



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105378563 B

(45)授权公告日 2020.07.14

(21)申请号 201480041800.6

(73)专利权人 皇家飞利浦有限公司

(22)申请日 2014.07.22

地址 荷兰艾恩德霍芬

(65)同一申请的已公布的文献号

(72)发明人 R.范布拉克 M.A.维斯楚伦

申请公布号 CN 105378563 A

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(43)申请公布日 2016.03.02

代理人 李静岚 景军平

(30)优先权数据

(51)Int.CI.

13177413.5 2013.07.22 EP

G03F 7/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B29C 59/02(2006.01)

2016.01.22

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 102056990 A, 2011.05.11,

PCT/EP2014/065656 2014.07.22

CN 2822970 Y, 2006.10.04,

(87)PCT国际申请的公布数据

US 2006144262 A1, 2006.07.06,

W02015/011110 EN 2015.01.29

审查员 赵猛猛

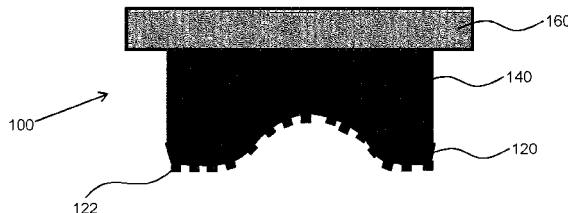
权利要求书2页 说明书9页 附图7页

(54)发明名称

图案化印模制造方法、图案化印模压印方法
以及压印物品

(57)摘要

公开了一种制造用于对波状外形表面(10)进行图案化的图案化印模(100)的方法。该方法包括提供承载特征物(122)的图案的可塑印模层(120)，将可塑印模层强制在波状外形表面上，而所述特征物的图案面对所述波状外形表面；将流体支撑层(130)施加在波状外形表面上的可塑印模层上方；固体化支撑层(140)以形成图案化印模；以及从波状外形表面去除图案化印模。还公开了对应的图案化印模、压印方法以及压印物品。



1. 一种制造用于对波状外形表面(10)进行图案化的图案化印模(100)的方法,所述方法包括:

提供承载浮雕特征物(122)的图案的柔性印模层(120);

将所述柔性印模层强制在所述波状外形表面上,而所述浮雕特征物的图案面对所述波状外形表面;

将流体前驱体材料层(130)施加在所述波状外形表面上的所述柔性印模层上方;

固体化所述流体前驱体材料层(130)以形成所述图案化印模的支撑层(140),其中,所述支撑层在所述柔性印模层的承载浮雕特征物的图案的表面中固定所述波状外形表面的形状;以及

从所述波状外形表面去除所述图案化印模。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,将所述柔性印模层(120)强制在所述波状外形表面(10)上的步骤包括:

将具有所述柔性印模层的所述波状外形表面放置在真空腔室(300)中;以及

减小所述真空腔室中的压力以将所述柔性印模层强制在所述波状外形表面上。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述固体化步骤包括将所述支撑层(140)结合到所述柔性印模层(120)上。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述柔性印模层(120)和所述支撑层(140)包括橡胶态材料。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中,所述橡胶态材料是基于硅氧烷的材料。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,所述基于硅氧烷的材料是聚二甲基硅氧烷。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述浮雕特征物(122)具有大于预期尺寸的尺寸,所述浮雕特征物在所述固体化步骤期间收缩到所述预期尺寸。

8. 根据权利要求1所述的方法,还包括将柔软层施加在所述波状外形表面(10)上,其中将所述柔性印模层(120)强制在所述波状外形表面上的步骤包括将所述浮雕特征物(122)强制在所述柔软层中。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中,所述柔软层是液体层。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述柔性印模层(120)包括浮雕特征物(122)的扭曲图案,并且其中将图案化的所述柔性印模层强制在所述波状外形表面(10)上的步骤包括将所述扭曲图案变形为预期图案。

11. 根据权利要求1所述的方法,还包括将所述图案化印模(100)固定在刚性载体(160)上。

12. 一种在压印光刻工序中使用的通过根据权利要求1所述的方法制造的图案化印模(100),所述图案化印模包括橡胶体,所述橡胶体包括承载所述浮雕特征物(122)的图案的波状外形印模表面,其中所述橡胶体包括所述支撑层(140)以及由所述支撑层支撑的第一层,所述第一层包括承载所述浮雕特征物的图案的所述波状外形印模表面,其中所述支撑层具有不同于所述第一层的材料,其中所述第一层是具有第一杨氏模量的橡胶层并且所述支撑层(140)是具有第二杨氏模量的橡胶层,其中所述第一杨氏模量大于所述第二杨氏模量,其中,所述图案化印模(100)包括刚性载体(160),并且所述支撑层(140)被附接于所述刚性载体(160),其中,所述波状外形印模表面与待压印的波状外形表面互补。

13. 根据权利要求12所述的图案化印模，其中，所述第一层和所述支撑层是相应的聚二甲基硅氧烷层。

14. 一种在接纳表面上形成图案化波状外形表面的压印光刻方法，所述方法包括：

在所述接纳表面上方提供图案前驱体层；

利用根据权利要求12或13所述的图案化印模(100)压印所述图案前驱体层；

将所述图案前驱体层显影为图案层；以及

从所显影的图案层去除所述图案化印模。

15. 根据权利要求12或13所述的图案化印模用于压印光刻的用途。

图案化印模制造方法、图案化印模压印方法以及压印物品

技术领域

- [0001] 本发明涉及制造用于对波状外形表面进行图案化的图案化印模的方法。
- [0002] 本发明还涉及这样的图案化印模。
- [0003] 本发明还涉及使用这样的印模对波状外形表面进行图案化的方法。
- [0004] 本发明还涉及由该图案化方法获得的物品。

背景技术

[0005] 压印光刻(IL)是其中诸如掩模层之类的图案化层通过可固化的可压印介质的沉积而形成在诸如半导体基板或光学层之类的基板上的技术。可固化的可压印介质随后通过利用图案化印模压印该介质进行图案化，此后可固化的可压印介质在例如暴露于例如UV光的光以在该介质中引发固化反应时被固体化。在固化反应完成之后，印模从介质去除以在例如半导体基板上或者这样的光学层的载体上留下图案化层。

[0006] 这一技术近来引起相当大的注意，因为其可以提供相对于传统的光刻工序步骤而言显著的成本减少。压印光刻的光明前景在于，其可以用于在所谓的2.5D表面，即例如可以包括源自主平坦表面的一个或多个突起(例如弯曲突起)的波状外形表面上，形成纳米级图案。这样的技术可以用于对光伏太阳能电池、纳米线、VCSEL激光器、医学移植物等进行图案化，例如通过在例如透镜之类的光学元件或者医学移植物上构建纳米级图案，以例如刺激骨骼或组织再生。为此目的，通常将诸如基于聚硅氧烷的橡胶状的印模之类的平坦的柔性图案化印模变形到波状外形表面上，使得印模图案与待图案化的波状外形表面接触。这样的印模的示例在US 2008/0011934 A1中示出。

[0007] 然而，实际问题在于，将图案从柔性的印模转印到整个这样的波状外形表面绝非易事。具体而言，难以让印模与平坦段与(弯曲的)突起之间的边界区域接触，使得这样的区域会遭受不完整或者甚至缺少图案特征物。这是因为，将柔性印模变形到其精确地匹配波状外形表面的程度绝非易事。另外，将印模强制在这些边界区域所要求的高压力减少了印模的寿命并且需要更加复杂的IL装置。

发明内容

- [0008] 本发明寻求提供制造用于以更加精确的方式对波状外形表面进行图案化的图案化印模的方法。
- [0009] 本发明还寻求提供用于以更加精确的方式对波状外形表面进行图案化的图案化印模。
- [0010] 本发明还寻求提供使用这样的印模以更加精确的方式对波状外形表面进行图案化的方法。
- [0011] 本发明还寻求提供包括更加精确图案化的波状外形表面的物品。
- [0012] 本发明由独立权利要求限定。从属权利要求提供有益的实施例。
- [0013] 根据本发明的一方面，提供了制造用于对波状外形表面进行图案化的图案化印模

