



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102202468 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 18

(21) 申请号 201110119358. 2

(22) 申请日 2007. 12. 06

(30) 优先权数据

11/613, 368 2006. 12. 20 US

(62) 分案原申请数据

200780047825. 7 2007. 12. 06

(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 马修·H·弗赖

特雷西·J·贝尼纳德

罗克珊·A·伯默尔

(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 张珂珂 郭国清

(51) Int. Cl.

H05K 3/18 (2006. 01)

C23C 18/30 (2006. 01)

C23C 18/16 (2006. 01)

C23C 18/31 (2006. 01)

C23C 18/38 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6582767 B1, 2003. 06. 24,

US 2005/0170652 A1, 2005. 08. 04,

JP 特开 2006-37156 A, 2006. 02. 09,

US 6607981 B1, 2003. 08. 19,

审查员 赵致民

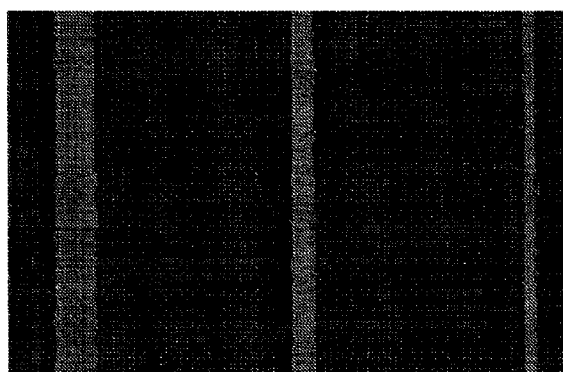
权利要求书2页 说明书12页 附图4页

(54) 发明名称

在基底上图案化沉积金属的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种在基底上图案化沉积金属的方法及一种制品。所述制品包括聚合膜,所述聚合膜具有主表面、所述主表面上的催化剂材料的不连续层和所述催化剂材料上的金属图案。所述催化剂材料的不连续层的平均厚度小于 200 埃。本发明还公开了形成这些制品的方法。



10μm

1. 一种形成包括沉积金属图案化基底的制品的方法,所述方法包括:
提供具有主表面的光学透明的基底;
将催化材料以小于 200 埃的平均厚度沉积到所述基底的所述主表面上以形成活化的基底表面;
将功能化分子的图案印刷到所述活化的基底表面上以在两个非功能化区域之间形成至少一个功能化区域;以及
将金属选择性地化学沉积到所述非功能化区域上以在两个导体区域之间形成具有至少一个透光区域的沉积金属图案化基底,
其中所述透光区域是非导电的而无需使用蚀刻步骤,其中功能化是指通过化学键合连到基底表面以减弱引发化学镀沉积的催化剂活性,并且其中所述至少一个功能化区域限定所述透光区域,非功能化区域限定导体区域,
其中沉积所述催化材料的步骤使所述基底的透光透射率 T_{vis} 降低了不到 10%,且其中沉积所述催化材料的步骤产生大于每平方 $10^4 \Omega$ 的所述活化基底的薄层电阻。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述导体区域为添加精细标度的图案化导电沉积的形式,所述导电沉积为被电绝缘。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中提供的基底为聚合膜。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中沉积催化材料的步骤包括以小于 60 埃的平均厚度将催化材料沉积到所述基底的所述主表面上。
5. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中所述催化材料通过气相沉积而被沉积。
6. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中所述催化材料是以非连续层的形式被沉积。
7. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中所述催化材料以小于 10 埃的平均厚度沉积到所述基底的所述主表面上。
8. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中沉积所述催化材料的步骤使所述基底的透光透射率 T_{vis} 降低了不到 5%。
9. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中沉积所述催化材料的步骤产生大于每平方 $10^8 \Omega$ 的所述活化基底的薄层电阻。
10. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中提供步骤包括提供基底,其中所述主表面包括凸纹图案,并且所述功能化分子的图案由所述凸纹图案限定。
11. 一种在光学透明聚合物膜上具有金属图案的制品,包括:
光学透明的聚合膜,其具有主表面;
位于所述主表面上的催化材料的非连续层,所述催化材料的非连续层的平均厚度小于 60 埃,并在所述催化材料的一部分上化学沉积金属图案;以及
导电金属的图案沉积在所述催化材料的层上,从而在两个导体区域之间形成至少一个透光区域,
其中所述透光区域是非导电的而无需使用蚀刻步骤;和
其中在所述透光区域的主表面上的催化材料使所述聚合膜的透光透射率 T_{vis} 降低了不到 5%,或在所述透光区域的主表面上的催化材料的薄层电阻大于每平方 $10^4 \Omega$ 。

12. 根据权利要求 11 所述的制品,其中所述导体区域为电绝缘的。
13. 根据权利要求 11 或 12 任一项所述的制品,其中所述主表面包括凸纹图案,并且所述金属图案由所述凸纹图案限定。
14. 根据权利要求 11 或 12 任一项所述的制品,其中所述透光区域中所述主表面上的催化材料负载有功能化分子。

在基底上图案化沉积金属的方法

[0001] 本申请为于 2009 年 6 月 22 日进入中国国家阶段、申请号为 200780047825.7、发明名称为“在基底上图案化沉积金属的方法”的国际申请 PCT/US2007/086577 的分案申请。

技术领域

[0002] 本公开整体涉及在基底上图案化沉积金属的方法和由这样的方法形成的制品。

背景技术

[0003] 具有金属材料图案的基底有各种各样的商业应用。在一些情况下,希望导电格栅足够细以致无法用肉眼看到并且支承在透明的聚合物基底上。透明的导电薄片具有多种用途,包括(例如)电阻加热窗、电磁干扰(EMI)屏蔽层、消除静电部件、天线、电脑显示器的触摸屏、以及电致变色窗、光电装置、电荧光装置和液晶显示器的表面电极。

[0004] 基本透明的导电格栅用于诸如 EMI 屏蔽这种应用的用途已为人们所知。格栅可以由金属丝的网或筛网形成,该金属丝被夹在或被层合在透明薄片之间或被嵌入在基底(美国专利 No. 3,952,152 ;4,179,797 ;4,321,296 ;4,381,421 和 4,412,255) 中。使用金属丝筛网的一个缺点是难以处理非常细的金属丝或难以制造和处理非常细的金属丝筛网。例如,20 微米直径的铜线的拉伸强度仅为 1 盎司(28 克力),因此容易损坏。用 20 微米直径的金属丝加工而成的金属丝筛网是可以得到的,但是由于极细的金属丝很难处理,因此价格昂贵。

[0005] 不是将预先存在的金属丝筛网嵌入基底中,而是如下就地加工形成导电图案:首先在基底中形成槽或通道的图案,然后用导电材料填充这些槽或通道。已经使用这种方法以多种方式来制造导电电路和图案,尽管通常以相对粗的比例用于电路和图案。可通过模铸、模压或通过平版印刷技术在基底中形成槽。然后,可以用导电性油墨或环氧树脂(美国专利 No. 5,462,624);用经过蒸发、溅镀或镀覆的金属(美国专利 No. 3,891,514 ;4,510,347 和 5,595,943);用熔化的金属(美国专利 No. 4,748,130)或用金属粉末(美国专利 No. 2,963,748 ;3,075,280 ;3,800,020 ;4,614,837 ;5,061,438 和 5,094,811) 填充槽。聚合物膜上的导电格栅通过印刷导电糊剂(美国专利 No. 5,399,879)或通过光刻法和蚀刻(美国专利 No. 6,433,481) 制成。这些现有技术方法存在缺陷。例如,导电性油墨或环氧树脂的一个问题是导电率取决于相邻导电颗粒之间的接触的形成,并且总体导电性通常远小于固体金属。金属的汽相沉积或电镀一般很慢,并且通常需要后续步骤来移除沉积在槽之间的过量金属。可将熔化的金属置于槽内,但是通常需要将一些材料沉积在金属将润湿的槽内。否则,由于熔化的金属的表面张力,熔化的金属不会渗透或停留在槽内。

