



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109415584 B

(45) 授权公告日 2022.06.03

(21) 申请号 201780040576.2

(22) 申请日 2017.06.15

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109415584 A

(43) 申请公布日 2019.03.01

(30) 优先权数据  
62/357,167 2016.06.30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.12.28

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2017/037642 2017.06.15

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02018/005109 EN 2018.01.04

(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 余大华 莫塞斯·M·大卫

凯文·D·哈根  
塞缪尔·J·卡朋特  
埃里克·J·汉森  
马丁·B·沃尔克  
史蒂文·J·麦克曼  
埃文·L·施瓦茨

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

专利代理师 穆德骏 安翔

(51) Int.Cl.  
C09D 127/12 (2006.01)  
B05D 7/04 (2006.01)  
B05D 1/00 (2006.01)  
C08J 7/04 (2020.01)  
C08L 67/02 (2006.01)

审查员 郝洪波

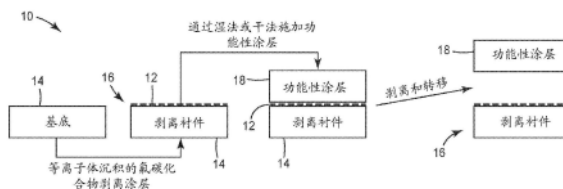
权利要求书2页 说明书9页 附图8页

(54) 发明名称

氟碳化合物剥离涂层

(57) 摘要

本发明公开了一种在基底的主表面上的有机氟涂层,其中所述有机氟涂层具有约5原子%至约15原子%的氧和约30原子%至约50原子%的氟的表面组成。



1. 一种在基底的主表面上的有机氟涂层,其中所述有机氟涂层具有5原子%至15原子%的氧和30原子%至50原子%的氟的表面组成,其中所述基底的所述主表面包括具有10个结构/ $\text{mm}^2$ 至10,000个结构/ $\text{mm}^2$ 的密度的凸出或凹陷结构,并且其中所述涂层覆盖并适形于所述结构。

2. 根据权利要求1所述的涂层,其中所述涂层具有小于500nm的厚度。

3. 根据权利要求1所述的涂层,其中所述涂层具有小于15克/英寸的从所述基底的释放剥离力。

4. 根据权利要求1所述的涂层,其中所述基底的所述主表面具有小于2nm的Ra。

5. 根据权利要求1所述的涂层,其中所述基底的所述主表面具有小于1nm的Ra。

6. 一种制品,所述制品包括具有主表面的聚合物膜,其中所述聚合物膜的所述主表面的至少一部分包括具有10个结构/ $\text{mm}^2$ 至10,000个结构/ $\text{mm}^2$ 的密度的凸出或凹陷结构,和在所述结构上的有机氟涂层,其中所述涂层包含氟代醚物质以及5原子%至15原子%的氧和30原子%至50原子%的氟的表面组成。

7. 根据权利要求6所述的制品,其中所述有机氟涂层具有小于500nm的厚度。

8. 一种在基底的主表面上的含氟聚合物涂层,其中所述涂层包含共聚重复单元,所述共聚重复单元衍生自具有式 $\text{C}_x\text{F}_y$ 的氟碳化合物和具有式 $\text{C}_x\text{F}_y\text{O}_z$ 的氧氟碳化合物中的至少一种,其中x、y和z是非零正整数,其中 $x=1-6$ , $y=4-14$ ,并且 $z=1$ ,并且其中选择x、y和z的值使得所述涂层包含5原子%至15原子%的氧和30原子%至50原子%的氟,其中所述基底的所述主表面包括具有10个结构/ $\text{mm}^2$ 至10,000个结构/ $\text{mm}^2$ 的密度的凸出或凹陷结构,并且其中所述涂层覆盖并适形于所述结构。

9. 根据权利要求8所述的涂层,其中所述氟碳化合物和氧氟碳化合物选自 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{C}_4\text{F}_{10}$ 和 $\text{C}_6\text{F}_{14}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$ 以及它们的组合。

10. 根据权利要求9所述的涂层,其中所述氟碳化合物是 $\text{C}_6\text{F}_{14}$ 。

11. 一种在基底的主表面上的含氟聚合物涂层,其中所述涂层衍生自具有式 $\text{C}_x\text{F}_y$ 的氟碳化合物,其中 $x=1-6$ 且 $y=4-14$ ,所述氟碳化合物与足量的氧反应以提供具有5原子%至15原子%的氧和30原子%至50原子%的氟的共聚物,其中所述基底的所述主表面包括具有10个结构/ $\text{mm}^2$ 至10,000个结构/ $\text{mm}^2$ 的密度的凸出或凹陷结构,并且其中所述涂层覆盖并适形于所述结构。

12. 根据权利要求11所述的涂层,其中所述氟碳化合物选自 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{C}_4\text{F}_{10}$ 和 $\text{C}_6\text{F}_{14}$ 以及它们的组合。

13. 一种制造涂层的方法,所述方法包括:

将至少一种气态氟碳化合物和含氧气体引入包括等离子体发生装置和目标基底的反应室中,其中所述氟碳化合物和所述含氧气体以相对量被引入所述反应室中,所述相对量足以在等离子体的存在下在所述基底上形成具有氟代醚物质的含氟碳化合物的涂层,并且其中所述涂层具有小于500nm的厚度并具有包含5原子%至15原子%的氧和30原子%至50原子%的氟的表面组成,其中所述基底的主表面包括具有10个结构/ $\text{mm}^2$ 至10,000个结构/ $\text{mm}^2$ 的密度的凸出或凹陷结构,并且其中所述涂层覆盖并适形于所述结构。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述气态氟碳化合物选自 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{C}_4\text{F}_{10}$ 和 $\text{C}_6\text{F}_{14}$ 以及它们的组合。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述含氧气体是氧气。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述氟碳化合物和氧气以10:1至1:1的体积比被引入所述反应室中。

17. 根据权利要求15所述的方法,其中所述氟碳化合物和氧气以4:1的体积比被引入所述反应室中。

18. 根据权利要求13所述的方法,其中所述基底为聚合物膜。

19. 一种制品,所述制品包括:

在聚合物膜基底的主表面上的有机氟剥离涂层,其中所述有机氟涂层具有5原子%至15原子%的氧和30原子%至50原子%的氟的表面组成;和

在所述剥离涂层上的阻挡功能性涂层,其中所述阻挡功能性涂层包括在所述剥离涂层上的聚合物层和在所述聚合物层上的金属氧化物层,其中所述基底的所述主表面包括具有10个结构/mm<sup>2</sup>至10,000个结构/mm<sup>2</sup>的密度的凸出或凹陷结构,并且其中所述涂层覆盖并适形于所述结构。

20. 根据权利要求19所述的制品,其中所述聚合物层包含丙烯酸酯,并且所述金属氧化物层包含ITO。

## 氟碳化合物剥离涂层

### 背景技术

[0001] 剥离涂层是施加到基底的主表面上的低粘附性涂层。应选择剥离涂层的组成,使得施加在其上的特定功能性涂层或层与剥离涂层具有有限的化学相互作用并且非常弱地粘附在其上。当向功能性涂层施加小的剥离力时,功能性涂层应剥离开并容易地与剥离涂层分离,而不会在界面处留下大量的功能性涂层残留物。剥离涂层应与功能性涂层在化学上充分不相容,使得剥离涂层不会从基底表面分层并在功能性涂层分离和剥离开时转移到功能性涂层,即使在功能性涂层与剥离涂层接触延长时间段后也是如此。

[0002] 含氟聚合物具有对各种功能性涂层的化学侵蚀的良好抗性,并已广泛用作剥离涂层。可以使用多种方法将含氟聚合物剥离涂层涂覆在基底表面上,所述方法包括例如湿化学涂覆、蒸汽涂覆和等离子体沉积。

### 发明内容

[0003] 在一个方面,本公开涉及一种有机氟剥离涂层,其表面组成为约5原子%(at%)至约15at%的氧和约30at%至约50at%的氟。在一些实施方案中,有机氟剥离涂层具有包含氟代醚物质的表面组成,所述氟代醚物质具有约0.25at%至约2.5at%的以氟代醚形式的氧。

