



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101641219 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 09

(21) 申请号 200880009181. 7

(22) 申请日 2008. 04. 07

(30) 优先权数据

11/784, 067 2007. 04. 05 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 09. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/004510 2008. 04. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02008/124130 EN 2008. 10. 16

(73) 专利权人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 G · B · 布朗谢特 李喜现

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 朱黎明

(51) Int. Cl.

B41M 3/00 (2006. 01)

B41M 5/03 (2006. 01)

H01L 21/00 (2006. 01)

B41F 17/00 (2006. 01)

H05K 3/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2006/047215 A2, 2006. 05. 04, 全文.

CN 1439236 A, 2003. 08. 27, 全文.

W0 03/031136 A2, 2003. 04. 17, 全文.

CN 1054840 A, 1991. 09. 25, 全文.

审查员 余娟娟

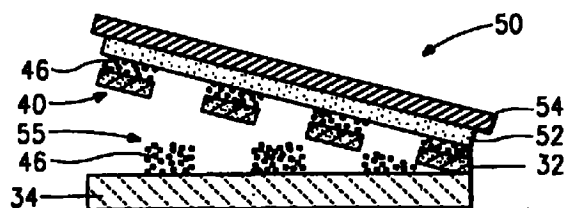
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 3 页

(54) 发明名称

使用掩模材料在基底上形成功能性材料的图案的方法

(57) 摘要

本发明提供在基底 (34) 上形成功能性材料 (46) 的图案 (55) 以用于电子器件和组件的方法。所述方法使用具有浮雕结构的印模将掩模材料 (32) 转移到基底 (34) 上并且在基底 (34) 上形成开放区域 (42) 的图案。将功能性材料 (46) 施加到基底 (34) 上的至少开放区域 (42) 中。使粘合剂材料 (52) 接触与基底 (34) 相对的外表面 (56) 并且将粘合剂从基底分离, 从而在基底 (34) 上形成功能性材料 (46) 的图案 (55)。所述方法适合于制造用于电子器件和组件的微电路。



1. 在基底上形成功能性材料的图案的方法,所述方法包括:
 - a) 由一层组合物形成具有浮雕结构的弹性印模,所述组合物包括一种氟化合物,所述氟化合物能够通过暴露于光化辐射而发生聚合反应,所述浮雕结构具有凸起表面;
 - b) 将掩模材料施加到所述浮雕结构的至少所述凸起表面上;
 - c) 将所述掩模材料从所述凸起表面转移到所述基底上,从而在所述基底上形成开放区域的图案;
 - d) 将所述功能性材料施加到所述基底上的至少所述开放区域上,从而形成与所述基底相对的功能性材料的外表面;
 - e) 使粘合剂与所述功能性材料的外表面接触;以及
 - f) 将所述粘合剂与所述基底分离,以便从所述基底上移除至少所述掩模材料。
2. 权利要求 1 的方法,其中所述施加步骤 (d) 形成覆盖所述开放区域和所述掩模材料两者的功能性材料层,并且其中所述分离步骤移除所述掩模材料和覆盖所述掩模材料的功能性材料。
3. 权利要求 1 的方法,其中所述粘合剂接触所述掩模材料。
4. 权利要求 1 的方法,其中所述施加步骤 (d) 形成覆盖所述开放区域和所述掩模材料两者的功能性材料层,所述方法还包括使另一粘合剂接触所述外表面,其中所述分离步骤首先仅移除覆盖所述掩模材料的功能性材料。
5. 权利要求 1 的方法,所述方法还包括通过使所述粘合剂暴露于辐射、热量、压力、或它们的组合来活化所述粘合剂。
6. 权利要求 1 的方法,其中所述接触步骤包括在所述粘合剂与所述外表面之间提供真空接触。
7. 权利要求 1 的方法,其中所述接触步骤包括将所述粘合剂层合到所述外表面上。
8. 权利要求 7 的方法,其中层合是在高温、压力、或它们的组合下进行的。
9. 权利要求 1 的方法,其中所述接触步骤还包括当所述粘合剂邻近所述外表面时,将所述粘合剂暴露于能够将所述粘合剂粘合到所述外表面上的辐射之下。
10. 权利要求 1 的方法,其中所述粘合剂选自淀粉基粘合剂、纤维素、橡胶、丁基橡胶、聚异丁烯、腈橡胶、羧酸聚合物、氯丁橡胶、酚醛树脂、间苯二酚材料、环氧树脂、乙酸乙烯酯乳液、乙酸乙烯酯乙烯共聚物、芳族聚酰亚胺、聚酰胺、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚烯烃、聚氨酯、聚异丁烯、聚苯乙烯、聚乙烯树脂、聚酯树脂、聚(丙烯酸)、以及它们的共混物。
11. 权利要求 1 的方法,所述方法还包括形成一种材料捕集元件,该材料捕集元件包括一层形成在一支撑件上的所述粘合剂。
12. 权利要求 1 的方法,其中所述粘合剂形成具有介于 10 至 500 纳米之间的厚度的层。
13. 权利要求 1 的方法,其中所述功能性材料处于溶液中,所述方法还包括进行干燥以在所述基底上形成所述功能性材料的薄膜。
14. 权利要求 1 的方法,其中所述功能性材料选自导体、半导体、电介质、以及它们的组合。
15. 权利要求 1 的方法,其中所述功能性材料包含纳米颗粒。
16. 权利要求 15 的方法,其中所述纳米颗粒选自导体、电介质、半导体、以及它们的组合。

17. 权利要求 15 的方法,其中所述纳米颗粒包括金属,所述金属选自银、金、铜、钯、氧化铟锡、以及它们的组合。

18. 权利要求 15 的方法,其中所述纳米颗粒为半导体纳米颗粒,所述半导体纳米颗粒选自硅、锗、砷化镓、氧化锌、硒化锌、以及它们的组合。

19. 权利要求 15 的方法,其中所述纳米颗粒选自碳纳米管、导电碳纳米管、半导体碳纳米管、以及它们的组合。

20. 权利要求 1 的方法,其中所述功能性材料包括处于液体载体中的金属纳米颗粒,所述方法还包括加热所述基底上的纳米颗粒。

21. 权利要求 1 的方法,其中施加所述功能性材料的步骤 d) 选自注入、倾注、液体浇铸、喷射、浸渍、喷雾、气相沉积、以及涂覆。

22. 权利要求 1 的方法,其中所述掩模材料包括处于液体中的聚合材料,所述方法还包括充分移除所述液体以便在至少所述凸起表面上形成所述掩模材料的薄膜。

23. 权利要求 1 的方法,其中所述掩模材料处于溶液中,所述方法还包括进行干燥以便在所述印模的凸起表面上形成所述掩模材料层。

24. 权利要求 1 的方法,其中所述基底上的掩模材料具有介于 100 和 10000 埃之间的厚度。

25. 权利要求 1 的方法,其中所述掩模材料选自:丙烯腈丁二烯弹性体;聚(丙烯腈);苯乙烯均聚物和共聚物;丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的均聚物以及共聚物;聚碳酸酯;聚氨酯;聚噻吩;取代和未取代的聚苯撑乙烯撑均聚物和共聚物;聚(4-乙烯基吡啶);聚(正异氰酸己酯);聚(1,4-苯乙炔);环氧基体系;聚(正哇唑);聚降冰片烯的均聚物和共聚物;聚(亚苯基氧化物);聚(亚苯基硫化物);聚(四氟乙烯);醇酸树脂;明胶;聚(丙烯酸);多肽;蛋白质;聚(乙烯基吡啶);聚(乙烯吡咯烷酮);羟基聚苯乙烯;聚(乙醇醇);聚乙二醇;脱乙酰壳多糖;苯乙烯-乙烯基吡啶共聚物;丙烯酸丁酯-乙烯基吡啶共聚物;芳基胺和氟化芳基胺;纤维素和纤维素衍生物;丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯乳液的分散体;以及它们的组合和共聚物。

26. 权利要求 1 的方法,其中所述弹性印模包括氟聚合物层。

27. 权利要求 1 的方法,其中所述氟化合物为全氟聚醚化合物。

28. 权利要求 1 的方法,其中所述弹性印模包括能够通过加热而固化的组合物层。

29. 权利要求 1 的方法,其中所述弹性印模还包括柔性薄膜的支撑件。

30. 权利要求 1 的方法,其中所述基底选自塑料、聚合物薄膜、金属、硅、玻璃、织物、纸、以及它们的组合。

使用掩模材料在基底上形成功能性材料的图案的方法

[0001] 发明背景

1. 发明领域

[0002] 本发明涉及在基底上形成功能性材料的图案的方法,并且具体地讲,该方法利用具有浮雕表面的弹性印模在涂覆有功能性材料的基底上形成开放区域的图案。

[0003] 2. 相关技术的描述

[0004] 几乎所有电子器件和光学器件均需要进行图案化。长期以来一直均通过采用光刻工艺形成所需的图案来制造微电子器件。根据这项技术,将导电材料、绝缘材料或半导体材料的薄膜沉积到基底上,并将负性或正性光致抗蚀剂涂覆到材料的外露表面上。然后以预定图案照射抗蚀剂,并洗掉表面上被照射到或未被照射到的抗蚀剂部分,从而在表面上形成抗蚀剂的预定图案。为了形成导电金属材料的图案,随后对未被预定抗蚀剂图案覆盖的金属材料进行蚀刻或移除。然后移除抗蚀剂图案,即可得到金属材料的图案。然而,光刻是一种复杂的多步工艺,对于印刷塑料电子零件而言成本过高。

