

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-534479

(P2017-534479A)

(43) 公表日 平成29年11月24日(2017.11.24)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)	
B32B	9/00	(2006.01)	B32B	9/00	A	2K101	
G02F	1/15	(2006.01)	G02F	1/15	505	4F100	
G02F	1/155	(2006.01)	G02F	1/15	507	5E001	
H01M	4/02	(2006.01)	G02F	1/155		5E082	
H01G	4/12	(2006.01)	H01M	4/02	Z	5H050	
			審査請求 未請求 予備審査請求 未請求			(全 36 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-511283 (P2017-511283)
 (86) (22) 出願日 平成27年8月26日 (2015. 8. 26)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年3月9日 (2017. 3. 9)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/046990
 (87) 国際公開番号 W02016/033211
 (87) 国際公開日 平成28年3月3日 (2016. 3. 3)
 (31) 優先権主張番号 62/042, 481
 (32) 優先日 平成26年8月27日 (2014. 8. 27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100110803
 弁理士 赤澤 太朗
 (74) 代理人 100135909
 弁理士 野村 和歌子
 (74) 代理人 100133042
 弁理士 佃 誠玄
 (74) 代理人 100157185
 弁理士 吉野 亮平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気多層積層転写フィルム

(57) 【要約】

転写フィルム、それで作製された物品、並びに転写フィルムを作製及び使用して電気スタックを形成する方法が開示される。この転写フィルム(100)は、電気プロト層スタック(20)を形成する複数の同延電気プロト層(22、23、24)を含むことができ、少なくとも選択された電気プロト層は、又は各電気プロト層は、独立に、少なくとも25重量%の犠牲材料と、熱安定性材料とを含み、かつ25マイクロメートル未満の均一厚さを有する。この転写フィルムは、電気プロト層スタックを形成する複数の同延電気プロト層を含むことができ、少なくとも選択されたプロト層は、又は各プロト層は、独立に、その T_g と T_{dec} との間の温度に加熱された場合に100/sのせん断速度において $10^3 \sim 10^4$ ポアズの複素粘度を示す。

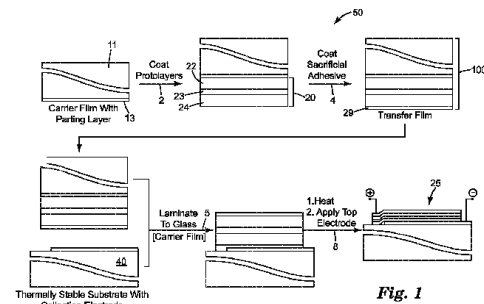


Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気プロト層スタックを形成する複数の同延電気プロト層を含む転写フィルムであって、少なくとも選択された電気プロト層が、又は各電気プロト層が、独立に、少なくとも 25 重量 % の犠牲材料と、熱安定性材料とを含み、かつ 25 マイクロメートル未満の均一厚さを有する、転写フィルム。

【請求項 2】

電気プロト層スタックを形成する複数の同延電気プロト層を含む転写フィルムであって、少なくとも選択されたプロト層が、又は各プロト層が、独立に、その T_g と T_{dec} との間の温度に加熱された場合に $100/s$ のせん断速度において $10^3 \sim 10^4$ ポアズの複素粘度を示す、転写フィルム。

10

【請求項 3】

前記複数の同延電気プロト層が交互嵌合されている、請求項 1 に記載の転写フィルム。

【請求項 4】

前記複数の同延電気プロト層が交互嵌合されている、請求項 2 に記載の転写フィルム。

【請求項 5】

少なくとも選択された電気プロト層が導電性である、請求項 1 に記載の転写フィルム。

【請求項 6】

各電気プロト層が、又は少なくとも選択された電気プロト層が、75 重量 % 未満の無機ナノ材料を含む、請求項 1 に記載の転写フィルム。

20

【請求項 7】

前記電気プロト層スタックに接触している剥離可能な表面を有するポリマー性支持層を更に含む、請求項 1 に記載の転写フィルム。

【請求項 8】

前記電気プロト層スタックが、導電性材料を含む電極プロト層、及び電気絶縁材料を含む誘電性プロト層を含む、請求項 1 に記載の転写フィルム。

【請求項 9】

前記電気プロト層スタックが、負極材料を含む負極プロト層、正極材料を含む正極プロト層、及び電解質材料を含む電解質プロト層を含み、前記電解質プロト層が前記負極プロト層と前記正極プロト層との間に配置されている、請求項 1 に記載の転写フィルム。

30

【請求項 10】

前記電気プロト層スタックが、エレクトロクロミック材料を含む複数のエレクトロクロミックプロト層、及び電解質材料を含む任意選択の電解質プロト層を含む、請求項 1 に記載の転写フィルム。

【請求項 11】

前記エレクトロクロミック材料が、酸化タングステン、酸化イリジウム、酸化ニッケル、酸化ニッケル水和物、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化チタン、マンガン、コバルト、ロジウム及びルテニウムの遷移金属酸化物、プルシアンブルー並びに金属フタロシアニンのうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 10 に記載の転写フィルム。

【請求項 12】

前記エレクトロクロミック材料が、少なくとも 1 つの $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 、 $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ 、 $W_{10}O_{32}^{3-}$ 、 $[Eu-(H_2O)P_5W_3O_{11}]^{12-}$ 、 WO_3 、 IrO_2 、 $Ir(OH)_3$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $(Fe(III))_4[Fe(III)(CN)_6]_3$ 及び $KFe(III)Fe(III)(CN)_6$ を含む、請求項 10 に記載の転写フィルム。

40

【請求項 13】

少なくとも選択された電気プロト層が、1000 nm 未満の平均サイズを有する無機ナノ材料を含む、請求項 1 に記載の転写フィルム。

【請求項 14】

犠牲材料が有機ポリマー材料を含む、請求項 1 に記載の転写フィルム。

50

【請求項 15】

前記犠牲材料が、各電気プロト層中に、25～95重量%の範囲で存在する、請求項1に記載の転写フィルム。

【請求項 16】

前記電気プロト層スタックが少なくとも10の電気プロト層を含む、請求項1に記載の転写フィルム。

【請求項 17】

少なくとも選択された電気プロト層が、無機ナノ粒子及び有機金属ポリマー又は配位性化合物を含む、請求項1に記載の転写フィルム。

【請求項 18】

請求項1に記載の転写フィルムをレセプタ基材に積層する工程、及び犠牲材料をバークアウトして電気スタックを形成する工程を含む、方法。

【請求項 19】

前記バークアウトする工程により、少なくとも1つの多孔質層が形成され、前記多孔質層に電子活性液体を注入する工程を更に含む、請求項18に記載の方法。

【請求項 20】

前記電子活性液体が電解質、エレクトロクロミック色素、液晶、イオン性化学種又は強磁性流体を含む、請求項19に記載の方法。

【請求項 21】

前記レセプタ基材が、ガラス、石英又はサファイアを含む、請求項18に記載の方法。

【請求項 22】

前記レセプタ基材が導電層を含む、請求項18に記載の方法。

【請求項 23】

前記電気スタックが、エレクトロクロミックデバイスの少なくとも一部を形成する、請求項18に記載の方法。

【請求項 24】

前記電気スタックがバッテリーの少なくとも一部を形成する、請求項18に記載の方法。

【請求項 25】

前記電気スタックがコンデンサの少なくとも一部を形成する、請求項18に記載の方法。

【請求項 26】

前記レセプタ基材が底部電極を含む、請求項18のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 27】

前記電気スタック上に上部電極を適用する工程を更に含む、請求項18のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 28】

複数の電気プロト層を成形して電気プロト層スタックを形成する工程を含む、転写フィルムを形成する方法であって、

各プロト層が独立に、犠牲材料及び熱安定性材料を含み、かつ25マイクロメートル未満の均一厚さを有する、方法。

【請求項 29】

前記電気プロト層が交互嵌合されている、請求項28に記載の方法。

【請求項 30】

複数の電気プロト層を成形する工程が、前記複数の電気プロト層を共押出する工程を含む、請求項28に記載の方法。

【請求項 31】

前記電気プロト層スタックの各電気プロト層が独立に、その T_g と T_{dec} との間の温

10

20

30

40

50

度に加熱された場合に $100/s$ のせん断速度において $10^3 \sim 10^4$ ポアズの複素粘度を示す、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 32】

前記電気プロト層スタックが、ポリマー支持基材の剥離可能な表面上に形成される、請求項 28 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

多数の一般的な電気デバイスは、フレキシブル基板上に連続的に作製することができる。連続フィルムをベースとする方法は、コンデンサ、レジスタ、薄膜バッテリー、有機太陽光発電 (organic photovoltaic、OPV)、有機発光ダイオード (organic light emitting diode、OLED) 及び他の構成部品の全体又は一部の作製に実証されている。しかし、完全に統合された多層電気フィルム、とりわけ、例えば 100 層を超える多数の層及び電極を備えたものを製造するのに利用可能な連続技法はほとんど存在しない。また、多くの薄膜電気デバイスが、複数の蒸着及びパターン形成工程によって製造されている。したがって、複雑な電気デバイス及びそれを作製するための方法が必要とされている。

10

【発明の概要】

【0002】

本開示は、多層積層転写フィルム、これらの積層転写フィルムを形成する方法、及びこれらの積層転写フィルムを使用する方法に関する。これらの積層転写フィルムは、犠牲材料を除去して熱安定性材料を緻密化する高温工程後に、電氣的に連結され得る、電気プロト層を利用したものである。