[0004] 在另一方面,本公开涉及一种有机氟薄膜,其包含约0.25at%至约2.5at%的以氟代醚形式的氧。

[0005] 在另一方面,本公开涉及一种制品,其包括具有主表面的聚合物膜,其中所述聚合物膜的所述主表面的至少一部分包括具有约10个结构/mm<sup>2</sup>至约10,000个结构/mm<sup>2</sup>的密度的凸出或凹陷结构,和所述结构上的有机氟涂层,其中所述涂层包括氟代醚物质和约5at%至约15at%的氧和约30at%至约50at%的氟的表面组成。

[0006] 在另一方面,本公开涉及在基底的主表面上的含氟聚合物涂层,其中所述涂层包含共聚重复单元,该共聚重复单元衍生自具有式C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>的氟碳化合物和具有式C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>O<sub>z</sub>的氧氟碳化合物中的至少一种,其中x、y和z是非零正整数,其中x=1-6,y=4-14,并且z=1,并且其中选择x、y和z的值使得所述涂层包含约5原子%至约15at%的氧和约30at%至约50at%的氟。

[0007] 在另一方面,本公开涉及在基底的主表面上的含氟聚合物涂层,其中所述涂层衍生自具有式C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>的氟碳化合物(其中x=1-6且y=4-14),该氟碳化合物与足量的氧反应以提供具有约5at%至约15at%的氧和约30at%至约50at%的氟的共聚物。

[0008] 在另一方面,本公开涉及一种制造涂层的方法,包括:将气态氟碳化合物反应物引入反应室中;在等离子体和足够的氧气的存在下使气态氟碳化合物反应物反应以在基底的主表面上形成有机氟涂层,其中所述有机氟涂层具有小于约500 nm的厚度,并且其中所述涂层包含约0.25at%至约2.5at%的以氟代醚形式的氧。

[0009] 在另一方面,本公开涉及一种制备涂层的方法,包括:将至少一种气态氟碳化合物和含氧气体引入具有等离子体发生装置和目标基底的反应室中,其中所述氟化合物和含氧

气体以相对量被引入所述反应室中,所述相对量足以在等离子体的存在下在所述基底上形成具有氟代醚物质的含氟碳化合物的涂层,并且其中所述有机氟膜具有小于约500 nm的厚度并且具有包含约5at%至约15at%的氧和约30at%至约50at%的氟的表面组成。

[0010] 在另一方面,本公开涉及一种制品,其包括在聚合物膜基底的主表面上的有机氟剥离涂层,其中所述有机氟涂层具有约5at%至约15at%的氧和约30at%至约50at%的氟的表面组成;和所述剥离涂层上的阻挡功能性涂层,其中所述阻挡功能性涂层包括在所述剥离涂层上的聚合物层和在所述聚合物层上的金属氧化物层。

[0011] 在另一方面,本公开涉及一种制品,其包括聚合物膜基底;所述聚合物膜基底上的聚合物层;在聚合物层的主表面上的有机氟剥离涂层,其中所述有机氟涂层具有约5at%至约15at%的氧和约30at%至约50at%的氟的表面组成;和所述剥离涂层上的金属层。

[0012] 剥离涂层的剥离力和性能是可调的,并且可以针对不同基底的各种涂层进行定制。剥离涂层是薄的,不可转印的,可适形于基底上的各种表面结构,并且可以以低成本大批量生产。在一些实施方案中,剥离涂层是清洁的,其在本申请中是指当从剥离涂层除去功能性涂层时,基本上没有从剥离涂层转移到功能性涂层的组分转移。在一些实施方案中,当从剥离涂层除去功能性涂层时,基本上没有氟或没有氟从剥离涂层转移到功能性涂层。

[0013] 本发明的一个或多个实施方案的细节在以下附图和具体实施方式中示出。从说明书和附图以及从权利要求中可显而易见本发明的其它特征、目的和优点。

## 附图说明

[0014] 图1是用于在基底上施加剥离涂层的方法的示意图。

[0015] 图2是用于在结构化基底上施加剥离涂层的方法的示意图。

[0016] 图3是可用于在一卷材料上制造等离子体沉积剥离涂层的辊到辊等离子体涂覆设备的示意性剖视图。

[0017] 图4是辊到辊蒸汽涂覆设备的俯视图。

[0018] 图5是用于制备实施例1-5的剥离涂层的方法的示意性流程图。

[0019] 图6是实施例1-5中结构222的剥离涂层的剥离测试结果的曲线图。

[0020] 图7是用于制备实施例6-8的剥离涂层的方法的示意性流程图。

[0021] 图8是本申请的工作实施例中的表面全氟醚物质原子%对 $O_2$ 流量的曲线图。

[0022] 在这些附图中,类似的符号表示类似的元件。

## 具体实施方式

[0023] 在一个方面,本公开涉及一种基底上的有机氟剥离涂层,其中所述剥离涂层具有约5原子%(at%)至约15at%的氧和约30at%至约50at%的氟的表面组成。在一些实施方案中,有机氟剥离涂层具有包含氟代醚物质的表面组成,所述氟代醚物质具有约0.25at%至约2.5at%的以氟代醚形式的氧。所述有机氟层也可以形成为独立式薄膜。

[0024] 在一些实施方案中,有机氟剥离涂层是含氟聚合物,该含氟聚合物包含共聚重复单元,该共聚重复单元衍生自具有式 $C_xF_y$ 的氟碳化合物和具有式 $C_xF_yO_z$ 的氧氟碳化合物中的至少一种,其中x、y和z是非零正整数,其中 $x=1-6$ , $y=4-14$ ,并且 $z=1$ 。选择x、y和z的值,使得所得共聚物涂层包含约5原子%至约15at%的氧和约30at%至约50at%的氟。在一些实

实施方案中,含氟聚合物包含衍生自具有式 $C_xF_y$ 的氟碳化合物的重复单元(其中 $x=1-6$ 且 $y=4-14$ )其在足量氧的存在下反应以提供具有约5at%至约15at%的氧和约30at%至约50at%的氟的共聚物。

[0025] 虽然不希望受任何理论的束缚,但目前可获得的证据表明,由氟碳化合物和氧氟碳化合物中的至少一种的反应形成的共聚有机氟剥离涂层包含在共聚物主链内并且从共聚物主链悬垂的周期性无规发生的全氟聚醚重复单元,使得氧以氟代醚形式以约0.25at%至约2.5at%存在于涂层中。

[0026] 在一些实施方案中,其并非旨在限制,用于形成共聚有机氟剥离涂层的合适的氟碳化合物反应物 $C_xF_y$ 包括 $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $C_4F_{10}$ 和 $C_6F_{14}$ ,而合适的氧氟碳化合物反应物包括 $C_6F_{12}O$ 。

[0027] 共聚有机氟剥离涂层可以在各种基底上形成,所述基底包括但不限于聚合物膜、金属、金属氧化物、陶瓷、玻璃、纸和非织造材料。合适的聚合物膜包括,例如,聚烯烃如聚乙烯或聚丙烯、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚酯、聚醚、聚酰胺、聚酰亚胺、聚乙烯醇、聚氨酯、聚纤维素。合适的金属包括,例如,铜、铁、不锈钢、铝、镍以及它们的合金。在各种实施方案中,其上形成共聚有机氟剥离涂层的基底是连续的膜或片,但可以是平板、中空长丝、圆柱、棒、球、块、粉末等。

[0028] 参考图1中示意性示出的方法10,在一些实施方案中,共聚有机氟剥离涂层12可以施加到聚合物膜或纸基底片14上以形成剥离衬件16。在各种实施方案中,其并非旨在限制,共聚有机氟剥离涂层12具有小于约500 nm,或小于约250 nm,或小于约100 nm的厚度。

[0029] 然后,剥离衬件上的剥离涂层12可以通过任何合适的湿涂或干涂技术具有在其上施加的功能性涂层18。各种功能性层或涂层18可以施加在涂层12上,包括但不限于聚合物膜或层、金属、可见光透射导电层或电极(例如氧化铟锡(ITO));防静电涂层或膜;阻燃剂;UV稳定剂;耐磨材料或硬涂层材料;光学涂层;防雾材料;磁性或磁光涂层或膜;感光乳剂;棱镜膜;全息膜或图像;粘合剂诸如压敏粘合剂或热熔融粘合剂;促进与相邻层粘附性的底漆;等等。

