



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103635330 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 12

(21) 申请号 201280032680. 4

代理人 梁晓广 关兆辉

(22) 申请日 2012. 06. 27

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B41N 1/10 (2006. 01)

61/503, 220 2011. 06. 30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/044317 2012. 06. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/003412 EN 2013. 01. 03

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 乔纳森·J·欧哈雷

理查德·W·格里格

米哈伊尔·L·佩库罗夫斯基

丹尼尔·P·梅汉

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

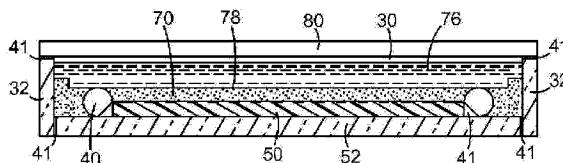
权利要求书2页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

用于制备、着墨和安装用于微接触印刷的压模的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制备用于微接触印刷的图案化微接触印刷压模的方法,其包括制备例如环氧树脂的次母模,聚二甲基硅氧烷或其它压模形成材料的微接触印刷压模可抵靠着所述次母模形成。在所述微接触印刷压模仍抵靠着所述次母模的同时,所述微接触印刷压模可随后暴露于着墨材料,从而得到在所述着墨材料耗尽之前能够进行多次压印的微接触印刷压模。



1. 一种制备用于微接触印刷的图案化微接触印刷压模的方法,包括:  
提供所需的图案的母模;  
将压模形成材料施加至所述母模;  
硬化所述压模形成材料以形成微接触印刷压模;以及  
在所述微接触印刷压模仍与所述母模接触的同时将所述微接触印刷压模暴露于着墨材料。
2. 一种制备用于微接触印刷的图案化微接触印刷压模的方法,包括:  
提供所需的图案的母模;  
将负图案制备材料施加至所述母模以获得所述所需的图案的负图案;  
从所述负图案制备次母模;  
将压模形成材料施加至所述次母模;  
硬化所述压模形成材料以形成微接触印刷压模;以及  
在所述压模仍然抵靠着所述次母模的同时将所述微接触印刷压模暴露于着墨材料。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述母模是玻璃上的光致抗蚀剂。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述母模包括金属。
5. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述次母模包括环氧树脂。
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述着墨材料是硫醇溶液。
7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述着墨材料施加至所述微接触印刷压模的与接触所述母模的侧相对的背侧。
8. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述着墨材料溶液被施加至所述微接触印刷压模的与接触所述次母模的侧相对的背侧。
9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中用着墨材料将所述微接触印刷压模浸透大约三小时。
10. 根据权利要求 8 或 9 所述的方法,其中所述着墨材料包括纯的硫醇。
11. 根据权利要求 8 或 9 所述的方法,其中所述着墨材料包括带有溶剂的硫醇。
12. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述压模形成材料选自:硅树脂聚合物、环氧树脂聚合物和丙烯酸酯聚合物。
13. 根据权利要求 2 所述的方法,其中将压模形成材料施加至所述次母模包括:  
将多个垫片布置在所述次母模上;  
在所述次母模上沉积一定量的压模形成材料,  
将调平器布置在所述垫片上;并且其中  
硬化所述压模形成材料以形成微接触印刷压模包括:  
抵靠着所述次母模固化所述压模形成材料;以及  
去除所述调平器。
14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述调平器包括玻璃片和布置在其上的衬垫,并且其中去除所述调平器包括:  
将所述玻璃片沿着基本平行于由所述垫片的顶部限定的平面滑离,以及  
将所述衬垫从所述微接触印刷压模剥离。
15. 根据权利要求 14 所述的方法,还包括将附着层粘附至所述微接触印刷压模。

16. 根据权利要求 15 所述的方法,其中所述附着层选自:转移粘合剂层、双面膜带材和双面泡沫带材。

17. 根据权利要求 2 所述的方法,还包括将所述微接触印刷压模直接从所述次母模转移至印刷卷筒。

18. 根据权利要求 17 所述的方法,其中所述印刷卷筒具有粘附于其上的附着层,并且其中所述附着层选自:转移粘合剂层、双面膜带材和双面泡沫带材。

19. 根据权利要求 16 所述的方法,其中所述转移包括:将着墨的微接触印刷压模布置为与所述印刷卷筒接触,并使所述次母模和所述印刷卷筒二者运动,将所述着墨的微接触印刷压模粘附至所述印刷卷筒上,并从所述次母模剥离所述着墨的微接触印刷压模。

20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中所述次母模以与所述印刷卷筒的表面速度相同的线速度运动。

21. 根据权利要求 7 或 8 所述的方法,其中所述微接触印刷压模具有在约 0.5 至 10mm 之间的厚度。

22. 根据权利要求 21 所述的方法,其中所述微接触印刷压模具有在约 2 至 4mm 之间的厚度。

## 用于制备、着墨和安装用于微接触印刷的压模的方法

[0001] 本发明涉及用于微接触印刷中的压模的制备和安装。

### 背景技术

[0002] 已知采用高分辨率微接触印刷在柔性卷材上制备细微图案。通过微接触印刷生成的制品的独特特性之一是,所述工艺能够产生的小尺度特征适用于电子工业中。具体地讲,可在大面积上制备用线宽小于 10 微米的线构造的图案,所述线具有高的光学传输能力和相对高的电导率。这种小线宽尺寸,以及线的低密度通过微接触印刷压模的非常细微的图案化实现,以制备适用于触摸屏的材料。

### 发明内容

[0003] 通常通过以下步骤制备微接触印刷压模:首先通常通过平板印刷工艺制备母模,将 PDMS 分配到所述母模上,固化所述 PDMS 和从所述母模取下完成的压模。基于光致抗蚀剂的母模的非常敏感的本质为它们的处理带来了显著的挑战,因为几乎暴露于任何溶剂都会损坏图案。

