

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
G02F 1/1337 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680011407.8

[43] 公开日 2008年4月2日

[11] 公开号 CN 101156107A

[22] 申请日 2006.2.3

[21] 申请号 200680011407.8

[30] 优先权

[32] 2005. 2. 3 [33] US [31] 60/649,494

[32] 2005. 2. 3 [33] US [31] 60/649,495

[86] 国际申请 PCT/US2006/003983 2006.2.3

[87] 国际公布 WO2006/084202 英 2006.8.10

[85] 进入国家阶段日期 2007.10.8

[71] 申请人 北卡罗来纳大学查珀尔希尔分校

地址 美国北卡罗来纳

[72] 发明人 E·T·萨穆尔斯基 J·R·坦纳

G·D·罗思罗克

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
代理人 程大军

权利要求书 15 页 说明书 101 页 附图 26 页

[54] 发明名称

用于液晶显示器的低表面能聚合物材料

[57] 摘要

一般地说，本发明公开的主题涉及包含一层或多层聚合物材料的液晶显示器。更具体地说，所述聚合物材料是从模具制造的低表面能聚合物材料。

1. 一种包含低表面能聚合物材料层的液晶显示器，其中所述层的表面包含模制的图案。

2. 权利要求1的液晶显示器，其中所述低表面能聚合物材料包含第一排列层。

3. 权利要求1的液晶显示器，其中所述低表面能聚合物材料还包含可光固化的试剂。

4. 权利要求1的液晶显示器，其中所述低表面能聚合物材料还包含可热固化的试剂。

5. 权利要求1的液晶显示器，其中所述低表面能聚合物材料还包含可光固化和可热固化的试剂。

6. 权利要求1的液晶显示器，其中所述低表面能聚合物材料包括全氟聚醚(PFPE)。

7. 权利要求1的液晶显示器，其中所述低表面能聚合物材料包含基于氟烯烃的含氟弹性体。

8. 权利要求1的液晶显示器，其中所述低表面能聚合物材料是聚(二甲基硅氧烷) (PDMS)、聚(四氢呋喃)、聚(环氧乙烷)、聚(氧杂环丁烷)、聚异戊二烯、聚丁二烯、或者它们的混合物。

9. 权利要求1的液晶显示器，其还包含分布在整个所述低表面能聚合物材料中的金属氧化物。

10. 权利要求9的液晶显示器，其中所述金属氧化物基本上均匀地分布在所述低表面能聚合物材料内。

11. 权利要求2的液晶显示器，其还包含第二排列层，其中所述第二排列层与所述第一排列层耦接。

12. 权利要求11的液晶显示器，其还包含分散在所述第一排列层和所述第二排列层之间的液晶。

13. 权利要求11的液晶显示器，其还包含分散在所述第一排列层和所述第二排列层之间的低摩尔质量的液晶。

14. 权利要求13的液晶显示器，其中所述液晶的摩尔质量为约100—约2000。

15. 权利要求11的液晶显示器，其中所述第一排列层与所述第二排列层的间隔为小于100  $\mu\text{m}$ 。

16. 权利要求11的液晶显示器，其中所述第一排列层与所述第二排列层的间隔为约5  $\mu\text{m}$ —约80  $\mu\text{m}$ 。

17. 权利要求11的液晶显示器，其中所述第一排列层与所述第二排列层的间隔为约40  $\mu\text{m}$ 。

18. 权利要求11的液晶显示器，其中所述第一排列层与所述第二排列层彼此以一定角度布置。

19. 权利要求11的液晶显示器，其中所述第一排列层与所述第二排列层以彼此约90度角取向。

20. 权利要求1的液晶显示器，其中所述模制的图案包含沟槽。

21. 权利要求20的液晶显示器，其中所述沟槽的宽度为约0.1  $\mu\text{m}$ —约2  $\mu\text{m}$ 。

22. 权利要求20的液晶显示器，其中所述沟槽的宽度为约0.3  $\mu\text{m}$ —约0.7  $\mu\text{m}$ 。

23. 权利要求1的液晶显示器，其中所述层的长度为小于约2 m且高度为小于约2 m。

24. 权利要求20的液晶显示器，其中所述沟槽的长度为小于约2 m。

25. 权利要求20的液晶显示器，其中所述沟槽的长度为小于约2 cm。

26. 权利要求20的液晶显示器，其中所述模制的图案包含规则的网格图案。

27. 权利要求1的液晶显示器，其中所述低表面能聚合物材料限定了多个通孔。

28. 权利要求27的液晶显示器，其中所述通孔的平均直径为小于约20  $\mu\text{m}$ 。

29. 权利要求27的液晶显示器，其中所述通孔的平均直径为约20 nm—约10  $\mu\text{m}$ 。

30. 权利要求27的液晶显示器，其中所述通孔的平均直径为约0.1  $\mu\text{m}$ —约7  $\mu\text{m}$ 。

31. 权利要求1的液晶显示器，其中所述层的厚度为约10埃—约1,000埃。

32. 权利要求1的液晶显示器，其中所述层的厚度为约5埃—约200埃。

33. 权利要求2的液晶显示器，其还包括第二排列层，其中所述第一和第二排列层具有在其表面上构造的模制的图案。

34. 权利要求33的液晶显示器，其中所述第一排列层上的模制图案与所述第二排列层上的模制图案不同。

35. 权利要求34的液晶显示器，其中所述第一排列层不包含模制的图案，并且与包含模制图案的第二排列层的表面相连。

36. 权利要求2的液晶显示器，其中所述排列层构造为Langmuir-Blodgett膜，并且包含氟代聚合物的多个薄膜层。

37. 权利要求1的液晶显示器，其中所述模制的图案包括每毫米约1000条沟槽—每毫米约4000条沟槽。

38. 权利要求1的液晶显示器，其中所述模制的图案包括每毫米约1200条沟槽—每毫米约3600条沟槽。

39. 权利要求1的液晶显示器，其中所述模制的图案包括每毫米多于约1200条的沟槽。

40. 权利要求1的液晶显示器，其中所述模制的图案包括每毫米少于约3600条的沟槽。

41. 权利要求1的液晶显示器，其中所述低表面能聚合物材料的表面能为小于约30 mN/m。

42. 权利要求1的液晶显示器，其中所述低表面能聚合物材料的表面能为约7 mN/m—约20 mN/m。

43. 权利要求1的液晶显示器，其中所述低表面能聚合物材料的表面能为约5 mN/m—约15 mN/m。

44. 权利要求1的液晶显示器，其还包括：  
微相分离的结构；  
共聚物；及  
嵌段共聚物。

45. 一种液晶显示器，其包括：

模制的低表面能聚合物材料层，其中所述层用选自以下组中的处理物来处理：电导体、金属纳米颗粒、金属氧化物、导电聚合物、甲苯和水。

46. 一种包含低表面能聚合物材料层的显示屏，其中所述显示屏可弯曲至曲率半径为约90度。

47. 一种显示屏，其包括：  
低表面能聚合物排列层；  
构造在排列层表面上的模制的图案；  
布置在所述模制图案上的液晶，其中所述液晶在所述低表面能聚合物材料层上进行自发的排列。
48. 权利要求书47的显示屏，其中所述液晶的排列随施加电压改变。
49. 一种制造显示屏排列层的方法，其包括：  
提供图案化的模板；  
向所述图案化的模板上沉积液体低表面能聚合物材料，其中所述液体聚合物包含固化剂；  
活化所述固化剂来固化所述液体低表面能聚合物材料；及  
从图案化的模板上取下固化的低表面能聚合物材料，其中图案化模板的复制品被压印到已固化的低表面能聚合物材料的表面上。
50. 权利要求49的方法，其中所述固化剂包括光固化剂。
51. 权利要求49的方法，其中所述固化剂包括热固化剂。
52. 权利要求49的方法，其中所述固化剂包含可光固化和可热固化的试剂。
53. 权利要求49的方法，其中所述低表面能聚合物材料的表面能小于约30 mN/m。
54. 权利要求49的方法，其中所述低表面能聚合物材料的表面能约为7 mN/m—约20 mN/m。

55. 权利要求49的方法，其中所述低表面能聚合物材料的表面能为约5 mN/m—约15 mN/m。

56. 权利要求49的方法，其中所述低表面能聚合物材料包括全氟聚醚(PFPE)。

57. 权利要求49的方法，其还包含沉积低摩尔质量的液晶，与所述固化的低表面能聚合物材料的压印图案相连。

58. 权利要求49的方法，其中所述压印的图案包含沟槽。

59. 权利要求58的方法，其中所述沟槽的宽度为约0.1  $\mu\text{m}$ —约2  $\mu\text{m}$ 。

60. 权利要求58的方法，其中所述沟槽的宽度为约0.3  $\mu\text{m}$ —约0.7  $\mu\text{m}$ 。

61. 权利要求58的方法，其中所述沟槽的长度为小于约2 m。

62. 权利要求58的方法，其中所述沟槽的长度为小于约2 cm。

63. 权利要求58的方法，其中所述压印的图案包括规则的图案。

64. 权利要求49的方法，其中所述压印的图案限定了多个通孔。

65. 权利要求64的方法，其中所述通孔的平均直径为小于约20  $\mu\text{m}$ 。

66. 权利要求49的方法，其中所述层的厚度为约10埃—约1,000埃。

67. 权利要求49的方法，其中所述层的厚度为约5埃—约200埃。

68. 权利要求49的方法，其中所述压印的图案包括每毫米约1000条沟槽—每毫米约4000条沟槽。

69. 权利要求49的方法，其中所述压印的图案包括每毫米约1200条沟槽—每毫米约3600条沟槽。

70. 一种像素，其包含低表面能聚合物材料层，其中所述层的表面包含构造在其上面的模制的图案。

71. 权利要求70的像素，其中所述低表面能聚合物材料还包含光固化剂。

72. 权利要求70的像素，其中所述低表面能聚合物材料还包含热固化剂。

73. 权利要求70的像素，其中所述所述低表面能聚合物材料还包含可光固化和可热固化的试剂。

74. 权利要求70的像素，其中所述低表面能聚合物材料的表面能为约7 mN/m—约20 mN/m。

75. 权利要求70的像素，其中所述低表面能聚合物材料包括全氟聚醚(PFPE)。

76. 权利要求70的像素，其还包含与所述低表面能聚合物材料的模制图案相连的低摩尔质量的液晶。

77. 权利要求70的像素，其中所述模制的图案包含沟槽。
78. 权利要求77的像素，其中所述沟槽的宽度为约0.1  $\mu\text{m}$ —约2  $\mu\text{m}$ 。
79. 权利要求70的像素，其中所述模制的图案限定了多个通孔。
80. 权利要求79的像素，其中所述通孔的平均直径为小于约20  $\mu\text{m}$ 。
81. 权利要求70的像素，其中所述层的厚度为约10埃—约1,000埃。
82. 权利要求70的像素，其中所述层的厚度为约5埃—约200埃。
83. 权利要求70的像素，其中所述模制的图案包括每毫米约1000条沟槽—每毫米约4000条沟槽。
84. 一种液晶显示器，其包含由PFPE液体前体形成的第一排列层。
85. 权利要求书84的液晶显示器，其中所述PFPE液体前体包含可光固化的试剂。
86. 权利要求书84的液晶显示器，其中所述PFPE液体前体包含可热固化的试剂。
87. 权利要求书84的液晶显示器，其中所述PFPE液体前体包含可光固化和可热固化的试剂。
88. 权利要求书84的液晶显示器，其中所述PFPE液体前体还包含金属氧化物。

89. 权利要求书88的液晶显示器，其中所述金属氧化物基本上均匀地分布在PFPE液体前体内。

90. 权利要求84的液晶显示器，其还包括第二排列层，其中所述第二排列层与所述第一排列层耦接。

91. 权利要求90的液晶显示器，其还包含分散在所述第一排列层和所述第二排列层之间的液晶。

92. 权利要求90的液晶显示器，其还包含分散在所述第一排列层和所述第二排列层之间的低摩尔质量的液晶。

93. 权利要求92的液晶显示器，其中所述液晶的摩尔质量为约100—约2000。

94. 权利要求90的液晶显示器，其中所述第一排列层与所述第二排列层的间隔为约5  $\mu\text{m}$ —约100  $\mu\text{m}$ 。

95. 权利要求90的液晶显示器，其中所述第一排列层与所述第二排列层彼此以一定角度布置。

96. 权利要求84的液晶显示器，其还包括在所述第一排列层表面上的模制图案。

97. 权利要求96的液晶显示器，其中所述模制的图案包含沟槽。

98. 权利要求97的液晶显示器，其中所述沟槽的宽度为约0.1  $\mu\text{m}$ —约2  $\mu\text{m}$ 。

99. 权利要求84的液晶显示器，其中所述第一排列层的长度为小于约2 m且高度为小于约2 m。

100. 权利要求97的液晶显示器，其中所述沟槽的长度为小于约2米。

101. 权利要求97的液晶显示器，其中所述沟槽的长度为小于约2 cm。

102. 权利要求84的液晶显示器，其中所述第一排列层限定了多个通孔。

103. 权利要求102的液晶显示器，其中所述通孔的平均直径为小于约20  $\mu\text{m}$ 。

104. 权利要求102的液晶显示器，其中所述通孔的平均直径为约20 nm—约10  $\mu\text{m}$ 。

105. 权利要求102的液晶显示器，其中所述通孔的平均直径为约0.1  $\mu\text{m}$ —约7  $\mu\text{m}$ 。

106. 权利要求84的液晶显示器，其中所述第一排列层的厚度为约10埃—约1,000埃。

107. 权利要求84的液晶显示器，其中所述第一排列层的厚度为约5埃—约200埃。

108. 权利要求84的液晶显示器，其还包括由PFPE液体前体形成的第二排列层，其中所述第一和第二排列层具有在其表面上构造的模制图案。

109. 权利要求84的液晶显示器，其还包括第二排列层，其中所述第二排列层的表面包含模制的图案。

110. 权利要求84的液晶显示器，其中所述第一排列层构造为Langmuir-Blodgett膜，并且包含多个层。

111. 权利要求96的液晶显示器，其中所述模制的图案包括每毫米约1000条沟槽—每毫米约4000条沟槽。

112. 权利要求84的液晶显示器，其中所述模制的图案包括每毫米大于约3600条沟槽。

113. 权利要求84的液晶显示器，其中所述第一排列层的表面能为约5 mN/m—约15 mN/m。

114. 一种包含第一PFPE排列层的液晶显示器，其中所述PFPE包含可固化的试剂。

115. 权利要求114的液晶显示器，其中所述可固化的试剂包含可光固化的试剂。

116. 权利要求114的液晶显示器，其中所述可固化的试剂包含可热固化的试剂。

117. 权利要求114的液晶显示器，其中所述可固化的试剂包含可光固化和可热固化的试剂。

118. 权利要求114的液晶显示器，其中所述PFPE液体前体还包含金属氧化物。

119. 权利要求114的液晶显示器，其还包括第二排列层，其中所述第二排列层与所述第一排列层耦接。

120. 权利要求119的液晶显示器，其还包含配置在所述第一PFPE排列层和所述第二排列层之间的低摩尔质量的液晶。

121. 权利要求119的液晶显示器，其中所述第一PFPE排列层与所述第二排列层的间隔为约5  $\mu\text{m}$ —约100  $\mu\text{m}$ 。

122. 权利要求119的液晶显示器，其中所述第一PFPE排列层与所述第二排列层彼此以一定角度布置。

123. 权利要求114的液晶显示器，其还包含在所述第一PFPE排列层表面上的模制图案。

124. 权利要求123的液晶显示器，其中所述模制的图案包含沟槽。

125. 权利要求124的液晶显示器，其中所述沟槽的宽度为约0.1  $\mu\text{m}$ —约2  $\mu\text{m}$ 。

126. 权利要求114的液晶显示器，其中所述第一PFPE排列层的长度为小于约2  $\mu\text{m}$ ，且高度为小于约2  $\mu\text{m}$ 。

127. 权利要求124的液晶显示器，其中所述沟槽的长度为小于约2  $\mu\text{m}$ 。

128. 权利要求124的液晶显示器，其中所述沟槽的长度为小于约2 cm。

129. 权利要求123的液晶显示器，其中所述模制的图案包含规则的网格图案。

130. 权利要求114的液晶显示器，其中所述第一PFPE排列层限定了多个通孔。

131. 权利要求130的液晶显示器，其中所述通孔的平均直径为约20 nm—约10  $\mu\text{m}$ 。

132. 权利要求130的液晶显示器，其中所述通孔的平均直径为约0.1  $\mu\text{m}$ —约7  $\mu\text{m}$ 。

133. 权利要求114的液晶显示器，其中所述第一PFPE排列层的厚度为约10埃—约1,000埃。

134. 权利要求114的液晶显示器，其中所述第一PFPE排列层的厚度为约5埃—约200埃。

135. 权利要求114的液晶显示器，其还包含由PFPE液体前体形成的第二排列层，其中所述第一和第二排列层具有在其表面上构造的模制图案。

136. 权利要求114的液晶显示器，其还包括第二排列层，其中所述第二排列层的表面包含模制的图案。

137. 权利要求123的液晶显示器，其中所述模制的图案包括每毫米约1000条沟槽—每毫米约4000条沟槽。

138. 权利要求114的液晶显示器，其中所述第一PFPE排列层的表面能为约5 mN/m—约15 mN/m。

139. 一种制造显示屏排列层的方法，其包括：

由PFPE液体前体形成排列层，其中所述PFPE液体前体包含固化剂。

140. 权利要求139的方法，其中所述固化剂选自以下组中：光固化剂、热固化剂、以及光固化剂和热固化剂组合。

## 用于液晶显示器的低表面能聚合物材料

### 相关申请交叉引用

本申请基于并且要求于 2005 年 2 月 3 日提交的美国临时专利申请第 60/649,494 号和于 2005 年 2 月 3 日提交的美国临时专利申请第 60/649,495 号的优先权，每篇申请的全部内容通过引用结合在此。

### 政府权益

本发明公开的主题是在来自海军研究署第 N000140210185 号和国家自然科学基金 STC 计划协议第 CHE-9876674 号的美国政府资助下进行的。美国政府对本发明公开的主题享有一些权利。

### 参考文献的结合

所有本文中参考的文献通过引用结合在此，如同在本文中提出其全部内容，并包括其中引用的所有文献。

### 技术领域

一般来说，本发明公开的主题涉及包括一层或多层聚合物材料的液晶显示器。更具体地说，所述聚合物材料是由模具制造的低表面能聚合物材料。

### 缩略语表

AC	=	交流
Ar	=	氩气
°C	=	摄氏度
cm	=	厘米

---

8-CNVE	=	全氟(8-氰基-5-甲基-3,6-二氧(dioxa)-1-辛烯)
CSM	=	固化部位单体
g	=	克
h	=	小时
1-HPFP	=	1,2,3,3,3-五氟丙烯
2-HPFP	=	1,1,3,3,3-五氟丙烯
HFP	=	六氟丙烯
HMDS	=	六甲基二硅氮烷
IL	=	压印光刻
IPDI	=	异氟尔酮二异氰酸酯
MCP	=	微接触印刷
Me	=	甲基
MEA	=	膜电极组件
MEMS	=	微机械系统
MeOH	=	甲醇
MIMIC	=	毛细管微模制
mL	=	毫升
mm	=	毫米
mmol	=	毫摩尔
$M_n$	=	数均分子量
m.p.	=	熔点
mW	=	毫瓦
NCM	=	纳米接触模制
NIL	=	纳米压印光刻
nm	=	纳米
Pd	=	钯
PAVE	=	全氟(烷基乙烯基)醚

PDMS	=	聚二甲基硅氧烷
PEM	=	质子交换膜
PFPE	=	全氟聚醚
PMVE	=	全氟(甲基乙烯基)醚
PPVE	=	全氟(丙基乙烯基)醚
PSEPVE	=	全氟-2-(2-氟磺酰基乙氧基)丙基乙烯醚
PTFE	=	聚四氟乙烯
SAMIM	=	溶剂辅助的微模制
SEM	=	扫描电子显微镜
Si	=	硅
TFE	=	四氟乙烯
$\mu\text{m}$	=	微米
UV	=	紫外线
W	=	瓦
ZDOL	=	四氟环氧乙烷-二氟甲醛- $\alpha,\omega$ 二醇共聚物

### 背景技术

典型地，在液晶显示器(“LCD”)中，液晶夹在两片涂有导电层和排列(alignment)层的玻璃板之间。显示器的其它组件包括各种光学层，例如起偏器、分析器及滤色片和背光。在宏观规模上获得稳定且均匀取向的液晶对于高质量的 LCD 操作是必不可少的。液晶排列决定了显示器的电-光形状模式和速度，而良好的排列可防止形成使显示的图像变差的由于液晶指向矢(director) (对称轴)定位失配而引起的随机多畴。排列层赋予液晶适当的取向。传统上，通过用合成的或者天然的织物机械摩擦排列层来实现这种取向作用，这是一种产生灰尘并且通常对于显示器的电子组件导致不可逆的静电损害的相当原始的技术。因此，需要非接触排列技术。

LCD的基本单元是液晶(LC)像素,其可以在亮或者暗的状态中运转。典型的像素由光源、两个彼此成 $90^\circ$ 取向的起偏器、两片同样彼此成 $90^\circ$ 取向的涂有排列层的导电且透明的基片、以及LC层。在亮的状态中,排列层决定LC分子的取向。平面偏振光随着光通过第一起偏器产生。该光的平面与LC指向矢方向相关地旋转,并且因此能够穿过第二起偏器(也称作分析器)并且从像素的另一侧发射。在暗的状态中,穿过像素施加电场,使LC分子垂直于基片取向。平面偏振光穿过与分子光学轴平行的LC层并且不旋转,因此不会穿过分析器并且发射。根据使用电场来重新取向LC指向矢,亮和暗的状态也分别称作关和开的状态。

许多有机和无机材料已使用例如浸涂、溅射和旋涂的沉积方法来用作排列层。如前面所讨论,这些排列层中一些需要进一步处理例如机械摩擦来诱导单向排列。其它则可以自发地诱导排列。

当通过透射偏光显微镜分析液晶材料时,观察到的光学特征不仅取决于样品的分子组织,而且取决于样品相对基片的排列。液晶排列有两种模式。当LC指向矢平行基片取向时发生平面排列,这可由样品以 $45^\circ$ 间隔旋转时交替出现的暗和亮状态所证实。垂直排列涉及与基片垂直的指向矢方向。在垂直排列下,分子平均在其长轴并且更重要的是它们的光学轴垂直基片下取向。因此,随着偏振光传播通过样品,它沿着所述光学轴行进并仅经历一个折射指数(one index of refraction),因此其偏振状态不改变。分析器相对起偏器旋转 $90^\circ$ 时,观察不到光。因此,垂直排列的证实需要向光路中插入 Bertrand 透镜,其使得能够看到其中观察到衍射图案或锥光镜图像的物镜后焦平面。

聚酰亚胺排列层是当前液晶显示器的标准。该材料具有几个优点,包括简单的层制备(即聚酰亚胺在室温下是液体,并因此容易通过旋涂而沉积为薄膜)、高的化学品耐受性和耐热性、与玻璃和氟化物基片良好的结合、以及进行化学结构改进并因此改变排列特性的潜力。

典型地,排列涉及固体基片的修饰,使其与LC的界面具有一些锚向

作用, 导致 LC 指向矢相对所述界面或者是在平面(正切)或者垂直排列(垂直)取向。这种修饰在具有导电层(通常是涂了氧化铟锡或 ITO 的玻璃)的基片上进行, 以用于电场诱导的指向矢重新取向, 这又反过来导致透射光强度的变化。目前, 优选的修饰技术是相当原始的: 热固化机械摩擦后用聚酰亚胺层涂布导电基片。与单向摩擦相关的排列机理具有来自由于摩擦聚酰亚胺基片引起的物理沟槽、以及暴露的聚酰亚胺官能团与 LC 间公认的分子相互作用的贡献。但是, LC 排列的细节不十分清楚。

当使用合成或天然织物机械摩擦聚酰亚胺膜时, 向表面上划出微米级或纳米级的沟槽。与排列平行或者垂直于沟槽的指向矢关联的弹性能成本确定了优选的排列方向。与排列平行于沟槽的指向矢关联的能量成本更低, 因此解释了与摩擦方向平行的 LC 的平面排列。对此优选排列的其它贡献可能来自暴露的聚酰亚胺官能团与 LC 之间的相互作用。在摩擦过程中可能由于局部热量和同时的剪切力改变了聚合物的分子链取向(在摩擦方向上拉长并且排列)。这些取向的聚酰亚胺链的暴露的官能团然后自由地与 LC 相互作用, 因此增强了与摩擦方向平行的平面排列的优先性。

### 发明内容

在一个实施方案中, 本发明公开主题涵盖包含低表面能聚合物材料层的液晶显示器。在一个举例说明的实施方案中, 所述低表面能聚合物材料包含至少一层。在另一个举例说明的实施方案中, 所述低表面能聚合物材料包含两层或多层。在另一个举例说明的实施方案中, 所述层是排列层。

根据一些实施方案, 低表面能聚合物材料具有小于约 30mN/m 的表面能, 在另一些实施方案中, 表面能介于约 7mN/m 和约 20mN/m 之间。根据一些实施方案, 所述低表面能聚合物材料是全氟聚醚(PFPE)、基于氟烯烃的含氟弹性体、聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)、聚(四氢呋喃)、聚(环

氧乙烷)、聚(氧杂环丁烷)、聚异戊二烯、聚丁二烯、或者它们的混合物。

在一些实施方案中,所述液晶显示器还包括第二排列层,并且所述第二排列可以与所述第一排列层耦接。在一些实施方案中,液晶显示器可以具有分散在所述第一排列层和第二排列层之间的液晶。

根据一些实施方案,第一排列层与第二排列层的间隔为小于 100  $\mu\text{m}$ 。在另一些实施方案中,第一排列层与第二排列层的间隔介于约 20  $\mu\text{m}$  和约 80  $\mu\text{m}$  之间。在再一些实施方案中,第一排列层与第二排列层间隔约 40  $\mu\text{m}$ 。根据一些实施方案,第一排列层与第二排列层彼此成一定角度布置,在另一些实施方案中,第一排列层与第二排列层以彼此约 90 度的角度取向。

在另外的实施方案中,低表面能聚合物材料包括图案化的表面。有时所述图案化的表面包含沟槽,并且所述沟槽的宽度可以介于约 0.1  $\mu\text{m}$  和约 2  $\mu\text{m}$  之间,另一些时候所述宽度介于约 0.3  $\mu\text{m}$  和约 0.7  $\mu\text{m}$  之间,在另一些时候长度小于约 2 m。在一些实施方案中,所述沟槽的宽度小于像素宽度(次像素图案化)。

根据一些实施方案,所述图案化表面包含规则的网格图案。在一些实施方案中,低表面能聚合物材料限定了多个通孔,并且所述通孔可以具有小于约 10  $\mu\text{m}$  的平均直径、介于约 20 nm 和约 10  $\mu\text{m}$  之间的平均直径、或者介于约 0.1  $\mu\text{m}$  和约 7  $\mu\text{m}$  之间的平均直径。

在一些实施方案中,液晶显示器包括第二排列层,其中所述第一和第二排列层在其表面上具有图案。在一些实施方案中,第一排列层上的图案与第二排列层上的图案不同。在一些实施方案中,所述排列层配置为 Langmuir-Blodgett 膜,并且包含多层含氟聚合物的薄膜。

根据一些实施方案,液晶显示器包括含有每毫米约 1000 条沟槽到每毫米约 4000 条沟槽之间的图案化表面。在一些实施方案中,所述图案化表面包含每毫米约 1200 条沟槽到每毫米约 3600 条沟槽。在再一些实施方案中,所述图案化表面包含多于每毫米约 1200 条的沟槽。再在一些实

实施方案中，所述图案化表面包含少于每毫米约 3600 条沟槽。

在一些实施方案中，低表面能聚合物材料还包含可光固化的试剂。在一些实施方案中，低表面能聚合物材料还包含可热固化的试剂。在又一些实施方案中，低表面能聚合物材料还包含可光固化和可热固化的试剂。

根据一些实施方案，液晶显示器包含微相分离的结构、共聚物和嵌段共聚物。

在可选的实施方案中，液晶显示器包含低表面能聚合物材料层，其中所述层是被处理过的。在一些实施方案中，所述低表面能聚合物材料层用选自以下组中的处理物来处理：电导体、金属纳米颗粒、金属氧化物、导电聚合物、甲苯和水。

根据本发明公开主题的一些实施方案，显示屏包含低表面能聚合物排列层并且所述显示屏是柔性的。在一些实施方案中，显示屏包含低表面能聚合物排列层，其中所述显示屏的液晶在低表面能聚合物排列层上进行自发的排列。

根据一些实施方案，所述液晶显示器包含分散在第一排列层和第二排列层之间的低摩尔质量的液晶。在一些实施方案中，所述低摩尔质量的液晶的分子量介于约 100 和 2000 之间。

在一些实施方案中，所述排列层厚度小于约 1,000 nm。在另一些实施方案中，排列层厚度介于约 10 埃和约 1,000 埃之间。在再进一步的实施方案中，排列层的厚度介于约 5 埃和约 200 埃之间。

在一些实施方案中，液晶的排列随着外加电压改变。

根据一些实施方案，制造显示屏排列层的方法包括提供图案化的模板、以液体形式在所述图案化的模板上沉积低表面能聚合物材料，其中所述液体聚合物包含固化剂、活化固化剂以固化所述液体低表面能聚合物材料，以及从图案化模板上除去固化的低表面能聚合物材料，其中在所述固化的低表面能聚合物材料的表面上压印出图案化模板的复制品。

在一些实施方案中，固化剂例如可以是光固化剂、热固化剂、可光固化又可热固化的试剂、及其组合等。在一些实施方案中，所述方法还包括与所述固化的低表面能聚合物材料的压印图案相连的低摩尔质量液晶。

根据一些实施方案，像素包含低表面能聚合物材料层，其中层的表面包含在其上面配置的模压图案。在一些实施方案中，所述固化剂例如可以是光固化剂、热固化剂、既可光固化又可热固化的试剂、及其组合等。在一些实施方案中，所述低表面能聚合物材料包含全氟聚醚(PFPE)，并且可以有低摩尔质量的液晶与低表面能聚合物材料的模压图案相连。

在一些实施方案中，像素包含模制在排列层表面上的沟槽。根据一些实施方案，所述沟槽的宽度可以介于约 0.1  $\mu\text{m}$  和约 2  $\mu\text{m}$  之间。在另外的实施方案中，所述沟槽的宽度可以介于约 0.3  $\mu\text{m}$  和约 0.7  $\mu\text{m}$  之间。在一些实施方案中，所述沟槽长度可以为小于约 2 m。在其它实施方案中，所述沟槽长度可以为小于约 2 cm。在其它的实施方案中，所述模制图案包括规则的图案，并且在一些实施方案中，所述模制的图案限定了多个通孔。在一些实施方案中，所述通孔具有小于约 20  $\mu\text{m}$  的平均直径。在再一些实施方案中，所述模制图案包含每毫米约 1000 条沟槽—每毫米约 4000 条沟槽，并且在一些实施方案中，所述模制图案包含每毫米约 1200 条沟槽—每毫米约 3600 条沟槽。

根据其它的实施方案，所述层的厚度介于约 10 埃和约 1,000 埃之间。在一些实施方案中，所述层的厚度介于约 5 埃和约 200 埃之间。

### 附图说明

图 1A-1C 所示为根据本发明公开主题的实施方案，形成基础材料的图案化层的方法的示意图；

图 2A-2D 所示为根据本发明公开主题的实施方案制备多层的装置的示意图；

图 3A-3C 所示为根据本发明公开主题的实施方案，向基片粘合基础

材料层的方法；

图 4A-4C 所示为根据本发明公开主题的实施方案，向基础材料的另一个图案化层粘贴基础材料的图案化层的方法；

图 5A-5E 所示为根据本发明公开主题的实施方案制备多层装置的方法；

图 6A-6D 所示为根据本发明公开主题的实施方案，通过使用可降解的或者可选择性溶解的材料的牺牲层形成微结构的方法；

图 7A-7C 所示为根据本发明公开主题的实施方案，通过使用可降解的或者可选择性溶解的材料的牺牲层形成微结构的方法；

图 8 所示为根据本发明公开主题的实施方案，两种显示操作模式(亮(左侧)和暗(右侧))的液晶显示器像素的示意图；

图 9 所示为根据本发明公开主题的实施方案，逐步制备薄膜聚合物排列层和液晶光学单元的示意图；

图 10A-10D 所示为根据本发明公开主题的实施方案，具有镜像反映图案化模板的图案的排列层的制造方法；

图 11A 和 11B 是根据本发明公开主题的实施方案，压印有每侧约 5 微米的正方形微孔(micro-well)的光固化 PFPE 的光学图像；

图 12 所示为根据本发明公开主题的实施方案，制造包封液晶“泡”的示意图，其所示有压印有微孔的 PFPE 片 1200、第二平滑的 PFPE 片 1202 (用 PFPE 前体湿润以用于随后的光固化密封)、液晶流体 1206 以及用于固化和/或密封填充了液晶“泡”的源 1210；




图 13 所示为 PFPE 和具有几层典型排列层的其它含氟排列层，例如特氟隆 AF、全氟硅烷、DMOAP、CTAB、聚酰亚胺和清洁的 ITO 的表面能的比较，PFPE 的表面能远低于当前使用的标准排列层，并且图中示出了用于正和负介电液晶的使用每种排列层实现的液晶排列模式(例如 5CB：垂直排列，MLC-6608：平面排列 ；5CB 和 MLC-6608：垂直排列 ；以及 5CB 和 MLC-6608：平面排列 )；

图 14 所示为根据本发明公开主题的实施方案的 PFPE 上正介电向列型液晶的双折射结构的偏振显微照片,其示出了由 PFPE 产生的自发垂直排列(参见插图);

图 15 的部分 A 和 B 是根据本发明公开主题的实施方案的(其中由箭头给出了正交起偏器的方向),其示出了比较 PFPE 上正(5CB)介电和负介电(MLC-6608)液晶的双折射结构的偏振显微照片,部分 A(左图, 0°; 右图, 45°)所示为 PFPE 上正介电向列型液晶的自发垂直排列,部分 B(左图, 0°; 右图, 45°)所示为 PFPE 上负介电向列型液晶的自发平面排列,所述平面排列是不均匀的,而是表现出随机的畴区(domain);

图 16 的部分 A 和 B 是根据本发明公开主题的实施方案的(其中由箭头给出了正交起偏器的方向),用甲苯预处理的 PFPE 排列层上液晶排列的偏振显微照片,部分 A(左图, 0°; 右图, 45°)所示为正介电向列型液晶(5CB)的自发垂直排列(参见插图),部分 B(左图, 0°; 右图, 45°)所示为负介电向列型液晶(MLC-6608)的自发垂直排列(参见插图);

图 17 的部分 A 和 B 是根据本发明公开主题的实施方案的(其中由箭头给出了正交起偏器的方向),用水预处理的 PFPE 排列层上液晶排列的偏振显微照片,部分 A(左图, 0°; 右图, 45°)所示为正介电向列型液晶(5CB)的平面排列的随机畴区,部分 B(左图, 0°; 右图, 45°)所示为负介电向列型液晶(MLC-6608)的平面排列的随机畴区;

图 18 的部分 A、B 和 C 是根据本发明公开主题的实施方案的(其中由箭头给出了正交起偏器的方向),由 Langmuir-Blodgett (LB)方法制备的 PFPE 膜上液晶排列的偏振显微照片,部分 A(左图, 0°; 右图, 45°)所示为 1 层厚度的 PFPE LB 膜上向列型液晶的平面排列,部分 B 和 C(对于每个图:左图, 0°; 右图, 45°)所示分别是 5 层厚度和 10 层厚度的 PFPE LB 膜上向列型液晶的平面排列;

图 19 所示为根据本发明公开主题的实施方案的,由甲苯或者由水预处理 PFPE 排列层的实验结果的表格总结;

图 20 所示为根据本发明公开主题的实施方案,通过压印来制备带沟槽的 PFPE 排列层的示意图;

图 21A 和 21B 所示为根据本发明公开主题的实施方案,在本发明公开主题的基础材料中制造的图案化模板和所述图案化模板的模制镜像;

图 22 的部分 A 和 B 是根据本发明公开主题的实施方案,精确地复制衍射光栅的正弦沟槽的衍射光栅母版和 PFPE 复制品的原子力显微镜图像;

图 23 所示在如图 22 中所示压印的 PFPE 膜膜上平面液晶排列的偏振显微照片组(左图,  $0^\circ$ ; 右图,  $45^\circ$ ),其中由箭头给出了正交起偏器的方向;

图 24A 和 24B(左图,  $0^\circ$ ; 右图,  $45^\circ$ )是根据本发明公开主题的实施方案,压印有鲨鱼皮图案的 PFPE 膜上平面液晶排列的偏振显微照片,其中由箭头给出了正交起偏器的方向,图 24A 是  $10\times$ 放大倍数,图 24B 是  $40\times$ 放大倍数;

图 25 是根据本发明公开主题的实施方案的彩色显示器中常用的薄膜晶体管(TFT)的示意图;且

图 26 所示为根据本发明公开主题的实施方案的显示屏和用于该显示屏的微处理器控制器的示意图。

### 具体实施方式

现在,下文将参照附图和其中显示了代表性实施方案的实施例更全面地说明本发明的公开主题。但是,本发明的公开主题可以以不同的形式体现,并且不应解释为局限于本文中所提出的实施方案。相反,提供这些实施方案使得所述公开内容将是彻底和完整的,并且可以全面向本领域技术人员传达实施方案的范围。

除非另有说明,本文使用的所有技术和科技术语与本发明主题所属领域的一般技术人员常理解的具有相同的意义。本文中提到的所有出版

物、专利申请、专利和其它参考文献的全部内容通过引用结合在此。

在整个说明书和权利要求书中，给出的化学式或名称应该涵盖所有光学和立体异构体，以及存在这些异构体和混合物的外消旋混合物。

## I. 定义

本文使用的术语“图案”可以指点通道、开口、孔口、沟槽、刻花、微通道、纳米通道等等，其中在一些实施方案中图案化结构可以在预定点相交和/或重叠。图案还可以包括一个或多个微米或纳米级的储液池、微米或纳米级的反应室、微米或纳米级的混合室、微米或纳米级的分隔区、表面结构、可以包含微米和/或纳米级凹陷和/或凸起的表面上的图案。所述表面图案可以是规则的或者不规则的。