[0030] 例如,在一个实施方案中(实施例在图5中示出并且在下文更详细地描述),功能性涂层18包括在剥离涂层12上的聚合物层(例如,丙烯酸酯)和在聚合物层上的金属氧化物(例如,ITO)的无机阻挡层。在一些实施方案中,这些聚合物/金属氧化物多层功能性涂层中的至少一层可用作阻挡膜或组件,以防止有机发光装置(OLED)在暴露于水蒸汽或氧气时过早失效,并更详细地描述在美国专利No.7,018,713中。

[0031] 在一些实施方案中,剥离涂层12上的聚合物涂层是 $T_g$ 为至少约110°C,或至少约150°C,或至少约200°C的丙烯酸酯。可用于形成第一层的特别优选的单体包括氨基甲酸酯丙烯酸酯(例如,CN-968, $T_g$ =约84°C和CN-983, $T_g$ =约90°C,均可从沙多玛公司(Sartomer Co.)商购获得)、丙烯酸异冰片酯(例如,SR-506,可从沙多玛公司(Sartomer Co.)商购获得, $T_g$ =约88°C)、二季戊四醇五丙烯酸酯(例如,SR-399,可从沙多玛公司(Sartomer Co.)商购获得, $T_g$ =约90°C)、与苯乙烯共混的环氧丙烯酸酯(例如,CN-120S80,可从沙多玛公司(Sartomer Co.)商购获得, $T_g$ =约95°C)、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(例如,SR-355,可从沙多玛公司(Sartomer Co.)商购获得, $T_g$ =约98°C)、二乙二醇二丙烯酸酯(例如,SR-230,可从沙多玛公司(Sartomer Co.)商购获得, $T_g$ =约100°C)、1,3-丁二醇二丙烯酸酯(例如,

SR-212,可从沙多玛公司(Sartomer Co.)商购获得,Tg=约101°C)、五丙烯酸酯(例如,SR-9041,可从沙多玛公司(Sartomer Co.)商购获得,Tg=约102°C)、季戊四醇四丙烯酸酯(例如,SR-295,可从沙多玛公司(Sartomer Co.)商购获得,Tg=约103°C)、季戊四醇三丙烯酸酯(例如,SR-444,可从沙多玛公司(Sartomer Co.)商购获得,Tg=约103°C)、乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如,SR-454,可从沙多玛公司(Sartomer Co.)商购获得,Tg=约103°C)、乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如,SR-454HP,可从沙多玛公司(Sartomer Co.)商购获得,Tg=约103°C)、烷氧化三官能团丙烯酸酯(例如,SR-9008,可从沙多玛公司(Sartomer Co.)商购获得,Tg=约103°C)、二丙二醇二丙烯酸酯(例如,SR-508,可从沙多玛公司(Sartomer Co.)商购获得,Tg=约104°C)、新戊二醇二丙烯酸酯(例如,SR-247,可从沙多玛公司(Sartomer Co.)商购获得,Tg=约107°C)、乙氧基化(4)双酚A二甲基丙烯酸酯(例如,CD-450,可从沙多玛公司(Sartomer Co.)商购获得,Tg=约108°C)、环己烷二甲醇二丙烯酸酯(例如,CD-406,可从沙多玛公司(Sartomer Co.)商购获得,Tg=约110°C)、甲基丙烯酸异冰片酯(例如,SR-423,可从沙多玛公司(Sartomer Co.)商购获得,Tg=约110°C)、环状二丙烯酸酯(例如,IRR-214,可从UCB化学公司(UCB Chemicals)商购获得,Tg=约208°C)和三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯(例如,SR-368,可从沙多玛公司(Sartomer Co.)商购获得,Tg=约272°C)、前述甲基丙烯酸酯的丙烯酸酯和前述丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯。

[0032] 可在聚合物涂层上使用各种无机阻挡材料。合适的无机阻挡材料包括金属氧化物、金属氮化物、金属碳化物、金属氮氧化物、金属硼氧化物以及它们的组合,例如,氧化硅诸如二氧化硅、氧化铝诸如矾土、氧化钛诸如二氧化钛、氧化铟、氧化锡、氧化铟锡(ITO)、氧化钽、氧化锆、氧化铌、碳化硼、碳化钨、碳化硅、氮化铝、氮化硅、氮化硼、氮氧化铝、氮氧化硅、氮氧化硼、氧硼化锆、氧硼化钛以及它们的组合。氧化铟锡、氧化硅、氧化铝以及它们的组合是特别优选的无机阻挡材料。ITO为通过正确选择各元素成分的相对比例可变得导电的特定类别陶瓷材料的示例。无机阻挡层优选使用膜金属化技术中采用的技术形成,诸如溅射(例如,阴极或平面磁控溅射)、蒸发(例如,电阻或电子束蒸发)、化学气相沉积、电镀等。最优选使用溅射,例如,反应性溅射来形成无机阻挡层。当无机层通过相比于较低能量技术诸如常规化学气相沉积工艺而言的高能量沉积技术诸如溅射而形成时,已经观察到增强的阻挡特性。

[0033] 在另一个实施方案中,(实施例在图7中显示并在下文更详细地描述)聚合物层(示例包括但不限于上述丙烯酸酯)可以直接施加在基底上,并且共聚有机氟剥离涂层可以施加在聚合物层上。然后可以将包括选自例如铝、银、金、铜以及它们的组合的金属层的功能性涂层施加于共聚有机氟剥离涂层上。

[0034] 随后可以将功能性涂层或层18从剥离涂层12剥离并转移。在图1的实施方案中,剥离会在剥离衬件14上留下共聚有机氟剥离涂层12。然而,共聚有机氟剥离涂层上的任何功能性层(在上面讨论的实施例中可以包括连续的聚合物/ITO叠层,或单层金属膜)可以以小于约15克/英寸,或小于约10克/英寸,或小于约5克/英寸的极低剥离力从共聚有机氟剥离涂层剥离并除去。在一些实施方案中,共聚有机氟剥离涂层从功能性涂层的剥离是非常清洁的,在本申请中是指剥离过程在转移的功能性涂层上基本上不留下氟残留物。在一些实施方案中,剥离过程在剥离过程之后在功能性涂层上不留下氟残留物。

[0035] 在图1所示的实施方案中,基底(共聚有机氟剥离涂层被施加至该基底以形成剥离衬件)的主表面相对光滑并且具有小于约2 nm或小于约1 nm的平均表面粗糙度Ra。

[0036] 在图2中示意性地示出的方法20的另一个实施方案中,将共聚有机氟剥离涂层22施加在结构化基底24上以形成结构化剥离衬件26。结构化基底24包括至少一个主表面,该主表面的至少一部分由突出或凹陷的微结构或纳米结构25的随机或周期性排列所占据。可以通过任何接触技术(例如浇铸、涂覆或压缩)在基底24的表面中形成形貌。在各种实施方案中,可以通过以下中的至少一者来制造形貌:(1)在具有压印图案的工具上浇注基底;(2)将基底涂覆到具有压印图案的剥离衬件上;或(3)使基底通过压料辊以将粘合剂压在具有压印图案的剥离衬件上。用来生成压印图案的工具的形貌可以使用任何已知的技术制成,诸如化学蚀刻、机械蚀刻、激光烧蚀、光刻、立体光刻、显微机械加工、滚花、切割或刻痕。

[0037] 结构化基底24上的凸出微结构25在基底上具有大于10、或大于100、或大于1000、或大于10,000个特征/平方毫米( $\text{mm}^2$ )或更大的形貌特征密度。可被共聚有机氟剥离涂层22适形覆盖的微结构或纳米结构25的非限制性示例包括半球、正金字塔、三角锥、方形金字塔、四角锥、“V型”槽等。

[0038] 然后,结构化剥离衬件26上的剥离涂层22可以通过任何合适的湿涂或干涂技术具有在其上施加的结构化功能性涂层28。随后可以将结构化功能性涂层28从结构化剥离涂层22剥离并与结构25完整地一起转移,在剥离衬件26上留下共聚有机氟剥离涂层22。

[0039] 共聚有机氟剥离涂层可通过多种技术施加在基底上,但在一个示例性实施方案中,其并非旨在限制,已发现等离子体沉积技术有效且可再生产地以低成本以辊到辊方式在单个步骤中在基底上形成剥离涂层。参考图3中所示的方法100的实施方案,辊到辊真空处理室102包括由射频(RF)源106和接地中心电极108供电的可旋转鼓状圆柱形电极104。在一些实施方案中,电极104可任选地被冷却。聚合物膜110的幅材围绕第一排列的辊112前进,然后横穿可旋转鼓状电极104的外表面114。

