

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B41M 5/38

B41M 3/00 H05B 33/10

H01L 21/48



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00818681.2

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1191175C

[22] 申请日 2000.3.24 [21] 申请号 00818681.2

[30] 优先权

[32] 1999.11.30 [33] US [31] 09/451,984

[86] 国际申请 PCT/US2000/007958 2000.3.24

[87] 国际公布 WO2001/039986 英 2001.6.7

[85] 进入国家阶段日期 2002.7.29

[71] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 M·K·德比 M·B·沃尔克

审查员 梁 鹏

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

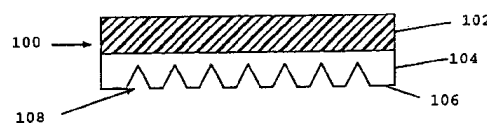
代理人 余 岚

权利要求书 3 页 说明书 21 页 附图 7 页

[54] 发明名称 热转印元件、由其形成的制品以及它们的制备方法

[57] 摘要

用热转印元件可以形成具有一个其表面界定着微结构特征的部件的制品。一个合适例子的热转印元件包括一层微结构层，其表面界定着在该微结构层上的微结构特征。热转印元件的结构和排列使微结构层的至少一部分能转印到受体上，同时基本上保持该转印部分的微结构特征。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种热转印元件，它包括：
基材；
5 微结构层，其一个表面界定着该微结构层上的微结构特征；
其特征在于：
该热转印元件的结构和排列使微结构层的至少一部分能转印到受体上，同时基本上保持该转印部分的微结构特征。
2. 如权利要求 1 所述的热转印元件，其特征在于所述微结构特征是纳米结构特征。
10
3. 如权利要求 1-2 中任一项所述的热转印元件，其特征在于所述界定微结构特征的表面包括界定多个第一微结构特征和多个第二微结构特征的表面，所述第二微结构特征位于所述第一微结构特征上。
4. 如权利要求 1 所述的热转印元件，其特征在于所述微结构层界定着多个当与电源结合时能用作电子发射体的微结构特征。
15
5. 如权利要求 1 所述的热转印元件，其特征在于提供了剥离层，以便从基材上剥离所述微结构层部分。
6. 如权利要求 1 所述的热转印元件，其特征在于提供包括微结构层的多层转印单元，该热转印元件的结构和排列使多层转印单元的至少一部分能转印到受体上。
20
7. 如权利要求 6 所述的热转印元件，其特征在于所述多层转印单元还包括剥离层。
8. 如权利要求 7 所述的热转印元件，其特征在于所述剥离层的一个表面界定着微结构特征。
- 25 9. 如权利要求 8 所述的热转印元件，其特征在于所述微结构层邻近剥离层放置，其一个表面界定的微结构特征对应于剥离层的微结构特征。
10. 如权利要求 1 所述的热转印元件，其特征在于提供了粘合层，以便转印期间使所述微结构层部分与受体粘合。
11. 如权利要求 1 所述的热转印元件，其特征在于所述基材和所述微结构层之间有一层光热转换层。
30

12. 如权利要求 11 所述的热转印元件, 其特征在于所述光热转换层和所述微结构层之间有一层中间层。

13. 如权利要求 12 所述的热转印元件, 其特征在于所述中间层的一个表面界定着该中间层上的微结构特征。

5 14. 如权利要求 1 所述的热转印元件, 其特征在于所述热转印元件包括多层微结构层, 每层微结构层的一个表面界定着该微结构层上的微结构特征。

15. 一种制备制品的方法, 该方法包括以下步骤:

使受体基材与一热转印元件接触, 该热转印元件具有一层微结构层, 其一个表面界定着该微结构层上的微结构特征;

10 将微结构层的至少一部分选择性地转印到受体基材上, 同时基本上保持该转印部分的微结构特征。

16. 如权利要求 15 所述的方法, 其特征在于热转印元件还具有光热转换层, 将微结构层的至少一部分选择性地转印到受体基材上的步骤包括选择性地辐照该热转印元件的光热转换层以释放微结构层的至少一部分用来转印到受体上, 同时基本上保持该转印部分的微结构特征, 所述热转印元件还包括一层剥离层, 以便从光热转换层上释放所述微结构层部分。

17. 如权利要求 16 所述的方法, 其特征在于从转印到受体基材上的微结构层部分上除去剥离层。

18. 如权利要求 15-17 中任一项所述的方法, 其特征在于所述接触受体的步骤包括使受体与一热转印元件接触, 该热转印元件具有一层微结构层和一层粘合层, 所述微结构层的一个表面界定着其上的微结构特征, 所述粘合层有助于所述微结构层部分与受体基材粘合。

19. 如权利要求 18 所述的方法, 其特征在于从转印到受体上的微结构层部分上除去粘合层。

20. 如权利要求 15-17 中任一项所述的方法, 其特征在于所述接触受体的步骤包括使受体基材与一热转印元件接触, 该热转印元件具有一层微结构层, 其一个表面界定着该微结构层上的微结构特征, 将一层粘合层置于受体基材上以便选择性地转印所述微结构层部分。

21. 一种制品, 它包括:

30 基材;

微结构部件, 其一个表面界定着微结构层上的微结构特征, 该微结构部件

是从包含一微结构层的热转印元件上将该微结构层的至少一部分热转印至所述基材上而形成的。

22. 如权利要求 21 所述的制品, 其特征在于所述由微结构部件表面界定的微结构特征形成多个电子发射体。

5 23. 如权利要求 21-22 中任一项所述的制品, 其特征在于所述由微结构部件表面界定的微结构特征形成电子部件。

24. 一种制备热转印元件的方法, 该方法包括以下步骤:

提供一块基材;

10 形成一层微结构层, 其一个表面界定着多个在该微结构层上的微结构特征,

其特征在于:

将微结构层和基材相对放置, 以便选择性地将微结构层的至少一部分转印到受体上, 同时基本上保持该转印部分的微结构特征。

15 25. 如权利要求 24 所述的方法, 其特征在于在所述基材和所述微结构层之间形成光热转换层。

26. 如权利要求 25 所述的方法, 其特征在于在所述光热转换层和所述微结构层之间形成剥离层。

27. 如权利要求 26 所述的方法, 其特征在于在所述剥离层上形成微结构特征。

20 28. 如权利要求 27 所述的方法, 其特征在于所述形成微结构层的步骤包括在具有微结构特征的剥离层上放置一层, 产生邻近该剥离层的微结构层。

29. 如权利要求 26 所述的方法, 其特征在于所述形成微结构层的步骤包括将微结构特征嵌入剥离层中。

25 30. 如权利要求 24-29 中任一项所述的方法, 其特征在于将粘合层放置在微结构层上, 以便所述微结构层部分转印到受体上。

热转印元件、由其形成的制品以及它们的制备方法

5 发明领域

本发明涉及用于对层进行热转印的方法和转印元件，以及由此形成的器件。本发明具体涉及用于将微结构层进行热转印的热转印元件和方法，以及由此形成的器件。

10 发明背景

在工业和消费领域(尤其是电子业)中，减小许多制品和器件的尺寸是总体趋势。此外，各种各样的制品和器件使用了经加工的表面。这些制品和器件通常需要微结构(在一些情况下是纳米结构)的表面、层或部件。例如，用于诸如平面显示器之类制品的场致发射器件可以用纳米结构的元件(例如纤维、须晶或棒)来形成，例如美国专利 5,726,524 中所述。纳米结构的元件还可用于例如催化

15 剂系统、化学传感器和生物吸收基材。微结构的表面和层可用于例如场致发光器件、显示器的场致发射阴极、具有毛细管通道的流体控制膜，生物分析和生物分子加工用器件，以及具有布线图案的电子组件和电路。

至少在有些情况下，在所需基材上形成这些微结构和纳米结构的元件、层、表面和部件不方便、经济上不可行或者困难。例如，在基材上很难以所需的图案形成场致发射器件的纳米结构元件。在基材上形成细小特征图案的已知技术包括，例如烧蚀或粘合剂剥离(adhesive lift-off)技术，用来除去微结构或纳米结构元件的一部分事先形成的层。然而，这些方法需要多个步骤，并会产生过多的

20 废料。

25

发明概述

本发明总体上涉及具有其表面界定着微结构特征(microstructured features)的一层的制品的形成，以及用于制造所述制品的热转印元件和方法。一个实施方式是这样一种热转印元件，它包括一层微结构层，其表面界定着在该微结构层上的微结构特征。热转印元件的结构和排列使微结构层的至少一部分能转印

30

到受体上，同时基本上保持该转印部分的微结构特征。热转印元件可包括一层或多层附加层，例如光热转换层、中间层、剥离层和粘合层。

另一个实施方式是制品的制备方法。使制品的受体基材与一热转印元件接触，该热转印元件具有一层微结构层，该微结构层的一个表面界定着在该微结构层上的微结构特征。然后，将微结构层的至少一部分选择性地转印到受体基材上，同时基本上保持该转印部分的微结构特征。可以选择性地采用加热元件或者对热转印元件的可任选光热转换层进行有选择性的照射，由此进行转印。

另一个实施方式是一种制品，它包括基材和微结构部件，该微结构部件的表面界定着微结构特征。该微结构部件是将热转印元件的微结构层的至少一部分热转印到基材上而形成的。

另一个实施方式是一种制备热转印元件的方法。将微结构层形成在一层基材上，可任选地形成在一层光热转换层上，所述微结构层的表面界定着该微结构层上的微结构特征。将微结构特征施加到微结构层上可以是在基材上形成具有微结构特征的层，也可以是在层形成之后对其表面进行改变。微结构层构成热转印元件的转印单元的至少一部分。

