



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113246462 B

(45) 授权公告日 2022. 05. 17

(21) 申请号 202110357990.4

G03F 7/027 (2006.01)

(22) 申请日 2021.04.01

G03F 7/004 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B33Y 70/00 (2020.01)

申请公布号 CN 113246462 A

审查员 陈红年

(43) 申请公布日 2021.08.13

(73) 专利权人 厦门大学

地址 361000 福建省厦门市思明南路422号

(72) 发明人 汪骋 黄莹 张雨生

(74) 专利代理机构 厦门市首创君合专利事务所

有限公司 35204

专利代理师 张松亭 秦彦苏

(51) Int. Cl.

B29C 64/135 (2017.01)

C08F 220/28 (2006.01)

C08F 222/20 (2006.01)

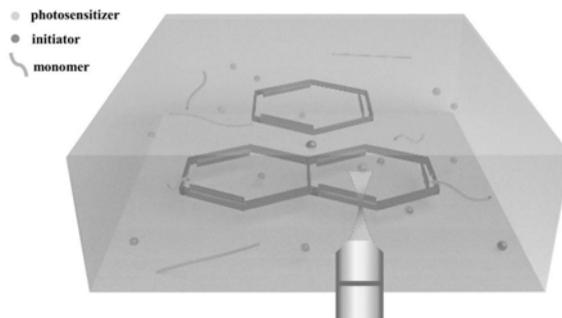
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

一种在多孔薄膜中通过双光子聚合构建多层图案的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种在多孔薄膜中通过双光子聚合构建多层图案的方法。本发明通过双光子三维打印实现在高分子薄膜中多层结构的构建。目前常规化的双光子三维打印由于缺少基底的支撑,难以多层打印独立结构。本发明将双光子聚合和多孔的高分子薄膜材料相结合,利用近红外激光诱导单体在多孔的高分子薄膜内发生双光子聚合反应。通过调节光斑焦点在多孔的高分子薄膜中的位置,从而使单体在多孔的高分子薄膜的不同深度发生聚合,构造多层相互独立的微结构。可利用程序设计不同图案,在多孔的高分子薄膜内部生成不同深度的不同结构,其中多孔的高分子薄膜对打印的微纳结构起到保护与支撑作用。



1. 一种在多孔薄膜中通过双光子聚合构建多层图案的方法,其特征在于:利用激光直写技术在多孔的高分子薄膜中诱导该高分子薄膜内部的单体发生聚合,进而在该高分子薄膜内部打印出图案;通过控制激光光斑焦点在该高分子薄膜内部的位置和深度,实现多层图案的构建;所述高分子薄膜是由2-(2-甲氧基乙氧基)甲基丙烯酸乙酯和聚乙二醇二甲基丙烯酸酯聚合后,通过溶剂蒸发的方式自组装形成;发生双光子聚合的单体、双光子聚合采用的光敏剂和引发剂通过浸渍方式负载到所述高分子薄膜中。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述高分子薄膜通过以下方法制备得到:将2-(2-甲氧基乙氧基)甲基丙烯酸乙酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯与SDS混合后,在隔绝氧气的条件下加入过硫酸钾进行反应,反应物透析后蒸发溶剂,自组装得到多孔的高分子薄膜。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述聚乙二醇二甲基丙烯酸酯的数均分子量为540~560。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:发生双光子聚合的所述单体包括三乙二醇二乙基醚。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述双光子聚合采用的光敏剂包括4,4',4''-三甲酸三苯胺。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述双光子聚合采用的引发剂包括二苯基碘鎓六氟磷酸盐。

一种在多孔薄膜中通过双光子聚合构建多层图案的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料化学技术领域,具体涉及双光子光刻的材料及方法。

背景技术

[0002] 双光子光刻技术是一种用于三维(three-dimensional,3D)纳米加工的新兴技术。飞秒激光光束的焦点处的高场强能引起非线性的双光子吸收从而驱动光化学反应,例如光聚合。而在激光束路径上的其他位置,由于光密度太低而无法有效地吸收双光子。因此,将光聚合限制在激光束的焦点上,可以实现3D打印中的高空间分辨率。现代3D打印的应用不仅可以扩展到传统的制造业,还涉及到电子,医疗等其他领域。从理论上讲,任何复杂的三维模型都可以通过3D打印技术制造。但是通过该技术制造出的器件都是连续一体的,对于相互独立的结构就难以通过该技术实现,因为缺乏框架的支撑作用。

[0003] 目前,这种双光子光刻技术的基材仅限于某些带有双光子吸收光敏剂的负性光刻胶。商用光刻胶所用单体通常为季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)和其他具有一定分子量的寡聚物,由于这些光刻胶具有较高的粘度,在三维打印时聚合的部分不会在单体中发生流动,因此构造的图案具有较高的精度。但是,对于一些流动性强的体系,利用常规的方法就无法进行高精度的图案打印。尤其是运行“点成线,线成面”的程序时,在流动性较强的体系中,打印出一个“点”后极易在溶液中移动,甚至无法形成一条直线。

