



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105229530 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 06

(21) 申请号 201480005862. 1

(22) 申请日 2014. 01. 21

(30) 优先权数据

13/748, 840 2013. 01. 24 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 07. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/012228 2014. 01. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/116547 EN 2014. 07. 31

(71) 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 M·A·恰萨达 J·王 张盈

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 项丹 郭辉

(51) Int. Cl.

G03F 7/00(2006. 01)

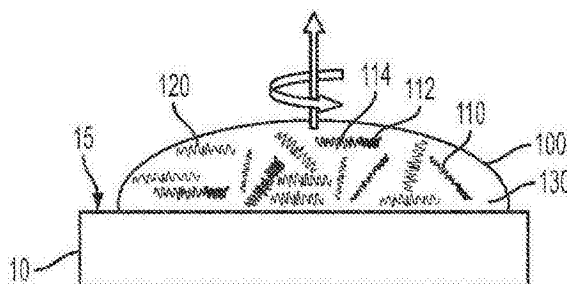
权利要求书2页 说明书13页 附图7页

(54) 发明名称

使用自组装的聚合物纳米掩模的表面纳米制造方法

(57) 摘要

用于制造纳米柱化基材表面的方法包括把包含两性嵌段共聚物和亲水均聚物的聚合物溶液施涂到基材表面。聚合物溶液中的两性嵌段共聚物和亲水均聚物在基材表面上进行自组装以形成自组装的聚合物层,该自组装的聚合物层包括与基材表面相邻的疏水结构域和延伸进入自组装的聚合物层的亲水结构域。可去除至少一部分的亲水结构域,从而在自组装的聚合物层的暴露的表面中形成多个孔。可将保护层沉积在暴露的表面作为掩模,用于通过多个孔蚀刻来形成通孔。可通过通孔把形成纳米柱的材料沉积到基材表面上。然后,可去除自组装的聚合物层的其余部分,来暴露纳米柱化基材表面。



1. 一种用于制造纳米柱化基材表面的方法，所述方法包含：
把聚合物溶液施涂到基材的基材表面，所述聚合物溶液包含：
具有疏水嵌段和亲水嵌段的两性嵌段共聚物；
与所述两性嵌段共聚物的所述亲水嵌段化学相容的亲水均聚物；和
施涂溶剂，

去除施涂溶剂，从而导致所述聚合物溶液中的所述两性嵌段共聚物和所述亲水均聚物在所述基材表面上进行自组装来形成自组装的聚合物层，所述自组装的聚合物层包含与基材表面相邻的疏水结构域以及亲水结构域，该亲水结构域从与所述基材表面相对的所述自组装的聚合物层的暴露的表面延伸进入自组装的聚合物层；

去除至少一部分的所述亲水结构域，从而在所述自组装的聚合物层的所述暴露的表面中形成多个孔；

在所述暴露的表面上沉积保护层；

通过所述多个孔蚀刻，以形成通过所述自组装的聚合物层到达所述基材表面的通孔；

通过所述通孔把形成纳米柱的材料沉积到基材表面上；和

去除所述自组装的聚合物层来暴露上面具有多个纳米柱的纳米柱化基材表面。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述聚合物溶液中的所述两性嵌段共聚物和所述亲水均聚物的重量比例是约 1:1- 约 10:1。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述两性嵌段共聚物和所述亲水均聚物的多分散指数是 1.00- 约 1.20。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述两性嵌段共聚物包含 PS-b-PEO 嵌段共聚物，其包括聚苯乙烯疏水嵌段和聚环氧乙烷亲水嵌段。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述亲水均聚物包含聚（丙烯酸）。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于：

所述两性嵌段共聚物包含 PS-b-PEO 嵌段共聚物，其包含聚苯乙烯疏水嵌段和聚环氧乙烷亲水嵌段，所述聚苯乙烯疏水嵌段的数均分子量为约 100,000 道尔顿 - 约 500,000 道尔顿；和

所述亲水均聚物包含聚（丙烯酸）。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述施涂溶剂包含四氢呋喃。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述暴露的表面中的所述多个孔的平均孔径是约 100nm- 约 200nm。

9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述暴露的表面中的所述多个孔限定孔在所述暴露的表面中的表面面积分数小于 50%。

10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述保护层是金属层或介电层，在所述暴露的表面上沉积所述保护层包括：

通过掠射角沉积把所述保护层沉积到预定的保护层厚度，其中所述掠射角沉积在掠射角下进行，该掠射角在所述暴露的表面上沉积保护层且不用被沉积的材料堵塞所述多个孔。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所述保护层包含选自下组的金属：铝、金和银。

12. 如权利要求 10 所述的方法,其特征在于,所述掠射角是 5° 到 10° 。
13. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述预定的保护层厚度是约 20nm- 约 250nm。
14. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述纳米制造的基材表面展现大于 110° 的水接触角。
15. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述多个纳米柱的纳米柱高度是约 50nm- 约 150nm。
16. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述亲水结构域的结构域尺寸是约 50nm- 约 400nm。
17. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述基材是玻璃。
18. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述形成纳米柱的材料是选自下组的形成玻璃的材料:硅烷和硅氧烷。
19. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该方法还包括使用氧等离子体处理所述纳米柱化基材表面。
20. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该方法还包括使用氟硅烷化合物涂覆所述纳米柱化基材表面来增加所述纳米柱化基材表面的疏水性。

使用自组装的聚合物纳米掩模的表面纳米制造方法

[0001] 相关申请交叉参考

[0002] 本申请根据 35U. S. C. § 120, 要求 2013 年 01 月 24 日提交的美国申请系列号 13/748, 840 的优先权, 本文以该申请为基础并将其全文通过引用结合于此。

[0003] 背景

技术领域

[0004] 本发明总体涉及用于掩模表面和形成纳米尺度三维结构的材料和方法, 具体来说, 涉及用于形成纳米掩模和维度改变的表面的嵌段共聚物与均聚物的组合。还揭示了制造和使用相关器件的方法。

背景技术

[0005] 低成本地把纳米纹理化桩或孔图案加工到表面上对于许多应用都是商业上理想的, 包含与现代触摸屏相关的防眩光、防污去润湿性质, 以及与光伏玻璃基材相关的减反射和散射光学性质。之前, 在大面积上制备具有市场竞争力、成本有效的含具体节距和直径要求的纳米尺度的图案是个挑战。

[0006] 概述

[0007] 本发明的实施方式涉及具有低制造成本的表面纳米制造技术。一些实施方式包含把嵌段共聚物和均聚物混合物作为薄膜沉积到基材上, 进一步加工薄膜来形成纳米孔, 可将材料沉积进入该纳米孔来制备纹理化基材表面, 该纹理化基材表面具有在纳米尺度的维度的元件。所涉及的过程能放大到大的表面积, 可在室温下进行, 且使用适度的聚合物去除和薄膜沉积工艺, 使得能以更低的制造成本来制造大规模的纳米纹理化表面。

[0008] 根据一些实施方式, 用于制造纳米柱化 (nanopillared) 基材表面的方法可包括把聚合物溶液施涂到基材的基材表面。所述聚合物溶液可包含具有疏水嵌段和亲水嵌段的两性嵌段共聚物; 与所述两性嵌段共聚物的亲水嵌段化学相容的亲水均聚物; 和施涂溶剂。可允许聚合物溶液中的两性嵌段共聚物和亲水均聚物在基材表面上进行自组装以形成自组装的聚合物层。所述自组装的聚合物层可包含与基材表面相邻的疏水结构域 (domain) 以及亲水结构域, 该亲水结构域从与基材表面相对的自组装的聚合物层的暴露的表面延伸进入自组装的聚合物层。所述方法还可包含去除至少一部分的亲水结构域, 从而在自组装的聚合物层的暴露的表面中形成多个孔。然后, 可在暴露的表面上沉积保护层, 例如金属层或介电层。当保护层在暴露的表面上时, 可通过多个孔蚀刻自组装的聚合物层, 以形成通过自组装的聚合物层到达基材表面的通孔。所述方法还可包含通过通孔把形成纳米柱的材料沉积到基材表面上, 然后去除所述自组装的聚合物层来暴露上面具有多个纳米柱的纳米柱化基材表面。

[0009] 在以下的详细描述中提出了本发明实施方式的其他特征和优点, 其中的部分特征和优点对本领域的技术人员而言, 根据所作描述就容易看出, 或者通过实施包括以下详细描述、权利要求书以及附图在内的本文所述的本发明而被认识。

[0010] 应理解,前面的一般性描述和以下的详细描述介绍了各种实施方式,用来提供理解要求保护的主题的性质的特性的总体评述或框架。包括的附图提供了对各种实施方式的进一步的理解,附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图以图示形式说明了本文所述的各种实施方式,并与说明书一起用来解释要求保护的主题的原理和操作。

[0011] 附图简要说明

[0012] 图 1A 示意性地显示根据本文所述的实施方式的施涂聚合物溶液;

[0013] 图 1B 示意性地显示在基材表面上具有亲水和疏水结构域的自组装的聚合物层;

[0014] 图 1C 示意性地显示自组装的聚合物层,该聚合物层具有去除亲水结构域之后形成的孔;

[0015] 图 2A 是根据本文所述的实施方式制备的且在将亲水结构域从自组装的聚合物层去除之后的自组装的聚合物层的暴露的表面的扫描电子显微图象;