[0006] 除了导电格栅之外,以电路形式支承导电材料图案的基底也是可用的。柔性电路用于电子元件的支承和互连,以及用于传感器的制造。传感器的例子包括:环境传感器、医学传感器、化学传感器、以及生物特征传感器。某些传感器优选是透明的。就导电格栅而言,通常使用光刻法来制备聚合物膜基底上的柔性电路,其包括光致抗蚀剂布置、曝光、显影和移除多个步骤。在本行业中,希望能有无需如此昂贵的设备和如此多的制造工序的替代方

法。

[0007] 人们一直通过将金属粉末置于槽内然后将粉末压紧以增强颗粒之间的电接触来制作电路。Lillie 等人（美国专利 No. 5, 061, 438）和 Kane 等人（美国专利 No. 5, 094, 811）已使用该方法形成了印刷电路板。然而，这些方法对于制做细微电路和精细金属图案是不实用的。在精密标度上，将工具重新放回或重新对准已模压的图案以实施金属压制会很困难。例如，具有 20 微米宽通道的图案的薄片需要将工具从薄片的一侧到另一侧以大约 3 微米的精度放置在图案上。对于许多应用，薄片大约为 30cm×30cm。在从成形温度冷却到室温的过程中，由于热塑性薄片的热收缩引起的尺寸变化通常为约百分之一或更多。因此，对于 30cm×30cm 的薄片，百分之一的收缩将导致 0.3cm 的总收缩量。这个值比所需的 3 微米放置精度要大 1000 倍，从而使工具精确的重新定位变得困难。

发明内容

[0008] 本发明涉及在基底上图案化沉积金属的方法。具体地讲，本发明涉及在聚合膜或基底上图案化沉积金属的方法，该方法如下来达成：通过利用例如印刷板将功能化分子选择性地转移金属蒸汽催化的基底区域上，然后将金属化学沉积到未功能化的区域上。该方法允许精细标度添加的图案化导电沉积，该沉积为电气隔离并由基本上光学透明而无需柱子蚀刻步骤的区域来补充。

[0009] 在第一个实施例中，在基底上图案化沉积金属的方法包括提供具有主表面的基底，以小于 60 埃的平均厚度将催化剂材料气相沉积到基底的主表面上以形成活化的基底表面，在活化的基底表面上印刷功能化分子的图案以形成至少一个功能化区域和至少一个非功能化区域，以及将沉积金属选择性地化学沉积到非功能化区域上以形成沉积金属图案化的基底。

[0010] 在另一个实施例中，在基底上图案化沉积金属的方法包括提供具有主表面的基底，以小于 200 埃的平均厚度将催化剂材料的不连续层沉积到基底的主表面上以形成活化的基底表面，在活化的基底表面上印刷功能化分子的图案以形成至少一个功能化区域和至少一个非功能化区域，以及将沉积金属选择性地化学沉积到非功能化区域上以形成沉积金属图案化的基底。

[0011] 在另一个实施例中，制品包括具有主表面的聚合膜、主表面上的催化剂材料的不连续层以及催化剂材料上的金属图案。催化剂材料的不连续层的平均厚度小于 200 埃。

附图说明

[0012] 结合附图对本发明的各种实施例所做的以下详细描述，可以更全面地理解本发明，其中：

[0013] 图 1A-1F 为在聚合物基底上图案化材料的示例性方法的示意图；

[0014] 图 2A-2H 为在聚合物基底上图案化材料的另一个示例性方法的示意图；以及

[0015] 图 3 为在实例中形成的基底上的图案化沉积金属的扫描电子显微照片。

[0016] 附图未必按比例绘制。附图中所使用的类似的标号代表类似的元件、步骤等。然而应当理解，使用标号代表给定附图中的元件并非意图限定另一附图中标有同样标号的元件。

具体实施方式

[0017] 在以下具体实施方式中,将参考构成其一部分的附图,并且在这些附图中,以举例说明的方式示出了几个具体实施例。应当理解,在不脱离本发明的范围和精神的情况下可以设想并且制作出其它实施例。因此,并非意图限制以下具体实施方式。

[0018] 本发明涉及在基底上图案化沉积金属的方法。具体地讲,本发明涉及在聚合膜或基底上图案化沉积金属的方法,该方法该方法如下来达成:通过利用例如印刷板选择性地功能化分子转移金属蒸汽催化基底的区域上,然后将金属化学沉积到未功能化的区域上。该方法允许精细标度添加的图案化导电沉积,该沉积为电气隔离并由为基本上光学透明而无需柱子蚀刻步骤的区域来补充。虽然本发明并不如此受到限制,但通过讨论下文提供的实例可以获得对本发明的各方面的理解。

[0019] 在绝缘、透明的聚合膜基底上图案化化学沉积金属方面,本发明解决了至少一个鲜为人知的问题。当旨在在承载利用功能化分子接触掩模的催化剂金属的透明基底上图案化化学沉积的金属时,并当需要导体区域之间的区域为光传输和非导电而无需使用蚀刻步骤时,会出现问题。由于制造效率的原因,人们一般期望当在电气绝缘基底上生成金属导体图案时使用尽可能少的工序。经常使用的工序是蚀刻。然而,蚀刻为不希望的方法,这是因为需要处理有危害性的化学品并且因为蚀刻剂有可能损坏产品中的其他材料。对于应用而言,其中导体之间的区域需要为光传输和非导电,与此前记录的方法相比,本发明避免了在这些区域对催化剂材料使用蚀刻步骤。具体地讲,本发明包括使用具有本文所确定的平均厚度的催化剂材料,以递送高薄板电阻 (R_s)、对光透射比 (T_{vis}) 的低冲击和令人满意的化学活性的特别有益的组合,从而生成连续的化学金属沉积,避免了从图案化金属沉积区域之间的区域刻蚀催化剂材料的需要。

[0020] 除非另外指明,否则本文所用的所有科技术语具有本领域中通常使用的含义。本文所提供的定义是为了方便理解某些本文经常使用的术语,并非旨在限定本发明的范围。

[0021] “区域”是指整个表面如基底表面上邻接的各个部分。凸起区域是指从主表面的相邻区域凸出并具有高度的表面区域。凹陷区域是指相对于主表面的相邻区域向内延伸并具有深度的表面区域。凸起区域和/或凹陷区域可以为离散区域,其中相邻凹陷和/或凸起区域(分别)在各个侧面围绕该离散区域。作为另外一种选择,凸起或凹陷区域可为大致邻接的区域,其通常沿着表面的长或宽线性延伸,并且主表面的相邻区域没有从各个侧面围绕该邻接区域。基底的凸起表面区域一般来讲是这样一部分的基底表面:当另一平坦物体的面积大于该凸起区域和任何相邻的凹陷区域,并且使基底表面和该物体的平坦表面(即非结构化的和平面的)相互接触时,与该物体的平坦表面相接触的部分。基底的一个或多个凹陷区域一般来讲是与凸起表面区域互补的表面区域,如刚才所述。所谓互补是指所有凸起表面区域和所有凹陷表面区域结合起来可基本限定整个主表面。