[0040] 腔室102的内部可以处于大气压力下或者保持在真空下,并且在一些实施方案中,腔室102的内部可以填充有惰性气体,例如氮气、氩气等。

[0041] 将第一氟碳化合物或氧氟碳化合物气态反应物流116引入腔室102中,所述反应物流包含具有式 $\text{C}_x\text{F}_y$ 的氟碳化合物和具有式 $\text{C}_x\text{F}_y\text{O}_z$ 的氧氟碳化合物中的至少一种,其中x、y和z是非零正整数,其中 $x=1-6$ , $y=4-14$ ,并且 $z=1$ 。氟碳化合物或氧氟碳化合物气态反应物流116可包含一种气体或多种气体的混合物,并且合适的气体包括但不限于 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{C}_4\text{F}_{10}$ 和 $\text{C}_6\text{F}_{14}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$ 以及它们的组合。还可以将任选的第二反应性或非反应性气态物流118引入腔室102中,并且第二气态物流包括非氟化化合物,诸如氢、氮、氧、氟、氩、一氧化碳、二氧化碳、二氧化氮、蒸汽以及它们的组合。在一些实施方案中,第二气态物流118是氧气或含氧气体。

[0042] 对可旋转鼓状圆柱形电极104供能并设置在运动中,使得膜幅材110的一部分120围绕电极的外部114移动,并且在腔室102内产生等离子体122。当膜110在表面114之上移动时,膜110的部分120暴露于等离子体122,这使得第一气态物流116和任选的第二气态物流118中的反应物在膜幅材110的暴露表面123上反应以在其上形成共聚有机氟剥离涂层。膜幅材110的部分124(包括其上的剥离涂层132)横穿第二组辊130,然后可以从腔室102移除以进行进一步加工。

[0043] 选择第一气态物流116和任选的第二气态物流118的流速以产生具有所选应用的所需剥离特性组合的剥离涂层132。在一些实施方案中,其并非旨在限制,剥离涂层132包含约5原子%至约15原子%的氧和约30at%至约50at%的氟。在一些实施方案中,选择第一气态物流116和任选的第二气态物流118的流速以产生包含氟代醚形式的约0.25at%至约2.5at%的氧的剥离涂层132。例如,在一些非限制性实施方案中,第一气态物流116包括氟碳化合物 $C_xF_y$ ,并且第二气态物流118包括氧气,并且反应物气体以约4:1至约1:1,约3:2至约2:3的 $C_xF_y$ :O比,以约4份 $C_xF_y$ 比约1份氧气,或以约3份 $C_xF_y$ 比约2份氧气被引入腔室102中,以提供具有优异剥离性能的剥离涂层132。

[0044] 现在将参考以下非限制性实施例描述本发明的实施方案。

#### [0045] 实施例

[0046] 这些实施例仅是为了例示性目的,且并非意在过度地限制所附权利要求书的范围。尽管示出本公开的广义范围的数值范围和参数为近似值,但尽可能精确地记录具体示例中示出的数值。然而,任何数值都固有地包含某些误差,在它们各自的测试测量中所存在的标准偏差必然会引起这种误差。最低程度上说,并且在不试图将等同原则的应用限制到权利要求书的范围内的前提下,至少应当根据所报告的数值的有效数位并通过应用惯常的四舍五入法来解释每个数值参数。

#### [0047] 材料汇总

[0048] 除非另有说明,否则实施例及本说明书的其余部分中的所有份数、百分比、比等均按重量计。除非另有说明,否则所用的溶剂和其它试剂可得自威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI))。另外,表1提供了下面的实施例中使用的所有材料的缩写和来源:

[0049] 表1:材料。

缩写或商标	说明	来源
$C_6F_{14}$	全氟己烷	明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Corporation, St. Paul, MN)
SR833S	三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯	宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛美国公司 (Sartomer Americas, Exton, PA)
PET	1.97 3M PTA-透明膜	明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Corporation, St. Paul, MN)
氧化铟锡靶	95% In/5% Sn 陶瓷靶	罗得岛州普罗维登斯的优美科薄膜产品公司 (Umicore Thin Film Products, Providence, RI)
3M 条目号 8403	绿色有机硅胶带	明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Corporation, St. Paul, MN)
	Scotch 胶带	明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Corporation, St. Paul, MN)

[0050] 方法

[0051] 等离子涂覆机方法

[0053] 使用美国专利号5,888,594 (David等人)中描述的等离子体处理系统沉积等离子体含氟化合物薄膜涂层,其中有进行了一些修改。将鼓电极的宽度增加至42.5英寸(108cm),并移除等离子体系统内的两个隔室之间的隔板,使得使用涡轮分子泵进行所有泵送。

[0054] 将聚合物膜的卷安装在所述腔室中,将膜包在鼓电极上,并固定至鼓的相对侧上的收卷辊。将退绕和收卷张力分别保持在6磅和12磅。关闭室门并将腔室抽至 $5 \times 10^{-4}$ 托的基准压力。在下面的实施例中描述的各种条件下,将纯 $C_6F_{14}$ 或者氧气与 $C_6F_{14}$ 组合的气体混合物引入腔室中。通过向鼓施加射频功率,以3000瓦的功率打开等离子体并且启动鼓旋转以使膜以通常10英尺/分钟(ft/min)的速度或以如在下面的具体实施例中所示的不同的线速度运输。在某些情况下,将基底膜的片粘贴到圆柱形电极上,并如下面实施例中所示处理指定量时间。

#### [0055] 辊到辊真空涂覆方法

[0056] 辊到辊真空涂覆机在图4中示意性地示出。这是一个双鼓溅射系统,有5个溅射位置和一个使用电子枪(e-枪)固化的有机多层系统。对于氧化物沉积,使用质量流量控制器通过溅射阴极每侧上的气体歧管将氩气和氧气引入溅射沉积区。对于有机气相沉积,在升高的温度下用雾化器蒸发丙烯酸酯单体,并将其引入到幅材上并使用电子枪(e-枪)固化进行交联。

#### [0057] 批量沉积涂覆机

[0058] 通过磁控物理气相沉积将铝涂覆到152mm×152mm的基底上。在批量涂覆机中从76.2mm圆的铝靶溅射膜。将基底置于设置在真空室内部的基底保持件上,其中溅射金属靶位于基底保持件上方228.6mm的高度处。在该腔室被抽空至 $6 \times 10^{-6}$ 托基准压力后,允许氩气溅射气体进入该腔室内部,并且将该腔室的总压力调节至5毫托。使用0.5千瓦的恒定功率电平下的DC功率源来启动溅射。

#### [0059] 剥离测试

[0060] 使用IMASS剥离测试仪SP-101A(美国马萨诸塞州欣厄姆的爱玛施公司(IMASS, Hingham, MA, USA)),按照ASTM D 3330/D 3330M-04的测试方法进行剥离测试。用双面胶带将2英寸宽的样品条带附接到试验机,其中涂布面朝上。然后使用辊将1英寸#8403胶带条层压到样品。将夹紧杆附接到#8403胶带的一端,并以90英寸/分钟的速度进行剥离测试。剥离力报告为多个样品的平均值。

#### [0061] 释放试验

[0062] 用双面胶带将2英寸宽的经涂覆的样品条带附接到台,其中涂层面朝上。然后使用辊将Scotch胶带条层压到样品的上表面。然后从样品剥离Scotch胶带。样品的表面和胶带然后被目视检查以确定剥离性质。

#### [0063] 剥离涂层组成分析

[0064] 使用图3中示意性地示出的辊对辊等离子体涂覆设备,用不同水平的 $O_2$ 流速使样品涂覆有氟碳化合物等离子体涂层。使用X射线光电子能谱(XPS)(也称为化学分析电子能谱(ESCA))检测样品的表面。该技术提供对试样表面上的最外侧的3纳米至10纳米(nm)的分析。光电子光谱提供有关固体表面上存在的元素和化学品(氧化态和/或官能团)浓度的信息。在针对0.1原子%至1原子%浓度范围内的大多数物质的检测限下,该技术可以检测元