[0016] 图 2B 是在更高放大倍数下的图 2A 所示的暴露的表面的扫描电子显微图象;

[0017] 图 3A 示意性地显示根据本文所述的实施方式的通过掠射角金属沉积在自组装的聚合物层的暴露的表面上沉积金属层;

[0018] 图 3B 示意性地显示根据本文所述的实施方式的把通孔蚀刻进入自组装的聚合物层;

[0019] 图 3C 示意性地显示在图 3B 所示的蚀刻之后具有通孔的自组装的聚合物层;

[0020] 图 4A 示意性地显示根据本文所述的实施方式的把形成纳米柱的材料沉积进入自组装的聚合物层中的通孔中;

[0021] 图 4B 示意性地显示根据本文所述的实施方式形成的具有含多个纳米柱的纳米柱化表面的基材;

[0022] 图 5A 是根据本文所述的实施方式制备的具有纳米柱化表面的玻璃基材的扫描电子显微图象;

[0023] 图 5B 是在更高放大倍数下的图 5A 所示的纳米柱化表面的扫描电子显微图象;

[0024] 图 6 是各种基材在可见光谱中反射率随入射光变化的图片,包含根据本文所述的实施方式制备的具有纳米柱化表面的基材;和

[0025] 图 7 显示各种基材的防污特征,包含根据本文所述的实施方式制备的具有纳米柱化表面的基材。

[0026] 详细描述

[0027] 现在将详细参考用于制造纳米柱化基材表面的方法的实施方式。首先,将参考图 1A - 5B 概括描述用于制造纳米柱化基材表面的方法的示例实施方式。然后,将突出与方法相关的特定特征、实施方法所涉及的组件和设备、方法中所实施的步骤和使用该方法所能获得的结果,详细地描述用于制造纳米柱化基材表面的方法的各种实施方式。

[0028] 参考图 1A, 本文所述的用于制造纳米柱化基材表面的方法可包含把聚合物溶液 100 施涂到基材 10 的基材表面 15。聚合物溶液 100 可包含具有疏水嵌段 112 和亲水嵌段 114 的两性嵌段共聚物 110;与所述两性嵌段共聚物 110 的亲水嵌段 114 化学相容的亲水均聚物 120;和施涂溶剂 130。可允许聚合物溶液 100 中的两性嵌段共聚物 110 和亲水均聚物 120 在基材表面 15 上进行自组装以形成自组装的聚合物层 20。两性嵌段共聚物 110 和亲水均聚物 120 的自组装见图 1B。自组装的聚合物层 20 可包含与基材表面 15 相邻的疏水

结构域 22 以及亲水结构域 24, 该亲水结构域 24 从与基材表面 15 相对的自组装的聚合物层 20 的暴露的表面 25 延伸进入自组装的聚合物层。由此, 自组装过程可导致在疏水结构域 22 和亲水结构域 24 之间形成过渡区域, 该过渡区域由两性嵌段共聚物 110 的亲水嵌段 114 组成。

[0029] 参考图 1B 和 1C, 本文所述的用于制造纳米柱化基材表面的方法还可包含去除至少一部分的亲水结构域 24, 从而在自组装的聚合物层 20 的暴露的表面 25 中形成多个孔 30。在图 2A 和 2B 的 SEM 显微图象中, 提供多孔表面结构的示例例如图 1C 所表示的一种。

[0030] 参考图 3A, 可在暴露的表面 25 上沉积保护层 40 例如金属层或介电层。在图 3A 的示例实施方式中, 通过掠射角 (grazing angle) 沉积来施涂保护层 40, 其中可在相对于暴露的表面 25 的掠射角 (glancing angle) θ 下施加沉积材料 200。参考图 3B 和 3C, 当保护层 40 位于暴露的表面 25 上时, 可通过使用蚀刻剂流 300 的蚀刻来处理自组装的聚合物层 20, 例如, 通过多个孔 30 来形成通孔 50, 该通孔 50 通过自组装的聚合物层 20 到达基材表面 15。

[0031] 最后参考图 3C, 4A, 和 4B, 本文所述的用于制造纳米柱化基材表面的方法还可包含通过通孔 50 把形成纳米柱的材料 60 沉积到基材表面 15 上。在图 4A 中, 显示从沉积流 400 例如蒸气或液体流沉积之后, 形成纳米柱的材料 60 在通孔中累积。一旦沉积形成纳米柱的材料 60, 可去除自组装的聚合物层 20 的其余部分, 从而暴露上面具有多个纳米柱 70 的纳米柱化基材表面 16。因为多个纳米柱 70 可由形成纳米柱的材料 60 制成, 在一些实施方式中多个纳米柱 70 的组成可与基材 10 和 / 或基材表面 15 的组成相同。例如, 当基材 10 本身是玻璃时, 多个纳米柱 70 可由玻璃制成。根据本文所述的实施方式形成的纳米柱化基材表面 16 的说明性实施例见图 5A 和 5B。

[0032] 已经描述了用于制造纳米柱化基材表面的方法的一种示例实施方式, 现在更详细地描述对示例实施方式的各种实施方式和改变。

[0033] 根据一些实施方式, 用于制造纳米柱化基材表面的方法可包含把聚合物溶液施涂到基材的基材表面。基材可为具有与如下所述的聚合物溶液化学相容的表面的任意基材, 使得当把聚合物溶液施涂到基材表面时, 聚合物溶液的组分自组装以形成疏水结构域和亲水结构域, 其可分开地和独立地处理或操控来在基材表面上形成表面结构。在一些实施方式中, 基材可选自能用本文所述的方法图案化的材料, 其包括但不限于金属、金属氧化物、聚合物、氧化硅、玻璃陶瓷、陶瓷和玻璃。例如, 示例玻璃包括但不限于硅酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃、硼铝硅酸盐玻璃、钠钙玻璃和大猩猩玻璃 (Gorilla™ Glass) (通过用钾离子交换钠强化的碱金属铝硅酸盐玻璃)。在一些实施方式中, 基材可包含下述或由下述组成: 玻璃、玻璃陶瓷、金属或金属氧化物。在一些实施方式中, 基材可包含玻璃或玻璃表面。在一些实施方式中, 基材由玻璃组成。在其他实施方式中, 基材可包含金属或金属氧化物。

[0034] 施涂到基材表面的聚合物溶液可包含具有疏水嵌段和亲水嵌段的两性嵌段共聚物, 与所述两性嵌段共聚物的亲水嵌段化学相容的亲水均聚物, 和施涂溶剂。

[0035] 根据一些实施方式, 两性嵌段共聚物由聚合物嵌段形成。各两性嵌段共聚物的聚合物嵌段包含疏水嵌段和亲水嵌段。因此, 本文所述的嵌段共聚物可包含疏水片段 (section) 和亲水片段。疏水片段包含疏水部分例如但不限于聚 (丙烯酸烷基酯), 聚 (甲

基丙烯酸烷基酯), 聚苯乙烯, 聚烯烃例如聚乙烯或聚丙烯、或聚丁二烯。在一些实施方式中, 疏水嵌段可包含聚苯乙烯。亲水片段可包含亲水部分或低聚物例如但不限于, 聚(丙烯酸), 聚(甲基丙烯酸), 聚异戊二烯, 聚乙烯基吡啶, 或聚亚烷基氧化物例如聚环氧乙烷。在一些实施方式中, 亲水片段包含聚环氧乙烷。在一种说明性实施方式中, 疏水片段可包含聚苯乙烯和亲水片段可包含聚环氧乙烷。

[0036] 可用于在基材表面上形成自组装的聚合物层的两性嵌段共聚物的具体非限制性例子包含聚苯乙烯-嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯 (PS-b-PMMA), 聚苯乙烯-嵌段-聚异戊二烯 (PS-b-PI), 聚苯乙烯-嵌段-聚丁二烯 (PS-b-PBD), 聚苯乙烯-嵌段-聚乙烯基吡啶 (polyvinylpyridine) (PS-b-PVP), 聚苯乙烯-嵌段-聚环氧乙烷 (PS-b-PEO), 聚苯乙烯-嵌段-聚乙烯 (PS-b-PE), 聚苯乙烯-b-聚有机硅酸盐 (PS-b-POS), 聚苯乙烯-嵌段-聚二茂铁二甲基硅烷 (PS-b-PFS), 聚环氧乙烷-嵌段-聚异戊二烯 (PEO-b-PI), 聚环氧乙烷-嵌段-聚丁二烯 (PEO-b-PBD), 聚环氧乙烷-嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯 (PEO-b-PMMA), 聚环氧乙烷-嵌段-聚乙烯基乙烯 (polyethylene) (PEO-b-PEE), 聚丁二烯-嵌段-聚乙烯基吡啶 (PBD-b-PVP), 聚乙烯基吡啶-嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯 (PVP-b-PMMA), 聚苯乙烯-嵌段-聚丁二烯 (PS-b-PBD), 和聚异戊二烯-嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯 (PI-b-PMMA)。在说明性实施方式中, 两性嵌段共聚物可包含聚苯乙烯-嵌段-聚环氧乙烷 (PS-b-PEO) 嵌段共聚物, 其包含聚苯乙烯疏水嵌段和聚环氧乙烷亲水嵌段。