[0004] 微接触印刷的一个重要关注方面是可变形压模的有限的尺寸稳定性,因为对压模的处理导致压模变形和后续印刷图案与预期设计的偏差。其它难题涉及着墨材料的本质和用于将着墨材料递送至压模表面的机构。基本上,微接触印刷压模中的着墨材料本体位于远离印刷表面处并在印刷过程中扩散至印刷表面。着墨材料通常是硫醇,所述硫醇溶解于溶剂中或作为纯的液体。基本上,任何形式的着墨材料通过在压模从母模取下之后沉积在压模的印刷表面上被施加至压模。

[0005] 用压模印刷减小了在压模的表面上的着墨材料的浓度并使得材料从压模本体扩散至印刷表面。在若干次印刷之后,压模内部的印刷材料的供给用尽,印刷停止。因此,重要的是,使得可能的最多量的着墨材料遍及压模扩散。

[0006] 现在已经确定在压模仍与母模接触的同时可将着墨材料施加至压模。另外,还确定可制备次母模并将其用于微接触印刷压模的制备中,并且可替代性地,着墨材料在压模仍与次母模接触的同时施加至压模。还确定,压模厚度和着墨材料施加至压模的时间可优化为使所述压模产生最大次数的可用印刷。

[0007] 本发明的实施例具有一个或多个优点。在压模被母模(或替代性地被次母模)支承的同时为压模着墨允许压模在着墨材料扩散到压模中的同时抵抗微小但值得注意的尺寸变化。在着墨过程中使用牺牲的次母模允许再使用母模制备另外的次母模。此外,在压模仍被母模或次母模支承的同时将压模施加至例如印刷卷筒允许压模在施加过程中抵抗通过压模和卷筒之间的小却值得注意的接触力引起的变形。另外,选择压模的合适的厚度优化了可通过压模产生的印刷次数。这样降低了使用本发明的压模的花费,因为它们不需要经常更换。目前,还没有完全理解压模可产生的印刷次数不随着其厚度线性地变化的原因。然而,能够进行超过 2000 次压印的压模的制备提供了极大的经济效率。

[0008] 在一个方面,本发明提供了一种制备用于微接触印刷的图案化微接触印刷压模的

方法,包括:提供所需的图案的母模;将压模形成材料施加至所述母模;硬化所述压模形成材料以形成微接触印刷压模;以及在所述微接触印刷压模仍与所述母模接触的同时将所述微接触印刷压模暴露于着墨材料。

[0009] 在第二方面,本发明提供了一种制备用于微接触印刷的图案化微接触印刷压模的方法,包括:提供所需的图案的母模;将负图案制备材料施加至所述母模以获得所述所需的图案的负图案;从所述负图案制备次母模;将压模形成材料施加至所述次母模;硬化所述压模形成材料以形成微接触印刷压模;以及在所述压模仍然抵靠着所述次母模的同时将所述微接触印刷压模暴露于着墨材料。

[0010] 除非本文明确定义,用来描述本发明实施例的术语应理解为具有与本领域普通技术人员所赋予其的相同的含义。具体地讲,如本文所用,微接触印刷意指这样一种软平板印刷形式,其使用压模上的浮雕图案以通过保形接触在基底的表面上形成着墨材料的自组装单层的图案。微接触印刷压模是一种具有隆起的压模特征的构件,所述隆起的压模特征的接触表面的至少一个尺寸具有小于 20、10 或 5 微米的宽度。在许多实施例中,微接触印刷压模具有用以印刷电路图案的多根隆起的线,并且所述隆起的线和所得印刷迹线的宽度小于 20、10 或 5 微米。

[0011] 自组装单层是指附着(如通过化学键)在表面上并相对于该表面采用优选取向的单层分子。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,应用自组装单层可引起表面能降低。

[0012] 光致抗蚀剂意指在诸如光刻和光镂的工业过程中使用的光敏材料,以在表面上形成图案化涂层。光致抗蚀剂分为两组:正抗蚀剂和负抗蚀剂。正抗蚀剂是这样一种类型的光致抗蚀剂,其中暴露于光的光致抗蚀剂部分变得可溶于光致抗蚀剂显影剂。未暴露的光致抗蚀剂部分保持不溶于光致抗蚀剂显影剂。

[0013] 负抗蚀剂是这样一种类型的光致抗蚀剂,其中暴露于光的光致抗蚀剂部分变得不溶于光致抗蚀剂显影剂。光致抗蚀剂的未暴露的部分被光致抗蚀剂显影剂溶解。

[0014] 一旦考虑了包括“具体实施方式”、“实例”和“所附权利要求书”在内的本公开其余部分,本领域普通技术人员即会更全面了解本发明的实质。

## 附图说明

[0015] 在本发明实施例的描述中参照各种附图,其中所描述实施例的特征结构由附图标记指示,类似的附图标记指示类似的结构,其中:

[0016] 图 1 是在母模的制备过程中在母模上具有所需图案的阶段的侧视图;

[0017] 图 2 是在母模上具有浮雕图案的稍后的阶段的侧视图;

[0018] 图 3 是在针对形成母模负图案的制备中,布置在托盘中的图 2 的母模的透视侧视图;

[0019] 图 4 是在添加用于形成负图案的材料之后,沿着图 3 中的剖面线 4-4 截取的图 3 的托盘的剖视侧视图;

[0020] 图 5 是从母模取下之后的负图案的侧视图;

[0021] 图 6 是抵靠着图 5 的负图案形成的工艺中的次母模的侧视图;

[0022] 图 7 是图 6 的次母模位于次母模支承板上的侧视图;

