷基链的端基 (例如 $\text{X} = -\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ 等)。优选 $\text{X} = -\text{CH}_3$ 。对于可用的直链烷基硫醇来说,就端基的化学种类而言,本发明并不受限制。可用的端基包括例如以下所述的那些:(1)Ulman, "Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers," Chemical Reviews 第 96 卷, 第 1533-1554 页 (1996); 和 (2)Love 等人 "Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology," Chemical Reviews 第 105 页, 第 1103-1169 页 (2005)。

[0013] 可用的烷基硫醇可以是直链的烷基硫醇 (即, 直链烷基硫醇) 或支链的烷基硫醇, 并且可以是取代或未取代的。可选的取代基优选不干扰 SAM 的形成。可用的支链烷基硫醇的例子包括在直链烷基主链的每第三或每第四个碳原子上附连有甲基的烷基硫醇 (例如植烷基硫醇)。可用的烷基硫醇内的链中取代基的例子包括醚基和芳环。可用的硫醇也可以包括三维的环状化合物 (例如 1- 金刚烷硫醇)。就可选的支链结构或任何可选的链中取代基的化学种类而言, 本发明并不受限制。

[0014] 优选的直链烷基硫醇具有 10 至 20 个碳原子 (更优选具有 12 至 20 个碳原子; 最优选具有 16 个碳原子、18 个碳原子或 20 个碳原子)。

[0015] 合适的烷基硫醇包括市售的烷基硫醇 (威斯康星州密尔沃基的 Aldrich Chemical Company)。优选油墨溶液主要由溶剂和有机硫化合物组成, 杂质在油墨溶液中占所不到约 5 重量%; 更优选不到约 1 重量%; 甚至更优选不到约 0.1 重量%。烷基硫醇溶液中的常见杂质是烷基硫醇的氧化产物二烷基二硫化物。本领域中已知的是, 二烷基二硫化物也可用于功能化分子的微接触印刷图案。根据本发明可用的油墨可以包含溶于常用溶剂的不同有机硫化合物的混合物, 例如烷基硫醇与二烷基二硫化物的混合物。

[0016] 芳基硫醇也是可用的。芳基硫醇包含附连至芳环的硫醇基。可用的芳基硫醇的例子包括联苯硫醇和三联苯硫醇。联苯硫醇和三联苯硫醇可以在多个任意位置上被一个或多个官能团取代。可用的芳基硫醇的其它例子包括可以是被官能团取代或未被官能团取代的并苯硫醇。就硫醇分子中芳基的存在与否而言, 本发明并不受限制。

[0017] 可用的硫醇可以包含直链的共轭碳-碳键, 例如双键或三键。可用的硫醇可以是部分氟化或完全氟化的。

[0018] 本发明的油墨溶液可以包含两种或更多种化学上相异的有机硫化合物。例如,油墨可以包含两种链长不同的直链烷基硫醇化合物。作为另一例子,油墨可以包含尾基不同的两种直链烷基硫醇化合物。

[0019] 虽然已经通过使用纯有机硫化合物给印模涂墨的方式进行微接触印刷,但就直链烷基硫醇和 PDMS 印模来说,如果由溶剂基油墨进行递送,则可以更均匀地实现向印模递送有机硫化合物,并且印模溶胀较少。虽然在油墨制剂中使用不止一种溶剂的方式也在本发明的范围之内,但可用的制剂包括用一种溶剂配制的那些。只用一种溶剂配制的油墨可以包含很少量的杂质或添加剂(例如稳定剂或干燥剂)。

[0020] 已经发现,对用于微接触印刷的油墨制剂进行改进需要对用于溶解有机硫化合物的溶剂的性能进行较难的组合。对用于微接触印刷的含溶剂的油墨制剂进行改进需要使之时 (i) 能够更大浓度地溶解有机硫化合物(例如直链烷基硫醇),并具有更大的稳定性(例如,保存期限);(ii) 能够把有机硫化合物(例如直链烷基硫醇)装载到 PDMS 印模上或装载到 PDMS 里,并且 PDMS 没有过度的溶胀;且 (iii) 涂墨以后通过干燥能够快速地从印模表面除去液体溶剂。因此,本文中公开了在这些方面得到改进的油墨制剂。

