



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106185793 A

(43)申请公布日 2016.12.07

(21)申请号 201610591750.X

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2009.12.18

B81C 1/00(2006.01)

G02B 1/11(2015.01)

(30)优先权数据

61/141,517 2008.12.30 US

(62)分案原申请数据

200980157420.8 2009.12.18

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 莫塞斯·M·大卫

安德鲁·K·哈策尔

蒂莫西·J·赫布林克 余大华

张俊颖

(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 王潜 郭国清

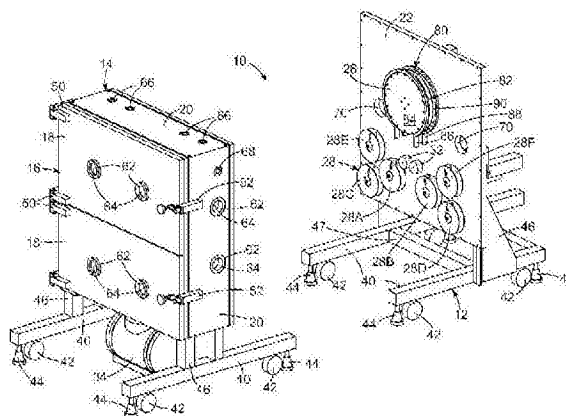
权利要求书2页 说明书20页 附图4页

(54)发明名称

纳米结构化制品和制备纳米结构化制品的方法

(57)摘要

本发明涉及纳米结构化制品和制备纳米结构化制品的方法。具体地,本发明提供了一种纳米结构化制品,其包括基质和纳米级分散相。纳米结构化制品具有无规纳米结构化各向异性表面。



1. 一种微结构化制品,其包括基质和纳米级分散相,并且具有无规纳米结构化各向异性表面,所述无规纳米结构化各向异性表面包括高宽比为5:1或更大的结构化微观粗糙度,其中所述微结构化制品具有沿x方向的长度,沿y方向的宽度和沿z方向的厚度,其中所述纳米结构化各向异性表面包括通常在z方向的纳米柱,且其中所述纳米柱中的大部分被来自基质中纳米级相的暴露的纳米级分散相所覆盖。

2. 根据权利要求1所述的制品,其中所述结构化微观粗糙度具有的高宽比为10:1或更大。

3. 根据权利要求2所述的制品,其中所述纳米级特征包括纳米柱。

4. 根据权利要求1所述的制品,其中所述基质包含聚合物。

5. 根据权利要求4所述的制品,其中所述基质包含聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、尼龙、硅氧烷、含氟聚合物、聚氨酯或其共混物或共聚物。

6. 根据权利要求1所述的制品,其中所述基质包含无机材料。

7. 根据权利要求6所述的制品,其中所述基质包含氧化硅或碳化钨。

8. 根据权利要求1所述的制品,其中所述基质包含合金或固溶体。

9. 根据权利要求1所述的制品,其中所述分散相包括纳米粒子、纳米管或纳米纤维。

10. 根据权利要求9所述的制品,其中所述分散相包括纳米粒子。

11. 根据权利要求10所述的制品,其中所述纳米粒子包括SiO₂、ZrO₂、TiO₂、ZnO、碳酸钙、硅酸镁、铟锡氧化物、锑锡氧化物、聚(四氟乙烯)或碳。

12. 根据权利要求11所述的制品,其中所述纳米粒子是被表面改性的。

13. 根据权利要求1所述的制品,其中所述分散相包括笼状分子、高支化分子、胶束或反胶束。

14. 根据权利要求13所述的制品,其中所述分散相包括笼状分子。

15. 根据权利要求14所述的制品,其中所述笼状分子是多面低聚倍半硅氧烷。

16. 根据权利要求1所述的制品,其中所述纳米结构化各向异性表面的表面反射率比未处理表面的表面反射率小50%或更小。

17. 根据权利要求16所述的制品,其中所述纳米结构化各向异性表面的反射百分比小于2%。

18. 根据权利要求17所述的制品,其中所述纳米结构化各向异性表面的反射百分比小于1%。

19. 根据权利要求1所述的制品,其中所述纳米结构化各向异性表面的透射百分比比未处理表面的透射百分比大2%或更大。

20. 根据权利要求1所述的制品,其中所述纳米结构化各向异性表面的水接触角小于20°。

21. 根据权利要求20所述的制品,其中所述纳米结构化各向异性表面的水接触角小于15°。

22. 根据权利要求21所述的制品,其中所述纳米结构化各向异性表面的水接触角小于10°。

23. 根据权利要求1所述的制品,其中所述制品还包括附着于所述纳米结构化各向异性表面的包括油墨、密封剂、粘合剂或金属的层或涂层。

24. 根据权利要求23所述的制品, 其中所述层或涂层与所述纳米结构化各向异性表面的粘附力优于与未处理表面的粘附力。

25. 根据权利要求1所述的制品, 其中所述纳米结构化各向异性表面比未处理表面多吸收2%或更多的光。

26. 根据权利要求1所述的制品, 其中所述纳米结构化各向异性表面的铅笔硬度大于2H。

27. 根据权利要求26所述的制品, 其中所述纳米结构化各向异性表面的铅笔硬度大于4H。

28. 根据权利要求1所述的制品, 其中所述基质内的所述分散相的浓度为1重量%和50重量%之间。

29. 根据权利要求1所述的制品, 其中在所述基质的表面处的所述分散相的浓度为5重量%和90重量%之间。

30. 根据权利要求1所述的制品, 其中在所述基质的表面处的所述分散相的浓度高于在所述基质内的所述分散相的浓度。

31. 根据权利要求1所述的制品, 其中所述制品还包括基板。

32. 根据权利要求31所述的制品, 其中所述基板是聚合物基板、玻璃基板或功能化装置。

33. 根据权利要求32所述的制品, 其中所述基板是光电功能化装置。

34. 根据权利要求33所述的制品, 其中所述基板是柔性的光电功能化装置。

35. 根据权利要求1所述的制品, 其中所述制品还包括含氟化合物排斥层。

36. 根据权利要求1所述的制品, 其中所述制品包括上面具有所述纳米结构化各向异性表面的微结构化表面。

37. 一种制备根据权利要求1或2所述的制品的方法, 该方法包括:

(a) 提供包括纳米分散相的基质; 和

(b) 使用等离子体对所述基质进行各向异性蚀刻, 以形成所述无规纳米结构化各向异性表面。

38. 根据权利要求37所述的方法, 其中所述基质被蚀刻至至少100nm的深度。

39. 一种制备根据权利要求1或2所述的制品的方法, 该方法包括:

(a) 提供包括纳米分散相的基质; 和

(b) 使用等离子体对所述纳米分散相的至少一部分进行蚀刻, 以形成无规纳米结构化各向异性表面。

40. 根据权利要求39所述的方法, 该方法还包括再次用等离子体处理所述纳米结构化表面。

41. 根据权利要求39所述的方法, 其中使用圆柱形反应性离子蚀刻按辊对辊的方式执行所述方法。

42. 根据权利要求39所述的方法, 其中在1毫托至20毫托的压力下执行所述蚀刻。

43. 根据权利要求39所述的方法, 其中所述等离子体是 C_3F_8/O_2 等离子体。

纳米结构化制品和制备纳米结构化制品的方法

[0001] 本申请是申请日为2009年12月18日、申请号为200980157420.8、发明名称为“纳米结构化制品和制备纳米结构化制品的方法”的中国发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及纳米结构化制品和制备纳米结构化制品的方法。具体地,本发明涉及可用作(例如)抗反射制品的纳米结构化制品。在另一方面,本发明涉及用于制备纳米结构化制品的方法。

背景技术

[0003] 每当光从一种介质进入另一种介质时,某一部分光被这两种介质之间的界面反射。例如,透光塑料基板上闪耀的光中约有4-5%被顶表面反射。

[0004] 已经采用了一些不同方法来降低聚合物材料的反射。一种方法是采用抗反射(AR)涂层例如由透明薄膜结构组成的多层反射涂层来减少反射,所述多层反射涂层中具有折射率极不相同的交替的层。然而,已证实难以使用AR涂层实现宽带抗反射。

[0005] 另一种方法涉及使用次波长表面结构(例如,次波长级表面光栅)实现宽带抗反射。然而,形成次波长表面结构的方法往往会是复杂且昂贵的批处理。例如,在美国专利申请公开No.2005/0233083中公开的方法涉及在低于0.5毫托的真空条件下用Ar/O₂等离子体轰击聚合物表面。因为这种对极度真空条件的要求,所以限制了该方法的商业可行性。

发明内容

[0006] 根据以上内容,我们认识到需要一种可供选择的方法来降低表面的反射率,特别是聚合物表面的反射率。此外,我们认识到,为了实现将表面的反射率降低到商业可用水平的方法,需要其相对简单并且成本低。

[0007] 简而言之,在一个方面,本发明提供了一种纳米结构化制品,其包括基质和纳米级分散相并且具有无规纳米结构化各向异性表面。

[0008] 如本文所使用的,“纳米级”是指亚微米(例如,约1nm和500nm之间);“纳米结构化”是指一个维度上为纳米级;并且“各向异性表面”是指具有高宽(也就是说,平均宽度)比为约1.5:1或更大(优选地,2:1或更大;更优选地,5:1或更大)的结构化微观粗糙度的表面。

[0009] 与包括相同基质材料和纳米分散相的未结构化制品相比,本发明的纳米结构化制品表现出反射率的显著降低。另外,本发明的纳米结构化表面可以是耐用的并且拥有耐刮擦性。本发明的纳米结构化制品的一些实施例还表现出额外所需的特性,如(例如)防雾性、容易清洁、抗微生物活性、亲水性或疏水性。

[0010] 在另一方面,本发明提供了一种制备无规纳米结构化表面的方法。一种方法包括提供包括纳米分散相的基质,以及使用等离子体对所述基质进行各向异性蚀刻,以形成无规纳米结构化各向异性表面。另一种方法包括提供包括纳米分散相的基质,以及使用等离子体对所述纳米分散相的至少一部分进行蚀刻,以形成无规纳米结构化表面。

[0011] 如本发明中所使用的,“等离子体”是指含有电子、离子、中性分子和自由基的被部分离子化的气态或流体态物质。

[0012] 本发明的方法可以在适度的真空条件(例如,约5毫托和约10毫托之间)下执行。其还可以使用圆柱形反应离子蚀刻(圆柱形RIE)按照辊对辊(也就是说,连续式)方法执行。

