

软模板纳米压印技术及其对共轭高分子的取向控制研究*

陆乃彦²⁾ 翁雨燕^{1)†}

1) (苏州大学软凝聚态物理及交叉研究中心, 物理与光电·能源学部, 苏州 215006)

2) (江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 食品学院, 无锡 214122)

(2014年8月12日收到; 2014年8月31日收到修改稿)

纳米压印模板通常需要经过电子束光刻、电子束沉积、光刻胶剥离、反应离子刻蚀等一系列复杂工艺获得, 这使得纳米压印模板的制作难度大, 成本高. 寻找一种灵活简单的纳米压印模板制备方法以提升纳米压印模板的制作效率, 是广泛应用纳米压印技术的研究重点和难点. 本文以写好光栅结构的电子束光刻胶层为母模板, 获得聚二甲基硅氧烷软模板, 并以此为模板对共轭高分子聚(9,9-二辛基)芴薄膜进行纳米压印, 实现光栅结构转移, 成功制备出纳米光栅结构的共轭高分子薄膜. 偏振吸收谱和透射电镜结果表明, 纳米压印实现图案转移的同时, 还可以将共轭高分子的主链控制在光栅条纹方向, 这将对有机发光器件性能的提升具有重要的意义. 研究结果还表明, 应用该方法同样可以对聚(9,9-二辛基芴共苯并噻二唑)薄膜进行光栅图案化, 同时实现其取向控制.

关键词: 纳米压印, 软模板, 共轭高分子, 分子链取向

PACS: 81.07.-b, 82.35.Lr, 81.10.-h, 81.15.-z

DOI: 10.7498/aps.63.228104

1 引言

近年来, 随着对功能性高分子研究的日益深化, 功能性有机高分子薄膜的微纳结构化在其相应领域中的应用受到越来越多的关注. 比如, 发光高分子在发光材料上的广泛应用^[1-3], 导电高分子在半导体领域的日新月异^[4], 以及铁电高分子在存储领域的异军突起^[5]等, 这些都与功能高分子薄膜的图案化有着密不可分的关系.

图案化功能性高分子薄膜的制备主要有自上而下和自下而上两种手段, 自下而上主要是利用高分子的自组装特性^[6], 此法虽可获得大面积的样品, 但是结构的涨落较大, 不可控因素也较多, 在应用器件的性能上会存在较大的损耗. 自上而下是目前高分子薄膜图案化比较主流的方法^[7-9], 主要是通过各种刻蚀和压印的方法来获得图案化高分子,

其中纳米压印方法因其在制备过程中的物理化学稳定性和高分辨率而广受关注. 1997年, 美国普林斯顿大学的S. Y. Chou教授等^[8]提出了纳米压印这一方法, 随后该技术得到了广泛的使用, 纳米压印过程中, 模板制备是整个流程中的关键步骤, 硬模板价格昂贵, 制备工艺复杂, 而且整个工艺中的微小偏差都会对硬模板造成不可逆的破坏, 因此软模板转印技术^[9]应运而生, 该技术最早由哈佛大学化学与生化系的George M. Whitesides教授提出. 经历了多年的发展, 软模板转印技术有了长足的进步^[10-12]. 软模板的母模板主要有硬质模板和自组装模板两大类: 一类是硅基、玻璃基底或者宝石基底的硬模板, 其机械韧性差, 获取步骤繁琐, 且价格相当昂贵; 另一类是自组装模板, 主要以多孔氧化铝^[13,14]和荷叶^[15]等自组装结构的基材为主, 虽然简单易得, 但是结构的精度差, 结构涨落大, 普适性不强. 实现软模板在母模板定义上的低成本和转印

* 国家自然科学基金(批准号: 21204058)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: JUSRP11433)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wengyuyan@suda.edu.cn

过程中的低难度, 是软模板转印技术大范围推广的关键.

为解决各步骤的技术问题, 克服现有技术的不足, 本文采用两步法, 实现软模板的定义, 并将其用于软模板转移压印. 首先, 采用电子束光刻技术对光刻胶进行结构定义; 然后, 在光刻胶表面滴上聚二甲基硅氧烷(PDMS), 待其交联后揭下, 实现PDMS软模板的结构定义; 最后, 应用获得的PDMS软模板对各种不同的高分子进行图案化. 并对其在分子链取向上进行了初步探讨.