- [0023] 图 8 是图 7 的次母模以及浅托盘中的次母模支承板的侧剖视图；
- [0024] 图 9 是与图 8 相似的侧剖视图，不同的是，已将一定量的压模形成材料引入到托盘中的次母模上方；
- [0025] 图 10 是其上具有衬垫的平板的侧视图；
- [0026] 图 11 是与图 9 相似的侧剖视图，不同的是，将板的衬垫侧首先压入压模形成材料中直至衬垫接触垫片为止；
- [0027] 图 12 是与图 11 相似的侧剖视图，不同的是，已去除板并且正剥离衬垫；
- [0028] 图 13 是与图 12 相似的侧剖视图，不同的是，已将一定量的着墨材料布置为与压模接触；
- [0029] 图 14 是与图 13 相似的侧剖视图，不同的是，已去除上盖，已倒掉多余的着墨材料，并已取下托盘的侧部和端部；
- [0030] 图 15 是与图 14 相似的侧剖视图，不同的是，垫片、将垫片保持在位置上的临时粘合剂已去除，与压膜无关的硬化的压模形成材料已被小心切割掉；
- [0031] 图 16 是与图 15 相似的侧剖视图，不同的是，已将附着层施加至压模背侧；
- [0032] 图 17 是用于将着墨的压模转移至印刷卷筒的工序的示意性侧视图；
- [0033] 图 18 是在已执行图 17 的工序之后，带有着墨的压模的辊的示意性侧视图。

### 具体实施方式

[0034] 根据本发明的工艺从其上具有所需的浮雕图案的母模开始。如果所需的图案的特征尺寸足够大，则可在诸如聚合物、金属或镀覆金属的固体材料上蚀刻和机加工所述图案。已发现，当使用金属母模时，镍、镍-钴或镀镍铜尤其合适。然而，特别是当所需的图案包括尤其小的特征时，利用传统光刻技术生成母模是方便的。

[0035] 当将要使用光刻时，方便地在基料上制备母模，所述基料方便地具有高平坦度，从而认为硅片或平玻璃尤其合适。随后将光致抗蚀剂层施用到所述表面上。可使用多种光致抗蚀剂。在一个实施例中，使用可以 AZ1500 系列光致抗蚀剂商购自美国新泽西州萨莫维尔的安智电子材料公司(AZ Electronic Materials)的乙酸酯光致抗蚀剂。在许多方便的实施例中，将光致抗蚀剂施用至所述表面，并通过采用光掩模和暴露于 UV 光(或者作为另外一种选择，通过直接激光照射)将所述光致抗蚀剂图案化。在使用之前，通常烘烤母模、将其显影和清洁。随后在基料上方便地留下硬质、显影的光致抗蚀剂浮雕图案。

[0036] 现在参照图 1，其示出了在母模 20 的制备过程中在母模上具有所需图案的阶段的侧视图。基料 22 上涂覆有光致抗蚀剂层 24。现在参照图 2，将光致抗蚀剂暴露、显影并且去除一部分，从而在基料 22 的表面上留下浮雕图案 24a。

[0037] 现在参照图 3，其示出了图 2 的母模 20 的侧透视图。可选地(但方便的是)，在带有可拆除的侧部的浅的、可拆解的托盘、盘或碟中执行所述工艺的后续部分。因此，在该图中，已将母模 20 布置在由底部 28、两个侧部 30 和两个端部 32 方便地形成的浅托盘 26 内。托盘 26 的这些组件由普通玻璃方便地制成，但是可使用任何基本平坦的惰性材料。通过以可脱开的方式在托盘 26 的组件之间形成不透液体的粘合剂密封(见图 4 中的 41)的材料将托盘 26 的组件临时方便地保持在一起。牙科印模材料具有这些方便的特性，并且具体地讲，已发现可以 EXPRESS VPS7301 商购自美国明尼苏达州圣保罗的 3M ESPE 的印模材料是合适

的。

[0038] 在该图中可以看出,已将垫片 40 布置在托盘 26 中,与母模 20 相邻。虽然可将多种物体用作垫片 40,但已发现,精密磨光的滚珠是方便的。将在下面结合图 4 理解它们的意义。方便的是,利用用于组装托盘 26 的临时粘合剂将它们保持在一定位置上。

[0039] 现在参照图 4,其示出了沿着剖面线 4-4 截取的图 3 的托盘 26 的侧剖视图。在该图中可以看出,使用上面讨论的临时粘合剂 41 组装托盘 26 和保持垫片 40。另外,该图中,将负图案制备材料层 42 分配到图案化母模 20 上,并且将刚性板 44 布置在垫片 40 上。分配足够的材料 42 以使得其与板 44 完全接触,并且实际上大致将板 44 淹没一半。负图案制备材料 42 将形成母模 20 的负图案(图 5 中的 46)。方便地,负图案制备材料 42 是聚合物材料;并且进一步方便地,将使用相同的聚合物材料在下面讨论的步骤中形成压模。适用于制造负图案 42 的聚合物材料可具有直链或支链的主链,并根据具体的聚合物和压模所需的可成形性程度可为交联或非交联的。多种弹性体聚合物材料适用于这种制造,特别是硅树脂聚合物、环氧树脂聚合物、聚氨酯聚合物和丙烯酸酯聚合物的一般类型的聚合物。环氧树脂聚合物通过通常称为环氧基团、1,2-环氧基或环氧乙烷的三元环醚基的存在来表征。例如,除基于芳族胺、三嗪和脂环族主链的化合物之外,可使用双酚 A 的二缩水甘油醚。

[0040] 适于用作负图案形成材料 42 的硅树脂弹性体的实例包括由包括诸如甲基氯硅烷、乙基氯硅烷和苯基氯硅烷等的氯硅烷的前体形成的那些。尤其优选的硅树脂弹性体是聚二甲基硅氧烷。示例性聚二甲基硅氧烷聚合物包括以商标 SYLGARD 由美国密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical Company)出售的那些,并且更具体地讲,认为 SYLGARD182、SYLGARD184 和 SYLGARD186 是合适的。高温有时是方便的,以有利于这些聚合物材料的固化。可在 Kumar 等人的美国专利 5,512,131 (“在表面和衍生的制品上形成微压模图案(Formation of Microstamped Patterns on Surfaces and Derivative Articles)”,据此全文引入以供参考)中找到合适的负图案形成和/或压模形成材料的另外的讨论。

