



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103443211 B

(45)授权公告日 2016.12.14

(21)申请号 201280013664.0

(22)申请日 2012.03.05

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103443211 A

(43)申请公布日 2013.12.11

(30)优先权数据
61/452,430 2011.03.14 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.09.16

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/027717 2012.03.05

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/125324 EN 2012.09.20

(73)专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 余大华 莫塞斯·M·大卫
卡尔克·C·旺

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219
代理人 张爽 郭国清

(51)Int.Cl.
G02B 1/11(2015.01)
C09D 5/00(2006.01)

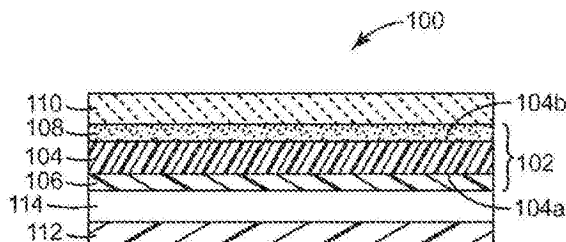
(56)对比文件
WO 2010/078071 A1,2010.07.08,
US 2004/0071937 A1,2004.04.15,
WO 2010/078306 A2,2010.07.08,
审查员 鲁慧

权利要求书1页 说明书23页 附图4页

(54)发明名称
纳米结构化制品

(57)摘要

本发明涉及一种制品,所述制品包括基材和其主表面上的第一层,其中所述第一层具有无规的第一纳米结构化表面,并且其中所述第一层具有至多0.5微米的平均厚度。所述制品的实施例可用于例如显示应用(如,液晶显示器(LCD)、发光二极管(LED)显示器或等离子体显示器);光提取;电磁干扰(EMI)屏蔽;眼科透镜;面罩透镜或薄膜;窗膜;针对构造应用的抗反射;和构造应用或交通指示牌。



1. 一种制品,其包括具有第一主表面和大致相背对的第二主表面的基材和在所述第一主表面上的第一层,其中所述第一层包括基质和纳米级分散相,且具有无规的第一纳米结构化各向异性表面,其中所述无规的第一纳米结构化各向异性表面包含具有至少5:1的高宽比的纳米特征,其中所述纳米特征的大部分被所述纳米级分散相覆盖,其中所述纳米特征垂直于所述第一主表面,其中所述第一层具有至多0.5微米的平均厚度,并且所述第一层本身的所述无规的第一纳米结构化各向异性表面在可见光范围内具有小于1%的反射百分率。

2. 根据权利要求1所述的制品,其中所述基质为聚合物基质。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的制品,其中所述第一层具有至多0.15微米的平均厚度。

4. 根据权利要求1或2所述的制品,所述制品还包括设置在所述基材的所述第一主表面和所述第一层之间的功能层,其中所述功能层为透明导电层或气体阻挡层中的至少一者。

5. 根据权利要求1或2所述的制品,所述制品还包括设置在所述无规的第一纳米结构化表面上的功能层,其中所述功能层为透明导电层或气体阻挡层中的至少一者。

6. 根据权利要求1或2所述的制品,所述制品还包括在所述基材的所述第二主表面上的第二层,其中所述第二层具有无规的纳米结构化表面,并且其中所述第二层具有至多0.5微米的平均厚度。

7. 根据权利要求6所述的制品,所述制品还包括设置在所述基材的所述第二主表面和所述第二层之间的功能层,其中所述功能层为透明导电层或气体阻挡层中的至少一者。

8. 根据权利要求6所述的制品,所述制品还包括设置在所述无规的第二纳米结构化表面上的功能层,其中所述功能层为透明导电层或气体阻挡层中的至少一者。

纳米结构化制品

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2011年3月14日提交的美国临时专利申请第61/452430号的权益,该专利申请的公开内容以引用方式全文并入本文。

背景技术

[0003] 当光从一种介质传播到另一种介质时,某一部分光被这两种介质之间的界面反射。例如,透光塑料基材上闪耀的光中通常约4-5%在顶部表面处被反射。

[0004] 已经采用了一些不同方法来降低聚合物材料的反射。一种方法是采用抗反射涂层例如由透明薄膜结构组成的多层反射涂层来减少反射,所述多层反射涂层中具有折射率极不相同的交替的层。然而,难以使用多层抗反射涂层技术实现宽带抗反射。

[0005] 另一种方法涉及使用亚波长表面结构(如,亚波长级表面光栅)用于宽带抗反射。用于产生亚波长表面结构的方法(例如通过光刻)往往相当复杂且昂贵。另外,要使用亚波长级表面光栅自卷对卷处理获得一致的具有最小化的高阶衍射的低反射宽带抗反射是具有挑战性的。需要提供高性能、低干涉条纹的解决方案,所述解决方案还具有相对低的反射(即,在可见范围上的平均反射低于0.5%)、低的双折射(即,具有小于200nm的光学延迟值)和抗反射特性。

发明内容

[0006] 在一个方面,本发明描述了一种制品,所述制品包括具有第一主表面和大致相背对的第二主表面的基材和在所述第一主表面上的第一层,其中所述第一层具有无规的第一纳米结构化表面,并且其中所述第一层的平均厚度为至多0.5微米(在一些实施例中,至多0.4微米、0.3微米、0.25微米、0.2微米、0.15微米、0.1微米或甚至至多0.075微米)。

[0007] 在一些实施例中,本文所述制品在所述第一层和基材的第一主表面之间显示出干涉条纹外观,其中如果第一层的厚度为1.25微米,那么与相同的制品相比,所述干涉条纹外观会减少至少50%(在一些实施例中,至少75%)。

[0008] 任选地是,本文所述制品还包括设置在基材的第一主表面与所述第一层之间的功能层(即,透明导电层或气体阻挡层中的至少一者)。任选地是,本文所述制品还包括设置在所述无规的第一纳米结构化表面上的功能层(即,透明导电层或气体阻挡层中的至少一者)。

[0009] 任选地是,本文所述制品还包括在基材的第二主表面上的第二层,其中所述第二层具有无规的纳米结构化表面。任选地是,本文所述制品还包括设置在基材的第二主表面与所述第二层之间的功能层(即,透明导电层或气体阻挡层中的至少一者)。任选地是,本文所述制品还包括设置在所述无规的第二纳米结构化表面上的功能层(即,透明导电层或气体阻挡层中的至少一者)。

[0010] 本文所述的无规的纳米结构化制品可用来产生高性能、低条纹、抗反射的光学制品。当在无规的纳米结构化表面上设置了功能层(即,透明导电层或气体阻挡层中的至少一

者)时,纳米结构化制品也可用来使干涉条纹和从基材通过纳米结构化表面层进入功能层中(反之亦然)的界面反射最小化,以大大提高光学性能。

[0011] 本文所述制品的实施例可用于许多应用,包括显示应用(如,液晶显示器(LCD)、发光二极管(LED)显示器或等离子体显示器);光提取;电磁干扰(EMI)屏蔽、眼科透镜;面罩透镜或薄膜;窗膜;针对构造应用的抗反射;和构造应用或交通指示牌。本文所述纳米结构化制品还可用于太阳能应用(如,太阳膜)。它们可例如用作太阳热能热液体/空气加热面板或任何太阳能吸收装置的前表面;用于具有附加纳米级表面结构的微观圆柱或宏观圆柱的太阳能吸热表面;用于由非晶硅光伏电池或CIGS光伏电池制成的柔性太阳能光伏电池的前表面;以及用于施加在柔性光伏电池顶部上的薄膜的前表面。

附图说明

[0012] 图1为本发明中可用的涂布设备的第一局部透视图;

[0013] 图2为从不同的有利位置截取的图1的设备的第二局部透视图;

[0014] 图3为从其含气室移除的涂布设备的另一个实施例的局部透视图;

[0015] 图4为从不同的有利位置截取的图3的设备的第二透视图;和

[0016] 图5为使用本文所述的示例性低条纹纳米结构化抗反射制品的显示器的示意性剖视图。

具体实施方式

[0017] 示例性的基材包括聚合物基材、玻璃基材或窗以及功能器件(如,有机发光二极管(OLED)、显示器、和光伏器件)。通常,基材厚度为在约12.7微米(0.0005英寸)至约762微米(0.03英寸)范围内,但其他厚度可能也是可用的。

[0018] 用于基材的示例性聚合物材料包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯乙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、热塑性聚氨酯、聚酯酸乙烯酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯、聚酯、聚乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚萘二甲酸乙二醇酯、苯乙烯丙烯腈、有机硅-聚草酰胺聚合物、含氟聚合物、三乙酸纤维素、环状烯烃共聚物、和热塑性弹性体。对于需要良好的机械强度和尺寸稳定性的应用而言,半结晶性聚合物(如,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET))可能是特别可取的。对于其他光学膜应用而言,低双折射聚合物基材例如三乙酸纤维素、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚碳酸酯、和环状烯烃共聚物可能是特别可取的,以最大限度地减少或避免取向诱导的偏振或是与其他光学部件例如偏振器、电磁干扰或光学显示器件中的传导性触摸功能层的二向色干涉作用。

[0019] 聚合物基材可例如通过熔融挤出流延、熔融挤出压延、熔融挤出加双轴拉伸、吹膜过程、以及溶剂流延任选地加双轴拉伸来形成。在一些实施例中,基材是高度透明的(即,在可见光谱中的透射比为至少90%),具有低雾度(如,小于1%)和低双折射(如,光学延迟量为小于50纳米)。在一些实施例中,基材具有微结构化表面或填料以提供朦胧的或弥散的外观。

[0020] 任选地是,基材为偏振器(如,反射型偏振器或吸收型偏振器)。可使用多种偏振膜作为基材,包括例如由全部为双折射光学层、一些为双折射光学层、或全部为各向同性光学层中的一些组合组成的多层光学膜。多层光学膜可具有十或以下的层、数百层或甚至数千

层。示例性多层偏振膜包括广泛用于例如液晶显示器装置的应用以在显示面板处提高亮度和/或减轻眩光的那些。偏振膜还可以是用于太阳镜中以减轻光强度和眩光的类型。偏振膜可以包括偏振膜、反射型偏振膜、吸收型偏振膜、漫射膜、增亮膜、转向膜、反射镜膜、或其组合。示例性的反射型偏振膜包括以下文献中报道的那些：美国专利第5,825,543号(Ouderkirk等人)、第5,867,316号(Carlson等人)、第5,882,774号(Jonza等人)、第6,352,761B1号(Hebrink等人)、第6,368,699B1号(Gilbert等人)和第6,927,900B2号(Liu等人)、美国专利申请公开第2006/0084780A1号(Hebrink等人)和第2001/0013668A1号(Neavin等人)以及PCT公开第W095/17303号(Ouderkirk等人)、第W095/17691号(Ouderkirk等人)、第W095/17692号(Ouderkirk等人)、第W095/17699号(Ouderkirk等人)、第W096/19347号(Jonza等人)、第W097/01440号(Gilbert等人)、第W099/36248号(Neavin等人)和第W099/36262号(Hebrink等人),这些文献的公开内容以引用方式并入本文。示例性的反射型偏振膜还包括可以商品名“VIKUITI DUAL BRIGHTNESS ENHANCED FILM (DBEF)”、“VIKUITI BRIGHTNESS ENHANCED FILM(BEF)”、“VIKUITI DIFFUSE REFLECTIVE POLARIZER FILM (DRPF)”、“VIKUITI ENHANCED SPECULAR REFLECTOR(ESR)”和“ADVANCED POLARIZER FILM (APF)”自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)商购获得的那些。示例性的吸收型偏振膜可例如以商品名“LLC2-5518SF”自日本东京的三立子公司(Sanritz Corp., Tokyo, Japan)商购获得。

[0021] 光学膜可具有至少一个非光学层(即,不显著参与测定光学膜的光学性质的一个或多个层)。可使用非光学层以例如赋予或改善力学、化学或光学性质;耐撕裂或穿刺性;耐候性;或耐溶剂性。

