

由光敏性全氢聚硅氮烷制备透明高硬 Si—O 微/纳米结构压印模板*

方庆玲^{1,2} 李效东¹ 李义和¹ 金东杓^{2,3**}

(¹国防科技大学理学院化学与生物系 长沙 410073)

(²忠南大学 ³工学院精细化工系 ³分析科技研究生院 大田 韩国)

摘 要 面向可用作压印模板的透明高硬微/纳米结构的低成本制备,无机高分子全氢聚硅氮烷用甲基丙烯酸(2-异氰酸基乙酯)进行光敏改性,经 FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 等手段表征,推断获得的是甲基丙烯酸酯化的全氢聚硅氮烷(MPHPS),并以此为原料,用一种含氟聚合物(FP)模板,施加 0.1~0.4 MPa 的压力,紫外压印制备 MPHPS 的微结构,发现增加压力,压印复制效果提高,0.23 MPa 可以完全复制 FP 模板的微结构.此外,在 0.4 MPa 的压力下也制备了分辨率为 90 nm,70 nm 的纳米级结构.随后在碱性条件下室温水解,MPHPS 聚合物结构转化为 Si—O 无机结构,最终获得透明高硬结构,硬度 4.5×10^3 MPa,弹性模量 115×10^3 MPa.

关键词 全氢聚硅氮烷,光敏,水解,微/纳米结构,压印模板

从 20 世纪 90 年代初期开始,各种用于电学、光学、微流控器件和生化传感器等的微/纳米结构的非传统成型技术得到了关注和发展^[1-5],其中依赖于被压印物质的物理成型的压印技术,由于能突破传统光刻技术的分辨率限制,具有很大的应用空间^[6,7].压印需要使用高分辨率模板,常用材料为硅、二氧化硅、镍和石英,是一种耗材,通常用微机电系统(MEMS)加工路线(包括沉积、辐射成型、刻蚀等工序)制备获得,成本高昂.所以低成本的高硬高分辨率压印模板的研发对压印技术的推广有着重要意义.而透明的模板则可用于各种光法压印技术^[8-10].2009 年, Kim 等利用溶胶凝胶液制备了 SiO₂-TiO₂ 透明高硬微/纳米结构模板,然而该法存在固化成型过程中体积收缩率过大等问题^[11].

全氢聚硅氮烷(PHPS)是一种主链结构为 Si—N 键的无机聚合物,呈无色透明高黏度液态,可旋涂成膜,由于它富含活泼的 Si—H, N—H, Si—N 键,容易在较低温度下和水汽发生水解反应,转化成致密的固态硅氧结构^[12].有报道用 PHPS 来制备 SiO₂ 涂层,作为电子器件的绝缘层^[13];也有报道以 PHPS 为原料合成有机—PHPS 共聚物,并用它们制备有机—SiO₂ 微相分离结构的薄膜^[14].但用 PHPS 聚合物液体体制备微/纳米

结构目前尚鲜见报道,主要是由于 PHPS 无光敏性,无法应用于光刻成型;而如果采用压印成型,则由于有效的压印成型过程要求模板和聚合物液体间不存在空隙,没有足够的水汽使得 PHPS 发生水解转化,使得 PHPS 无法实现固化成型.本文针对 PHPS 的微/纳米结构的固化成型问题,对 PHPS 进行了光敏改性,使之一方面可以采用紫外压印技术光交联固化,另一方面依旧能用作硅氧无机结构的先驱体,通过进一步的水解步骤将硅氮聚合物结构转化为高硬 Si—O 结构,从而获得可用作压印模板的微/纳米结构.丙烯酸酯是目前应用最为广泛的一类可快速实现紫外辐射固化的树脂^[15],因此本文选择用丙烯酸酯基团链接到 PHPS 分子主链上去获得光敏性 PHPS.本文为制备透明高硬微/纳米结构模板提供了一个新材料,并且用它制备压印模板的成本较低.

1 实验部分

1.1 试剂

PHPS 由 AZ Electronic Materials 公司提供,牌号为 AZ Spinfil® 65001;甲基丙烯酸(2-异氰酸基乙酯)(ICMA) Hestia Laboratories 公司购买;光引发剂 Irgacure 500(含 1-羟基环己基苯酮 50 wt% 和二苯酮 50 wt%)由 Ciba Specialty

* 2011-03-15 收稿,2011-05-03 修稿;韩国科技部 Creative Research Initiatives 项目(项目号 R16-2008-138-01001-0(2008))、国家自然科学基金(基金号 50802114)和国防科技大学预研项目(项目号 08-01-02)资助;**通讯联系人,E-mail:dpkim@cnu.ac.kr
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11062