20

【0003】

一態様では、転写フィルムは、電気プロト層スタックを形成する複数の同延 (co-extensive: 同一の広がりを持つ) 電気プロト層を含む。少なくとも選択された電気プロト層は、又は各電気プロト層は、独立に、少なくとも 25 重量%の犠牲材料と、熱安定性材料とを含み、かつ 25 マイクロメートル未満の均一厚さを有する。

【0004】

別の態様では、転写フィルムは、電気プロト層スタックを形成する複数の同延電気プロト層を含む。少なくとも選択されたプロト層は、又は各プロト層は、独立に、その T_g と T_{dec} との間の温度に加熱された場合に $100/s$ のせん断速度において $10^3 \sim 10^4$ ポアズの複素粘度を示す。

30

【0005】

別の態様では、転写フィルムは、電気プロト層スタックを形成する、交互嵌合されている複数の電気プロト層を含む。少なくとも選択された電気プロト層は、又は各電気プロト層は、独立に、少なくとも 25 重量%の犠牲材料と、熱安定性材料とを含み、かつ 25 マイクロメートル未満の均一厚さを有する。

【0006】

更なる態様では、転写フィルムは、電気プロト層スタックを形成する、交互嵌合されている複数の電気プロト層を含む。少なくとも選択されたプロト層は、又は各プロト層は、独立に、その T_g と T_{dec} との間の温度に加熱された場合に $100/s$ のせん断速度において $10^3 \sim 10^4$ ポアズの複素粘度を示す。

40

【0007】

別の態様では、方法は、本明細書に記載されている転写フィルムをレセプタ基材に積層し、犠牲材料をバークアウトして電気スタックを形成する工程を含む。

【0008】

更なる態様では、方法は、交互嵌合されている複数の電気プロト層を堆積させて、電気プロト層スタックを形成する工程を含む。各プロト層は独立に、犠牲材料及び熱安定性材料を含み、かつ 25 マイクロメートル未満の均一厚さを有する。

【0009】

50

更なる態様では、方法は、交互嵌合されている複数の電気プロト層を共押出して、電気プロト層スタックを形成する工程を含む。各プロト層は独立に、犠牲材料及び熱安定性材料を含む。

【0010】

更なる態様では、方法は、複数の電気プロト層を共押出して、電気プロト層スタックを形成する工程を含む。各プロト層は独立に、犠牲材料及び熱安定性材料を含む。

【0011】

これらの特徴及び様々な他の特徴、並びに利点が、以下の詳細説明の一読から明白になるう。

【図面の簡単な説明】

10

【0012】

本開示は、添付した図面と関連する、以下の本開示の様々な実施形態の詳細説明を考慮すると、より完全に理解することができる。

【図1】転写フィルム及び電気スタックを形成する例示的な方法の、概略的な工程流れ図である。

【図2】積層転写及びベークアウトによって形成された、負電極及び正電極を備えた、三層電気スタックの模式図である。

【図3】埋設された電極及び縦型バスバーを備えた、交互嵌合されている多層電極フィルムの断面概略図である。

【図4】横型バスバーを備えた、交互嵌合されている多重経路型電極フィルムの断面概略図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下の詳細説明では、その一部を形成する添付の図面が参照され、その中で、例示として、いくつかの具体的な実施形態が示されている。他の実施形態は、本開示の範囲及び趣旨から逸脱することなく、企図されて、行うことができると理解すべきである。したがって、以下の詳細説明は制限的な意味で捉えられるべきではない。

【0014】

本明細書において使用するすべての科学的及び技術的用語は、特に指示がない限り、当分野において一般的に用いられる意味を有する。本明細書において提示されている定義は、本明細書において頻繁に使用されているある種の用語の理解を促進するためのものであり、本開示の範囲を限定することを意図するものではない。

30

【0015】

特に示さない限り、本明細書及び特許請求の範囲において使用されている、特徴のサイズ、量及び物理特性を表現する数値はすべて、いずれの場合においても、用語「約」によって修飾されているものとして理解されたい。したがって、特に反対の記載がない限り、上述の明細書及び添付の特許請求の範囲において説明されている数値パラメータは、明細書において開示されている教示を利用する当業者が得ようとする特性に応じて変わり得る、概数である。

【0016】

40

端点による数値範囲の列挙は、その範囲（例えば、1～5は、1、1.5、2、2.5、3、3.80、4及び5を含む）内に包含されているすべての数値、及びその範囲内の任意の範囲を含む。

【0017】

本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用する場合、単数形「a」、「an」及び「the」は、その内容が特に明白に示さない限り、複数の参照物を有する実施形態を包含する。

【0018】

本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用される場合、用語「又は」は、その内容が特に明白に示さない限り、「及び／又は」を含む意味で一般に使用されている。

50

【0019】

本明細書で使用する場合、「を有する(have)」、「を有している(having)」、「を含む(include)」、「を含んでいる(including)」、「を含む(comprise)」、「を含んでいる(comprising)」などは、それらのオープンエンドの意味で使用されており、「を含むが、それらに限定されない」を一般に意味する。「から本質的になる(consisting essentially of)」、「からなる(consisting of)」などは、「含んでいる(comprising)」などに包含されていることが理解されよう。

【0020】

本開示では、

「ベークアウト」とは、熱分解、燃焼、昇華又は気化によって、層中に存在する犠牲材料を実質的に除去する過程を指す。

10

【0021】

「ベークアウト温度」とは、熱分解、燃焼、昇華又は気化によって、層中の犠牲材料を実質的に除去する過程に到達した最大温度を指す。

【0022】

「燃焼する」又は「燃焼」は、酸化的雰囲気中、有機材料を含む層を加熱し、その結果、この有機材料が酸化剤との化学反応を受ける、過程を指す。

【0023】

「熱分解する」又は「熱分解」とは、不活性雰囲気中で犠牲材料を加熱して、その結果、これらの材料が分解する過程を指す。

20

【0024】

「電気プロト層」とは、最後にベークアウトした電気スタックにおける電気層への前駆体層である転写フィルム中の層であって、この電気層が、導体、絶縁体、機能性電極、電解質、酸化剤又は還元剤として機能する、層を指す。

【0025】

「電気スタック」とは、組み合わせられることで電気作用を生じる2つ以上の層を指す。これらの作用は、イオン伝導、電子伝導、電荷分離などの電気スタック内の界面の通過を起こす現象を含むことができる。この電気スタックは、キャパシタンス、エネルギー貯蔵、エネルギーハーベスティングなどを含めた、複合性能も示すことができる。他の複合性能属性は、エレクトロクロミズム、空間光変調及び他の電子光学的現象を含むことができる。

30

【0026】

「熱安定性」とは、犠牲材料の除去中に実質的に変化しない材料、又は、犠牲材料の除去中に実質的に変化しない材料の化学前駆体を指す。

【0027】

「緻密化する」又は「緻密化」とは、ベークアウトプロセスにおいて熱安定性材料の重量分率及び/又は体積分率が増加するプロセスを指す。例えば、緻密化層においては、ナノ粒子の局所濃度(重量%又は体積%)は、プロト層におけるそれと比較して高くなっている。しかし、個々のナノ粒子の平均体積は、緻密化プロセスを経ても変化しないこともある。

40

【0028】

本開示は、多層積層転写フィルム、これらの積層転写フィルムを形成する方法、及びこれらの積層転写フィルムを使用する方法に関する。これらの多層積層転写フィルムは、犠牲材料を除去して熱安定性材料を緻密化する高温工程後に、電氣的に連結され得る、電気プロト層を利用したものである。潜在的に、本方法は、例えば、エレクトロクロミック窓、光起電力デバイス、コンデンサ、超コンデンサ、バッテリー、抵抗器、アクチュエータ及びエネルギーハーベスタなどの、大面積で、フィルムレスの、耐久性無機電気デバイスを製造するために使用することができる。本明細書に記載されている転写フィルムは、電気プロト層スタックを形成する、複数の同延又は交互嵌合されている電気プロト層を含む。各電気プロト層は独立に、犠牲材料及び熱安定性材料を含み、かつ25マイクロメート

50

ル未満の厚さを有することができる。多くの実施形態では、少なくとも選択された電気プロト層は、又は各電気プロト層は、独立に、少なくとも25重量%の犠牲材料と、熱安定性材料とを含み、かつ25マイクロメートル未満の均一厚さを有する。多くの実施形態では、少なくとも選択されたプロト層は、又は各プロト層は、独立に、その T_g と T_{dec} との間の温度に加熱された場合に100/sのせん断速度において $10^3 \sim 10^4$ ボアズの複素粘度を示す。これらの電気転写フィルムは、熱安定性のあるレセプタ基材上に積層されバークアウトされて、デバイスにおいて使用するための電気スタックを形成することができる。該デバイスには、エレクトロクロミック窓、光起電力デバイス、コンデンサ、超コンデンサ、バッテリー、アクチュエータ及びエネルギーハーベスタなどが含まれ、これらはいずれも、導体、絶縁体、機能性電極、電解質、酸化剤又は還元剤として機能する別々の層を備えた多層構造体を基本とする。したがって、電気プロト層は、導体、絶縁体、酸化剤、還元剤、電解質などとして機能する無機電気層の前駆体である。この電気プロト層は、バーク工程中にスタック内部の電気プロト層の熱安定性構成部品が緻密化して層を形成しかつ物理的に一緒に結合するように、配合され、コーティングされ、スタックに層化され、バークされうる。電気プロト層を使用することにより、容積負荷の少ない（例えば、導電性材料におけるサブパーコレーション（sub-percolation）濃度）無機材料の加工が可能になり、これにより、多層体の熱可塑性押出成形などの技法が可能となる。3つ以上、5つ以上、10以上、25以上、50以上、100以上、又は500以上などの、任意の数の電気プロト層を利用することができる。本開示はそれほど限定されていないが、以下に提示されている議論によって、本開示の様々な態様の認識が得られるであろう。

