



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101370731 B

(45) 授权公告日 2013. 06. 12

(21) 申请号 200780002728. 6

(22) 申请日 2007. 01. 24

(30) 优先权数据

60/743, 175 2006. 01. 26 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 07. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/001824 2007. 01. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02007/089482 EN 2007. 08. 09

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 韦恩·S·马奥尼 哈桑·萨霍阿尼

罗克珊·A·伯默尔

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郇春艳 郭国清

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5639398 A, 1997. 06. 17, 全文.

US 20020066885 A1, 2002. 06. 06, 全文.

审查员 高望

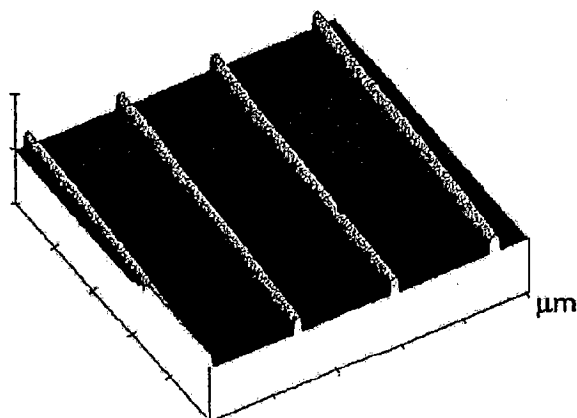
权利要求书3页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

用发色剂制备纳米结构的方法

(57) 摘要

本发明公开了用发色材料形成纳米结构的方法。一种方法包括用发色溶液涂布基底表面以形成发色层, 移除至少一部分水以形成干发色层, 使所述干发色层暴露于有机溶剂以在所述干发色层内形成槽图案。所述发色溶液包括发色材料和水。可以在所述槽内沉积材料以形成纳米结构图案。



1. 一种用发色材料制备纳米结构的方法,该方法包括:
用发色溶液涂布基底表面以形成发色层,所述发色溶液包含发色材料和水,其中所述发色材料为多环分子,该多环分子的特征在于存在由亲水性基团包围的疏水性核;
将至少一部分水从所述发色层中移除以形成干发色层;
使所述干发色层暴露于亲水性有机溶剂以在所述干发色层内形成槽图案,所述亲水性有机溶剂不溶解在所述干发色层中的发色材料;和
在所述槽图案内布置沉积材料,以形成附接至所述基底表面的纳米结构图案。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述布置步骤包括在所述槽图案内布置金属,以形成附接至所述基底表面的纳米结构图案。
3. 根据权利要求1所述的方法,还包括在所述布置步骤之前净化所述干发色层内的槽图案,并且所述净化包括等离子处理。
4. 根据权利要求1所述的方法,还包括将所述干发色层从所述基底表面移除。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述移除步骤包括用包含水的溶剂将所述干发色层从所述基底表面溶解掉。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述不溶解在所述干发色层中的发色材料的亲水性有机溶剂选自乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇和叔丁醇。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述不溶解在所述干发色层中的发色材料的亲水性有机溶剂选自丙酮、甲基乙基酮、环戊酮和环己酮。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述不溶解在所述干发色层中的发色材料的亲水性有机溶剂选自乙腈、四氢呋喃、甲基叔丁基醚、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述暴露步骤包括使所述干发色层暴露于所述不溶解在所述干发色层中的发色材料的亲水性有机溶剂,以在所述干发色层内形成具有10至800纳米的平均槽宽度的槽图案。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述暴露步骤包括使所述干发色层暴露于所述不溶解在所述干发色层中的发色材料的亲水性有机溶剂,以在所述干发色层内形成具有500纳米至3微米的平均槽深度、10至800纳米的平均槽宽度以及500纳米至20微米的平均间距或周期的槽图案。
11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述布置步骤包括在所述槽图案内布置沉积材料,以形成具有10至800纳米的平均纳米结构宽度的纳米结构图案。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述布置步骤包括在所述槽图案内布置金属,以形成具有10至250纳米的平均纳米结构高度、10至800纳米的平均纳米结构宽度以及500纳米至20微米的平均间距或周期的金属纳米结构图案。
13. 权利要求1所述的方法,其中所述槽图案包括多个平行或基本平行的槽。
14. 权利要求1所述的方法,其中所述涂布步骤包括用发色溶液涂布基底表面以形成发色层,所述发色溶液包含发色材料、水溶性分子和水,其中所述水溶性分子与所述发色材料和水形成均相。
15. 权利要求1所述的方法,其中所述暴露步骤包括使所述干发色层暴露于不连续的所述不溶解在所述干发色层中的发色材料的亲水性有机溶剂的涂层,以在所述干发色层内形成相应的不连续的槽图案。

16. 一种用发色材料制备纳米结构的方法,该方法包括:

用第一发色溶液涂布基底表面以形成第一发色层,所述第一发色溶液包含第一发色材料和水,其中所述发色材料为多环分子,该多环分子的特征在于存在由亲水性基团包围的疏水性核;

将至少一部分水从所述第一发色层移除以形成第一干发色层;

使所述第一干发色层暴露于第一亲水性有机溶剂以在所述第一干发色层内形成第一槽图案,所述第一亲水性有机溶剂不溶解在所述干发色层中的发色材料;

在所述第一槽图案内布置第一沉积材料至以形成第一纳米结构图案;

将所述第一干发色层从所述基底表面移除以形成第一纳米结构化基底;

用第二发色溶液涂布所述第一纳米结构化基底以形成第二发色层,所述第二发色溶液包含第二发色材料和水,其中所述发色材料包含多环分子,该多环分子的特征在于存在由亲水性基团包围的疏水性核;

将至少一部分水从所述第二发色层移除以形成第二干发色层;

使所述第二干发色层暴露于第二亲水性有机溶剂以在所述第二干发色层内形成第二槽图案,所述第二亲水性有机溶剂不溶解在所述干发色层中的发色材料;

在所述第二槽图案内布置第二沉积材料以形成第二纳米结构图案;和

将所述第二干发色层从所述基底表面移除以形成第二纳米结构化基底。

17. 根据权利要求 16 所述的方法,其中所述第一槽图案包含第一多个平行或基本平行的槽,并且所述第二槽图案包含第二多个平行或基本平行的槽。

18. 根据权利要求 17 所述的方法,其中所述布置第一沉积材料的步骤包括在所述第一槽图案内布置所述第一沉积材料,以形成具有第一纵向取向的第一纳米结构图案;并且其中所述布置第二沉积材料的步骤包括在所述第二槽图案内布置所述第二沉积材料,以形成具有第二纵向取向的第二纳米结构图案,并且所述第二纵向取向与所述第一纵向取向平行或基本上平行。

19. 根据权利要求 17 所述的方法,其中所述布置第一沉积材料的步骤包括在所述第一槽图案内布置所述第一沉积材料,以形成具有第一纵向取向的第一纳米结构图案;并且其中所述布置第二沉积材料的步骤包括在所述第二槽图案内布置所述第二沉积材料,以形成具有第二纵向取向的第二纳米结构图案,并且所述第二纵向取向不与所述第一纵向取向平行。

20. 根据权利要求 17 所述的方法,其中所述布置第一沉积材料的步骤包括在所述第一槽图案内布置所述第一沉积材料,以形成具有第一纵向取向的第一纳米结构图案;并且其中所述布置第二沉积材料的步骤包括在所述第二槽图案内布置所述第二沉积材料,以形成具有第二纵向取向的第二纳米结构图案,并且所述第二纵向取向与所述第一纵向取向正交或基本上正交。

21. 根据权利要求 16 所述的方法,其中所述布置第一沉积材料的步骤包括在所述第一槽图案内布置第一金属材料,以形成具有 10 至 250 纳米的平均纳米结构高度、10 至 800 纳米的平均纳米结构宽度以及 500 纳米至 20 微米的平均间距或周期的第一金属纳米结构图案,并且其中所述布置第二沉积材料的步骤包括在所述第二槽图案内布置第二金属材料,以形成具有 10 至 250 纳米的平均纳米结构高度、10 至 800 纳米的平均纳米结构宽度以及

