

# (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2021 年 2 月 4 日 (04.02.2021)



(10) 国际公布号  
**WO 2021/017674 A1**

(51) 国际专利分类号:  
**C09D 201/04** (2006.01) **C23C 16/44** (2006.01)  
**B05D 1/00** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/096722

(22) 国际申请日: 2020 年 6 月 18 日 (18.06.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
201910680686.6 2019 年 7 月 26 日 (26.07.2019) CN  
201910712672.8 2019 年 8 月 2 日 (02.08.2019) CN  
202010112882.6 2020 年 2 月 24 日 (24.02.2020) CN  
202010112881.1 2020 年 2 月 24 日 (24.02.2020) CN

(71) 申请人: 江苏菲沃泰纳米科技有限公司(JIANGSU FAVORED NANOTECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省无锡市新吴区梅村街道锡贤路108号, Jiangsu 214112 (CN)。

(72) 发明人: 宗坚(ZONG, Jian); 中国江苏省无锡市新吴区梅村街道锡贤路108号, Jiangsu 214112 (CN)。康必显(KANG, Bixian); 中国江苏省无锡市新吴区梅村街道锡贤路108号, Jiangsu 214112 (CN)。代莹静(DAI, Yingjing); 中国江苏省无锡市新吴区梅村街道锡贤路108号, Jiangsu 214112 (CN)。

(74) 代理人: 宁波理文知识产权代理事务所(特殊普通合伙)(NINGBO RAYMOND IP AGENCY FIRM); 中国浙江省宁波市鄞州区首南街道日丽中路555号1206室, Zhejiang 315100 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: HYDROPHOBIC SURFACE COATING AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 疏水性表面涂层及其制备方法

(57) Abstract: The present invention provides a hydrophobic surface coating and a preparation method therefor. The hydrophobic surface coating uses one or more fluorinated alcohol compounds as a reaction gas material, and is formed on a surface of a base body by a plasma-enhanced chemical vapor deposition method, to improve the hydrophobicity, the chemical resistance, and the weatherability of the surface of the base body.

(57) 摘要: 本发明提供一疏水性表面涂层及其制备方法, 其中所述疏水性表面涂层以一种或多种氟化醇化合物为反应气体原料, 通过等离子体增强化学气相沉积方法在一基体表面形成, 以改善所述基体表面的疏水、耐化学腐蚀和耐候性能。



WO 2021/017674 A1

## 疏水性表面涂层及其制备方法

### 5 技术领域

本发明涉及表面涂层领域，更进一步，涉及一通过等离子体增强化学气相沉积方法形成疏水性表面涂层。

### 背景技术

10 随着科技水平的提高，市场规模的扩大，防水处理可应用于不同的表面，例如：金属、印刷电路板（PCB 板）、织物、电子器件等，赋予其性能以防止表面免受水、液体、雨淋等破坏，延长使用寿命，减少额外成本。

能达到此类防水效果所用的单体材料最多是氟碳材料。氟碳材料由于低表面能、牢固的共价键、锯齿形碳链结构以及螺旋形构象，在界面可形成一种负电荷  
15 保护，常被应用于在纺织、军工、电子等领域。目前应用最多的氟碳材料是长 Rf (氟碳链长数 $\geq 8$ )的全氟丙烯酸酯类，在 CN101370975A 中公开了一种新型产品，选择全氟丙烯酸酯类单体在衣服等织物表面形成聚合物涂层，优选的是丙烯酸 1 H,1 H,2H,2H-十七氟癸酯。

虽然长 Rf 的全氟丙烯酸酯类材料可以赋予不同表面优异的性能，但由于原  
20 材料的限制，全氟丙烯酸酯类氟碳材料主要集中于少数地区，同时其主要通过氟化醇与丙烯酸等经过一系列工艺合成而得，过程繁琐，使得生产成本较高。

另一方面，相比全氟丙烯酸酯类氟碳材料，萤石储量较为丰富，其次是制冷剂行业特别是四氟乙烯、六氟丙烯裂解技术和 HFC-134a 合成技术的发展，从而使氟化醇的原料成本迅速降低，生产方法得到优化，增强了氟化醇产品在世界市  
25 场的竞争力，形成了较为完整的氟化醇产业链。这将可以解决一定的经济成本问题。

等离子体化学气相沉积技术已广泛用于在不同表面形成聚合物涂层以保护表面免受损坏。该技术利用等离子体激活反应气体，在基材存在时进行此步骤，等离子体化合物基团在基材表面或近表面聚合。该技术被认为是相对湿化学法而言是干式成膜工艺，沉积的薄膜与基材粘结性好，涂层结构设计容易，普适性好。  
30

形成的聚合物涂层性质与单体性质、基材以及镀膜条件有关。

进一步，表面涂层的性能不仅与涂层本身的材料以及形成方式有关，而且与基体本身的性质相关。同样的表面涂层附着于不同基材可能会体现出不同的性能，而对于同一种基材，可能存在更适合的表面涂层。

- 5       玻璃基板是目前被广泛应用的一种材料，比如智能手机、平板电脑等各种电子设备显示屏幕，而为了改善玻璃本身的性能，通常都需要在加工过程中在表面形成涂层，但是在目前的涂层材料中，大部分涂层材料都是能够被应用于多种基材的材料，比较少针对特别基材，如玻璃基板的涂层，从而使得涂层材料本身的性能表现存在一定的限制，且玻璃基板的性能的优化也存在局限。

10

## 发明内容

本发明的一个优势在于提供一疏水性表面涂层及其制备方法，其以氟化醇化合物代替全氟丙烯酸酯类氟碳材料，减少经济成本。

- 15       本发明的另一个优势在于提供一疏水性表面涂层及其制备方法，其由一种或多种氟化醇化合物通过等离子体增强化学气相沉积方法形成，制造过程简化。

本发明的另一个优势在于提供一疏水性表面涂层及其制备方法，其中由氟化醇化合物在基体表面形成的表面涂层具有良好的疏水性能。

- 20       本发明的另一个优势在于提供一疏水性表面涂层及其制备方法，其通过加入交联剂，使得气体原料直接在聚合沉积过程中交联，致密性高，力学性能较好，节省了大规模生产过程中的热退火处理工序以及由此产生的费用。

本发明的另一个优势在于提供一疏水性表面涂层及其制备方法，其中疏水性表面涂层具有高疏水，耐化学试剂腐蚀性，优良的耐候性。

- 25       本发明的另一个优势在于提供一疏水性表面涂层及其制备方法，其通过氟化醇化合物与一交联剂结合沉积于基体的表面，使得疏水性表面涂层与基体的结合性能更强，更牢固，增强耐盐雾腐蚀性能。

本发明的另一个优势在于提供一疏水性表面涂层及其制备方法，其中所述疏水性表面涂层更适于被沉积于玻璃基体的表面，改善玻璃基体的表面性能。

- 30       本发明的另一个优势在于提供一疏水性表面涂层及其制备方法，其利用所述疏水性表面涂层的材料特征与玻璃基板的材料特征相配合，从而使得所述疏水性表面涂层与玻璃基板结合时整体性能更优。

本发明的另一个优势在于提供一疏水性表面涂层及其制备方法，其通过加入交联剂，使得气体原料直接在聚合沉积过程中交联，致密性高，力学性能较好，节省了大规模生产过程中的热退火处理工序以及由此产生的费用。

5 本发明的另一个优势在于提供一疏水性表面涂层及其制备方法，其中疏水性表面涂层具有优良的疏水性、透光率和耐磨性能。

本发明的另一个优势在于提供一疏水性表面涂层及其制备方法，其通过氟化醇化合物与一交联剂结合沉积于基体的表面，使得疏水性表面涂层与基体的结合性能更强，更牢固。

10 为了实现以上至少一个优势，本发明提供一疏水性表面涂层，其以一种或多种氟化醇化合物为反应气体原料，通过等离子体增强化学气相沉积方法在一基体表面形成。

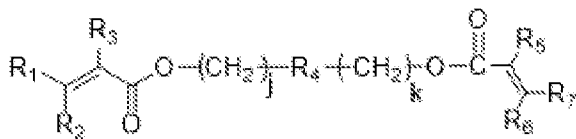
根据本发明的一个实施例所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物具有化学式： $C_nF_{2n+1}-C_mH_{2m}-OH$ ，其中  $n$  为 1-12 的整数， $m$  为 0-4 的整数。

15 根据本发明的一个实施例所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物反应中存在亚甲基弱位点。

根据本发明的一个实施例所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物是伯醇。

根据本发明的一个实施例所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物选自组合：全氟己基乙醇、全氟丁基乙醇中的一种或多种。

20 根据本发明的一个实施例所述的疏水性表面涂层，其中所述反应气体原料中还包括一交联剂，所述交联剂具有如下结构式：



25 其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  选自氢、烷基、芳基、卤素、卤代烷基、卤代芳基； $j$ 、 $k$  为 0-10 的整数且不能同时为 0； $R_4$  是键、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、芳亚基、脂环烷亚基、羟基取代的脂肪烷基亚基。

