



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103079989 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 23

(21) 申请号 201180040306. 4

B29C 67/20 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 08. 09

B01D 71/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

审查员 谭欣

10-2010-0080868 2010. 08. 20 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 02. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2011/005800 2011. 08. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/023724 KO 2012. 02. 23

(73) 专利权人 西江大学校产学协力团

地址 韩国首尔

(72) 发明人 尹景炳 金铉成 洪冕杓 河娜必

(74) 专利代理机构 上海胜康律师事务所 31263

代理人 李献忠

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006. 01)

B01D 67/00 (2006. 01)

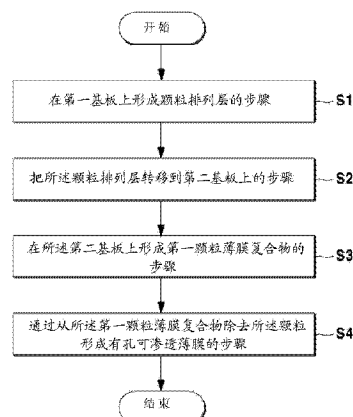
权利要求书2页 说明书13页 附图8页

(54) 发明名称

有孔可渗透薄膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及有孔可渗透薄膜,其中该孔形成于所述薄膜的顶部或底部,且所述孔与所述薄膜的孔隙相连通;且本发明还涉及用于制备有孔可渗透薄膜的方法,其包括使用颗粒排列层作为模具。



1. 一种用于制备有孔可渗透薄膜的方法,其包括:
在其表面形成有第一凹雕或第一浮雕的图案的第一基板上形成颗粒排列层;
用第二基板接触形成有所述颗粒排列层的所述第一基板,以把所述颗粒排列层转移到所述第二基板上;
用第一薄膜形成材料涂敷转移到所述第二基板上的所述颗粒排列层,以形成第一颗粒薄膜复合物;及
除去所述第一颗粒薄膜复合物中的部分所涂敷的所述第一薄膜,以形成多个孔,然后,通过所述孔除去所述颗粒;
其中,在所述第一基板上形成所述颗粒排列层的步骤包括:把多个颗粒放置在所述第一基板上,然后,通过物理性压力把部分或全部所述颗粒插入由所述第一凹雕或所述第一浮雕形成的孔隙中,以便在所述第一基板上形成所述颗粒排列层,以及
所述第二基板包括在其表面上的粘结剂层。
2. 如权利要求1所述的方法,
其中除去所述颗粒的步骤包括:
蚀刻部分所述第一薄膜以形成多个孔,由此通过所述孔暴露所述颗粒中的每个的一部分;及
通过所述孔除去所暴露的所述颗粒。
3. 如权利要求1所述的方法,
其中,所述颗粒排列层包括单层或者多层所述颗粒。
4. 如权利要求1所述的方法,
其中,通过摩擦或按压所述基板施加所述物理性压力。
5. 如权利要求1所述的方法,
其中,由形成在所述第一基板上的所述第一凹雕或所述第一浮雕形成的孔隙,具有与用于调整所述颗粒的方向而插入所述孔隙中的某些部分的所述颗粒的形状相对应的形状。
6. 如权利要求1所述的方法,
其进一步包括从所述第二基板分离所形成的所述有孔可渗透薄膜。
7. 如权利要求6所述的方法,
其进一步包括把已从所述第二基板分离的所述有孔可渗透薄膜转移到支撑基板,所述支撑基板具有比所述可渗透薄膜的所述孔较大的孔。
8. 如权利要求1所述的方法,
其中,所述颗粒选自:有机聚合物、无机聚合物、金属、磁性材料、半导体、生物材料、及它们的组合物。
9. 如权利要求1所述的方法,
其中,所述颗粒包括可渗透颗粒或不可渗透颗粒。
10. 如权利要求1所述的方法,
其进一步包括,通过重复所述方法的步骤形成多个可渗透薄膜,然后,层叠所述薄膜,以形成多层可渗透薄膜。
11. 一种用于制备有孔薄膜的方法,所述方法包括:
制备其表面形成有第一凹雕或第一浮雕的第一基板;

把多个颗粒放置在所述第一基板上,然后,通过物理性压力把部分或全部所述颗粒插入由所述第一凹雕或浮雕形成的孔隙中,以便在所述第一基板上形成所述颗粒的排列层;

制备其表面形成有粘接剂层的第二基板;

让其上形成有所述颗粒的排列层的所述第一基板与所述第二基板的所述粘接剂层相互接触,以把所述颗粒的排列层转移到所述第二基板上;

用聚合物涂敷已转移到所述第二基板的所述颗粒的排列层,以形成颗粒聚合物复合薄膜;

除去形成在所述第二基板上的所述粘接剂层,以分离所述颗粒聚合物复合薄膜,从而暴露在所述颗粒聚合物复合薄膜的底部的部分所述颗粒以形成孔,然后,把所述颗粒聚合物复合薄膜转移到第三基板上,以使得所述孔与所述第三基板的表面接触;及

除去在所述颗粒聚合物复合薄膜顶部的所涂敷的部分所述聚合物,以形成多个孔,然后,通过所述孔除去所述颗粒。

12. 一种有孔可渗透薄膜,

其中,所述孔形成在所述薄膜的顶部和 / 或底部,且与所述薄膜的孔隙相连通。

13. 如权利要求 12 所述的有孔可渗透薄膜,

其中,所述孔贯穿所述薄膜的所述孔隙。

14. 如权利要求 12 所述的有孔可渗透薄膜,

其中,所述孔的尺寸小于所述薄膜的所述孔隙的尺寸。

15. 如权利要求 12 所述的有孔可渗透薄膜,

其中,所述有孔可渗透薄膜具有至少两种不同形状和 / 或尺寸的孔隙。

16. 如权利要求 12 所述的有孔可渗透薄膜,

其中,所述薄膜包括多层有孔可渗透薄膜,其中至少 2 层有孔可渗透薄膜相互堆叠。

17. 如权利要求 16 所述的有孔可渗透薄膜,

其中,在所述多层有孔可渗透薄膜中,所述层中的所述孔相互贯通。

有孔可渗透薄膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有孔可渗透薄膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 可渗透薄膜具有孔隙。该孔隙具有吸收、分离物质等功能,可渗透薄膜可用于各种工业领域,例如,光刻掩模(lithographic masks)、防反射材料、数据存储材料、催化剂、化学传感器、功能性材料、过滤和分离膜。这样的可渗透薄膜需要有排列规则的孔隙,并且孔隙越多越好。

[0003] 传统地,使用尺寸为 200nm 至 500nm 的聚苯乙烯珠和聚合物胶乳、微尺寸的胶体颗粒和蛋白石颗粒及其类似物作为模板,制备可渗透无机薄膜。然而,由于可渗透无机薄膜的孔隙的尺寸为 200nm 至 500nm 或为微尺寸,因此需要进一步降低孔隙的尺寸。

[0004] 制备纳米可渗透薄膜主要有两种方法。首先,一旦通过阳极氧化方法对铝进行阳极氧化,在铝表面可形成直径为几十纳米的规则孔隙。可通过氧化条件来调整孔隙的间距或尺寸。其次,可以通过嵌段共聚物的微相分离和自组装来制备纳米级别的多孔隙结构。也可以通过控制分子量或链段组成来改变孔隙的尺寸或形状。

[0005] 由于最新的纳米级可渗透薄膜具有无数的可控(统一)尺寸的孔,可渗透薄膜可用作过滤器。随着该功能的引入,可渗透薄膜可用于特定材料、酶固定材料(enzyme fixture material)等等的分离或纯化。

[0006] 然而,可渗透薄膜的传统制备方法,使用复杂的制备可渗透薄膜方法。所制备的可渗透薄膜上形成的孔隙的尺寸和分布是不规则的。此外,很难调整的孔隙的尺寸和对齐孔隙。

发明内容

[0007] 发明所要解决的问题

[0008] 本发明提供了一种制备有孔可渗透薄膜的制备方法,该方法包括通过使用颗粒排列层(particle alignment layer)作为模板形成孔,以及本发明提供了由该方法制备的有孔可渗透薄膜。

[0009] 然而,本发明所要解决的问题并不限于上文所描述的。本领域普通技术人员从下文披露的内容,可以清楚地理解,本发明内容所要解决的、但这里没有记载的其他问题。

[0010] 解决问题的方法

[0011] 根据本发明的一个方面,提供了一种用于制备有孔可渗透薄膜的方法,其包括:在第一基板上形成颗粒排列层;用第二基板接触该形成有颗粒排列层的该第一基板,以把该颗粒排列层转移到该第二基板上;用第一薄膜形成材料涂敷转移到该第二基板的该颗粒排列层,以形成第一颗粒薄膜复合物;及从该第一颗粒薄膜复合物中除去部分所涂敷的该第一薄膜,以形成多个孔;然后,通过所述孔除去所述颗粒。

[0012] 根据本发明的另一个方面,提供了一种用于制备有孔可渗透薄膜的方法,其包括:

制备其表面形成有第一凹雕或浮雕(relief)的第一基板;把多个颗粒放置在第一基板上,然后,通过物理性压力把部分或全部颗粒插入由该第一凹雕或浮雕形成的孔隙中,以在所述第一基板上形成颗粒排列层;将其上形成有该颗粒排列层的该第一基板与第二基板彼此接触,以把该颗粒排列层转移到该第二基板上;用聚合物涂敷已被转移到该第二基板上的该颗粒排列层,以形成颗粒聚合物薄膜复合物;及从该颗粒聚合物薄膜复合物中除去部分所涂敷的聚合物,以形成多个孔,然后,通过该些孔除去该些颗粒。

[0013] 根据本发明的另一个方面,提供了一种用于制备有孔可渗透薄膜的方法,其包括:制备其表面形成有第一凹雕或浮雕的第一基板;把多个颗粒放置在第一基板上,然后,通过物理性压力把部分或全部颗粒插入由该第一凹雕或浮雕形成的孔隙中,以便在所述第一基板上形成颗粒排列层;制备其表面形成有粘接剂层的第二基板;把该第二基板的该粘接剂层与该形成有颗粒排列层的该第一基板相互接触,以把该颗粒排列层转移到该第二基板上;用聚合物涂敷已转移到第二基板的颗粒排列层,以形成颗粒聚合物薄膜复合物;除去形成在该第二基板上的该粘接剂层,以分离该颗粒聚合物薄膜复合物,从而形成孔以暴露在该颗粒聚合物薄膜复合物底部的部分颗粒,然后,把该颗粒聚合物薄膜复合物转移到第三基板上,以使得该第三基板表面与该孔相接触;及除去涂敷在该颗粒聚合物薄膜复合物顶部的部分该聚合物,以形成多个孔,然后,通过该些孔除去该些颗粒。

