

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780039100.3

[51] Int. Cl.

H05K 3/00 (2006.01)

H05K 3/06 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 9 月 9 日

[11] 公开号 CN 101530010A

[22] 申请日 2007.10.15

[21] 申请号 200780039100.3

[30] 优先权

[32] 2006.10.18 [33] US [31] 11/550,542

[86] 国际申请 PCT/US2007/081390 2007.10.15

[87] 国际公布 WO2008/048928 英 2008.4.24

[85] 进入国家阶段日期 2009.4.20

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 马修·H·弗雷 庆·P·阮

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 郁春艳 樊卫民

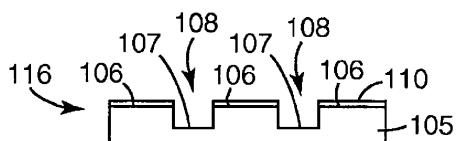
权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图 2 页

[54] 发明名称

在聚合物基底上图案化材料的方法

[57] 摘要

本文描述了一种在聚合物基底(105)上图案化第一材料(110)的方法。所述方法包括：提供具有主表面(104)的聚合膜基底(105)，所述主表面具有包括凹陷区域(108)和相邻的凸起区域(106)的浮雕图案；在所述聚合膜基底(105)的所述主表面(104)上沉积第一材料(110)，从而形成涂覆的聚合膜基底；选择性地在所述涂覆的聚合膜基底的所述凸起区域(106)上形成功能化材料层(131)，从而形成功能化的凸起区域和非功能化的凹陷区域；以及在所述聚合物基底上选择性地蚀刻所述非功能化的凹陷区域中的所述第一材料(110)。



1. 一种在聚合物基底上图案化第一材料的方法，包括：

提供具有主表面的聚合膜基底，所述主表面具有包括凹陷区域和相邻的凸起区域的浮雕图案；

将第一材料沉积在所述聚合膜基底的所述主表面上，从而形成涂覆的聚合膜基底；

在所述涂覆的聚合膜基底的所述凸起区域上选择性地形成功能化材料层，从而形成功能化的凸起区域和非功能化的凹陷区域；以及

从所述非功能化的凹陷区域中选择性地蚀刻出所述聚合物基底中的第一材料，从而形成第一材料图案化的聚合物基底。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，还包括使用机械工具模铸或模压所述聚合膜基底来形成具有浮雕图案的所述主表面。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述提供步骤包括提供透明聚合膜基底。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述提供步骤包括提供含有聚合物的聚合膜基底，所述聚合物选自由以下物质组成的组：聚烯烃、聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、以及液晶聚合物。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述形成步骤包括选择性地在所述凸起区域上形成自组装单层，所述自组装单层包括选自由下列物质组成的组的化学物质：有机硫化合物、硅烷、膦酸、苯并三唑和羧酸。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，还包括在所述蚀刻步骤之后从所述凸起区域移除所述功能化材料。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述沉积第一材料的步骤包括在所述聚合膜基底上沉积金属。

8. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述形成步骤包括用弹性板选择性地在所述涂覆的聚合膜基底的所述凸起区域上施加功能化材料。

9. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述形成步骤包括用无特征的弹性板选择性地在所述涂覆的聚合膜基底的所述凸起区域上施加功能化材料。

10. 根据权利要求 1 所述的方法，其中在聚合膜基底上图案化第一材料的所述方法用滚筒式加工装置进行。

11. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述沉积第一材料的步骤包括沉积 10 至 30000 埃的金属，所述金属选自由金、银、钯、铂、铑、铜、镍、铁、铟、锡及其混合物、合金、或化合物组成的组。

12. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述提供步骤包括提供具有主表面的聚合膜基底，所述主表面具有浮雕图案，所述浮雕图案包括离散凹陷区域的阵列，每个所述凹陷区域都被邻接的凸起区域围绕。

13. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述提供步骤包括提供具有主表面的聚合膜基底，所述主表面具有浮雕图案，所述浮雕图案包括多个线性轨迹形式的凸起区域，所述凸起区域被邻接的凹陷区域相互隔开。

14. 根据权利要求 13 所述的方法，其中所述提供步骤包括提供具有主表面的聚合膜基底，所述主表面具有浮雕图案，所述浮雕图案包

括多个线性轨迹形式的凸起区域，所述凸起区域被邻接的凹陷区域相互隔开，所述凸起区域的高度范围为 0.1 微米至 10 微米，宽度范围为 0.25 微米至 2 毫米。

15. 根据权利要求 13 所述的方法，其中所述提供步骤包括提供具有主表面的聚合膜基底，所述主表面具有浮雕图案，所述浮雕图案包括基本平行的多个线性轨迹形式的凸起区域，相邻的基本平行的凸起区域之间的距离范围为 0.25 微米至 1 厘米。

16. 一种包括聚合膜的制品，具有：

具有浮雕结构的主表面，所述浮雕结构包括：
凸起区域和相邻凹陷区域；所述凸起区域选择性地涂覆有第一材料，所述第一材料支承功能化分子。

17. 根据权利要求 16 所述的制品，其中所述功能化分子为自组装单层的形式。

18. 根据权利要求 16 所述的制品，其中所述聚合膜的厚度为从 5 微米至 1000 微米，并且包含选自由下列物质组成的组的聚合物：聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、双酚 A 型聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚偏二氟乙烯、聚甲基丙烯酸酯、以及液晶聚合物。