Chemicals 购买; 3-甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷 (MPTMS) 由 Sigma-aldrich 购买; 其它试剂都由 Aldrich 购买并直接使用。

1.2 MPHPS 混合液的制备

50 mL 的圆底烧瓶中滴加 20.0 g 20 wt% 的 PHPS 二甲苯溶液, 中速磁力搅拌, 逐滴缓慢加入 0.5 ~ 2.0 g ICMA, 混合均匀, 烧瓶口接上冷凝管, 密封。由于 PHPS 对水汽非常敏感, 这些操作都在氮气手套袋中进行, 用 99.999% 高纯氮气, 抽真空置换 3 次。将烧瓶置于 50 ~ 90℃ 的油浴中, 中速磁力搅拌, 恒温避光反应 20 ~ 30 h。冷却, 将烧瓶移至 30℃ 的水浴中慢速磁力搅拌, 抽滤移除二甲苯溶剂和低分子量杂质。用液氮冷却液化抽滤物, 避免污染环境。至烧瓶中液体不再产生气泡, 停止抽滤。于氮气袋中收集产物, 用二甲苯稀释至 30 wt%, 密封低温保存。本文将产物称为甲基丙烯酸酯化的全氢聚硅氮烷 (methacrylated perhydropolysilazane, MPHPS)。

30 wt% MPHPS 二甲苯溶液中加入含量相当于 MPHPS 的 3 wt% 的光引发剂 Irgacure 500, 混合均匀后用 0.2 μm 孔径的过滤器过滤, 获得压印用的 MPHPS 混合液。

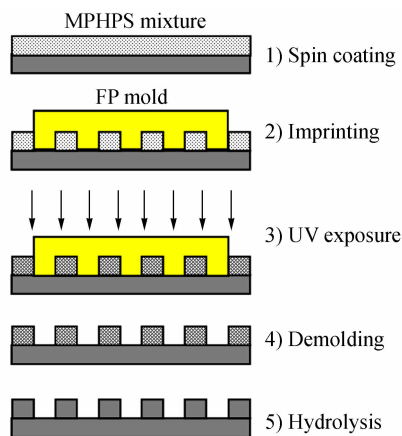


Fig. 1 A scheme for fabricating MPHPS-derived silica micro/nano patterns via UV imprinting lithography and hydrolysis

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , δ): 6.05 + 5.55 (C—CH₂), 5.9 ~ 5.7 (Si—CH—CH₂), 4.8 ~ 4.5 (Si—H), 4.2 ~ 4.1 (—CH₂—O), 4.1 ~ 4.0 (—CH₂—N), 3.8 ~ 3.2 (—CH₂—NH), 1.85 (CH₃—CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , δ): 167 (C=O), 155 + 152 (CO—NH), 136 + 125 (CH—CH₂), (137 ~ 134) + (129 ~ 125) + 76

+ (21 + 19 + 15) (xylene), 64 (CH₂—O), 42 (—CH₂—), 18 (—CH₃). FTIR: 1173 + 930 cm^{-1} (Si—N—Si), 2137 cm^{-1} (Si—H), 3383 + 825 cm^{-1} (N—H), 2855 + 2959 + 2957 cm^{-1} (C—H), 1711 cm^{-1} (C=O, C=C), 2153 + 1363 cm^{-1} (N=C=O), 1117 cm^{-1} (—C—N=C), 3383 + 1711 + 1530 + 1314 cm^{-1} (CO—NH), 1095 cm^{-1} (Si—O—Si)。

1.3 微/纳米结构的制备和无机转化

用 O₂ 等离子浆处理 1.4 cm × 1.5 cm 的洁净玻璃片 30 s, 在其表面滴加 20 wt% 的 MPTMS 二甲苯溶液, 3000 r/min 的速度旋涂 25 s, 置于 80℃ 烘箱中 1 h, 热稳定后取出。使用一种低表面能的含氟聚合物 (FP) 通过压印从硅母板复制微/纳米线图案, 获得 FP 模板, 该模板制备过程见我组之前的报道^[16]。MPHPS 的压印操作流程如图 1 所示。在氮气袋中将 MPHPS 混合液以 4000 r/min 的速度旋涂在预处理过的玻璃基片上, 覆盖 FP 模板, 施加 0.1 ~ 0.4 MPa 的压力, 避光抽真空 30 min 移除模板和树脂间的空隙和二甲苯溶剂, 取出, 置于一个汞灯紫外辐照室 (200 mW·cm⁻²) 曝光 1 min, 待液态 MPHPS 紫外交联固化后脱模, 玻璃基片上的 MPHPS 层获得拥有和硅母板相同图案的微/纳米结构。然后将其置于敞开 10% 的氨水附近, 熏 10 h, 在氨气的催化下水解, 交联的 MPHPS 聚合物结构向硅氧结构转化。