【0029】

図1は、転写フィルム100及び電気スタック25を形成する例示的な方法の、概略的な工程流れ図50である。一部の実施形態では、機能性電気デバイスは、後の加工工程において、上部電極を追加することによって完成する。例えば、電極を適用（application）するための従来手段のいずれかであっても使用することができ、該手段には例えば、導電性無機薄膜の真空蒸着、導電性インクの塗布及び導電性接着剤又はテープの施用が含まれる。

【0030】

転写フィルム100は、プロト層スタック20を形成する複数の実質的に平行な層（又は、電気プロト層）22、23及び24を含む。これらの実質的に平行な層（又は電気プロト層）は、図1に例示されている通り、同延としてもよいし、図3及び図4に例示されている通り、交互嵌合されてもよい。実質的に平行な層は、電気プロト層スタックにおけるオフセット電気プロト層を含むことができる。オフセット電気プロト層を備えた電気プロト層スタックは、1つ又は複数の電気プロト層において、電気プロト層スタックから延び、バークアウトされた電気スタックにおいて電氣的連結を可能にする、小さな部分を有してもよい。層のオフセット部分は、層の幅の25%又は層の幅の10%又は層の幅の5%又は層の幅の1%とすることができる。図1及び図2は、3つの電気プロト層22、23及び24がプロト層スタック20を形成している例を示しているが、プロト層スタック20は、任意の有用な数の電気プロト層を含むことができることが理解される。電気プロト層の数は例えば、少なくとも3つ、少なくとも5つ、少なくとも10、少なくとも25、少なくとも50、少なくとも100又は少なくとも500などである。

【0031】

図2は、バークアウト工程中の電気プロト層スタック20の緻密化の模式図である。22、23及び24の各層は独立に、犠牲材料26及び熱安定性材料21を含んでおり、概して均一で同延なものとして図示されているが、図3及び図4に例示されているように交互嵌合していてもよい。

【0032】

多くの実施形態では、プロト層22、23及び24はそれぞれ、30マイクロメートル未満、若しくは25マイクロメートル未満、若しくは20マイクロメートル未満、若しく

10

20

30

40

50

は 15 マイクロメートル未満の均一な厚さを有するか、又は 1 ~ 25 マイクロメートルの範囲にある。他の実施形態では、プロト層 22、23 及び 24 はそれぞれ、1 マイクロメートル未満、若しくは 750 ナノメートル未満、若しくは 500 ナノメートル未満、若しくは 250 ナノメートル未満の均一な厚さを有するか、又は約 100 ~ 約 1000 ナノメートルの範囲にある。

【0033】

各プロト層 22、23 及び 24 の配合物は、最終的にベークアウトされた電気スタックにおいて様々な電気特性が実現されるように、調整される。

【0034】

異なる層の配合物 22、23 及び 24 (又は A、B 及び C) からなる 3 つの層を有するプロト層スタック 20 が例示されているが、プロト層スタック 20 は、4 つの異なる層の配合物 A、B、C 及び D、又は A、B、A、B などの交互層を有してもよいことが理解される。他の層構成も可能であり、これには、A、A、B、C ; A、B、C、A や、層群からなる部分集合の繰り返し (例えば、 $[AB]_x [CD]_y$ 、 $A[BC]_x D$ などであり、式中、 x 及び y は 1 ~ 250 の整数である) が含まれる。

10

【0035】

プロト層スタック 20 は、剥離可能な表面 13 を有するポリマー性支持層又はキャリア層 11 の上に堆積又は形成することができる。これらのポリマー性支持層又はキャリア層 11 は、プロト層スタック 20 の機械的な支持をもたらす熱安定性フレキシブルフィルムを用いて実現することができる。ポリマー性支持層 11 は剥離可能な表面 13 を有しており、このことは、ポリマー性支持層 11 により、剥離可能な表面 13 に適用 (apply) されるプロト層スタック 20 を剥離することが可能になることを意味する。これらのポリマー性支持層又はキャリア層 11 は、70 を超えて、あるいは 120 を超えて、熱的に安定でありうる。キャリアフィルムの一例は、ポリエチレンテレフタレート (PET) である。

20

【0036】

様々な熱硬化性又は熱可塑性ポリマーで構成される様々なポリマーフィルム基材が、ポリマー性支持層又はキャリア層 11 としての使用に適している。これらのポリマー性支持層又はキャリア層 11 は、単層又は多層フィルムとすることができる。キャリア層フィルムとして使用することができるポリマーの例示的な例には、(1) ポリ(クロロトリフルオロエチレン)、ポリ(テトラフルオロエチレン-co-ヘキサフルオロプロピレン)、ポリ(テトラフルオロエチレン-co-パーフルオロ(アルキル)ビニルエーテル)、ポリ(フッ化ビニリデン-co-ヘキサフルオロプロピレン)などのフッ素化ポリマー、(2) E. I. du Pont de Nemours, Wilmington, DE. から入手可能な、SURLYN-8920 というブランド及びの SURLYN-9910 というブランドなどの、ナトリウムイオン又は亜鉛イオンを有するアイオノマーエチレンコポリマーであるポリ(エチレン-co-メタクリル酸)、(3) 低密度ポリエチレンなどの低密度ポリオレフィン、線状低密度ポリエチレン、及び超低密度ポリエチレン、可塑性ポリ(塩化ビニル)などの可塑性ビニルハライドポリマー、(4) ポリ(エチレン-co-アクリル酸)「EAA」、ポリ(エチレン-co-メタクリル酸)「EMA」、ポリ(エチレン-co-マレイン酸)、及びポリ(エチレン-co-フマル酸)などの酸官能性ポリマーを含めたポリエチレンコポリマー、ポリ(エチレン-co-アルキルアクリレート)などの機能性アクリルポリマー(ここで、アルキル基は、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどであるか、又は $CH_3(CH_2)_n$ - (n は 0 ~ 12 である) である)、及びポリ(エチレン-co-酢酸ビニル)「EVA」、及び(5) (例えば) 脂肪族ポリウレタンが挙げられる。ポリマー性支持層又はキャリア層 11 は、通常、2 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキレンを少なくとも 50 重量% 含むオレフィン性ポリマー材料とすることができ、エチレン及びプロピレンが最も一般に使用される。他のポリマー性支持層又はキャリア層 11 には、例えば、ポリ(エチレンナフタレート)、ポリカーボネート、ポリ(メタ)アクリレート(例えば、メタクリル酸ポリメチル又は「PMMA」)、ポリオレフィ

30

40

50

ン（例えば、ポリプロピレン又は「PP」）、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート又は「PET」）、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース（TAC）、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、環式オレフィンコポリマー、エポキシなどが挙げられる。一部の実施形態では、ポリマー性支持層又はキャリア層 11 には、紙、剥離コーティングした紙、不織布、織布（織物）、金属フィルム及び金属箔を挙げることができる。

【0037】

一部の実施形態では、キャリア層 11 は、犠牲材料を含むことができ、ベークアウト過程においてプロト層スタック 20 上に残存しうる。例えば、キャリア層 11 は、PET 層の上の PMMA 剥離層を含むことができ、この場合、剥離層は、PET 層から剥離した後、プロト層スタック 20 上に留まる。犠牲材料（PMMA 剥離層など）は、この犠牲材料を、犠牲層中に存在する有機物質を実質的にすべて気化しあるいは揮発性副生物へと分解できる熱条件に供することにより、熱分解することができる。これらの場合、この層は犠牲剥離層と呼ぶことができる。これらの犠牲層はまた、燃焼に供して犠牲層中に存在する有機物質のすべてが燃き尽くされてもよい。典型的には、ポリ（メタクリル酸メチル）又はポリ（アクリル酸エチル-co-メタクリル酸メチル）などの透明な高純度ポリマーを犠牲材料として使用することができる。有用な犠牲材料は、ベークアウト温度で熱分解又は燃焼した後の有機残留物（灰分）が極めて少ない。

【0038】

プロト層スタック 20 は、任意の有用な方法によって形成し、支持層又はキャリア層 11 上に適用（apply）されるか又は配置（矢印 2）され得る。多くの実施形態では、プロト層スタック 20 は、互いに、22、23、24 の各層を互いの上に逐次的に形成することによって形成される。他の実施形態では、プロト層スタック 20 は、22、23、24 の各層を同時に押出ないし成形することによって形成される。犠牲接着剤層 29 は、プロト層スタック 20 上に適用（apply）又は配置（矢印 4）され、積層過程（矢印 5）の間に、レセプタ基材 40 にプロト層スタック 20 を接着するのを補助してもよい。あるいは、犠牲接着剤はレセプタ基材に適用されて、転写フィルムが、続いて、「乾式」転写過程において積層される。転写フィルムを調製するために使用される過程とは独立して、この積層された転写フィルム/レセプタ基材の物品 110 は、次に、ベークアウトされて（矢印 8）、プロト層 22、23、24 中の犠牲材料 26 が除去されうる。得られたベークアウト済み物品は、電気スタック 25 である。犠牲接着剤 29 及び任意の剥離材料 13 はベークアウトすることができ、この場合にも、レセプタ基材 40 に固定された電気スタック 25 がやはり残る。

【0039】

プロト層スタック 20 を形成する複数のプロト層 22、23 及び 24 は、例えば、任意のコーティング法又は押出成形法によって堆積することができる。これらのコーティング法又は押出成形法を実施するため、プロト層スタック中の各層又は選択された層は、その T_g と T_{dec} との間の温度に加熱された場合に 100/s のせん断速度において $10^3 \sim 10^4$ ポアズの複素粘度を示すことができる。