[0041] 在负图案形成材料 42 硬化以形成负图案 46(图 5)之后,通过将其轻轻地提起可将其以及板 44 从母模 20 上取下。如果托盘 26(图 3)由可拆解的组件(此时是被拆解的)制成,则方便地完成此工序。随后将板 44 和粘附于其上的负图案 46 翻转,以使得母模 20 的图案(图 2 的 24a)的负图案面朝上。现在参照图 5,可看到执行这些操作的结果,图 5 示出了方便地仍然停留在板 44 上的负图案 46 的侧剖视图。使负图案 46 停留在板 44 上有利于提高负图案浮雕中的图案的尺寸稳定性。还有利的是,沿着负图案 46 的整个周边具有硬化的负图案形成材料的周边脊 48,其带有通过与底部 28(图 4)接触形成的平坦上表面。这将结合图 6 来理解。

[0042] 现在参照图 6,其示出了在抵靠着图 5 的负图案 46 形成的工艺中的次母模 50 的侧剖视图。次母模支承板 52 放置在隆起的周边 48 上。次母模支承板 52 具有用于将物质引入到次母模支承板 52 下方和负图案 46 上方的空间中的填充口 54,以形成具有作为负图案 46 的负图案复制品和母模 20 的正图案复制品的图案的次母模 50。方便地,该物质是耐着墨材料的可硬化物质。在许多方便的实施例中,发现可以 SCOTCH-WELD 环氧树脂灌封化合物 DP270 商购自美国明尼苏达州圣保罗的 3M 公司(3M Company)的透光的双组份环氧树脂是合适的。

[0043] 在次母模 50 抵靠着负图案 46 硬化之后,可将所述次母模以及始终支承所述次母模的次母模支承板 52 轻轻地从负图案 46 剥离。现在参照图 7,其示出了带有支承板 52 的次母模 50 的侧视图。

[0044] 可选的(但方便的)是,在浅的可拆解的托盘中再次执行所述工艺的后续部分。现在参照图 8,次母模 50 仍然粘附于其上的次母模支承板 52 现在形成浅托盘 26' 的底部,所述浅托盘再次由通过临时粘合剂 41 组装的两个侧部 30 和两个端部 32 方便地形成,如结合图 3 所讨论。垫片 40 再次布置为邻近次母模 50,通过临时粘合剂 41 方便地保持就位。由于垫片在这个阶段限定了最终压模的厚度,因此将它们的高度选为形成方便厚度的压模对所述工艺有影响。以下将更加具体地对此进行讨论。

[0045] 现在参照图 9,其示出了与图 8 相似的侧剖视图,不同的是,将一定量的压模形成材料 56 引入托盘 26 中的次母模 50 上方。上面结合图 4 讨论了合适的压模形成材料 56,其中说明了形成负图案和形成压模使用相似的材料是方便的。

[0046] 现在参照图 10,其示出了其上具有衬垫 62 的平的调平器 60 的侧视图。结合图 11 将看到更多的细节,将调平器 60 的衬垫 62 侧首先压入压模形成材料 56 中直至其接触垫片 40 为止。调平器 60 有利地为非常平坦的材料,像硅片或平玻璃,这是由于其将用于限定将由压模形成材料 56 形成的压模 70 的背侧(没有图案的侧)的形状。衬垫 62 可为轻轻地依附(优选地,不用粘合剂)调平器 60 的任何聚合物材料薄膜,其与压模形成材料 56 很少相互作用或根本不相互作用。已经发现 5 密耳(0.13mm)厚的聚乙烯邻苯二甲酸片是合适的。

[0047] 现在参照图 11,其示出了与图 9 相似的侧剖视图,不同的是,将调平器 60 的衬垫 62 侧首先压入压模形成材料 56 中直至衬垫 62 接触垫片 40 为止。一旦完成这一步,就允许压模形成材料 56 硬化为压模 70。

[0048] 现在参照图 12,其示出了与图 11 相似的侧剖视图,不同的是,去除了调平器 60。为了方便地执行这个过程,需要调平器 60 不粘附至衬垫 62,而是仅通过轻轻的依附或静电吸引力保持。在执行这个操作的过程中,希望避免干扰压模 70 和次母模 50 之间的接触。如果技术人员发现在不干扰压模 70 和次母模 50 之间的接触的情况下,难以提起调平器 60 或使调平器倾斜,则可能方便的是,临时去除端部 32 之一,并沿着基本平行于垫片的顶部限定的平面的方向将调平器 60 向侧面滑开。

[0049] 此外,在该图中,从压模 70 上剥离衬垫 62。应该非常轻地完成这一步,以不干扰压模 70 和次母模 50 之间的接触。如图所示,当剥离衬垫时,诸如大于 90 度的大剥离角度通常带来良好的结果。在图 12 中应该理解的是,硬化的压模形成材料的隆起的周边 72 仍然包围硬化的压模 70 并与硬化的压模连接,以形成浅的受限区 74,其具有压模 70 上方的调平器 60 的形状。如将结合图 13 的理解,受限区 74 是方便的。

[0050] 现在参照图 13,其示出了与图 12 相似的侧剖视图,不同的是,将一定量的着墨材料 76 布置为与压模 70 的背侧 78 (与特征相对的侧)接触并允许渗入压模中。方便地布置上盖 80 以防止着墨材料的任何挥发性组分蒸发掉。重要的是,着墨材料 76 在压模 70 仍然被次母模支承并在物理上与次母模 50 接触的同时进入压模。在着墨材料 76 扩散到压模 70 中的过程中,着墨材料的浓度在压模的所有部分中将不等。这种不均等导致了可使压模的图案畸变的小的应力。然而,在着墨材料 76 均匀地分布在压模中之前,与次母模 50 的接触帮助图案抵抗畸变。