的方法。

[0014] 通过在待图案化的波状外形表面上方提供薄的柔性图案化印模层,因为印模的给予印模其结构完整性的体支撑还不存在的事实,印模层可以与波状外形表面的各个方面接触。实际上,这一结构完整性限制了具有从平坦表面延伸的特征物的图案的印模的柔性。因此,缺少由支撑层提供的结构完整性确保可以实现特征物的图案与波状外形表面之间的良好接触。支撑层在印模层上的后续形成将印模的图案化表面固定为承载与待压印的波状外形表面互补的特征物的图案的波状外形印模表面,从而提供适合用于这样的波状外形表面的压印光刻的图案化印模。

[0015] 在优选实施例中,将柔性印模层强制到波状外形表面上的步骤包括将具有柔性印模层的波状外形表面放置在真空腔室中;并且减小所述真空腔室中的压力以将柔性印模层强制在波状外形表面上。这确保了印模层与波状外形表面之间甚至更紧密的适配,从而进一步提高了印模与波状外形表面的匹配。替代地,将柔性印模层强制在波状外形表面上的步骤可以包括对柔性印模层施加过压力以将柔性印模层强制在波状外形表面上。

[0016] 在实施例中,固体化步骤包括将支撑层结合到柔性印模层上。这进一步提高了印模层到支撑层中的集成性,从而提供具有优异的结构完整性的印模。这可以例如在印模层和支撑层包括橡胶态可固化材料,例如基于聚硅氧烷的材料的情况下实现。尤其适合的基于聚硅氧烷的材料是聚二甲基硅氧烷(PDMS)。该结合可以例如发生在橡胶态材料的固化期间。

[0017] 认识到,印模层的特征物可能在印模的制造期间改变,使得印模的实际图案可能偏离其预期图案。本方法的若干实施例涉及应对这一失配。

[0018] 在实施例中,印模层的特征物具有大于预期的尺寸的尺寸,所述特征物在所述固体化步骤期间收缩到预期尺寸。

[0019] 在另一实施例中,方法还包括将柔软层施加在波状外形表面上,其中将柔性印模层强制在波状外形表面上的步骤包括将所述特征物强制在柔软层中。因此,柔软层向特征物提供结构支撑,即保护特征物以免在印模制造工序期间施加至印模层的压力下发生变形。柔软层可以例如是抗蚀剂层,其可以是未显影的(即,未固化)。柔软层优选为液体层。

[0020] 在又一实施例中,柔性印模层包括特征物的扭曲图案,并且其中将图案化柔性印模层强制在波状外形表面上的步骤包括将扭曲图案变形为预期图案。可以预测由印模制造工序期间施加至印模层的压力造成的特征物的扭曲。通过对预期图案施加反扭曲功能,可以计算在所述压力下扭曲为预期图案的扭曲图案。在该实施例中,应注意,变形图案与波状外形表面精确对准以确保在波状外形表面上的预期位置构建预期图案。

[0021] 方法还可以包括将最终的图案化印模固定在诸如玻璃载体之类的刚性载体上以给予印模进一步的结构完整性并且减小在X-Y平面(即,接纳载体的主印模表面的平面)中的印模变形的风险。

[0022] 根据本发明的另一方面,提供了包括橡胶体的图案化印模,橡胶体包括承载与待形成的图案化波状外形表面互补的浮雕特征物的图案的波状外形表面。这样的印模可以通过本发明的印模制造方法获得并且提供了与待图案化的波状外形表面的优异适配。

[0023] 在实施例中,承载特征物的图案的波状外形印模表面由第一层限定,橡胶体还包括在第一层上的支撑层,其中支撑层的材料与第一层的材料不同。第一层可以是具有第一

杨氏模量的橡胶层并且支撑层是具有第二杨氏模量的橡胶层,其中第一杨氏模量大于第二杨氏模量。这具有的优点在于,所提供的印模具有优异的总体柔性以及相结合的抵抗印模的波状外形表面上的特征物的变形的增加的鲁棒性。另外,最终印模的柔性可以使用支撑层的模量来调节,同时第一层的模量可以保持为使得在印模制造工序中获得良好的轮廓覆盖。

[0024] 第一层和第二层可以是并且优选是相应的PDMS层。

[0025] 根据本发明的又一方面,提供了形成图案化波状外形表面的方法。该方法产生具有优异图案覆盖的波状外形表面。接纳表面可以是匹配印模表面的轮廓的波状外形表面,或者可以是平坦表面,因为由于印模是波状外形的,最终的图案化印模也将包括波状外形图案化表面。

[0026] 该压印步骤可以在减小的压力,例如真空下执行,以进一步提高图案化印模与波状外形表面之间的接触。根据本发明的又一方面,提供了包括通过前述的形成图案化波状外形表面的方法获得的图案化波状外形表面的物品。这样的物品与现有技术的物品的区别在于在其波状外形表面上更加完整的图案形成。

[0027] 本发明在其各个方面可以有利地用在以及用于压印光刻,其中图案特征物具有可见光波长的量级。由于印模的柔性,本发明对于使用柔性印模的压印光刻(诸如当基板适度地或者强烈地为波状外形的或者需要波状外形图案化表面(例如需要图案的弯曲玻璃)时的基板共形压印光刻工序)特别有用。

附图说明

- [0028] 参照附图更加详细并且通过非限制性示例的方式描述本发明的实施例,其中:
- [0029] 图1示意性描绘现有技术的压印工序;
- [0030] 图2示意性描绘根据本发明的实施例的印模制造方法;
- [0031] 图3示意性描绘用于图2的印模制造方法中的真空腔室;
- [0032] 图4示意性描绘根据本发明的实施例的压印方法;
- [0033] 图5示意性描绘根据本发明的另一实施例的压印方法;以及
- [0034] 图6示出根据图4的压印方法压印的物品的SEM照片。

具体实施方式

[0035] 应理解,附图仅是示意性的并且并未按比例描绘。还应理解,在整个附图中使用相同附图标记来指示相同或相似部件。

[0036] 图1示意性描绘用于压印包括一个或多个轮廓12的表面10的现有技术的光刻印刷工序。橡胶印模20(诸如包括从印模20的平坦表面延伸的特征物22的图案的PDMS印模与包括一个或多个轮廓12并且涂覆有可压印层(例如未显影的抗蚀剂层)的表面10接触。该层在图1中未示出。印模20放置在表面10上并且通过对施加压力而使其变形,使得印模20呈现表面10的总体形状。抗蚀剂层随后显影,此后,印模20从表面10去除以留下以特征物22压印的已显影层。

[0037] 然而,利用该方法的问题在于,平坦印模20仅能变形有限量,使得轮廓12与表面10的剩余部分之间的边界不能由印模20接触,如由图1的右手边中的箭头所示的(为了清楚目

的,特征物22在右手边中被省略)。因此,获得部分压印的物品,其中在这些边界区域中缺少特征物22的图案。通过在压印工序期间增加印模20上的压力,可以减小未覆盖区域的尺寸,但这减少了印模20的寿命并且增加了压印工序期间特征物22的图案变形的风险,这减小表面10上所转印的图案的质量。

[0038] 这一问题通过本发明的至少一些实施例来解决,其中所提供的印模具有图案化表面,该图案化表面具有与待图案化的物品的表面10互补的总体形状。这具有的益处在于,印模表面不需要变形到与包括轮廓12的边界区域的表面10接触。因此,印模能够将其特征物的图案转印到包括在表面10上的一个或多个轮廓12的边界区域的整个表面10上。

