

# 材料表面自由能对微接触印刷油墨转移过程的影响

王恒印, 唐正宁

(江南大学, 无锡 214122)

**摘要:** 为提高印刷转移效果, 以硫醇为研究对象, 从理论上分析了理想状况印刷和实际印刷中硫醇的比表面能对其转移率和铺展系数的影响; 实验研究了印刷图案精细程度和达到稳定的时间随硫醇浓度的变化情况。结果表明: 降低硫醇浓度可降低其比表面能, 从而增大转移率和增强在基底表面的铺展效果。为实际应用中硫醇转移过程的控制和改进提供一些指导。

**关键词:** 表面自由能; 微接触印刷; 印刷过程; 油墨转移效率

**中图分类号:** TS802.2; TS801 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)09-0098-04

## Effect of Material Surface Free Energy on Micro-contact Printing Ink Transfer ( $\mu$ CP) Process

WANG Heng-yin, TANG Zheng-ning

(Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** Effects of specific surface energy of thiols on ink transfer efficiency and spreading ratio in ideal practical printing processes were analyzed. Changes of pattern precision and stable time with thiols concentration were studied with experiments. The results showed that reducing thiols concentration can reduce specific surface energy, so as to enhance transfer efficiency and spreading effect of ink on substrate surface. The purpose was to provide guidance for control and improvement of thiols transfer process in practical application.

**Key words:** surface free energy; micro-contact printing; printing process; ink transfer efficiency

目前实际生产中主要采用激光蚀刻的方式制作高精度的微电子电路, 该方法对制作条件要求高, 一般的生产工艺难以实现, 每制作一个电路都要重复相同的操作, 成本高, 不便于批量生产<sup>[1]</sup>。1993年 Whitesides 提出微接触印刷技术之后, 其高精度的印刷效果受到微制造研究人员的青睐, 为制作微纳米图案提供了简便、有效途径, 目前可以达到 35 nm 左右的精度<sup>[2-3]</sup>。微接触印刷制作好模板之后, 可以重复制作弹性橡皮图章, 而且每个橡皮图章又可以重复多次印刷, 使工艺更加简便, 同时又大大降低了成本, 使其在实际应用中有了更大的竞争优势<sup>[2]</sup>。随着应用的不断深入, 微接触印刷油墨转移的效率以及转移后与基底的附着程度, 成为了衡量微接触印刷效果的一个重要指标。文中以硫醇为转移油墨, 重点分析材料表面自由能对微接触印刷油墨转移过程的影响, 得出了通过改变比表面能来增强印刷效果的方法。

## 1 微接触印刷过程概述

微接触印刷(简称  $\mu$ CP)是通过制作弹性图章来印刷硫醇, 以形成具有单分子自组装性的保护膜(简称 SAMs), 在蚀刻剂中蚀刻除掉未保护的部分, 从而获得纳米级图案的印刷方法。可分为如下几个步骤: 模板制作、弹性图章制作、印刷过程等<sup>[4]</sup>, 其中印刷过程为微接触印刷的核心步骤。其印刷转移的主要为具有分子自组装特性的硫醇类(alkanethiols)溶液, 可以自组装成单分子层(简称 SAMs)。承印材料为表面镀满金(Au)/钛(Ti)的 Si 或者  $\text{SiO}_2$  基底<sup>[6-7]</sup>。根据实际承印材料形状和幅面大小的不同要求, 微接触印刷的油墨转移主要有 3 种不同方式: 平面模板到平面基底的印刷; 曲面模板到平面基底的印刷; 平面模板到曲面基底的印刷<sup>[2]</sup>, 见图 1。这里以平面模板到

