



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101795840 B

(45) 授权公告日 2013. 08. 07

(21) 申请号 200880106104. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 09. 05

B29C 33/64 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B29C 33/38 (2006. 01)

60/967, 632 2007. 09. 06 US

审查员 齐宏毅

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 03. 08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/075412 2008. 09. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02009/033029 EN 2009. 03. 12

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 毛国平 莫塞斯·M·大卫

奥莱斯特·小本森

罗伯特·J·德沃 珍妮弗·J·萨林

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

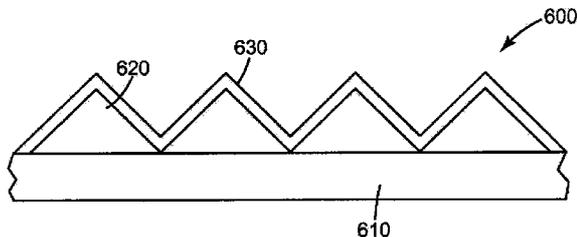
权利要求书3页 说明书17页 附图4页

(54) 发明名称

形成模具的方法以及使用所述模具形成制品的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种形成加工模具的方法,所述方法包括:将基板放置在室内的电极附近,所述基板(610)具有至少第一结构化表面(620);为所述电极供电以产生等离子体;将液态硅氧烷分子的蒸汽引入到所述等离子体中;以及沉积防粘层(630),所述防粘层(630)具有含硅氧烷的聚合物,所述防粘层(630)沉积在所述基板的第一结构化表面的至少一部分上以形成所述加工模具。

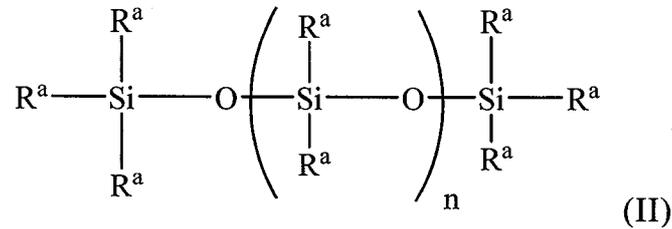


1. 一种形成加工模具的方法,该方法包括:

将基板放置在室内的电极附近,所述基板具有至少第一结构化表面;

为所述电极供电以产生等离子体;

将具有化学式 (II) 的液态硅氧烷分子的蒸汽引入到所述等离子体中



其中每个 R^a 独立地为 H、OH、烷基、芳基或烷氧基;和

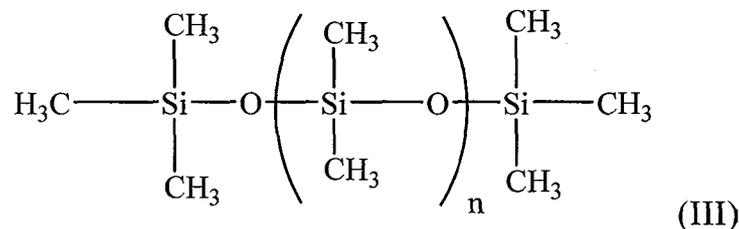
n 为 3 至 3000 的整数;

沉积防粘层,所述防粘层包括含硅氧烷的聚合物,其中所述含硅氧烷的聚合物形成自化学式 (II) 的液态分子的蒸汽,所述防粘层沉积在所述基板的第一结构化表面的至少一部分上以形成所述加工模具。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述基板为聚合物的、金属的、玻璃的、陶瓷的或半导体的。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述基板为聚合物的。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述液态硅氧烷分子具有化学式 III:



n 为 3 至 3000 的整数。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,该方法还包括在引入所述液态硅氧烷蒸汽之前或大致与其同时将第二反应物引入到所述室内。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述第二反应物包括氧气, $\text{Si}(\text{R}^a)_3\text{R}^b$, 其中 R^a 独立地为 H、烷基或烷氧基;并且 R^b 独立地为 H、烷基、烷氧基、 $-\text{OSi}(\text{R}^a)_3$ 或 $-\text{Si}(\text{R}^a)_3$, 其中 R^a 如上所定义,或者它们的组合。

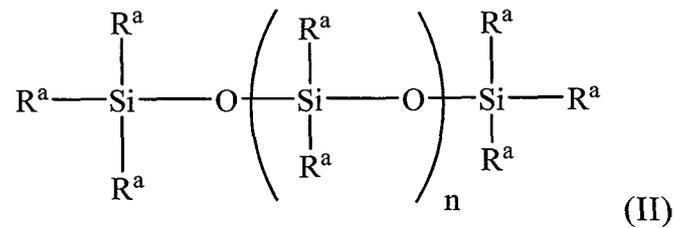
7. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述第二反应物包括氧气或具有 1 至 5 个碳原子的烃。

8. 一种形成模制品的方法,该方法包括:

将未处理过的加工模具放置在室内的电极附近,所述未处理过的加工模具具有至少第一结构化表面;

为所述电极供电以产生等离子体;

将具有化学式 (II) 的液态硅氧烷分子的蒸汽引入到所述等离子体中



其中每个 R^a 独立地为 H、OH、烷基、芳基或烷氧基；和
 n 为 3 至 3000 的整数；

沉积防粘层，所述防粘层包括含硅氧烷的聚合物，其中所述含硅氧烷的聚合物形成自化学式 (II) 的液态分子的蒸汽，所述防粘层沉积在所述第一结构化表面的至少一部分上以形成所述加工模具；以及

使一种前体与所述加工模具的第一表面的至少一部分相接触以形成与所述加工模具的第一结构化表面相逆的模制品。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，其中所述前体包括单体。

10. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述前体还包括表面活性剂。

11. 根据权利要求 9 所述的方法，该方法还包括聚合和交联所述单体以形成所述模制品。

12. 根据权利要求 9 所述的方法，其中在所述加工模具的至少第一结构化表面上沉积所述前体是通过连续方式完成的。

13. 根据权利要求 8 所述的方法，该方法还包括形成包括所述加工模具的连续工具。

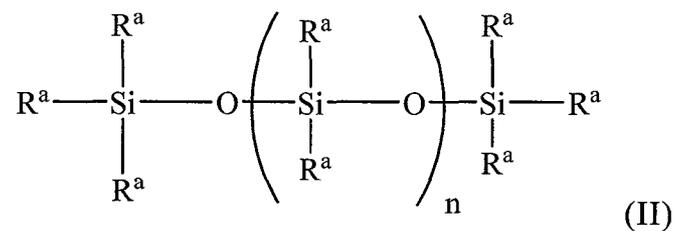
14. 根据权利要求 13 所述的方法，其中在所述加工模具的至少第一结构化表面上沉积所述前体是通过连续方式完成的。

15. 一种连续形成模制品的方法，该方法包括：

将未处理过的加工模具放置在室内的电极附近，所述未处理过的加工模具具有至少第一结构化表面；

为所述电极供电以产生等离子体；

将具有化学式 (II) 的液态硅氧烷分子的蒸汽引入到所述等离子体中



其中每个 R^a 独立地为 H、OH、烷基、芳基或烷氧基；和
 n 为 3 至 3000 的整数；

沉积防粘层，所述防粘层包括含硅氧烷的聚合物，其中所述含硅氧烷的聚合物形成自化学式 (II) 的液态分子的蒸汽，所述防粘层沉积在所述第一结构化表面的至少一部分上以形成所述加工模具；

形成包括所述加工模具的连续工具；以及

使一种前体与所述加工模具的第一表面的至少一部分进行连续接触，以形成与所述加工模具的第一结构化表面相逆的模制品。

16. 根据权利要求 15 所述的方法,该方法还包括连续固化所述前体。
17. 根据权利要求 15 所述的方法,其中所述连续工具包括安装在转筒上的所述加工模具。

形成模具的方法以及使用所述模具形成制品的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及形成和使用模具的方法。

背景技术

[0002] 模具及成型工艺已得到广泛的应用和研究。机床行业能够制造具有多种精细以及有用图案的模具。到目前为止,模具一般由金属制成。把金属模具加工成客户要求的规格可以是一种非常耗时的过程。涉及大量时间的事实已使得业界开始进行聚合物模具的研究。聚合物模具的制造虽然快得多,但其可能存在着耐久性差、脱模特性差以及模具中的材料向模制品转移的问题。因此期望能够得到耐久性、脱模特性较好且模具中的材料转移最少或没有的聚合物模具。

发明内容

[0003] 本文公开了形成加工模具的方法,所述方法包括:将基板放置在室内的电极上,所述基板具有至少第一结构化表面;为电极供电以产生等离子体;将液态硅氧烷的蒸汽引入到等离子体;以及沉积防粘层,所述防粘层包含含硅氧烷的聚合物,所述防粘层沉积在基板的第一结构化表面的至少一部分上以形成加工模具。

[0004] 另外公开了形成模制品的方法,所述方法包括:将未处理过的加工模具放置在室内的电极附近,所述未处理过的加工模具具有至少第一结构化表面;为电极供电以产生等离子体;将液态硅氧烷的蒸汽引入到等离子体;沉积防粘层,所述防粘层包含含硅氧烷的聚合物,所述防粘层沉积在未处理过的加工模具的第一结构化表面的至少一部分上以形成加工模具;以及使第三代前体与加工模具的第一表面的至少一部分相接触,以形成与加工模具的第一结构化表面相逆的模制品。

[0005] 另外公开了连续形成模制品的方法,所述方法包括:将未处理过的加工模具放置在室内的电极附近,所述未处理过的加工模具具有至少第一结构化表面;为电极供电以产生等离子体;将液态硅氧烷的蒸汽引入到等离子体;沉积防粘层,所述防粘层包含含硅氧烷的聚合物,所述防粘层沉积在未处理过的加工模具的第一结构化表面的至少一部分上以形成加工模具;形成包括加工模具的连续工具;以及使第三代前体与加工模具的第一表面的至少一部分连续接触,以形成与加工模具的第一结构化表面互逆的模制品。

[0006] 另外公开了使用本文所公开和列举的方法制造的制品。

附图说明

[0007] 结合附图来考虑本发明以下各实施例的详细描述可以更全面地理解本发明,其中:

[0008] 附图未必按比例绘制。在附图中使用的类似标号表示类似的部件。然而,应当理解的是在给定附图中使用指称部件的标号并无意限制另一附图中相同标号的部件。

[0009] 图 1 示出了本文所公开的方法的一个实施例;