[0022] 印刷功能化分子图案是指在一个表面区域上沉积一层功能化分子而在另一个表面区域上不沉积一层功能化分子。对于要以图案的形式印刷到基底表面上的功能化分子层,该功能化分子层不沉积到整个基底表面上。也就是说,该功能化分子层在基底表面上形成图案。在功能化分子功能化在基底表面上为不连续层的气相沉积催化剂材料的情况下,具有沉积于此的一层功能化分子的区域可以包括功能化催化剂材料的多个相邻的岛状物

(例如功能化催化剂材料的颗粒),而不具有沉积于此的一层功能化分子的区域可以包括非功能化催化剂材料的多个相邻的岛状物(例如非功能化催化剂材料的颗粒)。

[0023] 聚合“膜”基底为平片形式的聚合物材料,其柔韧性和强度足以使用滚筒式方法进行加工。平片形式的聚合物材料在一个或两个主表面上可以具有微观结构或浮雕结构。所谓滚筒式是指将材料卷绕到支承体上或从支承体上退绕下来,以及以某种方式进一步处理材料的方法。另外方法的例子包括涂层、裁切、暴露于辐射等。聚合膜可制造成多种厚度,一般来讲范围从约 5 微米至 1000 微米。在多个实施例中,聚合膜的厚度范围为约 25 微米至约 500 微米,或约 50 微米至约 250 微米,或约 75 微米至约 200 微米。对于在一个或两个主表面上包括浮雕结构的膜而言,膜的厚度是指整个膜的平均厚度。

[0024] “选择性地”沉积金属指将金属沉积在一个表面区域上,而不将金属沉积在另一个表面区域上。对于选择性沉积在基底表面上的金属,它不沉积在整个基底表面上。也就是说,沉积金属在基底表面上形成图案。

[0025] 术语“沉积金属”、“金属沉积”和“沉积的金属”可交替使用,是指沉积在基底上的金属。沉积金属通常由化学镀溶液形成。沉积金属可以为图案的形式,例如电路中的线性轨迹、电装置中的接触片或大面积涂层。沉积金属可以具有任何可用的厚度。在多个实施例中,沉积金属厚度的范围为从 0.1 至 10 微米或从 0.1 至 5 微米。

[0026] “化学沉积金属”是指通过化学沉积的金属(例如,包含化学沉积微结构特征的金屬)。例如,从甲醛浴中化学沉积的铜包含用透射电子显微镜可观察到的微观氢空隙,尤其是在晶界处。多数商业化学电镀浴包含基于磷酸盐、硼氢化物或胺硼烷的还原剂,从而导致沉积物中存在硼或磷。化学沉积的镍涂层已有所记录,其包含垂直于生长方向的带状微结构,用光学显微镜可观察到此结构。从次磷酸盐浴中化学沉积的镍已有所记录,其包含由基本纯净的镍分开的富集磷的分离区域。退火的化学镍沉积物已有所记录,其包含可用透射电子显微镜观察到的硼化镍或磷化镍的内含物。

[0027] “功能性分子”是指通过化学键附连到基底表面(或有涂层的基底表面)的分子。功能性分子可以钝化与其连接的表面区域。所谓钝化作用,是指将功能化分子附连到表面以减弱表面的化学活性(如用于引发化学镀沉积的催化剂活性)。在多个实施例中,功能化分子形成自组装单层。在将材料印刷到活化的基底表面上以用作图案化化学镀的掩模的实施例中,功能化分子为优选的材料,因为利用弹性体板可以印刷功能化分子而无需将批量液体(例如批量液体墨水)从板转移到基底表面。相反,通过从板内的分子的分子扩散可以将功能化分子从弹性体板转移到板和基底表面之间的界面,形成高图案保真性。通过印刷批量墨水实现这样的高图案保真性更具有挑战性。

[0028] “自组装单层”是指连接(如通过化学键)到表面并相对于该表面(甚至相对于彼此)采用优选取向的分子单层。已经表明自组装单层能够完全覆盖表面以致改变该表面的特性。例如,应用自组装单层可引起表面能降低。

[0029] 适用于功能化表面(如以自组装单层的形式)的化学物质的例子包括有机化合物,例如有机硫化合物、硅烷、膦酸、苯并三唑和羧酸。这类化合物的例子在尤曼(Ulman)的综述(A. Ulman, “Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers”, Chem. Rev. 961533-1554(1996))中论述。除了有机化合物外,某些有机金属化合物也适用于功能化表面(如以自组装单层的形式)。适用于功能化表面(如以自组装单层的形式)的

有机硫化合物的例子包括烷基硫醇、二烷基二硫化物、二烷基硫化物、烷基黄原酸盐和烷基硫氨基甲酸。适用于功能化表面（如以自组装单层的形式）的硅烷的例子包括有机氯硅烷和有机烷氧基硅烷。适用于功能化表面（如以自组装单层的形式）的膦酸分子的例子由 Pellerite 等人 (M. J. Pellerite, T. D. Dunbar, L. D. Boardman 和 E. J. Wood 在 “Effects of Fluorination on Self-Assembled Monolayer Formation from Alkanephosphonic Acids on Aluminum: Kinetics and Structure,” *Journal of Physical Chemistry B* 107 11726-11736 (2003)) 中论述。适用于功能化表面（如以自组装单层的形式）的化学物质可以包括,例如碳氢化合物、部分氟化的碳氢化合物或全氟化的化合物。可用的自组装单层可以包括两个或更多个不同的化学物质。当使用两种或更多种不同的化学物质时,化学物质可以混合物的形式或相分离的形态存在于自组装单层中。用于功能化表面（如以自组装单层的形式）的示例性可用分子包括,例如 (C₃-C₂₀) 烷基硫醇、或 (C₁₀-C₂₀) 烷基硫醇、或 (C₁₅-C₂₀) 烷基硫醇。烷基可以是直链或支链的,并可以是取代或未取代的。优选的是取代基不妨碍自组装单层的形成。

[0030] 术语“化学沉积”是指金属的自催化镀覆过程。它涉及使用包含可溶解形式的沉积金属以及还原剂的化学镀溶液。沉积金属的可溶解形式通常为离子物质或金属络合物（即,与一种或多种配体配位的金属物质）。化学沉积不需要对正在涂布的工件应用电流。化学镀涉及的步骤包括利用催化剂表面（如催化金属的聚合膜基底表面）制备膜基底,然后将聚合膜基底浸渍在适当的镀浴中。催化表面催化金属从溶液中沉积出来。一旦开始后,通过受到其自身的金属表面催化,溶液金属源不断还原使镀覆继续下去,从而有了术语“自催化”。可使用化学沉积形成的金属沉积包括铜、镍、金、银、钯、铑、钇、锡、钴、锌,以及这些金属互相的或与磷或硼的合金,以及这些金属互相的或与磷或硼的化合物。合适的还原剂包括例如甲醛、肼、胺基硼烷和次磷酸盐。用于化学沉积催化的合适的金属表面的例子包括钯、铂、铑、银、金、铜、镍、钴、铁和锡以及元素互相间或元素与其他元素的合金和化合物。

[0031] 除非另外指明,在所有情况下,说明书和权利要求书中用来表述特征尺寸、数量和物理特性的所有数字均应理解为由术语“约”来修饰。因此,除非有相反的指示,否则在前述的说明书和所附权利要求中提及的数值参数均为近似值,这些近似值可以根据本领域技术人员利用本文所公开的教导内容寻求获得的所需特性而有所不同。

