



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103676473 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 29

(21) 申请号 201310551957. 0

US 2009/0011141 A1, 2009. 01. 08,

(22) 申请日 2013. 11. 08

US 4388388 A, 1983. 06. 14,

(73) 专利权人 无锡英普林纳米科技有限公司

审查员 刘倩

地址 214192 江苏省无锡市芙蓉中三路 99 号

(72) 发明人 胡昕 葛海雄 袁长胜 陈延峰

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207

代理人 李媛媛

(51) Int. Cl.

G03F 7/00(2006. 01)

B81C 1/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2010/0279228 A1, 2010. 11. 04,

CN 101692151 A, 2010. 04. 07,

CN 101834407 A, 2010. 09. 15,

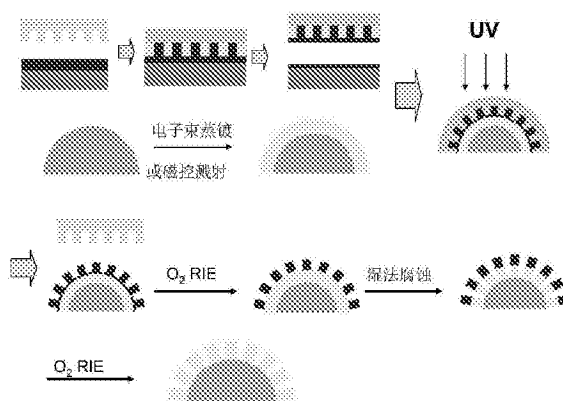
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

纳米压印结合湿法刻蚀在曲面上制备金属图案的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种纳米压印结合湿法刻蚀在曲面上制备金属图案的方法。该方法首先在曲面上蒸镀一层金属,然后在金属上通过转移的方法压印图案,通过反应离子刻蚀的方法刻去残余层后,以压印胶为掩膜对金属进行刻蚀至基底,再用反应离子刻蚀除去金属图案上层的压印胶,得到金属图案。本发明简单易行,既可以在平面上替代举离工艺制备金属图案,比之常用的举离工艺更不易破坏图形的完整性并减少缺陷的发生;又可以在曲面上制备制备金属图案,而在曲面上制备图案是举离工艺无法实现的。本发明在制造布拉格光纤光栅、折/衍混合光学元件、纳机电系统等领域具有广阔的应用前景。



1. 纳米压印结合湿法刻蚀在曲面上制备金属图案的方法,其特征在于,具体步骤如下:

1) 首先将曲面材料表面用去离子水清洗干净,干燥后通过电子束蒸镀或磁控溅射的方法在曲面材料上形成一层金属薄膜;

2) 在洁净硅片表面旋涂一层紫外固化压印胶;

3) 将柔性纳米压印模板覆盖于旋涂好的压印胶上,过1-5分钟后将其从硅片表面揭开,并覆盖于步骤1)制备的具有金属的曲面上,并紫外固化;

4) 压印胶固化后将表面的压印软模板移去,则获得曲面上的带有结构的压印胶,在压印胶之下有一层均匀的金属薄膜;

5) 采用氧等离子体进行反应离子刻蚀,除去压印胶的残余层,暴露出下层的金属;

6) 在腐蚀液中以压印胶为掩膜进行湿法刻蚀;

7) 以氧等离子进行反应离子刻蚀,除去压印胶,从而在曲面上得到金属图形。

2. 根据权利要求1所述的纳米压印结合湿法刻蚀在曲面上制备金属图案的方法,其特征在于,步骤2)旋涂的紫外固化纳米压印胶为含丙烯酸酯基团的预聚体、含丙烯酸酯基团的单体或两者的混合物在溶有紫外光引发剂的高沸点溶剂中的溶液。

3. 根据权利要求1所述的纳米压印结合湿法刻蚀在曲面上制备金属图案的方法,其特征在于,步骤1)金属薄膜的材料为金、银、铜、铝或铬。

4. 根据权利要求3所述的纳米压印结合湿法刻蚀在曲面上制备金属图案的方法,其特征在于,金属薄膜的厚度为1~100纳米。

5. 根据权利要求3或4所述的纳米压印结合湿法刻蚀在曲面上制备金属图案的方法,其特征在于,当金属薄膜的材料为金或银时,湿法刻蚀液的组成为九水合硝酸铁与硫脲的水溶液,其pH值用稀盐酸调至为1-5;当蒸镀金属为铜时,湿法刻蚀液的组成为氯化铁的水溶液;当金属薄膜的材料为铬时,湿法刻蚀液的组成为硝酸铈铵的冰醋酸溶液。

纳米压印结合湿法刻蚀在曲面上制备金属图案的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用纳米压印技术结合湿法刻蚀在曲面上制备金属图案的方法。