本文使用的术语“相交”可以指在某点相遇、在某点相遇并且切入或穿过、或者在某点相遇并且彼此重叠。更具体地说，本文使用的术语“相交”描述了其中两个图案化结构在某点相遇、在某点相遇并且彼此切入或穿过、或者在某点相遇并且彼此重叠等的实施方案。因此，在一些实施方案中，两个图案可以相交，即在某点相遇或者在某点相遇并且彼此切入或穿过、以及彼此流体连通。在一些实施方案中，两个或多个图案可以相交，即在某点相遇并且彼此重叠，并且彼此不流体连通，例如就像流道和控制通道相交时情况一样。

本文使用的术语“连通”(例如第一组件与第二组件“连通”或者“相连”)以及其语法上的变体都用来指两个或多个组件或元件间的结构、功能、机械、电学、光学、或流体关系，或者其任何组合。由此描述第一组件与第二组件连通，不打算排除在所述第一和第二组件之间存在、和/或操作上相关或涉及其它组件。

本文使用的术语“整片(monolithic)”指具有单个一致的结构或起单个、一致作用的结构。

本文使用的术语“非生物有机材料”指有机材料，即除生物学材料以外

那些具有共价碳-碳键的化合物。本文使用的术语“生物材料”包括核酸大分子(例如 DNA、RNA)、氨基酸大分子(例如酶、蛋白质等等)和小的有机化合物(例如类固醇、激素), 其中所有小的有机化合物具有生物学活性, 尤其是对人类或商业上重要的动物如宠物和家畜具有生物学活性, 并且其中小的有机化合物主要用于治疗或诊断目的。当生物材料是药学和生物技术应用所关心的时, 大量的应用涉及由其它生物材料以外的, 即非生物学有机材料增强的化学过程。

本文使用的术语“部分固化”指其中小于约 100%的可聚合基团反应的过程。因此, 术语“部分固化的材料”指已经经历了部分固化过程的材料。

本文使用的术语“完全固化”指其中约 100%可聚合基团反应的过程。因此, 术语“完全固化的材料”指已经经历了完全固化过程的材料。

本文使用的术语“光固化”指可以由光化辐射例如紫外光触发的可聚合基团的反应。在本申请中 UV 固化可以是光固化的同义词。

本文使用的术语“热固化”或“热固化的”指可聚合基团的反应, 其中所述反应可以通过加热材料超过阈值触发。

按照长期存在的专利法惯例, 术语“一个”、“某个”和“该”在包括权利要求书的本申请中使用的“一个或多个”。因此, 例如引用“一层排列层”包括多个这种排列层等等。

## II. 材料

本发明公开主题宽泛地涵盖并且使用耐溶剂的、低表面能聚合物材料, 该聚合物材料源于向母模版上浇铸低粘度液体材料、然后固化所述低粘度液体材料来产生用于高分辨软或压印光刻应用的图案化模板, 例如微米和纳米级的复制品模制。在一些实施方案中, 所述图案化的模板包含耐溶剂的基于弹性体的材料, 例如但不局限于含氟弹性体基材料。

此外, 本发明公开的主题描述并且使用采用弹性体模具非接触模制有机材料来产生高保真的特征。因此, 该主题涵盖并使用采用如软或压

印光刻技术制备任何形状的自支撑、隔离的微米和纳米结构的方法。

由本发明公开主题所描述的纳米结构可以用于几种应用，包括但不限于用于包括 LCD、光伏打装置、太阳能电池装置的显示器及光电子装置的材料。此外，液晶显示屏，例如本文所述的显示屏可以用于例如 LCD TV、汽车监视器、PDA、等离子体 TV、取景器、投影仪、游戏机、工业应用、移动电话、笔记本式个人电脑、mp3 播放器、其它便携式装置等等。

在一些实施方案中，本发明公开的主题宽泛地描述并且使用耐溶剂的低表面能聚合物材料。根据一些实施方案，所述低表面能聚合物材料包括但不限于全氟聚醚(PFPE)、聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)、聚(四氢呋喃)、聚(环氧乙烷)、聚(氧杂环丁烷)、聚异戊二烯、聚丁二烯、基于氟烯烃的含氟弹性体等等。

为了简化起见，将这些耐溶剂的低表面能聚合物材料在本文中统称为基础材料或基础聚合物。应当理解本文公开的材料和技术可以用于并且使用在本文中公开的任何材料、聚合物、氨基甲酸酯、硅类等等。为了简化的目的，许多说明将集中于 PFPE 材料，但是本发明的目的不是将本发明限制于 PFPE 材料，并且应当理解其它这类聚合物同样适用于本发明公开主题的方法、材料和装置。

代表性的耐溶剂的基于弹性体的材料包括但不限于含氟弹性体基材料。本文使用的术语“耐溶剂的”指在常用的烃基有机溶剂或者酸性或碱性水溶液中不溶胀也不溶解的材料，如弹性体材料。一些常用的烃基有机溶剂或者酸性或碱性水溶液的实例是，但不限于水、异丙醇、丙酮、N-甲基吡咯烷酮和二甲基甲酰胺等。代表性的含氟弹性体基材料包括但不限于基于全氟聚醚(PFPE)的材料。

在一些实施方案中，基础材料如功能液体 PFPE 材料表现出用于液晶显示装置所需的性质。例如，基础材料如功能 PFPE 材料典型地具有低的表面能、无毒、紫外光和可见光透明的、高度透气的、固化成硬的耐用

的高度含氟的弹性体或者玻璃态材料，其具有优异的脱模性质、耐溶胀性、耐溶剂性、生物相容性、及其组合等等。通过正确地选择本文中将进一步说明其实例的添加剂、填料、反应性共聚单体和功能试剂，可以在广泛地范围内调整这些材料的性质。这些需要改变的性质包括，但不局限于模量、撕裂强度、表面能、可渗透性、官能度、固化方式、溶解性、韧性、硬度、弹性、溶胀特性、它们的组合等等。调整最终材料的机械和/或化学性质的方法的一些实例包括但不局限于缩短交联间的分子量来增加材料的模量、添加形成高玻璃化转变温度( $T_g$ )的聚合物的单体来增加材料的模量、向材料中添加带电单体或物种来增加材料的表面能或可润湿性、及其组合等等。其它的实例包括向本发明公开主题的基础材料中添加可光固化的和/或可热固化的组分，使得可以使所述基础材料可接受多种固化技术。

根据一些实施方案，本发明公开主题的基础材料被构造成表面能低于约 30 mN/m。根据另一些实施方案，所述表面能介于约 7 mN/m 和约 20 mN/m 之间。根据更优选的实施方案，表面能介于约 10 mN/m 和约 15 mN/m 之间。本发明公开的基础材料如 PFPE 材料的非溶胀特性和容易脱模性质使得可制备排列层的装置。

用这种基础材料浇铸装置的实例包括向图案化的基片上浇铸液体 PFPE 前体材料，然后固化该液体 PFPE 前体材料以产生功能 PFPE 材料的图案化层，其可以用来形成装置，例如用于液晶显示器的排列层、医学装置、微流体装置、防污层或涂层等。

#### II.A. 从粘度小于约 100 厘斯的液体 PFPE 前体材料制备的全氟聚醚材料

如本领域一般技术人员所认识到的，全氟聚醚(PFPE)已经用于许多应用 25 年多。商业 PFPE 材料由全氟化单体的聚合制备。这类材料的第一个成员通过六氟环氧丙烷(HFPO)的氟化铯催化聚合来制备，产生一系列的接枝聚合物，称作 KRYTOX® (DuPont, Wilmington, Delaware, 美国)。

相似的聚合物通过六氟丙烯的紫外光催化的光氧化制备(FOMBLIN® Y) (Solvay Solexis, Brussels, 比利时)。此外, 通过相似的方法, 但是使用四氟乙烯制备了线性聚合物(FOMBLIN® Z) (Solvay)。最后, 通过四氟氧杂环丁烷的聚合、接着直接氟化制备了第四种聚合物(DEMNUM®) (Daikin Industries, Ltd., Osaka, 日本)。这些流体的结构在表 I 中给出。表 II 包含 PFPE 类润滑剂的一些成员的性质数据。同样, 在表 III 中提供了官能化 PFPE 的物理性质。除了这些可商购的 PFPE 流体外, 通过直接氟化技术制备了新的系列结构。这些新的 PFPE 材料的代表性结构在表 IV 中给出。在上述 PFPE 流体中, 只有 KRYTOX®和 FOMBLIN® Z 已经在应用中广泛使用。参见 Jones, W. R., Jr., The Properties of Perfluoropolyethers Used for Space Applications, NASA Technical Memorandum 106275 (1993 年 7 月), 其全部内容通过引用结合在此。因此, 在本发明公开的主题中提供了此类这 FPE 材料的使用。

表 I. 商业 PFPE 流体的名称和化学结构

名称	结构
DEMNUM®	$C_3F_7O(CF_2CF_2CF_2O)_x C_2F_5$
KRYTOX®	$C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_x C_2F_5$
FOMBLIN® Y	$C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_x (CF_2O)_y C_2F_5$
FOMBLIN® Z	$CF_3O(CF_2CF_2O)_x (CF_2O)_y CF_3$

表 II. PFPE 物理性质

润滑剂	平均 分子量	粘度, 20 °C, (cSt)	粘度 指数	流点 °C	蒸气压, 托	
					20 °C	100 °C
FOMBLIN® Z-25	9500	255	355	-66	$2.9 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-8}$
KRYTOX® 143AB	3700	230	113	-40	$1.5 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-4}$
KRYTOX® 143AC	6250	800	134	-35	$2 \times 10^{-8}$	$8 \times 10^{-6}$
DEMNUM® S-200	8400	500	210	-53	$1 \times 10^{-10}$	$1 \times 10^{-7}$

表 III. 官能化 PFPE 的 PFPE 物理性质

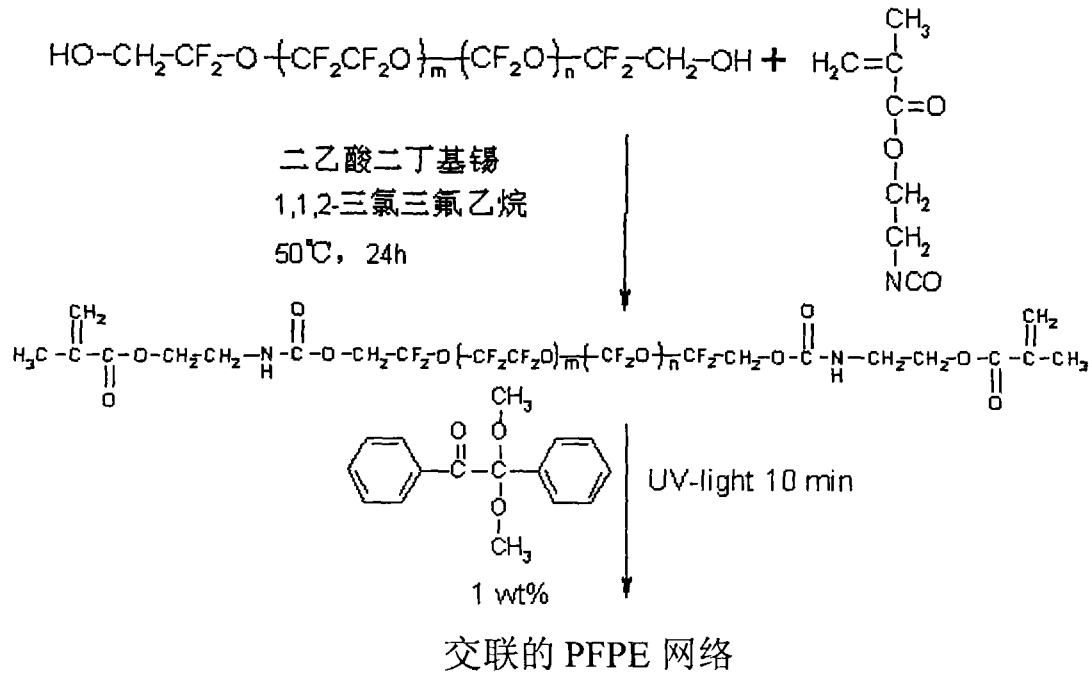
润滑剂	平均 分子量	粘度 20°C (cSt)	蒸气压, 托	
			20 °C	100 °C
FOMBLIN® Z-DOL 2000	2000	85	$2.0 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-5}$
FOMBLIN® Z-DOL 2500	2500	76	$1.0 \times 10^{-7}$	$1.0 \times 10^{-4}$
FOMBLIN® Z-DOL 4000	4000	100	$1.0 \times 10^{-8}$	$1.0 \times 10^{-4}$
FOMBLIN® Z-TETROL	500	2000	$5.0 \times 10^{-7}$	$2.0 \times 10^{-4}$

表 IV. 代表性 PFPE 流体的名称和化学结构

名称	结构 <sup>a</sup>
全氟聚(甲醛) (PMO)	$\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_x\text{CF}_3$
全氟聚(环氧乙烷) (PEO)	$\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_x\text{CF}_3$
全氟聚(二氧戊环) (DIOX)	$\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{O})_x\text{CF}_3$
全氟聚(三氧杂环辛烷(trioxocane)) (TRIOX)	$\text{CF}_3\text{O}[(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{O}]_x\text{CF}_3$

<sup>a</sup> 其中 x 是任何整数。

在本发明公开主题的一些实施方案中，全氟聚醚前体包括四氟环氧乙烷-二氟甲醛- $\alpha,\omega$  二醇共聚物，其在一些实施方案中可以被光固化形成全氟聚醚二甲基丙烯酸酯和全氟聚醚联苯乙烯化合物之一。在机理 1 中提供了官能化的全氟聚醚的合成和光固化的代表性机理。



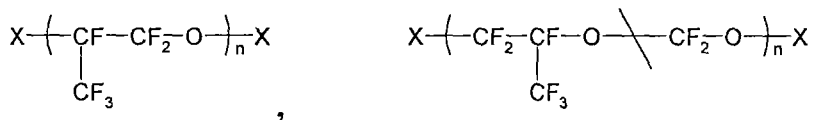
机理 1. 官能化的全氟聚醚的合成和光固化

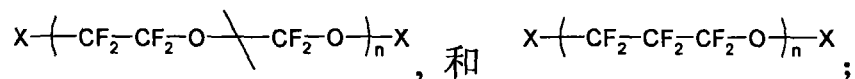
II.B. 从粘度大于约 100 厘斯的液体 PFPE 前体材料制备的全氟聚醚材料

本文下面提供的用于促进和/或增加 PFPE 材料层与另一种材料和/或基片间粘结、并用于向表面增加化学官能团的方法包括在一些实施方案中粘度大于约 100 厘斯(cSt)和粘度小于约 100 cSt 的特性的 PFPE 材料，条件是粘度小于约 100 cSt 的液体 PFPE 前体材料不是可自由基光固化的 PFPE 材料。如本文中所公开的，液体 PFPE 前体材料的粘度指在官能化前、即用甲基丙烯酸酯或苯乙烯基团官能化前的粘度。

因此，在一些实施方案中，从粘度大于约 100 厘斯(cSt)的液体 PFPE 前体材料来制备 PFPE 材料。在一些实施方案中，液体 PFPE 前体用可聚合基团封端。在一些实施方案中，所述可聚合基团选自以下组中：丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧、氨基、羧酸、酐、马来酰亚胺、异氰酸根、烯炔和苯乙烯基团。

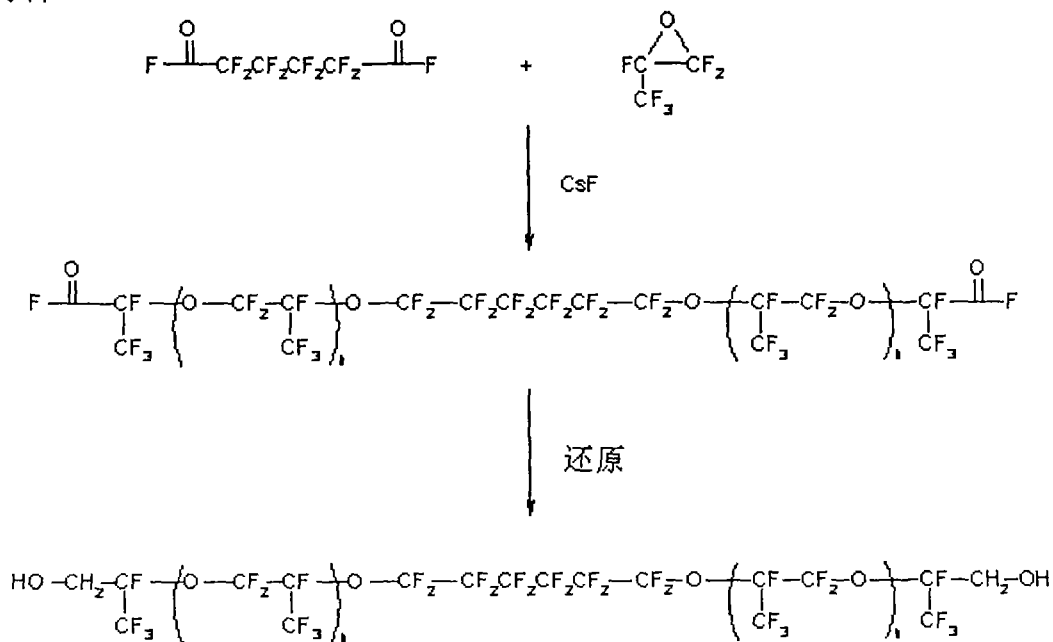
在一些实施方案中，所述全氟聚醚材料包括选自下面的骨架结构：





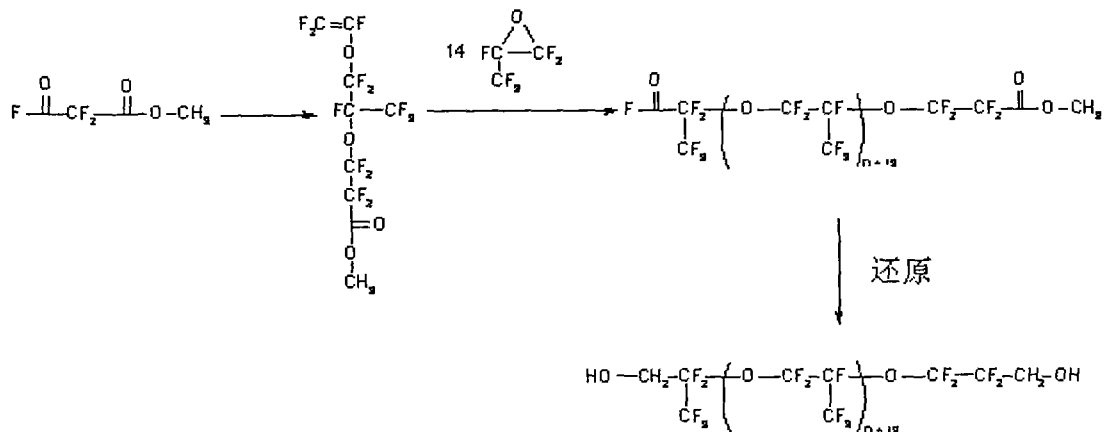
其中 X 是存在或不存在的，并且当存在时包括封端基团，并且 n 是 1-100 的整数。

在一些实施方案中，如下机理 2 中所示从六氟环氧丙烷合成 PFPE 液体前体：



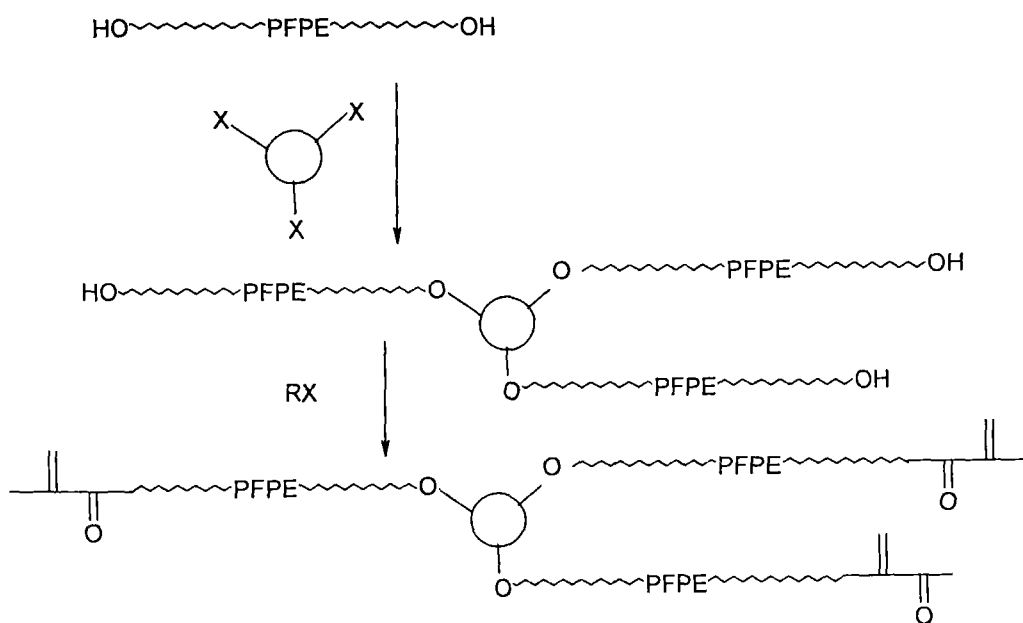
### 机理 2. 液体 PFPE 前体材料从六氟环氧丙烷的合成

在一些实施方案中，如下机理 3 中所示从六氟环氧丙烷合成 PFPE 液体前体：



### 机理 3. 从六氟环氧丙烷合成液体 PFPE 前体材料

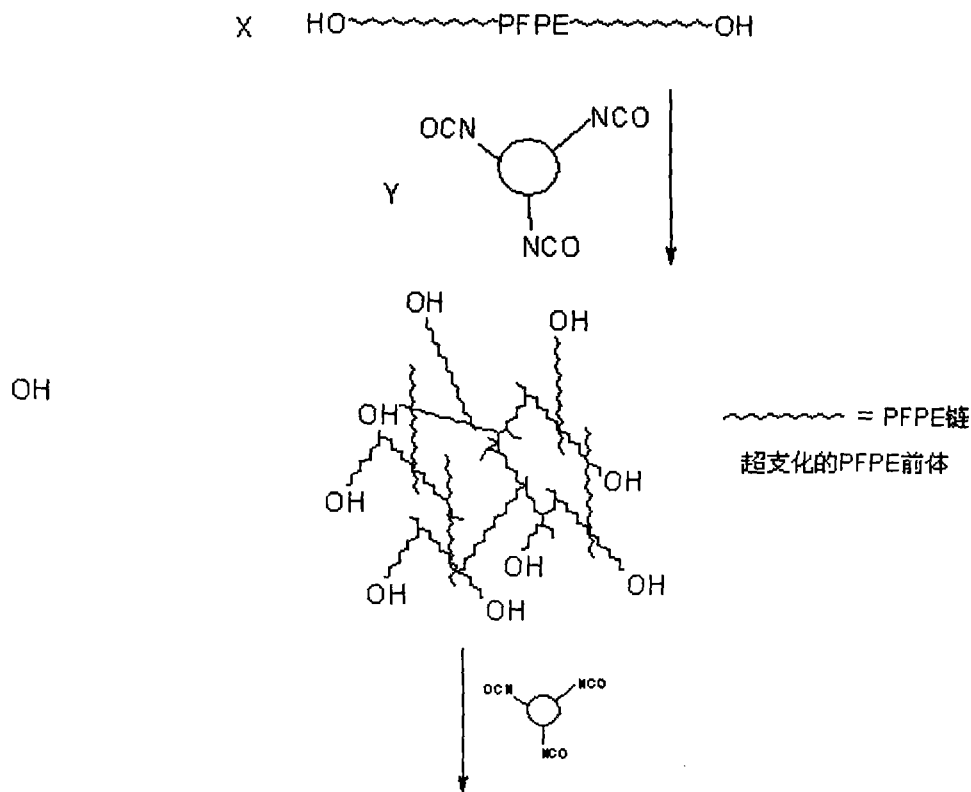
在一些实施方案中，液体 PFPE 前体包括扩展链的材料，使得在加入可聚合基团前使两个或多个链连接到一起。因此，在一些实施方案中，“连接基团”将两个链连接成一个分子。在一些实施方案中，如下机理 4 中所示连接基团连接三个或更多个链：



#### 机理 4. 连接三个 PFPE 链的连接基团

在一些实施方案中，X 是异氰酸酯、酰基氯、环氧和/或卤素。在一些实施方案中，R 是丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、环氧、羧酸、酐、马来酰亚胺、异氰酸酯、烯烃和/或胺。在一些实施方案中，圆圈代表任何多官能团分子。在一些实施方案中，所述多官能团分子包括环状分子。PFPE 指本文中提供的任何 PFPE 材料。

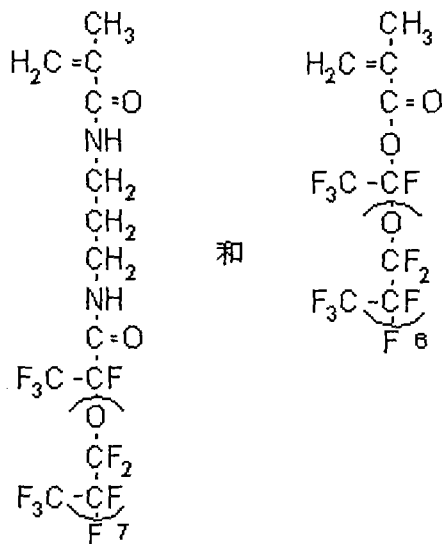
在一些实施方案中，液体 PFPE 前体包括如下机理 5 中提供的超支化的聚合物，其中 PFPE 指本文中提供的任何 PFPE 材料：



交联的超支化 PFPE 网络

机理 5. 超支化的 PFPE 液体前体材料

在一些实施方案中，液体 PFPE 材料包括端部官能化的材料，例如：



在一些实施方案中，低表面能的基础材料如 PFPE 液体前体用可以使用光致酸(photoacid)产生剂光固化的环氧部分封端。适用于本发明公开主题的光致酸产生剂包括但不限于：对甲苯磺酸二(4-叔丁基苯基)碘鎓、三氟甲磺酸二(4-叔丁基苯基)碘鎓、三氟甲磺酸(4-溴苯基)二苯基鎓、三

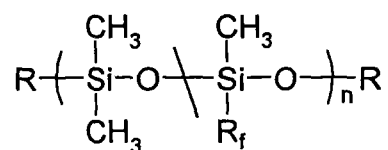
氟甲磺酸(叔丁氧基羰基甲氧基萘基)-二苯基铈、三氟甲磺酸(叔丁氧基羰基甲氧基苯基)二苯基铈、三氟甲磺酸(4-叔丁基苯基)二苯基铈、三氟甲磺酸(4-氯苯基)二苯基铈、9,10-二甲氧基蒽-2-磺酸二苯基碘鎓、六氟磷酸二苯基碘鎓、硝酸二苯基碘鎓、全氟-1-丁烷磺酸二苯基碘鎓、对甲苯磺酸二苯基碘鎓、三氟甲磺酸二苯基碘鎓、三氟甲磺酸(4-氟苯基)二苯基铈、三氟甲磺酸 N-羟基萘二甲酰亚胺、全氟-1-丁烷磺酸 N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺(dicarboximide)、三氟甲磺酸 N-羟基邻苯二甲酰亚胺、六氟锑酸[4-[(2-羟基十四烷基)氧]苯基]苯基碘鎓、三氟甲磺酸(4-碘苯基)二苯基铈、三氟甲磺酸(4-甲氧基苯基)二苯基铈、2-(4-甲氧基苯乙烯基)-4,6-二(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、三氟甲磺酸(4-甲基苯基)二苯基铈、三氟甲磺酸(4-甲氧基硫代苯基)甲基苯基铈、三氟甲磺酸 2-萘基二苯基铈、三氟甲磺酸(4-苯氧基苯基)二苯基铈、三氟甲磺酸(4-苯基硫代苯基)二苯基铈、硫代二(六氟磷酸三苯基铈)、六氟锑酸三芳基铈盐、六氟磷酸三芳基铈盐、全氟-1-丁烷磺酸三苯基铈、三氟甲磺酸三苯基铈、全氟-1-丁烷磺酸三(4-叔丁基苯基)铈、以及三氟甲磺酸三(4-叔丁基苯基)铈。

在一些实施方案中，低表面能基础材料如液体 PFPE 前体固化成高度紫外光透明和/或高度可见光透明的弹性体。在一些实施方案中，基础材料如液体 PFPE 前体固化成可高度透氧、二氧化碳、氮气等的弹性体，产生可以便于维持位于其中或其上面的生物学流体/细胞、组织、器官等的生存能力的性质。在一些实施方案中，由所述低表面能基础材料制造的装置可以包含添加剂或者可以形成多层，改变添加剂可产生具有不同物理和化学性质的层来提高装置的整体功能。在一些实施方案中，添加剂和/或变化的层提高了装置对分子例如氧气、二氧化碳、氮气、染料、试剂等的防渗性。

### II.C. 其它适当的基础材料

在一些实施方案中，适于本发明公开主题使用的材料包括具有氟烷

基官能化的聚二甲基硅氧烷(PDMS)的具有以下结构的有机硅材料:



其中:

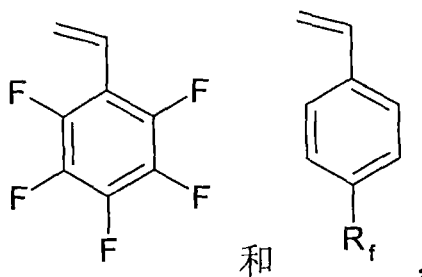
R 选自以下组中: 丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和乙烯基;

R<sub>f</sub> 包括氟代烷基链; 且

n 是 1 - 100,000 的整数。

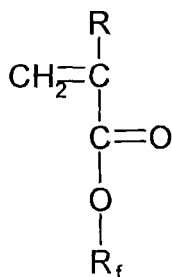
根据可选的实施方案, 新型的有机硅系材料包括可光固化且可热固化的组分。在此类可选的实施方案, 有机硅系材料可以包括一种或多种可光固化的且可热固化的组分, 使得所述有机硅系材料具有如本文中所述的两次固化能力。本文中和在引入本申请中参考的参考材料中描述了与本发明的公开主题相容的有机硅系材料。

在一些实施方案中, 适用于本发明公开主题的材料包括具有氟代苯乙烯单体的苯乙烯类材料, 其选自如下组中:



其中 R<sub>f</sub> 包括氟代烷基链。

在一些实施方案中, 适用于本发明公开主题的材料包括具有氟代丙烯酸酯或氟代甲基丙烯酸酯的丙烯酸酯材料, 其具有以下结构:



R 选自以下组中: H、烷基、取代的烷基、芳基和取代的芳基; 并且

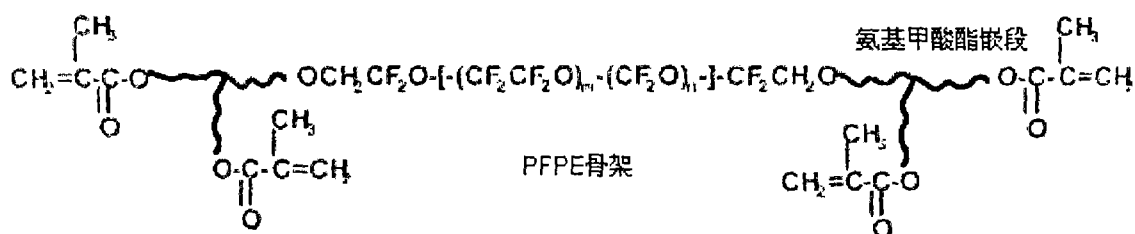
$R_f$  包括氟代烷基，其在全氟烷基链和酯键之间具有  $-\text{CH}_2-$  或  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  的间隔基。在一些实施方案中，全氟烷基具有氢取代基。

在一些实施方案中，适用于本发明公开主题的材料包括具有氟代单体的三嗪含氟聚合物。

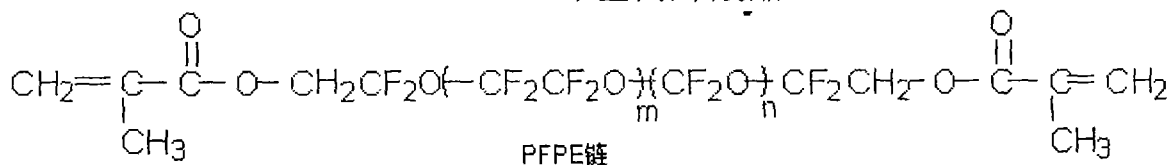
在一些实施方案中，可以通过置换聚合反应聚合或交联的氟代单体或氟代低聚体包括官能化的烯烃。在一些实施方案中，所述官能化的烯烃包括官能化的环状烯烃。

根据可选的实施方案，所述 PFPE 基材料包括在如下机理 6 中所提供的结构中描述和显示的氨基甲酸酯嵌段：

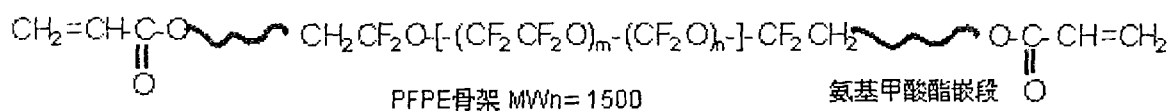
#### PFPE 氨基甲酸酯四官能的甲基丙烯酸酯



#### PFPE 甲基丙烯酸酯



#### PFPE 氨基甲酸酯丙烯酸酯



#### 机理 6: PFPE 氨基甲酸酯四官能的甲基丙烯酸酯

根据本发明公开主题的实施方案，例如上述的 PFPE 氨基甲酸酯四官能的甲基丙烯酸酯可以用作本发明公开主题的材料和方法，或者可以与本文中所述的其它材料和方法组合使用，这是可以理解的。



根据该机理，可以向本文中所述的基础材料中加入部分 A、B、C 和 D。部分 A 是 UV 可固化的前体，部分 B 和 C 构成氨基甲酸酯体系的可热固化的组分。第四种组分的部分 D 是封端的前体(例如苯乙烯封端的液体前体)。根据一些实施方案，部分 D 与基础材料中包含的潜在的甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、或者苯乙烯基团反应，从而向基础材料中加入化学相容性或者表面钝化，并增加基础材料的功能。该体系是就氨基甲酸酯系统来说的，但是应当理解它可以用于本文中所述的所有基础材料。

#### II.D. 含氟烯烃系的材料

此外，在一些实施方案中，本文使用的基础材料选自高度氟化的含氟弹性体，例如具有至少 58 重量%氟的含氟弹性体，如在授予 Tang 的 US 6,512,063 中所述，该专利全部内容通过引用结合在此。此类含氟弹性体可以是部分氟代的或者全氟代的，并且可以包含基于含氟弹性体的重量 25-70 重量%的第一单体如偏二氟乙烯(VF<sub>2</sub>)或四氟乙烯(TFE)的共聚单元。含氟弹性体的其它单元包括一种或多种与所述第一单体不同的另外的共聚单体，并且选自以下组中：含氟烯烃、含氟乙烯醚、炔烯烃和它们的组合。

这些含氟弹性体包括在授予 Unger 等的 US 6,408,878 中对于微流体应用描述的 VITON<sup>®</sup> (DuPont Dow Elastomers, Wilmington, Delaware, 美国) 和 Kel-F 型聚合物。但是，这些可商购的聚合物的门尼粘度为约 40 - 65 (ML 1+10, 121°C 下)，由此导致其发粘的、胶状的粘度。在固化时，它们变成硬的不透明的固体。当前可获得的 VITON<sup>®</sup>和 Kel-F 对于微米级模制用途有限。在本文中所述的应用领域中需要具有相似组成、但是粘度更低且光学透明度更大的可固化物种。更低粘度(例如 2-32 (ML 1+10, 121°C 下))或者更优选在 20°C 时低至 80 - 2000 cSt 的组合物在更高效的固化下实现了可倾倒的液体。

更具体地说，含氟烯烃包括但不限于偏二氟乙烯、六氟丙烯(HFP)、

四氟乙烯(TFE)、1,2,3,3,3-五氟丙烯(1-HPFP)、氯三氟乙烯(CTFE)和氟乙烯。

含氟乙烯基醚包括但不限于全氟(烷基乙烯基)醚(PAVE)。更具体地说,用作单体的全氟(烷基乙烯基)醚包括下式的全氟(烷基乙烯基)醚:



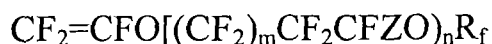
其中  $\text{R}_f$  每个独立地是直链或支链的  $\text{C}_1\text{-C}_6$  全氟亚烷基, 并且  $m$  和  $n$  每个独立地是 0-10 的整数。

在一些实施方案中, 所述全氟(烷基乙烯基)醚包括下式的单体:



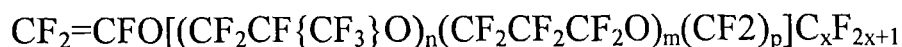
其中  $X$  是  $\text{F}$  或  $\text{CF}_3$ ,  $n$  是 0-5 的整数, 并且  $\text{R}_f$  是直链或支链的  $\text{C}_1\text{-C}_6$  全氟亚烷基。在一些实施方案中,  $n$  是 0 或 1 并且  $\text{R}_f$  包括 1-3 个碳原子。此类全氟(烷基乙烯基)醚的代表性实例包括全氟(甲基乙烯基)醚(PMVE)和全氟(丙基乙烯基)醚(PPVE)。

在一些实施方案中, 所述全氟(烷基乙烯基)醚包括下式的单体:



其中  $\text{R}_f$  是具有 1-6 个碳原子的全氟烷基,  $m$  是 0 或 1 的整数,  $n$  是 0-5 的整数, 并且  $Z$  是  $\text{F}$  或  $\text{CF}_3$ 。在一些实施方案中,  $\text{R}_f$  是  $\text{C}_3\text{F}_7$ ,  $m$  是 0 并且  $n$  是 1。

