



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I575249 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：098145627

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 29 日

(51)Int. Cl. : G02B1/11 (2015.01)

G02B1/12 (2006.01)

B32B7/02 (2006.01)

G02F1/1335 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/30 美國

61/141,517

2009/03/05 美國

61/157,683

2009/08/18 美國

61/234,782

(71)申請人：3 M新設資產公司(美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
美國(72)發明人：大衛 摩西斯 米卡拉 DAVID, MOSES MEKALA (US)；余大華 YU, TA-HUA
(US)；哈特薩爾 安卓 凱西 HARTZELL, ANDREW KEITH (US)；張俊穎
ZHANG, JUN-YING (GB)；赫布林克 提摩西 約翰 HEBRINK, TIMOTHY JOHN
(US)；維 卡西 巧爾 VANG, KALC CHUR (US)；程銘 CHENG, MING (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 274539

TW 520445

TW 200630426

CN 1235647A

審查人員：官速貞

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：7 共 64 頁

(54)名稱

抗反射物件及其製作方法

ANTIREFLECTIVE ARTICLES AND METHODS OF MAKING THE SAME

(57)摘要

本發明揭示一種複合材料，該複合材料具有(a)一基板，其具有相對的第一及第二表面，該基板具有至少 90%之可見光透射率且具有小於 5%之霧度；(b)一奈米結構化物件，其包括一基質及一奈米級分散相且具有一無規奈米結構化之各向異性表面；及(c)一光學透明黏合劑，其安置於該基板之該第二表面上。

A composite having (a) a substrate that has opposing first and second surfaces, the substrate being at least 90% transmissive in visible light and has less than 5% haze, (b) a nanostructured article including a matrix and a nanoscale dispersed phase and having a random nanostructured anisotropic surface; and (c) an optically clear adhesive disposed on the second surface of the substrate.

指定代表圖：

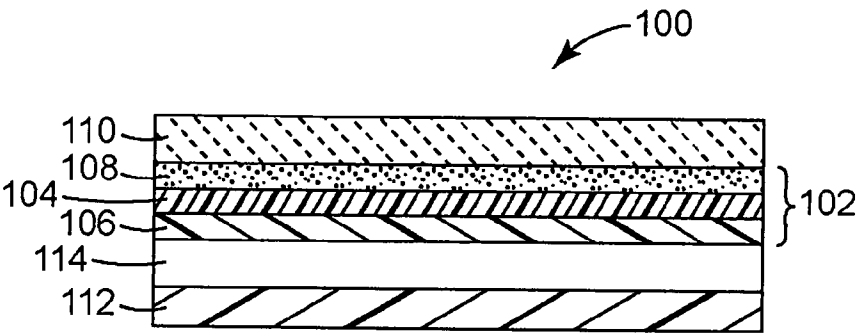


圖 7

- 符號簡單說明：
- 100 . . . 實例性顯示器
 - 102 . . . 複合材料
 - 104 . . . 基板
 - 106 . . . AR 層
 - 108 . . . 光學透明黏合劑(OCA)
 - 110 . . . 玻璃或偏光片基板
 - 112 . . . 液晶模組
 - 114 . . . 氣隙

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98145627

G02B 7/11 (2006.01)

※申請日： 98.12.29

※IPC 分類：

G02B 7/12 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

G02B 7/12 (2006.01)

抗反射物件及其製作方法

G02B 7/125 (2006.01)

ANTIREFLECTIVE ARTICLES AND METHODS OF MAKING THE
SAME

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種複合材料，該複合材料具有(a)一基板，其具有相對的第一及第二表面，該基板具有至少90%之可見光透射率且具有小於5%之霧度；(b)一奈米結構化物件，其包括一基質及一奈米級分散相且具有一無規奈米結構化之各向異性表面；及(c)一光學透明黏合劑，其安置於該基板之該第二表面上。

三、英文發明摘要：

A composite having (a) a substrate that has opposing first and second surfaces, the substrate being at least 90% transmissive in visible light and has less than 5% haze, (b) a nanostructured article including a matrix and a nanoscale dispersed phase and having a random nanostructured anisotropic surface; and (c) an optically clear adhesive disposed on the second surface of the substrate.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(7)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100	實例性顯示器
102	複合材料
104	基板
106	AR層
108	光學透明黏合劑(OCA)
110	玻璃或偏光片基板
112	液晶模組
114	氣隙

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於可用作(舉例而言)抗反射物件之奈米結構物件。在另一態樣中，本發明係關於用於製作奈米結構物件之方法。

【先前技術】

每當光自一種介質傳播至另一種介質時，一些部分的光自該兩種介質間之界面反射。舉例而言，照射於一透明塑膠基板上之光的約4-5%在頂表面處被反射。

已採用不同方法來減少聚合物材料之反射。一種方法係使用抗反射(AR)塗層(諸如由具有反差折射率之交替層之透明薄膜結構構成之多層反射塗層)來減少反射。然而，已證明使用AR塗層難以達成寬頻抗反射。

另一種方法涉及使用子波長表面結構(例如，子波長級之表面光柵)達成寬頻抗反射。然而，用於形成子波長表面結構之方法往往係複雜且昂貴之批式製程。舉例而言，在美國專利申請公開案第2005/0233083號中揭示之方法涉及在小於0.5毫托之真空條件下以Ar/O₂電漿轟擊一聚合物表面。此極端真空條件要求限制了該方法之商業可行性。

【發明內容】

鑒於上述情況，已認識到需要減少表面，尤其聚合物表面之反射的替代方法。而且，已認識到為使減少表面反射之一方法商業上可行，該方法需要相對簡單且便宜。

簡言之，在一個態樣中，本發明提供一奈米結構化物

件，其包含一基質及一奈米級分散相、且具有一無規奈米結構化之各向異性表面。

如本文所用，「奈米級」意指亞微米(例如，介於約1 nm與約500 nm之間)；「奈米結構化」係指一個尺寸為奈米級；且「各向異性表面」係指具有結構突點且高度與寬度(亦即，平均寬度)比為約1.5:1或更高(較佳地，2:1或更高；更佳地，5:1或更高)之一表面。

與包含相同基質及奈米分散相之一未結構化物件相比，本發明之奈米結構化物件展示反射明顯減少。此外，本發明之奈米結構化物件可持久耐用且具有耐劃痕性。本發明奈米結構化物件之一些實施例亦展示額外期望性質，例如防霧、易於清潔、抗微生物活性、親水性或疏水性。

在另一態樣中，本發明提供製作無規奈米結構化表面之方法。一種方法包含提供包含一奈米分散相之一基質、及使用電漿各向異性蝕刻該基質以形成一無規奈米結構化各向異性表面。另一方法包含提供包含一奈米分散相之一基質、及使用電漿蝕刻至少一部分奈米分散相以形成一無規奈米結構化表面。

在再一態樣中，本發明提供一種複合材料，其包含：(a) 一基板，其具有至少90%之可見光透射率及小於5%之霧度，該基板具有相對的第一及第二表面；(b) 一奈米結構化物件，其安置於該基板之該第一表面上，該奈米結構化物件包含一基質及一奈米級分散相、且具有一無規奈米結構化各向異性表面；及(c) 一光學透明黏合劑，其安置於

該基板之第二表面上，該光學透明黏合劑具有至少90%之可見光透射率及小於5%之霧度。

在又一態樣中，本發明提供製作一種複合材料之方法，該方法包含以下步驟：(a) 提供一基板，該基板具有至少90%之可見光透射率及小於5%之霧度；(b) 將一硬塗層組合物塗佈在該基板之該第一主表面上以產生一抗反射層，該硬塗層組合物包含 SiO_2 、 ZrO_2 及其組合之奈米粒子，該等奈米粒子分散於一基質中；(c) 將該硬塗層溶液乾燥以產生一抗反射層；(d) 將該抗反射層曝露於反應性離子蝕刻，其包含以下步驟：(i) 將該抗反射層放置於一真空容器中之一圓柱形電極上，(ii) 將蝕刻劑氣體在一預定壓力下引入該容器中，(iii) 在該圓柱形電極與一反電極之間生成電漿；(iv) 旋轉該圓柱形電極以使該基板移位；及(v) 各向異性蝕刻該硬塗層組合物；及(e) 層壓安置於該基板之該第二表面上之一光學透明黏合劑，該光學透明黏合劑具有至少90%之可見光透射率及小於5%之霧度。

如本文所用，「電漿」係指含有電子、離子、中性分子及游離基之部分離子化之氣態或流體狀態的物質。

本發明方法可在中等真空條件下(例如，介於約5毫托與約10毫托之間)實施。該等方法亦可使用圓柱形反應性離子蝕刻(圓柱形RIE)作為輥對輥(亦即，連續)製程實施。

由此，本發明滿足了此項技術對於製造相對簡單且便宜之AR表面的需求。

【實施方式】

本文中之所有數字皆假定由術語「約」改質。由端點所列舉之數值範圍包括所有在該範圍內之數值(例如, 1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4及5)。除非另有指示, 否則本文中所列舉之所有部分皆以重量計。

該等奈米結構物件包含一基質及一分散相。該基質(即連續相)可包含聚合物材料、液體樹脂、無機材料或合金或固溶體(包括可混溶聚合物)。

在一個態樣中, 該基質包括選自由以下組成之群之一聚合物: 聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、耐綸(nylon)、矽氧烷、含氟聚合物、胺基甲酸酯、環氧樹脂、環烯烴共聚物、三乙酸纖維素、二丙烯酸纖維素或其摻合物或共聚物。

可用聚合物材料包括熱塑性塑膠及熱固性樹脂。適合之熱塑性塑膠包括但不限於聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚苯乙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯、聚氯乙稀、聚二氯亞乙稀、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、熱塑性聚胺基甲酸酯、聚乙酸乙烯酯、聚醯胺、聚醯亞胺、聚丙烯、聚酯、聚乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚萘二甲酸乙二酯、苯乙烯-丙烯腈、聚矽氧-聚草醯胺聚合物、含氟聚合物、環烯烴共聚物、熱塑性彈性體及類似物。

適合之熱固性樹脂包括但不限於烯丙基樹脂(包括(甲基)丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、胺基甲酸酯丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯、及聚醚丙烯酸酯)、環氧樹脂、熱固性聚胺基甲酸酯、聚矽氧或聚矽氧烷及類似物。此等樹脂可由包含對

應之單體或寡聚物之可聚合組合物之反應產物形成。

在一個實施例中，該等可聚合物組合物包括至少一種單體或寡聚(甲基)丙烯酸酯、較佳地(甲基)胺基甲酸酯丙烯酸酯。通常單體或寡聚(甲基)丙烯酸酯係多(甲基)丙烯酸酯。術語「(甲基)丙烯酸酯」用於表示丙烯酸及甲基丙烯酸之酯，且「多(甲基)丙烯酸酯」表示含有一個以上的(甲基)丙烯酸酯基團之分子，其與「聚(甲基)丙烯酸酯」形成對比，聚(甲基)丙烯酸酯通常表示(甲基)丙烯酸酯聚合物。最經常地，多(甲基)丙烯酸酯係二(甲基)丙烯酸酯，但其亦涵蓋採用三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯等。

適合之單體或寡聚(甲基)丙烯酸酯包括(甲基)丙烯酸烷基酯，諸如(甲基)丙烯酸甲基酯、(甲基)丙烯酸乙基酯、(甲基)丙烯酸1-丙基酯及(甲基)丙烯酸第三丁基酯。丙烯酸酯可包括(甲基)丙烯酸之(氟)烷基酯單體，該等單體部分及/或完全氟化，諸如(甲基)丙烯酸三氟乙基酯。

市面有售之多(甲基)丙烯酸酯樹脂之實例包括：來自 Mitsubishi Rayon 有限公司之 DIABEAM 系列、來自 Nagase 聯合有限公司之 DINACOL 系列、來自 Shin-Nakamura 化學有限公司之 NK ESTER 系列、來自 Dainippon Ink 聯合化學公司之 UNIDIC 系列、來自 Toagosei 有限公司之 ARONIX 系列、由 NOF 公司生產之 BLENMER 系列、來自 Nippon Kayaku 有限公司之 KAYARAD 系列、來自 Kyoeisha 化學有限公司之 LIGHT ESTER 系列及 LIGHT ACRYLATE 系列。

寡聚胺基甲酸酯多(甲基)丙烯酸酯可(舉例而言)自 Sartomer 以商標名「Photomer 6000系列」(諸如「Photomer 6010」及「Photomer 6020」)以及商標名「CN 900系列」(諸如「CN966B85」、「CN964」及「CN972」)購得。寡聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯亦可自 Surface Specialties 以諸如商標名「Ebecryl 8402」、「Ebecryl 8807」及「Ebecryl 4827」購得。寡聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯亦可由式 $\text{OCN-R}_3\text{-NCO}$ 之伸烷基或芳香族二異氰酸酯與多元醇之初始反應製備。最經常地，多元醇係式 $\text{HO-R}_4\text{-OH}$ 之二醇，其中 R_3 係 C2-100 伸烷基或伸芳基且 R_4 係 C2-100 伸烷基。由此，中間產物係胺基甲酸酯二醇二異氰酸酯，胺基甲酸酯二醇二異氰酸酯隨後可與(甲基)丙烯酸羥基烷基酯進行反應。適合之二異氰酸酯包括 2,2,4-三甲基伸己基二異氰酸酯及甲苯二異氰酸酯。伸烷基二異氰酸酯通常較佳。該類型之尤其較佳化合物可由 2,2,4-三甲基伸己基二異氰酸酯、聚(己內酯)二醇及甲基丙烯酸 2-羥乙基酯製備。在至少一些情況中，胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯較佳為脂肪族。

