



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102803562 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201080028067. 6

(22) 申请日 2010. 06. 17

(30) 优先权数据

61/220, 407 2009. 06. 25 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 12. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/038942 2010. 06. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/151471 EN 2010. 12. 29

(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 祖丽君 马修·H·弗雷 姜明燦

杰弗里·H·托奇

(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 张爽 樊卫民

(51) Int. Cl.

G23F 1/02(2006. 01)

G23F 1/08(2006. 01)

(续)

(56) 对比文件

US 2004/0053009 A1, 2004. 03. 18, 第 9 页第
134 段实施例 1, 图 1.

US 2004/0053009 A1, 2004. 03. 18, 第 9 页第

134 段实施例 1, 图 1.

US 4602184, 1986. 07. 22, 说明书第 3-4 页,
图 4.

US 3483049, 1969. 12. 09, 权利要求 1-9.

DE 2030304, 1971. 12. 23, 全文.

US 1313233, 1919. 08. 12, 权利要求 1-9.

GB 1080536, 1967. 08. 23, 全文.

DE 2353936, 1975. 05. 07, 全文.

US 3565707, 1971. 02. 23, 全文.

Amit kumar et al. Patterning
self-assembled monolayers: application in
material science. 《Langmuir》. 1994, 第 10 卷
(第 5 期), 第 1501 页图 3.

Amit Kumar and George M. Whitesides.
Feature of gold having micrometer to
centimeter dimensions can be formed
through a combination of stamping with an
elastomeric stamp and an alkanethiol "ink"
followed by chemical etching. 《Applied
Physics Letters》. 1993, 第 63 卷 (第 14 期),
第 2003 图 2.

James L Wilbur et al. Microcontact
printing of self-assembled monolayers:

(续)

审查员 原霞

权利要求书2页 说明书14页 附图2页

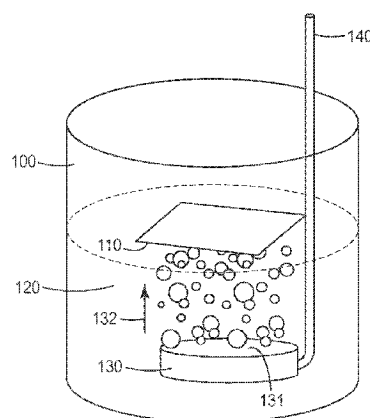
(54) 发明名称

湿式蚀刻自组装单层图案化基材和金属图案
化制品的方法

(57) 摘要

本发明描述了图案化基材的方法, 所述方法
包括提供包含金属化表面的基材的方法, 其中所
述金属化表面具有自组装单层图案化区域和未图
案化区域; 以及在采用起泡气体搅动的液体蚀刻
剂中对所述金属化表面进行湿式蚀刻, 以移除所
述未图案化区域的金属, 形成金属图案。本发明
还描述了金属图案化制品, 所述制品包括基材和
设置在所述基材上的蚀刻的微接触印刷的金属图
案, 其中所述图案具有至少 100 纳米的厚度, 并且

在至少 25cm²的面积内具有至少 50% 的图案特征
均匀度。



[转续页]

[接上页]

(51) Int. Cl.

H05K 3/06(2006.01)

G03F 7/00(2006.01)

B81C 1/00(2006.01)

H01L 21/306(2006.01)

H01L 21/3213(2006.01)

(56) 对比文件

apilication in microfabrication.

《Nanotechnology》.1996, 第7卷(第4期), 第

453 页右栏倒数第1段, 第454-455页, 图3C.

James L Wilbur et al. Microcontact
printing of self-assembled monolayers:
apilication in microfabrication.

《Nanotechnology》.1996, 第7卷(第4期), 第
453 页右栏倒数第1段, 第454-455页, 图3C.

XIA Y et al.. Pattern transfer :
Self-assembled monolayers as
ultrathin resists. 《Microelectronic
engineering》. 1996, 第32卷(第1期), 255-268.

1. 一种图案化基材的方法,所述方法包括:

提供包含金属化表面的基材,所述金属化表面具有自组装单层图案化区域和未图案化区域;以及

在用起泡气体搅动的液体蚀刻剂中对所述金属化表面进行湿式蚀刻,其中从气泡发生表面发出的气泡以基本上垂直于所述金属化表面的方向移动穿过所述液体蚀刻剂,和所述起泡气体冲击所述金属化表面,以移除所述未图案化区域的金属,形成金属图案。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述湿式蚀刻的速率为至少 100nm/min。

3. 一种图案化基材的方法,所述方法包括:

提供包含金属化表面的基材,所述金属化表面具有自组装单层图案化区域和未图案化区域;以及

用液体蚀刻剂对所述基材进行湿式蚀刻,以移除所述未图案化区域的金属,从而形成金属图案,该金属图案在至少 25cm²的面积内具有至少 70% 的图案特征均匀度。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中所述湿式蚀刻包括将包含所述自组装单层图案化区域的所述金属化表面浸入用起泡气体搅动的液体蚀刻剂中。

5. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中所述自组装单层图案化区域是通过微接触印刷印到所述金属化表面上的。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中通过以下步骤对所述自组装单层图案化区域进行微接触印刷:提供包含自组装单层形成分子的着墨弹性体压模;以及

使所述着墨压模接触涂有金属的基材;

其中所述弹性体压模、所述基材或它们的组合具有一个或多个形成所述自组装单层图案化区域的凸起特征。

7. 根据权利要求 3 所述的方法,其中从气泡发生表面发出的气泡以基本上垂直于所述金属化表面的方向移动穿过所述液体蚀刻剂,并且所述气泡冲击所述自组装单层图案化区域。

8. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中包含所述自组装单层图案化区域和未图案化区域的所述金属化表面设置为基本上平行于发出气泡的气泡发生表面。

9. 根据权利要求 1 或 7 所述的方法,其中所述金属化表面设置在距离所述气泡发生表面至少 30 毫米的位置。

10. 根据权利要求 1 或 7 所述的方法,其中所述气泡发生表面的表面积为包含所述自组装单层图案化区域的所述金属化表面的表面积的至少三分之一。

11. 根据权利要求 1 或 7 所述的方法,其中从所述气泡发生表面发出的气泡具有至少 10cm/min 的速度。

12. 根据权利要求 1 或 7 所述的方法,其中所述气泡在所述金属化表面处具有至少 2 毫米的直径。

13. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中所述单层包含有机硫化合物。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述有机硫化合物包含烷基硫醇。

15. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中所述蚀刻剂包含铁离子。

16. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中所述蚀刻剂包含硫脲或硫脲衍生物。

17. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中所述金属选自银或金。

18. 一种金属图案化制品,所述制品包括:

基材和设置在所述基材上的蚀刻的微接触印刷的金属图案,其中所述图案具有至少 100 纳米的厚度,并且在至少 25cm^2 的面积内具有至少 75% 的图案特征均匀度。

19. 根据权利要求 18 所述的金属图案化制品,其中所述图案具有至少 90% 的图案特征均匀度。

20. 根据权利要求 18 所述的金属图案化制品,其中所述金属包括银或金。

21. 一种金属图案化制品,所述制品包括:

基材和设置在所述基材上的蚀刻的微接触印刷的金属图案;其中所述图案包含厚度为至少 250 纳米的银或金,并且在至少 25cm^2 的面积内具有至少 50% 的图案特征均匀度。

