



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104903112 B

(45)授权公告日 2017.12.26

(21)申请号 201380069457.1

(22)申请日 2013.12.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104903112 A

(43)申请公布日 2015.09.09

(30) 优先权数据

61/747.980 2012.12.31 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.06.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/076546 2013.12.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/105633 EN 2014.07.03

(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 米哈伊尔·L·佩库罗夫斯基

柳德米拉·A·佩库罗夫斯基

马修·H·弗雷 丹尼尔·P·梅汉

乔纳森·J·奥哈雷

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司 11219

代理人 梁晓广 关兆辉

(51) Int.Cl.

B41M 1/24(2006.01)

(56)对比文件

CN 102666103 A, 2012.09.12,

US 2011/0126730 A1, 2011.06.02,

CN 101842745 A, 2010.09.22.

US 2010/0258968 A1, 2010.10.14,

CN 102056990 A, 2011.05.11,

CN 101636276 A, 2010.01.27,

CN 101326058 A, 2008.12.17,

审查员 吕玉彬

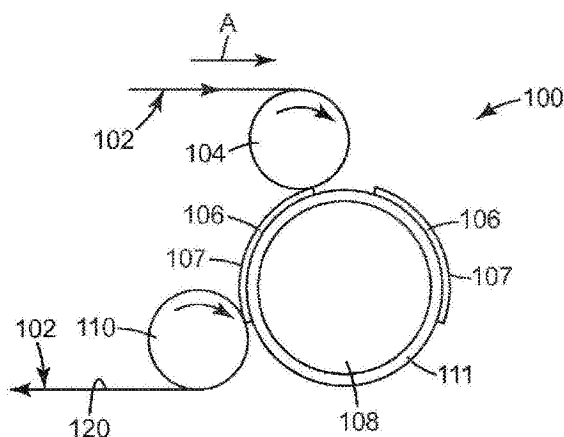
权利要求书1页 说明书15页 附图6页

(54)发明名称

卷对卷处理中的具有高浮雕压模的微接触印刷

(57)摘要

本发明公开了一种方法,该方法包括:使幅材材料从支撑件退绕并且提供弹性体压模,其中该压模包括基部表面和远离该基部表面延伸的图案元件的布置,并且其中每个图案元件包括具有小于约5微米的侧向尺寸的压印表面和相对于该基部表面的高度,并且其中高度与侧向尺寸的纵横比为至少1.5。利用包含官能化分子的墨组合物来给图案元件的压印表面涂墨,其中官能化分子包含被选择为结合到所述基材材料的官能团。使图案元件的压印表面与幅材材料的主表面接触持续足以使官能团与幅材材料结合的印刷时间,以根据压印表面上的图案元件的布置而在幅材材料的主表面上形成官能化材料的自组装单分子层(SAM)。



1. 一种微接触印刷方法,包括:

使幅材材料从支撑辊退绕,其中所述幅材材料以大于10英尺/分钟的速度移动;

将聚二甲基硅氧烷压模安装在印刷辊上,其中所述压模包括基本上平坦的基部表面和具有梯形横截面形状且在所述基部表面之上延伸的连续、规则的图案元件的阵列,其中所述图案元件各自包括具有0.25微米至5微米的侧向尺寸的基本上平坦的压印表面和相对于所述基部表面的高度,并且其中所述高度与所述侧向尺寸的纵横比为1.5至5.0;

利用包含有机硫化合物和有机溶剂的墨组合物来给所述压印表面涂墨;

使所述压印表面与所述幅材材料的主表面接触持续0.1秒至30秒的印刷时间,使得所述有机硫化合物上的硫醇官能团结合到所述幅材材料的所述主表面,以根据所述压印表面上的所述图案元件的阵列而在所述主表面上提供所述有机硫化合物的自组装单分子层(SAM),其中所述自组装单分子层(SAM)与由包括具有梯形横截面形状和小于1.5的纵横比的图案元件的聚二甲基硅氧烷压模产生的自组装单分子层(SAM)相比,具有以下至少一项的减少的发生率:(1)重复缺陷;和(2)空气夹带缺陷;以及

将所述压印表面从所述幅材材料的所述主表面移除。

卷对卷处理中的具有高浮雕压模的微接触印刷

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2012年12月31日提交的美国临时申请61/747,980的权益,该申请的公开内容以引用方式全文并入本文。

背景技术

[0003] 微接触印刷是可用于例如在基材的表面上产生官能化分子的图案的印刷技术。官能化分子包含通过化学键附接到基材表面或涂覆的基材表面以形成图案化的自组装单分子层(SAM)的官能团。SAM是通过化学键附接到表面并且已相对于该表面且甚至相对于彼此采用优选取向的单层分子。

[0004] 微接触印刷SAM的基本方法涉及对浮雕图案化的弹性体压模(例如聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)压模)施以包含官能化分子的墨,然后使着墨的压模接触基材表面(通常是金属或金属氧化物表面),从而在压模和基材之间接触的区域形成SAM。或者,弹性体压模可以是平坦的(即不包含浮雕图案),并且基材表面可以为浮雕图案化的。使用微接触印刷方法印刷的微图案化有机和无机材料可潜在地为基材(诸如金属化聚合膜)提供独特的电学、光学和/或生物特性。

[0005] 在制造过程中,官能化分子应以最小数量的缺陷在所期望的高分辨率图案化SAM中从压模可再现地转印到基材表面。因为在卷对卷制造工艺中微接触印刷的速度在移动的幅材材料上增加,所以应使图案缺陷(诸如线条模糊和空隙)最小化以确保准确的SAM图案分辨率和再现性。

发明内容

[0006] 一般来讲,本公开涉及利用具有高纵横比印刷特征部的微接触压模的卷对卷微接触印刷工艺。在这些卷对卷制造工艺中,高纵横比压模通过减少工艺相关的线条变宽而改善了基材上的印刷SAM图案的保真性。高纵横比压模允许以较高的线速度进行印刷而不会导致与空气截留相关的SAM缺陷,并且减轻了印刷SAM中的粒子相关的缺陷。

[0007] 在一个实施例中,本公开涉及一种方法,该方法包括:使幅材材料从支撑件退绕并且提供弹性体压模,其中压模包括基部表面和远离基部表面延伸的图案元件的布置,其中每个图案元件包括具有小于约5微米的侧向尺寸的压印表面和相对于基部表面的高度,并且其中高度与侧向尺寸的纵横比为至少1.5。利用包含官能化分子的墨组合物来给图案元件的压印表面涂墨,其中官能化分子包含被选择为结合到所述基材材料的官能团。使图案元件的压印表面与幅材材料的主表面接触持续足以使官能团与幅材材料结合的印刷时间,以便根据压印表面上的图案元件的布置而在幅材材料的主表面上形成官能化材料的自组装单分子层(SAM)。

[0008] 在另一个实施例中,本公开涉及一种方法,该方法包括:以至少约0.1磅/直线英寸的张力使幅材材料在第一辊和第二辊之间张紧,其中幅材材料以大于约10英尺/分钟的速度移动;将弹性体聚合物压模安装在印刷辊上,其中压模包括基部表面和具有梯形横截面

形状且在该基部表面之上延伸的图案元件的布置,其中图案元件中的每个图案元件包括具有约0.25微米至约5微米的侧向尺寸的基本上平坦的压印表面和相对于基部表面的高度,并且其中高度与侧向尺寸的纵横比为约1.5至约5.0;利用包含有机硫化合物的墨组合物来给压印表面涂墨;使压印表面与在第一辊和第二辊之间的幅材材料的主表面接触持续约0.1秒至约30秒的印刷时间,使得有机硫化合物上的官能团结合到幅材材料的主表面以便根据压印表面上的图案元件的阵列而在主表面上提供有机硫化合物的自组装单分子层(SAM);以及将压印表面从幅材材料的主表面移除。

[0009] 在另一个实施例中,本公开涉及一种方法,该方法包括:使幅材材料从支撑辊退绕,其中幅材材料以大于约10英尺/分钟的速度移动;将聚(二甲基硅氧烷)压模安装在印刷辊上,其中压模包括基本上平坦的基部表面和具有梯形横截面形状且在该基部表面之上延伸的连续、规则的图案元件的阵列,其中图案元件各自包括具有约0.25微米至约5微米的侧向尺寸的基本上平坦的压印表面和相对于基部表面的高度,并且其中高度与侧向尺寸的纵横比为约1.5至约5.0;利用包含有机硫化合物和有机溶剂的墨组合物来给压印表面涂墨;使压印表面与幅材材料的主表面接触持续约0.1秒至约30秒的印刷时间,使得有机硫化合物上的硫醇官能团结合到幅材材料的主表面以便根据压印表面上的图案元件的阵列而在主表面上提供有机硫化合物的自组装单分子层(SAM)。该SAM与由包括具有梯形横截面形状和小于约1.5的纵横比的图案元件的聚(二甲基硅氧烷)压模产生的SAM相比,具有以下至少一项的减小的发生率:(1)重复缺陷;以及(2)空气夹带缺陷。随后将压印表面从幅材材料的主表面移除。

[0010] 在另一个实施例中,本公开涉及一种系统,该系统包括第一辊和第二辊、以及在该第一辊和该第二辊之间张紧的移动幅材材料。弹性体压模被安装在辊上,并且接触在第一辊和第二辊之间的幅材材料,其中压模包括基部表面和具有梯形横截面形状且在该基部表面之上延伸的图案元件的布置,其中图案元件各自包括具有约0.25微米至约5微米的侧向尺寸的基本上平坦的压印表面和相对于基部表面的高度,并且其中高度与侧向尺寸的纵横比为约1.5至约5.0。该系统还包括用于利用有机硫化合物来给压印表面涂墨的设备,该有机硫化合物具有被选择为结合到幅材材料的主表面的硫醇官能团,以根据压印表面上的图案元件的阵列而在主表面上形成自组装单分子层(SAM)。