該等可聚合組合物可係各種單體及/或寡聚物之混合物，該等單體及/或寡聚物具有相同或不同之反應性官能團。可使用包含兩種或更多種不同官能團之可聚合組合物，其包括如下：(甲基)丙烯酸酯、環氧樹脂及胺基甲酸酯。不同官能性可含納於不同之單體及/或寡聚物部分中或含納於相同之單體及/或寡聚物部分中。舉例而言，樹

脂組合物可包含在側鏈中具有環氧基及/或羥基之丙烯酸或胺基甲酸酯樹脂、具有胺基之化合物及視需要分子中具有環氧基或胺基之矽烷化合物。

該等熱固性樹脂組合物可使用諸如熱固化、光固化(藉由光化輻射固化)及/或電子束固化等習用技術聚合。在一個實施例中，藉由將樹脂曝露於紫外線(UV)及/或可見光來使其光聚合。可將習用固化劑及/或觸媒用於該等可聚合組合物中且基於組合物中之官能團進行選擇。若使用複固化官能性，則可能需要多種固化劑及/或觸媒。將諸如熱固化、光固化及電子束固化等一種或多種固化技術組合係在本發明之範疇內。

而且，該等可聚合樹脂可係包含至少一種其他單體及/或寡聚物(亦即，不同於上文所闡述之彼等，即單體或寡聚(甲基)丙烯酸酯及寡聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯)之組合物。此其他單體可降低黏度及/或改良熱機械性質及/或增加折射率。具有此等性質之單體包括丙烯酸單體(亦即，丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺及甲基丙烯醯胺)、苯乙烯單體及乙烯系不飽和氮雜環。

還包括具有其他官能性之(甲基)丙烯酸酯。此類化合物係由如下化合物來舉例說明：(甲基)丙烯酸2-(N-丁基胺甲醯基)乙基酯、丙烯酸2,4-二氯苯基酯、丙烯酸2,4,6-三氯苯基酯、丙烯酸三氯苯氧基乙基酯、丙烯酸第三-丁基苯基酯、丙烯酸苯基酯、硫丙烯酸苯基酯、丙烯酸苯硫基乙基酯、烷氧基化丙烯酸苯基酯、丙烯酸異苄基酯及丙烯酸

苯氧基乙基酯。四溴雙酚A二環氧化物與(甲基)丙烯酸之反應產物亦適合。

其他單體亦可係單體N-經取代或N,N-二取代之(甲基)丙烯酸醯胺，尤其係丙烯酸醯胺。此等單體包括N-烷基丙烯酸醯胺及N,N-二烷基丙烯酸醯胺，尤其彼等含有C1-4烷基者。實例係N-異丙基丙烯酸醯胺、N-第三-丁基丙烯酸醯胺、N,N-二甲基丙烯酸醯胺及N,N-二乙基丙烯酸醯胺。

其他單體另外可係多元醇多(甲基)丙烯酸酯。此等化合物通常由納含2-10個碳原子之脂肪族二醇、三醇及/或四醇來製備。適合之多(甲基)丙烯酸酯之實例係乙二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、2-乙基-2-羥基甲基-1,3-丙二醇三丙烯酸酯(三羥甲基丙烷三丙烯酸酯)、二(三羥甲基丙烷)四丙烯酸酯、異戊四醇四丙烯酸酯、對應甲基丙烯酸酯及該等多元醇之烷氧基化(通常乙氧基化)衍生物之(甲基)丙烯酸酯。具有兩個或更多個乙烯系不飽和基團之單體可用作一交聯劑。

適宜用作該等其他單體之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-甲基苯乙烯及4-苯氧基苯乙烯。乙烯系不飽和氮雜環包括N-乙烯基吡咯啉酮及乙烯基吡啶。

可改變該輻射可固化材料中各成份比例。通常，該有機組份可包含約30-100%單體及/或寡聚(甲基)丙烯酸酯或寡聚胺基甲酸酯多(甲基)丙烯酸酯，其中任何其餘部分為其他單體及/或寡聚物。

市售基於液體樹脂之材料(通常稱為「硬塗層」)可作為該基質或作為該基質之一組份。該等材料包括來自California Hardcoating公司，San Diego, CA之PERMANEW系列及來自Momentive Performance Materials, Albany, New York之UVHC系列硬塗層。此外，可使用市售奈米粒子填充之基質，例如來自Nanoresins AG, Geesthacht Germany之NANOCRYL及NANOPOX。

另外，含奈米微粒之硬塗層膜(例如，來自Toray Advanced Films有限公司，Tokyo, Japan之THS系列；來自Lintec公司，Tokyo, Japan用於FPD之Opteria硬塗層膜；來自Sony Chemical & Device公司，Tokyo, JP之Sony光學膜；來自SKC Haas, Seoul, Korea之硬塗層膜及來自Tekra公司，Milwaukee, Wisconsin之Terrappin G膜)可作為該基質或作為該基質之一組份。

可將表面整平劑添加於該基質中。較佳使用該整平劑以使該基質樹脂平滑。實例包括聚矽氧整平劑、丙烯酸整平劑及含氟整平劑。在一個實施例中，聚矽氧整平劑包括添加有聚氧基伸烷基之聚二甲基矽氧烷主鏈。

對於該基質，有用之無機材料包括例如玻璃、金屬、金屬氧化物及陶瓷。較佳之無機材料包括氧化矽、氧化鋁、五氧化二釩及碳化鎢。

該奈米級分散相係無規地分散於該基質內之一不連續相。該奈米級分散相可包含奈米粒子(例如，奈米球體)、奈米管、奈米纖維、籠狀分子、超分枝分子、膠束、反膠

束或類似物。較佳地，該分散相包含奈米粒子或籠狀分子；更佳地，該分散相包含奈米粒子。

奈米粒子較佳具有在約1 nm至約100 nm範圍內之一平均直徑。較佳地，該等奈米粒子具有5 nm、20 nm或80 nm之一平均直徑。用於該分散相之奈米粒子可包含金屬、金屬氧化物、碳化物、氮化物、硼化物、鹵化物、氟碳化合物固體、或其類似物或混合物。較佳材料包括SiO₂、ZrO₂、TiO₂、ZnO、碳酸鈣、矽酸鎂、氧化銻錫、氧化銻錫、炭、聚(四氟乙烯)、及類似物。較佳地，該等奈米粒子包含SiO₂。

奈米粒子可以約1重量百分比至約60重量百分比、或約10重量百分比至約40重量百分比之量存在於該基質中。用於本發明材料中之二氧化矽係自Nalco Chemical公司，Naperville, IL 以商標名「Nalco Colloidal Silicas」購得，例如產品1040、1042、1050、1060、2327及2329。適宜煙霧狀二氧化矽包括例如自Evonik以商標名「Aerosil系列OX-50」以及產品編號-130、-150及-200購得之產品。亦可自Nissan Chemicals以商標名「IPA-ST」、「IPA-ST-L」及「IPA-ST-ML」獲得其他膠狀二氧化矽。煙霧狀二氧化矽亦自Cabot公司，Tuscola, IL以商標名「CAB-O-SPERSE 2095」、「CAB-O-SPERSE A105」及「CAB-O-SIL M5」購得。用於本發明之組合物及物件中之氧化鋇係自Nalco Chemical公司以商標名「Nalco OOSOO8」購得。

表面處理奈米尺寸的粒子可提供於聚合物樹脂中之穩定

分散液。較佳地，該表面處理可穩定該等奈米粒子以使該等粒子良好地分散於可聚合樹脂中並產生一實質上均勻組合物。此外，該等奈米粒子在其至少一部分表面上可用表面處理劑進行改質，以在固化期間該等經穩定粒子可與該可聚合樹脂共聚或發生反應。

該等奈米粒子較佳經表面處理劑處理。一般而言，表面處理劑具有將附著至粒子表面(以共價、離子方式或藉助強物理吸附)之一第一端及在固化期間使粒子與樹脂相容及/或與樹脂反應之一第二端。表面處理劑之實例包括醇、胺、羧酸、磺酸、膦酸、矽烷及鈦酸鹽。較佳類型之處理劑可部分地由金屬氧化物表面之化學性質決定。矽烷較佳用於二氧化矽且其他表面處理劑用於矽質填充劑。矽烷及羧酸較佳用於金屬氧化物，例如氧化鋯。表面改質可在與單體混合的同時或在混合之後實施。在矽烷之情況下，較佳使矽烷與粒子或奈米粒子表面反應，然後納入樹脂中。所需表面改質劑之量取決於多個因素，例如粒徑、粒子類型、改質劑分子量及改質劑類型。

表面處理劑之代表性實施例包括諸如以下之化合物：異辛基三-甲氧基-矽烷、N-(3-三乙氧基甲矽烷基丙基)甲氧基乙氧基-乙氧基乙基胺基甲酸酯(PEG3TES)、N-(3-三乙氧基甲矽烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙基胺基甲酸酯(PEG2TES)、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基三甲氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基三乙氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基甲基二甲氧基矽烷、3-

(丙烯醯氧基丙基)甲基二甲氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基二甲基乙氧基矽烷、乙烯基二甲基乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、正辛基三甲氧基矽烷、十二烷基三甲氧基矽烷、十八烷基三甲氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、乙烯基甲基二乙醯氧基矽烷、乙烯基甲基二乙氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三異丙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三苯氧基矽烷、乙烯基三第三丁氧基矽烷、乙烯基參異丁氧基矽烷、乙烯基三異丙烯氧基矽烷、乙烯基參(2-甲氧基乙氧基)矽烷、苯乙烯基乙基三甲氧基矽烷、巰基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、丙烯酸、甲基丙烯酸、油酸、硬脂酸、十二烷酸、2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)乙酸(MEEAA)、丙烯酸 β -羧基乙基酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧基苯基乙酸、及其混合物。而且，來自 OSI Specialties, Crompton South Charleston, WV, 以商標名「Silquest A1230」購得之專用矽烷表面改質劑亦適宜。

在膠狀分散液中該等粒子之表面改質可以各種方式完成。方法涉及一無機分散液與表面改質劑之混合物。視情況，此時可添加一共溶劑，例如，1-甲氧基-2-丙醇、乙醇、異丙醇、乙二醇、N,N-二甲基乙醯胺及1-甲基-2-吡咯啉酮。該共溶劑可增強表面改質劑以及表面經改質粒子之溶解性。隨後使包含該無機溶膠及表面改質劑之混合物於室溫或高溫下在攪拌或不攪拌之情況下反應。在一種方法

中，該混合物可在約85℃下反應約24小時，此產生表面經改質凝膠。在另一方法中，若對金屬氧化物進行表面改質，則金屬氧化物之表面處理較佳可涉及將酸性分子吸附至粒子表面。重金屬氧化物之表面改質較佳在室溫下實施。

用矽烷對 ZrO_2 進行表面改質可在酸性條件或鹼性條件下完成。在一種情況下，將矽烷在酸條件下加熱一適當時期。此時，將分散液與氨水(或其他鹼)組合。此方法允許自 ZrO_2 表面去除酸抗衡離子並與矽烷反應。在另一種方法中，使粒子自分散液沉澱出並與液相分離。

可使用表面改質劑之一組合，其中至少一種試劑具有與一可硬化樹脂共聚之官能團。舉例而言，該聚合基團可為乙烯系不飽和官能團或經受開環聚合之環官能團。一乙烯系不飽和聚合基團可為(例如)丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或乙烯基。經受開環聚合之環官能團通常含有雜原子(例如氧、硫或氮)，且較佳為含氧之一3員環(例如一環氧化物)。

用於該奈米分散相之有用籠狀分子包括多面體寡聚倍半矽氧烷分子，該等分子係聚矽氧與氧之籠狀雜合分子。多面體寡聚倍半矽氧烷(POSS)分子係衍生自藉助組成及一共用命名系統二者與聚矽氧密切相關的一不斷發展的化合物類型。POSS分子具有兩個獨特特徵：(1) 化學組成係一介於二氧化矽(SiO_2)與聚矽氧(R_2SiO)之間之雜合中間體($RSiO_{1.5}$)，及(2) 相對於聚合物尺寸而言，該等分子物理

上較大且大小幾乎等於大多數聚合物片段及螺旋。因此，POSS分子可被認為係可能最小的二氧化矽粒子(約1-1.5 nm)。然而，不像二氧化矽或經改質黏土那樣，各POSS分子含有適用於聚合或將POSS單體接枝於聚合物鏈之共價鍵結的反應性官能團。此外，POSS丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯單體適用於紫外線(UV)固化。高官能性POSS丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯(例如，MA0735及MA0736)與大多數UV可固化丙烯酸及胺基甲酸酯丙烯酸單體或寡聚物混溶以形成機械上可持久硬塗層，其中POSS分子形成均勻分散於有機塗層基質中之奈米相。