【0040】

レセプタ基材 40 の例には、ガラス、たとえばディスプレイ用マザーガラス（例えば、バックプレーンマザーガラス）、ディスプレイ用カバーガラス、光学用マザーガラス、建築用ガラス、ロールガラス及びフレキシブルガラスなどが挙げられる。フレキシブルロールガラスの一例は、商標名 W I L L O W ガラスで Corning Incorporated から市販されている。レセプタ基材の他の例には、金属部品、金属シート及び金属箔などの金属が挙げられる。レセプタ基材の更に他の例には、サファイア、シリコン、シリカ及び炭化ケイ素が挙げられる。多くの実施形態では、レセプタ基材 40 は、ガラス、石英又はサファイアである。レセプタ基材は、コレクター電極（底部電極）、透明な導電性酸化物コーティング、金属箔層若しくはコーティング、又は薄化金属フィルムなどの導電性薄膜コーティング、金属ナノワイヤコーティング、導電性ポリマーコーティング、カー

10

20

30

40

50

ボンナノチューブコーティング、グラフェンコーティング、又はカーボンブラックコーティングを含むことができる。他の例示的な受容体には、支持ウェハ上の半導体材料、並びに結晶性シリコン、結晶性窒化ガリウム、結晶性リン化インジウム及び結晶性ヒ化ガリウムなどの結晶性支持ウェハが挙げられる。レセプタ基材 40 は、平面又は曲面とすることができる。

【0041】

ディスプレイ用バックプレーンマザーガラスレセプタ基材に隣接して任意にバッファ層を含み、その上に積層転写フィルムが適用 (apply) されてもよい。バッファ層の例は、米国特許第 6,396,079 号に記載されており、この特許は、そのすべてが記載されているかのように参照により本明細書に組み込まれる。バッファ層のタイプの 1 つは、 SiO_2 の薄層であり、これは、K. Kondoh et al., J. of Non-Crystalline Solids 178 (1994) 189-98 及び T. K. Kim et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 448 (1997) 419-23 に記載されており、これらのどちらも、すべてが記載されているかのように参照により本明細書に組み込まれる。

10

【0042】

本明細書に記載されている転写フィルム及び方法の具体的な利点は、ディスプレイ用マザーガラス、光起電力用ガラス又は建築用ガラスなどの大きな表面積を有する基材に電気スタックを付加できることである。本明細書に記載されている転写フィルム 100 は、例えば、大型デジタルディスプレイ基材 (例えば、幅 52 インチ、高さ 31.4 インチの寸法を有する、55 インチの対角 AMOLED HDTV)、又は 1 メートル×1.6 メートルの寸法を有する光起電力モジュールの少なくとも全体にわたって、電気スタックを付加するために使用できる、十分大きな寸法を有する。

20

【0043】

プロト層スタック 20 の各層中の犠牲材料は、きれいにベークアウトされて、熱安定性材料からなる緻密化層が、電気スタック 25 の各層を画した状態で残される。一部の実施形態では、熱安定性材料からなる緻密化層は、完全に又は一部が融合して、ガラス様材料となりうる。図 2A ~ 2C は、ベークアウト工程中の電気プロト層スタック 20 の緻密化の模式図である。一部の実施形態では、この緻密化層は、完全に緻密化されておらず、ある程度の空隙率を有する。緻密化層は、70%未満の空隙率、又は 60%未満の空隙率、又は 50%未満の空隙率、又は 40%未満の空隙率、又は 30%未満の空隙率、又は 20%未満の空隙率、又は 10%未満の空隙率、又は 5%未満の空隙率を有していてもよい。緻密化層は、70%超の空隙率、又は 60%超の空隙率、又は 50%超の空隙率、又は 40%超の空隙率、又は 30%超の空隙率、又は 20%超の空隙率、又は 10%超の空隙率、又は 5%超の空隙率を有していてもよい。一部の実施形態では、この緻密化層は、約 5% ~ 約 70% の空隙率、約 5% ~ 約 60% の空隙率、約 5% ~ 約 50% の空隙率、約 5% ~ 約 40% の空隙率、約 5% ~ 約 30% の空隙率、約 5% ~ 約 20% の空隙率を有する。

30

【0044】

次に、所望の場合、液体又は流体を多孔質層に注入することができる。液体は電子活性液体とすることができ、電解質、イオン性液体、液晶、ポリマー分散液晶に使用するためのモノマー分散液晶、溶媒中の電気活性色素、顔料分散液、強磁性流体等が挙げられる。

40

【0045】

図 2 は、互いに積み重ねられた 3 つの同延電気プロト層 22、23 及び 24 から形成される、プロト層スタック 20 を例示している。層 22 の拡大図が 2A として例示されており、犠牲材料 26 に分散している熱安定性材料 21 を示している。層 23 及び 24 は、犠牲材料中に分散している熱安定性材料 (場合により、熱安定性材料 21 とは異なってもよい) も含むことが理解される。多くの実施形態では、犠牲材料は、電気プロト層スタック 20 を形成している各層において、同じ種類の材料又は同じ材料である。他の実施形態では、電気プロト層は、異なる種類又はタイプの犠牲材料が、各プロト層を形成する。熱安定性材料 21 は、各プロト層中に、1 ~ 75 重量%の範囲、又は 75 重量%未満、又

50

は 50 重量%未満、又は 25 重量%未満、又は 10 重量%未満で存在しうる。一部の実施形態では、熱安定性材料は、各プロト層中に、約 1 ~ 約 75 重量%、約 1 ~ 約 65 重量%、約 1 ~ 約 50 重量%、約 1 ~ 約 25 重量%の範囲で存在してもよいし、又は約 1 ~ 約 10 重量%にもなる範囲で存在してもよい。多くの実施形態では、熱安定性材料 21 は、無機ナノ材料である。一部の実施形態では、熱安定性材料は、約 0 ~ 約 75 重量%、約 0 ~ 約 65 重量%、約 0 ~ 約 50 重量%、約 10 ~ 約 75 重量%、約 10 ~ 約 65 重量%の無機ナノ材料を含んでもよいし、又は約 10 ~ 約 50 重量%の無機ナノ材料を含んでもよい。

【0046】

図 2B は、犠牲材料 26 の一部がベークアウトにより除去された電気プロト層スタック 20 を例示する。層 22 の拡大図が 2B として例示されており、熱安定性材料 21 が犠牲材料 26 中でわずかに緻密化されていることを示している。

10

【0047】

図 2C は、犠牲材料 26 がベークアウトにより除去された電気スタック 25 を例示する。層 22 の拡大図が 2C として例示されており、熱安定性材料 21 が緻密化され、電気スタック 25 を形成していることを示している。

【0048】

電気スタック 25 を形成している層は、互いに同延であるか又は交互嵌合されており、各層は、10 マイクロメートル未満、若しくは 5 マイクロメートル未満、若しくは 3 マイクロメートル未満、若しくは 2 マイクロメートル未満、若しくは 1 マイクロメートル未満の均一な厚さを有するか、又は 500 ナノメートル ~ 2 マイクロメートルの範囲にある。他の実施形態では、電気スタック 25 を形成している層は、互いに同延であるか又は交互嵌合されており、各層は、500 ナノメートル未満、若しくは 250 ナノメートル未満、若しくは 100 ナノメートル未満の均一厚さを有するか、又は 40 ナノメートル ~ 500 ナノメートルの範囲にある。

20

【0049】

図 3 は、埋設電極及び縦型バスバー 18、20 を備えた交互嵌合型多層電極スタック 10 の断面概略図である。図 4 は、横型バスバー 42、44 を備えた交互嵌合型多重経路 (multilane) 電極スタック 34 の断面概略図である。これらのスタック 10、34 は、第 1 主面、及びこの第 1 主面とは反対側の第 2 主面、並びに一般に第 1 及び第 2 主面に沿った面内方向を有する。このスタックは、x、y 及び z 方向に関して記載されている。x 方向は、スタック (縦方向に沿う) の長さに沿うものであり、y 方向はスタックの幅に沿うものであり、z 方向は、第 1 主面と第 2 主面との間の距離に沿うものである。

30

【0050】

交互嵌合されている多層電極スタック 10 は電極層 12 を含み、電極層 12 は、スタック 10 の主面間において面内方向に沿って、電極層 14 と交互嵌合されている。絶縁層 16 が電極層 12、14 を分離している。バスバー 18 は、スタック 10 の両主面間の Z 方向に沿った 1 つの位置において、例えばこのスタックの第 1 の端に沿って、電極層 12 と電氣的に接続され一体化されている。バスバー 20 は、スタック 10 の両主面間の Z 方向に沿った 1 つの位置において、例えば第 1 の先端とは反対のスタックの第 2 の端に沿って、電極層 14 と電氣的に接続され一体化されている。任意的に、表皮層 15 及び 17 を、スタック 10 の主面上に配置してもよい。

40

【0051】

交互嵌合されている多重経路電極スタック 34 は電極層 36 を含み、電極層 36 は、主面間において Z 方向に沿って、電極層 38 と交互嵌合されている。絶縁層 40 は、電極層 36、38 を互いに分離している。バスバー 44 は、スタック 34 の 1 つの主面上で面内方向に沿って電極層 36 と電氣的に接続され一体化されており、バスバー 42 は、スタック 34 の反対側の主面において面内方向に沿って電極層 38 と電氣的に接続され一体化されている。

