



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201541678 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：104101712

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 19 日

(51)Int. Cl. : *H01L51/50 (2006.01)**H01L31/042 (2014.01)**B82B3/00 (2006.01)*

(30)優先權：2014/01/20 美國

14/159,300

(71)申請人：3M新設資產公司(美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
美國(72)發明人：史瓦茲 伊凡 勞倫斯 SCHWARTZ, EVAN LAWRENCE (US)；可立爾 泰瑞
歐迪爾 COLLIER, TERRY ODELL (US)；梅爾 賈斯汀 保羅 MEYER, JUSTIN
PAUL (US)；佛瑞 麥克 賓頓 FREE, MICHAEL BENTON (US)；賓森 歐雷斯
特 二世 BENSON, OLESTER, JR. (US)；凱瑞斯 羅伯特 佛瑞德瑞克
KAMRATH, ROBERT FREDRICK (US)；馬茲瑞克 梅克茲史洛 漢瑞克
MAZUREK, MIECZYSLAW HENRYK (US)；尚妮 K 瑞比許 SHENOY, K.
RAVEESH (US)；歐爾森 大衛 布雷得利 OLSON, DAVID BRADLEY (US)；渥
克 馬丁 賓森 WOLK, MARTIN BENSON (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：28 項 圖式數：19 共 78 頁

(54)名稱

用以形成具有工程化孔隙之物品的積層轉印膜

LAMINATION TRANSFER FILMS FOR FORMING ARTICLES WITH ENGINEERED VOIDS

(57)摘要

所揭露者為轉印膜、以其製成之物品、以及製造與使用轉印膜以形成橋聯奈米結構之方法。

Transfer films, articles made therewith, and methods of making and using transfer films to form bridged nanostructures are disclosed.

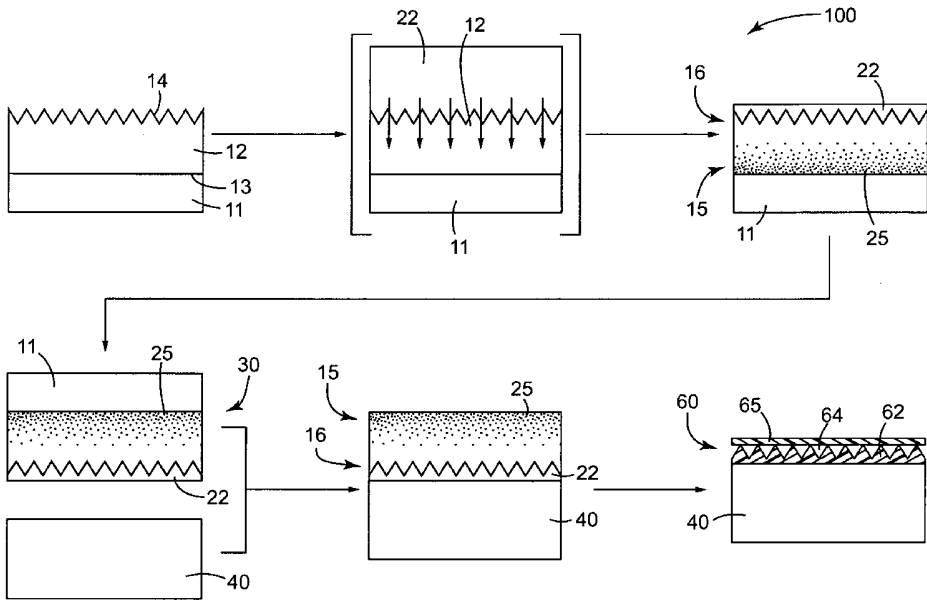


圖1

- 11 . . . 載體層
- 12 . . . 犧牲模板層
- 13 . . . 第一表面
- 14 . . . 結構化表面
- 15 . . . 部分
- 16 . . . 部分
- 22 . . . 回填層/回填塗布溶液
- 25 . . . 梯度/熱穩定分子物種
- 30 . . . 轉印膜
- 40 . . . 受體基材
- 60 . . . 奈米結構/奈米結構化層
- 62 . . . 回填層/結構化表面層
- 64 . . . 結構化表面
- 65 . . . 橋聯層

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 用以形成具有工程化孔隙之物品的積層轉印膜

LAMINATION TRANSFER FILMS FOR FORMING
ARTICLES WITH ENGINEERED VOIDS

【技術領域】

【先前技術】

【0001】 玻璃基材上的奈米結構與微結構係使用於顯示、照明、建築及光伏裝置中的各式應用。在顯示裝置中，該等結構可用於光萃取或光分布。在照明裝置中，該等結構可用於光萃取、光分布及裝飾效果。在光伏裝置中，該等結構可用於太陽能集中及防止反射。以圖型化或以其他方式在大型玻璃基材上形成奈米結構與微結構可能困難而且昂貴。

【發明內容】

【0002】 本揭露關於用以形成具有工程化孔隙之物品的積層轉印膜以及形成這些積層轉印膜的方法。最終物品中的工程化孔隙係由奈米結構化層與該奈米結構化層上的橋聯結構來界定。

【0003】 在一個態樣中，一種轉印膜包括具有第一表面與第二表面的犧牲模板層，該第二表面具有對置於該第一表面之結構化表面，以及循序於該犧牲模板層之結構化表面的熱穩定回填層。該犧牲模板層接近該第一表面之部分具有比該犧牲模板層接近該第二表面之部分更高濃度的熱穩定分子物種。

【0004】 在另一個態樣中，一種方法包括將上述轉印膜積層於受體基材上，然後烘乾該犧牲模板層以形成工程化孔隙，該等工程化孔隙係由橋聯層與該熱穩定回填層之結構化表面所界定。該橋聯層係形成自該犧牲模板層內之熱穩定分子物種並且該橋聯層係設置在該結構化表面上。

【0005】 在另一個態樣中，一種形成轉印膜的方法包括將熱穩定回填層施加於犧牲模板層之結構化表面以及允許該熱穩定回填層之一部分遷移至該犧牲模板層中以形成該轉印膜。該熱穩定回填層循形於該犧牲模板層之結構化表面。

【0006】 在另一個態樣中，一種形成轉印膜的方法包括形成具有熱穩定分子物種之第一層，然後將犧牲模板層設置在該第一層上。該犧牲模板層包括接觸該第一層之第一表面與呈結構化表面之對置第二表面。該方法進一步包括將熱穩定回填層施加於犧牲模板層之結構化表面。該熱穩定回填層循形於該犧牲模板層之結構化表面並且該熱穩定分子物種不會從該熱穩定回填層遷移。該第一層係藉由該犧牲模板層而與該熱穩定回填層隔開。

【0007】 在一進一步態樣中，底部發射 OLED 包括透光支撐層與在該支撐基材上之奈米結構化層。該奈米結構化層包括結構化表面層與在該結構化表面層上之橋聯層且界定複數個工程化孔隙。OLED 結構係設置在該橋聯層上。該 OLED 結構包括隔開頂部電極與底部電極之 OLED 層。

【0008】 在一更進一步態樣中，頂部發射 OLED 包括支撐層與設置在該橋聯層上之 OLED 結構。該 OLED 結構包括隔開頂部電極與底部電極之 OLED 層。選擇性光學耦合及平坦化層係設置在該頂部電極上。奈米結構化層係在該光學耦合及平坦化層上或相鄰於該 OLED 結構。該奈米結構化層包括結構化表面層與在該結構化表面層上之橋聯層且界定複數個工程化孔隙。透光層係設置在該結構化表面層上。

【0009】 這些及各式其他特徵與優點將透過閱讀下列實施方式而更加顯明。

【圖式簡單說明】

【0010】 結合隨附圖式來考量本揭露之各種實施例的下述實施方式可更完全瞭解本揭露，其中：

圖 1 為形成該轉印膜與最終橋聯奈米結構之說明性方法的示意流程圖；

圖 2 為形成該最終橋聯奈米結構之說明性烘乾方法的示意流程圖；

圖 3 為形成該最終橋聯奈米結構之說明性烘乾的六個剖面 SEM 顯微照片；

圖 4 為另一形成該轉印膜與最終橋聯奈米結構之說明性方法的示意流程圖；

圖 5 為包括本文中所述橋聯奈米結構之說明性底部發射 OLED 物品的示意剖面圖；

圖 6 為包括本文中所述橋聯奈米結構之說明性底部發射 AMOLED 物品的示意剖面圖；

圖 7 為包括本文中所述橋聯奈米結構之說明性頂部發射 AMOLED 物品的示意剖面圖；

圖 8A 與圖 8B 在 15k 倍(8A)與 50k 倍(8B)下圖示說明性經烘乾最終橋聯奈米結構的剖面 SEM 顯微照片；

圖 9 為 XPS 原子濃度隨著經烘乾最終橋聯奈米結構之深度變化之圖，此確認矽的存在；

圖 10A 至圖 10D 圖示另一說明性經烘乾最終橋聯奈米結構之 SEM 顯微照片，其中上方兩張照片（10B 與 10B）為平面或俯視圖，下方兩張照片（10C 與 10D）為剖面圖（在 50k 倍與 15k 倍下）；

圖 11A 至圖 11D 圖示另一說明性經烘乾最終橋聯奈米結構之 SEM 顯微照片，其中下方兩張照片（11C 與 11D）為平面或俯視圖，上方兩張照片（11A 與 11B）為剖面圖（在 50k 倍與 15k 倍下）；

圖 12 圖示另一說明性經烘乾最終橋聯奈米結構的剖面 SEM 顯微照片；

圖 13A 與圖 13B 圖示另一說明性經烘乾橋聯奈米結構在 15k 倍(13A)與 50k 倍(13B)下的剖面 SEM 顯微照片；

圖 14 為 XPS 原子濃度隨著說明性轉印膜之膜深度變化之圖；

圖 15 為 XPS 原子濃度隨著說明性轉印膜（標示為 2900-601）之膜深度變化之圖，此顯示在該犧牲樹脂層之頂部表面處的含矽可遷移物種；

圖 16 為實例 6a 之說明性經烘乾最終橋聯奈米結構在 50k 倍下的剖面 SEM 顯微照片；

圖 17 為實例 6b 之說明性經烘乾最終橋聯奈米結構在 15k 倍下的剖面 SEM 顯微照片；

圖 18 為實例 6c 之說明性經烘乾最終橋聯奈米結構的剖面 SEM 顯微照片；以及

圖 19 為實例 6d 之說明性經烘乾最終橋聯奈米結構的剖面 SEM 顯微照片。

【實施方式】

【0011】 在下列實施方式中，會參照形成本文之一部分的隨附圖式，其中以舉例方式顯示數個具體實施例。應理解的是，其他實施例係被涵蓋且可在不悖離本揭露之範圍或精神製造。因此，不以一限制觀點看待以下之實施方式。

【0012】 除非另有指明，本文中所用所有科學以及技術詞彙具本技藝中所通用的意義。本文所提出的定義是要增進對於本文常用之某些詞彙的理解，並不是要限制本揭露的範疇。

【0013】 除非另有指明，在一切情況下所有在本說明書與申請專利範圍中用來表示特徵尺寸、數量與物理性質的數字皆理解為經用語「約」修飾。因此，除非有相反指示，前述說明書與隨附申請專利範

圍中所提出之數字參數皆為近似值，可隨所屬技術領域中具有通常知識者尋求要獲得之性質而利用本文中所揭露的教示來變化。

【0014】 由端點所表述的數值範圍包括在該範圍之內包含的所有數字（例如，1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 及 5）以及該範圍內的任何範圍。

【0015】 如本說明書及隨附申請專利範圍中所用者，單數形式的「一」或「該」皆涵括具有複數指稱之實施例，除非內文中另有明確指示。

【0016】 本說明書及隨附申請專利範圍中所使用的用語「或」之本義用法一般包括「及/或」，除非文中明顯地指示其他情形。

【0017】 本文中所用之「具有」、「包括」、「包含」或類似者皆以其開放式的涵義來使用，並且通常意指「包括但不限於」。應瞭解到「主要由...所組成」、「由...所組成」與類似者係納入於「包含」與類似者內。

【0018】 在本揭露中：

「回填材料」或「回填層」係指填充於不規則或結構化表面中以產生可用作為基底之新表面的材料層，用以建立額外之層狀元件且為熱穩定性；

「烘乾(bake-out)」係指藉由熱解、燃燒、昇華或汽化來實質移除以層存在的犧牲材料，同時留下實質完整的熱穩定材料（回填、基材）之過程；

「烘乾溫度」係指在該藉由熱解或燃燒來實質移除犧牲材料層，同時留下實質完整的熱穩定材料（回填、基材）之過程期間所達到的最高溫度；

「燃燒」係指將含有有機材料之層在氧化氣氛中加熱，使得有機材料與氧化劑進行化學反應之過程；

「溶劑」係指能夠溶解、分散或懸浮例如有機矽化合物、奈米粒子、聚合物、犧牲材料等本文中所述之材料的有機或水性液體；

「奈米結構」係指最長尺寸範圍在約 1 nm 至約 2000 nm 的特徵結構並且包括微結構；

「熱解」係指將犧牲層在惰性氣氛中加熱使得物品中的有機材料分解之過程；

「結構化表面」係指包括週期性、準週期性或隨機之工程化微結構、奈米結構、及/或階層式結構的表面，其在整個表面上可呈現規則圖型或隨機圖型；

「熱穩定」係指在移除犧牲材料期間仍會保持實質完整的材料；

「聚矽氧烷」係指高度分枝的寡聚性或聚合性有機矽化合物並且可包括碳-碳及/或碳-氫鍵但仍被視為無機化合物；以及

「可遷移物種」係指會從回填層移動至犧牲層的分子物種。例如，可遷移物種可能包括矽烷、矽氧烷、聚矽氧烷或其他有機矽化合物。

【0019】 本揭露關於用於形成具有工程化孔隙之物品的積層轉印膜以及形成這些積層轉印膜的方法。這些轉印膜可被積層至所欲基材

（像是玻璃），然後經「烘乾」以顯露界定「工程化孔隙」之獨特橋聯奈米結構。這些橋聯奈米結構之橋聯元件可例如藉由使分子物種從回填層遷移至犧牲層來形成。對於遷移進入犧牲樹脂中之分子物種（例如，低分子量聚矽氧烷）的控制，可藉由改變該犧牲模板及/或該分子物種（例如，聚矽氧烷配方）之化學及物理性質來達成。可遷移物種高度遷移進入犧牲聚合物，導致在「烘乾」所欲基材上的轉印帶後形成獨特的「橋聯」結構。或者，形成該橋聯特徵的可遷移分子物種可被置於該轉印膜中而無需遷移。微結構化犧牲聚合物之矽氧烷固化與熱分解的動力學皆會影響橋聯的形態。當有機聚合物分解時，橋聯會獨立於由該犧牲模板層所界定的無機奈米結構而形成。在橋聯與工程化奈米結構之間的空間形成「工程化孔隙」，其形狀係由工程化奈米結構與橋聯的邊界來界定。在一些實施例中，犧牲聚合物層中之遷移物種之分布會決定最終結構的形態。對於橋聯形成之各種態樣的控制亦展示在本文中。本文中所述之物品與方法可在工程化陶瓷領域中帶來許多應用。例如，一些奈米結構化表面像是抗反射表面會有耐久性不佳的問題。奈米結構化塗層的耐久性可藉由用無機機械障壁薄塗層（諸如本文中所述之橋聯結構）來覆蓋奈米結構化塗層而改善。再者，橋聯與奈米結構化塗層的折射率皆可獨立變化，導致光管理上的應用。孔隙在整個樣品區域中可為連續或不連續。雖然未如此限制本揭露，但透過討論下文提供之實例，將獲得對本揭露之各種態樣之理解。

【0020】 圖 1 為形成轉印膜 30 與最終橋聯奈米結構 60 之說明性方法 100 的示意流程圖。圖 2 為形成最終橋聯奈米結構 60 之說明性烘乾方法的示意流程圖。圖 3 為形成該最終橋聯奈米結構之說明性烘乾的六個剖面 SEM 顯微照片(1-6)。

【0021】 此方法 100 包括將熱穩定回填塗布溶液 22 施加於犧牲模板層 12 之結構化表面 14，然後允許可遷移物種（以箭頭表示）從該熱穩定回填層 22 遷移至該犧牲模板層 12，形成該轉印膜 30。熱穩定回填層 22 成形於犧牲模板層 12 之結構化表面 14。

【0022】 可將該熱穩定回填溶液塗布至該結構化表面 14 上，然後移除任何溶劑或部分溶劑，並且選擇性地固化以形成熱穩定回填層 22。較佳的是，在移除溶劑及固化之後，該熱穩定材料實質平坦化該犧牲模板層。實質平坦化意指平坦化量(P%)（如由方程式 1 所定義）大於 50%、或大於 75%、或較佳大於 90%。

$$P\% = (1 - (t_1/h_1)) * 100 \quad (1)$$

【0023】 其中 t_1 為表層的凸起高度且 h_1 為被該表層覆蓋之特徵的特徵高度，如同 P. Chiniwalla, *IEEE Trans. Adv. Packaging* 24(1), 2001, 41 進一步所揭示。

【0024】 犧牲模板層 12 可在具有可離型表面之載體層 11（即襯墊）上。在其他實施例中，載體層 11 不存在。襯墊或載體層 11 可利用熱穩定撓性膜來實現，而為其他層提供機械支撐。襯墊 11 具有可離型表面，表示襯墊 11 容許施加於該可離型表面之材料脫離。載體層