[0011] 本发明的一个或多个实施例的细节在附图和以下具体实施方式中说明。通过具体实施方式和附图以及权利要求书,本发明的其他特征、目标和优点将显而易见。

附图说明

[0012] 结合以下结合附图对本公开的各种实施例的详细说明,可以更全面地理解本公开,本领域的普通技术人员应当理解,在附图中,各图仅示出某些示例性实施例,并且不旨在限制本公开的更广泛的方面。

[0013] 图1是用于微接触印刷的高纵横比压模的一个实施例的示意性剖视图。

[0014] 图2是用于微接触印刷的高纵横比压模的另一个实施例的示意性剖视图。

[0015] 图3是用于在微接触印刷工艺中使用高纵横比压模来在基材上形成自组装单分子层(SAM)的工艺示意性剖视图。

[0016] 图4A和4B是用于在基材相对于压模运动的过程中所利用的微接触印刷的压模的

示意性剖视图。

[0017] 图5是在卷对卷处理中用于在微接触印刷中使用的具有双轧辊和延伸过程区的设备的一部分的示意图。

[0018] 图6是在卷对卷处理中用于在微接触印刷中使用的具有双辊的张紧幅材设备的一部分的示意图。

[0019] 图7是在卷对卷处理中用于在微接触印刷中使用的具有单个轧辊的设备的一部分的示意图。

[0020] 图8是在卷对卷处理中用于在微接触印刷中使用的具有单个轧辊和延伸过程区的设备的一部分的示意图。

[0021] 图9是用于微接触印刷设备中的印刷辊和压模的流体联轴器的示意性剖视图。

[0022] 图10是实例2中所利用的微接触印刷压模的建模表面的示意图。

[0023] 图11是针对实例2的建模微接触印刷压模的压模力/宽度英寸对基材位移的曲线图。

[0024] 虽然可不按比例绘制的以上附图示出了本公开的各个实施例,但还可以想到其它的实施例,如在具体实施方式中所指出的。在附图中,类似的符号表示类似的元件。

具体实施方式

[0025] 除非另外指明,否则在所有情况下,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,否则上述说明书和所附权利要求书中提出的数值参数均为近似值,并且根据本领域的技术人员利用本文所公开的教导内容而获得的所需特性,这些近似值可有所不同。在最低程度上说,每一个数值参数并不旨在限制等同原则在受权利要求书保护的实施例的范围内的应用,至少应该根据所报告的数值的有效数位和通过惯常的四舍五入法来解释每一个数值参数。此外,具有端点的数值范围的使用包括在该范围内的所有数字(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5)以及该范围内的任何更窄的范围或单个值。

[0026] 术语表:

[0027] 在整个说明书和权利要求书中采用的某些术语大部分是人们所熟知的,但可能仍然需要作一些解释。应当理解,如本文所用:

[0028] 参考数值或几何形状的术语“约”、“近似”或“大约”意味着数值的 $\pm 5\%$ 或在具有一般公认数量的边的几何形状的邻边之间的内角的值,明确地包括数值或角度值的 $\pm 5\%$ 内的任何更窄的范围、以及准确的数值或角度值。例如,“约” 100°C 的温度是指 95°C 至 105°C 的温度,而且明确地包括该范围内的任何更窄的温度范围或甚至单个温度值,包括例如精确地 100°C 的温度。同样,“近似正方形”几何形状包括表现出邻边之间的内角为 85° – 95° 度(包括对应于完美正方形几何形状的邻边之间的 90° 度内角)的所有四边形几何形状。

[0029] 参考性质或特性的术语“基本上”意味着表现出的性质或特性达到该性质或特性的 98% 以内,而且明确地包括在该性质或特性的 2% 以内的任何更窄的范围、以及该性质或特性的精确值。例如,“基本上”透明的基材是指透射 98% – 100% 的入射光的基材。

[0030] 术语“一个”、“一种”和“该”包括多个指代物,除非内容明确指出不是这样。因此,例如,提及包含“一种化合物”的材料包括两种或更多种化合物的混合物。

[0031] 除非内容明确指出不是这样,否则术语“或”通常以其包括“和/或”的含义使用。

[0032] 现在将具体参照附图描述本发明的各种示例性实施例。本发明的示例性实施例可以在不脱离本发明的精神和范围的情况下进行多种修改和更改。因此,应当理解,本公开的实施例不应限于以下所述的示例性实施例,但应受权利要求书及其任何等同物中示出的限制的控制。

[0033] 图1示出微接触印刷压模10的示意图,该微接触印刷压模10包括基本上平坦的基部表面12。图案元件14的阵列远离基部表面12延伸。在一些实施例中,压模10是弹性体材料的一体块,并且在其它实施例中可包括由任选的加固背衬层11支撑的弹性体图案元件14。在压模10的基部表面12上的图案元件14的阵列可根据预期的微接触印刷应用而广泛地变化,并且可包括例如规则或不规则的元件图案,诸如线条、点和多边形。

[0034] 在基部表面12上的阵列中的图案元件14可以根据其形状、取向和大小进行描述。图案元件14具有在基部表面12处的基部宽度 x ,并且包括压印表面16。压印表面16驻留在基部表面12之上的高度 h ,并且具有侧向尺寸 w ,侧向尺寸 w 可以与基部宽度 x 相同或不同。图案元件14具有为至少约1.5的纵横比 h/w 。在各种实施例中,图案元件14的高度 h 与图案元件14的压印表面16的宽度 w 的纵横比为约1.5至约5.0、约1.5至约3.0、或约1.5至约2.0。

[0035] 本文所述的方法和设备特别有利于小的图案元件14,其压印表面16具有小于约10 μm 、或小于约5 μm 、或小于约1 μm 的最小侧向尺寸 w 。在图1的实施例中,压印表面16是基本上平坦的,并且基本上平行于基部表面12,但这种平行布置并不是必需的。本文所报告的方法和设备还特别有利于利用高度 h 为约50 μm 或更小、或约10 μm 或更小、或约5 μm 或更小、或约1 μm 或更小、或约0.25 μm 或更小的图案元件14的微接触印刷。

[0036] 图案元件14可占据基部表面12的全部或仅一部分(基部表面12的一些区域可以不含图案元件)。例如,在各种实施例中,相邻图案元件之间的间距1可为大于约50 μm 、或大于约100 μm 、或大于约200 μm 、或大于约300 μm 、或大于约400 μm 、或甚至大于约500 μm 。用于微接触印刷的商业上可用的图案元件14的阵列在压模10的基部表面12上占据例如大于100平方厘米、大于200 cm^2 、或大于1000 cm^2 的面积。

[0037] 在一些实施例中,图案元件14可形成“微图案”,在本申请中“微图案”是指具有不大于1mm的尺寸(例如线条宽度)的点、线条、填充形状或它们的组合的布置。在一些实施例中,点、线条、填充形状或它们的组合的布置具有至少0.5 μm 且通常不大于20 μm 的尺寸(例如,线条宽度)。微图案图案元件14的尺寸可根据微图案选择而变化,并且在一些实施例中,微图案图案元件具有小于10、9、8、7、6或5 μm (例如,0.5–5 μm 或0.75–4 μm)的尺寸(例如,线条宽度)。

[0038] 在一些实施例中,图案元件是迹线,这些迹线可以是直的或弯曲的。在一些实施例中,图案元件是形成二维网络(即,网片)的迹线。网片包括约束开孔的迹线。网片例如可以是正方形网格、六边形网片、或伪随机网片。伪随机是指缺乏平移对称性的、但可以从确定性制造过程(例如,照相平版印刷或印刷)得出的迹线布置,该确定性制造过程例如包括:包括利用随机化算法生成图案几何形状的计算设计过程。在一些实施例中,网片具有在90%和99.75%之间的开口面积分数(即,在0.25%和10%之间的图案元件密度)。在一些实施例中,网片具有在95%和99.5%之间的开口面积分数(即,在0.5%和5%之间的图案元件密度)。图案元件可具有上述各方面的组合,例如它们可以是弯曲的迹线、形成伪随机网片、具

有在0.5%和5%之间的密度、并且具有在 $0.5\mu\text{m}$ 和 $5\mu\text{m}$ 之间的宽度。

[0039] 在图2中示意性地所示的压模10的实施例中,图案元件14具有基部宽度为 r 的梯形横截面形状、在基部表面12之上的高度 h 、以及对顶角 θ 。图案元件14具有节距1和宽度为 w 的压印表面16。在图2中所示的实施例中,压印表面16以基本上平行的线条跨压模10的基部表面12延伸以形成正方形网格状布置。因此,图案元件14的线条之间的区域形成通道18。许多不同的构形是可以的。例如,在一些实施例中,压印表面是由呈线条形式的图案元件限定的六边形,这些线条限定类似于二维网片状网络的六边形网络(参见例如图10)。用于图2中所示的实施例的图案元件的纵横比是由 h/w 给定的。

[0040] 参照图3,包含官能化分子的墨20驻留在压模10的压印表面16上。墨20中的官能化分子包含被选择为结合到基材35的支撑层24上的所选择表面材料22的官能团。将压模10定位并使其与材料22的表面26接触,并且紧贴材料22上的表面26的第一部分25来保持压印表面16。墨20中的官能化分子紧贴表面26被保持以允许官能团结合到其上(保持步骤在图3中未示出)。随后,移除压印表面16,并且表面26上剩余的墨以化学方式结合到该表面且根据压印表面16的形状和尺寸在表面26的部分25上形成自组装单分子层(SAM) 30。表面26的与第一部分25接续的部分27保持不含SAM 30。