[0005] 微接触印刷是一种用于形成图案化材料的灵活的非光刻方法。与常规光刻技术相比,微接触印刷法潜在地取得了巨大的进步,因为接触印刷可以在塑料电子器件上形成分辨率相对高的图案,以用于电子零件组装。微接触印刷技术的特点在于分辨率高,能够将微米级尺寸的图案施加到基底表面上。微接触印刷也比光刻系统更经济,因为其程序复杂度较低,不需要旋涂设备或洁净室环境。此外,微接触印刷可潜在地有助于卷到卷电子零件组装作业,该技术比光刻技术和电子束微影技术(这是需要大约几十纳米的分辨率时采用的常规技术)等其他技术的产量要高。采用微接触印刷可在卷到卷组装作业时利用单个印模印刷出多个图像。

[0006] 在诸如射频标签(RFID)、传感器、存储器和后面板显示器之类的微电子器件的制造过程中,可使用微接触印刷技术来代替光刻。微接触印刷能将形成分子物质的自组装单层(SAM)转移到基底上,这一技术也已应用于金属的图案化无电沉积中。SAM印刷能够形成高分辨率的图案,但一般仅限于通过硫醇化学作用形成金或银的金属图案。尽管存在各种变型,但在SAM印刷中,设置在弹性印模上的阳纹浮雕图案被涂蘸到基底上。弹性印模的浮雕图案涂蘸有硫醇材料,该浮雕图案通常由聚二甲基硅氧烷(PDMS)制成。硫醇材料通常为烷基硫醇材料。用金或银的金属薄膜完全覆盖基底,然后将涂覆有金的基底与印模接触。在印模的浮雕图案与金属薄膜接触之后,具有所需微电路图案的单层硫醇材料就被转移到了金属薄膜上。烷基硫醇通过自组装工艺在金属上形成有序的单层,从而使SAM压紧并牢固地粘附到金属上。因此,当随后把经过印刻的基底浸入到金属蚀刻溶液中时,SAM充当抗蚀剂的作用,因而除了受SAM保护的金属区域之外,所有区域均被蚀刻而露出下面的基底。然后剥去SAM,留下具有所需图案的金属。

[0007] Coe-Sullivan 等人在 W0 2006/047215 中公开了尤其针对发光器件将材料转移到基底上的方法。该方法包括将材料选择性地沉积在印模施用装置的表面上,并使印模施用装置的表面与基底接触。印模施用装置可以具有纹理,也就是说其表面具有由凸起和凹陷

形成的图案,或者可以没有纹理,即没有凸起或凹陷。所述材料为包含半导体纳米晶体的纳米材料油墨。将材料直接接触印刷到基底上免去了与 SAM 印刷相关的步骤,在 SAM 印刷中,需从基底上蚀刻掉或移除那些未形成所需微电路图案的多余材料。

[0008] 诸如 WO 2006/047215 中描述的那些硫醇材料或其他材料的 SAM 的直接微接触印刷可以在具有高部件密度的微电子器件和组件中实现。然而,其中将功能性材料的高分辨率细线图案通过不存在功能性材料的相对大的无部件区域隔开的器件和组件的微接触印刷则可能存在问题。印模会在各部件之间的区域下陷,在这些区域中部件的密度低或者部件之间的间距大。印模的浮雕表面的下陷是指浮雕结构的凹陷区域的最下表面向凸起区域的最上表面塌陷或下陷的现象。下陷也被称为印模的顶部塌陷。浮雕表面的下陷可导致凹陷区域将材料印刷在本应该无材料的区域。凹陷区域下陷至充分接触以将材料转移至基底上的非期望区域中,这些区域不是要形成的细线图案的一部分。当对印模施加压力时,甚至会加剧印模的凹陷区域的下陷。为了实现将材料图案转移到基底上,有时候需要对印模施加压力。如果转移的材料较大,则它可能接触一个或多个功能性材料的图案细线,这可能破坏组件的使用。在印模的下陷使材料转移至背景区域的情况下,导电性图案的微接触印刷,尤其是利用 SAM 层时,可导致器件或组件的短接。

[0009] 除了并入印模中的部件密度图案之外,印模的弹性特性还可导致无部件区域中的下陷。用于微接触印刷的印模是弹性体,以便印模与基底充分接触并同时贴合各种表面,包括圆柱形或球形表面,或者不连续的或多平面表面。然而,印模的部件可具有纵横比(由印模上各部件的宽度除以部件的高度来确定),从而在高分辨率细线部件图案之间的凹陷区域中引起下陷。

[0010] 因此希望提供用于在基底上形成诸如导体、半导体、或电介质材料之类的功能性材料的图案的方法。还希望此方法便于利用弹性印模进行微接触印刷,但不限于在金属上印刷。还希望此方法可以避免在图案的无部件区域中转移功能性材料的问题。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明提供一种在基底上形成功能性材料的图案的方法。该方法包括提供弹性印模,所述印模具有浮雕结构中的凸起表面并且在浮雕结构的至少凸起表面上具有掩模材料,以及将掩模材料从凸起表面转移到基底以在基底上形成开放区域的图案。该方法包括将功能性材料涂覆到基底上的开放区域从而形成与基底相对的功能性材料的外表面,使粘合剂与功能性材料的外表面接触,以及使粘合剂与基底分离以便从基底上移除至少掩模材料。

[0013] 附图简述

[0014] 图 1 为底版的剖面正视图,该底版具有形成微电路或其他功能性电子通道的图案的浮雕结构。

[0015] 图 2 为印版前体的一个实施方案的剖面正视图,该前体在支撑件与底版之间具有弹性体材料层,弹性体层暴露于光化辐射。

[0016] 图 3 为印模的剖面正视图,该印模由从底版上分离的印版前体形成。该印模具有与底版的浮雕图案相对应的浮雕结构,具体地讲,该印模的浮雕结构包括由至少凸起表面和凹陷表面形成的图案,该图案与底版的浮雕图案相反。

[0017] 图 4 为置于旋涂机平台上的弹性印模的剖面正视图,它作为将掩模材料施加到印

模的浮雕结构上的一个实施方案。

[0018] 图 5 为弹性印模的剖面正视图,该印模的浮雕结构的凸起表面上的掩模材料层与基底接触。

[0019] 图 6 为弹性印模的剖面正视图,该印模从基底分离,并且将凸起表面上的掩模材料转移到基底上以形成掩模材料的图案。

[0020] 图 7 为在旋涂机平台上具有掩模材料的图案的基底的剖面正视图,它作为将功能性材料施加到未被掩模材料的图案覆盖的基底上的开放区域的一个实施方案。

[0021] 图 8 为具有功能性材料和掩模材料的基底的剖面正视图,并且材料捕集元件具有粘合剂层,其中示出了粘合剂与掩模材料和功能性材料的外表面相接触。

[0022] 图 9 为具有功能性材料的图案的基底的剖面正视图,其中示出了使材料捕集元件从基底分离,以便移除掩模材料并且在基底上形成功能性材料的图案。

[0023] 优选实施方案的描述

[0024] 在以下详细描述中,附图的所有图中类似的参考符号是指类似的元件。

[0025] 本发明提供了在基底上形成功能性材料的图案以用于电子应用的方法。该方法适用于作为功能性材料的多种电子材料(包括导体、半导体、以及电介质)的图案形成。该方法不仅限于通过弹性印模来施加硫醇材料作为掩模材料。该方法能够在多种基底上大面积地形成功能性材料的图案,并且线分辨率通常为至少 1 至 5 微米,因此尤其能够形成微电路。该方法采用具有浮雕结构的弹性印模进行印刷以转移掩模材料,操作容易,并且不会使印模下陷或明显下陷以及将材料不期望地转移到基底上。该方法在功能性材料的细线之间提供清洁的、开放的无部件背景区域,同时保留了与常规微接触印刷相关的图像保真度和分辨率。该方法可适用于制造电子器件和组件的高速生产工艺,例如卷到卷工艺。

[0026] 提供印模以将基底图案化。印模包括具有凸起表面的浮雕结构。浮雕结构通常会包括多个凸起表面和多个凹陷表面。印模的浮雕结构形成凸起表面图案,用于将掩模材料印刷在基底上。基底上的掩模材料的图案是电子组件或器件所需的功能性材料的图案的对立或相反图案。也就是说,弹性印模的浮雕结构的凹陷表面代表通过本发明的方法最终将在基底上形成的功能性材料的图案,而凸起表面代表基底上的背景或无部件区域。在一个实施方案中,本发明主要避免了由于印模的浮雕表面的结构而引起的与标准微接触印刷相关的印模下陷(即,凹陷部分发生顶部塌陷)的问题。与凹陷表面的宽度相比,印模结构的凸起表面相对较宽。由于凹陷表面的尺寸宽度相对较窄,因此通过本发明形成和使用的弹性印模的凹陷表面不会下陷或明显下陷并且不会非期望地转移材料。印模利用凸起表面来印刷掩模材料的相对较宽的细线,所述细线将代表最终形成的电子零件上的开放背景区域。在一个实施方案中,印模的浮雕结构将具有宽度大于凹陷表面宽度的凸起表面。尽管印模的浮雕结构的上述实施方案具有特定的优点,但本方法不仅限于凸起表面的宽度大于凹陷表面的宽度的实施方案。本发明的方法适用于形成功能性材料的图案,无论印模凸起表面和凹陷表面的相对尺寸如何。

