



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101479662 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 200780024384. 9

B81C 5/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 06. 22

B29C 59/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 51/00 (2006. 01)

11/479, 779 2006. 06. 30 US

审查员 王聪

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 12. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/014641 2007. 06. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02008/005208 EN 2008. 01. 10

(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 M·彼得路希萨米加

G·B·布朗西特 R·布洛姆奎斯特

李喜现

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 朱黎明

(51) Int. Cl.

G03F 7/00 (2006. 01)

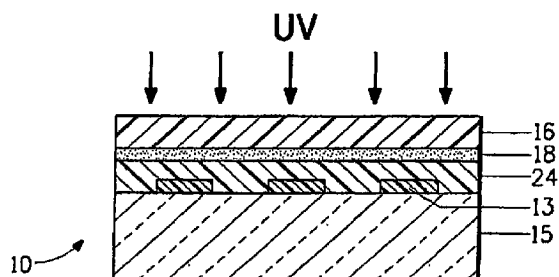
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 2 页

(54) 发明名称

印刷形式前体和由该前体制备压模的方法

(57) 摘要

本发明涉及印刷形式前体和由该前体制造用于软性平版印刷应用的压模的方法。该印刷形式前体包括：组合物层，所述组合物包含能够通过进行光化辐照聚合的氟化化合物；与该组合物层相邻的挠性膜载体，该挠性膜载体能透过光化辐射。

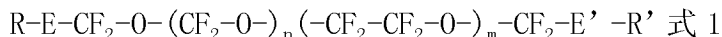


1. 一种用于形成浮雕结构的印刷形式前体,该前体包括:

组合物层,所述组合物包含能够通过光化辐照曝光聚合的氟化化合物;和与该层相邻的挠性膜载体,该挠性膜载体能透过光化辐射;

所述组合物层进行光化辐照曝光后,其弹性模量至少为 10 兆帕斯卡;

所述氟化化合物是全氟聚醚化合物,该全氟聚醚是以下式 1 表示的化合物:

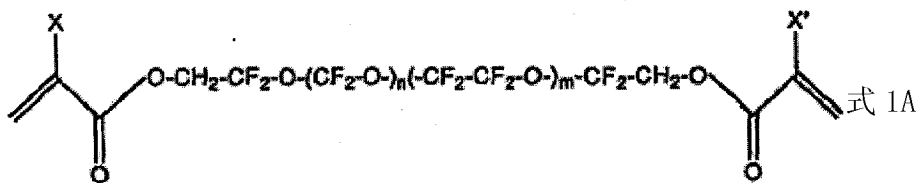


式中, n 和 m 分别表示无规分布的全氟亚甲基氧基和全氟亚乙基氧基主链重复子单元的数量,其中, m/n 的比值可为 0.2/1 至 5/1; E 和 E' 可以相同或不同,各自是选自下组的增量链段: 1-10 个碳原子的直链烷基, 1-10 个碳原子的支链烷基, 1-10 个碳原子的直链烃醚, 和 1-10 个碳原子的支链烃醚; R 和 R' 可以相同或不同,是选自下组的光活性链段: 丙烯酸酯, 甲基丙烯酸酯, 烯丙基, 乙烯基醚。

2. 如权利要求 1 所述的印刷形式前体,其特征在于, n 和 m 使式 1 表示的化合物的分子量为 250-4000。

3. 如权利要求 1 所述的印刷形式前体,其特征在于,式 1 表示的化合物的分子量为 250-4000。

4. 如权利要求 1 所述的印刷形式前体,其特征在于,全氟聚醚是以下式 1A 表示的化合物:



式中, n 和 m 分别表示无规分布的全氟亚甲基氧基和全氟亚乙基氧基主链重复子单元的数量, m/n 的比值可以为 0.2/1 至 5/1, X 和 X' 可以相同或不同,选自氢和甲基。

5. 如权利要求 4 所述的印刷形式前体,其特征在于,全氟聚醚化合物的分子量为 250-4000。

6. 如权利要求 4 所述的印刷形式前体,其特征在于,全氟聚醚化合物的分子量为 900-2100。

7. 如权利要求 1 所述的印刷形式前体,其特征在于,氟化化合物是弹性体。

8. 如权利要求 1 所述的印刷形式前体,其特征在于,组合物层在经过光化辐照曝光后成为弹性体层。

9. 如权利要求 1 所述的印刷形式前体,其特征在于,组合物层的厚度为 5-50 微米。

10. 如权利要求 1 所述的印刷形式前体,其特征在于,载体是选自下组的聚合物膜: 纤维素膜、聚烯烃、聚碳酸酯、聚酰亚胺和聚乙烯。

11. 如权利要求 1 所述的印刷形式前体,其特征在于,所述组合物还包括光引发剂。

12. 如权利要求 1 所述的印刷形式前体,其特征在于,所述组合物还包括氟化的光引发剂。

13. 如权利要求 1 所述的印刷形式前体,其特征在于,所述组合物还包括表面活性剂。

14. 如权利要求 1 所述的印刷形式前体,其特征在于,所述组合物还包括烯键式不饱和

化合物。

15. 如权利要求 1 所述的印刷形式前体,其特征在于,所述组合物还包含选自下组的单体:单官能丙烯酸酯、多官能丙烯酸酯、单官能甲基丙烯酸酯、多官能甲基丙烯酸酯,以及它们的组合。

16. 如权利要求 1 所述的印刷形式前体,其特征在于,所述前体还包括在载体和组合物层之间的粘合剂层。

17. 如权利要求 1 所述的印刷形式前体,其特征在于,所述前体还包括一层在载体和组合物层之间的金属层。

18. 一种由印刷形式前体制造压模的方法,该方法包括:

(a) 向具有浮雕图案的母模上提供权利要求 1-17 中任一项所述的印刷形式前体,该前体包括能透过光化辐照的挠性膜载体和能通过光化辐照曝光进行聚合的氟化化合物的组合物层,使该组合物层与该浮雕图案接触;

(b) 使该组合物层透过载体进行光化辐照曝光,使该层聚合;和

(c) 将聚合的层与母模分离,形成其浮雕表面与母模的浮雕图案对应的压模。

19. 如权利要求 18 所述的方法,其特征在于,光化辐照是紫外线辐射。

20. 一种印刷压模,按照如权利要求 18 所述的方法制造。

21. 一种对基板进行图案化的方法,该方法包括:

(A) 制备如权利要求 18 所述的压模,其中,压模的浮雕表面包括凸起部分和凹陷部分;

(B) 在压模的浮雕表面上提供油墨;和

(C) 将油墨从浮雕表面的凸起部分转移到基板上。

22. 一种对基板进行图案化的方法,该方法包括:

(A) 制备如权利要求 18 所述的压模,其中,压模的浮雕表面包括凸起部分和凹陷部分;

(B) 在基板上提供一层能通过光化辐照曝光进行固化的电子材料;

(C) 将压模压在电子材料层上;

(D) 使电子材料进行光化辐照曝光,以固化该电子材料;和

(E) 将压模与基板上固化的电子材料分离。

印刷形式前体和由该前体制备压模的方法

[0001] 发明背景

[0002] 1. 发明领域

[0003] 本发明涉及印刷形式前体,和由该印刷形式前体形成具有浮雕结构的压模(stamp)的方法,具体地,涉及用于形成具有浮雕表面的压模的印刷形式前体,所述压模可用于电子元件和器件的微型制造。

2. 背景技术

[0004] 软性平版印刷(Soft lithography)的一个共同特征是使用图案化的弹性体块作为压模、模具或者掩模以产生微型图案和微结构。软性平版印刷包括使用具有图案化浮雕结构的弹性体块产生微型图案和结构的若干技术,这些技术包括微接触印刷(μ CP),复制成型(replica molding)(REM),压纹,微转移成型(μ TM),毛细管中微成型(MIMIC),借助溶剂的微成型(SAMIM),以及相转换光刻。

[0005] 在软性平版印刷中使用的压模通常是由聚二甲基硅氧烷(PDMS)组成的弹性材料形成。PDMS表示反应性单体、反应性低聚物或它们的混合物以及填料和聚合催化剂。在制备高精确度的软性平版印刷中使用的压模的现有方法中,将液体PDMS引入呈现负片浮雕微线路图案的模具中。将其上的聚合物固化,产生可从模具去除的固体化的压模。该固体化的压模具有以正片浮雕表示的微线路图案。这正是在软性平版印刷方法的随后步骤中转移到基板上的图案。

