(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117897255 A
(43)申请公布日 2024.04.16

(21)申请号 202280039031.0
(22)申请日 2022.05.12
(30)优先权数据
20210100373 2021.06.07 GR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.11.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/GR2022/000027 2022.05.12
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/258998 EN 2022.12.15
(71)申请人 仿生私人公司
地址 希腊,克里特岛
(72)发明人 E·斯科拉斯 A·帕帕多普洛斯 A·雷蒙尼斯 E·斯特拉塔基斯 A·米米蒂斯
(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245
专利代理师 董志勇
(51)Int.Cl.
*B23K 26/70*(2014.01)

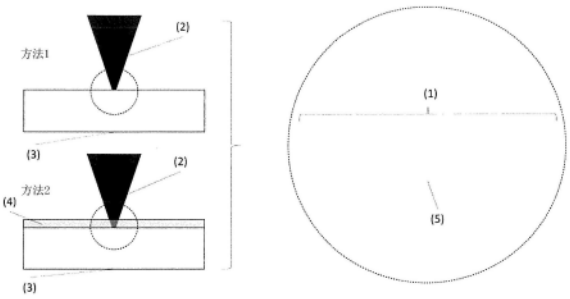
权利要求书2页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

用于高透明防雾玻璃的激光纳米结构化

(57)摘要

公开了一种使用激光在可见光谱中透明的固体表面(3)中实现稳定超亲水性的方法、采用在可见光谱中透明的固体和超短激光脉冲(2)的涂层和设备。激光用于使透明固体材料的表面(3)成形,并在该表面上产生期望的纳米结构图案,而不影响材料的透射率,相反地增强材料的透射率,从而在高湿度环境下产生了防雾性能。更具体地,公开了用于产生在可见光中透明的固体(3)的稳定防雾效果的方法和装置,以及采用激光纳米纹理化的、在可见光中透明的固体(3)的装置。




CN 117897255 A

1.一种使在可见光谱中透明的固体材料的表面成形以增加亲水性而不影响其光学透射率的方法,其包括:

在保持器上提供透明固体材料;

识别在所述透明固体材料的表面上的期望的目标纳米结构防雾图案;

识别在所述透明固体材料的表面上的期望的聚焦激光斑区域;

从激光能量密度值的范围中选择激光能量密度值;

从波长、重复率和脉冲持续时间的范围中分别选择激光脉冲的波长、重复率和脉冲持续时间;

将所述透明固体材料的表面暴露于具有选定波长、重复率、脉冲持续时间的聚焦激光辐射,并产生期望的目标纳米结构图案的至少一部分;

使所述透明固体材料与所述激光束相对平移,以通过使所述激光束通过所述透明固体材料的表面产生期望的纳米结构图案。

2.根据权利要求1所述的方法,其中在所述可见光谱中透明的固体材料的顶部上存在附加材料层。

3.根据前述权利要求中任一项所述的成形方法,进一步包括:

在静止的透明固体材料上扫描激光束。

4.根据前述权利要求中任一项所述的成形方法,其中所述透明固体材料至少包括玻璃或晶体片。

5.根据前述权利要求中任一项所述的成形方法,其中所述透明固体材料至少包括塑料或聚合物片。

6.根据权利要求5所述的成形方法,其中,使所述透明固体材料成形包括使电子设备上的玻璃片成形,所述电子设备包括太阳能电池(sc)、汽车显示器、屏幕、发光二极管(led)以及光探测和测距(lidar)传感器。

7.根据前述权利要求中任一项所述的成形方法,其中所述波长选自100nm至6100nm的范围。

8.根据前述权利要求中任一项所述的成形方法,其中所述脉冲持续时间被选择高达800ns。

9.根据前述权利要求中任一项所述的成形方法,其中所述激光能量密度选自12j/$cm^2$至0.2j/$cm^2$的范围。

10.一种使透明固体材料的表面成形以增加亲水性而不影响其光学透射率的制造配置,包括:

照射模块,所述照射模块具有:

脉冲激光源;

光学系统,用于聚焦来自所述脉冲激光源的激光束;

平移模块,所述平移模块包括保持器,所述保持器被配置为保持稳定或平移所述透明固体材料;

控制器,用于:

从激光能量密度值的范围中设置激光能量密度值;

从激光脉冲波长、重复率和持续时间的范围中分别设置激光脉冲波长、激光脉冲重复

率和激光脉冲持续时间;

