



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103998360 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201280025418. 7

(22) 申请日 2012. 05. 25

(30) 优先权数据

61/490434 2011. 05. 26 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 11. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/039652 2012. 05. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/162642 EN 2012. 11. 29

(73) 专利权人 阿德文尼拉企业有限公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 E. 里亚博瓦

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司
责任人 11287

代理人 林斯凯

(51) Int. Cl.

B65G 49/04(2006. 01)

B05D 1/00(2006. 01)

B05D 1/18(2006. 01)

B05C 3/05(2006. 01)

B05C 3/09(2006. 01)

B05C 11/08(2006. 01)

B05C 13/02(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2008/025498 A1, 2008. 03. 06,

WO 92/18885 A1, 1992. 10. 29,

WO 2010/059834 A2, 2010. 05. 27,

CN 1616328 A, 2005. 05. 18,

CN 1616328 A, 2005. 05. 18,

US 4628765 A, 1986. 12. 16,

CN 101679655 A, 2010. 03. 24,

审查员 金晓峰

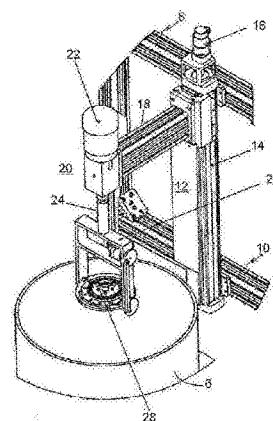
权利要求书2页 说明书18页 附图17页

(54) 发明名称

用于涂覆物体的系统和方法

(57) 摘要

公开了均匀地涂覆物体的涂覆设备和方法。所述系统包括预处理单元、第一加工单元、第一后处理单元和一个或多个各自配置为与物体接合和围或绕两个或更多个轴旋转所述物体的涂覆设备。在所述系统中使用的涂覆设备包括：第一万向节，其连接到第一机构以围或绕第一轴旋转所述第一万向节；第二万向节，其连接到所述第一万向节以允许围或绕第二轴旋转；第三万向节，其连接到所述第二万向节以允许围或绕第三轴旋转。第二机构连接到所述第二万向节以围或绕所述第二轴旋转所述第二万向节，且第三机构连接到所述第三万向节以围或绕所述第三轴旋转所述第三万向节。物体支架连接到所述第三万向节。其中所述物体支架可围或绕所述垂直、第二和第三轴旋转。



1. 用于涂覆物体的系统,包括:

(a)预处理单元;

(b)第一加工单元,其中所述第一加工单元包含第一涂覆容器以用于存储涂覆溶液并将所述物体浸没到所述涂覆溶液中;

(c)第一流体存储容器,其与所述第一涂覆容器流体连通并与所述第一涂覆容器形成再循环回路,其中所述再循环回路包括一个或多个超声波换能器以赋予超声能到所述再循环回路中的涂覆溶液上由此逆转在所述涂覆溶液中发生的凝胶化;

(d)第一后处理单元;和

(e)一个或多个涂覆设备,其中所述一个或多个涂覆设备中的每一者包括第一万向节、第二万向节和两个物体支架,其中所述第一万向节附接至与第一马达连接的第一轴,其中所述第二万向节使用分别与第二和第三马达连接的第二和第三轴可旋转地附接至所述第一万向节内,其中所述两个物体支架附接至所述第二万向节内且经配置以:当所述物体围或绕两个或多个轴线旋转以使用由所述物体围或绕所述两个或多个轴线同时旋转所产生的多方向离心力而将所述涂覆溶液分配到所述物体的复杂表面时啮合所述物体,其中所述两个或多个轴线的第二轴线由附接到所述第一万向节的所述第一轴界定,其中所述两个或多个轴线的第二轴线由附接到所述第二万向节的所述第二和第三轴界定;以及

(f)轨道,其用于传输所述一个或多个涂覆设备中的每一者,其中所述轨道在所述预处理单元、所述第一加工单元以及所述第一后处理单元之间延伸且经配置以在所述预处理单元和所述第一加工单元之间以及所述第一加工单元和所述第一后处理单元之间传输所述一个或多个涂覆设备中的每一者并且经配置以将所述一个或多个涂覆设备中的每一者定位于所述预处理单元、所述第一加工单元以及所述第一后处理单元的每一者之上方。

2. 根据权利要求1所述的系统,其进一步包括位于所述预处理单元与所述第一加工单元之间的第一转移单元和位于所述第一加工单元和所述第一后处理单元之间的第二转移单元。

3. 根据权利要求1所述的系统,其进一步包括位于所述预处理单元之前以接收所述一个或多个涂覆设备的入口。

4. 根据权利要求3所述的系统,其进一步包括位于所述后处理单元之后的出口。

5. 根据权利要求1所述的系统,其中所述预处理单元包含等离子体头。

6. 根据权利要求5所述的系统,其中所述等离子体头包含六轴等离子体枪。

7. 根据权利要求1所述的系统,其中所述第一涂覆容器配置为当所述涂覆设备中的一个在所述第一涂覆容器上方时垂直向上和向下平移。

8. 根据权利要求1所述的系统,其中所述涂覆设备配置为当所述涂覆设备在所述第一涂覆容器上方时垂直向下和向上平移。

9. 根据权利要求1所述的系统,进一步包括第二流体存储容器。

10. 根据权利要求1所述的系统,其中所述后处理单元包括UV、可见光和IR子单元中的至少一个。

11. 根据权利要求10所述的系统,其中可以改变至少一个所述子单元中的光照的波长、强度和持续时间中的至少一个。

12. 根据权利要求1所述的系统,其中所述涂覆设备包括:
第一万向节,其连接到第一机构以围或绕第一轴旋转所述第一万向节;
第二万向节,其连接到所述第一万向节以允许围或绕第二轴旋转;
第三万向节,其连接到所述第二万向节以允许围或绕第三轴旋转;
第二机构,其连接到所述第二万向节以围或绕所述第二轴旋转所述第二万向节;
第三机构,其连接到所述第三万向节以围或绕所述第三轴旋转所述第三万向节;和
连接到所述第三万向节的物体支架,其中所述物体支架可围或绕所述第一、第二和第三轴旋转。

13. 根据权利要求1所述的系统,进一步包括:

(g) 第二加工单元;和

(h) 第二后处理单元;

其中所述第二加工单元被配置为从所述第一后处理单元接收所述涂覆设备和所述第二后处理单元被配置为从所述第二加工单元接收所述涂覆设备。

14. 根据权利要求13所述的系统,其中所述第一加工单元被配置为从所述第二后处理单元接收所述涂覆设备以形成所述涂覆设备的传输回路。

15. 根据权利要求14所述的系统,其中可以将所述涂覆设备从所述预处理单元传输至所述第二后处理单元和从所述第二后处理单元传输至所述预处理单元。

16. 根据权利要求13所述的系统,进一步包括位于所述第二后处理单元之后的出口。

用于涂覆物体的系统和方法

[0001] 本申请要求2011年5月26日提交的,标题为涂覆物体的方法和设备(Method and Apparatus for Coating an Object)的美国临时申请序列号61/490,434的优先权,将公开内容明确地结合到本文中。

技术领域

[0002] 公开了能够均匀地涂覆具有复杂表面的物体的系统和方法。还公开了包含物体和共价附着到所述物体的薄膜的复合物。

背景技术

[0003] 通常通过方法,如浸涂、旋涂和浸-旋涂,实施圆盘涂覆。在浸涂中,将圆盘浸入涂覆液中然后取出以允许过剩材料从圆盘上流走。在旋涂中,将圆盘在水平面内放在可旋转主轴上。向自旋的圆盘的上表面施加涂覆液,其然后通过虚拟的离心力分散遍布在所述圆盘的表面。在浸-旋涂中,将物体在水平面内浸入涂覆液中然后取出并在水平面内旋转以去除过剩液体。改进的浸-旋涂布机使用了在垂直面内旋转圆盘的主轴。在该方法中,将圆盘的边缘浸入涂覆液中并旋转以涂覆所述圆盘的两面的最外部分。然后从所述涂覆液中取出圆盘并在垂直面内旋转以去除过剩涂覆液。参见美国专利公开2004/0202793。

[0004] 主要使用辊涂机涂覆平坦的表面。

[0005] 在上述每个中,薄膜具有与物体的平坦表面共面的平坦表面。

[0006] 这些现有技术的涂布机都没有专门设计用于均匀地涂覆比典型的圆盘或平坦表面更复杂的物体的表面。因此,本发明的一个目的为提供能够涂覆具有复杂表面的物体的涂覆系统和方法。

发明内容

[0007] 在一个优选的实施方案中,用于涂覆物体的系统包括四个部件:(1)预处理单元;(2)第一加工单元;(3)第一后处理单元和(4)一个或多个各自配置为与物体接合并使其围或绕两个或更多个轴旋转的涂覆设备。配置所述系统以便可以在所述预处理单元与所述第一加工单元之间和在所述第一加工单元与所述第一后处理单元之间传输所述涂覆设备。所述系统和/或单元优选是封装的以便可以控制所述系统或单元内的温度或气氛。

[0008] 可以在所述各个单元之上将轨道结构结合到所述单元中。所述轨道结构包括轨道和适当的驱动和控制机构以在所述涂覆设备穿过轨道时传输所述涂覆设备和将所述涂覆设备停在所述处理和加工单元中的适当位置。

[0009] 所述系统优选地具有入口,其在所述预处理单元之前或上游使得可将待涂覆物体连接到所述涂覆设备。更优选将所述物体连接到位于所述系统的封装部分之外的涂覆设备。在后一情况下,所述轨道系统优选从封装的系统向外延伸并支撑所述涂覆设备。此后,可以经由轨道系统传输所述涂覆设备通过入口并进入所述预处理和其他必要的单元。在涂覆和处理所述物体之后,所述系统逆转涂覆设备的运动以便可以在入口移除所述物体。

[0010] 在一个优选的实施方案中,所述系统包括在所述后处理单元之后的出口。这样的配置允许连续操作所述系统,其中第一个涂覆设备可以在预处理单元处进入所述系统,移动至所述加工单元进行涂覆,移动至所述后处理单元进行辐照并经由出口离开。当第一个涂覆设备离开所述系统时,第二个涂覆设备可以在预处理单元处进入所述系统。这允许多个涂覆设备存在于所述系统中,由此增加了所述系统的运行效率。

[0011] 所述涂覆设备包括第一万向节,其连接到第一机构以围或绕第一轴旋转所述第一万向节;第二万向节,其连接到所述第一万向节以允许围或绕第二轴旋转;第二机构,其连接到所述第二万向节以围或绕所述第二轴旋转所述第二万向节;和连接到所述第二万向节的物体支架。当这样配置时,所述物体支架和在所述物体支架中的物体可围或绕第一和第二轴旋转。

[0012] 在另一个实施方案中,所述涂覆设备包括第一万向节,其连接到第一机构以围或绕第一轴旋转所述第一万向节;第二万向节,其连接到所述第一万向节以允许围或绕第二轴旋转;第三万向节,其连接到所述第二万向节以允许围或绕第三轴旋转;第二机构,其连接到所述第二万向节以围或绕所述第二轴旋转所述第二万向节;第三机构,其连接到所述第三万向节以围或绕所述第三轴旋转所述第三万向节;和连接到所述第三万向节的物体支架。该配置使得能够围或绕所述第一、第二和第三轴旋转所述支架和物体。

[0013] 所述系统还可以包括第二加工单元和第二后处理单元。所述第二加工单元被配置为从第一后处理单元接收涂覆设备和第二后处理单元被配置为从第二加工单元接收涂覆设备。

[0014] 在一些实施方案中,所述第一加工单元被配置为从第二后处理单元接收涂覆设备以形成所述涂覆设备的传输回路。

[0015] 在一个优选的实施方案中,所述预处理单元包含等离子体头。所述等离子体头可以产生,例如,接触待涂覆物体的表面的大气等离子体或氧等离子体。优选的等离子体头为六轴等离子体头,其能够暴露全部或部分物体表面。

[0016] 物体的表面的预处理激活了所述表面,其进而增加了在所述物体的表面与所述薄膜之间形成的共价键的数量。该预处理导致薄膜比如果不进行等离子体预处理更强地粘附到所述表面。对所述薄膜表面的等离子体处理也可用来增加第二薄膜对第一薄膜的粘附力。在该实施方案中,将所述涂覆设备传输至预处理单元进行等离子体处理然后用相同的或不同的涂覆液涂覆。对于随后的薄膜可以重复使用该使用等离子体预处理薄膜表面的方法。

[0017] 涂覆物体的方法包括预处理物体的一个或多个表面,将全部或部分物体沿第一垂直轴浸没到涂覆液中,任选地当浸没在涂覆液中时围或绕第一垂直轴旋转物体,任选地当浸没在涂覆液中时围第二轴旋转物体,从涂覆液中取出所述物体以形成涂覆的物体,在所述取出之后围或绕所述垂直轴旋转所述涂覆的物体,在所述取出之后围或绕所述第二轴旋转所述涂覆的物体,和后处理所述涂覆的物体。

[0018] 该方法还可以包括围或绕第三轴旋转所述物体。

[0019] 所述预处理可以包括将所述物体的全部或部分表面暴露于等离子体中。

[0020] 所述后处理可包括将所述涂覆的物体的全部或部分表面暴露于紫外线(UV)辐射、可见光辐射和红外线(IR)辐射中的至少一种。可以变化暴露的波长、强度和持续时间。所述

后处理也可以利用紫外线(UV)辐射、可见光辐射和红外线(IR)辐射中的两种或更多种和在一些情况下通过使用包括微波在内的全电磁波谱,以及高能辐射来实现。该后处理也可以包括单一频率的单色激光。

[0021] 复合物包含物体和共价附着到所述物体的一个或多个表面的全部或部分上的薄层。当通过ASTM D3359十字刻划(cross-hatch)粘附力测试测量时,所述薄膜具有大于38的粘附力值。所述薄膜可以为具有在一些实施方案中变化不超过所述薄膜的总厚度尺寸的10%的均匀厚度的延伸薄膜。在一些实施方案中,所述薄膜的表面比所述物体的涂覆的表面更光滑。

[0022] 在一些情况下,所述物体具有复杂表面,其中所述薄膜覆盖了所述复杂表面的全部或部分。复杂表面包括(a)非平面表面,(b)以非90度的角相接的两个或更多个平面表面;(c)至少一个与所述物体的表面相关的三维内部或外部特征;或(d)其组合。

[0023] 在一些情况下,所述三维特征是微观的。在一些实施方案中,用共形薄膜涂覆所述三维微观特征的全部或部分。

[0024] 所述复合物也可以包含三维纳米观特征。在一些实施方案中,用共形薄膜涂覆所述三维纳米观特征的全部或部分。

[0025] 所述复合物还可以包含多层薄膜,其中第二薄膜覆盖了附着到所述物体表面的薄膜的全部或部分。在一些实施方案中,当通过ASTM D3359十字刻划粘附力测试测量时,该第二薄膜对第一薄膜具有大于38的粘附力值。

附图说明

[0026] 图1描绘了在平坦表面上具有涂层的方形平坦物体和所述物体的最大二维区域。

[0027] 图2为具有覆盖了整个表面的薄膜涂层的球体的横截面,其描绘了在物体的整个表面上具有涂层的方形平坦物体和所述物体的最大二维区域。

[0028] 图3为具有覆盖了球体的一半的薄膜涂层的球体的横截面,其描绘了在物体的顶面和在侧面的一半表面上具有涂层的方形平坦物体。也显示了所述物体的最大二维区域。