[0004] 常规双光子光刻技术无法构造多层独立微结构、无法在流动性较强体系中打印高精度图案等缺点,使得其应用受到限制。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术的不足之处,提供了一种在多孔薄膜中通过双光子聚合构建多层图案的方法,在多孔的高分子薄膜中通过单体的双光子聚合以实现不同深度和不同图案的微结构的打印,解决常规双光子光刻技术无法构造多层独立微结构的问题。

[0006] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案之一是:

[0007] 一种在多孔薄膜中通过双光子聚合构建多层图案的方法,利用激光直写技术在多孔的高分子薄膜中诱导该高分子薄膜内部的单体发生聚合,进而在该高分子薄膜内部打印出图案;通过控制激光光斑焦点在该高分子薄膜内部的位置和深度,实现多层图案的构建。

[0008] 按照上述方法打印的图案能够在共聚焦显微镜下成像。在多孔高分子薄膜材料中双光子打印出微纳结构,多孔高分子薄膜材料对聚合物能起到支撑与保护的作用。较传统的双光子光刻相比,可以打印出独立的多层结构的器件。

[0009] 进一步地,上述方法是将高分子薄膜作为多孔材料在内部进行双光子聚合,其中高分子薄膜是由微凝胶通过溶剂蒸发的方式,自组装形成的透光性良好的薄膜。具体地,所述高分子薄膜是以2-(2-甲氧基乙氧基)甲基丙烯酸乙酯(DGMEMA)为单体,以聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)为交联剂聚合后,通过溶剂蒸发的方式自组装形成。

[0010] 进一步地,所述高分子薄膜通过以下方法制备得到:将2-(2-甲氧基乙氧基)甲基丙烯酸乙酯(DGMEM A)、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)与SDS混合后,在隔绝氧气的条件下加入过硫酸钾进行反应,反应物透析后蒸发溶剂,自组装得到多孔的高分子薄膜。

[0011] 其中,所述2-(2-甲氧基乙氧基)甲基丙烯酸乙酯(DGMEM A)、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)的摩尔比为18~22:0.9~1.1;进一步地,所述2-(2-甲氧基乙氧基)甲基丙烯酸乙酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、SDS和过硫酸钾的摩尔比为18~22:0.9~1.1:0.18~0.22:0.18~0.22;除去氧气的方法为在65~75℃通入氮气。

[0012] 优选地,所述聚乙二醇二甲基丙烯酸酯的数均分子量为540~560。

[0013] 其中,双光子聚合需要具有一定双光子吸收截面的光敏剂,并且设计的聚合体系需要有高效的聚合效果。优选地,以4,4',4''-三甲酸三苯胺(NTB)作为光敏剂,二苯基碘鎓六氟磷酸盐(HIP)作为引发剂,三乙二醇二乙烯基醚(TEGDVE)作为单体,三者共同组成双光子聚合前体体系。

[0014] 其中,所述4,4',4''-三甲酸三苯胺(NTB)、二苯基碘鎓六氟磷酸盐(HIP)、三乙二醇二乙烯基醚(TEGDVE)的配方比例为0.9~1.1g:9~11g:0.9~1.1L。

[0015] 进一步地,发生双光子聚合的单体、双光子聚合采用的光敏剂和引发剂通过浸渍方式负载到所述高分子薄膜中。

[0016] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案之二是:

[0017] 一种适用于双光子光刻的载体材料,所述载体材料的原料包括2-(2-甲氧基乙氧基)甲基丙烯酸乙酯(DGMEM A)和聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA);以2-(2-甲氧基乙氧基)甲基丙烯酸乙酯(DGMEM A)为单体、以聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)为交联剂聚合后,通过溶剂蒸发的方式自组装形成。

[0018] 所述载体材料具体通过以下方法制备得到:将2-(2-甲氧基乙氧基)甲基丙烯酸乙酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯与SDS混合后,在隔绝氧气的条件下加入过硫酸钾进行反应,反应物透析后蒸发溶剂,自组装得到多孔的高分子薄膜,即为所述载体材料。

[0019] 其中,所述2-(2-甲氧基乙氧基)甲基丙烯酸乙酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯的摩尔比为18~22:0.9~1.1;进一步地,所述2-(2-甲氧基乙氧基)甲基丙烯酸乙酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、SDS和过硫酸钾的摩尔比为18~22:0.9~1.1:0.18~0.22:0.18~0.22;除去氧气的方法为在65~75℃通入氮气。

[0020] 优选地,所述聚乙二醇二甲基丙烯酸酯的数均分子量为540~560。

[0021] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案之三是:

[0022] 一种适用于双光子光刻的聚合前体体系,包括:以4,4',4''-三甲酸三苯胺(NTB)作为光敏剂,以二苯基碘鎓盐(HIP)作为引发剂,以及三乙二醇二乙烯基醚(TEGDVE)作为双光子诱导聚合的单体。