500 纳米至 20 微米的平均间距或周期的第二金属纳米结构图案。

用发色剂制备纳米结构的方法

[0001] 优先权声明

[0002] 本申请要求于 2006 年 1 月 26 日提交的共同未决的美国临时申请 No. 60/743, 175 的优先权, 其以引用方式并入本文。

背景技术

[0003] 本发明涉及发色剂领域。具体地讲, 本发明涉及使用发色材料形成纳米结构的方法。

[0004] 功能性材料的图案化层被用于电子元件的制造以及其它应用中。例如, 这种材料的不同图案化层的多个层被用于制造平板显示器, 如液晶显示器。有源矩阵液晶显示器包括多行和多列的地址线, 它们以一定的角度彼此交叉, 由此形成多个交叉点。

[0005] 平版印刷技术被用来产生小的结构; 然而, 当尺寸范围达到纳米级范围时, 出现了重大的技术挑战, 这种挑战限制了平版印刷技术在纳米结构中的使用。

[0006] 另一种用来构造纳米结构的方法为自组装。分子自组装是无外源引导或操纵下的分子自组装。许多生物系统采用自组装来装配多种分子和结构, 例如细胞中的脂质双层膜。

[0007] 一种有用的纳米结构为纳米线。纳米线代表了有吸引力的功能性纳米级器件自组装的结构单元, 并且可以克服基于常规平版印刷制造技术的根本性限制和经济限制。纳米线可以提供在纳米电子学和光子学应用中用作结构单元的可能性。

发明内容

[0008] 本发明涉及使用发色材料形成纳米结构的方法。第一种方法包括用发色溶液涂布基底表面, 从而形成发色层。该发色溶液包含发色材料和水。该方法还包括将至少一部分水从该发色层移除, 从而形成干发色层, 并且使干发色层暴露于有机溶剂, 从而在该干发色层内形成槽图案。

[0009] 另一种方法包括用第一发色溶液涂布基底表面而形成第一发色层。该发色溶液包含发色材料和水。该方法还包括将至少一部分水从第一发色层移除, 从而形成第一干燥发色层, 使第一干燥发色层暴露于第一有机溶剂, 从而在第一干燥发色层内形成第一槽图案, 在第一槽图案内布置第一沉积材料, 从而形成第一纳米结构图案, 从基底表面上移除第一干发色层, 从而形成第一纳米结构化基底。该方法还包括用第二发色溶液涂布第一纳米结构化基底, 从而形成第二发色层。第二发色溶液包含第二发色材料和水。第二发色层形成后, 该方法还涉及将至少一部分水从第二发色层移除, 从而形成第二干燥发色层, 使第二干燥发色层暴露于第二有机溶剂, 从而在第二干燥发色层内形成第二槽图案, 在第二槽图案内布置第二沉积材料, 从而形成第二纳米结构图案, 并从基底表面上移除第二干燥发色层, 从而形成第二纳米结构化基底。

附图说明

[0010] 结合附图, 根据以下多个实施例的详细描述, 可以更全面地理解本发明, 其中:

[0011] 图 1 为示出了通过本文所述的方法形成的载玻片表面上的多条金纳米线的光学显微图；

[0012] 图 2 为示出了通过本文所述的方法形成的载玻片表面上的多条金纳米线的另一张光学显微图；以及

[0013] 图 3 为图 1 和图 2 所示的金纳米线的原子力显微图。

[0014] 虽然本发明可具有多种修改形式和替代形式，但其具体形式已经在附图中以举例的方式示出，并且将进行详细的描述。然而应当理解，其目的并非将发明限制于所描述的具体实施例。相反，其目的在于涵盖属于本发明的精神和范围之内所有修改形式、等同形式和替代形式。

具体实施方式

[0015] 本发明描述了基底表面上的槽阵列或图案以及纳米结构图案的产生方法。所述的槽图案和纳米结构图案是用发色材料制备。更具体地讲，槽可以通过化学处理而在包含发色材料的层内形成。槽是该层内的空隙，往往由发色材料的侧壁和基底表面限定。槽图案可以包括多个平行或基本平行的槽。可以将沉积材料沉积到所述槽内，从而形成纳米结构图案。纳米结构图案可以包括多个平行或基本平行的纳米结构。然后，可以选择性地移除所述发色层，保留多个平行或基本平行的纳米结构。本文所述的方法提供了用以形成纳米结构的涂布工艺，因此现在有可能在相对较大的表面积上以经济的方式制备这些纳米结构。

[0016] 对于以下定义的术语，这些定义都是适用的，除非在权利要求或本说明书的其它地方给出不同的定义。

[0017] 术语“发色材料”（或“发色化合物”）指的是这样的多环分子，其典型的特征在于存在着被多个亲水基团包围的疏水核（例如，参见阿特伍德（Attwood, T. K.）和莱顿（Lydon, J. E.）在《分子晶体和液晶》（Molec. Crystals Liq. Crystals）第 108 卷的第 349 期（1984 年）的研究论文）。该疏水核可以包含芳环和 / 或非芳香环。当在溶液中时，这些发色材料往往聚结成表征为长程秩序的向列型排序。

[0018] 术语“纳米结构”是指高度和宽度小于 1 微米的结构。

[0019] 由端值描述的数值范围包括包含在该范围内的所有数字（例如，1-5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5）。

[0020] 本说明书以及所附权利要求中的单数形式“一种”、“该”以及“所述”包括复数的指代，除非该内容另外明确指出。本说明书以及所附权利要求中所用的术语“或”通常是以其包括“和 / 或”的含义使用，除非该内容另外明确指出。

[0021] 除非另外说明，否则在所有的情况下，说明书以及权利要求中所用的表示成分的量、性质的量度等等的所有数字都应理解为受词语“约”来修饰。因此，除非有相反的说明，否则上述说明书以及所附权利要求中给出的数字参数是近似值，其可利用本发明的教导，随本领域的技术人员想要达到的理想性能而变化。在最低限度上，并且无意于图将等同原则的应用限制于权利要求的范围，每个数字参数应至少按照所报告的有效数字之数并且通过应用普通的舍入技术来理解。尽管描述本发明的广的范围的数字范围以及参数是近似的，但在具体实例所述的数值是尽可能准确报导的。然而，任何数值都固有地包含一定的误差，这些误差必定是由它们各自的试验测定中存在的标准偏差引起。

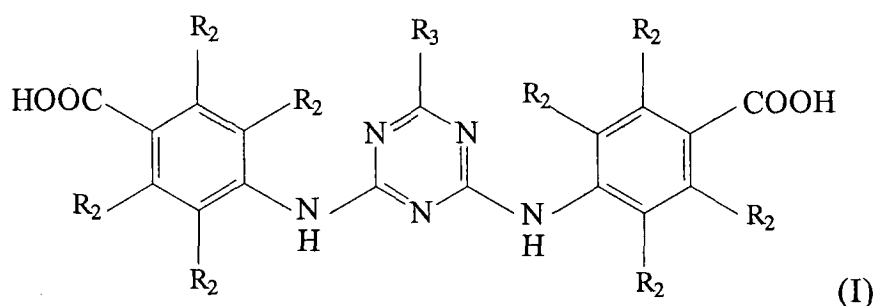
[0022] 在本文所述的方法中,任何发色材料都是可用的。形成发色相的化合物是本领域中已知的,并且包括(例如)染料(例如偶氮染料和花青染料)以及二萘嵌苯(例如,参见川崎(Kawasaki)等人在《朗缪尔》(Langmuir)第16卷第5409期(2000年)的研究论文或莱顿(Lydon)在《胶体与界面科学杂志》(J., Colloid and Interface Science)第8卷第480期(2004年)的研究论文)。适用的发色材料的代表性实例包括:双钯和单钯-有机基物质、氨磺酰取代的铜酞菁和六芳基苯并菲、叶酸(参见(例如)鲍楠梓(Bonazzi)等人在《德国应用化学》(Angew. Chem. Int. Ed. Eng.)第32卷第248期(1993年)的研究论文)、色甘酸钠盐以及其衍生物。

[0023] 在许多实施例中,发色材料或发色分子为包含多于一个能与一价或多价阳离子缔合的羧基官能团的非聚合分子。羧基可以直接与芳族官能团连接(例如,羧苯基)或与杂芳官能团连接,然而这不是必需的。当发色分子具有多于一个芳族官能团或杂芳族官能团时,羧基通常是以这样的方式排列,即该方式使得每个芳族基团或杂芳族基团具有不多于一个的直接相连的羧基。

[0024] 在一些实施例中,发色分子包含至少一个形式正电荷。例如,发色分子可以为两性离子,即,携带至少一个形式正电荷和至少一个形式负电荷。在一些发色分子中,负电荷由具有解离氢原子的酸性基团(例如碱形式的羧基(即, -COO^-))携带。负电荷可以由存在的多羧基官能团携带,这样发色分子的正确表示具有两个或多个共振结构或结构异构体。