[0022] 示例性的玻璃基材包括玻璃片(如,钠钙玻璃)例如通过在熔融金属床上漂浮熔融玻璃所制得的那些。在一些实施例中(如,对于建筑和汽车应用),可能有利的是在玻璃的表面上包含低辐射率(low-E)涂层以改善玻璃的能量效率。在一些实施例中其他涂层也可能是可取的,以提高玻璃的电光性质、催化性质或传导性质。

[0023] 通常,本文所述纳米结构化制品包含基质(即,连续相)和所述基质中的纳米级分散相。对于纳米级分散相,所述大小是指纳米级分散相的最小尺寸为小于约100nm。基质可包括(例如)聚合物材料、液态树脂、无机材料,或合金或固溶体(包括可混溶聚合物)。基质可包含例如交联材料(如,通过交联可交联材料多(甲基)丙烯酸酯、聚酯、环氧树脂、含氟聚合物、氨基甲酸酯或硅氧烷(包括它们的共混物或共聚物)中的至少一种制得的交联材料)或热塑性材料(如,聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、尼龙、硅氧烷、含氟聚合物、氨基甲酸酯、环状烯烃共聚物、三乙酸纤维素或二丙烯酸纤维素(包括它们的共混物或共聚物)中的至少一种)。其他基质材料可以包括氧化硅或碳化钨中的至少一种。

[0024] 可用的聚合物材料包括热塑性材料和热固性树脂。合适的热塑性材料包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯乙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、热塑性聚氨酯、聚醋酸乙烯酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯、聚酯、聚乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚萘二甲酸乙二醇酯、苯乙烯丙烯腈、有机硅-聚草酰胺聚合物、三乙酸纤维素、含氟聚合物、环状烯烃共聚物和热塑性弹性体。

[0025] 合适的热固性树脂包括烯丙树脂(包括(甲基)丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯和聚醚丙烯酸酯)、环氧树脂、热固性聚氨酯和有机硅或

聚硅氧烷。这些树脂可由包含相应的单体或低聚物的可聚合组合物的反应产物形成。

[0026] 在一个实施例中,所述可聚合组合物包含至少一种单体或低聚(甲基)丙烯酸酯,优选氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。通常,单体或低聚(甲基)丙烯酸酯为多(甲基)丙烯酸酯。术语“(甲基)丙烯酸酯”用于指代丙烯酸和甲基丙烯酸的酯,并且与通常指代(甲基)丙烯酸酯聚合物的“聚(甲基)丙烯酸酯”相对比,“多(甲基)丙烯酸酯”是指包含不止一个(甲基)丙烯酸酯基团的分子。最常见的是,多(甲基)丙烯酸酯为二(甲基)丙烯酸酯,但也可以考虑例如采用三(甲基)丙烯酸酯和四(甲基)丙烯酸酯。

[0027] 合适的单体或低聚(甲基)丙烯酸酯包括(甲基)丙烯酸烷基酯,例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸1-丙酯和(甲基)丙烯酸叔丁酯。丙烯酸酯可包括(甲基)丙烯酸的(氟代)烷基酯单体,所述单体被部分或完全氟化(如,(甲基)丙烯酸三氟乙酯)。

[0028] 市售的多(甲基)丙烯酸酯树脂的例子包括例如可以商品名“DIABEAM”得自日本东京的三菱丽阳株式会社(Mitsubishi Rayon Co.,Ltd.,Tokyo,Japan)的那些;可以商品名“DINACOL”得自纽约州纽约市的长濑公司(Nagase&Company,Ltd.,New York,NY)的那些;可以商品名“NK ESTER”得自日本和歌山的新中村化学工业株式会社(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.,Wakayama,Japan)的那些;可以商品名“UNIDIC”得自日本东京的大日本油墨化学公司(Dainippon Ink &Chemicals,Inc,Tokyo,Japan)的那些;可以商品名“ARONIX”得自日本东京的日本东亚合成株式会社(Toagosei Co.,Ltd.,Tokyo,Japan)的那些;可以商品名“BLENMER”得自纽约州怀特普莱恩斯市的NOF公司(NOF Corp.,White Plains,NY)那些;可以商品名“KAYARAD”得自日本东京的日本化药株式会社(Nippon Kayaku Co.,Ltd.,Tokyo,Japan)的那些;以及可以商品名“LIGHT ESTER”和“LIGHT ACRYLATE”得自日本大阪的共荣社化学株式会社(Kyoeisha Chemical Co.,Ltd.,Osaka,Japan)的那些。

[0029] 低聚氨基甲酸酯多(甲基)丙烯酸酯可例如以商品名“PHOTOMER6000Series”(如,“PHOTOMER6010”和“PHOTOMER6020”)和“CN900Series”(如,“CN966B85”、“CN964”和“CN972”)自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer,Exton,PA)商购获得。低聚氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯还可例如以商品名“EBECRYL8402”、“EBECRYL8807”和“EBECRYL4827”得自新泽西州伍德兰帕克的氰特工业公司(Cytec Industries Inc.,Woodland Park,NJ)。低聚氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯还可通过式OCN-R₃-NCO的亚烷基或芳族二异氰酸酯与多元醇的初始反应来制备。通常,多元醇为式HO-R₄-OH的二醇,其中R₃为C₂-100亚烷基或亚芳基基团并且R₄为C₂-100亚烷基基团。然后,中间产物为聚氨酯二醇二异氰酸酯,其随后可与羟烷基(甲基)丙烯酸酯发生反应。合适的二异氰酸酯包括2,2,4-三甲基己烯二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯。通常优选亚烷基二异氰酸酯。这种类型的特别优选的化合物可由2,2,4-三甲基己烯二异氰酸酯、聚(己内酯)二醇和2-羟乙基甲基丙烯酸酯制备。在至少某些情况下,聚氨酯(甲基)丙烯酸酯优选地为脂族的。

[0030] 可聚合组合物可为各种具有相同或不同反应性官能团的单体或低聚物的混合物。可以使用包含至少两种不同官能团的可聚合组合物,包括(甲基)丙烯酸酯、环氧树脂和氨基甲酸酯。不同的官能团可包含于不同的单体或低聚部分中,或是包含于相同的单体或低聚部分中。例如,树脂组合物可包含在侧链中具有环氧基团或羟基基团的丙烯酸类树脂或

氨基甲酸酯树脂、具有氨基基团的化合物和任选地在分子中具有环氧基团或氨基基团的硅烷化合物。

[0031] 热固性树脂组合物可使用常规技术聚合,例如热固化、光固化(通过光化辐射固化)或电子束固化。在一个实施例中,通过将树脂暴露于紫外光(UV)或可见光而使树脂光聚合。可在可聚合组合物中使用常规的固化剂或催化剂,并基于组合物中的官能团进行选择。如果使用多个固化官能团,则可能需要多个固化剂或催化剂。对一种或多种固化技术(如热固化、光固化和电子束固化)进行组合在本发明的范围内。

[0032] 此外,可聚合树脂可以是包含至少一种其他单体或低聚物(即,与上述那些不同,亦即单体或低聚(甲基)丙烯酸酯和低聚氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯)的组合物。所述其它单体可降低粘度和/或提高热机械性质和/或增加折射率。具有这些性质的单体包括丙烯酸类单体(即,丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺)、苯乙烯单体和烯键式不饱和氮杂环化合物。

[0033] 具有其他官能团的(甲基)丙烯酸酯也是可用的。示例性的这类化合物包括2-(N-丁基氨基甲酰)乙基(甲基)丙烯酸酯、2,4-二氯苯基丙烯酸酯、2,4,6-三溴苯基丙烯酸酯、三溴苯氧基乙基丙烯酸酯、叔丁基苯基丙烯酸酯、丙烯酸苯酯、硫丙烯酸苯酯、苯基硫代乙基丙烯酸酯、烷氧基化丙烯酸苯酯、丙烯酸异冰片酯和丙烯酸苯氧乙酯。四溴双酚A二环氧化物和(甲基)丙烯酸酯的反应产物也是可用的。

[0034] 其他示例性的单体包括多元醇多(甲基)丙烯酸酯。此类化合物通常由含有2至10个碳原子的脂族二醇、三醇和/或四醇制成。合适的聚(甲基)丙烯酸酯的实例为二丙烯酸乙二醇酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、2-乙基-2-羟甲基-1,3-丙二醇三丙烯酸酯(三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、所述多元醇的烷氧基化(通常为乙氧基化)衍生物的相应甲基丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸酯。具有至少两个烯键式不饱和基团的单体可用作交联剂。

[0035] 适合用作所述其他单体的苯乙烯类化合物包括:苯乙烯、二氯苯乙烯、2,4,6-三氯苯乙烯、2,4,6-三溴苯乙烯、4-甲基苯乙烯和4-苯氧基苯乙烯。烯键式不饱和氮杂环化合物(如,N-乙烯基吡咯烷酮和乙烯基吡啶)也是可用的。

[0036] 辐射固化性材料中的成分比例可以是变化的。通常,有机组分可包含约30-100%的单体或低聚(甲基)丙烯酸酯或低聚氨基甲酸酯多(甲基)丙烯酸酯,任何余量为其他单体或低聚物。

[0037] 可将表面均化剂加入基质。均化剂优选用于使基质树脂平滑。例子包括有机硅均化剂、丙烯酸类均化剂和含氟均化剂。在一个实施例中,有机硅均化剂包括聚二甲基硅氧烷主链,在该主链上加入了聚氧化亚烷基。

[0038] 可用作基质的无机材料包括玻璃、金属、金属氧化物和陶瓷。优选的无机材料包括二氧化硅、氧化锆、五氧化二钒和碳化钨。

[0039] 纳米级分散相是无规分散于基质内的不连续相。纳米级分散相可包含纳米粒子(如,纳米球和纳米管)、纳米管、纳米纤维、笼状分子、高支化分子、胶束或反胶束。优选地,分散相包括纳米粒子或笼状分子;更优选地,分散相包括纳米粒子。纳米级分散相可以是缔合的或无缔合的或这两者。纳米级分散相可以良好分散。良好分散是指极小的凝聚。

[0040] 纳米粒子的平均直径为在约1nm至约100nm的范围内。在一些实施例中,纳米粒子

的平均粒度为小于100nm(在一些实施例中为在5nm至40nm范围内)。术语“纳米粒子”在此还可以定义为是指直径为小于约100nm的胶态粒子(原生粒子或缔合粒子)。本文所用的术语“缔合的粒子”是指聚集和/或凝聚在一起的两种或多种原生粒子的组合。本文所用的术语“聚集的”是描述可相互化学键合的原生粒子之间的强缔合。很难实现将聚集体分解成较小的粒子。本文所用的术语“凝聚的”是描述可以通过电荷或极性保持在一起的原生粒子之间的弱缔合,并且这些粒子可以分解成较小的个体。本文中的术语“原生粒度”定义为未缔合的单个粒子的大小。纳米级分散相的尺寸或大小可通过电子显微镜法(如,透射电子显微镜法(TEM))测定。

[0041] 分散相的纳米粒子可以包含碳、金属、金属氧化物(如SiO₂、ZrO₂、TiO₂、ZnO、硅酸镁、铟锡氧化物和氧化铟锡)、碳化物、氮化物、硼化物、卤化物、氟烃固体(如聚(四氟乙烯))、碳酸盐(如碳酸钙)以及它们的混合物。在一些实施例中,纳米级分散相包含SiO₂纳米粒子、ZrO₂纳米粒子、TiO₂纳米粒子、ZnO纳米粒子、Al₂O₃纳米粒子、碳酸钙纳米粒子、硅酸镁纳米粒子、铟锡氧化物纳米粒子、氧化铟锡纳米粒子、聚(四氟乙烯)纳米粒子、或碳纳米粒子中的至少一种。金属氧化物纳米粒子可以被完全缔合。金属氧化物纳米粒子可以是结晶的。

[0042] 通常,纳米粒子/纳米分散相以约1重量%至约60重量%(在一些实施例中,约10重量%至约40重量%或甚至约20重量%至约40重量%)范围内的量存在于基质中。通常,以体积计,纳米粒子/纳米分散相以约0.5体积%至约40体积%(在一些实施例中,约5体积%至约25体积%、约1体积%至约20体积%或甚至约2体积%至约10体积%)范围内的量存在于基质中,但这些范围外的量也是可用的。