[0029] 图4为半球体的横截面,其中半球面404和平坦圆形表面被用薄膜完全覆盖。

[0030] 图5为半球体的横截面,其中所述半球体仅有一部分被用薄膜覆盖。

[0031] 图6为具有粗糙表面的物体和共该物体上的该粗糙表面共形的薄膜的横截面。

[0032] 图7为具有约100至5001-1高度和间距的周期性凸起的菲涅耳透镜和与所述透镜的复杂表面共形的薄膜的横截面。

[0033] 图8描绘了可以使物体围两个轴旋转的设备。

[0034] 图9描绘了可以使物体围三个轴旋转的设备。

[0035] 图10描绘了可以使物体围三个轴旋转的设备的另一个实施方案。

[0036] 图11描绘了可以使物体围三个轴旋转的设备的另一个实施方案。

[0037] 图12描绘了根据本发明的涂覆设备。

[0038] 图13为图12的放大。

[0039] 图14A为轴驱动组件20、自旋马达22、轴24、部件支架26和物体28的正视图。图14B为设备26和物体28的立体图。

[0040] 图15为涂覆设备的另一个实施方案。

[0041] 图16为复杂表面的横截面,其鉴别了可以用于确定所述表面的粗糙度的一些参数。

[0042] 图17描绘了用于涂覆物体的系统的俯视图。

[0043] 图18描绘了权利要求17的系统与具有额外的加工和后处理单元的模块的組合的俯视图。

[0044] 图19描绘了一体化双进程(dual process)涂覆系统的俯视图。

[0045] 优选实施方案的详细说明

[0046] 当物体的表面复杂时,如当所述物体具有非平面表面或当三维特征与平面或非平面表面相关时,均匀涂覆是成问题的。例如,如果所述三维特征从表面向外延伸,涂覆液会在其周围聚积。如果其向内延伸,为涂覆其表面,根据所述涂覆液的粘度、所述特征的尺寸和当浸没在涂覆液中时所述特征的取向,涂覆液会聚积在所述特征内或不进入其中。

[0047] 覆盖原理

[0048] 通过向物体的一个或多个复杂表面施加涂覆液和使所述物体受到多方向离心力克服了这些问题。多方向离心力与重力一起产生了施加在所述物体的一个或多个复杂表面上的三维张量力。这导致所述涂覆液均匀地分散在所述复杂表面的全部或部分上而产生均匀的薄膜。

[0049] 所述离心力是虚拟的或假的力,其实际上是向心力的缺失,在此上下文中为了直观而用于描述在旋转过程中液体上的明显的作用力。该直观的离心力由以下因素控制:

[0050] (1)所述物体围第一和第二轴旋转的速率;

[0051] (2)所述物体围第一轴旋转的速率和所述物体绕第二轴的角度;

[0052] (3)所述物体围第一、第二和第三轴旋转的速率;

[0053] (4)所述物体围第一和第二轴旋转的速率和所述物体绕第二轴的角度;

[0054] (5)所述物体围第一轴旋转的速率和所述物体绕第二和/或第三轴的角度;

[0055] (6)所述物体上围一个或多个轴旋转的方向;和

[0056] (7)为改变所述物体绕一个或多个轴的角度而绕所述一个或多个轴旋转的方向。

[0057] 选择物体围或绕两个或更多个轴旋转的速率和/或角度以在所述物体表面上的特定点上施加特定离心力。

[0058] 当施加适当的离心力时,所述涂覆液变得均匀地分布在涂覆的物体部分上。在一些实施方案中,所述涂覆的部分包括所述物体的一个或多个复杂表面。均匀的溶液在所述物体上形成均匀的薄膜而产生所公开的复合物。

[0059] 在一个优选的实施方案中,所述复合物包含:物体,其中所述物体的一个或多个表面的至少全部或部分包含复杂表面;和覆盖所述物体的一个或多个复杂表面的全部或部分的薄膜;其中所述薄膜在全部或部分所述复杂表面上具有均匀的厚度。

[0060] 复杂物体

[0061] 在本文中使用时,“复杂物体”或“具有复杂表面的物体”或语法上的等同物指具有至少一个复杂表面的任何物体。在本文中使用时,宏观“复杂表面”为(a)非平面表面,(b)以非90度的角相接的两个或更多个平面表面;(c)至少一个与所述物体的另外的平面表面相关的三维内部或外部特征;或(d)其组合。宏观复杂物体不包括具有六个正交表面的物体,例如立方体等。

[0062] 宏观非平面表面的一个例子为构成圆柱形物体的端面的球体或半球体的表面。圆柱体的表面也是非平面表面。

[0063] 角锥体是复杂物体的一个例子,其中宏观平面表面以非90度的角相接。斜方六面体结构是具有以非90度的角相接的宏观表面的物体的另一个例子。

[0064] 三维特征的例子包括与宏观表面相关的一个或多个凸起、凹陷、洞、孔、表面沟道、内部通道、高地、起伏、弯曲、浮雕、分支、台面图案和腔和其组合。在许多情况下,所述特征具有高纵横比(HAR)。通常HAR的范围为2-1、5-1、10-1、100-1和>100-1。

[0065] 有时用于确定复杂表面是否存在于物体上的参数为复杂度系数。在本文中使用,“复杂度系数”、“复杂度系数”或语法上的同等物为(a)被薄膜覆盖的总表面积与(b)所述物体的最大二维投影面积或涂覆的物体部分的最大二维投影面积的比率。所述物体的最大投影区域为涂覆的物体在平面表面上的实际或数学投影。如果有复杂表面,复杂度系数将大于1。可以使用计算机辅助绘图(CAD)软件将3D物体投影于2D视图上。一个来源为Adobe Systems, Inc., San Jose California。

[0066] 图1显示了具有长度为x的边长104和长度为z的厚度106的薄的方形物体102(不按比例),其中 $z=0.2x$ 。假设用薄膜108涂覆所述方形的一个表面。参见物体102的表面的剖面线。涂覆的表面为 x^2 。线110投影于平面表面上而产生所述物体的最大二维区域(112)。所述物体的最大投影面积也是 x^2 。平坦方形基材上的平坦表面的复杂度系数因此为1。平坦表面因此不是复杂表面。该物体也不是宏观复杂物体,因为其具有六个正交表面。

[0067] 然而,如果球体的整个表面区域被薄膜覆盖,则覆盖的面积为 $4\pi r^2$ 。参见图2,其为具有描述为204的薄膜涂层的球体的横截面。所述涂覆的物体的最大二维投影面积为将所述球体二等分的圆206的面积,即 πr^2 。因此复杂度系数为4。

[0068] 图3为球体302的横截面,其中仅一半的球体被用薄膜304覆盖。所述涂覆的物体的最大二维投影面积仍为将所述球体二等分的圆的面积。因此复杂度系数为 $4\pi r^2/2$ 除以 πr^2 ,或2。

[0069] 图4为半球体402的横截面,其中半球表面404和平坦圆形表面406被用薄膜完全覆盖。覆盖的总面积为 $4\pi r^2/2+\pi r^2$ 。所述涂覆的物体的最大二维投影面积为所述物体底部的圆形的面积。复杂度系数因此为 $4\pi r^2/2+\pi r^2$ 除以 πr^2 ,或3。

[0070] 图5为半球体502的横截面,其中半球体502仅部分被用薄膜504覆盖。在该情况下,所述涂覆的物体有时被称为“涂覆的伪物体”或“伪物体”,其由所述物体的被涂覆部分定义。在本文中使用,术语“涂覆的伪物体”指由涂覆的表面和物体内连接涂覆表面边缘的最小假想表面定义的物体部分。在该情况下,所述假想表面为圆506,其有面积小于构成所述半球的底部的圆510的面积。该假想的圆也是所述涂覆的伪物体的最大二维投影区域508。该伪物体的复杂度系数大于1。

[0071] 在一些情况下,测定了物体表面上的一个或多个三维特征的全部或部分的复杂度系数。例如,如果许多高纵横比特征,如来自图1中的物体102的表面108的圆柱体凸起,但每个圆柱体的仅一半被涂覆,则每个一半涂覆的圆柱体定义了一个伪物体。复杂度系数为所述圆柱体的涂覆的面积($\pi r^2+(2\pi r)(1/2h)$)除以所述伪物体的最大投影面积($2r \times 1/2h=rh$)的量。如果h等于r,则复杂度系数为 2π 。

[0072] 在一些情况下,复杂度系数大于2、3、4、5、6或更高。在一些情况下复杂度系数为 π

或 π 的倍数。

[0073] 上面记述了宏观尺度上的复杂度系数。然而,也可以从微观(微米)和纳米观(纳米)尺度上观察复杂表面。

[0074] 大多数表面,包括复杂宏观表面,具有某种程度的表面粗糙度(R),通常在微观或纳米观尺度上测得。由于用于制备所述物体的组合物和其是如何被制造的,该粗糙度可以是随机的。粗糙度也可能是有意地在表面上形成微观或纳米观特征的结果。例如,菲涅尔透镜可以具有高和宽可以为1001-1的槽。在该情况下,所述槽有助于表面的粗糙度。在每一种情况下,表面粗糙度是由表面特征引起的,所述表面特征当孤立地观察时它们本身为具有复杂表面的微观或纳米观复杂物体。它们也有助于所述表面的复杂度系数,因为它们增加了在考虑之中的有效表面面积。

[0075] 薄膜

[0076] 在微观尺度上,薄膜可具有1 μ -1000 μ 的厚度,但是通常在1 μ -约500 μ 、1 μ -250 μ 、1 μ -100 μ 或1 μ -10 μ 的范围内。在这些范围内的最小厚度可以为2 μ 、5 μ 、10 μ 或100 μ 。

[0077] 在纳米观尺度上,薄膜可具有1nm-1000nm、1nm-约500nm、1nm-约250nm、1nm-100nm或1nm-10nm的厚度。在这些范围内的最小厚度可以为2nm、5nm、10nm或100nm。

[0078] 薄膜可以是平坦的或共形的。平坦薄膜为具有至少一个平坦表面的薄膜。平坦薄膜通常与宏观表面上的薄膜涂层相关。

[0079] 共形薄膜为与表面相关的特征共形的薄膜。图6为具有粗糙表面604的物体602的横截面。薄膜606与物体602上的粗糙表面604共形。

[0080] 图7为菲涅尔透镜702的横截面。透镜702具有约100-500 μ 的高度和间距的周期性凸起704。薄膜706与这些凸起的表面和其余的所述透镜表面共形。

[0081] 一方面,共形涂层由与表面的粗糙度相比的它的厚度来定义。如本领域技术人员所知,有很多测量粗糙度的方法。通常,如果厚度T小于R/2则薄膜是共形的。如果T大于2R,则薄膜是平坦的或平的且被称为“平整(level out)表面粗糙度”。

[0082] 在这些描述符中,Ra量度为在一般工程实践中普遍采用的最有效的表面粗糙度量度之一。它提供表面中的高度变化的好的一般性描述。图16为复杂表面1602的横截面,其鉴别了一些可用于确定表面粗糙度的参数。其描绘了中线1604,其与一般表面方向平行并以在该线上面形成的面积之和等于在该线下面形成的面积之和的方式划分表面。现在通过所述中线上面的和下面的所有面积的绝对值的总和除以采样长度来提供表面粗糙度Ra。因此,表面粗糙度值为:

[0083] $R_a = (| \text{面积}abc | + | \text{面积}cde |) / f$

[0084] 其中f为进给(feed)。

[0085] 表面粗糙度的标准定义可如下给出:

[0086]
$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|$$

[0087] 其中Ra为收集的粗糙度数据点的绝对值的算术平均值,对于每一点, y_i 为 $(| \text{面积}abc | + | \text{面积}cde |) / f$ 。以单位的高度表示平均粗糙度Ra。

[0088] 然而,可以用不同的方式测量表面的粗糙度,所述方式基本分为三类:

[0089] (1)提供表面高度的平均性能的统计描述符,例如,平均粗糙度Ra;均方根粗糙度

Rq; 偏度Sk和峰度K;

[0090] (2)根据孤立事件的极值描述符。例子为最大峰高度Rp, 最大谷高度Rv, 和最大峰谷高度Rmax; 和

[0091] (3)基于多个事件描述表面变化的纹理描述符。该描述符的一个例子为相关长度(correlation length)。

[0092] 有了无量纲的表面粗糙度, 还可以定义表面粗糙度系数(Csr): 测量的表面粗糙度与描述表面的表面特征的最大高度的比率。在这点上, Csr的值越接近于1, 表面变化越大。在Ra可能更小于和显著地小于最大表面元素的情况下, 所述表面是相对光滑的且Csr<1。对于拓扑光滑的表面, Csr接近零, 且最大元素尺寸也接近零, 接近的速率将决定Csr接近的比率。

[0093] 在许多情况下, 薄膜将涂覆物体的整个表面, 即使是包含一个或多个复杂表面的物体。然而, 在一些情况下, 仅涂覆部分的表面。如本领域那些技术人员公知的, 这可以通过掩盖物体上不涂覆的那部分来促进。在一些情况下, 涂覆物体的至少10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%或90%或更多。当物体包含复杂表面时, 涂覆复杂表面的至少10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%或90%或更多。

[0094] 可以将额外的薄膜添加到涂覆的物体, 在这种情况下薄膜层合起来有时被称为多层薄膜。在一些实施方案中, 多层薄膜中的薄膜为均匀薄膜和/或共价附着的薄膜, 如下所述。

[0095] 均匀薄膜

[0096] 在本文中使用时, 术语“均匀薄膜”或语法上的同等物指具有均匀厚度的薄膜。如果厚度变化不超过10%, 更优选地, 不超过5%, 最优选地, 不超过1%, 则薄膜具有均匀厚度。所述厚度可以被测量为物体的表面的平均高度与薄膜表面的平均高度之差。

[0097] 可以通过以下方法来测量相对于薄膜表面高度的物体表面的高度: (1)直接机械测量, (2)光学干涉量度法, (3)横截面分析或(4)涡流分析。

[0098] 可以使用透射电子显微镜或扫描电子显微镜, 由涂覆的物体的横截面, 测量相对于薄膜表面高度的物体表面高度。优选在薄膜宽度的至少三倍长, 薄膜宽度的五倍长, 薄膜宽度的十倍长, 优选地, 薄膜宽度的100倍长, 最优选地, 薄膜宽度的1000倍长的横截面上进行测量。在一些情况下, 在存在于复杂表面上的特征的全部或部分或多个部分上测量所述厚度, 如图7中的菲涅尔透镜702上的薄膜部分708的厚度, 或在复杂表面的全部或部分或多个部分上测量。

[0099] 可以使用扫描电子显微镜或原子力显微镜, 以及通过更简单的方法(如表面扫描型系统)来测量薄膜的表面的光滑度。光滑的薄膜表面基本没有不规则、粗糙度或凸起。光滑可以定义为如上定义的Csr<1/2的表面。

[0100] 共价附着的薄膜

[0101] 在一些实施方案中, 将所述薄膜共价附着到物体的表面。一些现有物体具有共价附着到物体的表面的薄膜。然而, 本文公开的薄膜与现有技术的薄膜相比具有对物体的表面更大的粘附力。

[0102] 用于测量对表面的共价粘附力的简便测试为本领域技术人员公知的ASTM 03359十字刻划粘附力测试。现有技术的薄层涂层可以被归类为具有3B或更小的粘附力值。本文

公开的薄层具有大于3B、3.5B、4.0B、4.5B或5.0B的粘附力值。进一步地,在一些实施方案中,如当将多层薄膜连接到物体的表面时,将第二薄膜共价附着到第一薄膜。在这种情况下,第二薄膜对于额外的薄膜层可以具有大于3B、3.5B、4.0B、4.5B或5.0B等的粘附力值。

[0103] 可以通过处理表面(薄膜层的物体表面)以增加所述表面上的化学活性基团或原子的数量来产生薄膜对表面的增加的粘附力。这些化学活性基团或原子与涂覆液中的一种或多种组分发生反应使得所得薄膜通过比没有表面预处理的情况下更多的共价键连接到所述表面。

[0104] 优选的表面处理包括用等离子体,如通过大气等离子体发生器或氧气等离子体发生器产生的等离子体,来处理所述表面。

[0105] 当制造多层薄膜时,可以在添加形成下一层的涂覆液之前用等离子体处理每一层。用该方式可以实现各层之间和多层薄膜与物体的表面之间的增加的粘附力。实质上,该处理通过提高各层之间和各层与所述物体的表面之间的连接强度增强了涂层的性能。