[0006] 基于聚二甲基硅氧烷(PDMS)的网状物为软性平版印刷技术提供一些优点。例如,PDMS对紫外光辐照是高度透明的,并具有很低的杨氏模量,该模量使PDMS具有即使在不规则表面也能实现保形接触所需的挠性,没有产生裂纹的可能性。此外,压模的挠性能促使压模容易地从母模脱离并使压模能耐受多个印刷步骤,没有破坏性的易碎特性。但是,PDMS特有的一些性质严重限制了它的能力。第一,基于PDMS的弹性体在接触到大多数有机可溶性化合物时发生溶胀。在大多数软性平版印刷技术中压模的耐溶胀性很重要,因为必须保持特征元件在压模上的保真度(fidelity)。此外,酸性或碱性水溶液与PDMS反应,可能使聚合物链发生断裂。第二,PDMS的表面不容易控制,可能在要求高保真度的印刷过程中造成困难。为此原因,PDMS基模具的图案化表面可以采用等离子体处理然后气相沉积氟烷基三氯硅烷进行氟化。但是,当接触有机溶剂时,这些经氟处理的硅酮仍会发生溶胀。第三,用于PDMS模具的最常用可商购材料,即购自陶氏化学品公司的SYLGARD硅酮弹性体基料的模量太低,不能用于许多应用。这些常用PDMS材料的低模量导致特征元件下垂和弯曲,因此不很适合用于要求精确图案设置和排列的工艺。

[0007] 刚性材料,如石英玻璃和硅也已用于压印平版印刷(imprint lithography)中。这些材料在模量和耐溶胀性方面优于PDMS,但是缺乏挠性。挠性不足抑制了与基板的保形接触,在分离期间在模具和/或复制品上造成缺陷。有时使用真空来保证刚性模具与基板的充分接触是必需的。刚性材料的另一个缺陷是需要使用制造困难和高费用的硬质模具,这类模具通常采用常规光刻或电子束(e^- 束)平版印刷制造。

[0008] PCT 公开 W0 2005/101466 A2 公开了将基于氟化弹性体的材料,特别是全氟聚醚(PFPE)基材料用于高分辨的软性或压印平版印刷应用,如,有机材料的接触模塑,来产生高保真度的特征元件。氟化弹性体材料是耐溶剂性的,因为该材料在普通的烃基有机溶剂或者酸性或碱性水溶液中既不溶胀也不溶解。PFPE 材料具有低表面能,为无毒性,UV 透明的,高透气性,并能固化成为易从母模脱离的弹性体。图案化的模板可以通过将低粘度的液体材料浇铸在母模模板上然后固化该液体材料的方式,由基于弹性体的材料形成。基于弹性体的成型材料的性质可以通过调节构成该材料的组分的组成进行调节。可以将模量从低(约 1Mpa)调整到几个 Gpa。这些图案化的模板或压模是独立式的,即,只有弹性体层形成该压模。

[0009] 由 PFPE 构成的独立式的压模可能存在尺寸不稳定性问题;即,弹性体层在形成和使用期间可能发生形变和翘曲。此外,独立式压模可能具有一定的表面粗糙度,而使压模不能用于印刷高分辨率的图案。此外,很难形成具有均匀厚度的弹性体材料的相对大尺寸(12×12 英寸左右)的独立式压模。

[0010] 美国专利 6,656,308 B2 公开一种制造微接触印刷压模的方法。该方法中,弹性体微接触印刷压模可以通过将弹性体单体或低聚物在模具中固化形成,该模具具有确定微线路图案的光刻胶母模。该模具包括与光刻胶母模相反的挠性背衬组件(flexible backing assembly),该组件包括挠性底板和与该挠性底板层叠的刚性平面片形部件。在挠性底板和平面片形部件之间设置粘合剂。该底板是挠性金属。弹性体单体或低聚物热固化形成热固性的弹性压模。固化后,通过紫外光或激光曝光,将平坦的刚性平面部件与挠性底板分层。挠性底板保留有微接触压模。

[0011] 美国专利 6,656,308 B2 中,平坦的刚性平面部件防止挠性底板因弹性体层热固化时的收缩发生波动,因为单独的挠性底板不足以防止波动问题。制造压模的过程是相当繁复和耗时的,因为该过程包括附加步骤:将挠性底板与刚性平面部件层叠,和在弹性体热固化后使挠性底板与刚性平面部件分层。

[0012] 因此,本领域需要一种印刷形式前体,该前体尺寸稳定,能用于要求高分辨率图案,特别是具有小于或等于 10 微米左右的特征元件的图案的各种软性平版印刷技术。印刷形式前体应能够形成浮雕结构,该结构能够形成适合用于微电子器件和元件的微小间距的电子图案。此外,还需要由印刷形式前体形成压模的简化的方法。

[0013] 发明概述

[0014] 根据本发明,提供一种用于形成浮雕结构的印刷形式前体。该印刷形式前体包括:组合物层,所述组合物包含能够通过进行光化辐照聚合的氟化化合物;与组合物层相邻的挠性膜载体,该挠性膜载体能透过光化辐射。

[0015] 根据本发明另一个方面,提供由印刷形式前体制造压模的方法。该方法包括:(a)向具有浮雕图案的母模上提供印刷形式前体,使组合物层与该浮雕图案接触;(b)透过载体对该组合物层进行光化辐照曝光,使该层聚合;(c)将聚合的层与母模分离,形成其浮雕表面与母模的浮雕图案对应的压模。

[0016] 附图简述

[0017] 图 1 是具有微线路或其他电子线路的浮雕图案的母模的剖视图。

[0018] 图 2 是具有粘合剂层的载体的一个实施方式的剖视图。

[0019] 图 3 是具有在载体和母模之间的氟化弹性体 (PFPE) 层的印刷形式前体的一个实施方式的剖视图。

[0020] 图 4 是图 3 的印刷形式前体的剖视图, 其中弹性体层将经过光化辐照曝光进行固化。

[0021] 图 5 是与母模分离的由印刷形式前体形成的压模的剖视图。压模的浮雕表面与母模的浮雕图案对应, 具体地, 压模表面上的浮雕图案是母模浮雕图案的负片或与之相反。

[0022] 优选实施方式的详细描述

[0023] 在下面的详细描述中, 类似的附图标记表示所有附图中类似的要素。

[0024] 本发明描述一种印刷形式前体和由印刷形式前体制造压模的方法。该压模适合用于软性平版印刷技术, 包括但不限于: 微接触印刷, 压印 (压纹), 复制成型, 微转移成型和微成型。压模包括浮雕结构, 该结构特别适合于在制造电子元件和器件时印刷电子图案, 更适用于印刷微线路。该印刷形式前体包括: 组合物层, 所述组合物包含能够通过光化辐照反应的氟化化合物; 与该光敏层相邻的挠性膜载体, 该挠性膜载体能透过光化辐射。含氟化化合物的组合物也称作光敏组合物。该氟化化合物可以是弹性的, 或者可以在进行光化辐照曝光后成为弹性的。载体为压模提供尺寸稳定性, 使弹性体层在制备期间不发生变形或翘曲。载体还有助于保持压模在整个软性平版印刷最终应用过程中的浮雕结构完整性。具体地, 具有载体的压模是尺寸稳定的, 使弹性浮雕结构可以印刷微米尺寸, 即 1-10 微米或更小的图案。由本发明的印刷形式前体形成的压模还具有印刷浮雕表面, 该表面足够光滑, 以保证印刷的微米规格的电子图案的高分辨率。压模中存在的载体还有助于在软性平版印刷操作期间操作压模。此外, 压模中存在的载体可以延长压模在印刷期间的寿命。本文中压模也称作模板, 或板, 或印刷板, 或印刷形式。

[0025] 除非另外指出, 否则, 本文使用的以下术语具有下面定义的含义。

[0026] “光化辐射”表示能够引发一个或多个反应来改变光敏组合物的物理或化学特性的辐射。

[0027] “可见光辐射或可见光”表示辐射波长约为 390-770 纳米。

[0028] “紫外光辐射或紫外光”表示辐射波长约为 10-390 纳米。

[0029] 注意到, 对可见光和紫外光提供的波长范围是一般性指导, 在通常认为的紫外光辐射和可见光辐射的辐射波长之间可能存在一定程度的重叠。

[0030] 印刷形式前体包括一层对光化辐照敏感的组合物, 即, 该组合物是光敏性的。术语“光敏的”包括其中的光敏组合物能够在感应光化辐照后引发一个或多个反应, 特别是光化学反应的任何体系。在进行光化辐照曝光后, 通过缩合机理或通过自由基加成聚合引发单体和 / 低聚物的链增长聚合。虽然设想了所有的光聚合机理, 但是本发明的组合物和方法可以按具有一个或多个烯键式不饱和端基的单体和 / 或低聚物的自由基引发的加成聚合内容进行描述。该内容中, 在进行光化辐照曝光时, 光引发剂体系可以用作引发单体和 / 或低聚物聚合反应所需的自由基源。