22. 根据权利要求 21 所述的金属图案化制品,其中所述金属图案包含厚度为至少 400 纳米的金。

23. 根据权利要求 21 所述的金属图案化制品,其中所述金属图案包含厚度为至少 1 微米的银。

24. 根据权利要求 21 所述的金属图案化制品,其中所述图案具有至少 75% 的图案特征均匀度。

25. 根据权利要求 21 所述的金属图案化制品,其中所述图案具有至少 90% 的图案特征均匀度。

26. 根据权利要求 18-25 中任一项所述的金属图案化制品,其中所述图案包含宽度小于 10 微米的线条特征。

27. 根据权利要求 18-25 中任一项所述的金属图案化制品,其中所述图案具有至少 95% 的开放区域。

28. 根据权利要求 18-25 中任一项所述的金属图案化制品,其中所述基材选自玻璃、硅晶片或聚合物膜。

29. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中以连续方式提供所述基材并进行湿式蚀刻。

湿式蚀刻自组装单层图案化基材和金属图案化制品的方法

背景技术

[0001] 微接触印刷使用通常由聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 制成的微图案化弹性体压模, 在所述压模上涂上油墨并放置在基材上, 使化学反应局限在能形成自组装单层 (SAM) 的油墨分子与基材之间。用该技术得到的图案化 SAM 已用于有选择地蚀刻金属和金属化基材以形成导电图案的防蚀层。

发明内容

[0002] 尽管文献中已描述了多种蚀刻方法, 但本行业将发现一些方法的优点, 这些方法可用于制备具有改善的均匀度和 / 或增加的厚度的金属图案, 尤其是对于相对较大的区域。本行业还会发现具有更高的蚀刻速率的蚀刻方法的优点, 从而提高制造效率。

[0003] 在一些实施例中, 描述了湿式蚀刻 SAM 图案化金属化基材的方法。

[0004] 在一个实施例中, 描述了图案化基材的方法, 该方法包括:

[0005] 提供包含金属化表面的基材, 该金属化表面具有自组装单层图案化区域和未图案化区域; 以及在使用起泡气体进行搅动的液体蚀刻剂中对金属化表面进行湿式蚀刻, 以便从未图案化的区域上移除金属, 形成金属图案。

[0006] 在另一个实施例中, 描述了图案化基材的方法, 所述方法包括: 提供包含金属化表面的基材, 该金属化表面具有自组装单层图案化区域和未图案化区域; 以及以至少 300nm/min 的速率对基材进行湿式蚀刻, 以便从未图案化区域上移除金属, 从而形成金属图案。

[0007] 在实施的每种方法中, 通常用微接触印刷法将自组装单层图案化区域印刷到金属化表面上。优选地, 气泡从气泡发生表面释放出, 并以基本垂直于金属化表面的方向穿过液体蚀刻剂。气泡优选冲击具有图案化自组装单层的金属化表面。

[0008] 在一些实施例中, 包含自组装单层图案化区域的金属化表面设置为基本上平行于发泡的气泡发生表面。金属化表面可以设置在距离气泡发生表面至少 30 毫米的位置。另外, 气泡发生表面的表面积通常为自组装单层图案化表面面积的至少约 1/4。从气泡发生表面发出的气泡具有至少 10cm/min 的速度。另外, 金属化表面处的气泡通常具有至少 2 毫米的直径。

[0009] 这些方法可用于制备各种图案化制品。

[0010] 在一个实施例中, 描述了图案化制品, 所述制品具有基材和设置在基材上的蚀刻的微接触印刷的金属图案, 其中图案具有至少 100 纳米的厚度, 并且在至少 25cm² 的区域上具有至少 50%、75% 或 90% 的图案特征均匀度。

[0011] 在另一个实施例中, 描述了图案化制品, 所述制品具有基材和设置在基材上的蚀刻的微接触印刷的金属图案, 其中图案包含厚度为至少 250 纳米的银或金。

附图说明

[0012] 图 1 为在起泡搅动的蚀刻剂浴中蚀刻 SAM 图案化金属化基材的示意图。

[0013] 图 2 为蚀刻的微接触印刷的金属图案的边缘区域的光学显微照片。

[0014] 图 3 为蚀刻的微接触印刷的金属图案的中心区域的光学显微照片。

具体实施方式

[0015] 定义

[0016] 如本专利申请中所用：

[0017] “自组装单层”通常是指附着（如，通过化学键）至表面并且相对于该表面以及甚至相对于彼此采用优选取向的一层分子。已显示的是，自组装单层如此完全地覆盖表面以致改变该表面的特性。例如，应用自组装单层可导致表面能降低，并且允许选择性地蚀刻未涂有自组装单层的金属。

[0018] “蚀刻剂”是指可通过化学反应、溶解或它们的组合从未图案化区域移除金属的材料（如液体）（例如，通过使材料与可溶解金属或可与金属反应的湿化学溶液接触，以形成可溶解的产物）；

[0019] “硫代”是指式 -S- 表示的二价基团或部分。

[0020] 本发明涉及湿式蚀刻包含金属化表面的基材上的金属的方法，该金属化表面具有未图案化区域和图案化自组装单层 (SAM)。可将图案化 SAM 用作蚀刻防蚀层，并且通常微接触印刷至金属化表面上。

[0021] 本发明通常可用于任何金属或金属化基材。如本文所用，“金属”和“金属化”是指对于预期目的适合导电的元素性金属或合金。

[0022] 尽管本文所述的方法和制品可以采用不透明基材，如硅晶片，但在优选的实施例中，金属化基材通常为涂覆有金属的可见光透明的基材。

[0023] 本文所用的“可见光透明的”是指基材的未金属化区域的透射水平通常为对可见光的至少一种偏振态至少 80% 透射，其中百分透射率归一化为入射（任选偏振）光的强度。具有（如微接触印刷）金属图案的基材区域通常具有较低的透射率。上面具有蚀刻的微接触印刷的金属图案的基材（包括图案化（即金属化）和未图案化（即未金属化）区域）的平均透射率通常为至少 60%。

[0024] 常见可见光透明的基材包括玻璃和聚合物膜。聚合物“膜”基材是柔韧性和强度足以以卷对卷 (roll-to-roll) 方式进行处理的平片形式的聚合物材料。所谓卷对卷，是指将材料卷绕到支承体上或从支承体上退绕，以及用某种方式进行进一步处理的过程。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。可将聚合物膜制成多种厚度，通常在约 5 μm 至 1000 μm 的范围内。在多个实施例中，聚合物膜的厚度在约 25 μm 至约 500 μm 、或约 50 μm 至约 250 μm 或约 75 μm 至约 200 μm 的范围内。卷对卷聚合物膜可以具有至少 12 英寸、24 英寸、36 英寸或 48 英寸的宽度。

[0025] 可用的聚合物膜包括热塑性和热固性聚合物膜。热塑性塑料的实例包括聚烯烃、聚丙烯酸酯、聚酰胺、聚酸亚胺、聚碳酸酯和聚酯。热塑性塑料的其他实例包括聚乙烯、聚丙烯、聚（甲基丙烯酸甲酯）、双酚 A 的聚碳酸酯、聚（氯乙烯）、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚（偏二氟乙烯）。

[0026] （如聚合物膜）基材具有设置在至少一个主表面上的金属涂层。本文中将在上面设置有金属涂层的基材表面描述为基材的金属化表面。金属涂层通常是连续的金属涂层，然后将 SAM 图案化金属区域保留在基材上，并通过湿式蚀刻移除未图案化区域的金属，从而

形成金属图案。

[0027] 金属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)。

[0028] 金属涂层包含元素性金属、合金、金属间化合物、金属氧化物、金属硫化物、金属碳化物、金属氮化物或它们的组合。示例性的金属包括金、银、钯、铂、铑、铜、镍、铁、钢、锡、钽以及这些元素的混合物、合金和化合物。

[0029] 金属涂层可以具有多种厚度。然而,所得的导电性图案的厚度通常等于金属涂层的厚度。尽管本发明的方法也可用于厚度在约 5 纳米至约 50 纳米范围内的相对较薄的图案,但本文所述的方法特别适用于具有至少 60nm、70nm、80nm、90nm 或 100nm 的更大金属图案厚度的制品。在一些实施例中,(如导电性)金属图案的厚度为至少 250nm。在一些实施例中,银微图案具有至少 300nm、400nm、500nm、600nm、700nm、800nm、900nm 和甚至 1000nm 或更大的厚度。在其他实施例中,金微图案具有至少 300nm、350nm、400nm 或更大的厚度。