[0106] 本公开的共价附着的薄膜可以涂覆包括平面表面的物体的任何表面。然而,在优选的实施方案中,所述薄膜被共价附着到上述物体上的复杂表面的全部或部分上。共价附着的薄膜也可以为上述均匀的薄膜。

[0107] 物体

[0108] 宏观物体包括太阳能电池、燃料电池、马达部件、涡轮叶片、螺旋桨、阀、法兰、汽车部件(如消音器和轮辋)、半导体加工装置的部件、管和管材、预切割半导体晶片、柔性电子板和标准电子板。预切割半导体晶片通常具有8-12英寸的直径并包含大量芯片或处理器。

[0109] 宏观物体通常具有至少大于1cm、2cm、3cm、4cm、5cm、6cm、7cm、8cm、9cm或10cm或更大的尺寸且可以高达1-5米、1-4米、1-3米或1-2米或更大。

[0110] 具有两个旋转轴的设备

[0111] 在本文中使用时,术语“万向节”指允许物体围或绕单个轴旋转的任何轴颈支座。在一些实施方案中使用两个万向节,优选所述两个万向节的旋转轴在同一点相交。当使用三个万向节时,优选至少两个和优选三个所述轴在同一点相交。

[0112] 在本文中使用时,术语“围一个轴旋转”或语法上的同等物指围所述轴旋转至少360度。

[0113] 在本文中使用时,术语“绕一个轴旋转”或语法等同成分指围所述轴旋转小于360度。在本公开的实施方案中,使物体绕轴旋转以改变物体相对于另一轴的角度。

[0114] 图8描绘了使物体802围垂直轴204和水平轴806旋转的设备800。第一万向节808被连接到驱动轴810,驱动轴810进而可旋转地连接到马达(未显示)。第二万向节812经由可旋转轴814和816可旋转地连接到第一万向节808。进而,这些轴连接到马达818和820。两个相对的物体支架822连接到万向节812并设计为接合和当第一万向节围轴804旋转时支承物体802。物体802在水平面内旋转。当启动马达818和820时,物体802围水平轴806旋转。

[0115] 可以将设备800浸没到涂覆液中来涂覆物体802。然后取出所述设备并围轴804和/或806旋转以在物体802的表面上均匀地分布所述涂覆液。在进一步的处理后,在物体803上形成均匀薄膜从而形成复合物。

[0116] 具有三个旋转轴的涂覆设备

[0117] 图9描绘了第一万向节902,其被连接到驱动轴904,驱动轴904进而被连接到电动

马达(未显示)。第二万向节906经由轴908和910可旋转地连接到第一万向节902。轴908和910分别被连接到马达912和马达914。第三万向节916经由轴918和轴920可旋转地连接到第二万向节906。轴918被连接到马达922,同时轴920被连接到马达924。两个相对的物体支架924被连接到第三万向节916,通过物体支架924接合和支承物体926。

[0118] 描绘的万向节906和916处理锁定位置。当驱动轴904围垂直轴928旋转时,物体926在水平面内围轴928旋转。当启动马达912和914时,物体926围轴930旋转。此外,万向节906旋转出图5的平面。当其旋转出平面时,旋转轴932(其被显示为与旋转轴928共同延伸)也旋转出平面以为物体926提供第三旋转轴。

[0119] 对于具有两个旋转轴的涂覆设备来说,可以将涂覆设备900浸没在涂覆液中,取出并绕轴930、928和932中的一个或多个旋转以在物体926上产生均匀薄膜。图8和图9中的万向节是圆形的。然而,万向节可以是方形、长方形、八边形、弧形或允许围或绕两个或三个轴旋转的任何其他的构型的。万向节还可以是开放结构的并具有仅一个连接到彼此的旋转点。

[0120] 图10描绘了第一半圆形万向节1002,其被连接到驱动轴1004,驱动轴1004进而被连接到电动马达(未显示)。第二半圆形万向节1006经由轴1008和1010可旋转地连接到第一半圆形万向节1002。轴1008和1010分别连接到马达1012和1014,第三半圆形万向节1016经由轴1020可旋转地连接到第二半圆形万向节1006。轴1020被连接到马达1024。两个相对的物体支架1024被连接到第三半圆形万向节1016。通过物体支架1024接合和支承物体1026。

[0121] 描绘的半圆形万向节1006和1016处于锁定位置。当使驱动轴1004围垂直轴1028旋转时,物体1026在水平面内围轴1028旋转。当启动马达1012和1014时,物体1026围轴1030旋转。此外,半圆形万向节1006旋转出图10的平面。当其旋转出平面时,旋转轴1032(其被显示与旋转轴1028是共同延伸的)也旋转出该平面从而为物体1026提供第三旋转轴。

[0122] 对于具有两个旋转轴的涂覆设备来说,可以将涂覆设备1000浸没在涂覆液中,取出并绕轴1030、1028和1032中的一个或多个旋转以在物体1026上产生均匀薄膜。

[0123] 图11描绘了四分之一圆形第一万向节1102,其被连接到驱动轴1104,驱动轴1104进而被连接到马达电动马达(未显示)。四分之一圆形第二万向节1106经由轴1110可旋转地连接到第一四分之一圆形万向节1102。轴1110被连接到马达1114,第三四分之一圆形万向节1116经由轴1020可旋转地连接到第二四分之一圆形万向节1106。轴1020被连接到马达1024。物体支架1124被连接到四分之一圆形万向节1016。通过物体支架1124接合物体1126。

[0124] 可以用针对图9和图10中的设备所述的相同的方式操作该设备。

[0125] 围前述实施方案中的任一或全部三个轴或两个轴旋转的速度可以在1-5000rpm的范围内。旋转的下限可以为2、3、4、5、6、7、8、9、10、25、50、75、100、125、150、200、250、500、750、1000、1500或2000rpm。旋转的上限可以为4500、4000、3500、3000、2500、2000、1500、1000、500、250或100rpm。所述转每分钟(rpm)的范围可以为这些上限和下限的任何组合。优选的范围为3-1000rpm、3-500rpm、4-1000rpm、4-500rpm、5-1000rpm、5-500rpm、10-1000rpm、10-500rpm、25-1000rpm、25-500rpm、50-1000rpm、50-500rpm、100-1000rpm、100-500rpm、150-1000rpm和150-500rpm。

[0126] 根据应用,典型的物体涂覆操作的转数可以为1-5000转或更高。转数下限可以为2、3、4、5、6、7、8、9、10、25、50、75、100、125、150、200、250、500、750、1000、1500或2000转。转

数上限可以为4500、4000、3500、3000、2500、2000、1500、1000、500、250或100转。转数范围可以为这些上限和下限的任何组合。优选的范围为3-1000转、3-500转、4-1000转、4-500转、5-1000转、5-500转、10-1000转、10-500转、25-1000转、25-500转、50-1000转、50-500转、100-1000转、100-500转、150-1000转和150-500转。

[0127] 额外的实施方案

[0128] 图12描绘了涂覆设备2。框4支撑着罐6,当使用该设备时罐6容纳涂覆液。框4的轨道8和10支撑致动器组件12,其包含垂直轨道构件14、步进马达16和水平支承构件18。步进马达16能够沿垂直轨道部件14平移水平构件18以升高和降低构件18。

[0129] 图13为图12的放大。连接到构件18的末端垢是主轴驱动组件20,其包括连接到主轴24的自旋马达22。所述主轴被连接到第一万向节26。当启动自旋马达22时,其使主轴24、第一万向节26和物体28围该垂直轴旋转。

[0130] 图14A为主轴驱动组件20、自旋马达22、主轴24、第一万向节26和物体28的正视图。图14B为第一万向节26和第二万向节(由可旋转连接点46和48定义的)和物体28的透视图。所述第一万向节26包含被平行横梁34和36连接的两个臂30和32。马达38被放在横梁34和横梁36之间。马达38(未显示)的驱动轴穿过臂30并被连接到圆形驱动40。第二圆形驱动42可旋转地连接到臂30的末端。所述两个圆形驱动经由杆44连接到第二万向节,杆44可旋转地连接在每个圆形驱动的边缘附近。可旋转连接点46和48位于末端臂30和32的内部。可旋转连接点46被连接到圆形驱动42。连接点46和连接点48被设计可逆地接合物体28。当马达28运转时,圆形驱动40旋转。圆形驱动42同样地旋转并且连接点46和48以及物体28随着它旋转。所述旋转是围水平轴50进行的。

[0131] 因此,设计涂覆机设备以单独或同时使物体围所述垂直轴52自旋和使物体围水平轴50旋转。可以进一步通过在垂直方向上的平移物体来调整这样的自旋和旋转以浸没或从所述涂覆液中取出物体的全部或部分。

[0132] 优选用惰性物质,例如,TeflonTM,覆盖支架部件的那些将被浸没在涂覆液中的部分以防止涂覆液的污染。

[0133] 有其他方式使物体28围水平轴50旋转。例如,一个马达或多个马达可以替代圆形驱动40和42并直接接合连接点46和连接点48中的一个或两个。在这样的一个实施方案中,马达应该是封装的和涂覆的以便其可以在不污染涂覆液的情况下浸没在涂覆液中。

[0134] 图15为一个其中可以使物体完全地围第一水平轴1502和垂直轴1504旋转并变化了其围垂直轴1505旋转的角度的实施方案的透视图。万向卡盘1506可围轴1504旋转并接合待涂覆的物体(未显示)。驱动万向卡盘1506的马达被连接到板1532的底部并且未显示。万向节1508被连接到板1510并围轴1502旋转。板1510具有四个洞1512、1514、1516和1518,推拉杆1522、1524、1526和1528穿过所述洞。这些推拉杆被连接到可动板1532上的球节1530。可动板1532经由轴1534和球节1536连接到板1510。可以通过移动两个相对的或两个相邻的推拉杆改变可动板1532平面相对于水平面的角度。例如,如果下推推拉杆1522和上拉推拉杆1526,则板1532和万向卡盘1506将绕轴1538旋转从而改变所述万向卡盘1506和物体对垂直轴1504的角度。

[0135] 离心力

[0136] 围两个和/或三个轴旋转的物体经受的表面力为通过物体围两个和/或三个轴旋

转产生的离心力与重力的矢量组合。

[0137] 力的方程可以写为：

[0138] $F_{\text{有效(总)}} = F_{\text{重力}}(z) + F_{\text{离心力}}(r, \theta, \text{psi})$; 或

[0139] $F_{\text{表观(总)}} = F_{\text{重力}}(z) + F_{\text{离心力}}(r, \theta, \text{psi})$

[0140] 其中 r 为半径, θ 为旋转的角度和 psi 为与旋转轴的角度。

[0141] 沿径向的离心加速度由下式给出：

$$[0142] \quad \mathbf{a}_r = -\omega^2 R \mathbf{u}_r = -\frac{|\mathbf{v}|^2}{R} \mathbf{u}_r$$

[0143] 在垂直轴 Z 上的离心加速度为 $F = mg$, 其中 m 为涂覆流体元的质量和 g 为重力常数。

[0144] 当使涂覆的物体围两个或三个轴旋转时, 离心力被施加到涂覆的物体, 所述离心力从每个旋转轴指向外且垂直于每个旋转轴。这些力矢量结合而向所述涂覆液施加单个离心力, 其可以通过改变围每个轴旋转的速度和方向或物体绕一个或多个轴的角度而改变。在垂直方向上的重力和离心力的组合产生表观力。例如, 该力的效果可以是例如涂覆液在复杂表面上的移动以致产生涂覆液的均匀薄膜。

[0145] 表观力 F_a 与有效力 F_e 相反, 所述有效力 F_e 为重力和使涂覆液保持在物体表面上的向心力的总和。这些向心力包括范德华力、静电相互作用和所述表面与所述涂覆液之间的共价结合以及在物体表面上的物理阻碍。在稳定状态下, $F_a = F_e$ 。

[0146] 涂覆溶液的厚度可以由旋转速度、旋转轴、所述轴的时间进展、以及从垂直线的特定取向控制。

[0147] 涂覆液/溶液

[0148] 所述涂覆液可以为用于施加薄膜的任何涂覆液。这样的液体包括有机聚合物、有机单体和溶胶-凝胶前体。

[0149] 在2011年2月2日提交的美国专利申请号61/438,862和在2012年2月2日提交的, 标题为Solution Derived Nanocomposite Precursor Solutions and Methods for Making Thin Films的美国专利申请号13/365,066中公开了优选的溶胶-凝胶前体溶液, 通过引用明确地将每个专利申请并入本文中。这些前体溶液有时被称作SDN前体溶液。在优选的实施方案中, 涂布机设备的容器装有这种SDN前体溶液并且使用SDN前体溶液作为涂覆液实施该方法。

[0150] 简单地说, SDN前体溶液包含(1)一种或多种, 优选两种或更多种, 溶胶-凝胶金属前体和/或溶胶-凝胶类金属前体, (2)极性质子溶剂和(3)极性非质子溶剂。每种组分的量是这样的使得在将剪切力施加到所述前体溶液或前体溶液的薄层后所述SDN前体溶液形成凝胶。在一个优选实施方案中, 极性非质子溶剂的量为所述前体溶液的约1-25vol%。

[0151] 溶胶-凝胶金属前体中的金属可以为过渡金属、镧系元素、锕系元素、碱土金属和第IIIA族至第VA族的金属或其与另一种金属或类金属的组合中的一种或多种。

[0152] 溶胶-凝胶类金属前体中的类金属可以为硼、硅、锗、砷、锑、碲和钋或其与另一种类金属或金属的组合中的一种或多种。

[0153] 所述溶胶-凝胶金属前体可以为选自有机金属化合物、金属有机盐和金属无机盐的金属化合物。所述溶胶-凝胶类金属前体可以为选自有机类金属化合物、类金属有机盐和

类金属无机盐的类金属化合物。当使用超过一种金属或类金属时,优选一种为有机化合物(如醇盐)而另一种为有机或无机盐。

[0154] 在前体溶液中使用的极性质子溶剂优选为有机酸或醇,更优选低级烷基醇,如甲醇和乙醇。水也可以存在于所述溶液中。

[0155] 极性非质子溶剂可以为卤代烷烃、烷基醚、烷基酯、酮、醛、烷基酰胺、烷基胺、烷基腈或烷基亚砷。优选的极性非质子溶剂包括甲胺、乙胺和二甲基甲酰胺。

[0156] 在一个实施方案中,将金属和/或类金属前体溶解在极性质子溶剂中。然后添加极性非质子溶剂同时在避免非层流的条件下搅拌所述溶液。可以在添加极性非质子溶剂之前或之后添加用作金属和/或类金属前体的聚合的催化剂的酸或碱。优选地,在单个步骤过程中滴加所述酸或碱同时搅拌。

[0157] 如果添加过多的极性非质子溶剂则可能发生凝胶化。因此,对于每个应用,可以经验地确定极性非质子溶剂的量。极性非质子溶剂的量需要低于在混合过程中导致凝胶化的量但要足以在将剪切力施加到所述前体溶液之后(例如,在从溶液中取出的过程中)或当向已经沉积在基材表面上的前体溶液的薄膜施加剪切力时(例如,通过使用本文公开的涂覆设备向薄膜溶液施加离心力)导致所述前体溶液凝胶化。

[0158] SDN前体溶液通常为非牛顿胀流性溶液。在本文中使用时,“胀流性”指其中当剪切力增大时动态粘度以非线性方式增大的溶液。

[0159] 在本文中使用时,术语“胶凝薄膜”、“薄膜凝胶”、“溶胶-凝胶薄膜”或语法上的同等物表示这样的薄膜,其中前体溶液中的金属和/或非金属溶胶-凝胶前体形成足够大的聚合物和/或交联形成凝胶。这种凝胶通常包含大部分或全部的原混合溶液并且具有约1nm-约10,000nm,更优选约1nm-约50,000nm,更优选约1nm-约5,000nm和通常约1nm-约500nm的厚度。

[0160] 胶凝薄膜和用来制造它们的前体溶液也可以包含可聚合基团(如有机单体)和可交联的低聚物或聚合物。例子包括三聚氰胺或间苯二酚与甲醛之间的碱催化反应接着酸化和热处理。

