

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01J 2/00 (2006.01)

B05D 1/18 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780036842.0

[43] 公开日 2009 年 11 月 4 日

[11] 公开号 CN 101573175A

[22] 申请日 2007.10.4

[21] 申请号 200780036842.0

[30] 优先权

[32] 2006.10.6 [33] US [31] 60/849,970

[86] 国际申请 PCT/US2007/080392 2007.10.4

[87] 国际公布 WO2008/045745 英 2008.4.17

[85] 进入国家阶段日期 2009.4.2

[71] 申请人 哈佛学院院长等

地址 美国马萨诸塞

[72] 发明人 L·S·马科卡提

G·M·怀特赛德斯 A·温克勒曼

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 贾成功

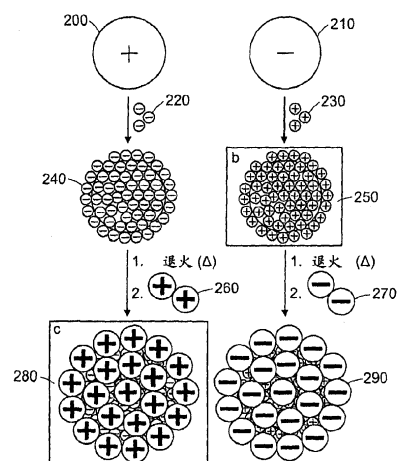
权利要求书 4 页 说明书 19 页 附图 8 页

[54] 发明名称

材料的化学定向的静电自组装

[57] 摘要

一种自组装制品包括表面，该表面包含具有固定电荷的化学官能度；和在核心的表面上组装的多个颗粒，所述颗粒具有表面，该表面包含与核心的电荷相反的电荷的固定化学官能度。



1. 一种自组装颗粒的方法, 包括:

提供第一组微球体, 其具有含有第一固定离子和第一可动反离子的第一离子官能团;

提供第二组微球体, 其具有含有第二固定离子和第二可动反离子的第二离子官能团, 其中第一固定离子具有与第二固定离子相反的电荷;

结合第一和第二组微球体, 其中带有相反电荷的微球体在静电力的作用下自组装。

2. 权利要求 1 的方法, 其中第一组微球体的直径大于第二组微球体的直径, 并且其中第二组微球体的多个微球体在第一组的微球体周围组装。

3. 权利要求 1 的方法, 其中离子官能团遍布于颗粒。

4. 权利要求 1 的方法, 其中离子官能团局限于颗粒表面。

5. 一种颗粒自组装的方法, 包括:

提供用于自组装的表面, 所述表面包含具有固定电荷的化学官能度;

提供多个第一颗粒, 该颗粒包含带有与基质的电荷相反的电荷的固定化学官能度; 以及

使第一带电颗粒与基质接触, 其中该第一带电颗粒在基质上自组装。

6. 权利要求 5 的方法, 其中所述表面和所述第一颗粒通过接触起电而带电。

7. 权利要求 5 的方法, 其中携带电荷的化学官能度的分数在约 1-25% 的范围。

8. 权利要求 5 的方法, 其中携带电荷的化学官能度的分数在约 3-10% 的范围。

9. 权利要求 5 的方法, 其中表面是平的。

10. 权利要求 5 的方法, 其中基质是颗粒形式。
11. 权利要求 10 的方法, 其中基质颗粒是中空的。
12. 权利要求 10 的方法, 其中基质颗粒的直径与组装了的颗粒的直径的比率大于或等于 3:1。
13. 权利要求 12 的方法, 其中所述比率大于 5:1。
14. 权利要求 12 的方法, 其中所述比率大于 10:1。
15. 权利要求 5 的方法, 其中颗粒基本上组装为单层。
16. 权利要求 15 的方法, 其中颗粒的量超过形成单层所需的量。
17. 权利要求 16 的方法, 其中超过的量以重量计大于或等于约 10 倍。
18. 权利要求 5 的方法, 其中表面选自具有共价键合离子官能团的有机或无机聚合物。
19. 权利要求 18 的方法, 其中有机聚合物包含离聚物。
20. 权利要求 18 的方法, 其中无机聚合物包含二氧化硅或玻璃。
21. 权利要求 5 的方法, 其中基质的化学官能度为预先选定图案的形式。
22. 权利要求 5 的方法, 进一步包括:
使自组装制品与第二带电颗粒接触, 所述第二带电颗粒包含带有与第一带电颗粒相反电荷的固定化学官能度, 其中第二带电颗粒在第一带电颗粒上自组装。
23. 权利要求 5 的方法, 其中表面的具有固定电荷的化学官能度以选定图案位于表面的区域中。
24. 权利要求 5 的方法, 进一步包括将组装了的珠粒连接到邻近的珠粒。
25. 权利要求 24 的方法, 其中连接通过退火实现。
26. 权利要求 24 的方法, 其中连接通过共价键合实现。
27. 一种自组装的方法, 包括
提供用于自组装的表面, 所述表面包含具有带固定负电荷的化学官能度的第一区域和具有带与第一电荷相反的固定正电荷的化学官能

度的第二区域;

提供多个第一颗粒, 该颗粒包含带有正电荷的固定化学官能度;

提供多个第二颗粒, 第二颗粒包括带负电荷的固定化学官能度;

以及

使第一和第二带电颗粒与基质接触, 其中第一带电颗粒在基质上自组装。

28. 一种自组装的制品, 包括:

包含具有固定电荷的化学官能度的表面; 和

在核心的表面上组装的多个颗粒, 所述颗粒具有包含带有与核心的电荷相反的电荷的固定化学官能度的表面。

29. 权利要求 28 的制品, 其中颗粒的组装形成单层。

30. 权利要求 28 的制品, 其中组装在表面上形成图案。

31. 权利要求 28 的制品, 其中表面包含微球体。

32. 权利要求 28 的制品, 其中颗粒的组装在微球体表面形成图案。

33. 权利要求 32 的制品, 其中微球体是中空的。

34. 权利要求 28 的制品, 其中表面选自具有共价键合离子官能团的有机或无机聚合物。

35. 权利要求 28 的制品, 其中颗粒选自具有共价键合离子官能团的有机或无机聚合物。

36. 权利要求 35 的制品, 其中无机聚合物包含二氧化硅或玻璃。

37. 权利要求 28 的制品, 其中表面和/或颗粒的化学官能度由共价键固定。

38. 权利要求 37 的制品, 其中化学官能度为阴离子形式。

39. 权利要求 37 的制品, 其中化学官能度为阳离子形式。

40. 一种制品, 包括:

带有第一固定电荷的核心区域;

包含带有与核心相反的固定电荷的颗粒的第一自组装层; 以及

包含带有第一固定电荷的颗粒的第二自组装层。

41. 一种制品，包括：

包括固定正电荷区域和固定负电荷区域的基质；

在正电荷区域上组装的第一组负电荷的颗粒；

在负电荷区域上组装的第二组带正电荷的颗粒。

材料的化学定向的静电自组装

关于联邦资助的研究的声明

本发明在政府的支持下进行，陆军研究办公室授予其合同号为W911NF-04-1-0170。政府在本发明中拥有特定的权力。

相关领域

本发明涉及材料的自组装。尤其是本发明涉及基于静电荷的材料

的自组装。

背景

术语驻极体描述了一种表现出持久的介质极化的材料。空间电荷驻极体典型地通过利用电子束、离子束、来自高压电极的电晕放电或与带电电极的直接接触在材料的主体的表面上或内部增加电荷而形成。离子驻极体由于材料内阳离子和阴离子电荷数之间的不平衡而具有长时间的静电电荷。驻极体可通过接触带电或接触起电形成，现象是其中当使两种异质材料（固体）彼此接触时，电荷在二者之间转移。例如，两种不同金属之间的接触可导致电子从一种金属转移到另一种金属上，或者具有共价键合离子和可动反离子的材料之间的接触导致一些可动离子转移到接触的表面上。

存在许多其中不希望静电带电的情况，例如粉末的流动可产生静电荷，该静电荷抑制了自由流动和复杂的粉末处理。在人体中聚集的静电荷可损害灵敏的电子设备。

然而，发现驻极体在使粉末或液体选择性地粘附到物体上的的技术中的使用。例如作为干静电自组装的例子，影印利用来自高压电极的电晕放电在成像鼓上产生电荷并利用接触起电在调色剂颗粒上产生相反的电荷。带电调色剂颗粒在成像鼓的带电图案上有选择地聚集。静电分离技术可将煤与在塑料再生中由不同的塑料组成的各种杂质和粉末分离。静电粉末涂覆和静电喷涂涂覆具有均匀的塑料油漆粉末层

的大型物体。

一直在寻找带电颗粒的新方法和用途。

发明内容

描述了材料的化学导向的静电自组装的材料和方法。发现自组装的材料用作在自组装的结构中的储存和/或释放材料的密封剂；如食品或药物，用作具有高可控的反应性表面的催化剂，和/或在粉末制造中以改善粉末流动性。

一方面，提供一种具有带有一种电荷的固定的、例如共价键合的离子官能团和带有另一种电荷的可动反离子的材料作为离子驻极体。虽然主体材料(bulk material)最初可以是电中性的，但是离子材料能够通过作为接触起电而已知的方法利用接触来产生并转移电荷。从而带电材料用于引导表面、微球体或其它微米或纳米尺度的材料的静电自组装

另一方面，化学改性的微球体自组装而形成三维微结构。该化学改性的微球体包括含有固定离子和可动反离子的离子官能团。微球体通过使固定离子和可动反离子的接触起电而带电。这些离子的选择决定了在组装之前或期间这些微球体通过接触所获得的静电电荷。得到的带电材料用于静电自组装，其中带有相反电荷的微球体在静电力的作用下组装成均匀的球状微结构。