2 实验部分

2.1 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)母模板的制备

PMMA母模板的制备采用传统的电子束曝光技术, 图1(a)为PMMA母模板的制作流程. 首先, 将单抛硅分别置于浓硫酸、水、乙醇中清洗后烘干, 在 $2000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下旋涂光刻胶(AR-P 671型PMMA光刻胶, 分子量950 k, 德国Allresist公司), 匀胶时间1 min, 置于热台上, 180°C , 5 min后, 将其放入电子束曝光机中, 在20 kV的电压下,

根据设计程序, 获得260 nm线宽、520 nm周期的PMMA光栅图案, 其表面形貌如图1(b)所示.

2.2 PDMS软模板的制备

实验中所采用的PDMS为美国道康宁公司生产的SLYGARD 184产品. 将PDMS基料和PDM-S固化剂按质量比10 : 1充分混合并滴涂到图案化后的PMMA表面, 放入 65°C 真空干燥箱中1 h, 待其充分交联后, 将PDMS从PMMA表面揭下, 得到PDMS软模板, 制备过程如图2(a)所示, PDMS软模板的表面形貌如图2(b)所示.

2.3 压印PFO薄膜

将共轭高分子聚(9,9二辛基)芴(PFO, 型号为ADS129BE, 美国Dye Source公司)充分溶解在甲苯溶液中, 配得 $15 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的PFO甲苯溶液, 选用单抛硅作为衬底, 用浓硫酸、水、乙醇充分洗净后烘干. 将上述PFO甲苯溶液滴在硅基衬底上, 以 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速旋涂, 匀胶时间1 min, 置于热台上, 180°C , 5 min, 自然降温到 135°C , 保持10 min, 最后自然冷却到室温, 获得PFO薄膜.

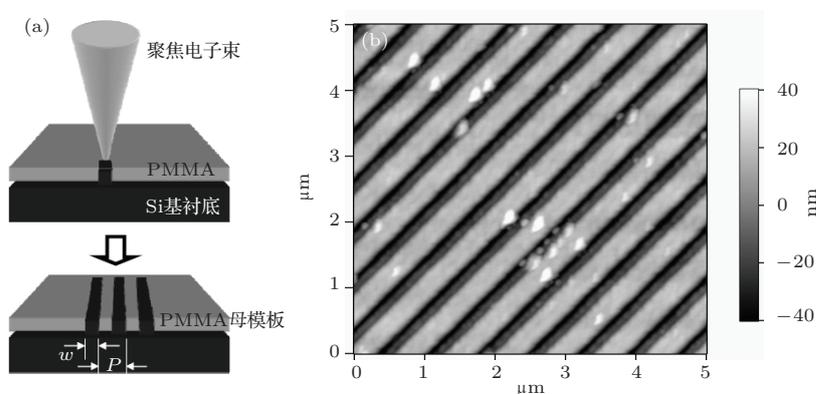


图1 PMMA母模板的制备过程(a)及其原子力显微镜(AFM)照片(b)

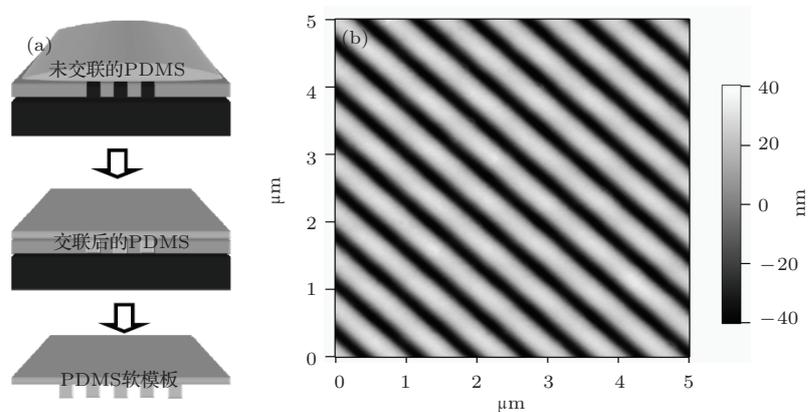


图2 PDMS软模板的制备流程(a)及其表面AFM照片(b)

将PFO薄膜放入纳米压印机(Entire 3, 瑞典Obducat公司), 并将PDMS软模板有光栅结构的一面覆盖到PFO薄膜表面, 排除空气后, 在40 bar的压力和180 °C的温度下保持5 min, 然后冷却到135 °C, 保持10 min, 最后自然降至室温. 过程如图3(a)所示, 压印以后PFO薄膜的表面形貌如图3(b)所示.