[0041] 本文所述的方法、设备和印刷压模特别有利于在卷对卷处理中的挠性基材上的印刷中使用。挠性基材通常是伸长的幅材材料,其具有远远大于其宽度的长度。在一些实施例中,挠性基材能够在没有扭曲或断裂的情况下围绕小于约50厘米(cm)直径的圆柱体的周长卷绕。所选择的基材更优选地能够在不使基材扭曲或断裂的情况下围绕小于约25cm直径的圆柱体的周长卷绕。在一些实施例中,所选择的基材最优选地能够在不使基材扭曲或断裂的情况下围绕小于约10cm直径、或甚至约5cm直径的圆柱体的周长卷绕。用于将本发明的挠性基材卷绕在特定圆柱体周围的力通常较小,诸如通过手在无协助情况下的操作(即,没有杠杆、机器、液压等的协助)。优选的挠性基材可以自身卷起。

[0042] 在一些实施例中,挠性基材材料是聚合物“膜”、呈平坦的片材或幅材的形式的聚合物材料,该片材或幅材具有足够的挠性和强度以便以卷对卷方式进行处理。在一些实施例中,聚合物膜幅材在来自压模的墨将要施加到的表面上包括相对薄的金属涂层。金属涂层可根据预期的应用而广泛地变化,但应为足够薄的,使得幅材保持其挠性,如以上所定义的。

[0043] 这些材料厚度允许进行卷对卷处理,在一些实施例中,卷对卷处理可以是连续的,从而提供规模经济性和在一些平坦和/或刚性基材上的制造经济性。在本申请中,卷对卷是指材料被缠绕到支撑件上或从支撑件退绕并且可以任选地以某种方式进一步处理的过程。进一步处理的实例包括涂覆、裁切(slitting)、落料(blanking)以及暴露于辐射等。

[0044] 适用于卷对卷处理的聚合物膜可以被制造成多种厚度,一般来讲范围为约 $5\mu\text{m}$ 至约 $1000\mu\text{m}$ 。在许多实施例中,聚合物膜厚度的范围为约 $25\mu\text{m}$ 至约 $500\mu\text{m}$ 、或约 $50\mu\text{m}$ 至约 $250\mu\text{m}$ 、或约 $75\mu\text{m}$ 至约 $200\mu\text{m}$ 。

[0045] 如果基材35相对于压模10是相对运动的,诸如例如如果基材35是卷对卷制造工艺中的移动幅材材料,那么可能在表面26上发生墨20的拖尾效应。例如,这种拖尾效应可能导致SAM 30具有长于和/或宽于印刷表面16(图3)的尺寸的线条宽度,从而导致由图案元件14的阵列所表示的图案和在表面26上所得的印刷SAM 30之间的差的保真性。压模10和基材35

之间的这种相对运动是在表面26和压模的印刷表面16之间的切向(tangential)(摩擦)应力超过预先确定的值时开始的。由于移动基材35的速度的波动,在表面26和压模10之间总是存在一定量的失配。表面26从压印表面16的释放可能受以下至少一项的影响:(1)图案元件14和/或任选的压模支撑件11的弹性体特性;以及(2)图案元件14的纵横比。对这些参数的仔细控制可以降低在基材表面26和压印表面16之间的界面处的应力。

[0046] 如图4A中示意性地所示,如果压印元件14在基材表面26和压印表面16之间发生失配时变形,那么墨20的图案可以准确地从压印表面16转印到基材的表面26,而在所得的SAM 30中不会出现线条变宽(换句话讲,压模10上的压印表面16的线条宽度与SAM 30中的线条宽度基本上相同)。然而,如图4B中所示,如果压印元件14在发生基材/压模速度失配时未变形,那么在基材/压模界面处发生滑移,并且所得的墨拖尾图案21相对于压模10上的压印表面16的宽度 w 变宽了距离 δ ,从而降低了墨20从压模10到基材表面26的转印的保真性。

[0047] 在所选择的压模材料中,受本发明的权利要求书保护的方法是至少部分地基于以下发现:具有大于约1.5的纵横比的图案元件在基材/压模界面处存在速度差和相对位移时趋向于更有效地变形(弯曲)。这种变形减小了基材/压模界面处的应力,从而降低了压印表面16在基材26上滑动以及墨20和所得的SAM 30变宽或以其它方式产生拖尾效应的趋势。因为横梁的刚度与其长度的立方成比例,所以图案元件14的纵横比的影响是显著的。例如,针对相同的相对位移,两倍高的图案元件14将具有在压印表面16处的几乎小十倍的摩擦力。

[0048] 在基材表面26相对于压模10快速移动的卷对卷处理中,在印刷速度增加时,更多的空气被俘获在压模10和基材35的表面26之间。当这种俘获空气的厚度变得大于图案元件14(图1)的近似高度 h 时,压印表面16和基材表面26之间不再建立接触并且表面26的一定程度地不规则的大的区域将漏掉印刷。增加图案元件14的纵横比和高度 h ,这可允许更高速度的微接触印刷,并且压模10可在更厚夹带空气层的情况下进行操作而不会产生印刷缺陷。

[0049] 另外,如果粉尘粒子被俘获在基材表面26和压模10之间,那么压印表面16可能与表面26失去接触且在基材26上产生未形成印刷的区域。较高纵横比的图案元件14具有较大高度 h ,这允许截留较大的粉尘粒子而不会在基材表面26上产生未印刷区域。

[0050] 如上所述,压模10应为弹性的,使得压印表面16可与材料22的表面26中的微小不规则部分非常密切地相符且将墨20完全转印到其上。这种弹性允许压模10将墨20中的官能化分子准确地转印到非平坦表面。然而,图案元件14不应为如此具有弹性的,以致于在抵靠表面26轻轻按压压印表面16时,图案元件14变形到导致基材表面26上的墨20模糊的程度。

[0051] 压模10还应形成为使得压印表面16包含吸收材料,该吸收材料被选择为吸收待转印到表面26以在其上形成SAM 30的墨20。压印表面16优选溶胀以吸收墨20,该墨20可包含单独的或悬浮在载体诸如有机溶剂中的官能化分子。这种溶胀和吸收特性提供了基材表面26上的隔离SAM 30的良好清晰度。例如,如果压印表面16的尺寸特征具有特定形状,那么表面16应将墨20转印到材料22的表面26以便在没有模糊或污迹的情况下形成镜像反映压印表面16的特征的SAM 30。墨被吸收到压印表面16中,并且当压印表面16接触材料表面26时,墨20不是分散的,而是官能化分子上的官能团以化学方式结合到表面26,并且压印表面16从表面26的移除产生具有良好限定的特征的SAM30。

[0052] 用于形成压模10的可用弹性体包括聚合物材料,例如硅氧烷、聚氨酯、乙烯丙烯二烯M-类(EPDM)橡胶、以及可商购获得的柔性版印刷板材料(例如,可以商品名Cyrel从特拉

华州威明顿市的杜邦公司(E.I.duPont de Nemours and Company,Wilmington,DE)商购获得的那些)。压模可由复合材料制成,该复合材料包括例如与织造或非织造纤维加固件11(图1)结合的压印表面16上的弹性体材料。

[0053] 聚二甲基硅氧烷(PDMS)特别可用作压模材料,因为其为弹性体的,并具有低表面能(这使得易于从大多数基材移除压模)。可用的可商购获得的制剂可以商品名Sylgard 184PDMS购自密歇根州米德兰市的道康宁公司(Dow Corning, Midland, MI)。可例如通过将未交联的PDMS聚合物分配到图案化模具中或者对着图案化模具进行分配,然后固化,来形成PDMS压模。模制弹性体压模的母模可使用本领域已知的照相平版印刷技术形成。可以将未固化的PDMS施加到母模上,然后固化,从而在母模上模制弹性体压模。

[0054] 材料22和墨20被选择成使得其中的官能化分子包含结合到材料22的表面26的官能团。官能团可驻留在官能化分子的物理终点以及可用于以分子种类可形成SAM 30的方式与表面26形成化学键的分子的任何部分、或在分子参与SAM形成时保持暴露的分子的任何部分处。在一些实施例中,墨20中的官能化分子可以被看作具有由间隔部分分开的第一终端和第二终端,第一终端包含被选择为结合到表面26的官能团,并且第二终端任选地包含被选择为在材料表面26上提供具有期望暴露功能性的SAM 30的官能团。可以选择分子的间隔部分,以提供所得的SAM 30的特定厚度并且有利于SAM形成。虽然本发明的SAM在厚度方面可变化,但大体优选具有小于约50Å的厚度的SAM,更优选地具有小于约30Å的厚度的那些,并且更优选地具有小于约15Å的厚度的那些。这些尺寸大体是由分子种类20且具体地其间隔部分的选择决定的。

[0055] 另外,形成于表面26上的SAM 30在这种形成之后可出于多种目的而进行改性。例如,墨20中的官能化分子可沉积在SAM中的表面26上,具有暴露功能性的官能化分子包含保护基团,可移除该保护基团以实现SAM 30的进一步改性。作为另外一种选择,可以在墨20中的官能化分子的暴露部分上提供反应性基团,该反应性基团可由电子束平版印刷、x射线平版印刷或任何其它辐射来活化或去活化。此类保护和去保护可有助于对现有表面界定的SAM 30进行化学或物理改性。

[0056] 由材料22制成的基材表面26是SAM 30形成所在的表面。术语基材35还可任选地包括在表面材料22之下的物理支撑层24。在一些实施例中,基材表面26是基本上平坦的。可用的基材材料22可包括在聚合物膜24上或玻璃或硅晶片24上的无机材料(例如,金属或金属氧化物材料,包括多晶材料)涂层。无机材料涂层22可包括例如元素金属、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。用于支撑SAM的示例性金属表面22包括金、银、钯、铂、铑、铜、镍、铁、钢、锡、钽、铝,以及这些元素的混合物、合金和化合物。金是优选的金属表面22。

[0057] 聚合物膜或玻璃或硅晶片基材24上的金属涂层22可具有任何厚度,诸如例如约10纳米(nm)至约1000nm。无机材料涂层可以采取任何便利的方法沉积,例如溅射、蒸镀、化学气相沉积、或化学溶液沉积(包括化学镀)。

