



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104471739 B

(45)授权公告日 2017.03.22

(21)申请号 201380037772.6

(22)申请日 2013.06.17

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104471739 A

(43)申请公布日 2015.03.25

(30)优先权数据

13/553,987 2012.07.20 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.01.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/046075 2013.06.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/014595 EN 2014.01.23

(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 马丁·B·沃克

米奇斯瓦夫·H·马祖雷克

谢尔盖·拉曼斯基

玛格丽特·M·沃格尔-马丁

维维安·W·琼斯

奥勒斯特·小本森

迈克尔·本顿·弗里

埃文·L·施瓦茨 兰迪·S·贝

格雷厄姆·M·克拉克

(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 丁业平 金小芳

(51)Int.Cl.

H01L 51/56(2006.01)

B32B 37/00(2006.01)

(56)对比文件

TW 200900245 A, 2009.01.01, 说明书第8页第21行—第9页第6行、第14页第5—17行, 附图1、8A—8C.

CN 100446192 C, 2008.12.22, 说明书第11页第9—24行, 附图6A—6F.

CN 101443691 A, 2009.05.27, 说明书第12页第10—21行.

CN 1191175 C, 2005.03.02, 全文.

US 2009/0322219 A1, 2009.12.31, 全文.

审查员 丁瑞平

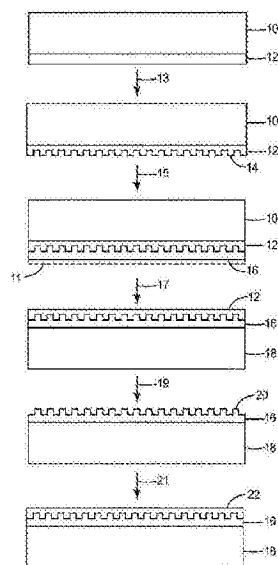
权利要求书1页 说明书19页 附图14页

(54)发明名称

结构化叠层转印膜和方法

(57)摘要

本发明公开了将结构化层转印到受体基板的叠层转印膜以及方法。所述转印膜包括具有可剥离表面的载体基板、被施加到所述载体基板的可剥离表面、并且具有非平面结构化表面的牺牲模板层以及被施加到所述牺牲模板层的非平面结构化表面的热稳定的回填层。所述牺牲模板层能够从所述回填层去除(诸如, 经由热解), 同时基本上完整地保留所述回填层的结构化表面。



1. 一种用于转印嵌入式结构化层的叠层转印膜,所述叠层转印膜包括:
载体基板,所述载体基板具有可剥离表面;
牺牲可剥离层,所述牺牲可剥离层具有施加到所述载体基板的可剥离表面的第一表面、并且具有与所述第一表面相对的第二表面;
顶层,所述顶层被施加到所述牺牲可剥离层的第二表面、并且在所述顶层的与所述牺牲可剥离层相背的一侧上具有非平面结构化表面;以及
回填层,所述回填层被施加到所述顶层的非平面结构化表面,从而在所述顶层与所述回填层之间形成结构化界面,
其中所述牺牲可剥离层能够从所述顶层去除,同时基本上完整地保留所述回填层和所述顶层。
2. 根据权利要求1所述的叠层转印膜,其中所述载体基板是热稳定的。
3. 根据权利要求1所述的叠层转印膜,其中所述回填层包括两种不同材料的双层。
4. 根据权利要求1所述的叠层转印膜,其中所述顶层具有比所述回填层更高的折射率。
5. 根据权利要求1所述的叠层转印膜,其中所述牺牲可剥离层包括脂族聚碳酸酯。

结构化叠层转印膜和方法

背景技术

[0001] 玻璃基板上的纳米结构和微观结构用于显示、照明和太阳能装置中的多种应用。在显示装置中,所述结构可用于光提取或光分布。在照明装置中,所述结构可用于光提取、光分布和装饰效果。在光伏器件中,所述结构可用于太阳能聚集和减反射。在大的玻璃基板上图案化或换句话说讲形成纳米结构和微观结构可能困难且成本效益不高。因此,需要以成本效益高的方式在连续载体膜上制造纳米结构和微观结构,然后使用该膜将所述结构转印或换句话说讲赋予到玻璃基板或其它永久受体基板上。

发明内容

[0002] 符合本发明的第一叠层转印膜可用于转印开放面结构化层。该转印膜包括具有可剥离表面的载体基板、被施加到所述载体基板的可剥离表面、并且具有非平面结构化表面的牺牲模板层以及被施加到所述牺牲模板层的非平面结构化表面的热稳定的回填层。所述牺牲模板层能够从所述回填层去除,同时基本上完整地保留所述回填层的结构化表面。

[0003] 符合本发明的第二叠层转印膜可用于转印嵌入式结构化层。该转印膜包括具有可剥离表面的载体基板、被施加到所述载体基板的可剥离表面的牺牲可剥离层、被施加到所述牺牲可剥离层的顶层以及被施加到所述顶层的回填层,在所述顶层与回填层之间形成结构化界面。所述牺牲可剥离层能够从所述顶层去除,同时基本上完整地保留所述回填层和所述顶层。

[0004] 符合本发明的第三叠层转印膜可用于在不使用载体基板的情况下转印结构化层。该转印膜包括具有非平面结构化表面的牺牲聚合物层以及被施加到所述牺牲聚合物层的非平面结构化表面的热稳定的回填层。所述回填层具有与所述牺牲聚合物层的非平面结构化表面对应的结构化表面。所述牺牲聚合物层能够被干净地烘除,同时基本上完整地保留所述回填层的结构化表面。

附图说明

[0005] 附图包含在本说明书中并构成本说明书的一部分,并且它们结合具体实施方式阐明本发明的优点和原理。在这些附图中,

[0006] 图1是将开放面纳米结构转印到受体的转印膜和方法的示意图;

[0007] 图2是在不使用衬片或载体基板的情况下将纳米结构转印到受体的转印膜和方法的示意图;

[0008] 图3是将嵌入式纳米结构转印到受体的转印膜和方法的示意图;

[0009] 图4是在玻璃基板上带有纳米结构的底发射AMOLED的示意图;

[0010] 图5是在平整化层上带有纳米结构的底发射AMOLED的示意图;

[0011] 图6是在平整化层上带有纳米结构的顶发射AMOLED的示意图;

[0012] 图7是将纳米结构化抗蚀剂层转印到受体基板,然后蚀刻基板的转印膜和方法的示意图;

- [0013] 图8是经由挤出复制制备结构化叠层转印膜的方法的示意图；
- [0014] 图9A是带有纳米结构的底发射OLED固态照明装置的示意图；
- [0015] 图9B是带有纳米结构的底发射OLED固态照明装置的示意图；
- [0016] 图10是带有纳米结构的顶发射OLED固态照明装置的示意图；
- [0017] 图11是在两个主表面上均带有叠层转印膜的底发射OLED固态照明基板的示意图；
- [0018] 图12是在两个主表面上均带有结构的底发射OLED固态照明基板的示意图；
- [0019] 图13是卷筒形式的柔性玻璃叠层基板组件的示意图；
- [0020] 图14是在两个主表面上均带有结构的柔性玻璃基板的示意图；
- [0021] 图15A是在玻璃基板上带有纳米结构的顶发射AMOLED的示意图；
- [0022] 图15B是在玻璃基板上带有纳米结构的顶发射OLED固态照明装置的示意图；
- [0023] 图16是来自实例2的纳米结构化玻璃表面的侧截面图像；
- [0024] 图17是来自实例4的纳米结构化玻璃表面的侧截面图像；以及
- [0025] 图18是来自实例5的纳米结构化玻璃表面的侧截面图像。

具体实施方式

[0026] 描述了结构化叠层转印膜和方法，其能够利用叠层和烘除步骤制造结构化固体表面。所述方法涉及热塑性复制(热压印)牺牲膜、层或涂层以便形成结构化牺牲层，利用热稳定材料将牺牲层基本上平面化，将涂布的膜叠层到热稳定受体基板，以及热解或燃烧牺牲层。

[0027] 图1是将开放面纳米结构转印到受体的转印膜和方法的示意图。该转印膜包括具有可剥离表面的衬片(载体基板)10，在该可剥离表面上带有牺牲模板层12。对该膜进行压印以在牺牲模板层12上生成结构化表面14(步骤13)。利用回填层16将牺牲模板层基本上平面化(步骤15)。将该膜叠层到受体基板18并去除衬片10(步骤17)。作为步骤17的一部分，可将任选的粘合增进层11施加到回填层16或受体基板18。将牺牲模板层12干净地烘除或换句话说讲能够被去除，保留在回填层16上基本上完整的并且与结构化表面14对应的结构化表面20(步骤19)。然后可利用平面化层22将结构化层平面化(步骤21)。

[0028] 图2是在不使用衬片或载体基板的情况下将纳米结构转印到受体的转印膜和方法的示意图。该转印膜包括牺牲聚合物层30，该牺牲聚合物层被复制以形成结构化表面34(步骤31)。利用回填层36将结构化表面34基本上平面化(步骤35)。将该膜叠层到受体基板38。作为步骤37的一部分，可将任选的粘合增进层39施加到回填层36或受体基板38。将牺牲聚合物层30干净地烘除，保留在回填层36上基本上完整的结构化表面34(步骤37)。

[0029] 图3是将嵌入式纳米结构转印到受体的转印膜和方法的示意图。该转印膜包括具有可剥离表面的衬片(载体基板)40，在该可剥离表面上带有牺牲可剥离层42。利用具有结构化表面46的顶层44复制该膜(步骤43)。利用回填层48将层44基本上平面化(步骤47)。作为步骤47的一部分，可将任选的粘合增进层50施加到回填层48或受体基板52。将该膜叠层到受体基板52并去除衬片40，导致牺牲可剥离层42的内聚或界面失效(步骤51)。将顶层44上的牺牲可剥离层42的剩余部分干净地烘除或换句话说讲能够被去除，保留在顶层44和回填层48之间基本上完整的结构化表面46(步骤53)。

[0030] 图1-图3中所示的转印膜可用于将纳米结构转印到有源矩阵OLED(AMOLED)背板或

OLED固态照明元件基板上。这些纳米结构可增强从OLED装置的光提取,改变装置的光分布图案,或两者。

[0031] 图4是在玻璃基板上带有纳米结构的底发射AMOLED的示意图。图4中的AMOLED包括如所示布置的以下部件:顶电极58;OLED层59;像素限定层60;底电极62;通路64;高折射率像素电路平面化层66;高折射率结构化平整化层68;低折射率结构化层70;像素电路72;以及支撑体74(诸如,玻璃)。可在利用上述转印膜中的一个制造AMOLED背板期间对结构化层70(以及任选地,68)进行转印。层66可利用填充有纳米颗粒的材料来实现,其中纳米颗粒用于增加层66的折射率。填充有高折射率无机材料(例如,尺寸介于4nm至20nm之间的非散射纳米颗粒)的聚合物的示例在美国专利No.6,329,058中有所描述。利用这种填充有纳米颗粒的材料,层66可具有例如大于1.7的折射率或者在本文所述的示例性范围内的折射率。

[0032] 图5是在平整化层上带有纳米结构的底发射AMOLED的一部分的示意图。图5中的AMOLED包括如所示布置的以下部件:顶电极78;OLED层79;像素限定层80;底电极82;高折射率纳米结构化平整化层84;低折射率纳米结构化层86;通路88;像素电路平面化层90;像素电路92;以及支撑体94(诸如,玻璃)。可在利用上述转印膜中的一个制造AMOLED背板期间对纳米结构化层86(以及任选地,84)进行转印。平面化层84是任选的,因为用于电极82的材料可用于将纳米结构化层86平面化。

[0033] 图6是在平整化层上带有纳米结构的顶发射AMOLED的一部分的示意图。图6中的AMOLED包括如所示布置的以下部件:透明顶电极98;OLED层99;像素限定层100;反射底电极102;纳米结构化层104;通路106;平面化层108;像素电路110;以及支撑体112(诸如,玻璃)。可在利用上述转印膜中的一个制造AMOLED背板期间对纳米结构化层104进行转印。

[0034] 图7是将纳米结构化抗蚀剂层转印到受体基板,然后蚀刻基板的转印膜和方法的示意图。该转印膜包括具有可剥离表面的衬片(载体基板)114,在该可剥离表面上带有牺牲模板层116。对该膜进行压印以在牺牲模板层116上生成结构化表面118(步骤115)。利用回填层120将牺牲模板层平面化(步骤117)。将该膜叠层到受体基板124并去除衬片114(步骤119)。作为步骤119的一部分,可将任选的粘合增进层122施加到回填层120或受体基板124。将牺牲模板层116干净地烘除或换句话说讲能够被去除,保留在回填层120上基本上完整的并且与结构化表面118对应的结构化表面(步骤121)。执行穿透蚀刻工艺以去除在结构之间的区域126中的那部分回填层120(步骤123)。然后执行受体基板蚀刻工艺,得到受体基板124上的结构化表面128(步骤125)。去除结构化受体基板上的残余抗蚀剂的任选剥除步骤未示出。

[0035] 图8是经由挤出复制制备结构化叠层转印膜的方法的示意图。在该方法中挤出模头130通过进料管132接收载体基板(衬片)材料,通过进料管134接收牺牲模板材料。挤出的材料包括载体基板层142和牺牲模板层144。挤出的层被送入压料辊136与模具辊138之间,该模具辊将结构赋予到牺牲模板层144上。剥去辊140用于将转印膜从模具辊138取下。共挤出的方法在美国专利No.7,604,381中有所描述。