2.4 压印F8BT薄膜

将共轭高分子聚(9,9-二辛基芴共苯并噻二唑)(F8BT, 型号为ADS133YE, 美国Dye Source公司)充分溶解在甲苯溶液中, 配得15 mg·mL⁻¹的F8BT溶液, 以3000 r·min⁻¹的转速旋涂在干净的单抛硅片上, 匀胶时间1 min, 置于热台上, 160°C, 3 min, 自然降至室温, 获得FBT薄膜.

将F8BT薄膜放入纳米压印机, 并将PDMS软

模板有光栅结构的一面覆盖到F8BT薄膜表面, 排除空气后, 在60 bar的压力和160°C的温度下保持3 min, 然后冷却到室温. 其表面形貌如图4所示.

2.5 表面形貌表征和取向度分析

利用原子力显微镜(AFM, MFP-3D-SA型, 美国Asylum Research公司)对PMMA母模板、PDMS软模板以及表面光栅化的PFO和F8BT薄膜进行表面形貌表征.

利用透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM 1011, 日本精工)对表面压印后的PFO光栅结构进行高分子链段取向的表征.

利用紫外可见分光光度计(UV3600, 日本岛津公司)对压印以后的PFO和F8BT薄膜进行吸收谱的表征, 进一步验证TEM的结构表征结果.

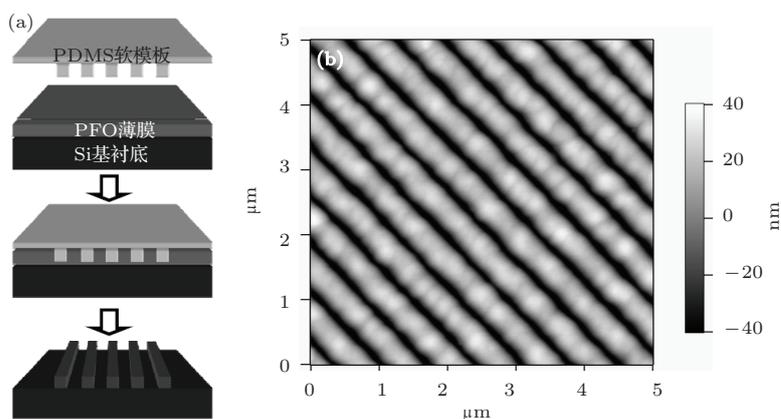


图3 利用PDMS软模板压印共轭高分子薄膜的流程(a)及其表面AFM照片(b)

3 结果与讨论

3.1 基于图案化光刻胶母模板的PDMS软模板转移压印技术的优势

基于光刻胶母模板的PDMS软模板制备方法是 将电子束直接在电子光刻胶PMMA薄膜表面曝光形成所需的图形(本实验中设计为260 nm线宽、520 nm周期的光栅结构, 如图1(b)所示); 然后将PDMS铺在图案表面, 由于PDMS的重力作用, 待其交联后揭下, 即可以复制出PMMA的结构, 如图2(b)所示. 通过上述方法可以制备出任意结构的PDMS软模板. 在纳米压印中, 模板是非常重要的, 决定了图案的分辨率. 由于纳米压印技术是利用压力作用在 高分子表面形成图案, 传统的纳米压印工艺多选择硬材料制作压印模板, 所以模板必须

具有高硬度、小的膨胀系数和良好的抗粘性. 但是硬模板由于制作成本高, 工艺难度大, 很难被普及. 下面将从PDMS模板结构的获得、模板的性能和转移压印的效果三方面阐述本文PDMS模板制作技术的优点.