背景技术

[0002] 最近在曲面和复杂形貌表面制备纳米结构越来越受到人们的关注,尤其是在人造复眼、半球形电子眼相机、光伏器件、图像传感器阵列、微执行元件和光纤传感器等领域的应用越来越广泛。1995年,自从Steven Y.Chou等人发明纳米压印技术之后,纳米压印技术在微结构制作领域凭借其高效率、高分辨率以及低成本等优势,吸引了许多科研人员与工程技术人员的关注。虽然目前许多微纳加工技术都能够在平面衬底表面制备图案化纳米结构,但是这些技术大都不适合在非平面的衬底表面制备纳米图案。因此亟需开发一种成本低廉、质量可靠的曲面纳米图案制备方法。目前通过弹性体软模板可以在曲面上压印出各种纳米图案,但是目前为止,无论是哪种光刻或压印技术,都不能将金属图案转移到曲面上去。

[0003] 现在常用的金属图案的制备工艺是通过举离工艺实现的。该工艺是采用热塑性聚合物为举离层,将热塑性聚合物溶液旋涂与基底之上,然后直接热压印,或者在其之上再旋涂含硅的热固性压印胶,通过反应离子刻蚀除去残余层,蒸镀金属之后,在有机溶剂中利用热塑性聚合物的溶解性而除去剩余聚合物之上的金属,从而得到基底上的金属图案。举离工艺需要获得均匀的举离层,而在曲面上是不可能利用旋涂的工艺得到均匀的膜;而利用软模板进行曲面压印,只能用紫外固化压印胶进行压印,而压印胶在紫外光照之下固化后形成了交联网络,从而无法再溶解于有机溶剂之中,无法实现举离。

发明内容

[0004] 针对现有技术中的不足,本发明的目的是提出一种在曲面上制备金属结构的方法。

[0005] 本发明提出的在曲面上制备金属结构的方法,是基于紫外纳米压印结合湿法腐蚀方法。其特点是首先在曲面上蒸镀一层金属膜,然后在金属膜上通过双转移法采用软压印模板压印结构并紫外固化,刻蚀除去残余层,暴露出金属后,再以剩余的聚合物作为刻蚀掩膜,湿法刻蚀金属,再通过反应离子刻蚀除去聚合物掩膜后获得最终的金属结构。

[0006] 本发明具体技术方案如下:

[0007] 纳米压印结合湿法刻蚀在曲面上制备金属图案的方法,具体步骤如下:

[0008] 1)首先将曲面材料表面用去离子水清洗干净,干燥后通过电子束蒸镀或磁控溅射的方法在曲面材料上蒸镀一层金属薄膜,金属可为金、银、铜、铝或铬,厚度为1~100纳米;

[0009] 2)在洁净硅片表面旋涂一层紫外固化压印胶,该紫外固化纳米压印胶为含(甲基)丙烯酸酯基团的预聚体、含(甲基)丙烯酸酯基团的单体或前两者的混合物在溶有紫外光引发剂高沸点溶剂中的的溶液;

[0010] 3)将柔性纳米压印模板覆盖于旋涂好的压印胶上,过1-5分钟后将其覆盖于步骤

1)制备的镀有金属的曲面上,并紫外固化;

[0011] 4)压印胶固化后将表面的压印软模板移去,则获得表面上的聚合物压印结构,在压印结构之下有一层均匀的金属薄膜;

[0012] 5)采用氧等离子体进行反应离子刻蚀,除去压印胶;

[0013] 6)在腐蚀液中以固化聚合物为掩膜进行湿法刻蚀;

[0014] 7)以氧等离子进行反应离子刻蚀,除去固化的聚合物,从而在曲面上得到金属图形。

[0015] 当蒸镀金属为金或银时,湿法刻蚀液的组成为九水合硝酸铁与硫脲的水溶液,其pH值用稀盐酸调至为1-5;当蒸镀金属为铜时,湿法刻蚀液的组成为氯化铁的水溶液;当蒸镀金属为铬时,湿法刻蚀液的组成为硝酸铈铵的冰醋酸溶液。

[0016] 本发明简单易行,既可以在平面上替代举离工艺制备金属图案,比之常用的举离工艺更不易破坏图形的完整性并减少缺陷的发生;又可以在曲面上制备制备金属图案,而在曲面上制备图案是举离工艺无法实现的。本发明的方法既利用了现有的压印胶的紫外固化性,又可以不通过举离的工艺而在曲面上获得高分辨率的纳米图案,从而为各种新型微纳器件元件的制备打下基础,在制造布拉格光纤光栅(fiber Bragg grating)、折/衍混合光学元件(Hybrid Optics)、纳机电系统(NEMS)领域具有广阔的应用前景。迄今为止,尚未有这种方法的任何报道。

附图说明

[0017] 图1是本发明的方法流程图。

具体实施方式

[0018] 下面结合附图对本方法进行进一步说明。

[0019] 本发明提出了一种新型的金属图形制备的方法,该方法通过金属蒸镀,在曲面上均匀地镀一层金属薄膜,然后在曲面上通过双转移压印的方法在金属薄膜上制备聚合物的微结构,之后,再通过反应离子刻蚀去除残余层暴露出基底,并以剩余的聚合物为掩膜进行湿法腐蚀,将下层的金属膜腐蚀出所需的图形。具体操作步骤如下:

[0020] (1)曲面上蒸镀金属

[0021] 首先在曲面上采用镀一层金属,该金属可为金、银、铜、铝、铬。可以采用电子束蒸镀的方法,也可以采用磁控溅射的方法,蒸镀金属的厚度为1~100纳米。

[0022] (2)双转移法在曲面上压印图案

[0023] 首先在硅片上旋涂一层紫外固化压印胶,该压印胶可以用常规的各种不含硅的液体紫外固化单体或预聚体,包括但不限于CN975、CN996等。然后将由聚二甲基硅氧烷制得的软模板覆盖于其上,1~5分钟后将其揭开,并覆盖于镀有金属的曲面上,并在氮气保护的条件下于高压汞灯下照射固化。压印胶固化后将模板揭下,即获得聚合物的结构。

[0024] (3)湿法刻蚀在曲面上制备金属结构

[0025] 采用氧等离子体刻蚀,将聚合物结构的残余层去除,暴露出下层金属后,将金属放置与腐蚀液中,腐蚀至暴露出基底后,再用氧等离子体刻蚀除去聚合物,即得到表面上的金属图案。

[0026] 本实施例以纳米压印结合湿法刻蚀在曲面制备金光栅结构。

[0027] 具有曲面的基底可以是硅、二氧化硅、氮化硅及聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酰亚胺等塑料。首先用电子束蒸镀镀30纳米金于曲面上,备用。

[0028] 另外在硅片上旋涂80纳米含有3%光引发剂的CN975(沙多玛公司),将聚二甲基硅氧烷软模板覆盖于其上,其结构为光栅结构,周期为550纳米,沟槽深度为110纳米。3分钟后,将软模板揭去,再将软模板覆盖于镀有金的曲面之上,在氮气保护下100瓦高压汞灯紫外固化15分钟后,揭去软模板,即得到压印胶的结构。

[0029] 将以上压印有结构的曲面于氧等离子中干法刻蚀15秒,除去压印结构的残余层,在刻蚀液中湿法刻蚀5分钟,刻蚀液为含有50mmol/L的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和30mmol/L硫脲的水溶液。

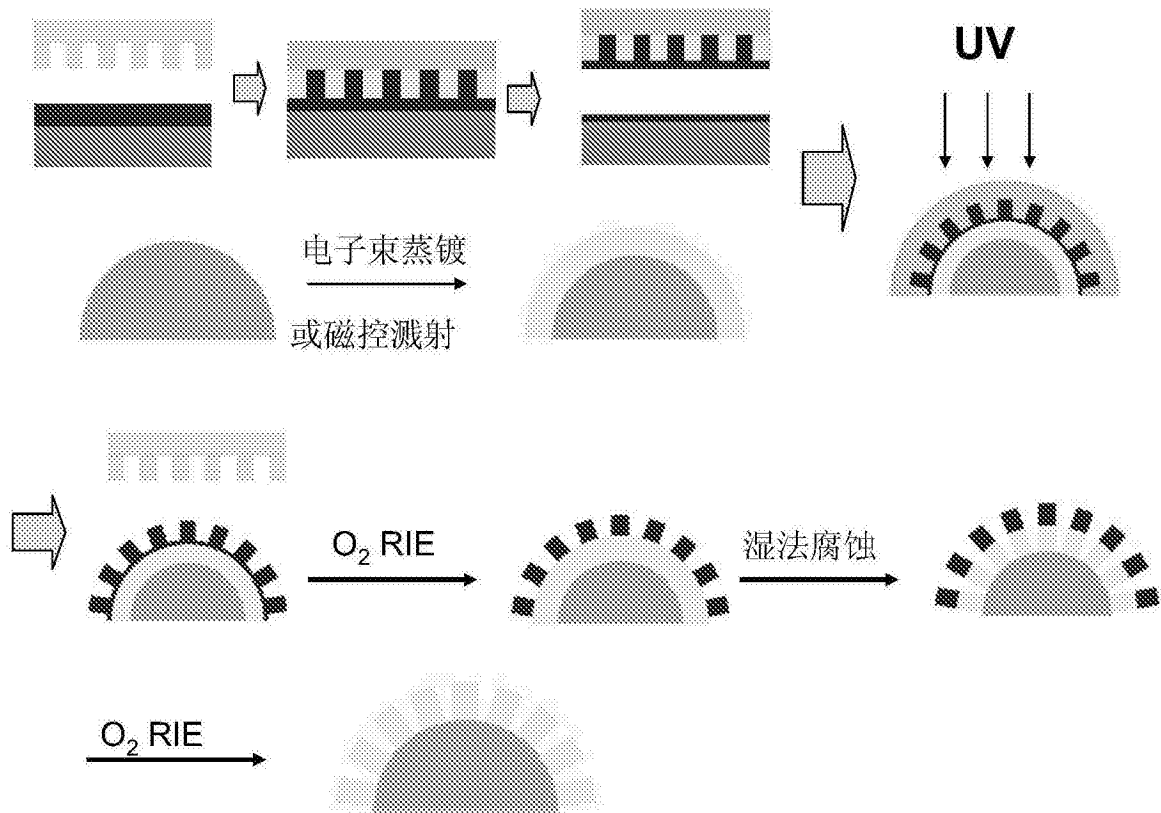


图1