1.4 化学结构和性能表征

红外光谱 (FTIR) 在 Mattson Genesis II 傅立叶红外光谱仪上测定, 液态试样涂于 KBr 压片表面, 固态试样与 KBr 混合压片制样; 核磁共振分析 ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, 2D- $^1\text{H-}^1\text{H-NMR}$) 在高场核磁共振波谱仪 (Bruker DMX600) 上进行, 以 CDCl_3 作溶剂。本文中制作的微米级图案的表面形态是采用韩国 PSIA 公司的 XE-100 SPM 型原子力扫描电镜 (AFM) 分析, 通过原子探针非接触模式扫描记录样品表面形态, 扫描范围设定为 10 μm × 10 μm, 然后利用软件 (XE11.5, 韩国 PSIA 公司) 对数据进行分析; 纳米级图案样品的表面形貌采用 JSM-6300/JEOL 型扫描电子显微镜测试。XPS 分析是采用 MultiLab 2000 型光电子能谱仪, 在常温真空 (< 1.3 × 10⁻⁵ Pa) 下以单色 AlKα 射线进行测定 (1486.6 eV), Ar⁺ 离子溅射不同时间来测定不同深度的原子含量。将 MPHPS 混合液以 4000 r/min 的速度旋涂在硅片上, 光照获得交

联固化的薄膜样品,用美国 MTS 公司的 XP 型纳米压痕仪分别测定样品水解前后的硬度和弹性模量.

2 结果与讨论

2.1 合成和表征

设计了 3 因子(反应温度、原料比、反应时间)、3 水平(反应温度 50℃, 70℃, 90℃; PHPS 和 ICMA 原料比 6:1, 4:1, 2:1; 反应时间 20, 25, 30 h)的正交实验,对不同条件下的产物性状进行比较,并结合初步的紫外固化实验,对成型后平整状况作比较,确定了最合适的反应条件为 25 h, 50℃, 原料比为 4:1, 该条件下获得的产物黏度有所提高, 无色透明. 在产物的 $^1\text{H-NMR}$ 波谱中 $\delta = 3.2 \sim 3.8$ 出现了新峰, 可标志为 NH-CH_2 , 如图 2 所示. $^{13}\text{C-NMR}$ 波谱中出现了 $\delta = 152 \sim 158$ 新峰(◆), 可标志为 $\text{CO-NH}^{[17]}$, 而且没有明显的 Si-C 吸收峰, 如图 3 所示. 在图 4 所示的 FTIR 谱图中, 1690 cm^{-1} (C=O), 1530 cm^{-1} (仲酰胺的 $\delta(\text{N-H})$), 1314 cm^{-1} (C-N) 谱峰的出现和 $2153 + 1355\text{ cm}^{-1}$ (N=C=O), 1117 cm^{-1} ($-\text{C-N=C}$) 谱峰的几近消失, 也证实了 ICMA 中的异氰酸根基团向产物中的脲基的转化. 由此, 产物可以用示意图 1 反应式中所示的 X 和 Y 2 种结构来表示, 而由产物的 $2\text{D}^1\text{H-}^1\text{H-NMR}$ (COSY) 谱图可知 $-\text{NH-CH}_2-\text{CH}_2-$ 的自旋-自旋耦合较 $-\text{N-CH}_2-\text{CH}_2-$ 显著很多, 所以该反应的主要产物为 Y, 如图 5 所示. 产物对紫外波段光辐射敏感.

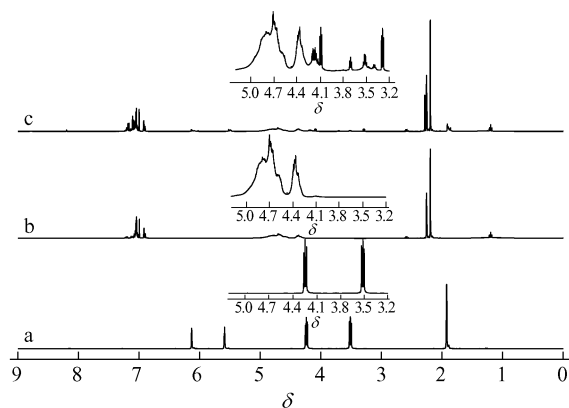


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) ICMA, (b) PHPS and (c) MPHPS