[0036] 图9A是带有纳米结构的底发射OLED固态照明装置的示意图。图9中的OLED装置包括如所示布置的以下部件:顶部反射电极143;OLED层145;像素限定层146;透明底电极148;平面化层150;结构化回填层152;以及基板154(诸如,玻璃)。可在利用上述转印膜中的一个制造OLED装置期间对结构化回填层152进行转印。透明电极148可利用例如ITO来实现。平面

化层150是任选的,因为如图9B所示,ITO材料可用于将回填层152平面化。

[0037] 图10是带有纳米结构的顶发射OLED固态照明装置的示意图。图10中的OLED装置包括如所示布置的以下部件:透明顶电极155;OLED层157;电极限定层156;底部反射电极159;纳米结构化层158;以及基板160(诸如,玻璃)。可在利用上述转印膜中的一个制造OLED装置期间对纳米结构化层158进行转印。

[0038] 图11是在两个主表面上均带有叠层转印膜的底发射OLED固态照明基板的示意图。图11中的带有转印膜的OLED装置包括基板172(诸如,玻璃),该基板在一侧具有第一层合体162,在相对侧具有任选的第二层合体164。第一层合体162包括如所示布置的以下部件:载体膜166;牺牲模板层168;以及回填层170。第二层合体164包括如所示布置的以下部件:载体膜178;牺牲模板层176;以及回填层174。

[0039] 图12是在去除载体膜166和178以及牺牲模板层168和176之后,图11的在两个主表面上均带有结构的底发射OLED固态照明基板的示意图。这些层可利用上述方法来去除。在去除牺牲模板层168之后,可在回填层170上施加平面化层180。

[0040] 图13是卷筒形式的柔性玻璃叠层基板组件182的示意图。组件182包括柔性基板194(诸如,柔性玻璃),该柔性基板在一侧具有第一层合体184,在相对侧具有任选的第二层合体186。第一层合体184包括如所示布置的以下部件:载体膜188;牺牲模板层190;以及回填层192。第二层合体186包括如所示布置的以下部件:载体膜200;牺牲模板层198;以及回填层196。

[0041] 图14是在两个主表面上均带有结构的柔性玻璃基板组件202的示意图。组件202包括如所示布置的以下部件:平面化层204;回填层206;柔性基板208(诸如,柔性玻璃);以及回填层210。组件202可通过(例如)利用上述方法去除图13的叠层组件182的载体膜和牺牲模板层,之后施加平面化层204,然后使组件返回成卷筒形式来产生。

[0042] 图11-图14所示的基板和组件可仅包括内部结构,仅包括外部结构,或者包括内部结构和外部结构二者。

[0043] 图15A是在玻璃基板上带有纳米结构的顶发射AMOLED的示意图。在经由具有高折射率的耦合粘合剂完成背板、OLED制造和阴极沉积工艺之后,将玻璃上的此类纳米结构施加到顶发射AMOLED上。图15A中的OLED装置包括如所示布置的以下部件:阻隔基板210(诸如,玻璃);回填层212;任选的平面化层214;光学耦合层216;透明顶电极218;OLED层220;像素限定层222;反射底电极224;通路226;平面化层228;像素电路230;以及支撑基板232(诸如,玻璃)。

[0044] 图15B是在玻璃基板上带有纳米结构的顶发射OLED固态照明装置的示意图。图15B中的OLED装置包括如所示布置的以下部件:阻隔基板234(诸如,玻璃);回填层236;任选的平面化层238;光学耦合层240;透明顶电极242;OLED层244;电极限定层246;反射底电极248;以及支撑基板250(诸如,玻璃)。

[0045] 在AMOLED和OLED照明显示器和元件中,调节每个光学透明层的位置和折射率以便优化装置的性能。内部提取结构被定位在装置叠堆内,使得结构下面的一个或多个层的折射率与结构化回填层的折射率匹配,结构上面的一个或多个层的折射率与结构化平面化层的折射率匹配。

[0046] 图4和图5示出AMOLED背板内的内部提取结构的两个可能位置。在图4中,回填层70

被定位在玻璃基板74的顶部。回填层的折射率与玻璃基板的折射率匹配。平面化层68被定位在像素电路平面化层66和底电极62下面。平面化层68、像素电路平面化层66和底电极62的折射率全部相似。在图5中,回填层被定位在像素电路平面化层90的顶部。回填层86的折射率与像素电路平面化层90的折射率匹配。平面化层84被定位在底电极82下面。平面化层84的折射率小于或等于底电极82的折射率。

[0047] 顶发射配置中的AMOLED具有归因于装置底部的金属电极中的表面等离子体的附加损耗机制。所述损耗可通过金属电极的波纹来减轻(S.-Y.Nien等人,Appl.Phys.Lett.(应用物理学快报)93,2009,103304)。图6示出了被设计成利用具有平滑的正弦轮廓的纳米波纹形阴极来提高效率的顶发射AMOLED背板。利用本文所述的叠层转印工艺来创建纳米结构。开放面纳米结构104被定位在像素电路平面化层108的顶部。薄金属电极102适形地(例如,经由真空蒸发)沉积在开放面纳米结构104上。该方法还可应用于顶发射OLED固态照明元件。图6示出了在底电极下方具有波纹形结构的此类元件。对于完全顶发射OLED或AMOLED,波纹形纳米结构可为不透明的。对于部分顶发射OLED或AMOLED,纳米结构应该在发射波长为基本上透明的。

[0048] OLED内部提取结构的另一用途是控制或改变装置的光分布图案。在OLED光学叠堆中缺少微腔的OLED可以是光分布图案平滑且均匀地分布于半球上的朗伯发射器。市售AMOLED显示器的光分布图案通常表现出光学叠堆中的微腔的特性。这些特性包括较窄且较不均匀的角光分布和显著的角颜色变化。对于OLED显示器,可能可取的是使用本文所述的方法利用纳米结构来调节光分布。纳米结构可用于改善光提取,使发射的光重新分布,或两者。

[0049] 结构还可用在OLED基板的外表面上,以将光提取到捕获在基板全内反射模中的空气中。外部提取结构可以是微透镜阵列、微菲涅尔阵列或者其它折射、衍射或混合光学元件。

[0050] 在AMOLED应用中,转印的纳米结构化层的光学特性以及与纳米结构交界并且提供纳米结构与AMOLED光导模的光学耦合的层的光学特性是关键性的。需要选择材料以使得它们在感兴趣的光谱范围上的相应折射率(n_1 、 n_2)、透射光谱和光散射特性提供期望的光学效果。例如,可能可取的是纳米结构以及与纳米结构和AMOLED交界的所有层为光学透明的($\%T > 90$)。还可能可取的是折射率 n_1 和 n_2 显著不同以便生成期望的光学效果。例如,折射率失配(n_1 与 n_2 之差,称作 Δn)优选大于或等于0.3、0.4、0.5或1.0。当使用折射率失配来增强光提取时,越大的失配往往会提供越大的光提取,因此是优选的,如美国专利No.8,179,034中所述。

[0051] 在一个示例中,转印的纳米结构的折射率 n_1 可与纳米结构所施加至的基板的折射率匹配($n_1 \approx 1.5$),而与纳米结构交界并将它耦合到OLED叠堆的层的折射率在OLED叠堆材料通常所显示的折射率值的范围内($n_2 \approx 1.7-2.0$)。

[0052] 在其它示例中,可针对特定应用考虑并设计 Δn 的值,使得 Δn 优选在0.1至1.5的范围内。

[0053] 在其它示例中,可针对特定应用考虑并设计 n_1 与 n_2 之比(n_1/n_2)的值,使得 n_1/n_2 优选在1.05至1.9的范围内。

[0054] 术语“折射率匹配”表示 Δn 优选小于0.1,或者小于0.01或0.001,这取决于期望的

应用。

[0055] 另外,转印的层可提供光学、机械或物理功能。例如,转印的层可在直接蚀刻玻璃或晶片受体基板的工艺中充当物理抗蚀剂或者反应性离子蚀刻掩模。在这种情况下,叠层转印工艺之后是去除残余层(也称为“基体”)的穿透蚀刻以及玻璃的湿化学或干法蚀刻(如下所述)。

[0056] 在典型的湿化学蚀刻工艺中,带有图案化光致抗蚀剂的基板被浸入选择性地降解基板的化学制剂中。在含硅的基板上,该化学制剂通常是用氟化铵(NH_4F)缓冲的氢氟酸(HF),因为与通常用作光致抗蚀剂的聚合物相比,高反应性氟离子使硅更快降解。在用硫酸蚀刻并去除光致抗蚀剂之后,图案化光致抗蚀剂的反转复制品被留在基板上。

[0057] 在标准干法蚀刻工艺中,高能离子等离子体在称作反应离子蚀刻(RIE)的工艺中利用电磁场被朝着基板加速。高能离子可化学反应并使聚合物膜挥发,并且还经由溅射机制传递它们的动能以物理地去除材料。由于RIE中的离子轰击的定向实质,与湿化学蚀刻剂相比,RIE工艺生成更各向异性的蚀刻轮廓。

[0058] 氧等离子体RIE工艺中的聚合物的蚀刻速率关键取决于聚合物中的碳和氧含量。所谓的“Ohnishi参数”量化了蚀刻速率(R_{etch}),如 $R_{\text{etch}} \propto N/N_{\text{C}} - N_{\text{O}}$ 所给出的,其中 N 等于单体单元中的原子的总数, N_{C} 是单体中的碳原子的数量, N_{O} 是单体中的氧原子的数量。因此,一般而言,在氧等离子体RIE下,具有高碳含量的光致抗蚀剂与具有高氧含量的光致抗蚀剂相比充当更好的蚀刻掩模。对于干法蚀刻图案化工艺,具有高Ohnishi参数的叠层转印纳米结构将是可取的。

[0059] 一般而言,Ohnishi参数越低,抗蚀能力越高。例如,高碳含量聚合物(诸如,聚(羟基苯乙烯))具有 $R_{\text{etch}} \approx 2.5$,而含氧聚合物(诸如,聚(甲基丙烯酸甲酯))具有 R_{etch} 值 ≈ 5.0 。对于图案蚀刻掩模材料的创建,小于2.5的 R_{etch} 值是高度可取的。存在于聚(羟基苯乙烯)中的碳环结构还有助于其高抗蚀能力。

[0060] 还可将其它元素包含到图案化的转印层中,例如硅和铁,这些元素在暴露于氧等离子体RIE时可被转换为其相应的氧化物。在形成氧化物层之后,其蚀刻速率由氧化物生长与通过离子溅射进行的氧化物去除之间的竞争来确定。在氧等离子体下,这些氧化物的蚀刻可比典型有机聚合物慢四十倍。为了蚀刻含硅基板,通常使用利用氟化气体(诸如, SF_6 、 CF_4 或 CHF_3/Ar)的RIE蚀刻,其常常使基板和含氧化物抗蚀剂二者按照大约相同的速率降解。这限制了蚀刻深度以及高长宽比图案化特征在基板中的后续创建。因此,对于使用干法蚀刻工艺的图案转印,沉积高长宽比含硅材料的容易方法是高度可取的。

[0061] 利用叠层转印工艺,可使用纳米结构化牺牲模板层内侧的平面化回填作为光刻蚀刻掩模。在氧等离子体下牺牲模板层远比回填层更快地蚀刻,因为大多数热塑性塑料是具有高Ohnishi参数的有机聚合物。例如,实例中所识别的聚碳酸丙烯酯基材料具有13左右的Ohnishi参数,对应回填可为玻璃状材料。因此,一旦叠层转印完成,就可使用氧等离子体利用干法蚀刻工艺干净地去除牺牲聚合物模板。含硅蚀刻掩模应该保持大体不受该工艺的影响,或者将转化为氧化硅。最后,如果期望的话,可通过在所有牺牲聚合物均被去除之后利用相同或不同的蚀刻气体化学制剂继续蚀刻工艺来在基板中创建图案。向基板中的图案转印可继续,直至所有转印的含硅蚀刻掩模被破坏以创建高长宽比纳米结构。蚀刻到基板中的图案将等同于原始纳米结构化牺牲模板层的图案。

[0062] 叠层转印膜的应用

[0063] 本文所述的叠层转印膜可用于多种目的。例如,叠层转印膜可用于如上所述转印OLED装置中的结构化层。

[0064] 叠层转印膜的另一示例性应用是用于将自由空间数字光学元件(包括微菲涅耳元件、衍射光学元件、全息光学元件以及B.C.Kress、P.Meyrueis在“Applied Digital Optics”(《应用数字光学》,Wiley,2009)第2章中描述的其它数字光学器件)图案化在显示器玻璃、光伏玻璃元件、LED晶片、硅晶片、蓝宝石晶片、建筑玻璃或其它高温稳定基板(表示基板在去除牺牲层所需的温度范围内稳定)的内表面或外表面上。

[0065] 叠层转印膜还可用于在玻璃表面上生成装饰效果。例如,可能可取的是赋予装饰晶面的表面以彩虹色。具体地讲,玻璃结构可用在功能性应用和装饰性应用二者中,诸如运输玻璃、建筑玻璃、玻璃餐具、艺术品、显示标牌、餐具以及珠宝或其它饰品。另外,可在这些玻璃结构上施加涂层。这种任选的涂层可相对薄,以避免给玻璃结构特性带来不利影响。此类涂层的示例包括亲水性涂层、疏水性涂层、保护性涂层、减反射涂层等。

[0066] 材料

[0067] 用于将固体光学表面图案化的结构化转印膜的制造主要需要四类材料:载体膜、受体基板、可调折射率的热稳定回填和平面化材料、以及低灰分分解的牺牲材料(是热塑性或光敏聚合物)。