[0013] 因此,本发明满足现有技术中对相对简单且制造成本不高的AR表面的需要。

附图说明

[0014] 图1是本发明中可用的涂布设备的第一片断透视图。

[0015] 图2是从不同的有利位置看到的图1中设备的第二片断透视图。

[0016] 图3是从其含气腔体中取出的涂布设备的另一个实施例的片段透视图。

[0017] 图4是从不同的有利位置看到的图3中设备的第二透视图。

[0018] 图5是本发明的各向异性纳米结构化制品的扫描电镜照片。

[0019] 图6是本发明的另一个各向异性纳米结构制品的扫描电镜照片。

具体实施方式

[0020] 纳米结构化制品包括具有分散相的基质。基质或连续相可以包含聚合物材料、无机材料或者合金或固溶体(包括可混溶的聚合物)。

[0021] 可用聚合物材料包括热塑性塑料和热固性塑料。合适的热塑性塑料包括(但不限于)聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯乙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、热塑性聚氨酯、聚醋酸乙烯酯、聚酰胺、聚酸亚胺、聚丙烯、聚酯、聚乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚萘二甲酸乙二醇酯、苯乙烯丙烯腈、有机硅-聚乙二酰胺聚合物、含氟聚合物、环烯烃共聚物、热塑性弹性体等。

[0022] 合适的热固性物质包括(但不限于)烯丙基树脂、环氧树脂、热固性聚氨酯、有机硅或聚硅氧烷等。这些树脂可以由包括至少一种低聚聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的可聚合组合物的反应产物形成。通常,低聚聚氨酯(甲基)丙烯酸酯是多(甲基)丙烯酸酯。术语“(甲基)丙烯酸酯”用于表示丙烯酸和甲基丙烯酸的酯,并且“多(甲基)丙烯酸酯”表示含有不止一个(甲基)丙烯酸酯基团的分子,这与常常表示(甲基)丙烯酸酯聚合物的“聚(甲基)丙烯酸酯”形成对照。最通常地,多(甲基)丙烯酸酯是二(甲基)丙烯酸酯,但是还料想到采用三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯等等。

[0023] 低聚聚氨酯多(甲基)丙烯酸酯(例如)可以商品名为“Photomer6000系列”如“Photomer 6010”和“Photomer 6020”并且还可以商品名“CN 900系列”如“CN966B85”、“CN964”和“CN972”商购自Sartomer。低聚聚氨酯(甲基)丙烯酸酯还(例如)以商品名“Ebecryl8402”、“Ebecryl 8807”和“Ebecryl 4827”得自Surface Specialties。低聚聚氨酯(甲基)丙烯酸酯还可以通过化学式为OCN-R3-NCO的亚烷基或芳香族二异氰酸酯与多元醇的初始反应制成。最通常地,所述多元醇是化学式为HO-R4-OH的二醇,其中R3是C2-100亚烷基或亚芳基基团并且R4是C2-100亚烷基基团。接着,中间产物是聚氨酯二醇二异氰酸酯,该物质随后可以与(甲基)丙烯酸羟烷基酯发生反应。合适的二异氰酸酯包括2,2,4-三甲基己烯二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯。一般优选的是亚烷基二异氰酸酯。这种类型的特别优选的化合物可以由2,2,4-三甲基己烯二异氰酸酯、聚(己内酯)二醇和2-甲基丙烯酸羟乙酯

制成。在至少一些情况下,聚氨酯(甲基)丙烯酸酯优选地是脂族。

[0024] 可聚合的树脂可以是辐射固化性组合物,包括至少一种其它单体(也就是说,其不同于低聚聚氨酯(甲基)丙烯酸酯)。所述其它单体可以降低粘度和/或提高热机械特性和/或增大折射率。具有这些特性的单体包括丙烯酸类单体(也就是说,丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺)、苯乙烯单体和烯键式不饱和氮杂环。

[0025] 合适的丙烯酸类单体包括单体(甲基)丙烯酸酯。它们包括(甲基)丙烯酸烷基酯,如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、1-丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸叔丁酯。

[0026] 另外包括的是具有其它官能团的(甲基)丙烯酸酯。这类化合物的示例是2-(N-丁基氨基甲酰基)乙基(甲基)丙烯酸酯、2,4-二氯苯基丙烯酸酯、2,4,6-三溴苯基丙烯酸酯、丙烯酸三溴苯氧基乙酯、丙烯酸叔丁基苯酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸苯硫酯、丙烯酸苯硫基乙酯、烷氧基化的丙烯酸苯酯、丙烯酸异冰片酯和丙烯酸苯氧乙酯。四溴双酚A二环氧化物和(甲基)丙烯酸酯的反应产物也是适用的。

[0027] 其它单体还可以是单体的N-取代或N,N-双取代的(甲基)丙烯酰胺,尤其是丙烯酰胺。这些丙烯酰胺包括N-烷基丙烯酰胺和N,N-二烷基丙烯酰胺,尤其是含有C1-4烷基基团的那些丙烯酰胺。例子为N-异丙基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺和N,N-二乙基丙烯酰胺。

[0028] 其它单体还可以是多元醇多(甲基)丙烯酸酯。这类化合物通常由含有2-10个碳原子的脂族二元醇、三元醇和/或四元醇制备而成。合适的聚(甲基)丙烯酸酯的例子是乙二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、2-乙基-2-羟甲基-1,3-丙二醇三丙烯酸酯(三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、四丙烯酸二(三羟甲基丙烷)酯、四丙烯酸季戊四醇酯、对应的丙烯酸甲酯和所述多元醇的烷氧基化的(通常是乙氧基化的)衍生物的(甲基)丙烯酸酯。具有两个或更多个烯键式不饱和基团的单体可以用作交联剂。

[0029] 适于用作所述其它单体的苯乙烯系化合物包括苯乙烯、二氯苯乙烯、2,4,6-三氯苯乙烯、2,4,6-三溴苯乙烯、4-甲基苯乙烯和4-苯氧基苯乙烯。烯键式不饱和的氮杂环包括N-乙烯基吡咯烷酮和乙烯基吡啶。

[0030] 辐射固化性材料中的组分比例可以有所不同。通常,有机组分可以包括约30-100%的低聚聚氨酯多(甲基)丙烯酸酯,任何余量为其它(甲基)丙烯酸酯单体烯键式不饱和基团。

[0031] 可用作基质的无机材料包括(例如)玻璃、金属、金属氧化物和陶瓷。优选的无机材料包括氧化硅、氧化锆、五氧化钒和碳化钨。

[0032] 纳米级分散相是无规分散在基质内的不连续相。纳米级分散相可以包括纳米粒子(例如,纳米球)、纳米管、纳米纤维、笼状分子、高支化分子、胶束、反胶束等。优选地,分散相包括纳米粒子或笼状分子。更优选地,分散相包括纳米粒子。

[0033] 优选地,纳米粒子的平均直径范围为约1nm至约100nm。优选地,纳米粒子的平均直径为5nm、20nm或80nm。分散相的纳米粒子可以包括金属、金属氧化物、碳化物、氮化物、硼化物、卤化物、碳氟化合物固体等或其混合物。优选的材料包括SiO₂、ZrO₂、TiO₂、ZnO、碳酸钙、硅酸镁、铟锡氧化物、锑锡氧化物、碳、聚(四氟乙烯)等。优选地,纳米粒子包括SiO₂。

[0034] 基质中存在的纳米粒子的量按重量计可以为约1%至约60%或约10%至约40%。用于本发明材料中的二氧化硅可以商品名“Nalco Colloidal Silicas”如产品1040、1042、

1050、1060、2327和2329从Nalco Chemical公司(Naperville, Ill.)商购获得。合适的热解法二氧化硅包括(例如)商购自Evonik的商品名为“Aerosil series 0X-50”以及产品编号为-130、-150和-200的产品。其它胶态二氧化硅还可以命名“IPA-ST”、“IPA-ST-L”和“IPA-ST-ML”得自Nissan Chemicals。热解法二氧化硅还以“CAB-O-SPERSE 2095”、“CAB-O-SPERSE A105”和“CAB-O-SIL M5”商购自Cabot公司(Tuscola, Ill.)。用于本发明的组合物和制品中的氧化锆可以商品名“Nalco 00SS008”得自Nalco Chemical公司。

[0035] 经表面处理的纳米粒子可以在聚合性树脂中提供稳定的分散体。优选地,表面处理使纳米粒子稳定,使得这些粒子将很好地分散在可聚合树脂中,并且产生基本上均质的组合物。此外,可以使用表面处理试剂对纳米粒子的至少一部分表面上进行改性,从而使稳定的粒子在固化过程中可与可聚合的树脂共聚合或反应。

[0036] 优选地用表面处理剂处理纳米粒子。一般来讲,表面处理剂具有第一末端和第二末端,第一末端将连接至粒子表面(通过共价键、离子或强物理吸附作用),第二末端使粒子与树脂具有相容性,和/或在固化过程中与树脂反应。表面处理剂的实例包括醇、胺、羧酸、磺酸、膦酸、硅烷和钛酸盐。优选类型的处理剂部分由金属氧化物表面的化学性质确定。硅烷对于二氧化硅和其他硅质填料来说是优选的。硅烷和羧酸对金属氧化物(例如氧化铝)是优选的。表面改性可以在紧随与单体混合之后进行或在混合完成后进行。就硅烷而言,优选地,在粒子或纳米粒子被掺入到树脂中之前使硅烷与粒子或与纳米粒子表面发生反应。所需的表面改性剂的量取决于若干因素,例如:粒子大小、粒子类型、改性剂的分子量和改性剂类型。

[0037] 表面处理剂的代表性例子包括化合物,如(例如)异辛基三甲氧基硅烷、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯(PEG3TES)、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯(PEG2TES)、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、乙烯基三异丁氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷、疏丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酸、甲基丙烯酸、油酸、硬脂酸、十二酸、2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)乙酸(MEEAA)、 β -羧乙基丙烯酸酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧基苯基乙酸及它们的混合物。此外,以商品名“Silquest A1230”商购自OSI Specialties(Crompton South Charleston, W.V.)的专有硅烷表面改性剂也是合适的。

[0038] 胶态分散体中的颗粒表面改性可以以多种方式完成。该过程包括将无机被分散物与表面改性剂混合。可选的是,在此时可以加入助溶剂,如(例如)1-甲氧基-2-丙醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、N,N-二甲基乙酰胺和1-甲基-2-吡咯烷酮。所述助溶剂能够提高表面改性剂及经表面改性的微粒的溶解度。含有无机溶胶和表面改性剂的混合物随后在室温或升温的条件下通过混合来反应或者无需混合而反应。在一种方法中,混合物可以在约85°C下反

应约24小时而得到表面改性的溶胶。在将金属氧化物表面改性的另一种方法中,所述金属氧化物的表面处理可以优选地包括将酸分子吸附到粒子表面。重金属氧化物的表面改性优选地在室温下进行。