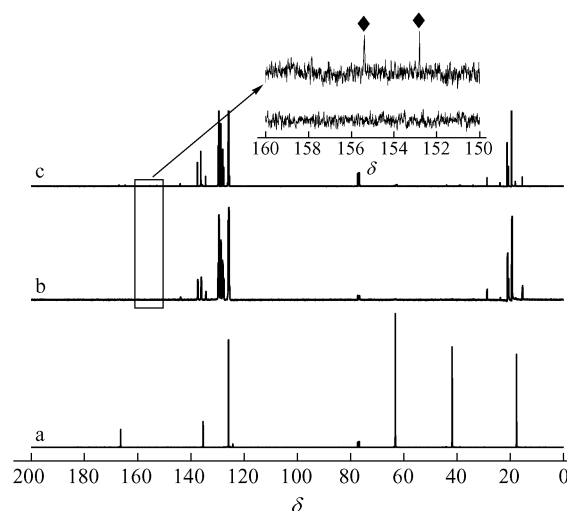


Fig. 3 $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of (a) ICMA, (b) PHPS (with xylene) and (c) MPHPS

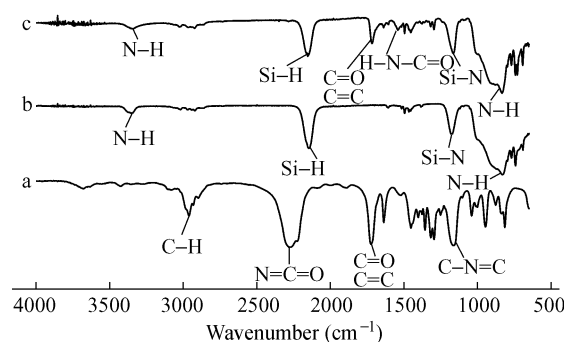


Fig. 4 FTIR spectra of (a) ICMA, (b) initial PHPS and (c) MPHPS

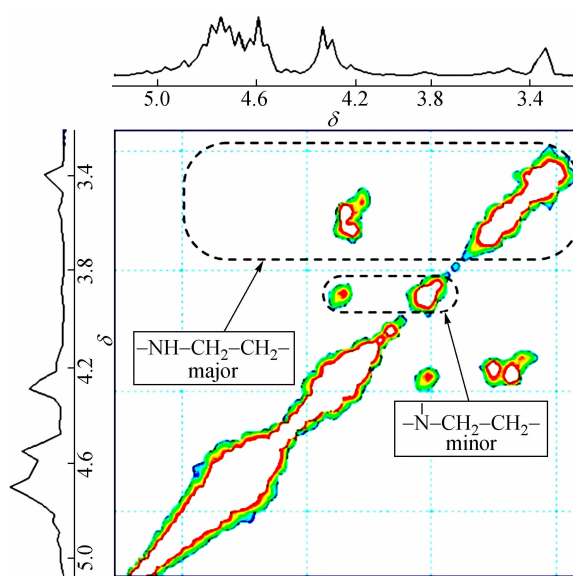
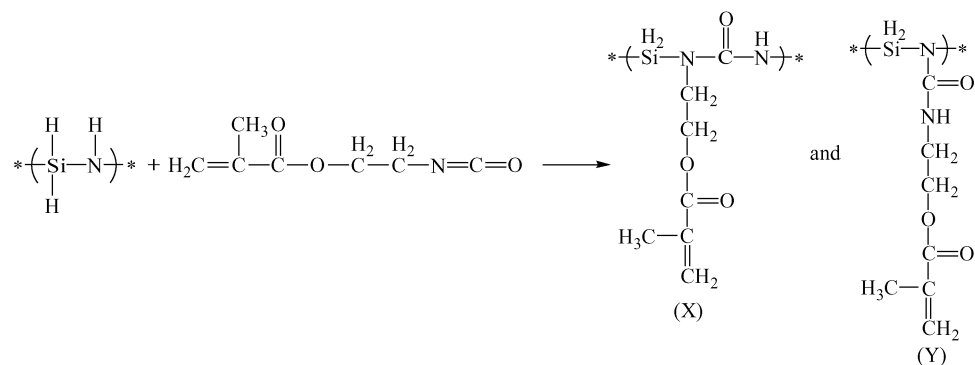