- [0010] 图 2a 和 2b 示意性地示出了母模、加工模具和模制品之间的关系；
- [0011] 图 3 示出了本文所公开的方法的一个实施例；
- [0012] 图 4a 和 4b 示意性地示出了利用母模制造加工模具的步骤；并且
- [0013] 图 5 示出了示例性的加工模具。

具体实施方式

[0014] 在下面的描述中，参考形成本说明之一部分的附图，并且其中通过图示说明若干具体实施例。应当理解的是，在不偏离本发明的范围或实质的情况下可设想其它的实施例并进行实施。因此，以下的详细描述不应在限定意义上理解。

[0015] 除非另外指明，本文所用的所有科技术语具有在本领域通常使用的含义。本文给出的定义旨在便于理解文中频繁使用的某些术语，并无限制本发明的范围之意图。

[0016] 除非另外指明，说明书和权利要求中用来表述特征尺寸、数量和物理性能的所有数字在所有情况下均应理解为附有修饰词“约”。因此，除非有相反的说明，否则在上述说明书和所附权利要求中列出的数值参数均为可根据本领域技术人员利用本文所公开的教导内容而获知的所需特性而改变的近似值。

[0017] 用端值表述的数值范围包括该范围内所包含的所有数值（例如，1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5）及该范围内的任意范围。

[0018] 本说明书以及所附权利要求中的单数形式“一种”、“该”和“所述”涵盖具有多个指代物的实施例，除非其内容确指另外的情况。如本说明书和所附权利要求书中所用，术语“或”的含义通常包括“和 / 或”，除非其内容确指另外的情况。

[0019] 如本说明书中所用，术语“烷基”是指烷烃（饱和烃）基单价基团。烷基可以是直链、支链、环状或它们的组合形式的，并且通常具有 1 至 20 个碳原子。在一些实施例中，烷基包含 1 至 18 个、1 至 12 个、1 至 10 个、1 至 8 个、1 至 6 个或 1 至 4 个碳原子。烷基的实例包括（但不限于）甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、环己基、正庚基、正辛基和乙基己基。术语“烷基”还包括取代的以及未取代的基团。

[0020] 如本说明书中所用，术语“烷氧基”是指具有式 $-OR$ 的单价基团，其中 R 为烷基。

[0021] 本文公开了形成加工模具的方法。在一个实施例中，形成加工模具的方法包括将防粘层沉积在基板的至少一部分上。一般来讲，可使用化学气相沉积法将防粘层沉积在基板上。在一个实施例中，可使用等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 法、远程等离子体增强化学气相沉积 (RPECVD) 法或离子增强等离子体化学沉积 (IEPCD) 法将防粘层沉积在基板上。一般来讲，PECVD 方法利用两根电极之间的交流 (AC) 或直流 (DC) 放电形成等离子体，且这两根电极之间的空间由反应气体填充，防粘层最终由所述的反应气体沉积出来。本发明中可以使用一般用于实施 PECVD 的任何系统。

[0022] 一种典型的 PECVD 系统包括室，也称为反应室。在一个实施例中，该室可为真空的、可具有用于在遍及该室的至少一部分中产生等离子体的装置并且能够保持产生等离子体的条件。即，该室可提供允许控制各种条件的环境，包括（但不限于）一种或多种气体的流速、施加至功率电极的电压、电场的强度、包含反应性物质的等离子体的形成、离子轰击的强度以及利用反应性物质沉积防粘层的速率。

[0023] 在一个实施例中，该室可由铝制成；铝具有低溅镀率，因此通常从该室的表面将产

生非常少的杂质。然而该室也可以使用其它合适的材料,如铜、玻璃或不锈钢。该室可具有任何合适的体积。在一个实施例中,该室的体积可为约 3 英尺³。该室可具有任何类型的通用构造。示例性的 PECVD 系统还包括功率电极和接地电极。这两个电极可为对称的或不对称的。在一个实施例中,可(例如)利用水冷却一个或两个电极。可修改用于或可用于涂覆基板(使用本文所公开的方法)的示例性的、市售的系统包括 Plasmatherm PE 3032(Plasmatherm 公司, St. Petersburg, FL)。作为另外一种选择,可利用提交于 2007 年 2 月 21 日的、名称为“MOISTURE BARRIER COATINGS FOR ORGANIC LIGHT EMITTING DIODE DEVICES”的美国专利公布 No. 20080196664 中描述的系统并且使用本文所公开的方法来涂覆基板。

[0024] 本文所公开的示例性方法示意性地示于图 1 中。该方法包括步骤 110,将基板放置在电极附近;步骤 120,为电极供电以产生等离子体;步骤 130,将液态硅氧烷的蒸汽引入到等离子体;以及步骤 140,在基板的至少一部分上沉积防粘层。本领域中阅读过此说明书的技术人员将会理解,其它步骤(本文公开的一些、本文未公开的一些或两者)可在图 1 中所公开的步骤之前、之后、与这些步骤同时或在这些步骤之间(或它们的任何组合)发生。

[0025] 将待涂覆的基板放置在电极附近,如图 1 的步骤 110 中所示。本领域中阅读过此说明书的技术人员将会理解,将基板放置在电极附近还包括将电极放置在电极上、接触电极或邻近电极。使基板与电极接触是不必要的,并且如果与电极进行接触的话,也无需保持这种接触。就伸长的制品而言,基板可任选不断地通过该室拉出。在一个实施例中,可将待涂覆的基板放置在功率电极或接地电极上。在一个实施例中,将待涂覆的基板放置在功率电极上。在系统具有非对称电极(其中功率电极的面积小于接地电极以使得大离子层出现在整个功率电极上)的实施例中,可将基板设置在功率电极上,以便引起基板的离子轰击。离子轰击可使沉积防粘层的密度增加,从而改善防粘层的硬度和耐久性。

[0026] 所需进行涂覆的任何基板可用于本文所公开的方法中。在一个实施例中,基板为聚合物的。用作基板的聚合物材料可为热固性聚合物材料或热塑性聚合物材料。热固性聚合物材料通常为已进行交联反应的物质,所述交联反应导致了化学变化并且增加了该材料的硬度。一般来讲,热固性聚合物材料为不熔化的、不溶解的且加热后抗流动的,并且冷却后不会回到其原始的化学状态。热固性聚合物材料可利用包括可交联材料的热固性聚合物材料前体来形成。仅需要将可交联材料进行交联来形成热固性聚合物材料。热固性聚合物材料的前体还可以为可聚合的。可聚合材料需进行聚合和交联以形成热固性聚合物材料。热固性聚合物材料通常为在施加热之后发生物理变化的材料,即,该材料在粘合后流动并且在冷却后返回其初始的非流动状态。可用作基板或可用于形成基板的具体材料在下文进行更全面的阐述。

[0027] 一般来讲,用于本文所公开的方法中的以及利用本文所公开的方法形成的基板可用作加工模具。如本文所用,母模或第一代模具可用于制造加工模具(如下文所述)。在本文中加工模具也可称为第二代模具或母模的复制品,其中母模为第一代模具。加工模具可用于制造模制品。模制品也可称为第三代模具、第二代模具的复制品或加工模具的复制品。

[0028] 用于本文的基板可通常具有至少一个结构化表面。至少一个结构化表面可通常具有图案,该图案与模制品中所需的图案或图案的一部分互逆。构成至少一个结构化表面的结构通常可具有(例如)纳米至厘米级尺寸。在一个实施例中,构成至少一个结构化表面

的结构通常可具有纳米至微米级尺寸。

[0029] 在一个实施例中,加工模具的结构通常可具有约 5 纳米 (nm) 至约 1 毫米的尺寸。在一个实施例中,加工模具的结构通常可具有约 5 纳米至约 500 微米的尺寸。在一个实施例中,加工模具的结构通常可具有约 100 纳米至约 500 微米的尺寸。在一个实施例中,加工模具的结构通常可具有约 50 纳米至约 200 微米的尺寸。在一个实施例中,加工模具的结构通常可具有约 100 纳米至约 200 微米的尺寸。

[0030] 在一个实施例中,加工模具的特征结构通常可以具有小于约 10 的高宽比(高度与宽度之比)。在一个实施例中,加工模具的特征结构通常可以具有小于约 5 的高宽比。在一个实施例中,加工模具的特征结构通常可以具有小于约 3 的高宽比。在一个实施例中,加工模具的特征结构通常可以具有小于约 2 的高宽比。

[0031] 可利用本领域中的技术人员通常已知的方法和技术来形成加工模具。一种这样的方法包括使用母模或第一代模具。母模的结构化表面通常可与加工模具互逆,或者与需要在模制品中形成的图案或图案的一部分相同。母模、加工模具和模制品的关系示于图 2a 和 2b 中。如图 2a 中所见,母模 210 和相关的加工模具 220 具有彼此互逆的图案。更具体地讲,母模 210 具有凸起 215;并且加工模具 220 具有相应的凹陷 225。本领域中的技术人员将会理解,反之母模可具有凹陷并且加工模具可具有相应的凸起。图 2b 示出了加工模具 220 和模制品 230 之间的关系。如图 2b 中所见,加工模具 220 具有凹陷 225 并且模制品 230 具有相应的凸起 235。本领域中的技术人员将会理解,反之加工模具可具有凸起并且模制品可具有凹陷。通过将母模 210 和模制品 230(图 2a 和 2b 中)进行比较,可看出母模 210 的图案与模制品 230 基本相同。

[0032] 可利用本领域中的技术人员通常已知的方法和技术来制作母模。一种这样的方法包括在基板上初始形成结构(例如结构化阵列)以产生母模。可利用本领域的技术人员已知的计算机辅助设计和制造(CAD/CAM)软件来设计和布置结构化阵列中的结构。一旦设计好图案便可以通过常用技术的多种工艺中的任一种将其在合适的材料中产生,所述方法包括(例如)多光子(例如双光子)曝光法、化学或机械蚀刻、激光烧蚀、光刻法、立体光刻法、微加工、滚花、切削、刻划、雕刻、金刚石车削等。可以采用任何工艺或工艺组合,只要其能够以灵活及可控的方式提供具有多种尺寸、几何构型、表面轮廓或其组合结构的图案即可。

[0033] 通常图案是没有限制的,并且可包括(例如)凸起结构、凹陷结构、连续和不连续的凹槽、以及它们的组合。通过结构形成的图案可为规则的或不规则的,并且这些图案中的单个结构在一种或多种形状、角度、尺寸或它们的组合方面可为相同的或不同的。