本发明的以上概述并非用来描述本发明的每个实例或每种实施方式。附图和以下的详细描述会更具体地说明这些实施方式。

附图的简要说明

通过以下对本发明各种实施方式的详细说明并结合附图能更加完整地理解本发明。

图 1 是本发明含有微结构层的热转印元件的一个实施方式的剖面图(在该图和以下各图中，为了清楚起见省略了一些交叉阴影线)；

图 2 是本发明含有微结构层的热转印元件第二个实施方式的剖面图；

图 3 是本发明含有微结构层的热转印元件第三个实施方式的剖面图；

图 4 是本发明含有微结构层的热转印元件第四个实施方式的剖面图；

图 5 是本发明含有微结构层的热转印元件第五个实施方式的剖面图；

图 6 是本发明含有微结构层的热转印元件第六个实施方式的剖面图；

图 7A 和 7B 是本发明形成热转印元件一种方法的剖面图；

图 8 是本发明含有微结构层的热转印元件第七个实施方式的剖面图；

图 9A 至 9C 是本发明形成热转印元件另一种方法的剖面图；

图 10A 至 10C 是根据本发明将具有微结构元件的热转印元件的一部分转印至受体的方法的剖面图；

图 11A 至 11C 是根据本发明将具有微结构元件的热转印元件的一部分转印至受体的第二种方法的剖面图；

5 图 12 是本发明热转印元件第八个实施方式的剖面图；

图 13 是本发明热转印元件第九个实施方式的剖面图。

尽管本发明可以有多种改变和变化，本发明由附图所例示并将在下面详细说明。然而，应该理解，本发明并不限于这些具体实施方式。相反，所有的变化、等同方案和替换方案均在本发明的精神和范围内。

10

较佳实施方案的详细说明

本发明被认为适用于形成具有其表面界定着微结构特征的一层的制品，以及用来制备该制品的热转印元件和方法。本发明具体是针对由热转印其表面界定着微结构特征的微结构层而形成的制品，以及用来制备该制品的热转印元件
15 和方法。通过对以下实施方式的讨论能理解本发明的各方面，尽管本发明并不局限于此。

术语“微结构特征”指具有至少一维(例如高度、长度、宽度或直径)小于 1 毫米的表面特征。微结构特征是有目的地施加到微结构层上的，而不包括在微结构层材料中无意形成的特征，例如划痕、凹痕和缺陷。向微结构层上施加微
20 结构特征包括但不限于如下形成微结构特征：a) 改变原有层的表面，形成微结构特征；b) 在已经具有微结构特征的表面上沉积一层。根据本发明，可形成在至少一维上不超过 100 微米或 10 微米的微结构特征。

术语“微结构层”指具有界定微结构特征的表面的层。

术语“微结构元件”指表面上的单个微结构特征，包括从表面的相邻部分
25 延伸的特征。

术语“纳米结构特征”指具有至少在一维上(例如高度、长度、宽度或直径)小于 1 微米的表面特征。纳米结构特征包括在术语“微结构特征”定义的范围内。

术语“纳米结构层”指具有界定纳米结构特征的表面的层。纳米结构层包
30 括在术语“微结构层”定义的范围内。

术语“纳米结构元件”指表面上的单个纳米结构特征，包括从表面的相邻

部分延伸的特征。

热转印元件通常包括至少一个供体基材和具有至少一层微结构层的转印单元。操作时，转印单元的一部分(包括微结构层的一部分)从热转印元件和供体基材转印到受体上。图 1 示出了热转印元件 100，它具有供体基材 102 和微结构层 104，微结构层具有界定微结构特征 108 的表面 106。该热转印元件还可包括其它层，例如：光热转换(LTHC)层、中间层、剥离层和粘合层。这些层都将在下文详细讨论，其中任一层都能用多种技术进行沉积。对恰当技术的选择至少部分取决于层中所用材料的性质。形成层的恰当技术包括例如化学和物理气相沉积、溅射、旋涂、辊涂和其它涂膜方法。

10

供体基材和可任选的底涂层

供体基材为热转印元件的层提供载体。热转印元件的供体基材可以是聚合物膜。一种合适类型的聚合物膜是聚酯膜，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯膜。但是，可使用其它对特定用途具有足够的包括在特定波长下高透光性的光学性能(在使用光进行加热和转印的情况下)、以及足够机械稳定性和热稳定性的膜。至少在某些情况下，供体基材是平的，以便形成均匀的涂层。供体基材通常还选自在热转印元件中任何层(例如光热转换(LTHC)层)被加热时仍保持稳定的材料。供体基材的适合厚度例如为 0.025-0.15mm，较好为 0.05-0.1mm，尽管可根据需要使用更厚或更薄的供体基材。

通常，选择用于形成供体基材和热转印元件其它层(特别是 LTHC 层)的材料，以改进这些层和供体基材之间的粘合。可使用任选的底涂层，以提高随后层涂覆时的均匀性并增加热转印元件的所述其它层和供体基材之间的层间粘合强度。具有底涂层的基材的一个合适的例子是购自 Teijin Ltd. (日本大阪，产品号 HPE100)的基材。

25

转印单元和微结构层

热转印元件包括一个转印单元，它具有一层或多层，其部分是要转印到受体上的。转印单元包括至少一层微结构层。此外，转印单元还包括要转印的其它层。

30

微结构层

微结构层具有至少一个界定微结构特征的表面。在一些实施方式中，该微结构层包括界定纳米结构特征的一个表面，因而被称作“纳米结构层”。将热转印单元的一部分进行热转印，需要按照所需的图案将热转印单元的一部分转印到受体上。这包括将微结构层的一部分转印到受体上，同时较好是基本上保持被转印的微结构层部分的微结构特征。

热转印元件可用来形成各种各样的制品和器件，包括例如具有布线图案的电路和部件、微电极、场致发光器件、场致发射阴极、半导体器件、光学器件和微机械器件。热转印元件的一个具体用途是形成微结构(或者较好是纳米结构)的部件，例如须晶、纤维、圆锥体、棱锥体或棒，这些部件可用于例如场致发射显示器、化学和生物传感器、催化剂基材和生物吸收基材。

微结构层的微结构特征可用各种各样的技术来形成，包括例如：激光形成图案、光刻、机械加工、压花、印刷、注射或其它模塑技术。可以在单种材料中形成图案，或者微结构层可以用两种或多种不同的材料(例如不同的材料条)形成图案。图 7A 和 7B 说明了一种形成微结构层的具体技术。在该技术中提供一种热转印元件 200 (如图 7A 所示)，该元件包括供体基材 202，光热转换层 204 和无结构的层 206，尽管还可使用层的其它组合。无结构层 206 的材料可以对其形成图案、模塑、压花或者以其它方式加以改变，将微结构特征施加到其上面。例如，无结构层 206 可以是热塑性材料或热固性材料。

微结构工具 208 可用来将微结构特征施加到无结构层 206 上。微结构工具 208 可用来在无结构层上压花、模塑、压印、模压、压凹痕或以其它方式施加微结构特征 210，从而产生微结构层 207，如图 7B 所示。可任选地加热或以其它方式处理无结构层 206，以便微结构特征的形成。在一些实施方式中，用可固化材料形成微结构层，在形成微结构特征后对可固化材料加以固化以保持这些特征。

在另一种制备微结构层的方法中，如图 5 所示，在第一层微结构层 166 上形成第二层微结构层 168，由此将第一微结构层的微结构特征施加在第二微结构层上。如图所示，热转印元件 160 还包括供体基材 162 和光热转换层 164，然而层的其它组合也可使用。第二微结构层 168 可由多种材料(包括聚合物和金属)用多种方法(包括化学气相沉积、物理气相沉积、溅射、涂覆、电镀和无电镀敷)来形成。微结构层形成方法的另一个例子是单体气相沉积，由气相沉积的

单体现场聚合产生聚合物，例如描述于美国专利申请 09/259,487 和 09/259,100 以及美国专利 5,395,644; 5,097,800; 4,954,371 和 4,842,893。第二微结构层 168 可以是保形层(如图 5 所示)，或者第二微结构层 168 也可以填充第一微结构层 166 的微结构特征，其与微结构特征相背的表面是光滑或粗糙的表面。

- 5 在一些例子中，第二微结构层 168 是转印单元的主要层。第一微结构层 166 可以作为模具、框架、模型或模板用来制造第二微结构层 168 的微结构特征。一个例子是转印第二微结构层 168 的一部分，而第一微结构层 166 的相关部分用作剥离层。所述第一微结构层 166 的相关部分可以与第二微结构层 168 的所述部分一起转印，或者在一些实施方式中不与其一起转印。即使所述第一微结构层 166 的相关部分被转印，也可以根据需要除去该部分，例如通过加热来升华、蒸发、液化、分解或解聚第一微结构层 166 的被转印部分。

图 9A 至 9C 示出形成图 8 所示热转印元件 300 的另一种技术。图 8 所示的热转印元件 300 包括供体基材 302、光热转换层 304、剥离层 306、表面上具有微结构特征 310 的微结构层 308，以及粘合层 314。可以理解，用层的其它组合可以形成其它热转印元件，例如不含粘合层或光热转换层的热转印元件。

先提供具有供体基材 302、光热转换层 304 和剥离层 306 的膜 320，如图 9A 所示。另行提供具有微结构层 308 和可任选的剥离衬垫 312 的微结构膜 322，所述微结构层的表面上有微结构特征 310。

- 剥离层 306 通常用诸如热塑性聚合物或热固性聚合物之类的材料制成，在 20 这些材料中可以压印、压按、植入、插入或以其它方式嵌入微结构层 308 的微结构特征 310，如图 9B 所示。微结构层 308 的微结构特征 310 可以用多种技术嵌入剥离层 306，这些技术例如包括手工或机械地将微结构层压入剥离层中。将微结构特征 310 嵌入剥离层 306 之后，除去剥离衬垫 312。可任选地在所述微结构层 308 上形成粘合层 314，如图 9C 所示及下文所述。