[0023] 其中,所述4,4',4''-三甲酸三苯胺(NTB)、二苯基碘鎓六氟磷酸盐(HIP)、三乙二醇二乙烯基醚(TEGDVE)的配方比例为0.9~1.1g:9~11g:0.9~1.1L。

[0024] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案之四是:

[0025] 一种适用于双光子光刻的组合物,所述组合物包括载体材料和聚合前体体系;所述载体材料的原料包括2-(2-甲氧基乙氧基)甲基丙烯酸乙酯(DGMEM A)和聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA);所述聚合前体体系包括4,4',4''-三甲酸三苯胺(NTB)、二苯基碘鎓盐

(HIP) 和三乙二醇二乙烯基醚 (TEGDVE)。

[0026] 本发明以高分子薄膜型的多孔材料为载体,在载体内部进行单体的双光子聚合,利用多孔薄膜作为框架限制聚合的部分,提高打印的精度,可实现对载体内部复杂功能结构的三维打印,构建多层独立图案。在载体中生成的纳米结构有望用于构建传感器阵列和作为数据存储介质。

[0027] 本发明的核心是在多孔的高分子薄膜中通过单体的双光子聚合以实现不同深度和不同图案的微结构的打印,解决常规双光子光刻打印技术无法构造多层独立微结构的问题。基于在透光性与韧性良好的高分子薄膜中,用激光直写技术在高分子薄膜内引发单体发生双光子聚合。因为双光子技术中,仅有光斑焦点处的高能量能引发光化学反应,因此可以在薄膜的内部发生聚合,而薄膜表面的单体没有反应。并且,通过控制光斑焦点的深度实现多层独立的三维图案。

[0028] 双光子聚合反应中聚合的高效性要求光敏剂具有较大的双光子吸收截面并能高效产生高活性自由基。但商业上多数引发剂的双光子吸收截面较小。因此可以通过引入具有较大双光子吸收截面的光敏剂,在光照后敏化的光敏剂分子与引发剂发生相互作用(例如电子转移,能量转移等),从而发生高效的聚合反应。因此选择合适的光敏剂、引发剂和单体对高效聚合极为重要。

[0029] 在多孔材料中进行光聚合反应,要求多孔材料具有良好的透光性,在光照波长处没有吸收。聚合前体中的分子尺寸大小决定了需要多大孔径的多孔材料。而高分子薄膜在紫外和红外波段几乎完全透光,并且由于薄膜的溶胀作用,薄膜可以吸附大多数的分子。本发明中使用高分子薄膜作为双光子聚合的基底,不会影响激光穿透表面进入到薄膜内部的光强。

[0030] 本发明中所用的高分子薄膜对聚合前体有很好的吸附和脱附作用,通过浸渍与洗涤的方式分别可将分子吸附和脱附于薄膜。

[0031] 本发明通过在负载有聚合前体的高分子薄膜上,用近红外飞秒激光实现在薄膜内部进行单层或者多层的图案打印。高分子薄膜使在内部聚合的聚合物有更高的精度。较单光子打印,在薄膜中的双光子聚合可以打印出独立的多层图案。

[0032] 本发明所涉及的设备、试剂、工艺、参数等,除有特别说明外,均为常规设备、试剂、工艺、参数等,不再作实施例。

[0033] 本发明所列举的所有范围包括该范围内的所有点值。

[0034] 本发明所述“大约”、“约”或“左右”等指的是所述范围或数值的 $\pm 20\%$ 范围内。

[0035] 本技术方案与背景技术相比,它具有如下优点:

[0036] 本发明提出在多孔薄膜中进行双光子聚合以构建多层图案的策略:

[0037] 首先,本发明涉及用近红外激光引发单体聚合的双光子聚合体系。聚合体系包括具有较大双光子吸收截面的光敏剂,能引发产生高自由基量子产率的引发剂和高活性的单体,其中光敏剂能吸收双光子,达到激发态后与引发剂发生电子转移。电子转移后形成的阳离子和自由基引发单体的高效聚合。

[0038] 接着,本发明涉及用微凝胶型的高分子多孔薄膜用作双光子聚合的基底。高分子多孔薄膜良好的韧性和透光性使其成为合适的多孔材料。通过浸渍法,可将聚合前体负载于薄膜内部。

基碘鎓盐 (HIP) 作为引发剂 (initiator), 三乙二醇二乙烯基醚 (TEGDVE) 作为双光子诱导聚合的单体 (monomer), 三者组成聚合前体体系。NTB 包含三苯胺结构, 它既是典型的具有高双光子吸收截面的八极染料, 又是用于光诱导电子转移的电子给体。因此, NTB 非常适合于双光子敏化和增感。HIP 是一种电子受体, 作为引发剂在接受光致电子后, 它会以高量子产率产生苯基自由基 (Ph^\cdot)。烯基醚 TEGDVE 可以有效地进行阳离子或自由基聚合。单体中氧原子的孤对电子与双键共轭, 这对高效的聚合反应至关重要。