11 在超過 70°C、或者超過 120°C 應為熱穩定，不會對於該犧牲層或回填層造成不利影響。載體膜的一個實例為聚對酞酸乙二酯(PET)。

【0025】 支撐基材或載體層 11（本文中所述）可實現為撓性膜而為其他層提供機械支撐。載體膜 11 的一個實例為聚對酞酸乙二酯(PET)。各式聚合性膜基材（包含各種熱固性或熱塑性聚合物）皆適合作為支撐基材。該載體可為單層或多層膜。可用作為該載體層膜之聚合物的說明性實例包括(1)氟化聚合物如聚(氯三氟乙烯)、聚(四氟乙烯-共六氟丙烯)、聚(四氟乙烯-共-全氟(烷基)乙烯醚)、聚(二氟亞乙烯-共六氟丙烯)；(2)具有鈉或鋅離子之離子聚合物性乙烯共聚物聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)，例如 SURLYN-8920 以及 SURLYN-9910，可從美國德拉瓦州威明頓的 E. I. duPont Nemours 公司購得；(3)低密度聚乙烯如低密度聚乙烯、線性低密度聚乙烯、與非常低密度聚乙烯、增塑性乙烯基鹵化物聚合物如增塑性聚(氯乙烯)；(4)聚乙烯共聚物，包括酸官能性聚合物，例如聚(乙烯-共-丙烯酸)「EAA」、聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)「EMA」、聚(乙烯-共-順丁烯二酸)以及聚(乙烯-共-反丁烯二酸)；丙烯酸官能性聚合物，例如聚(乙烯-共-烷基丙烯酸酯)其中烷基為甲基、乙基、丙基、丁基等、或 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ -其中 n 為 0 至 12，以及聚(乙烯-共-醋酸乙烯酯)「EVA」；以及(5)（例如）脂族聚胺基甲酸酯。該載體層可為烯烴系聚合性材料，典型包含至少 50 wt % 的具有 2 至 8 個碳原子之烯烴，而乙烯與丙烯為最常使用者。其他載體層包括例如聚(萘二甲酸乙二酯) (poly(ethylene naphthalate))、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯（例如，聚甲基丙烯酸甲酯或「PMMA」）、聚烯烴

(例如，聚丙烯或「PP」)、聚酯(例如，聚對酞酸乙二酯或「PET」)、聚醯胺、聚醯亞胺、酚系樹脂、二乙酸纖維素、三乙酸纖維素(TAC)、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、環狀烯烴共聚物、環氧樹脂、與類似者。在一些實施例中，該載體層可包括紙、經離型劑塗布之紙、非織物、織物(織品)、金屬膜、與金屬箔。

【0026】 在一些實施例中，該載體層可包括在烘乾程序期間仍可保持在該轉印膜上的犧牲材料。例如，該載體膜可包括在 PMMA 離型層上的 PET 層，其中該離型層在該轉印膜從該 PET 層脫離後仍保持在該轉印膜上。犧牲材料(諸如 PMMA 離型層)可藉由使其經歷可實質汽化所有存在於該等犧牲層中之有機材料的熱條件來熱解。亦可使這些犧牲層經歷燃燒以燒除所有存在於該犧牲層中之有機材料。典型而言，透明、高純度聚合物如聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(丙烯酸乙酯-共-甲基丙烯酸甲酯)可用作為該犧牲材料。有用之犧牲材料在該烘乾溫度熱解或燃燒之後留下極低的有機殘餘物(灰分)。

【0027】 犧牲模板層 12 可藉由任何有用方法來奈米結構化，諸如藉由連續澆注與固化程序或加以壓紋來產生結構化表面 14。在許多實施例中，平坦第一表面 13 會對置於結構化第二表面 14。載體層 11 之可離型表面可接觸平坦第一表面 13。犧牲模板層 12 可使用回填層 22 來實質平坦化。

【0028】 在許多實施例中，犧牲模板層 12 接近該第一表面 13 之部分 15 具有比犧牲模板層接近第二表面 14 之部分 16 更高濃度的熱穩定分子物種。在許多這些實施例中，犧牲模板層 12 具有熱穩定分子物

種梯度 25，並且梯度 25 為沿犧牲模板層 12 之厚度方向隨著遠離結構化表面 14（垂直於主要表面）之距離而改變的熱穩定分子物種濃度。在許多這些實施例中，遷移至犧牲模板層 12 之熱穩定分子物種的濃度會隨著距結構化表面 14 之距離增加而增加。較佳的是，犧牲模板層 12 內之遷移熱穩定分子物種的濃度在第一表面 13 附近或該處為最高。

【0029】 轉印膜 30 可積層至受體基材 40，然後暴露於加熱或烘乾程序以移除犧牲模板層 12，並且形成由橋聯層 65 與熱穩定回填層 62 之結構化表面 64 所界定的工程化孔隙。在一些實施例中，在積層之前將選擇性犧牲黏著層（未顯示）施加於回填層 22 或受體基材 40。

【0030】 受體基材 40 的實例包括玻璃如顯示器素玻璃（例如，底板素玻璃）、顯示器蓋玻璃、發光素玻璃、建築玻璃、壓延玻璃、與撓性玻璃。撓性壓延玻璃的實例為以商品名稱 WILLOW 玻璃市售可得自 Corning Incorporated。受體基材的其他實例包括金屬如金屬件、片與箔。受體基材的再其他實例包括藍寶石、矽、氧化矽、與碳化矽。

【0031】 顯示器底板素玻璃受體基材可選擇性地在該受體基材將施加積層轉印膜之側包括緩衝層。緩衝層的實例係描述於美國專利第 6,396,079 號中，其係以引用方式併入本文中而有如提及其全文。緩衝層的一個類型為 SiO_2 薄層，如 K. Kondoh et al., J. of Non-Crystalline Solids 178 (1994) 189-98 與 T-K. Kim et al., Mat. Res. Soc. Symp.

Proc. Vol. 448 (1997) 419-23 中所述，上述兩者皆以引用方式併入本文中而有如提及其全文。

【0032】 本文中所述之轉印膜與方法的特別優點為將結構賦予大表面之受體表面的能力，諸如顯示器素玻璃或建築玻璃。現有之半導體圖型化方法可用來產生可為複雜的奈米圖型，然而這些方法通常緩慢、繁複、昂貴並且受限於單一晶圓之尺寸（例如，約 300 mm 直徑）。步進與重複沖壓方法如奈米壓印微影術已用來產生比半導體圖型化方法更大面積的奈米圖型，然而這些方法通常仍緩慢、昂貴且繁複，常需要數個傳統光蝕刻製程步驟，諸如光阻塗布、反應性離子蝕刻、與光阻剝除。

【0033】 本文中所述之轉印膜與方法藉由使用卷對卷(roll-to-roll)加工與圓柱形主體模板元件之組合來克服以上提及之尺寸限制及複雜性。這些方法亦會免除光蝕刻製程步驟的需求。本文中所述之轉印膜具有夠大的尺寸而可用來在至少例如整個大型數位顯示器基材（例如，55 吋對角 AMOLED HDTV，其尺寸為 52 吋寬乘 31.4 吋高）上賦予奈米結構。

【0034】 橋聯層 65 係形成自犧牲模板層 12 內之熱穩定分子物種 25 並且橋聯層 65 係設置在結構化表面 64 上。在許多實施例中，橋聯層 65 係形成自犧牲模板層 12 內的熱穩定分子物種 25 梯度。

【0035】 如圖 2 與圖 3 中所描述及圖示，犧牲模板層 12 可乾淨烘乾，從而留下設置在結構化表面 64 上之橋聯層 65 且界定工程化孔隙。這些圖式說明犧牲模板層 12 能夠被烘乾同時留下由橋聯層 65 與

熱穩定回填層 62 之結構化表面 64 所界定的工程化孔隙。橋聯層 65 係形成自犧牲模板層 12 內之熱穩定分子物種 25 並且橋聯層 65 係設置在結構化表面 64 上。

【0036】 圖 3 為形成該最終橋聯奈米結構之說明性烘乾的六個剖面 SEM 顯微照片 (A、B、C、D、E、F)。已經將這六張照片 A 至 F 對齊，使得整個頁面上的受體基材表面皆為共平面。各照片皆在指定溫度 (橫跨頁面由左至右遞增) 拍攝。例如，A 係在攝氏 300 度的溫度下拍攝，B 係在攝氏 350 度的溫度拍攝，C 係在攝氏 400 度的溫度拍攝，D 係在攝氏 450 度的溫度拍攝，E 係在攝氏 500 度的溫度在 20 分鐘之後拍攝，而 F 係在攝氏 500 度的溫度在 40 分鐘之後拍攝。

【0037】 橋聯結構會獨立於由該犧牲模板層所界定的無機奈米結構而形成，並且隨著有機聚合物之分解而逐漸安置在該奈米結構的頂部上。橋聯與工程化奈米結構之間的空間會形成「工程化孔隙」，其形狀係由工程化奈米結構與橋聯的邊界來界定。如圖 3 中所示，大量體積的犧牲模板層會在烘乾過程期間分解 (相較於剩餘的橋聯體積)。在一些實施例中，該犧牲模板層的厚度為所得橋聯結構的至少 2 倍或至少 5 倍、或至少 10 倍。

【0038】 圖 4 為另一形成轉印膜 31 與最終橋聯奈米結構 60 之說明性方法 200 的示意流程圖。形成轉印膜 31 之方法 200 包括形成第一層 5 (其可包括犧牲材料及/或熱穩定分子物種) 以及將犧牲模板層 12 設置在第一層 5 上。犧牲模板層 12 具有接觸第一層 5 之第一表面 13 以及為結構化表面之對置第二表面 14。

【0039】 第一層 5 或犧牲模板層 12 可在具有可離型表面之載體層 11（即襯墊）上。在其他實施例中，載體層 11 可不存在。犧牲模板層 12 可藉由任何有用方法奈米結構化，諸如藉由連續澆注與固化程序或加以壓紋以產生該結構化表面 14。在許多實施例中，平坦第一表面 13 對置於結構化第二表面 14。犧牲模板層 12 可使用回填層 22 實質平坦化。

【0040】 該方法包括將熱穩定回填層 22 施加於犧牲模板層 12 之結構化表面 14，以使結構化表面 14 平坦化，如上所述。熱穩定回填層 22 成形於犧牲模板層 12 之結構化表面 14 並且該熱穩定分子物種可能不會從熱穩定回填層 22 或從犧牲模板層 12 遷移。第一層 5 可藉由犧牲模板層 12 而與熱穩定回填層 22 隔開。

【0041】 在一些實施例中，犧牲模板層 12 包括熱穩定分子物種及/或無機材料（諸如例如無機奈米材料）並且可以包括或不包括第一層 5。該等無機奈米材料可存在於犧牲層 12 中並且該犧牲材料可乾淨烘乾，從而留下奈米材料稠密化層。在一些實施例中，該奈米材料稠密化層可完全或部分熔合成似玻璃材料。該奈米材料稠密化層可具有顯著的孔隙體積。該奈米材料稠密化層可為透明，並且相較於所揭露轉印膜之周圍層可具有高折射率。無機奈米粒子可存在於一或多個嵌入層中，並且各層具有受到存在於該層中之奈米粒子的類型與濃度所影響之不同折射率。

【0042】 轉印膜 31 可積層至受體基材 40 然後暴露於加熱或烘乾程序以移除犧牲模板層 12，並且形成由橋聯層 65 與熱穩定回填層 62

之結構化表面 64 所界定的工程化孔隙。在這些實施例中，橋聯層 65 係形成自層 5 中之熱穩定分子物種並且橋聯層 65 係設置在結構化表面 62 上。

【0043】 在許多這些實施例中，犧牲模板層 12 包括層 5 中之熱穩定分子物種，並且該熱穩定分子物種係藉由犧牲材料層而與犧牲模板層 12 之結構化表面 14 隔開。在許多這些實施例中，該犧牲材料層主要由犧牲材料所組成。例如，該犧牲材料層為至少 99 wt%犧牲材料、或至少 99.5 wt%犧牲材料、或至少 99.9 wt%犧牲材料。

【0044】 圖 5 為包括本文中所述橋聯奈米結構 60 之說明性底部發射 OLED（即有機發光二極體）物品 300 的示意剖面圖。底部發射 OLED 物品 300 包括透光支撐層 374 與在支撐基材 374 上之奈米結構化層 60。在許多實施例中，透光支撐層 374 為玻璃。在底部發射 OLED 物品 300 製造期間，奈米結構化層 60 可藉由使用本文中所述之轉印膜與方法來置於底部發射 OLED 物品 300 中。

【0045】 奈米結構化層 60 包括結構化表面層 62 與在結構化表面層 62 上之橋聯層 65 且界定複數個工程化孔隙。OLED 結構 320 係設置在橋聯層 65 上，OLED 結構 320 包括 OLED 層 322，其將頂部電極 324 與底部電極 326 隔開。OLED 結構 320 可包括像素界定層 325。OLED 結構 320 可包括未圖示之額外層，例如 OLED 層 322 可具有兩或更多個形成 OLED 層 322 的個別 OLED 層。

【0046】 橋聯奈米結構 60 可界定出形成底部發射 OLED 物品 300 之高折射率材料與低折射率材料的邊界。在許多實施例中，結構

化表面層 62（以及透光支撐層 374）具有 1.5 或更低之折射率並且橋聯層 65（以及與橋聯層 65 接觸之 OLED 層）具有 1.6 或更高之折射率。在 OLED 發光顯示器與元件中，各透光層之位置與折射率係經調整以最佳化裝置性能。

【0047】 圖 6 為包括本文中所述橋聯奈米結構 60 之說明性底部發射 AMOLED（即主動矩陣 OLED）物品 400 的示意剖面圖。此底部發射 AMOLED 物品 400 包括透光支撐層 474 與在支撐基材 474 上之奈米結構化層 60。在許多實施例中，透光支撐層 474 為玻璃。在底部發射 AMOLED 物品 400 製造期間，奈米結構化層 60 可藉由使用本文中所述之轉印膜與方法來置於底部發射 AMOLED 物品 400 中。

【0048】 奈米結構化層 60 包括結構化表面層 62 與在結構化表面層 62 上之橋聯層 65 且界定複數個工程化孔隙。AMOLED 結構 420 係設置在橋聯層 65 上，OLED 結構 420 包括 AMOLED 層 422，其將頂部電極 424 與底部電極 426 隔開。AMOLED 結構 420 可包括像素界定層 425。底部電極 426 可透過平坦化層 429 中之通孔 427 來電耦合至像素電路系統 428。AMOLED 結構 420 可包括未圖示之額外層，例如 AMOLED 層 422 可具有兩或更多個形成 AMOLED 層 422 之個別 OLED 層。

【0049】 橋聯化奈米結構 60 可界定出形成底部發射 AMOLED 物品 400 之高折射率材料與低折射率材料的邊界。在許多實施例中，結構化表面層 62（以及透光支撐層 474）具有 1.5 或更低之折射率並且橋聯層 65（以及與橋聯層 65 接觸之 AMOLED 層）具有 1.6 或更高

之折射率。在 AMOLED 發光顯示器與元件中，各透光層之位置與折射率係經調整以最佳化裝置性能。

【0050】 圖 7 為包括本文中所述橋聯奈米結構 60 之說明性頂部發射 AMOLED 物品 500 的示意剖面圖。頂部發射 AMOLED 500 包括支撐層 575 與設置在橋聯層 65 上之 AMOLED 結構 520。AMOLED 結構 520 包括 OLED 層 522（其隔開頂部電極 524 與底部電極 526）並且選擇性光學耦合及平坦化層 515 係設置在頂部電極 524 上。AMOLED 結構 520 可包括像素界定層 525。底部電極 526 可透過平坦化層 529 中之通孔 527 來電耦合至像素電路系統 528。AMOLED 結構 520 可包括未圖示之額外層，例如 AMOLED 層 522 可具有兩或更多個形成 AMOLED 層 522 之個別 OLED 層。AMOLED 結構 520 及/或透光層 510 可包括額外層如濾色器層。

【0051】 在許多實施例中，奈米結構化層 60 係經由光學耦合及平坦化層 515 來光學耦合至 AMOLED 結構 520。此光學耦合結構會提供色彩均勻性與光萃取。在一些實施例中，奈米結構化層 60 並未光學耦合至 AMOLED 結構 520 而是相鄰於 AMOLED 結構 520。此未耦合結構可提供色彩均勻性與光分布而非光萃取。奈米結構化層 60 包括結構化表面層 62 與在結構化表面層 62 上之橋聯層 65 且界定複數個工程化孔隙。橋聯層 65 可固定於光學耦合及平坦化層 515。透光層 510 係設置在結構化表面層 62 上。

【0052】 橋聯化奈米結構 60 可界定出形成頂部發射 AMOLED 物品 500 之高折射率材料與低折射率材料的邊界。在許多實施例中，

結構化表面層 62（以及透光支撐層 510）具有 1.5 或更低之折射率並且橋聯層 65（以及光學耦合及平坦化層 515）具有 1.6 或更高之折射率。在 AMOLED 發光顯示器與元件中，各透光層之位置與折射率係經調整以最佳化裝置性能。

