



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101910942 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 20

(21) 申请号 200880122619. 2

(22) 申请日 2008. 10. 31

(30) 优先权数据

60/984, 616 2007. 11. 01 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 06. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/081928 2008. 10. 31

(87) PCT申请的公布数据

W02009/059089 EN 2009. 05. 07

(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 张俊颖 特里·L·史密斯 张海燕

(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.

G03F 7/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 02/072189 A2, 2002. 09. 19, 全文.

US 2004/0146611 A1, 2004. 07. 29, 全文.

审查员 李彬

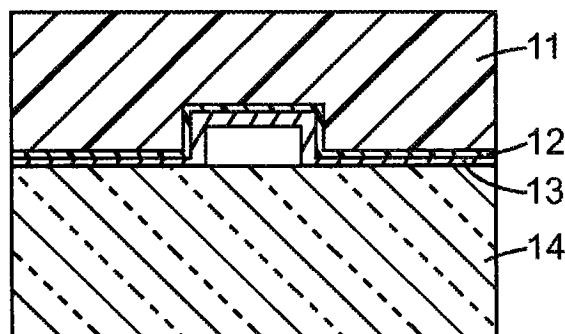
权利要求书2页 说明书15页 附图5页

(54) 发明名称

复制母模的方法

(57) 摘要

本公开提供了一种使用图案化的有机硅子模具由母模复制母模的方法, 所述子模具在其所述图案化的表面上具有一层延展性金属。



1. 一种复制模具的方法,该方法包括以下步骤:
 - a) 提供图案化的有机硅子模具;
 - b) 将一层厚度为 10-100 纳米的延展性金属沉积在所述子模具的图案化表面上;
 - c) 将一层厚度为 0.2-5mm 的镍金属沉积在所述子模具的图案化表面上;
 - d) 任选地将步骤 c 的制品固定至基材;
 - e) 将所述已沉积的具有图案化表面的镍层分离以产生副母模,所述图案化表面上具有一层延展性金属。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述延展性金属层具有小于 10 的平均表面粗糙度。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述延展性金属具有至少 50% 的断裂伸长率。
4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中所述延展性金属具有 25 公斤力每平方毫米 (kgf/mm²) 或更小的维氏硬度。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述延展性金属选自金、银、锡或铜。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述副母模表面的图案单元的横截面为 100 纳米至 15,000 微米,并且具有 10 纳米至 15,000 微米的重复距离。
7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述图案化的有机硅子模具为由母模制备的第一代子模具。
8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述第一代子模具通过以下步骤制备:
 - i. 提供在其所述表面上具有正图案的母模;
 - ii. 将所述母模与固化性有机硅接触并使其固化,
 - iii. 取出在其表面上具有负图案的固化的有机硅模具,
 - iv. 首先将一层延展性金属沉积在所述负图案化的表面上;
 - v. 然后将一层镍金属电镀在具有一层延展性金属的负图案化的表面上;
 - vi. 任选地将步骤 v 的制品固定至基材;
 - vii. 将具有正图案化表面的电镀镍层与所述有机硅分离以生成第一代子模具,所述图案化表面具有在其上的一层延展性金属。
9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中图案化的有机硅子模具为由第一代有机硅子模具制备的第二代子模具,其中所述第一代有机硅子模具由母模制备。
10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中所述第二代子模具通过以下步骤制备:
 - a) 提供在其表面上具有正图案的母模;
 - b) 将所述母模与固化性有机硅接触并使其固化,
 - c) 取出在其表面上具有负图案的固化的有机硅模具,
 - d) 将在其表面上具有负图案的固化的有机硅模具与固化性有机硅接触;
 - e) 取出在其表面上具有正图案的固化的有机硅模具;
 - f) 首先将一层延展性金属沉积在所述正图案化的表面上;
 - g) 然后将一层镍金属沉积在所述正图案化的表面上;
 - h) 任选地将步骤 g 的制品固定至支承件;
 - i) 将具有正图案化表面的电镀的镍层分离以生成第二代子模具,所述图案化表面具有在其上的一层延展性金属。

11. 一种复制方法,该方法包括以下步骤:

- a) 提供权利要求 1 中所述的副母模;
- b) 将所述副母模与固化性有机硅接触并使其固化,
- c) 取出在其表面上具有图案的固化的有机硅模具以制备第二代子模具;
- d) 任选地重复步骤 b 至 c。

12. 一种镍副母模,所述镍副母模在其图案化的表面上具有一层延展性金属,其中所述延展性金属层的厚度为大于 10 纳米至小于 100 纳米。

复制母模的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及例如反光立体角片材、菲涅耳透镜元件、衍射光栅、影碟、光子晶体结构、微流体通道和眼科镜片等成形制品生产中使用的模具和具有微结构和 / 或纳米结构的表面的复制, 以及该模具的制备工艺。

背景技术

[0002] 减少制品和装置的尺寸在商业和工业应用中受到关注, 例如在电子器件中装置已经做得越来越小。微结构和纳米结构装置(例如) 可用于例如平板显示器、化学传感器和生物吸收基材的制品中。已发现微结构化制品可在商业上用于(例如) 电致发光装置、显示装置的场致发射阴极、微流体膜和图案化的电子元件和电路中。

[0003] 各种基于模具的微复制和纳米复制技术已有报道, 例如纳米压花光刻、纳米压印光刻、紫外纳米压印光刻和步进闪光压印光刻。在纳米复制过程中, 例如湿润性和模具与被复制的聚合物图案之间的粘合的界面现象可以对复制品的质量造成不良影响。由于纳米级特征的高表面积 - 体积比, 这些影响对纳米级特征尤其重要。纳米复制应用中, 其中模具的图案尺寸非常小(接近微米至纳米), 不能使用常规的模铸技术, 因为模具上的厚脱模层可改变图案的特征维度。

发明内容

[0004] 尽管已经开发出各种光刻技术以生产纳米大小的特征, 但由于此类技术成本高、产出低, 故不适用于大规模生产。需要进行若干改进, 才能将“软”光刻技术切实应用于商业生产中, 此类改进包括对准弹性体材料(例如 PDMS)、更好地控制与弹性体材料相关的扭曲与变形、更好地重现转移自母模的图案、以及改善被转移图案单元的质量。

[0005] 本发明提供将图案从有机硅子模具(由母模制成) 转移至更加刚性并且耐用的材料, 随后其充当生产用副母模的工艺。所述方法包括: 提供图案化的有机硅子模具; 将一层延展性金属沉积在所述子模具的图案化表面上; 然后将一层镍金属沉积在所述子模具的图案化表面上; 可任选地将以上步骤的制品固定至基材; 并且将已沉积的具有图案化表面的镍层分离以产生副母模, 在所述图案化表面上具有一层可延展的金属。

[0006] 本发明提供由母模制造凹或凸副母模的方法。希望由母模制造副母模, 因为这样可以制备母模的多个复制品, 可用这些复制品来生产成形制品而无需依靠母模, 并且通过平铺这些复制品可以更为高效地生产此类成形制品。

[0007] 本发明所提供的方法可在由母模制备复制品模具(副母模) 过程中重复使用, 在此过程中母模保真度很少或没有降低, 从而克服了本领域的难题。因此, 此副母模根据需要可具有与母模或其凹模相同的图案。已经发现的是, 可延展材料沉积层从子模具分离时优先粘附于镍沉积层, 这改善了后续造模工艺的保真度, 而通过(例如) 蚀刻取下延展性金属层对后续造模工艺是有害的。

[0008] 在一个实施例中, 有机硅子模具为第一代子模具, 其从母模直接制备, 该制备方法

包括：

- [0009] a) 提供在其表面上具有正图案的母模；
- [0010] b) 将具有正图案的母模与固化性有机硅接触并使其固化，
- [0011] c) 取出在其表面上具有负图案的固化有机硅模具(第一代子模具)，
- [0012] d) 首先将一层延展性金属沉积在负图案化的表面上；
- [0013] e) 然后将一层镍金属沉积在负图案化的表面上；
- [0014] f) 可任选地将步骤 e 的制品固定至基材；以及
- [0015] g) 将电镀后的具有负图案化表面的镍层分离以产生副母模，在所述图案化表面上具有一层可延展的金属。

[0016] 在另一个实施例中，有机硅子模具为第二代子模具，其通过在第一代子模具上造模和固化的中间步骤制备，制备方法包括以下步骤：

- [0017] a) 提供在其表面上具有正图案的母模；
- [0018] b) 将母模与固化性有机硅接触并使其固化，
- [0019] c) 取出在其表面上具有负图案的固化有机硅模具(第一代子模具)，
- [0020] d) 将在其表面上具有负图案的固化有机硅模具与固化性有机硅以及脱模剂接触；
- [0021] e) 取出在其表面上具有正图案的固化的第二个有机硅模具(第二代子模具)；
- [0022] f) 首先将一层延展性金属沉积在正图案化的表面上；
- [0023] g) 然后将一层镍金属沉积在该正图案化的表面上；
- [0024] h) 可任选地将步骤 g 的制品固定至支承件；
- [0025] i) 将电镀后的具有正图案化表面的镍层分离以产生副母模，在所述图案化表面上具有一层可延展的金属。