[0021] 所述一种或多种有机硫化合物(例如硫醇化合物;优选直链烷基硫醇化合物)溶解在溶剂中。重要的是,溶剂具有适应在印模上或在印模里快速和均匀地沉积有机硫化合物的干燥特性。需要这种适应的干燥特性是高速地进行制造工序的要求。可用的溶剂的沸点在约 50°C 至约 100°C 之间(在大气压力下)。优选溶剂的沸点在约 55°C 至约 85°C 之间(在大气压力下)。更优选溶剂的沸点在约 55°C 至约 77°C 之间(在大气压力下)。

[0022] 可用的溶剂优选与微接触印刷最常用的材料 PDMS 相容(即,它们不会使 PDMS 过度溶胀)。一些常用的溶剂(例如甲苯和二乙醚)可能会使 PDMS 溶胀太多,无法有效地用于微接触印刷。在微接触印刷中,PDMS 印模的溶胀可能导致图案化特征变形和图案精确度变差。根据涂墨的方法,过度的溶胀也可能对给印模提供机械支承方面造成很大的麻烦。

[0023] 因此,可用于本发明之油墨溶液的溶剂具有相对较低的聚(二甲基硅氧烷)溶胀比。用在本文中的“聚(二甲基硅氧烷)溶胀比”或“PDMS 溶胀比”表示 D/D_0 , 其中 D 是一块 PDMS 在溶剂中的长度, D_0 是同一块 PDMS 在干燥时的长度。更具体地说,用在本文中的“聚(二甲基硅氧烷)溶胀比”指的是如上所述针对 Sylgard 184 PDMS(商购自密歇根州米德兰的 Dow Corning 公司)计算的比值。测量溶胀比的步骤描述在 Lee 等人的“Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices”(Analytical Chemistry, 第 75 卷,第 6544-6554 页,2003) 中。这里简述其步骤:按 10 : 1 的重量比(基料:固化剂)混合两种 PDMS 组分(基料和固化剂)并进行真空脱气。把基料和固化剂的混合物在 70°C 固化 24 小时,使之成为大约 1 毫米厚的片。从所述片上切下六边形状的样品,从(六边形的)一面到相对面测量有大约 4 毫米。在 25°C 把 PDMS 块的待测试溶剂中浸泡 24 小时。在溶剂中浸泡 PDMS 样品的同时,使用立体镜和电荷耦合器件(CCD)摄影机测量六边形相对面之间的距离(D),并与起始距离(D_0)进行比较。优选的是,溶剂的 PDMS 溶胀比小于约 1.25(更优选小于约 1.10;最优选为 1.06 或更小)。

[0024] 可用的溶剂具有小于约 0.5 的相对极性。优选的是,可用的溶剂具有小于约 0.4 的相对极性。更优选的是,所述溶剂的相对极性在约 0.2 至约 0.4 之间。相对极性是对于吡啶鎓-N-苯酚盐甜菜碱染料的最大波长溶剂化显色吸收带的归一化跃迁能,

如在“Solvents and SolventEffects in Organic Chemistry, 第二版, C.Reichardt, VCHVerlagsgesellschaft mbH, Germany(1988)”中详述。归一化建立起无单位的相对极性标度,以四甲基硅烷(0.000)和水(1.000)为边界值。大多数溶剂的相对极性值可见于Reichardt的上述卷中。

[0025] 酮可以是用于本发明之油墨溶液的合适溶剂。优选的溶剂包括例如丙酮、甲基乙基酮、乙酸乙酯等,以及它们的组合。丙酮是特别优选的溶剂。

[0026] 一种或多种有机硫化合物(例如硫醇化合物)在溶剂中存在的总浓度为至少约3mM。用在本文中的“总浓度”指的是所有溶解的有机硫化合物合计的摩尔浓度。一种或多种有机硫化合物(例如硫醇化合物)可以以任意的总浓度存在,其中油墨溶液基本上由单相组成。一种或多种有机硫化合物(例如硫醇化合物)存在的总浓度可以为至少约5mM、至少约10mM、至少约20mM、至少50mM和甚至为至少约100mM。