[0057] 本实施例通过浸渍法将聚合前体负载到高分子薄膜当中。将飞秒激光由物镜聚焦后用于双光子三维打印。TEGDVE 的聚合产生的结构会散射 NTB 发出的荧光, 从而使高分子薄膜表面发出明亮的光。因此可以在共聚焦荧光显微镜下检测印刷的图案。具体包括以下步骤:

[0058] 1. 高分子薄膜的合成:

[0059] 称量 2-(2-甲氧基乙氧基) 甲基丙烯酸乙酯 (3g, 16mmol) 和聚乙二醇二甲基丙烯酸酯 (0.444g, 0.8mmol, $M_n=550$), 与 100mL 的二次蒸馏水混合, 转移至到 250mL 的三颈烧瓶中, 加入 60mg 的十二烷基苯磺酸钠 (SDS), 超声使其完全溶解混合。在 70°C 和 300rpm 转速的条件下通入氮气 1h。除氧结束后, 再称量 44mg 的过硫酸钾 (KSP) 溶于 2mL 的蒸馏水中, 完全溶解后用注射器缓慢滴加到反应液中, 反应 8h 得到乳白色溶液。将生成的乳白色溶液用透析袋 (截留分子量 8000~14000) 进行纯化, 经过 3 次蒸馏水交换后得到纯净的微凝胶小球, 即纳米微球。将纳米微球溶液置于聚四氟乙烯模具内加热, 溶剂蒸发后纳米微球自组装形成透光性良好的高分子薄膜。

[0060] 2. 负载聚合前体的高分子薄膜的制备:

[0061] 称量 1mg 的 NTB, 10mg 的 HIP 溶解于 1mL 的 TEGDVE 中, 超声使其完全溶解, 配制得 NTB/HIP/TEGDVE (1‰/1‰/1) 的聚合前体。切割合适大小的高分子薄膜, 将其浸入聚合前体溶液中约 5 秒, 取出后用滤纸吸干表面的溶液, 得到负载有聚合前体的高分子薄膜。用载玻片与盖玻片封装以解决高分子薄膜溶胀后的卷曲问题。

[0062] 3. 在 高分子薄膜中单体的双光子聚合实验:

[0063] 将图案输入到控制程序中, 该程序能驱动样品台的电动机和快门以控制激光脉冲, 然后在聚合物高分子薄膜中实现 3D 双光子光刻。通过改变光斑焦点在 高分子薄膜内部不同的深度, 可在 高分子薄膜内实现多层打印 (图 9)。这些打印的结构可以在共聚焦荧光显微镜下可视化。由于 高分子薄膜在 400nm 处的折射率 (NTB 的荧光发射波长) 约为 1.6。当荧光从 高分子薄膜内部辐射到外部时, 高分子薄膜表面会发生全反射, 从而无法从 高分子薄膜表面的方向检测到这些发射。相反, 从 高分子薄膜边缘发出的荧光非常明显。但是当 NTB 荧光被 高分子薄膜内的 TEGDVE 聚合物散射时, 垂直部分的光会透过 高分子薄膜表面得以检测, 从而导致图像比周围的背景要明亮得多。

[0064] 本发明实施例中对 高分子薄膜和双光子聚合的表征如下:

[0065] 采用 JEM 公司 1400 透射电子显微镜对 DGMEMA 和 PEGDMA 制备得到的纳米微球形貌进行了观察和分析。图 1 为 JEM 1400 显微镜照片, 表明纳米微球粒径大小在百纳米级别。

[0066] 采用德国 Malvern, Herrenberg 公司的马尔文纳米粒度及电位分析仪对纳米微球的粒径和均一性进行分析。图 2 为纳米微球的动态光散射图, 表明纳米微球粒径在 100nm 左右, 且分散性良好。

[0067] 采用实验室搭建的双光子吸收截面测试装置和双光子荧光测试装置对NTB的THF溶液进行了测试。图3中的左图表示用不同波长的激光测试NTB溶液的双光子吸收截面,在670nm有最大的吸收截面为67GM。右图表示不同光强的飞秒激光(650nm, 1kHz)激发时,THF中NTB的双光子荧光。NTB的双光子激发荧光发射强度与激光激发功率的对数作图,求得斜率为2,证实了该过程是双光子吸收。

[0068] 采用Agilent公司的Carry 60紫外-可见分光光度计和日立公司的F7000荧光光谱仪测试了HIP的添加对NTB的溶液紫外可见吸收和荧光发射随365nm LED光照时间变化的影响。图4的左上图和右上图表示在没有添加HIP时NTB溶液的紫外可见吸收和荧光发射随光照时间的增加几乎没有发生改变,说明NTB没有发生敏化作用。图4的左下图和右下图表示在添加HIP时NTB溶液的紫外可见吸收和荧光发射随光照时间的增加发生明显的变化,表明NTB与HIP之间发生了电子转移。

