



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101627337 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 200880007421. X

(22) 申请日 2008. 03. 20

(30) 优先权数据

11/726, 771 2007. 03. 22 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 09. 07

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/003684 2008. 03. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02008/118340 EN 2008. 10. 02

(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

G·D·杰科克斯

(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.

G03F 7/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6673287 B2, 2004. 01. 06, 全文.

WO 98/10334 A1, 1998. 03. 12, 全文.

JP 11-145314 A, 1999. 05. 28, 全文.

CN 1079827 A, 1993. 12. 22, 全文.

US 2003/0211341 A1, 2003. 11. 13, 全文.

US 2002/0130444 A1, 2002. 09. 19, 全文.

CN 1693955 A, 2005. 11. 09, 全文.

CN 1916672 A, 2007. 02. 21, 全文.

审查员 李珍珍

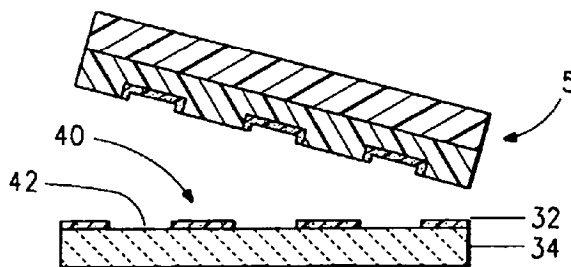
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 3 页

(54) 发明名称

通过处理印模表面在基底上形成功能性材料的图案的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种在基底上形成功能性材料的图案的方法。所述方法使用具有浮雕结构和至少 10 兆帕的弹性模量的弹性印模, 所述浮雕结构具有凸起表面。对印模的至少凸起表面进行处理, 处理方法是使印模暴露于热、辐射、电子、带电流、化学流体、化学蒸汽、以及它们的组合以增强所述表面的润湿性。将功能性材料与液体的组合物施加到浮雕结构上, 并移除所述液体以便在凸起表面上形成薄膜。弹性印模将功能性材料从所述凸起表面转移到基底上, 从而在基底上形成功能性材料的图案。所述方法适于制造用于电子器件和组件的微电路。



1. 一种在基底上形成功能性材料的图案的方法,所述方法包括:
 - a) 由包含氟化化合物的组合物层提供具有浮雕结构的弹性印模,所述氟化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,所述印模具有至少 10 兆帕的弹性模量;
 - b) 至少对所述弹性印模的凸起表面进行处理,所述处理步骤选自等离子体处理、臭氧处理、电晕处理、火焰处理、暴露于电离辐射、暴露于紫外线辐射、暴露于激光辐射、以及它们的组合;
 - c) 将包含所述功能性材料及液体的组合物直接施加到步骤 b) 得到的所述浮雕结构上;
 - d) 从所述浮雕结构上的组合物中移除所述液体,以便在至少所述凸起表面上形成所述功能性材料的薄膜;以及
 - e) 将所述功能性材料从所述凸起表面转移到所述基底上。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于等离子体处理所采用的气流选自氦气、氩气、氢气、氧气、氮气、空气、一氧化二氮、氨气、二氧化碳、以及它们的组合。
3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述处理步骤对所述印模的浮雕结构进行处理。
4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述处理步骤增强在步骤 c) 中所述组合物在至少所述凸起表面上的润湿性。
5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述功能性材料在所述基底上具有介于 0.001 至 1 微米之间的厚度。
6. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于转移步骤包括以小于约 5lbs./cm² 的压力使所述印模的凸起表面与所述基底接触。
7. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述功能性材料选自导电材料、半导体材料、介电材料、小分子材料、生物基材料、以及它们的组合。
8. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述功能性材料选自电活性材料、光敏材料、生物活性材料、绝缘材料、整平材料、阻挡材料、约束材料、有机染料、导电分子、荧光发色团、磷光发色团、药物活性化合物、生物活性化合物、具有催化活性的化合物、光致发光材料、电致发光材料、脱氧核糖核酸 (DNA)、蛋白质、多(寡)肽、和多(寡)糖、以及它们的组合。
9. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述功能性材料包含纳米颗粒,所述纳米颗粒选自导电材料、半导体材料、以及介电材料。
10. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述功能性材料包含导电材料的纳米颗粒,所述方法还包括步骤 f) 烧结所述基底上的纳米颗粒以形成导电材料的连续薄膜。
11. 如权利要求 10 所述的方法,其特征在于烧结包括将所述纳米颗粒加热至最高约 220°C 的温度。
12. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述功能性材料为导电材料,所述导电材料选自银、金、铜、钯、氧化铟锡、以及它们的组合。
13. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述功能性材料为掩模材料。
14. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述移除步骤 d) 选自加热所述组合物、将气

流吹到所述组合物上,蒸发,以及它们的组合。

15. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述弹性印模包含组合物的层,所述组合物选自氟聚合物、能够发生聚合反应的氟化合物、以及它们的组合。

16. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述氟化合物为全氟聚醚化合物。

17. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述弹性印模还包括柔性薄膜的支撑件。

18. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述基底选自塑料、聚合物薄膜、金属、硅、玻璃、织物、纸、以及它们的组合。

19. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述图案被转移到所述基底上的层上,所述基底上的层选自底漆层、粘合剂层、电荷注入层、电荷输运层、以及半导体层。

20. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述液体包含一种或多种化合物,所述化合物选自有机化合物和含水化合物。

21. 根据权利要求 1 的方法在基底上形成的功能性材料的图案。

通过处理印模表面在基底上形成功能性材料的图案的方法

1. 发明领域

[0001] 本发明涉及在基底上形成功能性材料的图案的方法。具体地讲,该方法使用具有凸起表面的弹性印模在基底上形成图案以用于组件和器件的微细加工。

[0002] 2. 相关技术的描述

[0003] 几乎所有电子器件和光学器件均需要进行图案化。一直以来均采用光刻工艺来制造微电子器件以便形成所需的图案。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,并洗掉表面上照射到或未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,对于印刷塑料电子器件而言成本过高。

[0004] 接触印刷是一种用于形成图案化材料的灵活的非光刻工艺。与常规光刻技术相比,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,基本上不需要旋涂设备或后续的显影步骤。此外,微接触印刷可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(其是在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。

[0005] 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,可使用接触印刷来代替光刻。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,布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。当随后把经过印刻的基底浸入金属蚀刻溶液中时,SAM充当抗蚀剂的作用,因此除了受SAM保护的金属区域之外,所有其他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。

[0006] 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,

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。印模施用装置可由弹性体材料制成,例如由聚二甲基硅氧烷(PDMS)制成。