[0039] 使用硅烷对 ZrO_2 表面进行的改性可以在酸性条件或碱性条件下完成。一种情况是将硅烷在酸性条件下加热一段合适的时间。此时将分散体与氨水(或其他碱)混合。此方法允许从 ZrO_2 表面除去与酸抗衡的离子,并且允许与硅烷反应。在另一种方法中,使粒子从分散体中沉淀并与液相分离。

[0040] 表面改性剂的组合可能是有用的,其中所述改性剂中的至少一种具有可与可固化树脂共聚的官能团。例如,所述可聚合基团可为烯键式不饱和的或者易于开环聚合的环状官能团。烯键式不饱和聚合基团可以是(例如)丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或者乙烯基基团。易受开环聚合的环状官能团一般来说含有杂原子,例如氧原子、硫原子或氮原子,并且优选为含氧的三元环(例如环氧化物)。

[0041] 可用作纳米分散相的笼状分子包括多面低聚倍半硅氧烷分子,其是有机硅和氧的笼状杂交分子。多面低聚倍半硅氧烷(POSS)分子衍生自通过命名的共用体系和组合物与有机硅密切关联的化合物的连续演变分类。POSS分子具有两个独特的特征(1)化学组成是二氧化硅(SiO_2)和有机硅(R_2SiO)之间的杂交中间体($RSiO_{1.5}$)以及(2)在物理上,分子相对于聚合物尺寸较大并且其尺寸几乎等于大部分聚合物片断和线团(coil)。因此,POSS分子可以被当作可能的二氧化硅的最小粒子(约1nm-1.5nm)。然而,与二氧化硅或改性粘土不同,每个POSS分子包含通过共价键合的反应官能团,这些官能团适于聚合化或将POSS单体接枝到聚合物链。另外,POSS丙烯酸酯和丙烯酸甲酯单体适于紫外线(UV)固化。高官能度POSS丙烯酸酯和丙烯酸甲酯(例如,MA0735和MA0736)与UV可固化丙烯酸类和氨基甲酸酯丙烯酸类单体或低聚物可混溶以形成采用机械方式可固化的硬质涂膜,在该硬质涂膜中,POSS分子形成均匀分散在有机涂层基质中的纳米相。

[0042] 碳还可以采用纳米分散相,所述分散相的形式为石墨、碳纳米管、巴基球(bulky ball)或碳黑,例如在美国专利7,368,161(McGurran等人)中所描述的。

[0043] 可用于纳米分散相的另外的材料包括IrgastatTMP18(可购自Ciba公司(Tarrytown,NY))和Ampacet LR-92967(可购自Ampacet公司(Tarrytown,NY))。

[0044] 通常,在基质中存在的分散相的浓度在约1重量%和约50重量%之间,优选地,在约5重量%和约25重量%之间。

[0045] 本发明的纳米结构化制品具有纳米结构化的各向异性表面。纳米结构化的各向异性表面通常包括纳米特征结构,其高宽比为约2:1或更大;优选地,为约5:1或更大。在一些实施例中,高宽比甚至为50:1或更大、100:1或更大或者200:1或更大。纳米结构化的各向异性表面可以包括纳米特征结构,如(例如)纳米晶柱或纳米柱或者包括纳米晶柱或纳米柱的连续纳米壁。优选地,纳米特征结构具有大致垂直于基板的陡峭侧壁。在一些实施例中,大部分纳米特征结构被分散相材料覆盖。表面(与基质的内部相比)上分散相的浓度可以在约5重量%和约90重量%之间;优选地在约10重量%和约75重量%之间。在一些实施例中,分散相在基质表面处的浓度比在基质内部的浓度高。

[0046] 在一些实施例中,基质可以包含静电消耗的材料,以最小化灰尘和颗粒物的吸附进而保持表面质量。适于静电消耗的材料包括(例如)Stat-RiteTM聚合物如X-5091,M-809、

S-5530、S-400、S-403和S-680(可得自Lubrizol(Wickliffe,OH));3,4-聚乙撑二氧噻吩-聚苯乙烯磺酸(PEDOT/PSS)(可得自H.C.Starck(Cincinnati,OH));聚苯胺;聚噻吩;和PelestatTMNC6321和NC7530抗静电添加剂(可得自Tomen America Inc.(New York,NY))。

[0047] 通过对基质进行各向异性蚀刻,形成纳米结构化表面。例如,包括纳米级分散相的基质可以被设置为基板上的涂层。例如,基板可以是聚合物基板、玻璃基板或窗,或者是功能装置,如有机发光二极管(OLED)、显示器、光电装置等。包括分散相的基质可以被涂布在基板上并且通过使用本领域已知的方法如(例如)通过浇注辊进行的浇注固化、模压涂布、流动涂布或浸涂将其固化。所制备的涂层可以具有大于约1微米或优选地大于约4微米的任何所需厚度。另外,可以通过UV、电子束或热将涂层固化。或者,包括分散相的基质可以本身就是制品。

[0048] 在一些实施例中,包括纳米级分散相的基质的表面可以被微结构化。例如,可以用包括纳米分散相的可聚合基质材料涂布具有v型凹槽微结构化表面的基板并且通过等离子蚀刻进行处理,以在v型凹槽微结构化表面上形成纳米结构。或者,还可以通过等离子体蚀刻处理诸如菲涅耳透镜的微结构化制品或包括具有纳米分散相的微复制型晶柱或柱的微结构化制品,以在微结构上形成纳米结构。

[0049] 使用化学反应等离子体对基质进行各向异性蚀刻。例如,RIE工艺包括通过电磁场在真空下产生等离子体。源自等离子体的高能离子撞击或蚀刻掉基质材料。

[0050] 常规RIE系统由具有两个平行电极的真空腔组成,这两个电极为“通电电极”(或“样品载体电极”)和对向电极,它们用于产生使离子向着其加速的电场。通电电极位于真空腔底部,并且与真空腔的其余部分电隔离。要被纳米结构化的制品或样品被放置在通电电极上。反应气体物质可以(例如)通过真空腔顶部的小入口被加入真空腔,并且可以流出到真空腔底部的真空泵系统。通过向通电电极施加RF电磁场,在系统中形成等离子体。电磁场通常是使用13.56MHz的振荡器产生的,但是也可以使用其它RF源和频率范围。气体分子被打破并可以在等离子体中被离子化,并且向着通电电极加速以蚀刻样品。由于电压差大,造成离子被导向通电电极,使得离子与要蚀刻的样品发生碰撞。由于大部分离子是垂直传递的,导致样品的蚀刻轮廓基本上是各向异性的。优选地,通电电极小于对向电极,从而在邻近通电电极的整个离子鞘层上形成大的电压电势。优选地,蚀刻进行到大于约100nm的深度。

[0051] 处理压力通常保持低于约20毫托(优选地,低于约10毫托)而大于约1毫托。这个压力范围使得很容易以高性价比方式产生各向异性的纳米结构。当压力高于约20毫托时,蚀刻工艺变得更为各向同性,这是由离子能量的碰撞猝灭造成的。类似地,当压力低于约1毫托时,蚀刻速率变得非常慢,这是由反应物质密度的数值降低造成的。另外,变得非常需要进行抽气。

[0052] 蚀刻工艺的RF功率的功率密度的范围优选地为约0.1至约1.0瓦/cm³(优选地,约0.2至约0.3瓦/cm³)。

[0053] 所用气体的类型和用量将取决于要蚀刻的基质材料。反应气体物质需要选择性蚀刻基质材料而非分散相。可以使用另外的气体来增大碳氢化合物的蚀刻速率或增强非碳氢化合物材料的蚀刻。例如,可以将含氟气体如全氟甲烷、全氟乙烷、全氟丙烷、六氟化硫、三氟化氮等加入氧气中或者就其自身被引入以蚀刻材料,如SiO₂、碳化钨、氮化硅、非晶硅等。

同样地,可以加入含氯气体来蚀刻诸如铝、硫、碳化硼等之类的材料。碳氢化合物的气体,例如甲烷,可以用于蚀刻诸如砷化镓、镓、铟等之类的材料。可以加入惰性气体,特别是诸如氩气之类的重气体,以增强各向异性蚀刻工艺。

[0054] 有利地,还可以使用连续辊对辊工艺执行本发明的方法。例如,可以使用“圆柱形”RIE执行本发明的方法。圆柱形RIE利用旋转的圆柱形电极在本发明的制品表面上提供经各向异性蚀刻的纳米结构。

[0055] 通常,可以如下描述用于制备本发明的纳米结构化制品的圆柱形RIE。在真空容器内部设置由射频(RF)供电的可旋转圆柱形电极(“筒电极”)和接地的对向电极。对向电极可以包括其自身的真空容器。将包括蚀刻剂的气体供给到真空容器内,并且在筒电极和接地的对向电极之间点燃并维持等离子体。选择这些条件,使得充分的离子轰击被引导为垂直于筒电极的外周。然后,包括含有纳米分散相的基质的连续制品可以卷绕筒的外周并且可以沿着与制品平面垂直的方向蚀刻基质。基质的形式可以是制品上如(例如)膜或幅材上的涂层,或者基质可以自身就是制品。可以控制制品的暴露时间,以得到所得纳米结构的预定蚀刻深度。可以在大致10毫托的工作压力下执行这个工艺。

[0056] 图1和图2示出可用于本发明方法的圆柱形RIE设备。用于等离子生成和离子加速的公共元件被一体标注为10。这个RIE设备10包括:支撑结构12;外壳14,其包括在其内限定内部腔体24的一个或多个门18的前面板16、侧壁20和背板22,所述内部腔体24被划分为一个或多个隔室;筒26,其按可旋转的方式固定在腔体内;多个卷轴机构,其按可旋转的方式固定在腔体内并且被统称为28;驱动机构37,其用于按可旋转的方式驱动筒26;惰辊32,其按可旋转的方式固定在腔体内;和真空泵34,其流动连接到腔体。

[0057] 支撑结构12是本领域已知的用于按所需构型(在这种情况下,是指垂直竖式方式)支撑外壳14的任何部件。如图1和图2中所示,外壳14可以是两部件式外壳,如以下更详细描述。在这个实施例中,支撑结构12包括横向支撑件40,该横向支撑件附着于两部件式外壳的每侧以支撑设备10。具体来讲,横向支撑件40包括轮42和可调节腿部44,用于分别移动和支撑设备10。在图1和图2所示的实施例中,横向支撑件40通过附着支撑件46附着于外壳14的每侧。具体来讲,横向支撑件40通过附着支撑件46连接到一个侧壁20,即底部侧壁而外壳14另一侧的横向支撑件40通过附着支撑件46连接到背板22。如图1中所示,在设备10右手侧的横向支撑件40之间设置附加横梁47。这样可以提供额外的结构加固。