[0043] 示例性的二氧化硅可例如以商品名“NALCO COLLOIDAL SILICA”自伊利诺伊州纳波维尔的纳尔科化学公司(Nalco Chemical Co., Naperville, IL)商购获得,例如产品1040、1042、1050、1060、2327和2329。示例性的热解二氧化硅包括例如可以商品名“AEROSIL series OX-50”以及产品编号-130、-150和-200自新泽西州帕西波尼的赢创德固赛公司(Evonik Degussa Co., Parsippany, NJ)商购获得的那些;以及可以名称“CAB-O-SPERSE2095”、“CAB-O-SPERSE A105”和“CAB-O-SIL M5”自伊利诺伊州道格拉斯的卡博特公司(Cabot Corp., Tuscola, IL)商购获得的那些。其他胶态二氧化硅也可以商品名“IPA-ST”、“IPA-ST-L”和“IPA-ST-ML”自日产化学公司(Nissan Chemicals)获得。示例性的氧化锆可例如以商品名“NALCO 00SS008”得自纳尔科化学公司(Nalco Chemical Co.)。

[0044] 任选地,纳米粒子是表面改性的纳米粒子。优选地,表面处理使纳米粒子稳定化,以使得这些粒子将良好地分散在可聚合树脂中,并产生基本上均匀的组合物。此外,可以用表面处理剂对纳米粒子表面的至少一部分进行改性,以使得稳定的粒子在固化期间能与可聚合树脂共聚或反应。

[0045] 优选地用表面处理剂对纳米粒子进行处理。一般来讲,表面处理剂具有第一末端和第二末端,第一末端将附连至粒子表面(通过共价键、离子或强物理吸附作用),第二末端赋予粒子与树脂的相容性和/或在固化期间与树脂反应。表面处理剂的例子包括醇、胺、羧酸、磺酸、磷酸、硅烷和钛酸盐(酯)。优选的处理剂类型部分地由金属氧化物表面的化学性质决定。硅烷对于二氧化硅和其他含硅填料而言是优选的。对于金属氧化物例如氧化锆来说,硅烷和羧酸是优选的。表面改性可以在紧随与单体混合之后进行或在混合完成后进行。

就硅烷而言,优选的是在结合到树脂中前让硅烷与粒子或纳米粒子表面反应。所需的表面改性剂的量取决于若干因素,例如粒度、粒子类型、改性剂的分子量和改性剂类型。

[0046] 表面处理剂的代表性实施例包括诸如异辛基三-甲氧基-硅烷、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酸甲氧基乙氧基-乙氧基乙酯(PEG3TES)、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯(PEG2TES)、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-烯丙氧丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、乙烯基三异丁氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、苯乙氧基乙基三甲氧基硅烷、巯丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷、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 -羧乙基酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧基苯基乙酸以及它们的混合物之类的化合物。具体的示例性硅烷表面改性剂可例如以商品名“SILQUEST A1230”自西弗吉尼亚州南查尔斯顿的克朗普顿奥斯佳特种有机硅公司(OSI Specialties, Crompton South Charleston, WV)商购获得。

[0047] 对胶态分散体中粒子表面的改性可以多种方式完成。方法涉及无机分散体与表面改性剂的混合物。任选地是,在此时可加入助溶剂,例如1-甲氧基-2-丙醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、N,N-二甲基乙酰胺和1-甲基-2-吡咯烷酮。助溶剂能够提高表面改性剂以及经表面改性粒子的溶解度。随后使包含无机溶胶和表面改性剂的混合物在室温或高温下反应,搅拌或不搅拌。在一种方法中,可使混合物在约85℃下反应约24小时,从而得到表面改性的溶胶。在对金属氧化物进行表面改性的另一种方法中,金属氧化物的表面处理可优选地涉及将酸性分子吸附到粒子表面。重金属氧化物的表面改性优选地在室温下进行。

[0048] 使用硅烷对 ZrO_2 进行的表面改性可在酸性条件或碱性条件下完成。在一个实例中,将硅烷在酸性条件下加热一段合适的时间。此时将分散体与氨水(或其他碱)混合。此方法允许从 ZrO_2 表面除去与酸抗衡的离子,以及允许与硅烷反应。在另一种方法中,让粒子从分散体中沉淀出来并与液相分离。

[0049] 可以使用表面改性剂的组合,例如,其中该表面改性剂中的至少一种具有可以与可硬化树脂共聚的官能团。例如,所述可聚合基团可以为烯键式不饱和的或者易于开环聚合的环状官能团。烯键式不饱和聚合基团可以是(例如)丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或者乙烯基。经受开环聚合的环状官能团一般来说含有杂原子例如氧、硫或氮,并且优选为含氧的三元环(如,环氧化物)。

[0050] 纳米分散相的可用笼状分子包括多面低聚硅倍半氧烷分子,其为有机硅和氧的笼状杂交分子。多面低聚硅倍半氧烷(POSS)分子衍生自通过组成和共用命名系统与有机硅密切有关的连续演化类的化合物。POSS分子具有两个独特的特征:(1)化学组成为介于二氧化硅(SiO_2)和有机硅(R_2SiO)之间的杂化中间体($RSiO_{1.5}$);以及(2)相对于聚合物尺寸而言,所述分子较大,在大小上与大多数聚合物链段和线团几乎相当。因此,POSS分子可视为二氧化

硅可能的最小粒子(约1-1.5nm)。然而,与二氧化硅或改性粘土不同,每个POSS分子都包含适于聚合或将POSS单体接枝到聚合物链上的共价键合的反应性官能团。此外,POSS丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体适合于紫外(UV)固化。高官能度POSS丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯(例如可以商品名“MA0735”和“MA0736”得自马萨诸塞州哈蒂斯堡的混合塑料公司(Hybrid Plastics, Inc., Hattiesburg, MA))可与大多数UV可固化丙烯酸类和氨基甲酸酯丙烯酸类单体或低聚物混溶形成机械耐用的硬涂层,其中POSS分子形成均匀分散于有机涂层基质中的纳米相。

[0051] 还可以将碳以石墨、碳纳米管、巴基球或炭黑的形式用在纳米分散相中,例如美国专利第7,368,161号(McGurran等人)中所报道。

[0052] 纳米分散相中可使用的其他材料包括例如可以商品名“IRGASTAT P18”得自纽约州塔里敦的汽巴公司(Ciba Corporation, Tarrytown, NY)和可以商品名“AMPACET LR-92967”得自纽约州塔里敦的安姆西特公司(Ampacet Corporation, Tarrytown, NY)的那些。

[0053] 本文所述制品的无规的纳米结构化表面可为无规纳米多孔表面或包含纳米特征的无规纳米结构化各向异性表面,所述纳米特征具有例如约2:1或更高(在一些实施例中,至少5:1、10:1、25:1、50:1、75:1、100:1或甚至至少200:1)的高宽比。无规的纳米结构化表面可包含纳米特征例如纳米柱或纳米管柱、或包含纳米柱或纳米管柱的连续纳米壁。在一些实施例中,纳米特征具有大致垂直于基材的陡峭侧壁。

[0054] 在一些实施例中,大部分纳米特征被分散相材料覆盖。在表面处(相对于在基质的内部中)分散相的浓度可为在例如约5重量%至约90重量%范围内(在一些实施例中,在约10重量%至约75重量%范围内)。在一些实施例中,在基质表面处的分散相浓度高于基质内部。

[0055] 纳米结构化表面可例如通过提供包含纳米分散相的基质并使用等离子体各向异性地蚀刻基质以形成无规的纳米结构化各向异性表面来制得。另一种方法包括提供包括纳米分散相的基质,以及使用等离子体对所述纳米分散相的至少一部分进行蚀刻,以形成无规的纳米结构表面。如本文所用,“等离子体”是指含有电子、离子、中性分子和自由基的部分离子化气态或流态物质。这些方法通常并可取地在适度真空条件(如,在约5毫托至约10毫托范围内)下进行。在一些实施例中,其使用圆筒形反应性离子蚀刻(圆筒形RIE)按照卷对卷(即,连续)过程进行。与包含相同基质材料和纳米分散相的未结构化制品相比,具有纳米结构化表面的制品表现出反射率的显著降低。具有纳米结构化表面的制品的一些实施例还表现出其他期望的性质,例如光吸收性、防雾性、改进的粘附性、耐久性、易清洁性、抗微生物活性、亲水性或疏水性。

[0056] 本文所述纳米结构化制品可表现出至少一种期望的性质,例如抗反射性、光吸收性、防雾性、改进的粘附性和耐久性。

[0057] 例如,在一些实施例中,纳米结构化各向异性表面的表面反射率为约50%或低于未处理过的表面的表面反射率。如本文所用,关于表面性质的比较,术语“未处理过的表面”是指(与和之比较的纳米结构化表面相比)包含相同的基质材料以及相同的纳米分散相但不具有纳米结构化各向异性表面的制品的表面。

[0058] 一些实施例还包含附接到纳米结构化各向异性表面的层或涂层,其包含例如油墨、密封剂、粘合剂或金属。与对未经处理的表面相比,所述层或涂层可对纳米结构化各向异性表面具有改进的粘附性。油墨或密封剂涂层可例如通过溶剂、静电沉积和粉末印刷方

法施加在基材上并通过UV辐射或热处理固化。压敏粘合剂或结构粘合剂可例如通过溶剂和热熔涂布过程施加在基材上。对于塑料的金属化,在进一步镀以银、铝、金或铂之前,通常通过氧化和涂布以化学镀铜或镍对表面加以预处理。对于真空金属化,方法通常涉及在真空室中加热(如,电阻加热、电子束加热或等离子体加热)涂层金属至其沸点,然后让在基材表面上冷凝沉积金属。

[0059] 第一层和任选的第二层独立具有的平均厚度为至多0.5微米(在一些实施例中,至多0.4微米、0.3微米、0.25微米、0.2微米、0.15微米、0.1微米或甚至至多0.075微米)。任选地是,第一层和/或第二层包括基质(如,聚合物基质)和纳米级分散相。包括基质和纳米级分散相的涂层可用本领域已知的方法涂布在基材上并固化(如,通过流延筒、模头涂布、浇涂或浸涂来流延固化)。涂层可制得为至多0.5微米(在一些实施例中,至多0.4微米、0.3微米、0.25微米、0.2微米、0.15微米、0.1微米或甚至至多0.075微米)的任何所需厚度。另外,可以通过UV、电子束或热将涂层固化。使用等离子体蚀刻基质和纳米分散相的至少一部分可形成无规的纳米结构化或纳米多孔表面。所述方法可在适度真空条件(如,在约5毫托至约10毫托范围内)下进行。

[0060] 典型的反应性离子蚀刻(RIE)系统由具有两个平行电极的真空室组成,这两个电极为“通电电极”(或“样品载体电极”)和对电极,它们产生使离子向着其加速的电场。通电电极位于真空室底部,并且与真空室的其余进行电隔离。要被纳米结构化制品或样品被放置在通电电极上。反应性气体物质可以(如)通过真空室顶部中的小入口被加入真空室,并且可以流出到在真空室底部处的真空泵系统。通过向通电电极施加RF电磁场,在系统中形成等离子体。电磁场通常是使用13.56MHz的振荡器产生的,但是也可以使用其它RF源和频率范围。气体分子被打破并可以在等离子体中被离子化,并且向着通电电极加速以蚀刻样品。大的电压差使得离子被朝通电电极导向,离子在通电电极处碰撞有待蚀刻的样品。由于(大部分)离子是垂直传递的,故样品的蚀刻轮廓是基本上各向异性的。优选地,通电电极小于对电极,从而在邻近通电电极的整个离子壳层上形成大的电压电势。优选地,蚀刻进行到大于约100nm的深度。

[0061] 过程压力通常保持低于约20毫托(在一些实施例中,低于约10毫托)但高于约1毫托。这个压力范围使得很容易以高性价比方式产生各向异性的纳米结构。当压力为高于约20毫托时,蚀刻过程变得更为各向同性,这是由离子能量的碰撞猝灭造成的。类似地,当压力为低于约1毫托时,蚀刻速率变得非常慢,这是由反应物质密度的数值降低造成的。另外,气体抽取的要求变得非常高。

