



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103209812 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 15

(21) 申请号 201180042279. 4

(22) 申请日 2011. 06. 29

(30) 优先权数据

PA-201000581 2010. 07. 01 DK

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 03. 01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/DK2011/000075 2011. 06. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/000500 EN 2012. 01. 05

(73) 专利权人 因莫德生物系统公司

地址 丹麦塔斯川普

(72) 发明人 亨里克·普拉诺夫

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

公司 11243

代理人 钟晶 於毓桢

(51) Int. Cl.

B29C 33/38(2006. 01)

B29C 59/02(2006. 01)

B82Y 40/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2004182820 A1, 2004. 09. 23,

US 2004035543 A1, 2004. 02. 26,

US 5501784 A, 1996. 03. 26,

审查员 周闪闪

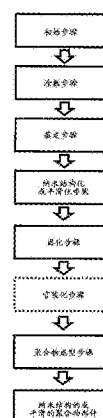
权利要求书3页 说明书22页 附图9页

(54) 发明名称

用于生产纳米结构的或平滑的聚合物制品的方法和装置

(57) 摘要

本发明解决了现有技术的微米和纳米结构的工业用聚合物成型中的众多问题。高工具抛光要求、不能在任意自由形态(弯曲的)表面限定任意形貌结构、有限的耐久性和复制质量的问题,以及提供使表面官能化的便利方法。本发明通过配置陶瓷材料前体来解决这些问题,所述陶瓷材料前体可以被涂敷到常规聚合物成型工具上,通过机械接触(压印)被微米或纳米结构化,被固化成包含所需结构的硬质、耐久的陶瓷材料。因其-OH基的高表面密度,这种陶瓷材料为通过硅烷化学反应可官能化的。该装置随后可以用于常规聚合物成型方法中以制作纳米结构的聚合物复制品。



1. 一种生产用于注射成型方法、压缩成型方法或吹塑成型方法中热塑性聚合物成型的工具的方法,所述工具上具有纳米结构的成型表面,所述纳米结构的成型表面包含至少一个纳米结构的表面区域,所述方法包括以下步骤:

- 提供用于工业用注射成型、压缩成型或吹塑成型方法的初始金属工具,
- 将液体陶瓷材料前体溶液施加到用于热塑性聚合物成型的所述初始金属工具的成型表面的至少一部分上,
- 允许至少部分的所述液体陶瓷材料前体溶液的溶剂蒸发,从而形成延性陶瓷材料前体的薄膜,
- 在所述延性陶瓷材料前体中通过结构化步骤产生纳米结构,其中主要纳米结构通过与所述延性陶瓷材料前体物理接触,在所述延性陶瓷材料前体中形成倒模结构而被复制,
- 使所述纳米结构的延性前体固化,从而使其转化为相对于后续聚合物成型步骤的条件为机械和热稳定的纳米结构的固体陶瓷材料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述结构化步骤为在环境温度下发生或在低于所述陶瓷材料前体的固化温度的升高温度下发生的压印方法。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中包括将所述纳米结构压印的所述结构化步骤重复不只一次。

4. 一种生产用于注射成型、压缩成型或吹塑成型方法中热塑性聚合物成型的工具的方法,所述工具上具有平滑的成型表面,所述方法包括以下步骤:

- 提供用于工业用注射成型、压缩成型或吹塑成型方法的初始金属工具,所述初始金属工具为模具或模具嵌件,
- 将液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液的薄膜施加到用于热塑性聚合物成型的所述模具或模具嵌件的成型表面的至少一部分上,
- 通过机械方法使所述液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液平滑,直至获得所述液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液的小于50nm的表面粗糙度,
- 使所述液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液固化,从而使其转化为相对于后续聚合物成型步骤的条件为机械和热稳定的平滑的固体陶瓷材料。

5. 根据权利要求1或4所述的方法,其中所述初始金属工具成型表面的表面形貌是不平滑的,由以表面粗糙度 R_z 大于20nm为特征的表面限定。

6. 根据权利要求1或4所述的方法,其中所述初始金属工具成型表面的宏观几何形状是非平面的。

7. 根据权利要求1或4所述的方法,其中所述液体陶瓷材料前体溶液的施加通过喷涂或旋涂而进行。

8. 根据权利要求1或4所述的方法,其中所述液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液的施加通过以下方式而进行:将所述初始金属工具至少部分地浸没入所述前体或前体溶液中,随后从所述前体或前体溶液中取出至少部分地浸没的所述初始金属工具,随后通过机械方法去除过量的前体或前体溶液。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述机械方法选自重力、旋转所述初始金属工具或用压缩气体吹干。

10. 根据权利要求1或4所述的方法,其中所述固化是热固化、等离子体固化或电离辐射

固化或其组合。

11. 根据权利要求1或4所述的方法, 包括

-所述液体陶瓷前体主要由氢硅倍半氧烷、甲基硅倍半氧烷或其混合物组成, 所述溶剂由挥发性有机溶剂组成;

-所述固化步骤为在300°C-800°C之间的温度下的热固化。

12. 根据权利要求4所述的方法, 其中在固化步骤之后进行平滑。

13. 根据权利要求1或4所述的方法, 其中包含纳米结构的或平滑的固体陶瓷材料层的经固化的所述工具用化学官能物质涂敷。

14. 根据权利要求13所述的方法, 其中, 所述化学官能物质选自与所述固体纳米结构的或平滑的陶瓷材料共价结合的全氟癸基三氯硅烷、全氟辛基三氯硅烷或六甲基二硅氮烷或六甲基二硅氧烷。

15. 一种通过注射成型、吹塑成型或压缩成型生产纳米结构的聚合物制品的方法, 所述纳米结构的聚合物制品包含至少一个纳米结构的表面区域, 所述方法包括至少以下步骤:

-提供用于通过注射成型、吹塑成型或压缩成型进行热塑性聚合物成型的金属工具, 所述金属工具上设置有纳米结构的成型表面, 所述金属工具按照权利要求1所述的方法形成;

-使加热后熔融的热塑性聚合物与所述工具接触, 所述工具包含纳米结构的成型表面并且维持在低于所述聚合物的固化温度的温度下; 允许所述熔融的聚合物固化以便形成所述纳米结构的聚合物制品。

16. 根据权利要求15所述的方法, 其中聚合物部件的所述纳米结构诱导功能。

17. 根据权利要求16所述的方法, 其中, 所述功能选自: 使表面自清洁、装饰、含有识别或信息、具有生物学或光学功能或使表面具有某种触感。

18. 一种通过注射成型、吹塑成型或压缩成型生产光滑的聚合物制品的方法, 所述聚合物制品具有小于250nm的表面粗糙度, 所述方法包括以下步骤:

-提供用于通过注射成型、吹塑成型或压缩成型进行热塑性聚合物成型的金属工具, 所述金属工具上形成有光滑的成型表面, 所述金属工具按照权利要求4所述的方法形成;

-使加热后熔融的热塑性聚合物与所述工具接触, 所述工具包含光滑的成型表面并且维持在低于所述聚合物的固化温度的温度下; 允许所述熔融的聚合物固化以便形成所述光滑的聚合物制品。

19. 根据权利要求15或18所述的方法, 其中所述聚合物制品通过注射成型或气体辅助注射成型而生产。

20. 根据权利要求15或18所述的方法, 其中所述聚合物是丙烯腈丁二烯苯乙烯、丙烯酸、赛璐珞、醋酸纤维素、乙烯-乙酸乙烯酯、乙烯-乙醇醇、氟塑料、明胶、液晶聚合物、环烯烃共聚物、聚缩醛、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚酰胺、聚酰胺-酰亚胺、聚芳基醚酮、聚丁二烯、聚丁烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚己内酯、聚氯三氟乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯、聚碳酸酯、聚羟基链烷酸酯、聚酮、聚酯、聚乙烯、聚醚醚酮、聚醚酰亚胺、聚醚砜、氯化聚乙烯、聚酰胺、聚乳酸、聚甲基戊烯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚邻苯二甲酰胺、聚丙烯、聚苯乙烯、聚砜、聚氨酯、聚乙酸乙烯基酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯和苯乙烯丙烯腈、用于医药的聚合物基质物质或其混合物或共聚物。

21. 权利要求15或18所述的方法制作的纳米结构的或平滑的聚合物制品。

22. 权利要求1-14中任一项的方法制作的聚合物成型工具上的纳米结构的或平滑的固体陶瓷材料成型表面。

用于生产纳米结构的或平滑的聚合物制品的方法和装置

背景技术

[0001] 在生物技术、医学和消费应用中,为作为功能或装饰表面或作为识别方法使用,需要将功能的结构,例如纳米结构,应用到制品的限定区。与整体宏观几何形状无关的生产这类制品的方法是可取的,尤其当这类制品以相对低的价格大批生产时,因为这些制品中许多必须是一次性产品或低成本的可再利用产品,例如玩具或包装材料。

[0002] 功能的微米或纳米结构的非限制性实例是自清洁表面、光学衍射光栅、全息照相、光子晶体、数字介质信息、生物功能诱导结构、3D细胞培养、立体可识别结构、影响亲水性的结构或不存在由表面粗糙度所致的随机结构,即纳米平滑的表面。

[0003] 如今,注射成型的纳米结构的材料在CD/DVD/Blu-Ray产业中,尽管仅在宏观平坦型中,广泛地用于信息存储。另外,注射成型母模的耐久性限于10,000-100,000次重复,其中复制品质量从首个复制品至最末复制品因母模纳米结构的磨损而缓慢下降。通常通过LIGA工艺制作母模结构,其中通过光刻法制作第一母模,并且通过第一母模的电铸成型制作第二倒模。随后使用第二母模作为注射嵌件。归因于所涉及的光刻法的精度要求,几何形状限于是平坦的并且母模材料限于可以通过电铸成型沉积的材料,最常见是镍、铜和钴。这些材料在注射成型方法中是易于磨损的和发生微小变形的延性材料,并且因此作为注射嵌件仅具备有限的耐久性。

[0004] 如今正在制造的其他平面几何形状是由诸如热模压或纳米压印(NIL)技术制作的研究纳米结构。在这些技术中,高抛光和平坦的衬底(一般是硅或玻璃晶片)用待结构化的物质涂敷。待结构化的物质不仅一般是有机物质如光刻胶或电子束抗蚀剂,而且无机物质如氢硅倍半氧烷(HSQ)也已经通过电子束光刻和NIL被结构化。随后可以在液体聚合物中压印结构化的表面,随后所述液体聚合物可以通过将其冷却下来而固化(例如在热模压中使用的熔融热塑性聚合物)或通过使其交联而固化(例如步进快闪式NIL中使用的UV-反应性聚合物)。这些方法依赖于极低的硅或玻璃晶片表面粗糙度。然而,硅和玻璃晶片不适用于在方法中将模具或主要纳米结构维持在比聚合物的固化温度更冷的条件下以及需要高压和高注射速率来填充纳米结构的方法,诸如注射成型、压缩成型、吹塑成型之类的方法。由于硅和玻璃衬底是十分脆的,在这些方法中的应用将引起硅或玻璃衬底在注射熔融的聚合物中破裂。如先前提到,另一个问题是这些方法限于平坦表面。如果这类工具可以用更坚固和更耐用的材料例如钢来制造,它将因此是优选的。然而,为限定工具表面中的纳米结构,工具的表面粗糙度需要低于所需的纳米结构的尺寸。另外,传统的基于气体或真空的纳米结构的制造方法,如反应性离子蚀刻法、等离子体辅助蚀刻法或激光辅助蚀刻法不适用于钢,因为钢的主要成分不能变成气体分子。甚至可以被干式蚀刻的耐久性较低的金属(如铝)将受到不可能形成任意3D结构的缺点的影响,因为干式蚀刻的区域将限定纳米结构的较低的形貌水平,而未蚀刻的区域将限定较高的形貌水平,因此在其间产生具有陡坡的双水平结构。在可获得几何形状中相同类型的限制对各向同性及各向异性蚀刻也是重要的;通过各向同性蚀刻,可获得的几何形状将是半球状的,通过各向异性蚀刻的几何形状通常将取决于所蚀刻材料的晶体结构。钢的各向同性湿式化学蚀刻是可能的,但是分辨率将受

钢的晶粒结构限制以及由于蚀刻的各向同性性质而限于半球状结构。

[0005] 归因于现有技术的前述问题,将需要获得一种技术方案,其中耐久的微米或纳米结构可以直接应用于表面粗糙度相对高的现存的聚合物成型工具上。如果可以在带有真实的3D纳米结构的自由形态的曲面上提供这种方案,则它也将是优选的。如果这种方案可以提供微弱的绝热层(与金属相比)以便增加聚合物熔体的固化时间,从而提供微米或纳米结构的更好复制,则这将是进一步有利的。如果这种方案提供这样的表面,则将是更有利的,其中所述表面能够被化学修饰以便增加熔融的聚合物的表面能和/或提供改善固化的聚合物释放的表面修饰。如果这种方案还增加工具的寿命,则将是更有利的。

[0006] 为克服现有技术的前述问题,本发明提出一项提供具有前述所需特性的技术方案的发明。

[0007] 为了获得曲面,现有的CNC研磨、电火花加工或线切割是使用最广泛的方法。这些技术的精度在10-100 μm 级别并且因此不适合制造纳米结构,并且在文献中,它们一般地还导致1-10 μm 或更高的级别的定义为Rz的表面粗糙度。

[0008] 文献中熟知的是,基于陶瓷材料前体的粒子可以被结构化和硬化,例如通过喷雾在模板上形成基于陶瓷的粒子(US2004/0149417),然而,由于前体粒子具有宏观尺寸,通过这种方法不可以限定小于粒度的细节。可选地,可以通过常规平版印刷(例如光刻法或电子束光刻)或机械方法(例如压印或纳米压印)在均匀材料如光刻胶中限定微米或纳米结构(参见,例如US2004/0182820、US2007/0257396、W000/26157、W02007/023413),然而迄今没有在能够耐受工业用聚合物成型方法的条件的材料中显示,其中在工业用聚合物成型方法中,例如在注射成型方法中,模具在注射聚合物时承受高压(例如2000atm)、高温(例如300°C)和高机械力,尤其已经仅显示在表面粗糙度远低于预期纳米结构尺寸的平滑衬底上。

[0009] 我们所提出的方案是,将厚度低于2 μm ,或更优选地小于3 μm ,甚至更优选地小于4 μm ,或最优选地小于5 μm 的液体陶瓷材料前体层或尤其二氧化硅前体(诸如氢硅倍半氧烷)层或其溶液层直接应用于注射成型、吹塑成型、压缩成型或压延中使用的常规模具或模具嵌件的表面上,通过机械方法如压印使其结构化,使其固化为固体陶瓷材料,并在维持模具温度低于聚合物的固化温度的高压聚合物成型方法中使用,诸如在注射成型、吹塑成型、压缩成型或压延中使用。本发明的新颖性和创造性由模具的成型表面上固体陶瓷材料令人惊讶的高耐久性和令人惊讶的高粘附强度而实现。通过配置如本文件中所设计的陶瓷材料前体或前体溶液而使平面和非平面高表面粗糙度的模具表面纳米结构化或平滑化的进一步令人惊讶的方便方式,也对新颖性和创造性有贡献。本发明的其他令人惊讶的特征是聚合物成型方法中的高复制质量,这归因于所设置的固体陶瓷材料的较低的导热性和较低的热容,这也对创造性有贡献。另外,高度地令人惊讶的是,在表面与例如300°C的热聚合物熔体接触的使用中陶瓷层未发生脱层,因为金属,尤其钢或铝的热膨胀系数远大于所设置的陶瓷,尤其是二氧化硅的热膨胀系数。通过使用在陶瓷层和金属衬底之间产生较大界面面积的非平滑金属衬底以及使得这两个层共价粘合在一起的等离子体活化和热固化方法,实现这种令人惊讶的效果。

