

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

F24J 2/48

H01L 31/0236

B32B 5/00

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92104958.7

[45]授权公告日 2000年1月19日

[11]授权公告号 CN 1048551C

[22]申请日 1992.6.23 [24]颁证日 1999.10.30

[21]申请号 92104958.7

[30]优先权

[32]1991.6.24 [33]US [31]720,188

[73]专利权人 明尼苏达州采矿制造公司

地址 美国明尼苏达

[72]发明人 M·K·狄贝

[56]参考文献

US4678695 1987. 7. 1 F2452/48

US4774122 1988. 9. 27 F2452/48

US4812352 1989. 3. 14 B32B5/00

审查员 25 12

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

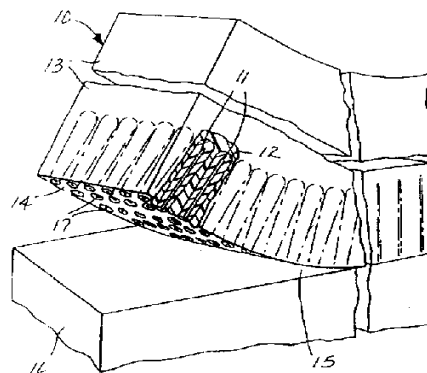
代理人 任宗华

权利要求书 2 页 说明书 35 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 含有取向微结构的复合制品及其制造方法

[57]摘要

一种含有薄层的复合制品及其制备方法,该制品是用带包封的微结构化层的基底,在其表面上使与所述微结构化层直接形成紧密排列的不连续的微结构,所述微结构的平均直径范围为1至5000纳米;以及将包封的微结构化层与基底分离即获得该复合制品。该制品中基底的表面形貌与层离的微结构外露末端的表面形貌相反。



ISSN 1008-4274

# 权 利 要 求 书



1.一种包含紧密排列的不连续微结构的制品,其特征在于该制品是一种含有薄层的复合制品,层中含有用包封材料部分地包封于其中的紧密排列的不连续微结构,其中每个微结构的一个末端外露,微结构外露末端与薄层的一个表面在该薄层的一个共用边上,所述微结构的平均直径范围为1 - 5000 纳米,所述微结构在一基底表面上形成,所述具有一个表面形貌的基底和与所述基底层离的上述微结构的外露末端形成一表面形貌,它与所述基底的表面形貌相反。

2.根据权利要求1的复合制品,其中所述微结构选自有机微结构,无机半导体微结构、陶瓷微结构和金属微结构。

3.根据权利要求1的复合制品,其中微结构的外露末端和薄层表面处在一个共用平面上。

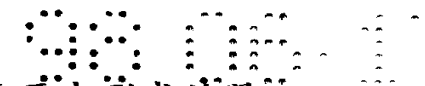
4.根据权利要求1的复合制品,其中所述微结构平均直径范围为1 - 1000 纳米。

5.根据权利要求1的复合制品,其中所述微结构的尺寸和形状是基本均一的,其纵横比范围为3: 1 - 100: 1。

6.根据权利要求1的复合制品,进一步包含一种置于微结构和包封材料之间的敷形涂层。

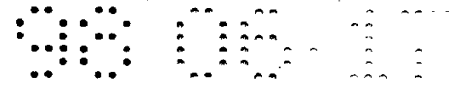
7.一种制造权利要求1所述的复合制品的方法,所述方法包括的步骤有:

(a)提供一个带包封的微结构化层的基底,所述基底有一表



面，其中所述的微结构化层含有直接在该基底的表面上形成的紧密排列的不连续的微结构，所述微结构的平均直径范围为1至5000纳米；

(b)将上述包封的微结构化层与基底分离，以得到所述复合制品。



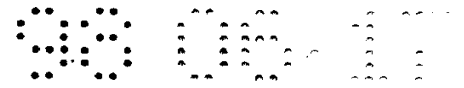
# 说 明 书

## 含有取向微结构的复合制品及其制造方法

本发明涉及一种复合制品,其中含有部分包封在薄层内的一致取向或无规取向的微结构。在另一方面,本发明涉及制造该复合制品的方法。

在现有技术中已公开过含有或显示出微结构化薄层或柱形结构薄层的复合制品。

例如,美国专利 4,410,565 (Kitamoto 等)公开了一种据说可作为磁记录介质使用的制品,该制品包括一个基底、基底之上的热塑性底涂层和一层含有柱形颗粒的铁磁金属层,这些颗粒至少部分地从底涂层的顶部透入底涂层中,并且与它结合在一起,还公开了制造该制品的方法。另外,美国专利 4,588,656 (Kitamoto 等)叙述了一种制造据说可用作磁记录介质的制品的方法,该方法包括在基底上汽相沉积一层铁磁金属薄膜,该薄膜具有彼此有一定间隔的柱形颗粒结构,这些柱形颗粒结构之间的空间里充满着至少一种液体形式的有机单体或低聚物,将至少处在柱形颗粒结构之间的单体或低聚物聚合,从而使生成的聚合物与铁磁金属薄膜结合在一起。



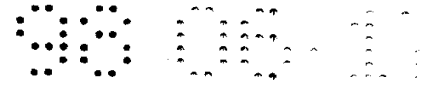
美国专利 4,560,603(*Giacometti*)介绍了一种高强度层压的复合结构材料的制造方法,它包括以下步骤:(a)形成在电磁场中具有特性优选的取向须晶,(b)以大体上交叠的方式排列纤维,其间充满粘性材料,以形成一种复合基体,(c)将须晶排列在粘性材料中,(d)在须晶周围以某种形式施加磁场,使须晶能沿优选方向选择性地取向,和(e)使复合基体固化,形成层压件,同时保持须晶处在所希望的方向。

美国专利 4,774,122(*Adler*)公开了一种树脂产品,它具有可以用金属层涂覆的树脂状表面,以便通过一排枝状微晶相结合。还公开了制造该产品的方法。

美国专利 4,812,352 和 5,039,561(*Debe*)介绍了一种制品及其制法,该制品包括带有微层(微结构化的薄层)的基底,该微层含有一致取向的晶状有机固体纳米级微结构。另外,美国专利 4,812,352 和 5,039,561 还提到任选地敷形涂覆该微层和包封敷形涂覆的微层。

*Kam* 等在 “*Summary Abstract: Dramatic Variation of the Physical Microstructure of a Vapor Deposited Organic Thin Film*” (*J. Vac. Sci. Technol. A*, 5, (4), 1987 年 7/8, 月号, 1914—1916 页)一文中介绍了制造有机微结构(或须晶)的真空沉积方法。

*Debe* 等在 “*Vacuum Vapor Deposited Thin Films of a Perylene Dicarboxide Derivative: Microstructure Versus Deposition Pa-*



rameters”( *J. Vac. Sci. Technol. A* , 6 , (3), 1988 年 5/6, 月号, 1907—1911 页)一文中提到了形成有机微结构的真空汽相沉积法。

Debe 等在 “*Effect of Gravity on Copper Phthalocyanine Thin Film*” Ⅲ “*Microstructure Comparison of Copper Phthalocyanine Thin Films Grown in Microgravity and Unit Gravity*” (*Thin Solid Films*, 186, 1990, 327—347 页)一文中公开了在微重力下和在地球表面上利用物理汽相转移生长的有机微结构化表面。

Sabaoka 等在 “*Effects of Morphology on NO<sub>2</sub> Detection in Air at Room Temperature With Phthalocyanine Thin Films*”( *J. Mat. Sci.* 25, 1990 年 5257—5268 页)一文中介绍了利用该薄膜在空气中退火生长酞菁须晶的方法。

