

金属有机框架材料图案化技术研究进展

许潇逸, 吴月梅, 黄 宁

(硅及先进半导体材料全国重点实验室, 浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州 310027)

摘 要: 金属有机框架(MOFs)是一类由金属离子与有机配体通过配位作用自组装形成的晶态多孔材料, 具有结构可调、孔隙率高和功能多样等特点。然而, MOFs 通常以粉末形态存在, 难以直接应用于微纳器件中, 因此发展能够实现高精度空间排布与图案化的技术, 成为推动 MOFs 从材料基础研究迈向功能集成器件的关键。本文系统综述了 MOFs 图案化技术的研究进展, 着重分析了从间接组装(如模板法、印刷技术)到直接图案化(如光刻、电子束、激光直写)的技术发展路径。文中详细介绍了紫外光、电子束、X 射线及激光等直接图案化方法的工作原理, 并与间接策略在分辨率、结构保持能力和工艺兼容性等方面进行了对比。最后, 总结了该领域在提升分辨率、实现工艺标准化及异质材料集成等方面所面临的挑战, 并对 MOFs 图案化技术与半导体工艺相结合的未来发展方向进行了展望, 以为 MOFs 微纳器件的制备与应用提供参考。

关键词: 金属有机框架; 图案化; 光刻; 微纳加工

中图分类号: O641.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)07-2325-13

网络出版时间: 2026-06-02



金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)是由金属离子或金属簇与有机配体通过配位键自组装形成的晶态多孔材料^[1-2]。其结构兼具长程有序的周期性以及在分子层面可精准设计与调控的特点, 研究人员可通过选择金属节点的配位数、有机配体的构型与官能团, 在原子尺度上构筑材料的拓扑结构, 并在纳米尺度调控其孔道尺寸、形状与表面化学性质^[3]。MOFs 普遍具有高比表面积与孔隙率, 孔道表面易于修饰并可引入多样化功能位点, 因此在气体存储^[4-6]、非均相催化^[7-13]、分子分离^[14-16]与化学传感^[17-19]等领域展现出显著的应用潜力。特别值得关注的是, 通过精心的组分设计与后合成修饰, 研究者已在多种 MOFs 体系中成功调控其电学、光学等物理性质, 为其在微纳电子与光电器件中的功能化应用奠定了材料基础^[20]。然而, 尽管上述材料性能优势显著, 但 MOFs 目前常见的形态仍以多晶粉末或块体为主, 其微米级尺寸与难以直接操控的物理形态, 严重阻碍了在微纳器件中的高效集成与功能化应用。当前, 微电子、集成光子学与高精度传感技术不断向微型化、集成化与智能化演进, 如

何将 MOFs 的优异物化性能有效转化为固态器件的实际功能, 已成为该领域的重要研究方向。实现该目标的关键在于发展高效可靠的图案化技术, 即将 MOFs 以高质量薄膜或精细微纳结构的形式, 稳定且可重复地制备于硅片、玻璃或柔性聚合物等功能性基底上。图案化技术是连接材料本征特性与器件功能的核心环节, 也是推动 MOFs 在集成电路、高密度传感器阵列及片上光子器件中实现实际应用的关键工艺步骤。

然而, MOFs 的材料本征特性为其高精度图案化带来了一系列挑战^[21]。其晶体骨架主要由配位键构成, 机械强度相对有限, 且内部富含纳米级贯通孔道, 因而对化学环境与物理加工条件极为敏感。传统微纳加工中常用的等离子体刻蚀、湿法腐蚀等技术所依赖的高能粒子或活性化学物质^[22], 易破坏 MOFs 的结构完整性或导致孔道堵塞。此外, 许多 MOFs 在湿度、温度及光照条件下的稳定性欠佳, 与标准半导体工艺之间存在着明显的兼容性矛盾。这些因素共同制约了 MOFs 在器件集成中的直接使用。早期发展的图案化方法, 如模板辅助生长与各

收稿日期: 2026-03-13。 修订日期: 2026-04-02。

基金项目: 浙江省杰出青年科学基金(LR25B040001)。

第一作者: 许潇逸(1996—), 男, 博士。

通信作者: 黄 宁(1985—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2026-03-13. Revised date: 2026-04-02.

First author: XU Xiaoyi (1996—), male, Ph.D.

E-mail: xxyzsq@zju.edu.cn

Correspondent author: HUANG Ning (1985—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: nhuang@zju.edu.cn

类打印技术, 虽初步实现了 MOFs 的图形化, 但在图形分辨率、膜层均匀性、三维加工能力以及材料本征性质的保持方面仍存在明显局限。为克服这些不足, 直接图案化技术近年来逐渐成为重要发展方向。与依赖外模板或材料转移的间接策略不同, 该方法直接对预先沉积的 MOFs 薄膜或其前驱体进行局域化处理, 通常基于紫外光、电子束、X 射线或激光等辐照手段。其图案化机制主要包括 2 类: 1) 通过辐照诱导的光化学过程, 如配体交联、框架降解或表面官能化, 从而调控曝光区域在后续显影中的溶解性差异; 2) 利用高能辐照对材料进行直接物理刻蚀或成分去除。这 2 种机制均能在曝光区与非曝光区之间建立显著的物化性质差异, 进而通过选择性显影获得高分辨率图形。该方法不仅减少了对传统光刻胶的依赖, 降低了有机残留带来的污染与工艺兼容性问题, 而且在保持 MOFs 结构完整性与孔隙特性方面表现出明显优势, 为 MOFs 与现有微纳加工体系的深度结合提供了有效路径。

基于上述背景, 本文系统性综述了 MOFs 图案化技术的研究进展。首先, 阐述 MOFs 的结构特性及其在微纳电子与光电器件中适用的物理化学基础, 并分析此类材料对图案化工艺提出的特殊要求与挑战; 其次, 遵循从间接组装到直接图案化的技术演进脉络, 详细评述各类策略的工作原理、实施方法、技术特点及代表性研究, 并对关键性能指标进行对比分析; 最后, 总结该领域当前面临的核心科学问题与技术瓶颈, 并对未来研究方向与应用前景进行展望, 旨在为 MOFs 在微纳功能器件中的集成与应用提供系统的理论参考与实践指引。

1 金属有机框架的结构特征与图案化需求

MOFs 具有优异的结晶性、本征多孔结构、高比表面积、功能可调的构筑单元以及骨架结构可预设计等特点, 是目前研究最为广泛的一类晶态多孔材料^[23]。早期研究主要围绕其粉末形态展开, 广泛应用于气体吸附与储存、药物递送及非均相催化等领域。近年来, 随着薄膜制备工艺的不断突破, MOFs 以薄膜形式集成于固态器件的潜力日益受到关注, 有望在下一代微电子、集成光子学、高灵敏度传感及生物医学应用中发挥重要作用^[24–25]。例如, 在微电子领域, MOFs 所具有的低介电常数和良好的热稳定性使其成为理想的互连介质材料, 但其应用的前提是发展出与现有半导体工艺兼容的图案化方

法^[26, 27]; 在高密度传感阵列中, 为实现对多目标物的并行、高选择性检测, 需将具有不同识别特性的 MOFs 精确制备于芯片预设位置^[19, 28–29]; 在集成光子学领域, MOFs 的发光、非线性光学等性质与其周期性结构紧密相关, 需通过图案化技术将其加工为光子晶体、波导或微腔等结构, 实现对光场的有效操控^[30–32]。上述应用场景共同指向一个核心需求: 发展能够在微纳尺度上对 MOFs 进行精确定位与图形化的加工技术。

从控制维度的视角来看, MOFs 的图案化技术可划分为 3 个递进的层级(图 1): 首先是垂直于基底方向的一维控制, 主要实现薄膜厚度的均匀调控; 其次是基底平面内的二维控制, 能够在特定区域选择性生长或定位 MOFs, 形成平面图形; 最终是三维空间控制, 可在复杂的不同基底材料表面或多层结构中实现 MOFs 的精确排布。这一控制层级的不断拓展, 反映了图案化技术从简单成膜向复杂结构构筑的演变趋势^[33]。

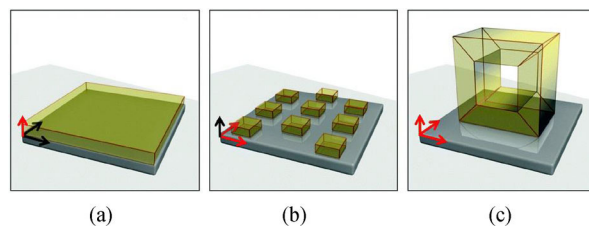


图 1 MOFs 图案化的控制层级。红色箭头指向受控生长方向: (a) 垂直于基底的控制(1D), (b) 基底平面内的控制(2D), 以及(c)空间控制(3D)^[33]

Fig. 1 Levels of control for MOFs patterning. The red arrows are pointing towards the controlled direction of growth: (a) control perpendicular to the substrate (1D), (b) control in the plane of the substrate (2D), and (c) control in space (3D)^[33]