[0034] 用于制造母模的材料可具有宽范围的变化。在一些情况下,可使用刚性、平坦性和稳定性足以允许精确产生结构的任何材料。通常,所使用的材料为允许这些结构进行精确形成和转移的材料。合适的基板材料包括(但不限于)金属、硅、玻璃、石英、陶瓷材料或聚合物材料。在母模由聚合物材料形成的实施例中,第一代前体可用于形成聚合物材料。

[0035] 制造母模的另一种示例性方法可见于 2007 年 5 月 17 日提交的、名称为“PROCESS FOR MAKING LIGHT GUIDES WITH EXTRACTION STRUCTURES AND LIGHT GUIDES PRODUCED THEREBY”的共同转让的 PCT 公开 No. WO 2007137102,其全文以引用方式并入本文。

[0036] 一旦形成母模后,然后就可利用其来形成加工模具。用于从母模产生加工模具的通

用方法可用于本文。所使用的具体方法可至少部分地取决于制造加工模具的材料。在加工模具为聚合物型的实施例中,利用母模形成加工模具的示例性方法包括使第二代前体与母模的至少一部分相接触。一般来讲,使第二代前体与母模的至少一部分相接触可起到对母模上图案的至少一部分进行覆盖、填充或两者的功能。然后可通过(例如)剥离将第二代前体从母模移除以形成加工模具。加工模具将具有母模上图案的至少一部分的倒像。加工模具可为(但不必为)自支承的、柔性的或者两者。

[0037] 如本文所用,柔性加工模具可指能够通过至少在约 30° 的角度(在另一个实施例中,角度为至少约 45-70°)下将其从母模剥离来进行移除且无明显损坏(例如裂缝、变形或改变了其中复制的结构化图案)的加工模具,所述角度是相对于母模的平表面测得的。还应该指出的是,可通过平行方式将加工模具从母模移除,例如在刚性基板附接至加工模具的条件下。可通过(例如)将加工模具围绕其周边提起或通过剥离其一个前沿来将加工模具从母模移除。剥离速率可根据第二代前体、母模材料(在一个实施例中是利用第一代前体形成的)、母模中结构的密度以及其它因素进行宽范围的变化。一般来讲,母模中的结构密度越高,将加工模具从母模移除的速率就应越慢。

[0038] 在一个实施例中,第二代前体形成热固性聚合物材料。热固性聚合物材料可由热固性聚合物材料的前体形成,在涉及加工模具的上下文中热固性聚合物材料的前体在本文也可称为第二代前体。第二代前体可包括可交联材料。可交联材料可为聚合的,这样它们仅需要进行交联(即,固化)就可形成热固性聚合物材料;或者可交联材料可为可聚合的,这样它们需要进行聚合以及交联才能形成热固性聚合物材料;或者第二代前体可包含可交联的材料和可聚合的材料。

[0039] 在一个实施例中,热固性聚合物材料的玻璃化转变温度(Tg)可为约 35°C或更高。在一个实施例中,热固性聚合物材料的玻璃化转变温度(Tg)可为约 45°C或更高。在一个实施例中,热固性聚合物材料的玻璃化转变温度(Tg)可为约 50°C或更高。在一个实施例中,热固性聚合物材料的玻璃化转变温度(Tg)可为约 55°C或更高。

[0040] 示例性的第二代前体包括(但不限于)环氧树脂、三聚氰胺、丙烯酸酯、醇酸树脂、聚氨酯前体、环氧-丙烯酸酯以及它们的组合。示例性的第二代前体还包括热塑性聚酰亚胺(即,热塑性聚酰亚胺可进行交联以形成热固性聚酰亚胺)。在一个实施例中,热固性聚合物材料可衍生自可聚合材料,如,包括丙烯酸酯基、环氧基、氨基甲酸酯基或它们的一些组合的单体。在一个实施例中,热固性聚合物材料可衍生自包括高支化的丙烯酸酯、氨基甲酸酯基丙烯酸酯或它们的组合的单体。

[0041] 在一个实施例中,第二代前体具有允许其与母模接触的粘度。在一个实施例中,第二代前体具有不允许其与母模接触的粘度,但在以所需方式改变粘度的温度下可与母模接触。例如,粘度太高而不易与母模接触的第二代前体可在高温下(此时粘度降至可提供较有效的接触)进行接触。

[0042] 示例性的热塑性材料包括(但不限于)聚酯、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯以及它们的组合。

[0043] 加工模具也可为(例如)金属的、玻璃的、陶瓷的或半导体的。本领域中阅读过此说明书的技术人员将知道利用这种材料制造加工模具的方法。可使用的合适金属材料包括(但不限于)铜、铝、铂、不锈钢、金、镍、钛、铁、任何这些金属的合金或它们的组合。金属的

形式可为(例如)压贴至母模上形成加工模具的薄片。可(例如)通过将包含各种无机材料的可硬化组合物设置与母模接触来制备合适的陶瓷、玻璃或半导体加工模具。可硬化组合物与母模接触时可硬化以形成加工模具。形成硬化材料通常包括向可硬化组合物施加热以及从可硬化组合物中移除诸如水之类的液体。即,当可硬化组合物邻近母模放置时,可通过干燥可硬化组合物来形成加工模具。

[0044] 用于形成加工模具的第二代前体可任选地在其涂覆至母模之前或之后进行脱气,并且在涂覆之后该材料可(例如)通过任何合适的技术进行聚合、交联、干燥或它们的任何组合。例如,在一个实施例中,第二代前体可通过光化学方法或热方法进行固化。在一个实施例中,第二代前体可通过辐射源(例如,紫外线(UV)辐射)进行固化。例如,在一个实施例中,第二代前体可通过热源进行固化或干燥,该热源将材料从室温(或施加热源时的温度)加热至较高温度。在一个实施例中,较高温度为不会对母模引起损害的温度。

[0045] 在一个实施例中,加工模具的厚度可足以形成自立式膜,其中得自母模的结构被精确复制。自立式膜为具有以下特性的膜:其在无任何额外支承(例如利用背衬)的条件下将会保持其中形成的结构。加工模具因而包括第二图案,该图案为母模中图案的至少一部分的倒像(如,如果母模包括(例如)见于图 2a 中的凸起结构阵列,那么加工模具将具有见于图 2a 中的对应凹陷或凹痕阵列)。在一个实施例中,加工模具可为厚度为约 2mm 至 1cm 的自立式膜。在一个实施例中,加工模具可具有约 2mm 至约 8mm 的厚度。在一个实施例中,加工模具可具有约 2mm 至约 3mm 的厚度。

[0046] 本文所公开的方法还包括将防粘层沉积至基板的至少一部分上。将防粘层沉积至基板上的步骤通常包括利用 PECVD 法来沉积包括含硅氧烷的聚合物的防粘层。一般来讲,PECVD 法或系统形成等离子体并且利用等离子体将防粘层沉积至容纳等离子体的室内的表面上。等离子体内的物质在加工模具的表面上进行反应。等离子体沉积导致等离子体内的物质通过共价键随机地附接至加工模具的表面。沉积的防粘层通常在暴露的加工模具上占据全层位置,但可在整个暴露的加工模具上占据小于全层位置。防粘层通常包括利用沉积材料形成的聚合物材料,例如含硅氧烷的聚合物材料。

[0047] 将防粘层沉积至基板或加工模具上可通过步骤 120(为电极供电以形成等离子体)来进行。为电极供电以形成等离子体可通过(例如)为电极提供电源以及启动电源以形成等离子体来进行。一般来讲,为电极供电以形成等离子体的步骤可发生在本文所公开的方法期间的任何时间。在一个实施例中,为电极供电的步骤可发生在将基板放置在电极附近以及将液态硅氧烷的蒸汽引入到等离子体之前。即,形成等离子体的步骤可发生在引入基板之前、将液态硅氧烷的蒸汽引入到等离子体之前或者二者之前。在一个实施例中,为电极供电的步骤可发生在将液态硅氧烷的蒸汽引入到等离子体的步骤之前或与其同时发生。在一个实施例中,在引入液态硅氧烷蒸汽(为防粘层开始沉积的时间)之前,首先在存在诸如氩气或氧气之类的非防粘层沉积气体的情况下施加电源来为加工模具上底漆。这样一序列的步骤可导致防粘层对加工模具的粘附力以及防粘层的整体耐久性得到改善。

[0048] 如上所述,本文所公开的方法可在 PECVD 系统中进行。PECVD 系统包括电源,或者被构造用于附接到电源。提供给电极的电源可为 AC 或 DC 电源。在一个实施例中,电源为 RF 电源,例如。通过供电来产生并且维持等离子体,其包含引入室内的形成防粘层的气体。

[0049] 在一个实施例中,可通过以在约 0.001 至 100MHz 频率范围内运行的 RF 发生器为

至少一个电极供电。在一个实施例中，RF 电源以在约 0.01 至 50MHz 频率范围内供电。在一个实施例中，RF 电源以约 13.56MHz 或其任何整数（如，1、2 或 3）倍的频率供电。RF 电源可以是 RF 发生器，例如 13.56MHz 的振荡器。在一个实施例中，RF 电源，例如 RF 发生器，可在约 10W 和 5000W 之间的功率水平下进行工作。

[0050] 待涂覆的基板或加工模具可置于室内或穿过室。在一些实施例中，可将多个加工模具同时或依次暴露于等离子体。在一个实施例中，待涂覆的加工模具可进行（但不是必须进行）预清洁以便移除可妨碍涂覆的污染物。一种可用的预清洁法为暴露在氧等离子体中。对于这种预清洁，反应器内的压强可保持在约 1.3Pa(10 毫托) 和 27Pa(200 毫托) 之间。氧等离子体是使用约 500 瓦 (W) 和约 3000W 之间的 RF 功率电平生成的。其它的气体可用于预清洁中，例如，氩气、空气、氢气或氦气或它们的混合物。

[0051] 在一个实施例中，可通过使供给至少一个电极的电源进行脉冲来沉积防粘层。一般来讲，脉冲沉积是指 RF 发生器循环启动和关闭的方法。可使用任何合适的占空比。在一个实施例中，可使用占空比为 90% 的 RF 发生器来进行等离子体沉积，其中 90% 是指 RF 发生器接通的时间量。脉冲频率可从约 1Hz 至约 100Hz 进行变化。在一个实施例中，脉冲频率为约 10Hz。脉冲的等离子体沉积可用于降低或消除可（但不总是）在防粘层的等离子体沉积期间出现的颗粒形成物、可降低防粘层的压缩力或者它们的组合。