[0058] 外壳14可以是任何提供受控环境的部件,其能被抽气,在被抽气后能容纳引入的气体,能由气体生成等离子体,能进行离子加速和蚀刻。在图1和图2所示的实施例中,外壳14具有包括前面板16、四个侧壁20和背板22的外壁。外壁限定出具有中空内部的箱体,该箱体被表示为腔体24。采用本领域已知的任何方式将侧壁20和背板22紧固在一起,以使侧壁20和背板22相互刚性固定,这样的方式足以允许对腔体24进行抽气、容纳生成等离子体的流体、生成等离子体、离子加速和蚀刻。前面板16没有以固定不动的方式固定,以提供进入腔体24的通路来加载和卸载基板材料并进行维护。前面板16被分成借助铰链50(或等效的连接部件)连接到一个侧壁20的两个板以限定一对门18。优选地,通过使用真空密封件(例如,O形环)将这些门密封于侧壁20的边缘。锁紧机构52将门18选择性固定于侧壁20,其可以是任何机构,这些机构能够按照允许对腔体24抽气、贮存生成等离子体的流体、生成等离子体、离子加速和蚀刻的方式将门18固定于壁20。

[0059] 在一个实施例中,腔体24被隔离壁54分成两个隔室56和58。壁54中的通道或孔60提供了流体通道或者隔室之间的基板。或者,腔体可以只是一个隔室或者三个或更多个隔室。优选地,腔体只是一个隔室。

[0060] 外壳14包括具有多个观察口62,高压透光的聚合物型板64以可密封的方式覆盖口62,以允许观察其内发生的蚀刻工艺。外壳14还包括多个传感器口66,各种传感器(例如,温度、压力等)可以固定在这些传感器口66中。外壳14还包括为导管连接件设置的入口端口68,流体可以根据需要通过所述导管连接件引入腔体24。外壳14还包括允许气体和液体从腔体24中泵出或者说是排出的泵口70和72。

[0061] 所示出的泵34悬浮于一侧20,优选地,悬浮于底部(如图2中所示)。泵34可以是(例如)涡轮分子泵,其流动连接到外壳14内的受控环境。可以使用诸如扩散泵或低温泵之类的其它泵对下面的泵58抽气并且保持其内的工作压力。优选地,执行蚀刻步骤的过程中的工艺压力被选定为在约1毫托和约20毫托之间,以提供各向异性蚀刻。滑动阀73沿着这个流动连接设置并且可以选择性交叉或阻碍泵34与外壳14内部之间的流体连通。滑动阀73可在泵口62上移动,使得泵口62可以相对于与泵34的流体连通被完全打开、部分打开或关闭。

[0062] 优选地,筒26是具有环形表面82和两个平面端面84的圆柱形电极80。电极可以由任何导电材料制成并且优选地是金属,如(例如)铝、铜、钢、不锈钢、银、铬或任何一种或多种以上金属的合金。优选地,电极是铝,这是因为其易于制造、低溅镀产率和低成本。

[0063] 筒26进一步被构造成包括非涂布的导电区域以及非导电的绝缘区域,所述导电区域允许电场向外扩散,所述绝缘区域用于防止电场扩散并因此将膜涂层限于电极的非绝缘部分或导电部分。电学上非导电材料通常是绝缘体,如聚合物(例如,聚四氟乙烯)。本发明的普通技术人员可以设想到各种实施例,这些实施例实现这种电学上的非导电目的以只提供小通道(通常是待涂布的基板的宽度)作为导电区域。

[0064] 图1示出筒26的实施例,其中,筒26的环形表面82和端面84被电学上非导电或绝缘的材料涂布,除了在环形表面82中的环形通道90保持未涂布因此保持电学上导电。另外,一对暗区屏蔽件86和88覆盖环形表面82上的绝缘材料,并且在一些实施例中,覆盖端面84。绝缘材料限制电极中会沿着其出现等离子体生成和负偏压的表面区域。然而,由于绝缘材料有时会由于离子轰击而变脏,因此暗区屏蔽件86和88可以覆盖部分或全部绝缘材料。这些暗区屏蔽件可以由诸如铝之类的金属制成,但是其不充当导电介质,因为它们通过采用绝缘材料(未示出)与电极分隔开。这样就能将等离子体限制于电极区域。

[0065] 在图3和图4中示出筒26的另一个实施例,其中,筒26包括一对固定于筒26的环形表面82的绝缘环85和87。在一些实施例中,绝缘环87是用于也覆盖端面84的顶盖。螺栓92将支撑部件94固定于背板22,所述支撑部件被实现为平板或带子。螺栓92和支撑部件94可以有助于支撑筒26的各个部件。在固定于环形表面82后,这对绝缘环85和87限定被实现为通道90的被暴露的电极部分。

[0066] 在任何情况下,在所有区域中通过绝缘材料按某种方式覆盖电极80,除了基板接触电极的区域(也就是说,接触电极的等离子体暗区限制(例如,约3mm)或者位于其内)之外。这样限制了可以与基板紧密接触的被暴露的电极部分。电极的剩余部分被绝缘材料覆盖。当电极被通电并且电极变为相对于所得等离子体负偏压时,这种相对较厚的绝缘材料防止对其覆盖的表面进行蚀刻。结果,蚀刻限于未覆盖的区域(也就是说,没有被绝缘材料

覆盖的区域,通道90),所述未覆盖的区域优选地被相对较薄的基板材料覆盖。

[0067] 参照图1和图2,筒26以可旋转的方式通过背板22中的孔内固定的磁流体馈通和旋转接头38(或等效机构)而固定在背板22上。磁流体馈通和旋转接头提供与标准的冷却剂流体导管和电线分开的流体和电连接,以在旋转期间保持可旋转筒26的冷却剂通道和导电电极中空,同时保持真空密封。旋转接头还提供必要的力来旋转筒,这个力由任何驱动部件(如)无刷直流伺服电机提供。筒26与背板22和导管和电线的连接可以由能够提供这种连接的任何部件执行,并且这种连接不限于磁流体馈通和旋转接头。这种磁流体馈通和旋转接头的一个例子是由Ferrofluidics公司(Nashua,N.H.)制造的内径为两英寸(约5cm)的中空轴馈通。

[0068] 筒26由驱动组件37以可旋转的方式驱动,该驱动组件可以是能够将旋转运动转移到筒26的任何机械和/或电系统。在图2所示的实施例中,驱动组件37包括电机33,其中传动轴终止于传动皮带轮31,该皮带轮31采用机械方式连接到与筒26刚性连接的传动皮带轮39。皮带35(或等效结构)将旋转运动从传动皮带轮31传递到传动皮带轮39。

[0069] 多个卷轴机构28以可旋转的方式固定于背板22。多个卷轴机构28包括具有一对基板线轴28A和28B的基板卷轴机构,并且在一些实施例中,还可以包括具有一对间隔幅材线轴28C和28D的间隔幅材卷轴机构以及具有一对掩盖幅材线轴28E和28F的掩盖幅材卷轴机构,每对线轴均包括一个递送线轴和一个收集线轴。如图2所表现出的,至少每个收集卷轴28B、28D和28F包括以机械方式与其连接的驱动机构27,如,如下所述用于供应旋转力以在蚀刻期间根据需求选择性旋转卷轴的标准电机。另外,在选择实施例中的每个递送卷轴28A、28C和28E包括张紧装置,用于向幅材和/或驱动机构29提供拉紧力。

[0070] 各卷轴机构包括递送和收集线轴,所述线轴可以位于彼此相同或不同的隔室中,继而可以是或者可以不是电极所处的同一隔室。各线轴具有标准构造,其中轴向杆和轮圈从限定凹槽的各端径向延伸,细长构件(在这种情况下,是指基板或幅材)在凹槽中卷曲或卷缠。每个线轴以可固定不动的方式固定到以可密封方式贯穿背板22的可旋转杆上。就待驱动的线轴而言,杆通过机械方式连接到电机27(例如,无刷直流伺服电机)。就未被驱动的线轴而言,线轴只是通过连接件29以可旋转方式连接到背板22,并且可以包括用于防止松弛的张紧机构。

[0071] RIE设备10还包括以可旋转方式固定在腔体内的惰辊32和流动连接到腔体的泵34。惰辊将基板从基板线轴28A引导到筒26上的通道90再从通道90引导到收集基板线轴28B。另外,当使用间隔幅材和掩盖幅材时,惰辊32将这些幅材和基板分别从基板线轴28A和掩盖幅材线轴28E引导到通道90再从通道90引导到收集基板线轴28B和收集掩盖幅材线轴28F。

[0072] RIE设备10还包括温控系统,用于通过磁流馈通38向电极80供应温控流体。温控系统可以设置在设备10上或者可供选择地由单独的系统提供并且借助导管泵入设备10,只要保证温控流体与电极80内的通道流动连接即可。温控系统可以根据需要加热或冷却电极80,以为电极提供正确的蚀刻温度。在一个优选的实施例中,温控系统是使用冷却剂的冷却剂系统,所述冷却剂系统如(例如)水、乙二醇、氯氟化碳、氢氟醚和液化气(例如,液氮)。

[0073] RIE设备10还包括流动连接到抽气口(一个或多个)70的抽气泵。这种泵可以是能够对腔体进行抽气的任何真空泵,如罗茨鼓风机、涡轮分子泵、扩散泵或低温泵。另外,可以

通过机械泵协助或支持这种泵。抽气泵可以设置在设备10上或者可供选择地可以被设置为单独的系统并且流动连接到腔体。

[0074] RIE设备10还包括液料机,其优选的形式为控制用于生成薄膜的流体的大流量控制器,在对腔体进行抽气之后,所述流体被泵入腔体。液料机可以设置在设备10上或者可供选择地可以被设置为单独的系统并且流动连接到腔体。在蚀刻期间,液料机向腔体提供正确容积量或大流量的流体。蚀刻气体可以包括(例如)氧气、氩气、氯、氟、四氟化碳、四氯化碳、全氟甲烷、全氟乙烷、全氟丙烷、三氟化氮、六氟化硫、甲烷等。有利地,可以使用这些气体的混合物来增强蚀刻工艺。

[0075] RIE设备10还包括借助电端子30与电极80电连接的电源。电源可以设置在设备10上或者可供选择地可以被设置在单独的系统上并且借助电端子电连接到电极(如图2中所示)。在任一种情况下,电源是任何能够供应足够功率的功率生成或传输系统。(参见下文的讨论)。

[0076] 尽管各种电源都是可行的,但是RF功率是优选的。这是因为这种频率高得足以在适当构造的通电电极上形成自偏压,但是没有高得足以在所得等离子体中产生驻波。RF功率可逐渐变高以用于高输出(宽幅材或基板,快速的幅材速度)。当使用RF功率时,电极上的负偏压是负的自偏压,也就是说,不需要使用单独的电源诱导电极上的负偏压。因为RF功率是优选的,所以余下的讨论部分将排他性地关注这一点。