驱动 MOFs 图案化发展的核心动力是微型化器件的快速发展, 通过对功能材料尺寸与位置的精确定位, 直接推动了集成电路元件密度的提升、器件性能的优化以及制造成本的降低。将 MOFs 这类具有优异本征性能的多孔材料, 通过图案化加工技术集成于微纳尺度, 有望催生出一系列性能超越宏观器件的 MOFs 基微型化器件, 涵盖光学、化学传感、医疗诊断等新兴应用领域。因此, 发展高效、可靠的 MOFs 图案化技术, 不仅是连接材料本征特性与器件功能的桥梁, 更是推动 MOFs 从基础研究走向实际应用的关键环节。理想情况下, 此类图案化方法应满足以下标准: ①具备良好的可规模化能力, 能够实现高分辨率且大面积均匀的图形; ②普适于

具有不同化学结构、几何形貌及功能特性的 MOFs 体系; ③能够在加工过程中保持 MOFs 的本征结构与物理性质。当前, MOFs 图案化技术尚处于发展初期, 距离上述理想标准仍有差距。因此, 为应对这一问题, 研究者们发展了多种间接图案化与直接图案化策略, 逐步构建起 MOFs 微纳加工的方法体系。

2 金属有机框架图案化技术的分类与核心挑战

MOFs 图案化技术依据其在加工过程中是否引发材料本征的化学或物理结构转变, 可分为间接图案化与直接图案化两大类^[34]。这两类技术路线在作用原理、工艺流程与图形性能上具有本质区别, 共同构成了 MOFs 微纳加工的技术体系。需要说明的是, 尽管 3D 打印等技术也可实现 MOFs 的宏观结构成形, 但这类方法通常面向毫米至厘米级构件, 且已有专门综述予以系统总结^[35-36]; 此外, 其在图形分辨率(通常限于数十微米以上)和集成度方面难以满足微纳电子器件的精细制造需求, 因此本文不再展开讨论。

间接图案化指的是不直接改变 MOFs 的化学结构, 而是通过外部空间约束控制其沉积或生长过程来实现图形转移。该类方法主要依赖物理模板或表面化学图案限定 MOFs 的生长区域, 或通过喷墨打印、微接触印刷等方式将 MOFs 或其前驱体溶液沉积于基底指定位置。这类方法工艺较为简单, 为 MOFs 的初步图形化提供了可行路径, 但其分辨率常受限于模板尺寸或液滴扩散效应, 难以实现亚微米级精细结构; 此外, 在结晶质量调控、孔隙结构保持以及三维复杂图形制备等方面仍面临显著挑战。

直接图案化则摆脱了对图形转移介质的依赖, 直接利用紫外光、电子束或 X 射线等辐照源对预制 MOFs 薄膜进行局域处理, 通过诱导曝光区域发生物理或化学变化实现图案化。其作用机制主要包括 2 类: 1) 光化学调控溶解性, 即通过辐照触发配体交联、骨架降解或官能团修饰, 从而改变曝光区域在显影液中的溶解行为; 2) 物理刻蚀或成分移除, 利用高能粒子束直接对薄膜进行溅射或分解。无论采用何种机制, 其核心均为在曝光区与非曝光区之间建立显著的溶解性差异, 进而通过选择性显影获得清晰图形。与依赖光刻胶的传统图案化工艺相比, 直接图案化避免了有机残留物堵塞孔道的问题, 同时更好地保持了 MOFs 的本征结晶性与孔隙特性, 因而在实现高分辨率、高保真图案化方面表现

出明显优势, 已成为当前 MOFs 微纳加工领域的前沿方向。

从技术发展脉络来看, MOFs 图案化技术正从依赖外部模板的图形化向基于辐照诱导材料原位转变的图形构建进行转变。这一发展趋势旨在系统解决 MOFs 在微纳尺度下的高精度成型、异质集成及与半导体工艺兼容等核心问题, 推动 MOFs 从高性能粉末材料向可精确定位、可功能集成的微纳结构转变, 从而为其在下一代电子信息器件中的实际应用奠定技术基础。

3 金属有机框架间接图案化技术

间接图案化技术的核心在于对 MOFs 成核与生长理化环境进行预先设计与空间调控, 或对预合成 MOFs 纳米微晶基元进行定向转移与组装。与直接作用于已形成稳定骨架的加工方式不同, 该类策略并不对 MOFs 框架施加高能辐射或发生剧烈的化学反应, 而是通过物理限域、界面化学引导或机械驱动等手段, 在预设空间内实现 MOFs 的选择性构筑。这种非侵入式的加工范式有效规避了结构损伤与孔道塌陷等问题, 在较好地保持 MOFs 原始孔隙率、结晶性及功能特征的同时, 显著提升了其在复杂基底、柔性衬底及大面积体系中的集成适应性。

在早期研究中, 喷墨打印作为一种具有优异可控性的增材制造技术, 通过液滴输运实现 MOFs 前驱体在基底上的区域选择性沉积。Zhuang 等^[37]利用喷墨打印方式将 MOFs 前驱体溶液按预设图案沉积于塑料、纸张及纺织品等多种非传统基底上, 其关键在于利用液滴在不同基底表面的润湿行为差异, 引导溶剂挥发过程中 MOFs 的原位成核与生长。研究表明, 这种基于溶液预定位的间接策略能够在非刚性基底上构筑具有良好结晶性的 ZIF-8 等卤代沸石咪唑框架(zeolitic imidazolate framework, ZIFs)图案, 为 MOFs 图案化提供了早期可行方案(图 2)。

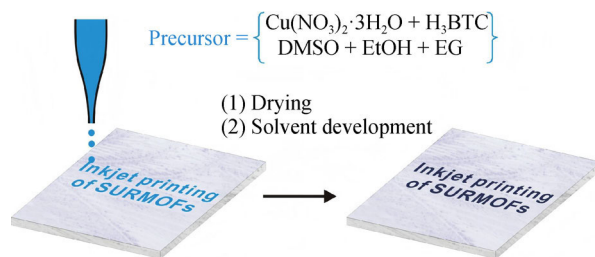


图 2 利用 HKUST-1 前驱体溶液作为“墨水”喷墨打印示意图^[37]

Fig. 2 Inkjet printing of SURMOFs onto substrates using a HKUST-1 precursor solution as “ink”^[37]

与此同时, 纳米压印技术凭借模板驱动的机械转移机制, 实现了亚微米尺度的空间分辨, 其在 MOFs 间接图案化中的应用主要可分为“原位诱导生长”和“预合成基元转移”2 种模式。在原位诱导生长方面, Doherty 等^[38]将传统紫外光刻与纳米压印技术结合, 提出了一种基于溶胶-凝胶转化与软模具压印的复合方法。通过在基底表面涂覆含 MOFs 前驱体的聚合物溶胶, 并借助聚二甲基硅氧烷模板提供的物理限域及随后的紫外固化过程, 可在实现微米级图案成型的同时诱导 MOFs 在聚合物基质中原位结晶, 从而获得兼具结构完整性与机械稳定性的复合膜层(图 3)。

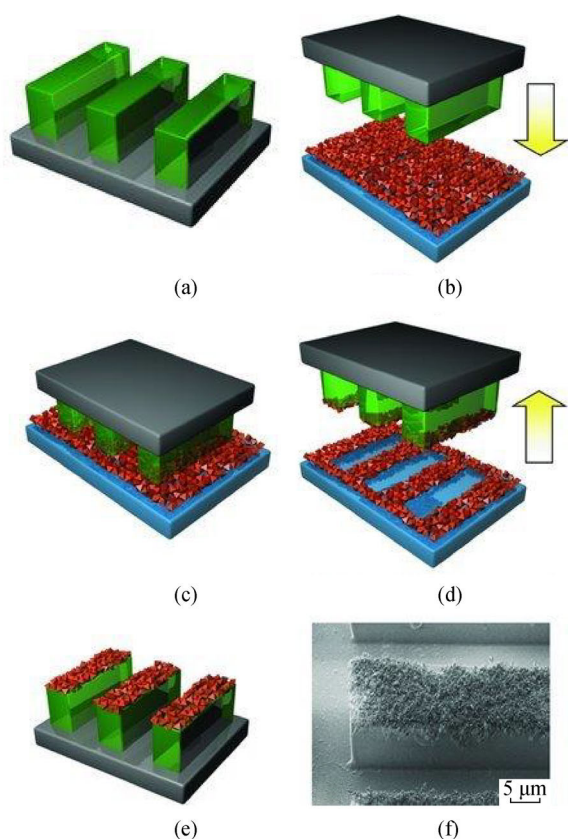


图 3 压印工艺示意图: (a) 制备紫外光刻的 SU-8 光刻胶薄膜, (b) 将图案化 SU-8 薄膜压印至(c) 预先制备的 MOFs 薄膜上, 该 MOFs 薄膜由 95℃加热的胶体溶液获得。 (d) 2 min 后分离两层薄膜, (e) 形成具有图案化的 MOFs 薄膜表面。 (f) NH₂-MIL-53(Al)金属有机框架材料图案的扫描电子显微镜照片^[38]