[0052] 本文所公开的方法还包括将液态硅氧烷的蒸汽引入到等离子体（图 1 中的步骤 130）。一般来讲，可在液态硅氧烷分子汽化以引入等离子体之前，将其引入室内。在室内，汽化的液态硅氧烷分子成为由惰性气体（例如氩气或氦气）产生的等离子体的一部分。如上所述，可用于本文的 PECVD 系统通常包括室、接地电极和功率电极。室的构造通常使得气体可通过可控方式引入室内。一般来讲，在基板的涂覆期间存在的以及基板上沉积的气体或液体（汽化的液体）在本文中称为形成防粘层的气体。

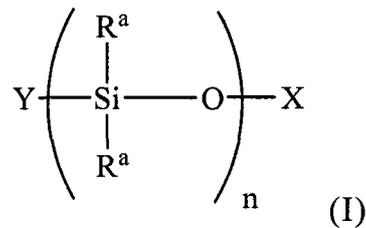
[0053] 在一个实施例中，在引入材料之前可以（但并非必须）将室抽空至理想的程度，以便移除空气以及任何的杂质。这可通过真空泵来实现，所述真空泵可位于连接至室的泵叠堆处。可将惰性气体（例如氩气）引入室内以改变该室的压强。一旦将室抽空后，就可通过入口管将材料注入室内。

[0054] 可通过使用已知的液体转移技术来引导液体以将液态硅氧烷分子引入室内。在一个实施例中，可将液态硅氧烷分子简单地放置在室内，并且在一个实施例中，可通过液体泵送系统将液态硅氧烷分子泵入室内。可通过任何可用的装置将液态硅氧烷分子提供至室内。在一个实施例中，液态硅氧烷分子可设置在电连接到电源的石墨或碳布上并且可因此在室内进行汽化（通过使电流流过碳布来加热碳布），同时利用 Faraday 箱屏蔽等离子体。在一个实施例中，可将高达几安培 (A) 的电流施加至这种碳加热布上，以便使液态硅氧烷分子汽化。在一个使用 1 英寸宽碳布的实施例中，可保持 1 和 2 安培之间的电流，例如 1.7A 的电流。

[0055] 在一个实施例中，液态硅氧烷分子为包含硅氧烷、在大气条件下为液态、可汽化并且能够聚合的分子。

[0056] 在一个实施例中，液态硅氧烷分子具有包括至少一个硅原子的重复单体单元的主链。在一个实施例中，液态硅氧烷分子具有化学式 I：

[0057]



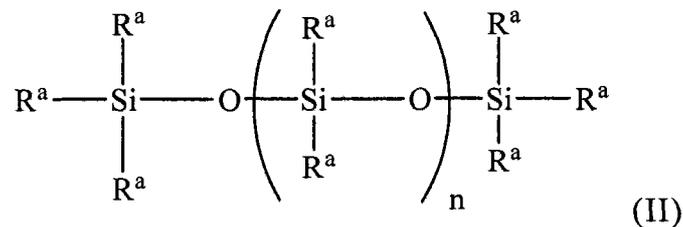
[0058] 其中 R^a 独立地为 H、OH、烷基、芳基或烷氧基；X 为 H、烷基、 $-\text{Si}(R^a)_3$ 、 $-\text{Si}(R^a)_2-Y$ 或者 X 和 Y 一起形成单键；Y 为 H、 $-\text{OH}$ 、Cl、F、Br、I、 $-\text{NH}_2$ 、芳基、 $-\text{OSi}(R^a)_3$ 或者 X 和 Y 一起形成单键；并且 n 为 3 至 13,000 的整数。在 X 和 Y 形成单键的实施例中，分子本质上是环状的。

[0059] 如上所述，n 可为 3 至 13,000 的整数。在一个实施例中，n 为 3 至 3000 的整数。在一个实施例中，n 为 3 至 2000 的整数。在一个实施例中，n 为 3 至 1000 的整数。在一个实施例中，n 为 3 至 500、3 至 100、5 至 100 或者 10 至 100 的整数。

[0060] 一般来讲，可用于本文的液态硅氧烷分子的分子量 (M_n) 可在约 100 至约 1,000,000 的范围内。在一个实施例中，可用于本文的液态硅氧烷分子的分子量 (M_n) 可在约 200 至 300,000 的范围内。在一个实施例中，可用于本文的液态硅氧烷分子的分子量 (M_n) 可在约 200 至 100,000 的范围内。在一个实施例中，可用于本文的液态硅氧烷分子的分子量 (M_n) 可在约 500 至 10,000 的范围内。

[0061] 在一个实施例中，液态硅氧烷分子具有化学式 II：

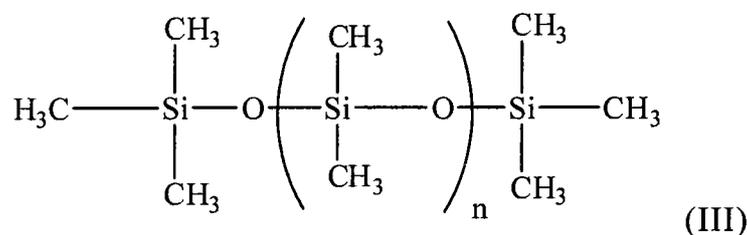
[0062]



[0063] 其中 R^a 独立地为 H、OH、烷基、芳基或烷氧基；并且 n 为 1 至 13,000 的整数。一般来讲，具有化学式 II 的化合物通常称为“硅氧烷油”。在液态硅氧烷低聚物具有化学式 II 的实施例中，n 可为 3 至 3000 的整数。化学式 II 为化学式 I 的子集。

[0064] 在一个实施例中，液态硅氧烷低聚物具有化学式 III：

[0065]



[0066] 其中 n 为 3 至 3000 的整数。具有化学式 III 的示例性化合物包括聚二甲基硅氧烷。通常使用的聚二甲基硅氧烷一般具有约 1 至约 100 的分子量。化学式 III 为化学式 I 和化学式 II 的子集。

[0067] 还可将第二反应物与液态硅氧烷分子一起加入到室内。在一个实施例中，第二反

应物加入室内的时间可与液态硅氧烷分子基本相同或与液态硅氧烷分子不同。在一个实施例中,可在液态硅氧烷分子之前或者在液态硅氧烷分子之后将第二反应物加入到室内。

[0068] 在一个实施例中,第二反应物为气体。可通过理想的流速将第二反应气体加入到室内,该流速可至少部分地取决于反应器的大小、电极的表面积、待处理制品的孔隙度、防粘层的所需厚度、以及其它因素。一般来讲,所选择的流速可足以建立进行涂覆的合适压强,通常为 0.13Pa 至 130Pa(0.001 托至 1.0 托)。对于内部尺寸为 45cm×45cm×7.5cm 的方形反应器,流速通常为约 50 至约 250 标准立方厘米/分钟(SCCM)。在进行涂覆的压强和温度下(通常为 0.13 至 133Pa(0.001 至 1.0 托)(本文所述的所有压强均为绝对压强)并且温度低于 50℃),形成防粘层的气体通常保持其原始形式且无任何聚合。

[0069] 在一个实施例中,第二反应气体可包括含硅气体、氧气或烃类(例如烷烃或烯烃)。不同的以及变化量的这种组分可与液态硅氧烷分子进行结合使用。第二反应物的量可影响由此形成的防粘层的特性。

[0070] 在一个实施例中,可将氧气用作第二反应气体。使用氧气作为第二反应物可有助于膜的有利特性。在一个实施例中,包括作为第二反应物的氧气可提供具有较高表面能量的膜。一般来讲,加入作为第二反应物的 O₂ 可增加膜的表面张力(当与仅利用液态硅氧烷低聚物的膜相比时)。一般来讲, O₂ 可用于通过在将增加表面张力的膜表面上形成羟基来增加表面张力。具有较高表面能量的膜可为有利的,这是因为通过第三代前体增加了加工模具表面的润湿性。较好润湿的模具表面通常可提供较高保真性的模制品。

[0071] 在一个实施例中,第二反应物为含硅气体。加入含硅气体可用于增加包括在防粘层中的含硅氧烷的聚合物的交联程度。含硅气体还可用于增加防粘层的表面张力。在一个实施例中,第二反应物为具有下述化学式的含硅气体: Si(R^a)₃R^b, 其中 R^a 独立地为 H、烷基或烷氧基; 并且 R^b 独立地为 H、烷基、烷氧基、-OSi(R^a)₃ 或 -Si(R^a)₃。在一个实施例中,单一含硅气体内的所有 R^a 取代基都是相同的; 并且在一个实施例中,单一含硅气体内的至少一个 R^a 取代基是不同的。在一个实施例中, R^a 和 R^b 是相同的; 并且在一个实施例中, R^a 和 R^b 是不同的。在一个实施例中,含硅气体为四甲基硅烷(也称为“TMS”), Si(CH₃)₄; 正硅酸四乙酯(也称为“TEOS”), Si(OCH₂CH₃)₄; 六甲基二甲硅醚, Si(CH₃)₃-O-Si(CH₃)₃; 六甲基二硅烷, (CH₃)₃Si-Si(CH₃)₃; 硅烷, SiH₄; 或它们的组合。在一个实施例中,含硅气体为四甲基硅烷, Si(CH₃)₄。

[0072] 在一个实施例中,烃类化合物可与液态硅氧烷分子结合使用。在一个实施例中,烃类化合物可为在涂覆条件下是气体的烷烃或烯烃化合物。在一个实施例中,可作为气体引入室内的任何烷烃或烯烃气体均可被使用。在一个实施例中,烃类化合物为 C₅ 或更低的烷烃或烯烃化合物。可加入的示例性烷烃和烯烃化合物包括(但不限于)丁烷、丙烷、戊烷、戊烯、戊二烯、丁烷、丁二烯或它们的组合。可以(但并非必须)利用加入的烃类化合物在具有类金刚石碳(DLC)特性的加工模具上提供防粘层。烃类化合物(如果加入的话)的加入量可使得含硅气体与烷烃化合物的体积百分比为约 10% 至约 90%。

[0073] 在基板上或更具体地讲在工作模具上形成的防粘层通常包括含硅氧烷的聚合物。在一个实施例中,膜也可包含其它组分。在一个实施例中,也可将引入至室内的其它组分(例如第二反应气体)、液态硅氧烷分子的分解产物(或第二反应气体)或者它们的组合包括在防粘层内。