[0037] 适用于本发明的实施方式的两性嵌段共聚物的示例类型包括但不限于线性双嵌段共聚物、三嵌段共聚物和多嵌段共聚物, 星形共聚合物, 和接枝共聚合物。虽然无意受限于理论, 但据信在给定的嵌段共聚物体系中, 嵌段的相对链长度决定可能在基材表面上形成的所得自组装的聚合物层的形貌。在一些实施方式中, 两性嵌段共聚物可为基本上单分散的。具体来说, 在这种实施方式中, 两性嵌段共聚物的多分散指数可为 1.00-约 1.20, 或约 1.02-约 1.15, 或约 1.02-约 1.10。两性嵌段共聚物的多分散指数指两性嵌段共聚物的比例 M_w/M_n , 其中 M_w 是两性嵌段共聚物的重均分子量和 M_n 是两性嵌段共聚物的数均分子量。

[0038] 在一些实施方式中, 以两性嵌段共聚物的总重量为基准计, 疏水嵌段可构成两性嵌段共聚物的约 60 重量%-约 98 重量%, 或约 75 重量%-约 98 重量%。在一些实施方式中, 两性嵌段共聚物的数均分子量 (M_n) 可为约 100,000 道尔顿 (Dalton)-约 500,000 道尔顿。两性嵌段共聚物的非限制性说明性组合物可包含, 例如 M_n 为 105,000-b-3,000; 150,000-b-35,000; 225,000-b-26,000; 或 384,000-b-8,000 的 PS-b-PEO 嵌段共聚物。此外, 这些说明性组合物可为基本上单分散的, 且例如多分散指数是约 1.00-约 1.20。

[0039] 聚合物溶液还包含与两性嵌段共聚物的亲水嵌段化学相容的亲水均聚物。亲水均聚物与两性嵌段共聚物的亲水嵌段的化学相容性可导致在自组装的聚合物层中形成亲水均聚物的亲水结构域, 因为亲水均聚物可保持对两性嵌段共聚物的亲水嵌段的化学亲和性, 由此影响自组装的聚合物层的形貌。

[0040] 例如, 在非限制性说明性实施方式中, 亲水均聚物可包含聚(丙烯酸)。在两性嵌段共聚物的亲水嵌段是聚环氧乙烷的具体实施方式中, 据信聚(丙烯酸)亲水均聚物与聚环氧乙烷具有高水平的化学相容性, 从而易于在自组装的聚合物层中形成亲水均聚物的亲水结构域。

[0041] 在一些实施方式中，亲水均聚物的数均分子量 (M_n) 可为约 2000 道尔顿 - 约 30,000 道尔顿。但是，设想了亲水均聚物的数均分子量 (M_n) 可小于 2000 道尔顿或大于 30,000 道尔顿。在一些实施方式中，亲水均聚物可为基本上单分散的。具体来说，在这种实施方式中，亲水均聚物的多分散指数是 1.00 - 约 1.20, 或约 1.02 - 约 1.15, 或约 1.02 - 约 1.10。在非限制性说明性实施方式中，亲水均聚物可包含聚(丙烯酸)，其数均分子量为约 2000 道尔顿 - 约 30,000 道尔顿或约 5000 道尔顿 - 约 27,000 道尔顿，且多分散指数为约 1.05 - 约 1.15。

[0042] 虽然无意受限于理论，但据信聚合物溶液中两性嵌段共聚物和亲水均聚物的重量比例可影响下述的一种或更多种：自组装的聚合物层的形貌，可通过去除亲水结构域形成的孔的尺寸，或在自组装的聚合物层的暴露的表面上的孔的面积分数。在一些实施方式中，聚合物溶液中两性嵌段共聚物和亲水均聚物的重量比例是约 1:1 - 约 10:1，例如约 1.5:1 - 约 10:1, 约 2:1 - 约 9:1, 或约 2:1 - 约 5:1, 或约 2:1 - 约 4:1。在一些实施方式中，增加聚合物溶液中两性嵌段共聚物和亲水均聚物的比例可导致形成更小的亲水结构域，其表示更小的自组装的聚合物层的暴露的表面的面积分数。

[0043] 聚合物溶液还可包含施涂溶剂。在一些实施方式中，施涂溶剂可为至少部分地同时溶解两性嵌段共聚物和亲水均聚物的任意溶剂。在一些实施方式中，施涂溶剂可为足量使用从而完全同时将两性嵌段共聚物和亲水均聚物溶解成聚合物溶液的任意溶剂。据信，两性嵌段共聚物和亲水均聚物的溶解程度可与聚合物溶液的施涂厚度均匀性相关，特别是当可能使用例如旋涂或滴涂的沉积技术时。本文所述的实施方式中的示例施涂溶剂可包括但不限于有机溶剂例如甲苯，四氢呋喃，丙二醇单甲醚醋酸酯 (PGMEA)，丙二醇单甲醚 (PGME)，丙酮，或苯。在说明性实施方式中，施涂溶剂可包含四氢呋喃或由四氢呋喃组成。

[0044] 在一些实施方式中，表示为聚合物溶液的重量百分数的施涂溶剂的量可取决于聚合物的分子量。在一些实施方式中，聚合物溶液可包含约 0.02 重量% - 约 4 重量%的总聚合物（两性嵌段共聚物和亲水均聚物），以聚合物溶液的总重量为基准计，且其余的 96 重量% - 99.98 重量%是施涂溶剂。

[0045] 在示例实施方式中，可使用用于使用聚合物溶液涂覆基材的任意合适方法把聚合物溶液施涂到基材表面。例如，可通过旋涂或浸涂把聚合物溶液施涂到基材表面。在其他实施方式中，可通过喷涂、辊涂、或通过印刷过程例如丝网印刷来施涂聚合物溶液。在一些实施方式中，可在施涂之前制备聚合物溶液，例如，通过将两性嵌段共聚物，亲水均聚物，和施涂溶剂混合到一起来形成混合物，从而把混合物施涂到基材表面。在其他实施方式中，两性嵌段共聚物和亲水均聚物可分开地溶解于一种或更多种施涂溶剂，从而形成两种独立的溶液。然后，通过任意合适的技术包括，但不限于如上所述的那些，按照任意顺序，将独立的溶液分别施涂到基材表面。

[0046] 可允许聚合物溶液中的两性嵌段共聚物和亲水均聚物在基材表面上进行自组装以形成自组装的聚合物层。在一些实施方式中，自组装的进行无需通过在有或没有温和的加热下蒸发去除施涂溶剂的辅助。两性嵌段共聚物和亲水均聚物的结合在基材上构建两组分聚合物结构。在一些实施方式中，两组分聚合物结构包含一种组分的连续相和另一种组分的分散相。在一些实施方式中，分散相包含一种或更多种三维结构例如柱状结构，其包含嵌段共聚物或均聚物。在一些实施方式中，分散相可包含一种或更多种均相聚合物，连

续相可包含嵌段共聚物。在其他实施方式中，分散相可包含一种或更多种嵌段共聚物，连续相可包含均聚物。在一些实施方式中，分散相可包含嵌段共聚物的疏水结构域，其中亲水基团在与疏水结构域相邻的亲水结构域中浓缩，从而嵌段共聚物的亲水端部排成行面向亲水结构域。在一些实施方式中，一种或更多种亲水结构域在由聚合物结构形成的膜的表面处浓缩。在一些实施方式中，一种或更多种亲水结构域在基材表面处浓缩。

[0047] 在一些实施方式中，这两个相不混溶。在一些实施方式中，这两个相形成乳液。在一些实施方式中，乳液是不稳定的乳液。在一些实施方式中，不稳定的乳液导致形成分散相，该分散相在由聚合物结构形成的膜的表面处浓缩。在一些实施方式中，不稳定的乳液导致形成在基材上浓缩的分散相。

[0048] 分散相中形成的亲水结构域的结构域尺寸可为约 50nm- 约 400nm 或约 100nm- 约 300nm 或约 100nm- 约 250nm。在一些实施方式中，亲水结构域的平均直径可为约 120nm- 约 250nm。亲水结构域可在连续相中均匀地分散，或者在自组装的聚合物层的暴露的表面处或在基材表面上或靠近基材表面处浓缩。在一些实施方式中，亲水结构域可在自组装的聚合物层的暴露的表面处浓缩，且可表示自组装的聚合物层的暴露的表面的面积分数。在一些实施方式中，自组装的聚合物层可包含与基材表面相邻的疏水结构域以及亲水结构域，该亲水结构域从与基材表面相反的自组装的聚合物层的暴露的表面延伸进入自组装的聚合物层。以暴露的表面的总表面积为基准计，面积分数可描述具有由亲水结构域组成的面积的暴露的表面的分数。在说明性实施方式中，自组装的聚合物层的暴露的表面的亲水结构域面积分数可为约 5% - 约 60%，或约 10% - 约 50%，或约 10% - 约 40%，或约 20% - 约 40%，或约 20% - 约 30%。

[0049] 用于制造纳米柱化基材表面的方法还可包含去除至少一部分的亲水结构域，从而在自组装的聚合物层的暴露的表面中形成多个孔。在一些实施方式中，被去除来形成多个孔的亲水结构域可在自组装的聚合物层的暴露的表面处或靠近该暴露的表面浓缩。在一些实施方式中，亲水结构域可通过物理技术例如反应性离子蚀刻来去除。在其他实施方式中，亲水结构域可通过湿化学技术来去除，例如选择性蚀刻或在例如水或醇例如甲醇，乙醇，丙醇或异丙醇的极性溶剂中洗涤。在说明性实施方式中，可通过在水或乙醇中选择性蚀刻自组装的聚合物层且例如蚀刻 2 分钟 -10 分钟的时间段，来去除亲水结构域。