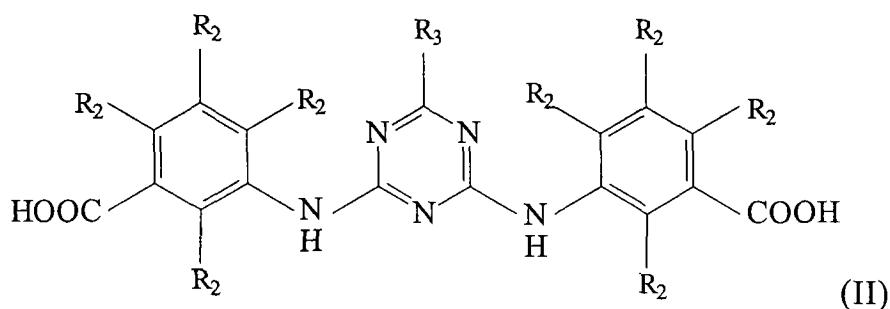
[0025] 在一些实施例中,发色分子包括具有如下化学式 I 表示的结构的三嗪衍生物。

[0026]



[0027] 化学式 I 表示的化合物的羧基(-COOH)的取向与连至化合物中心的三嗪的氨基对位。如上所述的发色分子是中性的,但它可以有替代形式,例如两性离子或质子互变异构体,例如其中氢原子从一个羧基上解离下来并与三嗪环上的一个氮原子或与一个桥氨基发生缔合。发色分子也可以是盐。羧基也可以与桥氨基是间位关系,如下面化学式 II 所示(或可以是对位取向和间位取向的组合,该结构未在此显示)。

[0028]

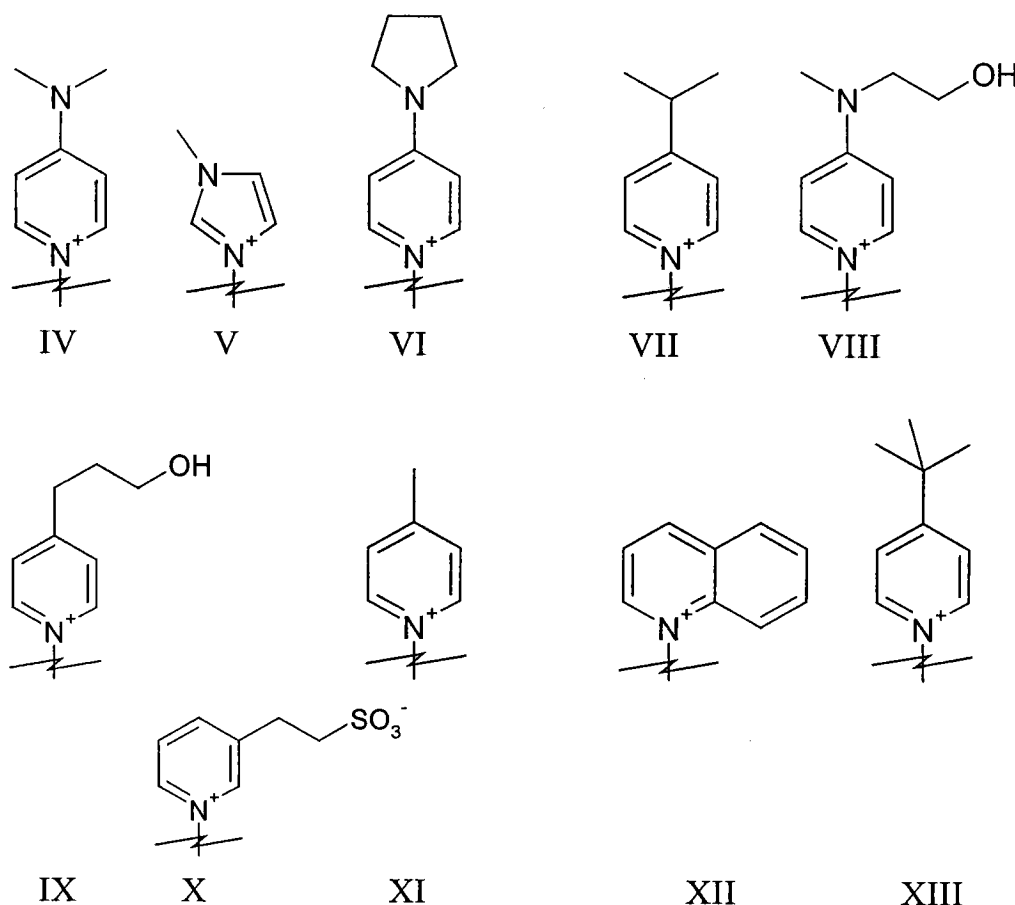


[0029] 每个 R_2 独立地选自任何供电子基团、吸电子基团和电子中性基团。在许多实施例

中, R_2 为氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基(即, 烷氧基的化学式为 $-OR$, 其中 R 为烷基)或取代或未取代的羧烷基(即, 羧烷基的化学式为 $-(CO)OR$, 其中 (CO) 表示羰基, 其中 R 为烷基)。合适的取代基包括羟基、烷氧基、羧烷基、磺酸根或卤素离子官能团。在一个实施例中, R_2 为氢。

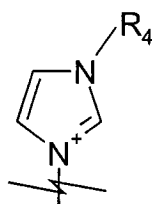
[0030] R_3 基团可选自: 通过 R_3 环内的氮原子与三嗪基团连接的取代的杂芳环、未取代的芳杂环、取代的杂环和未取代的杂环。 R_3 可以是, 但不限于, 衍生自吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、咪唑、噁唑、异噁唑、噻唑、噁二唑、噻二唑、吡唑、三唑、三嗪、喹啉和异喹啉的芳杂环。在许多实施例中, R_3 包括衍生自吡啶或咪唑的芳杂环。芳杂环 R_3 的取代基可选自, 但不限于, 任何下述取代和未取代的基团: 烷基、羧基、氨基、烷氧基、硫代基、氰基、羰基氨基(即, 化学式为 $-(CO)NHR$ 的基团, 其中 (CO) 表示羰基, R 为烷基)、磺酸根、羟基、卤素离子、全氟烷基、芳基、烷氧基和羧烷基。在许多实施例中, R_3 的取代基选自烷基、磺酸根、羧基、卤化物基、全氟烷基、芳基、烷氧基和用羟基、磺酸根、羧基、卤离子、全氟烷基、芳基以及烷氧基取代的烷基。在一个实施例中, R_3 衍生自取代的吡啶, 取代基优选位于 4- 位置。在另一个实施例中, R_3 衍生自取代的咪唑, 取代基优选位于 3- 位置。 R_3 的合适实例包括, 但不限于: 下面化学式 IV 至 XIII 所示的 4-(二甲基氨基)吡啶鎓-1-基、3-甲基咪唑鎓-1-基、4-(吡咯-1-基)吡啶鎓-1-基、4-异丙基吡啶鎓-1-基、4-[(2-羟乙基)甲基氨基]吡啶鎓-1-基、4-(3-羟丙基)吡啶鎓-1-基、4-甲基吡啶鎓-1-基、喹啉鎓-1-基、4-叔丁基吡啶鎓-1-基和 4-(2-磺乙基)吡啶鎓-1-基。 $-R_3$ 可从其中选择的杂环的实例包括(例如)吗啉、吡咯烷、哌啶和哌嗪。

[0031]



[0032] 一些示例性的 R_3 基团如化学式 XIV 所示

[0033]