熱穩定材料

【0053】 熱穩定材料係用來形成該轉印膜之熱穩定回填層。熱穩定材料包括熱穩定分子物種。吾人理解到該熱穩定材料與該熱穩定分子物種包括前驅物材料，並且在移除犧牲材料期間，諸如「烘乾」或熱解期間，該等前驅物材料係為或會轉變成仍實質保持完整的材料。

【0054】 可用於該回填之材料包括聚矽氧烷樹脂、聚矽氮烷(polysilazane)、聚醯亞胺、橋型或梯形之矽倍半氧烷(silsesquioxane)、聚矽氧與聚矽氮混成材料以及許多其他者。例示性聚矽氧烷樹脂可以商品名 PERMANEW 6000 得自 California Hardcoating Company, Chula Vista, CA。這些分子典型具有帶來高尺寸穩定性、機械強度、與化學抗性之無機成分以及有助於溶解度與反應性之有機成分。

【0055】 在許多實施例中，該熱穩定分子物種包括矽、鉛、鋇、鈦或鋅。在一些實施例中，該熱穩定分子物種包括金屬、金屬氧化物或金屬氧化物前驅物。可使用金屬氧化物前驅物以作為無機奈米粒子之非晶質「黏結劑」，或者可單獨使用。

【0056】 在許多實施例中，可用於本發明中之材料屬於具有通式（如下）之高度分枝有機矽寡聚物與聚合物的類型，其可藉由 Si-OH 基團之同縮合(homo-condensation)、與剩餘可水解基團（例如，烷氧基）之雜縮合(hetero-condensation)、及/或藉由官能性有機基團（例如，烯系不飽和者）之反應，而進一步反應以形成交聯網路。此類型材料係主要衍生自具有下列通式之有機矽烷：

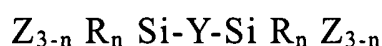


其中

R 係選自氫、經取代或未經取代 C₁-C₂₀ 烷基、經取代或未經取代 C₂-C₁₀ 伸烷基、經取代或未經取代 C₂-C₂₀ 伸烯基、C₂-C₂₀ 伸炔基、經取代或未經取代 C₃-C₂₀ 環烷基、經取代或未經取代 C₆-C₂₀ 芳基、經取代或未經取代 C₆-C₂₀ 伸芳基、經取代或未經取代 C₇ 至 C₂₀ 芳烷基基團、經取代或未經取代 C₁ 至 C₂₀ 雜烷基基團、經取代或未經取代 C₂ 至 C₂₀ 雜環烷基基團、及/或上述者之組合。

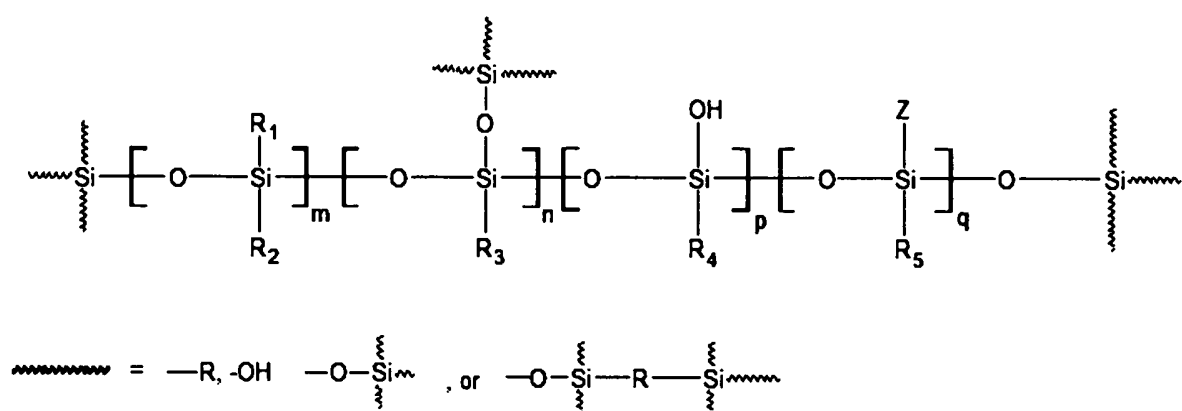
【0057】 Z 為可水解基團，諸如鹵素（含元素 F、Br、Cl、或 I）、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₅-C₂₀ 芳氧基、及/或上述者之組合。

【0058】 該組成物大部分可由 RSiO_{3/2} 單元所組成，因而該類材料常稱為矽倍半氧烷（或 T-樹脂），然而它們亦可含有單-(R₃Si-O_{1/2})、二-(R₂SiO_{2/2})與四官能性基團(Si-O_{4/2})。下式之有機修飾二矽烷：



常用於該可水解組成物中以進一步修飾該等材料之性質（以形成所謂的橋聯矽倍半氧烷），該等 R 與 Z 基團係定義於上。該等材料可進一步經調配並與金屬烷氧化物(M(OR)_m)反應以形成金屬-矽倍半氧烷(metallo-silsesquioxane)。

【0059】 在許多實施例中，高度分枝有機矽寡聚物與聚合物具有以下通式：



R₁ 係選自氫、經取代或未經取代 C₁-C₂₀ 烷基、經取代或未經取代 C₂-C₁₀ 伸烷基、經取代或未經取代 C₂-C₂₀ 伸烯基、C₂-C₂₀ 伸炔基、經取代或未經取代 C₃-C₂₀ 環烷基、經取代或未經取代 C₆-C₂₀ 芳基、經取代或未經取代 C₆-C₂₀ 伸芳基、經取代或未經取代 C₇ 至 C₂₀ 芳烷基基團、經取代或未經取代 C₁ 至 C₂₀ 雜烷基基團、經取代或未經取代 C₂ 至 C₂₀ 雜環烷基基團、及/或上述者之組合；

R₂ 係選自氫、經取代或未經取代 C₁-C₂₀ 烷基、經取代或未經取代 C₂-C₁₀ 伸烷基、經取代或未經取代 C₂-C₂₀ 伸烯基、C₂-C₂₀ 伸炔基、經取代或未經取代 C₃-C₂₀ 環烷基、經取代或未經取代 C₆-C₂₀ 芳基、經取

代或未經取代 C_6 - C_{20} 伸芳基、經取代或未經取代 C_7 至 C_{20} 芳烷基基團、經取代或未經取代 C_1 至 C_{20} 雜烷基基團、經取代或未經取代 C_2 至 C_{20} 雜環烷基基團、及/或上述者之組合；

R_3 係選自氫、經取代或未經取代 C_1 - C_{20} 烷基、經取代或未經取代 C_2 - C_{10} 伸烷基、經取代或未經取代 C_2 - C_{20} 伸烯基、 C_2 - C_{20} 伸炔基、經取代或未經取代 C_3 - C_{20} 環烷基、經取代或未經取代 C_6 - C_{20} 芳基、經取代或未經取代 C_6 - C_{20} 伸芳基、經取代或未經取代 C_7 至 C_{20} 芳烷基基團、經取代或未經取代 C_1 至 C_{20} 雜烷基基團、經取代或未經取代 C_2 至 C_{20} 雜環烷基基團、及/或上述者之組合；

R_4 係選自氫、經取代或未經取代 C_1 - C_{20} 烷基、經取代或未經取代 C_2 - C_{10} 伸烷基、經取代或未經取代 C_2 - C_{20} 伸烯基、 C_2 - C_{20} 伸炔基、經取代或未經取代 C_3 - C_{20} 環烷基、經取代或未經取代 C_6 - C_{20} 芳基、經取代或未經取代 C_6 - C_{20} 伸芳基、經取代或未經取代 C_7 至 C_{20} 芳烷基基團、經取代或未經取代 C_1 至 C_{20} 雜烷基基團、經取代或未經取代 C_2 至 C_{20} 雜環烷基基團、及/或上述者之組合；

R_5 係選自氫、經取代或未經取代 C_1 - C_{20} 烷基、經取代或未經取代 C_2 - C_{10} 伸烷基、經取代或未經取代 C_2 - C_{20} 伸烯基、 C_2 - C_{20} 伸炔基、經取代或未經取代 C_3 - C_{20} 環烷基、經取代或未經取代 C_6 - C_{20} 芳基、經取代或未經取代 C_6 - C_{20} 伸芳基、經取代或未經取代 C_7 至 C_{20} 芳烷基基團、經取代或未經取代 C_1 至 C_{20} 雜烷基基團、經取代或未經取代 C_2 至 C_{20} 雜環烷基基團、及/或上述者之組合；

Z 為可水解基團，諸如鹵素（含元素 F、Br、Cl、或 I）、C₁-C₂₀ 烷氧基、C-C₂₀ 芳氧基、及/或上述者之組合；

m 為 0 至 500 之整數；

n 為 1 至 500 之整數；

p 為 0 至 500 之整數；

q 為 0 至 100 之整數。

【0060】 本文中所用之用語「經取代」係指化合物之氫係經至少一選自由下列所組成之群組的取代基所取代者：鹵素（包含元素 F、Br、Cl、或 I）、羥基、烷氧基、硝基、氰基、胺基、疊氮基、甲脒基、胼基、亞胼基、羰基、胺甲醯基、硫醇基、酯基、羧基或其鹽、磺酸基團或其鹽、磷酸基團或其鹽、烷基、C₂ 至 C₂₀ 烯基、C₂ 至 C₂₀ 炔基、C₆ 至 C₃₀ 芳基、C₇ 至 C₁₃ 芳烷基、C₁ 至 C₄ 氧烷基、C₁ 至 C₂₀ 雜烷基、C₃ 至 C₂₀ 雜芳烷基、C₃ 至 C₃₀ 環烷基、C₃ 至 C₁₅ 環烯基、C₆ 至 C₁₅ 環炔基、雜環烷基、與上述者之組合。

【0061】 所得高度分枝有機矽聚合物具有之分子量在 150 至 300,000 Da 的範圍，或較佳為在 150 至 30,000 Da 的範圍。

【0062】 較佳的是，該熱穩定回填物含有甲基三乙氧矽烷前驅物在極性溶劑中的水解與縮合反應產物。在合成之後，所得聚合物較佳具有之分子量標稱上少於 30,000 Da。該熱穩定回填溶液較佳亦包括少於五十重量百分比之粒徑標稱上介於 10 至 50 奈米的二氧化矽奈米粒子。

【0063】 本文中所述之熱穩定組成物較佳包含無機奈米粒子。這些奈米粒子可具有各式粒徑與形狀。該等奈米粒子可具有之平均粒徑小於約 1000 nm、小於約 100 nm、小於約 50 nm、或小於約 35 nm。該等奈米粒子可具有之平均粒徑從約 3 nm 至約 50 nm、或從約 3 nm 至約 35 nm、或從約 5 nm 至約 25 nm。如果該等奈米粒子為凝集體，則該凝集粒子的最大剖面尺寸可在任何這些範圍內，並且亦可大於約 100 nm。亦可使用主要尺寸小於約 50 nm 的「發煙」(fumed)奈米粒子如二氧化矽與氧化鋁，諸如 CAB-OSPERSE PG 002 發煙二氧化矽、CAB-O-SPERSE 2017A 發煙二氧化矽、與 CAB-OSPERSE PG 003 發煙氧化鋁，可得自 Cabot Co. Boston, MA。它們的測量可基於穿透式電子顯微術(TEM)。奈米粒子可實質上為完全縮合。完全縮合之奈米粒子，諸如膠體二氧化矽，典型在其內部實質上沒有羥基。非含二氧化矽之完全縮合奈米粒子典型具有之結晶度（以分離粒子來測量）大於 55%、較佳大於 60%、而更佳大於 70%。例如，結晶度的範圍可高達約 86%或更大。可藉由 X 射線繞射技術測定結晶度。縮合之結晶質（例如，氧化鋁）奈米粒子具有高折射率，而非晶質奈米粒子一般具有較低折射率。可使用各種形狀的無機或有機奈米粒子，諸如球形、桿形、片形、管形、線形、立方形、錐形、四面體形、與類似者。

【0064】 粒徑通常經選擇以避免在最終物品中造成明顯的可見光散射。所選用的奈米材料可賦予各式光學性質（即折射率、雙折射率）、電性質（例如導電度）、機械性質（例如韌性、鉛筆硬度、耐刮

性) 或這些性質之組合。可能為理想的是使用有機與無機氧化物粒子類型之混合，以最佳化光學或材料性質並降低總組成物成本。

【0065】 合適的無機奈米粒子的實例包括金屬奈米粒子或其各別氧化物，包括元素鋇(Zr)、鈦(Ti)、鈦(Hf)、鋁(Al)、鐵(Fe)、釩(V)、銻(Sb)、錫(Sn)、金(Au)、銅(Cu)、鎳(Ga)、銦(In)、鉻(Cr)、錳(Mn)、鈷(Co)、鎳(Ni)、鋅(Zn)、釔(Y)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、碲(Te)、鈳(Ru)、銩(Rh)、鈀(Pd)、銀(Ag)、鎘(Cd)、鐳(La)、鉭(Ta)、鎢(W)、銻(Rh)、銱(Os)、銱(Ir)、鉑(Pt)、與任何上述者之組合。

【0066】 在一較佳實施例中，使用鋇氧化物(氧化鋇)之奈米粒子。氧化鋇奈米粒子可具有之粒徑從約 5 nm 至 50 nm、或 5 nm 至 15 nm、或 10 nm。氧化鋇奈米粒子可存在於耐久性物品或光學元件中之量從 10 至 70 wt%、或 30 至 50 wt%。用於本發明之材料中的氧化鋇為以產品名 NALCO OOSOO8 市售可得自 Nalco Chemical Co. (Naperville, Ill.)以及以商品名「Buhler zirconia Z-WO sol」市售可得自 Buhler AG Uzwil, 20 Switzerland。氧化鋇奈米粒子亦可如美國專利第 7,241,437 號 (Davidson 等人) 與美國專利第 6,376,590 號 (Kolb 等人) 中所述者來製備。氧化鈦、銻氧化物、氧化鋁、錫氧化物、及/或混合金屬氧化物奈米粒子可存在於耐久性物品或光學元件中之量從 10 至 70 wt%、或 30 至 50 wt%。稠密化陶瓷氧化物層可經由「溶膠-凝膠」程序來形成，在該程序中陶瓷氧化物粒子係結合至凝膠化分散液(含至少一種修飾成分之前驅物)中，接著脫水然後燒製，如美國專利第 5,453,104 號(Schwabel)中所述。用於本發明之材料的混

合金屬氧化物為以產品名 OPTOLAKE 市售可得自 Catalysts & Chemical Industries Corp., (Kawasaki, Japan)。

【0067】 合適的無機奈米粒子的其他實例包括習知作為半導體之元素與合金以及其各別氧化物，諸如矽(Si)、鍺(Ge)、碳化矽(SiC)、鍺化矽(SiGe)、氮化鋁(AlN)、磷化鋁(AlP)、氮化硼(BN)、碳化硼(B₄C)、銻化鎵(GaSb)、磷化銦(InP)、砷氮化鎵(GaAsN)、砷磷化鎵(GaAsP)、砷氮化銦鋁(InAlAsN)、氧化鋅(ZnO)、硒化鋅(ZnSe)、硫化鋅(ZnS)、碲化鋅(ZnTe)、硒化汞鋅(HgZnSe)、硫化鉛(PbS)、碲化鉛(PbTe)、硫化錫(SnS)、碲化鉛錫(PbSnTe)、碲化鉍錫(Tl₂SnTe₅)、磷化鋅(Zn₃P₂)、砷化鋅(Zn₃As₂)、銻化鋅(Zn₃Sb₂)、碘化鉛(II)(PbI₂)、氧化銅(I)(Cu₂O)。

【0068】 二氧化矽(矽石)奈米粒子可具有之粒徑從 5 nm 至 75 nm 或 10 nm 至 30 nm 或 20 nm。矽石奈米粒子典型之量從 10 至 60 wt.-%。典型而言，矽石量少於 40 wt%。合適的矽石為以商品名 NALCO COLLOIDAL SILICAS 市售可得自 Nalco Chemical Co. (Naperville, Ill.)。例如，矽石 10 包括 NALCO 商品名 1040、1042、1050、1060、2327 與 2329、產品名 IPA-ST-MS、IPA-ST-L、IPA-ST、IPA-ST-UP、MA-ST-M、與 MAST 溶膠(來自 Nissan Chemical America Co. Houston, TX)以及 SNOWTEX ST-40、ST-50、ST-20L、ST-C、ST-N、ST-O、ST-OL、ST-ZL、ST-UP、與 ST-OU(亦來自 Nissan Chemical America Co. Houston, TX)之有機矽石。合適的發煙矽石包括例如以商品名 AEROSIL 系列 OX-50、-130、-150、

與-200 銷售的產品（可得自 DeGussa AG, (Hanau, Germany)），以及 CAB-O-SPERSE 2095、CAB-O-SPERSE A105、CAB-O-SIL M5（可得自 Cabot Corp. (Tuscola, Ill.))。可聚合材料對奈米粒子之重量比例可在約 30:70、40:60、50:50、55:45、60:40、70:30、80:20 或 90:10 或更高的範圍。奈米粒子重量百分比之較佳範圍在以重量計約 10 wt% 至約 60%的範圍，並且可隨所用奈米粒子之密度與粒徑而改變。