[0014] 根据本发明的另一个方面,提供了一种有孔可渗透薄膜,其中,所述孔形成在所述薄膜的顶部和/或底部,且该孔贯穿该薄膜的孔隙。

[0015] 本发明的效果

[0016] 根据本发明示例性的实施例,提供了有孔可渗透薄膜及其制备方法。在制备有孔可渗透薄膜过程中,颗粒排列层作为模板,该颗粒排列层可以在不使用溶剂的条件下形成,且温度和湿度的精确调整是不必要的。因此,有孔可渗透薄膜可以通过简单的方法在很短的时间内制备。此外,可以制备具有大尺寸孔的可渗透薄膜。在形成可用作模板的颗粒排列层时,可以通过颗粒尺寸的调节对有孔可渗透薄膜的孔隙的尺寸进行各种调节。另外,可以对孔的形状、尺寸和/或排列进行各种调整。通过使用孔隙的吸收和分离等功能,有孔可渗透薄膜可以应用于各种技术领域,例如,光刻掩模、防反射材料、数据存储材料、催化剂、化学传感器、功能性材料、过滤器和分离膜。

附图说明

[0017] 图1是用于说明根据本发明示例性实施例的有孔可渗透薄膜的制备方法的流程图。

[0018] 图2是用于说明根据本发明示例性实施例用于在第一基板上形成颗粒排列层的方法的进程图。

[0019] 图3是用于说明根据本发明示例性实施例把第一基板上的颗粒排列层转移到第二基板上的方法的进程图。

[0020] 图4是用于说明根据本发明示例性实施例,通过在第二基板上形成第一颗粒薄膜复合物,并从复合物除去颗粒,形成有孔可渗透薄膜的方法的进程图。

[0021] 图5是根据本发明实施例制备的PMMA有孔可渗透薄膜的扫描型电子显微镜(SEM)照片。

[0022] 图 6 是用于说明根据本发明实施例的 PMMA 有孔可渗透薄膜的制备方法的进程图。

[0023] 图 7 根据本发明实施例的 PMMA 有孔可渗透薄膜通过处理的 SEM 照片。

[0024] 图 8 显示了根据本发明实施例,已转移到有孔硅晶片上的 PMMA 有孔可渗透薄膜的 SEM 照片。

[0025] 图 9 显示了根据本发明实施例,已转移到有孔硅晶片上的聚苯乙烯有孔可渗透薄膜的 SEM 照片。

具体实施方式

[0026] 在下文中,将结合附图详细地描述本发明示例性实施方式和实施例,使得本技术领域普通技术人员可以容易地实现使本发明的构思。

[0027] 然而,值得注意的是,本发明并不限于示例性的实施方式和实施例,而是可以以各种其他方式来实现。在附图中,与描述不直接相关的某些部分被省略,以增强附图清晰度,在整个文件中,类似的附图标记表示类似的部件。

[0028] 在整个文件中,说明书中使用的术语“包含或包括”和 / 或“含有或包括有”是指,在所描述的组件、步骤、操作和 / 或元件之外,不排除一个或多个其它组件、步骤、操作和 / 或元件的存在或添加,除非上下文另有规定。在整个文件中,术语“某某的步骤”并不意味着“用于某某的步骤”。

[0029] 在整个文件中,用来指一个元件相对于另一元件的位置的术语“上”包括一元件与另一元件相邻的情况和这两种元件之间存在有任何其他元件的情况。此外,说明书中使用的术语“包含或包括”和 / 或“含有或包括有”是指,在所描述的组件、步骤、操作和 / 或元件之外,不排除一个或多个其它组件、步骤、操作和 / 或元件的存在或添加,除非上下文另有规定。

[0030] 术语“约或大约”或“基本上”意指具有接近以容许误差指定的数值或范围的含义,并意在防止用于理解本发明而公开的准确或绝对数值被恶意第三方非法或不正当地使用。

[0031] 在文件中“孔”是指形成于根据本发明示例性实施例的有孔可渗透薄膜的顶部和 / 或底部的孔。“孔”可连接到薄膜的孔隙中。孔的形状和 / 或尺寸,可以进行各种调整,不论薄膜的孔隙的结构和形式如何。例如,孔的尺寸可以在纳米级到微米级的范围中进行各种调整。

[0032] 根据本发明的一个方面,提供了一种制备有孔可渗透薄膜的方法,其包括:在第一基板上形成颗粒排列层;用第二基板接触其上形成有该颗粒排列层的该第一基板,以把该颗粒排列层转移到该第二基板上;用第一薄膜形成材料涂敷被转移到该第二基板上的该颗粒排列层,以形成第一颗粒薄膜复合物;及从该第一颗粒薄膜复合物中除去部分所涂敷的该第一薄膜,以形成多个孔;然后,通过该些孔除去颗粒。

[0033] 在本发明示例性实施例中,有孔可渗透薄膜的制备方法可进一步包括:通过重复上述方法形成多个有孔可渗透薄膜,然后,层叠该薄膜,从而形成多层有孔可渗透薄膜。然而,本发明不限于此。在一个示例性实施例中,形成该多层可渗透薄膜的每层薄膜中的孔尺寸和排列可以是彼此相同的或不同的,但是本发明不限于此。

[0034] 在本发明示例性实施例中,孔的尺寸可以小于颗粒的尺寸,但本发明不限于此。孔的尺寸可以进行各种调整,例如,在纳米级至微米级的范围内调整。

[0035] 在本发明示例性实施例中,孔可以是,但不限于,二维地且规则地排列。

[0036] 在本发明示例性实施例中,颗粒的尺寸可以是在纳米到微米的范围内,例如,1nm至10000 μm 、5nm至10000 μm 、10nm至10000 μm 、1nm至1000 μm 、5nm至1000 μm 、10nm至1000 μm 、1nm至100 μm 、5nm至10000 μm 、或10nm至100 μm ,但是本发明不限于此。

[0037] 在本发明示例性实施例中,颗粒排列层可包括,但不限于,单层或多层的颗粒。

[0038] 在本发明示例性实施例中,除去颗粒的步骤可包括,但不限于,通过蚀刻第一薄膜的一部分形成多个孔,以通过该些孔暴露每个颗粒的一部分;并通过该些孔除去暴露的颗粒。例如,蚀刻第一薄膜的一部分,可以使用能够选择性地蚀刻所述第一薄膜的适当的蚀刻液,或等离子体蚀刻法,但本发明不限于此。

[0039] 在本发明示例性实施例中,所述第一基板可具有,但不限于,形成在其表面上的第一凹雕或第一浮雕图案。形成在第一基板上的第一凹雕或浮雕图案可以直接在基板上通过光刻、激光束、蚀刻等雕刻,或通过正或负性光致抗蚀剂形成,或在涂敷牺牲涂层后通过激光烧蚀形成,或通过喷墨印刷形成,但是本发明不限于此。

[0040] 在本发明示例性实施例中,在第一基板上通过第一凹雕或第一浮雕形成的孔隙,可以包括,但不限于,纳米井(nanowell)、纳米点、纳米棒、纳米柱、纳米沟、或纳米锥的形式。例如,由第一凹雕形成的或第一浮雕横截面形式形成的孔隙,可以是,但不限于,各种几何形状,包括多边形,例如圆形、三角形、四边形、五边形、六边形、七边形、八边形、九边形、十边形、梯形、菱形和平行四边形,复杂的图形,例如,椭圆形、半圆形、新月形、花形和星形,以及直的或弯曲的沟槽。根据本发明,不论第一凹雕或浮雕形成的孔隙的形状如何,颗粒可以插入到几乎所有的孔隙并且完全对齐。

[0041] 在一个示例性实施例中,由形成在第一基板上的第一凹雕或浮雕形成的孔隙可以有,但不限于,一种或至少两种尺寸和/或形状。根据本发明,通过物理性压力把多个颗粒插入孔隙中,不用颗粒在溶剂中的自体组装。因此,即使在第一基板上的孔隙至少有两种尺寸和/或形状,颗粒可以被插入到几乎所有的孔隙。在这种情况下,具有不同尺寸和/或形状的颗粒,被插入到孔隙中,以至于,通过使用颗粒排列层作为模板制备的有孔可渗透薄膜,可以有不同尺寸和/或形状的孔隙。在另一个示例性实施例中,所述第一基板上可以形成至少两个第二凹雕,其可以固定第一凹雕中进一步的各颗粒的位置和/或方向。在这种情况下,能够固定颗粒位置和/或方向的第二凹雕可以有一种或至少两种尺寸和/或形状,但本发明不限于此。

[0042] 由第一凹雕或第一浮雕形成的各个孔隙的尺寸可以是,但不限于,为1nm至10000 μm 、5nm至10000 μm 、10nm至10000 μm 、1nm至1000 μm 、5nm至1000 μm 、10nm至1000 μm 、1nm至100 μm 、5nm至100 μm 、或10nm至100 μm 。在本发明中,在纳米井为或纳米柱的情况下,由第一凹雕或第一浮雕形成的各个孔隙的尺寸是指纳米井或者纳米柱的直径。在纳米锥的情况下,由第一凹雕或第一浮雕形成的各个孔的尺寸是指纳米锥的底部部分的直径。在一个示例性实施例中,各孔的深度/高度可以是1nm至10000 μm 、5nm至10000 μm 、10nm至10000 μm 、1nm至1000 μm 、5nm至1000 μm 、10nm至1000 μm 、1nm至100 μm 、5nm至100 μm 、或10nm至100 μm 。各孔的底部可以是平坦的、略微倾斜的、或弯曲的。

