

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510119448.6

[51] Int. Cl.

*B41N 1/24 (2006.01)*

*B41N 1/08 (2006.01)*

*B41N 3/03 (2006.01)*

*B41N 3/08 (2006.01)*

*B41C 3/00 (2006.01)*

*B41D 7/00 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2009年4月1日

[11] 授权公告号 CN 100473537C

[22] 申请日 2005.11.10

[21] 申请号 200510119448.6

[30] 优先权

[32] 2004.11.10 [33] EP [31] 04026681.9

[73] 专利权人 索尼德国有限责任公司

地址 德国科隆

[72] 发明人 G·克伦 J·维泽尔斯 安田章夫

[56] 参考文献

US2002/0098364A1 2002.7.25

CN88101754A 1988.12.7

离聚体的聚集态结构特性及性质. 孙宝亮, 方兰, 刘胜平. 高分子材料科学与工程, 第18卷第2期. 2002

热塑性粉末涂装的应用. P. I. Loustaunan. 表面工程资讯, 第3卷第12期. 2003

乙烯/乙酸乙烯酯/甲基丙烯酸离聚体的研究. 兰浩, 崔秀国, 洪成海, 金政伟. 塑料科技, 第3期. 2004

审查员 李 璟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅 赵苏林

权利要求书3页 说明书10页 附图6页

[54] 发明名称

用于软性平版印刷, 特别是用于微接触印刷的压印模及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于软性平版印刷的压印模。此外涉及一种制备用于软性平版印刷, 特别是用于微接触印刷的压印模的方法, 和该压印模的用途。

1. 一种用于软性平版印刷的压印模，其特征在于它由离子聚合物制成。

2. 权利要求1的压印模，其特征在于所述离子聚合物是乙烯-甲基丙烯酸共聚物。

3. 权利要求2的压印模，其中所述乙烯-甲基丙烯酸共聚物是其中乙烯与甲基丙烯酸以10:1至100:1的比例无规共聚合的聚合物。

4. 权利要求2-3任何一项的压印模，其中所述乙烯-甲基丙烯酸共聚物具有50,000至200,000的平均分子量。

5. 权利要求2-3任何一项的压印模，其中在所述乙烯-甲基丙烯酸共聚物中一些或全部甲基丙烯酸羧基是羧酸锌或羧酸钠形式的。

6. 权利要求1的压印模，其特征在于该压印模具有 $>20$  MPa的杨氏模量。

7. 权利要求1的压印模，进一步包含固化的基于硅氧烷的材料。

8. 权利要求7的压印模，包含用于印刷的第一部分，所述第一部分由所述离子聚合物制成，和用于提供压印模与待印刷基材表面的共形接触的第二部分，所述第二部分由所述固化的基于硅氧烷的材料制成。

9. 权利要求7的压印模，其中所述固化的基于硅氧烷的材料是聚二甲基硅氧烷聚合物。

10. 权利要求8的压印模，其特征在于所述第一部分具有印刷用正面和与所述正面相对的背面，并且将所述第二部分布置在所述第一部分的所述背面上，使得所述第一部分至少部分嵌入所述第二部分。

11. 权利要求10的压印模，其特征在于所述第二部分提供延伸超过所述第一部分的边缘，所述边缘允许用于与待印刷表面共形接触。

12. 权利要求10的压印模，其特征在于所述正面具有用于印刷的结构表面。

13. 一种制备用于软性平版印刷的压印模的方法，包括下列步骤：

- (a) 提供具有表面和在该表面上的浮雕结构的底版，
- (b) 提供聚合物箔，
- (c) 压迫所述底版进入所述聚合物箔，从而在所述聚合物箔上留下所述浮雕结构的印记，
- (d) 从所述压印的聚合物箔剥离所述底版，所述聚合物箔由离子

聚合物制成。

14. 权利要求13的方法，其中步骤c)在80℃至150℃的高温下进行。

15. 权利要求14的方法，其中在步骤c)期间所述底版或所述聚合物箔或两者保持在所述高温。

16. 权利要求13的方法，其中所述离子聚合物是乙烯-甲基丙烯酸共聚物。

17. 权利要求16的方法，其中所述乙烯-甲基丙烯酸共聚物是其中乙烯与甲基丙烯酸以10:1至100:1的比例无规共聚合的聚合物。

18. 权利要求16的方法，其中所述乙烯-甲基丙烯酸共聚物具有50000至200000的平均分子量。

19. 权利要求16的方法，其中在所述乙烯-甲基丙烯酸共聚物中一些或全部甲基丙烯酸羧基是羧酸锌或羧酸钠形式的。

20. 权利要求13-15任何一项的方法，其中所述聚合物箔由加热后能够获得>20 MPa杨氏模量的材料制成。

21. 权利要求13-15任何一项的方法，其中所述压印的聚合物箔具有印刷用正面和与所述正面相对的背面，并且在步骤d)后将可固化的基于硅氧烷的材料放置在所述压印的聚合物箔的所述背面上并随后进行固化，所述压印的聚合物箔因此至少部分嵌入所述固化的基于硅氧烷的材料。

22. 权利要求21的方法，其中所述正面具有印刷用结构表面。

23. 权利要求21的方法，其中所述可固化的基于硅氧烷的材料是聚二甲基硅氧烷预聚合物，并在催化剂及甲基氢化硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物的存在下进行固化。