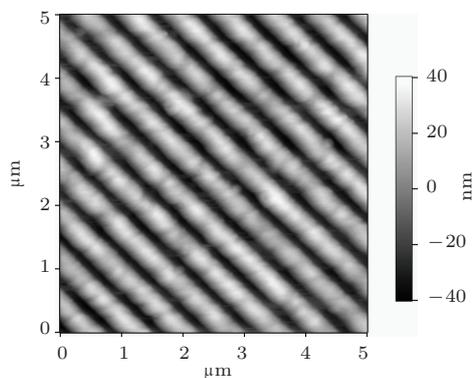


图4 共轭高分子F8BT压印后的表面AFM照片

3.1.1 PDMS 模板结构的获得

该过程只涉及图案化光刻胶和转移至 PDMS 两步, 相较于传统的模板制备技术, 这种基于光刻胶母模板的 PDMS 软模板制备方法只需光刻胶图案作为初始结构定义, 无需硬质模板, 免除掩膜和刻蚀过程中带入的缺陷, 同时降低了初始定义的成本. 图 5 (a), (b) 即为相同周期结构在从 PMMA 转移到硅基衬底上时由于掩膜过程中金属蒸镀的微小不均匀而引入的缺陷. 直接利用 PMMA 的图案作为母模板将大大降低在转移过程中引入缺陷的可能性.

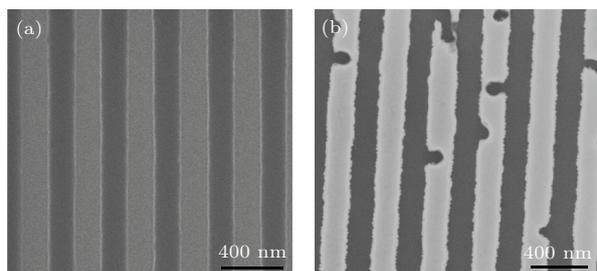


图 5 周期结构从 PMMA (a) 转移到硅基衬底 (b)

3.1.2 PDMS 模板的性能

1) PDMS 模板的稳定性

在交联前, PDMS 具有流动性, 能大面积顺从表面结构, 在微观尺度上与表面充分接触; 在交联后, 其杨氏模量在两个数量级上发生变化, 这就使得 PDMS 可以完全拓取 PMMA 的表面图案. PDMS 具有很好的热学和化学稳定性, 故经常被用作模具或者印章^[16].

2) PDMS 的表面特性

交联后的 PDMS 弹性体聚合物具有卓越的化学稳定性和极低的表面张力^[17], 这就防止了分子吸附污染. 一方面 PDMS 可以很轻易地从 PMMA 表面剥离; 另一方面, 在压印过程中, PDMS 也不会与高分子发生粘连, 因此 PDMS 模板无需进行自组装分子层 (SAM) 的防粘处理, 即可直接用于高分子的压印, 屏蔽了单分子层脱落而引起的样品污染, 因而被广泛应用于生物芯片的复制中. 另外 PDMS 具有高透光性, 也被广泛应用于光伏产业^[18].

3) PDMS 模板的柔韧性

和其他软模板一样, PDMS 软模板对待压印衬底的平整度要求低, 方便应用于一些表面粗糙度较大的、利用外延法生长的半导体基底, 如砷化镓、氮化镓等, 提升了纳米压印技术在半导体领域的适用性^[19].

3.1.3 PDMS 模板的转移压印效果

制得的 PDMS 软模板被用来压印 PFO 和 F8BT 这两种广泛使用的共轭高分子, 从图 3 (b) 和图 4 中可以看出, 压印后的 PFO 薄膜和 F8BT 薄膜, 结构高度均匀, 宽度均一. 上述软模板压印技术得到的高分子光栅的尺寸和原始设计的 PMMA 模板的光栅尺寸是相符的, 完全可以实现压印的目的.

3.2 软模板纳米压印对共轭高分子的取向控制

我们利用 TEM 的衍射花纹对光栅结构的 PFO 薄膜进行了分子链排布情况分析, 如图 6 所示. 在 100 kV 的电压下可以观察到清晰的月牙形衍射花纹, 在 PFO 正交晶系中, 单胞的尺寸分别为 $a = 2.56 \text{ nm}$, $b = 2.38 \text{ nm}$, $c = 3.32 \text{ nm}$, 且 a 轴垂直于共轭面, c 轴沿着共轭链即高分子链主链的方向, b 轴则在共轭面内与 c 轴垂直的方向^[20], 所以图中 TEM 衍射环分别对应 (060) 面和 (008) 面. 从弥散环的分布来看, (008) 面是沿着光栅有序排列的, 而 (060) 面是垂直于光栅有序排列的. 因此 PFO 的 c 轴沿着光栅条纹的方向, b 轴垂直于光栅条纹的方向. 也就是说, 带有光栅结构的 PFO 薄膜中, 聚合 PFO 的主链主要是沿着光栅条纹方向排布的. 在软模板压印过程中, 光栅结构的凹槽部分为高分子的自组装提高了受限环境, 在充分受限的压印过程中, 由于高压和高受限环境, 高分子的成核、晶核生长将会发生变化, 这就使得高分子链段容易沿着自由度较大的光栅方向排列^[21]. 在硬模板压印实验中, 我们已经发现纳米级的周期受限环境会导致共聚物的分子链发生归一化取向, 这种受限下的取向将会对共聚物的载流子迁移特性^[22] 和液晶弹性体的光活性^[23,24] 产生很大的贡献, 从而提升器件性能. 在本实验中, 聚合物在软模板受限环境中同样发生了取向的调控, 这将对基于 PFO 等共轭聚合物器件的制备和研究产生重要的影响.