[0031] 该组合物是光敏性的, 因为组合物含有具有至少一个烯键式不饱和基团的氟化化合物, 所述烯键式不饱和基团能够通过光引发的加成聚合形成聚合物。该光敏组合物还包含通过光化辐照活化的引发体系, 以引发光聚合。氟化化合物可具有非末端的烯键式不饱和基团, 和 / 或该组合物可含有一种或多种其他组分, 如能促进交联的单体。因此, 术语“可

光聚合的”用以包括可光聚合的体系,可光交联的体系,或者这两者。如本文所用,光聚合反应也指固化。

[0032] 光敏组合物包含能在进行光化辐照曝光时聚合的氟化化合物。氟化化合物可以是弹性的,或者在进行光化辐照曝光时成为弹性的,因此,该化合物形成基于氟化的弹性体的材料。压模的基于氟化的弹性体材料的层也称作氟化弹性体层,固化层,或固化的弹性体层,或弹性体层。合适的基于弹性体的氟化化合物包括但不限于:全氟聚醚、氟代烯烃,氟化热塑性弹性体,氟化环氧树脂,能通过聚合反应聚合或交联的氟化单体和氟化低聚物。一个实施方式中,氟化化合物具有一个或多个烯键式不饱和端基,这些端基能通过反应聚合形成氟化弹性体材料。基于弹性体的氟化化合物可以均聚,或与如以下聚合物共聚:聚氨酯,聚丙烯酸酯,聚酯,聚硅氧烷,聚酰胺和其他聚合物,以实现要求的印刷形式前体和/或适合其用途的压模的特性。进行光化辐照曝光足以使氟化化合物聚合,并使其能够用作印刷压模,而不必施加高压和/或高于室温的高温。含能通过光化辐照曝光固化的氟化化合物的组合物的优点是组合物能相对快速(如,在小于或等于1分钟内)固化,特别在与热固化组合物如基于PDMS的体系相比时,具有简单的显影过程。含基于弹性体的氟化化合物的组合物的另一个优点是无溶剂,因此在使用组合物时无VOC(挥发性有机化合物)。

[0033] 一个实施方式中,印刷形式前体包括一层光敏组合物,其中,氟化化合物是全氟聚醚(PFPE)化合物。全氟聚醚化合物是包含至少大比例全氟醚链段的化合物,即全氟聚醚。以PFPE化合物的总重量为基准,在PFPE化合物中存在的大比例全氟醚链段大于或等于80重量%。全氟聚醚化合物还可包含一种或多种增量链段,这些链段是非氟化的烃或烃醚;和/或是氟化但不是全氟化的烃或烃醚。一个实施方式中,全氟聚醚化合物包含至少大比例的全氟聚醚链段和光活性的端链段,以及任选的非氟化烃的增量链段。全氟聚醚化合物是以一个或多个烯键式不饱和端基官能化,所述烯键式不饱和端基使该化合物对光化辐照为反应活性(即,光活性链段)。光活性链段也称作可光聚合的链段。

[0034] 对全氟聚醚化合物没有限制,可以包含直链和支链结构,优选全氟聚醚化合物的直链主链结构。PFPE化合物可以是单体的,但通常是低聚物,并在室温为液体。全氟聚醚化合物可以被认为具有低聚全氟醚链段的低聚的双官能单体。全氟聚醚化合物能光化学聚合形成压模的弹性体层。基于PFPE的材料优点是,PFPE是高度氟化的,能耐受有机溶剂溶胀,所述有机溶剂例如有,二氯甲烷,氯仿,四氢呋喃,甲苯,己烷和乙腈等,优选将这些有机溶剂用于软性平版印刷技术。基于PFPE的材料也是疏水性的,水接触角通常大于90°。

[0035] 本实施方式中,对PFPE化合物的分子量没有特别的限制。但是,分子量小于约4000的PFPE化合物形成的组合物的雾度较低,能更有效地完全固化。一个实施方式中,组合物含有分子量如下的PFPE化合物的混合物,分子量范围中,数均分子量为约250-4000。除非另外指出,否则,氟化化合物即PFPE化合物的分子量是:按照GC-MS测定的数均分子量小于约1000,凝胶渗透色谱(GPC)测定的数均分子量大于约1000。

[0036] 由光活性基团官能化的全氟聚醚化合物的制备为本领域皆知。例如,在美国专利第3,810,874号和第3,849,504号中描述了制备具有光活性基团的全氟聚醚化合物的适当方法。

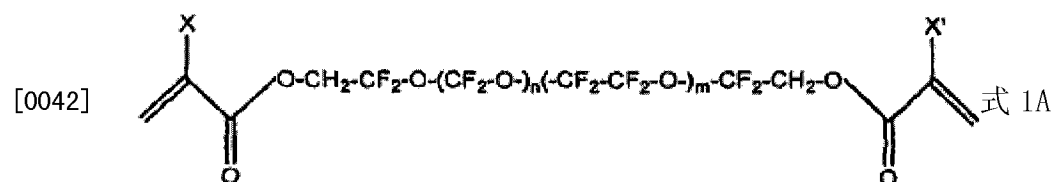
[0037] 一个实施方式中,光敏组合物包含以下式1的全氟聚醚化合物作为氟化化合物:

[0038]
$$R-E-CF_2-O-(CF_2-O)_n(-CF_2-CF_2-O)_m-CF_2-E'-R'$$
 式1

[0039] 式中, n 和 m 分别表示无规分布的全氟亚甲基氧基 (perfluoromethyleneoxy) (CF_2O) 和全氟亚乙基氧基 (perfluoroethyleneoxy) ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$) 主链重复子单元的数量, 其中, m/n 的比值可为 0.2/1 至 5/1; E 和 E' 可以相同或不同, 各自是选自下组的增量链段: 1-10 个碳原子的直链烷基, 1-10 个碳原子的支链烷基, 1-10 个碳原子的直链烃醚, 和 1-10 个碳原子的支链烃醚; R 和 R' 可以相同或不同, 是选自下组的光活性链段: 丙烯酸酯, 甲基丙烯酸酯, 烯丙基, 乙烯基醚。光活性链段 R 和 R' 优选是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。光活性链段是在进行光化辐照曝光时能发生自由基反应, 形成聚合的弹性体产物的可光聚合的链段。烃醚的增量链段可具有一个或多个醚氧原子, 这些醚氧原子在链段的内部和 / 或末端。增量链段 E 和 E' 各自的烷基和烃醚可以是非氟化的, 或可以氟化但不是全氟化的。一个实施方式中, 增量链段 E 和 E' 是 1-10 个碳原子的非氟化的烃醚。

[0040] 式 1 表示的 PFPE 化合物的一个实施方式中, n 和 m 表示无规分布的全氟亚甲基氧基和全氟亚乙基氧基的主链重复子单元的数量, n 和 m 数量的所述重复子单元使式 1 表示的化合物分子量为约 250-4000。在另一个实施方式中, 式 1 表示的 PFPE 化合物的平均分子量约为 250-4000。在式 1 表示的 PFPE 化合物的一个实施方式中, 增量链段 E 和 E' 可以相同或不同, 选自下组: 具有 1-4 个碳原子的直链烷基和具有 1-4 个碳原子的支链烷基。在式 1 表示的 PFPE 化合物的一个实施方式中, 增量链段 E 和 E' 可以相同或不同, 选自下组: 具有 1-4 个碳原子的直链烃醚和具有 1-4 个碳原子的支链烃醚。

[0041] 一个实施方式中, 光敏组合物包含下式 1A 的全氟聚醚化合物作为氟化化合物:



[0043] 式中, n 和 m 分别表示无规分布的全氟亚甲基氧基 (CF_2O) 和全氟亚乙基氧基 ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$) 主链重复子单元的数量, m/n 的比值可以为 0.2/1 至 5/1, X 和 X' 可以相同或不同, 选自氢和甲基。

[0044] 一种制备式 1A 表示的全氟聚醚化合物的适当方法是使全氟聚醚-二醇与烯丙酰氯反应。

[0045] 式 1A 表示的 PFPE 化合物的一个实施方式中, n 和 m 表示无规分布的全氟亚甲基氧基和全氟亚乙基氧基的主链重复子单元的数量, n 和 m 数量的所述重复子单元使式 1A 表示的化合物分子量为约 250-4000。在另一个实施方式中, 式 1A 表示的 PFPE 化合物的平均分子量约为 250-4000。在一个实施方式中, 式 1A 表示的 PFPE 化合物的分子量约为 250-3800。在另一个实施方式中, 式 1A 表示的 PFPE 化合物的分子量约为 900-3000。在另一个实施方式中, 式 1A 表示的 PFPE 化合物的分子量约为 900-2100。