在一些实施方案中, 所述全氟(烷基乙烯基)醚包括下式的化合物:



其中  $m$  和  $n$  每个独立地是 0-10 的整数,  $p$  是 0-3 的整数, 并且  $x$  是 1-5 的整数。在一些实施方案中,  $n$  是 0 或 1,  $m$  是 0 或 1, 并且  $x$  是 1。

可用的全氟(烷基乙烯基)醚的其它实例包括:



其中  $n$  是 1-5 的整数,  $m$  是 1-3 的整数。在一些实施方案中,  $n$  是 1。

在本发明所述的含氟弹性体中存在全氟(烷基乙烯基)醚(PAVE)的共聚单元的实施方式中, PAVE 含量通常为基于含氟弹性体总重量的 25 - 75

重量%。如果 PAVE 是全氟(甲基乙烯基)醚(PMVE),那么含氟弹性体包含 30-55 重量%的共聚合的 PMVE 单元。

可用于本发明所述的含氟弹性体中的烃烯烃包括但不局限于乙烯(E)和丙烯(P)。在本发明所述的含氟弹性体中存在烃烯烃的共聚单元的实施方法中,所述烃烯烃的含量一般为 4-30 重量%。

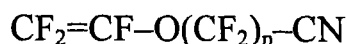
此外,本发明所述的含氟弹性体在一些实施方案中可以包括一种或多种固化部位单体的单元。适当的固化部位单体的实例包括: i) 含溴的烯烃; ii) 含碘的烯烃; iii) 含溴的乙烯基醚; iv) 含碘的乙烯基醚; v) 具有腈基的含氟烯烃; vi) 具有腈基的含氟乙烯基醚; vii) 1,1,3,3,3-五氟丙烯(2-HPFP); viii) 全氟(2-苯氧基丙基乙烯基)醚; 及 ix) 非共轭的二烯。

溴代固化部位单体可以包含其它卤素,优选氟。溴代烯烃固化部位单体的实例是  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、溴三氟乙烯、4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1 (BTFB)、以及其它单体例如乙烯溴、1-溴-2,2-二氟乙烯、全氟烯丙基溴、4-溴-1,1,2-三氟丁烯-1、4-溴-1,1,3,3,4,4-六氟丁烯、4-溴-3-氯-1,1,3,4,4-五氟丁烯、6-溴-5,5,6,6-四氟己烯、4-溴全氟丁烯-1 和 3,3-二氟烯丙基溴。溴代的乙烯醚固化部位单元包括 2-溴全氟乙基全氟乙烯醚和  $\text{CF}_2\text{Br-R}_f\text{-O-CF}=\text{CF}_2$  (其中  $\text{R}_f$  是全氟亚烷基)类,如  $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{O-CF}=\text{CF}_2$  的氟代化合物、以及  $\text{ROCF}=\text{CFBr}$  或  $\text{ROCF}=\text{CF}_2$  (其中 R 是低级烷基或氟代烷基)类,如  $\text{CH}_3\text{OCF}=\text{CFBr}$  或  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CFBr}$  的氟乙烯基醚。

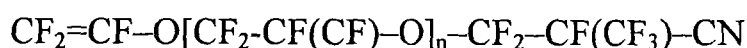
适当的碘代固化部位的单体包括下式的碘代烯烃:  $\text{CHR}=\text{CH-Z-CH}_2\text{CHR-I}$ , 其中 R 是 H 或  $\text{CH}_3$ , Z 是直链或支链的、任选地包含一个或多个醚氧原子的  $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ (全)氟亚烷基,或者如 US 5,674,959 中公开的(全)氟聚氧亚烷基。可用的碘代固化部位单体的其它实例是下式的不饱和醚:  $\text{I}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}=\text{CF}_2$  和  $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}=\text{CF}_2$  等,其中 n 是 1-3 的整数,例如在 US 5,717,036 中所公开。另外,在 US 4,694,045 中公开了适当的碘代固化部位单体,包括碘乙烯、4-碘-3,3,4,4-四氟丁烯-1 (ITFB)、3-氯-4-碘-3,4,4-三氟丁烯、2-碘-1,1,2,2-四氟-1-(乙氧基)乙烷、

2-碘-1-(全氟乙烯基氧)-1,1,-2,2-四氟乙烯、1,1,2,3,3,3-六氟-2-碘-1-(全氟乙烯基氧)丙烷、2-碘乙基乙烯醚、3,3,4,5,5,5-六氟-4-碘戊烯、以及碘三氟乙烯。烯丙基碘和 2-碘-全氟乙基全氟乙烯醚也是可用的固化部位单体。

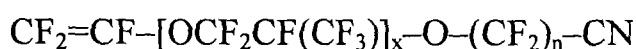
可用的含腈固化部位单体包括如下式所示的那些单体：



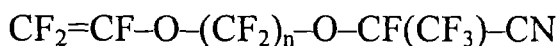
其中 n 是 2-12 的整数。在一些实施方案中，n 是 2-6 的整数；



其中 n 是 0-4 的整数。在一些实施方案中，n 是 0-2 的整数；

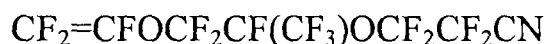


其中 x 是 1 或 2，并且 n 是 1-4 的整数；以及



其中 n 是 2-4 的整数。在一些实施方案中，所述固化部位单体是具有腈基和三氟乙烯基醚基的全氟聚醚。

在一些实施方案中，固化部位单体是：



即全氟(8-氰基-5-甲基-3,6-二氧-1-辛烯)或者 8-CNVE。

非共轭的二烯固化部位单体的实例包括但不限于 1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、3,3,4,4-四氟-1,5-己二烯、及其它二烯，例如在 CA 2,067,891 和 EP 0784064A1 中所公开的那些单体。适当的三烯是 8-甲基-4-亚乙基-1,7-辛二烯。

在用过氧化物硫化的含氟弹性体的实施方案中，所述固化部位单体优选选自以下组中：4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1 (BTFB)、4-碘-3,3,4,4-四氟丁烯-1 (ITFB)、烯丙基碘、溴三氟乙烯和 8-CNVE。在用多元醇硫化的含氟弹性体的实施方案中，2-HPFP 或全氟(2-苯氧基丙基乙烯基)醚是优选的固化部位单体。在用四胺固化的含氟弹性体的实施方案中，二(氨基苯酚)或二(硫代氨基苯酚)、8-CNVE 是优选的固化部位单体。

当本发明公开的含氟弹性体中存在固化部位单体单元时，所述单体

单元的存在量以含氟弹性体的总重量计通常为 0.05-10 重量%，优选 0.05-5 重量%，最优选 0.05-3 重量%。

可以用于本发明公开主题中的含氟弹性体包括但不限于具有至少 58 重量%氟、且具有如下共聚单元的那些弹性体：i) 偏二氟乙烯和六氟丙烯；ii) 偏二氟乙烯、六氟丙烯和四氟乙烯；iii) 偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯和 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1；iv) 偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯和 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1；v) 偏二氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚、四氟乙烯和 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1；vi) 偏二氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚、四氟乙烯和 4-碘-3,3,4,4-四氟丁烯-1；vii) 偏二氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚、四氟乙烯和 1,1,3,3,3-五氟丙烯；viii) 四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚和乙烯；ix) 四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚、乙烯和 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1；x) 四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚、乙烯和 4-碘-3,3,4,4-四氟丁烯-1；xi) 四氟乙烯、丙烯和偏二氟乙烯；xii) 四氟乙烯和全氟(甲基乙烯基)醚；xiii) 四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚和全氟(8-氰基-5-甲基-3,6-二氧(dioxa)-1-辛烯)；xiv) 四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚和 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1；xv) 四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚和 4-碘-3,3,4,4-四氟丁烯-1；以及 xvi) 四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚和全氟(2-苯氧基丙基乙烯基)醚。

另外，作为在含氟弹性体的制备期间使用链转移剂或者分子量调节剂的结果，可以在含氟弹性体聚合物的一个或者两个链末端任选地存在含碘端基、含溴端基或者它们的组合。计算在使用链转移剂时的用量，使得在得到的含氟弹性体中碘或溴的含量在 0.005-5 重量%、优选 0.05-3 重量%的范围内。

链转移剂的实例包括在聚合物分子的一端或两端导致键合碘的引入的含碘化合物。二碘甲烷、1,4-二碘全氟-正丁烷和 1,6-二碘-3,3,4,4-四氟己烷是这些试剂的代表。其它碘代链转移剂包括 1,3-二碘全氟丙烷、1,6-二碘全氟己烷、1,3-二碘-2-氯全氟丙烷、1,2-二(碘代二氟甲基)全氟环丁

烷、单碘代全氟乙烷、单碘代全氟丁烷、2-碘-1-氢全氟乙烷等。还包括在 EP 0868447A1 中公开的氰基-碘链转移剂。特别优选的是二碘代的链转移剂。

溴代链转移剂的实例包括 1-溴-2-碘全氟乙烷、1-溴-3-碘全氟丙烷、1-碘-2-溴-1,1-二氟乙烷和例如在 US 5,151,492 中公开的其它试剂。

其它适于使用的链转移剂包括在 US 3,707,529 中公开的那些试剂。此类试剂的实例包括异丙醇、丙二酸二乙酯、乙酸乙酯、四氯化碳、丙酮和十二硫醇。

## II.E. 双可光固化和可热固化的材料

根据另外的实施方案，根据本发明公开主题的材料包括一种或多种可光固化的成分和可热固化的成分。在一个实施方案中，所述可光固化成分与所述可热固化成分无关，所以材料可以进行多次固化。具有进行多次固化能力的材料是有用的，例如用于形成层状装置或者将装置连接或结合到其它装置上，或者连接或结合所述装置的部分或者组件到其它装置的部分或者组件上。例如，具有可光固化且可热固化成分的液体材料可以通过例如光固化过程或者热固化过程经历第一次固化形成第一装置。然后，可以将所述光固化的或者热固化的第一装置结合到相同材料或者与其相似的任何材料的第二装置上，该第二装置可以光固化或者热固化并与所述第一装置的材料结合。通过定位彼此相邻的第一装置和第二装置，并且使所述第一个和第二装置接受热固化或者光固化，任何一个组分在第一次固化时都不会活化。然后，通过光固化过程未被活化的第一装置的热固化成分或者通过第一次热固化未被活化的第一装置的光固化成分将被活化，并且粘合第二装置。因而，所述第一和第二装置变成粘结到一起。本领域一般技术人员可以理解固化过程的次序是无关的，可以先发生热固化，接着光固化或者首先发生光固化，接着热固化。

根据再另一个实施方案中，在材料中可以包含多种可热固化的成分，

使得材料可以进行多次独立的热固化。例如，所述多种可热固化的成分可以具有不同的活化温度范围，以使所述材料可能在第一温度范围下经历第一热固化，在第二温度范围经历第二热固化。因此，通过不同的热固化，所述材料可以粘附到多种其它材料上，因而形成多层的叠层装置。

可以合适的用于紫外光固化组分的封端试剂的化学基团的实例包括甲基丙烯酸酯类、丙烯酸酯类、苯乙烯类、环氧化物类、环丁烷类和其它 2 + 2 环加成类、它们的组合等等。适于封端可热固化组分的化学基团的实例是：环氧/胺、环氧/羟基、羧酸/胺、羧酸/羟基、酯/胺、酯/羟基、胺/酐、酰基卤/羟基、酰基卤/胺、胺/卤化物、羟基/卤化物、羟基/氯硅烷、叠氮化物/乙炔和其它所谓的“点击化学”反应、以及涉及使用 Grubb 型催化剂的置换反应、它们的组合等等。

用于粘结多层装置彼此或者粘结到单独表面上的目前公开的方法可以用于 PFPE 系材料，以及许多其它材料，包括 PDMS 和其它液体状聚合物。适合在本发明公开的粘结方法中使用的液体状聚合物的实例包括但不局限于 PDMS、聚(四氢呋喃)、聚(环氧乙烷)、聚(氧杂环丁烷)、聚异戊二烯、聚丁二烯和氟烯烃系含氟弹性体，例如那些可以以注册商标 VITON®和 KALREZ®获得的聚合物。

因此，本发明公开的方法可以用于将不同的聚合物材料粘结到一起形成装置，例如用于液晶显示装置的排列层、微流体装置、医学装置、外科装置、工具、卫生装置组件、植入物材料、层压制品等等。例如，可以在给定的液晶显示装置、微流体装置、医学装置等中将多层 PFPE 和 PDMS 层粘结到一起。

### III. 通过热自由基固化方法形成装置的方法

在一些实施方案中，本发明公开的主题提供了一种形成用于液晶显示器的排列层的方法，通过该方法使官能化基础材料，例如液体全氟聚醚(PFPE)前体材料与图案化的基片即母版接触，并且使用自由基引发剂

热固化。如本文中更详细地提供的，在某些实施方案中，液体 PFPE 前体材料被完全固化以形成完全固化的 PFPE 网络，然后从所述图案化的基片上除去它们并与第二基片接触，由此形成可逆的隔绝密封。

在一些实施方案中，使液体 PFPE 前体材料部分固化，以形成部分固化的 PFPE 网络。在一些实施方案中，使部分固化的网络与第二部分固化的 PFPE 材料层接触，并且使固化反应完成，从而在 PFPE 层间形成永久的粘合。

此外，可以使部分固化的 PFPE 网络与包含另一种聚合物材料例如聚(二甲基硅氧烷)或者其它聚合物的层或基片接触，然后热固化，从而使 PFPE 网络粘结到所述另一种聚合物材料上。另外，可以使部分固化的 PFPE 网络与固体基片例如玻璃、石英或硅接触，然后通过使用硅烷偶联剂使其与基片粘合。

### III.A. 形成弹性体材料的图案化层的方法

在一些实施方案中，本发明公开的主题提供了一种形成弹性体基础材料的图案化层的方法。本发明公开的方法适于与本文中所述的全氟聚醚材料、以及本文中所述的氟烯烃系基材料一起使用。其中使用高粘度 PFPE 材料的优点是导致交联间更高的分子量。交联间更高的分子量可以改善材料的弹性体性质，其尤其可防止形成裂纹。现在参考图 1A-1C，其所示为本发明公开主题的一个实施方案的示意图。其描绘了图案化表面 102 具有升高的凸起 104 的基片 100。因此，基片 100 的图案化表面 102 包括至少一个升高的凸起 104，其形成图案的形状。在一些实施方案中，基片 100 的图案化表面 102 包括形成复杂图案的多个升高的凸起 104。

同时从图 1B 中可以看出，液体前体材料 106 位于基片 100 的图案化表面 102 上。如图 1B 中所示，用处理物  $T_r$  处理液体前体材料 106。在处理液体前体材料 106 时，形成了弹性体材料的图案化层 108(如图 1C 中所示)。

如图 1C 中所示,弹性体材料的图案化层 108 包含在图案化层 108 的底面上形成的凹陷 110。凹陷 110 的尺寸相应于基片 100 的图案化表面 102 的升高的凸起 104。在一些实施方案中,凹陷 110 包含至少一个通道 112,其在本发明公开主题的一些实施方案中包括微米级通道。从基片 100 的图案化表面 102 上除去图案化层 108 来得到图案化的沟槽装置 114。在一些实施方案中,使用在装置下方缓慢湿润并且使之从图案化的衬底上脱落的“剥离”溶剂除去图案化的沟槽装置 114。此类溶剂的实例包括但不限于不会不利地与所述装置或者图案化沟槽装置的功能组件相互作用的任何溶剂。此类溶剂的实例包括,但不限于水、异丙醇、丙酮、N-甲基吡咯烷酮、以及二甲基甲酰胺等等。在一些实施方案中,图案化的沟槽装置 114 可以用于液晶显示器装置的排列层。

在一些实施方案中,图案化的基片包括刻蚀的晶片。在一些实施方案中,图案化的基片包括光刻胶图案化的基片。在一些实施方案中,用可以促进装置从图案化的基片上脱落、或者防止与构成图案化的基片的光刻胶上潜在的基团反应的涂料处理图案化的基片。所述涂料的实例包括但不限于硅烷或者从等离子体沉积的金属薄膜,例如金/铂涂层。为了本发明公开主题的目的,可以通过本领域已知的任何加工方法来制造所述图案化的基片,包括但不限于光刻(photolithography)、电子束光刻(lithography)和离子蚀刻(ion milling)。

在一些实施方案中,全氟聚醚的图案化层的厚度介于约 0.1 微米和约 100 微米之间。在一些实施方案中,全氟聚醚的图案化层厚度介于约 0.1 毫米和约 100 毫米之间。在一些实施方案中,全氟聚醚的图案化层厚度介于约 1 微米和约 50 微米之间。在一些实施方案中,全氟聚醚的图案化层厚度为约 20 微米。在一些实施方案中,全氟聚醚的图案化层厚度为约 5 毫米。

在一些实施方案中,全氟聚醚的图案化层包含多个微米级通道。在一些实施方案中,所述通道具有在约 0.01  $\mu\text{m}$  至约 1000  $\mu\text{m}$  范围内的宽

度、在约 0.05  $\mu\text{m}$  至约 1000  $\mu\text{m}$  范围内的宽度、和/或在约 1  $\mu\text{m}$  至约 1000  $\mu\text{m}$  范围内的宽度。在一些实施方案中,所述通道具有在约 1  $\mu\text{m}$  至约 500  $\mu\text{m}$  范围内的宽度、在约 1  $\mu\text{m}$  至约 250  $\mu\text{m}$  范围内的宽度、和/或在约 10  $\mu\text{m}$  至约 200  $\mu\text{m}$  范围内的宽度。示例性的通道宽度包括但不限于 0.1  $\mu\text{m}$ 、1  $\mu\text{m}$ 、2  $\mu\text{m}$ 、5  $\mu\text{m}$ 、10  $\mu\text{m}$ 、20  $\mu\text{m}$ 、30  $\mu\text{m}$ 、40  $\mu\text{m}$ 、50  $\mu\text{m}$ 、60  $\mu\text{m}$ 、70  $\mu\text{m}$ 、80  $\mu\text{m}$ 、90  $\mu\text{m}$ 、100  $\mu\text{m}$ 、110  $\mu\text{m}$ 、120  $\mu\text{m}$ 、130  $\mu\text{m}$ 、140  $\mu\text{m}$ 、150  $\mu\text{m}$ 、160  $\mu\text{m}$ 、170  $\mu\text{m}$ 、180  $\mu\text{m}$ 、190  $\mu\text{m}$ 、200  $\mu\text{m}$ 、210  $\mu\text{m}$ 、220  $\mu\text{m}$ 、230  $\mu\text{m}$ 、240  $\mu\text{m}$  和 250  $\mu\text{m}$ 。

在一些实施方案中,通道具有在约 1  $\mu\text{m}$  至约 1000  $\mu\text{m}$  范围内的深度、和/或在约 1  $\mu\text{m}$  至约 100  $\mu\text{m}$  范围内的深度。在一些实施方案中,通道具有在约 0.01  $\mu\text{m}$  至约 1000  $\mu\text{m}$  范围内的深度、在约 0.05  $\mu\text{m}$  至约 500  $\mu\text{m}$  范围内的深度、在约 0.2  $\mu\text{m}$  至约 250  $\mu\text{m}$  范围内的深度、在约 1  $\mu\text{m}$  至约 100  $\mu\text{m}$  范围内的深度、在约 2  $\mu\text{m}$  至约 20  $\mu\text{m}$  范围内的深度、和/或在约 5  $\mu\text{m}$  至约 10  $\mu\text{m}$  范围内的深度。示例性的通道深度包括但不限于 0.01  $\mu\text{m}$ 、0.02  $\mu\text{m}$ 、0.05  $\mu\text{m}$ 、0.1  $\mu\text{m}$ 、0.2  $\mu\text{m}$ 、0.5  $\mu\text{m}$ 、1  $\mu\text{m}$ 、2  $\mu\text{m}$ 、3  $\mu\text{m}$ 、4  $\mu\text{m}$ 、5  $\mu\text{m}$ 、7.5  $\mu\text{m}$ 、10  $\mu\text{m}$ 、12.5  $\mu\text{m}$ 、15  $\mu\text{m}$ 、17.5  $\mu\text{m}$ 、20  $\mu\text{m}$ 、22.5  $\mu\text{m}$ 、25  $\mu\text{m}$ 、30  $\mu\text{m}$ 、40  $\mu\text{m}$ 、50  $\mu\text{m}$ 、75  $\mu\text{m}$ 、100  $\mu\text{m}$ 、150  $\mu\text{m}$ 、200  $\mu\text{m}$  和 250  $\mu\text{m}$ 。

根据一些实施方案,通道或沟槽的长度为至多约 2 米。在一些实施方案中,通道或沟槽的长度为至多约 1 米。在一些实施方案中,通道或沟槽的长度为至多约 0.5 米。在一些实施方案中,通道或沟槽的长度为至多约 1 cm。在一些实施方案中,通道或沟槽的长度为至多约 5 mm。在一些实施方案中,通道或沟槽的长度为至多约 1 mm。在一些实施方案中,通道或沟槽的长度为约 5 nm-约 1000 nm。

在一些实施方案中,通道具有约 0.1:1-约 100:1 范围内的宽度-深度比。在一些实施方案中,通道具有在约 1:1-约 50:1 范围内的宽度-深度比。在一些实施方案中,通道具有在约 2:1-约 20:1 范围内的宽度-深度比。在一

些实施方案中，通道具有在约 3:1-约 15:1 范围内的宽度-深度比。在一些实施方案中，通道具有约 10:1 的宽度-深度比。

本领域普通技术人员可以认识到本发明公开主题的通道的尺寸不局限于上述示例范围，宽度和深度可以变化从而影响施加到沟槽上的物质，以及材料在沟槽内的流动及开启相应于沟槽的阀所需力的大小。此外，如本文中将要描述的，可以考虑将更大宽度和长度的沟槽用作液晶显示器的排列层、储液池、反应室、混合室、隔离区等。

### III.B. 形成多层图案化材料的方法

在一些实施方案中，本发明公开的主题描述了形成多层图案化材料如多层图案化的 PFPE 材料的方法。在一些实施方案中，多层图案化的全氟聚醚材料用来制造整片 PFPE 基装置。在一些实施方案中，所述装置是液晶显示器的排列层，在另一些实施方案中所述装置是微流体装置。

现在参考图 2A-2D，所示为本发明公开主题一个制备实施方案的示意图。其提供了图案化层 200 和 202，在一些实施方案中，每一层都包含由粘度大于约 100 cSt 的液体 PFPE 前体材料制备的全氟聚醚材料。在该实例中，图案化层 200 和 202 的每层包含多个通道 204。在本发明公开主题的该实施方案中，多个通道或沟槽 204 包括微米级通道。在图案化层 200 中，所述通道由图 2A-2C 中的虚线，即在阴影中表示。图案化层 202 以预定的排列在图案化层 200 上重叠。在该实例中，所述预定的排列使图案化层 200 和 202 中的通道 204 基本上彼此垂直。在一些实施方案中，如图 2A-2D 中所示，图案化层 200 在非图案化层 206 上重叠。非图案化层 206 可以包括全氟聚醚。

继续参考图 2A-2D，通过处理方法  $T_r$  处理图案化层 200 和 202，以及在一些实施方案中处理非图案化层 206。如本文下面更详细地说明，通过处理  $T_r$  来处理层 200、202，以及在一些实施方案中处理非图案化层 206，以促进图案化层 200 和 202 彼此粘合，在一些实施方案中是促进图

案化层 200 与非图案化层 206 的粘合, 如图 2C 和 2D 中所示。同样在图 2D 中提供的剖面中可清楚看出, 所得装置 208 包含在预定相交点 212 相交的微米级通道或沟槽 204 的集成网络 210。图 2D 中还显示包括图案化层 200 的通道 204 上表面的膜 214, 其将图案化层 202 的通道 204 与图案化层 200 的通道 204 隔开。

继续参考图 2A-2C, 在一些实施方案中, 图案化层 202 包含多个孔, 所述孔被称作输入孔 216 和输出孔 218。在一些实施方案中, 孔洞, 即输入孔 216 和输出孔 218 与通道 204 流体连通。在一些实施方案中, 所述孔包括可以开启来限制相邻通道中流动的侧开阀结构, 其例如由 PFPE 材料薄膜构成。但是, 应当理解所述侧开阀结构可以由本文中公开的其它材料构建。

在一些实施方案中, 将光固化的 PFPE 材料的第一图案化层浇铸成这种厚度, 以赋予 PFPE 结构一定程度的机械稳定性。因此, 在一些实施方案中, 光固化的 PFPE 材料的第一图案化层厚度为约  $50\ \mu\text{m}$  至几厘米。在一些实施方案中, 所述光固化 PFPE 材料的第一图案化层的厚度介于  $50\ \mu\text{m}$  和约 10 毫米之间。在一些实施方案中, 所述光固化 PFPE 材料的第一图案化层为约 5 mm 厚。在一些实施方案中, 所述光固化 PFPE 材料的第一图案化层为约 4 mm 厚。此外, 在一些实施方案中, PFPE 材料的第一图案化层的厚度为约  $0.1\ \mu\text{m}$  至约 10 cm、约  $1\ \mu\text{m}$  至约 5 cm、约  $10\ \mu\text{m}$  至约 2 cm、以及约  $100\ \mu\text{m}$  至约 10 mm。

在一些实施方案中, 光固化的 PFPE 材料的第二图案化层的厚度介于约 1 微米和约 100 微米之间。在一些实施方案中, 光固化的 PFPE 材料的第二图案化层的厚度介于约 1 微米和约 50 微米之间。在一些实施方案中, 光固化的 PFPE 材料的第二图案化层为约 20 微米厚。

尽管图 2A-2C 公开了其中两个 PFPE 材料图案化层结合的装置的形成, 但是在本发明公开主题的一些实施方案中, 可以形成具有 PFPE 材料的一个图案化层和一个非图案化层的装置。因此, 所述第一图案化层可

以包含微米级通道或者微米级通道的集成网络，然后所述第一图案化层可以重叠在所述非图案化层之上，并且可使用光固化步骤如施用本文中公开的紫外光将其粘合到所述非图案化层上，由此形成其中包含通道的整片结构。

因此，在一些实施方案中，光固化的全氟聚醚材料的第一和第二图案化层彼此粘合，或者可选地光固化的全氟聚醚材料的第一图案化层和光固化的全氟聚醚材料的非图案化层彼此粘合，由此形成整片 PFPE 系装置。

### III.C. 通过热自由基固化方法形成图案化层的方法

在一些实施方案中，将包括但不限于过氧化物和/或偶氮化合物的热自由基引发剂与液体全氟聚醚(PFPE)前体混合以形成混合物，所述前体用可聚合的基团官能化，该可聚合的基团包括但不限于丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和苯乙烯单元。如图 1A-1C 中所示，然后使混合物与图案化基片即“母版”接触，并且加热使 PFPE 前体固化成网络。

在一些实施方案中，使 PFPE 前体完全固化以形成完全固化的 PFPE 前体聚合物。在一些实施方案中，使自由基固化反应仅部分进行，由此形成部分固化的网络。

### III.D. 通过热自由基固化方法向基片粘结层的方法

在一些实施方案中，从图案化的基片即母版上除去、例如剥离完全固化的 PFPE 前体，并使其与第二基片接触，以形成可逆的隔绝密封。

在一些实施方案中，使部分固化的网络与 PFPE 材料的第二部分固化的层接触，并且使固化反应完成，从而在 PFPE 层间形成永久的粘结。

在一些实施方案中，使用部分自由基固化方法将部分固化的 PFPE 材料的至少一层粘合到基片上。在一些实施方案中，部分自由基固化方法用于向基片粘合多层部分固化的 PFPE 材料层。在一些实施方案中，所述

基片选自以下组中：玻璃材料、石英材料、硅材料、融合的二氧化硅材料和塑料材料。在一些实施方案中，用硅烷偶联剂处理所述基片。

在图 3A-3C 中显示了用于向基片粘结 PFPE 材料层的本发明公开方案的实施方案。现在参考图 3A，其提供了基片 300，其中在一些实施方案中，基片 300 选自以下组中：玻璃材料、石英材料、硅材料、融合的二氧化硅材料和塑料材料。通过处理方法  $T_{r1}$  处理基片 300。在一些实施方案中，处理方法  $T_{r1}$  包括用碱/醇混合物，例如 KOH/异丙醇处理基片，从而给基片 300 赋予羟基官能。

现在参照图 3B，使官能化的基片 300 与硅烷偶联剂例如  $R-SiCl_3$  或  $R-Si(OR_1)_3$  反应以形成硅烷化的基片 300，其中 R 和  $R_1$  表示本文所述的官能团。在一些实施方案中，硅烷偶联剂选自以下组中：单卤代硅烷、二卤代硅烷、三卤代硅烷、单烷氧基硅烷、二烷氧基硅烷和三烷氧基硅烷；其中所述单卤代硅烷、二卤代硅烷、三卤代硅烷、单烷氧基硅烷、二烷氧基硅烷和三烷氧基硅烷用选自以下组中的部分官能化：胺、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、苯乙烯、环氧、异氰酸酯、卤素、醇、二苯酮衍生物、马来酰亚胺、羧酸、酯、酰基氯和烯烃。

现在参照图 3C，使硅烷化的基片 300 与部分固化的 PFPE 材料 302 的图案化层接触并且通过处理方法  $T_{r2}$  对其进行处理，从而在 PFPE 材料 302 的图案化层和基片 300 之间形成永久的粘合。

在一些实施方案中，使用部分自由基固化将 PFPE 层与第二聚合物材料粘结，所述聚合物例如聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)材料、聚氨酯材料、含有机硅的聚氨酯材料和 PFPE-PDMS 嵌段共聚物材料。在一些实施方案中，所述第二聚合物材料包括官能化的聚合物材料。在一些实施方案中，所述第二聚合物材料用可聚合的基团封端。在一些实施方案中，所述可聚合基团选自以下组中：丙烯酸酯、苯乙烯和甲基丙烯酸酯。此外，在一些实施方案中，用等离子体和硅烷偶联剂处理所述第二聚合物材料，从而向所述第二聚合物材料引入所需的官能团。

图 4A-4C 中所示为本发明公开方法的一个实施方案用于向另一聚合物材料的图案化层粘结 PFPE 材料的图案化层。现在参考图 4A, 其提供了第一聚合物材料 400 的图案化层。在一些实施方案中, 第一聚合物材料包括 PFPE 材料。在一些实施方案中, 第一聚合物材料包括选自以下组中的聚合物材料: 聚(二甲基硅氧烷)材料、聚氨酯材料、含有机硅的聚氨酯材料和 PFPE-PDMS 嵌段共聚材料。通过处理方法  $T_{r1}$  处理第一聚合物材料 400 的图案化层。在一些实施方案中, 处理方法  $T_{r1}$  包括在  $O_3$  和 R 官能团的存在下使第一聚合物材料 400 的图案化层暴露于紫外光下, 从而向聚合物材料 400 的图案化层中加入 R 官能团。

现在参考图 4B, 使所述第一聚合物材料 400 的官能化的图案化层与 PFPE 材料 402 的官能化图案化层的上表面接触, 然后通过处理方法  $T_{r2}$  处理, 形成两层混合组装体 404。由此使第一聚合物材料 400 的官能化的图案化层与 PFPE 材料 402 的官能化的图案化层结合。

现在参考图 4C, 在一些实施方案中使两层混合组装体 404 与基片 406 接触以形成多层混合结构 410。在一些实施方案中, 基片 406 用液体 PFPE 前体材料 408 层涂覆。通过处理方法  $T_{r3}$  处理多层混合结构 410, 使两层组装体 404 与基片 406 结合。

#### IV. 通过双组分固化方法形成装置的方法

本发明公开的主题提供了一种形成装置的方法, 通过该方法聚合物如官能化全氟聚醚(PFPE)前体与图案化表面接触, 然后通过双组分的反应, 例如环氧/胺、环氧/羟基、羧酸/胺、羧酸/羟基、酯/胺、酯/羟基、胺/酐、酰基卤/羟基、酰基卤/胺、胺/卤化物、羟基/卤化物、羟基/氯硅烷、叠氮化物/乙炔的反应以及其它所谓的“点击化学”反应、以及涉及使用 Grubb 型催化剂的置换反应来固化, 由此形成完全固化的或者部分固化的 PFPE 网络。

本文使用的术语“点击化学”指在本领域中用来描述使用任何数量碳-

杂原子键形成反应来合成化合物的术语。“点击化学”反应典型对氧和水相对不敏感，具有高的立体选择性和产率，并且动力学驱动力为约 20 kcal/mol 或更大。有用的“点击化学”反应包括不饱和化合物的环加成反应，包括 1,3-偶极加成和 Diels-Alder 反应；亲核取代反应，尤其是那些涉及像环氧化物和环乙亚胺的小的应变环的开环反应；碳-碳多重键的加成反应；以及涉及非羟醛羰基化学，例如脲和酰胺形成的反应。

此外，术语“置换反应”指其中两种化合物反应形成两种新的化合物，并且在终产物中氧化数不变的反应。例如，烯烃置换反应涉及烯烃和过渡金属亚烷基络合物的 2+2 环加形成新的烯烃和新的亚烷基。在开环置换聚合(ROMP)中，烯烃是应变的环状烯烃，并且与过渡金属催化剂的 2+2 环加成涉及应变环的打开。产生的聚合物保持过渡金属络合物部分，直至例如通过与醛的 2+2 环加成而封端。在 1996 年首次描述了用于置换反应的 Grubbs 催化剂(参见 Schwab, P.等, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 100-110 (1996))。Grubbs 催化剂是包含由膦配体负载的钨的过渡金属亚烷基，因能够在烯烃配体中容忍不同的官能，所以它们是独特的。

因此，在一个实施方案中，可光固化的组分可以包含能够进行光化学 2+2 环加成的官能团。这些基团包括烯烃、醛、酮和炔。光化学 2+2 环加成例如可以用来形成环丁烷和氧杂环丁烷。

因此，在一些实施方案中，部分固化的 PFPE 网络与另一基片接触，然后使固化完成，将 PFPE 网络与该基片粘合。这种方法可以用来向基片上粘合多层 PFPE 材料。

此外，在一些实施方案中，所述基片包括第二聚合物材料，例如 PDMS 或者另一种聚合物。在一些实施方案中，所述第二聚合物材料包括 PDMS 以外的弹性体，例如 Kratons<sup>TM</sup> (Shell Chemical Company)、布纳橡胶、天然橡胶、含氟弹性体、氯丁橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯、或者热塑性弹性体。在一些实施方案中，所述第二聚合物材料包括刚性热塑性材料，包括但不限于聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酯，例如聚

对苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚氯乙烯、聚烯烃、聚酮、聚醚醚酮和聚醚砜。

在一些实施方案中,通过使用硅烷偶联剂将 PFPE 层粘附到固体基片上,例如玻璃材料、石英材料、硅材料和融合的二氧化硅材料。

#### IV. A. 通过双组分固化方法形成图案化层的方法

在一些实施方案中,PFPE 网络通过双组分官能化液体前体体系的反应形成。使用如图 1A-1C 中所示的用于形成聚合物材料图案化层的一般方法,使包含双组分系统的液体前体材料与图案化的基片接触,并且形成 PFPE 材料的图案化层。在一些实施方案中,所述双组分液体前体材料选自以下组中:环氧/胺、环氧/羟基、羧酸/胺、羧酸/羟基、酯/胺、酯/羟基、胺/酐、酰基卤/羟基、酰基卤/胺、胺/卤化物、羟基/卤化物、羟基/氯硅烷、叠氮化物/乙炔和其它所谓的“点击化学”反应、以及涉及使用 Grubb 型催化剂的置换反应。以适当的比例混合官能化的液体前体,然后与图案化的表面或者母版接触。通过使用热、催化剂等使固化反应发生,直至形成网络。

在一些实施方案中,形成了完全固化的 PFPE 前体。在一些实施方案中,仅部分进行双组分的反应,由此形成部分固化的 PFPE 网络。

#### IV. B. 通过双组分固化方法向基片粘结 PFPE 层的方法

##### IV.B.1. 用双组分固化方法的完全固化

在一些实施方案中,从母版上除去、如剥离完全固化的 PFPE 双组分前体,并且与基片接触以形成可逆的隔绝密封。在一些实施方案中,使部分固化的网络与另一层 PFPE 部分固化层接触并且使反应完成,从而在所述层间形成永久的粘合。

### IV.B.2. 用双组分系统部分固化

如图 3A-3C 中所示, 在一些实施方案中, 使用部分双组分固化方法向基片粘合至少一层部分固化的 PFPE 材料。在一些实施方案中, 使用部分双组分固化方法向基片粘合多层部分固化的 PFPE 材料。在一些实施方案中, 所述基片选自以下组中: 玻璃材料、石英材料、硅材料、融合的二氧化硅材料和塑料材料。在一些实施方案中, 用硅烷偶联剂处理所述基片。

如在图 4A-4C 中所示, 在一些实施方案中, 使用部分双组分固化方法向例如聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)材料的第二聚合物材料粘合 PFPE 层。在一些实施方案中, 所述 PDMS 材料包含官能化的 PDMS 材料。在一些实施方案中, PDMS 用等离子体和硅烷偶联剂处理, 从而向 PDMS 材料引入所需的官能团。在一些实施方案中, PDMS 材料用可聚合基团封端。在一些实施方案中, 所述可聚合基团包括环氧化物。在一些实施方案中, 所述可聚合基团包括胺。

在一些实施方案中, 所述第二聚合物材料包括 PDMS 以外的弹性体, 例如 Kratons<sup>TM</sup>、布纳橡胶、天然橡胶、含氟弹性体、氯丁橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯、或者热塑性弹性体。在一些实施方案中, 所述第二聚合物材料包括刚性热塑性材料, 包括但不限于聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酯, 例如聚对苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚氯乙烯、聚烯烃、聚酮、聚醚醚酮和聚醚砜。

### IV.B.3. 用双组分系统过度固化

本发明公开的主题提供了一种形成装置的方法, 通过该方法使官能化的全氟聚醚(PFPE)前体与图案化的基片接触, 并且通过双组分的反应, 例如环氧/胺、环氧/羟基、羧酸/胺、羧酸/羟基、酯/胺、酯/羟基、胺/酐、酰基卤/羟基、酰基卤/胺、胺/卤化物、羟基/卤化物、羟基/氯硅烷、叠氮化物/乙炔的反应和其它所谓的“点击化学”反应、以及涉及使用 Grubb 型