[0062] 蚀刻过程的RF电源的功率密度优选为在约0.1瓦特/cm³至约1.0瓦特/cm³(在一些实施例中,约0.2瓦特/cm³至约0.3瓦特/cm³)范围内。

[0063] 所用气体的类型和用量将取决于要蚀刻的基质材料。反应性气体物质需要选择性蚀刻基质材料而非分散相。可使用附加的气体来提高碳氢化合物的蚀刻速率或用于非碳氢化合物材料的蚀刻。例如,可将含氟气体(如,全氟甲烷、全氟乙烷、全氟丙烷、六氟化硫和三氟化氮)加到氧气中或独自引入以蚀刻材料例如SiO₂、碳化钨、氮化硅和非晶硅。同样,可加入含氯气体以用于材料的蚀刻,所述材料例如铝、硫、碳化硼和第II-VI族(包括镉、镁、锌、硫、硒、碲以及它们的组合)和第III-V族(包括铝、镓、铟、砷、磷、氮、锑或它们的组合)的半导体。可使用碳氢化合物气体(如,甲烷)来进行材料(如,砷化镓、镓和铟)的蚀刻。可添加惰

性气体,尤其是重气,例如氩气,来提高各向异性蚀刻过程。

[0064] 制备本文所述纳米结构化表面的方法也可使用连续卷对卷处理来进行。例如,所述方法可用“圆筒形”RIE来进行。圆筒形RIE利用旋转的圆筒形电极来在制品的表面上提供各向异性地蚀刻的纳米结构。

[0065] 通常,用于制备本文所述纳米结构化制品的圆筒形RIE可描述如下。在真空容器内部提供由射频(RF)供电的旋转式圆柱形电极(“筒电极”)以及接地的对电极。对电极可包括真空容器本身。将包含蚀刻剂的气体送入真空中,在筒电极和接地对电极之间激发并维持等离子体。选择条件,以使得足够的离子轰击垂直导向到筒的圆周。然后,包括含有纳米分散相的基质的连续制品可以卷绕筒的外周并且可以沿着与制品平面垂直的方向蚀刻基质。基质的形式可以是制品上(如膜或幅材上)的涂层,或者基质可以自身就是制品。可控制制品的暴露时间,以使所得的纳米结构获得预定的蚀刻深度。可在约10毫托的操作压力下进行所述过程。

[0066] 图1和2示出可用于制备本文所述纳米结构化制品的示例性方法的圆筒形RIE设备。标号10大体示出了用于产生等离子体和离子加速的通用元件。该RIE设备10包括:支承结构12;壳体14,所述壳体包括一个或多个门18的前面板16、侧壁20和背板22,限定其中被分成一个或多个隔室的室24;可旋转地固定在所述室内的筒26;可旋转地固定在所述室内并统称为28的多个线轴装置;用于可旋转地传动筒26的传动组件37;可旋转地固定在所述室内的惰辊32;和与所述室流体连通的真空泵34。

[0067] 支承结构12为本领域中用于以所需构造支承壳体14的任何已知的装置,在本例中以直立的方式支承。如图1和图2中所示,壳体14可以是如下文更详细描述的两部分壳体。在该实施例中,支承结构12包括附接到用于支承设备10的两部分壳体的每一侧的交叉支承体40。特别地,交叉支承体40包括用于分别移动和支承设备10的轮42和可调式支脚44。在图1和图2中所示实施例中,交叉支承体40通过附连支承体46连接到壳体14的每一侧。特别地,交叉支承体40通过附连支承体46连接至侧壁20(即,底部侧壁)中的一个,而壳体14另一侧上的交叉支承体40通过附连支承体46连接至背板22。如图1所示,在设备10的右手侧上的交叉支承体40之间提供额外的横杆47。这会形成额外的结构补强。

[0068] 壳体14可以是提供受控环境的任何装置,该受控环境能够抽真空、在抽真空后密闭引入的气体、由气体产生等离子体、离子加速以及蚀刻。在图1和2中所示的实施例中,壳体14具有外壁,该外壁包括前面板16、四个侧壁20和背板22。外壁定义具有中空内部空间的盒,表示为室24。侧壁20和背板22以本领域已知的任何方式扣紧在一起,以足以允许对室24抽气、密闭用于产生等离子体的流体、产生等离子体、离子加速和蚀刻的方式将侧壁20和背板22彼此刚性固定。不将前面板16牢固地固定,以便进入室24,从而装载和卸载基材材料并进行维护。将前面板16分为通过铰链50(或等同连接构件)连接至侧壁20中的一个的两个板,以定义一对门18。这些门密封至侧壁20的边缘,优选通过使用真空密封件(如,O形环)。锁定装置52选择性地使门18固定到侧壁20,并且可以是能够按以下方式将门18固定到侧壁20的任何装置:允许对室24抽真空、存储用于产生等离子体的流体、产生等离子体、离子加速和蚀刻。

[0069] 在一个实施例中,由隔离壁54将室24分成两个隔室56和58。壁54中的通道或孔60在隔室之间形成流体或基材的通道。或者,室可以只有一个隔室或具有三个或更多个隔室。

优选地,室仅为一个隔室。

[0070] 壳体14包括多个观察端口62,其具有密封地覆盖端口62的高压透明聚合物板64以允许观察其中进行的蚀刻过程。壳体14还包括多个传感器端口66,其中可以固定各种(如,温度、压力等)传感器。壳体14还包括提供用于导管连接的入口端口68,通过所述入口端口68,可根据需要将流体引入室24中。壳体14还包括泵端口70和72,它们允许将气体和液体从室24中泵出或以其他方式排出。

[0071] 图中示出了从侧壁20之一悬挂的泵34,优选地从底部悬挂(如图2中所示)。泵34可以是(例如)流动连接到壳体14内受控环境的涡轮分子泵。其他泵(例如扩散泵或低温泵)可以用于对下部隔室58抽气并保持其中的操作压力。优选地,执行蚀刻步骤的过程中的过程压力被选定为在约1毫托和约20毫托的范围内,从而得到各向异性蚀刻。滑动阀73沿着该流体连接设置并且可以选择性地相交或阻断泵34和壳体14内部之间的流体连通。滑动阀73可在泵端口62上方移动,从而泵端口62可以相对于泵34流体连通而完全打开、部分打开、或关闭。

[0072] 筒26优选为具有环形表面82和两个平端面84的圆筒形电极80。电极可由任何导电材料制成并优选为金属(如,铝、铜、钢、不锈钢、银、铬或它们的合金)。优选地,电极为铝材,因为其容易制造、溅射率低并且成本低。

[0073] 筒26还构造成包括未涂覆的导电区以及非导电绝缘区,所述未涂覆的导电区允许电场向外渗透,所述非导电绝缘区则用于防止电场渗透,并因此将薄膜涂层限制到电极的非绝缘或导电部分。非导电材料通常为绝缘体,例如聚合物(如聚四氟乙烯)。本领域的普通技术人员可以预见到各种实施例,其满足此非导电目的,以便仅提供细小的通道(通常为待涂布的透明导电氧化物基材基材的宽度)作为导电区域。

[0074] 图1示出了筒26的实施例,其中除了环形表面82中的环形通道90保持未涂布并因此具有导电性外,筒26的环形表面82和端面84均涂布有非导电的或绝缘的材料。另外,一对暗区屏蔽件86和88覆盖环形表面82上的绝缘材料,并在一些实施例中覆盖端面84。绝缘材料限制电极的表面积,沿该电极可以产生等离子体和加负偏压。然而,由于绝缘材料有时会被离子轰击污染,因此暗区屏蔽物86和88可覆盖绝缘材料的一部分或全部。这些暗区屏蔽物可由金属(如,铝)制成但不起导电剂的作用,因为它们通过绝缘材料(未示出)与电极分开。这允许将等离子体禁闭在电极区域内。

[0075] 筒26的另一个实施例示于图3和4中,其中筒26包括固定到筒26的环形表面82的一对绝缘环85和87。在一些实施例中,绝缘环87为还起到覆盖端面84作用的盖罩。螺栓92将支承装置94(实施为平板或带子)固定至背板22。螺栓92和支承件94可以帮助支承筒26的各个部分。一旦固定到环形表面82,绝缘环对85和87就限定实施为通道90的暴露电极部分。

[0076] 除了透明导电氧化物基材接触电极的区域(即,接触电极的等离子体暗区限制(如,约3mm)或者位于其内)之外,在所有区域中通过绝缘材料按某种方式覆盖电极80。这限定可以与透明导电氧化物基材紧密接触的暴露电极部分。电极的其余则由绝缘材料覆盖。当电极通电并且电极相对于所产生的等离子体变为负偏压时,该相对厚的绝缘材料可防止对其覆盖的表面进行蚀刻。结果,蚀刻限于未覆盖的区域(即,没有被绝缘材料覆盖的区域,通道90),所述未覆盖的区域优选地被相对较薄的透明导电氧化物基材覆盖。

[0077] 参见图1和图2,筒26通过磁流体馈通和固定在背板22中洞内的旋转接头38(或等

同装置)旋转固定到背板22上。在旋转期间,磁流体馈通和旋转接头将来自标准冷却剂流体导管和电线的单独流体和电连接分别提供给可旋转筒26的中空冷却剂通道和导电电极,同时保持真空密封。旋转接头还提供必要的力以使筒旋转,该力由任何传动装置提供,例如无刷直流伺服电机。然而,可通过能够提供这样的连接的任何装置,将筒26连接到背板22以及导管和电线,并且不限于磁流体馈入和旋转接头。这种磁流体馈通和旋转接头的例子为由新罕布什尔州纳舒厄市的磁流体公司(Ferrofluidics Co., Nashua, NH)制造的两英寸(约5cm)内径的中空轴馈通。

[0078] 筒26由传动组件37旋转传动,传动组件37可以是能够将旋转运动平移给筒26的任何机械或电气系统。在图2所示实施例中,传动组件37包括具有端接于传动皮带轮31的传动轴的电机33,所述传动皮带轮31机械连接至与筒26刚性连接的从动皮带轮39。皮带35(或等同结构)将传动皮带轮31的旋转运动平移给从动皮带轮39。

[0079] 多个线轴装置28可旋转地固定到背板22上。所述多个线轴装置28包括具有一对基材线轴28A和28B的基材线轴装置,并在一些实施例中,还可包括具有一对间隔幅材线轴28C和28D的间隔幅材线轴装置以及具有一对掩蔽幅材线轴28E和28F的掩蔽幅材线轴装置,其中每一对都包括一个递送线轴和一个卷绕线轴。从图2可以明显看出,至少每个卷绕线轴28B、28D和28F包括机械连接至其上的传动装置27,例如下述的标准电机,用于在蚀刻过程中根据需要提供选择性地旋转线轴的旋转力。此外,所选实施例中的每个递送线轴28A、28C和28E都包括用于向幅材提供紧固度的张紧器或传动装置29。

[0080] 每一个线轴装置包括递送和卷绕线轴,所述线轴可以位于彼此相同或不同的隔室中,继而可以是或者可以不是电极所处的同一隔室。每一个线轴具有标准构造,其中轴向杆和轮圈从限定凹槽的每一端径向延伸,细长构件(在这种情况下,是指基材或幅材)在所述凹槽中缠绕或卷绕。每一个线轴牢固固定到密封穿过背板22延伸的可旋转杆。就待传动的线轴而言,该杆机械地连接至电机27(如,无刷直流伺服电机)。就非从动线轴而言,线轴只是通过传动装置29以可旋转方式连接到背板22,并且可以包括用于防止松弛的张紧装置。

[0081] RIE设备10还包括可旋转固定在室中的惰辊32和流体连接至该室的泵34。惰辊将基材从基材线轴28A导向到筒26上的通道90并且从通道90导向到卷绕基材线轴28B。此外,如果使用间隔幅材和掩蔽幅材,则惰辊32分别将这些幅材和基材从基材线轴28A和掩蔽幅材线轴28E导向到通道90,并从通道90导向到卷绕基材线轴28B和卷绕掩蔽幅材线轴28F。