[0039] 图2示意性描绘根据本发明的实施例的用于制造用于软光刻工序(例如如以下将详细解释的波状外形表面的纳米级图案化工序)的印模的方法的各种步骤。

[0040] 方法开始于在步骤(a)提供承载特征物122的图案的柔性印模层120。印模层120根据所选的印模材料和其厚度而获得其柔性。在实施例中,印模层120由弹性体或橡胶状材料制成,诸如合适的嵌段共聚物,例如SEBS,或者基于聚硅氧烷的橡胶状材料。在实施例中,印模层120由基于聚硅氧烷的橡胶状材料制成,诸如PDMS、T分支和/或Q分支的基于聚硅氧烷的橡胶状材料,如在W02009/147602A2中公开的。为了避免疑惑,应注意,T分支聚硅氧烷包括3通支链,即例如在由线性聚硅氧烷交联时的网络。同样,Q分支的聚硅氧烷包括4通支链,即例如在由线性聚硅氧烷交联时的网络。在又一实施例中,印模层120由PDMS制成。然而,应理解,印模层120可以由任何适合的柔性材料制成。

[0041] 柔性印模层120应具有允许印模层120为柔性的,即形成与表面10上的轮廓的边界区域紧密接触的厚度。应理解,柔性印模层120的合适厚度将取决于为柔性印模层120所选择的材料。柔性印模层120通常具有不大于数毫米,例如1mm或更小的厚度,以确保印模层120具有期望的柔性特性。在实施例中,柔性印模层120可以由诸如PDMS的橡胶态材料制成,和/或可以具有在100-1000微米范围内的最大厚度,虽然应理解,该范围的下限可以进一步减小,例如至50微米、10微米或甚至1微米,以柔性印模层120的增加易碎性为代价。为了避免疑惑,应明确的是,柔性印模层120的厚度定义为其材料的厚度与特征物122的高度的组合。

[0042] 特征物122限定出待转印到包括至少一个轮廓12的表面10上的图案。特征物122可以具有从数微米到数纳米的范围的特征物尺寸,即特征物122可以限定纳米图案,虽然使用较大特征物尺寸也是可行的。柔性印模层120可以具有针对待制造的印模的特征物122的预期尺寸来定制的杨氏模量。例如,对于相对大的特征物尺寸,例如500nm直到数微米(例如2微米或5微米)的特征物尺寸,可以使用相对软的橡胶态材料,例如具有在2.5-5MPa范围中的杨氏模量的橡胶态材料,诸如软PDMS。这是因为,相对大尺寸的特征物122对于由于印模制造工序或压印工序期间的表面张力造成的坍塌(collapse)相对不敏感。这样的坍塌通常与特征物之间的距离有关,其中小的特征物之间的距离造成过度柔性的特征物122黏在一起。应注意,特征物之间的距离通常与特征物尺寸相关但不必然与特征物尺寸相关。

[0043] 因此,在要求较小尺寸的特征物122(和/或较小的特征物之间距离)时,可以考虑更加刚性的橡胶态材料以防止由于前述表面张力造成的较小尺寸特征物122的坍塌。在印模特征物122的尺寸在200nm-2微米的范围中的实施例中,可以考虑具有在7-11Mpa范围中的杨氏模量的橡胶态材料,诸如硬PDMS,而对于印模特征物122的尺寸在1nm-2微米范围中

的印模,可以考虑杨氏模量在40–80MPa范围中的橡胶态材料,诸如超硬PDMS(有时称为X-PDMS)。为了避免疑惑,应注意,所报告的杨氏模量由根据ASTM D1415–06(2012)标准的标准化硬度测试,通过在由该标准规定的条件下以钢球穿透橡胶材料来确定。

[0044] 特征物122的图案可以以任何合适的方式形成在柔性印模层120中。已知技术,诸如电子束蚀刻或干涉光刻可以用于形成特征物122的图案。包括至少一个轮廓12的表面10也称为波状外形表面10。在实施例中,波状外形表面10具有从数微米到数厘米的范围的长度。印模层120可以具有与波状外形表面120的长度匹配的长度。波状外形表面10可以具有任何合适的材料,例如玻璃、合适的聚合物、金属、诸如Si、SiGe、AlGaN等的半导体材料。波状外形表面10可以形成将要大规模制造的物品的部分,使得波状外形表面10的多个复制品或实例将要被压印。如图2中所示的波状外形表面10用作波状外形表面10的这些多个复制品或实例的模板。

[0045] 在步骤(b)中,柔性印模层120被施加在波状外形表面10上方,使得特征物122的图案与波状外形表面10接触。由于其有限的厚度,柔性印模层120可以与波状外形表面10的整个表面(包括轮廓12的边界区域,即其中波状外形表面10可能包括不连续性的区域)接触。在实施例中,柔性印模层120在减小的压力下被施加在波状外形表面10上方,因为这进一步提高了特征物122与波状外形表面10之间的紧密关系。在替代实施例中,柔性印模层120被施加在波状外形表面10上方,同时施加过压力。柔性印模层120与波状外形表面10之间的空气或其他气体的消除确保了柔性印模层120附着于波状外形表面10,特别是在前述的波状外形表面10的不连续表面区域中。这样减小的压力可以例如通过将波状外形表面10和所施加的柔性印模层120放置在真空腔室中并且对波状外形表面10和所施加的柔性印模层120施加真空来实现。这将在稍后更详细地解释。相反可以施加过压力;可如何将过压力施加至表面上的印模层是本身已知的,使得为了简洁不再进一步详细地解释此。

[0046] 如之前所提到的,在柔性印模层120施加在波状外形表面10上期间,例如在将柔性印模层120模制或伸展在波状外形表面10上方时和/或在相对大的压力,例如真空压力施加到柔性印模层120时,特征物122的图案可以变形。这样的变形可通常在空洞存在于特征物122之间时出现,因为(减小的)压力将从这些空洞去除例如空气的介质,这会导致特征物122的变形。

[0047] 在实施例中,解决了这一问题,因为柔性印模层120包括特征物122的扭曲图案,使得在其中图案化的柔性印模层120被强制在波状外形表面10上的施加步骤(b)中,特征物122的扭曲图案变形至特征物122的预期或期望图案。特征物122的扭曲图案可以凭经验确定,或者可以例如使用能估计在所施加的压力下这样的特征物122的变形的建模软件来计算。

[0048] 在替代实施例中,解决这一问题是通过将诸如未显影的抗蚀剂前驱体层之类的柔软层或者例如未固化材料合成物之类的另一合适的液体层施加在波状外形表面10上,使得特征物122在施加步骤(b)期间被按压到该柔软层中。更具体地,特征物122之间的空洞中的介质被柔软层材料,例如抗蚀剂材料代替,使得这些空洞中的柔软层材料向特征物122提供结构支撑,从而防止特征物122的显著扭曲。这因此可以消除提供具有特征物122的扭曲图案的图案化的柔性印模层120的需要,因为图案并未在施加步骤(b)期间显著变形。由此,该实施例可以针对变形问题提供更加成本有效的解决方案。

[0049] 方法随后进行到步骤(c)，其中用于在柔性印模层120上形成支撑层的前驱体材料130沉积在柔性印模层120上。假如步骤(b)在减小的压力下执行，步骤(c)，即前驱体材料130在柔性印模层120上的沉积也可以在减小的压力下执行，例如通过在真空腔室中提供小开口(其提供到柔性印模层120的顶部的接近以用于将被倾注在柔性印模层120上的流体或液体前驱体材料130)，同时保持真空腔室中减小的压力以保持柔性印模层120与波状外形表面10之间的匹配来执行。前驱体材料130通常为流体材料，例如粘性液体或凝胶之类的液体，使得前驱体材料130容易匹配柔性印模层120的表面外形。虽然未在步骤(c)中明确示出，波状外形表面10和所施加的柔性印模层120可以放置在合适容器中以防止流体前驱体材料130溢出波状外形表面10的边界之外。

[0050] 前驱体材料130优选为用于在柔性印模层120上形成橡胶状支撑层的合成物。橡胶状支撑层优选具有与柔性印模层120相似或相同的热膨胀系数。这可以例如通过柔性印模层120和橡胶状支撑层具有相同材料组成来实现。