- 25 这一技术可以有多种方面的变化。例如，微结构特征可以嵌入剥离层以外的其它层中。该层可以在热转印元件中具有另一种功能，或者该层可只用作嵌入微结构特征的一层。此外，热转印单元可加以变化，可以包括任一层下述附加层和/或不包括光热转换层、剥离层和/或粘合层。

30 纳米结构元件的例子

图 9A 至 9C 所示技术中可用的合适的微结构特征是微结构或纳米结构的元

件，例如美国专利 4,821,352; 5,039,561; 5,336,558; 5,709,943; 5,338,430; 5,238,729 和 5,726,524 中所述的元件。这些纳米结构元件的形成方法是：在基材上就有机材料的蒸气沉积成连续或不连续的一薄层，然后使沉积的有机层在真空中退火，退火的时间和温度足以引起该沉积的有机层发生物理变化，形成

5 纳米结构元件。

合适的有机材料包括例如：热塑性聚合物，如醇酸、蜜胺、脲甲醛、邻苯二甲酸二烯丙酯、环氧化物、酚类、聚酯和硅氧烷聚合物；热固性聚合物，如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、缩醛、丙烯酸类聚合物、纤维素、乙烯-乙酸乙烯酯、碳氟化合物、尼龙聚对亚苯基二甲基(nylon parylene)、酚盐、异质同晶聚合物、

10 聚丙烯、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚酯、聚苯醚、聚苯乙烯、聚砒和乙烯基聚合物；和有机金属化合物，例如二(η^5 -环戊二烯基)合铁(II)、五羰铁、五羰钌、五羰钨、六羰铬、六羰钼、六羰钨和氯化三(三苯膦)铑。其它适用的有机材料是以人字构型结晶的材料，包括多核芳香烃和杂环芳族化合物。合适的优选有机材料包括萘、菲、蒽、蒽、蒽、蒽、蒽、酞菁、卟啉、卟啉、卟啉

15 和蝶呤。一种优选的有机材料是 N,N'-二(3,5-二甲苯基)蒽-3,4,9,10-二(二羧酰胺)，购自 American Hoechst Corp., Somerset, NJ，商品名为"C.I. Pigment Red 149"，被称作“蒽红”。

纳米结构元件较好是具有均匀的长度和形状，并沿其主要轴具有均匀的横截面尺寸。一个例子是可以形成长度约为 50 微米或更小的纳米结构元件。在

20 一些例子中，每个纳米结构元件的长度在约 0.1-5 微米的范围内，可以在 0.1-3 微米的范围内。可以形成平均截面尺寸约为 1 微米或更小的纳米结构元件。在一些例子中，截面尺寸在 0.01-0.5 微米的范围内，可以在 0.03-0.3 微米的范围内。

使用这个方法可以形成区域个数密度约为每平方厘米 10^7 至 10^{11} 个微结构

25 体的纳米结构元件。在一些实施方式中，纳米结构元件所具有的区域个数密度约为每平方厘米 10^8 至 10^{10} 个微结构体。各个纳米结构元件可以为单晶或多晶，但不是非晶的。由于微结构体的结晶性质和均匀取向，微结构层可以具有高度的各向异性。

纳米结构元件可具有各种各样的取向，可以是直的和弯曲的形状(例如须、

30 棒、圆锥体、棱锥体、球、圆柱体等，这些形状可以是扭曲、弯曲或直的)，任一层可包括取向和形状上的组合。纳米结构元件的取向会受到沉积有机层过程

中的基材温度、沉积速率和沉积角度的影响。若沉积有机材料时基材温度足够高(即高于临界基材温度,该温度在现有技术中是有机材料沸点($^{\circ}\text{K}$)的 $1/3$),则沉积的有机材料在沉积后或者在随后退火后会形成无规取向的纳米结构元件。若沉积时的基材温度较低(即低于临界基材温度),则沉积的有机材料在退火后

5 往往会形成均匀取向的纳米结构元件。例如,若需要含有茈红的均匀取向的纳米结构元件,则沉积茈红时的基材温度优选约为 $0-30^{\circ}\text{C}$ 。一些随后的保形涂覆方法(如 DC 磁控溅射和阴极弧真空法)产生曲线形的微结构。

在退火步骤中,在真空中加热其上涂覆了有机层的基材,加热时间和加热温度足够使涂覆的有机层发生物理变化,让有机层渐渐形成微结构层,该微结构层具有密集排列的不连续的取向单晶或多晶纳米结构元件。若沉积时基材温度

10 足够低,则纳米结构元件的均匀取向是退火过程的典型结果。在退火步骤之前将经涂覆的基材暴露于空气中未发现对随后的微结构形成有不利影响。

例如,若涂覆的有机材料是茈红或铜酞菁,则退火优选在真空(即小于约 1×10^{-3} 托)中于约 $160-270^{\circ}\text{C}$ 进行。将原来的有机层转变成微结构层所需的退火

15 时间取决于退火温度。一般来说,大约 10 分钟至 6 小时的退火时间就足够了。退火时间优选约为 20 分钟至 4 小时。此外,对于茈红,将所有原来的有机层转变成微结构层但不发生升华的最佳退火温度,被发现随沉积层的厚度而变化。一般来说,原来有机层的厚度为 $0.05-0.15$ 微米,则退火温度在 $245-270^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

20 制备微结构层的其它方法是本领域中已知的。例如,制备有机微结构层的多种方法揭示于 Materials Science and Engineering, A 158 (1992), 第 1-6 页; J. Vac. Sci. Technol. A, 5, (4), 七月/八月, 1987, 第 1914-16 页; J. Vac. Sci. Technol. A6, (3), 五月/八月, 1988, 第 1907-11 页; Thin Solid Films, 186, 1990, 第 327-47 页; J. Mat. Sci., 25, 1990, 第 5257-68 页; 在德国伍兹伯格举行的第五届快速淬

25 火金属国际研讨会(1984年9月3-7日)的会议论文集 Rapidly Quenched Metals, S. Steeb 等编辑, Elsevier Science Publishers B.V. New York, (1985), 第 1117-24 页; Photo, Sci. and Eng. 24, (4), 七月/八月, 1980, 第 211-16 页; 以及美国专利 4,568,598 和 4,340,276。以无机物为基的须晶微结构层的制备方法揭示于例如 J. Vac. Sci. Tech. A, 1, (3), 七月/九月, 第 1398-1402 页以及美国专利 3,969,545;

30 美国专利 4,252,865、4,396,643、4,148,294、4,252,843、4,155,781、4,209,008 和 5,138,220。

可用于制备纳米结构元件的无机材料包括例如：碳、类金刚石碳、陶瓷(如金属或非金属的氧化物，如氧化铝、二氧化硅、氧化铁和氧化铜；金属或非金属氮化物，如氮化硅和氮化钛；金属或非金属碳化物，如碳化硅；金属或非金属硼化物，如硼化钛)；金属或非金属硫化物，如硫化镉和硫化锌；金属硅化物，如硅化镁、硅化钙和硅化铁；金属(如贵金属，如金、银、铂、钨、铀、钽、钼、钨及其组合；过渡金属，如钨、钒、铬、锰、钴、镍、铜、钨及其组合；低熔点金属，如铋、铅、铟、镱、锡、锌和铝；高熔点金属，如钨、铌、钽、钼及其组合)；半导体材料(如金刚石、锗、硒、砷、硅、碲、砷化镓、锑化镓、磷化镓、锑化铝、锑化铟、氧化铟锡、锑化锌、磷化铟、砷化铝镓、碲化锌及其组合)。

在一些实施方式中，纳米结构元件(如须晶或纤维)上再涂覆一层或多层保形涂料。施涂的保形涂料可用作功能层提供所需的电子性能(导电性和电子功函数)以及其它性能，如热性能、光学性能(如产生烧蚀的光吸收)、机械性能(如增强含微结构体的微结构层)、化学性能(如提供保护层)和低蒸气压性能。保形涂料可以是无机材料、有机材料或聚合物材料。可用的无机和有机的保形涂料例如包括上文描述微结构时所述的材料。适用的有机材料还包括例如：传导性聚合物(如聚乙炔)、由聚对苯二亚甲基衍生得到的聚合物，以及能够形成自组装层的材料。一个例子是合适的保形涂层的厚度约在 0.2-50 nm 的范围内。

保形涂料可以用常规技术沉积到微结构层上，这些技术包括例如美国专利 4,812,352 和 5,039,561 中所揭示的。一般来说，不至于因机械力扰动微结构层的任何方法均可用来沉积保形涂层。恰当的方法包括例如：气相沉积(如真空蒸发、溅射涂覆、化学气相沉积和单体气相沉积)、溶液涂覆或分散液涂覆(如浸涂、喷涂、旋涂、浇涂(即将液体浇到一表面上使液体从微结构层上流过，然后除去溶剂))、浸渍涂覆(就是将微结构层浸入溶液中，浸渍时间足以使微结构层吸附溶液中的分子，或者分散液中的胶体颗粒或其它颗粒)、电镀或无电镀敷。沉积保形涂层优选是使用气相沉积法，例如离子溅射沉积、阴极弧沉积、蒸气凝聚、真空升华、物理蒸气传输、化学蒸气传输和金属有机物的化学气相沉积。

多重微结构

图 12 示出热转印元件 610 的另一个实施方式。该热转印元件包括供体基材 612、光热转换层 614 和微结构层 616。微结构层 616 的一个表面界定着第

一套微结构特征 618 和第二套微结构特征 620。还可使用另外的层和层结构，以及另外的几套微结构特征。

第二套微结构特征 620 形成在第一套微结构特征 618 的上面或上方。或者，第一套和第二套微结构特征可以不重叠或仅有部分重叠地形成。第一套和第二套微结构特征(和任何另外几套的微结构特征)可用来形成结构，转印的就是这些特征的组合。例如，图 9A 至 9C 所示的微结构特征可以进一步用第二套微结构特征来形成图案。