[0030] 如果需要,可在施加油墨之前通过多种不同的方法中的任一种处理金属化基材表面。任选的处理方法的例子包括紫外光-臭氧清洁、氧等离子体清洁、溶剂脱脂、高压洗涤和去污剂清洁。

[0031] 可以用多种不同的技术获得可生成自组装单层图案的图案化功能分子,包括微接触印刷、蘸笔纳米光刻术、照相平版印刷和喷墨印刷。如本文所用,自组装单层图案化区域为存在自组装单层(如用微接触印刷施加)的金属化表面的一部分。如本文所用,未图案化区域为金属化表面上不存在图案化区域的自组装单层的部分。本发明的范围包括在未图案化区域内存在不同的自组装单层,前提条件是它们的存在不会影响蚀刻。

[0032] 微接触印刷通常利用到浮雕图案化的弹性体压模。可用于形成压模的弹性体包括有机硅、聚氨酯、乙烯丙烯二烯 M 类 (EPDM) 橡胶,以及现有的市售柔性版印刷板材料的系列(例如,以商品名 Cyrel™ 购自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware)。压模可由复合材料制得(例如,前述弹性体之一与织造或非织造纤维增强件组合)。

[0033] 聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 特别可用作压模材料,因为其弹性体的,并具有低表面能(这使得易于从大多数基材移去压模)。PDMS 也可商购。一种可用的市售配方为 Sylgard™184PDMS (Dow Corning, Midland, Michigan)。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。图案化形貌可为例如毫米尺寸、微米尺寸、纳米尺寸或它们的组合。

[0034] 可以通过用本领域已知的照相平版印刷制备图案化光致抗蚀剂来获得用于模制弹性体压模的母模。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。

[0035] 微接触印刷可通过使用由弹性体制成的浮雕图案化的压模或印刷板结合基本上平的基材来进行,从而按照压模或板的浮雕图案将图案化的自组装单层 (SAM) 转移至基材。或者,微接触印刷可通过使用由弹性体制成的基本上平的压模或印刷板结合浮雕图案化的(或结构化的或微结构化的)基材(例如在主表面上具有浮凸的表面结构的涂布的聚合物膜)而进行,从而按照基材的浮雕图案将图案化的自组装单层 (SAM) 转移至基材(如,例如在美国专利申请公布 No. 2008-0095985-A1 (Frey 等人) 中所描述,其描述内容以引用

方式并入本文中)。

[0036] “油墨”包含能够形成自组装单层的分子。形成自组装单层 (SAM) 的各种分子是已知的,如有机硫化合物、有机硅烷和有机磷酸。有机硫化合物包括(例如)烷基硫醇、二烷基二硫化物、二烷基硫化物、烷基黄原酸盐、二硫代磷酸盐和二烷基硫代氨基甲酸盐。该分子的特征在于附接到硫原子上的尾基,其中该尾基沿着其主链具有 14 至 20 个原子,优选为 16、17 或 18 个原子。沿着主链的原子优选为碳原子。

[0037] 优选油墨溶液包含烷基硫醇,例如为直链烷基硫醇:

[0038] $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{X}$

[0039] 其中 n 为亚甲基单元数, X 为烷基链的端基(例如, $\text{X} = -\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等)。优选的是, $\text{X} = -\text{CH}_3$, $n = 15$ 、16 或 17,分别对应 16、17 或 18 的链长。其他可用的链长包括 19 和 20。对于具有用于连接金属的含硫头部基团的线性分子而言,链长确定为沿着键合原子的线性排列的原子数,链长在介于键合到硫原子上的原子与线性排列中最后的碳原子之间并且包括它们。形成单层的分子可以包含其他端基,或者可以是支化的(如具有侧基),前提条件是分子可以形成可用作蚀刻防蚀层的自组装单层。形成 SAM 的分子也可以是部分氟化的或全氟化的,例如提交于 2009 年 12 月 11 日的美国临时专利申请 No. 61/121605 中所述。

[0040] 如本领域所知,此类印刷可以包括使形成 SAM 的分子中的原子或官能团发生移除或改性的取代反应(例如,当在金属 (M)(如银或金)上形成单层时,硫醇 (R-SH 化合物) 转化为硫醇盐 (R-S-M) 单层)。因此,所得的印刷图案可包含在化学上不同于油墨组合物分子的化合物或分子。

[0041] 任选地但优选地,所述油墨组合物还可包含至少一种溶剂。

[0042] 在油墨组合物中使用的合适的溶剂包括醇、酮、芳族化合物、杂环化合物、氟化溶剂等,以及它们的组合。其他可用的溶剂包括二甲基甲酰胺、乙腈、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、乙酸乙酯、四氢呋喃 (THF)、甲基叔丁基醚 (MTBE) 等,以及它们的组合。

[0043] 优选地,可对油墨组合物的溶剂加以选择以使得能相对快速地从压模表面蒸发,因为这也有助于在最短的时间和施加最少的强制气流情况下实现形成 SAM 的分子在压模上或压模内相对均匀的分布。所选择的溶剂不应该使(如 PDMS) 压模过度溶胀。

[0044] 如果需要,油墨组合物可包含相对少量的本领域已知的常用添加剂(例如稳定剂或干燥剂)。

[0045] 可以用本领域已知的方法,用包含能够形成 SAM 的分子的组合物对压模进行“着墨”。

[0046] 在一种方法中,可将用油墨组合物浸渍的施用装置(例如棉拭子或泡沫施用装置)摩擦压模的浮雕图案化表面,随后干燥压模表面的溶剂。在另一方法中,可将压模压贴用油墨组合物浸渍的“油墨垫”,所述油墨垫任选为 PDMS 平板。在另一方法中,压模可从其与印刷表面相对的背面装载油墨组合物。在这后一种方法中,分子在压模中扩散,到达用于印刷的浮雕图案化表面。或者,可以在油墨中浸泡印模的凸纹图案化印刷表面,然后取出并干燥(“浸涂墨”)。所有上述的涂墨方法使得浮雕图案化的压模表面着墨,产生“着墨的表面”。

[0047] 可以用着墨的压模将图案转移至基材的金属化表面,从而在金属化表面上形成至

少一个 SAM 图案化区域和（如相邻的）未图案化区域。当压模的着墨表面包括凸纹图案时，为了向基材的金属化表面转移形成 SAM 的分子图案，可以使着墨的表面与基本上平坦的基材表面相接触，其中 SAM 分子图案基本上与压模的着墨表面上的凸纹图案中的凸起特征的图案相同。在这种过程中，据认为图案根据压模的着墨表面的浮雕图案而得以转移。或者，压模（或者印刷板）的着墨表面可以是大致平坦的，而基材具有浮雕图案。此类“颠倒”微接触印刷方法在（例如）美国专利 No. 6, 518, 168 (Clem 等人) 中有所描述。

[0048] 可将着墨的压模放置成与基材表面接触，使得基材表面与压模的浮雕图案化的表面的凸起区域接触。分子可从压模扩散至基材表面上，在那里它们可形成 SAM。

[0049] 印刷时间（即压模与基材之间的接触持续时间）可以是变化的，这取决于包括例如油墨组合物的浓度和施加至压模的压力在内的因素。在一些实施例中，印刷时间可以小于 1 分钟（优选小于约 30 秒；更优选小于约 10 秒；最优选小于约 5 秒）。

[0050] SAM 图案化基材可以用作防蚀层，它可以在后续的蚀刻步骤中保护下面的基材表面。因此，它可以用作防止被蚀刻剂腐蚀的蚀刻掩模，但基材表面上的其他区域（即没有图案化单层）不受保护，从而可以在暴露的区域中有选择地移除材料（例如金属）。