[0161] 在一些情况下,一种或多种金属和/或类金属前体可以包含通常经由有机连接基团共价连接到金属或类金属的可交联单体。例子包括二有机基二氯甲硅烷,其在有机溶剂中与钠或钠-钾合金发生反应而生成线性和环状有机硅烷的混合物。

[0162] 当使用可交联基团时,优选前体溶液也包含聚合引发剂。光致引发剂的例子包括茂钛(titanocenes)、二苯甲酮/胺、噻吨酮/胺、安息香醚、酰基膦氧化物、苯偶酰缩酮(benzilketals)、苯乙酮和烷基苯酮。也使用本领域那些技术人员公知的热诱导引发剂。

[0163] 在本文中使用时,术语“薄膜”、“溶胶-凝胶薄膜”或语法上的同等物表示从胶凝薄膜中去除大部分或全部的溶剂之后得到的薄膜。可以通过在环境温度下简单蒸发,通过暴露于由施加紫外线辐射、可见光或红外线辐射的提高了的温度下的蒸发去除所述溶剂。这样的条件也对任何未反应的或部分反应的金属和/或类金属前体的继续聚合有利。优选地,去除100vol%的溶剂,尽管在一些情况下多达30vol%的溶剂可保留在薄膜凝胶中。单个涂层薄膜通常具有约1nm-约10,000nm、约1nm-1,000nm和约1nm-100nm的厚度。当施加超过一个前体复合物涂层以形成薄膜时,可以允许第一层凝胶化然后转化成薄膜。然后可以施加相同的或不同的前体溶液的第二涂层并允许其凝胶化随后其转化成薄膜。在一个替代实施方

案中,可以将前体组分的第二涂层施加到胶凝的第一层。此后,第一和第二胶凝层转化成第一和第二薄膜。可以用与上述方法类似的方式施加额外的层。

[0164] 当存在一种或多种聚合基团时,优选将薄膜凝胶暴露于适当的初始条件以促进可聚合基团的聚合。例如,可以与上述光致引发剂一起使用紫外线辐射。

[0165] 在本文中使用时,“混合薄膜凝胶”或语法上的等同物指包含可聚合有机组分的薄膜。

[0166] 在本文中使用时,“混合薄膜”或语法上的等同物指包含已经聚合或部分聚合的有机组分的薄膜。

[0167] 所述一种或多种溶胶-凝胶金属前体中的金属选自过渡金属、镧系元素、铜系元素、碱土金属和第IIIA族到第VA族的金属。特别优选的金属包括Al、Ti、Mo、Sn、Mn、Ni、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Zr、Y、Cd、Li、Sm、Er、Hf、In、Ce、Ca和Mg。

[0168] 所述一种或更多种溶胶-凝胶金属前体中的类金属选自硼、硅、锗、砷、锑、碲、铋和钋。特别优选的类金属包括硼、硅、锗、锑、碲和铋。

[0169] 溶胶-凝胶金属前体为选自有机金属化合物、金属有机盐和金属无机盐的含金属化合物。有机金属化合物可以为金属醇盐,例如,甲醇盐、乙醇盐、丙醇盐、丁醇盐或酚盐。

[0170] 金属有机盐可以为,例如,甲酸盐、乙酸盐或丙酸盐。

[0171] 金属无机盐可以是卤盐、氢氧化物盐、硝酸盐、磷酸盐和硫酸盐。

[0172] 可以类似地配制类金属。

[0173] 溶剂

[0174] 溶剂大体上可以分成两类:极性和非极性。通常,溶剂的介电常数提供了溶剂的极性的粗略量度。在20℃下80的介电常数表明了水的强极性。具有小于15的介电常数的溶剂通常被认为是非极性的。在技术上,介电常数度量了溶剂减小浸没在其中的带电粒子周围的电场场强的能力。然后将该减小与真空中的带电粒子的电场场强比较。可以把本文公开的溶剂或混合溶剂的介电常数看作其减小溶质的内部电荷的能力。这是上述活化能减小的理论基础。

[0175] 具有大于15的介电常数的溶剂可以进一步分为质子的和非质子的。质子溶剂经由氢键使阴离子强烈地溶解。水是质子溶剂。非质子溶剂,如丙酮或二氯甲烷,倾向于具有大的偶极矩(在同一分子中的部分正电荷和部分负电荷的间距)且经由它们的负偶极子使带正电的物质溶解。

[0176] 极性质子溶剂

[0177] 表1中显示了一些极性质子溶剂的介电常数和偶极矩的例子。

[0178] 表1

[0179]

极性质子溶剂					
溶剂	化学式	沸点	介电常数	密度	偶极矩
甲酸	$\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	101℃	58	1.21g/ml	1.41D
正丁醇	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	118℃	18	0.810g/ml	1.63D
异丙醇 (IPA)	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	82℃	18	0.785g/ml	1.66D
正丙醇	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	97℃	20	0.803g/ml	1.68D
乙醇	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	79℃	30	0.789g/ml	1.69D
甲醇	CH_3-OH	65℃	33	0.791g/ml	1.70D
乙酸	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	118℃	6.2	1.049g/ml	1.74D
水	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	100℃	80	1.000g/ml	1.85D

[0180] 优选的极性质子溶剂具有约20-40的介电常数,优选的极性质子溶剂具有约1-3的偶极矩。

[0181] 极性质子溶剂通常选自有机酸和有机醇。当使用有机酸作为极性质子溶剂时,优选其为甲酸、乙酸、丙酸或丁酸,最优选乙酸和/或丙酸。

[0182] 当使用有机醇作为极性质子溶剂时,优选低级烷基醇,如甲醇、乙醇、丙醇或丁醇。优选甲醇和乙醇。

[0183] 极性非质子溶剂

[0184] 表2中显示了极性非质子溶剂的介电常数和偶极矩的例子。

[0185] 表2

[0186]

极性非质子溶剂					
溶剂	化学公式	沸点	介电常数	密度	偶极矩
二氯甲烷 (DCM)	CH_2Cl_2	40℃	9.1	1.3266g/ml	1.60D
四氢呋喃 (THF)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	66℃	7.5	0.886g/ml	1.75D
醋酸乙酯	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	77℃	6.02	0.894g/ml	1.78D
丙酮	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	56℃	21	0.786g/ml	2.88D
二甲基甲酰胺 (DMF)	$\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$	153℃	38	0.944g/ml	3.82D
乙腈 (MeCN)	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$	82℃	37.5	0.786g/ml	3.92D
二甲亚砜 (DMSO)	$\text{CH}_3-\text{S}(=\text{O})-\text{CH}_3$	189℃	46.7	1.092g/ml	3.96D

[0187] 优选的极性非质子溶剂具有约5-50的介电常数。优选的极性非质子溶剂具有约2-4的偶极矩。

[0188] 所述极性非质子溶剂可选自不对称卤代烷烃、烷基醚、烷基酯、酮、醛、烷基酰胺、烷基胺、烷基腈和烷基亚砷。

[0189] 不对称卤代烷烃可以选自二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、1,3-二氯丙烷、2,2-二氯丙烷、二溴甲烷、二碘甲烷和溴乙烷等。

[0190] 烷基醚极性非质子溶剂包括四氢呋喃、甲基氰和乙腈。

[0191] 酮极性非质子溶剂包括丙酮、甲基异丁基酮、乙基甲基酮等。

[0192] 烷基酰胺极性非质子溶剂包括二甲基甲酰胺、二甲基苯基丙酰胺、二甲基氯苯甲酰胺和二甲基溴苯甲酰胺等。

[0193] 烷基胺极性非质子溶剂包括二亚乙基三胺、乙二胺、六亚甲基四胺、二甲基乙二胺、六亚甲基二胺、三(2-氨基乙基)胺、乙醇胺、丙醇胺、乙胺、甲胺和(1-2-氨基乙基)哌嗪。

[0194] 优选的烷基腈非质子溶剂为乙腈。

[0195] 优选的烷基亚砷极性非质子溶剂为二甲亚砷。其他的包括二乙基亚砷和丁基亚砷。

[0196] 另一种优选的非质子极性溶剂为六甲基磷酰胺。

[0197] 前体溶液

[0198] 当所述前体为液态时,前体溶液中的金属和/或类金属前体的总量通常为约5vol%-40vol%。然而,该量可以为约5vol%-约25vol%,和优选约5vol%-15vol%。

[0199] 所述极性质子溶剂构成了前体溶液中的混合溶剂的大部分。其以相对于所述前体溶液的总体积的约50vol%-约90vol%,更优选约50-约80vol%和最优选约50-70vol%存在。

[0200] 所述前体溶液中的极性非质子溶剂占所述溶液的约1-25vol%,更优选约1-15vol%,最优选约1-5vol%。

[0201] 涂覆方法

[0202] 涂覆方法包括将全部或部分物体沿第一垂直轴浸没到涂覆液中,从所述涂覆液中取出物体并围第一和第二轴旋转物体。围第一和第二轴的旋转在物体的表面上产生离心力,其与重力结合在涂覆的全部或部分表面上形成涂覆溶液的均匀膜。在一些情况下,围第一轴和第二轴的旋转同时发生。在其他情况下,围第一轴和第二轴的旋转在不同的时间发生。

[0203] 当所述物体浸没在装有涂覆溶液的容器中时,其可以围垂直轴旋转。在这种情况下,旋转速度可以在1-500rpm的范围内。所述物体也可以以相间或不同的速度围第二和/或第三轴旋转。

[0204] 在取出之后,围任一或全部三个轴旋转的速度可以在1-5000rpm的范围内。旋转的下限可以为2、3、4、5、6、7、8、9、10、25、50、75、100、125、150、200、250、500、750、1,000、1500或2,000rpm。旋转的上限可以为4500、4000、3500、3000、2500、2000、1500、1000、500、250或100rpm。rpm的范围可以为这些上限和下限的任何组合。优选的范围为3-1000rpm、3-500rpm、4-1000rpm、4-500rpm、5-1000rpm、5-500rpm、10-1000rpm、10-500rpm、25-1000rpm、25-500rpm、50-1000rpm、50-500rpm、100-1000rpm、100-500rpm、150-1000rpm和150-500rpm。

[0205] 根据应用,典型的物体涂覆操作的转数可以为1-5000转或更高。转数的下限可以为2、3、4、5、6、7、8、9、10、25、50、75、100、125、150、200、250、500、750、1,000、1500或2,000转。转数的上限可以为4500、4000、3500、3000、2500、2000、1500、1000、500、250或100转。转

数范围可以为这些上限和下限的任何组合。优选的范围为3-1000转、3-1000转、3-500转、4-1000转、4-500转、5-1000转、5-500转、10-1000转、10-500转、25-1000转、25-500转、50-1000转、50-500转、100-1000转、100-500转、150-1000转和150-500转。

[0206] 优选以在1-500mm/min范围内的速度下从涂覆液中取出所述物体。

[0207] 在优选的实施方案中,优选由控制物体的垂直平移、围或绕两个或更多个旋转轴的旋转速度的算法和计算机控制所述涂覆设备和方法。

[0208] 涂覆系统和方法

[0209] 在一个优选实施方案中,用于涂覆物体的系统包括四个部件:(1)预处理单元;(2)第一加工单元;(3)第一后处理单元和(4)一个或多个各自配置为与物体接合并使其围或绕两个或更多个轴旋转的涂覆设备,如上所述。图17为示例性系统1700的俯视图。所述系统被外壁1702封装。这些壁内装有预处理单元1704、加工单元1706和后处理单元1708。所述系统配置为使得可以在预处理单元1704与第一加工单元1706之间和在第一处理单元1706与第一后处理单元1708之间传输涂覆设备1720。优选封装所述系统或封装单元1704、1706和/或1708中的一个或多个使得可以控制所述系统或单元中的温度和气氛。

[0210] 在所述各个单元之上设置了轨道体系,其包括轨道1712和适当的驱动和控制机构(未显示)以在所述涂覆设备1710穿过轨道时传输所述涂覆设备和将所述涂覆设备停在所述处理和加工单元中的适当位置。

[0211] 在一些实施方案中,所述系统包括在预处理单元1704与第一加工单元1706之间和在第一加工单元1706与后处理单元1708之间的第一转移单元1714、1716和1718。在该情形下改造轨道系统,使得不会中断涂覆设备在预处理单元1704与第一后处理单元1708之间的传输。

[0212] 所述系统优选具有位于预处理单元1704之前或上游的入口1720以便可以将待涂覆物体连接到涂覆设备1710。更优选地,将物体连接到系统的封装部分的外部的涂覆设备上。在后一情况下,轨道系统优选从封装的系统向外延伸并支撑所述涂覆设备。之后,可以经由轨道系统传输所述涂覆设备通过入口并进入预处理单元和必要时其他单元。

[0213] 所述系统还可以包含位于后处理单元1708之后的出口1722。这样的配置允许连续操作所述系统,其中涂覆第一涂覆设备1710可以在预处理单元1704进入系统,移动至加工单元1706进行涂覆,移动至后处理单元1708进行辐照并经由出口1722离开。当第一涂覆设备1710离开所述系统时,第二涂覆设备可以在预处理单元1704进入系统。这允许多个涂覆设备存在于所述系统中,从而提高系统的运行效率。

[0214] 在一个优选的实施方案中,预处理单元1704包含等离子头1724。例如,所述等离子头可以产生接触待涂覆物体的表面的大气等离子体或氧等离子体。在该实施方案中,所述等离子体头可以是固定的并且物体围或绕两个或更多个轴旋转。在一个优选实施方案中,使用了具有六个旋转轴的等离子体头。在该实施方案中,六轴等离子体头能够暴露全部或部分物体表面。也可以使用通过涂覆设备使物体围或绕两个或更多个轴的旋转和使用多轴等离子体头的组合。

[0215] 物体表面的预处理,例如,通过等离子体处理,活化了所述表面,这进而增加了在物体的表面与第一薄膜之间形成的共价键的数量。预处理生成比如果不进行预处理更强地粘附到所述表面的第一薄膜。第一薄膜表面的预处理也可用来增加第二薄膜对第一薄膜表

面的粘附力。在该实施方案中,将涂覆设备传输至预处理单元或传输至第二预处理单元进行预处理然后用相同的或不同的涂覆液涂覆。

[0216] 在其他实施方案中,预处理单元可以包含一个或多个装有活化液,例如,酸或碱的溶液,的容器。在这些实施方案中,在或不在围或绕两个或更多个轴旋转情况下,将待涂覆物体表面的全部或部分浸没在所述活化液中。

[0217] 加工单元1706包含至少第一涂覆容器(未显示),其被设计来容纳涂覆液。所述涂覆容器配置为当其中一个涂覆设备在第一容器上时垂直地向上和向下平移。或者,所述涂覆设备可以配置为当所述涂覆设备在所述容器上时,垂直地向下和向上平移。在加工单元1706中可以包含额外的涂覆容器。例如,在加工转盘或加工轨道系统上可以配置两个或更多个容器以把不同的容器放在所述涂覆设备1710下面的位置。所述涂覆容器也可以比简单的“桶”型容器更复杂。其可以具有内部排除区域,由此表现为更类似“环形室(doughnut)”型的容器。

[0218] 所述系统通常具有与第一涂覆容器流体连通的第一流体存储容器1728。该第一存储容器装有涂覆液,其被泵入第一容器中以替代由于涂覆过程而从第一容器损失的涂覆液。也可以使用与第一涂覆容器流体连通的第二流体存储容器1730来容纳相同的或不同的涂覆液以促进系统的连续操作或变成不同的涂覆液。可以存在与第一涂覆容器流体连通的第三流体存储容器1732,以存储在维护期间用来清洗容器的冲洗溶液。