在一方面，发明提供一种自组装颗粒的方法，包括：提供第一组微球体，其具有含有第一固定离子和第一可动反离子的第一离子官能团；提供第二组微球体，其具有含有第二固定离子和第二可动反离子的第二离子官能团，其中第一固定离子具有与第二固定离子相反的电荷；以及结合第一和第二组微球体，其中带相反电荷的微球体在静电力的作用下自组装。

在一个或多个实施方案中，第一组微球体的直径大于第二组微球体的直径，并且其中第二组微球体的多个微球体在第一组的微球体周围组装。

在一个或多个实施方案中，离子官能团遍布于颗粒，或者离子官能团局限于颗粒的表面。

在另一方面，发明提供一种颗粒自组装的方法，包括提供用于自组装的表面，所述表面包含具有固定电荷的化学官能度；提供多个第一颗粒，该颗粒包含与基质的电荷相反的电荷的固定化学官能度；以及使第一带电颗粒与基质接触，其中第一带电颗粒在基质上自组装。

在一个或多个实施方案中，通过接触起电而使表面和第一颗粒带电。

在一个或多个实施方案中，携带电荷的化学官能度的分数在约1-25%的范围，或者在约3-10%的范围。

在一个或多个实施方案中，表面是平的，或者基质为颗粒形式，或者基质颗粒是中空的。

在一个或多个实施方案中，基质颗粒的直径与组装的颗粒的直径之比大于或等于3:1，或者该比例大于5:1，或者该比例大于10:1。

在一个或多个实施方案中，颗粒基本上组装成单层。

在一个或多个实施方案中，颗粒的量超过形成单层所需的量，或者该超过的量以重量计大于或等于约10倍。

在一个或多个实施方案中，表面选自具有共价键合离子官能团的有机或无机聚合物，或者有机聚合物包含离子聚合物，或者无机聚合物包含二氧化硅或玻璃。

在一个或多个实施方案中，基质的化学官能度为预先选定图案的形式。

在一个或多个实施方案中，该方法进一步包括使自组装的制品与第二带电颗粒接触，所述第二带电颗粒包含与第一带电颗粒的电荷相反的电荷的固定化学官能度，其中第二带电颗粒在第一带电颗粒上自组装。

在一个或多个实施方案中，表面的具有固定电荷的化学官能度以选定图案位于表面的区域中。

在一个或多个实施方案中，该方法进一步包括将组装的珠粒连接到邻近的珠粒，其中连接通过退火实现，或者连接通过共价键合来实现。

在一个方面，本发明提供一种自组装的方法，包括提供用于自组

装的表面,所述表面包含第一区域和第二区域,所述第一区域包含具有固定负电荷的化学官能度,所述第二区域包含具有与第一电荷相反的固定正电荷的化学官能度;提供多个第一颗粒,该颗粒包含正电荷的固定化学官能度;提供多个第二颗粒,该第二颗粒包含负电荷的固定化学官能度;以及使第一和第二带电颗粒与基质接触,其中第一带电颗粒在基质上自组装。

在另一个方面,发明提供一种自组装制品,包含表面,该表面包含具有固定电荷的化学官能度;和在核心的表面上组装的多个颗粒,所述颗粒具有表面,该表面包含与核心的电荷相反的电荷的固定化学官能度。

在一个或多个实施方案中,颗粒的组装形成单层,或者该组装在表面上形成图案,或者表面包括微球体,或者颗粒的组装在微球体表面形成图案,或者微球体是中空的。

在一个或多个实施方案中,表面选自具有共价键合离子官能团的有机或无机聚合物,或者颗粒选自具有共价键合离子官能团的有机或无机聚合物,或者无机聚合物包含二氧化硅或玻璃。

在一个或多个实施方案中,表面和/或颗粒的化学官能度由共价键固定,或者化学官能度为阴离子形式或者化学官能度为阳离子形式。

在另一个方面,制品包含第一固定电荷的核心区域;第一自组装层包括与核心的电荷相反的固定电荷的颗粒;并且第二自组装层包含第一固定电荷的颗粒。

在又一方面,制品包含具有固定正电荷区域和固定负电荷区域的基质;第一组负电荷颗粒在正电荷区域之上组装;并且第二组正电荷颗粒在负电荷区域之上组装。

在一个或多个实施方案中,自组装的连续步骤可产生多层微结构。

附图简要描述

参考本文中所述的附图对本发明进行描述,其仅仅用于示例说明的目的而不对发明进行限制。

图1是接触起电过程的示意性图解。

图2显示了根据发明的一个或多个实施方案的自组装过程的示意

图。

图 3 显示了根据一个或多个实施方案的利用形成图案的印章 (stamp) 在硅表面上的硅烷的微观接触印刷的自组装过程的示意图。

图 4 显示了根据一个或多个实施方案的用以制备具有正反固定电荷的区域的玻璃珠粒的自组装过程的示意图。

图 5 是根据一个或多个实施方案的在玻璃珠粒的表面上用硅烷形成图案的程序示意图解。

图 6 是根据一个或多个实施方案的自组装结构的光学显微照片。

图 7 是根据一个或多个实施方案的自组装结构的光学显微照片。

图 8 是一对柱状图, 其显示了在单个直径为 $200\text{ }\mu\text{m}$ 的珠粒上 (A) 正电荷和 (B) 负电荷的测量。

图 9 示例说明了在混合电荷存在下带电颗粒的自组装。

图 10 显示了三种硅烷官能化玻璃微球体的电荷测量的柱状图。

详细描述

接触起电的离子转移模型用于设计在与其它表面接触时产生可预测的静电电荷的微球体。这些球体随后用作静电自组装中的部件。由于带有相反电荷的微球体间的吸引力而形成组件。接触起电提供带电部件, 无需利用昂贵的设备, 例如高压电源或电子束枪, 并且能够在区域内使用大量的材料或组装体。组装体快速形成, 例如在数秒内, 并且具有高的收率, 在一些情况下收率大于 99.9%。组装的结构自身可用作多步自组装中的部件。

离聚物 (具有共价键合离子官能团的聚合物) 的接触带电被认为是可动离子从离聚物转移至另一种材料的结果, 如图 1 所示。根据图 1, 具有共价键合阳离子 110 的离聚物 100 通过接触将其部分可动反离子 120 转移到另一个表面 130 上。可动离子, 并非共价键合离子, 在接触过程中转移。该转移在离聚物上产生净的正电荷, 并且在另一个表面上产生净的负电荷。具有共价键合阴离子的离聚物产生相反的电荷。

电荷转移可通过不同材料间相互的简单接触或摩擦、如揉搓而产生。在一个或多个实施方案中, 电荷接受材料或表面可以为装有电荷

转移材料的容器。因此，仅作为例子，电荷转移材料可以为离子珠粒或颗粒，并且离子接受表面或材料可以为含有珠粒的烧杯或托盘。其它的实施方案可以包括用电荷接受材料在电荷接受表面中或相对于电荷接受表面摇动。通过搅动或摇动容器内的珠粒而完成电荷转移。在其它的实施方案中，电荷转移材料为表面且电荷通过摩擦或揉搓而转移。

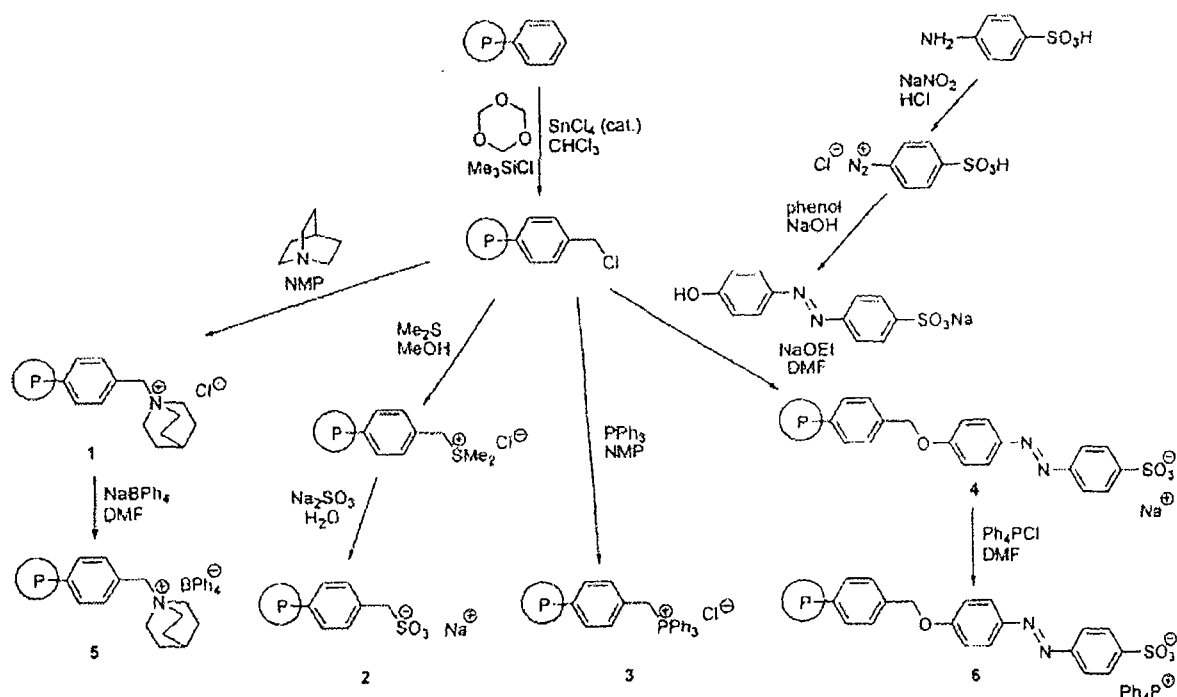
由于带电表面通过简单揉搓或搅动表面而产生，因此相对简单至相对复杂形态的表面可以产生电荷。因此，用于自组装的表面可以为平坦的表面或其可以是球体，或其它任何复杂的形状。在一个或多个实施方案中，材料带电的趋势是足够容易做到的，以使得在制备材料并将它们加成为颗粒（或其它形状）中的简单合成的逐步建立将影响接触带电。注意，根据本发明的一个或多个实施方案，为了使珠粒（或其它表面）用于自组装，并不是所有的可动电荷都需要移除。在一个或多个实施方案中，例如小于5%、或小于3%或小于2%或小于1%的可动离子在电荷接触期间被转移。在一个或多个实施方案中，珠粒或表面上的电荷与其表面面积成正比。