[0032] 由端点表述的数值范围包括归入该范围内的所有数值（如,1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5）以及在此范围内的任何范围。

[0033] 除非所述内容另外明确指出,本说明书以及所附权利要求中的单数形式“一”、“一个”和“所述”涵盖了具有多个指代物的实施例。除非所述内容另外明确指出,本说明书和所附权利要求书中使用的术语“或”的含义通常包括“和 / 或”。

[0034] 术语“聚合物”应被理解为包括聚合物、共聚物（例如使用两种或更多种不同单体形成的聚合物）、低聚物以及它们的组合,以及能形成可混溶的共混物的聚合物、低聚物或共聚物。

[0035] 所谓具有“起伏图案”,意味着表面包括地形图案,例如凹陷区域（如通道、孔、槽）图案或凸起区域（如隆起、柱子、半球）图案。

[0036] 本发明涉及在基底上图案化沉积金属的方法和沉积图案化的制品的方法。在一些实施例中,基底在其两个主表面上为平坦的或无特征的,并且将功能化分子印刷为平坦表

面上的图案。在一些实施例中,基底在其一个或两个主表面上具有起伏图案(或结构或微结构),并且将功能化分子印刷在起伏图案的凸起部分上以形成功能化分子的图案。

[0037] 可以利用具有起伏图案的印刷板将功能化分子选择性地印刷在其两个主表面上为平坦的或无特征的基底上。印刷板起伏图案的凸起部分将功能化分子选择性地转移到平坦的基底上以形成功能化分子图案。这些印刷方法被称为接触或微接触印刷并利用弹性体印刷板。功能化分子起到掩模的作用以用于通过例如化学镀的后续添加剂图案化。

[0038] 主表面上具有起伏图案的聚合膜基底称为结构化的或微结构化的。可以通过浇铸和固化微复制或模压构造聚合物膜基底,如例如美国专利 No. 5, 932, 150 ;6, 737, 170 ; 6, 788, 463 和 4, 576, 850 中所描述。这些结构化的膜基底可以具有选择性设置(或印刷)在结构化膜基底的凸起区域上的功能化分子。功能化分子起到掩模的作用以用于通过例如化学镀的后续添加剂图案化。添加剂图案化选择性地起伏图案的凹陷区域中产生化学镀沉积金属。这样的沉积金属的图案化被描述为产生通过起伏图案限定的金属图案。在这些实施例中,具有设置在其中或在其上的功能化分子的印刷板可以是无特征的,并且聚合膜基底上的功能化分子的印刷图案由聚合膜基底的凸起表面区域限定。无特征是指板在膜基底表面上的浮雕结构的尺度上是平滑的(不含浮雕结构)。这些实施例允许将功能化分子(如自组装单层)以图案的方式置于聚合膜表面上而无需限制板相对于膜基底的滑移。在微接触印刷中,为了保持图案的保真性,浮雕结构化的压模和平坦基底接触并分离而不滑移。当试图在柔性聚合膜基底上利用连续微接触滚筒式印刷很小的特征尺寸时,这是有挑战性的。对于聚合膜基底和小特征尺寸图案(如小于 10 微米,或小于 1 微米)连续微接触印刷的滚筒式实施表现出了一些同步(如相对于印刷板旋转之前控制幅材)方面的挑战。包括结构化聚合膜基底的实施例,通过允许由膜基底浮雕结构而不是印刷板浮雕和接触基底并从基底释放的细节二者的组合来限定被转移的功能化分子的图案,克服了这些同步问题。而且,弹性体材料特别适用于将功能化分子(如自组装单层)转移到表面,但当利用精细标度起伏图案结构化时,在印刷操作下可以具有变形趋势。包括结构化聚合膜基底的实施例允许在聚合膜基底上的功能化分子的图案由可能更加刚性的材料(基底本身,而不是弹性体印刷板)来限定,还确保功能化分子最终的图案保真性,继而沉积金属。

[0039] 形成印刷板(无特征的或者具有起伏图案)可用的弹性体包括硅树脂、聚氨酯、EPDM 橡胶以及现有市售的柔性版印刷板材料系列(如可从特拉华州威尔明顿的杜邦公司(E. I du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware)以商品名Cyrel®商购获得)。聚二甲基硅氧烷(PDMS)尤其有用。板可由复合材料制成。弹性体可为凝胶材料(如共连续液相和固相),例如水凝胶。板可在另一种材料上得到支承,例如一种更加刚性的材料,以在使用期间用于固定板的形状和尺寸。在功能化分子的转移期间可对板进行活化(如加热或超声波驱动)。

[0040] 催化剂材料(如金属)沉积于聚合膜基底上以形成活化的基底表面。催化剂材料的沉积可以是连续或不连续的,并可以包括例如元素金属、金属合金、金属间化合物、金属氧化物、金属硫化物、金属碳化物、金属氮化物以及它们的组合。可以选择性地利用功能化分子(例如以自组装单层的形式)钝化的示例性催化剂(如金属)表面包括金、银、钯、铂、铑、铜、镍、铁、钨、锡、钽以及这些元素的混合物、合金和化合物。本发明中优选的催化剂材料为钯、金、铂和银。由于化学耐用性(如抗腐蚀),银次优选于钯、金或铂。尽管可以用于

本发明,但铂次优选于钯或金,因为其利用烷基硫醇的功能化缓慢,且往往是不完整的,这导致缓慢的印刷速率并经常导致非具体的镀层。钯优选于金,因为在本发明中,已发现其很薄的气相沉积(如,平均厚度小于 60 埃,或小于 50 埃,或小于 10 埃,或小于 5 埃)通过接触印刷可以提供高光学透射比、用于化学镀的高催化剂活性以及迅速选择的功能化的优选组合,导致高选择性、连续化学镀沉积(其中沉积金属图案可以通过光学透明区域来补偿而无需柱子蚀刻步骤)。聚合膜基底上的这些催化剂金属涂层沉积物可以是任何可用的平均厚度,例如从 1 至 75 埃或小于 60 埃,或小于 50 埃,或小于 10 埃,或小于 5 埃。在多个实施例中,催化剂金属涂层沉积为连续的或不连续的,且平均厚度的范围为 1 至 10 埃,并且优选范围是 1 至 5 埃。在一些实施例中,催化剂金属涂层为不连续的,并具有小于 200 埃、或小于 100 埃、或小于 75 埃、或小于 60 埃的平均厚度。可以使用任何方便的方法沉积催化剂材料涂层。在多个实施例中,利用汽相沉积方法例如溅射、蒸镀或化学气相沉积法沉积催化剂材料涂层。

[0041] 以前的工作表明,利用起伏图案压模通过微接触印刷可以将液体沉积到基底上的催化剂材料选择性地功能化,然后,将其用于镍基导体的图案化化学镀。用于化学镀沉积催化剂材料的液体包括金属盐和胶状分散体的溶液。对于某些基底,特别是经过滚筒式处理的聚合膜基底,非常薄的催化剂材料的溶液沉积比汽相沉积有更多的问题。具体地讲,将催化剂材料溶液沉积到聚合膜上需要接触操作,然后将液体从聚合膜的大表面积移除。相比之下,可以以高速率将汽相沉积(如蒸镀、溅射、化学气相沉积法)便利地用于所需的平均厚度,而无需处理大量的液体溶液。而且,可以将汽相沉积方便地用于沉积更广泛范围的作用催化剂材料的组合物,包括具有金属混合物的组合物。