[0043] 在本发明示例性实施例中,可以通过摩擦或按压基板施加物理性压力,但本发明

不限于此。在另一个示例性实施例中，摩擦可以包括实施至少一次往复运动，方向与在通过使用第一构件将物理性压力施加到在第一基板上的颗粒的状态下的第一基板平行。然而，本发明不限于此。如有必要，有孔可渗透薄膜的制备方法可以进一步包括在摩擦后除去剩余的颗粒，该剩余颗粒不是通过使用涂敷有粘接材料的第二基板形成颗粒排列层的颗粒。

[0044] 在本发明示例性实施例中，如果第一基板在其表面上形成有第一凹雕或浮雕图案，则在所述第一基板上形成颗粒排列层的步骤可包括，但不限于，在所述第一基板上放置多个微粒，然后，通过物理性压力把部分或所有颗粒插入到由所述第一凹雕或第一浮雕形成的孔隙中，以在所述第一基板上形成颗粒排列层。

[0045] 在本发明示例性实施例中，由形成在第一基板上的所述第一凹雕或浮雕形成的孔隙可以有，但不限于，与为了调整颗粒方向而插入空隙的一部分颗粒的形状相对应的形状。

[0046] 在本发明示例性实施例中，有孔可渗透薄膜的制备方法可以进一步包括，但不限于，在使所述第二基板与所述第一基板接触之前，在所述第二基板的表面上形成粘接剂层。

[0047] 在本发明示例性实施例中，有孔可渗透薄膜的制备方法可以进一步包括，但不限于，在所述第一基板上形成颗粒排列层之前，在所述第一基板上形成粘接剂层。

[0048] 所述粘接剂层可包括，但不限于，选自由下列物质组成的组中的化合物：(i) 具有 $-NH_2$ 基团的化合物，(ii) 具有 $-SH$ 基团的化合物，(iii) 具有 $-OH$ 基团的化合物，(iv) 高分子电解质，(v) 聚苯乙烯，(vi) 光致抗蚀剂，以及它们的组合。如果通过在所述第一基板表面上涂敷粘接材料形成所述粘接剂层，则通过简单的方法在短时间内以所需的对齐类型和图案类型给涂敷在所述第一基板上的粘接材料分配第一或第二凹雕，通过以物理性压力把颗粒插入由所述第一或第二凹雕所形成的孔隙中，以上面所述排列和图案类型布置孔隙，然后除去粘接材料，就可以在所述第一平坦基板上形成不需依靠支撑物的颗粒排列和图案。

[0049] 在本发明示例性实施例中，有孔可渗透薄膜的制备方法可以进一步包括，但不限于，从所述第二基板分离所形成的有孔可渗透薄膜。在这种情况下，已从所述第二基板分离的有孔可渗透薄膜可以被转移到具有比该可渗透薄膜的孔更大的孔的支撑基板。

[0050] 在本发明示例性实施例中，在所述第一薄膜形成之后，在所述第一薄膜上，可形成至少一个，但不限于，另外的薄膜。例如，用于形成所述第一薄膜的材料可以与用于形成另外的薄膜的材料相同或不同，但是本发明不限于此。

[0051] 在本发明示例性实施例中，所述第一或第二基板是一种固相基板。本发明可以使用本领域中已知的任何固相基板作为所述第一或第二基板。例如，所述第一或第二基板可以包括，但不限于，涂敷有光致抗蚀剂的玻璃、熔融石英晶片、硅晶片或基板。在一个示例性实施例中，所述基板可以用光致抗蚀剂(PR)涂敷的基板。本发明可以没有限制地使用本领域中已知的任何光致抗蚀剂作为光致抗蚀剂。可以使用正的或负的光致抗蚀剂。光致抗蚀剂的非限制性例子可以包括：PDMS、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚甲基戊二酰亚胺(polymethylglutarimide) (PMGI)、DNQ/酚醛树脂、和SU-8。可以使用在美国专利号 5492793, 5747622, 5468589, 4491628, 5679495, 6379861, 6329125, 5206317, 6146793, 6165682, 6340734, 6028154, 6042989, 5882844, 5691396, 5731126, 5985524, 6531260 和 6590010 中所描述的光致抗蚀剂，但是本发明不限于此。

[0052] 在另一个示例性实施例中，基板可以是含有一种或至少两种不同金属的氧化物，

所述金属例如是硅、铝、钛、锡和铟和非金属元素,并且可包括其表面上具有羟基基团的任何材料,例如,各种导电玻璃,如石英、云母、玻璃、ITO 玻璃(玻璃,在其上淀积有铟锡氧化物)、氧化锡(SnO_2)、熔融二氧化硅、无定形二氧化硅、多孔二氧化硅、氧化铝、多孔氧化铝、水晶、蓝宝石、二氧化钛、多孔二氧化钛和硅晶片,但本发明不限于此。在另一示例性实施例中,基板可以是,但不限于,结合有硫醇基($-\text{SH}$)基团或胺($-\text{NH}_2$)基团的金属,例如金、银、铜和铂,或诸如镍和不锈钢等金属。在另一示例性实施例中,所述基板可以包括在其表面上具有各种官能团的聚合物,例如,在其表面上具有官能团的聚氯乙烯(PVC)、梅里菲尔德(merrifield)肽树脂、聚苯乙烯、聚酯,聚二甲基硅氧烷(PDMS)、正或负性光致抗蚀剂(PR)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、和丙烯酸树脂(acryl)。此外,基板可以包括,诸如硒化锌(ZnSe)、砷化镓(GaAs)和磷化铟(InP)等半导体。然而,本发明不限于此。在另一示例性实施例中,基板可包括,但不限于,天然聚合物、合成聚合物或导电性高分子,在其表面上具有羟基基团,例如天然的或合成的沸石及其类似的多孔分子筛、纤维素、淀粉(直链淀粉和支链淀粉)和木质素。

[0053] 第一或第二基板的表面面积没有特别的限制。在使用上述颗粒排列方法的情况下,该方法可以被应用到具有大表面积的基板上,以致于使所有的颗粒完全可以在整个表面区域排列。

[0054] 在本发明示例性实施例中,在第一基板上排列的颗粒可以与相邻颗粒接触,或相分离,但本发明不限于此。例如,本发明通过调整所述第一基板上的孔隙之间的距离,使插入孔隙的颗粒能与相邻颗粒相接触或相分离。其结果是,可以形成具有紧密或非紧密堆积结构(close packed or non-close packed structure)的颗粒排列。此外,本发明可以,通过调整所述第一基板上的各孔隙的位置,可选地以斜方晶系紧密排列、六方晶系排列或其他方式排列颗粒。例如,孔隙横截面的两个相对点之间的最短距离可以是,但不限于,为 2nm 至 1000nm。

[0055] 同时,根据本发明,收集被插入所述第一基板孔隙中的颗粒,以使得可以形成一定的 1D、2D 和 3D 的图案或形状。作为一个非限定性的实施例,可以形成,如 1D 电线和 1D 条纹(stripe)这样的一维图案,如二维方形网格这样的二维图案,和类似于晶格结构的三维图案。在这种情况下,形成于第一基板上的颗粒可具有一种或至少两种图案或形状。由颗粒形成的图案的尺寸没有限制,可以是 1 毫米至 15 厘米、5 毫米至 5 厘米、或 8 毫米至 2 厘米(长度/宽度/高度)。根据本发明,颗粒可以以面心立方(100)排列、面心立方(111)排列或它们的组合布置在基板上。即,本发明可以在一个基板上进行同样的排列布置,或者同时进行至少两种不对称的布置。

[0056] 在本发明示例性实施例中,所述颗粒可以选自:有机聚合物、无机聚合物、无机材料、金属颗粒、磁性材料、半导体、生物材料、及它们的组合物,但是本发明不限于此。

[0057] 有机聚合物非限定性的实施例可以包括,但不限于,聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯酸酯、聚 α 甲基苯乙烯(polyalphanamethylstyrene)、聚甲基丙烯酸苄酯(polybenzylmethacrylate)、聚甲基丙烯酸苯酯(polyphenylmethacrylate)、聚甲基丙烯酸二苯酯(polydiphenylmethacrylate)、聚甲基丙烯酸环己酯(polycyclohexylmethacrylate)、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、等等。无机聚合物非限定性的实施例可包括,但不限于,钛氧化物、锌氧化物、铈氧化物、

锡氧化物、铊氧化物、钡氧化物、铝氧化物、铋氧化物、锆氧化物、铜氧化物、镍氧化物、二氧化硅、等等。金属颗粒的非限定性的实施例可包括,但不限于,金、银、铜、铂、铝、锌、铈、铈、钡、铋、锆、锡、钛、镉、铁、或它们的合金、等等。半导体颗粒的非限定性的实施例可包括单元素半导体(例如, Si 和 Ge) 和化合物半导体(例如, AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InP、InAs 和 InSb)。然而,本发明不限于此。颗粒的另一个非限定性的实施例可包括结晶和非结晶的、二价和多组分主族金属和过渡金属硫属化合物,例如二氧化硅、二氧化钛、氧化铟锡(ITO)和 Al_2O_3 ; 其中上述材料,至少两种材料是以芯/壳或芯/第一壳/第二壳形式或各种形式; 荧光芯材和包围所述芯材的各种材料的壳; 材料,其中至少两种材料形成洋葱样多层; 荧光材料,其中有机的、无机的、或有机和无机荧光分子是规则地或不规则地分布在有机和无机颗粒中; 及具有磁性的、反磁性的、顺磁性的、铁电的、铁电的、超导的、导电的、半导体或绝缘体性质的颗粒。生物材料的非限定性的实施例包括蛋白质、肽、DNA、RNA、多糖、寡糖、脂质、细胞、和它们的复合物。

[0058] 在本发明示例性实施例中,所述颗粒可以是,但不限于,可渗透的或不可渗透的。

[0059] 在本发明示例性实施例中,所述颗粒可以是对称的、非对称的或无定形的。非限定性的颗粒形状可包括球状的形状、半球形的形状、立方体形状、四面体的形状、五面体形状、六面体的形状、长方体形状、八面体形状、Y 形、柱状和圆锥形状。然而,本发明不限于此。颗粒可以是没有平坦刻面的连续弯曲形状。优选的是,颗粒可以是球状的形状。

[0060] 在本发明示例性实施例中,所述第一基板和颗粒通过施加物理性压力形成氢键、离子键、共价键、配位键、或范德瓦耳斯键(van der waals),但本发明不限于此。