[0027] 印模可采用微接触印刷领域的技术人员所知的常规方式制成。例如,可通过在底版上模制和固化材料层来制造印模,所述底版的表面具有浮雕形态(该浮雕形态与印模的浮雕结构相反)。印模可通过暴露于光化辐射、加热、或它们的组合来固化。因此,印模包括弹性体材料层,该层也可称为弹性体层、固化的层、或固化的弹性体层。还可以例如通过以

形成浮雕结构的方式烧蚀或雕刻材料来制造印模。印模的浮雕结构使得凸起表面比凹陷表面高出足够的距离,从而使凸起表面可以选择性地与基底接触。在一个实施方案中,从凹陷表面到凸起表面的高度为约 0.2 至 20 微米。在另一个实施方案中,从凹陷表面到凸起表面的高度为约 0.2 至 2 微米。印模可以由满足下述要求的任何材料加工而成:该材料能够通过凸版印刷而在基底上反复形成材料的图案。印模的材料为弹性体,使得印模的至少凸起部分可以适形于基底表面,从而促使掩模材料完全转移到基底表面上。聚合材料适用于形成弹性印模,并且不限于包括例如有机硅聚合物,例如聚二甲基硅氧烷(PDMS);环氧聚合物,共轭二烯烃的聚合物,包括聚异戊二烯、1,2-聚丁二烯、1,4-聚丁二烯、以及丁二烯/丙烯腈;A-B-A 型嵌段共聚物的弹性体嵌段共聚物,其中 A 代表非弹性体嵌段,优选的是乙烯基聚合物,最优选的是聚苯乙烯, B 代表弹性体嵌段,优选的是聚丁二烯或聚异戊二烯;丙烯酸酯类聚合物;以及氟聚合物。A-B-A 型嵌段共聚物的实例包括但不限于聚(苯乙烯丁二烯苯乙烯)和聚(苯乙烯异戊二烯苯乙烯)。聚合材料可以为弹性体,或可以在固化之后变为弹性体。

[0028] 在一个实施方案中,形成弹性印模的材料具有感光性,使得在暴露于光化辐射之后可以形成浮雕结构。术语“感光性”包括满足下述要求的任何体系:体系中的感光性组合物在响应于光化辐射之后能够引发一个或多个反应,尤其是光化学反应。暴露于光化辐射之后,通过缩合机理或自由基加成聚合而引发单体和/或低聚物的链增长聚合反应。虽然设想了所有可发生光聚合的机理,但本文将具有一个或多个末端烯键式不饱和基团的单体和/或低聚物的自由基引发加成聚合反应为基础,对可用作弹性印模材料的感光性组合物进行描述。在这种情况下,当暴露于光化辐射时,光引发剂体系可作为引发单体和/或低聚物的聚合反应所需的自由基的来源。

[0029] 组合物具有感光性的原因在于其包含具有至少一个烯键式不饱和基团的化合物,该化合物能够通过光引发的加成聚合反应来形成聚合物。感光性组合物还可包含通过光化辐射进行激活以引发光聚合反应的引发体系。可聚合的化合物可具有非末端烯键式不饱和基团,和/或所述组合物可包含一种或多种促进交联的其他组分例如单体。就此而言,术语“光可聚合的”旨在包括光可聚合的、光可交联的、或二者皆可的体系。如本文所用,光聚合反应也可称为固化。形成弹性印模的感光性组合物可包含一种或多种组分和/或添加剂,并且可包括但不限于:光引发剂、一种或多种烯键式不饱和化合物(可称为单体)、填料、表面活性剂、热聚合抑制剂、加工助剂、抗氧化剂、光敏剂等,以便稳定或换句话讲增强组合物。

[0030] 光引发剂可以是对光化辐射敏感的任何单一化合物或化合物的组合,这些化合物生成引发聚合反应的自由基,并且无多余的末端基团。可以使用任何已知类别的光引发剂,尤其是自由基光引发剂,例如芳族酮、醌、二苯甲酮、苯偶姻醚、芳基酮、过氧化物、二咪唑、苄基二甲基缩酮、羟基烷基苯基苯乙酮、二烷氧基苯乙酮、三甲基苯甲酰氧化膦衍生物、氨基酮、苯甲酰环己醇、甲基苯硫吗啉酮、吗啉苯基氨基酮、 α 卤代苯乙酮、氧磺酰基酮、磺酰基酮、氧磺酰基酮、磺酰基酮、苯甲酰肼酯、噻吨酮、樟脑醌、香豆素酮、以及米氏酮。在一个实施方案中,光引发剂可包括氟化光引发剂,它以已知的芳族酮型无氟光引发剂为基础。作为另外一种选择,光引发剂可以是化合物的混合物,当由通过辐射进行活化的感光剂使其释放自由基时,其中一种化合物提供自由基。液体光引发剂尤其适合,因为它们能够在组合

物中均匀分散。优选地,引发剂对紫外线辐射敏感。光引发剂一般以按感光性组合物的重量计 0.001%至 10.0%的量存在。

[0031] 可用于通过光化辐射进行激活的组合物中的单体是本领域熟知的,并且包括但不限于加成聚合烯键式不饱和化合物。加成聚合化合物也可以是低聚物,并且可以是单一低聚物或低聚物的混合物。组合物可包含单一单体或单体的组合。能够发生加成聚合的单体化合物可以按所述组合物的重量计小于 5%,优选小于 3%的量存在。

[0032] 在一个实施方案中,弹性印模由包含氟化化合物的感光性组合物组成,该氟化化合物在暴露于光化辐射之后发生聚合反应,形成氟化弹性体型材料。合适的弹性体型氟化化合物包括但不限于:全氟聚醚、氟烯烃、氟化的热塑性弹性体、氟化的环氧树脂、氟化的单体和氟化的低聚物,这些化合物可通过聚合反应来发生聚合或交联。在一个实施方案中,氟化化合物具有一个或多个末端烯键式不饱和基团,所述基团可进行聚合反应并形成氟化的弹性体材料。弹性体型氟化化合物可以与聚合物进行均聚或共聚,这些聚合物例如为聚氨酯、聚丙烯酸酯、聚酯、聚硅氧烷、聚酰胺、以及其他聚合物,从而获得适合于印版前体和/或印模使用的所需特性。暴露于光化辐射足以使氟化化合物发生聚合反应,并使其可用作印刷印模,从而无需采用高压和/或高于室温的高温。含有通过暴露于光化辐射而固化的氟化化合物的组合物的优点是组合物的固化相对较快(如,在几分钟或更短的时间以内),并且显影过程简单,当与热固化的组合物,例如基于 PDMS 的体系相比时,这个优点尤其突出。

[0033] 在一个实施方案中,弹性印模包括感光性组合物层,在该组合物层中氟化化合物为全氟聚醚(PFPE)化合物。全氟聚醚化合物是包含至少很大比例的全氟醚部分的化合物,即全氟聚醚。PFPE 化合物中所存在的很大比例的全氟醚部分按 PFPE 化合物的总重量计等于或大于 80 重量%。全氟聚醚化合物还可包含一个或多个扩展部分,这些扩展部分为未氟化的烃或烃类醚;和/或为可能氟化的但并未全氟化的烃或烃类醚。在一个实施方案中,全氟聚醚化合物包含至少很大比例的全氟聚醚部分和末端光反应性部分,以及任选地未氟化的烃扩展部分。全氟聚醚化合物的官能体现在一个或多个末端烯键式不饱和基团(即,光反应性部分),这些基团使化合物对光化辐射具有反应性。光反应性部分也称为光可聚合部分。

[0034] 对全氟聚醚化合物没有限制,并且包括直链和支链结构,而优选的是全氟聚醚化合物的线性主链结构。PFPE 化合物可以为单体形式,但通常为低聚物形式,并且在室温下为液体。可以将全氟聚醚化合物视为具有低聚全氟醚部分的低聚双官能单体。全氟聚醚化合物可发生光化学聚合,从而生成印模的弹性体层。基于 PFPE 的材料优点是 PFPE 经过高度氟化,并且对诸如二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、甲苯、己烷、以及乙腈等等有机溶剂产生的溶胀具有耐受性,这些有机溶剂在微接触印刷技术中是理想的选择。

[0035] 任选地,弹性印模可包括柔性薄膜的支撑件,并且优选是柔性聚合物薄膜。柔性支撑件能够使印模的弹性体浮雕表面适形于或基本上适形于可印刷的电子器件基底,并且不会翘曲或变形。支撑件还具有足够的柔性,以便当从底版上剥离印模时它能够随印模的弹性体层一起弯曲。支撑件可以为可形成下述薄膜的任何聚合材料:该薄膜在制造和使用印模的条件下始终不会发生反应并且保持稳定。适合的薄膜支撑件的实例包括纤维质薄膜,例如三乙酰纤维素;以及热塑性材料,例如聚烯烃、聚碳酸酯、聚酰亚胺、和聚酯。优选的是

聚乙烯薄膜,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯薄膜。支撑件还包括柔性玻璃。通常支撑件具有介于 2 至 50 密耳 (0.0051 至 0.13cm) 之间的厚度。通常支撑件为片材形式,但不限于这种形式。在一个实施方案中,支撑件对使感光性组合物发生聚合的光化辐射透明或基本上透明。

[0036] 可任选地,在施加掩模材料之前,弹性印模的浮雕表面上可包括一个或多个层。所述一个或多个层可例如有助于将掩模材料从印模转移到基底上。适合用作附加层的材料的实例包括氟化化合物。在一个实施方案中,在将掩模材料转移到基底上之后,附加层保留在弹性印模上。