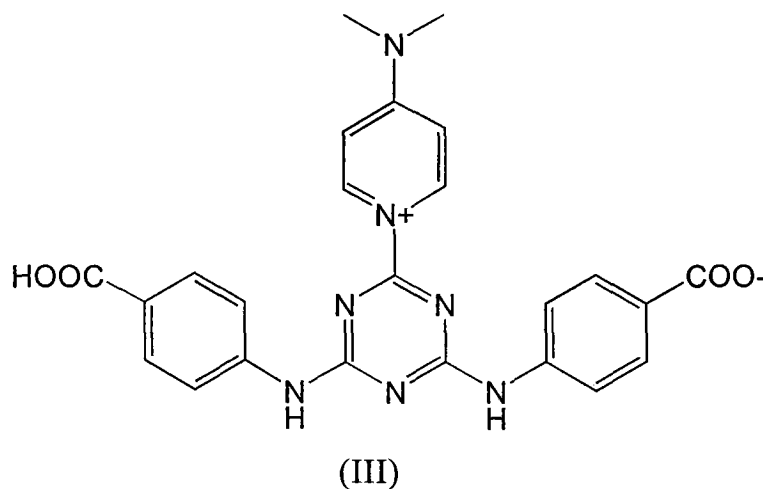


XIV

[0034] 其中 R_4 为氢或者为取代或未取代的烷基。在许多实施例中, R_4 为氢、未取代的烷基或用羟基、烷氧基、羧烷基、磺酸根或卤素离子官能团取代的烷基。在一些实施例中, R_4 为丙基磺酸、甲基或油烯基。化学式 V 为化学式 XIV 的子集, 其中 R_4 为甲基。

[0035] 如上所述, 化学式 I 或 II 的发色分子是中性的; 然而, 本文所述的发色分子可以以离子形式存在, 其中它们包含至少一个形式正电荷。在一个实施例中, 所述发色分子可以为两性离子。这种两性离子发色分子一个实例即 4-([4-[(4-羧基苯基)氨基]-6-[4-(二甲基氨基)吡啶-1-基]-1,3,5-三嗪-2-基]氨基)苯甲酸酯示于下面的化学式 III 中, 其中 R_3 为二甲基氨基取代的吡啶环, 其通过该吡啶环的氮原子连接至三嗪基团。如所示的那样, 吡啶氮携带正电荷, 而其中一个羧基官能团携带负电荷 (并具有解离的阳离子, 例如解离的氢原子), 即 -COO^- 。

[0036]



[0037] 化学式 III 中所示的发色分子也可以以其它互变异构的形式存在, 例如其中两个羧基官能团都携带负电荷, 并且其中正电荷由三嗪基团上的氮原子和吡啶基上的氮其中之一携带。

[0038] 如美国专利 5, 948, 487 (Sahouani 等人) 中所描述的, 化学式 I 的三嗪衍生物可制成水溶液, 或可以制备为盐, 制备的盐可以稍后被重新溶解而形成水溶液。上面化学式 I 所示的三嗪分子的代表性合成路线涉及一种分两步的工艺。用 4-氨基苯甲酸处理氰尿酸氯而获得 4-([4-(4-羧基苯胺基)-6-氯-1,3,5-三嗪-2-基]氨基)苯甲酸。用取代或未取代的含氮杂环处理此中间产物。该杂环中的氮原子置换三嗪上的氯原子, 以形成相应的氯化物盐。通过将该氯化物盐溶解于氢氧化铵中, 并使之通过阴离子交换柱, 从而用氢氧化物取代氯化物, 接着移除溶剂, 由此制备例如上面化学式 III 所示的两性离子衍生物。使用

3-氨基苯甲酸而非 4-氨基苯甲酸,可以得到例如上面化学式 II 所示的替代结构。

[0039] 当溶解于水溶液时这些分子能够形成发色相或装配体,所述水溶液可以是碱性的或非碱性的。发色相或装配体是已知的,包含平的多环分子堆叠层。所述分子具有被亲水基团包围的疏水核。所述的堆叠具有许多的形态,但通常特征在于,形成由层的堆叠产生的柱的趋势。形成了有序的分子堆叠层,它随着浓度的增加而增长,但它们有别于胶束相,不同之处在于它们通常不具有类似表面活性剂的性质,不表现出临界胶束浓度。在许多实施例中,所述的发色相表现出各向同点阵的行为。也就是说,向有序的堆叠层加入分子导致自由能的单调减少。发色 M 相(即,六角相)典型的特征在于,在六方点阵中排列的分子的有序堆叠。发色 N 相(即,向列相)的特征是柱的向列排列,即,沿着作为向列相特征的柱具有长程秩序,但在柱之间则很少或没有秩序,因此其比 M 相的秩序低。发色 N 相通常显示出条纹纹理,其特征在透明的介质中具有不同折射率的区域。

[0040] 在许多实施例中,在一种或多种调节 pH 的化合物和可选的表面活性剂的存在下将发色材料至于水溶液中。加入调节 pH 的化合物往往能使发色材料更易溶于水基溶剂(即,水以及可选的能与水混溶的溶剂)。合适的调节 pH 的化合物包括任何已知的碱,例如氢氧化铵或多种胺。可以向水溶液中添加可选的表面活性剂,从而提高溶液在基底表面上的润湿性。合适的表面活性剂包括离子型和非离子型表面活性剂(优选非离子型表面活性剂)。还可以加入诸如粘度调节剂(例如,聚乙二醇)和/或粘结剂(例如,低分子量水解淀粉)之类的可选的添加剂。在一些实施例中,将一种或多种有机溶剂加入溶液中。可以将这些有机溶剂加入该溶液中以使有机溶剂的浓度达到溶液的 0.1 重量%至 10 重量%(或 1 重量%至 10 重量%)的范围。

[0041] 所述的发色材料可以在低于约 40°C 的温度(或室温)下溶解于水溶液中。含水的发色溶液中每种组分的相对浓度随所得到的纳米结构的所需取向以及预期应用而变化。然而一般来说,将向溶液中添加的发色材料达到溶液的 4 重量%至 20 重量%(或 4 重量%至 8 重量%)的浓度范围。

[0042] 含水的发色溶液可以与非发色相混合,所述非发色相包括能与所述发色材料形成均匀相的有机水溶性分子。在一些实施例中,所述水溶性分子是诸如单糖、二糖、三糖或多糖之类的糖类。例如,所述水溶性分子可以包括诸如淀粉、玉米淀粉、支链淀粉、麦芽糖糊精或玉米糖浆固形物之类的多糖。或者,所述水溶性分子可以包括诸如葡萄糖或果糖之类的单糖以及诸如蔗糖、麦芽糖或乳糖之类的二糖。水溶性分子可以以任何适用的量存在。在许多实施例中,所述水溶性分子在发色水溶液中的含量范围是总的所述含水的发色溶液的 1 重量%至 50 重量%。

[0043] 可以将所得到的发色溶液施加或涂布到基底的表面上。合适的基底包括将接受所述发色溶液的施加的任何固体材料,例如,柔性聚合物薄膜(例如聚(对苯二甲酸乙二酯)、聚酰亚胺、聚烯烃和醋酸纤维素)、刚性基底(例如聚碳酸酯、玻璃或硅晶片)以及金属薄膜(如铝箔或镍箔)。

[0044] 基底可以用底漆处理,以利于发色溶液的涂布。底漆还可以改善基底用发色溶液的润湿性或提高发色溶液对基底的粘附性。合适的底漆包括(例如)美国专利 5,753,373 中所述的无机氧化物涂层。给基底上底漆的其它方法包括等离子处理,例如电晕处理和氧辉光放电。

[0045] 可以通过能提供发色材料在发色层内的有序排列的任何适用的手段施加发色溶液。合适的涂技术例如（包括）辊涂、模压涂布、浸涂、喷涂、刮涂或淋幕式涂布。在一些实施例中，在向基底表面的涂敷过程期间或之后，可以对发色层施加剪切取向或磁取向。对发色层施加剪切力或磁力可有助于促进发色材料的排列，使得当移除至少一部分水时，干发色层具有取向的结构或基质。在许多实施例中，发色材料的对齐是在涂布工艺过程中施加力的方向上。

[0046] 可以将发色溶液施加到基底上形成任何可用的湿涂层厚度。在许多实施例中，将发色溶液施加到基底上形成 1 至 25 微米的均匀的湿涂层厚度。在一些实施例中，将发色溶液施加到基底上形成 1 至 15 微米的均匀的湿涂层厚度。在一些实施例中，将发色溶液施加到基底上形成 1 至 10 微米的均匀的湿涂层厚度。在进一步的实施例中，将发色溶液施加到基底上形成 1 至 5 微米的均匀的湿涂层厚度。

[0047] 将至少一部分水从发色层移除，从而形成干发色层。也就是说，如本文所用，术语“干发色层”是指至少已部分干燥的发色层。可以采用适于干燥水性涂料的任何手段实现涂布了的发色层的干燥。适用的干燥方法不应损害涂层或显著地破坏涂布或涂敷期间所赋予的涂布的发色层的取向。在一些实施方案中，通过对发色层施加或不施加热的蒸发方式移除发色层中的水，从而形成干发色层。