根据本发明的一个实施例所述的疏水性表面涂层，其中所述反应气体原料中还包括一交联剂，所述交联剂是含有酯基、醚、环氧基、氰基的多官能团化合物。

根据本发明的一个实施例所述的疏水性表面涂层,其中所述反应气体原料中还包括一交联剂,所述交联剂选自组合:甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基乙烯基二甲氧基硅烷、恩布酯中的一种或多种。

- 5 根据本发明的一个实施例所述的疏水性表面涂层,其中在制备所述疏水性表面涂层时,先通入一等离子体源气体,用于激活所述反应气体原料的化学沉积反应。

根据本发明的一个实施例所述的疏水性表面涂层,其中所述等离子体源气体选自:惰性气体中的一种或多种。

- 10 本发明的另一方面提供一疏水性表面涂层的制备方法,其包括步骤:向一等离子体装置的反应腔室中通入一种或多种氟化醇化合物反应气体原料,在所述等离子体装置中的一基体表面进行等离子体增强化学气相沉积形成疏水性表面涂层。

- 15 根据本发明的一个实施例,所述的一疏水性表面涂层的制备方法,其中所述氟化醇化合物具有化学式:  $C_nF_{2n+1}-C_mH_{2m}-OH$ , 其中  $n$  为 1-8 的整数,  $m$  为 2-3 的整数。

- 20 本发明的另一方面提供一疏水性表面涂层,所述疏水性表面涂层以一种或多种氟化醇化合物为反应气体原料,通过等离子体增强化学气相沉积方法在一基板表面形成,所述氟化醇化合物具有结构式:  $OH-C_nH_mF_{2n+1-m}$ , 其中  $n > m+1$ , 其中在等离子体作用下,所述基板的表面形成硅羟基。

## 具体实施方式

- 25 以下描述用于揭露本发明以使本领域技术人员能够实现本发明。以下描述中的优选实施例只作为举例,本领域技术人员可以想到其他显而易见的变型。在以下描述中界定的本发明的基本原理可以应用于其他实施方案、变形方案、改进方案、等同方案以及没有背离本发明的精神和范围的其他技术方案。

本发明提供疏水性表面涂层,所述疏水性表面涂层由一种或多种氟化醇为原材料形成。进一步,所述疏水性表面涂层由一种或多种氟化醇为原材料通过等离子体增强化学气相沉积的方式在一基体的表面形成。

- 30 所述疏水性表面涂层具有良好的疏水性,以及良好的耐化学腐蚀性能和优良

的耐候性。

进一步，所述疏水性表面涂层具有良好的疏水性，当水附着于所述防水纳米膜时，水的静态接触角大于  $90^\circ$ ，举例地，静态接触角的范围为： $90^\circ \sim 100^\circ$ 、 $100^\circ \sim 110^\circ$ 、 $110^\circ \sim 120^\circ$ 、 $120^\circ \sim 130^\circ$ 。所述疏水性表面涂层具有良好的防腐性，比如，当所述疏水性表面涂层沉积于基体表面经过盐雾试验较长时间后，基体表面没有被腐蚀或者仅有较少量的腐蚀点，如后续具体实施例所示。

所述疏水性表面涂层具有较小的厚度，不会影响基体的表面使用，其厚度范围举例地但不限于  $10 \sim 1000\text{nm}$ 。举例地，所述厚度范围选自： $150\text{nm} \sim 170\text{nm}$ 、 $170\text{nm} \sim 190\text{nm}$ 、 $190\text{nm} \sim 210\text{nm}$ 、 $210\text{nm} \sim 230\text{nm}$  或  $230\text{nm} \sim 250\text{nm}$ 。

根据本发明的实施例，所述疏水性表面涂层通过等离子体增强化学气相沉积（PECVD）工艺形成于所述基体表面。也就是说，在制备过程中，所述基体表面被暴露于一等离子体装置的反应装置的反应腔室中，在该腔室中形成等离子体，并且通过反应原料氟化醇和/或其它反应物沉积反应形成所述疏水性表面涂层于所述基体的表面。

等离子体增强化学气相沉积（PECVD）工艺相较于现有的其它沉积工艺具有很多优点：（1）干式成膜不需要使用有机溶剂；（2）等离子体对基体表面的刻蚀作用，使所沉积上的薄膜与基体粘结性好；（3）可以对不规则基体表面均匀沉积镀膜，气相渗透性极强；（4）涂层可设计性好，相比于液相法微米级控制精度，化学气相法可在纳米级尺度进行涂层厚度的控制；（5）涂层结构设计容易，化学气相法使用等离子体激活，对不同材料的复合涂层不需要设计特定的引发剂进行引发，通过输入能量的调控即可将多种原材料复合在一起；（6）致密性好，化学气相沉积法在等离子体引发过程中往往会对多个活性位点进行激活，类似于溶液反应中一个分子上有多个官能团，分子链之间通过多个官能团形成交联结构；（7）作为一种镀膜处理技术手段，其普适性极好，镀膜的对象、镀膜使用的原材料选择的范围都很广。

所述等离子体增强化学气相沉积（PECVD）工艺通过辉光放电产生等离子体，放电的方法包括射频放电、微波放电、中频放电、电火花放电等。

进一步，根据本发明的实施例，作为反应原料的所述氟化醇化合物具有通式结构  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-\text{C}_m\text{H}_{2m}-\text{OH}$ ，其中  $n$  为 1-12 的整数， $m$  为 0-4 的整数。更进一步， $n$  为 1-8 的整数， $m$  为 2-3 的整数。

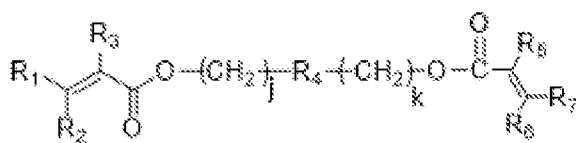
举例地,所述氟化醇化合物反应原料选自:全氟丁基乙醇、全氟己基乙醇中的一种或多种。

根据本发明的一个实施例,所述氟化醇化合物反应原料中存在亚甲基弱位点。

根据本发明的一个实施例,所述氟化醇化合物反应原料是伯醇。

- 5 所述氟化醇化合物反应气体原料和一交联剂气相沉积反应形成所述疏水性表面涂层。也就是说,氟化醇化合物和交联剂都是反应气体原料,共同沉积于基体的表面形成所述疏水性表面涂层。

所述交联剂化合物具有如下式结构:



- 其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  为独立地选自氢、烷基、芳基、卤素、卤代烷基、卤代芳基。 $j$ 、 $k$  为 0-10 的整数且不能同时为 0。 $R_4$  可以是键、-CO-、-COO-、芳亚基、脂环烷亚基、羟基取代的脂肪烷基亚基。交联剂还可以是含有酯基、醚、环氧基、氰基的多官能团化合物。
- 10

- 根据一个实施例所述疏水性表面涂层,其中所述交联剂来自于组合:甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基乙烯基二甲氧基硅烷、恩布酯。
- 15

- 进一步,根据本发明的一些实施例,在制备所述疏水性表面涂层时,在反应装置中通入一等离子体源气体,其用于激活所述反应气体原料的化学沉积反应。所述等离子体源气体举例地但限于惰性气体,其中惰性气体举例地但不限于 He、Ar,所述等离子体源气体可以是单一气体,也可以是两种或者两种以上的气体的混合物。所述等离子源气体可以与所述反应气体同时通入,也可以先后通入。优选地,先通入所述等离子体源气体,而后再通入所述反应气体原料。当然,在本发明的一个实施例中,也可以没有所述等离子体源气体,也就是说,直接由所述反应气体原料氟化醇化合物和/或其它反应气体原料沉积于所述基体表面,此时需要的反应气体原料的量增加,以及在一定程度上会影响反应速度。
- 20

- 进一步,根据本发明的实施例,所述疏水性表面涂层的制备过程可以是:利用 PECVD 工艺在基体表面制备疏水纳米涂层,将基体放置于真空或者说低压的反应腔中,先引入等离子体源气体,如惰性气体,利用辉光放电产生等离子体,
- 25

后引入反应气体原料如所述氟化醇化合物，激活反应气体原料在基体表面发生化学气相沉积反应。这种反应性原料可以是常温常压下为气体的化学物质，也可以是常压下沸点低于 350℃ 的液态物质经过减压、加热等方式形成的蒸汽。

根据本发明的实施例，所述疏水性纳米涂层通过所述等离子体装置制备的过程包括如下步骤：

1) 基体准备

在对基体进行化学气相沉积之前，需先对基体进行洁净处理。基体表面的灰尘、水分、油脂等会对沉积效果产生不利影响。先用丙酮或者异丙醇对基体进行清洗，然后放到干燥箱干燥。