[0010] 当使用标准光刻方法时,正常情况下纳米结构的制造需要表面粗糙度低于所需纳米结构尺寸的衬底,最经常地使用表面粗糙度低于5nm的平面硅晶片或玻璃晶片。当制造包含纳米结构的模具时,这引起了另一个问题,即宏观几何形状和用于产生这种宏观几何形

状的方法,如研磨法或电火花加工法,通常产生高于5-10 μm 的高表面粗糙度。打磨抛光至5-10nm是可能的,但是非常费时并且极其昂贵的,并且迄今仅在平面几何形状上报道过。成型表面的高表面粗糙度也可以在需要聚合物部件为平滑的一些应用中,诸如在显微镜或细胞培养中造成问题。

[0011] 纳米结构的注射成型中遇到的又一个问题是注射成型模具嵌件中所限定的纳米结构的不完整复制。这主要是因为注射中聚合物快速冷却所致,注射的聚合物快速冷却归因于与正在注入的熔融的聚合物的较低导热性和较低热容相比,用作模具材料的金属的高导热性和高热容。因此,用于生产纳米结构的聚合物制品的改进方法和装置将是有利的。

[0012] 本发明解决了前述4个问题:即,将纳米结构应用到任意模具几何形状的限制、模具嵌件材料的有限的耐久性、由于注射中的快速冷却而使纳米结构从模具到聚合物的不完整复制以及对模具的非常低的表面粗糙度的要求。

[0013] 通过配置压结合液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液,本发明解决了将纳米结构应用到任意模具几何形状的问题。可以将液体或延性前体应用至模具成型表面,通过压印使其结构化或平滑,并且一旦为其所需的几何形状,则固化成固体陶瓷材料。

[0014] 由于固体陶瓷材料(与金属相比)具有优异的硬度并且没有重结晶,使用在使用中受损小于金属纳米结构的固体陶瓷材料,本发明也解决了模具中纳米结构的耐久性有限的问题。

[0015] 通过使用液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液,本发明也解决了模具内部的表面粗糙度的要求,所述液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液能够填满包含模具表面粗糙度的结构,从而允许纳米结构在填充的表面粗糙度之上形成。在本发明的一个具体实施方案中,在液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液之上没有形成纳米结构,相反将所述液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液制备的尽可能平滑,从而提供需要低表面粗糙度的模具或模具嵌件的打磨抛光的替代。

[0016] 本发明通过使用陶瓷材料降低模具的纳米结构的表面层的比热容和导热性而增加熔融的聚合物的表面层的固化时间,从而也增加熔体和模具之间的接触温度,与由LIGA法制作的镍模具相比在聚合物成型方法中产生更好地纳米结构的表面的复制,进一步解决了在熔融的聚合物固化之前,熔融的聚合物仅具有有限的时间来复制纳米结构的聚合物成型方法中,诸如在注射成型、吹塑成型、压缩成型或压延中纳米结构从模具到聚合物的不完整复制问题。

[0017] 本发明的目的

[0018] 可以将以下视为本发明的目的:提供一种生产聚合物制品的改进方法,所述方法解决上文所提到的问题。

[0019] 可以将以下视为本发明的又一个目的:提供一种生产用于包括纳米结构制品的聚合物成型应用中的工具的改进方法,所述方法解决上文所提到的问题。

[0020] 本发明的目的是提供一个技术方案,其中耐久的微米或纳米结构可以直接应用于表面粗糙度相对高的现有的聚合物成型工具上。本发明的又一个目的是可以在自由形态的弯曲的聚合物成型工具表面上直接设置任意的微米或纳米结构。又一个目的是在聚合物成型工具上设置微弱绝热层(与金属相比)以便增加聚合物熔体固化时间,从而提供微米或纳米结构的更好复制。提供的又一个优点是进行化学修饰以便增加熔融聚合物的表面能和/

或提供可能改善固化的聚合物释放的表面修饰。提供的又一个优点是增加聚合物成型工具的寿命。

[0021] 本发明的又一个目的是提供现有技术的替代方案。

[0022] 本文提出的发明涉及通过使用特定纳米结构的模具或工具制造纳米结构的聚合物复制品,所述纳米结构的模具或工具通过以下方式来制造:将液体陶瓷材料前体溶液薄层直接应用于聚合物成型方法中使用的常规的高表面粗糙度的模具或模具嵌件的表面上,所述聚合物成型方法诸如但不限于,注射成型、吹塑成型、压缩成型、压模、深拉延、挤出、压延或其他聚合物成型方法,允许液体陶瓷前体溶液的溶剂蒸发以便形成陶瓷材料前体的延性薄膜,借助机械方法,诸如压印使延性陶瓷材料前体膜结构化,使其固化成结构化的固体陶瓷材料的膜并且在工业用聚合物成型方法中使用该膜,工业用聚合物成型方法诸如注射成型或压延/挤出。本发明的新颖性和创造性由模具成型表面上的固体陶瓷材料的令人惊讶的高耐久性和令人惊讶的高粘附强度而实现。通过设置如本专利中所设计的陶瓷材料前体溶液,微米或纳米结构化平面和非平面高表面粗糙度模具表面的进一步令人惊讶的方便方式也对新颖性和创造性有贡献。本发明的其他令人惊讶的特征是聚合物成型方法中的高复制质量,这归因于所设置的固体陶瓷材料的较低的导热性和较低的热容,这也对创造性有贡献。又一个令人惊讶的特征是由二氧化硅或玻璃样材料组成的陶瓷膜的极高耐久性,甚至在注射压力高达2000bar,线性注射速度高至10m/s的高压、高剪切应力方法中使用时也是如此,诸如在注射成型中使用。

[0023] 与现有技术相比,解决的问题是,当使用标准光刻方法时,纳米结构的制造需要表面粗糙度低于所需纳米结构尺寸的衬底,并且最经常地使用表面粗糙度低于5nm的平面硅晶片或玻璃晶片。当制作包含纳米结构的模具时,这引起了另一个问题,即宏观几何形状和用于产生这种宏观几何形状的方法,诸如研磨或放电加工,通常产生高于5-10 μ m的高表面粗糙度。打磨抛光至5-10nm是可能的,但是非常费时并且极其昂贵。

[0024] 又一个问题是在曲面上制造纳米结构。现有技术的光刻方法适于平面,其中限制尤其是所利用的光刻法所需要的高聚焦和衍生的低焦深,如果要制造微米或纳米结构,则需要非常平的衬底。

[0025] 又一个解决的问题是在微米或纳米结构的注射成型中经常遇到的问题,即,注射成型模具嵌件中所限定的微米或纳米结构的不完整复制。这主要是因为注射中聚合物快速冷却,其归因于与正在注入的熔融的聚合物的较低的导热性和较低的热容相比,作为模具材料使用的金属的高导热性和热容。

[0026] 所解决的又一个问题是现有技术直接蚀刻聚合物成型工具中遇到的问题,该问题是因蚀刻方法而在几何形状方面存在限制,其中仅平坦或半球特征可以通过各向同性蚀刻制造。

[0027] 与现有技术的纳米结构相比,解决的又一个问题是纳米结构的耐久性。通过LIGA法,可以在镍、钴或铜中限定任意的纳米结构(平面几何形状)。这些材料的耐久性低(一般10,000-100,000次复制),原因在于它们的固有延性和在使用中金属的重结晶。

[0028] 解决的又一个问题是经常繁琐的纳米结构表面官能化,其中与纳米结构的尺寸比,官能膜必须薄。当前产业中所用的PVD或CVD表面官能化正常的厚度范围在1000-3000nm,因此不适用于纳米结构。

[0029] 本发明解决了前述6个问题:即,将(1)任意的纳米结构应用至(2)高表面粗糙度表面的限制,其中该表面(3)具有任意非平面模具几何形状;(4)纳米结构的模具嵌件材料的有限的耐久性的限制;(5)因注射中快速冷却纳米结构从模具向聚合物的不完整复制的限制以及(6)要求模具的纳米结构的表面官能化的限制。

[0030] 本发明解决了下述问题:通过设置液体陶瓷材料前体溶液,将微米或纳米结构应用至任意的高表面粗糙度的模具几何形状,其中可以使用该液体陶瓷材料前体溶液作为空隙填充料,通过用所述液体陶瓷前体溶液涂敷该工具而消除初始表面粗糙度;通过蒸发液体陶瓷材料前体的溶剂提供可结构化的膜,从而形成陶瓷材料前体的低表面粗糙度延性膜;通过以下方式使所述延性陶瓷材料前体膜结构化:用所需的纳米结构压印所述膜,随后释放压印的纳米结构,形成结构化的延性陶瓷材料前体膜;将结构化的延性陶瓷材料前体膜固化成结构化的硬质陶瓷材料膜,任选地用基于硅烷的表面能活性物质的自装配单层使该结构化的膜官能化,最后在聚合物成型方法中使用。

[0031] 本发明涉及一种用于生产纳米结构的聚合物制品的方法,所述纳米结构的聚合物制品包含至少一个纳米结构的表面区域,所述方法包括至少以下步骤:

[0032] -使用具有非平滑表面的初始聚合物成型工具作为后续步骤的衬底。这个步骤将称作初始步骤。

[0033] -将液体陶瓷材料前体溶液施加到用于热塑性聚合物成型的模具或模具嵌件的成型表面的至少一部分上。这个步骤将称作涂敷步骤。

[0034] -允许液体陶瓷材料前体溶液的溶剂蒸发,形成延性陶瓷材料前体的薄膜。这个步骤将称作蒸发步骤。

[0035] -在所述液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液中通过结构化步骤产生纳米结构,其中使母模纳米结构复制到所述陶瓷材料前体或所述前体溶液中从而在陶瓷材料前体或前体溶液中形成倒模结构。这个步骤将称作结构化步骤。

[0036] -使所述纳米结构的液体或延性陶瓷前体或前体溶液固化成相对于后续聚合物成型步骤的条件为机械和热稳定的固体纳米结构陶瓷材料。这个步骤将称作固化步骤。

[0037] -使加热后熔融的聚合物与维持在低于所述聚合物固化温度的温度下的成型表面接触,并且允许熔融的聚合物固化以便形成所述纳米结构的聚合物制品。这个步骤将称作聚合物成型步骤。

[0038] 这6个步骤将分别称作为初始步骤、涂敷步骤、蒸发步骤、纳米结构化步骤、固化步骤和聚合物成型步骤。

[0039] 在本发明的另一个方面,通过包括至少以下步骤的方法产生包含优选地小于250nm、更优选地小于500nm、甚至更优选地小于20nm和最优选地小于5nm的表面粗糙度的平滑的聚合物制品:

[0040] -使用具有非平滑表面的初始聚合物成型工具作为后续步骤的衬底。这个步骤将称作初始步骤。

[0041] -将液体陶瓷材料前体溶液施加到用于热塑性聚合物成型的模具或模具嵌件的成型表面的至少一部分上。这个步骤将称作涂敷步骤。

[0042] -允许液体陶瓷材料前体溶液的溶剂蒸发,形成延性陶瓷材料前体的薄膜。这个步骤将称作蒸发步骤。

[0043] 通过机械方法,例如但不限于,压印、打磨抛光、旋压或借助重力或表面张力的自发平滑使所述陶瓷材料前体或前体溶液平滑,直至获得优选地小于250nm,更优选地小于100nm,甚至更优选地小于20nm和最优选地小于5nm的液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液的表面粗糙度。这个步骤将称作平滑化步骤。

[0044] 使所述液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液固化,从而使其转化为对于后续聚合物成型步骤的条件为机械和热稳定的平滑的固体陶瓷材料。这个步骤将称作固化步骤。

[0045] 使加热后熔融的热塑性聚合物与维持在低于所述聚合物固化温度的温度下包含平滑的成型表面的模具或模具嵌件接触,并且允许熔融的聚合物固化以便形成所述平滑的聚合物制品。这个步骤将称作聚合物复制步骤。

[0046] 具体而言,本发明涉及一种用于在任意的宏观几何形状中,包括在非平面几何形状中,制造纳米结构的或平滑的聚合物部件的方法。该方法适用于优选地由金属,更优选地由钢组成的模具或模具嵌件。所述模具或模具嵌件可以具有大于5nm,优选地大于20nm,更优选地大于100nm,甚至更优选地大于300nm以及最优选地大于1 μ m的表面粗糙度。所述模具或模具嵌件用液体或延性陶瓷材料前体层或液体或延性陶瓷材料前体溶液层涂敷,优选地为硅倍半氧烷溶液,最优选地为氢硅倍半氧烷(HSQ)溶液。模具或模具嵌件由所述液体或延性陶瓷材料前体层或前体溶液层涂敷,优选地通过使用喷涂、旋涂或浸涂法。在液体或延性陶瓷材料前体溶液的情况下,任选地可以允许所述液体或延性陶瓷材料前体溶液的溶剂至少部分地蒸发,以便增加所述液体或延性陶瓷材料前体的粘度,目的是获得用于使所述陶瓷材料前体纳米结构化的合适的温度依赖粘度。在下文将这个步骤称作蒸发步骤。通过机械结构化或平滑化方法,优选地压印方法,使所述液体或延性陶瓷材料前体层或前体溶液层结构化或平滑化,任选地可以在升高温度时发生以使液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液熔化或粘度降低。结构化的方法最优选地是室温压印法、热压印法或纳米压印(NIL)法,从而使所述液体或延性陶瓷材料前体层或前体溶液层转化成纳米结构的或平滑的液体或延性陶瓷材料前体层或前体溶液层。与陶瓷材料前体机械接触的纳米结构可以具有特征性长度范围小于1 μ m的不同几何形状,包括作为平坦纳米结构的特殊情况,所述平坦纳米结构仅由表面粗糙度小于1 μ m,优选地小于250nm,更优选地小于100nm,甚至更优选地小于20nm和最优选地小于5nm的所需宏观几何形状组成。在纳米结构的或平滑的液体或延性陶瓷材料前体层或前体溶液层结构化或平滑化后,使所述层固化成纳米结构的或平滑的固体陶瓷材料层,优选地通过热固化、等离子体固化或辐射固化或其组合进行固化。在所述固化后,任选地该纳米结构的或平滑的固体陶瓷材料层可以用官能物质,优选地带有硅烷端基的氟-碳-烷烃,通过硅烷端基与所述固体陶瓷材料的纳米结构的或平滑的固体层的表面共价偶联进行官能化。在下文将这个步骤称作官能化步骤。

[0047] 在固化后或在任选的官能化后,使用包含所述纳米结构的或平滑的固体陶瓷材料,还任选地包含官能层的模具或模具嵌件作为聚合物成型方法中的成型表面,其中使熔融的热塑性聚合物与包含纳米结构的或平滑的固体陶瓷材料层的所述模具或模具嵌件接触,所述方法优选地为注射成型方法、吹塑成型方法、压缩成型方法或压延方法。在所述聚合物成型方法中,将模具或模具嵌件维持在低于所述聚合物的固化温度的温度下并且允许聚合物冷却到低于其固化温度,并且将所需的纳米结构的或平滑的聚合物部件从包含所述纳米结构的或平滑的固体陶瓷材料层或所述官能化的纳米结构的或平滑的固体陶瓷材料

层的模具中取出。

[0048] 纳米结构的聚合物制品在本文中定义为制品,例如,包装材料、装饰表面、玩具、容器或容器部件或医疗器械部件或医疗器械的功能部件,其中所述纳米结构意在能够改变材料的表面特性,给出非限制性实例:改变亲水性、分子结合特性、感知特性、生物学特性或促进生物学过程、光反射或折射特性、其触觉特性或全息特性。通过加热、成型和与通过维持在低于聚合物固化温度下的成型表面接触而冷却聚合物,例如热塑性材料形成纳米结构的聚合物制品。成型表面取决于生产聚合物制品的方法。当注射成型方法用于生产聚合物制品时,成型表面的实例可以是模具嵌件。当用于生产聚合物制品的方法是压延方法时,成型表面的另一个实例可以是辊。成型表面可以具有平面或非平面宏观形态并且还可以在成型表面上包含纳米结构。

[0049] 模具或模具嵌件指的是模具的任何部分,该部分是聚合物成型方法中聚合物的成型表面的部分。该部分的非限制性实例是模具嵌件、模具本身、楔子(shim)、顶出杆、注射阀或轧辊。