[0051] 与本发明有关的是,适用于着墨材料的化学物质用于形成自组装单层。它们包括有机化合物,诸如有机含硫酸化合物、硅烷、膦酸、苯并三唑和羧酸。所述化合物的实例在 Ulman 的评论(A. Ulman, "Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers," Chem. Rev. 961533-1554(1996)) (A. Ulman, "自组装单层的形成和结构", 化学综述, 第 96 期第 1533-1554 页(1996 年)) 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含硫酸化合物的实例包括烷基硫醇、二烷基二硫化物、二烷基硫化物、烷基黄原酸盐和二烷基硫代氨基甲酸盐。适于形成自组装单层的硅烷的实例包括有机氯硅烷和有机烷氧硅烷。Pellerite 等人讨论了适于形成自组装单层的膦酸分子的实例 (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 10711726-11736(2003)) (M. J. Pellerite, T. D. Dunbar, L. D. Boardman 和 E. J. Wood 的 "由烷烃膦酸在自组装单层形成物上的氟化对铝的影响:动力学和结构", 物理化学期刊 B 第 107 期第 11726-11736 页(2003 年))。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个或更多个不同的化学物质。当使用两个或更多个不同的化学物质时,化学物质可以混合物的形式或相分离的形态存在于单组装单层中。

[0052] 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、(C10-C20)烷基硫醇或(C15-C20)烷基硫醇。烷基可为直链或支链的,并且可以被不影响形成自组装单层的取代基取代或未取代。

[0053] 在许多方便的实施例中,烷基硫醇将可用作着墨材料。可用纯的硫醇或溶剂中稀释的硫醇。可用于制备自组装材料的溶液的溶剂包括乙醇、丙酮、甲苯、氯仿、己烷、十六烷、乙基乙酸酯、二甲基甲酰胺和四氢呋喃。当使用溶液时,其可以是浓缩的,例如 10mmol、100mmol 或甚至 200mmol。更具体地讲,在一些方便的实施例中,在压模附着在环氧树脂次母模 50 上的同时,允许将 200mmol 的 C16 硫醇乙醇溶液浸透到压模 70 背侧 78 中。应当允许着墨材料 76 有足够的时间浸透压模 70,但过长的着墨时间不会带来最好的结果。意外地发现,超过 24 小时的着墨时间导致次母模 50 的图案较差地复制到印刷基底上。发现三小时左右的着墨浸透时间是合适的。

[0054] 在微接触印刷中在经济上最重要的考虑之一是,在保持印刷品的尺寸稳定性的同时,使得每个压模能够进行最大数量的印刷。已发现,在保持印刷品的尺寸稳定性的同时,可通过优化压模的厚度最大化每个压模的印刷次数。因此,上面提及了需要谨慎选择支承调平器 62 的垫片 40 的高度。通常,压模的厚度可在 0.5mm 至 10mm 的范围内,但在这个总的指导下,针对自组装油墨和油墨浓度的选择可优化所述厚度。对于许多方便的实施例,优化的厚度在 2 至 4mm 的范围内。

[0055] 例如,针对以 15mmol 的浓度在 PDMS 压模中扩散的 C18 硫醇,据信,3mm 的压模厚度是最佳的。在该厚度,用预浸透的压模可进行超过 2000 次压印。虽然,不意外的是,与 3mm 的压模相比,厚度为 0.5mm 至 2mm 的压模具有较少的印刷次数,但与直觉相反,5mm 压模仅可进行 800 次压印。另外,据发现,将压模厚度扩大为超过 3mm 不仅不会导致印刷的最大次数的增加,而且还据信由于在压模固化和浸透过程中产生的应力可导致有关图案畸变的问题。

题。

[0056] 为了微接触印刷能够进行,自组装分子油墨需要从压模本体扩散到压模表面,并在压模/印刷基底界面处离开压模。在该界面处,分子自组装成致密单分子层,用作例如印刷基底的抗蚀刻剂。通常,在印刷过程中,油墨通过压模的扩散速率和油墨在压模表面处的损失速率不同。虽然不意图受特定理论束缚,但是据认为,较厚压模不一定产生更大数量的压印次数的现象是由于油墨对印刷基底具有高亲和力,从而使得油墨在压模接触金属表面之后几乎即刻离开压模。因此,据信在与印刷基底接触的过程中,正好在压模的表面上的油墨浓度非常低。油墨的低表面浓度导致油墨浓度梯度,以及油墨从压模本体扩散到所述表面。这种扩散补充表面的油墨并使得能够进行多次印刷。在较厚的压模中,油墨太过缓慢地扩散到印刷表面。

[0057] 现在参照图 14,其示出了与图 13 相似的侧剖视图,不同的是,过去了足够长的时间,去除上盖(图 13 中的 80),倒掉多余的着墨材料(图 13 中的 76),取下侧部和端部(分别为图 13 中的 30 和 32)。

[0058] 现在参照图 15,其示出了与图 14 相似的侧剖视图,不同的是,去除了垫片 40、将它们保持在一定位置上的临时粘合剂 41,并且小心地切除了压模 70 外部的硬化的压模形成材料(包括形成图 12 中的受限区 74 的材料)。在该图中,示出了仍与次母模 50 接触的完全着墨的压模 70。着墨的压模 70 准备好安装以用于微接触印刷。可按照用于苯胺印刷的任何已知的布置方式(例如压模安装在平表面或圆的印刷卷筒上,并通过粘着性部件、磁力部件或真空装置安装)安装着墨的压模 70 以用于印刷。

[0059] 通过粘着性部件安装压模 70 通常是方便的。现在参照图 16,其示出了与图 15 相似的侧剖视图,不同的是,附着层 90 施加至压模 70 的背侧。附着层可为例如转移粘合剂层,双面粘合剂泡沫层,或双面膜带层。一种合适的转移粘合剂是可以 3M 硅树脂粘合剂转移胶带 9122 (3M SILICONE ADHESIVE TRANSFER TAPE9122) 商购自 3M 公司的在 2 密耳(0.05mm)厚的聚酯膜衬垫上的 2 密耳(0.05mm)厚的硅树脂粘合剂的转移粘合剂层。对于转移粘合剂来说,通常的是,使用衬垫将粘合剂层操控到位置上,并随后剥去以暴露粘合剂层的第二粘合剂侧。合适的双面粘合剂泡沫包括可从 3M 公司商购获得的 3M 高级衬垫安装(3M CUSHION-MOUNT PLUS)胶带。合适的双面膜带材包括在 1 密耳(0.025mm)厚的聚酯载体的每一侧上具有 2 密耳(0.05mm)厚的硅树脂粘合剂层的 5 密耳(0.13mm)厚的双面涂层带材,可以 3M 双面涂层胶带 96042 (3M DOUBLE COATED TAPE96042) 商购自 3M 公司。