2) 对基体进行化学气相沉积制备纳米涂层。

(1) 将表面洁净的基体置于所述等离子体装置或设备的反应腔室内，然后对反应腔室连续抽真空，将反应腔室内的真空度抽到 1~2000 毫托；

(2) 通入等离子体源气体，在腔体中采用射频放电或者微波、紫外辐照等手段，使腔体内产生等离子体，对基体进行预处理。

值得一提的是，所述等离子体源气体是惰性气体，或者不易产生反应的气体时，所述等离子体源气体并不会沉积形成所述疏水性表面涂层，也就是说，所述等离子体源气体不会成为所述疏水性表面涂层的组成部分，但是通过所述等离子体源在表面的相互作用，产生微小的蚀刻等现象，因此能够很好地清理所述基体的表面，以及为所述反应气体原料的沉积提供良好的沉积条件，使得沉积的所述疏水性表面涂层更加牢固地结合于所述基体的表面。

(3) 设定真空反应腔体压力、温度，通入反应气体原料和/或交联剂，反应气体原料和交联剂可以同时通入，也可以先后通入。将等离子体产生功率调到 1~500W，腔体温度调到 10~100℃，进行等离子体化学气相沉积，反应完成后，停止通入单体，恢复腔体压力到常压。

反应气体原料可与等离子体源气体同时通入，也可以在等离子体源气体通入后先对基体进行 1~1200s 的预处理，再根据工艺参数要求通入反应气体原料以及交联剂或者反应气体原料。

优选地，等离子体源气体选择惰性气体，如氦气。

所述反应气体原料为一种或多种氟化醇化合物。

被处理的所述基体可以是金属、PCB 板、织物、电子器件表面等。

进一步，优选地，所述等离子体装置的工作功率范围为 1~500w，压强范围为：10 毫托~500 毫托，温度范围为：30℃~60℃。

#### 实施例 1

本发明中一种应用于 PCB 板的疏水性表面涂层及制备方法，经过如下步骤：

- 5       先用丙酮或者异丙醇对 PCB 板基体进行清洗，用无尘布擦干，然后放到干燥箱干燥 24h。

将干燥好的 PCB 板放置于 300L 等离子体真空反应腔体内，对反应腔体连续抽真空使真空度达到 20 毫托。

- 10       通入等离子体源气体氦气，流量为 20sccm，开启射频放电对 PCB 板进行预处理，预处理阶段放电功率 120W，放电时间为 100s。

将反应气体原料全氟己基乙醇汽化后导入反应腔体，在基材表面进行化学气相沉积制备疏水性表面涂层。涂层制备过程中单体蒸汽流量为 150  $\mu$  L/min，通入时间 2500s，放电功率为 200W，放电时脉宽为 100  $\mu$  s。

- 15       涂层制备结束后，通入压缩空气，使反应腔体恢复至常压，打开腔体，取出 PCB 板。即在 PCB 板镀了一层疏水性表面涂层。

#### 实施例 2

本发明中一种应用于铜片的疏水性表面涂层及制备方法，经过如下步骤：

先用丙酮或者异丙醇对铜片基体进行清洗，用无尘布擦干，然后放到干燥箱干燥 24h。

- 20       将干燥好的铜片放置于 500L 等离子体真空反应腔体内，对反应腔体连续抽真空使真空度达到 80 毫托。

通入等离子体源气体氦气，流量为 20sccm，开启微波等离子体放电对铜片进行预处理，预处理阶段放电功率为 500W，持续放电 600 s。

- 25       将反应气体原料全氟丁基乙醇汽化后导入反应腔体，在基材表面进行化学气相沉积制备纳米涂层。涂层制备过程中单体蒸汽流量为 350  $\mu$  L/min，微波等离子体放电，放电功率为 500W，持续放电 600 s。

涂层制备结束后，通入压缩空气，使反应腔体恢复至常压，打开腔体，取出铜片。即在铜片镀了一层疏水性表面涂层。

#### 实施例 3

- 30       本发明中一种应用于织物的疏水性表面涂层及制备方法，经过如下步骤：

先用丙酮或者异丙醇对织物基体进行清洗，用无尘布擦干，然后放到干燥箱干燥 24h。

将干燥好的织物放置于 1000L 等离子体真空反应腔体内，对反应腔体连续抽真空使真空度达到 80 毫托。

- 5        通入等离子体源气体氦气，流量为 40sccm，开启射频放电对织物进行预处理，预处理阶段放电功率 50W，放电时间为 300s。

先通入 1,2-环氧-4-乙烯基环己烷（交联剂），流量为 320  $\mu\text{L}/\text{min}$ ，通入时间为 2000 s；结束后再将反应气体原料全氟己基乙醇汽化后导入反应腔体，在基材表面进行化学气相沉积制备纳米涂层。涂层制备过程中单体蒸汽流量分别为  
10    150  $\mu\text{L}/\text{min}$ ，通入时间 3000s，放电功率为 100W，放电时脉宽为 200  $\mu\text{s}$ 。

涂层制备结束后，通入压缩空气，使反应腔体恢复至常压，打开腔体，取出织物。即在织物镀了一层疏水性表面涂层。

#### 实施例 4

本发明中一种应用于电子器件的疏水纳米涂层及制备方法，经过如下步骤：

- 15        先用丙酮或者异丙醇对电子器件基体进行清洗，用无尘布擦干，然后放到干燥箱干燥 24h。

将干燥好的电子器件放置于 1000L 等离子体真空反应腔体内，对反应腔体连续抽真空使真空度达到 80 毫托。

- 20        通入等离子体源气体氦气，流量为 40sccm，开启射频放电对电子器件进行预处理，预处理阶段放电功率 50W，放电时间为 300s。

将 1,2-环氧-4-乙烯基环己烷（交联剂）、反应气体原料全氟己基乙醇汽化后同时导入反应腔体，在基材表面进行化学气相沉积制备疏水性表面涂层。涂层制备过程中单体蒸汽流量分别为 320  $\mu\text{L}/\text{min}$ 、150  $\mu\text{L}/\text{min}$ ，通入时间 3000s，放电功率为 100W，放电时脉宽为 200  $\mu\text{s}$ 。

- 25        涂层制备结束后，通入压缩空气，使反应腔体恢复至常压，打开腔体，取出电子器件。即在电子器件镀了一层疏水性表面涂层。

#### 实施例 5

本发明中一种应用于 PCB 板的疏水纳米涂层及制备方法，经过如下步骤：

- 30        先用丙酮或者异丙醇对 PCB 板基体进行清洗，用无尘布擦干，然后放到干燥箱干燥 24h。

将干燥好的 PCB 板放置于 1000L 等离子体真空反应腔体内，对反应腔体连续抽真空使真空度达到 80 毫托。

通入等离子体源气体氦气，流量为 40sccm，开启射频放电对 PCB 板进行预处理，预处理阶段放电功率 300W，放电时间为 100s。

- 5       先通入 1,2-环氧-4-乙烯基环己烷（交联剂），流量为 300  $\mu$  L/min，通入时间为 2000 s；结束后再将反应气体原料全氟丁基乙醇汽化后导入反应腔体，在基材表面进行化学气相沉积制备疏水性表面涂层。涂层制备过程中单体蒸汽流量分别为 200  $\mu$  L/min，通入时间 3000s，放电功率为 300W，放电时脉宽为 200  $\mu$  s。

- 10       涂层制备结束后，通入压缩空气，使反应腔体恢复至常压，打开腔体，取出 PCB 板。即在 PCB 板镀了一层疏水性表面涂层。

#### 实施例 6

本发明中一种应用于 PCB 板的疏水纳米涂层及制备方法，经过如下步骤：

先用丙酮或者异丙醇对 PCB 板基体进行清洗，用无尘布擦干，然后放到干燥箱干燥 24h。

- 15       将干燥好的 PCB 板放置于 1000L 等离子体真空反应腔体内，对反应腔体连续抽真空使真空度达到 80 毫托。

通入等离子体源气体氦气，流量为 40sccm，开启射频放电对 PCB 板进行预处理，预处理阶段放电功率 300W，放电时间为 100s。

- 20       将 1,2-环氧-4-乙烯基环己烷（交联剂）、反应气体原料全氟丁基乙醇汽化后同时导入反应腔体，在基材表面进行化学气相沉积制备疏水性表面涂层。涂层制备过程中单体蒸汽流量分别为 300  $\mu$  L/min、200  $\mu$  L/min，通入时间 3000s，放电功率为 300W，放电时脉宽为 200  $\mu$  s。

涂层制备结束后，通入压缩空气，使反应腔体恢复至常压，打开腔体，取出 PCB 板。即在 PCB 板镀了一层疏水纳米涂层。

- 25       值得一提的是，在上述实施例中，分别以 PCB 板、铜片、织物、电子器件为基体作为示例说明所述疏水性表面涂层的形成过程，但是在本发明的其它实施例中，也可以对其他基体进行等离子增强化学气相沉积，形成所述疏水性表面涂层，本发明在这方面并不限制。

进一步，对上述实施例的参数进行检测。

- 30       疏水性表面涂层厚度，使用美国 Filmetrics F20-UV-薄膜厚度测量仪进行检测。

疏水性表面涂层水接触角，根据 GB/T 30447-2013 标准进行测试。

耐盐雾测试，根据 GB/T 2423.18-2000 电工电子产品环境试验方法进行测试。

附表 1：实施例 1-6 各性能参数

| 实施例   | 厚度/nm | 接触角/° | 耐盐雾测试 (h) |
|-------|-------|-------|-----------|
| 实施例 1 | 175   | 122   | 34        |
| 实施例 2 | 155   | 90    | 10        |
| 实施例 3 | 234   | 130   | -         |
| 实施例 4 | 202   | 125   | 40        |
| 实施例 5 | 198   | 97    | 35        |
| 实施例 6 | 167   | 108   | 37        |