[0058] 材料22和针对墨20中的官能化分子的官能团的优选组合包括但不限于:(1)金属,诸如金、银、铜、镉、锌、钯、铂、汞、铅、铁、铬、锰、钨,以及上述各项的任何合金,与含硫官能团(诸如硫醇、硫化物、二硫化物等);(2)掺杂或无掺杂的硅,与硅烷和氯硅烷;(3)金属氧化物,诸如二氧化硅、氧化铝、石英、玻璃等,与羧酸;(4)铂和钯,与腈和异腈;以及(4)铜,与异

羟肟酸。墨20中的官能化分子上的另外合适官能团包括酰氯、酸酐、磺酰基基团、磷酰基基团、羟基基团和氨基酸基团。另外的表面材料22包括锆、镓、砷和砷化镓。另外,还发现环氧化合物、聚砷化合物、塑料和其它聚合物可以用作材料22。适用于本发明的另外的材料和官能团可在美国专利5,079,600和5,512,131中找到。

[0059] 在一些实施例中,用于在本发明所述的工艺中形成SAM的官能化分子作为包含一种或多种有机硫化合物的墨溶液20(如美国专利申请公布2010/0258968中所描述的)被递送到压模10。每种有机硫化合物优选是能够在材料22的所选择表面26上形成SAM 30的硫醇化合物。硫醇包含--SH官能团,并且还可以被称为硫醇(mercaptan)。硫醇基团可用于在墨20中的官能化化合物的分子和金属的表面22之间形成化学键。可用的硫醇包括但不限于烷基硫醇和芳基硫醇。其它可用的有机硫化合物包括二烷基二硫化物、二烷基硫化物、烷基黄原酸酯、二硫代磷酸酯和二烷基硫代氨基甲酸酯。

[0060] 优选地,墨溶液20包含烷基硫醇,诸如例如直链烷基硫醇:HS(CH₂)_nX,其中n是亚甲基单元数,并且X是烷基链的端基(例如,X=--CH₃、--OH、--COOH、--NH₂等)。优选地,X=--CH₃。其它可用的官能团包括例如在以下文献中描述的那些:(1)Ulman,“Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers(自组装单分子层的形成和结构)”,Chemical Reviews(《化学评论》),第96卷,第1533-1554页(1996年);和(2)Love等人,“Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology(作为纳米技术的一种形式的金属上的硫醇盐的自组装单分子层)”,Chemical Reviews(《化学评论》),第105卷,第1103-1169页(2005年)。

[0061] 可用的烷基硫醇可以是直链的烷基硫醇(即,直链烷基硫醇)或支链的烷基硫醇,并且可以是取代或未取代的。任选的取代基优选不干扰SAM的形成。可用的支链烷基硫醇的例子包括在直链烷基主链的每第三或每第四个碳原子上附接有甲基的烷基硫醇(例如植烷基硫醇)。可用的烷基硫醇内的链中取代基的例子包括醚基和芳环。可用的硫醇也可以包括三维的环状化合物(例如1-金刚烷硫醇)。

[0062] 优选的直链烷基硫醇具有10至20个碳原子(更优选具有12至20个碳原子;最优选具有16个碳原子、18个碳原子或20个碳原子)。

[0063] 合适的烷基硫醇包括可商购获得的烷基硫醇(威斯康星州密尔沃基市的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI))。优选地,墨溶液20主要由溶剂和有机硫化合物组成,其中杂质占墨溶液的小于约5重量%;更优选地小于约1%;甚至更优选地小于约0.1%。可用的墨20可以包含溶于常用溶剂中的不同有机硫化合物的混合物,诸如例如烷基硫醇与二烷基二硫化物的混合物。

[0064] 包含附接到芳族环的硫醇基团的芳基硫醇也可用于墨20中。可用的芳基硫醇的例子包括联苯硫醇和三联苯硫醇。联苯硫醇和三联苯硫醇可以在多个任意位置上被一个或多个官能团取代。可用的芳基硫醇的其它例子包括可以是被官能团取代或未被官能团取代的并苯硫醇。

[0065] 可用的硫醇可包含直链的共轭碳-碳键,例如双键或三键,并且可以是部分或完全氟化的。

[0066] 墨溶液20可包含两种或更多种化学上相异的有机硫化合物。例如,墨可包含各自具有不同链长的两种直链的烷基硫醇化合物。又如,墨20可包含尾基不同的两种直链的烷

基硫醇化合物。

[0067] 虽然已经通过使用纯有机硫化合物给压模涂墨的方式进行微接触印刷,但就直链烷基硫醇和PDMS压模来说,如果由溶剂基墨进行递送,则可以更均匀地实现向压模递送有机硫化合物,并且压模溶胀较少。在一些实施例中,墨包含多于一种溶剂,但大多数可用制剂仅需要包含单一溶剂。只用一种溶剂配制的墨可以包含很少量的杂质或添加剂(例如稳定剂或干燥剂)。

[0068] 可用的溶剂优选与微接触印刷最常用的压模材料PDMS相容(即,它们不会使PDMS过度溶胀)。在微接触印刷中,PDMS压模的溶胀可能导致图案化特征变形和图案精确度变差。取决于涂墨的方法,过度的溶胀也可能在在给压模提供机械支撑方面造成很大的麻烦。

[0069] 酮可以是用于墨溶液的合适溶剂。在一些实施例中,合适的溶剂包括例如丙酮、甲基乙基酮、乙酸乙酯等,以及它们的组合。丙酮是特别优选的溶剂。一种或多种有机硫化合物(例如硫醇化合物)在溶剂中存在的总浓度为至少约3毫摩尔(mM)。如本文所用,“总浓度”是指所有溶解的有机硫化合物合计的摩尔浓度。一种或多种有机硫化合物(例如硫醇化合物)可以以任意的总浓度存在,其中墨溶液基本上由单相组成。一种或多种有机硫化合物(例如硫醇化合物)存在的总浓度可以为至少约5mM、至少约10mM、至少约20mM、至少50mM和甚至至少约100mM。

[0070] 可以按照本领域中已知的方法用本发明的墨溶液20来给压模10“涂墨”(例如,如Libioulle等人在“Contact-Inking Stamps for Microcontact Printing of Alkanethiols on Gold(用于在金上微接触印刷烷基硫醇的接触涂墨压模)”,Langmuir(《兰格缪尔》)第15卷,第300-304页(1999年)中所述的)。在一种方法中,可以用浸渍有墨溶液20的涂敷器(例如棉拭子或泡沫涂敷器)擦过压模10的压印表面16,然后干燥压印表面16上的溶剂。在另一种方法中,可以用压印表面16压贴浸渍有墨溶液的“墨垫”,墨垫任选地为PDMS平板。在另一种方法中,相对于印刷表面而言,可以从压模背面为其加入墨溶液。在后一种方法中,有机硫化合物扩散通过压模以到达浮雕图案化表面(该表面包括平坦表面12和具有压印表面16的图案元件14)以便进行印刷。在另一个实施例中,可以在墨溶液中浸泡压模的浮雕图案化印刷表面,然后取出并干燥(“浸涂墨”)。

[0071] 在另一个实施例中,可以将压模10安装在印刷辊上,并且可以使压印表面16紧贴移动幅材来施加以便在其上形成SAM。印刷辊优选是圆柱形的。本领域的普通技术人员应当理解,圆柱形辊可能与理想有一些偏差,例如偏心度、偏离(run out)或锥形。优选地,根据本发明的圆柱形印刷辊具有介于2cm和50cm之间、更优选地介于5cm和25cm之间、最优选地介于7.5cm和20cm之间的半径。对于厚度和安装部件总计的尺寸相对于印刷辊半径较小(例如总计小于1cm)的压模来说,安装在印刷辊上的压模优选具有介于2cm和50cm之间、更优选地介于5cm和25cm之间、最优选地介于7.5cm和20cm之间的曲率半径。

[0072] 在一些实施例中,印刷辊旋转并且幅材同步移动。以下更详细地描述这种类型的所选择实施例的示例。同步发生的这种旋转和这种移动意思是:对于移动幅材,压印表面在与移动幅材接触时,压印表面与移动幅材一致地平移,从而避免滑移和相关联的图案失真。换句话说,当印刷辊旋转并且幅材同步移动时,幅材表面和压印表面的速度和轨线是几乎相同的(即,在它们接触时)。

[0073] 图5示意性地示出非常适于在卷对卷处理中在沿方向A移动的幅材材料102上形成

SAM的微接触印刷生产线100的一部分的一个实施例。幅材材料102围绕第一支撑件104(在这个示例中是轧辊)且跨由诸如PDMS的材料制成的至少一个弹性体压模106移动。虽然用于幅材材料的支撑件在本文中被统称为辊,但在本申请中所示的设备中利用的支撑件可包括但不限于:实心辊、带有滚珠轴承的辊、带有空气轴承的辊、由空气或气体支撑的套筒、非接触支撑件(诸如气垫(air turn)、气棒、气刀),以及它们的组合。

[0074] 在一些实施例中,压模106包括以上所述的高纵横比压印图案元件(图1),但可以使用任何压印图案。在图5的实施例中,两个压模106被安装在印刷辊108上以允许连续的或以台阶形式连续的印刷操作。可以使用任何合适的技术将压模106附接到印刷辊108,包括但不限于双面粘合带、泡沫衬垫安装带、基于真空的附接、磁性附接、和机械附接。印刷辊可具有几乎圆形的外部固体表面并且可以从以下中进行选择(但不限于):带有静止轴的惰辊、带有移动轴的惰辊、具有低摩擦轴承的惰辊、由漂浮在薄空气层上的薄金属壳层制成的空气套筒、由漂浮在空气层上的硬金属壳层制成的空气套筒、由电动机驱动的辊、由磁性材料制成的辊、由允许降低辊和压模之间的气压“真空”的材料制成的辊、允许机械附接压模的辊和套筒。