[0082] RIE设备10还包括用于通过磁流体馈通38向电极80提供温度控制流体的温度控制系统。只要该温度控制流体与电极80内通道流体连接,就可以将温度控制系统设置在设备10上,或者可以由单独系统提供并通过导管将该流体抽吸至设备10。温度控制系统可以根据需要加热或冷却电极80,以便为蚀刻提供正确温度的电极。在一个实施例中,温度控制系统为使用冷却剂(如,水、乙二醇、氯氟烃、氢氟醚和液化气(如,液氮))的冷却剂系统。

[0083] RIE设备10还包括流动连接到抽气端口70的抽气泵。这种泵可以是能够对该室进行抽气的任何真空泵,例如罗茨筒风机、涡轮分子泵、扩散泵或低温泵。此外,可通过机械泵协助或支持该泵。可将抽真空泵设置在设备10上,或者可作为单独的系统提供并流体连接至该室。

[0084] RIE设备10还包括流体输送器,优选地为质量流量控制器的形式,所述流体输送器调节用于产生薄膜的流体,在抽真空后该流体被泵入室中。可将输送器设置在设备10上,或

者可作为单独的系统提供并流体连接至该室。输送器在蚀刻过程中以适当的体积流量或质量流量将流体输送到该室。蚀刻气体可包括氧气、氩气、氯气、氟气、四氟化碳、四氯化碳、全氟甲烷、全氟乙烷、全氟丙烷、三氟化氮、六氟化硫、甲烷以及它们的混合物。

[0085] RIE设备10还包括通过电端子30电连接到电极80的电源。可以将电源设置在设备10上或者可以设置在单独的系统上,并且将电源通过电端子电连接到电极(如图2中所示)。总之,电源为能够提供充足电力的任何发电或输电系统。(见下文中的讨论)。

[0086] 尽管可以采用多种电源,但RF电源是优选的。这是由于其频率足够高,能够在适当配置的通电电极上形成自偏压,但是又不会高到在所得的等离子体中产生驻波。RF电源可放大,以实现高输出(宽幅材或基材,快幅材速度)。当使用RF电源时,在电极上的负偏压为负自偏压,也就是说,无需使用单独的电源在电极上引入负偏压。由于RF电源是优选的,故其余的讨论将集中在该类型上。

[0087] RF电源为电极80供电,频率范围为0.01MHz至50MHz,优选地为13.56MHz或其任何整数(如,1、2或3)倍数。当提供至电极80时,此RF电源从室内的气体产生等离子体。RF电源可以通过网络连接到电极上的射频发生器,例如13.56MHz振荡器,所述网络用来使电源的阻抗与输电线的阻抗相匹配(其通常为约50欧姆电阻),以通过同轴输电线有效地输送RF功率。

[0088] 将RF功率施加到电极时,产生等离子体。在15RF等离子体中,通电电极变得相对于等离子体负偏压。这种偏压通常为在500伏至1400伏的范围内。这一偏压导致等离子体内的离子朝电极80加速。加速离子蚀刻与电极80接触的制品,如下文详细描述。

[0089] 在操作中,将希望在其上进行蚀刻的整个基材线轴插到作为线轴28A的杆的上方。穿过下部的门18来触及这些线轴,因为在图1和图2中,所述线轴位于下部隔室58中,而蚀刻发生于上部隔室56中。另外,空线轴与基材固定线轴相对扣紧作为线轴28B,从而在进行蚀刻之后充当卷绕线轴。

[0090] 如果在卷绕或退绕过程中需要垫片幅材来缓冲基材,则可以线轴28C和28D的形式提供垫片幅材递送和/或卷绕线轴(然而处于图中所示特定位置的线轴的位置并不是关键性的)。相似地,如果希望以图案或以其他方式局部进行蚀刻,则可在作为线轴28E的输入线轴上设置掩蔽幅材,并将空线轴设置为作为线轴28F的卷绕线轴。

[0091] 在布置好所有具有和不具有基材或幅材的线轴后,把将在其上进行蚀刻的基材(以及与其一起围绕电极行进的任何掩蔽幅材)织造或者拉过系统到达卷绕线轴。间隔幅材通常没有通过系统织造,相反,在这个步骤之前与基材分开和/或在这个步骤之后就设置。具体地,在通道90中,将基材围绕电极80卷绕,从而覆盖暴露的电极部分。将基材充分拉紧,以保持与电极的接触并在电极发生旋转时随电极移动,因此基材的一段长度始终与电极接触以进行蚀刻。这允许以连续的过程对基材从卷的一端到另一端进行蚀刻。基材位于蚀刻位置,并且将下部的门18密闭。

[0092] 对室24抽真空,以除去所有空气和其他杂质。当向抽真空的室中泵入蚀刻气体混合物时,设备便可以开始蚀刻过程。启动RF电源以向电极80提供RF电场。该RF电场使得气体变得离子化,导致形成其中具有离子的等离子体。这特别地使用13.56MHz振荡器产生,但也可使用其他RF源和频率范围。

[0093] 一旦产生等离子体,就通过使用RF电源为电极持续供电,在电极80上产生负直流

偏压。这种偏压造成离子朝电极80的通道(非绝缘电极部分)90(电极的其余是绝缘的或者是被屏蔽的)加速。离子沿着与电极80的通道90接触的基材的长度选择性地蚀刻基质材料(相对于分散相而言),从而实现对制品长度上的基质材料的各向异性蚀刻。

[0094] 对于连续蚀刻,传动卷绕线轴以便将制品和任何掩蔽幅材拉过上部隔室56以及电极80的上方,以使得在与环形通道90接触的任何未掩蔽基材部分上进行基质的蚀刻。因此,穿过上部隔室连续拉动基材,同时在电极上设置连续RF场并且在所述室内提供足够反应性气体。结果是在细长制品上的连续蚀刻,并且基本上仅在制品上。蚀刻不发生在电极的绝缘部分上,也不发生在室中的其他地方。为防止提供给等离子体的有效功率在圆柱形电极的端板中耗散,可使用接地暗区屏蔽物86和88。暗区屏蔽物86和88可具有任何有利于减少可能的污垢的形状、尺寸和材料。在图1和图2中所示的实施例,暗区屏蔽物86和88为装配在筒26及其上的绝缘材料上方的金属环。由于在暗区屏蔽件86和88接触筒26的区域内覆盖筒26的绝缘材料,暗区屏蔽件86和88未偏置。该环状实施例中的暗区屏蔽件还包括在其以非环形方式从筒26上延伸出的每一端上的凸块。这些凸块可有助于将制品对准在通道90内。

[0095] 优选地,温度控制系统在整个过程中泵送流体通过电极80,以将电极保持在所需的温度下。通常,这涉及上述用冷却剂冷却电极,但在某些情况下可能需要加热。另外,由于基材直接接触电极,因此通过这种冷却系统控制从等离子体到基材的热传递,从而允许涂布热敏膜,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯。

[0096] 完成蚀刻过程后,可将线轴从将其支承在壁上的轴上取下。上面具有纳米结构制品的基材位于线轴28B上并且可以使用。

[0097] 在本文所述纳米结构化制品的一些实施例中,纳米结构化制品包括附加层。例如,该制品可以包括附加含氟化合物层,以赋予制品改善的拒水和/或拒油性。纳米结构化表面还可经后处理(如,附加的等离子体处理)。等离子体后处理可以包括表面改性,用于改变纳米结构上可能存在的化学官能团或沉积增强纳米结构性能的薄膜。表面改性可以包括附连甲基、氟化物、羟基、碳酰基、羧基、硅烷醇、胺或其它官能团。沉积的薄膜可包含碳氟化合物、类玻璃、类金刚石、氧化物、碳化物和氮化物。当应用表面改性处理时,由于经各向异性蚀刻的纳米结构表面的表面积大,导致表面官能团的密度高。当使用胺官能团时,生物试剂(如,抗体、蛋白和酶)可以容易地接枝到胺官能团。当使用硅烷醇官能团时,由于硅烷醇基团的密度高,导致硅烷化学剂可以容易地施用于纳米结构表面。基于硅烷化学剂的抗微生物的、易清洁性并且抗污染的表面处理剂可以商购获得。抗微生物处理剂可以包括具有硅烷端基的季铵化合物。易于清洁的化合物可包含碳氟化合物处理剂,例如全氟聚醚硅烷和六氟环氧丙烷(HFPO)硅烷。抗污染处理剂可以包括聚乙二醇硅烷。当使用薄膜时,这些薄膜可以为纳米结构提供额外耐久性,或者根据薄膜的折射率提供独特的光学效应。薄膜的特定类型可以包括类金刚石碳(DLC)、类金刚石玻璃(DLG)、非晶硅、氮化硅、等离子体聚合化的硅油、铝和铜。

[0098] 对于按顺序包括基材、功能层和纳米结构化表面的复合物,可例如通过包括以下步骤的方法制得所述复合物:

[0099] 提供具有大致相背对的第一主表面和第二主表面的基材和具有相背对的第一主表面和第二主表面的功能层,其中功能层的第一主表面设置在基材的第一主表面上;

[0100] 在功能层的第一主表面上涂布包括基质材料和在基质材料中的纳米级分散相的

可涂布型组合物；

[0101] 任选地干燥该涂层(和任选地固化该干燥涂层),从而得到包括基质和在基质中的纳米级分散相的制品；

[0102] 使该制品的第二主表面暴露于反应性离子蚀刻,其中该离子蚀刻包括:

[0103] 将所述制品置于真空容器中的圆柱形电极上；

[0104] 将蚀刻气体以预定压力(如在1毫托至20毫托的范围内)引导到该真空容器；

[0105] 在圆柱形电极和对电极之间产生等离子体(如氧等离子体)；

[0106] 旋转该圆柱形电极以平移该基材；以及

[0107] 各向异性地蚀刻该涂层,从而得到无规的纳米结构化各向异性表面。

[0108] 对于相对于基材按顺序还包括第二功能层和第二纳米结构化表面的复合物,例如通过在基材的每一个主表面上向基材提供功能层(其可以是相同的或不同的),以及在功能层上施加第二纳米结构化表面,可以进行前述方法。在一些实施例中,第二纳米结构化表面与第一纳米结构化表面同时施加。在一些实施例中,在施加第一纳米结构化表面之后提供第二功能层,而在其他实施例中,例如在施加第一纳米结构化表面的过程中提供第二功能层。

[0109] 对于按顺序包括基材、纳米结构化表面和功能层的本文所述复合物,可例如通过包括以下步骤的方法制备所述复合物:

[0110] 提供具有大致相背对的第一主表面和第二主表面的基材；

[0111] 在基材的第一主表面上涂布包括基质材料和在第一基质材料中的纳米级分散相的可涂布型组合物；

[0112] 任选地干燥该涂层(和任选地固化该干燥涂层),从而得到包括基质和在基质中的纳米级分散相的制品；

[0113] 使所述制品的主表面暴露于反应性离子蚀刻,其中所述离子蚀刻的步骤包括:

[0114] 将所述制品置于真空容器中的圆柱形电极上；

[0115] 将蚀刻气体以预定压力(如在1毫托至20毫托的范围内)引导到该真空容器；

[0116] 在圆柱形电极和对电极之间产生等离子体(如氧等离子体)；

[0117] 旋转该圆柱形电极以平移该基材；以及

[0118] 各向异性地蚀刻该涂层,从而得到无规的第一纳米结构化各向异性表面；以及

[0119] 在无规的纳米结构化各向异性表面上设置功能层。

[0120] 对于相对于基材按顺序还包括第二纳米结构化表面和第二功能层的复合物,例如通过在功能层上施加第二纳米结构化表面,然后在第二纳米结构化表面的主表面上设置功能层(其可以是相同的或不同的),可以进行前述方法。在一些实施例中,第二纳米结构化表面与第一纳米结构化表面同时施加。在一些实施例中,在施加第一纳米结构化表面之后提供第二功能层,而在其他实施例中,例如在施加第一纳米结构化表面的过程中提供第二功能层。