[0219] 在一些实施方案中,在容器与存储容器1728、1730和/或1732中的一个或多个之间存在再循环回路(未显示)。所述再循环回路具有子单元,其被设计来逆转在涂覆溶液中可能发生的任何凝胶化,如当使用SDN溶胶-凝胶前体溶液时可能发生的。所述再循环回路子单元可以包含一个或多个配置为赋予超声能量到所述子单元中的超声换能器。所述超声能量逆转所述凝胶化。或者,或除了所述超声子单元之外,可以配置一个或多个超声换能器赋予超声能到第一容器、第一流体存储容器1728、第二流体存储容器1730或在第一涂覆容器和所述存储容器之间的流体连通装置。在美国专利公开2001/0244136(序列号13/078,607)中公开了用于辊涂机的包含超声换能器的再循环回路,并且可以容易地改装用在本文公开的涂覆系统中。

[0220] 后处理单元1708可以为任何已知的处理单元,如其中可以引入活性气体的炉或室。在优选的实施方案中,所述后处理单元包含优选地选自紫外线(UV)辐照子单元1734、可见光辐射子单元1736或红外线(IR)辐照子单元1738的至少一个辐照子单元。在优选的实施方案中,使用紫外线(UV)辐照子单元1734、可见光辐照子单元1736或红外线(IR)辐照子单元中的至少两个和最优选所有三个辐照子单元。在所述辐照子单元的至少一个,优选所述辐照单元中的两个和最优选全部三个辐照单元中,可以变化光照的波长、强度和持续时间中的至少一个。

[0221] 在本系统中使用的涂覆设备为上述涂覆设备。所述涂覆装置包括第一万向节,其连接到第一机构以绕第一轴旋转所述第一万向节;第二万向节,其连接到所述第一万向节以允许绕第二轴旋转;第二机构,其连接到所述第二万向节以绕所述第二轴旋转所述第二万向节;和连接到所述第二万向节的物体支架。当这样配置时,所述物体支架和在所述物体支架中的物体可围或绕第一和第二轴旋转。。

[0222] 在另一个实施方案中,所述涂覆设备包括第一万向节,其连接到第一机构以绕第

一轴旋转所述第一万向节;第二万向节,其连接到所述第一万向节以允许绕第二轴旋转;第三万向节,其连接到所述第二万向节以允许绕第三轴旋转;第二机构,其连接到所述第二万向节以绕所述第二轴旋转所述第二万向节;第三机构,其连接到所述第三万向节以围或绕所述第三轴旋转所述第三万向节;和连接到所述第三万向节的物体支架。该配置使得能够围或绕所述第一、第二和第三轴旋转所述支架和物体。。

[0223] 所述系统也可以包含在独立的加工模块1840中的第二加工单元和第二后处理单元,如图18所示。图17和图18中所显示的实施方案中相同的部件用其中至少最后两位相同的数字表示。图17中的系统可以被认为第一加工模块。第二加工单元1842被配置为从第一后处理单元1808接收涂覆设备且第二后处理单元1844被配置为从第二处理单元1842接收涂覆设备1810。在该实施方案中,向所述系统添加了轨道1846和轨道1848,以将加工模块1840连接到图17的第一加工模块从而形成在第一加工段1800和第二加工模块1840之间的用于涂覆设备1810的传输回路。这些轨道优选容纳在封闭的通道内(未显示)以防止污染和以根据需要控制系统中的温度和气氛的组成。

[0224] 可以将涂覆设备1810从预处理单元1804传输到第二后处理单元1844和从第二后处理单元1844传输到预处理单元1804(未显示)、转移单元1814或直接到第一加工单元1816(未显示)。所述系统可以具有位于第二后处理单元1844之后的出口1850。

[0225] 图18中的实施方案为双进程配置,其中可以在第一加工模块的处理单元1806中涂覆物体,随后在第二加工模块1840中的单元1808中后处理。此后,其可以被传输至加工模块1840而在单元1842和1844中进行后处理。然后所述物体可以被传输返回到第一加工模块中的第一加工单元1806或第二加工单元1842中进行额外的涂覆。

[0226] 可以将额外的加工模块结合到所述涂覆系统中来增加系统的灵活性,如提供不同的涂覆溶液或增加系统使用额外的涂覆设备的能力。图18中的系统以与第一模块并行的方式显示了模块1840。然而,可以线性地或以任何其他配置来配置这些模块。

[0227] 图19为双进程涂覆系统的俯视图,其中图18的加工模块被容纳在单个的外壳中。

[0228] 涂覆物体的方法包括预处理物体的一个或多个表面,将全部或部分物体沿第一垂直轴浸没到涂覆液中,任选地当浸没在涂覆液中时围或绕第一垂直轴旋转物体,任选地当浸没在涂覆液中时围或绕第二轴旋转物体,从涂覆液中取出物体以形成涂覆的物体,在取出之后围或绕所述垂直轴旋转所述涂覆的物体,在取出后围或绕所述第二轴旋转所述涂覆的物体,和后处理所述涂覆的物体。

[0229] 在一些实施方案中,在同一时间或不同的时间围或绕第一、第二和/或第三轴旋转所述涂覆的物体。

[0230] 所述方法可包括通过将所述物体的全部或部分表面暴露于活化液或等离子体来预处理所述物体。

[0231] 所述方法还可以包括通过将涂覆的物体的全部或部分表面暴露于紫外线(UV)辐射、可见光辐射和红外线(IR)辐射中的至少一种来后处理所述涂覆的物体。在这些实施方案中,可以改变所述暴露的波长、强度和持续时间中的至少一个。