24. 权利要求13的方法，其中在步骤d)后，进一步改性表面。

25. 权利要求24的方法，其中所述表面进一步通过选自等离子体处理、化学改性和用表面活性剂处理的方法进行改性。

26. 一种压印模，由权利要求13-25任何一项的方法生产。

27. 权利要求1-12和26任何一项压印模用于软性平版印刷的用途。

28. 权利要求27的用途，其中所述压印模通过接触上墨或湿润上墨上墨。

29. 权利要求27-28任何一项的用途，用于微接触印刷网格结构或横梁结构，其中所述网格结构和/或所述横梁结构是由导线构成的结

构。

30. 一种微接触印刷的方法，包括下列步骤：

e) 提供权利要求1-12和26任何一项的压印模，

f) 将所述压印模上墨，

g) 将所述上墨的压印模压到基材上。

31. 用于制造权利要求1-6任何一项所述的压印模的离子聚合物材料用于软性平版印刷的用途。

## 用于软性平版印刷，特别是用于微接触印刷的压印模及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及用于软性平版印刷的压印模。还涉及制备用于软性平版印刷，特别是用于微接触印刷的压印模的方法，和这种压印模的用途。

### 背景技术

根据许多可用的微制造技术，在许多实验室中软性平版印刷成为确定化学微和纳米结构表面的首选方法(Xia, Y; Whitesides, G.M.; Annu. Rev. Mater. Sci. 28(1998), 153-184; Michel, B.等人; IBM J. Res. & Dev. 45(2001), 697-719)。概括在术语“软性平版印刷”下的全部各种技术共有使用压花的弹性体作为压印模、塑模或掩模以产生微和纳米图案和结构的通常特征。这些多种元件包括微接触印刷( $\mu$ CP)、复制模塑、微转印模塑、毛细管中微模塑、溶剂辅助微模塑、相移照相平板印刷术、铸塑成形、压花和注射模塑法。多种软性平版印刷技术的评述可以发现于 Xia 等人, 1998, Annu. Rev. Mater Sci., 28:153-184。这些软性平版印刷技术中，微接触印刷技术成为最通常使用的方法(Xia 等人, 同上)。这里，“油墨”分子铺展在压花的聚合物压印模表面。随后压印模接触基材。在这一点上，转印微粒至基材表面，在其上理论上形成自装配单层(Delamarche, E.等人; J. Phys. Chem. B 102(1998), 3324-3334; Delamarche, E.等人; J. Am. Chem. Soc. 124(2002), 3834-3835)。微接触印刷通常使用例如聚(二甲基硅氧烷)(可以例如以 Sylgard 184 PDMS 商购)压印模。然而，该杨氏模量为 3 MPa 的聚合物被证明太软，以致不能限定特征尺寸低于 500 nm(Michel, B.等人; IBM J. Res. & Dev. 45(2001), 697-719)。

软性平版印刷中压印模材料在印刷期间经受自粘作用和机械应力。印刷期间的这些应力可以导致材料变形(Schmid, H.; Michel, B.; Macromolecules 33(2000), 3042-3049)或折叠(Delamarche, E.等人; Adv. Mater. 9(1997), 741-746)。为了避免由于软性 Sylgard

184 材料性质的变形和折叠问题, 已经试验新聚合材料对于  $\mu$ CP 用途的适用性。最有前途的方法是复合聚合物压印模, 由厚柔性 PDMS 184 片和具有设计结构的薄硬 PDMS 层组成 (Schmid, H.; Michel, B.; *Macrdmolecules* 33(2000), 3042-3049; Odom, T. W. 等人; *Langmuir* 18(2002), 5314-5320)。硬 PDMS 由自乙烷基 PDMS 预聚合物、二乙烷基四甲基-二硅氧烷合铂催化剂、四甲基四乙烷基环四硅氧烷调节剂和氢化硅烷预聚物的混合物组成。得到的聚合物具有 9.7MPa 的杨氏模量。使用复合压印模实现具有 50nm 特征尺寸的结构 (Odom, T. W. 等人; *J. Am. Chem. Soc.* 124(2002), 12112-12113)。

已经进行了不同的尝试, 使用了具有高杨氏模量的、如同嵌段共聚物热塑性弹性体的非 PDMS 材料 (Trimbach, D. 等人; *Langmuir* 19(2003), 10957-10961) 和聚烯烃塑性体 (Csucs, G. 等人; *Langmuir* 19(2003), 6104-6109)。第一种情况下, 可以实现直至  $1\mu\text{m}$  的结构。使用聚烯烃塑性体, 实现了直至 100nm 的结构尺寸。

迄今为止通常用于微接触印刷的材料或者太柔软不能产生特征尺寸  $<200\text{ nm}$  的可靠印刷, 或压印模, 特别是难以制造较高分辨率的复合聚合物压印模。

#### 发明内容

因此, 本发明的一个目的是提供一种制备容易运用的压印模的方法, 其能够制造分辨率至少和现有技术一样好的压印模。此外, 本发明的一个目的是提供允许以  $<500\text{ nm}$  分辨率进行微接触印刷的压印模, 该压印模容易制造, 因此生产费用便宜。