19. 根据权利要求 16 所述的制品，其中所述聚合膜是透明的。

20. 根据权利要求 16 所述的制品，其中所述第一材料包含金属，所述金属选自由金、银、钯、铂、铑、铜、镍、铁、铟、锡、及其化合物、合金、或化合物组成的组。

在聚合物基底上图案化材料的方法

背景技术

本发明整体涉及在聚合物基底上图案化材料的方法和用这种方法形成的制品。

具有金属材料图案的聚合膜具有各种各样的商业应用。在一些情况下，希望导电格栅足够细以致无法用肉眼看到并且支承在透明的聚合物基底上。透明的导电薄片具有多种用途，这些用途包括（例如）电阻加热窗、电磁干扰(EMI)屏蔽层、消除静电部件、天线、电脑显示器的触摸屏、以及电致变色窗、光电装置、电荧光装置和液晶显示器的表面电极。

基本透明的导电格栅用于诸如 EMI 屏蔽这种应用的用途已为人们所知。格栅可由金属丝的网或筛网制成，这些金属丝被夹入或层合到透明薄片之间或嵌入到基底中（美国专利 No.3,952,152、4,179,797、4,321,296、4,381,421、4,412,255）。使用金属丝筛网的一个缺点是难以处理非常细的金属丝或难以制造和处理非常细的金属丝筛网。例如，20 微米直径的铜线的拉伸强度仅为 1 盎司（28 克力），因此容易损坏。用 20 微米直径的金属丝加工而成的金属丝筛网是可以得到的，但是由于极细的金属丝很难处理，因此价格昂贵。

与其将预先存在的金属丝筛网嵌入基底中，倒不如就地加工形成导电图案：首先在基底中形成槽或通道的图案，然后用导电材料填充这些槽或通道。已用这种方法以多种方式来制造导电电路线和图案，尽管通常用于较粗糙的电路线和图案。可通过模铸、模压或通过平版印刷技术在基底中形成槽。然后，可向槽中填充导电性油墨或环氧树脂（美国专利 No.5,462,624），蒸发、溅镀或镀覆金属（美国专利

No.3,891,514、4,510,347 和 5,595,943），熔化的金属（美国专利 No.4,748,130），或金属粉末（美国专利 No.2,963,748、3,075,280、3,800,020、4,614,837、5,061,438 和 5,094,811）。已通过印刷导电糊剂（美国专利 No.5,399,879）或通过光刻法和蚀刻法（美国专利 No.6,433,481）来制备聚合物膜上的导电格栅。这些现有技术方法存在缺陷。例如，导电性油墨或环氧树脂的一个问题是导电率取决于相邻导电颗粒之间的接触的形成，并且总体导电性通常远小于固体金属的总体导电性。金属的汽相沉积或电镀一般很慢，并且通常需要后续步骤来移除沉积在槽之间的过量金属。可将熔化的金属置于槽内，但是通常需要将一些材料沉积在金属将会润湿的槽内。否则，由于熔化的金属的表面张力，熔化的金属不会渗透或停留在槽内。

除了导电格栅，支承电路形式导电材料图案的聚合物膜也是可用的。柔性电路用于电子元件的支承和互连，以及用于传感器的制造。传感器的例子包括：环境传感器、医学传感器、化学传感器、以及生物特征传感器。某些传感器优选的是透明的。就导电格栅而言，聚合物膜基底上柔性电路的制备通常用光刻法，其包括光致抗蚀剂布置、曝光、显影和移除多个步骤。在本行业中，希望能有无需如此昂贵的设备和如此多的制造工序的替代方法。

人们一直通过将金属粉末置于槽内然后将粉末压紧以增强颗粒之间的电接触来制作电路。莉莉(Lillie)等人（美国专利 No.5,061,438）和凯恩(Kane)等人（美国专利 No.5,094,811）已用此方法来形成印刷电路板。然而，这些方法对于制做细微电路和精细金属图案是不实用的。在精密标度上，将工具重新放回或重新对准已模压的图案以实施金属致密会很困难。例如，具有 20 微米宽通道的图案的薄片需要将工具从薄片的一侧到另一侧以大约 3 微米的精度放置在图案上。对于许多应用，薄片可大约为 30cm×30cm。在从成形温度冷却到室温的过程中，由于热塑性薄片的热收缩引起的尺寸变化通常为约百分之一或更多。因此，对于 30cm×30cm 的薄片，百分之一的收缩将导致 0.3cm 的总收

缩量。这个值比所需的 3 微米放置精度要大 1000 倍，从而使工具的精确重新定位变得困难。

发明内容

本发明涉及在聚合膜基底上图案化材料的方法，以及具有结构化聚合膜基底和图案化功能化材料的制品。具体地讲，本发明涉及在聚合物基底上图案化材料的方法：用基本无特征的印刷板，将功能化材料选择性转移到聚合物膜基底的凸起部分上，然后将材料从非功能化的区域（凹陷区域或非凸起区域）蚀刻掉。这种新方法允许功能化材料的精密标度图案以高速率连续转移到网基底，几乎不论滚筒式装置是否同步。

在一个示例性实施中，一种方法包括：提供具有主表面的聚合膜基底，该主表面具有包括凹陷区域和相邻的凸起区域的浮雕图案；将第一材料沉积到聚合膜基底的主表面上，从而形成涂覆的聚合膜基底；选择性地在涂覆的聚合膜基底的凸起区域上形成功能化材料层，从而形成功能化的凸起区域和非功能化的凹陷区域；并且从非功能化的凹陷区域选择性地蚀刻出聚合物基底中的第一材料。

在另一个示例性实施中，制品包括聚合膜，该聚合膜具有：主表面，其具有包括凸起区域和相邻凹陷区域的浮雕结构，在该凸起区域上选择性地涂覆有第一材料；以及该第一材料支承的功能化分子。