[0232] 在一些方法实施方案中,所述涂覆液为溶液衍生的纳米复合材料(SDN)溶胶-凝胶前体溶液。

[0233] 所有参考文献都明确地结合到本文中。

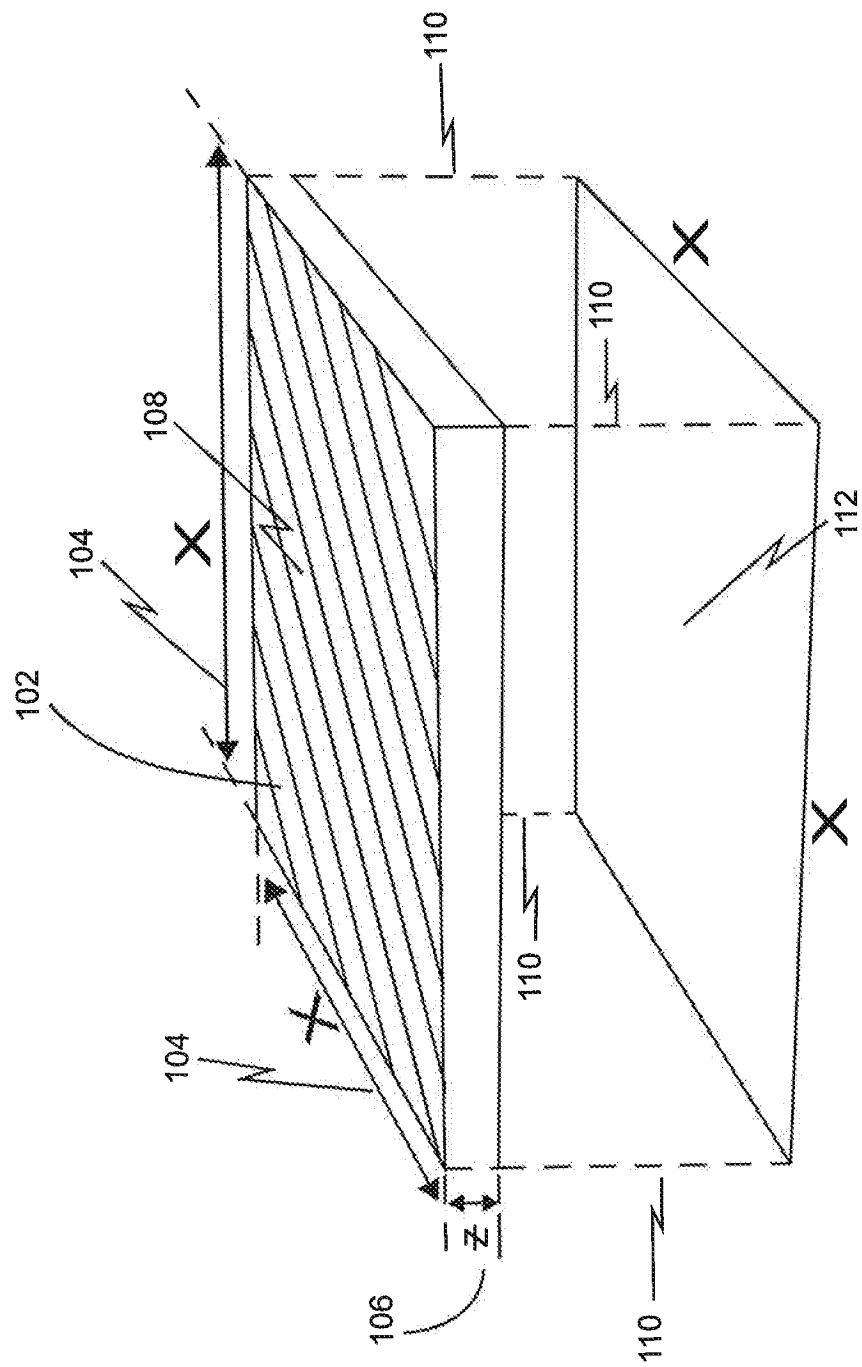


图 1

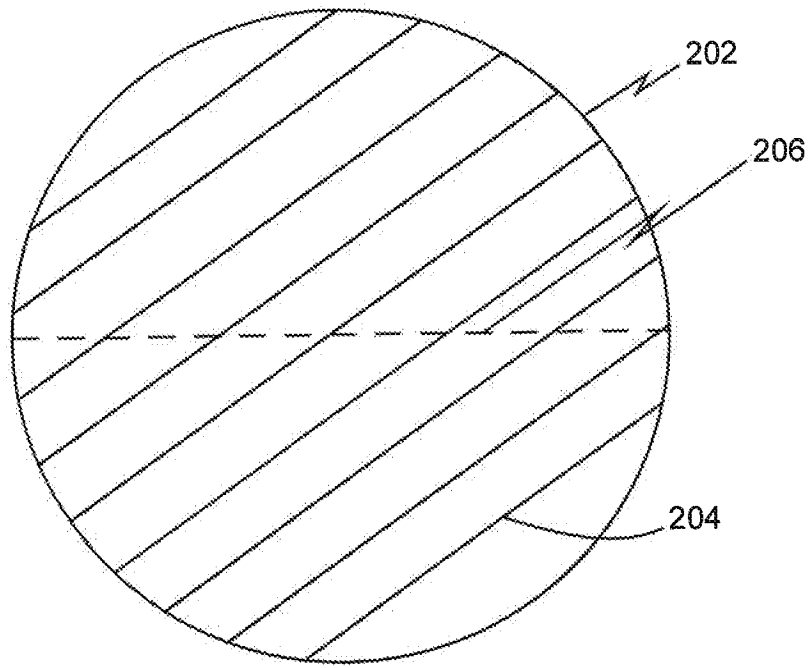


图 2

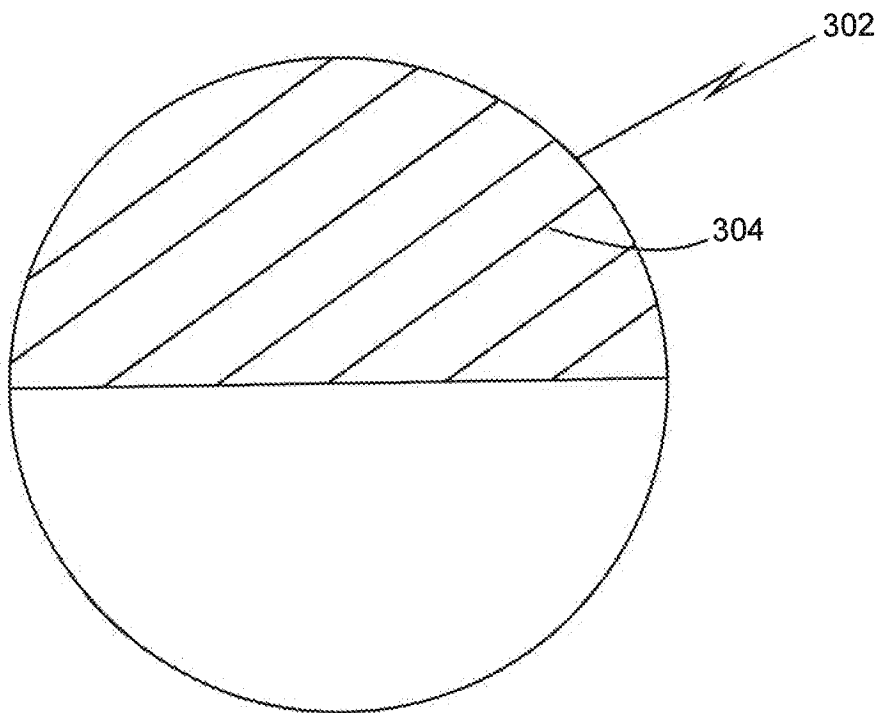


图 3

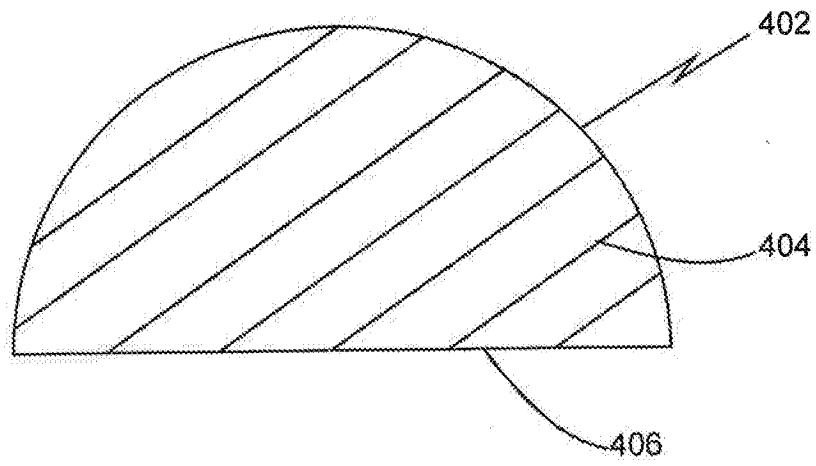


图 4

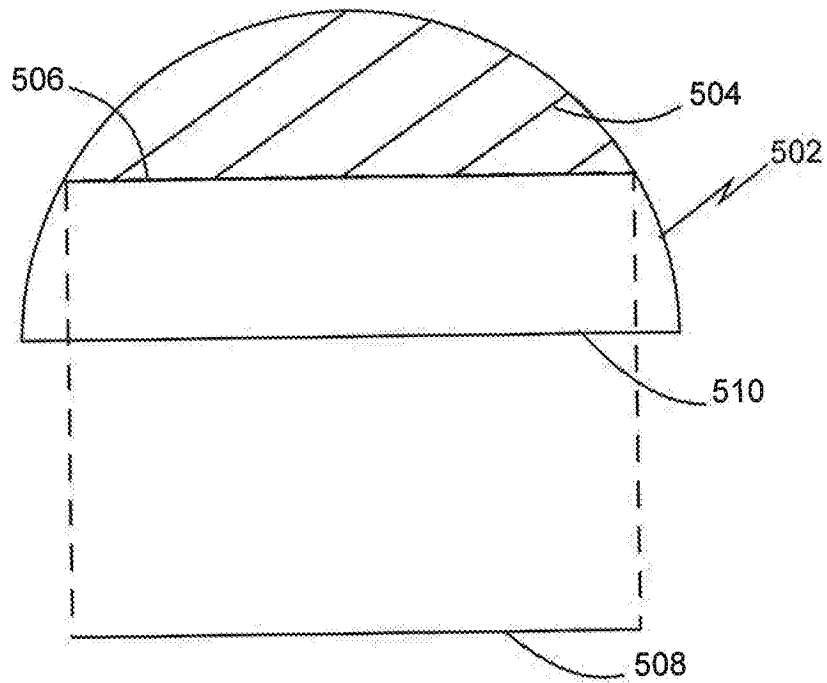


图 5

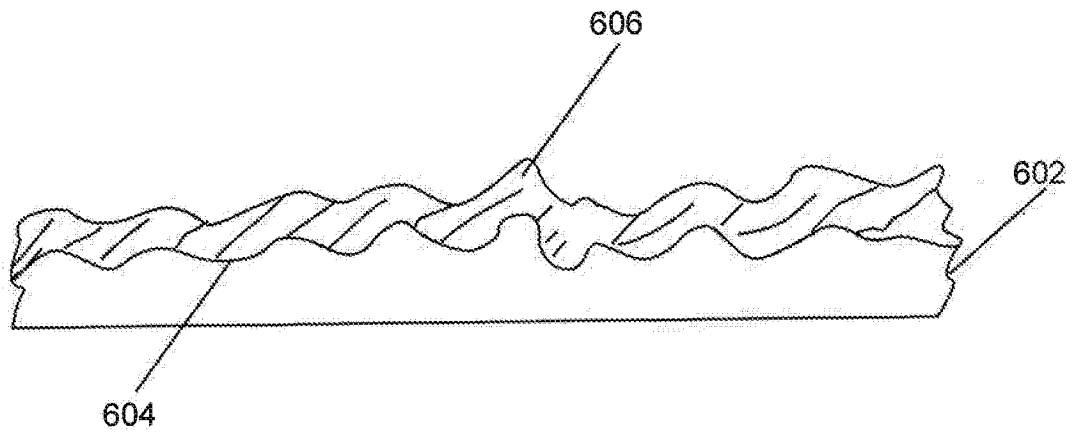