注：实施例 3 为织物，不进行耐盐雾测试。

- 5 采用本发明的技术，可获得能应用于不同基材表面的疏水性表面涂层。利用等离子体化学气相沉积法，获得了同应用全氟丙烯酸酯类效果相似的疏水纳米膜。加入交联剂可以提高涂层的耐盐雾性能。

本发明提供一疏水性表面涂层，所述疏水性表面涂层由一种或多种氟化醇为原材料形成。进一步，所述疏水性表面涂层由一种或多种氟化醇为原材料通过等  
10 离子体增强化学气相沉积的方式在一基体的表面形成。

更进一步，所述疏水性表面涂层适于被沉积于玻璃基体的表面，改善玻璃基体的表面性能。

所述疏水性表面涂层具有良好的疏水性、透光率和耐磨性能。进一步，所述疏水性表面涂层具有良好的疏水疏油性，当水附着于所述防水纳米膜时，水的静态接触角大于 100°，举例地，静态接触角的范围为：100° ~105°、105° ~110°、  
15 110° ~115°、115° ~120°。举例地，水的静态接触角为：107°、109°、110°、114°、115°、116°、120°。所述疏水性表面涂层具有良好的防腐性，比如，当所述疏水性表面涂层沉积于基体表面后，基体具有较好的耐磨性，如后续具体实施例所示。

20 所述疏水性表面涂层具有较小的厚度，不会影响基体的表面使用，其厚度范围举例地但不限于 10~1000nm。举例地，所述疏水性表面涂层的厚度范围选自：150nm ~170nm、170nm ~190nm、190nm ~210nm、210nm ~230nm 或 230nm ~250nm。

举例地,所述疏水性表面涂层的厚度为:170 nm、185nm、190nm、195 nm、200nm、220nm、235nm。

根据本发明的实施例,所述疏水性表面涂层通过等离子体增强化学气相沉积(PECVD)工艺形成于所述基体表面。也就是说,在制备过程中,所述基体表面被暴露于一等离子体装置的反应装置的反应腔室中,在该腔室中形成等离子体,并且通过反应原料氟化醇和/或其它反应物沉积反应形成所述疏水性表面涂层于所述基体的表面。

等离子体增强化学气相沉积(PECVD)工艺相较于现有的其它沉积工艺具有很多优点:(1)干式成膜不需要使用有机溶剂;(2)等离子体对基体表面的刻蚀作用,使所沉积上的薄膜与基体粘结性好;(3)可以对不规则基体表面均匀沉积镀膜,气相渗透性极强;(4)涂层可设计性好,相比于液相法微米级控制精度,化学气相法可在纳米级尺度进行涂层厚度的控制;(5)涂层结构设计容易,化学气相法使用等离子体激活,对不同材料的复合涂层不需要设计特定的引发剂进行引发,通过输入能量的调控即可将多种原材料复合在一起;(6)致密性好,化学气相沉积法在等离子体引发过程中往往会对多个活性位点进行激活,类似于溶液反应中一个分子上有多个官能团,分子链之间通过多个官能团形成交联结构;(7)作为一种镀膜处理技术手段,其普适性极好,镀膜的对象、镀膜使用的原材料选择的范围都很广。

所述等离子体增强化学气相沉积(PECVD)工艺通过辉光放电产生等离子体,放电的方法包括射频放电、微波放电、中频放电、电火花放电等。

进一步,根据本发明的实施例,作为反应原料的所述氟化醇化合物具有通式结构  $\text{OH-C}_n\text{H}_m\text{F}_{2n+1-m}$ , 其中  $n>m+1$ 。

值得一提的是,具有通式结构  $\text{OH-C}_n\text{H}_m\text{F}_{2n+1-m}$ ,  $n>m+1$  的氟化醇其更适于通过等离子增强化学气相沉积的方式被沉积应用于玻璃基板的表面,在沉积过程中,等离子体作用于玻璃表面,使其表面形成硅羟基,易与原料氟化醇中的羟基产生作用,使得所述疏水性表面涂层与基体表面结合更加牢固,从而体现出更加优异的表面性能。另一方面,当所述基体的材料结构在经过处理之后表现出羟基的性质,所述符合上述通式的氟化醇化合物与所述基体易于形成更加优异的所述疏水性表面涂层。

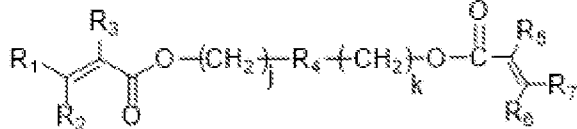
举例地,所述氟化醇化合物反应原料选自:全氟己基乙醇、全氟丁基乙醇、

全氟丁基丙醇、全氟己基丙醇、1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-十一碳氟-己-1-醇、3-(二氟甲基)-2,3,4,4,4-五氟-2-(三氟甲基)-丁-1-醇中的一种或多种。

在一些实施例中,所述氟化醇化合物反应气体原料和一交联剂气相沉积反应形成所述疏水性表面涂层。也就是说,氟化醇化合物和交联剂都是反应气体原料,

5 共同沉积于基体的表面形成所述疏水性表面涂层。

所述交联剂化合物具有如下式结构:



$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 为独立地选自氢、烷基、芳基、卤素、卤代烷基、卤代芳基。 $j$ 、 $k$ 为0-10的整数且不能同时为0。 $R_4$ 可以是键、-CO-、-COO-、芳基、脂环烷亚基、羟基取代的脂肪烷基亚基。交联剂还可以是含有酯基、醚、环氧基、氰基的多官能团化合物。

根据一个实施例所述疏水性表面涂层,其中所述交联剂来自于组合:甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基乙烯基二甲氧基硅烷、恩布酯。

进一步,根据本发明的一些实施例,在制备所述疏水性表面涂层时,在反应装置中通入一等离子体源气体,其用于激活所述反应气体原料的化学沉积反应。所述等离子体源气体举例地但限于惰性气体,其中惰性气体举例地但不限于He、Ar。所述等离子体源气体是可以单一气体,也可以是两种或者两种以上的气体的混合物。所述等离子体源气体可以与所述反应气体原料同时通入,也可以先后通入。优选地,先通入所述等离子体源气体,而后再通入所述反应气体原料。当然,在本发明的一个实施例中,也可以没有所述等离子体源气体,也就是说,直接由所述反应气体原料氟化醇化合物和/或其它反应气体原料沉积于所述基体表面,此时需要的反应气体原料的量增加,以及在一定程度上会影响反应速度。

进一步,根据本发明的实施例,所述疏水性表面涂层的制备过程可以是:利用PECVD工艺在基体表面制备疏水纳米涂层,将基体放置于真空或者说低压的反应腔中,先引入等离子体源气体,如惰性气体,利用辉光放电产生等离子体,后引入反应气体原料如所述氟化醇化合物,激活反应气体原料在基体表面发生化学气相沉积反应。这种反应性原料可以是常温常压下为气体的化学物质,也可以

是常压下沸点低于 350℃ 的液态物质经过减压、加热等方式形成的蒸汽。

根据本发明的实施例，所述疏水性纳米涂层通过所述等离子体装置制备的过程包括如下步骤：

1) 基体准备

- 5 在对基体进行化学气相沉积之前，需先对基体进行洁净处理。基体表面的灰尘、水分、油脂等会对沉积效果产生不利影响。先用丙酮或者异丙醇对基体进行清洗，然后放到干燥箱干燥。

2) 对基体进行化学气相沉积制备纳米涂层。

- (1) 将表面洁净的基体置于所述等离子体装置或设备的反应腔室内，然后  
10 对反应腔室连续抽真空，将反应腔室内的真空度抽到 1~2000 毫托；

(2) 通入等离子体源气体，在腔体中采用射频放电或者微波、紫外辐照等手段，使腔体内产生等离子体，对基体进行预处理。

- 值得一提的是，所述等离子体源气体是惰性气体，或者不易产生反应的气体时，所述等离子体源气体并不会沉积形成所述疏水性表面涂层，也就是说，所述  
15 等离子体源气体不会成为所述疏水性表面涂层的组成部分，但是通过所述等离子体源在表面的相互作用，产生微小的蚀刻等现象，因此能够很好的清理所述基体的表面，以及为所述反应气体原料的沉积提供良好的沉积条件，使得沉积的所述疏水性表面涂层更加牢固地结合于所述基体的表面。

- (3) 设定真空反应腔体压力、温度，通入反应气体原料和/或交联剂，反应  
20 气体原料和交联剂可以同时通入，也可以先后通入。将等离子体产生功率调到 1~500W，腔体温度调到 10~100℃，进行等离子体化学气相沉积，反应完成后，停止通入单体，恢复腔体压力到常压。

