(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110178242 B
(45)授权公告日 2022.01.11

(21)申请号 201780066875.3
(22)申请日 2017.10.17
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110178242 A
(43)申请公布日 2019.08.27
(30)优先权数据
62/414,127 2016.10.28 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.04.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/056846 2017.10.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/080830 EN 2018.05.03
(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 尼古拉斯·C·埃里克森
摩西·M·戴维 孙晓光
马诺耶·尼马尔 黑恩·希科劳
罗慧 赛缪尔·J·卡彭特
吉利安·M·纳尔森
贾斯廷·P·迈尔 钱之华
戴维·J·罗韦
罗伯特·L·布劳特
戴维·G·弗赖尔
海厄森斯·L·莱丘加
(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112
代理人 顾红霞 张芸
(51)Int.Cl.
H01L 51/52(2006.01)
H01L 51/56(2006.01)
B82B 1/00(2006.01)
H01L 27/32(2006.01)
(56)对比文件
US 2009015757 A1,2009.01.15
US 2011266577 A1,2011.11.03
CN 104221180 A,2014.12.17
审查员 程健

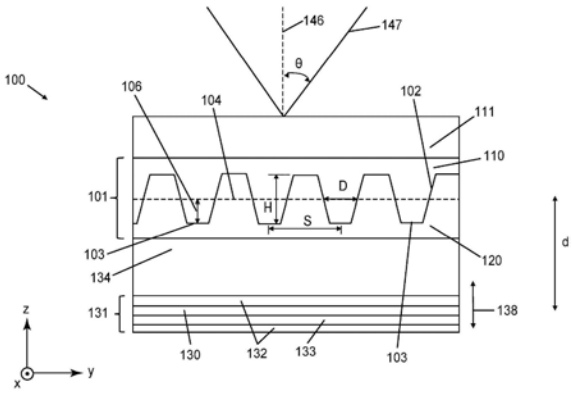
权利要求书4页 说明书56页 附图19页

(54)发明名称

纳米结构化制品

(57)摘要

本发明描述了具有包括纳米结构化表面的第一层的纳米结构化制品。该纳米结构化表面包括从该第一层的基部表面延伸的多个支柱。该支柱的平均高度大于该支柱的平均侧向尺寸。支柱之间的中心至中心间距不大于2000nm。平均侧向尺寸不小于50nm。多个支柱中的每个支柱至少具有下部和上部,其中下部位于上部与基部表面之间并且上部和下部具有不同的组成。纳米结构化制品包括设置在多个支柱上方并连续延伸到基部表面的第二层。



CN 110178242 B

1.一种纳米结构化制品,包括:

第一层,所述第一层包括纳米结构化表面,所述纳米结构化表面包括从所述第一层的基部表面延伸的多个支柱,所述支柱的平均高度大于所述支柱的平均侧向尺寸,支柱之间的平均中心至中心间距不大于2000nm,所述平均侧向尺寸不小于50nm,所述多个支柱中的每个支柱至少具有下部和上部,所述下部位于所述上部与所述基部表面之间,所述上部和所述下部具有不同的组成,所述下部具有第一折射率;

第二层,所述第二层设置在所述多个支柱上方并连续延伸到所述基部表面,所述第二层不是气体层或液体层,所述第二层具有第二折射率,

其中所述第一折射率与所述第二折射率之间的差值的绝对值在0.1至1.5的范围内,

其中所述纳米结构化表面具有功率谱密度(PSD)和波数PSD乘积,所述波数PSD乘积是在波矢量处估计的所述PSD和所述波矢量的幅值的乘积,所述波数PSD乘积的波数最大值大于6弧度/微米乘以所述第一折射率和所述第二折射率中的较大者,并且

其中对于比6弧度/微米乘以所述第一折射率和所述第二折射率中的较大者小的所有波数,所述波数PSD乘积不大于所述最大值的0.3倍。

2.一种纳米结构化制品,包括:

第一层,所述第一层包括纳米结构化表面,所述纳米结构化表面包括从所述第一层的基部表面延伸的多个支柱,所述支柱的平均高度大于所述支柱的平均侧向尺寸,支柱之间的平均中心至中心间距不大于2000nm,所述平均侧向尺寸不小于50nm,所述多个支柱中的每个支柱至少具有下部和上部,所述下部位于所述上部与所述基部表面之间,所述上部和所述下部具有不同的组成,所述下部具有第一折射率;

第二层,所述第二层设置在所述多个支柱上方并连续延伸到所述基部表面,所述第二层具有第二折射率;和

密封层,所述密封层设置在所述第二层上与所述第一层相对,

其中所述第一折射率与所述第二折射率之间的差值的绝对值在0.1至1.5的范围内,

其中所述纳米结构化表面具有功率谱密度(PSD)和波数PSD乘积,所述波数PSD乘积是在波矢量处估计的所述PSD和所述波矢量的幅值的乘积,所述波数PSD乘积的波数最大值大于6弧度/微米乘以所述第一折射率和所述第二折射率中的较大者,并且

其中对于比6弧度/微米乘以所述第一折射率和所述第二折射率中的较大者小的所有波数,所述波数PSD乘积不大于所述最大值的0.3倍。

3.根据权利要求1或2所述的纳米结构化制品,其中对于具有在10弧度/微米乘以所述第一折射率和所述第二折射率中的较大者与所述第一折射率和所述第二折射率中的较大者同0.8的和乘以13弧度/微米之间的第一幅值的任何第一波矢量,所述第一波矢量处的所述功率谱密度的局部平均值之间的最大差值在所述第一波矢量处的所述功率谱密度的环状平均值的0.7倍与1.3倍之间,

所述局部平均值为所述功率谱密度在傅里叶空间中的环状扇区上的平均值,所述环状扇区以所述第一波矢量为中心并且其内径为所述第一幅值的0.9倍、其外径为所述第一幅值的1.1倍且其夹角为60度,

所述环状平均值为所述功率谱密度在傅里叶空间中的圆环上的平均值,所述圆环的内径为所述第一幅值的0.9倍且外径为所述第一幅值的1.1倍。

4.根据权利要求1或2所述的纳米结构化制品，还包括设置成邻近所述第一层与所述第二层相对的多个层，所述多个层包括设置在两个聚合物层之间的无机层。

5.一种纳米结构化制品，包括：

具有纳米结构化表面的纳米结构化层，所述纳米结构化表面包括多个凸起和多个凹陷，所述纳米结构化层不是气体层或液体层；

设置在所述纳米结构化表面上的蚀刻掩模，

设置在所述蚀刻掩模上方并穿过所述蚀刻掩模延伸到所述多个凹陷中的回填材料，所述回填材料形成不是气体层或液体层的回填层，其中所述纳米结构化层具有第一折射率，所述回填材料具有第二折射率，并且所述纳米结构化表面具有功率谱密度(PSD)和波数PSD乘积，所述波数PSD乘积是在波矢量处估计的所述PSD和所述波矢量的幅值的乘积，所述波数PSD乘积的波数最大值大于6弧度/微米乘以所述第一折射率和所述第二折射率中的较大者，并且

其中对于比6弧度/微米乘以所述第一折射率和所述第二折射率中的较大者小的所有波数，所述波数PSD乘积不大于所述最大值的0.3倍。

6.根据权利要求5所述的纳米结构化制品，还包括设置在所述蚀刻掩模与所述纳米结构化表面之间的粘结剂，其中所述蚀刻掩模共价粘结至所述粘结剂。

7.根据权利要求5所述的纳米结构化制品，其中所述蚀刻掩模包括不连续无机层。

8.一种纳米结构化制品，包括：

第一层，所述第一层包括纳米结构化表面，所述纳米结构化表面包括从所述第一层的基部表面延伸的多个支柱，所述支柱的平均高度在280nm与510nm之间，支柱之间的平均中心至中心间距不大于310nm，所述多个支柱的平均侧向尺寸在160nm至220nm的范围内，所述多个支柱中的每个支柱具有聚合物下部、无机粒子和设置在所述聚合物下部与所述无机粒子之间的粘结剂，所述粘结剂共价粘结至所述无机粒子，所述聚合物下部位于所述粘结剂与所述基部表面之间，所述聚合物下部具有第一折射率；

第二层，所述第二层设置在所述多个支柱上方并连续延伸到所述基部表面，所述第二层不是气体层或液体层，所述第二层具有第二折射率，

其中所述第一折射率与所述第二折射率之间的差值的绝对值在0.3至0.8的范围内，

其中所述纳米结构化表面具有功率谱密度(PSD)和波数PSD乘积，所述波数PSD乘积是在波矢量处估计的所述PSD和所述波矢量的幅值的乘积，所述波数PSD乘积的波数最大值大于6弧度/微米乘以所述第一折射率和所述第二折射率中的较大者，并且

其中对于比6弧度/微米乘以所述第一折射率和所述第二折射率中的较大者小的所有波数，所述波数PSD乘积不大于所述最大值的0.3倍。

9.一种有机发光二极管显示器，包括发射层和根据权利要求1、2或5至8中任一项所述的纳米结构化制品，所述纳米结构化制品设置成邻近所述发射层的隐失区并在所述隐失区外部。

10.一种有机发光二极管显示器，包括：

发射层；

纳米结构化层，所述纳米结构化层设置成邻近所述发射层的隐失区并在所述隐失区外部，所述纳米结构化层包括纳米结构化表面，所述纳米结构化表面包括从所述纳米结构化

层的基部表面延伸的多个支柱，所述支柱的平均高度大于所述支柱的平均侧向尺寸，支柱之间的平均中心至中心间距不大于2000nm，所述平均侧向尺寸不小于50nm；以及

第二层，所述第二层设置在所述多个支柱上方，

其中所述多个支柱中的每个支柱至少具有下部和上部，所述下部位于所述上部与所述基部表面之间，所述上部和所述下部具有不同的组成，所述下部具有第一折射率，所述第二层具有第二折射率，其中所述纳米结构化表面具有功率谱密度(PSD)和波数PSD乘积，所述波数PSD乘积是在波矢量处估计的所述PSD和所述波矢量的幅值的乘积，所述波数PSD乘积的波数最大值大于6弧度/微米乘以所述第一折射率和所述第二折射率中的较大者，

其中对于比6弧度/微米乘以所述第一折射率和所述第二折射率中的较大者小的所有波数，所述波数PSD乘积不大于所述最大值的0.3倍。

11.一种制备纳米结构化制品的方法，包括以下步骤：

提供基底；

将掩模设置在所述基底上，从而形成掩蔽的基底；

将掩蔽的所述基底蚀刻以形成穿过所述掩模进入所述基底的开口，从而形成具有纳米结构化表面的纳米结构化基底，所述纳米结构化表面包括平均中心至中心间距不大于2000nm的多个纳米结构，每个纳米结构的平均高度大于所述纳米结构的平均侧向尺寸，所述平均侧向尺寸不大于50nm；

用回填材料回填所述纳米结构化基底，所述回填材料延伸到所述掩模上方并穿过所述开口，

其中所述回填材料形成不是气体层或液体层的回填层，

其中所述基底具有第一折射率，所述回填材料具有第二折射率，并且所述纳米结构化表面具有功率谱密度(PSD)和波数PSD乘积，所述波数PSD乘积是在波矢量处估计的所述PSD和所述波矢量的幅值的乘积，所述波数PSD乘积的波数最大值大于6弧度/微米乘以所述第一折射率和所述第二折射率中的较大者，并且

其中对于比6弧度/微米乘以所述第一折射率和所述第二折射率中的较大者小的所有波数，所述波数PSD乘积不大于所述最大值的0.3倍。

12.一种制备纳米结构化制品的方法，包括以下步骤：

提供基底；

将掩模设置在所述基底上；

将掩蔽的所述基底蚀刻以形成穿过所述掩模进入所述基底的开口，从而形成具有纳米结构化表面的纳米结构化基底，所述纳米结构化表面包括平均中心至中心间距不大于2000nm的多个纳米结构，每个纳米结构的平均高度大于所述纳米结构的平均侧向尺寸，所述平均侧向尺寸不大于50nm；

用回填材料回填所述纳米结构化基底，所述回填材料延伸穿过所述开口，

其中所述纳米结构化表面具有实质上方位对称的功率谱密度(PSD)和波数PSD乘积，所述波数PSD乘积是在波矢量处估计的所述PSD和所述波矢量的幅值的乘积，所述基底具有第一折射率，所述回填材料具有第二折射率，所述波数PSD乘积的波数最大值大于6弧度/微米乘以所述第一折射率和所述第二折射率中的较大者，

其中对于比6弧度/微米乘以所述第一折射率和所述第二折射率中的较大者小的所有

波数,所述波数PSD乘积不大于所述最大值的0.3倍。

13.一种制备纳米结构化制品的方法,包括以下步骤:

提供基底;

将掩模设置在所述基底上;

将掩蔽的所述基底蚀刻以形成穿过所述掩模进入所述基底的开口,从而形成具有纳米结构化表面的纳米结构化基底,所述纳米结构化表面包括平均中心至中心间距不大于2000nm的多个纳米结构,每个纳米结构的平均高度大于所述纳米结构的平均侧向尺寸,所述平均侧向尺寸不大于50nm;

将回填材料施加在掩蔽的所述基底上方;以及

将密封层施加在所述回填材料上方,

其中所述基底具有第一折射率,所述回填材料具有第二折射率,并且所述纳米结构化表面具有功率谱密度(PSD)和波数PSD乘积,所述波数PSD乘积是在波矢量处估计的所述PSD和所述波矢量的幅值的乘积,所述波数PSD乘积的波数最大值大于6弧度/微米乘以所述第一折射率和所述第二折射率中的较大者,并且

其中对于比6弧度/微米乘以所述第一折射率和所述第二折射率中的较大者小的所有波数,所述波数PSD乘积不大于所述最大值的0.3倍。

14.一种使用纳米结构化制品作为复制工具的方法,包括以下步骤:

提供基底;

将掩模设置在所述基底上;

将掩蔽的所述基底蚀刻以形成穿过所述掩模进入所述基底的开口,从而形成包括具有纳米结构化表面的纳米结构化基底的复制工具,所述纳米结构化表面包括平均中心至中心间距不大于2000nm的多个纳米结构,每个纳米结构的平均高度大于所述纳米结构的平均侧向尺寸,所述平均侧向尺寸不大于50nm;

抵靠所述纳米结构化基底的所述纳米结构化表面浇铸可固化组合物;

使所述可固化组合物固化以提供结构化层;以及

将所述复制工具从所述结构化层移除;以及

用回填材料回填所述结构化层的纳米结构化表面,

其中所述结构化层的所述纳米结构化表面具有实质上方位对称的功率谱密度(PSD)和波数PSD乘积,所述波数PSD乘积是在波矢量处估计的所述PSD和所述波矢量的幅值的乘积,所述结构化层具有第一折射率,所述回填材料具有第二折射率,所述波数PSD乘积的波数最大值大于6弧度/微米乘以所述第一折射率和所述第二折射率中的较大者,

其中对于比6弧度/微米乘以所述第一折射率和所述第二折射率中的较大者小的所有波数,所述波数PSD乘积不大于所述最大值的0.3倍。

纳米结构化制品

背景技术

[0001] 纳米结构化表面可以通过各向异性蚀刻包含纳米级分散相的基质来形成。具有纳米结构化表面的制品适用于多种光学应用中。

发明内容

[0002] 在本说明书的一些方面，提供了一种纳米结构化制品，该纳米结构化制品包括具有纳米结构化表面的第一层。纳米结构化表面包括从第一层的基部表面延伸的多个支柱，该支柱的平均高度大于该支柱的平均侧向尺寸，支柱之间的平均中心至中心间距不大于2000nm，并且平均侧向尺寸不小于50nm。多个支柱中的每个支柱至少具有下部和上部，其中下部位于上部与基部表面之间。上部和下部可具有不同的组成。纳米结构化制品包括设置在多个支柱上方并连续延伸到基部表面的不是气体层或液体层的第二层。支柱的下部具有第一折射率，并且第二层具有第二折射率。第一折射率与第二折射率之间的差值的绝对值在0.1至1.5的范围内。

[0003] 在本说明书的一些方面，提供了一种纳米结构化制品，该纳米结构化制品包括具有纳米结构化表面的第一层。纳米结构化表面包括从第一层的基部表面延伸的多个支柱，该支柱的平均高度大于该支柱的平均侧向尺寸，支柱之间的平均中心至中心间距不大于2000nm，并且平均侧向尺寸不小于50nm。多个支柱中的每个支柱至少具有下部和上部，其中下部位于上部与基部表面之间。上部和下部可具有不同的组成。纳米结构化制品包括设置在多个支柱上方并连续延伸到基部表面的第二层和设置在第二层上与第一层相对的密封层。支柱的下部具有第一折射率，并且第二层具有第二折射率。第一折射率与第二折射率之间的差值的绝对值在0.1至1.5的范围内。

[0004] 在本说明书的一些方面，提供了一种纳米结构化制品，该纳米结构化制品包括具有纳米结构化表面且不是气体层或液体层的纳米结构层、设置在该纳米结构化表面上的蚀刻掩模以及设置在该蚀刻掩模上方的回填材料。纳米结构化表面包括多个凸起和多个凹陷，并且回填材料穿过蚀刻掩模延伸到多个凹陷中。回填材料形成不是气体层或液体层的回填层。在一些情况下，粘结剂设置在蚀刻掩模与凸起之间，并且蚀刻掩模共价粘结至粘结剂。

[0005] 在本说明书的一些方面，提供了一种纳米结构化制品，该纳米结构化制品包括具有纳米结构化表面的第一层以及第二层。纳米结构化表面包括从第一层的基部表面延伸的多个支柱，该支柱的平均高度在280nm与510nm之间，支柱之间的平均中心至中心间距不大于310nm，并且多个支柱的平均侧向尺寸在160nm至220nm的范围内。多个支柱中的每个支柱具有聚合物下部、无机粒子和设置在聚合物下部与无机粒子之间的粘结剂。粘结剂共价粘结至无机粒子。聚合物下部位于粘结剂与基部表面之间。不是气体层或液体层的第二层设置在多个支柱上方并连续延伸到基部表面。下部具有第一折射率，并且第二层具有第二折射率。第一折射率与第二折射率之间的差值的绝对值在0.3至0.8的范围内。

[0006] 本说明书的任何纳米结构化制品可以结合到有机发光二极管显示器中，并且用作

例如宽视颜色校正膜。纳米结构化制品可设置成邻近有机发光二极管显示器的发射层的隐失区并设置在该隐失区外部。在一些情况下，纳米结构化表面具有实质上方位对称的功率谱密度(PSD)和波数PSD乘积，该乘积的波数最大值大于6弧度/微米乘以第一折射率和第二折射率中的较大者，其中对于比6弧度/微米乘以第一折射率和第二折射率中的较大者小的所有波数，波数-PSD乘积不大于最大值的0.3倍。

[0007] 在本说明书的一些方面，提供一种有机发光二极管显示器，该显示器包括发射层和设置成邻近纳米结构化层的隐失区并设置在该隐失区外部的纳米结构化层。纳米结构化层具有包括从纳米结构化层的基部表面延伸的多个支柱的纳米结构化表面。支柱的平均高度大于支柱的平均侧向尺寸，该平均侧向尺寸不小于50nm。支柱之间的中心至中心间距不大于2000nm。多个支柱中的每个支柱至少具有下部和上部，其中下部位于上部与基部表面之间并且上部和下部具有不同的组成。在一些实施方案中，回填材料设置在支柱上方并且延伸至纳米结构化层的基部表面。在一些实施方案中，支柱包括上部与下部之间的中间部分。在一些实施方案中，上部是无机的并且下部是聚合物的。在一些情况下，中间部分共价粘结至上部。

[0008] 还提供了制备纳米结构化制品的方法以及使用纳米结构化制品作为复制工具的方法。

附图说明

[0009] 图1是有机发光二极管(OLED)显示器的剖视图；

[0010] 图2是傅立叶空间中的区域的示意图，在其中纳米结构化表面的功率谱密度(PSD)被集中；

[0011] 图3A是作为波数的函数的纳米结构化表面的PSD的示意图；

[0012] 图3B是作为波数的函数的纳米结构化表面的波数PSD乘积的示意图；

[0013] 图4A是作为波数的函数的纳米结构化表面的PSD的示意图；

[0014] 图4B是作为波数的函数的纳米结构化表面的波数PSD乘积的示意图；

[0015] 图5示出了傅立叶空间中的环状扇区和圆环；

[0016] 图6是用于制备纳米结构化表面的工具的剖视图；

[0017] 图7是OLED显示器的剖视图。

[0018] 图8A至图8B为示出OLED显示器的颜色输出随视角的变化的曲线图；

[0019] 图9是像素化显示器的示意图。

[0020] 图10是由OLED显示器产生的轴上光谱的曲线图；

[0021] 图11是示出一种减少OLED显示器中颜色随视角的变化的方法的流程图；

[0022] 图12A是包括具有多个支柱的纳米结构化表面的纳米结构化制品的剖视图；

[0023] 图12B是图12A的纳米结构化制品的支柱的剖视图；

[0024] 图12C是图12B的支柱的顶视图；

[0025] 图12D是交错支柱的侧剖视图；

[0026] 图12E是图12D的支柱的俯视剖视图；

[0027] 图13-15是纳米结构化制品的剖视图；

[0028] 图16A示出用于由掩蔽的基底制成纳米结构化制品的方法；

[0029] 图16B示出可用于图16A的方法中的另选掩蔽的基底；

[0030] 图17-18示出用于制备纳米结构化制品的方法；

[0031] 图19是围绕具有半径R的圆柱形芯轴弯曲的纳米结构化制品的示意性端视图；

[0032] 图20A是在20秒蚀刻时间之后蚀刻的纳米结构的顶视图扫描电子显微镜(SEM)图像；

[0033] 图20B是在60秒蚀刻时间之后蚀刻的纳米结构的横截面侧视图SEM图像；

[0034] 图20C是在纳米结构已回填之后图20B的蚀刻的纳米结构的横截面侧视图SEM图像；

[0035] 图20D是在20秒蚀刻时间之后蚀刻的纳米结构的顶视图原子力显微镜(AFM)图像；并且

[0036] 图20E是在纳米结构已回填之后在60秒蚀刻时间之后蚀刻的纳米结构的横截面侧视图AFM图像；并且

[0037] 图21-22是波数PSD乘积对比波数的图。

具体实施方式

[0038] 在以下说明中参考附图，该附图形成本发明的一部分并且其中通过举例说明的方式示出各种实施方案。附图未必按比例绘制。应当理解，在不脱离本公开的范围或实质的情况下，能够设想并作出其它实施方案。因此，以下具体实施方式不应被视为具有限制意义。

[0039] 已发现的是，根据本说明书，用于将纳米结构蚀刻到第一层的蚀刻掩模可以保留在制品中并且例如用于光学应用中。在一些实施方案中，蚀刻掩模为或包括纳米粒子层。在一些实施方案中，通过掩模进行的蚀刻形成支柱或柱样或柱状纳米结构。蚀刻步骤可包括氧等离子体蚀刻、远程等离子体蚀刻和反应性离子蚀刻中的一种或多种。在一些实施方案中，使用利用反应性离子化学物质(包括氧气)的反应性离子蚀刻。在一些情况下，反应性离子化学物质还包括含有氩气和含氟分子中的一种或两种的气体。在一些实施方案中，在蚀刻步骤之后将第二层设置在蚀刻掩模上方，并且使其连续地穿过蚀刻掩模中的开口延伸至第一层。在一些情况下，第一层和第二层各自为固体层(即，不是液体层并且不是气体层)。在其它实施方案中，第二层为液体或气体(例如，空气或惰性气体)层，并且密封层设置在第二层上，以将液体或气体保持在适当位置。已发现的是，此类纳米结构化制品适用于为有机发光二极管(OLED)显示器提供颜色校正，使得颜色输出在法向视角(零度)下与在宽视角(例如，45度视角)下大约相同。

[0040] 在一些实施方案中，蚀刻掩模不保留在纳米结构化制品中，而是通过另一蚀刻步骤移除。例如，掩模可以在施加第二层之前通过使用含氟气体的等离子体蚀刻从蚀刻的第一层中移除。在一些实施方案中，使用含氟气体步骤的等离子体蚀刻包括等离子体蚀刻、远程等离子和反应离子刻蚀中的一种或多种。

[0041] 在一些实施方案中，纳米结构为从纳米结构化表面的基部表面或底面延伸的支柱或柱。当第一层通常在x方向和y方向上延伸时，支柱通常在z方向上从纳米结构化表面延伸。支柱可具有恒定的或在z方向上变化的横截面。例如，在一些实施方案中，支柱具有渐缩侧壁。在其它实施方案中，支柱具有基本上垂直的侧壁。支柱的横截面形状可为圆形、正方形或矩形、或其它规则形状，或可为不规则的。通常优选的是，支柱的平均高度大于支柱的

平均侧向尺寸。平均侧向尺寸可在渐缩侧壁的情况下在支柱的中心水平(高度的一半)处确定。在一些实施方案中,支柱之间的平均中心至中心间距不大于2000nm、或不大于1000nm、或不大于500nm、或不大于310nm。在一些实施方案中,平均侧向尺寸为不小于50nm、或不小于100nm。在一些实施方案中,平均侧向尺寸在100nm至1000nm的范围内、或在100nm至500nm的范围内、或在100nm至250nm的范围内、或在125nm至250nm的范围内、或在160nm至220nm的范围内。在一些实施方案中,支柱之间的平均中心至中心间距在100nm至2000nm的范围内、或在125nm至1000nm的范围内、或在150nm至500nm的范围内、或在200nm至300nm的范围内。在一些实施方案中,平均高度在200nm至1000nm的范围内、或在200nm至1200nm的范围内、或在300nm至800nm的范围内、或在280nm至510nm的范围内、或在350nm至500nm的范围内。在一些实施方案中,平均侧向尺寸在100nm至500nm的范围内并且平均高度在200nm至1000nm的范围内。在一些实施方案中,平均侧向尺寸在100nm至250nm的范围内,并且平均高度与平均侧向尺寸的比率在1.1或1.5至5.0、或4.0、或3.0的范围内。在一些实施方案中,平均高度在280nm和510nm之间,支柱之间的平均中心至中心间距不大于310nm,并且多个支柱的平均侧向尺寸在160nm至220nm的范围内。已发现,此类几何形状尤其适用于为例如有机发光二极管显示器提供宽视角颜色校正膜。

[0042] 对于显示器应用,通常希望纳米结构化制品为可见光可透射的。在一些实施方案中,纳米结构化制品包括第一层并且还包括第二层,该第一层可被称为纳米结构化层并且包括具有多个支柱的纳米结构化表面,该第二层也可被称为回填层,设置在多个支柱上方。在一些实施方案中,第一层和第二层各自在法向入射下在400nm至700nm的波长范围内至少具有70%、或至少80%、或至少85%的平均透射率。在一些实施方案中,纳米结构化制品包括具有带有多个凸起和多个凹陷(例如,透气可以是支柱并且凹陷可以是支柱之间的区域)的纳米结构化表面的纳米结构化层、设置在纳米结构化表面上的蚀刻掩模(例如,可为纳米粒子层的不连续无机层)和设置在蚀刻掩模上方并穿过该蚀刻掩模延伸到多个凹陷中的回填材料。在一些实施方案中,纳米结构化层、掩模和回填材料各自在法向入射下在400nm至700nm的波长范围内具有至少70%、或至少80%、或至少85%的平均透射率。在一些实施方案中,在移除纳米结构化制品中包括的任何剥离衬片之后纳米结构化制品在法向入射下在400nm至700nm的波长范围内具有至少70%、或至少80%、或至少85%的平均透射率。

[0043] 图12A为包括第一层1210的纳米结构化制品1201的示意性剖视图,该第一层1210具有包括从基部表面1218延伸的多个支柱1203的纳米结构化表面1202,该基部表面1218为支柱1203之间的纳米结构化表面1202的一部分。支柱1203具有平均侧向尺寸W、平均高度H和平均中心至中心间距S。支柱1203各自包括纳米粒子1242。纳米粒子1242具有平均直径D。蚀刻层1210a为层1210的在形成支柱1203时蚀刻的部分。术语纳米结构化制品可以是指在两个层之间具有纳米结构化表面或纳米结构化界面的任何制品。纳米结构是具有至少一个1nm至1000nm范围内的尺寸的结构。在一些情况下,纳米结构具有1nm至1000nm范围内或10nm至1000nm范围内的每个侧向尺寸或所有三个尺寸。第一层通常设置在x方向和y方向上,并且支柱1203通常在z方向上延伸。纳米结构化制品1201包括第一剥离衬片1243和设置在第一层1210与第一剥离衬片1243之间的转移层1241。第一层1210和/或转移层1241可以是或包括聚合物层。在一些实施方案中,第一层1210通过如下形成:将单体或低聚物层施加至转移层1241并且使该层交联以原位形成聚合物,例如,通过可辐射交联的单体的闪蒸和

气相沉积，然后使用例如电子束装置、UV光源、放电装置或其它合适的装置来交联，以形成蚀刻层1210a。然后蚀刻蚀刻层1210a(例如，通过等离子体蚀刻，如通常在美国专利申请公布2014/0193612号(Yu等人)和美国专利8,460,568(David等人)中有所描述，该两份专利在不与本说明书相矛盾的程度上据此以引用方式并入本文)，如本文别处进一步描述，以在第一层1210中形成支柱1203。在一些实施方案中，转移层1241如WO 2013/116103(Kolb等人)和WO 2013/116302(Kolb等人)中所述制备，该专利在不与本说明书相矛盾的程度上据此以引用方式并入本文。剥离衬片1243可以是任何常规的经剥离处理的膜，诸如有机硅涂布的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜。第一层1210、转移层1241和第一剥离衬片1243的其它有用材料在本文别处进一步描述。

[0044] 对蚀刻层1210a和转移层1241使用不同的材料允许选择蚀刻层1210a用于纳米结构化表面1202的改进蚀刻特性或希望的光学特性并且允许选择转移层1241用于改进的在剥离衬片1243上的可涂布性或改进的从剥离衬片1243剥离的特性。此外，可以选择转移层1241的厚度和物理特性以改进构造的机械特性。这可有助于减轻负面效应，诸如在转移过程期间和在使用中构造的破裂。可选择转移层以减轻回填(BF)层中可导致破裂的应力。在一些实施方案中，BF层包括粘结剂中重负载的无机纳米粒子。在一些情况下，这使得BF层非常易碎并且易于破裂。在其它实施方案中，省略转移层1241并且蚀刻层1210a设置在第一剥离衬片1243上。在这种情况下，蚀刻层1210a可被认为是转移层并且可由本文别处对于蚀刻层或转移层所述的材料制备。转移层1241还可向纳米结构化制品添加附加功能。例如，转移层1241可具有期望的湿气或氧气阻隔特性或可用于例如提供紫外线(UV)光阻挡特性。在一些实施方案中，转移层1241具有至少等于平均支柱高度的厚度。

[0045] 支柱1203的下部1203a之间的空间1219(参见图12B)可被称为凹陷并且支柱1203可被称为纳米结构化表面1202的凸起。除了支柱之外的纳米结构也处于本说明书的范围内，其中在纳米结构的平均高度上方延伸的纳米结构化表面的部分为凸起并且纳米结构的平均高度下方的纳米结构化表面的部分为凹陷。

[0046] 图12B是图12A的纳米结构化制品的支柱1203的示意性侧视图。支柱1203包括下部1203a、上部1203b和中间部分1203c。在一些实施方案中，如本文别处进一步描述，中间部分1203c包括在用于制成支柱1203的蚀刻过程中去除的基质材料或粘结剂。图12C是支柱1203的示意性俯视图。在所示的实施方案中，支柱具有圆形横截面。在其它实施方案中，支柱可具有如本文别处进一步描述的其它横截面。在一些实施方案中，下部1203a为圆柱形，并且上部1203b的纳米粒子为球形。在一些实施方案中，纳米粒子具有基本上等于下部的直径的直径。纳米粒子可以是在形成支柱1203时可用作蚀刻掩模的任何纳米粒子。在一些实施方案中，纳米粒子为无机纳米粒子，诸如SiO_2纳米粒子。在其它实施方案中，纳米粒子可为可用作蚀刻掩模的有机硅纳米粒子。其它合适的纳米粒子在本文别处进一步描述。在一些实施方案中，上部1203b被表面处理并且沿着界面1209共价粘结至中间部分1203c，如本文别处进一步描述的。在任何本文所述的实施方案中，纳米结构的上部(掩模部分)可以共价键合到粘结剂，该粘结剂附接到纳米结构的下部。

[0047] 上部1203b和下部1203a具有不同的组成。在一些实施方案中，下部1203a包括聚合物材料并且上部1203b包括无机材料。在一些实施方案中，下部1203a包括至少60重量％的聚合物材料并且上部1203b包括至少80重量％的无机材料。在一些实施方案中，上部1203b

包括纳米粒子或基本上由纳米粒子组成(即,上部1203b可包括纳米粒子并且可能包括未被用于制成支柱的蚀刻工艺完全移除的粘结剂的残余物以及纳米粒子上基本上不会影响纳米结构化制品的光学性能的其它杂质)。在一些实施方案中,下部1203a为聚合物或具有连续的聚合物相。纳米粒子也可包括在下部1203a中。优选地,此类纳米粒子小于上部1203b的纳米粒子。例如,在下部1203a中可包括具有小于约100nm、或小于约50nm、或小于约40nm的直径的多个纳米粒子,以便改变下部1203a的折射率。在一些实施方案中,下部1203a不含直径大于上部1203b的纳米粒子的直径的一半的纳米粒子。

[0048] 在一些实施方案中,上部1203b的纳米粒子和下部1203a的材料被选择成使得下部1203a和上部1203b的折射率大致相等。如本文所用,除非另外指明,或除非上下文清楚地指示不同,否则折射率是指在632nm处测量的折射率。在一些实施方案中,下部1203a与上部1203b之间的折射率差值的绝对值不大于0.1或不大于0.05。此类折射率范围适用于本文所述的具有不同上部和下部的任何支柱。在一些实施方案中,下部1203a与中间部分1203c之间的折射率差值的绝对值不大于0.1或不大于0.05。在一些实施方案中,上部1203b与中间部分1203c之间的折射率差值的绝对值不大于0.1或不大于0.05。此类折射率范围适用于本文所述的具有不同上部、下部和中间部分的任何支柱。