[0050] 选择性化学还可用来化学改变一种或更多种嵌段共聚物组分，从而改变它们的蚀刻速率。已知各种选择性、化学改变一种或更多种嵌段共聚物的方式。例如，PI-PS 或 PB-PS 的聚异戊二烯 (PI) 或聚丁二烯 (PB) 组分可选择性使用四氧化钨蒸汽进行改性，其是活跃的染色剂且将四氧化钨沉积在二烯碳碳双键上。这种重金属降低二烯组分在 $10:1\text{CF}_4:\text{O}_2$ 等离子体中的蚀刻速率。因此，PS 蚀刻速率是 PB 或 PI 组分的两倍，并将图案转移到基材。因此，在一些实施方式中，设想了可使用选择性蚀刻化学来选择性去除亲水结构域、两性嵌段共聚物的亲水嵌段、两性嵌段共聚物的疏水嵌段或自组装的聚合物层的任意疏水结构域中的一种或多种。

[0051] 在一些实施方式中，基于两性嵌段共聚物、亲水均聚物、施涂溶剂或用于去除亲水自组装的聚合物层的结构域的蚀刻剂中的一种或多种的选择，多个孔的尺寸或直径、密度（孔隙率）、深度或孔之间的距离可变化。例如，在一些实施方式中，可把多个孔形成孔尺寸是约 50nm- 约 500nm，孔深度是约 50nm- 约 200nm，和孔之间的距离是约 50nm- 约

500nm。在一些实施方式中，暴露的表面中的多个孔的平均孔径是约 100nm–约 200nm。在一些实施方式中，暴露的表面中的多个孔限定的暴露的表面中孔的表面面积分数小于 50%，例如约 10%–约 40%，约 15%–约 35%，或约 20%–约 35%。一旦形成多个孔，自组装的聚合物层的孔隙率可为例如约 5%–约 50%。在一些实施方式中，自组装的聚合物层中的亲水结构域可具有基本上圆柱形貌，从而通过去除亲水结构域形成的多个孔也可基本上圆柱，并垂直于或几乎垂直于基材表面取向。

[0052] 在用于形成纳米柱化基材表面的方法的一些实施方式中，在自组装的聚合物层中形成通孔之前，自组装的聚合物层的暴露的表面可使用保护层进行保护。保护层可为任意材料，该材料能沉积在自组装的聚合物层的暴露的表面上和能耐受蚀刻技术例如反应性离子蚀刻或等离子体蚀刻。就这方面而言的合适的保护层可包含，例如，金属例如铝、金和银；介电材料例如氧化物、氮化物、碳化物和硅化合物；和耐等离子体光刻胶，包含有机光刻胶。

[0053] 在一些实施方式中，保护层可包含金属层例如铝层、金层或银层。可通过任意合适的技术来沉积保护层或金属层，该技术形成保护层或金属层同时避免堵塞自组装的聚合物层中的孔。在一些实施方式中，特别是当保护层是金属层时，可通过例如掠射角金属沉积 (GLAD) 技术来沉积保护层。在 GLAD 工艺中，蒸发的材料（金属或金属介电）可以陡峭的掠射角沉积在自组装的聚合物层的暴露的表面上，该掠射角例如大于 0° 到约 10° ，到约 20° ，或到约 30° 。例如，可通过 GLAD 以约 5° –约 10° ，例如约 8.5° 的掠射角把铝金属层施涂到暴露的表面。在一些实施方式中，可具体选择掠射角，从而把保护层或金属层沉积到暴露的表面上同时确保被沉积的材料不堵塞多个孔。

[0054] 在一些实施方式中，可将保护层或金属层在暴露的表面上沉积到例如约 20nm–约 250nm 的深度。虽然无意受限于理论，但据信选择保护层或金属层的深度可影响在所述方法后续阶段中形成的纳米柱的尺寸。例如，增加保护层或金属层的厚度，可降低纳米柱的高度和 / 或直径。

[0055] 当保护层在暴露的表面上时，可透过多个孔蚀刻自组装的聚合物层，以形成通过自组装的聚合物层到达基材表面的通孔。在一些实施方式中，可使用下述技术蚀刻通过多个孔来形成到达基材表面的通孔：例如等离子体蚀刻，反应性离子蚀刻，等离子体钻井，或离子束蚀刻。在示例实施方式，可使用氧等离子体蚀刻，例如等离子体功率为约 80W，氧压力为约 80 毫托 (mTorr)，流动速率为 50sccm，蚀刻约 2 分钟–10 分钟或蚀刻约 5 分钟。

[0056] 用于制造纳米柱化基材表面的方法还可包含通过通孔把形成纳米柱的材料沉积到基材表面上。在一些实施方式中，形成纳米柱的材料可为当加热或允许固化或反应时，形成连接到基材或基材表面的材料的任意前体化合物。在一些实施方式中，由形成纳米柱的材料形成的材料可与基材或至少基材表面的材料相同。在其他实施方式中，如果通过形成纳米柱的材料形成的材料得到不容易从基材表面脱离的纳米柱，则形成纳米柱的材料无需形成与基材相同的材料。在其他实施方式中，形成纳米柱的材料可与基材或基材表面的材料相同且例如自身是蒸气或液体相，从而形成纳米柱的材料只在通孔中沉降。在说明性实施方式中，例如，如果基材或基材表面是硅酸盐玻璃，则形成纳米柱的材料可为能反应或改变其物理形式以变成硅酸盐玻璃的任意化学化合物例如硅烷或硅氧烷。例如，形成纳米柱的材料可包含一氧化硅 (SiO)，其可氧化来形成氧化硅 (SiO_2)。在其他实施方式中，形

成纳米柱的材料可包含一种或更多种蒸气相金属的有机金属前体，金属氧化物，或玻璃。在一些实施方式中，形成纳米柱的材料可用蒸气相沉积来沉积。在其他实施方式中，形成纳米柱的材料可用液相沉积来沉积。

[0057] 用于制造纳米柱化基材表面的方法还可包含去除自组装的聚合物层，从而暴露上面具有多个纳米柱的纳米柱化基材表面。在去除亲水结构域以形成孔且该孔后续的进行蚀刻以形成通孔的实施方式中，仍然留在基材表面上的自组装的聚合物层的部分可大多数由来自两性嵌段共聚物的疏水嵌段组成。因此，自组装的聚合物层的剩余部分可通过能溶解疏水嵌段的任意溶剂来去除。例如，在一些实施方式中，自组装的聚合物层可通过有机溶剂例如甲苯，四氢呋喃，或苯来去除。多个纳米柱的高度可取决于根据本发明的实施方式的整个方法中所用的加工参数而变化。例如，在一些实施方式中，多个纳米柱的纳米柱高度可为约 50nm- 约 150nm。例如在一些实施方式中，纳米柱化基材表面可为疏水的，且水接触角可大于 110°。

[0058] 在一些实施方式中，可对纳米柱化基材表面进行一种或更多种后处理，其可增加性质例如对可见光的减反射性质或疏水性。纳米柱化基材表面的疏水性增加可导致增加表面对污染例如指纹的耐受性。在一些实施方式中，后处理可包含用氧等离子体处理纳米柱化基材表面。氧等离子体中的后处理可增加纳米柱高度的均匀性和同时增加纳米柱化基材表面的减反射性质和防污性质。在一些实施方式中，尤其适用于玻璃基材，后处理可包含使用含氟硅烷化合物涂覆纳米柱化基材表面来增加纳米柱化基材表面的疏水性。

[0059] 因此，描述了用于制造纳米柱化基材表面的方法的实施方式。根据各种实施方式的方法使用自组装的聚合物层作为纳米掩模来在基材表面上形成纳米柱结构。本文所述的方法使用极少的材料，快速且通量高，以及具有低加工成本。在本文所述的可在玻璃基材上形成纳米柱化基材表面一些实施方式中，可大面积地形成高质量、均匀、无缺陷的纳米柱化表面，例如用于涂覆大的窗格玻璃或大面积的电视显示屏所需要的大面积。此外，如上所述，可优化纳米柱的表面密度和直径，来实现防润湿、防污、减反射和光学散射特征，对于各种商业应用而言它们中的任意一种都是理想的。

实施例

[0060] 通过以下实施例进一步阐述本发明的实施方式。

[0061] 实施例 1

[0062] 聚合物材料

[0063] 纳米掩模制造过程中所用的聚合物材料见表 1。这些材料购自加拿大蒙特利尔的聚合物来源公司 (polymersource)。简写 PS-b-PEO 指聚苯乙烯和聚环氧乙烷的嵌段共聚物。简写 PAA 指聚(丙烯酸)。所有聚合物都通过活性阴离子聚合形成。PS-b-PEO 嵌段共聚物的数均分子量以“X-b-Y”的形式提供，其中 X 指聚苯乙烯嵌段对分子量贡献，Y 指聚环氧乙烷嵌段对分子量的贡献，和 X+Y 指总数均分子量。例如，数均分子量 105-b-3 指 PS-b-PEO 嵌段共聚物的总数均分子量是 108,000 道尔顿，其中 105,000 道尔顿通过聚苯乙烯嵌段来贡献和 3,000 道尔顿通过聚环氧乙烷嵌段来贡献。