[0068] 载体膜

[0069] 衬片或载体基板可利用为其它层提供机械支撑的热稳定柔性膜来实现。衬片具有可剥离表面(表示衬片允许施加到可剥离表面的材料剥离)。载体基板应该在70℃以上(或者另选地,120℃以上)热稳定,而不会给牺牲层或回填层带来不利影响。载体膜的一个示例是聚对苯二甲酸乙二酯(PET)。

[0070] 受体基板

[0071] 受体基板的示例包括玻璃,诸如显示器母玻璃、照明母玻璃、建筑玻璃、压延玻璃和柔性玻璃。柔性压延玻璃的示例是购自康宁公司(Corning Incorporated)的WILLOW玻璃产品。受体基板的其它示例包括金属(诸如,金属薄片和箔)。受体基板的其它示例包括蓝宝石、硅、二氧化硅和碳化硅。

[0072] 受体基板的另一示例包括支撑晶片上的半导体材料。这些受体基板的尺寸超出半导体晶片母模板的尺寸。目前,制备的最大晶片具有300mm的尺寸。利用本文所述的方法制备的叠层转印膜可被制成具有大于1000mm的横向尺寸和几百米的卷长度。可利用卷对卷处理与圆柱体母模板的组合来实现大尺寸。具有这些尺寸的膜可用于将纳米结构赋予整个大的数字显示器(例如,55英寸对角AMOLED HDTV,尺寸为52英寸宽×31.4英寸高)上。

[0073] 任选地,受体基板可在叠层转印膜所施加至的受体基板的一侧包括缓冲层。缓冲层的示例在美国专利No.6,396,079中有所描述。一种类型的缓冲层是SiO₂薄层,如K.Kondoh等人在“J.of Non-Crystalline Solids”(《非晶固体》,178(1994)189-198)和T-K.Kim等人在“Mat.Res.Soc.Symp.Proc.”(《材料研究学会会议论文集》,卷448(1997)419-423)中所述。

[0074] 本文所述的转印工艺的特定优点是能够将结构赋予具有大表面的受体表面(诸如,显示器母玻璃或建筑玻璃)。这些受体基板的尺寸超过半导体晶片母模板的尺寸。可利

用卷对卷处理与圆柱体母模板的组合来实现大尺寸的叠层转印膜。

[0075] 牺牲材料

[0076] 牺牲层是能够被烘除或换句话说讲去除同时基本上完整地保留相邻层(包括结构化表面)的材料。例如,相邻层包括具有结构化表面的回填层或者结构化表面介于其之间的两个层。例如,根据转印膜的构造,牺牲层包括牺牲模板层、牺牲可剥离层、牺牲聚合物层或牺牲分型层。

[0077] 牺牲层的结构化表面可通过例如压印、复制工艺、挤出、浇铸或表面结构化来形成。结构化表面可包括纳米结构、微观结构或分层结构。纳米结构包括至少一个尺寸(例如,高度、宽度或长度)小于或等于两微米的特征。微观结构包括至少一个尺寸(例如,高度、宽度或长度)小于或等于一毫米的特征。分层结构是纳米结构和微观结构的组合。

[0078] 可用于牺牲层(牺牲模板层、牺牲可剥离层、牺牲聚合物层或牺牲分型层)的材料包括聚乙烯醇(PVA)、乙基纤维素、甲基纤维素、聚降冰片烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚乙烯醇缩丁醛、聚碳酸环己烯酯、聚碳酸环己烯亚丙酯、聚碳酸乙烯酯、聚碳酸亚丙酯和其它脂族聚碳酸酯以及R.E.Mistler、E.R.Twiname在“Tape Casting:Theory and Practice”(《流延成型:理论与实践》,American Ceramic Society,2000)第2章第2.4段“Binders”(粘结剂)中所描述的其它材料。这些材料有许多商业来源,其中几个包括在下表1中。这些材料通常容易通过溶解或者经由热解或燃烧的热分解而去除。热加热通常是许多制造工艺的一部分,因此牺牲材料的去除可在现有加热步骤期间实现。因此,经由热解或燃烧的热分解是更优选的去除方法。

[0079] 存在牺牲材料中优选的若干特性。材料应该能够经由挤出、刮刀涂布、溶剂涂布、浇铸和固化、或者其它典型的涂布方法被涂布到基板上。优选的是,材料在室温下为固体,但具有足够低的 T_g 以使得其能够通过受热工具来压印。因此,优选的是牺牲材料的 T_g 高于25℃,更优选地高于40℃,最优选地高于90℃。牺牲材料能够被压印也是优选的材料特性。

[0080] 牺牲材料所期望的另一材料特性是其分解温度高于回填材料的固化温度。一旦回填材料固化,就永久性地形成结构,并且可经由上面所列任一方法来去除牺牲模板层。低灰或低总残余地热分解的材料优于具有较高残余的那些材料。留在基板上的残余可能不利地影响最终产品的诸如透明度或颜色的光学特性。由于期望使最终产品的这些特性的任何改变最小化,所以小于1000ppm的残余水平是优选的。小于500ppm的残余水平是更优选的,50ppm以下的残余水平是最优选的。

[0081] 术语“干净地烘除”表示牺牲层可通过热解或燃烧被去除,而不会保留大量的残余物质(诸如,灰)。上面提供了优选残余水平的示例,但是可根据具体应用使用不同的残余水平。

[0082]

表 1. 牺牲材料		
材料名称或商品名	类型	购自
Ethocel	乙基纤维素	陶氏化学公司 (Dow Chemical) (密歇根州米德兰)
Fiberlease P.V.A	聚乙烯醇	Fiberlay 公司 (华盛顿州西雅图)
Partall Film #10	聚乙烯醇	Rexco 公司 (佐治亚州科尼尔斯)
ASR 系列	聚降冰片烯	Promerus 公司 (俄亥俄州克利夫兰)
Novomer PPC	聚碳酸亚丙酯	Novomer 公司 (纽约州伊萨卡)
QPAC 系列	脂族聚碳酸酯	Empower 材料公司 (特拉华州纽卡斯尔)

[0083] 回填和平面化材料

[0084] 回填层是能够将相邻层(例如,牺牲层)基本上平面化同时还适形于相邻层的结构化表面的材料。另选地,回填层可为两种不同材料的双层,其中该双层具有多层结构或者其中材料中的一个至少部分地嵌入另一材料中。任选地,用于双层的两种材料可具有不同的折射率。任选地,双层中的一个可包括粘合增进层。

[0085] 基本上平面化表示由公式1定义的平面化量(P%)优选大于50%,更优选地大于75%,最优选地大于90%。以下为公式1: $P\% = (1 - (t_1/h_1)) * 100$,其中 t_1 是表面层的浮雕高度, h_1 是被表面层覆盖的特征的特征高度(在P. Chiniwalla的“IEEE Trans. Adv. Packaging”(《IEEE高级封装汇刊》,24(1),2001,41)中有进一步描述)。

[0086] 可用于热稳定回填的材料包括聚硅氧烷树脂、聚硅氮烷、聚酰亚胺、桥型或梯型倍半硅氧烷、硅氧烷和硅氧烷杂化材料以及许多其它材料。这些分子通常具有无机核(其导致高度的热稳定性、机械强度和耐化学品性)和有机壳(其有助于溶解性和反应性)。存在这些材料的许多商业来源,其总结于下表2中。可使用的其它类的材料例如为苯并环丁烯、可溶聚酰亚胺和聚硅氮烷树脂。

[0087] 上述不同的各种材料可通过将纳米颗粒或金属氧化物前体掺入聚合物树脂中而合成有更高的折射率。Silecs SC850材料是改性的倍半硅氧烷($n \approx 1.85$),布鲁尔科技(Brewer Science)高折射率聚酰亚胺OptiINDEX D1材料($n \approx 1.8$)是这种类别中的示例。其它材料包括甲基三甲氧基硅烷(MTMS)和双三乙氧基甲硅烷基乙烷(BTSE)的共聚物(Ro等人,Adv. Mater.,《先进材料》,2007,19,705-710)。这种合成形成具有倍半硅氧烷的非常小的桥联环状网的易溶聚合物。该柔性结构导致涂层的堆积密度和机械强度增加。可调整这些共聚物的比率以得到非常低的热膨胀系数、低孔隙率和高模量。

[0088] 热稳定回填材料优选满足若干要求。首先,它应该附着并适形于其所涂布的结构化表面。这意味着涂布溶液的粘度应该足够低以能够流到非常小的特征中而不会截留气泡,这将导致重复结构的良好保真性。应该用不会溶解或溶胀下面的牺牲模具(其将导致回填在干燥时开裂)的溶剂来涂布。期望溶剂的沸点低于牺牲模具玻璃化转变温度。优选地,使用了异丙醇、丁醇和其它醇溶剂。其次,材料应该在低于牺牲模板层的玻璃化转变温度的温度下以足够的机械完整性(例如,“生胶强度”)来固化。如果回填材料在低温下不具有足够的生胶强度,则牺牲模具和回填图案特征均将坍塌,复制保真性将下降。第三,根据工艺中所使用的玻璃的类型(硼硅酸盐或石英),固化的材料的折射率应该与玻璃基板的折射率

(大约1.5)匹配。针对该工艺还可使用不同折射率的其它基板,诸如蓝宝石、氮化物、金属、聚酰亚胺或氧化物。第四,除了用于制备OLED显示器背板的工艺步骤的上限以外,回填材料在牺牲模具开始分解的温度以上应该热稳定(例如,表现出极少的开裂、起泡或膨化)。通常,用于该层的材料经受缩合固化步骤,这导致涂层的收缩并在涂层内积累压缩应力。有几种用于使这些残余应力的形成最小化的材料策略,在满足所有上述标准的若干市售涂层中已使用了这些策略。

[0089] 可有利的是调节回填层和平面化层两者的折射率。例如,在OLED光提取应用中,通过叠层转印膜赋予的纳米结构位于回填层与平面化层的结构化界面处。回填层具有在结构化界面处的第一侧以及与相邻层重合的第二侧。平面化层具有在结构化界面处的第一侧以及与相邻层重合的第二侧。在此应用中,回填层的折射率与结构化界面相对的回填层的相邻层折射率匹配,而平面化层的折射率与结构化界面相对的平面化层的相邻层折射率匹配。

[0090] 可使用纳米颗粒来调节回填层和平面化层的折射率。例如,在丙烯酸类树脂涂层中,可使用二氧化硅纳米颗粒($n \approx 1.42$)来降低折射率,而可使用氧化锆纳米颗粒($n \approx 2.1$)来增大折射率。如果纳米颗粒与粘结剂之间的折射率差异较大,则将在涂层本体内部产生雾度。对于低雾度为可取的属性的应用(例如,使用衍射光学元件调整的AMOLED的光分布),对产生雾度之前的折射率差异和纳米颗粒的浓度两者存在限制。对于雾度为可取的属性的应用(例如,OLED固态照明元件中的均匀光分布),可超出这种限制。还对开始发生颗粒聚集之前树脂中的纳米颗粒的浓度存在限制,从而限制涂层的折射率可被调整的程度。

[0091]

表 2.低折射率和高折射率的热稳定模具材料		
材料名称或商品名	类型	购自
TechneGlas GRx 树脂	T 树脂 (甲基倍半硅氧烷)	TechneGlas 公司 (俄亥俄州佩里斯堡)
HSG-510	T 树脂 (甲基倍半硅氧烷)	日立化成株式会社 (Hitachi Chemical) (日本东京)
ACCUGLASS 211	T-Q 树脂 (甲基倍半硅氧烷)	霍尼韦尔公司 (Honeywell) (亚利桑那州坦佩)
Hardsil AM	二氧化硅纳米复合材料	Gelest 公司 (宾夕法尼亚州莫里斯维尔)
MTMS-BTSE 共聚物 (Ro 等人, <i>Adv. Mater.</i> 2007, 19, 705-710)	桥联倍半硅氧烷	美国国家标准与技术研究所 (马里兰州盖瑟斯堡)
PermaNew6000	包含潜热固化催化剂体系的二氧化硅填充的甲基-聚硅氧烷聚合物	California Hardcoat (加利福尼亚州丘拉维斯塔)
FOX Flowable OXide	氢倍半硅氧烷	道康宁公司 (Dow Corning) (密歇根州米德兰)
Ormocer, Ormoclad, Ormocore	硅氧烷杂化材料	Micro Resist GmbH (德国柏林)
Silecs SCx 树脂	硅氧烷杂化材料 ($n = 1.85$)	Silecs Oy (芬兰艾斯堡)
OptiINDEX D1	可溶聚酰亚胺($n=1.8$)	布鲁尔科技公司 (Brewer Science) (密苏里州罗拉)
Corin XLS 树脂	可溶聚酰亚胺	NeXolve Corp. (阿拉巴马州汉斯维尔)
Ceraset 树脂	聚硅氮烷	KiON Specialty Polymers (北卡罗纳州夏洛特)
Bolton 金属	低熔点金属	Bolton Metal Products (宾夕法尼亚州贝尔丰特)
CYCLOTENE 树脂	苯并环丁烷聚合物	陶氏化学公司 (密歇根州米德兰)

[0092] 粘合增进层材料

[0093] 粘合增进层可利用增强转印膜对受体基板的粘附力而基本上不会给转印膜的性能带来不利影响的任何材料来实现。用于回填层和平面化层的示例性材料也可用于粘合增进层。粘合增进层的优选材料是表2中所识别的CYCLOTENE树脂。

[0094] 实例

[0095] 除非另外指明, 否则所述实例中的所有份数、百分比、比率等均为按重量计。除非不同地指明, 否则所用溶剂和其它试剂都购自密苏里州圣路易斯的西格玛-奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Corp.)。表3列出用于实例的材料。

[0096]