碳亦可以石墨、碳奈米管、巴克球(bulky ball)或炭黑之形式用於奈米分散相中，例如美國專利第7,368,161號(McGurran等人)中所闡述者。

可用於奈米分散相中之額外材料包括Irgastat™ P18(自Ciba公司，Tarrytown, NY購得)及Ampacet LR-92967(自Ampacet公司，Tarrytown, NY購得)。

分散相通常以介於約1重量百分比與約50重量百分比之間；較佳介於約5重量百分比與約25重量百分比之間之濃度存在於基質中。

本發明之奈米結構化物件具有奈米結構化各向異性表面。奈米結構化各向異性表面通常包含高度與寬度比為約2:1或更高；較佳約5:1或更高之奈米特徵。在一些實施例中，高度與寬度比甚至為50:1或更高、100:1或更高或200:1或更高。奈米結構化各向異性表面可包含諸如奈米

支柱或奈米柱等奈米特徵、或包含奈米支柱或奈米柱之連續奈米壁。較佳地，該等奈米特徵具有大致垂直於基板之陡峭側壁。在一些實施例中，大多數奈米特徵由分散相材料覆蓋。分散相在表面處之濃度(與在該基質內部之濃度相對)可介於約5重量百分比與約90重量百分比之間；較佳介於約10重量百分比與約75重量百分比之間。在一些實施例中，該分散相在該基質表面處之濃度高於在該基質內之濃度。

在一些實施例中，該基質可包含用於靜電耗散之材料以使對灰塵及顆粒之吸引降至最低且因此維持表面品質。用於靜電耗散之適宜材料包括例如 Stat-Rite™ 聚合物，如 X-5091、M-809、S-5530、S-400、S-403、及 S-680(自 Lubrizol, Wickliffe, OH 購得)；3,4-聚伸乙基二氧基噻吩-聚苯乙烯磺酸酯(PEDOT/PSS)(自 H.C. Starck, Cincinnati, OH 購得)；聚苯胺；聚噻吩；Pelestat™ NC6321及NC7530 抗靜電劑(自 Tomen America 公司，New York, NY 購得)；抗靜電組合物，其含有至少一種由非聚合氮鎢陽離子及弱配位氟有機陰離子組成之離子鹽，如美國專利第 6,372,829 號中所揭示者及如美國專利申請公開案第 2007/0141329 A1 號中所揭示者。

奈米結構化表面係藉由各向異性蝕刻基質來形成。包含奈米級分散相之基質可作為例如基板上之塗層來提供。該基板可為(例如)一聚合物基板、一玻璃基板或窗戶、或一功能器件(例如一有機發光二極體(OLED)、一顯示器、一

光電伏打器件或類似物)。可將包含該分散相之基質塗佈於基板上並使用此項技術中習知之方法固化(例如藉由澆注鼓、模塗、流塗或浸塗來澆注固化)。塗層可製成大於約1微米或較佳大於約4微米之任何所期望之厚度。此外，塗層可藉由UV、電子束或熱固化。另一選擇為，包含該分散相之基質可為物件自身。

在一些實施例中，包含該奈米級分散相之基質表面可經微結構化。舉例而言，具有v型凹槽微結構化表面之基板可經包含奈米分散相之可聚合基質材料塗佈並藉由電漿蝕刻處理以在v型凹槽微結構化表面上形成奈米結構。另一選擇為，包含奈米分散相之一微結構化物件(例如菲涅爾(Fresnel)透鏡或包含微複製立柱或柱之一微結構化物件)亦可藉由電漿蝕刻處理以在微結構上形成奈米結構。其他實例包括由控制溶劑自多溶劑塗層溶液之蒸發製程產生之一精細微結構化表面，如美國專利第7,378,136號中所闡述者；或來自微複製方法之結構化表面，如美國專利第7,604,381號中所揭示者；或藉由電場及磁場或其他手段引起之任何其他結構化表面。

該基質係使用化學反應性電漿各向異性蝕刻。例如，RIE製程涉及在真空下藉由電磁場生成電漿。來自電漿之高能離子攻擊或蝕刻掉基質材料。

一典型RIE系統由一真空室及兩個平行電極(即，「供電電極」(或「試樣載體電極」)及反電極，該等電極形成使離子加速朝向其之一電場)構成。該供電電極位於該室之

底部部分中且與該室之其餘部分電隔離。欲奈米結構化之物件或試樣放置於該供電電極上。可藉助(例如)在該室頂部中之小入口將反應性氣體物質添加至該室中且可在該室之底部離開到達真空幫浦系統。藉由將一RF電磁場施加至該供電電極在該系統中形成電漿。該電磁場通常使用一13.56 MHz振盪器產生，但可使用其他RF源及頻率範圍。氣體分子被分解且可離子化成電漿並加速朝向該供電電極以蝕刻試樣。大的電壓差使得引導該等離子朝向該供電電極，於此與欲蝕刻試樣碰撞。由於該等離子主要垂直遞送，故該試樣之蝕刻輪廓實質上各向異性。較佳地，該供電電極比該反電極小，由此在毗鄰該供電電極之離子鞘兩端形成大的電壓電位。較佳地，蝕刻至大於約100 nm之一深度。

製程壓力通常維持在低於約20毫托(較佳，低於約10毫托)但大於約1毫托下。此壓力範圍極有助於以一成本有效方式生成該各向異性奈米結構。當壓力高於約20毫托時，由於離子能之碰撞淬滅而使得該蝕刻製程之各向同性程度變得更重。同樣，當該壓力低於約1毫托時，由於反應性物質之數量密度降低而使得蝕刻速率變得極低。而且，氣體抽送要求變得極高。

而蝕刻製程之RF功率之功率密度較佳在約0.1至約1.0瓦特/cm³之範圍內(較佳地，約0.2至約0.3瓦特/cm³)。

所用氣體之類型及數量將取決於欲蝕刻之基質材料。反應性氣體物質需要選擇性該蝕刻基質材料而非該分散相。

可使用額外氣體來增強碳氫化合物之蝕刻速率或用於蝕刻非碳氫化合物材料。舉例而言，含氟氣體(例如全氟甲烷、全氟乙烷、全氟丙烷、六氟化硫、三氟化氮、及類似物)可添加於氧氣中或經引入藉由其自身來蝕刻材料(例如 SiO_2 、碳化鎢、氮化矽、非晶矽、及類似物)。同樣可添加含氯材料用於蝕刻諸如以下材料：鋁、硫、碳化硼、及II-VI族半導體(包括但不限於鎘、鎂、鋅、硫、硒、碲、及其組合)及III-V族半導體(包括但不限於鋁、鎵、銦、砷、磷、氮、銻、或其組合)。可使用碳氫化合物氣體(例如甲烷)來蝕刻諸如砷化鎵、鎵、銦及類似物等材料。可添加惰性氣體，尤其重質氣體(例如氬)以增強該各向異性蝕刻製程。

有利地，本發明方法亦可使用連續式輥對輥製程實施。舉例而言，本發明方法可使用「圓柱形」RIE實施。圓柱形RIE利用旋轉圓柱形電極以在本發明物件之表面上提供各向異性蝕刻奈米結構。

通常，用於製作本發明奈米結構化物件之圓柱形RIE可闡述如下。將由射頻(RF)供電之一可旋轉圓柱形電極(「鼓式電極」)及一接地反電極設置於一真空容器內部。該反電極可包含該真空容器自身。將包含一蝕刻劑之氣體饋送至真空容器，並在該鼓式電極與該接地反電極之間引發電漿並維持。對該等條件進行選擇以便足夠的離子轟擊經定向與鼓之圓周垂直。然後，包含含有奈米分散相之基質之一連續物件可纏繞於該鼓之圓周上且可在垂直於該物

件平面之方向上蝕刻該基質。該基質可為物件(例如膜或腹板)上之塗層之形式，或基質可為物件自身。可控制物件之曝露時間以獲得所得奈米結構之一預定蝕刻深度。該製程可在大約10毫托之操作壓力下實施。

圖1及2繪示對本發明方法有用之一圓柱形RIE裝置。用於電漿形成及離子加速之一常用元件通常如10所顯示。此RIE裝置10包括一支撐結構12；一殼體14，其包括一或多個門18之一前面板16、側壁20及一背板22且其界定其中分成一或多個隔室之一內室24；一鼓26，其以旋轉方式附接於該室內；複數個捲軸機構，其以旋轉方式附接於該室內且通常如28所提及；驅動機構37，其用於旋轉驅動鼓26；惰輥32，其以旋轉方式附接於該室內；及真空幫浦34，其流體連接至該室。

支撐結構12係此項技術中習知用於以一所期望組態(在本發明情況下一垂直直立方式)支撐殼體14之任一構件。如圖1及2中所示，殼體14可為一兩部分殼體，如下文更詳細闡述。在此實施例中，支撐結構12包括附接至該兩部分殼體之每一側用於支撐裝置10之交叉支撐件40。具體而言，交叉支撐件40包括分別用於移動及支撐裝置10之滾輪42及可調節支腳44二者。在圖1及2中所展示之實施例中，交叉支撐件40藉助附接支撐件46附接至殼體14之每一側。具體而言，交叉支撐件40經由附接支撐件46連接至側壁20中之一者(亦即，底部側壁)，而在殼體14另一側之交叉支撐件40藉由附接支撐件46連接至背板22。在裝置10右手側

之交叉支撐件40之間設置一額外橫桿47，如圖1中所示。此可提供額外的結構增強。

殼體14可為提供一受控環境之任何構件，其能夠抽真空、容納抽真空之後所引入之氣體、從該氣體形成電漿、離子加速及蝕刻。在圖1及2中所示之實施例中，殼體14具有包括前面板16、四個側壁20及一背板22在內之外壁。該等外壁界定具有一中空內部之一盒(標記為室24)。側壁20及背板22以此項技術中習知之任何方式扣接在一起以將側壁20及背板22以足以允許室24抽真空、容納用於電漿形成之一流體、電漿形成、離子加速及蝕刻之一方式彼此牢固地固定。前面板16並未緊固地固定以便提供到達室24之通路來裝載及卸載基板材料及執行維護。前面板16分成兩個板，該兩個板經由鉸鏈50(或一等效連接構件)連接至側壁20中之一者以界定一對門18。該等門較佳藉助使用一真空密封(例如，一O-環)密封至側壁20之邊緣。鎖定機構52選擇性地將門18固定至側壁20且可為能夠以允許室24抽真空、儲存用於電漿形成之一流體、電漿形成、離子加速及蝕刻之一方式將門18固定至壁20之任何機構。

在一個實施例中，室24由分隔壁54分成兩個隔室56及58。壁54中之一通道或孔60在隔室之間提供用於流體或基板之通道。另一選擇為，該室可僅為一個隔室或三個或三個以上的隔室。較佳地，該室僅為一個隔室。

殼體14包括複數個觀察埠62，其中高壓透明聚合物板64密封地覆蓋埠62以允許觀察其中所發生之蝕刻製程。殼體

14亦包括複數個感測器埠66，其中可固定各種感測器(例如，溫度、壓力等)。殼體14進一步包括提供用於導管連接之入口埠68，藉助其可視需要將流體引入室24。殼體14亦包括幫浦埠70及72，其允許自室24抽送氣體及液體或者以其他方式抽真空。

幫浦34顯示懸掛於側20中之一者、較佳底部(如圖2中所示)。幫浦34可為(例如)流體連接至殼體14內之該受控環境之一渦輪分子幫浦。可使用其他幫浦(例如擴散幫浦或低溫幫浦)來使下部室58抽真空並以維持其中之操作壓力。該蝕刻步驟期間之製程壓力較佳經選擇介於約1毫托與約20毫托之間以提供各向異性蝕刻。滑動閥73係沿此流體連接定位且可選擇性地貫穿或阻斷幫浦34與殼體14內部之間之流體連通。滑動閥73可在幫浦埠62上移動以便幫浦埠62可相對於與幫浦34之流體連通完全打開、部分打開或關閉。

鼓26較佳為具有一環形表面82及兩個平面端表面84之一圓柱形電極80。該電極可由任何導電材料製成且較佳為一金屬，例如鋁、銅、鋼、不銹鋼、銀、鉻或上述任一種或多種之一合金。由於鋁易於製造、濺射率低且成本低，故該電極較佳為鋁。

鼓26進一步經構造以包括允許一電場向外擴散之未經塗佈的導電區以及防止電場擴散且因此用於限制膜塗佈至該電極之未絕緣或導電部分之非導電絕緣區。不導電材料通常為一絕緣體，例如一聚合物(例如，聚四氟乙烯)。滿足

此不導電目的以僅提供一小溝道(通常欲塗佈基板之寬度)作為導電區域之各種實施例可由熟悉此項技術者構想。

圖1展示鼓26之一實施例，其中鼓26之環形表面82及端表面84經一不導電或絕緣材料塗佈，只是環形表面82中之環形溝道90保持未塗佈且因此導電。此外，一對暗空間屏蔽物86及88覆蓋環形表面82上之該絕緣材料，且在一些實施例中覆蓋端表面84。該絕緣材料限制可沿其發生電漿形成及負偏壓之電極之表面積。然而，由於該等絕緣材料有時可能會因離子轟擊而變髒，故暗空間屏蔽物86及88可覆蓋一部分或全部絕緣材料。該等暗空間屏蔽物可由金屬(例如鋁)製成，但由於其借助一絕緣材料(未圖示)與電極隔開而不能起導電劑的作用。此允許將該電漿約束於該電極區域中。