【0052】

50

プロト層は、最終的な電気物品が含む無機層の前駆体である。このプロト層は、熱安定性材料及び犠牲材料を含んでもよい。このプロト層は有機金属化合物、すなわち熱的に安定な部位と犠牲部位の両方を有する有機金属前駆体も含んでもよい。このプロト層は、ナノ材料、有機金属化合物及び犠牲材料を含んでもよい。熱過程（すなわち、バークアウト）の前に、プロト層は加工可能であり（例えば、押出成形可能であること、コーティングが可能であること及び硬化可能であることの少なくとも１つ）、最終的な電気物品が必要とする電気特性を有していないことがある。熱的に安定な表面へ転写された後、プロト層はバークされ、熱バークアウト工程中に、所望の物理特性、化学特性及び電気特性を有する無機層が形成される。この変換は、犠牲バインダーの脱重合、有機金属ポリマー又は配位性化合物の分解、ナノ粒子の緻密化、オルガノシランの化学オリゴマー化又は反応などを含むことができる。

10

【 0 0 5 3 】

最終的な電気スタックのプロト層及び／又は層は、導体、絶縁体、機能性電極、電解質、酸化剤又は還元剤として作用しうる。この電気プロト層は、配合されて、コーティングされ、積層され、バークされて、スタック内部の電気プロト層の熱的に安定な構成部品が、バークアウト工程中に、緻密化し、層を形成し、かつ物理的に一緒に結合しうる。電気プロト層を使用することにより、容積負荷の少ない（例えば、導電性材料における、サブパーコレーション濃度）無機材料の加工が可能になり、これにより、多層体の熱可塑性押出成形などの技法が可能となる。

20

【 0 0 5 4 】

最終的な電気スタックのプロト層及び／又は層は、導電性であってもよいし、電気絶縁性であってもよい。一部の実施形態では、この電気プロト層スタックは、導電性材料を有する電極プロト層、及び電気絶縁材料を有する誘電性プロト層を含む。

【 0 0 5 5 】

一部の実施形態では、電気プロト層スタックは、負極材料を有する負極プロト層、正極材料を有する正極プロト層、及び電解質材料を有する電解質プロト層を含む。電解質プロト層は、負極プロト層と正極プロト層との間に配置されている。

【 0 0 5 6 】

一部の実施形態では、電気プロト層スタックは、エレクトロクロミック材料を有する複数のエレクトロクロミックプロト層、及び電解質材料を有する電解質プロト層を含む。

30

【 0 0 5 7 】

更なる実施形態では、プロト層スタックは、第２の複数の電気プロト層と交互嵌合されている第１の複数の電気プロト層を含む。

【 0 0 5 8 】

プロト層配合物の例示的な例の１つは、犠牲熱可塑性又は熱硬化性プラスチック（例えば、ポリエチレンオキシド、アルキレンポリカーボネート又は光硬化アクリル）、無機ナノ粒子（例えば、 BaTiO_3 ）、及びオルガノシラン（例えば、オリゴマーメチルシルセスキオキサン）を含む。バークアウト中、この犠牲バインダーは除去されて、粒子が緻密化され、オルガノシランは無機バインダーとして残留し、チタン酸バリウム層への機械的一体化を実現する。

40

【 0 0 5 9 】

プロト層配合物の別の例示的な例は、無機ナノ粒子及び有機金属ポリマー又は配位性化合物（例えば、メタロポリエチレンイミン又はポリカルボキシル化ポリマーの金属塩）を含む。このポリマーは分解を受けて、分解中の雰囲気に応じて、金属酸化物、窒化物又はカーバイドに転換され得る。この場合、有機金属ポリマーは、犠牲（炭素主鎖）構成要素と無機（錯体形成金属）構成要素の両方を有する。このタイプの系は、「polymer assisted deposition」（G. F. Zou et al, Chem. Soc. Rev. 2013, 42, 439 - 449）について検討されている。この系は、特に、スズ又は亜鉛をドーブした酸化インジウムなどの混合錯体酸化物、及び他の透明導電性酸化物のインシチュ（in situ）合成に有用である。

50

【 0 0 6 0 】

プロト層配合物の更に別の例示的な例は、犠牲ポリマー、無機ナノ粒子、及び熱的分解時にグラファイトカーボンを生成することが知られているポリマー（例えば、レゾルシノールホルムアルデヒドオリゴマー）を含む。無機ナノ粒子がカーボンナノチューブである場合、犠牲ポリマーは分解中に除去され、レゾルシノールホルムアルデヒドオリゴマー及びナノチューブは、導電性炭素層コンポジットに変換される。材料の他の組合せが可能である。例えば、グラファイトカーボン前駆体及び犠牲熱可塑性プラスチックを含む配合物中に金属ナノワイヤ又はナノ粒子を含ませることにより、無機層における導電性を向上させることが望ましいと思われる。犠牲ポリマーを除去するために加熱した後に得られた層は、グラファイトカーボンのコンポジット、及び導電性ナノ粒子又はワイヤになると思われる。

10

【 0 0 6 1 】

熱可塑性の特徴を有するプロト層配合物は、押出する、成型する、又は（可溶性の場合）溶媒キャストすることができる。熱硬化特性を有するプロト層配合物は、溶媒キャスト、それに続く溶媒除去、及び熱又は光化学的硬化工程により塗布され得る。これらの方法の各々は、ロールトゥロール加工と適合性がある。多層体は、多層押出成形（例えば、米国特許第 6 8 2 7 8 8 6 号）又は多重経路押出成形（例えば、米国特許出願番号第 1 3 / 7 7 5 4 1 5 号）、多層コーティング又はスライドコーティングを含めた、適切な技法によって得ることができる。プロト層の交互嵌合が可能である（例えば、米国特許出願番号第 1 3 / 7 7 5 4 1 5 号）。交互嵌合のタイプは、例えば、電気プロト層スタックの所望の性能又は用途に基づくことができる。交互嵌合されている電気プロト層間の重なり量はまた、重なり量の増加若しくは低下により、又は交互嵌合されているプロト層の個々の素子を意図的に滑らかにするか又は鋭くすることにより変化して、例えば、電気スタックの性能に影響を及ぼすことができる。

20

【 0 0 6 2 】

本明細書に記載されている電気スタックは、例えば、エレクトロクロミック窓又はデバイス、光起電力デバイス、コンデンサ、超コンデンサ、バッテリー、レジスタ、アクチュエータ及びエネルギーハーベスタなどの、大面積で、フィルムレスの、耐久性無機電気デバイスを製造するために使用することができる。

30

【 0 0 6 3 】

熱安定性材料

熱安定性材料を利用して、電気スタック中に層、例えば電気プロト層、を形成する。この熱安定性材料は緻密化又は化学的に変換されて、無機電気スタックを形成することができる。この熱安定性材料は、例えば、熱的に安定な分子種を含む。熱安定性材料が、「ベークアウト」又は熱分解中などの犠牲材料の除去中に実質的に変化しない材料であるか、又はそのような材料に変換される、前駆体材料を含んでもよいことが理解される。熱安定性材料は、無機ナノ粒子、エレクトロクロミック材料、フォトクロミック材料、導電性材料、誘電性材料及びバッテリー材料を含むことができる。一部の実施形態では、熱安定性材料は、例えば、前駆体、特に有機金属前駆体すなわち有機金属試薬、から形成され得る、無機材料を含んでもよい。有機金属前駆体は、熱安定部位と犠牲部分の両方を有することができる。有機金属前駆体を含むプロト層の熱処理時、例えばベークアウト時に、熱安定部位が熱安定性材料、例えば金属酸化物に変換され得、犠牲部位はプロト層から除去され得る。

40

【 0 0 6 4 】

熱安定性材料は、有機金属前駆体を含むことができる。有機金属前駆体は、低分子有機金属前駆体、オリゴマー有機金属前駆体及びポリマー有機金属前駆体の少なくとも 1 つとすることができる。有機金属前駆体は、例えば、加熱時及び / 又は縮合時に反応して、例えば、金属酸化物を形成することがある。化学的に変換した有機金属前駆体、例えば反応して金属酸化物になる有機金属前駆体は、そうなると同時に犠牲材料の除去を伴う。低分子前駆体、オリゴマー前駆体及びポリマー前駆体の少なくとも 2 種以上の組合せを使用す

50

ることができる。有機金属前駆体、すなわち低分子有機金属前駆体、オリゴマー有機金属前駆体及びポリマー有機金属前駆体には、酸化アルミニウム、チタン酸バリウム、酸化インジウム（スズ、ガリウム、亜鉛などでドーブされることがある）、酸化スズ（例えば、アンチモン又はフッ素でドーブされることもある）、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化亜鉛（例えば、フッ素、アルミニウム又はイットリウムで場合によりドーブされている）、酸化鉄、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化クロム、酸化銅、酸化バナジウム、酸化ニッケル、酸化バリウム、酸化ストロンチウム、酸化コバルト、酸化ニオブ、酸化モリブデン及び酸化タングステンの有機金属前駆体を挙げることができるが、それらに限定されない。混合金属酸化物材料を形成するために、組合せ物を使用することができる。これらの前駆体は、酸素又は空気中でそれらが熱分解されると、前駆体の分解、有機配位子部分の揮発性フラグメントへの酸化、及び金属酸化物の残留物の形成を誘発するので、金属酸化物への優れた経路となり得る。これらの前駆体はまた、有機媒体に優れた溶解度を示すことがあり、こうして、有機ポリマー及びUV硬化性樹脂と配合されて、本開示のプロト層を作製することができる。この経路によって入手可能な金属酸化物の非限定例には、ケイ素、アルミニウム、亜鉛、スズ、インジウム、ジルコニウム、チタン、バナジウム、ニッケル、バリウム、ストロンチウム、ニオブ、モリブデン及びタングステンの酸化物が挙げられる。Fドーブした酸化亜鉛及びFドーブした酸化スズなどのフッ素をドーブした金属酸化物は、トリフルオロアセテート及びトリフルオロアセトネートなどのフッ素含有配位子を有する有機金属化合物の分解によって調製することもできる。金属及び金属硫化物などの他の無機化学種も、有機金属前駆体の適切な選択と、犠牲バインダーを除去するベークアウトにおける雰囲気の詳細な制御を使用することによって調製することができる。例えば、金属コーティングの生成は、空気の代わりに還元的環境を使用して達成することができ、金属硫化物は硫化水素雰囲気中の熱分解によって調製することができる。