[0026] 应当理解，术语“正图案化表面”和“负图案化表面”仅表明图案彼此相反，而并非表明模具或其图案单元的空间关系。

[0027] 如本文所用，冠词“一种”、“该”和“所述”与“至少一个”可互换地使用，表示一个或多个所描述的元件。

[0028] “蚀刻掩模”是指固定在与基材接近或接触的位置，以允许或者阻止基材区域暴露于光束或蚀刻束的结构。

[0029] “抗蚀刻的”是指放置在基材上并且可以被图案化以形成抗蚀图案的一层或多层材料，在所使用的蚀刻条件下该材料的蚀刻比基材更慢。

[0030] “抗蚀”是指如在照相平版印刷过程中，放置在基材上的一层或多层材料，该材料可选择性地允许蚀刻试剂以图案化的方式通过。

[0031] “微结构”是指其最长尺寸在约 0.1 微米至约 1000 微米范围内的结构。在本专利申请中，纳米结构和微结构的范围可以重叠。

[0032] “纳米特征”或“纳米结构”中的“纳米”是指其最长尺寸在约 1 纳米至约 1000 纳米范围内的图案特征或元件；

[0033] “图案”是指可包括规则排列或随机排列或二者结合的特征或结构的构型；以及

附图说明

- [0034] 图 1 和图 2 示出复制母模的方法。
- [0035] 图 3 和图 4 为比较例 2 中模具的数字图像。
- [0036] 图 5 为实例 3 中模具的数字图像。
- [0037] 图 6 为实例 3 中复制模具的数字图像。

具体实施方式

[0038] 本发明提供了复制母模的方法,使得可从“副母模”高效率地制备包括光学制品在内的成形制品。副母模为母模的复制品,其可从母模高效率地复制并且可使其进行后续的成形制品(例如反光立体角片材、菲涅耳透镜元件、衍射光栅、影碟、光子晶体结构、微流体通道和眼科镜片)生产。

[0039] 本发明公开的方法提供在其表面上具有所需图案的图案化母模,可有利地将其复制以制备副母模,可依次使用副母模来制备例如光学制品的成形制品。上述方法中所使用的母模可以为金属母模,例如镍、镀镍铜或黄铜,但母模也可以用热塑性材料制成,例如聚乙烯和聚丙烯的层合材料。一种可用的母模为固化条件下稳定并且已经过金属母模工具(例如镀镍铜或黄铜)压印的热塑性树脂片材。此类热塑性母模成本相对较低,并且也可以在过度磨损前,用来形成多个图案化的层。

[0040] 形成具有图案化表面的母模的示例性方法的部分列表包括金刚石加工(M. A. Davies, C. J. Evans, S. R. Patterson, R. Vohra, and B. C. Bergner, “Application of Precision Diamond Machining to the Manufacture of Micro-photonics Components,” Proc. of SPIE518394-108(2003) (M. A. Davies, C. J. Evans, S. R. Patterson, R. Vohra 和 B. C. Bergner, “金刚石精细加工在微光电子组件制造中的应用”, 国际光学工程学会会议论文集, 第 5183 卷, 第 94-108 页, 2003 年))、光学光刻、干涉光刻、电子束光刻、X 射线光刻、灰度光刻、激光束直写、电子束直写、双光子过程、以及激光刻蚀(E. B. Kley, “Continuous Profile Writing by Electron and Optical Lithograph,” Microelectronic Engineering34261-298(1997) (E. B. Kley, “采用电子和光学光刻连续面形直写”, 微电子工程, 第 34 卷, 第 261-298 页, 1997 年))。产生结构化表面的方法可以包括使材料暴露于光、X 射线、或电子并使之随后显影, 然后选择性移除的步骤, 或蚀刻材料的步骤(Y. Hagiwara, N. Kimura, and K. Emori, U. S. Pat. No. 4, 865, 954 “Process for Formation of Metallic Relief” (1989) (Y. Hagiwara, N. Kimura 和 K. Emori, 美国专利 No. 4, 865, 954, “形成金属浮雕的方法”, 1989 年))。通过包括(例如)溅射、气相沉积等传统方法, 可以将材料(如金属)选择性地添加到基材表面上以形成结构化表面。通过包括(例如)蚀刻等传统方法, 可以将材料(如金属)从基材上取下以形成图案化表面。这些添加和移除方法可以与例如照相平版印刷法和剥离法的其他方法相结合。

[0041] 用来制备具有图案化表面的母模的特别有利的方法包括复制或机械工具形成微结构。通过压印、划线或模铸微结构到基材表面上, 用机械工具形成微结构化的表面。复制包括将表面结构特征从母模工具转印到另一种材料, 并且包括压印或模铸。涉及复制的方法在生产具有结构化表面的材料的方便性和速度方面很值得关注。还值得关注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(S. R. Quake and A. Scherer, “From Micro-to Nanofabrication with Soft M

aterials,” Science 290:1536-1540 (2000) (S. R. Quake 和 A. Scherer, “使用软材料进行微米到纳米制造”, 科学杂志, 第 290 卷, 第 1536-1540 页, 2000 年); V. J. Schaeffer and D. Harker, “Surface Replicas for Use in the Electron Microscope,” Journal of Applied Physics 13, 427-433 (1942) (V. J. Schaeffer 和 D. Harker, “用于电子显微镜的表面复制品”, 应用物理学杂志, 第 13 卷, 第 427-433 页, 1942 年); 以及 H. Zhang and G. M. Bensen, W00168940A1, “Methods for replication, replicated articles, and replication tools” (2001) (H. Zhang 和 G. M. Bensen, W00168940A1, “复制方法、复制品、以及复制工具”, 2001 年))。

[0042] 具有图案化表面的母模可以通过热压印制备 (M. J. Ulsh, M. A. Strobel, D. F. Serino, and J. T. Keller, U. S. Pat. No. 6, 0986, 247 “Embossed Optical Polymeric Films” (2000) (M. J. Ulsh、M. A. Strobel、D. F. Serino 和 J. T. Keller, 美国专利 No. 6, 0986, 247, “压印的光学聚合膜”, 2000 年); 以及 D. C. Lacey, U. S. 5, 932, 150 “Replication of Diffraction Images in Oriented Films” (1999) (D. C. Lacey, 美国专利 5, 932, 150, “取向膜中的衍射图像的复制”, 1999 年))。热压印涉及将母模机械工具压在可变形材料上, 导致母模工具的表面结构使可变形材料的表面变形, 从而产生该母模工具表面的负像复制品。

[0043] 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。适用于热压印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、聚酰亚胺、聚碳酸酯以及聚酯。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(对苯二甲酸乙二酯)以及聚(偏二氟乙烯)。对于热压印材料的制备而言, 由膜形式的材料开始通常比较方便和有益。可任选地是, 用于压印的膜可以包括多层 (J. Fitch, J. Moritz, S. J. Sargeant, Y. Shimizu, and Y. Nishigaki, U. S. 6, 737, 170 “Coated Film with Exceptional Embossing Characteristics and Methods for Producing It” (2004) (J. Fitch、J. Moritz、S. J. Sargeant、Y. Shimizu 和 Y. Nishigaki, 美国专利 6, 737, 170, “具有优良压印特性的涂覆膜及其制备方法”, 2004 年); 以及 W. W. Merrill, J. M. Jonza, O. Benson, A. J. Ouder Kirk, and M. F. Weber, U. S. 6, 788, 463, “Post-Formable Multilayer Optical Films and Methods of Forming” (2004) (W. W. Merrill、J. M. Jonza、O. Benson、A. J. Ouder Kirk 和 M. F. Weber, 美国专利 6, 788, 463, “可后成形的多层光学膜以及形成方法”, 2004 年))。

[0044] 产生具有图案化表面的母模的另一个示例性方法为划线法。“划线”是指将触笔施加到不同的非结构化表面并在该表面上按压或平移, 从而产生表面微结构。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)。

[0045] 当制备本发明具有纳米和 / 或微米大小的图案单元的模具时, 有利的是使用包括激光刻蚀控制、电子束铣削、照相平版印刷、X 射线光刻、机器铣削以及划线的技术, 由母模制备该模具。

[0046] 母模的图案可以是任何合适的预选三维图案, 该图案随后转移到本发明的第一代凹模, 并且随后用第一代凹模制备成形制品(例如第二代子模具)。该图案可以具有一系列

图案单元,其包括(但不限于)脊形、槽形、丘形、峰形、半球形、金字塔形、圆柱形、锥形、块形和截头变型形式,以及它们的组合。该图案单元在 x 方向、y 方向、或两个方向上可以为随机或非随机的,并以 x 和 y 限定该模具的主要平面维度。各个图案单元的尺寸可以为任何合适的尺寸。一般来讲,各个图案单元的横截面(各自的高度和宽度尺寸)为约 100 纳米至 15,000 微米,优选地为约 100 纳米至 5000 微米,并且具有 10 纳米至 15,000 微米的重复距离(即一个单元到下一个单元、峰到峰的距离)。相邻单元之间的最小距离可以在 0 至 10,000 微米之间变化。因此,相邻单元之间可以存在平的、非图案化的表面区域,或者单元可以为连续的。

[0047] 当热塑性母模由可以透过辐射的热塑性材料制成时,可辐射固化的有机硅树脂就可以采用透过母模进行辐射的方式进行固化。如果采用可以透过辐射的母模,则固化副母模的整个背衬层可为不透明的。当母模由可以透过辐射的热塑性树脂(例如聚烯烃)制成时,制备在固化有机硅层的两个表面上都具有图案的图案化的第一代有机硅模具或其他成形塑料制品是可能的。