[0074] 在一个实施例中,防粘层在工作模具表面的至少一部分上通常具有基本均一的涂层厚度。具有基本均一厚度的防粘层可提供较均一的模制品。一般来讲,当防粘层变得较厚时,它们可受到防粘层本身压缩的影响。在工作模具进行长期使用之后,过厚防粘层上的压缩力可在模制品中引起褶皱。在一个实施例中,模制品的褶皱表面可提供有利特性,例如增益扩散片可受益于这种无规结构。较薄防粘层通常不提供与较厚防粘层同样多的有益效果。例如,随着防粘层的厚度降低,该防粘层提供的耐久性可降到最低。

[0075] 在一个实施例中,防粘层形成于加工模具的结构化表面的至少一部分上。在一个实施例中,防粘层形成于加工模具的基本整个表面上。一般来讲,防粘层在加工模具表面上的较大覆盖百分比提供较多的优点。

[0076] 防粘层的厚度可通过计算、测量或两者进行估计。一般来讲,防粘层的厚度至少部分地取决于防粘层的沉积速率。可使用平坦硅(Si)晶片作为对照样品来测定沉积速率。然后可利用(例如)膜白光干涉测量法来测定平坦Si晶片的厚度。一旦测定了Si晶片上的防粘层的厚度之后,就可通过考虑图案的几何形状来测定图案化基板上的防粘层的厚度。在加工模具具有无规规则或复杂结构的实施例中,计算图案化基板上的防粘层的厚度可能是困难的。在这种情况下,Si晶片上的防粘层的厚度可为图案化表面上的防粘层的厚度提供可用的估计。

[0077] 在一个实施例中,防粘层通常为约1nm至约1000nm厚。在一个实施例中,防粘层通常为约5nm至约300nm厚。在一个实施例中,防粘层通常为约5nm至约100nm厚。在一个实施例中,防粘层通常为约5nm至约50nm厚。防粘层的厚度可至少部分地受以下因素控制:供给电极的功率、引入室内的形成防粘层气体的量、工作模具暴露于等离子体的时间、以及其它因素。一般来讲,沉积时间通常与防粘层的厚度是以线性方式相关的。本领域中阅读过此说明书的技术人员将会知道待控制的参数以及控制它们的方式,以便获得所需的防粘层厚度。

[0078] 另一个示例性方法(例如此方法)包括将基板放置在室内的电极附近(如,上面),所述基板具有至少第一结构化表面;为电极供电以产生等离子体;在室内汽化液态硅氧烷分子;沉积防粘层,所述防粘层包含含硅氧烷的聚合物,所述防粘层沉积在基板的第一结构化表面的至少一部分上以形成加工模具。另一个示例性方法包括形成模制品的方法,其包括:将未处理过的加工模具放置在室内的电极附近(如,上面),所述未处理过的加工模具具有至少第一结构化表面;为电极供电以产生等离子体;在室内汽化液态硅氧烷单体;沉积防粘层,所述防粘层包含含硅氧烷的聚合物,所述防粘层沉积在基板的第一结构化表面的至少一部分上以形成加工模具;以及使第三代前体与加工模具的第一表面的至少一部分相接触,以形成与加工模具的第一结构化表面互逆的模制品。

[0079] 本文所公开的方法也可以连续方式完成。描述为连续的方法通常是指接触方法可为基本上连续的(指该方法在用于制造模制品的接触步骤期间不会停止)或者逐步连续的(它们在接触步骤期间、之前或之后可暂停)。在一个实施例中,利用了基本上连续的方法。

[0080] 逐步连续法的实例包括喷射模制法、树脂转移模制法、压缩模制法等。基本上连续的方法的实例包括滚筒式方法。在基本上连续的方法中,可利用加工模具形成连续工具。连续工具的实例包括已安装在转筒上利用滚筒式方法在载体膜上产生模制品的加工模具。该加工模具在设置在转筒上之前(例如)也可根据需要进行改变,例如,按尺寸或形状进行切

削。

[0081] 本文所公开的示例性方法包括图 3 中公开的方法。此类方法包括步骤 410, 将加工模具放置在电极附近; 步骤 420, 为电极供电以形成等离子体; 步骤 430, 汽化液态硅氧烷分子; 步骤 440, 将防粘层沉积至加工模具上; 步骤 450, 形成包括加工模具的工具; 步骤 460, 使第三代前体与加工模具相接触并且如果需形成多个模制品; 执行步骤 470, 从加工模具移除模制品; 并且再次执行步骤 460; 并且如果再无模制品需制造, 结束该方法。

[0082] 利用本文所述的方法形成的加工模具可用于制造模制品。利用本文所述的加工模具形成的模制品也可称为复制品。形成模制品的方法包括使第三代前体, 在一个实施例中为聚合物前体, 与加工模具的第一表面的至少一部分相接触以形成模制品的步骤。

[0083] 一般来讲, 可用于利用工作模具形成模制品的任何材料, 如本文所述, 可与工作模具的至少一部分进行接触。在一个实施例中, 第三代前体可以为可与加工模具接触并且将会或者可能硬化的材料。在一个实施例中, 第三代前体可以为具有粘度的材料, 该粘度允许其进行涂覆、延展或与加工模具接触并且随后将会或者可能硬化以形成模制品。在一个实施例中, 第三代前体可以为可与加工模具接触并且将会或者可能硬化的材料。在一个实施例中, 第三代前体可以为具有粘度的材料, 该粘度允许其进行涂覆、延展或与加工模具接触并且随后将会或者可能硬化以形成模制品。在一个实施例中, 进行接触的材料或第三代前体可包括可聚合材料、聚合材料或两者。第三代前体可为将形成热固性聚合物材料(聚合且交联材料)的物质; 或者可为将形成热塑性材料(聚合但未交联)的物质。

[0084] 可利用通用的任何方式使第三代前体与加工模具进行接触。在一个实施例中, 可将第三代前体设置在工作模具的至少一部分上。图 4a 示出了此步骤。如图 4a 中所见, 将第三代前体 540 施加至工作模具 520 的至少一部分上。一旦将第三代前体 540 从工作模具 520 移除, 如图 4a 中箭头所指, 第三代前体就会形成模制品 550。

[0085] 在一个实施例中, 可将第三代前体沉积至背衬的至少一部分上并且第三代前体与工作模具可进行彼此接触。图 4b 示出了此步骤。如图 4b 中所见, 将第三代前体 540 施加至背衬 530 的至少一部分上。然后将背衬 530 以及其上设置的第三代前体 540 与加工模具 520 进行接触, 如图 4b 中的双箭头所指以及如图 4b 中的第二画面所示。然后将加工模具 520 从第三代前体 540 剥离, 如图 4b 中的单箭头所指, 以产生设置在背衬 530 上的模制品 550。背衬 530 可与模制品 550 一直接触(如图 4b 中所示)或者可与其分离(图中未示出)。

[0086] 本文所用的聚合物前体(例如第一代前体、第二代前体或第三代前体)可包括聚合物或单体。在一个实施例中, 第三代前体可包括聚合物材料。在一个实施例中, 第三代前体可包括可聚合材料, 如单体或低聚物。在一个实施例中, 第三代前体可包括聚合和可聚合材料的组合。在第三代前体包括单体的实施例中, 第三代前体一旦与加工模具接触后就可进行聚合。在第三代前体仅包括聚合物的实施例中, 第三代前体一旦与加工模具接触后不必进行聚合(但就热固性聚合物材料前体而言, 需要进行交联)。第三代前体可为, 但不必为交联的。

[0087] 可使用的第三代前体的具体类型可至少部分地取决于所制造的最终模制品。第三代前体可包括聚合的、可聚合的或者这两类材料。模制品可仅进行聚合(热塑性模制品), 或者可进行聚合以及交联(热固性模制品)。可使用的示例性第三代前体包括(但不限

于)聚碳酸酯;诸如氨基甲酸酯基丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸甲酯之类的聚丙烯酸酯;聚苯乙烯;硅氧烷聚合物、聚烯烃、聚酰亚胺以及热塑性聚氨酯。

[0088] 在一个实施例中,可在第三代前体与加工模具接触之前,将其它组分加入到第三代前体中。一般来讲,可将这种可任选组分加入到第三代前体中以改变第三代前体的一种或多种特性,以便增强模制品的形成(利用加工模具)。这种可任选组分的实例包括(但不限于)可改善加工模具上的第三代前体的润湿性的材料。可用于改善润湿性的示例性材料包括可降低第三代前体的表面张力的材料。示例性的材料包括含硅氧烷丙烯酸酯单体(其量为第三代前体的约0.3至5重量%) and 表面活性剂,例如含氟表面活性剂(如,FC4430(3M公司, St. Paul, MN))(其量为第三代前体的约0.1至1重量%;并且在一个实施例中,小于第三代前体的约0.6重量%)。

[0089] 使用本文所述的方法制造的典型制品包括(例如)用于光管理膜的棱柱结构、微流器件、传感器、环形谐振器、用于透皮给药的显微针、蛾眼抗反射表面以及研磨制品。在一个实施例中,可利用本文所公开的方法来制造诸如光导之类的光学材料。例如,包括微结构的光导可利用多种材料进行制造,包括聚碳酸酯;诸如氨基甲酸酯基丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸甲酯之类的聚丙烯酸酯;聚苯乙烯;硅氧烷聚合物、聚烯烃、以及热塑性聚氨酯。在一个实施例中,可利用诸如聚丙烯酸酯和聚碳酸酯之类的光学合适的高折射率材料。示例性的光导可尤其适用于背光显示器(例如,包括光源、光选通装置(例如液晶显示器(LCD)) and 光导)和键盘(例如,包括光源、至少一部分传输光的压敏开关阵列和光导)。该光导可也适用作点到面或线到面的背光光导,以用于利用由小电池供电的发光二极管(LED)照明的小型或微型显示器或键盘装置。适用的显示装置包括(但不限于)用于手机、寻呼机、个人数字助理、时钟、手表、计算器、膝上型计算机、车辆显示器等的彩色或单色LCD装置。其它显示装置包括平板显示器,例如膝上型计算机显示器或桌面平板显示器。适用的背光键盘装置包括用于手机、寻呼机、个人数字助理、计算器、车辆显示器等的键盘。

[0090] 图5示出了可利用本文所公开的方法形成的示例性加工模具。图5中所见的加工模具600包括模具基板610以及形成于其上的结构化表面620。尽管这种加工模具包括为分立部分的模具基板610和结构化表面620,但本领域中阅读过此说明书的技术人员将会理解,该结构化表面可形成在基板材料中。示例性的加工模具600还包括设置在结构化表面620上的防粘层630。基板610以及无防粘层630的结构化表面620为未处理过的加工模具的实例。