[0051] 在实施例中，前驱体材料130是用于形成具有2.5–5MPa的杨氏模量的PDMS(即软PDMS)的合成物。软PDMS橡胶状支撑层可以与前述PDMS柔性印模层120中的任一个组合，即与具有相同或更高杨氏模量的PDMS柔性印模层120组合。

[0052] 前驱体材料层130的厚度使得在前驱体材料130固体化以在柔性印模层120上形成橡胶状支撑层时，所得到的印模具有良好的结构完整性，使得柔性印模层120的承载特征物122的图案的表面不容易变形。换言之，橡胶状支撑层在柔性印模层120的承载特征物122的图案的表面中固定波状外形表面10的形状。

[0053] 接下来，前驱体材料层130在步骤(d)中被固体化以形成橡胶状支撑层140。固体化工序可以例如由UV辐射、热、基及其组合催化的固化工序来实现。在实施例中，固体化步骤也在减小的压力下执行，即在真空腔室内执行。在固体化工序期间，例如通过固化，前驱体材料层130中的化学反应可以引起橡胶状支撑层140在柔性印模层120上的结合，从而确保橡胶状支撑层140与柔性印模层120之间的强接合。将理解，也可以设想其他合适类型的接合；例如通过在柔性印模层120上使用粘合剂的粘合等。这样的粘合剂可以例如在形成橡胶状支撑层140之后施加，此后可以暂时从柔性印模层120抬起橡胶状支撑层140以将粘合剂施加至柔性印模层120或将要与柔性印模层120接触的橡胶状支撑层140的表面，此后橡胶状支撑层140可以再次放置在柔性印模层120上。

[0054] 此时，应注意，特别是在固体化工序在升高的温度下执行时，前驱体材料层130的固体化会造成柔性印模层120的特征物122的特别是在高度方向，即垂直于波状外形表面10的方向上的一定收缩。这可以通过最初提供大于预期尺寸的特征物122的柔性印模层120，使得特征物122在前驱体材料层130的固体化期间收缩到它们的预期尺寸，来补偿。

[0055] 在前驱体材料层130的固体化的固体化以形成支撑层140时，刚性载体160可以在支撑层140上形成，如步骤(e)中所示。这样的刚性载体160可以由任何合适刚性材料，例如玻璃制成。刚性载体160优选由与将要由印模图案化的基板的材料热匹配(即具有与其相似或相同的热膨胀系数)的材料制成，使得压印工序期间的温度变化不会影响印模与接纳其图案的表面之间的对准。支撑层140可以以任何合适的方式附接于刚性载体160，例如通过结合或者通过使用粘合剂的粘合。在实施例中，前驱体材料层130在存在刚性载体160的情况下转换为支撑层140，使得刚性载体160直接结合到所图案化的印模上。这例如有助于防

止印模在X-Y平面,即波状外形表面10的主平面中的变形(例如收缩)。这进一步提高了其中使用图案化印模的后续压印工序的鲁棒性和精度。

[0056] 所得到的结构可以随后从波状外形表面10释放以产生具有印模层120的图案化印模100,印模层120包括承载特征物122的图案的印模表面,该印模表面与波状外形表面10的表面外形匹配,其中由支撑层140以及可选地刚性载体160提供印模100的结构完整性。换言之,波状外形的印模层120包括是将要形成的图案化波状外形表面的倒转的印模表面。

[0057] 在实施例中,图案化印模100具有包括印模层120的弹性体或橡胶状本体,其由与支撑层140相同的材料,例如软PDMS制成。在替代实施例中,图案化印模100具有由不同于支撑层140(例如软PDMS支撑层140)的材料制成的印模层120,以及如前解释的硬PDMS或X-PDMS印模层120。更一般地,图案化印模100可以具有弹性体或橡胶状本体,其包括具有与支撑层140的弹性体或橡胶状材料相同或更高杨氏模量的弹性体或橡胶状材料的印模层120,如前解释的那样。应理解,期望的是使用杨氏模量尽可能低的用于柔性印模层120的材料以确保图案化印模100容易从由图案化印模100压印的层释放,从而最大化图案化印模100的寿命。

[0058] 为避免疑惑,应注意,本发明的实施例涉及具有承载特征物122的图案的波状外形印刷表面并且可由本发明的印模制造方法的实施例获得的任何图案化印模100。

[0059] 图3示意性描绘真空腔室300的示例实施例的截面图,其中如前解释的,图案化柔性印模层120可以在减小的压力下被强制到波状外形表面10上。真空腔室300包括壳体310以及可以以任何合适方式,例如使用夹具附接于壳体310的盖子312。盖子312可以包括开口,其用于暴露柔性印模层120的顶表面,使得流体前驱体材料130可以沉积,例如倾注到柔性印模层120上,如前解释的那样。在图3中,该开口由可移除密封构件313,例如本身熟知的橡胶塞进行密封。真空连接器314延伸通过壳体310以将真空腔室300的内部体积320连接于真空泵(未图示)。为避免疑惑,应注意,至少在一些实施例中,真空泵并不形成真空腔室300的部分。真空腔室300还可以包括用于承载样品支架324的一个或多个间隔体322。样品支架324与真空腔室300的侧壁协作以限定出液体容器,或者其独立地可以是完整的液体容器。如前解释的,样品支架324可以用作流体前驱体材料130的容器。

[0060] 在实施例中,图案化的柔性印模层120可以在容器的侧壁上并且通过真空腔室300的侧壁中的凹进延伸进入夹具326,夹具326也可以连接至真空泵,如箭头314'所指示的那样。可以提供多个夹具326,例如一对夹具326以将图案化柔性印模层120紧固在真空腔室300中,或更准确地,紧固在样品支架上。

[0061] 在实施例中,图案化柔性印模层120的未预期接触波状外形表面10的部分(例如图案化柔性印模层120的在液体容器的侧壁上延伸并且进入夹具326中的部分)可以未在这些部分的整个长度上承载特征物122的图案,或者可完全未在这些部分上承载特征物122的图案。

[0062] 然而,应理解,也可以设想替代实施例,例如其中图案化柔性印模层120并未在液体容器的侧壁上延伸而是预期仅接触波状外形表面10的实施例。

[0063] 在操作时,可以经由真空连接器314对真空腔室310施加真空,使得图案化柔性印模层120被吸附在波状外形表面10以及包括样品支架324的液体容器的侧壁上。通常施加真空足够长时间段以确保图案化柔性印模层120与波状外形表面10之间的紧密适配,此后前

驱体材料层130在柔性印模层120上的沉积可以通过盖子312中的开口进行,紧接着为如前解释的流体前驱体材料130的固体化。

[0064] 应注意,假如图案化印模100形成在如图3所示的其中图案化柔性印模层120在液体容器的侧壁上延伸的工序中,图案化印模100可以附加地包括具有不同于支撑层140的材料的侧壁。侧壁通常具有与图案化柔性印模层120相同的材料。如前解释的,图案化印模100可以例如包括软PDMS支撑层140以及硬PDMS或X-PDMS印模层120以及侧壁。更一般地,如前解释的,图案化印模100可以具有杨氏模量与支撑层140的弹性体或橡胶状材料的杨氏模量相同或更高的弹性体或橡胶状材料的印模层120以及侧壁。

[0065] 印模100可以用于压印工序中,诸如用于其中在将要图案化的表面上的墨水(例如抗蚀剂层)被利用图案化印模压印以将印模图案转印到墨水或抗蚀剂层的软光刻压印工序。如本身已知的,这允许在这样的表面上形成具有纳米级特征物尺寸的图案。