Dirks 等在 “*Columnar Microstructure in Vapor—Deposited Thin Films*”( *Thin Solid Films* , 47 , 1977, 219—233 页)中评论了在现有技术中制造柱形微结构的已知方法。

美国专利 3,969,545(Slocum)公开了制造有机或无机微结构的真空沉积技术。据说这种微结构化的表面在从可见到红外区的波长内具有优良的偏光特性。

Ohnuma 等在 “*Amorphous Ultrafine Metallic Particles Prepared By Sputtering Method*”( *Rapidly Quenched Metals, Proc. of the Fifth Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals* , Wurzburg, Germany , 1984 年 9 月 3—7 日 , S. Steeb et al , eds , Elsevier Sci-



ence Publishers B.V, New York, 1985, 1117—1124 页)一文中介绍了用离子蚀刻和射频溅射蚀刻聚合物表面制得微结构化的表面,

美国专利 4,568,598 (Bilkadi 等)叙述了一种复合的片状制品,该制品含有大小在 0.1 至 5.0 微米之间的表面隆起物或针状物,它们的轴线间距在 0.01 至 1.0 微米之间,纵横比在 0.01 至 10 微米的范围。

美国专利 4,340,276 (Maffit 等)公开了在制品表面上形成微结构的方法,该方法包括步骤有,将一个溅射蚀刻速度低的材料沉积成不连续涂层,并对此复合表面进行差动溅射蚀刻,以形成高度和间距无规则的金字塔形微凸点外形。

Oehrlein 等在 “*Study of Sidewally Passsivation and Microscopic Silicon Roughness Phenomena in Chlorine—Based Reactive Ion Etching of Silicon Trenches*” ( *J. Vac. Sci. Technol. B*, 8, (6), 1990 年 11/12 月号, 1199—1211 页 )一文中介绍了利用光刻方法和活性离子蚀刻方法摹制的结构。

Floro 等在 “*Ion—Bombardment—Induced Whisker Formation on Graphite*” ( *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1, (3), 1983 年 7/9 月号, 1398—1402 页 )一文中公开了利用离子轰击法产生的石墨须晶状结构。

美国专利 4,252,865 (Gilbert 等)介绍了一种吸收太阳能的表面,该表面的特点是具有一排向外伸出的结构单元,它们的纵横比




较高,并具有有效的横向间距,按照波长大小次序,这些间距处在或包括了太阳能光谱之内。所公开的制造吸收太阳能表面的方法包括蚀刻一个溅射的非晶态半导体材料(例如锗)。

美国专利 4,396,643(Kuehn 等)公开了一种具有微结构化表面的金属薄层,其特点在于表面上有许多无规分布的不连续的突起物,其高度和形状各不相同,据称这种微结构化的表面可以用作辐射吸收器。

Lee 等人在“*Measurement and Modeling of the Reflectance — Reducing Properties of Gradient Index Microstructured Surfaces*”(Photo. Sci. and Eng, 24, (4), 1980 年 7/8 月号, 211—216 页)一文中叙述了结构单元的大小与可见光波长相近的微结构化的表面。

美国专利 4,148,294(Scherber 等)公开了一种镶板,据称能以高比率吸收入射的太阳能,而只辐射出一小部分吸收的能量,该镶板包括(a)一种主要由铝构成的连续的金属基底,(b)盖住基底表面并且与基底整体结合的一个阳极化层,该层主要由氧化铝构成,其表面朝向离开基底的方向,并具有许多间隔 0.1 至 1 微米、直径 0.1 至 0.5 微米的孔,和(c)许多分别被容纳在这些孔中的细长的、并向外表面纵向伸出的金属体。

美国专利 4,155,781(Diepers)介绍了一种制造太阳能电池的方法,该电池包含有生长在基底上的半导体须晶,所述的方法包括



(a)提供一个有利于须晶生长和成核作用的基底, (b)在许多局部区域上沉积半导体材料可溶于其中的试剂, (c)用汽相-液体-固体 (VLS) 方法在此区域上生长半导体材料的须晶, (d)用一种 P 型或 N 型材料掺杂材料掺杂须晶, (e)接着, 用另一种 P 型或 N 型掺杂材料掺杂须晶的表面区, 直到掺杂深度与载流子对的扩散长度大体相当。

美国专利 4,209,008 (Lemkey 等)公开了一种光子吸收表面, 该表面具有至少由两相组成的取向微结构, 所述的两相是一个连续的金属基体相和一个选自金属、类金属和金属互化物组成的不连续的第二相, 第二相的大小约为 0.001 至 10 微米, 并且基本上垂直于表面取向; 基体相的一有面部分已被除掉, 以使第二相显著地突出。

概括地说, 本发明提供了一种含有薄层的复合制品, 薄层中含有用包封材料部分地包封于其中的紧密排列的不连续微结构, 其中每个微结构的一个末端外露, 微结构外露末端和薄层的一个表面在薄层的一个共用边上, 所述微结构的平均直径范围为 1 - 5000 纳米, 所述微结构在一基底的表面上形成, 所述具有一个表面形貌的基底和与所述基底层离的上述微结构的外露末端形成一表面形貌, 它与所述基底的表面形貌相反。

本发明还提供一种含有薄层的复合制品, 该薄层含有紧密排列的不连续的 (完全) 包封在薄层中的取向微结构, 以致于各个微结构的至少一个末端刚好处在薄层的表面之下 (即, 微结构不暴露出来)。

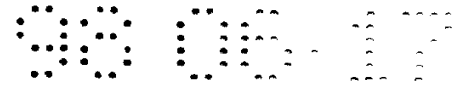
不连续微结构的紧密排列可以是一致取向或无规取向, 其



性聚合物，例如 ABS 树脂、乙缩醛、丙烯酸酯、纤维素、氯化聚醚、乙烯乙酸乙烯酯、碳氟化合物、离子交联聚合物、尼龙、聚对亚苯基二甲基树脂、苯氧基树脂、晶形塑料、聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺-酰亚胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚酯、聚苯氧、聚苯乙烯、聚砜和乙烯树脂；以及有机金属化合物（例如，双( $\eta^5$ -环戊二烯合铁(II)、五羰基铁、五羰基钌、五羰基镍、六羰基铬、六羰基钼、六羰基钨和三(三苯膦)氯化铑）。

最好是，微结构含有一种有机物质。这种有机物质的分子最好是平面的，并含有链或环，最好是环，环上的 $\pi$ 电子密度（ $\pi$ 电子密度）是大范围地不定域的。最优的有机物质可以概括地归入多核芳烃和杂环芳族化合物类。

制造本发明复合制品的一种优选的方法包括以下步骤：(a)提供一个带包封的微结构化层的基底，所述基底有一表面，其中所述的微结构化层含有直接在该基底的表面上形成的紧密排列的不连续的微结构，所述微结构的平均直径范围为 1 至 5000 纳米；以及(b)将上述包封的微结构化层与基底分离，以形成本发明的复合制品。在一种更优选的方法中，复合制品含有带包封微结构化层的基底，该制品还含有至少一个安置在一个或多个微结构与包封剂之间的敷形涂层，使得敷形涂层至少部分地包围住大量微结构的每一个，以及从基底上剥离包封的微结构化层，以形成根据本发明的复