[0046] 分子量小于约 4000, 特别地, 小于约 2000 的形成压模的弹性体层的 PFPE 化合物 (包括式 1 和 1A 的 PFPE 化合物) 的弹性模量至少为 10 兆帕斯卡。具有弹性模量大于 10 兆帕斯卡, 优选大于 20 兆帕斯卡, 最优选大于 35 兆帕斯卡的弹性体层的压模能够印刷用于电子器件和元件的、特征元件与间距的比值低的图案 (该比值由特征元件宽度除以特征元件之间的宽度确定), 以及高长宽比的特征元件 (长宽比由压模上的特征元件宽度除以特征元件高度确定)。

[0047] 压模的弹性模量大于 10 兆帕斯卡的固化的弹性体层表现出有助于印刷过程的减少下垂的现象。压模的浮雕表面的下垂是这样一种现象,即浮雕表面的凹陷区域的最下表面塌陷或者向该浮雕表面的凸起区域的最上表面下垂。下垂也称作压模顶部塌陷。浮雕表面的下垂导致凹陷区域印刷至不应有图像之处。

[0048] 在一个实施方式中,光敏组合物可由一种或多种具有一个或多个聚合官能团的基于氟化弹性体的化合物的混合物构成,所述聚合官能团能进行自由基反应,形成聚合的弹性体产物。在另一个实施方式中,光敏组合物可由一种或多种具有一个或多个聚合官能团的 PFPE 化合物的混合物构成,所述聚合官能团能进行自由基反应,形成聚合的弹性体产物。在另一个实施方式中,光敏组合物可由一种或多种式 1 表示的 PFPE 化合物的混合物构成,形成聚合的弹性体产物。在另一个实施方式中,光敏组合物可由一种或多种式 1A 表示的 PFPE 化合物的混合物构成,形成聚合的弹性体产物。

[0049] 在又一个实施方式中,光敏组合物可包含一种或多种组分和 / 或添加剂以及基于氟化的弹性体的化合物。光敏组合物中可以存在一种或多种组分,只要这些组分与基于氟化的弹性体的化合物的相容程度能够产生透明或基本透明(无混浊或无雾度)的光敏组合物层即可。相容性表示两种或更多种组分能保持分散或相互混溶,没有引起对光化辐照的可感知的散射的能力。当一种或多种组分能溶于氟化化合物时通常能实现相容。相容性经常受到组分的相对比例的限制,不相容性可由在光敏组合物中形成雾度证实。对制备印刷形式,可以容许在曝光之前或期间由这类组合物形成的层的轻微的雾度,但是最好能避免雾度。低雾度或无雾度的光敏组合物能更有效完全地固化,即聚合。因此,将组分的用量限制到相容浓度,即低于产生不希望的光散射或雾度的浓度。

[0050] 一个实施方式中,光敏组合物包括光引发剂和基于氟化弹性体的化合物。另一个实施方式中,光敏组合物包含光引发剂和一种或多种烯键式不饱和化合物以及基于氟化的弹性体的化合物。

[0051] 光引发剂可以是对光化辐照敏感,产生引发聚合反应但没有过分终结的自由基的一种化合物或多种化合物的组合。可以使用任何已知类型的光引发剂,特别是自由基光引发剂,例如:芳族酮、醌、二苯甲酮、苯偶姻醚、芳基酮、过氧化物、双咪唑、苄基二甲基缩酮、羟烷基苯基苯乙酮、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、甲基硫代苯基吗啉代酮、吗啉代苯基氨基酮、 α -卤素苯乙酮、含氧磺酰酮、磺酰酮、含氧磺酰酮、磺酰酮、苯甲酰肟酯、硫代蒽酮(thioxanthrone)、樟脑醌、香豆素酮(ketocoumarin)和迈克尔酮(Michler's ketone)。或者,光引发剂可以是化合物的混合物,当通过辐射活化的感光剂致使混合物提供自由基时,由其中一种化合物提供自由基。液体光引发剂特别适合,因为液体光引发剂能很好分散在组合物中。较好地,引发剂对紫外线辐射敏感。以光敏组合物的重量为基准,光引发剂的存在量一般为 0.001-10.0%。一个实施方式中,以光敏组合物的重量为基准,光引发剂的存在量为 0.5-5 重量%。

[0052] 光引发剂包括基于已知的芳族酮类的无氟光引发剂的氟化的光引发剂。氟化光引发剂是以下特性的光引发剂,其中,具有氟代烷基端基的含氟部分通过使氟化分子中的官能团与光引发剂或其前体的官能团反应而与该引发剂相连,所述相连不能显著降低光子吸收和自由基形成的特性。合适的氟化光引发剂的例子由 Wu 公开于美国专利第 5,391,587 号和第 RE 35,060 号中。一个实施方式中,氟化的光引发剂是氟化的芳族酮。使用氟化光

引发剂的优点是氟化光引发剂通常能与基于氟化弹性体的化合物高度相容,并且能产生透明、无混浊的光敏组合物层。

[0053] 组合物可包含一种或多种能进行光引发加成聚合的烯键式不饱和化合物(也可以指单体)。通常,至少一种烯键式不饱和化合物是非气态的,且在正常大气压下的沸点高于 100℃。所述烯键式不饱和化合物是非氟化的。该组合物可含有单官能或多官能的丙烯酸酯,和/或单官能或多官能的甲基丙烯酸酯。一个实施方式中,含具有 2 个、3 个或更多丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团的单体的组合物能够在进行光聚合过程的同时进行交联。

[0054] 可用于能够通过光化辐照活化的组合物中的单体为本领域皆知,这类单体包括但不限于:加成聚合的烯键式不饱和化合物。加成聚合化合物也可以是低聚物,并可以是单一的低聚物或低聚物的混合物。组合物可含有单一单体或多种单体的组合。以组合物重量为基准,能进行加成聚合的单体化合物的存在量小于 5%,优选小于 3%。

[0055] 合适的单体包括但不限于:醇和多元醇的丙烯酸单酯;醇和多元醇的丙烯酸多酯;醇和多元醇的甲基丙烯酸单酯;以及醇和多元醇的甲基丙烯酸多酯;其中,合适的醇和多元醇包括:链烷醇,亚烷基二醇,三羟甲基丙烷,乙氧基化三羟甲基丙烷,季戊四醇和聚丙烯酰基(polyacryloyl)低聚物。其他合适的单体包括异氰酸酯、酯、环氧化物等的丙烯酸酯衍生物和甲基丙烯酸酯衍生物。可以使用单官能和多官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的组合。

[0056] 组合物可任选含有至少一种表面活性剂,以改进光引发剂与基于氟化弹性体的化合物的分散性,以形成无雾度的分散体。表面活性剂还有助于光敏组合物在母模上的铺展或涂覆,以形成印刷形式前体层。对表面活性剂没有特别的限制,只要表面活性剂能混溶于光敏组合物即可。一般而言,对表面活性剂没有限制,可包括非离子型和离子型(阴离子、阳离子和两性)表面活性剂。一个实施方式中,表面活性剂包含一个或多个氟化部分。适合用于光敏组合物中作为单体的氟化材料的例子有 Zonyl® 产品,型号 PM4700 和 FC3573(得自 DuPont, Wilmington, DE),该组合物还含有表面活性剂。以组合物重量为基准,表面活性剂存在量约为 0.001-1%。

[0057] 光敏组合物可含有其他组分,如热聚合引发剂,加工助剂,抗氧化剂,光敏剂等,以稳定或者增强该组合物。

[0058] 载体是挠性膜,优选是挠性聚合物膜。挠性载体能够顺应或基本顺应压模的弹性体浮雕表面,至可印刷的电子基板,没有发生翘曲或变形。载体也是充分挠性的,能够在从母模剥离压模时与弹性体层一起弯曲。载体可以是能形成膜的几乎任何聚合材料,所述膜是非反应性的,并在制造和使用压模期间的所有状况下保持稳定。合适的膜载体的例子包括纤维素膜,如,三乙酰基纤维素;和热塑性材料如聚烯烃,聚碳酸酯,聚酰亚胺和聚酯。优选聚乙烯膜,如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯。载体也包括挠性玻璃。通常,载体的厚度为 2-50 密耳(0.0051-0.13 厘米)。一个实施方式中,挠性膜厚度为 4-15 密耳(0.010-0.038 厘米)。通常,载体为片形,但不限于片形。载体能透过或基本透过使光敏组合物聚合的光化辐射。载体能够使基于氟化弹性体的组合物的固化层在由印刷形式前体形成压模过程和印刷过程期间稳定并减小其变形。当氟化化合物的分子量小于约 4000,特别是小于约 2000 时,载体的稳定作用显著。印刷压模中存在载体还使压模寿命延长,能够增加压模盖印的数量。此外,在一些终端用途的应用中,用于压模的载体必须是透明的,使