10

20

30

40

50

【0065】

低分子有機金属前駆体には、金属酢酸塩及び2-エチルヘキサン酸金属塩などのカルボン酸金属塩、金属アセチルアセトネート、金属（2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタジオネート）、及び金属（メチルトリメチルアセチルアセテート）などの金属ケトネート、金属ジメチルイミドなどの金属ジアルキルイミド、並びに金属エトキシド及び金属イソプロポキシドなどの金属アルコキシドが挙げられるが、それらに限定されない。チオウレア、ピリジン及びアルキル置換ピリジン及びハロゲン化物などの他の配位子も使用することができ、上の配位子は単独で、又はカルボキシレート-ピリジン錯体若しくはアセチルアセトネートを含有する化合物と塩化物配位子との混合などの組合せで使用することができる。上記の配位子は、オリゴマー及び/又はポリマー有機金属前駆体に好適となり得る。様々な低分子前駆体の組合せを使用することができる。低分子有機金属前駆体は、例えば、約200 g/mol～約600 g/mol未満の分子量範囲を有することができる。

【0066】

低分子有機金属前駆体を使用する場合、ベークアウト工程中に、有機金属前駆体の分解と揮発との間の競合が起こることがある。揮発は、熱安定性材料の無機材料の収率を低下させる恐れがあるので、望ましいことではない。揮発による低分子有機金属前駆体の損失は、オリゴマー及び/又はポリマー有機金属前駆体の使用により低減又は排除することができる。

【0067】

オリゴマー及びポリマー有機金属前駆体は、プロト層中の熱安定性材料の無機材料源として事前形成されて使用することができ、その例として、酸化アルミニウム（トルエン中の10% w/v溶液のポリマー前駆体（カタログ番号42767））、チタン酸バリウム（酸化物が約35重量%のポリマー前駆体（カタログ番号39755））、スズをドーブした酸化インジウム（酸化物が約20重量%のポリマー前駆体（カタログ番号42229））、及び酸化ジルコニウム（ポリマー前駆体（カタログ番号42766））（上記は、すべてAlpha Aesar（Ward Hill, Massachusetts）から

入手可能である)、及び商標名S E R A M I C B S TでG e l e s t、I n c.、M o r r i s v i l l e、P e n n s y l v a n i aから入手可能なチタン酸バリウムストロンチウムポリマー前駆体などの市販製品が挙げられる。これらの製品は、アルコール又はトルエンなどの有機溶媒中の、有機官能性でポリマー性又はオリゴマー性である金属酸化物前駆体の溶液である。それらは、無機基材上、例えばガラス上にコーティングすることができ、空气中で熱分解されて、高収率で金属酸化物を生成することができる。オリゴマー性有機金属前駆体は、約600g/mol～約2000g/mol未満の分子量範囲を有することができる。様々なオリゴマー性有機金属前駆体の組合せを使用することができる。ポリマー性有機金属前駆体は、約2000～約1,000,000g/mol、又はそれより一層大きい分子量範囲を有することができる。一部の実施形態では、ポリマー性有機金属前駆体は、約5000～約1,000,000g/mol、又はそれより一層大きい分子量範囲を有することができる。

【0068】

ポリマー性無機前駆体は、金属アセチルアセトネート又はカルボン酸金属塩などのモノマー性の有機金属と、(メタ)アクリル酸コポリマー又はコポリ(メタ)アクリル酸前駆体などの官能基を有するポリマーとの反応によっても生成できる。金属アセチルアセトネートなどの化学種は、アクリル酸含有コポリマーを架橋するために使用することができる。これは、ポリマー上のカルボキシル基がアセチルアセトネート配位子に置き換わる、配位子交換反応によって起こる。この反応の発生は、有機金属試薬を用いてカルボキシル基をマスキング又は保護して反応性の大幅に低い別の化学形態とし、そして、後工程で脱保護することにより、遅らせることができ、これにより、安定なコーティング配合物の調製が可能になる。これは、いくつかの方法で実施することができる。一実施形態は、トリエチルアミン又はジメチルエタノールアミンなどの揮発物アミンを用いてカルボキシル官能性ポリマーの溶液をまず中和した後、金属アセチルアセトネートを添加する工程を含む。得られたカルボン酸アンモニウムは、金属アセチルアセトネート又はカルボン酸金属塩とかなりゆっくりとしか反応しない。一旦、有機金属試薬が添加されると、コーティング配合物は、アミンの非存在下よりもはるかに安定である。この混合物がコーティングされて乾燥されると、揮発性アミンは遊離して、カルボキシル基が再生成する。次に、カルボキシル基は、有機金属と速やかに配位子交換を行い、ポリマー性カルボン酸金属塩がインシチュ(in situ)で形成する。(メタ)アクリル酸のマスキされた形態又は潜在性(latent)の形態として、(メタ)アクリル酸t-ブチルなどの、高度に置換された(メタ)アクリル酸アルキルを使用しても、同様の最終結果を達成できる。(メタ)アクリル酸t-ブチルの(コ)ポリマーは、加熱時にイソブテンを放出し、カルボキシル官能性ポリマーが後に残る。こうして、t-ブチルエステル基は、上記のアミン中和カルボキシルと等価な機能を発揮し、その結果、ポリマーカルボン酸金属塩がインシチュ(in situ)で形成する。ベークは、コーティングの有機ポリマー部分を焼き尽くし、金属酸化物が生成する。これらの材料は、本開示のプロト層の熱安定性材料として機能することができる。

【0069】

ポリマー無機前駆体への別の手法は、アクリル官能性有機金属化学種とアクリルのモノマー又は樹脂とのインシチュ(in situ)での共重合を含む。商標名S R - 7 0 8で、S a r t o m e r A m e r i c a s、E x t o n、P e n n s y l v a n i aから入手可能なジメタクリル酸亜鉛などのある種のアクリル官能性無機物が市販されている。しかし、これらの化学種は、有機溶媒への溶解度が不十分である場合があり、また他のアクリル樹脂との適合性が不十分である場合があり、そのため、有機物含量がより高く有機物との適合性により優れた他の類似化合物が利用されてもよい。そのような化合物の例として、その全体が参照により本明細書に組み込まれている米国特許第6,399,672号に記載されている材料が挙げられる。これらの金属官能性アクリレートと他のアクリルのモノマー及び樹脂とを含有する安定なコーティング配合物を、調製、コーティング、乾燥及び硬化することで、ポリマー無機前駆体を生成し、本開示のプロト層の熱安定性材料として使用することができる。こうした前駆体はまた、金属アセトアセトネート、金属アルコキ

シド又はカルボン酸金属塩などの有機金属化合物を、(メタ)アクリル酸アセチルアセトキシエチル、アクリル酸又はアクリル酸ベータ-カルボキシエチルなどの官能基含有アクリルモノマーにより処理するなどによって、インシチュ(in situ)で生成することもできる。こうしたアクリレートモノマーは、有機金属の配位子圏内に入り反応することができ、コーティング及び硬化されて、本発明のプロト層の熱安定性材料を生成することができる、アクリル官能性有機金属化学種を生成する。金属アルコキシドに由来するアクリル官能性前駆体樹脂の例は、S. S. Dinachali et al, Adv. Funct. Mater. 2013, 23, 2201-2211に記載されている。

【0070】

多くの実施形態では、熱安定性材料には、無機ナノ粒子又はナノ材料が挙げられる。これらの無機ナノ粒子又はナノ材料は、様々なサイズ及び形状とすることができる。無機ナノ粒子又はナノ材料は、約1000nm未満、約750nm未満、約500nm未満、約250nm未満、約100nm未満、約50nm未満又は約35nm未満の平均粒子径を有することができる。無機ナノ粒子又はナノ材料は、約3nm~約1000nm、約3nm~約750nm、約3nm~約500nm、約3nm~約250nm、約3nm~約50nm又は約3nm~約35nm又は約5nm~約25nmの平均粒子径を有することができる。ナノ粒子が凝集される場合、凝集粒子の最大断面の寸法はこれらの範囲のいずれかの範囲内とすることができ、約100nmを超えることもできる。球形、ロッド、シート、チューブ、ワイヤ、立方体、円錐、四面体などの様々な形状の無機ナノ粒子又はナノ材料を使用することができる。一部の実施形態では、熱安定性材料は、約0~約75重量%、約0~約65重量%、約0~約50重量%、約10~約75重量%、約10~約65重量%の無機ナノ粒子を含むことができるか、又は約10~約50重量%にもなる無機ナノ粒子を含むことができる。

【0071】

選択されるナノ材料は、様々な光学特性(すなわち、屈折率、複屈折)、電気特性(例えば、導電率)、機械特性(例えば、靱性、鉛筆硬度、耐引っかき性)、又はこれらの特性の組合せをもたらすことができる。