通过下列详细说明以及附图，根据本主题发明的方法和制品的这些及其他方面对于本领域的普通技术人员将是显而易见的。

附图说明

结合附图，根据以下本发明多个实施例的详细描述可以更完全地理解本发明，其中：

图 1A-1G 为在聚合膜基底上图案化材料的示例性方法的示意图；

图 2A-2F 为在聚合膜基底上图案化材料的另一个示例性方法的示意图；以及

图 3 为示例性滚筒式装置的示意图。

虽然本发明可有多种修改形式和替代形式，但其具体形式已在附图中通过举例的方式示出并且将详细描述。然而应当理解，其目的并不是将本发明局限于所描述的具体实施例。相反，其目的在于涵盖落入本发明的精神和范围之内的所有修改形式、等效处理和替代形式。

具体实施方式

因此，本发明涉及在聚合物膜基底上图案化材料的方法。聚合物膜基底在其一个或两个主表面上具有浮雕图案（即结构或微结构）。主表面上具有浮雕图案的聚合物膜基底称为结构化的或微结构化的。

具有浮雕图案是指表面包括地形图案，例如凹陷区域的图案（如通道、井、槽）或凸起区域的图案（如脊、柱子、半球）。聚合物膜基底可通过（例如）浇铸并固化微复制，或模压进行结构化，然后这些结构化膜基底可使功能化分子选择性地设置在结构化膜基底的凸起区域上。

这些功能化分子可通过（例如）选择性蚀刻作为后续图案化的掩模。然而本发明不受此限制，通过下面提供的实施例的讨论将获得本发明的各个方面的评定。

对于以下所定义的术语，应当应用这些定义，除非权利要求书或本说明书的其他地方给出不同的定义。

“区域”是指整个表面如基底表面上邻接的各个部分。凸起区域是指从主表面的相邻区域凸出并具有高度的表面区域。凹陷区域是指相对于主表面的相邻区域向内延伸并具有深度的表面区域。凸起区域

和/或凹陷区域可以为离散区域，相邻凹陷和/或凸起区域分别在各个侧面围绕该离散区域。作为另外一种选择，凸起或凹陷区域可以为大致邻接的区域，其沿着表面的长度或宽度方向基本上线性延伸，并且主表面的相邻区域没有从各个侧面围绕该邻接区域。基底的凸起表面区域一般来讲是这样一部分的基底表面：当另一平坦物体的面积大于该凸起区域和任何相邻的凹陷区域，并且使基底表面和该物体的平坦表面（即非结构化的和平面的）相互接触，与该物体的平坦表面相接触的部分。基底的一个或多个凹陷区域一般来讲是与凸起表面区域互补的表面区域，如刚才所述。互补是指所有凸起表面区域和所有凹陷表面区域结合起来可基本限定整个主表面。

“选择性地”形成功能化材料层是指在一个表面区域上形成功能化材料层，而在另一个表面区域上形成功能化材料层。对于选择性地沉积在基底表面上的功能化材料层而言，并非沉积在整个基底表面上。也就是说，功能化材料层在基底表面上形成图案。

聚合“膜”基底为平片形式的聚合物材料，其柔韧性和强度足以用滚筒式方法进行加工。滚筒式是指将材料卷绕到载体上或从载体上退绕下来的方法，以及以某种方式进一步处理。进一步处理的例子包括涂覆、切割、冲裁、以及暴露于辐射等。聚合膜可制造成多种厚度，一般来讲范围从约 5 微米至 1000 微米。在多个实施例中，聚合膜的厚度范围为约 25 微米至约 500 微米，或约 50 微米至约 250 微米，或约 75 微米至约 200 微米。对于在一个或两个主表面上包括浮雕结构的膜而言，膜的厚度是指整个膜的平均厚度。

“选择性地”移除或蚀刻金属是指移除一个表面区域上的材料，而不移除另一个表面区域上的材料。对于从基底表面上选择性移除的材料而言，不是将其从整个基底表面移除。

“功能化分子”是指通过化学键连接到基底表面（或涂覆的基底

表面)的分子。功能化分子可使其所连接的表面区域钝化或活化。在多个实施例中，功能化分子形成自组装单层。

“自组装单层”是指连接(如通过化学键)到表面并相对于该表面(甚至相对于彼此)采用优选取向的分子的单层。始终表明自组装单层能够完全覆盖表面以致改变该表面的特性。例如，应用自组装单层可引起表面能降低。

适用于形成自组装单层的化学物质的例子包括有机化合物，例如有机硫化合物、硅烷、膦酸、苯并三唑、以及羧酸。这类化合物的例子在尤曼(Ulman)的综述(A.Ulman, “Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers,” Chem.Rev.,96,1533-1554 (1996)) (“自组装单层的形成与结构”，A.尤曼，化学综述，96，1533-1554 (1996)) 中有所论述。除了有机化合物以外，某些有机金属化合物也可用于形成自组装单层。适于形成自组装单层的有机硫化合物的例子包括烷基硫醇、二烷基二硫化物、二烷基硫化物、烷基黄原酸盐、以及二烷基硫代氨基甲酸盐。适于形成自组装单层的硅烷的例子包括有机氯硅烷和有机烷氧基硅烷。适于形成自组装单层的膦酸分子的例子由帕勒瑞特(Pellerite)等人在：M.J.Pellerite,T.D.Dunbar,L.D.Boardman, and E.J.Wood, “Effects of Fluorination on Self-Assembled Monolayer Formation from Alkanephosphonic Acids on Aluminum: Kinetics and Structure,” Journal of Physical Chemistry B,107,11726-11736 (2003)(“氟化作用对由烷基膦酸在铝上形成的自组装单层的影响：动力学和结构”，M.J.帕勒瑞特、T.D.邓巴、L.D.博德曼和E.J.伍德，物理化学杂志B辑，107，11726-11736 (2003)) 中有所论述。适于形成自组装单层的化学物质可包括(例如)烃化合物、部分氟化的烃化合物或全氟化化合物。自组装单层可包括两种或更多种不同的化学物质。当使用两种或更多种不同的化学物质时，化学物质可以混合物的形式或相分离的形态存在于自组装单层中。