Fig. 3 Schematic of the imprinting process: (a) An UV lithographed film of SU-8 photoresist is prepared, (b) The patterned SU-8 film is pressed (c) onto a pre-prepared MOFs film obtained from a colloidal solution heated at 95 °C. (d) After 2 minutes, the two films are separated, (e) leaving behind a patterned thin film MOFs surface. (f) SEM image of an NH₂-MIL-53(Al) MOFs pattern^[38]

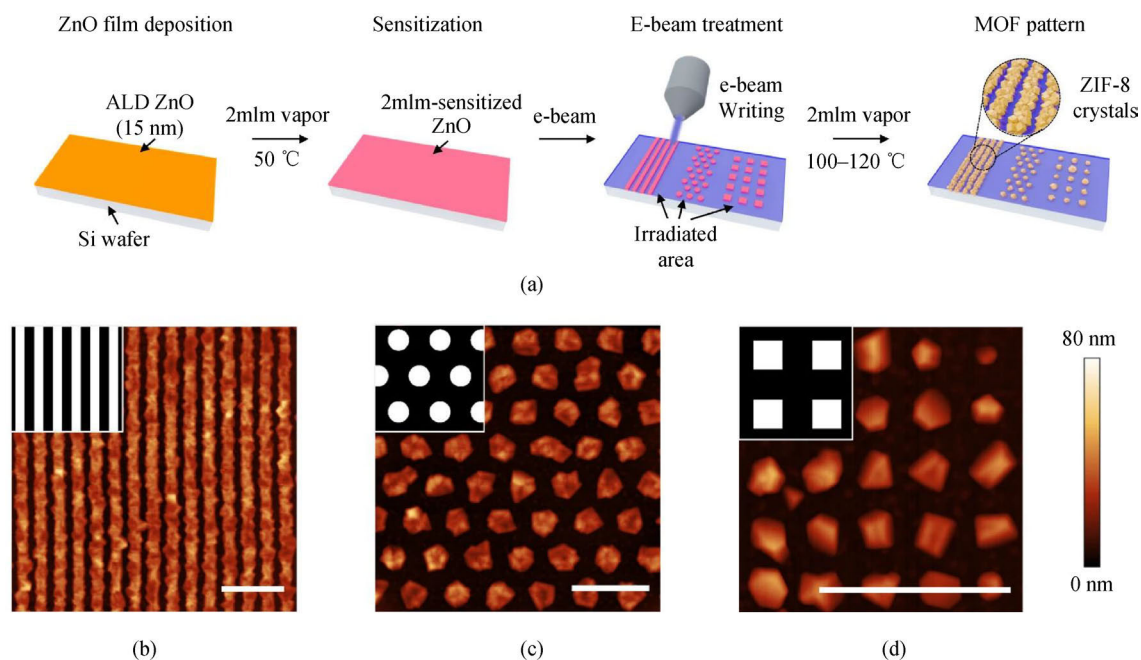
而在预合成基元转移方法中, Dalstein 等^[39]报道了一种基于胶体 MOFs 纳米晶的直接纳米压印策略, 该方法以预先合成的 ZIF-8 纳米晶体为基本构筑单元, 通过软模具压印在多种基底上形成特征尺寸约为 200 nm 的周期性阵列。这类亚微米级二阶光子结构不仅赋予 MOFs 薄膜层显著的光学衍射特性, 同时由于其完全依赖物理压印而非化学刻蚀过程, 能够最大限度地保留 MOFs 的本征吸附性能, 为低成本、高保真的光学与传感应用奠定了基础方法。

与此同时, 在间接图案化技术中, 使用最为广泛的一类方法是基于基底修饰的空间限域生长。通过对基底表面物理化学性质的预先调控, 为 MOFs 的成核、生长或组装提供明确的空间蓝图。该技术路径经历了从早期微米尺度的表面润湿性调节, 到三维模板引导生长, 再到亚纳米尺度精细构筑的持续发展。其中, 利用自组装单分子层(self-assembled monolayers, SAMs)调控基底官能团分布, 被认为是实现 MOFs 选择性生长的基础策略。早期研究主要依赖 SAMs 引入的表面能差异引导 MOF 成核。Ameloot 等^[40]通过结合前驱体溶液动力学调控与基底表面化学修饰, 实现了 HKUST-1 晶体的定向图案化生长。随后, Zhuang 等^[41]利用微接触印刷构筑特定 SAMs 区域, 在短时间内实现了 MOFs 晶体的区域选择性沉积。Lu 等^[42]进一步系统研究了 SAMs 对 ZIF-8 成核行为的促进或抑制作用, 构筑了高质量的微米级图案, 并成功将其集成于光学传感器件中。由于 ZIF-8 的折射率可随客体分子进入其孔道而发生改变, 该布拉格堆叠结构可作为挥发性分子物种的传感平台。研究表明, 这类结构能够实现对包括氢气在内的特定蒸汽和气体选择性检测。同年, Zhuang 等^[43]结合电子束刻蚀与辐照促进交换反应, 实现了荧光型 MOFs 在纳米尺度功能区域内的择优取向生长。随着研究的深入, 基底表面修饰手段不断拓展。Dimitrakakis 等^[44]通过等离子体聚合技术在柔性基底上选择性调控表面能, 实现了 ZIF-9 的局域生长; Razmjou 等^[45]则借鉴贻贝黏附机制, 利用聚多巴胺在基底上构筑 ZIF-8 图案, 并制备出性能优异的二维光子晶体传感器。进一步地, Semrau 等^[46]证明, 通过构筑炔基或羧基末端的 SAMs, 并结合点击化学或配位相互作用, 不仅可实现 MOFs 的原位生长, 还能够对预合成的 UiO-66 和 MIL-101 纳米颗粒进行高精度定位组装。

为获得更高维度的空间结构与更优的力学稳定

性, 研究者进一步发展了基于牺牲模板的原位转化与固相转化策略。Tsuruoka 等^[47]通过将金属离子预掺杂于聚合物基底, 并结合真空紫外光刻技术, 利用界面反应实现了 MOFs 生长位置的选择性锁定。Huang 等^[48]在此基础上构筑了超薄 UiO-66 膜, 证明复杂表面形貌有助于显著提升膜层的渗透通量。近年来, 该策略在构筑高度取向及导电 MOFs 方面取得重要进展。Eagleton 等^[49]发展了通过基底化学转化或催化活性调控实现 MOFs 图案化的新路径, 利用铜基底的选择性氧化重构, 在预设区域原位形成 Cu-MOFs 图案, 制备的导电纺织品可同时实现 H_2S 和 NO 的摩尔分数为 10^{-6} 级别的检测。Velásquez-Hernández 等^[30]利用定向排列的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米带阵列作为金属源, 通过异质外延转化构筑了三维取向的 MOFs 图案, 并结合含溴配体的辐射敏感性实现了 X 射线诱导的精细加工。Le 等^[50]进一步发展了固相转化策略, 将预图案化的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 管状纳米阵列直接转化为垂直排列的导电 $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ 膜, 通过基底图案化有效缓解了导电 MOFs 中的传质限制, 实现了高灵敏度生物检测。该平台借助 MOFs 骨架中固有的胺基官能团, 实现了对皮质醇特异性适配体的高效共价固定, 传感器展现出 $10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 的检测下限, 动态响应范围覆盖 11 个

数量级。同年, Song 等^[51]则报道了一种催化辅助合成策略, 在预先图案化的基底上实现了二维导电 MOFs 薄膜的取向可控生长, 通过空间限域催化实现了 MOFs 的定位沉积。采用面贴合式 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜的化学电阻器件在室温对摩尔分数为 3.0×10^{-5} 的 NH_3 表现出 197% 的高响应率与 27 s 的快速响应时间, 不仅优于边缘贴合式器件的 90% 与 69 s, 也超过了其他基于 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 的传感器报道值。这类方法不依赖外部物理模板, 而是通过基底自身的化学转变或催化活性差异来引导 MOFs 的选择性生长, 进一步丰富了间接图案化的技术内涵。在更小尺度下, 间接图案化技术正逐步向极短波长辐照与全气相工艺演进。Lugier 等^[52]引入极紫外光刻对 SAMs 进行纳米级改性, 引导 MOFs 在亚 100 nm 尺度上选择性生长。Miao 等^[53]提出了一种全气相处理策略, 通过电子束辐照钝化金属氧化物前驱体表面, 从而抑制特定区域的 MOFs 转化, 实现了分辨率约 100 nm 的无显影图案化。该类“干法”工艺显著提升了 MOFs 与现有微纳加工流程的兼容性(图 4)。更进一步, Dzinnik 等^[54]在单根多壁碳纳米管表面利用电子束修饰羧基官能团, 实现了 UiO-66 的局域生长, 为 MOFs 在分子尺度电子器件中的集成提供了新的可能。



2mlm is 2-methylimidazole.