- 反应气体原料可与等离子体源同时通入，也可以在等离子体源通入后先对基体进行 1~1200s 的预处理，再根据工艺参数要求通入反应气体原料以及交联剂或  
25 反应气体原料。

优选地，等离子体源气体选择惰性气体，如氦气、氩气。

所述反应气体原料为一种或多种氟化醇化合物。

被处理的所述基体优选为玻璃基板。

- 进一步，优选地，所述等离子体装置的工作功率范围为 1~500w，压强范围  
30 为：10 毫托~500 毫托，温度范围为：30℃~60℃。

## 实施例 a1

本发明中一种应用于玻璃基板的疏水性表面涂层及制备方法, 经过如下步骤:

先用丙酮或者异丙醇对玻璃基板进行清洗, 用无尘布擦干, 然后放到干燥箱干燥 24h。

- 5 将干燥好的玻璃基板放置于 1000L 等离子体真空反应腔体内, 对反应腔体连续抽真空使真空度达到 80 毫托。

通入等离子体源气体氩气, 流量为 20sccm, 开启射频放电对玻璃基板进行预处理, 预处理阶段放电功率 50W, 放电时间为 300s。

- 10 将反应气体原料全氟丁基乙醇汽化后导入反应腔体, 在基材表面进行化学气相沉积制备疏水性表面涂层。涂层制备过程中单体蒸汽流量为 260  $\mu$  L/min, 放电时间 3300s, 放电时脉宽为 3ms, 放电功率 100W。

涂层制备结束后, 通入压缩空气, 使反应腔体恢复至常压, 打开腔体, 取出玻璃基板。即在玻璃基板镀了一层疏水性表面涂层。

## 对比实施例 a1

- 15 在实施例 a1 的相同条件下, 将玻璃基板替换为 PCB 板, 进行镀膜过程。

## 实施例 a2

本发明中一种应用于玻璃基板的疏水性表面涂层及制备方法, 经过如下步骤:

先用丙酮或者异丙醇对玻璃基板进行清洗, 用无尘布擦干, 然后放到干燥箱干燥 24h。

- 20 将干燥好的玻璃基板放置于 1000L 等离子体真空反应腔体内, 对反应腔体连续抽真空使真空度达到 100 毫托。

通入等离子体源气体氩气, 流量为 20sccm, 开启射频放电对玻璃基板进行预处理, 预处理阶段放电功率为 200W, 持续放电 600 s。

- 25 将反应气体原料全氟己基乙醇汽化后导入反应腔体, 在玻璃基板表面进行化学气相沉积制备纳米涂层。涂层制备过程中单体蒸汽流量为 500  $\mu$  L/min, 放电功率为 300W, 放电时间 2500 s, 放电时脉宽为 100us。

涂层制备结束后, 通入压缩空气, 使反应腔体恢复至常压, 打开腔体, 取出铜片。即在玻璃基板镀了一层疏水性表面涂层。

## 对比实施例 a2

- 30 在实施例 a2 的相同条件下, 将玻璃基板替换为 PCB 板, 进行镀膜过程。

### 实施例 a3

本发明中一种应用于玻璃基板的疏水性表面涂层及制备方法, 经过如下步骤:

先用丙酮或者异丙醇对玻璃基板进行清洗, 用无尘布擦干, 然后放到干燥箱干燥 24h。

- 5 将干燥好的玻璃基板放置于 1000L 等离子体真空反应腔体内, 对反应腔体连续抽真空使真空度达到 40 毫托。

通入等离子体源气体氦气, 流量为 40sccm, 开启微波放电对玻璃基板进行预处理, 预处理阶段放电功率 500W, 放电时间为 600s。

- 10 将反应气体原料全氟丁基丙醇汽化后导入反应腔体, 在基材表面进行化学气相沉积制备纳米涂层。涂层制备过程中单体蒸汽流量分别为 400  $\mu$  L/min, 微波放电功率 500W, 放电时间为 1200s。

涂层制备结束后, 通入压缩空气, 使反应腔体恢复至常压, 打开腔体, 取出织物。即在玻璃基板镀了一层疏水性表面涂层。

### 对比实施例 a3

- 15 在实施例 a3 的相同条件下, 将玻璃基板替换为 PCB 板, 进行镀膜过程。

### 实施例 a4

本发明中一种应用于玻璃基板的疏水纳米涂层及制备方法, 经过如下步骤:

先用丙酮或者异丙醇对玻璃基板进行清洗, 用无尘布擦干, 然后放到干燥箱干燥 24h。

- 20 将干燥好的玻璃基板放置于 1000L 等离子体真空反应腔体内, 对反应腔体连续抽真空使真空度达到 40 毫托。

通入等离子体源气体氦气, 流量为 40sccm, 开启微波放电对玻璃基板进行预处理, 预处理阶段放电功率 500W, 放电时间为 600s。

- 25 将反应气体原料全氟己基丙醇汽化后同时导入反应腔体, 在基材表面进行化学气相沉积制备疏水性表面涂层。涂层制备过程中单体蒸汽流量分别为 350  $\mu$  L/min, 微波放电功率 500W, 放电时间为 1200s。

涂层制备结束后, 通入压缩空气, 使反应腔体恢复至常压, 打开腔体, 取出玻璃基板。即在玻璃基板镀了一层疏水性表面涂层。

### 对比实施例 a4

- 30 在实施例 a4 的相同条件下, 将玻璃基板替换为 PCB 板, 进行镀膜过程。

### 实施例 a5

本发明中一种应用于玻璃基板的疏水纳米涂层及制备方法，经过如下步骤：

先用丙酮或者异丙醇对玻璃基板进行清洗，用无尘布擦干，然后放到干燥箱干燥 24h。

- 5 将干燥好的玻璃基板放置于 1000L 等离子体真空反应腔体内，对反应腔体连续抽真空使真空度达到 300 毫托。

通入等离子体源气体氩气，流量为 80sccm，开启射频放电对玻璃基板进行预处理，预处理阶段放电功率 500W，放电时间为 3000s。

- 10 将反应气体原料 1,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十一碳氟-己-1-醇汽化后导入反应腔体，在基材表面进行化学气相沉积制备疏水性表面涂层。涂层制备过程中单体蒸汽流量分别为 1000  $\mu$  L/min，持续放电时间为 3000s，放电功率为 500W。

涂层制备结束后，通入压缩空气，使反应腔体恢复至常压，打开腔体，取出玻璃基板。即在玻璃基板镀了一层疏水性表面涂层。

### 对比实施例 a5

- 15 在实施例 a5 的相同条件下，将玻璃基板替换为 PCB 板，进行镀膜过程。

### 实施例 a6

本发明中一种应用于玻璃基板的疏水纳米涂层及制备方法，经过如下步骤：

先用丙酮或者异丙醇对玻璃基板进行清洗，用无尘布擦干，然后放到干燥箱干燥 24h。

- 20 将干燥好的玻璃基板放置于 1000L 等离子体真空反应腔体内，对反应腔体连续抽真空使真空度达到 80 毫托。

通入等离子体源气体氩气，流量为 300sccm，开启射频放电对玻璃基板进行预处理，预处理阶段放电功率 500W，放电时间为 3000s。

- 25 将反应气体原料 3-（二氟甲基）-2,3,4,4,4-五氟-2-（三氟甲基）-丁-1-醇汽化后同时导入反应腔体，在基材表面进行化学气相沉积制备疏水性表面涂层。涂层制备过程中单体蒸汽流量分别为 1000  $\mu$  L/min，持续放电时间 3000s，放电功率为 500W。

涂层制备结束后，通入压缩空气，使反应腔体恢复至常压，打开腔体，取出玻璃基板。即在玻璃基板镀了一层疏水纳米涂层。

- 30 对比实施例 a6

在实施例 a6 的相同条件下, 将玻璃基板替换为 PCB 板, 进行镀膜过程。

#### 实施例 a7

在实施例 a6 相同的条件下, 在反应气体原料中加入交联剂 3-(2,3-环氧丙氧) 丙基乙基二甲氧基硅烷, 进行镀膜过程。

#### 5 实施例 a8

在实施例 a6 相同的条件下, 在反应气体原料中加入交联剂甲基丙烯酸缩水甘油酯, 进行镀膜过程。

进一步, 对上述实施例的参数进行检测。

疏水性表面涂层厚度, 使用美国 Filmetrics F20-UV-薄膜厚度测量仪进行检测。

10 疏水性表面涂层水接触角, 根据 GB/T 30447-2013 标准进行测试。

疏水性表面涂层耐磨性, 使用 XM-860 耐磨试验机进行检测。

疏水性表面涂层透光率, 使用英国 Lambda950 紫外分光光度计进行检测。

附表 1: 实施例 a1-a8 以及对比实施例 a1-a6 各性能参数

| 实施例      | 厚度/nm | 接触角/° | 耐磨性 (循环次数) | 透光率/% |
|----------|-------|-------|------------|-------|
| 实施例 a1   | 195   | 114   | 2500       | 95    |
| 对比实施例 a1 | 180   | 108   | 2000       | 90    |
| 实施例 a2   | 220   | 115   | 2300       | 93    |
| 对比实施例 a2 | 200   | 110   | 2100       | 91    |
| 实施例 a3   | 190   | 110   | 1700       | 94    |
| 对比实施例 a3 | 180   | 107   | 1500       | 90    |
| 实施例 a4   | 200   | 116   | 2500       | 92    |
| 对比实施例 a4 | 195   | 110   | 2200       | 90    |
| 实施例 a5   | 235   | 120   | 2200       | 95    |
| 对比实施例 a5 | 220   | 115   | 2000       | 91    |
| 实施例 a6   | 200   | 110   | 2600       | 93    |
| 对比实施例 a6 | 193   | 105   | 2300       | 90    |
| 实施例 a7   | 210   | 115   | 2700       | 95    |
| 实施例 a8   | 230   | 120   | 2800       | 96    |