[0066] 图4中示出根据本发明的压印方法的示例实施例。在步骤(a),与本发明的图案化印模100的实施例一起提供包括一个或多个轮廓12的接纳表面10。将要由图案化印模100压印的墨水或抗蚀剂前驱体层14被提供在波状外形表面10上。墨水或抗蚀剂前驱体层14可以为任何合适的材料,例如有机或无机抗蚀剂前驱体材料。由于这样的材料本身是公知的并且被广泛记载,因此仅仅为了简洁而省略这样的材料的组成的进一步描述。类似地,用于波状外形表面10的材料并没有特别限制。任何适合材料可以用于波状外形表面,如前解释的那样。应注意,图4中示出的将要压印的波状外形表面10与图2中示出的波状外形表面10相同,以形成图案化印模100,从而确保在正确对准时,图案化印模100的波状外形表面与波状外形表面10的形状精确匹配,包括如前更详细解释的轮廓12的边界区域。

[0067] 在步骤(b),墨水或抗蚀剂层14利用图案化印模100被压印并且随后显影,例如通过固化反应进行固体化,以在波状外形表面10上形成图案化的墨水或抗蚀剂层16,此后图案化印模100在步骤(c)中去除,以产生包括承载图案化的墨水或抗蚀剂层16的波状外形表面10的物品。如前解释的,这样的物品得益于以下事实:波状外形表面10上的图案是连续的,即也存在于轮廓12的边界区域中,因此提供了具有高质量的波状外形表面图案。

[0068] 此时,应注意,本发明的压印方法不限于仅仅压印波状外形表面。图5中示出替代实施例,其中图案化印模100用于形成平坦的接纳表面10上的轮廓。为此,在步骤(a)中,将相对厚的(粘的)墨水或抗蚀剂前驱体层14施加在表面10上,此后在步骤(b)中利用图案化印模100压印墨水或抗蚀剂前驱体层14并且随后将其显影以在步骤(c)中去除图案化印模100之后产生图案化的墨水或抗蚀剂层18。图案化的墨水或抗蚀剂层18包括图2和4中示出的轮廓12,即轮廓并未形成包括平坦表面10的基板的整体部分而是相反形成所显影的图案化墨水或抗蚀剂层18的部分。

[0069] 应注意,形成所显影的图案化墨水或抗蚀剂层18的部分的轮廓12比当轮廓12形成波状外形表面10的整体部分时更易受到收缩的影响。另外,将明显的是,图5的方法中要求更多的墨水或抗蚀剂材料14。然而,在图4的压印方法中,图案化印模100必须仔细地与波状外形表面10对准以实现特征物122的图案至波状外形表面10的高质量转印,而在图5的方法中,这样的对准要求放松得多,因为图案化印模100的波状外形表面并未匹配平坦表面10的形状。

[0070] 此时,应注意,图4和5中的压印步骤(b)可以在减小的压力下执行,例如在诸如真

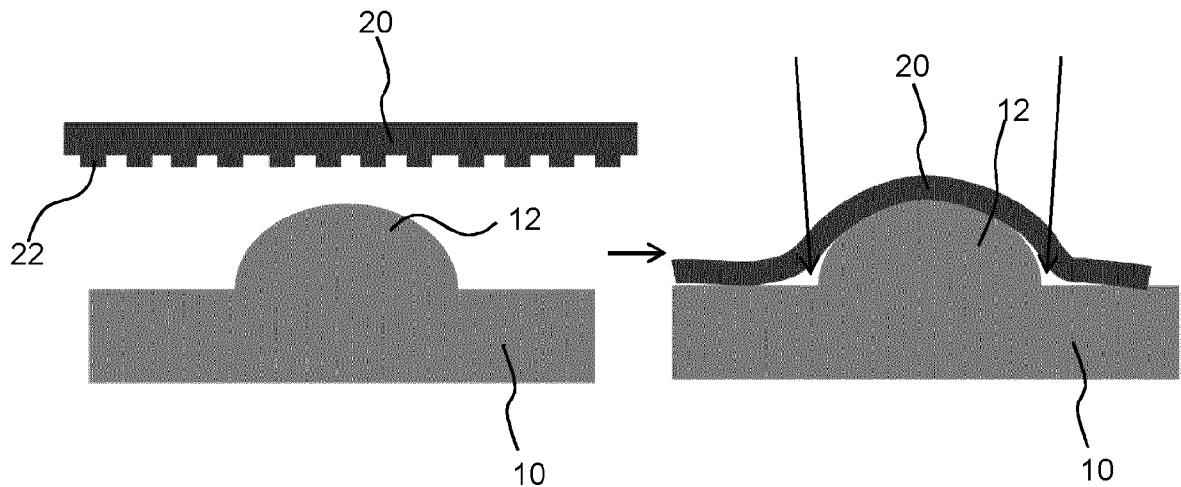
空腔室300之类的真空腔室中执行,以进一步提高图案化印模100与(波状外形)表面10之间的接触。

[0071] 如果轮廓具有相对大的尺寸,例如100微米至数厘米和更大的尺寸,如图4中示出的方法,即特征物图案在已经是波状外形的表面上的形成会是有用的。图5中示出的方法可能较不适合形成具有这样的尺寸的图案化波状外形表面,因为由抗蚀剂材料18形成的轮廓12的收缩量可能阻止期望的波状外形表面10的精确再现。然而,对于较小的轮廓尺寸,例如1-100微米范围中的轮廓尺寸,图5中示出的方法由于由抗蚀剂材料18形成的轮廓12的中等收缩量而可以用于精确再现期望的波状外形表面。

[0072] 此时,应注意,图案化印模100的印刷表面中轮廓的尺寸并没有特别限制。轮廓可以具有从大约1微米到厘米范围中的尺寸(例如1厘米或更大)的范围的尺寸。此外,通过图案化印模100的印刷表面中轮廓的尺寸除以特征物122的尺寸来定义的比率并没有特别限制,并且可以从小至2变化到大至1000000000,例如从5-100000000或从50-50000000。换言之,纳米级尺寸的特征物可以压印在具有数厘米直到一米的轮廓尺寸的波状外形表面上。

[0073] 图6示出具有4厘米直径的玻璃球的一对SEM图像,其使用根据图2中示出的方法形成的图案化印模100,根据图4的压印方法进行压印,其中相同的玻璃球用作波状外形表面10。顶部图像示出89x放大率下所得到的结构并且底部图像示出10000x放大率下所得到的结构。在图6中可以容易地识别,在具有可忽略缺陷的玻璃球上已经产生规则图案。在底部图像中的玻璃球上可以识别出的碎片是与压印方法无关的玻璃球的图案化表面的污染物。

[0074] 应注意,以上提到的实施例说明而不是限制本发明,并且在不偏离所附权利要求的范围的情况下本领域技术人员将能够设计出许多替代实施例。在权利要求中,任何放置在括号之间的附图标记不应解释为限制该权利要求。用词“包括”并不排除除了权利要求中所列出的那些以外的元件或步骤的存在。元件前的用词“一”或“一种”并不排除多个这样元件的存在。本发明可以凭借包括若干分立元件的硬件来实施。在列出若干模块的装置权利要求中,这些模块中的若干个可以由一个并且同一个硬件项目来体现。在彼此不同的从属权利要求中记载特定措施的简单事实并不表示这些措施的组合不能用于获利。



(现有技术)