图 4 (a)电子束诱导区域选择性沉积 ZIF-8 的示意图, 展示了不同形状图案设计。对应制备 ZIF-8 图案的原子力显微镜照片: (b)线条, (c)圆形, (d)方块^[53]

Fig. 4 (a) Schematic illustration of electron-beam-induced area-selective deposition of ZIF-8, showing different pattern designs. Atomic force microscopy images of the fabricated ZIF-8 patterns: (b) line, (c) circle, (d) square^[53]

总体而言, 间接图案化技术通过精细的界面设计与生长环境调控, 为 MOFs 由粉末材料向有序功能体系的转变提供了多样化工具。从模板诱导生长到数字化打印与组装, 这些方法在保持材料本征特性的同时显著拓展了其器件集成方式。然而, 该类技术通常涉及多步工艺流程, 在图形分辨率、加工效率以及复杂三维结构制造的协同方面仍存在一定局限, 有待在后续研究中进一步突破。

4 金属有机框架直接图案化技术

为克服间接图案化方法在特征分辨率受限、工艺流程复杂以及材料本征结构与功能易受破坏等方面的内在不足, 直接图案化技术逐渐发展为 MOFs 微纳制造领域的重要研究方向。该类技术以已形成的 MOFs 薄膜或局域区域为加工对象, 避免引入外源模板、转移或剥离等中间步骤, 直接利用紫外光、电子束、X 射线或激光等辐照源作用于目标区域, 通过对能量输入方式、空间分布及作用时间的精确调控, 在局部尺度内诱导 MOFs 发生可控的物理形变或化学转变。其基本机制在于通过辐照作用在曝光区与非曝光区之间构建溶解性、表面润湿性、电学性质或化学组成等方面的显著差异, 从而借助选择性溶解、去除或原位转化过程, 实现微纳尺度图

形的构筑。相较于依赖传统光刻胶的间接方法, 直接图案化技术避免了有机光刻材料的引入, 有效降低了孔道污染与结构堵塞的风险, 使 MOFs 在实现空间构型调控的同时, 能够在较大程度上保持其结晶性、孔隙特征及化学功能的完整性。根据辐照源类型及其主导作用机理的不同, 现有 MOFs 直接图案化技术主要归纳为以下 3 类。

首先, 以 X 射线或电子束为代表的高能辐射直接光刻技术, 依托强辐射—物质相互作用实现纳米尺度甚至亚纳米尺度的空间分辨, 在极限分辨率构筑方面具有显著优势, 但同时也伴随一定程度的辐射损伤与结构破坏风险。Tu 等^[55]率先报道了一种基于 ZIFs 的无抗蚀剂直写技术, 利用同步辐射 X 射线或电子束照射诱导材料内部溶解性发生选择性转变, 在 ZIFs 薄膜上实现了亚 50 nm 的高分辨图案(图 5)。该工作的关键突破在于, 借助 X 射线较强的穿透能力, 对厚度达数百微米的晶态薄膜实现了精确加工, 且所得图案在显影后仍能保持原有的结晶度与多孔结构特征。在此基础上, 该团队进一步将该策略拓展至极紫外光刻体系, 通过原位同步辐射显微技术揭示了卤素原子在辐射化学反应中的增强作用, 实现了 40 nm 分辨率的无抗蚀剂图案化, 为 MOFs 材料与先进半导体工艺的潜在集成提供了重

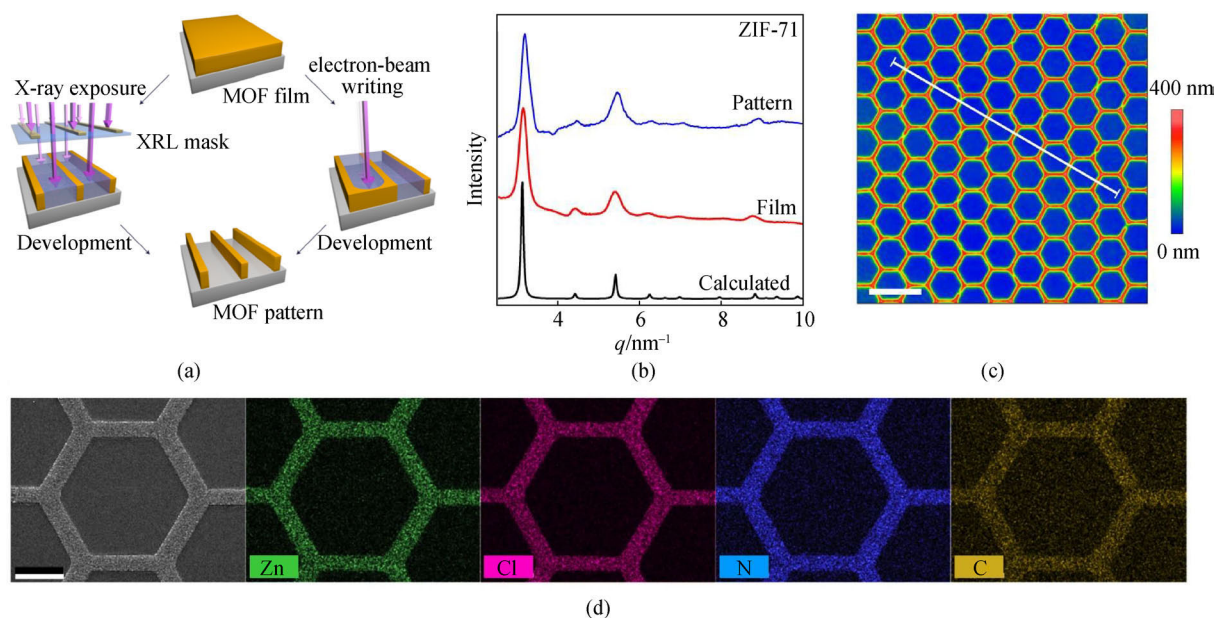


图 5 (a)通过 X 射线光刻与电子束光刻直接图案化 MOFs 薄膜的示意图。(b)ZIF-71 薄膜在激光直写前后的 GISAXS 图与模拟 XRD 对比。(c)图案化薄膜的光学轮廓仪图像(左, 标尺 100 μm)及提取的线高度轮廓(右)。(d)图案化 ZIF-71 的 SEM-EDX 元素分布图(Zn、Cl、N、C, 标尺 20 μm)^[55]

Fig. 5 (a) Schematic of direct MOFs film patterning via X-ray and electron-beam lithography. (b) GISAXS patterns of ZIF-71 film before/after XRL and simulated XRD. (c) Optical profilometry of patterned film (left, 100 μm scale) and line profile (right). (d) SEM-EDX mapping (Zn, Cl, N, C) of patterned ZIF-71 (scale 20 μm)^[55]

要示范^[56]。针对湿法显影过程中溶剂毛细力引起的微纳结构坍塌问题, Corkery 等^[57]提出了一种全干法电子束光刻策略。他们通过原子/分子层沉积制备锌-咪唑酯 ZIFs 薄膜, 在电子束照射下诱导 2-甲基咪唑配体发生选择性降解并引起膜层致密化, 随后结合 1,1,1,5,5,5-六氟乙酰丙酮蒸气的低压气相刻蚀, 成功获得了线宽约 22 nm、间距约 30 nm 的高保真纳米图案。除薄膜体系外, Miao 等^[58]针对二维层状 MOFs 单晶(ZIF-L)提出的电子束直写策略进一步拓展了该方法的适用范围。研究表明, ZIF-L 在电子束照射下表现出独特的双性(正/负)抗蚀剂行为, 通过精确调控曝光剂量与显影条件, 可实现特征尺寸低至 5 nm 的减材式加工; 同时, 电子束还可诱导其由二维层状结构向三维立方相发生定向转变, 展示了其对单晶 MOFs 结构在纳米尺度上的精细调控潜力。

其次, 激光诱导转化与成型技术, 通过瞬态高能量输入或高应变率冲击, 实现 MOFs 的局域致密化、结构重排及三维成型, 在结构构筑自由度与功能集成方面表现出显著优势。该类方法依托超快激光触发的非平衡动力学过程, 实现 MOFs 的直接图案化与整体成型。Liu 等^[59]提出的“激光诱导纳米锻造”技术, 利用纳秒脉冲激光消融激光吸收所产生

的约 1 GPa 超高压及其对应的高应变率, 成功克服了 MOFs 晶体固有的脆性。研究发现, 在激光冲击作用下, MOFs 纳米晶体表面发生有限非晶化, 使原本孤立的粉末颗粒能够在无外加黏结剂的条件于晶界处相互融合, 进而形成连续致密的 MOFs 薄膜(图 6)。实验结果表明, 该方法可制备特征尺寸低至 100 nm 的任意三维纳米结构, 并具备高达 $80\sim 100\text{ cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$ 的加工效率。