[0050] 平滑的表面指的是表面粗糙度小于100nm,或优选地小于50nm,更优选地小于25nm,甚至更优选地小于10nm以及最优选地小于5nm的表面。平滑的表面仅由它们的宏观几何形状和它们的表面粗糙度拓扑地表征。许多应用利用平滑的表面,非限制性实例是用于显微镜的透明材料的表面,其中需要低摩擦的表面和具有高度反射性或具有光泽的表面。

[0051] 非平滑表面指的是表面粗糙度 R_z 大于500nm,或优选地大于300nm,更优选地大于100nm,甚至更优选地大于50nm和最优选地大于20nm的表面。

[0052] 非平滑表面不仅由它们的宏观几何形状和它们的表面粗糙度拓扑地表征,还由它们的微形貌表征,所述微形貌经常通过参数,例如但不限于, R_a 、 R_z 、 R_q 、 S_a 、 S_q 或更复杂的参数来表示。在本文开中,除非另外声明,否则 R_z 将用于全部表面粗糙度引用, R_z 是距理想的预期的宏观几何形状的最大偏差。常见的金属机械制造技术如研磨、电火花铣削或切割将产生非平滑表面。

[0053] 宏观指的是大于 $10\mu\text{m}$ 的结构,纳米结构指的是具有定义为与宏观表面平行的方向小于 $1\mu\text{m}$ 的特征性长度范围如宽度或长度的结构。对于这个定义的图示,见图1。

[0054] 非平面几何形状指的是模具成型表面在宏观上不是平面并且因此能够形成非平面聚合物部件。

[0055] 表面粗糙度指的是真实表面距所需要的主要或宏观形态的垂直偏差。巨大的偏差限定粗糙表面,小的偏差限定平滑表面。可以通过表面计量学测量法测量粗糙度。表面计量学测量法提供关于表面几何形状的信息。这些测量法允许理解表面如何受其产生史(例如,制造、磨损、断裂)影响以及它如何影响其行为(例如,黏附、光泽、摩擦)。

[0056] 表面主要形态在本文中称作总体所需的表面形状,与表面尺度方面不期望的局部或更高空间频率变化相反。

[0057] 来自国际组织ISO25178标准的文献中包括了怎样测量表面粗糙度的实例,所述文献收集了涉及分析3D区域表面构造的全部国际标准。

[0058] 可以通过接触技术,例如通过使用表面光度仪或原子力显微镜(AFM),或通过非接触技术,例如光学仪器如干涉仪或共聚焦显微镜来实现粗糙度测量。光学技术具有更快和不侵入的优点,即它们物理地接触不能被损坏的表面。

[0059] 本文中所指的表面粗糙度值指的是在10 μ m取样长度内沿表面主要形态轮廓的最大峰高度比最大谷深度的值。最大谷深度的值定义为自取样长度沿表面主要形态低于平均线的轮廓的最大深度,最大峰高度的值定义为自取样长度沿表面主要形态高于平均线的轮廓的最大高度。

[0060] 液体或延性陶瓷前体材料或液体或延性陶瓷材料前体溶液指的是固化时能够形成固态非延性陶瓷材料的液体或延性材料或材料溶液。作为实例并且不以限制性方式,所述陶瓷材料前体可以是在600°C热固化1小时能够形成SiO₂的氢硅倍半氧烷(HSQ)或甲基硅倍半氧烷(MSQ)。

[0061] 液体或延性指的是在机械变形之上能够永久非弹性变形的材料,所述材料包括低粘度液体,诸如水和有机溶剂和能够可塑变形的高粘度及延性物质,如 HSQ或MSQ。

[0062] 固体指的是在聚合物成型方法中存在的在不使材料断裂或不使材料结构中共价键断裂的条件下不能可塑变形的材料,其非限制性实例是SiO₂、玻璃、Si₃N₄、SiC、Al₂O₃、TiAlN、TiO₂、Ti₃N₂、B₂O₃、B₄C或BN。

[0063] 陶瓷材料指的是由与非金属和非半金属原子共价结合的金属或半金属组成的晶态和非晶性材料。作为实例且不以限制性方式,所述陶瓷材料前体可以含有以下材料或其混合物:SiO₂、玻璃、Si₃N₄、SiC、Al₂O₃、TiAlN、TiO₂、Ti₃N₂、B₂O₃、B₄C或BN。

[0064] 涂敷指的是将液体或延性陶瓷前体层或前体溶液层应用至所述模具或模具嵌件的成型表面的方法。作为实例且不以限制性方式,所述涂敷方法可以包括旋涂、喷涂或将模具或模具嵌件浸入所述液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液中进行涂敷。

[0065] 压印方法指的是使主要纳米结构与液体或延性陶瓷材料前体层或前体溶液层机械接触,从而在液体或延性陶瓷材料前体层或前体溶液层中形成主要纳米结构的反向形式。结构化方法可以在升高温度(热压印)时发生以便使液体或延性陶瓷材料前体层或前体溶液层非弹性地或永久地变形。压印方法可以结合固化方法,按如此方式液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液在主要纳米结构与液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液接触的同时固化,非限制性实例是在步进-闪光NIL中的辐射固化。

[0066] 固化指的是使液体或延性陶瓷材料前体或液体或延性陶瓷材料前体溶液转化成产生的固体陶瓷材料的方法。一般通过将较小分子实体共价交联成网络结构,形成固体陶瓷物质而实现。作为实例且不以限制性方式,所述固化方法可以是,例如,将陶瓷前体材料加热至使交联自发发生的温度的热固化,或固化方法可以是等离子体与陶瓷前体材料化学地相互作用从而使陶瓷前体材料交联的等离子体固化,或固化方法可以是辐射固化,其中电离辐射(例如UV暴露或电子辐射)在陶瓷材料前体或前体溶剂中形成自由基而引起前体交联的。

[0067] 官能化指的是使化学物质共价偶联至纳米结构的或平滑的固体陶瓷材料层的表面以便获得给定的表面功能的方法。作为实例并且不以限制性方式,所述官能化可以通过降低主要由热收缩应力和粘附力组成的脱模力,改善该表面相对于所述聚合物部件的滑动能力,从而使得脱模更容易,或它可以是增加表面能的物质在所述聚合物部件成型中改善纳米结构的复制。前者的非限制性实例是通过硅烷基团共价偶联于固体陶瓷材料表面的氟-碳-烷烃的自装配单层,后者的非限制性实例是六甲基二硅氮烷(HMDS)偶联于固体陶瓷材料的表面。

[0068] 聚合物成型方法指的是通过使熔融聚合物与包含成型表面的模具或模具嵌件接触,使熔融热塑性聚合物成型成固体聚合物部件的机械方法,其中所述包含成型表面的模具或模具嵌件的平均温度维持在所述热塑性聚合物的固化温度之下。该方法可以是注射成型方法、压缩成型方法、压延方法、挤出方法或压模方法。可以使用的热塑性聚合物的非限制性实例是丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、丙烯酸、赛璐珞、醋酸纤维素、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)、乙烯-乙烯醇(EVAL)、氟塑料、明胶、液晶聚合物(LCP)、环烯烃共聚物(COC)、聚缩醛、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚酰胺、聚酰胺-酰亚胺(PAI)、聚芳基醚酮、聚丁二烯、聚丁烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚己内酯(PCL)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯(PCT)、聚碳酸酯(PC)、聚羟基链烷酸酯(PHAs)、聚酮(PK)、聚酯、聚乙烯(PE)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚醚砜(PES)、氯化聚乙烯(PEC)、聚酰胺(PI)、聚乳酸(PLA)、聚甲基戊烯(PMP)、聚苯醚(PPO)、聚苯硫醚(PPS)、聚邻苯二甲酰胺(PPA)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚砜(PSU)、聚氨酯(PU)、聚乙酸乙烯酯(PVA)、聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氯乙烯(PVDC)和苯乙烯丙烯腈(SAN)、用于医药的聚合物基质物质或其混合物或共聚物。

[0069] 在一些实施方案中,模具或模具嵌件包含注射成型、压缩成型或吹塑成型模具的至少部分,其非限制性实例是模具嵌件、模具本身、楔子、顶出杆或注射阀。

[0070] 在一些实施方案中,模具或模具嵌件包含轧辊的至少部分。

[0071] 在一些实施方案中,模具或模具嵌件在涂敷步骤之前包含大于20nm,优选地大于100nm,更优选地大于250nm,甚至更优选地大于1 μ m和最优选地大于3 μ m的表面粗糙度。

[0072] 在一些实施方案中,涂敷步骤包含旋涂方法,其中模具或模具嵌件置于转动台上。将体积的液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液置于模具或模具嵌件的所需的成型表面上。模具或模具嵌件的转动确保液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液均匀地分布在所需的成型表面上。

[0073] 在一些实施方案中,涂敷步骤包括喷涂方法,其中将液体陶瓷材料前体或前体溶液压入小的开口,以便产生液体陶瓷材料前体或前体溶液的小液滴。将这些液滴喷在所需的模具或模具嵌件表面上,以便在所需表面上产生均匀分布的液体陶瓷材料前体层或前体溶液层。

[0074] 在一些实施方案中,涂敷步骤包括浸涂,其中将模具或模具嵌件浸没在液体陶瓷材料前体或前体溶液中。随后,从液体陶瓷材料前体或前体溶液中取出模具或模具嵌件,其中通过机械方法去除过量的液体陶瓷材料前体或前体溶液,给出的非限制性实例是:重力、机械刮擦、用压缩气体吹拂或使模具或模具嵌件旋转。

[0075] 在一些实施方案中,蒸发步骤包括将包含液体或延性陶瓷材料前体溶液层的模具或模具嵌件放置在烘箱中或热板上以加速蒸发,或将包含液体或延性陶瓷材料前体溶液层的模具或模具嵌件放置在真空室中以加速蒸发或放置在其组合中,例如真空烘箱中。

[0076] 在一些实施方案中,蒸发步骤包括将包含液体或延性陶瓷材料前体溶液层的模具或模具嵌件置于环境温度和压力下持续给定的时间。

[0077] 在需要平滑的表面的一些实施方案中,主要纳米结构包含表面粗糙度小于1 μ m,优选地小于250nm,更优选地小于100nm,甚至更优选地小于20nm和最优选地小于5nm的所需的宏观几何形状。

[0078] 在一些实施方案中,主要纳米结构包含通过光刻或全息方法制作的特征性长度范围小于 $1\mu\text{m}$ 的纳米结构。

[0079] 在一些实施方案中,纳米结构化步骤包括压印方法,其中使主要纳米结构与液体或延性陶瓷材料前体层或前体溶液层物理接触并且将其压入液体或延性陶瓷材料前体层或前体溶液层中,从而在液体或延性陶瓷材料前体层或前体溶液层中产生主要纳米结构的反向图案。

[0080] 在一些实施方案中,纳米结构化步骤包括热压印方法,其中使加热的主要纳米结构与加热的液体或延性陶瓷材料前体层或前体溶液层物理接触并且将其压入液体或延性陶瓷材料前体层或前体溶液层中,从而在液体或延性陶瓷材料前体层或前体溶液层中产生主要纳米结构的反向图案。在产生纳米结构后,允许主要纳米结构、液体或延性陶瓷材料前体层或前体溶液层和模具或模具嵌件冷却至较低温度以便通过增加温度依赖粘度,使纳米结构的液体或延性陶瓷材料前体层或前体溶液层的几何形状在力学上更稳定,从而在取出主要纳米结构时不使其损坏。

[0081] 在一些实施方案中,纳米结构化步骤包括步进-重复或步进-闪光纳米压印(NIL)方法,其中使主要纳米结构与涂敷的液体或延性陶瓷材料前体层或前体溶液层物理接触并且将其压入液体或延性陶瓷材料前体层或前体溶液层中,从而在液体或延性陶瓷材料前体层或前体溶液层中产生主要纳米结构的反向图案。这个过程在液体或延性陶瓷材料前体层或前体溶液层的不同区域上重复多次。在取出主要纳米结构之前在每次重复之间可以结合固化步骤,以便使液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液转化成固体陶瓷材料,固化步骤优选地为辐射固化步骤。

[0082] 在一些实施方案中,结构化步骤是平滑化方法,其中使液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液的表面平滑。此类方法的非限制性实例是用具有平滑的表面的主要结构压印,使包含液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液的模具或模具嵌件旋转,加热液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液以便通过表面张力使表面平滑、或对液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液进行机械抛光。

[0083] 在一些实施方案中,固化步骤包括热固化方法,其中将纳米结构的或平滑的液体或延性陶瓷材料前体层或前体溶液层加热至固化温度持续给定的时期,从而通过使陶瓷材料前体和/或陶瓷材料前体溶剂交联,使纳米结构的或平滑的液体或延性陶瓷材料前体层或前体溶液层转化成纳米结构的或平滑的固体陶瓷材料。

[0084] 在一些实施方案中,固化步骤包括等离子体固化方法,其中使纳米结构的或平滑的液体或延性陶瓷材料前体层或前体溶液层经受等离子体,等离子体引起陶瓷材料前体和/或陶瓷材料前体溶剂交联,从而使液体或延性陶瓷材料前体层和/或陶瓷材料前体溶剂层转化成固体陶瓷材料。

[0085] 在一些实施方案中,固化步骤包括辐射固化方法,其中液体或延性陶瓷材料前体层和/或陶瓷材料前体溶剂层通过电离辐射进行辐射,其非限制性实例是电子束辐射、UV-辐射、 γ 或X射线辐射。电离辐射在陶瓷材料前体和/或陶瓷材料前体溶剂中产生游离的自由基,从而使液体或延性陶瓷材料前体和/或陶瓷材料前体溶剂交联以形成固体陶瓷材料。

[0086] 在一些实施方案中,官能化步骤包含真空方法,其中处于低压的反应性气体与包含纳米结构的或平滑的固体陶瓷材料层的模具或模具嵌件接触,这个过程优选地是分子气

相沉积(MVD)方法。反应性气体优选地是六甲基二硅氧烷或六甲基二硅氮烷(HMDS)或优选地是具有氟-碳-烷烃端基的硅烷,更优选地是全氟癸基三氯硅烷(FDTS)或全氟辛基三氯硅烷FOTS。

[0087] 在一些实施方案中,官能化步骤包括湿法化学方法,其中包含纳米结构的或平滑的固体陶瓷材料层的模具或模具嵌件与反应性液体物质或反应性物质的液体溶液接触,反应性物质优选地是具有官能端基的硅烷,更优选地是全氟癸基三氯硅烷(FDTS)或全氟辛基三氯硅烷FOTS。

[0088] 在一些实施方案中,聚合物成型步骤包括注射成型或气体辅助注射成型(吹塑成型)方法。通过以下方式进行注射成型:加热合适的热塑性聚合物直至熔融,将熔融的聚合物(和在吹塑成型中的气体)注入模具中,允许聚合物冷却和硬化,以及从模具中取出模制的物品。这个过程可以自动化从而用来生产快速演替的相同制品。所用的模具可以具有用于冷却的方法,旨在增加聚合物固化的速度。可以将可拆装的成型表面,例如嵌件,并入模具中,这种嵌件可以携带在模塑方法中转移至聚合物制品的表面的纳米结构和/或宏观形状。可选地,这类结构可以在模具上存在以致模具本身可以是成型表面。这种实施方案可以利用由金属,优选地由钢制成的,包含由固体陶瓷材料制成的纳米结构的或平滑的表面的注射成型模具或模具嵌件。

[0089] 在一些实施方案中,聚合物成型步骤包括压缩成型方法。通过以下方式进行压缩成型:在开放的模具或模腔中加热合适的热塑性聚合物直至熔融,闭合模具或模腔,从而压缩聚合物并且迫使其充满模具或模腔的全部部分,允许聚合物冷却和硬化,从模具中取出模制的物品。这个过程可以自动化,从而用来生产快速演替的相同制品。所用的模具可以具有用于冷却的方法,旨在增加聚合物硬化的速度。可以将可拆装的成型表面,例如嵌件并入模具中,这种嵌件可以携带在成型方法中转移至聚合物制品的表面的纳米结构和/或宏观形状。可选地,这类结构可以在模具上存在以致模具本身可以是成型表面。这种实施方案可以利用由金属,优选地由钢制成的,包含由固体陶瓷材料制成的纳米结构的或平滑的表面的压缩成型模具或模具嵌件。