收稿日期: 2011-03-07

作者简介: 王恒印(1986—), 男, 山东人, 江南大学硕士生, 主攻印刷控制技术。

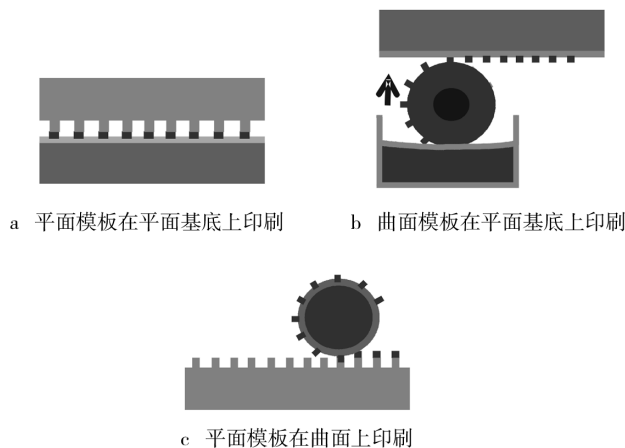


图1 3种不同的油墨转移方式

Fig.1 Three kinds of ink transfer modes

平面基底的印刷为例,印刷过程为:模板浸入在硫醇的溶液中;模板与表面镀金/钛的基底接触,施加轻微的印刷压力,完成油墨转移过程;硫醇具有分子自组装性,在基底表面铺展成 SAMs 保护层;蚀刻掉基底上未保护的金属层;清洗掉 SAMs 保护层,完成印刷,见图 2。

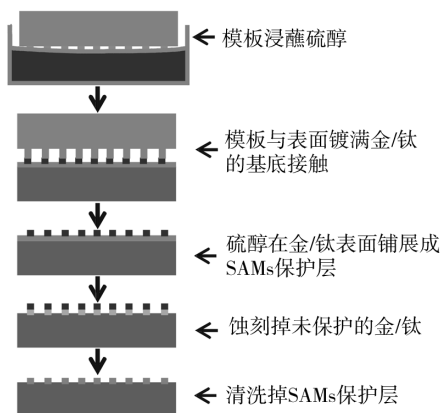


图2 微接触印刷过程

Fig. 2 Micro-contact printing process

## 2 表面自由能对油墨转移影响的理论分析

### 2.1 比表面能的相关概念和影响因素

恒温恒压条件下,物体表面分子比相同数量的内部分子过剩的自由能,称为表面过剩自由能,简称比表面能。增大单位面积的表面所引起的体系自由能的增量,即单位面积上的分子比相同数量的内部分子过剩的自由能,叫作比表面过剩自由能,简称比表面能(符号  $\gamma$ )<sup>[5]</sup>。比表面能的概念在比较不同材

料表面自由能变化时更为方便。新的界面的形成增加了自由能,需要从外界吸收能量,而被取代的界面减少了自由能,往外界释放能量。弹性图章从模板上的分离,以及硫醇从弹性图章到承印基底上的转移,发生着不同界面之间的转化,从而引起比表面自由能的变化。分析和利用好这些能量变化,可更好实现 SAMs 的形成和附着。

### 2.2 液体在固体表面的界面现象

表面上的一种流体被另一种流体取代的过程称之为润湿(一般生产中主要指液体取代固体表面气体的过程)。润湿作用必须涉及 3 相,并且至少 2 相为流体,主要分为 3 类:沾湿、浸湿和铺展<sup>[5]</sup>。SAMs 形成的过程,主要为液体在固体表面的铺展。铺展是指液体在固体表面上扩展时,“液-固”界面取代“气-固”界面的同时,液体表面也扩展的过程。

在恒温恒压条件下,液体在固体表面上自动铺展的条件是:

$$\Delta G = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} - \gamma_{SG} \leq 0 \quad (1)$$

或:

$$S = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \geq 0 \quad (2)$$

粘附功  $A$  为:

$$A = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (3)$$

其中:  $\Delta G$  为体系自由能的变化量;  $\gamma_{SL}$  为固-液相的比表面能;  $\gamma_{LG}$  为气-液相的比表面能;  $\gamma_{SG}$  为气-固相的比表面能;  $W$  为做功符号,表示体系对外界做的功;  $S$  表示铺展系数,表征了液体在固体表面上铺展的能力;  $A$  为粘附功,表征了液体在固体表面取代气体的能力。