与此同时, 成型后的 MOFs 薄膜在保持原始材料约 $1520\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 高比表面积和结晶特性的同时, 其机械强度相较原始粉末显著提升, 为高性能三维 MOFs 基传感器及器件的构筑提供了新的制造路径。与前两种技术相比, 基于紫外光的图案化技术依托相对温和的光化学反应或光敏组分, 在降低加工成本、简化设备要求以及实现大面积制备方面更具实际优势。Tian 等^[60]提出的“交联诱导 MOFs 图案化”策略, 通过在胶体 MOFs 体系中引入光敏交联剂, 在紫外光或电子束照射下诱导配体间形成共价交联, 使曝光区域 MOFs 薄膜的溶解度显著降低, 从而实现分辨率约 70 nm 的图案化。制备的图案被应用于光子蒸气传感器。其信号转导机制基于挥发性分子吸附时材料折射率的变化, 该变化引起一阶衍射强度的改变, 从而实现了丙酮

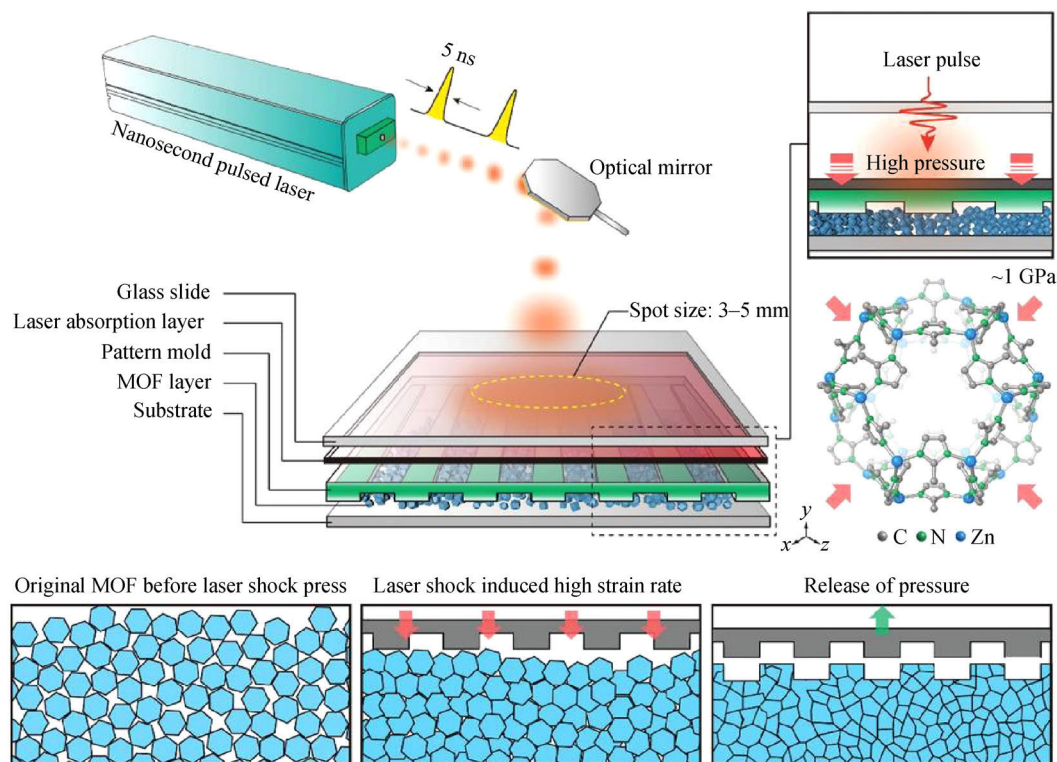


图 6 超快激光冲击实现 MOFs 纳米颗粒图案化并固结为整体薄膜的示意图^[59]

Fig. 6 Schematic of ultrafast laser-shock nano-forging of MOFs patterns and consolidation into a monolithic film^[59]

和乙醇的高效检测。该方法不仅适用于多种 MOFs 体系,还验证了多材料叠层图案化的可行性。随后,该团队进一步针对 ZIFs 材料发展了光诱导氟化策略,利用约 $10 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 极低剂量的紫外光触发含氟光敏分子与框架的共价结合,借助氟化后材料在水中稳定性显著增强的特性,以水作为显影剂实现了环境友好的图案化加工,并同时赋予材料优异的疏水与防护性能^[61]。图案化后的 ZIFs 薄膜保持了原有的结晶性、多孔结构及网状化学特性,同时疏水性显著增强,为水响应型荧光 MOFs 阵列的构建提供

了基础,在传感与多色信息加密等领域展现出应用潜力。

不同于上述负性成型路径,Zhu 等^[62]基于 MOFs 配位键在酸性环境下的不稳定性,提出了光酸诱导刻蚀的图案化策略(图 7)。该方法通过在 MOFs 薄膜中引入光酸发生剂,使紫外光照射区域产生的酸性物种选择性断裂金属—配体键,从而在显影过程中实现局域去除。在较好地保持 MOFs 结晶性与孔隙特征的前提下,为气体传感与显示器件的集成提供了一种简便有效的解决方案。

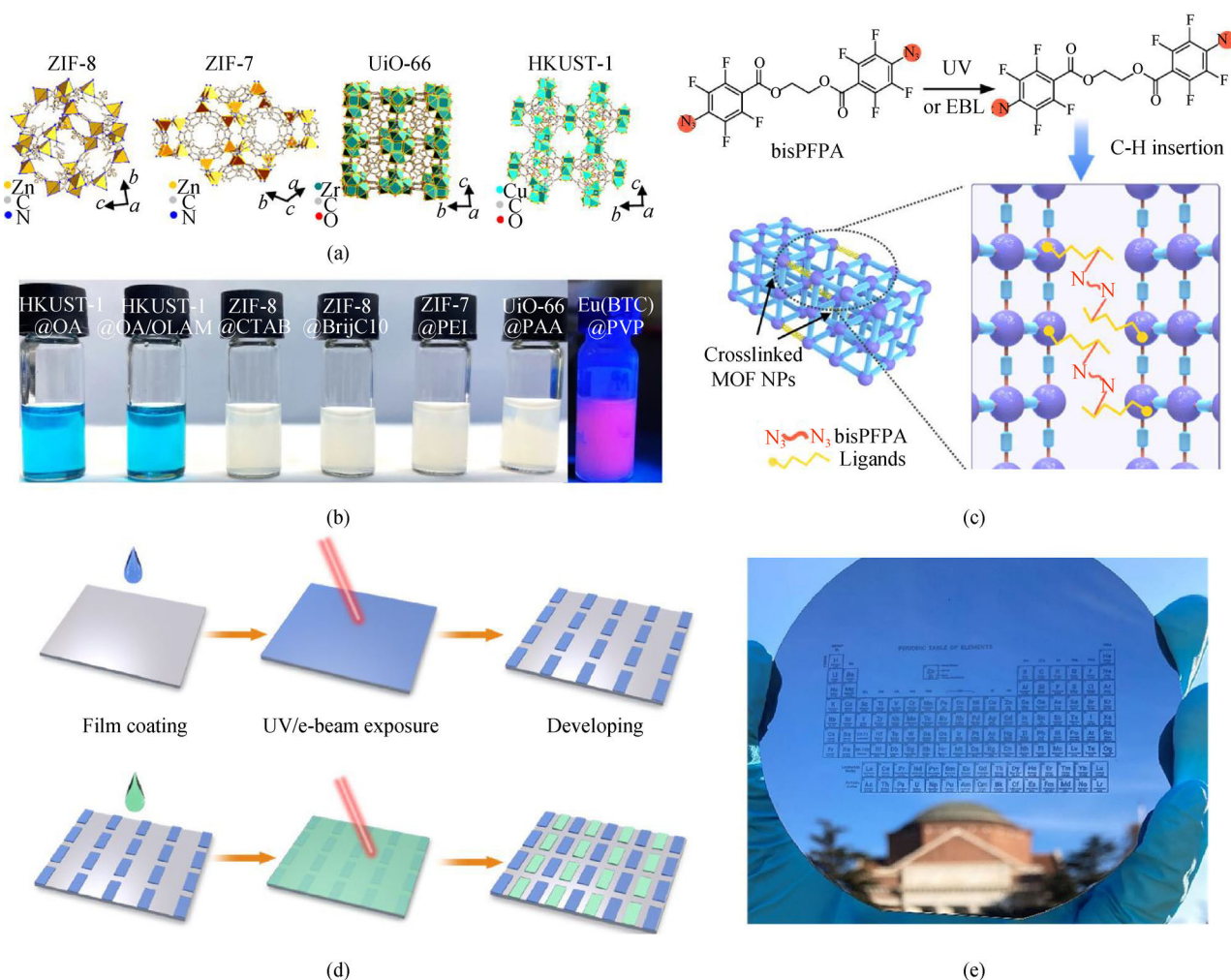


图 7 与多种胶体 MOFs 的兼容性: (a)典型 MOFs 图案化框架的晶体结构; (b) 对应 MOFs-交联剂墨水的照片。 (c)交联机理: 紫外/电子束辐照分解偶氮单体产生氮宾自由基,通过 C-H 插入反应连接相邻 MOFs 纳米颗粒,形成不溶网络。(d)MOFs 光刻流程: 薄膜涂覆、图案化辐照与显影,得到不溶 MOFs 像素;可重复实现多层图案化。(e)10 cm 晶圆上大面积元素周期表图案的照片^[62]

