



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111108440 A

(43)申请公布日 2020.05.05

(21)申请号 201880060968.X

(22)申请日 2018.08.09

(30)优先权数据

15/673,147 2017.08.09 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.03.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/046118 2018.08.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/032903 EN 2019.02.14

(71)申请人 沙特阿拉伯石油公司

地址 沙特阿拉伯达兰市

(72)发明人 车东奎 穆罕默德·阿勒奥泰比

阿里·阿卜杜拉·阿勒-优素福

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 李博

(51)Int.Cl.

G03F 7/038(2006.01)

G03F 7/075(2006.01)

G03F 7/32(2006.01)

G03F 7/40(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

方解石通道纳米流控技术

(57)摘要

描述了一种用于在纳米流体器件中制造方解石通道的方法。在基板上涂覆光致抗蚀剂,之后将光致抗蚀剂的一部分以通道图案曝光于电子束。将光致抗蚀剂的曝光部分显影以形成通道图案,并且使用方解石前体气体将方解石沉积在通道图案中。沉积的方解石包括至少一个具有在大约50至100纳米范围内的长度的侧面。移除在将光致抗蚀剂的曝光部分显影之后留下的光致抗蚀剂。

1. 一种在纳米流体器件中制造方解石通道的方法,所述方法包括:
在基板上涂覆光致抗蚀剂;
将光致抗蚀剂的一部分曝光于电子束,其中所述部分以通道图案曝光;
将所述光致抗蚀剂的曝光部分显影以形成所述通道图案;
使用方解石前体气体将方解石沉积在所述通道图案中,其中沉积的方解石包括至少一个具有在大约50至100纳米范围内的长度的侧面;和
移除在将所述光致抗蚀剂的曝光部分显影之后留下的光致抗蚀剂。
2. 权利要求1所述的方法,其中所述基板包括硅。
3. 权利要求1所述的方法,其中所述光致抗蚀剂包括负性光致抗蚀剂。
4. 权利要求3所述的方法,其中所述负性光致抗蚀剂包括聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 或SU-8。
5. 权利要求1所述的方法,其中将所述光致抗蚀剂显影包括使用溶剂将所述光致抗蚀剂溶解并且使所述基板的一部分显露。
6. 权利要求5所述的方法,其中所述溶剂包括丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA)、乳酸乙酯或二丙酮醇。
7. 权利要求1所述的方法,所述方法还包括将所述器件包装在外壳中,其中所述外壳包括:
包括窗口的顶部;
被配置成支撑所述器件的底部;
被配置成使流体能够进入所述器件的入口连接件;和
被配置成使所述流体能够离开所述器件的出口连接件。
8. 权利要求7所述的方法,其中所述窗口包括导电且光学透明的材料。
9. 权利要求8所述的方法,其中所述导电且透明的材料包括氮化硅 (SiN)。
10. 一种系统,所述系统包括:
纳米流体器件,其中所述器件包括:包括基板的底部和包括方解石通道结构的顶部,所述方解石通道结构包括至少一个具有在大约50至100纳米范围内的长度的侧面;
用于所述器件的外壳;和
用于提供电子束的电子源。
11. 权利要求10所述的系统,其中所述基板包括硅。
12. 权利要求10所述的系统,其中所述电子源是扫描电子显微镜 (SEM)。
13. 权利要求10所述的系统,其中所述外壳包括:
包括窗口的顶部;
被配置成支撑所述器件的底部;
被配置成使流体能够进入所述器件的入口连接件;和
被配置成使所述流体能够离开所述器件的出口连接件。
14. 权利要求13所述的系统,其中所述窗口包括导电且光学透明的材料。
15. 权利要求14所述的系统,其中所述导电且透明的材料包括氮化硅 (SiN)。

方解石通道纳米流控技术

[0001] 优先权要求

[0002] 本申请要求2017年8月9日提交的美国专利申请号15/673,147的优先权,其全部内容通过引用结合于此。

技术领域

[0003] 本说明书涉及纳米流控技术,并且更具体地用于岩石物理应用。

[0004] 背景

[0005] 使用强化采油方法以增加可以从油田抽提的原油的量。在小尺度(在纳米或微米量级的通道尺寸),流体可能表现得不同,因为诸如表面张力的因素开始在系统中起主要作用。在更好地理解在小尺度的流体行为的情况下,可以改善强化采油方法以从烃源岩或储层抽提甚至更多的油。已经开发了可以复制在地下储层中发现的条件的微流体模型以观察、评价和理解油抽提和采收中的物理和化学现象。