图 1

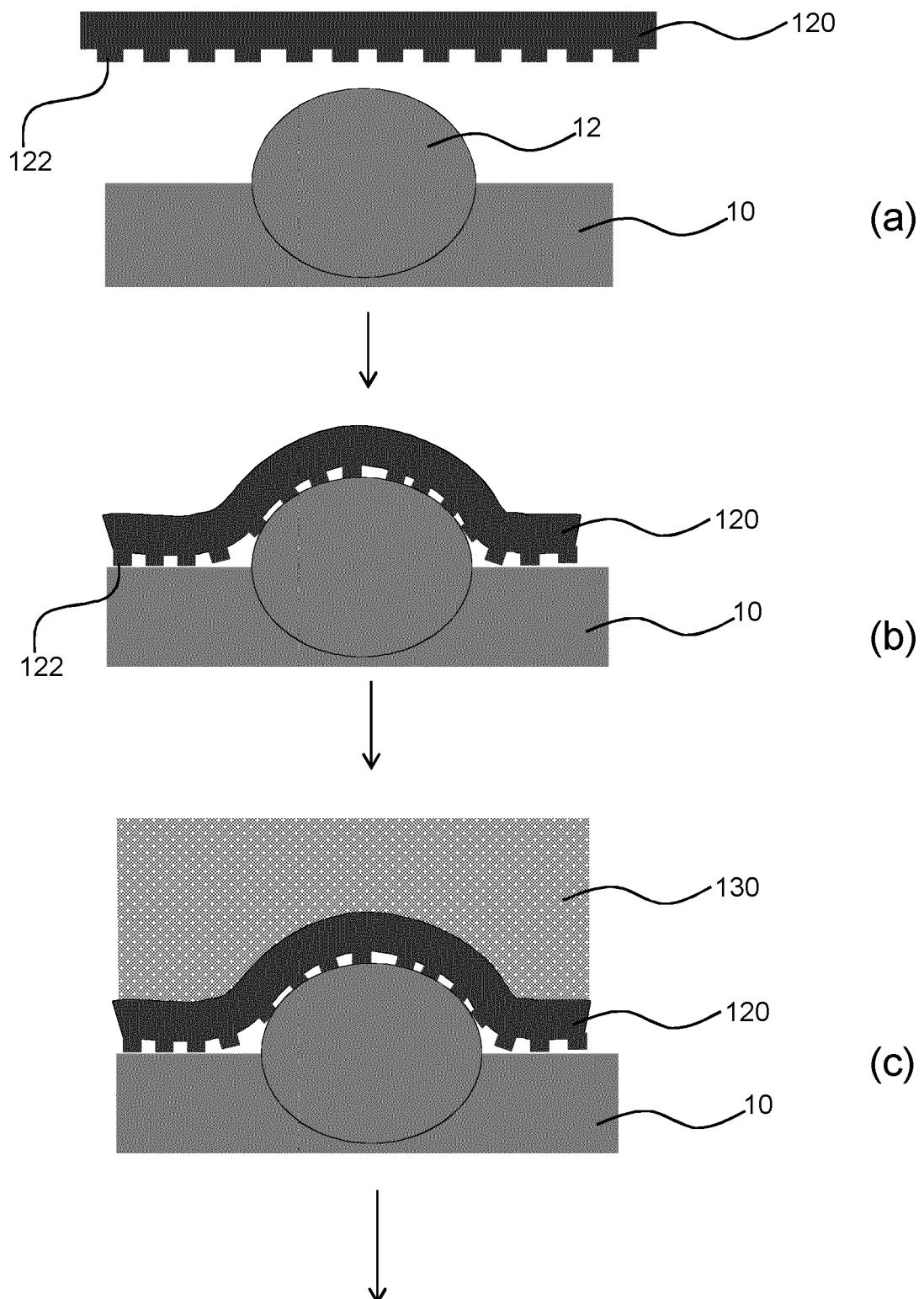


图 2

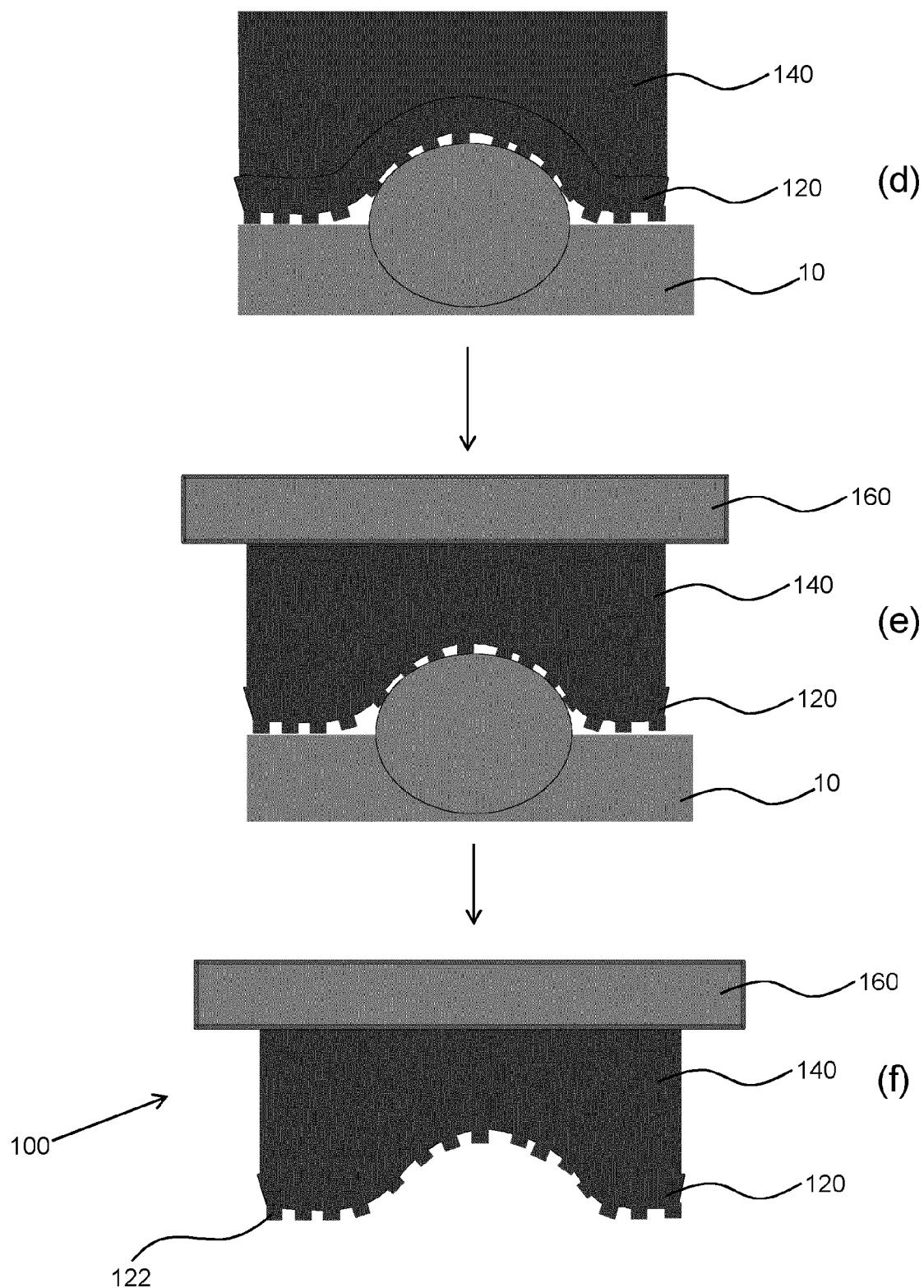


图 2(续)