Fig. 5 COSY spectrum of MPHPS



Scheme 1 The reaction products between PHPS and ICMA

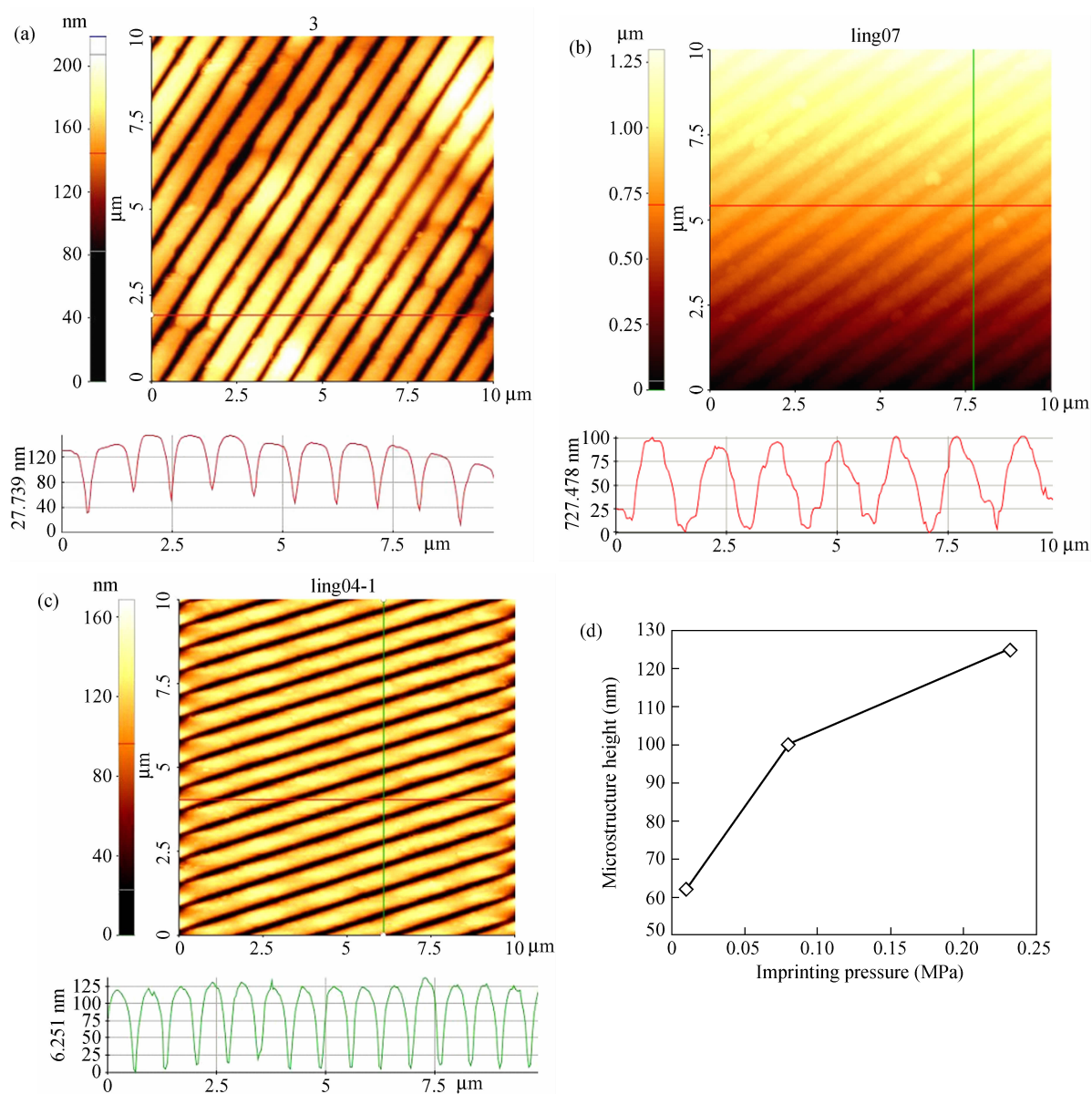


Fig. 6 Atomic force microscopy images of MPHPS patterns fabricated by imprinting lithography with various pressures: (a) 0.01 MPa, (b) 0.08 MPa, (c) 0.23 MPa and (d) the corresponding profile of the of the obtained microstructure height and the imprinting pressure

2.2 压印法制备 MPHPS 微/纳米结构

考虑到 MPTMS 与 MPHPS 都拥有光敏性甲基丙烯酸酯氧基团,我们对玻璃基片用 MPTMS 进行了处理.先用等离子浆氧化处理玻璃,使其表面生成大量羟基^[18].然后旋涂 MPTMS,微加热可以让它和羟基发生化学键合^[19].

在紫外光照和 Irgacure 500 引发下,MPHPS 交联固化的同时,MPTMS 的甲基丙烯酸酯氧基团也同 MPHPS 发生键合,从而避免了制备的 MPHPS 微/纳米结构与玻璃基片的剥离.基片上旋涂 MPHPS 混合液,旋涂速度越大,获得的涂层越薄.经测试,以 4000 r/min 速度旋涂 30 s 时,获得的固化 MPHPS 涂层膜厚约 700 nm.