表 3.材料		
缩写或商品名	说明	购自
ACCUGLASS 211	T-Q 树脂(甲基倍半硅氧烷)	霍尼韦尔公司 (亚利桑那州坦佩)
AP3000	粘合增进剂	密歇根州米德兰的陶氏化学公司
BTSE	双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷	宾夕法尼亚拉德诺的 VWR 国际 有限公司 (VWR International, LLC, Radnor, PA)
CYCLOTENE 3022	CYCLOTENE 3022-63 树脂, 63%重量/重量原料	密歇根州米德兰的陶氏化学公司
HCl	盐酸	宾夕法尼亚拉德诺的 VWR 国际 有限公司
MTMS	甲基三甲氧基硅烷	宾夕法尼亚拉德诺的 VWR 国际 有限公司
PermaNew6000	T 树脂纳米复合材料	California Hardcoat (加利福尼亚州丘拉维斯塔)
QPAC 40	聚碳酸亚烃酯共聚物	特拉华州纽卡斯尔的 Empower 材料公司 (Empower Materials, Inc., New Castle, DE)
QPAC 100	聚碳酸亚烃酯共聚物	特拉华州纽卡斯尔的 Empower 材料公司
QPAC 130	聚碳酸亚烃酯共聚物	特拉华州纽卡斯尔的 Empower

[0097]

		材料公司
T50	硅化 PET 隔离衬片	密苏里州圣路易斯的首诺公司 (Solutia Inc, St Louis, MO)
THF	无水四氢呋喃	密苏里州圣路易斯的西格玛-奥 德里奇化学公司
PDM 1086	聚降冰片烯	Promerus 公司 (俄亥俄州克利夫 兰)

[0098] 实例1(QPAC 100/Honeywell材料/Cyclotene)

[0099] 牺牲材料层涂布和压印

[0100] 将QPAC 100在1,3-二氧杂环戊烷中的5重量%溶液按照30cm³/分钟的速率递送给连续膜涂布设备中的10.2cm(4英寸)宽狭槽型涂布模头。溶液被涂布在0.051mm(0.002英寸)厚T50硅化PET隔离衬片的背侧上。带涂层的幅材行进大约2.4m(8英尺),然后进入9.1m

(30英尺)常规气浮干燥机,该干燥机的全部3个区均被设定在65.5℃(150°F)。基板以3.05米/分钟(10英尺/分钟)的速度移动以实现约80微米的湿涂层厚度。

[0101] 然后以110℃(230°F)的温度在1.75kN/cm(1000磅每直线英寸)的压力下在辊隙中通过使牺牲涂层抵靠具有600nm间距直线锯齿沟槽的金属母模工具来压印带涂层的膜。压印线速度为0.61米/分钟(2英尺/分钟)。

[0102] 回填层涂布

[0103] 将ACCUGLASS 211旋涂式玻璃置于室温然后通过旋涂施加到压印的膜样本。在涂布工艺期间使用玻璃显微镜载片来支撑该膜。旋转参数为500rpm/5秒(溶液施加)、2000rpm/15秒(旋降)和1000rpm/20秒(干燥)。

[0104] 将样本从旋涂机取出并置于90℃的热板上达5分钟,以完成干燥处理。

[0105] 粘合增进层涂布

[0106] 用均三甲苯将CYCLOTENE 3022(密歇根州米德兰的陶氏化学公司)稀释至32重量%然后旋涂到样本的回填涂层表面上。在涂布工艺期间使用玻璃显微镜载片来支撑该膜。旋转参数为500rpm/5秒(溶液施加)、3000rpm/15秒(旋降)和1000rpm/20秒(干燥)。

[0107] 将样本从旋涂机取出并置于90℃的热板上达5分钟,以完成干燥处理。

[0108] 叠层到涂有底漆的玻璃

[0109] 抛光的玻璃载片(50mm×50mm×0.7mm)用无绒布清洁,在超声洗涤腔室中用洗涤剂处理20分钟,然后各自在使用热水的两个泻落冲洗腔室中放置20分钟。然后将载片在烘箱中用循环空气干燥20分钟。

[0110] 在叠层步骤中用Dow AP3000处理玻璃表面以改善CYCLOTENE 3022的粘附力。通过旋涂来施加Dow AP3000。旋转参数为500rpm/5秒(溶液施加)、3000rpm/15秒(旋降)和1000rpm/20秒(干燥)。

[0111] 将样本从旋涂机取出并置于90℃的热板上达5分钟,以完成干燥处理。

[0112] 利用硅氧烷手动辊将涂布有CYCLOTENE 3022的样本(涂层侧朝下)叠层到热板上的经处理的玻璃载片。

[0113] 牺牲模板层去除

[0114] 去除T50硅化PET隔离衬片,然后将叠层的样本置于室温下的管式炉中。在实验期间用氮气吹扫炉子。然后温度按照3℃/分钟从25℃升高至425℃并在425℃下保持1小时。炉子和样本冷却至室温。所得的纳米结构化样本为透明的,呈现出彩虹色(是线性光栅的特性)。

[0115] 实例2(QPAC 100/80:20/Cyclotene)

[0116] 如实例1中一样,在T50硅化PET隔离衬片上制备涂布有QPAC 100的载体膜并压印。

[0117] 回填层涂布

[0118] 利用两种不同的硅烷单体MTMS和BTSE来形成回填涂布溶液。在0℃下搅动的同时将HCl(在H₂O中的0.148g的37%HCl)和蒸馏水(8.9g H₂O)一滴滴地添加到MTMS和BTSE的混合物中(5.7mL MTMS和3.7mL BTSE)。摩尔比R1(被定义为(HCl的摩尔)/(MTMS+BTSE的摩尔))为0.03,摩尔比R2(被定义为(H₂O的摩尔)/(MTMS+BTSE的摩尔))为10.0。摩尔比MTMS:BTSE为8:2。无水四氢呋喃(THF)用作反应溶剂,将大约35质量%的单体混合物添加到THF。在添加水/酸之后,将混合物缓慢加热至60℃并在回流下在干燥惰性气氛中磁力搅动4小

时。使反应混合物冷却至室温达大约30分钟,通过0.45微米过滤器来过滤,然后与甲基叔丁基醚和水在分液漏斗中摇动。在摇动之后,丢弃水相,添加更多的水。将这一洗涤步骤再重复三次,总共进行四次洗涤步骤。将醚相收集在圆底烧瓶中,添加硫酸镁直至溶液变澄清。磁力搅动悬浮液达30分钟以去除任何水的痕迹,然后再次通过0.45微米过滤器来过滤。醚在减压下蒸发,所得白色固体在真空下干燥过夜。材料的产率为约2g或者大约20%。化合物表现为易溶于异丙醇(IPA)和仲丁醇二者中。通过将IPA中的化合物稀释到5%重量/重量来制备回填涂布溶液。

[0119] 通过旋涂将上述回填涂布溶液施加到压印的膜样本。在涂布工艺期间使用玻璃显微镜载片来支撑该膜。旋转参数为500rpm/5秒(溶液施加)、2000rpm/15秒(旋降)和1000rpm/20秒(干燥)。

[0120] 将样本从旋涂机取出并置于90℃的热板上达5分钟,以完成干燥处理。

[0121] 粘合增进层涂布

[0122] 如实例1中所述用CYCLOTENE 3022产品涂布回填的样本的一部分。

[0123] 叠层到玻璃

[0124] 抛光的玻璃载片(50mm×50mm×0.7mm)用无绒布清洁,在超声洗涤腔室中用洗涤剂处理20分钟,然后各自在使用热水的两个泻落冲洗腔室中放置20分钟。然后将载片在烘箱中用循环空气干燥20分钟。

[0125] 利用硅氧烷手动辊将带涂层的样本(涂层侧朝下)叠层到热板上的清洁的玻璃载片。

[0126] 牺牲模板层去除

[0127] 去除T50硅化PET隔离衬片,并将叠层的样本置于箱式炉(美国北卡罗来纳州阿什维尔的Lindberg Blue M箱式炉型号BF51732PC-1)中。温度按照大约1℃/分钟的速度从25℃增加至430℃。将炉子保持在430℃下达1小时,然后使炉子和样本冷却至环境温度。所得的纳米结构化样本为透明的,呈现出彩虹色(是线性光栅的特性)。图16是所得纳米结构化玻璃表面的侧截面图像。

[0128] 比较例C1(QPAC 100/Cyclotene,无纳米结构)

[0129] 牺牲材料层涂布和压印

[0130] 如实例1中一样,在T50硅化PET隔离衬片上制备带涂层的膜并压印。

[0131] 回填层涂布

[0132] 在此实例中,CYCLOTENE 3022是唯一的回填材料。如实例1中所述用CYCLOTENE 3022产品涂布带有涂布和压印的QPAC 100的膜的一段。

[0133] 叠层到玻璃

[0134] 然后如实例2中所述将样本叠层到抛光的玻璃载片。

[0135] 牺牲模板层去除

[0136] 去除T50硅化PET隔离衬片,然后将叠层的样本置于箱式炉(美国北卡罗来纳州阿什维尔的Lindberg Blue M箱式炉型号BF51732PC-1)中并按照大约3.5℃/分钟的速度从25℃升高至450℃。将炉子保持在430℃下达1小时,然后使其冷却至环境温度。所得的纳米结构化样本为透明的,呈现出彩虹色(是线性光栅的特性)。

[0137] 实例3(QPAC 100/PermaNew 6000/Cyclotene)

[0138] 牺牲材料层涂布和压印

[0139] 如实例1中一样,在T50硅化PET隔离衬片上制备带涂层的膜并压印。

[0140] 回填层涂布

[0141] 利用由Universal Compak电源(威斯康星州梅诺莫尼福尔斯Enercon工业公司(Enercon Industries Corporation, Menomonee Falls, WI))供电的双陶瓷棒设备在卷对卷处理中用空气电晕处理压印的膜的一段。系统被配置为在陶瓷棒与样本之间的间隙为3.2mm(1/8英寸)的情况下,在空气中按照1.5m/分钟(5英尺/分钟)将0.75J施加到样本。

[0142] 经电晕处理的压印膜的样本(≈ 2 英寸 $\times 3$ 英寸)用PermaNew 6000进行涂布(通过旋涂施加到压印膜样本)。在涂布工艺期间使用玻璃显微镜载片来支撑该膜。旋转参数为500rpm/5秒(溶液施加)、2000rpm/15秒(旋降)和1000rpm/20秒(干燥)。

[0143] 将样本从旋涂机取出并置于90℃的热板上达5分钟,以完成干燥处理。

[0144] 粘合增进层涂布

[0145] 如实例1中所述用CYCLOTENE 3022产品涂布回填的样本的一部分。

[0146] 叠层到玻璃

[0147] 然后如实例2中所述将样本叠层到抛光的玻璃载片。

[0148] 牺牲模板层去除

[0149] 去除T50硅化PET隔离衬片,然后将叠层的样本置于箱式炉(美国北卡罗来纳州阿什维尔的Lindberg Blue M箱式炉型号BF51732PC-1)中并按照大约1℃/分钟的速度从25℃升高至130℃。将炉子保持在130℃下达2小时,以使回填固化。然后,温度升高至400℃并保持达一小时以使牺牲材料分解。使炉子和样本冷却至环境温度。所得为具有纳米结构的透明的玻璃基板。

[0150] 实例4(QPAC 130/PermaNew 6000/Cyclotene)

[0151] 利用切口棒涂布机将QPAC 130(氯仿中5重量%)手动涂布在0.051mm(0.002英寸)厚T50硅化PET隔离衬片的背侧上。涂层在70℃的溶剂烘箱中干燥达30分钟。

[0152] 利用Plasma-Therm间歇式反应器(购自弗罗里达州圣彼德斯堡的Plasma-Therm公司的Plasma-Therm型号3032)通过等离子体沉积通过沉积含硅层将隔离涂层施加到具有600nm间距反转复制品沟槽的聚合物工具。以143℃(290°F)的温度在辊隙中抵靠聚合物工具在552kPa(80psi)的压力下将带涂层的膜压印在牺牲材料侧。压印线速度为大约0.3m/分钟(1英尺每分钟)。将聚合物工具从带涂层的膜移除以形成带有压印结构的膜。

[0153] 回填层涂布

[0154] 利用一滴水使压印膜的样本(≈ 2 英寸 $\times 3$ 英寸)粘附到1mm厚5.1cm $\times 7.6$ cm(2英寸 $\times 3$ 英寸)玻璃显微镜载片(购自宾夕法尼亚州拉德诺的VWR国际公司)。将样本直接置于型号WS-6505-6npp/升旋涂机(购自宾夕法尼亚州北威尔士的Laurell技术公司)上的真空吸盘上。施加64kPa(19英寸汞柱)的真空以将样本保持到吸盘。将旋涂机编程为500RPM 5秒(涂层施加步骤),然后2000RPM 15秒(旋转步骤),然后1000RPM 20秒(干燥步骤)。

[0155] 用异丙醇将PermaNew 6000稀释至10重量%的最终浓度。压印膜的样本(≈ 2 英寸 $\times 3$ 英寸)用稀释的PermaNew 6000进行涂布(通过旋涂施加到压印膜样本)。在涂布工艺期间使用玻璃显微镜载片来支撑该膜。旋转参数为500rpm/5秒(溶液施加)、2000rpm/15秒(旋降)和1000rpm/20秒(干燥)。

[0156] 将样本从旋涂机取出并置于90℃的热板上达5分钟,以完成干燥处理。

[0157] 粘合增进层涂布

[0158] 如实例1中一样用CYCLOTENE 3022产品涂布一片回填的样本。

[0159] 叠层到玻璃

[0160] 抛光的玻璃载片(50mm×50mm×0.7mm)用无绒布清洁,在超声洗涤腔室中用洗涤剂处理20分钟,然后各自在使用热水的两个泻落冲洗腔室中放置20分钟。然后将载片在烘箱中用循环空气干燥20分钟。