[0048] 在许多实施例中，将至少 10 重量%的水（基于涂层的总重量）从发色层移除，从而形成干发色层。在一些实施例中，将至少 25 重量%的水（基于涂层的总重量）从发色层移除，从而形成干发色层。在进一步的实施例中，将至少 50 重量%或至少 75 重量%或至少 80 重量%或至少 90 重量%或至少 95 重量%的水（基于涂层的总重量）从发色层移除，从而形成干发色层。

[0049] 使干发色层暴露于有机溶剂，从而在干发色层内形成槽图案。在许多实施例中，所述的有机溶剂不会溶解干燥发色层中的发色材料。在一些实施例中，有机溶剂为亲水性的有机溶剂。在一些实施例中，有机溶剂为醇或无水醇，例如无水乙醇。施加至干燥发色涂层的有机液体可以（例如）包括诸如乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇或叔丁醇之类的醇以及诸如丙酮、甲基乙基酮、环戊酮或环己酮之类的酮。其它适用的有机溶剂包括（例如）乙腈、四氢呋喃、甲基叔丁基醚、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯。

[0050] 使干发色层暴露于有机溶剂往往形成槽图案。在干发色层内槽通常的平均槽宽度在 10 至 800 纳米范围内。在许多实施例中，使干发色层暴露于有机溶剂，在干发色层内形成具有 10 至 500 纳米、10 至 300 纳米、10 至 250 纳米或 10 至 200 纳米范围的平均槽宽度的槽的图案。在一些实施例中，使干发色层暴露于有机溶剂，在干发色层内形成具有 10 至 100 纳米或 10 至 50 纳米范围的平均槽宽度的槽的图案。

[0051] 使干发色层暴露于有机溶剂，形成平均槽深度与干涂层的厚度相等的槽的图案。在许多实施例中，基底表面被暴露作为槽的底部。因此，所述槽往往由发色侧壁和基底表面所限定。在许多实施例中，槽深度的范围是 500 纳米至 3 微米。在一些实施例中，使干发色层暴露于有机溶剂，形成具有 500 纳米至 2 微米范围的平均槽深度的槽的图案。

[0052] 槽图案包括多个平行或基本平行的槽。使干发色层暴露于有机溶剂，在干发色层内形成具有 500 纳米至 20 微米范围的平均间距或周期的槽的图案。也就是说，在干发色层内的槽彼此由 500 纳米至 20 微米范围的距离相互隔开。在许多实施例中，使干发色层暴露

于有机溶剂,在干发色层内形成具有 500 纳米至 10 微米或 500 纳米至 5 微米或 2 微米至 15 微米范围的平均间距或周期的槽的图案。

[0053] 一些示例性的槽图案包括多个平行或基本平行的槽,所述槽的平均槽深度的范围是 500 纳米至 3 微米,平均槽宽度的范围是 10 至 800 纳米,平均间距的范围是 500 纳米至 20 微米。例如,一些槽图案的平均槽深度的范围是 500 纳米至 2 微米,平均槽宽度的范围是 100 至 300 纳米,平均间距的范围是 2 至 15 微米。

[0054] 在干发色涂层上涂布有机溶剂的方法包括诸如模压涂布、浸涂、喷涂、刮涂或淋幕式涂布之类的技术,或者简单地将液体逐滴施加到干发色涂层上。采用浸涂方法时,可以简单地将包含干有机涂层的基底在有机溶剂中保持例如 1 至 10 秒或 1 至 5 秒。可以将有机溶剂涂层作为连续或不连续的涂层或层施加至所述干发色涂层上,从而在干发色层内形成相应的不连续的槽图案。可以采用任何适用的手段(例如喷墨涂布或柔性版印刷),以任意所需的图案施加不连续的有机溶剂涂层。

[0055] 在一些实施例中,将热施加于所述有机溶剂以蒸发该有机溶剂。可以任何适用的方式施加热量,例如放入烘箱中或使用红外加热器。可用的加热方法不破坏发色涂层或使基底翘曲。

[0056] 可以将沉积材料沉积到干发色层表面上以及干发色层内的槽中。材料在干发色层内的槽中的沉积可以导致纳米结构图案的形成,所述的纳米结构通常附着于槽内的基底表面上。所述的沉积物(例如)可以包括金属、金属氧化物、半导体、介电材料等。

[0057] 在许多实施例中,可以将金属材料设置到槽图案内,从而形成金属纳米结构的图案。形成金属纳米结构图案的槽图案内的金属材料通常附着于基底表面上。示例性的沉积材料包括(但不限于)金属、金属合金、诸如有机金属化合物、金属盐、金属氧化物之类的含金属化合物及其混合物。在许多实施例中,所述沉积材料包括金属,例如金、银、铜、钛、铁或铂。在一个实例中,所述金属是金。所述沉积材料可以包括多层材料,例如通过按顺序沉积不同的沉积材料所形成的多个层。在一个实施例中,所述沉积材料是多个金属层,所述的金属层可以相同或不同的。在一个实例中,所述沉积材料是钛层上的金层。

[0058] 可以将任何适用的沉积技术用于施加所述沉积材料。在一些实施方案中,可以采用气相沉积技术等沉积诸如金属之类的沉积材料。在其它实施例中,可以采用溶液沉积技术施加沉积材料。例如,可以使沉积材料与不干扰干发色层的完整性的合适溶剂(例如,该溶剂不会溶解干发色层)合并。可以将该溶液施加至干发色层以及施加至该层内的槽中。

[0059] 槽形成后可以将已知与金属或金属盐反应的偶联剂施加至干发色层的表面上。这种偶联剂包括(但不限于)含硫醇的硅烷醇。在用所述偶联剂处理后,可以将沉积材料施加于干发色层上。

[0060] 在一些实施方案中,在沉积材料被放置到槽图案内前,可以净化干发色层内的槽。该净化步骤可有助于改善(例如)沉积材料对槽图案内的基底的粘附性。可以采用能净化干发色槽内的槽但不会破坏发色涂层或使基底翘曲的任何适用的净化方法。适用的净化方法包括等离子体处理方法,例如活性离子蚀刻、电感耦合等离子体等。

[0061] 在将沉积材料布置于槽图案内后,可以将干发色层从基底表面移除。在许多实施例中,用包含水的溶剂将干发色层从基底表面移除。不在槽内的沉积材料通常被移除,但沉积在槽内的沉积材料通常保持与基底的附着。这种附着于基底上的保留的沉积材料导致了

图案化的纳米结构化表面的形成。在许多实施例中，图案化的纳米结构化表面包括多个平行或基本平行的纳米结构。在许多实施例中，这些纳米结构图案导电。

[0062] 将沉积材料布置于槽图案中，形成具有 10 至 800 纳米范围的平均纳米结构宽度的纳米结构图案。在许多实施例中，将沉积材料布置于槽图案中，形成具有 10 至 500 纳米、10 至 300 纳米、10 至 250 纳米或 10 至 200 纳米范围的平均纳米结构宽度的纳米结构图案。在一些实施方案中，将沉积材料布置于槽图案中，形成具有 100 至 300 纳米范围的平均纳米结构宽度的纳米结构图案。在许多实施例中，这些纳米结构图案导电。

[0063] 将沉积材料布置于槽图案中，形成具有 10 至 250 纳米范围的平均纳米结构高度的纳米结构图案。在许多实施例中，将沉积材料布置于槽图案中，形成具有 10 至 100 纳米或 25 至 75 纳米范围的平均高度的纳米结构图案。在许多实施例中，这些纳米结构图案导电。

[0064] 将金属材料布置于槽图案中，形成包括多个平行或基本平行的纳米结构的纳米结构图案，所述的纳米结构具有 500 纳米至 20 微米范围的平均间距或周期。在许多实施例中，将沉积材料布置于槽图案中，形成具有 500 纳米至 10 微米或 500 纳米至 5 微米或 2 微米至 15 微米范围的平均间距或周期的纳米结构图案。在许多实施例中，这些纳米结构图案导电。

[0065] 在许多实施例中，本文所述的方法可用于形成包括多个平行或基本平行的纳米结构的纳米结构图案，所述的纳米结构具有 10 至 250 纳米范围的平均纳米结构高度、10 至 800 纳米范围的平均纳米结构宽度以及 500 纳米至 20 微米范围的平均间距或周期。例如，所述纳米结构可以具有 25 至 75 纳米的平均纳米结构高度、100 至 300 纳米范围的平均纳米结构宽度和 2 至 15 微米范围的间距或周期。在许多实施例中，这些纳米结构图案导电。