[0042] 图 1A-1F 为在聚合膜基底 105 上图案化沉积金属 165 的示例性方法的示意图。在图示实施例中,聚合膜基底 105 具有平的或无特征的主表面 104。在多个实施例中,将催化剂材料的连续或不连续层 110 以小于 60 埃,或小于 10 埃,或小于 5 埃的平均厚度气相沉积 100 到主表面 104 上,以形成活化的基底表面 106。在一些实施例中,将催化剂材料的不连续层 110 以小于 200 埃,或小于 60 埃,或小于 10 埃,或小于 5 埃的平均厚度沉积 100 到主表面 104 上,以形成活化的基底表面 106。在多个这些实施例中,将催化剂材料的不连续层 110 气相沉积 100 到主表面 104 上,以形成活化的基底表面 106。

[0043] 聚合膜基底 105 可以由任何可用的聚合物材料形成。在多个实施例中,聚合膜基底 105 为透明的聚合膜基底 105。聚合膜基底 105 可以由具有足够的机械性能(如强度和柔韧性)的合适的聚合物材料在滚筒式装置内处理而制成。这类聚合物的例子包括热塑性聚合物。本发明中可用的热塑性聚合物的例子包括聚烯烃、聚丙烯酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚酯、以及双酚或萘的液晶聚合物。可用的热塑性塑料的另外的实例包括聚乙烯、聚丙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、双酚 A 型聚碳酸酯、聚(氯乙烯)、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯和聚(偏二氟乙烯)。这类聚合物中的一些,尤其是聚碳酸酯和聚酯还具有光学特性(如透明性),这使其尤其适合于某些显示器和传感器应用,在这些应用中,它们可支承图案化的导体(如 EMI 屏蔽膜)。这些聚合物中的其他一些,尤其是聚酰亚胺和液晶聚合物具有热特性和电特性,这使得它们尤其适合于某些电路应用,在这些应用中,它们可支承图案化的导体(如电子元件的支承和互连)。

[0044] 在多个实施例中,沉积或气相沉积到基底主表面 104 上的催化剂材料的连续

或不连续层 110 的平均厚度小于 200 埃、或小于 60 埃、或小于 10 埃、或小于 5 埃。至于平均厚度,是指通过将基底的每单位表面积的气相沉积材料的质量数(如克每平方厘米)除以材料的密度(如克每立方厘米)来计算出厚度。可以通过溶解基底基部的材料并利用原子吸收光谱法测量溶解的溶液中材料的浓度来测定平均厚度,(请参见 **V. Švorčík, P. Slepíčka, J. Švorčíková, M. Špírkova, J. Zehenter** 和 **V. Hnatowicz**, “Characterization of Evaporated and Sputtered Thin Au Layers on Poly(ethylene terephthalate),” *Journal of Applied Polymer Science*, 991698-1704 (2006)。催化剂材料优选的平均厚度取决于多个因素。本文所述的催化剂材料的连续或不连续层当被用于金属图案化处理时,根据将功能性分子掩模接触印刷到催化剂材料上,然后化学镀金属图案,其显示具有光学、电学和化学性质的可用的组合。具体地讲,希望催化剂材料的连续或不连续沉积层允许基础基底具有高薄板电阻 (R_s),当被应用于透明的基底时,引起光透射比 (T_{vis}) 最低限度的减少,并显示具有高催化剂活性,导致连续的化学镀金属沉积。

[0045] 优选的是,气相沉积催化剂种子材料(如金属)的薄板电阻 (R_s) 大于 $10^4 \Omega$ 每平方、或大于 $10^8 \Omega$ 每平方、或大于 $10^{12} \Omega$ 每平方。对于 R_s 大于 $10^4 \Omega$ 每平方的结果,催化剂金属形式的催化剂材料在基底主表面上的覆盖中,优选是不连续的。对于聚酯基底上金薄膜,当金平均厚度小于大约 40 埃时报告有不连续的形态(**V. Švorčík, P. Slepíčka, J. Švorčíková, M. Špírkova, J. Zehenter** 和 **V. Hnatowicz**, “Characterization of Evaporated and Sputtered Thin Au Layers on Poly(ethylene terephthalate),” *Journal of Applied Polymer Science*, 991698-1704 (2006)。在多个实施例中,构成催化剂材料的不连续沉积的催化剂材料的离散区域可以具有任何横向尺寸,但优选的尺寸范围为小于 1 埃到 1000 埃,或 1 埃到 100 埃。

[0046] 优选的是,通过沉积催化剂材料来降低标称透明基底的光透射比 (T_{vis}),降低了小于 10% (例如从开始 90% 的 T_{vis} 值降低到最终不小于 80% 的 T_{vis} 值),或小于 5% (例如从开始 90% 的 T_{vis} 值降低到最终不小于 85% 的 T_{vis} 值),或小于 2% (例如从开始 90% 的 T_{vis} 值降低到最终不小于 88% 的 T_{vis} 值),或小于 1% (例如从开始 90% 的 T_{vis} 值降低到最终不小于 89% 的 T_{vis} 值)。给标称透明基底基部(如基底基部 $T_{vis} = 90\%$)上添加平均厚度 60 埃的金薄膜会降低 T_{vis} 大约 10%。厚度为零至 60 埃的金薄膜涂层可降低 T_{vis} 值的量为连续降低大约 10% 至 0%。

[0047] 与使用减少厚度(如对于最大化 R_s 或 T_{vis} 而言)的催化剂材料(如金属)的上述动机相比,对于用于化学镀的基本的催化剂活性的需求促使使用具有较大厚度的催化剂材料。令人惊讶的是,根据本发明,通过蒸汽处理来沉积的平均厚度小于 60 埃的催化剂材料同时显示具有高 R_s 、当置于透明基底上时对 T_{vis} 值的低冲击、和对于化学镀(可以通过功能化分子的接触印刷来掩模)的高活性。尽管有这些不同的特性,但仍被确认为成功的厚度范围。因此,催化剂材料的平均厚度小于 60 埃,并当催化剂材料层为不连续层时小于 200 埃。优选的是,平均厚度在 1 埃和 20 埃之间。更优选地,平均厚度在 2 和 10 埃之间。利用在薄膜蒸发器上集成有控制系统的石英晶体微量天平可以测定厚度,如上所述。

[0048] 可以利用干洗方法清洁沉积的催化剂材料。如果在使用前的存储期间,催化剂表面受到污染,这样的清洁方法特别有用。可用的干洗方法实例(未示出)包括紫外-臭氧

清洁和等离子清洁（例如氧等离子清洁）。

[0049] 可以将功能化材料 131 的图案选择性地形成或印刷 111 在活化的基底表面 106 上以形成功能化区域 132 和非功能化区域 133。可以将功能化材料 131 的图案选择性地印刷或施加到活化表面 106, 其中印刷板 130 具有起伏图案并可以是弹性体。印刷板 130 将功能化材料 131 转移到活化表面 106, 其中印刷板 130 的凸起部分与活化表面 106 接触。在多个实施例中, 功能化材料 131 为涂敷于活化表面 106 之后的自组装单层, 如上所述。

[0050] 然后将选择性功能化的聚合膜基底 112 暴露 113 于包含可溶解形式沉积金属的化学镀溶液 160。可以将沉积金属选择性地沉积 114 到非功能化区域 133 上以形成沉积金属图案 165。在一个实施例中, 沉积金属 165 包括铜并且催化剂材料 110 由钯形成。在一些实施例中, 沉积金属 165 沉积后, 可以将功能化材料 131 的至少一部分移除 115。