素周期表中除了氢和氦之外的所有元素。全氟醚物质在样品的表面上被发现，并且其原子%被测定并且在图8中相对于O<sub>2</sub>的流率绘成曲线。

[0065] 实施例1-5

[0066] 参考图5中的示意图和图3中的设备，使用辊到辊等离子体涂覆设备在氧气的存在下用等离子体沉积的全氟己烷涂覆2密耳PET膜202。

[0067] 等离子涂覆机以10英尺/分钟 (fpm) 的线速度操作，功率为3000W，导致形成全氟烷基醚剥离涂层206。表2中提供了每个实施例的等离子体涂覆机中的全氟己烷 (C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>) 和氧气 (O<sub>2</sub>) 的气体流速，并且以标准立方厘米每分钟 (sccm) 给出。

[0068] 再次参考图5，然后，将得到的剥离涂覆的PET膜220放入图4的辊到辊真空涂覆机中，在该涂覆机中，使用电子束气相沉积和固化SR833S层204，然后沉积锡掺杂的氧化铟 (ITO) 层208。通过热蒸发器将SR833S丙烯酸酯单体引入真空室中。单体蒸汽通过安装在涂覆鼓附近的缝模，并在其通过蒸汽涂覆工位时在基底上凝结。将冷凝的单体带入固化区并使用电子束聚合。电子束高压为-7.1kV，并且栅极电流为9.0mA。所得丙烯酸酯厚度为1.0微米。ITO沉积使用陶瓷溅射靶。工艺气体是氩气和O<sub>2</sub>，工艺压力为3.0毫托。溅射功率为3.0kW，并且线速度为4.0fpm。所得导电ITO膜222具有200欧姆/平方的薄层电阻率。

[0069] 再次参见图5，通过剥离测试仪对一英寸宽的#8403胶带测试组合的SR833S-ITO层224从剥离涂覆的PET 220的剥离力。每个实施例的平均剥离力列于表2中。

[0070] 剥离测试的结果在图6中以图表形式显示。

[0071] 表2:用于制造全氟烷基醚剥离涂层的气体流速和包含它们的多层结构的剥离力值。

实施例	气体流速	剥离力(克/英寸)
实施例 1	500 sccm C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>	10.45
[0072] 实施例 2	400 sccm C <sub>6</sub> F <sub>14</sub> +100 sccm O <sub>2</sub>	7.8
实施例 3	300 sccm C <sub>6</sub> F <sub>14</sub> +200 sccm O <sub>2</sub>	13.57
实施例 4	200 sccm C <sub>6</sub> F <sub>14</sub> +300 sccm O <sub>2</sub>	18.7
实施例 5	250 sccm C <sub>6</sub> F <sub>14</sub> +250 sccm O <sub>2</sub>	19.27

[0073] 实例6-8及比较例1-3

[0074] 根据图7中示意性地示出的方法，使用图4的辊到辊真空涂覆机，在2密耳厚的PET膜基底302上沉积SR833S层304并聚合以形成结构305。通过热蒸发器将SR833S丙烯酸酯单体引入真空室。单体蒸汽通过安装在涂覆鼓附近的缝模，并在其通过时在基底上凝结。将冷凝的单体带入固化区并使用电子束聚合。电子束高压为-7.1kV，并且栅极电流为9.0mA。层304的所得丙烯酸酯厚度为1.0微米。

[0075] 然后，如图7所示，将涂覆的PET膜结构305转移到图3所示的等离子体涂覆机中，在该涂覆机中，在氧气的存在下等离子体沉积的全氟己烷以10fpm以3000W的功率施加，以在聚合的丙烯酸酯304的表面上产生全氟烷基醚剥离涂层306，并形成剥离结构307。每个实施例和比较例所用的条件提供于表3中。

[0076] 再次参考图7，然后按照表3提供的条件，使用批量沉积涂覆机，将铝层310沉积在剥离涂层306上。将Scotch胶带层压到每个多层构造的铝层310，并且将铝层310与剥离构造

307分离。使用剥离测试中提供的程序,评价剥离性能。剥离性能和加工条件的评级提供在表3中。

[0077] 表3:剥离涂层沉积条件、铝金属化条件和剥离结果。

实施例	全氟己烷(sccm)	氧气(sccm)	铝金属化	剥离试验
比较例 1	500	0	0.25kW 3 分 50 秒	部分剥离和稍微难以剥离
比较例 2	400	100		部分剥离
实施例 6	300	200		剥离
实施例 7	200	300		易于剥离
比较例 3	100	400		不可剥离
实施例 8	150	150		易于剥离