[0069] 采用Nicolet iS50傅立叶变换红外光谱仪对聚合前体中的单体在聚合物薄膜中的吸附和脱附做了表征。图5为浸渍前后聚合物薄膜的红外吸收光谱图,表明通过浸渍确实可以负载单体,通过用THF洗涤能够将大部分的单体洗出。因为图中 1608cm^{-1} (指认为单体碳碳双键的吸收峰)处的吸收峰,在浸渍后出现,洗涤后减弱。

[0070] 采用Agilent公司的Carry 60紫外-可见分光光度计对NTB在聚合物薄膜中的吸附和脱附做了表征。图6为浸渍前后聚合物薄膜的紫外可见吸收光谱图,在浸渍后聚合物薄膜中NTB的吸收峰出现,多次洗涤后吸收峰逐渐减弱。同样表明通过浸渍和洗涤,可达到NTB吸附和脱附的目的。

[0071] 采用Nicolet iS50傅立叶变换红外光谱仪对聚合前体在本体溶液和在聚合物薄膜中的单光子聚合进行分析。图7的上图为聚合前体在本体溶液中单光子聚合的红外光谱图。在 1608cm^{-1} 处的吸收峰随着365nm LED光照时间的增加而减弱至消失,说明单体完全聚合。图7的下图为聚合前体在聚合物薄膜中的单光子聚合的红外光谱图。同样观察到在 1608cm^{-1} 处峰的变化,说明在聚合物薄膜中光照也能使单体聚合。

[0072] 采用德国的徕卡的超高分辨率激光共聚焦显微镜对双光子光刻的聚合物薄膜进行表征。图8表示在聚合物薄膜中双光子单层光刻的图案。在薄膜中打印了“苯环”,“校庆校徽”,“CO₂”等,说明实现了在聚合物薄膜内的单层光刻。图10表示在薄膜中双光子双层光刻的图案。第一层打印了“苯环”,距第一层150 μm 处打印了第二层“萘环”,说明实现了在聚合物薄膜内的双层光刻。图11表示在聚合物薄膜中单光子双层光刻的图案。可观察到打印的两层无法区分开。这体现了双光子打印的优点,能实现多层独立结构的打印。

[0073] 以上所述,仅为本发明较佳实施例而已,故不能依此限定本发明实施的范围,即依本发明专利范围及说明书内容所作的等效变化与修饰,皆应仍属本发明涵盖的范围内。