Fig. 7 Compatibility with diverse colloidal MOFs: (a) Crystal structures of representative MOFs-patterned frameworks; (b) Photographs of corresponding MOFs-crosslinker inks. (c) Crosslinking mechanism: UV/electron-beam irradiation decomposes bisPFPA into nitrene radicals that link adjacent MOFs nanoparticles via C-H insertion, forming insoluble networks. (d) MOFs lithography process: film coating, patterned irradiation, and development yield insoluble MOFs pixels; repeatable for multilayer patterning. (e) Photograph of a large-area periodic-table pattern on a 10 cm wafer^[62]

综上所述,直接图案化技术通过针对 MOFs 材料特性的机制设计,在分辨率、结构保持性与工艺

可行性之间建立了新的平衡。激光技术在原位三维成型与功能结构构筑方面具有独特优势;高能辐射

光刻在极限分辨率追求中不可替代；紫外光技术则在成本控制与大面积加工方面更具应用潜力。未来，该领域的发展亟须围绕不同技术路线的协同与融合、与标准微电子制造流程的深度耦合，以及图案化过程中 MOFs 结构演变与性能响应机理的系统研究展开，以推动 MOFs 基功能器件由实验室研究向实际应用转化。

5 总结与展望

MOFs 的图案化技术是其由功能材料走向集成化微纳器件的关键支撑环节。本文系统梳理了该领域的主要技术路线：以空间限域生长或定向转移组装为代表的间接图案化策略，为 MOFs 在早期器件

中的集成与功能验证提供了可行路径；而以光、电子束及激光等辐照能量对 MOFs 薄膜进行局域化处理的直接图案化技术，则通过诱导化学交联、骨架降解、相变或还原等过程，在显著提升图形分辨率的同时，较好地保持了材料的孔隙结构、结晶性及化学功能，已逐渐发展为当前 MOFs 微纳制造领域的核心研究方向。为更直观地对比上述两类技术路线在关键性能指标上的差异，本文汇总了不同图案化方法的分辨率、适用 MOFs 体系及主要特点等信息，如表 1 所示。

尽管近年来相关研究取得了显著进展，MOFs 图案化技术向实际器件与规模化应用迈进仍面临若干关键挑战：

表 1 不同 MOFs 图案化技术的关键指标对比

Table 1 Comparison of key performance indicators for different MOF patterning techniques

Technology category	Specific method	Resolution	Applicable systems	Main advantages	Limitations
Indirect patterning	Template-assisted growth	200 nm	MOFs systems compatible with templates	Simple process	Complex template fabrication
Indirect patterning	Inkjet printing	10–100 μm	Solution-processable MOFs systems	High material utilization; compatible with multi-material printing	Low resolution; limited by solubility/processability
Indirect patterning	Microcontact printing	1–10 μm	Solution-processable MOFs systems	Fast; low cost	Poor uniformity; difficult to achieve sub-micrometer features
Direct patterning	X-ray lithography	< 50 nm	X-ray-sensitive MOFs systems	High resolution; large penetration depth	Low throughput; high cost
Direct patterning	Electron-beam lithography	< 50 nm	Electron-beam-sensitive MOFs systems	Ultrahigh resolution; mask-free direct writing	High equipment cost; limited throughput
Direct patterning	Laser-induced transformation and shaping	100 nm	ZIF-8 (other systems remain to be explored)	Binder-free processing; high fabrication efficiency	High equipment cost; scalability and generality remain to be verified
Direct patterning	Ultraviolet lithography	70 nm	Ultraviolet-sensitive MOFs systems	Compatible with large-area substrates	Resolution limited by optical diffraction

1) 材料体系与作用机制的普适性仍然有限。目前，高效图案化方法多依赖于具有特定光敏基团或易发生辐射化学反应的 MOFs 体系，如含卤素或不饱和配体的框架结构，难以覆盖种类繁多的 MOFs 材料库。同时，辐照过程中能量与物质相互作用对局部结晶度、孔道构型及表面化学状态的影响机理，仍缺乏系统且定量的认识，制约了图案化工艺的理性设计与可预测优化。因此，一个重要的研究方向是通过配体设计或后修饰策略，增强 MOFs 对辐照能量的响应选择性，发展兼具优良物

理性能与可加工性的新型框架材料。特别值得强调的是，MOFs 的溶液可加工性是实现高质量薄膜制备与图案化集成的先决条件。当前多数 MOFs 以不可溶的微晶粉末形态存在，难以形成均匀、致密且大面积的薄膜，这严重制约了其在微纳制造工艺中的适用性。

2) 工艺精度与加工效率之间的内在权衡尚未得到根本性突破。具备纳米甚至亚纳米分辨能力的电子束直写等技术，通常受限于串行加工模式，难以兼顾效率与成本；而具有并行加工潜力的紫外光

刻或掩膜曝光方法,其分辨率则受制于光学衍射极限及 MOFs 本身的光响应特性。如何在保证高空间分辨率的同时实现高通量加工,是 MOFs 图案化走向规模制造所必须解决的核心问题之一。

3) 与现有微纳制造流程的工艺兼容性及三维集成能力仍显不足。将 MOFs 图案化过程引入成熟的半导体或柔性电子制造体系,需要系统评估并解决其在热稳定性、化学耐受性及机械完整性方面的匹配问题。此外,当前研究多集中于二维平面结构,而面向仿生界面、光子器件及储能系统等应用所需的复杂三维 MOFs 微结构,其高保真、可设计的构筑方法仍十分有限。

展望未来,MOFs 图案化技术的进一步突破有赖于材料化学、微纳加工与器件工程的深度交叉与协同发展。值得重点关注方向包括:1) 通过配体设计或后修饰策略增强 MOFs 对辐照能量的响应选择性,发展兼具优良物理性能与良好分散稳定性、可形成高质量薄膜的 MOFs 胶体体系,以及探索大面积、高均匀性 MOFs 薄膜的生长与转移方法,对于推动图案化技术走向实际应用具有重要意义;2) 探索自上而下精细加工与自下而上选择性生长相结合的混合图案化策略,可以在分辨率与加工效率之间实现新的平衡;3) 面向具体器件应用需求,发展 MOFs 与无机半导体、导电聚合物等材料的异质集成及三维制造工艺。随着上述问题的逐步解决,MOFs 有望实现由高性能块体或薄膜材料向可定制化微纳功能单元的实质性转变,为其在信息技术、环境监测与能源存储等领域的应用奠定坚实基础。

参考文献:

- [1] ZHOU H C, LONG J R, YAGHI O M. Introduction to metal-organic frameworks[J]. *Chem Rev*, 2012, 112(2): 673–674.
- [2] SCHNEEMANN A, BON V, SCHWEDLER I, et al. Flexible metal-organic frameworks[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(16): 6062–6096.
- [3] SCHOEDEL A, LI M, LI D, et al. Structures of metal-organic frameworks with rod secondary building units[J]. *Chem Rev*, 2016, 116(19): 12466–12535.
- [4] KRAUSE S, BON V, SENKOVSKA I, et al. A pressure-amplifying framework material with negative gas adsorption transitions[J]. *Nature*, 2016, 532(7599): 348–352.
- [5] SATO H, KOSAKA W, MATSUDA R, et al. Self-accelerating CO sorption in a soft nanoporous crystal[J]. *Science*, 2014, 343(6167): 167–170.
- [6] HERM Z R, SWISHER J A, SMIT B, et al. Metal-organic frameworks as adsorbents for hydrogen purification and precombustion carbon dioxide capture[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(15): 5664–5667.
- [7] YANG L T, CAI P Y, ZHANG L L, et al. Ligand-directed conformational control over porphyrinic zirconium metal-organic frameworks for size-selective catalysis[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(31): 12129–12137.
- [8] ZENG L Z, WANG Z Y, WANG Y K, et al. Photoactivation of Cu centers in metal-organic frameworks for selective CO₂ conversion to ethanol[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(1): 75–79.
- [9] PASCANU V, GONZÁLEZ MIERA G, INGE A K, et al. Metal-organic frameworks as catalysts for organic synthesis: A critical perspective[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(18): 7223–7234.
- [10] FENG X Y, SONG Y, LI Z, et al. Metal-organic framework stabilizes a low-coordinate iridium complex for catalytic methane borylation[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(28): 11196–11203.
- [11] HUANG N, WANG K C, DRAKE H, et al. Tailor-made pyrazolide-based metal-organic frameworks for selective catalysis[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(20): 6383–6390.
- [12] ZHU L, LIU X Q, JIANG H L, et al. Metal-organic frameworks for heterogeneous basic catalysis[J]. *Chem Rev*, 2017, 117(12): 8129–8176.
- [13] HUANG N, YUAN S, DRAKE H, et al. Systematic engineering of single substitution in zirconium metal-organic frameworks toward high-performance catalysis[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(51): 18590–18597.
- [14] LIN R B, XIANG S C, XING H B, et al. Exploration of porous metal-organic frameworks for gas separation and purification[J]. *Coord Chem Rev*, 2019, 378: 87–103.
- [15] LI L B, LIN R B, KRISHNA R, et al. Ethane/ethylene separation in a metal-organic framework with iron-peroxo sites[J]. *Science*, 2018, 362(6413): 443–446.
- [16] HERM Z R, WIERS B M, MASON J A, et al. Separation of hexane isomers in a metal-organic framework with triangular channels[J]. *Science*, 2013, 340(6135): 960–964.
- [17] YUE Y, CAI P Y, XU X Y, et al. Conductive metallophthalocyanine framework films with high carrier mobility as efficient chemiresistors[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(19): 10806–10813.
- [18] OBESO J L, FLORES C V, PERALTA R A, et al. Metal-organic frameworks (MOFs) toward SO₂ detection[J]. *Chem Soc Rev*, 2025, 54(9): 4135–4163.
- [19] KRENO L E, LEONG K, FARHA O K, et al. Metal-organic framework materials as chemical sensors[J]. *Chem Rev*, 2012, 112(2): 1105–1125.
- [20] WANG M C, DONG R H, FENG X L. Two-dimensional conjugated metal-organic frameworks (2D c-MOFs): Chemistry and function for MOFtronics[J]. *Chem Soc Rev*, 2021, 50(4): 2764–2793.
- [21] HE L N, WANG Z Q, WANG H, et al. Are MOFs ready for environmental applications: Assessing stability against natural stressors[J]. *Coord Chem Rev*, 2025, 526: 216361.
- [22] HE S K, TIAN Y, ZHOU H M, et al. Review for micro-nano processing technology of microstructures and metadvice[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(24): 2420369.
- [23] FURUKAWA H, CORDOVA K E, O'KEEFFE M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2013, 341(6149): 1230444.
- [24] ZHANG Y X, ZHANG J, WANG F, et al. Interface-assisted preparation of conductive MOF membrane/films[J]. *Chem Commun*, 2025, 61(50): 8984–9004.
- [25] BÉTARD A, FISCHER R A. Metal-organic framework thin films: From fundamentals to applications[J]. *Chem Rev*, 2012, 112(2): 1055–1083.

- [26] KRISHTAB M, STASSEN I, STASSIN T, et al. Vapor-deposited zeolitic imidazolate frameworks as gap-filling ultra-low-k dielectrics[J]. Nat Commun, 2019, 10: 3729.
- [27] STASSEN I, BURTON N, TALIN A, et al. An updated roadmap for the integration of metal-organic frameworks with electronic devices and chemical sensors[J]. Chem Soc Rev, 2017, 46(11): 3185–3241.
- [28] YUAN H Y, LI N X, FAN W D, et al. Metal-organic framework based gas sensors[J]. Adv Sci, 2022, 9(6): 2104374.
- [29] RUBIO-GIMÉNEZ V, ARNAUTS G, WANG M C, et al. Chemical vapor deposition and high-resolution patterning of a highly conductive two-dimensional coordination polymer film[J]. J Am Chem Soc, 2023, 145(1): 152–159.
- [30] DE J VELÁSQUEZ-HERNÁNDEZ M, LINARES-MOREAU M, BRANDNER L A, et al. Fabrication of 3D oriented MOF micropatterns with anisotropic fluorescent properties[J]. Adv Mater, 2023, 35(25): 2211478.
- [31] AVCI C, IMAZ I, CARNÉ-SÁNCHEZ A, et al. Self-assembly of polyhedral metal-organic framework particles into three-dimensional ordered superstructures[J]. Nature Chem, 2018, 10(1): 78–84.
- [32] FALCARO P, HILL A J, NAIRN K M, et al. A new method to position and functionalize metal-organic framework crystals[J]. Nat Commun, 2011, 2: 237.
- [33] FALCARO P, RICCO R, DOHERTY C M, et al. MOF positioning technology and device fabrication[J]. Chem Soc Rev, 2014, 43(16): 5513–5560.
- [34] RUIZ-ZAMBRANA C L, MALANKOWSKA M, CORONAS J. Metal organic framework top-down and bottom-up patterning techniques[J]. Dalton Trans, 2020, 49(43): 15139–15148.
- [35] ZHOU C F, ZHOU H J, QIN X Y, et al. Bridging MOF properties to 3D printing: A framework for electrochemical energy storage architectures with synergistic porosity-ion dynamics[J]. Chem Sci, 2025, 16(46): 21745–21773.
- [36] GOHAR O, NISA I, SALEEM M, et al. 3D printing of metal-organic frameworks for electrochemical energy storage devices[J]. Coord Chem Rev, 2026, 549: 217353.
- [37] ZHUANG J L, AR D, YU X J, et al. Patterned deposition of metal-organic frameworks onto plastic, paper, and textile substrates by inkjet printing of a precursor solution[J]. Adv Mater, 2013, 25(33): 4631–4635.
- [38] DOHERTY C M, GRENCI G, RICCO R, et al. Combining UV lithography and an imprinting technique for patterning metal-organic frameworks[J]. Adv Mater, 2013, 25(34): 4701–4705.
- [39] DALSTEIN O, CERATTI D R, BOISSIÈRE C, et al. Nanoimprinted, submicrometric, MOF-based 2D photonic structures: Toward easy selective vapors sensing by a smartphone camera[J]. Adv Funct Mater, 2016, 26(1): 81–90.
- [40] AMELOOT R, GOBECHIYA E, UJI-I H, et al. Direct patterning of oriented metal-organic framework crystals *via* control over crystallization kinetics in clear precursor solutions[J]. Adv Mater, 2010, 22(24): 2685–2688.
- [41] ZHUANG J L, CEGLAREK D, PETHURAJ S, et al. Rapid room-temperature synthesis of metal-organic framework HKUST-1 crystals in bulk and as oriented and patterned thin films[J]. Adv Funct Mater, 2011, 21(8): 1442–1447.
- [42] LU G, FARHA O K, ZHANG W N, et al. Engineering ZIF-8 thin films for hybrid MOF-based devices[J]. Adv Mater, 2012, 24(29): 3970–3974.
- [43] ZHUANG J L, FRIEDEL J, TERFORT A. The oriented and patterned growth of fluorescent metal-organic frameworks onto functionalized surfaces[J]. Beilstein J Nanotechnol, 2012, 3: 570–578.
- [44] DIMITRAKAKIS C, EASTON C D, MUIR B W, et al. Spatial control of zeolitic imidazolate framework growth on flexible substrates[J]. Cryst Growth Des, 2013, 13(10): 4411–4417.
- [45] RAZMJOU A, ASADNIA M, GHAEBI O, et al. Preparation of iridescent 2D photonic crystals by using a mussel-inspired spatial patterning of ZIF-8 with potential applications in optical switch and chemical sensor[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(43): 38076–38080.
- [46] SEMRAU A L, PUJARI S P, STANLEY P M, et al. Selective positioning of nanosized metal-organic framework particles at patterned substrate surfaces[J]. Chem Mater, 2020, 32(23): 9954–9963.
- [47] TSURUOKA T, MATSUYAMA T, MIYANAGA A, et al. Site-selective growth of metal-organic frameworks using an interfacial growth approach combined with VUV photolithography[J]. RSC Adv, 2016, 6(81): 77297–77300.
- [48] HUANG K, WANG B, GUO S, et al. Micropatterned ultrathin MOF membranes with enhanced molecular sieving property[J]. Angew Chem Int Ed, 2018, 57(42): 13892–13896.
- [49] EAGLETON A M, KO M, STOLZ R M, et al. Fabrication of multifunctional electronic textiles using oxidative restructuring of copper into a Cu-based metal-organic framework[J]. J Am Chem Soc, 2022, 144(51): 23297–23312.
- [50] LE K T M, NGUYEN C M, JAMALI S, et al. Sub-femtomolar, label-free small-molecule sensing with nanoarchitectonic metal-organic frameworks[J]. Adv Mater Technol, 2026, 11(4): e01751.
- [51] SONG M, WU Y X, JIA J J, et al. Catalysis-assisted synthesis of two-dimensional conductive metal-organic framework films with controllable orientation[J]. J Am Chem Soc, 2025, 147(20): 17058–17067.
- [52] LUGIER O, THAKUR N, WU L, et al. Bottom-up nanofabrication with extreme-ultraviolet light: Metal-organic frameworks on patterned monolayers[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(36): 43777–43786.
- [53] MIAO Y R, LEE D T, DE MELLO M D, et al. Solvent-free bottom-up patterning of zeolitic imidazolate frameworks[J]. Nat Commun, 2022, 13: 420.
- [54] DZINNIK M J, AKMAZ N E, HANNEBAUER A, et al. Locally controlled MOF growth on functionalized carbon nanotubes[J]. Commun Mater, 2024, 5: 38.
- [55] TU M, XIA B Z, KRAVCHENKO D E, et al. Direct X-ray and electron-beam lithography of halogenated zeolitic imidazolate frameworks[J]. Nat Mater, 2021, 20(1): 93–99.
- [56] LI W N, MA T L, TANG P Y, et al. Nanoscale resist-free patterning of halogenated zeolitic imidazolate frameworks by extreme UV lithography[J]. Adv Sci, 2025, 12(16): 2415804.
- [57] CORKERY P, WALTZ K E, ECKHERT P M, et al. Zinc-imidazolate films as an all-dry resist technology[J]. Adv Funct Mater, 2024, 34(12): 2311149.
- [58] MIAO Y R, TSAPATSIS M. Electron beam patterning of metal-organic frameworks[J]. Chem Mater, 2021, 33(2): 754–760.
- [59] LIU X T, AN L C, XIANG S, et al. 3D MOF nanoarchitecture membrane *via* ultrafast laser nanoforging[J]. Small Meth, 2021, 5(11): 2100758.
- [60] TIAN X L, LI F, TANG Z Y, et al. Crosslinking-induced patterning of