在一个或多个实施方案中，用于自组装的材料为含有固定离子和可动反离子的材料。任何在其表面具有共价键合离子和可动反离子的绝缘材料都可作为离子驻极体。材料可为有机聚合物或无机材料，例如玻璃或陶瓷，其适合于被化学改性以提供固定离子和可动反离子。示例性的离聚物包括适当被改性形式的聚(苯乙烯)，聚(丁二烯)和聚(甲基丙烯酸甲酯)；示例性的无机材料包括玻璃、二氧化硅和硅。适合的化学官能团包括形成离子形式（例如阳离子或阴离子形式）的具有小且易于移动的反离子的那些。示例性的阳离子固定离子基团四价的铵和磷鎓基团，例如其烷基、芳基或烷基芳香基衍生物。示例性的阴离子固定基团包括磺酸盐、磷酸盐和羧酸盐的烷基、芳基或烷基芳香基衍生物。

氯甲基化的交联聚苯乙烯微球体提供了一种多用途的基质，在该基质上可以产生各种离子官能团。该氯化物提供用于引入各种离子官能团的活性部位。在一个实施方案中，具有共价键合四烷基铵官能度

的聚(苯乙烯-共-二乙烯基苯)微球体(化合物 1)可用以形成具有正电荷固定化学官能度和可动阴离子的微球体。在另一个实施方案中,具有共价键合磺酸盐官能度的聚(苯乙烯-共-二乙烯基苯)微球体(化合物 2)可用以形成具有负电荷固定化学官能度和可动阳离子的微球体。在又一个实施方案中,烷基三苯基磷鎓(化合物 3)或磺化偶氮苯(化合物 4)用于引入各种离子官能度。取代度可以较低,例如~5-10%的苯乙烯残余,但是仍然保持足够的离子特性。在低取代水平下,聚苯乙烯树脂是疏水的;然而这并不限制其产生电荷的能力。在一些实施方案中,使用亲水的反离子,例如 Cl^- 和 Na^+ , 以及疏水的反离子,例如四苯基硼酸盐(化合物 5)四苯基磷鎓(化合物 6)。图解 1 显示了用以制备化学官能化的聚苯乙烯的反应方案。根据本发明的一个或多个实施方案,根据该和其它反应方案,其它的离子基团也是显而易见的且是可制得的。

方案 1



在其它的实施方案中,离子驻极体由除了有机聚合物的材料制备。例如,玻璃、二氧化硅和硅可以利用含有共价键合离子和可动反离子的硅烷官能化。在该系统中,离子官能团被限制在表面,而不是分布于遍及材料的主体。在一个或多个实施方案中,含有硅烷的烷基三甲

基氯化铵可用于产生具有共价键合阳离子的表面，且含有烷基磺酸的硅烷可用于形成具有共价键合阴离子的表面。其它的离子官能团可以使用类似的方法加入。

珠粒直径可以变化并且珠粒可以为实心的或中空的。在非限制性实施例中，具有两种类型（正和负）官能度的核心和周围的颗粒可为5-200 μm 。在一个或多个实施方案中，组装体包括核心珠粒，在其周围组装具有相反电荷的珠粒。核心珠粒的直径至少比较小自组装珠粒的直径大三倍。在一个或多个实施方案中，核心珠粒的直径比在其周围自组装的较小珠粒的直径大至少5倍，或至少十倍，或至少二十倍。直径间的较大差异也是可预期的。不限于任何特定的理论和操作方法，假设可以使用大于约3:1的核心与组装颗粒的直径比以避免同性带电（like-charged）颗粒间的排斥，这在当颗粒尺寸彼此接近时将主导对核心颗粒的静电吸引。例如，当两种具有相反电荷的球体尺寸相同时，观察到延长的聚集体形成局部的库仑顺序（例如，(+) (-) (+) (-)），而不是长程顺序（long-range order）。

带电珠粒可以打包以运输或储存。当大量的同性带电粒子一起储存时，在小空间内的大电荷引起空气的介电击穿并使一些微球体放电，从而其易于储存和转移。当准备好用于自组装操作时，可通过倾注或摇动小瓶或其它容器内的颗粒而再次产生电荷且通过接触起电恢复电荷。

图2显示了根据本发明的一个或多个实施方案的自组装过程的示意图。具有电荷组合（即较大的球体带有正电荷或负电荷）或具有不同尺寸微球体的混合物产生类似的结构。带正负电荷的较大颗粒200，210分别显示于图2的左侧和右侧。较大的颗粒然后分别与带有相反电荷的较小颗粒220，230结合，并且进行搅拌直到颗粒充分混合。大的和小的带有相反电荷的颗粒可以以约1:1的重量比加入或者可以使用过量的较小带电颗粒。在一些实施方案中，可使用约5倍或约10倍或约20倍量（以重量计）的较小颗粒。每一个较大的珠粒涂覆有带有相反电荷的较小珠粒的轻微无序单层240，250。涂层基本上为单层的并且具有一定的顺序，然而可以观察到在该层中某种程度的缺陷。

一旦珠粒被组装，可以通过退火来“设置”组装体以产生更坚固的结构。在高温下加热使珠粒软化且在珠粒之间的接触点处产生颈状物(necks)或粘接。退火温度取决于离聚物而变化。也可以在其制备过程中在珠粒中引入连接机构。因此，除了含有固定阴离子的化学官能度之外，珠粒可包括能被激活以在珠粒之间产生化学连接的连接官能度。例如，一个珠粒可具有亲核官能团例如胺或醇，另一个珠粒可具有亲电子官能团例如醛或活化的羧酸酯。这两种官能团之间的反应在珠粒之间产生亚胺、酰胺或酯形式的共价连接。

力学上更坚固的组装体可用于进一步的自组装操作。可存在于自组装的结构中的电荷不平衡进一步促进自组装。参考图 2，具有带有一种电荷的单层的层状组装体 240, 250 可与带有相反电荷的珠粒 260, 270 结合，且第二层 280, 290 在珠粒表面中自组装。例如，含有单层正电荷珠粒的组装体 250 可与带负电荷的珠粒 270 接触而形成具有负的核心区域、第一正电荷自组装层和第二负电荷自组装层的双层带电层状组装体 290。可以具有附加层，例如 3 层或更多层。

在典型的实验中，约 0.5 毫克干燥的、直径 $200\text{ }\mu\text{m}$ 的磺酸盐官能化的珠粒(化合物 2)与约 0.5 毫克干燥的、直径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的四烷基铵官能化的珠粒(化合物 1)在铝器皿中混合。搅动该器皿直到珠粒被充分混合。数秒内， $200\text{ }\mu\text{m}$ 的珠粒(化合物 2)涂覆有轻微无序的 $20\text{ }\mu\text{m}$ 珠粒(化合物 1)单层。珠粒的结合形成组装体，一些珠粒尺寸小至 $5\text{ }\mu\text{m}$ 和 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。单层组装体是足够稳定的，以至于它们可以在平面上被辊压而无明显破裂。加热组装体至约 260°C 对珠粒一起进行退火 10-15 分钟，且使组装体在力学上更为坚固。退火之后，复合结构在后续的组装步骤中用作部件以产生多层的微结构。参见图 2。

在一个或多个实施方案中，组装结构不限于珠粒。可使用平的和非平的表面以自组装带电颗粒。带电珠粒可以通过处理表面而在各种表面上组装以产生适当带电的区域，如图 3 所示。由于电荷从固定离子中产生，可以产生含有正电荷和负电荷区域的表面并且在这些区域中产生组装的层。

在一个或多个实施方案中，化学改性的静电自组装可以形成带电

图案。化学官能度可在表面上排列，键合阳离子在一个区域，键合阴离子在另一个区域，从而在该表面上产生带电图案。带电图案的表面然后可与带电微球体结合，以使得微球体在具有带电图案的表面自组装。可以使用常规的构图方法引入带电图案。可以使用任何类型的图案，例如几何图形、曲线、简单的和复杂的。例如且不作为限制，可使用照相平版印刷术、聚焦离子束、扫描探针技术例如蘸笔纳米平版印刷术以及软平版印刷术使硅烷在氧化物表面上形成图案。

在一个或多个实施方案中，微接触印刷，一种软平版印刷术，用于使硅烷在具有热生长氧化物 (SiO_2) 层的硅晶片上形成图案。在接触微印刷中，使用柔软的微图印章通过使官能化的硅烷“墨水”转移到硅表面上而使表面形成图案。由于电极是柔软的，其可以与表面紧密接触并且在接触区域上形成带有均匀电荷的图案。柔软的微图电极可以由柔软的聚合物、例如聚(二甲基硅氧烷) (PDMS) 制得。