鼓26之另一實施例展示於圖3及4中，其中鼓26包括附接至鼓26之環形表面82之一對絕緣環85及87。在一些實施例中，絕緣環87係一蓋，其亦起覆蓋端表面84之作用。螺栓92將支撐構件94(體現為一平板或夾板)固定至背板22。螺栓92與支撐構件94可幫助支撐鼓26之各個部分。此對絕緣環85及87一旦附接至環形表面82，則其界定一曝露的電極部分(體現為溝道90)。

在任何情況下，電極80以某種方式在除該基板接觸該電極處(亦即，觸及或在該電極之電漿暗空間限制內(例如，約3 mm))以外的所有區域被絕緣材料覆蓋。此界定可密切接觸該基板之一曝露的電極部分。該電極之剩餘部分由一

絕緣材料覆蓋。當給該電極供電且該電極相對於所得電漿變得呈負偏壓時，此相對較厚絕緣材料防止在其覆蓋之表面上蝕刻。由此，將蝕刻限於該未覆蓋區域(亦即，未經絕緣材料覆蓋之溝道90)，該未覆蓋區域較佳由相對較薄之基板材料覆蓋。

再參照圖1及2，鼓26藉助附接於背板22中之一孔中之鐵磁流體饋通與旋轉接頭38(或一等效機構)以旋轉方式附接至背板22。該鐵磁流體饋通與旋轉接頭在旋轉期間提供自一標準冷卻劑流體導管及電線分別到可旋轉鼓26之中空冷卻劑通道及該導電電極之單獨流體及電連接，同時保持一真空密封。此旋轉接頭亦供給必需的力用以旋轉該鼓，該力係自任何驅動構件(例如一無刷式直流伺服馬達)供給。然而，鼓26至背板22及該導管與電線之連接可藉由能夠供給此一連接之任何構件執行且並不限於一鐵磁流體饋通件及一旋轉接頭。此一鐵磁流體饋通與旋轉接頭之一個實例係由Ferrofluidics公司(Nashua, NH)製作之一2英吋(約5 cm)內徑中空軸饋通件。

鼓26係由驅動總成37旋轉驅動，驅動總成37可為能夠將旋轉運動轉移至鼓26之任何機械及/或電系統。在圖2中所示之實施例中，驅動總成37包括馬達33及端接於驅動皮帶輪31中之一驅動軸，驅動皮帶輪31以機械方式連接至一從動皮帶輪39，而從動皮帶輪39牢固地連接至26。皮帶35(或等效結構)將旋轉運動從驅動皮帶輪31轉移至從動皮帶輪39。

複數個捲軸機構28以旋轉方式附接至背板22。複數個捲軸機構28包括具有一對基板捲盤28A及28B之一基板捲軸機構，且在一些實施例中亦可包括具有一對間隔腹板捲盤28C及28D之間隔腹板捲軸機構、及具有一對遮蔽腹板捲盤28E及28F之遮蔽腹板捲軸機構，其中每一對捲盤包括一個遞送捲盤及一個捲取捲盤。如從圖2中清晰可見，至少每一捲取捲軸28B、28D及28F包括以機械方式連接至其之一驅動機構27(例如，如下文所述之一標準馬達)用於供給一旋轉力，該旋轉力可在蝕刻期間視需要選擇性旋轉該捲軸。此外，在選定實施例中，每一遞送捲軸28A、28C及28E包括用於將緊縮性供給至該等腹板之一張力器及/或一驅動機構29。

每一捲軸機構包括一遞送捲盤及一捲取捲盤，該等捲盤彼此可在同一隔室中或在一不同的隔室中，因此其可能在與該電極所在的同一隔室中或可能不在電極所在的隔室中。每一捲盤為具有一軸向棒及一凸緣之一標準構造，該凸緣自每一末端徑向延伸且界定一延長部件(在此情況下一基板或腹板)纏繞或捲繞於其中之一凹槽。每一捲盤穩固地附接至密封地延伸穿過背板22之一可旋轉柄。在欲驅動捲盤之情況下，該桿以機械方式連接至一馬達27(例如，一無刷式直流伺服馬達)。在非驅動捲盤之情況下，該捲盤僅僅以一可旋轉方式藉助一耦合件29耦合至背板22且可包括包括一張力機構以防止鬆弛。

RIE裝置10亦包括以旋轉方式附接於該室內之情輓32及

流體連接至該室之幫浦34。該情輓引導該基板從基板捲盤28A到鼓26上之溝道90並從溝道90到捲取基板捲盤28B。此外，在使用間隔腹板及遮蔽腹板之情況下，情輓32引導該等腹板及該基板自基板捲盤28A及遮蔽腹板捲盤28E到溝道90並自溝道90分別到捲取基板捲盤28B及捲取遮蔽腹板捲盤28F。

RIE裝置10進一步包括一溫度控制系統以用於經由鐵磁流體饋通件38將溫度控制流體供給至電極80。該溫度控制系統可設置於裝置10上或另一選擇可為由一單獨系統提供並經由導管抽送至裝置10，只要該溫度控制流體與電極80內之通道成流體連接即可。該溫度控制系統可視需要加熱或冷卻電極80來為一電極供應用於蝕刻的適當溫度。在一較佳實施例中，該溫度控制系統係一使用一冷卻劑(例如水、乙二醇、氯氟碳化合物、氫氟醚及液化氣體(例如，液體氮))之冷卻劑系統。

RIE裝置10亦包括流體連接至一(些)抽真空埠70之一抽真空幫浦。此幫浦可為能夠對該室抽真空之任何真空幫浦，例如一魯氏鼓風機(Roots blower)、一渦輪分子幫浦、一擴散幫浦或一低溫幫浦。此外，此幫浦可由一機械幫浦輔助或支援。該抽真空幫浦可設置於裝置10上或另一選擇可作為一單獨系統提供並流體連接至該室。

RIE裝置10亦包括一流體饋送器，其較佳為調節用於形成該薄膜之流體之一質量流量控制器之形式，該流體在該室抽真空之後被抽送至該室。該饋送器可設置於裝置10上

或另一選擇可作為一單獨系統提供並流體連接至該室。該饋送器在蝕刻期間以適當體積率或質量流率將流體供給至該室。該蝕刻氣體可包括例如氧、氫、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、及類似物。可有利地使用氣體混合物以增強該蝕刻製程。

RIE裝置10亦包括經由電端子30電連接至電極80之一電源。該電源可設置於裝置10上或另一選擇可作為一單獨系統提供並經由電端子電連接至該電極(如圖2中所示)。在任何情況下，該電源係能夠供應足夠電力之任何電力產生或傳輸系統。(參見下文討論)。

儘管各種電源係可能的，但RF功率較佳。此乃因該頻率足夠高以在一適當組態之供電電極上形成一自給偏壓，但不會高至在所得電漿中形成駐波。RF功率可縮放用於高輸出(寬腹板或基板、快速的腹板速度)。當使用RF功率時，該電極上之負偏壓係一負自給偏壓，亦即，不需要使用單獨的電源來誘導該電極上之負偏壓。由於RF功率較佳，故本討論之剩餘部分將專門著重於此。

該RF電源以在0.01至50 MHz之範圍內、較佳13.56 MHz或其任何整數(例如，1、2或3)倍之頻率給電極80供電。此RF功率當供給電極80時自該室內之氣體形成一電漿。該RF電源可為一RF生成器，例如經由一網路連接至該電極之一13.56 MHz振盪器，該網路起到使電力供應源之阻抗與傳輸線之阻抗(其通常為50歐姆電阻)相匹配的作用以便

藉助一同軸傳輸線有效傳輸RF功率。

當將RF功率施加至該電極時，建立該電漿。在一15 RF電漿中，該供電電極相對於該電漿變得呈負偏壓。此偏壓通常在500至1400伏特之範圍內。此加偏壓使得該電漿內之離子加速朝向電極80。加速之離子蝕刻與電極80接觸之物件，如下文更詳細闡述者。

在操作中，將期望蝕刻之整個基板捲盤插於該柄上作為捲盤28A。藉助下部門18提供到達該等捲盤之通路，此乃因在圖1及2中該等捲盤位於下部隔室58而蝕刻發生於上部隔室56中。此外，相對該基板保持捲盤扣接一空捲盤作為捲盤28B以便在發生蝕刻之後作為該捲取捲盤。

若在捲繞或退繞期間期望一間隔腹板來緩衝該基板，則可設置間隔腹板遞送捲盤及/或捲取捲盤作為捲盤28C及28D(但該等附圖中所展示在特定位置之該等捲盤之位置並不嚴格)。同樣，若期望以一圖案或者部分方式蝕刻，則一遮蔽腹板可定位於一輸入捲盤上作為捲盤28E且一空捲盤經定位作為一捲取捲盤(如捲盤28F)。

所有有或沒有基板或腹板之捲盤經定位之後，將欲進行蝕刻之基板(及圍繞該電極隨之行進之任何遮蔽腹板)捲繞或者以其他方式牽拉穿過該系統到達該等捲取捲軸。間隔腹板通常並不藉助該系統捲繞且相反在此步驟即將開始之前與基板分開及/或在此步驟之後才提供。具體而言，該基板纏繞於溝道90中之電極80上，由此覆蓋該曝露的電極部分。該基板經充分拉緊以保持與該電極接觸且當該電極

旋轉時與該電極一起移動，以使一定長度之基板總是與用於蝕刻之電極接觸。此允許在一連續製程中從一輓之一端至另一端蝕刻該基板。該基板處於蝕刻之適當位置且下部門18密封封閉。

將室24抽真空以去除所有空氣及其他雜質。一旦將一蝕刻劑氣體混合物抽送至該經抽真空室，則該裝置即準備開始蝕刻製程。將該RF電源啟動以為電極80提供一RF電場。此RF電場使得氣體變得離子化，此使得其中形成帶有離子之一電漿。具體而言，此使用一13.56 MHz振盪器產生，但可使用其他RF源及頻率範圍。

一旦形成電漿，則藉由利用RF功率連續為該電極供電以在電極80上形成一負直流偏壓電壓。此偏壓使得離子加速朝向電極80之未絕緣電極部分90(該電極之其餘部分經絕緣或屏蔽)。該等離子在基板與電極80之溝道90接觸之長度上選擇性蝕刻該基質材料(與該分散相相比)，此使得在基板之該長度上各向異性蝕刻該基質材料。

為連續蝕刻，驅動該等捲取捲盤以便牽拉該基板及任何遮蔽腹板穿過上部隔室54並在電極80上方牽拉以便該基質之蝕刻出現在與環形溝道90接觸之任何未遮蔽基板部分。由此，牽拉基板連續地穿過該上部隔室，同時將一連續RF場置於該電極上且該室內存在足夠的反應性氣體。結果係在一延長基板、且實質上僅在該基板上之一連續蝕刻。蝕刻既不發生於該電極之絕緣部分上，蝕刻亦不會發生於該室其他地方中。為防止饋送至該電漿之有效功率在該圓柱

形電極之端板中耗散，可使用接地暗空間屏蔽物86及88。暗空間屏蔽物86及88可為有助於減少潛在污垢之任何形狀、大小及材料。在圖1及2中所示之實施例中，暗空間屏蔽物86及88係裝配於鼓26及其上之絕緣之金屬環。由於該絕緣材料覆蓋了鼓26的暗空間屏蔽物86及88接觸鼓26之區域，因此暗空間屏蔽物86及88並無偏壓。在此環狀實施例中，該等暗空間屏蔽物進一步包括在其每一端以一非環形方式延伸離開鼓26之連接片。該等連接片可幫助該基板在溝道90內對準。

較佳地，該溫度控制系統在整個製程期間抽送流體穿過電極80以使該電極保持於一所期望溫度下。通常，此涉及利用如上所述之冷卻劑冷卻該電極，但在一些情況下可能期望加熱。此外，由於該基板直接接觸該電極，故藉助此冷卻系統管理自該電漿至該基板之熱轉移，由此允許塗佈溫度敏感膜(例如聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、及類似物)。

該蝕刻製程完成之後，該等捲盤可自在該壁上支撐其之軸上取下。上面具有奈米結構化物件之基板位於捲盤28B上且已準備好使用。

在本發明奈米結構化物件之一些實施例中，該等奈米結構化物件包含額外層。舉例而言，該物件可包含一額外氟化合物層以使該物件具有經改良拒水及/或拒油性。該奈米結構化表面亦可經後處理(例如，利用一額外的電漿處理)。電漿後處理可包括表面改質以改變該奈米結構上可