[0077] RF电源以范围为0.01MHz至50MHz优选地13.56MHz或者其任何整数(例如,1、2或3)倍的频率给电极80供电。这种RF功率在供应到电极80时在腔体内由气体生成等离子体。RF电源可以是通过网络连接到电极上的RF发生器,例如13.56兆赫振荡器,所述网络用来使得电源的阻抗与传输线路的阻抗(其通常是约50欧姆)相匹配以便有效地通过共轴传输线路传输RF功率。

[0078] 在向电极施加RF功率时,建立了等离子体。在15RF等离子体中,通电电极变得相对于等离子体负偏置。这种偏压的范围通常在500伏至1400伏。这种偏置造成等离子体内的离子向着电极80加速。加速的离子蚀刻与电极80接触的制品,如以下更详细描述。

[0079] 在操作过程中,需要进行蚀刻的基板的满线轴套在杆上插入作为线轴28A。这些线轴的入口被设置为穿过下门18,因为在图1和图2中,线轴位于下隔室58中而蚀刻发生在上隔室56中。另外,空线轴被与基板固定线轴相对地紧固作为线轴28B,以在蚀刻发生后用作收集线轴。

[0080] 如果希望间隔幅材在卷绕或退绕期间使基板免遭损坏,则间隔幅材递送和/或收集线轴可以被设置为线轴28C和28D(但是附图所示的线轴的具体位置并不是关键因素)。类似地,如果需要蚀刻按图案或者说是局部方式进行,则可以将掩盖幅材设置在作为线轴28E的输入线轴上,并且空线轴被设置为作为线轴28F的收集线轴。

[0081] 在设置了具有和不具有基板或幅材的所有线轴之后,其上将出现蚀刻的基板(和将与其一起围绕电极行进的任何掩盖幅材)被织造或者说是通过系统被拉到收集卷轴。间隔幅材通常没有通过系统织造,而是替代地在这个步骤之前与基板分开和/或在这个步骤之后就设置。基板特别缠绕通道90中的电极80,由此覆盖被暴露的电极部分。基板被充分拉紧,以保持接触电极并且在电极旋转时与电极一起移动,使得基板的长度一直接触电极,以供蚀刻使用。这样使得基板按照从辊的一端到另一端的连续工艺被蚀刻。基板保持就位以

供蚀刻使用并且下门18被密封闭合。

[0082] 对腔体24进行抽气,以去除所有空气和其它杂质。在蚀刻剂气体混合物被泵入抽气腔体之后,设备为开始蚀刻工艺准备就绪。RF电源被激活以向电极80提供RF电场。这种RF电场造成气体变得离子化,从而导致形成其内具有离子的等离子体。这具体是使用13.56MHz振荡器产生的,但是也可以使用其它RF电源和频率范围。

[0083] 在生成等离子体后,由于以RF功率向电极继续供电,在电极80上产生负直流偏压。这种偏压造成离子向着电极80的非绝缘电极部分90(电极的剩余部分是绝缘的或者是被屏蔽的)加速。离子沿着与电极80的通道90接触的基板长度选择性地蚀刻基质材料(与分散相比),从而造成对基板长度上的基质材料进行各向异性蚀刻。

[0084] 为了连续进行蚀刻,驱动收集线轴,以拉动基板和任何掩盖覆盖通过上隔室54并覆盖电极80,使得在与环形通道90接触的任何未掩盖的基板部分上出现对基质的蚀刻。因此,连续拉动基板通过上隔室,而连续的RF电场施加在电极上并且在腔体内存在足够的反应气体。结果是对细长基板进行连续蚀刻,并且基本上只对基板进行。蚀刻没有出现在电极的绝缘部分上,蚀刻也没有出现在腔体内的其它地方。为了防止供给到等离子体的激活功率在圆柱形电极的端板中扩散,可以使用接地的暗区屏蔽件86和88。暗区屏蔽件86和88可以具有任何形状、尺寸并且可以是有利于降低潜在污染的材料。在图1和图2所示的实施例中,暗区屏蔽件86和88是装在筒26上的金属环和其上的绝缘体。暗区屏蔽件86和88不会由于其中暗区屏蔽件86和88接触筒26的区域中的覆盖筒26的绝缘材料而偏置。该环状实施例中的暗区屏蔽件还包括其每端的凸块,这些凸块以非环形方式背离筒26延伸。这些凸块可以有助于基板在通道90内对准。

[0085] 优选地,在整个工艺中,温控系统抽吸流体以使其穿过电极80,以将电极保持在所需温度。通常,这涉及如上所述用冷却剂冷却电极,尽管在一些情况下可能需要的是加热。另外,由于基板直接接触电极,因此通过这种冷却系统控制从等离子体到基板的热传递,从而允许涂布热敏膜,如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等。

[0086] 在完成蚀刻工艺后,线轴可以从将其支撑在壁上的轴上取下。上面具有纳米结构化制品的基板位于线轴28B上并且准备就绪。

[0087] 在本发明的纳米化制品的一些实施例中,纳米结构化制品包括附加层。例如,制品可以包括附加含氟化合物层,用于得到提高拒水和/或拒油特性的制品。纳米结构化表面还可以被后处理(例如,采用另外的等离子体处理)。等离子体后处理可以包括表面改性,用于改变纳米结构上可能存在的化学官能团或沉积增强纳米结构性能的薄膜。表面改性可以包括附连甲基、氟化物、羟基、碳酸基、羧基、硅烷醇、胺或其它官能团。所沉积的薄膜可以包括碳氟化合物、类玻璃、类金刚石、氧化物、碳化物、氮化物或其它材料。当应用表面改性处理时,由于经各向异性蚀刻的纳米结构化表面的表面积大,导致表面官能团的密度高。当使用胺官能团时,诸如抗体、蛋白、酶等之类的生物试剂可以容易地接枝到胺官能团。当使用硅烷醇官能团时,由于硅烷醇基团的密度高,导致硅烷化学剂可以容易地施用于纳米结构化表面。基于硅烷化学剂的抗微生物的、容易清洁并且抗污染的表面处理是商购获得的。抗微生物的处理可以包括具有硅烷端基的季铵化合物。容易清洁的化合物可以包括碳氟化合物处理,如全氟聚醚硅烷、六氟环氧丙烷(HFPO)硅烷等。抗污染处理可以包括聚乙二醇硅烷。当使用薄膜时,这些薄膜可以为纳米结构提供额外耐久性,或者根据薄膜的折射率提供独

特的光学效应。薄膜的特定类型可以包括类金刚石碳(DLC)、类金刚石玻璃(DLG)、非晶硅、氮化硅、等离子体聚合化的硅油、铝、铜等。

[0088] 本发明的纳米化制品可以表现出一种或多种所需特性,如抗反射特性、光吸收特性、防雾特性、改进的粘附力和耐久性。

[0089] 例如,在本发明的一些实施例中,纳米结构化各向异性表面的表面反射率比未处理表面的表面反射率小约50%或更小。如本文参照表面特性对比所使用的,术语“未处理表面”是指包括相同基质材料和相同纳米分散相(与正对比的本发明的纳米结构化表面相同)但没有纳米结构化各向异性表面的表面。

[0090] 在本发明的一些实施例中,纳米结构化各向异性表面的反射百分比小于约2%(优选地,小于约1%),如使用以下实例部分中描述的“测量平均反射百分比”方法所测得的。

[0091] 同样,在本发明的一些实施例中,纳米结构化各向异性表面的透射百分比比未处理表面的透射百分比大约2%或更大,如使用以下实例部分中描述的“测量平均透射百分比”方法所测得的。

[0092] 在本发明的其它实施例中,纳米结构化各向异性表面的水接触角小于约20°(优选地,小于约15°,更优选地,小于约10°),如使用以下实例部分中描述的“水接触角测量”方法所测得的。

[0093] 在本发明的其它实施例中,纳米结构化各向异性表面比未处理表面多吸收约2%或更多的光。

[0094] 在本发明的又一个实施例中,纳米结构化各向异性表面的铅笔硬度大于约2H(优选地,大于约4H),如根据ASTM D-3363-05所测定的。

[0095] 本发明的一些实施例还包括附着于纳米结构化各向异性表面的层或涂层,包括(例如)油墨、密封剂、粘合剂或金属。所述层或涂层与本发明的纳米结构化各向异性表面的粘附性可以高于与未处理表面的粘附性。

[0096] 本发明的纳米结构化制品可用于多种应用,包括(例如)显示应用(例如,液晶显示器(LCD)、发光二极管(LED)显示器或等离子体显示器);光提取;电磁干扰(EMI)屏蔽、眼用透镜;面部屏蔽透镜或膜;窗口膜;建筑应用的抗反射、建筑应用或交通指示牌等等。本发明的纳米结构化制品还可用于太阳能应用,如太阳能膜和菲涅尔透镜。它们可以用作太阳能热液体/空气热面板或任何太阳能吸收装置的前表面;用于具有含附加纳米级表面结构的微观柱或宏观柱的太阳能热吸收表面;用于由非晶二氧化硅光电电池或CIGS光电电池制成的柔性太阳能光电电池的前表面;并且用于在柔性光电电池顶部上施用的膜的前表面。

[0097] 在本发明的另一个实施例中,可以使用等离子体蚀刻掉纳米相,以形成纳米结构化(或纳米多孔)表面。这种方法可以使用大体如上所述的平面RIE或圆柱形RIE执行,但是使用选择性蚀刻来有助于蚀刻纳米分散相而非基质(也就是说,通过选择蚀刻分散相材料而非基质材料的气体)。

[0098] 实例

[0099] 下面的实例进一步说明本发明的目的和优点,但这些实例中列举的具体材料及其量以及其他条件和细节不应被解释为是对本发明的不当限制。

[0100] 等离子体处理

[0101] 通过使用美国专利No.5,888,594(David等人)中描述的等离子体处理系统并进行

一些修改来得到本发明的各向异性纳米结构。筒电极的宽度增加至14.5(36.8cm)并且等离子体系统内两个隔室之间的间距消失,使得通过采用涡轮分子泵执行所有抽吸步骤,因此抽吸步骤在比等离子体处理常规进行的工作压力低得多的工作压力下操作。

[0102] 将聚合物膜的卷安装在腔体内,所述膜卷绕筒电极并且固定于筒相对侧的收集辊。退绕和收集张力保持在3磅。腔体门关闭并且腔体被抽吸以降低至 5×10^{-4} 托的基础压力。在以下实例中描述的各种条件下,将纯氧气或与氧气混合的氩气或者与氧气混合的全氟丙烷的气体混合物引入腔体。工作压力标称为10毫托。通过向筒施用射频功率使等离子体在2000瓦的功率下启动并且筒开始旋转,使得膜按以下实例中所述的所需速度传输。或者,聚合物膜的片材系到筒电极的边缘。筒以恒定速度旋转,然后采用不同的时间长度进行等离子体处理。