[0048] 在复制的方法中,将有机硅树脂添加到母模以覆盖图案并填充其中的空隙。如果即将对有机硅树脂前体进行热固化或辐射固化,有利的是用可以透过辐射的膜或隔离衬垫覆盖暴露的表面,以使凝胶前体与空气中的氧气隔绝,因为氧气往往会干扰固化。将有机硅树脂添加到该模具,有机硅树脂的用量应该足以覆盖图案,并达到模具产品中所需的厚度和空隙体积。然后固化有机硅树脂,并将其从母模取出,以得到具有母模的负图案的第一代子模具。

[0049] 因为子模具为固化的有机硅,其柔韧性和粘合强度使它们可以轻易地与母模分离。另外,柔韧的子模具有利于使其弯曲至合适的形状(例如圆柱形或半圆柱形)以便随后制备圆柱形的副母模,该副母模可用于进行成形制品(例如反光立体角片材、菲涅耳透镜元件、衍射光栅、影碟、光子晶体结构、微流体通道和眼科镜片)的连续生产。圆柱形的子模具可通过(例如)在沉积延展性金属层之前或之后将其固化到圆柱形的基材而制备。另外,子模具的柔韧性使其能以子模具阵列排列,并与后续具有较大面积、或在不同区域具有不同图案单元的副母模的生产精密对准。

[0050] 有机硅可以选自缩合可固化有机硅、加成可固化(或硅氢化可固化)有机硅、自由基固化有机硅、或阳离子可固化有机硅。可固化有机硅可以提供长期耐久性并在宽范围的温度、湿度和环境条件下是可用的,并可以有效地用于粘结本发明的层合式主体。在一些实施例中,固化性有机硅可以为可光致固化有机硅,包括紫外线和可见光固化性有机硅。在一些实施例中,固化性有机硅还可以包括增强剂,例如二氧化硅、石英、和/或 MQ 树脂,所述增强剂增强固化的有机硅。这样的增强剂可以加入高达固化性有机硅组合物的 75 重量%。

[0051] 有关可固化有机硅聚合物的一般参考文献包括 Kirk-Othmer Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd edition, Wiley-Interscience Pub, 1989, volume 15, pp. 235-243 (Kirk-Othmer 聚合物科学与工程百科全书, 第二版, Wiley-Interscience Pub, 1989 年, 第 15 卷, 第 235-243 页); Comprehensive Organometallic Chemistry, Ed. Geoffrey Wilkinson, Vol. 2, Chapter 9.3, F. O. Stark, J. R. Falender, A. P. Wright, pp. 329-330, Pergamon Press: New York, 1982 (综合有机金属化学, Geoffrey Wilkinson 主编, 第 2 卷, 第 9.3 章, F. O. Stark, J. R. Falender,

A. P. Wright, 第 329-330 页, Pergamon Press, New York, 1982 年); Silicones and Industry: A Compendium for Practical Use, Instruction, and Reference, A. Tomanek, Carl Hanser: Wacher-Chemie: Munich, 1993 (有机硅和工业: 实际用途、使用说明和参考文献摘要, A. Tomanek, Carl Hanser, Wacher-Chemie, Munich, 1993 年); Siloxane Polymers, S. J. Clarson, Prentice Hall: Englewood Cliffs, N. J., 1993 (硅氧烷聚合物, S. J. Clarson, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1993 年); 以及 Chemistry and Technology of Silicones, W. Noll, Verlag Chemie: Weinheim, 1960 (有机硅化学与技术, W. Noll, Verlag Chemie, Weinheim, 1960 年)。

[0052] 固化性有机硅可以为包含烯键式不饱和(例如烯基或(甲基)丙烯酰基)官能团的有机硅基聚合物、氢化物官能团的交联剂或链延伸剂(例如 SiH)、以及硅氢化催化剂的加成固化或硅氢化固化有机硅。有机硅基聚合物具有可以存在于聚合物的末端(端部)和/或沿聚合物链悬垂的烯键式不饱和(如乙烯基、丙烯基、更高烯基、(甲基)丙烯酰基等)基团。优选地烯键式不饱和基团为乙烯基或更高烯基基团。可能需要将增强剂包括在内,例如二氧化硅、石英、和/或含烯基或 SiH 官能团的 MQ 树脂。硅氢化催化剂可以为第 VIII 族金属或金属络合物或负载金属催化剂,但它通常为含有例如铂或铑的贵金属催化剂。

[0053] 一般认为加成固化有机硅(例如,硅氢化固化有机硅)比缩合固化有机硅具有更高的质量并在维度上更稳定。不像缩合固化有机硅,加成固化有机硅(例如,硅氢化固化有机硅)在固化期间不产生潜在有害的副产物。这种有机硅与缩合固化有机硅的不同之处在于,硅氢化固化组合物通常包含 1) 烯键式多不饱和有机硅聚合物或低聚物; 2) 含有两个或更多个硅烷(Si-H)键的“含氢硅烷”组分; 以及 3) 硅氢化催化剂,例如铂催化剂。所谓“烯键式多不饱和”是指具有多个烯键式不饱和基团(例如多个乙烯基和(甲基)丙烯酰基)的化合物或组分。烯键式不饱和基团和 Si-H 基团可以为端部的或悬垂的。在一些实施例中,有机硅可以具有 Si-H 键和乙烯基两者。

[0054] 尤其优选的加成固化有机硅通过将(1)含有多个烯键式不饱和基团的有机聚硅氧烷与(2)每分子含有多个 SiH 键的有机聚硅氧烷(以下称为“有机氢聚硅氧烷”)反应形成。该反应通常在存在(3)含铂催化剂的情况下更有利于进行。

[0055] 固化性有机硅组合物可以通过将烯键式多不饱和有机聚硅氧烷、有机氢聚硅氧烷和硅氢化催化剂进行组合(例如,一起搅拌)来制备。在一个实施例中,这些组分在使用之前优选地预混成为两部分。例如,“A”部分可以包含含有乙烯基的有机聚硅氧烷和催化剂,而“B”部分可以包含有机氢聚硅氧烷和任选地含有乙烯基的有机聚硅氧烷。在另一个实施例中,这些组分在一部分中提供并且还包含抑制固化反应的成分(例如,催化剂抑制剂)。

[0056] 许多专利提出钴、铑、镍、钨或铂的多种络合物作为催化剂用于加快含硅键合的氢的化合物和含脂肪族不饱和基团的化合物之间的热活化加成反应(硅氢化)。例如,美国专利 4, 288, 345 (Ashby 等人)公开了在硅氢加成反应中作为催化剂的铂-硅氧烷络合物。美国专利 No. 3, 715, 334、3, 775, 452 和 3, 814, 730 (Karstedt 等人)中公开了在硅氢化反应中作为催化剂的其他铂-硅氧烷络合物。美国专利 3, 470, 225 (Knorre 等人)公开了有机硅化合物的制备,通过使用经验化学式为 $PtX_2(RCOCR'COR'')$ 的铂化合物向含至少一个非芳族双键或三键的碳-碳键的有机化合物中加入含硅键合的氢的化合物,其中 X 为卤素, R 为烷基, R' 为氢或烷基,并且 R'' 为烷基或烷氧基。在上述专利中所公开的催化剂通过其高

催化活性来表征。其他用于加快上述热活化加成反应的铂络合物包括：具有式 $(PtCl_2C_3H_5)_2$ 的铂环丁烷络合物(美国专利 No. 3, 159, 662, Ashby)；亚铂盐和烯烃的络合物(美国专利 No. 3, 178, 464, Pierpoint)；由氯铂酸与醇、醚、醛或它们的混合物反应制备的含铂络合物(美国专利 No. 3, 220, 972, Lamoreaux)；选自三甲基碘化铂和六甲基二铂的铂化合物(美国专利 No. 3, 313, 773, Lamoreaux)；烃基或卤代烃基腈-卤化铂(II)络合物(美国专利 No. 3, 410, 886, Joy)；六甲基-联吡啶-碘化二铂(美国专利 No. 3, 567, 755, Seyfried 等人)；由氯铂酸与具有最多 15 个碳原子的酮反应得到的铂固化催化剂(美国专利 No. 3, 814, 731, Nitzsche 等人)；通式为 $(R')PtX_2$ 的铂化合物，其中 R' 为具有两个脂族碳-碳双键的环烷基或取代的环烷基，并且 X 为卤素或烷基(美国专利 No. 4, 276, 252, Kreis 等人)；铂炔烃络合物(美国专利 No. 4, 603, 215, Chandra 等人)；铂烯基环己烯络合物(美国专利 No. 4, 699, 813, Cavezzan)；以及通过硅氢化物或硅氧烷氢化物与铂(0)或铂(II)络合物之间的反应制备的胶态硅氢化催化剂(美国专利 No. 4, 705, 765, Lewis)。

[0057] 尽管这些铂络合物和多个其他的络合物在用于加快含硅键合的氢的化合物和含脂肪族不饱和基团的化合物之间的热活化加成反应的处理中用作催化剂，用于促进这些化合物之间通过紫外线或可见光辐射活化的加成反应的处理在某些情况下可以为优选的。可以用来引发紫外线辐射活化的硅氢化反应的铂络合物已经公开，例如铂偶氮络合物(美国专利 No. 4, 670, 531, Eckberg)； $(h^4-$ 环辛二烯)二芳基铂络合物(美国专利 4, 530, 879, Drahnak)；以及 $(h^5-$ 环戊二烯基)三烷基铂络合物(美国专利 4, 510, 094, Drahnak)。通过紫外线辐射固化的其他组合物包括在美国专利 4, 640, 939 和 4, 712, 092 以及欧洲专利申请 No. 0238033 中描述的组合物。美国专利 4, 916, 169 (Boardman 等人)描述了通过可见光辐射活化的硅氢化反应。美国专利 6, 376, 569 (Oxman 等人)描述了用于含硅键合的氢的化合物与含脂肪族不饱和基团的化合物的光化学辐射活化的加成反应的处理，所述加成称为硅氢化，改进包括作为铂硅氢化催化剂，使用 $(h^5-$ 环戊二烯基)三(s-脂族)铂络合物，并且作为反应促进剂，自由基光引发剂能够吸收光化学辐射，即，具有从约 200nm 至约 800nm 波长范围内的光。作为敏化剂，处理还可以采用吸收光化学辐射、并能将能量传递到上述铂络合物或铂络合物/自由基光引发剂组合的化合物，使得一暴露于光化学辐射就引发硅氢化反应。该处理既适用于低分子量化合物的合成又适用于高分子量化合物(例如聚合物)的固化。