[0060] 在替代形式中,当需要粘合剂附着时,转移粘合剂层,双面粘合剂泡沫层,或双面膜带材层可粘附至印刷卷筒或支承板,并且压模 70 的背侧 78 保持暴露以与其接触。

[0061] 现在参照图 17,示出了用于将具有粘附至其的附着层 90 的着墨的压模转移至印刷卷筒 100 的工序的示意性侧视图。在图 17 的工序中,将印刷卷筒 100 与附着层 90 的一端在切向上接触,随后印刷卷筒 100 和压模 70 相对于彼此沿着方向“D1”运动,以将压模 70 粘附至印刷卷筒 100 并将其从次母模 50 剥离。附着层 90 和卷筒 100 之间的摩擦可使卷筒 100 旋转,或者可将印刷卷筒 100 布置为旋转运动,而次母模 50 以与印刷卷筒 100 的表面速度相同的线速度被驱动。利用具有上台板(其上支承有压模)的滑架实现微接触印刷压模施加至卷筒。上台板可通过布置在上台板和滑架之间的低摩擦气缸而上升和下降,用于在竖直 Z 方向平移。滑架通过致动器在 X 方向上沿着直线轴承运动。随着滑架平移,卷筒旋转

并且压模转移到卷筒并通过粘合剂粘附至卷筒的表面。包括用手定位或布置的其它方法可用于将压模安装至卷筒,但可在微接触印刷压模中产生不期望的畸变。

[0062] 现在参照图 18,其示出了在已经执行图 17 的工序之后带有着墨的压模 50 的印刷卷筒 100 的示意性侧视图。根据应用,印刷卷筒 100 可为惰辊或常规类型的从动卷筒,或者印刷卷筒 100 可为安装在空气轴承上的薄壳,如在 2011 年 6 月 30 日提交的共同待审和共同受让的美国专利申请代理人档案号 No. 67383US002 “Apparatus and Method for Microcontact Printing on Indefinite Length Webs (用于在不定长度卷材上微接触印刷的设备和方法)”,并具有美国序列号 61/503, 204 中的描述。

[0063] 一旦安装压模 70,其就可用于印刷。压模 70 与待印刷的基底形成物理接触,并且油墨转印至基底上。基于压模的特征,油墨被区域选择性地转印至表面上。在转印过程中,油墨的碳链彼此对齐以形成疏水性自组装单层。

[0064] 本发明的方法方便地用于在聚合物材料的不定长度卷材上印刷,所述聚合物材料诸如聚烯烃、聚酯邻苯二甲酸盐和聚酰亚胺膜。膜上的金属表面或层也可用作与本发明有关的印刷基底。所述金属表面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、金属硬质合金、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金属表面包括金、银、钯、铂、铑、铜、镍、铁、钨、锡、钽,以及这些元素的混合物、合金和化合物。

[0065] 虽然已结合本发明的多种实施例对本发明作出了具体的展示和描述,但本领域内的技术人员应当理解,在不脱离本发明的范围和精神的前提下,可对本发明的形式和细节作出各种其他修改。