图 6

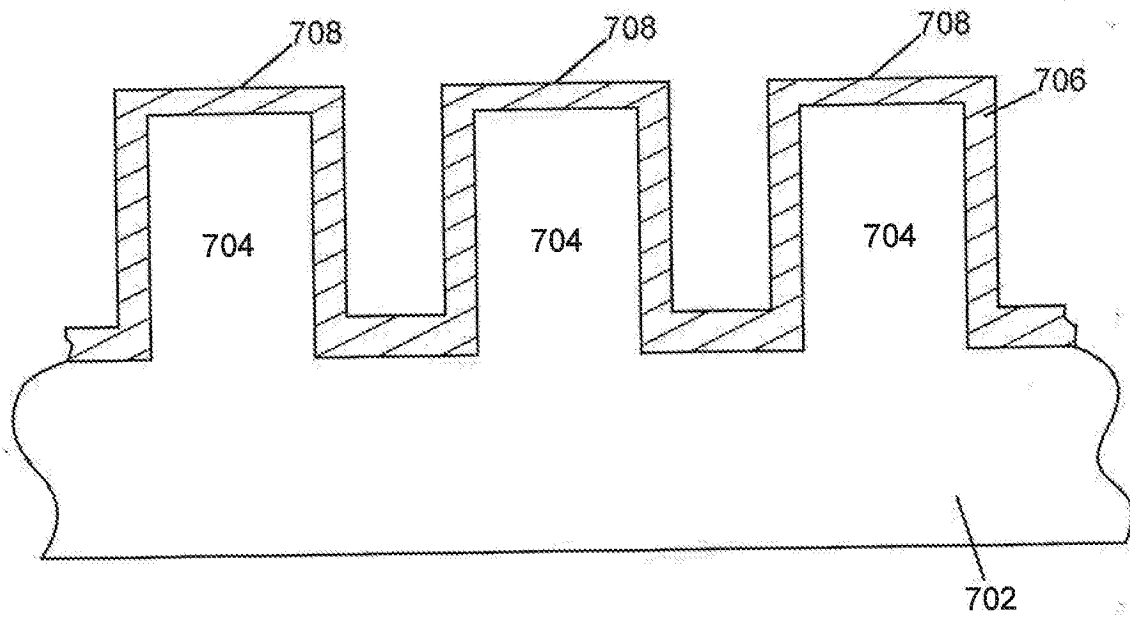


图 7

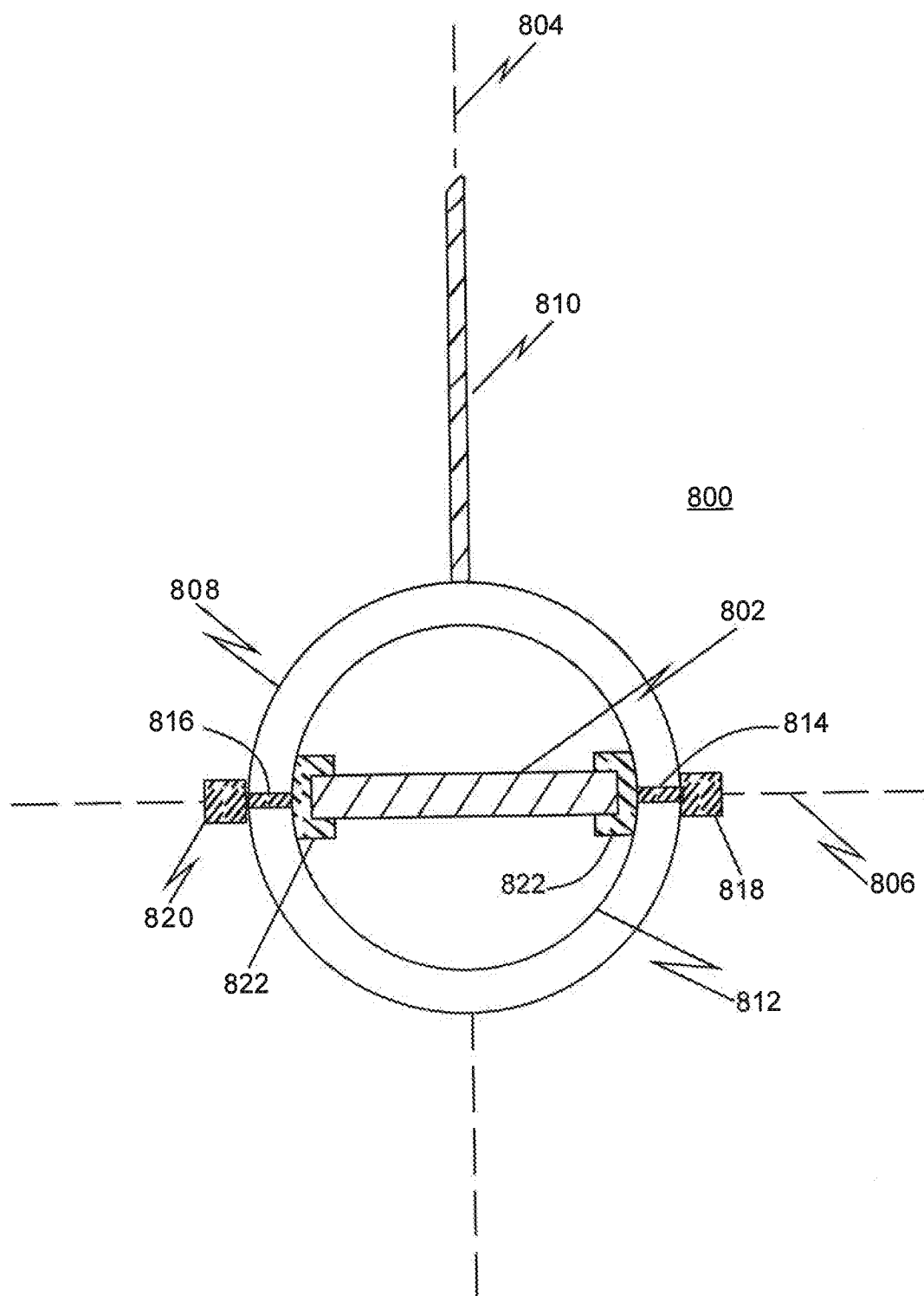


图 8

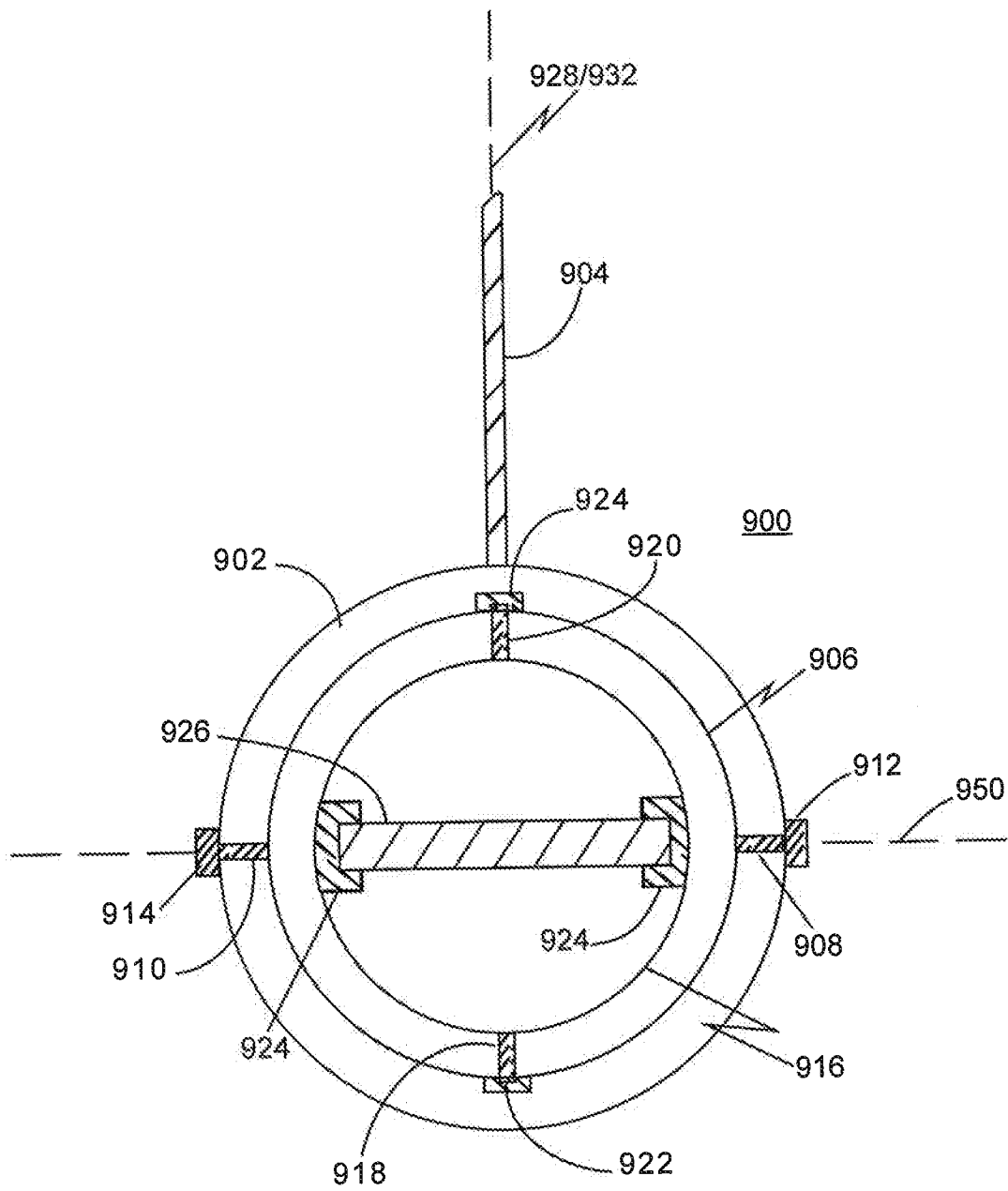


图 9

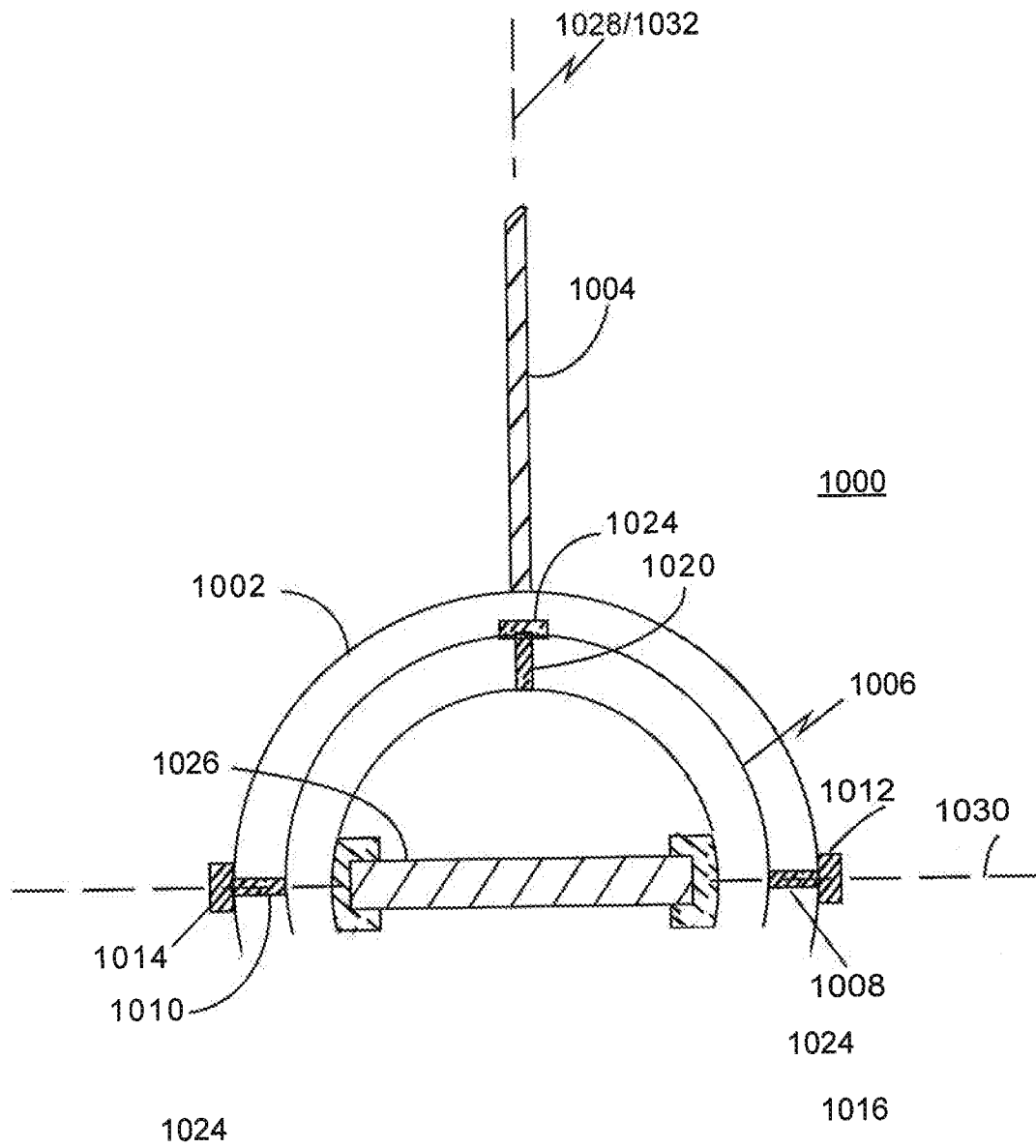


图 10

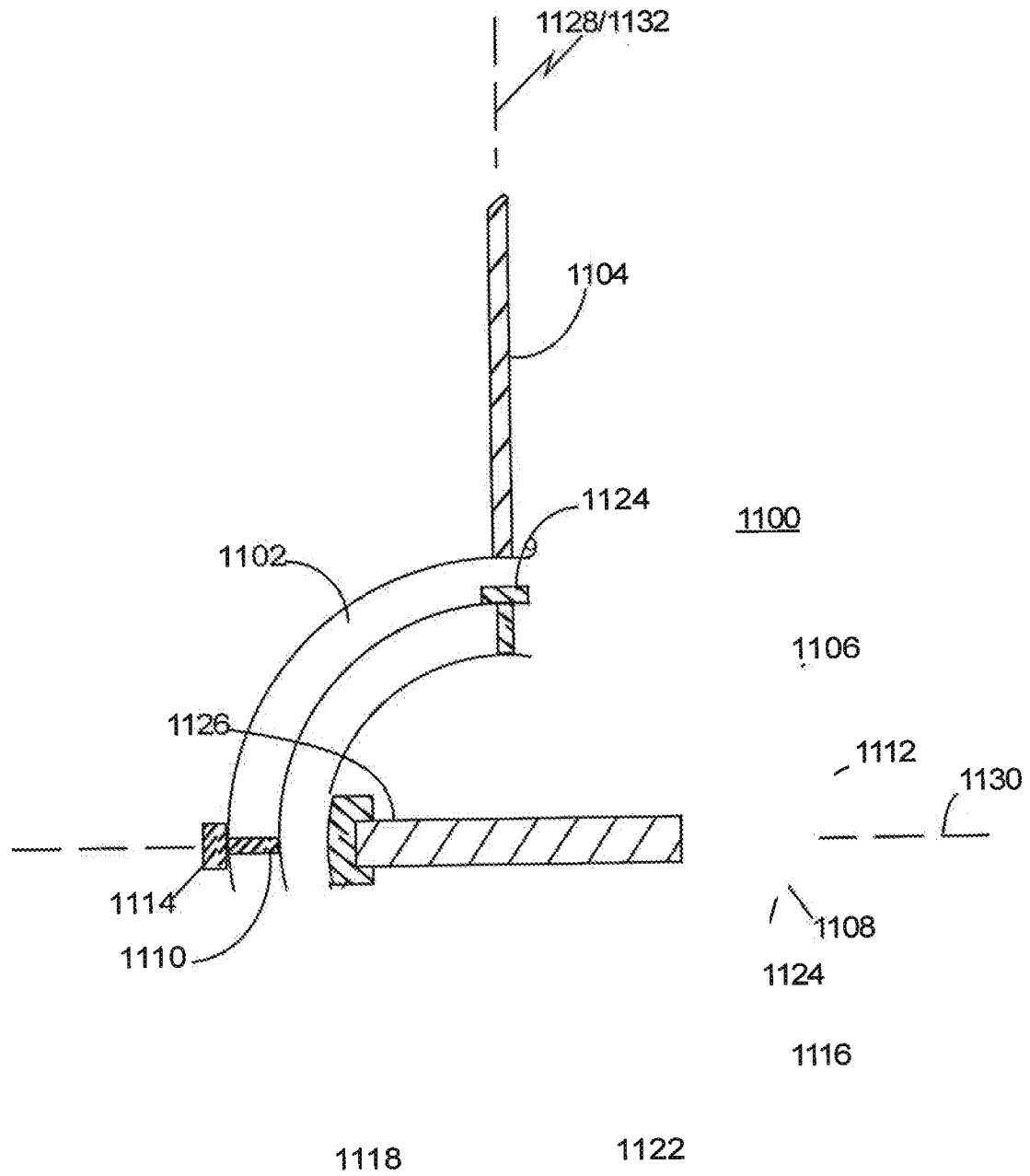


图 11

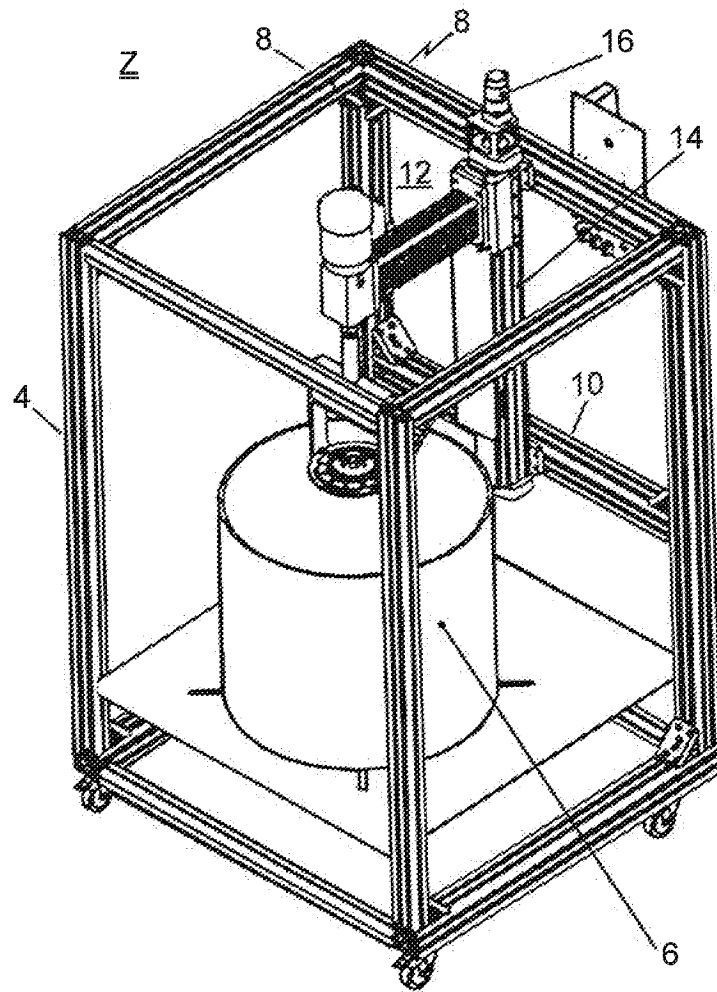


图 12

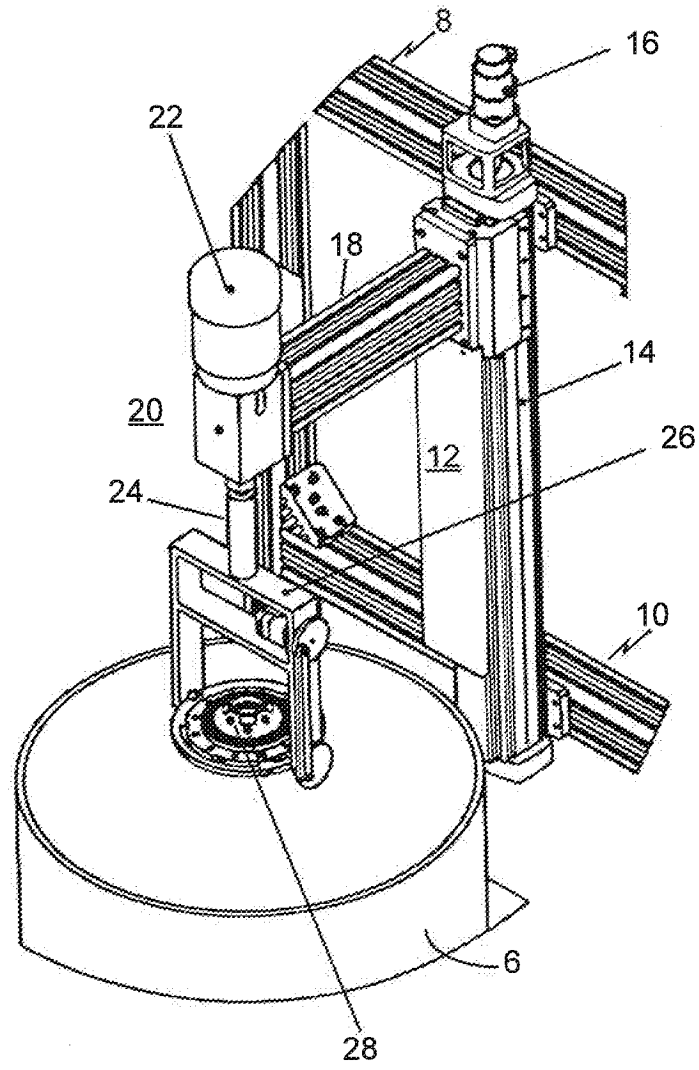