将(3)代入(2)式,便得到  $S = A - \gamma_{LG}$ ,当  $S \geq 0$  时,则  $A \geq \gamma_{LG}$ 。这表明,当液体与固体表面的粘附张力大于液体本身的表面张力时,液体能够在固体表面自由铺展<sup>[5]</sup>。要想实现较好的印刷效果,实现液体尽可能理想地在基底表面铺展为单分子层,就需要液体的表面张力比它与基底的粘附功小。

### 2.3 理想状态下的油墨的转移

假定硫醇的转移为理想状态,实现了从弹性图章到承印基底的完全转移。这一过程破坏了原来的液-固界面,形成了新的液-固界面,整个过程中体系自由能  $G$  变化:

$$\Delta G = \gamma_{S1G} - \gamma_{S1L} + \gamma_{S2L} - \gamma_{S2G}$$

整理可得:

$$\Delta G = (\gamma_{S1G} - \gamma_{S1L}) - (\gamma_{S2G} - \gamma_{S2L}) \quad (4)$$

或者:

$$W = (\gamma_{S2G} - \gamma_{S2L}) - (\gamma_{S1G} - \gamma_{S1L}) \quad (5)$$

将式(3)代入(5)得:

$$W = A_2 - A_1 \quad (6)$$

其中: $\gamma_{S1L}$ 为弹性印章与硫醇固-液相的比表面能; $\gamma_{LG}$ 为气-液相的比表面能; $\gamma_{S1G}$ 为弹性印章气-固相的比表面能; $\gamma_{S2L}$ 为承印基底与硫醇固-液相的比表面能; $\gamma_{S2G}$ 为承印基底气-固相的比表面能。

当 $\Delta G \leq 0$ 或者 $W \geq 0$ 时,整个过程体系的自由能减少,对外界释放能量,能自动发生。为了使硫醇能够在基底表面铺展,只要 $A_2 > A_1$ ,即当硫醇与基底的粘附功大于硫醇与弹性印章的粘附功的时候,能够自动转移完成印刷过程。

## 2.4 实际印刷过程中油墨的转移

微接触印刷采用的油墨为能铺展成 SAMs 的硫醇,转移经历了弹性印章蘸取硫醇到硫醇从弹性印章转移到承印基底表面的过程。整个过程中,由于硫醇与弹性印章的粘附功大于硫醇的表面张力,硫醇会在弹性印章表面铺展,不可能实现油墨的完全转移<sup>[6-7]</sup>,希望通过改变硫醇和基底的表面性能来提高转移率。整个转移过程破坏了原来气-固界面的表面能,形成了新的液-固界面和气-固界面,因此,界面自由能变化情况也就不同于理想转移状况。整个过程体系自由能的变化为: $\Delta G_2 = \gamma_{S2G} - \gamma_{S2L} - \gamma_{LG}$ 。体系对外做功 $W_2$ 为: $W_2 = S = \gamma_{S2G} + \gamma_{LG} - \gamma_{S2L}$ 。

所以,硫醇能够在硅基底表面自由铺展的条件为: $S = \gamma_{S2G} + \gamma_{LG} - \gamma_{S2L}$ 。这和液体在固体表面自由铺展的条件相符。而硫醇在弹性印章上铺展时对外做功 $W_1$ 为:

$$W_1 = \gamma_{S1G} - \gamma_{S1L} - \gamma_{LG}$$

为了让硫醇尽可能多地转移到承印基底上,就必须让 $W_2 - W_1 \geq 0$ 。代入可得:

$$W_2 - W_1 = (\gamma_{S2G} - \gamma_{S2L}) - (\gamma_{S1G} - \gamma_{S1L}) \geq 0 \quad (7)$$