多重微结构层转印单元

图 13 示出热转印元件 710 的另一个实施方式。该热转印元件包括供体基材 712、光热转换层 714 和含至少两层微结构层 716、718 的转印单元。如本文所述，还可使用另外一些层或层结构。

如图 13 所示，两层(或更多层)微结构层 716、718 的微结构特征可以相同。各层的微结构特征也可以不同。在另一个实施方式中，微结构层之间可以被一个中间层 720 隔开。在一些实施方式中，两层或多层微结构层和任何中间层，以及热转印单元的其它层可用来形成多层器件(例如多层的电子器件或光学器件，如有机场致发光器件或晶体管)的部分或全部。

光热转换(LTHC)层

辐照引发的热转印，通常在热转印元件中加入光热转换(LTHC)层，以便将来自光发射源的光能输入到热转印元件中。图 2 示出热转印元件 110 的一个实施方式，该热转印元件包括供体基材 112、光热转换层 114 和微结构层 116。也可形成包含 LTHC 层的热转印元件其它结构。

LTHC 层通常包含辐照吸收剂，它吸收入射的辐射(如激光)并将至少一部分入射的辐射转换成热量，使得微结构层由热转印元件转印到受体上。在一些实施方式中，不使用单独的 LTHC 层，而是将辐射吸收剂置于热转印元件的另一层(如供体基材、剥离层或微结构层)中。在另一些实施方式中，热转印元件包括 LTHC 层，还包括位于热转印元件的一层或多层其它层(例如供体基材、剥离层或微结构层)中另一种或多种辐射吸收剂。在其它一些实施方式中，热转印元件不包括 LTHC 层，也不含有辐射吸收剂，而是用与热转印元件接触的加热元件来转印微结构层。

通常, LTHC 层(或其它层)中的辐射吸收剂吸收电磁光谱中红外、可见和/或紫外区的光线。辐射吸收剂通常能高度吸收选定的成象辐射, 只要该成象辐射波长处的光密度为 0.2-3, 较好为 0.5-2 即可。合适的辐射吸收材料包括例如: 染料(如可见光染料、紫外光染料、红外光染料、荧光染料和辐射偏振染料)、
5 颜料、金属、金属化合物、金属膜和其它合适的吸收材料。合适的辐射吸收剂的例子包括炭黑、金属氧化物和金属硫化物。一种合适的 LTHC 层的例子可包含颜料(如炭黑)和粘合剂(如有机聚合物)。另一种合适的 LTHC 层可包含金属或金属/金属氧化物形成的薄膜, 例如黑铝(即具有黑色外观的部分氧化的铝)。可利用例如阴极溅射和蒸发沉积技术形成金属膜或金属化合物膜。可使用粘合剂
10 和任何合适的干涂或湿涂技术形成颗粒涂层。

适合在 LTHC 层中用作辐射吸收剂的染料可以溶解在粘合剂材料中或至少部分分散在粘合剂材料中的颗粒形式存在。当使用分散的颗粒辐射吸收剂时, 至少在一些情况下粒度约为 10 微米或更小, 可为 1 微米或更小。合适的染料包括在光谱红外区吸收的染料。这种染料的例子可参见 Matsuoka, M.的“Infrared
15 Absorbing Materials (红外吸收材料)” Plenum Press, New York, 1990; Matsuoka, M.的 Absorption Spectra of Dyes for Diode Lasers (用于二极管激光器的染料的吸收光谱), Bunshin Publishing Co., Tokyo, 1990, 美国专利 4,722,583、4,833,124、4,912,083、4,942,141、4,948,776、4,948,778、4,950,639、4,940,640、4,952,552、5,023,229、5,024,990、5,156,938、5,286,604、5,340,699、5,351,617、5,360,694
20 和 5,401,607、欧洲专利 321,923 和 568,993 以及 Beilo, K.A.等的 J. Chem. Soc., Chem. Commun, 1993, 452-454(1993)。还可使用 Glendale Protective Technologies, Inc., Lakeland, Fla 以 CYASORB IR-99、IR-126 和 IR-165 出售的红外吸收剂。可根据各种因素, 例如在具体粘合剂和/或涂料溶剂中的溶解度、相容性以及吸收波长范围, 来选择具体的染料。

25 在 LTHC 层中还可使用颜料作为辐射吸收剂。合适的颜料的例子包括炭黑和石墨以及酞菁、二硫杂环戊二烯合镍(nickel dithiolenes)以及美国专利 5,166,024 和 5,351,617 所述的其它颜料。另外, 可使用基于铜或铬配合物的黑色偶氮颜料, 例如吡唑啉酮黄、联茴香胺红和镍偶氮黄。还可使用无机颜料, 包括例如: 金属(如铝、铋、锡、铟、锌、钛、铬、钼、钨、钴、铌、镍、钽、铂、铜、银、金、锆、铁、铅和碲)的氧化物和硫化物。还可使用金属的硼化物、
30 碳化物、氮化物、碳氮化物、青铜结构的氧化物以及结构上与青铜类有关的氧

化物(如 WO_2)。

可使用金属辐射吸收剂,可以是颗粒状的(如美国专利 4,252,671 所述),也可以是薄膜状的(如美国专利 5,256,506 所述)。合适的金属包括例如:铝、铋、锡、铟、碲和锌。

- 5 如上所述,颗粒状的辐射吸收剂可置于粘合剂中。辐射吸收剂在涂料中的重量百分数(计算重量百分数时不包括溶剂)一般为 1-30 重量%,较好为 3-20 重量%,最好为 5-15 重量%,它取决于 LTHC 中使用的具体辐射吸收剂和粘合剂。

适用于 LTHC 层中的合适粘合剂包括:成膜聚合物,例如酚醛树脂(如酚醛清漆树脂和可熔性酚醛树脂)、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇缩乙醛、聚偏二氯乙烯、聚丙烯酸酯、纤维素醚和酯、硝基纤维素和聚碳酸酯。合适的粘合剂包括已经聚合或交联或者可聚合或交联的单体、低聚物或聚合物。在一些实施方式中,粘合剂主要是由可交联的单体和/或低聚物与任选聚合物的涂料形成的。当粘合剂中使用聚合物时,粘合剂包含 1-50 重量%,较好 10-45 重量%聚合物(计算重量百分数时不包括溶剂)。

- 15 涂覆在供体基材上后,单体、低聚物和聚合物就交联形成 LTHC。在一些情况下,若 LTHC 层的交联度太低,则 LTHC 层会受热破坏和/或会使一部分 LTHC 层与微结构层一起转印到受体上。

至少在一些情况下,加入热塑性树脂(如聚合物)可改进 LTHC 层的性能(例如转印性能和/或涂覆性)。热塑性树脂被认为可改进 LTHC 层与供体基材的粘
20 合性。在一个实施方式中,粘合剂包含 25-50 重量%(计算重量百分数时不包括溶剂)热塑性树脂,较好包含 30-45 重量%热塑性树脂,尽管可使用更少量的热塑性树脂(例如 1-15 重量%)。通常选择热塑性树脂使其与粘合剂的其它材料相容(即形成单相组合物)。可使用溶解度参数来表示相容性,参见 Polymer Handbook, J.Brandrup 编辑,第 VII 519-557 页(1989)。至少在一些实施方式中,
25 选择溶解度参数为 $9-13(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$,较好为 $9.5-12(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的热塑性树脂用于粘合剂。合适热塑性树脂的例子包括:聚丙烯酸类、苯乙烯-丙烯酸类聚合物及树脂和聚乙烯醇缩丁醛。

- 可加入常规的涂料助剂(如表面活性剂和分散剂),这有助于涂覆操作。可使用本领域已知的各种涂覆方法将 LTHC 层涂覆在供体基材上。至少在一些情
30 况下,聚合物或有机的 LTHC 层,其涂覆厚度为 0.05-20 微米,较好为 0.5-10 微米,最好为 1-7 微米。至少在一些情况下,无机 LTHC 层的涂覆厚度为 0.001-10

微米，较好为 0.002-1 微米。

中间层

在热转印元件中，可使用任选的中间层以将转印层转印部分的损伤和污染降至最低，还可减小转印层转印部分的变形。中间层还会影响转印层与热转印元件其余部分的粘合性。图 3 示出热转印元件 120 的一个实施方式，该热转印元件包括供体基材 122、光热转换层 124、中间层 126 和微结构层 128。可形成包括中间层的其它热转印元件。在一些实施方式中，可以用例如微结构工具使中间层也具有微结构，使得微结构层可以形成在该中间层上。该实施方式中的中间层赋予随后形成的微结构层以微结构特征。

通常，中间层具有高的耐热性。较好是，在成象条件下中间层不会变形或化学分解，特别是以免使转印的图像失去功能的程度。在转印过程中，中间层与 LTHC 层通常保持接触，并且基本上不与转印单元(如微结构层和可任选的剥离层)一起转印。

合适的中间层包括例如：聚合物膜、金属层(例如蒸气沉积的金属层)、无机层(例如无机氧化物(如二氧化硅、氧化钛和其它金属氧化物)的溶胶-凝胶沉积层和蒸气沉积层)，和有机/无机复合层。适合作为中间层材料的有机材料包括热固性和热塑性材料。合适的热固性材料包括受热、辐照或化学处理会发生交联的树脂，包括但不限于：交联的或可交联的聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酯、环氧树脂和聚氨酯。可将热固性材料例如象热塑性前体那样涂覆在 LTHC 层上，随后交联成交联的中间层。

合适的热塑性材料包括例如：聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚氨酯、聚砒、聚酯和聚酰亚胺。这些热塑性有机材料可用常规的涂覆技术(例如溶剂涂覆、喷涂或挤涂)施涂。通常，适用于中间层的热塑性材料的玻璃化温度(T_g)为 25℃或更高，较好为 50℃或更高，更好为 100℃或更高，最好为 150℃或更高。对于成象辐射波长，中间层可以是透光的、吸光的、反射光的或某种程度上兼有这些特征。