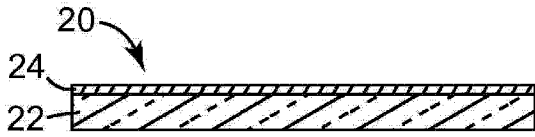


图 1

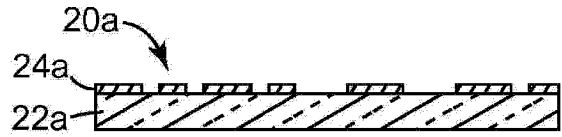


图 2

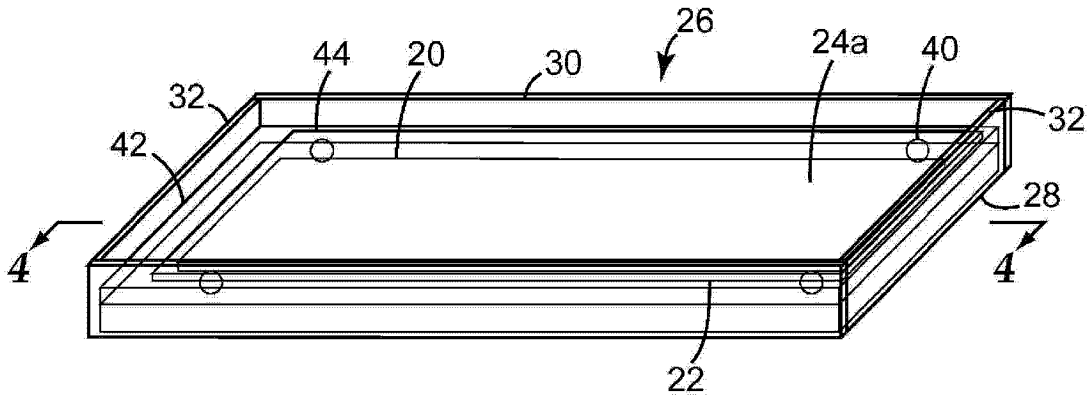


图 3

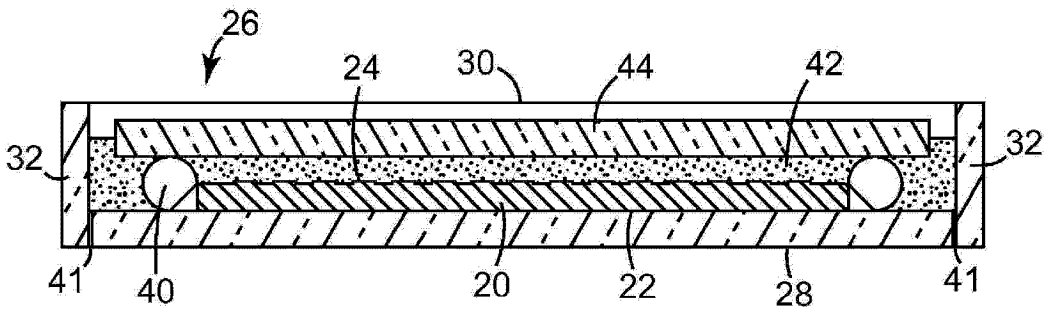


图 4

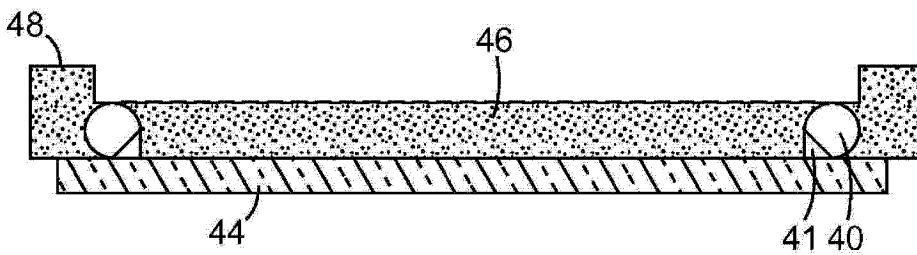


图 5

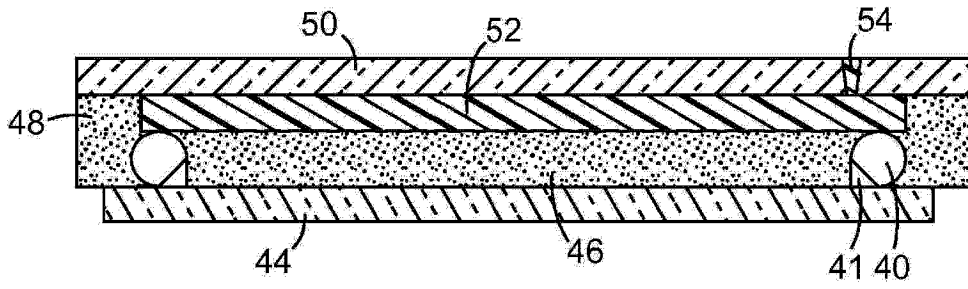


图 6

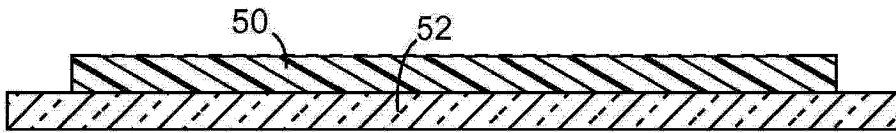


图 7

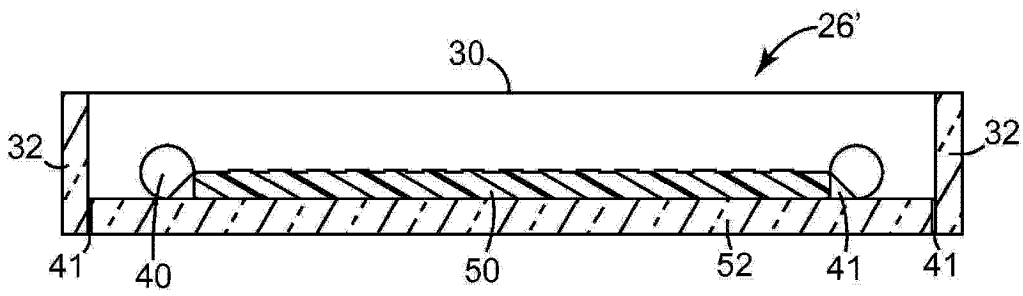


图 8

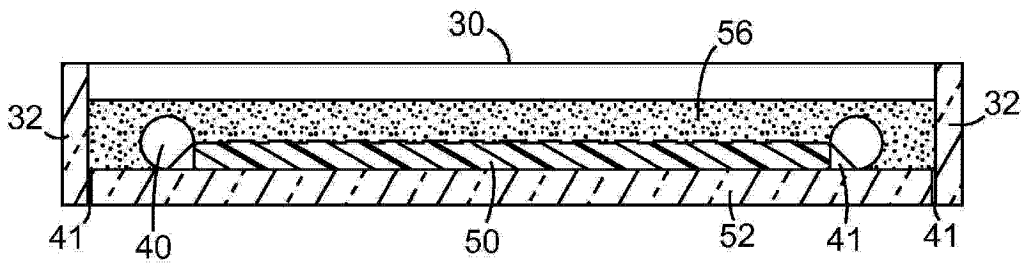