[0037] 将掩模材料施加到印模的浮雕结构的至少凸起表面上,以便将掩模材料布置在印模上。可通过任何合适的方法将掩模材料施加到印模上,这些方法包括但不限于:注入、倾注、液体浇铸、喷射、浸渍、喷雾、气相沉积、以及涂覆。合适的涂覆方法的实例包括旋涂、浸涂、槽式涂布、滚涂、以及刮涂。在一个实施方案中,将掩模材料施加到印模的浮雕结构上,即掩模材料在凸起表面和凹陷表面上形成层。印模上的掩模材料层可以是连续的或不连续的。对掩模材料层的厚度没有具体限制,前体条件是该材料可以印刷并且可以用作基底上的掩模。在一个实施方案中,掩模材料层的厚度通常小于印模的浮雕高度(即凸起表面与凹陷表面的高度差)。在一个实施方案中,印模上的掩模材料层介于 0.01 和 1 微米之间。

[0038] 当将掩模材料施加到印模的至少凸起表面上之后,可任选地干燥该掩模材料,以便在将其转移到基底上之前移除部分或全部载体或溶剂。可采用任何方式来实施干燥,包括使用气体喷射、利用吸收材料吸干、在室温或高温下蒸发等等。在一个实施方案中,掩模材料在转移之前基本上不含溶剂或载体并且在凸起表面上形成薄膜。

[0039] 掩模材料的选择由最终将被图案化的功能性材料来决定。掩模材料通常分散、溶解或悬浮于溶液中以便施加到印模上。功能性材料也通常分散、溶解或悬浮于溶液中以便施加到基底上。用于功能性材料的溶液类型,无论是有机化合物、水性化合物还是醇类化合物,决定了掩模材料以及掩模材料在其中分散、溶解或悬浮的对应溶液。掩模材料使用的溶液不应与功能性材料使用的溶液相同、或基本上相同、或类似。该溶液可以为溶剂,也就是说能够溶解另一种物质以形成均匀分散的混合物的物质,或者可以为能够使材料充分分散或悬浮于溶液中以便进行本发明方法的各步骤的载体化合物。

[0040] 在特定实施方案中,用于掩模材料的溶液与功能性材料的溶液不相容或基本上不相容。也就是说,在一个实施方案中,如果功能性材料溶于含有机化合物的溶液中,则选择的掩模材料与有机溶液不相容或基本上不相容(即,掩模材料分散、溶解或悬浮于水溶液或醇溶液中)。在一个实施方案中,如果功能性材料溶于含水性化合物或醇类化合物的溶液中,则选择的掩模材料与水溶液或醇溶液不相容或基本上不相容(即,掩模材料分散、溶解或悬浮于有机材料中)。在一个实施方案中,掩模材料和功能性材料不相容或基本上不相容,使得当把功能性材料施加到基底上的掩模材料的图案上时,不会或基本上不会改变或破坏或换句话讲影响掩模材料的图案。在另一个实施方案中,掩模材料和功能性材料不相容或基本上不相容,使得功能性材料和掩模材料彼此邻近时不会混合或溶解。改变或破坏图案的实例包括溶解或溶胀掩模材料并使掩模材料从基底翘起(当与功能性材料接触时);以及溶解或溶胀功能性材料并且使功能性材料从基底翘起。在本发明方法的范围内还可设想,掩模材料和功能性材料均可使用相同的普通溶液,例如两者均使用有机溶液,或

两者均使用醇溶液,并且仍然不相容或基本上不相容。在这种情况下,只要掩模材料的溶液和功能性材料的溶液的溶解度的差异足够大,使得施加功能性材料不会有害地影响基底上的掩模材料的图案,并且移除掩模材料不会有害地影响功能性材料的图案的形成,那么即可认为掩模材料与功能性材料基本上不相容。掩模材料应该能够(1)在印模的浮雕结构的至少凸起表面上形成层;(2)可以按照浮雕结构将图案转移到基底上;以及(3)在不有害地影响功能性材料的图案(并且不影响下面的层,如果有)的情况下从基底移除。弹性印模的某些特性可影响特定掩模材料形成层并且转移到基底上的能力,但微接触印刷领域内的技术人员所具备的技能完全能够确定掩模材料和弹性印模的适当组合。在一个实施方案中,掩模材料还允许功能性材料覆盖掩模图案的全部或部分。

[0041] 对适合作掩模材料的材料没有限制,但前体条件是掩模材料满足上述要求。适合作水性或水溶液中功能性材料的掩模材料的材料实例包括但不限于:丙烯腈均聚物和共聚物,例如丙烯腈丁二烯弹性体、以及聚(丙烯腈);苯乙烯均聚物和共聚物,例如聚苯乙烯、以及聚(苯乙烯丙烯腈)共聚物;丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的均聚物和共聚物,例如聚丙烯酸酯、聚(甲基丙烯酸乙酯)、以及聚甲基丙烯酸酯;聚碳酸酯;聚氨酯;聚噻吩;取代和未取代的聚苯撑乙烯撑均聚物和共聚物;聚(4-乙烯基吡啶);聚(正异氰酸己酯);聚(1,4-苯乙炔);环氧基体系;聚(正哇唑);聚降冰片烯的均聚物和共聚物;聚(亚苯基氧化物);聚(亚苯基硫化物);聚(四氟乙烯);以及它们的组合和共聚物。

[0042] 适合作有机溶液中功能性材料的掩模材料的材料实例包括但不限于:醇酸树脂;明胶;聚(丙烯酸);多肽;蛋白质;聚(乙烯基吡啶);聚(乙烯吡咯烷酮);羟基聚苯乙烯;聚(乙烯醇);聚乙二醇;脱乙酰壳多糖;苯乙烯-乙烯基吡啶共聚物;丙烯酸丁酯-乙烯基吡啶共聚物;芳基胺和氟化芳基胺;纤维素和纤维素衍生物;丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯乳液的分散体;以及它们的组合和共聚物。

[0043] 将掩模材料从浮雕结构的凸起表面转移到基底会在基底上生成掩模材料的图案,并且相应地在基底上形成开放区域的图案。转移也可称为印刷。将凸起表面上的掩模材料与基底相接触就可以转移掩模材料,使得在将印模从基底上分离时形成掩模材料的图案。在一个实施方案中,布置在凸起表面上的全部或基本上全部掩模材料均转移到基底上。可通过任何合适的方法使印模从基底上分离,包括但不限于:剥离、气体喷射、液体喷射、机械装置等。

[0044] 任选地,可向印模施加压力,以确保掩模材料接触基底并完全转移到基底上。用于将掩模材料转移到基底上的合适压力为小于 51bs./cm²,优选小于 11bs/cm²,更优选为 0.1 至 0.91bs./cm²,最优选为约 0.51bs./cm²。可以采用任何方式将掩模材料转移到基底上。可以通过将印模的浮雕表面移动到基底上,或将基底移动到印模的浮雕表面上,或同时移动基底和浮雕表面以使其相互接触,来转移掩模材料。在一个实施方案中,采用手工方式转移掩模材料。在另一个实施方案中,以自动方式转移掩模材料,例如采用传送带;卷到卷工艺;直接传动式移动夹具或货盘;链条、皮带或齿轮传动式夹具或货盘;摩擦辊;印刷机;或旋转装置。对掩模材料层的厚度没有具体限制,而基底上的掩模材料层的典型厚度介于 100 至 10000 埃(0.001 至 1 微米)之间。

[0045] 对基底没有限制,并且可以包括塑料、聚合物薄膜、金属、硅、玻璃、织物、纸、以及它们的组合,前提条件是可以在其上形成掩模图案。基底可以是不透明的或透明的。基底

可以是刚性的或挠性的。在基底上形成根据本发明方法的功能性材料的图案之前,基底可以包括其他材料形成的一个或多个层和/或一个或多个图案。基底表面可包括能增强粘附性的表面,例如底漆层,或者对基底表面进行处理,以增强粘合剂层、或掩模材料、或功能性材料对基底的粘附。任选地,基底可包括粘合剂层,以有助于将掩模材料从印模转移到基底上,和/或有助于相对于用于将掩模材料从基底移除的粘合剂的粘合强度,对掩模材料与基底之间以及功能性材料与基底之间的粘附力进行平衡。在一个实施方案中,粘合剂具有高于室温的玻璃化转变温度。通过以高于室温的温度加热具有粘合剂层的基底,可使粘合剂层软化或发粘,并且有助于掩模材料对基底的粘附。基底不必经过任何处理或具有粘合剂层,前体条件是印模与基底的表面能之间的差异足够大以促使掩模材料转移到基底上,并且基底与功能性材料之间具有足够强的粘附引力,以便在将粘合剂从基底分离之后防止功能性材料从基底上移除。

[0046] 合适的基底包括例如聚合物、玻璃、或陶瓷基底上的金属薄膜,聚合物基底上的一个或多个导电薄膜上的金属薄膜,聚合物基底上的半导体薄膜上的金属薄膜。合适的基底的其他实例包括例如玻璃、涂有氧化铟锡的玻璃、涂有氧化铟锡的聚合物薄膜;聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、硅、以及金属箔。