[0161] 在加热至110℃的热板上利用硅氧烷手动辊将带涂层的样本(涂层侧朝下)叠层到热板上的清洁的玻璃载片。

[0162] 牺牲模板层去除

[0163] 如实例3中一样,去除T50硅化PET隔离衬片然后将叠层的样本置于箱式炉中。使炉子和样本冷却至环境温度。所得(示出于图17的侧截面图像中)为具有纳米结构的透明玻璃基板。

[0164] 比较例C2(QPAC 40/Cyclotene,无纳米结构)

[0165] 利用设定为201微米的间隙使用切口棒涂布机将QPAC 40(2-丁酮中25重量%)手动涂布在0.051mm(0.002英寸)厚T50硅化PET隔离衬片的背侧上。涂层在70℃的溶剂烘箱中干燥达30分钟。

[0166] 利用Plasma-Therm间歇式反应器(购自佛罗里达州圣彼德斯堡的Plasma-Therm公司的Plasma-Therm型号3032)通过等离子体沉积通过沉积含硅层将隔离涂层施加到具有600nm间距反转复制品沟槽的聚合物工具。以66℃(150°F)的温度在辊隙中抵靠聚合物工具在552kPa(80psi)的压力下将带涂层的膜压印在牺牲材料侧。压印线速度为大约0.3m/分钟(1英尺每分钟)。将聚合物工具从带涂层的膜移除以形成带有压印结构的膜。

[0167] 粘合增进层涂布

[0168] 用均三甲苯将CYCLOTENE 3022(密歇根州米德兰的陶氏化学公司)稀释至32重量%然后旋涂到样本的回填涂层表面上。在涂布工艺期间使用玻璃显微镜载片来支撑该膜。旋转参数为500rpm/5秒(溶液施加)、2000rpm/15秒(旋降)和1000rpm/20秒(干燥)。

[0169] 将样本从旋涂机取出并置于35℃的热板上达10分钟,以完成干燥处理。

[0170] 叠层到玻璃

[0171] 抛光的玻璃载片(50mm×50mm×0.7mm)用无绒布清洁,在超声洗涤腔室中用洗涤剂处理20分钟,然后各自在使用热水的两个泻落冲洗腔室中放置20分钟。然后将载片在烘箱中用循环空气干燥20分钟。

[0172] 在加热至35℃的热板上利用硅氧烷手动辊将带涂层的样本(涂层侧朝下)叠层到热板上的清洁的玻璃载片。

[0173] 牺牲模板层去除

[0174] 去除T50硅化PET隔离衬片,然后将叠层的样本置于箱式炉(美国北卡罗来纳州阿什维尔的Lindberg Blue M箱式炉型号BF51732PC-1)中并按照大约3.5℃/分钟的速率从25℃升高至450℃。将炉子保持在450℃下达一个小时,然后使其冷却。所得是没有纳米结构的透明玻璃基板。

[0175] 实例5(QPAC 100/PermaNew 6000/Cyclotene,无衬片)

[0176] 利用设定为300微米的间隙使用切口棒涂布机将QPAC 100(1,3-二氧杂环戊烷中5重量%)手动涂布在0.051mm(0.002英寸)厚T50硅化PET隔离衬片的背侧上。涂层在70℃的溶剂烘箱中干燥达120分钟。

[0177] 利用Plasma-Therm间歇式反应器(购自佛罗里达州圣彼德斯堡的Plasma-Therm公司的Plasma-Therm型号3032)通过等离子体沉积通过沉积含硅层将隔离涂层施加到具有600nm间距反转复制品沟槽的聚合物工具。以66℃(150°F)的温度在辊隙中抵靠聚合物工具在552kPa(80psi)的压力下压印带涂层的膜。压印线速度为大约0.3m/分钟(1英尺每分钟)。将聚合物工具从带涂层的膜移除以形成带有压印结构的膜。

[0178] 然后将载体从牺牲材料移除以形成独立式复制膜。

[0179] 回填层涂布

[0180] 如实例3中所述利用PermaNew 6000产品回填一片压印膜。

[0181] 粘合增进层涂布

[0182] 用均三甲苯将CYCLOTENE 3022(密歇根州米德兰的陶氏化学公司)稀释至32重量%然后旋涂到样本的回填涂层表面上。在涂布工艺期间使用玻璃显微镜载片来支撑该膜。旋转参数为500rpm/5秒(溶液施加)、3000rpm/15秒(旋降)和1000rpm/20秒(干燥)。

[0183] 将样本从旋涂机取出并置于90℃的热板上达5分钟,以完成干燥处理。

[0184] 叠层到玻璃

[0185] 抛光的玻璃载片(50mm×50mm)用无绒布清洁,在超声洗涤腔室中用洗涤剂处理20分钟,然后各自在使用热水的两个泻落冲洗腔室中放置20分钟。然后将载片在烘箱中用循环空气干燥20分钟。

[0186] 然后将干燥的载片用铝盘盖住置于90℃的热板上达5分钟。利用硅氧烷手动辊在仍在热板上的同时将涂布有CYCLOTENE 3022的样本涂层侧向下叠层到玻璃载片,在样本与辊之间放置一片T50硅化PET隔离衬片以防止样本粘到辊。

[0187] 牺牲模板层去除

[0188] 如实例3中一样,去除T50硅化PET隔离衬片然后将叠层的样本置于箱式炉中。使炉子和样本冷却至环境温度。所得(示出于图18的侧截面图像中)为具有纳米结构的透明玻璃基板。

[0189] 实例6(Promerus/PermaNew 6000/Cyclotene,可紫外线固化)

[0190] 利用设定为200微米的间隙使用切口棒涂布机将50重量%MIBK在50重量%PDM 1086的溶液手动涂布在0.051mm(0.002英寸)厚T50硅化PET隔离衬片的背侧上。将涂层在120℃的溶剂烘箱中干燥5分钟。

[0191] 利用Plasma-Therm间歇式反应器(购自佛罗里达州圣彼德斯堡的Plasma-Therm公司的Plasma-Therm型号3032)通过等离子体沉积通过沉积含硅层将隔离涂层施加到具有600nm间距反转复制品沟槽的聚合物工具。以138℃(280°F)的温度在辊隙中抵靠聚合物工具在552kPa(80psi)的压力下压印带涂层的膜。压印线速度为大约0.3m/分钟(1英尺每分钟)。聚合物工具保持与带涂层的膜接触。

[0192] PDM 1086对365nm辐射敏感。使PDM 1086交联所需的能量为来自适当UV源的200-1000mJ/cm²。通过以15.2m/分钟(50英尺/分钟)的速率使样本4次通过带有中压汞弧光灯(伊利诺斯州平原镇的RPC Industries UV处理器QC 120233AN/DR)的UV处理器来使样本叠

堆暴露于UV光。然后将样本置于90℃的烘箱达4分钟进行后固化步骤以促进交联反应。将样本从烘箱取出并使其冷却至室温,然后将聚合物工具从带涂层的膜移除,将带有压印结构的固化的PDM 1086留在T50硅化PET隔离衬片的背侧上。为了达到最终固化,将压印的PDM 1086膜置于160℃的烘箱中达60分钟。

[0193] 回填层涂布

[0194] 如实例4中所述利用PermaNew 6000产品回填一片压印膜。

[0195] 粘合增进层涂布

[0196] 如实例1中一样利用CYCLOTENE 3022产品涂布一片回填样本。

[0197] 叠层到玻璃

[0198] 如实例1中一样将涂布有CYCLOTENE 3022的样本叠层到50mm×50mm抛光的玻璃载片。

[0199] 牺牲模板层去除

[0200] 去除T50硅化PET隔离衬片,并将叠层的样本置于惰性气氛炉(美国北卡罗来纳州阿什维尔的Lindberg Blue M马弗炉型号51642-HR)中。在氧气浓度小于10ppm的氮气氛中焙烧样本。温度以大约5℃/分钟的速率从25℃升高至350℃,然后温度以大约1℃/分钟的速率从350℃升高至425℃。将炉子保持在425℃达两个小时,然后使炉子和样本自然冷却下来。

[0201] 实例7(PP/QPAC 100/PermaNew 6000/Cyclotene,挤出复制)

[0202] 牺牲材料层共挤出和压印

[0203] 经由三歧管10英寸宽挤出模头形成由大约10微米厚的QPAC 100层(通过0.75英寸直径的单螺杆挤出机在375°F的温度下挤出)和大约200微米厚的聚丙烯1024层(通过两个1.25英寸直径的单螺杆挤出机在375°F的温度下挤出)组成的共挤出的膜。

[0204] 将该共挤出的膜立即从挤出模头拖曳并在辊隙中在104℃的温度下抵靠带有600nm间距反转复制品锯齿沟槽的金属母模工具在1.15kN/cm(650磅每直线英寸)的压力下压印,压料辊保持在96℃下。共挤出的膜的层被布置为使得QPAC 100层接触金属母模工具。压印线速度为7.62m/分钟(25英尺/分钟)。

[0205] 回填层涂布

[0206] 利用由Universal Compak电源(威斯康星州梅诺莫尼福尔斯Enercon工业公司)供电的双陶瓷棒设备在卷对卷处理中用空气电晕处理共挤出的膜的一段。系统被配置为在陶瓷棒与样本之间的间隙为3.2mm(1/8英寸)的情况下,在空气中按照1.5m/分钟(5英尺/分钟)将0.75J施加到样本。

[0207] 经电晕处理的压印膜的样本(≈2英寸×3英寸)用PermaNew 6000进行涂布(通过旋涂施加到压印膜样本)。在涂布工艺期间使用玻璃显微镜载片来支撑该膜。旋转参数为500rpm/5秒(溶液施加)、5000rpm/15秒(旋降)。

[0208] 将样本从旋涂机取出并置于70℃的热板上达5分钟,以完成干燥处理。然后样本在烘箱中在70℃下固化4小时。

[0209] 粘合增进层涂布

[0210] 抛光的玻璃载片(50mm×50mm×0.7mm)用无绒布清洁,在超声洗涤腔室中用洗涤剂处理20分钟,然后各自在使用热水的两个泻落冲洗腔室中放置20分钟。然后将载片在烘

箱中用循环空气干燥20分钟。

[0211] 用均三甲苯将CYCLOTENE 3022(密歇根州米德兰的陶氏化学公司)稀释至16重量%然后旋涂到抛光的玻璃载片上。旋转参数为500rpm/5秒(溶液施加)、3000rpm/15秒(旋降)和1000rpm/20秒(干燥)。

[0212] 将样本从旋涂机取出并置于70℃的热板上达5分钟,以完成干燥处理。

[0213] 叠层到玻璃

[0214] 利用热覆膜机(伊利诺伊州林肯郡的GBC Catena 35GBC Document Finishing)在230°F下将带涂层的样本涂层侧向下叠层到涂布有Cyclotene的清洁的玻璃载片。

[0215] 牺牲模板去除

[0216] 去除聚丙烯层,并且将叠层的样本置于箱式炉(美国北卡罗来纳州阿什维尔的Lindberg Blue M箱式炉型号BF51732PC-1)中并按照大约1℃/分钟的速率从25℃升高至200℃。炉子保持在200℃下达30分钟。温度升高至300℃并保持三个小时以分解牺牲材料。使炉子和样本冷却至环境温度。所得是具有纳米结构的透明玻璃基板。

