

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 11 月 1 日 (01.11.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/196319 A1

(51) 国际专利分类号:
G03F 7/038 (2006.01) **C09K 11/65** (2006.01)
G03F 7/42 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/109454

(22) 国际申请日: 2017 年 11 月 6 日 (06.11.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710288631.1 2017年4月27日 (27.04.2017) CN

(71) 申请人: 苏州大学(SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国江苏省苏州市相城区济学路
8号, Jiangsu 215137 (CN)。

(72) 发明人: 陈高健(CHEN, Gaojian); 中国江苏省
苏州相城区济学路8号, Jiangsu 215137 (CN)。

翁雨燕(WENG, Yuyan); 中国江苏省苏州相
城济学路8号, Jiangsu 215137 (CN)。李志运
(LI, Zhiyun); 中国江苏省苏州相城区济学
路8号, Jiangsu 215137 (CN)。

(74) 代理人: 苏州翔远专利代理事务所(普通合
伙)(SUZHOU FLY PATENT AGENCY (GENERAL
PARTNERSHIP)); 中国江苏省苏州吴中区木
渎镇金枫路216号2幢金星东创科技园C号楼
816室陆金星, Jiangsu 215000 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

(54) Title: CARBON NANO-DOT PHOTORESIST WITH FLUORESCENT EFFECT, AND IMAGING METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 具有荧光效应的碳纳米点光刻胶及其成像方法

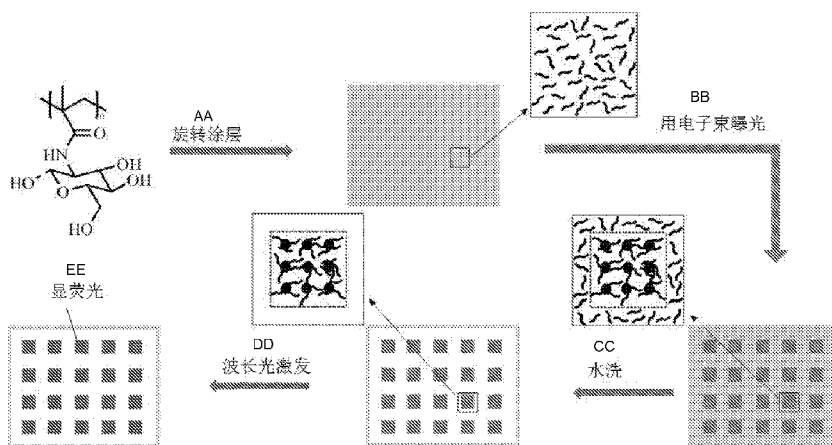


图 1

AA SPIN COATING LAYER
BB ELECTRON BEAM EXPOSURE
CC WASH WITH WATER

DD WAVELENGTH EXCITATION
EE DISPLAY FLUORESCENCE

(57) Abstract: A carbon nano-dot photoresist with a fluorescent effect, and an imaging method thereof, the photosensitive resin being a sugar-containing polymer, the controllable carbonisation and self-crosslinking effect of same in a certain electron beam exposure dose range being used to prepare carbon nano-dots having nano-scale precision positioning, and the fluorescent properties of same under illumination of specific wavelengths being used to implement fluorescence development and other applications. Water is the only solvent used, having the characteristic of being environmentally friendly, and fluorescent carbon nano-dots with any nano pattern can be formed at any specified position, resolving the two problems of fluorescent particle preparation and nano-scale precision positioning, and having wide scope for application in semiconductor manufacturing and the biological field.

MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 具有荧光效应的碳纳米点光刻胶及其成像方法, 所述感光树脂为含糖聚合物, 利用其在一定电子束曝光剂量范围内的可控碳化及自交联作用, 实现具有纳米尺度精确定位的碳纳米点制备, 在特定波长光照下具有荧光特性, 实现荧光显影及其他应用。水是其中唯一使用的溶剂, 具有绿色环保的特点, 同时可在任意指定位置形成具有任意纳米图案的荧光碳纳米点, 一步解决荧光粒子制备与纳米尺度精确定位两个问题, 在半导体制造以及生物领域具广泛的应用前景。