[0121] 有若干种用于形成透明导电膜的沉积技术,包括化学气相沉积(CVD)、磁控溅射、蒸发和喷雾热解。玻璃基材已广泛用于制造有机发光二极管。然而,对于某些应用(如,电子地图和便携式计算机)来说,玻璃基材往往是不可取的。在需要柔韧性的地方,玻璃易碎并因此不可取。此外,对于一些应用(如,大面积显示器)来说,玻璃太重了。塑料基材为玻璃基

材的替代品。通过低温(25℃-125℃)溅射在塑料基材上形成透明导电膜在例如以下文献中有报道:Gilbert等人,47th Annual Society of Vacuum Coaters Technical Conference Proceedings(1993)(真空镀膜机协会第47届年度技术会议论文集(1993));T.Minami等人,Thin Solid Film(固体薄膜)第270卷第37页(1995);和J.Ma,Thin Solid Films(固体薄膜)第307卷第200页(1997)。在例如美国专利第6,645,843号(Kim等人)中报道了另一沉积技术—脉冲激光沉积,其中在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材上形成光滑的低电阻率氧化铟锡(ITO)涂层。导电层可以包含导电单质金属、导电合金、导电金属氧化物、导电金属氮化物、导电金属碳化物、导电金属硼化物和它们的组合。优选的导电金属包括单质银、铜、铝、金、钯、铂、镍、铯、钇、铝和锌。还可使用这些金属的合金,例如银-金、银-钯、银-金-钯、或者这些金属彼此混合而成或这些金属与其他金属混合而成的分散体。也可将透明导电氧化物(TCO)如氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、具有或不具有掺杂剂如铝、镓和硼的氧化锌、其他TCO以及它们的组合用作导电层。优选地,导电金属层的物理厚度为在约3nm至约50nm(在一些实施例中,约5nm至约20nm)范围内,而透明导电氧化物层的物理厚度优选为在约10nm至500nm(在一些实施例中,约20nm至约300nm)范围内。所得导电层通常可提供小于300欧姆/平方米(在一些实施例中,小于200欧姆/平方米或甚至小于100欧姆/平方米)的薄层电阻。对于施加到纳米结构化表面的功能层,该层可沿循纳米结构化表面的表面轮廓,从而在纳米结构化表面和沉积层之间的界面处以及在接触空气或另一基材的表面的功能涂层的第二表面处产生抗反射功能。

[0122] 透明导电膜可以例如由透明导电聚合物制作。导电聚合物包括聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、PETOT/PSS(聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)/聚苯乙烯磺酸)、或聚噻吩的衍生物(参见如Skotheim等人,Handbook of Conducting Polymers,1998(导电聚合物手册,1998年))。虽然不想受到理论的限制,但据信这些聚合物具有允许导电的轭合双键。此外,虽然不想受到理论的限制,但据信通过操纵能带结构,已经对聚噻吩进行改性,以实现对于可见光透明的HOMO-LUMO间距。在聚合物中,能带结构由分子轨道确定。有效能带隙是最高已占分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)之间的间距。

[0123] 透明导电层可以包含(例如)实心或中空的各向异性纳米级材料。实心各向异性纳米级材料包括纳米纤维和纳米片晶。中空各向异性纳米级材料包括纳米管。通常,纳米管具有大于10:1(在一些实施例中,大于50:1或甚至大于100:1)的纵横比。纳米管的长度通常为大于500nm(在一些实施例中,大于1微米或甚至大于10微米)。这些各向异性纳米级材料可以由任何导电材料制作。最典型地,导电材料为金属。金属材料可以是单质金属(如过渡金属)或金属化合物(如金属氧化物)。金属材料还可以是合金或双金属材料,其包含两类或更多类的金属。合适的金属包括银、金、铜、镍、镀金银、铂和钯。导电材料还可以是非金属(如,碳或石墨(碳的同素异形体))。

[0124] 气体(如,水蒸汽和氧)阻隔膜通常在膜表面上包含金属氧化物例如氧化铝、氧化镁或氧化硅的较薄(如,约100nm至约300nm)层。提供气体阻隔膜的膜上其他示例性层包括陶瓷,例如氧化硅、氮化硅、氧化铝氮化物、氧化镁、氧化锌、氧化铟、氧化锡、掺杂锡的氧化铟和掺杂铝的氧化锌。阻气膜可以为单个阻挡层或多个阻挡层构造。阻挡层还可以具有多功能性质,例如导电功能性。

[0125] 在一些实施例中,包含纳米级分散相的基质的表面可以是微结构化的。例如,可对

具有V型槽微结构化表面的透明导电氧化物涂层基材涂布包含纳米分散相的可聚合基质材料,并对其进行等离子体蚀刻处理,以在V型槽微结构化表面上形成纳米结构。其他实例包括:通过控制在多溶剂涂层溶液中的溶剂蒸发处理而得到的细小微结构化表面,如在美国专利7,378,136(Pokorny等人)中报道;或由微复制法所得结构化表面,如美国专利7,604,381(Hebrink等人)中报道;或例如由电场和磁场感应的任何其他结构化表面。

[0126] 任选地是,本文所述制品还包括设置在基材的第二表面上的光学透明粘合剂。如在下述实例部分的内容中的25微米厚样品上进行的光学透明粘合剂的雾度和透射率测试所测得,可用于本发明中的光学透明粘合剂优选为具有至少约90%或甚至更高的光透射率以及低于约5%或甚至更低的雾度值的那些。合适的光学透明粘合剂可具有抗静电性质,可与腐蚀敏感层相容,并且可通过拉伸粘合剂而从基材剥离。示例性光学透明粘接剂包括以下文献中所述那些:PCT公布No.WO2008/128073(Everaerts等人),涉及防静电光学透明压敏粘合剂;美国专利申请公开第US2009/0229732A1号(Determan等人),涉及拉伸剥离光学透明粘合剂;美国专利申请公开第US2009/0087629号(Everaerts等人),涉及氧化铟锡相容的光学透明粘合剂;美国专利申请公开第US2010/0028564号(Everaerts等人),涉及具有光透射粘合剂的抗静电光学构造;美国专利申请公开第2010/0040842号(Everaerts等人),涉及与腐蚀敏感层相容的粘合剂;PCT公开第WO2009/114683号(Hamerski等人),涉及光学透明拉伸剥离粘合剂胶带;和PCT公布第WO2010/078346号(Hamerski等人),涉及拉伸剥离粘合剂胶带。在一个实施例中,光学透明粘合剂具有至多约5微米的厚度。

[0127] 在一些实施例中,本文所述纳米结构化制品还包括硬涂层,所述硬涂层包含分散在可交联基质中的SiO₂纳米粒子或ZrO₂纳米粒子中的至少一者,所述基质包含多(甲基)丙烯酸酯、聚酯、环氧树脂、含氟聚合物、氨基甲酸酯或硅氧烷(包括它们的共混物或共聚物)中的至少一者。市售的液态树脂基材料(通常称为“硬涂层”)可用作基质或用作基质的组分。这种材料包括可以商品名“PERMANEW”得自加利福尼亚州圣迭戈市硬涂层公司(California Hardcoating Co., San Diego, CA)的那些;和可以商品名“UVHC”得自纽约州阿尔巴尼的迈图高新材料公司(Momentive Performance Materials, Albany, NY)的那些。另外,可以使用市售的纳米粒子填充基质,例如可以商品名“NANOCRYL”和“NANOPOX”得自德国盖斯特哈赫特的纳米树脂公司(Nanoresins AG, Geesthacht Germany)的那些。

[0128] 当光从一个介质传播通过纳米结构化表面进入具有不同折射率的另一介质中时,无规的纳米结构化表面可有效地使界面反射最小化。当纳米结构化表面层厚度为大于0.5微米时,如果纳米结构化表面层的折射率不同于基材,则将诱导附加的界面反射,这继而可能增大从基材传播通过纳米结构化表面层进入与纳米结构化表面接触的另一介质中(反之亦然)的光的总反射。另外,当纳米结构化表面层厚度为大于0.5微米时,纳米结构化表面层与基材之间的折射率差异以及纳米结构化表面层厚度的变化可能诱导不希望有的干涉条纹外观。包含的平均厚度为至多0.5微米(在一些实施例中,至多0.4微米、0.3微米、0.25微米、0.2微米、0.15微米、0.1微米或甚至至多0.075微米)的无规的纳米结构化表面层的纳米结构化制品因此是可用的产生低条纹的高性能抗反射光学制品。对于与设置在无规的纳米结构化表面上的功能层(即,透明导电层或气体阻挡层中的至少一者)的一起使用,具有至多0.5微米(在一些实施例中,至多0.4微米、0.3微米、0.25微米、0.2微米、0.1微米、0.15微米或甚至至多0.075微米)的平均厚度的纳米结构化表面层可同样使干涉条纹和从基材通

过纳米结构化表面层进入功能层(反之亦然)的界面反射最小化,以大大提高光学性能。

[0129] 图5示出了使用如本文所公开的(低条纹纳米结构化抗反射)制品的示例性显示器100(如,液晶显示器(LCD))的示意性剖视图。在一个实施例中,复合物102包括透明基材、透明导电氧化物涂布基材或偏振器104,该偏振器具有相背对的第一表面104a和第二表面104b,第一表面104a上设置了纳米结构化抗反射层106,第二表面104b上设置了光学透明粘合剂108。任选地,在加工和储存过程中,可使用剥离衬垫(未示出)保护光学透明粘合剂,并可使用预掩模(也未示出)保护抗反射涂层。然后将复合物102层合到玻璃基材110,使得光学透明粘合剂108与玻璃基材110直接接触,其然后被组装到液晶模块112,通常,在抗反射涂层106和液晶模块112之间设置气隙114。

[0130] 在一些实施例中,本文所述制品还在纳米结构化制品的表面上包括表面保护粘合剂片材(层合物预掩蔽膜),其具有形成在膜的一个侧表面的整个区域上的离型粘合剂层,例如聚乙烯膜、聚丙烯膜、氯乙烯膜或聚对苯二甲酸乙二醇酯膜,或是叠置上述聚乙烯膜、聚丙烯膜、氯乙烯膜或聚对苯二甲酸乙二醇酯膜于纳米结构化制品的表面上。

[0131] 示例性实施例

[0132] 1. 一种制品,所述制品包括具有第一主表面和大致相背对的第二主表面的基材和在所述第一主表面上的第一层,其中所述第一层具有无规的第一纳米结构化表面,并且其中所述第一层具有至多0.5微米(在一些实施例中,至多0.4微米、0.3微米、0.25微米、0.2微米、0.1微米、0.15微米或甚至至多0.075微米)的平均厚度。

[0133] 2. 根据实施例1所述的制品,其中所述第一层包括基质和纳米级分散相。

[0134] 3. 根据实施例2所述的制品,其中所述基质为聚合物基质。

[0135] 4. 根据前述实施例中任一项所述的制品,其中所述无规的第一纳米结构化表面是各向异性的。

[0136] 5. 根据实施例4所述的制品,其中所述无规的第一纳米结构化各向异性表面具有小于1%的反射百分率。

[0137] 6. 根据前述实施例中任一项所述的制品,其中所述基材为偏振器。

[0138] 7. 根据实施例6所述的制品,其中所述偏振器为反射型偏振器。

[0139] 8. 根据实施例6所述的制品,其中所述偏振器为吸收型偏振器。

[0140] 9. 根据实施例6或实施例7所述的制品,其中所述偏振器是漫反射的。

[0141] 10. 根据前述实施例中任一项所述的制品,所述制品还包括设置在所述基材的所述第一主表面和所述第一层之间的功能层,其中所述功能层为透明导电层或气体阻挡层中的至少一者。

[0142] 11. 根据实施例1至实施例9中任一项所述的制品,所述制品还包括设置在所述无规的第一纳米结构化表面上的功能层,其中所述功能层为透明导电层或气体阻挡层中的至少一者。

[0143] 12. 根据前述实施例中任一项所述的制品,所述制品还包括在所述基材的所述第二主表面上的第二层,其中所述第二层具有无规的纳米结构化表面,并且其中所述第二层具有至多0.5微米(在一些实施例中,至多0.4微米、0.3微米、0.25微米、0.2微米、0.15微米或甚至至多0.075微米)的平均厚度。