[0090] 在一些其他实施方中,聚合物成型步骤包括压延方法。压延是用来制造聚合物片材的方法。加热颗粒形式的合适聚合物并且迫使其经过一系列加热的辊直至聚合物片材达到所需的尺寸。片材随后通过冷却辊以便冷却并固定聚合物。经常地,在此方法中将纹理应用于聚合物片材或将织物条压入聚合物片材的背部以使二者融合在一起。压延方法可以与挤出组合使用-挤出的聚合物形式可以如上文那样通过压延机的加热辊直至获得要求的尺寸,随后在冷却辊上通过以固定聚合物形式。由金属制成的轧辊暂时浸没在液体陶瓷材料前体溶液中,此后,使辊旋转以确保所需的前体膜厚度。使用步进-重复NIL使前体膜涂敷的辊结构化。此后,通过等离子体和升高温度的组合来固化辊。固化的辊随后用带有反应性端基的氟-碳烷烃官能化,从而改善辊的释放特性。这种辊随后用于压延,从而纳米结构的固体陶瓷材料层中限定的纳米结构被复制。

[0091] 所述的全部特征可以组合使用,只要它们不是彼此不相容的。因此,可以将旋涂、喷涂、浸涂、压印、热压印、纳米压印、平滑化、热固化、等离子体固化、辐射固化、真空官能化、湿式官能化、注射成型、吹塑成型、压缩成型和压延以任何组合或结合使用,例如可以通过注射成型实施该方法的部分,通过压延实施该方法的部分。

[0092] 发明详述

[0093] 本发明是一种用于将微米或纳米结构应用至常规聚合物成型工具的方法。它由6个必需步骤和1个任选步骤组成：(1)具有非平滑表面的初始的常规聚合物成型工具，(2)用液体陶瓷材料前体溶液涂敷常规聚合物成型工具，(3)蒸发溶液的溶剂以形成延性膜，(4)通过机械压印方法使延性膜结构化，(5)将结构化的陶瓷材料前体的延性膜固化成结构化的硬质陶瓷材料膜和(6)任选地用具有官能端基的硅烷的自装配单层使结构化的硬质陶瓷材料膜官能化和(7)聚合物成型步骤，其中所述工具用于通过工业用聚合物成型方法制作纳米结构的聚合物复制品。(1)称作初始步骤，(2)称作涂敷步骤，(3)称作蒸发步骤，(4)称作结构化步骤，(5)称作固化步骤，(6)称作(任选的)官能化步骤和(7)称作聚合物成型步骤。

[0094] 现在将详述每个步骤。

[0095] 通过机械加工硬质材料，最常见的是钢，将常规的聚合物成型工具制成所需的几何形状。这些机械加工方法一般产生从 $10\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 范围的表面粗糙度(如图1中所定义)。对于要求良好聚合物透光性的应用，通常进行工具的抛光以获得 $1-3\mu\text{m}$ 的表面粗糙度。在极端情况下，可以进一步抛光工具以获得低达 $5-10\text{nm}$ 的表面粗糙度，然而这是十分费时和昂贵的，尤其如果表面不是平面的(在专用机械存在的情况下，或多或少地降低抛光成本)。如果用于微米或纳米结构的自由形态聚合物成型工具的方法应当具有商业意义，则需要它适用于表面粗糙度至少高于 $100\text{nm}-1\mu\text{m}$ 范围并且更优选地在 $1-10\mu\text{m}$ 范围并且最优选地在 $10-100\mu\text{m}$ 范围的工具。

[0096] 通过液体陶瓷材料前体溶液涂敷具有高表面粗糙度的自由形态表面可以通过众多方法完成，如喷涂，其中形成溶液的小液滴并且将其喷到所需工具表面上；浸涂，其中将工具浸没在溶液中并且随后取出并用压缩气体干燥，因此溶液将在工具表面上形成薄膜；或旋涂，其中将溶液液滴置于工具的表面上，随后旋转所述表面以便通过旋转所获得的离心力而使溶液液滴均匀分布在工具的表面上。可以通过施加到工具表面上的溶液的量改变膜的厚度，可以通过多个参数来控制溶液的量，例如但不限于液滴尺寸、液滴密度(每体积液滴数)、喷雾时间、空气压力、旋转速度、旋转时间、溶液粘度和溶剂中溶解的陶瓷材料前体的比率。优选的液体陶瓷材料前体溶液是溶解于有机溶剂，诸如但不限于甲基异丁酮(MIBK)或挥发性甲基硅氧烷(VMS)中的氢硅倍半氧烷(HSQ)或甲基硅倍半氧烷(MSQ)。这些溶液作为商品是可获得的，例如来自道康宁公司(Dow Corning)的Floatable Oxide(F0x) 12-17或F0x-22-25。

[0097] 溶剂的蒸发在室温自发地发生，在聚合物成型工具的表面上留下HSQ或MSQ的延性薄膜。蒸发后所到的膜厚度(如图5中所定义)将取决于液体膜的厚度和在液体溶剂中陶瓷材料前体的浓度。将厚度定义为陶瓷材料前体层的厚度，其中不存在初始工具部分，因此忽略不计在初始工具的表面粗糙度中用于填充空隙的陶瓷材料前体。

[0098] 通过以下方式完成陶瓷材料前体的延性膜的结构化：将母模结构压印入延性膜中，因此使该膜可塑变形，在移走母模结构后在延性膜中留下形貌结构。例如母模结构可以由通过LIGA法制作的金属诸如镍中限定的结构、含有形貌结构的聚合物箔、通过光刻法制作的抗蚀-硅(resist-on-silicon)结构、通过铸造制作的聚二甲基硅氧烷(PDMS)印模组成。在柔性母模结构的情况下可以通过使用静水压力进行压印以确保压印力在整个工具区

域上均匀分布或可以通过将保形非柔性印模压入延性膜表面进行压印。温度可以升高或压印可以在室温进行。取决于温度、膜的延性和母模结构,压印中所用的常见压力是5bar至500bar。

[0099] 结构化的陶瓷材料前体的延性膜的固化优选地以下述方式发生:将工具加热至延性陶瓷前体反应的某个转变温度从而形成与延性膜具有相同形貌的固体硬质陶瓷材料。引发这种反应的另一种方法是等离子体处理表面或使表面暴露于电离辐射,同时维持所述表面足够冷以防止延性膜在热固化之前熔化,确保表面上的层已经反应,因此在热固化中不能够熔化和重整。固化可以在释放母模结构后进行,或可以如步进-重复纳米压印中那样在释放母模结构之前进行。如果固化在取出母模结构之前进行,对获得延性(非液体)状态的陶瓷材料前体不存在要求,不过太多过量的不形成陶瓷的溶剂可以使产生的膜为多孔的,因此耐久性较低。

[0100] 可以通过使硅烷基团共价结合于结构化的陶瓷材料的表面进行表面的官能化。当使用优选的陶瓷材料前体、HSQ或MSQ或其混合物时,获得的硬质陶瓷材料将主要由SiO₂组成。这种表面将以例如共价偶联三氯硅烷(R-Si(Cl)₃)的Si-OH基为特征以产生其官能性取决于R基的自装配单层。在R是氟-碳烷烃的情况下,获得非静摩擦表面官能性,使工具的脱模特性容易,并且在氢-碳-烷烃的情况下,增加待成型的熔融的聚合物的表面能,从而改善工具结构尤其纳米大小的结构的聚合物复制。

[0101] 在本发明的一个具体实施方案中,在陶瓷材料前体的延性膜上形成具有低到2nm的表面粗糙度的平坦结构,这使得初始的高表面粗糙度工具平滑,从而给出需要低表面粗糙度模具或模具嵌件的打磨抛光法的替代。

[0102] 本发明涉及一种生产用于聚合物成型的形貌结构化的成型工具的方法,所述成型工具包含至少一个微米或纳米结构的表面区域,所述方法包括至少以下步骤:

[0103] -将液体陶瓷材料前体溶液施加到表面粗糙度至少1000纳米的成型工具的至少一部分上,

[0104] -允许至少部分的液体陶瓷前体溶液的溶剂蒸发,从而形成陶瓷材料前体的延性薄膜,其厚度优选地小于2μm、更优选地小于3μm、甚至更优选地小于4μm并且最优选地小于5μm;

[0105] -通过结构化步骤在所述液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液中产生微米或纳米结构,其中通过物理接触复制主要的形貌母模结构,从而在所述延性陶瓷材料前体膜中形成倒模结构;

[0106] -固化所述结构化的延性前体膜,从而使其转化为结构化的固体陶瓷材料。

[0107] 本发明进一步涉及一种所述工具成型表面包括的宏观几何形状是非平面的方法,其中所述聚合物成型工具由硬化钢制成,其中通过以下方式将液体陶瓷材料前体溶液应用:喷涂或旋涂或将工具或工具嵌件至少部分地浸没入所述陶瓷材料前体溶液中,随后从所述陶瓷材料前体溶液中取出所述工具或工具嵌件,随后通过机械方法,例如但不限于重力、机械刮擦、旋转工具或工具嵌件或用压缩气体吹干,去除过量的陶瓷材料前体溶液。

[0108] 另外,本发明涉及一种结构化步骤是压印方法的方法,所述压印方法在环境温度下发生或在陶瓷材料前体的固化温度以下的升高温度下发生,并且其中通过静水压力或通过将力直接施加至非柔性母模结构上将压印力施加到柔性母模结构上,并且结构化步骤包

括将母模结构的压印重复不只一次。

[0109] 另外,本发明涉及一种固化是热固化、等离子体固化或电离辐射固化或其组合的方法。

[0110] 具体而言,本发明涉及一种方法,其中液体陶瓷前体主要由氢硅倍半氧烷(HSQ)、甲基硅倍半氧烷(MSQ)或其混合物组成并且溶剂由挥发性有机溶剂组成,其中固化步骤是在500°C-700°C之间的温度下热固化。

[0111] 另外,本发明涉及一种方法,其中如步进和重复NIL那样在释放母模结构之前通过热或电离辐射使陶瓷材料前体膜固化,其中通过例如UV-辐射使陶瓷材料前体固化。在这个方面,陶瓷材料前体的膜不需要已经获得延性状态(非液态),因为母模结构将确保成功地产生陶瓷材料前体膜的形貌并且在陶瓷材料前体固化之前不允许其可塑变形。

[0112] 本发明还涉及一种方法,其中包含结构化的固体陶瓷材料层的固化的工具或工具嵌件用化学官能物质涂敷,化学官能物质诸如但不限于,与固体结构化的陶瓷材料共价结合的全氟癸基三氯硅烷(FDTS)、全氟辛基三氯硅烷FOTS或六甲基二硅氮烷或六甲基二硅氧烷(HMDS)。

[0113] 本发明还涉及所述结构化的聚合物成型工具在聚合物成型方法中的应用,以及通过这些聚合物成型方法中任一种制作的结构化的聚合物复制品,聚合物成型方法诸如但不限于注射成型、气体辅助注射成型、吹塑成型、压缩成型、压延、挤出、深拉伸或压印。

[0114] 具体而言,本发明涉及一种用于在任意的宏观几何形状,包括非平面几何形状中,制造纳米结构的聚合物成型工具的方法。该方法适用于优选地由金属,更优选地由钢组成的模具或模具嵌件。所述模具或模具嵌件可以具有大于100nm,优选地大于500nm,更优选地大于1000nm,甚至更优选地大于3000nm和最优选地大于10μm的表面粗糙度。所述模具或模具嵌件用液体陶瓷材料前体溶液,优选地硅倍半氧烷溶液,最优选地氢硅倍半氧烷(HSQ)溶液的薄层涂敷。膜的厚度(定义为在模具粗糙度之上的HSQ材料,见图5)优选地低于50μm,更优选地低于25μm,甚至更优选地低于10μm并且最优选地低于5μm,以便获得聚合物成型工具的最耐久性的表面。模具或模具嵌件由所述液体陶瓷材料前体溶液,优选地通过使用喷涂、旋涂或浸涂法而涂敷。允许所述液体陶瓷材料前体溶液的溶剂至少部分地蒸发,以便增加所述液体陶瓷材料前体溶液的粘度,目的是获得具有使延性陶瓷材料前体膜的纳米结构化步骤成为可能的合适的(温度依赖)硬度的陶瓷材料前体的延性膜。通过机械结构化方法,优选地压印方法,使所述延性陶瓷材料前体膜结构化,这可以任选地在升高温度下发生以便使陶瓷材料前体延性膜熔化或硬度降低。结构化方法最优选地是室温压印法、热压印法或纳米压印(NIL)法,从而使所述延性陶瓷材料前体膜转变成形貌结构化的延性陶瓷材料前体膜。与陶瓷材料前体的延性膜机械接触的微米或纳米结构可以具有垂直于表面的特征性长度范围低于膜的厚度的不同的几何形状。在使陶瓷材料前体的延性薄膜结构化后,将所述延性薄膜固化成结构化的固体陶瓷材料膜,优选地通过热固化,通过等离子体或辐射固化或其组合进行固化。在所述固化后,所述结构化的固体陶瓷材料膜可以任选地用官能物质,优选地用带有硅烷端基的氟-碳-烷烃,通过硅烷端基与所述固体陶瓷材料的结构化的固体薄膜的表面共价偶联进行官能化。在下文中将这个步骤称作官能化步骤。

[0115] 在所述固化后或在所述任选的官能化后,使用包含所述结构化的固体陶瓷材料膜,还任选地包含所述官能层的工具或工具嵌件作为聚合物成型方法中的成型表面,所述

方法优选地为注射成型方法、吹塑方法、压缩成型方法、压延方法、挤出方法、深拉伸方法或压印方法。

[0116] 当注射成型方法用于生产聚合物制品时,成型表面的实例可以是模具嵌件。当用于生产聚合物制品的方法是压延或挤出方法时,成型表面的另一个实例可以是辊。聚合物成型工具的成型表面具有平面或非平面宏观形态并且还在工具的成型表面上包含结构化的硬质陶瓷材料膜。

[0117] 工具或模具或工具嵌件或模具嵌件指的是模具的任何部分,是聚合物成型方法中聚合物的成型表面的部分。该部分的非限制性实例是模具嵌件、模具本身、楔子、顶出杆、注射阀或压延或挤出辊。

[0118] 宏观指的是在用陶瓷材料前体的液体溶液涂敷之前初始工具的几何形状,并且微米或纳米结构指的是特征性高度低于所述延性陶瓷材料前体膜的厚度的结构。

[0119] 非平面几何形状指的是模具成型表面在宏观上不是平面的并且因此能够使非平面聚合物部件成型或能够用作辊对辊方法中的辊。

[0120] 表面粗糙度指的是真实表面距所需要的主要或宏观形态的垂直偏差。巨大的偏差限定粗糙的表面,小的偏差限定平滑的表面。可以通过表面计量学测量法测量粗糙度。表面计量学测量法提供关于表面几何形状的信息。这些测量法允许理解表面如何受其产生史(例如,制造、磨损、断裂)影响以及它如何影响其行为(例如,黏附、光泽、摩擦)。

[0121] 表面主要形态在本文中称作总体所需的表面形状,与表面尺度方面不期望的局部或更高空间频率变化相反。

[0122] 来自国际组织ISO 25178标准的文献中包括了怎样测量表面粗糙度的实例,所述文献收集了涉及分析3D区域表面构造的全部国际标准。

[0123] 可以通过接触技术,例如通过使用表面光度仪或原子力显微镜(AFM),或通过非接触技术,例如光学仪器如干涉仪或共聚焦显微镜来实现粗糙度测量。光学技术具有更快和不侵入的优点,即它们物理地接触不能被损坏的表面。