[0006] 概述

[0007] 本公开描述了制造用于纳米流控技术的方解石通道的方法。在本文中描述的主题的某些方面可以作为方法实施。在纳米流体器件中制造方解石通道。在基板上涂覆光致抗蚀剂,并且将光致抗蚀剂的一部分以通道图案曝光于电子束。将光致抗蚀剂的曝光部分显影以形成通道图案,并且使用方解石前体气体将方解石沉积在通道图案中。沉积的方解石包括至少一个具有在大约50至100纳米(nm)范围内的长度的侧面。移除在将光致抗蚀剂的曝光部分显影之后留下的光致抗蚀剂。

[0008] 这个和其他方面可以包括以下特征中的一个或多个。基板可以是硅。光致抗蚀剂可以是负性光致抗蚀剂,如聚二甲基硅氧烷(PDMS)或SU-8。将光致抗蚀剂显影可以包括使用溶剂将光致抗蚀剂溶解并且使基板的一部分显露。用于将光致抗蚀剂溶解的溶剂可以是丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯或二丙酮醇。在纳米流体器件中制造方解石通道可以包括将器件包装在外壳中。外壳可以包括:包括窗口的顶部,用于支撑器件的底部,使流体能够进入器件的入口连接件,和使流体能够离开器件的出口连接件。窗口可以是导电且光学透明的材料,如氮化硅(SiN)。

[0009] 在本文中描述的主题的某些方面可以作为系统实施。系统包括纳米流体器件、用于器件的外壳和用于提供电子束的电子源。器件包括:包括基板的底部和包括方解石通道结构的顶部。方解石通道结构包括至少一个具有在大约50至100nm范围内的长度的侧面。这个和其他方面可以包括以下特征中的一个或多个。基板可以是硅。电子源可以是扫描电子显微镜(SEM)。外壳可以包括:包括窗口的顶部,用于支撑器件的底部,使流体能够进入器件的入口连接件,和使流体能够离开器件的出口连接件。窗口可以是导电且光学透明的材料,如SiN。

[0010] 本说明书的主题的一个或多个实施方式的细节在附图和描述中给出。根据说明书、附图和权利要求书,该主题的其他特征、方面和优点将会变得明显。

附图说明

[0011] 图1是示出根据一个实施方式的一种用于制造纳米流体器件的示例方法的示意图。

[0012] 图2A是示出根据一个实施方式的一种示例纳米流体器件的示意图的横截面图。

[0013] 图2B是示出根据一个实施方式的一种示例纳米流体器件的示意图的顶视图。

[0014] 图3是示出根据一个实施方式的一种示例纳米流体器件系统的示意图。

[0015] 图4是根据一个实施方式的一种用于制造纳米流体器件的示例方法的流程图。

[0016] 在各个附图中相似的附图标记和名称表示相似的要素。

[0017] 详述

[0018] 以下详述描述了一种制造用于纳米流控技术的方解石通道的方法,并且提供该详述以使得任何本领域技术人员都能够完成和使用在一个或多个具体实施方式的情况下所公开的主题。对于本领域普通技术人员来说,可以做出所公开的实施方式的多种改进、改变和置换,并且其将会是明显的,并且在不脱离本公开的范围的情况下,可以将所限定的一般原理应用于其他实施方式和应用。在一些实例中,可以省略对于理解所描述的主题来说不必要的细节,从而不使一个或多个所描述的实施方式在存在不需要的细节的情况下含糊不清,因为这样的细节在本领域普通技术人员的技能范围内。本公开并不打算限于所描述或示出的实施方式,而是符合与所描述的原理和特征一致的最宽范围。

[0019] 世界油储量的一部分存在于碳酸盐岩石如石灰岩和白云岩中。然而,即使是在相同地层内的各个区域上,这些岩石的特征如质地、孔隙度和渗透性也可能差异相当大。这种差异使得难以实现油的一致流动。微流控技术被认为是一种在岩石物理学应用中用于表征与不同流体和与岩石地层的原油相互作用的可用方法。常规方解石(CaCO_3)通道模型包括蚀刻的天然方解石晶体,但是这些模型是微米尺度的。在纳米尺度(即在纳米量级)的流控技术有益于理解在原子尺度的流体-流体和流体-方解石岩石相互作用的物理和化学现象。