通过用于软性平版印刷, 特别是用于微接触印刷的压印模实现了所有这些目的, 其特征在于它由离子聚合物制成。

#### 附图说明

下文中参考附图, 其中

图1展示了使用 Sylgard™ 184 PDMS 的现有技术的常规压印模, 具有条宽  $200\text{ nm}$  至  $2\mu\text{m}$  的条结构,

图2展示了压花的 Surlyn™ 压印模表面 (a) 的光学显微图, 和相同表面的扫描电子显微图 (b),

图3展示了由本发明的 Surlyn® 压印模在手指压力下转印至 Au 表面 (a) 的硫醇结构, 图3b展示了另一个转印硫醇测试结构,

图4展示了用本发明的压印模印刷的大约20 nm厚金电极结构，

图5展示了在由本发明的复合Surlyn®/PDMS压印模提供的在柔性压力下转印的硫醇结构，和

图6展示了本发明的复合压印模的原理，显示出软质聚合物垫(灰色)包围结构坚硬的聚合物箔(黑色)，后者实际上是用于印刷的部分。

#### 具体实施方式

一个实施方案中，所述离子聚合物是乙烯-甲基丙烯酸共聚物，其中，优选所述乙烯-甲基丙烯酸共聚物是其中乙烯已经与甲基丙烯酸无规共聚合的聚合物，其中所述二者比例为10:1至100:1，优选>10。

优选，所述乙烯-甲基丙烯酸共聚物具有50,000至200,000的平均分子量，优选100,000-150,000。

更优选，所述乙烯-甲基丙烯酸共聚物的一些或全部甲基丙烯酸羧基是羧酸锌或羧酸钠形式。

一个实施方案中，所述压印模具有>20 MPa的杨氏模量。

优选，所述压印模进一步包含固化基于硅氧烷的材料，其中，优选，它包含印刷用第一部分，所述第一部分由所述离子聚合物制成，和提供压印模与印刷基材表面共形接触的第二部分，所述第二部分由所述固化基于硅氧烷的材料制成。

一个实施方案中，所述固化基于硅氧烷的材料是聚二甲基硅氧烷聚合物，优选乙烯基聚二甲基硅氧烷聚合物。

优选，所述第一部分具有印刷用正面和与所述正面相对的背面，所述第二部分布置在所述第一部分的所述背面上，使得所述第一部分至少部分地嵌入所述第二部分，其中，更优选，所述第二部分提供延伸超过所述第一部分的边缘，优选完全围绕所述第一部分，所述边缘允许用于与待印刷表面共形接触。

一个优选实施方案中，所述正面具有印刷用结构表面。

此外由制备软性平版印刷用压印模，特别是微接触印刷用压印模的方法实现了本发明目的，所述方法包括下列步骤：

- (a) 提供具有表面和在该表面上浮雕结构的底版，
- (b) 提供聚合物箔，

(c) 压迫所述底版进入所述聚合物箔，从而在所述聚合物箔上留下所述浮雕结构的印记，

(d) 从所述压印的聚合物箔剥离所述底版，所述聚合物箔由离子聚合物，优选乙烯-甲基丙烯酸共聚物制成。

优选实施方案中，步骤 d) 在脱模剂如氟化硅烷的存在下，进行。

优选实施方案中，步骤 c) 进行时间为 1 分钟至 120 分钟，优选 10 分钟至 60 分钟，更优选 30 分钟至 60 分钟，最优选 >40 分钟。

一个实施方案中，进行步骤 c) 的压力为 100 kPa 至 250 kPa，优选 150 kPa 至 200 kPa。

优选，步骤 c) 在 80℃ 至 150℃ 的高温进行，优选 100℃ 至 135℃，更优选 120℃ 至 130℃，最优选 125℃ 左右。

一个实施方案中，步骤 c) 期间，所述底版或所述聚合物箔或两者保持在所述高温。

优选实施方案中，步骤 d) 在冷却至室温后进行。

优选，所述聚合物箔具有 50 μm 至 500 μm 的厚度，优选 75 μm 至 300 μm，更优选 100 μm 至 200 μm，最优选 150 μm 左右。

一个实施方案中，所述乙烯-甲基丙烯酸共聚物是其中乙烯已经与甲基丙烯酸无规共聚合的聚合物，其中所述二者比例为 10:1 至 100:1，优选 >10。

优选，所述乙烯-甲基丙烯酸共聚物具有 50000 至 200000 的平均分子量，优选 100000-150000。

更优选，所述乙烯-甲基丙烯酸共聚物的一些或全部甲基丙烯酸羧基是羧酸锌或羧酸钠形式。

一个实施方案中，所述箔由加热后能够获得 >20 MPa 杨氏模量的材料制成。

一个实施方案中，所述压印聚合物箔具有印刷用正面和与所述正面对应的背面，并在步骤 d) 后将可固化基于硅氧烷的材料放置在所述压印聚合物箔的所述背面上，并随后固化，因而所述压印聚合物箔至少部分嵌入所述固化基于硅氧烷的材料，其中优选所述正面具有一印刷用结构表面。