[0058] 在组合物中包括添加剂以改善硅氢化可固化组合物的工作时间可能是有用的。这种硅氢化抑制剂在本领域中是熟知的，并且包括例如炔醇、某些多烯键的硅氧烷、吡啶、丙烯腈、有机膦和有机亚磷酸酯、不饱和酰胺以及马来酸烷基酯的化合物。例如，炔醇化合物可以抑制某些铂催化剂并且抑制固化在低温下发生。一旦加热，组合物就开始固化。催化剂抑制剂的量可以以最多约 10 倍或更多倍催化剂的量改变，取决于催化剂的活性和对于组合物所需的储存寿命。

[0059] 固化性有机硅可以为至少一种包括聚硅氧烷聚合物或低聚物的自由基固化有机硅，该聚硅氧烷聚合物或低聚物具有可自由基聚合的烯键式不饱和基团(例如乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰基等)从聚合物链和/或末端悬垂。当有机硅将被热固化或辐射(例如紫外线或光)固化时，包括用于引发自由基聚合的自由基催化剂是可取的。可任选地是，可以包括小百分比的自由基可聚合乙烯单体。另外，还可以包括可自由基聚合的交联剂。

[0060] 烯键式不饱和可自由基聚合的有机硅,尤其包括含末端和 / 或悬垂烯键式不饱和基团(例如丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团)的丙烯酸酯化的聚硅氧烷低聚物,可由多种方法制备,一般通过氯-、硅烷醇-、氨基烷基-、环氧烷基-、羟烷基-、乙烯基-或氢化硅-多官能的聚硅氧烷与相应的(甲基)丙烯酰基-多官能的封端剂进行反应来制备。这些制备在如下章节有所讨论:“Photopolymerizable Silicone Monomers, Oligomers, and Resins” by A. F. Jacobine and S. T. Nakos in *Radiation Curing Science and Technology* (1992), Plenum: New York, pp. 200-214 (光致聚合有机硅单体、低聚物和树脂, A. F. Jacobine 和 S. T. Nakos, 辐射固化科学与技术, 1992 年, Plenum, New York, 第 200-214 页)。优选的丙烯酸酯改性聚硅氧烷低聚物包括可以商品名 TEGO RC 从 Goldschmidt 商购获得的那些丙烯酰基改性的聚二甲基硅氧烷树脂,以及美国专利 No. 5, 091, 483 (Mazurek 等人)中所述的那些丙烯酰胺封端的一官能和双官能聚硅氧烷。

[0061] 固化性有机硅可以为至少一种缩合固化有机硅。缩合固化性有机硅通常包括悬垂或末端基团,例如羟基硅烷(即,硅烷醇)、烷氧基硅烷或酰氧基硅烷官能团,其在存在水分的情况下反应以形成固化(即,交联)材料。包括烷氧基硅烷或酰氧基硅烷官能团的缩合可固化组合物通常在两个反应中固化。在第一个反应中,烷氧基硅烷或酰氧基硅烷基团在存在水分和催化剂的情况下水解以形成具有硅烷醇基团的化合物。在第二个反应中,硅烷醇基团在存在催化剂的情况下与其他硅烷醇、烷氧基硅烷或酰氧基硅烷基团缩合以形成 -Si-O-Si- 键合。一生成硅烷醇官能团化合物,两个反应基本上同时进行。通常用于这两个反应的催化剂包括布朗斯台德酸和路易斯酸,并在 *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd Edition, Volume 15, page 252, (1989) (高分子科学与工程百科全书, 第二版, 第 15 卷, 第 252 页, 1989 年)中有所描述。单一材料可以催化这两个反应。

[0062] 已使用多种方法用于提供具有可接受的固化速率而没有加工和存储困难的缩合可固化组合物。例如,美国专利 2, 843, 555 描述了两部分体系,一部分包括官能团聚合物,另一部分包括催化剂,刚好在使用之前将两部分混合。美国专利 5, 286, 815 公开了铵盐催化剂,该铵盐催化剂在充分加热以释放引发湿固化反应的酸化合物之前一直为惰性的。作为另外一种选择,缩合-固化剂可以为既作为催化剂又作为交联剂的多功能交联剂(例如,氨基硅烷)。

[0063] 美国专利 6, 204, 350 (Liu 等人)描述了包括具有活性硅烷官能团的分子的一种或多种化合物的按需固化、湿可固化组合物,并在其中提出了产生酸的物质。产生酸的物质一暴露于热、紫外线、可见光、电子束辐射或微波辐射就释放酸以引发并加快交联反应。

[0064] 固化性有机硅可以为至少一种阳离子固化有机硅。阳离子固化性有机硅通常包括悬垂或末端基团,例如环氧、烯基醚、氧杂环丁烷、二氧戊环和 / 或碳酸盐官能团,其在存在阳离子催化剂的情况下反应以形成固化(即,交联)材料。如果需要,阳离子固化性有机硅还可以包括 MQ 树脂以改善固化有机硅(连接层)的强度。

[0065] 环氧有机硅可以由本领域已知的多种方法制备,例如氯铂酸催化的氢化物官能团的有机硅与脂族不饱和环氧化合物的加成反应或乙烯基或类似的不饱和硅氧烷的环氧化反应以及格氏 (Grignard) 反应,如在 E. P. Plueddemann and G. Fanger, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 2632-35 (1959) (E. P. Plueddemann 和 G. Fanger, 美国化学学会会刊, 第 81 卷, 第 2632-2635 页, 1959 年)中描述的那样。方便的方法为不饱和脂族环氧化合物与氢化物官能

团的有机硅低聚物的氢硅氧烷加成反应。当使用该方法时, SiH 位点基本实现完全反应是优选的, 尽管可以存在少量的附接到硅的氢。环氧硅氧烷基本上不含有低分子量组分(例如环状硅氧烷)的最佳结果也是优选的, 因为它们最终固化涂层中存在可以不利地影响有机硅的粘合特性。

[0066] 美国专利 5, 409, 773 (Kessel 等人)描述了一种或多种环氧有机硅, 该环氧有机硅具有脂环族和非脂环族环氧基团, 基团总数是硅氧烷单元总数的约 5 至 50%, 脂环族环氧基团的总数对非脂环族环氧基团的总数的比率为约 1:10 至 2:1, 环氧聚硅氧烷在存在催化有效量的阳离子环氧固化催化剂的情况下固化。

[0067] 名称为“Cationic Photopolymerization of Ambifunctional Monomers”(J. V. Crivello et al., *Macromolekular Symposia*, 95, 79-89, (1995)) (双官能单体的阳离子光聚合, J. V. Crivello 等人, 大分子研讨会文集, 第 95 卷, 第 79-89 页, 1995 年)的文献描述了使用阳离子催化剂的“双官能”单体(即在同一分子中含有两个化学上不同反应性的官能团的单体)的光聚合。在一个实例中, 制备具有环氧环己基和三甲氧基甲硅烷基活性官能团的双官能单体, 并随后在存在阳离子三芳基铈催化剂的情况下用紫外线照射。

[0068] 固化有机硅通过在溶剂中将阳离子固化性有机硅和催化剂以及可选的环氧基封端的硅烷混合, 将溶液涂覆至基材上并在适合的固化温度下(取决于催化剂的有效性和基材的热敏性)加热而方便地获得。作为另外一种选择, 阳离子固化性有机硅可以通过光酸产生剂固化, 该光酸产生剂一暴露于紫外线或可见光, 无需加热就产生一个或多个分子的布朗斯台德酸或路易斯酸。可以使用环氧聚硅氧烷的混合物或环氧硅烷的混合物。

[0069] 可以通过与常规的阳离子环氧固化催化剂(由光化学辐射和/或热活化)混合进行阳离子固化性有机硅的固化。由光化学辐射活化的催化剂为优选的。合适的光引发剂的例子为络合氢卤酸的铈盐, 特别是具有 SbF_6^- 、 SbF_5OH 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、或 AsF_6^- 阴离子的聚芳族碘铈和铈络合物盐, 如美国专利 4, 101, 513 中所公开。优选的光引发剂为最优地具有 SbF_6^- 阴离子的碘铈盐和铈盐。另外可用的光引发剂为在美国专利 No. 5, 089, 536 中公开的有机金属络合物盐, 以及在美国专利 No. 4, 677, 137 中描述的用于阳离子可聚合化合物的光化学辐射活化的聚合反应的辅助光引发剂。可以使用的合适的热活化阳离子催化剂包括在美国专利 4, 313, 988 中描述的热活化磺酸和磺酰催化剂。