[0020] 参照图1,用于在纳米流体器件中制造方解石通道的方法100在102通过在基板上涂覆光致抗蚀剂开始。在某些实施方式中,光致抗蚀剂是负性光致抗蚀剂,如聚二甲基硅氧烷(PDMS)或SU-8。基板可以具有洁净且平坦的表面并且可以由例如硅制成。可以通过旋涂来进行光致抗蚀剂的涂覆,从而以在大约500至2000转/分钟(rpm)范围内的旋转速率在基板上涂布光致抗蚀剂层。旋转速率可以决定光致抗蚀剂层的厚度。光致抗蚀剂层的厚度可以决定在纳米流体器件中得到的方解石通道的高度。因此,可以基于在纳米流体器件中的方解石通道的期望高度,例如小于10厘米(cm)的高度,来选择光致抗蚀剂涂层的厚度。光致抗蚀剂的制备可以包括边缘球状物去除(edge bead removal,EBR)以去除在基板边缘上的光致抗蚀剂的任何积累。光致抗蚀剂的制备可以包括烘烤步骤,其涉及根据光致抗蚀剂层的厚度在大约200华氏度($^{\circ}\text{F}$)烘烤一段时间。烘烤温度也可以影响烘烤步骤的持续时间。

[0021] 方法100从102进行至104,其中将光致抗蚀剂的一部分曝光于电子束。将光致抗蚀剂的一部分曝光于电子束可以使光致抗蚀剂的该部分被移除。在某些实施方式中,使用电子束光刻将光致抗蚀剂移除。电子束光刻是一种用于在纳米(nm)尺度进行图案化的技术,并且包括在抗蚀剂例如PDMS上扫描电子束。光刻工艺包括抗蚀剂的曝光和曝光的抗蚀剂的显影以在留下的抗蚀剂中形成图案。抗蚀剂曝光于能量源如电子束将抗蚀剂物理改性、化学改性、或物理且化学改性。在某些实施方式中,通过扫描电子显微镜(SEM)提供电子束。可

以在抗蚀剂的曝光之后进行曝光后烘烤步骤,其涉及根据光致抗蚀剂层的厚度在大约200 °下烘烤一段时间。

[0022] 光致抗蚀剂曝光于电子束的部分可以以通道图案曝光。通常,将光致抗蚀剂的一部分曝光于能量源并且显影以形成通道图案。可以基于在纳米流体器件中的方解石通道的期望尺寸选择通道图案的尺寸。对于正性抗蚀剂来说,抗蚀剂的显影将抗蚀剂的曝光部分移除。对于负性抗蚀剂来说,抗蚀剂的显影将抗蚀剂的未曝光部分移除。将抗蚀剂显影涉及使用溶剂将抗蚀剂溶解并且使在光致抗蚀剂下方的基板的表面的一部分显露。在某些实施方式中,溶剂是有机溶剂,如丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯或二丙酮醇。显影时间取决于光致抗蚀剂层的厚度。光致抗蚀剂在显影之后留下的部分形成在最终纳米流体器件中的方解石通道的相反图案(inverse pattern)。在显影之后,可以用新鲜溶剂冲洗器件,接着用其他溶剂如异丙醇进行第二洗涤。之后可以将器件用气体如氮气干燥。

[0023] 方法100从104进行至106,其中使用方解石前体气体将方解石沉积在通道图案中。在某些实施方式中,使用原子层沉积来沉积方解石。原子层沉积是一种用于由气相沉积材料的技术,并且包括与基板反应的气态化学前体的一系列交替引入。单独的气体-表面反应被称为半反应。在每个半数反应期间,将前体气体引入持续指定的时间量,以使得前体气体能够与基板表面完全反应并且在表面处沉积单层。之后用惰性气体如氮气或氩气吹扫器件以移除未反应的前体、反应副产物或二者。之后引入下一种前体气体以沉积另一层并且类似地进行吹扫。过程随着将交替的前体气体逐层沉积而循环进行,直到达到期望的高度。在某些实施方式中,原子层沉积过程可以继续,直到方解石层达到与原始光致抗蚀剂涂层相似或相同的高度。沉积的方解石可以至少一个具有在大约50至100nm范围内的长度的侧面。方法100从106进行至108,其中移除在104中将光致抗蚀剂的曝光部分显影之后留下的光致抗蚀剂。留下的光致抗蚀剂的移除涉及使用溶剂,如在104中将抗蚀剂显影中使用的溶剂,将光致抗蚀剂溶解。留下的方解石和基板形成纳米流体器件。