一个实施方案中，所述可固化基于硅氧烷的材料是聚二甲基硅氧烷预聚合物，优选乙烯基聚二甲基硅氧烷预聚合物，并在催化剂和



自甲基氧化硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物存在下固化，催化剂优选为铂催化剂。

优选，步骤d)后，进一步改性表面，优选所述压印聚合物箔的所述正面，其中优选用选自等离子体处理、化学改性和用表面活性剂处理的方法进一步改性所述表面。

应该注意到，该表面改性具有降低表面油墨粘附力以容易转印的目的。

用本发明方法生产的压印模还实现了本发明的目的。

还通过利用本发明软性平版印刷用、特别是微接触印刷用压印模实现本发明目的，其中，优选，用接触上墨或湿润上墨将所述压印模上墨。

优选，所述用途是用于进行导程或导轨 (conducting leads or paths)，优选网格结构或横梁结构的微接触印刷。特别是，所述用途是用于微接触印刷导程或导轨，优选导程或导轨相互交叉和/或互相贯穿(交叉导程/导轨或贯穿导程/导轨)。

优选，所述网格结构和/或所述横梁结构是由导程构成的结构，更优选具有10 nm至200 nm的宽度。一个实施方案中，所述网格结构和/或所述横梁结构包含垫，优选具有约100 μm的边长度。

可以例如通过使用无机油墨印刷一种结构例如金属实现该导轨或导程，其中线宽度为10 nm至100 μm，优选10 nm至200 nm。另一个实施方案中，还可以印刷边长度约100 μm的垫。

至于此处使用的术语“横梁结构”是指其中印刷特征类似相互交叉线条的任何结构。

还可以用微接触印刷方法实现本发明目的，包括下述步骤：

e) 提供本发明的压印模，

f) 将所述压印模上墨，优选通过接触上墨或湿润上墨进行，

g) 将所述上墨的压印模压在基材上。

还通过利用上述定义的软性平版印刷用，特别是微接触印刷用，离子聚合物材料实现本发明目的。

本发明人惊讶地发现，离子聚合物，特别是乙烯-甲基丙烯酸共聚物允许用于制造特别适于微接触印刷的压印模。更具体地说，热压印技术和使用离子聚合物箔的组合，允许生产用于微接触印刷的

高质量压印模。如此生产的压印模可以获得高纵横比，例如 $> 2.0$ 。特别是，已经发现，离子聚合物箔似乎特别适于该用途。该压印模便宜并容易生产。不希望受任何理论的限制，据信，在离子聚合物中，聚合物结构具有三个区域，即无定形聚合物、结晶聚合物和离子簇。看起来这些特征似乎是造成优异抗磨性、热塑性和较高硬度的原因。一个看起来对该用途特别有用的实例是乙烯-甲基丙烯酸共聚物，例如可从DuPont以Surlyn®商购的。Surlyn®是DuPont在十九世纪六十年代初推销的商业热塑性离聚物树脂。其商业应用在包装工业范围内。一些使得Surlyn®优异地用于该包装应用的性能是其密封性能、成型性、透明、耐油/油脂性和高热拉伸强度。良好的热拉伸强度可以加快包装线速度并减少包装破损。Surlyn®的另一个已知的应用是用于高尔夫球的外覆盖层。尽本发明人所知，Surlyn®或其它离子聚合物尚未用于制造微接触印刷用压印模。Surlyn®中，甲基丙烯酸部分的一些羧基是羧酸锌和/或羧酸钠形式。

离子聚合物箔与热压印模技术的组合是简单的，因此可用于工业规模加工，例如辊对辊(roll-to-roll)制造工艺。

制造用于在本发明聚合物箔上压印的底版是本领域某些熟练技术人员已知的方法，例如描述于Xia等人，同上文献中。例如，制造底版可以使用微平版印刷技术如光刻、微机械、电子束记录，可从可用的浮雕结构制造底版，浮雕结构例如为衍射光栅、TEM栅板、集合在固体载体上的聚合物珠子和在金属或Si中蚀刻的浮雕结构。

微接触印刷方法本身详述在Xia等人同上文献中，和Michel等人同上文献中，因此是本领域某些熟练技术人员已知的。

使用本发明方法和压印模，提供了便宜的生产微接触印刷压印模的方法，用该方法可以容易地获得分辨率 $< 100$  nm的结构。

此外，本发明人令人惊讶地发现，本发明可以制造复合压印模，其包含实际印刷过程用的第一部分，和至少部分嵌入印刷用第一部分的第二部分，其第二部分可以使压印模与待印刷的基材表面共形接触其上。

根据本发明，第一部分由离子聚合物制成，而第二部分由软质聚合物制成，软质聚合物优选聚二甲基硅氧烷聚合物，其提供本发明压印模强粘附至待印刷的基材表面。第二部分或“软质聚合物”部

分布置在第一部分(或“离子聚合物部分”)的背面,并优选遍布所述第一部分的边,因此在所有第一部分周围提供边缘。至于此处使用的术语“第一部分至少部分嵌入所述第二部分”是指用所述第二部分覆盖所述第一部分的背面,而所述第一部分的正面是充分易接近的,并可以用于实际的印刷过程。

至于此处使用的术语“离子聚合物”是指具有某比例疏水性单体和另一个比例共聚单体的共聚物,其中共聚单体带有离子基。这些离子基可以存在于聚合物的主链(骨架)中而且也可以存在于聚合物的侧链中。优选,疏水性单体的比例大于携带离子基的共聚单体比例。优选实施方案中,携带离子基共聚单体的比例可以高达15%。