由该压模印刷的材料能固化。例如,压模通过该透明载体曝光,固化由该压模印刷的电子油墨。对有关电子油墨内容中的术语“电子”没有限制,可以包括例如导体,半导体,介电材料等。

[0059] 载体表面可包含增粘表面如底涂层,或者可以进行处理以促进粘合剂层与载体的粘合。该载体的表面可以包含粘合剂材料或底涂层的底层(subbing layer)或者固定层(anchor layer),以达到载体和粘合剂层或者载体和光敏组合物之间的强粘着。较合适的是公开于美国专利第 2,760,863 号和第 3,036,913 号中的底层组合物。可以对载体表面进行火焰处理,用温和酸处理,或电子处理如电晕处理,以促进载体和粘合剂层(或光敏组合物)之间的粘结。

[0060] 只要载体保持其透明性和挠性,载体的一面上还可以包含金属薄层。较好地,金属薄层与基于氟化弹性体的组合物的层相邻并接触。该金属薄层可为压模提供在浮雕表面的凹陷部分和凸起部分之间不同的表面能,因而提高压模的印刷能力。如果在凹陷部分的弹性材料的残留层(即底层)可以通过等离子体处理去除,则尤其如此。适合用作载体上的任选金属层的金属例子以及建议的金属层厚度如下。

[0061]

金属	厚度范围
ITO(氧化铟锡)	10-2000 埃(1-200 纳米)
SiO _x (氧化硅)	10-2000 埃(1-200 纳米)
Al(铝)	10-200 埃(1-20 纳米)
Cr(铬)	10-200 埃(1-20 纳米)
Ti(钛)	10-200 埃(1-20 纳米)
Cu(铜)	10-200 埃(1-20 纳米)

[0062] 载体的一面还可以包含粘合剂层。粘合剂层可以在增粘表面上,或者在载体的底涂层上,或者直接在载体的表面上。粘合剂层覆盖全部或基本上全部载体表面。对粘合剂没有限制,只要粘合剂能光学透过对基于氟化弹性体的组合物进行聚合的光化辐射即可。适合使用的粘合剂可参考“Handbook of Adhesives(粘合剂手册)”, edited by I. Skeist, Third Edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1990, 特别是第 38 章。合适的粘合剂的例子包括但不限于:天然橡胶;丁基橡胶;苯乙烯嵌段共聚物,如苯乙烯-异戊烯-苯乙烯嵌段共聚物和苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物;苯乙烯-丁二烯橡胶;异丁烯均聚物;乙烯-乙酸乙烯酯共聚物;丙烯酸类,如聚(丙烯酸酯)和丙烯酸胶乳;硅酮;聚氨酯,以及它们的组合。一个实施方式中,粘合剂是通过在紫外光中曝光进行活化,结合和固化的粘合剂。一个实施方式中,粘合剂是聚氨基甲酸酯丙烯酸酯。另一个实施方式中,粘合剂可以是全氟聚醚化合物,如由式 1 和 1A 表示的 PFPE 化合物,它们的分子量约为 240-600。这种情况下,由印刷形式前体形成的压模可以是多层的,即具有两层基于氟化弹性体的材料层。粘合剂还包含添加剂,以调节该粘合剂层的粘合性或其他性质,或有助于施涂粘合剂,在载体上形成粘合剂层。对粘合剂层的厚度没有限制。一个实施方式中,粘合剂层的厚度可以为 1-5 微米。另一个实施方式中,粘合剂层厚度小于 1 微米。

[0063] 制造压模的方法

[0064] 参见图 1 至图 5,由印刷形式前体 10 制造压模 5 的方法按成型操作进行。图 1 示出母模 12,该母模具有形成在(母模)基板 15 的表面 14 上的微电子特征元件的负片浮雕图案 13。基板 15 可以是任何光滑或基本光滑的金属,塑料,陶瓷或玻璃。一个实施方式中,

母模基板是玻璃板或硅板。按照本领域技术人员皆知的常规方法,通常在基板 15 上的浮雕图案 13 由光刻胶材料形成。也可以使用塑料接枝膜 (grating film) 和石英接枝膜作为母模。如果需要纳米规格的非常微小的特征元件,则可以采用电子束辐射在硅晶片上形成母模。

[0065] 可以将母模 12 放置在模具外壳和 / 或与隔板 (未示出) 一起沿其周边放置,以帮助形成均匀的光敏组合物层。在没有模具外壳或隔板条件下形成压模,可以简化本发明的方法。

[0066] 在图 2 所示的一个实施方式中,用于印刷形式前体 10 的载体 16 可以通过以下方式制造:在载体 16 上施涂粘合剂层 18,通过光化辐照例如紫外光辐射曝光使粘合剂固化。施涂粘合剂层 18 的步骤可以通过适合提供所需厚度和均匀性的任何方法来完成。在另一个实施方式中 (未示出),载体包括底涂层,或者已进行了处理,以促进光敏组合物与载体的粘结。

[0067] 如图 3 所示,引入光敏组合物 20,在具有浮雕图案 13 的母模 12 的表面上形成层。可以采用任何合适的方法将光敏组合物引入在母模 12 上,所述方法包括但不限于,注射,倾倒,液体浇铸和涂覆。进行涂覆的适当方法的例子包括旋涂,浸涂,缝式涂布,辊涂,刮刀刮涂。一个实施方式中,通过将光敏组合物的液体倾倒在母模上,形成层 20。在母模上形成光敏组合物的层 20,使得进行光化辐射曝光后,固化的组合物形成约 5-50 微米厚度的固体弹性体层。一个实施方式中,氟化组合物的固化弹性体层的厚度约为 10-30 微米。

[0068] 将载体 16 设置在光敏组合物层 20 与母模 12 相反的一面上,如果有粘合剂层 18 时使该层与光敏组合物层相邻,优选接触,形成印刷形式前体 10。一个实施方式中,将载体 16 放置在组合物层 20 上,用手略施加压力,以保证载体与该层的充分接触。可以适合获得印刷形式前体 10 的任意方式,将载体 16 施加在组合物层上。一个实施方式中,可以在载体 16 上放置玻璃平板,以形成均匀厚度的光敏组合物层 20。任选地,在进行曝光固化该层 20 期间可以存在该玻璃板,这样的话,前体可通过该玻璃板曝光。在组合物是由分子量小于 4000 的 PFPE 化合物构成的实施方式中,所述组合物通常是低粘度的,以帮助减少在载体 16 和组合物层 20 之间的滞留空气。

[0069] 如图 4 所示,在通过透明载体 16 对印刷形式前体 10 进行光化辐照曝光时,光敏组合物层 20 聚合形成用于压模 5 的氟化组合物的弹性体层 24。光敏组合物层 20 通过光化辐照曝光进行固化或聚合。通常不必施加额外的压力以将组合物聚合为其弹性态。此外,通常在氮气氛中进行曝光,以消除或减少曝光期间环境中氧的存在,以及氧可以对聚合反应产生的影响。

[0070] 印刷形式前体进行光化辐照曝光,如紫外线 (UV) 或可见光曝光。光化辐射通过透明载体进入光敏材料。曝光后的材料聚合和 / 或交联,并成为固体弹性体层的浮雕表面对应于母模上的浮雕图案的压模或模板。一个实施方式中,在 365 纳米 I- 划线器 (liner) 曝光装置中,适当的曝光能量为 10-20 焦耳。

[0071] 光化辐照源包括紫外光,可见光和红外波长区域。具体光化辐照源的适宜性可以通过光敏组合物的光敏性来控制,具体是用于制备印刷形式前体的基于氟化的弹性体的化合物和任选的引发剂和 / 或至少一种单体。印刷形式前体的优选的光敏性在光谱的 UV 和远可见光区,因为它们能提供更好的室内光稳定性。合适的可见光和 UV 源的例子包括碳弧,

汞蒸气弧,荧光灯,电子闪光设备,电子束设备,激光器和照相泛光灯。最合适的 UV 辐射源是汞蒸气灯,特别日光灯。这些辐射源一般发射 310-400 纳米间的长波 UV 辐射。对这些特定 UV 源敏感的印刷形式前体使用能吸收 310-400 纳米光的基于氟化弹性体的化合物(和引发剂)。