[0024] 图2A和2B分别示出了一种示例纳米流体器件200的横截面图和顶视图。器件200包括硅基板209和方解石通道207。构成通道207的方解石沉积物可以具有任何形状,如圆柱体或立方体。除了改变方解石沉积物形状之外,还可以改变方解石通道207的图案。例如,通道207可以具有堆叠行(stacked column)图案,其中每个方解石沉积物的中心与在正上方的行或正下方的行中的方解石沉积物的中心在一条直线上,如在图2B中所示。在一些实施方式中,通道207可以具有偏移行图案,其中每个方解石沉积物的中心与在正上方的行或正下方的行中的任何方解石沉积物的中心都不在一条直线上。方解石沉积物和通道图案的直的和弯曲的边缘可以代表在天然方解石储层中存在的多种几何结构。在一些实施方式中,纳米流体器件200的方解石通道207在至少一个维度上可以具有在50至100nm范围内的长度。例如,每个方解石通道207的宽度可以在50至100nm的范围内。

[0025] 仍然参照图2A和2B,可以将硅基板209和方解石通道207包装在外壳211中,所述外壳具有在方解石通道207上方的对电子束透明的窗口201。在某些实施方式中,外壳211可以由导电金属制成,并且窗口201可以由还是光学透明的导电材料如氮化硅(SiN)制成。导电性使得窗口201能够避免积累电荷,并且窗口201的透明性使得能够进行观察。如所示出的,外壳具有使流体如盐水溶液213能够进入纳米流体器件200的入口连接件203和使流体能够离开的出口连接件205。如在图2A、2B和3中所示,入口连接件203和出口连接件205可以位于

器件200的相同侧。在一些实施方式中,入口连接件203和出口连接件205可以位于器件200的相反侧或相邻侧。

[0026] 图3示出了一种用于测试纳米流体器件200的示例系统300。例如,系统300可以对方解石通道207和流体之间的反应进行成像。将纳米流体器件200放置在位于腔室322内部的样品台324上。腔室322可以将器件200与外部干扰隔离,并且可以被抽空,即可以在腔室内产生真空。可以将流体如盐水溶液通过入口管线203引入至器件,并且流体可以通过出口管线205离开。在流体流入和流出器件200时,电子束枪320发射电子束以在与流体相互作用的同时产生方解石通道207的图像。电子束枪320、腔室322和样品台324可以是单一装置如SEM的组件。在某些实施方式中,电子束枪320是用于在制造纳米流体器件200中进行电子束光刻的相同电子源,例如能够进行电子束光刻的改进SEM。

[0027] 方解石储层通常是不均匀的。储层的一些区域可能含有大的空隙,而其他区域可能具有差的连通性和低的渗透性。酸注入是可以提高储层区域的连通性的强化采油方法。酸注入可以包括具有酸含量例如10%盐酸的盐水溶液213。酸注入导致碳酸盐溶解,并且由于在孔尺度和原子尺度的酸流动的地层溶解的动力学可以决定净流动行为。动力学还可以决定其他储层特性如泄漏的可能性、油气开采和存储容量。在盐水溶液213流过纳米流体器件200时,可以使用SEM观察在器件200中在纳米尺度的方解石溶解和盐水的优先流动。之后可以使用观察结果对碳酸盐的酸溶解进行定量并且预测盐水通过含水层如方解石地层的迁移。