此外, 我们对压印以后的高分子薄膜进行了吸收谱的分析. 图 7 (a) 是偏振吸收谱的光路示意图, 紫外吸收谱探测的是高分子内部共轭键的特征吸收谱, 与被探测物体表面的结构无关, 因此我们将吸收谱的光源设计为线偏光, 即可探测在压印后的薄膜上, 高分子内部的共轭键分布是否具有取向性, 从而推测高分子链段的取向分布. 图 7 (b) 为 PFO 薄膜在压印前的偏振紫外吸收谱, 此时线偏振

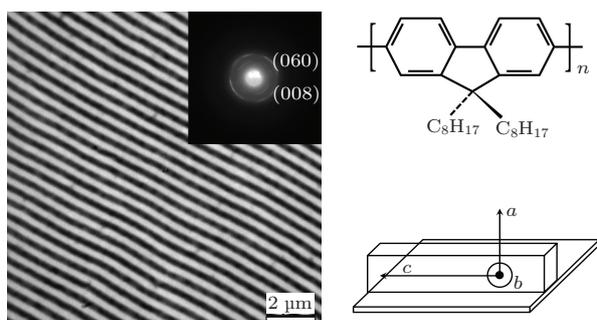


图6 光栅结构 PFO 薄膜的 TEM 照片、衍射花样、分子式及晶胞取向

共轭键在整个 PFO 薄膜中是随机分布的. 从 PFO 的分子式(图 6)可以看出, 其共轭键分布在主链上, 所以在 PFO 薄膜中, 主链(*c*轴)的方向是无规则分布的, 整个薄膜体现为各向同性. 图 7(c)是压印后的 PFO 薄膜的偏振紫外吸收谱, 可以看到, 压印不但实现了图案的传递, 还使得 PFO 的吸收谱出现了各向异性: 当线偏光与光栅条纹方向平行时, 吸收谱的强度较大, 而当线偏光与光栅条纹方向垂直时, 吸收谱的强度较小, 这说明共轭键较多地排布在平行于光栅条纹的方向上, 即压印后的 PFO 薄膜中 PFO 主链(*c*轴)方向大部分沿着光栅条纹排布, 这与 TEM 得到的结果是相一致的.

除了共轭高分子 PFO, 我们还尝试对共轭高分子 F8BT 进行图案转移和取向分析, 压印后的 F8BT 同样保持了 PMMA 光栅模板的特征尺寸(图 4). 其偏振吸收谱同样表现为各向异性, 且其主链取向也主要沿着光栅条纹方向, 如图 8 所示. 因此该压印过程可以对多种共轭高分子同时实现图案化和取向控制.