合制品。

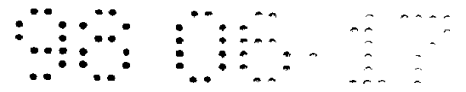
在每个微结构上可以存在一个以上的敷形涂层。许多敷形涂层的成分可以相同或不同。

在每个微结构上,单个的敷形涂层可以是连续的或不连续的。单个敷形涂层最好是连续或不连续的。最好,单个敷形涂层是连续的。如果应用多个敷形涂层,则每个单独的敷形涂层可以是连续的或不连续的。最好是,多个敷形涂层总起来说是连续的。

覆盖一排微结构的敷形涂层可以构成花样,其中的花样可以是重复的或是不重复的。

包封材料可以在微结构化层或敷形涂覆的微结构化层上形成连续或不连续的涂层。最好是,包封材料形成连续层。具有相同或不同成分的附加包封材料在微结构化薄层或敷形涂覆的微结构化薄层的外露表面上可以形成一层连续的或不连续的涂层,所述微结构化层具有包封材料的不连续涂层。多层包封材料可以在下面的包封材料和暴露的微结构化层或敷形涂覆的微结构化层的整个表面上形成连续的或不连续的涂层。包封材料的不连续涂覆可以形成花样,该花样可以是重复的或是不重复的。

根据本发明的具有部分包封于其中的微结构化层或敷形涂覆的微结构化层的复合制品还可以含有一个涂层,例如涂在与复合制品暴露表面相对的主表面(即,背面)上供传热用的导热材料;涂在复合制品背面,以便将制品粘合在基底上的粘合剂材料,涂在复合



制品正面,用来降低或匹配包封剂或微结构反射率的防反射材料,涂在复合制品背面和正面的至少一面上的钝化材料,以及涂在复合制品正面上,例如作保护层用的聚合物或无机材料。

在本发明中:

“微结构”或“微结构化单元”是指各个重复的个体,例如,须晶、棒、锥、四面体园柱体、板条等;

“紧密排列”意味着微结构以小间距紧凑地有规或无规地排列,其中平均间距通常在约1纳米至约5000纳米之间,以从约10至1000纳米为佳,而平均间距最好是近似等于微结构的平均直径。

“微结构化层”是指所有的微结构合起来构成的薄层。

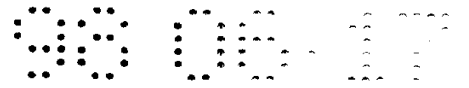
“复合的微结构”是指敷形涂覆的微结构;

“敷形涂覆的”意味着将一种物质沉积在至少一个微结构单元的至少一部分上,并且与至少一部分微结构单元的形状一致。

“一致取向”意味着,垂直于基底表面的假设直线和至少90%微结构的主轴之间的角度的变化不超过这些角度的平均值的约 $\pm 15^\circ$ 。

“无规取向”意味着,垂直于本发明复合制品微结构表面的假设直线与至少90%微结构的主轴之间的角度变化不超过这些角度的平均值大约 $\pm 15^\circ$ 。

“固化的”意味着包封材料发生状态变化,一般是从液相或似液相转变成更为刚性的固相或似固相,例如由于干燥、化学固化、



冷却、冻结、胶凝、聚合等可以造成转变。

“连续的”意味着表面的覆盖没有间断；

“不连续的”意味着表面的覆盖中有周期性或断续间断(即,非周期性),覆盖中的这种间断例如可能涉及单独的微结构,这些结构具有涂覆和未涂敷的区域,或是一个以上的微结构,其中的一个或多个微结构是涂覆的,而一个或多个相邻的微结构是未涂覆的。

关于尺寸的“均一”是指各个微结构横截面的主要尺寸和次要尺寸的变化分别不超过其主要尺寸平均值和次要尺寸平均值的25%；

“面积密度”是指每单位面积上微结构的数目。

本发明的复合制品可用于辐射吸收装置,例如包括可见辐射吸收装置。具体地说,适用的辐射吸收装置例如包括选择性太阳能吸收器、平板太阳能收集器、太阳能吸收镶板和太阳能电池。

图1表示了本发明的复合制品,示出从原始基底上部分层离的情况。

示于图2(a)和2(b)的扫描电镜照片分别放大10000倍和15000倍,表面一个复合层边缘的断裂面,该复合层是由部分包封的Fe涂敷的须晶与一种粘合剂形成的,粘合剂是热塑性树脂在甲苯或其它溶剂中的溶液(可以由Devcon公司(Wood Dale, IL)购得,商品名称“DUCO CEMENT”),使粘合剂固化,然后从原始基底表面上剥离下复合层。显然照片是在入射视角与固化的粘合



剂的层离面约成  $45^\circ$  (图 a) 和接近  $0^\circ$  (图 b) 的平面内拍摄的。

### 优选实施方案的详细说明

微结构相对于基底表面的取向一般是一致的。微结构通常垂直于原始基底表面取向,表面法线方向被定义为与某个假设平面相垂直的直线方向,该假设平面在微结构的基面与基底表面接触点处与局部基底表面相切。可以看出表面法线方向沿基底的表面轮廓。最好是,微结构的主轴彼此平行。

微结构最好是尺寸和形状均一,并且沿其主轴有均一的横截面大小。每个微结构的优选长度小于约 50 微米。每个微结构的长度在约 0.1 至 5 微米之间更佳。每个微结构的宽度以小于约 1 微米为佳。每个微结构的宽度在约 0.01 至 0.5 微米之间则更好。

微结构的面积数目密度以每平方微米有约  $0.04$  至约  $10^6$  个微结构为佳。微结构的面积密度以每平方微米有约 1 到  $10^4$  个微结构则更好。

虽然微结构可以有多种形状(例如须晶、棒、锥、四面体、圆柱体、板条形等),但是在任何给定的微结构化层中各个微结构的形状最好是相同的。

微结构最好具有高的纵横比(即,长度与直径比在约 3:1 至约 100:1 的范围)。

### 制造微结构化薄层的优选方法

在美国专利 4,812,352 和 5,039,561 中公开了一种制造有机



基的微结构化层的优选方法,正如其中所公开的,制造微结构化层的方法包括以下步骤:

(1)将一种有机物质的蒸气以连续的或不连续的薄层的形式沉积在基底上,以形成复合结构;

(2)将沉积的有机层在真空中于足以在沉积的有机层中诱发物理变化的温度下退火一段时间,以便形成含有紧密排列的不连续微结构的微结构化层;

可用作基底的材料包括在气相沉积和退火阶段对其所施加的温度和真空下能保持其完整性的那些材料,该基底可以是柔性的或刚性的、平面的或非平面的、凸的、凹的、非球形的、或是它们的组合。

优选的基底材料包括有机材料和无机材料(例如包括陶瓷材料、金属材料 and 半导体材料)。优选的基底材料是金属材料。

优选的有机基底例如包括聚酰亚胺薄膜(例如可以从杜邦电子公司(*Wilmington, DE*)购得的商品名称“*KADTON*”的材料)。

可用作基底的金属例如包括铝、钴、铜、钼、镍、铂、钽或它们的混合物,可用作基底材料的陶瓷例如包括金属或非金属氧化物,例如氧化铝和二氧化硅,

制备金属基底的优选方法例如包括在聚酰亚胺片或薄条上真空汽相沉积或离子溅射沉积一种金属层,金属层的厚度最好是约为100纳米。金属表面暴露于氧化气氛(例如空气)中,虽然不一定