[0091] 在一个实施例中,设置在加工模具上的防粘层可用于为加工模具以及利用这种加工模具形成的模制品提供一种或多种有利特性。在一个实施例中,例如防粘层可为加工模具提供理想的剥离特性、提高的耐久性、产生具有高保真性的模制品的能力以及产生加工模具或防粘层材料无明显转移的模制品的能力。

[0092] 在一个实施例中,设置在加工模具上的防粘层可用于为加工模具提供理想的剥离特性,以便从与其接触的材料(如第三代前体)处剥离以形成模制品。剥离以及抗粘附在全文中通常可互换使用。一般来讲,期望加工模具相对模制品具有良好的剥离特性。具有良好剥离特性的加工模具将通常具有低剥离力。可按照本领域的技术人员已知的方法来测定剥离力。测定剥离力的示例性方法包括使用可从IMASS公司(Accord, MA)商购获得的Slip/Peel Tester(例如型号SP-2000)。可利用型号SP-2000的Slip/Peel Tester进行

的剥离试验测定中相关的具体参数包括 180° 的剥离角以及 12 英寸 / 分钟的剥离速率。

[0093] 在一个实施例中,加工模具在其与模制品之间具有小于约 300 克 / 英寸的剥离力。在一个实施例中,加工模具在其与模制品之间具有小于约 100 克 / 英寸的剥离力。在一个实施例中,加工模具在其与模制品之间具有小于约 50 克 / 英寸的剥离力。在一个实施例中,加工模具在其与模制品之间具有小于约 30 克 / 英寸的剥离力。在一个实施例中,加工模具在其与模制品之间具有小于约 10 克 / 英寸的剥离力。

[0094] 在一个实施例中,利用本文所述的方法形成的加工模具在其与模制品之间具有不会随时间推移而明显降低的剥离特性。例如,加工模具可在其与模制品之间有利地具有不会随时间推移而增加的粘附力。这可为加工模具耐久性的表征。在一个实施例中,形成多个模制品之后加工模具和模制品之间的剥离力不会增加超过 50%。在一个实施例中,形成多个模制品之后加工模具和模制品之间的剥离力不会增加超过 20%。在一个实施例中,形成多个模制品之后加工模具和模制品之间的剥离力不会增加超过 10%。在一个实施例中,形成多个模制品是指形成至少 10 个模制品。

[0095] 在一个实施例中,防粘层为加工模具提供增强的耐久性。加工模具的耐久性是指加工模具用以形成模制品以及在使用中保持理想特性的能力。在加工模具形成模制品的所有应用中,加工模具的耐久性可为有利的,而且当以连续方法使用加工模具时可为尤其有利的。评价利用本文的方法形成的加工模具的耐久性的示例性方法包括老化实验。老化实验通常加速加工模具上的使用效果。一种模拟这种加速使用的方法为使加工模具长时间地经受高温。例如,可使加工模具经受过 8 小时至约 24 小时的约 55°C 至 70°C 的温度。一旦加工模具已经受这种条件后,就可再次使用该加工模具形成模制品(即,使加工模具与第三代前体接触并且固化第三代前体),或者另外可在加工模具上进行剥离试验以评价该加工模具的耐久性。可将这种循环(烘箱内时间以及形成模制品)重复多次以便模拟老化。

[0096] 加工模具的耐久性还可进行实时监测,例如,利用加工模具生产的模制品的数量、利用加工模具生产的模制品的英尺数(通过连续方法)、加工模具已进行的转数(通过使用辊上的加工模具的连续方法)或它们的某种组合可进行监测。对于模制品的特定数量(生产的模制品的长度或加工模具的转数),如果加工模具在已产生模制品的该特定数量之后,仍可有效用于形成模制品(如,可从模制品剥离)、未显示可见的老化迹象(例如,裂缝、褶皱或转移至模制品)或它们的某种组合,那么该加工模具可称之为耐用的。

[0097] 在一个实施例中,利用本文所公开的方法形成的加工模具可通过连续方法使用至少约 300 转(例如,此时加工模具用作旋转工具的一部分)。在一个实施例中,利用本文所公开的方法形成的加工模具可通过连续方法使用至少约 1500 转(例如,此时加工模具用作旋转工具的一部分)。在一个实施例中,利用本文所公开的方法形成的加工模具可通过连续方法使用至少约 3000 转(例如,此时加工模具用作旋转工具的一部分)。

[0098] 在一个实施例中,本文所公开的加工模具提供了产生具有高保真性的模制品的能力。一般来讲,具有高保真性的模制品将会非常精确地表示出形成它们所利用的加工模具。具有高保真性的模制品是有利的,这是因为模制品的目的在于产生加工模具的精确复制品。一般来讲,高保真性受到待模制的第三代前体润湿加工模具表面的能力的影响。第三代前体可润湿表面越好,则具有可导致模制品中缺陷的气泡或气孔的可能性就越小。可影响模制品的保真性的因素包括(但不限于)第三代前体的粘度、第三代前体对加工模具的

润湿性、毛细管力、以及它们的组合。当加工模具中的结构的尺寸变得较小时,在一个实施例中,当加工模具中的结构达到数十纳米时,毛细管力可变得愈来愈重要。第三代前体对加工模具润湿不佳可(但不总是)导致具有粗糙表面的模制品。

[0099] 在一个实施例中,本文所公开的加工模具允许产生具有以下特性的模制品:具有最少的、不可测量的转移,或者无材料从加工模具或从沉积在加工模具上的防粘层转移至模制品自身。当形成模制品时,构成加工模具或沉积在加工模具上的防粘层的材料进行转移通常被认为是不利的。转移的材料可妨碍模制品可能正在进行的进一步加工、可在模制品中产生缺陷、可不利地影响模制品的相关特性、可使加工模具的耐久性降到最低或者它们的组合。

[0100] 在一个实施例中,本文所公开的加工模具通常还在加工模具和其上沉积的防粘层之间具有良好的粘附。这对于增加和/或保持加工模具的耐久性、使从加工模具的转移最小化或它们的组合可为重要的。一般来讲,利用高能态等离子体产生层的气相沉积法在基板和其上沉积的层之间提供了优异的粘附。

[0101] 在一个实施例中,本文所公开的以及所形成的加工模具具有有利的稳定性,即使暴露于紫外线(UV)辐射时。在一个实施例中,本文所公开的加工模具可用于利用UV光固化第三代前体的过程中,这是因为该加工模具通常是稳定的,即使暴露于UV辐射。这对于多个过程可能是有利的,因为加工模具的耐久性将不会受到使用UV固化性模制材料的不利影响。

[0102] 在一个实施例中,在加工模具上形成的防粘层还可提供屏蔽以便阻止第三代前体到达加工模具本身或者使到达加工模具本身的第三代前体降到最少。这可能是有利的,因为使到达加工模具的第三代前体的量降到最少可提高加工模具的耐久性。在一个实施例中,加工模具上形成的防粘层与加工模具上形成的界面层相比,可提供较好的屏蔽特性。防粘层与界面层相比还可能具有较好的粘附力,从而提供了更进一步的优点。

[0103] 实例

[0104] 材料和方法:

[0105] 除非另外指明,所有的化学物质均得自Aldrich并且无需进一步纯化即可使用。

[0106] 多个实例(特定实例中已指明)利用3M® Vikuiti™ Brightness Enhancement Film II (BEF-II90/24) 作为其上形成各种防粘层的加工模具。BEF-II90/24具有90°角以及24微米间距的棱柱。本文使用的特定Vikuiti™ Brightness Enhancement Film II具有2密耳(本文称为“BEF”)的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)背衬。

[0107] 除非本文另外指明,液态硅氧烷分子均设置在室内两侧的碳色带上同时利用Faraday箱与等离子体屏蔽开,其中所述室电连接至电源。在一个实施例中,使用了约1.7A的电流,其通常将液态硅氧烷分子加热至约350°C。实例中使用的液态硅氧烷分子为DMS-T11硅氧烷油(Gelest公司, Morrisville, PA)并且在本文中成为“DMS”。

[0108] 使用美国专利公布No. 20080196664中描述的壳内构造的等离子体室来进行等离子体涂覆,该专利的公开内容以引用方式并入本文中。利用Ocean Optics' USB-2000设备(通过光干涉作用)测量涂层厚度并且以平坦的硅晶片作为参照基板。BEF上膜的平坦厚度为测量值,因此膜的厚度(考虑到BEF的结构)可计算为平坦厚度/ $\sqrt{2}$ 。

[0109] 多个实例(特定实例中已指明)利用“Resin 1”作为设置在加工模具上以形成聚

合物制品的材料。Resin 1 为PHOTOMER[®] 6210 脂族氨基甲酸酯基二丙烯酸酯 (Cognis 公司, Ambler PA) 和 SR238 二丙烯酸 1,6-己二醇酯 (HDDA) (Sartomer 公司, Exton, PA) 以及 1% 的IRGACURE[®] 819 光引发剂 (Ciba Specialty Chemicals, Basel, SWITZERLAND), 前两种物质与后一种物质的比率为 3 : 1 (重量%)。

[0110] 多个实例 (特定实例中已指明) 利用涂以底漆的 PET 膜。本文中所指的涂以底漆的 PET 膜为以 PET#618 得自 DuPont (DuPont Wilmington, DE) 的 2 密耳的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜。

[0111] 通过以下方式使用加工模具来形成模制品: 将树脂 (第二代前体) 涂覆至加工模具、利用涂以底漆的 PET 膜 (如上所述) 覆盖树脂涂覆的加工模具、并且随后对涂以底漆的 PET 膜施加压力以延展树脂和移除任何的气泡。然后使用 Fusion UV Systems 公司的 UV 固化系统 (Fusion UV Systems 公司, Gaithersburg, MD) 来固化树脂。在 600W 的功率下使用氢 (H) 或氙 (D) 灯泡并且将幅材的速度设为 20 英尺 / 分钟 (fpm)。

[0112] 按照下述方案模拟老化。将加工模具、树脂以及涂以底漆的 PET 膜的一体化结构置于设为约 55°C 至 70°C 的烘箱中并持续设定量的时间, 例如 8 至 24 小时。然后 UV 固化树脂 (如上所述) 并且将模制品从加工模具剥离。执行这些步骤 (将一体化结构置于烘箱中、进行 UV 固化以及移除模制品) 一次称为一个周期。总老化时间是指包括单个加工模具的一体化结构在烘箱中的全部时间, 其不必通过多个相似的烘箱时间来完成, 但可通过多个不同的烘箱时间来完成。