[0061] 在本发明示例性实施例中,该薄膜可包括,但不限于,有机薄膜、无机薄膜或有机-无机复合薄膜。

[0062] 例如,该有机薄膜可以包括,但不限于,从由下列群组中选出的至少一种: 聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯酸酯、聚 α 甲基苯乙烯、聚甲基丙烯酸苄酯、聚甲基丙烯酸苯酯、聚甲基丙烯酸二苯酯、聚甲基丙烯酸环己酯、苯乙烯-丙烯腈共聚物和苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物。

[0063] 可以通过使用本发明的本领域中已知的和用于涂敷的无机材料,形成该无机薄膜。例如,可以使用上述用于无机聚合物、无机材料、金属颗粒、磁性材料、半导体、等等的示例性材料。然而,本发明不限于此。

[0064] 可通过适当地组合上述用于有机薄膜和无机薄膜的示例性材料,形成该有机-无机复合薄膜,但本发明不限于此。

[0065] 根据本发明的另一个方面,提供了一种用于制备有孔可渗透薄膜的方法,其包括:

[0066] 制备具有表面的第一基板,该表面上形成有第一凹雕或浮雕; [0064] 在所述第一基板上放置多个颗粒,然后,通过物理性压力将所述颗粒部分或全部插入所述第一凹雕或浮雕形成的孔隙中,以在所述第一基板上形成颗粒排列层;

[0067] 用第二基板接触其上形成有所述颗粒排列层的所述第一基板,以把所述颗粒排列层转移到所述第二基板上;

[0068] 用聚合物涂敷已被转移到所述第二基板上的所述颗粒排列层,以形成颗粒聚合物薄膜复合物; 以及

[0069] 去除所述颗粒聚合物薄膜复合物中所涂敷的部分聚合物,以形成多个孔,然后,通过该些孔除去所述颗粒。

[0070] 根据本发明的另一个方面,提供了一种用于制备有孔可渗透薄膜的方法,其包括:

[0071] 制备具有表面的第一基板,该表面上形成有第一凹雕或浮雕;

[0072] 在所述第一基板上放置多个颗粒,然后,通过物理性压力将所述颗粒部分或全部插入所述第一凹雕或浮雕形成的孔隙中,以在所述第一基板上形成颗粒排列层;

[0073] 制备具有表面的第二基板,该表面上形成有粘接剂层;

[0074] 用所述第二基板的粘接剂层接触其上形成有所述颗粒排列层的所述第一基板,以把所述颗粒排列层转移到所述第二基板上;

[0075] 用聚合物涂敷已被转移到所述第二基板上的所述颗粒排列层,以形成颗粒聚合物薄膜复合物;

[0076] 除去在所述第二基板上形成的所述粘接剂层,分离所述颗粒聚合物薄膜复合物,从而形成能使部分颗粒在所述颗粒聚合物薄膜复合底部暴露的孔,然后,把所述颗粒聚合物薄膜复合物转移到第三基板上,从而使所述第三基板的表面接触所述孔;及

[0077] 除去涂敷在所述颗粒聚合物薄膜复合物顶部的部分的聚合物,以形成多个孔,然后,通过该些孔除去该些颗粒。

[0078] 根据本发明另一个方面,提供了一种有孔可渗透薄膜,其中,所述薄膜的顶部和/或底部形成有所述孔,并贯穿所述薄膜的所述孔隙。

[0079] 在本发明示例性实施例中,所述孔可以是,但不限于,二维地和规则地排列。

[0080] 在本发明示例性实施例中,该薄膜可包括,但不限于,有机薄膜、无机薄膜或有机-无机复合薄膜。

[0081] 在本发明示例性实施例中,所述孔的尺寸可以是,但不限于,小于所述薄膜的所述孔隙的尺寸。

[0082] 在本发明示例性实施例中,所述薄膜的所述孔隙的尺寸可以是,但不限于,1nm至10000 μm 、为5nm至10000 μm 、10nm至10000 μm 、1nm至1000 μm 、5nm至1000 μm 、10nm至1000 μm 、1nm至100 μm 、5nm至100 μm 、或10nm到100 μm 。

[0083] 在本发明示例性实施例中,有孔可渗透薄膜可以有,但不限于,至少两种不同尺寸的孔。

[0084] 在本发明示例性实施例中,该薄膜可以是多层的有孔可渗透薄膜,在其中两层有孔可渗透薄膜彼此层叠,但本发明不限于此。在一个示例性实施例中,多层可渗透薄膜的孔可以是彼此贯通的,但本发明不限于此。在另一个示例性实施例中,多层有孔可渗透薄膜中各个薄膜的孔的形状和/或尺寸可以是彼此相同的或彼此不同的。

[0085] 下文将结合附图详细说明根据本发明示例性实施方式和实施例的具有规则排列的孔的薄膜及其制备方法。

[0086] 参照图1,根据本发明有孔可渗透薄膜的制备方法可以包括:在第一基板上形成颗粒排列层(S1);用第二基板接触其上形成有所述颗粒排列层的所述第一基板,以把所述颗粒排列层转移到所述第二基板上(S2);用第一薄膜形成材料涂敷已被转移到所述第二基板上的所述颗粒排列层,以形成第一颗粒薄膜复合物(S3);以及去除涂敷在所述颗粒排列

层的一部分所述第一薄膜复合物,以形成多个孔,然后,通过该些孔除去所述颗粒(S4)。然而,本发明不限于此。

[0087] 图2是用于说明在第一基板上形成颗粒排列层的步骤(S1)的进程图。与需要使用溶剂和自组装作为必要元素的常规排列颗粒方法不同,用于形成本发明的颗粒排列层的方法的特征在于,通过施加物理性压力(例如摩擦)把颗粒布置在基板上。因此,本发明并不需要为了颗粒在溶剂中自组装而对温度或湿度进行精确调整。此外,因为颗粒在基板表面迅速地朝着所希望的方向移动,因此在所述基板上的颗粒运动不会受到表面性质(例如,疏水性、电荷和粗糙度)的影响。在基板上形成图案的情况下,在使用分散在溶剂中的颗粒的传统技术中,由于溶剂的虹吸现象,颗粒不能轻易地插入由图案形成的微孔隙中,以致于颗粒的插入是不规则的。为了解决此问题,本发明对颗粒施用物理性压力以把颗粒直接插入到微孔隙中。因此,本发明可以把颗粒插入到所有的孔隙中。此外,相较于自组装排列,本发明的颗粒排列方法在图案化基板上排列颗粒过程中颗粒的尺寸和形状具有较大的公差。

[0088] 为了在第一基板上形成颗粒排列层,首先制备所述第一基板。如果有必要,用粘接材料(未图示)涂敷所述第一基板100。可以使用本发明领域中通常使用的任何涂敷方法作为用粘接材料涂敷所述第一基板的方法。例如,粘接剂层可以通过深涂层(deep coating)或旋涂(spin coating)形成,但是本发明不限于此。用于形成粘接剂层的粘接材料,可以使用,例如,聚乙烯亚胺(polyetherimide)(PEI)、聚丙烯酰胺(PAM)、聚二烯丙基二甲基氯化铵(poly-diallyldimethyl ammonium chloride)(DADMAC)、聚环氧乙烷(PEO)、等等,但本发明不限于此。粘接材料使颗粒120能够更好地附着在第一基板100上。在颗粒排列层在第一基板上形成之后,可在颗粒排列层转移到第二基板上之前,除去粘接剂层,以有利于颗粒排列层的转移,但本发明不限于此。用于除去粘接材料的方法没有特别的限制。在涂敷粘接材料(例如聚乙酰胺(polyetherimide)(PEI)的情况下,粘接材料可以通过加热基板除去。出于与如上所述同样的原因,根据本发明的有孔可渗透薄膜的制备方法可以进一步包括,在颗粒排列层转移到第二基板上之前,用粘接材料涂敷第二基板的表面。然而,本发明不限于此。

[0089] 拟在第一基板上排列的颗粒可以是不分散在溶剂中的粉末形式,或者,可以相对于颗粒的体积用体积比为约0至约10倍,优选为约0至约3倍的溶剂涂敷,或者相对于颗粒的体积,浸渍或分散在体积比为约0至约10倍,优选为约0至约3倍的溶剂中。优选地,可以使用不分散在溶剂中的干燥粉末状的颗粒,或可以使用涂敷有溶剂或浸渍在溶剂中的颗粒,这样的话,当给颗粒施用物理性压力时,溶剂可以充当润滑油,但本发明不限于此。

[0090] 该颗粒可以通过物理性压力在第一基板上排列,例如,通过摩擦或按压基板,但本发明不限于此。摩擦是指向颗粒简单地施加物理性压力,以在颗粒和基板之间形成物理或化学键。化学键可以包括的氢键、离子键、共价键、配位键、或范德瓦耳斯键。优选地,所述化学键可以包括离子键和氢键。摩擦可以通过使用裸手或戴橡胶手套的手向颗粒施加压力进行,或通过使用摩擦机向颗粒施加压力进行。或者,摩擦可通过使用摩擦工具进行,优选地,通过使用第一构件130向颗粒施加压力进行,但是本发明不限于此。第一基板可以是例如几何形状的弹性材料,例如天然或人造橡胶板、塑料板和PDMS板、玻璃基板或硅晶片。然而,本发明不限于此。如果通过使用所述第一构件进行摩擦,则颗粒可以通过进行至少一次往复运动来排列,方向与在物理性压力被施加到所述第一基板上的颗粒的状态下的第一基

板的方向平行。摩擦的时间没有特别的限制。然而,如果形成单层的颗粒,摩擦进行 10 秒至 180 秒,优选为约 30 秒。然而,本发明不限于此。同时,根据本发明的有孔可渗透薄膜的制备方法可以进一步包括步骤:在排列所述第一基板的所述颗粒之后,除去还没有通过使用具有粘接物 110 的第二构件 140 被随机固定的剩余颗粒。