在下文中涉及用于举例说明的实施例,其不限定本发明。

### 实施例1

#### 底板复制

Surlyn®是杨氏模量高于20 MPa的硬聚合物。该聚合物用作本发明使用聚合物的一个实例。用热压印技术使用厚度 $\approx 150 \mu\text{m}$ 的薄Surlyn®箔实现将结构复制入该材料。为了制造压印模,将SiO<sub>2</sub>底板(用电子束平版印刷术制造,随后进行RIE蚀刻)和Surlyn®箔放置在两个SDS(十二烷基硫酸钠)覆盖的玻璃板之间,并在125℃下压迫底板进入箔。为了几乎完全的图象复制,加工时间在10分钟左右似乎是合理的。然而,增加到40分钟导致明显改善复制。降温到室温并从底板分离压印模后,可以观察到与底板图案高度相同的完全图形转印。在120℃ Surlyn®部分地形成网络导致硬度增高。杨氏模量测得为高于20 MPa。图2 a)和b)展示了平滑并且几乎没有缺陷的压印模表面的光学显微镜和扫描电子显微图。

### 实施例2

用由离聚物树脂制成的压印模进行印刷,例如Surlyn®

#### a) 印刷微粒

使用Surlyn®作为实例,证明离聚物树脂是适用于 $\mu\text{CP}$ 的材料。使用十八烷硫醇作为转印材料进行印刷实验。压印模已经使用接触和湿润上墨的方法上墨。为了接触上墨,将压印模放置在一块PDMS上2分钟,其中PDMS暴露至 $10^{-3}\text{M}$ 硫醇溶液(在乙醇中)过夜,然后干燥。替代地,在湿润上墨情况下,用少量微粒溶液( $10^{-3}\text{M}$ )覆盖压印

模，该溶液直接滴在压印模上，30秒后用氮气流干燥。随后，压印模接触金基材。施加手指压力5分钟，以获得压印模和基材之间的共形接触。图3 a)和b)展示了使用压印模的转印图象扫描电子显微图，该压印模用接触上墨方法上墨，并用手指对于金基材施压。结构区域完全转印。另外，由于某弛垂效应可以观察到非特定的微粒转印，即不希望有的压印模表面区域也接触基材。此时，使用具有高杨氏模量Surlyn®作为压印模材料已经成功实现印刷直至100 nm的较小结构(图3b)。

#### b) 印刷金

Surlyn®被证明适用于在改性基材表面印刷金电极的需求。

##### i) 在金基材上印刷金

将大约20 nm金新鲜地热蒸发到未改性的Surlyn压印模表面上。随后在壬烷二硫醇覆盖的金基材上压迫压印模15小时。硫醇基用作印刷电极用固定点(一个硫醇基连接至金基材，同时第二硫醇基连接至金顶电极)。除去压印模后，可以观察到确实转印金至微粒覆盖的金表面(图4)。根据压印电极的扫描电子显微图(图4)，金层不均匀，即结构由大量金岛组成。与印刷有Surlyn(接触角 $\approx 95^\circ$ )的金结构相比，用PDMS压印模的金结构(接触角 $\approx 105^\circ$ )外观扁平并且均匀，没有形成岛。

此时不清楚是否所述岛在转印在基材上前或转印到基材上期间形成。然而，预计简单地使用较厚( $\approx 50$  nm)金层在压印模上或者通过改性Surlyn表面可以获得均匀的金电极结构。在例如等离子体处理后，Surlyn包含表面OH基，其可以用于连接微粒和，可以改变表面亲水性的端基。更亲水的表面导致在聚合物表面上形成连续平滑的金薄膜。

##### ii) 在SiO<sub>2</sub>基材上印刷金

至于改性，也可以在SiO<sub>2</sub>表面上印刷金，该SiO<sub>2</sub>表面用氨基硅烷或巯基硅烷官能化，即分别使用三甲氧基甲硅烷基丙基乙二胺或巯基丙基三乙氧基硅烷。

在这种情况下，硅烷的硅原子通过O桥连接至基材表面，同时氨基或巯基用作与印刷金电极的固定点。该方法的先决条件是SiO<sub>2</sub>表面均匀覆盖所需官能团。

### iii) 转印金用滑润剂

成功转印金到SiO<sub>2</sub>表面上的关键是在压印模/金和金/改性SiO<sub>2</sub>表面之间界面的相互作用力。金和Surllyn压印模之间的强粘附抑制金转印。金层和Surllyn表面之间的润滑膜可以降低粘合力，因此提供完全并且没有问题的转印方法。氟硅烷可以用作滑润剂，因为它们通过羧基连接至聚合物表面，其中羧基位于聚合物表面。因为其高疏水性，F原子最小化金薄膜与压印模的粘附。在蒸发压印模上的金之前，其表面必须用适当氟硅烷改性。氟硅烷化方法可以以真空通过气相或以溶液进行。两种情况下，都需要OH基活化压印模表面，以便在聚合物表面上提供微粒固定点。