上述实施例 a1-a6 分别以优选的不同氟化醇类氟碳化合物为反应气体原料,

通过等离子体增强化学沉积方法，在预定的条件下，在玻璃基板表面沉积所述疏水性表面涂层，通过检测结果可以看到，各实施例中在玻璃基体表面形成的所述疏水性表面涂层整体上检测结果显示水的静态接触角较大，即具有较好的疏水性能，又具有良好的耐磨性。

5       对比实施例 a1-a6 与对应的实施例 a1-a6 在条件一致的情况下，分别以 PCB 板为基体进行沉积形成疏水性表面涂层，与对应的实施例比较，可以看到，同样的反应气体原料，基本一致的条件，在选用 PCB 基材时，其疏水性和耐磨性能都有所减弱，即说明该反应气体原料更适于沉积于玻璃基板，或者说，其与玻璃基板配合时性能更佳。

10       实施例 a7 和 a8 分别是在与实施例 a6 一致的条件下，加入不同的交联剂，而通过实施例 a6、a7 和 a8 的比较可以看到，交联剂的加入，在一定程度上可以进一步优化所述疏水性表面涂层的性能。

15       在本发明的技术方案中，通过等离子体增强化学气相沉积方法，由符合预定通式的氟化醇类作为反应气体原料，在玻璃基板的表面沉积形成所述疏水性表面涂层，藉由氟化醇类的特性与玻璃基板相互配合，形成性能更加优越的表面涂层，相比于其他的沉积材料或者其它的基体具有更优的表面改性作用，且在一些实施例中，加入交联剂可以进一步改善涂层的性能。

20       本领域的技术人员应理解，上述描述所示的本发明的实施例只作为举例而并不限制本发明。本发明的优势已经完整并有效地实现。本发明的功能及结构原理已在实施例中展示和说明，在没有背离所述原理下，本发明的实施方式可以有任何变形或修改。

# 权利要求书

1、一疏水性表面涂层，其特征在于，其以一种或多种氟化醇化合物为反应气体原料，通过等离子体增强化学气相沉积方法在一基体表面形成。

5 2、根据权利要求1所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物具有结构式： $C_nF_{2n+1}-C_mH_{2m}-OH$ ，其中n为1-12的整数，m为0-4的整数。

3、根据权利要求1所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物反应中存在亚甲基弱位点。

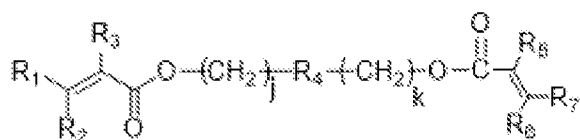
4、根据权利要求1所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物是伯醇。

10 5、根据权利要求1所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物选自组合：全氟己基乙醇、全氟丁基乙醇中的一种或多种。

6、根据权利要求1所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物是全氟己基乙醇。

15 7、根据权利要求1所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物是全氟丁基乙醇。

8、根据权利要求1-7任一所述的疏水性表面涂层，其中所述反应气体原料中还包括一交联剂，所述交联剂具有如下结构式：



20 其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  选自氢、烷基、芳基、卤素、卤代烷基、卤代芳基；j、k 为 0-10 的整数且不能同时为 0； $R_4$  是键、-CO-、-COO-、芳亚基、脂环烷亚基、羟基取代的脂肪烷基亚基。

9、根据权利要求1-7任一所述的疏水性表面涂层，其中所述反应气体原料中还包括一交联剂，所述交联剂是含有酯基、醚、环氧基、氰基的多官能团化合物。

25 10、根据权利要求1-7任一所述的疏水性表面涂层，其中所述反应气体原料中还包括一交联剂，所述交联剂选自组合：甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基乙烯基二甲氧基硅烷、恩布酯中的一种或多种。

11、根据权利要求 1-7 任一所述的疏水性表面涂层，其中在制备所述疏水性表面涂层时，先通入一等离子体源气体，用于激活所述反应气体原料的化学沉积反应。

12、根据权利要求 11 所述的疏水性表面涂层，其中所述等离子体源气体选自：惰性气体中的一种或多种。

13、一疏水性表面涂层的制备方法，其特征在于，包括步骤：向一等离子体装置的反应腔室中通入一种或多种氟化醇化合物反应气体原料，在所述等离子体装置中的一基体表面进行等离子体增强化学气相沉积形成疏水性表面涂层。

14、根据权利要求 13 所述的一疏水性表面涂层的制备方法，其中所述氟化醇化合物具有结构式： $C_nF_{2n+1}-C_mH_{2m}-OH$ ，其中  $n$  为 1-8 的整数， $m$  为 2-3 的整数。

15、根据权利要求 13 所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中所述氟化醇化合物反应中存在亚甲基弱位点。

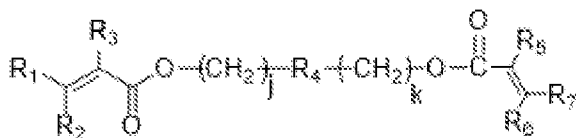
16、根据权利要求 13 所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中所述氟化醇化合物是伯醇。

17、根据权利要求 13 所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中所述氟化醇化合物选自组合：全氟己基乙醇、全氟丁基乙醇中的一种或多种。

18、根据权利要求 13 所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中所述氟化醇化合物是全氟己基乙醇。

19、根据权利要求 13 所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中所述氟化醇化合物是全氟丁基乙醇。

20、根据权利要求 13-19 任一所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中还包括步骤：在所述等离子体装置中通入一交联剂，以沉积形成所述疏水性表面涂层，所述交联剂具有如下结构式：



其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  选自氢、烷基、芳基、卤素、卤代烷基、卤代芳基； $j$ 、 $k$  为 0-10 的整数且不能同时为 0； $R_4$  是键、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、芳亚基、脂环烷亚基、羟基取代的脂肪烷基亚基。

21、根据权利要求 13-19 任一所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中还包括步骤：在所述等离子体装置中通入一交联剂，以沉积形成所述疏水性表面涂层，所述交联剂是含有酯基、醚、环氧基、氰基的多官能团化合物。

22、根据权利要求 13-19 任一所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中还包括步骤：在所述等离子体装置中通入一交联剂，以沉积形成所述疏水性表面涂层，所述交联剂选自组合：甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、1,2-环氧-4-乙基环己烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基乙基二甲氧基硅烷、恩布酯中的一种或多种。

23、根据权利要求 13-19 任一所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中包括步骤：在通入所述反应气体原料之前，先通入一等离子体源气体，用于激活所述反应气体原料的化学沉积反应。

24、根据权利要求 23 所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中所述等离子体源气体选自：惰性气体中的一种或多种。

25、根据权利要求 13-19 任一所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中所述等离子体装置的工作功率范围为 1~500w。

26、一疏水性表面涂层，其特征在于，其以一种或多种氟化醇化合物为反应气体原料，通过等离子体增强化学气相沉积方法在一基体表面形成，所述氟化醇化合物具有结构式： $\text{OH-C}_n\text{H}_m\text{F}_{2n+1-m}$ ，其中  $n > m+1$ 。

27、根据权利要求 26 所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物选自组合：全氟己基乙醇、全氟丁基乙醇、全氟丁基丙醇、全氟己基丙醇、1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-十一碳氟-己-1-醇、3-(二氟甲基)-2,3,4,4,4-五氟-2-(三氟甲基)-丁-1-醇中的一种或多种中的一种或多种。

28、根据权利要求 26 所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物是全氟丁基乙醇。

29、根据权利要求 26 所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物是全氟己基乙醇。

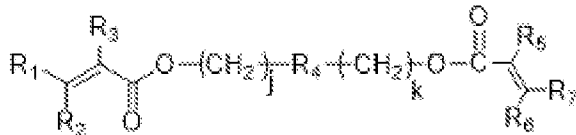
30、根据权利要求 26 所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物是全氟丁基丙醇。

31、根据权利要求 26 所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物是全氟己基丙醇。

32、根据权利要求 26 所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物是 1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-十一碳氟-己-1-醇。

33、根据权利要求 26 所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物是 3-(二氟甲基)-2,3,4,4,4-五氟-2-(三氟甲基)-丁-1-醇。

5 34、根据权利要求 26-33 任一所述的疏水性表面涂层，其中所述反应气体原料中还包括一交联剂，所述交联剂具有如下结构式：



其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  选自氢、烷基、芳基、卤素、卤代烷基、卤代芳基； $j$ 、 $k$  为 0-10 的整数且不能同时为 0； $R_4$  是键、-CO-、-COO-、芳亚基、脂环烷亚基、羟基取代的脂肪烷基亚基。