具有荧光效应的碳纳米点光刻胶及其成像方法

技术领域

本发明涉及光刻胶领域，具体涉及一种具有荧光效应的碳纳米点光刻胶及其成像方法。

背景技术

随着光电技术的发展，器件尺寸逐步缩小，具有纳米尺寸的量子点在将来的数十年中可作为一种较好的基础材料。在这个领域中量子点的合成和定位一直是非常重要的问题，大多数情况下，这两个问题是被分别处理的。量子点的合成主要分为两种类型：“自上而下法”和“自下而上法”即大尺寸的材料研碎，或是以小分子为前驱体制得。然而，在科学研究和工业制造领域中，量子点的定位和铺设在功能实现方面具有更重要的作用。例如，量子计算机中三维量子点的构建，表面等离激元的精确分析和光子晶体的选频特性都有赖于量子点的精确定位和有序排列。纳米尺度下，在任意位置精确铺设单个或一系列量子点将是该领域一种革命性的突破。目前大量的研究都集中于如何精确铺设已经制备好的量子点上，但是对于量子点剂量和位置的精确控制仍面临较大的挑战。量子点的自组装是目前报道的主要定位方法。光镊和电渗微流控制是在微米粒子的精确定位方面也起到了很明显的作用。然而由于光学梯度会随着颗粒体积的变小而衰减，通过光镊精确定位尺寸较小的纳米粒子是比较困难的。同样由于纳米粒子的布朗运动明显，电渗微流控制技术在微米尺度的控制中更适合。那么我们提出一种完全不同的量子点制备和定位的方法，将传统分立的两个步骤糅合，即精确控制，原位生成量子点。与其相关的例子是在宽能隙带材料中引入点缺陷，从而实现金刚色心的发光，相关报道已经在金刚石和碳化硅材料中实现。而且随着激光直写技术的发展，空间分辨率可以超越光学衍射极限。然而，这种方法尚未应用到量子点的制备当中。

发明内容

本发明目的是提供具有荧光效应的碳纳米点光刻胶及其成像方法，采用一步法完成量子点的制备和铺设，打破量子点精确定位的瓶颈，解决量子点定位与构型的精确控制难以一步完成的问题。

本发明的一种技术方案是：一种具有荧光效应的碳纳米点光刻胶，包括：

a, 用于电子束下自交联的含糖聚合物, 其侧链具有糖环;

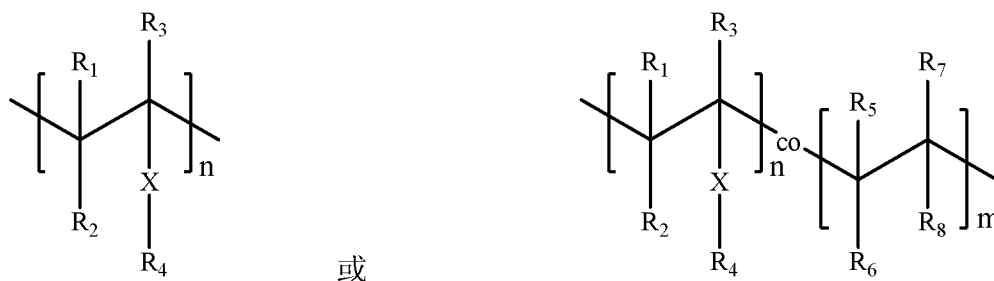
b, 溶剂: 水。

进一步的, 所述含糖聚合物为葡萄糖均聚合物、甘露糖均聚合物、葡萄糖与甲基丙烯酸的共聚物、葡萄糖与对苯乙烯磺酸钠的共聚物中的任意一种。

进一步的, 所述含糖聚合物与水的质量比为 1: $10 \sim 1000000$ 。

进一步的, 所述含糖聚合物的分子量为 800-1000000。

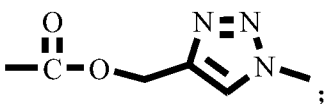
进一步的, 所述含糖聚合物的结构如下:



其中, R_1 : H、 $-\text{CH}_3$;

R_2 或者 R_3 : H、 $-\text{CH}_3$,

R_4 : 糖环 (葡萄糖环, 半乳糖环, 甘露糖环以及其他符合糖定义的多羟基化合物);

X : O、C、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{O}-$ 、;

R_5 : H、 $-\text{CH}_3$;

R_6 或 R_7 : H、 $-\text{CH}_3$,

R_8 : $-\text{COOH}$ 、 $-\text{Ph}-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ 。

本发明的另一种技术方案是: 一种具有荧光效应的碳纳米点光刻胶的成像方法, 其包括步骤: (1) 将含糖聚合物溶于水, 制得含糖聚合物光刻胶溶液; (2) 将所述光刻胶溶液铺在待处理基板表面, 做成电子束光刻胶薄膜; (3) 进行电子束曝光, 在电子束的作用下, 曝光区域发生自交联, 使得所述曝光区域的含糖聚合物发生交联而不溶于水; 并且在电子束曝光的位置形成纳米级的碳点; (4) 将其放到 300-800 nm 波长范围的波长光源下, 具有荧光效应。

进一步的, 步骤 (1) 中, 所述含糖聚合物光刻胶溶液的浓度为

0.1mg/L~100g/L。

进一步的，步骤（2）中，将所述光刻胶溶液铺在待处理基板表面的方法为旋涂法或滴涂法中的任意一种，所述基板为硅片、ITO 玻璃、表面具有金膜镀层的石英片、表面具有银膜镀层的 SiO₂ 片中的任意一种。