图 13

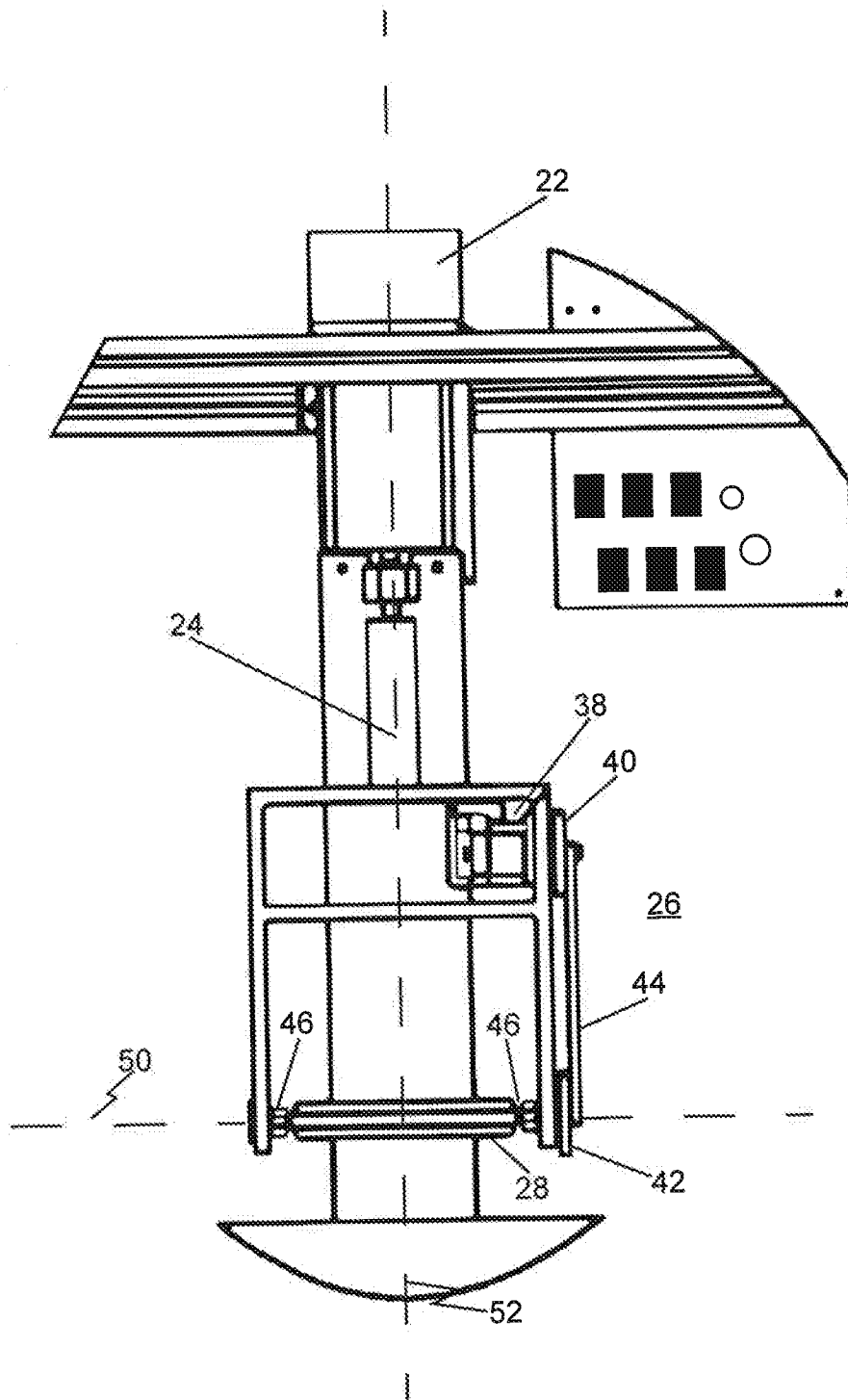


图 14A

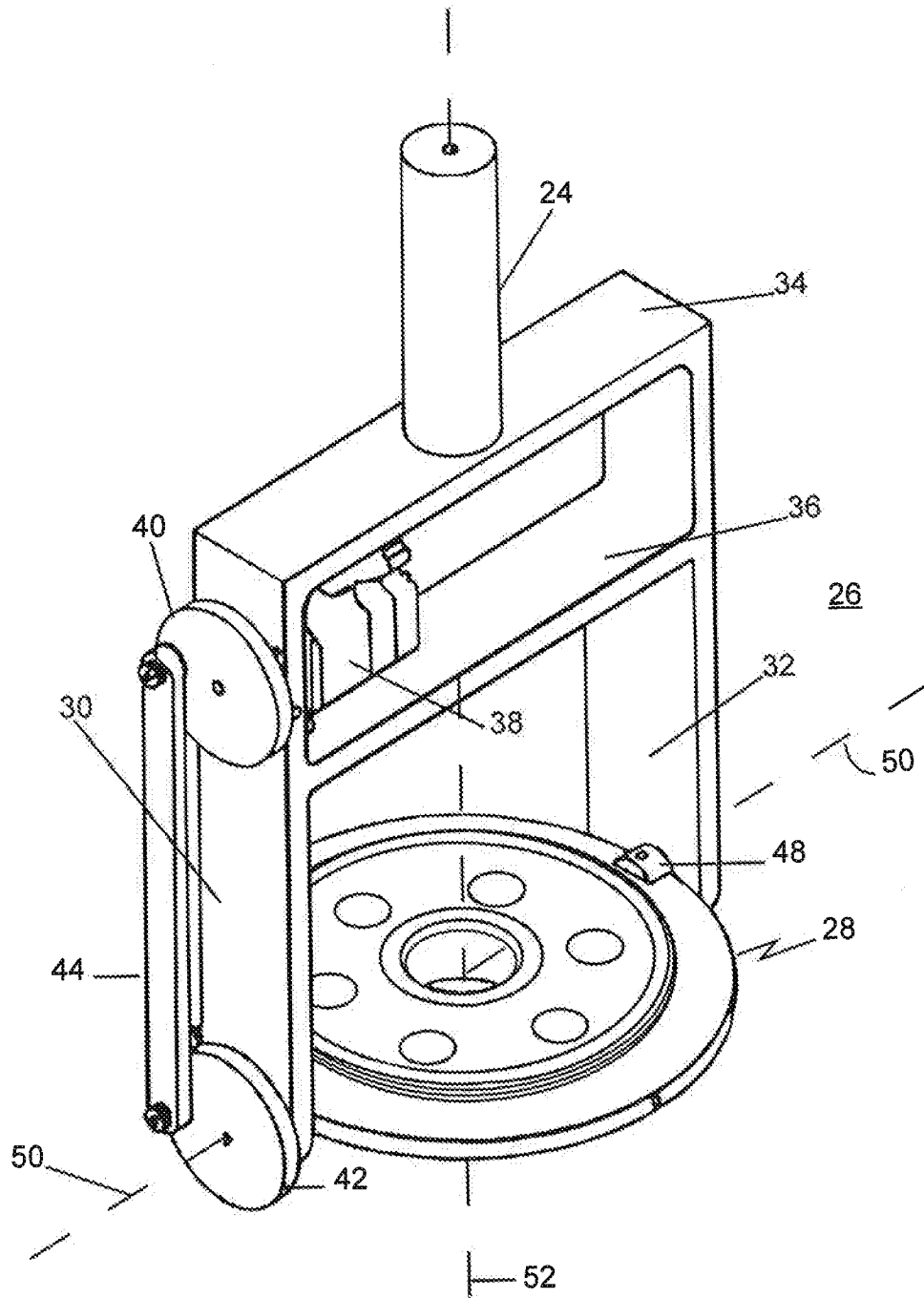


图 14B

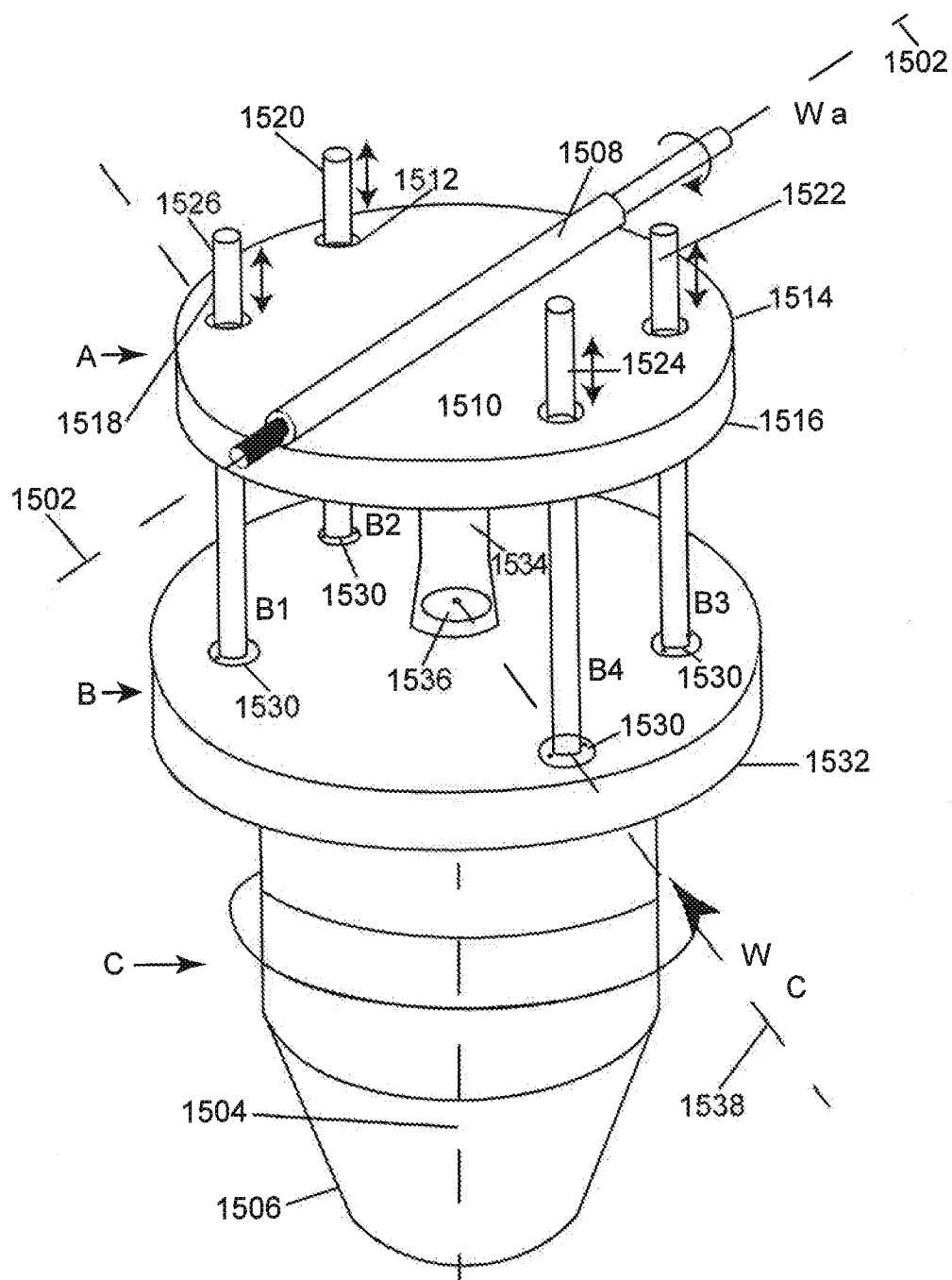


图 15

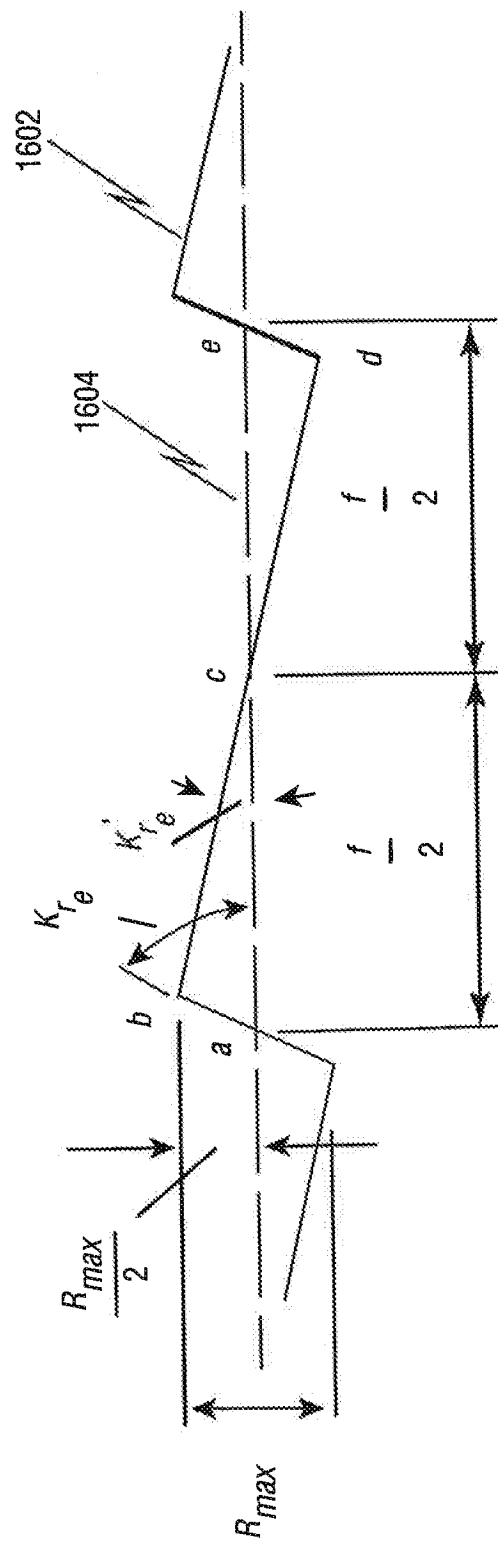


图 16

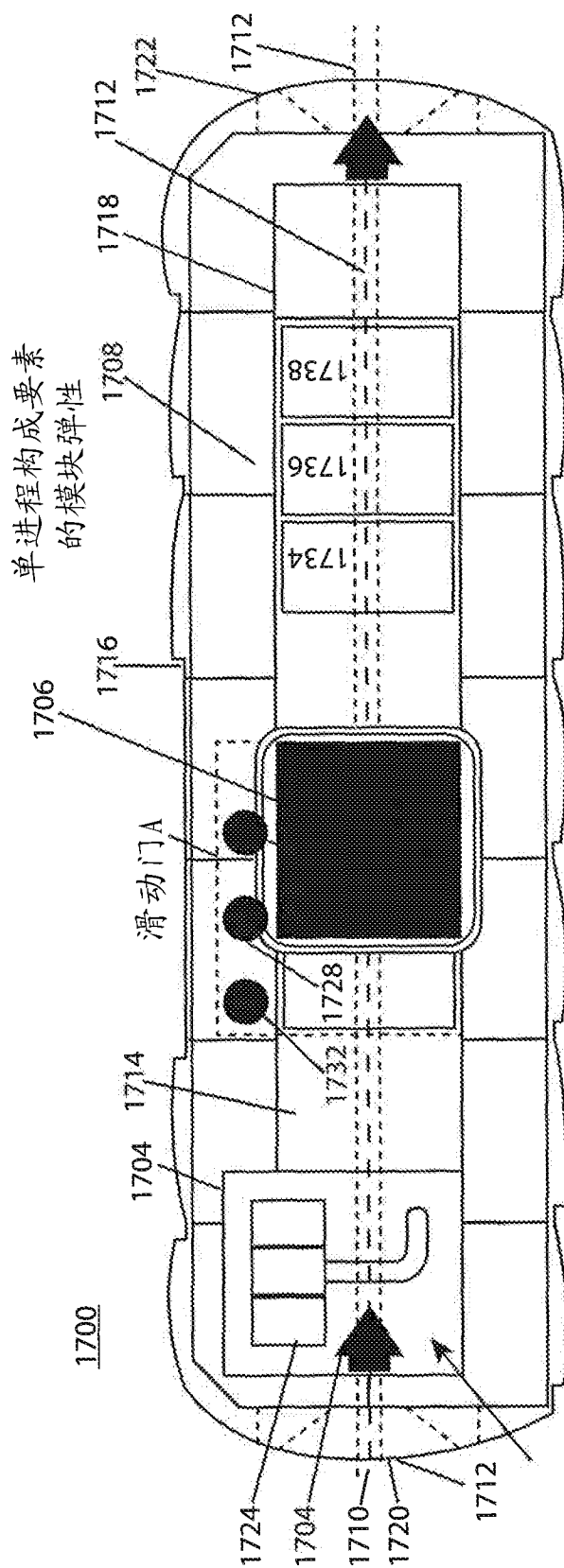


图 17

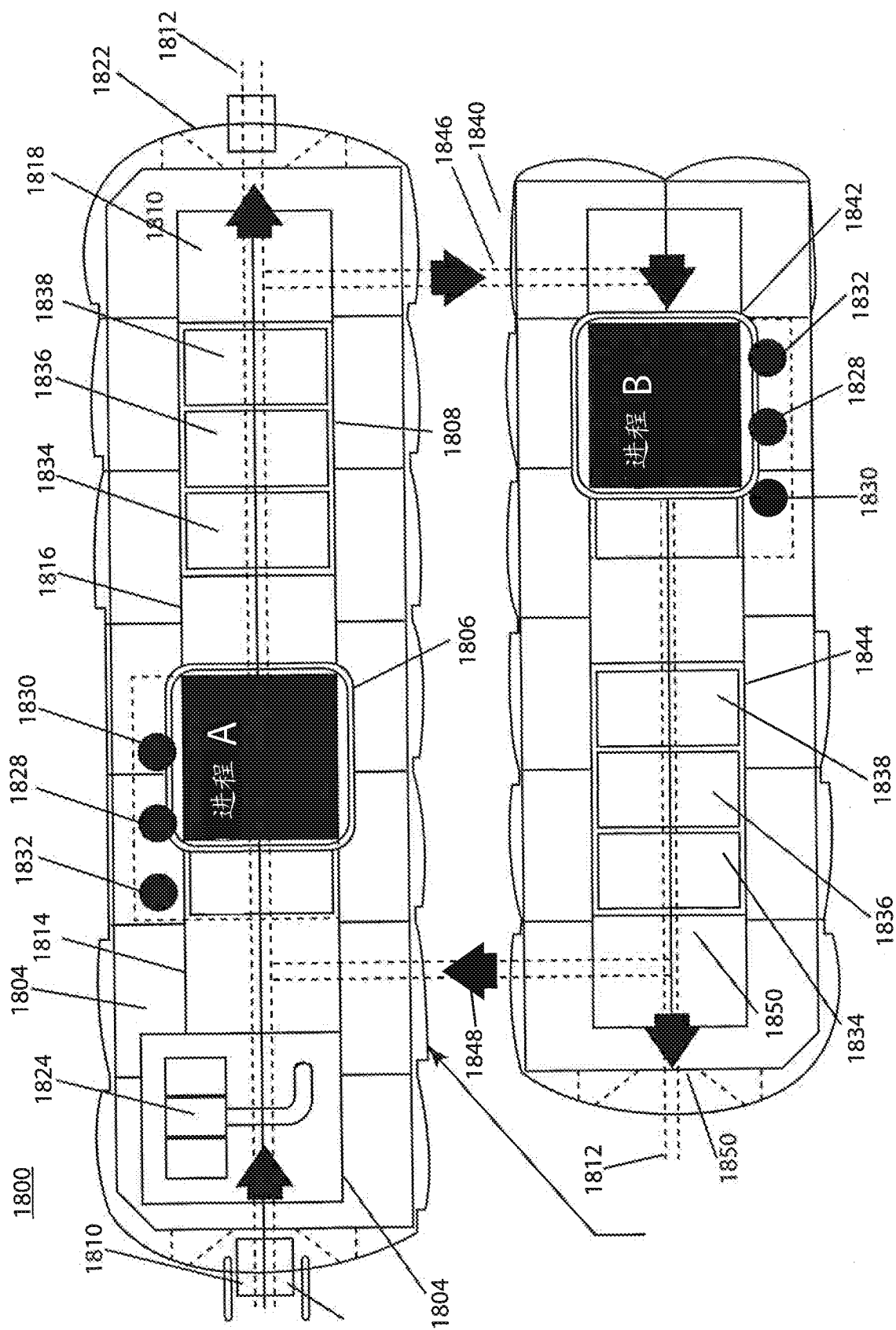


图 18

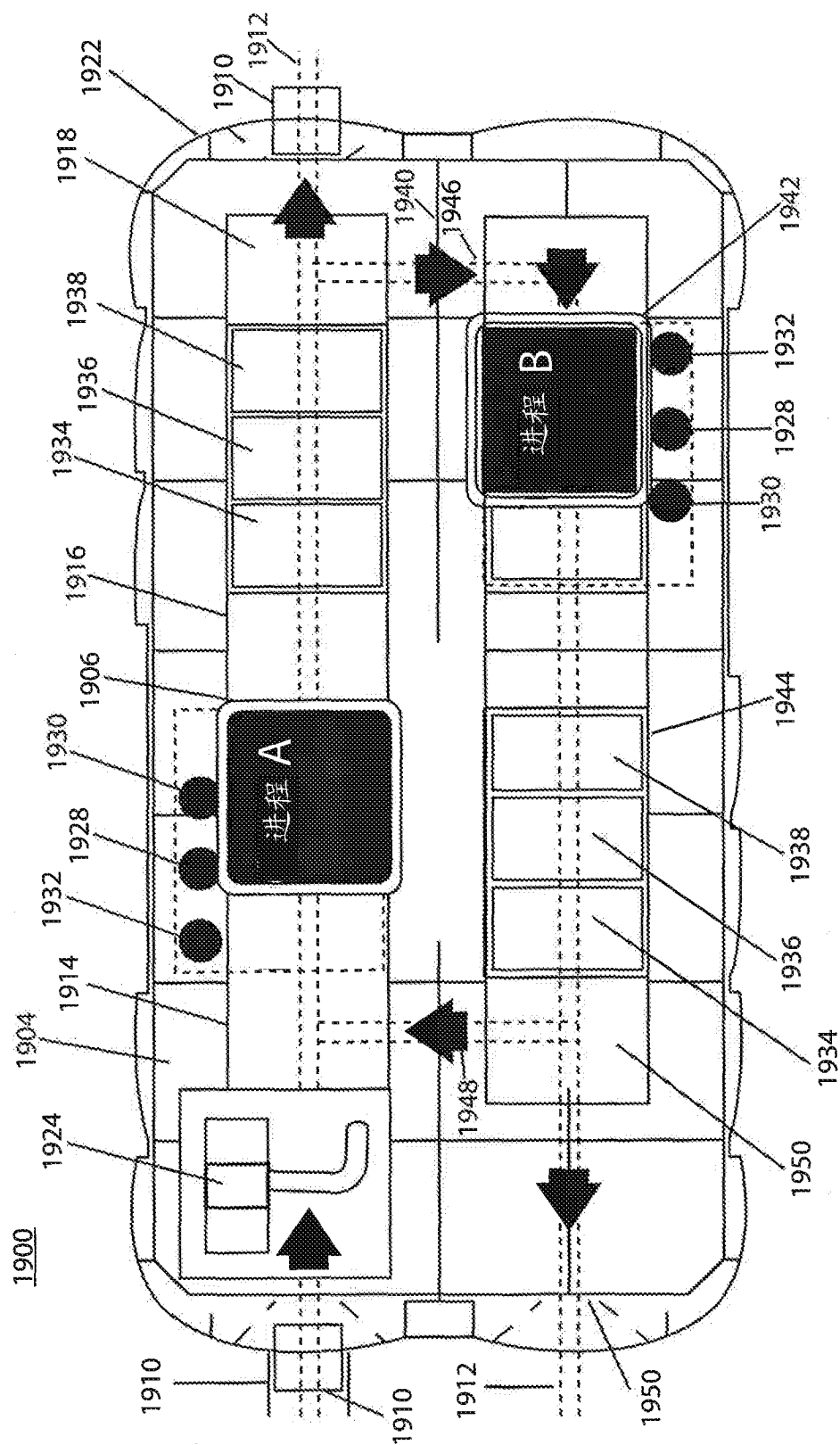


图 19