[0066] 在另一方面，可以将包括纳米结构的基底用作原始涂布基底。向该基底施加另一种发色溶液可以在对齐的发色材料的方向上产生槽。所述槽可以在与基底上现有纳米结构平行的方向上取向，或者与基底上现有的平行或基本平行的纳米结构的方向成一定角度（例如，直角）。随后材料（金属、金属氧化物、半导体、介电材料）的沉积可以产生交叠的纳米结构的网格。在许多实施例中，这些交叠的纳米结构图案导电。

[0067] 更具体地讲，可以通过初始制备第一纳米结构化基底而形成具有多重纳米结构图案的基底，所述第一纳米结构化基底通过以下步骤形成：通过用包含第一发色材料和水的第一发色溶液涂布基底表面以形成第一发色层，将至少一部分水从第一发色层移除以形成第一干发色层，使第一干发色层暴露于第一有机溶剂，从而在第一干发色层内形成第一槽图案，将第一沉积材料布置于第一槽图案内，从而形成第一纳米结构图案，将第一干发色层从基底表面移除，从而形成第一纳米结构化基底。该方法还包括以下步骤：用包含第二发色材料和水第二发色溶液涂布第一纳米结构化基底以形成第二发色层，将至少一部分水从第二发色层移除以形成第二干发色层，使第二干发色层暴露于第二有机溶剂，从而在第二干发色层内形成第二槽图案，将第二沉积材料布置于第二槽图案内，从而形成第二纳米结构图案，并且将第二干发色层从基底表面移除，从而形成第二纳米结构化基底。第二纳米结构化基底包括第一纳米结构图案和第二纳米结构图案。

[0068] 在本实施例的一些实例中，第一槽图案包括第一多个平行或基本平行的槽，第二槽图案包括第二多个平行或基本平行的槽。第一发色材料和第二发色材料可以是相同或不同的。第一沉积材料和第二沉积材料可以是相同或不同的。

[0069] 在一个实例中，形成了第一干发色层，其具有在第一纵向取向上平行或基本平行

的槽的第一图案。可以将第一沉积材料沉积于该第一槽图案中以形成具有第一纵向取向的第一纳米结构图案。移除第一干发色层后,形成第二干发色层,其具有在第二纵向取向上平行或基本平行的槽的第二图案。可以将第二沉积材料沉积于该第二槽图案中以形成具有第二纵向取向的第二纳米结构图案。在一些实例中,第二纵向取向与第一纵向取向平行或基本上平行。在其它实例中,第二纵向取向不与第一纵向取向平行或基本平行。例如第一纵向取向和第二纵向取向可互正交,或者可以彼此形成任意合适的角度。第一纳米结构图案和第二纳米结构图案可以具有相同或不同的如上所述的纳米结构尺寸和/或周期。

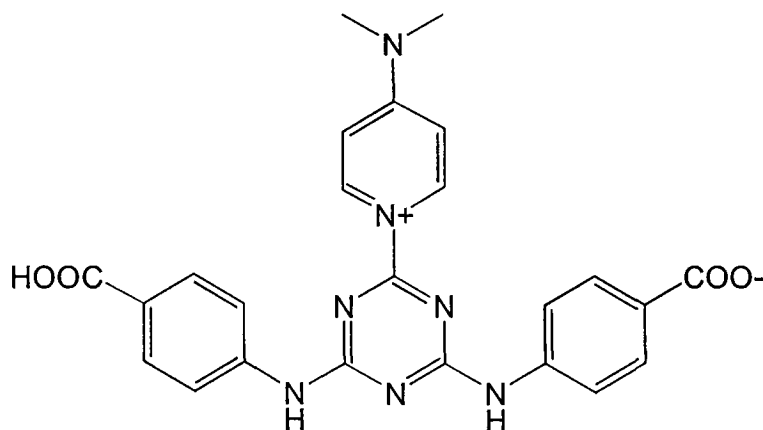
[0070] 实例

[0071] 除另有规定外,实例中所有的份数、百分比、比率等均为按重量计。除非另有说明,否则所用的溶剂以及其它试剂均来自新泽西州吉布斯汤的 EMD Chemicals 公司或马萨诸塞州瓦德希尔的 Alfa Aesar 公司。

[0072] 实例 1

[0073] 磁力搅拌玉米淀粉 (0.26g; 以商品名 ICB 3000 购自伊利诺州迪凯特的 Tate&Lyle PLC 公司) 在去离子水 (4.0g) 中的混合物直至淀粉溶解。将水 (0.18g) 中 30 重量%的氢氧化铵溶液加入到该淀粉混合物中,接着加入如上所述且基本上按美国专利 6,488,866 (Sahouani 等人) 的实例 1 中描述的方法制备的化学式 III 的发色化合物 (0.5g)。该发色化合物为 4-((4-[(4-羧基苯基)氨基]-6-[4-(二甲基氨基)吡啶鎓-1-基]-1,3,5-三嗪-2-基)氨基)苯甲酸盐,其具有如下结构:

[0074]



[0075] 将该发色化合物溶解后,将四滴 10 重量%的 GLUCOPON 425N (购自俄亥俄州辛辛那提的 Cognis Corp. USA 公司的烷基聚葡萄糖苷表面活性剂) 溶液与该溶液合并。然后将该溶液吸收于 5 毫升的一次性注射器中,并然后在注射器上装配具有 VERSAPORE 膜 (购自纽约州东山的 Pall 公司) 的 5 微米 ACRODISC 注射器过滤器。然后将该溶液通过注射器过滤器从注射器排出至玻璃小瓶中。将甲基乙基酮 (5 滴) 加至该滤过的溶液中,然后将该溶液磁力搅拌 15 分钟。

[0076] 然后用 Bird 涂膜器 (0.0127 毫米 (0.0005 英寸) 间隙; 购自马里兰州哥伦比亚的 BYK-Gardner USA 公司) 将该发色溶液涂布于玻璃显微镜载玻片 (50mm×75mm×1mm 购自纽约州康明 (Corning) 的 Corning 公司) 上。让 Bird 涂膜器在每端由玻璃显微镜载玻片支承,将 SCOTCH MAGIC TRANSPARENT TAPE (购自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司) 的短突出部附接在一端上的第三载玻片布置于两片支撑载玻片之间。将所述发色溶液施加到邻近

Bird 涂膜器的中心间载玻片的表面上,并随后利用连接的带突出部在涂膜器下拉动该载玻片。使载玻片上的发色涂层在室温下在空气中干燥大约五分钟。然后用薄的一层 100%乙醇(肯塔基州谢尔比维尔的 Aaper Alcohol and Chemical 公司)覆盖该涂层,所述的乙醇通过吸移管逐滴施加。通过将所述带涂层的载玻片在 100°C 的对流烘箱中放置大约 20 秒来移除过量的乙醇。通过金属蒸镀在所述带涂层的载玻片上连续沉积金属。钛是在真空室(压力小于约 0.533 毫帕斯卡(4E-6 托)中用电子束通过加热而提供的第一金属,其沉积出约 5 纳米厚的钛层。然后在相同的真空室中于相同的条件下,通过用经钨船中的高压热电阻加热而沉积出大约 60 纳米厚的金层。所述发色涂层和载玻片的暴露区域因此为金属所涂覆。然后将该载玻片浸入水中,导致发色涂层脱离载玻片。沉积在载玻片暴露区域上的金属保留在载玻片上。显示了载玻片表面上的金纳米线阵列的光学显微图在图 1 和图 2 中示出。通过原子力显微镜(AFM)进一步分析了该载玻片表面,并且显微图示于图 3 中。AFM 分析表明,该纳米线高为大约 67 纳米,宽为大约 293 纳米,间距(纳米线之间的距离)为约 2 至约 15 微米。