能存在之該等化學官能團或沉澱增強該奈米結構性能之薄膜。表面改質可包括附接甲基、氟化物、羥基、羰基、羧基、矽烷醇、胺或其他官能團。該所沈積薄膜可包括氟碳化合物、類玻璃材料、類金剛石材料、氧化物、碳化物、氮化物或其他材料。當施加該表面改質處理時，由於該各向異性蝕刻之奈米結構化表面之大表面積，故該等表面官能團之密度較高。當使用胺官能性時，諸如抗體、蛋白質、酶及類似物等生物劑可容易地接枝至該等胺官能團。當使用矽烷醇官能性時，由於矽烷醇基團之高密度，故矽烷化學性質可容易地施加至該奈米結構化表面。基於矽烷化學性質之抗微生物、易於清潔且抗污之表面處理劑有市售。抗微生物處理劑可包括具有胺端基之四級銨化合物。易於清潔之化合物可包括氟碳化合物處理劑，例如全氟聚醚矽烷、六氟環氧丙烷(HFPO)矽烷、及類似物。抗污處理劑可包括聚乙二醇矽烷。當使用薄膜時，該等薄膜可為該奈米結構提供額外耐久性或提供獨特的光學效應，此取決於該薄膜之折射率。薄膜之特定類型可包括類金剛石碳(DLC)、類金剛石玻璃(DLG)、非晶矽、氮化矽、電漿聚合之聚矽氧油、鋁、銅、及類似物。

本發明之奈米結構化物件可展示一或多種期望性質，例如抗反射性、光吸收性、防霧性、經改良之黏著性及耐久性。

舉例而言，在本發明一些實施例中，該奈米結構化各向異性表面之表面反射率為約50%或小於一未經處理表面之

表面反射率。就表面性質之比較而言，本文所用術語「未經處理之表面」意指包含相同基質材料及相同奈米分散相(作為本發明欲比較之奈米結構化表面)但沒有一奈米結構化各向異性表面之一物件之表面。

在本發明一些實施例中，該奈米結構化各向異性表面之%反射小於2%、較佳小於1%、且最佳小於0.5%，如使用下文實例章節中所闡述之「平均%反射之量測」方法所量測。

同樣，在本發明一些實施例中，該奈米結構化各向異性表面之%透射為約2%或大於一未經處理之表面的%透射，如使用下文實例章節中所闡述之「平均%透射之量測」方法所量測。

在本發明之其他實施例中，該奈米結構化各向異性表面之水接觸角小於約 20° (較佳小於約 15° ；更佳小於約 10°)，如使用下文實例章節中所闡述之「水接觸角量測」方法所量測。

在本發明再其他實施例中，該奈米結構化各向異性表面吸收約2%的光或吸收比一未經處理之表面更多的光。

在本發明又一些實施例中，該奈米結構化各向異性表面具有大於約2H(較佳地大於約4H)之一鉛筆硬度，如根據ASTM D-3363-05所測定。

本發明之一些實施例進一步包含附接至該奈米結構化各向異性表面之一層或塗層，該層或塗層包含例如油墨、封裝劑、黏合劑或金屬。該層或塗層對本發明之奈米結構化

各向異性表面比對於一未經處理之表面可具有經改良之黏著性。

本發明之奈米結構化物件可用於多種應用，其包括例如顯示器應用(例如，液晶顯示器(LCD)、發光二極體(LED)顯示器或電漿顯示器)；光抽取；電磁干擾(EMI)屏蔽、眼科鏡片；面部屏蔽鏡片或膜；窗膜；用於用於建築應用、建築應用或交通標誌之抗反射；及類似應用。本發明之奈米結構化物件亦可用於太陽能應用，例如太陽能膜及菲涅爾透鏡。其等可用作太陽能熱加熱液體/空氣熱板或任何太陽能吸收器件之前表面；用於具有微柱或巨柱以及額外奈米級表面結構之太陽能熱吸收表面；用於利用非晶二氧化矽光伏打電池或CIGS光伏打電池製得之撓性太陽能光伏打電池之前表面；及用於施加於撓性光伏打電池之頂部之一膜之前表面。

圖7展示使用本文所揭示之一抗反射(AR)物件之一實例性顯示器100(例如一LCD)之一示意性剖視圖。在一個實施例中，一複合材料102包括具有相對的第一及第二表面之一基板104，其中一AR層106安置於該基板之該第一表面上且一光學透明黏合劑(OCA) 108安置於該基板之該第二表面上。視情況，在加工及儲存期間，可使用一釋放襯墊(未圖示)來保護該OCA且可使用一前遮罩(亦未圖示)來保護該AR塗層。然後將複合材料102層壓至一玻璃或偏光片基板110，以便該OCA直接接觸該玻璃基板，然後將該玻璃基板裝配至一液晶模組112，通常在該AR塗層與該液晶

模組之間安置有一氣隙114。下文將進一步闡述該聚合物基板、該OCA及該AR層。

適用於本發明且尤其適用於顯示器應用之基板包括在可見光(400 nm至800 nm波長)中至少90%可透射且霧度小於約5%之任何材料。聚合物基板之例示性實例包括聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、耐綸、矽氧烷、含氟聚合物、胺基甲酸酯、環氧樹脂、環烯烴共聚物、三乙酸纖維素、二丙烯酸纖維素或其摻合物或共聚物、基於苯乙烯之聚合物(例如聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物)、及基於烯烴之聚合物。在一個實施例中，該基板具有最高250微米(μm)之厚度。該基板可含有選自以下之一可交聯材料：多(甲基)丙烯酸酯、聚酯、環氧樹脂、含氟聚合物、胺基甲酸酯、矽氧烷及其摻合物及共聚物。

可用於本發明中之該等OCA係彼等展示一光透射為至少約90%、或甚至更高、且一霧度低於約5%或甚至更低者，如下文在實例章節中根據OCA之霧度及透射測試針對此所述在一25 μm 厚試樣上所量測。適宜OCA可具有抗靜電性，可與腐蝕敏感層相容，可能夠藉由拉伸該黏合劑自該玻璃基板釋放。例示性OCA包括彼等闡述於以下專利中者：關於抗靜電光學透明壓敏黏合劑之公開案 WO 2008/128073、關於拉伸釋放OCA之美國專利申請公開案 U.S. 2009/030084 A1及關於氧化銦錫相容OCA之 U.S. 2009/0087629；關於具有光學透射黏合劑之抗靜電光學構造之美國專利申請案第12/181,667號及關於與腐蝕敏感層

相容之黏合劑之第12/538,948號；及關於光學透明拉伸釋放膠帶之美國臨時專利申請案第61/036,501號及關於拉伸釋放膠帶之第61/141,767號。在一個實施例中，該OCA具有約5 μm 或以下之一厚度。

在一實例性製程中，將以液體形式提供之硬塗層塗佈於該基板之一第一表面上。視該硬塗層之化學性質而定，將液體固化或者乾燥以在該基板上形成一乾AR層。然後將有硬塗層之基板藉助以上所闡述之反應性離子蝕刻(RIE)製程使用(在一實例性方法中)圖1中所述之裝置進行處理。除展示包括上述抗反射性及防霧性在內之期望性質以外，該RIE製程亦使虹彩(亦稱為「干涉條紋」)之不期望現象降至最低。該基板與該硬塗層之折射率間之差異可造成虹彩現象，當入射於該硬塗層上之外部光被反射而產生彩虹狀顏色時出現該現象。在一顯示器應用中由於虹彩將妨礙該顯示器上之圖像而極不期望。

儘管一些熟悉此項技術者已試圖藉由使基板與塗層調配物之間之折射率匹配來解決該虹彩，但對於利用四分之一波長多層塗層提供抗反射與虹彩之間之一平衡性能極具挑戰性。在本發明之一些實施例中，該RIE製程可減少來自空氣-塗佈有奈米粒子填充硬塗層之基板的前表面介面之反射，此進而減少虹彩以達成展示優良抗反射性及最少虹彩之一層。在本發明之其他實施例中，可使用奈米粒子(例如 ZrO_2)來調節該硬塗層之塗層基質折射率以實質上與該基板之折射率匹配。在本文所揭示之該RIE製程之後所

得經塗佈物件展示優良抗反射性及最少虹彩。

在本發明再一實施例中，該奈米分散相可使用電漿蝕刻掉以形成一奈米結構化(或奈米多孔)表面。此方法可使用平面RIE或基本上如上文所述之圓柱形RIE、但使用蝕刻選擇性以合意的蝕刻該該奈米分散相而非該基質(亦即，護體有選擇蝕刻分散相材料而非該基質材料之氣體)來實施。

實例

將藉助以下實例進一步說明本發明之目標及優點，但不應將該等實例中所引用之特定材料及其量以及其他條件及細節理解為對本發明之不適當限制。

電漿處理

本發明之各向異性奈米結構係藉由使用美國專利第5,888,594號(David等人)中所闡述有一些改變之電漿處理系統來獲得。該鼓式電極之寬度增加至14.5 (36.8 cm)，且消除該電漿系統內該兩個隔室之間之分離以便所有抽送均借助渦輪分子幫浦實施且因此在遠低於傳統上利用電漿處理所用之一操作壓力下操作。

將聚合物膜之輓安裝於該室中，該膜繞該鼓式電極纏繞且固定至該鼓相對側上之捲取輓。該退繞及捲取張力維持在3磅下。將室門關閉且將室抽送降至 5×10^{-4} 托之一基本壓力。將純氧氣或氫氣與氧氣之組合或全氟丙烷與氧氣之混合物的氣體混合物在以下實例中所述之各種條件下引入該室。該操作壓力標稱上為10毫托。藉由將射頻功率施加至

該鼓來以2000瓦特之一功率且起始鼓旋轉，以便以以下實例中所闡述之一所期望速度傳送該膜。另一選擇為，將聚合物膜之片材綁紮在該鼓式電極上之邊緣上。該鼓以一恆定速度旋轉且然後以不同的時間長度實施電漿處理。

平均%反射之量測

該經電漿處理之表面的平均%反射(%R)係使用PerkinElmer Lambda 950 UV-VIS-NIR掃描分光光度計進行量測。藉由將Yamato黑乙烯膠帶200-38號(自Yamato International公司，Woodhaven, MI獲得)施加至試樣之背側來製備每一膜之一個試樣。利用兩側之透射及反射均已預定之透明聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)膜來建立來自該黑膠帶之%反射。該黑膠帶係使用一輥層壓於該試樣之背側以確保無截留於該黑膠帶與該試樣之間之氣泡。為藉由一積分球偵測器量測前表面總%反射(鏡面及漫射)，將該試樣放置於該機器上以使無膠帶側抵靠孔口。該%反射係在一 8° 入射角下量測且平均%反射係藉由減去該黑膠帶在400-800 nm之波長範圍內之%反射來計算。

平均%透射之量測

該平均%透射係利用一內部定製機器來量測。該機器使用由一穩定源供電之一石英鎢鹵素(QTH)燈及一定製4"(10.2 cm) Spectralon™球體作為一光源來使用一D/0幾何學量測試樣透射。有量測偵測器：一Silicon CCD用於可見及紅外光(NIR)，及一InGaAs二極體陣列用於該NIR之其餘部分。使用具有一Czerny-Turner光學佈局及一單光柵之簡

單攝譜儀用於每一偵測器上之光擴散。此允許以在0度與60度之間變化之入射量測角在380 nm至1700 nm之一波長範圍內實施膜試樣之光學透射量測。該透射係在垂直入射角下量測並計算平均%透射且在以下實例中針對400 nm至800 nm之波長範圍報告。

水接觸角量測

水接觸角係利用一靜態接觸角量測器件進行量測。該機器配備有一數位相機、自動液體分配器及允許經由自動放置一滴水而無需手持接觸角之試樣台。該液滴形狀係自動獲得且然後經由液滴形狀分析(Drop Shape Analysis)藉由一電腦分析來確定該靜態接觸角。

OC黏合劑之霧度及透射測試

將一25微米厚之OC黏合劑試樣以確保在一25微米厚之Melinex[®]聚酯膜454(來自DuPont公司, Wilmington, DE)與該黏合劑層之間無捕獲氣泡之方式層壓至該膜。將已用異丙醇擦拭三次之一75 mm×50 mm普雷恩顯微鏡載玻片(plain micro slide)(一種購自Dow Corning, Midland, MI之載玻片)使用手動滾筒層壓至黏合劑樣品上以確保在該黏合劑與載玻片之間無氣泡捕獲。百分比(%)透射及霧度係使用一9970型BYK Gardner TCS加分光光度計(購自BYK Gardner, Columbia, MD)來量測。背景量測係用該Melinex[®]聚酯膜454及該載玻片之一夾層實施。隨後直接在分光光度計中於該膜/黏合劑/玻璃層壓製件上獲得該黏合劑試樣之%透射及霧度。

實例 1

根據美國專利第 5,104,929 號 (Bilkadi) 中所闡述之方法自 Nalco 2327、SR444(異戊四醇三丙烯酸酯)、A-174(甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷)、及 Irgacure™ 184(光起始劑) 製備經 40 wt% 20 nm 二氧化矽粒子填充之丙烯酸塗層。然後將塗層調配物用異丙醇 (IPA) 稀釋以形成 50 wt% 溶液。然後將塗層溶液塗佈於塗底層的 2 mil PET 膜上。將溶液唧筒抽送至一塗佈模具，且該塗層藉由穿過設定為 120°C 之一烘箱來乾燥且然後藉由一 UV 源固化。所得固化塗層大約為 4 微米厚。將試樣藉由氧電漿處理不同的處理時間 (30、60、90、120、150、及 180 秒)。量測平均 % 反射且報告於表 1 中。對於試樣 2-7 獲得反射的明顯降低且 90 秒處理提供最佳反射性質。