在用来自所述脉冲激光源的激光束进行激光束暴露期间,设置所述透明固体材料和所述激光束之间的相对平移顺序,以产生期望的纳米结构防雾图案。

11.根据权利要求10所述的制造配置,其中所述光学系统包括用于将所述激光束从所述脉冲激光源引导到所述透明固体材料的至少一个反射镜,以及用于将所述激光束集中在所述透明固体材料上的至少一个聚焦光学器件。

12.根据权利要求10至11中任一项所述的制造配置,其中所述脉冲激光源是皮秒或飞秒激光源。

13.根据权利要求10至12中任一项所述的制造配置,其中所述平移模块被配置为在所述照射模块保持静止时使所述透明材料保持器移位,或/和在可见光中透明的材料保持器保持静止时使所述激光束移位,或/和在所述透明材料保持器保持静止时使所述照射模块移位。

14.一种软件产品,其包括用于控制根据权利要求10至13中任一项的构造设备执行根据权利要求1至9的方法的步骤的命令。

15.一种计算机可读介质,其中存储有根据权利要求14的计算机程序。

16.根据权利要求14所述的计算机程序产品,所述计算机程序产品承载在载体信号上。

17.一种设备,其包含根据权利要求1至9中任一项的配制方法产生的防眩光透明材料或权利要求10至13中任一项的构造设备。

# 用于高透明防雾玻璃的激光纳米结构化

## 背景技术

[0001] 透明固体上的超亲水/防雾涂层用于提高潮湿环境下的能见度或增强透明介质的性能,适用于光电和电子光学器件。适用于此目的的涂层是降低由于周围湿度而在表面上形成的水滴的接触角,足以形成薄水层的那些涂层。与水滴相比,由于其表面形状的均匀性,这种薄水层在光的宽光谱范围内减少了模糊。

[0002] 可以在通过施加一系列化合物以在透明材料之上形成一个或多个薄层来对目标透明固体的表面进行涂布来形成防雾涂层。结果,由于选择了亲水性化学基团来封端表面,涂层表面表现出增加的润湿性。由于由制造或应用产生的化学废物,使用亲水性化学涂层可能会对环境造成潜在危害。此外,化学涂层缺乏随时间的稳定性,最终可能导致其性能退化,甚至在恶劣的环境条件下完全失效其功能。最后但并非最不重要的是,亲水涂层可能会在非潮湿条件下对可见光透明的基底的光学性能不良地影响。不良影响包括但不限于半透明和着色。

## 发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种在对可见光谱透明的固体材料上生产超亲水表面而不影响或甚至增强对可见光透明的基底的透射率的简单且有效的方法。通过用激光处理对可见光透明的固体,可以在表面上产生周期性纳米结构,从而增强表面粗糙度,导致具有防雾性能的亲水表面。所提出的技术是单步过程,可以使用高功率和可重复性的工业激光源轻松地整合到工业中。

[0004] 原则上,公开了一种使玻璃状材料的表面成形以获得超亲水性和防雾性能的方法。该方法包括在保持器上提供在可见光谱中透明的固体材料;该方法可选地可以在对可见光透明的固体表面上采用附加的散热层,该散热层可以吸收由撞击透明固体的激光束引起的多余热;识别在透明固体材料的表面上的期望的目标纳米结构防雾图案;识别在可见光中透明的固体材料的表面上的期望的焦斑分布;识别在可见光中透明的固体材料的熔化温度;从激光能量密度(fluence)值的范围中选择激光能量密度值;从波长、重复率和脉冲持续时间的范围中分别选择激光脉冲的波长、脉冲持续时间和重复率;选择施加在激光表面上的每个焦斑上的连续激光脉冲的数量;将在可见光中透明的固体材料的表面暴露于具有所选择的波长、重复率、脉冲持续时间和连续激光脉冲数量的聚焦激光辐射,以将透明材料的温度升高到熔化温度附近,从而使表面的至少一部分成形,并产生期望的目标纳米结构图案的至少一部分;使透明固体材料相对于激光束相对平移,使激光束扫描其表面并在透明固体的整个表面上产生期望的纳米结构图案。