形成自组装单层的示例性可用分子包括(例如)(C₃-C₂₀)烷基硫醇，或(C₁₀-C₂₀)烷基硫醇，或(C₁₅-C₂₀)烷基硫醇。烷基可为直链或支链的，并且可以被不影响自组装单层形成的取代基取代或未取代。

可用多种方法在无机材料涂覆的聚合物表面上(如金属涂覆的聚合物表面)形成自组装单层。在多个实施例中，通过使选定区域或凸起区域与板(具有设置在其中或其上的自组装单层分子)接触，从而将自组装单层涂敷到金属涂覆的聚合物基底的凸起区域上。板是指将功能化分子传递到基底上的弹性体转移元件。该板可以为平面、圆柱形或其他形状。

在多个实施例中，具有设置在其中或其上的自组装单层分子的板(或圆柱体)是无特征的，并且聚合物基底上自组装单层的图案由聚合物基底的凸起或凹陷区域限定。无特征是指板在膜基底表面的浮雕结构的范围上是平滑的(不含浮雕结构)。与现有技术方法(如微接触印刷术，参见美国专利No.5,512,131)相比，本发明允许以图案形式将功能化分子(如自组装单层)设置在聚合膜表面上，而无需限制板相对于基底的滑动。在微接触印刷术中，必须使浮雕结构化压模与平坦基底无滑动地接触和分开，以保持图案的保真性。当尝试在柔性聚合膜基底上滚筒式连续微接触印刷极小的特征尺寸时，这是极为困难的。采用聚合膜基底和图案中的小特征尺寸(如小于10微米、小于1微米)，以滚筒式方法实施连续微接触印刷会给同步(如相对于印刷板旋转控制网推进)带来严峻的挑战。本发明通过采用基底浮雕结构(而不是印刷板浮雕以及与基底接触和脱离的具体方式的组合)来限定转移的功能化分子的图案，从而解决了该问题。另外，弹性体材料对于将功能化分子(如自组装单层)转移到表面特别有用，但当以精密标度的浮雕图案进行结构化时，它在印刷操作下易于变形。本发明允许使用可能更加刚性的材料(基底本身，而非弹性体印刷板)来限定聚合膜基底上功能化分子的图案，从而进一步确保功能化分子的最终图案的保真性，继而确保沉积金属的保真性。

用于形成板的弹性体包括硅树脂、聚氨酯、三元乙丙橡胶、以及现有市售的苯胺印刷板材料类（如可以商品名 Cyrel® 从特拉华州威尔明顿的杜邦公司 (E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware) 商购获得）。聚二甲基硅氧烷(PDMS) 尤其有用。板可由复合材料制成。弹性体可为凝胶材料（如共连续液相和固相），例如水凝胶。板可在另一种材料上得到支承，例如一种更加刚性的材料，用于在使用中固定板的形状和尺寸。在功能化分子的转移过程中可对板进行活化（如加热或超声波驱动）。

可用的蚀刻化学物质取决于要进行图案化的材料以及功能化材料。蚀刻化学物质的选择标准包括对要进行图案化的材料的良好蚀刻率，以及与功能化材料的相容性。相容性是指图案化的功能化材料作为图案化蚀刻步骤的有效屏蔽掩模。就金的图案化而言，可用的蚀刻体系包括基于硝酸铁和硫脲的体系。用于金的其他可用蚀刻体系基于铁氰化钾。用于图案化铟锡氧化物的可用蚀刻化学物质包括基于草酸的物质。对于铜、金或银的蚀刻图案化，可使用（例如）含溶解氧和氰根离子的碱性溶液。本文设想在蚀刻槽中加入添加剂，以提高蚀刻选择性（美国专利 No.7,041,232）。

聚合膜基底上的无机材料涂层（如金属涂层）可用于支承自组装单层，并继而通过蚀刻图案化。无机涂层可包括（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。用于支承自组装单层的示例性无机表面包括：金、银、钯、铂、铑、铜、镍、铁、铟、锡、钽、以及这些元素的混合物、合金和化合物。可用的化合物包括金属氧化物，例如铟锡氧化物。聚合物基底上的这些无机涂层可为任何厚度，例如，1 至 3000 纳米。可用任何方便的方法沉积无机材料涂层，例如溅射、蒸镀、化学气相沉积或化学溶液沉积（包括化学镀）。

除非另外指明，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，否则在前述的说明书和所附权利要求中给出的数值参数均为近似值，这些近似值可以根据本领域技术人员利用本文所公开的教导内容所需获得的特性而有所不同。

由端点表述的数值范围包括归入该范围内的所有数值(例如，1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、和5)以及在此范围内的任何范围。

除非所述内容另外明确指出，本说明书以及所附权利要求中的单数形式“一”、“一个”和“所述”涵盖了具有复数指代的实施例。除非所述内容另外明确指出，本说明书和所附权利要求中使用的术语“或”的含义通常包括“和/或”。

术语“聚合物”应被理解为包括聚合物、共聚物（例如用两种或更多种不同单体形成的聚合物）、低聚物以及它们的组合，以及可形成可混溶的共混物的聚合物、低聚物或共聚物。

本发明整体涉及在具有结构化或微结构化表面的聚合膜基底上图案化无机材料（如金属）的方法。在多个实施例中，该材料仅存在于聚合膜基底凸起区域的基底上。这些凸起区域在聚合膜基底上可呈现规则排列或重复的几何布置方式，例如，多边形阵列或限定包括多边形阵列的离散区域的轨迹的图案。在其他实施例中，凸起区域在聚合膜基底上可呈现无规布置方式，例如，限定不规则形状边界的轨迹的无规网。在本发明的又一个实施例中，凸起区域可呈现出不是规则的、重复的或无规的而是包括或没有对称或重复形状的指定设计的布置方式。图案化的材料可仅存在于基底表面的一个区域上，或可以存在于基底表面的多个区域上；但为了进行图案化，它不会存在于基底表面的所有区域上。