[0091] 颗粒排列层可包括,但不限于,单层或多层。通过上述方法形成颗粒排列层之后,本发明可以通过进一步包括下述方法形成第二单层:把多个颗粒放置在由所形成的第一单层的颗粒中的至少三个颗粒形成的孔隙,然后,通过把颗粒通过物理性压力插入该孔隙中。通过执行该方法至少一次,可以形成至少具有两层颗粒的多层颗粒排列层。在本发明中,所述第二单层的颗粒可以在第一单层颗粒上立式(upright)排列。然而,本发明不限于此。当在单层颗粒上堆叠另一单层颗粒时,本发明可以包括:在施加诸如摩擦等物理性压力之前,在较低的单层颗粒上进一步涂敷粘接剂层,例如,PEI。然而,本发明不限于此。

[0092] 形成第一单层的颗粒的尺寸/形状/材料,与被插入到所述第二孔隙的颗粒的尺寸/形状/材料相比,可以是相同的或不同的。即,当颗粒以具有至少两个层的多层形式排列时,形成相邻两层的颗粒的尺寸/形状/材料可以是彼此相同的或彼此不同的。此外,当颗粒以具有至少两层的多层形式排列时,两个相邻层的模式,可以是彼此相同的或彼此不同的。通过使用如上所述形成的多层颗粒,该多层颗粒可以同时被转移到第二基板上。通过上述的方法,颗粒排列层 150 可以形成在第一基板上(参照图 2 的 S1、和图 7 所示的 a))。

[0093] 图 3 是用于说明步骤(S2)的使排列在第一基板的颗粒排列层和第二基板接触以将该颗粒排列层转移到该第二基板上的进程图。在把形成于第一基板 100 上的颗粒排列层 150 转移到第二基板 200 上之前,为了促进颗粒排列层的转移,粘接材料 110 可以被移除。然而,本发明不限于此。用于除去粘接材料的方法没有特别的限制。但是,如果涂敷有例如聚醚酰亚胺(PEI)等粘接材料,则该粘接材料可以通过加热该模板基板而被除去。在这种情况下,用于加热该模板基板的温度和时间可能会有所不同,这取决于所使用的粘接材料。如果使用 PEI,可以在介于 400℃至 600℃之间,或在 500℃加热 1 小时,但是,本发明不限于此。如果粘接剂的材料是光致抗蚀剂(PR)的,则例如,通过把涂敷有光致抗蚀剂的基板浸渍在剥离液中或通过在该基板上喷洒剥离液,除去光致抗蚀剂,但是,本发明不限于此。剥离液的非限定性实施例可包括强碱水溶液、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砜、N-甲基-2-吡咯烷酮、甲醇、等等,但是,本发明不限于此。

[0094] 为了促进形成于第一基板 100 上的颗粒排列层转移到第二基板 200 上,本发明还可以包括:在把颗粒排列层转移到第二基板上之前,用粘接材料涂敷第二基板表面。然而,本发明不限于此。通常在本发明技术领域中的使用的任何基板可以不受限制地作为第一和第二基板使用。例如,可以使用玻璃、熔融石英晶片、硅片、或涂敷有光致抗蚀剂的基板,但是,本发明不限于此(参考图 3 的 S2,和图 7 的(b))。

[0095] 图 4 是用于说明以下步骤的进程图:用第一薄膜形成材料涂敷转移到第二基板上的颗粒排列层以形成第一颗粒薄膜复合物的步骤(参考图 7 的 S3 和(c)),及除去涂敷在所述颗粒排列层上的一部分所述第一薄膜以形成多个孔且接着通过该些孔除去所述颗粒的步骤(S4)。所述第一薄膜是指颗粒排列层。

[0096] 为了形成第一薄膜 170,用第一薄膜形成材料 160 涂敷所述第二基板上的颗粒排列层。可以使用在本发明的技术领域通常使用的任何涂敷方法作为涂敷方法。例如,第

一薄膜 170 可以使用第一薄膜形成材料 160 通过深涂或旋涂形成,但是,本发明不限于此。该薄膜可以选自:有机薄膜、无机薄膜、有机-无机混合薄膜、和它们的组合。例如,有机薄膜可以包括从下列群组中选出的至少一种:聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯酸酯,聚 α 甲基苯乙烯、聚甲基丙烯酸苄酯、聚甲基丙烯酸苯酯、聚甲基丙烯酸二苯酯、聚甲基丙烯酸环己酯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、以及苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物。然而,本发明不限于此。

[0097] 除去涂敷在所述颗粒排列层上的一部分所述第一薄膜以形成多个孔且接着通过该孔除去该颗粒的所述步骤(S4),可以包括:通过蚀刻从所述第一颗粒薄膜复合物除去一部分所述第一薄膜,以形成多个孔(图 7(d)所示),从而暴露各颗粒的一部分,并通过该些孔除去暴露的颗粒(图 7(e)所示的)。然而,本发明不限于此。用于蚀刻薄膜的方法可以是本发明技术领域常用的蚀刻方法,并且可以包括干法蚀刻和湿法蚀刻。例如,该薄膜可以通过使用能够选择性地去除所述第一薄膜的蚀刻液,或通过等离子体蚀刻(例如,氧等离子体蚀刻)进行蚀刻,但是,本发明不限于此。覆盖颗粒排列层的部分薄膜通过上述蚀刻方法蚀刻,以使得颗粒被暴露。此后,颗粒可以通过下文所述的方法除去。能够仅仅选择性地去除颗粒的任何方法,可以不受限制地作为用于除去颗粒的方法。例如,颗粒可通过使用酸性溶液的湿法蚀刻除去,但是,本发明不限于此。有孔可渗透薄膜 180 可以通过从颗粒薄膜复合物 170 中除去颗粒的步骤(S4)制备(请参阅图 7 的 S4 和 d)和 e))。

[0098] 在去除所形成薄膜或薄膜的底部中的颗粒之前或之后,本发明还可以包括从所述第二基板分离由涂敷薄膜形成材料所形成的该第一颗粒薄膜复合物,或从所述第二基板分离有孔可渗透薄膜。如果必要的话,可以将被分离的该第一颗粒薄膜复合物或该有孔可渗透薄膜转移到目标基板。例如,该目标基板可以具有支撑基板,该支撑基板的孔比该可渗透薄膜的孔较大。更具体地,可以将被分离的该第一颗粒薄膜复合物或该有孔可渗透薄膜转移到硅晶片,该硅晶片的孔比该可渗透薄膜的孔较大。然而,本发明不限于此。

[0099] 在下文中,将参照非限定性的示例性实施方式更详细地解释本发明的示例性实施方式中的一种。然而,本发明不限于此。

[0100] 实施本发明的模式

[0101] 实施例 1

[0102] 使用图案化的聚二甲基硅氧烷(PDMS)基板(节距 700nm)作为所述第一基板。使用均匀尺寸的 SiO_2 珠(650nm)作为颗粒。通过摩擦在所述第一基板上排列均匀尺寸的 SiO_2 珠(650nm),以使得形成 SiO_2 珠单层。

[0103] 使用玻璃基板作为第二基板。把 0.6wt% 的聚乙烯亚胺(PEI)作为粘接材料旋涂(3000 转,20 秒)在所述第二基板上,把单层 SiO_2 珠转移到玻璃基板上。此后,将薄膜形成材料 PMMA(2 克;分子量:996,000)添加在甲苯(50 克)中,在 60℃ 下搅拌以充分溶解 PMMA,以便制备出 4% 的 PMMA 溶液。将该溶液冷却至室温后,把在玻璃基板上的 SiO_2 珠单层在该溶液中浸渍 15 分钟。此后,把在玻璃基板上的 SiO_2 珠单层从该溶液中取出,并以 3000rpm 的速度旋涂 20 秒,以使得 PMMA 涂敷到 SiO_2 珠单层,从而形成 SiO_2 珠-PMMA 薄膜复合物。

[0104] 由上述方法形成的在玻璃基板上的 SiO_2 珠-PMMA 薄膜复合物,在第二蒸馏水中浸渍 20 分钟,以便 SiO_2 珠-PMMA 薄膜复合物和玻璃基板相分离。把该 SiO_2 珠-PMMA 薄膜复合物转移到硅晶片上。

[0105] 把在硅晶片上的 SiO_2 珠-PMMA 薄膜复合物在 140°C 烘箱中加热一小时后,通过使用 O_2 等离子体清除器(Harrick)5 分钟,对 SiO_2 珠-PMMA 薄膜复合物的顶端 PMMA 薄膜部分的一部分进行蚀刻并除去。在蚀刻后,把 SiO_2 -珠 PMMA 薄膜复合物在 5% HF 溶液放置 4 秒,以除去 SiO_2 -珠。然后,将复合物用第二蒸馏水洗涤,并干燥,从而形成有孔可渗透 PMMA 薄膜。图 5 示出了有孔可渗透 PMMA 薄膜的 SEM 照片。

[0106] 实施例 2

[0107] 通过图 6 所示的方法制备有孔可渗透 PMMA 薄膜。

[0108] 首先,使用均匀尺寸的 SiO_2 珠($1.2\ \mu\text{m}$)通过摩擦,在作为第一基板的半球形图案化的聚二甲基硅氧烷(PDMS)上形成 SiO_2 珠单层作为颗粒层。将 0.6wt% 的 PEI 作为粘接材料旋涂(3000 转,20 秒)在作为第二基板的玻璃基板上之后,将 SiO_2 珠单层转移到该玻璃基板上。此后,将作为薄膜形成材料的 PMMA(2 克,分子量:996,000)加入到在甲苯(50 克)中,在 60°C 温度下搅拌(8% PMMA 溶液),以充分溶解 PMMA。将该溶液冷却至室温后,将在该玻璃基板上的 SiO_2 珠单层在该溶液中浸渍 15 分钟。此后,将在该玻璃基板上的 SiO_2 珠单层从该溶液中取出,并以 3000rpm 的速度旋涂 20 秒,从而制备出涂敷有 8% PMMA 的 SiO_2 珠单层。

[0109] 由上述方法形成的在玻璃基板上的 SiO_2 珠-PMMA 薄膜复合物,在第二蒸馏水中浸渍 20 分钟,以便 SiO_2 珠-PMMA 薄膜复合物和该玻璃基板相分离。把该 SiO_2 珠-PMMA 薄膜复合物转移到另一个玻璃基板上。