[0051] 通常用包含蚀刻剂溶液的蚀刻浴进行基材的湿式蚀刻。暴露区域的蚀刻是有选择的，即不会显著蚀刻具有 SAM 图案的表面区域。在一些实施例中，通过湿式蚀刻从每单位面积的 SAM 图案化区域中移除的金属小于约 50%（按质量计）。在优选的实施例中，通过湿式蚀刻从每单位面积的 SAM 图案化区域中移除的金属小于约 25%，小于约 10%，小于约 5%（按质量计）。这可以用已知的方法测定，例如透射光衰减、轮廓测定法、质量分析等。

[0052] 可用的化学蚀刻浴可通过将蚀刻剂物质溶解于水或非水溶剂中而制得（例如，根据蚀刻剂的性质，在搅动或搅拌下、控制 pH、控制温度和 / 或当蚀刻剂物质消耗时补充蚀刻剂物质）。

[0053] 尽管无意于受理论或机理的束缚，但以下讨论涉及蚀刻剂的选择。

[0054] 蚀刻浴通常包含至少一种氧化剂。特别是用于蚀刻银或金的氧化剂可以是较小分子的氧化剂，通常具有小于约 200 克 / 摩尔的分子量。合适的小分子氧化剂包括（例如）溶解氧气存在下的氰化物离子、铁氰化物离子和铁离子。

[0055] 蚀刻浴还通常包含至少一种金属络合物，如硫脲 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 或硫脲衍生物（即具有通式结构 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N})(\text{R}^3\text{R}^4\text{N})\text{C}=\text{S}$ 的一类化合物，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 各自独立地为氢原子或某种有机部分，如乙基或甲基）。硫脲和硫脲衍生物与硫代酰胺有关，如 $\text{RC}(\text{S})\text{NR}_2$ ，其中 R 为甲基、乙基等。在一些实施例中，使用分子量小于约 200 克 / 摩尔的小分子金属络合物。

[0056] 用铁离子作为氧化物的硫脲基蚀刻剂通常为优选的蚀刻剂溶液，尤其是对于蚀刻银或金。

[0057] 氧化物（如硝酸铁）的浓度通常为至少 1mM 或 5mM，并且不大于 500mM 或 250mM。在一些实施例中，氧化物（如硝酸铁）的浓度为至少 10mM、15mM 或 20mM，并且不大于 100mM 或 50mM。

[0058] 在一些实施例中，蚀刻剂包含不存在金属络合物的氧化物，如硫脲。在其他实施例中，金属络合物（如硫脲）在蚀刻浴中的浓度为至少 1mM 或 5mM，并且不大于 250mM 或 100mM。在一些实施例中，金属络合物（如硫脲）的浓度为至少 10mM 或 15mM，并且不大于 100mM。

[0059] 蚀刻剂还可以包含自组装单层形成分子。然而,用没有自组装单层形成分子的液体蚀刻剂可以获得良好的图案特征均匀度、增大的金属图案厚度或它们的组合。

[0060] 通常将蚀刻剂加入蚀刻浴中并使其循环。可以监测并调节浓度,使其在蚀刻期间保持恒定的浓度。

[0061] 本发明并不因蚀刻剂与 SAM 图案化基材接触时用于采用起泡气体搅动蚀刻剂溶液的物理装置(如起泡器装置)而受限。根据蚀刻剂配方和金属,合适的气体可以包括空气、氮气、氧气、氩气、二氧化碳或一氧化碳。

[0062] 尽管将针对装置的类型(即气体分散烧结盘)更加详细地描述方法,但也可以用其他装置提供起泡气体搅动。例如,可以通过沸腾(如通过加热或通过降低环境压力产生沸腾)或空化作用提供起泡气体搅动,其中可以将超声传感器(如超声变幅杆)或超声传感器阵列浸入蚀刻浴中并取向,以便气泡可以上升并冲击接触蚀刻浴的 SAM 图案化基材。

[0063] 也可以通过剪切流入液体蚀刻浴的气流而提供起泡气体搅动。例如,可以用转子(如轴末端具有刀片的旋转转子)分散从单个孔口出来的气流或一连串大气泡。在另一种剪切分散气泡的方法中,可以使转子(如轴上有刀片的转子或磁力搅拌棒)携带环境气体(如空气)并通过剪切该气体而产生气泡。

[0064] 参照图 1,该图为用起泡气体搅动液体蚀刻剂的方法的一般示意图,其中将(如气体分散烧结盘)气体起泡器 130 浸入蚀刻溶液 120 中。气泡发生表面 131(如烧结盘的表面)通常具有通过颗粒(如烧结的玻璃或粉末冶金产品)的部分烧结工艺或通过加工固体材料(如激光穿孔或电火花加工)而形成的小开口(即孔,未示出)。连接到压缩气体源(例如空气压缩机,未示出)上的管 140 迫使空气通过发出气泡的开口进入液体蚀刻剂。可以用气体调节器控制气体(如空气)压力,可以用流量计监测(并控制,对于具有一体化针型阀的转子流量计而言)空气流速。一种合适的气体分散烧结盘可得自 Sigma-Aldrich,商品编码为 CLS3952530C。此类气体起泡器的进气管与烧结玻璃盘的气泡发生表面之间具有 90° 的角度。

[0065] 从气泡发生表面发出的气泡以基本上垂直于金属化表面的方向 132 在蚀刻浴中移动(如上升)。气泡冲击 SAM 印刷的金属化表面。

[0066] 在一个实施例中,具有图案化 SAM 110 的金属化基材表面优选设置为基本上平行于气泡发生表面。在这种情况下,SAM 图案化基材的中心区域和边缘区域与气泡发生表面大约等距离。

[0067] 图案特征均匀度和蚀刻速率受到多个因素的影响。

[0068] 在一些实施例中,已经发现的是,当气泡发生表面(如气体分散玻璃粉)具有微小的孔尺寸(如< 20 微米)时,SAM 图案化基材表面处的气泡尺寸通常较小(如 0.5 至 1 毫米)。在蚀刻过程中,这些微小气泡中的一些会粘附在金属化基材上的某些位置。由于该粘附现象,蚀刻的表面会变得不均匀,未被气泡覆盖的区域会比被气泡覆盖的区域更快地被蚀刻。蚀刻之后,被气泡覆盖的未图案化金属区域可能会保留在基材上。相比之下,在其他实施例中,孔尺寸为至少 40、50 或 60 微米的(如气体分散烧结玻璃)气泡发生表面可以在 SAM 图案化基材表面处产生较大气泡,在某些情况下直径为至少约 2 或 3mm。在一些实施例中,当气泡发生表面的开口具有至少 150、200 或 250 微米的孔尺寸时,气泡的直径在约 2 至 4mm 范围内。此类较大气泡在到达 SAM 图案化基材后往往会聚结并保持移动,而不是粘

住。因此,当起泡气体的气泡尺寸具有足够大的直径时,未图案化的蚀刻表面基本上不含因气泡粘附而产生的金属残余物。尽管无意于受理论的束缚,但推测优选的最大气泡尺寸为大约 5mm 至 10mm。

[0069] 在一些实施例中,已经发现的是,当气泡发生表面与 SAM 图案化金属化基材之间的距离小于某个值时,例如 20 毫米,(如横向)沿着表面然后离开表面鼓动气泡的间距会受到限制。这也会导致某些气泡粘附在金属化基材表面上的某些位置。在一些实施例中,当 SAM 图案化表面与气泡发生表面之间的距离增至(例如)至少 50 毫米(如,对于 $7.5 \times 7.5\text{cm}$ 的样品而言)时,基本上看不到与粘附气泡有关的金属残余物。因此,气泡发生表面(如烧结盘表面)与基材的 SAM 图案化表面之间的距离通常为至少 10 毫米。在一些实施例中,该距离大于 20 毫米,更通常为至少 30 毫米、40 毫米或 50 毫米。