[0027] 在一个实施例中,油墨包含具有19个或更多碳原子(优选20个碳原子)的烷基硫醇化合物,其存在浓度为至少约3mM。在另一实施例中,油墨包含具有17至18个碳原子(优选18个碳原子)的烷基硫醇化合物,其存在浓度为至少约5mM。在又一实施例中,油墨包含具有10至16个碳原子(优选16个碳原子)的烷基硫醇化合物,其存在浓度为至少约20mM。

[0028] 本发明的油墨溶液基本上不含有机硫化合物的固体颗粒或衍生自有机硫化合物的固体颗粒。任何有机硫化合物的固体颗粒或衍生自有机硫化合物的固体颗粒的含量通常不到有机硫化合物总含量的约10重量%;优选不到约5重量%;更优选不到约1重量%。最优选油墨溶液不含任何(即,0%)有机硫化合物固体颗粒或衍生自有机硫化合物的固体颗粒。

[0029] 有机硫化合物固体颗粒或衍生自有机硫化合物的固体颗粒(以下称“有机硫颗粒”)包括例如有机硫化合物的未溶颗粒、有机硫化合物的再沉淀颗粒和衍生自有机硫化合物的固体反应产物(例如,有机硫化合物之氧化产物的结晶、凝胶状沉淀或絮凝物)。

[0030] 为了确定给定的油墨溶液是否基本上不含有机硫颗粒,本领域技术人员应该理解的是,基本上不含有机硫颗粒的油墨溶液中的任何有效的连续体积内也满足这种基本上不含有机硫颗粒的要求,即使这种有效体积与包含有机硫颗粒的溶液体积相接触。油墨溶液中的连续体积应该被视为是“有效”体积,只要有足够的这种体积可用于其预期目的(即使在其与含有机硫颗粒的溶液相接触的同时)。对于一些应用来说,有效体积为至少约5毫升。

[0031] 换句话说,与含有机硫颗粒的溶液体积相接触并不一定会使不含有机硫颗粒的油墨溶液中的有效连续体积不再是基本上不含有机硫化合物的。例如,如果对油墨溶液进行离心或重力沉降,使上层清液基本上不含有机硫颗粒,但上层清液仍然与沉降或堆积的有机硫颗粒床相接触,上层清液仍然可以符合基本上不含有机硫颗粒的要求。

[0032] 此外,本领域技术人员应该理解的是,如果有机硫颗粒(例如相对较大的有机硫颗粒,例如直径大于约10微米的颗粒)悬浮在油墨溶液中,一部分油墨溶液仍然可视为是基本上不含有机硫颗粒的,如若有机硫化合物已经(例如通过过滤)与该部分隔离的话。

[0033] 预料不到的是,本发明的油墨溶液比在其它溶剂(例如乙醇)中含烷基硫醇的油墨的使用期限长。在一些实施例中,本发明的油墨溶液可以稳定至少约7天(优选至少约

14 天;更优选至少约 30 天;最优选至少约 60 天)。用在本文中的“稳定”至少“x”天表示当把油墨溶液保持在光暴露受限(优选,没有光暴露)的密封容器中时,经“x”天后用肉眼没能观察到沉淀。稳定性或“保存期限”可以例如按下述步骤 1 进行测量。

[0034] 任选本发明的油墨溶液可以含有添加剂。可用的添加剂的例子是能有助于稳定有机硫化合物的添加剂(例如 Srinivas 等人在“Bioanalytical considerations for compounds containing free sulfhydryl groups,”*Biomedical Chromotography* 第 17 卷,第 285-291 页(2003)中所述)。

[0035] 可以微接触印刷本发明的硫醇油墨溶液以提供图案化的 SAM。由硫醇形成的图案化 SAM 可用于作为例如抗蚀层、结晶用模板和用于生物学研究的模型表面。本领域中已知的是,把有机硫化合物印刷到表面上,导致该表面化学功能化,其可以包括置换反应,致使化合物中的原子或官能团消去或变更。这种变更的最常见例子是硫醇(R-SH 化合物)转化成硫醇盐(R-S-M)单层,此时的单层形成在金属(M)上,例如形成在金上,例如 Love 等人在“Self-Assembled Monolayers of Thioliates on Metals as a Form of Nanotechnology,”*Chemical Reviews* 第 105 卷,第 1103-1169 页(2005)中所述。因此,本发明包括使用包含一种或多种有机硫化合物的油墨进行微接触印刷,在基底上生成有机硫化合物的图案,其中构成图案的有机硫化合物在化学上可以不同于油墨中的有机硫化合物。

