



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105431376 B

(45)授权公告日 2018.08.31

(21)申请号 201480042006.3

(22)申请日 2014.07.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105431376 A

(43)申请公布日 2016.03.23

(30)优先权数据

61/858,670 2013.07.26 US

61/867,733 2013.08.20 US

62/018,761 2014.06.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.01.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/047782 2014.07.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/013387 EN 2015.01.29

(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 莫塞斯·M·大卫 余大华

丹尼尔·S·巴特斯

杰施里·塞思

迈克尔·S·贝格尔

卡斯腾·弗兰克

塞巴斯蒂安·F·泽亨特迈尔

(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

(51)Int.Cl.

B82B 3/00(2006.01)

B82B 1/00(2006.01)

(56)对比文件

US 2004023508 A1,2004.02.05,

CN 102883870 A,2013.01.16,

CN 102325718 A,2012.01.18,

审查员 韩雪明乐

权利要求书2页 说明书22页 附图8页

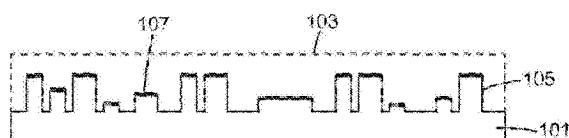
(54)发明名称

制备纳米结构和纳米结构化制品的方法

(57)摘要

本发明公开了一种制备纳米结构和纳米结构化制品的方法,该方法通过以下方式:由从气态混合物进行的等离子体化学气相沉积来将层沉积到基底的主表面上同时基本上同时用反应性物质蚀刻该表面。该方法包括提供基底;将在形成为等离子体时能够将层沉积到基底上的第一气态物质与在形成为等离子体时能够蚀刻基底的第二气态物质混合,从而形成气态混合物;将气态混合物形成为等离子体;以及使基底的表面暴露于等离子体,其中表面被蚀刻,并且层被基本上同时沉积在经蚀刻的表面的至少一部分上,从而形成纳米结构。基底可为(共)聚合物材料、无机材料、合金、固溶体或它们的组合。沉积的层可以包括使用反应性气体进行的等离子体化学气相沉积的反应产物,该反应性气体包括选自以下的化合物:有机硅化合物、金属烷基化合

物、金属异丙氧化物化合物、金属乙酰丙酮化物、金属卤化物以及它们的组合。可以制备具有高纵横比并且在至少一个维度上并且优选在三个正交维度上任选地具有无规维度的纳米结构。



1. 一种制备纳米结构的方法,所述方法包括:
提供基底,其中所述基底包括(共)聚合物材料;
将在形成为等离子体时能够将层沉积到所述基底上的第一气态物质与在形成为等离子体时能够蚀刻所述基底的第二气态物质混合,从而形成气态混合物;
将所述气态混合物形成为等离子体;以及
使所述基底的表面暴露于所述等离子体,其中所述表面被蚀刻,并且层被基本上同时沉积在经蚀刻的表面的至少一部分上,从而形成具有不同高度和纵横比的特征的纳米结构。
2. 根据权利要求1所述的制备纳米结构的方法,其中所述(共)聚合物材料包括选自以下的(共)聚合物:聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(对苯二甲酸乙二酯)、聚碳酸酯、纤维素、三乙酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、含氟聚合物、聚烯烃、硅氧烷(共)聚合物、聚氨酯以及它们的组合。
3. 根据权利要求2所述的制备纳米结构的方法,其中所述(共)聚合物是环状烯烃(共)聚合物。
4. 根据权利要求2所述的制备纳米结构的方法,其中所述(共)聚合物是聚四氟乙烯含氟聚合物,并且所述基底的表面在暴露于所述等离子体之后基本上是无色的。
5. 根据权利要求1所述的制备纳米结构的方法,其中所述(共)聚合物是透明的。
6. 根据权利要求1所述的制备纳米结构的方法,其中所述第一气态物质包括选自以下的化合物:有机硅化合物、金属烷基化合物、金属异丙氧化物化合物、金属氧化物化合物、金属乙酰丙酮化合物、金属卤化物化合物以及它们的组合。
7. 根据权利要求6所述的制备纳米结构的方法,其中所述有机硅化合物包括四甲基硅烷、三甲基硅烷、六甲基二硅氧烷、原硅酸四乙酯、多面低聚硅倍半氧烷或它们的组合。
8. 根据权利要求1所述的制备纳米结构的方法,其中所述第二气态物质包括氧气、碳氟化合物、三氟化氮、六氟化硫、氯气、盐酸、甲烷或它们的组合。
9. 根据权利要求8所述的制备纳米结构的方法,其中所述碳氟化合物选自四氟甲烷、全氟丙烷以及它们的组合。
10. 根据权利要求1所述的制备纳米结构的方法,其中所述气态混合物还包括氩气。
11. 根据权利要求1所述的制备纳米结构的方法,其中所述纳米结构具有小于400纳米的尺寸。
12. 根据权利要求11所述的制备纳米结构的方法,其中所述纳米结构具有小于40纳米的尺寸。
13. 根据权利要求1所述的制备纳米结构的方法,所述方法以基本上连续的方式实施。
14. 根据权利要求1所述的制备纳米结构的方法,其中所述基底是含氟聚合物,并且所述方法还包括使所述纳米结构与膜或成膜材料接触以形成多层层合体。
15. 一种由根据权利要求1至13中任一项所述的方法制备的制品。
16. 根据权利要求15所述的制品,所述制品具有小于3%的反射率和小于0.5%的 Δ 雾度。
17. 根据权利要求16所述的制品,所述制品具有小于2%的反射率和小于0.5%的 Δ 雾度。
18. 根据权利要求17所述的制品,所述制品具有小于1%的反射率和小于0.5%的 Δ 雾度。

度。

19. 根据权利要求15所述的制品,其中经蚀刻的表面具有至少一种纳米结构,所述至少一种纳米结构具有大于2:1的纵横比。

20. 根据权利要求19所述的制品,其中经蚀刻的表面具有至少一种纳米结构,所述至少一种纳米结构具有大于15:1的纵横比。

21. 根据权利要求15所述的制品,其中所述沉积的物质存在于基本上整个经蚀刻的表面上。

22. 根据权利要求21所述的制品,其中所述沉积的物质的浓度根据距所述暴露表面的深度连续变化。

23. 根据权利要求15所述的制品,其中所述暴露表面包含硅醇基团。

24. 根据权利要求15所述的制品,所述制品还包括粘附到所述暴露表面的压敏粘合剂的层。

25. 根据权利要求24所述的制品,其中所述压敏粘合剂和所述基底是紫外线稳定的。

26. 根据权利要求15所述的制品,其中所述暴露表面具有图案,所述图案在至少一个维度上是无规的。

27. 根据权利要求26所述的制品,其中所述暴露表面具有图案,所述图案在三个正交维度上是无规的。

28. 一种形成多层层合体的方法,所述方法包括:

提供具有至少第一表面的含氟聚合物膜,

根据权利要求1中所限定的方法,在所述第一表面上形成具有不同高度和纵横比的特征的纳米结构,以及

使所述纳米结构与膜或成膜材料接触以形成多层层合体。

29. 根据权利要求28所述的形成多层层合体的方法,其中所述膜和所述纳米结构之间的粘附强度大于所述膜的内聚强度。

30. 一种由根据权利要求28至29中任一项所述的方法制备的制品。

制备纳米结构和纳米结构化制品的方法

技术领域

[0001] 本发明公开了用于在制品的表面上产生纳米结构的方法,更具体地公开了用于在(共)聚合物基底的表面上产生纳米结构的方法。

背景技术

[0002] 已发现纳米结构赋予制品的表面可用的性质。这些可用的性质包括:可用的光学性质,诸如例如塑性基底的反射减少;可用的机械性质,诸如例如用于改善粘附性的表面改性;以及可用的结构性质,用于在可用于例如药物递送的表面上形成特征。

[0003] 已使用多种方法来在非(共)聚合物基底的表面上产生纳米结构。例如,等离子体蚀刻是可行的方法,其已用于生成纳米结构。一种特定类型的等离子体蚀刻,反应离子蚀刻(RIE),已广泛用于半导体工业中以便在可用于电子器件的硅基底上产生亚微米特征。最近,已开发出高密度等离子体工艺,其可在硅上产生在亚100微米范围内的纳米结构。半导体工业目前着力于基于先进的等离子体处理工具使用图案化和图案转移来在硅晶片上制造具有约40nm分辨率的纳米级特征。

[0004] 还使用等离子体处理来在(共)聚合物基底(包括透明的(共)聚合物基底)上产生抗反射表面。这些处理中的许多处理为分批工艺并且可在基底上产生仅有限抗反射的区域。共同未决和共同转让的PCT专利公布W02011/139593描述了以基本上连续的方式在表面上产生纳米结构的方法。

发明内容

[0005] 尽管已使用等离子体工艺来在非导电基底诸如(共)聚合物膜的表面上产生纳米结构,但当纳米结构的任何单个尺寸达到低于约200微米的标度时,通过等离子体的表面特征的充电效果通常阻止具有高纵横比的特征的图案转移。

[0006] 此外,用于形成亚波长(例如,纳米级)表面结构的已知方法往往为复杂且昂贵的间歇工艺。例如,美国专利公布2005/0233083 (Schultz等人)中所公开的方法涉及用在真空条件下小于0.5毫托(0.067N/m^2)的Ar/O₂等离子体轰击(共)聚合物表面。这种极其真空条件的要求严苛地限制这种方法的商业可行性,尤其是对于连续的卷对卷产生纳米结构化(共)聚合物基底而言。此外,美国专利4,374,158 (Taniguchi等人)描述了用于形成亚波长表面结构的气体活化方法。这种间歇工艺采用等离子体蚀刻机在含氧气体中各向同性地蚀刻样本。就实际应用而言,所得的经各向同性地蚀刻的表面需要附加的涂层来提供足够的耐久性。因此,迄今为止对于提供用于以单级式连续操作在非导电基底上产生纳米结构化表面,更具体地,在(共)聚合物基底上产生耐用的高纵横比的纳米结构化特征的方法仍存在尚未满足的需求。

[0007] 在本文所述的各种示例性实施例中,本发明所公开的方法可用于以连续的卷对卷工艺在基底(包括非导电(共)聚合物基底)上形成纳米结构以及形成纳米结构化制品。本发明所公开的方法可应用于大面积的基底,诸如例如塑性基底的卷。由本发明所公开的方法

产生的膜和表面可用于例如液晶 (LCD) 显示器或发光二极管 (LED) 显示器中以用于光提取、太阳能应用、表面粘附性改进和化学催化。本发明所公开的方法还可产生可为亲水性、疏水性、防静电、导电、防雾或甚至抗微生物的表面。

[0008] 因此,在一个方面,本公开提供了制备纳米结构的方法,该方法包括提供基底;将在形成为等离子体时能够将层沉积到底层上的第一气态物质与在形成为等离子体时能够蚀刻底层的第二气态物质混合,从而形成气态混合物;将气态混合物形成为等离子体;以及使基底的表面暴露于等离子体,其中表面被蚀刻,并且层被基本上同时沉积在经蚀刻的表面的至少一部分上,从而形成纳米结构。

[0009] 另外,当基底为含氟聚合物时,上文技术向相邻层提供特殊的粘附,这可通过涂覆、层合或压缩到纳米结构上来应用。因此,在另一方面,本公开提供在基底为含氟聚合物的情况下,该方法还可包括使纳米结构与膜或成膜材料接触以形成多层层合体。众所周知,含氟聚合物难以粘附,并难以利用本公开的技术粘附,在膜与纳米结构之间的粘度强度大于膜的内聚强度的情况下可能形成多层层合体。

[0010] 在前述一些示例性实施例中,基底可为非导电基底,例如包括(共)聚合物(例如(共)聚合物膜)、纤维、玻璃、复合材料、微孔膜以及它们的组合的基底。在某些此类示例性实施例中,基底可为对可见光透明的,并且可包括(共)聚合物,诸如聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(对苯二甲酸乙二酯)、聚碳酸酯、纤维素、三乙酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、含氟聚合物、聚烯烃、硅氧烷(共)聚合物、环状烯烃(共)聚合物、聚氨酯以及它们的组合。

[0011] 在某些此类示例性实施例中,第一气态物质包括选自以下的化合物:有机硅化合物、金属烷基化合物、金属异丙氧化物化合物、金属氧化物化合物、金属乙酰丙酮化合物、金属卤化物化合物以及它们的组合。在一些此类示例性实施例中,第二气态物质可为氧气、碳氟化合物、三氟化氮、六氟化硫、氯气、盐酸、甲烷以及它们的组合。在一些示例性实施例中,惰性载气诸如氩气通常可与第二气态物质混合。

[0012] 在前述任一者的一些具体示例性实施例中,纳米结构可具有小于约400纳米(nm)的尺寸。在某些此类示例性实施例中,纳米结构可具有小于约40nm的尺寸。具有至少一种纳米结构化表面的制品还可由本发明所公开的方法来制备。

[0013] 在前述任一者的一些示例性实施例中,与包含相同材料的非结构化表面相比,通过所提供的方法制备的纳米结构化表面可表现出反射率的明显降低。在前述任一者的附加示例性实施例中,纳米结构化制品可为耐用的并具有耐刮擦性。

[0014] 在前述任一者的某些示例性实施例中,本发明所公开的方法可在适当的真空条件下(例如,在约5毫托(0.67N/m^2))和约10毫托(1.33N/m^2)之间)实施。在某些此类实施例中,本发明所公开的方法可以连续工艺实施。在某些具体实施例中,本发明所公开的方法还可以卷对卷工艺,在定位在连续幅材传送线中的单站处实施。在此类示例性实施例中,本发明所公开的方法满足了迄今为止本领域对于在非导电基底(例如(共)聚合物膜)上制备耐用的高纵横比纳米结构化特征的方法尚未满足的需求,该方法是连续的且相对廉价的。