[0028] 图4是示出一种用于制造方解石通道纳米流体器件的示例方法400的流程图。在402,将硅基板制备为纳米流体器件的底部。可以通过SEM的样品台324来确定基板的尺寸和形状。在某些实施方式中,将纳米流体器件包装,并且基板的和尺寸小于样品台324。基板制备可以包括基板的清洁。在404,例如,通过旋涂,在基板上涂覆光致抗蚀剂。多种参数可以决定光致抗蚀剂涂层的厚度,如旋转速率、光致抗蚀剂粘度、温度和其他参数。在一些实施方式中,厚度可以等于在纳米流体器件中的方解石通道的期望高度。在某些实施方式中,光致抗蚀剂是负性光致抗蚀剂,如PDMS或SU-8。在406,使用电子束光刻形成通道图案。形成通道图案涉及将光致抗蚀剂的一部分曝光于电子束,例如来自SEM的电子束。在408,将光致抗蚀剂的曝光部分显影,即移除。将光致抗蚀剂显影涉及使用溶剂如PGMEA、乳酸乙酯或二丙酮醇将光致抗蚀剂溶解。将光致抗蚀剂显影还涉及使基板的表面的一部分显露。在410,利用使用方解石前体气体的原子层沉积,将方解石沉积在通道图案中。原子层沉积涉及将方解石逐层沉积。在某些实施方式中,将方解石逐层沉积,直到方解石通道高度与在404的涂覆的光致抗蚀剂的原始高度相似或相同。在412,使用溶剂将光致抗蚀剂的留下部分溶解。留下在基板上沉积的方解石通道结构和基板。所形成的方解石通道在至少一个维度上可以具有在50至100nm范围内的长度。在414,将包括基板和方解石通道的器件包装在外壳中。外壳可以包括:具有窗口的顶部,可以支撑器件的底部,使流体能够进入器件的入口连接件,和使流体能够离开器件的出口连接件。窗口可以由导电且光学透明的材料如SiN制成,并且可以设置在沉积在基板上的方解石通道上方。在某些实施方式中,包装包括在基板周围的金属外壳。

[0029] 尽管本说明书含有许多具体实施方式细节,但是这些不应解释为对任何发明的范围或对可以要求保护的内容的范围的限制,而是解释为可以专门针对具体发明的具体实施

方式的特征的描述。在本说明书中在不同的实施方式的情况下描述的某些特征也可以在单个实施方式中以组合形式实施。相反,在单个实施方式的情况下描述的各个特征也可以在多个实施方式中单独实施或者以任何适合的子组合形式实施。此外,尽管之前描述的特征可以被描述为以某些组合形式起作用并且甚至最初是这样要求保护的,但是来自所要求保护的组合的一个或多个特征在一些情况中可以从组合中去除,并且所要求保护的组合可以涉及子组合或子组合的变体。

[0030] 已经描述了主题的具体实施方式。如对于本领域技术人员来说将会明显的,所描述的实施方式的其他实施方式、改变和置换在所附权利要求的范围内。尽管操作在附图或权利要求中以具体顺序描述,但是这不应理解为要求这样的操作以所示的具体顺序或以先后顺序进行或者进行所有所示的操作(可以认为一些操作是任选的)以实现期望结果。

[0031] 此外,在之前描述的实施方式中的多个系统模块和组件的分离或整合不应理解为在所有实施方式中需要这样的分离或整合,并且应理解的是所描述的程序组件和系统通常可以一起整合在单个软件产品中或者封装在多个软件产品中。