[0103] 平均反射百分比的测量

[0104] 使用PerkinElmer Lambda 950UV-VIS-NIR扫描分光光度计测量经等离子体处理的表面的平均反射百分比(%R)。每种膜的一个样品是通过将Yamato黑色乙烯条带#200-38(Yamato Black Vinyl Tape#200-38)(得自Yamato International Corporation, Woodhaven, MI)覆于样品背面来制备的。将其两面具有预定透射率和反射率的透光聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)膜用于建立黑色条带的反射百分比。使用辊将黑色条带与样品背面层合,以确保黑色条带和样品之间无气泡。为了由积分球检测器测量前表面的总反射百分比(镜面反射和漫反射),将样品放置在机器中,使得非条带侧对着孔。以 8° 的入射角测量反射百分比,并且通过减去波长范围为400-800nm的黑色条带的反射百分比来计算平均反射百分比。

[0105] 平均透射百分比的测量

[0106] 用内部构建的机器测量平均透射百分比。该机器使用采用稳定电源供电的石英卤钨(QTH)灯和定制的4"(10.2cm)Spectralon™球作为光源,以使用D/0几何体测量样品透射率。有两种检测器:硅CCD用于可见和近红外(NIR)并且InGaAs二极管阵列用于NIR的剩余部分。将具有Czerny-Turner光学布局和单个光栅的单个摄谱仪用于每个检测器上的光色散。这样就能够对膜样品进行光学透射率测试,其中对于380nm至1700nm的波长范围,入射测量角度在0度和60度之间变化。以垂直入射角测量透射率,计算平均透射百分比并且在记录以下实例中针对波长范围为400-800nm的平均透射百分比。

[0107] 水接触角测量

[0108] 用静态接触角测量装置测量水接触角。该机器装配了数码相机、自动液体分配器和样品镜台,从而允许借助水滴的自动化放置的不用到手的接触角。液滴形状被自动拍摄,然后通过计算机借助滴形分析来进行分析,以测定静态接触角。

[0109] 实例1

[0110] 根据美国专利No.5,104,929(Bilkadi)中描述的方法,由Nalco2327、SR444(季戊四醇三丙烯酸酯)、A-174(甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)和Irgacure™184(光引发剂)制成40重量%的20nm的二氧化硅粒子填充的丙烯酸类树脂涂层。然后,用异丙醇(IPA)稀释涂层制剂,以形成50重量%的溶液。然后,将涂层制剂涂布在原始的2密耳PET膜上。用注射器将溶液泵入涂层模具中,通过使之穿过设置在120℃下的烘箱来干燥涂层然后用UV源进行固化。所得的固化涂层的厚度大约为4微米。通过氧等离子体采用不同的处理时间(30、

60、90、120、150和180秒)处理样品。测量平均反射百分比并将其记录在表1中。样品2-7得到显著的反射率降低并且90秒的处理提供了最佳的反射表现。

[0111] 表1实例1的经等离子体处理的样品的反射结果

[0112]

样品	1	2	3	4	5	6	7
O ₂ 等离子体处理时间(秒)	0(对照)	30	60	90	120	150	180
平均反射百分比(400-800nm)	4.58	1.42	1.18	1.04	1.36	1.69	1.95

[0113] 实例2

[0114] 将SR295(季戊四醇四丙烯酸酯)(240gm)、SR238(己烷二醇二丙烯酸酯)(240gm)和SR506(异冰片丙烯酸酯)(120gm)结合并混合。将5nm的二氧化硅颗粒Nalco 2326(400gm)装入1夸脱的广口瓶中。将1-甲氧基-2-丙醇(450gm)、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(27.82gm)和5%Prostab 5128(阻胺氮氧化物抑制剂)水溶液(0.23gm)混合在一起并且边搅拌边加到胶态分散体中。将广口瓶密封并且将其加热至80℃保持16小时。经表面改性的二氧化硅分散体(1166gm)、SR295、SR238和SR506的树脂混合物(70gm)以及5%Prostab水溶液(058gm)被组合并混合。借助旋转蒸发从混合物中去除水和1-甲氧基-2-丙醇。由此生成澄清的SiO₂树脂混合物的组合物(184.6gm)。制剂中改性二氧化硅的重量百分比为约60重量%。通过用Nalco 2327取代Nalco2326,采用相同的工序制备20nm的二氧化硅颗粒浓度。在丙烯酸类树脂硬质涂膜制剂中,针对各种浓度的二氧化硅纳米粒子,用SR295、SR238和SR506的混合物稀释纳米粒子填充的树脂。然后,将硬质涂膜施用于原始的5密耳PET膜,使得在根据表2的丙烯酸类树脂涂层混合物中二氧化硅纳米粒子具有两种不同的粒度(5nm和20nm)以及各种浓度(10重量%、20重量%、40重量%和50重量%)。接着,在对应于不同处理时间(30、60、90、120、150和180秒)的各种幅材速度(10、5、3.3、2.5、1.7和1.3英尺/分钟)下进行一侧等离子体处理。测量一侧被处理的样品的透射光谱并且计算400-800nm的波长范围内的平均透射百分比并且将其记录在表2中,并且在以下表3中记录对应的透射率增强结果。

[0115]

表 2: 实例 2 的经等离子体处理的样品的透射率结果

			400-800nm 内的平均透射百分比																								
			在RIE之前	在 RIE 之后																							
				O2 (蚀刻时间, 秒)								C3F8-O2 (蚀刻时间, 秒)								Ar-O2 (蚀刻时间, 秒)							
样品	5nm SiO2 (重量%)	20nm SiO2 (重量%)	30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180	
8	49.75	0	90.0	91.0	91.5	92.0	92.2	92.6	92.8	90.5	90.8	91.0	91.3	91.6	91.7	90.8	91.3	91.9	92.2	92.6	92.2	90.8	91.3	91.9	92.2	92.6	92.2
9	39.8	0	89.9	91.3	92.2	92.7	92.9	93.1	92.9	90.7	91.2	91.6	91.9	92.2	92.4	91.1	92.0	92.7	92.8	92.9	93.1	91.1	92.0	92.7	92.8	92.9	93.1
10	19.9	0	89.8	92.2	92.9	93.1	93.0	92.8	92.6	91.5	92.3	92.6	92.6	93.1	93.2	92.3	92.9	93.0	92.8	92.8	92.7	92.3	92.9	93.0	92.8	92.8	92.7
11	9.95	0	89.8	92.6	93.1	93.0	92.8	92.6	92.6	92.0	92.8	92.9	92.9	93.2	93.1	92.8	93.1	93.0	92.8	92.7	92.7	92.8	93.1	93.0	92.8	92.7	92.7
12	0	49.75	89.8	92.6	93.1	92.9	92.8	92.6	92.2	92.3	92.8	92.9	93.0	93.1	93.1	92.4	93.1	93.0	92.9	92.6	92.7	92.4	93.1	93.0	92.9	92.6	92.7
13	0	39.8	89.9	92.7	93.1	93.1	92.9	92.7	92.2	92.1	92.7	92.8	92.9	93.1	93.0	92.5	93.0	92.9	93.0	92.5	92.4	92.5	93.0	92.9	93.0	92.5	92.4
14	0	19.9	89.9	93.1	93.1	93.0	92.8	92.6	92.4	92.5	93.0	93.0	93.0	93.1	92.9	93.0	93.2	92.8	92.7	92.6	92.5	93.0	93.2	92.8	92.7	92.6	92.5
15	0	9.95	91.1	94.4	94.5	94.5	94.0	93.9	93.6	93.8	94.5	94.2	94.3	94.3	94.0	94.7	94.7	94.3	94.3	93.7	93.8	94.7	94.7	94.3	94.3	93.7	93.8

[0116]

表 3：通过实例 2 的各种处理实现的透射率增强 (%)

		在 RIE 之后的透射百分比 δ(400-800nm)																																	
		O2 (蚀刻时间, 秒)												C3F8-O2 (蚀刻时间, 秒)												Ar-O2 (蚀刻时间, 秒)									
样品	5nm SiO2 (重量%)	20nm SiO2 (重量%)	30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180									
8	49.75	0	1.0	1.5	2.0	2.2	2.6	2.8	0.5	0.8	1.0	1.3	1.6	1.7	0.8	1.3	1.9	2.2	2.6	2.2	0.8	1.3	1.9	2.2	2.6	2.2									
9	39.8	0	1.4	2.3	2.8	3.0	3.2	3.0	0.8	1.3	1.7	2.0	2.3	2.5	1.2	2.1	2.8	2.9	3.0	3.2	1.2	2.1	2.8	2.9	3.0	3.2									
10	19.9	0	2.4	3.1	3.3	3.2	3.0	2.8	1.7	2.5	2.8	2.8	3.3	3.4	2.5	3.1	3.2	3.0	3.0	2.9	2.5	3.1	3.2	3.0	3.0	2.9									
11	9.95	0	2.8	3.3	3.2	3.0	2.8	2.8	2.2	3.0	3.1	3.1	3.4	3.3	3.0	3.3	3.2	3.0	2.9	2.9	3.0	3.3	3.2	3.0	2.9	2.9									
12	0	49.75	2.8	3.3	3.1	3.0	2.8	2.4	2.5	3.0	3.1	3.2	3.3	3.3	2.6	3.3	3.2	3.1	2.8	2.9	2.6	3.3	3.2	3.1	2.8	2.9									
13	0	39.8	2.8	3.2	3.2	3.0	2.8	2.3	2.2	2.8	2.9	3.0	3.2	3.1	2.6	3.1	3.0	3.1	2.6	2.5	2.6	3.1	3.0	3.1	2.6	2.5									
14	0	19.9	3.2	3.2	3.1	2.9	2.7	2.5	2.6	3.1	3.1	3.1	3.2	3.0	3.1	3.3	2.9	2.8	2.7	2.6	3.1	3.3	2.9	2.8	2.7	2.6									
15	0	9.95	3.3	3.4	3.4	2.9	2.8	2.5	2.7	3.4	3.1	3.2	3.2	2.9	3.6	3.6	3.2	3.2	2.6	2.7	3.6	3.6	3.2	3.2	2.6	2.7									

[0117] 实例3

[0118] 将由MA0736POSS™分子(可得自Hybrid Plastics公司(Hattiesburg,MS))、CN991

(得自Sartomer(Exton,PA)的脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯)、CN2303(得自Sartomer的烷氧基化多官能丙烯酸酯低聚物)、四氢糠醇(TFHA)和LucirinTMTPO-L(光引发剂,得自BASF)的共混物制成的涂层溶液施用于原始的PET膜并通过UV源固化。然后,用氧等离子体将被涂布的膜处理90秒。测量反射百分比并将其连同制剂和处理条件记录在表4中