进一步的，步骤（3）中，所述电子束曝光的条件为：电压为 5 kV~30 kV、工作距离为 5 mm~20 mm、光阑为 5μm-30μm、曝光计量为 1000~100000 μC/cm²。

进一步的，步骤（4）中，含糖聚合物薄膜在曝光点处形成碳纳米点，碳纳米点具有对应的量子荧光效应，在其对应波长紫外或可见光的激发下，产生荧光。

本发明优点是：

（1）将带有糖环侧链的水溶性聚合物溶于水，配成光刻胶溶液，并在待处理基板上形成光刻胶薄膜，免去了传统光刻胶溶液以氯苯或者乳酸乙酯作为溶剂所带来的刺激性和不稳定性；

（2）后期仍以水作为显影液，代替了甲基异丁基甲酮或异丙醇，且无需定影，水洗以后即可以得到显影图像；

（3）整个过程只涉及水溶性聚合物和水，绿色环保无污染；

（4）可通过电子束精确定位光刻胶中碳纳米点的位置；

（5）由电子束曝光将碳点组合成任意图案，在特定波长激发下，曝光区域具有蓝色荧光。

（6）通过电子束辐照含糖聚合物光刻胶一步解决荧光粒子制备与纳米尺度精确定位两个问题。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案，下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动性的前提下，还可以根据这些附图获得其它的附图。其中，

图 1 为本发明的具有荧光效应的碳纳米点光刻胶的成像方法的步骤示意图；

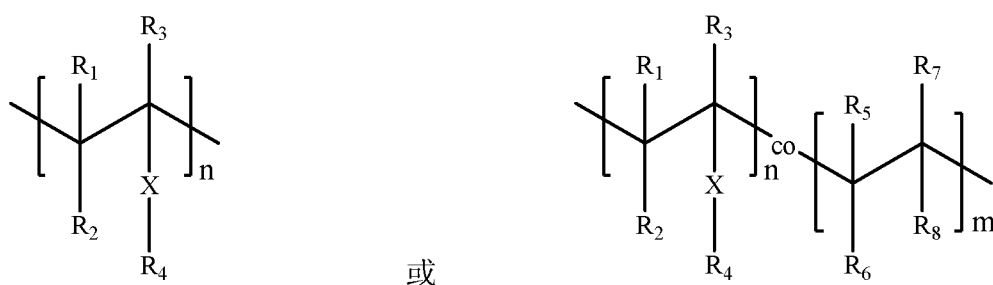
图 2 为本发明的具有荧光效应的碳纳米点光刻胶图案的 AFM 表征图；

图 3 为本发明的具有荧光效应的碳纳米点的精确定位图（SEM 图和 405 nm 激发下光学图）；

图 4 为本发明的基于含糖聚合物碳点的方块阵列荧光共聚焦图、及其紫外吸收光谱图和荧光发射光谱图。

具体实施方式

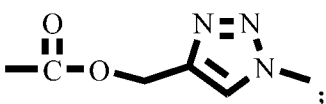
本发明提供具有荧光效应的碳纳米点光刻胶，包括 a，用于电子束下自交联的含糖聚合物，其侧链具有糖环； b，溶剂：水。其中，含糖聚合物为：葡萄糖均聚合物、甘露糖均聚合物、葡萄糖与甲基丙烯酸共聚物、葡萄糖与对苯乙烯磺酸钠的共聚物中的任意一种。含糖聚合物与水的质量比为 1: 10~1000000，含糖聚合物的结构如下：



其中， R_1 : H、 $-\text{CH}_3$ ；

R_2 或者 R_3 : H、 $-\text{CH}_3$ ，

R_4 : 糖环（葡萄糖环，半乳糖环，甘露糖环以及其他符合糖定义的多羟基化合物）；

X : O、C、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{O}-$ 、；

R_5 : H、 $-\text{CH}_3$ ；

R_6 或 R_7 : H、 $-\text{CH}_3$ ，

R_8 : $-\text{COOH}$ 、 $-\text{Ph}-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ 。

需说明的是：第一个结构式为含糖均聚物，第二个结构式是含糖共聚物，两个结构式中未标出的部分（两端）为链端基，所用聚合方法不同，端基可为 RAFT 链转移剂或 ATRP 引发剂等其它基团。 m 、 n 是聚合物的重复单元个数。

为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂，下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细的说明。

请参阅图 1，图 1 为本发明的具有荧光效应的碳纳米点光刻胶的成像方法的步骤示意图。如图 1 所示，所述具有荧光效应的碳纳米点光刻胶的成像方法，包括：

步骤一：将含糖聚合物溶于水，制得含糖聚合物光刻胶溶液；

在一个实施例中，该步骤可以具体如下执行：将含糖聚合物溶于水，制得浓度为 $0.1\text{mg/L}\sim 100\text{g/L}$ 的含糖聚合物光刻胶溶液。