本文是对 MPHPS 低黏度溶液进行压印,对模板的硬度要求不高,考虑到含氟聚合物(FP)固化后表面能低,容易剥离,不容易污染硅模板,所以本文先自制 FP 模板,然后用它对 MPHPS 进行压印研究,以避免 MPHPS 污染硅模板的风险.用 AFM 测得 FP 模板微米级结构的深度为 126 nm,压印过程施加的压力大小直接影响结构复制的效果,如图 6 所示,分别施加 0.01, 0.08, 0.23 MPa, 获得的 MPHPS 微结构的高度递增,形貌更趋平整,至压力为 0.23 MPa,模板结构可被完全复制.此外,本文用 FP 纳米级模板在 0.4 MPa 的压力下制备了 MPHPS 的 sub-100 nm 结构,受 AFM 分辨率的限制,这里用扫描电子显微镜观察获得的 MPHPS 纳米级结构,形貌如图 7 所示,线状,特征尺寸分别为 70 nm 和 90 nm,形貌完整洁净.该过程中,引发剂 Irgacure 500 吸收 365 nm 紫外光辐照产生苯甲酮自由基,引发甲基丙烯酸酯氧基官能团的交联聚合,从而实现了 MPHPS 的微/纳米结构的固化成型^[20,21].

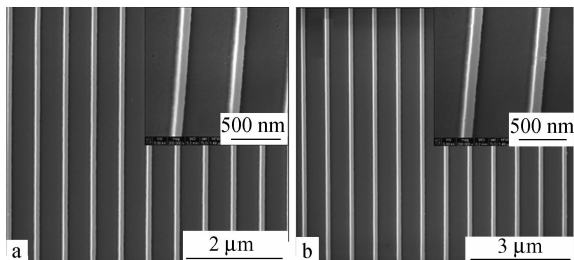


Fig. 7 Scanning electron micrographs of imprinted MPHPS patterns with various sub-100 nm feature sizes: (a) 90 nm and (b) 70 nm

2.3 MPHPS 的水解转化及其力学性能

制作好的 MPHPS 微/纳米结构置于氨水挥发

的气氛中,发生水解转化.由图 8(b) MPHPS 水解后的 FTIR 光谱可以观察到硅氮主链在 $1173 + 930 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰和 N—H 在 830 cm^{-1} , Si—H 在 2150 cm^{-1} 的吸收峰较水解前的图 8(a) 明显减弱,而 1095 cm^{-1} 处强吸收的新峰出现,可标志为 Si—O—Si 的特征吸收峰.结合 XPS,分别对水解

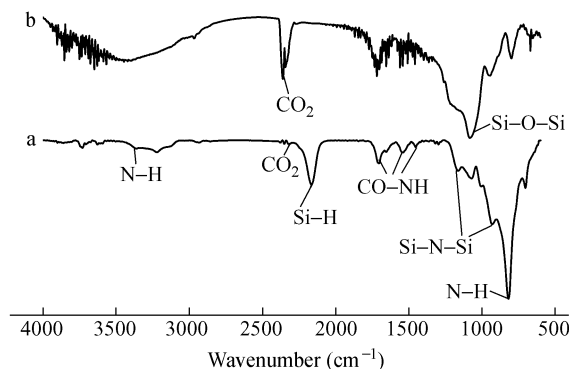


Fig. 8 FTIR spectra of (a) UV cured MPHPS and (b) hydrolyzed MPHPS

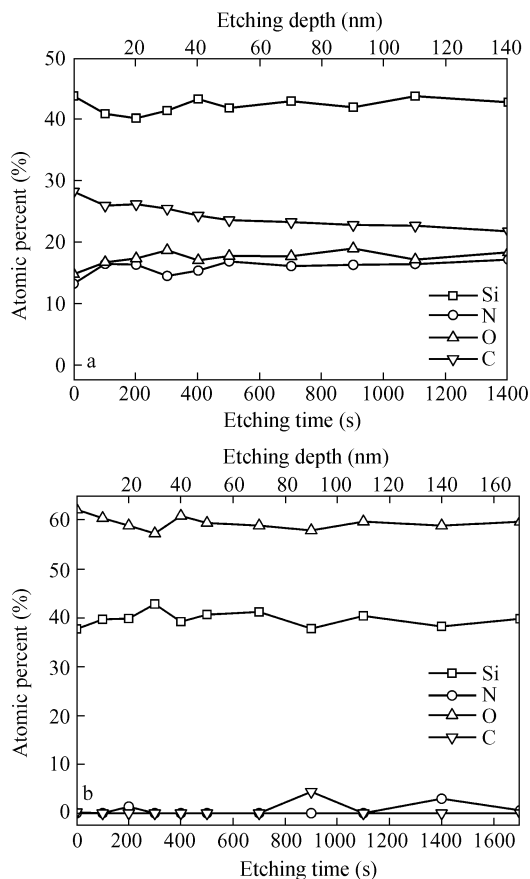


Fig. 9 XPS atomic percent depth profiles for (a) UV cured MPHPS film and (b) hydrolyzed MPHPS film

Etching depth was calibrated with silica as a reference material.