[0075] 在一些实施例中,可以将任选的弹性体层111包括在印刷辊108的表面和压模106之间。在幅材材料102接触压模106之后,幅材材料102围绕第二轧辊110移动且随后任选地可在生产线100上进行进一步处理。

[0076] 图6示意性地示出适用于在卷对卷处理中在幅材材料202上形成SAM的微接触印刷生产线200的一部分的另一个实施例。幅材材料202围绕第一张紧辊204且跨由诸如PDMS的材料制成的弹性体压模206的布置移动。在一些实施例中,压模206包括以上所述的高纵横比压印图案元件(图1),但可以使用任何压印图案。压模206被安装在印刷辊208上。在一些实施例中,可以将任选的弹性体层211包括在印刷辊208的表面和压模206之间。在幅材材料202接触压模206之后,幅材材料202围绕第二张紧辊210移动且任选地可在生产线200上进行进一步处理。在该实施例中,幅材材料202在本文中被描述为在辊204和辊210之间张紧,并且压模在本文中被描述为接触在辊204和辊210之间的幅材材料。

[0077] 图7示意性地示出用于在卷对卷处理中在幅材材料302上印刷SAM的微接触印刷生产线300的一部分的另一个实施例。幅材材料302围绕单个轧辊304且跨由诸如PDMS的材料制成的两个弹性体压模306移动。在一些实施例中,压模306包括以上所述的高纵横比压印图案元件(图1),但可以使用任何压印图案。在一些实施例中,可以将任选的弹性体层311包括在印刷辊308的表面和压模306之间。在幅材材料302接触压模306之后,使幅材材料302做好准备用于在生产线300上进行进一步处理。

[0078] 图8示意性地示出用于在卷对卷处理中在幅材材料402上制备SAM的微接触印刷生产线400的一部分的另一个实施例。幅材材料402围绕轧辊404且跨由诸如PDMS的材料制成的弹性体压模406移动。在一些实施例中,压模406包括以上所述的高纵横比压印图案元件(图1),但可以使用任何压印图案。在一些实施例中,可以将任选的弹性体层411包括在印刷辊408的表面和压模406之间。在幅材材料402接触压模406之后,幅材材料402围绕张紧辊410移动且任选地可在生产线400上进行进一步处理。

[0079] 在以上图5-8的实施例中,为了减少印刷缺陷,应将幅材材料的接触压模的部分上的张力维持在小于约10磅/直线英寸(pli)。在一些实施例中,应将幅材材料上的张力维持

在约0.1至约5pli、或约0.1至约2pli、或约0.1至约1pli。

[0080] 在图5-8的一些实施例中,幅材材料102以约0.1至约50英尺/分钟(fpm)的速度移动。

[0081] 在图5-8的设备中,可通过广泛多种技术来实现给压印表面涂墨。例如,可以将其上安装有压模的印刷辊放置在涂墨罐中并且为该印刷辊加入包含至少一种官能化分子的墨组合物。在这个过程中,墨组合物从“前侧”浸入压模,“前侧”在本文中是指压模的包括图案元件和接触幅材材料的表面的压印表面的一侧。随后,将着墨的套筒从涂墨罐移除并且将加墨的印刷辊加载到生产线上。在印刷了预先确定长度的幅材材料之后,将耗尽的印刷辊(此时该印刷辊包括的墨不足以在幅材材料上形成合适的图案)移除且在涂墨罐中重新涂墨以便在稍后时间再使用。

[0082] 优选地,涂墨时间(压模在加墨过程中与墨接触的时间)应为尽可能短的,同时仍然产生带有足够印刷性能的着墨压模。还期望的是,在加墨之后的干燥时间为尽可能短的。后面这两种因素促使人们期望获得具有高浓度稳定性并且可以在压模表面上快速干燥的墨组合物。墨溶剂从压模表面上的快速蒸发有助于实现用最短的时间和最少的强制通风来实现硫醇分子在压模上或压模内的均匀分布。对于浸涂墨,目前优选涂墨时间小于约60分钟、更优选小于约45分钟、更优选小于约30分钟、并且甚至更优选小于约15分钟。取出并干燥后,于是着墨的压模可以与基材接触放置,使基材与压模的浮雕图案化表面的凸起区接触。有机硫化合物从压模扩散到基材的表面上,它们在该表面上可以形成SAM。

[0083] 例如再次参见图5,以上所述的所有涂墨方法使得压模106的图案化表面107着墨,从而产生“着墨的表面”。

[0084] 一旦被着墨,压模106就可用于将包含官能化分子(诸如有机硫化合物)的墨的图案转印到基材102的表面120。当压模106的着墨表面107包括压印图案元件的阵列时,可以使着墨表面与基本上平坦的幅材表面120接触,以便将墨图案转印到表面120。转印到表面120的墨图案与压模106的着墨表面107的压印图案中的凸起特征部的图案是基本上相同的。在这种过程中,据认为是根据压模106的着墨表面107的压印图案来转印墨图案的。当压模106的着墨表面107是基本上平坦的时,可以使着墨表面107与包括浮雕图案的表面120接触以便将墨图案转印到表面120,其中墨图案与基材的表面120的压印图案中的凸起特征部的图案是基本上相同的。在这种过程中,据认为是根据幅材材料102的表面120的浮雕图案来转印墨图案的。

[0085] 当压模106的着墨表面107包含第一浮雕图案时,可以使着墨表面与包含第二浮雕图案的幅材材料102的表面120接触,以便转印由第一浮雕图案的凸起特征部与第二浮雕图案的凸起特征部之间的接触区域(即,浮雕图案的交叉区)限定的墨图案。在这种过程中,据认为墨图案是根据两种浮雕图案进行转印的。

[0086] 所需的印刷时间(即,压模106和幅材材料102的表面120之间接触的持续时间)取决于多种因素,包括例如墨溶液的浓度和施加到压模的压力。在一些实施例中,印刷时间小于1分钟(优选小于约30秒;更优选地,小于约10秒;最优选地,小于约5秒)。

[0087] 参见图9,为了减少给压模重新涂墨所必需的生产线停机时间,在以上图5-8的任一实施例中,印刷辊508可包括用于将墨连续地扩散或以其它方式传送通过压模506的后侧的流体联轴器509。在该实施例中,流体联轴器509可包括被周期性地或连续地供应包含官

能化分子的墨组合物的中空内部区域509A。墨组合物扩散通过印刷辊508,印刷辊508在该实施例中是由可透过的或高度多孔材料制成的转筒。辊508上的任选的弹性体层511也可以是墨组合物可透过的,该墨组合物扩散到压模506的“后侧”中。

[0088] 虽然微接触印刷是用于使用本文所述的压模构形制备图案化SAM的优选方法,但也可以使用其它图案化方法。用于图案化SAM的其它已知方法包括例如喷墨印刷、使用官能团的梯度形成、和地形定向组装。

[0089] 由本文所述的压模构形形成的图案化SAM可以用作例如在后续图案化步骤期间保护基材表面之下区域的抗蚀层。例如,图案化SAM可以提供蚀刻掩模。作为蚀刻掩模,基材表面(例如聚合物膜基材上的金属涂层表面)被SAM覆盖的区域受到阻止蚀刻剂之化学作用的保护,而基材表面不被SAM覆盖的区域不受保护,允许在不受保护的区域上有选择性地移除材料(例如聚合物膜基材上的金属)。作为另外的选择,图案化SAM可以提供镀敷掩模。作为镀敷掩模,使基材表面(例如,聚合物膜基材上的催化金属涂层的表面)被SAM覆盖的区域对由化学镀浴沉积金属来说是非催化性的,而基材表面不被SAM覆盖的区域仍然暴露,因此保持其催化活性,允许在不受保护的区域上有选择性地配置化学沉积的金属。在其它材料的图案化中应用图案化SAM作为掩模的方法是本领域中已知的(例如见于美国专利5,512,131)。

[0090] 将参照下面的详细实例进一步描述本公开的各种实施例的操作。

[0091] 实例

[0092] 以下实例仅用于说明的目的,而不旨在过度地限制附带的权利要求书的范围。尽管阐述本发明广义范围的数值范围和参数为近似值,但具体例子中阐述的数值尽可能精确地报告。然而,任何数值都固有地包含一定的误差,这些误差不可避免地由在其相应的试验测定中存在的标准偏差引起。在最低程度上,每一个数值参数并不旨在限制等同原则在权利要求书保护范围上的应用,至少应该根据所记录的数值的有效数位和通过惯常的四舍五入法来解释每一个数值参数。

[0093] 除非另有说明,否则实例和本说明书的其余部分中的所有份数、百分比、比率等都是基于重量提供的。所使用的溶剂和其它试剂可购自奥德里奇化学公司(威斯康星州密尔沃基市(Milwaukee,WI))。

[0094] 实例1

[0095] 从明尼苏达州圣保罗市的无限图形公司(IGI)(Infinite Graphics Inc.(IGI) of St. Paul, MN) 购得高纵横比压模原模。IGI是通过将5微米光致抗蚀剂层旋涂在玻璃上且使用灰色平版印刷来使具有梯形横截面的图案元件成像而构建原模的。通过标准过程制备该压模原模的环氧树脂副本(子原模),该标准过程包括制备压模原模的聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)底片、以及对着该底片浇铸环氧树脂。PDMS压模是通过将未固化的PDMS浇铸在环氧树脂子原模上且固化而制成的。

[0096] PDMS压模上的图案元件包括具有5.6至7.8 μm 底宽的梯形横截面形状、20-30°壁角、5 μm 高度h、以及2 μm 的压印表面宽度w,从而导致约2.5的纵横比(参见例如图2)。该压模以下被称为高纵横比压模。