用以将浮雕图案制作到聚合膜表面之上或之中的特别有利的方法包括用机械工具复制或形成微结构。通过将浮雕图案或微结构模压、刻划或模铸到聚合膜基底表面之上，机械工具将微结构化图案或浮雕图案形成于聚合膜表面之上和/或之中。复制包括将表面结构特征从母模工具（如机械工具）转移到另一材料中，包括模压或模铸。涉及复制的方法在生成具有结构化表面的材料的容易度和速度方面很值得注目。还值得注目的是可得到小尺寸的由复制生成的表面结构特征。可以复制尺寸小于 10 纳米的纳米级特征。

复制可通过许多方式实现。用于将母板机械工具的表面结构特征复制到另一材料表面中的一个示例性方法是通过热模压（美国专利 No.5,932,150）。热模压涉及将母板机械工具压在可变形材料上，导致母板工具的表面结构使可变形材料的表面变形，从而产生该母板工具表面的负像复制品。可压印上表面结构的材料包括例如软金属和有机材料，例如聚合物。可模压的软金属的例子包括铟、银、金和铅。适用于热模压的聚合物包括热塑性塑料。热塑性塑料的例子包括：聚烯烃、聚丙烯酸酯、聚酰胺、聚酸亚胺、聚碳酸酯和聚酯。热塑性塑料的其他例子包括：聚乙烯、聚丙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、双酚 A 型聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚偏二氟乙烯。对于热模压材料的制备，由膜形式的材料开始通常比较方便和有益。可选地，用于模压的膜可包括多个层（美国专利 No.6,737,170 和美国专利 No.6,788,463）。

将母板机械工具的表面结构特征复制到聚合物表面中的另一种方法是在接触母板机械工具时使可流动的前体固化成聚合物。在接触母板机械工具时使可流动的前体固化成聚合物是一种模铸形式。可流动前体的例子包括纯单体、单体的混合物、可能包含可移除溶剂的单体或聚合物溶液、以及未交联聚合物。一般来讲，可将固化聚合物的前体浇铸在母板机械工具上或模具中，然后固化（美国专利

No.4,576,850）。固化是指弹性模量的逐步增加，通常是由化学反应的方法。为了增加弹性模量的固化可包括：加热，添加催化剂，添加引发剂，或暴露于紫外线、可见光、红外线、X射线或电子束。一旦聚合物硬化后，可将它以固态从与母板工具或模具接触的状态下取出。适用于模铸的聚合物的例子包括：聚丙烯酸酯、聚酰亚胺、环氧树脂、硅氧烷、聚氨酯、以及某些聚碳酸酯。尤其适用于通过模铸形成结构化聚合膜并且适用于滚筒式加工的聚合物包括聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯。这类聚合物中的一些（尤其是聚丙烯酸酯）还具有光学特性，这使其特别适合于某些显示器和传感器应用，在这些应用中，它们可支撑图案化的导体（如EMI屏蔽膜）。

用于在聚合膜基底的表面生成微结构或浮雕图案并且包括使用机械工具的另一个示例性方法是通过刻划。“刻划”是指将触笔应用于另外的非结构化表面，并且在表面上按压或平移触笔，从而生成表面微结构。触笔尖可由任何材料制成，例如金属、陶瓷或聚合物。触笔尖可包含金刚石、氧化铝或碳化钨。触笔尖还可包含涂层，例如，耐磨涂层（例如氮化钛）。

结构化聚合膜基底可由适合的聚合材料制成，该聚合材料具有足够的机械性能（如强度和柔韧性）以便在滚筒式装置中进行加工。这类聚合物的例子包括热塑性聚合物。可用的热塑性聚合物的例子包括：聚烯烃、聚丙烯酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚酯、以及基于双酚或萘的液晶聚合物。可用的热塑性塑料的其他例子包括：聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、双酚A型聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、以及聚偏二氟乙烯。这类聚合物中的一些（尤其是聚碳酸酯和聚酯）还具有光学特性（如透明性），这使其尤其适合于某些显示器和传感器应用，在这些应用中，它们可支撑图案化的导体（如EMI屏蔽膜）。这类聚合物中的其他一些（尤其是聚酰亚胺和液晶聚合物）具有热特性和电特性，这使得它们尤其适合于某些电路应用，在这些应用中，它们可支

承图案化的导体（如电子元件的支承和互连）。

图 1A-1G 为在聚合膜基底 105 上图案化第一材料 110 的示例性方法的示意图。将聚合物基底 105 用机械工具 120 进行复制 100 以形成结构化聚合物基底 111，所得的结构化聚合物基底具有主表面 104，该主表面具有包括凹陷区域 108 和相邻的凸起区域 106 的浮雕图案。机械工具 120 可施加（如向下箭头所示）于聚合物基底 105 的主表面 104。机械工具 120 形成了凹陷区域 108，它延伸进入聚合物基底 105 的主表面 104。凹陷区域 108 的深度和宽度由凹面 107 限定。在一些实施例中，凹陷区域 108 通常为平行通道，其深度范围为 0.1 至 10 微米，宽度范围为 0.25 至 50 微米，而相邻平行凹陷区域 108 之间的距离范围为 100 微米至 1 厘米。