将(3)代入(7),得:

$$W_2 - W_1 = A_2 - A_1 \geq 0 \quad (8)$$

因此,为了使硫醇更多地转移到承印基底上,提高油硫醇的转移率,就必须让硫醇与承印基底的粘附功尽可能地比硫醇与弹性印章的粘附功大。

## 3 实验验证

印刷中,硫醇乙醇溶液的浓度不同,其表面能就

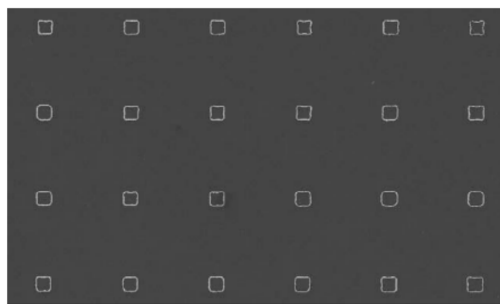
不同,印刷效果也会不同。实验通过比较不同浓度下印刷线条的精细程度和线条稳定下来的时间,分析验证表面浓度变化引起的表面自由能变化对印刷效果的影响。

### 3.1 材料

橡皮印章、EVG® 620 纳米压印机,扫描电子显微镜 SEM,表面涂布有金的硅基片,浓度 0.2, 0.3, 1.2 mmol/L 的正十八硫醇(1-octadecanethiol(ODTs),  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$ )的乙醇溶液。

### 3.2 方法

采用橡皮印章的图案结构线条宽度为 80 nm,面积为 3 mm×3 mm,见图 3,选择浓度为 0.2, 0.3, 1.2



线条宽度为 80 nm,每个小方格面积约为 3 mm×3 mm

图 3 SEM 扫描电子显微镜下橡皮印章照片

Fig. 3 SEM image of elastomeric stamp

mmol/L 的正十八硫醇的乙醇溶液,用 EVG@620 纳米压印机在表面涂布有 2 nm 钛和 30 nm 金的硅基片上,以 2 000 r/min 的速度进行印刷,通过扫描电子显微镜 SEM 拍照观察印刷接触时间为 5~480 s 的图像,记录图像线条宽度并绘制成散点折线图,以方便比较线条宽度与印刷接触时间和浓度的关系。实验证明,等离子清洗的硅基片表面最适合印刷<sup>[8]</sup>,为了减少承印材料表面自由能不同所产生的误差,采用等离子清洗方法清洗表面镀金的硅基片。

### 3.3 结果分析与处理

散点折线图见图 4,可知,在 Y 轴方向,印刷接触时间相同的情况下,浓度越高,印刷出来的线条越宽,精确度越低;在 X 轴方向,同一浓度下折线斜率随着印刷接触时间逐渐降低直到平稳;比较 3 条不同浓度下的变化趋势可以看出,浓度越小,其曲线达到平稳状态的时间越短。低浓度时,硫醇溶液的比表面能小,在基底表面的铺展效果好,印刷图案精细度高,印刷转移时容易,达到稳定状态需要的时间短;随着浓度增大,硫醇溶液比表面能升高,印刷图案精细度变

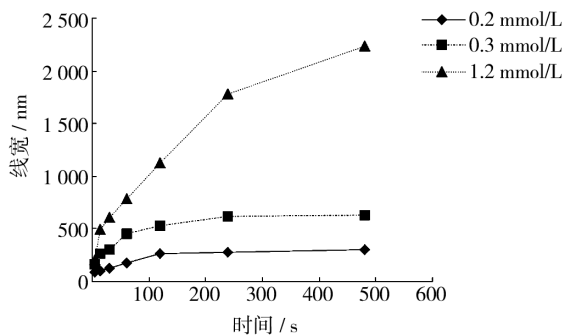


图4 硫醇溶液浓度对线条宽度的影响

Fig. 4 Effect of thiols concentration on line width

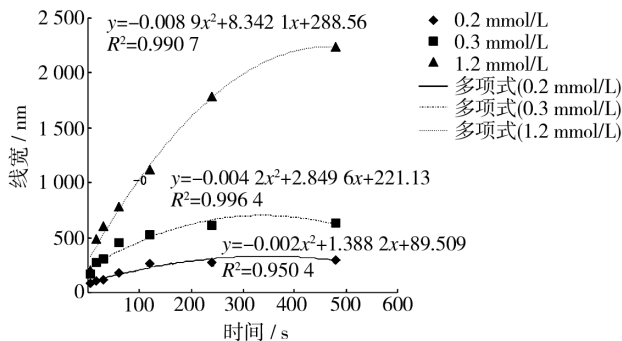


图6 接触时间对线条宽度影响的非线性回归曲线

Fig. 6 Nonlinear regression curves of line width with contact time

差,印刷达到稳定的时间也就变长。在承印材料表面性能不变的情况下,转移硫醇溶液的比表面能越低,它与承印材料的粘附功比自身比表面能大的越多,其粘附情况也就越好。这就验证了前面关于表面自由能对转移效果的推论的正确性。