[0070] 未固化有机硅树脂组合物的粘度应该在约 1, 000 至 5, 000 厘泊的范围内。高于该范围就可能夹带空气气泡, 并且树脂不能完全填充母模腔体。如果尝试获得低于该范围的粘度, 那么未固化的有机硅树脂的总当量(单位数量反应性基团的重量)通常会很低, 以致于固化之后该树脂会收缩一定的程度, 导致固化的有机硅树脂不会忠实地复制母模的成形表面。优选地, 该树脂的粘度为 2, 000 至 3, 000 厘泊。在该优选的范围内, 有机硅树脂组合物应该完全填充腔体, 并且无需采用手压之外的其他方式。然而, 当腔体非常深和/或窄时, 可能有利的是将粘度降低到约 2, 000 厘泊以下, 因为对于任何无法完全填充腔体的情况而言, 某些收缩是优选的。

[0071] 然后从母模取出固化的有机硅, 以制备具有母模的负图案的第一代子模具。在一个实施例中, 第一代子模具设有可延展的金属籽晶层。在另一个实施例中, 再一次复制第一代子模具以形成具有与第一代子模具相反的图案或与母模相同的图案的第二代子模具。

[0072] 在第一个实施例中, 第一代子模具设有可延展的金属籽晶层。如本文所用, “可延

展的金属”定义为在本发明的温度与压力下不会裂开的可塑性变形的任何金属材料。可用于本发明的延展性金属的例子包括(但不限于)金、银、锡和铟。在一些实施例中,延展性金属可以选自那些断裂伸长率至少为 50% 的金属。在一些实施例中,延展性金属具有 25 或更小的维氏硬度。测量气相沉积涂层的物理特性。可用的延展性金属为后续的镍金属层沉积提供无缺陷层或无裂纹层。

[0073] 延展性金属层的厚度通常介于 10 和 150 纳米厚度之间,并且可通过气相沉积技术方便地提供这样的厚度。在复制较大图案特征的其他实施例中,或在不进行精确复制的实施例中,延展性金属层可以更厚。该延展性金属层在低于约 10 纳米时不会为后续的镍沉积提供连续的涂层。该延展性金属层在高于约 150 纳米时用于后续的沉积显得过于粗糙。优选地,该延展性金属层低于约 100 纳米。优选地,该沉积的延展性金属层具有小于 10 纳米,优选地为小于 5 纳米,更优选地为小于 1 纳米的表面粗糙度(R_q , nm, 粗糙度的均方根)。

[0074] 可通过使用本领域内普通技术人员已知的若干物理气相沉积技术之一来实现现在子模具的图案化表面上沉积延展性金属层。此类方法包括:气相沉积法、阴极溅射法、高温分解法、离子电镀法、电子束沉积法等等。根据可获得的结构和厚度的均匀性,常常优选气相沉积法和阴极溅射法。参阅关于提供金属蒸气和气相涂覆技术的多种可用方法的 Vacuum Deposition of Thin Films, L. Holland, 1970, Chapman and Hall, London, England (薄膜的真空沉积, L. Holland, 1970 年, Chapman and Hall, London, England)。

[0075] 物理气相沉积 (PVD) 工艺涉及原子的沉积,通常通过在真空中蒸镀或溅射而实现。PVD 工艺可通过以下步骤来表征:(1) 通过用电阻、感应、电子束加热、激光束刻蚀、直流等离子体发生、射频等离子体发生、分子束外延、或类似方法的蒸镀或溅射来产生金属蒸气;(2) 通过分子流、粘性流、等离子体气体等转送形式将金属蒸气从蒸气源传送至基材;以及(3) 纳米粒子在热塑性聚合物膜(纳米粒子在其中进行成核与生长)上生长。在 PVD 中可使用多种基材温度来控制沉积材料的结晶和生长模式,然而一般来讲热塑性聚合物膜的温度低于该聚合物的变形温度。

[0076] 为避免子模具在沉积期间变形或融化,通常将温度维持在等于或低于有机硅聚合物的变形温度。通过控制沉积速率以使金属蒸气的温度、或沉积时释放的热量(冷凝热)不会导致子模具表面的热变形,从而维持表面的完整。一般来讲,将薄膜的温度维持在沉积室的环境条件下,而不需要特别的冷却步骤。

[0077] 在一个优选的实施例中,通过电子束蒸镀将延展性金属层涂覆到子模具的图案化表面上。此项技术是基于通过对沉积的金属进行高能量电子束轰击所生成的热量。电子束由电子枪产生,该电子枪使用由白热灯丝(阴极)引起的热电子发射。利用高电势差(千伏)将发射的电子朝向阳极加速。坩埚(含有源金属)本身或近穿孔圆盘可充当阳极。通常施加磁场以使电子轨迹弯曲,从而允许将电子枪设置在蒸镀线以下。因为可对电子进行聚焦,所以用高密度的蒸镀功率(数千瓦)可获得对金属材料的局部加热以使其蒸发。这样可实现对蒸镀速率从低值到非常高的值的控制。冷却坩埚以避免加热和脱气所带来的污染问题。

[0078] 当以由电场推进的气体离子轰击靶标(通常为阴极)时,在部分真空中(在二极管系统中介于 13.3 至 1.33 帕之间;在磁控系统中介于 1.3 至 0.13 帕之间)实现依靠溅射的物理气相沉积。溅射气体通常为惰性气体(例如氩气),但该溅射气体可以包括可掺入到沉

积薄膜(例如氮化物、氧化物和碳化物沉积)中的反应元素。电离溅射气体时产生辉光放电或等离子体。通过电场或电场与磁场将气体离子朝向靶标加速。通过动量传递使靶标发射出原子,然后使原子穿过真空室,将其沉积在子模具的图案化表面上。

[0079] 在另一个实施例中,通过溅射沉积将延展性金属层涂覆到子模具的图案化表面上。溅射设备通常由排列在包含转筒的圆柱形室的外圆周长周围的三源磁控溅射系统组成。将基材安放于筒,接着以介于 1 和 8rpm 之间的速率将其旋转经过溅射源前方的位置。屏蔽溅射源,使得样品不会同时由任何两种焊剂涂覆。材料沉积速率与在靶标前方的基材的旋转速度确定含有最终催化剂粒子的各层厚度。可以使用任何能够抽取足够真空的真空泵。其中一种真空泵为 Varian AV8 低温泵 (Varian Associates (Lexington, Mass.)), 它可与 Alcatel 2012A 旋片式低真空泵 (Alcatel Vacuum Products (Hingham, Mass.)) 结合起来使用。该低温泵可通过蝶形阀与室局部隔离。在沉积期间可将压强维持在 0.28 帕 (2.1 毫托), 同时可以由适当的流速控制器控制溅射气体流速。可以使用任何惰性的或反应性的溅射气体。优选使用氩气。可以使用任何适当的靶标与电源。在一个实施例中,以电源的定功率模式使用 Advanced Energy MDX500 电源 (Advanced Energy Industries, Inc. (Fort Collins, Colo.))。

[0080] 优选地,将延展性金属层通过气相沉积工艺沉积,据此减压加热金属直到开始汽化为止。可任选地是,金属在存在气流的情况下汽化,尽管可以使用任何不与金属反应的气体,但其中气体优选为惰性的(非反应性)。将金属蒸气传送或引导至子模具的图案化表面(可任选地以气流的形式)并且通过将金属蒸气喷涂到模具上(在其中进行成核)而使其沉积。一般来讲,在不存在气流的情况下物理气相沉积技术产生在表面直接成核的金属蒸气。

[0081] 如此前所述,第一代子模具可以设置有延展性金属层,或该模具可以其自身制备具有与第一代子模具相反的图案或与母模相同的图案的第二代子模具。在后面的实施例中,将第一代子模具与可固化有机硅接触,在有机硅固化后将其分离以提供第二代子模具。随后该第二代有机硅模具可以设置有延展性金属层,如此前描述。然而,因为有机硅彼此之间的亲和力,由有机硅模具制备有机硅模具是困难的,所以第一代子模具应当具有脱模剂,以使第二代子模具能与第一代子模具分离。其中一种方法为在第一代子模具上设置延展性金属层,如此前描述。然后第二代子模具可以与第一代子模具轻松分离,同时第二代子模具也具有延展性金属层。或者,第一代子模具可以具有脱模剂,例如在专利权人的 U. S. S. N. 11/845465 中所述。

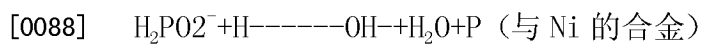
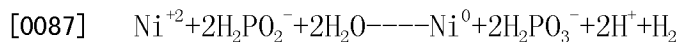
[0082] 然后将一层镍设置于在图案化表面上具有一层延展性金属的有机硅子模具之上。镍层的厚度可为约 0.5 至 5 毫米。可以设置相对厚的镍沉积层,为制造更为刚性以及稳固的副母模作准备。还可以将较厚的镍层进行机器加工或打磨以得到副母模的平坦背表面。

[0083] 优选的工艺为电镀或电极沉积,其中有机硅子模具浸没于电镀溶液并且连接至电源。电镀溶液包含待电镀的金属离子。例如,选择镍时,电镀溶液可以为硫酸镍或氨基磺酸镍溶液。另外,将电源连接至至少部分浸没在电镀溶液中的金属棒或金属块以使其电极沉积。通过在阴极和阳极间施加电势差对金属进行电镀。这引起存在于电镀溶液中的金属离子在延展性金属层的表面沉积。优选地,金属涂层由镍制成并且使用氨基磺酸镍溶液涂覆。可任选地是,可以在第一金属涂层上方涂覆第二镍涂层。如果需要,可以将有机硅模具固定至支承基材以进行电解沉积,这样有助于处理。