表 1 實例 1 之經電漿處理試樣之反射結果

試樣	1	2	3	4	5	6	7
O ₂ 電漿處理時間(秒)	0 (對照)	30	60	90	120	150	180
平均 % R(400-800 nm)	4.58	1.42	1.18	1.04	1.36	1.69	1.95

實例 2

將 SR295(異戊四醇四丙烯酸酯)(240 gm)、SR238(己烷二醇二丙烯酸酯)(240 gm) 及 SR506(丙烯酸異莰基酯)(120 gm) 組合並混合。將 5 nm 二氧化矽粒子 Nalco 2326 (400 gm) 裝於一 1 qt 罐中。將 1-甲氧基-2-丙醇(450 gm)、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基三甲氧基矽烷(27.82 gm) 及於水中之 5% Prostab 5128(受阻胺氧氮化物抑制劑)(0.23 gm) 混合在一起

並在攪拌的同時添加至膠狀分散液。將該罐密封並加熱至 80°C 持續 16 小時。將表面經改質之二氧化矽分散液 (1166 gm)、SR295、SR238 及 SR506 之樹脂混合物 (70 gm)、及於水中之 5% Prostab (058 gm) 組合並混合。經由旋轉蒸發自混合物去除水及 1-甲氧基-2-丙醇。此產生 SiO₂ 樹脂混合物之一透明組合物 (184.6 gm)。經改質二氧化矽在該調配物中之重量百分比為約 60 wt%。利用相同程序藉由用 Nalco 2327 代替 Nalco 2326 來實施 20 nm 二氧化矽粒子濃縮物之製備。將該等奈米粒子填充之樹脂用 SR295、SR238 及 SR506 之混合物稀釋成二氧化矽奈米粒子在該丙烯酸硬塗層調配物中之各種濃度。然後根據表 2 利用兩種不同的粒徑 (5 nm 及 20 nm) 及二氧化矽奈米粒子在該丙烯酸塗層混合物中之各種濃度 (以重量計 10%、20%、40% 及 50%) 將該等硬塗層施加至塗底層之 5 mil PET 膜上。然後根據不同的處理時間 (30、60、90、120、150 及 180 秒) 在各種腹板速度 (10、5、3.3、2.5、1.7 及 1.3 英尺/min) 下實施一側電漿處理。量測該等一側經處理試樣之透射光譜並計算在 400-800 nm 之波長範圍內之平均 % 透射並報告於表 2 中且相應的透射增強結果報告於下表 3。

表 2：實例 2 之經電漿處理試樣之透射結果

400-800nm之平均%透射																																	
				RIE之後																													
				RIE之前				O2 (蝕刻時間, sec)								C3F8-O2 (蝕刻時間, sec)								Ar-O2 (蝕刻時間, sec)									
試樣	5nm SiO2 (wt%)	20nm SiO2 (wt%)		30	60	90	120	150	180	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	92.8	90.5	90.8	91.0	91.3	91.6	91.7	90.8	91.3	91.9	92.2	92.4	91.1	92.3	92.9	93.0	92.8	92.8	92.7	92.6	92.2	92.6	92.2
9	39.8	0		89.9	91.3	92.2	92.7	92.9	93.1	92.9	92.9	90.7	91.2	91.6	91.9	92.2	92.4	91.1	92.0	92.7	92.8	92.9	91.1	92.3	92.9	93.0	92.8	92.8	92.7	92.6	92.2	92.6	92.2
10	19.9	0		89.8	92.2	92.9	93.1	93.0	92.8	92.6	92.6	91.5	92.3	92.6	93.1	93.2	93.2	92.3	92.9	93.0	92.8	92.7	92.3	92.9	93.0	92.8	92.8	92.7	92.6	92.2	92.6	92.2	
11	9.95	0		89.8	92.6	93.1	93.0	92.8	92.6	92.6	92.6	92.0	92.8	92.9	93.2	93.1	93.1	92.8	93.1	93.0	92.8	92.7	92.8	93.1	93.0	92.8	92.7	92.7	92.6	92.2	92.6	92.2	
12	0	49.75		89.8	92.6	93.1	92.9	92.8	92.6	92.2	92.2	92.3	92.8	92.9	93.1	93.1	93.1	92.8	93.1	93.0	92.8	92.7	92.4	92.8	93.1	93.0	92.9	92.6	92.7	92.5	92.4	92.2	
13	0	39.8		89.9	92.7	93.1	93.1	92.9	92.7	92.2	92.2	92.1	92.7	92.8	93.1	93.0	93.1	92.7	93.0	92.9	92.8	93.1	92.5	93.0	93.0	92.9	93.0	92.7	92.5	92.4	92.2		
14	0	19.9		89.9	93.1	93.1	93.0	92.8	92.6	92.4	92.4	92.5	93.0	93.0	93.1	92.9	92.9	93.0	92.8	92.7	92.6	93.0	93.0	93.2	92.8	92.7	92.6	92.5	92.5	92.4	92.2		
15	0	9.95		91.1	94.4	94.5	94.5	94.0	93.9	93.6	93.6	93.8	94.5	94.2	94.3	94.0	94.0	94.7	94.3	94.3	94.3	94.7	94.7	94.7	94.3	94.3	93.7	93.8	94.3	94.3	93.8		

表3：實例2之藉由各種處理所達成之透射增強

RIE之後之Δ%透射 (400-800nm)																											
			O2 (蝕刻時間, sec)								C3F8-O2 (蝕刻時間, sec)								Ar-O2 (蝕刻時間, sec)								
試樣	5nm SiO2 (wt%)	20nm SiO2 (wt%)	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	

實例 3

將由 MA0736 POSS™ 分子 (自 Hybrid Plastics 公司, Hattiesburg, MS 購得)、CN991 (自 Sartomer, Exton, PA 購得之脂肪族胺基甲酸酯丙烯酸酯)、CN2303 (自 Sartomer 購得之烷氧基化多官能丙烯酸酯寡聚物)、四氫糠醇 (TFHA) 及 Lucirin™ TPO-L (光起始劑, 自 BASF 購得) 之摻合物製得之塗層溶液施加於塗底層 PET 膜上並藉由 UV 源固化。然後將經塗佈膜用氧電漿處理 90 秒。量測 % 反射且與調配物及處理條件一起報告於表 4 中。

表 4：實例 3 之經電漿處理試樣之反射結果

試樣	調配物 (wt %)					O2 電漿處理時間 (秒)	平均 %R (400-800 nm)
	CN991	CN991/CN2303 (70:30)	THFA	MA0736	TPO-L		
16	0	88	10	0	2	90	3.37
17	0	87	10	1	2	90	2.89
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

實例 4

Imperm™ 103 係包含 3 wt% 奈米級滑石粉且自 Nanocor 公司購得之耐綸 MXD6。膜試樣係自 Imperm 103 藉由熔融擠出製程藉助一狹縫模具製備且然後藉由 Ar-O2 電漿根據不同的處理時間 (30、60 及 90 秒) 進行處理。然後量測 % 反射並報告於表 5 中。

表5：實例4之電漿處理試樣之反射結果

試樣	24	25	26	27
Ar-O ₂ 電漿處理時間(秒)	0 (Imperm 103對照)	30	60	90
平均%R (400-800 nm)	5.12	4.25	2.05	0.95

實例 5

在此實例中，將實例1中之試樣5藉由將一全氟聚醚-矽烷(自3M公司購得之EGC-1720)溶液施加至經蝕刻表面進一步處理。量測試樣1、試樣5及用EGC-1720處理之試樣5之靜態接觸角及透射。結果報告於下表6中。水之接觸角展示從低於10度調節至高於120度。

表6：實例5中之試樣的透射及水接觸測試結果

試樣	說明	平均%透射(400-800 nm)	H ₂ O接觸角(度)
1	來自實例1經塗層塗佈之PET (實例1中之試樣1)	90.5	71.8
5	實例1中之試樣5	93.5	9.8
28	經EGC-1720處理之試樣5	94.1	122.5

實例 6

在此實例中，使用含微結構之一基板腹板(自美國專利申請公開案20080050560-A1中之37 wt% 20 nm二氧化矽粒子填充之塗層製得之亮度增強膜-BEF)以在該微結構之頂部藉由電漿處理生成一奈米結構。對於該蝕刻處理，使用氧氣與90秒之一處理時間，同時流率、壓力及功率分別維持在500 sccm、8毫托及2000瓦特下。量測%反射。在400-800 nm之波長範圍內之平均%反射自2.2%降至1%，表面反射降低50%。

實例 7

藉由橫斷面高分辨率掃描電子顯微鏡(HRSEM)表徵以上實例2之兩種經電漿蝕刻之試樣(10 wt%濃度的20 nm二氧化矽粒子蝕刻60及180秒)。結果繪示於圖5(5英尺/min)及圖6(1.3英尺/min)中。很顯然，該蝕刻在亞100 nm範圍內具有各向異性。在10-50 nm直徑範圍內之若干孔及支柱之深度在大約500奈米範圍內，此產生一5:1縱橫比或更高縱橫比。在圖6中標記為「A」之孔具有27奈米之一直徑及480奈米之一深度，同時標記為「B」之支柱具有18奈米之一直徑及364奈米之一深度。該等結構之相應縱橫比接近約20:1。

實例8

利用一擠出複製製程製備一撓性太陽能吸收薄板並隨後利用結構化表面之電漿蝕刻進行處理。將碳填充之熱塑性聚胺基甲酸酯(URC7000-TC-1，自PolyOne公司，Cleveland, OH購得)利用一擠出機熔融並藉助一擠出薄板模具形成於一澆注輥上，該澆注輥穿有相距約3 mm且深度為0.5 cm及直徑為2 mm之孔之一陣列。該擠出機具有約3.2 cm之一直徑、80 rpm之一螺桿速度、及自100°C至250°C之一上升溫度曲線。擠出複製澆注輥係一3輥堆疊之中心輥，其中一夾緊輥能夠以0.24 MPa之一壓力推動該碳填充聚合物熔體進入該澆注複製工具輥。該擠出複製澆注製程係在0.61米/分鐘之一速度下操作。該擠出複製澆注薄板之總厚度為1.1 cm，其具有1.0 cm高的立柱或柱及0.1 cm厚度之連續基底膜。然後，利用一Lambda 950分光光度計經量測此不

透明柱狀結構化薄板之%反射為3.1%。由於該不透明結構化薄板沒有可量測之光透射，因此將%吸收計算為1-%R或96.9%吸收。

然後藉由電漿在一O₂-C₃F₈氣氛中將該撓性太陽能吸收薄板處理60秒。利用一Lambda 950分光光度計經量測，該經電漿蝕刻之不透明柱狀結構化薄板之%反射為1.4%，此表明表面反射率降低了55%。該經電漿蝕刻之柱狀結構化太陽能吸收薄板之%吸收經計算為98.6%。

實例9

根據實例1、試樣5使用氧電漿及120秒之一蝕刻時間製備本發明之一物件。針對兩種不同類型之黏合劑(亦即，一優質矽黏合劑及一「超強」丙烯酸黏合劑)量測該各向異性蝕刻無規奈米結構之黏著性。為進行比較，使用實例1中有硬塗層之基板之一未蝕刻試樣。使用一180度玻璃測試機來測試黏著強度。

將測試試樣切割成大約2英吋(5.1 cm)寬×6英吋(15.2 cm)長的條帶且使用具有兩種不同黏合劑類型之兩種不同類型的膠帶。該聚矽氧黏合劑膠帶係具有一聚矽氧黏合劑之一1英吋(2.5 cm)寬Scotch™膠帶8403號且該丙烯酸黏合劑膠帶係自3M公司(St. Paul, MN)購得具有一產品編號34-8505-5627-4之一「超強」¾英吋(1.9 cm)寬Scotch™ Crystal透明膠帶。

藉由將具有450克之一重量之一4英吋(10.2 cm)直徑輥在該膠帶/試樣夾層上滾動將該黏合劑膠帶附接至該測試試樣。以12英吋/min (30.5 cm/min)之一速度在0.5英吋(1.3

cm)之一測試長度上實施剝離量測且量測在此距離上之平均剝離值。對每一類型之試樣/黏合劑組合實施6次不同的量測且匯總於表7中。該六次量測之平均值及標準偏差亦展示於此表中。

表7：來自實例9之剝離量測

試樣編號	聚矽氧黏合劑剝離強度， 平均 lb/in	丙烯酸黏合劑剝離強度， lb/in
對照-1	1.29	1.133333
對照-2	1.31	1.2
對照-3	1.32	1.24
對照-4	1.22	1.173333
對照-5	1.34	1.2
對照-6	1.39	1.186667
對照平均值	1.311667	1.188889
對照標準偏差	0.051451	0.032126
經蝕刻-1	1.95	2.626667
經蝕刻-2	2.04	2.72
經蝕刻-3	2	2.786667
經蝕刻-4	1.95	2.653333
經蝕刻-5	1.9	2.76
經蝕刻-6	1.94	2.786667
經蝕刻平均值	1.963333	2.722222
經蝕刻標準偏差	0.044969	0.062736