[0007] 尽管已经发现通过硫醇化学作用进行印刷时可以获得 20nm 的特征,但这仅限于少数金属,而且不适用于卷到卷工艺。相比之下,采用将功能性材料直接凸版印刷的方法难以形成分辨率大约 50 微米或更小的功能性材料图案,尤其难以形成 1 至 5 微米的功能性材料的图案。

[0008] 微接触印刷有时候会出现问题,原因在于要印刷的材料不能在弹性印模的浮雕表面上展开或润湿。如果要印刷的材料未覆盖或未充分覆盖印模的浮雕表面,那么在印刷时该材料就不能均匀地转移到基底上,从而导致在基底上形成该材料的不完整图案。

[0009] 因此,希望提供在基底上形成功能性材料的图案的方法。希望通过该方法在基底上直接形成功能性材料的图案。尤其希望在基底上直接形成导电材料的图案,从而免去移除那些未形成图案的导电材料的中间蚀刻步骤。还希望此方法便于使用弹性印模进行微接触印刷,并且能够反复形成 50 微米或更小的分辨率,尤其是大约 1 至 5 微米的分辨率,而且不仅仅限于印刷到金属上。还希望此方法可以避免在图案的无特征区域中转移功能性材料的问题。还希望此方法可以改善所印刷的材料在弹性印模的浮雕表面上的覆盖率,使得形成图案的材料被均匀地转移到基底上。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明提供一种在基底上形成功能性材料的图案的方法。本方法包括提供具有浮雕结构的弹性印模,浮雕结构具有凸起表面,印模具有至少 10 兆帕的弹性模量,并且对印模的至少凸起表面进行处理。将包含功能性材料与液体的组合物施加到印模的浮雕结构上,并充分移除浮雕结构上的组合物中的液体,以便在至少凸起表面上形成功能性材料的薄膜。将功能性材料从凸起表面上转移以在基底上形成图案。

[0012] 附图简述

[0013] 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。

[0014] 图 2 为印版前体的一个实施方案的剖面正视图,该前体在支撑件和底版之间具有弹性体材料层,弹性体材料层暴露于光化辐射。

[0015] 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至少凸起表面和凹陷表面形成的图案,并且该图案与底版的浮雕相反。

[0016] 图 4 为经受气体处理的弹性印模的剖面正视图,它作为处理印模的至少凸起表面的一个实施方案。

[0017] 图 5 为位于旋涂机平台上的弹性印模的剖面正视图,它作为将功能性材料施加到印模的经过处理的表面上的一个实施方案。

[0018] 图 6 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功能性材料层与基底接触。

[0019] 图 7 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功能性材料转移到基底上以形成功能性材料的图案。

[0020] 优选实施方案详述

[0021] 本发明提供一种在基底上形成功能性材料的图案的方法,该图案用于多种应用中的器件和组件,这些应用包括但不限于电子、光学、传感、以及诊断应用。该方法适用于由作为功能性材料的多种活性材料和非活性材料形成图案。该方法不仅限于通过弹性印模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直接形成功能性材料的图案,并且线分辨率小于 50 微米,因此尤其能够形成微电路。采用本发明的方法甚至可以获得 1 至 5 微米的细线分辨率。该方法采用具有浮雕结构的弹性印模进行印刷以转移功能性材料,操作容易,并且不会使印模下陷或明显下陷,或使材料不期望地转移到基底上。与 PDMS 制成的印模相比,这一点尤其突出。该方法使功能性材料在弹性印模上的润湿或展开得以改善,从而使功能性材料更加均匀地覆盖或分布在印模的浮雕结构上。该方法还可以使功能性材料的图案在基底上更好地以图案方式进行转移或印刷。本发明的方法能够在相对大的面积上以微米级分辨率印刷多种功能性材料。该方法还能够印刷后续的覆盖物,并且不会影响一个或多个下面的层的功能。该方法可适用于高速生产工艺,尤其是电子器件和组件的制造工艺,例如卷到卷工艺。

[0022] 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,以用于将功能性材料印刷在基底上。基底上的功能性材料图案为组件或器件提供了有效功能。在一个实施方案中,弹性印模浮雕结构的凸起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,而凹陷表面代表基底上的背景或无特征区域。本发明的方法使用具有至少 10 兆帕 (Mpa) 的弹性模量的弹性印模,它能够在基底上形成多种功能性材料的特征,并且分辨率小于 50 微米。该方法能够形成小于 30 微米的线分辨率,甚至达到 1 至 5 微米的细线分辨率。在功能性材料为例如半导体或介电材料的一些实施方案中,分辨率小于 50 微米是可接受的,因为这样的分辨率符合电子器件和组件的要求。在功能性材料为例如导电材料的一些实施方案中,该方法能够形成 1 至 5 微米的特征。在一个实施方案中,本发明的方法将功能性材料的图案直接印刷在基底上,因此免去了为形成导电图案而与标准微接触印刷相关的中间蚀刻步骤。在一些实施方案中,本发明的方法还可以尽量减少将功能性材料转移到基底上的非图案区域,而此类转移通常是由于印模下陷(即,凹陷部分发生顶部塌陷)所致。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。

[0023] 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、或它们的组合来被固化。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。从凹陷表面到凸起表面的高度也可称为浮雕深度。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。对形成印模的弹性体层的厚度没有具体限制,只要在用于印刷的层中可以形成浮雕结构。在一个实施方案中,弹性体层的厚度介于 1 至 51 微米之间。在另一个实施方案中,弹性体层的厚度介于 5 至 25 微米之间。

[0024] 弹性体层使所得的印模具有至少 10 兆帕、优选大于 10 兆帕的弹性模量。弹性模量是应力增量与应变增量之比。对于本发明的方法而言,弹性模量为杨氏模量,其中在低应变情况下,应力与应变之间为线性关系,使得材料可以从应力和应变复原。弹性模量也可称为弹性系数、弹性模数、或弹性计量单位。弹性模量是普通技术人员所熟知的机械特性。材料的弹性模量和其他机械特性的描述及其分析可见于 Avalone, E. 和 Baumeister III, T. 所编著的“Marks' Standard Handbook for Mechanical Engineers”,第 9 版,第 5 章 (McGrawHill,1987)。Oliver 和 Pharr 在 J. Mater. Res. 7, 1564 (1992) 中描述了测定弹性印模的弹性模量的合适方法。该方法尤其适合于测定薄弹性体层的弹性模量,例如厚度小于 51 微米的形成印模的弹性体层。印刷印模的弹性模量可以在压痕试验器(刻压机)上进行测量,该机器配备了与样本表面垂直并具有已知几何形状的压头尖端。施加递增的负荷直至达到某预设值,将压头尖端推入样本中,然后逐渐减小负荷,直到样本部分或完全地松弛。可在样本上刻制多组压痕。在整个测试过程中对加载/卸载和变形进行连续记录以获得负荷-变形曲线,根据该曲线就可以确定机械特性,例如弹性模量和其他量。按照最初在 J. Mater. Res. 中介绍的由 Oliver 和 Pharr 所描述的方法,对每次刻压的加载/卸载曲线进行分析。