[0005] 通过用激光脉冲处理透明固体表面,可以形成自组装纳米结构。与初始平面结构相比,这些结构的形成导致表面粗糙度增加,同时由于结构的微小规模,可见光谱中的透明度得以维持。例如,玻璃表面是天然亲水性的,因为这样的表面被亲水基团(包括羟基和金属氧化物)封端。这些化学种类由于其固有的极性而与水强烈相互作用,其中总系统自由能的最小化导致可能接触其表面的水滴的扩散,从而减小了水滴的接触角。因此,根据众所周

知的Wenzel模型,通过增加已经亲水的材料的表面粗糙度,亲水性也得到了增强。

[0006] 在一些示例中,对可见光透明的固体材料的表面暴露于聚焦的偏振激光辐射。在用偏振激光束照射透明固体时,可以在高斯焦斑内的所有方向上形成纳米结构,这最终导致具有纳米尖峰的处理表面的纹理化。纳米结构可以是伪周期性的并且沿着表面随机分布。这种表面纳米纹理化显著增加了表面积,增强了亲水性,因此导致防雾性能。在一些示例中,它也可能同时导致增加的透明度和抗反射性能[PCT/GR2018/000010]。

[0007] 在一些示例中,识别在透明固体材料的表面上接受的期望聚焦脉冲数量可以包括识别相邻焦斑的预选百分比的重叠。预选的重叠百分比可以是99.9%或更低。

[0008] 在一些示例中,该方法可以进一步包括在静止的透明固体材料上扫描和/或光栅化激光束。通过在高速下以多次扫描进行扫描,每次扫描施加少量脉冲(例如,三到五个),材料熔化并再固化,从而在没有任何结构形成的情况下产生非常小的表面粗糙度。扫描步骤可以设置为接近光斑直径。

[0009] 在一些示例中,透明固体材料可以至少包括玻璃片。玻璃片可以在电子设备上。电子设备可以包括太阳能电池(SC)、汽车显示器、电子屏幕、发光二极管(LED)和/或光探测和测距(LIDAR)传感器。

[0010] 在一些示例中,入射光束的波长可以选自100nm到6100nm。这可以取决于要成形的材料和纳米纹理图案的期望目标特征。

[0011] 在一些示例中,激光能量密度或峰值能量密度可以在12J/$cm^2$至0.2J/$cm^2$的范围内选择。激光脉冲的重复率可以是任何值,并且脉冲持续时间可以选择高达800ps。这些参数的组合可以取决于要形成的纳米结构的特征和材料的熔点。

[0012] 在另一个方面,公开了用于使对可见光透明的固体材料的表面成形以实现防雾性能的制造配置。制造配置可以集成脉冲激光源和用于聚焦从脉冲激光源发射的光束的光学系统。制造配置可以进一步包括被配置为保持透明固体材料的保持器。制造配置还可以包括控制器,用于:从激光能量密度值的范围设置激光能量密度值;从激光脉冲波长、重复率和持续时间的范围中分别设置激光脉冲波长、激光脉冲重复率和激光脉冲持续时间;设置施加在表面上的每个聚焦激光点的连续激光脉冲的数量;并设置透明固体材料和来自脉冲激光源的激光束之间的相对平移顺序,以扫描透明材料表面并产生期望的纳米结构图案。

[0013] 在一些示例中,光学系统可以至少包括用于将激光束从脉冲激光源引导到透明固体材料的反射镜和用于将激光束集中在透明固体材料上的聚焦光学元件。

[0014] 在一些示例中,脉冲激光源可以是皮秒或飞秒激光源。

[0015] 在一些示例中,平移模块可用于在照射模块保持静止时使透明固体材料保持器移位。在其他示例中,光学系统可以被配置为在透明固体材料保持器保持静止时使激光束移位。在仍另一示例中,平移模块可以被配置为在透明固体材料保持器保持静止时使照射模块移位。

[0016] 在另一方面,公开了一种对可见光透明的防雾固体材料。同样,在激光处理之前,使用任何附加材料层沉积在固体材料表面上。附加层可以充当吸热剂,因此在照射过程中被激光束去除,再次导致固体表面的纳米结构化。可以使用根据本文公开的示例的成形方法对防雾透明固体材料成形,并且附加的吸热层可以是普通涂料、油墨、染料、金属涂料等。