[0110] 把在该玻璃晶片上的 SiO_2 珠-PMMA 薄膜复合物在 140°C 烘箱中加热一小时后,通过使用 O_2 等离子体清除器(Harrick)5 分钟对部分 PMMA 薄膜进行蚀刻并除去。在蚀刻后,把 SiO_2 -珠 PMMA 薄膜复合物在 5% HF 溶液放置 4 秒,用第二蒸馏水洗涤,并且接着干燥,以除去 SiO_2 珠,从而形成有孔 PMMA 薄膜。图 7 示出了上面所描述的制备方法中形成的 SiO_2 珠单层、 SiO_2 珠-PMMA 薄膜复合物、和有孔 PMMA 薄膜的 SEM 照片。将有孔 PMMA 薄膜转移到有孔硅晶片上,并通过扫描型电子显微镜(SEM)观察(图 8)。

[0111] 在图 8a 中,浅色部分表示硅晶片,深色部分表示在该硅晶片上的孔。图 8b 示出了在该硅晶片上的孔的放大图。可以观察到,具有由本发明制备方法形成的有孔可渗透薄膜被转移到了该硅晶片的孔上。图 8c 示出了该硅晶片孔区域的进一步的放大照片。从该照片可以观察到具有规则排列孔的可渗透薄膜。

[0112] 实施例 3

[0113] 除了使用聚苯乙烯而不是 PMMA 作为薄膜形成材料之外,通过与实施例 2 相同的方法制备有孔聚苯乙烯薄膜。有孔聚苯乙烯薄膜转移到有孔硅晶片上,并使用扫描电子显微镜(SEM)进行观察(图 9)。在图 9a 中,浅色部分表示硅晶片,且深色部表示在该硅晶片上的孔。图 9b 表示在该硅晶片上的孔的放大图。观察到,在硅晶片的孔上形成了通过具有本发明的制备方法形成的有孔薄膜。图 9c 示出了该硅晶片孔区域的进一步放大的照片。从该照片,观察到具有规则排列孔的薄膜。

[0114] 上文描述的示例性实施例用于说明的目的,并且本技术领域的技术人员可以理解的是,在不改变示例性实施例的技术构思和基本特征的情况下,可以作出各种变化和修改。因此,很显然,在上述示例性实施例在各方面都是示例性的,并且不限制本发明。例如,描述成单一类型的每个组件可以以分布式的方式实现。同样地,描述为分布式的组件可以以相

结合的方式来实现。

[0115] 本发明构思的范围由以下权利要求及其等同方案来限定，而不是由示例性实施例的具体描述来限定。应理解的是，由权利要求及其等同方案的含义和范围所能想到的所有修改和实施例都包含在本发明构思的范围内。