【0072】

適切な無機ナノ粒子又はナノ材料の例には、元素のジルコニウム(Zr)、チタン(Ti)、ハフニウム(Hf)、アルミニウム(Al)、鉄(Fe)、バナジウム(V)、アンチモン(Sb)、スズ(Sn)、金(Au)、銅(Cu)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、亜鉛(Zn)、イットリウム(Y)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、テクネチウム(Te)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、銀(Ag)、カドミウム(Cd)、ランタン(La)、タンタル(Ta)、タングステン(W)、レニウム(Rh)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)、セリウム(Ce)、ストロンチウム(Sr)及びそれらの任意の組合せ(例えば、インジウムスズ酸化物)を含めた、金属ナノ粒子又はそれらの酸化物の各々が挙げられる。

【0073】

適切な無機ナノ粒子又はナノ材料の更なる例には、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化鉛、フッ化アルミニウム及びフッ化バリウムなどのフッ化物が挙げられる。適切な無機ナノ粒子の更なる例には、窒化ケイ素及び窒化ホウ素などの窒化物が挙げられる。適切な無機ナノ粒子又はナノ材料の更なる例には、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム及びチタン酸バリウムストロンチウムなどの混合チタン酸金属塩が挙げられる。適切な無機ナノ粒子の更なる例には、混合金属酸化物(例えば、アルミノシリケート)、混合フッ化金属塩及び混合窒化物が挙げられる。

【0074】

適切な無機ナノ粒子又はナノ材料の他の例には、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、炭化ケイ素(SiC)、ゲルマニウム化ケイ素(SiGe)、炭素(例えば、カーボンナノチューブ又はグラフェンナノプレートレット)、窒化アルミニウム(AlN)、リ

ン化アルミニウム (AlP)、炭化ホウ素 (B_4C)、アンチモン化ガリウム (GaSb)、リン化インジウム (InP)、ヒ化窒化ガリウム (GaAsN)、ヒ化リン化ガリウム (GaAsP)、ヒ化窒化インジウムアルミニウム (InAlAsN)、酸化亜鉛 (ZnO)、セレン化亜鉛 (ZnSe)、硫化亜鉛 (ZnS)、テルル化亜鉛 (ZnTe)、セレン化水銀亜鉛 (HgZnSe)、硫化鉛 (PbS)、テルル化鉛 (PbTe)、硫化スズ (SnS)、テルル化鉛スズ (PbSnTe)、テルル化タリウムスズ (Tl_2SnTe_5)、リン化亜鉛 (Zn_3P_2)、ヒ化亜鉛 (Zn_3As_2)、アンチモン化亜鉛 (Zn_3Sb_2)、ヨウ化鉛 (II) (PbI_2) 及び酸化銅 (I) (Cu_2O) などの半導体として知られている元素及び合金、並びにそれらの酸化物の各々が挙げられる。

【0075】

適切な無機ナノ粒子又はナノ材料の例には、希土類元素として公知の元素、及びそれらの酸化物 (ランタン (La_2O_3)、セリウム (CeO_2)、プラセオジウム (Pr_6O_{11})、ネオジウム (Nd_2O_3)、サマリウム (Sm_2O_3)、ユーロピウム (Eu_2O_3)、ガドリニウム (Gd_2O_3)、テルビウム (Tb_4O_7)、ジスプロシウム (Dy_2O_3)、ホルミウム (Ho_2O_3)、エルビウム (Er_2O_3)、ツリウム (Tm_2O_3)、イッテルビウム (Yb_2O_3) 及びルテチウム (Lu_2O_3) の酸化物など) が挙げられる。

【0076】

エレクトロクロミック材料には、例えば、ポリオキソメタレート (例えば、 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 、 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 、 $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{3-}$ 、 $[\text{Eu}-(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_3\text{O}_{11}]^{12-}$)；酸化タングステン (WO_3)；酸化イリジウム (IrO_2 、 $\text{Ir}(\text{OH})_3$)；酸化ニッケル；酸化ニッケル水和物；酸化モリブデン (MoO_3)；酸化スズ (SnO_2)；酸化バナジウム (V_2O_5) 及びその全体が参照により本明細書に組み込まれている、米国特許第 6,177,130 号に記載されているものなどのリチオ化されている酸化バナジウム；酸化ニオブ (Nb_2O_5)；並びに酸化チタン (TiO_2)、マンガン、コバルト、ロジウム及びルテニウムの遷移金属酸化物、ブルシアンプルー ($\text{Fe}(\text{III})_4[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]_3$ 又は $\text{KFe}(\text{III})\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6$)、並びに金属フタロシアニン (十分な熱安定性を有するもの) のうちの少なくとも 1 つが挙げられるが、それらに限定されない。エレクトロクロミック構造体において利用することができる他の材料は、それらの全体が参照により本明細書にすべて組み込まれている、米国特許公開第 2012/0200908 号、C. G. Granqvist, 「Oxide electrochromics: An introduction to devices and materials」, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2012, Vol. 99, pp. 1-13、及び C. G. Granqvist, 「Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices」, Thin Solid Films, 2014, Vol. 564, pp. 1-38 に記載されている。

【0077】

誘電性材料には、例えば、二酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、ストロンチウム、チタン酸バリウム、チタン酸鉛ジルコニウム、チタン酸カルシウム銅、二酸化ケイ素、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ジルコニウム、二酸化ハフニウム及び二酸化ジルコニウムのうちの少なくとも 1 つが挙げられるが、それらに限定されない。

【0078】

バッテリーにおいて使用される正極材料には、例えば、 LiMO_2 又は LiMS_2 (M は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo 及びそれらの混合物とすることができる)、 LiM_2O_4 (M は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo 及びそれらの混合物とすることができる)、 LiMPO_4 (M は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 及びそれらの混合物とすることができる)、及び Li_2MnO_3 と LiMO_2 との固体溶液 (M は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 及びそれらの混合物とす

10

20

30

40

50

ることができる)のうちの少なくとも1つが挙げられるが、それらに限定されない。

【0079】

例えば、バッテリーにおいて使用される負極材料には、例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (酸化チタンリチウム)、天然又は合成グラファイト、 Si 又は Si /グラファイトコンポジット、 Si 合金(Li 、 Mg 、 Al 、 B 、 P 、 S 、 O 、 C 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Mo 、 Zn 、 Zr のうちの1つ又は複数を含む)、並びに Ge 、 Sn 、 Pb 、 B 、 Al 、 As 及び Sb のうちの少なくとも1つ又は複数を含有する他の合金のうちの少なくとも1つが挙げられるが、それらに限定されない。

【0080】

電解質材料は、電気絶縁性であるが、 Li イオンなどのイオンを、電解質材料を介して輸送することが可能である。一部の実施形態では、電解質材料は、固体状態の電解質材料であってもよい。固体状態の電解質材料には、 LiPON 、 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 、 $\text{Li}_{0.36}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ などの LiSICON 、及び $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ などのガラス、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Ge}_{(2-x)}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ などのガラス-セラミック、及び Li -ベータ- Al_2O_3 、 Li_3N 、ドーパされている Li_3N 、 $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ などのセラミック、及び $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ などのチオリン酸塩のうちの少なくとも1種が挙げられるが、それらに限定されない。

【0081】

一部の実施形態では、熱安定層は、多孔性無機誘電層を含むことがある。多孔性無機誘電層の細孔は、電子活性液体、例えば液状電解質により少なくとも一部が充填され得る。液状電解質は、当分野で公知のものとすることができる。一部の実施形態では、液状電解質は、溶媒及び塩のうちの少なくとも1つである。例示的な液状電解質は、それらの全体が参照により本明細書にすべて組み込まれている、米国特許公開第2012/0200908号、C.G. Granqvist, 「Oxide electrochromics: An introduction to devices and materials」, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2012, Vol. 99, pp. 1-13、及びC.G. Granqvist, 「Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices」, Thin Solid Films, 2014, Vol. 564, pp. 1-38に記載されている。

【0082】

犠牲材料

犠牲材料は、ベークアウトすることが可能な材料であるか、又はそうでない場合、実質的に変化しない熱安定性材料を残しつつ除去することが可能な材料である。犠牲材料には、転写フィルムの構造に応じて、例えば、各プロト層、並びに、任意選択の犠牲剥離層及び任意選択の犠牲接着剤層、に含まれる犠牲材料が挙げられる。犠牲材料は、ポリマー、例えば有機ポリマー、であってもよい。犠牲材料は、ポリマーを形成する重合性組成物の反応生成物であってもよく、及び/又は、ポリマー、例えば予め形成済みのポリマー、であってもよい。多くの実施形態では、犠牲材料は重合性組成物から作製される。すなわち、犠牲材料は、重合性組成物の反応生成物とすることができる。重合性組成物は、モノマー、オリゴマー及び/又はポリマーを含むことができる。犠牲材料は、熱可塑性プラスチックであってもよい。熱可塑性プラスチックは、実質的に架橋を含まないポリマーを形成するよう鎖伸長する、モノマー、オリゴマー及び/又はポリマーを含有する重合性組成物から形成することができる。犠牲材料は、熱硬化性プラスチックであってもよい。熱硬化性プラスチックは、架橋網目構造を含むポリマーを形成するよう架橋する、モノマー、オリゴマー及び/又はポリマーを含有する重合性組成物から形成することができる。熱硬化性プラスチックの形成において、重合性組成物のモノマー、オリゴマー及び/又はポリマーはまた、鎖伸長してもよく、架橋間のポリマーセグメントの分子量を向上する。多くの実施形態では、犠牲材料は、各電気プロト層中に、約25~約95重量%、約30~約95

10

20

30

40

50

重量%、約40～約95重量%の範囲で存在するか、又は約50～約95重量%にもなる範囲で存在する。一部の実施形態では、犠牲材料は、各電気プロト層中に、少なくとも30重量%、少なくとも40重量%で存在してもよいし、又は少なくとも50重量%で存在してもよい。