[0025] 形成印模的材料为弹性体,使得印模的至少凸起部分可适形于基底表面,从而促使功能性材料完全转移到基底上。至少 10 兆帕的弹性模量确保印模可通过直接凸版印刷而在基底上反复形成高分辨率的功能性材料的图案。具有至少 10 兆帕的弹性模量的印模能够通过将功能性材料接触印刷到基底上来提供改善的分辨率。在印模具有至少 10 兆帕的弹性模量的一些实施方案中,印模在凹陷区域表现出更小的下陷。在一个实施方案中,弹性印模具有至少 11 兆帕的弹性模量。在一个实施方案中,弹性印模具有至少 15 兆帕的弹性模量。在另一个实施方案中,弹性印模具有至少 20 兆帕的弹性模量。在另一个实施方案中,弹性印模具有至少 40 兆帕的弹性模量。

[0026] 印模可由满足下述要求的任何材料或材料组合加工而成:该材料或材料组合能够通过凸版印刷而在基底上反复形成功能性材料的图案。适于形成弹性印模的聚合物包括但不限于例如氟聚合物;能够发生聚合反应的氟化合物;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;以及丙烯酸酯类聚合物。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)。有机硅聚合物,例如聚二甲基硅氧烷(PDMS),可以使印模具有至少 10 兆帕的弹性模量,从这个意义上讲,有机硅聚合物也是合适的材料。用于弹性印模的材料的选择可部分地取决于施加到印模上或通过印模施加的功能性材料与液体的组合物。例如,被选择用于弹性印模的材料在与组合物具体地讲与液体接触时应不会溶胀。氟聚合物通常耐受有机溶剂(对于功能性材料而言)。与功能性材料配合使用的某些溶剂例如氯仿往往使基于有机硅的印模例如 PDMS 印模溶胀。印模的溶胀将改变其在基底上形成高分辨率图案的能力。聚合物可以是弹性体,或可以在固化后变为弹性体。聚合物本身可以具有感光性,和/或聚合物可以与一种或多种添加剂一起被包含在组合物中,使得组合物具有感光性。

[0027] 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后能够引发一个或多个反应,尤其是光化学反应。在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,但本文将基于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来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。

[0028] 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。

[0029] 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,并且没有多余的末端基团。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、苯甲酰肟酯、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很好地分散。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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 任选地,弹性印模可包括柔性薄膜支撑件,并且优选地是柔性聚合物薄膜。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,而不会翘曲或变形。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。通常支撑件为片材薄膜的形式,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。

[0035] 在提供了弹性印模之后,该方法包括对弹性印模浮雕结构的至少凸起表面进行处理。在一个实施方案中,对印模的浮雕结构进行处理,即处理印模的凸起表面和凹陷表面。对印模浮雕结构的至少凸起表面进行处理有助于使功能性材料在相同表面上展开或润湿。随后,功能性材料可以均匀地覆盖或分布在印模的最终与基底接触并印刷功能性材料图案的表面上。对印模浮雕结构的一个或多个表面进行的处理,使得通常不能在弹性印模上润湿或展开以形成层的一些功能性材料能够在浮雕结构上形成均匀或基本上均匀的层。对印模的至少凸起表面进行处理还有助于使功能性材料的图案以图像方式转移或印刷到基底上。

[0036] 通过使印模经受可提高其表面能的处理,使得对印模的凸起表面或浮雕结构的处理可促进功能性材料在印模上的润湿或展开。可通过使印模暴露于热、辐射、电子、带电气流、化学流体、化学蒸汽、以及它们的组合而对其进行处理。在一个实施方案中,对印模的处

理包括但不限于火焰处理、臭氧处理、以及电子处理,例如电晕处理和等离子体处理。火焰处理使印模处于通过易燃气体和大气空气的燃烧而形成的烈火下,通常为蓝色火焰。臭氧处理使印模处于作为氧气的同素异形体形式所获得的无色气态物质下。电晕处理使印模经受高压放电。等离子体处理使印模经受被施以高电压的气流。可使用各种气体进行等离子体处理,这些气体包括但不限于:氦气、氩气、氢气、氧气、氮气、空气、一氧化二氮、氨气、二氧化碳、以及它们的组合。等离子体处理可在大气或真空条件下进行。处理印模的另一个实施方案包括使印模的至少凸起表面暴露于辐射。辐射处理的一个实例是使印模处于电离辐射下。电离辐射包括但不限于 γ 射线和X射线,它们均可以在暴露阈值下使用,该阈值可防止印模本身产生放射性。处理印模的另一个实例是使印模经受其他形式的辐射,这些辐射与弹性印模的固化或交联无关。其他形式的辐射的实例为波长比使印模固化或光交联所用的波长更短(即,能量更高)的紫外线辐射。处理印模的另一个实例是使印模透过水暴露于激光,从而引发可有效减小含氟聚合物的接触角的表面反应,如“Macromolecules”1996, 29, 4155中所报导。例如,可采用多种波长的准分子激光透过水膜来照射由含氟聚合物构成的印模,以减小印模的接触角,所述多种波长例如185nm、193nm或248nm。对印模的处理应在以下条件下进行:适合于使功能性材料在印模的至少凸起表面上充分润湿,以便于功能性材料以图案方式转移到基底上,但要和功能性材料对印模的粘附保持平衡,不能使二者的粘附程度过高而造成功能性材料无法以图案方式适当地转移(或印刷)到基底上。

[0037] 在一个替代性实施方案中,可通过化学方法对印模的凸起表面进行处理,以提高印模的表面能,从而便于功能性材料在印模表面上展开或润湿。通过化学方法对印模进行处理会使经过处理的印模表面改性,也就是说,与印模表面上存在的一种或多种反应性组分(来自弹性体组合物)发生一个或多个化学改性反应。化学处理不会扭曲或改变印模的浮雕结构。在印模由感光性组合物制成的一个实施方案中,化学处理可使化学物质与在形成该印模的交联(固化)过程之后可能留下的残余未聚合(丙烯酸酯)双键发生反应。对印模的化学处理可以通过使极性官能团(来自化学物质)与未聚合的双键发生反应来提高印模的亲水性,从而改善功能性材料在印模上的润湿,对于那些不能在亲水性液体中溶解或分散的功能性材料而言尤其如此。可通过以下化学方法对印模进行处理,例如将印模浸入到化学溶液中,或使印模的浮雕表面暴露于化学气体或蒸汽。