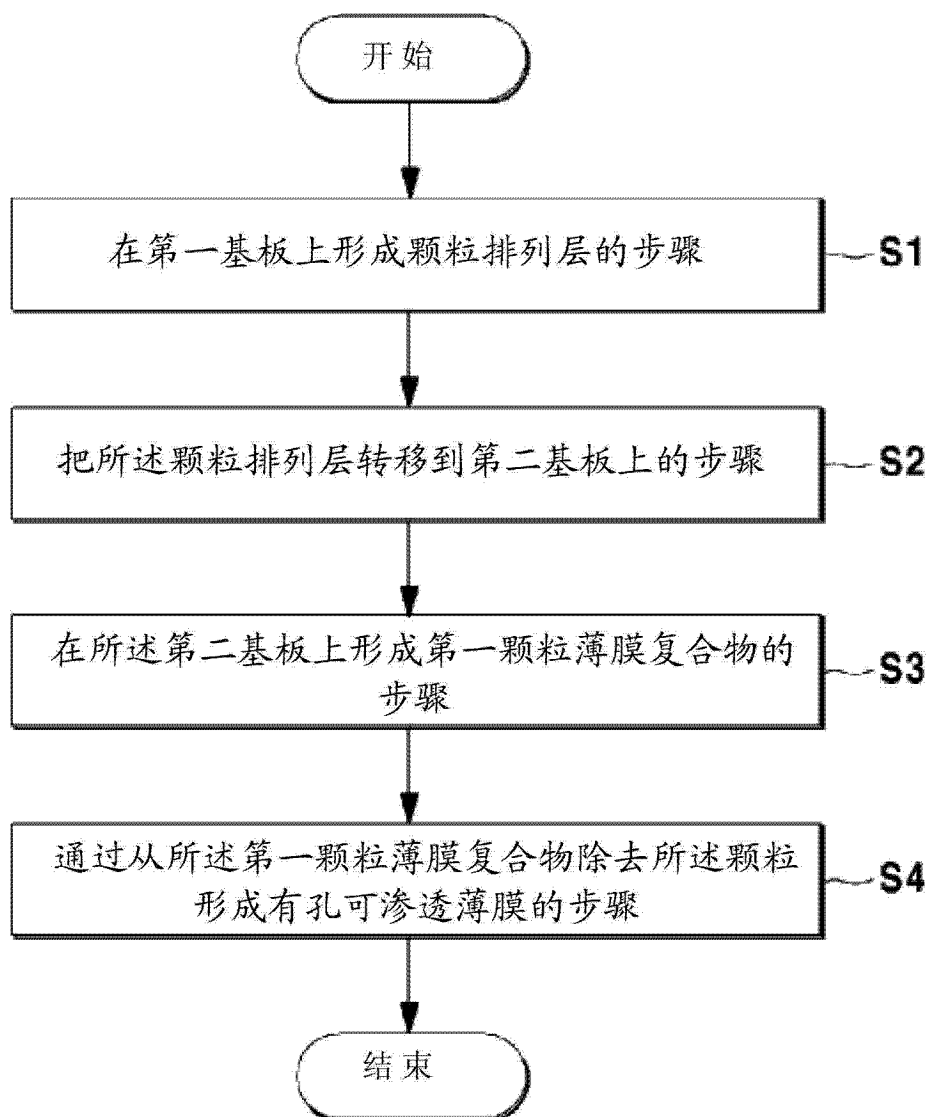


图 1

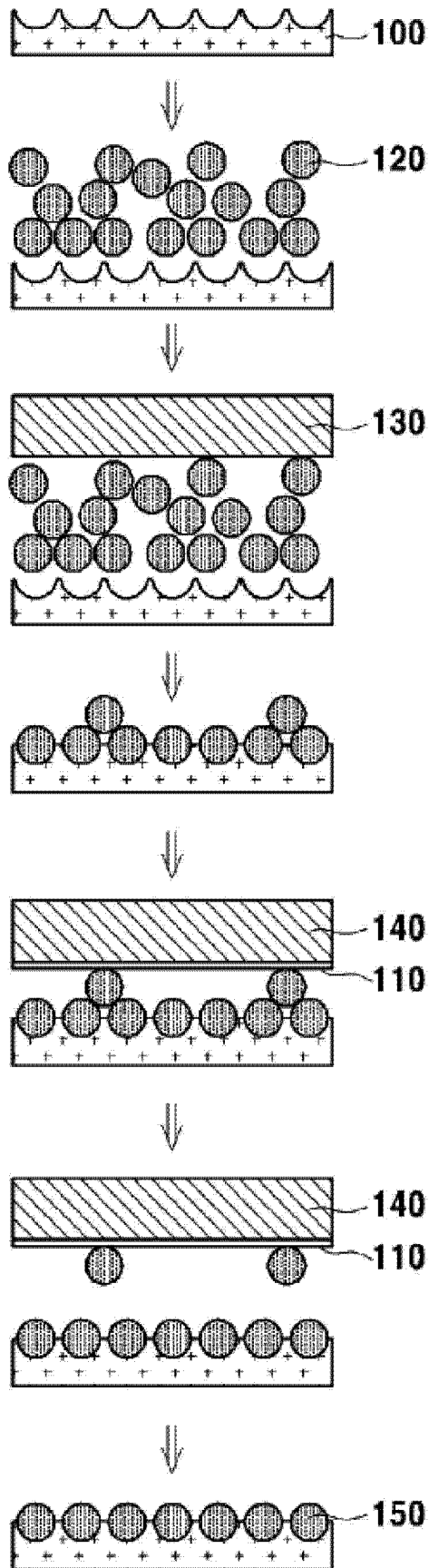


图 2

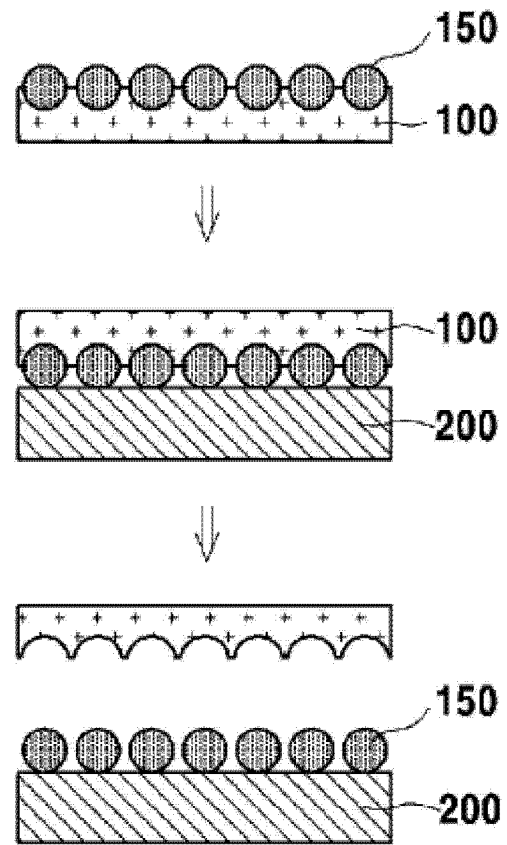


图 3

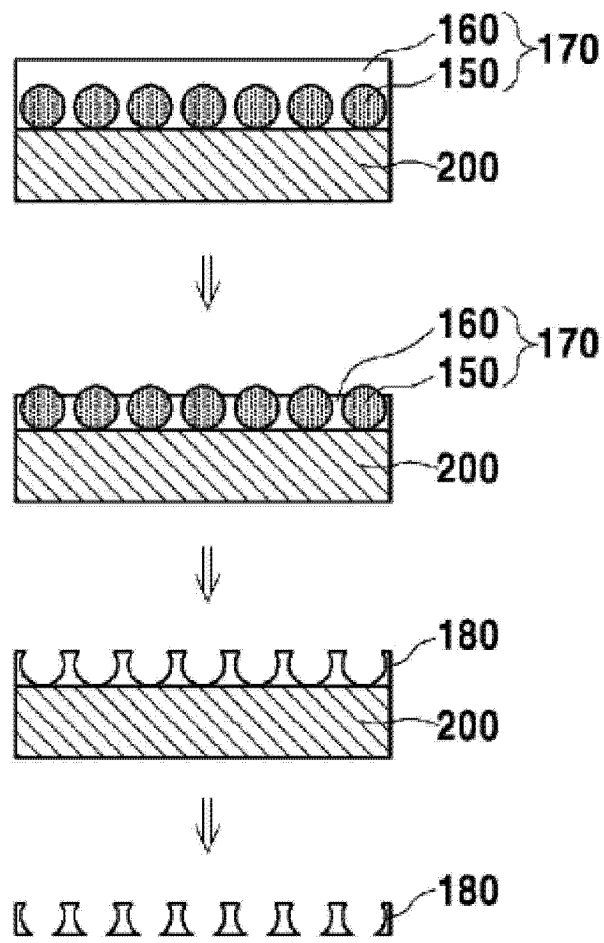


图 4

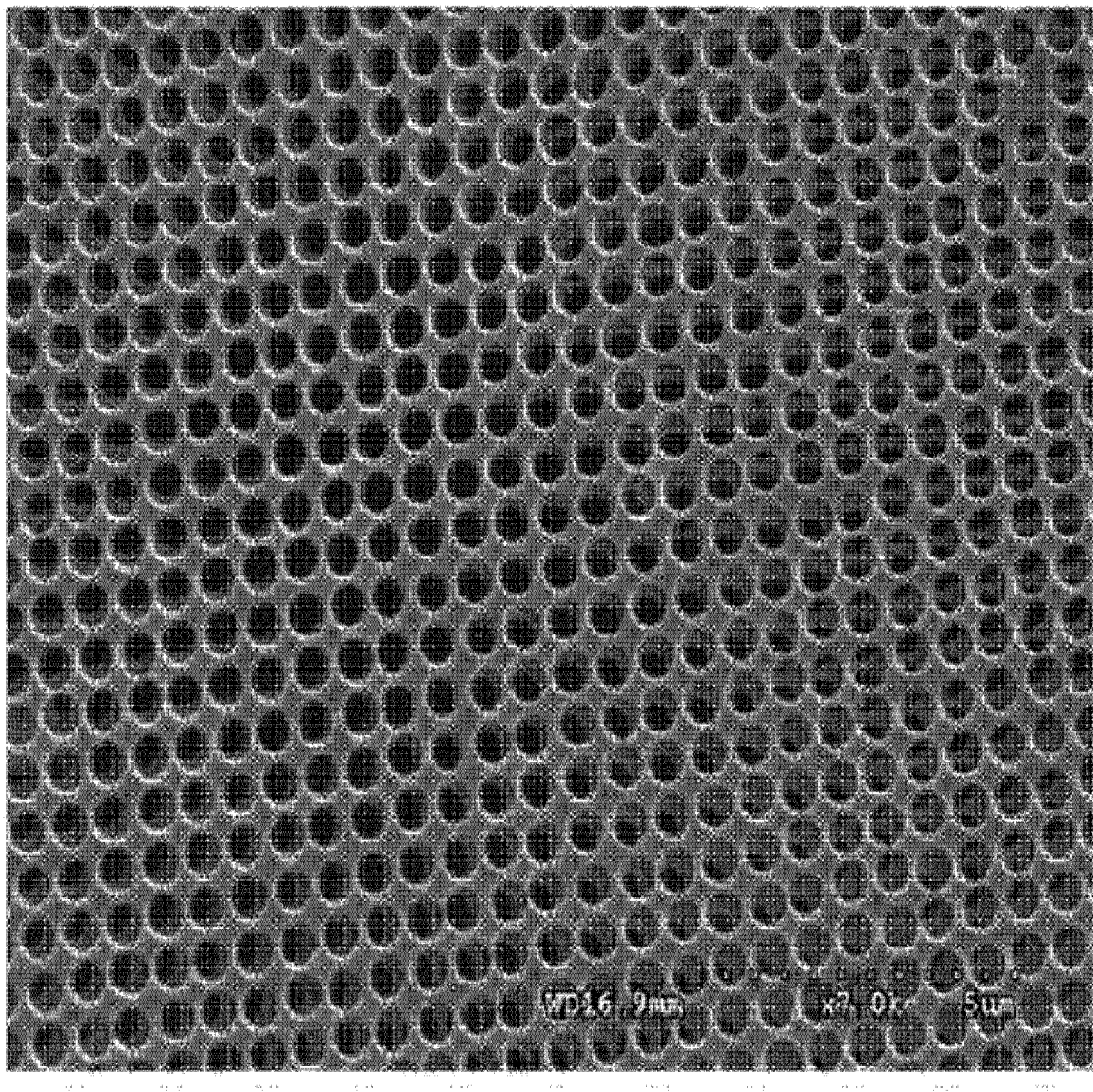