图 3 显示了对具有带有不同固定电荷区域的表面进行接触微印刷的一般方法。在步骤 310 中，典型地由金和/或铬制得的粘附层 312 使用常规方法放置在硅晶片上。在步骤 320 中，通过例如旋涂在金层上沉积烷基三甲基铵硅烷 322 的溶液以形成“印台”，其用于对地形上形成图案的 PDMS 印章“涂墨”。在步骤 330 中，将 PDMS 墨水印章 332 加压在烷基三甲基铵硅烷“印台”表面 322 上且将图案转移到清洁的二氧化硅层上（步骤 340）。在室温下固化 SiO_2 表面上的硅烷二小时以设定带正电荷硅烷区域 352（步骤 350）。然后用带负电荷的烷基磺酸硅烷处理表面的剩余部分以提供两种不同硅烷的表面图案 362（步骤 360）。得到的层的形态基本上是平坦的并含有带正电荷（364）和带负电荷（366）的区域。带共价键合的阳离子的区域具有较高的正电位，而带共价键合的阴离子的区域具有较高的负电位。在这种情况下下的净电荷很可能来自于在样品的制备和洗涤过程中一些可动反离子的损失；这可以是在固体基质和洗涤液体（乙醇）之间接触起电的例子。

如上所述已经形成图案的表面可暴露于在它们的表面上具有正或负固定电荷的微球体。带负电荷的微球体在表面的正电荷区域自组装，

且带正电荷的微球体在表面的负电荷区域自组装。

根据本发明的一个或多个实施方案，带电形成图案不限于平的表面。可以制备具有带固定的负电荷或正电荷的区域的微球体。在一个或多个实施方案中，提供具有约零的总电荷（但是具有净电偶极子）的球体，其中一个半球键合阳离子，另一个半球键合阴离子。在其它的实施方案中，提供较小的带电区域。设计其它图案，例如带电区域为复杂形状的并且在球面或其它曲面上提供。可使用常规图案形成方法。

图 4 显示了用以制造“对半（half-and-half）玻璃微球体”的过程。玻璃基质 400 浸涂有蔗糖 410 以提供薄膜（ $\sim 10\ \mu\text{m}$ ），其充当固定玻璃微球体 420（ $\sim 250\ \mu\text{m}$ ）的基质。牺牲层 430，例如锌的牺牲层，沉积在微球体上以涂覆每个球体的一半。在水中洗涤在蔗糖涂层板上的珠粒以溶解蔗糖和释放珠粒并提供游离珠粒 440。然后用烷基三甲基氯化铵硅烷将珠粒硅烷化以提供硅烷涂覆的珠粒 450。尽管硅烷涂覆整个珠粒，但是将珠粒用在乙醇中的 5% 乙酸进行处理以溶解锌涂层（及其相伴的硅烷化物），由此暴露玻璃球体的一半。然后用烷基磺酸硅烷处理新暴露的玻璃表面以获得珠粒 460，该珠粒 460 在一侧涂覆有带正电荷的烷基三甲基铵基团，在另一侧涂覆有带负电荷的烷基磺酸盐基团。

“对半”球体具有约零的总电荷。这些珠粒的少量电荷证实了我们先前的观察，即正电荷离子驻极体的表面电荷密度类似于负电荷离子驻极体的表面电荷密度。不具有净电荷的“对半”玻璃微球体的制备提供了一种新型材料，其通过接触不产生净电荷，但是反而产生偶极子或更高的多极（higher multipoles）。

在一个或多个实施方案中，使用平版印刷方法对非平的表面例如珠粒形成图案。软材料例如 PDMS 的使用使得能够对非平的表面形成图案。图 5 显示了使用软平版印刷方法对直径 $250\ \mu\text{m}$ 的玻璃微球体形成图案的过程。

在一个示例性的过程中，单层玻璃微球体固定于 PDMS 表面和玻璃载片之间，以使得 PDMS 一致地接触每个球体的“北极”周围的小区域。

整个组装体然后浸入到含有烷基三甲基铵的硅烷溶液中。在玻璃珠粒表面上形成带正电荷的硅烷涂层，除了与 PDMS 一致接触的区域，其阻止了硅烷与该区域的反应。然后使珠粒与组装体分离，得到硅烷化的珠粒与暴露的“北极”区域。暴露的区域用含有烷基磺酸的硅烷处理。然后对较小的四烷基铵官能化的聚苯乙烯的带电颗粒进行静电自组装以使“北极”周围的带电区域成像。小的微球体通过接触起电而带有正电荷并仅粘附到玻璃珠粒的负电荷区域，每个珠粒上的“北极”区域。

吸附的水的存在促进电荷的消失。当湿度低且适当地使用官能化的疏水材料时可获得最大的电荷。在一个或多个实施方案中，组装可在介电强度大于空气的气体环境下进行，例如 SF_6 ，或者在高真空下进行（真空中场致发射阈值（threshold for field mission）比空气介电击穿阈值约大十倍）。

参考下述实施例对本发明进行描述，其仅用以说明而不打算对本发明的限制，人们可以合理地设计部件以通过接触起电而带电，并使用这些部件进行静电自组装。

实施例 1. 化学改性珠粒的制备。

聚苯乙烯珠粒的氯甲基化。 500mg 的交联聚苯乙烯珠粒（聚（苯乙烯-共-二乙烯基苯），直径 $70\text{ }\mu\text{m}$ ，Duke Scientific）和 450mg s-三噁烷在 20 毫升的烧瓶中混合。在氮气下，加入 5.0 毫升的无水氯仿、1.9 毫升的 Me_3SiCl 和 0.3 毫升的 SnCl_4 ，并且在室温下搅拌该混合物。30 分钟后，珠粒已形成暗红砖色。总共两个小时之后，通过加入 20 毫升 THF 和 10 毫升甲醇的混合物来结束反应；颜色几乎立即消失。通过过滤、用 30 毫升部分 THF 洗涤三次，用 10 毫升部分己烷洗涤两次并且在室温下真空干燥一夜来收集珠粒。收集到总共 546 毫克近于白色的珠粒。分析得到：C，86.79；H，7.58；Cl，5.87。基于该分析，聚合物中 19% 的苯乙烯残余已经被氯甲基化，官能度（DF）为 0.19。使用相同的程序使其它直径的聚苯乙烯珠粒（也是来自 Duke Scientific）官能化，结果如下： $200\text{ }\mu\text{m}$ ，8.87 质量% Cl（DF = 0.30）；

100 μm , 5.92% C1 (DF = 0.19); 50 μm , 6.96% C1 (DF = 0.23); 25 μm , 7.04% C1 (DF = 0.23); 20 μm , 5.46% C1 (DF = 0.17); 5 μm , 7.56% C1 (DF = 0.25)。

四烷基铵珠粒(化合物 1)的制备。向 10 毫升 N-甲基吡咯烷酮(NMP) 中加入 100 毫克氯甲基化聚苯乙烯珠粒和 56 毫克的奎宁环。在室温下搅拌混合物一整夜。通过过滤,用 20 毫升部分乙醇洗涤两次,用 20 毫升部分 DMF 洗涤两次,用 20 毫升部分 THF 洗涤三次以及用 20 毫升部分乙醇洗涤三次来收集珠粒。(乙醇不会使聚苯乙烯树脂溶胀,而 DMF 和 THF 会;使用这种洗涤顺序是为了清洗珠粒,使其溶胀,用 DMF 移除极性污染物,且用 THF 去除非极性污染物,然后使珠粒退胀至原始尺寸。)得到的无色珠粒在 60℃ 的烘箱内干燥,并在环境条件下储存于玻璃瓶内。分析得到(200 μm 珠粒): C, 80.26; H, 7.59; N, 1.15; Cl, 7.67。观察到的 N 含量表明与奎宁环的反应仅完成约 40%。我们注意到购于 Duke Scientific 的交联聚苯乙烯为 ~10% 交联,而典型的固相合成树脂为 ~1% 交联。高度交联的珠粒在 NMP 中仅溶胀至它们体积的 ~1.5 倍,而通常的珠粒溶胀至它们体积的约 10 倍。因而我们的体积变化(bulk yields)趋向于较低。

磺化珠粒(化合物 2)的制备。对氯甲基化聚苯乙烯进行磺化使得氯甲基化聚苯乙烯珠粒与甲醇中的二甲基硫酸醚反应而产生树脂键合铈盐。该树脂为足够极性的而使得其可以被含水亚硫酸钠溶胀;亚硫酸盐取代二甲基铈部分,产生树脂键合的磺酸盐。IR(KBr): $\nu_{\text{S=O}}$ 1179 和 1037 cm^{-1} 。分析得到: C 79.09, H 7.41, S 3.34。

烷基三苯基膦、3 的制备。向 10 毫升 N-甲基吡咯烷酮(NMP) 中加入 100 毫克氯甲基化聚苯乙烯珠粒和 200 毫克的三苯基膦。在 100℃ 下搅拌该混合物 5 天。通过过滤,用 20 毫升部分乙醇洗涤两次,用 20 毫升部分 DMF 洗涤两次,用 20 毫升部分 THF 洗涤三次以及用 20 毫升部分乙醇洗涤三次来收集珠粒。得到的无色珠粒在 60℃ 的烘箱内干燥,并在环境条件下储存于玻璃瓶内。IR(KBr): $\nu_{\text{P-Ph}}$ 1018 和 1110 cm^{-1} 。分析得到: C 82.84, H 7.01, P 0.48。低 P 含量表明反应仅完成 ~20%。已知三苯基膦与氯甲基化聚苯乙烯的反应非常缓慢,并且购于 Duke

Scientific 的交联聚苯乙烯为 $\sim 10\%$ 交联, 而典型的固相合成树脂为 $\sim 1\%$ 交联。该高度交联的珠粒在 NMP 中仅溶胀至它们体积的 ~ 1.5 倍, 而通常的珠粒溶胀至它们体积的约 10 倍。高度交联可阻止大体积的三苯基膦亲核基团完全与珠粒反应。