[0124] 本文中所指的表面粗糙度值指的是在10 μ m取样长度内沿表面主要形态轮廓的最大峰高度比最大谷深度的值。最大谷深度的值定义为自取样长度沿表面主要形态低于平均线的轮廓的最大深度,最大峰高度的值定义为自取样长度沿表面主要形态高于平均线的轮廓的最大高度。

[0125] 液体陶瓷前体材料溶液指的是固化时能够形成固态非延性陶瓷材料的液体溶液。作为实例且不以限制性方式,所述陶瓷材料前体液体溶液可以是在甲基异丁酮(MIBK)中的氢硅倍半氧烷(HSQ)或在甲基异丁酮(MIBK)中的甲基硅倍半氧烷(MSQ),它们能够通过蒸发溶剂(MIBK)形成HSQ或MSQ延性膜。在600°C热固化1小时HSQ和MSQ将交联成主要由SiO₂组成的固体材料。

[0126] 薄膜指的是厚度小于2 μ m,优选地小于3 μ m,更优选地小于4 μ m和最优选地小于5 μ m的膜。

[0127] 延性指的是能够在机械变形时永久、非弹性地变形而不断裂,从而在引起机械变形的力或压力释放后获得新的永久的几何形状的材料。具体而言,我们指的是在释放母模结构后不自发地显著地改变几何形状的膜。对该膜的测试是观察在1小时范围内由平行于表面的重力引起的流动而发生膜厚度的变化是否大于10%。

[0128] 固体指的是在聚合物成型方法中存在的在不使材料断裂或不使材料结构中共价键断裂的条件下不能可塑变形的材料,其非限制性实例是SiO₂、玻璃、Si₃N₄、SiC、Al₂O₃、TiAlN、TiO₂、Ti₃N₂、B₂O₃、B₄C或BN。

[0129] 陶瓷材料指的是由与非金属和非金属原子共价结合的金属或非金属组成的晶态和非晶性材料。作为实例并且不以限制性方式,所述陶瓷材料前体可以含有以下材料或其混合物:SiO₂、玻璃、Si₃N₄、SiC、Al₂O₃、TiAlN、TiO₂、Ti₃N₂、B₂O₃、B₄C或BN。

[0130] 涂敷指的是将液体或延性陶瓷前体层或前体溶液层应用至所述模具或模具嵌件的成型表面的方法。作为实例且不以限制性方式,所述涂敷方法可以包括旋涂、喷涂或将模具或模具嵌件浸入所述液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液中涂敷。

[0131] 机械结构化方法指的是使主要结构与所述延性陶瓷材料前体膜机械接触,从而在所述延性陶瓷材料前体的膜中通过使延性陶瓷材料前体膜非弹性或永久变形而形成主要结构的反向形式。结构化方法可以任选地在升高温度(热压印)下发生以便降低延性陶瓷材料前体膜的硬度。压印方法可以任选地与固化方法结合,以如此方法,延性陶瓷材料前体在主要纳米结构与延性陶瓷材料前体接触的同时固化,非限制性实例是在步进-闪光纳米压印(NIL)中的UV-辐射固化。

[0132] 固化指的是使液体或延性陶瓷材料前体或液体或延性陶瓷材料前体溶液转化成相应的固体陶瓷材料的方法。一般通过将较小分子实体共价交联成网络结构,形成固体陶瓷物质而实现。作为实例并且不以限制性方式,所述固化方法可以是例如,将陶瓷前体材料加热至使交联自发发生的温度下的热固化,或固化方法可以是等离子体与陶瓷前体材料化学地相互作用从而使陶瓷前体材料交联的等离子体固化,或固化方法可以是辐射固化,其中电离辐射(例如UV暴露或电子辐射)在陶瓷材料前体或前体溶剂中形成自由基而引起前体交联。

[0133] 官能化指的是使化学物质共价偶联至纳米结构的或平滑的固体陶瓷材料层的表面,以便获得给定的表面功能的方法。作为实例并且不以限制性方式,所述官能化可以通过降低主要由热收缩应力和粘附力组成的脱模力,改善该表面相对于所述聚合物部件的滑动能力,从而使得脱模更容易,或它可以是增加表面能的物质,从而在所述聚合物部件成型期间改善纳米结构的复制。前者的非限制性实例是通过硅烷基团共价偶联于固体陶瓷材料表面的氟-碳-烷烃的自装配单层,后者的非限制性实例是六甲基二硅氮烷(HMDS)偶联于固体陶瓷材料的表面。

[0134] 聚合物成型方法指的是通过在聚合物具有延性因而有可能结构化的温度和压力下,使聚合物与包含成型表面的模具或模具嵌件接触,将熔融或延性聚合物成型为表面结构化的聚合物部件的机械方法。这类方法的非限制性实例是注射成型方法、压缩成型方法、压延方法、挤出方法或压印方法。可以使用的聚合物的非限制性实例是丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、丙烯酸、赛璐珞、醋酸纤维素、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)、乙烯-乙醇醇(EVAL)、氟塑料、明胶、液晶聚合物(LCP)、环烯烃共聚物(COC)、聚缩醛、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚酰胺、聚酰胺-酰亚胺(PAI)、聚芳基醚酮、聚丁二烯、聚丁烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚己内酯(PCL)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯(PCT)、聚碳酸酯(PC)、聚羟基链烷酸酯(PHAs)、聚酮(PK)、聚酯、聚乙烯(PE)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚醚砜(PES)、氯化聚乙烯(PEC)、聚酰胺(PI)、聚乳酸(PLA)、聚

甲基戊烯(PMP)、聚苯醚(PPO)、聚苯硫醚(PPS)、聚邻苯二甲酰胺(PPA)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚砜(PSU)、聚氨酯(PU)、聚乙酸乙烯基酯(PVA)、聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氯乙烯(PVDC)和苯乙烯丙烯晴(SAN)、用于医学药物的聚合物母体物质或其混合物或共聚物。

[0135] 在一些实施方案中,工具或工具嵌件包含注射成型、压缩成型或吹塑成型模具的至少部分,其非限制性实例是模具嵌件、模具本身、楔子、顶出杆或注射阀。

[0136] 在一些实施方案中,工具或工具嵌件包含压延或挤出辊的至少部分。

[0137] 在一些实施方案中,工具由挤出工具构成。

[0138] 在一些实施方案中,工具或工具嵌件在涂敷步骤之前包含大于100nm,优选地大于500nm,更优选地大于1000nm,甚至更优选地大于3000nm和最优选地大于10 μ m的表面粗糙度。

[0139] 在一些实施方案中,涂敷步骤包含旋涂方法,其中工具或工具嵌件置于转动台上。将体积的液体陶瓷材料前体溶液置于工具或工具嵌件的所需的成型表面上。工具或工具嵌件的转动确保陶瓷材料前体溶液均匀地分布在所需的成型表面上。

[0140] 在一些实施方案中,涂敷步骤包括喷涂方法,其中使液体陶瓷材料前体溶液压入小的开口,以便产生液体陶瓷材料前体溶液的小液滴。将这些液滴喷到所需的工具或工具嵌件表面上以在所需表面上产生均匀分布的液体陶瓷材料前体溶液层。

[0141] 在一些实施方案中,涂敷步骤包括浸涂,其中将工具或工具嵌件浸没在液体陶瓷材料前体溶液中。随后,从液体陶瓷材料前体溶液中取出工具或工具嵌件,其中通过机械方法去除过量的液体陶瓷材料前体溶液,给出的非限制性实例是:重力、机械刮擦、用压缩气体吹拂或旋转工具或工具嵌件。

[0142] 在一些实施方案中,蒸发步骤包括将包含液体陶瓷材料前体溶液层的工具或工具嵌件放置在烘箱中或热板上以加速蒸发,或将包含液体陶瓷材料前体溶液层的工具或工具嵌件置于真空室中或其组合中,例如真空烘箱中以加速蒸发。

[0143] 在一些实施方案中,蒸发步骤包含将包含液体陶瓷材料前体溶液层的工具或工具嵌件置于环境温度和压力下持续给定的时间。

[0144] 在一些实施方案中,涂敷和蒸发步骤是一个步骤,诸如在旋涂中,其中首先使液体均匀地分布,其次允许溶剂蒸发。

[0145] 在一些实施方案中,主要结构包含在涂敷步骤之前通过光刻或全息方法制作的特征性长度范围小于10 μ m,或更优选小于3 μ m,甚至更优选小于1 μ m和甚至最优选小于100nm的微米或纳米结构。

[0146] 在一些实施方案中,通过蚀刻方法制作主要结构。

[0147] 在一些实施方案中,主要纳米结构的特征在于是纳米水平上平坦或宏观水平上弯曲并具有平滑的纳米长度范围表面粗糙度。

[0148] 在一些实施方案中,结构化步骤包括压印方法,其中使主要结构与延性陶瓷材料前体的薄膜物理接触并且压入延性陶瓷材料前体的薄膜中,从而在延性陶瓷材料前体的薄膜中产生主要结构的反向图案。

[0149] 在一些实施方案中,结构化步骤包括使用静水压力的结构化的箔的压印步骤。

[0150] 在一些实施方案中,结构化步骤包括热压印方法,其中使加热的主要结构与加热的延性陶瓷材料前体膜物理接触并且压入延性陶瓷材料前体层中,从而在延性陶瓷材料前

体膜中产生主要结构的反向图案。在产生这种结构后,允许主要结构和包含结构化的延性陶瓷材料前体膜的工具或工具嵌件冷却至较低温度以便通过增加温度依赖硬度使结构化的延性陶瓷材料前体层的几何形状在力学上更稳定,从而在取出主要结构期间不损坏它。

[0151] 在一些实施方案中,纳米结构化步骤包括步进-重复或步进-闪光纳米压印方法,其中使主要结构与延性陶瓷材料前体膜物理接触并压入延性陶瓷材料前体膜中,从而在延性陶瓷材料前体膜中产生主要结构的反向图案。这个过程在延性陶瓷材料前体膜的不同区域上重复许多次。固化步骤可以在取出主要纳米结构之前在每次重复之间并入,以便使延性陶瓷材料前体转化成固体陶瓷材料,固化步骤优选地是辐射固化步骤。

[0152] 在一些实施方案中,固化步骤包括热固化方法,其中将结构化的延性陶瓷材料前体膜加热至固化温度持续给定的时间段,从而通过使陶瓷材料前体本身和/或残余的陶瓷材料前体溶剂交联,使结构化的延性陶瓷材料前体和/或陶瓷材料前体溶剂膜转化成固体结构化的陶瓷材料。

[0153] 在一些实施方案中,固化步骤包括等离子体固化方法,其中使结构化的延性陶瓷材料前体膜经历等离子体,等离子体引发陶瓷材料前体本身和/或残余陶瓷材料前体溶剂交联,从而使延性陶瓷材料前体膜和/或陶瓷材料前体溶剂膜的转化成结构化的固体陶瓷材料。

[0154] 在一些实施方案中,固化步骤包括辐射固化方法,其中延性陶瓷材料前体层和/或陶瓷材料前体溶剂层受电离辐射进行辐射,电离辐射其非限制性实例是电子束辐射、UV-辐射、 γ 或X射线辐射。电离辐射在陶瓷材料前体和/或陶瓷材料前体溶剂中产生游离的自由基从而使延性陶瓷材料前体和/或陶瓷材料前体溶剂交联以形成固体陶瓷材料。

[0155] 在一些实施方案中,官能化步骤包含真空方法,其中处于低压的反应性气体与包含结构化的固体陶瓷材料膜的工具或工具嵌件接触,该方法优选地是分子气相沉积(MVD)方法。反应性气体优选地是六甲基二硅氧烷或六甲基二硅氮烷(HMDS)或优选地是具有氟-碳-烷烃端基的硅烷,更优选地是全氟癸基三氯硅烷(FDTS)或全氟辛基三氯硅烷FOTS。

[0156] 在一些实施方案中,官能化步骤包括湿式化学方法,其中包含固体结构化的陶瓷材料膜的工具或工具嵌件与反应性液体物质或反应性物质的液体溶液接触,反应性物质优选地是具有官能端基的硅烷,更优选地是全氟癸基三氯硅烷(FDTS)或全氟辛基三氯硅烷FOTS。

[0157] 在一些实施方案中,聚合物成型步骤包括注射成型或气体辅助注射成型(吹塑成型)方法。通过以下方式进行注射成型:加热合适的热塑性聚合物直至熔融,将熔融的聚合物(和吹塑成型中的气体)注入模具中,允许聚合物冷却和硬化并且从模具中取出模制的物品。这个过程可以自动化并且因此用来产生快速演替的相同制品。所用的模具可以具有用于冷却的方法,旨在增加聚合物的固化速度。可以将可拆装的成型表面,例如,嵌件并入模具中并且这种嵌件可以携带在模塑方法中转移至聚合物制品的表面的微米或纳米结构和/或宏观的形状。可选地,这类结构可以在模具上存在以致模具本身可以是成型表面。这种实施方案可以利用由金属,优选地由钢制成的注射成型模具或模具嵌件,所述注射成型模具或模具嵌件包含由固体陶瓷材料制成的微米或纳米结构的表面。

[0158] 在一些实施方案中,聚合物成型步骤包括压缩成型方法。通过以下方式进行压缩成型:在开放模具或模腔中加热合适的热塑性聚合物直至熔融,闭合模具或模腔,压缩聚合

物并且迫使其充满模具或模腔的全部部分,允许聚合物冷却和硬化并且从模具中取出模制品。这个过程可以自动化并且因此用来产生快速演替的相同制品。所用的模具可以具有用于冷却的方法,旨在增加聚合物硬化速度。可以将可拆装的成型表面,例如,嵌件并入模具中并且这种嵌件可以携带在模塑方法中转移至聚合物制品的表面微米或纳米结构和/或宏观的形状。可选地,这类结构可以在模具上存在以致模具本身可以是成型表面。这种实施方案可以利用由金属,优选地由钢制成的压缩成型模具或模具嵌件,所述压缩成型模具或模具嵌件包含由固体陶瓷材料制成的微米或纳米结构的表面。

[0159] 在一些其他实施方中,聚合物成型步骤包括压延或挤出方法。压延和挤出是用来制造聚合物片材的方法。加热颗粒形式的合适的聚合物并且迫使其经过一系列加热的辊直至聚合物片材达到所需的尺寸。片材随后通过冷却辊以便冷却并固定聚合物。在此方法中经常地将纹理应用于聚合物片材或将织物条压入聚合物片材背部以使二者融合在一起。压延方法可以与挤出组合使用-挤出的聚合物形式可以如上文那样通过压延机的加热辊直至获得要求的尺寸,并且随后通过冷却辊以固定聚合物形式。由金属制成的轧辊暂时浸没在液体陶瓷材料前体溶液中,此后使辊旋转以确保所需的前体膜厚度。使用步进-重复NIL将前体膜涂敷的辊结构化。此后,通过等离子体和升高温度的组合来固化辊。固化的辊随后用带有反应性端基的氟-碳烷烃官能化从而改善辊的释放特性。这种辊随后用于压延,因而将结构化的固体陶瓷材料层中限定的微米或纳米结构复制。

[0160] 所述的全部特征可以组合使用,只要它们不是彼此不相容的。因此,可以将旋涂、喷涂、浸涂、蒸发、压印、热压印、纳米压印、热固化、等离子体固化、辐射固化、真空官能化、湿式官能化、注射成型、吹塑成型、压缩成型和压延以任何组合或结合使用,例如可以通过注射成型实施该方法的部,通过压延实施该方法的部分。