【0069】 在包括稱為「量子點」之奈米粒子的半導體類型中，其具有感興趣之電子與光學性質而可用於各式應用中。量子點可產自二元合金如硒化鎘、硫化鎘、砷化銦、與磷化銦，或者產自三元合金如硒硫化鎘、與類似者。銷售量子點的公司包括 Nanoco Technologies (Manchester, UK)與 Nanosys (Palo Alto, CA)。

【0070】 合適的無機奈米粒子的實例包括稱為稀土元素之元素與其氧化物，諸如鐳(La)、銻(CeO_2)、鐳(Pr_6O_{11})、釹(Nd_2O_3)、釷(Sm_2O_3)、銻(Eu_2O_3)、釷(Gd_2O_3)、銻(Tb_4O_7)、鐳(Dy_2O_3)、釷(Ho_2O_3)、銻(Er_2O_3)、銻(Tm_2O_3)、鐳(Yb_2O_3)與鐳(Lu_2O_3)。此外，可將稱為「磷光體」(phosphor)之磷光材料包括於該熱穩定回填材料中。這些材料可包括以銻作為活化劑之硫化鈣及硫化鋇($\text{Ca}_x\text{Sr})\text{S}:\text{Bi}$ 、硫化鋅含銅「GS 磷光體」、硫化鋅與硫化鎘之混合物、以銻活化之鋁酸鋇($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu(II)}:\text{Dy(III)}$)、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM)、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、經摻雜之鄰矽酸鹽、含釷鋁石榴石(YAG)與鐳鋁石榴石(LuAG)之材料、上述者之任何組合、與類似者。磷光體的商用實例可包括

ISIPHOR™無機磷光體其中一者（可得自 Merck KGaA, Darmstadt, Germany）。

【0071】 該等奈米粒子典型地經表面處理劑處理。表面處理該等奈米尺寸粒子可提供在聚合性樹脂中的穩定分散。較佳的是，該表面處理會穩定化該等奈米粒子，使得該等粒子將會充份分散於實質同相組成物中。再者，該等奈米粒子可在其表面之至少一部分上用表面處理劑修飾，使得該經穩定化粒子可在固化期間與該組成物之成分共聚合或反應。一般而言，表面處理劑具有將（共價性、離子性或透過強物理吸附）接附至該粒子表面的第一端，以及賦予該粒子與該組成物之相容性或在固化期間會與組成物反應的第二端。表面處理劑的實例包括醇類、胺類、羧酸、磺酸、膦酸、矽烷與鈦酸酯。處理劑之較佳類型係部分藉由金屬氧化物表面之化學性質來決定。矽烷較佳係用於矽石而其他較佳係用於矽質填充劑。矽烷及羧酸較佳係用於金屬氧化物，例如氧化鋯。表面修飾可在與單體混合後隨即進行或者在混合之後進行。在矽烷的情況下，較佳為使矽烷與該粒子或奈米粒子表面反應，之後再併入至該組成物中。所需之表面修飾劑量取決於數種因素，諸如粒徑、粒子類型、修飾劑分子量、與修飾劑類型。一般而言，較佳的是約略將單層修飾劑接附至該粒子之表面。所需之接附程序或反應條件亦會隨所用之表面修飾劑而有不同。針對矽烷，較佳的是在升溫下、於酸性或鹼性條件下進行表面處理約 1 至 24 hr。諸如羧酸之表面處理劑可不需要升溫或長時間。

【0072】 適用於本組成物之表面處理劑的代表性實施例包括諸如，例如，下列化合物：異辛基三甲氧基-矽烷、N-(3-三乙氧基矽基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙基胺基甲酸酯(PEG₃TES)、N-(3-三乙氧基矽基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙基胺基甲酸酯(PEG₂TES)、3-(甲基丙烯醯基氧基)丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯基氧基)丙基三乙氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯基氧基)丙基甲基二甲氧基矽烷、3-(丙烯醯基氧基丙基)甲基二甲氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯基氧基)丙基二甲基乙氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯基氧基)丙基二甲基乙氧基矽烷、乙烯基二甲基乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、正辛基三甲氧基矽烷、十二基三甲氧基矽烷、十八基三甲氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、乙烯基甲基二乙醯氧基矽烷、乙烯基甲基二乙氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三異丙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三苯氧基矽烷、乙烯基三-三級丁氧基矽烷、乙烯基參-異丁氧基矽烷、乙烯基三異丙氧基矽烷、乙烯基參(2-甲氧乙氧基)矽烷、苯乙烯乙基三甲氧基矽烷、巰基丙基三甲氧基矽烷、3-5 環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、丙烯酸、甲基丙烯酸、油酸、硬脂酸、十二酸、2-[2-(2-甲氧乙氧基)乙氧基]乙酸(MEEAA)、β-羧基乙基丙烯酸、2-(2-甲氧乙氧基)乙酸、甲氧苯基乙酸、與上述者之混合物。進一步，已發現以商品名「Silquest A1230」市售可得自 OSI Specialties, Crompton South Charleston, WV 之專賣之矽烷表面修飾劑尤為合適者。

【0073】 在一些實施例中，該熱穩定分子物種包括金屬、金屬氧化物或金屬氧化物前驅物。可使用金屬氧化物前驅物以作為無機奈米粒子之非晶質「黏結劑」，或者可單獨使用。溶膠-凝膠技術可用來反應這些前驅物以將該材料固化成固體團塊並且係為所屬技術領域中具有通常知識者所習知者。合適的金屬氧化物前驅物包括鈦酸烷酯如丁氧鈦(IV)、鈦酸正丙酯、三乙醇胺鈦、磷酸鈦二醇、鈦酸 2-乙基己酯、乙氧鈦(IV)、異丙氧鈦(IV)、與類似者。這些前驅物為以 Dorf-Ketal Inc. (Houston, TX)所擁有之「TYZOR」商品名市售可得。亦為合適之金屬氧化物前驅物包括氯化鋯或鋯(IV)烷氧化物，諸如丙烯酸鋯(IV)、四異丙氧鋯(IV)、四乙氧鋯(IV)、四丁氧鋯(IV)、與類似者，所有皆可得自 Aldrich (St. Louis, MO)。亦為合適之金屬氧化物前驅物包括氯化鉛(IV)或鉛烷氧化物，諸如丙烯酸羧乙酯鉛(IV)、四異丙氧鉛(IV)、三級丁氧鉛(IV)、正丁氧鉛(IV)，亦可得自 Aldrich (St. Louis, MO)。這些材料亦可用作為該犧牲模板層中之無機奈米材料以形成該橋聯層。

犧牲材料

【0074】 該犧牲層為能夠被烘乾或其他方式移除同時實質完整地留下該結構化表面層與該橋聯層之材料。取決該轉印膜之構造，該犧牲層包括例如該犧牲模板層與該選擇性犧牲可離型層。該犧牲層之結構化表面例如可透過壓紋、複製程序、擠出、澆注、或表面結構化來形成。該結構化表面可包括奈米結構、微結構、或階層式結構。奈米

結構包含至少一個尺寸（例如，高度、寬度、或長度）小於或等於兩微米的特徵。微結構包含至少一個尺寸（例如，高度、寬度或長度）小於或等於一毫米的特徵。階層式結構為奈米結構與微結構之組合。

【0075】 該犧牲層（例如，12）可包含任何材料，只要會獲得所欲之性質。較佳的是，該犧牲層係以可聚合組成物製成，該可聚合組成物包含數平均分子量為約 1,000 Da 或更低之聚合物（例如，單體與寡聚物）。特別合適之單體或寡聚物具有之分子量為約 500 Da 或更低，而更特別合適之可聚合分子具有之分子量為約 200 Da 或更低。該等可聚合組成物典型上使用光化輻射（例如可見光、紫外線輻射、電子束輻射、熱與上述者之組合）、或各式傳統陰離子、陽離子、自由基或其可為光化學或熱起始之其他聚合技術來固化。

【0076】 有用可聚合組成物包含所屬技術領域中習知的可固化官能基，諸如環氧化基團、烯丙氧基、(甲基)丙烯酸酯基團、環氧化物、乙烯基、羥基、乙醯氧基、羧酸、胺基、酚類、醛、桂皮酸酯、烯、炔、烯系不飽和基團、乙烯醚基團、與上述者之任何衍生物及化學相容組合。

【0077】 用來製備該犧牲模板層之可聚合組成物在輻射可固化分子部分方面可為單官能性或多官能性（例如，二、三、與四官能性）。合適單官能性可聚合前驅物的實例包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、經取代苯乙烯、乙烯酯、乙烯醚、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸乙氧基壬苯酚酯、(甲基)丙烯酸異茨酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月

桂酯、(甲基)丙烯酸 β -羧乙酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、環脂族環氧化物、 α -環氧化物、(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(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-乙基己內醯胺、(甲基)丙烯酸十八酯、羥基官能性己內酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯、(甲基)丙烯酸羥基異丙酯、(甲基)丙烯酸羥丁酯、(甲基)丙烯酸羥基異丁酯、(甲基)丙烯酸四氫呋喃酯、與任何上述者之組合。

【0078】 合適多官能性可聚合前驅物的實例包括二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸己二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸四乙二醇酯、三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷丙烷酯、三(甲基)丙烯酸甘油酯、三(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、聚(1,4-丁二醇)二(甲基)丙烯酸酯、上列材料之任何經取代、乙氧基化或丙氧基化形式、或上述者之任何組合。

【0079】 該等聚合反應通常導致三維「交聯」巨分子網路形成並且在所屬技術領域中亦習知為負色調光阻，如由 Shaw 等人之「Negative photoresists for optical lithography」IBM Journal of Research and Development (1997) 41, 81-94 中所回顧者。該網路之形成可透過共價、離子或氫鍵結而發生，或透過物理交聯機制如鏈纏結發生。該等反應亦可透過一或多個中間物種來起始，諸如自由基產生

光起始劑、光敏感劑、光酸產生劑、光鹼產生劑、或熱酸產生劑。所用之固化劑類型取決於所用之可聚合前驅物以及用來固化該可聚合前驅物之輻射波長。合適的市售自由基產生光起始劑的實例包括二苯基酮、安息香醚、與醯基磷光起始劑，諸如以商品名「IRGACURE」與「DAROCUR」銷售自 Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY 者。其他例示性光起始劑包括 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(DMPAP)、2,2-二甲氧基苯乙酮(DMAP)、吡酮(xanthone)、與 9-氧硫吡啶(thioxanthone)。

【0080】 亦可包括共起始劑與胺增效劑以改善固化速率。固化劑在交聯基質中之合適濃度在約 1 wt.%至約 10 wt.%的範圍，而特別合適濃度在約 1 wt.%至約 5 wt.%的範圍，此係基於該可聚合前驅物之整體重量。該可聚合前驅物亦可包括選擇性之添加劑，諸如熱穩定劑、紫外光穩定劑、自由基清除劑、與上述者之組合。合適的市售紫外光穩定劑的實例包括二苯基酮型紫外線吸收劑，其可以商品名「UVINOL 400」得自 BASF Corp., Parsippany, NJ；以商品名「CYASORB UV-1164」得自 Cytec Industries, West Patterson, NJ；以及以商品名「TINUVIN 900」、「TINUVIN 123」與「TINUVIN 1130」得自 Ciba Specialty chemicals, Tarrytown, NY。紫外光穩定劑在該可聚合前驅物中之合適濃度在約 0.1 wt.%至約 10 wt.%的範圍，而特別合適之總濃度在約 1 wt.%至約 5 wt.%的範圍，此係相對於該可聚合前驅物的整體重量。

【0081】 合適的自由基清除劑的實例包括受阻胺光穩定劑(HALS)化合物、羥胺、立體受阻酚、與上述者之組合。合適的市售 HALS 化合物的實例包括商品名「TINUVIN 292」(來自 Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY)以及商品名「CYASORB UV-24」(來自 Cytec Industries, West Patterson, NJ)。自由基清除劑在該可聚合前驅物中之合適濃度的實例在約 0.05 wt.%至約 0.25 wt.%的範圍。

【0082】 圖型化結構化模板層可藉由下列方式來形成：將輻射可固化組成物層沉積至輻射可透射載體的一個表面上以提供具有暴露表面之層；在足夠接觸壓力下，使帶有能夠賦予具有經準確成形與定位之互動式功能不連續性之三維結構（包括遠端表面部分與鄰近凹入表面部分）之圖型的預形成表面之主體與該載體上之輻射可固化組成物層的暴露表面接觸，以將該圖型賦予至該層中；在該輻射可固化組成物層係與該主體之圖型化表面接觸時，使該可固化組成物暴露於足夠穿過該載體之輻射水準以固化該組成物。此澆注與固化程序可使用載體卷以連續方式來進行、將可固化材料層沉積至該載體上、使該可固化材料抵靠主體積層、然後使用光化輻射來固化該可固化材料。接著可將所得具有圖型化、結構化模板設置在其上之載體卷捲起。該方法揭示於例如美國專利第 6,858,253 號 (Williams 等人)。

【0083】 其他可用於該犧牲層之材料包括聚乙烯醇(PVA)、乙基纖維素、甲基纖維素、聚降莖烯、聚(甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚(乙烯丁醛)、聚(碳酸環己烯酯)、聚碳酸(環己烯丙烯)酯、聚(碳酸伸乙酯)、聚(碳酸伸丙酯)與其他脂族聚碳酸酯、與上述者之任何共聚物或

摻合物、與其他描述於下列文獻中之材料：chapter 2, section 2.4 “Binders” of R.E. Mistler, E.R. Twiname, Tape Casting: Theory and Practice, American Ceramic Society, 2000。這些材料皆有許多商業來源。這些材料典型上經由溶解或透過熱解或燃燒來熱分解即可輕易移除。加熱典型上是許多製程的一部分，因此犧牲材料之移除可在現存加熱步驟期間達成。有鑑於此，經由熱解或燃燒來熱分解是最佳的移除方法。

【0084】 在該等犧牲材料中有數種性質為較佳者。該材料應能夠經由擠出、刮刀塗布、溶劑塗布、澆注與固化、或其他典型塗布方法來塗布至基材上。較佳的是該材料在室溫為固體。針對熱塑性犧牲材料，較佳的是其玻璃轉移溫度(T_g)低到足以讓經加熱工具將其壓紋。因此，較佳的是該犧牲材料具有之 T_g 高於 25°C 、更佳為高於 40°C 而最佳為高於 90°C 。

【0085】 另一種對於該犧牲材料為理想者之材料性質為其分解溫度高於該回填材料之固化溫度。一旦該回填材料固化，該結構化層會永久形成並且該犧牲模板層可經由上列方法之任一者來移除。熱分解時具有低灰分或低總殘餘之材料比起具有更高殘餘者為較佳。留在基材上的殘餘物可能會對於最終產品之電及/或光學性質諸如傳導率、透明度或顏色有不利影響。因為理想的是使最終產品中之這些性質的改變降至最低，低於 1000 ppm 的殘餘物含量為較佳者。低於 500 ppm 的殘餘物含量為更佳者而低於 50 ppm 的殘餘物含量為最佳者。

【0086】 用語「乾淨烘乾」意指該犧牲層可藉由熱解或燃燒來移除而不會留下顯著量的殘餘材料如灰分。較佳殘餘物含量的實例係提供於上，雖然可依特定應用來使用不同殘餘物含量。

【0087】 在某些實施例中，在某些溶劑存在下膨脹會出現在聚合物中。滿載溶劑的聚合物(solvent laden polymer)可容許該熱穩定分子物種的吸收，但取決於所涉及的材料亦可能會抑制該熱穩定分子物種的吸收。該溶劑亦可能會改變該熱穩定分子物種在該聚合物中之分布，此將會影響橋聯之最終尺寸、形狀與形態。

犧牲黏著劑層

【0088】 該犧牲黏著劑層可利用任何增進該轉印膜對於該受體基材之黏著性且不會實質不利影響該轉印膜之性能的材料來實現。亦可將此層描述為黏著性促進層。該犧牲黏著劑層似乎有利於受體基材與經烘乾熱穩定結構之間的最終永久黏結。該犧牲黏著劑層在本文所述之方法期間能夠被乾淨烘乾。

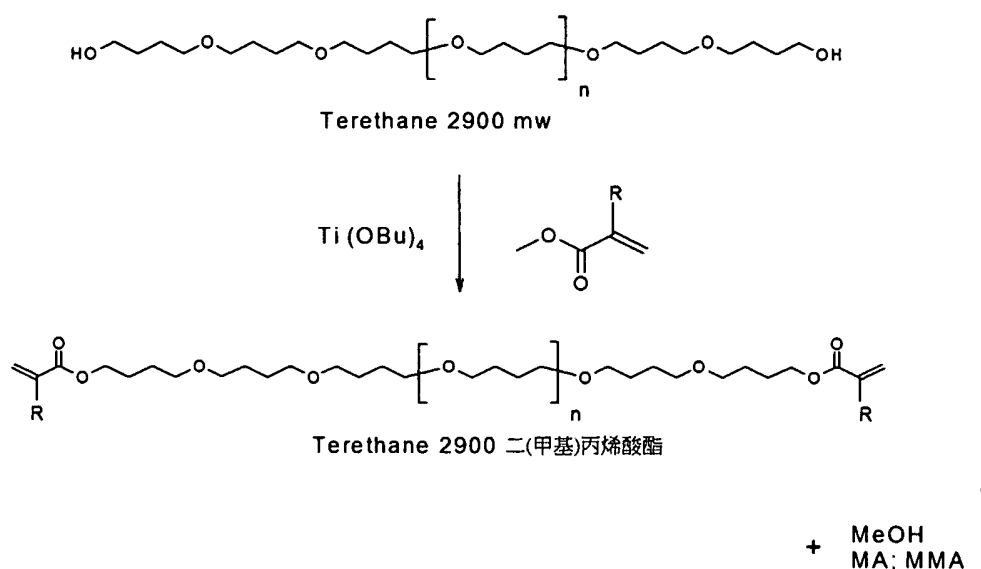
【0089】 本揭露之目的與優點係藉由下列實例來進一步說明，但不應將這些實例中所述之特定材料及其用量、以及其他條件與細節解讀為用以過度限制本揭露。