[0038] 适用于对印模进行化学处理的化学物质包括但不限于:亲核物质,它们通过迈克尔加成过程而容易地并且选择性地与残余的未聚合丙烯酸酯基团发生反应;胺和它们的官能化类似物;(部分)氟化的胺和它们的官能化类似物;以及硫醇和它们的官能化类似物。可以在存在溶剂的情况下,对印模进行化学处理以引发化学改性反应。在不使用溶剂的情况下,采用液体改性试剂,或借助蒸汽/气相试剂也可实现化学改性反应。化学改性反应可经催化或不经催化,并且可以在不会使印模或印模的浮雕图案和几何形状发生变形或改变的条件下在环境温度或稍高温下下进行。一般来讲,处理步骤在室温(约20-25°C)下进行,但也可以在高于或低于室温的温度下进行。将印模暴露于处理能量或处理化学物质达足够的时间,以使功能性材料在印模浮雕结构的至少凸起表面上润湿或展开并形成均匀或基本上均匀的层。一般来讲,暴露时间少于30分钟,优选少于15分钟,更优选少于5分钟,最优选少于3分钟就足以使印模的表面能发生所需的改变。可对上述能量处理或化学物质处理中的任何一种的暴露时间进行调整,从而调节印模的表面能以使其与特定的功能性材

料相匹配,并使功能性材料在印模的凸起表面上实现所需的润湿或展开。对于由特定材料所构成的印模而言,使一种功能性材料充分润湿或展开所用的暴露时间可不同于使另一种功能性材料充分润湿或展开所需的时间。

[0039] 功能性材料是通过微细加工来进行图案化以有利于各种组件和器件中的操作的材料。功能性材料可以为活性材料或非活性材料。活性材料包括但不限于电活性材料、光敏材料、以及生物活性材料。如本文所用,术语“电活性材料”、“光敏材料”和“生物活性材料”是指当受到刺激时表现出预先确定的活性的材料,这些刺激例如为电磁场、电势、太阳能或其他能量辐射、生物刺激场、或它们的任何组合。非活性材料包括但不限于绝缘材料,例如介电材料;整平材料;阻挡材料;以及约束材料。在一个实施方案中,将整平材料印刷在滤色器中的像素图案上面,使得所有像素的高度一致。在一个实施方案中,将阻挡材料印刷成图案以形成屏障,以便阴极中的电荷有利于电荷注入到有机发光二极管(OLED)中的发光聚合物层中。在一个实施方案中,将约束材料印刷成图案,该图案使后续施加的液体的扩散限制在约束材料的图案所限定的特定区域内。非活性材料的功能性材料并不仅限于上述实施方案中所使用的那些功能性材料。活性材料和非活性材料可以是有机物或无机物。有机材料可以是聚合材料或小分子材料。

[0040] 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、以及介电材料。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。

[0041] 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,半导体材料和介电材料为聚合物,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。

[0042] 本发明的方法中所用的功能性材料也包括导电材料、半导体材料和介电材料的纳米颗粒。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。功能性材料包括碳的纳米颗粒,例如碳纳米管、导电碳纳米管、以及半导体碳纳米管。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。

[0043] 术语“光敏材料”旨在表示具有光致发光、电致发光、着色、或感光性的任何材料。除此之外,该术语还旨在包括染料、光学增白剂、光致发光材料、光化辐射反应性化合物、以及光引发剂。在一个实施方案中,光敏材料包括在受到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)的任何材料或材料的组合。光敏材料可包括本身对光化辐射敏感的化合物,和/或可包括一种或多种化合物(例如单体和光引发剂)的组合物,这些化合物使组合物对光化辐射敏感。用于功能性材料的合适光敏材料包括上述作为适用于弹性印

模的感光性组合物和材料的那些材料。在一个实施方案中,光敏材料可以是一种或多种氟化合物,例如氟聚合物、氟化的单体、以及氟化的低聚物,如上针对弹性印模所述。在另一个实施方案中,功能性材料是有机发光聚合物。

[0044] 可称为小分子材料的功能性材料的其他实例可包括但不限于有机染料、导电分子、荧光发色团、磷光发色团、药物活性化合物、生物活性化合物、以及具有催化活性的化合物,这些材料在单独使用或与其他材料形成各种组合时适用于制造用于电子、传感或诊断应用的图案化器件。

[0045] 用于本发明中的生物活性材料(也可称为生物基材料)可包括但不限于:各种分子量的脱氧核糖核酸(DNA)(它们可用作模板或支架,以便将结合到DNA的其他物质安置在清晰界定的几何体中)、以及蛋白质、多(寡)肽、以及多(寡)糖,这些物质在单独使用或与其他物质形成各种组合时适用于制造用于电子、传感或诊断应用的图案化器件。

[0046] 功能性材料通常分散或溶解或悬浮在液体中以形成用于施加到印模的组合物。对用于功能性材料的液体没有限制,并且可以包括有机化合物和含水化合物。在一个实施方案中,该液体是有机化合物并且是醇类化合物。该液体可以是溶剂,也就是说能够溶解另一种物质(即,功能性材料)以形成均匀混合物的物质,或者可以是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各步骤的载体化合物。液体(无论是溶剂还是载体)和功能性材料在施加过程中应至少能够润湿印模的至少凸起表面。液体中功能性材料的量按组合物的总重量计可以为0.001至30重量%。在一个实施方案中,液体中功能性材料的量按组合物的总重量计可以为0.001至15重量%。液体可包含一种或不止一种化合物来作为功能性材料的溶剂或载体。在一个实施方案中,液体包含功能性材料的一种溶剂。在另一个实施方案中,液体溶液包含功能性材料的一种载体化合物。在另一个实施方案中,液体包含功能性材料的两种溶剂,即共溶剂混合物。在使用共溶剂混合物的实施方案中,混合物中的组分可按照以下准则中的一项或多项进行选择:(1)各个溶剂组分的蒸发速率(即,挥发性)不同。(2)各个溶剂组分对特定功能性材料的溶解能力不同。各个溶剂组分的溶解能力和挥发性的差异足够大,使得在组合物中和/或在移除液体时形成梯度。(3)在将液体从印模的浮雕结构上移除的过程中,各个溶剂组分可以在组合物范围内相互混溶。(4)在将液体从印模上移除的过程中,共溶剂混合物继续润湿印模的凸起表面。共溶剂混合物的一个实例包括挥发性很强的(功能性材料的)极好溶剂,它与挥发性较弱的较差溶剂形成二元溶剂溶液。随着该二元溶剂溶液从印模的凸起表面蒸发,溶液的组成不断变化(梯度)。在移除液体以在印模上形成薄膜的过程中,溶液梯度可使功能性材料的特性产生变化。因该干燥梯度而会发生变化的特性包括:芳族小分子(例如半导体物质)的聚集、以及(生物)聚合物(例如DNA)或导电聚合物的构象。由干燥梯度所形成的功能性材料薄膜可具有不同的特性,例如不同的物理特性、化学特性、或生物特性,所述不同的特性可能影响功能性材料在转移到基底上之前或之后的状态。