[0084] 除了其他方面,电极沉积的速率取决于电镀溶液的组成与浓度、时间、被电镀基材的化学性质、以及电流密度。

[0085] 或者,可以通过从所述金属的盐的水溶液中沉积金属或金属化合物的无电镀工艺提供镍金属层。无电镀工艺是已知的,并且广泛用于使塑料金属化,以制备电镀或电磁干扰(EMI)屏蔽应用所需的导电塑料(参看例如“Electroless Plating, Fundamentals & Applications”, eds. G. O. Mallory and J. B. Hajdu, American Electroplaters and Surface Finishers Soc., 1990 (“无电镀:基础与应用”, G. O. Mallory 与 J. B. Hajdu 编辑,美国电镀与表面工作者学会,1990年))。已展示使用该工艺来沉积从铜与镍到银与金的范围内的多种金属。在沉积时,已知无电镀镍为磷或硼与镍的亚稳、过饱和合金,该合金根据其组成或者为微晶形或者为无定形。其具有比纯镍更低的熔点、更低的密度以及更低的 I 导热率。

[0086] 由于其独特的镍沉积性质,无电镀镍被广泛使用。通常,它的反应涉及在相同溶液中镍离子与还原剂发生的还原反应。例如,镍离子与次磷酸盐发生还原反应,产生磷与镍的合金:



[0089] 在镍层沉积后,将其从有机硅子模具分离以制备具有图案化表面与在图案化表面上的延展性金属层的副母模。已观察到延展性金属层(沉积在有机硅子模具上)选择性粘附至沉积的镍层、并且与沉积的镍层一起转移。优选的是未从镍表面蚀刻延展性金属层,以保持初始母模的保真度。已观察到此类蚀刻有害地影响任何随后复制的图案单元的维度与形状。

[0090] 可以将副母模在与有机硅子模具分离之前或之后粘合、固定或以其他方式附连到支承基材上,优选刚性的支承基材。将该支承件粘合至与图案化表面相对的表面上(与用于后续模铸操作的表面相对的表面),并且可以包括与该表面上的图案或特征互补的图案单元以确保良好的接触与支承。刚性支承件提高加工模具的能力,并且还保持模具的对准。

[0091] 刚性支承件通常包括至少一种塑性材料、至少一种金属材料、以及它们的各种组合。尽管通常为次优选地,刚性支承件还可以包括玻璃或陶瓷材料。刚性支承件还可以为复合材料,例如层合材料、纤维增强塑料以及纤维增强金属。合适的塑料包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、醋酸丁酸纤维素、醋酸丙酸纤维素、聚醚砜、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯、聚酯、聚氯乙烯、聚酰亚胺、聚烯烃、聚丙烯、聚乙烯、以及聚环烯烃。合适的金属包括铝、不锈钢、铜、黄铜、钛、以及相同的合金。

[0092] 通常对刚性支承件进行预加工,以使其成为衔接至模具的单独部分。或者,聚合的刚性支承件可以熔化的和/或非反应性的可固化组合物形式提供,将该可固化组合物涂敷到对齐的模具并使之硬化。刚性支承件的设计或形状将根据预期的最终用途的不同而有所变化。通常刚性支承件将大部分为平坦的,并且具有薄的、平的横截面。但是,厚度将根据构造材料的不同而有所变化,刚性支承件(如框架成形的)的厚度通常为至少 0.25 毫米(10 密耳),并且不大于约 1.25 厘米(0.5 英寸)。另外,刚性支承件可以为任何合适的尺寸和形状,以使后续副母模的复制或模铸操作可行。在一个实施例中,可以将支承件成形为圆柱形,并将其粘合至成形为圆柱形的副母模以便进行连续的复制操作。

[0093] 可通过机械方法、化学方法、热学方法或它们的组合连接刚性支承件。或者,刚性

支承件可以熔化的和 / 或非反应性的聚合组合物形式提供, 将该聚合组合物涂敷到对齐的模具并使之硬化。化学方法包括使用多种一部分和两部分的固化性粘合剂组合物, 该组合物在暴露于高温、水分、或辐射时发生交联。还可以想到双面胶带。

[0094] 然后可将副母模用于后续的模铸操作。通常通过以固化性有机硅树脂组合物浇注或填充副母模(在其上具有一层延展性金属), 固化前述物质, 以及将所得的成形有机硅制品(具有固化的有机硅树脂和具有包含复制自副母模的微结构的表面)从所述副母模取出而制备成形的塑性制品(例如光学薄膜)。有机硅树脂选自此前描述的可固化有机硅, 并且可以与有机硅子模具的可固化有机硅相同或不同。在浇注的有机硅树脂固化之后, 固化的成形塑料制品易于从母模上分离或取出。根据所制造的具体成形塑料制品和母模性质, 母模可以重复地用于在连续大量生产基础上所进行的复制。

[0095] 以图 1 与图 2 阐明本发明的方法。在图 1a 中, 提供母模 10。图 1a 示出在模具表面平面上方具有突出的图案单元的母模, 但可以使用其他取向。在图 1b 中将母模 10 与有机硅树脂接触, 然后在图 1c 中使该有机硅树脂固化并与母模分离, 以提供具有与母模相反图案单元的有机硅第一代子模具 11。然后在图 1d 中将一层延展性金属 12 (例如气相沉积的银) 设置在子模具 11 上。在图 1e 中, 例如通过电解沉积将一层镍 13 设置在该延展性金属层上。图 1f 示出将有机硅子模具粘合至支承基材 14 的与镍层 13 相邻的侧面。注意图案单元下面的空间是以空隙显示的, 然而可以用适形的支承基材填充该空隙, 或可以用粘合剂填充该空隙。在图 1g 中将有机硅 11 从镍层上取下, 使得延展性金属层 12 与沉积的镍层 13 保持连接, 产生了具有相对于初始母模的正图案单元并且与第一代子模具的图案单元相反的副母模。

[0096] 在图 1h 和图 1i 中示出了一个替代实施例。此时, 提供相对厚的镍层, 该镍层可以填充模具背表面中的任何空隙。可以将相对厚的沉积镍层进行打磨或机器加工至任何期望的厚度, 并为后续的复制提供刚性的平表面。

[0097] 图 2 示出本发明的一个替代实施例。将母模 21 与有机硅树脂接触, 并且使该有机硅树脂固化以提供具有相对于母模的负图案单元的第一代子模具 22。在图 2d 中, 使用第一代子模具 22 以制备具有相对于母模 21 的正图案单元的第二代子模具 23。然后将延展性金属层 24 设置在第二代子模具上, 接着设置沉积的镍层 25, 再将其粘合至可任选的基材 26; 随后将镍层与第二代子模具分离, 使得该延展性金属层与镍层保持连接。

[0098] 实例

[0099] 实例 1

[0100] a) 母模的制造工艺

[0101] 在涂覆光致抗蚀剂前, 将抗反射涂层(ARC UV-112, 得自 Brewer Science(Rolla, MO))涂覆在硅晶片(得自 Montco Silicon Technologies, Inc. (Spring City, PA))表面, 以避免由于反射光而使该图案劣化。通过旋涂将 15mm 厚的 SU-8 光致抗蚀剂(得自 MicroChem Corp. (Newton, MA))层涂覆到 ARC 包被的硅晶片上, 然后在 65°C 下烘烤 2 分钟, 接着在 95°C 下烘烤 2 分钟。

[0102] 采用常规照相平版印刷系统(购自 Neutronix Quintal Corp. (Morgan Hill, CA))曝光 SU-8 光致抗蚀剂(从 Micro-Chem Inc. (Santa Clara, Calif) 商购获得的负性光致抗蚀剂)以获得柱结构和孔结构。曝光后, 在 65°C 下曝光后烘烤 (PEB) 2 分钟, 随后在 95°C 下

曝光后烘烤 (PEB) 2 分钟, 从而使 SU-8 光致抗蚀剂的曝光部分选择性地交联。随后使 SU-8 在丙二醇甲醚醋酸酯 (PGMEA, 得自 MicroChem Corp. (Newton, MA)) 中显影, 并且在进行聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 复制步骤前, 用氟化硅烷脱模剂处理。

[0103] SU-8 柱结构和孔结构的 SEM 图像显示柱直径为约 $7.2\ \mu\text{m}$, 柱高为约 $15\ \mu\text{m}$, 间距为 $11\ \mu\text{m}$ 。孔直径为 $7.5\ \mu\text{m}$, 孔深为约 $15\ \mu\text{m}$, 间距为 $11\ \mu\text{m}$ 。

[0104] b) 有机硅第一代子模具由步骤 a 中的 SU-8 光致抗蚀剂母模结构制成:

[0105] 将聚(二甲基硅氧烷) (PDMS) 及其固化剂(以商品名 SYLGARD184 硅氧烷弹性体试剂盒 (SYLGARD184Silicone Elastomer Kit) 得自 Dow Corning (Midland, MI)) 以 10:1 的重量比充分混合。通过在低真空下脱气 30 分钟, 移除混合物中夹带的空气气泡。将脱气后的混合物倾倒在图案化的 SU-8 上(得自 a 部分), 再脱气 30 分钟, 然后以 80°C 在电热板上固化 1 小时。固化后, 从 SU-8 母模上剥离有机硅凹模, 从而获得所需的具有负图案单元(相对于母模)的有机硅第一代子模具。