[0079] 本发明描述了各种实施例。这些实施方案以及其他实施方案均在如下权利要求书的范围内。

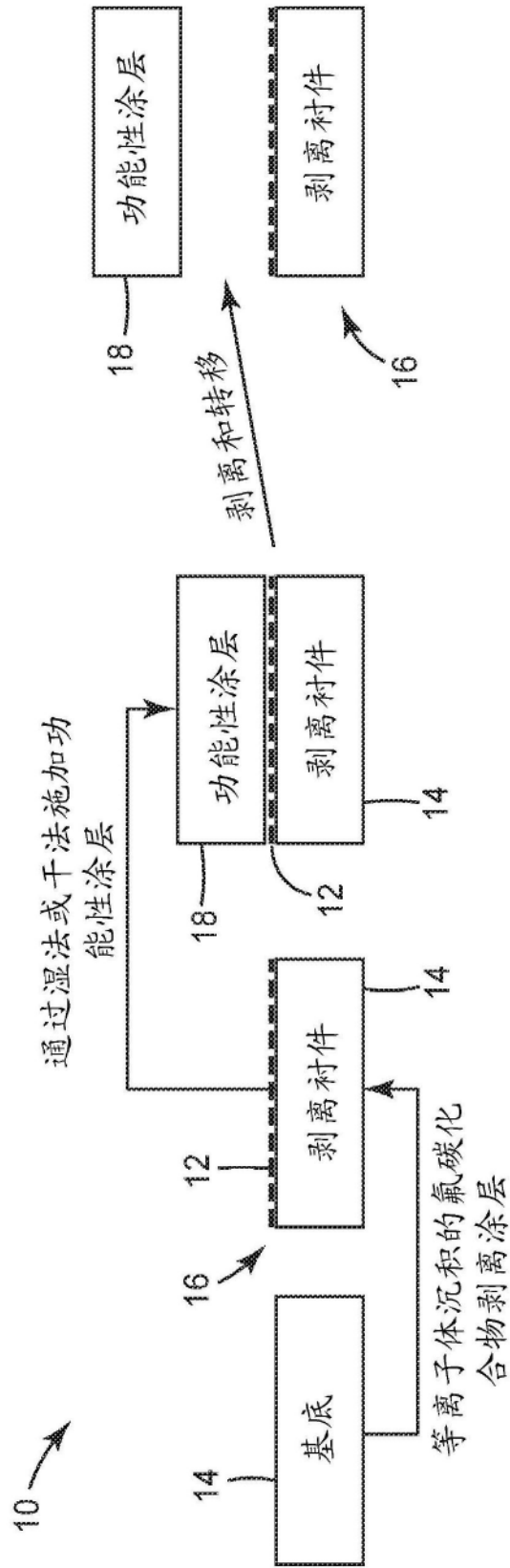


图1

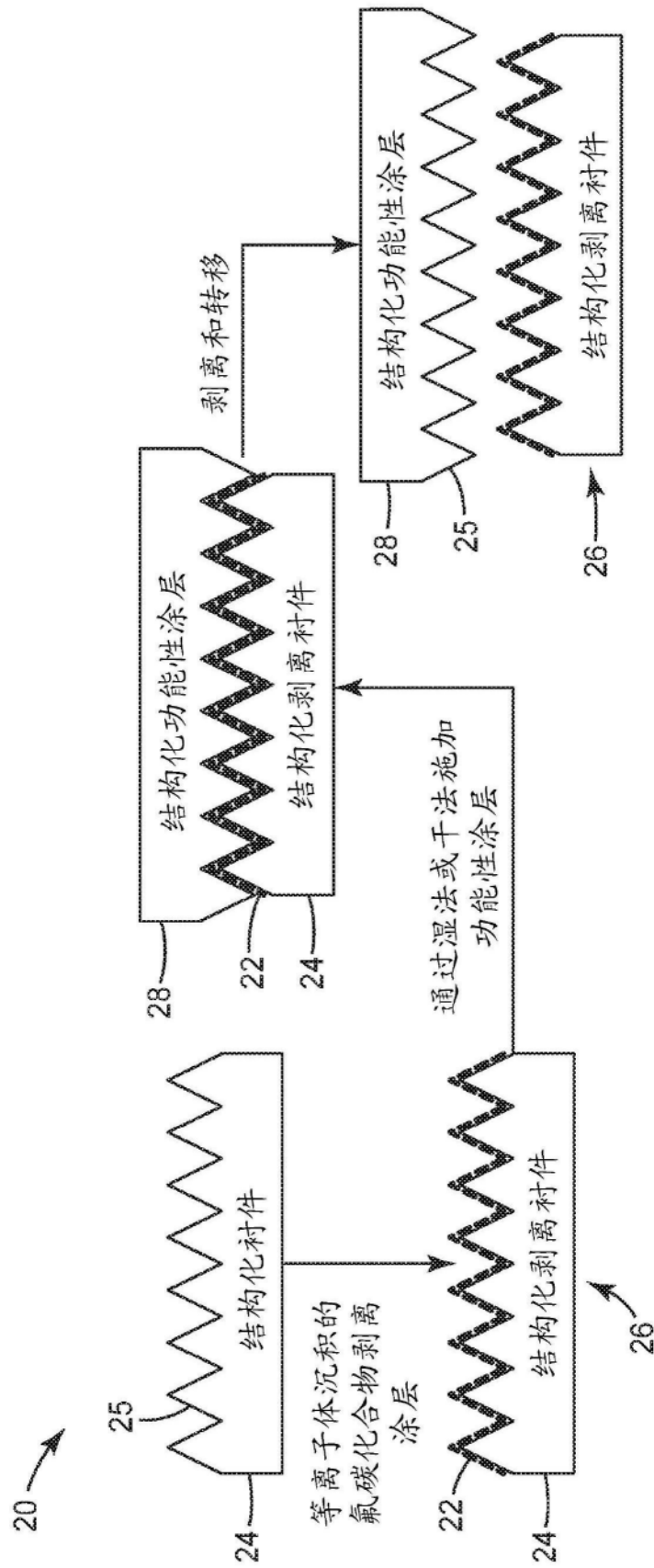