實例 10

利用根據 ASTM D-3363-05 測試方法之鉛筆硬度測試來評價實例 1 中試樣 4 之表面硬度。一全套鉛筆等級以最硬的開始 -9H、8H、7H、6H、5H、4H、3H、2H、F、HB、B、2B、3B、4B、5B、6B、7B、8B、及 9B(後者係最軟的鉛筆)。為實施該測試，使用一鉛筆在該試樣上畫一條約 1 英吋長之線。若該鉛筆在表面上留下一可見劃痕，則取下一個軟的鉛筆來重複該測試。第一支未留下一可見標記之

鉛筆的編號認為係該表面之「鉛筆硬度」等級。藉由此測試方法發現實例1中之試樣4為4H。

實例11

此實例闡述將根據實例2製得之一抗反射層納入一LCD中之用途。具體而言，將實例2具有5 nm二氧化矽奈米離子之硬塗層以10重量百分比塗佈於預先塗底層之一2 mil PET膜之第一表面上。使用25%氫、75%氧之一氣體混合物利用60秒之一處理時間使經乾燥有硬塗層之PET膜經受一側電漿處理以產生一AR膜。下表8報告實例11之3個試樣的數據並與對照之3個試樣(「未經處理之」硬塗層化PET)相比較。

使用一手動層壓機將一OC黏合劑(例如產品編號8171，自3M公司購得)層壓至該5 mil PET膜之第二表面(亦即，與該硬塗層相對之側上)以獲得一複合材料。然後將該複合材料層壓至一玻璃基板上且與一液晶模組裝配在一起以獲得可用於電子應用(例如行動手持式(MHH)器件)中之一液晶顯示器。

表8 實例11之經處理及未經處理AR膜之透射數據

	透射(%)
實例11	
試樣1	95.6
試樣2	95.5
試樣3	95.5
平均	95.5
未經處理1	92.6
未經處理2	92.7
未經處理3	92.6
平均	92.6

實例 12

此實例闡釋其中製作硬塗層組合物以便其實質上匹配基板之折射率的情況。

藉由在先前經底塗之一 5 mil PET 膜之第一表面上摻和根據美國專利第 6,376,590 號及第 7,241,437 號所製得且分散於一聚丙烯酸酯基質中之 ZrO_2 奈米粒子製得硬塗層溶液。將該溶液唧筒抽送至一塗佈模具，且該塗層藉由穿過設定為 120°C 之一烘箱來乾燥且然後藉由一 UV 源固化。所得固化塗層大約為 4 微米厚。使用 25% 氬、75% 氧之一氣體混合物利用 90 秒之一處理時間使經乾燥有硬塗層之 PET 膜經受一側電漿處理以產生一 AR 膜。下表 9 報告此實例之 3 個試樣的數據並與「未經處理之」硬塗層化 PET 之 3 個試樣相比較。

使用一手動層壓機將一 OC 黏合劑(例如產品編號 8171，自 3M 公司購得)層壓至該 5 mil PET 膜之第二表面(亦即，與該硬塗層相對之側上)以獲得一複合材料。然後將該複合材料層壓至一玻璃基板上且與一液晶模組裝配在一起以獲得可用於 MHH) 器件之一液晶顯示器。在此具體實例中，該玻璃之折射率(N_D)為 1.52，該 OC 黏合劑之折射率為 1.50，該 PET 基板之折射率為 1.57，且該 AR 層之折射率為 1.57。

表9實例12之經處理及未經處理AR膜之透射數據

	透射(%)
實例12	
試樣1	96.1
試樣2	96.5
試樣3	96.5
平均	96.4
未經處理1	93.4
未經處理2	93.9
未經處理3	93.5
平均	93.6

表8及9展示本發明實例11及12之試樣的透射數據並與未經處理之硬塗層化PET之試樣進行比較。該硬塗層化PET藉助該反應性離子蝕刻製程經電漿處理之後透射有一約3%增益，此對於顯示器應用而言係一顯著增加。透射之此增加允許該顯示器件之較低功率消耗，此乃因需要較小電池電力來點亮該MHH器件。

實例13

自Nalco 2327、A-174(甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷)及1-甲氧基-2-丙醇根據美國專利第5,104,929號(Bilkadi)中所闡述之方法製備表面經改質二氧化矽粒子(20 nm)以形成於1-甲氧基-2-丙醇中之43.4 wt% A-174官能化之二氧化矽粒子。

然後，將2.998克該經改質二氧化矽溶液與5.21克CN120M50(環氧樹脂丙烯酸酯與丙烯酸樹脂之摻合物)(來自Sartomer有限公司，Exton, PA)、4.9克異丙醇及0.06克TPO-L(光起始劑)摻和以形成一混合物。將此混合物轉移

至一玻璃瓶中，於其中藉由手動晃動內容物將其混合且然後使用於室溫下操作之一Stuart輥混合器進一步混合。

混合之後，使用一Meyer棒(8號桿)塗佈器件將該材料塗佈於一0.005英吋塗底層PET膜上。將該經塗佈之PET膜於室溫下在一通風罩內乾燥15分鐘。使用一配備有一D燈泡之UV處理器在一氮氣氛下將該經塗佈膜固化。然後藉由氧電漿將該試樣處理90秒。電漿處理之後，平均%反射為0.61%，其明顯低於一平均%反射為4.72%之未經處理膜之值。

本文所引用出版物之整個揭示內容均全部以引用方式併入本文中，其併入程度如同每一者均個別地併入本文中一般。熟習此項技術者將明瞭對本發明所作之各種改質及改變，此並不背離本發明之範圍及精神。應瞭解，本發明不欲不適當地受到本文所列例示性實施例及實例之限制，且該等實例及實施例僅以實例方式呈現，其中本發明之範圍僅欲受到如下文中列出之申請專利範圍之限制。

【圖式簡單說明】

圖1係可用於本發明中之一塗佈裝置之一第一局部透視圖；

圖2係自一不同的有利點截取之圖1之裝置之一第二局部透視圖；

圖3係自塗佈裝置移除氣體含納室之另一實施例之一局部透視圖；

圖4係自一不同的有利點截取之圖3裝置之一第二透視

圖；

圖5係本發明之一各項異性奈米結構物件之一掃描電子顯微鏡照片；

圖6係本發明之另一各項異性奈米結構物件之一掃描電子顯微鏡照片；及

圖7係使用根據本發明之一種方法製作之抗反射層之一顯示器之一示意性截面圖。

【主要元件符號說明】

10	RIE裝置
12	支撐結構
14	殼體
16	前面板
18	門
20	側壁
22	背板
24	內室
26	鼓
27	驅動機構
28	捲軸機構
28A	基板捲盤
28B	捲取基板捲盤
28C	間隔腹板遞送捲盤
28D	間隔腹板捲取捲盤
28E	遮蔽腹板捲盤

28F	捲取遮蔽腹板捲盤
29	驅動機構
30	電端子
31	驅動皮帶輪
32	惰輥
33	馬達
34	真空幫浦
35	皮帶
37	驅動總成
38	鐵磁流體饋通件
40	交叉支撐件
42	滾輪
44	可調節支腳
46	附接支撐件
47	額外橫桿
50	鉸鏈
52	鎖定機構
54	上部隔室
56	上部隔室
58	下部隔室
60	通道或孔
62	觀察埠
64	高壓透明聚合物板
66	感測器埠

68	入口埠
70	幫浦埠
72	幫浦埠
73	滑動閥
80	圓柱形電極
82	環形表面
84	平面端表面
85	絕緣環
86	暗空間屏蔽物
87	絕緣環
88	暗空間屏蔽物
90	溝道
92	螺栓
94	支撐構件
100	實例性顯示器
102	複合材料
104	基板
106	AR層
108	光學透明黏合劑(OCA)
110	玻璃或偏光片基板
112	液晶模組
114	氣隙

七、申請專利範圍：

1. 一種複合材料，其包含：

(a) 一基板，其具有至少 90% 之可見光透射率及小於 5% 之霧度，該基板具有相對的第一及第二表面；

(b) 一奈米結構化物件，其安置於該基板之該第一表面上，該奈米結構化物件包含一基質及一奈米級分散相，且具有一無規奈米結構化各向異性表面，該無規奈米結構化各向異性表面包括具有一縱橫高度與寬度比至少為 5:1 之結構突點，其中該奈米級分散相包含具有在 1 nm 至 100 nm 範圍內之一平均直徑的奈米粒子，且其中該無規奈米結構化各向異性表面包括大致垂直於該基板之第一表面的奈米支柱，且其中該大多數奈米支柱係被自在該基質中之該奈米級相之曝露的奈米級分散相所覆蓋；及

(c) 一光學透明黏合劑，其安置於該基板之該第二表面上，該光學透明黏合劑具有至少 90% 之可見光透射率及小於 5% 之霧度。

2. 一種用於電子應用之顯示器，其包含層壓至一玻璃基板之如請求項 1 之複合材料以使該光學透明黏合劑接觸該玻璃基板、或一偏光片並將該等層壓製件與一液晶顯示模組裝配在一起。

3. 如請求項 1 之複合材料，其中該基質包含一硬塗層，其包含 SiO_2 、 ZrO_2 及其組合之奈米粒子，該等奈米粒子分散於包含多(甲基)丙烯酸酯、聚酯、環氧樹脂、含氟聚

合物、胺基甲酸酯、矽氧烷、或其摻合物或共聚物之一可交聯基質中。

4. 如請求項1之複合材料，其中該奈米級分散相包含 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 Al_2O_3 、碳酸鈣、矽酸鎂、氧化銻錫、氧化銻錫、聚(四氟乙烯)、碳及其組合之奈米粒子。
5. 如請求項1之複合材料，其中該等奈米粒子經表面改質。
6. 如請求項1之複合材料，其中該基質包含選自由以下組成之群之一聚合物：聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、耐綸(nylon)、矽氧烷、含氟聚合物、胺基甲酸酯、環氧樹脂、環烯烴共聚物、三乙酸纖維素、二丙烯酸纖維素或其摻合物或共聚物。
7. 如請求項1之複合材料，其中該基質包含選自氧化矽及碳化鎢之群之一無機材料。
8. 如請求項1之複合材料，其中該基板包含選自多(甲基)丙烯酸酯、聚酯、環氧樹脂、含氟聚合物、胺基甲酸酯、矽氧烷、或其摻合物或共聚物之一可交聯材料。
9. 如請求項1之複合材料，其中該基板包含選自由以下組成之群之一聚合物：聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、耐綸、矽氧烷、含氟聚合物、胺基甲酸酯、環氧樹脂、環烯烴共聚物、三乙酸纖維素、二丙烯酸纖維素或其摻合物或共聚物。
10. 如請求項1之複合材料，其中該基板包含一玻璃或一偏

光片。

11. 如請求項1之物件，其中該基質包含一合金或一固溶體。

12. 如請求項1之複合材料，其中該分散相在該基質中之濃度介於約5重量百分比至90重量百分比之間。

13. 如請求項1之複合材料，其中該奈米結構化物件包含上面具有該奈米結構化各向異性表面之一微結構化表面。

14. 一種製作一複合材料之方法，其包含：

(a) 提供具有至少90%之可見光透射率及小於5%之霧度之一基板；

(b) 將一硬塗層組合物塗佈於該基板之第一主表面上以產生一抗反射層，該硬塗層組合物包含 SiO_2 、 ZrO_2 及其組合之奈米粒子，該等奈米粒子分散於一基質中；

(c) 乾燥該硬塗層溶液以產生一抗反射層；

(d) 將該抗反射層曝露於反應性離子蝕刻，其包含以下步驟

(i) 將該抗反射層放置於一真空容器中之一圓柱形電極上；

(ii) 將蝕刻劑氣體在一預定壓力下引入至該容器中；

(iii) 在該圓柱形電極與一反電極之間生成電漿；

(iv) 旋轉該圓柱形電極以使該基板移位；及

(v) 各向異性地蝕刻該硬塗層組合物；及

(e) 層壓一安置於該基板之第二表面的光學透明黏合

劑，該光學透明黏合劑具有至少90%之可見光透射率及小於5%之霧度。

15. 如請求項14之方法，其中該電漿係氧電漿。
16. 如請求項14之方法，其中在步驟(d)(ii)中，該蝕刻劑係在約1毫托至20毫托之一壓力下引入。
17. 如請求項14之方法，其進一步包含在該硬塗層乾燥之後將其固化以產生一抗反射層之步驟。
18. 如請求項14之方法，其中該硬塗層包含 SiO_2 、 ZrO_2 及其組合之奈米粒子，該等奈米粒子分散於包含多(甲基)丙烯酸酯、聚酯、環氧樹脂、含氟聚合物、胺基甲酸酯、矽氧烷、或其摻合物或共聚物之一可交聯基質中。
19. 如請求項14之方法，其進一步包含將該複合材料層壓至一玻璃或偏光片基板。