有害,但是可能会在金属上形成氧化物层。

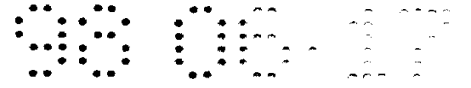
形成微结构的有机物质可以用现有技术中已知的用来在基底上涂覆一层有机物质的方法涂覆在基底上,例如包括汽相沉积(如,真空蒸发、溅射涂覆和化学汽相沉积)、溶液涂布或分散体涂布(如,浸涂、喷涂、旋涂、刮刀或刮板涂、棒涂、辊涂和倾涂(即,在表面上倾倒液体并使液体从表面上流过))。最好是用物理真空汽相沉积涂覆有机层(即,在施加真空下将有机物质升华)。

有机基微结构化层的化学成分最好是与起始有机材料相同,可以用来制备微结构化层的有机材料例如包括含有链或环的平面型分子,链或环上的 $\pi$ 电子密度大范围地非定域。这些有机材料一般以鱼刺构型晶化,优选的有机材料可以大致分成多核芳烃和杂环芳族化合物类。

在 *Morrison* 和 *Boyd* 的“*Organic Chemistry*”第三版 (*Allyn and Bacon* 公司, *Boston*, 1974) 第 30 章中叙述了多核芳烃。在上述的 *Morrison* 和 *Boyd* 书的第 31 章中叙述了杂环芳族化合物。

可买到的优选的多核芳烃例如包括萘、菲、芘、蒽、蒹和蒽。一种优选的多核芳烃是  $N,N'$ -二(3,5-二甲苯基)芘-3,4,9,10 双(二羧基酰亚胺)(可自 *American Hoechst* 公司, *Somerset, NJ* 购得,商品名称“*C. I. PIGMENT RED 149*”),这里称为“芘红”。

可买到的优选的杂环芳族化合物例如包括酞菁、卟啉、卟啉、喋呤和喋呤。杂环芳族化合物的代表性实例例如包括无金属的酞菁

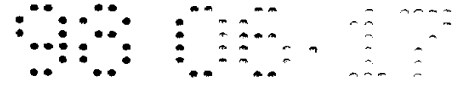


(例如二氢酞菁)及其金属配合物(例如酞菁酮)。

这些有机材料最好是在沉积于基底上时能形成连续层。该连续层的厚度以从1纳米至约1000纳米为佳。

微结构的取向受所沉积的有机材料、沉积时的基底温度、沉积速度和入射角度的影响。如果在有机材料沉积期间基底的温度足够高,则沉积的有机材料或是在沉积时,或是在随后的退火中会形成无规取向的微结构。如果在沉积期间基底的温度相对较低(即,接近室温),则沉积的有机材料在退火时倾向于形成一致取向的微结构。例如,如果希望得到一致取向的含花红的微结构,在沉积花红期间,基底的温度最好是约 $0^{\circ}\text{C}$ 至约 $30^{\circ}\text{C}$ 。

各微结构的主要尺寸与最初沉积的有机层的厚度成正比。因为微结构是不连续的,所以它被大小约为其宽度的间距分开,并且最好有均一的横截面尺寸,而且因为似乎所有的原始有机膜材料都被转化成微结构,所以质量守恒意味着微结构的长度将与最初沉积层的厚度成正比。由于原始有机层厚度与微结构长度的明显关系,所以微结构的长度和纵横比的变化可以不取决于其横截面尺寸和面积密度。例如,已经发现,当汽相沉积的有机层的厚度是从约0.05至约0.2微米时,微结构的长度约为此厚度的10倍。微结构的次要尺寸由连续的结晶侧平面的表面自由能比决定,并且可以用Wulff定理解释。微结构化层的表面积(即,各个微结构的表面积之和)比最初沉积在基底上的有机层的表面积大得多。最好是,最初沉



积层的厚度在约 0.05 至约 0.25 微米的范围内。

各个微结构是单晶体或多晶体,而不是非晶态的。微结构层因微结构的结晶本质和微结构的一致取向而具有高各向异性。

如果希望微结构不连续分布,则在有机层沉积阶段可以使用屏蔽物,以便选择性地涂覆基底上的特定面积或区域。在退火步骤之前在有机层上涂覆(例如溅射涂覆、汽相涂覆或化学汽相沉积)一层金属(例如金、银和铂),也可以实现微结构的不连续分布。有金属涂层盖在上面的有机层区域在退火步骤一般不转化成微结构。金属涂层的厚度以从约 0.1 至约 10 纳米为宜。

现有技术中已知的用来在基底的特定面积或区域上选择性地沉积有机层的其它方法也可以使用。

在退火步骤,将涂了有机层的基底在真空中于以足以使已涂覆的有机层发生物理变化的温度下加热一段时间,其中有机层生长成微结构化层,该层含有紧密排列的、不连续的取向单晶或多晶微结构。微结构的取向是退火过程的固有特性。将涂覆过的基底在退火步骤之前暴露于大气中,未观察到对以后的微结构形成有害。

例如如果涂覆的有机材料是花红或酞菁铜,则退火最好在真空(即,小于约  $1 \times 10^{-3}$  毛)中,在温度约为  $160^{\circ}\text{C}$ — $300^{\circ}\text{C}$  下进行。将原始有机层转化成微结构化层所需的退火时间视退火温度而定。一般来说,退火时间从约 10 分钟到约 6 小时是足够的,退火时间最好是在约 20 分钟至约 4 小时之间。

汽相沉积步骤与退火步骤之间的时间间隔可以从几分钟到几个月变化,没有明显的不利影响,只要涂覆过的复合物贮存在一个减少污染(例如灰尘)带盖的容器中。随着微结构的生长,红外光谱的强度变化和激光反射能力下降,使得能仔细地监测这种转化,例如用红外光谱学原位监测。在微结构已生长到所要求的尺寸后。所生成的包括基底和微结构的层状结构在置于大气压中之前先冷却。

如果希望得到分布不均匀的微结构,例如可以用机械方法、真空工艺方法、化学方法、气体压力或流体方法以及这些方法的组合从基底上选择性地除掉微结构。可用的机械方法例如包括用尖锐的器具(例如用刮刀)从基底上刮掉微结构。可用的化学方法例如包括用酸蚀刻微结构化层的选定的面积或区域。可用的真空方法例如包括离子溅射和活性离子蚀刻。可用的空气压力方法例如包括用气流(例如空气)或液体流吹掉基底上的微结构。

制造微结构化层的其它方法。

制造微结构化层的其它方法在现有技术中是已知的。例如,公开于以下文献中的制造有机微结构化层的方法:*J. Vac. Sci. Technol. A*, 5, (4), 1987年7/8月号, 1914—1916页; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 6, (3), 1988年5/8月号, 1907—1911页; *Thin Solid Films*, 186, 1990年327—347页; *J. Mat. Sci.* 25, 1990年5257—5268页; 美国专利 3,969,545 (*Slocum*); *Rapidly Quenched Met-*

als, 第 5 次快速淬火金属国际会议集, Wurzburg, 德国, 1984 年 9 月 3—7 日, S. Steeb 等编, Elsevier 科学出版公司, New York, 1985, 1117—1124 页, 美国专利 4,568,598 (Bilkadi 等); Photo. Sci. and Eng. 24(4), 1980 年 7/8 月号, 211—216 页; 和美国专利 4,340,276 (Maffit 等)。制造须晶的无机基微结构化层的方法例如公开于美国专利 3,969,545 (Slocum), J. Vac. Sci. Tech. A, 1, (3), 1983 年 7/9 月号, 1398—1402 页; 美国专利 4,252,865 (Gilbert 等); 美国专利 4,396,643 (Kuehn 等); 美国专利 4,148,294 (Scherber 等); 美国专利 4,155,781 (Diepers); 和美国专利 4,209,008 (Lemkey 等)。