[0144] 13. 根据实施例11所述的制品,所述制品还包括设置在所述基材的所述第二主表

面和所述第二层之间的功能层,其中所述功能层为透明导电层或气体阻挡层中的至少一者。

[0145] 14.根据实施例11所述的制品,所述制品还包括设置在所述无规的第二纳米结构化表面上的功能层,其中所述功能层为透明导电层或气体阻挡层中的至少一者。

[0146] 15.根据实施例1至实施例9中任一项所述的制品,所述制品还包括设置在所述基材的所述第二表面上的光学透明粘合剂,所述光学透明粘合剂在可见光中具有至少90%的透射率和小于5%的雾度。

[0147] 16.根据前述实施例中任一项所述的制品,其中如果所述第一层的厚度为1.25微米,那么与相同的制品相比,在所述第一层和所述基材的所述第一主表面之间的干涉条纹外观会减少至少50%(在一些实施例中,至少75%)。

[0148] 17.根据实施例1至实施例9或实施例16所述的制品,所述制品还包括设置在所述无规的第一纳米结构化表面上的预掩蔽膜。

[0149] 下面的实例进一步说明了本发明的优点和实施例,但是这些实例中所提到的具体材料和它的量以及其它条件和细节不应该被解释为对本发明的不当限制。除非另外指明,否则所有份数和百分比都以重量计。

[0150] 实例

[0151] 工序1-卷对卷样品的等离子体处理

[0152] 在以下实例中,工序1的参考文献描述以下操作。待处理的聚合物膜置于图1所示圆筒形RIE设备中。更具体地讲,筒电极的宽度为42.5英寸(106.3cm)并且使用涡轮分子泵来进行抽吸。本领域技术人员将领会到,这意味着所述设备在比等离子体处理常规的操作压力低很多的操作压力下操作。

[0153] 将聚合物薄膜卷安装在所述室中,将薄膜卷绕在筒电极上并固定至筒相对侧上的卷绕线轴。使退绕和卷绕张力保持在3磅(13.3N)。关闭室门并且将室抽吸降至 5×10^{-4} 托的基础压力。然后将氧气引入室内。标称操作压力为10毫托。通过向筒施加5500瓦特功率的射频能,产生等离子体。旋转所述筒,从而所述膜以特定实例中所述的所需速度运送。

[0154] 工序2-片材样品的等离子体处理

[0155] 工序2同工序1的描述,不同的是将聚合物膜的片材样品绕筒电极的边缘胶粘。所述筒以恒定速度旋转并且随后用如特定实例中所述的不同长度的时间进行等离子体处理。

[0156] 工序3-平均反射百分率的测量

[0157] 该工序的结果是测量膜的等离子体处理表面的平均反射%(R%)。向样品的背面施加黑乙烯带(可以商品名“200-38”得自密歇根州伍德哈芬市的大和国际公司(Yamato International Corporation, Woodhaven, MI)来制备该膜的一个样品。使用辊来施加黑条带,以确保黑色条带和样品之间没有捕获气泡。相同黑乙烯带被类似地施加于两侧的反射被预定的透明玻璃载片以具有对照样品,以确定隔绝的黑乙烯带的反射百分率。当使用该工序来测量包含光学透明粘接剂的复合物制品时,复合物制品首先被预层合至透明玻璃载片,并随后进一步用黑色条带层合至玻璃表面。

[0158] 然后先将胶粘样品的非胶粘侧、然后将对照物贴靠色标球(可以商品名“SPECTRO-GUIDE”得自马里兰州哥伦比亚的毕克-加德纳公司(BYK-Gardiner, Columbia, MD))的孔隙放置以测量前表面总反射%(镜面反射和漫反射)。然后,针对400-700nm波长范围,以 10° 入

射角测量反射百分率,并且通过减去对照物的反射百分率计算平均反射百分率。

[0159] 工序4-平均透射%和雾度的测量

[0160] 平均透射%和雾度的测量使用分光光度计(型号9970;以商品名“BYK GARDNER TCS PLUS SPECTROPHOTOMETER”得自毕克-加德纳公司)测量。

[0161] 实例1至4

[0162] 用三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(以商品名“SR351H”得自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer, Exton, PA))稀释包含50重量%二氧化硅纳米粒子(以商品名“NANOCRYL C150”得自南卡罗来纳州希尔顿黑德岛的汉斯化学美国公司(Hanse Chemie USA, Inc., Hilton Head Island, SC))的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)组合物以形成20重量%的二氧化硅纳米粒子涂料溶液。用70/30的甲基乙基酮(MEK)/甲氧基丙醇进一步稀释该20重量%的二氧化硅纳米粒子涂料溶液以形成2.5重量%固体的涂料溶液。根据下表1中的配方向该溶液中加入光引发剂(以商品名“IRGACURE184”得自纽约州塔里敦的巴斯夫精化公司(BASF Specialty Chemicals, Tarrytown, NY))。

[0163] 表1

[0164]

组分	重量,克
甲基乙基酮	10845
甲氧基丙醇	4648
TMPTA(“NANOCRYL C150”)	159
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(“SR351H”)	238
光引发剂(“IRGACURE184”)	7.945

[0165] 然后使用5密耳(127微米)间隙通过卷对卷处理将该涂料涂布在2密耳(50.8微米)双轴取向聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(以商品名“692”得自特拉华州威尔明顿的杜邦公司(DuPont, Wilmington, DE))的未涂底漆侧上(幅材速度:100fpm(30.5米/分钟))。在空气中于室温下干燥该涂层,然后将其在160°F(71°C)下进一步干燥并经由H灯泡(300瓦特/线性英寸;得自马里兰州罗克维尔的辐深系统公司(Fusion Systems, Rockville, MD))用紫外(UV)光固化。调节涂料流率以改变涂层厚度。用扫描电子显微镜(SEM)估计涂层厚度。涂布速率(g/cm³)、涂层厚度和通过工序3和4测得的光学性质在下表2中记录。

[0166] 表2

[0167]

实例	涂布速率, g/cm ³	涂层厚度, 纳米	涂层外观	透射率	雾度	平均 R%
1	100	60	无干涉条纹	95.2	0.85	3.76
2	125	75	无干涉条纹	95.7	0.82	2.81
3	150	97	明显的光条纹	95.1	0.84	3.08
4	190	129	明显的条纹	93.2	0.77	4.49

[0168] 将PET膜的未涂布侧层合到黑色乙烯基胶带(“200-38”)上以目视检查涂层外观(其在上表2中记录)。

[0169] 实例5和6

[0170] 通过反应性离子蚀刻(RIE)按工序1处理来自实例1和2的无干涉条纹的样品。RIE后的样品无干涉条纹。下表3中提供了RIE后的平均反射率相对处理时间的关系。

[0171] 表3

实例	涂布速率, g/cm ³	涂层厚度, 纳米	平均 R%	
			60 秒 RIE	75 秒 RIE
5	100	60	0.72	0.71
6	125	75	0.67	0.66

[0173] 实例7和8

[0174] 同实例1中所述制备实例7和8,不同的是固体涂料内容物中二氧化硅纳米粒子为30重量%。用于涂料配方的组分在下表4中提供。

[0175] 表4

[0176]

组分	重量, 克
甲基乙基酮	10845
甲氧基丙醇	4648
TMPTA(“NANOCRYL C150”)	238
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(“SR351H”)	159
光引发剂(“IRGACURE184”)	7.95

[0177] 如实例5和6中所述通过RIE处理涂布样品,其通过工序3和4测得的光学性质在下表5中提供。

[0178] 表5

实例	涂布速率, g/cm ³	涂层厚度, 纳米	涂层外观	透射率	雾度	平均 R%
1	100	60	无干涉条纹	94.8	0.81	3.42
2	125	75	无干涉条纹	95.6	0.81	2.82

[0180] 实例9和10

[0181] 通过反应性离子蚀刻(RIE)按工序1处理来自实例7和8的无干涉条纹的样品。RIE后的样品无干涉条纹。下表6中提供了如用工序3所测定的RIE后的平均反射率相对处理时间的关系。

[0182] 表6

实例	涂布速率, g/cm ³	涂层厚度, 纳米	平均 R%	
			60 秒 RIE	75 秒 RIE
[0183] 9	100	60	0.77	0.75
10	125	75	0.81	0.66

[0184] 实例11-13

[0185] 将400克的5nm胶态二氧化硅粒子(以商品名“NALC02325”得自伊利诺伊州纳波维尔的纳尔科化学公司(Nalco Chemical Co., Naperville, IL))装入1夸脱(0.95升)广口瓶中。将450克1-甲氧基-2-丙醇、27.82克3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷和0.23克受阻胺氮氧自由基抑制剂(以商品名“PROSTAB5128”得自纽约州塔里敦的汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemical, Inc., Tarrytown, NY))在水中的5重量%抑制剂混合在一起并在搅拌的同时加到广口瓶中。该广口瓶被密封并加热至80°C保持16小时以形成表面改性的二氧化硅分散体。通过旋转蒸发从混合物移除溶剂以形成44.3重量%固体的溶液。将该溶液与三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(“SR351H”)共混以形成固体中含10重量%的5nm SiO₂的涂料并用异丙醇(IPA)进一步稀释至2.5重量%固体的涂料溶液,该涂料溶液具有下表7中所示的组成。

[0186] 表7

[0187]

组分	重量, 克
异丙醇	19.5
44.3重量%的5nm SiO ₂ 溶液	0.113
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(“SR351H”)	6.94
光引发剂(“IRGACURE184”)	0.01

[0188] 使用常规的迈耶(Meyer)棒(对于实例11-13,分别用#3、#4、迈耶棒)将所得涂料溶液施加到5密耳PET(以商品名“618”得自杜邦公司(DuPont))的未涂底漆侧上。涂布基材在室温下于通风罩内干燥15分钟,然后用H-灯泡在氮气氛下于50fpm(15.2mpm)下固化。对于#3、#4和#5迈耶棒,根据涂料溶液中的固体百分率和迈耶棒的湿厚度之间的关系估计的涂层厚度分别为小于229nm、183nm和137nm。下表8中记录了自#3、#4和#5迈耶棒制得的样品通过工序3和4测得的光学性质以及涂层外观。

[0189] 表8

[0190]

实例	迈耶棒	涂层厚度, 纳米	涂层外观	透射率	雾度	平均 R%
11	#3	< 137	无干涉条纹	95	0.43	3.09
12	#4	< 183	无干涉条纹	95.6	0.42	2.9
13	#5	< 229	明显的光条纹	95	0.45	3.2

[0191] 实例14-16

[0192] 通过反应性离子蚀刻(RIE)按工序2处理来自实例11-13的样品。RIE后的样品无干涉条纹。下表9中提供了如通过工序3和4所测定的RIE后的光学性质相对处理时间的关系。

[0193] 表9

	实例	迈耶棒	涂层外观	88 秒 RIE 后		
				透射率	雾度	平均 R%
[0194]	14	#3	无条纹	96.7	0.63	1.03
	15	#4	无条纹	96.7	0.66	1.38
	16	#5	明显的光条纹	97.1	0.64	0.7

[0195] 在不脱离本发明的范围和精神的前提下,可以对本发明作出可预见的修改和更改,这对本领域的技术人员来说将是显而易见的。本发明不应该受限于本专利申请中为了进行示意性的说明而陈述的实施例。