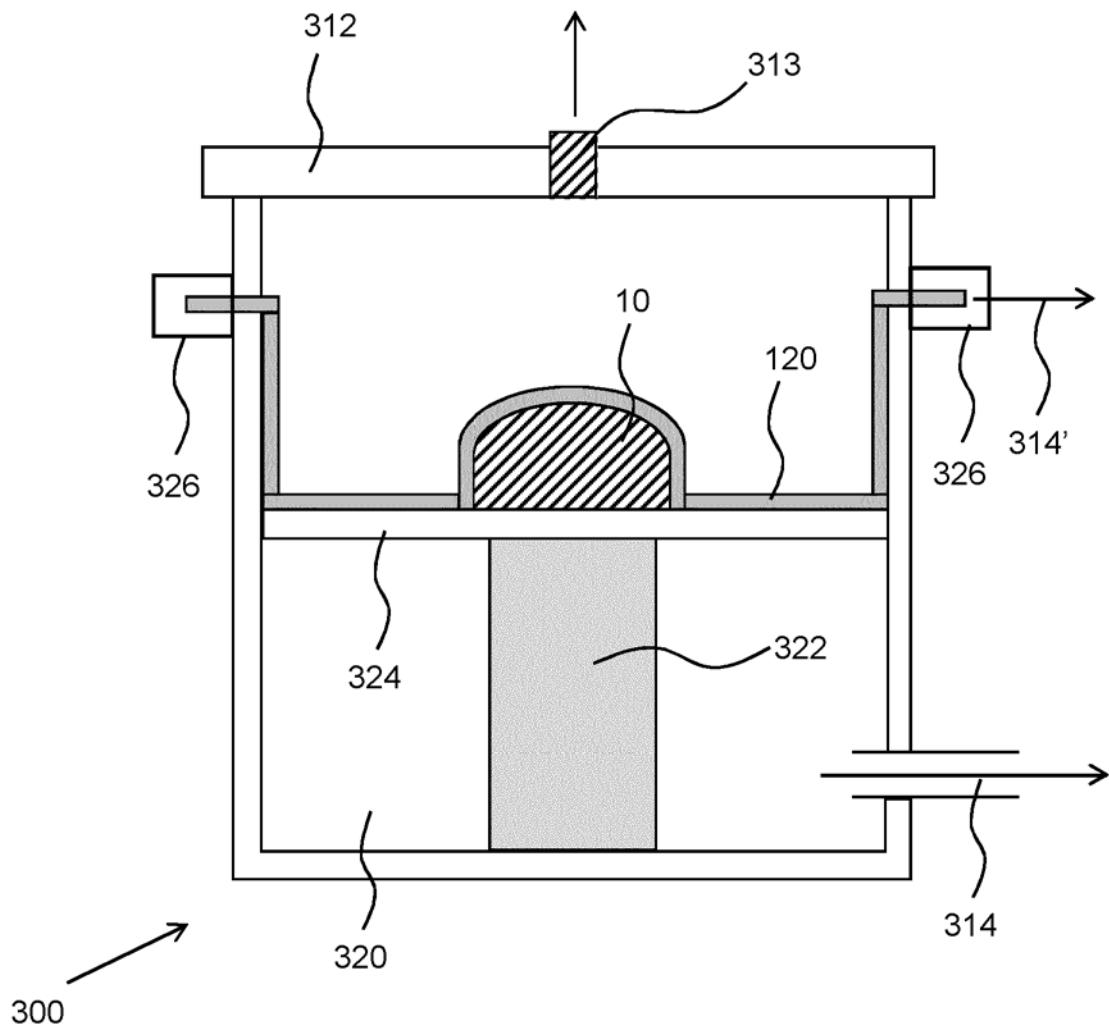


图 3

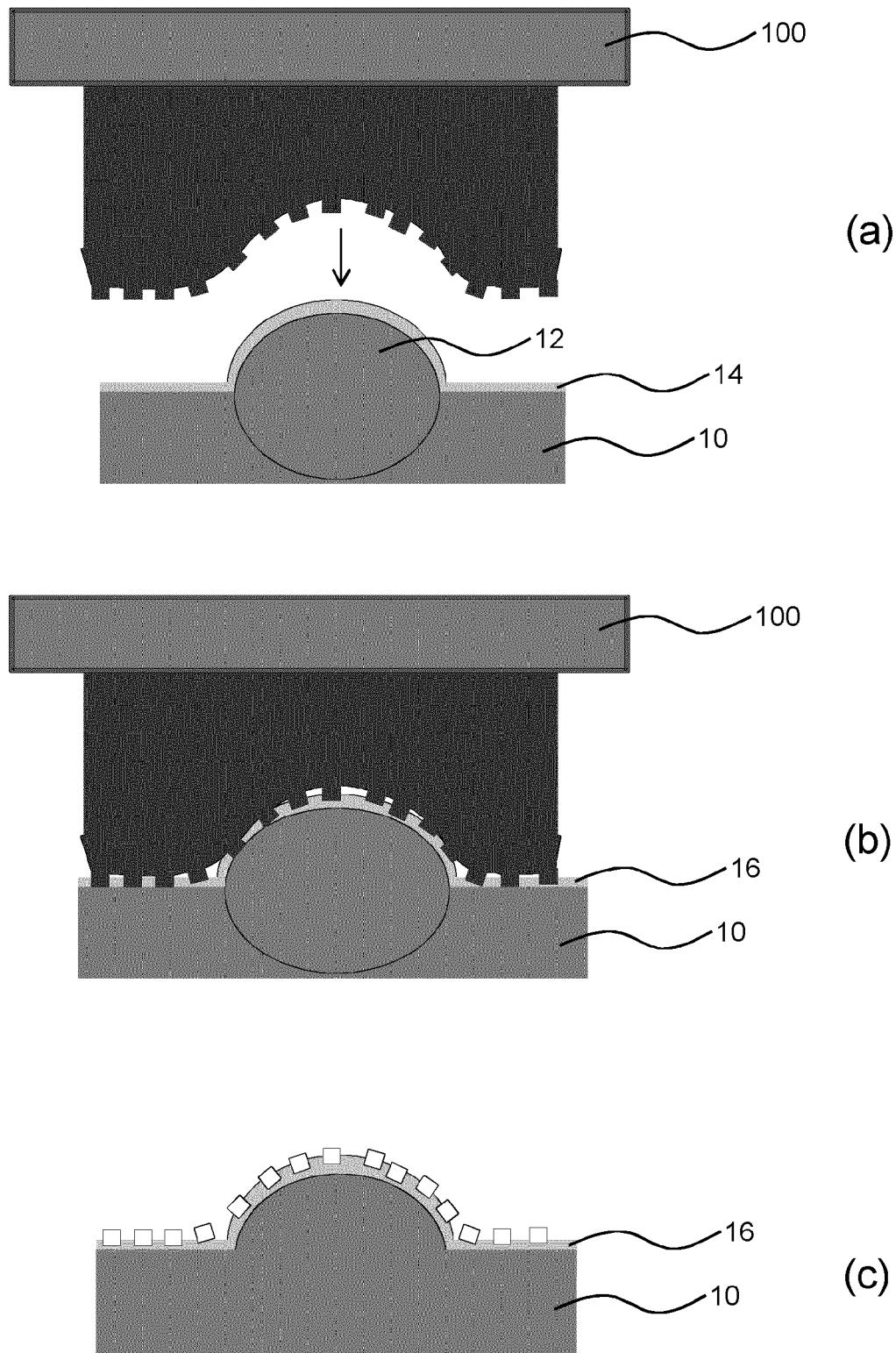


图 4