[0049] 图12D为具有渐缩矩形横截面的支柱1203d的示意性侧视图。在一些实施方案中,纳米结构化制品1201的支柱1201被支柱1203d置换。支柱1203d的高度为H。支柱1203d包括下部1203d-1和上部1203d-2。在一些实施方案中,下部1203d-1和上部1203d-2具有不同的组成。例如,下部1203d-1可包括连续聚合物相,而上部1203d-2可为无机的。图12E中示出穿过支柱1203d至沿着高度H的一半的位置的横截面。横截面具有长度W1、宽度W2和最大侧向尺寸L。支柱的平均侧向尺寸是指$(4A/\pi)^{1/2}$,其中A为支柱的高度H的一半处的侧向(平行于x-y平面)横截面的面积。在图12E中所示的实施方案中,面积A为W1乘以W2。在支柱为圆柱形的实施方案中,平均侧向尺寸为圆柱体的直径。在支柱具有尺寸分布的实施方案中,确定支柱的面积未加权算术平均值A_a并且由$(4A_a/\pi)^{1/2}$给出支柱的平均侧向尺寸。如本文所用,除非不同地指定,否则平均值是指未加权算术平均值。除了分别对于支柱1203的下部1203a和上部1203d描述的形状之外,支柱1203d的上部1203d-1和下部1203d-2可具有相同的特性。粘结剂(未示出)可设置在下部1203d-1与上部1203d-2之间,并且上部1203d-2可共价键合到粘结剂,如本文别处进一步所述。

[0050] 在一些实施方案中,第二层设置在多个支柱1203上方并连续延伸到基部表面1218。例如,第二层可以通过用例如可交联组合物回填第一层1210的纳米结构化表面1202来形成。可以使用例如下列方法之一来施加回填材料以形成第二层:液体涂布;蒸气涂覆;粉末涂覆;层合;浸涂;或卷对卷涂覆。在一些实施方案中,回填材料形成与纳米结构化表面相对的平面表面。在一些实施方案中,第二层为高折射率回填材料。适合高折射率回填材料的示例包括以下:高折射率无机材料;高折射率有机材料;纳米粒子填充的聚合物材料;氮化硅、氧化铟锡、硫化锌或它们的组合;填充有高折射率无机材料的聚合物;以及高折射率共轭聚合物。高折射率聚合物和单体的示例在C.Yang等人的材料化学7,1276(1995)和R.Burzynski等人的聚合物31,627(1990)以及美国专利6,005,137中有所描述,所有这些文献都在不与本说明书相矛盾的程度上据此以引用方式并入本文。填充有高折射率无机材料的聚合物的示例在美国专利6,329,058中有所描述,该专利在不与本说明书相矛盾的程度

上据此以引用方式并入本文。高折射率无机材料可以是具有例如100nm、或小于50nm、或小于40nm的尺寸的纳米粒子。用于纳米粒子填充的聚合物材料的纳米粒子的示例包括以下高折射率材料：TiO_2、ZrO_2、H_fO_2或其它无机材料。

[0051] 纳米结构化表面1202或在纳米结构化表面1202与相邻第二层之间的对应纳米结构化界面可具有功率谱密度(PSD)，如本文别处进一步描述。

[0052] 图13为包括第一层1310的纳米结构化制品1301的示意性剖视图，该第一层具有包括从第一层1310的基部表面1318延伸的多个支柱1303的纳米结构化表面1302。第一层1310可对应于第一层1210并且可由相同材料和工艺制成。纳米结构化制品1301还包括设置在多个支柱1303上方并连续延伸到第一层1310的基部表面1318的第二层1320。密封层1323设置在第二层1320上与第一层1310相对。在一些实施方案中，第二层1320为液体层或气体层，并且密封层1323用于将气体或液体密封在适当位置。在其它实施方案中，第二层1320是固体层。在一些实施方案中，第二层1320为超低折射率材料，诸如美国专利申请公开2012/0038990(Hao等人)中所述的那些，该专利在不与本说明书相矛盾的程度上据此以引用方式并入本文，并且具有例如1.05或1.2至1.35或1.45范围内的折射率。此类超低折射率材料通常包括连续聚合物相中的多个纳米空隙。

[0053] 密封层1323可为等离子体沉积的薄膜，并且可包括选自碳、氢、硅、氧、氮和氟的一种或多种元素。例如，在支柱具有高长径比和支柱之间的小间隙的实施方案中，当在支柱基部处的沉积速率小于支柱顶部处的沉积速率的压力下进行沉积时，等离子体沉积闭合支柱的顶部比闭合支柱的底部更有效。该结果为在支柱的顶部处等离子体沉积的薄膜，其中例如在薄膜与支柱基部之间具有气体层。其它合适的密封层包括用于密封和保护超低折射率材料中的孔的密封层。此类密封层例如在例如美国专利公布2013/0202867(Coggio等人)和2015/0140316(Steiner等人)中描述，这些专利各自在不与本说明书矛盾的程度下据此以引用方式并入本文。在一些情况下，此密封层为聚合物保护层，该保护层可由例如有机改性的有机硅或热塑性有机硅丙烯酸酯共聚物形成，或者可由例如水性乳液形成。合适的密封层还包括例如可充当密封层或粘合剂层与阻挡层的组合的粘合剂层。本领域已知的其它密封层也可用于密封层1323。

[0054] 支柱1303的上部可为在形成支柱时用作蚀刻掩模的纳米粒子，如本文别处进一步描述的。第二层1320可为回填材料(例如，本文别处所述的可交联或高折射率回填材料)，该回填材料在穿过掩模的开口(穿过支柱1303的上部之间的空间)上方延伸到第一层1310的基部表面1318上。

[0055] 在一些实施方案中，支柱1303的下部1303a具有第一折射率，第二层1320具有第二折射率，上部1303b具有第三折射率并且中间部分1303c具有第四折射率。在一些实施方案中，第一折射率与第三折射率之间的差值的绝对值不大于0.1或不大于0.05。在一些实施方案中，第一折射率与第四折射率之间的差值的绝对值不大于0.1。通常期望第一折射率与第二折射率之间存在较大差值(例如至少0.1、或至少0.2、或至少0.3)。在一些实施方案中，第一折射率与第二折射率之间的差值的绝对值在0.1至1.5的范围内、或在0.2至1.0的范围内、或在0.3至0.8的范围内。折射率差值可通过使用第二层1320的相对低或相对高的折射率来实现，使得第二折射率高于或低于第一折射率。在一些实施方案中，第二折射率不大于1.45、或不大于1.25。在一些实施方案中，第二折射率在1.05至1.45或至1.25的范围内。在

一些实施方案中，第二折射率为至少1.6或至少1.7。在一些实施方案中，第二折射率在1.6至2.3、或至2.2、或至2.1的范围内。

[0056] 纳米结构化表面1302或在纳米结构化表面1302与第二层1320之间的对应纳米结构化界面可具有功率谱密度(PSD)，如本文别处进一步描述。

[0057] 图14为包括第一层1410的纳米结构化制品1401的示意性剖视图，该第一层具有包括从第一层1410的基部表面1418延伸的多个支柱1403的纳米结构化表面1402。纳米结构化制品1401还包括设置在第一剥离衬片1443上的转移层1441、设置在多个支柱1403上方并连续延伸到基部表面1418的第二层1420、设置在第二层1420上与第一层1410相对的粘合剂1448和设置在粘合剂1448上与第二层1420相对的第二剥离衬片1449。例如，第一层1410可如例如针对第一层1210所述进行沉积，或如本文别处针对其它基底层所述进行沉积。第一剥离衬片1443和第二剥离衬片1449可为本文别处所述的任何剥离衬片。粘合剂1448可为例如光学透明的粘合剂(OCA)。说明性的OCA包括那些在如下专利申请中所述的OCA：涉及抗静电光学透明压敏粘合剂的公开WO 2008/128073、涉及拉伸剥离OCA的美国专利申请公开US 2009/030084；涉及铟锡氧化物相容性OCA的US2009/0087629；涉及具有光透射粘合剂的抗静电光学构造的US2010/0028564；涉及与腐蚀敏感层相容的粘合剂的US 2010/0040842；涉及光学透明拉伸剥离粘合剂胶带的US 2011/0126968；以及涉及拉伸剥离粘合剂胶带的US 2011/0253301。合适的OCA包括丙烯酸光学透明的压敏粘合剂，例如得自明尼苏达州圣保罗的3M公司的3M OCA 8146。在一些实施方案中，OCA具有在1微米至50微米、或10微米至40微米的范围内的厚度。

[0058] 支柱1403包括下部1403a、上部1403b和中间部分1403c。在一些实施方案中，上部1403b可统称为掩模或掩模层，因为这些部分可用于形成支柱1403，如本文别处进一步所述。在一些实施方案中，支柱1403的下部具有第一折射率，第二层1420具有第二折射率，支柱1403的上部具有第三折射率并且支柱1403的中间部分具有第四折射率。在一些实施方案中，第一折射率与第三折射率之间的差值的绝对值不大于0.1或不大于0.05。在一些实施方案中，第一折射率与第四折射率之间的差值的绝对值不大于0.1。在一些实施方案中，第一折射率与第二折射率之间的差值的绝对值在0.1至1.5的范围内。

[0059] 第一层1410的纳米结构化表面与第二层1420之间的界面可以具有本文别处所述的任何几何结构。例如，该纳米结构化界面可具有如本文别处进一步描述的PSD。跨越整个纳米结构化界面的折射率对比度可为处于本文别处描述的任何范围内。

[0060] 在一些实施方案中，纳米结构化表面具有支柱高度分布，其中关于支柱平均高度的标准偏差不大于平均支柱高度的10％(或不大于8％、或不大于5％、或甚至不大于3％)或小于20nm(或小于15nm、或甚至小于10nm)。例如，标准偏差和平均支柱高度可以在10微米乘以10微米的面积上计算。

[0061] 图15为包括第一层1510的纳米结构化制品1501的示意性剖视图，该第一层具有包括从第一层1510的基部表面1518延伸的多个支柱1503的纳米结构化表面1502。第一层1510包括多个子层。这些子层包括支柱1503的上部1503a、下部1503b和中间部分1503c并且包括具有基部表面1518的基部1505。在一些实施方案中，基部1505为用于控制支柱1503的高度的蚀刻停止层。在一些实施方案中，基部1505为无机层，该无机层可为如本文别处所述的无机阻挡层，并且可在形成支柱1503时用作蚀刻停止层。使用无机蚀刻停止层可有助于实现

支柱高度的低变化。例如，在使用蚀刻停止层的一些实施方案中，纳米结构化表面具有支柱高度分布，其中关于支柱平均高度的标准偏差不大于平均支柱高度的5％(或不大于3％、或甚至不大于2％)。这种标准偏差可例如在10微米乘以10微米的面积上或甚至在1cm乘以1cm的面积上确定。第一层1510设置在多个层1541上。多个层1541包括聚合物层1541a、无机层1541b和聚合物层1541c。在一些实施方案中，多个层1541包括多个无机阻挡层和设置在无机阻挡层之间的聚合物层。在形成纳米结构化制品1501时用于基底中的此类交替聚合物层和阻挡层可被称为阻挡膜并且在本文别处进一步描述。纳米结构化表面1502或在纳米结构化表面1502与相邻第二层之间的对应纳米结构化界面可具有PSD，如本文别处进一步描述。

[0062] 图16A示出一种制成纳米结构化制品1601的方法。提供包括聚合物层1641和剥离衬片1643的基底1637。可任选地包括其它层。例如，转移层可设置在聚合物层1641与剥离衬片1643之间。聚合物层1641的材料可为本文别处对于蚀刻层(例如，蚀刻层1210a)或转移层(例如，转移层1241)所述的任何材料。将包括多个粒子1603a的掩模1639设置在基底1637上。可将掩模1639涂布于基底1637上，并使用本领域已知的方法，例如通过浇铸辊进行的浇铸、模压涂布、流动涂布或浸涂进行固化。掩模1639可具有任何期望的厚度。通常期望的是，掩模包括纳米粒子单层并且因此掩模的厚度通常类似于或稍微大于纳米粒子尺寸。在一些实施方案中，掩模1639可具有小于1微米、或小于500nm、或小于300nm的厚度。在一些实施方案中，掩模1639具有在100至300nm范围内的厚度。多个粒子提供在基质或粘结剂1683中。粘结剂1683可由随后固化或干燥的聚合物前体材料形成。蚀刻(例如，反应性离子蚀刻)用于形成穿过掩模1639进入基底1637的开口1636并因此形成纳米结构化层1610。开口1636延伸到但不穿过聚合物层1641。回填材料1620设置于支柱1603上方。回填材料1620可为本文别处所述的任何回填材料。纳米结构化层1610与回填材料1620之间的纳米结构化界面可具有本文别处所述的任何PSD和折射率对比度。

[0063] 图16B示出另选的掩模1639b，其包括具有多个第一粒子1603a-1的第一部分1639b-1和具有多个第二粒子1603a-2的第二部分1639b-2。掩模1639b设置在基底1637b上，该基底包括聚合物层1641b和剥离衬片1643b。第一部分1639b-1可由印刷在基底1637b的第一区域1696-1上的第一混合物形成并且第二部分1639b-2可由印刷在基底1637b的第二区域1696-2上的第二混合物形成。利用不同的第一部分1639b-1和第二部分1639b-2产生包括至少第一区域和第二区域的纳米结构化表面，其中至少一个几何属性(例如，平均侧向尺寸或平均中心至中心间距或平均高度)在第一区域和第二区域中具有不同的值。第二混合物具有不同于第一混合物的纳米粒子分布。在一些实施方案中，第一混合物具有第一平均纳米粒子尺寸并且第二混合物具有不同的第二平均纳米粒子尺寸。在一些实施方案中，第一混合物具有第一纳米粒子负载并且第二混合物具有不同的第二纳米粒子负载。利用在两个(或更多个)不同区域中具有两个(或更多个)不同纳米粒子分布的掩模1639b可用于提供具有PSD的纳米结构，该PSD定制为其上设置有纳米结构的发光区域的颜色。例如，对于OLED显示器的每个子像素具有三个不同区域的掩模可为三个子像素(例如，图9中的子像素945a、945b和945c)中的每一个提供定制PSD。

[0064] 在一些实施方案中，基底包括多个层并且包括至少一个无机层和至少一个聚合物层。这在图17中示出，该图17示出一种制成纳米结构化制品1701的方法。提供了包括第一聚合物层1741a(其也可称为蚀刻层并且可对应于蚀刻层1210a)、无机层1745、第二聚合物层

1741b(其也可称为转移层)和剥离衬片1743的基底1737。可任选地包括其它层。将包括多个粒子1703a的掩模1739设置在基底1737上。掩模1739可如针对掩模1639所述进行沉积。多个粒子提供在基质或粘结剂1783中。蚀刻(例如,如本文别处进一步描述的反应性离子蚀刻)用于形成穿过掩模1739进入基底1737的开口1736以形成包括支柱1703的纳米结构化第一层1710。开口1736延伸穿过第一聚合物层1741至无机层1745,该无机层为用于形成开口1736的蚀刻工艺的蚀刻停止层。回填材料沉积在支柱1703上方以形成第二层1720。

[0065] 图18示出一种制成纳米结构化制品1801的方法。提供包括聚合物层1841和剥离衬片1843的基底1837。可任选地包括其它层。掩模1839为包括多个岛状物1803a的不连续层,其设置在基底1837上。掩模1839可为例如无机层或金属层。掩模1839可以例如通过光刻、溶液涂布或蒸汽涂布、微接触印刷、喷涂、喷墨印刷、丝网印刷、其它印刷方法、纳米粒子在有机树脂中的沉积、或共聚物相分离来设置在基底1837上。在一些实施方案中,掩模1839通过光刻设置在基底1837上。蚀刻(例如,如本文别处进一步描述的反应性离子蚀刻)用于形成穿过掩模1839进入基底1837的开口1836。开口1836延伸到但不穿过聚合物层1841。可对应于本文别处所述的任何回填材料的回填材料穿过开口1836至聚合物层1841设置在支柱1803上方,以形成第二层1820。在一些实施方案中,岛状物1803a具有在100至1000nm范围内的最大侧向尺寸L,并且在最近相邻岛状物之间具有在100至500nm范围内的平均间距s。

[0066] 在一些实施方案中,支柱1803的下部具有第一折射率,第二层1820具有第二折射率,并且支柱1803的上部具有第三折射率。在一些实施方案中,第一折射率与第三折射率之间的差值的绝对值不大于0.1或不大于0.05。在一些实施方案中,第一折射率与第二折射率之间的差值的绝对值在0.1至1.5的范围内。

[0067] 在一个替代性实施方案中,掩模1839为有机掩模(例如,光刻图案化光致抗蚀剂),并且第一层1810为使用湿化学方法蚀刻的无机层。

[0068] 通过图16-18的方法产生的纳米结构化表面或纳米结构化界面可具有如本文别处进一步描述的PSD。

[0069] 在一些实施方案中,本文所述的纳米结构化表面是柔性的。例如,在一些实施方案中,纳米结构化制品可弯曲至1cm或更小的曲率半径R而不破裂或断裂。图19为纳米结构化制品1900的示意性端视图,该纳米结构化制品1900可以对应于本文别处所述的任何纳米结构化制品,弯曲至围绕具有半径R的圆柱形芯轴1966的曲率半径R。

[0070] 用于蚀刻层、或转移层、或粘结剂(也称为基质)、或纳米粒子蚀刻掩模中的纳米粒子中的材料可为用于期望应用的任何合适的材料。合适粘结剂和纳米粒子以及使用纳米粒子作为蚀刻掩模的合适蚀刻方法在“基质和纳米粒子”中进一步描述。具有蚀刻掩模的纳米结构化制品的基底是指蚀刻掩模下方的层。基底包括蚀刻层和转移层以及剥离衬片(当包括时)。包括蚀刻层和附加层的合适基底在章节“基底”中进一步描述。合适的转移层在章节“基底的转移层”中进一步描述。合适的剥离衬片在章节“基底的剥离衬片”中进一步描述。如果在与基底相对的纳米结构化制品中包括第二剥离衬片,则第二剥离衬片也可以是在章节“基底的剥离衬片”中描述的剥离衬片。

[0071] 有机发光二极管(OLED)显示器通常产生具有随观察方向变化的颜色的光输出。该效果在强腔OLED中特别有害,其中OLED的发射叠堆的阴极和阳极之间的腔具有依赖于波长和视角的输出,该波长和视角近似为视角的余弦除以腔中光的波长。根据本说明书,已发现

包括纳米结构化表面的纳米结构化制品在靠近OLED显示器的发射层放置时减少了颜色随观察方向的变化，而不会显著改变显示器的轴上光输出。第一层的纳米结构化表面在包括纳米结构(例如支柱)的两种材料(其中一种可为空气或其它气体并且可处于部分真空下)之间提供纳米结构化界面。纳米结构是具有1nm至1000nm范围内的至少一个长度尺度(尺寸)的结构。在一些实施方案中，纳米结构具有在10nm至500nm范围内或100nm至350nm范围内的至少一个长度尺度。

[0072] 图1为有机发光二极管(OLED)显示器100的剖视图，该有机发光二极管显示器100包括设置为靠近发射OLED层130的隐失区138并在发射OLED层130的隐失区138的外部的纳米结构化制品101。隐失区138通常仅在z方向上从发射OLED层130延伸几个波长的可见光。OLED叠堆131包含发射OLED层130、电极132和空穴传输层133。在OLED堆栈131可含有已知用于图1中未示出的各种OLED构造中的其它层。内层134分离纳米结构化制品101与发射OLED层130，并且任选的圆形偏振器111设置成邻近纳米结构化制品101与内层134相对。内层134可为用于发射OLED层130的密封剂。纳米结构化制品101包括纳米结构化界面102，该纳米结构化界面102设置在第一层110与第二层120之间，其中第二层120设置在第一层110与发射OLED层130之间。纳米结构化界面102有位移106，这将被表示为距平均平面104的h(x,y)。应当理解，纳米结构化界面的几何形状的描述同样适用于形成纳米结构化界面的层的对应纳米结构化表面。纳米结构化界面102设置在距发射OLED层130的距离d处。距离d为从平均平面104至发射OLED层130的顶部的距离。在一些实施方案中，d为至少5微米、或为至少10微米，并且在一些实施方案中，d不大于200微米、或不大于100微米、或不大于50微米。纳米结构化界面102具有多个峰103和在最近相邻峰之间的平均间距S。距纳米结构化界面102的平均平面104的位移106的方差将表示为Var。图1还示出了对于显示器100中的像素而言的视锥147，视锥147相对于显示器100的法线146具有半角θ。半角θ可以为例如60度。

[0073] 虽然纳米结构化界面102可为任何合适的纳米结构，但在许多情况下，优选的是峰103由形成于第一层110上的支柱产生，如本文别处进一步描述的。支柱的平均高度H大于平均侧向尺寸D。最邻近峰之间的平均间距S为支柱之间的平均中心至中心间距。在一些实施方案中，平均中心至中心间距S不大于2000nm。在一些实施方案中，支柱具有如图1所示的渐缩侧壁。在其它实施方案中，侧壁为垂直的或基本上垂直的，例如如图12A所示。在一些实施方案中，支柱包括具有不同的组成的上部和下部，例如如图12B和12D所示。在一些实施方案中，支柱包括作为支柱的上部的蚀刻掩模(例如纳米粒子)。在其它实施方案中，用于形成第一层110的支柱的蚀刻掩模在施加第二层120之前去除。

[0074] 在一些实施方案中，第一层110和第二层120为具有连续聚合相的聚合物层。第一层110和第二层120中的任一者可以包含无机纳米粒子以便修改折射率。此类纳米粒子的平均大小通常为小于100nm、或小于50nm、或小于40nm(平均大小可以由纳米粒子的平均体积V_a(未加权算术平均值)确定为$(6V_a/\pi)^{1/3}$)。在一些实施方案中，具有所期望的纳米结构化表面的工具用于用如本文别处所另外描述的连续浇铸和固化工艺形成第一层110。例如，第二层120可以通过用可交联组合物回填第一层110的纳米结构化表面来形成。可以使用例如下列方法之一来施加回填材料以形成第二层120：液体涂覆；蒸气涂覆；粉末涂覆；层合；浸涂；或卷对卷涂覆。在一些实施方案中，回填材料形成与纳米结构化界面102相对的平面表面。第一层110和第二层120中的每个可以为连续层(例如，具有连续的聚合相的层)。第一层110

和第二层120中的每个可以为实心层(例如,硬或软聚合物层)。在一些实施方案中,第一层110和第二层120中的一者可为气体或液体层,并且可包括如本文别处所述的密封层以将气体或液体层保持在适当位置。

[0075] 第一层110可以是交联的树脂层,并且可以具有例如1.2至1.6范围内或1.4至1.55范围内的折射率。在一些实施方案中,第二层120的折射率至少为1.4,或至少为1.5,或至少为1.6,或至少为1.7,或至少为1.75。在一些实施方案中,第二层120的折射率大于第一层110的折射率。第一层110和第二层120提供跨纳米结构化界面102的折射率对比度(第二层120的折射率和第一层110的折射率的差值的绝对值)。在一些实施方案中,折射率对比度沿纳米结构化界面102是恒定的。在一些实施方案中,折射率对比度在0.1或0.2或0.3至1.5或至1.0的范围内。在一些实施方案中,第一层110为一个超低折射率材料,诸如美国专利申请公开2012/0038990(Hao等人)中所述的那些,并且具有在1.05或1.2至1.35范围内的折射率,并且第二层120为折射率大于1.7的高折射率层。

[0076] 通常,期望具有大的折射率对比度,因为通过纳米结构化界面传输的衍射功率与折射率对比度的平方成正比,并且这可通过利用第二层120的高折射率材料来实现。适用于第二层120的材料包括

[0077] 本文别处描述的高折射率回填材料。

[0078] 在一些实施方案中,纳米结构化界面102或等同地第一层110或第二层120的对应纳米结构化表面具有实质上方位对称的功率谱密度(PSD)。PSD是通过取位移h(x,y)(也表示为$h(\vec{x})$)的二维傅立叶变换的幅值平方来给出的,其中$\vec{x}=(x,y)$是x-y平面中在x-y平面的范围上并除以与h(x,y)中峰值之间的平均间距相比足够大的区域的面积的矢量,使得傅立叶变换的幅值平方与该面积的比率近似独立于该面积。对于充分大的区域A,波矢量$\vec{k}$(也表示为k)处的PSD可以表示为

[0079] $$PSD(\vec{k})=\frac{1}{A}\left|\int_A d^2x\, e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}}h(\vec{x})\right|^2。$$

[0080] 通常,平均间距是小于2微米或小于1微米,并且10微米乘10微米的正方形区域对于确定PSD来说是足够大的区域。PSD具有四次方的长度单位。根据PSD的定义,PSD的二维傅立叶空间积分等于$(2\pi)^2$乘以距纳米结构化界面或纳米结构化表面的平均位移的位移方差Var。已发现利用本文所述的实质上方位对称的功率谱密度可用于在适当选择PSD时提供期望的颜色校正而不显著改变OLED显示器的轴上输出(例如,亮度,颜色和对比度)。

[0081] 图2为傅立叶空间中的区域的示意图,在其中纳米结构化界面的功率谱密度(PSD)被集中。圆环212是由内圆214和外圆216限定的傅立叶空间中的二维区域,内圆214和外圆216二者均以零波数222为中心。内圆214的半径为kin,该半径可以被描述为圆环212的内波数,并且外圆216半径为kout,该半径可以被描述为圆环212的外波数。PSD在傅立叶空间中的所有上的积分是$(2\pi)^2$乘以方差Var,这在本文别处进行了描述。在一些实施方案中,PSD在包含在内圆214中并由内圆214限定的区域213上的在傅立叶空间中的积分不大于4倍Var、或不大于2倍Var、或不大于Var。在一些实施方案中,PSD在傅立叶空间中的二维圆环212上的积分为0.8与1.0乘以$(2\pi)^2$乘以Var之间或0.9与1.0乘以$(2\pi)^2$乘以Var之间。在一些实施方案中,PSD在傅立叶空间中的二维圆环212上的积分为约$(2\pi)^2$乘以Var。在一些实施

方案中，kin为6弧度/微米乘以第二折射率、或8弧度/微米乘以第二折射率、或9弧度/微米乘以第二折射率、或10弧度/微米乘以第二折射率、或12弧度/微米乘以第二折射率、或13弧度/微米乘以第二折射率、或14弧度/微米乘以第二折射率。在一些实施方案中，kout为第二折射率同0.8的和乘以10弧度/微米，或第二折射率同0.8的和乘以12弧度/微米，或第二折射率同0.8的和乘以13弧度/微米，或第二折射率同0.866的和乘以14弧度/微米，或第二折射率同0.9的和乘以16弧度/微米。在一些实施方案中，kin在2π弧度/(700纳米)乘以第二折射率至2π弧度/(400纳米)乘以第二折射率的范围内。在一些实施方案中，kin在2π弧度/(600纳米)乘以第二折射率至2π弧度/(500纳米)乘以第二折射率的范围内。在一些实施方案中，kout在第二折射率同0.8的和乘以2π弧度/(700纳米)至第二折射率同0.9的和乘以2π弧度/(400纳米)的范围内。在一些实施方案中，kout在第二折射率同0.866的和乘以2π弧度/(600纳米)至第二折射率同0.866的和乘以2π弧度/(500纳米)的范围内。在一些实施方案中，发射OLED层包括具有最短中心波长λa、最长中心波长和中间中心波长的多个彩色子像素，如本文别处所述。在一些实施方案中，kin为1.6πn2/λa或1.8πn2/λa或2πn2/λa，其中n2为第二折射率。在一些实施方案中，kout为2π(n2+0.866)/λa或2π(n2+0.9)/λa或2.2π(n2+0.9)/λa或2.2π(n2+1)/λa。在一些实施方案中，kin至少为1.6πn2/λa，或至少为1.8πn2/λa，或至少为2πn2/λa，并且kout不大于2.2π(n2+1)/λa，或不大于2.2π(n2+0.9)/λa，或不大于2.2π(n2+0.9)/λa，或不大于2π(n2+0.9)/λa。在一些实施方案中，kin在1.8πn2/λa至2πn2/λa的范围内，并且kout在2π(n2+0.9)/λa至2.2π(n2+0.9)/λa的范围内。

[0082] 傅立叶空间中远离原点的任何点定义从原点到该点的波矢量。在介质中传播的光的波矢量是传播方向上的单位矢量乘以介质的折射率乘以2π除以光的自由空间波长。波矢量的幅值被称为波数。如本文所用，波矢量和波数是以弧度每单位长度表示的，即使未明确表述弧度。PSD是二维波矢量的函数，并且当PSD方位对称时，PSD是波数的函数。在波矢量处估计的PSD和波矢量的幅值的乘积在本文中将被称为波数PSD乘积，该波数PSD乘积通常为波矢量的函数，并且当PSD方位对称时，波数PSD乘积为波数的函数。

[0083] 当具有入射波矢量的光入射到具有位移h(x,y)(与介质中的入射光的波长相比，该位移h(x,y)具有较小的峰到峰振幅)的纳米结构化界面上的介质中时并且具有透射的波矢量的光被纳米结构化界面衍射时，通过纳米结构化界面透射的衍射功率大约与在透射波矢量和入射波矢量的水平分量(例如，透射波矢量和入射波矢量在图1的x-y平面上的投影)之间的差处估计的PSD成比例。具有幅值(2π/λ)(n2)的入射波矢量的光(其中n2为第二层(例如，层120)的折射率，并且λ为来自发射OLED层的光的特征波长)如果以高入射角入射到纳米结构化界面上(使得入射波矢量的水平投影具有大约(2π/λ)(n2)的量值，其中透射的衍射功率与在(2π/λ)(n2)处估计的PSD成比例)，则可以衍射到垂直于显示器的方向。因为经常期望垂直于显示器的光输出基本上不被纳米结构化界面的存在改变，所以可以期望kin不小于(2π/λ)(n2)。如本文其它地方另外描述的，在一些情况下，可以期望纳米结构化界面不会显著改变空气中相对于显示器法线小于某个角度φ的视角的光输出。在此类情况下，可以期望kin不小于$(2\pi/\lambda)(n2+\sin\varphi)$。

[0084] kin和kout之间的波数处的PSD提供衍射透射逐渐增加，以用于相对于显示器法线增加视角，因为傅立叶空间中有助于衍射透射的面积逐渐增加。已发现衍射透射的该逐渐增加提供了颜色混合的逐渐增加，这导致颜色均匀性得到改善。以具有大于(2π/λ)(n2+sin

θ)幅值的水平分量的波矢量入射到纳米结构化界面上的光不能衍射成相对于显示器法线小于θ度的视角。如果θ是最大视角(例如,显示器的视锥的半角,其可以为例如60度),则PSD波数高于(2π/λ)(n2+sinθ)的部分不显著地有助于衍射透射到显示器的视锥。因此,在一些实施方案中,kout不大于(2π/λ)(n2+sinθ)。

[0085] 选择以确定kin的特性波长λ可以不同于选择以确定kout的特性波长。例如,用于确定kin的特征波长可以基于OLED显示器中的红色发射器的波长,而用于确定kout的特征波长可以基于OLED显示器中的蓝色发射器的波长。这样做可以确保纳米结构化界面为显示器的视锥中的所有颜色提供期望的颜色混合效果。在其它实施方案中,可以有利的是,一种颜色衍射得比另一种颜色更多,并且可以在确定kin和kout二者时采用该颜色的特征波长λ。在一些实施方案中,选择以确定kin和kout二者的特征波长λ为OLED显示器的彩色子像素的最短中心波长。在一些实施方案中,纳米结构化制品可包括不同的区域,其中每个区域针对OLED显示器的发射器(子像素)进行调整或优化,并且每个区域的特征波长λ可被选择为对应发射器的中心波长。

[0086] 图3A为作为波数的函数的纳米结构化界面或纳米结构化表面的PSD的示意图。在这种理想情况下,PSD仅在kin和kout之间是非零的,在这个波数范围内,其具有等于PSDmax的最大值的恒定的幅值。在其它情况下,对于比kin小的波数k而言,PSD不可以为零,对于kin和kout之间的k而言,PSD不可以为恒定的,并且对于大于kout的k而言PSD不可以为零。通过纳米结构化界面的衍射功率由与PSD成比例的被积函数在傅里叶空间中的二维积分决定。该二维积分具有差分面积元素d^2k,该差分面积元素d^2k是由在极坐标系中具有角坐标的k dk$d\varphi$给定的φ。因此,通过纳米结构化界面的衍射功率由与波数和在幅值为波数的波矢量处估计的PSD的乘积成比例的被积函数的波数和角坐标的积分决定。该乘积被称为波数PSD乘积。图3B为作为波数的函数的纳米结构化界面的理想化示意图。波数PSD乘积kPSD具有最大值kPSDmax。

[0087] 图4A为作为波数的函数的另一纳米结构化界面或纳米结构化表面的PSD的示意图。PSD具有最大值PSDmax,其发生于大于kin且小于kout的波数。在一些实施方案中,波数kin和kout被视为最大值PSDmax两侧的点,其中PSD为其最大值的0.5倍或0.3倍或0.2倍或0.1倍。在一些实施方案中,波数kin和kout被视为最大值kPSDmax两侧的点,其中kPSD为其最大值的0.5倍或0.3倍或0.2倍或0.1倍。图4B为作为波数的函数的波数和在波数处估计的纳米结构化界面或纳米结构化表面的PSD的乘积(波数PSD乘积表示为kPSD)的示意图。波数PSD乘积kPSD具有最大值kPSDmax。在一些实施方案中,对于比kin小的所有波数,PSD不大于PSDmax的0.5倍,或者不大于PSDmax的0.3倍,或者不大于PSDmax的0.2倍,或者不大于PSDmax的0.1倍。在一些实施方案中,对于比kin小的所有波数,波数PSD乘积不大于kPSDmax的0.3倍,或者不大于kPSDmax的0.2倍,或者不大于kPSDmax的0.1倍,或者不大于kPSDmax的0.05倍。在一些实施方案中,当PSD和波数PSD乘积被其相应的环状平均值(该环状平均值在本文别处进行描述)替换时,以及当将PSDmax替换为环状平均PSD的最大值并将kPSDmax替换为环状平均波数PSD乘积的最大值时,前述范围保持不变。

[0088] 在一些实施方案中,傅立叶空间中kin和kout之间的圆环的二维积分在0.8乘以$(2\pi)^2$乘以Var和1.0乘以$(2\pi)^2$乘以Var之间,其中Var是距纳米结构化界面或纳米结构化表面的平均位移的位移方差。在一些实施方案中,傅立叶空间中具有半径kin的圆中的区域和具