[0047] 将功能性材料与液体的组合物施加在已经过如上所述处理的印模浮雕结构的至少凸起表面上,以此将该组合物布置在印模上。功能性材料的组合物可以在印模经过处理之后的任何时候施加,优选在处理后的1天以内,更优选在12小时以内,甚至更优选在1小时以内,最优选在5分钟以内施加。可通过任何合适的方法将功能性材料与液体的组合物施加到印模上,这些方法包括但不限于注射、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,将组合物施加到印模上并在印模的浮雕结构上形成层,也就是说组合物在凸起表面和凹陷表面上形成层。印模上的组合物层可以是连续的或不连续的。对组合物层的厚度没有具体限制。在一个实施方案中,组合物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)。

[0048] 该组合物应能够在已经过处理的印模浮雕结构的至少凸起表面上形成层。除了对印模弹性模量的要求之外,弹性印模的某些其他特性(例如印模材料的耐溶剂性)、所经受的处理、以及功能性材料组合物的某些特性(例如溶剂的沸点和功能性材料在溶剂中的溶解度)可以影响特定功能性材料形成层和以图案方式转移到基底上的性能,但微接触印刷领域中的技术人员所具备的技能完全可以确定功能性材料和弹性印模的适当组合。

[0049] 在一个实施方案中,功能性材料处于溶剂的液体溶液中以便于施加到基底上。在另一个实施方案中,功能性材料处于共溶剂混合物中以便于施加到基底上。功能性材料,尤其当其其为纳米颗粒形式时,悬浮在载体体系中以便于施加。

[0050] 当将功能性材料与液体的组合物施加到印模的至少凸起表面上之后,可移除组合物中的部分或全部液体,使功能性材料保留在印模上。充分移除浮雕结构上的组合物中的液体,以便在印模的至少凸起表面上形成功能性材料的薄膜。如果将不止一种化合物用作功能性材料组合物中的液体,则移除所述不止一种化合物的一部分或全部以形成薄膜。可采用任何方式来实施移除操作,所述方式包括使用气体喷射、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,可以在将功能性材料施加到印模上的过程中通过干燥进行移除。通过为功能性材料选择沸点相对较低的溶剂和/或通过施加非常薄(即,小于约1微米)的功能性材料组合物层,可有助于进行有效干燥。充分移除组合物层中的液体,前提条件是,按照浮雕结构的功能性材料的图案被转移到了基底上。在一个实施方案中,印模上的功能性材料薄膜具有介于0.001和2微米之间的厚度。在另一个实施方案中,印模上的功能性材料薄膜层具有介于0.01至1微米之间的厚度。

[0051] 在一个实施方案中,功能性材料基本上不含液体,即不含溶剂或载体,以便在浮雕结构上形成薄膜。在另一个实施方案中,基本上移除组合物中的液体,以在至少凸起表面上形成功能性材料的干燥薄膜,并且使干燥薄膜暴露于气态化合物以增强向基底的转移。对气态化合物没有限制,并且可包括水蒸汽或有机化合物蒸汽。尽管不限于以下所述,但预期将干燥薄膜暴露于气态化合物可使干燥薄膜塑化到一定程度,从而使薄膜变得略微更具有延展性,并且提高功能性材料对基底的粘附能力。通常,气态化合物对干燥薄膜的作用是暂时的,并且应在此后立即或基本上立即将薄膜转移到基底上。

[0052] 在一个替代性实施方案中,本发明的方法可使用已经过表面处理的弹性印模在基底上形成掩模材料的图案,如提交于2006年8月23日的未决美国专利申请11/50806(代理人案卷号IM-1336)中所述。在此实施方案中,可以将掩模材料视为本发明的功能性材料,也就是说,可以将掩模材料施加在印模的至少凸起表面上,并将其转移到基底上以形成图案。掩模材料应至少具有与本文针对功能性材料所述的相同能力,但在掩模材料不是作为各种组件和器件中的活性材料或非活性材料而有利于操作时则除外。在此实施方案中,弹性印模浮雕结构的凹陷表面表示最终将在基底上形成的功能性材料图案,而在基底上形成掩模材料图案的凸起表面表示基底上的背景区域或无特征区域。基底上的掩模材料图案

是电子元件或器件所需的**功能性材料图案的对立或相反图案。基底上的掩模材料图案相应地形成基底上的开口区域图案。将如上所述的作为各种组件和器件中的活性材料或非活性材料而有利于操作的功能性材料施加到基底上的至少开口区域图案。施加功能性材料之后,移除掩模材料。对适合作为掩模材料的材料没有限制,只要其能够满足以下条件:(1)可以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)可以将掩模材料从基底上移除,并且不会对功能性材料产生不利影响。

[0053] 将功能性材料从浮雕结构的凸起表面转移到基底上会在基底上形成功能性材料的图案。转移也可称为印刷。将凸起表面上的功能性材料与基底相接触可以转移功能性材料,使得在将印模从基底上分离时形成功能性材料的图案。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功能性材料均转移到了基底上。可通过任何合适的方法使印模从基底上分离,所述方法包括但不限于剥离、气体喷射、液体喷射、机械装置等等。

[0054] 任选地,可向印模施加压力以确保功能性材料接触基底并完全转移到基底上。用于将功能性材料转移到基底上的合适压力为小于 5lbs./cm²,优选小于 11lbs./cm²,更优选为 0.1 至 0.9lbs./cm²,最优选为约 0.5lbs./cm²。可采用任何方式将功能性材料转移到基底上。可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,从而转移功能性材料。在一个实施方案中,采用手工方式来转移功能性材料。在另一个实施方案中,以自动方式来转移功能性材料,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。对功能性材料层的厚度没有具体限制,而基底上的功能性材料层的典型厚度介于 10 至 10000 埃(0.001 至 1 微米)之间。

[0055] 本发明的方法通常在室温下进行,即在介于 17 至 30°C (63 至 86° F) 之间的温度下进行,但也并非限制在此范围。本发明的方法可在最高约 100°C 的高温下进行,前提条件是该热度不会对弹性印模、功能性材料、基底,以及它们在基底上形成图案的能力产生不利影响。

[0056] 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功能性材料的图案。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功能性材料对基底的粘附。任选地,基底可包括粘合剂层,从而有助于功能性材料从印模转移到基底上。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,并且有助于功能性材料对基底的粘附。基底并非必须经过任何处理或具有粘合剂层,前提条件是印模与基底的表面能之间存在足够的差异,以促使功能性材料转移到基底上。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。基底可包括一个或多个电荷注入层、电荷输运层以及半导体层,图案就被转移到所述层上。