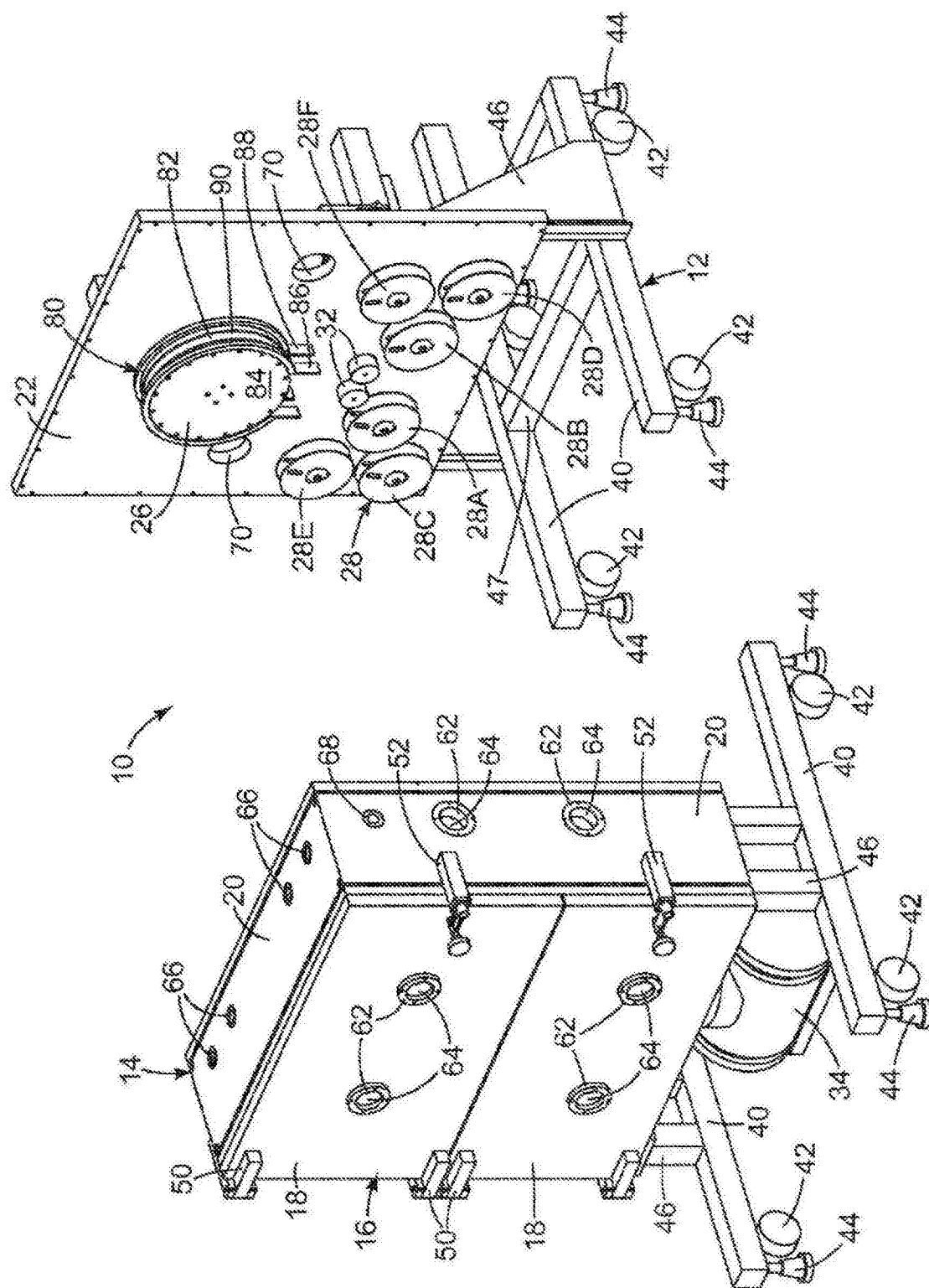


图1

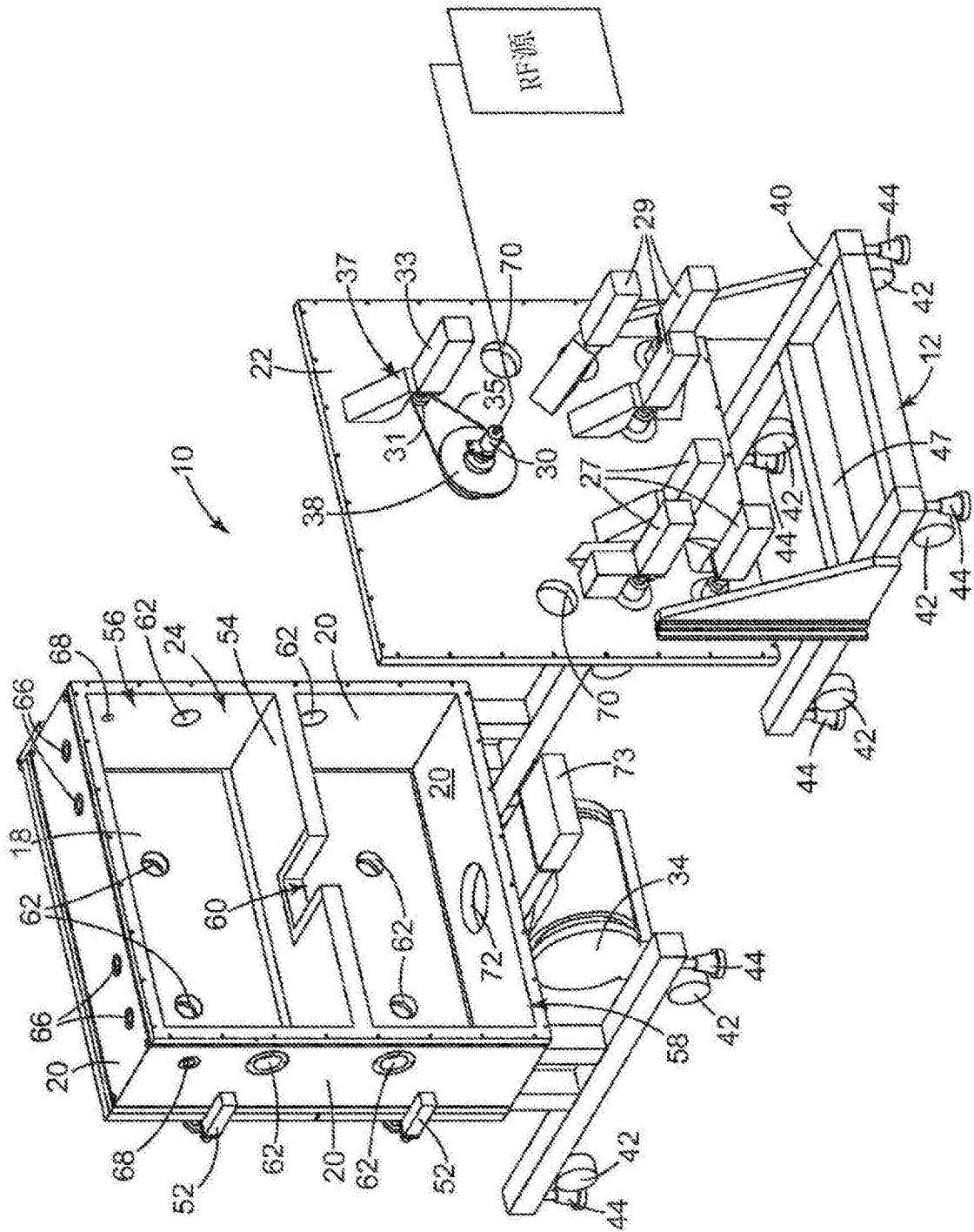


图2

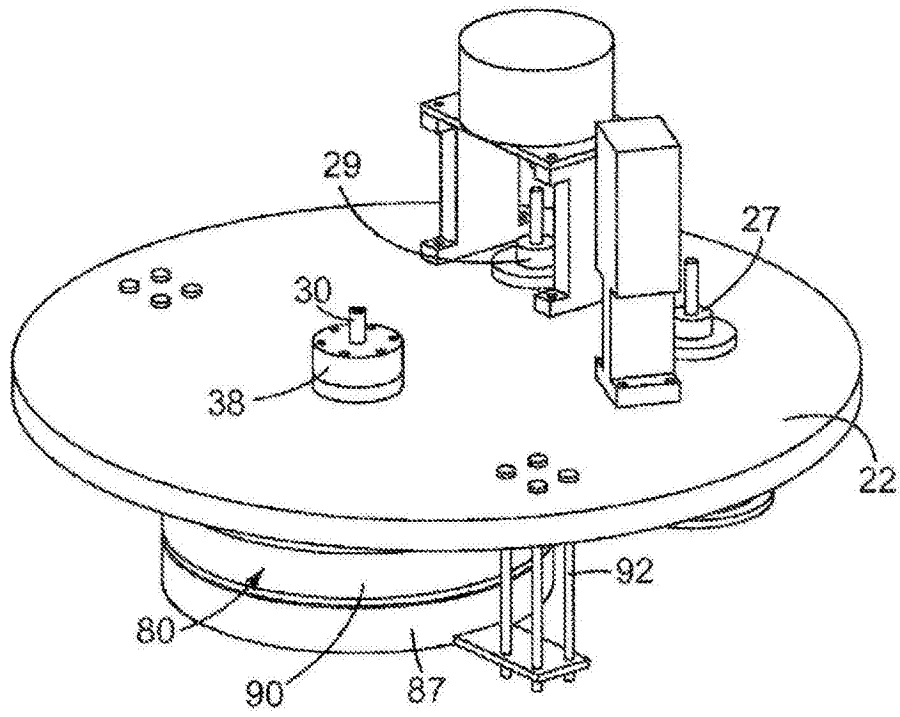


图3

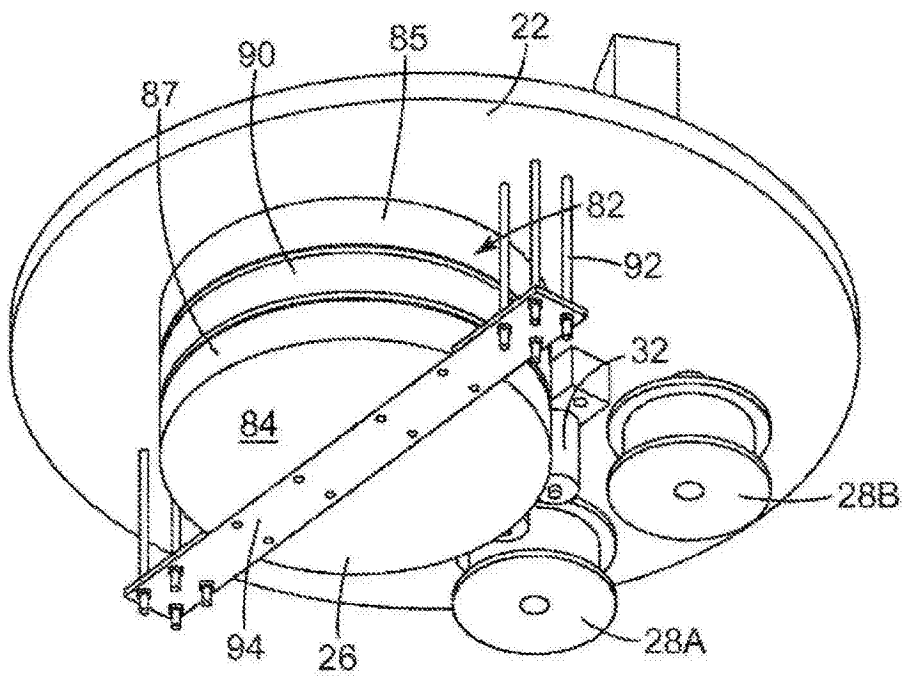


图4

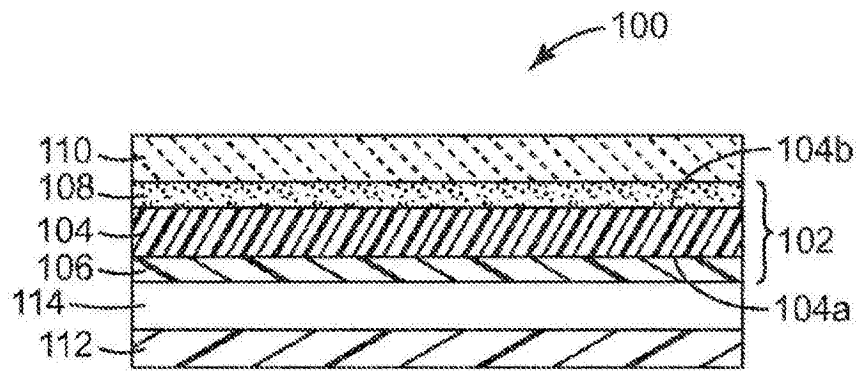


图5