适合作为中间层材料的无机材料包括例如：金属、金属氧化物、金属硫化物和无机碳涂层，它包括在对成象光波长是高度透光的或反射光的材料。可使用常规技术(例如真空溅射、真空蒸发或等离子体喷射沉积)将这些材料施加到光热转换层上。

中间层会带来许多好处。中间层可阻挡光热转换层材料发生转印。它还可调节转印单元达到的温度，从而可转印热不稳定的材料。中间层的存在还可改进转印材料的塑性记忆。

- 中间层可含有一些添加剂，包括例如光引发剂、表面活性剂、颜料、增塑剂
- 5 剂和涂覆助剂。中间层的厚度取决于众多因素，例如中间层的材料、LTHC 层的材料、转印层的材料、成象辐射的波长和热转印元件接受成象辐照的时间。聚合物中间层的厚度通常为 0.05-10 微米，较好约为 0.1-4 微米，更好为 0.5-3 微米，最好为 0.8-2 微米。无机中间层(例如金属和金属化合物中间层)的厚度通常为 0.005-10 微米，较好为 0.01-3 微米，更好约为 0.02-1 微米。

10

剥离层

- 在对热转印元件加热(例如用发光源或加热元件)时，任选的剥离层通常便于转印单元(如微结构层)从热转印元件的其余部分(如中间层和/或 LTHC 层)上剥离。至少在一些情况下，剥离层在受热前为转印层与热转印元件的其余部分
- 15 之间提供一定的粘合性。图 4 示出的热转印元件 140 包括供体基材 142、光热转换层 144、剥离层 146 和微结构层 148。还可使用层的其它组合。在另一些实施方式中，热转印元件中其它层中的一层可用作剥离层。例如，图 5 所示热转印元件 160 的第一微结构层 166 可用作剥离层。

- 合适的剥离层包括例如热塑性和热固性聚合物。合适的聚合物的例子包括
- 20 丙烯酸类聚合物、聚苯胺、聚噻吩、聚亚苯基亚乙烯基、聚乙炔和酚醛树脂(如酚醛清漆树脂和可熔性酚醛树脂)、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇缩乙醛、聚偏二氯乙烯、聚丙烯酸酯、纤维素醚和酯、硝基纤维素、环氧树脂和聚碳酸酯。适合作为剥离层的其它合适材料包括可升华的材料(如酞菁)，例如美国专利 5,747,217 所述的材料。

- 25 剥离层可以是转印单元 (包括微结构层)的一部分或者是不被转印的单独层。全部或部分剥离层可与转印单元一起转印。或者，当转印单元转印时，大部分或几乎全部剥离层均保留在供体基材上。在一些情况下，例如剥离层含有可升华材料时，可在转印过程中消除掉部分剥离层。在一些实施方式中，若一部分剥离层不与转印单元一起转印，用能够例如加热使其升华、蒸发、液化、
- 30 分解或解聚以除去其转印部分的材料制造剥离层。

粘合层

可任选的粘合层通常有助于部分转印单元(如微结构层)粘合到受体上,所述部分转印单元是在用例如发光源或加热元件加热热转印元件时发生转印的。

图6示出的热转印元件180包括供体基材182、光热转换层184、剥离层186、
5 微结构层188和粘合层190。还可使用层的其它组合。

合适的粘合层包括例如热塑性和热固性聚合物。合适的聚合物的例子包括丙烯酸类聚合物、聚苯胺、聚噻吩、聚亚苯基亚乙烯基、聚乙炔、酚醛树脂(如酚醛清漆树脂和可熔性酚醛树脂)、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇缩乙醛、聚偏二氯乙烯、聚丙烯酸酯、纤维素醚和酯、硝基纤维素、环氧
10 树脂、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯和其它可交联树脂。适合作为剥离层的其它合适材料包括可升华的材料(如酞菁),包括例如美国专利5,747,217所述的材料。

粘合层通常是转印单元(包括微结构层)的一部分。例如在一些情况下,当使用包含可升华材料的粘合层,在转印过程中一部分粘合层就会消失。在一些
15 实施方式中,用能够例如加热使其升华、蒸发、液化、分解或解聚以除去其转印部分的材料来制造粘合层。

热转印

可以对热转印元件的经选择部分进行定向加热。产生热量的方法可以用
20 加热元件(例如电阻加热元件),将辐射(如光束)转变成热,和/或向热转印元件的一层上施加电流来产生热量。在许多情况下,用来自例如灯或激光器的光进行热转印是有利的,因为通常可获得转印的准确性和精确性。可以例如选择光束的尺寸、光束的曝光图案、投射光束与热转印元件接触的时间和热转印元件的材料,来控制所转印图案(例如线条、圆、正方形或其它形状)的形状和尺
25 寸。

对于使用辐射(如光线)的热转印,本发明可使用各种辐射发射源。对于模拟技术(如透过掩模进行辐照),大功率光源(如氙闪光灯和激光器)是适用的。对于数码成象技术,特别有用的是红外、可见和紫外激光器。合适的激光器包括例如大功率($\geq 100\text{mW}$)的单模激光二极管、光纤耦合的激光二极管和二极管抽运
30 的固态激光器(如Nd:YAG和Nd:YLF)。激光照射的停留时间可例如约0.1-5微秒,激光能量密度可例如约 $0.01\text{-}1\text{ J/cm}^2$ 。

当在大的基材区域需要高的点放置准确度(例如对于高信息全色显示器用途)时,激光尤其适合作为辐照源。激光光源适合于大的刚性基材(例如 $1\text{m} \times 1\text{m} \times 1.1\text{mm}$ 的玻璃)和连续的或片状膜基材(例如 100 微米厚的聚酰亚胺片)。

可例如使用电阻热打印头或阵列,它具有简单的供体膜结构,没有 LTHC 层和辐射吸收剂。它尤其适用于较小的基材尺寸(例如任何方向上的尺寸均小于约 30cm)或用于较大的图案,如字母数字段显示所需的图案。

在成象过程中,热转印元件通常与受体紧密接触。至少在一些情况下,使用压力和真空使热转印元件保持与受体的紧密接触。随后使用辐射源以成象方式(例如用数码方式或透过掩模的模拟方式辐照)加热 LTHC 层(和/或含辐射吸收剂的其它层),按照图案将转印层由热转印元件转印至受体上形成图案。

或者,可使用加热元件(例如电阻加热元件)来转印转印单元。热转印元件与加热元件选择性地接触,使得按照图案热转印转印层的一部分。在另一个实施方式中,热转印元件可包括能将施加在该层中的电流转化成热量的层。

图 10A 至 10C 示出将微结构层 408 的一部分转印至受体 414 的一种方法。该方法按类似于图 8 的热转印元件来说明,但应该理解该方法也适用于其它热转印元件,包括图 1-6 所示的热转印元件在内。图 10A 所示的热转印元件 400 包括供体基材 402、光热转换层 404、剥离层 406、具有界定微结构特征 410 的表面的微结构层 408 和粘合层 412。让热转印元件 400 与受体 414 接触,按照所需图案用光线 416 辐照该热转印元件,使得微结构层 408 的一部分 418 和粘合层 412 以及可任选的一部分剥离层 406 转印至受体,如图 10B 所示。除去热转印元件的剩余部分。可任选地,剥离层 406 和/或粘合层 412 的转印部分可以用例如加热至使其升华、蒸发、液化、分解、解聚或能除去这些层的其它方式来去除,如图 10C 所示。留下微结构层的转印部分 420。

图 11A 至 11C 示出将微结构层 508 的一部分转印至受体 514 的另一种方法。该方法按类似于图 8 的热转印元件来说明,但应该理解该方法也适用于其它热转印元件,包括图 1-6 所示的热转印元件在内。该特定的热转印元件 500 包括供体基材 502、光热转换层 504、剥离层 506 和具有界定微结构特征 510 的表面的微结构层 508,如图 11A 所示。让热转印元件 500 与受体 514 接触。受体 514 上有粘合层 512。该粘合层 512 可形成图案,或者覆盖在受体 514 的全部或大部分范围上。粘合层 512 可以用标准涂覆方法涂覆到受体 514 上,粘合层 512 也可以用例如另一种热转印元件形成在受体 514 上。

按照所需图案,用光线 516 辐照热转印元件,使微结构层 508 的一部分 518 和可任选的剥离层 506 的一部分转印到受体上,如图 11B 所示。除去热转印元件的剩余部分。可任选地,剥离层 506 和/或粘合层 512 的转印部分可以用例如加热至使其升华、蒸发、液化、分解、解聚或能除去这些层的其它方式来去除, 5 如图 10C 所示。留下微结构层的转印部分 520。

通常是转印单元被转印到受体上,而热转印元件的其它层(例如任选的中间层和 LTHC 层)不会发生转印。存在任选的中间层可消除或减少 LTHC 层向受体的转印和/或减小转印层转印部分的变形。较好的是,在成象条件下,中间层与 LTHC 层之间的粘合性大于中间层与转印层之间的粘合性。在一些情况下, 10 可使用反射中间层来减少透过中间层的成象辐射量,并减少由于透射的辐射与转印层和/或受体之间相互作用而对转印层转印部分造成的损伤。在受体对成象辐射具有高吸收性时,这对于降低会产生的热损伤特别有益。

在激光照射过程中,宜将成象材料多次反射产生的干涉图案减至最少。这可采用多种方法。最常用的方法是如美国专利 5,089,372 所述,有效地使热转印元件的表面相对于入射辐照的波长而言粗糙化。这一点具有破坏入射辐照空间相干性的效果,从而使自干涉减至最小。另一种方法是在热转印元件中使用抗反射涂层。使用抗反射涂层是已知的,它由 $1/4$ 波长厚度的涂层(如氟化镁涂层)构成,如美国专利 5,171,650 所述。 15