[0057] 对适合作为基底的粘合剂的材料没有限制,前提条件是粘合剂可通过任何方法形成层并且能够有助于功能性材料转移到基底上。在一个实施方案中,粘合剂为丙烯酸胶乳。在另一个实施方案中,粘合剂为热活化粘合剂,它是固体物质,在高温下软化以充当粘合剂。热活化粘合剂的实例包括但不限于聚酰胺、聚丙烯酸酯、聚烯烃、聚氨酯、聚异丁烯、聚苯乙烯、聚乙烯树脂、聚酯树脂、以及这些聚合物和其他聚合物的共聚物和共混物。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 至约 10000 埃之间的厚度。

[0058] 任选地,基底上的功能性材料图案可经受附加的处理步骤,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)等等。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,可对功能性材料图案进行加热,以使颗粒烧结并使图案的线条具有导电性。通过加热金属粉末(例如为纳米颗粒形式)而进行的烧结可形成紧密粘合的团状物,并且不会熔融。通过将导电材料加热至低于约 220°C 的温度,优选低于约 140°C 的温度,使纳米颗粒导电材料烧结成连续的功能性薄膜。

[0059] 本发明提供一种在基底上形成功能性材料的图案的方法,该图案用于多种应用中的器件和组件,这些应用包括但不限于电子、光学、传感、以及诊断应用。该方法可用于形成活性材料或非活性材料的图案以用于电子器件和组件以及光学器件和组件中。此类电子及光学器件和组件包括但不限于射频标签(RFID)、传感器、存储器和后面板显示器。该方法可用于在基底上形成导电材料、半导体材料、介电材料的图案。该方法可用于在基底上形成生物材料和药理学活性材料的图案以用于传感或诊断应用。该方法可使功能性材料形成图案,该图案形成单元或像素的空腔壁以包含其他物质,例如发光材料、滤色器颜料物质,或者该图案限定源极与漏极之间由溶液形成的沟道长度。空腔壁的图案也可称为约束层或阻挡层。该方法可使功能性材料形成图案,该图案形成空腔壁,从而生成用作滤色器像素的单元。滤色器像素可填充有用于滤色器的着色剂物质,包括颜料着色剂、染料着色剂。该方法可使功能性材料形成上电极器件的晶体管沟道,在这些器件中其他物质(例如源极物质和漏极物质)被送进这些沟道中。该方法可使功能性材料在下电极器件的基底的半导体层上形成晶体管沟道,在这些器件中源极物质和漏极物质被送进这些沟道中。可通过任何方法(包括喷墨)将其他物质作为溶液送进基底上的单元中。

[0060] 图 1 至图 3 示出在模制操作中由印模前体 10 来制备印模 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。

[0061] 底版 12 可放置在模壳中和/或借助沿其周边的垫片(未示出)放置,以便有助于形成感光性组合物的均匀层。可不使用模壳或垫片,从而简化形成印模的方法。

[0062] 在图 2 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施加到底版 12 上,所述方法包括但不限于注

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。在所示的实施方案中,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。

[0063] 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。

[0064] 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光敏性,以及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。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、水银蒸汽弧灯、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汽灯,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)。

[0065] 在图 3 中,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 提供了反复形成与软微影印刷方法相关的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结构 26,该浮雕结构具有凹陷表面 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。浮雕结构 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 用于将功能性材料 32 印刷在基底 34 上,而凹陷表面部分 28 则不用于印刷。

[0066] 在图 4 中,使印模 5 经受例如等离子体气体的处理,此作为处理印模的至少凸起表面的一个实施方案。在所示的实施方案中,印模 5 的浮雕结构 26 正在经受被施以高电压的气流的处理。

[0067] 在图 5 中,印模 5 位于旋涂装置的平台 35 上,此作为将功能性材料 32 施加到印模 5 的经过处理的浮雕结构 26 上的一个实施方案。将功能性材料 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、连续的功能性材料层。将功能性材料施加到印模 5 之后,可通过在室温下使其蒸发来将其干燥以移除液体载体。

[0068] 在图 6 中,将具有功能性材料层 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 上的功能性材料与基底 34 的表面 38 接触。

[0069] 在图 7 中,使印模 5 从基底 34 上分离,与基底接触的功能性材料 32 保留在基底上,从而实现转移以形成功能性材料的图案 40。基底 34 包括功能性材料 32 的图案 40、以及未驻留功能性材料的开口区域 42。驻留于基底 34 上的功能性材料 32 形成用于电子器件或组件的图案 40。

[0070] 本发明的方法使用具有至少 10 兆帕 (Mpa) 的弹性模量的弹性印模,它能够在基底上形成多种功能性材料的图案,同时分辨率小于 50 微米,并且可达到至少 1 至 5 微米的精细分辨率。本发明的方法尤其适用于功能性材料不能在(未经处理的)弹性印模表面上润湿或展开的实施方案,并且提供了均匀或基本上均匀的层以便于印刷到基底上。通过使用能量、辐射、化学物质、或它们的组合对印模表面进行处理,可提高印模的表面能并且使功能性材料可以在印模表面上展开和润湿。本发明的方法能够形成具有适当线分辨率的功能性材料的图案,然而该方法的功能可受到但决非仅限于以下因素的影响:对于弹性印模的材料的选择、所印刷的功能性材料、功能性材料的组合物、所用的处理方法的类型、在实施本发明的方法时的条件等等。应当理解,确定最佳的材料和条件以提供电子器件和组件的最终应用所需的线分辨率,是本领域中的普通技术人员所熟知的。

实施例

[0071] 所有百分比均按总组合物的重量计,除非另外指明。

[0072] 实施例 1

[0073] 以下实施例演示了使用弹性体全氟聚醚 (PFPE) 印模将高分辨率、高导电性的银图案印刷到柔性基底上,该印模具有浮雕结构,所述浮雕结构经等离子体处理而提高了其表面润湿能力。

[0074] 制备底版:

[0075] 将 SU-8 2 型负性光致抗蚀剂(得自 MicroChem, Newton, MA) 以 3000rpm 在硅片上涂覆 60 秒,得到 0.6 微米厚的抗蚀剂层。将该涂覆光致抗蚀剂薄膜的硅片在 65°C 下加热 1 分钟,然后在 95°C 下烘烤 1 分钟,使薄膜彻底干燥。随后,将烘烤后的薄膜在波长为 365nm 的 I-liner (OAI Mask Aligner, 200 型) 中透过一掩模暴露 5 秒钟,之后在 65°C 下后烘烤 1 分钟;其中掩模具有由尺寸介于 5 至 250 微米的线条、间隔和矩形形成的图案。最后在 95°C 下最终烘烤 1 分钟之后,使未曝光的光致抗蚀剂在 SU-8 显影剂中显影 1 分钟。显影的薄膜通过氮气干燥并在硅片上形成图案,即用作印模的底版。