[0047] 在基底上形成掩模材料的图案之后,将功能性材料施加到基底上至少掩模图案之间的一个或多个开放区域中。在一个实施方案中,施加功能性材料以覆盖基底表面,即覆盖基底上的掩模图案和开放区域。在另一个实施方案中,选择性地施加功能性材料以覆盖基底上的至少一个或多个开放区域(无掩模材料的图案的区域)。例如,可通过喷射实施功能性材料的选择性施加。可通过任何合适的方法将功能性材料施加到基底上,这些方法包括但不限于:注入、倾注、液体浇铸、喷射、浸渍、喷雾、气相沉积、以及涂覆。合适的涂覆方法的实例包括旋涂、浸涂、槽式涂布、滚涂、以及刮涂。

[0048] 当将功能性材料施加到基底上之后,可干燥功能性材料,以便在从基底移除掩模图案之前移除部分或全部载体或溶剂。可采用任何方式实施干燥,包括使用气体喷射、利用吸收材料吸干、在室温或高温下蒸发等等。在一个实施方案中,功能性材料基本上不含溶剂或载体,并且在基底的表面上形成薄膜。

[0049] 功能性材料是电子组件和器件的微加工中使用的图案化材料。对功能性材料没有限制,并且包括例如导电材料、半导体材料、电介质材料等等。可用作功能性材料的导电材料的实例包括但不限于:氧化铟锡;金属,例如银、金、铜、以及钯;金属络合物;金属合金;等。半导体材料的实例包括但不限于硅、锗、砷化镓、氧化锌、以及硒化锌。

[0050] 功能性材料可以具有任何形式,包括颗粒、聚合物、分子等等。通常,半导体材料和电介质材料为聚合物,但也不限于此形式,并且功能性材料可以包括可溶解的半导体分子。

[0051] 本发明的方法中所用的功能性材料也包括导电材料、半导体材料和电介质材料的纳米颗粒。纳米颗粒是尺寸以纳米(nm)为单位进行测量的微观颗粒。纳米颗粒包括具有至少一个小于200nm的尺寸的颗粒。在一个实施方案中,纳米颗粒具有约3至100nm的直径。在尺寸范围的下端,纳米颗粒可称为簇。对纳米颗粒的形状没有限制,包括纳米球、纳米棒、以及纳米杯。如果由半导体材料制成的纳米颗粒足够小(通常小于10nm),从而出现电子能级的量子化,则这些颗粒也可称为量子点。半导体材料包括发光量子点。块状材料一般具有与其尺寸无关的恒定物理特性,但对于纳米颗粒而言情况通常并非如此。人们已

经注意到一些随尺寸而变化的特性,例如半导体颗粒中的量子限制、一些金属颗粒中的表面等离子体共振以及磁性材料中的超顺磁性。功能性材料包括但不限于:半固体纳米颗粒,例如脂质体;软纳米颗粒;纳米晶体;混合结构,例如芯-壳纳米颗粒。功能性材料包括碳纳米颗粒,例如碳纳米管、导电碳纳米管、以及半导电碳纳米管。金、银和铜的金属纳米颗粒以及分散体可从 Nanotechnologies 和 ANP 商购获得。

[0052] 在一个实施方案中,功能性材料处于溶液中,以便于施加到基底上。在另一个实施方案中,功能性材料为液体并且不需要为了施加到基底上而处于溶液中。功能性材料,尤其当其作为纳米颗粒形式时,悬浮在载体体系中。如上文在一个实施方案中所述,功能性材料的溶剂或载体体系与转移到基底上的掩模材料是不相容的或基本不相容的。

[0053] 在一个实施方案中,将功能性材料施加到基底上的至少开放区域,以形成与基底相对的外表面,所述外表面由掩模材料的图案和对应的功能性材料的相反图案构成。在另一个实施方案中,将功能性材料施加到基底上,从而形成由与掩模材料的图案邻接的功能性材料层和基底上的开放区域构成的外表面。将功能性材料施加到基底上之后,通过如下方式从基底移除至少掩模材料的图案:使粘合剂与外表面接触,并且从基底分离粘合剂以便从基底转移掩模材料。粘合剂具有足够的强度来克服掩模材料与基底之间的界面处的粘附力并从基底转移掩模材料,但在从基底分离粘合剂之后,粘合剂没有足够的强度来克服功能性材料与基底之间界面处的粘附力和转移功能性材料的图案。如果基底包括如上所述的粘合剂层,则用于移除掩模材料的粘合剂应该具有足够的强度以克服掩模材料与基底粘合剂层之间的粘附力,但不具有足够的强度以克服功能性材料与基底之间的粘附力。在一个实施方案中,粘合剂应与外表面紧密接触。接触可至少为粘合剂与外表面之间的物理接触。接触也可涵盖将粘合剂粘结到外表面上。接触的一个实施方案是在施加或不施加手动压力的情况下,仅仅将粘合剂层邻近基底的外表面放置。接触的另一个实施方案是在施加压力和/或加热的情况下,将粘合剂层合到外表面上。接触的另一个实施方案是将粘合剂与基底的外表面之间抽成真空。接触的另一个实施方案是当粘合剂邻近外表面时将其暴露于辐射,例如紫外线。光化辐射能够将粘合剂粘结到外表面。在一个实施方案中,粘合剂一旦接触外表面并且与基底分离就能够移除全部掩模材料。在另一个实施方案中,将接触外表面和从基底分离的步骤重复两次或更多次,以便将掩模材料从基底上充分移除。

[0054] 在一个实施方案中,粘合剂的粘着性决定了粘合剂的强度。粘着性是粘合剂材料的特性,该特性使材料一旦与另一个表面接触后(通常是利用施加低的压力),就立即形成(可测量)高强度的粘结。因此粘着性是即时的或基本上即时的粘合。粘合剂的粘着性是流变性以及拉伸强度或内聚力、屈服值、弹性模量和弹性复原率的函数。粘合剂的粘着性可受到温度、压力、施加速率、压力移除以及接触时间的变化的影响。在大多数情况下,粘合剂的粘着性将决定用于移除至少掩模材料的粘合剂的合适强度。在另一个实施方案中,可能需要一段时间使粘合剂形成适于至少移除掩模材料的最终强度。

[0055] 对适合用作粘合剂的材料没有限制。粘合剂在最终应用条件下可具有足够的粘合强度,或者可通过任何合适的方式(包括加热、辐射、压力、或它们的组合)进行活化。粘合剂的实例包括但不限于:淀粉基粘合剂(如,多糖)、纤维素、橡胶、丁基橡胶、聚异丁烯、腈橡胶、羧酸聚合物、氯丁橡胶、酚醛树脂、间苯二酚材料、环氧树脂、乙酸乙烯酯乳液、乙酸乙烯酯乙烯共聚物、芳族聚酰亚胺、聚酰胺、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚烯烃、聚氨酯、聚

异丁烯、聚苯乙烯、聚乙烯树脂、聚酯树脂、聚（丙烯酸）、以及这些和其他聚合物的共聚物、混合物和共混物。粘合剂的其他实例可见于 I. Skeist 编著的“Handbook of Adhesives”，第二版，Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1977。粘合剂层具有介于约 10 至 500 纳米之间的厚度。在一个实施方案中，粘合剂层的厚度介于 50 至 250nm 之间。在另一个实施方案中，粘合剂层的厚度介于 50 至 150nm 之间。在另一个实施方案中，粘合剂层的厚度介于 10 至 80nm 之间。包含粘合剂与其他组分（例如填充剂、增粘剂、增塑剂、固化剂、乳化剂、增稠剂、稳定剂等）的粘合剂组合物可用作粘合剂材料来移除至少掩模材料。

[0056] 在一个实施方案中，将粘合剂层施加到支撑件上以形成材料捕集元件。粘合剂层可通过任何合适的方式进行施加，并且可覆盖支撑件一侧的全部或一部分。对粘合剂层的支撑件没有限制，并且可包括上文所述的适用于弹性印模的任何可选支撑件。（应当注意，具有支撑件的粘合剂层不必是弹性体。）材料捕集元件可以为任何形式，包括片材、幅材以及圆柱体。

[0057] 材料捕集元件和基底的取向使得材料捕集元件的粘合剂层与基底的外表面接触，即粘合剂层接触功能性材料层，或者粘合剂层接触掩模材料的图案以及相应的功能性材料的图案。可通过任何适于确保外表面用于粘合剂材料之间充分接触的方式来形成材料捕集片材与基底的组合件，以便粘合剂在分离之后移除至少掩模材料。用于形成组合件的方法的一个实施方案是在施加压力和 / 或加热条件下，通过将该组合件传送穿过由例如两个辊、或一个辊与一个滚筒组成的层合装置，将材料捕集元件和基底层合在一起。用于形成组合件的方法的另一个实施方案是在粘合剂与基底的外表面之间形成真空。用于形成组合件的方法的另一个实施方案是在施加或不施加手动压力的情况下，仅仅将材料捕集元件邻近基底放置在一起。