[0072] 如图 5 所示,包括载体 16 的压模 5 通过剥离与母模 12 分离。因为载体和压模承受从母模 12 分离时所需的弯曲,在压模 5 上的载体 16 应有足够的挠性。载体 16 保留有固化的弹性体层 24,提供压模复制与软性平版印刷方法相关的微型图案和微结构所需的尺寸稳定性。压模 5 在与载体 16 相反的一面包括浮雕表面 26,该浮雕表面具有与母模 12 的浮雕图案 13 的负片对应的凹陷部分 28 和凸起部分 30。一个实施方式中,浮雕表面 26 在凸起部分 30 和凹陷部分 28 之间具有不同的高度即浮雕深度,约为 0.1-10 微米。另一个实施方式中,浮雕深度为 0.3-5 微米。压模的浮雕表面可包括一层固化的氟化弹性体材料作为浮雕的凹陷部分的底层(即最下层表面)。又一个实施方式中(未示出),浮雕表面的凹陷部分的最下层表面可以是载体。或者,浮雕表面的凹陷部分的最下层表面可以是粘合剂层或金属薄层。在一些最终应用中,压模的凸起表面为电子器件或元件提供图案。

[0073] 具有弹性体图案化的浮雕表面的压模适合用于软性平版印刷方法,来产生微型图案和微结构。软性平版印刷方法包括微接触印刷(μ CP),复制成型(REM),压纹,微转移成型(μ TM),毛细管中微成型(MIMIC),借助溶剂的微成型(SAMIM),以及相转换光刻。

[0074] 还设想本发明的印刷形式前体可以用于其他应用,如微型透镜阵列,光波导,光学开关,菲涅耳波带板,二进单元,光学元件,滤光器,显示材料,记录介质,微型反应器芯片,以及抗反射涂层元件。

[0075] 实施例

[0076] 除非另外指出,否则,所有百分数都是以组合物的总重量为基准的。

[0077] 术语表

[0078] BHT 丁基化羟基甲苯

[0079] PFPE 全氟聚醚

[0080] FLK-D20 Diol 全氟聚醚二醇(分子量为 2000)

[0081] FLK-D40 Diol 全氟聚醚二醇(分子量为 4000)

[0082] E10-DA/CN4000 PFPE 二丙烯酸酯(分子量为 1000)

[0083] PTFE 聚四氟乙烯

[0084] THF 四氢呋喃

[0085] UV 紫外线辐射

[0086] 实施例 1

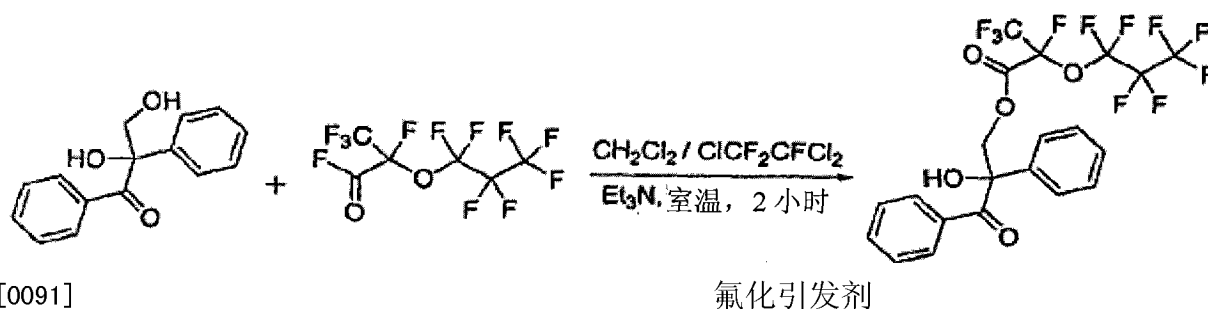
[0087] 下面的实施例显示由具有全氟聚醚(PFPE)和氟化光引发剂的光敏组合物制造压模。

[0088] 按照以下方法制备式 1A 表示的全氟聚醚化合物,D20-DA 二丙烯酸酯。对在装备滴液漏斗、温度计、冷凝器和 N_2 清洗接管的三颈圆底反应烧瓶(250ml)中的 FLK-D20 Diol(从新泽西州斯柔法的萨尔凡-萨勒斯(Solvay Solexis Thorofare,NJ)购得)(10 克,0.005 摩尔,1 当量)和 BHT(1 重量% FLK-D20 0.001 克)在无水 THF(100 毫升)中的溶液进行搅拌。使用冰水浴将该反应烧瓶冷却至 0℃。在 15 分钟内,向 FLK-D20 Diol 的 THF 溶液中滴

加三乙胺 (1.948 克, 0.0193 摩尔, 3.85 当量)。反应保持在 0°C。在 60 分钟内, 通过第二滴液漏斗向该溶液滴加烯丙酰氯 (1.585 克, 0.0185 摩尔, 3.5 当量)。使混合物的温度不超过 5°C。加入烯丙酰氯后沉淀厚层的盐。使该混合物温热至 10-15°C 保持 2 小时, 然后达到室温, 在此温度, 在氮气氛下搅拌混合物过夜。将该反应混合物倒入 500 毫升蒸馏水中, 搅拌 2 小时。用乙酸乙酯或二氯甲烷从该水溶液萃取 D20-DA; 提供约 83% 转化率。通过使溶液从氧化铝柱通过对粗产物进行纯化, 产生透明无色的油状物。制得的全氟聚醚 (预聚物) 化合物的结构为按式 1A 的结构式, 具有丙烯酸酯端基 (其中, X 和 X' 都是 H), 数均分子量约为 2000。

[0089] 按照以下反应过程制备氟化的引发剂。

[0090]



[0091]

[0092]

化合物	结构	分子量 (g)	反应量 (g)	摩尔	体积 (mL)	当量
α -羟基甲基苯偶姻	$C_{15}H_{14}O_3$	242.27	20.00	0.083		1.00
HFPO-二聚酰基氟	$C_6F_{12}O_2$	332.044	32.89	0.099		1.20
二氯甲烷					100	
Freon-113					60	
三乙胺	Et_3N	101.19	8.35	0.083		1.00
产物	$C_{21}H_{13}F_{11}O_5$	554.307	45.76	0.083		

[0093] 制备氟化光引发剂的过程:

[0094] 在一个 500 毫升的圆底烧瓶中加入 α -羟基甲基苯偶姻 (20.14 克)、三乙胺 (Fluka, 8.40 克) 和二氯甲烷 (100 毫升)。室温, 正氮气压力下磁力搅拌该混合物。在单独的烧瓶之中加入 HFPO 二聚酰基氟 (32.98 克) 和 Freon-113 ($CFCl_2CF_2Cl$, 奥尔德里奇 (Aldrich), 60 毫升)。在 30 分钟内, 于 4-5°C, 在该搅拌中的 α -羟基甲基苯偶姻溶液中滴加该酰基氟溶液以控制放热反应。添加完成后, 于室温搅拌该反应器 2.5 小时。

[0095] 反应物用 4×500 毫升的饱和 NaCl 溶液清洗。有机层用 $MgSO_4$ 干燥, 在硅藻土 (celite)/二氯甲烷垫上过滤。TLC 分析表明, 少量的原料留在粗产物中。将产物真空浓缩, 然后溶解于己烷 (100 毫升)。将该溶液预吸收在硅胶上, 并使用 90:10 的己烷:EtOAc 的洗脱液, 通过氧化硅柱进行清洗。分离的所需产物为浅黄色油状物, 该油状物是非对映异构体的混合物 (33 克, 产率为 72%)。

[0096] 通过将 1 重量%的碳基氟化的引发剂与前面制备的全氟聚醚 D20-DA 二丙烯酸酯混合, 制备光敏组合物。室温搅拌该混合物 24 小时。

[0097] 按照以下方式制备印刷形式前体, 将液体的 PFPE 光敏组合物倒在用作母模的 4 英寸硅晶片上的显影后的光刻胶图案上, 形成湿厚度为 25 微米的层。

[0098] 按照以下方式制备载体：通过旋涂方法，以 3000rpm 在 5 密耳（0.0127 厘米）的 Melinex[®] 561 聚酯膜载体上施涂一层可 UV 固化的光学透明的粘合剂（型号 NOA73，从新泽西州的卡瑞本的北方产品公司（Norland Products；Cranbury, NJ）购得），粘合剂层的厚度为 5 微米，然后在氮气氛围中，以 1.6 瓦功率（20 毫瓦 / 厘米²）在紫外线辐射（350–400nm）中曝光 90 秒进行固化。