[0161] 附图简述

[0162] 本发明的方法和设备现在将就附图而言以更多的细节描述。这些图显示实施本发明的一种方式并且不得解释为限制落入所附权利要求集合范围内的其他可能实施方案。

[0163] 图1显示在纳米结构的定义中所用的方向的定义。将长度和宽度定义为与局部宏观几何形状平行的方向,而将高度定义为与局部宏观几何形状垂直的方向。

[0164] 图2显示本发明的实例,其中包括弯曲凹陷的模具成型表面(A)的用于注射成型或压缩成型的模具用液体陶瓷材料前体溶液层涂敷(B),随后允许溶剂至少部分地蒸发形成延性陶瓷前体薄层(C),通过压印主要纳米结构使所述薄层结构化从而形成纳米结构的延性陶瓷前体(D),所述纳米结构的延性陶瓷前体通过热固化而固化从而形成包括纳米结构的固体陶瓷材料的成型表面(E),并且所述纳米结构的成型表面用来通过注射成型产生聚合物复制品(F)。

[0165] 图3显示本发明的实例,其中包括模具成型表面的用于压延的辊(A)用液体陶瓷材料前体层涂敷(B),其中允许溶剂至少部分地蒸发形成延性陶瓷材料前体薄层(C),通过压印主要纳米结构使所述薄层结构化从而形成纳米结构的延性陶瓷前体(D),所述纳米结构的延性陶瓷前体通过热固化而固化,从而形成纳米结构的固体陶瓷材料(E),其用来通过压延产生聚合物部件(F)。

[0166] 图4显示了具有以其表面粗糙度(2)为特征的非平滑表面的初始聚合物成型工具(1)。

[0167] 图5显示在涂敷和蒸发步骤产生具有给定厚度(4)的延性陶瓷材料前体薄层(3)之后的初始工具(1)。

[0168] 图6显示在结构化步骤后的初始工具,其中包括形貌结构(5)的主要纳米结构限定于延性陶瓷前体的表面。

[0169] 图7显示在固化步骤后的初始工具(1),其中陶瓷材料前体已经固化以形成可用于常规工业用聚合物复制方法的纳米结构的陶瓷材料薄层(6)。

[0170] 图8显示本发明的实例,其中具有表面粗糙度的模具成型表面(A)通过旋涂用液体陶瓷材料前体溶液层包覆,同时使液体陶瓷材料前体的表面平滑并且使溶剂蒸发从而形成延性陶瓷前体薄层(B),随后使延性陶瓷材料前体固化以形成固体陶瓷材料(C),所述固体陶瓷材料用来通过注射成型产生平滑的聚合物复制品(D)。

[0171] 图9是根据本发明一个方面的方法的流程图。加虚线的步骤是任选的,而实线标记的步骤是必需的。这个方法包括:

[0172] 用于生产纳米结构的聚合物制品的方法,所述聚合物制品包含至少一个纳米结构的表面区域,所述方法包括至少以下步骤:

[0173] -提供用于工业用聚合物成型方法的初始工具,

[0174] -将液体陶瓷材料前体溶液施加到用于热塑性聚合物成型的所述工具的成型表面的至少一部分上,

[0175] -允许液体陶瓷前体溶液的溶剂至少部分地蒸发,从而形成陶瓷材料前体的延性薄膜,

[0176] -在所述液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液中通过结构化步骤产生纳米结构,其中通过物理接触将主要纳米结构复制到所述液体或延性陶瓷材料前体或所述前体溶液中,从而在所述液体或延性陶瓷材料前体或前体溶液中形成倒模结构,

[0177] -固化所述纳米结构的液体或延性前体或前体溶液,从而使其转化为相对于后续聚合物成型步骤的条件是机械和热稳定的纳米结构的固体陶瓷材料,

[0178] -任选地将固体陶瓷材料的表面官能化,

[0179] -使加热后熔融的热塑性聚合物与维持在低于所述聚合物固化温度的温度下的纳米结构的工具接触并且允许熔融的聚合物固化以便形成所述纳米结构的聚合物制品,所述纳米结构的工具在成型表面上包含纳米结构的固体陶瓷材料。

[0180] 图10显示根据本发明的一个方面的制作用于使用常规聚合物复制技术制作纳米结构的复制品的装置或工具的方法的流程图。加虚线的步骤是任选的,而实线标记的步骤是必需的。具有因高表面粗糙度而不适于限定纳米结构的表面粗糙度的初始聚合物成型工具(11)用液体陶瓷材料前体溶液涂敷(12),允许溶剂至少部分地蒸发(13),形成陶瓷材料前体的延性膜,陶瓷材料前体的延性膜通过机械结构化步骤结构化(14),使结构化的延性陶瓷材料前体膜固化(15)以形成固体硬质陶瓷材料,任选地所述固体硬质陶瓷材料可以便利地进行表面处理(16)以分别通过控制熔融和固化的聚合物的表面能,获得减少脱模力和/或改进复制能力的功能。

[0181] 实施方案的详述

[0182] 在第一实施例中,模具嵌件由钢制成,液体陶瓷材料前体是溶解于MIBK中的HSQ(来自Corning的F0x-17)。使用旋涂,以200转/分钟持续15秒,将F0x-17涂敷到抛光的200nm

表面粗糙度的平面不锈钢表面上,形成延性HSQ薄膜。通过熟知的LIGA(光刻和电铸成型)法由镍制成的主要纳米结构以压力 $25\text{kg}/\text{cm}^2$ 在延性HSQ薄膜中压印,制作主要纳米结构的负像,其中所述LIGA法包括深度 500nm 和周期 700nm 的衍射光栅。模具嵌件在 600°C 固化1小时,将延性纳米结构的HSQ膜转化成主要由 SiO_2 组成的固体陶瓷材料。固化的模具嵌件通过分子气相沉积方法由自装配的全氟癸基三氯硅烷(FDTS)单层涂敷。这种模具嵌件随后在25T注射成型机上在熔融温度 250°C 、模具温度 40°C 、循环时间28秒和注射速度(在纳米结构上线性充盈速度) $2\text{m}/\text{s}$ 条件下用于 1mm 厚的聚苯乙烯复制品的注射成型,从而将纳米结构固体陶瓷材料层中所限定的纳米结构复制到聚苯乙烯复制品中。

[0183] 在第二实施例中,模具嵌件由具有 5nm 的表面粗糙度的镍通过电镀制成,并且液体陶瓷材料前体是溶解于MIBK中的HSQ(来自Corning的F0x-12)。使用旋涂,以200转/分钟持续15秒,将F0x-12涂敷到电镀的镍表面上,形成延性HSQ膜。通过注射成型法由聚碳酸酯制成的主要纳米结构以压力 $25\text{kg}/\text{cm}^2$ 在延性HSQ薄膜中压印,制作主要纳米结构的负像,其中所述注射成型法包括深度 600nm 和周期 650nm 的衍射光栅。模具嵌件在 600°C 固化1小时,随后通过空气等离子体(100W ,5分钟)固化,从而将延性纳米结构的HSQ膜转化成主要由 SiO_2 组成的固体陶瓷材料。固化的模具嵌件通过真空烘箱方法由六甲基二硅氧烷(HMDS)单层涂敷。这种模具嵌件随后在25T注射成型机上在熔融温度 250°C 、模具温度 40°C 、循环时间28秒和注射速度(在纳米结构上线性充盈速度) $2\text{m}/\text{s}$ 条件下用于聚苯乙烯复制品的注射成型,从而将纳米结构的固体陶瓷材料层中所限定的纳米结构复制到聚苯乙烯复制品中。

[0184] 在第三实施例中,将由抛光不锈钢制成的辊(直径 50mm ,表面粗糙度 100nm)部分地浸没在溶解于MIBK中的液体陶瓷材料前体HSQ(来自Corning的F0x-17)内并且转动直至辊的全部成型部分已经与F0x-17接触。辊以50转/分钟旋转5分钟,确保HSQ延性层均匀分布在辊上。将通过光刻和反应离子蚀刻由石英制成随后涂敷FDTS滑动层的包含光子晶体结构的主要纳米结构用来在整个辊表面上进行步进-重复纳米压印。该辊在 600°C 固化1小时,随后通过空气等离子体(100W ,5分钟)固化,将延性纳米结构的HSQ膜转化成主要由 SiO_2 组成的固体陶瓷材料。固化的模具嵌件通过分子气相沉积方法由自装配的全氟癸基三氯硅烷(FDTS)单层涂敷。这种辊随后用于压延聚乙烯薄膜,从而将纳米结构的固体陶瓷材料层中所限定的纳米结构复制到聚乙烯膜中。

[0185] 在第四实施例中,通过电火花制造和后续手工抛光至表面粗糙度 $3\mu\text{m}$ 的由钢制成的包括适合于明胶胶囊的外表面的成型表面的模具嵌件。液体陶瓷材料前体是溶解于MIBK中的HSQ(来自Corning的F0x-17)。使用喷涂,将F0x-17涂敷在模具嵌件上,在使MIBK溶剂蒸发5分钟后形成延性HSQ膜。包含半径 1mm 的识别纳米结构由镍制成的主要纳米结构以压力 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 在延性HSQ膜中压印从而制作主要纳米结构的负像,其中所述识别纳米结构包含微米和纳米特征以及由眼识别的光学特性。模具嵌件在 600°C 固化1小时,随后通过空气等离子体(100W ,5分钟)固化,从而将延性纳米结构化HSQ膜转化成主要由 SiO_2 组成的固体陶瓷材料。固化的模具嵌件通过分子气相沉积方法由自装配的全氟癸基三氯硅烷(FDTS)单层涂敷。模具嵌件随后用于具有集成识别标记的明胶胶囊的吹塑成型。

[0186] 在第五实施例中,平面模具嵌件由钢制成并且抛光至表面粗糙度为 $1\mu\text{m}$ 。该模具嵌件的表面用F0x-17以3000转/分钟旋涂60秒,确保填满包含所述表面粗糙度的钢模具嵌件中的结构,产生表面粗糙度小于 10nm 的平滑表面HSQ层。此后,将模具嵌件在 600°C 固化1小

时,随后在MVD方法中由FDTS官能化。固化和官能化的模具嵌件在制造表面粗糙度小于10nm的聚苯乙烯部件的注射成型方法中使用。

[0187] 在第六实施例中,将包含曲率半径100mm的模具嵌件抛光至表面粗糙度为3 μ m。该模具嵌件的表面用10 μ m厚的F0x-17层喷涂,确保填满包含所述表面粗糙度的钢模具嵌件中的结构。利用静水压力,表面粗糙度小于5nm的用FDTS涂敷的300 μ m厚的凸面(半径100mm)镍印模压印F0x-17层。这确保F0x-17层和涂敷FDTS的镍印模之间的全部区域接触从而使F0x-17层的表面平滑至表面粗糙度小于5nm。模具嵌件在600°C固化1小时。该嵌件在制作表面粗糙度小于5nm的COC部件的标准注射成型方法中使用。

[0188] 在第七实施例中,将包括曲率半径5mm的医用丸剂或片剂形状的模具嵌件抛光至表面粗糙度为3 μ m。该模具的表面用10 μ m厚的F0x-17层喷涂,确保填满包含所述表面粗糙度的钢模具嵌件中的结构。用借助静水压力变形至半径5mm厚30 μ m的具有半径1mm的圆形识别纳米结构的弹性聚合物箔压印F0x-17层,该识别纳米结构包含微米和纳米特征以及由眼识别的光学特性。在延性HSQ薄膜中该弹性聚合物箔以压力100kg/cm²压印,产生主要纳米结构的负像。模具嵌件在600°C固化1小时,随后通过空气等离子体(100W,5分钟)固化,从而将延性纳米结构的HSQ膜转化成主要由SiO₂组成的固体陶瓷材料。固化的模具嵌件通过分子气相沉积方法由自装配的全氟癸基三氯硅烷(FDTS)单层涂敷。模具嵌件随后用于与聚合物基质物质混合的医用药物的注射成型以生产具有集成识别码和防伪标记的丸剂。

[0189] 在第八实施例中,半径1.5mm和表面粗糙度3 μ m的平坦顶出杆用F0x-17以1000转/分钟旋涂10秒,产生延性HSQ膜。顶出杆用通过熟知的LIGA法由镍制成的衍射光栅压印。衍射光栅深500nm并且具有700nm周期。衍射光栅结构被复制至延性HSQ中。顶出杆在600°C固化1小时,其中将HSQ延性层转化成固体陶瓷物质。在固化后,这种模具嵌件随后在25T注射成型机上在熔融温度250°C、模具温度40°C、循环时间28秒和注射速度(在纳米结构上线性充盈速度)2m/s的条件下用于聚苯乙烯复制品的注射成型,从而将纳米结构的固体陶瓷材料层中所限定的纳米结构复制到聚苯乙烯复制品中。

[0190] 虽然已经结合所述的实施方案描述本发明,但不应以任何方式解释为限于所提出的实例。本发明的范围由所附的权利要求组来阐述。在所述权利要求的语境下,术语“包含”或“包括”不排除其他可能的要素或步骤。同样,提及的如“一个”等不应当解释为排除复数。附图标记在权利要求中相对于附图中所示要素的使用也不得解释为限制本发明的范围。此外,在不同权利要求项中提到的各个特征可能可以有利地组合,并且在不同权利要求项中提及的这些特征不排除特征组合是不可能和不利的。