[0064] 表 1

[0065]

化合物 编号	聚合物类型	数均分子量 $M_N/10^3$	多分散 指数 (M_w/M_N)
A1	PS-b-PEO	105-b-3	1.07
A2	PS-b-PEO	150-b-35	1.09
A3	PS-b-PEO	225-b-26	1.12
A4	PS-b-PEO	384-b-8	1.15
B1	PAA	5.7	1.09
B2	PAA	8.0	1.07
B3	PAA	14	1.08
B4	PAA	26.5	1.12

[0066] 实施例 2

[0067] 聚合物溶液

[0068] 通过将 PS-b-PEO 与 PAA 混合并将聚合物溶解于 THF 溶液,来制备聚合物溶液。任选地,可把样品加热到 60℃ 来溶解聚合物。取决于聚合物的分子量和所需的膜厚度,总聚合物浓度是约 0.02 重量% - 约 4% 重量%。然后可使用 0.2 微米注射器过滤器过滤聚合物溶液,准备用于沉积到玻璃表面上。

[0069] 实施例 3

[0070] 聚合物膜

[0071] 用丙酮和异丙醇洗涤 2-英寸 × 2-英寸 (5.08cm × 5.08cm) 玻璃基材,然后施涂实施例 2 制备的聚合物溶液。对于这种快速的自组装和取向膜过程,玻璃表面无需任何预处理。使用旋涂过程在具体室温 (25℃ ± 3℃) 下制备聚合物纳米掩模膜,旋涂速度为 1000rpm (转/分钟) - 3000rpm 且加速为 200rpm/s - 1000rpm/s,总时间为约 40 秒。或者,可使用浸涂。

[0072] 实施例 4

[0073] 形成聚合物纳米掩模

[0074] 一旦施涂聚合物膜,聚合物溶液自组装以形成具有圆柱聚(丙烯酸)的亲水结构域的表面。聚合物纳米掩模可通过下述制造:例如使用极性溶剂例如水或乙醇把聚合物膜的圆柱形貌选择性蚀刻 2 分钟 - 10 分钟,然后例如通过强制空气流干燥聚合物膜。

[0075] 在一种示例系统中,将聚苯乙烯-嵌段-聚环氧乙烷 PS-b-PEO 用作两性嵌段共聚物,将聚(丙烯酸)(PAA)用作亲水单体。两性嵌段共聚物 PS-b-PEO 包含两类嵌段的序列:疏水聚苯乙烯嵌段和亲水聚环氧乙烷嵌段。聚丙烯酸同时是亲水和水溶性的。在作为施涂溶剂的 THF 中把 PS-b-PEO 和 PAA 混合到一起以形成聚合物溶液之后,可旋涂或浸涂聚合物溶液,从而在去除施涂溶剂之后形成薄的聚合物膜。在溶剂去除过程中,聚合物体系可相分离成疏水 PS 结构域和亲水 PAA 结构域;而 PEO 结构域仍然夹在 PS 和 PAA 之间来增加这两个不相容的片段之间的混溶性。因为 PAA 是水溶性的,通过水或乙醇浸泡 PAA 结

构域可容易地溶解掉 PAA。一旦去除 PAA, 得到多孔聚合物纳米掩模。

[0076] 通过旋涂 2 重量%的化合物 A2 和 B1 在 THF 中的溶液来制备纳米掩模样品, 其混合重量比例是 7 份化合物 A2 对 3 份化合物 B1。就在旋涂和相分离之后, PAA 形成圆形结构域, 其具有约 40nm 的稍缩进 (indented) 浅结构。亲水结构域尺寸是 50nm-300nm, 平均孔尺寸是 160nm。圆柱结构域面积分数是 30.8%, 这接近 PAA 在聚合物溶液中的重量比例。在通过乙醇浸泡蚀刻掉 PAA 之后, 形成具有更大深度 (约 90nm) 的圆柱孔, 结构域尺寸为 50nm-350nm。蚀刻之后的平均孔尺寸增加到 214nm。

[0077] 图 2A 和 2B 是 PAA 去除之后的聚合物掩模的扫描电子显微镜 (SEM) 图象。通过旋涂化合物 A4 和 B3 在 THF 中的 2 重量%的聚合物溶液来制备这些图象中显示的样品, 其混合重量比例是 7 份化合物 A4 对 3 份化合物 B3。从 SEM 图像可知, 圆柱孔结构域均匀分布且无缺陷。注意到圆柱结构域没有跨过自组装的聚合物层的暴露的顶部表面到达底部玻璃表面, 在顶部层圆柱孔下方存在其它层状结构。

[0078] 可定制纳米掩模的几何形貌来取得所需的减反射和防污性质。即使这样, 已表明可通过控制聚合物混合比例和聚合物分子量, 来控制孔尺寸和孔面积分数, 从而定制纳米掩模技术。

[0079] 例如, 表 2 显示两性嵌段聚合物和亲水均聚物的混合比例的影响。表 2 所示的样品分别通过旋涂化合物 A2 (PS-b-PEO, M_N 是 150,000-b-35,000) 和 B1 (PAA, M_N 是 5,700) 在 THF 的 2 重量%的聚合物溶液来制备, 其中 4 种混合重量比例分别是 9:1, 8:2, 7:3, 和 6:4。观察到, 随着 PAA 组成分数从 10% 增加到 40%, 平均孔径从 141nm 增加到 277nm 和 PAA 结构域面积分数从 12.8% 增加到 39.8%。

[0080] 表 2

[0081]

PS-b-PEO :PAA 的重量比 例	面积分数	平均孔径 (nm)
9:1	12.8%	141
8:2	21.5%	202
7:3	32.1%	227
6:4	39.8%	277

[0082] 亲水均聚物的分子量的影响从表 3 的数据可显而易见。两性嵌段聚合物是化合物 A4 (PS-b-PEO, M_N 是 375,000-b-8,000) 和亲水均聚物是化合物 B1 (PAA, M_N 是 5,700) 和化合物 B3 (PAA, M_N 是 14,000)。从在 THF 溶液中的 2 重量%聚合物溶液来制备样品, 嵌段聚合物和均聚物的混合比例是 7:3。数据表明当均聚物 PAA 分子量从 14,000 降低到 5,700, 平均孔尺寸从 495nm 降低到 241nm, 而面积分数仍然类似。

[0083] 表 3

[0084]

PAA 的 M_n	面积分数	平均孔径 (nm)
14,000	25.2%	495
5,700	24.7%	241

[0085] 实施例 5

[0086] 作为沉积掩模的聚合物纳米掩模

[0087] 通过把样品安装在密封的蒸发室中,在聚合物纳米掩模上实施掠射角金属沉积,例如上述实施例中在 2-英寸×2-英寸(5.08cm×5.08cm)玻璃基材上形成的那些。基材夹持器悬挂铝蒸发舟上方约在 10 英寸(27.4cm)。倾斜基材得到在约 8.5° 的掠射角沉积。这种倾斜的沉积在不堵塞良好限定的纳米孔的情况下涂覆 PS-PEO-PAA 纳米掩模。装配夹持器来在沉积时使基材绕着其法向轴线旋转,速度为约 1 转/10 秒。

[0088] 测试了两种不同厚度的铝涂层。在第一次测试中,在整个纳米掩模化基材上在掠射角下沉积 40-nm 层铝。然后,用箔覆盖相同样品的一半,并在掠射角下,再沉积 200nm 铝。后续地研究各部分(40nm 和 240nm),来研究在约 8.5° 的掠射角下这种厚度变化对通孔形貌的影响。

[0089] 使用氧蚀刻在相同样品上进行通孔形成。将各半部分样品具有 40-nm 和 240-nm 铝厚度的基材置于反应性离子蚀刻(RIE)室(UnAxis790,美国),随后进行导向 O_2 等离子体蚀刻(80W, 80 毫托 O_2 且流量为 50sccm,蚀刻 5 分钟)。如图 3B 所示,进行该过程来暴露直接在孔-孔洞下面的基材,材料将透过该孔-孔洞沉积拉形成纳米柱。在 5 分钟的 O_2 等离子体接触之后,取出样品并置于蒸发室,用于最后的沉积。作为反应性离子蚀刻的替代,还可使用氧等离子体清洗仪来去除未保护的聚合物。

[0090] 从电阻加热的舟(ME-2 挡板舟;RD 玛斯公司(RD Mathis),美国)以 1 纳米/秒的速率,将一层 SiO(西拉克公司(Cerac),美国)形成纳米柱的材料沉积进入通孔,从而形成高 100 纳米的纳米柱。沉积的 SiO 在通孔中氧化来形成 SiO_2 纳米柱。当随后在四氢呋喃(THF)中将样品超声 1 小时来从自组装的聚合物层去除任何剩余的聚合物时,纳米柱显露。

[0091] 纳米柱化基材表面的扫描电子显微图象见图 5A 和 5B。两个图象是来自 240nm Al GLAD 步骤的 SiO_2 纳米柱结构的 SEM 60° 倾斜视图。原始的聚合物掩模来自化合物 A2 和 B1 在 THF 中的 2 重量%的溶液,其混合重量比例是 6 份化合物 A2 对 4 份化合物 B1。图 5A 是低放大倍数视图,显示大面积的刚沉积的 SiO_2 纳米柱,图 5B 是放大的视图,显示纳米柱和金字塔状结构。发现最高的纳米柱的高度为约 100nm。据信与 100-nm 纳米柱形成的较小纳米柱,可能是因为在 SiO_2 沉积中闭合了纳米掩模孔得到的。