[0097] 制备类似的PDMS压模,该压模具有2 μm 的压印表面宽度w和2 μm 的高度h,这导致约0.8的纵横比。该压模以下将被称为低纵横比压模。

[0098] 将低纵横比PDMS压模和高纵横比PDMS压模用包含官能化分子的墨组合物饱和并且随后被转印到具有9英寸(约23cm)半径的备用印刷辊。如以下表1-2中所示,一些压模被安装在标准固体惰辊上而一些被安装在空气套筒上,空气套筒是漂浮在空气层上的薄金属壳。如以下表1-2中所示,在一些运行中压模是直接安装在备用辊上,而对于其它运行,将泡沫层布置在辊和压模之间。泡沫是可以商品名3M Cushion-Mount Plus Plate Mounting Tape, 1120Tan购自明尼苏达州圣保罗市的3M公司(3M, St. Paul, MN)的弹性体材料。

[0099] 利用PDMS压模将墨组合物施加到约100nm涂覆有银的PET(可以商品名ST504购自特拉华州威明顿市的杜邦公司)。如以下表1-2中所示,幅材基材以15英尺/分钟(fpm)和25fpm的速度相对于压模移动,并且施加1或2磅/直线英寸(pli)的变化幅材张力以在基材的表面上形成SAM。对每个压印的图案进行评估以确定是否观察到线条变宽(Y)、未观察到线条变宽(N),或结果是不确定的(X)。

[0100] 表1-低纵横比压模

[0101]

相对于线条变宽的印刷质量																	
		低纵横比压模															
压模安装:		泡沫								无泡沫							
印刷辊（惰辊、空气套筒）		惰辊				空气套筒				惰辊				空气套筒			
幅材线速度(fpm)		15		25		15		25		15		25		15		25	
幅材张力(pli)		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
观察到线条变宽 (Y/N)		Y	Y	Y	Y	Y	N	Y	X					X	N	Y	X

[0102] 表2-高纵横比压模

[0103]

关于线条变宽的印刷质量																
	高纵横比压模															
压模安装 柔性版印刷泡沫	泡沫								无泡沫							
印刷辊 (惰辊、空气套筒)	惰辊				空气套筒				惰辊				空气套筒			
幅材线速度 (fpm)	15		25		15		25		15		25		15		25	
幅材张力 (pli)	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
观察到线条变宽 (Y/N)	N	N	Y	X	N	N	X	N	X	X	Y	X	N	N	X	N

[0104] 由每个PDMS压模产生的所得SAM具有六边形图案。如表1-2中所示,据观察,利用高

纵横比压模印刷的图案具有显著减少的印刷线条变宽、与俘获粒子相关的较少数量的缺陷,并且能够以较高的速度进行印刷而不会产生漏印的区域。

[0105] 与低纵横比压模相比,高纵横比压模还允许较高的印刷速度而不产生与空气截留相关的缺陷。通常,在临界印刷速度以上,印刷图案的一部分消失,这是因为压模不再与基材接触。

[0106] 以下表3示出低纵横比PDMS压模(2 μ m高度h)和高纵横比PDMS压模(5 μ m高度h)之间的空气夹带相关的缺陷的数量比较。在15fpm印刷速度下,低纵横比压模展示出14个缺陷而高纵横比压模具有4或0个缺陷。

[0107] 高纵横比压模还减少了与粉尘和污垢粒子的存在相关的缺陷。以下表3示出重复缺陷的数量,重复缺陷可能归因于在使用高纵横比压模时颗粒从3减少至1或2个。

[0108] 表3

[0109]

	压模 1	压模 2	压模 3
浮雕	低纵横比	高纵横比	高纵横比
安装泡沫	是	是	否
重复缺陷	3 个空隙	1 个空隙	2 个空隙
空气夹带缺陷的数量(15fpm、约 1pli 幅材张力)	14	4	0

[0110] 实例2

[0111] 在卷对卷微接触印刷工艺期间,带有弹性体压模的辊与第二辊上的基材接触。压模和基材不必垂直接触,因为两个辊以不同的速度移动,从而导致基材相对于压模移动,这在压模表面和其压印元件上产生曳力。如果超过阈值摩擦值,那么压模可能滑动,这导致印刷分辨率缺陷。开发了有限元模型来模拟印刷过程且计算压模上的曳力的量值。建模的结果补充了以上实例1中的结果且证明了较高的浮雕压模在减少关于缺陷形成的滑移效应方面的优点。

[0112] 使用ANSYS 12.1商业软件(可购自宾夕法尼亚州佳依斯堡市的ANSYS公司(ANSYS Inc., Canonsburg, PA))建立2D压模横截面的模型。该模型构造包括安装到印刷辊的500微米的泡沫粘合剂和5mm的压模1"宽度,其中压印元件之间的间距为300微米。压印元件具有渐缩的梯形横截面形状(图2)以及13.5°的对顶角 θ 。基部处的宽度为1.3 μ m。我们使用2.5、5和15 μ m的三个不同高度h来改变纵横比。图10中示出压印表面的示意图。

[0113] 在另一个示例中,特征部是柱状的,具有矩形横截面形状,而不是渐缩的梯形形状。将印刷的基材建模为刚性表面,负载施加到该刚性表面。将两种类型的负载建模:第一负载具有0.25pli的辊隙压力(N.P.)并且第二负载包括N.P.和平行于基材移动方向的2 μ m相对位移两者。模型假设在负载期间压印元件未从幅材拆除(针对接触元件的“标准接触”行为)。

[0114] 使用压模的瞬时剪切模量 $G=896$ kPa的NeoHookean材料模型、和 $G=876$ kPa的Blatz-Ko可压缩泡沫模型,将泡沫安装和压模两者建模为超弹性材料。

[0115] 我们发现,h的值越小,负载产生的弯曲度越小并且压印元件作为整体的侧向移动

越多。

[0116] 图11是所得的曳力/宽度英寸对基材位移的曲线图。该曲线图示出：如果曳力超过特征部和基材之间的最大干摩擦力，那么前者可能向后滑动到其原始位置，这将导致变宽的印刷线条。使用较高纵横比的压印元件减小了这种可能性。

[0117] 建模的结果示出：微接触印刷压模上的压印元件经历压缩和弯曲两者。高纵横比元件经历较小的变形力，这使得它们在基材上滑移的可能性减小，滑移会导致差的印刷分辨率。柱状杆在结构上是高度不稳定的，并且更有可能与基材失去接触，这可能导致印刷的SAM图案中出现跳线。

[0118] 在贯穿本说明书提及的“一个实施例”、“某些实施例”、“一个或多个实施例”或“实施例”，无论在术语“实施例”前是否包括术语“示例性”，都意指将结合该实施例所述的特定特征、结构、材料或特性包括在目前所述发明的至少一个实施例中。因此，贯穿本说明书的多处出现的短语如“在一个或多个实施例中”、“在某些实施例中”、“在一个实施例中”或“在实施例中”未必是指本发明的同一实施例。另外，具体的特征、结构、材料或特性可以以任何适合的方式结合到一个或多个实施例中。

[0119] 虽然本说明书详细描述了某些示例性实施例，但应当理解，本领域的技术人员在理解上述内容后，可以轻易设想这些实施例的更改形式、变型形式和等同形式。因此，应当理解，本发明不应不当地受限于以上示出的示例性实施例。此外，本文引用的所有出版物、公布的专利申请和公布的专利均以引用方式全文并入本文，正如具体而单独地指出各个单独的出版物或专利都以引用方式并入本文的程度相同。