聚合膜基底 105 可由任何可用的聚合材料形成，如上所述。在多个实施例中，聚合物基底 105 为可用于滚筒式装置（图 3 所示）中的柔性聚合膜。在一些实施例中，聚合物基底 105 为可用于滚筒式装置（图 3 所示）中的柔性的并可选为透明的聚合膜。

将第一材料 110 沉积在包括凸起区域 106 和凹陷区域 108 的聚合物基底 105 的主表面 104 上，从而形成涂覆的聚合物基底 112。在多个实施例中，第一材料 110 为金属层，如上所述。

在凸起区域 106 上选择性地形成 113 功能化材料层 131，从而形成功能化的凸起区域 106 和非功能化的凹陷区域 108。可以用可为弹性体的无特征板 130 将功能化材料层 131 施加到凸起区域 106。无特征板 130 将功能化材料 131 转移到凸起区域 106，该无特征板 130 与凸起区域 106 接触。无特征板 130 不会将功能化材料 131 转移到凹陷区域 108，因为无特征板 130 不与凹陷表面 107 接触。因此，聚合物基底 105 的浮雕图案决定了功能化材料 131 被选择性转移到的区域。在多个实施例中，功能化材料为自组装单层 131，如上所述。

然后，将选择性功能化的聚合物基底 114 暴露 115 于液态蚀刻剂溶液 160，该溶液选择性蚀刻非功能化的凹陷区域 108 的材料 110，从而形成第一材料图案化的聚合物基底 116。在一个实施例中，第一材料 110 包含金。在多个实施例中，在选择性蚀刻步骤后，可移除功能化材料层 131 的至少一部分。

图 2A-2F 为在聚合膜基底 200 上图案化材料 210 的另一个示例性方法的示意图。该图示聚合物基底 200 包括两个或更多个聚合物层，其中第一聚合物层 204 为基底层，第二层 205 设置在第一层 204 之上。第一聚合物层 204 和第二聚合物层 205 可由相同或不同的聚合物材料形成。在一些实施例中，第一聚合物层 204 由聚酯（例如聚对苯二甲酸乙二酯或聚亚烯烃）形成，而第二聚合物层 205 由聚丙烯酸酯形成。在多个实施例中，第一聚合物层 204 和第二聚合物层 205 形成膜或网。在多个实施例中，聚合物基底 200 为可用于滚筒式装置（图 3 所示）中的柔性的并可选地为透明的聚合膜。

聚合物基底 200 具有包括浮雕图案的主表面 203，该浮雕图案包括一个或多个凸出于主表面 203 的凸起区域 208，以及一个或多个与凸起区域 208 相邻的凹陷区域 206。凸起区域 208 可由本文所述的任何复制方法形成。凸起区域 208 由凸起区域表面 207 限定。凸起区域 208 的高度和宽度由凸起区域表面 207 限定。在一些实施例中，凸起区域 208 通常为平行脊，其高度范围为 0.1 至 10 微米，宽度范围为 0.25 微米至 2 毫米，而相邻平行凸起区域 208 之间的距离范围为 0.25 微米至 1 厘米。

第一材料 210 沉积在凹陷区域 206 和凸起区域 208 上，从而形成涂覆的聚合膜基底 211。在多个实施例中，第一材料 210 为金属层，如上所述。

在凸起区域 208 上选择性地形成 212 功能化材料层 231，从而形成功能化的凸起区域表面 207 和非功能化的凹陷区域 206。可以用可为弹性体的无特征板 230 将功能化材料层 231 施加到凸起区域 208。无特征板 230 将功能化材料 231 转移到凸起区域 208，无特征板 230 与凸起区域 208 接触。无特征板 230 不会将功能化材料 231 转移到凹陷区域 206，因为无特征板 230 不与凹陷区域 206 接触。因此，聚合膜基底的浮雕结构决定了功能化材料 231 被选择性转移到的区域。在多个实施例中，功能化材料为自组装单层 231，如上所述。

然后，将选择性功能化的聚合物基底 213 暴露 214 到液态蚀刻剂溶液 260 中，该溶液选择性蚀刻非功能化的凹陷区域 106 的材料 210，从而形成第一材料图案化的聚合物基底 215。在一个实施例中，第一材料 110 包含金。在多个实施例中，在选择性蚀刻步骤后，可移除功能化材料层 231 的至少一部分。

图 3 为示例性滚筒式装置 300 的示意图。图示的滚筒式装置 300 包括输入辊 310、收卷辊 320 以及聚合膜 311。图 1 和图 2 所示的方法可在框 330 中于聚合膜 311 上进行。可将图案化聚合物基底或膜 312 卷绕到收卷辊上，如图所示，以根据需要进一步加工。

聚合物基底上的图案化的第一材料可描述为在基底表面上具有区域形状和区域尺寸，以及厚度。图案化第一材料的区域形状在基底上可呈现规则排列或重复的几何布置方式，例如，图案化第一材料的多边形阵列或图案化第一材料的轨迹的图案，该轨迹限定包括多边形阵列的离散蚀刻区域的边界。在其他实施例中，图案化第一材料形状在基底上可呈现无规布置方式，例如，限定蚀刻区域的不规则形状边界的轨迹的无规网。在本发明的又一个实施例中，图案化第一材料形状可呈现出不是规则的、重复的或无规的而是包括或没有对称或重复几何元件的指定设计的布置方式。在一个实施例中，用于制作透光的 EMI 屏蔽材料的图案化第一材料的形状是正方形格栅，其包括由宽度、厚