[0070] 可以根据 SAM 图案化基材的样品尺寸选择气泡发生表面(如烧结盘表面)和液体蚀刻剂容器的尺寸。容器的尺寸要大到足以容纳基材。气泡发生表面的尺寸优选为基材的 SAM 图案化区域的尺寸的至少约 $1/10$ 至 $1/8$ 。例如,对于 $7.5\text{cm} \times 7.5\text{cm}$ 的 SAM 图案化基材(基材面积等于 56.25 平方厘米)而言,气泡发生表面(如气体分散烧结盘表面)的直径优选为至少约 3cm(起泡器表面积等于 7.1 平方厘米)。当气泡发生表面的表面积相对于要蚀刻的 SAM 图案化金属化表面而言不够大时,蚀刻剂不会被均匀搅动。相反,气泡主要搅动蚀刻浴的中间区域。这会导致所蚀刻的 SAM 图案化金属化基材的中间区域比边缘区域更快地被蚀刻。为了均匀搅动蚀刻浴,还优选的是气泡发生表面的几何形状类似于容器的几何形状。因此,为了对蚀刻浴进行均匀搅动,圆柱形蚀刻浴容器优选为圆形气泡发生表面;矩形蚀刻浴容器通常优选为矩形气泡发生表面。

[0071] 表面速度等于气泡的体积空气流速(每单位时间的体积)除以起泡区的横截面积。例如对于平的烧结玻璃起泡器而言,起泡区的横截面积与发出气泡的起泡器表面(孔加上孔之间的任何材料)投射到垂直于气泡流动方向的平面上的投影面积近似。当空气流速较低时,单位时间产生的气泡较少,从气泡发生表面发出气泡时的气泡速度较慢。然而,即使具有仅约 10cm/min 的表面速度,与根本未使用起泡气体鼓动时观察到的速率相比,蚀刻速率也可以至少变为两倍。另外,约 50cm/min 的表面速度可使蚀刻速率至少增至三倍(如增至至少 100nm/min)。当空气流速较高时,单位时间产生更多的气泡,气泡的速度更快。较高的速度可以使蚀刻溶液连续循环。在一些实施例中, SAM 图案化金属化基材表面处的气泡覆盖百分比通常为至少 30%、40% 或 50%,并且通常不大于约 70%。然而,由于气泡速度增大,气泡会在与 SAM 图案化基材表面碰撞后聚结,或者从表面拂过(如横向),从而防止气泡粘附和保留在 SAM 图案化金属化表面上。

[0072] 已发现,蚀刻速率会随着表面速度的增加(如通过增加体积空气流速而引起)而增大,直到速度达到约 100cm/min 至 150cm/min。之后,对于某些蚀刻情况而言,提高空气流速和速度不会显著地进一步提高蚀刻速率。当速度超过约 340cm/min 并且样品尺寸较小(如 $< 10\text{厘米} \times 10\text{厘米}$)时,气泡会使未支撑的 SAM 图案化金属化基材上升并且离开蚀刻浴化学物质。这也会导致蚀刻不均匀。

[0073] 应该认识到,对于较大尺寸的基材而言,气泡发生表面与 SAM 图案化金属化基材之间的距离以及从气泡发生表面发出时的气泡的速度会相当高,这仍属于在本发明的范围之内。

[0074] 可以采用起泡气体与通过另一种方法提供的搅动相结合的方式搅动蚀刻浴。例如,可以(例如)通过搅拌、流动和/或超声激活蚀刻浴来进一步搅动蚀刻浴。与空化作用不同,超声激活采用相对少量的超声能量,因此不一定生成明显的起泡现象。作为另外一种选择或与其相结合,移动基材可以提供额外的搅动,如通过摇动、平移、旋转和/或振动基材。

[0075] 通过充分的搅动,如通过用本文所述的起泡气体提供充分的搅动,金属涂层,特别是金或银涂层厚度方向的蚀刻速率可以超过 300nm/min。如本文所用,蚀刻速率是指用金属化厚度除以蚀刻剂移除金属所需的时间得到的平均蚀刻速率。

[0076] 移除未图案化区域的金属后,通常将蚀刻剂(如氧化剂和形成金属络合物的分子)从蚀刻的微接触印刷的金属图案表面上洗掉。尽管旨在完全去除蚀刻剂,但留有极小浓度的湿式蚀刻剂组分的现象并不罕见。此类湿式蚀刻剂组分的存在可以通过多种定量和/或定性分析测定,如表面增强拉曼散射、X 射线光电子光谱法、俄歇电子光谱法、二次离子质谱法和反射红外光谱法。

[0077] 本文所述的方法可以采用间歇式工艺或连续式工艺实施。

[0078] 蚀刻的 SAM 图案化金属图案(对应凸起的特征)可以包括多种图案。导电图案或图案区域通常是连续的,并且在图案平面内是导电的。

[0079] 优选的(如导电)图案包括具有二维网孔的区域,如正方形网格、矩形(非正方形)网格或规则的六边形网,其中导电图案特征(如图案化线条)可限定网孔内的封闭的开放区域。可以将金属图案限定的开放空间定义为单元。网孔单元的其他可用几何形状包括随机单元形状和不规则多边形。

[0080] 可以结合开放空间的总表面积对图案进行描述。在一些实施例中,图案具有至少 60%、70%、80%、90%、91%、92%、93%、94%或 95%的开放区域。在优选的实施例中,图案具有至少 96%、97%或 98%的开放区域。其余部分为图案化金属的总表面积。

[0081] 图案化特征的宽度可以根据选择的图案而有所不同。对于(如六边形)开放网孔而言,线条宽度通常为至少 0.5 微米并且不大于 20 微米。在一些实施例中,图案化特征(如线条宽度)在 1 至 5 微米的范围内。

[0082] 本文所述的方法适用于制备包括在至少 25cm²的区域内具有良好图案均匀度的蚀刻微接触印刷的金属图案的图案化制品。在一些实施例中,蚀刻的微接触印刷的金属图案在至少 100cm²的区域内具有良好的图案均匀度,在一些实施例中,为至少 150cm²的区域,在其他实施例中,为至少 200cm²的区域。

[0083] 可以根据多种方法评价图案特征的均匀度。如后面的实例所述,可以通过测量金属图案中间区域(如中心或附近)的重复图案特征的(如最短)尺寸并测量图案边缘区域(如周边或附近)处的(即相同的)重复图案特征的尺寸来对本文所述的图案特征均匀度进行测定。例如,当图案包含形成金属网孔图案(例如开放的(如六边形)单元)的线性图案特征阵列时,将限定图案化基材中间区域单元边缘的痕迹的线条宽度从边缘区域单元的线条宽度中减去。如果图案(如线条宽度)特征尺寸没有差异,则图案特征均匀度为 100%。可以根据以下公式用图案特征尺寸之间的差值计算图案特征均匀度(%均匀度):

[0084] %均匀度 = (1 - (中间区域与边缘区域之间的特征尺寸差值的绝对值 / (中间区域和边缘区域特征尺寸中的较大者))) × 100

[0085] 在一些实施例中,例如在如本文所述蚀刻 SAM 图案化基材时,较大的特征(如线条宽度)尺寸通常是边缘处的特征(如线条宽度)尺寸。然而,较大的特征(如线条宽度)尺寸也可以是中间(如线条宽度)尺寸。

[0086] 可以用大致相同的方式通过测量重复图案特征(如正方形的边缘宽度,圆点的直径)的区域线性尺寸评价重复的填充图案特征(如点和正方形)的均匀度。

[0087] 特别是对于无规图案或包括多种不同(如单元)样式的图案而言,作为另外一种选择,可以通过将金属图案特征与获得图案的(如着墨压模的)凸起特征进行对比,以便测定图案均匀度。这通常称为图案重复保真性。可以对基材的不同区域(如边缘区域与中间区域)进行上述比较。

[0088] 当整个金属图案具有不大于约 75cm^2 的面积时,通常通过比较中间和边缘区域的单个图案特征测量值测定该面积内的图案特征均匀度。这种方法对于金属图案化区域内的重复图案(如具有相同的样式、厚度和(如线条)宽度)尤其准确。然而,对于较大的金属图案化区域和具有多种样式的区域而言,需要进行在统计学上具有意义的图案特征测量次数,以获得平均图案特征均匀度。对于面积(例如)大于 75cm^2 的(如重复)金属图案化区域而言,可以用不同的方法测定%均匀度。在此类情况下,通常进行多次图案均匀度测量,其中每个测量点要相隔至少约 4 至 5cm。另外,对于具有一系列特征尺寸的图案而言,通常测量最小图案特征的图案特征均匀度,因为它们受到的可导致特征缩小的不良加工缺陷的负面影响最大(按百分比计算)。