[0120] 以上描述了多种示例性实施例。上述及其他实施例均在所附权利要求书的范围内。

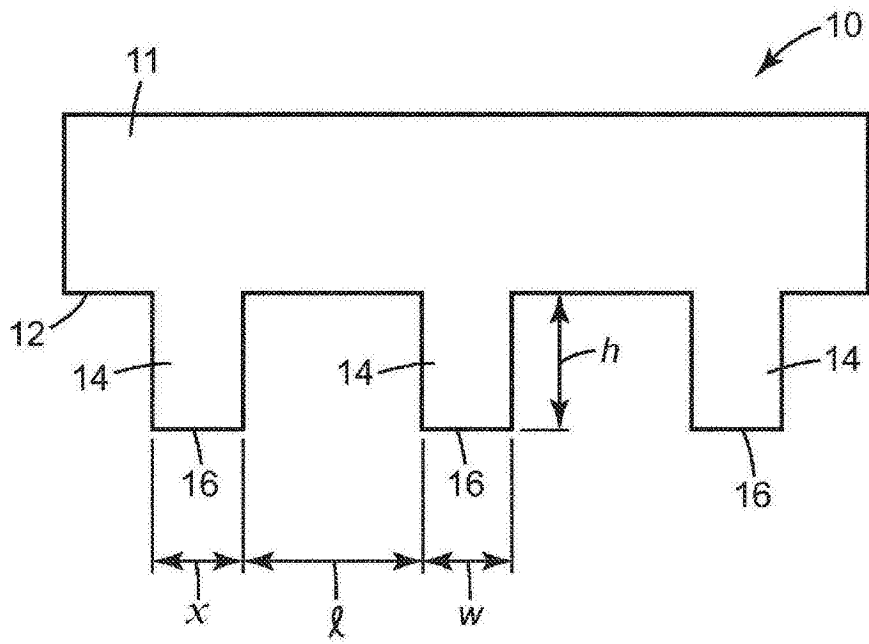


图1

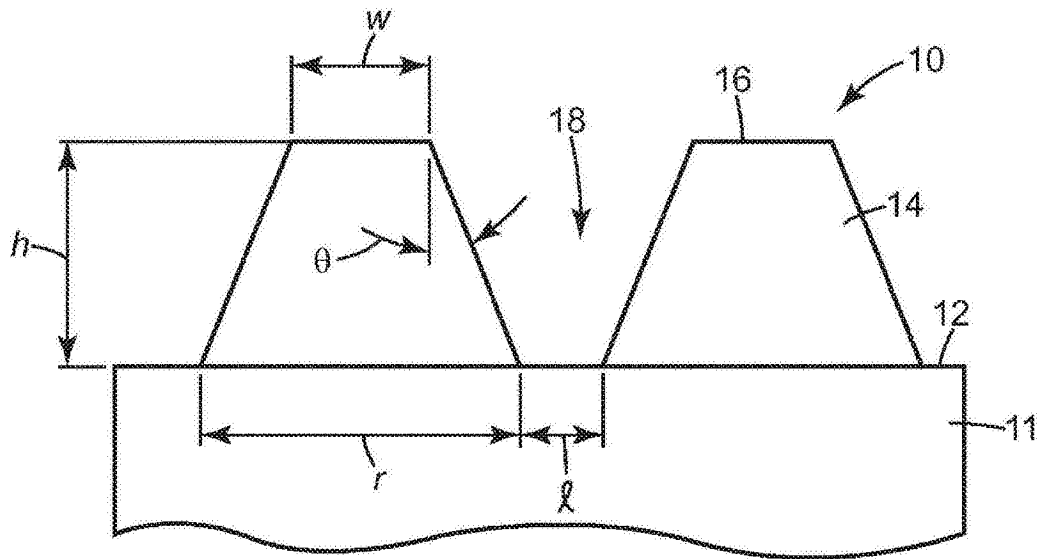


图2

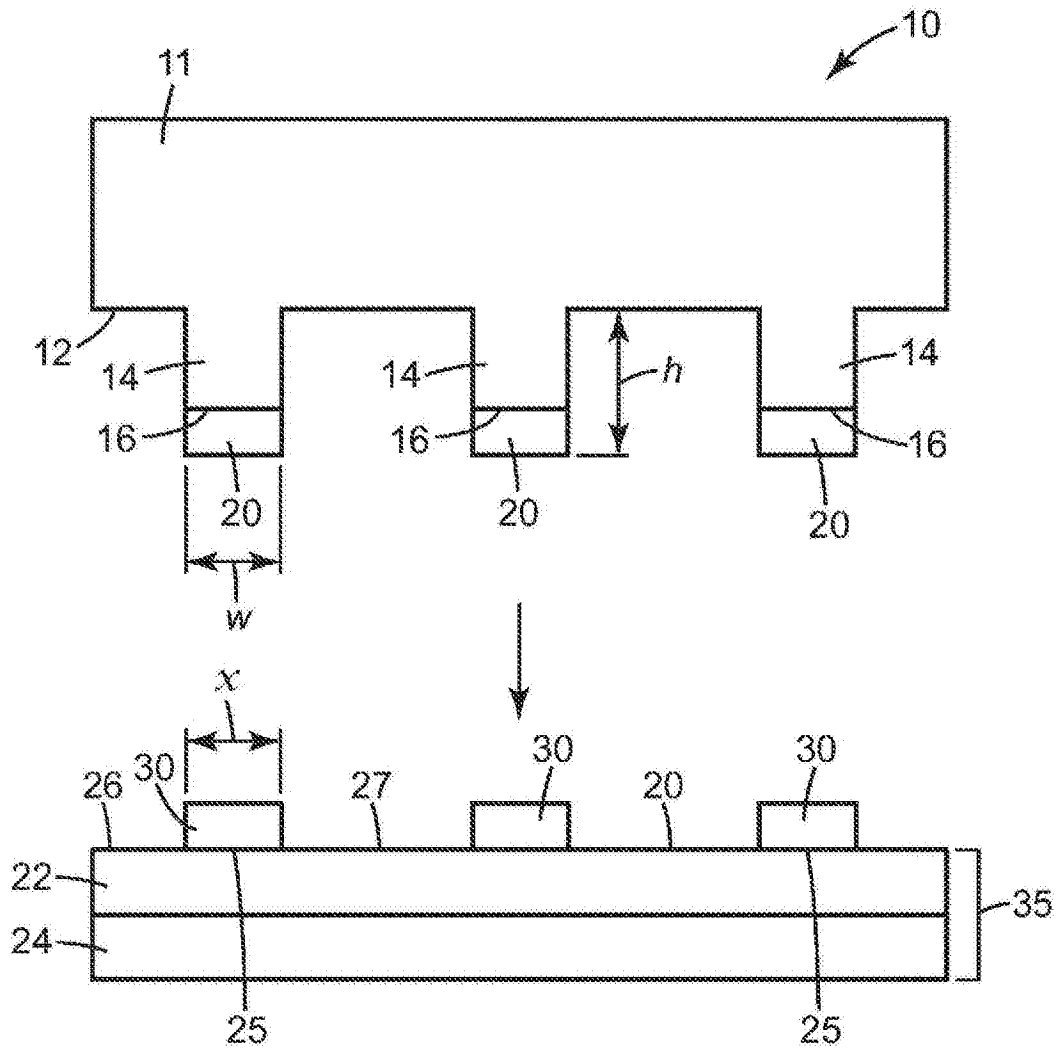


图3

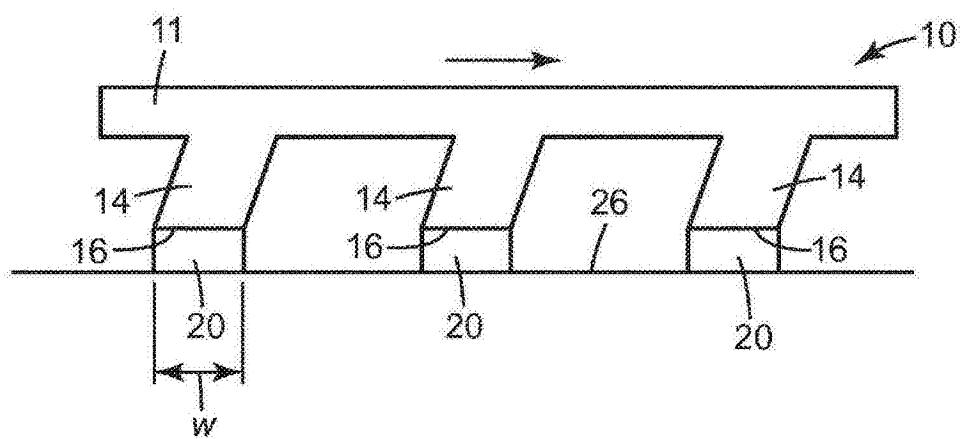


图4A

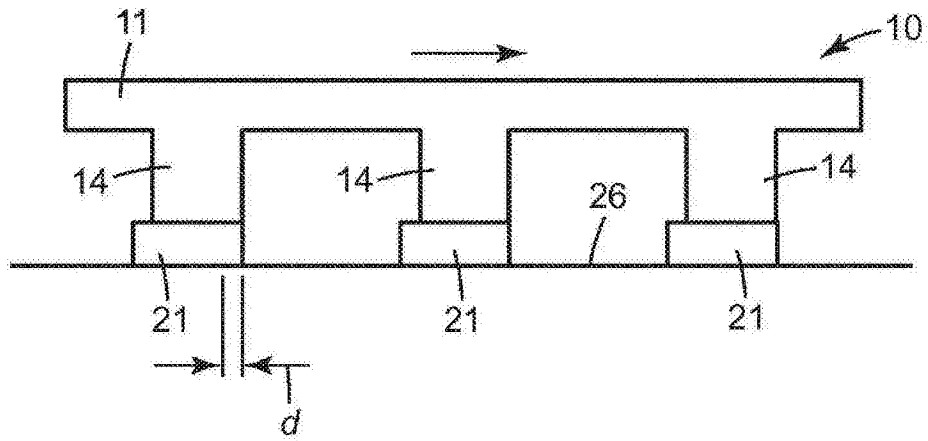


图4B

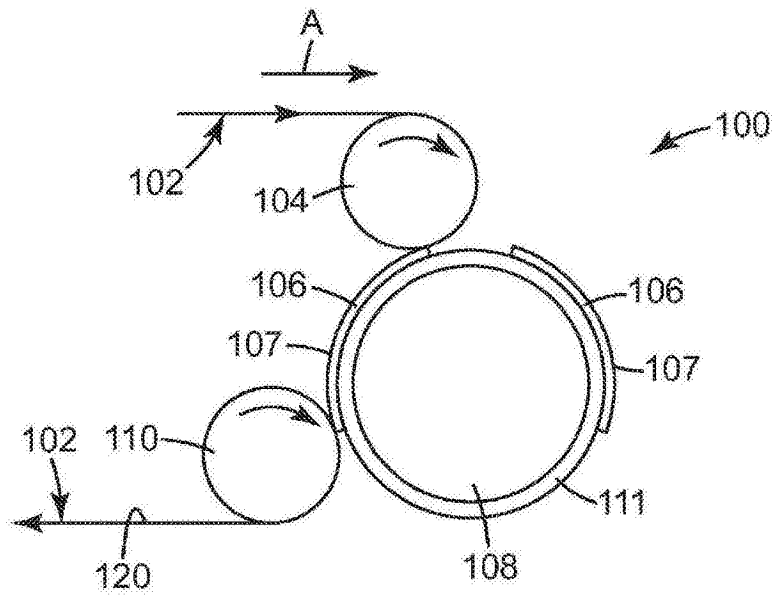