[0092] 通过原子力显微镜,确认了通过 GLAD 工艺的参数可改变孔尺寸。在 GLAD 工艺中,可通过控制 GLAD 沉积厚度,从单一纳米掩模孔-孔洞(hole)分布来改变纳米柱的直径。发现把 GLAD-层厚度(铝厚度)从 40nm 增加到 240nm,在 SiO_2 沉积之后形成的纳米柱的高度显著更小。

[0093] 实施例 6

[0094] 减反射和防污性质

[0095] 使用市售的薄膜表面光谱测量工具 (F10-RT, 菲而莫替利克公司 (Filmetrics), 美国), 得到在上述实施例制备的纳米柱化基材表面的发射率光谱。为了评估防污特征, 首先在 75W, 0.5 托下用氧等离子体将 SiO_2 纳米柱处理 2 分钟, 然后在真空干燥器中使用 (十三氟 -1, 1, 2, 2- 四氢辛烷) 三氯硅烷将其涂覆 10 分钟。使用雾度 -gardPlus (Haze-gardPlus) 光学系统 (LE04 ;BYK- 加德纳 (Gardner), 德国) 测量雾度和透射率性质。水接触角使用克鲁斯 (Kruss) DSA30 测角仪 (Goniometer) 进行测量。

[0096] 图 6 显示用如上所述的纳米掩模程序制造的 SiO_2 纳米柱表面的反射率光谱。线 A 表示裸露大猩猩玻璃的表面反射率。线 B 是测量的 240-nm 纳米掩模纳米柱化基材表面的反射率光谱。线 C 是模拟的 240-nm 纳米掩模纳米柱化基材表面的反射率光谱。线 D 是测量的 40-nm 纳米掩模纳米柱化基材表面的反射率光谱。线 E 是模拟的 40-nm 纳米掩模纳米柱化基材表面的反射率光谱。

[0097] 将理论光学模拟结果与测量的数据一起进行比较。处理光谱来只显示纳米柱表面的反射率。所用的所有基材表面都排他的是康宁 (Corning) 2318 (大猩猩 (Gorilla™) 玻璃)。所有的光学模拟通过下述来实现: 使用市售的通过有限元方法数字地代码求解用户限定的结构的麦克斯韦 (Maxwell) 差分公式 (GSolver420B, 栅格软件开发公司 (Grating Software Development Co.), 美国)。假定: (1) 所有的膜材料不吸收光子; (2) 在 380nm-1050nm 的可见光波长区域内, 材料的折射率是恒定的; 和 (3) 纳米柱区域的折射率可唯一地基于空气和分布在表面区域的纳米柱材料的体积 - 重量平均来计算。

[0098] 在 300nm-700nm 的可见光波长中, 独立地测量 SiO 形成纳米柱的材料的平均折射率为约 1.67。将 280-nm 厚的膜用于该测量。应指出, 虽然 SiO_2 本体材料的折射率可为约 2.3, 但 SiO 薄膜对其沉积方式非常敏感。这里, 用于评估的 SiO 通过在 10^{-5} 托的真空条件下以 10 埃 / 秒的速率缓慢蒸发 SiO 来形成, 该条件适于氧化。对于通过 40-nm 和 240-nm 纳米掩模加工的两表面, 使用图象分析软件 (Image-Pro6. 2, 美国) 在范围的高端估计 SiO 材料在表面中的体积分数。所测定的高端体积分数是: 约 0.4 体积分数 (“40nm 纳米掩模” 表面), 和约 0.2 体积分数 (“240nm 纳米掩模” 表面)。低端体积分数使用下述值来估计: 该值需要拟合测量的反射率光谱同时保持恒定的所测量的材料表面厚度 (约 85nm)。所测定的那些低端体积分数是: 约 0.24 体积分数 (“40nm 纳米掩模” 表面), 和约 0.10 体积分数 (“240nm 纳米掩模” 表面)。范围中的最大值可归因于纳米柱的形貌, 误差与把纳米柱估计为圆柱或隆起的 “蒙古包 (yurt) 状” 结构相关。

[0099] 使用与独立测量一致的参数, 图 6 中良好拟合的反射率光谱, 表明使用纳米柱结构能形成的光学折射率值, 特别是用于实现减反射表面性能。据信使用单一膜层时, 靠近 1.23 的折射率值可导致在可见光波长区域的 0% 反射。与在上述实施例中形成的纳米柱的光学性能相关的 1.07 和 1.16 的折射率值, 表明能利用纳米柱化基材表面来加工该减反射表面。

[0100] 当适当地设计时, 纳米纹理化的表面可呈现防润湿 “双疏水 (amphipobic)” 性能。本文所述的纳米柱适于实现防润湿性能, 因为在低端时由 240-nm 纳米掩模制备的表面的纳米柱的面积分数接近 0.1。

[0101] 在平坦的氟硅烷表面上、40-nm 纳米掩模 SiO 纳米柱化表面上和 240-nm 纳米掩模 SiO 纳米柱化表面上进行如上所述的水接触角测量。平坦氟硅烷表面的水接触角是约

112°。40-nm 纳米掩模 SiO 纳米柱化表面的水接触角是约 118°。240-nm 纳米掩模 SiO 纳米柱化表面的水接触角是约 116°。因此，纳米柱化表面比氟硅烷处理的平坦表面更疏水。

[0102] 进行定量的指纹转移和光学表征（透射率，雾度）测量，且结果见图 7。图 7 的表格显示用如上所述的方法制备的纳米柱化样品的定量的指纹转移，透射率和雾度测量。模拟的指纹使用标准化的指纹流体溶液（30%三油精（triolein），25%油酸，25%棕榈酸辛酯，15%鲨烯（squalene），2.5%胆固醇，2.5%油酸胆固醇酯，和染料标记的脂质（lipid）（B-3824，分子探针公司（Molecular Probes），美国）来制备，使用自动油墨化和指纹冲压机来施涂该溶液，其在 10 秒的冲压循环中保持恒定的 3psi 的压力。在一半的循环中，通过自动化平衡架使指纹模具（stamp）沿着一个方向前后振动，模拟司法鉴定实践中在指纹形成中振动嫌疑犯的手指。在另一半的循环中，随后在垂直方向前后振动指纹模具，然后标准化图象采集来确保可靠的和可定量的指纹粘附。

[0103] 在图 7 中，将纳米柱化样品与裸露玻璃和氟硅烷涂覆的样品进行比较。左栏列出 3 种测量的样品：裸露玻璃（康宁 2318），氟硅烷涂覆的裸露玻璃（EC173），和纳米柱化玻璃。氟硅烷涂层是 DC2634，可从道康宁公司（Dow-Corning）购买，并同时存在于 EC173 和纳米柱化样品上。图 7 中的处理的图象栏显示用于分析的图象，积分强度栏显示测量的各样品的定量指纹材料转移的值。发现相比于简单的氟硅烷涂覆的平坦玻璃样品，用如上所述的方法赋予的加工的纳米柱形貌展现可测量的和显著的防污性能，如低积分强度值所示。

[0104] 图 7 表明因用如上所述的方法赋予的纳米柱结构形貌导致抑制指纹转移。与裸露玻璃相比，纳米结构化表面抑制几乎 23%更少的指纹转移，而仅仅用氟硅烷简单涂覆的玻璃相对于裸露玻璃只抑制 12%。不存在纳米结构化几何形貌清楚地限制指纹转移抑制性质。还观察到玻璃基材保留高透射率（94%）和低雾度（0.3%）性质，因为纳米纹理特征远远小于与大纳米颗粒散射（≤ 200nm）相关的 MIE- 散射性质，因此确保纳米纹理结构不会不利地影响纹理化玻璃表面的光学性能。这些观察还确认了能同时结合纳米柱化基材表面的减反射和防污性质，来用于其它可能的应用。

[0105] 本领域的技术人员显而易见的是，可以在不偏离要求专利权的主题的精神和范围的情况下，对本文所述的实施方式各种修改和变动。因此，本说明书旨在涵盖本文所述的各种实施方式的修改和变化形式，只要这些修改和变化形式落在所附权利要求及其等同内容的范围之内。