[0036] 通常利用凸纹图案化的弹性体印模进行微接触印刷。可用于形成印模的弹性体包括有机硅、聚氨酯、EPDM 橡胶以及现有系列的市售柔性版印刷板材(例如,以商品名 Cyrel™ 商购自特拉华州威尔明顿的 E. I. 杜邦公司)。印模可以由复合材料制成。

[0037] PDMS 是特别可用的。它是弹性体材料的,具有低表面能,这使得易于从大多数基底上移走印模。PDMS 是市售的。一种可用的市售 PDMS 制剂是 Sylgard™ 184(密歇根州米德兰的 Dow Corning 公司)。通过例如把未交联的 PDMS 聚合物分配到图案化模具里或者对照图案化模具进行分配,然后固化,由此可以形成 PDMS 印模。图案化特征例如可以是毫米尺寸、微米尺寸或纳米尺寸的。

[0038] 可以按本领域中已知的方法用本发明的油墨溶液给印模“涂墨”(如 Libioulle 等人在“Contact-Inking Stamps for Microcontact Printing of Alkanethiols on Gold,”*Langmuir* 第 15 页,第 300-304 页(1999)中所述)。在一种方法中,可以用浸渍有涂墨溶液的涂敷器(例如棉拭子或泡沫涂敷器)擦过印模的凸纹图案化表面,然后干燥印模表面上的溶剂。在另一方法中,可以用印模压贴浸渍有油墨溶液的“油墨垫”,油墨垫可任选为 PDMS 平板。在另一方法中,相对于印刷表面来说,可以从印模背面用油墨溶液对其进行装载。在后面的方法中,有机硫化合物穿过印模扩散,到达用于印刷的凸纹图案化表面。作为另外的选择,可以在油墨溶液中浸泡印模的凸纹图案化印刷表面,然后取出并干燥(“浸涂墨”)。通过所有上述的涂墨方法使凸纹图案化的印模表面着墨,产生“着墨的表面”。

[0039] 一经着墨,印模就可用于向基底表面转移有机硫化合物的图案。当印模的着墨表面包含凸纹图案时,为了向基底表面转移有机硫化合物的图案,可以使着墨的表面与基本上平坦的基底表面相接触,其中有机硫化合物的图案基本上与印模的着墨表面上的凸纹图案中的凸起特征的图案相同。在这种过程中,据认为是根据印模的着墨表面上的凸纹图案转印有机硫化合物的图案。当印模的着墨表面基本上平坦时,为了向基底表面转移有机硫

化合物的图案,可以使着墨的表面与包含凸纹图案的基底表面相接触,其中有机硫化合物的图案基本上与基底表面上的凸纹图案中的凸起特征的图案相同。在这种过程中,据认为是根据基底表面上的凸纹图案转印有机硫化合物的图案。当印模的着墨表面包含第一凸纹图案时,可以使着墨表面与包含第二凸纹图案的基底表面相接触,以便转移由第一凸纹图案的凸起的特征与第二凸纹图案的凸起的特征之间的接触区域(即,凸纹图案的交叉区)限定的有机硫化合物图案。在这种过程中,据认为是根据两种凸纹图案转印有机硫化合物的图案。

[0040] 优选的是,为了在采取浸涂墨方法中实现有效率的制造,期望涂墨时间(即,印模与油墨接触的时间)尽可能短,同时仍然能得到具有足够印刷性能的着墨印模。还期望干燥时间尽可能短。后面这两种因素促使人们期望获得具有高浓度稳定性并且可以在印模表面上快速干燥的油墨制剂。油墨溶剂从印模表面上快速蒸发的能力有助于用最短的时间和最小的施力实现硫醇分子在印模上或印模里面的均匀分布。对于浸涂墨,优选涂墨时间不到约 60 秒,更优选不到约 45 秒,更优选不到约 30 秒,甚至更优选不到约 15 秒。取出并干燥后,于是着墨的印模可以与基底接触放置,使基底与印模的凸纹图案化表面的凸起区相接触。有机硫化合物(例如硫醇)从印模扩散到基底的表面之上,它们在那里可以形成 SAM。