實例

【0090】 在實例中的所有份數、百分比、比例等等皆以重量計，除非另有指示。所用之溶劑與其他試劑係得自 Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, Missouri，除非有不同指明。

聚丁二醇 2900 二丙烯酸酯(Polybutanediol 2900 Diacrylate)之合成

【0091】 將丙烯酸酯基團接附至具有羥基末端官能性之聚丁二醇寡聚物。其合成方案係顯示於下。



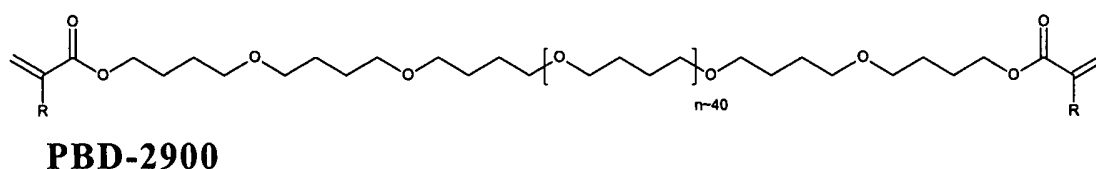
【0092】 使 1000 ml 三頸圓底燒瓶配備氮噴射管路、溫度探針、添加漏斗、機械攪拌器、加熱包、以及具有蒸餾洗脫頭部與圓底燒瓶接收器之 Vigreux 管柱。將 420 克聚四氫呋喃二醇（平均分子量=2900 g/mol）、211 克丙烯酸甲酯、0.5 克丁氧鈦(IV)、0.12 克 N-亞硝基苯基羥胺鋁、與 0.1 克 4-羥基 TEMPO 之混合物加至燒瓶中。將溫和穩定之氮氣噴射放入反應物中。

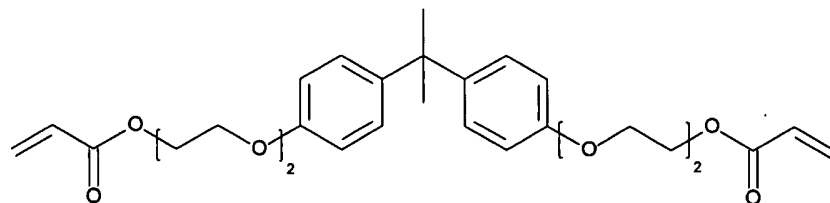
【0093】 將反應加熱至 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之溫度，並且充份攪拌反應混合物。讓反應持續進行直到約 200 毫升的甲醇與丙烯酸甲酯蒸餾至該接收器中。在此時點，將額外 420 克的丙烯酸甲酯透過添加漏斗逐滴加入，從而保持加入速率約略等於通過管柱蒸餾到接收器中的速率。此加入會花上約 6 小時來完成。必要時調整反應罐溫度以保持穩定的蒸餾速率，但不超過 120°C 。在完成加入之後，使反應在 110°C 保持約 12 小時。接下來，將蒸餾接收器排空，然後使用抽氣器對反應抽真空。在完全抽氣器真空下，在沒有額外餾出物移除之後，使反應溫度在 110°C 保持一個小時。最後，將燒瓶冷卻至約 $\sim 60^{\circ}\text{C}$ 然後倒入罐中。NMR 與 LC 分析顯示產物為 $>99\%$ 的所欲材料。

實例 1 – 橋聯奈米結構化物品

樹脂形成

【0094】 為了要產生「橋聯」奈米結構化表面，將 60 wt. % 的上述 PBD-2900 樹脂與作為額外交聯單體之 40% SR601 乙氧基化雙酚二丙烯酸酯(Sartomer Co, Exton, PA)混合。兩種樹脂的化學結構係顯示於下。



**SR601**

【0095】 將 PBD-2900/SR601 樹脂與 0.5% Darocur 1173 及 0.1% Lucirin TPO 光起始劑混合然後搖晃 24 小時直到所有固體皆完全溶解。

微結構化膜

【0096】 微結構化膜係藉由在 2 密耳未上底塗料之 PET 膜上使用卷對卷網式塗布程序塗布 8 微米的 PMMA 共聚物（75 wt.%聚甲基丙烯酸甲酯，25 wt. %聚丙烯酸乙酯，「PRD510-A」，Altuglas Inc.）並將樹脂模製與 UV 固化而製備。將樹脂倒在移動網上，網速度為約 10 ft/min（約 3 公尺/min），然後使用加熱至 90°F(43°C)的夾持器與 30 psi 壓力將經塗布網壓在微結構化且經離型劑塗佈之聚合物工具上。在與聚合物工具接觸時，接著使用兩組 FUSION 高強度 UV D 燈泡（得自 Fusion Systems, Rockville, MD）來固化樹脂，一組設定在 600 瓦/2.5 cm（100%功率設定），而另一組設定在 360 瓦/2.5 cm（60%功率設定）。將固化、微結構化樹脂與聚合物工具分離然後繞成一卷。所得微結構化膜具有 540 nm 高度的稜柱（週期性為 600 nm）。

【0097】 將固化 PBD-2900/SR601 樹脂膜(2 in × 3 in – 50 mm × 75 mm)之樣本藉由旋轉塗布用 PERMANEW 6000 (California

Hardcoating Company, Chula Vista, CA)塗布。藉由加入 80/20 (w/w) 的異丙醇/丁醇溶劑系統來將 PERMANEW 6000 稀釋成 15 wt%而產生溶液，使其通過 1.0 μm PTFE 過濾器過濾。在旋轉塗布程序期間使用顯微鏡玻片來支撐該膜。將樣本固定於 Model WS-650S-6/npp lite 旋轉塗布機(Laurell Technologies Corporation, North Wales, PA USA)的真空吸盤上。施加 64 kPa (19 英吋 Hg)真空以將玻片固持在吸盤上。將旋轉塗布機編程為 500 RPM 進行 10 秒鐘（塗布施加步驟）接著 2000 RPM 進行 10 秒鐘（旋轉步驟），然後 500 RPM 進行 10 秒鐘（乾燥步驟）。將樣本從旋轉塗布機中取出然後放在加熱板上在 80°C 歷時 4 小時以移除溶劑並且將 PERMANEW 6000 固化成部分固化狀態。

犧牲黏合劑層塗布

【0098】 以 IPA 與無絨布清潔玻片(50 mm $\times$ 75 mm)。將玻片固定於 Model WS-650S-6/npp lite 旋轉塗布機(Laurell Technologies Corporation, North Wales, PA USA)的真空吸盤上。施加 64 kPa (19 英吋 Hg)真空以將玻片固持在吸盤上。將旋轉塗布機編程為 500 RPM 進行 10 秒鐘（塗布施加步驟）接著 1500 RPM 進行 10 秒鐘（旋轉步驟），然後 500 RPM 進行 10 秒鐘（乾燥步驟）。

【0099】 將 IOA/AA 光學透明黏著劑溶液（90%丙烯酸異辛酯，10%丙烯酸，如美國再審專利第 RE24,906 號(Ulrich)中所述）在乙酸乙酯/庚烷中稀釋成 5.4 wt%。在旋轉循環的塗布施加部分期間將約 2

至 3 mL 的 IOA/AA 溶液施加於玻片上。接著將玻片從旋轉塗布機中取出然後放在加熱板上在 100°C 下歷時 30 分鐘並且用鋁托盤覆蓋。接著讓玻片冷卻至室溫。

積層

【0100】 使用熱膜積層機 (GBC Catena 35, GBC Document Finishing, Lincolnshire, IL)，在 160°F (71°C) 下將部分固化膜堆疊積層至經 IOA/AA 塗布之玻片上。將經積層樣本從積層機中取出然後讓其冷卻至室溫。

烘乾

【0101】 在積層之後，將支撐膜堆疊之未上底塗料 PET 與 PMMA 共聚物分離，從而留下黏著於玻片上之 PMMA 共聚物與其他層。將樣本放在箱式爐 (Lindberg Blue M 箱式爐型號 BF51732PC-1, Asheville NC, USA) 中然後以約 10°C/min 的速率從 25°C 升至 300°C。使箱式爐在 300°C 下保持三十分鐘，接著以約 10°C/min 的速率加熱至 500°C 然後保持一小時。接著讓箱式爐與樣本冷卻至環境溫度。

【0102】 關於表面成像，試樣係固定在鋁短軸上。剖面係藉由用劃線器劃出刻痕然後在周圍折斷來製備。這些係固定在另外短軸上。所有試樣皆用金/鈮濺射塗布然後使用 Hitachi S-4500 Field Emission Scanning Electron Microscope 來檢驗。所有影像皆為二次電子成像

(SEI)的成品，此為用來成像樣本之表面形態的技術。所得橋聯化無機奈米構造係示於圖 8A 與 8B。

【0103】 這些「橋聯化」樣本的表面皆使用 X 射線光電子光譜法(XPS)來檢驗。此技術典型會提供試樣表面上最外面 3 至 10 奈米(nm)的分析結果，但是在此實驗中使用氬離子槍消熔橋聯化樣本的頂層。經消熔之光電子光譜可提供關於貫穿樣本存在之元素與化學（氧化態及/或官能基）濃度之分布的資訊。除了氫與氦以外，此技術對於週期表中的所有元素皆為靈敏，並且對於大多數物種的偵測極限在 0.1 至 1 原子%濃度的範圍。XPS 分析期間的條件係記述於下表 1。

表 1：橋聯組成物實驗之 XPS 分析條件

儀器	Physical Electronics VersaProbe 5000™
分析區域	≈ 500 μm × 1500 μm
光電子掠出角	45° ± 20°接受立體角
X 射線源	單色 Al Kα (1486.6eV) 85W
電荷中和	低能量 e ⁻ 與 Ar ⁺ 泛源
電荷校正	無
濺射機離子槍條件	2 keV Ar ⁺ ，2 mm 乘 2 mm 光柵，~10 nm/min SiO ₂
分析室壓力	~5×10 ⁻⁸ 托

【0104】 此實驗的結果係顯示於下圖 9 中，此確認矽在橋聯層的頂部 200 nm 中皆存在。圖 9 為 XPS 原子濃度隨著橋聯化奈米結構上之濺射深度的變化，此確認矽的存在。

實例 2：利用 Silecs 回填產生橋聯化奈米結構化表面

【0105】 此處使用以上實例 1 中所述之所有步驟與材料，除了使用高折射率($n=1.85$)聚矽氧烷塗布溶液「SC850」(Silecs Oy, Finland)來取代 Perma-New 6000 硬化塗布溶液。將 SC850 在 100°C 烘烤四個小時以移除此配方中的甲基異丁基酮溶劑。來自所得微結構的 SEM 顯微照片係示於圖 10A 至圖 10D。圖 10 圖示(a,b)各種樣本放大倍數的 SEM 平面圖，(c,d)以 Silec 850 回填之 PBD-2900/601 樣本在烘乾後的 SEM 剖面圖。

實例 3：改變橋聯形態

MTES-矽石在乙醇程序中之合成

【0106】 於 1000 ml 3 頸圓底燒瓶中饋入 266.5 克的 Nalco 1034A (35.0%水性矽石溶膠) (Nalco Company, Naperville, IL)。在批式混合下，將 372.5 克的甲基三乙氧基矽烷(MTES, Alfa Aesar, Ward Hill, MA)與 25.5 克的冰醋酸(EMD Chemicals Inc., Gibbstown, NJ)加至該批次中。將該批次加熱至 60°C 然後保持 1 小時。在 1 小時之後，讓該批次冷卻至室溫。在室溫下約 4 小時之後，將 1.03 克的甲酸(ACS, 88+%, Alfa Aesar, Ward Hill, MA)與 7.21 克的氫氧化四甲銨(25% w/w 在甲醇中，Alfa Aesar, Ward Hill, MA)加至該批次中。將該批次加熱至約 80°C 然後保持整夜(約 16 小時)，接著讓其冷卻至室溫。

【0107】 MTES-矽石在乙醇中的稀釋樣本係藉由將 50 克等分的上述反應混合物與 8.8 克無水醇(95/5 v/v 乙醇/2-丙醇) (JT Baker,

Phillipsburg, PA)加至 125 玻璃瓶中來製作。最終稀釋樣本為低黏度、半透明分散液並且測得為 30.9 wt%固體。

配方

【0108】 使用以上實例 1 中所述之所有程序步驟，除了使用訂製合成之以 MTES 為基底之聚矽氧烷塗布溶液（在乙醇中）取代 Perma-New 6000 硬化塗布溶液。來自所得微結構的剖面與平面圖之 SEM 顯微照片係示於圖 11A 至圖 11D。圖 11 圖示 PBD-2900/SR601 轉印膜（以 MTES-矽石乙醇溶液回填）的 11A 與 11B SEM 剖面圖，而 11C 顯示平面 SEM 顯微照片。此影像右側顯示形成在多孔性無機微結構頂部上的額外「皮」層，而 11D 顯示相同多孔性微結構之放大圖。

實例 4：非平坦橋聯結構之產生

【0109】 使用以上實例 1 中所述之所有程序步驟，除了使用 SR415（高度乙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯）來取代 PBD-2900/SR601 犧牲樹脂系統。在此樹脂中使用相同光起始劑系統(0.5 wt.% Darocur 1173, 0.1% Lucirin TPO)。來自所得微結構的剖面 SEM 顯微照片係示於圖 12。圖 12 圖示烘乾後之微結構 SR415 樣本（以 Perma-New 6000 回填）的 SEM 剖面顯微照片。

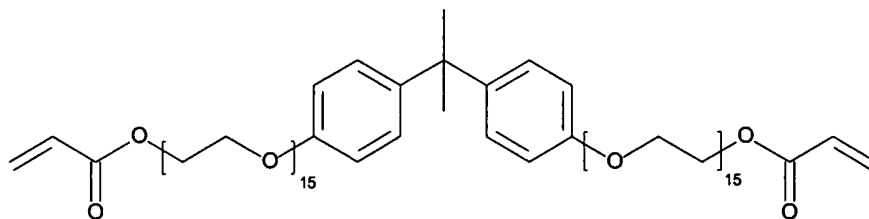
實例 5：使用氧化鋇奈米粒子摻雜物之雙層橋聯

A-174 官能基化氧化鋇奈米粒子之合成

【0110】 於 3000 ml 3 頸圓底燒瓶中饋入 600.0 克的 45.4 wt.% 之 10 nm 氧化鋯粒子固體分散液（如美國專利第 7,241,437 號與美國專利第 6,376,590 號中所述製備）。其次，使燒瓶配備攪拌棒、攪拌盤、冷凝器、加熱包、熱電偶與溫度控制器。在批式混合下，將 380.6 克的去離子水與 1000.0 克的 1-甲氧基-2-丙醇(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)加至該批次中。使該批次在室溫下保持 15 分鐘並且伴隨混合。在此 15 分鐘保持期間，將 73.0 克的 97% 3-(甲基丙烯氧基丙基)三甲氧基矽烷(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)、0.61 克的 5 wt.% Prostab 5198 (BASF, Florham Park, NJ)水溶液與 400 g 1-甲氧基-2-丙醇加至 1000 ml 塑膠燒杯中。將此 3-(甲基丙烯氧基丙基)三甲氧基矽烷/Prostab/1-甲氧基-2-丙醇預混物加至該批次中並且伴隨攪拌。用 1-甲氧基-2-丙醇之等分總共 70.0 克潤洗預混物燒杯。將潤洗液加至該批次中。接下來將 5.0 克 29%氫氧化銨(EMD Chemical Inc, Gibbstown, NJ)加至該批次中。將該批次加熱至 80°C 然後保持約 16 小時並且伴隨混合。在保持 16 小時之後，讓該批冷卻至室溫。藉由交替真空蒸餾與加入 1500 克 1-甲氧基-2-丙醇來將水從該批次中移除。藉由真空蒸餾濃縮該批次以得到極為流動之半透明分散液，其含有 62.3 wt%的 A-174 官能基化氧化鋯固體。

【0111】 使用以上實例 1 中所述之所有程序步驟，除了使用上述氧化鋯奈米粒子來摻雜亦已知會顯示橋聯效果之犧牲樹脂。將相對於 SR9038 重量之 10 wt.%的上述 ZrO_2 -A174 溶液饋入 SR9038（高度乙氧基化 BPA 二丙烯酸酯，Sartomer Co.）中，連帶饋入 0.5 wt. %

Darocur 1173 與 0.1 wt.% TPO 光起始劑。SR9038 之化學結構與所得樣本在烘乾後之 SEM 剖面顯微照片係示於圖 13A 至圖 13B。