催化剂的置换反应来固化，由此形成固化的 PFPE 材料层。在这种具体的方法中，通过完全固化具有一种过量组分的层，并且使固化的 PFPE 材料层与具有过量的第二组分的第二基片接触，使得过量的基团反应来粘结各层，可以向第二基片粘结固化的 PFPE 材料层。

因此，在一些实施方案中，混合以下双组分体系，例如环氧/胺、环氧/羟基、羧酸/胺、羧酸/羟基、酯/胺、酯/羟基、胺/酐、酰基卤/羟基、酰基卤/胺、胺/卤化物、羟基/卤化物、羟基/氯硅烷、叠氮化物/乙炔和其它所谓的“点击化学”反应、以及涉及使用 Grubb 型催化剂的置换反应。在一些实施方案中，双组分体系中的至少一种组分超过另一种组分。然后，通过加热、使用催化剂等来完成反应，剩下具有通过存在过量组分而产生的多个官能团的固化网络。

在一些实施方案中，使两层包含过量基团的完全固化的 PFPE 材料彼此接触，其中使过量的基团反应，从而在所述层间形成永久的粘合。

如图 3A-3C 中所示，在一些实施方案中，使包含过量官能团的完全固化的 PFPE 网络与基片接触。在一些实施方案中，所述基片选自以下组中：玻璃材料、石英材料、硅材料、融合的二氧化硅材料和塑料材料。在一些实施方案中，基片用硅烷偶联剂处理，以使偶联剂上的官能团补充给完全固化的网络上的过量官能团。因此，向基片上形成了永久的粘合。

如在图 4A-4C 中所示，在一些实施方案中，使用双组分过量固化方法将 PFPE 层与第二聚合物材料例如聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)材料粘结。在一些实施方案中，所述 PDMS 材料包含官能化的 PDMS 材料。在一些实施方案中，用等离子体和硅烷偶联剂处理 PDMS，从而向 PDMS 材料引入所需的官能团。在一些实施方案中，PDMS 材料用可聚合基团封端。在一些实施方案中，所述可聚合基团包括环氧化物。在一些实施方案中，所述可聚合基团包括胺。

在一些实施方案中，所述第二聚合物材料包括 PDMS 以外的弹性体，

例如 Kratons™、布纳橡胶、天然橡胶、含氟弹性体、氯丁橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯、或者热塑性弹性体。在一些实施方案中，所述第二聚合物材料包括刚性热塑性材料，包括但不限于聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚氯乙烯、聚烯烃、聚酮、聚醚醚酮和聚醚砜。

#### IV. B.4. 混合可热固化的组分与可光固化的材料

根据再另一个实施方案，通过将多层材料粘合到一起来形成装置。在一个实施方案中，使双组分可热固化的材料与可光固化的材料混合，从而产生多阶段的固化材料。在一些实施方案中，所述双组分系统可以包括官能团，例如环氧/胺、环氧/羟基、羧酸/胺、羧酸/羟基、酯/胺、酯/羟基、胺/酐、酰基卤/羟基、酰基卤/胺、胺/卤化物、羟基/卤化物、羟基/氯硅烷、叠氮化物/乙炔和其它所谓的“点击化学”反应、以及涉及使用 Grubb 型催化剂的置换反应。在一个实施方案中，可光固化的组分可以包括例如丙烯酸酯、苯乙烯、环氧化物、环丁烷和其它 2+2 环加成产物的官能团。

在一些实施方案中，以变化的比例使双组分可热固化的材料与可光固化的材料混合。在一个实施方案中，此时可以将所述材料沉积在如上所述的图案化基片上。可以使这种体系暴露于光化辐射如紫外光下，并且固化成网络，而使可热固化的组分在网络中机械缠绕而保持不反应。然后可以在第二光固化层上在预定的位置制备所述材料的层，例如切割、修整、冲压入口孔/出口孔、填充液体以及排列。一旦排列并且密封了光固化层，就可以加热所述装置来活化层内可热固化的组分。当通过加热活化了可热固化的组分时，所述层通过在界面处的反应而粘附到一起。

在一些实施方案中，使热反应完成。在另一些实施方案中，仅部分进行热反应，通过重复该过程由此粘结多层。在另一些实施方案中，多层装置形成并通过热固化而粘合到最终平坦的、非图案化的层上。

在一些实施方案中，首先进行热固化反应。然后，制备所述层，例如切割、修整、冲压入口孔/出口孔、填充液体以及排列等。接下来，通过暴露于光化辐射如紫外光下活化可光固化的组分，并且通过层间界面处的官能团反应来粘合所述层。

在一些实施方案中，使用混合的双组分可热固化且可光固化的材料向诸如聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)材料的第二聚合物材料粘合 PFPE 层。在一些实施方案中，所述 PDMS 材料包含官能化的 PDMS 材料。本领域一般技术人员可以理解，像别处所述的一样，所述官能化的 PDMS 是包含反应性化学基团的 PDMS。在一些实施方案中，用等离子体和硅烷偶联剂处理 PDMS 从而向 PDMS 材料中引入所需的官能团。在一些实施方案中，PDMS 材料用可聚合基团封端。在一些实施方案中，所述可聚合基团包括环氧化物。在一些实施方案中，所述可聚合基团包括胺。

在一些实施方案中，所述第二聚合物材料包括 PDMS 以外的弹性体，例如 Kratons<sup>TM</sup>、布纳橡胶、天然橡胶、含氟弹性体、氯丁橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯、或者热塑性弹性体。在一些实施方案中，所述第二聚合物材料包括刚性热塑性材料，包括但不限于聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚氯乙烯、聚烯烃、聚酮、聚醚醚酮和聚醚砜。

在一些实施方案中，制备可光固化的 PFPE 液体前体和双组分可热固化的 PFPE 液体前体的混合物，以使两种组分可热固化混合物的一种组分超对另一种。由此，可以通过多层中存在的残余互补官能团粘附多层。

根据优选的实施方案，选择加入材料中的热固化和光固化物质的量，以使在完成的装置的层间产生可以耐受高达约 60 psi 的压力而不分层的粘结。根据另一个实施方案，选择加入材料中的热固化和光固化物质的量，使得在装置的层间产生可以耐受介于约 5 psi 和约 45 psi 之间的压力而不分层的粘结。根据再另一个实施方案，选择加入材料中的热固化和光固化物质的量，以使在装置的层间产生可以耐受介于约 10 psi 和约 30

psi 之间的压力而不分层的粘结。

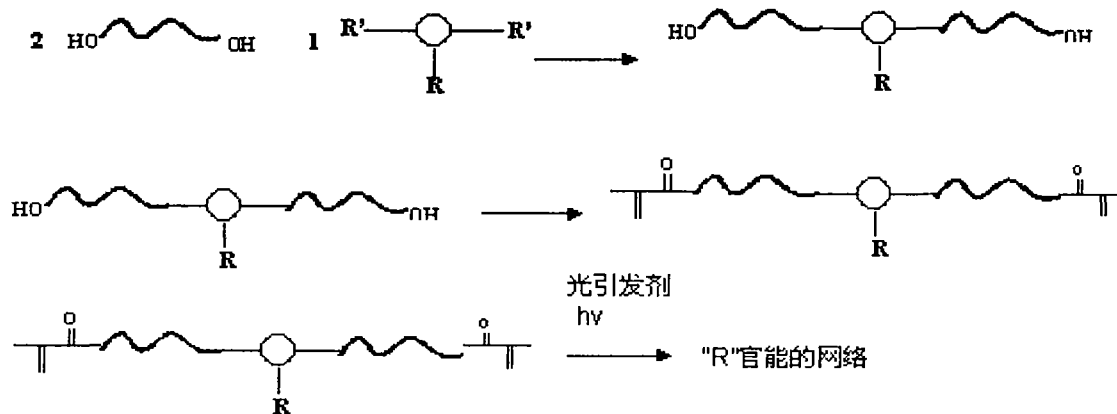
现在就图 5A-5E 说明制止多层装置的方法的一个示例性实例。如图 5A 中所示, 在图案化的模板 506、508(有时称作母版或模板)上布置与可光固化材料混合的双组分可热固化的材料。根据本发明公开主题的可选实施方案, 可以通过将材料汇聚到容器密封涂层内来将混合的材料旋涂到所述图案化的模板上或者浇铸到图案化的模板上。通常使用旋涂来形成薄层, 例如第一层 502, 使用浇铸技术来形成厚层, 例如第二层 504, 这是本领域普通技术人员可以理解的。接下来, 用初始的固化例如光固化处理位于模板 506 和 508 上的混合材料, 分别形成第一层 502 和第二层 504。光固化剂部位固化所述材料, 但是不引发材料中的热固化组分。然后, 从第二层 504 撤除图案化的模板 508。本文中更详细地说明了从层中除去图案化的模板。接着如图 5B 中所示, 相对第一层 502 布置第二层 504, 并且用第二次固化剂处理两者, 这导致第一层 502 和第二层 504 的粘合或者粘附, 以下统称作“两个粘合的层 502 和 504”。通常第二次固化是引发材料中双组分热固化剂的初始热固化。接下来如图 5C 中所示, 从图案化的模板 506 撤除两个粘附层 502 和 504。在图 5D 中, 所述两个粘附层 502 和 504 位于平层 514 上, 平层 514 先前被涂布在平直的模板 512 上, 并在初始固化下处理。然后, 如图 5E 中所示, 处理层 502、504 和 514 的组合至最后的固化, 从而将所有三层完全粘合在一起。

根据可选的实施方案, 图案化模板 506 可以涂有脱模层 510, 从而便于除去固化的或者部分固化的层(参见图 5C)。此外, 模板如图案化的模板 506 和/或图案化的模板 508 的涂层可以减少热组分与模板上存在的潜在基团的反应。举例来说, 所述脱模层 510 可以是金/铂涂层。

根据可选的实施方案, 可以通过剥离、抽吸、压缩空气压力、通过向所述部分固化的或固化的层施用溶剂、或者通过这些教导的组合实现部分固化的或固化的层的除去。

## V. 用连接剂官能团连接 PFPE 材料多个链的方法

在一些实施方案中，本发明公开的方法通过向弹性体自身添加化学“连接剂”部分而向装置或层添加官能团。在一些实施方案中，沿着前体材料的骨架添加官能团。机理 8 中举例说明了这种方法的一个实例：



### 机理 8. 沿前体材料骨架添加官能团的代表性方法

在一些实施方案中，所述前体材料包括包含羟基官能团的大分子。在一些实施方案中，如机理 8 中所述，羟基官能团包括二醇官能团。在一些实施方案中，两个或多个二醇官能团通过三官能的“连接剂”分子连接。在一些实施方案中，所述三官能连接剂分子具有两个官能团 R 和 R'。在一些实施方案中，R' 基团与大分子的羟基反应。在机理 8 中，圆圈可以代表连接分子；波浪线可以代表 PFPE 链。

在一些实施方案中，R 基团给装置的表面提供了所需的官能团。在一些实施方案中，R' 基团选自包括但不限于以下的组：酰基氯、异氰酸酯、卤素和酯部分。在一些实施方案中，R 基团选自保护胺和保护醇中之一，但不局限于此。在一些实施方案中，大分子二醇用可聚合的甲基丙烯酸酯基团官能化。在一些实施方案中，如 [Rolland, J.等. JACS 2004, 126, 2322-2323](#) 中所述，通过光化学过程固化和/或模制官能化的大分子二醇，该文献全部内容通过引用结合在此。

因此，本发明公开的主题提供了通过连接剂官能团向可光固化的 PFPE 材料中结合潜在官能团的方法。因此，在一些实施方案中，在用可

聚合基团封端链之前将 PFPE 材料的链连接到一起。在一些实施方案中，所述可聚合基团选自以下组中：甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯和苯乙烯。在一些实施方案中，将潜在的官能团化学连接到此类“连接剂”分子上，使得它们将在完全固化的网络中存在。

在一些实施方案中，使用如此引入的潜在官能团将多层 PFPE、完全固化的 PFPE 层粘合到基片如已经用硅烷偶联剂处理的玻璃材料、硅材料上，或者将完全固化的 PFPE 层粘合到第二聚合物材料如 PDMS 材料上。在一些实施方案中，PDMS 材料用等离子体和硅烷偶联剂处理，从而引入所需的官能团。在一些实施方案中，用可聚合的基团封端 PDMS 材料。在一些实施方案中，所述可聚合的基团选自以下组中：丙烯酸酯、苯乙烯和甲基丙烯酸酯。

在一些实施方案中，所述第二聚合物材料包括 PDMS 以外的弹性体，例如 Kratons<sup>TM</sup>、布纳橡胶、天然橡胶、含氟弹性体、氯丁橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯、或者热塑性弹性体。在一些实施方案中，所述第二聚合物材料包括刚性热塑性材料，包括但不限于聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚氯乙烯、聚烯烃、聚酮、聚醚醚酮和聚醚砜。

在一些实施方案中，使用包括连接到“连接剂”分子上的官能团的 PFPE 网络来官能化从基础材料制造的装置表面。在一些实施方案中，通过连接选自蛋白质、寡聚核苷酸、药物、催化剂、染料、传感器(sensor)、分析物和能够改变装置表面的润湿性的带电物种中的官能团部分来官能化装置。

## VI. 改善表面化学相容性的方法

根据本发明公开主题的一些实施方案，可以钝化从本文中所述的材料和方法制造的装置的表面，以赋予装置以化学相容性。根据这种材料和方法，通过用封端的可紫外光和/或热固化的液体前体(例如苯乙烯封端

的前体)处理从本文中所述材料制得装置的表面来实现表面钝化。通过活化苯乙烯封端前体的光或热固化组分时,使前体与材料潜在的甲基丙烯酸酯、苯乙烯和/或丙烯酸酯基团反应并且与之结合,从而向装置的表面上提供表面钝化。

根据另一个实施方案,用苯乙烯封端的可紫外光固化的 PFPE 液体前体处理如整个本申请中所述的由包含潜在的甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯和/或苯乙烯基团的 PFPE 制备的装置。根据该实施方案,可以向由 PFPE 制备的装置的表面涂覆苯乙烯封端的可紫外光固化的前体溶解在包括但不限于五氟丁烷的溶剂中的溶液。使溶剂蒸发,从而残留下苯乙烯封端的可紫外光固化的前体涂覆 PFPE 表面的薄膜。在一个实施方案中,此时通过暴露于紫外光下固化该膜,从而使其与 PFPE 材料的潜在的甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯和/或苯乙烯基团粘合。涂有苯乙烯封端前体的表面不含酸不稳定的基团如氨基甲酸酯和/或酯键,因此产生基础 PFPE 材料的表面钝化,并且改善其化学相容性。

根据另一个实施方案,通过气相钝化来钝化本文中所述的由基础材料制备的装置的表面。根据这些实施方案,使装置暴露于 0.5%的氟气在氮气中的混合物。氟与基础材料中的氢原子自由基反应,从而钝化与气体反应的装置的表面。

## VII. 向前体材料添加功能单体的方法

在一些实施方案中,所述方法包括向未固化的前体材料中添加功能单体。在一些实施方案中,所述功能单体选自以下组中:官能化的苯乙烯、甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯。在一些实施方案中,前体材料包括含氟聚合物。在一些实施方案中,所述功能单体包括高度氟代的单体。在一些实施方案中,所述高度氟代的单体包括全氟乙基乙烯基醚(EVE)。在一些实施方案中,前体材料包括聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)弹性体。在一些实施方案中,前体材料包括聚氨酯弹性体。在一些实施方案中,所述方

法还包括通过固化步骤向网络中结合所述功能单体。

在一些实施方案中,向待通过交联而结合到网络中的液体 PFPE 前体中直接添加功能单体。例如,可以向网络中引入能够使后交联反应的单体,从而将 PFPE 多层、完全固化的 PFPE 层粘合到基片如玻璃材料或者已经用硅烷偶联剂处理的硅材料上,或者将完全固化的 PFPE 层粘合到第二聚合物材料如 PDMS 材料上。在一些实施方案中,用等离子体和硅烷偶联剂处理 PDMS 材料,从而引入所需的官能团。在一些实施方案中,用可聚合的基团封端 PDMS 材料。在一些实施方案中,所述可聚合的材料选自以下组中:丙烯酸酯、苯乙烯和甲基丙烯酸酯。

在一些实施方案中,所述第二聚合物材料包括 PDMS 以外的弹性体,例如 Kratons<sup>TM</sup>、布纳橡胶、天然橡胶、含氟弹性体、氯丁橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯、或者热塑性弹性体。在一些实施方案中,所述第二聚合物材料包括刚性热塑性材料,包括但不限于聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚氯乙烯、聚烯烃、聚酮、聚醚醚酮和聚醚砜。

在一些实施方案中,功能单体向液体 PFPE 前体中直接添加,并且被用来连接选自以下组中的功能部分:蛋白质、寡聚核苷酸、药物、催化剂、染料、传感器、分析物和能够改变装置表面润湿性的带电物种。

此类单体包括但不限于甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸二甲基氨基丙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸氨基丙酯、丙烯酸烯丙酯、丙烯酸氰基脂、甲基丙烯酸氰基酯、三甲氧基硅烷丙烯酸酯、三甲氧基硅烷甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸异氰酸酯、含内酯的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、含糖的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸聚-乙二醇酯、含降冰片烷(norbornane)的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯、多面体低聚倍半硅氧烷甲基丙烯酸酯、2-三甲基甲硅烷氧乙基甲基丙烯酸酯、1H,1H,2H,2H-氟辛基甲基丙烯酸酯、五氟苯乙烯、乙烯基吡啶、溴苯乙烯、氯苯乙烯、苯乙烯磺酸、氟代苯乙烯、苯乙烯

乙酸酯、丙烯酰胺和丙烯腈。

在一些实施方案中，使已经连接了上述试剂的单体直接与待通过交联而结合到网络中的液体 PFPE 前体混合。在一些实施方案中，所述单体包括选自以下组中的基团：允许与 PFPE 液体前体可混溶的可聚合的基团、所需试剂和氟代的链段。在一些实施方案中，所述单体不包括允许与 PFPE 液体前体可混溶的可聚合的基团、所需试剂和氟代的链段。

在一些实施方案中，添加单体来调节完全固化的弹性体的机械性质。这些单体包括但不限于：全氟(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯)、包含羟基、氨基甲酸酯、脲或者其它这种部分的氢键合单体、包含庞大侧基的单体如甲基丙烯酸叔丁酯。

在一些实施方案中，引入例如上述单体的官能物种并且在固化时使其机械缠绕，即非共价键合到网络中。例如，在一些实施方案中，向不含可聚合单体的 PFPE 链中引入官能团，并且使这种单体与可固化的 PFPE 物种混合。在一些实施方案中，如果两种物种是反应性的，例如环氧/胺、羟基/酰基氯、羟基/异氰酸酯、胺/异氰酸酯、胺/卤化物、羟基/卤化物、胺/酯和胺/羧酸，则可以使用这些缠绕的物种将固化的 PFPE 多层粘合到一起。通过加热，所述官能团可以反应，并将所述两层粘结在一起。

另外，使用这些缠绕的物种，可将 PFPE 层与另一种材料的层粘结，例如玻璃、硅、石英、PDMS、Kratons<sup>TM</sup>、布纳橡胶、天然橡胶、含氟弹性体、氯丁橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯、或者热塑性弹性体。在一些实施方案中，所述第二聚合物材料包括刚性热塑性材料，包括但不限于聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚氯乙烯、聚烯烃、聚酮、聚醚醚酮和聚醚砜。

#### VIII. 向表面引入官能团的其它方法

在一些实施方案中，使用如 Chen, Y.和 Momose, Y. *Surf. Interface. Anal.*

1999, 27, 1073-1083 中所述用来官能化聚(四氟乙烯)表面的方法, 使用氩气等离子体沿着全固化的 PFPE 表面引入官能团, 该文献全部内容通过引用结合在此。更具体地说, 不愿受任何一种特定的理论束缚, 全固化的 PFPE 材料暴露于氩气等离子体一段时间, 以沿着氟代骨架添加官能团。

可以使用此类官能团将 PFPE 多层粘附到、将完全固化的 PFPE 层粘合到基片上, 例如玻璃材料或者已经用硅烷偶联剂处理的硅材料, 或者将完全固化的 PFPE 层粘合到第二聚合物材料如 PDMS 材料。在一些实施方案中, PDMS 材料包括官能化的材料。在一些实施方案中, 用等离子体和硅烷偶联剂处理 PDMS 材料从而引入所需的官能团。这些官能团可以用来连接蛋白质、寡聚核苷酸、药物、催化剂、染料、传感器、分析物和能够改变通道润湿性的带电物种。

在一些实施方案中, 所述第二聚合物材料包括 PDMS 以外的弹性体, 例如 Kratons<sup>TM</sup>、布纳橡胶、天然橡胶、含氟弹性体、氯丁橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯、或者热塑性弹性体。在一些实施方案中, 所述第二聚合物材料包括刚性热塑性材料, 包括但不限于聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酯如聚对苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚氯乙烯、聚烯烃、聚酮、聚醚醚酮和聚醚砜。

在一些实施方案中, 使完全固化的 PFPE 层与固体基片保形接触。在一些实施方案中, 固体基片选自以下组中: 玻璃材料、石英材料、硅材料、融合的二氧化硅材料和塑料材料。在一些实施方案中, 如由 Vurens, G. 等. *Langmuir* 1992, 8, 1165-1169 所述, 用紫外光例如 185nm 紫外光照射 PFPE 材料, 其可以从骨架上剥离氟原子并且与基片形成化学键。因此, 在一些实施方案中, 通过在除去氟原子后的自由基偶联, PFPE 层与固体基片共价键合。

## IX. 使用牺牲层形成微结构的方法

本发明公开的主题提供了通过使用包括可降解的或者选择性溶解的

材料的牺牲层而形成微通道、沟槽、开口、通道、微结构等用作装置的方法，所述装置例如液晶显示器中的排列层。在一些实施方案中，所述方法包括使液体前体材料与两维或三维牺牲结构接触、处理，例如固化所述前体材料，以及除去所述牺牲结构来形成图案化的表面、沟槽、通道或者微米或纳米开口。

因此，在一些实施方案中，将 PFPE 液体前体布置在多维支架上，其中所述多维支架由在 PFPE 网络固化后可以降解或者洗去的材料制造。这些材料保护所述沟槽、通道或者开口在于上面浇铸另一层弹性体时不被填充。这些可降解或者选择性溶解的材料实例包括但不限于蜡、光刻胶、聚砜、聚内酯、纤维素纤维、盐或者任何固态的有机或无机化合物。在一些实施方案中，通过热、光化学、或者用溶剂洗涤除去牺牲层。重要地是，本文中公开的材料和装置与有机溶剂的相容性使得能够在最终使用的装置中使用牺牲聚合物结构。

用于通过使用牺牲层形成微结构的 PFPE 材料包括本文中所述的那些 PFPE 和含氟烯烃系材料。

图 6A-6D 和图 7A-7C 所示为通过使用可降解的或者可选择性溶解的牺牲材料层来形成微结构的本发明公开方法的实施方案。

现在参考图 6A，其提供了图案化的基片 600。在图案化的基片 600 上布置液体 PFPE 前体材料 602。在一些实施方案中，借助旋涂过程在图案化的基片 600 上布置液体 PFPE 前体材料 602。通过处理方法  $T_{r1}$  处理液体 PFPE 前体材料 602，形成处理过的液体 PFPE 前体材料的层 604。

现在参考图 6B，从图案化的基片 600 上除去处理的液体 PFPE 前体材料层 604。在一些实施方案中，使处理过的液体 PFPE 前体材料层 604 与基片 606 接触。在一些实施方案中，基片 606 包括平面基片或基本上平面的基片。在一些实施方案中，通过处理方法  $T_{r2}$  处理处理过的液体 PFPE 前体材料层，形成两层组装体 608。

现在参考图 6C，在两层组装体 608 上布置预定体积的可降解或可选

择性溶解的材料 610。在一些实施方案中，借助旋涂过程在两层组装体 608 上布置预定体积的可降解或可选择性溶解的材料 610。现再次参考图 6C，在两层组装体 608 上布置液体前体材料 602，并且处理形成覆盖了所述预定体积可降解或可选择性溶解的材料 610 的 PFPE 材料层 612 层。

现在参考图 6D，通过处理方法  $T_{r3}$  处理预定体积的可降解或可选择性溶解的材料 610 以除去预定体积的可降解或可选择性溶解的材料 610，由此形成微结构 616。在一些实施方案中，微结构 616 包括微沟槽、通道、通孔等等。在一些实施方案中，处理方法  $T_{r3}$  选自热方法、照射方法、溶解方法、它们的组合等等。

在一些实施方案中，图案化的基片 600 包括刻蚀的硅表面。在一些实施方案中，图案化的基片包括光刻胶图案化的基片。为了本发明公开主题的目的，可以通过本领域已知的任何加工方法来制造所述图案化的基片，其包括但不限于光刻、电子束光刻和离子蚀刻。

在一些实施方案中，可降解或可选择性溶解的材料 610 选自以下组中：聚烯烃砜、纤维素纤维、聚内酯和聚电解质。在一些实施方案中，可降解或可选择性溶解的材料 610 选自可降解或者溶解掉的材料。在一些实施方案中，可降解或可选择性溶解的材料 610 选自以下组中：盐、水溶性聚合物和溶剂可溶的聚合物。

除了简单的通道外，本发明公开的主题还提供了制备多个复杂结构的方法，所述结构可以被提前“注模”或者制造，并且包埋入材料中，以及如上所述除去。

图 7A-C 所示为通过使用牺牲层形成微通道或微结构的本发明公开方法的一个实施方案。现在参考图 7A，其提供了基片 700。在一些实施方案中，基片 700 涂有液体 PFPE 前体材料 702。牺牲结构 704 位于基片 700 上。在一些实施方案中，通过处理方法  $T_{r1}$  处理液体 PFPE 前体材料 702。

现在参考图 7B，在牺牲结构 704 上方布置第二液体 PFPE 前体材料

706, 使得牺牲结构 704 包在第二液体前体材料 706 中。然后, 通过处理方法  $T_{r2}$  处理液体前体材料 706。现在参考图 7C, 通过处理方法  $T_{r3}$  处理牺牲结构 704, 以降解和/或除去牺牲结构, 由此形成微结构 708。在一些实施方案中, 微结构 708 包括图案化的结构、通道、沟槽、开口等等。

在一些实施方案中, 基片 700 包括晶片。在一些实施方案中, 牺牲结构 704 包括可降解或者可选择性溶解的材料。在一些实施方案中, 牺牲结构 704 选自以下组中: 聚烯烃砜、纤维素纤维、聚内酯和聚电解质。在一些实施方案中, 牺牲结构 704 选自可以降解或者溶解掉的材料。在一些实施方案中, 牺牲结构 704 选自以下组中: 盐、水溶性聚合物和溶剂可溶性的聚合物中。

#### X. 使用粉末增加装置的模量的方法

在一些实施方案中, 可以通过在固化前向液体前体中混合本文中也可称作“PTFE 填料”的诸如聚四氟乙烯(PTFE)粉末来增加由基础材料例如 PFPE 材料或者本文中所述的任何含氟聚合物材料制造的装置的模量。因为 PTFE 自身具有非常高的模量, 当添加的粉末形式的 PTFE 均匀地分散在整个本发明公开主题的低模量材料中时将提高材料的总体模量。PTFE 填料还可以对 PFPE 材料提供附加的化学稳定性和耐溶剂性贡献。

#### XI. 耐溶剂的表面能材料的应用

根据可选的实施方案, 本发明公开的材料和方法可以结合和/或替代下面的材料和应用之一或多种。

根据一个实施方案, 本发明公开主题的材料和方法可以替代粘合剂材料中的有机硅组分。在另一个实施方案中, 本发明公开主题的材料和方法可以与粘合剂材料结合, 以提供更强的粘结力和可选的粘附形式。本发明公开的主题可以适用的材料的实例包括粘合剂, 例如加热时快速固化形成柔性且高度抗撕裂的弹性体的双组分可流动粘合剂。诸如此类

的粘合剂适于使涂有有机硅的织物彼此粘合并且与各种基片粘合。这种粘合剂的一个实例是 DOW CORNING® Q5-8401 ADHESIVE KIT (Dow Corning Corp., Midland, Michigan, 美国)。

根据另一个实施方案, 本发明公开的主题的材料和方法可以替代色母料中的有机硅组分。在另一个实施方案中, 本发明公开主题的材料和方法可以与色母料中的所述组分结合来提供更强的粘结和可选的粘结形式。适用于本发明公开主题中的色母料的实例包括但不限于为供液体硅橡胶(LSR's)使用而设计的一批颜料母料, 例如 SILASTIC® LPX RED IRON OXIDE 5 (Dow Corning Corp., Midland, Michigan, 美国)。

根据再另一个实施方案, 本发明公开的主题的材料和方法可以替代液体硅橡胶材料。在另一个实施方案中, 本发明公开的主题的材料和方法可以与液体硅橡胶材料结合, 以为液体硅橡胶材料提供本发明公开主题的更强的粘结和可选的粘结技术。适用于或者替代本发明公开主题的液体硅橡胶的实例包括但不限于液体硅橡胶涂层, 例如既是硬的又是热稳定的无溶剂液体硅橡胶。相似的液体硅橡胶涂层表现出与聚酰亚胺以及玻璃特别好的结合, 并且具有柔性的低摩擦和非粘连的表面, 这些产品例如以 DOW CORNING® 3625 A&B KIT 为代表。其它的这种液体硅橡胶包括例如 DOW CORNING® 3629 PART A; DOW CORNING® 3631 PART A&B (双组分无溶剂热固化型液体硅橡胶); DOW CORNING® 3715 BASE (双组分无溶剂有机硅面漆, 其固化成非常硬的并且非常低摩擦的表面, 可防止被弄脏且防污染); DOW CORNING® 3730 A&B KIT (与聚酰亚胺以及玻璃织物具有特别好粘合的双组分无溶剂且无色的液体硅橡胶); SILASTIC® 590 LSR PART A&B (具有良好的热稳定性的双组分无溶剂的液体硅橡胶); SILASTIC® 9252/250P KIT PARTS A & B (双组分无溶剂的、热固化的液体硅橡胶; 用于玻璃和聚酰亚胺织物的通用涂布材料; 三种可商购等级, 其包括无卤素、低烟害和食品级); SILASTIC® 9252/500P KIT PARTS A&B; SILASTIC® 9252/900P KIT PARTS A&B;

SILASTIC® 9280/30 KIT PARTS A & B; SILASTIC® 9280/60E KIT PARTS A & B; SILASTIC® 9280/70E KIT PARTS A & B; SILASTIC® 9280/75E KIT PARTS A & B; SILASTIC® LSR 9151-200P PART A; SILASTIC® LSR 9451-1000P; RTV Elastomers (Dow Corning Corp., Midland, Michigan, 美国); DOW CORNING® 734 FLOWABLE SEALANT, CLEAR (用于普通密封和粘合应用的单组分无溶剂有机硅弹性体, 该有机硅弹性体是容易使用、并且在暴露于空气中的湿气下固化的可流动液体); DOW CORNING® Q3-3445 RED FLOWABLE ELASTOMER(红色可流动的无溶剂单组分有机硅弹性体, 用于高温脱模涂层, 通常该产品用于涂布织物、剥离食品, 且在直至 260°C 时稳定); 以及 DOW CORNING® Q3-3559 SEMIFLOWABLE TEXTILE ELASTOMER(半流动无溶剂的单组分有机硅弹性体)。

根据再一个实施方案, 本发明公开主题的材料和方法可以替代水基预固化有机硅弹性体。在另一个实施方案中, 本发明公开主题的材料和方法可以与水基预固化的有机硅弹性体结合, 以给材料提供改善的本文中所述的物理和化学性质。适合使用的或者用本发明公开主题替代的水基有机硅弹性体的实例包括但不限于本发明公开主题适用的水基助剂, 其包括 DOW CORNING® 84 ADDITIVE(水基预固化的有机硅弹性体); DOW CORNING® 85 ADDITIVE(水基预固化的有机硅弹性体); DOW CORNING® ET-4327 EMULSION(甲基/苯基官能的有机硅乳液, 给玻璃织物提供了纤维润滑、耐磨性、斥水性和柔韧性, 典型地用作 PTFE 涂层用的玻璃纤维预处理); 以及 Dow Corning 7-9120 二甲基聚硅氧烷 NF FLUID (由 Dow Corning 引入的新级别的聚二甲基硅氧烷流体, 用于非处方药(OTC)局部和皮肤的护理品)。

根据再另一个实施方案, 本发明公开主题的材料和方法可以替代其它有机硅系材料。在另一个实施方案, 本发明公开主题的材料和方法可以结合此类其它有机硅系材料来给这些其它有机硅系材料赋予改善的物

理和化学性质。适合使用或者用本发明公开主题替代的其它有机硅系材料的实例包括但不限于例如United Chemical Technologies RTV有机硅(United Chemical Technologies公司, Bristol, Pennsylvania, 美国) (适于电学/电子封装和包封的柔性透明弹性体); 甲基硅氧烷钠(该产品给含硅的表面提供了斥水性, 并且增加生胶强度和生胶储存期限); 有机硅乳液(用作无毒可喷射的脱模剂, 且干燥成清澈的有机硅膜); PDMS/ $\alpha$ -甲基苯乙烯(在必须从基片上溶解掉临时有机硅涂层时可用); GLASSCLAD® 6C (United Chemical Technologies, Inc., Bristol, Pennsylvania, 美国) (用于纤维光学、临床分析、电子学的玻璃器皿的疏水涂层); GLASSCLAD® 18 (用于实验室器皿、瓷器、光学纤维、临床分析和照明灯泡的疏水涂层); GLASSCLAD® HT (在 $>350^{\circ}\text{C}$ 时稳定的保护性的硬薄膜涂层); GLASSCLAD® PSA (与玻璃、绝缘组件、金属和聚合物形成强的临时粘合的高纯度压敏粘合剂); GLASSCLAD® SO (用于在硅上沉积二氧化硅的保护性硬涂层); GLASSCLAD® EG (柔性热稳定的树脂, 对电阻和电路板带来氧化和机械的屏障); GLASSCLAD® RC (具有 $>250^{\circ}\text{C}$ 的稳定性的甲基有机硅, 常用作用于电学和电路板组件的涂层); GLASSCLAD® CR (固化成柔韧性薄膜的有机硅油漆配制品, 可在 $290^{\circ}\text{C}$ 下操作); GLASSCLAD® TF (二氧化硅的厚膜源(0.2-0.4 微米)涂层, 转化成36%二氧化硅, 并且典型地用于介电层、耐磨层和半透明膜); GLASSCLAD® FF (用于生物医学设备和光学装置的水分活化的软弹性体); 以及UV SILICONE (具有匹配二氧化硅的折射率(R.I.)的紫外光固化的有机硅, 用常规的紫外光源时在薄的部分中固化)。

根据本发明公开主题的再另一个实施方案, 本发明公开主题的材料和方法可以替代和/或结合其它含有有机硅的材料。其它含有有机硅的材料的一些实例包括但不限于TUF SIL® (Specialty Silicone Products公司, Ballston Spa, New York, 美国) (由Specialty Silicone开发, 主要用于制造与皮肤接触、或者用于保健和食品加工业的呼吸面具、管道和其它部件的组件); Baysilone Paint Additive TP 3738 (LANXESS公司, Pittsburgh,

Pennsylvania, 美国) (耐水解的滑爽添加剂); Baysilone Paint Additive TP 3739 (降低表面张力且改善基片润湿性的组合物, 用于阴离子、阳离子、非离子和两性溶液的三种丙烯酸增稠剂, 例如是粉状的聚甲基丙烯酸酯的APK、APN和APA, 以及流体丙烯酸增稠剂); Tego Protect 5000 (Tego Chemie Service GmbH, Essen, 德国) (典型地用于糙面精整、光洁整理和色漆系统的改性的聚二甲基硅氧烷树脂); Tego Protect 5001 (包含斥水的、典型地与透明清漆系统一起使用的有机硅聚丙烯酸酯树脂); Tego Protect 5002 (可以在温和的表面处理后重新油漆的有机硅聚丙烯酸酯树脂); Microsponge 5700二甲基聚硅氧烷(基于Microsponge二甲基聚硅氧烷包埋技术体系, 可用于制备用于面部处理、粉底、口红、保湿剂和防晒产品的乳液、粉剂和棒状产品, 典型地将二甲基聚硅氧烷装填到聚甲基丙烯酸酯共聚物的复合交联基材的空的空间中); 350 cST聚二甲基硅氧烷占包埋的二甲基聚硅氧烷组分的78%, 1000 cST聚二甲基硅氧烷构成了其它的22%, 该系统典型地便于向皮肤施加二甲基聚硅氧烷的保护行为); MB50 高分子量聚二甲基硅氧烷添加剂系列(能够在降低的表面摩擦和更快的操作速度下更好地处理, 通常可以用于PE、PS、PP热塑性聚酯弹性体、尼龙6和66、乙缩醛和ABS的配制物获得, 所述有机硅组分是无味无色的, 并且可以用于涉及食品接触的应用, 该产品可以用作有机硅流体和PTFE的替代品); Slytherm XLT (购自Dow Corning的新的聚二甲基硅氧烷低温热转移流体, 与传统的有机转移流体不同, 它是无毒无味的, 并且不与系统中其它材料反应, 在高温下它具有防污和防沉淀的附加优点); 以及561® 有机硅变压器流体(该材料具有300°C的闪点和343°C的燃点, 该单组分流体是100% PDMS, 不含添加剂、在土壤和沉积物中可以天然降解, 并且在水中不消耗氧气)。

## XII. 具有纳米级空隙的材料和形成该方法

根据本发明公开主题的其它实施方案, 本发明公开的材料形成有纳米级空隙。纳米级空隙可以提供多孔材料、表面积增加的材料, 并可以增加材料的渗透性等等。根据这些实施方案, 向本文所述的前体中引入