[0106] c) 镍模具由有机硅第一代子模具制成

[0107] 通过电子束蒸镀 (Mark50, 得自 CHA Industries (4201 Business Center Drive, Fremont, CA 94538)) 在第一代凹模的图案化表面设置 75 纳米厚的银层(延展性金属层)。随后用双面胶带将不锈钢支承圆盘粘附至子模具的非图案化表面。通过电解沉积将镍层沉积在子模具的镀银图案化表面上。在 54°C (130°F) 以及 20 安培 / 平方英尺 (ASF) 的电流密度下使用氨基磺酸镍浴。镍沉积的厚度为约 0.50 毫米 (20 密耳)。在电解沉积结束后, 将具有银层的镍副母模与有机硅子模具分离。

[0108] 比较例 2a-f

[0109] 大致依照实例 1 的工序将 10 纳米的镍层替代银层设置于有机硅子模具。图 3 示出气相沉积镍层的大量开裂。

[0110] 在该 10 纳米的镍层沉积后, 用双面胶带将样品粘附至不锈钢圆盘。通过电解沉积将镍层沉积在子模具的镀镍图案化表面上。在 54°C (130°F) 以及 215.28 安培 / 平方米 (20 安培 / 平方英尺 (ASF)) 的电流密度下使用氨基磺酸镍浴。镍沉积的厚度为约 0.50 毫米 (20 密耳)。在电解沉积结束后, 将具有银层的镍副母模与有机硅子模具分离。由于气相沉积镍层的大量开裂, 该副母模不适合用于后续的精复制。

[0111] 由于镍膜在 PDMS 模具上的应力, 在使用 100 纳米沉积镍层独立制备的样品中观察到更多的裂纹, 如图 4 中所示。相似地, 制备了具有 10 纳米钛、75 纳米钼、75 纳米铬以及 75 纳米铜的有机硅子模具, 并且均显示出大量的开裂。使用 75 纳米沉积铝制备的子模具显示出非常微小的开裂。据信, 较薄的铝沉积层可以产生更光滑的无裂纹涂层。

[0112] 实例 3

[0113] PDMS 模具上的无裂纹银层

[0114] 大致依照实例 1 的工序, 通过电子束蒸镀 (Mark50, 得自 CHA Industries (4201 Business Center Drive, Fremont, CA)) 将 100 纳米的可延展银层(在没有任何粘结层的情况下) 沉积到有机硅子模具上。与镍膜相比, 在该银膜上未观察到裂纹。图 5 示出沉积银层的光滑无裂纹表面。

[0115] 用双面胶带将不锈钢支承圆盘粘附至子模具的非图案化表面(具有 100 纳米的银层)。通过电解沉积将镍层沉积在子模具的镀银图案化表面上。在 54°C (130°F) 以及

215.28 安培 / 平方米 (20 安培 / 平方英尺 (ASF)) 的电流密度下使用氨基磺酸镍浴。镍沉积的厚度为约 0.50 毫米 (20 密耳)。在电解沉积结束后,将具有银层的镍副母模与有机硅子模具分离,如图 6 中所示。

[0116] 在独立制备的样品中,使用大致相同的工序沉积 150 纳米的银层。与 100 纳米厚的银层相比,150 纳米厚的银层显示出粗糙的表面。

[0117] 表 1 汇总了在 PDMS 子模具上不同银膜厚度对于后续镍电镀的性能。注意粗糙度的均方根 (RMS, Rq) 随着银层厚度的增加而增加。据发现银镜反应不在最薄的银层 (10nm) 上发生,可能是因为此类薄层并非连续的导电膜。

[0118] 表 1:银的厚度、粗糙度 (Rq) 以及镍电镀性能

[0119]

银的厚度 (纳米)	粗糙度 (Rq, 纳米)	镍电镀	备注
10	0.5	否	10 纳米的银用于镍电镀太薄, 并且该银层不连续
75	5	是	适于制备镍副母模
100	8	是	适于制备镍副母模
150	40	是	150 纳米的银用于镍电镀过于粗糙