可使用大的热转印元件,包括长宽尺寸为一米或超过一米的热转印元件。 20 操作时,激光器可以配以光栅或以其它方式在整个大热转印元件上移动,按照所需图案使激光器选择性地工作对热转印元件的部分区域辐射。激光器也可以不动,而热转印元件在激光器下方移动。

在一些情况下,依序使用两个或多个不同的热转印元件形成一个器件或结构物是必需、理想和/或方便的。这些热转印元件中每一个都包括转印单元, 25 以便向受体转印一层或多层。然后依次使用两个或多个热转印单元以沉积器件的一层或多层。

实施例

除非另外说明,化学试剂均购自 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, 30 WI)。

实施例 1

基材/LTHC/中间层元件的制备

以使用每直线厘米 381 个螺旋单元(150 螺旋单元/英寸)的微照相凹版辊的 CAG-150 型 Yasui Seiki Lab 涂覆机(Yasui Seiki Co., Bloomington, IN)将表 1 所示的 LTHC 涂料液涂覆在 0.1mm PET 基材上形成炭黑光热转换层。

表 1

LTHC 涂料液

组分	重量份
Raven™760 超炭黑颜料(购自 Columbian Chemicals, Atlanta, GA)	3.39
Butvar™ B-98(聚乙烯醇缩丁醛树脂, 购自 Monsanto, St.Louis, MO)	0.61
Joncryl™ 67(丙烯酸类树脂, 购自 S.C.Johnson & Son, Racine, WI)	1.81
Elvacite™2669(丙烯酸类树脂, 购自 ICI Arcylics, Wilmington, DE)	9.42
Disperbyk™161(分散助剂, 购自 Byk Chemie, Wallingford, CT)	0.3
FC-430™(含氟化合物表面活性剂, 购自美国 3M 公司)	0.012
Ebecryl™629 (环氧酚醛清漆丙烯酸酯, 购自 UCB Radcure, N. Augusta, SC)	14.13
Irgacure™369 (光致固化剂, 购自 Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY)	0.95
Irgacure™184 (光致固化剂, 购自 Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY)	0.14
丙二醇甲醚乙酸酯	16.78
1-甲氧基-2-丙醇	9.8
甲乙酮	42.66

将涂层在 40℃ 在线干燥, 并用装有 H-灯泡的 I600 型 Fusion Systems(400W/in)紫外固化系统以 6.1m/min 的速度进行紫外固化。干涂层的厚度约 3 微米。

使用 CAG-150 型 Yasui Seiki Lab 涂覆机(Yasui Seiki Co., Bloomington, IN)将表 2 所示的中间层涂料液转轮凹版涂覆在上述光热转换层的炭黑涂层上。将涂层在线干燥(40℃)并用装有 H-灯泡的 I600 型 Fusion Systems (600W/in)以

6.1m/min 的速度进行紫外固化。所得中间涂层的厚度约 1.7 微米。

表 2
中间层涂料液

组分	重量份
Butvar™ B-98	0.98
Joncryl™ 67	2.95
Sartomer™ SR351™ (三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 购自 Sartomer, Exton, PA)	15.75
Irgacure™ 369	1.38
Irgacure™ 184	0.2
1-甲氧基-2-丙醇	31.5
甲乙酮	47.24

5

实施例 2
纳米结构膜的制备

如美国专利 5,039,561 和 5,726,524 所述制备纳米结构膜。在一平方英尺(约 0.09m²)的敷金属聚酰亚胺片(Upilex-5, UBE Industries, Ltd., Tokyo, Japan)上真空涂覆约 1500 埃一种有机红色颜料 N,N'-二(3,5-二甲苯基)芘-3,4,9,10-二(二羧酰胺) (购自 American Hoechst Corp., Somerset, NJ, 商品名为"C.I. Pigment Red 149")。在 10⁻³ 托的真空中将该片材退火，将膜转变成不连续取向的结晶纳米结构特征的阵列。这些特征物的数量密度约为 30-40 个/平方微米。这些特征物的高度平均约为 1.5 微米，截面平均尺寸约为 0.05 微米或更小。然后蒸气沉积 4400 埃的铂，保形地外敷在这些纳米结构特征物上。

实施例 3
热转印元件的制备

在实施例 1 的基材/LTHC/中间层元件上涂覆一层丙烯酸类聚合物(Elvacite 2776, ICI Acrylics, St. Louis, MO)的热塑性剥离层。具体是用 10 重量%的丙烯酸类聚合物水溶液和#6 Mayer 棒施涂上该聚合物至厚度约 1 微米，然后干燥该聚合物。

将实施例 2 纳米结构膜的纳米结构特征嵌入上述热塑性剥离层中。为了嵌入该纳米结构特征，让纳米结构膜与热塑性剥离层接触，放置在 Carver 压机的两块加热的(75℃)压板之间，并施加 15-20 公吨/25 厘米²的压力约 1 分钟。然后在加压情况下冷却该组件。

- 5 从 Carver 压机中取出之后，剥离掉纳米结构膜的敷金属聚酰亚胺背衬，留下嵌入热塑性层中的纳米结构特征。然后用 5 重量%的 Elvacite 2776 聚合物水溶液和#6 Mayer 棒在纳米结构层上施涂约 0.5 微米的该聚合物，形成粘合层。再使该聚合物干燥。

10 实施例 4 纳米结构层的热转印

- 接着用实施例 3 的热转印元件将纳米结构层的一部分转印到一块玻璃受体上。激光转印系统包括 CW Nd:YAG 激光器、声光调幅器、准直和光束扩展光学器件、光隔离器、线性电流计和 f-θ扫描透镜。Nd:YAG 激光器以 TEM 00 模
- 15 式工作，产生 8.5 瓦的总功率。用高精度的线性电流计(Cambridge Technology Inc., Cambridge, MA)进行扫描。该激光器以 1/e² 的强度聚焦成 140 微米×150 微米尺寸的高斯光斑。采用 f-θ扫描透镜使该光斑在整个扫描宽度上保持恒定。激光光斑以 5.28 米/秒的速度扫描图象表面。结果均匀地转印了含有粘合层、纳米结构层和剥离层的一些 110 微米线条。

- 20 将受体连同转印的线条在氮气气氛中于 400℃烘烤，经过半小时的升温后保温最少半小时，除去转印的粘合层和剥离层。对所得转印的纳米结构层进行扫描电子显微镜观察，发现纳米结构特征被转印，并保持了其取向、空间分布和物理性能。

25 实施例 5 微结构层的热转印

- 如下制备第一热转印元件，在实施例 1 形成的基材/LTHC/中间层元件上涂覆一层厚 7.5 微米的 ElvaciteTM 2776 (丙烯酸类树脂，得自 ICI Acrylics, Wilmington, DE)的溶液，形成转印层，对于 80℃干燥约 3 分钟。再用具有微
- 30 结构的压花工具对其压花。该具有微结构的压花工具由一块实心金属以可变间距的水平和垂直凹槽的方形图案经金刚石加工制得。工具上的总体图案是栅格

图案，每个方形栅格部分具有不同的均匀的垂直和水平间距。用来切削出图案的金刚石具有 30° 的内角和 5.5 微米的尖端宽度。所有图案均切削至标称深度为 5.6 微米。水平和垂直方向的图案间距在 11.8-27 微米的范围内。压花后，在转印层的经压花表面上蒸气涂覆 100 埃铝。

- 5 第二热转印元件的制法如下：在按照实施例 1 形成的基材/LTHC/中间层元件上涂覆一层 2.5 微米厚的 98 重量% Elvacite™ 2776 (丙烯酸类树脂，得自 ICI Acrylics, Wilmington, DE)和 2 重量% Heloxy™ 67 (Shell Chemical co., Houston, TX)的溶液。对于 80℃干燥约 3 分钟。

10 然后，用第二热转印元件将粘合层转印到一块钠钙玻璃基材上。转印系统包括 CW Nd:YAG 激光器、声光调幅器、准直和光束扩展光学器件、光隔离器、线性电流计和 f-θ扫描透镜。Nd:YAG 激光器以 TEM 00 模式工作，产生 16 瓦的总功率。用高精度的线性电流计(Cambridge Technology Inc., Cambridge, MA)进行扫描。该激光器以 $1/e^2$ 的强度聚焦成 140 微米×150 微米尺寸的高斯光斑。采用 f-θ扫描透镜使该光斑在整个扫描宽度上保持恒定。激光光斑以 6.95 米/秒
15 的速度扫描图象表面。结果将含有 Elvacite 层的一些 86 微米线条均匀地转印到玻璃基材上。

20 然后，用第一热转印元件将其微结构层对准且重合地转印到用第二热转印元件形成的粘合层上。转印系统包括 CW Nd:YAG 激光器、声光调幅器、准直和光束扩展光学器件、光隔离器、线性电流计和 f-θ扫描透镜。Nd:YAG 激光器以 TEM 00 模式工作，产生 16 瓦的总功率。用高精度的线性电流计(Cambridge Technology Inc., Cambridge, MA)进行扫描。该激光器以 $1/e^2$ 的强度聚焦成 140 微米×150 微米尺寸的高斯光斑。采用 f-θ扫描透镜使该光斑在整个扫描宽度上保持恒定。激光光斑以 6.15 米/秒的速度扫描图象表面。结果，含有微结构层的一些 56 微米线条由第一热转印元件均匀地转印到玻璃基材的 Elvacite™ 层
25 上。将在玻璃基材上得到的结构在氮气中于 150℃烘烤 1.5 小时。在烘烤前后，被转印的微结构层均保持微结构特征。