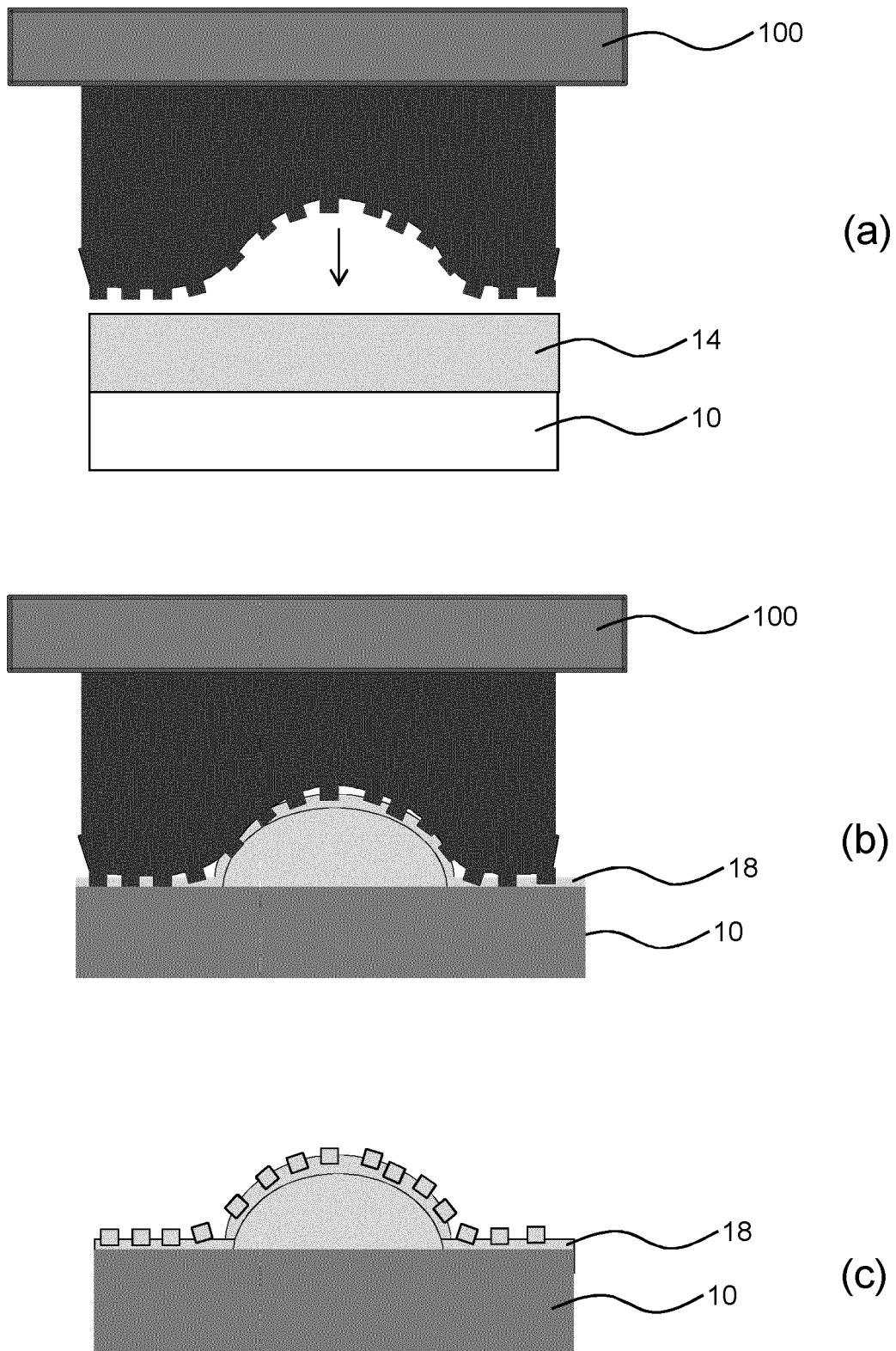


图 5

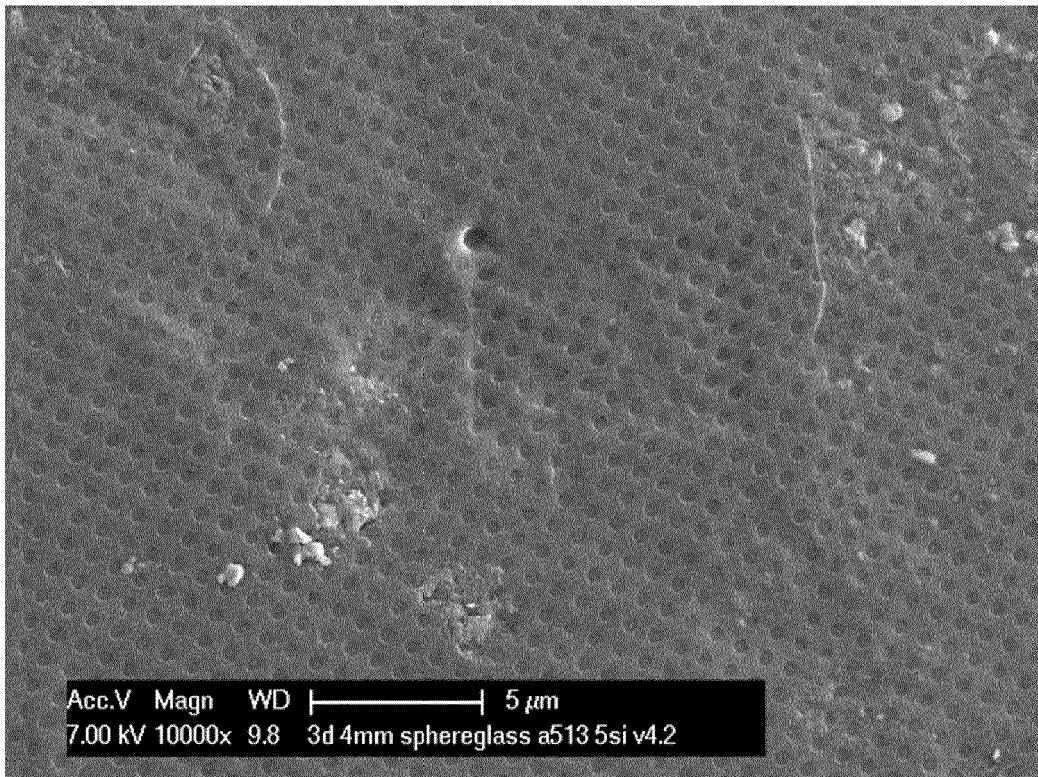
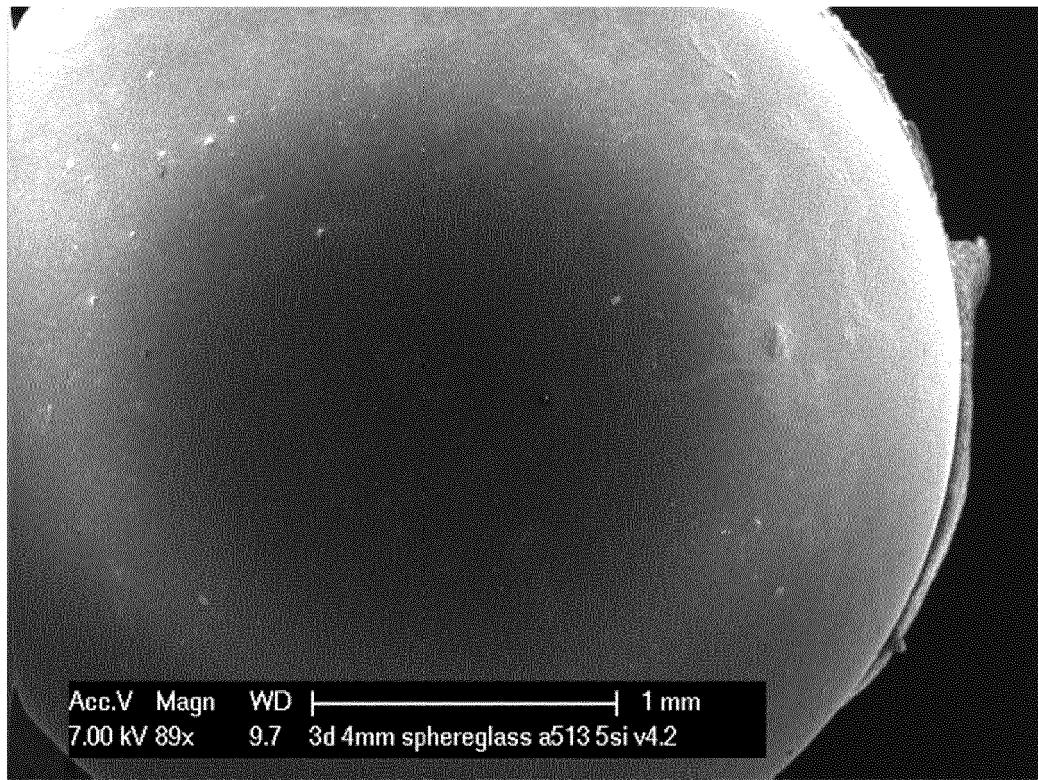


图 6