[0058] 将材料捕集元件从基底分离使得至少掩模材料伴随粘合剂转移或被带走，由此从基底上移除掩模材料。材料捕集元件可通过任何方式从基底分离，包括将支撑件与粘合剂层从基底机械或手动剥离、剥除、揭离等。在一个实施方案中，粘合剂直接与掩模材料接触，并且在分离之后从基底移除掩模材料。在另一个实施方案中，粘合剂与覆盖掩模材料的图案的功能性材料接触，并且在分离之后移除掩模材料和覆盖掩模材料的功能性材料。在另一个实施方案中，可以在与移除掩模材料分开的单独步骤中移除覆盖掩模图案的功能性材料。例如，可首先利用具有粘合剂层的第一材料捕集片材移除覆盖掩模图案的功能性材料，所述粘合剂层具有足够的强度以粘附并带走在功能性材料与掩模材料之间的界面处分离的功能性材料（但不具有足够的强度以克服功能性材料与基底（或基底上的下面材料层）之间的粘合力）。然后可利用具有粘合剂层的第二材料捕集元件移除掩模材料的图案，所述粘合剂层具有足够的强度（如，粘合力）以粘附并且带走在掩模材料与基底（或基底上的下面材料层）之间的界面处分离的掩模材料。又例如，可首先通过将基底放置在合适的浴中来移除覆盖掩模图案的功能性材料，然后通过材料捕集元件的接触粘合来移除掩模材料的图案。掩模材料的移除不应破坏或影响与基底（或与不是掩模材料的下面层）接触的功能性材料。如果施加功能性材料在基底上形成覆盖基底上的掩模图案和开放区域的层，则移除掩模图案（以及上面的功能性材料）会在基底上形成功能性材料的图案。

[0059] 尽管本发明的方法可用于形成电子器件或组件的任何图案层，但该方法尤其可用于形成功能性材料的初始图案。在当前施加的功能性材料下面具有多个附加层的基底中，

必须谨慎选择用于移除掩模材料的粘合剂,使得下面的层不会受到分离的影响或破坏。

[0060] 任选地,可以对具有功能性材料的图案的基底实施其他处理步骤,例如加热、暴露于光化辐射源(例如紫外线辐射和红外线辐射)、在大气条件下经受被施加高压的气流的处理(如,等离子体处理)、在减压气氛中进行气态等离子体处理(如,辉光放电)等等。该处理步骤可在移除步骤之后进行或刚好在移除步骤之前进行。在功能性材料为纳米颗粒形式的一个实施方案中,为使功能性材料具有可操作性,附加处理步骤可能是必要的。例如,当功能性材料由金属纳米颗粒组成时,必须对功能性材料的图案进行加热,以使颗粒退火或烧结并且使图案的线条具有导电性。

[0061] 参见图 1 至图 3,在模制操作中实施由印模前体 10 制备印模 5 的方法的一个实施方案。图 1 示出底版 12,它具有图案 13,该图案为微电子部件的阴浮雕,形成于底版基底 15 的表面 14 上。底版基底 15 可以为任何平滑或基本上平滑的金属、塑料、陶瓷或玻璃。在一个实施方案中,底版基底为玻璃或硅平面。通常,底版基底 15 上的浮雕图案 13 按照本领域技术人员熟知的常规方法由光致抗蚀剂材料形成。塑料光栅薄膜和石英光栅薄膜也可用作底版。如果需要大约纳米级的极细小特征,可以使用电子束辐射在硅片上形成底版。

[0062] 底版 12 可放置在模壳中和/或借助沿其周边的隔板(未示出)放置,以便有助于形成感光性组合物的均匀层。可以不使用模壳或隔板,从而简化形成印模的方法。

[0063] 在图 2 示出的一个实施方案中,引入感光性组合物,以便在具有浮雕图案 13 的底版 12 的表面上形成层 20。可通过任何合适的方法将感光性组合物引入到底版 12 上,包括但不限于注入、倾注、液体浇铸和涂覆。在一个实施方案中,通过将液体倾注到底版上,使感光性组合物形成层 20。在底版 12 上形成感光性组合物层 20,使得当组合物暴露于光化辐射之后,固化的组合物形成具有约 5 至 50 微米厚度的固体弹性体层。将支撑件 16 布置在感光性组合物层 20 的与底版 12 相对的一侧,使得粘合剂层(如果有)邻近感光性组合物层,从而形成印模前体 10。可采用任何适于获得印模前体 10 的方式将支撑件 16 施加到组合物层上。当感光层 20 透过印模前体 10 的透明支撑件 16 暴露于光化辐射(在所示的实施方案中为紫外线辐射)之后,感光层 20 聚合并形成印模 5 的组合物弹性体层 24。通过暴露于光化辐射,使感光性组合物层 20 固化或聚合。此外,暴露通常是在氮气气氛中进行,以在暴露期间消除或尽可能减少大气中氧气的存在,以及氧气可能对聚合反应造成的影响。

[0064] 可以将印版前体暴露于光化辐射,例如紫外线(UV)或可见光,以使层 20 固化。光化辐射透过透明的支撑件 16 使感光性材料曝光。曝光之后的材料发生聚合和/或交联,形成具有固体弹性体层的印模或平板,其浮雕表面对应于底版上的浮雕图案。在一个实施方案中,在波长为 365nm 的 I-liner 曝光设备上,合适的曝光能量介于约 10 和 20 焦耳之间。

[0065] 光化辐射源包括紫外、可见、以及红外波长区域。特定光化辐射源的适用性取决于感光性组合物的、以及在制备印模前体过程中所用的任选的引发剂和/或所述至少一种单体的光敏性。印模前体的优选光敏性为处于光谱的紫外和远端可见光区内,因为这些区域可以提供较好的室内光稳定性。合适的可见和紫外光源的实例包括碳弧灯、水银蒸气弧灯、荧光灯、电子闪光灯、电子束设备、激光器、以及摄影泛光灯。紫外线辐射的最适合的光源是水银蒸气灯,尤其是太阳灯。这些辐射源一般发出介于 310 和 400nm 之间的长波紫外线辐射。对这些特定紫外光源敏感的印模前体采用会吸收介于 310 至 400nm 之间的光的弹性体型化合物(以及引发剂)。

[0066] 如图 3 所示,通过剥离将包括支撑件 16 的印模 5 从底版 12 上分离。印模 5 上的支撑件 16 具有足够的挠性,使得支撑件和印模能够承受从底版 12 上分离所需的弯曲。支撑件 16 与固化的弹性体层 24 保持在一起,从而为印模 5 提供了与软微影印刷方法相关的为反复形成微观图案和微观结构所需的尺寸稳定性。印模 5 在其与支撑件 16 相对的侧面上包括浮雕表面 26,该浮雕表面具有凹陷表面 28 和凸起表面 30,这些表面与底版 12 的阴浮雕图案 13 相对应。浮雕表面 26 的凸起部分 30 与凹陷部分 28 之间存在高度差,即浮雕深度。印模 5 的浮雕结构 26 形成凸起表面 30 和凹陷表面部分 28 组成的图案,其中凸起表面 30 用于将掩模材料 32 印刷到基底 34 上,而凹陷表面部分 28 则不用于印刷。

[0067] 在图 4 中,印模 5 位于旋涂装置的平台 35 上,作为将掩模材料 32 施加到印模 5 的浮雕结构 26 上的一个实施方案。将掩模材料 32 施加到印模 5 的浮雕结构 26 上,并且旋转平台以形成相对均匀、连续的掩模材料层。

[0068] 在图 5 中,将具有掩模材料层 32 的印模 5 与基底 34 布置为相互邻近,使得印模 5 的凸起表面 30 上的掩模材料与基底 34 的表面 38 接触。

[0069] 在图 6 中,印模 5 从基底 34 上分离,与基底接触的掩模材料 32 保留在基底上,从而实现转移以形成掩模材料的图案 40。基底 34 包括掩模材料 32 的图案 40 以及未驻留掩模材料的开放区域 42。

[0070] 在图 7 中,具有掩模图案 40 的基底 34 位于旋涂装置的平台 35 上,作为将功能性材料 46 施加到基底上的一个实施方案。将功能性材料 46 施加到具有掩模图案 40 的基底 34 的一侧上,并且旋转平台 35 以在基底上形成相对均匀、连续的功能性材料层 46。在所示的实施方案中,功能性材料层 46 覆盖掩模材料 32 的图案 40 以及开放区域 42。

[0071] 在图 8 中,将在支撑件 54 上具有粘合剂层 52 的材料捕集元件 50 布置在基底 34 附近,使得粘合剂层与具有功能性材料层 46 和掩模图案 40 的基底的外表面 56 接触。

[0072] 在图 9 中,将材料捕集元件 50 从基底 34 剥离,并且粘合剂层 52 带走覆盖掩模材料的功能性材料 46 和掩模图案 40。驻留在开放区域 42 中的功能性材料 46 仍保留在基底 34 上。驻留在基底 34 上的开放区域 42 中的功能性材料 46 形成功能性材料 46 的图案 55,以用于电子器件或组件。

实施例

[0073] 除非另外指明,否则所有百分比均按总组合物的重量计。

[0074] 实施例 1

[0075] 以下实施例示范了利用弹性印模来印刷掩模材料以在基底上形成图案的方法。银纳米颗粒在挠性基材上形成图案,该图案可提供薄膜晶体管的功能性源极漏极层次。

[0076] 底版的制备:

[0077] 将六甲基二硅氮烷薄层 (HMDS) (得自 Aldrich) 以 3000rpm 旋涂到 2 英寸 (5.1 厘米) 的硅片上,该操作持续 60 秒。HMDS 是用于硅片上的光致抗蚀剂材料的粘附促进剂。将 1811 型 Shipley 光致抗蚀剂 (得自 Rohm and Haas) 以 3000rpm 旋涂到 HMDS 层上,该操作持续 60 秒。将光致抗蚀剂薄膜在 115℃ 的热板上预烘烤 1 分钟至完全干燥。然后在 I-liner (OAI Mask Aligner, 型号 200) 中,将预烘烤的光致抗蚀剂薄膜在 365nm 的紫外线辐射中成像曝光 8 秒钟。在曝光之后,使光致抗蚀剂在 MF-319 型显色剂 (得自 Rohm and