[0119] 表4:实例3的经等离子体处理的样品的反射结果

样品	制剂 (重量%)					O ₂ 等离子体 处理时间 (秒)	平均反射百分 比 (400-800nm)
	CN991	CN991/CN230 3 (70:30)	TFHA	MA0736	TPO-L		
16	0	88	10	0	2	90	3.37
17	0	87	10	1	2	90	2.89
[0120] 18	0	85	10	3	2	90	2.65
19	0	83	10	5	2	90	2.03
20	0	81	10	7	2	90	1.44
21	0	78	10	10	2	90	1.01
22	0	73	10	15	2	90	0.9
23	0	68	10	20	2	90	0.73

[0121] 实例4

[0122] ImpermTM103是包括3重量%的纳米级滑石的尼龙MXD6并且其可从Nanocor公司商购获得。通过狭缝模具采用熔融挤出工艺,由Imperm 103制成膜样品,然后对应于不同的处理时间(30、60和90秒)用Ar-O₂等离子体进行处理。然后,测量反射百分比并且将其记录在表5中。

[0123] 表5:实例4的经等离子体处理的样品的反射率结果

[0124]

样品	24	25	26	27
Ar-O ₂ 等离子体处理时间(秒)	0(Imperm 103对照物)	30	60	90
平均反射百分比(400-800nm)	5.12	4.25	2.05	0.95

[0125] 实例5

[0126] 在这个实例中,通过向被蚀刻表面施用全氟聚醚-硅烷(可得自3M公司的EGC-1720)溶液,对实例1中的样品#5进行进一步的处理。样品#1、样品#5和经EGC-1720处理的样品#5的静态接触角和透射率。将结果记录在以下表6中。表明与水的接触角可以从10度以下被调节为120度以上。

[0127] 表6:实例5中的样品的透射率和水接触测试结果

样品	注释	平均透射百分比	H ₂ O 接触角 (度)
		(400-800nm)	
[0128]	被来自实例 1 的涂层涂布的 PET		
	实例 1 中的样品#1	90.5	71.8
	实例 1 中的样品#5	93.5	9.8
	经 EGC-1720 处理的样品#5	94.1	122.5

[0129] 实例6

[0130] 在这个实例中,使用含有微结构(US 20080050560-A1中由37重量%的20nm二氧化硅颗粒填充的涂层制成的增亮膜-BEF)的基板幅材来通过等离子体处理在微结构的顶部生成纳米结构。至于蚀刻处理,所使用的氧气的处理时间为90秒,并且流速、压力和功率分别保持在500sccm、8毫托和2000瓦。测量反射百分比。400-800nm的波长范围内的平均反射百分比从2.2%降低至1%,即表面反射率降低了50%。

[0131] 实例7

[0132] 通过剖面高分辨率扫描电镜(HRSEM)表征以上实例2中的两个经等离子体蚀刻的样品(以60秒和180秒蚀刻的10重量%浓度的20nm二氧化硅颗粒)。将结果记录在图5(5英尺/分钟)和6(1.3英尺/分钟)中。清楚的是,在100nm的子范围内,蚀刻是各向异性的。直径范围为10-50nm的多个孔和柱的深度处于500纳米范围的级别,从而造成长宽比为5:1或更大。图6中标注为“A”的孔的直径为27纳米并且其深度为480纳米,而标注为“B”的柱的直径为18纳米并且其深度为364纳米。这些结构对应的长宽比接近约20:1。

[0133] 实例8

[0134] 用挤出复制法制备柔性的太阳能吸收片材,并随后通过对结构化表面的等离子体蚀刻进行处理。碳填充的热塑性聚氨酯(URC7000-TC-1,可得自PolyOne公司(Cleveland, OH))被挤出机熔融并且穿过挤出片材模具在浇注辊上成形,所述浇注辊被以约3mm的距离隔开、深度为0.5cm且直径为2mm的孔的阵列穿透。挤出机的直径为约3.2cm,螺杆转速为80rpm并且升高温度分布从100℃至250℃。挤出复制浇注辊是三辊机组的中心辊,其中压料辊能够以0.24MPa的压力推动碳填充的聚合物熔融体进入浇注复制工具辊。以0.61米/分钟的速度进行挤出复制浇注工艺。挤出复制浇注片材的总厚度为1.1cm,此时晶柱或柱为1.0cm高并且连续基膜的厚度为0.1cm。然后,用Lambda 950分光光度计测量这个不透明的柱状结构化片材的反射百分比,测量结果为3.1%。由于不透明的结构化片材没有可测量到的透光率,因此计算吸收百分比的结果为1%的反射率或96.9%的吸收率。

[0135] 然后,在O₂-C₃F₈的气氛下用等离子体处理柔性的太阳能吸收片材60秒。用Lambda 950分光光度计测量经等离子体蚀刻的不透明柱状结构化片材的反射百分比,测量结果为1.4%,这表明表面反射率降低了55%。计算经等离子体蚀刻的柱状结构化片材的吸收百分比,计算结果为98.6%。

[0136] 实例9

[0137] 使用氧等离子体并且采用120秒的蚀刻时间,根据实例1制备本发明的制品,样品5。测量经各向异性蚀刻的无规纳米结构针对两种不同类型粘合剂(优质硅粘合剂和“超强”

丙烯酸类粘合剂)的粘合性。出于比较考虑,使用的是如实例1中的带硬质涂膜的基板的未蚀刻样品。使用180度剥离测试仪来测试粘合强度。

[0138] 将测试样品切成大致2英寸(5.1cm)宽×6英寸(15.2cm)长的条带并且使用具有两种不同粘合剂类型的两种不同类型的条带。有机硅粘合剂条带是具有有机硅粘合剂的1英寸(2.5cm)宽的Scotch™条带No.8403而丙烯酸类粘合剂条带是可得自3M公司(St.Paul,MN)的产品编号为34-8505-5627-4的“超强”3/4-英寸(1.9cm)宽的Scotch™水晶透明条带。

[0139] 通过将重量为450克的4英寸(10.2cm)直径辊在条带/样品叠堆上滚动,将粘合剂条带附着于测试样品。以12英寸/分钟(30.5厘米/分钟)的速度对0.5英寸(1.3cm)的测试长度进行剥离测量,并且测量这个距离内的平均剥离值。对每种类型的样品/粘合剂组合进行六次不同的测量并且将其汇总在表7中。六次测量的平均和标准偏差也示于该表中。

[0140] 表7:实例9的剥离测量

[0141]

样品编号	有机硅粘合剂剥离强度平均磅/英寸	丙烯酸类粘合剂剥离强度, 磅/英寸
对照-1	1.29	1.133333
对照-2	1.31	1.2
对照-3	1.32	1.24
对照-4	1.22	1.173333
对照-5	1.34	1.2
对照-6	1.39	1.186667
对照平均	1.311667	1.188889
对照标准偏差	0.051451	0.032126
经蚀刻-1	1.95	2.626667
经蚀刻-2	2.04	2.72
经蚀刻-3	2	2.786667
经蚀刻-4	1.95	2.653333
经蚀刻-5	1.9	2.76
经蚀刻-6	1.94	2.786667
经蚀刻平均	1.963333	2.722222
经蚀刻标准偏差	0.044969	0.062736

[0142] 实例10

[0143] 利用根据ASTM D-3363-05测试法的铅笔硬度测试来评价实例1中样品4的表面硬

度。完整的铅笔分级组开始于最硬的-9H、8H、7H、6H、5H、4H、3H、2H、F、HB、B、2B、3B、4B、5B、6B、7B、8B和9B(后者是最软的铅笔)。为了执行这种测试,使用铅笔在样品上划出约1英寸长的线。如果铅笔在表面上留下可见的划痕,则用下一个稍软的铅笔重复测试。第一个没有留下可见痕迹的铅笔的编号被视为表面的“铅笔硬度”等级。通过这种测试方法,发现实例1中的样品4为4H。

[0144] 本文引用的专利公开的全部内容均以引用方式全文并入,如同各自单独并入一样。在不脱离本发明的范围和精神的前提下,本发明的各种修改和更改对本领域的技术人员而言将是显而易见的。应当理解,本发明并非意图受本文提出的示例性实施例和实例的不当限制,并且这种实例和实施例仅以举例的方式提出,本发明的范围旨在仅受下文提出的权利要求书的限制。