[0051] 图 2A-2H 为在聚合膜基底 205 上图案化沉积材料 265 的另一个示例性方法的示意图。在图示实施例中, 聚合膜基底 205 具有主表面 204, 该主表面具有起伏图案或结构化表面。利用机械工具 220 复制 200 聚合膜基底 205 以形成具有主表面 204 的结构化聚合膜基底 211, 其中起伏图案包括凹陷区域 208 和邻近的凸起区域 206。机械工具 220 可施加（如向下箭头所示）于聚合物基底 205 的主表面 204。在图示实施例中, 机械工具 220 形成起伏图案凹陷区域 208, 该凹陷区域延伸进入基底 205。在一些实施例中, 凹陷区域 208 一般为深度为 0.1 至 10 微米以及宽度为 0.25 至 50 微米的平行通道, 邻近的平行凹陷区域 208 之间的距离为 100 微米至 1 厘米。

[0052] 聚合膜基底 205 可为任何可用的聚合材料, 如上所述。在多个实施例中, 聚合膜基底 205 为柔性聚合膜, 可用于滚筒式装置。在一些实施例中, 聚合膜基底 205 为柔性透明聚合膜, 可用于滚筒式装置, 如上所述。

[0053] 将催化剂材料 210 沉积 212 在主表面 204 上以形成活化的基底表面 203, 该主表面 204 包括聚合膜基底 205 的凸起区域 206 和凹陷区域 208。在多个实施例中, 催化剂材料 210 为金属层, 如上所述, 并如上述来使用。

[0054] 功能化分子 231 的图案被选择性地形成或印刷在 213 凸起区域 206 上以形成功能化凸起区域 232 和非功能化凹陷区域 233。功能化分子 231 层被选择性地施用于具有无特征的板 230（可以是弹性体）的凸起区域 206。无特征的板 230 将功能化材料 231 转移到凸起区域 206, 此处无特征的板 230 与凸起区域 206 接触。无特征的板 230 不将功能化材料 231 转移至凹陷区域 208, 因为无特征的板 230 不与凹陷区域 208 的表面接触。这样, 聚合膜基底 205 的浮雕结构决定或限定该区域, 其中功能化材料 231 被选择性地转移到聚合膜基底 205。在多个实施例中, 功能化分子 231 在涂敷于活化表面 203 之后呈现自组装单层的形式, 如上所述。

[0055] 然后, 将选择性功能化的聚合膜基底 214 暴露 215 于包含可溶解形式沉积金属的化学镀溶液 260。可将沉积金属选择性地沉积 216 在非功能化的凹陷区域 233 上, 以形成沉积金属图案 265。在一个实施例中, 沉积金属 265 包括铜并且催化剂材料 210 由钯形成。在一些实施例中, 在沉积金属 265 沉积后, 可以将功能化材料 231 的至少一部分移除 217。

[0056] 在任何实施例中, 将金属沉积到聚合膜基底上可以被描述为在聚合膜表面上具有区域形状和区域尺寸以及厚度。在一些实施例中, 沉积金属的区域形状在聚合膜上可以显示具有规则的或重复的几何布置方式, 例如沉积金属多边形阵列或沉积金属轨迹的图案,

这些几何布置方式限定离散未沉积区域（包括多边形阵列）的边界。在其他实施例中，沉积金属形状可表现为在基底上的无规布置方式，例如，限定非沉积区域不规则形状边界的轨迹的无规网。在本发明的又一个实施例中，沉积金属形状可表现为非规则的、非重复的或无规的布置方式，而是包括或缺少对称或重复的几何形元件的特定设计。在一个实施例中，可用于制作透光 EMI 屏蔽材料的沉积金属的形状是正方形格栅，其包括通过宽度、厚度和节距来表征的沉积金属轨迹。用于制作透光 EMI 屏蔽材料的其他可用形状包括连续金属轨迹，该轨迹限定形状为正六边形的开放区域（沉积金属图案为六边形网），并且这些区域以密集顺序布置。为了制造正方形格栅形式的连续金属轨迹，聚合膜基底的可用起伏图案包含凸起正方形区域的正方形阵列（取向平行于格栅）。为了制造六边形网形式的连续金属轨迹，聚合膜基底的可用起伏图案包含凸起六边形区域的六边形阵列（边缘取向平行于网轨迹方向）。概括地说，对于制造沉积导体的 EMI 屏蔽图案而言，一些可用的起伏图案包含离散凸起区域的阵列，每个凸起区域都被邻接的凹陷区域围绕。

[0057] 在一些实施例中，沉积金属形状的最小区域尺寸（例如沉积金属线性轨迹的宽度）可在 100 纳米至 1 毫米的范围内，或在 500 纳米至 50 微米的范围内，或在 1 微米至 25 微米的范围内，或在 1 微米至 15 微米的范围内，或在 0.5 至 10 微米的范围内。在一个制作透光 EMI 屏蔽材料的示例性实施例中，沉积金属线性轨迹的宽度可在 5 微米至 15 微米的范围内，或在 0.25 至 10 微米的范围内；其厚度在 0.25 至 10 微米的范围内，或在 1 微米至 5 微米的范围内；并且节距范围为 25 微米至 1 毫米，或 100 微米至 500 微米。上述沉积金属形状的最大区域尺寸，例如沉积金属线性轨迹的长度，可为 1 微米至 5 米，或 10 微米至 1 米。对于制作透光 EMI 屏蔽材料而言，例如，一种 EMI 屏蔽材料片，其沉积金属线性轨迹的长度可在 1 厘米至 1 米的范围内。

[0058] 在一些实施例中，聚合膜基底主表面的起伏图案包含多个线性轨迹形式的凹陷区域，这些凹陷区域通过邻接的凸起区域相互隔开。可根据本发明，用上述起伏图案来加工沉积金属的图案，该图案可用于形成电路，该电路可用于支承电子元件或用于感测应用。线性轨迹是指凹陷区域的至少一部分包含几何形特征，该几何形特征通过长度超出宽度至少五倍来表征。线性轨迹可以为直的或弯曲的，并可以有角度转动。优选的是，线性轨迹的宽度在 0.25 至 50 微米之间，并且深度在 0.1 至 10 微米之间。

[0059] 在某些应用中，沉积金属图案化基底在导电零件之间或在传输光的轨迹之间具有区域。这样的应用实例包括具有图案化金属结构的透明屏蔽膜、用于显示器的元件和透明传感器。衡量材料、元件、组件或装置传输光的能力的可用指标是光透射比 (T_{vis})。 T_{vis} 用 0% 和 100% 之间的百分数来表示，描述的是可见光谱中可以通过材料、元件、组件或装置的光通过光响应函数加权的光量。可以利用光密度计或可见光光度计测量 T_{vis} 。 T_{vis} 通常测量或描述的是基本平坦的材料、元件、组件或装置。穿过基本平坦的样品传输的可见光可以通过镜面反射、吸收、散射和波导来减少。对于正常入射到非散射、基本平坦的样品上的光，镜面反射和吸收决定 T_{vis} 特性。当光通过两个不同折射率介质之间的平坦界面时发生镜面反射。当通常通过电子跃迁或原子振动跃迁将光能转变为另一种形式的能（如热能）时，发生吸收。本体金属（如厘米尺寸的金属物体）是不透明的。然而，当金属以薄膜形式（如在聚合膜基底上的厚度小于 100nm）来制备时，光可以通过金属薄膜。穿过金属薄膜传输的光量不是 100% 的。相反，光因为镜面反射或吸收进行衰减。概括地说，对于光入射到