[0017] 在另一个方面,可以使用根据本文公开的示例的成形方法使对可见光透明的防雾

固体材料成形,同时在照射过程中附加使用二次热源或光学加热源。

[0018] 在又一个方面,公开了一种设备。该设备可以包括根据本文公开的示例的防雾透明固体材料。

[0019] 在又另一方面,公开了一种用于使对可见光透明的固体材料的表面成形以实现防雾性能并同时减少来自透明材料表面的反射的系统。该系统可以包括用于在保持器上提供对可见光透明的固体材料的装置;在透明固体表面上沉积吸热层的装置;用于识别在透明固体材料的表面上的期望的目标纳米结构防雾图案的装置;用于识别在透明固体材料的表面上的期望的焦斑分布的装置;用于识别透明固体材料的熔化温度的装置;用于从激光能量密度值的范围中设置激光能量密度值的装置;用于从波长、重复率和脉冲持续时间的范围中分别设置激光脉冲的波长、重复率和脉冲持续时间的装置;用于设置施加在激光表面上的每个焦斑上的连续激光脉冲的数量的装置;用于将透明固体材料的表面暴露于具有选定的波长、重复率、脉冲持续时间和连续激光脉冲数量的聚焦激光辐射,以将透明材料的温度升高到熔化温度附近,以使表面的至少一部分成形并产生期望的目标纳米结构图案的至少一部分的装置;用于相对平移透明固体材料以产生期望纳米结构图案的装置。

[0020] 在又另一方面,公开了一种非瞬态计算机程序产品,其使照射配置执行使透明固体材料的表面成形。非瞬态计算机程序产品可以具有如下指令以:在保持器上提供透明固体材料;识别透明固体材料的表面上的期望的目标纳米结构防雾图案;识别透明固体材料的表面上的期望的焦斑分布;识别透明固体材料的熔化温度;从激光能量密度值的范围中选择激光能量密度值;从波长、重复率和脉冲持续时间的范围中分别选择激光脉冲的波长、重复率和脉冲持续时间;选择施加在激光表面上的每个焦斑上的连续激光脉冲的数量;将透明固体材料的表面暴露于具有选定波长、重复率、脉冲持续时间和连续激光脉冲数量的聚焦激光辐射,以将透明材料的温度升高到熔化温度附近,从而使表面的至少一部分成形并产生期望目标纳米结构图案的至少一部分;相对平移透明固体材料或激光束以产生期望的纳米结构图案。

[0021] 在又另一方面,公开了一种计算机程序产品。计算机程序产品可以包括程序指令,用于使照射配置执行使根据本文公开的示例的在可见光中透明的固体材料的表面成形的方法。

[0022] 计算机程序产品可以体现在存储介质上(例如CD-ROM、DVD、U盘、计算机存储器或只读存储器上),或者承载在载体信号上(例如,电或光载体信号上)。

[0023] 计算机程序可以是源代码、目标代码、代码中间源和目标代码的形式,例如以部分编译的形式,或者以适合在过程的实现中使用的任何其他形式。载体可以是能够承载计算机程序的任何实体或设备。

[0024] 例如,载体可以包括存储介质,例如ROM,例如CD ROM或半导体ROM,或者磁记录介质,例如硬盘。此外,载体可以是诸如电信号或光信号的可传输载体,其可以经由电缆或光缆、或者通过无线电或其他方式来传送。

[0025] 当计算机程序体现在可以通过线缆或其他设备或装置直接传送的信号中时,载体可以由这种线缆或其他设备或装置构成。

[0026] 可选地,载体可以是其中嵌入计算机程序的集成电路,该集成电路适于执行相关方法或用于执行相关方法。

## 附图说明

[0027] 以下将参考附图描述本公开的非限制性示例,其中:

[0028] 图1示意性地示出了根据在裸玻璃上的方法1和使用附加的吸热层作为示例的方法2在照射后纳米结构形成的演变。

[0029] 图2呈现了在雾状环境下的玻璃亲水性和防雾效果的示意图和实际图像。

[0030] 图3呈现了两种代表性玻璃类型随时间的接触角测量值,以及裸表面和激光纳米结构化表面上的透射率测量值。

## 具体实施方式

[0031] 图1示意性地示出了根据方法1和2在单次或多次扫描后纳米结构形成(1)的演变。对于方法1,超快激光脉冲(2)照射可见光中透明的固体(3)。照射条件可以根据材料类型而变化,并且整个过程可以在单次或多次激光扫描中实现。对于方法2,附加层(4)可以在照射之前大致沉积在玻璃表面上,并且可以用作玻璃表面的均匀纳米结构化的散热层(4)。附加层的性质可以是金属的或是有机的(即金属涂料、黑色基质、油墨、粉末),并且其厚度与整个过程无关,因为它最终将被激光脉冲烧蚀。在用激光完全去除该层之后,下面的玻璃表面将用纳米结构(5)在形态上改变。附加层的使用是任选的,并且可以仅用于特定类型的玻璃上。