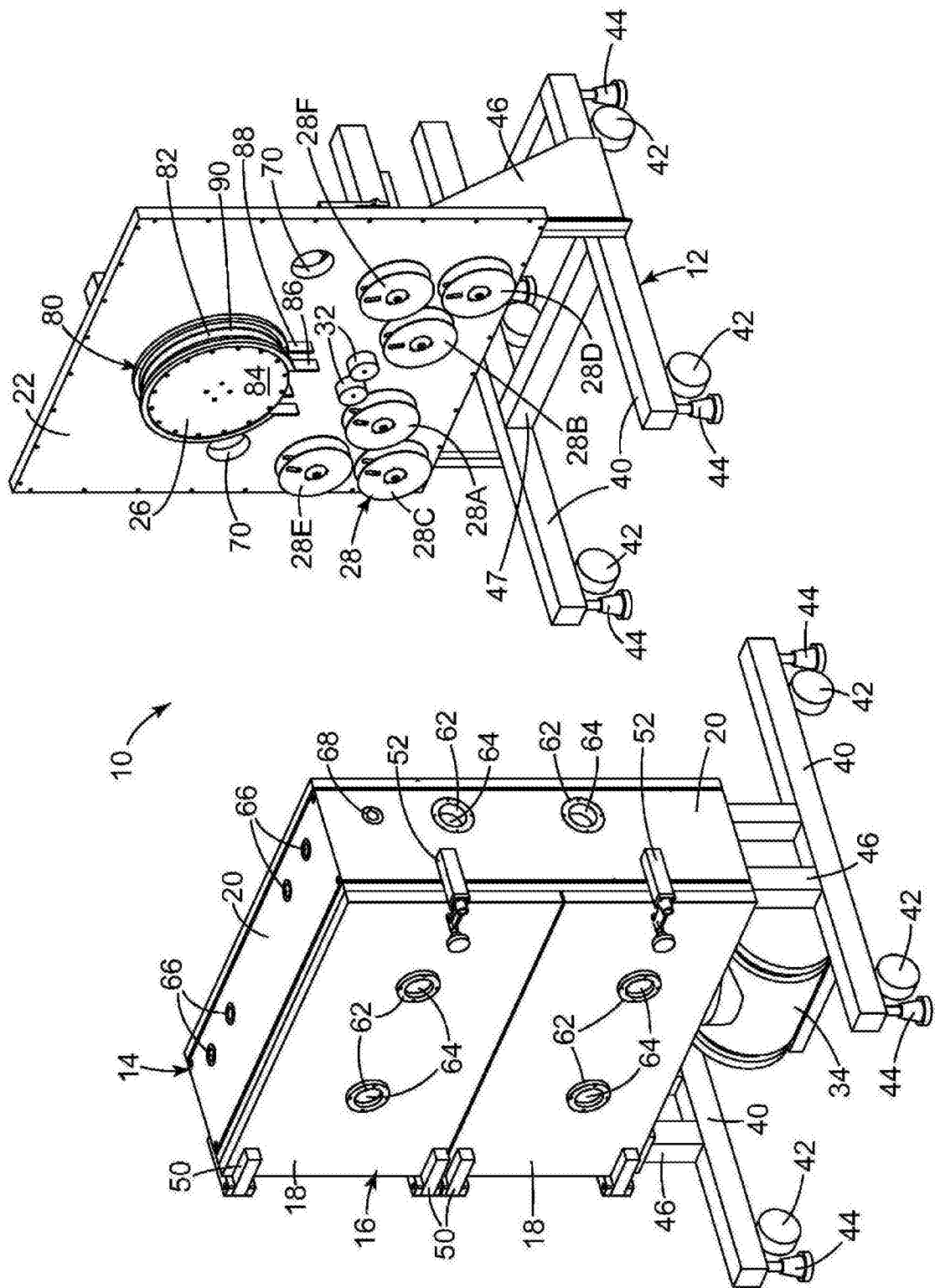


图1

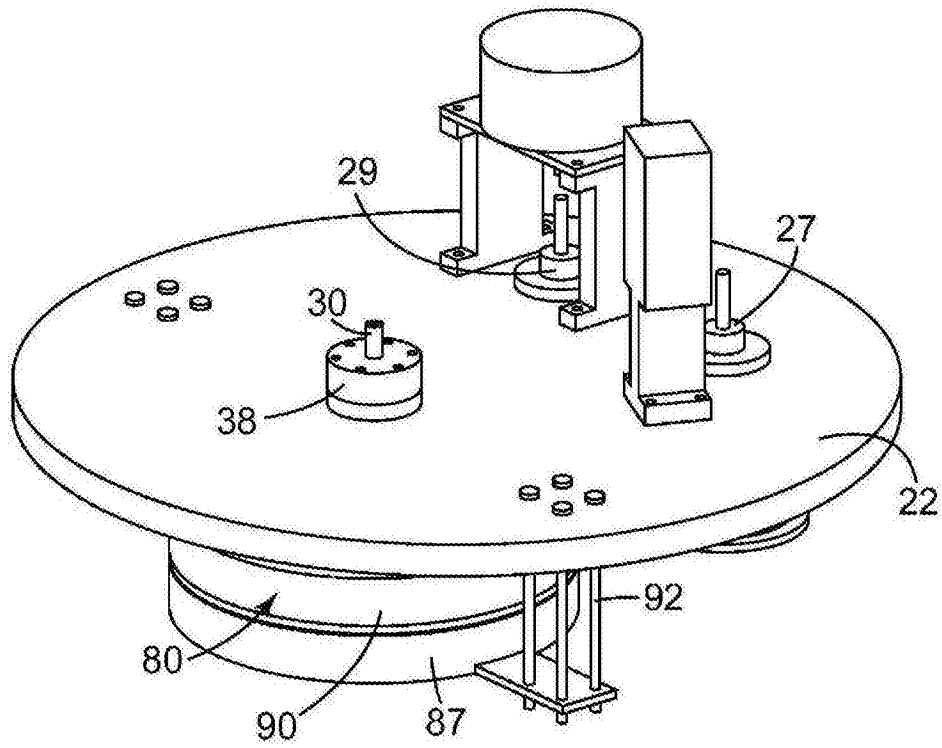


图3

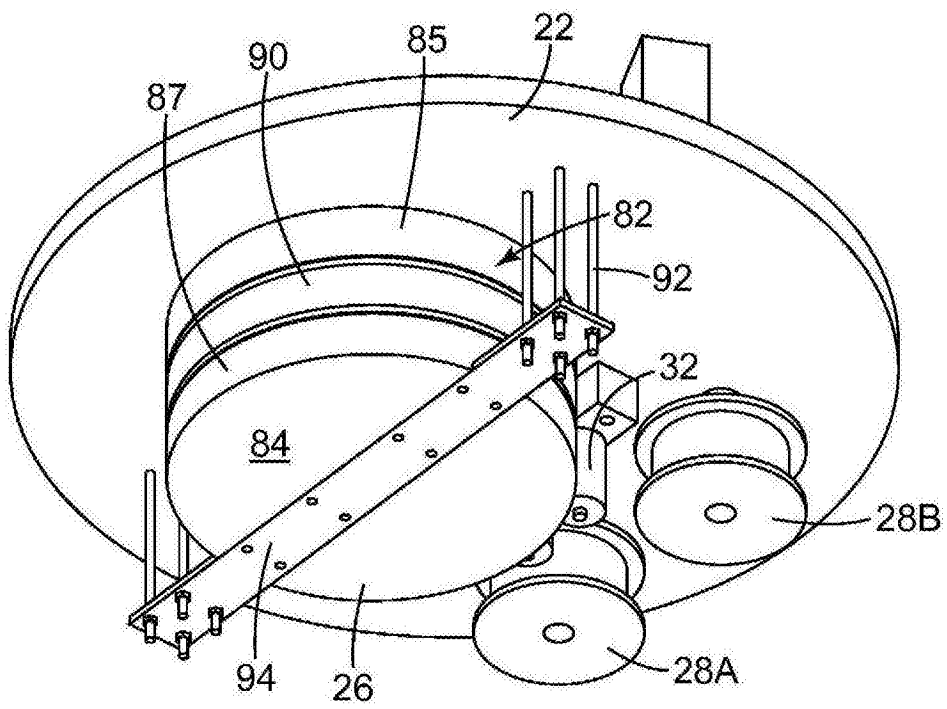


图4

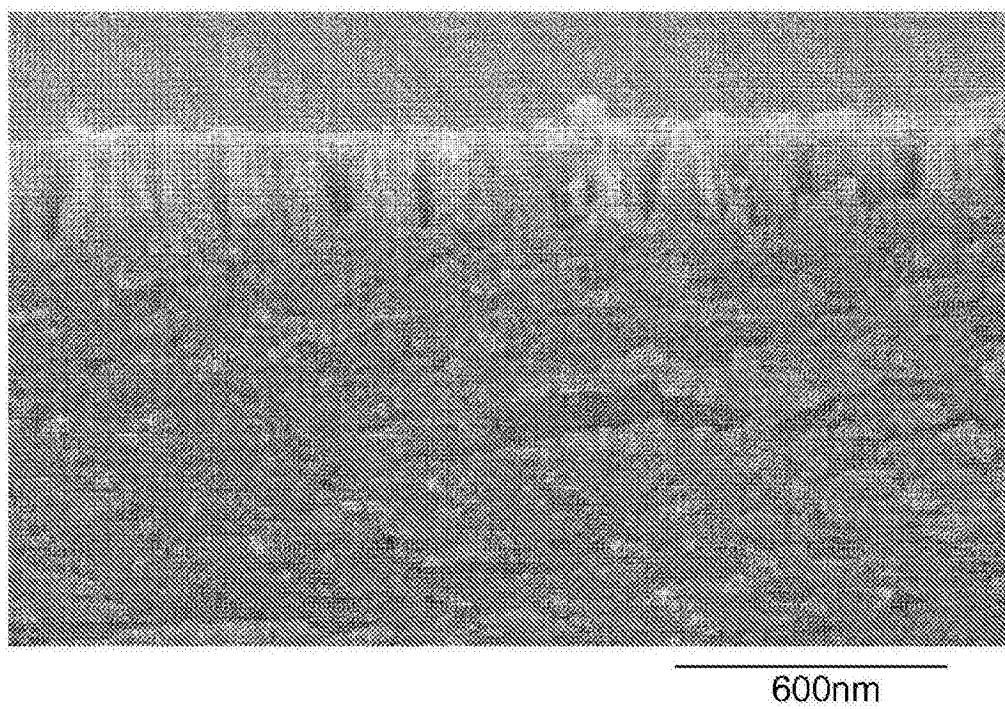


图5

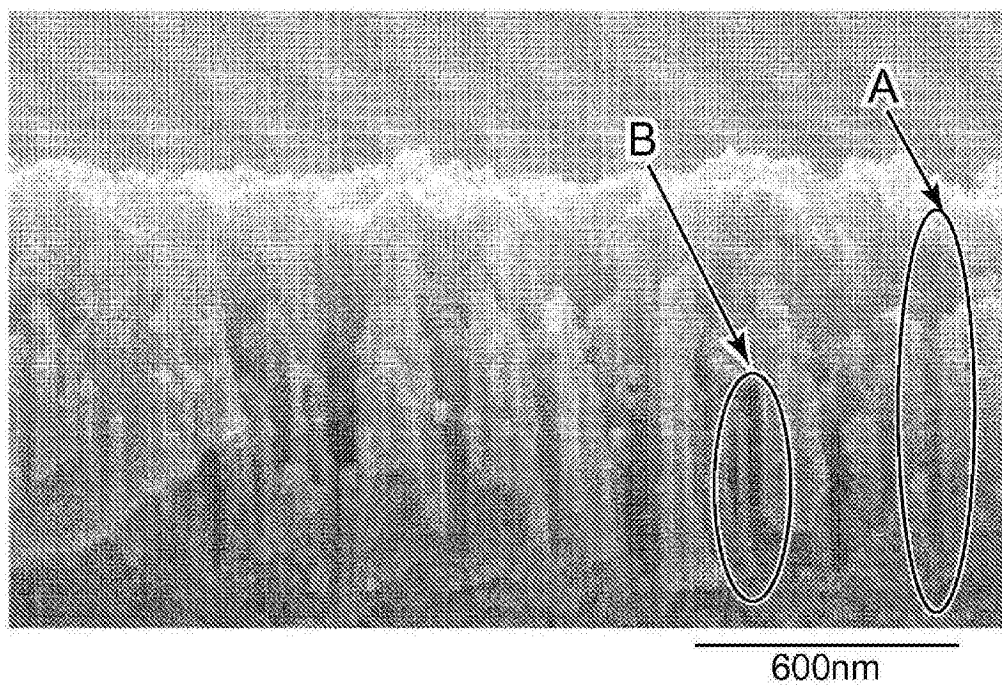


图6