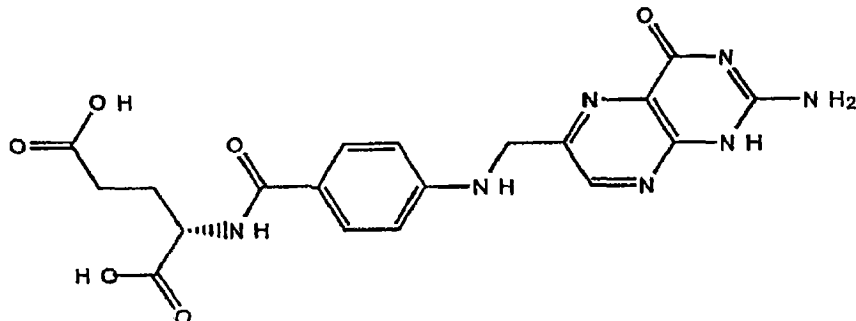
[0077] 实例 2

[0078] 磁力搅拌支链淀粉(0.13g,俄勒冈州波特兰的 TCI America 公司)在去离子水(4.0g)中的混合物直至支链淀粉溶解。将水(0.18g)中 30 重量%的氢氧化铵溶液加至该支链淀粉溶液中,接着加入实例 1 的发色化合物(0.5g)。在将发色化合物溶解后,将四滴 10 重量%的 GLUCOPON 425N(购自俄亥俄州辛辛那提的 Cognis Corp. USA 公司的烷基聚葡萄糖苷表面活性剂)在水中的溶液与该溶液合并。将得到的溶液吸收于 5 毫升的一次性注射器中,该注射器装配有具有 VERSAPORE 膜(购自纽约州东山的 Pall 公司)的 5 微米 ACRODISC 注射器过滤器。将该溶液通过注射器过滤器而从注射器排放至玻璃小瓶中。用 Bird 涂膜器(0.0127 毫米(0.0005 英寸)间隙;购自马里兰州哥伦比亚的 BYK-Gardner USA 公司)将所述发色溶液涂布于玻璃显微镜载玻片(50mm×75mm×1mm,购自纽约州康宁的 Corning 公司)上。让 Bird 涂膜器在每端由玻璃显微镜载玻片支承,将 SCOTCH MAGIC TRANSPARENT TAPE(购自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司)的短突出部附接至一端的第三载玻片布置于两片所述的支承载玻片之间。将所述发色溶液施加于邻近 Bird 涂膜器的中间的载玻片上,随后在膜涂器下(通过带突出部)拉该动载玻片。让载玻片上的发色涂层在室温下于空气中干燥大约五分钟。然后用薄的一层 100%乙醇(购自肯塔基州谢尔比维尔的 Aaper Alcohol and Chemical 公司)覆盖该涂层,所述的乙醇是通过吸移管逐滴施加。通过将所述带涂层的载玻片在 100°C 的对流烘箱中放置大约 15 秒来移除过量的乙醇。通过金属蒸镀在所述带涂层的载玻片上连续沉积金属。钛是第一金属并且其通过在真空室(压力小于 0.533 毫帕斯卡(4E-6 托))中利用电子束加热而提供,沉积出约 5 纳米厚的层。然后使用相同的真空室在相同的条件下,通过用经钨船中的高压热电阻加热而沉积出大约 60 纳米厚的金层。所述的发色涂层和载玻片的暴露区域因此为金属所涂覆。然后将该载玻片浸入大约 300mL 包含 8 至 10 滴 NH_4OH 的水中,导致发色涂层脱离载玻片。已沉积在载玻片暴露区域上的金属保留在载玻片上,而已沉积在载玻片的发色涂布区上的金属则脱离。原子力显微镜(AFM)分析显示了载玻片上基本上平行的线的阵列。所述的纳米线的平均宽度为约 529 纳米,以及平均间距为约 2.9 微米。

[0079] 实例 3

[0080] 磁力搅拌玉米淀粉 (0.26g ;以商品名 ICB 3000 购自伊利诺州迪凯特的 Tate&Lyle PLC 公司) 在去离子水 (3.1g) 中的混合物直至淀粉溶解。将 30 重量%的氢氧化铵在水 (1.06g) 中的溶液加至所述溶解的多糖混合物中,接着加入二水合叶酸 (0.5g,购自马萨诸塞州瓦德希尔的 Alfa Aesar 公司)。叶酸是具有如下结构的发色材料:

[0081]

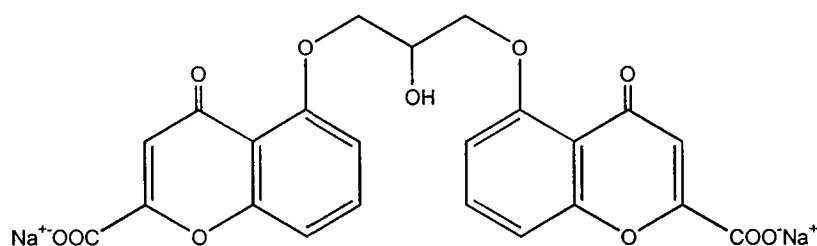


[0082] 将叶酸化合物溶解后,将四滴水中的 10 重量%的 GLUCOPON425N 溶液(约重 0.108g,购自俄亥俄州辛辛那提的 Cognis Corp. USA 公司的烷基聚葡萄糖苷表面活性剂)与该溶液合并。然后使用 #2.5 线绕线收缩棒 (0.00635mm 涂布厚度 ;购自伊利诺伊州芝加哥的 UVProcess Supply 公司) 将一部分该混合物涂布于载玻片 (50mm×75mm×1mm) 上。用吸移管将叶酸溶液施加至载玻片上,并将收缩棒在载玻片表面上拉引收缩棒,从而制备叶酸溶液的薄涂层。让载玻片上的叶酸薄膜在室温下于空气中干燥大约五分钟。通过将带有涂层的载玻片浸到包含 100% 无水乙醇 (肯塔基州谢尔比维尔的 Aaper Alcohol and Chemical 公司) 的玻璃容器 (0.74cm×7.01cm×7.73cm) 中并保持浸没大约五秒而进行浸涂。为了移除过量的乙醇,将该载玻片在 110℃ 的对流烘箱 (购自新罕布什尔州汉普顿的 Fischer 公司, 230G 型) 中放置大约 15 秒。光学显微镜显示,形成了在涂布方向上取向的基本上平行的槽。然后用 YES G1000 等离子体净化系统 (购自加州圣荷西的 Yield Engineering Systems 公司) 在“RIE 模式配置”下对置于有源电极上的样品进行活性离子蚀刻。将该装置运转 2 分钟。通过金属蒸镀在所述带有涂层的载玻片上连续沉积金属。钛是第一金属,并且其是通过在真空室 (小于 0.533 毫帕斯卡 (4E10-6 托)) 中用电子束加热而提供,沉积出约 5 纳米厚的层。然后使用相同的真空室于相同的条件下,通过用钨船中的高压热电阻加热而沉积出大约 60 纳米厚的金层。发色涂层和载玻片的暴露区域因此为金属所涂覆。然后将该载玻片浸入大约 300mL 包含 8 至 10 滴 NH_4OH 的水中,导致叶酸涂层脱离载玻片。已沉积于载玻片暴露区域上的金属保留在载玻片上,而已沉积在载玻片的叶酸涂布区上的金属则脱离。光学显微镜显示了载玻片上基本上平行的金属线阵列,所述金属线的宽度为 200 至 600nm,间距为 2 至 10 微米。

[0083] 实例 4

[0084] 将蔗糖 (0.516g) 加入到去离子水中并通过磁力搅拌,直至其溶解。将色甘酸钠盐 (1.0g,购自俄亥俄州欧若拉的 MP Biomedicals 公司) 缓慢加至所得的快速搅拌的溶液中。色甘酸盐是具有如下结构的发色材料。

[0085]