图 5

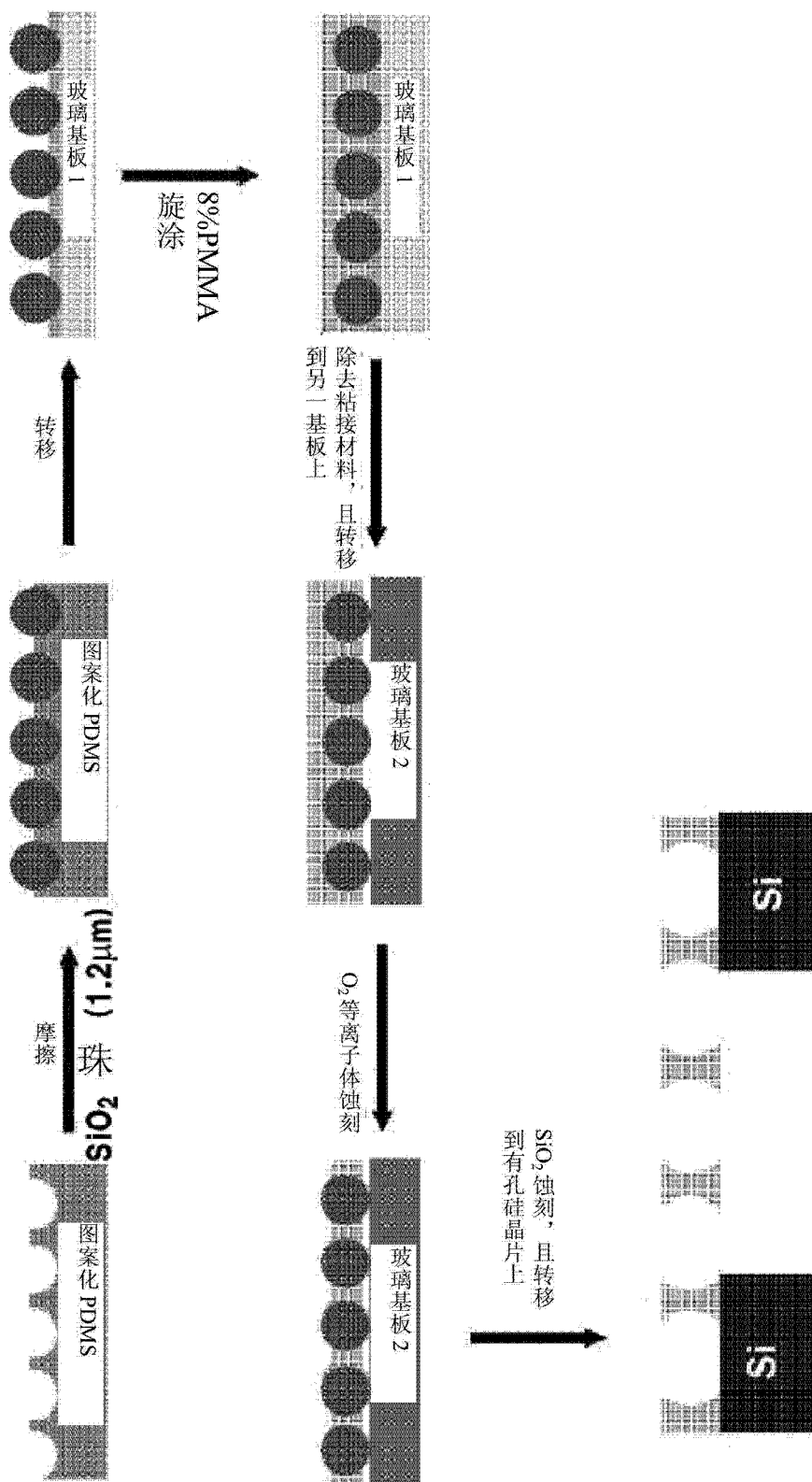


图 6

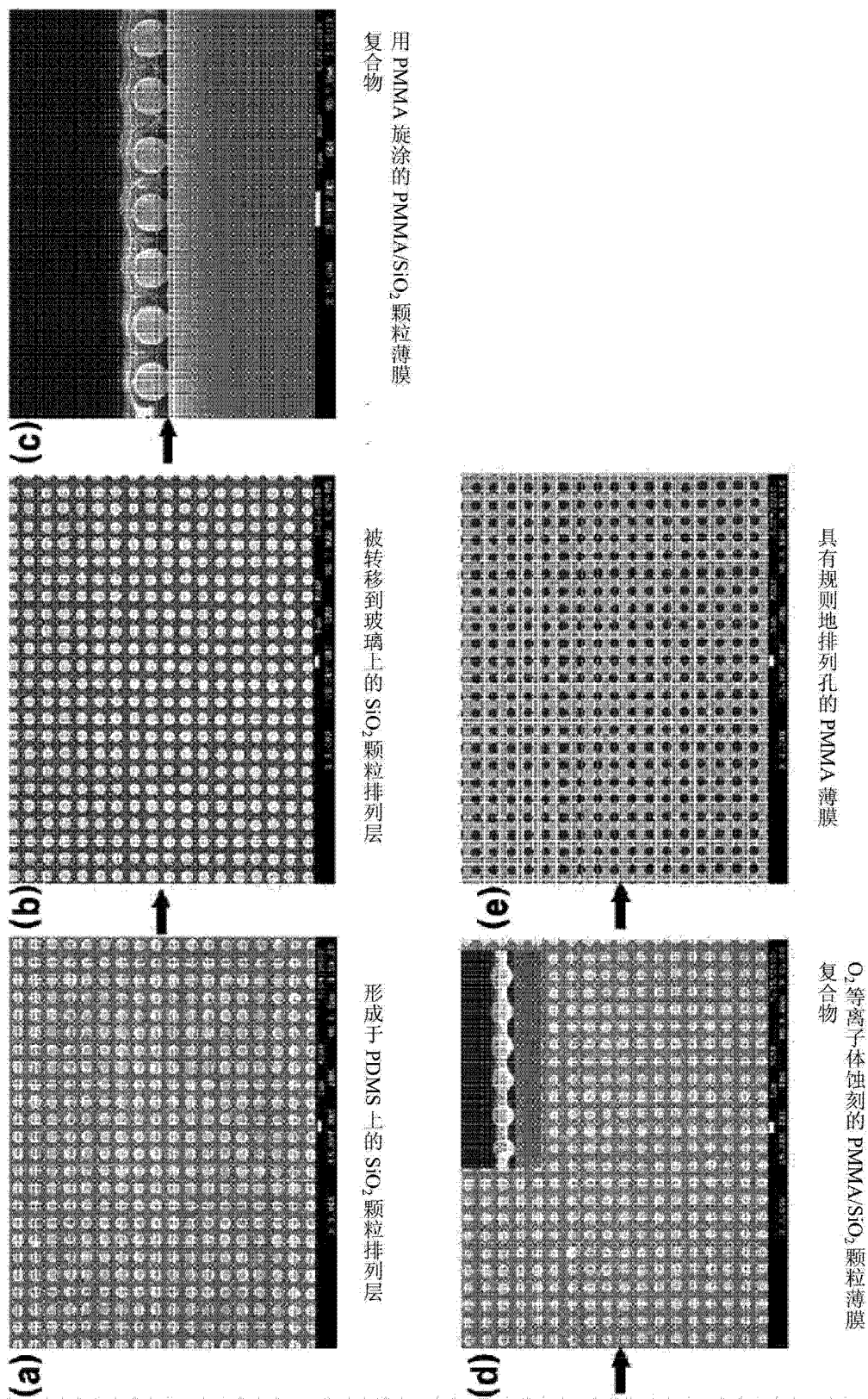


图 7

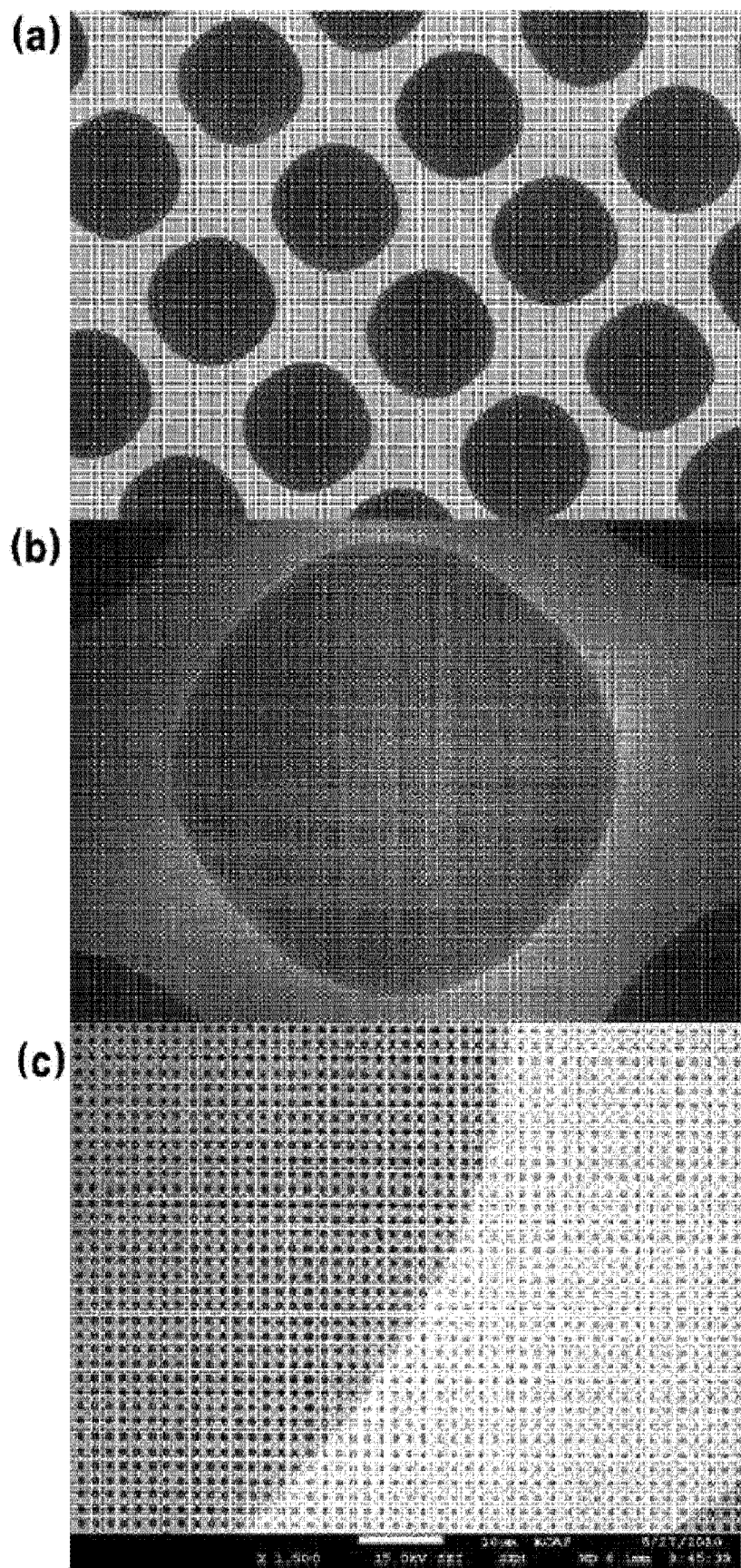


图 8

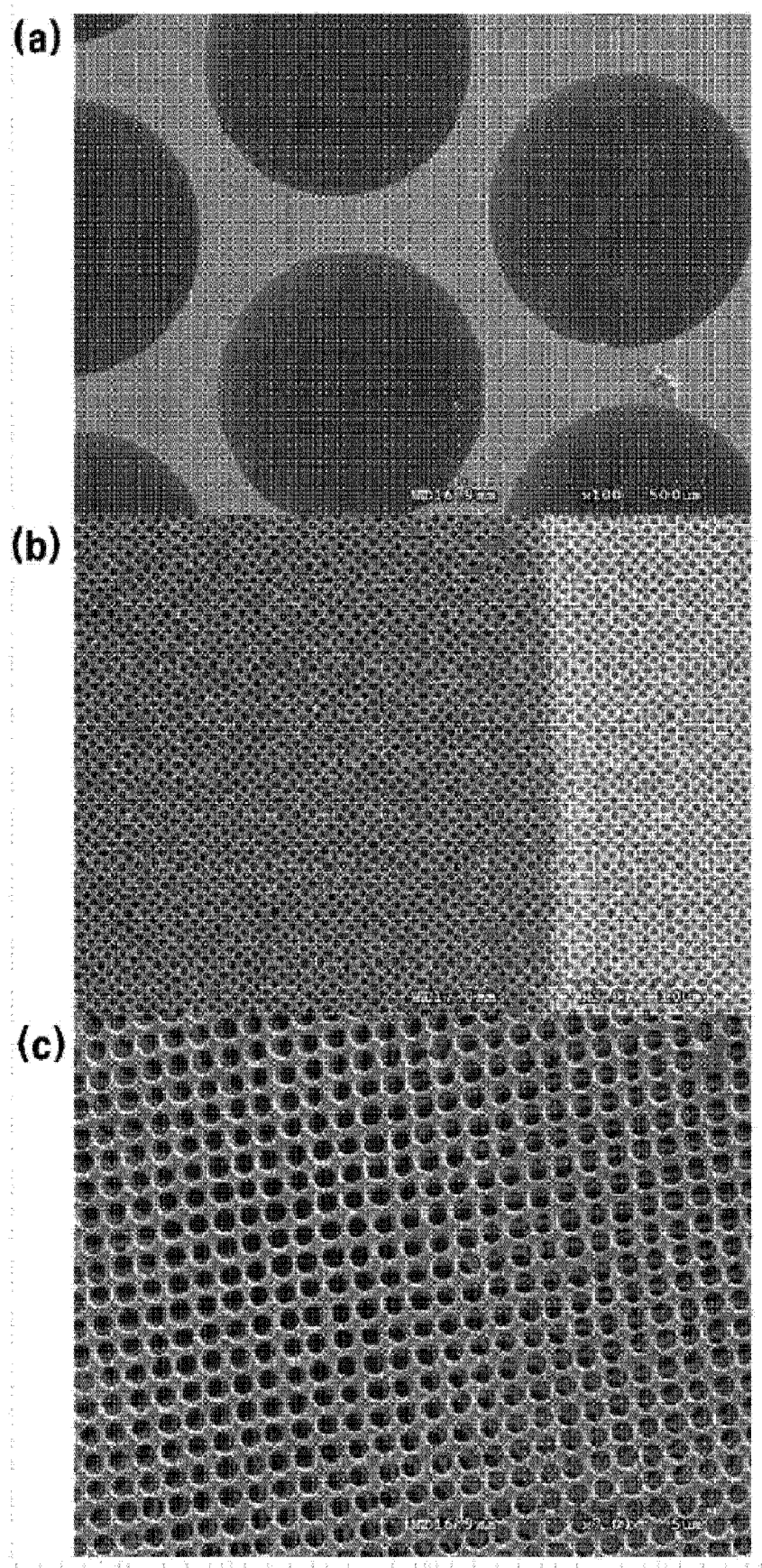


图 9