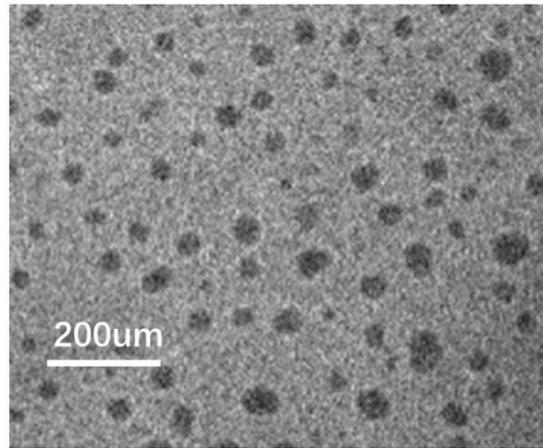


图1

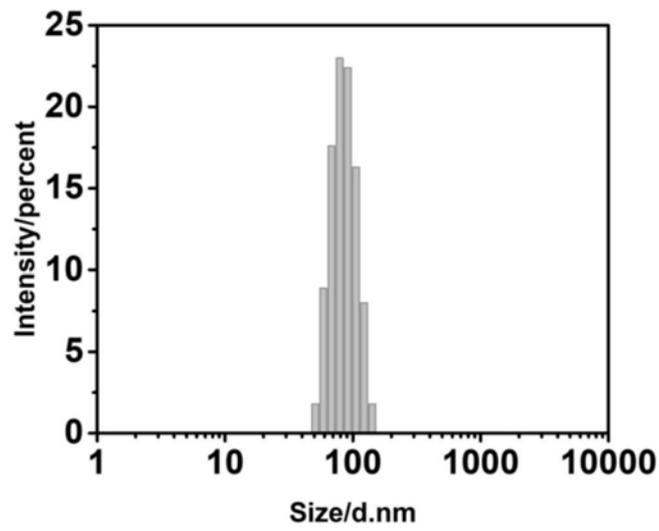


图2

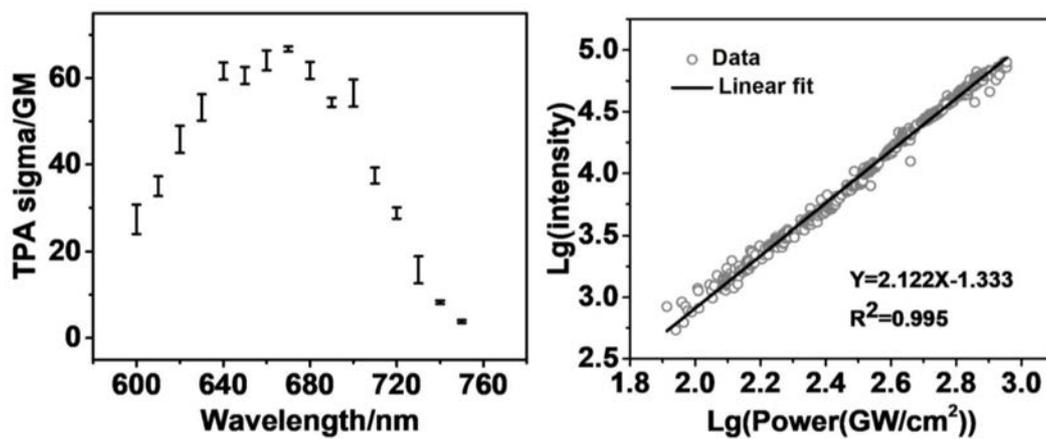


图3