改变制造微结构化层的方法以得到不连续分布的微结构属于本发明的范围。用于改变这些方法的实例已公开在上述制造微结构化层优选方法的说明之中。

如果施用敷形涂覆材料, 它最好起赋予所希望性能的功能性薄层的作用, 例如热性能、光学性能、力学性能(如强化含微结构化层的微结构), 电学性能和化学性能(如提供保护层)。

敷形涂覆材料可以是包括聚合材料在内的有机材料或是无机材料。可用的有机或无机敷形涂覆材料例如包括在上面说明微结构时提到的那些。可用的有机材料例如还包括导电聚合物(例如多炔), 由聚对亚二甲苯基衍生的聚合物和表面活性剂。

敷形涂层的优选厚度通常约为 0.2 至 50 纳米, 视具体用途而

定。

敷形涂层可以用常规方法，例如在美国专利 4,812,352 和 5,039,561 (*Debe*) 中公开的方法，沉积在微结构化层上。最好是，用一种避免机械力对微结构化层的扰动的方法沉积敷形涂层，例如汽相沉积(如真空蒸发、溅射涂覆和化学汽相沉积)和溶液涂布或分散体涂布(如，浸涂、喷涂、旋涂、倾涂(即，在表面上倾注液体，并使液体流遍微结构化层))及浸渍涂布(即，将微结构化层在溶液中浸渍一段时间，使该层足以从溶液中吸附分子，或从分散体中吸收胶体粒子或其它粒子)。更为优选的是用汽相沉积法沉积敷形涂层，例如离子溅射沉积、汽相凝结，真空升华、物理汽相转移、化学汽相转移和有机金属化学汽相沉积。

对于不连续的敷形涂层的沉积，则象现有技术中已知的那样改变沉积方法，以形成这种不连续的涂层。已知的变动例如包括使用屏蔽物、挡板、定向离子束和沉积源束。

涂在微结构化层或敷形涂覆的微结构化层上的包封材料，它可以以液体或流体状态涂在微结构化层或敷形涂覆的微结构化层的外露表面上，然后固化或固定。或者是，包封材料是以能涂敷在微结构化层或敷形涂覆的微结构化层外露表面上的蒸汽状态。

包封材料可以是包括聚合物材料在内的有机材料或是无机材料。可用的有机和无机包封材料例如包括前面在说明微结构和敷形涂层时提到的那些。特别适用的聚合物例如包括热塑性聚合物、热

固性聚合物和光聚合物。

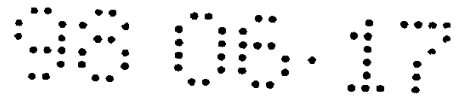
涂敷的包封材料的优选总厚度在约 2 至 100 微米的范围内,这取决于具体的用途。

可以用适合特定包封材料的方法将包封材料涂覆在微结构化层或敷形涂覆的微结构化层上。例如,液态或流体状态的包封材料可以用溶液涂布或散体涂布的方法(如、旋涂、浸涂、浸渍涂布、喷涂、辊涂、倾涂、刮刀涂布和棒涂)涂覆在微结构化层或敷形涂覆的微结构化层的外露表面上。某种包封材料可在汽相状态用常规的汽相沉积技术涂覆,例如包括蒸汽在微结构化层或敷形涂覆的微结构化层上凝结。

某种包封材料也可以用固-液沉积法沉积,在该方法中将一种固体,最好是粉末,涂敷在微结构化层或敷形涂覆的微结构化层的外露表面上,通过施加足够的能量(例如利用加热、辐照或导热)将该固体材料液化,使其转化成液体或流体材料(对微结构化层或敷形涂覆的微结构化层无明显不利影响),然后将液体或流体物质固化或固定。

所涂覆的包封材料可以用适合所用特定材料的方法来固化或固定。这类固化或固定方法例如包括现有技术中公知的工艺方法(例如,辐射、自由基、阴离子、阳离子、缩聚、分段生长法或上述各方法的组合)。其它的固化或固定方法包括例如冻结法。

涂覆包封材料的不连续涂层可以通过改变用来涂覆包封材料



的技术来实现,可采用的改变例如包括使用屏蔽物,定向喷涂和光刻技术。

所形成的包含着微结构化层或敷形涂覆的微结构化层及包封材料的复合层,可以用机械方法在原始基底界面处与基底分离,例如,从基底上拉下复合层,从复合层上拉下基底,或是两种方法相结合。在某些情况下,在包封材料固化期间复合层可以自动层离。类似地,复合层可以通过加热或冷却的方法与基底层离,以便由基底和复合层之间的热胀系数不同而产生的力使复合层与基底彼此分离。

复合层与基底的层离暴露出各个微结构的一个横截末端,其中包封材料的表面与微结构的暴露的横截末端在一共用的边上重合。复合层层离表面的形貌(即,分离界面的表面)与它从中分离出的基底表面的形貌相反。如果基底的表面完全光滑,则暴露出的微结构横截末端和包封材料层离出的表面可能处在一个公共平面上。

任选地,可以用至少一种涂覆材料外涂覆本发明复合制品的层离表面。每个外涂层可以是连续的或是不连续的。这种外涂层在提高复合制品的加工性能或耐久性方面有用,或是对于某些特殊用途有必要。

参看图1,复合制品10含有许多个微结构11,任选的敷形涂覆材料12和包封材料13,图中将它部分断开以示细节。另外,图1图示说明了复合制品表面14与基底16的表面15发生层离,暴露出

微结构的末端 17。

外涂层(即包封材料)的厚度通常在约 1 微米至 1 毫米的范围内,视特定用途而定。

在本发明的复合制品层离表面上沉积外涂层材料的方法包括在现有技术中公知的在基底上沉积涂覆材料的方法。例如,这些方法包括上述用来在微结构化表面上沉积敷形涂层的方法和上述在微结构化层或敷形涂覆的微结构化层上沉积包封材料的方法。

具有多个微结构化层的复合制品也属于本发明的范围。例如,可以将两个或多个复合制品层压在一起。

本发明的复合制品可用于可见辐射吸收装置,例如,选择性太阳能吸收器,平板太阳能收集器,太阳能吸收镶板(例如在美国专利 4,148,294 中所叙述的那类装置)和太阳能电池(例如美国专利 4,155,781 所叙述的那类装置)。

下面的实施例进一步说明了本发明的目的及优点,但是,在这些实施例中提到的特定材料及其数量以及其它的条件和细节,不应构成本发明的过分限制。除非另外指明,所有的份数和百分数均指重量。

#### 实施例 1

将胶乳橡胶喷涂在一个由不连续的垂直取向的晶态须晶构成的微结构化层上制成样品,该须晶含有  $N,N'$ -二(3,5-二甲苯基)花-3,4,9,10 双(二羧酰亚胺)(即,花红),用美国专利 4,812,

352 中所述的方法制备。具体地说,用溅射法在玻璃载片上沉积厚度约 100 纳米的铜层。在涂铜的载片上以 20 纳米/分的平均沉积速度真空汽相沉积(“基础”压力约  $2 \times 10^{-6}$  托)厚度约为 146 纳米的  $N,N'$ -二(3,5-二甲苯基)花-3,4,9,10 双(二羧基酰亚胺),这是一种有机颜料,可以从 *American Hoechst* 公司(*Somersert, NJ*)买到,商品名称“*C. I. PIGMENT RED149*”。