有半径kout的圆之外的区域的二维积分总计不多于0.2乘以$(2\pi)^2$乘以Var。

[0089] 在一些实施方案中，PSD在kin和kout之间集中，但是存在来自大于kout的波数的大量的贡献(例如，PSD可以高于PSDmax的0.05倍，或者高于PSDmax的0.1倍)。这可由具有高度突变的纳米结构引起，从而导致对PSD的高波数贡献。据信此类长波数贡献通常不显著影响包括纳米结构化表面的OLED显示器的颜色输出均匀性。

[0090] 在傅立叶空间中的区域上的数量(例如，PSD或波矢量PSD乘积)的平均值是指该区域上的数量的积分除以该区域的面积。波数处的PSD(或波数PSD乘积)的环状平均值是傅立叶空间中具有波数的0.9倍的内径和波数的1.1倍的外径的圆环上的PSD(或波数PSD)乘积的平均值。在一些实施方案中，对于6至9弧度/微米的范围内的至少一个k1，对于大于k1乘以第二折射率的波数，PSD的环状平均值具有最大值，并且对于比于k1乘以第二折射率小的波数，PSD不大于最大环状平均值的0.1倍或0.2倍或0.3倍。在一些实施方案中，对于6至9弧度/微米的范围内的至少一个k1，对于大于k1乘以第二折射率的波数，波数PSD乘积的环状平均值具有最大值，并且对于比k1乘以第二折射率小的波数，波数PSD乘积不大于最大环状平均值的0.1倍或0.2倍或0.3倍。

[0091] 图3和图4中的波数kin和kout可采用本文别处结合图2所述的任何值。

[0092] 图5示出了圆环515，该圆环515包括可用于描述实质上方位对称的环状扇区517。圆环515和环状扇区517由具有第一幅值k1的第一波矢量k1确定。圆环515为由第一幅值k1的0.9倍的内径Rin和第一幅值k1的1.1倍的外径界定的区域。圆环515以零波数522为中心。环状扇区517以第一波矢量k1为中心，并且夹角为σ。环状扇区为圆环515在k1的任一侧上延伸二分之一σ方位角的一部分。如本文所用，功率谱密度实质上方位对称，如果对于具有在10弧度/微米乘以第二折射率与第二折射率同0.8的和乘以13弧度/微米之间的第一幅值k1的任何第一波矢量k1，则第一波矢量k1处的功率谱密度的局部平均值之间的最大差值在0.67乘以第一波矢量k1处的功率谱密度的环状平均值和1.33乘以第一波矢量k1处的功率谱密度的环状平均值之间，其中局部平均值为功率谱密度在傅里叶空间中的环状扇区517上的平均值，其以第一波矢量k1为中心并具有第一幅值的0.9倍的内径Rin、第一幅值k1的1.1倍的外径Rout以及σ的夹角，其中环状平均值为功率谱密度在傅里叶空间中的圆环515上的平均值，其具有第一幅值k1的0.9倍的内径Rin和第一幅值k1的1.1倍的外径Rout，并且其中σ等于60度。

[0093] 在一些实施方案中，对于具有在10弧度/微米乘以第二折射率与第二折射率同0.8的和乘以13弧度/微米之间的第一幅值k1的任何波矢量k1，第一波矢量k1处的功率谱密度的局部平均值之间的最大差值在第一波矢量k1处的功率谱密度的环状平均值的0.7倍和1.3倍之间，或0.8倍和1.2倍之间，或0.9和1.1倍之间。

[0094] 在一些实施方案中，当在确定PSD是否实质上方位对称时使用较小的环状扇区时，PSD仍然实质上方位对称。例如，在一些实施方案中，当夹角σ等于30度时，PSD实质上方位对称。

[0095] 在定义实质上方位对称时使用在10弧度/微米乘以第二折射率与第二折射率同0.8的和乘以13弧度/微米之间的范围，因为已发现纳米结构化界面所提供的所得颜色均匀性通常比其它范围更加敏感。PSD在更宽的波数范围内也可以实质上方位对称。在一些实施方案中，对于在6弧度/微米乘以第二折射率或8弧度/微米乘以第二折射率或10弧度/微米

乘以第二折射率与第二折射率同0.8的和乘以13弧度/微米乘以或第二折射率同0.9的和14弧度/微米乘以之间的第一幅值k1的任何第一波矢量k1，第一波矢量k1处的功率谱密度的局部平均值之间的最大差值在第一波矢量k1处的功率谱密度的环状平均值的0.7倍和1.3倍之间或0.8倍和1.2倍之间，其中局部平均值为功率谱密度在傅里叶空间中的环状扇区517上的平均值，所述环状扇区517以第一波矢量k1为中心并具有第一幅值0.9倍的内径Rin、第一幅值1.1倍的外径Rout以及σ的夹角，其中环状平均值为功率谱密度在傅里叶空间中的圆环515上的平均值，所述圆环515具有第一幅值k1的0.9倍的内径Rin和第一幅值k1的1.1倍的外径Rout，并且其中σ等于60度或等于30度。

[0096] PSD可以具有一些程度的方位变化，并且仍被视为实质上方位对称。在一些实施方案中，实质上方位对称的PSD具有n重对称轴。这意味着PSD对于任何两个具有共同幅值的波矢量具有相同的值，这两个波矢量以360度除以n的角度分开。例如，图5的波矢量k1和k2具有相同的幅值k1并且以角度γ分开。如果PSD在任何两对此类波矢量处具有共同的值并且如果γ为360度除以n，则PSD可以被描述为具有n重对称。在一些实施方案中，实质上方位对称的功率谱密度至少具有6重旋转对称性。

[0097] 具有本文别处所述的功率谱密度的纳米结构化表面或纳米结构化界面可以使用具有纳米结构化表面的工具进行制备。图6为用于制备纳米结构化界面的工具640的示意图。工具640包括层610，该层610包括设置在层610的基部618上的多个支柱603。支柱603在支柱604的上部具有粒子642。工具640可如本文别处进一步描述制成，并且可对应于例如纳米结构化制品1201的第一层1210。工具的纳米结构化表面可以通过原子力显微镜(AFM)来表征，并且这可以用于经由例如快速傅立叶变换来确定表面的PSD。简而言之，工具640可以通过将粒子642分散在聚合物前体基质中以形成层来制备。然后干燥或固化该层。这可以通过施加热以蒸发溶剂或施加光滑辐射以固化该层来完成。在一些情况下，将层加热以去除溶剂，并且然后施加光化辐射来固化该层。然后可以蚀刻该层(例如，反应性离子蚀刻)以形成工具640。然后工具640可以用于形成第一层中的纳米结构化表面，然后可以回填和/或密封该第一层以形成具有纳米结构化界面的纳米结构化制品。纳米结构化表面可以以连续浇铸和固化工艺形成，其中抵靠工具640浇铸树脂并且例如用光化(例如，紫外线)辐射或热进行固化。连续浇铸和固化工艺的示例在下列专利中有所描述，所有这些专利均在不与本说明书相矛盾的程度上据此以引用方式并入本文：美国专利4,374,077；4,576,850；5,175,030；5,271,968；5,558,740；和5,995,690。在另选的实施方案中，工具640用作纳米结构化制品中的纳米结构化层，如本文别处进一步所述，而不是用作制成此层的工具。

[0098] 例如，使用本文别处描述的纳米粒子掩模(诸如第一层1210)形成的工具640或任何纳米结构化层具有或产生具有平均间距S的纳米结构化表面。粒子642或1242通常无规聚结，并且因此粒子642或1242通常不在周期性晶格上。纳米结构化界面或纳米结构化表面的平均间距可以定义为平均峰到峰最近邻距离，在工具640或第一层1210的情况下，该平均峰到峰最近邻距离对应于相邻粒子之间的平均中心到中心距离。粒子具有平均尺寸D，并且支柱具有高于层610的基部618或高于第一层1210的基部表面1218的平均高度H。在单分散球形粒子的情况下，平均尺寸D为粒子的直径。在其它情况下，平均尺寸D由粒子的平均体积V_a(用于形成纳米结构化界面的粒子的未加权算术平均值)确定为$D=(6V_a/\pi)^{1/3}$。

[0099] 利用层中足够高的粒子负载导致纳米结构化界面或纳米结构化表面的实质上方

位对称的PSD,因为粒子以近似方位对称的方式随机聚结。可以选择颗粒的颗粒大小D或颗粒负载或所得的平均中心到中心间距S,以确定图4和图5中示出的波数kin和kout。通常,选择高颗粒负载将导致PSD实质上方位对称,并且定位在傅立叶空间中的薄区域中(kout不远大于kin)。高负载意味着当形成工具640或第一层1210时粒子642或1242几乎紧密地填充在层中。降低颗粒负载增加S,并且使波数kin向较小值移动。一般来讲,波数kout与颗粒大小D成反比,并且波数kin与颗粒之间的间距S成反比。因此通过为工具640或第一层1210选择长度尺度D和S,可以制备具有和例如图4一样在kin与kout之间集中的实质上方位对称的PSD的纳米结构化表面。

[0100] 在一些实施方案中,纳米结构化表面包括向所得PSD提供高波数贡献的支柱。这些高波数的贡献被认为不显著影响结合所得的纳米结构化界面的OLED显示器的颜色均匀性性能。支柱的高度可以由蚀刻工艺控制。降低高度减少了对PSD的高波数贡献,并且因此减小了大于kout的波数的PSD。增加高度增加了PSD的总体尺度,因为PSD在傅立叶空间中的二维积分由$(2\pi)^2$乘以Var给出,其中Var为来自纳米结构化表面的平均位移的位移方差。通常期望增加PSD的总体尺度,因为这允许跨越所得纳米结构化界面有给定折射率对比度的更强衍射强度,或允许减小给定衍射强度的折射率对比度。因此,通常优选的是,支柱的长径比(平均高度除以平均侧向尺寸)大于1、或大于1.1、或大于1.5。如果长径比太大,则纳米结构化表面可能更难以回填,并且对PSD的大波数贡献可能不期望地过大。因此,在一些实施方案中,长径比小于5.0、或小于4.0、或小于3.0。

[0101] 图7为OLED显示器700的剖视图,该OLED显示器700包括具有纳米结构化界面(如图1所示)的纳米结构化制品701、包括发射OLED层(如图1所示)的OLED叠堆731和可为用于OLED叠堆731的密封层的内层734。纳米结构化制品701可以包括附加层例如诸如圆形偏振片和触敏层。图7示出以相对于显示器700的法线746零度的视角的第一光输出742和相对于法线746α的视角的第二光输出744。视角α可以是45度,并且当指定各种颜色和色差时显示器可以完全打开。如本文所用,除非另外指明,否则视角是指如在显示器外部的空气中所观察到的相对于显示器的发现的视角。第一光输出742在内层734中具有第一颜色742a,并且在显示器700外部具有第二颜色742b。在一些实施方案中,第一颜色742a和第二颜色742b为相同的颜色,因为纳米结构化制品被构造成不改变垂直于显示器的视角处的光输出。第二光输出744在内层734中具有第三颜色744a,并且在显示器700外部具有第四颜色744b。

[0102] 第一颜色742a和第三颜色744a在其间具有第一色度距离,并且第二颜色742b和第四颜色744b在其间具有第二色度距离。如本文所用,色度距离是指CIE(国际照明委员会)1976UCS(均匀色度量表)色度图中的两点之间的Euclidean距离。例如,如果第一颜色的CIE 1976UCS的颜色坐标为(u'_1,v'_1),并且不同的第二颜色的CIE 1976UCS色彩坐标为(u'_2,v'_2),两种颜色之间的色度距离通过$(\Delta u'v')^2=(u'_2-u'_1)^2+(v'_2-v'_1)^2$的正平方根给定。

[0103] 在一些实施方案中,纳米结构化制品701的纳米结构化界面被构造成使得第二色度距离小于第一色度距离的0.75倍,或小于第一色度距离的0.6倍,或小于第一色度距离的0.5倍。如本文别处另外讨论的,这可以通过参照图3和4选择kin(该kin充分大)使得第一光742不通过纳米结构化界面衍射以及选择kin和kout之间区域中的近似均匀的PSD使得在内层734中的方向范围内传播的光可以衍射成视角α来实现。例如,在强腔OLED中,内层734中的颜色随着传播方向和来自一定范围的传播方向的衍射光而显著变化,因此从内层734到

由角度α指定的观察方向的颜色范围导致视角α处的平均颜色。该效果导致颜色变化随着视角减少。在一些实施方案中，纳米结构化界面被构造成向在至少一些观察方向上以大于10度或大于20度或大于30度的角度α来自发射OLED层的光提供衍射透射。

[0104] 图8A至图8B为示意性的CIE 1976UCS u'v'曲线图，该曲线图示出了OLED显示器的颜色输出随视角的变化。图8A示出不包括纳米结构化界面的显示器的颜色输出，并且图8B示出当将具有纳米结构化界面的纳米结构化制品置于显示器上时同一显示器的颜色输出。对应于0度、45度和60度的空气中的视角的点在两个曲线图中示出。当包括纳米结构化界面时，随视角的色移实质上降低。在一些情况下，可以期望选择纳米结构化界面，使得一些锥角内的光通过纳米结构化界面透视而不发生衍射。该锥角可被描述为发射OLED层的最高视角，其中期望在没有颜色校正的情况下保持发射OLED层的光输出。该角度在图8A中由φ表示。例如，0.005的色度偏移可为最大可接受的色移，并且该角度可以在例如0度至10度或至20度的范围内。

[0105] 通常期望纳米结构化界面在最近相邻峰之间具有小于OLED显示器的像素间距的平均间距。在一些实施方案中，该纳米结构化界面在最近相邻峰之间具有在100nm至350nm范围内或在150nm至250nm范围内的平均间距。

[0106] 图9是包括多个像素945的像素化OLED显示器900的示意图。像素945中的每个通常包括多个子像素，该多个子像素允许每个像素产生期望的颜色。例如，所示子像素945a、945b和945c可以为蓝色、绿色和红色的子像素，其可具有可调整的输出水平以提供期望的颜色和期望的强度。像素945具有平均像素间距P。在一些实施方案中，OLED显示器900具有平均像素间距P，并且纳米结构化界面在最近相邻峰之间具有小于平均像素间距P的0.2倍或小于平均像素间距P的0.1倍或小于平均像素间距P的0.05倍的平均间距。

[0107] 与用于制备纳米结构化界面的工具相关联的长度尺度(诸如本文别处所描述的颗粒大小D和平均间距S)可以至少部分地基于OLED显示器的子像素所产生的颜色进行选择。

[0108] 图10为如从显示器的法线(零视角)观察的由OLED显示器产生的波谱。三个峰对应于子像素945a、945b和945c的颜色呈现。最短中心波长表示为λa，最长中心波长表示为λc，中间中心波长表示为λb。在一些实施方案中，这些波长中的至少一个用于确定图3和图4中所描绘的合适的波数kin。在一些实施方案中，kin确定如下：(i)确定OLED显示器的特征波长λ。在一些实施方案中，该波长被选择为发射OLED层的零视角处的中间中心波长λb。在一些实施方案中，该波长被选择为发射OLED层的零视角处的最短中心波长λa。在其它实施方案中，最短中心波长λa与中间中心波长λb之间的波长被用作特征波长λ。可以通过测量显示器在零视角处的光输出来确定中心波长，或者可以由OLED制造商提供中心波长。(ii)确定发射OLED层的最高视角φ，其中期望在没有颜色校正的情况下保持发光OLED层的光输出。这可以通过测量如图8A中的色谱并确定色移开始变为不可接受的视角来完成。被认为是不可接受的最大色移可以取决于应用(例如，对于手持式显示器(例如，手机)和电视显示器，其可为不同的)。一旦指定了最大可接受的色移(例如，0.005的CIE 1976UCS色度距离)，角度φ就可以由如图8A中的色度曲线图确定。在一些实施方案中，大体上没有色移被认为是可接受的，并且角度φ为零。(iii)确定长度尺度L为特征波长λ除以第二折射率、n2同最高视角的正弦的和($L=\lambda/(n2+\sin(\varphi))$。然后对应于kin的波数为2π/L。

[0109] 在一些实施方案中，还在形成纳米结构化界面之前确定对应于kout的波数。这可

以确定如下：(i)确定显示器的视锥的半角θ。这可以被确定为制造规格，或者简单地被确定为用于特定显示器应用的指定最大感兴趣视角。(ii)确定发射OLED层的零视角处的最短中心波长λa。这可以通过测量零视角处的显示器的光输出来完成，或者最短中心波长λa可以由发射OLED层的制造商提供。在其它实施方案中，确定其它中心波长λb或λc中的一个，并且在确定kout时加以使用。在一些实施方案中，用于确定kin的特征波长也用于确定kout。(iii)确定第二长度尺度L2为中心波长λa除以第二折射率、n2同半角θ的正弦的和(L2＝λa/(n2+sin(θ))，在其它实施方案中，用于确定kin的特征波长用于确定第二长度尺度L2，或者其它中心波长λb或λc中的一个可以用于确定第二长度尺度L2，或者可以使用λa和λc之间的一些其它波长。然后，对应于kout的波数为2π/(L2)。

[0110] 在确定长度尺度L并且任选地确定第二长度尺度L2之后，形成具有实质上方位对称的功率谱密度的纳米结构化界面，使得纳米结构化界面的功率谱密度在傅立叶空间中以零波数为中心的圆(其半径为6弧度除以长度尺度L)所包含和界定的区域上的积分不大于距纳米结构化界面平均位移的位移方差的4倍。可以使用本文别处另外描述的工具和浇铸和固化工艺形成纳米结构化界面。在一些实施方案中，对于大于6弧度除以长度尺度L的波数，功率谱密度具有最大值，并且对于比6弧度除以长度尺度L小的波数，功率谱密度不大于最大值的0.3倍或0.2倍或0.1倍。在一些实施方案中，对于大于6弧度/微米乘以第二折射率的波数，波数PSD乘积具有最大值，并且对于比6弧度/微米乘以第二折射率小的所有波数，波数PSD乘积不大于最大值的0.3倍，或不大于最大值的0.2倍，或不大于最大值的0.1倍。在一些实施方案中，功率谱密度中的最大值出现在大于2π除以长度尺度L的波数处，并且对于比2π除以长度尺度L小的波数，功率谱密度不大于最大值的0.3倍，或不大于最大值的0.3倍，或不大于最大值的0.1倍。在一些实施方案中，功率谱密度在傅里叶空间中的二维圆环上的积分在0.8乘以$(2\pi)^2$乘以距纳米结构化界面平均位移的位移方差和1.0乘以$(2\pi)^2$乘以距纳米结构化界面平均位移的位移方差之间。在一些实施方案中，圆环的内波数为9弧度/微米乘以第二折射率，并且圆环的外波数为第二折射率同0.9的和乘以16弧度/微米。在一些实施方案中，圆环的内波长为kin，并且圆环的外波长为kout，其中kin和kout可采用本文别处所述的任何值(例如，kin可以在1.8πn2/λa至2πn2/λa之间的范围内，并且kout可以在2π(n2+0.9)/λa至2.2π(n2+0.9)/λa的范围内)。

[0111] 在一些实施方案中，纳米结构化制品包括多个区域，其中每个区域适于设置在特定发射颜色上方。在此类实施方案中，每个区域的长度尺度L和任选的L2可以使用对应于该区域的发射颜色的中心波长来选择。

[0112] 图11为汇总一种减少OLED显示器中颜色随视角的变化的方法的流程图。在步骤1152中，提供密封的发射OLED层。在步骤1154中，特征中心波长λ、无颜色校正的最高视角φ和长度尺度L如本文别处所述测定。在一些实施方案中，还确定了最短中心波长λa、半角θ和第二长度尺度L2。在步骤1158中，制成纳米结构化制品。这可通过使用如本文别处所述的包括粘结剂中的纳米粒子单层的掩模制成纳米结构化层来实现，该纳米结构化层可用作工具以通过抵靠工具浇铸和固化第一层以形成纳米结构化表面来制备另一个纳米结构化层，或者纳米结构化层可直接用作具有纳米结构化表面的纳米结构化制品中的层。参数L、λ、φ和任选的L2和θ可用于确定制成掩模时的粒度和负载。可以用回填材料回填纳米结构化表面以形成纳米结构化制品。然后可以通过将纳米结构化制品设置在密封的发射OLED层上来使

用纳米结构化制品减少OLED显示器中的颜色变化。在一些实施方案中，纳米结构化制品通过例如光学透明的粘合剂层合到密封的发射OLED层。

[0113] 适用于OLED显示器的其它纳米结构描述于2016年5月27日提交的美国专利申请62/342620，该申请内容以不与本说明书矛盾的程度以引用方式并入本文。

[0114] 基质和纳米粒子

[0115] 如本文别处进一步描述，包含分散在粘结剂中的纳米粒子的掩模(可为聚合物前体基质)可用于制备具有多个支柱并具有如本文别处所述的PSD的纳米结构化表面。本文所述材料(包括分散于聚合物前体基质中的纳米粒子)的基质(即，连续相或粘结剂)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(包括可混溶的聚合物)。基质可包含例如交联材料(例如，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(例如，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)。在某些实施方案中，聚合物前体基质包括以下各项中的至少一种：四氟乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯、三氟氯乙烯、全氟烷氧基、氟化乙烯-丙烯、乙烯-四氟乙烯、乙烯-三氟氯乙烯、全氟聚醚、全氟氧代环丁烷、六氟环氧丙烷、硅氧烷、有机硅、硅氧化物、甲硅烷基卤化物、环氧乙烷、环氧丙烷、羟基、羟胺、羧酸、-COONa、$-SO_3Na$、$-CONHCH_3$、$-CON(CH_2CH_3)_2$、丙烯酰胺、胺、醚、磺酸酯、丙烯酸、马来酸酐、乙烯基酸、乙烯醇、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷酮、乙炔、吡咯、噻吩、苯胺、苯硫醚、或咪唑。)

[0116] 可用的聚合物材料包括热塑性材料和热固性树脂。合适的热塑性塑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、聚乙酸乙烯酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯、聚酯、聚乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(萘二甲酸乙二醇酯)、苯乙烯丙烯腈、硅氧烷-聚二乙酰胺聚合物、三醋酸酯纤维素、含氟聚合物、环状烯烃共聚物和热塑性弹性体。

[0117] 适合的热固性树脂包括烯丙基树脂(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盐)、环氧树脂、热固性聚氨酯和硅树脂或聚硅氧烷。这些树脂可由包含对应单体或低聚物的可聚合组合物的反应产物形成。

[0118] 在一些示例性实施例中，所述可聚合组合物包括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)丙烯酸酯是多(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”指代包含多于一个(甲基)丙烯酸酯基团的分子。最常见的是，多(甲基)丙烯酸酯为二(甲基)丙烯酸酯，但也可以考虑例如采用三(甲基)丙烯酸酯和四(甲基)丙烯酸酯。

[0119] 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)丙烯酸酯甲酯、(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，该单体被部分或完全氟化(例如，(甲基)丙烯酸三氟乙酯)。

[0120] 市售的多(甲基)丙烯酸酯树脂的示例包括来自以下公司的多(甲基)丙烯酸酯树脂：Mitsubishi Rayon Co.,Ltd.,Tokyo,Japan，商品名为“DIABEAM”；Nagase&Company,

Ltd.,New York,NY,商品名为“DINACOL”;Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.,Wakayama,Japan,商品名为“NK ESTER”;Dainippon Ink&Chemicals,Inc,Tokyo,Japan,商品名为“UNIDIC”;Toagosei Co.,Ltd.,Tokyo,Japan,商品名为“ARONIX”;NOF Corp.,White Plains,NY,商品名为“BLENMER”;Nippon Kayaku Co.,Ltd.,Tokyo,Japan,商品名为“KAYARAD”;以及Kyoeisha Chemical Co.,Ltd.,Osaka,Japan,商品名为“LIGHT ESTER”和“LIGHT ACRYLATE”。

[0121] 低聚氨基甲酸酯多(甲基)丙烯酸酯可例如以商品名“PHOTOMER 6000Series”(如,“PHOTOMER 6010”和“PHOTOMER 6020”)和“CN900Series”(如,“CN966B85”、“CN964”和“CN972”)从宾夕法尼亚州埃克斯顿的美国沙多玛公司(Sartomer Americas,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”、“EBECRYL 8807”和“EBECRYL 4827”从新泽西州伍德兰公园氰特化工公司(Cytec Industries Inc.,Woodland Park,NJ)商购获得。低聚的聚氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯也可通过式OCN-R_3-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,多元醇是式HO-R_4-OH的二醇,其中R_3是C2-C100亚烷基或亚芳基基团,并且R_4是C2-C100亚烷基基团。然后,中间产物为聚氨基甲酸酯二醇二异氰酸酯,其随后可与(甲基)丙烯酸羟烷基酯发生反应。合适的二异氰酸酯包括2,2,4-三甲基亚己基二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯。亚烷基二异氰酸酯总体上为优选的。这种类型的特别优选的化合物可由2,2,4-三甲基亚己基二异氰酸酯、聚(己内酯)二醇和甲基丙烯酸2-羟乙酯制备。在至少一些情况下,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯优选地为脂肪族。

[0122] 可聚合组合物可为具有相同或不同的反应性官能团的各种单体或低聚物的混合物。可使用包括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,或者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的在分子中具有环氧基团或氨基基团的硅烷化合物。

[0123] 热固性树脂组合物可使用常规技术来聚合,例如热固化、光固化(通过光化辐射来固化)或电子束固化。在一个实施方案中,通过将树脂暴露于紫外光(UV)或可见光而使树脂光聚合。在可聚合组合物中可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。将一个或多个固化技术(诸如热固化、光固化和电子束固化)进行组合为在本发明的范围内。

[0124] 此外,可聚合树脂可以是包含至少一种其它单体或低聚物(即,非上面所述的那些,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。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。

[0125] 也可使用具有其他官能团的(甲基)丙烯酸酯。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双环氧化

物和(甲基)丙烯酸的反应产物也是可用的。

[0126] 其它示例性单体包括聚醇多(甲基)丙烯酸酯。此类化合物通常由包含2至10个碳原子的脂族二醇、三醇和/或四醇制备。合适的聚(甲基)丙烯酸酯的示例为:乙二醇二丙烯酸酯、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、对应的甲基丙烯酸酯和所述多元醇的经烷氧基化(通常经乙氧基化)衍生物的(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。

[0127] 适合用作其它单体的苯乙烯系化合物包括苯乙烯、二氯苯乙烯、2,4,6-三氯苯乙烯、2,4,6-三溴苯乙烯、4-甲基苯乙烯和4-苯氧基苯乙烯。也可使用烯键式不饱和氮杂环化合物(例如,N-乙烯基吡咯烷酮和乙烯基吡啶)。

[0128] 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,其中任何余量为其它单体或低聚物。

[0129] 可将表面均化剂添加到基质中。均化剂优选地用于使基体树脂平滑。示例包括硅氧烷硅均化剂、丙烯酸类均化剂和含氟均化剂。在一个实施方案中,硅氧烷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。

[0130] 任选地,在一些实施方案中,聚合物基质可包含尺寸小于100nm或小于50nm的粒子(除了蚀刻掩模的纳米粒子之外),诸如金属氧化物(例如SiO_2、ZrO_2、TiO_2、ZnO、硅酸镁、氧化铟锡和氧化锑锡)。已观察到,添加金属氧化物会增强聚合物基质的机械耐久性(如,耐磨性)。

[0131] 聚合物基质可由官能化聚合物材料制成,例如抗寒耐热型聚合物材料、疏水性聚合物材料、亲水性聚合物材料、防静电聚合物材料、防污性聚合物材料、用于电磁屏蔽的导电聚合物材料、抗菌性聚合物材料或防磨损聚合物材料。抗寒耐热型聚合物材料的示例包括基于偏二氟乙烯聚合物的可交联丙烯酸改性的含氟聚合物(参见例如美国专利申请公布US6680357B2(Hedhli等人))、可交联的含氟聚合物(参见例如美国专利申请公布US20100093878A1(Yang等人))和可交联的含氟聚合物,例如可以商品名"LUMIFLON"自日本东京旭硝子公司(Asahi Glass Co.,Tokyo,Japan)商购获得。官能化亲水性或防静电聚合物基质包括亲水性丙烯酸酯,例如羟乙基甲基丙烯酸酯(HEMA)、羟乙基丙烯酸酯(HEA)、具有不同PEG分子量的聚(乙二醇)丙烯酸酯(PEGA)以及其他亲水性丙烯酸酯(如,3-羟基丙基丙烯酸酯、3-羟基丙基甲基丙烯酸酯、2-羟基-3-甲基丙烯酰氧丙基丙烯酸酯和2-羟基-3-丙烯酰氧基丙基丙烯酸酯)。其他官能化聚合物基质包括半导体型共轭聚合物,例如聚(乙炔乙烯)和其衍生物、刺激响应性聚合物和超分子金属聚合物。

[0132] 任选地,官能化聚合物基质可包括纳米填料,以提供防磨损、抗菌、防污或EMI功能。

[0133] 分散于基质中的纳米粒子的最大尺寸小于1微米。纳米粒子可具有任何合适的形状,并且可为例如纳米球或纳米管。纳米粒子可以是缔合的或未缔合的或这两者。

[0134] 在一些实施方案中,纳米粒子的平均粒度在75nm至500nm的范围内(在一些实施方案中,在100nm至300nm的范围内、或甚至在150nm至250nm的范围内)。纳米粒子的平均直径可以在约75nm至约500nm的范围内。纳米粒子的直径是指$(6V/\pi)^{1/3}$,其中V为纳米粒子的体积,

除非其中不同地指示。如应用于纳米粒子的术语诸如平均尺寸或平均直径是指$(6V_a/\pi)^{1/3}$，其中V_a为纳米粒子的未加权算术平均体积，除非其中不同地指示。

[0135] 纳米粒子可为具有小于约500nm的直径的胶质(原生粒子或缔合粒子)。本文所用的术语“缔合粒子”是指聚集(aggrgate)和/或聚结(agglomerate)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。本发明所用的术语“聚结的”是描述可以通过电荷或极性结合在一起的原始粒子之间的弱缔合，并且这些粒子可以分解成较小的个体。术语“原生粒子尺寸”在本文中被定义为未缔合的单个粒子的尺寸。纳米级分散相的尺寸或大小可通过电子显微镜(例如，透射电子显微镜(TEM))或原子力显微镜(AFM)来确定。

[0136] 纳米粒子可包括碳、金属、金属氧化物(例如，SiO_2、ZrO_2、TiO_2、ZnO、硅酸镁、氧化铟锡和氧化锑锡)、碳化物(例如，SiC和WC)、氮化物、硼化物、卤化物、氟碳固形物(例如，聚(四氟乙烯))、碳酸盐(例如，碳酸钙)及其混合物。在一些实施方案中，纳米粒子包含SiO_2粒子、ZrO_2粒子、TiO_2粒子、ZnO粒子、Al_2O_3、碳酸钙粒子、硅酸镁粒子、氧化铟锡粒子、氧化锑锡粒子、聚(四氟乙烯)粒子或碳粒子中的至少一种。金属氧化物粒子可为完全凝聚的。金属氧化物粒子可为结晶的。

[0137] 通常，粒子以在以下范围内的量存在于基质中：约10重量％至约85重量％(在一些实施方案中，约30重量％至约80重量％，或甚至约40重量％至约70重量％)。

[0138] 在一些实施方案中，纳米粒子具有双峰分布。在一些实施方案中，纳米粒子为单分散的或基本上单分散的(例如，具有一种分布的粒子，其中平均直径和关于平均值的标准偏差小于平均值的20％)。

[0139] 例如，示例性二氧化硅可以商品名为“NALCO COLLOIDAL SILICA”商购自伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科化学公司(Nalco Chemical Co,Naperville,IL)，例如产品2329、2329K和2329PLUS。示例性热解二氧化硅包括例如可以商品名“AEROSIL series OX-50”以及产品号-130、-150和-200商购自新泽西州帕西波尼的赢创德固赛公司(Evonik Degusa Co.,Parsippany,NJ)的那些；以及以商品名“CAB-O-SPERSE 2095”、“CAB-O-SPERSE A105”和“CAB-O-SIL M5”从伊利诺伊州塔斯科拉的卡博特公司(Cabot Corp.,Tuscola,IL)商购获得。其它示例性胶态二氧化硅可以商品名“MP1040”、“MP2040”和“MP4540”得自例如日产化学公司(Nissan Chemicals)。

[0140] 在一些实施方案中，纳米粒子的表面经过改性。优选地，表面处理使纳米粒子稳定化，使得这些粒子良好地分散在可聚合树脂中，并产生基本上均匀的组合物。可用表面处理剂对纳米粒子表面的至少一部分进行改性，使得稳定的粒子在固化期间能够与可聚合树脂共聚或反应。

[0141] 在一些实施方案中，用表面处理剂来处理纳米粒子。通常，表面处理剂具有将附接到粒子表面(共价地、离子键地或通过强的物理吸附进行附接)的第一端，以及在固化期间赋予粒子与树脂的相容性和/或与树脂反应的第二端。表面处理剂的示例包括醇、胺、羧酸、磺酸、膦酸、硅烷和钛酸盐。优选类型的处理剂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它含硅填料来说是优选的。硅烷和羧酸对于金属氧化物诸如氧化锆来说是优选的。表面改性可在与单体混合之后进行或在混合完成后进行。就硅烷而言，优选在硅烷被掺入到树脂之前使硅烷与粒子或与纳米粒子表面发生反应。所需要的表面改性剂

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。

[0142] 表面处理剂的代表性实施方案包括诸如异辛基三-甲氧基-硅烷、氨基甲酸N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)甲氧基乙氧基-乙氧基乙酯(PEG3TES)、氨基甲酸N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)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-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、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、乙烯基三异丙烯氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷、巯丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧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。例如，一个示例性硅烷表面改性剂可购自西弗吉尼亚州康普顿南查尔斯顿的OSI特种品公司(OSI Specialties,Crompton South Charleston,WV)，商品名为“SILQUEST A1230”。对于包括硅醇基团的单官能化硅烷偶联剂来说，硅烷试剂可与纳米粒子的表面上的羟基基团反应并与其形成共价键。对于包括硅醇基团和其它官能团(例如，丙烯酸酯、环氧基和/或乙烯基)的双官能化或多官能化硅烷偶合剂来说，硅烷试剂可与纳米粒子表面上的羟基基团和聚合物基质中的官能团(例如，丙烯酸酯、环氧基和/或乙烯基)反应并与其形成共价键。

[0143] 胶态分散体中的粒子的表面改性可以多种方式实现。该过程包括将无机分散体与表面改性剂混合。任选地，在此时可以加入助溶剂，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。该助溶剂能够增强表面改性剂以及表面改性的粒子的溶解度。包含无机溶胶和表面改性剂的混合物随后在室温或升高的温度下在混合或不混合的情况下反应。在一种方法中，混合物可在约85℃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发生在室温下。