步骤二：将所述光刻胶溶液铺在待处理基板表面，做成电子束光刻胶薄膜；

在一个实施例中，该步骤可以具体如下执行：将所述光刻胶溶液铺在待处理基板表面，做成电子束光刻胶薄膜，其中，将所述光刻胶溶液铺在待处理基板表面的方法为旋涂法或滴涂法中的任意一种，所述基板为硅片、ITO 玻璃、表面具有金膜镀层的石英片、表面具有银膜镀层的 SiO_2 片中的任意一种。

步骤三：进行电子束曝光，在电子束的作用下，曝光区域发生自交联，使得所述曝光区域的含糖聚合物发生交联而不溶于水；并且在电子束曝光的位置形成纳米级的碳点；

在一个实施例中，该步骤可以具体如下执行：用电压为 $5\text{kV}\sim 30\text{kV}$ 、工作距离为 $5\text{mm}\sim 20\text{mm}$ 、光阑为 $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 、曝光计量为 $100\sim 10000\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的电子束进行电子束曝光，曝光区域发生自交联，使得曝光区域的水溶性高分子发生交联而不溶于水。

步骤四：将其放到 $300\sim 800\text{nm}$ 波长范围的波长光源下，具有荧光效应。

在一个实施例中，该步骤可以具体如下执行：含糖聚合物薄膜在曝光点处形成碳纳米点，特定大小的碳纳米点具有对应的量子荧光效应，在其对应波长紫外或可见光的激发下，产生荧光。

上述步骤所得实验结果请参阅图 2-图 4，图 2 为本发明的具有荧光效应的碳纳米点光刻胶图案的 AFM 表征图，从图 2 可知，对曝光后的区域进行放大扫描可以发现，表面上含有密密麻麻的纳米尺寸的点阵（碳点）。图 3 为本发明的具有荧光效应的碳纳米点的精确定位图（SEM 图和 405nm 激发

下光学图)。其中, a: Au 点(已覆有糖膜,下同)的 SEM 照片, b: Au 点的光学图片(405 nm 激发,暗色), c: 含糖聚合物碳点定位于 Au 点右下角的 SEM 照片, d: 含糖聚合物碳点定位于 Au 点右下角的光学图片(405 nm 激发,右下角亮色)。从图 3 可知,在旋涂有 PMAG 的 ITO 片(带有金点)上 SEM 照片(图 3a),用电子束定位碳点在金点的右下角(图 3c),在超分辨显微镜 405 nm 的光激发下,可以明显的观察到经过电子束曝光的位置(右下角)发出亮光,即荧光(图 3d)。说明利用电子束曝光可以直接实现碳量子点的精确定位操作。图 4 为本发明的基于含糖聚合物碳点的方块阵列荧光共聚焦图、及其紫外吸收光谱图和荧光发射光谱图。其中, a: 405 nm 波长光激发下的共聚焦荧光图案(本图未经过去离子水显影,灰色的点为蓝色荧光区域,其为电子束曝光区域,其余未经电子束曝光) b: 含糖聚合物碳点的紫外吸收光谱图(c 线)和荧光发射光谱图(d 线 405 nm 激发),从图 4 可知,将样品放到紫外-可见光吸收光谱仪中进行测试,得到该薄膜的紫外吸收光谱图(c 线),我们发现在 360 nm 波长处具有较强的紫外吸收峰。在此基础上我们进行了共聚焦显微镜测试,用 405 nm 的波长光进行激发,可以明显观察到曝光后的薄膜区域可以发射出蓝色的荧光(图 4a)。同时在共聚焦显微镜下,对该区域进行了荧光发射光谱测试,得到荧光发射光谱图(d 线),在 480 nm 处具有最大荧光发射峰值。

为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合附图和实施例进一步说明本发明的技术方案。但是本发明不限于所列出的实施例,还应包括在本发明所要求的权利范围内其他任何公知的改变。

首先,此处所称的“一个实施例”或“实施例”是指可包含于本发明至少一个实现方式中的特定特征、结构或特性。在本说明书中不同地方出现的“在一个实施例中”并非均指同一个实施例,也不是单独的或选择性的与其他实施例互相排斥的实施例。

其次,本发明利用结构示意图等进行详细描述,在详述本发明实施例时,为便于说明,示意图会不依一般比例作局部放大,而且所述示意图只是实例,其在此不应限制本发明保护的范围。此外,在实际制作中应包含长度、宽度及深度的三维空间。