然后将形成的复合物在真空中退火到最高温度  $200^{\circ}\text{C}$ ,以便将有机层转化成由不连续的垂直取向的须晶构成的微结构化层。

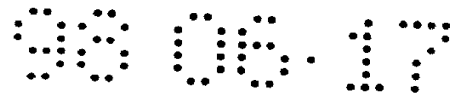
用铜溅射涂覆约三分之一的微结构化层,以得到等效平板厚度约 100 纳米的敷形铜涂层。由于须晶的表面积比平表面大得多,所以在须晶方面的铜涂层的有效厚度比 100 纳米小得多。

用铂溅射涂覆约一半的微结构化层,以得到等效平面厚度约 100 纳米的敷形铂涂层。

余下的六分之一微结构化层留下不涂。

用一个常规的空气压力喷涂器在整个微结构化层上喷涂一层包封材料前体(由 *3M* 公司, *St. Paul, MN* 买到,商品名称“*STRIPPABLE MASKANT YR-43*”),使湿厚度约为 0.157 至 0.165 毫米。在常规的烘箱中将包封层在约  $66^{\circ}\text{C}$  ( $150^{\circ}\text{F}$ ) 下干燥 20 分钟。

用剃刀片将在涂铜玻璃载片上所得到的复合制品(即,上面涂有包封材料的敷形涂覆的微结构化层)割成约 0.6 厘米(0.25 英寸)宽的条。从涂铜的玻璃载片的表面剥离下各条含有敷形涂覆的



和未敷形涂覆的(即,没有铜或铂敷形涂层的微结构化层部分)微结构化层及包封材料的复合层。观察到复合制品中有铜敷形涂层、铂敷形涂层和无敷形涂层(即,裸露的须晶)的区域对涂铜玻璃载片的相对粘结力不同。有铂作为敷形涂层的条对涂铜玻璃表面的粘结力最强,具有敷形铜涂层的条对涂铜表面的粘结力其次。具有裸露须晶的条对涂铜表面的粘结力最弱。

发现有敷形铂涂层、敷形铜涂层和裸露须晶的复合层,从涂铜玻璃表面上的层离为 100%。

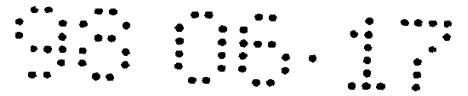
复合层的层离表面的约 2000 倍的扫描电镜照片显示出须晶从胶乳包封材料中略突出。

## 实施例 2

将厚度约 0.025 毫米(0.001 英寸)的常规铝箔拉紧装在两个直径各约为 10 厘米的不锈钢环之间。铝箔和环的一个表面用蒸气除油和氧等离子体浸蚀清洗。

用实施例 1 中所述的涂铜玻璃表面上形成微结构化层的方法,在“干净”的铝表面和不锈钢环上沉积含有花红的须晶微结构化层。

用  $CoCr$  在箔和环上溅射涂覆微结构化层,以得到等效平面厚度约为 125 纳米的敷形  $CoCr$  涂层。溅射涂覆是用常规的射频(13.7 兆赫)辉光放电装置进行的,其中在直径 20 厘米(8 英寸)的靶子和基底之间的距离约为 10 厘米。溅射压力约为 24 毫托  $Ar$ ,正向功



率约为 500 瓦,靶偏压约为 1200 伏。在溅射  $CoCr$  期间用水冷却基底支承物。

在一个不锈钢环的四周放置几滴粘合剂,即,一种热塑性树脂在甲苯或其它溶剂中的溶液(可以从 *Devcon* 化司(*Wood Dale IL*)购得,商品名称“*DUCO CEMENT*”)。在粘合剂与敷形涂覆的微结构化层的界面处形成约  $90^\circ$  的接触角。用几小片(约 1 厘米  $\times$  1 厘米)152 微米厚(6 密耳)的聚酯薄膜盖住粘合剂液滴,使每滴粘合剂略微铺展成直径约 6 至 9 毫米的面积。将粘合剂在空气中部分干燥约 10 分钟,然后在约  $50^\circ C$  加热约 2 小时,将剃刀片的刀刃插入各个干燥粘合剂小块的下面,很容易将粘合着敷形涂覆须晶的干燥粘合剂小块与不锈钢环分离,而形成厚度约为 0.1 至 0.125 毫米的自支承的瓣。

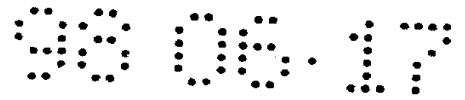
一个有  $CoCr$  敷形涂层的剥离下的组合制品,其冷冻切断边的约 10,000 倍扫描电镜照片显示,须晶象是以位于与不锈钢基底最初连接区的一端取向。另外,似乎层离表面的凹凸是不锈钢环表面纹理的“负行”。

这种层离的复合层(制品)具有足够的经受加工、摩擦、弯曲和拉伸的牢固性,而物理特性不明显变差。

观察到这种组合层被小块手持磁铁所吸引。

### 实施例 3

将一片常规铝箔(约 25 微米厚)拉紧装在直径 8.9 厘米的不锈



钢环上。按实施例 2 中所述清洗铝箔表面。用实施例 1 中所述的方法将一个花红微结构化层沉积在“干净的”铝表面上。

用 Fe 溅射涂覆微结构化层,得到平面厚度 280 纳米的敷形 Fe 涂层。然后用一层粘合剂(“*DUCO CEMENT*”)涂覆敷形涂覆的微结构化层,其作法是向已涂覆的铝箔中心施加几滴粘合剂,然后以约 500 转/分的转速将已涂覆的铝箔旋转约 5 至 10 秒钟,所用的粘合剂的数量足以形成约 0.064 毫米的固化厚度。所得到的复合层含有敷形涂覆的微结构化层和粘合剂,容易从铝箔表面上层离,但是,层离时需要的力比实施例 1 和 2 大。层离达到 100%。

图 2(a)表示复合层的层离表面的扫描电镜照片,放大 10000 倍,视角与表面法线约成  $45^\circ$ 。图 2(b)是放大 15000 倍的复合层层离表面边缘视图的扫描电镜照片。

#### 实施例 4

如实施例 3 所述在铝箔上沉积花红的微结构化层,用铜溅射涂覆微结构化层,以得到等效平面厚度约为 100 纳米的铜敷形涂层。

将一种聚酯树脂(可由 *Goodyear Tira and Rubber* 公司(*Atlanta, GA*)买到,商品名称“*VITEL200A*”)与含等量甲基乙基酮和甲苯的溶剂掺合,以形成含约 45% 固体的包封树脂,将包封树脂涂覆在敷形涂覆的微结构化层上,其作法是将树脂液滴施加在微结构化层上,使其流散成直径约 1 厘米的区域。然后将包封材料进行空气干燥。干燥的包封树脂的厚度约为 0.25 毫米。通过从复合层

上剥离下铝箔,使所形成的含有敷形涂覆的微结构化层和包封材料的复合层从铝箔表面层离。层离达到100%。

#### 实施例5

按实施例4所述制备实施例5的(层离的)复合层,不同之处在于,包封材料是一种橡胶粘合剂树脂(购自3M公司,商品名称“ADHESIVE847”),并且粘合剂在室温下用空气干燥固化。

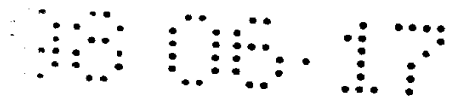
复合层的层离达到100%,尽管与实施例2、3、4、7、8、9、10、11和14中所述的更为刚性的复合层相比,层离稍微困难。