样品材料、元件、组件或装置,光学通道中金属的存在并非不可避免地消除透过样品的可见光透射的可能性。前提条件是该金属足够的薄,可以透射可测量的光。

[0060] 在涉及于基底表面上图案化导体的多个应用中,需要在导体区域之间或轨迹之间有某种程度的电隔绝。因此,通常将图案化导体加工在电绝缘体或电介质之上。对于在较少导电基底上支承的导体图案,可以定量离散导电区域的电隔绝特性。除了作为材料性能的本体传导性外,对于在其上可以加工图案化导体的表面,其导电性能的可用工程术语被称为薄板电阻, R_s 。 R_s 的单位用 Ω 每平方米来表示。对于导电涂层, R_s 由本体电阻率除以厚度得出。绝缘基底上的涂层的 R_s 通常在多个数量级(如 0.01 至 $10^{11} \Omega$ 每平方)内变化。导体图案的导电区域之间所需要的最低限度的隔绝和因此支承导体图案的表面的最低薄板电阻取决于应用。在最低限度,对于包括基底上的图案化导电涂层的导电性图案,基底(可任选地包括基底基部和导电图案之间插入的一个或多个涂层)的薄板电阻的至少一个数量级应高于被图案化的导体涂层的薄板电阻。优选的是,基底薄板电阻的 2 个数量级高于图案化导体的数量级,或甚至 3 个、4 个、5 个、6 个、7 个、8 个、9 个、10 个、11 个或 12 个或更多个更高数量级。在包括气相沉积催化剂层的绝缘基底上制造导体图案属于本发明范围内,其中图案化导体区域的薄板电阻大于四个数量级,低于包括气相沉积催化剂材料层的其基底的薄板电阻。根据薄板电阻量级的不同可以利用非接触涡流探针、四点接触探针和静态衰减仪来测量薄板电阻。

[0061] 对于具有平行沉积金属轨迹的线材偏振结构的制造,沉积金属轨迹的宽度和间距每个均应小于要偏振的光的波长,或甚至小于要偏振的光的波长的三分之一。例如,要偏振可见光,则轨迹和轨迹之间的间距应小于 400 纳米,或小于 150 纳米。根据本发明,可以将这样的平行沉积金属轨迹加工在平的基底上或结构化的基底上。在后一种情况下,可以通过结构化的基底的凹陷区域来定义沉积金属图案。

[0062] 实例

[0063] 基底制备

[0064] 利用蒸发器(纽约伍德伯里 Veeco 仪器公司的 CVC 产品型号 SC-4500)将钯沉积到聚萘二甲酸乙二醇酯(以商品名 TEIJIN 和 TEONEX Q65FA 得自特拉华州威尔明顿的杜邦公司)的薄板上。利用集成有石英晶体微天平传感器(纽约州东锡拉丘兹 Inficon 公司的晶体传感器 750-211-G1)、配备有 6MHz 金涂层晶体(纽约州东锡拉丘兹 Inficon 公司的零部件号 008-010-G10)的沉积控制器(纽约州东锡拉丘兹 Inficon 公司的 Inficon 沉积控制器)控制沉积的厚度。将平均厚度设定为五埃。通过钯沉积将光透射比从 90%降低到 88%,如通过光学密度计(新泽西州泰特斯维尔乔纳森阿伦)所测量。钯沉积之前和之后测量的薄板电阻大于 $10,000 \Omega$ 每平方(明尼苏州达圣保罗公园 Delcon 仪器公司的 707B 型电导仪)。

[0065] 印刷功能化分子

[0066] 测量大约五厘米乘五厘米的聚二甲基硅氧烷压模(PDMS,以商品名 SYLGARD 184 得自密歇根州米德兰市道康宁公司)是通过对相同区域的母模工具模制加工而成。母模工具是支承光致抗蚀剂(马萨诸塞州牛顿市 MicroChem 公司的 SU-8)图案的玻璃薄板(纽约康宁康宁公司的 Corning 1737)。利用标准光刻法将光致抗蚀剂图案化。光致抗蚀剂的图案包括多种宽度和间距的线条结构,最多五十微米。将 PDMS 紧贴母模工具浇注并在室温

固化一周,产生具有起伏图案表面的压模。将压模的起伏图案表面浸入 7.9mM 1-十六烷基硫醇功能化分子(威斯康星州密尔沃基市的奥尔德里奇化学公司)的乙醇溶液中五分钟,产生油墨压模。将油墨压模与基底的钯沉淀表面接触三十秒钟,产生打印的基底。

[0067] 图案化的化学镀

[0068] 将印刷过的基底浸没在 46 摄氏度的化学镀铜镀浴(M-COPPER85C,康涅狄格州沃特伯里的 Mac Dermid 公司)中两分钟。可以选择性地将化学沉积铜镀在没有印刷功能化分子的区域,产生图案化金属制品。在没有印刷功能化分子的区域,化学镀沉积铜金属是连续的。这样,印刷有功能化分子的区域未沉积有化学镀铜,在镀覆后仍保持为透明的。加工成宽度下降大约两微米的隔离线性沉积铜结构,如图 3 中显微照片(利用扫描电子显微镜法获得)所示。显微照片中的光区域为沉积的铜。

[0069] 因而,公开了“在基底上图案化沉积金属的方法”的实施例。本领域的技术人员将会知道可以设想除公开的那些实施例之外的实施例。提供本发明所公开的实施例的目的是为了说明而不是限制,并且本发明仅仅受所附权利要求书限制。