低浓度的氟代溶剂。然后，如本文中所述，对所述材料进行包括但不限于紫外光固化、热固化、蒸发、它们的组合等的固化。接下来，从固化的材料中蒸发溶剂。在从固化的材料中蒸发掉溶剂后，随后留下纳米级的空隙。这些纳米级空隙可以给材料赋予多孔性、增加材料的渗透性、增加表面积，并可以是互连的或者独立的、它们的组合等等。根据一个实施方案，氟代溶剂的浓度低于约15%。根据另一个实施方案，氟代溶剂的浓度低于约10%。在再另一个实施方案中，氟代溶剂的浓度低于约5%。根据这些实施方案，所述溶剂起着产生孔隙的作用，在固化的弹性体中留下纳米级空隙，因而增加了材料的透气性、在材料中产生纳米级孔隙、增加渗透性、增加表面积及它们的组合等等。

### XIII. 用于显示器液晶的压印的含氟聚合物排列层

在一些实施方案中，如图8中所示，将本文中描述并且公开的基础材料配置成液晶显示器的排列层。图8显示了与光源相关的正介电性。图8显示了具有低表面能基础材料排列层804和液晶802的液晶显示器像素800。根据一些实施方案，在液晶显示器(LCD)800中布置压印的可光固化的全氟聚醚(PFPE)材料作为“排列层”804。因此，可光固化的全氟聚醚(PFPE)提供了可以用图案806压印，从而给出用于许多LCD元件设计的次像素特征的排列层804。在一些实施方案中，所述图案是规则的图案，或者在次像素级别上的重复形状。根据这些实施方案，LCD的像素可以具有相似或者独特的图案。在一些实施方案中，压印的图案可以是沟槽、通孔、凹陷、网格图案沟槽、圆形图案等。根据一些实施方案，所述图案可以介于约10 nm和约10  $\mu\text{m}$ 之间。根据另一些实施方案，所述图案可以介于约100 nm和约5  $\mu\text{m}$ 之间。在另一些实施方案中，所述图案可以介于约0.5  $\mu\text{m}$ 和约1  $\mu\text{m}$ 之间。本文公开的低表面能基础材料例如PFPE材料在PFPE垂直排列(VA)取向界面810下引起自发的垂直(垂直排列)指向矢取向。在一个实施方案中，VA取向界面810可以用于薄膜晶体管(TFT)

LCD。此外，像本领域已知的现有摩擦技术一样，可光固化的全氟聚醚(PFPE)可以提供所需的排列而不会危及TFT电子学性质。因此，本发明公开的主题可以用于制备柔性液晶显示器。

根据图8，每个LCD像素800具有与光源LS相关的两种操作模式、在图8的左手侧上描绘的“亮”的状态(关闭状态)，在图8的右手侧上描绘的“暗”的状态(开启状态)，每个状态由位于两个透明的导电基片中间，或者排列层804之间的液晶(LC)分子802的取向确定。当由外加电场如交流电压AC重新取向LC指向矢时，起偏器、分析器和/或滤色器808引起(在一个实施方案中为颜色)对比。

参照图9，其显示了在基片902上形成排列层908的方法。根据优选的实施方案制备基片902。在一些实施方案中，基片902可以包含图案或者是平的表面。在一些实施方案中，基片902包含清洁的导电基片。在所述基片902上布置基础材料904，如本文中公开的低表面能基础材料。根据一些实施方案，例如通过在基片上滴、旋涂等液体前体基础材料，在基片902上沉积基础材料904。在一些实施方案中，布置在基片上的基础材料904是PFPE液体前体。然后，用固化处理906，例如如本文中所公开的紫外光固化处理来处理基础材料904，从而使所述基础材料固化成排列层908。然后，可以相对彼此布置多个每个具有基础材料排列层908的基片902，以及在其间布置液晶910，从而产生像素912。

典型的LCD实例是所谓的“扭曲向列型元件”，其中施加到内部导电基片表面，即“排列层”上的表面处理建立了初始的(亮)状态。在这种LCD中，将与元件相切的指向矢均匀的“平面”排列配置成在元件对侧上正交，从而产生通过LC介质的扭曲的光学轴。该扭曲的介质旋转平面偏振光，因此使其穿过第二起偏器。在施加与形成不会旋转偏振光的单轴介质的元件壁垂直的电场时产生暗的状态。

排列这些膜的典型模式涉及导电基片的修饰，使得所得界面-排列层-具有一些取向或者锚向作用。传统的改性技术涉及具有固化时被机械摩

擦的聚酰亚胺排列层的基片涂层。传统上将该涂层“旋涂”到基片上产生薄层。同时，典型的材料提供化学和热稳定性及粘结，并且该技术经得起化学多样性的检验。但是，这些传统修饰技术的一些缺点是用于排列现有技术排列层的机械摩擦由于静电荷而可能导致电子元件的破坏，因此只能提供40%收率的有用产品。另外，对传统上使用的材料的排列机理理解较差。另一方面，本发明公开的主题通过使用本文中公开和描述的基础材料，例如可光固化的全氟聚醚作为排列层，致力于解决传统修饰技术的这些和其它缺点。可光固化的全氟聚醚(PFPE)是在室温下独特的一类液体的含氟聚合物，其具有低的表面能、低毒性、优异的化学品耐受性(与特氟隆®材料相似)、可以保形地施加并且模制或者压印，得到预定图案化表面的拓扑结构。

除了表现出在如上面提供的在LCD中与聚酰亚胺锚向层相关的优点外，PFPE提供了几个对LCD生产有益的独特性质。例如，PFPE膜的低表面能使得能在非常大的、例如大于1厘米的面积上引起自发的、均匀的垂直(法线)排列。如图8中所示，偏振显微照片显示出在涂有PFPE的元件800中毫米级的自发垂直排列-垂直排列(VA)取向界面810。

例如，在可选的实施方案中，具有负介电性的液晶可以用于具有可光固化的全氟聚醚排列层(预处理实现自发的垂直排列)的显示装置。根据这些实施方案，“关闭状态”是自发产生的暗的状态(NA)。穿过元件(排列层)施加电场使指向矢旋转90度，从而产生亮的、双折射“开启状态”(元件内分子横向取向)。

可光固化的全氟聚醚(PFPE)具有是软光刻优异的聚合物的优点。因此，压印具有图案，例如沟槽、起伏的正弦图案沟槽等的PFPE表面(即图8中的图案806，其在一些实施方案中包括沟槽)可以在排列层表面上产生方向的优先性，这又指示出LC的取向。压印图案的尺寸可以是在次像素的级别上。

压印在许多方向上具有沟槽的表面的能力可以建立独特的像素化排

列图案，而不用使用同期的微摩擦策略，还能够高产率地制造用于彩色显示器的包含薄膜晶体管(TFT)的更小的有源表面。因此，本发明公开的主题提供了在避免机械摩擦下制备薄膜晶体管的方法，其消除了对电学组件潜在的静电损害，导致高质量器件高得多的产率。

此外，基础材料例如PFPE可以提供低的锚向能，因而能够使开关时间更快。另外，使用PFPE可以更高效地制备在次像素级别绝对控制排列的大面积LCD器件。压印的PFPE排列层还应简化了所有当前使用的LCD的几何结构：TN(扭曲向列)、VA(垂直排列)和IPS(面内开关)。另外，本发明公开的主题应该能够制造印刷的柔性液晶显示器。

在一些实施方案中，通过本文所述的两次固化方法，可以将从本文中公开的材料所制造的聚合物排列层粘结到例如另一层排列层上(例如图5A-5E中所示)。例如，排列层的基础材料可以包括两种固化组分，例如光固化和热固化组分。根据该实例，可以从母模版图案化第一排列层并且进行第一次光固化，使得第一排列层半固化，从而维持形状和图案分布。所述第一排列层的热固化组分对于后来的处理保持不被活化。接下来，在一些实施方案中在第二层上布置光固化的第一排列层。在一些实施方案中，所述第二层可以是例如第二排列层、玻璃层、硅层等等。在一些实施方案中，所述第二层可以通过使本文中所述的液体基础材料进行第一光固化，以使得第二层半固化而形成图案化的层或者非图案化的层。在用第一次固化的第二排列层定位第一次固化的第一排列层后，它们的组合可以进行热固化过程。在该热固化过程中，第一排列层中的热固化组分被活化，使得第一排列层的热组分与第二排列层粘合。

#### XIV. 柔性含氟聚合物全息分散的液晶显示器

聚合物分散的(PD)液晶显示器(LCD)以它们在大面积平板显示器中的作用著称，其通常包含液晶(LC)滴在聚合物基体中的分散体。聚合物分散的(PD)液晶显示器(LCD)典型地通过混合LC与单体以及聚合所述单

体来制备。在聚合期间有自发的相分离，其中“纯的”LC滴通过中间插入的聚合物彼此隔开。LCD通过施加穿过分散体的电场，从而改变(相对)折射率增强(或者减弱)散射光来工作。

例如，Woo, J. Y.,等, *J. Macromolecular Science-Physics* **2004**, B43 (4): 833-843描述了一种聚合物分散的液晶显示器(PDLC)，其由夹在透明的导电氧化锡薄涂层之间的、低摩尔质量的向列型流体(LC)在常规透明的聚合物主体基体中的微分散体组成。附带光学变化的场诱导的指向矢重新取向通常用于大面积LCD中：聚合物分散的LC(PDLC)。PDLC是低摩尔质量LC分散在常规透明的聚合物膜中的微乳液。在“关闭”态中，mLC和主体聚合物膜的折射率间失配。因此，mLC液滴的分散体非常有效地散射光，得到光学不透明膜。在(穿过聚合物膜两侧上电容器状的透明氧化锡涂层)施加外部电场时，指向矢在所有微滴中采取相同的取向。如果沿着指向矢的折射率与聚合物薄膜主体的折射率匹配，则在“开启”态中膜突然从不透明转变成透明的，得到非常经济的大面积“光阀”。

此外，平板技术适用于许多新出现的便携式产品。平板显示器领域中的一项新技术是全息聚合物分散液晶(HPDLC)。因为在HPDLC中不需要使用起偏器和滤色器，已经预期通过将全息方法用于聚合物分散液晶(PDLC)而形成的HPDLC会成为高亮度、全色和反射型显示器的候选。通常，通过聚合诱导的相分离，即其中使预聚物和LC混合在一起，然后通过光化学诱导聚合来产生液晶(LC)分子在聚合物基体中的分散。相分离过程的动力学是非常复杂的现象，它通过作为聚合过程结果的各成分化学势的变化来引发。以取决于聚合和凝胶化的速率、还取决于各组分混溶性的变化速率，形成并生长LC滴。最近，有关HPDLC性质的聚合物结构的影响已经受到很大的关注。例如，已经发现通过模型化具有不同烷基侧链长度的丙烯酸单体，显著降低了驱动电压。在界面改性，即单体的内聚能和固化聚合物的表面自由能方面解释了所述改进。另外，已经报道了改变HPDLC光栅上单体官能的作用。最近，HPDLC的主要问题已

经是在光聚合过程期间使光栅收缩最小。在交联其间，聚合物的体积收缩为约10%以上，这对于制造准确的全息光栅是致命的。还研究了丙烯酸氨基甲酸酯单体官能团引起的收缩，以及预聚物分子结构对HPDLC反射效率和体积收缩的影响。在一些报道中，聚氨酯丙烯酸酯(PUA)已经用作可光固化的材料。PUA可以提供结构控制，即可以通过改变原材料的分子参数来控制它们的分子结构。PUA软段和硬段结构的长度已经改变，并且已经研究了它们的电-光性质。

相比而言，本发明公开的主题描述了使用本文中所述的基础材料，例如可光固化的全氟聚醚(PFPE)作为主体聚合物基体来构筑全息聚合物分散的液晶显示器(PD LCD)。可光固化的全氟聚醚(PFPE)应该与大多数向列LC不相容，因此在PFPE光固化时导致所示相分离。更具体地说，PFPE的低表面能应该在LC内含物的球晶内引起自发的垂直(垂直排列)指向矢取向，并且接着这将引起强散射的“关”状态，例如在使用负介电LC时所描述的。此外，这可能是相分离的LC滴(尺寸分布)的独一无二且有利的梯度，这是可光固化的全氟聚醚(PFPE)与LC内在不相容性的结果。

现在参照图10和11，在一些实施方案中本发明公开的主题描述了使用从图案化的基片1002(图10)例如硅母版制备的光固化型全氟聚醚(PFPE)模制的排列层1010、1100来制备微米级(在一些实施方案中正方形、沟槽等)和次微米级(例如约100纳米级，在一些实施方案中它可以是圆形的，并且可以用作透镜、正方形、三角形、均匀的、非均匀的、无定形的、带沟槽的等)用于液晶(LC)的可寻址“容器”、“泡”或者“孔”1012、1102(图10和11，分别表示可选的实施方案)。在一些实施方案中，例如图11A中的“泡”或者“孔”1102具有5微米的边。可以通过随后的金属化步骤用电场单个活化可密封的PFPE泡。此外，如图11B中所示，倒模(reverse molding)可以产生5微米的颗粒。

可以用图案化的基片如硅母版容易地制备可光固化的全氟聚醚(PFPE)压印图案，例如图10中所示的沟槽1012，和/或图11的孔1102，随

后进行光固化。参照图10，可以使图案化的模板1002与基片1000连通，由此在其间夹持液体聚合物材料1004。液体聚合物材料1004变为分散到图案化模板1002的沟槽1006中。在使图案化模板1002与基片1000相连后，对其组合施用处理1008，例如紫外光固化处理或者热固化处理。处理1008使聚合物材料1004中包含的固化剂活化，将聚合物材料固化成图案化的层1010。所述图案化的层1010包含图案化模板1002的沟槽1012的镜像压印图案。

参照图12，在一些实施方案中，可以将微容器1200的“顶部”阵列密封成“底部”PFPE层1202。在一些实施方案中，通过本文中所述的两次固化方法将顶部阵列1200密封成底部层1202。在一些实施方案中，在平滑的PFPE底表面1202上沉积液晶1206，以便在一些实施方案中所述底表面可以用光密封用的PFPE单体润湿。“顶部”1200和“底部”1202 PFPE表面间的接触使液晶1206分离成微孔或微泡1204。PFPE材料的低表面能给微泡提供了自发垂直(垂直排列)的指向矢方向。可以通过施加穿过微泡的电场引起的附带光学响应来干扰该方向。可光固化的全氟聚醚(PFPE)材料和LC的内在不相容性可以在微孔或泡1204中提供离散且分离的LC包容物。借助卷曲-层叠程序，使用辊1208，可以用向列液晶(具有负介电各向异性)填充这些微孔或“泡”，得到可以导致经济的、大面积的柔性光阀的明显的液晶“像素”。在制造期间，可以用固化1210如紫外光处理、热处理等处理排列层1200、1202，从而活化排列层1200、1202内的组分并且粘结所述层。

可以在两侧上金属化整个柔性板，以得到用于在外加电场中重新取向液晶的导电表面。用途可以从“Hue Capturing Based Transient Liquid Crystal Method for High-Resolution Mapping of Convective Heat Transfer on Curved Surface(用于在弯曲表面上高分辨描绘对流传热的基于捕获色调的瞬时液晶方法)”和使用胆甾型LC的表面温度测量法到光衰减壁尺寸面板等等。

一般来说,这种良好定义的“泡”或“孔”的途径使其用于许多应用,包括但不限于:(1)使用PFPE作为用于聚合物分散液晶(PDLC)大面积光阀的传统基体材料的替代选择;(2)除了以低表面能基体的自身来应用外,可以制造具有设计的孔形状和间隔的PFPE模具来模制传统的聚合物基体材料,其随后可以在用液晶填充的后者基体中形成孔,这将能够制造场调制的装置,例如微米和纳米级透镜阵列、光子带隙材料和相位掩模;以及(3)更一般地说,PFPE材料将能够借助高保真度的模制传统材料来制造微米和纳米级透镜阵列、光子带隙材料和相位掩模。

根据一些实施方案,通过微处理器2601控制液晶显示屏2620。如图26中所示,微处理器2601一般包含中央处理单元(CPU)2600、存储器2602、用户界面2604、通讯电路2606、随机存取存储器(RAM)2608和使这些元件互连的总线2610。微处理器2601是可编程的,并且其在存储器2602中存储关于液晶显示屏的控制、激活、失活等的的数据。CPU 2600解释并且执行存储在存储器2602中的指令和由用户通过用户界面2604输入的指令。存储器2602还包括用于控制显示屏2620并因此控制在显示屏2620上产生并且显示的对象和/或图像的执行程序2616,以及操作系统2612和通讯程序2614。

一般性地讨论显示器的文献包括但不限于:US 20040135961、JP 2004163780和JP 2004045784,包括其中引用的所有文献的每篇专利全部内容通过引用结合在此。

一般性地讨论了柔性显示器的文献包括但不限于JP 2005326825,包括其中引用的所有文献的每篇专利全部内容通过引用结合在此。

一般性地讨论聚合物排列层的文献包括但不限于:JP 2003057658、JP 2001048904、EP 351718、US 6491988和JP 2002229030,包括其中引用的所有文献的每篇专利全部内容通过引用结合在此。

一般性地讨论了沟槽或图案化的排列层的文献包括但不限于:US 2005221009、US 20020126245、Polymer Preprint, ACS (2004), 45(1),

905-906、Adv. Mater. 2005, 17, 1398、Appl. Phys. Lett. 1998, 72(17), 2078和Appl. Phys. Lett. 2003, 82(23), 4050, 包括其中引用的所有文献的每篇文献的全部内容通过引用结合在此。

一般性地讨论了氟和聚合物排列层的文献包括但不限于: JP 2005326439、US 6682786、JP 2003238491、CN 1211743和Applied Physics Letters, Part 2 (2001), 40(4A), L364, 包括其中引用的所有文献的每篇文献的全部内容通过引用结合在此。

参照图13, 其所示为包含100% PFPE的PFPE和具有几层典型的排列层如特氟隆AF、全氟硅烷、*N,N*-二甲基-*N*-十八烷基-3-氨丙基三甲基氯甲硅烷(DMOAP)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、聚酰亚胺和清洁ITO的其它氟代排列层的表面能的比较。PFPE的表面能远低于目前使用的标准排列层, 并且在图13中标出了用既用于正介电又用于负介电液晶的每种排列层实现的液晶排列模式, 包括5CB: 垂直、MLC-6608: 平面、5CB和MLC-6608: 垂直、以及5CB和MLC-6608: 平面。

参照图14, PFPE上正介电向列型液晶的双折射结构的偏振显微照片显示了由PFPE产生的自发垂直排列(参见插图)。

根据本发明公开主题的一个实施方案, 其中由箭头给出了正交起偏器的方向, 图15中所示为比较PFPE上正和负介电液晶的双折射结构偏振显微照片。图15的部分A(左图, 0°, 右图, 45°)所示为PFPE上正介电向列型液晶例如5CB的自发垂直排列, 图15的部分B(左图, 0°, 右图, 45°)所示为PFPE上负介电向列型液晶例如MLC-6608的自发平面排列, 所述平面排列是不均匀的, 而是表现出随机的畴区。

参照图16, 部分A和B(对于每个: 左图, 0°; 右图, 45°)是用甲苯预处理的PFPE排列层上液晶排列的偏振显微照片。部分A所示为正介电向列型液晶如5CB的自发垂直排列(参见插图)。部分B所示为根据本发明公开主题的一个实施方案, 负介电向列型液晶如MLC-6608的自发垂直排列(参见插图)。由箭头给出了正交起偏器的方向。

在图 17 中, 部分 A 和 B(对于每个: 左图,  $0^\circ$ ; 右图,  $45^\circ$ )是用水预处理的 PFPE 排列层上液晶排列的偏振显微照片。根据本发明公开主题的一个实施方案, 部分 A 所示为正介电向列型液晶如 5CB 的平面排列的随机畴区, 部分 B 所示为负介电向列型液晶如 MLC-6608 的平面排列的随机畴区。由箭头给出了正交起偏器的方向。

在图 18 中, 部分 A、B 和 C(对于每个: 左图,  $0^\circ$ ; 右图,  $45^\circ$ )是通过 Langmuir-Blodgett (LB)方法制备的 PFPE 膜上液晶排列的偏振显微照片。根据本发明公开主题的一个实施方案, 部分 A 所示为 1 层厚度的 PFPE LB 膜上向列型液晶的排列平面, 部分 B 和 C 分别表示了 5 层厚度和 10 层厚度的 PFPE LB 膜上向列型液晶的平面排列。

现在参照图 19, 其所示为用甲苯或用水预处理 PFPE 排列层的实验结果的表格总结。

图 20 所示为根据本发明公开主题的一个实施方案, 通过压印制备带沟槽的 PFPE 排列层的示意图。根据图 20, 在一些实施方案中布置包括导电基片的基片 2000, 并且接收基础材料 2002。在一些实施方案中, 基础材料 2002 包括 PFPE 材料。相对基片 2000 布置图案化的衍射光栅模板 2004, 并且使其与基片 2000 上的基础材料 2002 接触。在相对基片 2000 布置了图案化的衍射光栅模板 2004 后, 用固化 2006 处理所述组合, 活化基础材料 2002 中的固化剂, 例如紫外光固化剂、热固化剂等。在固化 2006 后, 除去图案化的衍射光栅模板 2004, 留下排列层 2008, 在排列层 2008 上具有图案化的衍射光栅模板 2004 上图案的镜像图案。

现在参照图 21A 和 21B, 所示为具有图案化的模板 2102 上图案的镜像图案的排列层 2100。根据本发明公开主题的一个实施方案, 图 21A 和 21B 中所示的图案类似于“鲨鱼皮”型设计。现在参照图 22, 部分 A 和 B 所示为衍射光栅母版和 PFPE 复制品的原子力显微镜图像, 其精确地再现了衍射光栅的正弦沟槽。图 23 是图 22 中所示压印的 PFPE 膜上平面液晶排列的偏振显微照片组(左图,  $0^\circ$ ; 右图,  $45^\circ$ )。图 24A 和 24B(对于每个:

左图, 0°; 右图, 45°)每个所示为压印有鲨鱼皮图案, 例如图 21A 和 21B 中所示图案的 PFPE 膜上平面液晶排列的偏振显微照片。在图 24A 和 24B 的不同图像中, 提供了图案化层表面的不同放大倍数, 例如图 24A 是 10× 放大倍数, 图 24B 是 40× 放大倍数。

现在参照图 25, 所示为彩色显示器中常用的薄膜晶体管(TFT)的示意图。图 25 举例说明了操作上连接的组件, 其包括非偏振的白光 UWL、起偏器 P、玻璃 G、氧化铟锡 ITO、TF 晶体管 TFT、带沟槽的排列层 GAL、液晶 LC 和滤色器 CF。

## XV. 实施例

通过以下实施例来给实施本发明公开主题的代表性实施方案的本领域一般技术人员提供指导。根据本发明公开内容和本领域一般技术水平, 技术人员可以理解下面的实施例打算只是示例性的, 可以使用许多变化、修改和改变而不背离本发明公开主题的范围。

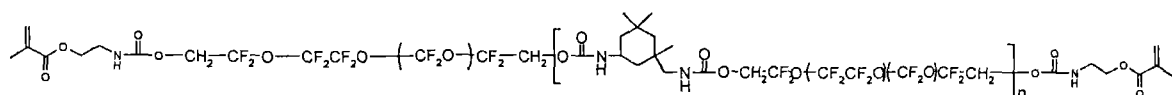
### 概论

PFPE 装置先前已由 Rolland, J. 等 *JACS* **2004**, *126*, 2322-2323 报道, 该文献全部内容通过引用结合在此。Rolland, J. 等中公开的具体 PFPE 材料是没有扩链的, 因此不具有当用二异氰酸酯连接剂 PFPE 扩链时存在的多个氢键。该材料在交联点间也不具有改善对于许多应用关键的机械性质如模量和撕裂强度所需的更高分子量。此外, 这种材料没有被官能化成以结合各种物种, 例如带电物种、生物聚合物或者催化剂。

本文描述了解决这些问题的多种方法。在这些改进中包括说明了如下方面的方法: 扩链、与多层 PFPE 层及与其它基片如玻璃、硅、石英和其它聚合物的改善的粘合, 以及结合能够改变润湿性质或者连接催化剂、生物分子或者其它物种的功能单体的能力。还说明了固化 PFPE 弹性体的改进方法, 涉及热自由基固化、双组分固化化学和使用光致酸产生剂的光固化。

### 实施例 1

将具有以下所示结构的液体 PFPE 前体(其中  $n = 2$ )与 1 重量%的自由基光敏引发剂混合,并将其倾倒在包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的微流体母版上。使用 PDMS 模具具在所需区域中承载厚度约 3 mm 的所述液体。然后,将晶片置于 UV 室中,并在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10 分钟。单独地,对第二块包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的母版用小滴液体 PFPE 前体在其顶部以 3700 rpm 旋涂 1 分钟,至厚度为约 20  $\mu\text{m}$ 。其后,将晶片置于 UV 室中,并在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10 分钟。第三步,横跨载玻片用刮刀刮小滴液体 PFPE 前体,产生光滑平坦的 PFPE 层。将载玻片置于 UV 室中,并在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10 分钟。然后取下厚层,修整并且使用鲁尔钻(luer stub)冲钻通入孔。再将所述层置于 20- $\mu\text{m}$  厚层的顶部,并在所需区域中排列以形成密封。然后,将该层置于烘箱中,并且在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 2 小时。随后,修整薄层并且从母版上取下粘合层。使用鲁尔钻冲转出流体入孔和出孔。其后,将粘合的层置于载玻片上的完全固化的 PFPE 光滑层上,并在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 15 小时。然后,像 Unger, M.等在 *Science*. **2000**, 288, 113-6 报道的一样,可以将小针置于入口中来引入流体,并且开启膜阀。



### 实施例 2

#### 热自由基固化

#### 玻璃

将用甲基丙烯酸酯基团封端的液体 PFPE 前体与 1 重量%的 2,2-偶氮二异丁腈混合,并将其倾倒在包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的微流体母版上。使用 PDMS 模具具在所需区域中承载厚度约 3 mm 的所述液体。然后,在氮气吹扫下将晶片置于 65 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中 20 小时。然后,取下固化的层,修整并且使用鲁尔钻冲钻通入孔。然后,将该层置于清洁的载玻片上,并且可以通过所述入孔引入流体。

### 实施例 3

#### 热自由基部分固化

#### 层与层的粘合

将用甲基丙烯酸酯基团封端的液体 PFPE 前体与 1 重量%的 2,2-偶氮二异丁腈混合,并将其倾倒在包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的微流体母版上。使用 PDMS 模具在所需区域中承载厚度约 3 mm 的所述液体。然后,在氮气吹扫下将晶片置于 65 $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中 2-3 小时。单独地,对第二块包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的母版用小滴液体 PFPE 前体在其顶部以 3700 rpm 旋涂 1 分钟,至厚度为约 20  $\mu\text{m}$ 。然后,在氮气吹扫下将晶片置于 65 $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中 2-3 小时。第三步,横跨载玻片用刮刀刮小滴液体 PFPE 前体,产生光滑平坦的 PFPE 层。然后,在氮气吹扫下将晶片置于 65 $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中 2-3 小时。然后取下厚层,修整并且使用鲁尔钻冲钻通入孔。然后,将该层置于 20- $\mu\text{m}$  厚层的顶部,并在所需区域中排列以形成密封。然后,将该层置于烘箱中,并将其在 65 $^{\circ}\text{C}$  下加热 10 小时。然后,修整薄层并且从母版上剥离粘合层。使用鲁尔钻冲钻出流体入孔和出孔。然后,将粘合的层置于载玻片上部分固化的 PFPE 光滑层上,并且将其在 65 $^{\circ}\text{C}$  下加热 10 小时。然后,像 Unger, M.等在 *Science*. 2000, 288, 113-6 报道的一样,可以将小针置于入口中来引入流体,并且开启膜阀。

### 实施例 4

#### 热自由基-部分固化

#### 与聚氨酯的粘合

将包含甲基丙烯酸酯基团的可光固化的液体聚氨酯前体与 1 重量%的 2,2-偶氮二异丁腈混合,并将其倾倒在包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的微流体母版上。使用 PDMS 模具在所需区域中承载厚度约 3 mm 的所述液体。然后,在氮气吹扫下将晶片置于 65 $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中 2-3 小时。单独地,对第二块包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的母版用小滴液体 PFPE 前体在其

顶部以 3700 rpm 旋涂 1 分钟，至厚度为约 20  $\mu\text{m}$ 。然后，在氮气吹扫下将晶片置于 65 $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中 2-3 小时。第三步，横跨载玻片用刮刀刮小滴液体 PFPE 前体，产生光滑平坦的 PFPE 层。然后，在氮气吹扫下将晶片置于 65 $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中 2-3 小时。然后取下厚层，修整并且使用鲁尔钻冲钻通入孔。然后，将该层置于 20- $\mu\text{m}$  厚层的顶部并且在所需区域中排列以形成密封。然后，将该层置于烘箱中，并将其在 65 $^{\circ}\text{C}$  下加热 10 小时。然后，修整薄层并且从母版取下粘合层。使用鲁尔钻冲钻出流体入孔和出孔。然后，将粘合的层置于载玻片上部分固化的 PFPE 光滑层上，并将其在 65 $^{\circ}\text{C}$  下加热 10 小时。然后，像 Unger, M.等在 *Science*. **2000**, 288, 113-6 报道的一样，可以将小针置于入口中来引入流体，并且开启膜阀。

## 实施例 5

### 热自由基-部分固化

#### 与含有机硅的聚氨酯的粘合

将包含 PDMS 嵌段和甲基丙烯酸酯基团的可光固化的液体聚氨酯前体与 1 重量%的 2,2-偶氮二异丁腈混合，并将其倾倒在包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的微流体母版上。使用 PDMS 模具在所需区域中承载厚度约 3 mm 的所述液体。然后，在氮气吹扫下将晶片置于 65 $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中 2-3 小时。单独地，对第二块包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的母版用小滴液体 PFPE 前体在其顶部以 3700 rpm 旋涂 1 分钟，至厚度为约 20  $\mu\text{m}$ 。然后，在氮气吹扫下将晶片置于 65 $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中 2-3 小时。第三步，横跨载玻片用刮刀刮小滴液体 PFPE 前体，产生光滑平坦的 PFPE 层。然后，在氮气吹扫下将晶片置于 65 $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中 2-3 小时。然后取下厚层、修整并且使用鲁尔钻冲钻通入孔。然后，将该层置于 20- $\mu\text{m}$  厚层的顶部并且在所需区域中排列以形成密封。然后，将该层置于烘箱中并在 65 $^{\circ}\text{C}$  下加热 10 小时。然后，修整薄层并且从母版取下粘合层。使用鲁尔钻冲钻出流体入孔和出孔。然后，将粘合的层置于载玻片上部分固化的 PFPE 光滑层上，

并将其在 65°C 下加热 10 小时。然后，像 Unger, M.等在 *Science*. **2000**, 288, 113-6 报道的一样，可以将小针置于入口中来引入流体，并且开启膜阀。

## 实施例 6

### 热自由基-部分固化

#### 与 PFPE-PDMS 嵌段共聚物的粘合

将用甲基丙烯酸酯基团封端的包含 PFPE 和 PDMS 嵌段的液体前体与 1 重量%的 2,2-偶氮二异丁腈混合，并将其倾倒在包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的母亲版上。使用 PDMS 模具在所需区域中承载厚度约 3 mm 的所述液体。然后，在氮气吹扫下将晶片置于 65°C 的烘箱中 2-3 小时。单独地，对第二块包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的母亲版用小滴液体 PFPE 前体在其顶部以 3700 rpm 旋涂 1 分钟，至厚度为约 20  $\mu\text{m}$ 。然后，在氮气吹扫下将晶片置于 65°C 的烘箱中 2-3 小时。第三步，横跨载玻片用刮刀刮小滴液体 PFPE 前体，产生光滑平坦的 PFPE 层。然后，在氮气吹扫下将晶片置于 65°C 的烘箱中 2-3 小时。然后取下厚层、修整并且使用鲁尔钻冲钻通入孔。然后，将该层置于 20- $\mu\text{m}$  厚层的顶部并且在所需区域中排列以形成密封。然后，将该层置于烘箱中，并将其在 65°C 下加热 10 小时。然后，修整薄层并且从母版取下粘合层。使用鲁尔钻冲钻出流体入孔和出孔。然后，将粘合的层置于载玻片上部分固化的 PFPE 光滑层上，并且将其在 65°C 下加热 10 小时。然后，像 Unger, M.等在 *Science*. **2000**, 288, 113-6 报道的一样，可以将小针置于入口中来引入流体，并且开启膜阀。

## 实施例 7

### 热自由基-部分固化

#### 玻璃粘合

将用甲基丙烯酸酯基团封端的液体 PFPE 前体与 1 重量%的 2,2-偶氮二异丁腈混合，并将其倾倒在包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的母亲版

上。使用 PDMS 模具在所需区域中承载厚度约 3 mm 的所述液体。然后，在氮气吹扫下将晶片置于 65°C 的烘箱中 2-3 小时。从晶片上取下部分固化的层并且使用鲁尔钻冲钻出入孔。然后，将该层置于用硅烷偶联剂、三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯处理的载玻片顶上。然后，将该层置于烘箱中，并将其在 65°C 下加热 20 小时，将所述 PFPE 层永久地粘接到载玻片上。然后，可以将小针置于入口中来引入流体。

### 实施例 8

#### 热自由基-部分固化

#### PDMS 粘合

将液体聚(二甲基硅氧烷)前体倒在包含通道形状的特征的 100- $\mu\text{m}$  的微流体母版上。然后，将晶片置于 80°C 的烘箱中 3 小时。单独地，对第二块包含通道形状的特征的母版用小滴液体 PFPE 前体在其顶部以 3700 rpm 旋涂 1 分钟，至厚度为约 20  $\mu\text{m}$ 。然后，在氮气吹扫下将晶片置于 65°C 的烘箱中 2-3 小时。然后，取下 PDMS 层、修整并且使用鲁尔钻冲钻通入孔。然后，用氧等离子体处理该层 20 分钟，接着用硅烷偶联剂、三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯处理。然后，将处理过的 PDMS 层置于部分固化的 PFPE 薄层的顶部，并且在 65°C 下加热 10 小时。然后，修整薄层并且从母版取下粘合层。使用鲁尔钻冲钻出流体入孔和出孔。然后，将粘合的层置于载玻片上部分固化的 PFPE 光滑层上，并且将其在 65°C 下加热 10 小时。然后，像 Unger, M.等在 *Science*. **2000**, 288, 113-6 报道的一样，可以将小针置于入口中来引入流体，并且开启膜阀。

### 实施例 9

#### 热自由基固化

#### 使用 SYLGARD 184®和官能化 PDMS 的 PDMS 粘合

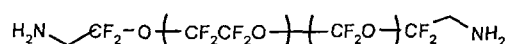
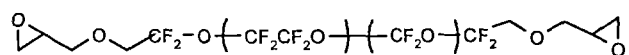
设计液体聚(二甲基硅氧烷)前体，使之可以是基础或者 SYLGARD 184®固化组分的一部分。所述前体包含潜在的官能团例如环氧、甲基丙

烯酸酯或者胺，并将其与标准的固化剂混合，以及倾倒在包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的微流体母版上。然后，将晶片置于 80 $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中 3 小时。单独地，对第二块包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的母版用小滴液体 PFPE 前体在其顶部以 3700 rpm 旋涂 1 分钟，至厚度为约 20  $\mu\text{m}$ 。然后，在氮气吹扫下将晶片置于 65 $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中 2-3 小时。然后，取下 PDMS 层、修整并且使用鲁尔钻冲钻通入孔。然后，将处理过的 PDMS 层置于部分固化的 PFPE 薄层的顶部，并在 65 $^{\circ}\text{C}$  下加热 10 小时。然后，修整薄层并且从母版取下粘合层。使用鲁尔钻冲钻出流体入孔和出孔。然后，将粘合的层置于载玻片上部分固化的 PFPE 光滑层上，并将其在 65 $^{\circ}\text{C}$  下加热 10 小时。然后，像 Unger, M.等在 *Science*. 2000, 288, 113-6 报道的一样，可以将小针置于入口中来引入流体，并且开启膜阀。

### 实施例 10

#### 环氧/胺

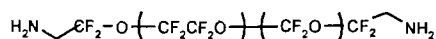
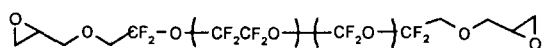
以理想配比将如下所示包含 PFPE 二环氧和 PFPE 二胺的双组分液体 PFPE 前体体系系统混合到一起，并将其倾倒在包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的微流体母版上。使用 PDMS 模具在所需区域中承载厚度约 3 mm 的所述液体。然后，将晶片置于 65 $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中 5 小时。然后，取下固化的层、修整并且使用鲁尔钻冲钻通入孔。然后，将该层置于清洁的载玻片顶上，并且可以通过所述入孔引入流体。



### 实施例 11

#### 环氧/胺-过量 与玻璃的粘合

以 4:1 的环氧:胺的比例将如下所示包含 PFPE 二环氧和 PFPE 二胺的双组分液体 PFPE 前体体系例混合到一起, 使环氧过量, 并将其倾倒在包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的微流体母版上。使用 PDMS 模具在所需区域中承载厚度约 3 mm 的所述液体。然后, 将晶片置于 65 $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中 5 小时。然后, 取下固化的层、修整并且使用鲁尔钻冲钻通入孔。然后, 将该层置于已经用硅烷偶联剂、氨丙基三乙氧基硅烷处理的清洁载玻片顶上。然后, 将载玻片在 65 $^{\circ}\text{C}$  下加热 5 小时, 使所述装置永久地粘合到载玻片上。然后, 可以通过所述入孔引入流体。

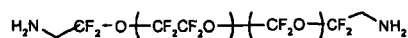
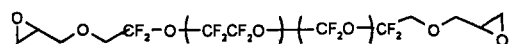