#### 实施例6

将一个厚度为0.05毫米(2密耳)的聚酰亚胺薄膜(可自 *Mitsubishi Chemical Industries Ltd.* (东京,日本)买到,商品名称“NOVAL”)拉紧装在不锈钢环上,以形成一个直径8.9毫米的圆盘,按实施例2中所述进行清洗,溅射涂覆约100纳米的铜层(如实施例4中所述)。象实施例1中所述,在涂铜的表面上形成花红的微结构化层,然后用Fe溅射涂覆该微结构化层,以形成等效平面厚度约210纳米的Fe敷形涂层。

通过在约560转/分下旋转涂覆约3秒钟,将3毫升粘合剂(“DUCO CEMENT”)均匀地涂覆在直径8.9毫米的圆盘上。粘合剂在室温下进行空气干燥。涂铜的聚酰亚胺膜容易从所形成的含敷形涂覆微结构化层和粘合剂的复合层上剥离下来。

#### 实施例7-11



实施例 7—11 说明了用辐射固化材料作为包封材料。

#### 实施例 7

将几滴可紫外固化的光学粘合剂(可自 *Norland Products* 公司(*New Brunswick, NJ*)购得,商品名称“*NOA68*”)涂覆在按实施例 2 所述制备的涂 *CoCr* 的花红微结构化层上。使每滴粘合剂湿润到自身决定的厚度。在流动的氮气氛中,于紫外灯(可自 *Mer K, Sharp & Dohme Orthopedics* 公司(*West Point, PA*)购得,商品名称“*LIGHTCAST II*”)下将粘合剂固化约 1 小时。从铝箔上剥离下所形成的含粘合剂和涂 *CoCr* 的微结构化层的复合层。层离达到约 100%。

复合层的厚度从约 0.125 至约 0.875 毫米变化。

在 45° 角拍摄的该复合层冷冻断口制备的试样的放大 15000 倍的扫描电镜照片显示,微结构化层嵌在复合层的表面上,基本上与原始基底(即,铝箔)界面垂直。

#### 实施例 8

如实施例 2 中所述制备一个涂 *CoCr* 的花红微结构化层,将大约 0.5 毫升的一种未固化的光聚合物以约 950 转/分的转速旋转涂覆在涂 *CoCr* 的微结构化层的三角形片(边长 2.5 厘米)上,该光聚合物含有一份甲基丙烯酸环己酯(可自 *Sartomer* 公司(*Westchester, PA*)购得,商品名称“*SARTOMER208MONOMER*”)和一份按美国专利 4,785,064 实施例 11 中所述制得的浇铸组合物,只是用

1 摩尔季戊四醇三丙烯酸酯和 2 摩尔甲基丙烯酸 2-羟乙基酯代替 2 摩尔季戊四醇三丙烯酸酯和 1 摩尔甲基丙烯酸 2-羟乙基酯。将光聚合物按实施例 7 中所述固化约 30 分钟。将复合层-基底浸没在液氮中并随后剥下复合层,使所形成的含有固化的光聚合物和涂  $CoCr$  的微结构化层的复合层与铝箔分离。层离达到 100%。

复合层的层离表面为金属绿色。复合层的反面(即固化的光聚合物)是有光泽的和黑色的。

#### 实施例 9

按实施例 6 中所述在涂铜的聚酰亚胺膜上形成花红的微结构化层,如实施例 2 所述,用  $CoCr$  溅射涂覆微结构化层,以形成等效平面厚度约为 125 纳米的敷形  $CoCr$  涂层。在微结构化层上涂覆一种未固化的光聚合物(如上面实施例 8 中所述),固化,如实施例 8 所述将形成的复合层剥离。层离也达到 100%。

#### 实施例 10

按实施例 3 中所述制备具有  $Fe$  敷形涂层的花红的微结构化层。将大约 6 毫升光聚合物(按美国专利 4,510,593 实施例 6 所述制备)倾注在敷形涂覆的微结构化层上并且柔和地摇动,以使光聚合物均匀分布在样品上。如实施例 7 中所述将光聚合物固化约 30 分钟。

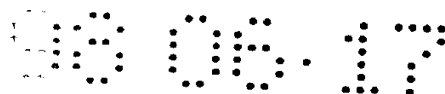
铝箔容易从所形成的含敷形涂覆微结构化层和固化光聚合物的复合层上剥下。微结构化层从铝箔上的层离达到 100%。

### 实施例 11

按实施例 9 中所述制备具有 CoCr 敷形涂层(等效平面厚度 250 纳米)的花红微结构化层。按实施例 10 中所述将一种光聚合物(按美国专利 4,262,072 中的实施例 1 和 2 所述制备)涂覆在敷形涂覆的微结构化层上并固化。

按以下方式将含有敷形涂覆微结构化层和固化光聚合物的复合层从涂铜的聚酰亚胺膜上剥离。约 5 毫升酸基紫外可固化粘合剂(含 90%丙烯酸异辛酯/10%丙烯酸,按美国专利 4,181,752 实施例 1—17 中对组合物 1 所述的方法制备)与约 0.27%重量的 1,6-己二醇二丙烯酸酯(以 5 毫升酸基紫外可固化粘合剂的重量为基准)和约 0.2%重量的 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(可自 Ciba-Geigy 公司(Summit, N. J.)购得,商品名称“IR-GACURE”)相掺混,在位于样品的中心和边缘之间的环形带的固化光聚合物的外露表面上。将一个直径 15 厘米、厚 0.1 毫米的表面预处理过的聚酯片以处理过的表面朝下放在复合物的涂有粘合剂的表面上。压平聚酯片使粘合剂在复合层的外露表面上均匀分布,按实施例 7 中所述将粘合剂用紫外光固化 55 分钟。将所得的复合层与涂铜的聚酰亚胺膜层离,该复合层含有敷形涂覆的微结构化层、固化的光聚合物、固化的酸基光固化预聚物粘合剂和表面处理过的聚酯。层离达到 100%。

### 实施例 12



按照在实施例 1 中所述的在涂铜玻璃上沉积微结构化层的方法,在一个直径 8.9 厘米的电镀镍的抛光圆钢片上沉积花红的微结构化层。按实施例 2 中所述,用 *CoCr* 溅射涂覆微结构化层,以形成等效平面厚度为 200 纳米的 *CoCr* 敷形涂层。

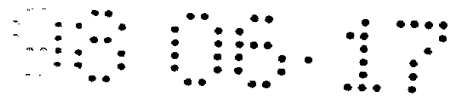
将约 1.5 毫升光聚合物以约 3000 转/分的转速旋转涂覆约 1 分钟,在敷形涂覆的表面上涂上一薄层聚合物(按美国专利 4,986,496 实施例 4 所公开的方法制得)。将该光聚合物在流动氮气下、用实施例 7 所述的紫外灯紫外固化约 30 分钟。用实施例 11 所述的层离技术将含有敷形涂覆的微结构化层和固化光聚合物的复合层与镀镍圆片剥离。层离达到 100%。

### 实施例 13

按实施例 2 中所述,在铝箔上沉积一个花红的微结构化层,不同之处在于,含有花红的有机层是以约 0.25 纳米/秒的速度涂覆在保持约 200°C 的铝箔上,而且在有机层涂在铝箔上之后不进行退火。所形成的微结构化层含有无规取向的须晶,这些须晶的尺寸比构成实施例 2 的微结构化层的须晶大。

按实施例 2 中所述,用 *CoCr* 溅射涂覆微结构化层,以得到等效平面厚度约为 125 纳米的 *CoCr* 敷形涂层。

将约 3 滴实施例 11 中所述的可紫外固化的粘合剂涂覆在 2.5 厘米×2.5 厘米区域的敷形涂覆的微结构化层上。象实施例 11 所述,用一聚酯片将这种可紫外固化的粘合剂分布在微结构化层上。