[0015] 本发明的各种示例性实施例进一步通过以下实施例列表说明,其不应被理解为不当限制本发明:

[0016] 示例性实施例的列表

[0017] A. 一种制备纳米结构的方法,包括:

- [0018] 提供基底；
- [0019] 将在形成等离子体时能够将层沉积到所述基底上的第一气态物质与在形成等离子体时能够蚀刻所述基底的第二气态物质混合，从而形成气态混合物；
- [0020] 将所述气态混合物形成等离子体；以及
- [0021] 使所述基底的表面暴露于所述等离子体，其中所述表面被蚀刻，并且层被基本上同时沉积在经蚀刻的表面的至少一部分上，从而形成纳米结构。
- [0022] B. 根据实施例A所述的制备纳米结构的方法，其中所述基底包括(共)聚合物材料、无机材料、合金、固溶体以及它们的组合。
- [0023] C. 根据实施例B所述的制备纳米结构的方法，其中所述(共)聚合物材料包括选自以下的(共)聚合物：聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(对苯二甲酸乙二酯)、聚碳酸酯、纤维素、三乙酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、含氟聚合物、聚烯烃、硅氧烷(共)聚合物、环状烯烃(共)聚合物或聚氨酯以及它们的组合。
- [0024] D. 根据实施例C所述的制备纳米结构的方法，其中所述(共)聚合物是聚四氟乙烯含氟聚合物，并且所述基底的表面在暴露于所述等离子体之后基本上是无色的。
- [0025] E. 根据实施例C所述的制备纳米结构的方法，其中所述基底包括透明的(共)聚合物。
- [0026] F. 根据前述实施例中任一项所述的制备纳米结构的方法，其中所述第一气态物质包括选自以下的化合物：有机硅化合物、金属烷基化合物、金属异丙氧化物化合物、金属氧化物化合物、金属乙酰丙酮化合物和金属卤化物化合物以及它们的组合。
- [0027] G. 根据实施例F所述的制备纳米结构的方法，其中所述有机硅化合物包括四甲基硅烷、三甲基硅烷、六甲基二硅氧烷、原硅酸四乙酯或多面低聚硅倍半氧烷以及它们的组合。
- [0028] H. 根据前述实施例中任一项所述的制备纳米结构的方法，其中所述第二气态物质包括氧气、碳氟化合物、三氟化氮、六氟化硫、氯气、盐酸、甲烷以及它们的组合。
- [0029] I. 根据实施例H所述的制备纳米结构的方法，其中所述碳氟化合物选自四氟甲烷、全氟丙烷以及它们的组合。
- [0030] J. 根据前述实施例中任一项所述的制备纳米结构的方法，其中所述气态混合物还包括氩气。
- [0031] K. 根据前述实施例中任一项所述的制备纳米结构的方法，其中所述纳米结构具有小于约400纳米的尺寸。
- [0032] L. 根据实施例K所述的制备纳米结构的方法，其中所述纳米结构具有小于约40纳米的尺寸。
- [0033] M. 根据前述实施例中任一项所述的制备纳米结构的方法，该方法以基本上连续的方式实施。
- [0034] N. 一种由根据前述方法实施例中任一项所述的方法制备的制品。
- [0035] O. 根据实施例N所述的制品，该制品具有小于3%的反射率和小于0.5%的 Δ 雾度。
- [0036] P. 根据实施例O所述的制品，该制品具有小于2%的反射率和小于0.5%的 Δ 雾度。
- [0037] Q. 根据实施例P所述的制品，该制品具有小于1%的反射率和小于0.5%的 Δ 雾度。
- [0038] R. 根据实施例N、O、P或Q中任一项所述的制品，其中经蚀刻的表面具有至少一种纳

米结构,所述至少一种纳米结构具有大于2:1的纵横比。

[0039] S.根据实施例R所述的制品,其中经蚀刻的表面具有至少一种纳米结构,所述至少一种纳米结构具有大于15:1的纵横比。

[0040] T.根据实施例N、O、P、Q、R或S中任一项所述的制品,其中所述沉积的物质存在于基本上整个经蚀刻的表面上。

[0041] U.根据实施例N、O、P、Q、R、S或T中任一项所述的制品,其中所述沉积的物质的浓度根据距所述暴露表面的深度连续变化。

[0042] V.根据实施例N、O、P、Q、R、S、T或U中任一项所述的制品,其中所述暴露表面包含硅醇基团。

[0043] W.根据实施例N、O、P、Q、R、S、T、U或V中任一项所述的制品,该制品还包括粘附到所述暴露表面的压敏粘合剂的层。

[0044] X.根据实施例W所述的制品,其中所述压敏粘合剂和所述基底是紫外线稳定的。

[0045] Y.根据实施例N、O、P、Q、R、S、T、U、V、W或X中任一项所述的制品,其中所述暴露表面具有图案,所述图案在至少一个维度上是无规的。

[0046] Z.根据实施例Y所述的制品,其中所述暴露表面具有图案,所述图案在三个正交维度上是无规的。

[0047] AA.根据实施例A所述的制备纳米结构的方法,其中所述基底是含氟聚合物,并且所述方法还包括使所述纳米结构与膜或成膜材料接触以形成多层层合体。

[0048] AB.一种形成多层层合体的方法,该方法包括:

[0049] 提供具有至少第一表面的含氟聚合物膜,

[0050] 在所述第一表面上形成纳米结构,以及

[0051] 使所述纳米结构与膜或成膜材料接触以形成多层层合体。

[0052] AC.根据实施例AB所述的形成多层层合体的方法,其中所述膜与所述纳米结构之间的粘附强度大于所述膜的内聚强度。

[0053] AD.一种由根据实施例AB和AC中任一项所述的方法制备的制品。

[0054] 已对本公开的示例性实施例的各个方面和优点进行了汇总。上文公开内容并非旨在描述本公开的当前某些示例性实施例的每个例示实施例或每种实施方式。下面的附图和具体实施方式更具体地示出使用本文所公开的原理的某些优选实施例。

附图说明

[0055] 可结合附图结合对本公开的各种实施例的详细说明来更加全面地理解本公开,其中本领域技术人员应当了解附图示出了某些示例性实施例,并且不旨在限制本公开的更广泛的方面。

[0056] 图1a-图1b是由所提供的方法制备的制品的实施例的顺序示意图。

[0057] 图2是可用于本发明的涂覆设备的第一局部透视图。

[0058] 图3是从不同的有利位置截取的图1的设备的第二局部透视图;

[0059] 图4a是从其含气室移除的涂覆设备的另一个实施例的局部透视图。

[0060] 图4b是从不同的有利位置截取的图4a的设备的第二透视图。

[0061] 图5是根据以下实例1蚀刻的膜的表面的显微照片。

[0062] 图6是根据以下实例4蚀刻的膜的表面的显微照片。

[0063] 图7是在以下比较例4C中大体根据W02011/139593的公开蚀刻的膜的表面的显微照片,以对比图6中所示的表面显微照片。

[0064] 图8a和图8b是以下分别根据实例4和比较例4C制备的制品的实施例的原子浓度对溅射时间的图表。

[0065] 图9是包括提供有纳米结构的含氟聚合物基底的多层层合体的横截面视图,所述纳米结构与另一个膜接合。

[0066] 图10是包括提供有纳米结构的含氟聚合物基底的多层层合体的横截面视图,所述纳米结构与粘合剂层接合,该粘合剂层继而粘附到待保护的表面。

[0067] 图11是包括在两个主表面中的每个上提供有纳米结构的含氟聚合物基底的多层层合体的横截面视图,所述纳米结构中的每个与粘合剂层接合,每个粘合剂层继而粘附到表面以形成制品。

[0068] 在说明书和附图中重复使用的标记旨在表示本公开相同或类似的特征或元件。虽然可不按比例绘制的以上附图示出了本公开的各个实施例,但还可以想到其他的实施例,如在具体实施方式中所指出的。

具体实施方式

[0069] 在下面的描述中,参照了构成本说明书的一部分的附图,附图中以图示方式示出了若干具体实施例。应当理解,在不脱离本发明的范围或实质的情况下可设想其他的实施例并进行实施。因此,以下的具体实施方式不应被视为具有限制意义。

[0070] 除非另外指明,否则说明书和权利要求书中所使用的所有表达特征尺寸、量和物理特性的数值在所有情况下均应理解成由术语“约”修饰。因此,除非有相反的说明,否则在上述说明书和所附权利要求书中列出的数值参数均为近似值,这些近似值可根据本领域技术人员利用本文所公开的教导内容寻求获得的期望性能而变化。在最低程度上,并且在不试图将等同原则的应用限制到受权利要求书保护的实施例的范围内的前提下,至少应当根据报告的数值的有效数位并通过惯常的四舍五入法来解释每一个数值参数。此外,由端点表述的数值范围包括该范围内所包含的所有数值(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5)以及在此范围内的任何更窄范围或单一值。

[0071] 术语表

[0072] 虽然在说明书和权利要求书中通篇使用的某些术语很大程度上是本领域技术人员熟知的,但仍可能需要解释一下。应当理解,如本文所用的:

[0073] 提及数值或形状的术语“约”或“大约”意指该数值或特性或特征的 $\pm 5\%$,但还明确地包括该数值或特性或特征的 $\pm 5\%$ 以内的任何窄范围以及准确的数值。例如,“约” 100°C 的温度是指 95°C 至 105°C 的温度,但还明确地包括该范围内的任何更窄范围的温度或甚至单一温度,包括例如正是 100°C 的温度。

[0074] 提及特性或特征的术语“基本上”意指该特性或特征表现在所述特性或特征的 98% 以内,但还明确地包括该特性或特征的 2% 以内的任何窄范围,以及特性或特征的准确值。例如,“基本上透明的”基底是指透射 98% – 100% 的入射光的基底。

[0075] 术语“一个”、“一种”和“该”包括多个指代物,除非内容明确指出不是这样。因此,

例如,提及包含“一种化合物”的材料包括两种或更多种化合物的混合物。

[0076] 除非内容明确指出不是这样,否则术语“或”通常以其包括“和/或”的含义使用。

[0077] 除非另有明确说明,否则本说明书通篇所用的术语“分子量”是指重均分子量。

[0078] 如本文所用,术语“单体”意指具有一个或多个可自由基聚合的基团的相对较低分子量的材料(即,分子量小于约500克/摩尔)。

[0079] 术语“低聚物”是指分子量为在约500克/摩尔至约10,000克/摩尔范围内的相对中等分子量的材料。

[0080] 术语“(共)聚合物”是指分子量为至少约10,000克/摩尔(在一些实施例中,在10,000克/摩尔至5,000,000克/摩尔范围内)的相对较高分子量的材料。术语“(共)聚合物”包括均聚物和共聚物,以及可例如通过共挤出法或通过反应(包括例如,酯交换反应)以可混溶的共混物形式形成的均聚物或共聚物。术语“(共)聚合物”包括无规、嵌段和星形(例如,树枝状)(共)聚合物。

[0081] 关于单体、低聚物的术语“(甲基)丙烯酸酯”意指形成为醇类与丙烯酸或甲基丙烯酸反应产物的乙烯基官能烷基酯。

[0082] 术语“玻璃化转变温度”或“ T_g ”是指当以本体而非以薄膜形式评估时的(共)聚合物的玻璃化转变温度。在其中(共)聚合物仅可以薄膜形式检查的情况下,块形式 T_g 通常可以适当的精度来评估。块形式 T_g 值通常通过以下过程确定:使用差示扫描量热法(DSC)来评估热流速率与温度的关系,以确定(共)聚合物的节段性迁移率的起点和据说(共)聚合物可从玻璃态转变为橡胶态的拐点(通常为二级转变)。块形式 T_g 值还可使用测量(共)聚合物的模量改变作为温度和振动频率的函数的动态力学热分析(DMTA)技术来评估。

[0083] 术语“各向异性的”是指高度与宽度(即,平均宽度)的比率(纵横比)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)的特征或结构;

[0084] 术语“纳米级”是指具有不大于1微米(1,000纳米),例如介于约1纳米(nm)和约1000nm,更优选地介于约1nm和500nm之间,最优选地介于约5nm和300nm之间的特性长度、宽度或高度的特征或结构。

[0085] 术语“纳米结构”或“纳米结构化”是指具有至少一种纳米级特征或结构,并且更优选地多个纳米级特征或结构的制品;并且

[0086] 术语“等离子体”是指包含电子、离子、中性分子和自由基的部分电离的气态或液态物质。

[0087] 术语“含氟聚合物”是指衍生自至少一种以下单体的均聚物单元的均聚物或共聚物:四氟乙烯(TFE)、偏二氟乙烯(VDF)、氟乙烯(VF)、六氟丙烯(HFP)、氯三氟乙烯(CTFE)、氟烷基乙烯醚、氟烷氧基乙烯醚、氟化苯乙烯、六氟环氧丙烷(HFPO)、氟化硅氧烷或它们的组合。

[0088] 现在将具体参照附图对本公开的各种示例性实施例进行描述。可在不脱离本发明的实质和范围的前提下对本公开的示例性实施例进行各种修改和变更。因此,应当理解,本发明的实施例并不限于下文描述的示例性实施例,而应受权利要求书及其任何等同物中示出的限制因素控制。

[0089] 本文公开了一种在基底上制备结构化表面的方法。在一些实施例中,基底可呈平坦、连续的膜的形式。在其他实施例中,基底可为如下制品,该制品的一个表面的至少一部

分上需要形成纳米结构。基底或制品可由可通过本文所公开的方法蚀刻的任何材料来制备。例如,基底可为(共)聚合物材料、无机材料、合金或固溶体。在一些实施例中,基底可包括纤维、玻璃、复合材料或微孔膜。