另外,本发明中所讲的字母简称,均为本领域固定简称,其中部分字母

文解释如下：SEM图：电子扫描显像图；AFM图：原子力显微镜图。

实施例一

具有荧光效应的碳纳米点光刻胶的成膜及制备方法：配制聚（甲基丙烯酰胺基）葡萄糖聚合物（PMAG）水溶液，质量比为 1：10，作为水溶性负性电子束光刻胶，以 3000 rpm 的速度，在 ITO 玻璃表面旋涂该光刻胶，膜厚约 60 nm。然后用电子束曝光，工作电压为 20 kV，工作距离 10 mm，光阑 30 μm ，曝光计量 10000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。结束后将基片至于去离子水中充分浸泡，显影图像，图像单点分辨率<20 nm。在共聚焦显微镜下，用 405 nm 波长光激发，曝光区域具有蓝色荧光。

实施例二

具有荧光效应的碳纳米点光刻胶的成膜及制备方法：配制聚（丙烯酰胺基）葡萄糖聚合物水溶液（PAGA），质量比为 1：100，作为水溶性负性电子束光刻胶，以 2000 rpm 的速度，在硅片表面旋涂该光刻胶，膜厚约 40 nm。然后用电子束曝光，工作电压为 20 kV，工作距离 10 mm，光阑 15 μm ，曝光计量 2000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。结束后将基片至于去离子水中充分浸泡，显影图像，图像单点分辨率<20 nm。在共聚焦显微镜下，用 400 nm 波长光激发，曝光区域具有蓝色荧光。

实施例三

具有荧光效应的碳纳米点光刻胶的成膜及使用方法：配制（甲基丙烯酰胺基）葡萄糖与甲基丙烯酸共聚合物（P(MAG-co-MAA)）水溶液，质量比为 1：1000，作为水溶性负性电子束光刻胶，以 1000 rpm 的速度，在 ITO 玻璃表面旋涂该光刻胶，膜厚约 50 nm。然后用电子束曝光，工作电压为 5 kV，工作距离 5 mm，光阑 10 μm ，曝光计量 5000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。结束后将基片至于去离子水中充分浸泡，显影图像，图像单点分辨率<50 nm。在共聚焦显微镜下，用 360 nm 波长光激发，具有荧光图案显影。

实施例四

具有荧光效应的碳纳米点光刻胶的成膜及制备方法：配制（甲基丙烯酰胺基）葡萄糖与对苯乙烯磺酸钠共聚合物（P(MAG-co-SS)）水溶液，质量比为 1：100000，作为水溶性负性电子束光刻胶，滴涂在硅片表面，迅速烘干水分，膜厚约 80 nm。然后用电子束曝光，工作电压为 30 kV，工作距离 10mm，光阑 5 μm ，曝光计量 1000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。结束后将基片至于去离子水中充分浸泡，显影图像，图像单点分辨率<20 nm。在共聚焦显微镜下，用 390 nm 波长光激发，曝光区域具有蓝色荧光。

实施例五

具有荧光效应的碳纳米点光刻胶的成膜及制备方法：配制（甲基丙烯酰胺基）甘露糖（PMAM）水溶液，质量比为 1: 10000，作为水溶性负性电子束光刻胶，以 2000 rpm 的速度，在带有金膜的石英表面旋涂该光刻胶，膜厚约 20 nm。然后用电子束曝光，工作电压为 20 kV，工作距离 10 mm，光阑 30 μm ，曝光计量 20000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。结束后将基片至于去离子水中充分浸泡，显影图像，图像单点分辨率<20 nm。在共聚焦显微镜下，用 380 nm 波长光激发，曝光区域具有蓝色荧光。

实施例六

具有荧光效应的碳纳米点光刻胶的成膜及制备方法：配制聚（丙烯酰胺基）葡萄糖与甲基丙烯酸共聚合物（P(AGA-co-MAA)）水溶液聚合物水溶液，质量比为 1: 1000000，作为水溶性负性电子束光刻胶，滴涂在带有银膜的 SiO_2 表面，迅速烘干水分，膜厚约 80 nm。然后用电子束曝光，工作电压为 20 kV，工作距离 10 mm，光阑 30 μm ，曝光计量 50000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。结束后将基片至于去离子水中充分浸泡，显影图像，图像单点分辨率<20 nm。在共聚焦显微镜下，用 375 nm 波长光激发，曝光区域具有蓝色荧光。

综上所述，本发明公开了具有荧光效应的碳纳米点光刻胶及其成像方法，是一种基于含糖聚合物的新型感光树脂以及电子束刻蚀技术原位生成荧光碳纳米点并且进行精确定位的方法，所述感光树脂为含糖聚合物，利用其在一定电子束曝光剂量范围内的可控碳化及自交联作用，实现具有纳米尺度精确定位的碳纳米点制备，在特定波长光照下具有荧光特性，实现荧光显影及其他应用。水是本发明中唯一使用的溶剂，具有绿色环保的特点，同时可在任意指定位置形成具有任意纳米图案的荧光碳纳米点，一步解决荧光粒子制备与纳米尺度精确定位两个问题，在半导体制造以及生物领域具广泛的应用前景。