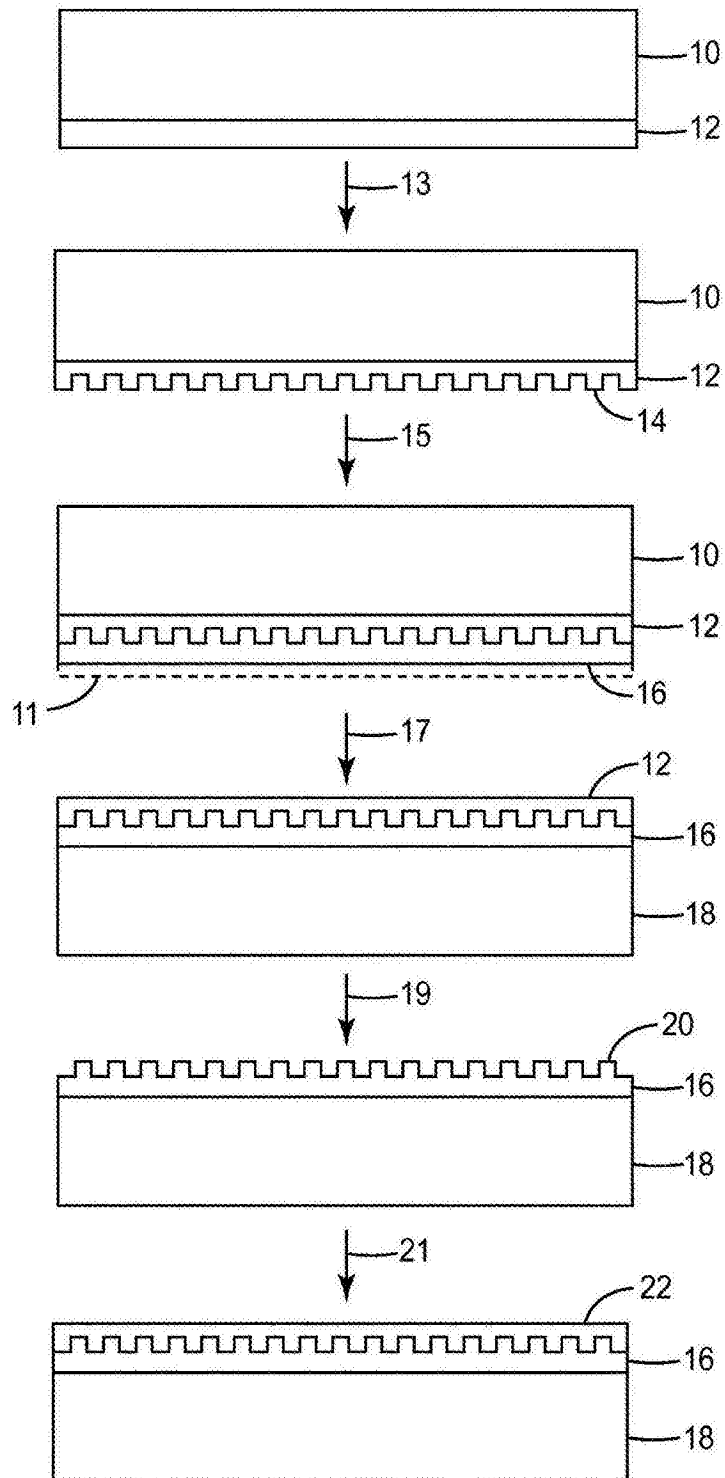


图1

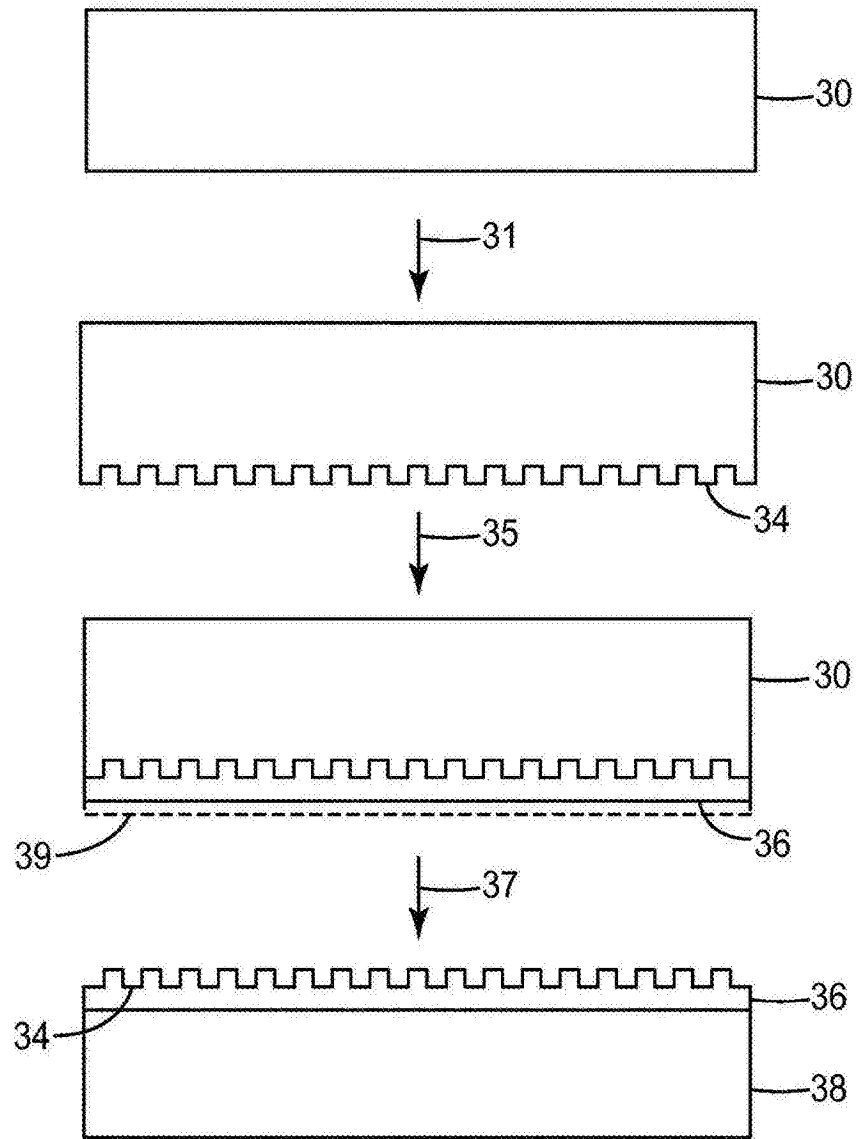


图2

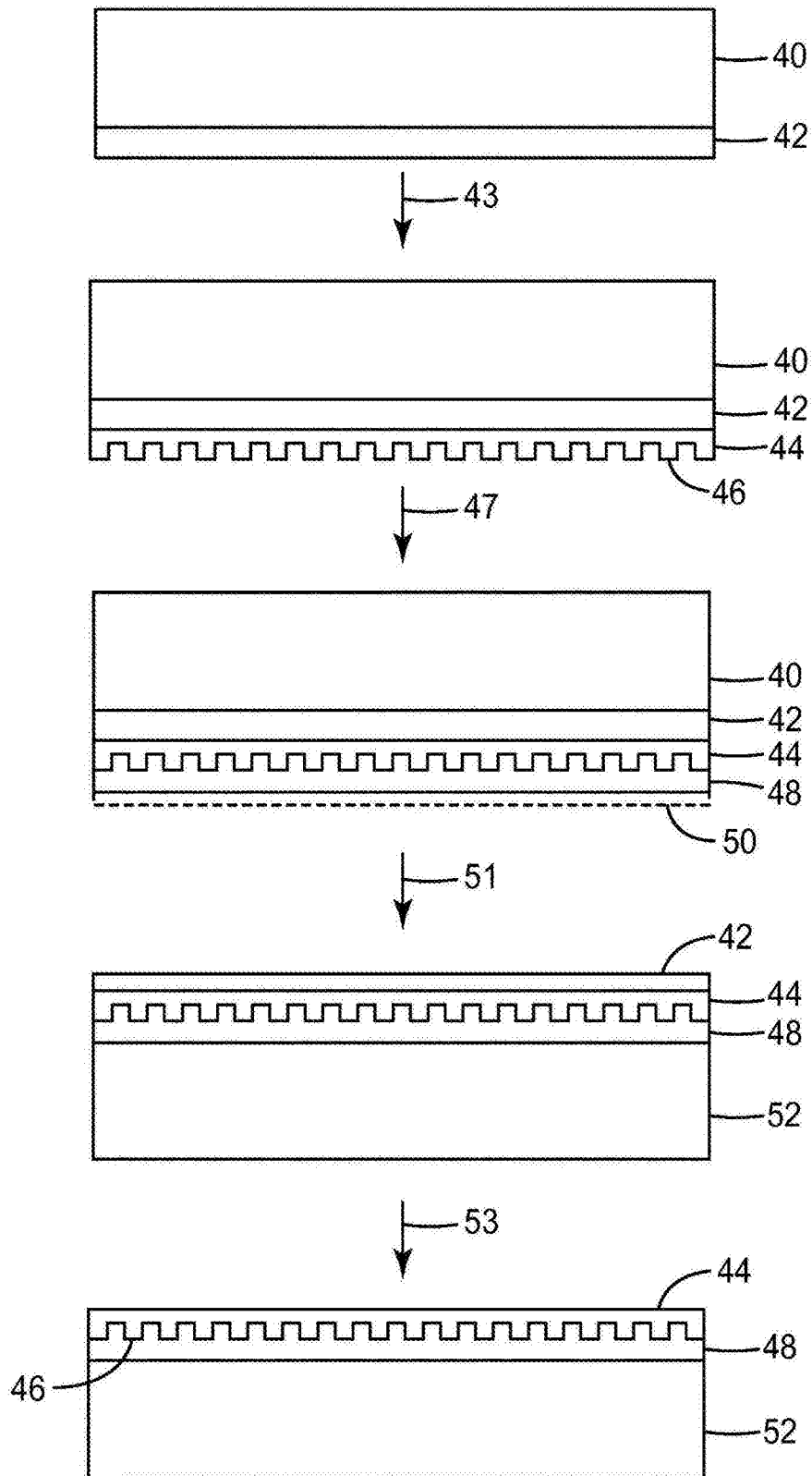


图3

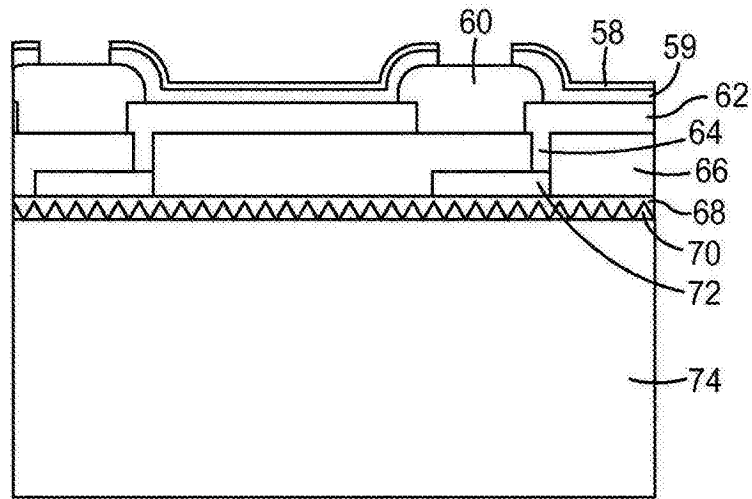


图4

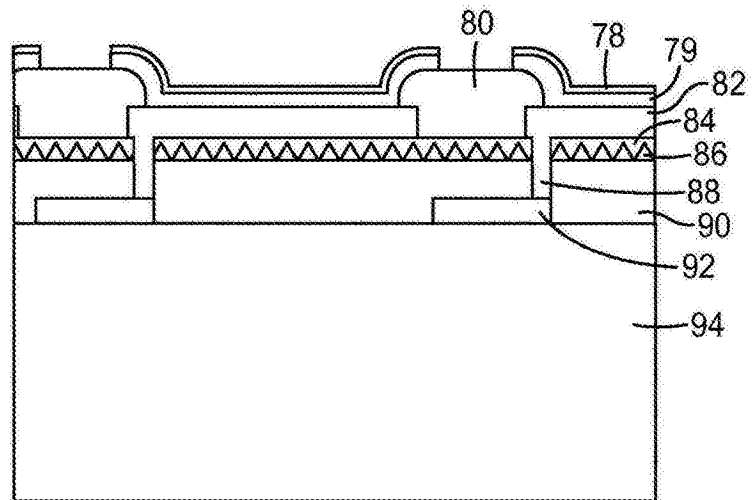


图5

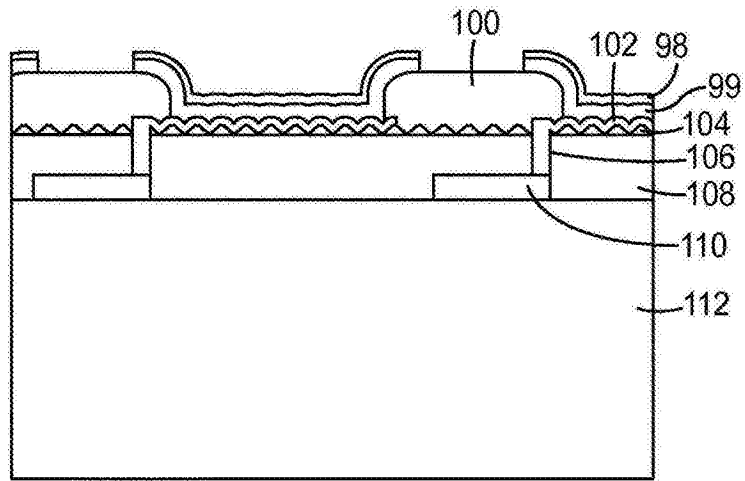


图6

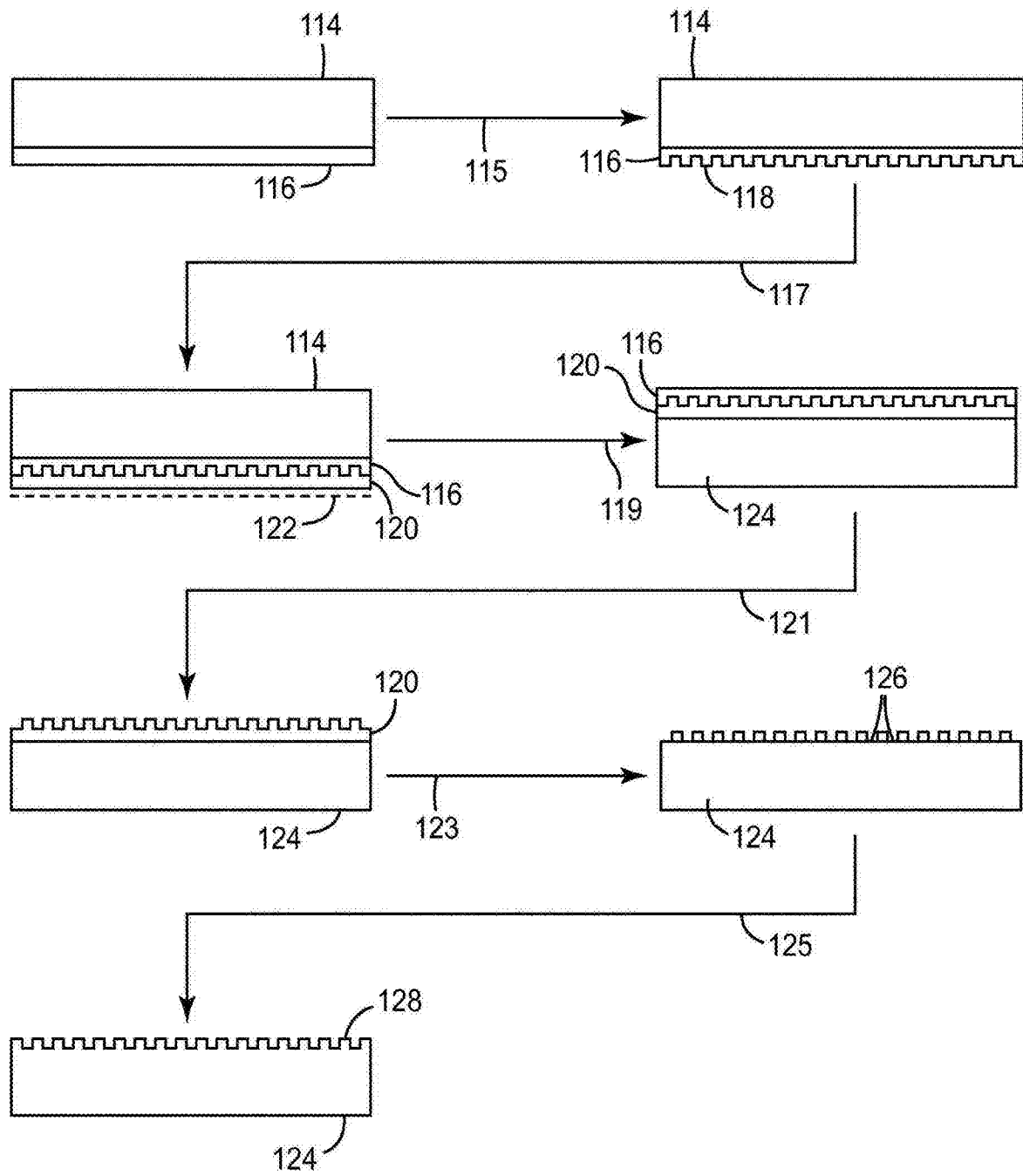