[0191] 本申请书中引用的全部专利和非专利参考文献因而也通过引用方式完整地并入本文。

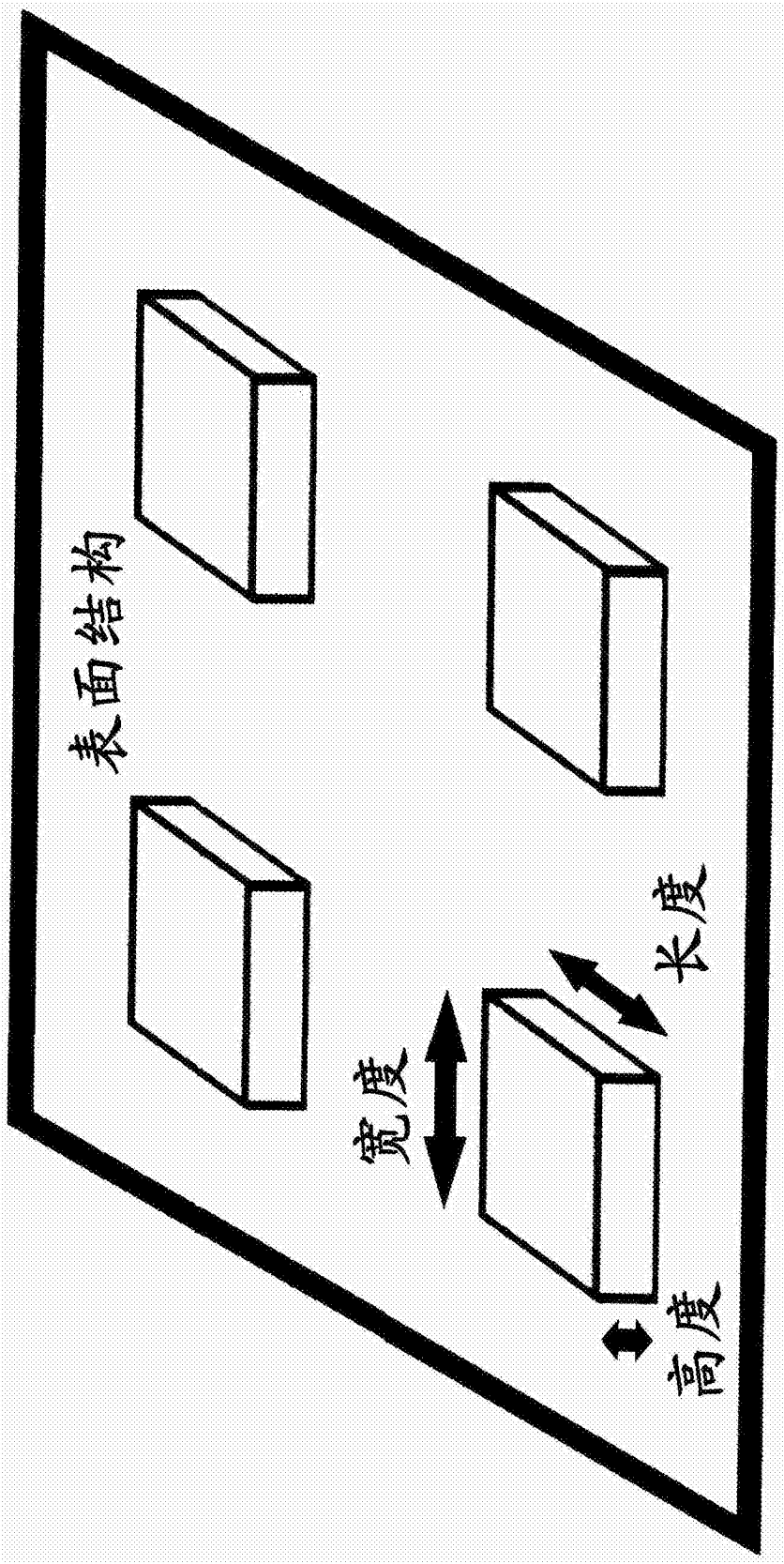


图1

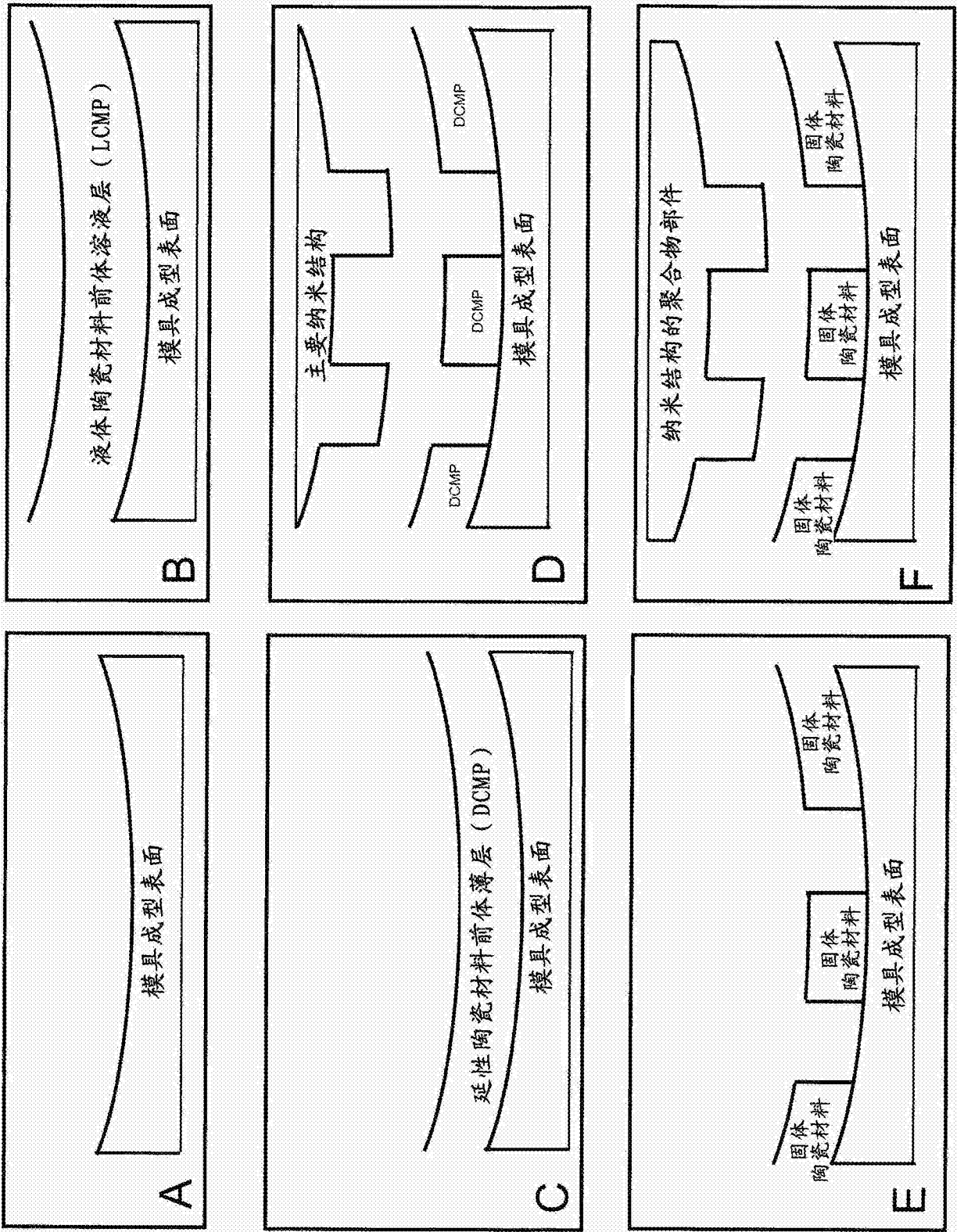


图2

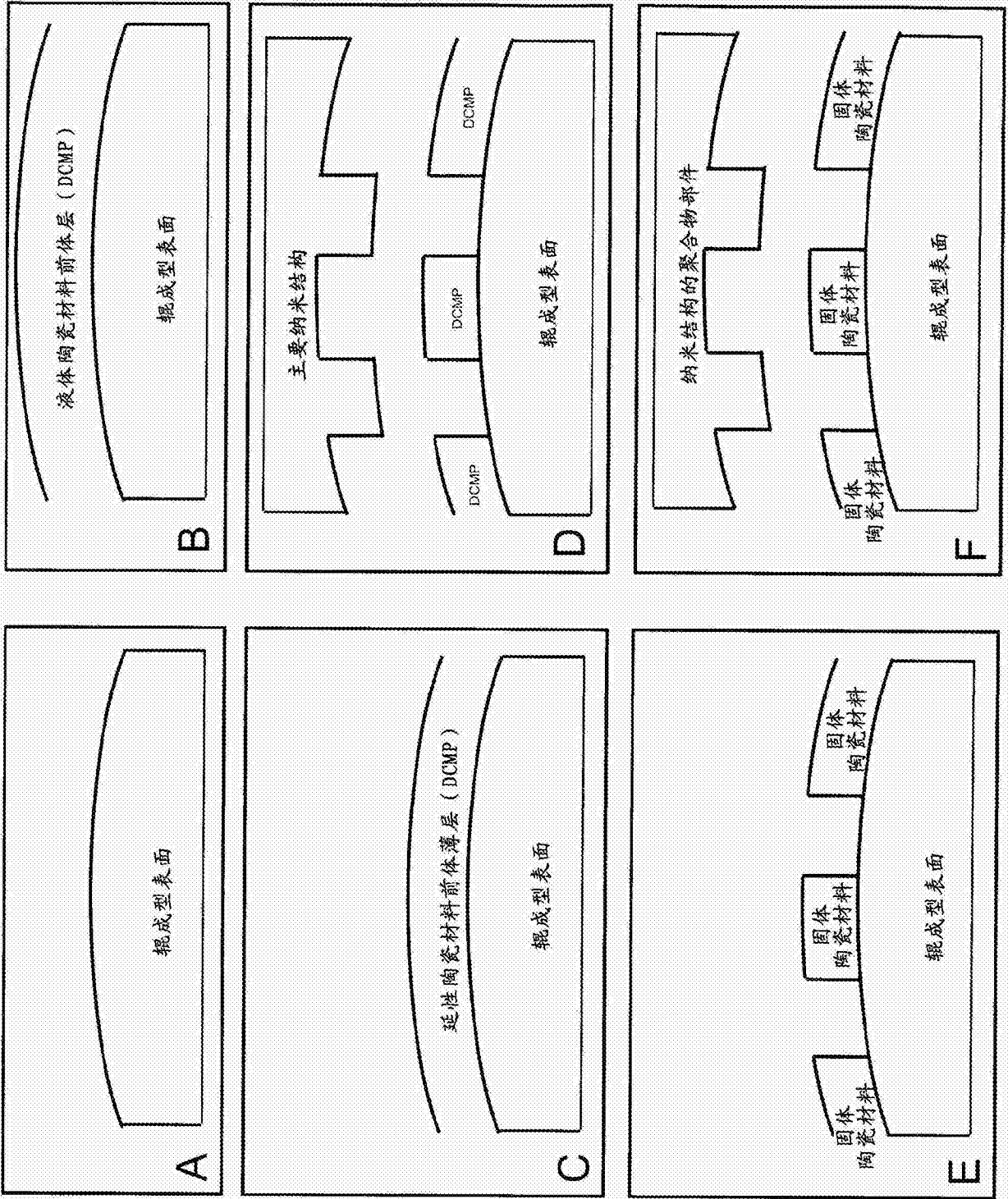


图3

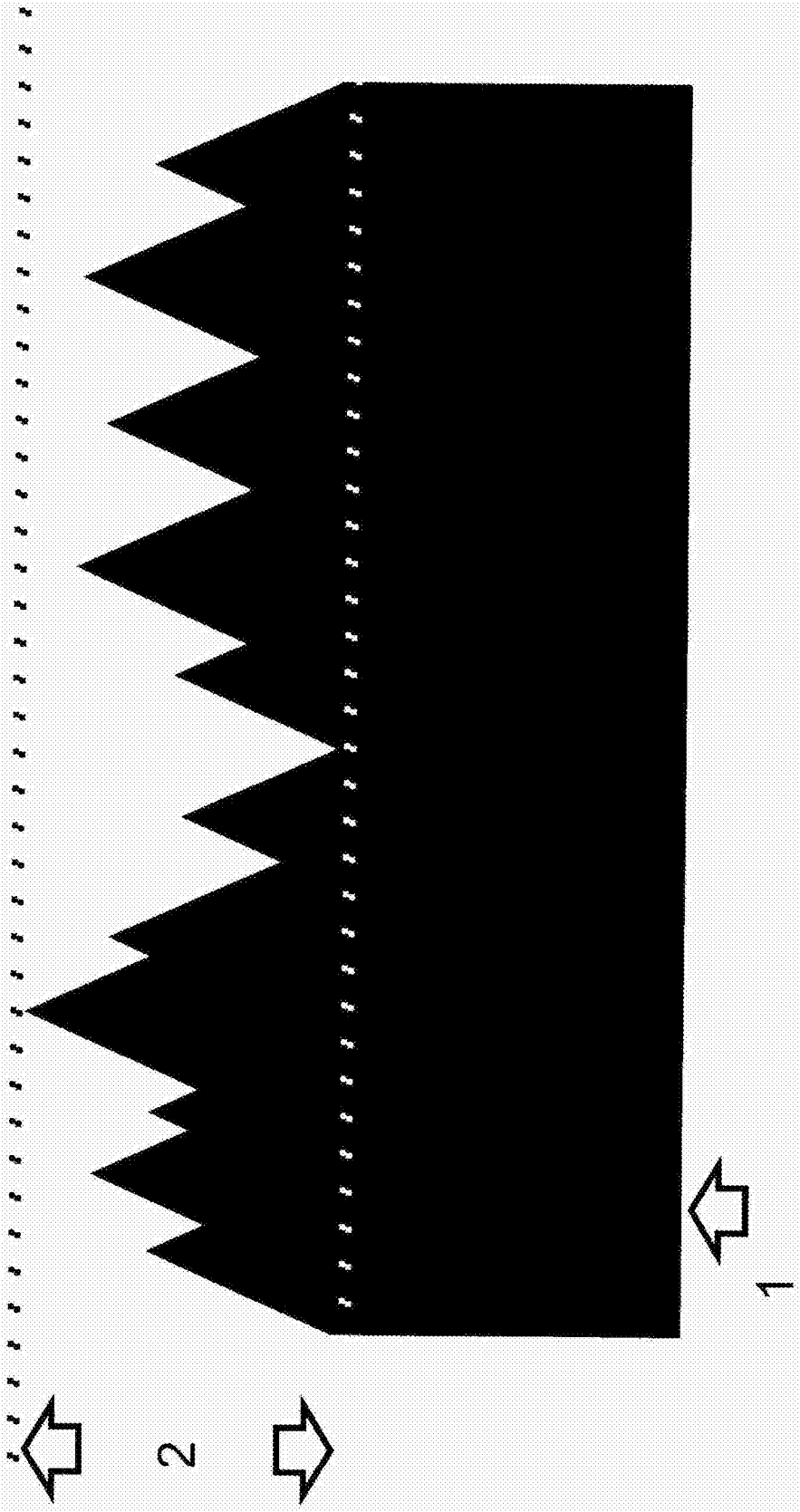


图4

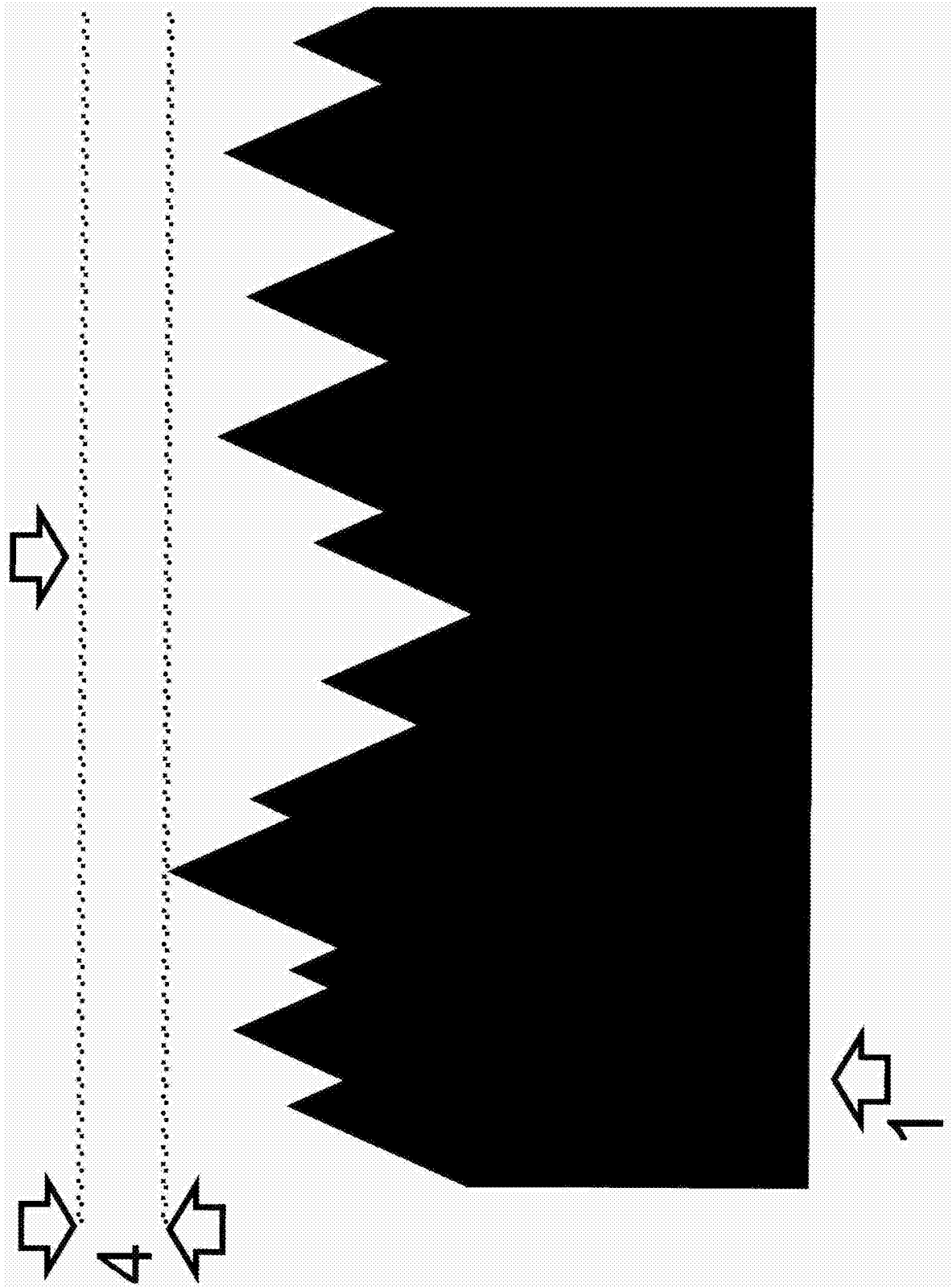