[0041] 基底是在上面形成 SAM 的表面。术语“基底”还用来指这种表面之下的物理支承体。通常基底包括基本上是平的表面。可用的基底可以包括聚合物膜上或者玻璃或硅晶片上的无机材料(例如,金属或金属氧化物材料,包括多晶材料)涂层。无机材料涂层可以包括例如元素态金属、金属合金、金属间化合物、金属氧化物、金属硫化物、金属碳化物、金属氮化物以及它们的组合。用于支承 SAM 的示例性金属表面包括金、银、钯、铂、铑、铜、镍、铁、钨、锡、钽以及这些元素的混合物、合金和化合物。金是优选的金属表面。聚合物膜或玻璃或硅晶片基底上的金属涂层可以有任意的厚度,例如约 10 至约 1000 纳米。无机材料涂层可以采取任何便利的方法沉积,例如溅射、蒸镀、化学气相沉积或化学溶液沉积(包括化学镀)。

[0042] 所需的印刷时间(即,印模与基底之间接触的持续时间)取决于多种因素,包括例如油墨溶液的浓度和施加至印模的压力。在一些实施例中,印刷时间不到 1 分钟(优选不到约 30 秒;更优选不到约 10 秒;最优选不到约 5 秒)。

[0043] 除了利用凸纹结构的印模、由所述印模的凸纹图案所限定的有机硫化合物图案在基本上平坦的基底上使用所述油墨微接触印刷有机硫化合物(优选为硫醇化合物)的图案外,所述油墨可用于利用基本上平坦的印模或印刷板、由所述基底的凸纹图案所限定的有机硫化合物图案在凸纹结构的基底上微接触印刷有机硫化合物(优选为硫醇化合物)的图案。美国专利 No. 6, 518, 168 描述了这种“反转”微接触印刷方法。

[0044] 虽然微接触印刷是由本发明硫醇油墨溶液形成图案化 SAM 的优选方法,但应当理解的是,可以采取其它的图案化方法。图案化 SAM 的其它已知方法包括例如喷墨印刷、使用官能团的梯度形成和局部定向组装。

[0045] 由本发明的硫醇油墨溶液形成的图案化 SAM 可以用作例如在后续图案化步骤期间保护基底表面之下区域的抗蚀层。例如,图案化 SAM 可以提供蚀刻掩模。作为蚀刻掩模,基底表面(例如聚合物膜基底上的金属涂层表面)被 SAM 覆盖的区域受到阻止蚀刻剂之化学作用的保护,而基底表面不被 SAM 覆盖的区域不受保护,允许在不受保护的区域上有选

择性地去除材料（例如聚合物膜基底上的金属）。作为另外的选择，图案化 SAM 可以提供镀敷掩模。作为镀敷掩模，使基底表面（例如，聚合物膜基底上的催化金属涂层的表面）被 SAM 覆盖的区域对由化学镀浴沉积金属来说是非催化性的，而基底表面不被 SAM 覆盖的区域仍然暴露，因此保持其催化活性，允许在不受保护的区域上有选择性地配置化学沉积的金属。在其它材料的图案化中应用图案化 SAM 作为掩模的方法是本领域中已知的（例如见于美国专利 No. 5, 512, 131）。

[0046] 实例

[0047] 以下实例进一步说明本发明的目的和优点，但这些实例中列举的具体材料及其量以及其它条件和细节不应被理解为对本发明的不当限制。

[0048] 油墨实例

[0049] 材料

[0050] 乙醇（肯塔基州希比维尔的 PHARMCO-AAPER and Commercial Alcohols, 产品说明为乙醇，200 标准酒精度，纯，无水，ACS/USP 级）