度和间距来表征的图案化第一材料的轨迹。用于制作透光的 EMI 屏蔽材料的其他可用形状包括限定具有正六边形形状并且以紧密堆积形式排列的开放区域的连续金属轨迹。为了制造正方形格栅形式的连续金属轨迹，聚合膜基底的可用浮雕图案包括凹陷正方形区域的正方形阵列（取向与格栅平行）。为了制造六边形网形式的连续金属轨迹，聚合膜基底的可用浮雕图案包括凹陷六边形区域的六边形阵列（边缘的取向与网的轨迹方向平行）。概括地说，对于制造沉积导体的 EMI 屏蔽图案而言，某些可用的浮雕图案包括离散凹陷区域的阵列，每个凹陷区域都被邻接的凸起区域围绕。

为了制造金属线栅偏振器结构（如用于可见光），可使用包括平行脊阵列的浮雕图案，其宽度和间距都小于需要偏振的光的波长，或小于需要偏振的光的波长的三分之一，或小于需要偏振的光的波长的十分之一。在多个实施例中，脊的高度在宽度的四分之一到宽度的十倍的范围内。

在一些实施例中，图案化第一材料形状的最小区域尺寸，例如图案化第一材料的线性轨迹宽度，其范围可为 100 纳米至 1 毫米，或 500 纳米至 50 微米，或 1 微米至 25 微米，或 1 微米至 15 微米，或 0.5 微米至 10 微米。在用于制备透光 EMI 屏蔽材料的一个示例性实施例中，图案化第一材料的线性轨迹的宽度的范围为 5 微米至 15 微米，或 0.5 微米至 10 微米；厚度范围为 0.5 微米至 10 微米，或 1 微米至 5 微米；并且间距范围为 25 微米至 1 毫米，或 100 微米至 500 微米。上述图案化第一材料形状的最大区域尺寸，例如图案化第一材料线性轨迹的长度，其范围可为 1 微米至 5 米，或 10 微米至 1 米。对于制备透光的 EMI 屏蔽材料，例如 EMI 屏蔽材料片，图案化第一材料线性轨迹的长度可在 1 厘米至 1 米的范围内。

本发明不应视为受限于本文所述的具体实例。相反，应该理解为涵盖如所附权利要求书中明确阐述的本发明的所有方面。在本发明所

属领域的技术人员阅读本说明书后，多种修改形式、等同工艺以及本发明适用的多种结构对他们来说是显而易见的。

实例

除非另有说明，否则化学试剂和溶剂均从或可以从威斯康星州密尔沃基市的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Co.,Milwaukee,Wis)获得。

例 1

基底制备

250 微米厚的透明聚碳酸酯膜(可以商品名 Lexan 得自康涅狄格州费尔菲尔德的通用电气公司(General Electric Company,Fairfield,CT)在麻萨诸塞州皮兹菲尔德的通用电气塑料分公司(GE Plastics division,Pittsfield,MA))，用凹陷栅格线(与凸起正方形互补)的浮雕图案进行热模压。模压工具是用光刻法和反应离子蚀刻法将直径为 10 厘米的圆形熔融石英板加工而成。该工具包括 10 微米宽、大约 10 微米高的脊，这些脊限定了间距为 200 微米的正方形格栅的网格线。使用 AUTO M 型层压机(Model AUTO M laminating press)(得自印第安纳州沃巴什的卡维公司(Carver,Inc.,Wabash,IN))，采用 10,000 牛顿的力通过按压进行模压，模压工具在 176°C 下对聚碳酸酯膜按压 15 分钟。经过模压的膜包括 10 微米宽、大约 10 微米深的通道，这些通道限定了间距为 200 微米的正方形格栅的网格线。一旦经过模压后，即对聚碳酸酯膜进行金属化处理，首先蒸镀 15 埃的钛层以形成粘结层，然后用热蒸发器(得自宾夕法尼亚州匹兹堡的库尔特莱思科公司(Kurt J.Lesker Co.,Pittsburgh,PA))形成 600 埃的金层。

制作弹性板

在两个基本无特征的聚二甲基硅氧烷(PDMS, Sylgard® 184，得自密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning Corporation of Midland,MI))的板上浇铸单晶硅。将一个板部分地浸没到 5 毫摩尔的

十八硫醇的乙醇溶液中两天，并使浇铸扁平侧面暴露于空气中，以使该板饱和。然后用手将第二板置于第一板上面并与之接触 30 分钟，以形成第二个板的涂染表面。

然后，用手使聚碳酸酯膜的金属化的结构化表面与第二板的涂染表面接触，从而将十八硫醇的自组装单层(SAM)转移到聚碳酸酯膜的凸起区域，并使 10 微米宽的凹槽(或通道)保持非功能化(不具有 SAM)。

蚀刻

然后，可将经 SAM 印刷的基底(具有非功能化的 10 微米宽的凹槽)浸没到液体蚀刻剂中 15 分钟，以便移除结构化基底的凹陷区域的金。用于金的液体蚀刻剂可以为(例如)0.02 摩尔浓度的硝酸铁和 0.03 摩尔浓度的硫脲的水溶液。