[0032] 图2呈现了一张实际图像,其中包含由上述方法1或2的激光纳米结构化引起的防雾效果的特征示例。示意图是水滴(6)与裸玻璃(3)和激光纳米结构化玻璃的表面接触的真实图示。下面的照片说明了半激光处理的(右侧)(5)熔融石英玻璃在水雾喷射条件下的表面响应。注意,润湿性可能会根据玻璃类型略有变化。然而,激光纳米结构化总是具有相同的效果。

[0033] 图3绘制了图,其中左侧为裸露的熔融石英和Eagle玻璃基底以及两种玻璃情况的激光纳米结构化表面的润湿响应。使用蒸馏水进行接触角测量100天,其中使用2μl水滴,并在测量之间将样品储存在室温下。很明显,对于每个玻璃示例,在激光纳米结构化之后,水接触显著降低,因为它在100天的测量中低于10度。如正文中所解释的,显著的超亲水性正是纳米结构化表面在极端潮湿环境下获得防雾性能的原因。此外,如果不是在可见光谱的整个部分,而是在大部分可见光谱中,展现防雾性能的相同玻璃表面的透射率并没有降低,反而提高了。准确的透射率值在右图中呈现。

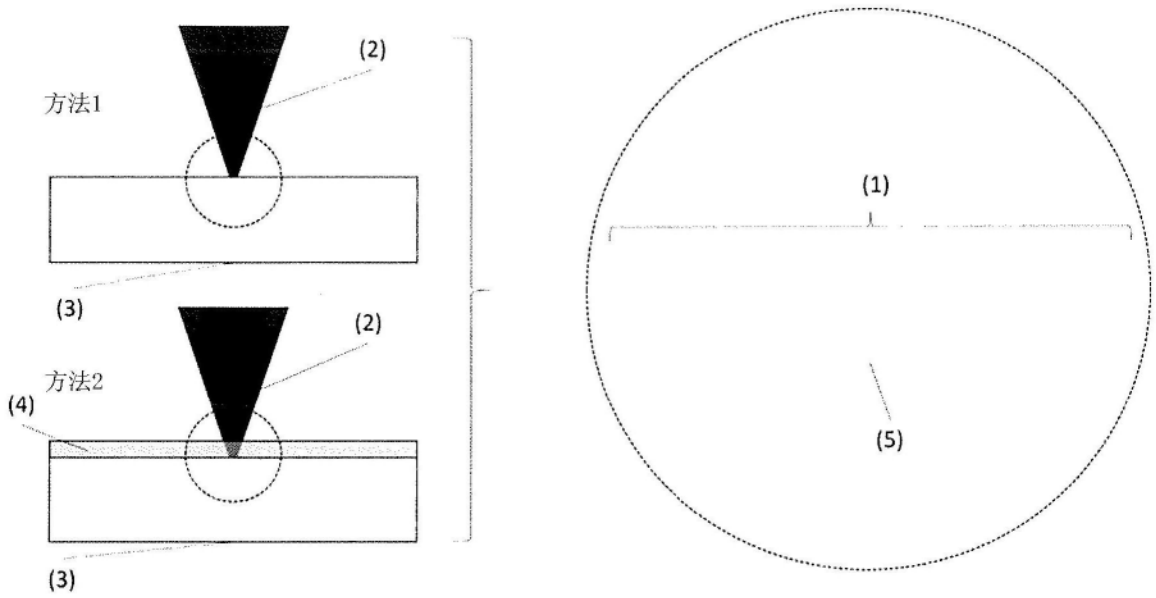



图1

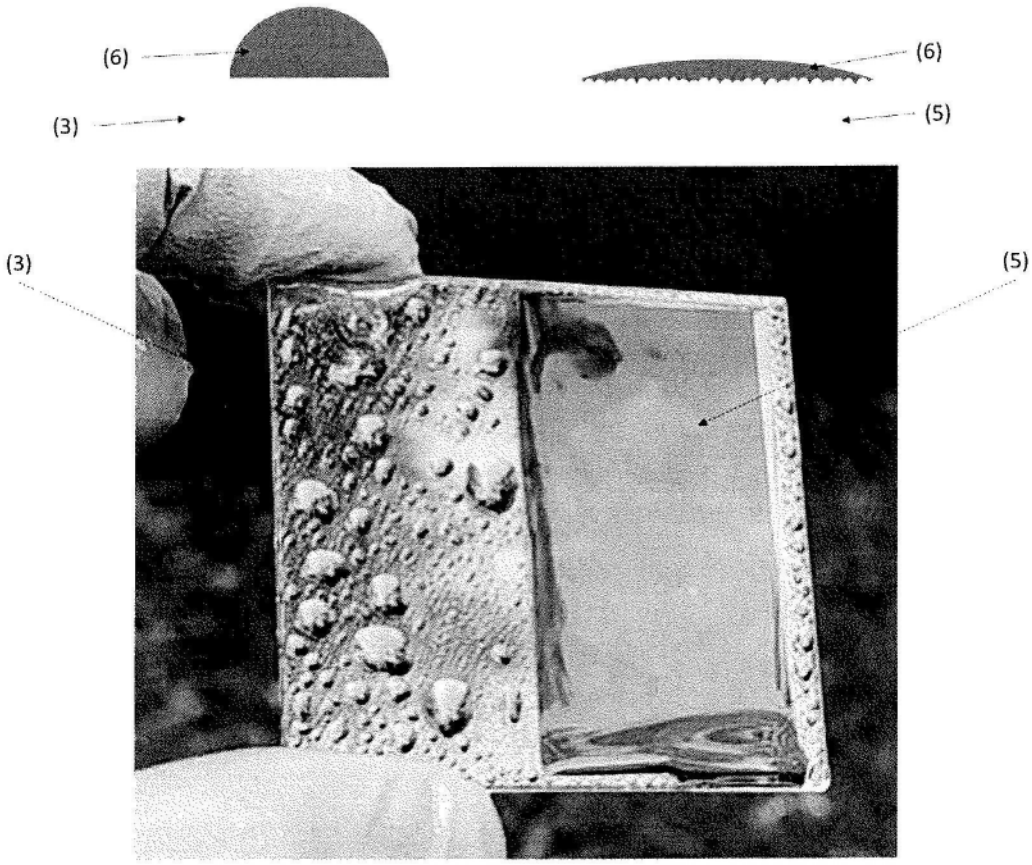



图2

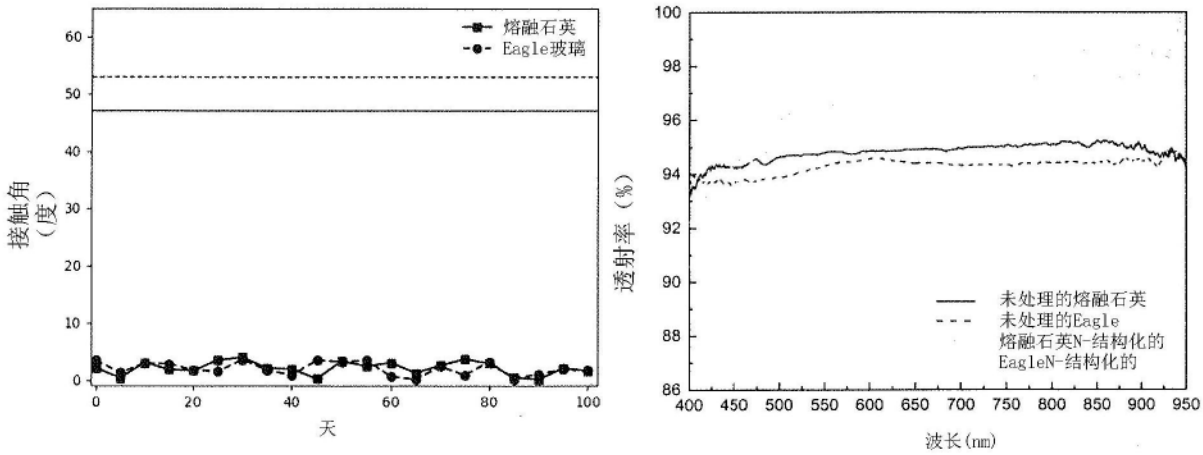

熔融石英
Eagle玻璃
接触角（度）
天
透射率（%）
波长(nm)
未处理的熔融石英
未处理的Eagle
熔融石英N-结构化的
EagleN-结构化的

图3