### 实施例3

#### 复合压印模

图案转印的另一个关键的参数是压印模和表面之间的接触。通常，压迫压印模到表面上，以便获得压印模和基材之间的共形接触。已经提出复合压印模，过去描述了两种不同的PDMS。它们由厚柔性PDMS 184片和和具有设计结构的薄硬PDMS层组成 (Schmid, H.; Michel, B.; *Macromolecules* 33(2000), 3042-3049; Odom, T. W. 等人; *Langmuir* 18(2002), 5314-5320)。硬PDMS包含自乙烯基PDMS预聚合物、二乙烯基四甲基二硅氧烷合铂催化剂、四甲基四乙烯基环四硅氧烷调节剂和氢化硅烷预聚合物的混合物。得到的聚合物具有9.7MPa的杨氏模量。使用复合压印模实现具有50 nm特征尺寸的结构 (Odom, T. W. 等人; *J. Am. Chem. Soc.* 124(2002), 12112-12113)。

根据本发明的一个方面，复合双层压印模包含离聚物树脂，例如Surllyn，将该压印模设想作为可能的解决办法，以克服例如Surllyn的离聚物材料在一面上的低粘合力问题和克服通过在另一面上加压即使用双层压印模的弛垂效应。这些复合压印模由薄( $\approx 150 \mu\text{m}$ ) Surllyn层，其中Surllyn层包含实际的压印模图案，和较厚( $\approx 2 \text{mm}$ ) 第二PDMS层组成。以液体形式倾注PDMS层到Surllyn背面顶部，随后固化。该第二PDMS层确保压印模表面与基材表面共形接触。由于其体重和其本身吸进到表面上的性能，PDMS层柔和地压迫Surllyn层到基材上，并同时抵销表面的全部不均匀。为了增强该效果，PDMS层可以大于Surllyn薄膜，导致PDMS和基底材料在Surllyn边直接接触。

因为PDMS具有本身吸进至表面的性能，应该柔和地压迫压印模至共形接触。由于PDMS的粘附柔性压力避免弛垂效应(图5)。因此，本发明复合压印模由薄结构硬离聚物箔，例如Surllyn 在上角箔，和具有重叠边缘的软质聚合物垫（优选PDMS）组成。在聚合物箔之上使用软质聚合材料的优点是提供柔性压印模骨架。背面厚软质聚合物的重量，特别是边缘和基材之间的粘合力使得结构聚合物箔与基材表面能够共形接触，并为印刷过程提供适当压力。