图2

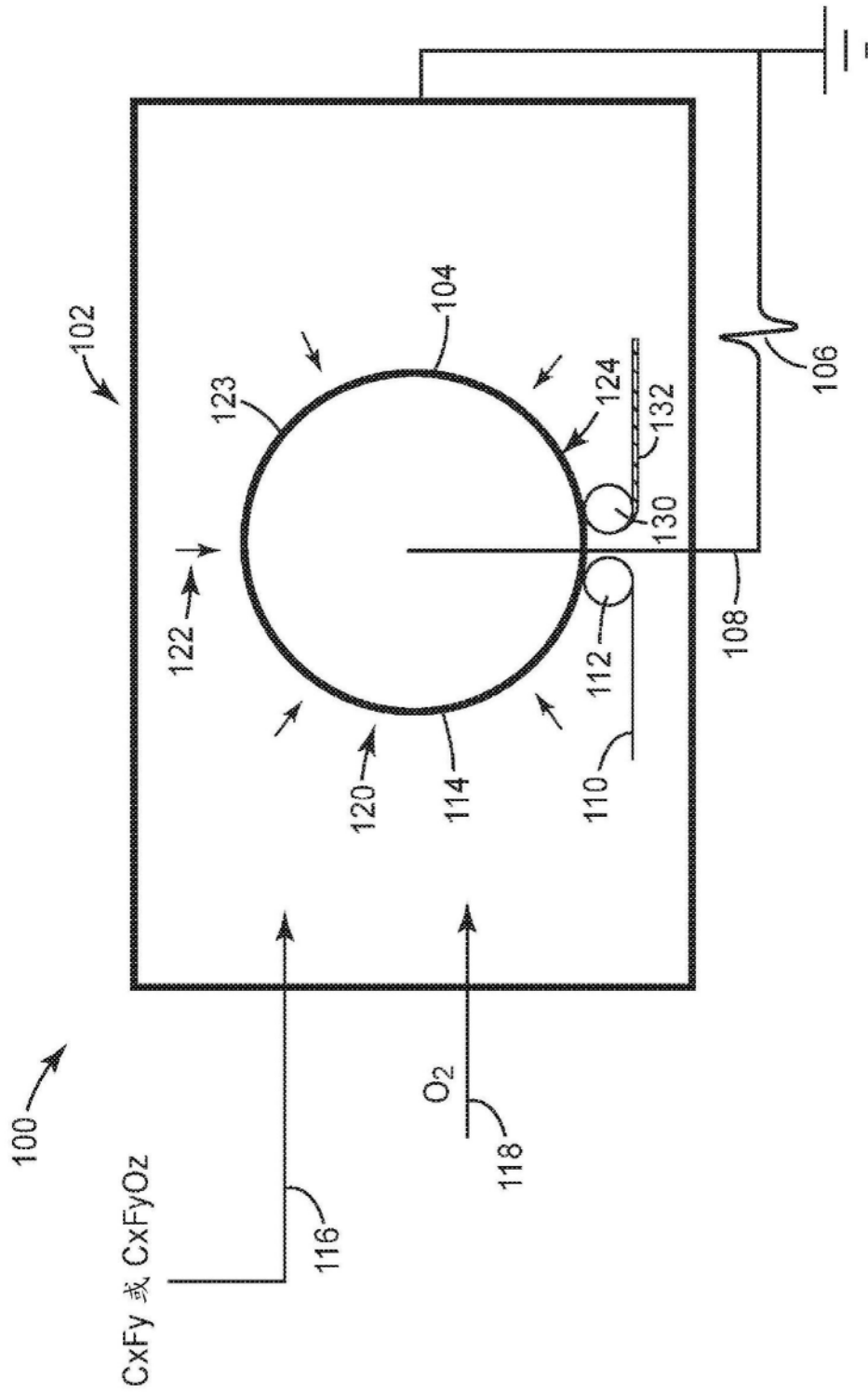


图3

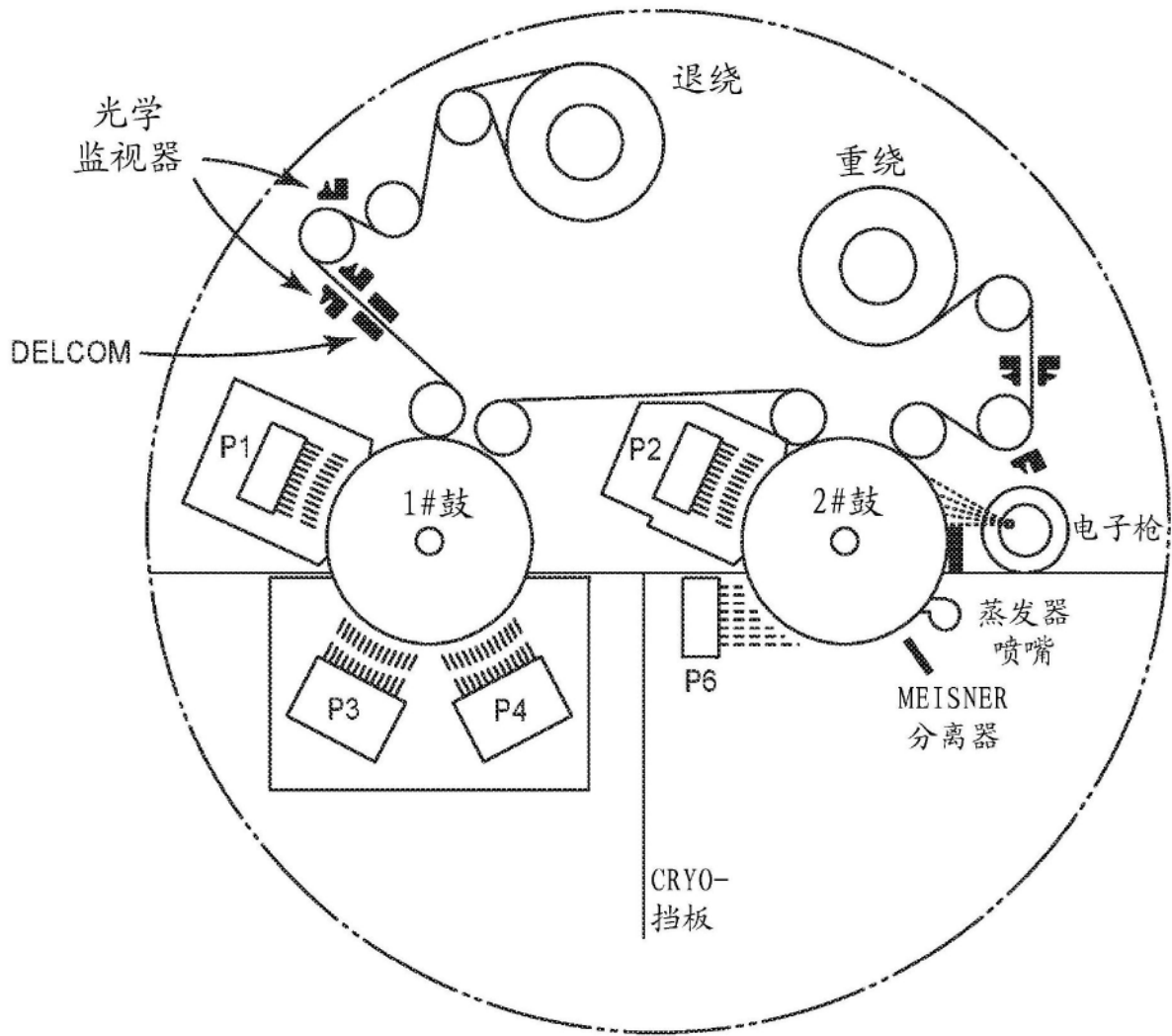


图4

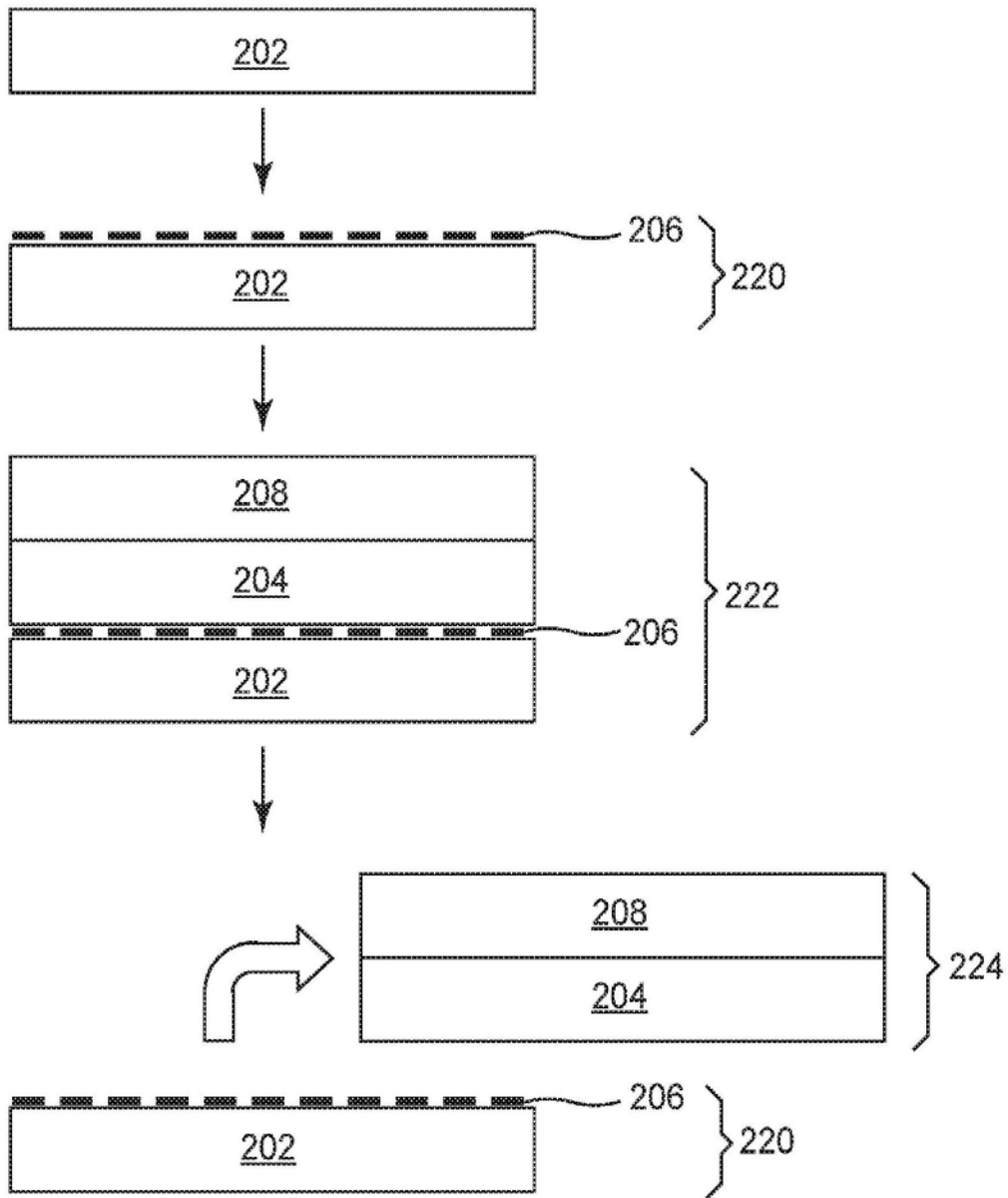