八、圖式：

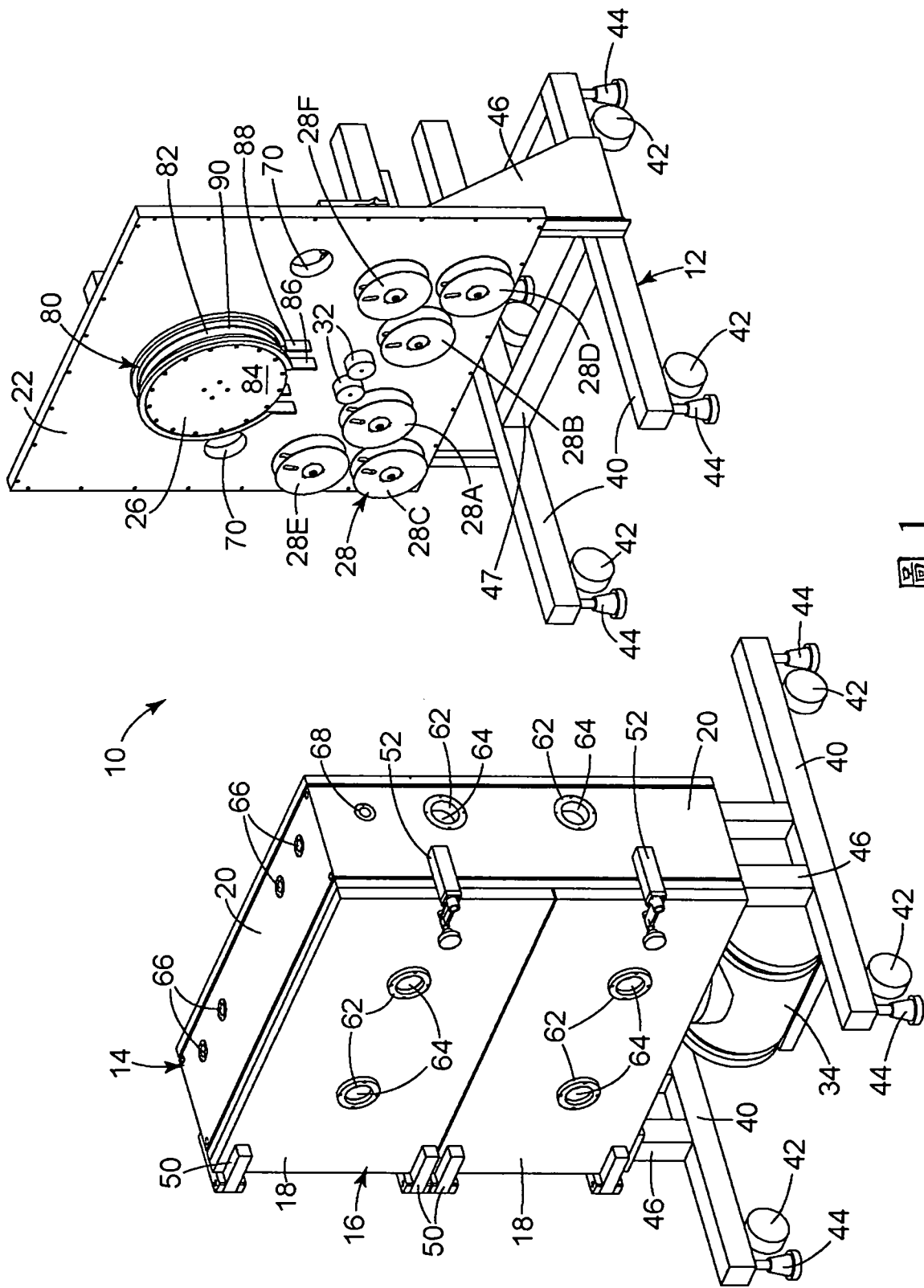
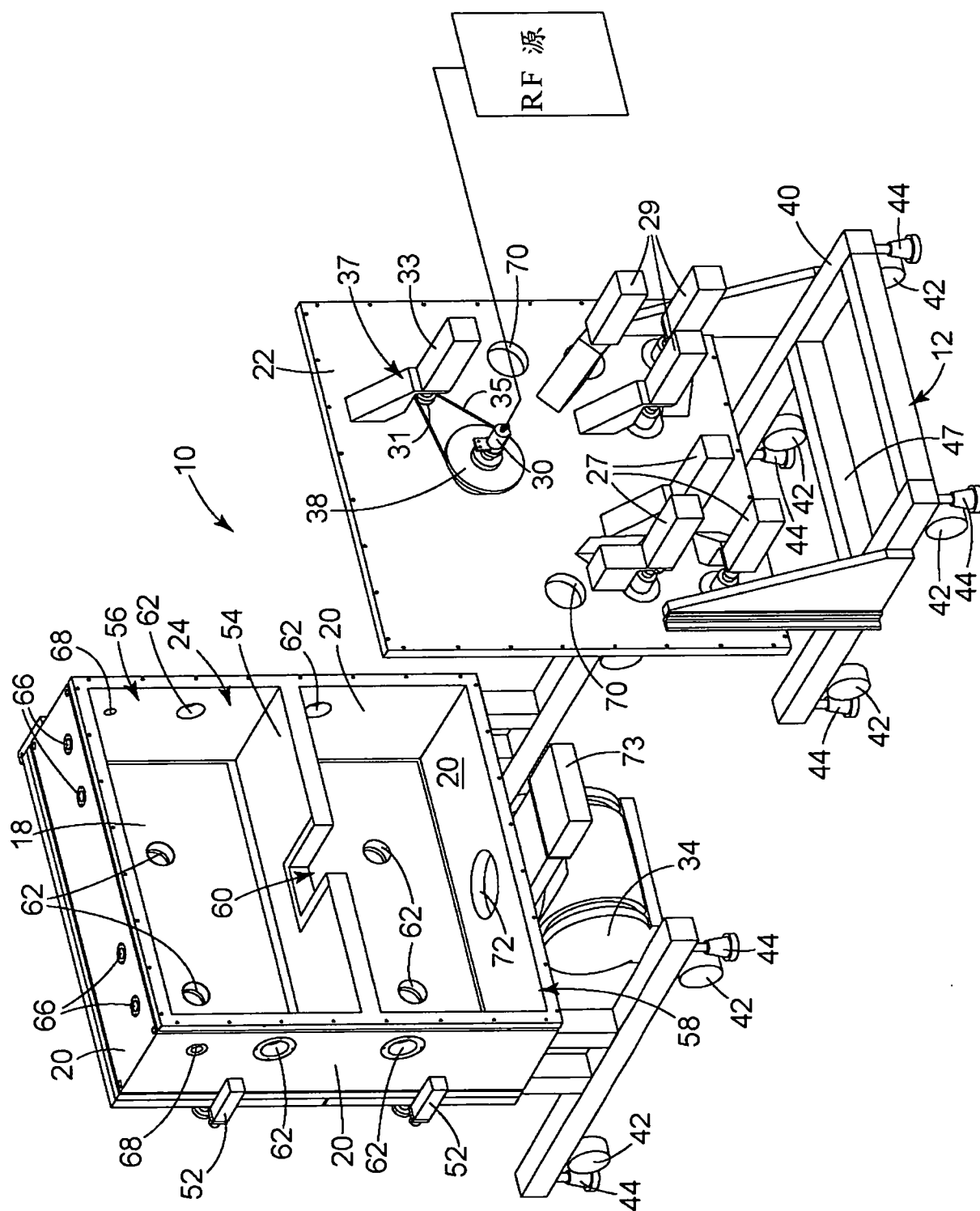


圖 1



2
回

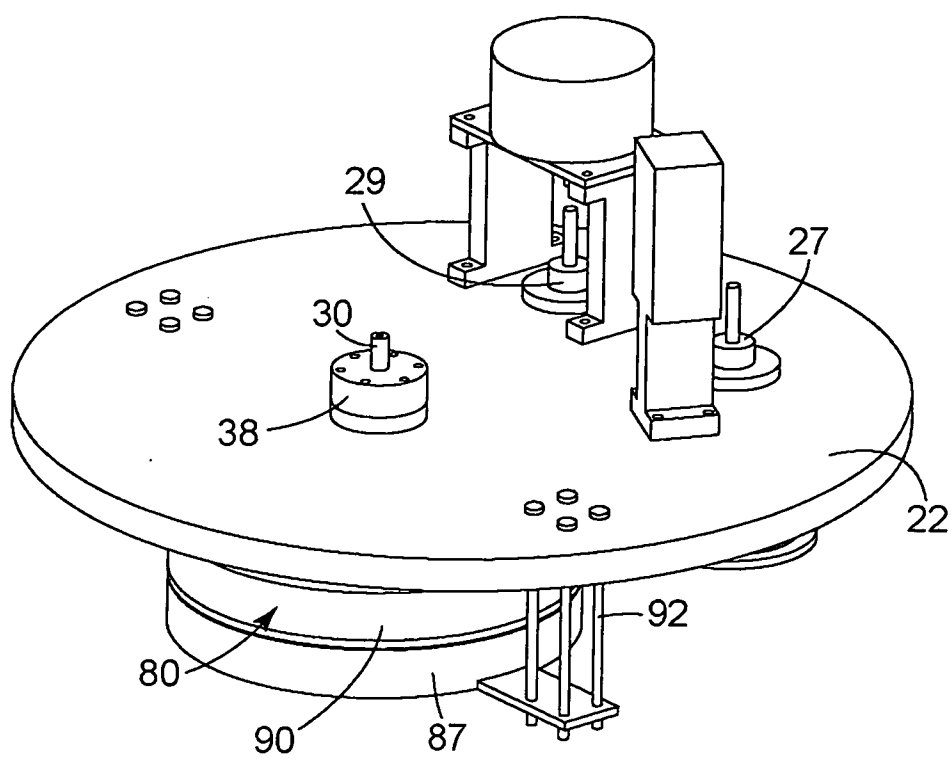


圖 3

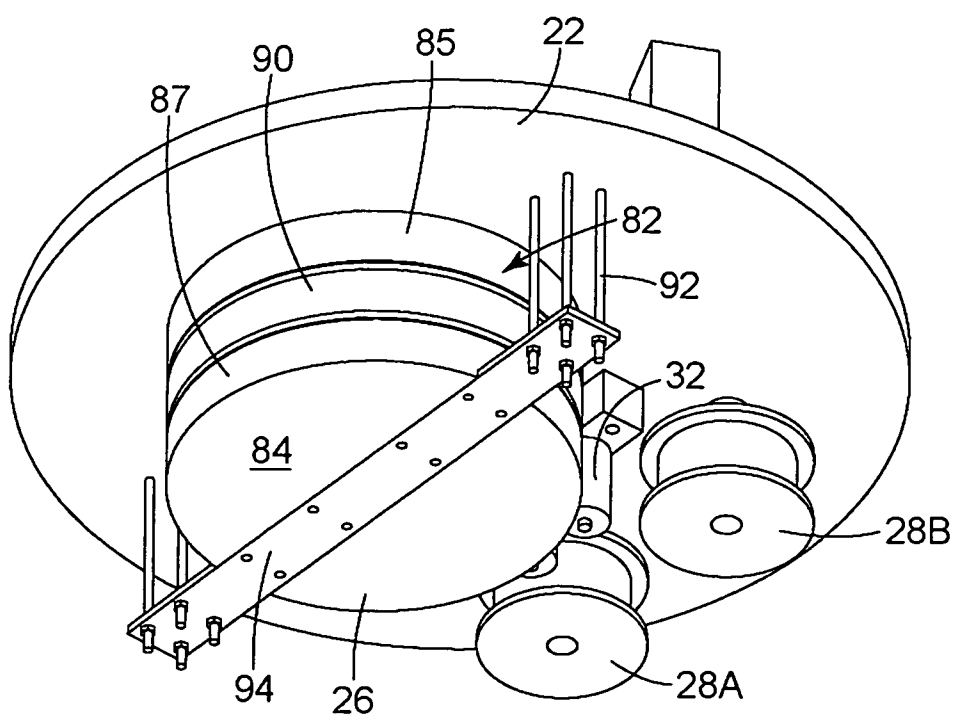


圖 4

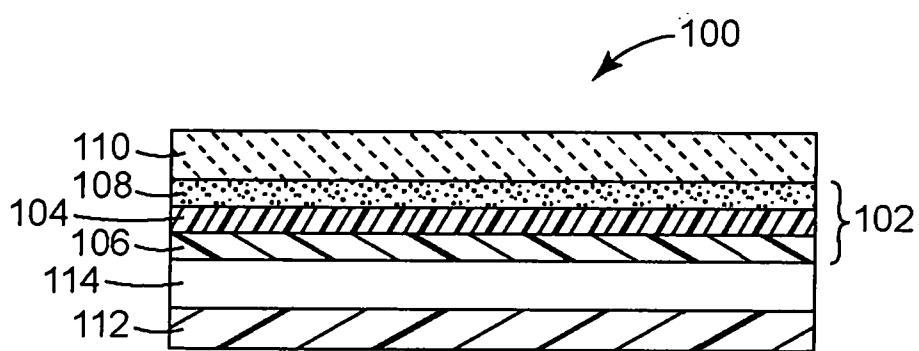


圖 7