说明书、权利要求和附图中公开的特征，可以各自独立地，并且以其任何组合作为以其多种形式实现本发明的材料。

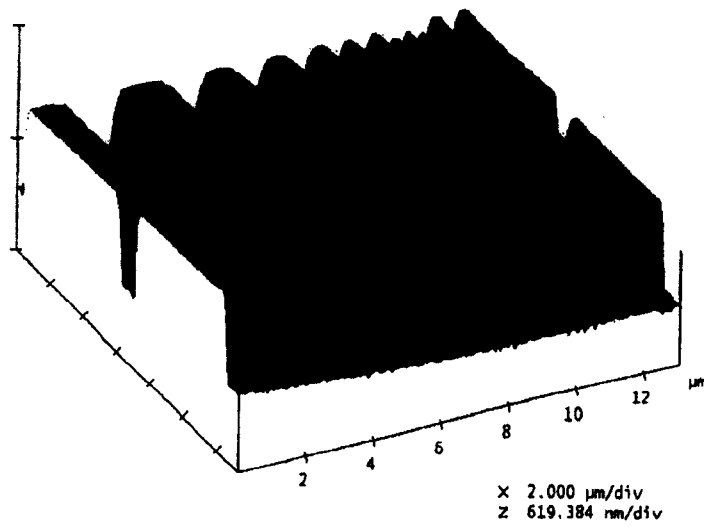


图 1

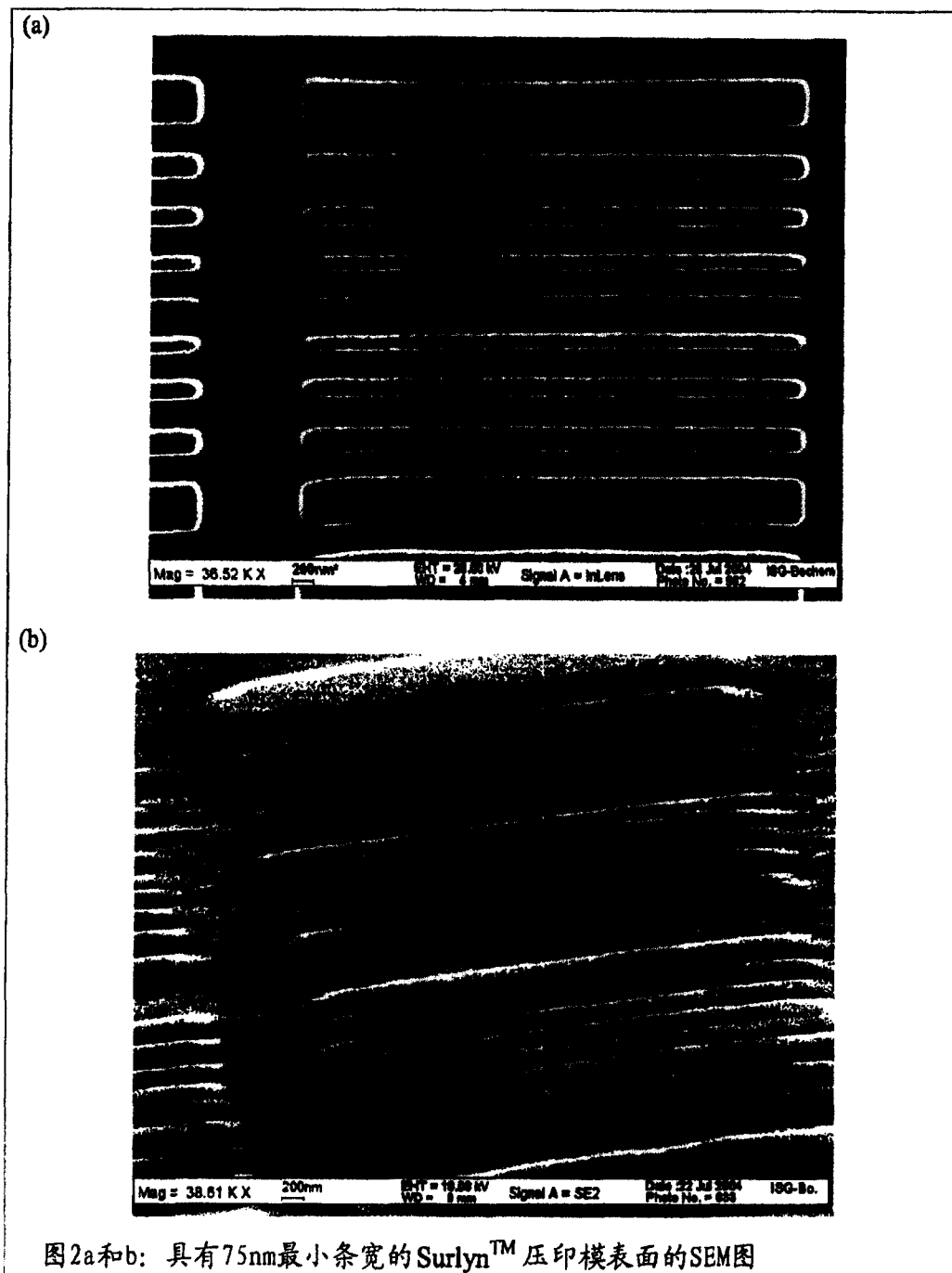


图 2a和b