[0144] 粒子的表面改性可用于提供在粒子和粘结剂之间的共价键。更一般地，掩模的表面改性可用于提供在支柱的上部与中间部分之间的共价键。例如，参见图12B，上部1203b可在界面1209处共价粘结至中间部分1203c。又如，参见图18，掩模1839可被表面处理以向设置在掩模1839与聚合物层1841之间的粘结剂(未示出)提供共价键。利用粒子或其它掩模元件的表面改性适用于如下实施方案中，其中粒子或其它掩模元件结合到如显示器应用中所用的纳米结构化制品中，因为已发现这降低或消除了已从支柱的下部分离的粒子。分离的粒子可另外污染OLED显示器中的显示元件，诸如发光层。具有纳米粒子的基质可用作蚀刻掩模以形成穿过掩模进入下层基底的开口。等离子体可用于蚀刻工艺中，如美国专利申请公布2014/0193612(Yu等人)和美国专利8,460,568(David等人)中一般所述。蚀刻可在适度真空状态下(如，在约1毫托至约1000毫托的范围内)或大气压环境下实施。

[0145] 典型的真空等离子体系统由具有两个并联电极“功率电极”(或“样品载体电极”)

和反电极的真空腔室组成，所述反电极形成使粒子朝向其加速的电场。所述功率电极位于腔室的底部部分，并且与腔室的其余部分电隔离。将待亚微米结构化的制品或样品放置在功率电极上。可将等离子体气体种类添加到腔室，例如通过小的入口进入到腔室的顶部，并且可在腔室的底部处退出到真空泵系统。通过将RF电磁场施加到充电电极，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。气体分子被通电并可被离子化成等离子体，并朝向功率电极加速以蚀刻所述样品。大的电压差值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。优选地，蚀刻至大于蚀刻掩模的平均侧向尺寸的深度，使得所得纳米结构具有大于1的长径比(平均高度除以平均侧向尺寸)。

[0146] 工艺压力通常维持在约1毫托至1000毫托。此压力范围非常有利于以高性价比的方式生成亚微米结构。

[0147] 蚀刻工艺的RF功率的功率密度优选地在约0.1瓦特/cm^3至约1瓦特/cm^3(在一些实施方案中，约0.2瓦特/cm^3至约0.3瓦特/cm^3)的范围内。

[0148] 所利用的气体的类型和量将取决于待蚀刻的基质材料。反应性气体种类需要选择性地蚀刻基质材料，而不是亚微米粒子分散相。可使用另外的气体用于提高碳氢化合物的蚀刻率或用于蚀刻非烃材料。例如，可将含氟气体(例如，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诸如SiO_2、碳化钨、氮化硅和非晶硅。可同样添加含氯气体以用于蚀刻材料，所述材料例如为铝、硫、碳化硼和来自II-VI族(包括镉、镁、锌、硫、硒、碲以及它们的组合)以及来自III-V族(包括铝、镓、铟、砷、磷、氮、锑或其组合)的半导体。可使用碳氢化合物气体(例如，甲烷)来进行材料(例如，砷化镓、镓和铟)的蚀刻。可添加惰性气体、尤其是重气体(例如，氩气)以提高蚀刻工艺。

[0149] 用于制备本文所述的亚微米结构化表面的方法也可以使用连续式卷对卷工艺来实施。例如，该方法可用“圆筒形”等离子体蚀刻(PE)来实施。圆柱形等离子体蚀刻(PE)利用旋转的圆柱形电极在制品的表面上提供蚀刻的亚微米结构。

[0150] 通常，用于制备本文所述的亚微米结构化制品的柱形PE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”)以及接地的反电极。该反电极可包括真空容器本身。将包含蚀刻剂的气体馈送到真空容器中，并且引发等离子体并将其维持在鼓筒电极和接地反电极之间。选择条件，以使得充足的离子轰击垂直导向到筒的圆周。然后，可将包含基质的连续制品卷绕在鼓筒的周长上，并可沿垂直于制品平面的方向来蚀刻基质，其中所述基质含有亚微米离子分散相。该基质可呈制品上的涂层的形式(例如，在膜或网上，或者该基质可为制品本身)。所述制品的暴露时间可受控制以获得所得结构的预定蚀刻深度。该工艺可在约1-1000毫托的操作压力下实施。

[0151] 其它蚀刻方法可包括使用离子束或高密度等离子体，包括电感耦合等离子体(ICP)、电子环管共振(ECR)等离子体、中频(MF)等离子体、螺旋等离子体和混合频率等离子体，以独立地定制等离子体密度和离子能。

[0152] 基底

[0153] 本说明书的纳米结构化制品可包括基底上的纳米结构化表面。基底可包括至少一个被蚀刻以形成纳米结构化表面的蚀刻层，并且可任选地包括其它层，诸如转移层和剥离衬片。在一些实施方案中，基底为或包括OLED显示器或偏振器。在此类实施方案中，纳米结

构化层可直接形成在OLED上或直接形成在偏振器上，该偏振器可例如结合到OLED显示器中。

[0154] 在一些实施方案中，在其上形成纳米结构化表面的基底包括阻挡件或阻挡叠堆。在一些实施方案中，阻挡叠堆为或包括气体阻挡膜。气体阻挡膜具有对氧气的低渗透性，并且可用于帮助防止诸如食品、电子产品和药品的物品通过与氧气接触而劣化。通常，食品级气体阻挡膜在20℃和65％相对湿度(RH)下具有小于约1cm^3/m^2/天的氧气透过率。优选地，气体阻挡膜还具有对水分的阻隔性质。在一些实施方案中，气体阻挡膜设置在转移层上，该转移层设置在剥离衬片上。

[0155] 聚合物气体阻挡膜的示例包括乙烯乙烯醇共聚物(EVOH)膜，诸如聚乙烯EVOH膜和聚丙烯EVOH膜；聚酰胺膜，诸如共挤出的聚酰胺/聚乙烯膜、共挤出的聚丙烯/聚酰胺/聚丙烯膜；和聚乙烯膜，诸如低密度、中密度或高密度的聚乙烯膜和共挤出的聚乙烯/乙烯乙酸乙烯酯膜。聚合物气体阻挡膜还可被金属化，例如在聚合物膜上涂布诸如铝的金属薄层。

[0156] 无机气体阻挡膜的示例包括包含氧化硅、氮化硅、氮氧化硅、氧化铝的膜、钻石样膜、钻石样玻璃和诸如铝箔的箔的膜。

[0157] 在一些实施方案中，气体阻挡膜为柔性的。对于一些应用，还期望的是，气体阻挡膜是可见光透射的。如本文所用，术语“可见光透射的”是指在光谱的可见部分(例如，在400nm和700nm之间，除非不同地指示)的平均透射率为至少约70％，并且在一些情况下为至少80％、或至少85％、或至少88％或至少90％。

[0158] 对于一些应用，需要防止遭受水分和氧气。对于尤其敏感的应用，可能需要“超阻挡膜”。超阻挡膜在23℃和90％RH下通常具有小于约0.005cc/m^2/天的氧气透过率并且在23℃和90％RH下具有小于约0.005g/m^2/天的水蒸气透过率。一些超阻挡膜为包括设置在聚合物层之间的无机可见光透射层的多层膜。合适的超阻挡膜的一个示例包括设置在具有玻璃化转变温度(Tg)的聚合物之间的可见光透射无机阻挡层，该玻璃化转变温度(Tg)大于或等于热稳定的聚对苯二甲酸乙二醇酯(HSPET)的玻璃化转变温度。

[0159] 可采用具有的Tg大于或等于HSPET的Tg的多种聚合物。尤其优选形成适当高的Tg聚合物的易挥发性单体。优选地，第一聚合物层具有的Tg大于PMMA的Tg，更优选至少约110℃，还更优选至少约150℃，并且最优选至少约200℃的Tg。可用于形成第一层的特别优选的单体包括聚氨酯丙烯酸酯(例如，CN-968，Tg＝约84℃，以及CN-983，Tg＝约90℃，两者均可从沙多玛(Sartomer)公司商购获得)、丙烯酸异冰片酯(例如，SR-506，可从沙多玛公司商购获得，Tg＝约88℃)、二季戊四醇五丙烯酸酯(例如，SR-399，可从沙多玛公司商购获得，Tg＝约90℃)、与苯乙烯共混的环氧丙烯酸酯(例如，CN-120S80，可从沙多玛公司商购获得，Tg＝约95℃)、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(例如，SR-355，可从沙多玛公司商购获得，Tg＝约98℃)、二乙二醇二丙烯酸酯(例如，SR-230，可从沙多玛公司商购获得，Tg＝约100℃)、1,3-丁二醇二丙烯酸酯(例如，SR-212，可从沙多玛公司商购获得，Tg＝约101℃)、五丙烯酸酯(例如，SR-9041，可从沙多玛公司商购获得，Tg＝约102℃)、季戊四醇四丙烯酸酯(例如，SR-295，可从沙多玛公司商购获得，Tg＝约103℃)、季戊四醇三丙烯酸酯(例如，SR-444，可从沙多玛公司商购获得，Tg＝约103℃)、乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如，SR-454，可从沙多玛公司商购获得，Tg＝约103℃)、乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如，SR-454HP，可从沙多玛公司商购获得，Tg＝约103℃)、烷氧基化三官能丙烯酸酯(例如，SR-

9008,可从沙多玛公司商购获得,Tg＝约103℃)、二丙二醇二丙烯酸酯(例如,SR-508,可从沙多玛公司商购获得,Tg＝约104℃)、新戊二醇二丙烯酸酯(例如,SR-247,可从沙多玛公司商购获得,Tg＝约107℃)、乙氧基化(4)双酚a二甲基丙烯酸酯(例如,CD-450,可从沙多玛公司商购获得,Tg＝约108℃)、环己烷二甲醇二丙烯酸酯(例如,CD-406,可从沙多玛公司商购获得,Tg＝约110℃)、甲基丙烯酸异冰片酯(例如,SR-423,可从沙多玛公司商购获得,Tg＝约110℃)、环状二丙烯酸酯(例如,SR-833,可从沙多玛公司商购获得,Tg＝约186℃)和三(2-羟基乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯(例如,SR-368,可从沙多玛公司商购获得,Tg＝约272℃),前述甲基丙烯酸酯的丙烯酸酯以及前述丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯。

[0160] 基底的聚合物层(例如,随后被蚀刻以形成纳米结构化表面的蚀刻层)可通过如下形成:将一层单体或低聚物施加至表面并且使该层交联以原位形成聚合物,例如,通过可辐射交联的单体的闪蒸和气相沉积,然后使用例如电子束装置、UV光源、放电装置或其它合适的装置来交联。可通过冷却载体来改善涂布效率。也可以使用常规的涂布方法诸如辊涂(例如,凹版辊涂布)或喷涂(例如,静电喷雾涂布)将单体或低聚物施加至层,然后如上文所述进行交联。也可以通过施加溶剂中包含低聚物或聚合物的层并且干燥这样施加的层以移除溶剂来形成聚合物层。也可采用等离子体聚合,并且在一些情况下可以提供在高温下具有玻璃态的聚合物层,其玻璃化转变温度大于或等于HSPET的玻璃化转变温度。在一些实施方案中,通过闪蒸和气相沉积随后通过原位交联来形成第一聚合物层,例如如以下文献中所述:美国专利4,696,719(Bischoff)、4,722,515(Ham)、4,842,893(Yializis等人)、4,954,371(Yializis)、5,018,048(Shaw等人)、5,032,461(Shaw等人)、5,097,800(Shaw等人)、5,125,138(Shaw等人)、5,440,446(Shaw等人)、5,547,908(Furuzawa等人)、6,045,864(Lyons等人)、6,231,939(Shaw等人)和6,214,422(Yializis);在公布的PCT专利申请WO 00/26973(Delta V技术公司);D.G.Shaw和M.G.Langlois,“一种用于涂布纸和聚合物幅材的新型气相沉积工艺”,第六次国际真空涂布会议(A New Vapor Deposition Process for Coating Paper and Polymer Webs,6th International Vacuum Coating Conference)(1992年)中;D.G.Shaw和M.G.Langlois,“一种用于气相沉积丙烯酸酯薄膜的新型高速工艺:更新”,真空镀膜协会第36届年度技术会议录(1993年)(“A New High Speed Process for Vapor Depositing Acrylate Thin Films:An Update”,Society of Vacuum Coaters 36th Annual Technical Conference Proceedings(1993))中;D.G.Shaw和M.G.Langlois,“气相沉积丙烯酸酯涂层用于改善金属化膜的阻隔性质的用途”,真空镀膜协会第37届年度技术会议录(1994年)(“Use of Vapor Deposited Acrylate Coatings to Improve the Barrier Properties of Metallized Film”,Society of Vacuum Coaters37th Annual Technical Conference Proceedings(1994));D.G.Shaw、M.Roehrig、M.G.Langlois和C.Sheehan,“使用蒸发丙烯酸酯涂层来平整聚酯和聚丙烯膜衬底的表面”,RadTech(1996年)(“Use of Evaporated Acrylate Coatings to Smooth the Surface of Polyester and Polypropylene Film Substrates”,RadTech(1996))中所述;J.Affinito、P.Martin、M.Gross、C.Coronado和E.Greenwell,“光学应用中的真空沉积聚合物/金属多层膜”,《固体薄膜》,第270卷第43至48页(1995年)(“Vacuum deposited polymer/metal multilayer films for optical application”,Thin Solid Films 270,4348(1995));以及J.D.Affinito、M.E.Gross、C.A.Coronado、G.L.Graff、E.N.Greenwell和P.M.Martin,“聚合

物-氧化物透明阻挡层”,真空镀膜协会第39届年度技术会议录(1996年)(“Polymer-Oxide Transparent Barrier Layers”,Society of Vacuum Coaters 39th Annual Technical Conference Proceedings(1996))。

[0161] 可以通过适当的预处理来提高每个聚合物层的光滑度和连续性以及其对下层的附着力。有用的预处理方式采用在存在合适的反应性或非反应性气氛(例如,等离子体、辉光放电、电晕放电、介质阻挡放电或大气压放电)的情况下放电;化学预处理或火焰预处理。这些预处理有助于使下面层的表面更加易于接受随后所施加的聚合物层的形成。等离子体预处理是特别优选的。也可在下面层顶上使用可具有与高Tg聚合物层不同组成的单独的粘附促进层以改善层间粘附力。粘附促进层可为例如单独的聚合物层或含金属层,诸如金属层、金属氧化物层、金属氮化物层、或金属氮氧化物层。粘附促进层可具有数纳米(例如1nm或2nm)至约50nm的厚度,并且如果需要可以更厚。

[0162] 第一聚合物层所需的化学组成和厚度部分地取决于载体的性质和表面形貌。厚度足以提供光滑、无缺陷的表面,随后可向该表面施加第一无机阻挡层。例如,聚合物层可以具有数纳米(例如2nm或3nm)至约5微米的厚度,并且如果需要可以更厚。

[0163] 由具有的Tg大于或等于HSPET的Tg的聚合物层隔开的一个或多个可见光透射的无机阻挡层位于第一聚合物层的顶上。这些层可分别称为“第一无机阻挡层”、“第二无机阻挡层”和“第二聚合物层”。如果需要,附加的无机阻挡层和聚合物层也可以存在,包括不具有大于或等于HSPET的Tg的Tg的聚合物层。然而,优选地,每个相邻的一对无机阻挡层只被具有的Tg大于或等于HSPET的Tg的一个或多个聚合物层隔开,并且更优选只被具有的Tg大于PMMA的Tg的一个或多个聚合物层隔开。

[0164] 这些无机阻挡层无需相同。可采用多种无机阻隔性材料。优选的无机阻隔性材料包括金属氧化物、金属氮化物、金属碳化物、金属氮氧化物、金属硼氧化物以及它们的组合,例如,氧化硅诸如二氧化硅、氧化铝诸如矾土、氧化钛诸如二氧化钛、氧化铟、氧化锡、氧化铟锡(“ITO”)、氧化钽、氧化锆、氧化铌、碳化硼,碳化钨、碳化硅、氮化铝、氮化硅、氮化硼、氮氧化铝、氮氧化硅、氮氧化硼、硼氧化锆、硼氧化钛以及它们的组合。氧化铟锡、氧化硅、氧化铝以及它们的组合是特别优选的无机阻挡材料。ITO为通过正确选择各元素成分的相对比例可变得导电的特定类别陶瓷材料的示例。无机阻挡层优选地使用膜金属化领域中所采用的诸如溅射(例如阴极或平面磁控溅射)、蒸镀(例如电阻式或电子束蒸镀)、化学气相沉积、原子层沉积、电镀等技术形成。最优选地,使用溅射,例如,反应性溅射来形成无机阻挡层。当无机层通过相比于较低能量技术诸如常规化学气相沉积工艺而言的高能量沉积技术诸如溅射而形成时,已经观察到增强的阻挡特性。可以通过预处理(例如,等离子体预处理)诸如以上参照第一聚合物层所描述的方法来提高每个无机阻挡层的光滑度和连续性以及其对下面层的粘附力。

[0165] 这些无机阻挡层无需具有相同的厚度。每个无机阻挡层所需的化学组成和厚度将部分地取决于下面层的性质和表面形貌以及阻挡组件所需的光学性质。无机阻挡层优选地足够厚以便是连续的,并且足够薄以便保证阻挡组件和包含组件的制品将具有所需程度的可见光透射性和柔韧性。优选地,每个无机阻挡层的物理厚度(相对于光学厚度)为约3nm至约150nm,更优选地为约4nm至约75nm。

[0166] 隔开第一无机阻挡层、第二无机阻挡层以及任何附加无机阻挡层的第二聚合物层

无需相同，也无需具有相同的厚度。可以采用多种第二聚合物层材料。优选的第二聚合物层材料包括上面关于第一聚合物层提到的材料。优选地，一个或多个第二聚合物层通过上面关于第一聚合物层描述的闪蒸和气相沉积随后通过原位交联来施加。诸如上述那些的预处理(例如，等离子预处理)也优选地在第二聚合物层形成之前采用。一个或多个第二聚合物层所需的化学组成和厚度将部分地取决于一个或多个下面层的性质和表面形貌。第二聚合物层的厚度优选地足以提供光滑、无缺陷的表面并且随后无机阻挡层可施加至该表面。通常，一个或多个第二聚合物层可具有比第一聚合物层更小的厚度。例如，每个第二聚合物层可具有约5nm至约10μm的厚度，如果需要可更厚。

[0167] 柔性可见光透射的超阻挡膜及其制造在例如美国专利7,940,004(Padiyath等人)中有所描述，该专利内容以不与本说明书矛盾的程度以引用方式并入本文。

[0168] 可商购获得的超阻挡膜包括例如购自3M公司的FTB 3-50和FTB 3-125。

[0169] 基底的转移层

[0170] 纳米结构化制品的基底可包括转移层，该转移层可以是设置在纳米结构化层与剥离衬片之间的聚合物层。有利的是，聚合物转移层对纳米结构化层具有良好的粘附性，并且还充分地粘附到剥离衬片上，使得在处理和运输纳米结构制品期间衬片保持在适当的位置，然而当有意移除衬片时可干净地转移(即，从中剥离)剥离衬片。还可期望聚合物转移层是机械上牢固的，使得其可以支撑自身，但保持足以抵抗破裂的柔性。在一些实施方案中，聚合物转移层可为纳米结构化制品提供耐久性。

[0171] 在一些实施方案中，聚合物转移层可如WO 2013/116103(Kolb等人)和WO 2013/116302(Kolb等人)中所述制备。例如，用于形成聚合物转移层的方法通常可包括(1)提供包含可自由基固化的预聚物和溶剂(可选)的涂布溶液；(2)向涂布装置供给该溶液；(3)通过许多涂布技术中之一向剥离衬片施加涂料溶液；(4)从涂层中大致移除溶剂(任选)；(5)在受控的量的抑制剂气体(如，氧气)的存在下使材料聚合，从而得到结构化表面；以及(6)任选地例如通过另外的热、可见光、紫外光(UV)或电子束固化，对经干燥的聚合涂层进行后处理。

[0172] 本文所述的可聚合材料包括自由基固化性预聚物。示例性的可自由基固化的预聚物包括将通过自由基聚合而聚合(固化)的单体、低聚物、聚合物和树脂。合适的可自由基固化的预聚物包括(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯和聚醚(甲基)丙烯酸酯、有机硅(甲基)丙烯酸酯和氟化甲基(丙烯酸酯)。

[0173] 示例性的可自由基固化的基团包括(甲基)丙烯酸酯基团、烯属碳-碳双键、烯丙氧基基团、α-甲基苯乙烯基团、苯乙烯基团、(甲基)丙烯酰胺基团、乙烯基醚基团、乙烯基基团、烯丙基基团以及它们的组合。通常，可聚合材料包含可自由基聚合的基团。在一些实施方案中，可聚合材料包含丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体，特别是，多官能(甲基)丙烯酸酯、二官能(甲基)丙烯酸酯、单官能(甲基)丙烯酸酯以及它们的组合。在一些示例性实施方案中，可聚合组合物包含氨基甲酸酯丙烯酸酯。

[0174] 在一些示例性实施方案中，可聚合组合物包含至少一种单体或低聚的多官能(甲基)丙烯酸酯。通常，多官能(甲基)丙烯酸酯为三(甲基)丙烯酸酯和/或四(甲基)丙烯酸酯。在一些实施方案中，可采用更高官能度的单体和/或低聚的(甲基)丙烯酸酯。也可使用多官能(甲基)丙烯酸酯的混合物。

[0175] 示例性的多官能(甲基)丙烯酸酯单体包括多元醇多(甲基)丙烯酸酯。此类化合物通常由含有3-10个碳原子的脂族三醇和/或四醇制备。合适的多官能(甲基)丙烯酸酯的示例为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、季戊四醇三丙烯酸酯及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。多官能单体的示例包括可以商品名“SR-295”、“SR-444”、“SR-399”、“SR-355”、“SR494”、“SR-368”、“SR-351”、“SR492”、“SR350”、“SR415”、“SR454”、“SR499”、“501”、“SR502”和“SR9020”得自宾夕法尼亚州埃克斯顿的美国沙多玛公司(Sartomer Americas,Exton,PA)以及可以商品名“PETA-K”、“PETIA”和“TMPTA-N”得自佐治亚州士麦那的表面技术公司(Surface Specialties,Smyrna,GA)的那些。多官能(甲基)丙烯酸酯单体可赋予结构化表面以耐久性和硬度。

[0176] 在一些示例性实施方案中,可聚合组合物包含至少一种单体或低聚的二官能(甲基)丙烯酸酯。示例性的二官能(甲基)丙烯酸酯单体包括二元醇二官能(甲基)丙烯酸酯。此类化合物通常由含有2-10个碳原子的脂族二醇制备。合适的二官能(甲基)丙烯酸酯的示例为乙二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯和二丙二醇二丙烯酸酯。

[0177] 得自二官能聚醚的二官能(甲基)丙烯酸酯也适用。示例包括聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯和聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0178] 在一些示例性实施方案中,可聚合组合物包含至少一种单体或低聚的单官能(甲基)丙烯酸酯。示例性的单官能(甲基)丙烯酸酯和其它可自由基固化的单体包括苯乙烯、α-甲基苯乙烯、取代的苯乙烯、乙烯基酯、乙烯基醚、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、(甲基)丙烯酰胺、N-取代的(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、壬基酚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、单(甲基)丙烯酸丁二醇酯、β-羧乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯腈、马来酸酐、衣康酸、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸、N-乙烯基己内酰胺、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、羟基官能化聚己内酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟甲酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟基异丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、(甲基)丙烯酸羟基异丁酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯以及它们的组合。单官能(甲基)丙烯酸酯可用于例如调节预聚物组合物的粘度和官能度。

[0179] 低聚物材料也可用于制备包含本文所述纳米粒子的材料。所述低聚材料有助于固化组合物的本体光学特性和耐用性。代表性的二官能低聚物包括乙氧基化(30)双酚A二丙烯酸酯、聚乙二醇(600)二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(2)双酚A二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(3)双酚A二丙烯酸酯、乙氧基化(4)双酚A二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(6)双酚A二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇(600)二丙烯酸酯。

[0180] 典型的可用二官能低聚物和低聚共混物包括可以商品名“CN-120”、“CN-104”、“CN-116”、“CN-117”得自沙多玛公司和以商品名“EBECRYL 1608”、“EBECRYL 3201”、

“EBECRYL 3700”、“EBECRYL 3701”、“EBECRYL 608”得自佐治亚州士麦那的氰特表面技术公司(Cytec Surface Specialties,Smyrna,GA)的那些。其它可用的低聚物和低聚共混物包括可以商品名“CN-2304”、“CN-115”、“CN-118”、“CN-119”、“CN-970A60”、“CN-972”、“CN-973A80”和“CN-975”得自沙多玛公司(Sartomer Co)和以商品名“EBECRYL 3200”、“EBECRYL 3701”、“EBECRYL 3302”、“EBECRYL 3605”、“EBECRYL 608”得自氰特表面技术公司(Cytec Surface Specialties)的那些。

[0181] 聚合物转移层可由官能化的聚合物材料制成,例如抗寒耐热型聚合物材料、疏水性聚合物材料、亲水性聚合物材料、抗静电聚合物材料、防污性聚合物材料、用于电磁屏蔽的导电聚合物材料、抗菌性聚合物材料、形状记忆聚合物材料或防磨损聚合物材料。亲水性或抗静电官能聚合物基体包含亲水性丙烯酸酯如甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、丙烯酸羟乙酯(HEA)、具有不同聚乙二醇(PEG)分子量的聚(乙二醇)丙烯酸酯及其它亲水性丙烯酸酯(例如,丙烯酸3-羟基丙酯、甲基丙烯酸3-羟基丙酯、丙烯酸2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙酯和丙烯酸2-羟基-3-丙烯酰氧基丙酯)。

[0182] 在一些实施方案中,可通过例如在不超过辐射固化性预聚物的分解温度的温度下干燥来将溶剂从组合物中移除。

[0183] 示例性的溶剂包括直链、支链和环状烃、醇、酮和醚,包括丙二醇醚(例如,1-甲氧基-2-丙醇)、异丙醇、乙醇、甲苯、乙酸乙酯、2-丁酮、乙酸丁酯、甲基异丁基酮、甲基乙基酮、环己酮、丙酮、芳烃、异佛尔酮、丁内酯、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃、酯(例如,乳酸酯、乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯(PM乙酸酯)、二乙二醇乙醚乙酸酯(DE乙酸酯)、乙二醇丁醚乙酸酯(EB乙酸酯)、双丙二醇一甲基乙酸酯(DPM乙酸酯)、异烷基酯、乙酸异己酯、乙酸异庚酯、乙酸异辛酯、乙酸异壬酯、乙酸异癸酯、乙酸异十二烷基酯、乙酸异十三烷基酯和其它异烷基酯)、水以及它们的组合。

[0184] 第一溶液还可包含链转移剂。链转移剂优选在聚合前溶于单体混合物。合适的链转移剂的示例包括三乙基硅烷和硫醇。

[0185] 在一些实施方案中,可聚合组合物包含上述预聚物的混合物。可自由基固化的组合物的所需特性通常包括粘度、官能度、表面张力、收缩指数和折射率。固化的组合物的所需特性包括机械特性(例如,模量、强度和硬度)、热特性(例如,玻璃化转变温度和熔点)和光学特性(例如,透射、折射率和雾度)。

[0186] 已观察到所获得的表面结构受可固化的预聚物组合物的影响。例如,当在相同的条件下固化时,不同的单体得到不同的表面纳米结构。不同的表面结构可得到例如不同的反射百分比、雾度和透射。

[0187] 已观察到所获得的表面纳米结构受可自由基固化的预聚物组合物的有利作用。例如,某些单甲基(丙烯酸酯)、双甲基(丙烯酸酯)和多甲基(丙烯酸酯)的结合可得到当在相同的条件下处理时表现出更好的涂布特性(例如,反射百分比、雾度、透射、耐钢丝棉刮擦性等)的表面纳米结构。相反地,不同的比率和/或不同的预聚物还可导致在相同的处理条件下不能形成表面纳米结构。

[0188] 可自由基固化的预聚物中的组分比例可以是变化的。组合物可取决于例如所需的涂层表面特性、本体特性以及涂布和固化条件。

[0189] 在一些实施方案中,可自由基固化的预聚物为硬质涂层材料。

[0190] 在一些实施方案中，聚合物转移层包含纳米粒子。纳米粒子可为聚合物转移层提供耐久性和/或表面结构。用于转移层中的纳米粒子可选自本文别处描述的用于其它层中的纳米粒子的类型(例如，材料、尺寸范围、表面处理)。然而，转移层中所使用的纳米粒子可以选择为具有与例如掩模层中所用的那些不同的尺寸、材料与表面处理。适用于聚合物转移层的纳米粒子的附加细节可见于美国专利申请62/289420，其于2016年2月1日提交并且以不与本说明书矛盾的程度以引用方式并入本文。

[0191] 在一个示例性实施方案中，涂料溶液可通过将表面改性的纳米粒子溶剂交换进入涂布溶剂，然后添加可自由基固化的预聚物来制备。

[0192] 在另一个示例性实施方案中，涂料溶液可通过将表面改性的纳米粒子干燥成粉末来制备。然后将粉末分散于所需的涂料溶剂中。本方法中的干燥步骤可通过适用于该体系的常规方法来完成(例如，烘箱干燥、间隙干燥、喷雾干燥和旋转蒸发)。该分散可(例如)通过混合超声、碾磨和微流体化来促进。

[0193] 通常期望聚合物转移层产生无缺陷的涂层。在一些实施方案中，可在涂布工艺期间出现的缺陷可包括光学质量、起雾、粗糙、起皱、微凹、反润湿等。这些缺陷可通过采用表面均化剂最小化。示例性的均化剂包括以商品名“TEGORAD”得自赢创高施米特公司(Evonik Goldschimdt Corporation)的那些。表面活性剂(例如含氟表面活性剂)可以被包含在可聚合的组合物中，例如以减少表面张力、改善润湿、允许涂层表面更为光滑并使涂层缺陷更少。

[0194] 基底的剥离衬片

[0195] 转移层可以是涂布到剥离衬片上的聚合物层。在一些实施方案中，剥离衬片包括PET膜上的剥离材料。适当的剥离涂层将取决于所用的聚合物转移层。如上所述，通常期望聚合物转移层充分粘附至剥离衬片，使得在阻挡叠堆的处理和运输期间衬片保持在适当的位置中，然而在有意移除衬片时干净地转移(即，从中剥离)剥离衬片。在一些实施方案中，剥离衬片为含有硅的剥离衬片。

[0196] 有用的剥离衬片例如在美国专利申请公布2009/0000727(Kumar等人)中有所描述，该专利以不与本说明书矛盾的程度以引用方式并入本文。此类剥离衬片包括剥离材料，该剥离材料可通过在20℃和1Hz的频率下照射(例如，通过使用UV射线或电子束)剪切储能模量为约1×10^{2}Pa至约3×10^{6}Pa的剥离材料前体而形成。使用润湿张力为25.4mN/m的甲醇与水(体积比90:10)的混合溶液测定时，剥离材料(辐射后)的接触角为15°或更大。合适的剥离材料前体的示例包括具有在上述范围内的剪切储能模量的聚合物，例如聚(甲基)丙烯酸酯、聚烯烃或聚乙烯醚。

[0197] 可用的剥离材料前体的示例为具有两种丙烯酰基单体组分的共聚物，例如包含具有约12至约30个碳原子的烃基的(甲基)丙烯酸酯(下文称为“第一(甲基)丙烯酸烷基酯”)和包含具有1至约12个碳原子的烃基的(甲基)丙烯酸酯(下文称为“第二(甲基)丙烯酸烷基酯”)。

[0198] 第一(甲基)丙烯酸烷基酯包含有助于降低剥离材料表面能的具有约12至约30个碳原子的较长烷基侧链。因此，第一(甲基)丙烯酸烷基酯起着赋予剥离材料低剥离强度的作用。第一(甲基)丙烯酸烷基酯在侧链上通常不含极性基团(例如羧基、羟基或含氮或磷的极性基团)。因此，第一(甲基)丙烯酸烷基酯不仅在低温度下甚至在暴露于较高温度后也可

赋予剥离材料相对较低的剥离强度。

[0199] 具有长链烷基基团的第一(甲基)丙烯酸烷基酯的优选示例包括(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸(异)十八烷基酯和(甲基)丙烯酸二十二烷基酯。以第一(甲基)丙烯酸烷基酯和第二(甲基)丙烯酸烷基酯的总量计，第一(甲基)丙烯酸烷基酯的含量通常为约10至约90重量％。

[0200] 第二(甲基)丙烯酸烷基酯包含具有1至约12个碳原子的相对较短的烷基侧链。该相对较短的烷基侧链使剥离材料的玻璃化转变温度降至约30℃或更低。因此，剥离材料前体的结晶度以及剪切储能模量均有所降低。

[0201] 在一个实施方案中，包含具有12个碳原子的烷基的第二(甲基)丙烯酸烷基酯与具有12个碳原子的第一(甲基)丙烯酸烷基酯相同。在这种情况下，除非存在其他组分，否则可由包含均聚物的剥离材料前体形成剥离材料。

[0202] 此外，第二(甲基)丙烯酸烷基酯在侧链上通常不含极性基团。因此，类似于第一(甲基)丙烯酸烷基酯，第二(甲基)丙烯酸烷基酯不仅在低温下而且在相对较高的温度下都能赋予相对低的剥离强度。

[0203] 具有短链烷基的第二(甲基)丙烯酸酯的优选示例包括(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯和(甲基)丙烯酸十二烷基酯。以第一(甲基)丙烯酸烷基酯和第二(甲基)丙烯酸烷基酯的总量计，第二(甲基)丙烯酸烷基酯的含量通常为约10至约90重量％。

[0204] 第一和/或第二烷基(甲基)丙烯酸酯可为具有诸如丙烯酸2-庚基十一烷基酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯或(甲基)丙烯酸异壬酯的支链侧链的(甲基)丙烯酸酯。具有支链侧链的(甲基)丙烯酸酯降低了结晶度并因此减少了剪切储能模量和表面能。由包含具有约8至约30个碳原子的支链烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯单体组分组成的均聚物可用作剥离材料前体。例如，从获得表面能和剪切储能模量减小的剥离材料的观点来看，丙烯酸2-庚基十一烷基酯的均聚物为优选的剥离材料前体。包含具有直链烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯单体组分和具有支链烷基(具有约8至约30个碳原子)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体组分的共聚物也可用作剥离材料前体。例如，从获得表面能和剪切储能模量减小的剥离材料的观点来看，丙烯酸十八烷基酯和丙烯酸异十八烷基酯的共聚物也是优选的剥离材料前体。