[0090] (共)聚合物材料包括热塑性塑料和热固性塑料。典型的热塑性塑料包括但不限于:聚对苯二甲酸乙二酯(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、聚乙酸乙烯酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯、聚酯、聚乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚苯二甲酸乙二酯、聚苯乙烯丙烯腈、三乙酸纤维素、尼龙、有机硅-聚二乙酰胺聚合物、含氟聚合物、环烯烃共聚物和热塑性弹性体。合适的热固性材料包括但不限于:烯丙基树脂、环氧树脂、热固性聚氨酯以及有机硅或聚硅氧烷。这些树脂可由可聚合组合物的反应产物形成,所述可聚合组合物包含至少一种低聚的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯。通常,低聚的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯为多(甲基)丙烯酸酯。术语“(甲基)丙烯酸酯”用于指代丙烯酸和甲基丙烯酸的酯,并且与通常指代(甲基)丙烯酸酯聚合物的“聚(甲基)丙烯酸酯”相比,“多(甲基)丙烯酸酯”是指包含多于一个(甲基)丙烯酸酯基团的分子。最常见的是,多(甲基)丙烯酸酯为二(甲基)丙烯酸酯,但是也可以考虑采用三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯等等。

[0091] 低聚的氨基甲酸酯多(甲基)丙烯酸酯可以商品名“PHOTOMER 6000系列”诸如,“PHOTOMER 6010”和“PHOTOMER 6020”,并且还以商品名“CN 900系列”诸如,“CN966B85”、“CN964”和“CN972”从沙多玛公司(Sartomer)商购获得。低聚的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯还可得自特种表面技术(Surface Specialties),诸如可以商品名“EBECRYL8402”、“EBECRYL 8807”和“EBECRYL 4827”获得。低聚的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯还可通过式OCN-R₃-NCO的亚烷基或芳族二异氰酸酯与多元醇的初始反应来制备。

[0092] 最常见的是,多元醇为式HO-R₄-OH的二醇,其中R₃为C₂₋₁₀₀亚烷基或亚芳基基团,并且R₄为C₂₋₁₀₀亚烷基基团。然后,中间产物为氨基甲酸酯二醇二异氰酸酯,其随后可与羟烷基(甲基)丙烯酸酯发生反应。合适的二异氰酸酯包括2,2,4-三甲基己基二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯。一般可用的是亚烷基二异氰酸酯。这种类型的化合物可由2,2,4-三甲基己基二异氰酸酯、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,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯可为脂族。还可包括具有其他官能团的(甲基)丙烯酸酯。这种类型的化合物由以下示例:2-(N-丁基氨基甲酰)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、三溴苯氧基乙基丙烯酸酯、叔丁基苯基丙烯酸酯、丙烯酸苯酯、硫丙烯酸苯酯、苯基硫代乙基丙烯酸酯、烷氧基化丙烯酸苯酯、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)丙烯酸的反应产物也是合适的。

[0093] 其他单体还可为单体N-取代的或N,N-二取代的(甲基)丙烯酰胺,特别是丙烯酰胺。这些单体包括N-烷基丙烯酰胺和N,N-二烷基丙烯酰胺,特别是包含C₁₋₄烷基基团的那些。示例为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。

[0094] 其他单体还可为多元醇多(甲基)丙烯酸酯。此类化合物通常由包含2-10个碳原子的脂族二醇、三醇和/或四醇制备。合适的聚(甲基)丙烯酸酯的示例为二丙烯酸乙二醇酯、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)、二(三甲基丙烷)四丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、所述多元醇的烷氧基化(通常为

乙氧基化)衍生物的相应的甲基丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸酯。

[0095] 具有两个或更多个烯键式不饱和基团的单体可用作交联剂。适用作另一种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。烯键式不饱和氮杂环化合物包括N-乙烯基吡咯烷酮和乙烯基吡啶。

[0096] 可用于基底的无机材料包括例如玻璃、金属、金属氧化物和陶瓷。在一些实施例中,无机材料包括硅、氧化硅、锗、氧化锗、五氧化钒、钼、铜、钛、二氧化钛、砷化镓、金刚石、氧化铝、氮化硅、铟锡氧化物和碳化钨。

[0097] 所提供的方法制备如下制品,该制品在一些实施例中具有沉积的物质,该沉积的物质存在于所有经蚀刻的表面上。在这些实施例中的一些中,沉积的物质的浓度根据距暴露表面的深度连续地变化。基底的暴露表面可为(共)聚合物片材或幅材的平坦侧面。另选地,暴露表面可为制品的可通过在其上产生纳米结构而具有增强的光学、机械、电学、粘合或催化特性的任何表面。

[0098] 沉积的物质为由第一气态物质所得的等离子体化学气相沉积的反应产物。第一气态物质可为选自以下的化合物:有机硅化合物、烷基金属、金属异丙氧化物、金属乙酰丙酮化物和金属卤化物。通常,有机硅化合物可包括四甲基硅烷、三甲基硅烷、六甲基二硅氧烷、原硅酸四乙酯或多面低聚硅倍半氧烷。可用的烷基金属可包括三甲基铝、三丁基铝、三丁基锡或四甲基镓。可用的金属异丙氧化物可包括异丙醇钛或异丙醇锆。可用的金属乙酰丙酮化物可包括乙酰丙酮铂或乙酰丙酮铜。可用的金属卤化物可包括四氯化钛或四氯化硅。本公开的令人惊奇的方面是可同时实施蚀刻和沉积,即,由第二气态物质实施的蚀刻另外不去除由第一气态物质实施的沉积。

[0099] 等离子体化学气相沉积(或等离子体增强的化学气相沉积)为如下工艺,其中当两个电极之间的空间充满一种或多种反应气体时,等离子体(通常由射频放电生成)在该空间中形成。在真空下进行等离子体化学气相沉积以减少副反应以免在反应室中存在不需要的物质。一种或多种反应气体通常在基底上沉积薄固体膜。在所提供的方法中,第一气态物质同时利用等离子体化学气相沉积与蚀刻在基底上形成层。在一些实施例中,蚀刻得到了在垂直于初始暴露白表面的方向上具有无规深度的区域的表面。所提供的方法包括蚀刻主表面的一部分以在基底上形成纳米结构,而同时将层沉积在经蚀刻的表面上。通常,使用反应离子蚀刻进行所述蚀刻。

[0100] 在一个实施例中,所提供的方法可使用称为“圆柱形反应离子蚀刻”(圆柱形RIE)的连续卷-对卷工艺来实施。圆柱形RIE利用旋转的圆柱形电极来在基底或制品的表面上提供经蚀刻的纳米结构。在许多便利的实施例中,蚀刻得到蚀刻至距初始表面不同深度的纳米结构。一般来讲,可如下描述圆柱形RIE。在真空容器内部提供由射频(RF)供电的旋转式圆柱形电极(“筒电极”)以及接地的反电极。该反电极可包括真空容器本身。将蚀刻气体供给到真空容器中,并且在筒电极和接地的反电极之间点燃并维持等离子体。

[0101] 然后可将包括无规、不连续掩蔽层的连续基底卷绕在筒的圆周周围,并且可在垂直于基底平面的方向上对基底进行蚀刻。可控制基底的暴露时间,以得到所得纳米结构的预定蚀刻深度。可在约10毫托的操作压力下实施该工艺。圆柱形RIE公开于例如PCT专利申请US/2009/069662(David等人)中。

[0102] 在另一方面,提供了通过本文所述的方法制备的制品。图1a和图1b是由所提供的方法制备的制品的实施例的顺序示意图。图1a是具有主表面103的基底101的示意图。图1b是图1a中所示的相同制品在用包括第一气态物质和第二气态物质的等离子体处理之后的示意图。第二气态物质已蚀刻主表面103(以虚线示出的初始表面),从而留下具有不同高度和纵横比的纳米结构105。经蚀刻的表面103的至少一部分具有经由第一气态物质沉积在其上的层107,通常在纳米结构105的最高部分上。在许多便利的实施例中,沉积的物质的层存在于所有经蚀刻的表面上,所述沉积的物质的层具有根据距主表面103的深度连续变化的浓度。

[0103] 图2和图3示出了可用于本公开方法的圆柱形RIE设备。标号210大体示出了用于等离子体形成和离子加速的通用元件。该RIE设备210包括:支撑结构212;外壳214,其包括一个或多个门218的前面板216、侧壁220和背板222,它们限定了在外壳中被分成一个或多个隔室的内室224;筒226,其可旋转地附连在室内;多个卷轴机构,它们可旋转地附连在室内并统称为228;驱动机构237,其用于可旋转地驱动筒226;惰辊232,其可旋转地附连在室内;以及真空泵234,其流体地连接到室。

[0104] 支撑结构212是本领域中已知的用于以期望构型(在这种情况下为垂直向上方式)来支撑外壳214的任何装置。如图2和图3所示,外壳214可为如下文更详细描述的两部分外壳。在该实施例中,支撑结构212包括附接到用于支撑设备210的两部分外壳的每一侧的交叉支撑体240。特别地,交叉支撑体240包括分别用于移动和支撑设备210的轮242和可调式支脚244。在图2和图3所示的实施例中,交叉支撑体240通过附接支撑体246连接到外壳214的每一侧。特别地,交叉支撑体240通过附接支撑体246连接到一个侧壁220(即底部侧壁),而外壳214的另一侧上的交叉支撑体240通过附接支撑体246连接到背板222。如图2所示,在设备210的右手侧上的交叉支撑体240之间提供附加的横杆247。这可提供附加的结构增强。

[0105] 外壳214可为提供受控环境的任何装置,该受控环境能够抽气、在抽气后围堵引入的气体、由气体产生等离子体、离子加速以及蚀刻。在图2和图3所示的实施例中,外壳214具有外壁,该外壁包括前面板216、四个侧壁220和背板222。外壁限定具有中空内部空间的盒,标记为室224。侧壁220和背板222以本领域已知的任何方式扣紧在一起,以足以允许对室224抽气、围堵用于产生等离子体的流体、产生等离子体、离子加速和蚀刻的方式将侧壁220和背板222彼此刚性固定。不将前面板216牢固地固定,以提供进入室224的通路,从而装载和卸载基底材料并实施维护。将前面板216分为经由铰链250(或等同连接构件)连接到侧壁220中的一个侧壁的两个板,以限定一对门218。这些门密封至侧壁220的边缘,优选使用真空密封件(例如O形环)。锁定机构252将门218选择性地固定到侧壁220,并且可为能够按以下方式将门218固定到侧壁220的任何机构,该方式允许对室224抽气、存储用于产生等离子体的流体、产生等离子体、离子加速和蚀刻。

[0106] 在一个实施例中,通过隔离壁254将室224分为两个隔室256和258。壁254中的通道或孔260在隔室之间提供流体或基底通道。另选地,室可仅为一个隔室或为三个或更多个隔室。优选地,室仅为一个隔室。

[0107] 外壳214包括多个观察口262,其具有以可密封方式覆盖端口262的高压透光的(共)聚合物型板264,以允许观察在外壳中发生的蚀刻工艺。外壳214还包括多个传感器端口266,在该端口中可固定各种传感器(例如温度传感器、压力传感器等)。外壳214还包括提

供用于导管连接的入口端口268,通过入口端口268,可根据需要将流体引入室224中。外壳214还包括泵端口270和272,它们允许将气体和液体从室224中泵出或以其他方式排出。

[0108] 所示出的泵234悬挂于一侧220,通常悬挂于底部(如图3所示)。泵234可为例如涡轮分子泵,其流体地连接到外壳214内的受控环境。可将其他泵,诸如扩散泵或低温泵用于对下室258抽气并维持其中的操作压力。在蚀刻步骤过程中的工艺压力优选地选择为介于约1毫托和约20毫托之间(更优选地,介于约5毫托和约10毫托之间),以提供各向异性蚀刻。滑动阀273沿着此流体连接定位,并且可与泵234和外壳214内部之间的流体连通选择性地相交或将其阻断。滑动阀273可在泵端口262上移动,使得泵端口262可相对于与泵234的流体连通而完全打开、部分打开或关闭。

[0109] 筒226通常为具有环状表面282和两个平面末端表面284的圆柱形电极280。该电极可由任何导电材料制成,并且优选地为金属,诸如铝、铜、钢、不锈钢、银、铬或前述任何一种或多种的合金。优选地,电极为铝,因为其容易制造、溅射率低并且成本低。

[0110] 筒226还被构造成包括非涂覆的导电区以及非导电绝缘区,所述非涂覆的导电区允许电场向外散布,所述非导电绝缘区用于防止电场散布,并因此用于将膜涂层限制到电极的非绝缘或导电部分。非导电材料通常为绝缘体,诸如(共)聚合物(例如聚四氟乙烯)。本领域的普通技术人员可以想到各种实施例,其满足此非导电目的,以仅提供小的通道(通常为待涂覆的基底的宽度)作为导电区域。

[0111] 图2示出了筒226的实施例,其中除了环形表面282中的环形通道290保持未涂覆并因此具有导电性外,筒226的环形表面282和末端表面284均涂覆有非导电的或绝缘的材料。此外,一对暗区屏蔽件286和288覆盖环状表面282上的绝缘材料,并且在一些实施例中覆盖末端表面284。绝缘材料限制电极的表面积,沿该表面积可以产生等离子体和负偏压。然而,由于绝缘材料有时可由于离子轰击而结垢,因此暗区屏蔽件286和288可覆盖绝缘材料的一部分或全部。这些暗区屏蔽件可由金属诸如铝制成,但是并不起导电剂的作用,因为它们通过绝缘材料(未示出)与电极分开。这允许将等离子体禁闭到电极区域。

[0112] 筒226的另一个实施例示于图4A和图4B中,其中筒226包括附连到筒226的环状表面282的一对绝缘环285和287。在一些实施例中,绝缘环287是盖,该盖也用于覆盖末端表面284。螺栓292将支撑装置294(实施为平板或带子)固定至背板222。螺栓292和支撑构件294可有助于支撑筒226的各个部分。一旦附连到环状表面282,该对绝缘环285和287限定被实施为通道290的暴露电极部分。