[0051] 丙酮（德国达姆施塔特的 EMD 化学品公司，默克两合公司的分部，产品编号 No. AX0120-6）

[0052] 1-十六硫醇（马萨诸塞州沃德希尔的 Alfa-Aesar 公司，目录号 L15099）

[0053] 1-十八硫醇（98%，威斯康星州密尔沃基的 Aldrich 化学品公司，目录号 01858）

[0054] 1-二十硫醇（Eicosanethiol）（英国西布朗的 Robinson Brothers 公司）

[0055] 针筒过滤器（纽约东山的 Pall 公司，产品 Acrodisc CR 25mm 针筒过滤器，具有 0.2 微米 PTFE 膜）。

[0056] 玻璃小瓶（新泽西州密勒维尔的 Wheaton 公司，20mL 透明玻璃，具有 POLY-SEAL 盖）

[0057] 步骤 1

[0058] 如本领域中已知的那样，为了制备大约 10 毫升目标浓度的溶液，根据烷基硫醇的分子量和溶剂的密度计算出烷基硫醇和溶剂的适当量。原样使用上列的材料。向玻璃小瓶中称入烷基硫醇。向玻璃小瓶中称入溶剂。盖上小瓶。对基于乙醇的溶液，用磁力搅拌棒搅拌混合物 4 小时。对基于丙酮的溶液，用磁力搅拌棒搅拌混合物 1 小时。溶解以后，使用针筒过滤器过滤溶液并密封到玻璃小瓶里，盖紧，用铝箔包好。随着时间的推移而检查小瓶，确定何时出现可视颗粒沉淀。把形成可视沉淀之前的时间视为油墨溶液的保存期限。

[0059] 实例 1-6 和比较例 1C-6C：十六硫醇油墨

[0060] 按步骤 1 制备溶液，浓度和溶剂种类列于表 1。在所有情况下，所述硫醇为 1-十六硫醇。对于与出现沉淀的时间关联的条目“> 210”，在最后检查之时还没有出现沉淀（在第 210 天）。

[0061] 表 1

[0062]

实例	溶剂	硫醇的浓度 (mM = 10^{-3} M)	出现沉淀的时间 (天)
1	丙酮	10mM	> 210
2	丙酮	20mM	> 210
3	丙酮	50mM	> 210
4	丙酮	100mM	> 210
5	丙酮	200mM	9
6	丙酮	500mM	7
1C	乙醇	10mM	180
2C	乙醇	20mM	55
3C	乙醇	50mM	35
4C	乙醇	100mM	10
5C	乙醇	200mM	< 1
6C	乙醇	500mM	< 1

[0063] 实例 7-11 和比较例 7C-11C : 十八硫醇油墨

[0064] 按步骤 1 制备溶液, 浓度和溶剂种类列于表 2。在所有情况下, 所述硫醇为 1- 十八硫醇。对于与出现沉淀的时间关联的条目“> 210”, 在最后检查之时还没有出现沉淀 (在第 210 天)。条目 N/A 表示目标浓度显然超出溶解度极限的制剂 (即, 硫醇没有完全溶解)。

[0065] 表 2

[0066]

实例	溶剂	硫醇的浓度 (mM = 10^{-3} M)	出现沉淀的时间 (天)
7	丙酮	2mM	> 210
8	丙酮	5mM	> 210
9	丙酮	10mM	> 210
10	丙酮	20mM	120
11	丙酮	50mM	N/A
7C	乙醇	2mM	48

8C	乙醇	5mM	13
9C	乙醇	10mM	8
10C	乙醇	20mM	4
11C	乙醇	50mM	N/A

[0067] 实例 12-17 和比较例 12C-17C :二十硫醇油墨

[0068] 按步骤 1 制备溶液,浓度和溶剂种类列于表 3。在所有情况下,所述硫醇为 1-二十硫醇。对于与出现沉淀的时间关联的条目“> 120”,在最后检查之时还没有出现沉淀(在第 120 天)。

[0069] 表 3

[0070]

实例	溶剂	硫醇的浓度 (mM = 10^{-3} M)	出现沉淀的时间 (天)
12	丙酮	1mM	> 120
13	丙酮	2mM	> 120
14	丙酮	3mM	> 120
15	丙酮	5mM	> 120
16	丙酮	10mM	> 120
17	丙酮	20mM	100
12C	乙醇	1mM	110
13C	乙醇	2mM	85
14C	乙醇	3mM	29
15C	乙醇	5mM	7
16C	乙醇	10mM	1
17C	乙醇	20mM	1