[0089] 在一些实施例中,本文所述的金属图案化制品在至少 25cm^2 的面积内具有至少 50%、60%、70%、80% 或 90% 的图案特征均匀度。对于多种金属图案厚度,可以获得至少 95%、96%、97%、98%、99% 或 100% 的图案特征均匀度。在优选的实施例中,可以在甚至更大的总金属图案化面积内获得此类图案均匀度。特别是银或金的总金属图案化面积可以为至少 50cm^2 、 100cm^2 、 150cm^2 、 200cm^2 或更大。

[0090] 片状导体的电导系数极大程度上取决于金属厚度。要获得某些传导特性,需要金属厚度有所增加的图案。在一些实施例中,本文所述的金属(如银或金)图案化制品具有增大的金属图案厚度。例如,在一些实施例中,厚度为至少 125nm、150nm、175nm 或 200nm。在一些实施例中,银或金的金属图案的厚度可以为至少 250nm、300nm、350nm、400nm 或更大。银图案(如还具有良好的均匀度的那些)可以具有至少 500nm、600nm、700nm、800nm、900nm、1000nm 或更大的厚度。

[0091] 本文所述的方法和实施例尤其可用于获得具有上述厚度值并具有上图案特征均匀度值的蚀刻的 SAM 图案化金属图案。

[0092] 对于沿着线条的给定的目标水平电导系数而言,增大金属图案的厚度也适用于较窄的面内特征尺寸如线条宽度和/或较低的面积覆盖率。例如,如果金属厚度从 100 纳米增至 200 纳米,线条宽度为 2 微米且金属覆盖率为 98% 的网孔图案与线条宽度为 1 微米且金属覆盖率为 99% 的网孔图案具有相同的薄层电阻。减小线条宽度和/或金属覆盖率可以改善光学性质,如低密度网孔图案的较高透光率和较低雾度。

[0093] 下面的实例将进一步说明本发明的目的和优点,但这些实例中列举的具体材料及其量以及其他条件和细节不应被解释为是对本发明的不当限制。这些实例仅仅是为了进行示意性的说明,而不旨在限制所附的权利要求书的范围。

[0094] 金属化聚合物薄膜基材的制备

[0095] 通过将金属热蒸镀到 5 密耳的聚对苯二甲酸乙二醇酯“PET”(ST504, E. I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware) 上制备金属化聚合物薄膜基材。对于涂银基材而言,在基材表面上涂覆 30、60、100 和 125 纳米的银;涂覆 30 埃的铬,然后涂覆 200、500、700、1000 纳米的银;或涂覆 30 埃的钛,然后涂覆 300 和 400 纳米的银。

[0096] 对于涂金基材而言,首先在其上涂覆 30 埃的铬,然后再涂覆 400 纳米的金。

[0097] 压模制作

[0098] 对于实例 1-10 和 C1-C4,通过以下方法制备用于模制弹性体压模的第一母模:采用照相平版印刷在 10 厘米直径的硅晶片上制备图案化光致抗蚀剂(Shipley 1818, Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania)。母模具有设置在其上的光致抗蚀剂图案,其中由线形成的六边形网孔图案中具有沟渠(已移除光致抗蚀剂材料)。图 3 为完成的图案(薄膜, PET 上涂有银)上某个区域的光学显微照片,图中大致示出了低密度网孔区域的几何形状(具有 97%开放区域和形成六边形的 3 微米宽线条的六边形单元几何形状)。

[0099] 通过将未固化的聚二甲基硅氧烷(PDMS, Sylgard™ 184, Dow Corning(Midland Michigan))倾注在母模上形成大约 3.0 毫米的厚度,对照母模模铸了弹性体压模。通过将接触母模的未固化硅树脂暴露于真空使其脱气,然后在 70℃ 下固化 2 小时。从母模上剥离后,得到具有浮雕图案的 PDMS 压模,其浮雕图案包含高度大约 1.8 微米的凸起特征。压模的凸起特征为限定各个网孔几何形状的线条。将压模切割成大约 7×7 厘米的尺寸。该压模称为“压模 1”。

[0100] 对于实例 11,第二母模的制备方法与第一母模相似,不同的是将光致抗蚀剂图案设置在玻璃板上。光致抗蚀剂图案包括与上文关于第一母模所述相似的几何元素(六边形网孔),不同的是六边形单元几何形状具有 98%的开放区域和形成六边形的 2 微米宽线条。压模被切割成大约 15×15 厘米的尺寸。该压模称为“压模 2”。

[0101] 着墨

[0102] 将压模 1 的背面(无浮雕图案的平坦表面)与 5mM 的十八烷硫醇(“ODT”00005, TCI AMERICA(Wellesley Hills, Massachusetts))的乙醇溶液接触 20 小时,对压模 1 进行着墨。

[0103] 对于实例 11,将压模 2 的背面(没有浮雕图案的平坦表面)与 10mM 十八烷硫醇/乙醇溶液接触 20 小时对压模 2 进行着墨。

[0104] 压印

[0105] 用所述的着墨压模压印金属化聚合物薄膜基材。压印时,首先将金属化薄膜样品的一个边缘与压模表面接触,然后使用直径大约 3.0 厘米的辊轧制薄膜,使之与整个压模接触,通过这种方式使薄膜与压模面朝上的浮雕图案表面接触。轧制步骤需要的时间少于 5 秒。轧制步骤之后,让基材与压模 1 接触 10 秒,与压模 2 接触 15 秒(实例 11)。然后将基材从压模剥离,该步骤需要的时间少于 1 秒。

[0106] 蚀刻

[0107] 压印之后,将具有 SAM 印刷图案的金属化薄膜基材放入蚀刻浴中进行选择性蚀刻和金属图案化。

[0108] 对于实例 1-6 和 C1-C4,将 2.25g 硫脲(T8656, Sigma-Aldrich, St. Louis,

Missouri)、8.2g 硝酸铁 (216828, Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri) 和 1000ml 去离子水混合, 制备蚀刻剂溶液。

[0109] 对于实例 7-10, 将 4.5g 硫脲、16.4g 硝酸铁和 1000ml 去离子水混合制备蚀刻剂。

[0110] 对于实例 11, 蚀刻剂包含 9.0g 硫脲、32.8g 硝酸铁和 4000ml 去离子水。

[0111] 对于实例 1-11, 在进行气泡搅动的蚀刻浴中蚀刻样品, 如图 1 所示。蚀刻溶液的温度为 21℃。将两种不同的气体起泡器之一浸入蚀刻溶液中, 使其位于烧杯的底部。起泡器都是烧结玻璃盘型的。在每种情况下, 用流量计将起泡器进料管与空气源连接。用气体调节器控制空气压力, 并设置为 8psi。用流量计 (LINDE FM 4334, Union Carbide, New York, 1999 年被 Dow Chemical 并购) 监测空气流速。将 SAM 印刷的金属化基材置于蚀刻溶液的表面, 金属面向下 (因表面张力而浮在蚀刻浴顶上)。烧结盘表面与基材表面之间的距离为 70 毫米 (即, 气泡从起泡器到基材表面的移动距离为 70 毫米)。气泡通过气体分散烧结盘产生并向上流动, 碰撞金属表面, 从而搅动蚀刻过程。气泡以大致垂直于 SAM 印刷的金属化基材表面的方向移动, 并连续提供。