[0113] 在任何情况下,除了基底与电极接触的区域(即,与电极的等离子体暗区界限接触,或在该界限内(例如,约3mm))外,电极280的所有区域均以某种方式被绝缘材料覆盖。这限定暴露电极部分,该暴露电极部分可与基底紧密接触。电极的其余部分由绝缘材料覆盖。当对电极通电并且电极相对于所得等离子体变为负偏压时,该相对厚的绝缘材料防止对其覆盖的表面进行蚀刻。结果是,将蚀刻限制到未覆盖的区域(即,未被绝缘材料覆盖的区域,通道290),该区域优选地被相对薄的基底材料覆盖。

[0114] 参见图2和图3,筒226通过磁流体馈通和附连在背板222中的孔内的旋转接头238(或等同机构)旋转附连到背板222。在旋转过程中,同时保持真空密封,磁流体馈通和旋转接头提供分别从标准冷却剂流体导管和电线至可旋转筒226的中空冷却剂流体通道和导电电极的分隔的流体连接和电连接。旋转接头还提供必要的力以使筒旋转,该力由任何驱动装

置提供,诸如无刷直流伺服马达。然而,可通过能够提供此类连接的任何装置来将筒226连接到背板222以及导管和电线,并且不限于磁流体馈通和旋转接头。此类磁流体馈通和旋转接头的一个示例为由新罕布什尔州的磁流体有限公司(Ferrofluidics Co. (Nashua, NH))制造的2英寸(约5cm)内径的中空轴馈通。

[0115] 筒226可由驱动机构237旋转地驱动,该驱动机构可为能够将旋转运动平移到筒226的任何机械和/或电气系统。在图3所示的实施例中,驱动机构237包括具有端接于驱动皮带轮231的驱动轴的马达233,驱动皮带轮231机械连接到与筒226刚性连接的从动皮带轮239。带235(或等同结构)将驱动皮带轮231的旋转运动平移到从动皮带轮239。

[0116] 多个卷轴机构228可旋转地附连到背板222。多个卷轴机构228包括具有一对基底线轴228A和228B的基底卷轴机构,并且在一些实施例中,还可包括具有一对分隔幅材线轴228C和228D的分隔幅材线轴机构,以及具有一对掩蔽幅材线轴228E和228F的掩蔽幅材卷轴机构,其中每对线轴包括一个递送线轴和一个收卷线轴。如从图3中明显地看出,至少每个收卷线轴228B,228D和228F包括机械连接到其上的驱动机构227,诸如如下所述的标准马达,用于在蚀刻过程中根据需要提供使卷轴选择性地旋转的旋转力。此外,在所选实施例中的每个线轴228A,228C和228E包括用于为幅材提供拉紧的张紧器和/或驱动机构229。

[0117] 每个卷绕机构包括递送线轴和收卷线轴,它们可彼此位于相同或不同的隔室中,所述隔室继而可与其中具有电极的隔室相同或不同。每个线轴为具有轴向杆和边缘的标准结构,所述边缘从限定其中卷绕细长构件的凹槽的每一端径向延伸,所述细长构件在本例中为基底或幅材。每个线轴牢固地附连到以密封方式延伸穿过背板222的可旋转杆。在要驱动线轴的情况下,杆机械连接到马达227(例如无刷直流伺服马达)。在不驱动线轴的情况下,只需将线轴通过联轴器229以可旋转的方式联接至背板222,并且线轴可包括张力机构以防止松弛。

[0118] RIE设备210还包括可旋转地附连在室内的惰辊232以及流体地连接到室的泵234。惰辊将基底从基底线轴228A引导至筒226上的通道290,并且从通道290引导至收卷基底线轴228B。此外,如果使用分隔幅材和掩蔽幅材,则惰辊232分别将这些幅材和基底从基底线轴228A和掩蔽幅材线轴228E引导至通道290,并从通道290引导至收卷基底线轴228B和收卷掩蔽幅材线轴228F。

[0119] RIE设备210还包括用于通过磁流体馈通238向电极280提供温度控制流体的温度控制系统。只要该温度控制流体与电极280内的通道流体连接,就可以将温度控制系统设置在设备210上,或者可以由单独系统提供该温度控制系统并通过导管将该温度控制系统泵送至设备210。温度控制系统可根据需要加热或冷却电极280,以提供具有用于蚀刻的合适温度的电极。在一个优选的实施例中,温度控制系统为使用冷却剂的冷却剂系统,所述冷却剂诸如例如为水、乙二醇、含氯氟烃、氢氟醚以及液化气体(例如液氮)。

[0120] RIE设备210还包括流体地连接到抽气端口270的抽气泵。这种泵可为能够对室进行抽气的任何真空泵,诸如罗茨鼓风机、涡轮分子泵、扩散泵或低温泵。另外,这种泵可由机械泵辅助或支持。抽气泵可被设置在设备210上,或者可作为单独的系统提供并流体地连接到室。

[0121] RIE设备210还包括流体输送器,优选地为质量流量控制器的形式,该流体输送器调节用于形成薄膜的流体,在抽气后该流体被泵送到室中。输送器可被设置在设备210上,

或者可作为单独的系统提供并流体地连接到室。输送器在蚀刻过程中以适当的体积流速或质量流速将流体输送到室。蚀刻气体可包括例如氧气、氩气、氯气、氟气、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,可使用气体的混合物来提高蚀刻工艺。

[0122] 可使用附加的气体以提高碳氢化合物的蚀刻速率或用于蚀刻非碳氢化合物材料。例如,可将诸如全氟甲烷、全氟乙烷、全氟丙烷、六氟化硫、三氟化氮等等含氟气体加到氧气中或独自引入,以蚀刻诸如 SiO_2 、碳化钨、氮化硅、非晶硅等材料。可同样加入含氯气体以用于蚀刻诸如铝、硫、碳化硼等材料。诸如甲烷等碳氢化合物气体可用于蚀刻诸如砷化镓、镓、铟等材料。可加入惰性气体,尤其是重气诸如氙气,以提高各向异性蚀刻工艺。

[0123] RIE设备210还包括经由电端子230电连接到电极280的电源。电源可被设置在设备210上或者可被设置在单独的系统中并且经由电端子电连接到电极(如图3所示)。在任何情况下,电源为能够提供足够功率的任何发电或输电系统。(见下文中的讨论)。

[0124] 尽管多种电源是可能的,但射频电源是优选的。这是由于频率足够高,以在适当配置的通电电极上形成自偏压,但是又不高到足以在所得的等离子体中形成驻波。RF电源可放大,以实现高输出(宽幅材或基底,快幅材速度)。在使用射频电源时,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来在电极上引起负偏压。由于RF电源是优选的,因此其余的讨论将专门集中在其上。

[0125] RF电源以在0.01至50MHz范围内,优选13.56MHz或其任何整数(例如,1、2或3)倍的频率给电极280供电。当提供至电极280时,该RF电源由室内的气体形成等离子体。RF电源可为经由网络连接到电极的射频发生器,诸如13.56MHz振荡器,所述网络用于使电源的阻抗与传输线的阻抗相匹配(其通常为50欧姆电阻),以通过同轴传输线有效地传输RF功率。

[0126] 在将RF电源施加到电极时,产生等离子体。在15RF等离子体中,通电电极相对于等离子体变成负偏压。该偏压通常在500至1400伏的范围内,此加偏压使得等离子体内的离子朝向电极280加速。加速的离子蚀刻与电极280接触的制品,如在下文中更详细地描述。

[0127] 在操作中,将希望在其上进行蚀刻的整个基底线轴插到作为线轴228A的杆上。穿过下门218来触及这些线轴,因为在图2和图3中,线轴位于下隔室258中,而蚀刻发生于上隔室256中。此外,空线轴与基底固定线轴相对扣紧作为线轴228B,以在进行了蚀刻之后充当收卷线轴。如果在卷绕或退绕过程中需要垫片幅材来缓冲基底,则可以线轴228C和228D的形式提供垫片幅材递送和/或收卷线轴(然而处于图中所示特定位置中的线轴的位置并不是关键性的)。相似地,如果希望以图案或以其他局部方式进行蚀刻,则可在作为线轴228E的输入线轴上定位掩蔽幅材,并将空线轴定位为作为线轴228F的收卷线轴。

[0128] 在将具有和不具有基底或幅材的所有线轴定位之后,对在其上进行蚀刻的基底(以及与其一起围绕电极行进的任何掩蔽幅材)通过系统进行编织或拉向收卷轴。间隔幅材通常不通过系统织造,相反,在这个步骤之前与基底分开和/或在这个步骤之后就设置。具体地,在通道290中,将基底围绕电极280卷绕,从而覆盖暴露电极部分。将基底充分拉紧,以保持与电极接触,并在电极旋转时随电极移动,因此基底的长度始终与电极接触以进行蚀刻。这允许以连续工艺对基底从卷的一端到另一端进行蚀刻。基底处在适当位置以进行蚀刻,并且将下部的门218密闭。

[0129] 对室224抽气,以除去所有空气和其他杂质。一旦向抽气的室中泵入蚀刻气体混合

物,设备便开始蚀刻工艺。启动射频电源以将射频电场提供至电极80。此射频电场使得气体被离子化,从而导致用其中的离子形成等离子体。这特别地使用13.56MHz振荡器产生,但也可使用其他RF源和频率范围。蚀刻工艺的RF电源的功率密度优选地在约0.1至约1.0瓦特/ cm^3 的范围内(优选地为约0.2至约0.4瓦特/ cm^3)。

[0130] 一旦产生了等离子体,就通过使用RF电源持续为电极供电来在电极280上产生负直流偏压。这种偏压导致离子朝电极280的环状通道290加速(电极的剩余部分是绝缘的或者被屏蔽)。离子在基底的与电极280的通道290接触的长度上选择性地蚀刻基底材料(与掩模材料相对),从而在基底的该长度上各向异性地蚀刻基底材料。

[0131] 对于连续蚀刻,驱动收卷线轴以穿过上隔壁254且在电极280上牵拉基底和任何掩蔽幅材,使得在与环状沟槽290接触的任何未掩蔽基底部分上对基质进行蚀刻。因此,将基底连续牵拉穿过上部隔壁,同时在电极上放置连续RF场并且在室内存在足够的反应性气体。结果是在细长基底上进行连续蚀刻,并且基本上只在基底上连续蚀刻。蚀刻不发生在电极的绝缘部分上,也不发生在室中的其他地方。为防止馈送至等离子体的有效功率在圆柱形电极的端板中耗散,可使用接地暗区屏蔽件286和288。暗区屏蔽件286和288可具有任何有利于减少可能的污垢的形状、大小和材料。在图2和图3所示的实施例中,暗区屏蔽物286和288为装配在筒226及其上的绝缘材料上的金属环。由于在暗区屏蔽件286和288接触筒226的区域中覆盖筒226的绝缘材料,暗区屏蔽件286和288不偏压。该环状实施例中的暗区屏蔽件还包括在其以非环形方式远离筒226延伸的每端上的突片。这些突片可有助于使基底在通道290内对准。

[0132] 通常,温度控制系统在整个工艺中泵送流体通过电极280,从而使电极保持在所需的温度下。通常,这涉及上述用冷却剂来冷却电极,但在某些情况下可能需要加热。此外,由于基底与电极直接接触,因此通过该冷却系统管理从等离子体到基底的热传递,从而允许涂覆温敏膜,诸如聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯等等。完成蚀刻工艺后,可将线轴从将其支撑在壁上的轴取下。纳米结构化基底位于线轴228B上,并且随时可用。

[0133] 基底的表面自身可以被微结构化。例如,通过等离子体化学气相沉积,可以将薄的、无规、不连续的掩蔽层施加到具有v形槽微结构化表面的基底的主表面,以在v形槽微结构化表面上形成纳米结构。另选地,还可对诸如菲涅尔透镜的微结构化制品或包括微复制台柱或圆柱(包含纳米分散相)的微结构化制品进行等离子体蚀刻处理,以在微结构上形成纳米结构。

[0134] 由本公开的方法制备的微结构化表面可具有纳米结构化各向异性表面。纳米结构化各向异性表面通常可包括纳米级特征,该纳米级特征具有约2:1或更大,优选地约5:1或更大的高宽比。在一些实施例中,高宽比可甚至为50:1或更大、100:1或更大或200:1或更大。纳米结构各向异性表面可包括纳米特征,诸如例如纳米台柱或纳米圆柱,或者具有纳米台柱或纳米圆柱的连续纳米壁。通常,该纳米特征具有基本上垂直于基底的陡峭侧壁。

[0135] 在一些实施例中,该纳米特征的大部分可以由掩模材料覆盖。表面处的掩模材料的浓度可为约5重量%至约90重量%或约10重量%至约75重量%。

[0136] 在某些实施例中,基底可包括用于静电耗散的材料,以使对尘埃和粒子的吸引力最小化,并因此保持表面质量。用于静电耗散的合适材料包括例如STAT-RITE聚合物,诸如X-5091、M-809、S-5530、S-400、S-403和S-680(得自俄亥俄州威克利夫的路博润公司

(Lubrizol (Wickliffe, OH)); 聚3,4-乙撑二氧噻吩-聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT/PSS) (得自俄亥俄州辛辛那提的世泰科公司 (H.C. Starck (Cincinnati, OH))); 聚苯胺; 聚噻吩; 以及 PELESTAT NC6321 和 NC7530 抗静电添加剂 (得自纽约州纽约市的东绵美国公司 (Tomen America Inc. (New York, NY)))。