[0071] 微接触印刷实例

[0072] 材料

[0073] 乙醇(肯塔基州希比维尔的 PHARMCO-AAPER and Commercial Alcohols,产品说明为乙醇,200 标准酒精度,纯,无水,ACS/USP 级)

[0074] 丙酮(德国达姆施塔特的 EMD 化学品公司,默克两合公司的分部,产品编号

No. AX0120-6)

[0075] 1-十六硫醇(马萨诸塞州沃德希尔的 Alfa-Aesar 公司,目录号 L15099)

[0076] 硝酸铁(J. T. Baker, 菲利普斯堡, 新泽西州, 产品编号 2018-01)

[0077] 硫脲(威斯康星州密尔沃基的 Aldrich 化学品公司, 目录号 T8656-100G)

[0078] PDMS(密歇根州米德兰的 Dow Corning 公司, 产品 Sylgard™ 184)

[0079] 涂金的聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)膜基底(PEN; E. I. 特拉华州威尔明顿的杜邦公司, 产品 TEIJEN™ TEONEX™ Q65FA; 溅涂 70 纳米厚的金膜)

[0080] 步骤 2

[0081] 在丙酮或乙醇中搅拌溶解适当量的 1-十六硫醇以制备油墨溶液, 在玻璃小瓶中密封保存。对照带有光致抗蚀剂图案的硅晶片, 对按厂家建议混合的 10 : 1 的两部分制剂进行模制(85°C, 12 小时), 由此制备 PDMS 印模。光致抗蚀剂限定了大约 50 微米深的凸纹图案。平面内的光致抗蚀剂图案包括间隔大约 2 毫米的半毫米宽的凹槽线。由此, PDMS 印模包括具有 50 微米深的凸纹图案的印模表面, 平面内的图案包括间隔大约 2 毫米的半毫米宽的凸条。根据试剂的分子量和水的密度, 在去离子水中溶解适当量的硝酸铁和硫脲, 得到分别为 20mM 和 30mM 的浓度, 由此制备用于选择性除金(由此使金图案化)的蚀刻剂溶液。通过搅拌溶解试剂制备蚀刻剂, 并在当天使用。为了进行印刷, 把 PDMS 印模的印模表面在油墨溶液里浸泡规定的一段时间, 用压缩氮气吹干, 与金涂层表面接触规定的一段时间(“印刷时间”), 然后移开。印刷以后, 把印刷的表面在蚀刻剂溶液中浸泡 20 分钟。使用透射模式的光学显微镜(Olympus BH-2 型, 配有 Olympus DP12 数字摄象机, 日本东京的 Olympus Optical Co. Ltd)以 50X 的放大率检查所得金涂层的图案。

[0082] 实例 18 和比较例 18C

[0083] 为了对比在丙酮与在乙醇中的基于 1-十六烷的油墨溶液, 每种都选择能导致可比较的所需稳定性(例如保存期限, 如以上实例中所述)的浓度。把包含在乙醇中的 10mM 1-十六硫醇的油墨溶液(实例 18C)的印刷性能与包含在丙酮中的 50mM 1-十六硫醇的油墨溶液(实例 18)的印刷性能相比较, 前者保存期限 180 天=6 个月, 后者保存期限>210 天=>7 个月。每种情况下的浸泡涂墨时间为 40 秒。每种情况下印模与涂金膜基底的接触时间(“印刷时间”)为 5 秒。印模以后, 蚀刻涂金膜基底, 致使金从未印模的区域中去除。根据使用光学显微镜的检查, 对于实例 18 来说, 留在印模区域上的金呈现出与起始涂金膜相同的光密度和针孔密度。相反, 对于比较例 18C 来说, 根据使用光学显微镜的检查, 与起始的涂金膜相比, 留在印模区域上的金的光密度减小(表示在蚀刻步骤期间由于缺乏足够的保护而变薄), 并且具有较高的针孔密度。

[0084] 在不偏离本发明范围和实质的情况下, 对本发明的各种修改和变动对于本领域技术人员而言是显而易见的。应当理解的是, 本发明并非意图受本文中示出的示例性实施例和实例的不当限制, 这些实例和实施例仅以举例的方式提供, 本发明的范围仅旨在受本文示出的以下权利要求书的限制。