不应认为本发明局限于上述这些具体实施例，应该理解本发明覆盖了权利要求书所述本发明的所有方面。本发明适用的各种改动、等同的方法以及多种结构在本发明所属领域的技术人员在阅读说明书之后均是显而易见的。

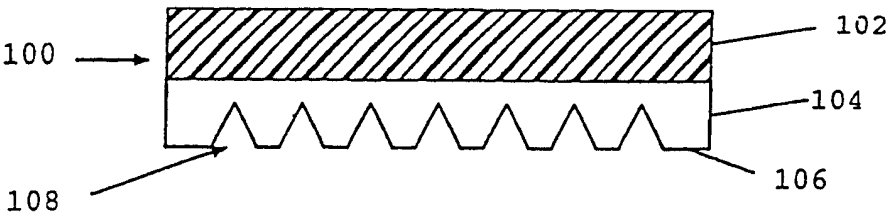


图 1

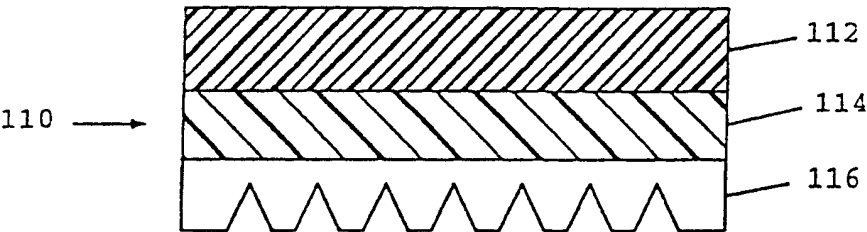


图 2

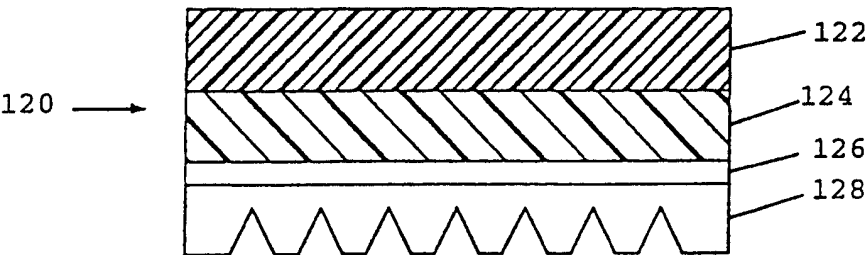


图 3

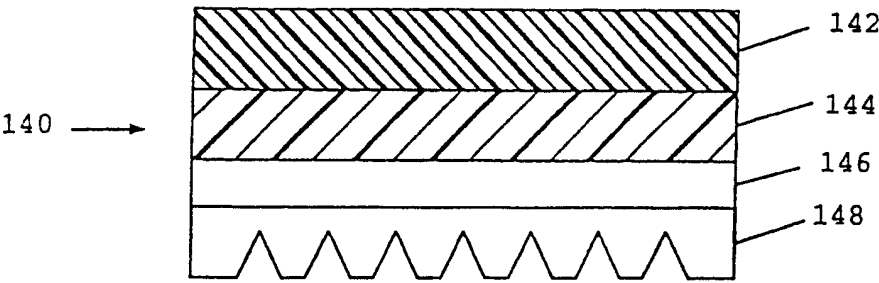


图 4

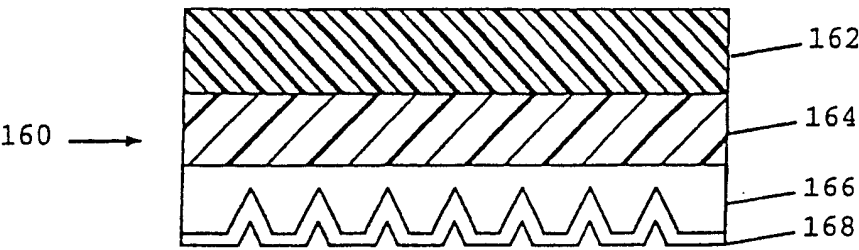


图 5

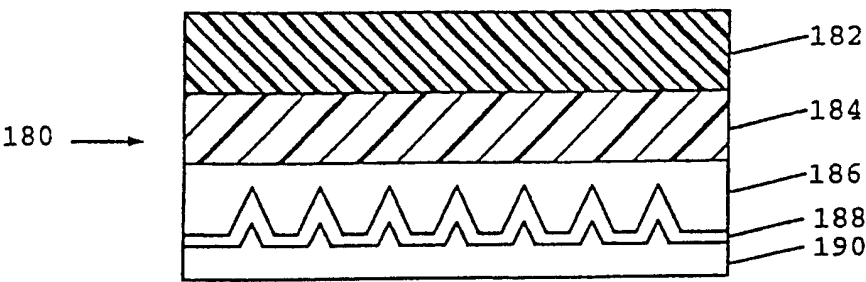


图 6

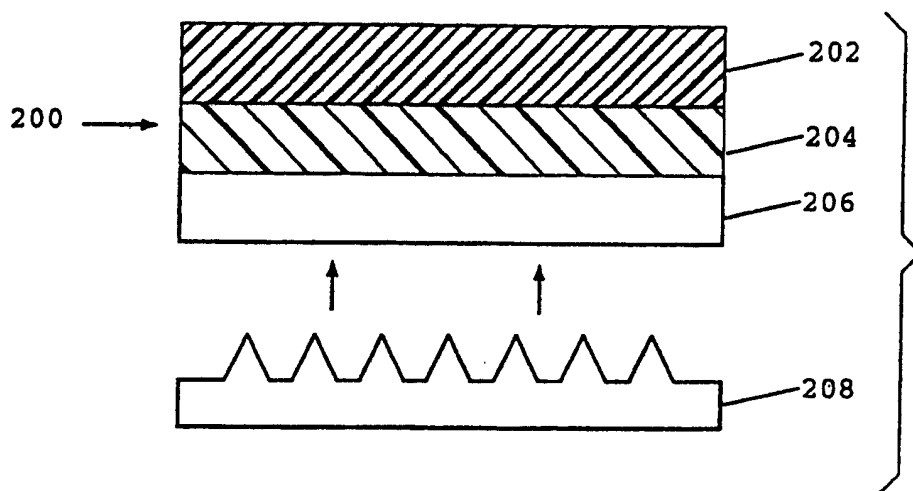


图 7A

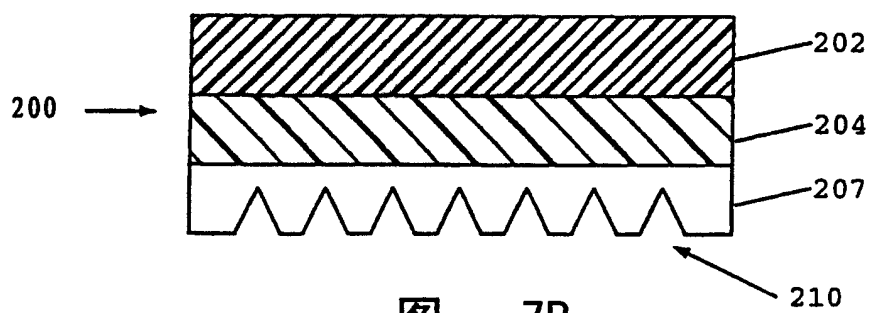


图 7B

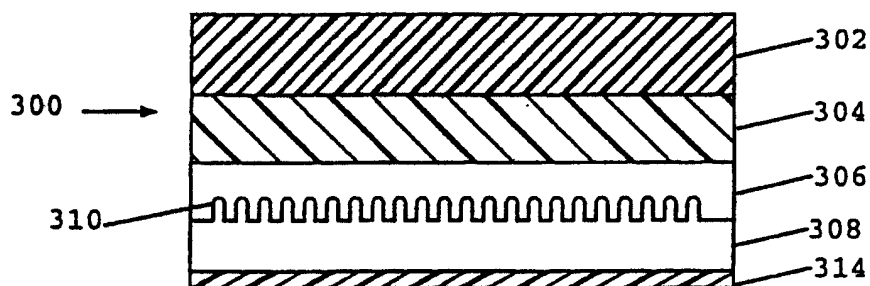


图 8