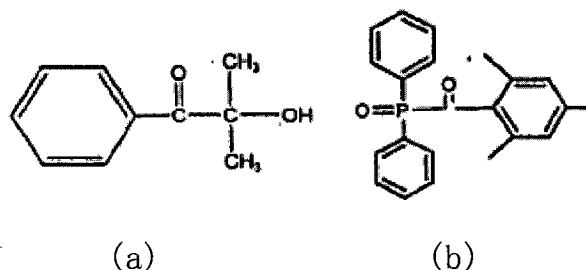
[0099] 将该载体放置在与母模相反的 PFPE 预聚物层（空气层界面）上，使粘合剂与该层接触。使用 365 纳米 I- 划线器（OAI Mask Aligner, 型号 200），使该层通过载体曝光 600 秒，以固化或聚合 PFPE 层，形成压模。然后将压模从母模上剥离，压模上具有对应于母模中图案的浮雕表面。压模的该浮雕表面由光学显微照片表征。该显微照片显示有 10 微米的点和线的特征元件，这些特征元件是光刻胶母模的负片图像。压模具有优良的点和线特征元件，因为没有或仅有很小的缺陷。按照 ASTM D1003，用 Hazegard Plus（得自 BYK Gardner）测量雾度。该模板的雾度为 0.21%。

[0100] 实施例 2

[0101] 下面的实施例显示由具有非氟化光引发剂的全氟聚醚组合物制造压模。

[0102] 按照实施例 1 所述制备全氟聚醚化合物，D20-DA 二丙烯酸酯。按照以下方式制备板的组合物：将 1 重量%的非氟化光引发剂 Darocur 4265（得自瑞士巴塞尔汽巴特种化学品公司（Ciba Specialty Chemicals, Basel, Switzerland），下面说明）与 D20-DA 混合。Darocur 4265 是下式 (a) 和 (b) 所示的两种结构体的 50/50 的混合物。室温搅拌该混合物 24 小时。

[0103]



[0104] 所述非氟化的光引发剂不混溶于 PFPE 预聚物化合物中，形成非均化的混合物。然后，按照实施例 1 中所述的方式使用该非均化的混合物制造 PFPE 压模。

[0105] 压模的浮雕表面由光学显微照片表征。该显微照片显示良好的 10 微米的点和线特征元件以及许多气泡。气泡是在一些点和线特征元件中的缺陷。PFPE 二丙烯酸酯预聚物化合物和引发剂的不混溶性导致在压模中的许多气泡。按照实施例 1 所述测量压模的雾度为 0.48%。具有非氟化光引发剂的压模的雾度明显大于实施例 1 用氟化光引发剂制备的类似压模的雾度。

[0106] 实施例 2 的压模具有较高雾度的原因是 PFPE（预聚物）化合物与非氟化光引发剂的不混溶性。较高雾度影响 PFPE 弹性体层的曝光，使局部交联密度不同，因而影响压模在大区域中的尺寸稳定性。雾度还限制了 PFPE 层的有效均匀固化，和形成电子压印所需的微小特征元件的质量。虽然实施例 2 的压模的浮雕表面有一些气泡，但是该压模因为存在载体而没有发生翘曲或变形，并可以用于某些软性平版印刷的最终用途的应用中。

[0107] 实施例 3 和 4

[0108] 以下实施例表明制备的具有载体和没有载体的压模之间尺寸稳定性的差别。

[0109] 使用 4 英寸 (10.16 厘米) 硅 (Si) 晶片作为母模制造两种压模, 使用硅晶片的原因是能提供高度平坦均匀的表面。

[0110] 按照实施例 1 制造实施例 3 的压模, 不同之处是, 该压模不包含 Melinex[®] 561 聚酯载体。在波长 365 纳米的 I- 划线器中, 在氮气箱中对该层 (通过与母模相反的一面) 曝光。固化的压模的厚度约为 1.5 毫米。该层固化形成没有载体的压模 (即自立式压模), 但是在固化过程中与母模分层并明显变形。

[0111] 按照实施例 1 制造实施例 4 的压模, 不同之处是该压模包括载体。将混合物倒在母模上, 在进行 UV 固化之前, 在 PFPE 预聚物 / 空气界面 (即与母模相反的一面) 上施加具有按照实施例 1 所述的粘合剂层的 5 密耳 Melinex[®] 561 聚酯载体。在 365 纳米波长下, 在氮气箱中该层通过该载体曝光 10 分钟。然后将压模从 Si 晶片上剥离, 压模上具有对应于母模中图案的浮雕表面。该压模在固化期间没有发生变形。通过层叠将压模再次放置在母模上后, 该压模的浮雕区域与 Si 晶片上相应的图案区域匹配, 表明该压模保持了其尺寸稳定性, 并且在整个层叠过程中没有发生变形。

[0112] 实施例 5 和 6

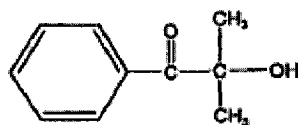
[0113] 以下实施例表明制备的具有载体和没有载体的 PFPE 压模之间表面粗糙度的差别。

[0114] 使用 4 英寸 (10.16 厘米) 硅 (Si) 晶片作为母模制造两种压模, 使用硅晶片的原因是能提供高度平坦均匀的表面, 足以评价压模的表面粗糙度。

[0115] 按照式 1A 的全氟聚醚化合物 D40-DA 是由萨托玛 (Sartomer) 提供并不加处理直接使用。制备的全氟聚醚化合物 (预聚物) 具有式 1A 所示的结构, 具有丙烯酸酯端基 (X 和 X' 都是氢), 分子量约为 4000。

[0116] 对实施例 5, 通过将上面制备的 D40-DA PFPE 预聚物与 1 重量% 光引发剂 Darocur 1173 (得自瑞士巴塞尔汽巴特种化学品公司) 混合制备压模组合物。Darocur 1173 的结构如下。

[0117]



[0118] 于环境温度搅拌该混合物 24 小时。然后, 将均匀的混合物倒在 Si 晶片上, 厚度为 1.5 毫米, 但是在 PFPE 预聚物层上没有施加载体。在波长 365 纳米的 I- 划线器中, 于氮气箱中, 该层从与母模相反的一面曝光 10 分钟, 固化该层并形成压模。固化的压模的厚度约为 1.5 毫米。

[0119] 使用 Nanoscope IV 原子力显微镜 (得自维科仪器 (Veeco Instrument)) 测量压模的表面粗糙度, 该显微镜提供 AFM 图像和表面粗糙度计算。在环境条件下, 以敲击 (Tapping) 模式获得 AFM 图像。测量压模与母模接触的表面的粗糙度。实施例 5 的压模的表面很粗糙, 其均方根粗糙度为 33 纳米。

[0120] 用显微镜没有观察到弹性体层的变形或者该层从用于实施例 5 压模的母模上脱层。但是, 申请人估计实施例 5 的压模的表面粗糙度较高的原因是没有载体在固化期间稳

定该压模,因此有很小范围的尺寸不稳定性。

[0121] 按照与实施例 5 相同的方式制造实施例 6 的压模,不同之处是,在固化前,在 PFPE(预聚物)化合物上施加 5 密耳(12.7 厘米)的 Melinex[®] 561 聚酯膜载体,该载体具有实施例 1 所述的粘合剂层。将压模从 Si 晶片上剥离。实施例 6 的压模具有光滑的表面,均方根表面粗糙度为 4.6 纳米。

[0122] 实施例 6 的压模的表面粗糙度明显小于实施例 5 的压模的表面粗糙度。与实施例 5 具有较粗糙的浮雕表面的压模相比,该压模的光滑表面在印刷过程中提供改进的保形接触,并能在基板上均匀印刷油墨。

[0123] 实施例 7 和 8

[0124] 下面实施例 7 和 8 表明对具有不同分子量的 PFPE 弹性体,在晶片基板上的压模特征元件的下垂的差别。

[0125] 使用由萨托玛(Sartomer)提供的产品型号为 CN4000 的全氟聚醚化合物 E10-DA,不进行处理直接使用。E10-DA 具有式 1 所示的结构,其中, R 和 R' 各自是丙烯酸酯, E 是 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1-2}\text{CH}_2$ 的直链非氟化的烃醚, E' 是 $(\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1-2})$ 的直链烃醚,分子量约为 1000。

[0126] 使用 SU-8 2 型负片光刻胶(得自马萨诸塞州牛顿的微化学品公司(MICROCHEM, Newton, MA)),制备具有逐渐增加线和宽度的图案的 Si 晶片母模。SU-82 型光刻胶用 γ -丁内酯以 5/3 的重量比稀释,制备低高度的线特征元件。以 3000rpm,在 Si 晶片上旋涂稀释的 SU-8 2 型 60 秒。涂覆后的晶片于 65°C 预烘焙 1 分钟,于 95°C 预烘焙 1 分钟。使用 Mask Aligner(实施例中描述),预烘焙的晶片通过具有逐渐增加线和宽度的图案的玻璃光掩模进行 7 秒的 UV 曝光。该玻璃光掩模在曝光期间与预烘焙的晶片的顶部真空接触。将曝光后的晶片在 65°C 后烘焙 1 分钟,95°C 后烘焙 1 分钟,然后,在 SU-8 显影剂(得自微化学公司(MICRO CHEM))中显影 60 秒。由轮廓仪(profiler)(KLA, Tencor P15)测量产生的线特征元件的高度为 350 纳米。