偶氮基磺化珠粒 (化合物 4) 的制备。向 10 毫升 DMF 中加入 100 毫克氯甲基化聚苯乙烯珠粒和 40 毫克 (120mmol) 的 4-羟基偶氮苯-4'-磺酸钠 (利用文献中的程序制备)。得到的黄色溶液在加入 0.04 毫升 (110mmol) 的 2.7M 乙醇中的乙醇钠时变为橙色。在 100°C 下搅拌该混合物一夜。通过过滤, 用 20 毫升部分水洗涤两次, 用 20 毫升部分 DMF 洗涤两次, 用 20 毫升部分 THF 洗涤三次以及用 20 毫升部分乙醇洗涤三次来收集珠粒。得到的橙色珠粒在 60°C 的烘箱内干燥, 并在环境条件下储存于玻璃瓶内。分析得到 ($200\mu\text{m}$ 珠粒): C, 83.65; H, 7.29; N, 0.58。低 N 含量表明反应仅完成约 10%。IR (KBr): $\nu_{\text{N-N}}$ 1369cm^{-1} ; $\nu_{\text{S=O}}$ 1180 和 1029cm^{-1} 。偶氮磺酸盐珠粒中的偶氮苯部分赋予这些珠粒橙色。

实施例 2. 化学改性的珠粒的自组装。

所研究的珠粒在直径为 5cm 的铝器皿中混合。典型地, 带有一种电荷的大珠粒与带有另一种电荷的较小珠粒结合。用金属刮刀轻拍器皿约 20-50 次直到珠粒完全混合。每个大珠粒涂覆有带有相反电荷的小珠粒的单层。然后这些组装的结构倒出器皿。使用涂覆金的玻璃器皿和铝器皿的实验产生不能区别的结果。在未涂覆的玻璃器皿或聚苯乙烯陪氏培养皿中组装的努力很少有成功的: 这些电绝缘表面看上去形成局部带电区域-“热点”-珠粒粘附于其上。

为了获得大球体的均匀覆盖, 使用过量的小球体 (至少超过单层覆盖所需量的十倍)。这种过量是必要的, 因为一些小球体粘附到器皿表面上而不是粘附到大球体上。因此, 大球体在这些实验中被认为是系统中的“限量反应物 (limiting reactant)”。通过确定每个大球体上的大得足以粘结小球体的任何空闲区域来决定实验的收率; 将每个该缺陷认为是小球体与大球体的不完全“反应”的位点。图 6 是

源自直径 $200\text{ }\mu\text{m}$ 的正电荷珠粒和直径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的负电荷珠粒组装体的结构的光学显微照片。在图 6 所示的大视野图像中，有 100 个完全的组装体（包括由嵌入物隐藏的那些），每一个带有约 100 个可见的小球体。在整个图像中仅观察到 6 个空闲位点，收率大于 99.9%。

对于多步自组装实验，来自第一步骤的组装的结构被转移到干净的铝器皿中，在约 260°C 的烘箱中加热 10-15 分钟，并使其冷却至室温。向退火了的组装体加入下一层珠粒，进行相同的自组装过程。图 7 是源自直径 $200\text{ }\mu\text{m}$ 的正电荷球体和直径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的负电荷球体以及直径 $70\text{ }\mu\text{m}$ 的正电荷球体的组装体的结构的光学显微照片。

实施例 3. 珠粒电荷的测量

将实施例 1 中制备的珠粒置于直径 5cm 的铝器皿中。机械摇动器以约 10Hz 摇动该器皿至少 5 分钟；器皿的运动使珠粒在器皿中翻滚。无论铝器皿在 +10kV 或 -10kV 的高压 DC 电源 (Spellman) 下是否接地、绝缘或偏压，都获得相同的电荷测量。珠粒电荷对于器皿电位不敏感的事实表明这些珠粒的带电是由于离子转移而非电子转移。

使用下述装置测量每个珠粒上的电荷：聚乙烯管（直径 2mm）连接到真空源并通过 3 个同心铝柱体。该三个同心圆柱体的直径分别为约 4, 9 和 30mm，长度分别为 1.0, 1.1 和 1.4 米。同心实心 (concentric solid) 聚乙烯管使圆筒彼此绝缘。该三个圆筒被焊接到三条三轴屏蔽电缆导线 (Belden 9222) 上，最里面的圆筒连接到中央导线；这些连接在最外层屏蔽圆筒内都被封闭。该屏蔽布置是必要的目的是在低噪声 (RMS 噪声 $\sim 20\text{fC}$) 和最小背景偏差的情况下进行测量。该三轴电缆直接连接到电荷测量模式下的 Keithley 型 6514 电位计：在该模式下仪器充当电流积分器。在连接到电位计的计算机上每秒 60 次记录总电荷（电流的时间积分）。

在电荷测量模式下，电位计将两个最里面的铝圆筒保持在相同的电位。真空装置通过中心聚乙烯管抽取空气。当管的末端接近小珠粒时，空气的流动将珠粒吸进管内。当珠粒进入到最里面的金属圆筒时，珠粒上的任何电荷在圆筒上感应出等量的电荷，其由电位计测定。例

如，如果正电荷珠粒进入圆筒，电位计读数会增加与珠粒上电荷相等的量。一旦珠粒离开圆筒，感应的电荷消失并且电位计读数会平均恢复至初始值。因此每个正电荷珠粒在电位计轨迹上形成向上的波峰，而每个负电荷珠粒形成向下的波谷（trough）。

每个波峰或波谷并不是完全对称的：当珠粒进入管中时其上的电荷与珠粒离开管时其上的电荷不同。管中空气的流动是湍流的（雷诺数 ~ 6000 ），从而珠粒不可避免地与管壁碰撞。大概地，珠粒和聚乙烯管之间的接触起电改变珠粒的电荷。然而，两种电荷测量之间的差异对于任一个珠粒式样在统计上并不显著。我们测量了在44个单独的四烷基铵珠粒和40个单独的磺酸盐珠粒上的电荷。对于均差的配对t检验在95%的置信度下并没有显示出统计显著性，并且在两种情况下对于均差的95%置信度小于珠粒电荷的标准偏差。我们对当珠粒进入管内时每个珠粒上的电荷进行测量以最小化与聚乙烯相互作用的任何影响。

图8显示了具有各种官能度的 $200\mu\text{m}$ 珠粒的电荷测量的柱状图。所有具有四烷基铵官能度的珠粒带有正电荷，而所有具有磺酸盐官能度的珠粒带有负电荷。假定电荷在每个珠粒表面上均匀分布，电荷量（约每个珠粒 0.01nC ）相当于约每 2000nm^2 具有一个基本电荷。因为每个珠粒表面上的离子官能团密度为每 10nm^2 可能约1个官能团，珠粒表面上仅约0.5%的可动离子在接触起电过程中被转移。

实施例4. 自组装是由于静电相互作用的证明

如图9所示，不同尺寸的微球体和电荷相结合。将过量的直径 $20\mu\text{m}$ 的带正电荷球体加入到直径 $200\mu\text{m}$ 的带正电荷和带负电荷球体的混合物中。小球体仅涂覆那些具有相反电荷的大球体，而具有同性带电球体没有被涂覆。

将小的带负电荷球体加入到类似的大球体混合物中。再次，小球体仅涂覆那些具有相反电荷的大球体。无论三批球体以何种顺序结合都获得相同的结果。对于暴露于抗静电枪（Zerostat）产生的电离空气中的一些自组装的结构轻度搅拌导致结构分解为单个的微球体。

比较例

对于对照实验,根据用于官能化的珠粒的相同流程用水、DMF、THF和乙醇洗涤直径200 μm 的聚苯乙烯珠粒和直径20 μm 的聚苯乙烯珠粒(Duke Scientific),在60 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内干燥,并在环境条件下储存于玻璃瓶中。这些清洁的珠粒在铝器皿中结合并在上述流程之后进行自组装。在这些未官能化的珠粒之间几乎没有观察到粘附。

实施例 5. 化学改性的玻璃珠粒的硅烷化

玻璃微球体(直径250 μm , Supelco)浸入10%的在95%乙醇中的所需硅烷(Gelest)的溶液中。用乙酸调整溶液至 $\text{pH} \sim 5$ 。十分钟后,用乙醇漂洗珠粒一次并在60 $^{\circ}\text{C}$ 下加热至少一小时。然后用乙醇漂洗珠粒三次并在60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥。硅烷为N-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N,N-三甲基氯化铵和3-(三羟基甲硅烷基)-1-丙磺酸。

图10显示了这些硅烷官能化的玻璃微球体的电荷测量的柱状图。由离子转移机理所预知,具有粘结阳离子的球体都带有正电荷,而具有粘结阴离子的球体都带有负电荷。表面电荷密度(每2000 nm^2 约一个基本电荷)类似于聚苯乙烯基的离子驻极体的表面电荷密度。

实施例 6. “对半”玻璃珠粒的制造

用1M蔗糖的水溶液浸涂玻璃显微镜载片并且在60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥20分钟。用来自呼出气的水汽轻微润湿干燥蔗糖薄膜使其发粘。将玻璃微球体(直径250 μm , Supelco)倒在表面上;单层珠粒粘附到粘性蔗糖薄膜(珠粒并没有陷入薄膜)。将锌薄膜($\sim 70\text{nm}$)热蒸发到玻璃微球体上。通过在水中溶解蔗糖而释放一半涂覆锌的珠粒。