应说明的是，以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制，尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解，可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换，而不脱离本发明技术方案的精神和范围，其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

权 利 要 求 书

1. 具有荧光效应的碳纳米点光刻胶，其特征在于，包括：

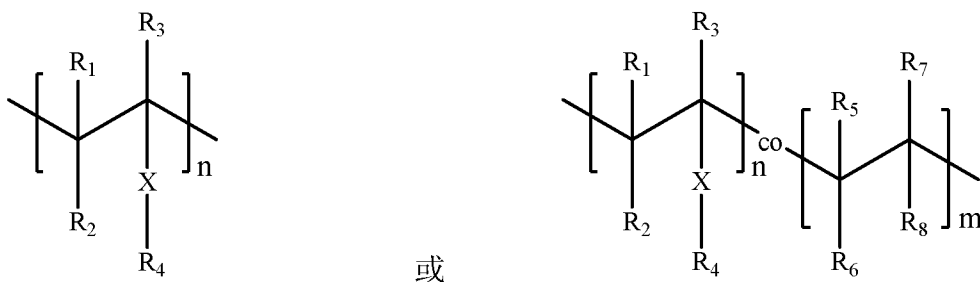
- a，用于电子束下自交联的含糖聚合物，其侧链具有糖环；
- b，溶剂：水。

2. 根据权利要求 1 所述的具有荧光效应的碳纳米点光刻胶，其特征在于：所述含糖聚合物为葡萄糖均聚合物、甘露糖均聚合物、葡萄糖与甲基丙烯酸的共聚物、葡萄糖与对苯乙烯磺酸钠的共聚物中的任意一种。

3. 根据权利要求 1 所述的具有荧光效应的碳纳米点光刻胶，其特征在于：所述含糖聚合物与水的质量比为 1：10~1000000。

4. 根据权利要求 1 所述的具有荧光效应的碳纳米点光刻胶，其特征在于：所述含糖聚合物的分子量为 800-1000000。

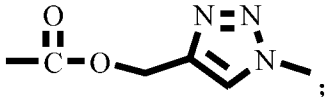
5. 根据权利要求 1 所述的具有荧光效应的碳纳米点光刻胶，其特征在于：所述含糖聚合物的结构如下：



其中， R_1 ：H、 $-\text{CH}_3$ ；

R_2 或者 R_3 ：H、 $-\text{CH}_3$ ，

R_4 ：糖环；

X ：O、C、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{O}-$ 、；

R_5 ：H、 $-\text{CH}_3$ ；

R_6 或 R_7 ：H、 $-\text{CH}_3$ ，

R_8 ： $-\text{COOH}$ 、 $-\text{Ph}-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ 。

6. 根据权利要求 1~5 所述的具有荧光效应的碳纳米点光刻胶的成像方法，其特征在于，包括步骤：（1）将含糖聚合物溶于水，制得含糖聚合物光刻胶溶液；（2）将所述光刻胶溶液铺在待处理基板表面，做成电子束光刻胶薄膜；（3）进行电子束曝光，在电子束的作用下，曝光区域发生自交联，使得所述曝光区域的含糖聚合物发生交联而不溶于水；并且在电子束曝

光的位置形成纳米级的碳点；（4）将其放到 300-800 nm 波长范围的波长光源下，具有荧光效应。

7. 根据权利要求 6 所述的具有荧光效应的碳纳米点光刻胶的成像方法，其特征在于，步骤（1）中，所述含糖聚合物光刻胶溶液的浓度为 0.1mg/L~100g/L。

8. 根据权利要求 6 所述的具有荧光效应的碳纳米点光刻胶的成像方法，其特征在于，步骤（2）中，将所述光刻胶溶液铺在待处理基板表面的方法为旋涂法或滴涂法中的任意一种，所述基板为硅片、ITO 玻璃、表面具有金膜镀层的石英片、表面具有银膜镀层的 SiO₂ 片中的任意一种。

9. 根据权利要求 6 所述的具有荧光效应的碳纳米点光刻胶的成像方法，其特征在于，步骤（3）中，所述电子束曝光的条件为：电压为 5 kV~30 kV、工作距离为 5 mm~20 mm、光阑为 5 μm-30 μm、曝光计量为 1000~100000 μC/cm²。

10. 根据权利要求 6 所述的具有荧光效应的碳纳米点光刻胶的成像方法，其特征在于，步骤（4）中，含糖聚合物薄膜在曝光点处形成碳纳米点，碳纳米点具有对应的量子荧光效应，在其对应波长紫外或可见光的激发下，产生荧光。