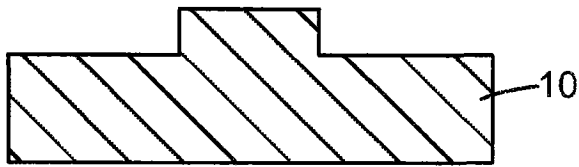


图 1a

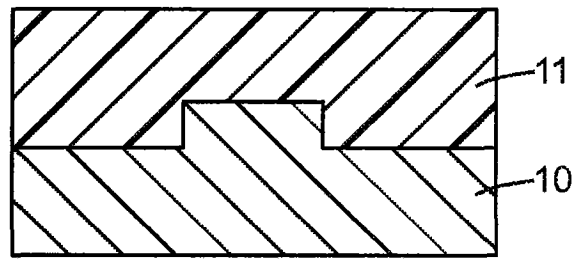


图 1b

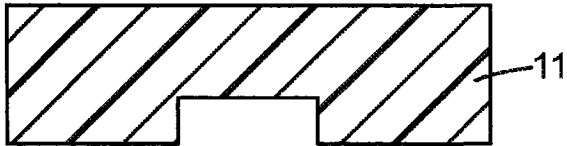


图 1c

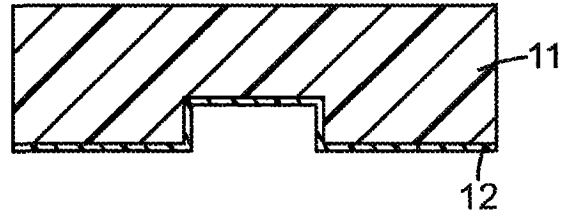


图 1d

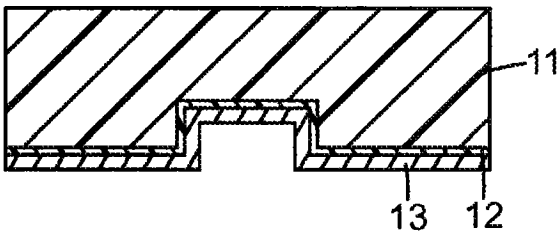


图 1e

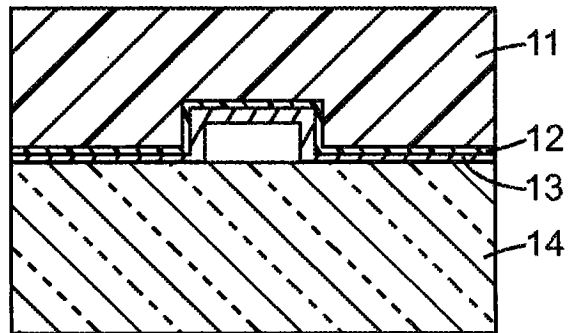


图 1f

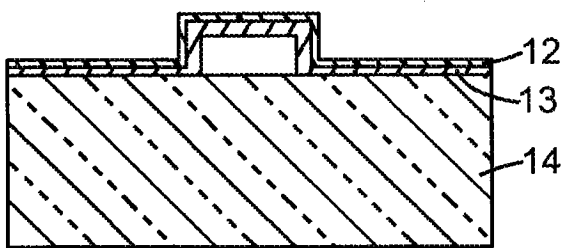


图 1g

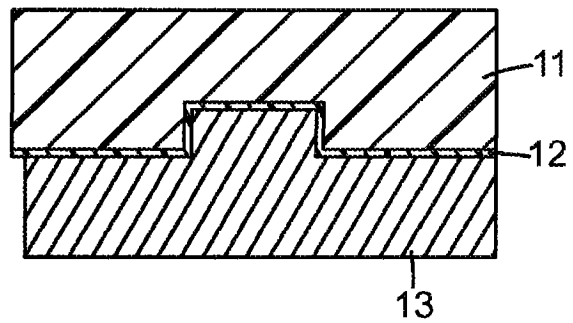


图 1h

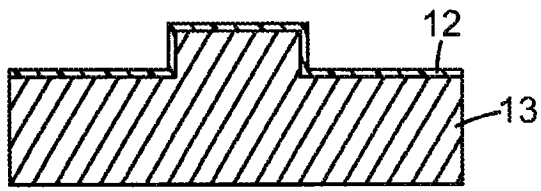


图 1i

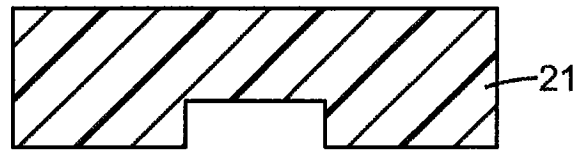


图 2a

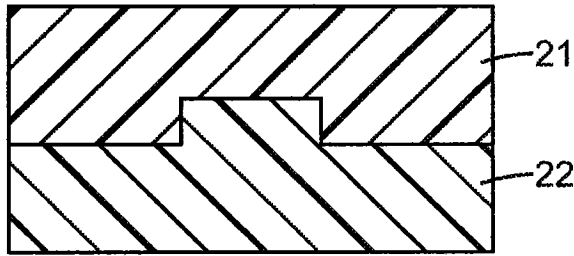


图 2b

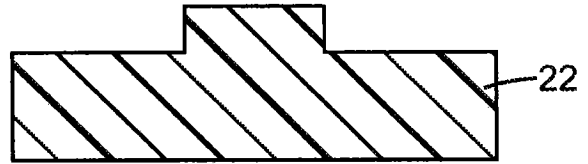


图 2c

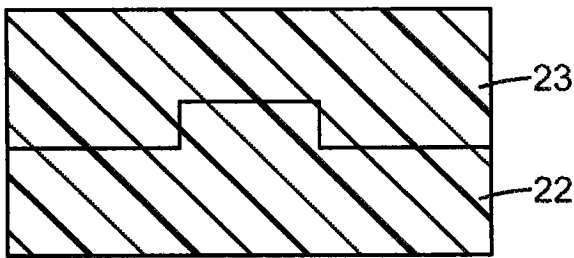


图 2d

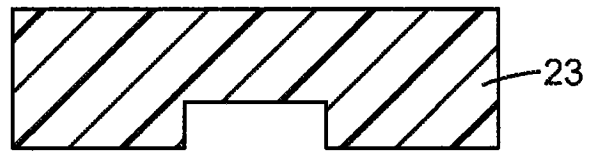


图 2e

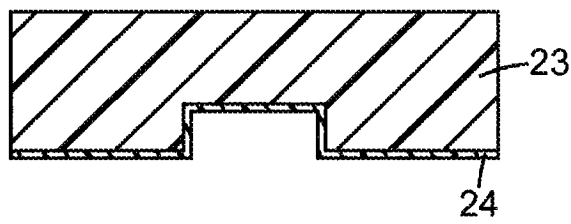


图 2f

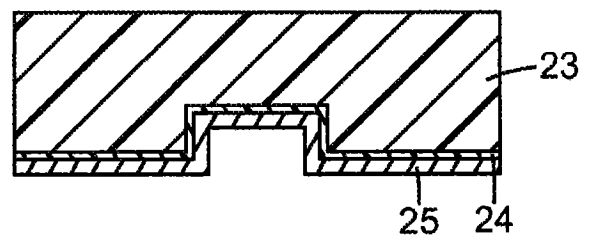


图 2g

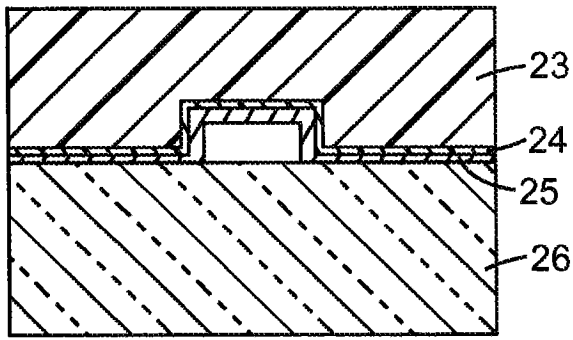


图 2h

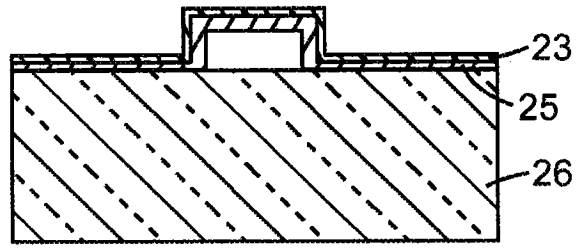


图 2i

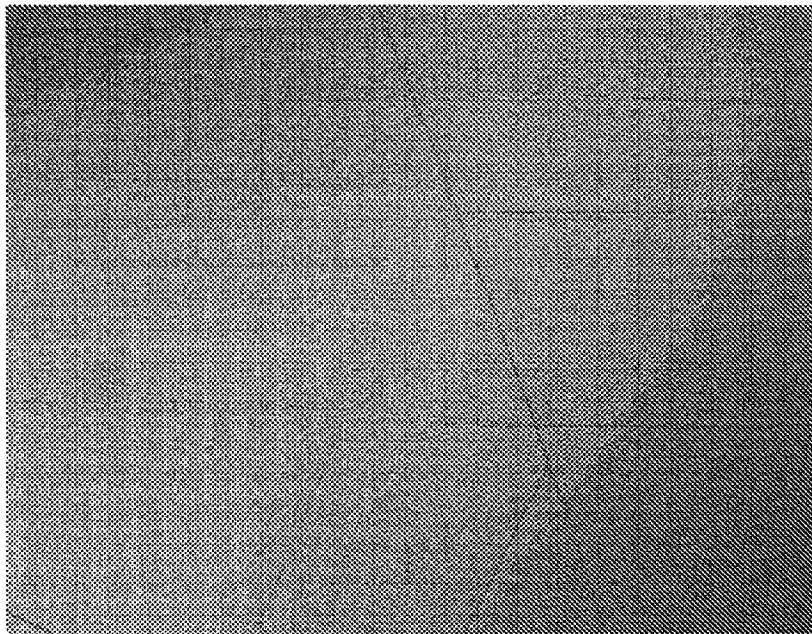


图 3

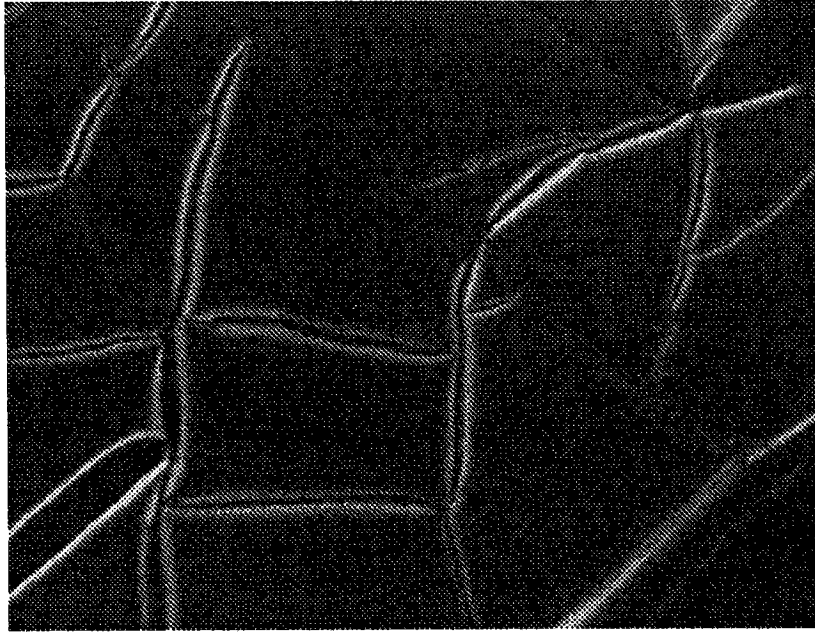
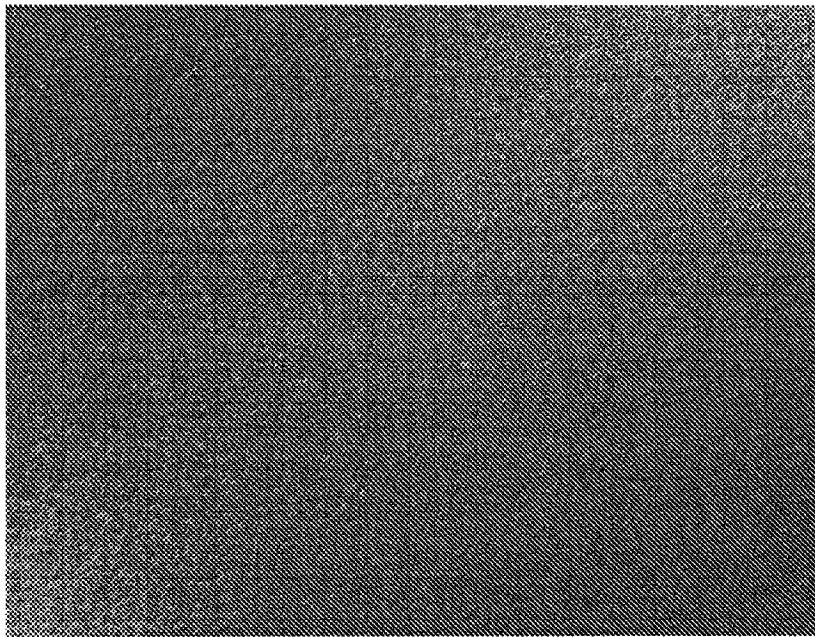


图 4



30μm

图 5

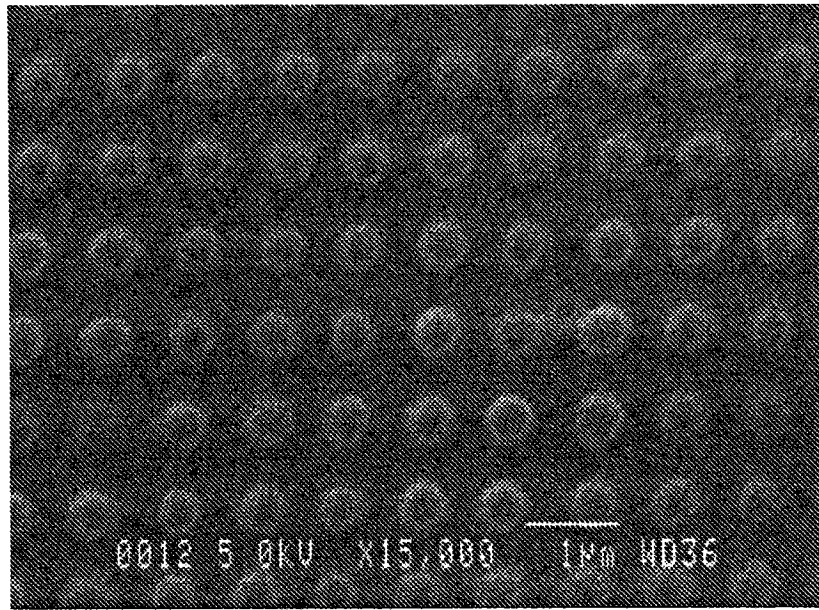


图 6