SR9038 樹脂之化學結構

【0112】 XPS 濺射深度分析結果係得自此樣本。光譜係顯示於以下圖 14 中，並且此實驗之分析條件係概述於表 2 中。針對三個點進行分析，並且發現所有點皆具有富含 O、Si 與 C 且不含 Zr 之表面層。由 XPS 估計之層厚度為~25 至 35 nm。在此層下方，發現一個富含 O 與 Zr 以及 Si、C、Y 與 Na 含量較低之較厚層。分析結果停止在此第二層內。圖 14 圖示範例濺射深度分析結果。檢驗三個區域並且皆得到類似結果。表面層（至多~10 分鐘的濺射）係富含 O、Si 與 C。在穿透此層時，則為一個富含 O 與 Zr 且 Si、C、Y 含量較低的層。

表 2：XPS 分析條件

儀器	Physical Electronics Quantera II™
分析區域	≈ 500 μm × 1500 μm
光電子掠出角	45° ± 20° 接受立體角
X 射線源	單色 Al Kα (1486.6eV) 85W
電荷中和	低能量 e ⁻ 與 Ar ⁺ 泛源
電荷校正	無
濺射機離子槍條件	2 keV Ar ⁺ ，3 mm 乘 3 mm 光柵，~3.4 nm/min SiO ₂
分析室壓力	<3×10 ⁻⁸ 托

實例 6

【0113】 為了說明獨立修改橋聯與奈米結構化層兩者之折射率的能力，依據下表 3 來產生四個實例。

表 3	結構化層折射率	橋聯層折射率
實例 6a	富含 Si	富含 Si
實例 6b	富含 Si	富含 Zr
實例 6c	富含 Zr	富含 Si
實例 6d	富含 Zr	富含 Zr

實例 6a：富含二氧化矽之結構化層、富含二氧化矽之橋聯層

橋聯層塗布

【0114】 基材膜為在 2 密耳未經底塗料之 PET 膜上使用卷對卷網式塗布程序塗布 4 微米厚的 PMMA 共聚物（75 wt.%聚甲基丙烯酸甲酯，25wt. %聚丙烯酸乙酯，「PRD510-A」，Altuglas Inc.）而成。藉由混合乙氧基化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯（SR540，可得自 Sartomer Company, Exton, PA，其包括含有 0.5% Darocur 1173 與 0.1 wt.% TPO 之光起始劑套組）與 PermaNew 6000（可得自 California Hardcoating Company, Chula Vista, CA）來產生橋聯樹脂溶液，其比例為 95：5 的樹脂：PermaNew。將樹脂混合物塗布在基膜與離型襯墊（Release Liner，50 微米厚，以「T50」市售可得自 CP Films, Fieldale, VA）之間，此係在具有 0 密耳之固定間隙的夾持器中與 80 PSI 的壓力下進行。使用來自 Fusion「D」燈泡（在 600 W/in 下操作）的輻射穿透該膜來固化與該離型襯墊接觸之樹脂以固化該積層

物。接著將離型襯墊從樣本上移除，從而得到在經 PMMA 共聚物塗布之 PET 膜上之固化橋聯樹脂薄層。

結構化模板

【0115】 所使用的基材為經底塗料(primed)之 0.002 英吋(0.051 mm)厚的 PET。複製用樹脂為 SR 399 與 SR238 (兩者皆可得自 Sartomer USA, Exton, PA) 之 75/25 摻合物並且含有光起始劑套裝組，此套裝組包含 1% Darocur 1173 (可得自 Ciba, Tarrytown, NY)、1.9 wt.% 三乙醇胺 (可得自 Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)、與 0.5 wt.% OMAN071 (可得自 Gelest, Inc. Morrisville, PA)。樹脂的複製以 20 ft/min (6.1 m/min)、複製工具溫度華氏 137 度 (攝氏 58 度) 進行。來自 Fusion「D」燈 (在 600 W/in 下操作) 的輻射穿透該膜以固化與工具接觸的樹脂。複製工具係用 600 nm 節距線性鋸齒槽來圖型化。

【0116】 複製模板膜係於電漿腔室中使用流速 250 標準 cc/min (SCCM) 的氬氣、25 毫托壓力及 1000 瓦特的 RF 功率預處理 30 秒。接著，離型塗布工具表面係使樣本經受四甲基矽烷(TMS)電漿製備，其 TMS 流速為 150 SCCM，但不添加氧，其對應氧對矽的原子比約為 0。電漿腔室中的壓力為 25 毫托，且使用 1000 瓦特的 RF 功率 10 秒。此會產生經離型劑塗布之結構化工具膜。

結構化層塗布

【0117】 接著將結構化樹脂層塗布於經 PMMA 共聚物塗布之 PET 膜上的固化橋聯樹脂上。該結構化樹脂為包括光起始劑套裝組之乙氧基化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯 (SR540, 可得自 Sartomer Company, Exton, PA), 該光起始劑套裝組包含 0.5 wt.% Darocur 1173 與 0.1 wt.% TPO。將樹脂塗布在基膜與結構化工具膜之間, 此係在具有 0 密耳之固定間隙的夾持器中以 10 PSI 的壓力進行。使用來自 Fusion「D」燈泡 (在 600 W/in 下操作) 的輻射穿透該膜來固化與該結構化工具膜接觸之樹脂以固化該積層物。接著將結構化工具膜從樣本上移除, 從而得到一個由固化結構化樹脂薄層、橋聯樹脂薄層、PMMA 共聚物層、與 PET 所組成之膜堆疊。

回填塗布

【0118】 用膠帶將一段前述膜堆疊貼附至 50 mm × 75 mm 顯微鏡玻片。回填塗布溶液係利用在 IPA/丁醇中稀釋至 15%w/w 的 PermaNew 6000 (可得自 California Hardcoating Company, Chula Vista, CA) 來產生, 使其來到室溫然後通過 1.0 um 過濾器過濾。將經處理膜之樣本用 PermaNew 溶液塗布, 該溶液係在 Cee 200X Precision 旋轉塗布機(Brewer Science, Inc. Rolla, MO)上藉由旋轉塗布施加至膜樣本。旋轉參數為 500 rpm/3 sec (溶液施加), 然後 2000 rpm/30 sec, 接著 500 rpm 進行 10 秒鐘。在旋轉循環的溶液塗布施加步驟期間將約 5 毫升的 PermaNew 溶液施加於複製膜上。將經塗布樣

本放在烘箱中在 80°C 下歷時四小時以固化 PermaNew 塗層，接著冷卻至室溫。

犧牲黏著劑層塗布

【0119】 以 IPA 與無絨布清潔玻片 (50 mm × 73 mm)。將玻片固定於旋轉塗布機的真空吸盤上。將旋轉塗布機編程為 500 RPM 進行 5 秒鐘（塗布施加步驟）接著 1500 RPM 進行 10 秒鐘（旋轉步驟），然後 500 RPM 進行 60 秒鐘（乾燥步驟）。

【0120】 將 IOA/AA 光學透明黏著劑（90%丙烯酸異辛酯，10% 丙烯酸，如美國再審專利第 RE24,906 號(Ulrich)中所述）在乙酸乙酯/庚烷中稀釋成 5 wt%。在旋轉循環的塗布施加部分期間將約 1 至 2 mL 的 IOA/AA 溶液施加於玻片上。接著將玻片從旋轉塗布機中取出然後讓其乾燥。

積層

【0121】 使用熱膜積層機 (GBC Catena 35, GBC Document Finishing, Lincolnshire, IL)，在攝氏 71 度(180°F)下將膜積層至經 IOA/AA 塗布之玻片上。將經積層樣本從積層機中取出然後讓其冷卻至室溫。

烘乾

【0122】 在積層之後，將 PET 支撐物與經積層之層分離，從而留下黏著於玻片的 Perma-New、SR540、co-PMMA、與 IOA/AA 層。將樣本放在箱式爐（Lindberg Blue M 箱式爐型號 BF51732PC-1，Asheville NC, USA）中然後以約 10°C/min 的速率從 25°C 升至 300°C。使箱式爐在 300°C 下保持三十分鐘，接著以約 10°C/min 的速率加熱至 500°C 然後保持一小時，以分解 IOA/AA、PMMA 共聚物與 SR540。接著讓箱式爐與樣本冷卻至環境溫度。來自所得微結構的剖面 SEM 顯微照片係示於圖 16。

實例 6b：富含二氧化矽之結構化層、富含氧化鋯之橋聯層
填有 Zr 之橋聯樹脂的製備

【0123】 3-(甲基丙烯氧基丙基)三甲氧基矽烷-氧化鋯粒子係製備如下：於 3000 ml 的 3 頸圓底燒瓶中饋入 600.0 克的 45.4 wt % 之 10 nm 氧化鋯粒子固體分散液（如美國專利第 7,241,437 號與美國專利第 6,376,590 號中所述製備）。其次，使燒瓶配備攪拌棒、攪拌盤、冷凝器、加熱包、熱電偶與溫度控制器。在批式混合下，將 380.6 克的去離子水與 1000.0 克的 1-甲氧基-2-丙醇(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)加至該批次中。使該批次在室溫下保持 15 分鐘並且伴隨混合。在此 15 分鐘保持期間，將 73.0 克的 97% 3-(甲基丙烯氧基丙基)三甲氧基矽烷(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)、0.61 克的 5wt% Prostab 5198 (BASF, Florham Park, NJ)水溶液與 400 g 1-甲氧基-2-丙醇加至 1000 ml 塑膠燒杯中。將此 3-(甲基丙烯氧基丙基)三甲氧基矽烷/Prostab/1-甲氧基-

2-丙醇預混物加至該批次中並且伴隨攪拌。用 1-甲氧基-2-丙醇之等分總共 70.0 克潤洗預混物燒杯。將潤洗液加至該批次中。接下來將 5.0 克 29%氫氧化銨(EMD Chemical Inc, Gibbstown, NJ)加至該批次中。將該批次加熱至 80°C 然後保持約 16 小時並且伴隨混合。在保持 16 小時之後，讓該批次冷卻至室溫。藉由交替真空蒸餾與加入 1500 克 1-甲氧基-2-丙醇以從該批次中移除水。藉由真空蒸餾濃縮該批以得到極為流動之半透明分散液，其含有 62.3 wt%的固體。

【0124】 於 250 ml 單頸圓底燒瓶中饋入 20.82 克的 62.3wt%-A174-氧化鋯固體分散液。於此分散液中，加入 100 克的 1-甲氧基-2-丙醇、0.5 克的氫氧化銨與 Sartomer SR9038 (Warrington, PA)並且伴隨混合。將燒瓶放在 Rotovapor 上然後真空蒸餾以移除溶劑。蒸餾後之產量為 102.3 克。將總共 96.9 克的此半透明、藍色/黃色分散液移至 120 ml 琥珀色瓶中。於此瓶中加入 0.097 克 Irgacure TPO (BASF, Florham Park, NJ)與 0.484 克 Darocur 1173 (BASF, Florham Park, NJ)。將分散液混合以確保光起始劑溶解。

【0125】 藉由混合上述富含 Zr 之 9038 混合物與 PermaNew 6000 (可得自 California Hardcoating Company, Chula Vista, CA)來產生橋聯樹脂溶液，其比例為 90：10 的樹脂：PermaNew。

【0126】 使用以上實例 6a 中所述之所有程序步驟，除了使用上述富含 Zr 之 SR9038 作為橋聯樹脂。來自所得微結構（使用富含二氧化矽之回填與富含氧化鋯之橋聯）的剖面 SEM 顯微照片係示於圖 17。

實例 6c：氧化鋯結構化層、二氧化矽橋聯層

【0127】 藉由混合 60 wt.%的上述 PBD-2900 樹脂與 40 wt.% SR601 乙氧基化雙酚二丙烯酸酯(Sartomer Co, Exton, PA)，並且包括含有 0.5% Darocur 1173 與 0.1% TPO 的光起始劑套裝組來產生橋聯樹脂溶液。將此樹脂溶液與 PermaNew 6000（可得自 California Hardcoating Company, Chula Vista, CA)混合，其比例為 90：10 的樹脂：PermaNew。

【0128】 以下列方式產生回填塗布溶液：於 500 ml 的 3 頸圓底燒瓶中饋入 175.0 克的 45.4 wt %之 10 nm 氧化鋯粒子固體分散液（如美國專利第 7,241,437 號與美國專利第 6,376,590 號中所述製備）。接下來，使燒瓶配備攪拌棒、攪拌盤、冷凝器、加熱包、熱電偶與溫度控制器。在批式混合下，將 78.8 克的甲基三乙氧基矽烷(MTES, Alfa Aesar, Ward Hill, MA)與 80.0 克的無水醇（(95/5 v/v 乙醇/2-丙醇，Avantor Performance Materials Inc, Center Valley, PA)）加至該批次中。使該批次在室溫保持 1 小時並且伴隨混合。在 1 小時之後，將該批次加熱至 70°C 然後在 70°C 下保持 4 小時並且伴隨混合。在保持 4 小時之後，讓該批次冷卻至室溫。將此分散液通過 1 微米 37 mm 注射器過濾器(Pall Life Sciences, Ann Arbor, MI)過濾至 32 盎司玻璃瓶中。最終樣本為低黏度、稍微霧化、半透明分散液並且測得為 32.9 wt%固體。

【0129】 使用以上實例 6a 中所述之所有程序步驟，除了使用上述 PBD-2900/SR601 混合物作為橋聯樹脂，並且回填塗布溶液為上述 Zr 溶液而非 PermaNew 溶液。來自所得微結構（使用富含氧化鋯之回填與富含二氧化矽之橋聯）的剖面 SEM 顯微照片係示於圖 18。

實例 6d：氧化鋯結構化層、氧化鋯橋聯層

【0130】 使用以上實例 6a 中所述之所有程序步驟，除了使用實例 6b 中所述之 Zr / 9038 混合物作為橋聯樹脂，並且回填塗布溶液為實例 6c 中所述之 Zr 溶液而非 PermaNew 溶液。來自所得微結構（使用富含氧化鋯之回填與富含氧化鋯之橋聯）的剖面 SEM 顯微照片係示於圖 19。

實例 7

【0131】 為了量化在回填程序期間遷移進入該犧牲樹脂的分子物種，吾人製備 PBD-2900/601 犧牲樹脂混合物（實例 1 中所述者）之平坦膜，接著塗布熱穩定回填材料以進行 XPS 元素分析。使用缺口試棒來將平坦膜塗布於未上底塗料之 PET 基材然後用紫外線輻射將其固化到非黏性狀態。PBD-2900/601 樣本之膜厚為~1.96 μm ，如由光學干涉術所測得者。依據實例 6 將 PermaNew-6000 旋轉塗布在這些膜上，然後在 80°C 下固化四小時以符合傳統樣本製備技術。將實例 6 之 IOA/AA 光學透明黏著劑旋轉塗布並乾燥於這些塗層上，然後將膜堆疊積層至玻片上。將未上底塗料之 PET 從膜堆疊上剝除以露出樹脂樣

本之底部表面。樣本並未放在烘箱中以進行最終烘乾步驟。在樹脂樣本仍保持完整下，使用 X 射線光電子光譜法分析樣本以測定隨著貫穿膜之深度變化的元素組成。表 4 顯示此 XPS 分析之實驗條件。使用 C_{60} 離子槍來消熔除去樹脂之層以獲得在連續深度直到固化 Perma-New 層的組成分析結果。經蝕刻之膜%係使用各樹脂在 C_{60} 離子槍下已建立的蝕刻速率來決定。蝕刻速率係藉由將各樹脂層之已知厚度除以各膜堆疊中為了抵達 Perma-New 塗層（以 30%矽信號為標記）之主體的濺射時間來決定。接著，使用蝕刻速率來將蝕刻時間轉換成各樹脂塗層的蝕刻深度（單位為奈米）。最後，將各塗層之蝕刻深度正規化以找出經蝕刻之膜%。結果係示於圖 15。犧牲樹脂層(PBD-2900/SR601)光譜中介於 0 與 10%之較高原子矽濃度對應於約 100 至 200 nm 厚之遷移聚矽氧烷鏈層，其在旋轉塗布與烘烤步驟期間形成於塗層的下方區域。

表 4：樹脂深度分析實驗之 XPS 分析條件

儀器	Physical Electronics VersaProbe 5000™
分析區域	500 μm $\times$ 1500 μm
光電子掠出角	45° $\pm$ 20° 接受立體角
X 射線源	單色 Al K α (1486.6eV) 85W
電荷中和	低能量 e^- 與 Ar^+ 泛源
電荷校正	C-C,H 284.8eV
濺射機離子槍條件	10keV C_{60}^+ 3 mm 乘 3 mm 光柵， $\sim 12\text{nA}$ 目標電流
分析室壓力	$\sim 5 \times 10^{-8}$ 托

因此，所揭露者為用於形成具有工程化孔隙之物品的積層轉印膜之實施例

【0132】 在此以引用之方式明確將本文所引述之所有參考文件以及出版品之全文納入本揭露中，除非其範圍可能與本揭露直接抵觸。雖在本文中是以特定具體實施例進行說明及描述，但所屬技術領域中具有通常知識者將瞭解，可以各種替代及/或均等實施來替換所示及所描述的特定具體實施例，而不偏離本揭露的範疇。本申請案意欲涵括本文所討論之特定具體實施例的任何調適形式或變化形式。因此，本揭露意圖僅受限於申請專利範圍及其均等者。本文所揭示之實施例僅為說明性目的而非限制性。