MOFs by direct photo- and electron-beam lithography[J]. Nat Commun, 2024, 15: 2920.

[61] TIAN X L, LI W J, LI F, et al. Direct photopatterning of zeolitic imidazolate frameworks *via* photoinduced fluorination[J]. Angew Chem Int Ed, 2025, 64(18): e202500476.

[62] ZHU Z H, LI F, LI J W, et al. Direct optical patterning of metal–organic frameworks *via* photoacid-induced etching[J]. ACS Nano, 2024:

acs.nano.4c04213.

作者贡献声明:

许潇逸: 论文构思、设计研究方法、调查研究、分析/综合数据并推导结论、撰写初稿

吴月梅: 调查研究、绘制图表

黄 宁: 监督指导、项目管理、提供资源、获取资助、审阅与修订

Research Progress on Patterning Techniques for Metal–Organic Frameworks

XU Xiaoyi, WU Yuemei, HUANG Ning

(State Key Laboratory of Silicon and Advanced Semiconductor Materials, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Extended Abstract

Metal-organic frameworks (MOFs) are crystalline porous materials constructed from metal ions or metal clusters and organic linkers through coordination bonds. MOFs become one of the most actively studied functional porous materials due to their long-range structural order, high porosity, exceptionally large specific surface areas, and tunable pore environments. Researchers can design framework topologies in an atomic level and regulate channel dimensions, pore shapes, and surface chemistry in a nanoscale *via* selecting metal nodes with different coordination geometries and organic linkers with tailored sizes, conformations, and functional groups. These characteristics endow MOFs with a broad application potential in gas storage, molecular separation, heterogeneous catalysis, chemical sensing, optoelectronics, and emerging micro/nano devices. In particular, continuous progress on component design and post-synthetic modification make it possible to modulate the electrical, optical, and interfacial properties of MOFs systems, thereby creating opportunities for their integration into microelectronic, photonic, and sensing platforms.

Despite these advantages, the practical use of MOFs in integrated devices remains strongly limited by their common physical forms. Most of MOFs are still prepared and utilized as polycrystalline powders, bulk crystals, or randomly deposited particles, which are difficult to position precisely on substrates or to incorporate into device architectures with controlled dimensions. As modern microelectronics, integrated photonics, and high-density sensor technologies continue to evolve toward miniaturization, multifunctionality, and on-chip integration, it is important to convert the intrinsic physicochemical properties of MOFs into device-relevant thin films and micro-/nano-structures. In this context, patterning technology plays a central role. It provides an essential bridge between the unique properties of MOFs and the fabrication requirements of practical devices *via* enabling high-quality MOF films or well-defined micro/nanopatterns to be formed on silicon wafers, glass, metals, and flexible polymer substrates. The development of reliable and precise patterning strategies is thus a key prerequisite for the implementation of MOFs in integrated circuits, sensor arrays, optical components, and other miniaturized functional systems.

However, MOFs also present some distinctive challenges for micro-/nano-fabrication. Their frameworks are mainly stabilized by coordination bonds, which are generally weaker than the covalent or ionic bonds in conventional inorganic semiconductors. As a result, many MOFs possess a limited mechanical robustness and are sensitive to heat, moisture, irradiation, reactive chemicals, and aggressive processing environments. Furthermore, their interconnected nanoporous channels can be easily blocked or damaged during conventional lithographic and etching procedures. Standard microfabrication methods such as plasma etching, wet chemical corrosion, and resist-assisted processing often involve high-energy species or chemical agents that may degrade framework integrity, alter surface functionality, or collapse pore structures. In addition, the compatibility of many MOFs with established semiconductor processing conditions is also insufficient, especially with respect to thermal stability, solvent tolerance, and interface adhesion. These factors motivate the development of MOF-specific patterning methods that can deliver a high spatial precision, while preserving crystallinity, porosity, and functionality.

According to whether the intrinsic structure of the MOF is directly transformed during processing, the existing MOF patterning technologies can be broadly divided into indirect and direct strategies. Indirect patterning does not primarily rely on structural modification of preformed MOFs. Instead, it controls where MOFs nucleate, grow, or deposit through external spatial confinement, surface chemical guidance, or material transfer. Representative approaches include template-assisted growth, inkjet printing, microcontact printing, selective growth on chemically modified substrates, and other spatially guided assembly methods. These routes are attractive because they are relatively simple, often mild, and generally effective for preserving the original porous framework. They play an important role in the early development of patterned MOF films and arrays, especially on nontraditional substrates and in proof-of-concept sensing devices. Nevertheless, their pattern fidelity is often restricted by template dimensions, droplet spreading, solvent evaporation, or interfacial diffusion. As a consequence, it remains difficult for many indirect methods to achieve high-resolution submicron-sized features, excellent film uniformity over large areas, and precise three-dimensional integration.

Direct patterning strategies emerge as a major focus of recent research. Unlike indirect routes, they directly process pre-deposited MOF films or their precursor-derived layers through localized irradiation or other targeted energy inputs. Ultraviolet light, electron beams, X-rays, and lasers are the most widely explored tools. Their underlying mechanisms can be generally categorized into two types. The first involves irradiation-induced chemical changes, such as ligand crosslinking, framework decomposition, bond cleavage, or surface functionalization, which create solubility or wettability contrast between exposed and unexposed regions and thus enable selective development. The second involves direct material removal or transformation through physical ablation, decomposition, densification, or phase change. Compared with conventional resist-based lithography, direct patterning often reduces the need for sacrificial organic photoresists and can minimize residue-induced pore blockage. The carefully-designed direct methods can achieve a higher resolution, while retaining a large fraction of the crystallinity, pore accessibility, and chemical functionality of MOFs. Recent studies demonstrate that X-ray and electron-beam lithography can produce features well below 50 nm, ultraviolet-based chemistry can offer an effective balance between resolution and scalable processing, and laser-induced methods can enable localized consolidation, shaping, and even three-dimensional structuring.

From a broader perspective, the evolution of MOF patterning reflects a transition from externally guided deposition toward irradiation-driven *in-situ* material transformation. This transition is essential for addressing several key demands simultaneously, including precise positioning, high-resolution micro-/nano-structuring, heterogeneous integration, and compatibility with existing device fabrication workflows. Also, patterning requirements for MOFs can be understood as progressive levels of spatial control, *i.e.*, one-dimensional control over film thickness, two-dimensional control over in-plane location and geometry, and three-dimensional control over complex architectures and multilayer arrangements. Expanding from simple film formation to sophisticated three-dimensional pattern construction will be crucial for realizing advanced device concepts in optics, sensing, electronics, and biomedicine.

Summary and Prospects Although substantial progress is achieved, several important challenges still limit a broader implementation of patterned MOFs. First, the existing methods are material-specific and depend on MOFs containing radiation-sensitive ligands or specially designed functional groups, which restricts universality across the large MOF family. Second, the mechanisms of structural evolution under irradiation or localized processing remain insufficiently understood, particularly regarding changes in crystallinity, pore structure, surface chemistry, and transport properties. Third, an inherent trade-off still exists between ultimate resolution and scalable, high-throughput manufacturing. Techniques with nano-sized precision are often slow and costly, whereas more scalable approaches usually sacrifice pattern fidelity. Future research should therefore focus on designing process-compatible and radiation-responsive MOFs, developing stable colloidal and thin-film platforms, clarifying structure-property relationships during patterning, and combining top-down lithography with bottom-up selective growth. Progress along these directions is expected to accelerate the transformation of MOFs from high-performance porous materials into programmable micro-/nano-building blocks for next-generation integrated devices.

Keywords metal-organic frameworks; patterning; lithography; micro-nano fabrication