图5

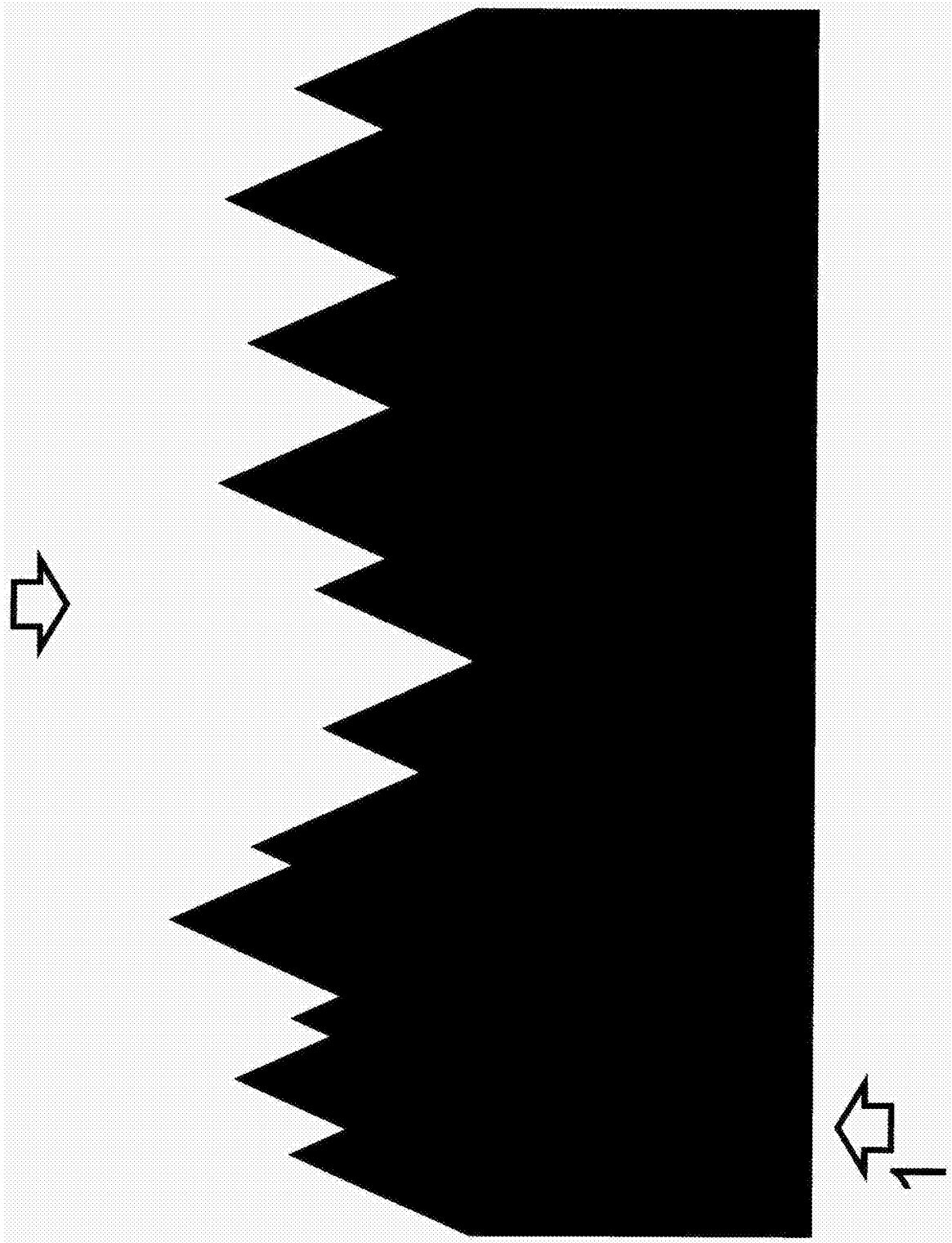


图6

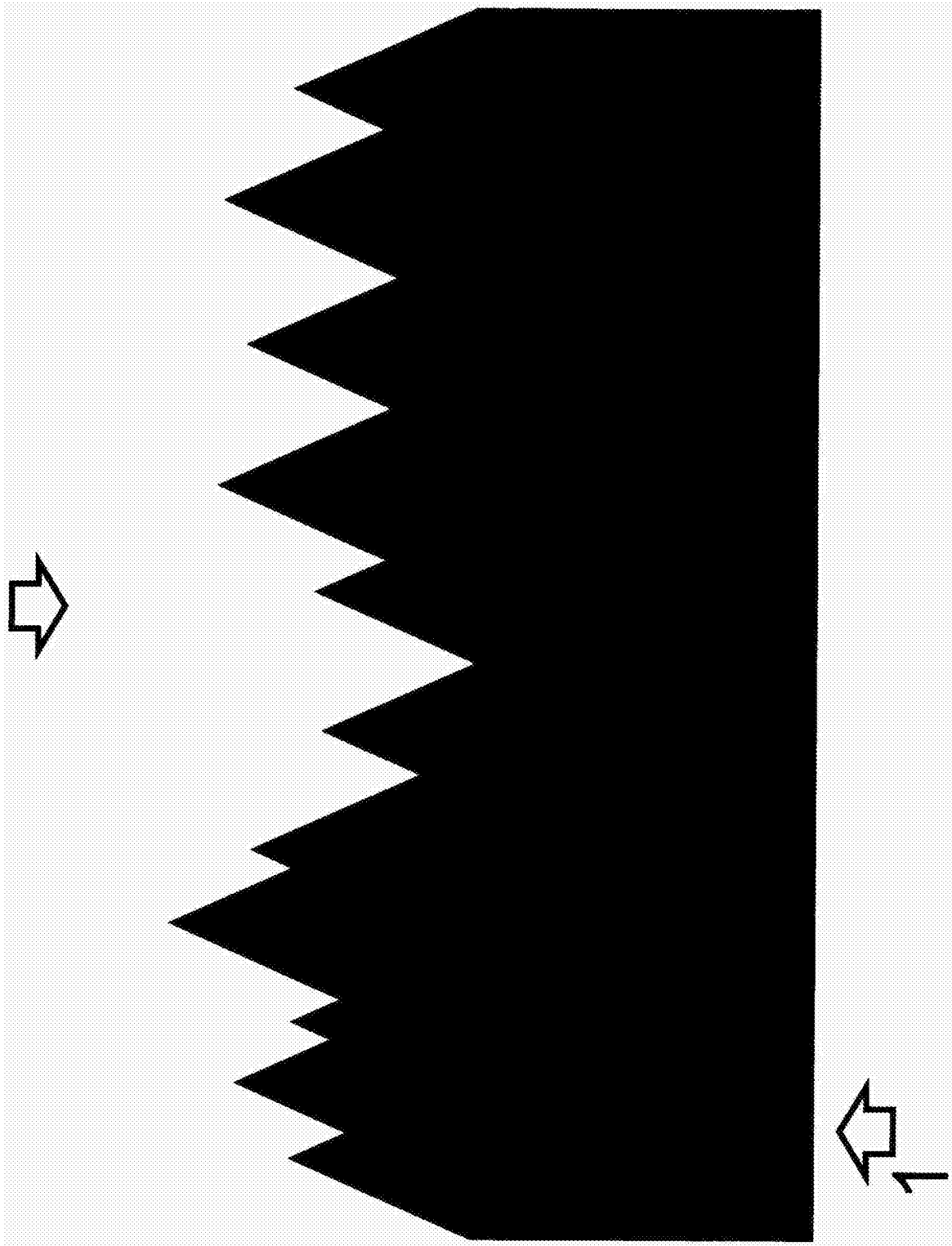


图7

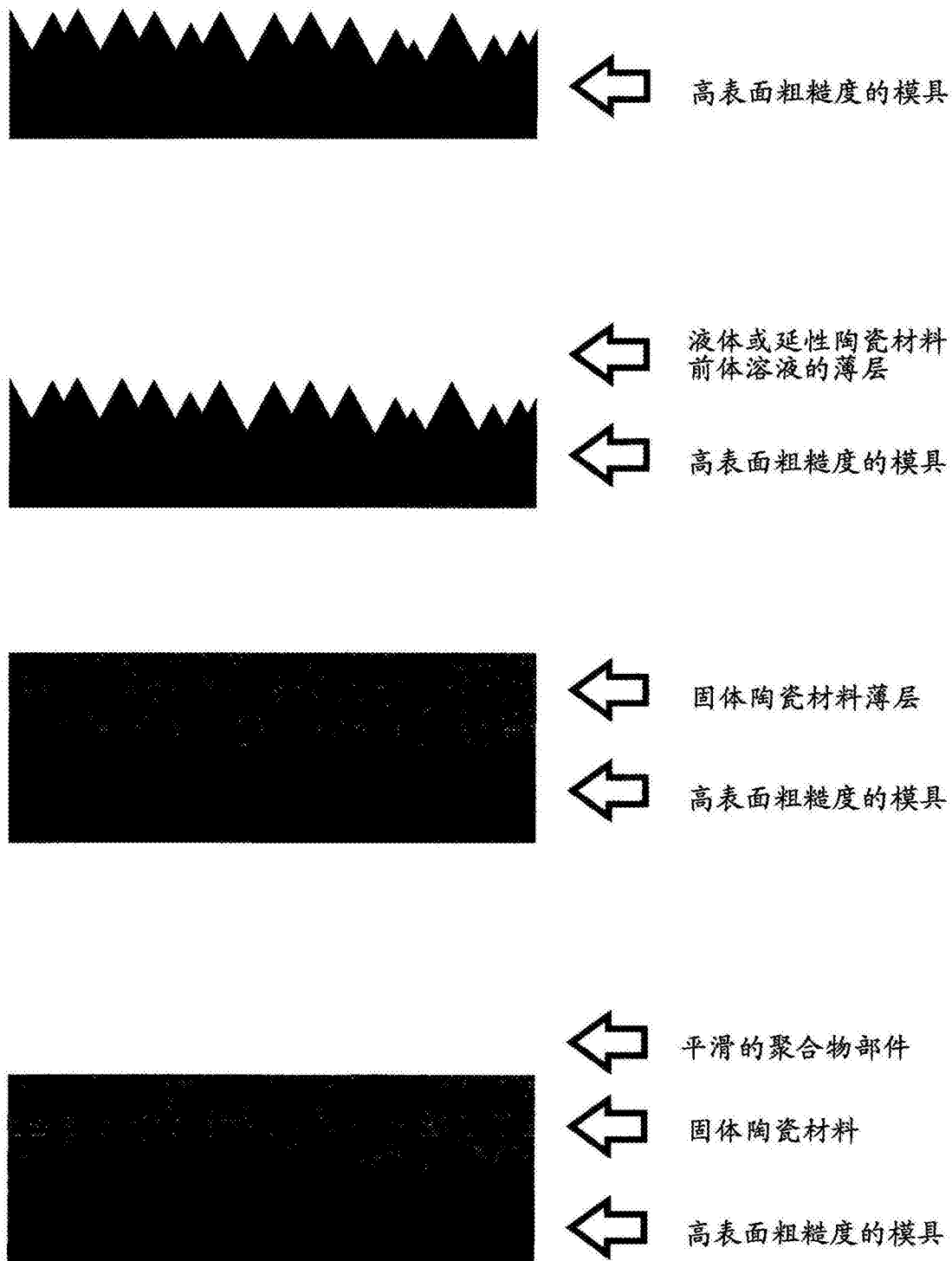


图8

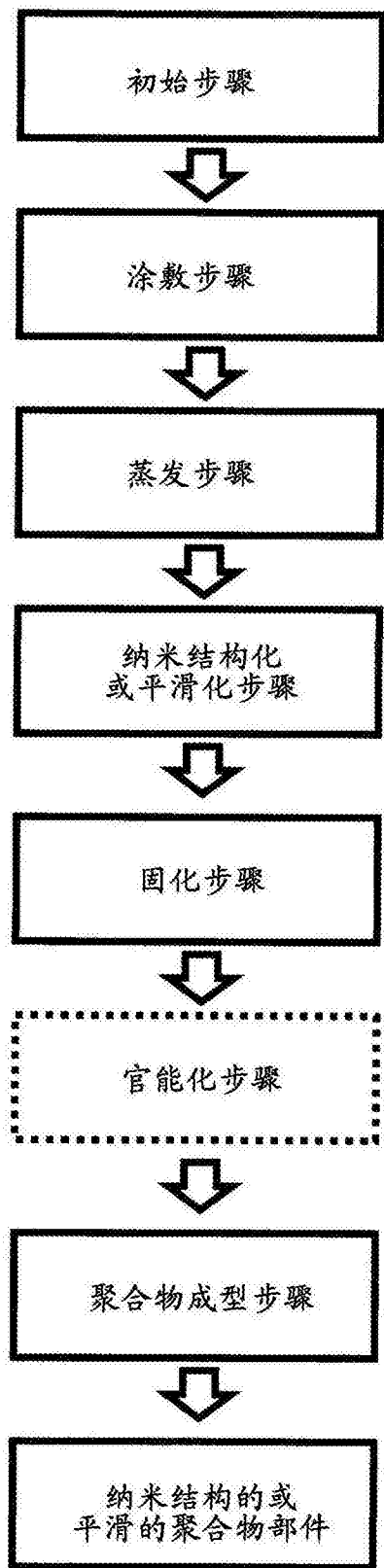


图9

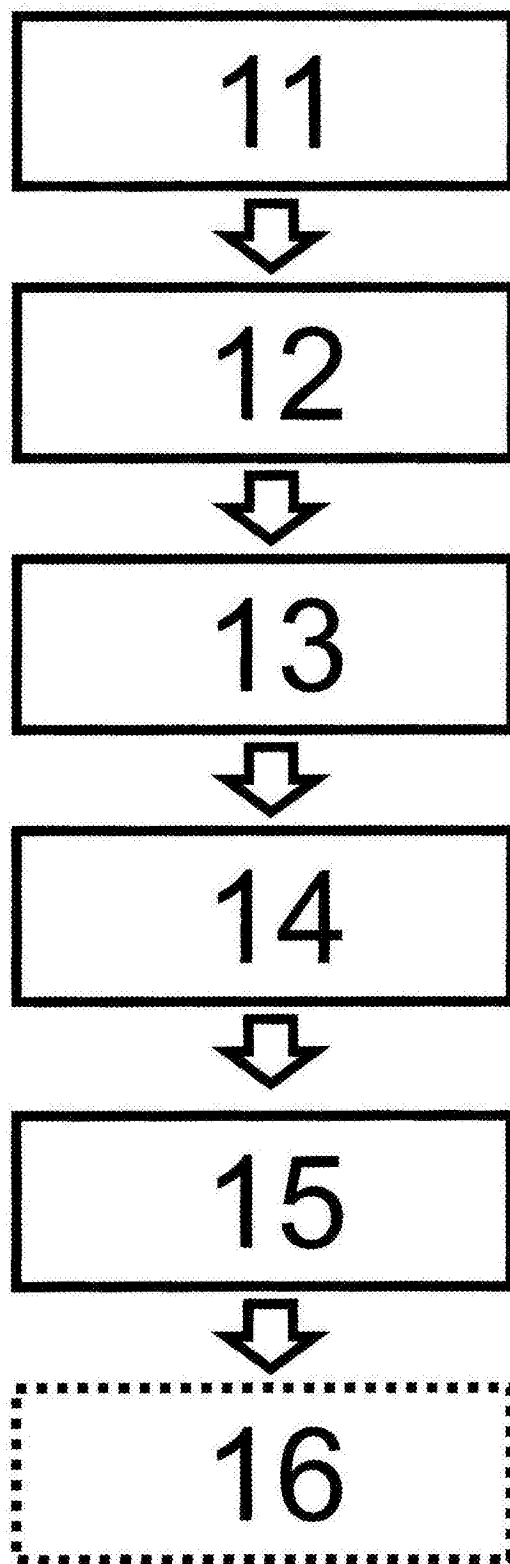


图10