[0032] 因此,之前描述的实例实施方式不限定或约束本公开。在不脱离本公开的精神和范围的情况下,其他变化、替换和改变也是可行的。

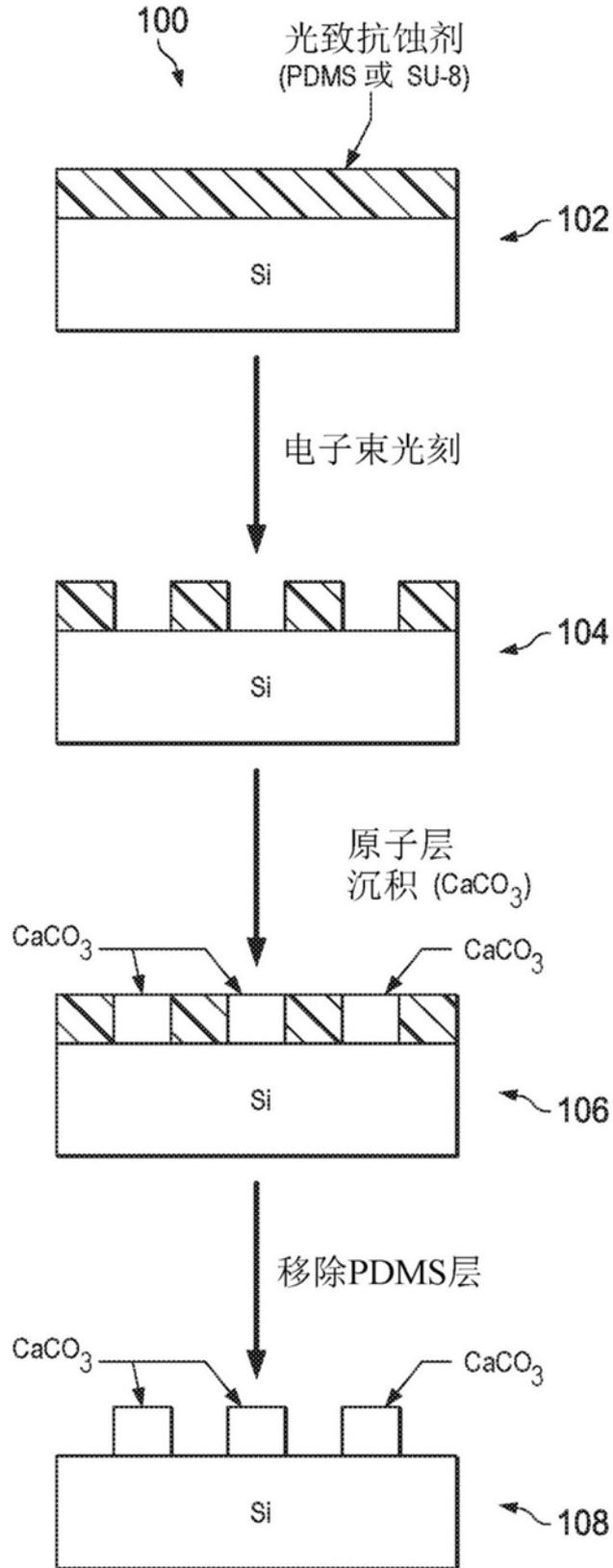