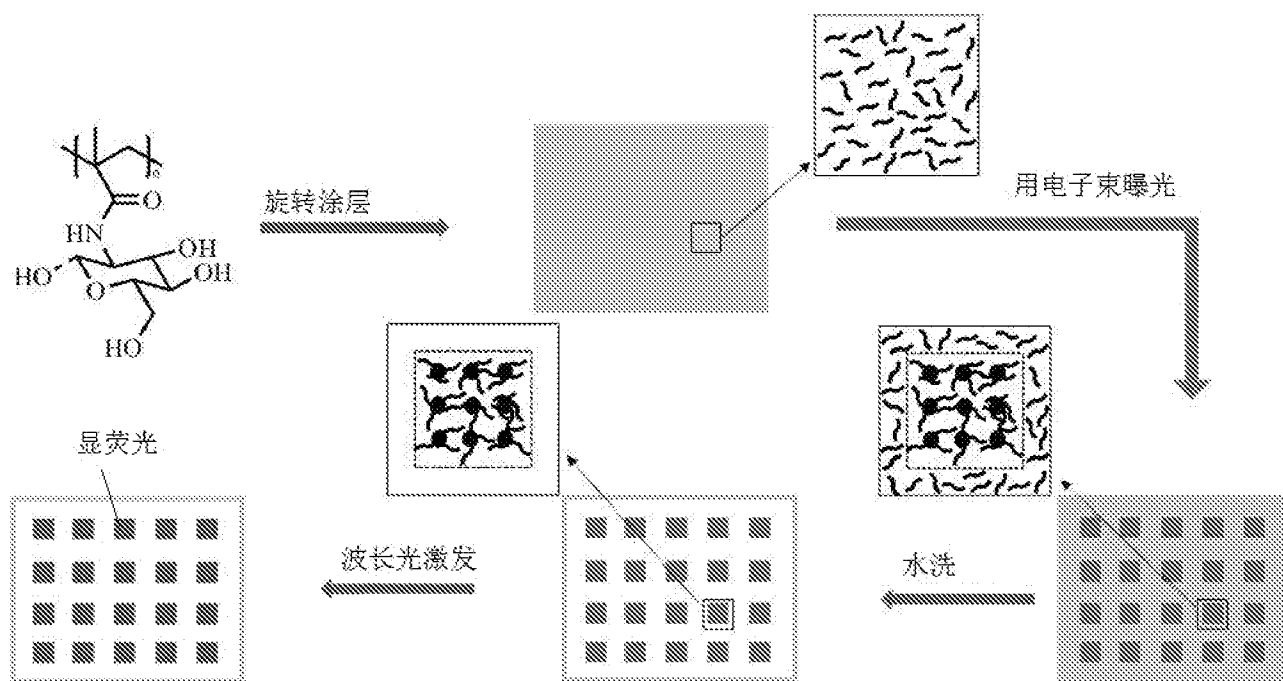


图 1

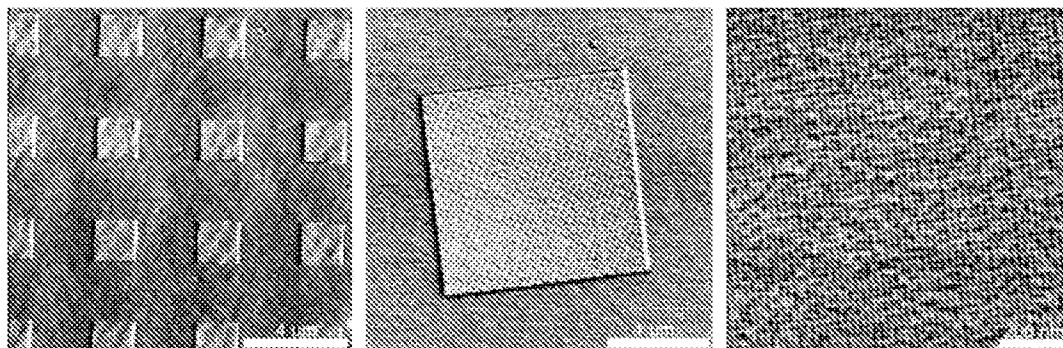


图 2

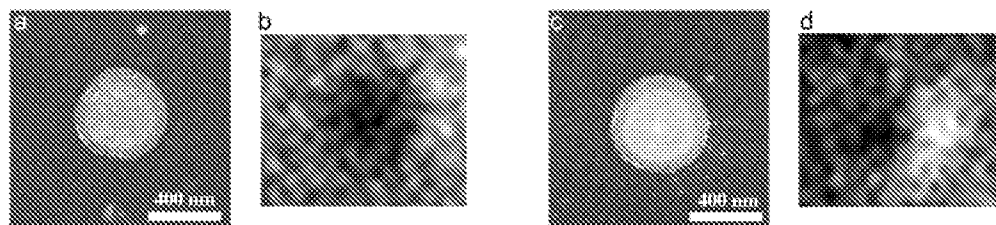


图 3

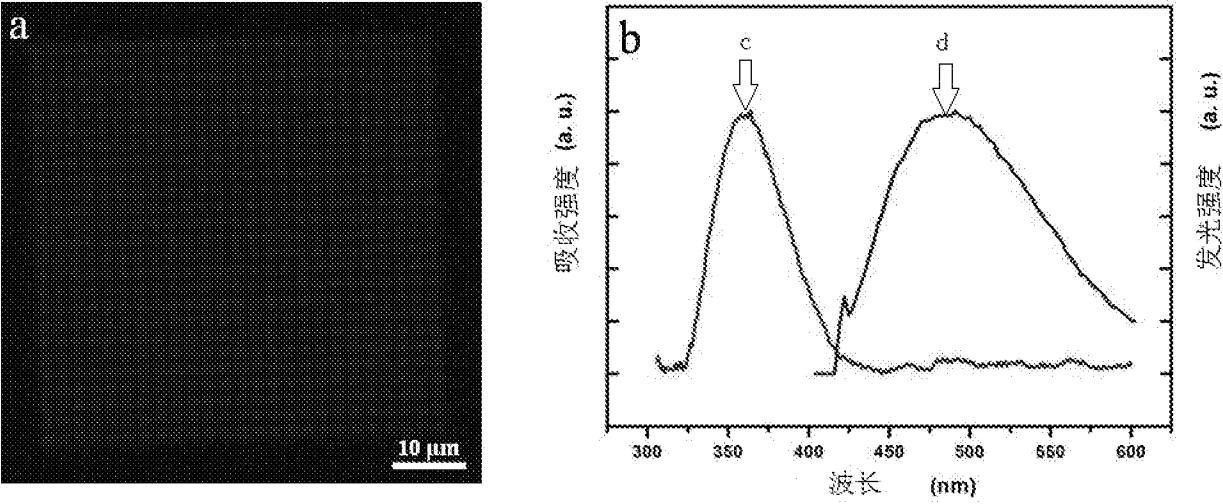


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/109454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/038 (2006.01) i; G03F 7/42 (2006.01) i; C09K 11/65 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F /-; C09K /-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI; 光刻, 刻蚀, 糖, 葡萄糖, 甘露糖, 交联, photoresist, fluorescent, sugar+, glucose+, mannose+, crosslink+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107065436 A (SOOCHOW UNIVERSITY), 18 August 2017 (18.08.2017), description, paragraphs [0003]-[0036]	1-10
PX	CN 106959584 A (SOOCHOW UNIVERSITY), 18 July 2017 (18.07.2017), description, paragraphs [0003]-[0037]	1-10
X	CN 102713755 A (CORNING INCORPORATED), 03 October 2012 (03.10.2012), description, paragraphs [0006]-[0010], [0033]-[0043] and [0046]	1-10
A	CN 101799625 A (ZHANJIANG NORMAL COLLEGE), 11 August 2010 (11.08.2010), description, paragraphs [0004]-[0077]	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 January 2018	Date of mailing of the international search report 01 February 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer MA, Hua Telephone No. (86-10) 010-53962179

International application No.
PCT/CN2017/109454

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/109454