图5

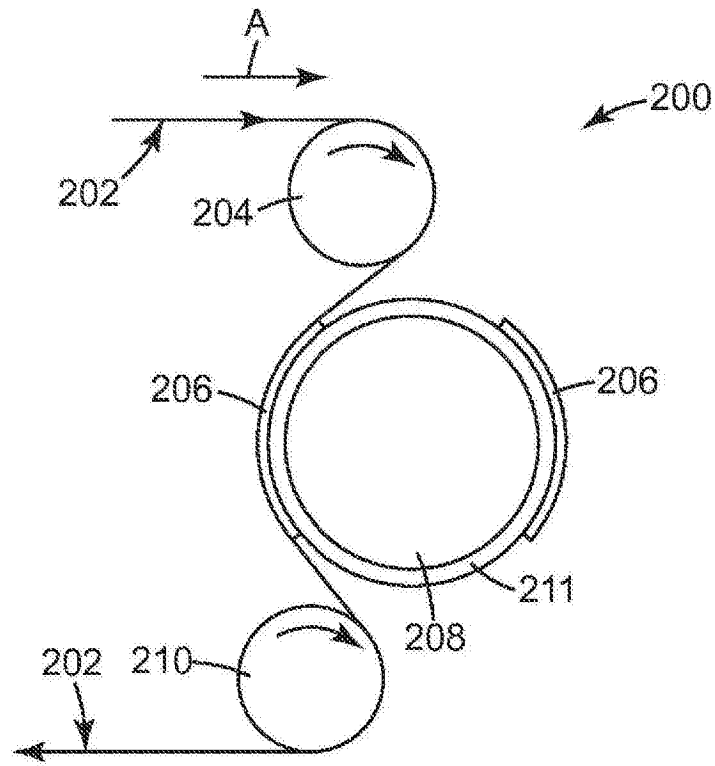


图6

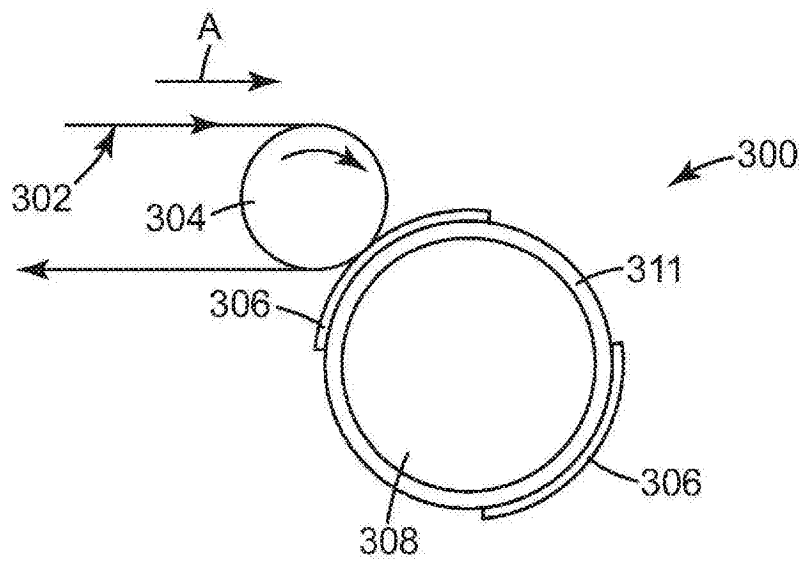


图7

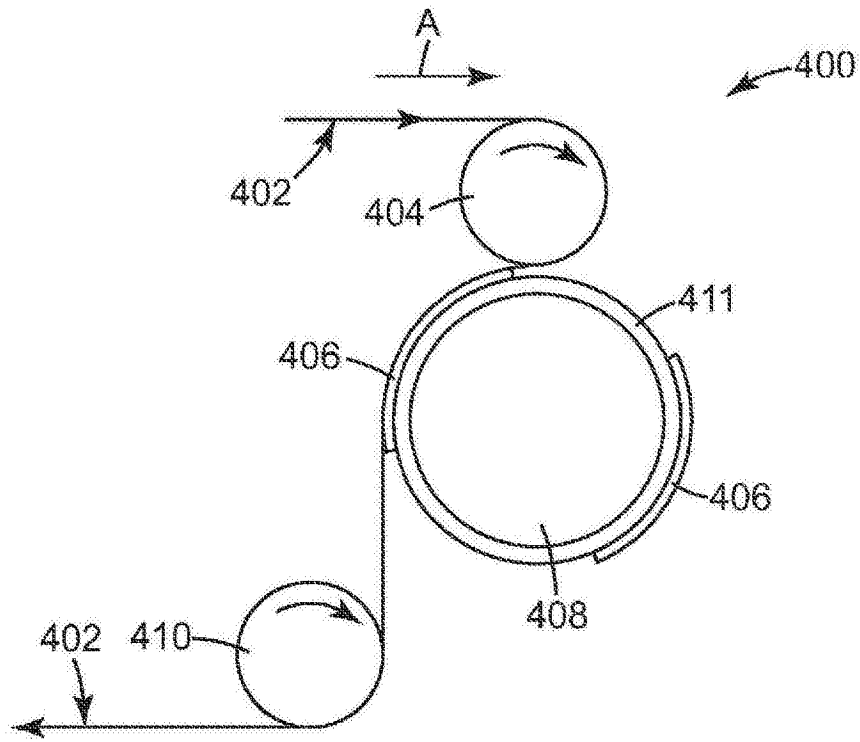


图8

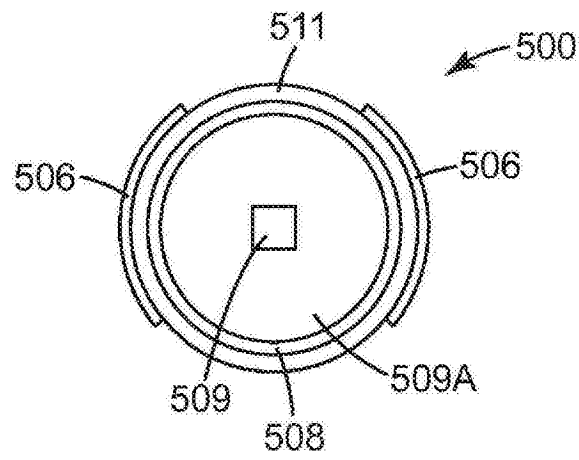


图9

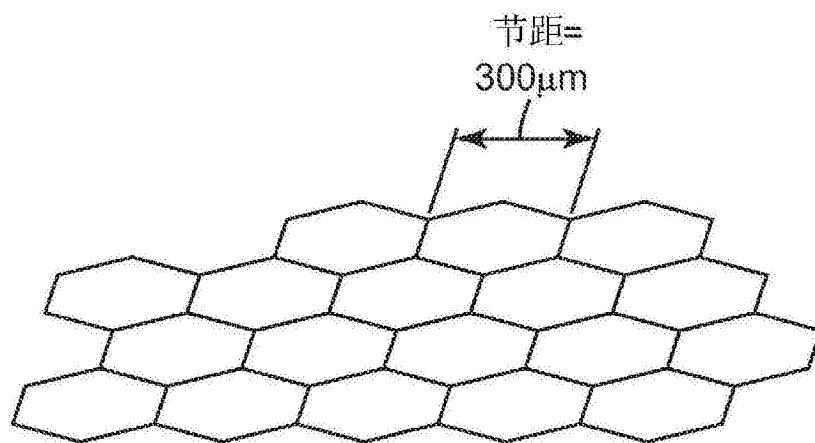


图10

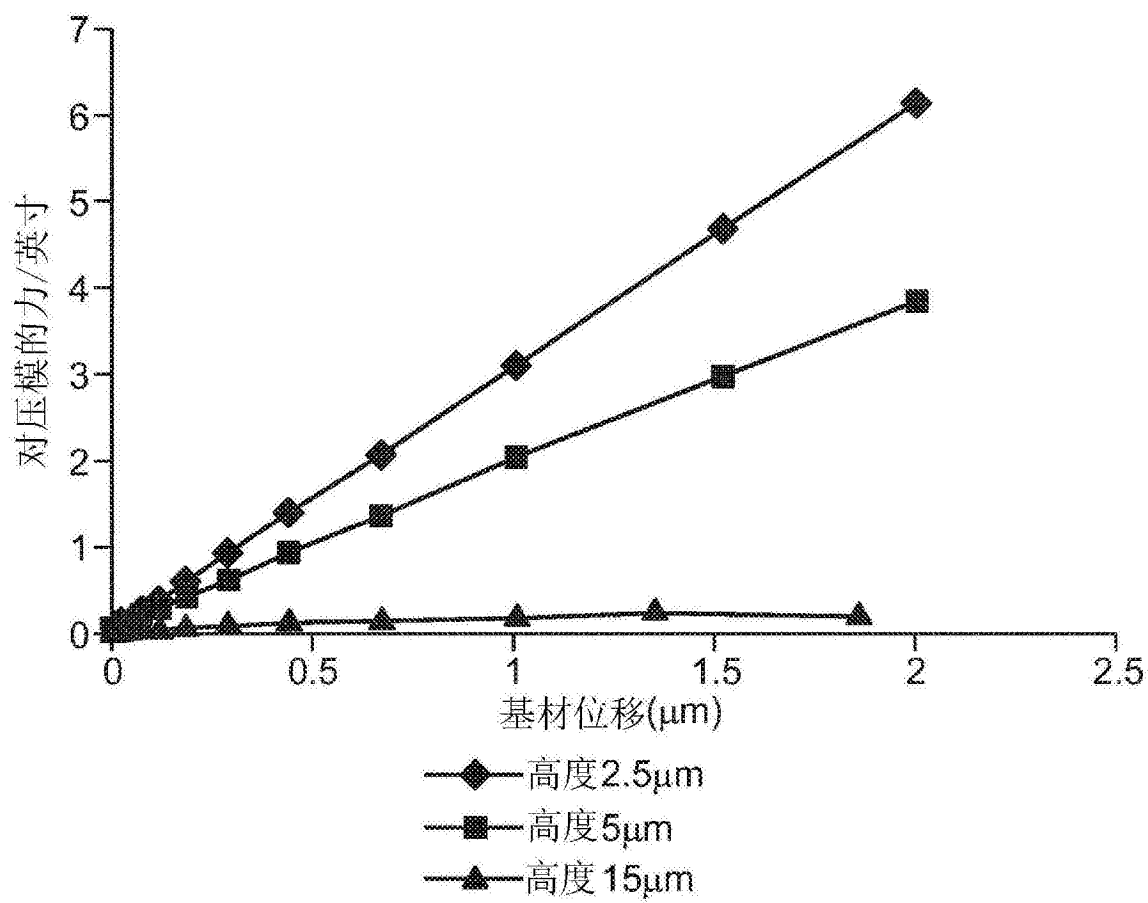


图11