所得的基底为柔性的结构化基底，其主表面上具有图案形式的金，该图案的几何形状由结构化基底的不含金的凹陷区域限定。

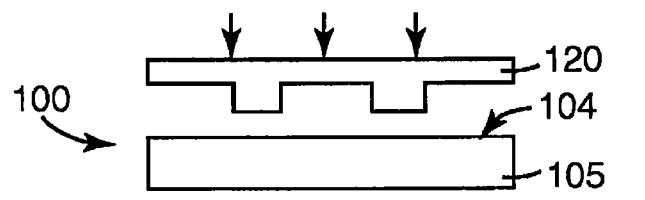


图1A

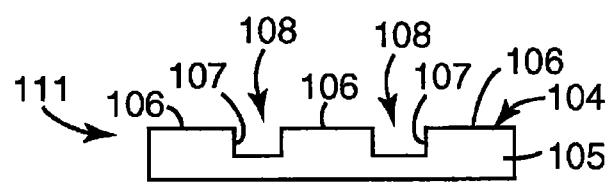


图1B

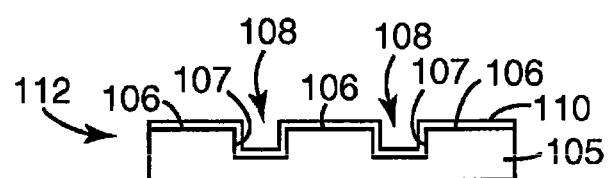


图1C

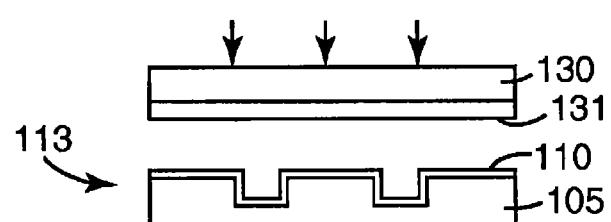


图1D

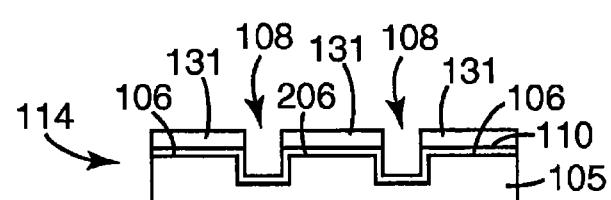


图1E

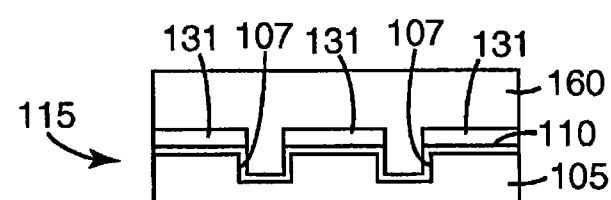


图1F

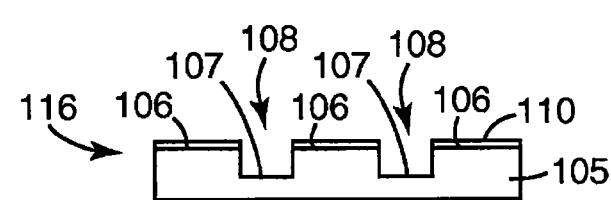


图1G

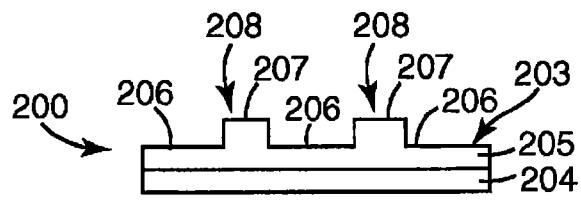


图2A

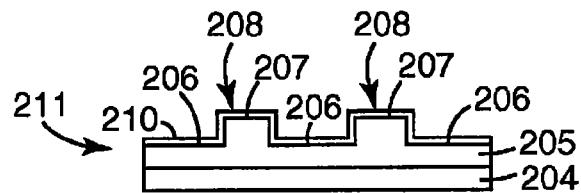


图2B

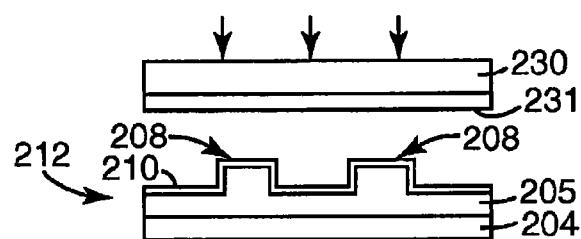


图2C

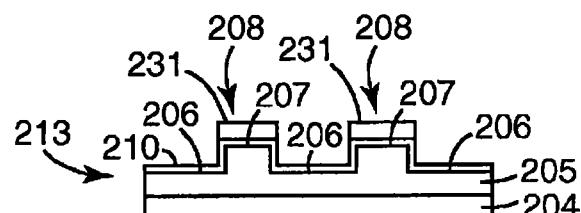


图2D

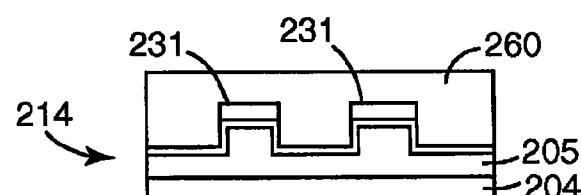


图2E

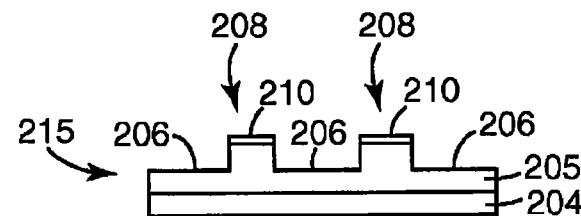


图2F

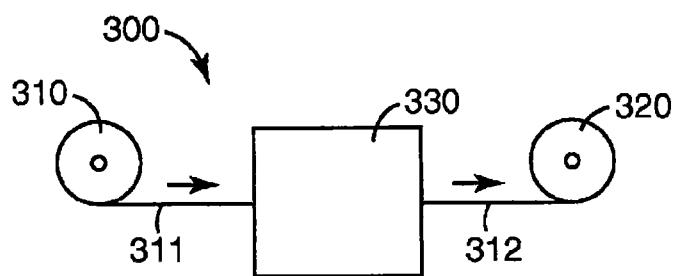


图3