10 35、根据权利要求 26-33 任一所述的疏水性表面涂层，其中所述反应气体原料中还包括一交联剂，所述交联剂是含有酯基、醚、环氧基、氰基的多官能团化合物。

36、根据权利要求 26-33 任一所述的疏水性表面涂层，其中所述反应气体原料中还包括一交联剂，所述交联剂选自组合：甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基乙烯基二甲氧基硅烷、恩布酯中的一种或多种。

37、根据权利要求 26-33 任一所述的疏水性表面涂层，其中在制备所述疏水性表面涂层时，先通入一等离子体源气体，用于激活所述反应气体原料的化学沉积反应。

20 38、根据权利要求 37 所述的疏水性表面涂层，其中所述等离子体源气体选自：惰性气体中的一种或多种。

39、根据权利要求 26-33 任一所述的疏水性表面涂层，其中所述基体是玻璃基板。

40、一疏水性表面涂层的制备方法，其特征在于，包括步骤：向一等离子体装置的反应腔室中通入一种或多种氟化醇化合物反应气体原料，在所述等离子体装置中的一基体表面进行等离子体增强化学气相沉积形成疏水性表面涂层，所述氟化醇化合物具有结构式： $\text{OH-C}_n\text{H}_m\text{F}_{2n+1-m}$ ，其中  $n > m+1$ 。

41、根据权利要求 40 所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中所述氟化醇化合物选自组合：全氟己基乙醇、全氟丁基乙醇、全氟丁基丙醇、全氟己基丙醇、1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-十一碳氟-己-1-醇、3-(二氟甲基)-2,3,4,4,4-五氟-2-(三氟甲基)-丁-1-醇中的一种或多种。

5 42、根据权利要求 40 所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中所述氟化醇化合物是全氟丁基乙醇。

43、根据权利要求 40 所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中所述氟化醇化合物是全氟己基乙醇。

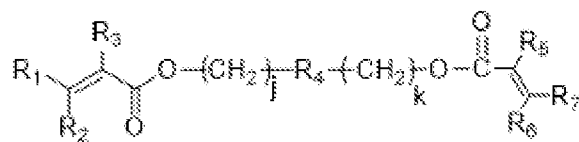
44、根据权利要求 40 所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中所述氟化醇化合物是全氟丁基丙醇。

45、根据权利要求 40 所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中所述氟化醇化合物是全氟己基丙醇。

46、根据权利要求 40 所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中所述氟化醇化合物是 1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-十一碳氟-己-1-醇。

15 47、根据权利要求 26 所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中所述氟化醇化合物是 3-(二氟甲基)-2,3,4,4,4-五氟-2-(三氟甲基)-丁-1-醇。

48、根据权利要求 40-47 任一所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中还包括步骤：在所述等离子体装置中通入一交联剂，以沉积形成所述疏水性表面涂层，所述交联剂具有如下结构式：



20 其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  选自氢、烷基、芳基、卤素、卤代烷基、卤代芳基； $j$ 、 $k$  为 0-10 的整数且不能同时为 0； $R_4$  是键、-CO-、-COO-、芳亚基、脂环烷亚基、羟基取代的脂肪烷基亚基。

49、根据权利要求 40-47 任一所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中还包括步骤：在所述等离子体装置中通入一交联剂，以沉积形成所述疏水性表面涂层，所述交联剂是含有酯基、醚、环氧基、氰基的多官能团化合物。

50、根据权利要求 40-47 任一所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中还包括步骤：在所述等离子体装置中通入一交联剂，以沉积形成所述疏水性表面涂层，

所述交联剂选自组合：甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基乙烯基二甲氧基硅烷、恩布酯中的一种或多种。

51、根据权利要求 40-47 任一所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中包括  
5 步骤：在通入所述反应气体原料之前，先通入一等离子体源气体，用于激活所述反应气体原料的化学沉积反应。

52、根据权利要求 51 所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中所述等离子体源气体选自：惰性气体中的一种或多种。

53、根据权利要求 40-47 任一所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中所述  
10 等离子体装置的工作功率范围为 1~500w。

54、根据权利要求 40-47 任一所述的疏水性表面涂层的制备方法，其中所述基体是玻璃基板。

55、一疏水性表面涂层，其特征在于，所述疏水性表面涂层以一种或多种氟化醇化合物为反应气体原料，通过等离子体增强化学气相沉积方法在一基板表面形成，所述氟化醇化合物具有结构式： $\text{OH}-\text{C}_n\text{H}_m\text{F}_{2n+1-m}$ ，其中  $n > m+1$ ，其中  
15 在等离子体作用下，所述基板的表面形成硅羟基。

56、根据权利要求 55 所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物选自组合：全氟己基乙醇、全氟丁基乙醇、全氟丁基丙醇、全氟己基丙醇、1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-十一碳氟-己-1-醇、3-(二氟甲基)-2,3,4,4,4-五氟-2-(三氟甲  
20 基)-丁-1-醇中的一种或多种中的一种或多种。

57、根据权利要求 55 所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物是全氟丁基乙醇。

58、根据权利要求 55 所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物是全氟己基乙醇。

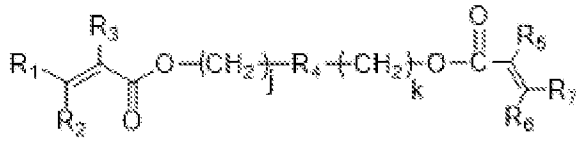
25 59、根据权利要求 55 所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物是全氟丁基丙醇。

60、根据权利要求 55 所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物是全氟己基丙醇。

61、根据权利要求 55 所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物是  
30 1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-十一碳氟-己-1-醇。

62、根据权利要求 55 所述的疏水性表面涂层，其中所述氟化醇化合物是 3-(二氟甲基)-2,3,4,4,4-五氟-2-(三氟甲基)-丁-1-醇。

63、根据权利要求 55-62 任一所述的疏水性表面涂层，其中所述反应气体原料中还包括一交联剂，所述交联剂具有如下结构式：



5 其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  选自氢、烷基、芳基、卤素、卤代烷基、卤代芳基； $j$ 、 $k$  为 0-10 的整数且不能同时为 0； $R_4$  是键、-CO-、-COO-、芳亚基、脂环烷亚基、羟基取代的脂肪烷基亚基。

64、根据权利要求 55-62 任一所述的疏水性表面涂层，其中所述反应气体原料中还包括一交联剂，所述交联剂是含有酯基、醚、环氧基、氰基的多官能团化合物。  
10

65、根据权利要求 55-62 任一所述的疏水性表面涂层，其中所述反应气体原料中还包括一交联剂，所述交联剂选自组合：甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基乙烯基二甲氧基硅烷、恩布酯中的一种或多种。

15 66、根据权利要求 55-62 任一所述的疏水性表面涂层，其中在制备所述疏水性表面涂层时，先通入一等离子体源气体，用于激活所述反应气体原料的化学沉积反应。

67、根据权利要求 66 所述的疏水性表面涂层，其中所述等离子体源气体选自：惰性气体中的一种或多种。

20 68、根据权利要求 55-62 任一所述的疏水性表面涂层，其中所述基体是玻璃基板。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/096722

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C09D 201/04(2006.01)i; B05D 1/00(2006.01)i; C23C 16/44(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D, B05D, C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI; CNABS; CNKI: 疏水, 憎水, 耐水, 防水, 氟, 醇, 羟基, 等离子体, 化学气相沉积, hydrophobic, waterproof, fluoro, alcohol, hydroxy, plasma, chemical vapor deposition

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| PX        | CN 110665768 A (JIANGSU FAVORED NANOTECHNOLOGY CO., LTD.) 10 January 2020 (2020-01-10)<br>description, paragraphs 9-69    | 1-68                  |
| Y         | CN 107058979 A (WUXI RONGJIAN HARDWARE TOOL CO., LTD.) 18 August 2017 (2017-08-18)<br>description, paragraphs 5-54        | 1-68                  |
| Y         | CN 102797166 A (HUAFON MICROFIBRE (SHANGHAI) CO., LTD.) 28 November 2012 (2012-11-28)<br>description, paragraphs 6-27     | 1-68                  |
| Y         | CN 106835043 A (NATIONAL CENTER FOR NANOSCIENCE AND TECHNOLOGY) 13 June 2017 (2017-06-13)<br>description, paragraphs 8-60 | 1-68                  |
| A         | CN 1990899 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 04 July 2007 (2007-07-04)<br>entire document                      | 1-68                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&amp;” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 September 2020

Date of mailing of the international search report

16 September 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

**China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)**  
**No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088**  
**China**