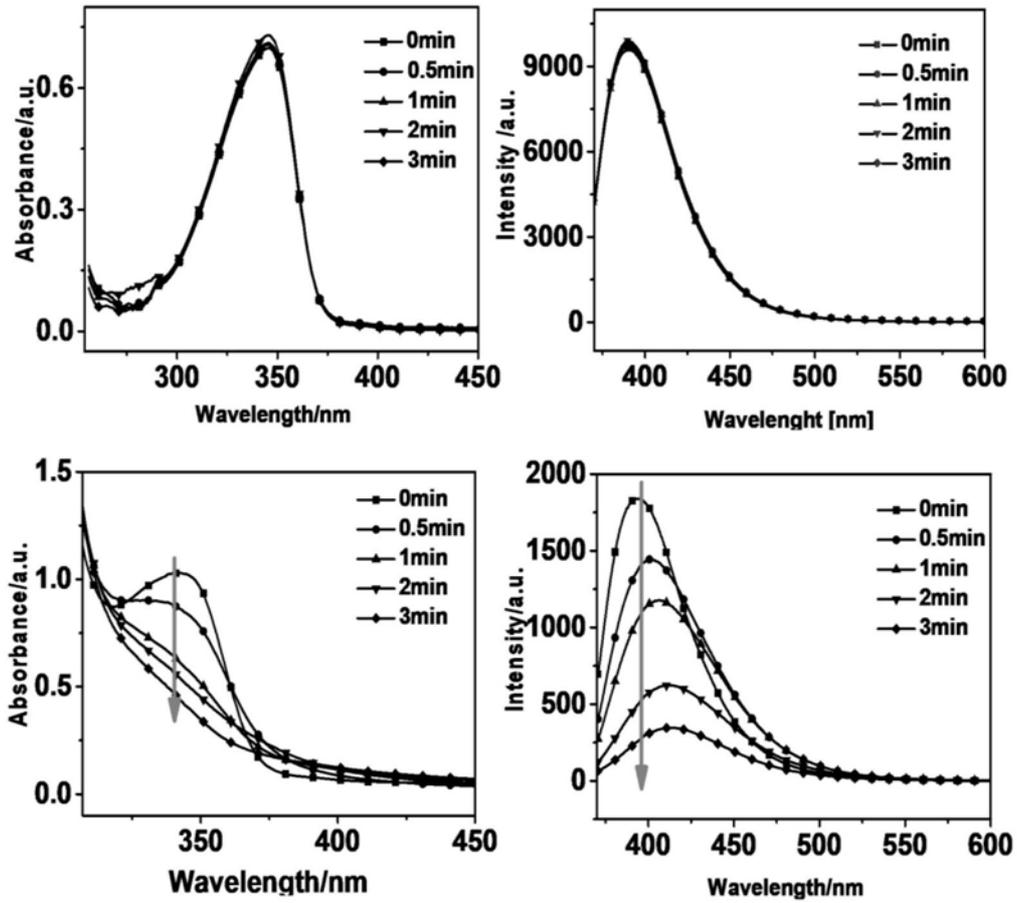


图4

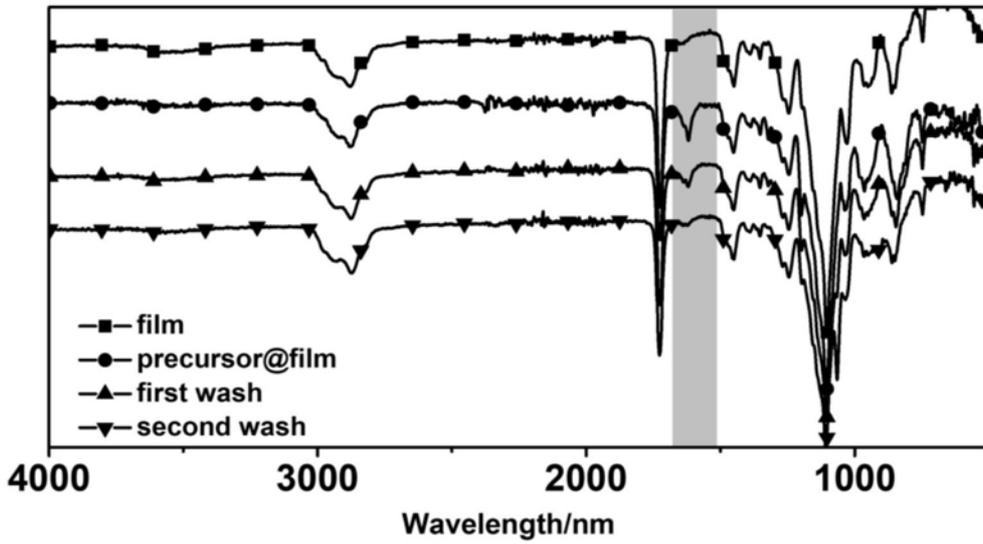


图5

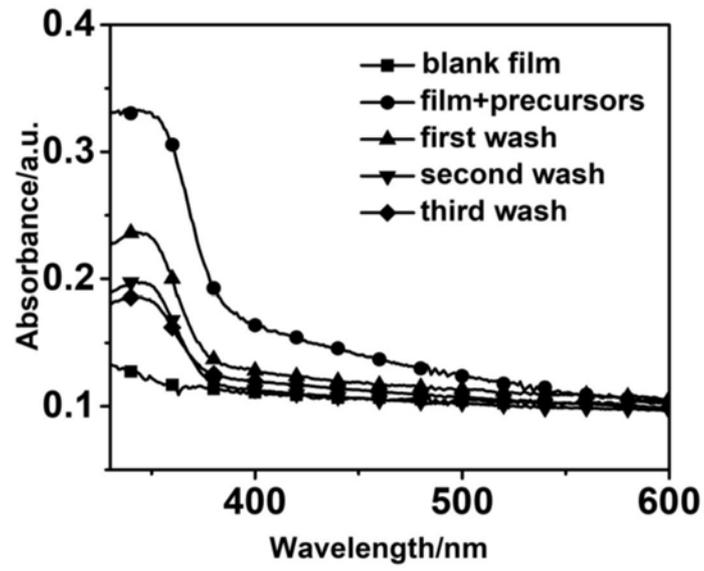


图6

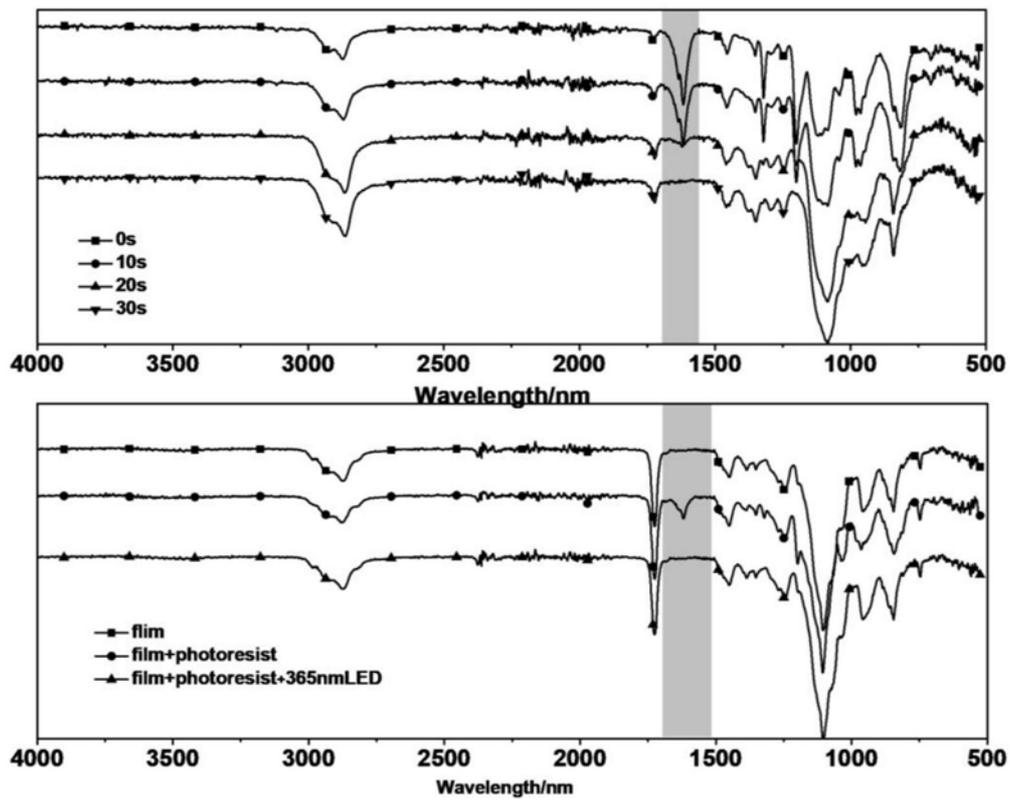