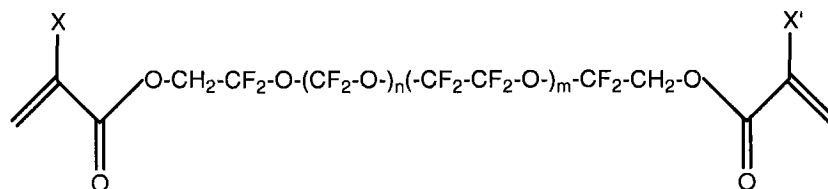
Haas) 中显影 60 秒,所述显色剂为四甲基氢氧化铵 (TMAH) 溶液。在蒸馏水中洗涤显影的薄膜,用氮气干燥,并在热板上加热至 115°C 并保持 5 分钟,从而形成具有浮雕图案的底版。制备的底版上的浮雕图案具有凸起表面区域和凹陷区域。底版中的凸起表面区域形成阳图像,该图像将是在基底上形成的功能性银材料的图案。利用表面轮廓仪 (KLA-Tencor, San Jose, CA) 进行测量,图案化的光致抗蚀剂底版层的厚度为 1.1 微米。HMDS 保留在底版上的凹陷区域中。

[0078] 弹性印模的制备:

[0079] 用于弹性印模的支撑件的制备方法如下:在 3000rpm 下进行旋涂,将紫外线可固化的光学透明的 NOA73 型粘合剂层(购自 Norland Products ;Cranbury, NJ) 以 5 微米的厚度施加到 5 密耳 (0.0127 厘米) 的 Melinex® 561 聚酯薄膜支撑件上,然后在氮气环境中通过暴露于功率为 1.6 瓦 (20 毫瓦 / 厘米²) 的紫外线辐射 (350 至 400nm) 而进行固化 90 秒。

[0080] 全氟聚醚 (PFPE) 化合物 D20-DA 由 Sartomer 提供,产品代码为 NTX7068,并可直接使用。D20-DA 具有以下结构

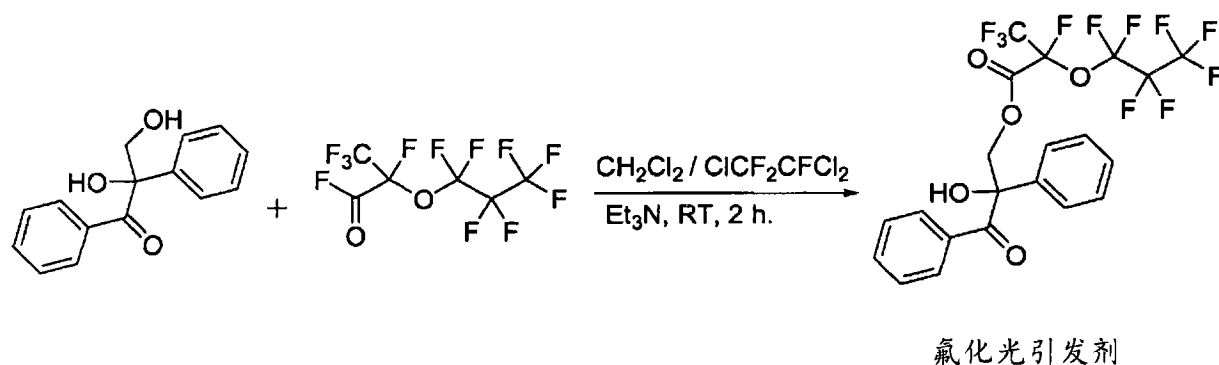
[0081]



[0082] 其中 X 和 X' 为 H, 并且 m 和 n 指定了随机分布的全氟亚甲基氧基 (CF₂O) 和全氟亚乙基氧基 (CF₂CF₂O) 主链重复子单元的数目,使得 PFPE 化合物具有约 2000 的数均分子量。D20-DA 被确定为 PFPE 二丙烯酸酯预聚物。

[0083] 根据以下反应来制备具有所得结构的氟化光引发剂。

[0084]



[0085] 氟化光引发剂

[0086]

化合物	结构	摩尔 质量 (g)	反应 质量 (g)	摩尔	体积 (mL)	当量
α -羟甲基苯偶姻	$C_{15}H_{14}O_3$	242.27	20.00	0.083		1.00
HFPO- 酰基氟二聚物	$C_6F_{12}O_2$	332.044	32.89	0.099		1.20
二氯甲烷					100	
氟利昂-113					60	
三乙基胺	Et_3N	101.19	8.35	0.083		1.00
产物	$C_{21}H_{13}F_{11}O_5$	554.307	45.76	0.083		

[0087] 制备氟化光引发剂的工序：

[0088] 将 α -羟甲基苯偶姻 (20.14g)、三乙基胺 (Fluka, 8.40g) 和二氯甲烷 (100mL) 加入到 500mL 的圆底烧瓶中。在室温和正氮气压力下利用电磁搅拌混合物。将 HFPO- 酰基氟二聚物 (32.98g) 和氟利昂-113 ($CFC_2Cl_2CF_2Cl$, Aldrich, 60mL) 加入到单独的烧瓶中。在 4 至 5°C 下将酰基氟溶液在 30 分钟内滴加到搅拌的 α -羟甲基苯偶姻溶液中以控制放热反应。

添加完成之后,在室温下搅拌该反应烧瓶 2.5 小时。

[0089] 用四份 500mL 的饱和 NaCl 溶液洗涤反应物。有机层在 MgSO_4 上进行干燥并且通过硅藻土 / 二氯甲烷片进行过滤。TLC 分析表明粗产物中含有少量原料。将该产物在真空中进行浓缩并且随后溶于己烷 (100mL) 中。将该溶液在硅胶上进行预吸收并且利用 90 : 10 的己烷 : EtOAc 洗脱液通过二氧化硅柱进行洗涤。分离出的所需的产物为浅黄色油,它是非对映体的混合物 (33g, 收率为 72%)。

[0090] 通过混合 PFPE 二丙烯酸酯预聚物 (分子量 2000) 与 1 重量%的氟化光引发剂来制备弹性印模组合物。使用 0.45 微米的 PTFE 过滤器过滤该混合物。将过滤的预聚物倾倒在具有浮雕图案的已制备的底版的一侧上以形成层。将支撑件布置在与底版 (空气层界面) 相对的 PFPE 预聚物层上,使得粘合剂与该层接触。在氮气气氛下使用 365nm 的 I-liner (17mW/cm²) 使 PFPE 层通过支撑件暴露 10 分钟,以固化或聚合 PFPE 层并且形成印模。然后从底版剥离印模,从而使印模具有与底版上的浮雕图案相反的浮雕表面。因此印模上的浮雕表面与所需的功能性材料的图案相反 (印模具有凸起表面区域和凹陷区域,其中凹陷表面区域与将最终形成的银图案相对应。)

[0091] 掩模材料的转移:

[0092] 将 0.5 重量%的 Covion Super-Yellow™ (取代的聚苯撑乙烯撑 1-4 共聚物 (得自 Merck)) 掩模材料溶液溶于甲苯中,并且用 1.5 微米的 PTFE 过滤器进行过滤。将掩模材料溶液以 3000rpm 旋涂到制备的 PFPE 印模的浮雕表面上,该操作持续 60 秒。该溶液覆盖整个浮雕表面,并且使其在室温下的空气中干燥约 1 分钟。将 5 密耳的 ST504 型 Melinex® 薄膜基底放置在 65°C 的热板上。将具有掩模材料层的 PFPE 印模层合到基底的丙烯酸一侧 (在热板上进行),无需施加任何额外的压力。将印模和基底从热板上移除,并且在室温下将印模与基底分离。弹性印模的浮雕图案的凸起表面上的掩模材料被转移到基底上并且在基底上形成掩模图案。印模中的凹陷区域未与基底接触,因此基底具有不存在掩模材料的开放区域。利用轮廓仪测量,掩模材料的图案具有 27nm 的厚度。印刷的牺牲掩模材料的掩模图案为底版上的图案的阳图案。

[0093] 功能性材料的图案化:

[0094] 从 ANP Co. Ltd. (Korea) 购得固体含量为 45% 的 DGP-MP-40LT 型银墨。该银油墨具有 50nm 直径的银纳米颗粒。用乙醇将银油墨稀释至 17 重量%。然后用尖端超音波震荡器将稀释的银分散体进行超声波降解 5 分钟,并且用 0.2 微米的 PTFE 过滤器过滤两次。将银分散体以 3000rpm 旋涂到具有掩模材料的图案的基底上,该操作持续 60 秒。银分散体覆盖基底的整个表面,即银材料沉积为掩模图案和开放区域上的层。然后将银在 65°C 下退火 1 分钟以移除溶剂,并且在热板上于 140°C 下烧结 5 分钟。

[0095] 具有粘合剂层的材料捕集元件的制备方法如下:将具有 60°C 的玻璃化转变温度的聚合胶乳涂布到柔性薄膜 (5 密耳的 ST504 型 Melinex® 薄膜) 上。通过 10% 的甲基丙烯酸缩水甘油酯、2% 的甲基丙烯酸、80% 的甲基丙烯酸丁酯和 8% 的异丁烯酸甲酯的乳液聚合作用来制备固体含量为 33 重量%的聚合胶乳。该聚合胶乳为水溶液,并且通过加入按重量计 5 倍的蒸馏水稀释至固体含量为 6.6%,随后通过 0.45 微米的 PTFE 过滤器进行过滤。在旋涂之前,ST504 薄膜的涂覆一侧使用等离子体清洗机 (Plasma Preen Cleaner) (Terra Universal, Inc., Fullerton, CA 92831) 经氧等离子体处理 15 秒,之后用异丙醇、丙酮和蒸