[0076] 制备支撑件:

[0077] 在模制 PFPE 印模之前,用粘合剂层制备该印模的支撑件。将紫外光可固化的透明粘合剂 NOA73 (Norland Products ;Cranbury, NJ) 以 3000rpm 旋涂到 5 密耳 (0.0127cm) 的 Melinex[®] 561 聚酯薄膜支撑件上,得到 5 微米厚的薄膜。然后,将该薄膜在氮气环境下暴露于功率为 1.6 瓦特 (20mWatt/cm²) 的紫外线辐射 (350-400nm) 90 秒,使其固化。

[0078] 制备 PFPE 印模:

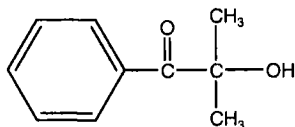
[0079] 使用由 Sartomer 提供的 CN4000 型原样产品,即全氟聚醚化合物 E10-DA。E10-DA 具有如下式表示的结构,其中 R 和 R' 均为丙烯酸酯,E 为 (CH₂CH₂O)₁₋₂CH₂ 表示的直链非氟化烃醚,E' 为 (CF₂CH₂O)(CH₂CH₂O)₁₋₂ 表示的直链氟醚,并且 E10-DA 具有约 1000 的分子量。

[0080] 将 PFPE 二丙烯酸酯预聚物(分子量为约 1000) 与 1 重量%的 Darocur1173 光引

发剂混合,并用 0.45 微米的 PTFE 过滤器进行过滤,从而形成 PFPE 感光性组合物。

[0081] 光引发剂为 Darocur 1173(得自 Ciba Specialty Chemicals, Basel, Switzerland)。Darocur 1173 的结构如下所示。

[0082]



[0083] 将 PFPE 感光性组合物倾注到用作底版的硅片上的已显影光致抗蚀剂图案上,从而形成具有约 25 微米的润湿厚度的层,由此制成印刷印模。

[0084] 然后将支撑件的粘合剂表面施加到背离底版的 PFPE 组合物层上。之后,将 PFPE 层在波长为 365nm 的 I-liner 上暴露于紫外线辐射 10 分钟,以使 PFPE 层固化或聚合并形成模制的印模。然后通过剥离使印模从底版上分离,从而使印模具有与底版上的图案相对应的浮雕表面。

[0085] 使用 Hysitron 原位纳米力学测试系统 (Hysitron Inc., Minneapolis MN) 来测量印刷印模的弹性模量,并根据 Oliver 和 Pharr 在 J. Mater. Res. 7, 1564(1992) 中所描述的测试方法来确定该弹性模量。该原位纳米力学测试系统配备 Berkovich 金刚石压头以便在弹性印模的样本上进行刻压。对于每个印模进行至少两组 25 次的刻压,最大负荷为 100 微牛顿。通过使压痕深度为测得的表面粗糙度的十倍以上但不超过样本总厚度的 10%,使得任何表面效应以及与基底的交互作用减小到最低程度。每组中的各压痕之间相距 10 μ m,各组之间相距至少 1mm。采用 5-2-5 负荷方式进行刻压,其中加载 5 秒钟,保持 2 秒钟(在负荷控制闭环反馈下)以减轻滞后/蠕变效应,然后卸载 5 秒钟。根据 Oliver 和 Pharr 的方法对每次刻压的加载/卸载曲线进行分析以确定弹性模量。从距离顶部 5%到距离底部 20%,曲线的卸载部分的 75%用于计算以确定弹性模量。使用熔融二氧化硅中的一系列压痕,计算出采用本方法分析纳米压痕数据所需的压头面积函数。

[0086] 印刷印模具有 40 兆帕的弹性模量。

[0087] 印模表面处理:

[0088] 采用氧气等离子体处理方法以 44.3cm³/sec 的流量将 PFPE 印模的浮雕结构处理 5 秒钟。此项处理在得自 Plasma Systems, Inc. (North Brunswick, NJ) 的 Plasma-Preen II-973 上进行。

[0089] 将功能性材料施加到印模上:

[0090] 将银组合物薄层涂覆到印模的经过处理的浮雕结构上。所用的功能性材料为 Silverjet DGP50(得自 ANP South Korea),它是醇类银分散体,由具有 50nm 的平均粒度的纳米颗粒组成。将 1.0 克 Silverjet DGP50 与 1.0 克乙醇混合以稀释所购买的分散体,并用尖端超声波破碎仪对其进行 5 分钟的超声处理。用 0.45 微米的 PTFE(聚四氟乙烯)过滤器对分散体进行两次过滤。将过滤后的分散体在经等离子体处理的 PFPE 印模的浮雕表面上旋涂 60 秒钟。在旋涂期间,分散体溶剂蒸发,在印模浮雕表面的凸起部分和凹陷部分上留下一层薄薄的银膜。在将涂覆在经等离子体处理的 PFPE 印模上的银膜转移到柔性基底上之前,使该银膜进一步在热板上在 65°C 下干燥 1 分钟。

[0091] 将银功能性材料印刷到柔性基底上:

[0092] 在将银功能性材料印刷到柔性基底上之前,以 3000rpm 的速率将丙烯酸胶乳粘合剂在Melinex® 561 聚酯薄膜(5 密耳)基底上旋涂 40 秒钟,从而形成层。然后在对流烘箱中,使该胶乳粘合剂层在 140°C 下退火 5 分钟。

[0093] 通过将浮雕凸起部分的最高表面接触转移到基底上的粘合剂面来印刷银膜功能性材料。为了将银从印模转移到基底上,将涂覆有银膜的印模的浮雕表面放置到柔性基底的涂有粘合剂的一面上,所述基底置于 65°C 的热板上,并向印模的支撑件一侧(用手)施加轻微压力。将印模从基底上分离,从而在基底上形成银膜的图案。在对流烘箱中,使柔性基底上的银图案在 140°C 下烧结 3 分钟。烧结步骤使银膜的薄膜电阻降低至 $3\ \Omega/\square$ 。所转移的银膜的膜厚度对于 50 微米的特征而言为约 200nm,对于 5 微米的线条而言为约 70nm。

[0094] 印成的银图案是具有 2 微米分辨率的源极和漏极交叉图案。银图案线条均匀洁净,边缘光平,并且没有中断。在线条之间没有银转移。

[0095] 比较实施例 1

[0096] 重复实施例 1,不同的是在施加银组合物之前,弹性印模未经处理。

[0097] 将银组合物薄层施加到印模的未经改性的浮雕表面上以准备印刷功能性材料。该银溶液未均匀地涂覆在印模的未经改性的表面上。该银溶液在印模的浮雕表面上形成水珠,并且未扩展到整个表面区域。使具有银材料的印模与基底接触,但是银图案未在基底上重现。