图7



图8

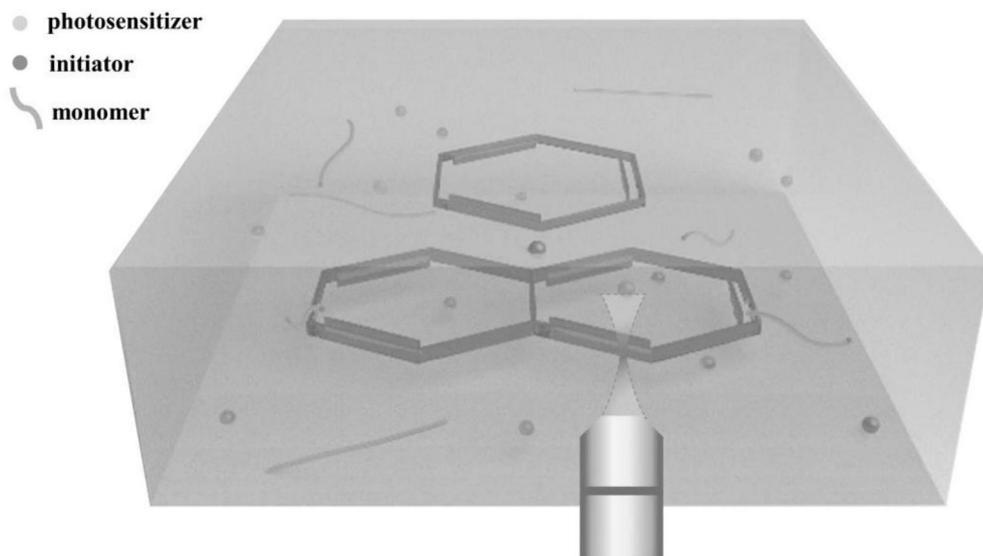


图9

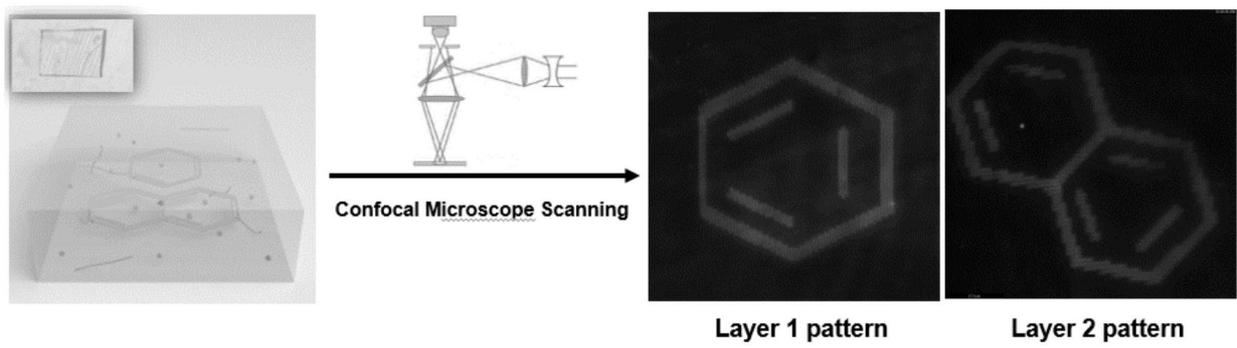


图10

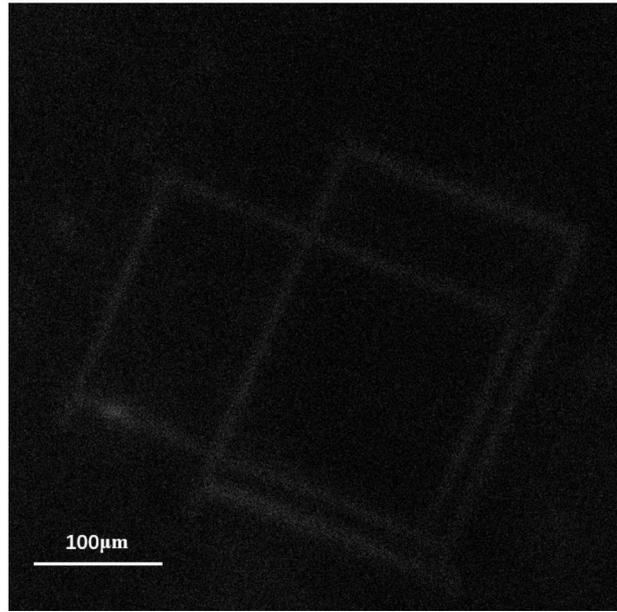


图11