馏水洗涤,并用氮气枪进行干燥。将稀释的胶乳溶液以 3000rpm 旋涂到 ST504 薄膜上,该操作持续 60 秒。在对流烘箱中将 ST504 上旋涂的胶乳薄膜在 130℃ 下退火 5 分钟。粘合剂层具有约 100nm 的厚度和约 5nm 的粗糙度。

[0096] 将具有掩模材料的图案和银功能性材料层的基底放置在 65℃ 的热板上。将材料捕集元件取向成使得粘合剂胶乳层邻近并且接触银功能性材料层,随后施加均匀的压力通过手动层合形成组合件。将橡胶垫布置在材料捕集元件之上,并且在橡胶垫上手动滚动条棒以将该元件层合到基底上。

[0097] 然后将材料捕集元件从基底剥离,从而使组合件分层,从基底上移除掩模材料,并且在基底上形成银功能性材料的图案。材料捕集元件的粘合剂层将驻留在掩模材料上的银和掩模材料的图案一起带走。粘合剂层不会移除驻留在基底上的银功能性材料,并且银图案保留在基底上。

[0098] 尽管将银材料均匀涂布并在掩模材料上形成了层,但在基底上产生了高分辨率的银图案。该图案包括由 2 微米间隙隔开的相互交叉的 5 微米细线。银图案细线具有小于 2ohm/sq 的电阻率。

[0099] 通过这种方法进行图案化可获得无断裂或非期望颗粒的源极漏极线。不会将银不可取地转移到名义上洁净的背景区域,并且无论图案的尺寸如何,银图案的厚度均为约 80nm。细线的边缘得到很好的限定,与利用光刻方法获得的细线相似。

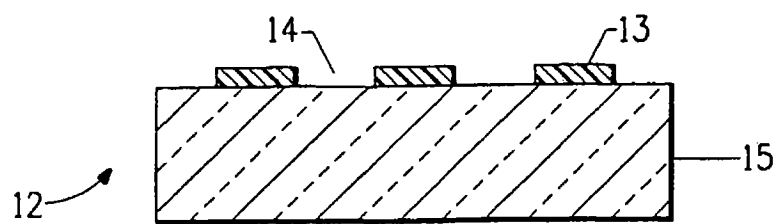


图 1

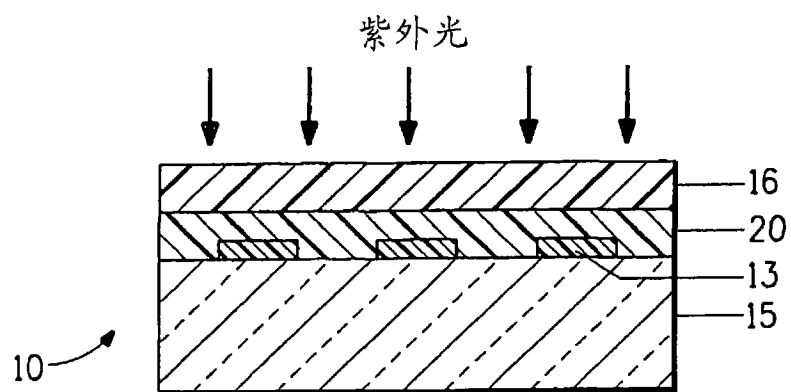


图 2

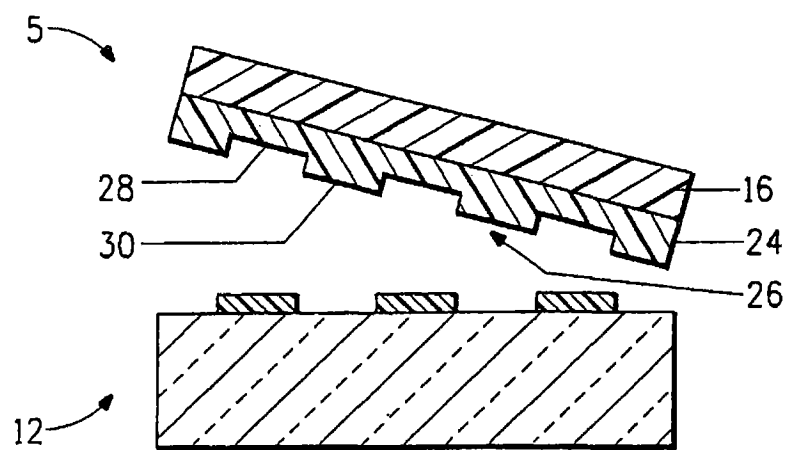


图 3

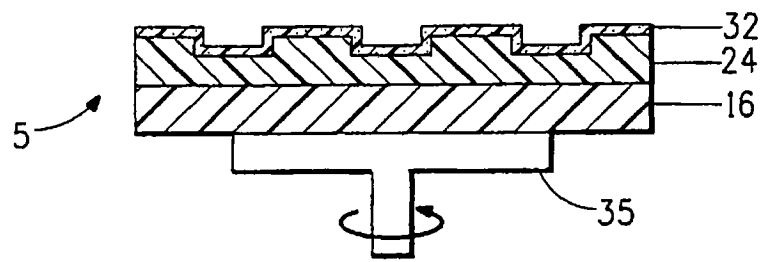


图 4

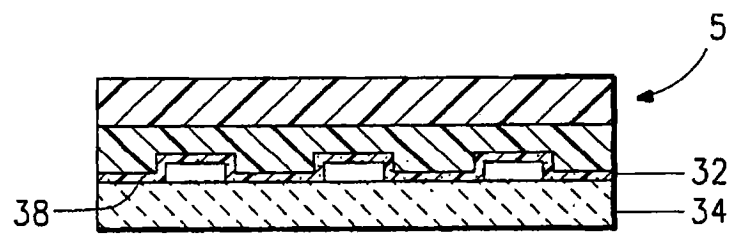


图 5

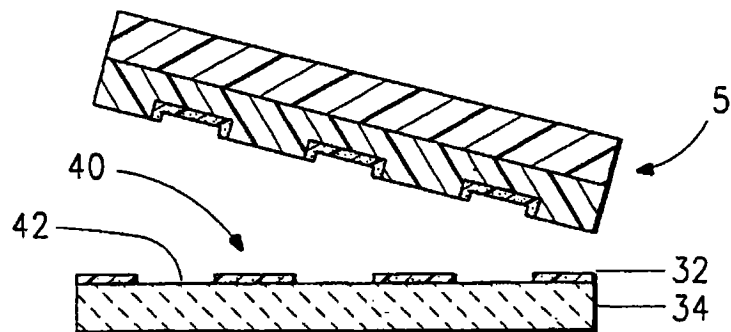


图 6

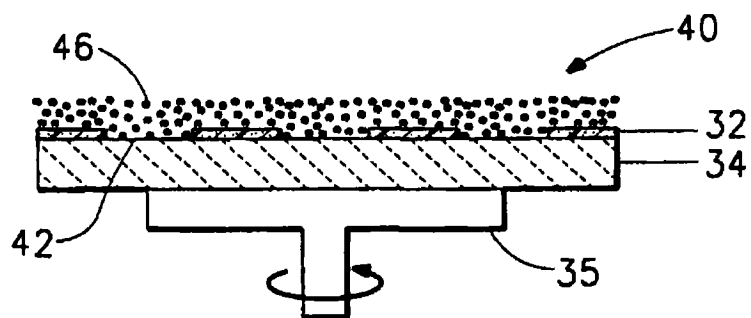


图 7

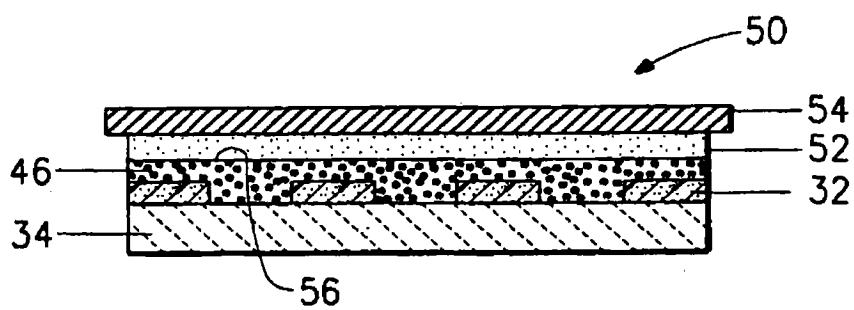


图 8

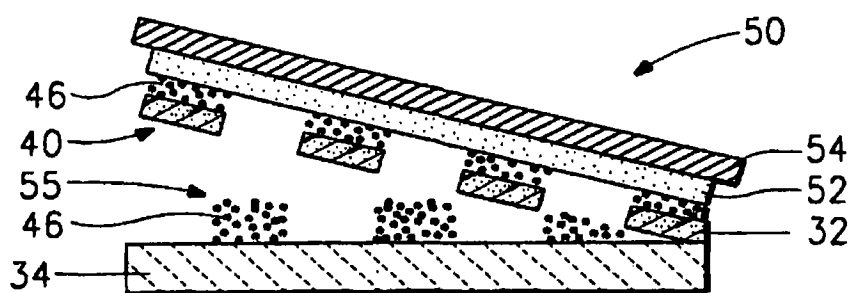


图 9