[0205] 可通过在存在聚合引发剂的情况下聚合(甲基)丙烯酸烷基酯来获得优选的剥离材料前体。聚合引发剂并无特别限制，只要其可引发聚合反应即可。可用的聚合引发剂的示例包括：偶氮二化合物，例如2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)和2,2'-偶氮二(2-甲基戊腈)；以及过氧化物，例如过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰。一些聚合引发剂为市售的，例如2,2'-偶氮二异丁腈和2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)，它们可以商品名V-60和V-59得自Wako Pure Chemical Industries,Ltd.(Osaka,Japan)。聚合引发剂的量可以变化，但基于单体的重量计，聚合引发剂的用量通常为约0.005至约0.5重量％。

[0206] 可通过任何已知的方法进行上述(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合。例如，可使用溶液聚合法，其涉及在溶剂中溶解(甲基)丙烯酸烷基酯，然后在溶液中进行聚合。可在聚合反应完成后直接取出并使用聚合物溶液。在这种情况下，待使用的溶剂不受具体限制。合适的溶剂的一些示例包括乙酸乙酯、甲基乙基酮和庚烷。还可向溶剂中掺入链转移剂以控制分子量。可聚合组合物的溶液聚合通常可在惰性气体(诸如氮气)氛围中在约50℃至约100℃的

反应温度下进行约3至约24小时。

[0207] 当剥离材料前体为聚(甲基)丙烯酸酯时,剥离材料聚合物的重均分子量通常为约100,000至约2,000,000。如果重均分子量小于约100,000,那么剥离强度会增大,而当重均分子量超过约2,000,000时,合成期间聚合物溶液的粘度又会增大,使得聚合物溶液的处理相对较困难。

[0208] 只要可获得上述物理特性,即可通过聚烯烃构成剥离材料。可由具有约2至约12个碳原子的烯烃单体形成聚烯烃。可用的烯烃单体的示例包括:直链烯烃,例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯;以及支链烯烃,例如4-甲基-1-戊烯、5-甲基-1-己烯、4-甲基-1-己烯、7-甲基-1-辛烯和8-甲基-1-壬烯。然而,由于它们的结晶度,乙烯或丙烯的均聚物(即聚乙烯和聚丙烯)通常不能满足剪切储能模量物理特性。因此,使用乙烯、丙烯等时,通常通过(例如)与1-丁烯、1-辛烯等共聚来降低剪切储能模量。

[0209] 相对于共聚物结构,从降低结晶度的观点来看,无规共聚物是优选的。然而,即使共聚物具有结晶度,只要剪切储能模量是可接受的,也可使用嵌段共聚物。重均分子量通常为约100,000至约2,000,000。具有高分子量的聚烯烃可通过熟知的聚合方法制得,例如离子聚合,优选地为配位阴离子聚合。

[0210] 可用的市售聚烯烃的示例包括以EP01P和EP912P得自JSR Corporation(Tokyo,Japan)的乙烯/丙烯共聚物和以Engage™8407得自Dow Chemical的乙烯/辛烯共聚物。

[0211] 剥离材料前体还可以为具有上述性质的聚乙烯醚。用于聚乙烯醚的起始单体的示例包括直链或支链乙烯基醚,例如正丁基乙烯基醚、2-己基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚和十八烷基乙烯基醚。然而,例如聚十八烷基乙烯基醚不能满足剪切储能模量的上述物理特性。因此,使用十八烷基乙烯基醚时,通常通过共聚例如2-乙基己基乙烯基醚来降低剪切储能模量。

[0212] 相对于共聚物结构,从降低结晶度的观点来看,无规共聚物是优选的。然而,即使共聚物具有结晶度,只要剪切储能模量是可接受的,也可使用嵌段共聚物。重均分子量通常为约100,000至约2,000,000。聚乙烯醚可通过诸如例如通过阳离子聚合反应的离子聚合反应制备。

[0213] 可在衬片基底(优选地为包含聚酯、聚烯烃或纸材的衬片基底)上提供剥离材料前体。然后,例如通过使用电子束或紫外线使剥离材料前体接受辐射处理。剥离材料前体通常不含极性官能团,例如羧基、羟基或酰胺基。因此,预计剥离材料前体对衬片基底将表现出较差的锚固性。然而,尽管剥离材料前体中不存在极性官能团,但可通过辐射处理增强衬片基底与剥离材料之间的锚固性。

[0214] 可按如下方式制备剥离衬片。可用例如包含乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、己烷、庚烷、甲苯、二甲苯和二氯甲烷中的至少一种的稀释剂稀释剥离材料前体溶液,然后在基底上涂布至预定的厚度,从而在衬片基底上形成剥离材料前体层。稀释剂可与溶液聚合中所用的溶剂相同或不同。

[0215] 可使用的衬片基底的示例包括:塑料,例如聚酯(如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯或聚对苯二酸丁二醇酯膜)和聚烯烃;以及纸材。剥离材料前体的厚度取决于衬片基底的类型,但通常为约0.01至约1微米(优选为约0.05至约0.5微米)。

[0216] 可通过例如电子束或紫外线辐射剥离材料前体。就使用电子束而言，通常在惰性气体诸如氮气下进行辐射。其吸收剂量取决于剥离材料前体层的厚度和组成，通常为约1至约100kGy。如果使用紫外线，那么剥离材料前体层的辐射能通常为约10至约300mJ/cm^2(优选地为约20至约150mJ/cm^2)。

[0217] 另一种可用的剥离材料前体的示例为丙烯酸剥离剂前体，其包含具有能被紫外线辐射活化的基团(也称为“紫外活性基团”)的聚(甲基)丙烯酸酯，并在20℃的温度和1Hz的频率下具有约1×10^{2}至约3×10^{6}Pa的剪切储能模量。用紫外线辐射后，丙烯酸剥离剂前体对于润湿张力为25.4mN/m的甲醇与水(体积比90:10)的混合溶液具有约15°或更大的接触角。

[0218] 丙烯酸剥离剂前体可以为包含具有紫外活性基团的聚合物(如聚(甲基)丙烯酸酯)的聚合物混料。聚(甲基)丙烯酸酯为例如由上述第一(甲基)丙烯酸烷基酯、上述第二(甲基)丙烯酸烷基酯和具有紫外活性基团的(甲基)丙烯酸酯形成的共聚物。

[0219] 就丙烯酸剥离剂前体而言，优选的包含长烷基侧链的第一(甲基)丙烯酸烷基酯包括(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯和(甲基)丙烯酸二十二烷基酯。

[0220] 基于第一(甲基)丙烯酸烷基酯和第二(甲基)丙烯酸烷基酯的总重量计，共聚物通常包含约10至约90重量%的第一(甲基)丙烯酸烷基酯或第二(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0221] 聚(甲基)丙烯酸酯还可衍生自包含以下物质的单体组分：具有支链烷基(含约8至约30个碳原子)的(甲基)丙烯酸烷基酯和具有紫外活性基团的(甲基)丙烯酸酯。具有支链烷基的合适的(甲基)丙烯酸烷基酯的示例包括(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-己基十二烷基酯、丙烯酸2-庚基十一烷基酯、丙烯酸2-辛基癸酯和(甲基)丙烯酸异壬酯。

[0222] 这样的具有支化侧链的(甲基)丙烯酸酯可通过降低结晶度减小剪切储能模量和表面能。因此，就丙烯酸剥离剂前体而言，如果丙烯酸剥离剂前体具有包含约8至约30个碳原子的支链烷基，则其没有必要包含例如上述第一(甲基)丙烯酸烷基酯和第二(甲基)丙烯酸烷基酯两种组分。例如，丙烯酸2-己基癸酯或丙烯酸2-辛基癸酯的聚合物可降低剥离剂的表面能。

[0223] 通常，单体组分在侧链上无极性基团。然而，只要丙烯酸剥离剂前体具有如上所述的剪切储能模量，那么单体组分就可以例如在侧链上具有极性官能团。

[0224] 聚(甲基)丙烯酸酯具有紫外活性基团。通过紫外线辐射照射，此紫外活性基团可在丙烯酸剥离剂前体中产生自由基。所产生的自由基促使丙烯酸剥离剂前体交联并粘附到衬片基底上，从而改善衬片基底与剥离剂之间的粘附力。优选地，按每单位的聚(甲基)丙烯酸酯的重量计，具有紫外活性基团的(甲基)丙烯酸酯的量在约0.01至约1%的范围内。

[0225] 紫外活性基团不受具体限制，但其优选地衍生自二苯甲酮或苯乙酮。可通过以下方法将紫外活性基团引入聚(甲基)丙烯酸酯：将具有紫外活性基团的(甲基)丙烯酸酯作为单体组分掺入，然后聚合包含(甲基)丙烯酸酯的单体组分。

[0226] 丙烯酸剥离剂前体的聚合物优选地具有在约100,000至约2,000,000范围内的重均分子量。

[0227] 可在存在聚合引发剂的情况下聚合上述单体组分以形成丙烯酸剥离剂前体。优选地，聚合方法为溶液聚合。溶液聚合通常在以下状态下进行：其中在惰性气体如氮气氛围中于约50℃至约100℃下将单体组分与聚合引发剂一起溶于溶剂中。可使用诸如乙酸乙酯、甲

基乙基酮或庚烷等溶剂。可任选地，可通过向溶剂中加入链转移剂来控制聚合物的分子量。

[0228] 聚合引发剂不受具体限制。例如，偶氮二化合物，如2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)或2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、二甲基2,2'-偶氮二(2-丙酸甲酯)；以及过氧化物，如过氧化苯甲酰或过氧化月桂酰，它们均可用作聚合引发剂。优选地，基于单体组分的总重量计，聚合引发剂以在0.005至0.5重量%的范围内的量使用。

[0229] 将如上所述的丙烯酸剥离剂前体涂覆到衬片基底上之后，通过紫外线辐射照射将其转化为丙烯酸剥离剂。通常丙烯酸剥离剂在衬片基底上以在0.01至1微米范围内的厚度形成。用丙烯酸剥离剂前体涂覆后，通常通过紫外线辐射得到丙烯酸剥离剂。如WO 01/64805和/或KOKAI(未经审查的日本专利公布)2001-240775中所公开，即使丙烯酸剥离剂通常不含极性官能团，丙烯酸剥离剂也能通过紫外线辐射照射粘附到衬片基底上。衬片基底可以为例如由塑料制成的膜或纸材，其中塑料诸如聚酯或聚烯烃(如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯)。衬片基底的优选厚度在约10至约300微米的范围内。

[0230] 通常，丙烯酸剥离剂前体通过上述溶液聚合法制成，并以聚合物溶液的状态存在。因此，可使用诸如刮棒涂布机的涂布装置通过聚合物溶液涂布衬片基底，涂布厚度通常在约0.01至约1微米(优选0.05至0.5微米)的范围内。必要时，可在用稀释剂稀释达到预定的粘度后施用聚合物溶液。稀释剂的示例包括乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、己烷、庚烷、甲苯、二甲苯和二氯甲烷。

[0231] 将如上所述施用的丙烯酸剥离剂前体通过紫外线辐射照射转化为丙烯酸剥离剂。紫外线辐射照射的剂量根据聚(甲基)丙烯酸酯的种类和结构而变化，但通常可为10至150mJ/cm^{2}范围内的低剂量。

[0232] 以下为本说明书的示例性实施方案的列表。

[0233] 实施方案1为一种纳米结构化制品，包括：

[0234] 第一层，该第一层包括纳米结构化表面，该纳米结构化表面包括从该第一层的基部表面延伸的多个支柱，该支柱的平均高度大于该支柱的平均侧向尺寸，支柱之间的平均中心至中心间距不大于2000nm，该平均侧向尺寸不小于50nm，多个支柱中的每个支柱至少具有下部和上部，该下部位于该上部与该基部表面之间，该上部和该下部具有不同的组成，该下部具有第一折射率；

[0235] 第二层，该第二层设置在该多个支柱上方并连续延伸到该基部表面，该第二层不是气体层或液体层，该第二层具有第二折射率，

[0236] 其中该第一折射率与该第二折射率之间的差值的绝对值在0.1至1.5的范围内。

[0237] 实施方案2为一种纳米结构化制品，包括：

[0238] 第一层，该第一层包括纳米结构化表面，该纳米结构化表面包括从该第一层的基部表面延伸的多个支柱，该支柱的平均高度大于该支柱的平均侧向尺寸，支柱之间的平均中心至中心间距不大于2000nm，该平均侧向尺寸不小于50nm，该多个支柱中的每个支柱至少具有下部和上部，该下部位于该上部与该基部表面之间，该上部和该下部具有不同的组成，该下部具有第一折射率；

[0239] 第二层，该第二层设置在该多个支柱上方并连续延伸到该基部表面，该第二层具有第二折射率；和

[0240] 密封层，该密封层设置在该第二层上与该第一层相对，

[0241] 其中该第一折射率与该第二折射率之间的差值的绝对值在0.1至1.5的范围内。

[0242] 实施方案3为根据实施方案2所述的纳米结构化制品，其中该密封层包括等离子体沉积的薄膜。

[0243] 实施方案4为根据实施方案3所述的纳米结构化制品，其中该等离子体沉积的薄膜包含一种或多种选自碳、氢、硅、氧、氮和氟的元素。

[0244] 实施方案5为根据实施方案2所述的纳米结构化制品，其中该第二层为气体层。

[0245] 实施方案6为根据实施方案5所述的纳米结构化制品，其中该气体层处于部分真空下。

[0246] 实施方案7为根据实施方案2所述的纳米结构化制品，其中该第二层为液体层。

[0247] 实施方案8为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该第二层包含连续聚合物相内的多个纳米空隙。

[0248] 实施方案9为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该平均侧向尺寸在100nm至1000nm的范围内。

[0249] 实施方案10为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该平均高度在200nm至1000nm的范围内。

[0250] 实施方案11为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该平均侧向尺寸在100nm至1000nm的范围内，并且该平均高度在200nm至1200nm的范围内。

[0251] 实施方案12为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该平均侧向尺寸在100nm至500nm的范围内，并且该平均高度在200nm至1000nm的范围内。

[0252] 实施方案13为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该平均侧向尺寸在100nm至250nm的范围内，并且该平均高度与该平均侧向尺寸的比率在1.5至5.0的范围内。

[0253] 实施方案14为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该纳米结构化表面具有功率谱密度(PSD)和波数PSD乘积，该波数PSD乘积的波数最大值大于6弧度/微米乘以该第一折射率和该第二折射率中的较大者，

[0254] 其中对于比6弧度/微米乘以该第一折射率和该第二折射率中的较大者小的所有波数，该波数PSD乘积不大于该最大值的0.3倍。

[0255] 实施方案15为根据实施方案14所述的纳米结构化制品，其中对于具有在10弧度/微米乘以该第一折射率和该第二折射率中的较大者与该第一折射率和该第二折射率中的较大者同0.8的和乘以13弧度/微米之间的第一幅值的任何第一波矢量，该第一波矢量处的该功率谱密度的局部平均值之间的最大差值在该第一波矢量的该功率谱密度的环状平均值的0.7倍与1.3倍之间，

[0256] 该局部平均值为功率谱密度在傅里叶空间中的环状扇区上的平均值，该环状扇区以第一波矢量为中心并且其内径为第一幅值的0.9倍、其外径为第一幅值的1.1倍且其夹角为60度，

[0257] 该环状平均值为功率谱密度在傅里叶空间中的圆环上的平均值，该圆环的内径为第一幅值的0.9倍且外径为第一幅值的1.1倍。

[0258] 实施方案16为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，还包括第一剥离衬片，该第一层设置在该第一剥离衬片上，该纳米结构化表面背离该第一剥离衬片。

[0259] 实施方案17为根据实施方案16所述的纳米结构化制品，还包括设置在该第一层与该第一剥离衬片之间的转移层。

[0260] 实施方案18为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，还包括设置成邻近该第一层与该第二层相对的多个层，多个层包括至少一个聚合物层和至少一个无机层。

[0261] 实施方案19为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该第一层包括无机层，该无机层包括该基部表面。

[0262] 实施方案20为根据实施方案19所述的纳米结构化制品，其中该无机层为阻挡层。

[0263] 实施方案21为根据实施方案19所述的纳米结构化制品，其中该无机层为蚀刻停止层。

[0264] 实施方案22为根据实施方案19所述的纳米结构化制品，其中该支柱的高度关于平均高度的标准偏差不大于该平均高度的10％。

[0265] 实施方案23为根据实施方案19所述的纳米结构化制品，其中该支柱的高度关于平均高度的标准偏差不大于该平均高度的5％。

[0266] 实施方案24为根据实施方案19所述的纳米结构化制品，其中该支柱的高度关于平均高度的标准偏差不大于该平均高度的3％。

[0267] 实施方案25为根据实施方案1或实施方案2所述的纳米结构化制品，其中该支柱的高度关于平均高度的标准偏差不大于该平均高度的10％。

[0268] 实施方案26为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，还包括设置成邻近该第一层与该第二层相对的多个层，该多个层包括设置在两个聚合物层之间的无机层。

[0269] 实施方案27为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，还包括设置在该第二层上与该第一层相对的光学透明的粘合剂。

[0270] 实施方案28为根据实施方案27所述的纳米结构化制品，还包括设置在该光学透明的粘合剂上与该第二层相对的第二剥离衬片。

[0271] 实施方案29为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该平均高度与该平均侧向尺寸的比率在1.1至4.0的范围内。

[0272] 实施方案30为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该平均高度与该平均侧向尺寸的比率在1.5至3.0的范围内。

[0273] 实施方案31为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该下部包含聚合物材料，并且该上部包含无机材料。

[0274] 实施方案32为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该下部包含至少60重量％的聚合物材料，并且该上部包含至少80重量％的无机材料。

[0275] 实施方案33是实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该上部包含纳米粒子。

[0276] 实施方案34为根据实施方案33所述的纳米结构化制品，其中该下部为圆柱形并且该纳米粒子为球形，该直纳米粒子的径基本上等于该下部的直径。

[0277] 实施方案35为根据实施方案33所述的纳米结构化制品，其中该下部不含直径大于该上部的该纳米粒子的直径的一半的纳米粒子。

[0278] 实施方案36为根据实施方案33所述的纳米结构化制品，其中粘结剂设置在该纳米粒子与该下部之间。

[0279] 实施方案37为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该多个支柱中的每

个支柱还包括该下部与该上部之间的中间部分。

[0280] 实施方案38是实施方案37所述的纳米结构化制品，其中该中间部分包含粘结剂。

[0281] 实施方案39为根据实施方案38所述的纳米结构化制品，其中该粘结剂共价粘结至该上部。

[0282] 实施方案40为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其为柔性，使得该纳米结构化制品可被弯曲到1cm的曲率半径而不断裂或破裂。

[0283] 实施方案41为根据实施方案37所述的纳米结构化制品，其中该上部具有第三折射率，该中间部分具有第四折射率，该第一折射率与该第三折射率之间的差值的绝对值不大于0.1，该第一折射率与该第四折射率之间的差值的绝对值不大于0.1。

[0284] 实施方案42为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该上部具有第三折射率，该第一折射率与该第三折射率之间的差值的绝对值不大于0.1。

[0285] 实施方案43为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该第二折射率低于该第一折射率。

[0286] 实施方案44为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该第二折射率高于该第一折射率。

[0287] 实施方案45为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该第二层包含硫化锌、氧化铟锡、氮化硅或它们的组合。

[0288] 实施方案46为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该第二折射率不大于1.45。

[0289] 实施方案47为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该第二折射率不大于1.25。

[0290] 实施方案48为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该第二折射率为至少1.6。

[0291] 实施方案49为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该第二折射率为至少1.7。

[0292] 实施方案50为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该第一层和该第二层各自在法向入射下在400nm至700nm的波长范围内具有至少70％的平均透射率。

[0293] 实施方案51为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该第一层和该第二层各自在法向入射下在400nm至700nm的波长范围内具有至少80％的平均透射率。

[0294] 实施方案52为根据实施方案1或2所述的纳米结构化制品，其中该第一层和该第二层各自在法向入射下在400nm至700nm的波长范围内具有至少85％的平均透射率。

[0295] 实施方案53为一种纳米结构化制品，包括：

[0296] 具有纳米结构化表面的纳米结构化层，该纳米结构化表面包括多个凸起和多个凹陷，该纳米结构化层不是气体层或液体层；

[0297] 设置在该纳米结构化表面上的蚀刻掩模，

[0298] 设置在该蚀刻掩模上方并穿过该蚀刻掩模延伸到该多个凹陷中的回填材料，该回填材料形成不是气体层或液体层的回填层。

[0299] 实施方案54为根据实施方案53所述的纳米结构化制品，还包括第一剥离衬片，该纳米结构化层设置在该第一剥离衬片上，该纳米结构化表面背离该第一剥离衬片。

[0300] 实施方案55为根据实施方案54所述的纳米结构化制品，还包括在该纳米结构化层与该第一剥离衬片之间的转移层。

[0301] 实施方案56为根据实施方案53所述的纳米结构化制品，还包括设置在该回填材料上与该掩模相对的光学透明的粘合剂。

[0302] 实施方案57为根据实施方案56所述的纳米结构化制品，还包括设置在该光学透明的粘合剂上与该回填材料相对的第二剥离衬片。

[0303] 实施方案58为根据实施方案53所述的纳米结构化制品，还包括设置在该蚀刻掩模与该纳米结构化表面之间的粘结剂，其中该蚀刻掩模共价粘结至该粘结剂。

[0304] 实施方案59为根据实施方案53所述的纳米结构化制品，其中该蚀刻掩模包括多个纳米粒子。

[0305] 实施方案60为根据实施方案53所述的纳米结构化制品，其中该蚀刻掩模包括不连续无机层。

[0306] 实施方案61为根据实施方案60所述的纳米结构化制品，其中该不连续无机层包括多个岛状物，该岛状物的最大侧向尺寸在100至1000nm的范围内并且最近相邻岛状物之间的平均间距在100至500nm的范围内。

[0307] 实施方案62为根据实施方案53所述的纳米结构化制品，其中该纳米结构化层、该掩模和该回填材料各自在法向入射下在400nm至700nm的波长范围内具有至少70％的平均透射率。

[0308] 实施方案63为根据实施方案53所述的纳米结构化制品，其中该纳米结构化层、该掩模和该回填材料各自在法向入射下在400nm至700nm的波长范围内具有至少80％的平均透射率。

[0309] 实施方案64为根据实施方案53所述的纳米结构化制品，其中该纳米结构化层、该掩模和该回填材料各自在法向入射下在400nm至700nm的波长范围内具有至少85％的平均透射率。

[0310] 实施方案65为根据实施方案53所述的纳米结构化制品，其中该多个凸起包括多个支柱，并且该支柱之间的区域包括该多个凹陷。

[0311] 实施方案66为根据实施方案53所述的纳米结构化制品，其中该纳米结构化层包括聚合物材料。

[0312] 实施方案67为根据实施方案53所述的纳米结构化制品，其中该纳米结构化层具有第一折射率，该回填材料具有第二折射率，该第一折射率与该第二折射率之间的差值的绝对值在0.1至1.5的范围内。

[0313] 实施方案68为根据实施方案67所述的纳米结构化制品，其中该第二折射率在1.05至1.45的范围内。

[0314] 实施方案69为根据实施方案67所述的纳米结构化制品，其中该第二折射率在1.05至1.25的范围内。

[0315] 实施方案70为根据实施方案67所述的纳米结构化制品，其中该第二折射率为至少1.6。

[0316] 实施方案71为根据实施方案67所述的纳米结构化制品，其中该第二折射率为至少1.7。

[0317] 实施方案72为根据实施方案53所述的纳米结构化制品，其中该回填材料的折射率大于该纳米结构化层的折射率。

[0318] 实施方案73为根据实施方案53所述的纳米结构化制品，其中该回填材料的折射率低于该纳米结构化层的折射率。

[0319] 实施方案74为根据实施方案53所述的纳米结构化制品，其中该纳米结构化表面具有功率谱密度(PSD)和波数PSD乘积，该波数PSD乘积的波数最大值大于6弧度/微米乘以该第一折射率和该第二折射率中的较大者，

[0320] 其中对于比6弧度/微米乘以该第一折射率和该第二折射率中的较大者小的所有波数，该波数PSD乘积不大于该最大值的0.3倍。

[0321] 实施方案75为根据实施方案74所述的纳米结构化制品，其中对于具有在10弧度/微米乘以该第一折射率和该第二折射率中的较大者与该第一折射率和该第二折射率中的较大者同0.8的和乘以13弧度/微米之间的第一幅值的任何第一波矢量，该第一波矢量处的该功率谱密度的局部平均值之间的最大差值在该第一波矢量的该功率谱密度的环状平均值的0.7倍与1.3倍之间，

[0322] 所述局部平均值为所述功率谱密度在傅里叶空间中的环状扇区上的平均值，所述环状扇区以所述第一波矢量为中心并且其内径为所述第一幅值的0.9倍、其外径为所述第一幅值的1.1倍且其夹角为60度，

[0323] 所述环状平均值为所述功率谱密度在傅里叶空间中的圆环上的平均值，所述圆环的内径为所述第一幅值的0.9倍且外径为所述第一幅值的1.1倍。

[0324] 实施方案76为一种有机发光二极管显示器，包括发射层和根据实施方案1、2或53中任一项所述的纳米结构化制品，该纳米结构化制品设置成邻近该发射层的隐失区并在该隐失区外部。

[0325] 实施方案77为根据实施方案76所述的有机发光二极管显示器，还包括圆形偏振器，该纳米结构化制品设置在该圆形偏振器与该发射层之间。

[0326] 实施方案78为根据实施方案76所述的有机发光二极管显示器，还包括设置在该发射层与该纳米结构化界面之间的内层；

[0327] 其中当该显示器完全打开时，以相对于该显示器的法线零度的视角来自该发射层的第一光输出在该内层中具有第一颜色并且在该显示器外部具有第二颜色，以相对于该显示器的法线45度的视角来自该发射层的第二光输出在该内层具有第三颜色并且在该显示器外部具有第四颜色，该第一颜色和该第三颜色在其间具有第一色度距离，并且该第二颜色和该第四颜色在其间具有第二色度距离，该纳米结构化制品被构造成使得该第二色度距离小于该第一色度距离的0.75倍。

[0328] 实施方案79为根据实施方案1、2或53中任一项所述的纳米结构化制品，其中该纳米结构化表面包括至少第一区域和第二区域，该纳米结构化表面的至少一种几何属性在该第一区域和该第二区域中具有不同的值。

[0329] 实施方案80为根据实施方案79所述的纳米结构化制品，其中该至少一种几何属性包括该纳米结构化表面上的纳米结构的平均侧向尺寸。

[0330] 实施方案81为根据实施方案80所述的纳米结构化制品，其中该纳米结构为该多个支柱中的支柱或该多个凸起中的凸起。

[0331] 实施方案82为根据实施方案79所述的纳米结构化制品，其中该至少一种几何属性包括该纳米结构化表面上的纳米结构的平均中心至中心间距。

[0332] 实施方案83为根据实施方案82所述的纳米结构化制品，其中该纳米结构为该多个支柱中的支柱或该多个凸起中的凸起。

[0333] 实施方案84为一种有机发光二极管显示器，包括：

[0334] 发射层，该发射层被构造成发射至少不同的第一颜色和第二颜色，以及

[0335] 根据实施方案79所述的纳米结构化制品，该纳米结构化制品设置成邻近该发射层的隐失区并在该隐失区外部，使得该第一区域被定位成接收该第一颜色的光，并且该第二区域被定位成接收该第二颜色的光。

[0336] 实施方案85为一种有机发光二极管显示器，包括：

[0337] 发射层；

[0338] 纳米结构化层，该纳米结构化层设置成邻近该发射层的隐失区并在该隐失区外部，该纳米结构化层包括纳米结构化表面，该纳米结构化表面包括从该纳米结构化层的基部表面延伸的多个支柱，该支柱的平均高度大于该支柱的平均侧向尺寸，支柱之间的平均中心至中心间距不大于2000nm，该平均侧向尺寸不小于50nm；

[0339] 其中该多个支柱中的每个支柱至少具有下部和上部，该下部位于该上部与该基部表面之间，该上部和该下部具有不同的组成。

[0340] 实施方案86为根据实施方案85所述的有机发光二极管显示器，其中该纳米结构化表面具有功率谱密度(PSD)和波数PSD乘积，该波数PSD乘积的波数最大值大于6弧度/微米乘以该第一折射率和该第二折射率中的较大者，

[0341] 其中对于比6弧度/微米乘以该第一折射率和该第二折射率中的较大者小的所有波数，该波数PSD乘积不大于该最大值的0.3倍。

[0342] 实施方案87为根据实施方案86所述的有机发光二极管显示器，其中对于具有在10弧度/微米乘以该第一折射率和该第二折射率中的较大者与该第一折射率和该第二折射率中的较大者同0.8的和乘以13弧度/微米之间的第一幅值的任何第一波矢量，该第一波矢量处的该功率谱密度的局部平均值之间的最大差值在该第一波矢量的该功率谱密度的环状平均值的0.7倍与1.3倍之间，

[0343] 该局部平均值为功率谱密度在傅里叶空间中的环状扇区上的平均值，该环状扇区以第一波矢量为中心并且其内径为第一幅值的0.9倍、其外径为第一幅值的1.1倍且其夹角为60度，

[0344] 该环状平均值为功率谱密度在傅里叶空间中的圆环上的平均值，该圆环的内径为第一幅值的0.9倍且外径为第一幅值的1.1倍。

[0345] 实施方案88为根据实施方案85所述的有机发光二极管显示器，还包括设置在该发射层与该纳米结构化界面之间的内层；

[0346] 其中当该显示器完全打开时，以相对于该显示器的法线零度的视角来自该发射层的第一光输出在该内层中具有第一颜色并且在该显示器外部具有第二颜色，以相对于该显示器的法线45度的视角来自该发射层的第二光输出在该内层具有第三颜色并且在该显示器外部具有第四颜色，该第一颜色和该第三颜色在其间具有第一色度距离，并且该第二颜色和该第四颜色在其间具有第二色度距离，该纳米结构化制品被构造成使得该第二色度距

离小于该第一色度距离的0.75倍。实施方案89为一种方法，包括以下步骤：

[0347] 提供基底；

[0348] 将掩模设置在该基底上，从而形成掩蔽的基底；

[0349] 将掩蔽的该基底蚀刻以形成穿过该掩模进入该基底的开口，从而形成具有纳米结构化表面的纳米结构化基底，该纳米结构化表面包括平均中心至中心间距不大于2000nm的多个纳米结构，每个纳米结构的平均高度大于该纳米结构的平均侧向尺寸，该平均侧向尺寸不大于50nm；

[0350] 用回填材料回填该纳米结构化基底，该回填材料延伸到该掩模上方并穿过该开口，

[0351] 其中该回填材料形成不是气体层或液体层的回填层。

[0352] 实施方案90为一种方法，包括以下步骤：

[0353] 提供基底；

[0354] 将掩模设置在该基底上；

[0355] 将掩蔽的该基底蚀刻以形成穿过该掩模进入该基底的开口，从而形成具有纳米结构化表面的纳米结构化基底，该纳米结构化表面包括平均中心至中心间距不大于2000nm的多个纳米结构，每个纳米结构的平均高度大于该纳米结构的平均侧向尺寸，该平均侧向尺寸不大于50nm；

[0356] 用回填材料回填该纳米结构化基底，该回填材料延伸穿过该开口，

[0357] 其中该纳米结构化表面具有实质上方位对称的功率谱密度(PSD)和波数PSD乘积，该基底具有第一折射率，该回填材料具有第二折射率，该波数PSD乘积的波数最大值大于6弧度/微米乘以该第一折射率和该第二折射率中的较大者，

[0358] 其中对于比6弧度/微米乘以该第一折射率和该第二折射率中的较大者小的所有波数，该波数PSD乘积不大于该最大值的0.3倍。

[0359] 实施方案91为根据实施方案90所述的方法，其中该回填材料为气体。

[0360] 实施方案92为根据实施方案91所述的方法，还包括将密封层施加在该回填材料上方。

[0361] 实施方案93为根据实施方案90所述的方法，其中该回填材料形成不是气体层或液体层的回填层。

[0362] 实施方案94为一种方法，包括以下步骤：

[0363] 提供基底；

[0364] 将掩模设置在该基底上；

[0365] 将掩蔽的该基底蚀刻以形成穿过该掩模进入该基底的开口，从而形成具有纳米结构化表面的纳米结构化基底，该纳米结构化表面包括平均中心至中心间距不大于2000nm的多个纳米结构，每个纳米结构的平均高度大于该纳米结构的平均侧向尺寸，该平均侧向尺寸不大于50nm；

[0366] 将回填材料施加在掩蔽的该基底上方；和

[0367] 将密封层施加在该回填材料上方。

[0368] 实施方案95为根据实施方案94所述的方法，其中该回填材料为气体。

[0369] 实施方案96为根据实施方案94所述的方法，其中该回填材料形成不是气体层或液

体层的回填层。

[0370] 实施方案97为根据实施方案89或94所述的方法，其中该纳米结构化表面具有实质上方位对称的功率谱密度(PSD)和波数PSD乘积，该基底具有第一折射率，该回填材料具有第二折射率，该波数PSD乘积的波数最大值大于6弧度/微米乘以该第一折射率和该第二折射率中的较大者，