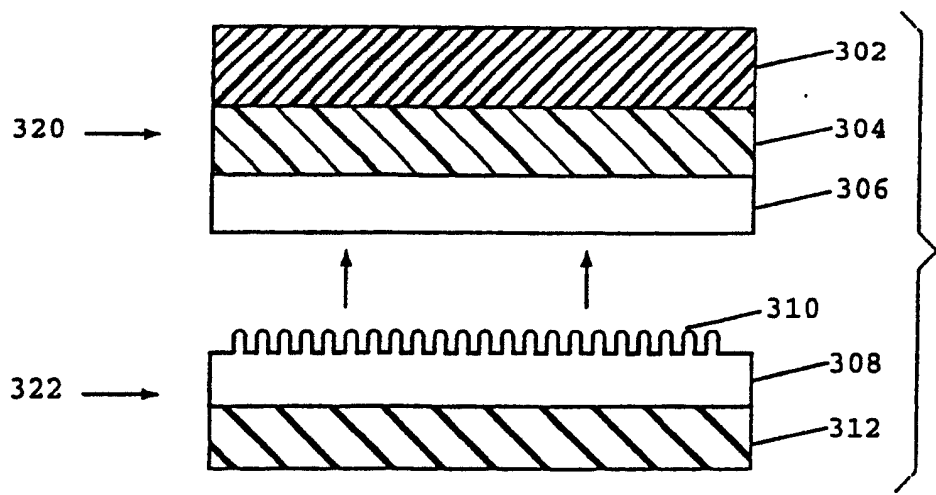


图 9A

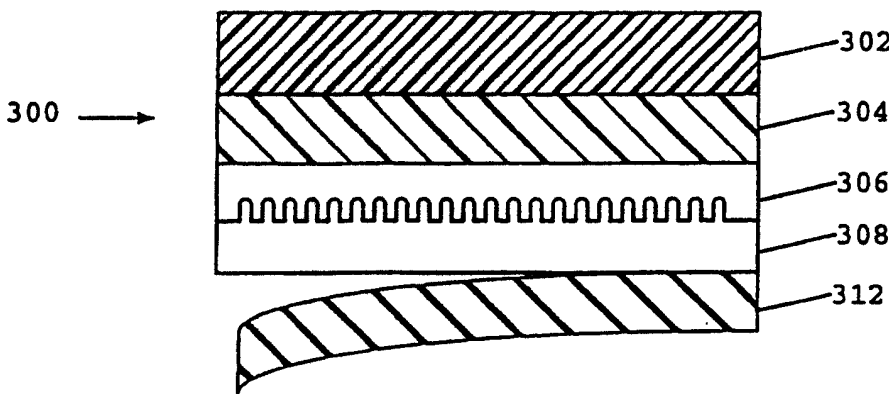


图 9B

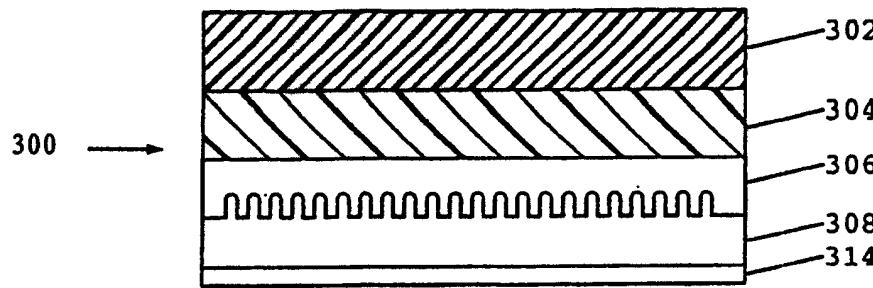


图 9C

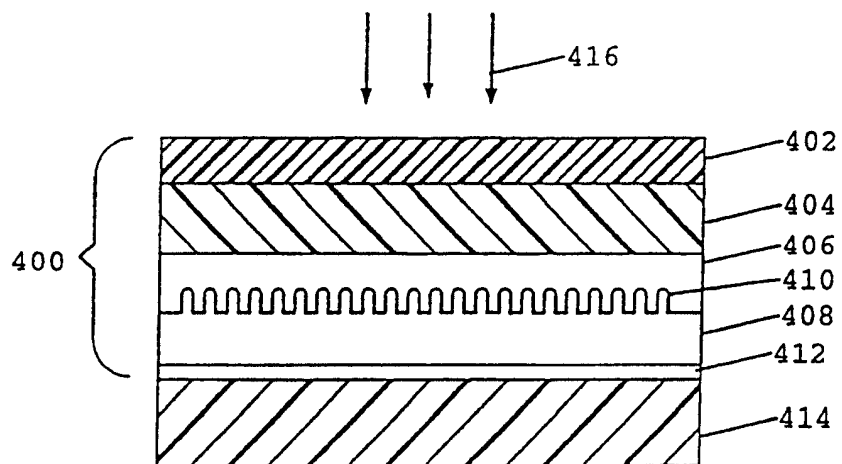


图 10A

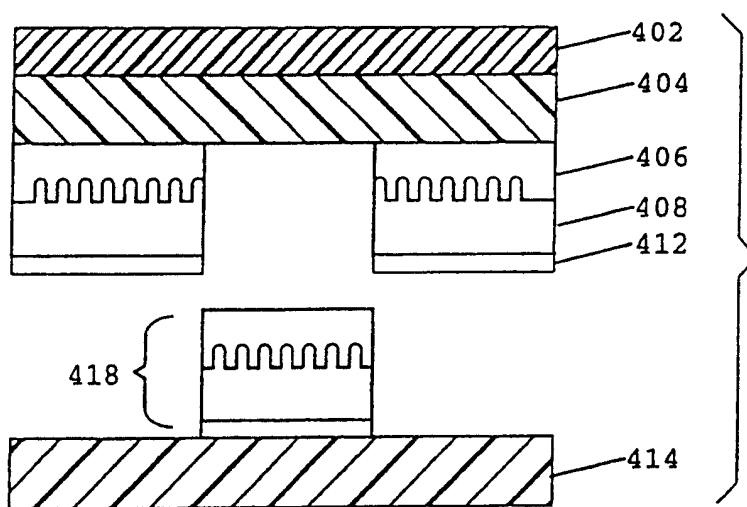


图 10B

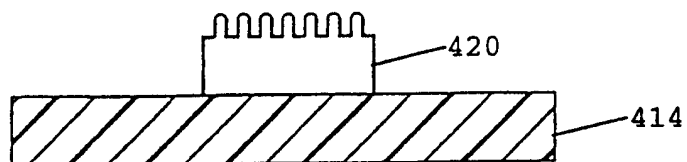


图 10C

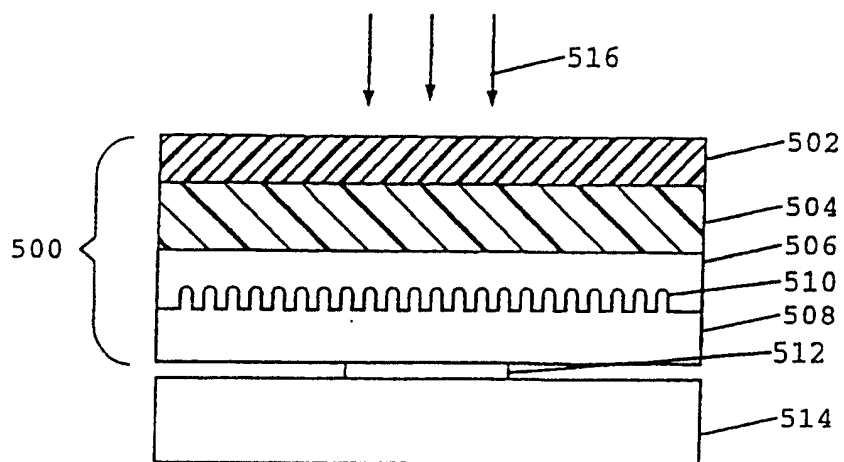


图 11A

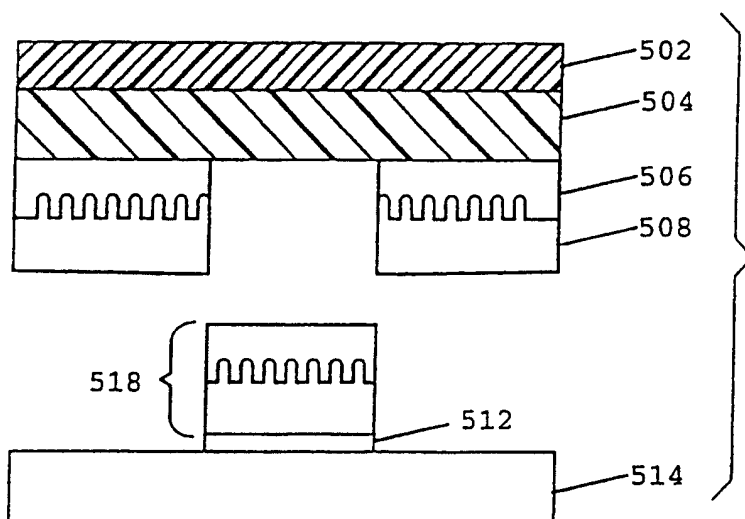


图 11B

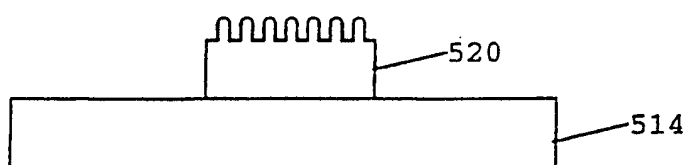


图 11C

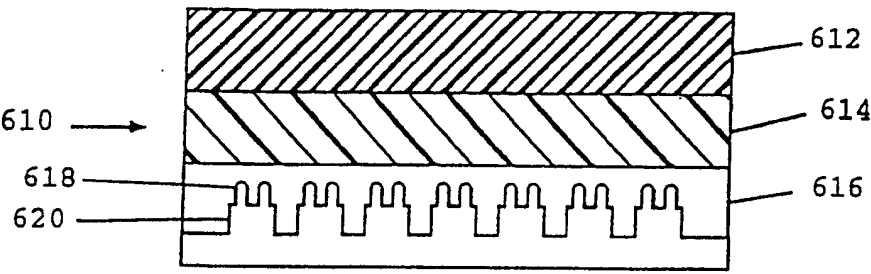


图 12

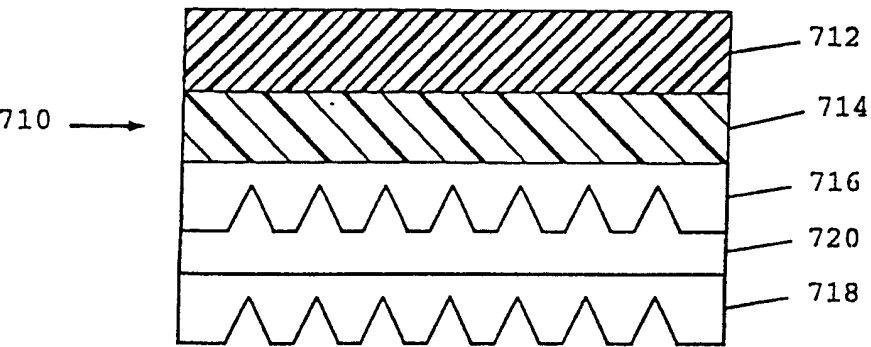


图 13