按实施例 7 中所述,在流动氮气中用紫外灯将这种可紫外固化的粘合剂固化约 20 分钟。

通过从复合层上剥离下聚酯,使所形成的含有敷形涂覆的微结构化层和固化的紫外固化粘合剂的复合层与聚酯基底层离。层离达到 100%。

#### 实施例 14

按实施例 2 中所述制备一个敷形涂覆的微结构化层。使用实施例 2 中所述的系统用铜溅射涂覆花红微结构化层,以得到等效平面厚度约为 60 纳米的铜敷形涂层。

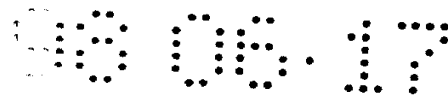
用两滴两组分的环氧树脂(可自 *Dercon* 公司购得,商品名称“5-MINUTE EPOXY”)涂覆该敷形涂覆的微结构化层。用于将环氧树脂分布在微结构化表面上。

使环氧树脂在室温下于空气中固化一夜。通过从复合层上剥下铝箔,使所得的含有敷形涂覆的微结构化层和固化的环氧树脂的复合层与铝箔层离。层离达到 100%

#### 实施例 15

如实施例 12 中所述,在直径 9.5 厘米的镀镍圆片上沉积花红的微结构化层。按实施例 2 中所述用 *CoCr* 溅射涂覆该微结构化层,以得到等效平面厚度约为 70 纳米的 *CoCr* 敷形涂层。

将带有敷形涂覆微结构化层的镀镍圆片以微结构化层朝上放在直径 154 厘米的玻璃圆盘上并且盖住它。在加热板上将盖住的圆



盘加热到约 158℃,同时氮气流通过盖住的圆盘。

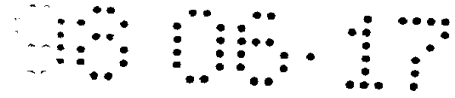
当圆盘的温度达到约 158℃时,在敷形涂覆的微结构化层上放置 50 个立方形聚酯材料颗粒(每边约 3 至 4 毫米,可自 *Goodyear Tire and Rubber* 公司(*Atlanta, GA*)购得,商品名称“*VITEL PE200 POLYESTER*”)。聚酯颗粒熔化至直径约 3.5 厘米的液池。使圆片在空气中冷却,在此期间液化的聚酯固化。所形成的复合层含有敷形涂覆的微结构化层和固化的聚酯外涂层,将一个剃刀片插入圆片一微结构化层的界面处,就容易地使镀镍的基底与复合层层离。复合层的层离表面具有镜面状似金属青铜的光洁度。层离达到 100%。

#### 实施例 16

按实施例 15 中所述制备一个复合圆片,不同之处在于,用大约 18 个每边 2 至 4 毫米的双酚聚碳酸酯小粒代替聚酯小粒,并且小粒的液化是将圆片加热到约 200℃来实现的。液化的双酚 A 聚碳酸酯在冷却时固化。层离达到 100%。所形成的复合层提供了一种含敷形涂覆的微结构化层和固化的双酚 A 聚碳酸酯的结构。

#### 实施例 17

按实施例 15 中所述制备一个复合圆片,不同之处在于,用大约 4 或 5 个立方形聚碳酸酯颗粒(可自 *General Electric* 公司(*Cleveland, OH*)购得,商品名称为“*LEXAN123 - 112POLYCARBONATE*”)代替聚酯小粒,而且通过将圆片热到约



200℃使小粒液化。液化的聚碳酸酯在冷却时固化。将所形成的复合层层离,得到一种含有敷形涂覆微结构化层和固化聚碳酸酯的结构。层离达到100%。

#### 实施例 18

按实施例 15 中所述制备一种复合圆片,不同之处在于,用 4 或 5 个立方形聚(甲基丙烯酸甲酯)颗粒代替聚酯颗粒,通过将圆片加热到约 200℃使颗粒液化。液化的聚(甲基丙烯酸甲酯)在冷却时固化。所形成的复合层层离后形成含有敷形涂覆的微结构化层和固化的聚(甲基丙烯酸甲酯)的结构,层离达到 100%。

#### 实施例 19

该实施例说明了本发明复合制品的吸收辐射能力。

按实施例 6 中所述在涂铜的聚酰亚胺薄膜上沉积花红的微结构化层,用金真空汽相涂覆微结构化层,以得到等效平面厚度约 2500 纳米的金敷形涂层。

按实施例 6 中所述将一种粘合剂(“*DUCO CEMENT*”)涂在敷形涂覆的微结构化层上,以得到固化厚度约 0.06 毫米的复合层。

涂铜的聚酰亚胺薄膜容易从所形成的含敷形涂覆微结构化层和粘合剂的复合层上揭下来。

用常规的紫外—可见分光光度计在从 200 至 800 纳米的波长范围内测定层离的复合层的绝对反射率和透射谱。反射率的测定是

以离法线入射约 5 度的反射形式(即,反射角等于入射角)进行的。透射测定是用复合制品紧靠着一个积分球进行,以使检测器有一个从法线至复合层的层离表面约 60° 的夹角。测得的反射率在 200 至 800 纳米的波长范围内小于或等于约 1.6%。测得的透射率在 200 至 800 纳米的波长范围内小于或等于约 0.3%。这些结果表明,复合层吸收了 98% 以上的波长在约 200 至约 800 纳米内的入射辐射。

对于专业技术人员来说,在不脱离本发明的范围和精神情况下,显然可以对本发明作出各种修改和变动,而且应该清楚,本发明不受本文描述的说明性实施方案的不适当的限制。

说明书附图

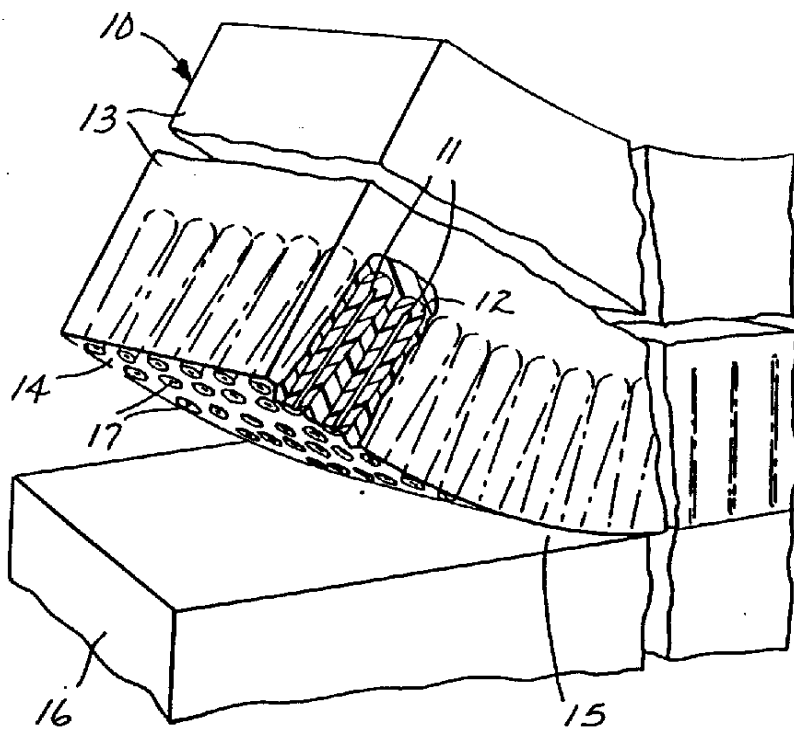


图1



图2b



图2a