【符號說明】

【0133】

5...第一層

11...載體層

12...犧牲模板層

13...第一表面

14...結構化表面

15...部分

16...部分

22...回填層/回填塗布溶液

25...梯度/熱穩定分子物種

30...轉印膜

31...轉印膜

40...受體基材

60...奈米結構/奈米結構化層

62...回填層/結構化表面層

64...結構化表面

65...橋聯層

100...方法

200...方法

300...物品

320...OLED 結構

322...OLED 層

324...頂部電極

325...像素界定層

326...底部電極

374...透光支撐層/支撐基材

400...物品

420...AMOLED 結構

422...AMOLED 層

424...頂部電極

425...像素界定層

426...底部電極

427...通孔

428...像素電路系統

429...平坦化層

474...透光支撐層/支撐基材

500...物品

510...透光層/透光支撐層

515...光學耦合及平坦化層

520...AMOLED 結構

522...OLED 層

524...頂部電極

525...像素界定層

526...底部電極

527...通孔

528...像素電路系統

529...平坦化層

575...支撐層

A-F...SEM 顯微剖面照片

201541678

201541678

發明摘要

※ 申請案號：104101712

※ 申請日：104.1.19

※ IPC 分類：H01L 51/50 (2003.01)
H01L 31/042 (2006.01)
B82B 3/00 (2003.01)

【發明名稱】 用以形成具有工程化孔隙之物品的積層轉印膜

LAMINATION TRANSFER FILMS FOR FORMING
ARTICLES WITH ENGINEERED VOIDS

【中文】

所揭露者為轉印膜、以其製成之物品、以及製造與使用轉印膜以形成橋聯奈米結構之方法。

【英文】

Transfer films, articles made therewith, and methods of making and using transfer films to form bridged nanostructures are disclosed.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1

【本代表圖之符號簡單說明】：

11...載體層

12...犧牲模板層

13...第一表面

14...結構化表面

15...部分

16...部分

22...回填層/回填塗布溶液

25...梯度/熱穩定分子物種

30...轉印膜

40...受體基材

60...奈米結構/奈米結構化層

62...回填層/結構化表面層

64...結構化表面

65...橋聯層

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種轉印膜，其包含：
具有第一表面與第二表面的犧牲模板層，該第二表面具有對置於該第一表面之結構化表面；
循形於該犧牲模板層之該結構化表面的熱穩定回填層；
其中該犧牲模板層接近該第一表面之部分具有比該犧牲模板層接近該第二表面之部分更高濃度的熱穩定分子物種。
2. 如請求項 1 之轉印膜，其中該犧牲模板層包含熱穩定分子物種層，並且該熱穩定分子物種層係藉由犧牲材料層而與該犧牲模板層之該結構化表面隔開。
3. 如請求項 2 之轉印膜，其中該犧牲材料層主要由犧牲材料所組成。
4. 如請求項 1 之轉印膜，其中該犧牲模板層包含熱穩定分子物種梯度，並且該梯度包含沿著該犧牲模板層之厚度方向依據距該結構化表面之距離而變化的熱穩定分子物種濃度。
5. 如請求項 4 之轉印膜，其中該熱穩定分子物種濃度隨著遠離該結構化表面之距離增加而增加。
6. 如請求項 5 之轉印膜，其中該熱穩定分子物種濃度在該第一表面附近為最高。
7. 如請求項 1 之轉印膜，其中該熱穩定分子物種包含矽、鋁、鉛、鋇、鋇、鈦、或鉛。
8. 如請求項 1 之轉印膜，其中該熱穩定分子物種包含金屬或金屬氧化物或金屬氧化物前驅物。
9. 如請求項 1 之轉印膜，其中該熱穩定分子物種包含有機矽聚合物。
10. 如請求項 4 之轉印膜，其中該犧牲模板層包含(甲基)丙烯酸聚合物。
11. 如請求項 10 之轉印膜，其中該(甲基)丙烯酸聚合物包含大部分的聚

醚鏈段或大部分的乙氧基化鏈段。

12. 如請求項 1 之轉印膜，其中該熱穩定分子物種從該熱穩定回填層遷移至該犧牲模板層中。
13. 如請求項 1 之轉印膜，其中該犧牲模板層係能夠被烘乾同時留下工程化孔隙，該等工程化孔隙係由橋聯層與該熱穩定回填層之該結構化表面所界定，其中該橋聯層係形成自該犧牲模板層內之該熱穩定分子物種並且該橋聯層係設置在該結構化表面上。
14. 如請求項 1 之轉印膜，其進一步包含具有可離型表面之支撐基材，該犧牲模板層之第二表面係設置在該支撐基材之可離型表面上。
15. 一種方法，其包含：

將如請求項 1 之轉印膜積層至受體基材上；

烘乾該犧牲模板層以形成工程化孔隙，該等工程化孔隙係由橋聯層與該熱穩定回填層之該結構化表面所界定，其中該橋聯層係形成自該犧牲模板層內之該熱穩定分子物種並且該橋聯層係設置在該結構化表面上。

16. 如請求項 15 之方法，其中該受體基材包含藍寶石。
17. 一種方法，其包含：

將如請求項 3 之轉印膜積層至受體基材上；

烘乾該犧牲模板層以形成工程化孔隙，該等工程化孔隙係由橋聯層與該熱穩定回填層之該結構化表面所界定，其中該橋聯層係形成自該熱穩定分子物種層並且該橋聯層係設置在該結構化表面上。

18. 一種方法，其包含：

將如請求項 4 之轉印膜積層至受體基材上；

烘乾該犧牲模板層以形成工程化孔隙，該等工程化孔隙係由橋聯層與該熱穩定回填層之該結構化表面所界定，其中該橋聯層係形成自該犧牲模板層內之該熱穩定分子物種梯度並且該橋聯層係設置在

該結構化表面上。

19. 一種形成轉印膜的方法，其包含：

將熱穩定回填層施加於犧牲模板層之結構化表面，該熱穩定回填層循形於該犧牲模板層之該結構化表面並且包含熱穩定分子物種；以及

允許該熱穩定分子物種之一部分遷移至該犧牲模板層中以形成該轉印膜。

20. 如請求項 19 之方法，其中該允許步驟在該犧牲模板層內形成熱穩定分子物種梯度，並且該梯度包含依據距該結構化表面之距離而增加的熱穩定分子物種濃度。

21. 如請求項 19 之方法，其中該犧牲模板層可乾淨烘乾，從而留下設置在該結構化表面上之橋聯層且界定工程化孔隙。

22. 一種形成轉印膜的方法，其包含：

形成包含熱穩定分子物種之第一層；

將犧牲模板層設置在該第一層上，該犧牲模板層包含接觸該第一層之第一表面與為結構化表面之對置第二表面；以及

將熱穩定回填層施加於犧牲模板層之結構化表面，該熱穩定回填層循形於該犧牲模板層之該結構化表面，並且該熱穩定分子物種不會從該熱穩定回填層遷移；

其中該第一層係藉由該犧牲模板層而與該熱穩定回填層隔開。

23. 一種底部發射 OLED，其包含：

透光支撐層；

在該支撐基材上之奈米結構化層，該奈米結構化層包含結構化表面層與在該結構化表面層上之橋聯層且界定複數個工程化孔隙；以及

設置在該橋聯層上之 OLED 結構，該 OLED 結構包含將頂部電極與底部電極隔開的 OLED 層。

24. 如請求項 23 之底部發射 OLED，其中該結構化表面層具有之折射率為 1.5 或更低，並且該橋聯層具有之折射率為 1.6 或更高。
25. 一種頂部發射 OLED，其包含：
- 支撐層；
 - 設置在該支撐層上之 OLED 結構，該 OLED 結構包含將頂部電極與底部電極隔開的 OLED 層；
 - 設置在該頂部電極上之平坦化層；
 - 在該 OLED 結構上之奈米結構化層，該奈米結構化層包含結構化表面層與在該結構化表面層上之橋聯層且界定複數個工程化孔隙，其中該橋聯層係相鄰於該 OLED 結構；以及
 - 設置在該結構化表面層上之透光層。
26. 如請求項 25 之頂部發射 OLED，其中該結構化表面層具有之折射率為 1.5 或更低，並且該橋聯層具有之折射率為 1.6 或更高。
27. 如請求項 25 之頂部發射 OLED，其中該奈米結構化層係經由光學耦合及平坦化層來光學耦合至該 OLED 結構。
28. 如請求項 25 之頂部發射 OLED，其中該奈米結構化層未光學耦合至該 OLED 結構。