[0127] 对实施例 7,按照以下方式制备压模组合物:将 E10-DA PFPE 预聚物与 1 重量%的光引发剂 Darocur 1173 混合,环境温度下搅拌该混合物 24 小时,用 0.45 微米的 PTFE 过滤器过滤。将均匀混合物倒入制成的 Si 晶片母模中,该母模具有光刻胶图案。

[0128] 通过以 3000rpm 旋涂 60 秒,在 5 密耳的 MELINEX[®] 561 聚酯膜载体上施涂一层 NOA 73 粘合剂,然后在氮气氛中,通过 90 秒的 UV 辐射曝光进行固化。将该载体放置在 PFPE 层上,使粘合剂层与 PFPE 层接触。使用 Mask Aligner,PFPE 层通过载体进行 10 分钟 UV 曝光固化,形成具有载体的压模。然后将压模从 Si 晶片上剥离,压模上具有对应于母模中图案的浮雕表面。

[0129] 将压模放置在平坦的 Si 晶片上,在显微镜下观察线特征元件的下垂。特征元件的下垂始于 50 微米的线和间隔特征元件。由此观察结果,该压模下垂的长宽比(w/h)约为 140。(50 微米(宽度)/350 纳米(高度))。

[0130] 使用装备 Berkovich 金刚石硬度试验压头(142 度内含角)的 Hysitron TriboIndenter,测量压模(弹性体层和载体)的弹性模量。实施例 7 的压模的弹性模量为 44MPa(兆帕斯卡; 10^6 帕斯卡)。没有观察到塑性形变,因此可以认为该载体没有影响模量,测得的弹性模量基本上是压模的基于氟化的弹性体层的弹性模量。

[0131] 对实施例 8, 按照与实施例 6 的压模组合物相同的方式制备压模组合物。按照与实施例 7 压模相同的方式, 使用具有逐渐增加线和宽度的图案的 Si 晶片母模, 制造实施例 8 的压模。

[0132] 将实施例 8 的压模放置在平坦的 Si 晶片上, 在显微镜下观察线特征元件的下垂。特征元件的下垂始于 5 微米的线和间隔特征元件。由此观察结果, 该压模下垂的长宽比 (5 微米 (宽度)/350 纳米 (高度)) 约为 14。

[0133] 实施例 8 的压模的弹性模量为 9 兆帕斯卡。

[0134] 比较实施例 7 和 8 的压模表明, 实施例 8 的压模是由分子量为 4000 的 PFPE 构成, 由于压模的低模量产生的下垂问题, 不足以印刷高长宽比的特征元件。实施例 7 的压模是由分子量为 1000 的 PFPE 构成, 具有较高的弹性模量和较高的长宽比, 并预期能印刷微小特征元件。

[0135] 使用实施例 7 的压模, 在聚对苯二甲酸乙二酯 (Mylar®) 上印刷银油墨 (20 重量% 纳米颗粒银在甲苯中)。该压模印刷 5 微米线宽度的高分辨率的线。如果使用实施例 8 的压模印刷银油墨, 申请人预期印刷的线不如实施例 7 压模印刷的线。即, 实施例 8 的压模不能印刷 5 微米线宽度的高分辨率的线。预见到这种现象, 是因为银油墨不能充分润湿实施例 8 的压模的表面 (因为压模的低表面能), 并且通过印刷浮雕表面的凹陷区域, 压模的下垂会形成低分辨的图像。

[0136] 实施例 9 和 10

[0137] 下面的实施例表明在氟化化合物层和挠性膜之间没有可固化的粘合剂层条件下具有载体的印刷形式前体。

[0138] 对实施例 9, 按照对实施例 7 所述, 制备光敏组合物, 并形成具有载体和粘合剂层的压模。具有该载体的压模的 PFPE 弹性体层在固化时没有发生变形或翘曲。

[0139] 将一条 Highland 6200 带层叠在压模的 PFPE 弹性体层一面的至少一部分上, 并快速去除。该带没有发生上掀或使弹性体层与涂覆粘合剂的载体分层。

[0140] 对实施例 10, 按照对实施例 7 压模所述, 制备光敏组合物并形成具有载体的压模, 不同之处是 Melinex 载体膜不包含可 UV 固化的 NOA 粘合剂层。对与 PFPE 层接触的 Melinex 载体膜表面进行表面处理, 以促进粘结。具有该载体的压模的 PFPE 层在固化时没有发生变形或翘曲。

[0141] 如实施例 9 所述, 将 Highland 6200 带层叠在 PFPE 侧上并快速去除。该带上掀, 或使弹性体层与经过表面处理的载体分层。

[0142] 这些结果表明, 无论是否存在另外的粘合剂层, 载体都能为压模的固化的氟化弹性体层提供尺寸稳定性。但是, 存在另外的粘合剂层能提高氟化的弹性体层与载体的粘合性。

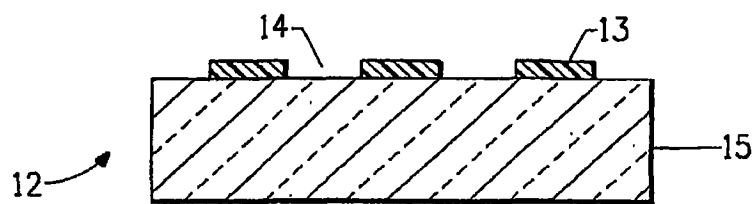


图 1

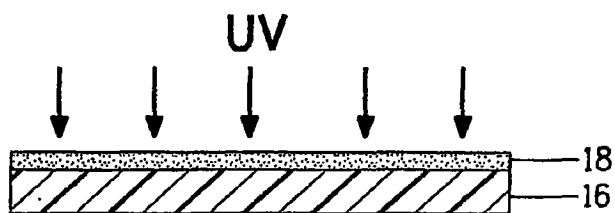


图 2

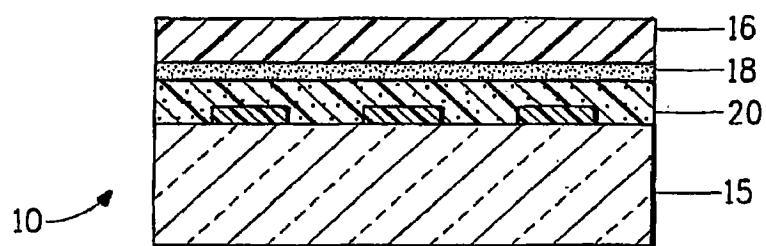


图 3

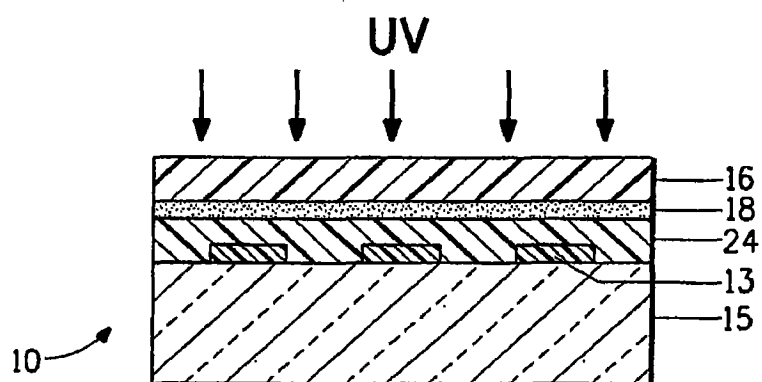


图 4

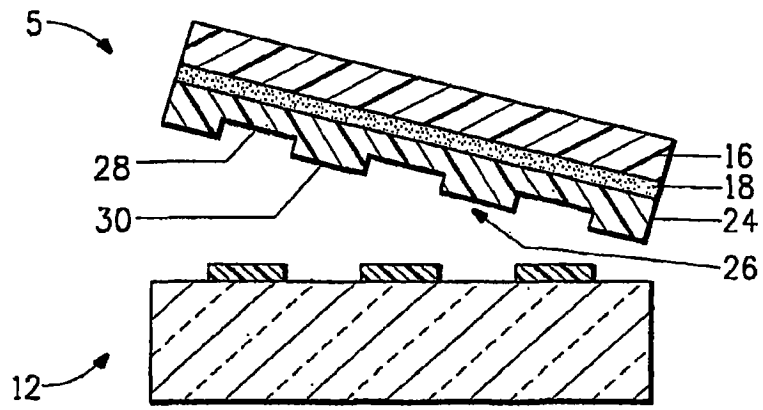


图 5