[0112] 实例 1-10, 尺寸小于 7 厘米 × 7 厘米的样品用 2 升烧杯 (即直径为 14 厘米) 中的 1 升蚀刻溶液作为蚀刻浴。用孔尺寸为 40 至 60 微米而盘直径为 30 毫米的气体分散烧结盘生成气泡, 并且将流速设置为 1100cc/min (即 155.7cm/min 的面速度)。基材表面处的气泡尺寸为约 2 至 3 毫米。基材表面处的气泡密度估计为约 70%。上升气泡的速度大于 40cm/s。

[0113] 对于实例 11, 样品尺寸为 15 厘米 × 15 厘米, 使用圆柱形蚀刻浴 (直径为 25 厘米, 高度为 25 厘米) 中的 4 升蚀刻溶液。用孔尺寸为 170 至 220 微米而盘直径为 10 厘米的气体分散烧结盘生成气泡, 并且将流速设置为 12222cc/min (即 155.7cm/min 的面速度)。基材表面处的气泡尺寸为约 2 至 4 毫米。基材表面处的气泡密度估计高于 80%。上升气泡的速度大于 40cm/s。

[0114] 就比较例 (C-1、C-2 和 C-3) 而言, 在 2 升烧杯中提供 1 升蚀刻溶液作为蚀刻浴。用 (长 8 厘米, 直径 1.3 厘米) 磁力搅拌棒以约 260rpm 的速率搅拌蚀刻溶液。将样品浸入溶液中, 沿着烧杯壁垂直放置。

[0115] 测试方法

[0116] 蚀刻时间

[0117] 用 VWR Big-Digit 秒表记录蚀刻时间。用金属厚度除以蚀刻时间计算每个样品的平均蚀刻速率。

[0118] 图案均匀度

[0119] 选择性蚀刻和金属图案化之后, 用光学显微镜 (Leica DFC 420, Leica Microsystems Inc., Bannockburn, Illinois) 表征金属图案。采用微观技术确定金属图案的线条结构的宽度。如此前所述测定图案特征均匀度。

[0120] 实例 1-11 和比较例 C1-C3

[0121] 如上文所述加工和表征薄膜金属的六边形网孔图案。金属厚度、蚀刻时间、蚀刻速率、样品边缘和中间的线条宽度以及蚀刻均匀度列于以下表 1 和表 2 中。

[0122] 图 2 为实例 C-3 的光学显微照片, 图中示出了金属化图案边缘区域处的线条宽度。

[0123] 图 3 为实例 C-3 的光学显微照片, 图中示出了金属化图案中心区域处的线条宽度。

[0124] 除了以下差异外,实例 C-4 的制备方法与实例 C-1 相同。薄膜银的厚度为 100 纳米。压印之后,将具有印刷图案的银基材 (7.5cm×7.5cm) 置于蚀刻溶液的表面,金属面向下。用磁性搅棒以 260 转 / 分钟的速率搅拌蚀刻溶液,以搅动蚀刻过程。蚀刻进行 1 分 30 秒之后,样品的边缘区域完全被蚀刻,但样品的中间区域仍未被蚀刻,因为以该搅拌速度在蚀刻溶液中形成的涡旋会使蚀刻溶液不接触样品中间区域的金属化和 SAM 印刷的基材表面。

[0125] 表 1- 加工条件

实例编号	金属类型	搅动方法	金属厚度	蚀刻时间 (秒)	蚀刻速率 (nm/min)
1	Ag	起泡	30nm	15	120
2	Ag	起泡	60nm	30	120
3	Ag	起泡	100nm	50	120
4	Ag	起泡	200nm	90	133
5	Ag	起泡	300nm	120	150
6	Ag	起泡	400nm	150	160
[0126] 7	Ag	起泡	500nm	110	260
8	Ag	起泡	700nm	135	311
9	Ag	起泡	1000nm	180	333
10	Au	起泡	400nm	390	61
11	Ag (6"×6")	起泡	125nm	75	100
C-1	Ag	搅拌	30nm	30	60
C-2	Ag	搅拌	60nm	60	60
C-3	Ag	搅拌	100nm	90	66

[0127] 表 2- 金属图案化基材特征描述

[0128]

实例编号	金属类型	搅动方法	金属厚度	线条宽度(μm)		图案特征尺寸差值的绝对值* (μm)	%均匀度
				中部	边缘		
1	Ag	起泡	30nm	3.69	3.69	0	100%
2	Ag	起泡	60nm	3.81	3.81	0	100%
3	Ag	起泡	100nm	3.57	3.69	0.12	96.7%
4	Ag	起泡	200nm	3.33	3.34	0.01	99.7%
5	Ag	起泡	300nm	3.34	3.46	0.12	96.5%
6	Ag	起泡	400nm	3.46	3.57	0.11	96.9%
7	Ag	起泡	500nm	3.81	3.93	0.12	96.9%
8	Ag	起泡	700nm	3.84	4.01	0.17	95.8%
9	Ag	起泡	1000nm	3.69	3.81	0.12	96.9%
10	Au	起泡	400nm	3.57	3.57	0	100%
11	Ag (6"×6")	起泡	125nm	2.15	2.26	0.11	95.1%
C-1	Ag	搅拌	30nm	3.93	3.69	0.24	93.9%
C-2	Ag	搅拌	60nm	3.10	2.38	0.72	76.8%
C-3	Ag	搅拌	100nm	2.74	1.43	1.31	52.2%

[0129] * 边缘线条宽度 - 中间线条宽度的绝对值

[0130] %均匀度 = (1 - (中间区域与边缘区域之间的特征尺寸差值的绝对值 / (中间区域和边缘区域特征尺寸中的较大者))) × 100

[0131] 用卷绕法进行连续蚀刻

[0132] 在 R2R 系统中将银喷涂在聚对苯二甲酸乙二醇酯“PET”薄膜（可以商品名 TEIJIN ST504 购自 E. I. DuPont de Nemours Company, Wilmington, Delaware）上，从而制备金属化聚合物薄膜基材。在聚合物薄膜基材上涂覆厚度为 70 纳米的银或 120 纳米的银。然后根据 US2009/218310 中所述的方法，在涂银薄膜上印刷自组装分子（SAM）层图案。

[0133] 对于蚀刻实验而言，蚀刻溶液由去离子水中的 0.05M 硝酸铁（ACS 试剂等级，可购自 GFS Chemicals, Powell, OH）和 0.1M 硫脲（ACS 试剂等级，可购自 GFS Chemicals, Powell, OH）组成。

[0134] 使用水处理装置（ASI 1024 型，可从 Eidschun Engineering, Clearwater, FL, USA 商购获得），所述装置配备有退绕工位、一系列惰轮（被构造用于使幅材恰好在处理装置的液面之下并且面向下方）以及卷绕单元。所使用的卷绕器和退绕器与购自 Northfield Automation (Northfield, MN) 的卷绕器和退绕器相似。用机械方法修改处理系统（具有多

个贮槽和腔体), 以提供部分浸渍幅材通道, 使得能进出每个贮槽或腔体。主腔体允许浸渍构造中的辊具有 15cm 的中心至中心间距。辊的直径为 7cm。浸渍幅材的近似长度为 22.5cm。通过机械修改, 可以连接系统每个内部部分内的幅材系统, 包括入口、主贮槽腔体、第一冲洗腔体和干燥部分。将螺纹管连接到下部流体输送歧管入口以及歧管入口对面的侧板上的喷杆库, 从而产生连接。将系统设置为可用 3 个喷射管和一个设置在主贮槽腔体 (~132L) 顶部中心的喷杆在贮槽内提供浴搅动。将喷射管连接到下部歧管上, 以防止贮槽具有静止部分。喷射管可以保持所有流体不断搅拌, 并保持体积相对均匀。喷射管为聚丙烯 1/2" 外径的输送管, 共有三根。一根指向贮槽 (2) 的每个远角, 一根用于使流体朝再循环泵移动。从贮槽远侧可见的逆流在整个贮槽内混合良好。顶部的喷杆只用于使流体流经贮槽腔体, 在喷杆处可能不会进行蚀刻, 因为它指向幅材的未涂布侧。封闭所有其他歧管入口, 以防止进一步流动。在第一局部浸渍惰轮的底部, 横向设置 Exair 气刀 (长 45cm, 型号 #110018, 316 不锈钢, 可从 Exair, Inc. (Cincinnati, OH) 商购获得), 以便在幅材移动时使喷气流沿着幅材纵向和水平方向流动。将气刀固定到已经存在的用于冷却和加热贮槽的不锈钢硬件上。用尼龙扎线带进行临时固定。气刀以垂直于幅材路径的方向设置。第一冲洗贮槽使用一组喷杆, 从而有助于当幅材离开蚀刻贮槽之后在幅材背面上提供搅动的冲洗液, 并将幅材浸入漂洗溶液以冲洗幅材的正面或图案化侧面。