[0371] 其中对于比6弧度/微米乘以该第一折射率和该第二折射率中的较大者小的所有波数，该波数PSD乘积不大于该最大值的0.3倍。

[0372] 实施方案98为根据实施方案89、90或94中任一项所述的方法，其中该基底包括有机发光二极管装置。

[0373] 实施方案99为根据实施方案89、90或94中任一项所述的方法，其中设置掩模的步骤包括：

[0374] 将分散在粘结剂中的包含纳米粒子的混合物涂布到基底上；以及干燥或固化该混合物。

[0375] 实施方案100为根据实施方案89、90或94中任一项所述的方法，其中设置掩模的步骤包括：

[0376] 将分散在粘结剂中的包含纳米粒子的第一混合物印刷到该基底的第一区域上；

[0377] 将分散在粘结剂中的包含纳米粒子的第二混合物印刷到该基底的第二区域上；以及

[0378] 干燥或固化该第一混合物和该第二混合物，

[0379] 其中该第二混合物具有的纳米粒子分布不同于该第一混合物的纳米粒子分布。

[0380] 实施方案101为根据实施方案100所述的方法，其中该第一混合物具有第一平均纳米粒子尺寸并且该第二混合物具有不同的第二平均纳米粒子尺寸。

[0381] 实施方案102为根据实施方案100所述的方法，其中该第一混合物具有第一纳米粒子负荷并且该第二混合物具有不同的第二纳米粒子负荷。

[0382] 实施方案103为根据实施方案89、90或94中任一项所述的方法，其中设置掩模的步骤包括溶液涂布或蒸汽涂布不连续无机层。

[0383] 实施方案104为根据实施方案89、90或94中任一项所述的方法，其中该基底包括剥离衬片和设置在该剥离衬片上的转移层，

[0384] 其中设置掩模的步骤包括将该掩模设置到该转移层上，并且其中该开口延伸进入但未穿过该转移层。

[0385] 实施方案105为根据实施方案89、90或94中任一项所述的方法，其中该基底包括剥离衬片、转移层和聚合物层，并且该提供基底的步骤包括：

[0386] 提供该剥离衬片；

[0387] 将该转移层涂布到该剥离衬片，

[0388] 将单体沉积到该转移层上；以及

[0389] 将该单体固化以在该转移层上形成聚合物层，

[0390] 其中该设置步骤包括将该掩模设置到该聚合物层上，并且其中该开口不延伸进入该基底。

[0391] 实施方案106为根据实施方案89、90或94中任一项所述的方法，其中该基底包括剥

离衬片和聚合物层，并且该提供基底的步骤包括：

[0392] 提供该剥离衬片；

[0393] 将单体沉积在该剥离衬片上；

[0394] 将该单体固化以在该剥离衬片上形成该聚合物层，

[0395] 其中设置掩模的步骤包括将该掩模设置到该聚合物层上，并且其中该开口延伸进入但未穿过该聚合物层。

[0396] 实施方案107为根据实施方案106所述的方法，其中该基底还包括无机层，并且提供基底的步骤包括将该无机层沉积到该聚合物层上。

[0397] 实施方案108为根据实施方案107所述的方法，其中该无机层为蚀刻停止层。

[0398] 实施方案109为根据实施方案107所述的方法，其中该无机层为阻挡层。

[0399] 实施方案110为根据实施方案107所述的方法，还包括将第二单体沉积到该无机层上并将该第二单体固化以形成第二聚合物层。

[0400] 实施方案111为根据实施方案89、90或94中任一项所述的方法，其中该基底包括设置在两个聚合物层之间的无机层。

[0401] 实施方案112为根据实施方案89或90所述的方法，还包括将光学透明的粘合剂施加到该回填材料上与该纳米结构化基底相对。

[0402] 实施方案113为根据实施方案94所述的方法，还包括将光学透明的粘合剂施加到该密封层上与该纳米结构化基底相对。

[0403] 实施方案114为根据实施方案112或113所述的方法，还包括将剥离衬片设置到该光学透明的粘合剂上。

[0404] 实施方案115为根据实施方案114所述的方法，还包括将该光学透明的粘合剂附接到有机发光二极管装置的包封层上，使得该纳米结构化表面邻近该有机发光二极管装置的发射层的隐失区并在该隐失区外部。

[0405] 实施方案116为根据实施方案107所述的方法，其中蚀刻掩蔽的基底的步骤包括反应性离子蚀刻。

[0406] 实施方案117为根据实施方案116所述的方法，其中该反应性离子蚀刻步骤包括利用包含氧气的反应性离子化学物质。

[0407] 实施方案118为根据实施方案117所述的方法，其中该反应性离子化学物质还包含含有氩气和含氟分子中的一者或两者的气体。

[0408] 实施方案119为根据实施方案89、90或94中任一项所述的方法，还包括在蚀刻掩蔽的基底的步骤之后并且在回填步骤之前蚀刻该掩模以至少部分移除该掩模。

[0409] 实施方案120为根据实施方案90或94中任一项所述的方法，还包括在蚀刻掩蔽的基底的步骤之后并且在回填步骤之前蚀刻该掩模以移除该掩模。

[0410] 实施方案121为根据实施方案119或120所述的方法，其中蚀刻掩模的步骤包括用含氟气体等离子体蚀刻。

[0411] 实施方案122为根据实施方案121所述的方法，其中等离子体蚀刻步骤包括远程等离子体蚀刻。

[0412] 实施方案123为根据实施方案122所述的方法，其中等离子体蚀刻步骤包括反应性离子蚀刻。

[0413] 实施方案124为根据实施方案121所述的方法，其中蚀刻掩蔽的基底的步骤包括氧等离子体蚀刻。

[0414] 实施例125为实施方案89、90或94中任一项的方法，还包括使该回填材料交联以形成该回填层。

[0415] 实施例126为实施方案89、90或94中任一项的方法，其中该回填步骤包括将该回填材料蒸汽沉积以形成该回填层。

[0416] 实施方案127为一种方法，包括以下步骤：

[0417] 提供基底；

[0418] 将掩模设置在该基底上；

[0419] 将掩蔽的该基底蚀刻以形成穿过该掩模进入该基底的开口，从而形成包括具有纳米结构化表面的纳米结构化基底的复制工具，该纳米结构化表面包括平均中心至中心间距不大于2000nm的多个纳米结构，每个纳米结构的平均高度大于该纳米结构的平均侧向尺寸，该平均侧向尺寸不大于50nm；

[0420] 抵靠该纳米结构化层的该纳米结构化表面浇铸可固化组合物；

[0421] 使该可固化组合物固化以提供结构化层；以及

[0422] 将该复制工具从该结构化层移除，

[0423] 其中该纳米结构化表面具有实质上方位对称的功率谱密度(PSD)和波数PSD乘积，该基底具有第一折射率，该回填材料具有第二折射率，该波数PSD乘积的波数最大值大于6弧度/微米乘以该第一折射率和该第二折射率中的较大者，

[0424] 其中对于比6弧度/微米乘以该第一折射率和该第二折射率中的较大者小的所有波数，该波数PSD乘积不大于该最大值的0.3倍。

[0425] 实施方案128为根据实施方案127所述的方法，还包括在蚀刻步骤之后并且在浇铸步骤之前，将剥离涂层施加到该纳米结构化层的该纳米结构化表面上以提供剥离涂布的纳米结构化表面，并且该浇铸步骤包括将该可固化组合物直接浇铸到该剥离涂布的表面上。

[0426] 实施方案129为根据实施方案127所述的方法，还包括在该蚀刻步骤之后并且在该浇铸步骤之前移除该掩模。

[0427] 实施方案130为根据实施方案127所述的方法，其中该浇铸步骤包括将该可固化组合物浇铸在该掩模上方，到该纳米结构化层上。

[0428] 实施方案131为根据实施方案127所述的方法，其中该掩模包括多个纳米粒子。

[0429] 实施方案132为根据实施方案89、90、94或127中任一项所述的方法，还包括将粘结剂设置在该掩模与该基底之间。

[0430] 实施方案133为根据实施方案132所述的方法，其中掩蔽的该基底包括该掩模与该粘结剂之间的共价键。

[0431] 实施方案134为一种纳米结构化制品，包括：

[0432] 包括纳米结构化表面的第一层，该纳米结构化表面包括从该第一层的基部表面延伸的多个支柱，该支柱的平均高度在280nm与510nm之间，支柱之间的平均中心至中心间距不大于310nm，该多个支柱的平均侧向尺寸在160nm至220nm的范围内，该多个支柱中的每个支柱具有聚合物下部、无机粒子和设置在该聚合物下部与该无机粒子之间的粘结剂，该粘结剂共价粘结至该无机粒子，该聚合物下部位于该粘结剂与该基部表面之间，该聚合物下

部具有第一折射率；

[0433] 设置在该多个支柱上方并连续延伸到该基部表面的第二层，该第二层不是气体层或液体层，该第二层具有第二折射率，

[0434] 其中该第一折射率与该第二折射率之间的差值的绝对值在0.3至0.8的范围内。

[0435] 实施方案135为根据实施方案134所述的纳米结构化制品，其中该支柱的平均高度在350nm与500nm之间。

[0436] 实施方案136为根据实施方案135所述的纳米结构化制品，其中支柱之间的平均中心至中心间距在200至300nm的范围内。

[0437] 实施方案137为一种有机发光二极管显示器，包括：

[0438] 发射层；和

[0439] 根据实施方案134至136中任一项所述的纳米结构化制品，该纳米结构化制品设置成邻近该发射层的隐失区并在该隐失区外部。

[0440] 实施例

[0441] 除非另外指明，否则这些实施例中的所有份数、百分比、比率等均按重量计。除非不同地指明，否则所用溶剂和其它试剂均购自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corp.,St.Louis,Missouri)。

[0442] 表1:材料

[0443]

缩写或商品名称	说明
NSNF	如 U.S. 7,816,477 的实施例 3 中制备的非有机硅非氟化剥离衬片
SR9003B	购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的美国沙多玛公司的丙氧基化(2)新戊二醇二丙烯酸酯
CN991	购自美国沙多玛公司的脂族氨基甲酸酯二丙烯酸酯低聚物
IRGACURE 184	来自巴斯夫公司(BASF)的 UV 光引发剂
TEGO Rad 2250	来自赢创公司的辐射固化基底润湿、流动和滑动添加剂
SR833	购自沙多玛公司的三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯单体的商品名
DAROCUR 1173	购自巴斯夫公司的 UV 光引发剂
CN147	购自沙多玛公司的氨基甲酸酯丙烯酸酯
二氧化硅纳米粒子	190nm 直径的粒子得自德克萨斯州休斯顿市的美国日产化学公司(Nissan Chemical America, Houston, TX)
SILQUEST A-174	购自迈图公司(Momentive)的硅烷固化剂
HFPO	表面活性剂购自杜邦公司(Dupont)的六氟环氧丙烷
BF	由丙烯酸酯中的纳米粒子构成的高折射率回填(BF)材料
OCA 8146	购自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司的光学透明粘合剂
PHOTOMER 6010	来自 IGM 的脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯
THF 丙烯酸酯	以 SR285 购自沙多玛公司的丙烯酸四氢糠基酯
IRGANOX 1035	购自巴斯夫公司的抗氧化剂和热稳定剂
EL022s	购自保土谷化学公司(Hodogoya Chemical)的 OLED 空穴传输层(ETL)材料
EL301	购自保土谷化学公司的 OLED 电子阻挡层(EBL)材料
TPBi	购自美国 TCI 公司的 OLED 电子传输层材料
EML	OLED 发射层(EML)由以约 90 重量%主体、10 重量%客体的浓度与发射客体分子混合的主体组成。为了这些实施例的目的，由主体 NS60 和客体 IR(ppy)3 组成
NS60	购自日本钢铁公司(Nippon Steel)的 OLED EML 主体材料
IR(ppy)3	购自西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich)的 OLED EML 客体材料
TCTA	购自机光科技公司(Luminescence Technology)的 OLED 覆盖层 1 材料
MoO_3	购自阿法埃莎公司(Alfa Aesar)的 OLED 覆盖层 2 材料

[0444] 制备包括蚀刻剂层的纳米结构化制品，并且制备不包括蚀刻剂层的纳米结构化制品。图14示出了由使用具有蚀刻纳米结构的可转移无基底宽视颜色(WVC)膜的蚀刻剂层的方法产生的示意性纳米结构化制品，其中蚀刻剂层是指第一层1410。在未使用蚀刻剂层的方法中，将层1410和1441替换为单层(例如，图16A中的层1610)。图16A示出了不使用蚀刻剂层的方法的工艺流程的一部分的实施例。使用蚀刻剂层的方法类似于图16A中所示的方法，除了在层1641与剥离衬片1643之间存在附加层。附加层用作转移层，并且层1641用作蚀刻剂层。

[0445] 使用蚀刻剂层的方法和未使用蚀刻剂层的方法均提供通过氧等离子体使用二氧化硅纳米粒子(例如，1603a)作为蚀刻掩模(例如1639)蚀刻的亚微米级纳米结构。证实在蚀刻或蚀刻剂层(例如，层1410)上的纳米粒子涂层(例如，1603a)也意味着可以将蚀刻的纳米结构直接结合到防潮膜上(参见例如图15)。使用蚀刻剂层的方法和所得膜构造的细节如下：

[0446] 1.衬片1：剥离力为约8克/英寸的非有机硅非氟化(NSNF)剥离衬片。衬片1(例如，

对应于1443)的剥离力小于衬片2的剥离力(例如对应于1449),使得衬片1将充当相对容易移除的衬片,该衬片可被移除以用于将纳米结构化制品附接到OLED的顶层。

[0447] 2.转移层:80:20重量比的约3μm厚(在UV固化后)的SR9003B和CN991。包括转移层以帮助蚀刻剂层更好地粘附至NSNF衬片1,并且还用作更易碎和刚性的蚀刻剂层和回填层的柔性支撑件,以防止WVC膜叠堆中的破裂。制剂和涂层细节如下:

[0448] 首先,制备涂层溶液以便形成转移层。制备80:20重量比的丙氧基化(2)新戊二醇二丙烯酸酯和脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯(分别为"SR9003B"和"CN991")的预聚物共混物。将以上预聚物共混物(480.92克)、1-甲氧基-2-丙醇(336.15克)、异丙醇(804.35克)、IRGACURE 184(9.83克)和TEGO Rad 2250(0.49克)混合在一起以形成涂料溶液(约30重量%总固体和基于总固体计2重量%光引发剂)。

[0449] 然后以类似于WO 2013/116103(Kolb等人)和WO 2013/116302(Kolb等人)中所述方法的方式涂布并处理溶液。以36克/分钟的速率将涂布溶液递送至10英寸(25.4cm)宽的槽式涂布模具。在将溶液涂布在2密耳的非有机硅非氟化(NSNF)衬片上之后,然后使其穿过三区域气浮式烘箱中,在该烘箱中每个区域长大约6.5ft(2m)并设定为150℉(65.5℃)、190℉(87.8℃)和220℉(104.4℃)。基底以30ft/min(15.24cm/s)的速度移动,以实现约8-10微米的湿涂层厚度。最后,干燥的涂层进入气体吹扫的UV室,该室的氧气浓度为<100ppm,配备使用H灯泡的UV光源(购自马里兰州盖瑟斯堡融合UV系统公司(Fusion UV Systems Inc.,Gaithersburg MD)的型号VSP/I600)。

[0450] 3.蚀刻层或蚀刻剂层:有机多层(有机ML)膜用作蚀刻剂层。有机ML包括通过真空沉积涂布的约660nm厚的SR833层。蚀刻剂层(参见例如图14的第一层1440)和转移层(参见例如层1441)的折射率为约1.5,其类似于粘结剂树脂(参见例如图12B中示出的1203c)和二氧化硅纳米粒子(参见例如图12B中所示的1203b)的折射率。已发现,将蚀刻剂和转移层与粘结剂树脂和二氧化硅纳米粒子进行指数匹配是有用的,因为纳米结构通常部分地蚀刻到蚀刻剂或转移层中(当不存在蚀刻剂层时;参见未使用蚀刻剂层的方法)。如果蚀刻剂或转移层的折射率高于粘结剂树脂和二氧化硅纳米粒子,则蚀刻纳米结构的有效长径比将更小。蚀刻剂层处理的细节如下:

[0451] 基部聚合物层在类似于U.S.5,440,446(Shaw等人)和U.S.7,018,713(Padiyath等人)中所述的涂布机相似的真空涂布机中沉积。如下形成单独层:将上述转移层涂布的NSNF膜加载到辊对辊真空处理室中。对该室进行抽气,使压力下降到2.0×10^{-5}托。在0.02kW等离子体功率下用氮等离子体处理膜前侧表面(转移层)时,保持16ft/min(8.13cm/s)的幅材速度,同时保持背面(NSNF膜的未涂布侧)与涂布转筒接触。然后用三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯单体(以商品名"SR833s"从宾夕法尼亚州埃克斯顿的美国沙多玛公司获得)涂布膜前侧表面。在涂布之前,将单体在真空下脱气至20毫托的压力,以SR833s的90:4:6比率与DAROCUR 1173和CN147组合。将DAROCUR 1173:CN147装载到注射泵中,并且在1.2mL/分钟的流速下泵送通过在60kHz的频率下运行的超声雾化器进入保持在500℉(260℃)下的经加热汽化室中。所得单体蒸气流冷凝到膜表面上,并通过暴露于汞合金UV灯泡(型号MNIQ 150/54XL,新泽西州纽瓦克的贺利氏公司(Heraeus,Newark NJ))的紫外辐射来交联,以形成约660nm厚的基体聚合物层。

[0452] 4.亚微米级纳米结构:使用SiO_2纳米粒子作为蚀刻掩模,通过氧等离子体蚀刻形

成纳米结构。粘合剂树脂(例如,图12B所示的1203c)是各向异性的,其通过氧气等离子体选择性蚀刻,从而在蚀刻剂层中留下球形或柱状纳米结构。据发现,蚀刻深度和节距尺寸是影响OLED装置上的膜构造的宽视颜色性能的重要因素。由某些蚀刻条件下的等离子体蚀刻时间来控制蚀刻深度。节距尺寸由二氧化硅纳米粒子的尺寸和粘结剂树脂中二氧化硅纳米粒子的重量%负载确定。

[0453] 通过使用美国专利5,888,594(David等人)中所述的具有某些修改的等离子体处理系统获得各向异性纳米结构。将鼓电极的宽度增加至42.5英寸(108cm),并移除等离子体系统内的两个隔室之间的隔板,使得使用涡轮分子泵进行所有泵送。

[0454] 将聚合物膜的卷安装在所述腔室中,将膜包绕在鼓电极上,并固定至鼓的相对侧上的收卷辊。将退绕和收卷张力分别保持在6磅和12磅。关闭室门并且将室抽吸降至5×10^{-4}托的基础压力。将组合的氧气的气体混合物以100标准cm^3/分钟的流速引入室中。通过向鼓施加射频功率使等离子体在7500瓦特的功率下启动并且鼓开始旋转,使得膜以对应于60秒的蚀刻时间的5ft/min的速度传输。在蚀刻步骤期间室压力在1-3毫托范围内。

[0455] 在该具体实施例中,在粘结剂树脂(80:20重量百分比的SR9003B和CN991)中利用具有45重量%的190nm直径的SiO_2纳米粒子。涂层厚度为220nm,这确保了单层涂层,并且因此确保了纳米粒子和蚀刻纳米结构的可控表面覆盖(参见例如图20A)。氧等离子体蚀刻时间为60秒、90秒或120秒以获得不同的蚀刻深度。60秒蚀刻导致约350nm的蚀刻深度(参见例如图20C)。

[0456] 4a.表面改性的二氧化硅纳米粒子。标称直径为190nm的球形二氧化硅纳米粒子的分散体得自德克萨斯州休斯顿的美国日产化学公司。将二氧化硅纳米粒子进行离子交换,并且然后进行表面改性,溶剂交换和浓缩,得到1-甲氧基-2-丙醇中的约50重量%的SILQUEST A-174改性的190nm二氧化硅分散体。

[0457] 4b.二氧化硅纳米粒子的粘结剂树脂。在使用蚀刻剂层的方法中,粘结剂树脂为80:20重量比的SR9003B和CN991。具有4%固体的涂层制剂通过将1-甲氧基-2-丙醇中的A-174改性的190nm二氧化硅分散体、80:20重量比的SR9003B和CN991的粘结剂树脂以及50:50重量比的1-甲氧基-2-丙醇和异丙醇的溶剂。还将2重量%的光引发剂IRGACURE 184和0.02重量%的表面活性剂HFPO添加到涂层制剂中以分别帮助UV固化并改善涂层品质。在溶剂蒸发后,二氧化硅纳米粒子在含有粒子的层(纳米粒子+粘结剂树脂)中的重量为约45%。在固化之后,该层的厚度为220nm。

[0458] 5.高折射率回填层:纳米粒子填充的丙烯酸酯厚度为约2.5μm,折射率为约1.79,模具涂布在蚀刻纳米结构(4)上。图20C示出了在填充之后蚀刻的纳米结构的SEM横截面。回填完全填充了蚀刻的纳米结构,并且未发现裂纹、空隙和松散的纳米粒子。

[0459] 6. 3M光学透明粘合剂(OCA):层合在高折射率回填层上的具有1密耳厚度的3M OCA 8146。

[0460] 7.衬片2:具有约50克/英寸的剥离力的OCA紧密衬片。

[0461] 图1示出宽视颜色增强膜(例如,纳米结构化制品101)可以如何施加在OLED装置(例如,OLED叠堆131)和顶层(例如,圆形偏振器111)之间。OLED中使用的许多顶层都伴随OCA。可在剥离简易衬片1之后首先将转移层侧附接到顶层。然后,可在剥离紧密衬片2之后将回填侧附接到OLED装置。该顺序是期望的,因为它确保了蚀刻纳米结构与OLED发光层紧

密接触。

[0462] 在未使用蚀刻剂层的方法中，与先前方法相比，消除了蚀刻剂层，并且将树脂1材料(参见表2)用作转移层和粘结剂树脂。由氧等离子体蚀刻方法产生的纳米结构基本上类似于使用蚀刻剂层的方法。未使用蚀刻剂层的方法和所得膜构造的细节如下：

[0463] 1.衬片1：剥离力为约8克/英寸的非有机硅非氟化(NSNF)剥离衬片。

[0464] 2.转移层：模具涂布在NSNF衬片1上的约6μm厚的树脂1。树脂1的折射率为约1.5，并且树脂1的组分如以下表2中：

[0465] 表2：树脂1的组分

[0466]

组分	百分比
PHOTOMER 6010	93.16%
THF丙烯酸酯	5.01%
IRGANOX 1035	0.83%
DAROCUR 1173	0.99%
总共	100.00%

[0467] 3.亚微米级纳米结构：与使用蚀刻剂层的方法中相同的45重量%的190nm SiO_2纳米粒子和60秒等离子体蚀刻的纳米结构

[0468] 3a.表面改性的二氧化硅纳米粒子：与使用蚀刻剂层的方法相同

[0469] 3b.二氧化硅纳米粒子的粘结剂树脂。在未使用蚀刻剂层的方法中，粘结剂树脂为树脂1。溶剂为98:2重量比的异丙醇和1-甲氧基-2-丙醇。还将2重量%的光引发剂IRGACURE 184和0.02重量%的表面活性剂HFPO添加到涂层制剂中。

[0470] 4.高折射率回填：与使用蚀刻剂层的方法相同

[0471] 5. 3M光学透明粘合剂(OCA)：层合在高折射率回填层上的1密耳8146 3M OCA。

[0472] 6.衬片2：具有约50克/英寸的剥离力的OCA紧密衬片。

[0473] OLED制造工艺：

[0474] 通过在图案化阳极涂布的玻璃基底顶部上在高真空(<1×10^{-6}托)下真空热蒸发有机和金属材料来制备绿光、强腔、顶部发射OLED。通过第一次热蒸发铬至2nm的标称厚度来制备阳极构造，第二次热蒸发沉积铝至约100nm的标称厚度。最后，将氧化铟锡(ITO)层溅射至22nm的标称厚度。然后通过阴影掩模沉积具有以下层结构的OLED以限定5mm×5mm的正方形像素：空穴传输层(HTL)150nm/电子阻挡层(10nm)/发射层(ETL)(EML)30nm)/电子传输层(ETL)50nm/LiF(2nm)/Ag:Mg(24nm)/覆盖层1(60nm)/覆盖层2(400nm)。EML由与发射客体分子混合的主体组成，浓度为约90重量%主体、10重量%客体。每个层的代表性材料的示例在表3中给出。

[0475] 表3：示例性OLED材料

[0476]

层	示例性材料
空穴传输层(HTL)	EL022s，保土谷化学公司

[0477]

电子阻挡层(EBL)	EL301，保土谷化学公司
发射层(EML)	主体：NS60，日本钢铁公司，客体：Ir(ppy)3
电子传输层(ETL)	TPBi，美国TCI公司
覆盖层1	TCTA，机光科技公司
覆盖层2	MoO_3，阿法埃莎公司

[0478] OLED测试方法：

[0479] 使用Photoresearch Spectrascan PR650光谱仪与提供电流和电压源以及测量的Keithley 2400源测量单元结合，测试OLED装置的轴向光学性能和电性能。通过使装置相对于像素法线方向旋转并且用PR650仪器测量光谱和亮度特性来测量OLED的角特性。由这些测量，我们可使用收集的角度光谱并通过计算CIE 1976颜色坐标(L,u',v')来推导色移特性。由这些坐标，u' v'颜色坐标的变化幅值由以下公式给出：

[0480] $\delta u'v' = \sqrt{(u_i' - u_o')^2 + (v_i' - v_o')^2}$，其中

[0481] $\{u_o', v_o'\}$为法向视角(0度)下的颜色坐标，并且

[0482] $\{u_i', v_i'\}$为第i视角下的颜色坐标。

[0483] 功率谱密度(PSD)计算测试方法：

[0484] 功率谱密度的计算是基于对通过用于制备宽视颜色校正膜的掩模和蚀刻方法产生的物理纳米结构的测量。原子力显微镜(AFM)用于测量纳米结构的几何形状，该纳米结构用于确定PSD。还获得了扫描电子显微镜(SEM)图像。蚀刻纳米结构在20秒蚀刻时间之后的SEM和AFM图像分别在图20A和20D中示出。在回填之前在60秒蚀刻时间之后和在回填之后蚀刻纳米结构的横截面侧视图SEM图像分别在图20B和20C中示出，并且在60秒蚀刻时间之后和在回填之后蚀刻纳米结构的横截面侧视图AFM图像在图20E中示出。AFM用于测量平面(即顶部)视图以确定柱状结构的位置和直径。AFM也用于测量来自不同蚀刻时间、蚀刻剂层等的样品的横截面深度。所得的构成的3D表面构造包括由扫描区域确定的10微米乘以10微米区域的柱位置、尺寸、形状和深度。然后将该形貌高度场以分析方式傅立叶变换以生成特定样品的PSD。

[0485] 因为AFM图像尺寸有限，所以对PSD进行方位平均，并且将a k*PSD(波数PSD)乘积计算为纳米结构的量度。如前所述，对于大于给出为6倍最大折射率(n)的“截止”波数的波数，优选出现k*PSD的峰(对于宽视颜色校正应用)。该“截止”波数连同表6中的其它PSD计算的度量一起制成表格。以示例性结果制成表格的度量包括k*PSD的最大值或峰值以及该最大峰值的波数。还如先前所述，通常期望小于该截止波数(6倍最大折射率)的波数最大值k*PSD应为k*PSD峰值的<30％。因此，另一个制成表格的度量是为对于低于截止波数的波数计算的最大k*PSD数。最后，该表包括低于截止波数的波数的最大k*PSD与整个光谱的峰值k*PSD的比率的度量。对于根据实施例1和3制成的样品，示例性k*PSD对比k图分别在图21-22中提供。

[0486] 实施例概述：

[0487] 为了评价等离子体蚀刻纳米结构的影响以及蚀刻特征与回填材料之间的折射率差值的影响以及结构深度，制备了四个示例性基于PET膜的蚀刻纳米结构构造，并将其应用于顶部发射的强腔OLED，并且测量相对于无纳米结构化膜的OLED对照样品的测量值的比较

数据。由于OLED颜色响应因不同的制造运行而显著变化，因此每个报告的实施例均表示从相同OLED制造运行中拉出的若干样品的平均值。对于每个实施例，将来自相同运行的基底(8)分配为(4)对照样品(仅具有玻璃覆盖片)和(4)具有膜层合片和玻璃覆盖片的样品。然后在同一天全部测量8个样品。

[0488] 以下实施例示出了用(a)高折射率或低折射率材料(蚀刻到PET中的实施例1、2)或增加深度的结构(蚀刻到有机多层中的实施例3、4和5)填充纳米结构的作用。更具体地，实施例1和2比较具有相同蚀刻深度的高折射率填充结构与空气填充结构，而实施例3、4和5示出增加蚀刻深度同时将相同高折射率填充材料保持为常数的作用。

[0489] 比较例1、2、3(CE-1、CE-2、CE-3)：

[0490] 作为非纳米结构化对照，CE-1、2、3样品测量值为来自相同制造运行的4个OLED样品作为其具有纳米结构化膜的对应实施例的平均结果。更具体地，对于比较例1(CE-1)，由与实施例1和2相同的OLED制造运行制造4个样品，并且然后在与实施例1和2同一天进行测试。对于比较例2(CE-2)，由与实施例3和4相同的OLED制造运行制造4个样品，并且随后在与实施例3和4同一天进行测试。对于比较例3(CE-3)，由与实施例5相同的OLED制造运行制造4个样品，并且随后在与实施例5同一天进行测试。

[0491] 实施例1:PET上的高折射率填充的蚀刻的纳米结构，60s蚀刻

[0492] 具有60秒蚀刻的高折射率回填(BF)构造具有结构:如在未使用蚀刻剂层并使用60秒蚀刻时间的方法中制备和蚀刻的具有190nm SiO_2纳米粒子的PET/树脂。由于未使用单独的蚀刻剂层，因此将结构蚀刻成表4中所指示的PET层。然后用纳米粒子填充的丙烯酸酯的高折射率回填材料(n＝1.79)填充该结构。将3M OCA 8146层合到高折射率回填充材料的表面上以完成构造。

[0493] 通过首先将衬片从OCA 8146层剥离并且随后层合到OLED装置的覆盖层2表面上(例如，在图1中覆盖层2对应于OLED堆叠131中的上层并且OCA 8146层对应于内层134)，将实施例1的高折射率回填(BF)构造层合到如先前所述的OLED装置。

[0494] 实施例2:PET上的空气填充的蚀刻的纳米结构，60s蚀刻

[0495] 与具有以下构造的实施例1相当地制备具有60秒蚀刻的空气填充的构造:如在未使用蚀刻剂层并使用60秒蚀刻时间的方法中制备和蚀刻的具有190nm SiO_2纳米粒子的PET/树脂。在实施例1相比，对实施例2的纳米结构填充空气，并且将3M OCA 8146层合到PET以完成构造。在这种情况下，不是n＝1.79(如在实施例1中)的高折射率材料填充该结构，而是填充折射率低(n＝1.0)。

[0496] 然后，通过首先将衬片从OCA 8146层剥离并随后层合到覆盖层2表面，将实施例2的空气填充的构造层合到如先前所述的OLED装置。

[0497] 实施例3:PET上的高折射率填充的蚀刻的纳米结构，60s蚀刻

[0498] 具有60秒蚀刻的高折射率回填(BF)构造具有结构:如在使用蚀刻剂层并使用60秒蚀刻时间的方法中制备和蚀刻的具有190nm SiO_2纳米粒子的PET/树脂。与实施例1一样，然后用纳米粒子填充的丙烯酸酯的高折射率回填材料(n＝1.79)填充该结构。将3M OCA 8146层合到高折射率回填充材料的表面上以完成构造。

[0499] 然后，通过首先将衬片从OCA 8146层剥离并随后层合到OLED装置的覆盖层2表面，将实施例3的高折射率回填的构造层合到如先前所述的OLED装置。

[0500] 实施例4:PET上的高折射率填充的蚀刻的纳米结构,90s蚀刻

[0501] 具有90秒蚀刻的高折射率回填(BF)构造具有结构:如在使用蚀刻剂层、使用90秒蚀刻时间的方法中制备和蚀刻的具有190nm SiO_2纳米粒子的PET/树脂。与实施例1一样,然后用纳米粒子填充的丙烯酸酯的高折射率回填材料(n=1.79)填充该结构。将3M OCA 8146层合到高折射率回填充材料的表面上以完成构造。

[0502] 然后,通过首先将衬片从OCA 8146层剥离并随后层合到OLED装置的覆盖层2表面,将实施例4的高折射率回填的构造层合到如先前所述的OLED装置。

[0503] 实施例5:PET上的高折射率填充的蚀刻的纳米结构,120s蚀刻

[0504] 具有120秒蚀刻的高折射率回填构造具有结构:如在使用蚀刻剂层和120秒蚀刻时间的方法中制备和蚀刻的具有190nm SiO_2纳米粒子的PET/树脂。与实施例1一样,然后用纳米粒子填充的丙烯酸酯的高折射率回填材料(n=1.79)填充该结构。将3M OCA 8146层合到高折射率回填充材料的表面上以完成构造。

[0505] 通过首先将衬片从OCA 8146层剥离并随后层合到OLED装置的覆盖层2表面,将实施例5的高折射率回填的构造层合到如先前所述的OLED装置。

[0506] 测量结果:

[0507] 表4示出宽视颜色(WVC)膜示例的尺寸和光学回填(列出尺寸的平均值和标准偏差)。尺寸由计划的原子力显微镜(AFM)图像和剖视图测量。通过常规的椭圆光度技术在632nm下测量高折射率填充材料的折射率。

[0508] 正如预期,构造的示例性纳米结构(实施例1-5)示出装置、轴向亮度或在所探测的任何电流密度或亮度范围下的效率对电流-电压特性的最小影响。因此,比较数据集中于色移测量值。

[0509] 如表5中可见的,高折射率回填纳米结构(实施例1)和空气填充纳米结构(实施例2)与对照CE-1的比较显示高折射率回填和空气填充结构当与对照相比时显示色移的显著改善。

[0510] 实施例1、3、4和5提供了由60秒(实施例1和3)、90秒(实施例4)和120秒(实施例5)的蚀刻时间控制的具有不同纳米结构深度的高折射率填充构造。如由表5中可以看出,90秒蚀刻时间样品(实施例4)显示在所有视角下改善的色移,并且显示比用60秒蚀刻制成的样品更大的色移改善边界(实施例3)。同样,120秒蚀刻时间样品(实施例5)显示在所有视角下改善的色移,并且显示比用90秒蚀刻制成的样品更大的色移改善边界(实施例4)。测量结果指示蚀刻时间(和蚀刻深度)与色移减小之间的强关系。

[0511] 表4:宽视颜色(WVC)膜示例的尺寸和光学回填

[0512]

实施例	蚀刻时间[秒]	蚀刻层垫	填充折射率	支柱高度[nm]（平均值±σ）	支柱顶部部分（掩模）[nm]（平均值±σ）	支柱底部部分[nm]（平均值±σ）	平均支柱侧向尺寸[nm]（平均值±σ）	平均支柱间距[节距]（平均值±σ）
实施例1	60	PET	1.79	362 ± 18	201 ± 17	158 ± 24	210 ± 23	250 ± 49
实施例2	60	PET	1.0	362 ± 18	201 ± 17	158 ± 24	210 ± 23	250 ± 49
实施例3	60	有机 ML	1.79	291 ± 36	192 ± 19	106 ± 23	180 ± 20	249 ± 89
实施例4	90	有机 ML	1.79	384 ± 21	195 ± 15	198 ± 18	187 ± 32	212 ± 22
实施例5	120	有机 ML	1.79	470 ± 38	177 ± 18	293 ± 31	187 ± 15	261 ± 53