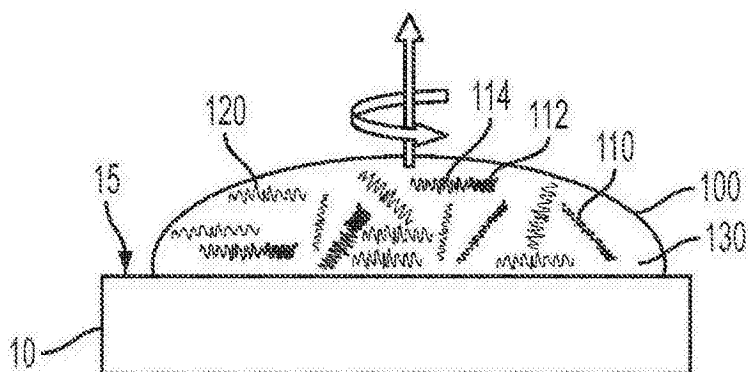


图 1A

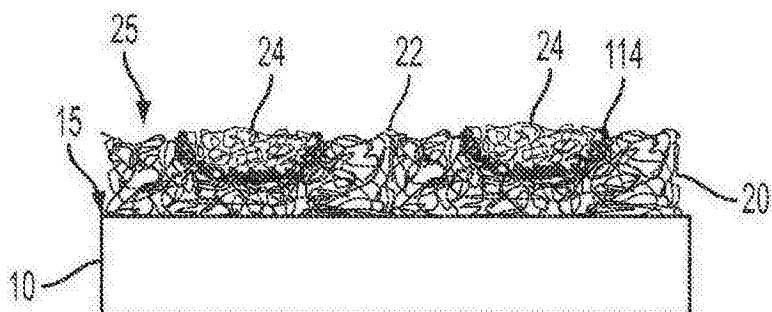


图 1B

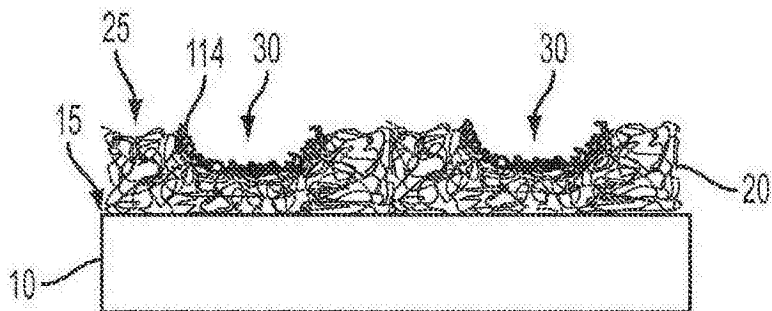


图 1C

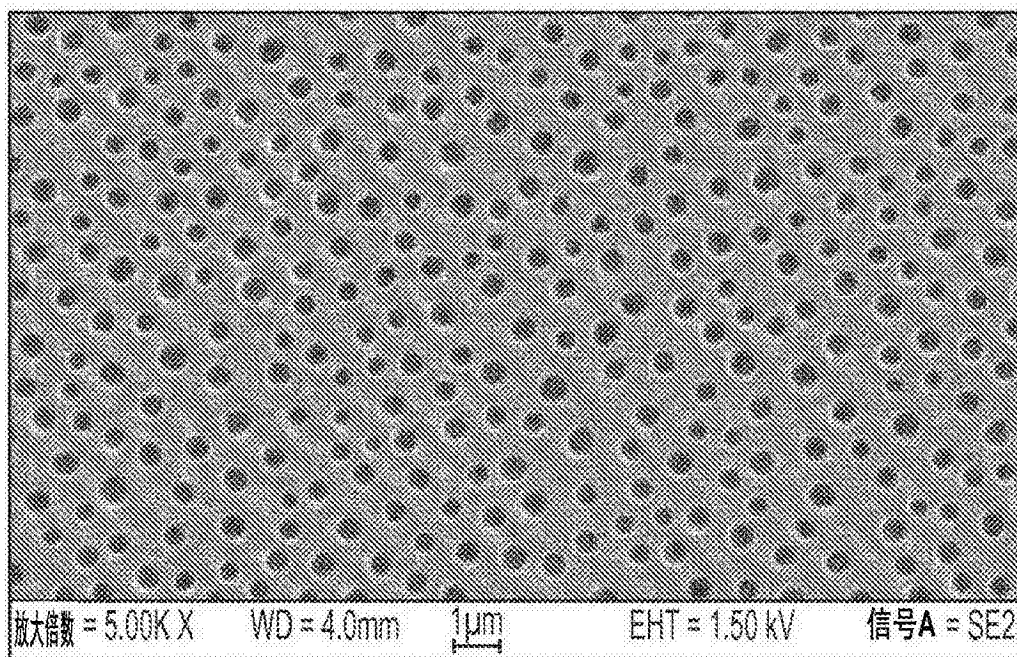


图 2A

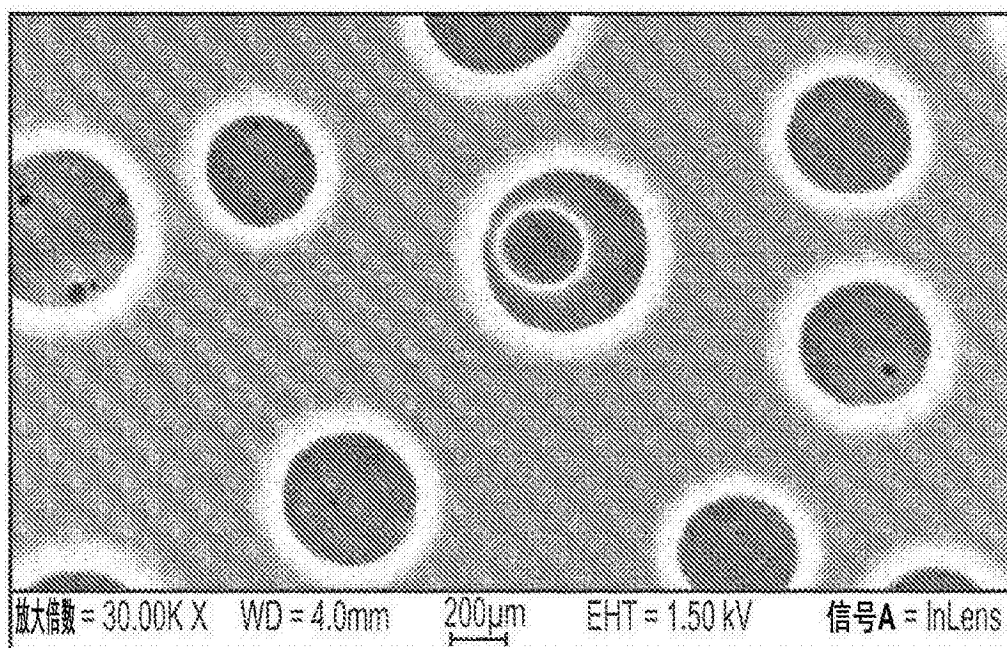


图 2B

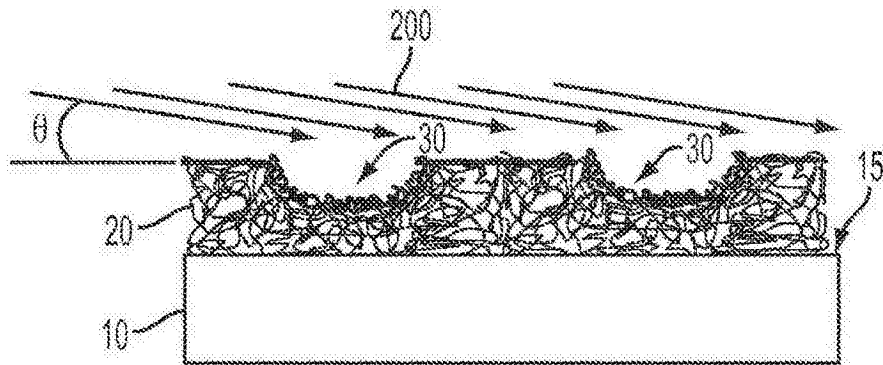


图 3A

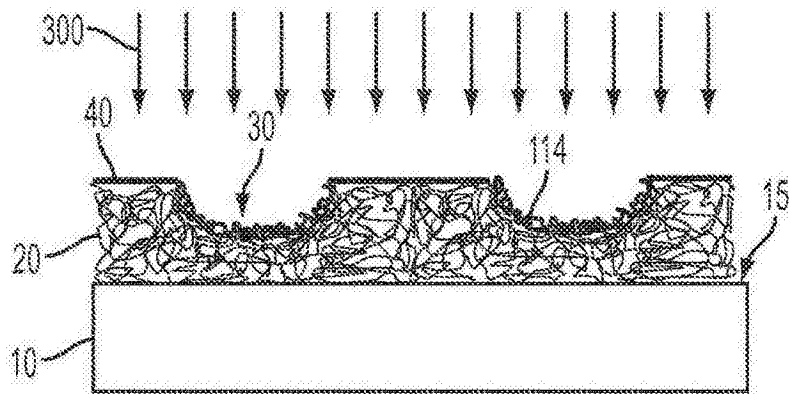


图 3B

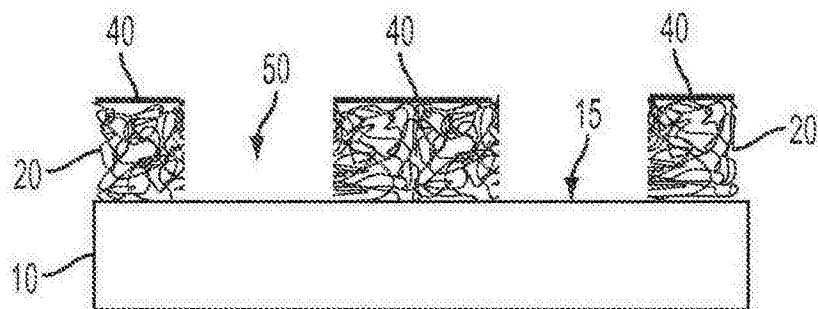


图 3C

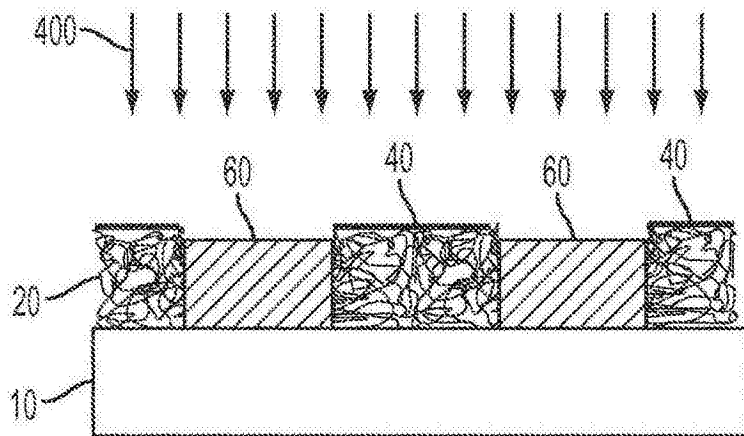


图 4A

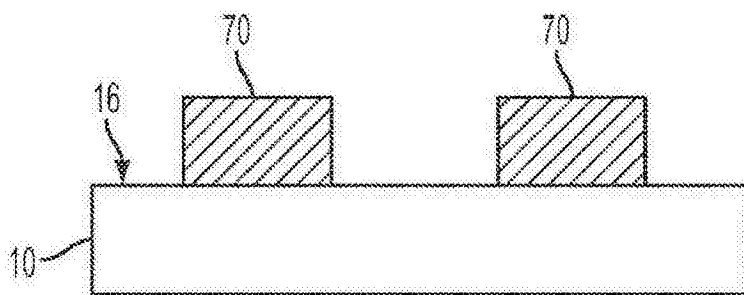