用乙醇洗涤珠粒,用TV-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N,N-三甲基氯化铵(在乙醇中10%,不加入酸),并在60 $^{\circ}\text{C}$ 下加热至少一小时。用含有10%3-(三羟基甲硅烷基)-1-丙磺酸和5%乙酸的乙醇溶液处理珠粒10分钟。该溶液是充分酸性的以溶解锌(~ 5 分钟);其也足以使新暴露的玻璃表面硅烷化。用乙醇洗涤珠粒一次并在60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥。

图 10 显示了这些珠粒电荷的柱状图，表明总电荷接近于“0”。

实施例 7. 在硅表面上硅烷的形成图案

使用微接触印刷在二氧化硅表面（具有氧化物）上印刷硅烷。将聚(二甲基硅氧烷)、PDMS (Dow Corning, Sylgard 184)倒在照相平版印刷制作的底板 (master) 上。在 65℃ 固化两小时后，将 PDMS 在氧气等离子体中氧化 ~ 60s 并且用所需的硅烷（在 95% 的乙醇：水中的 1% N-三甲氧基甲硅烷基丙基-N, N, N-三甲基氯化铵）进行硅烷化。用乙醇彻底洗涤印章并用 N₂ 气流干燥。将相同的在乙醇中的硅烷的 0.05% 溶液以 3000rpm 旋涂在金“印泥 (inker pad)” 63（具有 ~ 5nm 的 Cr 和 ~ 70nm 的 Au 的硅晶片）上持续 30 秒。通过与该“印泥”接触 60 秒而“涂染 (inked)”该硅烷化的 PDMS 印章。然后将印章置于具有 ~ 300nm 热生长氧化物层 (Universitywafer.com) 的等离子清洁的硅晶片上 30 秒。使得该硅烷化的晶片在室温下放置 2 小时，然后浸入在 95% 乙醇：水中的 3-(三羟基甲硅烷基)-1-丙磺酸的 1% 溶液中 10 分钟。用乙醇彻底洗涤该晶片并用 N₂ 气流干燥该晶片。

实施例 8. 在玻璃微球体上硅烷的形成图案。

用 ~ 1mm 的 PDMS (Sylgard 184, Dow Corning) 涂覆玻璃显微镜载片。玻璃微球体（直径 250 μm, Supelco）被夹在该 PDMS 涂覆的载片和平板玻璃显微镜载片之间。该 PDMS 与每个球体的“北极”周围的小部位相适应。将球体浸入到 N-三甲氧基甲硅烷基丙基-N, N, N-三甲基氯化铵的溶液（在乙醇中的 10%，用乙酸调整至 pH ~ 5）中 10 分钟。用乙醇洗涤球体一次，并且该硅烷层在 60℃ 下固化 1 小时。移除珠粒，再次用乙醇洗涤并用 3-(三羟基甲硅烷基)-1-丙磺酸溶液（在乙醇中的 10%，用乙酸调整至 pH ~ 5）硅烷化。用乙醇洗涤该珠粒三次并在 60℃ 下干燥。

实施例 9. 在带有图案电荷的玻璃微球体上的自组装。

大约 0.5 毫克直径 20 μm 的具有四烷基铵官能度的聚苯乙烯微球

体与约 30 的根据实施例 8 制得的带有图案表面电荷的玻璃微球体混合。手动搅拌器皿 30 秒。玻璃球体的大多数具有所粘附的 $20\ \mu\text{m}$ 珠粒（如图 1b 所示）的小“块”；约四分之一的玻璃球体没有粘附的珠粒。

通过阅读本发明公开的内容对于本领域普通技术人员显而易见的是，本发明可以以除了上述详细公开内容之外的其它形式来实现。因此，认为上述具体实施方案是说明性的，而非限制性的。此外，本发明包括本文所述的每一个单独的特征、材料和方法，以及相互不矛盾的两个或更多该特征、材料或方法的任何组合。