## 实施例 12

### 环氧/胺-过量

### 与 PFPE 层的粘合

以 1:4 的环氧:胺的比例将如下所示包含 PFPE 二环氧和 PFPE 二胺的双组分液体 PFPE 前体体系混合到一起, 使得胺过量, 并将其倾倒在包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的微流体母版上。使用 PDMS 模具在所需区域中承载厚度约 3 mm 的所述液体。单独地, 以 4:1 的环氧:胺比例混合以使环氧单元过量的小滴液体 PFPE 前体涂布包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的第二母版, 并且在 3700 rpm 下旋涂 1 分钟至厚度为约 20  $\mu\text{m}$ 。然后, 将晶片置于 65 $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中 5 小时。然后, 取下厚层、修整并且使用鲁尔钻冲钻通入孔。然后, 将该厚层置于固化的 PFPE 薄层的顶部, 并且在 65 $^{\circ}\text{C}$  下加热 10 小时。然后, 修整薄层并从母版取下粘合的所述层。使用鲁尔钻冲钻出流体入孔和出孔。然后, 将粘合的层置于已经用硅烷偶联剂、氨丙基三乙氧基硅烷处理过的载玻片上, 并且在 65 $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中加热 5 小时, 以使装置与载玻片粘合。然后, 像 Unger, M.等在 *Science*. 2000, 288, 113-6 报道的一样, 可以将小针置于入口中来引入流体, 并且开启膜阀。

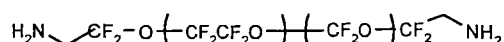
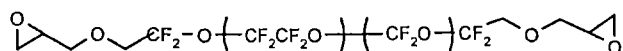


### 实施例 13

#### 环氧/胺-过量

#### 与 PDMS 层的粘合

将液体聚(二甲基硅氧烷)前体倒在包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的微流体母版上。然后,将晶片置于 80 $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中 3 小时。单独地,以 4:1 的环氧:胺比例混合、以使环氧单元过量的小滴液体 PFPE 前体涂布包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的第二母版,并且在 3700 rpm 下旋涂 1 分钟至厚度为约 20  $\mu\text{m}$ 。然后,将晶片置于 65 $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中 5 小时。然后,取下 PDMS 层、修整并且使用鲁尔钻冲钻通入孔。然后,用氧等离子体处理该层 20 分钟,接着用硅烷偶联剂、氨丙基三乙氧基硅烷处理。然后,将处理过的 PDMS 层置于 PFPE 薄层的顶部,并在 65 $^{\circ}\text{C}$  下加热 10 小时来粘合所述两层。然后,修整该薄层并从母版取下粘合的层。使用鲁尔钻冲钻出流体入孔和出孔。然后,将粘合的层置于用硅烷偶联剂、氨丙基三乙氧基硅烷处理的载玻片上,并将其在 65 $^{\circ}\text{C}$  下加热 10 小时。然后,像 Unger, M.等在 *Science*. 2000, 288, 113-6 报道的一样,可以将小针置于入口中来引入流体,并且开启膜阀。

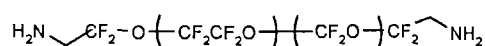
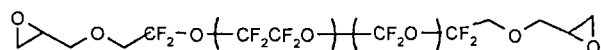


### 实施例 14

#### 环氧/胺-过量

#### 与 PFPE 层粘合、生物分子的连接

以1:4的环氧:胺的比例将如下所示包含PFPE二环氧和PFPE二胺的双组分液体PFPE前体体系混合到一起, 使得胺过量, 并将其倾倒在包含通道形状的100- $\mu\text{m}$ 特征的微流体母版上。使用PDMS模具在所需区域中承载厚度约3 mm的所述液体。单独地, 以4:1的环氧:胺比例混合、以使环氧单元过量的小滴液体PFPE前体涂布包含通道形状的100- $\mu\text{m}$ 特征的第二母版, 并且在3700 rpm下旋涂1分钟至厚度为约20  $\mu\text{m}$ 。然后, 将晶片置于65 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中5小时。然后, 取下厚层、修整并且使用鲁尔钻冲钻通入孔。然后, 将该厚层置于固化的PFPE薄层的顶部, 并在65 $^{\circ}\text{C}$ 下加热5小时。然后, 修整该薄层并且从母版取下粘合层。使用鲁尔钻冲钻出流体入孔和出孔。然后, 将粘合的层置于用硅烷偶联剂、氨丙基三乙氧基硅烷处理过的载玻片上, 并在65 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中加热5小时, 以将所述设计与载玻片粘合。然后, 像Unger, M.等在*Science*. 2000, 288, 113-6报道的一样, 可以将小针置于入口中来引入流体, 并且开启膜阀。然后, 使包含用游离胺官能化的蛋白质的水溶液流过衬有未反应的环氧部分的通道, 由此使所述通道被蛋白质官能化。



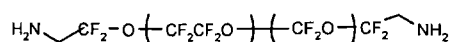
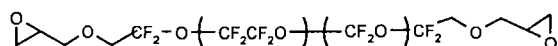
### 实施例 15

#### 环氧/胺-过量

#### 与 PFPE 层粘合、带电物种的连接

以1:4的环氧:胺的比例将如下所示包含PFPE二环氧和PFPE二胺的双组分液体PFPE前体体系混合到一起, 使得胺过量, 并且将其倾倒在包含通道形状的100- $\mu\text{m}$ 特征的微流体母版上。使用PDMS模具在所需区域中承载厚度约3 mm的所述液体。单独地, 以4:1的环氧:胺比例混合、以使环氧单元过量的小滴液体PFPE前体涂布包含通道形状的100- $\mu\text{m}$ 特征的第二

母版，并且在3700 rpm下旋涂1分钟至厚度为约20 μm。然后，将晶片置于65°C的烘箱中5小时。然后，取下厚层、修整并且使用鲁尔钻冲钻通入孔。然后，将该厚层置于固化的PFPE薄层的顶部，并且在65°C下加热5小时。然后，修整该薄层并且从母版取下粘合层。使用鲁尔钻冲钻出流体入孔和出孔。然后，将粘合的层置于用硅烷偶联剂、氨丙基三乙氧基硅烷处理的载玻片上，并在65°C的烘箱中加热5小时，以将所述设计与载玻片粘合。然后，像Unger, M.等在在Science. 2000, 288, 113-6报道的一样，可以将小针置于入口中来引入流体，并且开启膜阀。然后，使包含用游离胺官能化的带电分子的水溶液流过衬有未反应的环氧部分的通道，由此使所述通道被带电分子官能化。

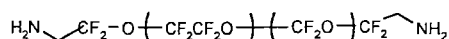
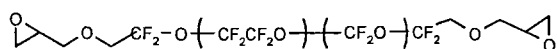


## 实施例 16

### 环氧/胺-部分固化

#### 与玻璃的粘合

以理想配比将如下所示包含PFPE二环氧和PFPE二胺的双组分液体PFPE前体体系混合到一起，并将其倾倒在包含通道形状的100-μm特征微流体母版上。使用PDMS模具在所需区域中承载厚度约3 mm的所述液体。然后，将晶片置于65°C的烘箱中0.5小时，使其部分固化。然后，取下部分固化的层、修整并且使用鲁尔钻冲钻通入孔。然后，将该层置于用硅烷偶联剂、氨丙基三乙氧基硅烷处理过的载玻片上，并将其在65°C下加热5小时，以使其与载玻片粘合。然后，可以将小针置于入口中来引入流体。

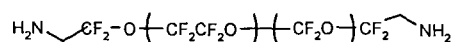
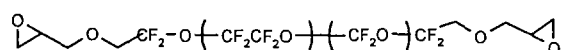


## 实施例 17

### 环氧/胺-部分固化

#### 层与层的粘合

以理想配比将如下所示包含 PFPE 二环氧和 PFPE 二胺的双组分液体 PFPE 前体体系混合到一起，并将其倾倒在包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征微流体母版上。使用 PDMS 模具在所需区域中承载厚度约 3 mm 的所述液体。然后，将晶片置于 65 $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中 0.5 小时，使其部分固化。然后，取下部分固化的层、修整并且使用鲁尔钻冲钻通入孔。单独地，对包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的第二母版用小滴液体 PFPE 前体在其顶部以 3700 rpm 旋涂 1 分钟，至厚度为约 20  $\mu\text{m}$ 。然后，将晶片置于 65 $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中 0.5 小时，使其部分固化。然后，将该厚层置于 20- $\mu\text{m}$  厚层的顶部，并且在所需区域中排列以形成密封。然后，将该层置于烘箱中，并将其在 65 $^{\circ}\text{C}$  下加热 1 小时以粘合两层。然后，修整薄层并且从母版取下粘合层。使用鲁尔钻冲钻出流体入孔和出孔。然后，将粘合的层置于用硅烷偶联剂、氨丙基三乙氧基硅烷处理过的载玻片上，并且将其在 65 $^{\circ}\text{C}$  下加热 10 小时。然后，像 Unger, M.等在 *Science*. **2000**, 288, 113-6 报道的一样，可以将小针置于入口中来引入流体，并且开启膜阀。



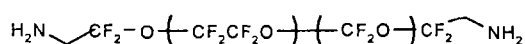
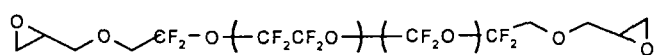
## 实施例 18

### 环氧/胺-部分固化

#### PDMS 的粘合

将液体聚(二甲基硅氧烷)前体倾倒在包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征微流体母版上。然后，将晶片置于 80 $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中 3 小时。然后，取下固化的 PDMS 层、修整并且使用鲁尔钻冲钻通入孔。再用氧等离子体处理该层

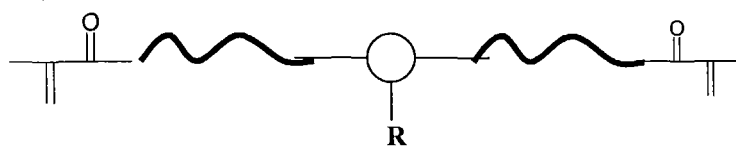
20分钟，接着用硅烷偶联剂、氨丙基三乙氧基硅烷处理。单独地，用以理想配比混合的液体PFPE前体小滴在3700 rpm下旋涂包含通道形状的100- $\mu\text{m}$ 特征的第二母版1分钟，至厚度为约20  $\mu\text{m}$ 。然后，将晶片置于65  $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中0.5小时。然后，将处理过的PDMS层置于部分固化的PFPE薄层的顶部，并在65  $^{\circ}\text{C}$ 下加热1小时。然后，修整薄层并且从母版取下粘合层。使用鲁尔钻冲钻出流体入孔和出孔。然后，将粘合的层置于用硅烷偶联剂、氨丙基三乙氧基硅烷处理过的载玻片上，并将其在65  $^{\circ}\text{C}$ 下加热10小时。然后，像Unger, M.等在*Science*. 2000, 288, 113-6报道的一样，可以将小针置于入口中来引入流体，并且开启膜阀。



### 实施例 19

#### 后固化可获取的潜在官能团的光固化 与玻璃的粘合

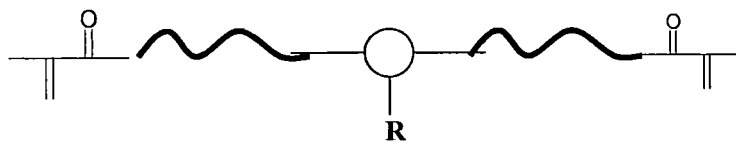
将具有以下所示结构的液体 PFPE 前体(其中 R 是环氧基团，曲线是 PFPE 链，圆圈是连接分子)与 1 重量%的自由基光敏引发剂混合，并将其倾倒在包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的微流体母版上。使用 PDMS 模具在所需区域中承载厚度约 3 mm 的所述液体。然后，将晶片置于 UV 室中，并且在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ )下 10 分钟。然后，从所述母版上取下完全固化的层，并且使用鲁尔钻冲钻出入孔。将所述装置置于用硅烷偶联剂、氨丙基三乙氧基硅烷处理过的载玻片上，并且将其在 65  $^{\circ}\text{C}$  下加热 15 小时，永久地将所述装置粘合到载玻片上。然后，可以将小针置于入口中来引入流体。



## 实施例 20

### 后固化可获取的潜在官能团的光固化 与 PFPE 的粘合

将具有以下所示结构的液体 PFPE 前体(其中 R 是环氧基团, 曲线是 PFPE 链, 圆圈是连接分子)与 1 重量%的自由基光敏引发剂混合, 并将其倾倒在包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的微流体母版上。使用 PDMS 模具在所需区域中承载厚度约 3 mm 的所述液体。然后, 将晶片置于 UV 室中, 并且在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ )下 10 分钟。然后从所述母版上取下完全固化的层, 并且使用鲁尔钻冲钻出入孔。单独地, 用液体 PFPE 前体(其中 R 是胺基)的小滴在 3700 rpm 下旋涂包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的第二母版顶部 1 分钟, 至厚度为约 20  $\mu\text{m}$ 。然后, 将晶片置于 UV 室中, 并且在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10 分钟。然后, 将较厚的层置于 20- $\mu\text{m}$  厚层的顶部, 并且在所需区域中排列以形成密封。然后, 将所述层置于烘箱中, 并将其在 65 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 2 小时。然后, 修整薄层并从母版取下粘合层。使用鲁尔钻冲钻出流体入孔和出孔。然后, 将粘合的层置于用硅烷偶联剂、氨丙基三乙氧基硅烷处理过的载玻片上, 并将其在 65 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 15 小时, 永久地将所述装置粘合到载玻片上。然后, 像 Unger, M.等在 *Science*. 2000, 288, 113-6 报道的一样, 可以将小针置于入口中来引入流体, 并且开启膜阀。

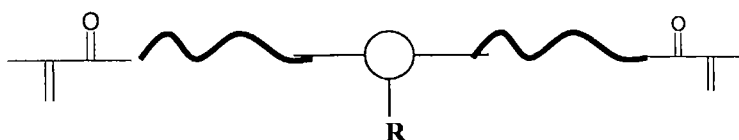


## 实施例 21

### 后固化可获取的潜在官能团的光固化 与 PDMS 的粘合

将液体聚(二甲基硅氧烷)前体倒在包含通道形状的100- $\mu\text{m}$ 特征的微

流体母版上。然后，将晶片置于80℃的烘箱中3小时。然后，取下固化的PDMS层、修整并且使用鲁尔钻冲钻通入孔。再用氧等离子体处理该层20分钟，接着用硅烷偶联剂、氨丙基三乙氧基硅烷处理。单独地，用液体PFPE前体(其中R是环氧)的小滴在3700 rpm下旋涂包含通道形状的100- $\mu\text{m}$ 特征的第二母版顶部1分钟，至厚度为约20  $\mu\text{m}$ 。然后，将晶片置于UV室中，并且在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10分钟。然后，将较厚的PDMS层置于20- $\mu\text{m}$ 厚层的顶部，并在所需区域中排列以形成密封。随后将该层置于烘箱中，并将其在65℃下加热2小时。然后，修整薄层并且从母版取下粘合层。使用鲁尔钻冲钻出流体入孔和出孔。再将粘合的层置于用硅烷偶联剂、氨丙基三乙氧基硅烷处理过的载玻片上，并将其在65℃下加热15小时，永久地将所述装置粘合到载玻片上。然后，像Unger, M.等在*Science*. 2000, 288, 113-6报道的一样，可以将小针置于入口中来引入流体，并且开启膜阀。



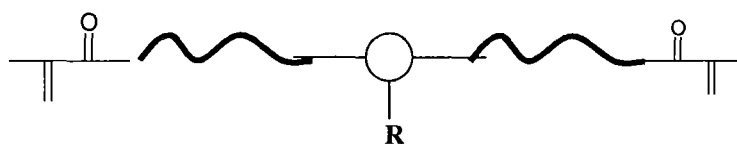
## 实施例 22

### 后固化可获取的潜在官能团的光固化

#### 生物分子的连接

将具有以下所示结构的液体 PFPE 前体(其中 R 是胺基团，曲线是 PFPE 链，圆圈是连接分子)与 1 重量%的自由基光敏引发剂混合，并将其倾倒在包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的微流体母版上。使用 PDMS 模具在所需区域中承载厚度约 3 mm 的所述液体。然后，将晶片置于 UV 室中，并且在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10 分钟。然后，从所述母版上取下完全固化的层，并使用鲁尔钻冲钻出入孔。单独地，用液体 PFPE 前体(其中 R 是环氧)的小滴在 3700 rpm 下旋涂包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征

的第二母版顶部 1 分钟，至厚度为约 20  $\mu\text{m}$ 。然后，将晶片置于 UV 室中，并在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10 分钟。然后，将较厚的层置于 20- $\mu\text{m}$  厚层的顶部，并且在所需区域中排列以形成密封。然后，将该层置于烘箱中，并将其在 65 $^{\circ}\text{C}$  下加热 2 小时。其后，修整薄层并从母版取下粘合层。使用鲁尔钻冲钻出流体入孔和出孔。然后，将粘合的层置于用硅烷偶联剂、氨丙基三乙氧基硅烷处理过的载玻片上，并将其在 65 $^{\circ}\text{C}$  下加热 15 小时，永久地将所述装置与到载玻片粘合。然后，像 Unger, M. 等在 *Science*. **2000**, 288, 113-6 报道的一样，可以将小针置于入口中来引入流体，并且开启膜阀。然后，使包含用游离胺官能化的蛋白质的水溶液流过衬有未反应的环氧部分的通道，由此使所述通道被蛋白质官能化。



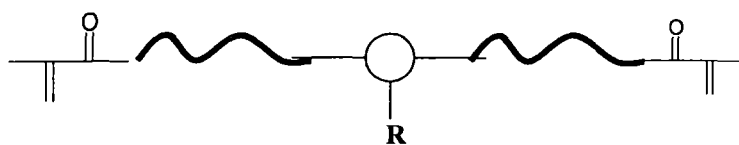
### 实施例 23

#### 后固化可获取的潜在官能团的光固化

##### 带电物种的连接

将具有以下所示结构的液体 PFPE 前体(其中 R 是胺基团，曲线是 PFPE 链，圆圈是连接分子)与 1 重量%的自由基光敏引发剂混合，并将其倾倒在包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征微流体母版上。使用 PDMS 模具在所需区域中承载厚度约 3 mm 的所述液体。然后，将晶片置于 UV 室中，并在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10 分钟。然后，从所述母版上取下完全固化的层并且使用鲁尔钻冲钻出入孔。单独地，用液体 PFPE 前体(其中 R 是环氧基)的小滴在 3700 rpm 下旋涂包含通道形状的 100- $\mu\text{m}$  特征的第二母版顶部 1 分钟，至厚度为约 20  $\mu\text{m}$ 。然后，将晶片置于 UV 室中，并在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10 分钟。然后，将较厚的层置于 20- $\mu\text{m}$  厚层的顶部，并在所需区域中排列以形成密封。其后，将该

层置于烘箱中，并将其在 65°C 下加热 2 小时。然后，修整薄层并且从母版取下粘合层。使用鲁尔钻冲钻出流体入孔和出孔。再将粘合层置于用硅烷偶联剂、氨丙基三乙氧基硅烷处理过的载玻片上，并且将其在 65°C 下加热 15 小时，永久地将所述装置与载玻片粘合。然后，像 Unger, M. 等在 *Science*. 2000, 288, 113-6 报道的一样，可以将小针置于入口中来引入流体，并且开启膜阀。然后，使包含用游离胺官能化的带电分子的水溶液流过衬有未反应环氧部分的通道，由此使所述通道被带电分子官能化。

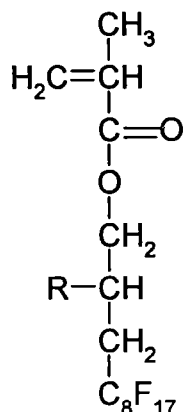


#### 实施例 24

##### 后固化可获取的潜在官能团的光固化

##### 与玻璃的粘合

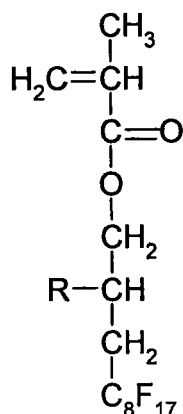
将液体PFPE二甲基丙烯酸酯前体或者单甲基丙烯酸酯PFPE大分子单体与具有以下所示结构的单体(其中R是环氧基团)混合，以及与1重量%的自由基光敏引发剂混合，并将其倾倒在包含通道形状的100- $\mu\text{m}$ 特征微流体母版上。使用PDMS模具在所需区域中承载厚度约3 mm的所述液体。然后，将晶片置于UV室中，并在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10分钟。再从所述母版上取下完全固化的层，并使用鲁尔钻冲钻出入孔。将所述装置置于用硅烷偶联剂、氨丙基三乙氧基硅烷处理过的载玻片上，并将其在65°C下加热15小时，永久地将所述装置与载玻片粘合。然后，可以将小针置于入口中来引入流体。



### 实施例 25

#### 后固化可获取的潜在官能团的光固化 与玻璃的粘合

将液体PFPE二甲基丙烯酸酯前体与具有以下所示结构的单体(其中R是环氧基团)混合, 以及与1重量%的自由基光敏引发剂混合, 并将其倾倒在包含通道形状的100- $\mu\text{m}$ 特征微流体母版上。使用PDMS模具在所需区域中承载厚度约3 mm的所述液体。然后, 将晶片置于UV室中, 并在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10分钟。然后, 从所述母版上取下完全固化的层, 并且使用鲁尔钻冲钻出入孔。单独地, 用液体PFPE前体的小滴旋加上功能单体(其中R是胺基团)涂覆包含通道形状的100- $\mu\text{m}$ 特征的第二母版顶部1分钟, 至厚度为约20  $\mu\text{m}$ 。然后, 将晶片置于UV室中, 并在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10分钟。然后, 将较厚的层置于20- $\mu\text{m}$ 厚层的顶部, 并在所需区域中排列以形成密封。然后, 将该层置于烘箱中, 并将其在65 $^{\circ}\text{C}$ 下加热2小时。其后, 修整薄层并且从母版取下粘合层。使用鲁尔钻冲钻出流体入孔和出孔。然后, 将粘合的层置于用硅烷偶联剂、氨丙基三乙氧基硅烷处理过的载玻片上, 并且将其在65 $^{\circ}\text{C}$ 下加热15小时, 永久地将所述设计与载玻片粘合。然后, 像Unger, M.等在*Science*. **2000**, 288, 113-6报道的一样, 可以将小针置于入口中来引入流体, 并且开启膜阀。

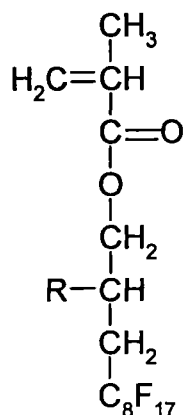


### 实施例 26

#### 后固化可获取的潜在官能团的光固化

#### 与 PDMS 的粘合

将液体聚(二甲基硅氧烷)前体倒在包含通道形状的100- $\mu\text{m}$ 特征的微流体母版上。然后,将晶片置于80 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中3小时。然后,取下固化的PDMS层、修整并且使用鲁尔钻冲钻通入孔。再用氧等离子体处理该层20分钟,接着用硅烷偶联剂、氨丙基三乙氧基硅烷处理。单独地,用液体PFPE二甲基丙烯酸酯前体的小滴加上功能单体(其中R是环氧)加上光敏引发剂,在3700 rpm下旋涂包含通道形状的100- $\mu\text{m}$ 特征的第二母版顶部1分钟,至厚度为约20  $\mu\text{m}$ 。然后,将晶片置于UV室中,并在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10分钟。然后,将较厚的PDMS层置于20- $\mu\text{m}$ 厚层的顶部,并且在所需区域中排列以形成密封。然后,将该层置于烘箱中,并将其在65 $^{\circ}\text{C}$ 下加热2小时。然后,修整薄层并且从母版取下粘合层。使用鲁尔钻冲钻出流体入孔和出孔。然后,将粘合的层置于用硅烷偶联剂、氨丙基三乙氧基硅烷处理过的载玻片上,并且将其在65 $^{\circ}\text{C}$ 下加热15小时,以便永久地将所述装置与载玻片粘合。然后,像Unger, M.等在*Science*. **2000**, 288, 113-6报道的一样,可以将小针置于入口中来引入流体,并且开启膜阀。

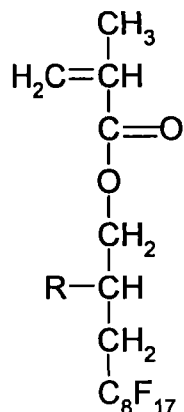


### 实施例 27

#### 后固化可获取的潜在官能团的光固化

#### 生物分子的连接

将液体PFPE二甲基丙烯酸酯前体与具有以下所示结构的单体(其中R是胺基)混合, 以及与1重量%的自由基光敏引发剂混合, 并将其倾倒在包含通道形状的100- $\mu\text{m}$ 特征微流体母版上。使用PDMS模具在所需区域中承载厚度约3 mm的所述液体。然后, 将晶片置于UV室中, 并在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10分钟。然后, 从所述母版上取下完全固化的层, 并使用鲁尔钻冲钻出入孔。单独地, 用液体PFPE二甲基丙烯酸酯前体的小滴加上功能单体(其中R是环氧基), 在3700 rpm下旋涂包含通道形状的100- $\mu\text{m}$ 特征的第二母版顶部1分钟, 至厚度为约20  $\mu\text{m}$ 。然后, 将晶片置于UV室中, 并在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10分钟。再将该厚层置于20- $\mu\text{m}$ 厚层的顶部, 并在所需区域中排列以形成密封。其后将该层置于烘箱中, 并将其在65 $^{\circ}\text{C}$ 下加热2小时。然后, 修整薄层并且从母版取下粘合层。使用鲁尔钻冲钻出流体入孔和出孔。然后, 将粘合层置于用硅烷偶联剂、氨丙基三乙氧基硅烷处理过的载玻片上, 并将其在65 $^{\circ}\text{C}$ 下加热15小时, 以便永久地将所述装置与载玻片粘合。然后, 像Unger, M.等在*Science*. 2000, 288, 113-6报道的一样, 可以将小针置于入口中来引入流体, 并且开启膜阀。然后, 使包含用游离胺官能化的蛋白质水溶液流过衬有未反应的环氧部分的通道, 由此使所述通道被蛋白质官能化。

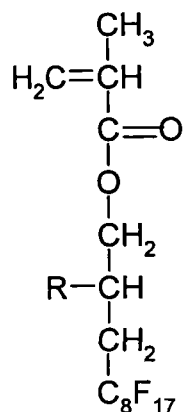


### 实施例 28

#### 后固化可获取的潜在官能团的光固化

##### 带电分子的连接

将液体PFPE二甲基丙烯酸酯前体与具有以下所示结构的单体(其中R是胺基团)混合, 以及与1重量%的自由基光敏引发剂混合, 并将其倾倒在包含通道形状的100- $\mu\text{m}$ 特征的微流体母版上。使用PDMS模具在所需区域中承载厚度约3 mm的所述液体。然后, 将晶片置于UV室中, 并在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10分钟。然后, 从所述母版上取下完全固化的层, 并且使用鲁尔钻冲钻出入孔。单独地, 用液体PFPE二甲基丙烯酸酯前体的小滴加上功能单体(其中R是环氧基), 在3700 rpm下旋涂包含通道形状的100- $\mu\text{m}$ 特征的第二母版顶部1分钟, 至厚度为约20  $\mu\text{m}$ 。然后, 将晶片置于UV室中, 并在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10分钟。然后, 将较厚的层置于20- $\mu\text{m}$ 厚层的顶部, 并在所需区域中排列以形成密封。然后将该层置于烘箱中, 并将其在65 $^{\circ}\text{C}$ 下加热2小时。再修整薄层, 并从母版取下粘合层。使用鲁尔钻冲钻出流体入孔和出孔。然后将粘合的层置于用硅烷偶联剂、氨丙基三乙氧基硅烷处理过的载玻片上, 并将其在65 $^{\circ}\text{C}$ 下加热15小时, 以便永久粘合所述装置与载玻片。然后, 像Unger, M.等在*Science*. 2000, 288, 113-6报道的, 可以将小针置于入口中来引入流体, 并且开启膜阀。然后, 使包含用游离胺官能化的带电分子水溶液流过衬有未反应的环氧部分的通道, 由此使所述通道被带电分子官能化。



### 实施例 29

#### 使用牺牲通道制造 PFPE 微流体装置

横跨载玻片用刮刀刮过液体PFPE二甲基丙烯酸酯前体的小滴，产生光滑平坦的PFPE层。然后将载玻片置于UV室中，并在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10分钟。在所述平坦光滑的PFPE层上布置通道形状的聚乳酸构成的支架。将液体PFPE二甲基丙烯酸酯前体与1重量%的自由基光敏引发剂混合，并将其倾倒在該支架上。使用PDMS模具在所需区域中承载厚度约3 mm的所述液体。然后将该装置置于UV室中，并在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10分钟。其后，可以使所述装置在150℃下加热24小时来降解聚(乳酸)，从而以通道形状显露出留下的空隙。

### 实施例30

#### 使用185-nm的光将PFPE装置与玻璃粘合

将液体PFPE二甲基丙烯酸酯前体与1重量%的自由基光敏引发剂混合，并将其倾倒在包含通道形状的100- $\mu\text{m}$ 特征的微流体母版上。使用PDMS模具在所需区域中承载厚度约3 mm的所述液体。然后，将晶片置于UV室中，并在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10分钟。单独地，对包含通道形状的100- $\mu\text{m}$ 特征的第二母版用液体PFPE前体的小滴在其顶部以3700 rpm旋涂1分钟，至厚度为约20  $\mu\text{m}$ 。然后，将晶片置于UV室中，并在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10分钟。然后，取下较厚的层，

修整并且使用鲁尔钻冲钻通入孔。再将该厚层置于20- $\mu\text{m}$ 厚层的顶部，并在所需区域中排列以形成密封。其后，将该层置于烘箱中并且使其在120 $^{\circ}\text{C}$ 下加热2小时。随后，修整薄层并且从母版取下粘合层。使用鲁尔钻冲钻出流体入孔和出孔。然后将粘合的层置于清洁的载玻片上，以使其形成密封。将该装置暴露于185 nm的紫外光下20分钟，从而在所述装置和玻璃之间形成永久粘合。然后，像Unger, M.等在*Science*. 2000, 288, 113-6报道的一样，可以将小针置于入口中来引入流体，并且开启膜阀。

### 实施例31

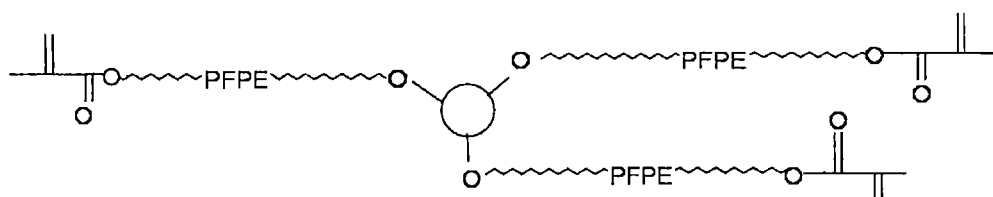
#### 封装装置的“环氧浇铸”方法

将液体PFPE二甲基丙烯酸酯前体与1重量%的自由基光敏引发剂混合，并将其倾倒在包含通道形状的100- $\mu\text{m}$ 特征的微流体母版上。使用PDMS模具在所需区域中承载厚度约3 mm的所述液体。然后，将晶片置于UV室中，并在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10分钟。单独地，对包含通道形状的100- $\mu\text{m}$ 特征的第二母版用液体PFPE前体的小滴在其顶部以3700 rpm旋涂1分钟，至厚度为约20  $\mu\text{m}$ 。然后，将晶片置于UV室中，并在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10分钟。然后，取下该较厚的层，修整并且使用鲁尔钻冲钻通入孔。然后，将该厚层置于20- $\mu\text{m}$ 厚层的顶部并且在所需区域中排列以形成密封。其后，将该层置于烘箱中并且将其在120 $^{\circ}\text{C}$ 下加热2小时。然后，修整薄层并且从母版取下粘合层。使用鲁尔钻冲钻出流体入孔和出孔。然后，将粘合的层置于清洁的载玻片上，如此使其形成密封。然后，像Unger, M.等在*Science*. 2000, 288, 113-6报道的一样，可以将小针置于入口中来引入流体，并且开启膜阀。然后，将整个装置包入倒在允许固化的装置上的液体环氧前体。所述浇铸用来机械粘结所述装置与基片。

### 实施例32

#### 从三臂PFPE前体制造PFPE装置

将具有以下所示结构(其中圆圈表示连接分子)的液体PFPE前体与1重量%的自由基光敏引发剂混合,并将其倾倒在包含通道形状的100- $\mu\text{m}$ 特征的微流体母版上。使用PDMS模具在所需区域中承载厚度约3 mm的所述液体。然后,将晶片置于UV室中,并在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10分钟。单独地,对包含通道形状的100- $\mu\text{m}$ 特征的第二母版用液体PFPE前体的小滴在其顶部以3700 rpm旋涂1分钟,至厚度为约20  $\mu\text{m}$ 。然后,将晶片置于UV室中,并在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10分钟。第三步,横跨载玻片用刮刀刮小滴液体PFPE前体,产生光滑平坦的PFPE层。然后,将该载玻片置于UV室中并且在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10分钟。再取下该较厚的层,修整并且使用鲁尔钻冲钻通入孔。其后将该厚层置于20- $\mu\text{m}$ 厚层的顶部并且在所需区域中排列以形成密封。然后,将该层置于烘箱中并且使其在120 $^{\circ}\text{C}$ 下加热2小时。随后,修整薄层并且从母版取下粘合层。使用鲁尔钻冲钻出流体入孔和出孔。然后将粘合的层置于载玻片上完全固化的PFPE光滑层上,并将其在120 $^{\circ}\text{C}$ 下加热15小时。然后,像Unger, M.等在Science. 2000, 288, 113-6报道的一样,可以将小针置于入口中来引入流体,并且开启膜阀。



### 实施例33

#### 从三臂PFPE前体制造PFPE装置

用包含光敏引发剂的液体PFPE二甲基丙烯酸酯前体的小滴以3700 rpm旋涂包含通道形状的100- $\mu\text{m}$ 特征的母版其顶部1分钟,至厚度为约20  $\mu\text{m}$ 。然后,将包含光敏引发剂的PDMS二甲基丙烯酸酯倒在薄的PFPE层

顶部至厚度为3 mm。再将晶片置于UV室中，并在氮气吹扫下暴露于紫外光( $\lambda = 365$ ) 10分钟。然后，取下该层，修整并且使用鲁尔钻冲钻通入孔。随后，将该混合装置置于载玻片上并且形成密封。然后，可以将小针置于入口中来引入流体。

### 实施例34

#### 从混合的可热固化和光固化的材料形成的微流体装置

首先，测量例如5克预定量的包含少量光敏引发剂如羧基环己基苯酮的扩链的PFPE二甲基丙烯酸酯。接下来，加入1:1重量比、例如5克扩链的PFPE二异氰酸酯。接下来加入例如0.3 mL量的PFPE四醇( $M_n \sim 2000$  g/mol)，使得存在化学计量量的 $-N(C=O)-$ 和 $-OH$ 部分。然后，彻底混合所述三种组分，并且在真空下脱气。

使用光刻产生母模板并且使用氩等离子体对其涂敷金属薄层，例如金/铂。在1500 rpm下从PFPE混合物向图案化的基片旋涂用于装置的薄层。还旋涂薄的、平坦的(非图案化的)层。单独地，典型地通过在例如PDMS容器密封涂层内部汇聚材料，向金属涂敷过的母版上浇铸较厚的层。然后将所有层置于UV室中，用氮气吹扫10分钟，并在彻底的氮气吹扫下在10分钟内光固化成固态橡胶状片。其后可以修整该层并且冲钻出入孔/出孔。接下来，以记录的位置堆叠并且排列各层，使它们形成保形密封。然后，将堆叠的层在105°C下加热10分钟。加热步骤引发在光固化的基体中物理缠绕的可热固化材料的热固化。因为所述层处于保形接触，所以获得了强的粘合。然后，可以从图案化的母版上剥离两层粘附层，或者用溶剂如二甲基甲酰胺剥离，并使之与第三个还没有暴露于热下的平坦光固化的基片接触。然后，将所述三层装置在110°C下焙烧15小时，以完全粘附所有三层。

根据另一个实施方案，在介于约20摄氏度(C)和约200度C之间的温度下活化热固化剂。根据再另一个实施方案，在介于约50摄氏度(C)和约150

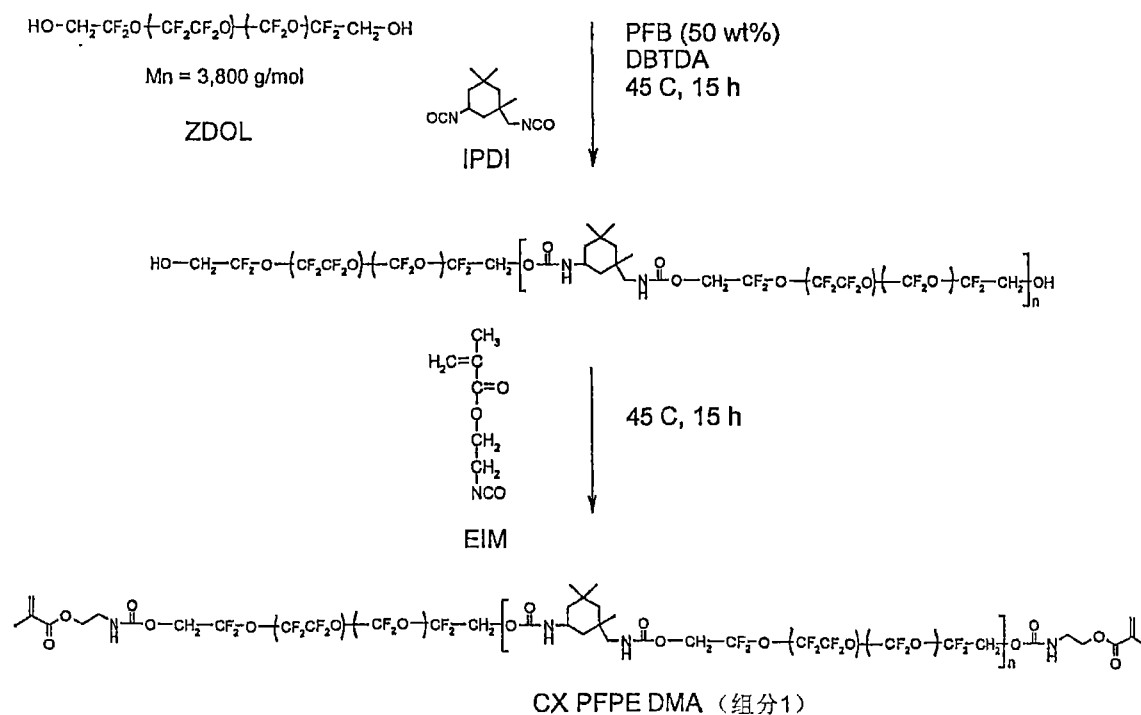
度C之间的温度下活化热固化剂。再进一步，选择热固化，使得它在介于约75摄氏度(C)和约200度C之间的温度下活化。