图1

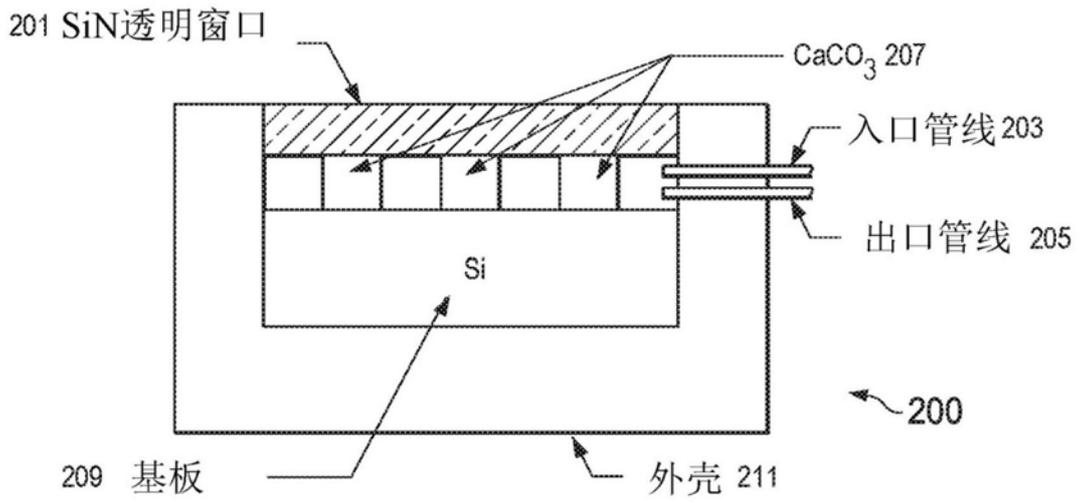


图2A

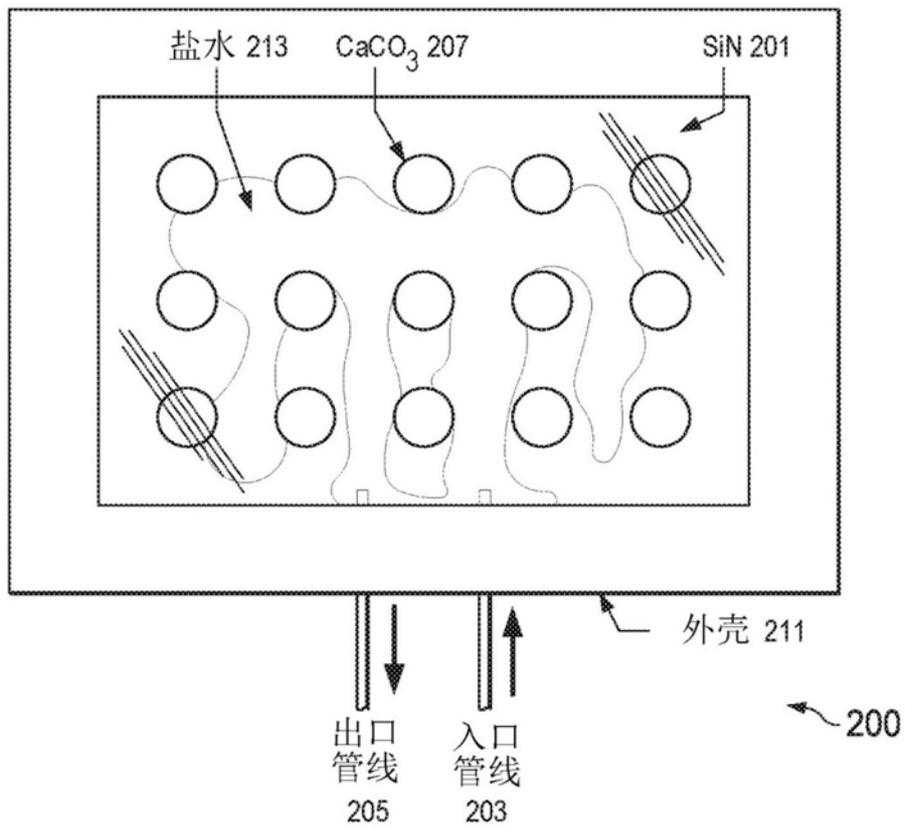