[0137] 由所提供的方法制备的纳米结构化制品可表现出一种或多种所需的性质, 诸如抗反射性、吸光性、防雾性、改善的粘附性和耐久性。例如, 在一些实施例中, 纳米结构化各向异性表面的表面反射率为约50%或低于未经处理的表面的表面反射率。如本文所用, 关于表面性质的比较, 术语“未经处理的表面”是指包含相同的基质材料以及相同的纳米分散相 (其与其比较的本发明的纳米结构化表面相同) 但不具有纳米结构化各向异性表面的制品表面。在一些实施例中, 使用下文实例部分所述的“平均%反射率测量”方法进行测量时, 纳米结构化各向异性表面的反射百分比可小于约2% (通常小于约1%)。同样, 在一些实施例中, 使用下文实例章节所述的“平均%透射率的测量”方法进行测量, 纳米结构化各向异性表面的透射百分比可为约2%, 或大于未经处理的表面的透射百分比。

[0138] 在其他实施例中, 使用下文实例章节所述的“水接触角测量”方法进行测量, 纳米结构化各向异性表面可以具有小于约20°、小于约15°或甚至小于约10°的水接触角。在其他实施例中, 纳米结构化各向异性表面可吸收约2%的光或比未经处理的表面更多的光。在本发明的其他实施例中, 如根据 ASTM D-3363-05 确定的, 纳米结构化各向异性表面可具有大于约2H (通常大于约4H) 的铅笔硬度。在其他实施例中, 提供一种可通过所提供的方法以连续方式制备的制品, 使得透射过从入射束方向偏转大于2.5度的局部纳米结构化表面的光的百分比 (在450nm处测量) 小于2.0%, 典型地小于1.0%, 并且更典型地小于0.5%。

[0139] 本公开的一些实施例还包括附接到纳米结构化各向异性表面的层或涂层, 包括例如油墨、包封剂、粘合剂或金属。层或涂层相对于本公开的纳米结构化各向异性表面比相对于未经处理的表面可具有改善的粘附性。

[0140] 通过本公开的方法制备的纳米结构化制品可用于许多应用, 包括例如显示器应用 (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, 眼科透镜; 遮面镜片或膜; 窗膜; 用于建筑应用的抗反射、建筑应用或交通标志等等。纳米结构化制品还可用于太阳能应用诸如太阳能膜和菲涅尔透镜。它们也可用作例如太阳能暖热液体/空气加热板或任何太阳能吸收装置的前表面和/或第二表面; 用于具有微观列或宏观列的太阳能热吸收表面, 所述微观列或宏观列具有附加的纳米级表面结构; 用于柔性太阳能光伏电池的前表面, 所述柔性太阳能光伏电池由非晶硅光伏电池或 CIGS 光伏电池制成; 以及用于施用于柔性光伏电池顶部的膜的前表面。

[0141] 在本公开的另一个实施例中, 可使用等离子体将分散在基底上的掩模材料蚀刻掉, 以形成纳米结构化 (或纳米多孔) 表面。可使用基本如上文所述的圆柱形 RIE 实施该方法, 但使用选择性蚀刻, 从而优选地蚀刻分散材料而非基底 (即, 通过选择蚀刻分散相材料而非基底材料的气体)。

[0142] 众所周知, 含氟聚合物基底通过例如粘附、层合和压塑模制难以接合到相邻层。涂覆到此类基底上的成膜材料还显示非常低的附接。用于增加与基底的附接的常见权衡方法诸如火焰或电晕处理在应用于含氟聚合物基底时通常是无效的。已发现, 提供具有经由本公开的技术形成的至少一种纳米结构化表面的含氟聚合物基底允许相邻层的大得多的附

接。现在参见图9,包括含氟聚合物基底302的多层层合体300的侧视图提供有纳米结构304,其与相邻膜306接合。层合体诸如所示出的层合体可通过例如将纳米结构化表面与膜层合,将膜抵靠纳米结构化表面压塑模制,以及通过将成膜材料涂覆到纳米结构化表面上来获得。特别受关注的是,可用的层合体可包括接触纳米结构化表面的压敏粘合剂。例如,可用的层合体可通过在无需任何其他预处理的情况下在室温下由转移衬垫施用压敏粘合剂组合物来获得。另外,其可通过热熔融粘合剂的挤压涂覆、含溶剂粘合剂的溶剂涂覆或液体粘合剂的槽式涂覆来获得。用于含氟聚合物膜的传统处理方法是不可行的。

[0143] 优选的含氟聚合物包括PTFE聚合物诸如S-PTFE和E-PTFE。其还包括氟化热塑性塑料诸如ECTFE、EFEP、ETFE、FEP、HTE、PCTFE、PFA、PVF、PVDF、THV和Teflon[®] AF聚合物。还包括含氟弹性体,诸如FKM、PFE和LTFE。

[0144] 现在参见图10,示出了多层层合体400的横截面视图,多层层合体400包括含氟聚合物基底402,其提供有纳米结构404,该纳米结构404与粘合剂层406接合。粘合剂层406继而粘附到材料408的需要保护的一个表面。由于在所示的实施例中,含氟聚合物基底402的面向外的表面410未提供有纳米结构,因此其保持其耐化学品性和耐粘附性。如果粘合剂层406是压敏粘合剂,则多层层合体400可能适于用作例如用于建筑用途的涂鸦保护膜。另选地,如果粘合剂层406是环氧粘合剂,则多层层合体400可能适于用作例如用于化学反应器内部的保护性层合体。另选地,如果粘合剂层406是具有紫外吸收特性的光学透明的粘合剂,则多层层合体400可能适于用作例如用于窗膜或保护光伏电池的太阳能膜。在其中光伏电池要被保护的一些实施例中,包可抵靠纳米结构化表面定位封层诸如EVA,或插置在光伏电池与抵靠纳米结构化表面定位的粘合剂层之间。

[0145] 现在参见图11,示出了多层层合体500的横截面视图,多层层合体500包括含氟聚合物基底502,其在两个主表面中的每个上提供有纳米结构504a和504b,纳米结构504a和504b中的每个与粘合剂层506a和506b接合,每个粘合剂层506a和506b继而粘附到需要接合的材料508a和508b的一个表面。如果例如材料508a和508b是玻璃,则组合的结构可能很好地适合用作玻璃窗层合体。

[0146] 将参照下面的详细实例进一步描述本公开的各种实施例的操作。

[0147] 实例

[0148] 这些实例仅是为了进行示例性的说明,并非旨在过度地限制所附权利要求书的范围。尽管阐述本公开的广义范围的数值范围和参数为近似值,但具体实例中示出的数值尽可能精确地被报告。然而,任何数值都固有地包含某些误差,在它们各自的试验测量中所存在的标准偏差必然会引起这种误差。在最低程度上,并且不试图将等同原则的应用限制于权利要求书的范围的情况下,至少应根据所报告的有效数位并通过应用惯常的舍入技术来解释每一个数值参数。

[0149] 除非另外指明,否则在实例和本说明书的其余部分中的所有份数、百分数、比率等均均以重量计来提供。除非另有说明,否则溶剂和其他试剂可得自威斯康星州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI))。

[0150] 所提供的纳米结构和本文所述的方法通过使用具有某些改进的美国专利5,888,594 (David等人)中详述的自制等离子体处理系统来获得,并且示于图2、3以及图4a和4b中。将筒电极的宽度增至42.5英寸(108cm),并移除等离子体系统内两个隔室之间的隔板,使得

通过涡轮分子泵进行所有抽吸,并因此与使用等离子体的常规处理相比,可在低得多的操作压力下进行操作。

[0151] 反射率(平均反射%)的测量

[0152] 使用BYK Gardiner色标球测量经等离子体处理的表面的反射率(平均反射%或%R)。通过将Yamato黑色乙烯胶带#200-38(Yamato Black Vinyl Tape#200-38)(获自密歇根州伍德黑文的雅玛多国际物流公司(Yamato International Corporation(Woodhaven, MI)))施用到样本的背面来制备每种膜的一个样本。利用两侧的透射率和反射率均被预先确定的透明的玻璃载片来确定黑色胶带的反射%。使用辊将黑色胶带层合到样本的背面,以确保黑色胶带与样本之间没有捕获气泡。为了通过积分球检测器测量前表面的总反射率(%R,镜面反射和漫反射),将样本放入机器中使得无胶带侧对着孔。以 10° 入射角测量反射率(%R),并且通过减去黑色胶带在400-700nm波长范围内的反射率来计算平均反射%(%R)。

[0153] 雾度和透射度的测量:

[0154] 雾度和透射率的测量根据ASTM D1003&D1004用BYK Haze Delta-Gard Plus(来自马里兰州哥伦比亚的BYK-Gardner公司(BYK Gardiner(Columbia,MD)))实施。

[0155] 抗寒耐热性的测量

[0156] 3-1抗寒耐热性

[0157] 根据ASTM G155,循环1,使具有粘附膜的测试面板暴露于以下条件:持续时间2000小时,氙弧灯@ $0.35\text{W}/\text{m}^2/\text{nm}@340\text{nm}$,在 63°C 黑面板温度下102分钟的氙弧光以及18分钟的氙弧光和去离子水喷雾的组合的交替循环,不受控的空气温度。

[0158] 4-1抗寒耐热性

[0159] 根据ASTM G155,循环2,使具有粘附膜的测试面板暴露于以下条件:持续时间2000小时,UVB-313荧光紫外灯@ $0.71\text{W}/\text{m}^2/\text{nm}@310\text{nm}$,在 60°C 黑面板温度下4小时的紫外线与在 50°C 黑面板温度下4小时的冷凝的交替循环。

[0160] 实例1:在PTFE基底膜上形成的纳米结构。

[0161] 通过将St.的乳液状聚四氟乙烯(PTFE)树脂DYNEON TF-2071”的精细粉末与可以“ISOPAR M”从德克萨斯州欧文的埃克森美孚公司(Exxon Mobil(Irving,TX))商购获得的乳液状润滑剂根据润滑剂的推荐重量百分比混合来形成一卷挤出的50微米厚聚四氟乙烯膜。将这些成分混合成糊剂,并且将该糊剂挤出成膜。使用一系列压光辊将该膜压光至特定的膜厚度。然后将设定尺寸的膜运行穿过提取器,在该提取器处去除润滑剂。最后,将生坯膜运行穿过在高温烘箱中的烧结工艺以使膜熔合并使其达到最终厚度。

[0162] 将该PTFE膜安装在室内,将膜围绕筒电极卷绕并固定至筒的相对侧上的收卷辊。将退绕张力和卷绕张力维持在3磅(13.3N)。关闭室门,并将室抽至 5×10^{-4} 托的基准压力。第一气态物质为以40sccm的流量提供的四甲基硅烷气体,并且第二气态物质为以500sccm的流量提供的氧气。暴露期间的压力为大约10毫托,并且以6000瓦特的功率开启等离子体,同时以6英尺/分钟(1.83米/分钟)的速度推进胶带。通过SEM分析确定PTFE膜的表面形态,并且结果示于图5中。

[0163] 另外,通过将0.0017英寸(0.043mm)厚的有机硅压敏粘合剂的层涂覆在经烧结的膜上来形成粘合带。特定的有机硅粘合剂为与可以“5490PTFE tape”从明尼苏达州圣保罗

的3M公司(3M Company(Saint Paul,MN))商购获得的PTFE胶带一起使用的那种。

[0164] 通过使用上文所论述的相同的熔合膜和相同的有机硅粘合剂,但不使用根据本公开和上文方法所述的等离子体处理来制备对照胶带,作为测试该粘合带的粘附性的对照,所述熔合膜经受利用可从宾夕法尼亚州皮茨顿的阿克顿科技有限公司(Acton Technologies(Pittston,PA))商购获得的萘酸钠(sodium naphthalate)的传统化学蚀刻。使实验实例和对照实例两者经受不锈钢的90°剥离测试,并且两者均显示出20盎司/英寸(2.19N/cm)的剥离强度,这表明实例1的膜适于在粘合带中使用。

[0165] 为得知该良好粘附是否能存留在抗寒耐热性面中,使根据实例制备的粘合带暴露于模拟抗寒耐热性的条件中。在这种情况下,对照是可以“5490PTFE tape”从3M公司(3M Company)商购获得的PTFE胶带。通过将实例粘合带和对照粘合带粘附到不锈钢面板来制备测试面板。然后使钢面板暴露于2000小时的大体遵循ASTM G155的程序的抗寒耐热条件。更具体地,其是在不受控制的空气温度下,102分钟的在63℃黑面板温度下的氙弧光和18分钟的氙弧光和去离子水喷雾的组合的交替循环。所用的氙弧灯在340nm下提供0.35W/m²/nm。在90°剥离测试时粘合剂对钢的粘附强度和任何转移的视觉观察在200、500、1000和最终2000小时之后进行评估。结果呈现于下表1中。

[0166] 表1

[0167]

实例编号	初始	200 小时之后		500 小时之后		1000 小时之后		2000 小时之后	
	对钢的粘附性 (盎司/英寸)	平均对钢的粘附性 (盎司/英寸)	平均转移 (%)	平均对钢的粘附性 (盎司/英寸)	平均转移 (%)	平均对钢的粘附性 (盎司/英寸)	平均转移 (%)	平均对钢的粘附性 (盎司/英寸)	平均转移 (%)
实例 1	32	58	10 ⁽¹⁾	56	50 ⁽¹⁾	61	50 ⁽¹⁾	56	10 ⁽¹⁾
对照	29	28	100 ⁽³⁾	33	95 ⁽³⁾	29	100 ⁽³⁾	26	100 ⁽³⁾
(1) 内聚转移									
(2) 粘合剂残留, 粘合剂的一些边缘转移和面板脱色或重影									
(3) 粘合剂对不锈钢面板的 100%转移, 完全击破底漆与 PTFE 膜之间的粘结强度									

[0168] 实例2:在PET基底膜上形成的纳米结构

[0169] 将一卷125微米厚的聚邻苯二甲酸乙二酯(PET)膜安装在室内,将膜围绕筒电极卷绕并固定至筒的相对侧上的收卷辊。将退绕张力和卷绕张力维持在3磅(13.3N)。关闭室门,并将室抽至 5×10^{-4} 托的基准压力。第一气态物质为以如下表1中所概述的三种不同流量提供的六甲基二硅氧烷(HMDSO)蒸气,并且第二气态物质为以500sccm的流量提供的氧气。暴露期间的压力为大约10毫托,并且以6000瓦特的功率开启等离子体。