根据再另一个实施方案，加入材料中的光固化物质的量基本上等于热固化物质的量。在另一个实施方案中，加入材料中的热固化物质的量是光固化物质的量的约10%。根据另一个实施方案，热固化物质的量是光固化物质的量的约50%。

### 实施例35

#### 用于制造微流体装置的多组分材料

下面将说明每种组分的化学结构。在下面的实施例中，第一组分(组分1)是扩链的可光固化的PFPE液体前体。合成包括用通常的二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)，使用具有有机锡催化剂的经典氨基甲酸酯化学的可商购PFPE二醇(ZDOL)的扩链。在扩链后，用包含甲基丙烯酸酯的二异氰酸酯单体(EIM)封端所述链。





填充该光学元件。然后，通过在正交起偏器间的透射偏振光显微镜检查这些光学元件。其后由CCD照相机记录双折射结构的图像。

注意到PFPE产生了正介电液晶5CB的自发垂直排列，如图14中所示。该排列在大的长度规模(几厘米)上是均匀的。比较PFPE上的5CB与其上的负介电液晶MLC-6608的排列，如图15的部分A和B中所示。图15的部分A表示偏振显微照片，显示了5CB的垂直排列，而图15的部分B表示了负介电LC MLC-6608的自发平面排列。这种排列是不均匀的，但是却表现出平面排列的畴区。证实这些排列特性对于氟代材料是独一无二的。使用特氟隆AF和全氟硅烷排列层的对照实验显示了5CB的垂直排列和MLC-6608的平面排列。

在裸玻璃基片上进行相似的实验，结果是5CB和MLC-6608都具有随机畴区的平面排列。

### 实施例37

#### 薄膜PFPE排列层的表面能测量

制备PFPE薄膜用于接触角实验。通过在乙醇中超声30 min、接着UVO处理20 min来清洗导电玻璃基片(涂有氧化铟锡(ITO))。通过在1000 RPM下旋涂1 min在该清洁的基片上沉积PFPE薄膜。通过在连续的氮气吹扫下的紫外光曝光来固化PFPE膜。在固化前用氮气吹扫UV室10 min，然后使膜暴露于紫外照射下20 min。

使用标准测角计，对于PFPE薄膜以及特氟隆AF和聚酰亚胺的薄膜、全氟硅烷的自组装单层、DMOAP和CTAB、以及清洁的涂有ITO的玻璃测量水和乙二醇的静态接触角。然后，使用Owens-Wendt等式计算这些材料的表面能。在图13中汇总给出了所计算的表面能。应当指出，氟代材料并且具体地说是PFPE的表面能远低于如DMOAP和聚酰亚胺的标准排列层的表面能。

### 实施例38

#### 薄膜PFPE排列层的预处理或“酸洗”

通过预处理或者“酸洗”PFPE薄膜来检查极性和非极性环境对PFPE的LC排列能力的影响。通过在乙醇中超声30 min、接着UVO处理20 min来清洗导电玻璃基片(涂有氧化铟锡(ITO))。通过在1000 RPM下旋涂1 min在该清洁的基片上沉积PFPE薄膜。通过在连续的氮气吹扫下用紫外光曝光来固化PFPE膜。在固化前用氮气吹扫UV室10 min, 然后使膜暴露于紫外照射下20 min。在固化时, 将PFPE涂布的基片浸在甲苯中或者水中一整夜, 并且通过如下三种方法之一干燥: 用氮气流、在空气中一整夜、或者在真空下。所有干燥方法实现相同的排列结果。一旦干燥, 将在相同溶剂中“酸洗”的两片PFPE涂布的基片夹在一起、由40  $\mu\text{m}$ 间隔物分开并用环氧密封。然后, 在向列型至各向同性型转变温度以上的温度下, 通过毛细管作用, 用向列型LC者5CB ( $\Delta\epsilon > 0$ )或MLC-6608 ( $\Delta\epsilon < 0$ )填充该光学元件。然后, 通过在正交起偏器间的透射偏振光显微镜检查这些光学元件。其后, 由CCD照相机记录双折射结构的图像。

在图16中, 部分A和B中显示了使用在甲苯中“酸洗”的PFPE排列层的光学元件的LC双折射结构。使用这些基片实现了正和负的介电LC的垂直排列。在水中“酸洗”的PFPE排列层对于LC指向矢具有非常不同的取向作用, 如图17中部分A和B所示。在图17中, 部分A和B表示了正和负介电LC的平面排列。但是, 这种平面排列表现出具有高的预倾角, 因此暗和亮状态间的对比度降低。

在裸玻璃基片上进行相似的实验, 结果是5CB和MLC-6608都具有随机畴区的平面排列。

### 实施例39

#### PFPE Langmuir-Blodgett膜的排列层

制造液晶光学元件来检测PFPE的Langmuir-Blodgett膜的排列特性,

如图18的部分A、B和C中所示。通过在乙醇中超声30 min、接着UVO处理20 min来清洗导电玻璃基片(涂有氧化铟锡(ITO))。用乙酸丁酯清洗标准的Langmuir-Blodgett槽(KSV仪器),并且通过标准方法校准。制备0.5重量%的PFPE在Solkane中的溶液,并逐滴沉积到槽的水层上。在表面压力为2 mN/m和浸入速率为1.0 mm/min下制备1、5和10层厚度的LB膜。通过在连续的氮气吹扫下用紫外光曝光来固化PFPE LB膜。在固化前用氮气吹扫UV室10 min,然后使膜暴露于紫外照射下20 min。在固化时,将具有相同层数的两层PFPE LB膜夹在一起、由40  $\mu\text{m}$ 间隔物分开并用环氧密封。然后,在向列型至各向同性型转变温度以上的温度下,通过毛细管作用,用向列型LC或5CB ( $\Delta\epsilon > 0$ )或MLC-6608 ( $\Delta\epsilon < 0$ )填充该光学元件。然后,通过在正交起偏器间的透射偏振光显微镜检查这些光学元件。其后,由CCD照相机记录双折射结构的图像。图18的部分A、B和C表示了PFPE膜的LC排列行为。对正(5CB)和负(MLC-6608)介电LC而言,5和10层厚度的LB膜都表现出相当均匀的平面排列。

图19是汇总上述实验的LC排列结构的表格。

#### 实施例40

##### 压印的PFPE排列层

制造液晶光学元件来检测PFPE压印膜的排列特性。通过在乙醇中超声30 min、接着UVO处理20 min来清洗导电玻璃基片(涂有氧化铟锡(ITO))。将几滴PFPE夹在清洁的基片和具有正弦分布的全息衍射光栅的母版之间,如图20中所示。通过在连续的氮气吹扫下用紫外光曝光来固化PFPE膜。在固化前用氮气吹扫UV室10 min,然后使膜暴露于紫外照射下20 min。在固化时除去衍射光栅,并通过原子力显微镜(AFM)检查衍射光栅和PFPE膜。AFM图像证实在PFPE膜中完美地压印出衍射光栅的正弦图案,如图22中所示。将具有相同图案的两片压印的PFPE膜夹在一起、由40  $\mu\text{m}$ 间隔物分开并用环氧密封。然后,在向列型至各向同性型转变温

度以上的温度下，通过毛细管作用，用向列型LC或5CB ( $\Delta\epsilon > 0$ )或MLC-6608 ( $\Delta\epsilon < 0$ )填充该光学元件。然后，通过在正交起偏器间的透射偏振光显微镜检查这些光学元件。然后，由CCD照相机记录双折射结构的图像。

图23显示使用具有每毫米3600条沟槽的沟槽间隔的压印排列层实现了宏观均匀的平面排列。使用每毫米间隔1200条沟槽的带沟槽的排列层也能实现平面排列。图24表示使用压印有鲨鱼皮图案的PFPE膜实现的平面排列。理论上，压印了具有理想沟槽间隔的任何图案的PFPE膜都可以产生向列LC的平面排列。

应当理解可以改变本发明公开主题的各个细节而不背离本发明公开主题的范围。此外，前述说明书只是出于举例说明的目的，而不是限制本发明的目的。

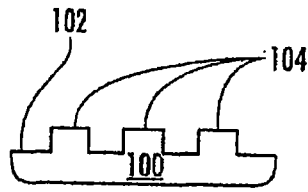


图1A

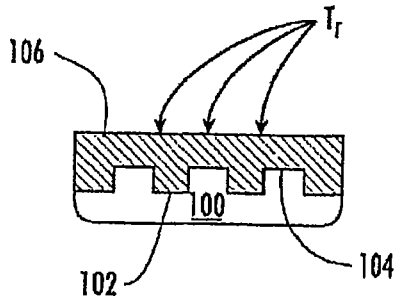


图1B

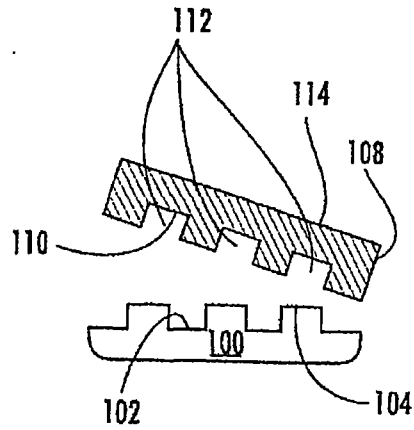


图1C

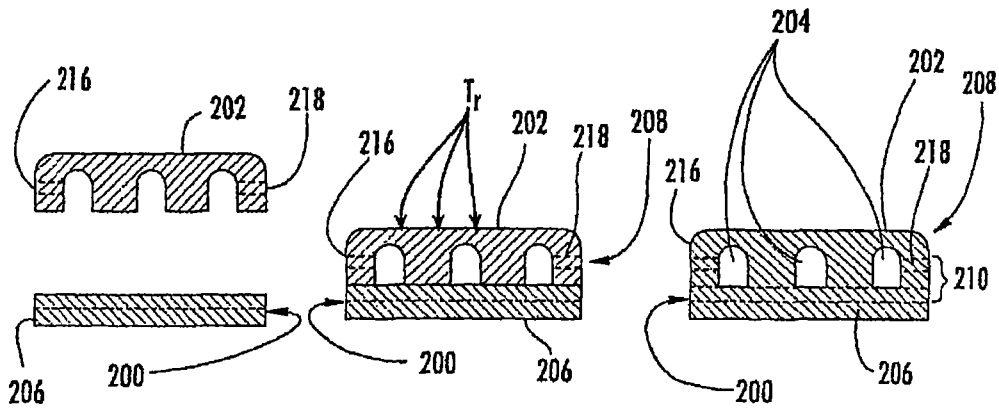


图2A

图2B

图2C

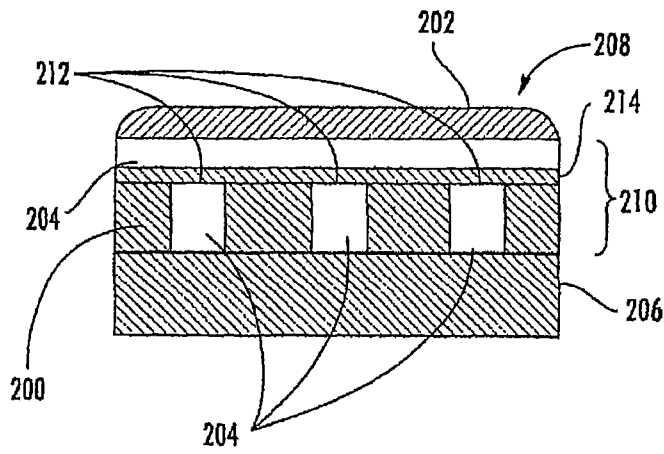
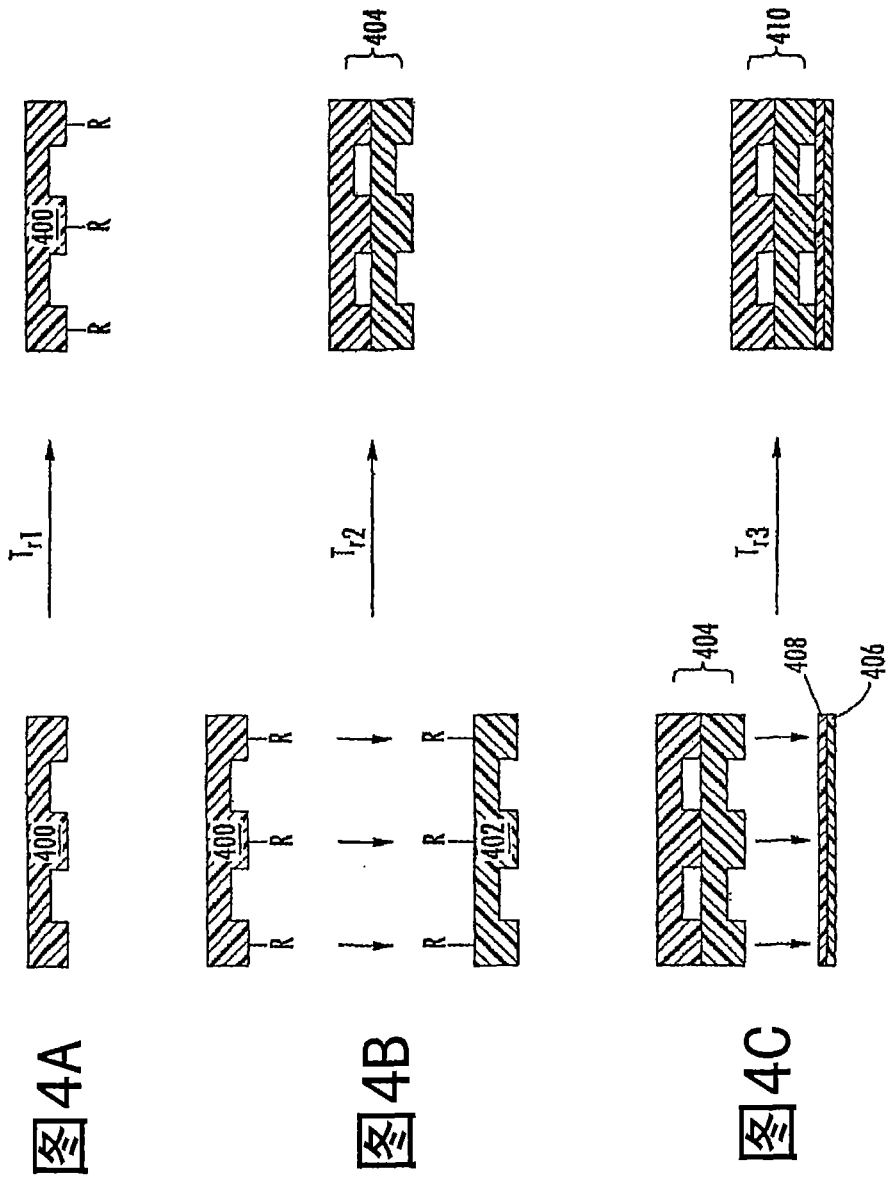


图2D





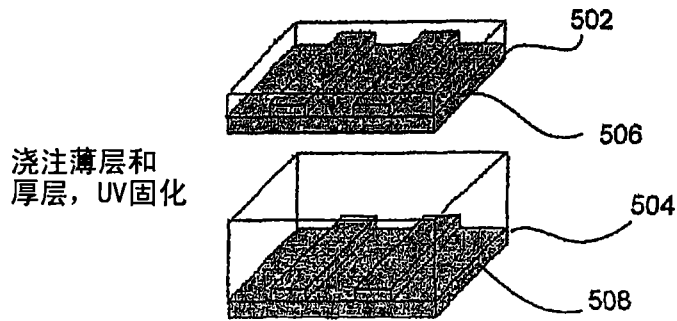


图5A

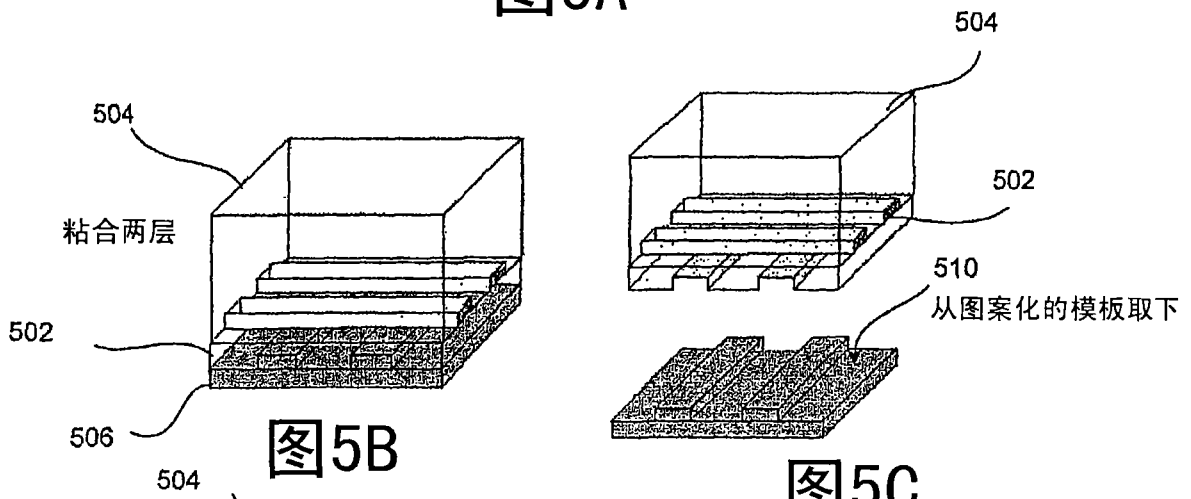


图5B

图5C

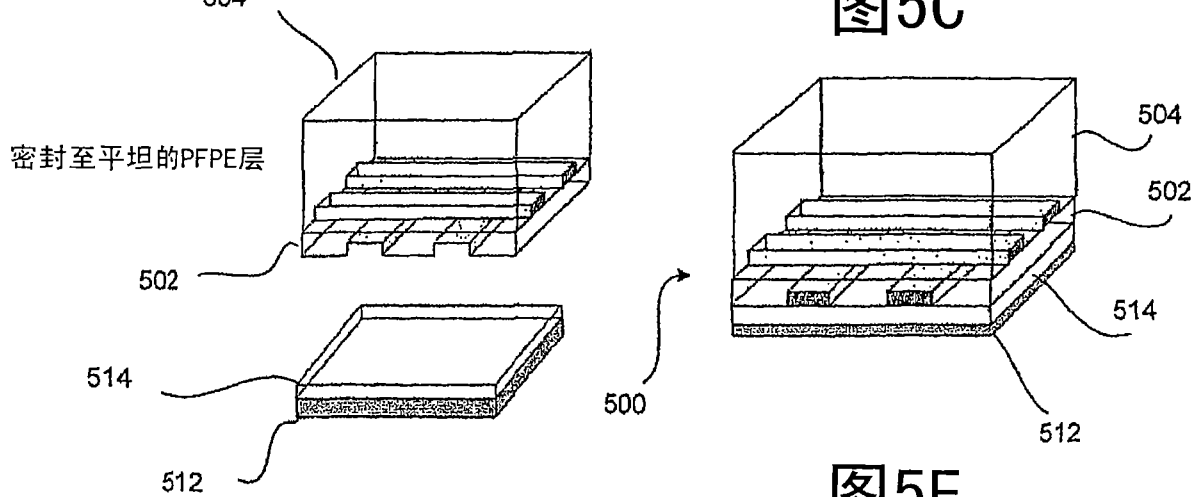
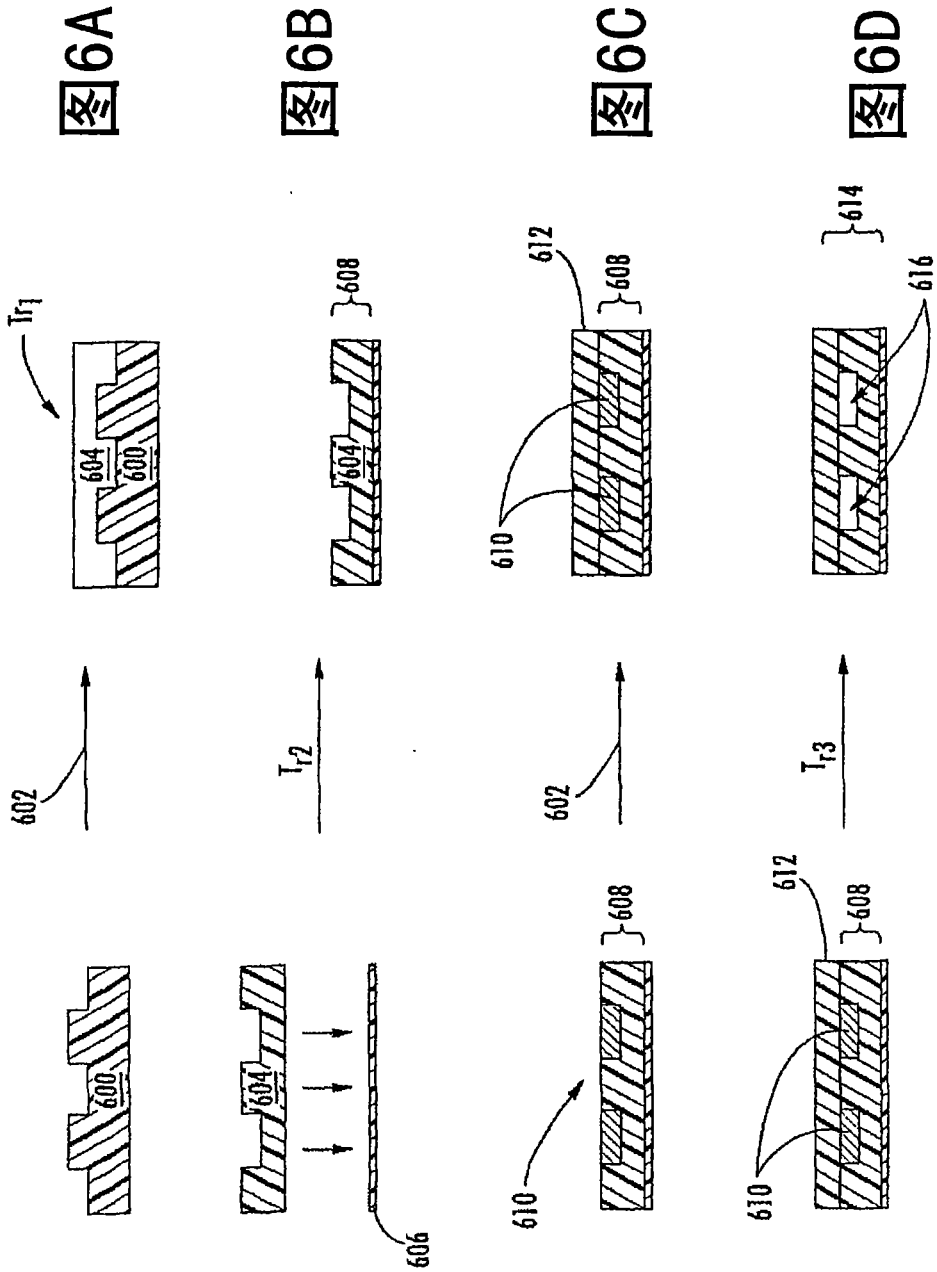


图5D

图5E



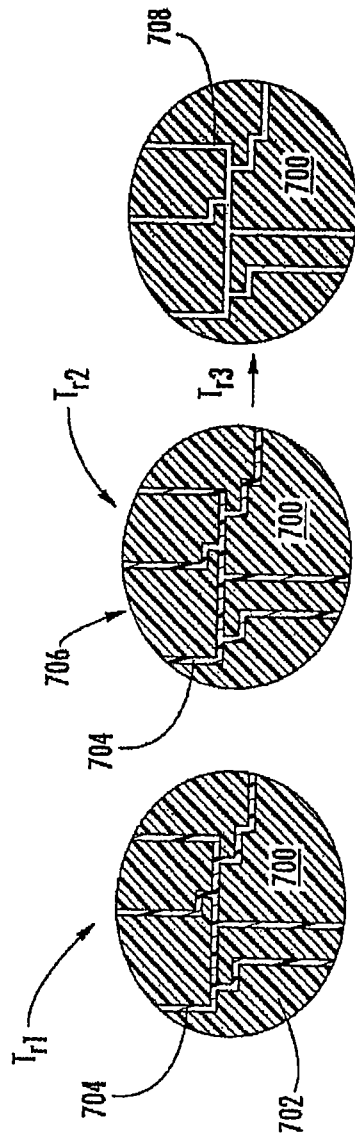


图7C

图7B

图7A

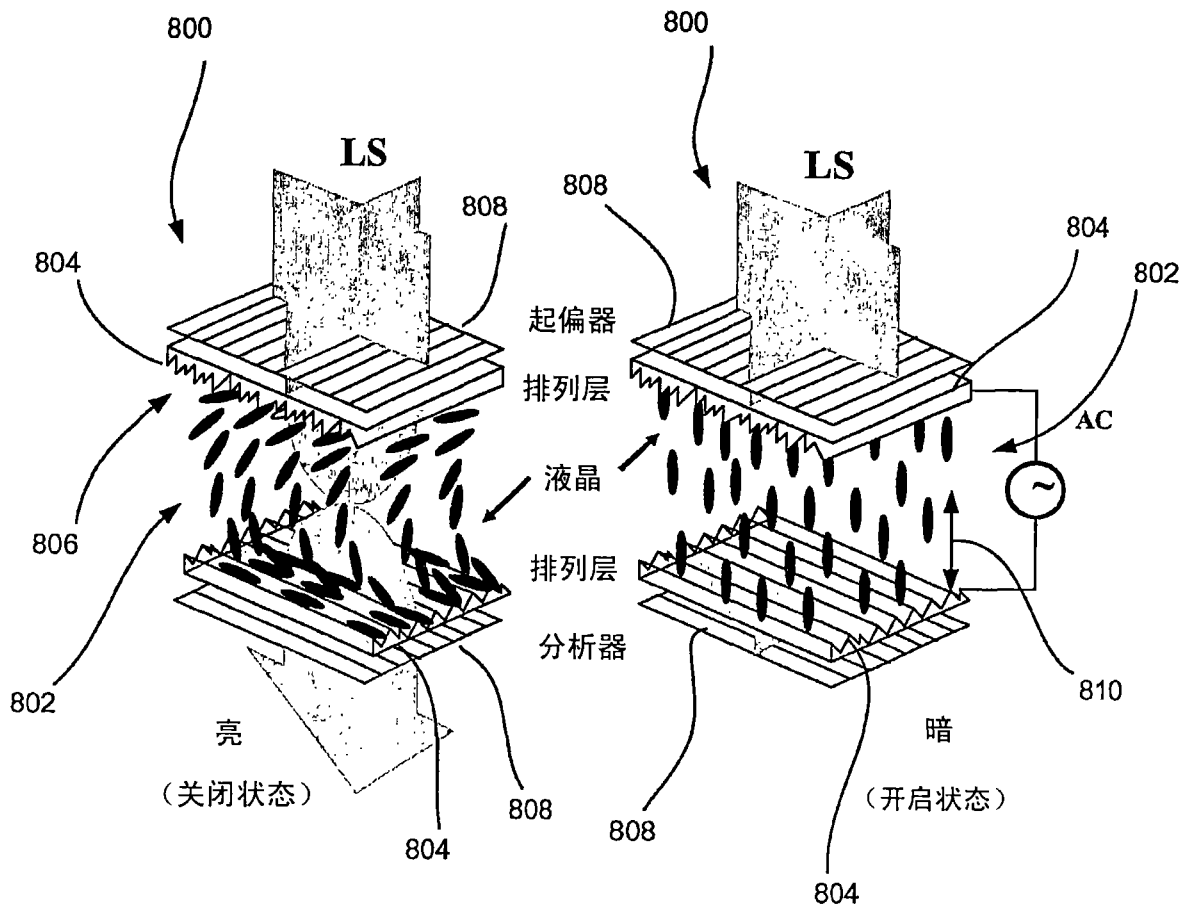


图8

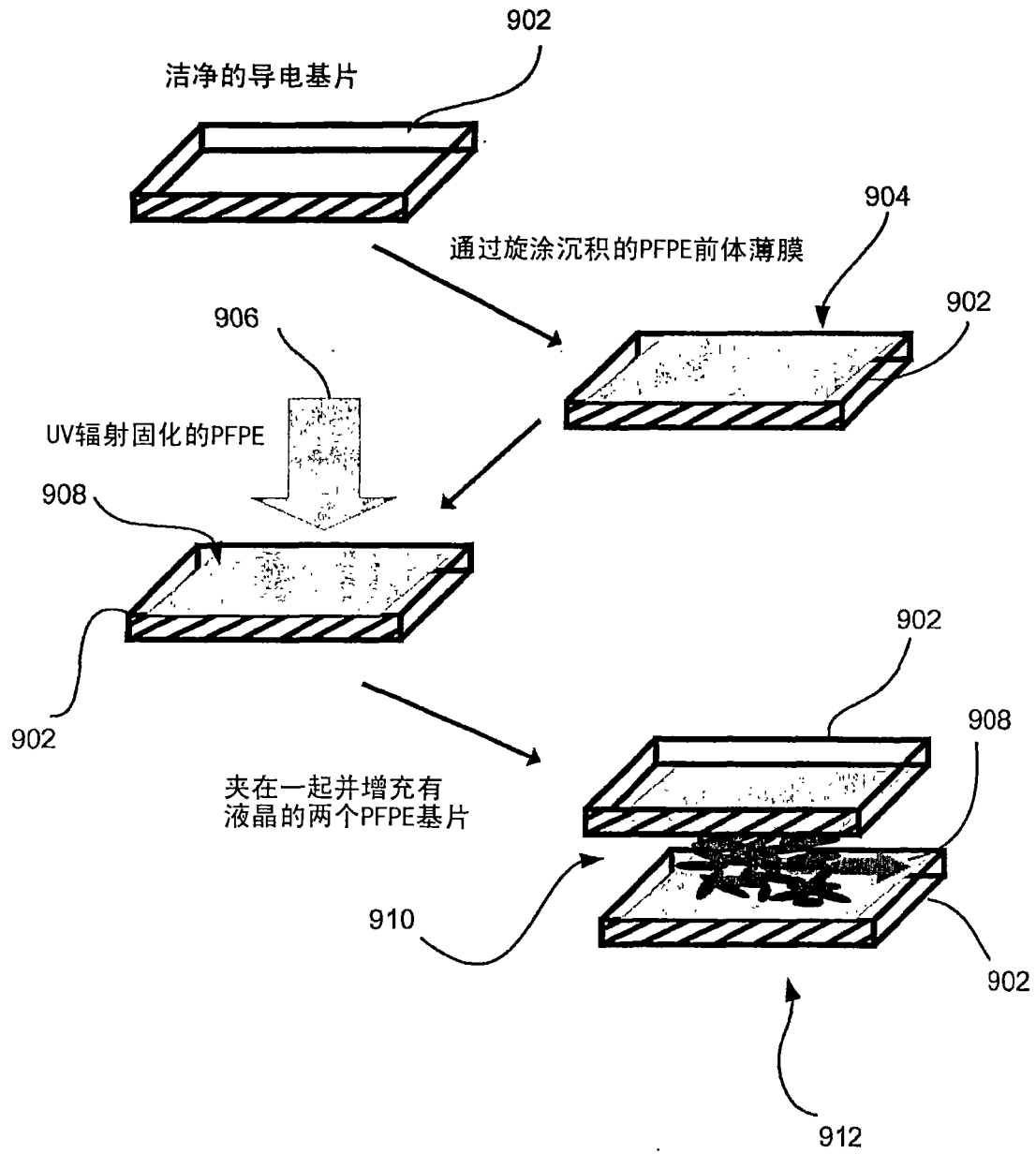
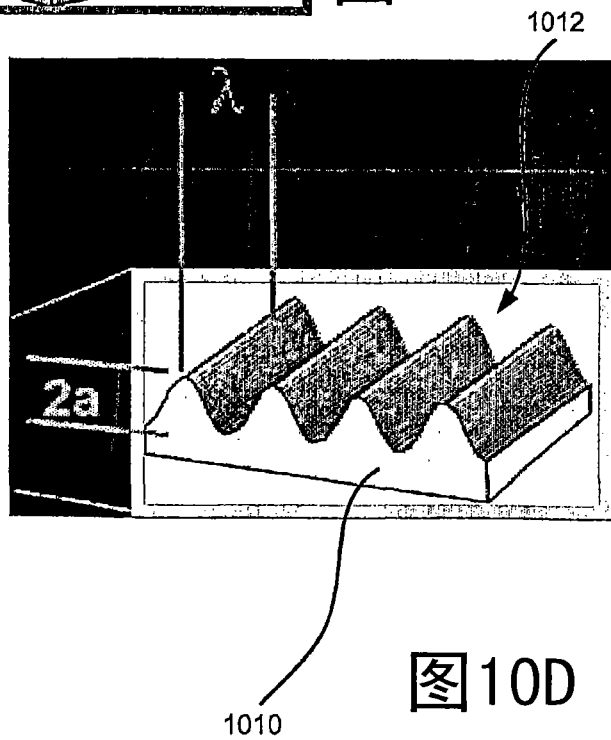
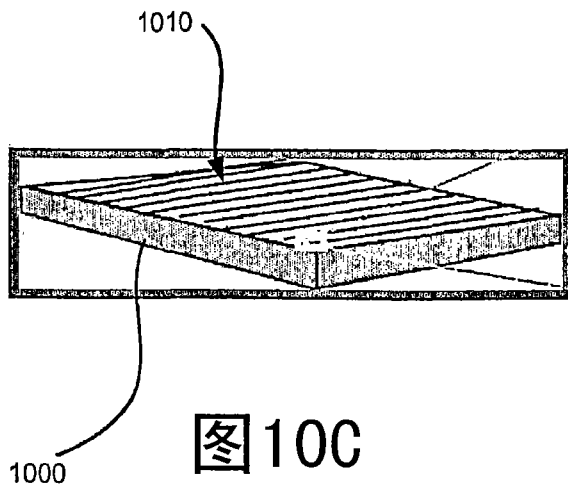
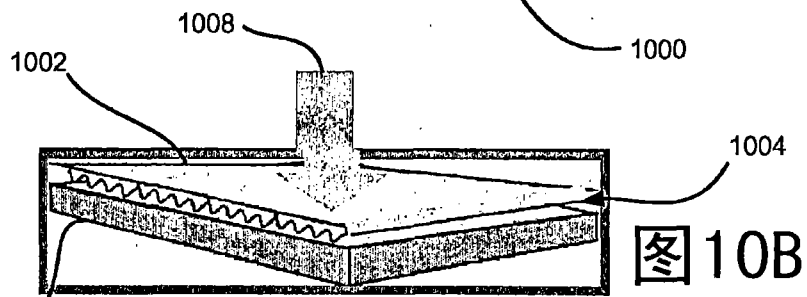
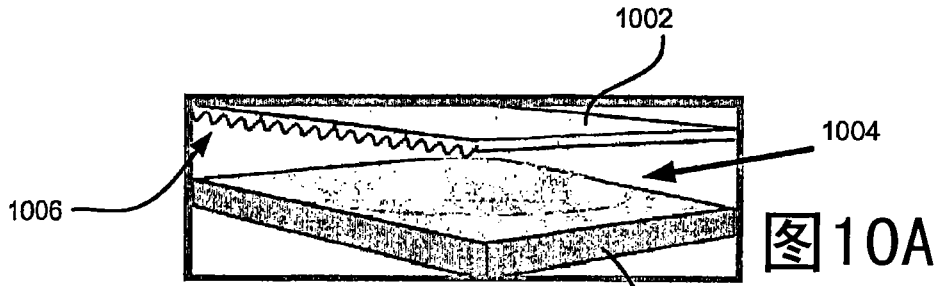