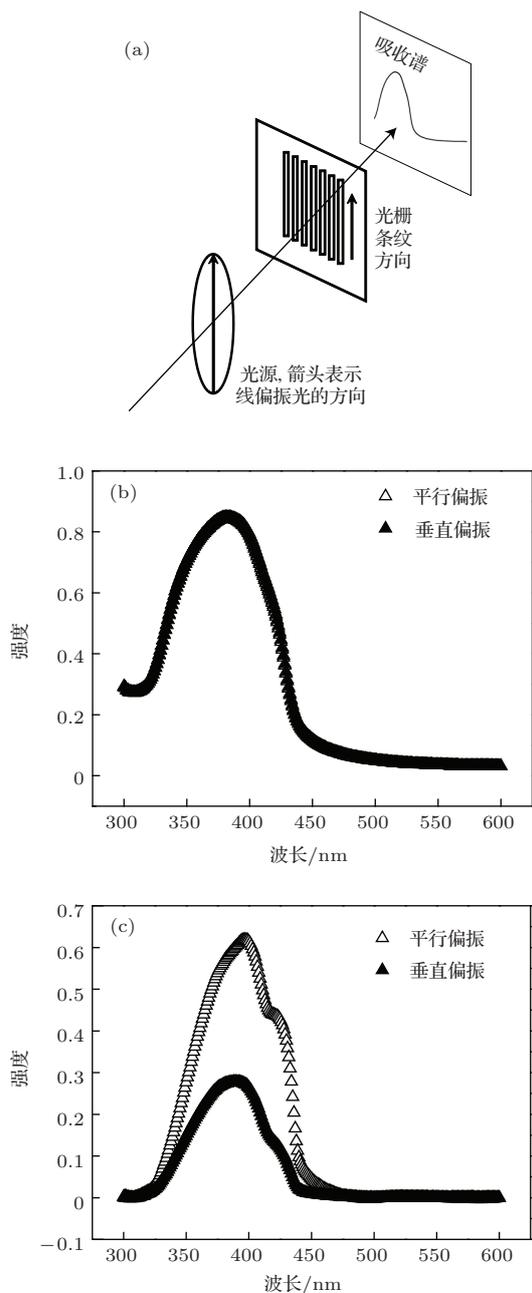


图7 偏振紫外吸收谱的光路示意图(a)及 PFO 薄膜(b)和压印后的 PFO 薄膜(c)的紫外偏振吸收谱

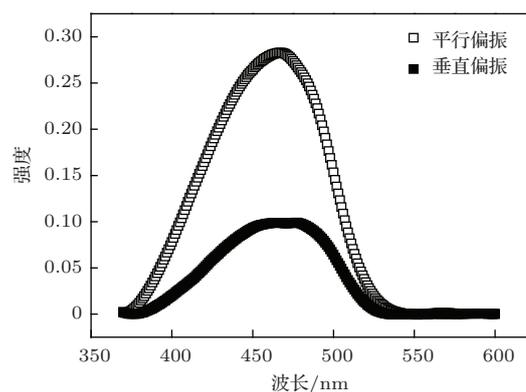


图8 压印后的 F8BT 薄膜的偏振紫外吸收谱

4 结 论

本文以光刻胶 PMMA 的图案为母模板, 复制纳米压印所使用的 PDMS 软模板, 一方面简化了传统硬模板在制作工艺中的复杂流程, 降低了制作成本, 另一方面相较于荷叶或者多孔氧化铝等自组装模板, 具有更精确的结构和更有序的排布. 本文所设计的 PDMS 软模板两步制备法不但可以发扬软模板在一些高粗糙度表面的使用优势, 而且可以使母模板的设计, 更灵活, 进一步拓展了纳米压印技术的适用范围. 利用此方法制备的 PDMS 软模板成功地实现了光栅特征尺寸的传递, 并可适用于多种共轭高分子的图案化. 此外我们还发现, 在具有

光的取向变化无法改变吸收谱强度, 从而可以推断

高纵横比的光栅结构中, 共轭高分子主链的取向发生了变化, 在纳米压印的同时实现了主链的可控取向, 这将对提升有机发光器件的性能有重大的现实意义.