[0170] 以如下表2中所概述的各种不同的线速度推进膜。胶带的反射率(%R)根据上文方法在每种工艺条件下在三个位置处进行测量:胶带的左边缘、胶带的右边缘以及中心。还计算平均值并呈现于表2中。然后将该膜粘附到具有丙烯酸压敏粘合剂的粘合带,所述粘合带

可以“MAGIC”胶带810从明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company (St. Paul, MN))商购获得。由90°剥离测试所得的值也呈现于表2中,以盎司/英寸为单位。

[0171] 表2

[0172]

实例 编号	条件		反射率 (%)				粘附性 90°剥离 (盎司/英寸)			
	HMDSO 流量 (sccm)	线速度 (fpm)	左	中心	右	平均	左	中心	右	平均
2-1	10	4	4.05	3.11	3.51	3.56	4	4	4	4
2-2	10	6	5.00	3.79	3.45	4.08	4	4	4	4
2-3	10	8	5.87	5.07	4.61	5.18	3	4	5	4
2-4	20	4	1.48	2.15	2.65	2.09	5	5	5	5
2-5	20	6	1.96	1.07	1.23	1.42	5	5	5	5
2-6	20	8	3.82	2.67	2.12	2.87	4	4	4	4
2-7	30	4	1.37	2.37	2.50	2.08	5	4	4	4.3
2-8	30	6	2.05	2.58	1.97	2.20	5	5	5	5
2-9	30	8	3.19	3.52	2.38	3.03	4	4	4	3.7

[0173] 实例3:在TAC基底膜上形成的纳米结构

[0174] 将可以“IPI TAC”商购获得的以80微米厚三乙酸纤维素膜商购获得的一卷膜(以商品名“IPI TAC”获自纽约州米尼奥拉的派锐化工公司(Island Pyrochemical Industries Corp (Mineola, NY)))安装在室内,并且将膜围绕筒电极卷绕并利用粘合带固定至筒的相对侧上的收卷辊。将退绕张力和卷绕张力维持在3磅(13.3N)。关闭室门,并将室抽至 5×10^{-4} 托的基准压力。

[0175] 第一气态物质为以如下表2中所概述的三种不同流量提供的六甲基二硅氧烷(HMDSO)蒸气,并且第二气态物质为以500sccm的流量提供的氧气。暴露期间的压力为大约10毫托,并且以6000瓦特的功率开启等离子体。以如下表3中所概述的各种不同的线速度推进胶带。胶带的反射率(%R)根据上文方法在每种工艺条件下于三个位置处进行测量:胶带的左边缘、胶带的右边缘和中心。还计算平均值并呈现于下表3中。然后将该膜粘附到具有丙烯酸压敏粘合剂的粘合带,所述粘合带可以“MAGIC”胶带810从3M公司(3M Company)商购获得。由90°剥离测试所得的值也呈现于表3中,以盎司/英寸为单位。

[0176] 表3

[0177]

实例编号	运行条件		反射率 (%)				粘附力
	HMDSO 流量 (sccm)	线速度 (fpm)	左	中心	右	平均	90°剥离 (盎司/英寸)
3-1	10	6	1.71	1.64	2.11	1.82	5.0
3-2	10	8	1.13	1.13	1.08	1.11	5.0
3-3	10	10	1.05	0.94	1.09	1.03	4.0
3-4	20	8	2.10	1.97	1.86	1.98	5.0
3-5	20	10	1.54	1.51	1.48	1.51	4.0
3-6	20	12	1.77	1.77	1.74	1.76	4.0
3-7	30	8	4.23	4.38	4.39	4.33	0.0
3-8	30	10	4.36	4.09	4.23	4.23	1.0
3-9	30	12	4.00	4.35	4.31	4.22	1.0

[0178] 实例4:在Upilex聚酰亚胺基底膜上形成的纳米结构

[0179] 将可以“UPILEX-12.5S”从日本东京的宇部兴产公司(Ube Industries(Tokyo, Japan))商购获得的以12.5微米厚聚酰亚胺膜商购获得的一卷膜安装在室内,并且将胶带围绕筒电极卷绕并固定至筒的相对侧上的收卷辊。将退绕张力和卷绕张力维持在3磅(13.3N)。关闭室门,并将室抽至 5×10^{-4} 托的基准压力。第一气态物质为以如下表4中所概述的三种不同流量提供的六甲基二硅氧烷(HMDSO)蒸气,并且第二气态物质为以500sccm的流量提供的氧气。暴露期间的压力为大约10毫托,并且以6000瓦特的功率开启等离子体。以如下表4中所概述的各种不同的线速度推进膜。光学透射率(%透射)、雾度(%雾度)和反射率(%反射)在每种工艺条件下进行测量。值呈现于表4中。也呈现了完全未经处理的UPILEX膜形式的对照。

[0180] 表4

[0181]

样本编号	HMDSO 流量 (sccm)	氧气流量 (sccm)	线速度 (英尺/分钟)	透射率 (%)	Δ 雾度 (%)	反射率 (%)
对照	N/A	N/A	N/A	69.7	1.8	9.7
4-1	20	500	6	70.8	1.56	8.35
4-2	30	500	6	72.2	1.48	5.45
4-3	40	500	6	73.5	1.44	3.47
4-4	20	500	8	69.8	1.69	8.49
4-5	30	500	8	70.9	1.64	6.73
4-6	40	500	8	71.6	1.51	5.18
4-7	20	500	19	69.1	1.65	9.14
4-8	30	500	10	70	1.61	7.79

[0182] 比较例4C:比较例(通过W02011/139593的方法在Upilex聚酰亚胺膜上形成的纳米结构)

[0183] 将上文所述的一卷Upilex聚酰亚胺膜安装在室内,并且将胶带围绕筒电极卷绕并固定至筒的相对侧上的收卷辊。将退绕张力和卷绕张力维持在3磅(13.3N)。关闭室门,并将室抽至 5×10^{-4} 托的基准压力。

[0184] 聚酰亚胺膜为大体如W02011/139593中所公开的以两次行程处理的等离子体。在第一行程中,第一气态物质为以50sccm的流量提供的四甲基硅烷气体,并且第二气态物质为以500sccm的流量提供的氩气。暴露期间的压力为大约4毫托,并且以600瓦特的功率开启等离子体并且维持在600瓦特,同时以37英尺/分钟(11.3米/分钟)的速度推进膜。在第二行程中,仅一种气态物质,氧气,以400sccm的流量提供。暴露期间的压力为大约5毫托,并且以5000瓦特的功率开启等离子体并且维持在5000瓦特,同时以10英尺/分钟(3.05米/分钟)的速度推进膜。

[0185] 由实例4的等离子体处理获得的表面的显微照片呈现于图6中,而比较例4C中获得的表面的显微照片呈现于图7中。可以看出,根据本发明的单程等离子体处理产生显著更小的特征,并且还提供在纳米结构高度上的期望可变性。

[0186] 现在参见图8a和图8b,以下分别呈现了根据实例4和比较例4C制备的制品的实施例的原子浓度与溅射时间关系的图表。附图显示出当与先前在W02011/139593中所公开的方法相比较时,利用本发明的方法沉积的包含硅的层在更大的深度处以显著的量存在,在W02011/139593中所公开的方法中,硅随着深度的加深而快速逐渐减少。就比较例4C而言,硅浓度快速下降至低于5%,而就实例4而言,对于大部分的蚀刻深度,硅浓度大于5%。

[0187] 实例5:在氟化乙丙烯(FEP)膜上形成的纳米结构

[0188] 将可以“FEP-6322Z”从明尼苏达州圣保罗的3M-Dyneon公司(3M-Dyneon(Saint Paul, MN))商购获得的被挤出至100微米厚度的片状氟化乙丙烯(FEP)样本粘附到被安装在室内的PET载体膜,该PET膜围绕筒电极卷绕并固定至筒的相对侧上的收卷辊。将退绕张力和卷绕张力维持在3磅(13.3N)。关闭室门,并将室抽至 5×10^{-4} 托的基准压力。第一气态物质为以40sccm的流量提供的四甲基硅烷气体,并且第二气态物质为以500sccm的流量提供的氧气。暴露期间的压力为大约10毫托,并且以6000瓦特的功率开启等离子体,同时以6英尺/分钟(1.83米/分钟)的速度推进胶带。

[0189] 对纳米结构化表面的粘附性进行测量并与FEP光膜进行比较,而无需任何等离子体处理,并且结果为如下:

[0190] 对纳米结构化FEP膜的平均粘附性:63.53+-1.48盎司/英寸

[0191] 对作为对照的未经蚀刻的FEP膜的平均粘附性:28.44+-0.77盎司/英寸

[0192] 实例6:在亚乙基四氟乙烯(ETFE)膜上形成的纳米结构

[0193] 将一卷可以ET 6235Z film由明尼苏达州圣保罗的3M Dyneon公司(3M Dyneon(St. Paul, MN))商购获得的被挤出的100微米厚亚乙基四氟乙烯(ETFE)安装在室内,将膜围绕筒电极卷绕并固定至筒的相对侧上的收卷辊。使退绕张力和卷绕张力保持在3磅(13.3N)。关闭室门,并将室抽至 5×10^{-4} 托的基准压力。第一气态物质为以40sccm的流量提供的四甲基硅烷气体,并且第二气态物质为以500sccm的流量提供的氧气。暴露期间的压力为大约7.5毫托,并且以6000瓦特的功率开启等离子体,同时以6英尺/分钟(1.9米/分钟)的

速度推进胶带。

[0194] 将4英寸(10.2cm)长的经处理的ETFE胶带条手工层合成若干可商购获得的胶带,并且将这些层合体用手牵拉开以确定粘合剂的质量。作为对照,对未经处理的ETFE胶带实施类似测试。结果示于表1中。(所有的试验胶带均可从明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company (St. Paul, MN))商购获得。)

[0195] 表1

[0196]

胶带	对未经处理的 ETFE 膜的粘附性	对纳米结构化 ETFE 膜的粘附性
3M BLUE Painter's Tape	不佳, 易于移除	100%, 粘合剂分离, 从背衬转移到 ETFE 膜
3M SCOTCH 810 Office Tape	不佳, 易于移除	100%, 粘合剂分离, 从背衬转移到 ETFE 膜
3M Green Silicone Tape	中等, 易于移除	难以移除, 无粘合剂转移
3M Packaging Tape	不佳, 易于移除	100%, 粘合剂分离, 从背衬转移到 ETFE 膜

[0197] 然后参照若干双面粘合剂构造来评估经处理的ETFE胶带的粘附性。在室温下,将2英寸(5.1cm)长的每种双面粘合剂材料块层合在两片纳米结构ETFE膜之间。作为对照,对未经处理的ETFE胶带实施类似测试。然后将层合体用手牵拉开并将观察结果记录在表2中。(所有的试验胶带均可从明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company (St. Paul, MN))商购获得。)

[0198] 表2

[0199]

胶带	对 ETFE 膜的粘附性	对纳米结构化 ETFE 膜的粘附性
3M VHB	极不佳, 不粘	100%, 粘合剂分离
3M VHB 丙烯酸系泡沫(3M VHB Acrylic Foam)	不佳, 很难粘	100%, 粘合剂分离
3M 光学透明的粘合剂(3M Optically Clear Adhesive)	不佳, 很难粘	100%, 粘合剂分离

[0200] 然后参照若干液体粘合剂构造来评估经处理的ETFE胶带的粘附性。粘合剂根据相应说明进行制备。然后将每种粘合剂液滴放置在两片ETFE膜或纳米结构化ETFE膜之间。然后使粘合剂完全固化24小时。作为对照,对未经处理的ETFE胶带实施类似测试。然后将层合体用手牵拉开并将观察结果记录在表3中。

[0201] 表3

[0202]

液体粘合剂	对未经处理的 ETFE 对照的粘附性	对纳米结构化 ETFE 膜的粘附性
3M Quick Set Epoxy 5 分钟, 透明	极不佳, 不粘附	100%, 膜分离, 粘合剂不能被移除
3M Scotch-Weld 1838 B/A Green Epoxy Adhesive	极不佳, 不粘附	100%, 膜分离, 粘合剂不能被移除
Dow Corning RTV Sealant 734 (100%硅橡胶)	极不佳, 不粘附	100%, 粘合剂分离, 粘合剂不能被移除

[0203] 虽然本说明书详细描述了某些示例性实施例,但应当理解,本领域的技术人员在理解上述内容时,可以易于设想这些实施例的更改形式、变型形式和等同形式。在不脱离本公开的实质和范围的情况下,本领域普通技术人员可以实践本公开的其他修改和变型,本公开的实质和范围在附随的权利要求书中有更具体地示出。例如,所示出的方法可以用手或通过与本文示出的不同的工艺步骤来实施。

[0204] 此外,整个本说明书中提及的“一个实施例”、“某些实施例”、“一个或多个实施例”或“实施例”,无论在术语“实施例”前是否包括术语“示例性的”都意指结合该实施例描述的特定特征、结构、材料或特性均包括在本公开的某些示例性实施例的至少一个实施例中。因此,在整个本说明书的各处出现的表述如“在一个或多个实施例中”、“在某些实施例中”、“在一个实施例中”或“在实施例中”不一定是指本公开的某些示例性实施例中的同一实施例。另外,特定特征、结构、材料或特性可以在一个或多个实施例中以任意合适的方式组合。因此,还应当理解,各种实施例的方面可整体地或部分地与各种实施例的其他方面互换或结合。