图9



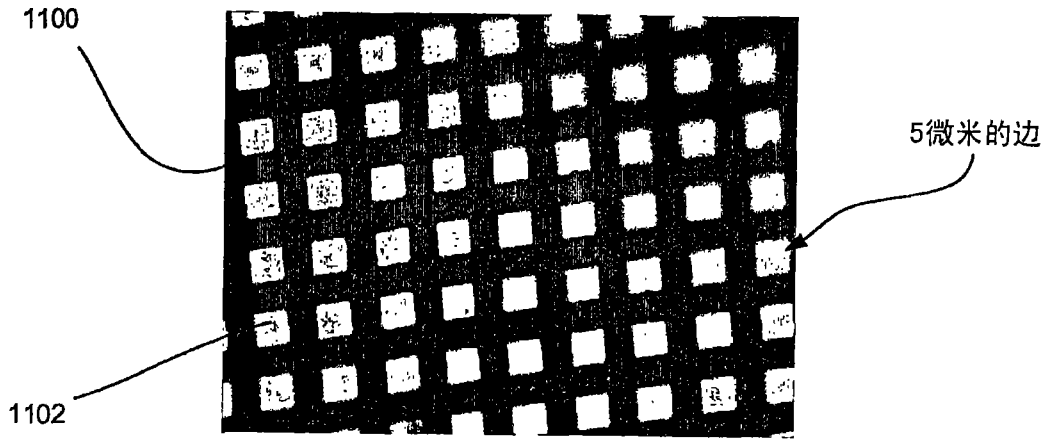


图11A

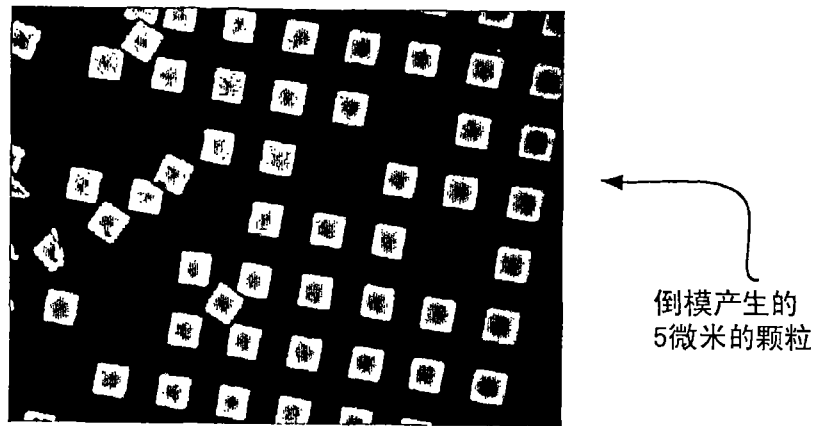


图11B

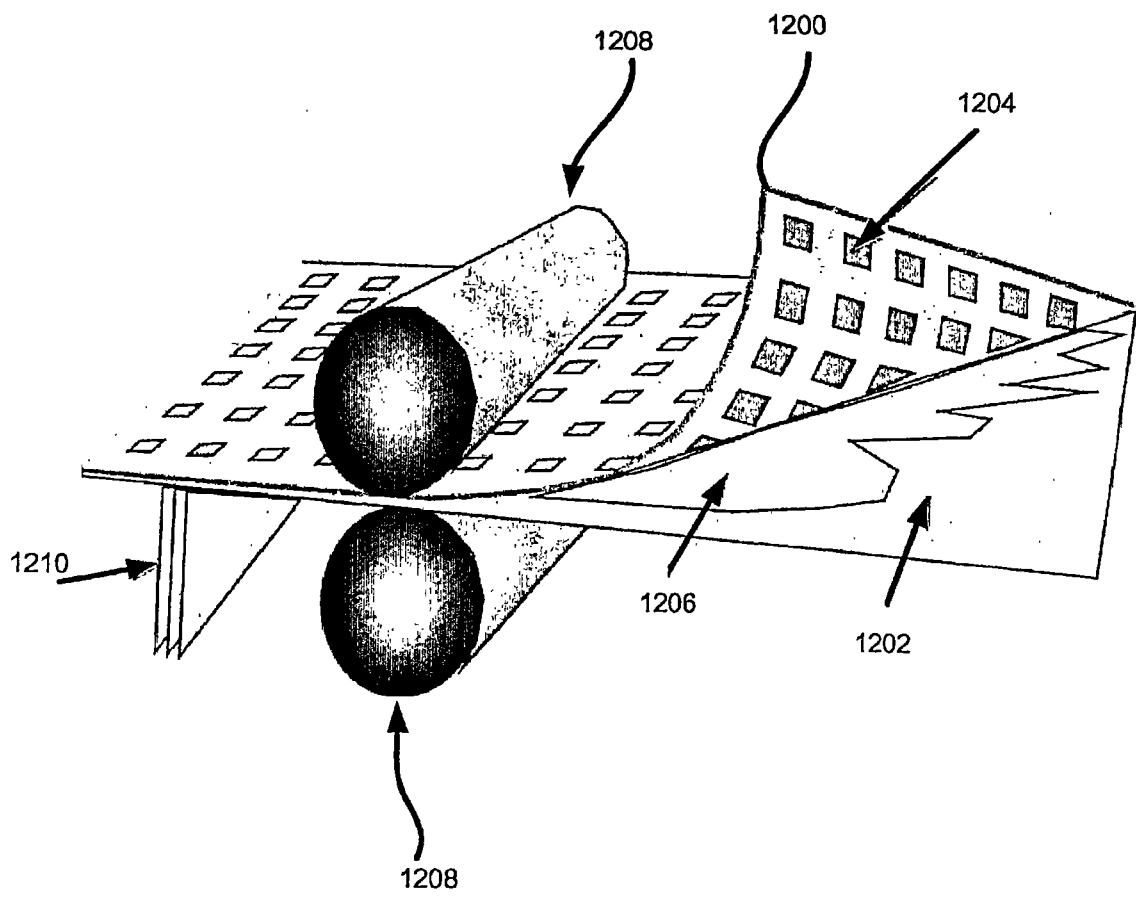


图12

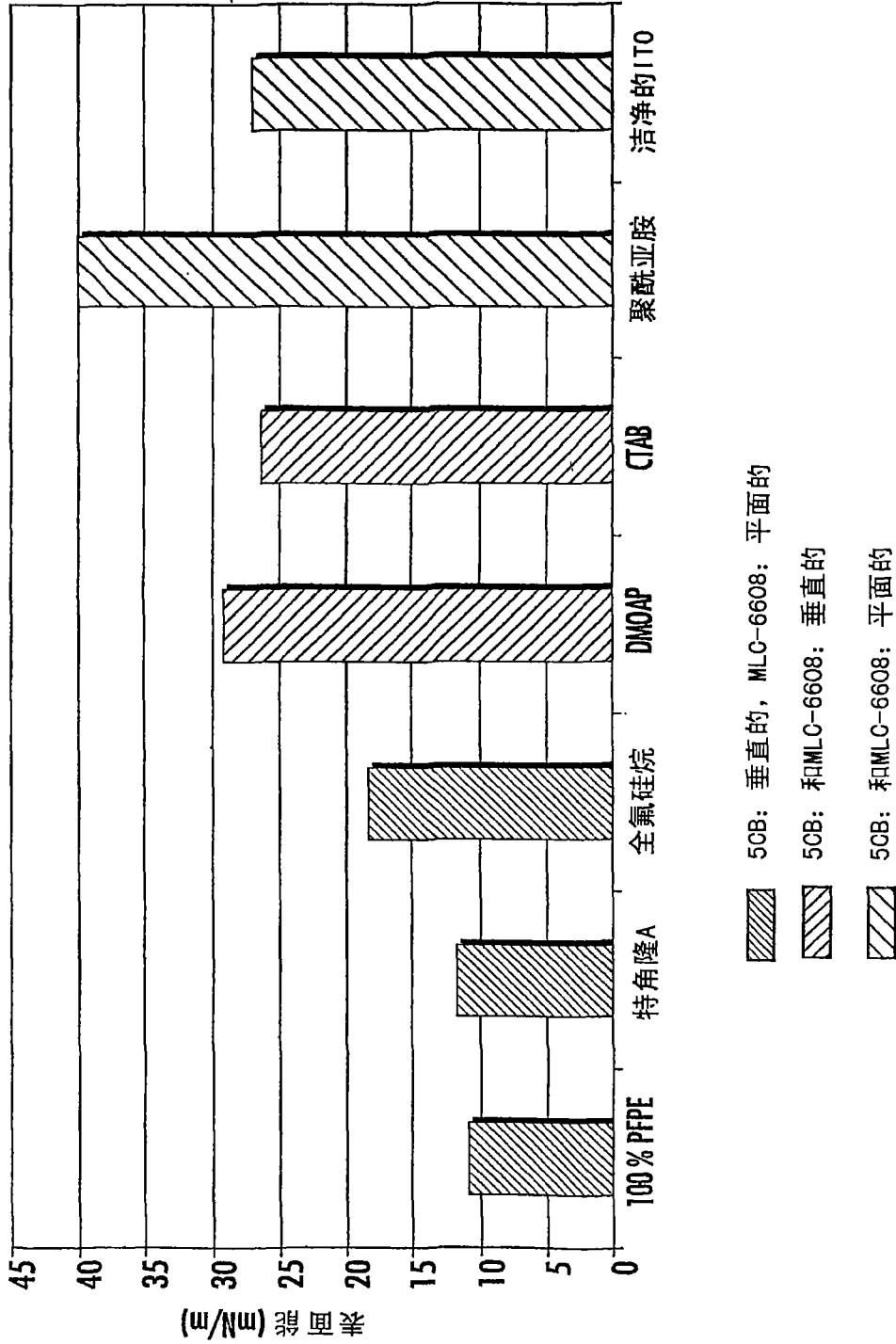


图13

PFPE上的液晶

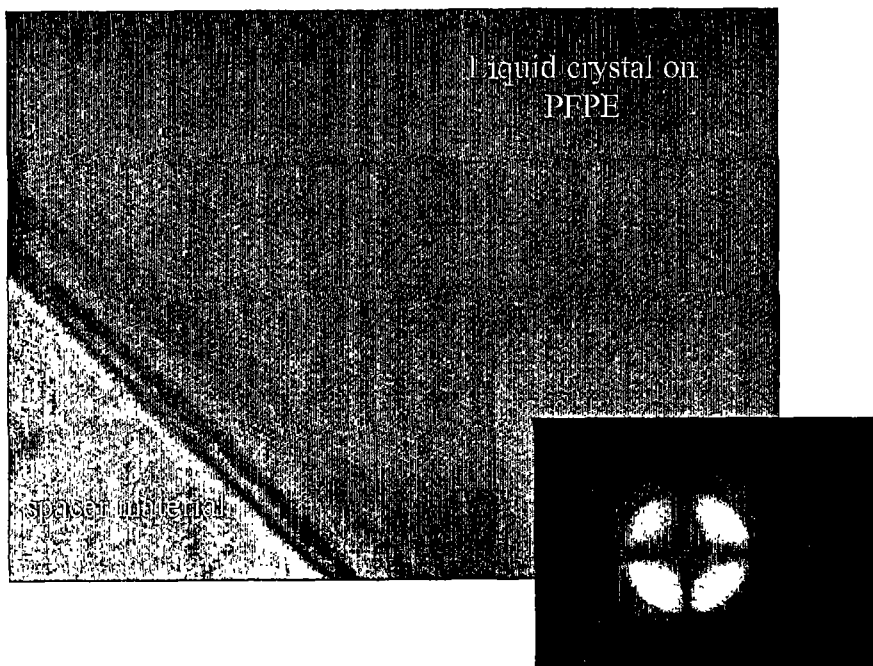


图14

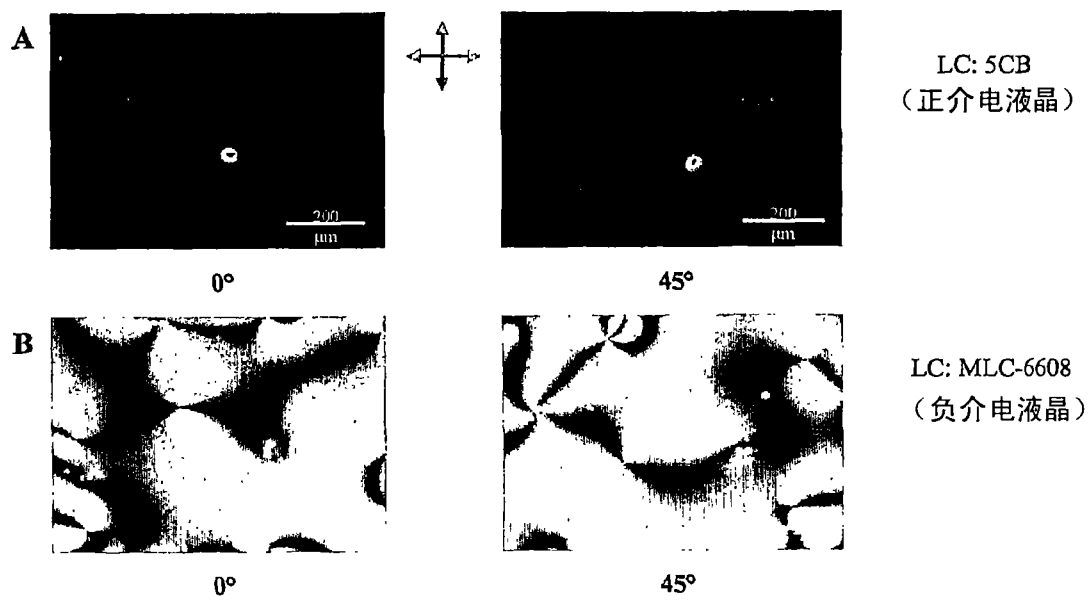


图15

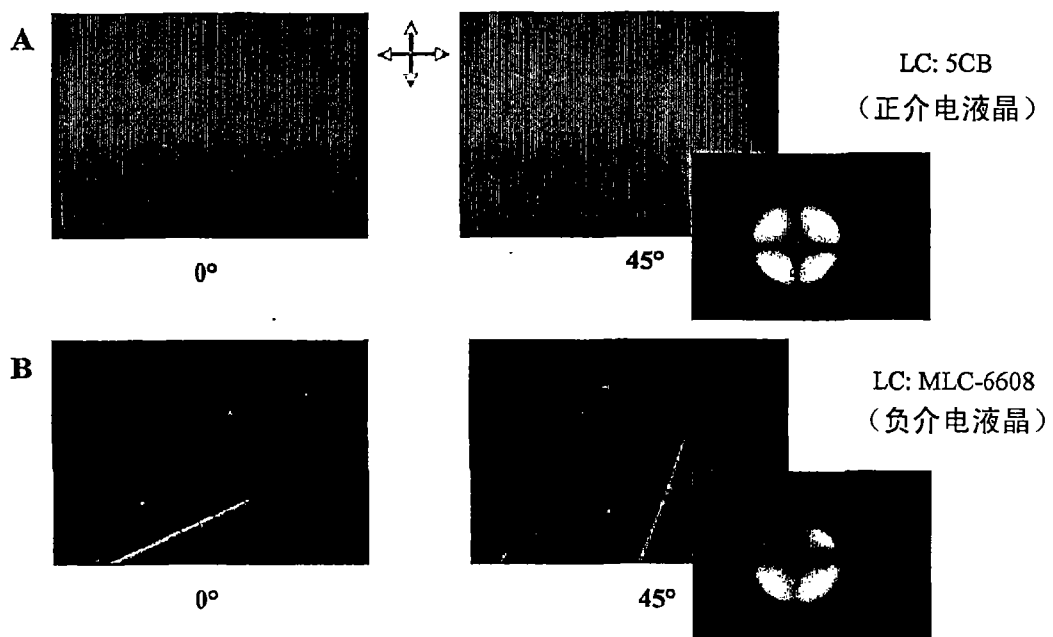


图16

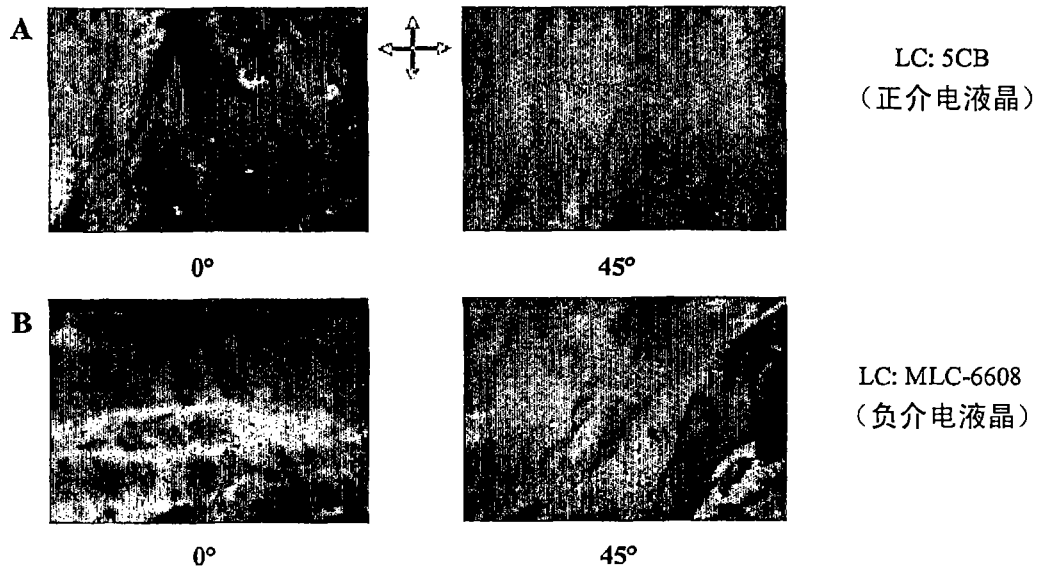


图17

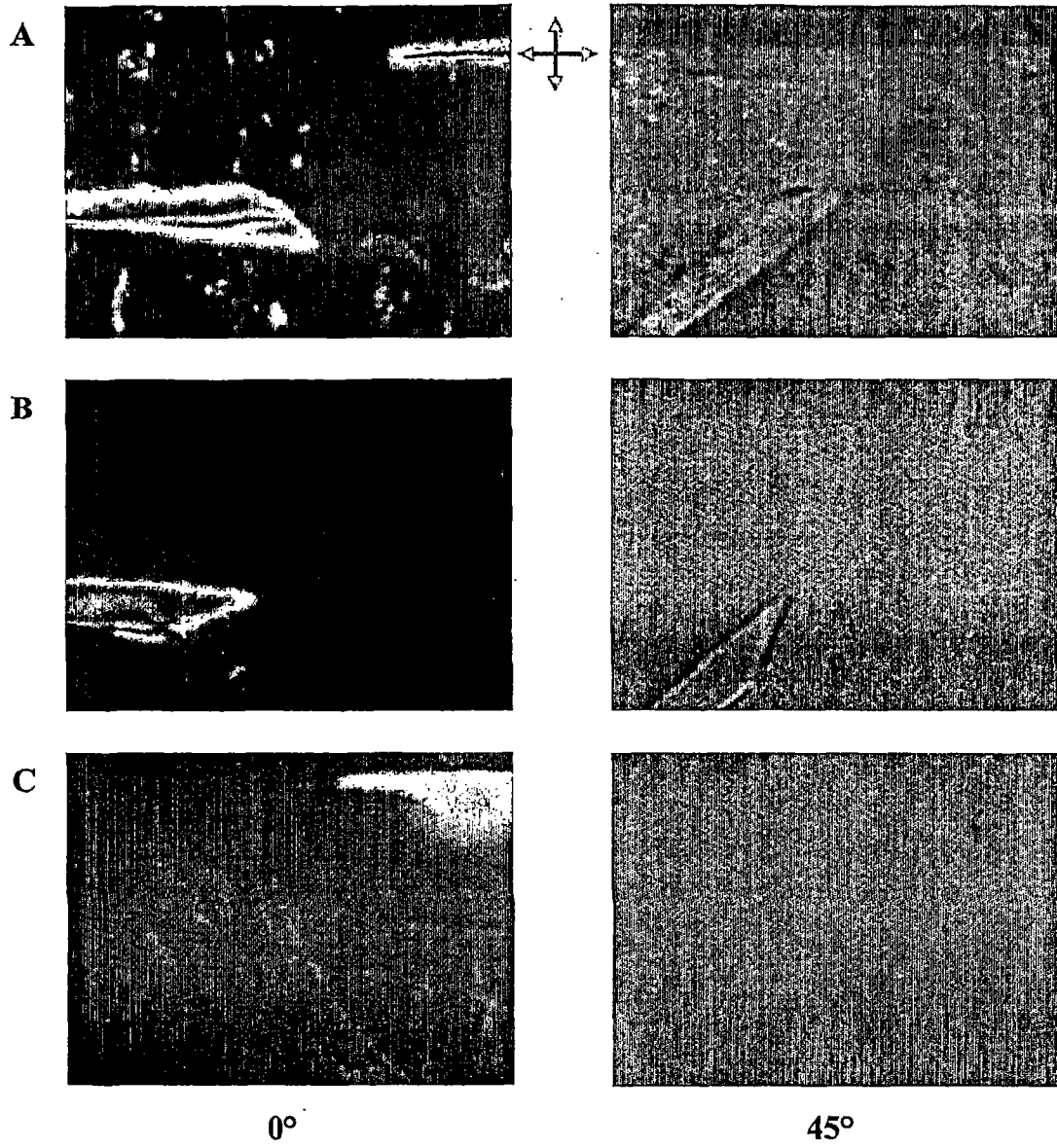
















图18

		基片表面		5CB ( $\Delta\epsilon > 0$ )	MLC-6608 ( $\Delta\epsilon < 0$ )
PFPE	ITO	未处理的			
		LB层			
		酸洗的	水		
			甲苯		
	玻璃	未处理的			
		酸洗的	水		
			甲苯		

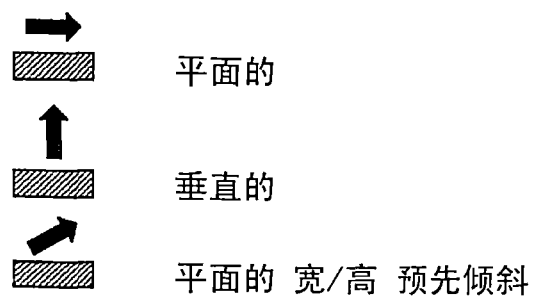


图19

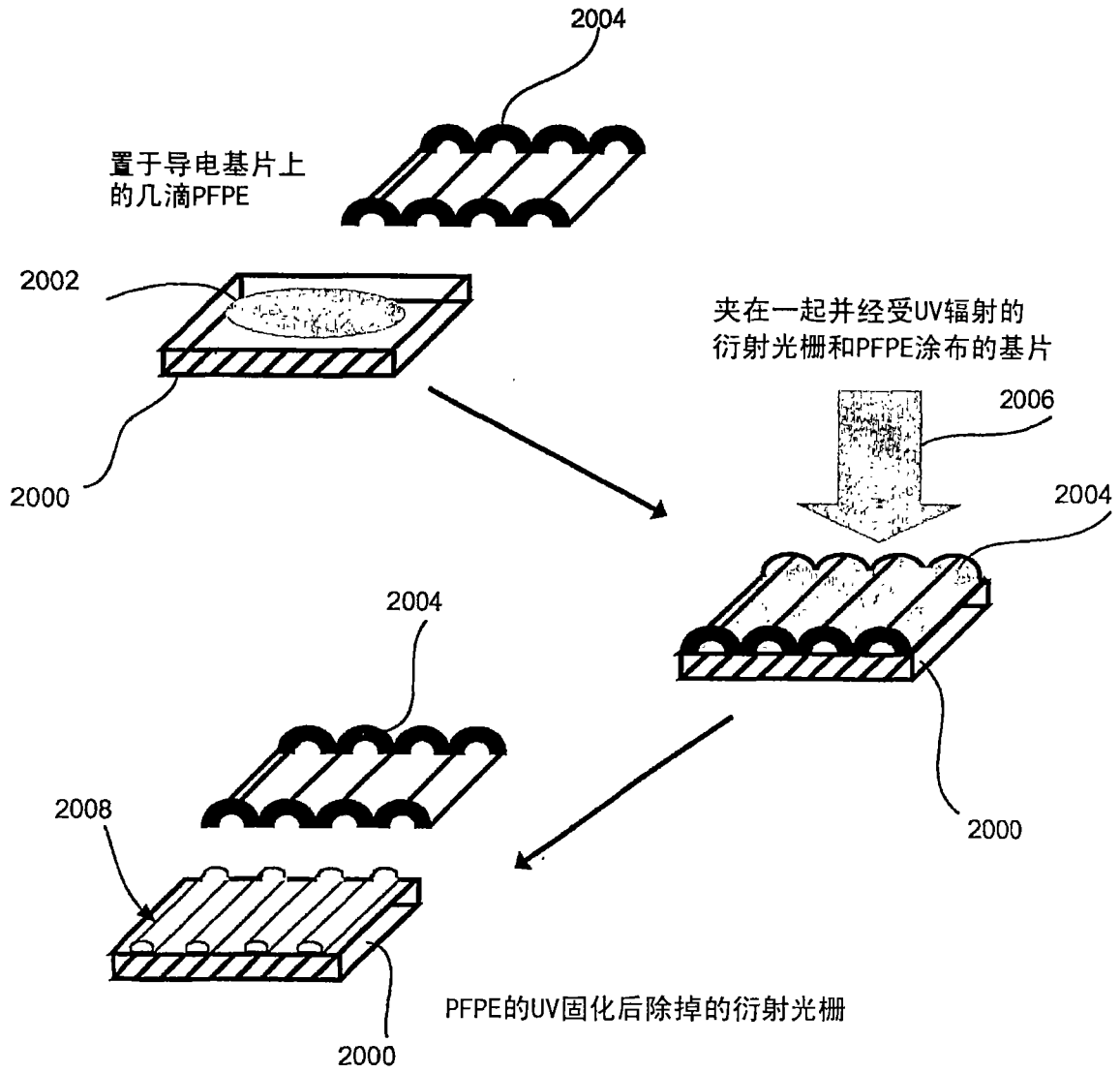


图20

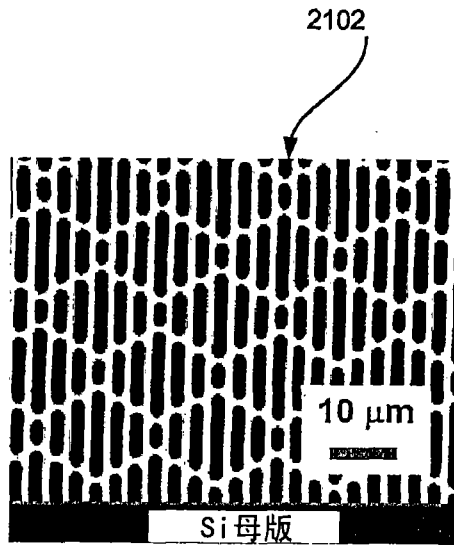


图21A

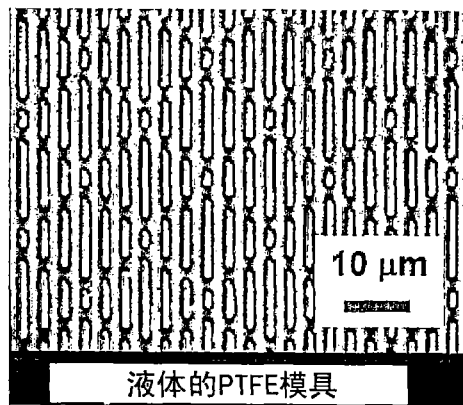


图21B

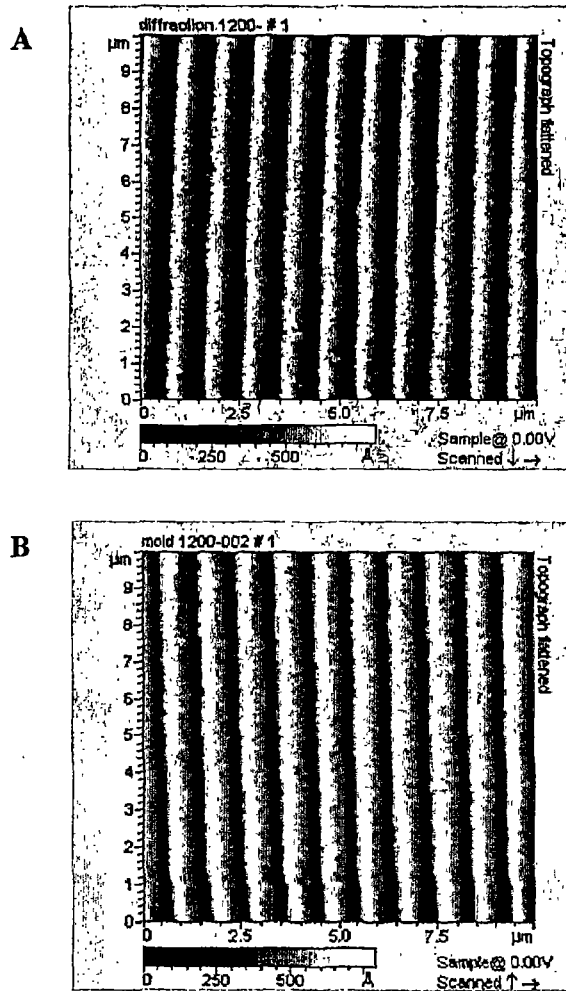


图 22

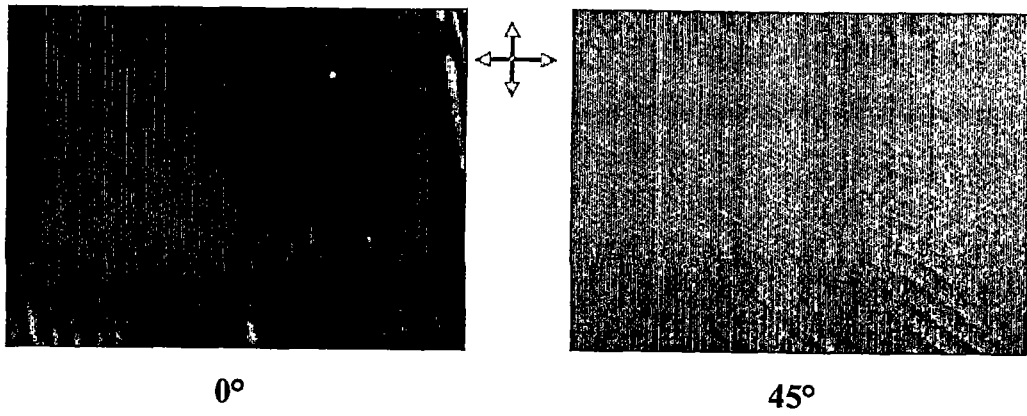
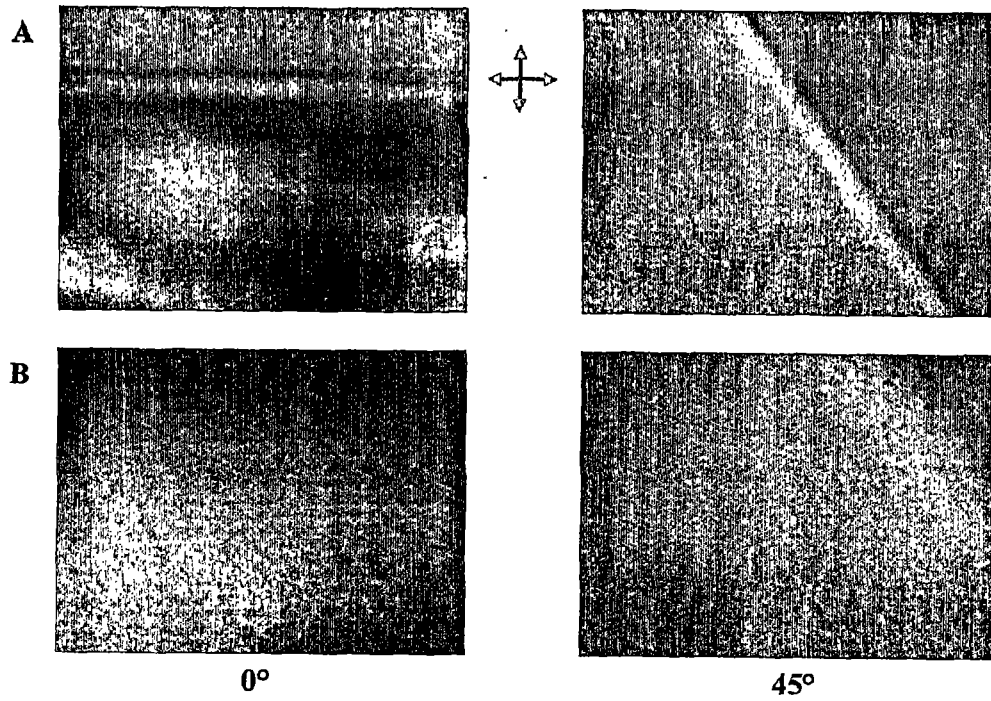


图23



鲨鱼皮图案  
A为10倍，B为40倍

图24

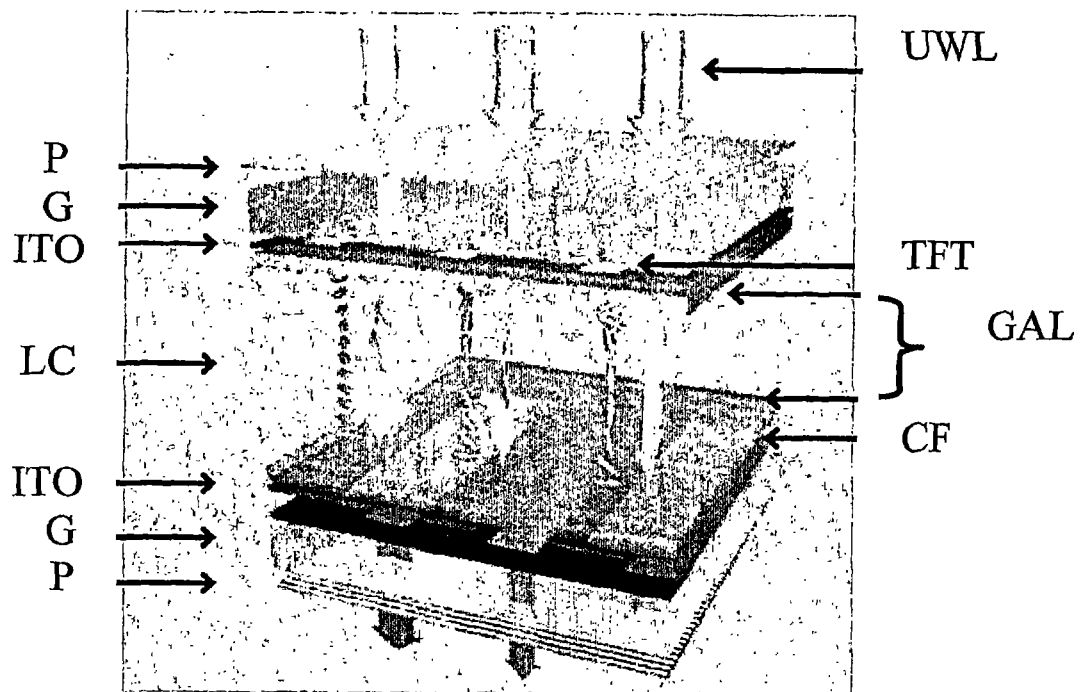


图25

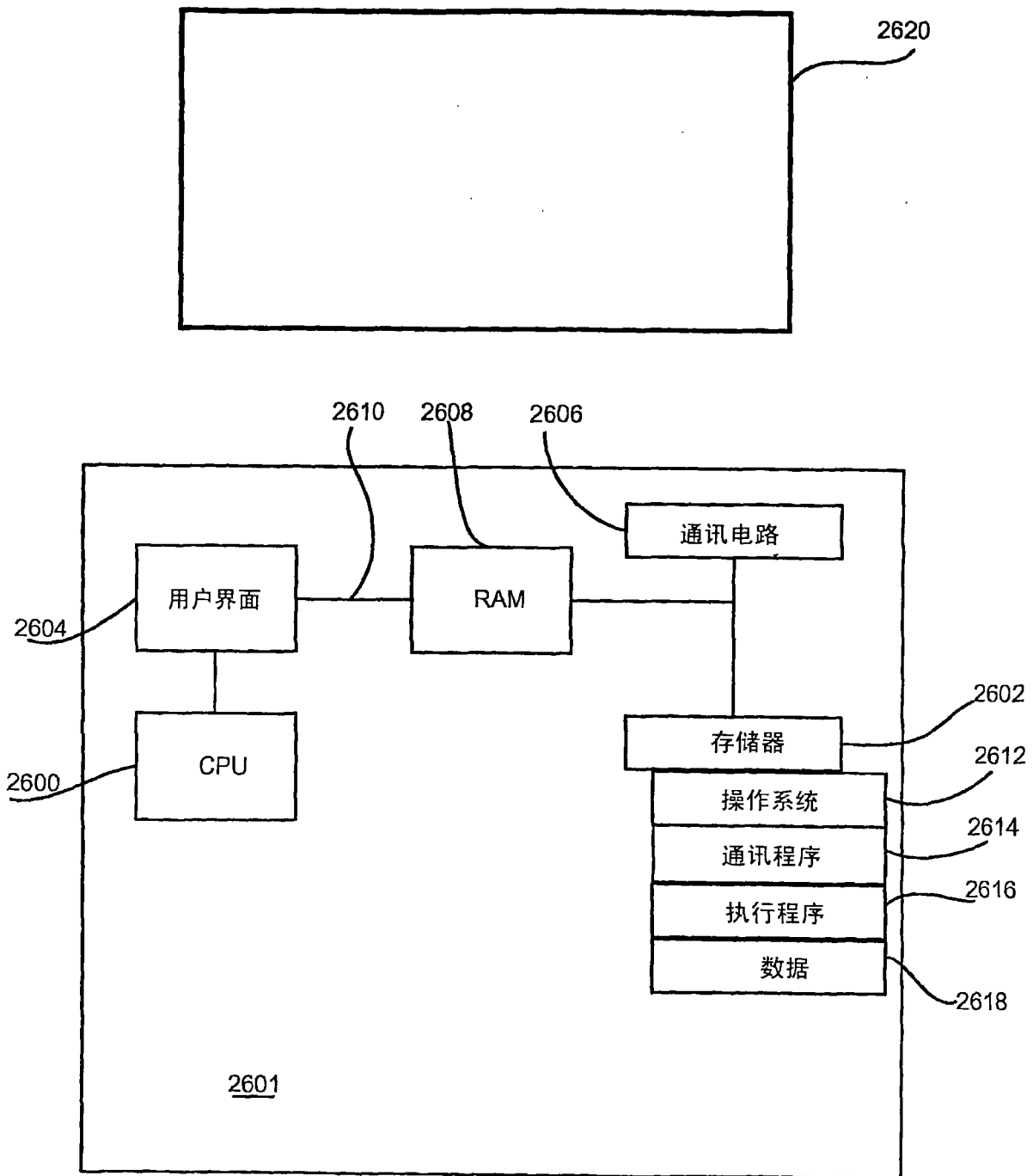


图26

专利名称(译)	用于液晶显示器的低表面能聚合物材料		
公开(公告)号	<a href="#">CN101156107A</a>	公开(公告)日	2008-04-02
申请号	CN200680011407.8	申请日	2006-02-03
[标]申请(专利权)人(译)	北卡罗来纳大学查珀尔希尔分校		
申请(专利权)人(译)	北卡罗来纳大学查珀尔希尔分校		
当前申请(专利权)人(译)	北卡罗来纳大学查珀尔希尔分校		
[标]发明人	ET萨穆尔斯基 JR坦纳 GD罗思罗克		
发明人	E·T·萨穆尔斯基 J·R·坦纳 G·D·罗思罗克		
IPC分类号	G02F1/1337		
CPC分类号	G02F2001/133765 G02F1/13378 G02F1/133711 Y10T428/1005		
代理人(译)	程大军		
优先权	60/649495 2005-02-03 US 60/649494 2005-02-03 US		
其他公开文献	CN101156107B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

一般地说，本发明公开的主题涉及包含一层或多层聚合物材料的液晶显示器。更具体地说，所述聚合物材料是从模具制造的低表面能聚合物材料。