图7

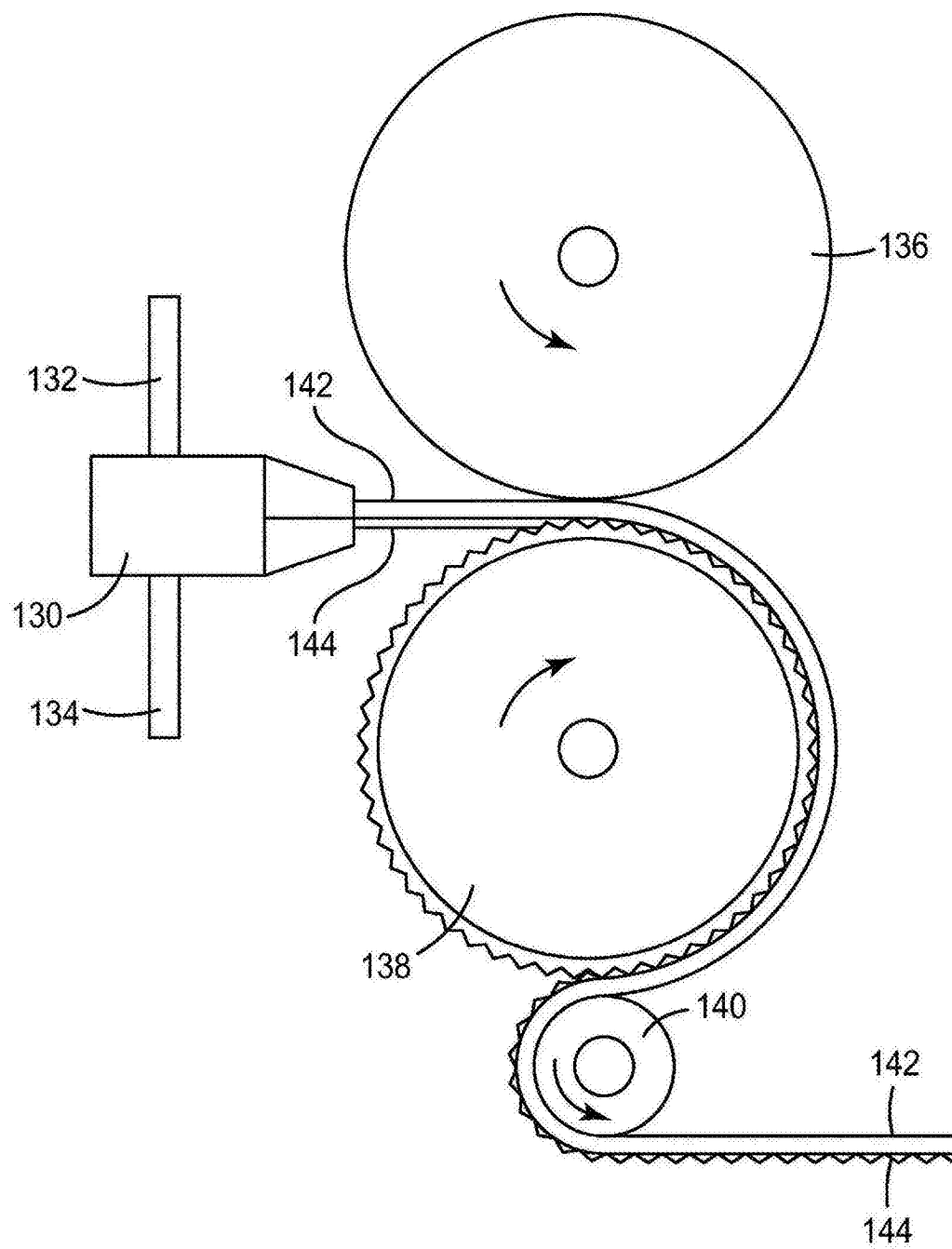


图8

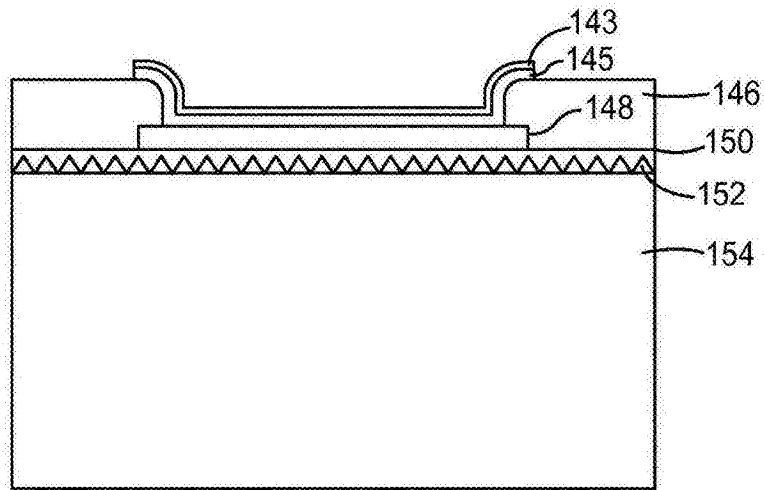


图9A

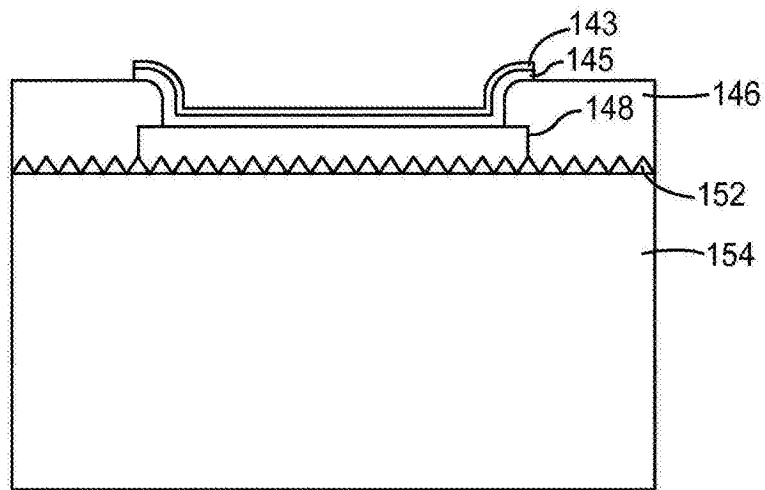


图9B

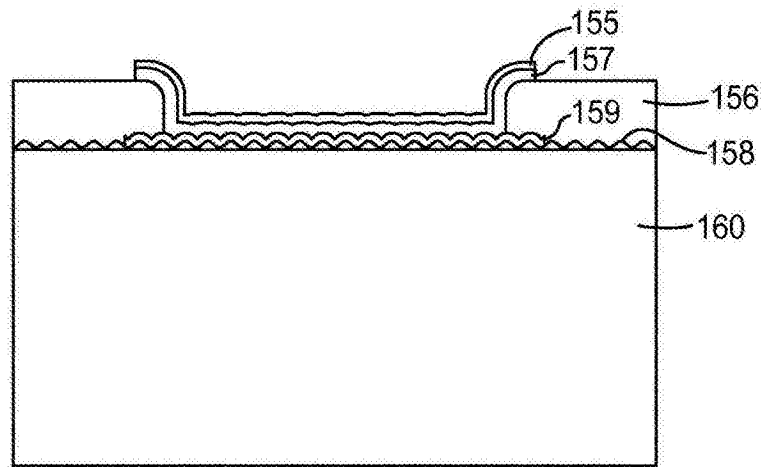


图10

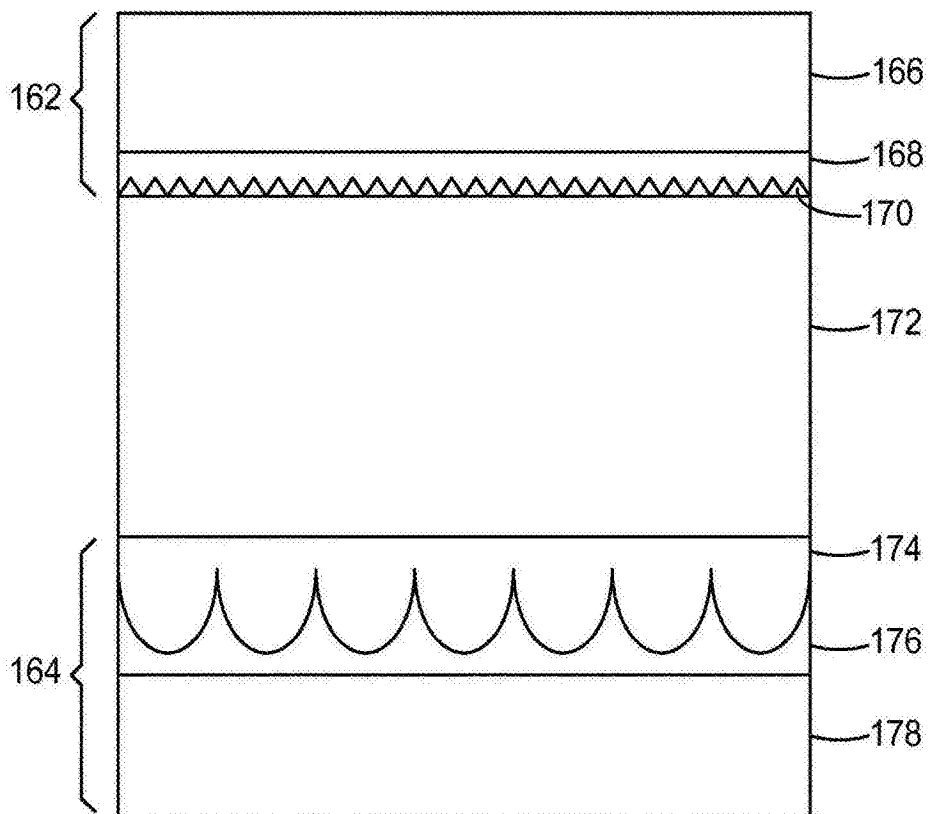


图11

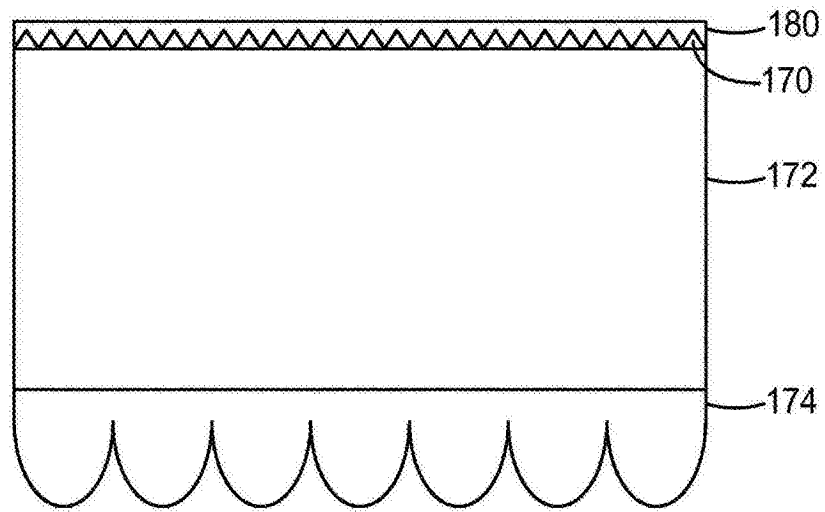


图12