[0513] 表5:宽视颜色(WVC)膜示例的颜色测量

[0514]

	相对于对照样品对比入射角(AOI)的色移 u'v' / [%]减小			
实施例	AOI = 15^0	30^0	45^0	60^0
比较例 1	0.01052	0.0371	0.06409	0.07525
实施例 1	0.00884 16.0%	0.03135 15.5%	0.05343 16.6%	0.05844 22.3%
实施例 2	0.00855 18.7%	0.02963 20.1%	0.04873 24.0%	0.05145 31.6%
比较例 3	.00293	.00867	.01146	.01506
实施例 3	.00236 19.4%	.00665 23.3%	.00882 23.0%	.01728 -14.8%
比较例 4	0.00603	0.01774	0.02746	0.02717

[0515]

实施例 4	0.00502 16.9%	0.01402 21.0%	0.01967 28.4%	0.02622 3.5%
比较例 5	0.0046	0.01245	0.01779	0.01687
实施例 5	0.00263 42.9%	0.00683 45.1%	0.00923 48.1%	0.013730 18.6%

[0516] 表6示出宽视颜色(WVC)膜示例的计算的功率谱密度(PSD)度量。实施例1-5各自的波数PSD乘积具有大于6弧度/微米乘以支柱和回填折射率中的较大者的波数最大值，其中对于比6弧度/微米乘以较大折射率小的所有波数，波数PSD乘积不大于该最大值的0.3倍。

[0517] 表6:宽视颜色(WVC)膜示例的计算的功率谱密度(PSD)度量

[0518]

实施例	“截止”波数（最大折射率的6倍）	k*PSD [拉德/μm ×nm^4]的最大值或峰值	峰值的对应波数 [拉德/μm]	低于“截止”波数的波数的最大k*PSD[拉德/μm ×nm^4]	低于“截止”波数的波数的k*PSD与峰值k*PSD值[%]的比率乘以100%
实施例1	10.74	2.10×10^{10}	31.8	约 2×10^8	约1%
实施例2	9.0	2.10×10^{10}	31.8	约 2×10^8	约1%
实施例3	10.74	4.86×10^9	29.2	9.0×10^8	18.5%
实施例4	10.74	8.3×10^9	29.0	1.2×10^9	14.4%
实施例5	10.74	1.24×10^{10}	28.1	1.7×10^9	13.7%

[0519] 表7给出对于测量10微米乘以10微米的样品的区域确定的支柱高度的标准偏差除以平均(均值)支柱高度乘以100％。

[0520] 表7

[0521]

实施例	支柱高度的标准偏差除以平均高度乘以100%
实施例1	5.0
实施例2	5.0
实施例3	12.4
实施例4	5.5
实施例5	8.1

[0522] 除非另外指明，否则针对附图中元件的描述应被理解为同样应用于其它附图中的对应元件。虽然本文已经例示并描述了具体实施方案，但本领域的普通技术人员将会知道，在不脱离本公开范围的情况下，可用多种另选的和/或等同形式的具体实施来代替所示出和所描述的具体实施方案。本申请旨在涵盖本文所讨论的具体实施方案的任何改型或变型。因此，本公开旨在仅受权利要求及其等同形式的限制。

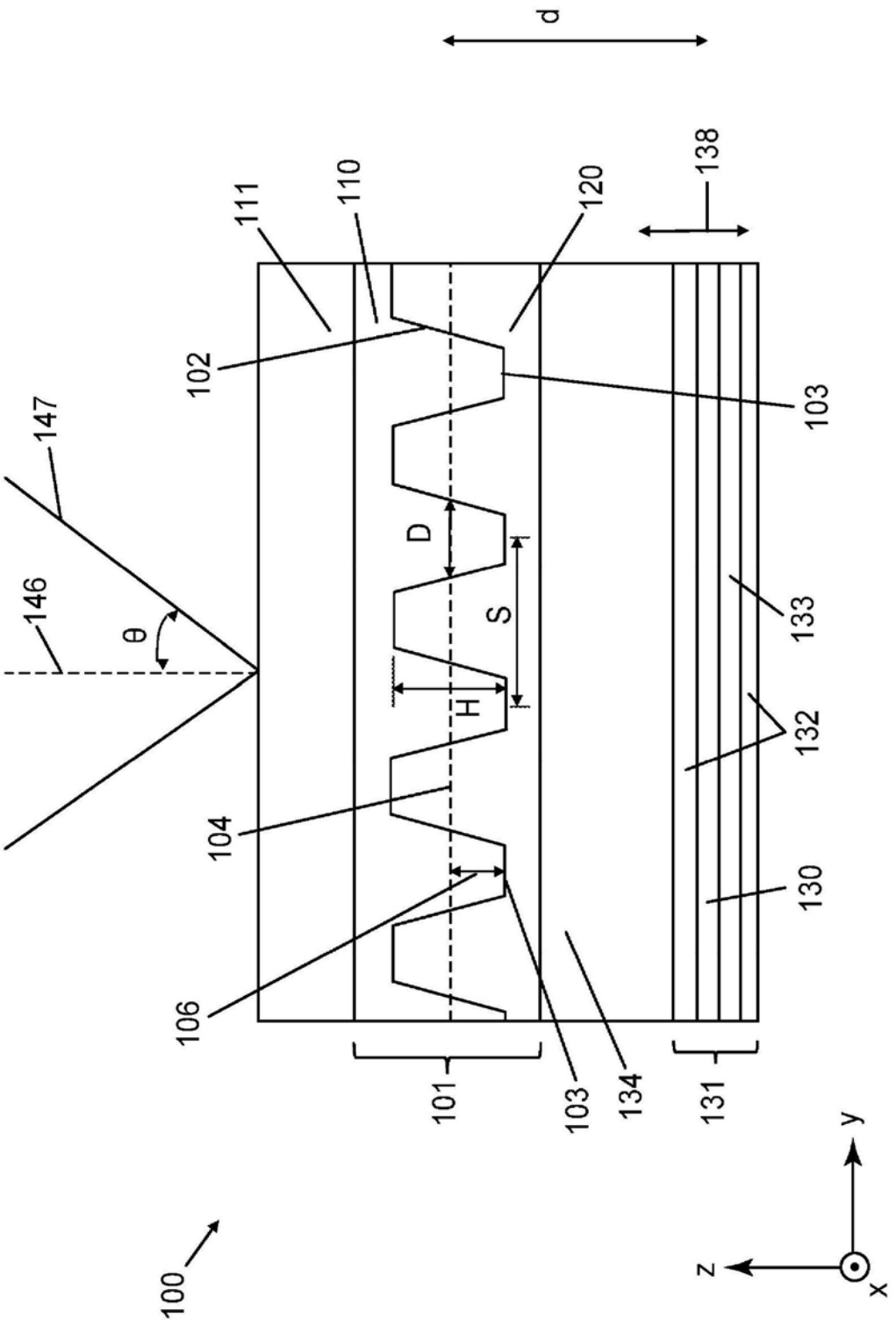

d
138
111
110
120
102
103
147
146
θ
D
S
H
133
132
104
130
106
101
103
134
131
100
y
z
x