前和水解后的试样进行探测,通过控制 Ar^+ 刻蚀时间,获得不同深度的原子含量曲线,如图 9 所示,可知 MPHPS 水解后,在试样约 170 nm 深度的表层范围内,N 和 C 含量接近为零,各原子含量由水解前的 $\text{SiN}_{0.33}\text{O}_{0.40}\text{C}_{0.57}$ 转变为水解后的 $\text{SiO}_{1.5}$,认为 MPHPS 聚合物结构转变为 Si—O 无机结构.结合 PHPS 的水解机理报道^[22],MPHPS 的水解过程理解为, $\equiv\text{Si}-\text{N}(\text{R}/\text{H})-$ 、 $\equiv\text{Si}-\text{H}$ 在碱性条件下催化水解,先生成中间产物 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$,然后 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 分别和 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\equiv\text{Si}-\text{N}(\text{R}/\text{H})-$ 和 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 脱去 H_2 、 $\text{HN}(\text{R}/\text{H})-$ 和 H_2O ,生成 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$,这里的 R 为 MPHPS 主链上的氮的除 H 以外的其他附属基团.

由 MPHPS 转化制备的 Si—O 微/纳米结构光学透明(图 10),对水解前后薄膜试样用电子显微镜观察,无可测收缩.对 MPHPS 水解转化的 Si—

O 涂层进行力学性能测试,硬度达 4.5×10^3 MPa,弹性模量 115×10^3 MPa,与其它常用作压印模板材料的硅、石英和文献报道的 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 相比,本文制备的 Si—O 结构具备相当的硬度和更高的弹性模量,如表 1 所示.

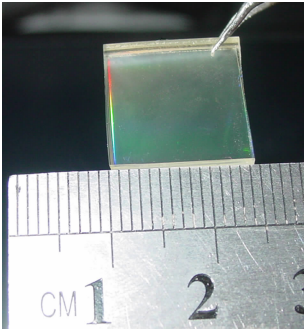


Fig. 10 The whole view of the MPHPS-derived Si—O microstructure fabricated by UV imprinting lithography

Table 1 Mechanical properties for various related materials used as imprinting replica

	Si wafer	SiO ₂ wafer	SiO ₂ -TiO ₂ ^[11]	Cured MPHPS	MPHPS-derived silica
Elastic modulus $\times 10^{-3}$ (MPa)	60.77	40.19	56.36	35.497	115.135
Hardness $\times 10^{-3}$ (MPa)	6.59	3.14	6	2.636	4.535

3 结论

本文合成并用 FTIR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 等方法表征了具有光敏性的甲基丙烯酸酯化的全氢聚硅氮烷(MPHPS),并用它紫外压印成型,施加较小的压力可获得精度到 70 nm 的微/纳米结构.在

碱性条件下 MPHPS 可室温水解,原子构成由 $\text{SiN}_{0.33}\text{O}_{0.40}\text{C}_{0.57}$ 转变为 $\text{SiO}_{1.5}$,硅氮聚合物结构向硅氧无机结构转化,硬度提高到 4.5×10^3 MPa,弹性模量到 115×10^3 MPa,透明,可满足在生产及实验室中的对压印模板的要求.