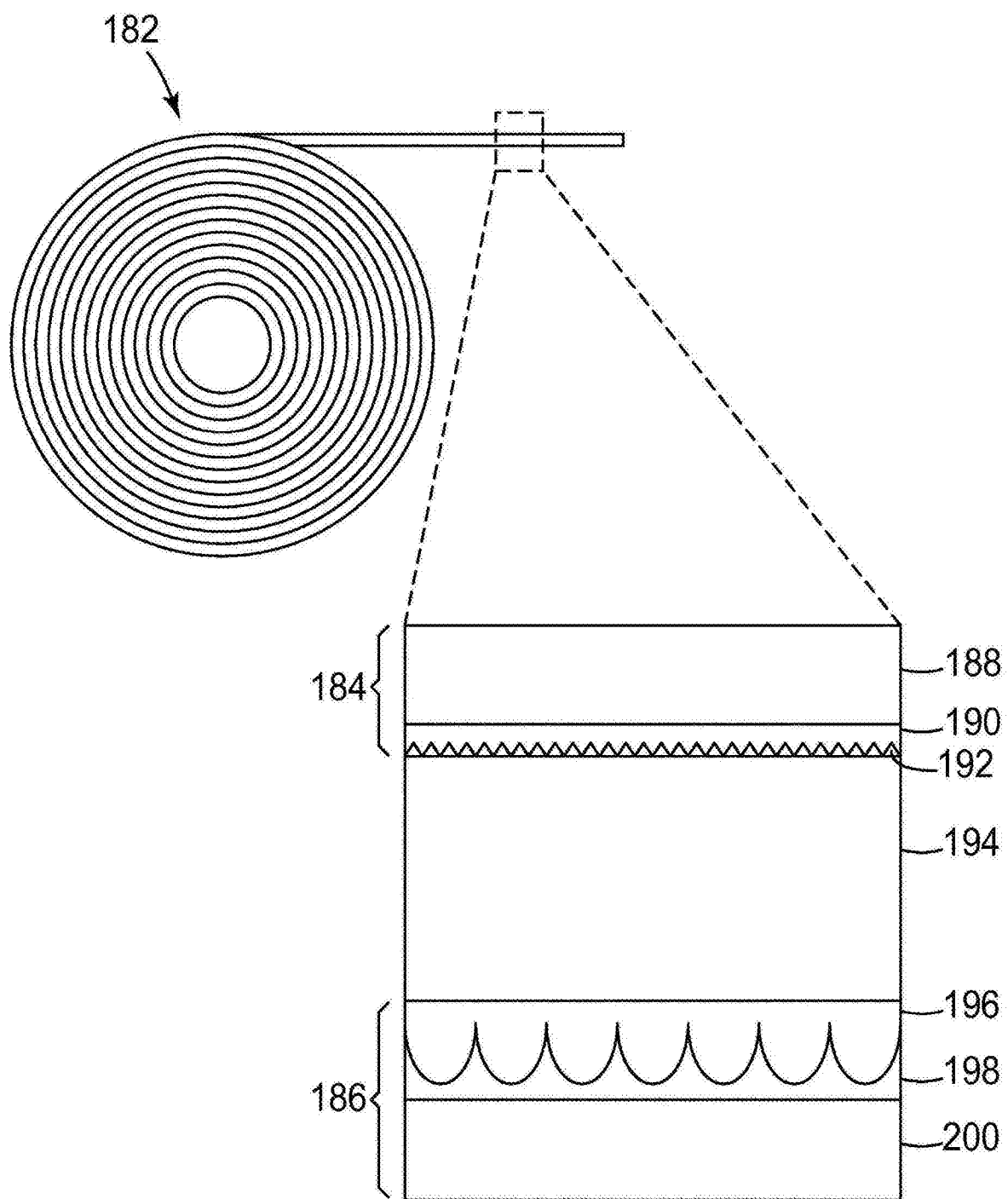


图13

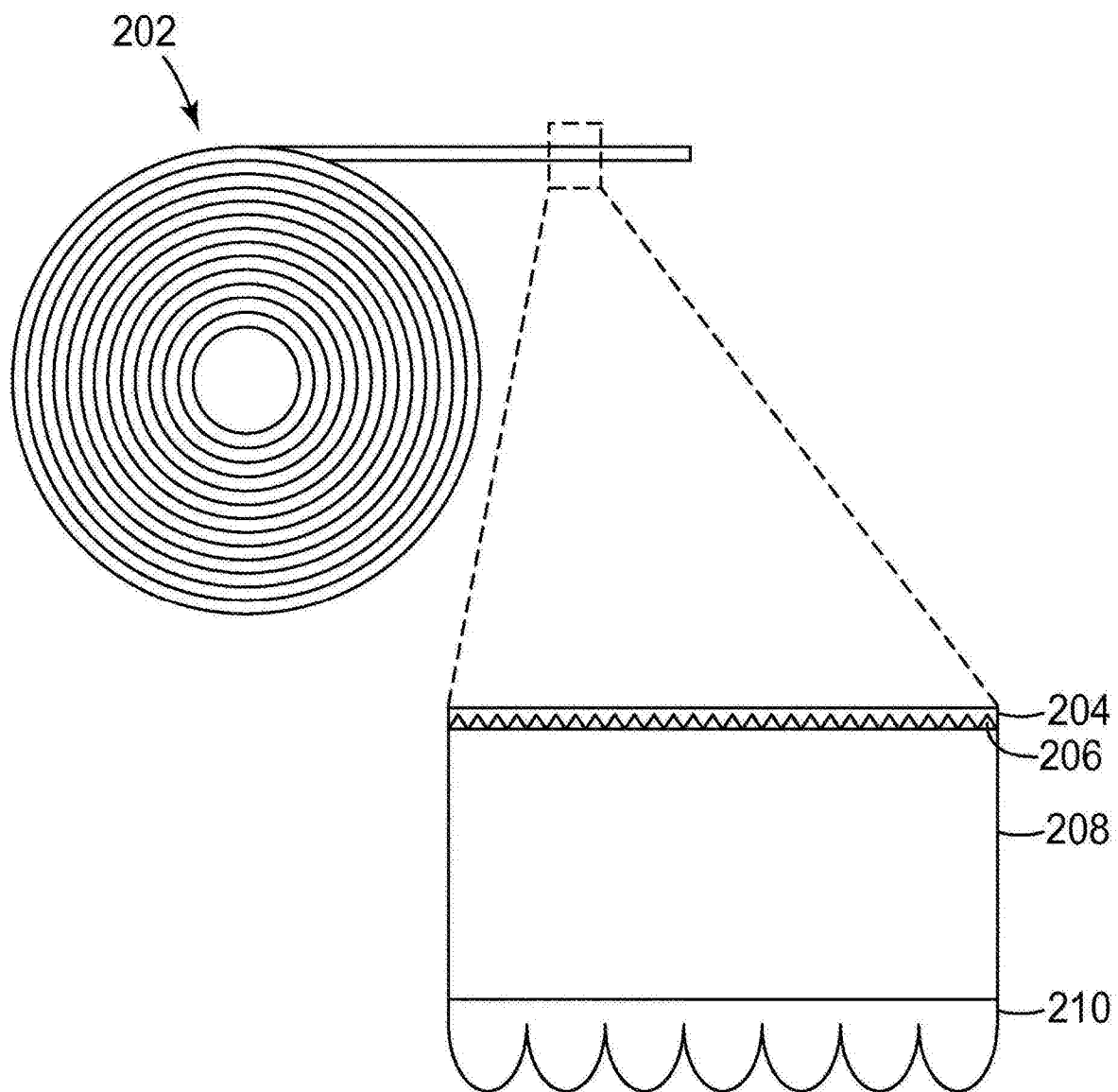


图14

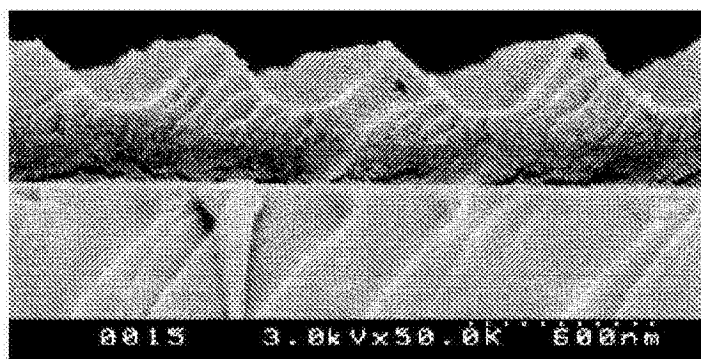


图16

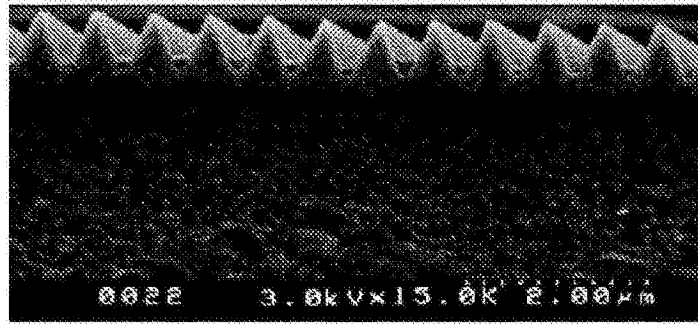


图17

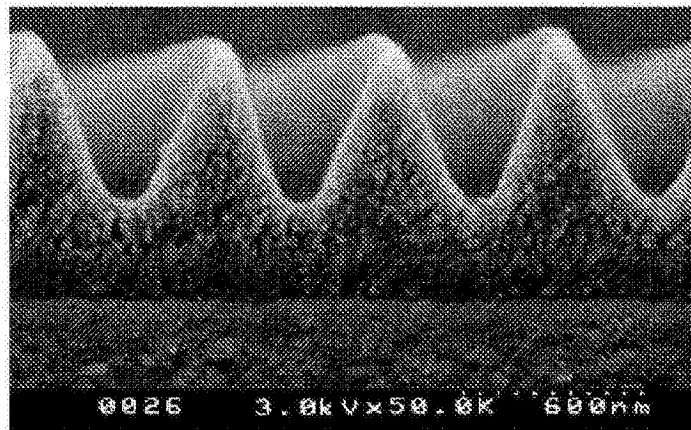


图18

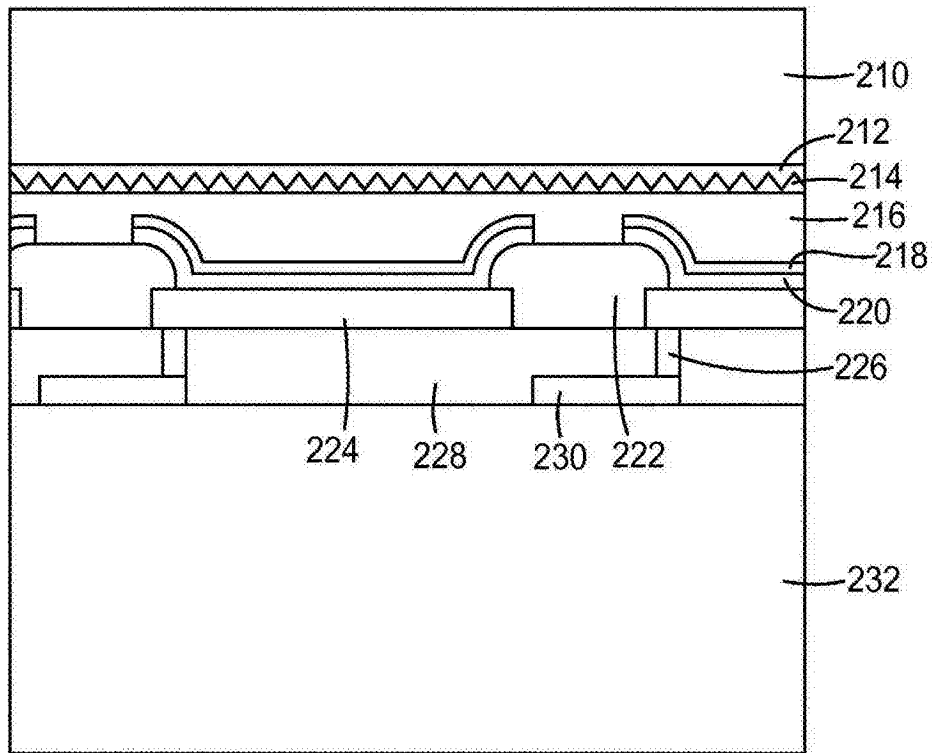


图15A

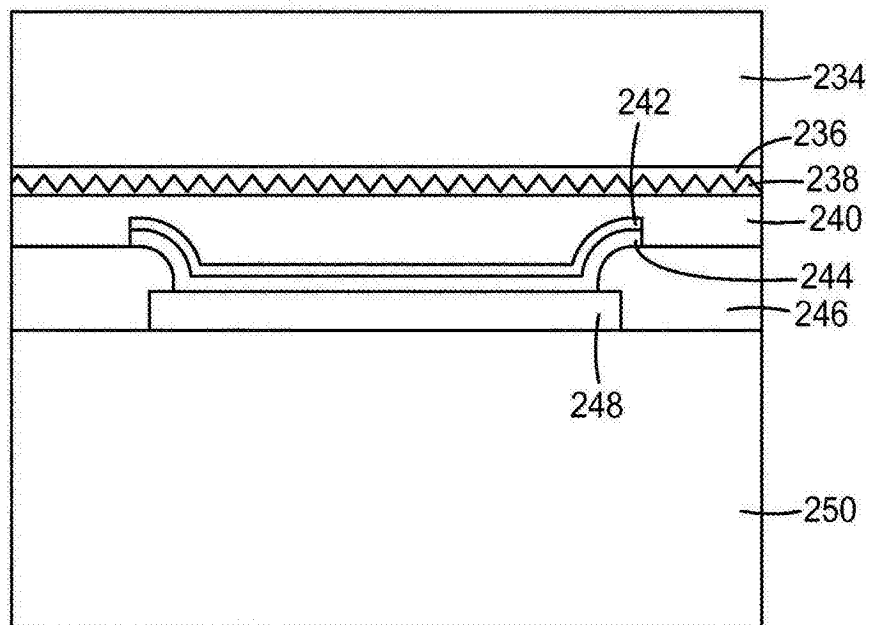


图15B