图1

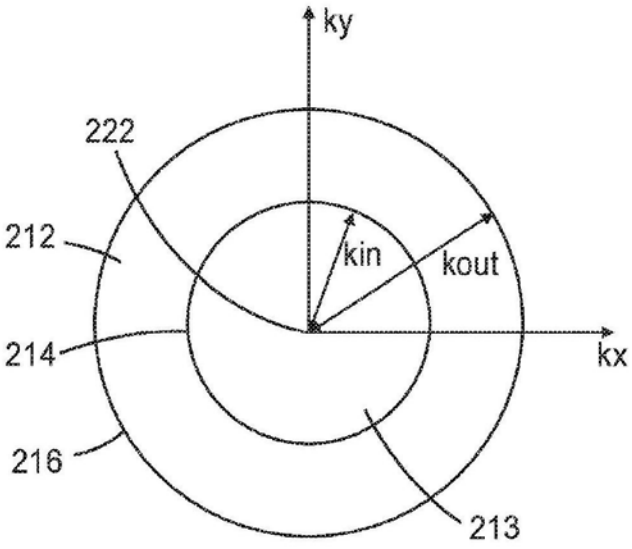

ky
222
212
kin
kout
214
kx
216
213

图2

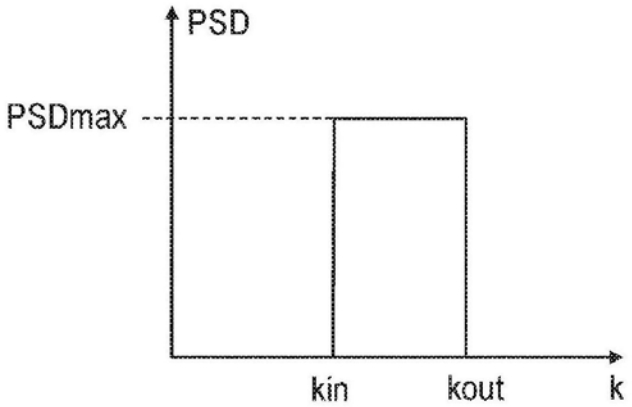

PSD
PSDmax
kin
kout
k

图3A

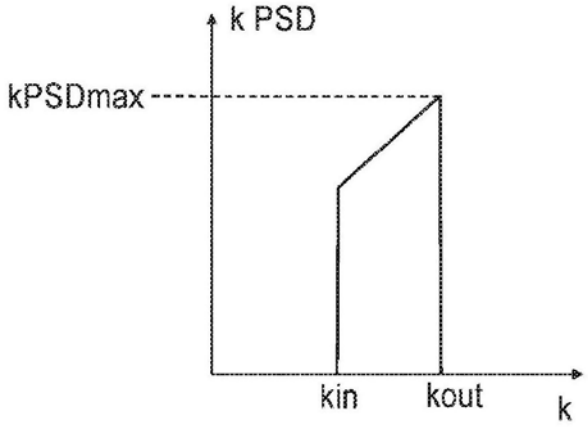

k PSD
kPSDmax
kin
kout
k

图3B

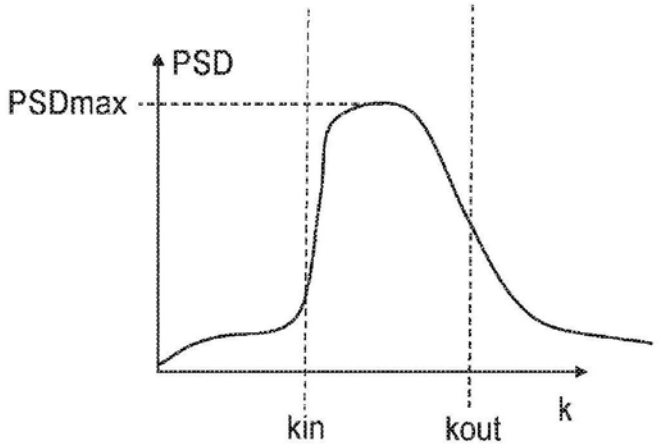

PSD
PSDmax
kin
kout
k

图4A

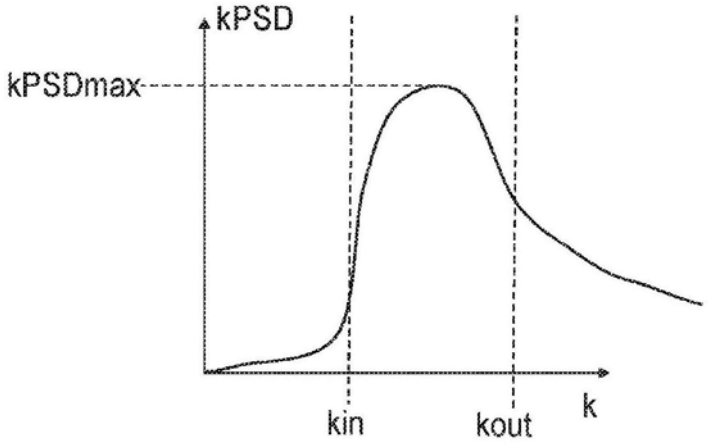

kPSD
kPSDmax
kin
kout
k

图4B

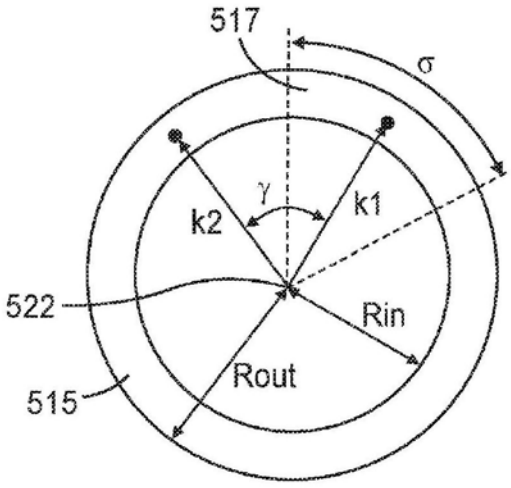

517
σ
γ
k2
k1
522
Rin
Rout
515

图5

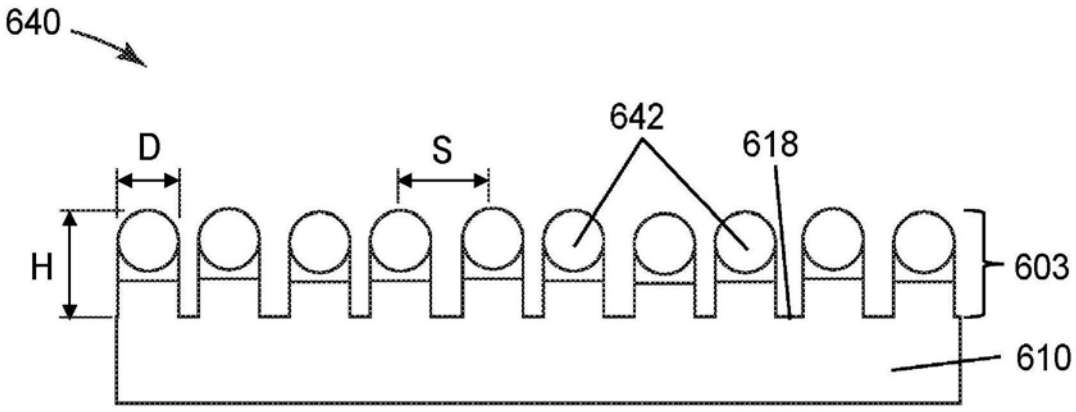

640
D
S
642
618
H
603
610

图6

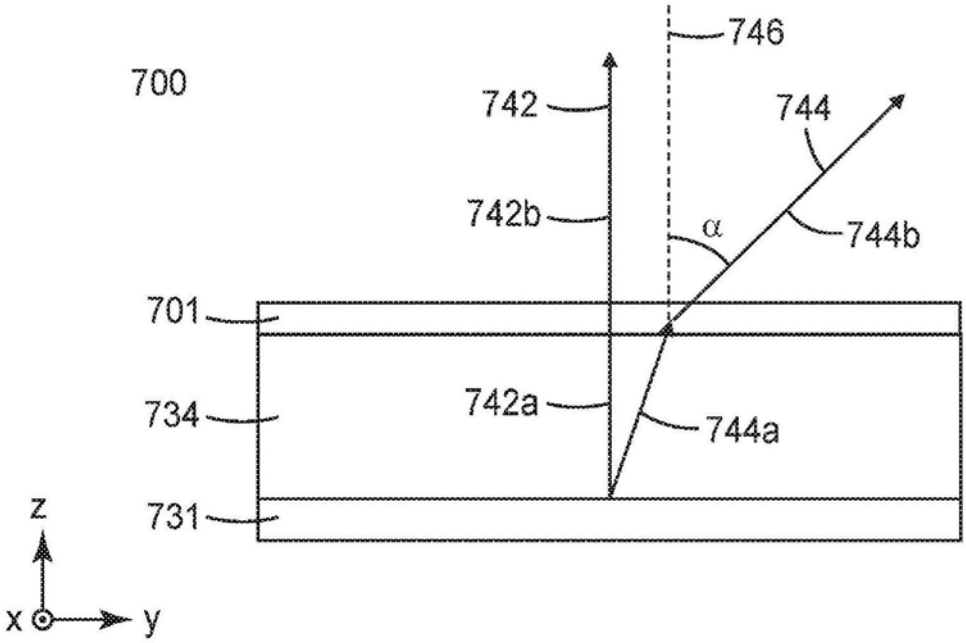

700
746
742
744
742b
α
744b
701
734
742a
744a
731
z
x
y

图7

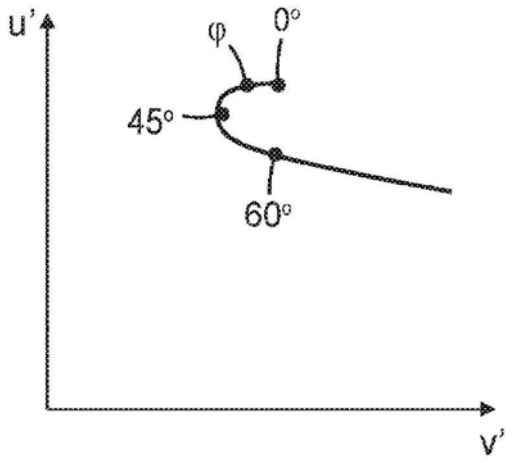


图8A

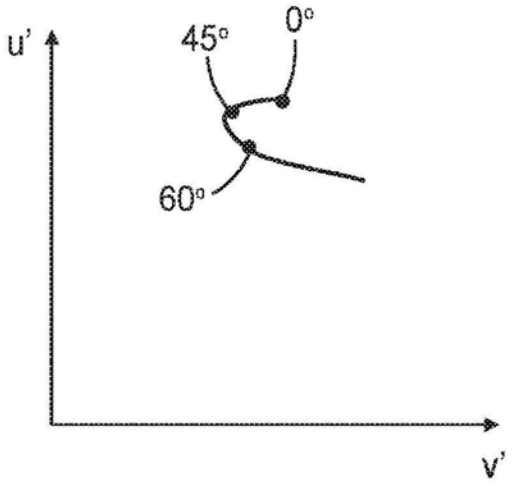


图8B

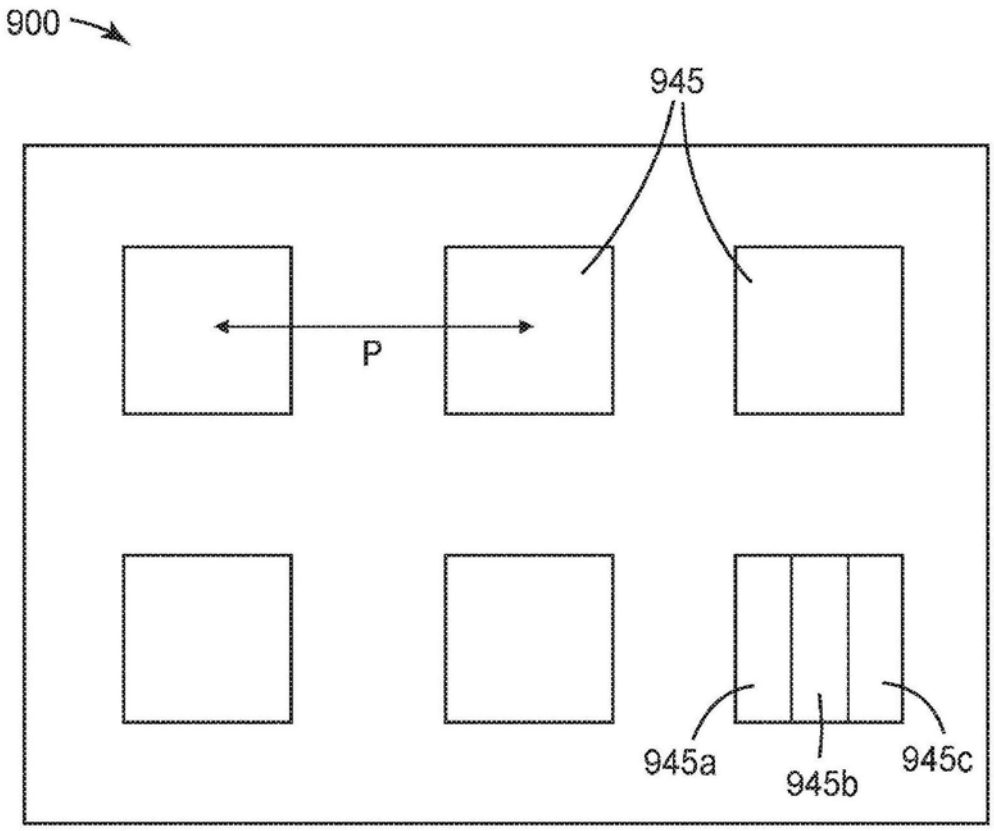


图9

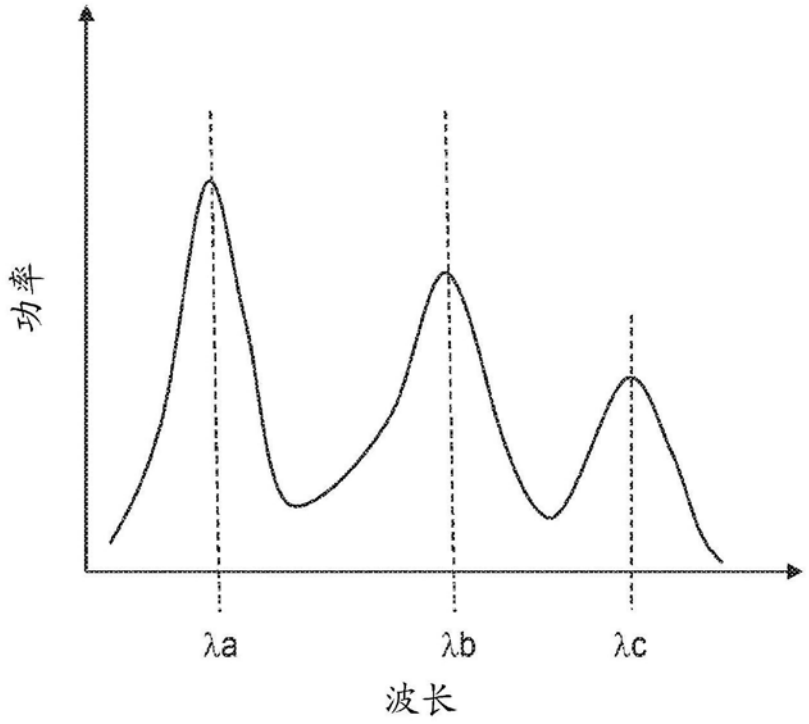


图10

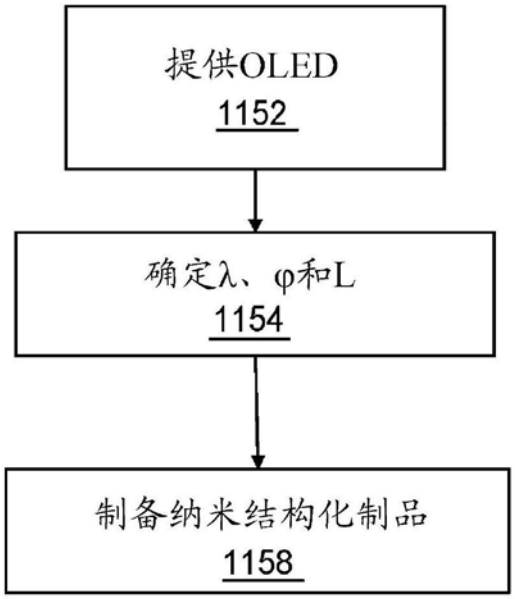

提供OLED
1152
确定λ、φ和L
1154
制备纳米结构化制品
1158

图11

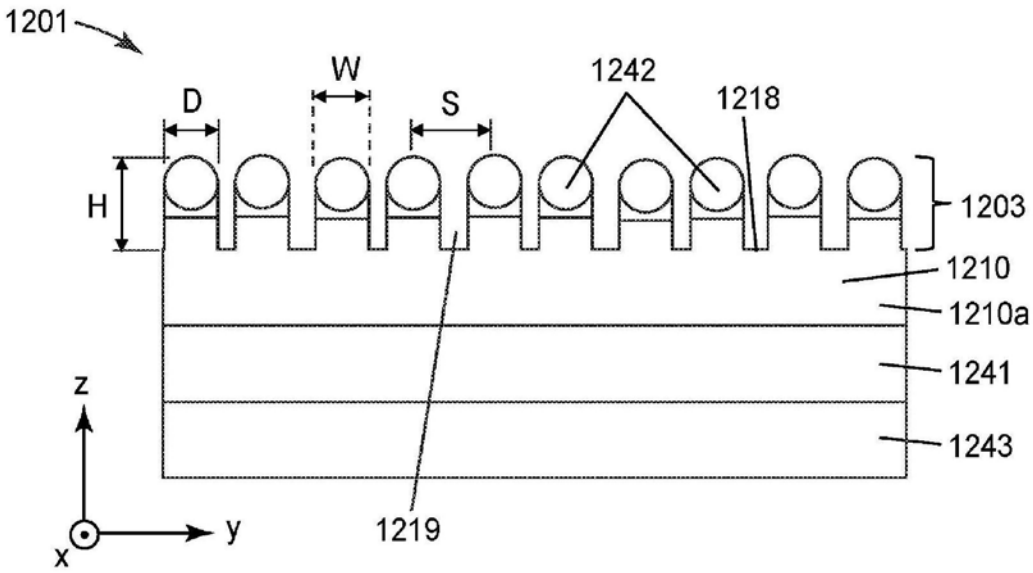

1201
D
W
S
1242
1218
H
1203
1210
1210a
1241
1243
z
y
x
1219

图12A

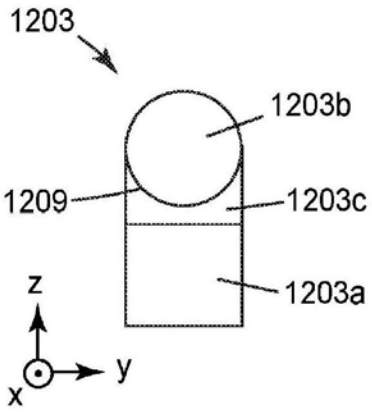


图12B

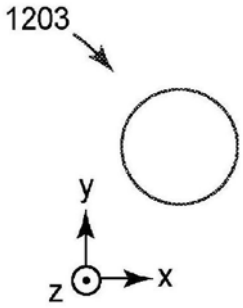


图12C

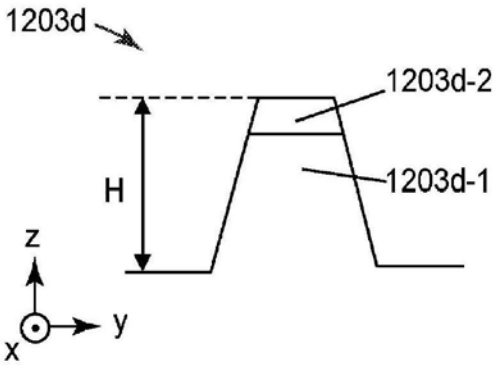


图12D

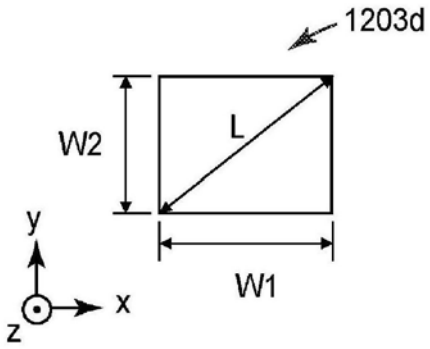

1203d
W2
L
W1
y
x
z

图12E

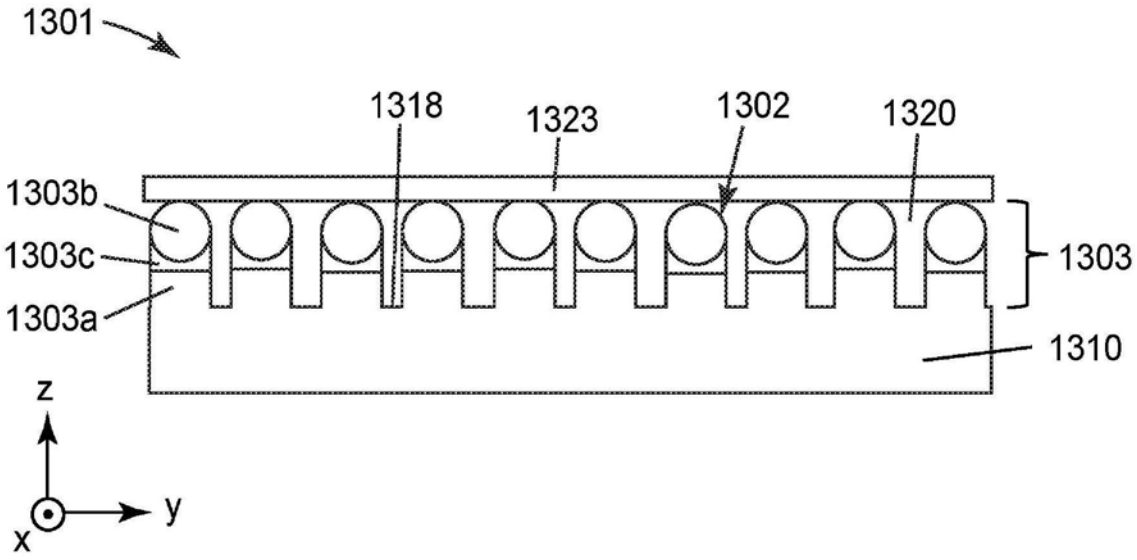

1301
1318
1323
1302
1320
1303b
1303c
1303a
1303
1310
z
y
x

图13

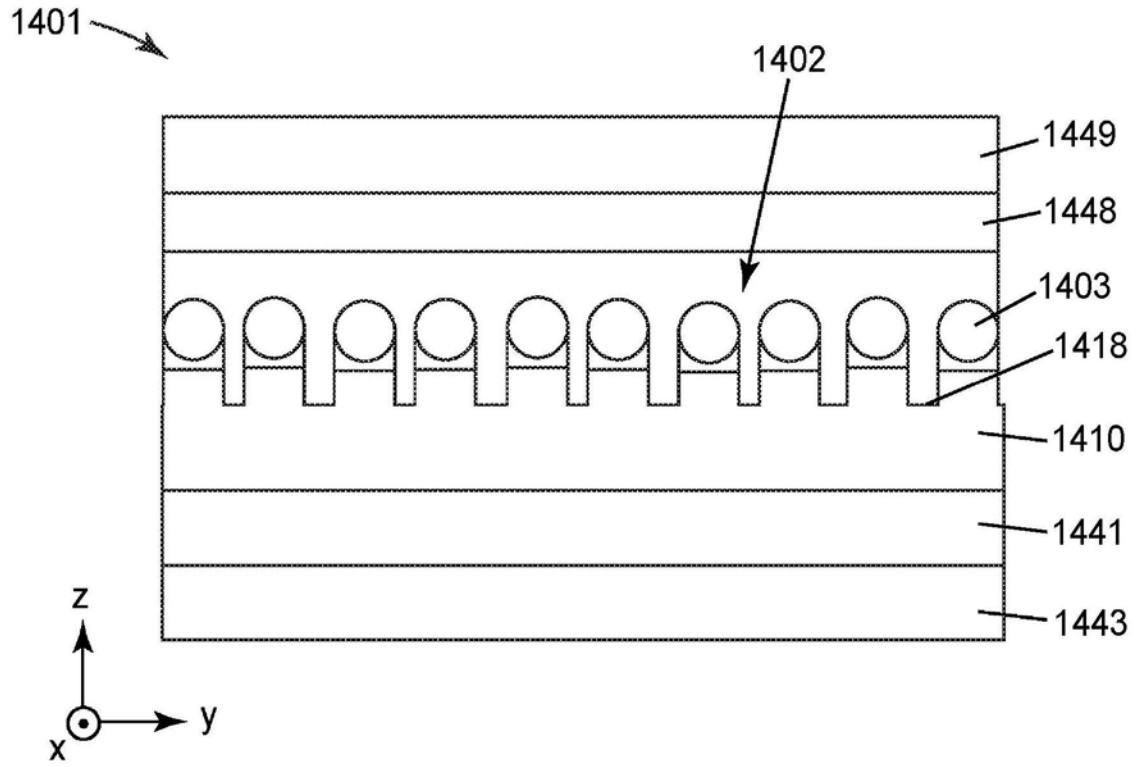

1401
1402
1449
1448
1403
1418
1410
1441
1443
z
y
x

图14

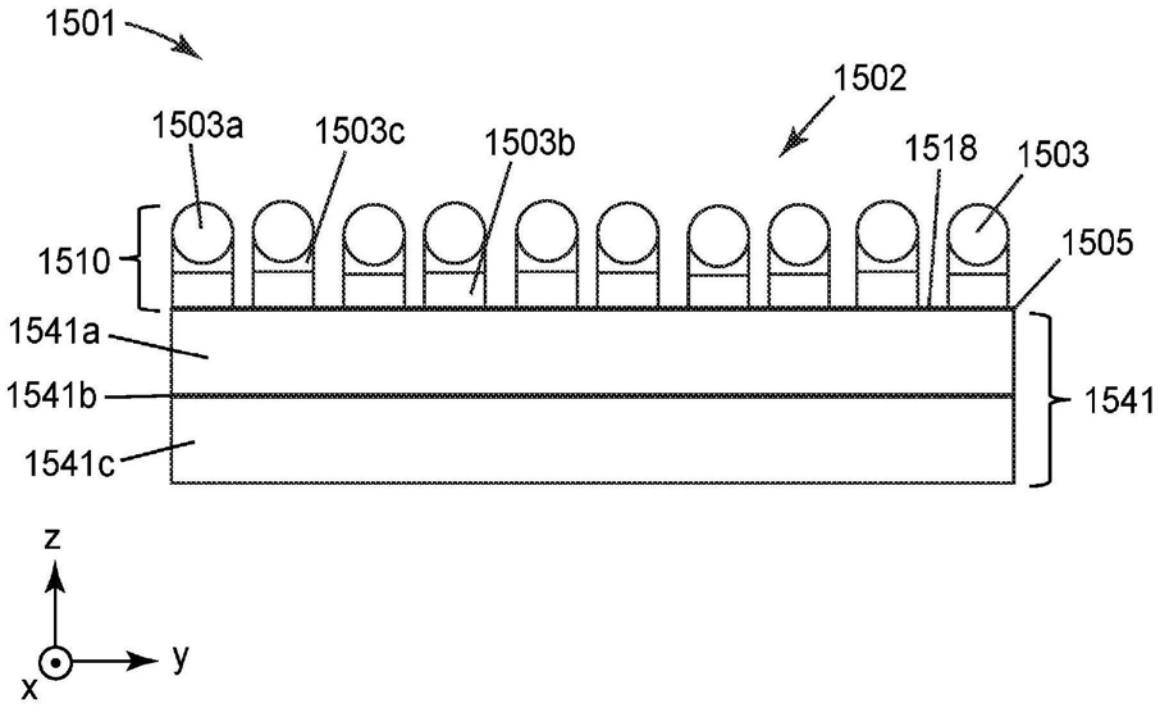

1501
1502
1503a
1503c
1503b
1518
1503
1505
1510
1541a
1541b
1541c
1541
z
y
x

图15

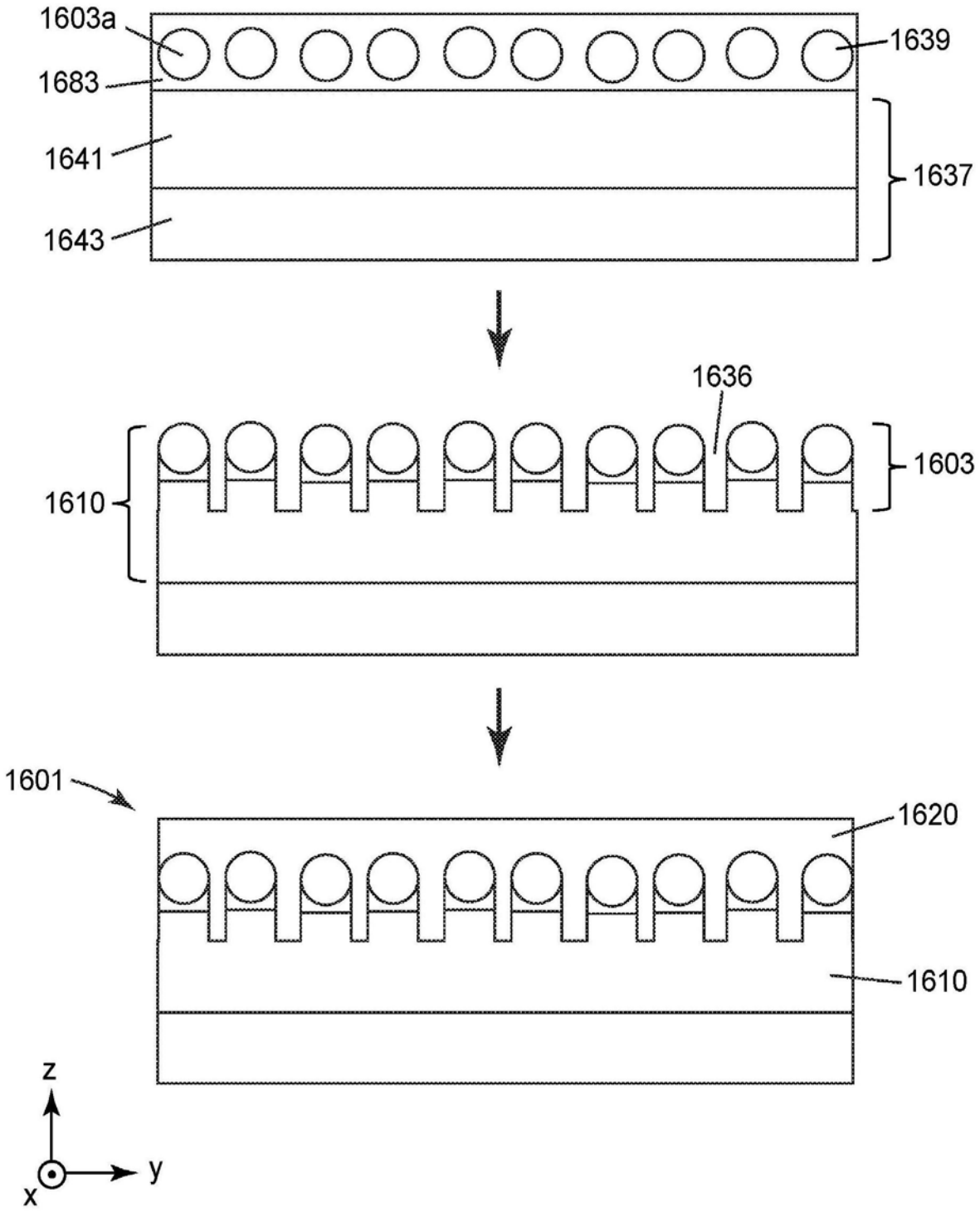

1603a
1639
1683
1641
1637
1643
1636
1610
1603
1601
1620
1610
z
y
x

图16A

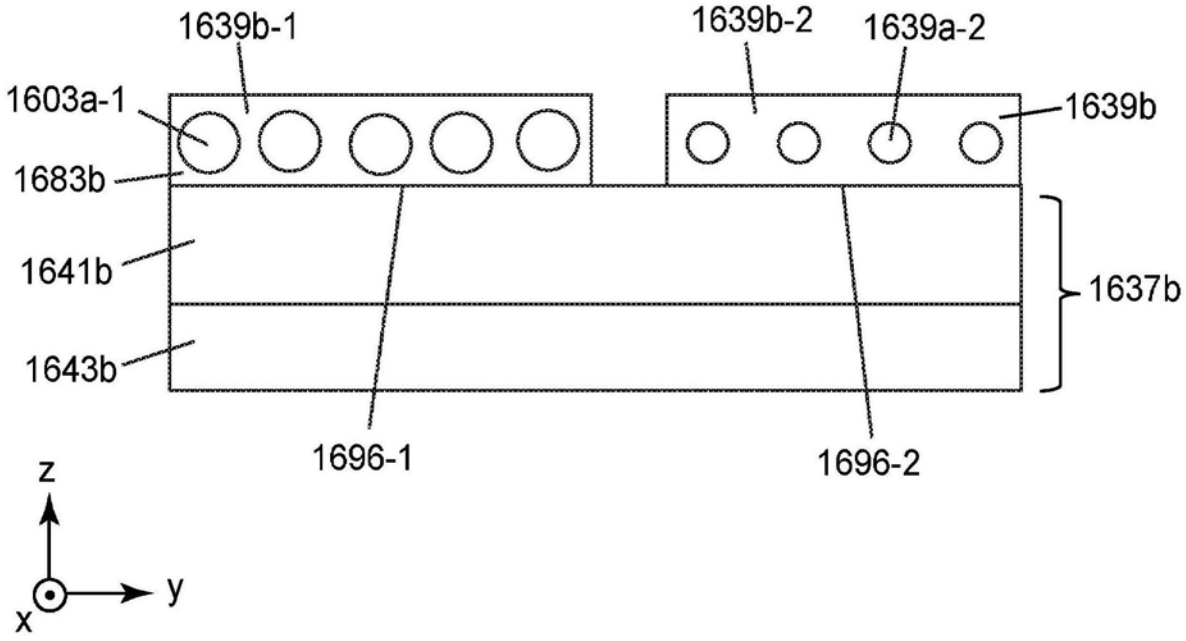

1639b-1
1639b-2
1639a-2
1603a-1
1639b
1683b
1641b
1637b
1643b
1696-1
1696-2
z
y
x

图16B

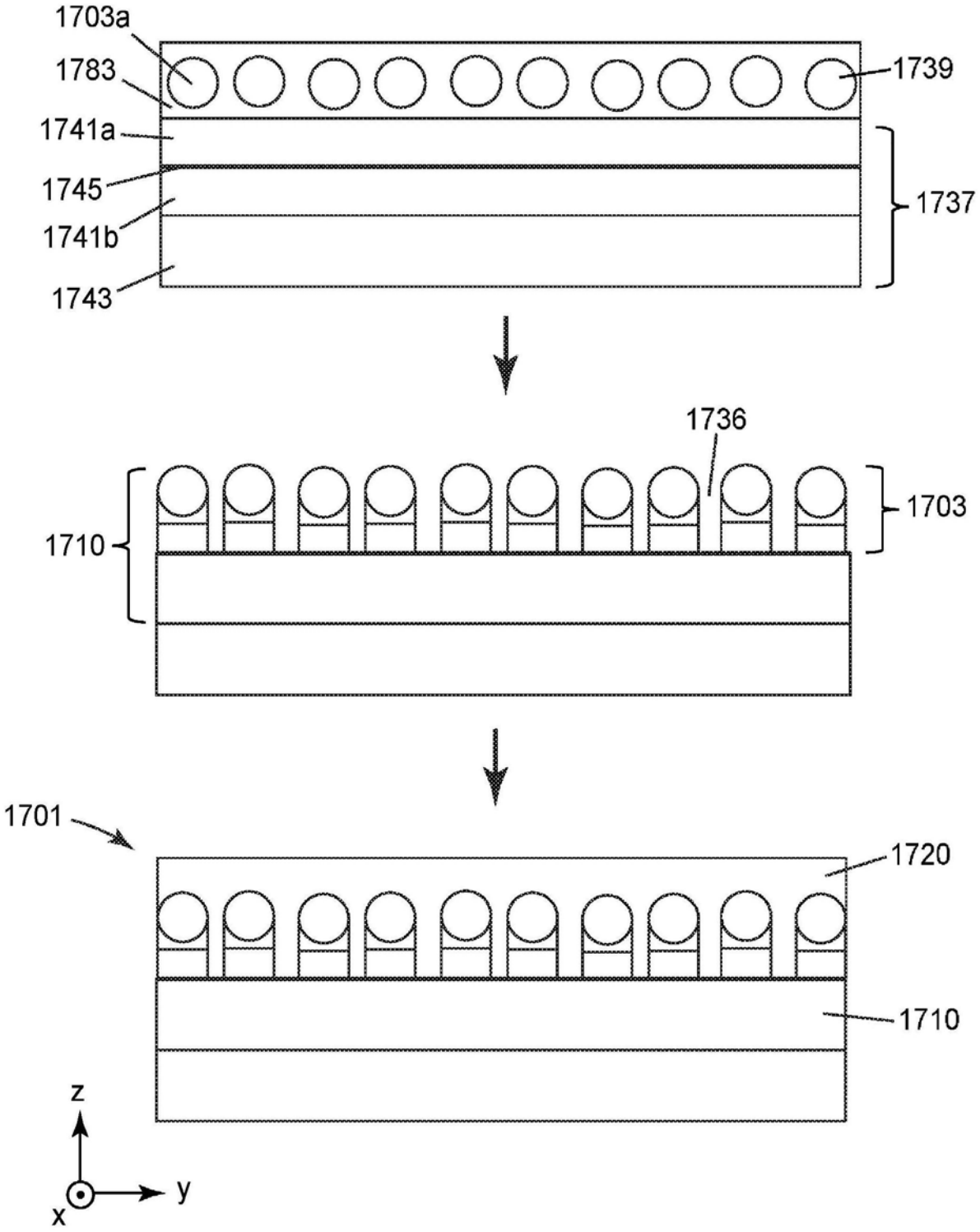

1703a
1783
1739
1741a
1745
1737
1741b
1743
1736
1703
1710
1701
1720
1710
z
y
x

图17

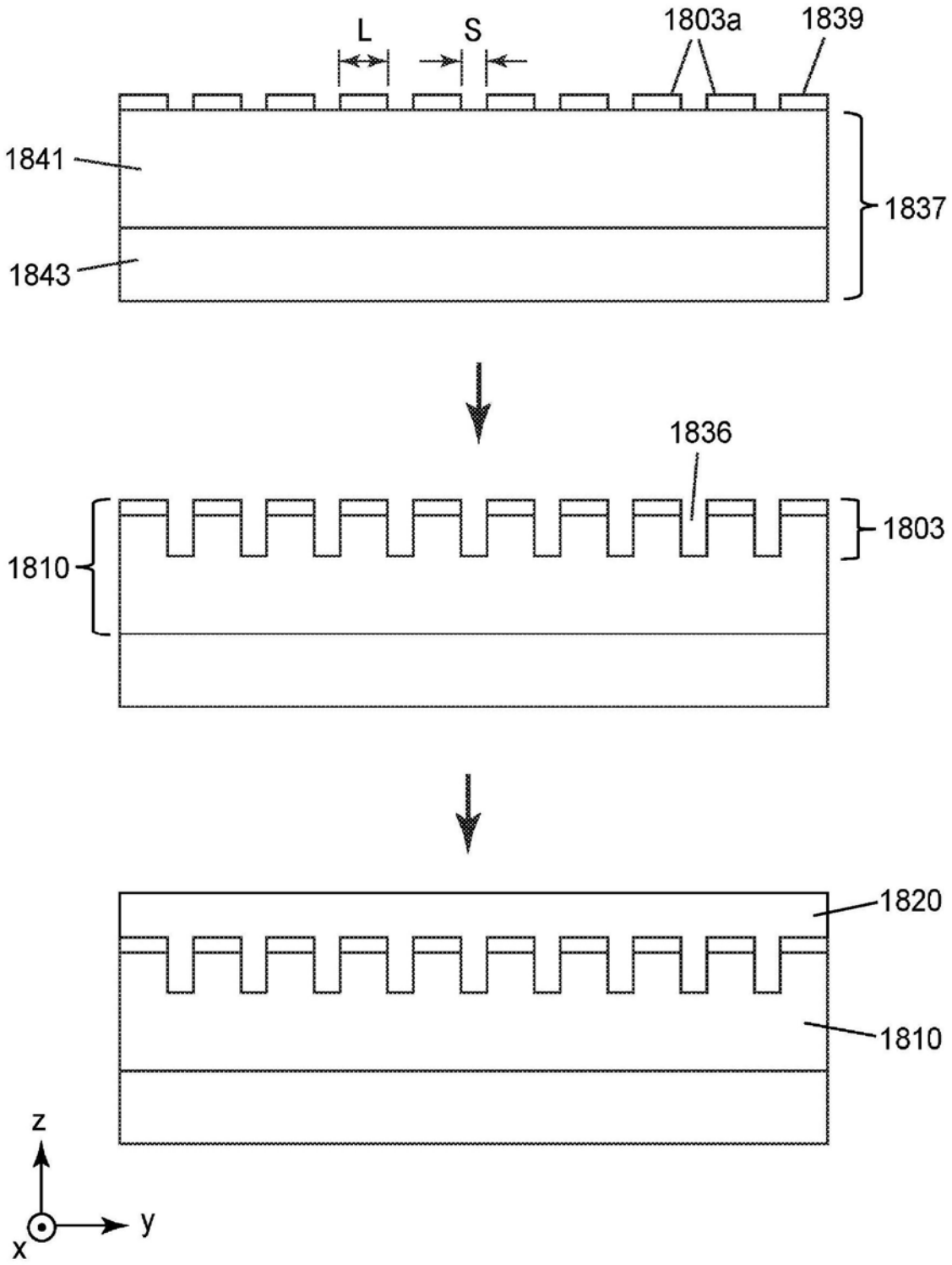


图18

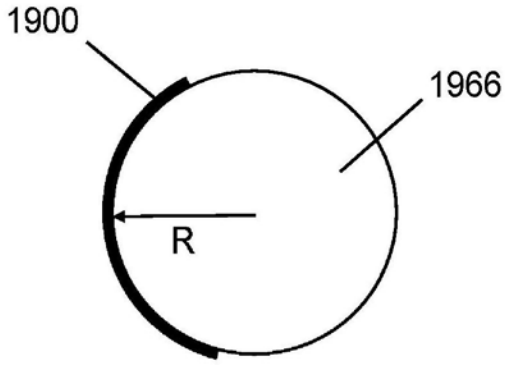


图19

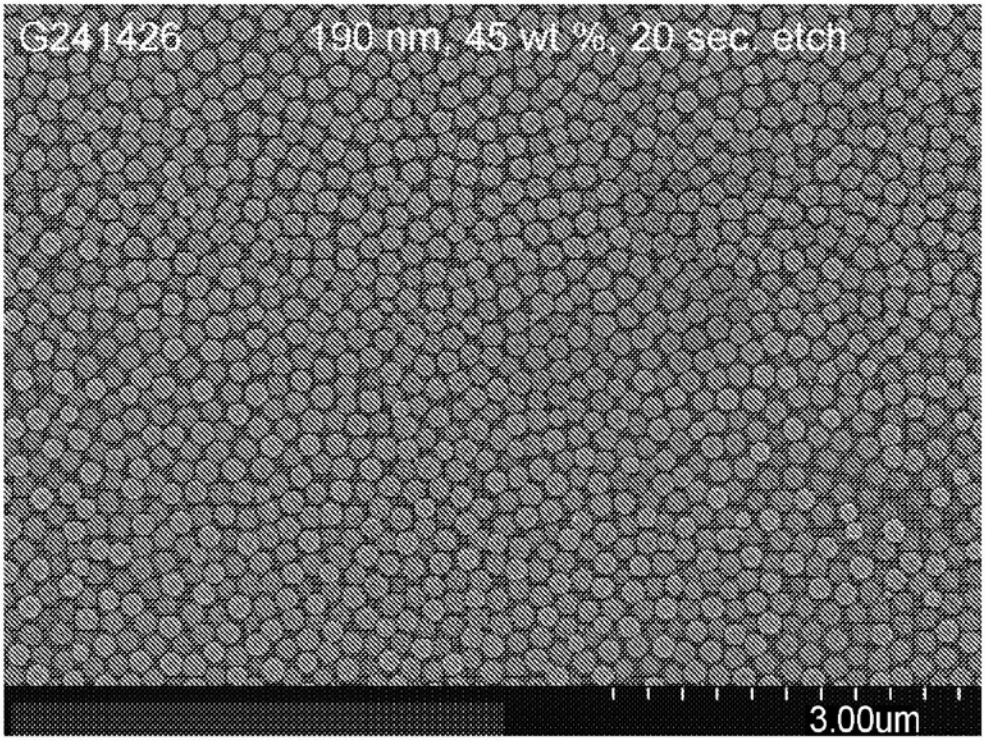


图20A

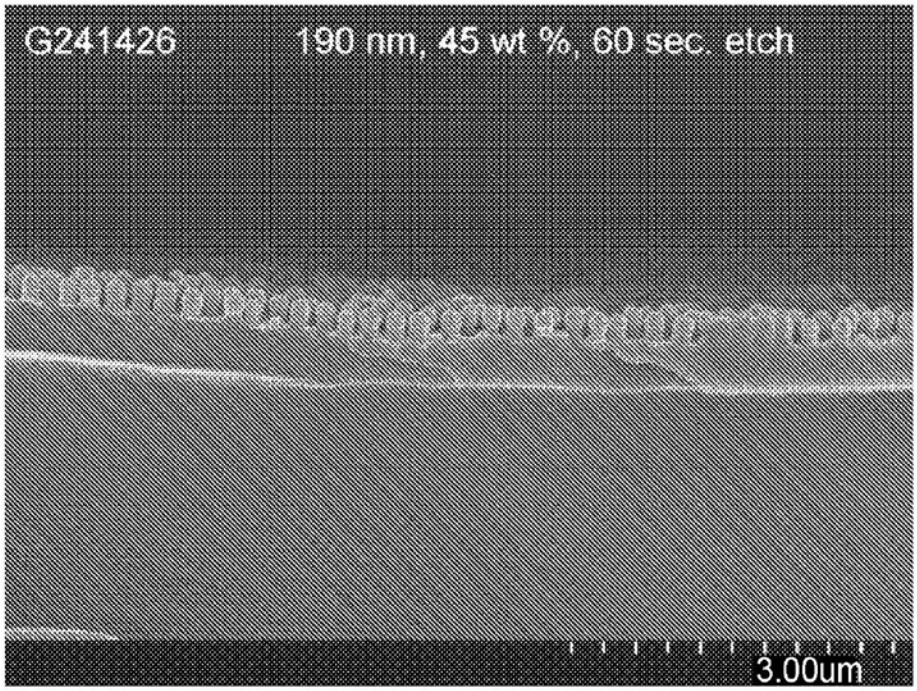


图20B

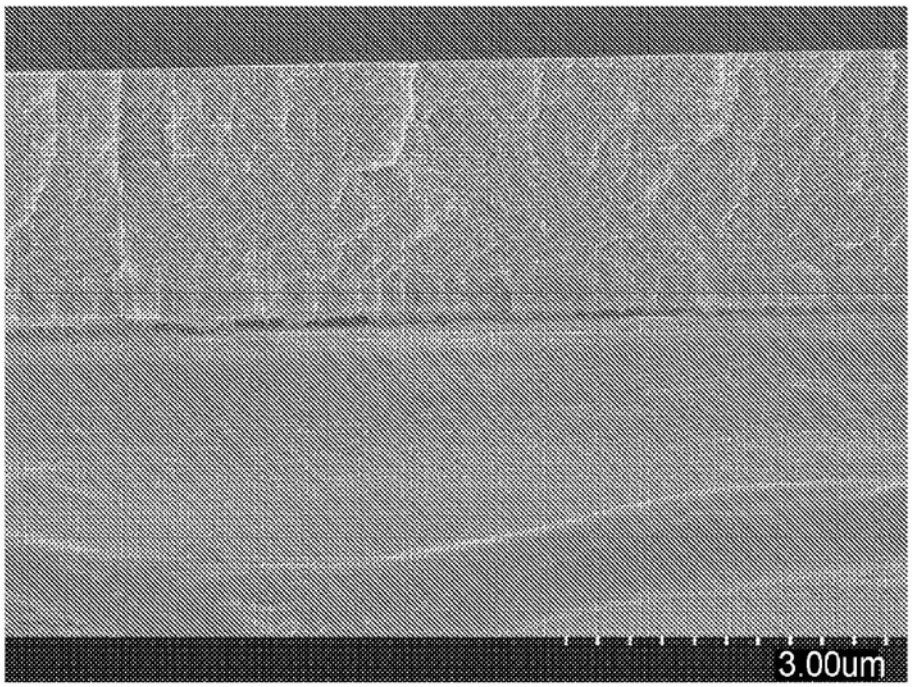


图20C

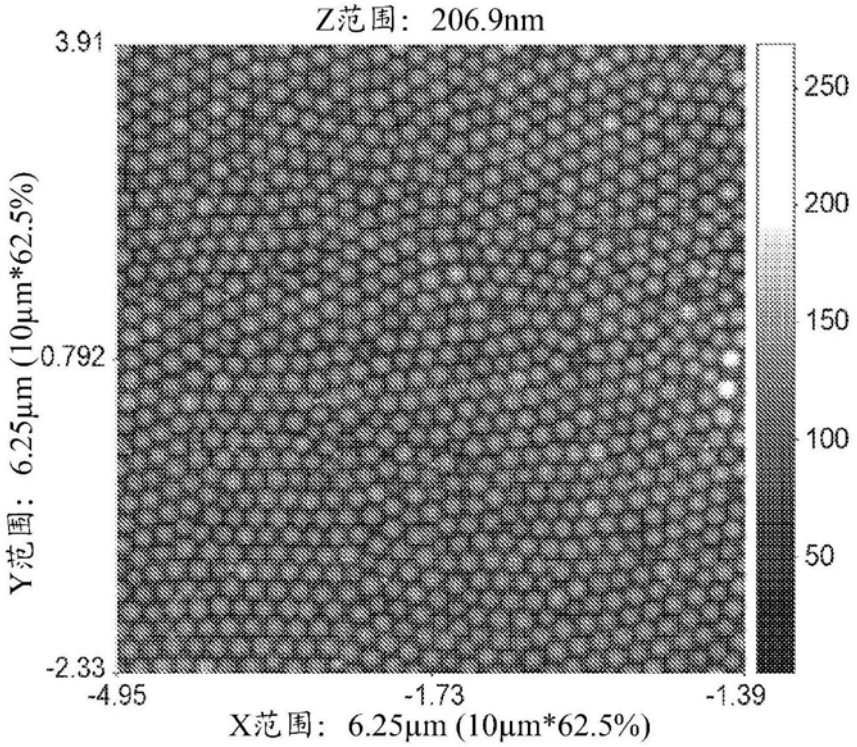

Z范围：206.9nm
3.91
0.792
-2.33
Y范围：6.25μm (10μm*62.5%)
-4.95
-1.73
-1.39
X范围：6.25μm (10μm*62.5%)
250
200
150
100
50

图20D

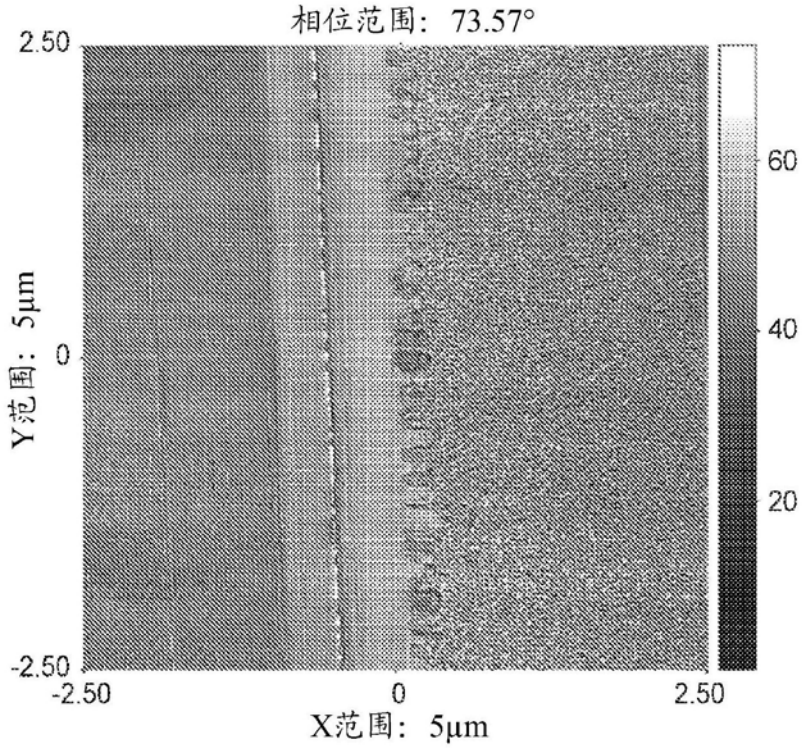

相位范围：73.57°
2.50
0
-2.50
Y范围：5μm
-2.50
0
2.50
X范围：5μm
60
40
20

图20E

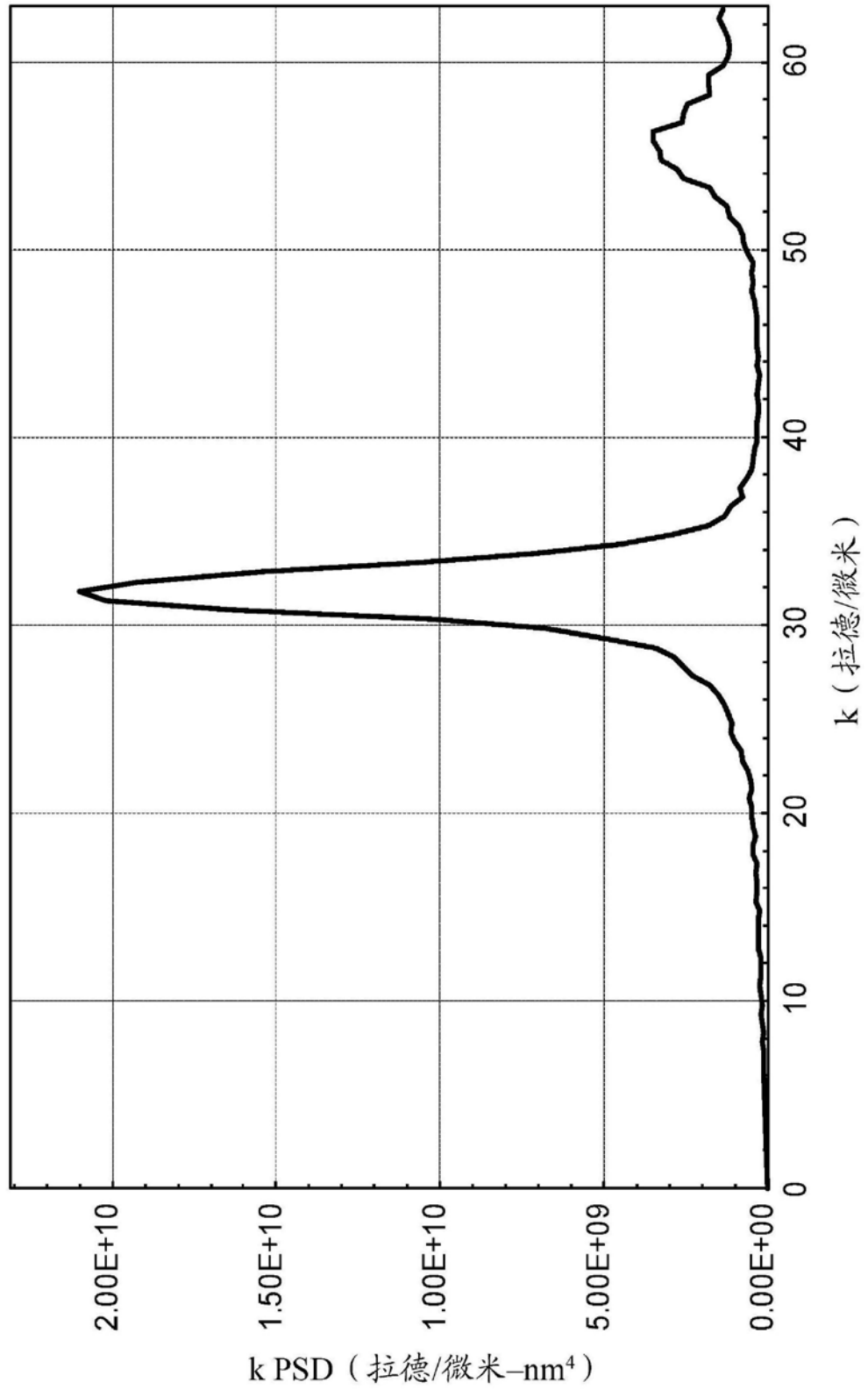

0
10
20
30
40
50
60
k（拉德/微米）
0.00E+00
5.00E+09
1.00E+10
1.50E+10
2.00E+10
k PSD（拉德/微米–nm⁴）

图21

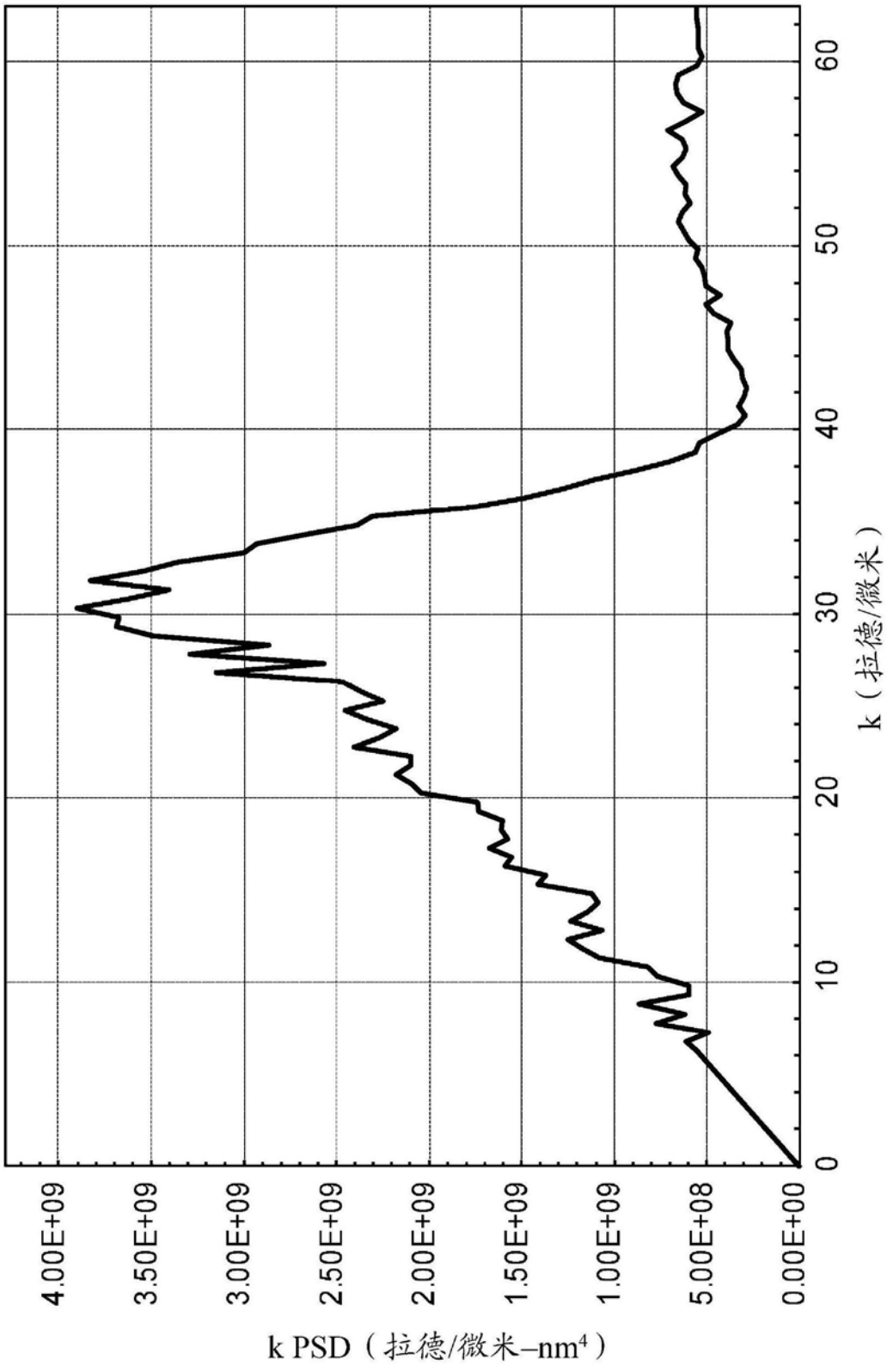

4.00E+09
3.50E+09
3.00E+09
2.50E+09
2.00E+09
1.50E+09
1.00E+09
5.00E+08
0.00E+00
k PSD（拉德/微米–nm⁴）
0
10
20
30
40
50
60
k（拉德/微米）

图22