[0113] 通常使用扫描电子显微镜 (SEM) 和光学显微镜来测定模制品和加工模具的质量。

[0114] 实例 1

[0115] 在 250 标准立方厘米 3/分钟 (SCCM) 的流速、25 毫托的压强以及 1000 瓦的 RF 功率下利用氩气来为 BEF 膜 (约 5×7 英寸) 上底漆并持续 20 秒。如上所述将 DMS (2 毫升) 汽化至氩等离子体中并且将等离子体保持约 30 秒。如上所述测定防粘层的厚度为约 200nm。一旦涂覆后, 加工模具就可利用乙醇进行洗涤 (以移除存在于表面上的任何残留的硅氧烷油)、利用压缩空气进行干燥并且随后利用特氟隆带 (3M#5490) 将其安装在 Al 板上。利用具有 0.6% 的 3M[™] Novec[™] FC4430 含氟表面活性剂的 Resin 1 来形成模制品。观察到形成模制品后的易于剥离性以及该模制品的良好保真性。

[0116] 实例 2-5

[0117] 实例 2 中的加工模具为 BEF 膜而在实例 3 中的加工模具为聚酰亚胺加工模具。聚酰亚胺加工模具为结构化的聚酰亚胺, 其使用 5 密耳的聚酰亚胺 H 膜 (DuPont Wilmington, DE) 通过准分子激光烧蚀系统进行切削以具有倒锥体图案。锥体具有约 60° 的角、约 40 微米的直径以及约 35 微米的高度。在 250 标准立方厘米³/分钟 (SCCM) 的流速、25 毫托的压强以及 600 瓦的 RF 功率下利用氩气来为该模具上底漆并持续 10 秒。如上所述汽化 DMS (2 毫升) 并且将氧气以 200SCCM 的流速引入等离子体中并且将防粘层涂覆约 30 秒。室内的压力为 55 毫托并且 RF 功率设为 600 瓦。如上所述测定防粘层的厚度为约 200nm。

[0118] 一旦涂覆后, 加工模具就可利用乙醇进行洗涤 (以移除存在于表面上的任何残留的硅氧烷油)、利用压缩空气进行干燥并且随后利用特氟隆带 (3M#5490) 将其安装在 Al 板上。将 Resin 1 设置在加工模具的顶部上并且如上所述来形成模制品。UV 固化后, 将 PET 膜上的模制品从加工模具剥离。这两个样品均显示易于从加工模具剥离。对于这两个样品

老化至少 200 小时之后,也观察到良好的剥离性、良好的耐久性以及良好的复制保真性。

[0119] 按照相同方式来进行实例 4(BEF 加工模具)和 5(聚酰亚胺加工模具),不同的是氧气流速改为 100SCCM。对于这两个模具老化至少 200 小时之后,观察到良好的剥离性、良好的耐久性以及良好的复制保真性(利用 Resin 1)。

[0120] 实例 6 和 7

[0121] 在下述条件下利用 DMS-T11 和四甲基硅烷(TMS)来等离子体涂覆 BEF 加工模具(实例 6)和聚酰亚胺加工模具(实例 7)(均为约 5×7 英寸)以形成双层涂层。在 250 标准立方厘米³/分钟(SCCM)的流速、25 毫托的压强以及 600 瓦的 RF 功率下利用氩气来为该模具上底漆并持续 10 秒。如上所述通过汽化 2 毫升 DMS 来形成第一层且 TMS 流速为约 130SCCM,并将该层涂覆约 30 秒。通过在 600 瓦的功率下以 130SCCM 的流速引入四甲基硅烷(TMS)并持续 10 秒来形成第二层。硅氧烷/TMS 层的厚度为约 200nm;并且 TMS 顶层的厚度为约 30nm。

[0122] 将 Resin 1 设置在加工模具的顶部上并且如上所述来形成模制品。老化至少 200 小时之后,观察到良好的剥离性、良好的耐久性以及良好的复制保真性。

[0123] 实例 8

[0124] 可使用具有密排的六角凸型结构(直径为约 100 微米且高度为 25 微米)的镍(Ni)母模来形成加工模具。将 Resin 1 涂覆至 5 密耳的 PET 背衬并且在 Ni 母模上进行 UV 固化。从 Ni 模具剥离之后,形成加工模具。加工模具具有密排的六角凹型结构(直径为约 100 微米且高度为 25 微米)。

[0125] 利用与实例 5 中所使用的相同的条件来等离子体涂覆 5×6 英寸的加工模具(如上所述)。一旦涂覆后,加工模具就可利用乙醇进行洗涤(以移除存在于表面上的任何残留的硅氧烷油)并且利用压缩空气进行干燥。

[0126] 利用 3M[®] #8403 带将加工模具安装在 12 英寸直径的涂饰剂金属辊上。将该金属辊预加热至 55℃ 的温度。将 Resin 1 用于复制并且将涂以底漆的 PET 膜(DuPont#618)用作背衬。将幅材速度从 40 英尺/分钟改为 80 英尺/分钟。共运行了 15,600 英尺(~5,000 转)。所使用的加工模具,一旦利用异丙醇(IPA)进行洗涤后,仍处于优异的状态中。当使用这种加工模具时,观察到高耐久性以及易于剥离性(利用单体的良好润湿性)。

[0127] 在 5000 转之后,根据 x 线光电子光谱(XPS 或 ESCA)分析进行测定,显示出模具在其表面上具有 18% 的 Si(以及 0.9% 的 Sn)。该表面其上最初具有 35% 的 Si(以及 0% 的 Sn)(在形成任何模制品之前)。通过 XPS 来检测在 3000 英尺处、9000 英尺处、12,000 英尺处以及 15,600 英尺处获得的模制品样品,未检测到 Si(Si 的检测限度:< 0.5 原子%)。

[0128] 实例 9

[0129] 将 2×2 英寸的铜试样块用作本实例中的加工模具,所述铜试样块具有类似于 BEF 膜(90 度的棱柱角以及 24 微米的间距)的金刚石车削(DT)图案。在 250 标准立方厘米³/分钟(SCCM)的流速、25 毫托的压强以及 1000 瓦的 RF 功率下利用氩气来为该加工模具上底漆并持续 10 秒。如上所述汽化 DMS(2 毫升)并且将氧气以 100SCCM 的流速引入等离子体中并且将防粘层涂覆约 30 秒。一旦涂覆后,加工模具就可利用乙醇进行洗涤(以移除存在于表面上的任何残留的硅氧烷油)并且利用压缩空气进行干燥。

[0130] 将 Resin 1 设置在加工模具的顶部上并且如上所述来形成模制品。在 UV 固化之

后, PET 膜(与粘附的模制品)易于进行剥离。模制品显示具有如 SEM 证明的高保真性。

[0131] 老化加工模具并且将其用于形成上述的模制品。加工模具在共老化至少 200 小时之后显示具有良好的剥离性。

[0132] 因此, 公开了形成模具的方法以及形成制品的方法的实施例。本领域内的技术人员将会理解, 可以使用除了被公开的那些实施例之外的其它实施例来实践本发明。所公开的实施例出于示例目的而不是限制目的而提供, 并且本发明仅由后附的权利要求限定。