REFERENCES

1 Chiu G, Shaw J M. IBM J Res Develop, 1997, 41: 3 ~ 6

2 Okazaki S. J Vac Sci Technol B, 1991, 9: 2829 ~ 2833

3 Ma Z, Klymyshyn D M, Achenbach S, Borner M, Dambrowsky N, Mohr J. IEICE Trans Electron, 2007, E90-C: 2192 ~ 2197

4 Wu B, Kumar A. J Vac Sci Technol B, 2007, 25: 1743 ~ 1746

5 Chou S Y, Krauss P R, Renstrom P J. Science, 1996, 272: 85 ~ 87

6 Chou S Y, Krauss P R, Renstrom P J. Appl Phys Lett, 1995, 67: 3114 ~ 3116

7 Duan X, Zhao Y, Perl A, Berenschot E, Reinhoudt D N, Huskens J. Adv Mater, 2009, 21: 1 ~ 5

8 Willson C G. J Vac Sci Technol B, 2001, 19: 2806 ~ 2810

9 Bender M, Otto M, Hadam B, Vratzov B, Spangenberg B, Kurz H. Microelectron Eng, 2000, 53: 233 ~ 236

10 Chou S Y, Keimel C, Gu J. Nature, 2002, 417: 835 ~ 837

11 Kim J, Kim M, Lee M J, Lee J S, Shin K, Kim Y S. Adv Mater, 2009, 21: 1 ~ 4

12 Kamiya K, Hashimoto T T, Nasu H, Shimizu Y. Res Rep Fac Eng Mie Univ, 2001, 26: 23 ~ 31

13 Saito R, Kobayashi S, Hayashi H, Shimo T, Saito R, Kobayashi S, Hayashi H, Shimo T. J Appl Polym Sci, 2007, 104: 3388 ~ 3395

14 Saito R, Kuwano K, Tobe T. J Macromol Sci Pure Appl Chem, 2002, 39: 171 ~ 182

15 Li Yihe(李义和), Wang Hao(王浩), Li Xiaodong(李效东), Kim Dongp(金东杓). Acta polymerica sinica(高分子学报), 2008, (4): 350 ~ 355

16 Perumal J, Lee J J, Kim D P. J Nanosci Nanotechnol, 2008, 8: 5341 ~ 5346

- 17 Pham T A, Kim D P, Lim T W, Park S H, Yang D Y, Lee K S. *Adv Func Mater*, 2006, 16: 1235 ~ 1241
- 18 Ye G, Wang X. *Biosens Bioelectron*, 2010, 26: 772 ~ 777
- 19 Hwang C M, Sim W Y, Lee S H, Foudeh A M, Bae H, Lee S H, Khademhosseini A. *Biofabrication*, 2010, 2: 045001
- 20 Wu S, Straub M, Gu M. *Polymer*, 2005, 46: 10246 ~ 10255
- 21 Choi S J, Yoo P J, Baek S J, Kim T W, Lee H H. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 7744 ~ 7745
- 22 Yokota H, Imanari N, Sogahara Y. *Appl Organomet Chem*, 2010, 24: 608 ~ 611

HIGH RESOLUTION SILICA IMPRINTING MOLD FABRICATED FROM A PHOTOCURABLE PERHYDROPOLYSILAZANE

FANG Qingling^{1,2}, LI Xiaodong¹, LI Yihe¹, KIM Dong-Pyo^{2,3}

(¹ Department of Chemistry and Biology, College of Science, National University of Defence Technology, Changsha 410073)

(² Department of Fine Chemical Engineering and Chemistry, ³ Graduate School of Analytical Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, South Korea)

Abstract Towards the low-cost fabrication of a hard imprinting mold with micro-and nanostructures, a novel photocurable inorganic polymer was modified from perhydropolysilazane (PHPS) by grafting with 2-isocyanatoethyl methacrylate (ICMA) in this paper. The as-modified product was characterized by the methods of FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and 2D-¹H-¹H-NMR (COSY). The new peaks at $\delta = 3.2 \sim 3.8$ on ¹H-NMR spectra of the product were assigned to be the NH—CH₂ group, and $\delta = 152 \sim 158$ on ¹³C-NMR spectra was assigned to be the CO—NH group. In the FTIR spectra, the absorbing peaks at 2153 and 1363 cm⁻¹ (N=C=O), 1117 cm⁻¹ (—C—N=C) of PHPS were obviously consumed after chemical modification, and the new peaks at 1690, 1530 and 1314 cm⁻¹ (CO—NH) were appeared. Combined with the COSY analysis, it was concluded that the UV sensitive methacrylate group was successfully grafted to PHPS, and methacrylated perhydropolysilazane (MPHPS) was used to name the as-modified product here. MPHPS was then used to fabricate the micro-and nanostructures *via* UV imprinting lithography using a fluoropolymer (FP) mold with microstructures, adding a pressure ranged in 0.1 ~ 0.4 MPa. The efficiency of the pattern transfer from FP mold was increased by the pressure increasing, and the thoroughly pattern copy was realized at 0.23 MPa. Besides, nanostructures with 90 nm, 70 nm feature sizes were obtained at the pressure of 0.4 MPa. Then the as-prepared micro-and nanostructures were converted into Si—O inorganic phase by a followed hydrolysis treatment. The converted product was concluded to be a composition of SiO_{1.5} from XPS depth profile. The final obtained mold was optical transparent, and with a hardness of 4.5×10^3 MPa and a elastic modulus of 115×10^3 MPa.

Keywords Perhydropolysilazane, Photocurable, Hydrolysis, Micro-and nanostructures, Imprinting mold