实际应用中,浓度过低会造成印刷线条的不连续,影响印刷效果,特别是在微电子电路印刷中,会造成线路的不完整。应根据具体生产条件加以调整,选择最佳的浓度范围。另外,还可以在硫醇中添加表面活性物质,在不降低浓度的情况下降低溶液的表比表面能,增强印刷效果。

本实验对图4散点折线图做了线性回归和非线性回归,得出了对应的回归曲线和方程,见图5和6,

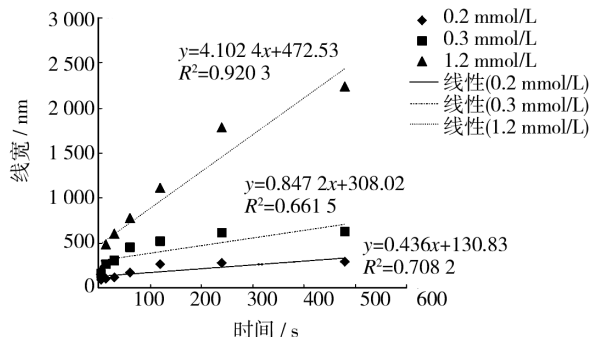


图5 接触时间对线条宽度影响的线性回归曲线

Fig. 5 Linear regression curves of line width with contact time

以便于对印刷接触时间与线条宽度相关性做进一步分析。回归分析或相关分析中, $R^2$  是决定系数或复相关系数或复回归系数, $R^2$  是衡量变量与参数(自变量)间的回归或相关的线性或拟合关系优劣的主要特征指标。 $R^2$  的值越接近1拟合效果越好。分析图5可得, $R^2$  比较小,散点大多分布在线性回归曲线两

侧,拟合程度低;分析图6可得, $R^2$  较大,接近1,散点相对非线性回归曲线比较集中,拟合程度高。可以得出结论:线条宽度与印刷接触时间成非线性相关。

马纪伟等人<sup>[8]</sup>通过实验对承印基底表面自由能对液滴铺展效果的影响进行了研究。他们采用等离子、UV/O<sub>3</sub> 和 Piranha 3 种不同清洗方法清洗金基片,测定其纯水滴定后的静态接触角和动态接触角,结果表明 Piranha,UV/O<sub>3</sub> 清洗金片所得的金基片对水的接触角比较接近,等离子清洗后接触角最小;动态接触角比较说明等离子清洗后的金基片滞后现象最小,证明这种清洗方法所得的金基片平整性最好。从表面能数据分析可知,等离子清洗后的金基片表面能最大,吸附能力最强,容易与组装分子作用形成较好的自组装膜。可以通过改进承印基底的清洗和处理方法来改变承印基底的比表面能,从而增强硫醇的印刷效果。

## 4 结语

为了使硫醇更多地转移到承印基底上,提高硫醇的转移率,硫醇与承印基底的粘附功应尽可能地比硫醇与弹性图章的粘附功大。通过理论分析知道,承印材料表面性能一定的情况下,硫醇溶液的比表面能越低,它与承印材料的粘附功比其自身表面张力越大,铺展效果越好;硫醇与承印基底的粘附功比其与弹性图章的粘附功大的越多,硫醇转移率越高。硫醇溶液浓度变化对印刷线条精细程度变化影响的实验验证了低浓度时比表面能小,硫醇在基底表面的铺展效果好,印刷转移容易,达到稳定状态需要的时间短;随着