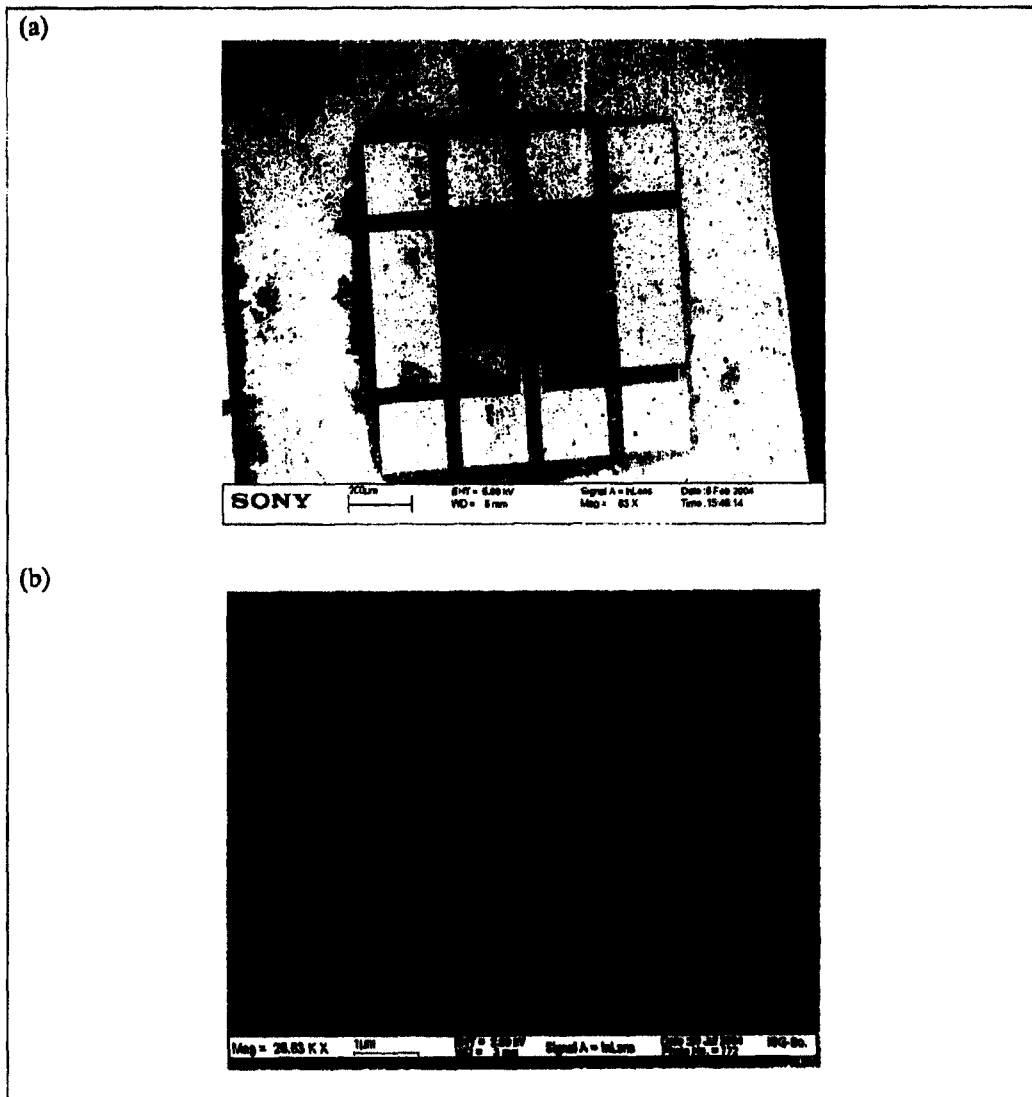


图 3

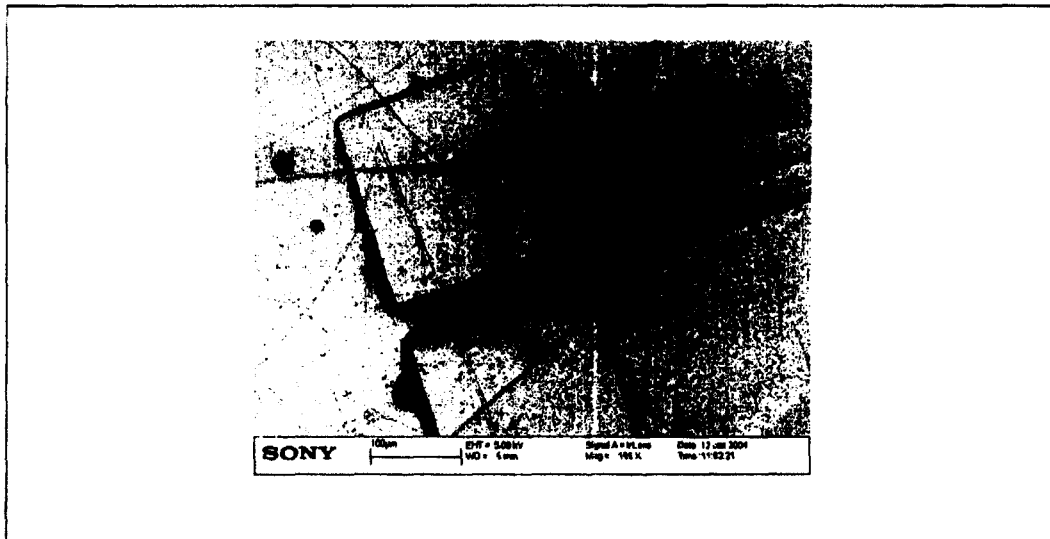


图 4

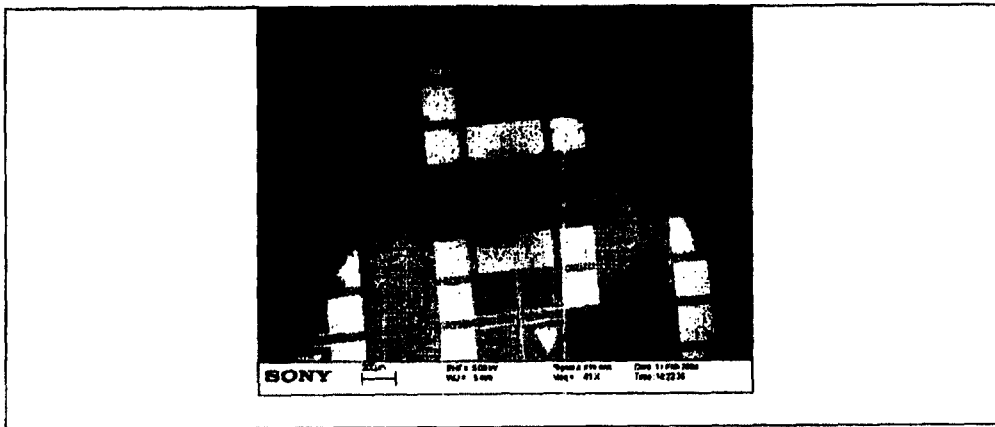


图 5

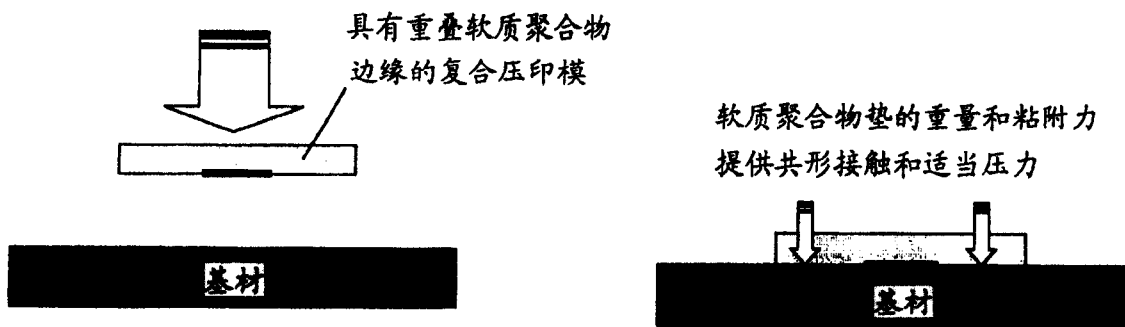


图 6