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2020/096722****C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                         | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | CN 103097474 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 08 May 2013<br>(2013-05-08)<br>entire document           | 1-68                  |
| A         | CN 107428972 A (PPG INDUSTRIES OHIO INC.) 01 December 2017 (2017-12-01)<br>entire document                 | 1-68                  |
| A         | US 2005089803 A1 (SCANDINAVIAN MICRO BIODEVICES AS et.al) 28 April 2005<br>(2005-04-28)<br>entire document | 1-68                  |
| A         | US 2014178641 A1 (GENERAL ELECTRIC CO.) 26 June 2014 (2014-06-26)<br>entire document                       | 1-68                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2020/096722**

| Patent document<br>cited in search report |            |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |              |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|------------|----|--------------------------------------|-------------------------|--------------|----|--------------------------------------|
| CN                                        | 110665768  | A  | 10 January 2020                      | CN                      | 111303673    | A  | 19 June 2020                         |
| CN                                        | 107058979  | A  | 18 August 2017                       | KR                      | 20190094232  | A  | 12 August 2019                       |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 3569733      | A4 | 19 February 2020                     |
|                                           |            |    |                                      | CN                      | 107058979    | B  | 11 May 2018                          |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 2018133237   | A1 | 26 July 2018                         |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | 2020509220   | A  | 26 March 2020                        |
|                                           |            |    |                                      | BR                      | 112019010010 | A2 | 20 August 2019                       |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 3569733      | A1 | 20 November 2019                     |
| CN                                        | 102797166  | A  | 28 November 2012                     | CN                      | 102797166    | B  | 22 January 2014                      |
| CN                                        | 106835043  | A  | 13 June 2017                         | CN                      | 106835043    | B  | 10 September 2019                    |
| CN                                        | 1990899    | A  | 04 July 2007                         | CN                      | 100494472    | C  | 03 June 2009                         |
| CN                                        | 103097474  | A  | 08 May 2013                          | US                      | 2011319546   | A1 | 29 December 2011                     |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | 5715692      | B2 | 13 May 2015                          |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 2011163485   | A1 | 29 December 2011                     |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 2585548      | A1 | 01 May 2013                          |
|                                           |            |    |                                      | CN                      | 103097474    | B  | 25 November 2015                     |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | 2013531718   | A  | 08 August 2013                       |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 8664323      | B2 | 04 March 2014                        |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 2585548      | B1 | 14 May 2014                          |
| CN                                        | 107428972  | A  | 01 December 2017                     | US                      | 2016376025   | A1 | 29 December 2016                     |
|                                           |            |    |                                      | KR                      | 102014012    | B1 | 23 August 2019                       |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 2016160061   | A1 | 06 October 2016                      |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 3277500      | A1 | 07 February 2018                     |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 10442549     | B2 | 15 October 2019                      |
|                                           |            |    |                                      | KR                      | 20170133472  | A  | 05 December 2017                     |
| US                                        | 2005089803 | A1 | 28 April 2005                        | AU                      | 2002302356   | A1 | 03 December 2002                     |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | 2004532330   | A  | 21 October 2004                      |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 02095497     | A3 | 25 March 2004                        |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 1423756      | A2 | 02 June 2004                         |
|                                           |            |    |                                      | DE                      | 02729921     | T1 | 13 January 2005                      |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 02095497     | A2 | 28 November 2002                     |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 1260863      | A1 | 27 November 2002                     |
|                                           |            |    |                                      | CA                      | 2448386      | A1 | 28 November 2002                     |
| US                                        | 2014178641 | A1 | 26 June 2014                         | None                    |              |    |                                      |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/096722

## A. 主题的分类

C09D 201/04(2006.01)i; B05D 1/00(2006.01)i; C23C 16/44(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

## B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C09D, B05D, C23C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

DWPI; CNABS; CNKI: 疏水, 憎水, 耐水, 防水, 氟, 醇, 羟基, 等离子体, 化学气相沉积, hydrophobic, waterproof, fluoro, alcohol, hydroxy, plasma, chemical vapor deposition

## C. 相关文件

| 类 型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落                                                           | 相关的权利要求 |
|------|-----------------------------------------------------------------------------|---------|
| PX   | CN 110665768 A (江苏菲沃泰纳米科技有限公司) 2020年 1月 10日 (2020 - 01 - 10)<br>说明书第9-69段   | 1-68    |
| Y    | CN 107058979 A (无锡荣坚五金工具有限公司) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18)<br>说明书第5-54段    | 1-68    |
| Y    | CN 102797166 A (上海华峰超纤材料股份有限公司) 2012年 11月 28日 (2012 - 11 - 28)<br>说明书第6-27段 | 1-68    |
| Y    | CN 106835043 A (国家纳米科学中心) 2017年 6月 13日 (2017 - 06 - 13)<br>说明书第8-60段        | 1-68    |
| A    | CN 1990899 A (财团法人工业技术研究院) 2007年 7月 4日 (2007 - 07 - 04)<br>全文               | 1-68    |
| A    | CN 103097474 A (3M创新有限公司) 2013年 5月 8日 (2013 - 05 - 08)<br>全文                | 1-68    |
| A    | CN 107428972 A (PPG工业俄亥俄公司) 2017年 12月 1日 (2017 - 12 - 01)<br>全文             | 1-68    |

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

\* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&amp;” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2020年 9月 8日

国际检索报告邮寄日期

2020年 9月 16日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

于佳

电话号码 010-62084941

| C. 相关文件 |                                                                                                  |         |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 类 型*    | 引用文件，必要时，指明相关段落                                                                                  | 相关的权利要求 |
| A       | US 2005089803 A1 (SCANDINAVIAN MICRO BIODEVICES AS et.al) 2005年 4月 28日<br>(2005 - 04 - 28)<br>全文 | 1-68    |
| A       | US 2014178641 A1 (GENERAL ELECTRIC CO) 2014年 6月 26日 (2014 - 06 - 26)<br>全文                       | 1-68    |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/096722

| 检索报告引用的专利文件 |            |    | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 |              |    | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|------------|----|----------------|------|--------------|----|----------------|
| CN          | 110665768  | A  | 2020年 1月 10日   | CN   | 111303673    | A  | 2020年 6月 19日   |
| CN          | 107058979  | A  | 2017年 8月 18日   | KR   | 20190094232  | A  | 2019年 8月 12日   |
|             |            |    |                | EP   | 3569733      | A4 | 2020年 2月 19日   |
|             |            |    |                | CN   | 107058979    | B  | 2018年 5月 11日   |
|             |            |    |                | WO   | 2018133237   | A1 | 2018年 7月 26日   |
|             |            |    |                | JP   | 2020509220   | A  | 2020年 3月 26日   |
|             |            |    |                | BR   | 112019010010 | A2 | 2019年 8月 20日   |
|             |            |    |                | EP   | 3569733      | A1 | 2019年 11月 20日  |
| CN          | 102797166  | A  | 2012年 11月 28日  | CN   | 102797166    | B  | 2014年 1月 22日   |
| CN          | 106835043  | A  | 2017年 6月 13日   | CN   | 106835043    | B  | 2019年 9月 10日   |
| CN          | 1990899    | A  | 2007年 7月 4日    | CN   | 100494472    | C  | 2009年 6月 3日    |
| CN          | 103097474  | A  | 2013年 5月 8日    | US   | 2011319546   | A1 | 2011年 12月 29日  |
|             |            |    |                | JP   | 5715692      | B2 | 2015年 5月 13日   |
|             |            |    |                | WO   | 2011163485   | A1 | 2011年 12月 29日  |
|             |            |    |                | EP   | 2585548      | A1 | 2013年 5月 1日    |
|             |            |    |                | CN   | 103097474    | B  | 2015年 11月 25日  |
|             |            |    |                | JP   | 2013531718   | A  | 2013年 8月 8日    |
|             |            |    |                | US   | 8664323      | B2 | 2014年 3月 4日    |
|             |            |    |                | EP   | 2585548      | B1 | 2014年 5月 14日   |
| CN          | 107428972  | A  | 2017年 12月 1日   | US   | 2016376025   | A1 | 2016年 12月 29日  |
|             |            |    |                | KR   | 102014012    | B1 | 2019年 8月 23日   |
|             |            |    |                | WO   | 2016160061   | A1 | 2016年 10月 6日   |
|             |            |    |                | EP   | 3277500      | A1 | 2018年 2月 7日    |
|             |            |    |                | US   | 10442549     | B2 | 2019年 10月 15日  |
|             |            |    |                | KR   | 20170133472  | A  | 2017年 12月 5日   |
| US          | 2005089803 | A1 | 2005年 4月 28日   | AU   | 2002302356   | A1 | 2002年 12月 3日   |
|             |            |    |                | JP   | 2004532330   | A  | 2004年 10月 21日  |
|             |            |    |                | WO   | 02095497     | A3 | 2004年 3月 25日   |
|             |            |    |                | EP   | 1423756      | A2 | 2004年 6月 2日    |
|             |            |    |                | DE   | 02729921     | T1 | 2005年 1月 13日   |
|             |            |    |                | WO   | 02095497     | A2 | 2002年 11月 28日  |
|             |            |    |                | EP   | 1260863      | A1 | 2002年 11月 27日  |
|             |            |    |                | CA   | 2448386      | A1 | 2002年 11月 28日  |
| US          | 2014178641 | A1 | 2014年 6月 26日   | 无    |              |    |                |