A. 主题的分类

G03F 7/038(2006.01)i; G03F 7/42(2006.01)i; C09K 11/65(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

G03F/-; C09K/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI; 光刻, 刻蚀, 糖, 葡萄糖, 甘露糖, 交联, photoresist, fluorescent, sugar+, glucose+, mannose+, crosslink+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 107065436 A (苏州大学) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 说明书第[0003]-[0036]段	1-10
PX	CN 106959584 A (苏州大学) 2017年 7月 18日 (2017 - 07 - 18) 说明书第[0003]-[0037]段	1-10
X	CN 102713755 A (康宁股份有限公司) 2012年 10月 3日 (2012 - 10 - 03) 说明书第[0006]-[0010], [0033]-[0043], [0046]段	1-10
A	CN 101799625 A (湛江师范学院) 2010年 8月 11日 (2010 - 08 - 11) 说明书第[0004]-[0077]段	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 1月 10日

国际检索报告邮寄日期

2018年 2月 1日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

受权官员

马骅

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)010-53962179

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/109454

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	107065436	A	2017年 8月 18日	无			
CN	106959584	A	2017年 7月 18日	无			
CN	102713755	A	2012年 10月 3日	WO	2011028590	A2	2011年 3月 10日
				WO	2011028590	A3	2011年 4月 28日
				EP	2470959	A2	2012年 7月 4日
				JP	2013503037	A	2013年 1月 31日
				US	2011053270	A1	2011年 3月 3日
CN	101799625	A	2010年 8月 11日	CN	101799625	B	2011年 11月 23日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)