[0135] 将 114L (30 加仑) 的去离子水加入主贮槽中, 将大约 72L (19 加仑) 的去离子水加入第一冲洗贮槽中。将 1008g 硫脲加入 19L (5 加仑) 水桶内的 11.4L (3 加仑) 去离子水中, 并在磁力搅拌工位的辅助下脱机溶解几分钟, 获得浓缩的硫脲溶液。将 2676g 硝酸铁加入 19L (5 加仑) 水桶内的 7.5L (2 加仑) 去离子水中, 并在周期性手动搅动的辅助下溶解, 获得浓缩的硝酸铁溶液。使贮槽保持大约 24℃ 的恒定温度。将具有 SAM 印刷图案的涂银薄膜幅材设置在退绕工位的芯卡盘上并拼接到此前退绕的卷材上。将硫脲浓缩液加入主贮槽中, 并用与系统一起提供的泵送系统混合 15 分钟。混合 15 分钟之后, 加入硝酸铁浓缩液, 并通过再循环混合 15 分钟。启动幅材递送, 以通过 Dwyer 流量计 (Dwyer Instruments, Inc., Michigan City, IN) 观察到的大约 40Lpm 的空气流开始发泡。对于约 70nm 厚的银膜而言, 进行蚀刻的幅材递送速率为大约 0.5m/min (MPM) (1.75 英尺 / 分钟, FPM), 而对于约 120nm 厚的薄膜而言为 0.4MPM (1.25FPM)。如果在连续递送幅材过程中停止发泡, 则银上只有极轻微的蚀刻, 表明气泡蚀刻实际上是主要的蚀刻机制。

[0136] 对于 70nm 的银膜而言, 估计的蚀刻时间为 27 秒, 而对于 120nm 的银膜而言为 38 秒。70nm 的银膜和 120nm 的银膜的蚀刻速率分别为 156nm/min 和 189nm/min。通过上文所述的公式确定, 这两个样品的蚀刻均匀度百分比为 90%。

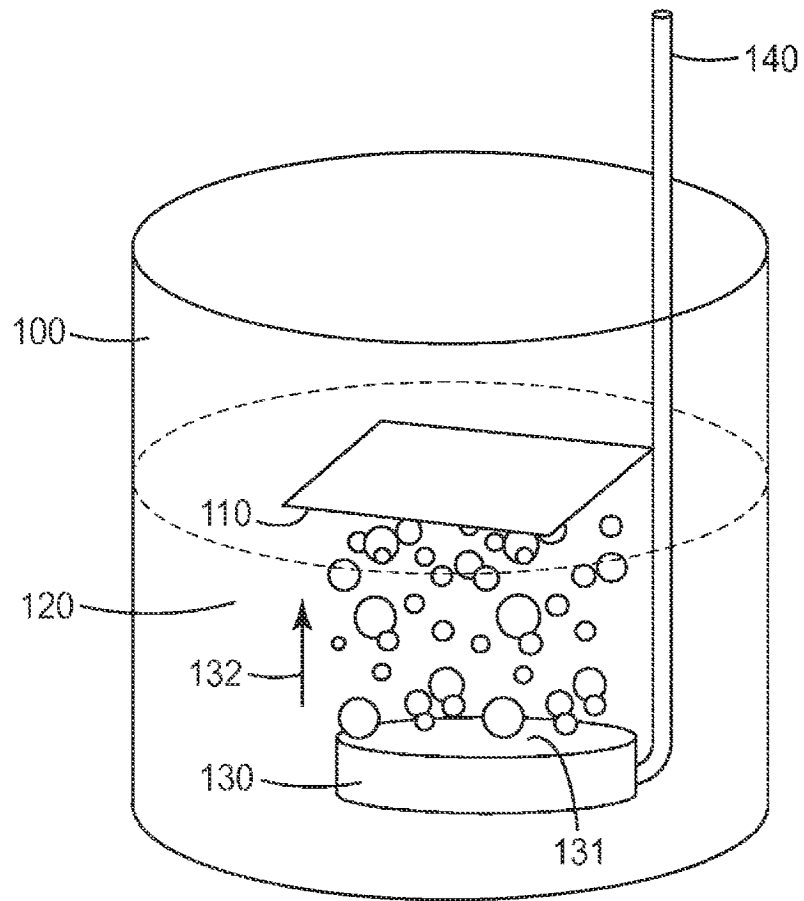


图 1

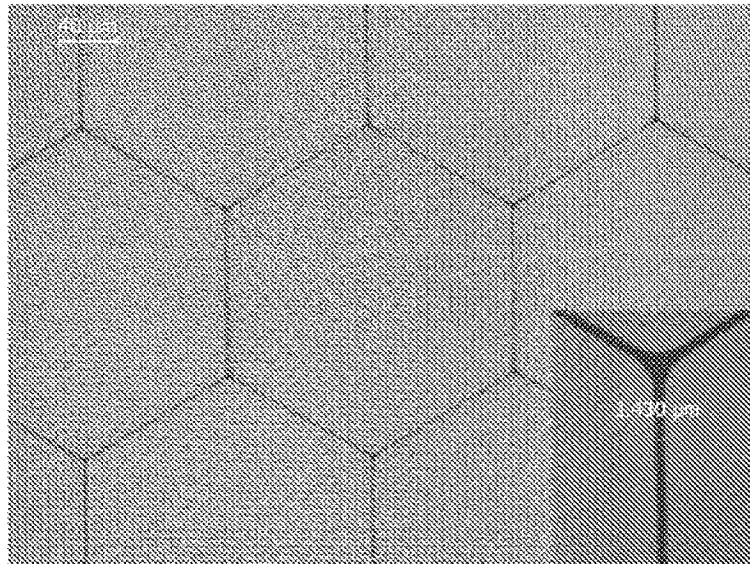


图 2

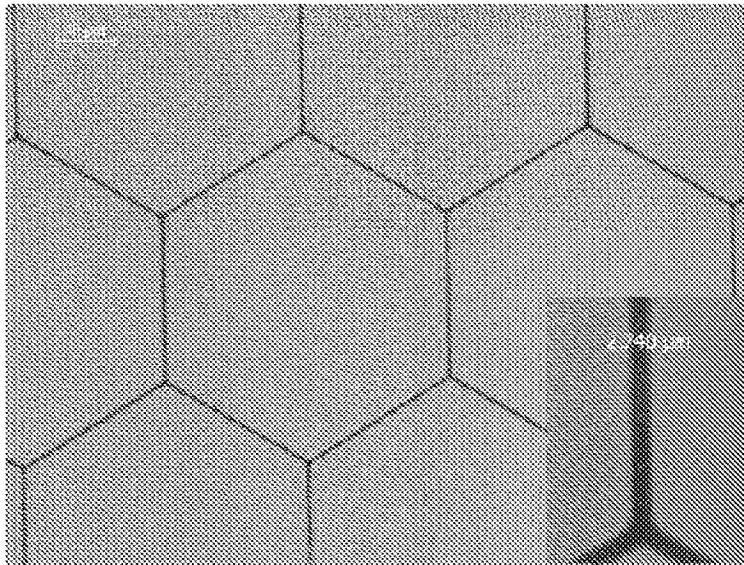


图 3