[0205] 本说明书引用的所有参考、专利或专利申请均全文以引用方式并入本文,如同被具体地和单独地指出的每个出版物或专利都以引用方式并入一般。在并入的参考文献部分与本专利申请之间存在不一致或矛盾的情况下,应以前述具体实施方式中的信息为准。为了使本领域的技术人员能够实现受权利要求书保护的本发明而给定的前述说明,不应理解为是对本发明范围的限制,本发明的范围由权利要求书及其所有等同形式限定。已对各个示例性实施例进行了描述。这些以及其他实施例均在如下权利要求书的范围内。

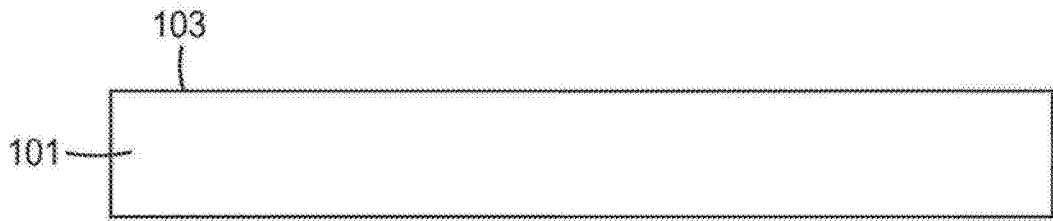


图1a

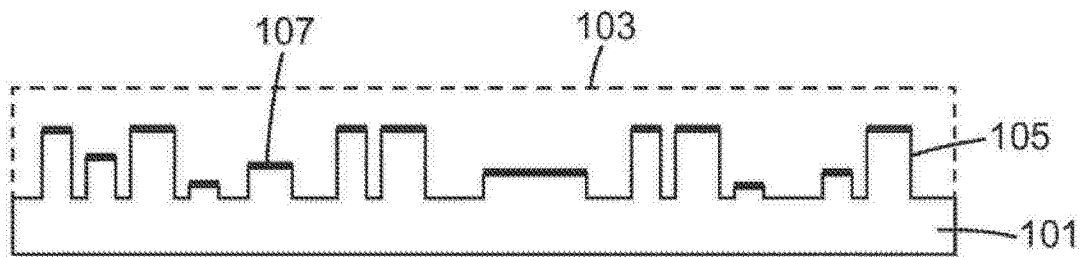


图1b

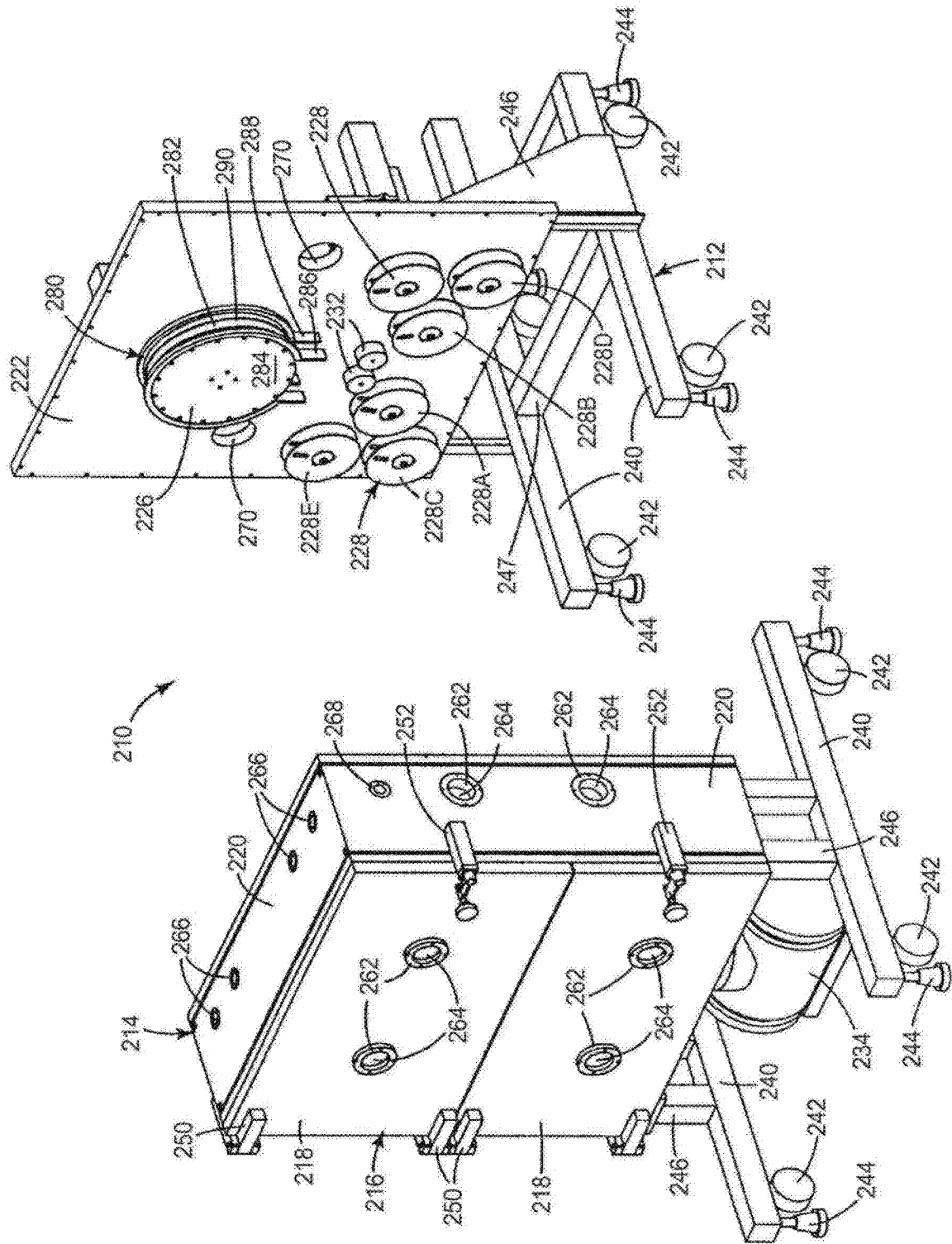


图2

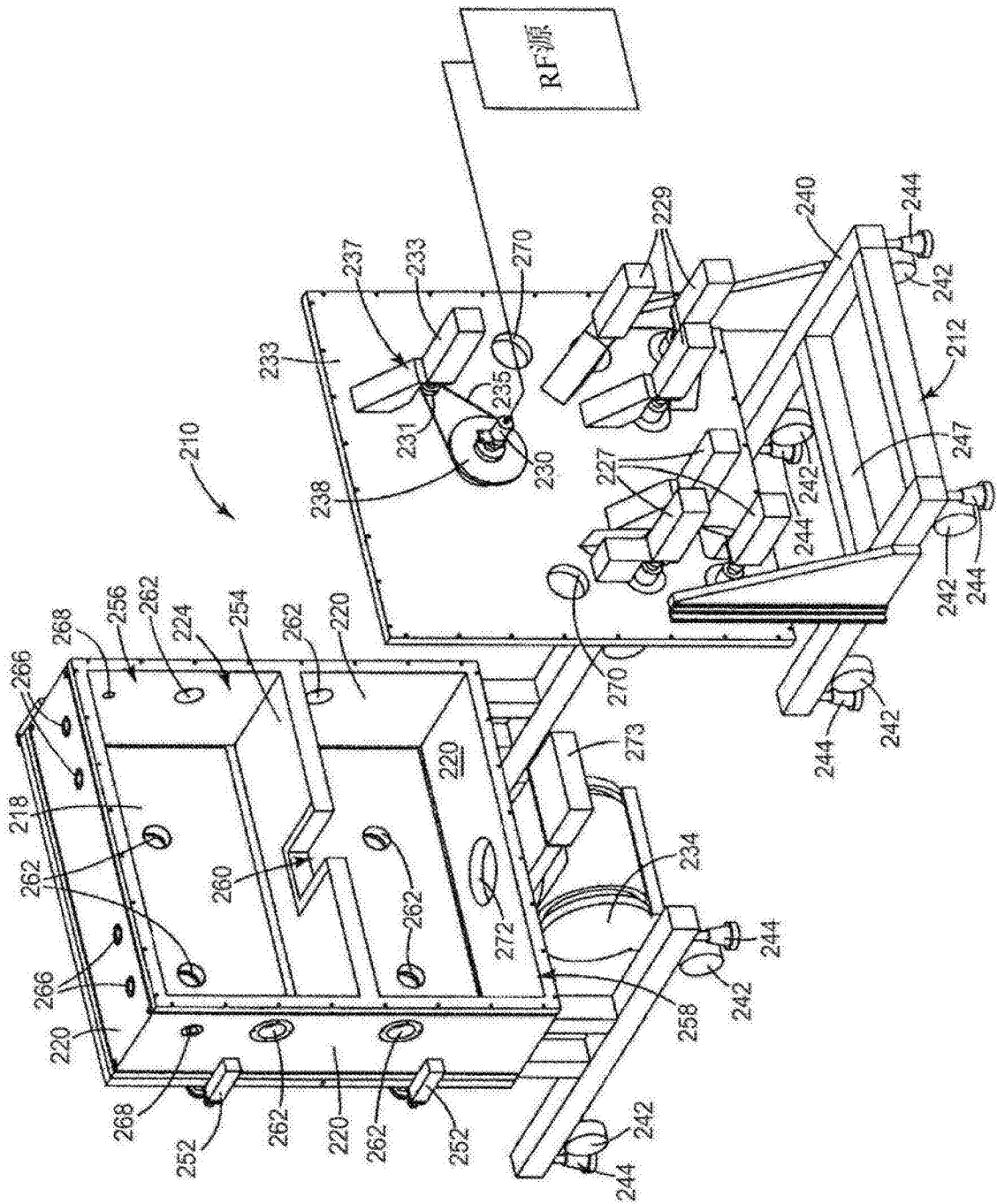


图3

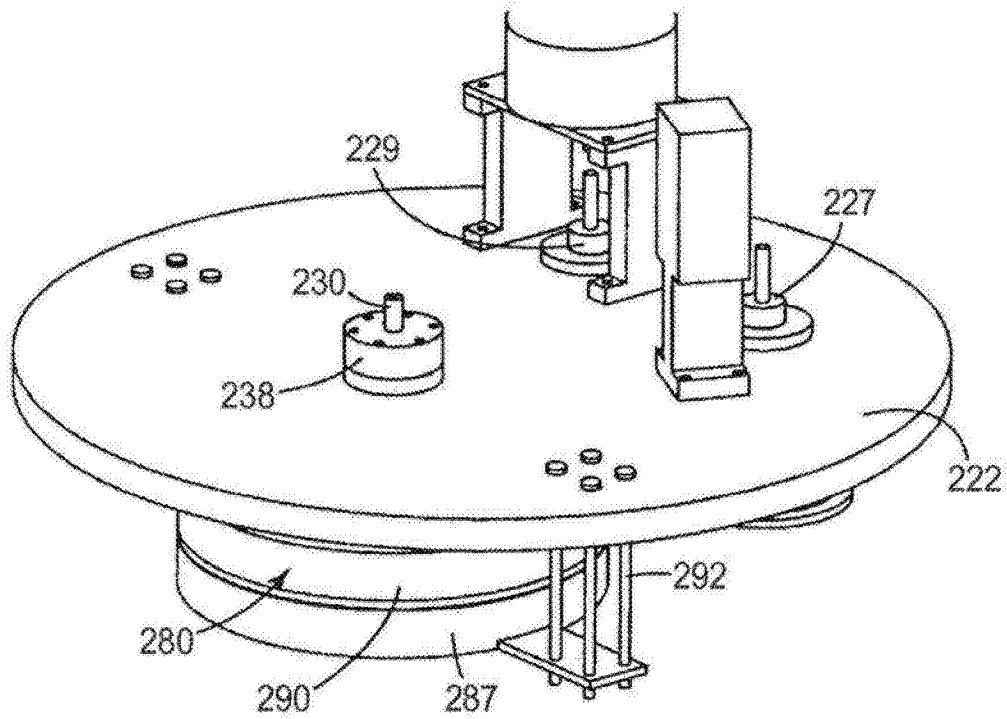