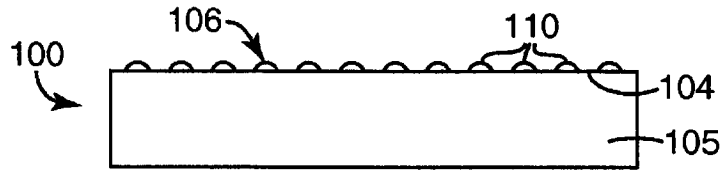


图 1A

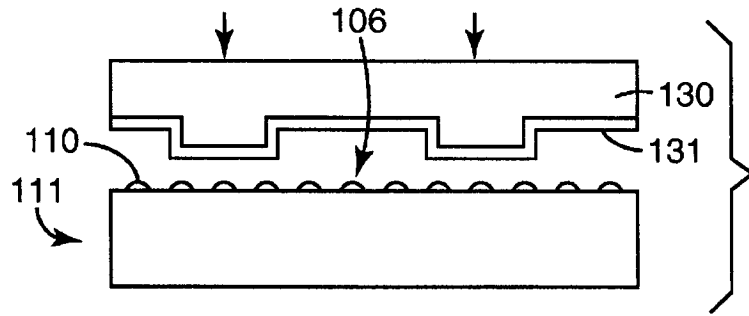


图 1B

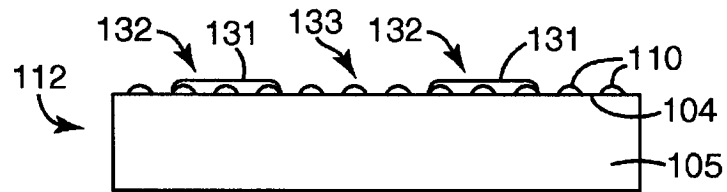


图 1C

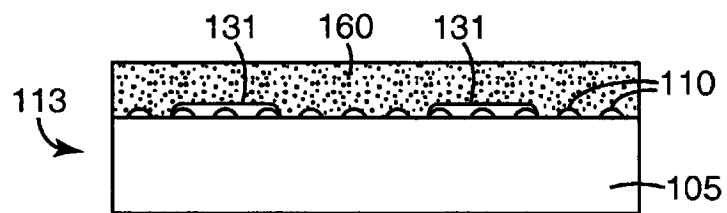


图 1D

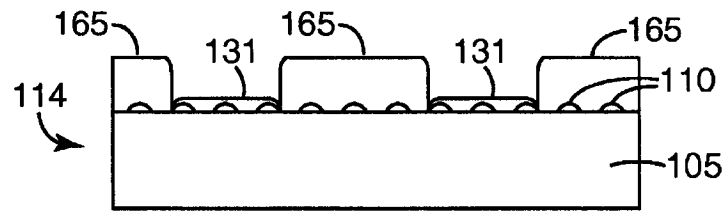


图 1E

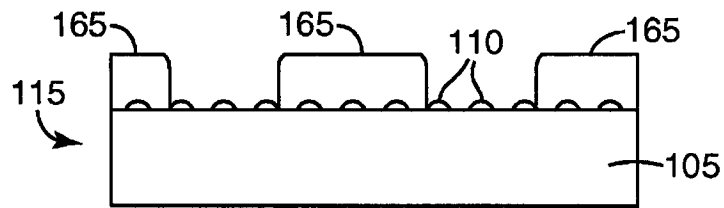


图 1F

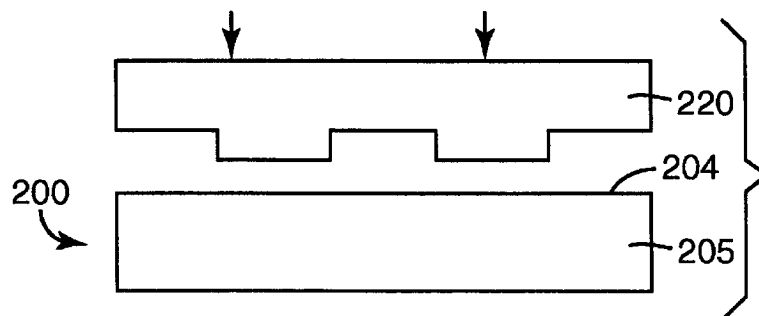


图 2A

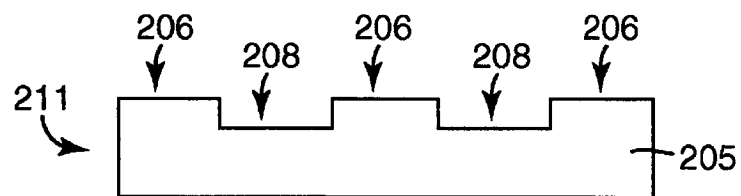


图 2B

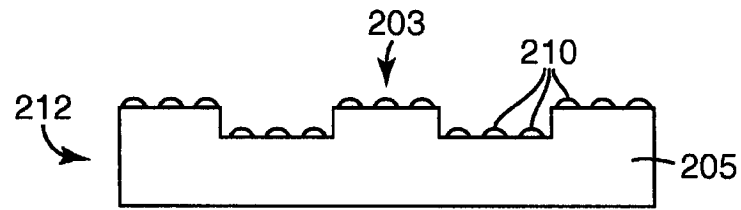


图 2C

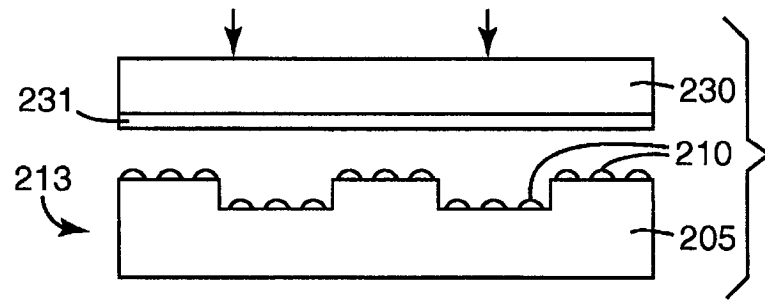


图 2D

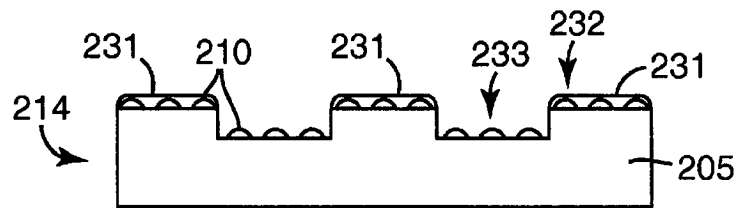


图 2E

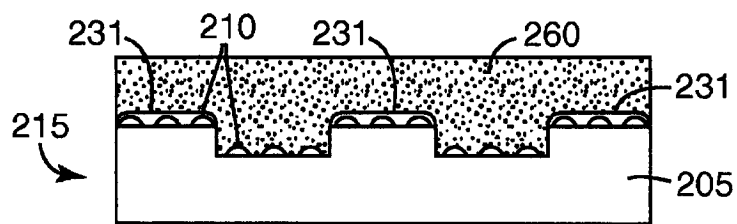


图 2F

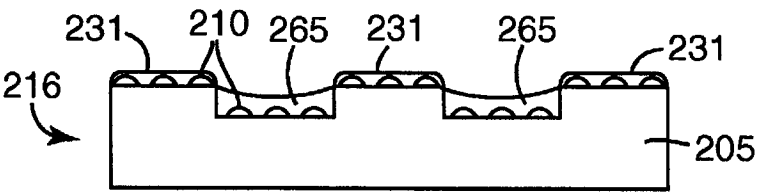


图 2G

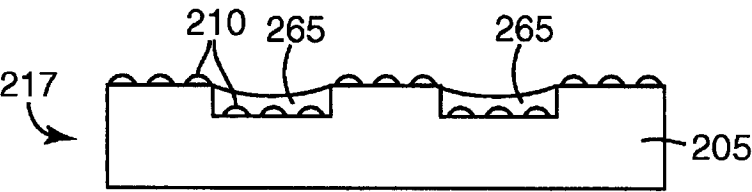


图 2H

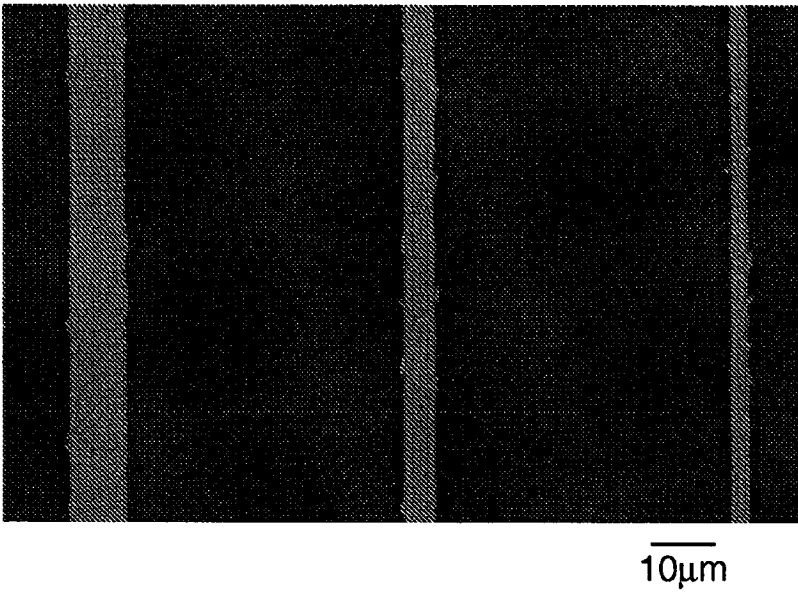


图 3