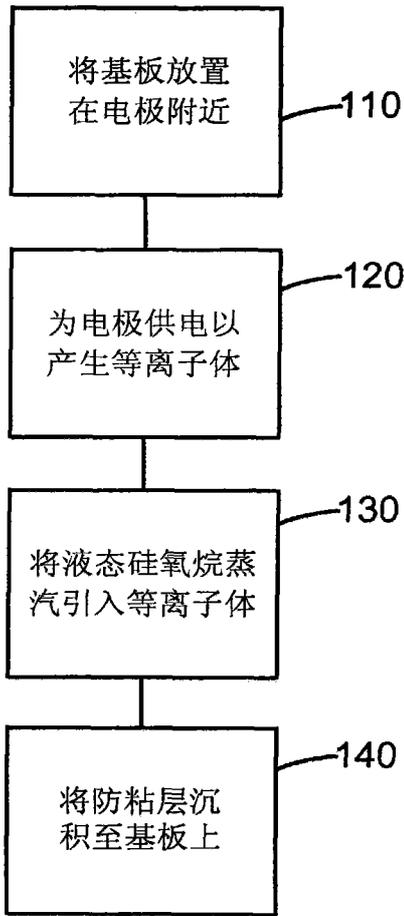


图 1

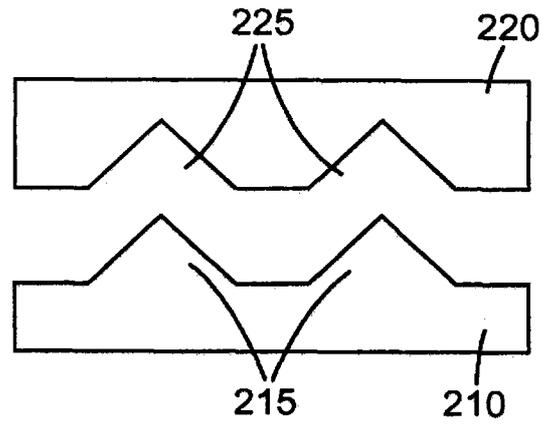


图 2a

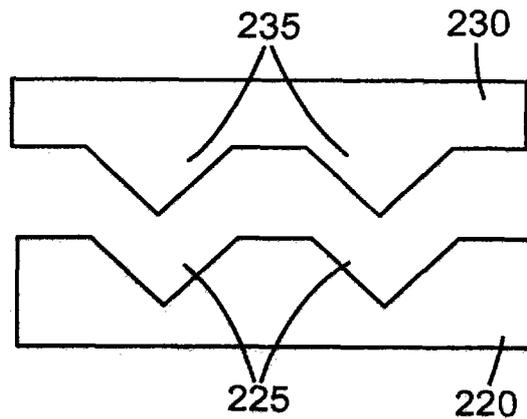


图 2b

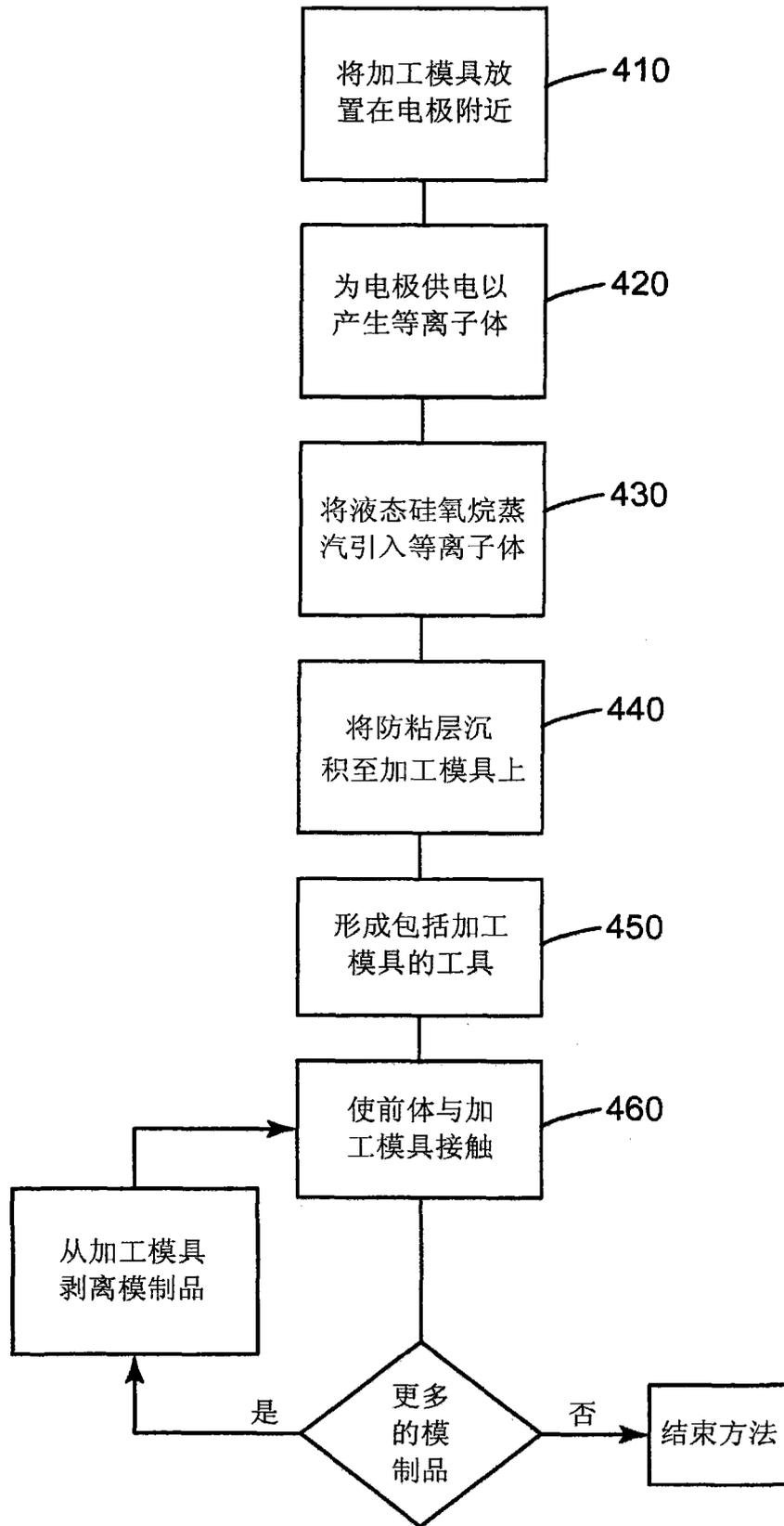


图 3

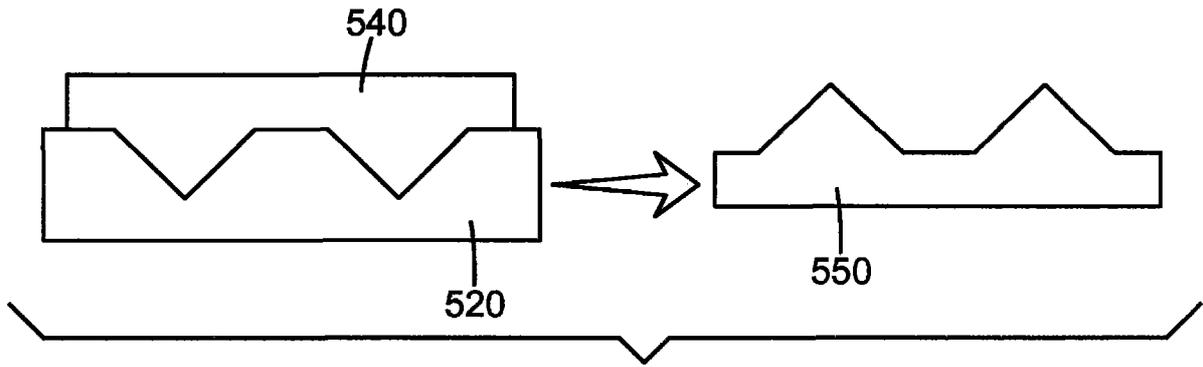


图 4a

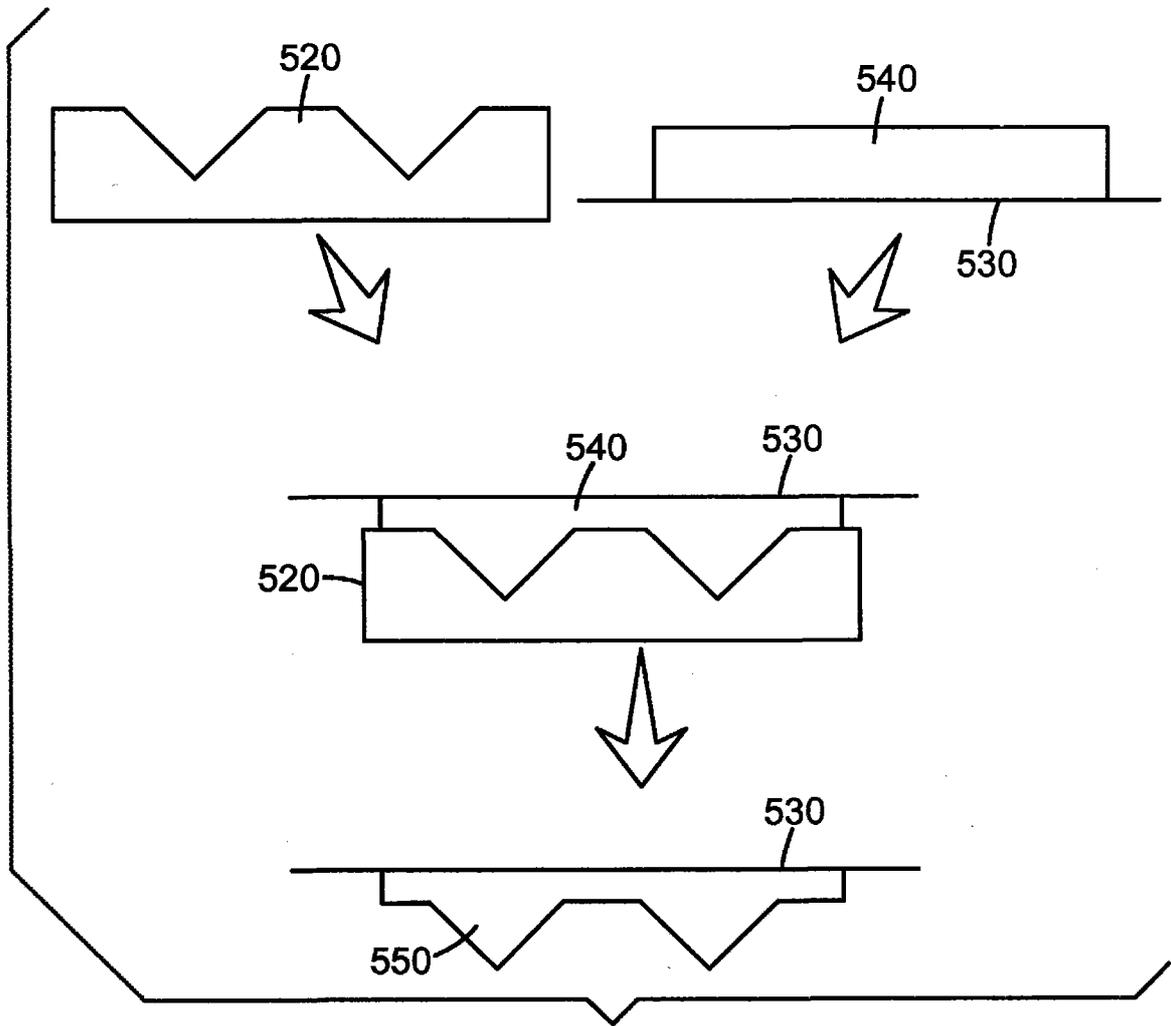


图 4b

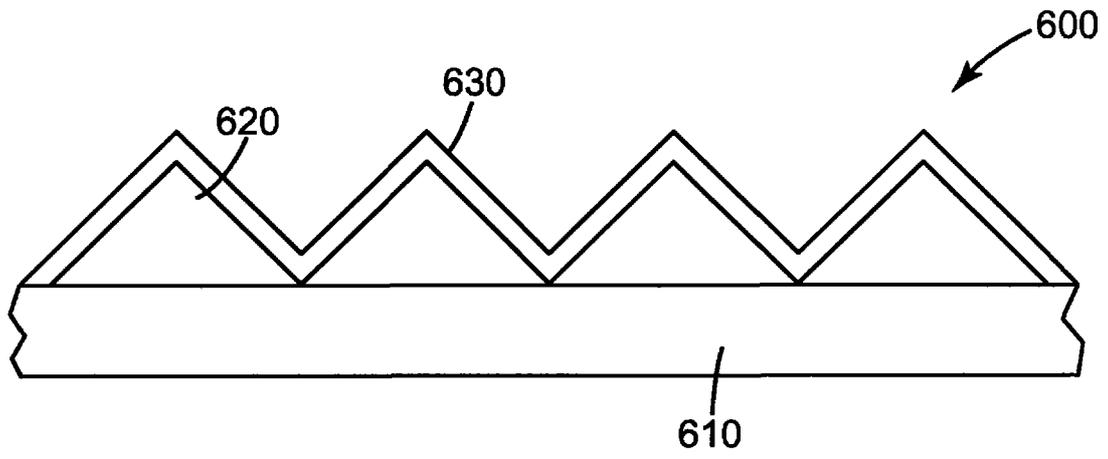


图 5