图4a

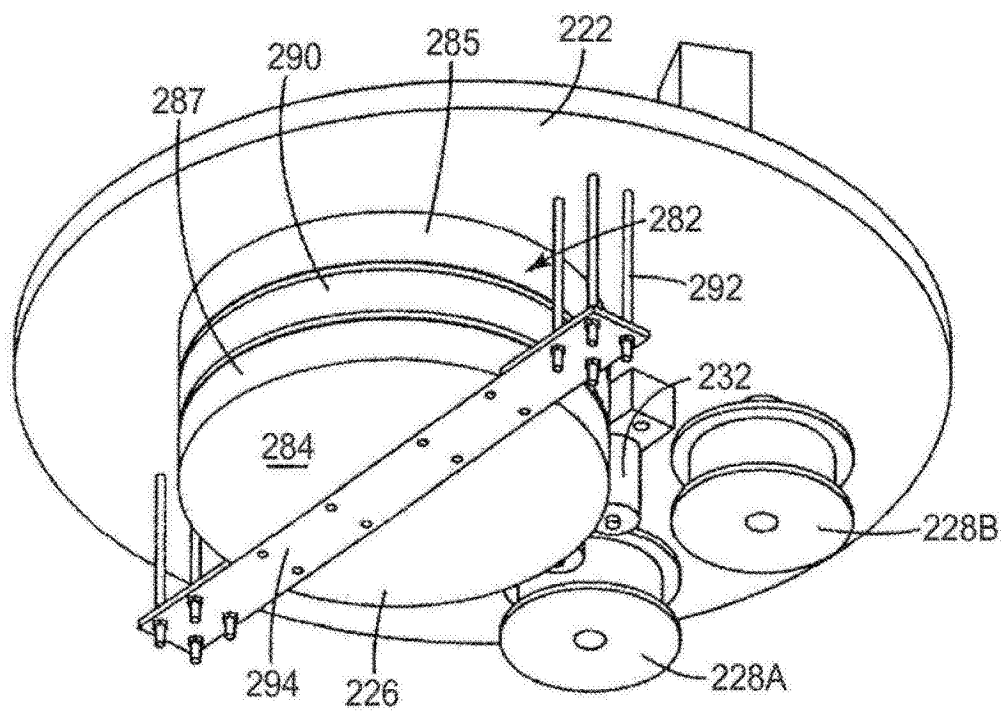


图4b

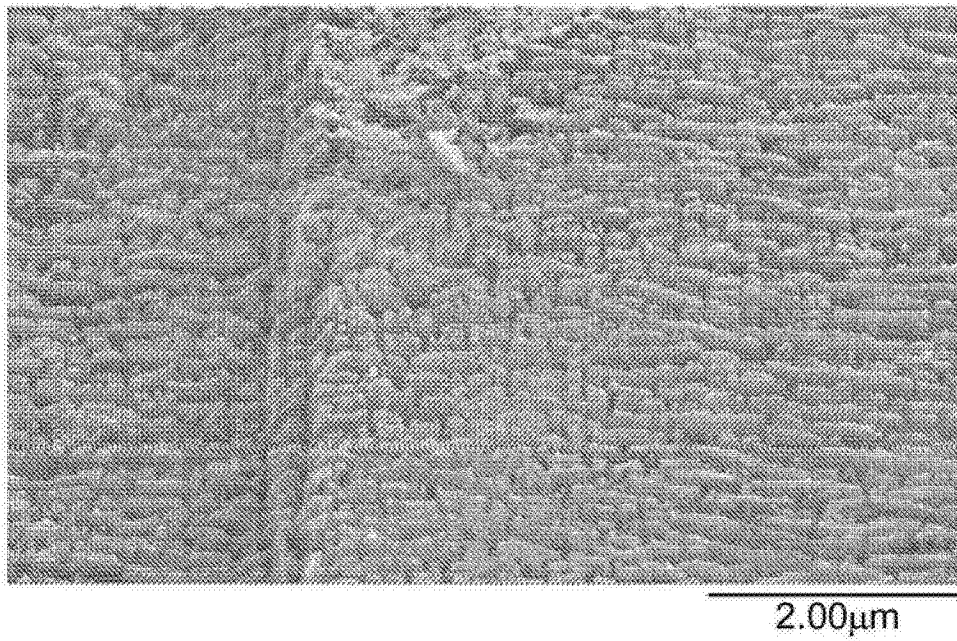


图5

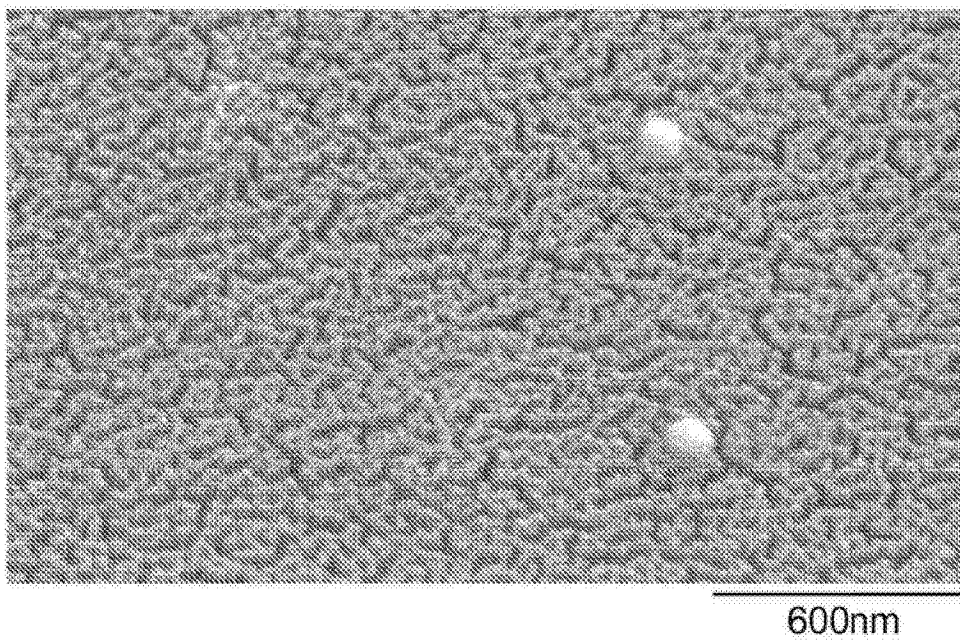


图6

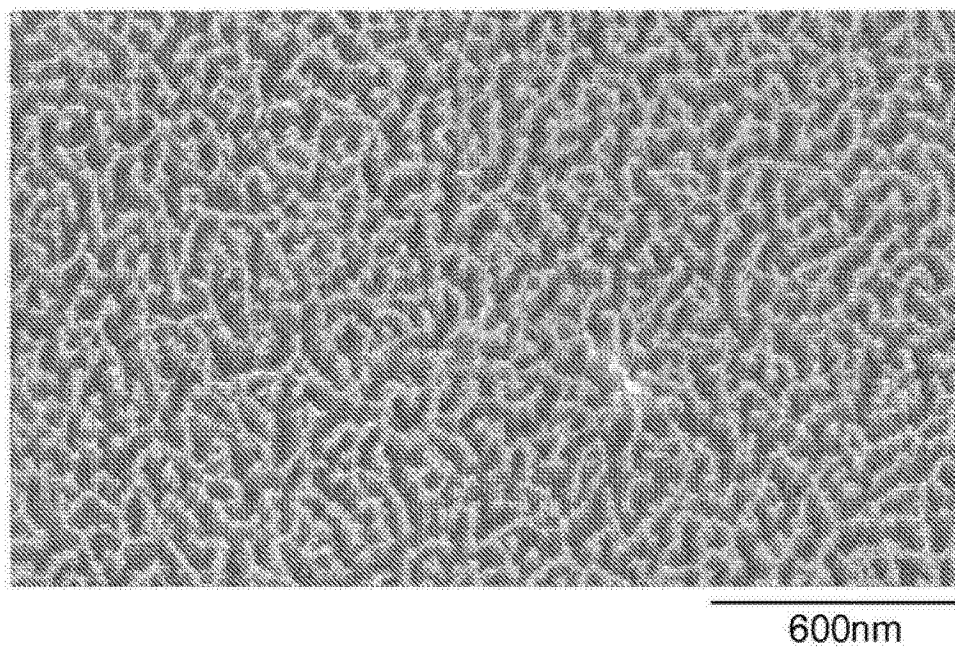


图7

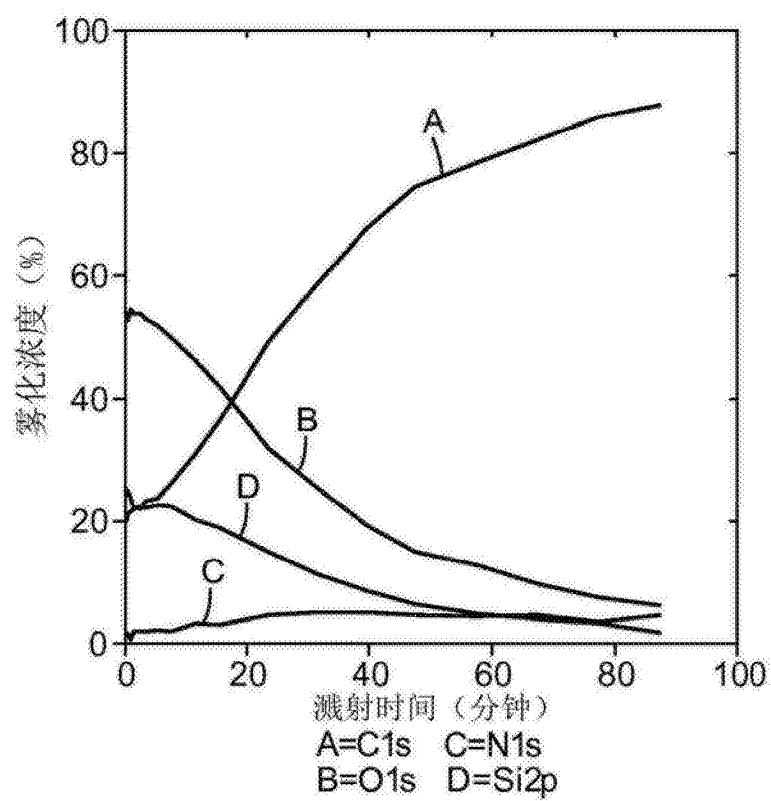


图8a

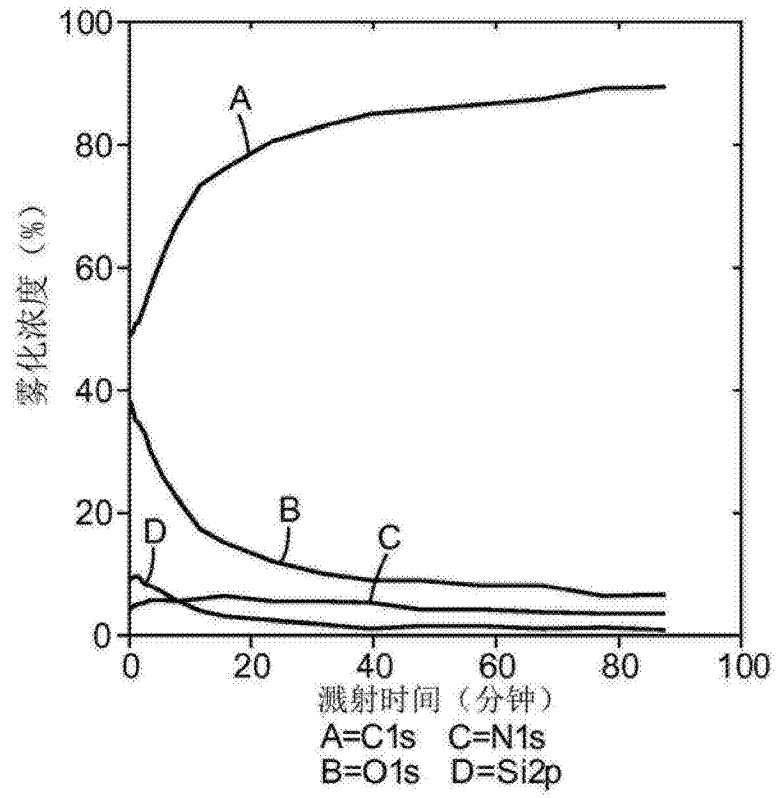


图8b

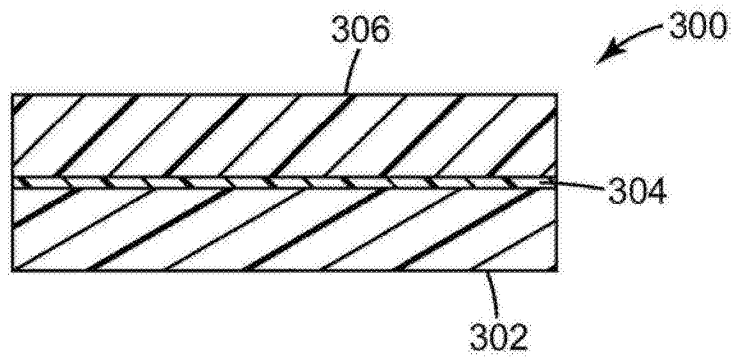


图9

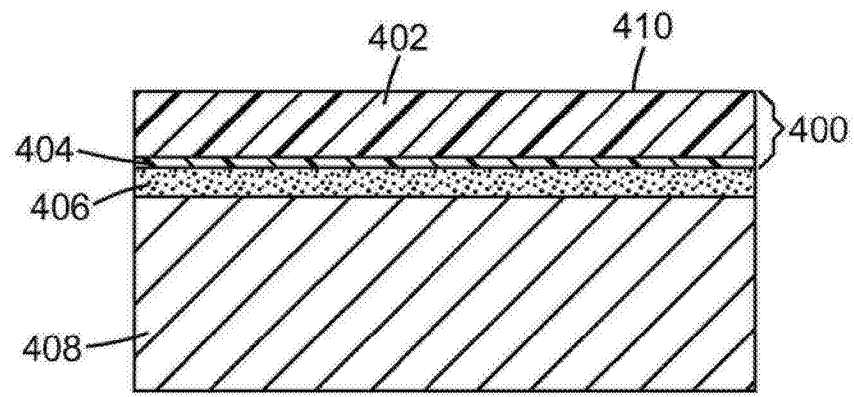


图10

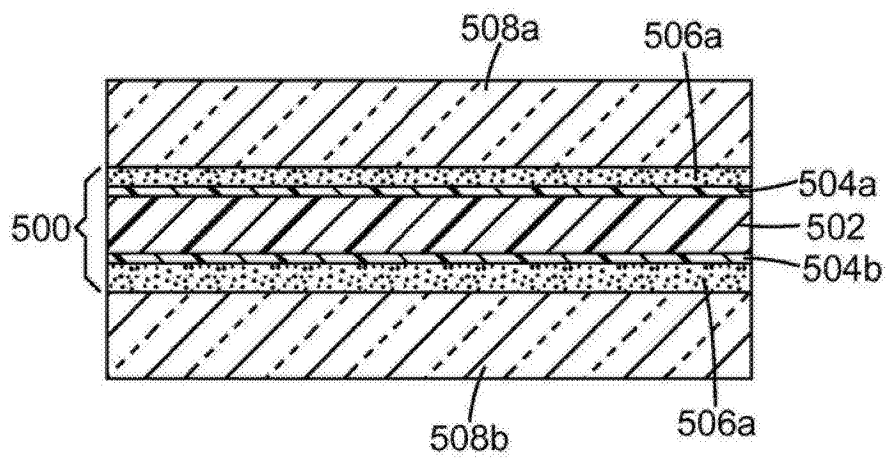


图11