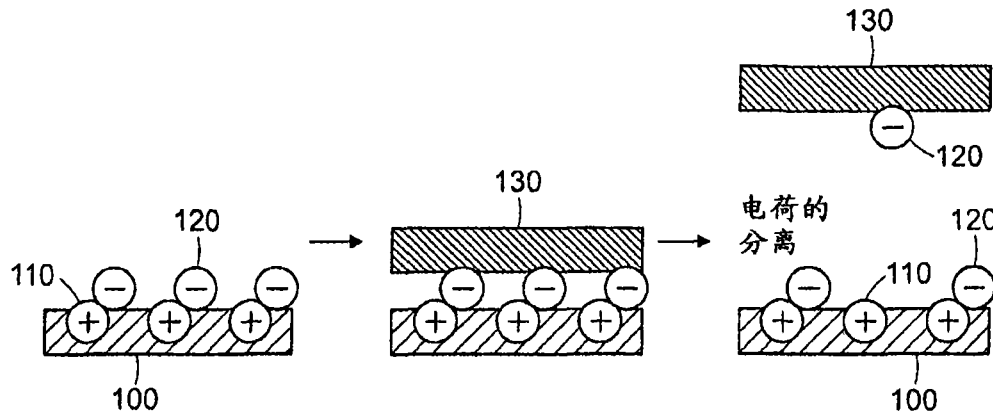


图1

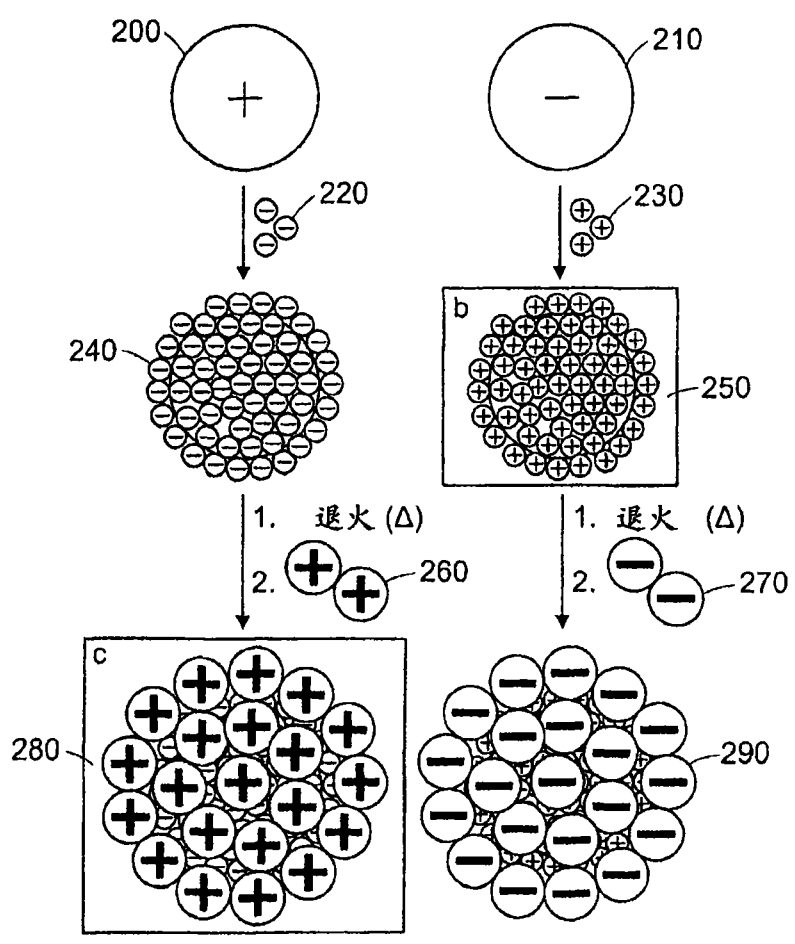


图2

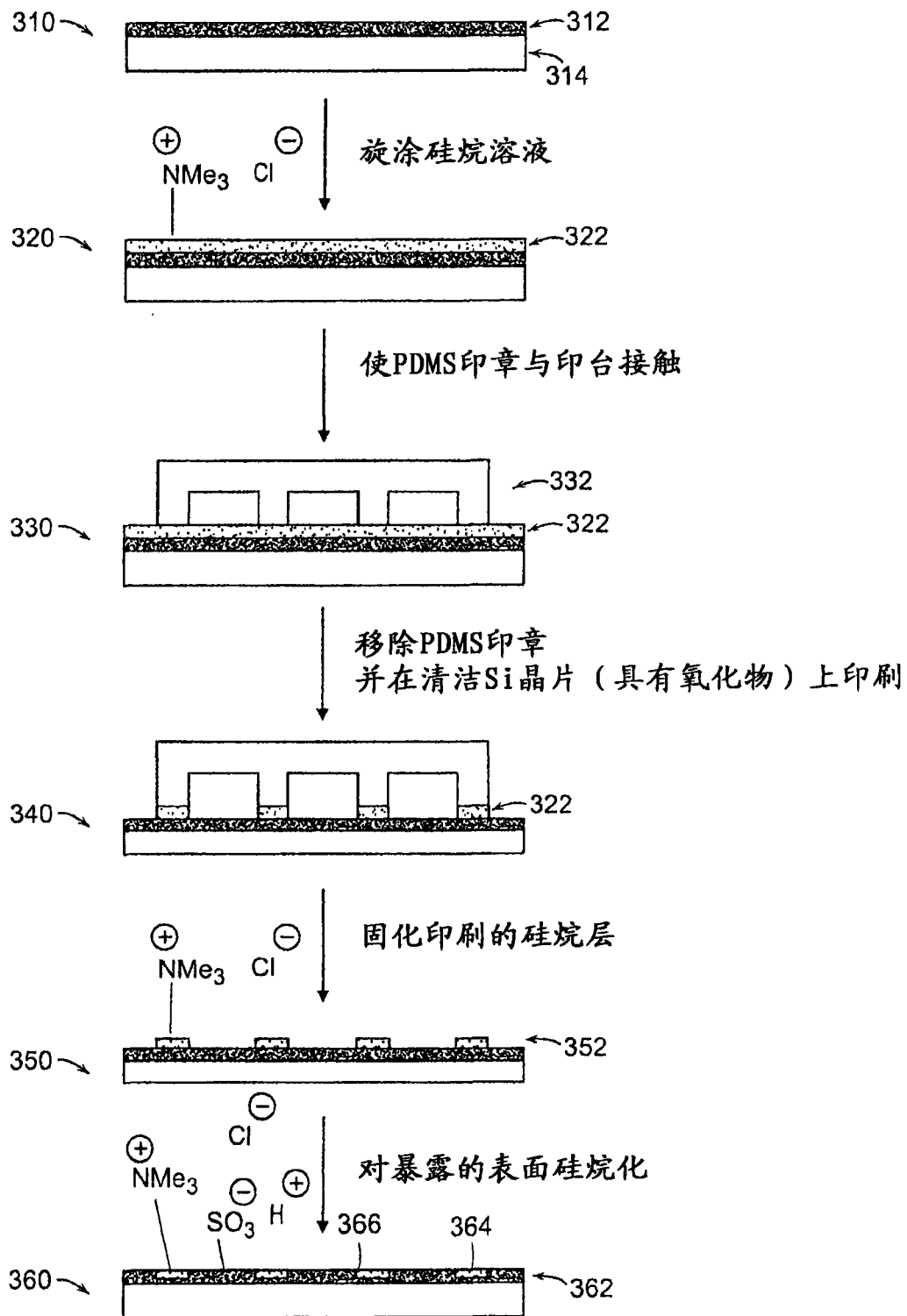


图3

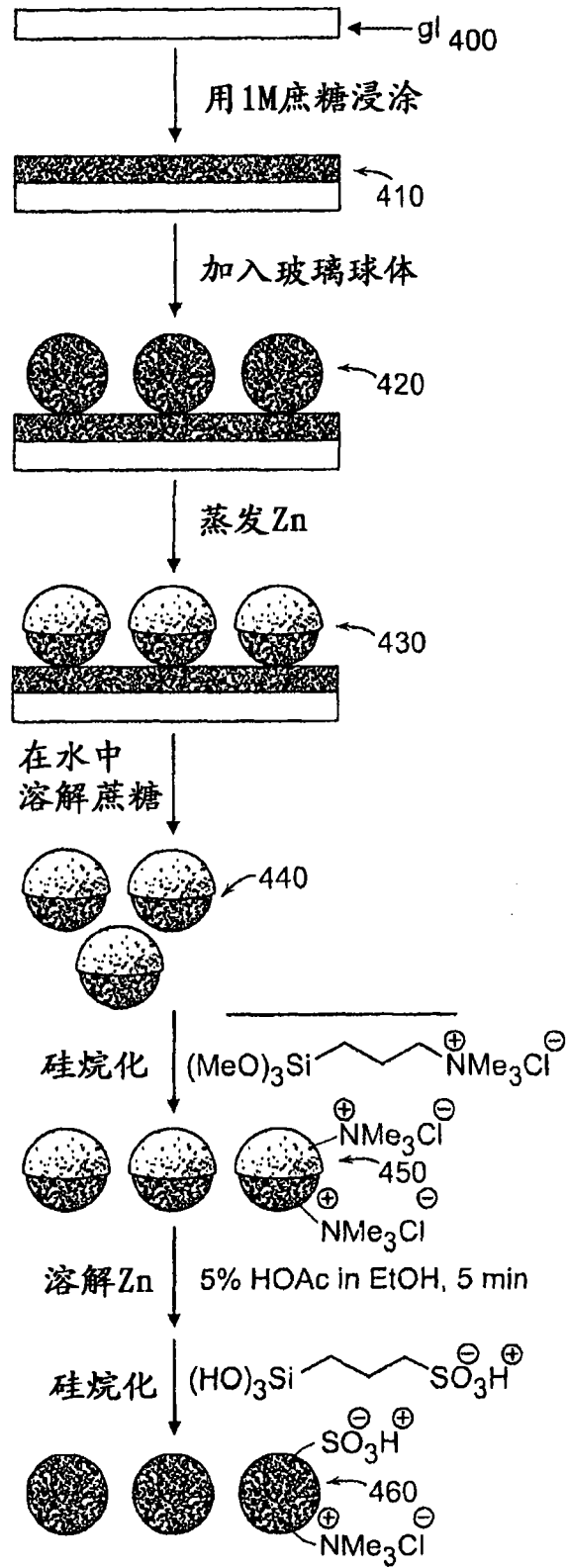
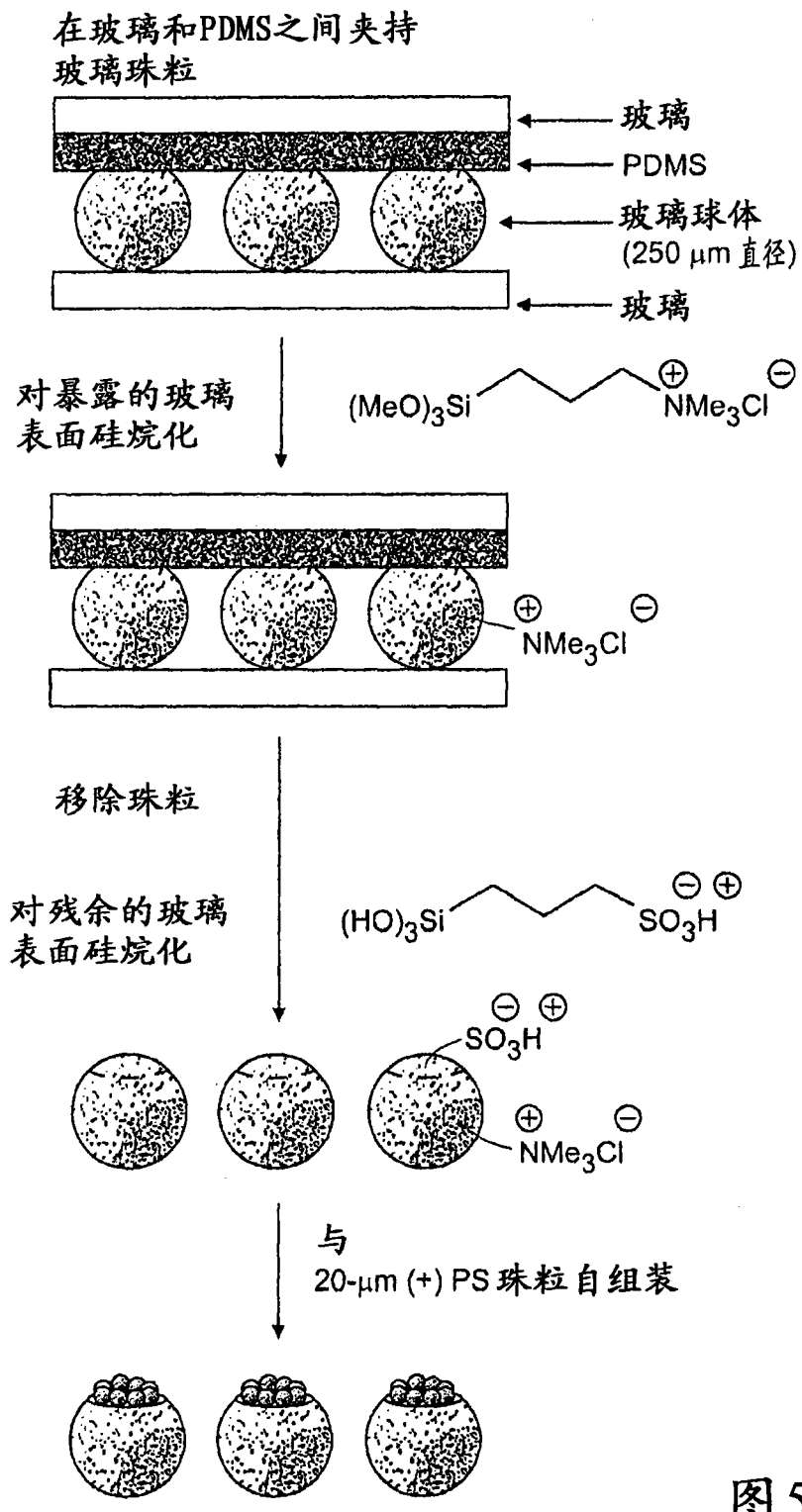