圖式

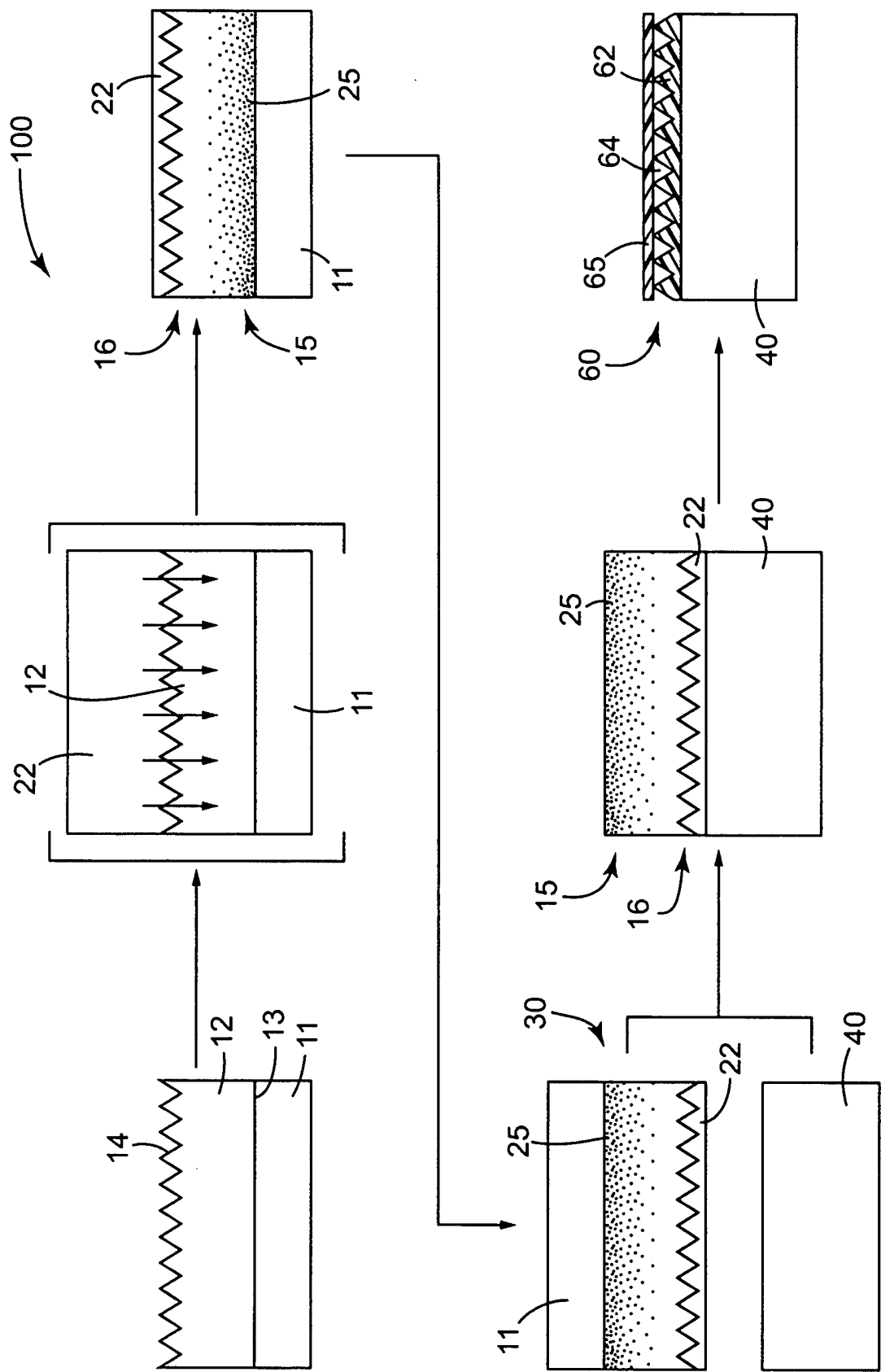


圖1

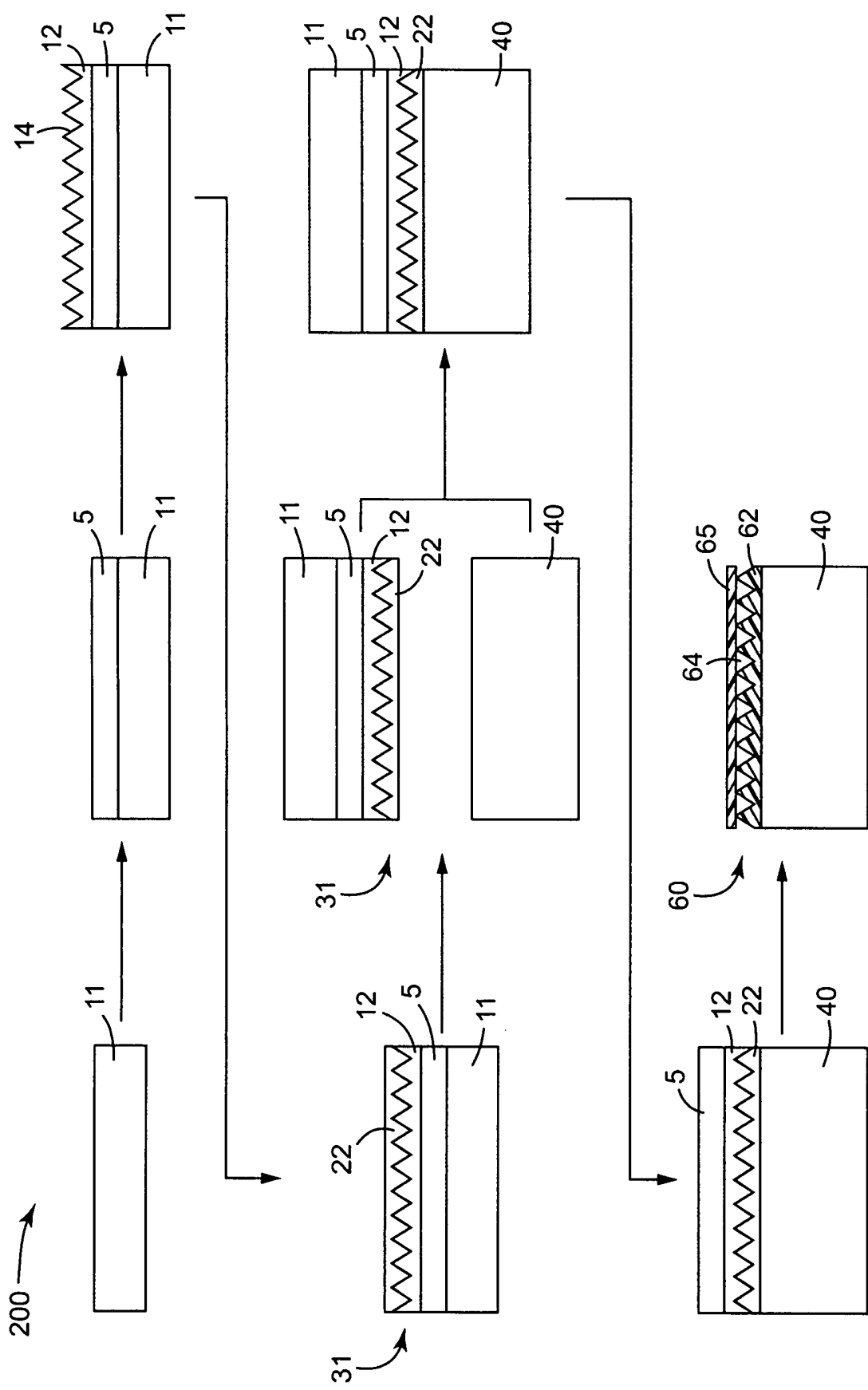


圖4

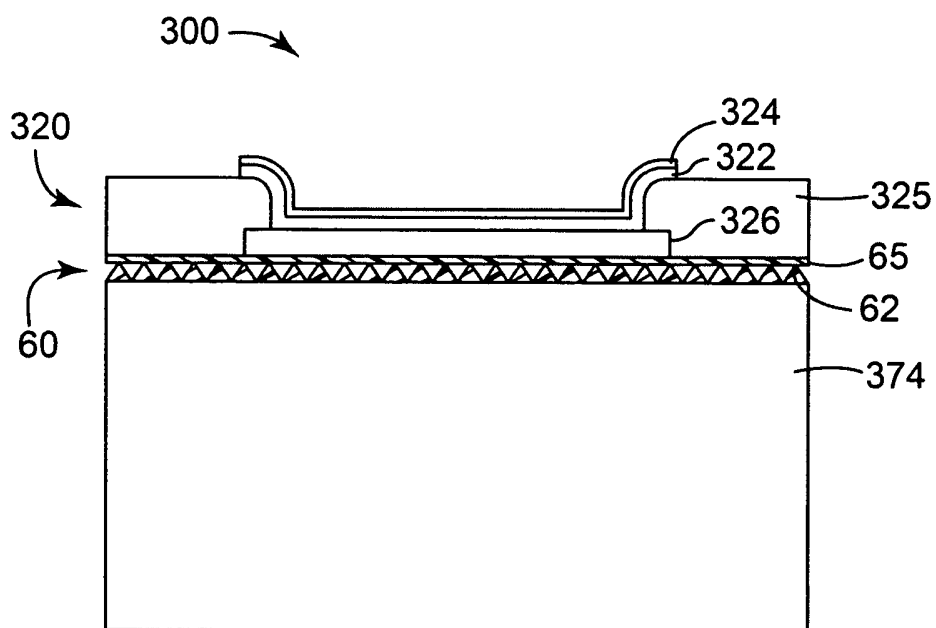


圖5

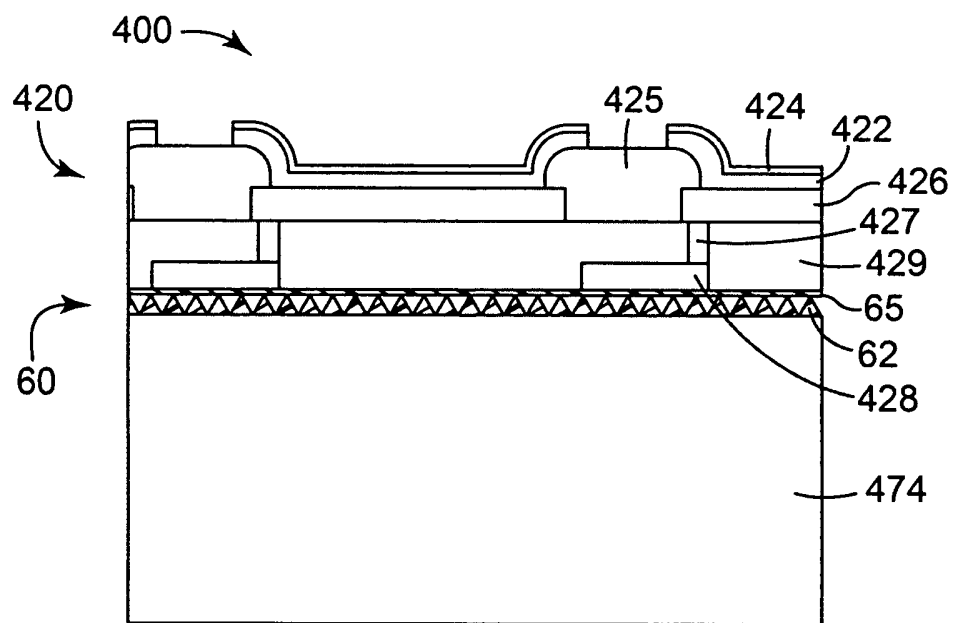


圖6

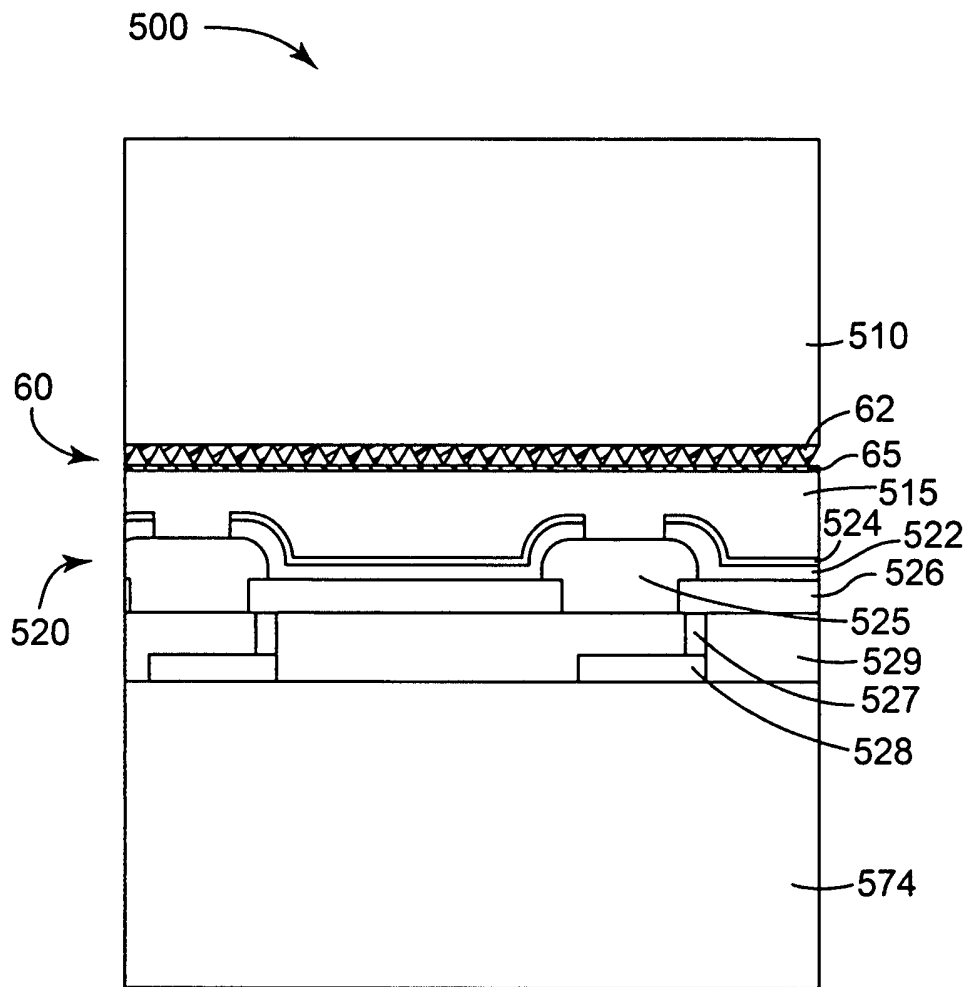


圖7

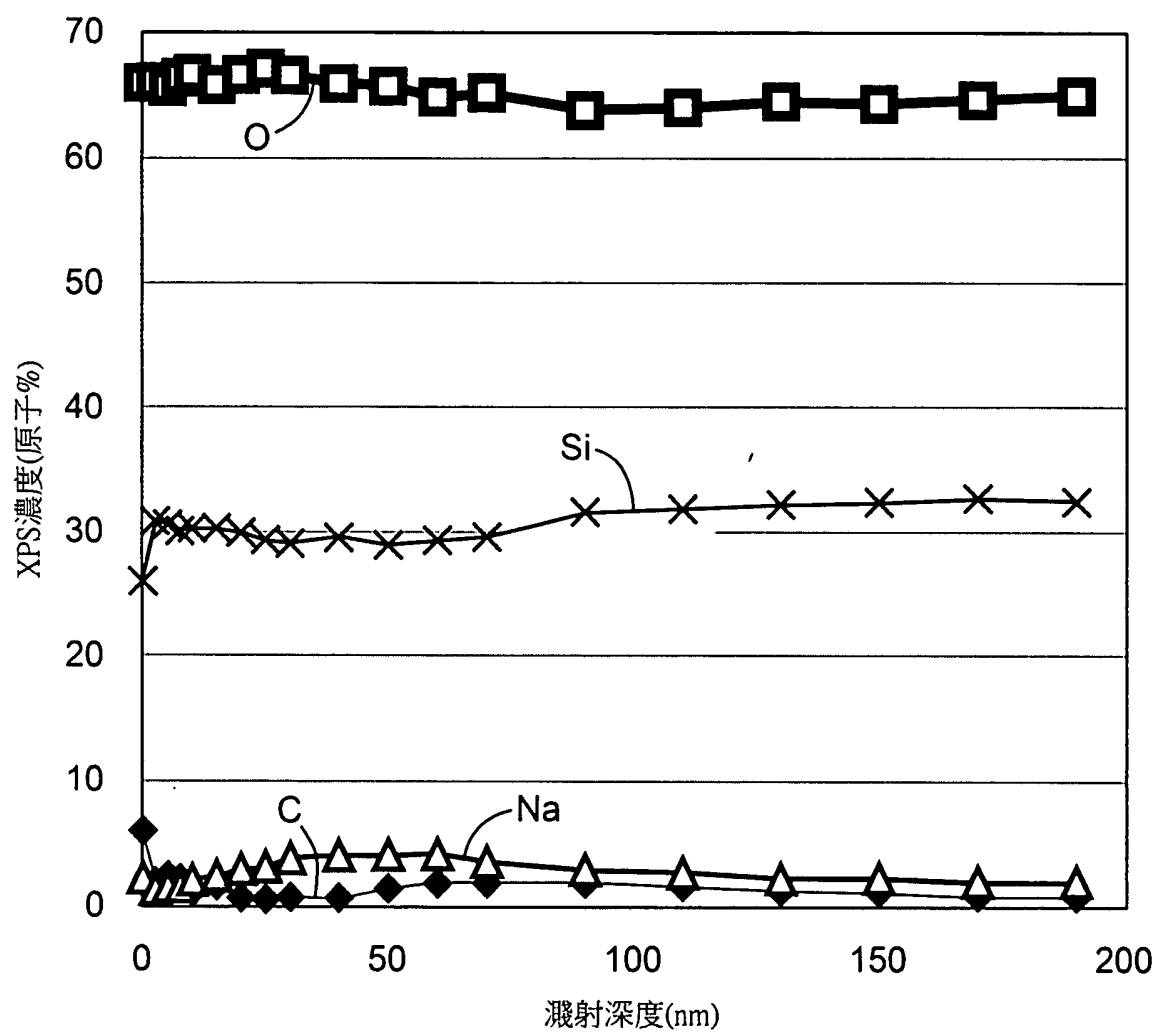


圖9

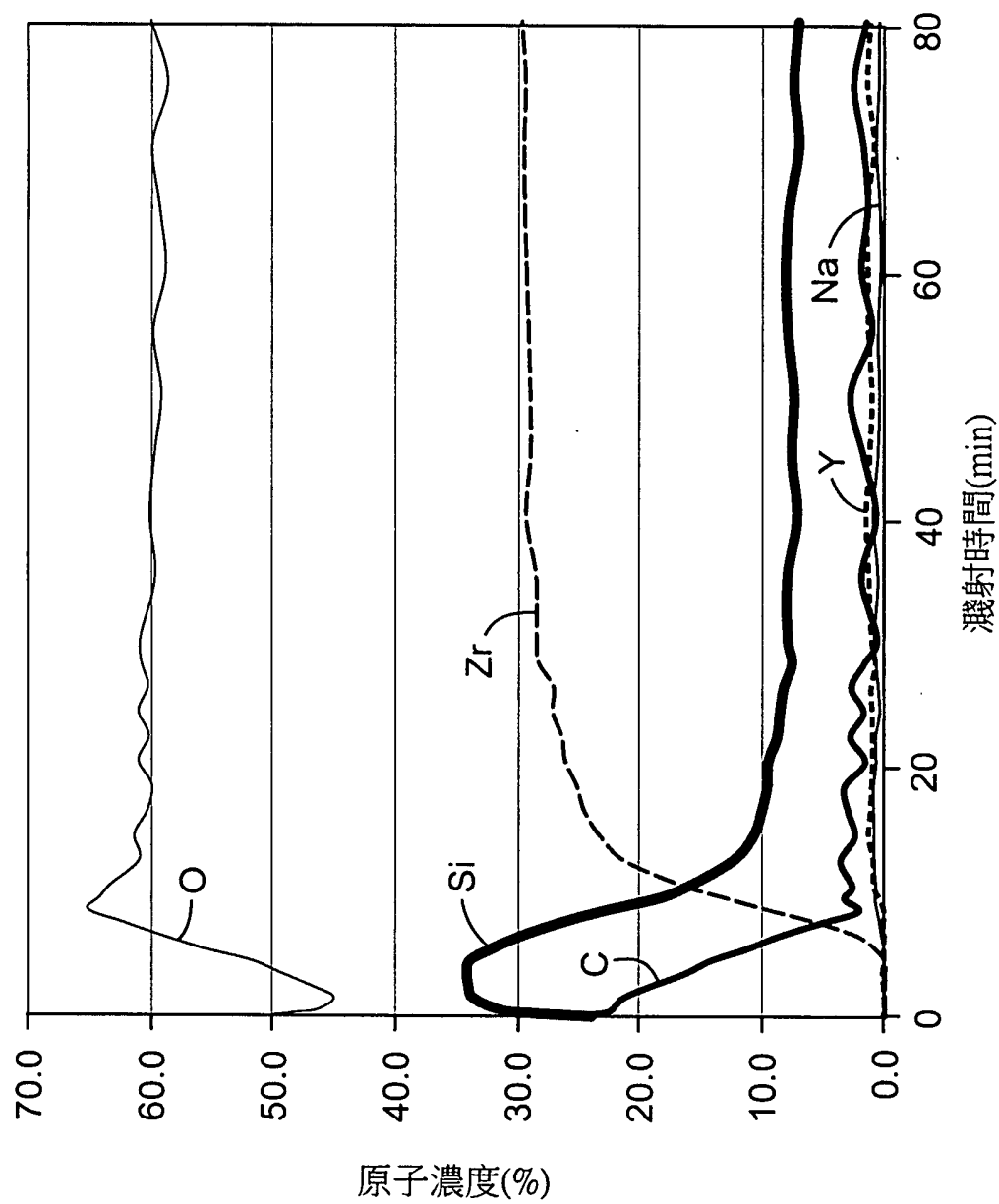


圖14

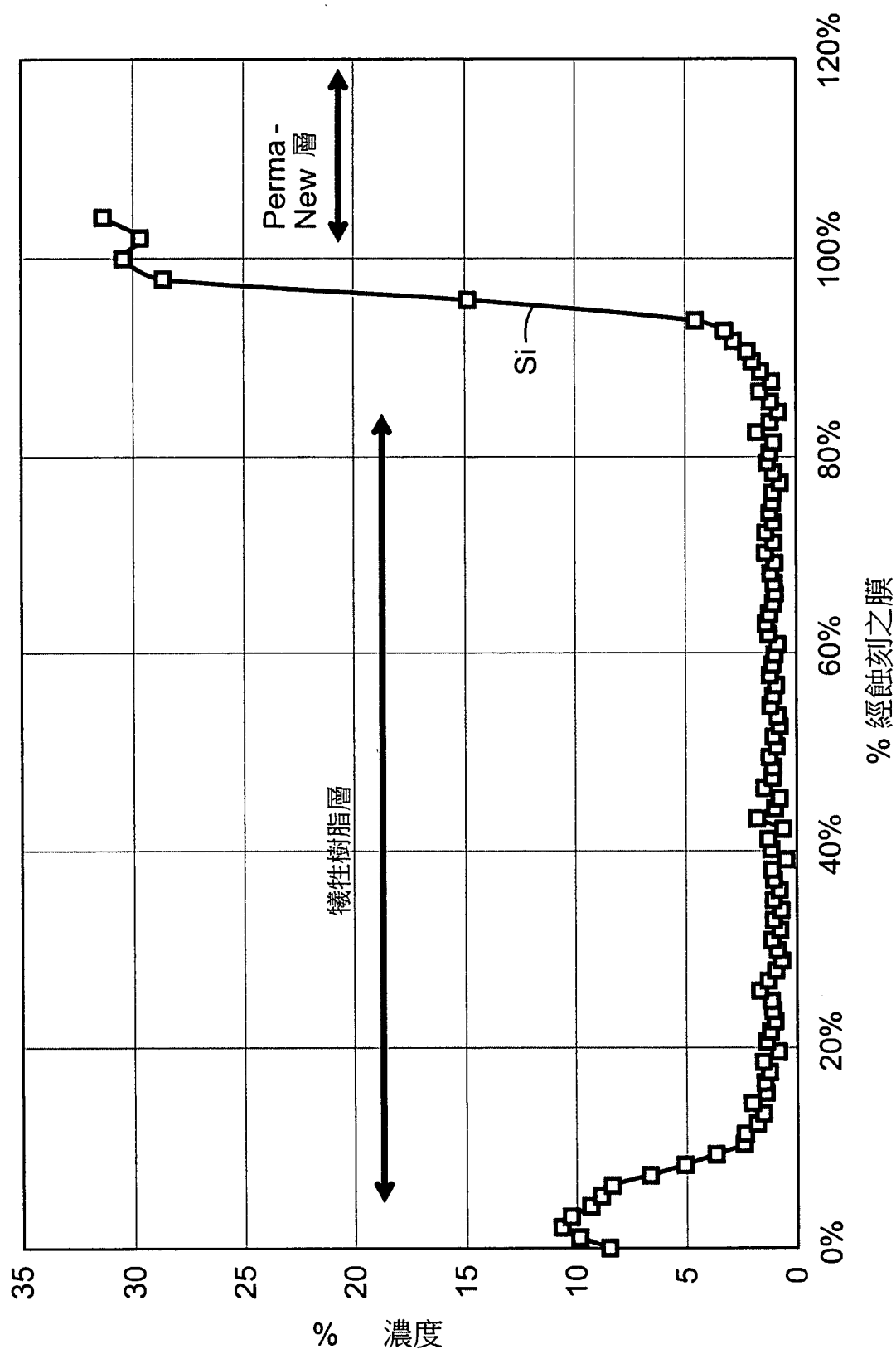


圖15