[0098] 实施例 2

[0099] 重复实施例 1,不同的是柔性基底未涂覆粘合剂,即柔性基底不包括粘合剂层。

[0100] 通过将浮雕凸起部分的最高表面接触转移到不具有胶乳粘合剂层的Melinex® 561 聚酯薄膜上来印刷弹性印模上的银功能性材料。在使印模与基底接触之前,将银材料旋涂到印模的浮雕表面上,但并不使其完全干燥(银组合物中仍然留有一些溶剂)。采用了下述方式来转移银图案:将涂覆有银膜的印模的浮雕表面放置到柔性基底上,所述基底置于 65°C 的热板上,并向印模的支撑件一侧施加轻微压力。将印模从基底上分离,从而在基底上形成银膜的部分图案。

[0101] 尽管银图案未完全转移到柔性基底上,但银图案的主要部分的确被转移到了基底上。这证明将功能性材料转移到不具有粘合剂层的基底上也是可能的。据信,采用不同基底或使用不同的功能性材料可以实现图案的完整转移。

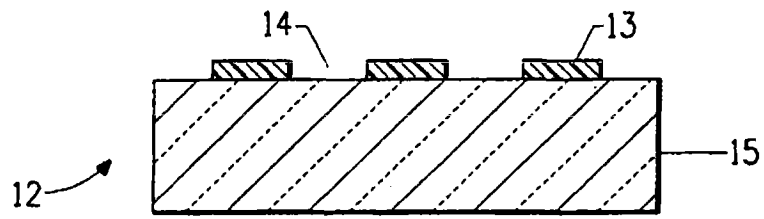


图 1

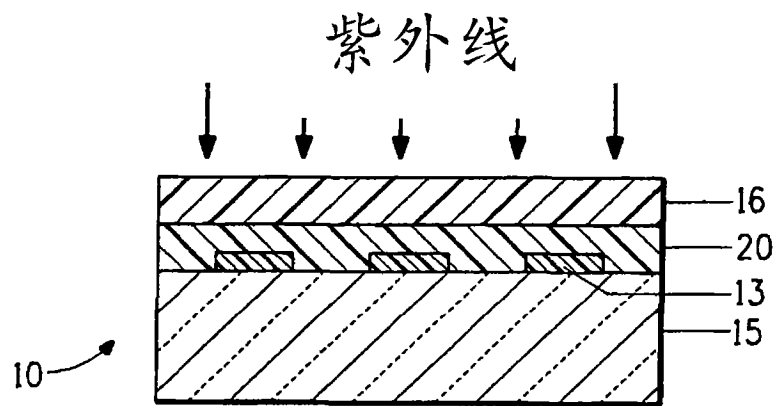


图 2

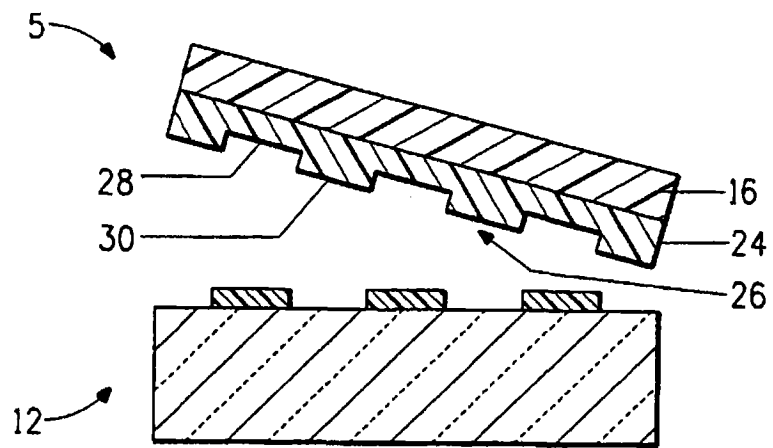


图 3

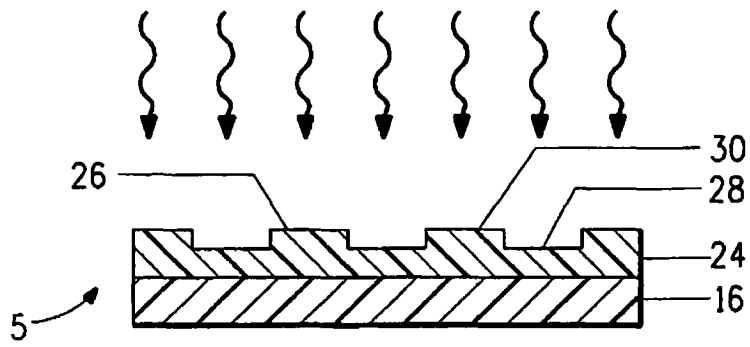


图 4

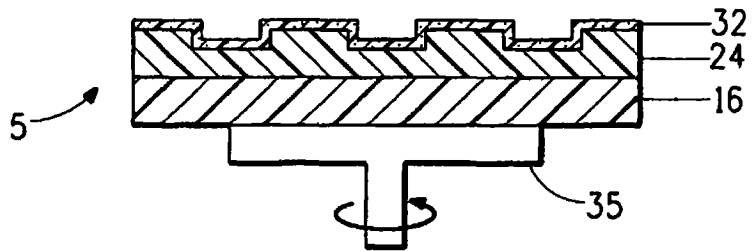


图 5

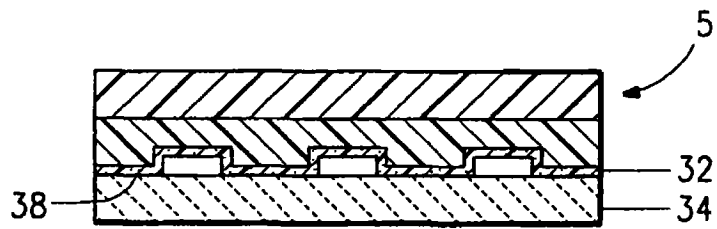


图 6

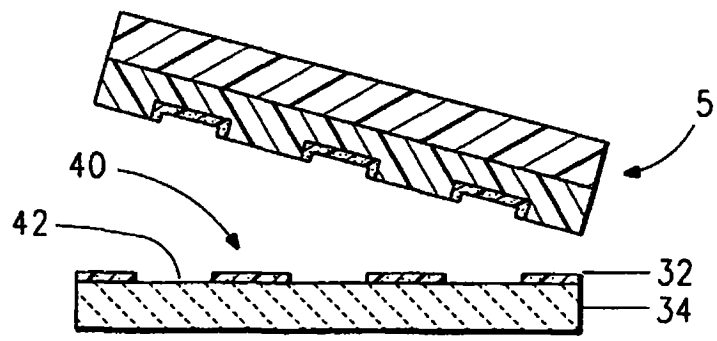


图 7