图5

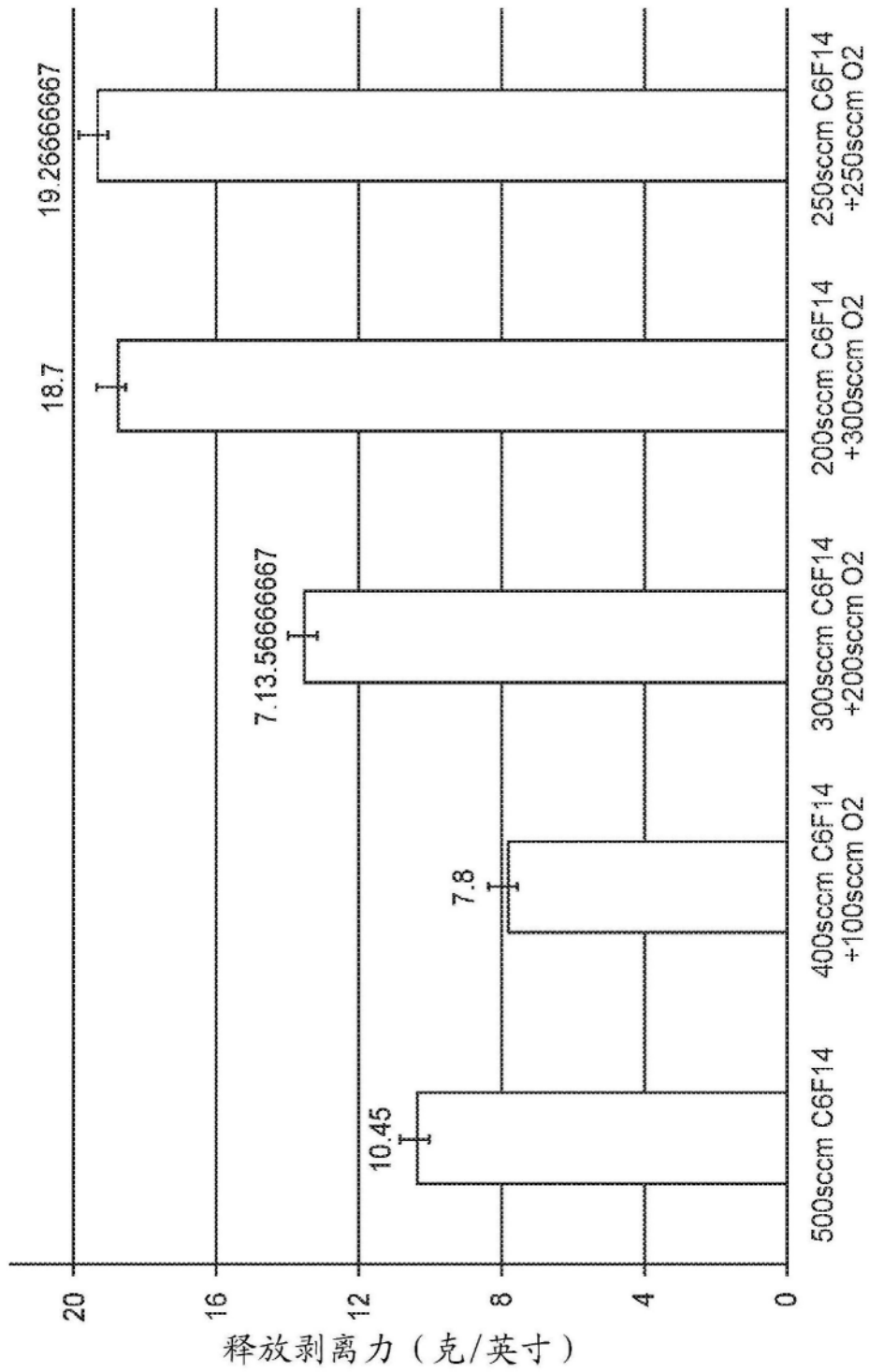


图6

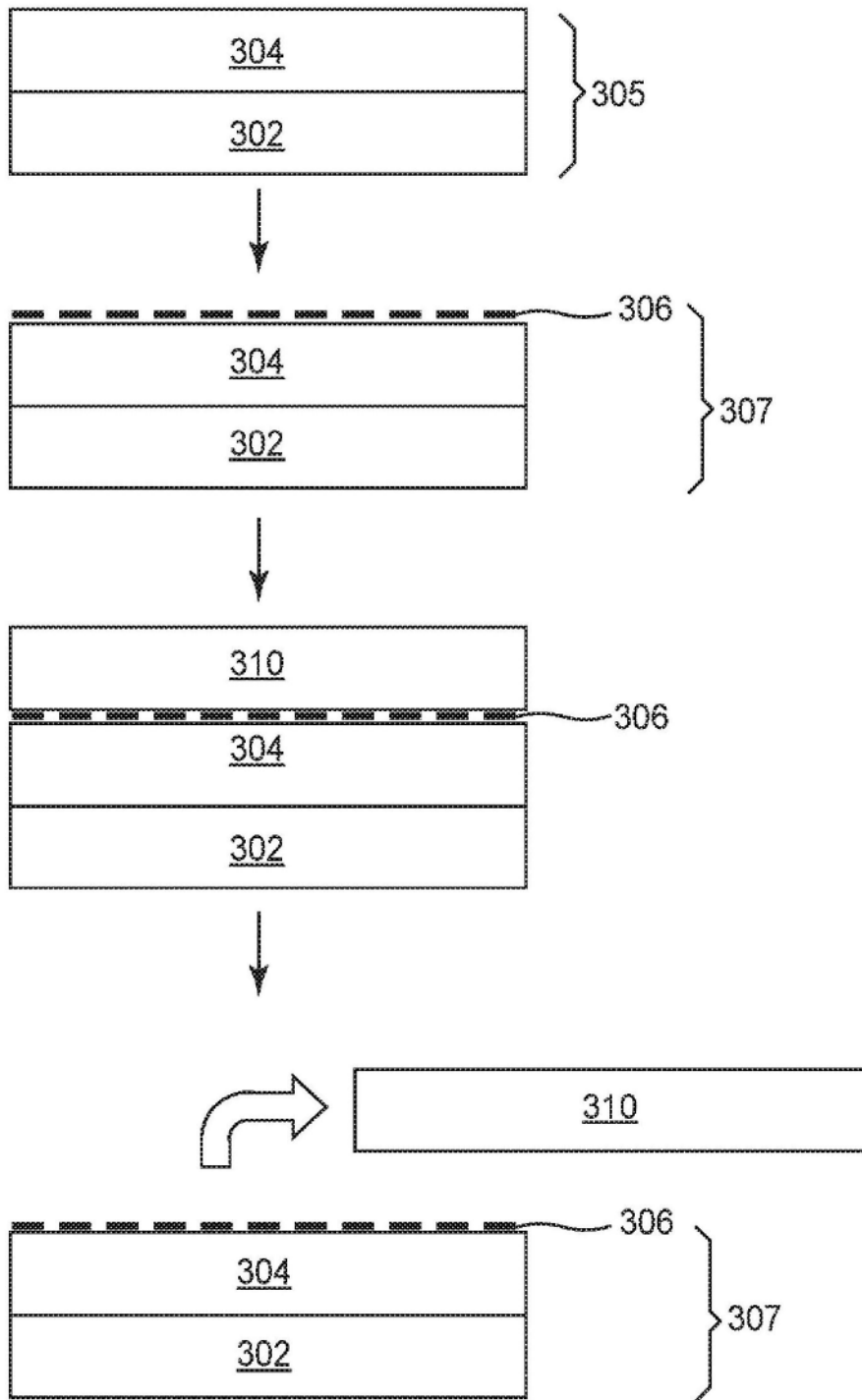


图7

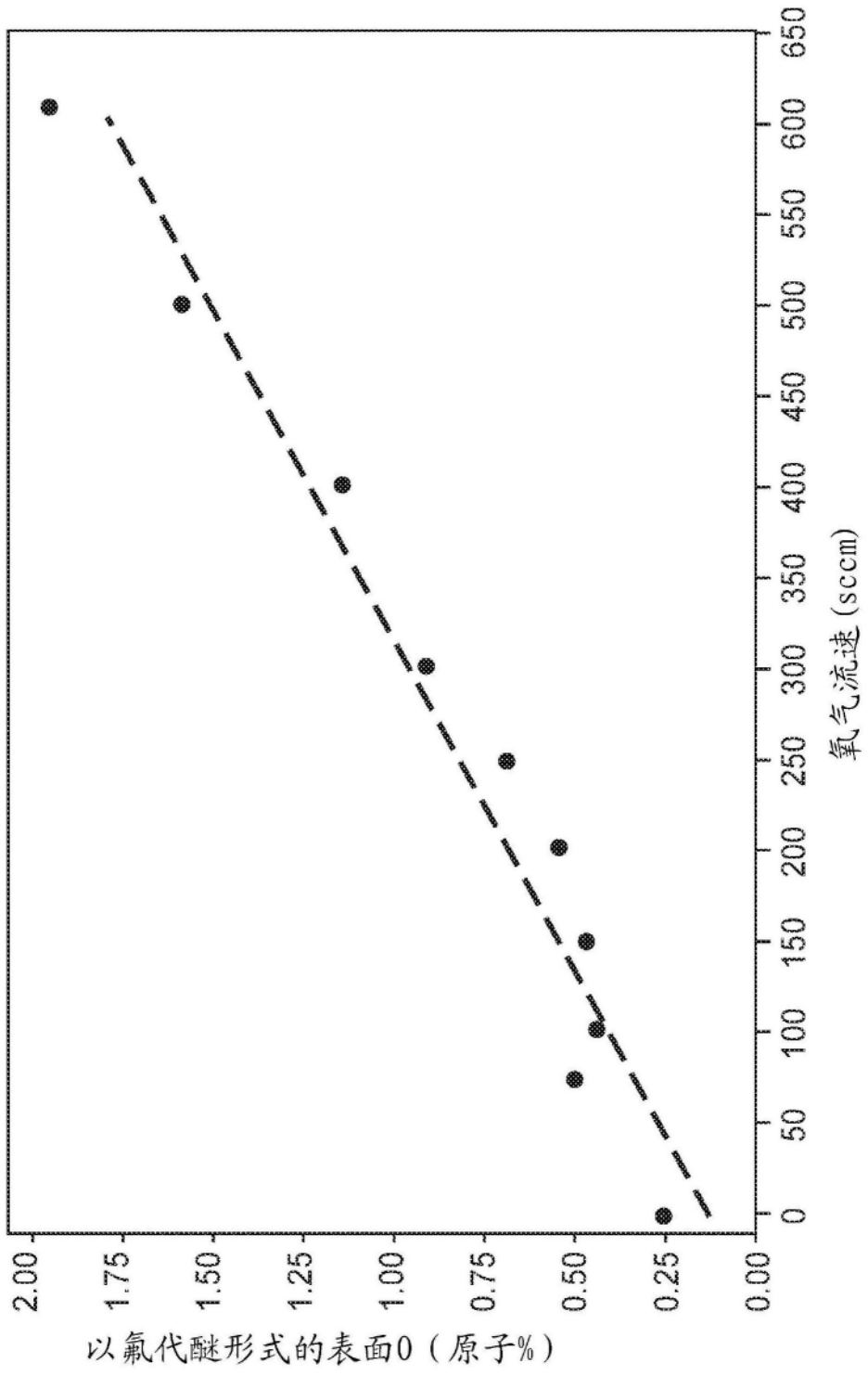


图8