参考文献

- [1] Veinot J G C, Marks T J 2005 *Accounts Chem. Res.* **38** 632
- [2] Peng J, Xu Z M, Wu X F, Sun T Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 036104 (in Chinese) [彭静, 徐智谋, 吴小峰, 孙堂友 2013 物理学报 **62** 036104]
- [3] Nguyen T D, Hukic-Markosian G, Wang F J, Wojcik L, Li X G, Ehrenfreund E, Vardeny Z V 2010 *Nat. Mater.* **9** 345
- [4] Forrest S R 2004 *Nature* **428** 911
- [5] Hu Z J, Tian M W, Nysten B, Jonas A M 2009 *Nat. Mater.* **8** 62
- [6] Podsiadlo P, Kaushik A K, Arruda E M, Waas A M, Shim B S, Xu J D, Nandivada H, Pumplun B G, Lahann J, Ramamoorthy A, Kotov N A 2007 *Science* **318** 80
- [7] Yaman M, Khudiyev T, Ozgur E, Kanik M, Aktas O, Ozgur E O, Deniz H, Korkut E, Bayindir M 2011 *Nat. Mater.* **10** 494
- [8] Chou S Y, Krauss P R, Renstrom P J 1996 *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** 4129
- [9] Xu Q B, Rioux R M, Dickey M D, Whitesides G M 2008 *Accounts Chem. Res.* **41** 1566
- [10] Park H J, Kang M G, Guo L J 2009 *ACS Nano* **3** 2601
- [11] Voet V S D, Pick T E, Park S M, Moritz M, Hammack A T, Urban J J, Ogletree D F, Olynick D L, Helms B A 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 2812
- [12] Zhang Z, Xu Z M, Sun T Y, He J, Xu H F, Zhang X M, Liu S Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 168102 (in Chinese) [张铮, 徐智谋, 孙堂友, 何健, 徐海峰, 张雪明, 刘世元 2013 物理学报 **62** 168102]
- [13] Zhou W M, Niu X M, Min G Q, Song Z T, Zhang J, Liu Y B, Li X L, Zhang J P, Feng S L 2009 *Microelectron. Eng.* **86** 2375
- [14] Zhang Z, Xu Z M, Sun T Y, Xu H F, Chen C H, Peng J 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 018102 (in Chinese) [张铮, 徐智谋, 孙堂友, 徐海峰, 陈存华, 彭静 2014 物理学报 **63** 018102]
- [15] Roach P, Shirtcliffe N J, Newton M I 2008 *Soft Matter* **4** 224
- [16] Xia Y, Whitesides G M 1998 *Angew. Chem. Int. Edit.* **37** 550
- [17] Chaudhury M K, Whitesides G M 1991 *Langmuir* **7** 1013
- [18] Wang D F, Zhang X D, Liu Y J, Wu C Y, Zhang C S, Wei C C, Zhao Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 027801
- [19] Zhuang Z, Liu B, Zhang R, Li Y C, Xie Z L, Chen P, Zhao H, Xiu X Q, Zheng Y D 2013 *Laser & Optoelectronics Progress* **50** 020002 (in Chinese) [庄喆, 刘斌, 张荣, 李焯超, 谢自力, 陈鹏, 赵红, 修向前, 郑有焯 2013 激光与光电子学进展 **50** 020002]
- [20] Chen S H, Su A C, Su C H, Chen S A 2005 *Macromolecules* **38** 379
- [21] Hu Z J, Jonas A M 2010 *Soft Matter* **6** 21
- [22] Ding G Z, Wu Y J, Weng Y Y, Zhang W D, Hu Z J 2013 *Macromolecules* **46** 8638
- [23] Du D H, Wen H Y, Hu Z J, Weng Y Y, Zhang W D 2014 *Nanotechnology* **25** 195503
- [24] Wen H Y, Zhang W D, Weng Y Y, Hu Z J 2014 *RSC Adv.* **4** 11776

Pattern transfer and molecular chain orientation modulation by soft template during the nanoimprint lithography*

Lu Nai-Yan²⁾ Weng Yu-Yan^{1)†}

1) (*Center for Soft Condensed Matter Physics and Interdisciplinary Research and College of Physics, Optoelectronics and Energy, Soochow University, Suzhou 215006, China*)

2) (*State Key Laboratory of Food Science and Technology, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China*)

(Received 12 August 2014; revised manuscript received 31 August 2014)

Abstract

The templates for the nanoimprinting are fabricated usually through a series of steps, such as E-beam lithography, E-beam deposition, liftoff and reactive ion etching. Any mistake during these steps would lead to the failure of the fabrication, so the template is always expensive and difficult to make. Under this circumstance, it is really important to find an effective way to build the template. In this report, the patterned photoresist layer is used as a mother set of the pattern definition of the soft template polydimethylsiloxane. The grating structure of conjugated polymer poly(9,9-dioctylfluorene) film is successfully obtained by this template in the nanoimprinting process. In addition, we also find the anisotropy of molecular chain distribution. Both the transmission electron microscope diffraction pattern and the polarized absorption spectrum are used to prove that this anisotropy is induced by the molecular chain alignment, which would be really helpful in future applications in organic emission equipment. Moreover, this result is also applicable to the poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(1,4-benzo-2,1',3-thiadiazole) film system.

Keywords: nanoimprint lithography, soft template, conjugated polymer, molecular chain alignment

PACS: 81.07.-b, 82.35.Lr, 81.10.-h, 81.15.-z

DOI: [10.7498/aps.63.228104](https://doi.org/10.7498/aps.63.228104)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21204058), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. JUSRP11433).

† Corresponding author. E-mail: wengyuyan@suda.edu.cn