### 3 结论

在线动态流程设计管理系统的实验表明, ASP 编程方法可动态设计印刷品加工流程, 也可动态显示工作流程。B/S 模式构建流程管理系统使得用户不必如 C/S 模式安装客户端程序, 用户通过 WEB 浏览器, 可方便地远程在线方式管理工作流程, 实现在线动态增减工作节点, 通过安排资源与节点间的联系设计工作节点之间的工作次序, 通过节点资源状态的修改改变工作流程的执行状态。WEB 方式实现了流程工作信息的透明化, 工作者、管理者和客户都可以方便地了解自己的工作任务; 都可以了解各工作节点任务的完成情况; 都可以据用户权限知道工作流程执行的动态状况。

印刷设备如具备 JDF/JMF 解析执行能力, 即可加入印刷工作流程管理系统中去, 其可通过接口设备与 WEB 服务器进行信息通信, 设备工作状态测控信号可取代实验系统中的模拟状态信号, 进而利用计算机实现印刷品加工流程的闭环控制, 这是进一步实验研究的目标。别外, WEB 在线方式为远程生产、远程服务打下了基础, ASP 动态程序和数据库管理系统的结合, 使得信息管理与工作流程控制结合在一起, 可

为工作流程的分析、优化及管理决策提供支持。

#### 参考文献:

- [1] DOYLE Peter. Getting the Most out of JDF/JMF Automated Machines[M]. Muller Martini Corp, 2009. (余不详)
- [2] 刘真, 朱明. JDF 和全数字化印刷[J]. 中国印刷与包装研究, 2009, 1(1): 47-52.
- [3] JDF Specification Revision 1.4[M]. Zurich, Switzerland: CIP4 Organization, 2008.
- [4] 张扬, 王民, 李小富, 等. 作业通讯格式 JMF 在数字化工作流程中的应用[J]. 包装工程, 2006, 27(6): 160-162.
- [5] 张志刚, 陈亚军. JDF 工作流程的系统模型与集成[J]. 包装工程, 2008, 29(3): 210-212.
- [6] 张迎新. 数据库原理、方法与应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [7] 周世生, 罗如柏, 赵金娟. 印刷数字化与 JDF 技术[M]. 北京: 印刷工业出版社, 2008.
- [8] 姚海根. JDF 印刷作业描述基础[J]. 今日印刷, 2003(11): 52-55.
- [9] 冒晓东, 李炳芳. 包装印刷工作节点描述及动态流程管理方法的研究[C]//第十三届全国包装工程学术会议论文集. 武汉: 武汉大学, 2010.

(上接第 101 页)

浓度增大, 硫醇溶液比表面能升高, 印刷图案精细度变差, 印刷达到稳定的时间也就变长。实际微接触印刷应用中, 可以通过降低转移硫醇的浓度来降低硫醇的比表面能, 增强硫醇与基底的接触强度, 提高油墨转移率, 实现油墨的自由铺展与牢固结合, 从而获得高精度的印刷品。

#### 参考文献:

- [1] 潘力佳, 何平笙. 纳米器件制备的新方法——微接触印刷术[J]. 化学通报, 2000(12): 12-16.
- [2] 崔婧怡, 马莒生, 王广龙. 微接触印刷术——制备纳米器

件的新技术[J]. 电子元件与材料, 2005, 24(8): 56-59.

- [3] 王喆, 邢汝博, 韩艳春, 等. 软刻蚀及其应用[J]. 化学通报, 2002(9): 606-613.
- [4] RUIZ S A, CHEN C S. Microcontact Printing - A Tool to Pattern[J]. Soft Matter, 2007, 3(2): 168-177.
- [5] 冯瑞乾. 印刷油墨转移原理[D]. 北京: 印刷工业出版社, 1992.
- [6] 李小东, 沅立. 胶印油墨转移分析[J]. 包装工程, 2003, 24(2): 15-16.
- [7] 智川, 陈正伟. 柔性版印刷油墨转移规律的探讨[J]. 包装工程, 2005, 26(5): 58-59.
- [8] 马纪伟, 张爱东, 涂海洋. 金基片的清洗与其接触角和表面能的大小[J]. 材料科学, 2006(11): 38-39.