图2B

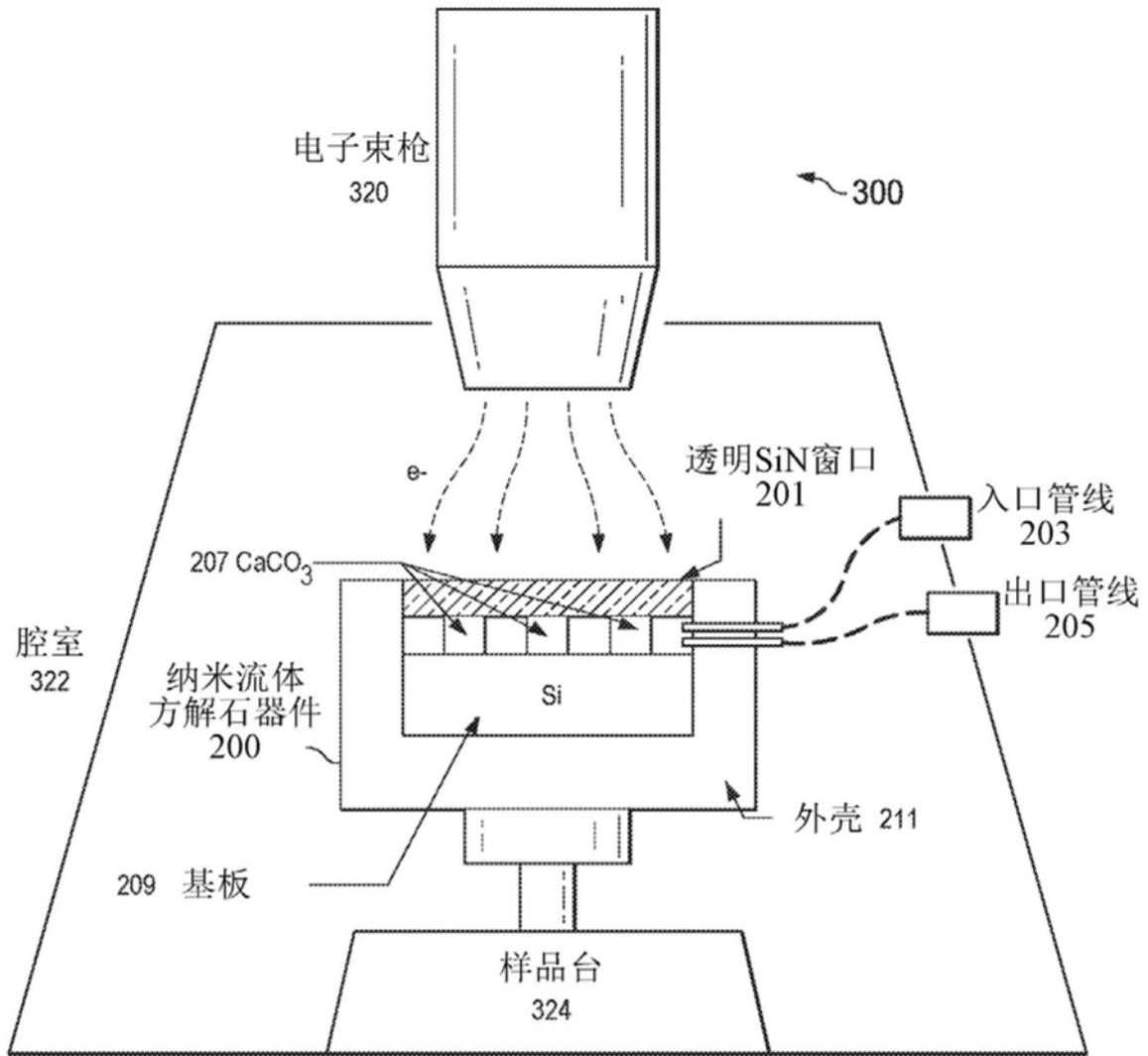


图3

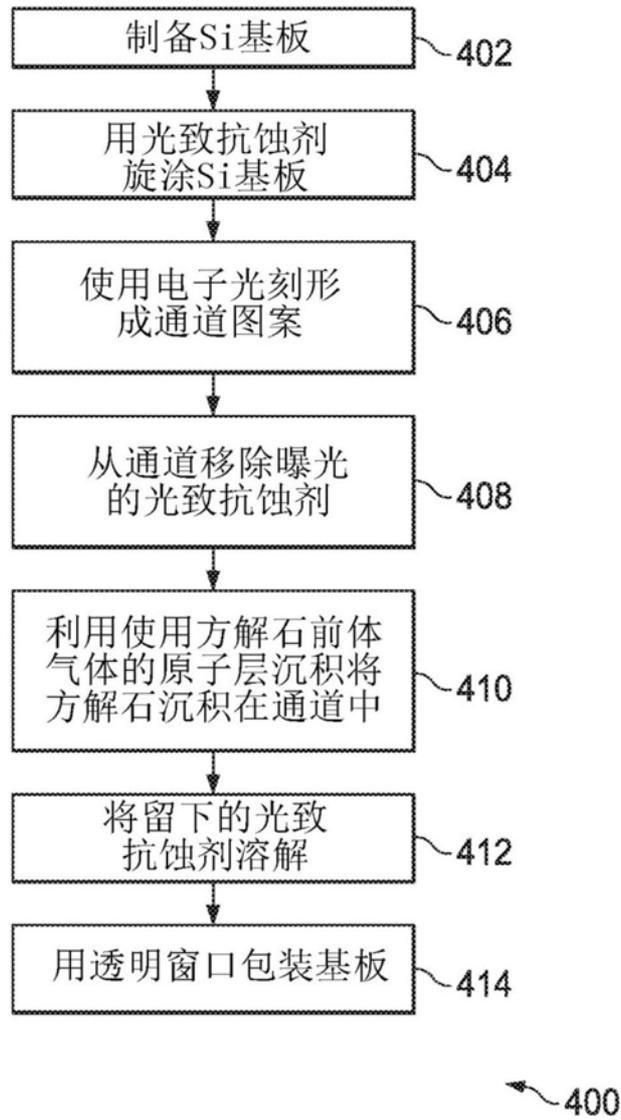


图4