图 4B

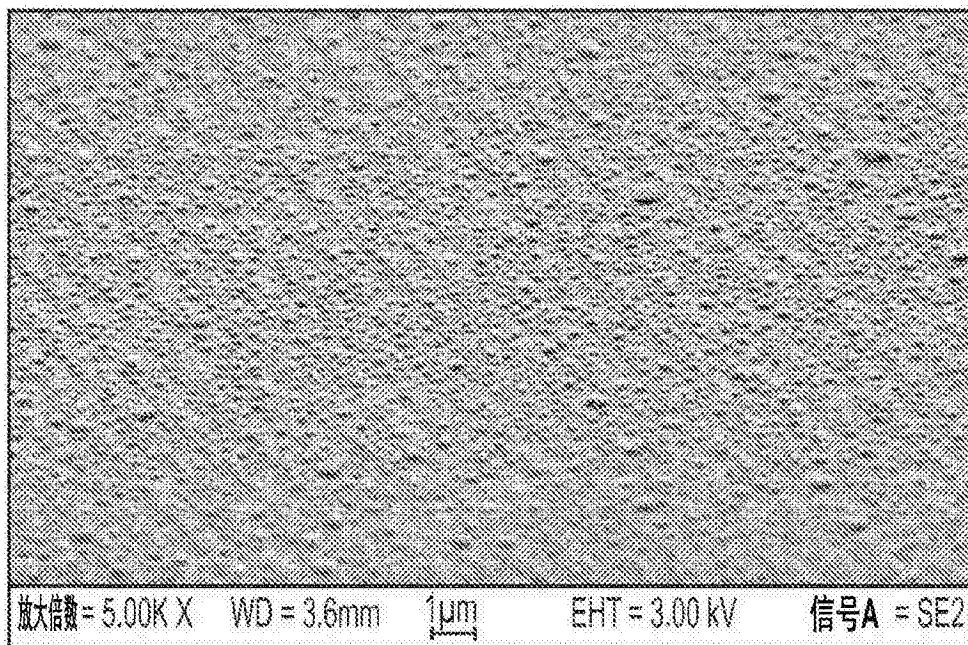


图 5A

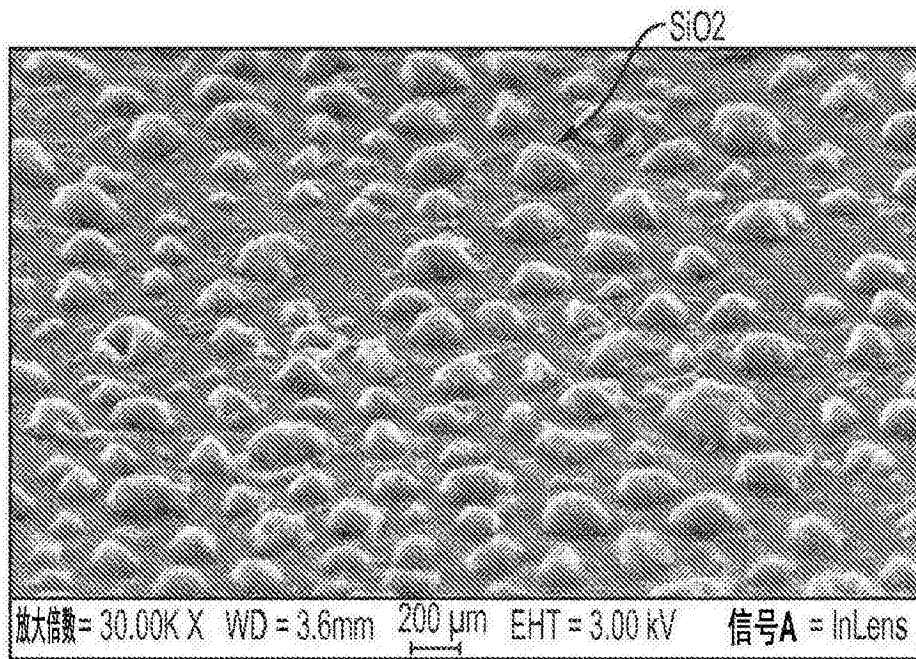


图 5B

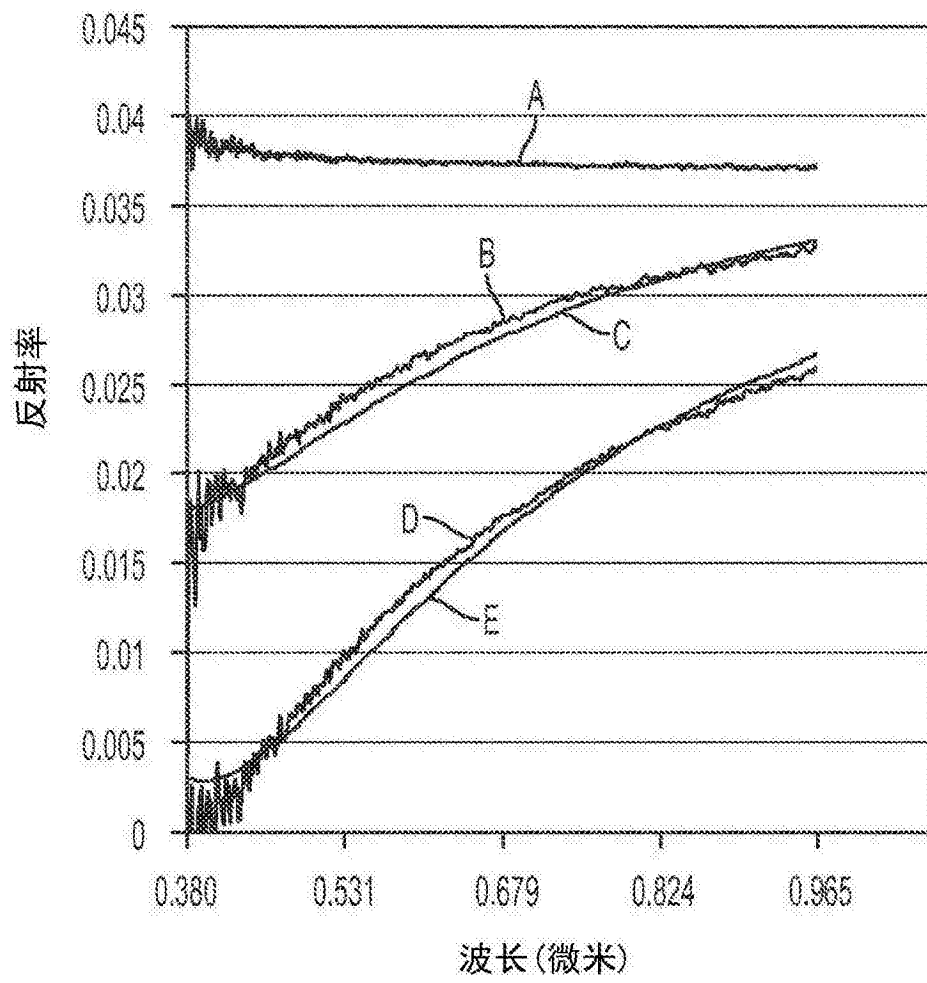


图 6

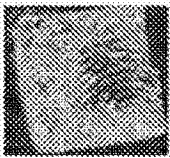
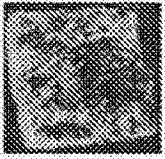
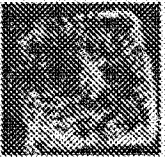
样品名称	处理的 指纹模具 图象	处理的 积分强度	%透射率 (> 90%)	%雾度 (< 4%)
裸露2318		970994 $\Delta = 00.0 \%$	—	—
EC 173		853814 $\Delta = 12.1 \%$	94%	0.3%
纳米柱化		758642 $\Delta = 22.9 \%$	93%	7.7%

图 7