图 4



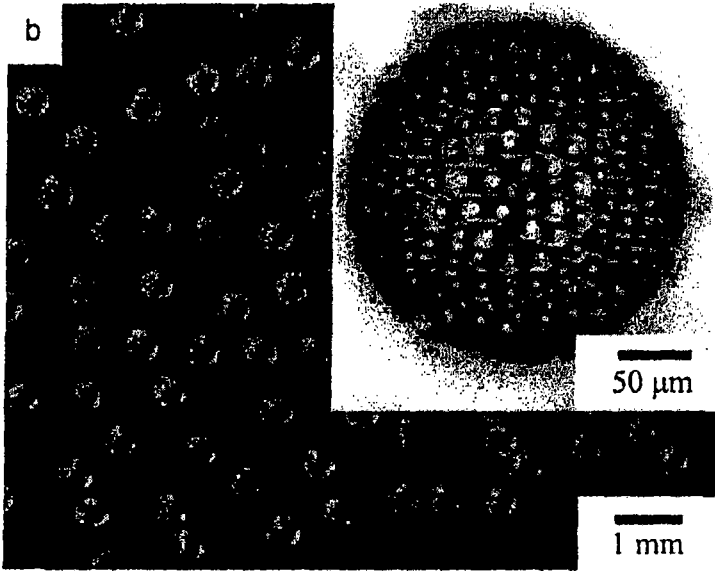


图 6

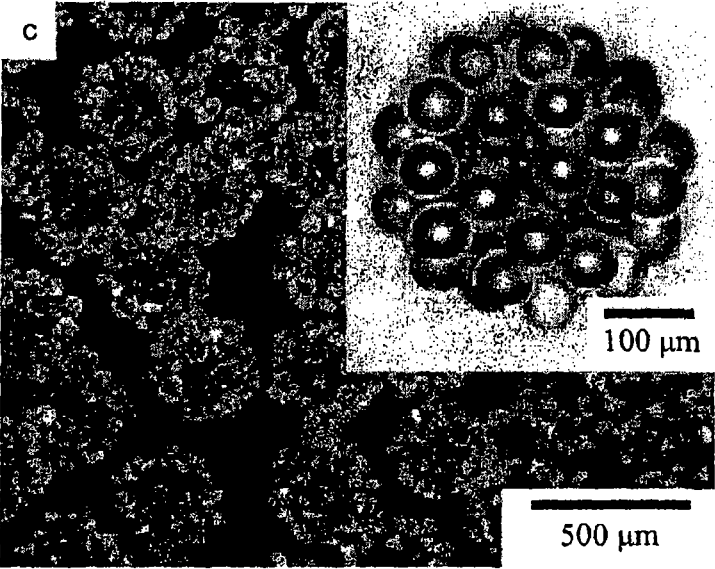


图 7

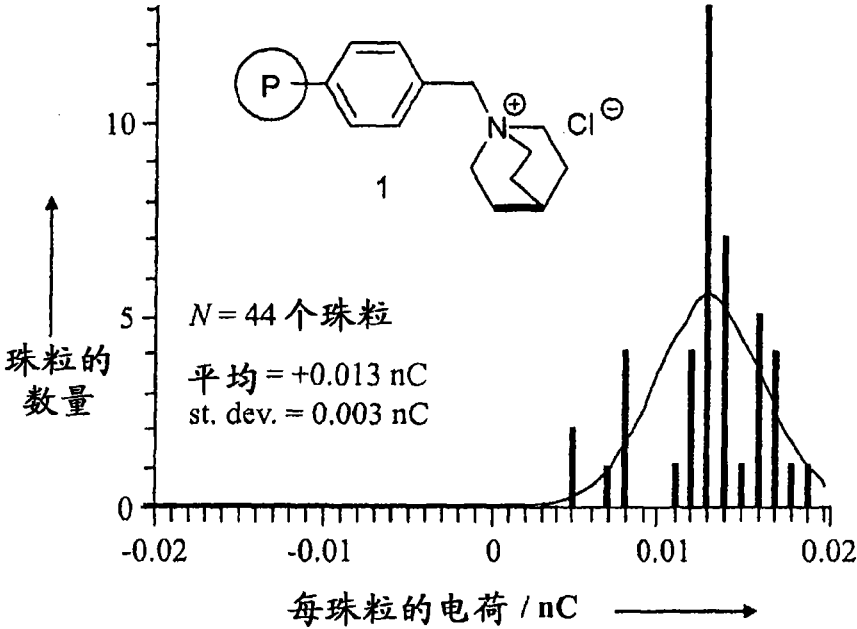


图 8A

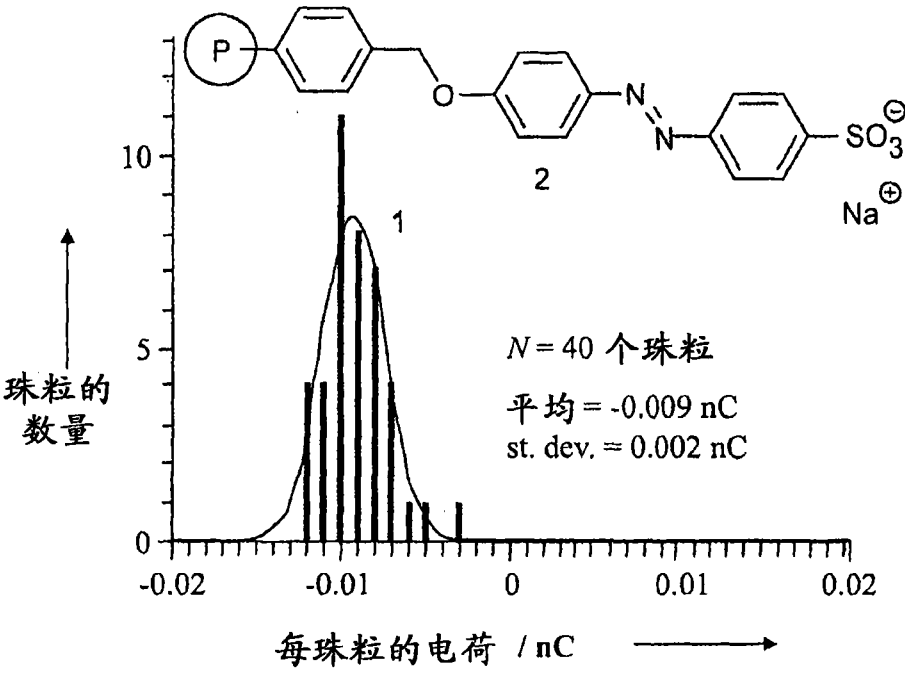


图 8B

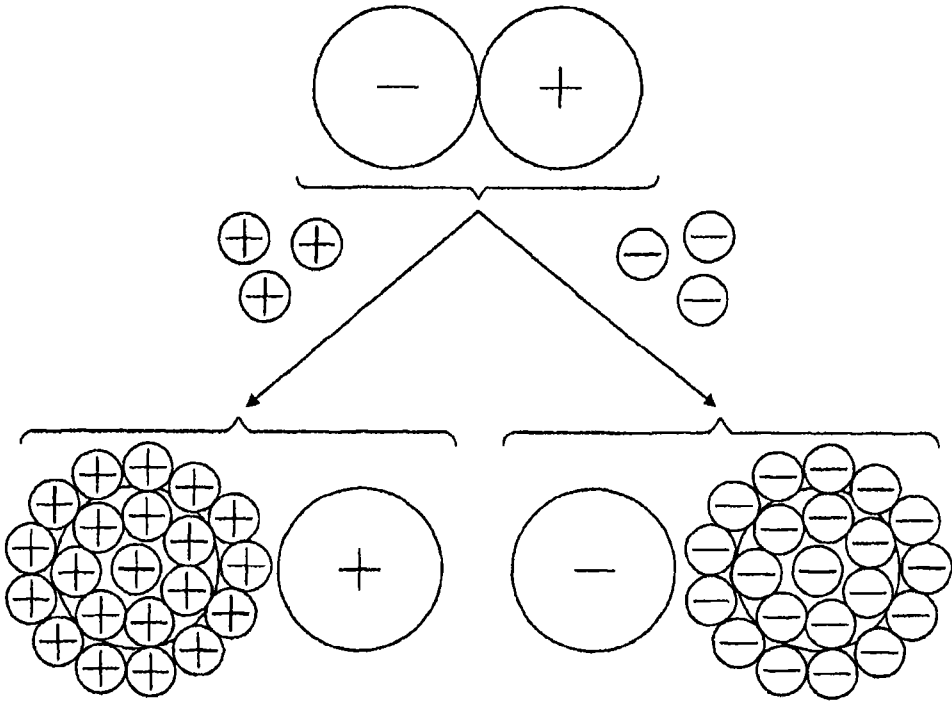


图9

图10A

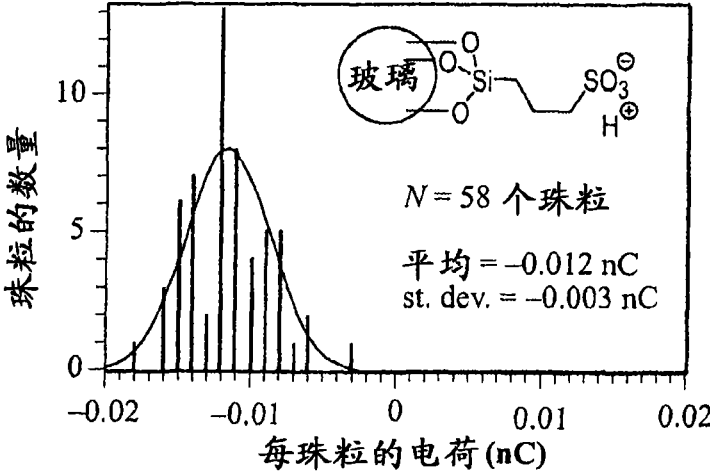


图10B

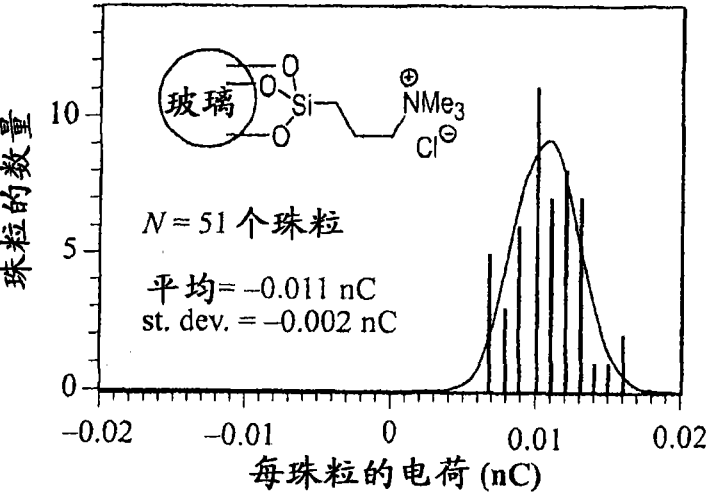


图10C