图 9



图 10

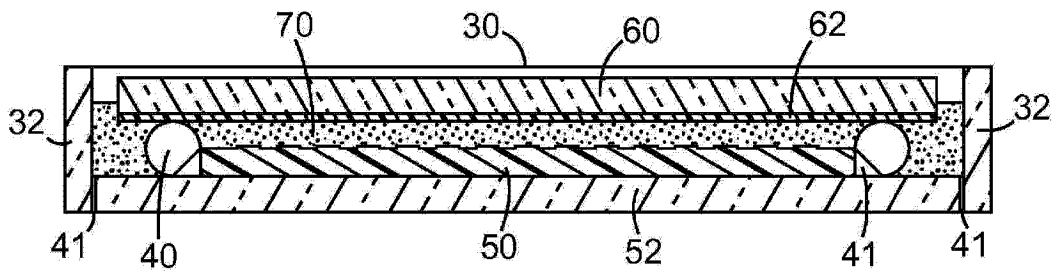


图 11

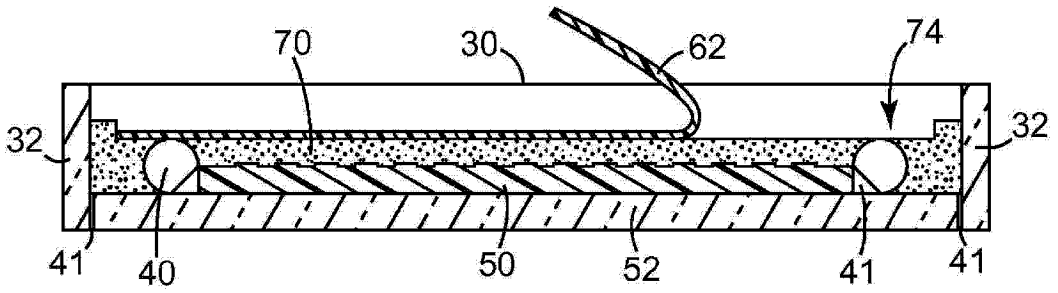


图 12

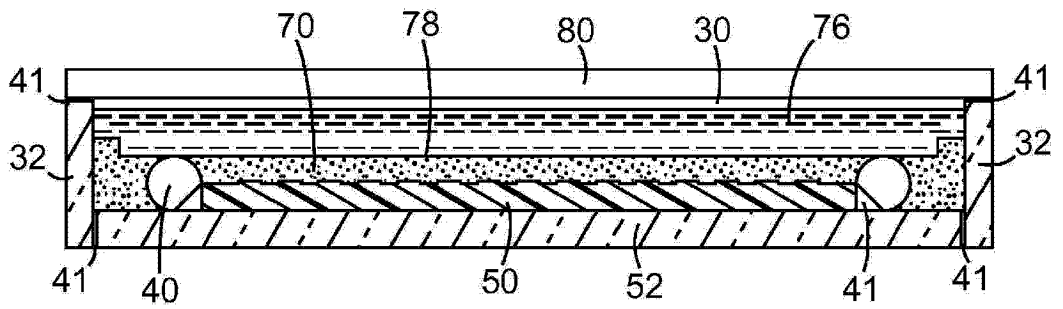


图 13

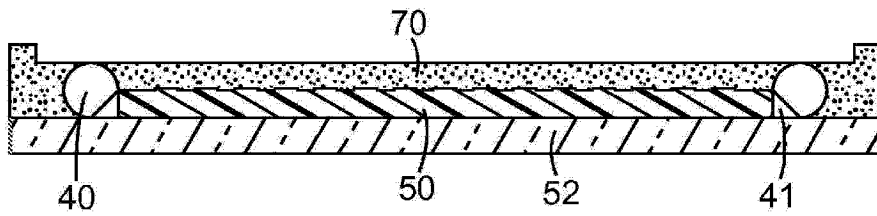


图 14

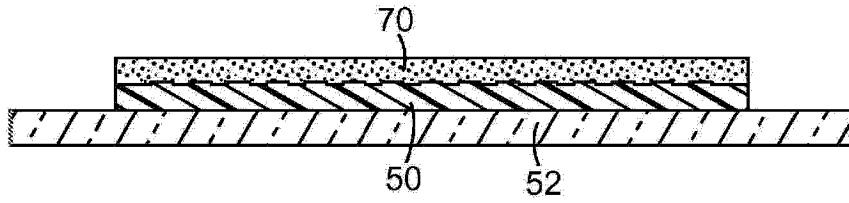


图 15

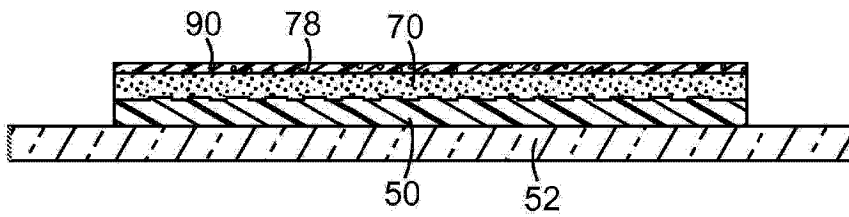


图 16

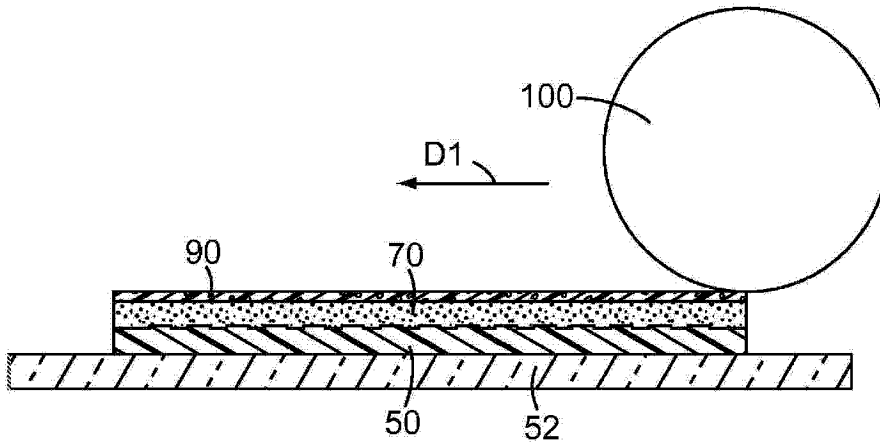


图 17

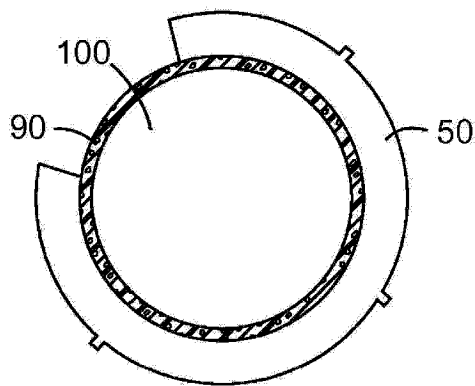


图 18