[0086] 在将色甘酸钠盐溶解后,降低搅拌速度,将 10 重量%的 GLUCOPON 425N(0.11g,购自俄亥俄州辛辛那提的 Cognis Corp. USA 公司的烷基聚葡萄糖苷表面活性剂)的水溶液。将得到的溶液转移到装配有 1.2 微米一次性注射器过滤器(25mm 直径,其为非织造支承物上具有为亲水性丙烯酸共聚物的 Versapore 膜,购自纽约州东山的 Pall Corporation,产品号为 4488)的一次性注射器中并进行过滤。通过首先用 SCOTCH#810MAGIC TAPE(购自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司)的短突出部将载玻片于其顶端固定于固定台上,用 2.5 号线的绕线收缩棒(购自伊利诺伊州芝加哥的 UV Process Supply 公司)将滤过的溶液手动涂布至载玻片(50mm×75mm×1mm)上。用吸移管将所述溶液滴加于载玻片上,并在载玻片表面之上手动拉引该收缩棒。让得到的涂层在室温下于空气中干燥大约 30 分钟,此后将带有涂层的载玻片浸入包含 100%乙醇(购自肯塔基州谢尔比维尔的 Aaper Alcohol and Chemical 公司)的玻璃容器(0.74cm×7.01cm×7.73cm)中并保持浸没大约五秒,接着在对流烘箱(购自新罕布什尔州汉普顿的 Fischer 公司,230G 型)中干燥,加热至 110℃约 15 秒。用光学显微镜观察该涂层显示了在涂布方向上取向的基本上平行的槽。使用 YES G1000 等离子体净化系统(购自加州圣荷西的 YieldEngineering Systems 公司)在“RIE 模式配置”下对置于有源电极上的样品进行活性离子蚀刻,并将样品暴露于氧等离子体 2 分钟。通过金属蒸镀在带有涂层的载玻片上连续沉积金属。钛是第一金属,并且其通过在真空室(小于 0.53 毫帕斯卡(4E-6 托))中用电子束加热而提供,沉积出约 5 纳米厚的层。然后在相同的真空室中于相同的条件下,通过用钨船中的高压热电阻加热而沉积出大约 60 纳米厚的金层。色甘酸涂层和载玻片的暴露区域因此为金属所涂覆。然后将载玻片浸入包含 8 至 10 滴 NH₄OH 的大约 300mL 水中,导致色甘酸涂层脱离载玻片。已沉积在载玻片暴露区域上的金属保留在载玻片上,而已沉积在载玻片叶酸涂覆区上的金属则脱离。光学显微镜分析显示了载玻片上基本上平行的金属线阵列,所述金属线的宽度为 200 至 600nm,间距为 2 至 10 微米。

[0087] 实例 5

[0088] 磁力搅拌玉米淀粉(0.26g;购自伊利诺州迪凯特的 Tate&LylePLC 的 ICB 3000)在去离子水(4.0g)中的混合物直到淀粉溶解。将氢氧化铵在水中的 30%重量溶液(0.14g)加入到淀粉溶液中,接着是如上所述基本上按美国专利 5,998,487 的实例 4 中描述的方法制备的化学式 IV 的发色化合物(0.5g)。发色化合物溶解后,使用滴管将四滴 GLUCOPON 425N(购自俄亥俄州辛辛那提的 Cognis Corp. USA 公司的烷基聚葡萄糖苷表面活性剂)在水中的 10%重量的溶液加入到该溶液中。然后将该溶液放到 5 毫升装配了具有 VERSAPORE 膜(购自纽约州东山的 Pall Corp.)的 5 微米 ACRODISC 注射器过滤器的一次性注射器中。通过注射器过滤器将溶液从注射器排出到玻璃小瓶当中。

[0089] 用 Bird 涂膜器(0.0127mm(0.0005 英寸)湿涂层厚度,购自马里兰州哥伦比亚的 BYK-Gardner USA 公司)将滤过的溶液涂布于载玻片(50mm×75mm×1mm,购自纽约州康宁

的 Corning 公司) 上, 所述膜涂器在每端由作为隔离物的玻璃显微镜载玻片支承。将 SCOTCH MAGIC TRANSPARENT TAPE (购自明尼苏达州圣保罗的 3M Company 公司) 的短突出部附接至涂层载玻片的一端, 并将该构造放置于 Bird 涂膜器下, 处于两片支承载玻片之间。用吸移管将所述发色溶液施加于邻近 Bird 涂膜器的涂层载玻片上, 并在 Bird 涂膜器下拉动 (利用所述带突出部, 以手动方式拉动) 载玻片。让载玻片上的发色涂层在室温下于空气中干燥约十分钟, 接着在 100% 干乙醇 (购自肯塔基州谢尔比维尔的 Aaper Alcohol and Chemical 公司) 中浸涂五秒。通过将所述带有涂层的载玻片在 110°C 的对流烘箱中放置约 15 秒来移除过量的乙醇。利用 YES G1000 等离子体净化系统 (购自加州圣荷西的 Yield Engineering Systems 公司) 在氧气等离子体环境下通过活性离子蚀刻将该载玻片处理一分钟。将包括发色涂层的载玻片置于有源板电极的顶部, 接地板电极在其上方。然后将等离子体室置于大约 300 毫托的真空压力下, 用气体物质 (O_2) 进行吹扫。使用的功率输出为 500 瓦, 这产生了等离子体。等离子体净化处理之后, 将所述载玻片转至金属蒸镀设备中, 在该设备中金属连续地沉积于所述带有涂层的载玻片上。将第一金属 Ti 在低于约 $4.0E-6$ 托的压力下于真空室中用电子束加热。沉积出厚度约 5 纳米 (50 埃) 的钛层。在形成钛层后, 在相同的真空室中于相同的条件下, 通过用钨船中的高压热电阻加热沉积出大约 60 纳米厚的金层。发色涂层和载玻片的暴露区域因此为金属所涂覆。将载玻片浸入包含 8 至 10 滴 NH_4OH 的大约 300mL 水中, 导致发色涂层脱离该载玻片。沉积在载玻片暴露区域上的金属保留在载玻片上, 而沉积在载玻片发色涂布区上的金属则脱离。将这种包括了纳米线的该载玻片作为基底, 重复如上所述的涂布、敷金属以及水洗步骤。涂布方向基本上与载玻片上已经存在的纳米线的方向正交。

[0090] 光学显微镜观察显示了金属线的网格, 顶层金属线的取向基本上与底层正交。通过光学显微镜分析表明, 两组纳米线均宽约 300 至 400 纳米, 具有约 2 至约 15 微米的间距 (纳米线之间的距离)。用 Delcom 717 非接触式电导监测仪 (购自威斯康星州普雷斯科特的 Delcom Instruments 公司) 测量该样本的表面电阻, 得到的表面电阻值为 23 欧姆 / 平方。

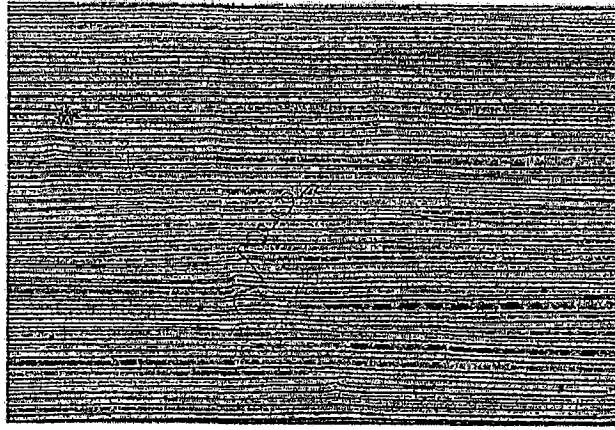


图 1

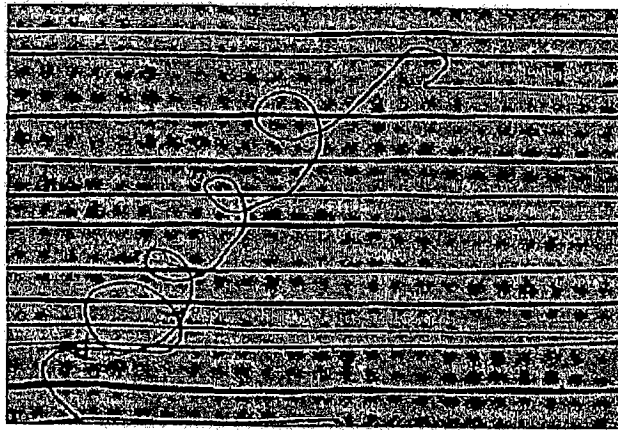


图 2

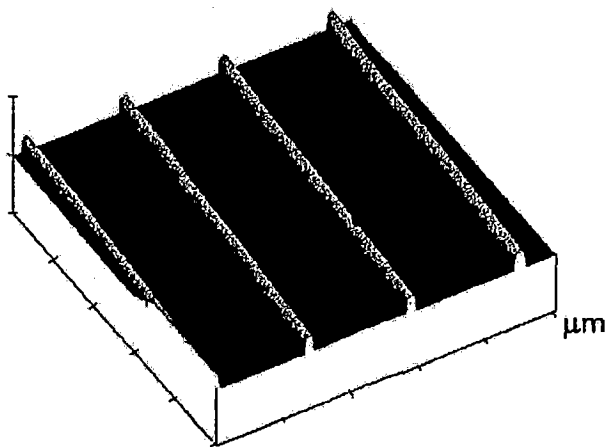


图 3