【0083】

有用な重合性組成物は、エポキシド基、アリルオキシ基、(メタ)アクリレート基、ビニル、ヒドロキシル、カルボン酸、アミノ、フェノール性、アルデヒド、シンナメート、アルケン、アルキン、エチレン性不飽和基、ビニルエーテル基、並びにそれらの任意の誘導体及び任意の化学的適合性のある組合せなどの当分野で公知の硬化性官能基を含む。

【0084】

犠牲材料を調製するために使用される重合性組成物は、一官能性又は多官能性(例えば、ジ、トリ及びテトラ)硬化性部位、例えばモノマー及び/又はオリゴマーを含有することができる。犠牲ポリマー材料の調製において有用な適切な一官能性重合性前駆体の例には、スチレン、アルファ-メチルスチレン、置換スチレン、ビニルエステル、ビニルエーテル、(メタ)アクリル酸オクチル、ノニルフェノールエトキシレート(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸2-(2-エトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ベータ-カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、脂環式エポキシド、アルファ-エポキシド、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸、N-ビニルカプロラクタム、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸のヒドロキシル官能性カプロラクトンエステル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシイソプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシイソブチル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸アセトアセトキシエチルなどの(メタ)アクリル酸アセトアセトキシアルキル、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。

【0085】

適切な多官能性重合性前駆体の例には、ジ(メタ)アクリル酸エチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ヘキサングリコール、ジ(メタ)アクリル酸トリエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸テトラエチレングリコール、トリ(メタ)アクリル酸トリメチロールプロパン、トリ(メタ)アクリル酸グリセロール、トリ(メタ)アクリル酸ペンタエリスリトール、テトラ(メタ)アクリル酸ペンタエリスリトール、ジ(メタ)アクリル酸ネオペンチルグリコール、ジ(メタ)アクリル酸ビスフェノールA、ジ(メタ)アクリル酸ポリ(1,4-ブタンジオール)、上で列挙されている物質の任意置換されているエトキシ化若しくはプロポキシ化型のもの、又はそれらの任意の組合せが挙げられる。

【0086】

重合反応は一般に三次元の「架橋」高分子ネットワークの形成をもたらす、ネガ型フォトレジストとして当該技術分野において既知であって、Shawら「Negative photoreists for optical lithography」、IBM Journal of Research and Development(1997)41, 81-94で論評されている。この網目構造の形成は、共有結合、イオン性結合又は水素結合のいずれかによって、又は鎖の絡み合いなどの物理的な架橋機構により起こり得る。この反応はまた、遊離ラジカル発生性光開始剤、光増感剤、光酸発生剤、光塩基発生剤又は熱酸発生剤などの1種又は複数の中間化学種により開始することもできる。使用される硬化剤のタイプは、使用される重合性前駆体及び重合性前駆体を硬化するために使用される照射線の波長に依存する。好適な市販の遊離ラジカル発生性光開始剤の例としては、ベンゾフェノン、ベンゾインエーテル及びアシルホスフィン光開始剤を含み、例えば、これらはCiba Specialty Chemicals(Tarryto

10

20

30

40

50

wn、NY)から「IRGACURE」及び「DAROCUR」の商品名で販売されている。他の例示的な光開始剤には、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(DMPAP)、2,2-ジメトキシアセトフェノン(DMAP)、キサントン及びチオキサントンが挙げられる。

【0087】

共開始剤及びアミン相乗剤もまた、重合性組成物の硬化速度を改善するために含まれていることがある。架橋マトリックス中の硬化剤の適切な濃度は、重合性前駆体の全重量に対して、約1重量%～約10重量%の範囲にあり、特に、適切な濃度は、約1重量%～約5重量%の範囲である。

【0088】

犠牲材料に使用することができる他の材料には、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリエチレンイミン(PEI)、エチルセルロース、メチルセルロース、ポリノルボルネン、ポリ(メチルメタクリレート(PMMA))、ポリ(ビニルブチラル)、ポリ(シクロヘキセンカーボネート)、ポリ(シクロヘキセンプロピレン)カーボネート、ポリ(エチレンカーボネート)、ポリ(プロピレンカーボネート)及び他の脂肪族ポリカーボネート、並びにそれらの任意のコポリマー又はブレンド、並びにR.E.Mistler及びE.R.Twiname, Tape Casting: Theory and Practice, American Ceramic Society, 2000, chapter 2, section 2.4, 「Binders」に記載されている他の材料が挙げられる。これらの材料には、市販供給元が多数ある。これらの材料は、溶解、又は熱分解若しくは燃焼による熱的な分解によって、通常、容易に除去される。熱処理は、通常、多くの製造過程の一部であり、したがって、この犠牲材料の除去は、既存の加熱工程中に行うことができる。この理由のため、熱分解又は燃焼による熱的な分解は、より好ましい除去方法である。

【0089】

犠牲材料において好ましいいくつかの特性が存在する。犠牲材料は、スライドコーティング、押出成形、ナイフコーティング、溶媒コーティング、キャスト及び硬化、又は他の典型的なコーティング法により、基材上にコーティングすることが可能であることが好ましい。犠牲材料は、室温において固体であることが好ましい。熱可塑性犠牲材料の場合、ガラス転移温度(T_g)又はこの材料が押出成形に適切な粘度を示す温度範囲と熱的分解(T_{dec})の発生との間の範囲として定義される作動温度が、多層フィルムの一部として押出成形が可能な程、十分に高い(少なくとも50～100 など)ことが好ましい。押出成形操作においてフィルムを作製するために使用されるポリマーは、一般に、100/secのせん断速度において、 $10^3 \sim 10^4$ ポアズの範囲の複素粘度を示すべきである。通常、これらのポリマーは、30で溶媒としてフェノール/o-ジクロロベンゼンの60/40混合物を使用して、ASTM D4603-91に準拠して測定した場合、0.4dl/gの固有粘度をもたらすのに十分に高い分子量を有する。

【0090】

熱的に分解しても灰分が少なく又は全残留物が少ない材料は、より高いレベルの残留物が残るものよりも好ましい。基材上に後に残る残留物は、最終製品の導電性、透明性又は色調などの、電気特性及び/又は光学特性に悪影響を及ぼす恐れがある。最終製品におけるこれらの特性に対するいかなる変化も最少化することが望ましいので、残留物レベルは、1000ppm未満であるのが好ましい。500ppm未満の残留物レベルがより好ましく、50ppm未満の残留物レベルが最も好ましい。

【0091】

用語「きれいにベークアウトされる」とは、灰分などの残留材料を実質的な量だけ残すことなく、熱分解、燃焼、昇華、又は気化することによって、犠牲層が除去され得ることを意味する。好ましい残留物レベルの例は上で提示されているが、特定の用途に応じて、異なる残留物レベルが使用されうる。

【0092】

10

20

30

40

50

犠牲接着剤層

犠牲接着剤層は、転写フィルムの性能に実質的に悪影響を及ぼすことなく、レセブタ基材への転写フィルムの接着を増強する任意の材料により提供される。この層はまた、接着促進層として記載することもできる。犠牲接着剤層は、レセブタ基材とベークアウト済み熱安定性構造との間に、最終的な永続的接着を促進すると考えられる。この犠牲接着剤層は、本明細書に記載されている方法を使用して、きれいにベークアウトすることが可能である。

【0093】

有用な犠牲接着剤又は接着促進性材料には、フォトレジスト（ポジティブ及びネガティブ）、自己組織化単分子膜、シランカップリング剤、及び高分子が挙げられる。一部の実施形態では、シルセスキオキサンが、接着促進層として機能することができる。他の例示的な材料としては、エポキシド、エピスルフィド、ビニル、ヒドロキシル、アリルオキシ、（メタ）アクリレート、イソシアネート、シアノエステル、アセトキシ、（メタ）アクリルアミド、チオール、シラノール、カルボン酸、アミノ、ビニルエーテル、フェノール系、アルデヒド、アルキルハライド、シンナメート、アジド、アジリジン、アルケン、カルバメート、イミド、アミド、アルキン、及びこれらの基の任意の誘導体又は組合せなどの、多種多様な反応性基で官能化される、ベンゾシクロブタン、ポリイミド、ポリアミド、シリコーン、ポリシロキサン、シリコーンハイブリッドポリマー、（メタ）アクリレート、及び他のシラン又は高分子が挙げられ得る。

【0094】

こうして、電気多層積層転写フィルムの実施形態が開示される。

【0095】

本明細書において引用されている参照文献及び刊行物はすべて、それらが本開示を直接、否定し得る範囲を除いて、それらの全体が参照により本開示に明確に組み込まれている。本明細書において特定の実施形態が例示及び記載されてきたが、多様な代替及び／又は同等の施行が、本開示の範囲から逸脱することなく、示されて記載された特定の実施形態と置き換えられ得ることが、当業者により理解されるであろう。本出願は、本明細書において考察されている特定の実施形態のあらゆる適用又は変形を網羅することを意図している。したがって、本開示は、特許請求の範囲、及びその等価物によってしか限定されないことが意図されている。開示されている実施形態は、例示目的であって、限定目的として示されている訳ではない。

【0096】

本開示の選択実施形態は、以下を含むがそれらに限定されない。

【0097】

第1の実施形態では、本開示は、

電気プロト層スタックを形成する複数の同延電気プロト層を含む転写フィルムであって、少なくとも選択された電気プロト層が、又は各電気プロト層が、独立に、少なくとも25重量%の犠牲材料と、熱安定性材料とを含み、かつ25マイクロメートル未満の均一厚さを有する、転写フィルムを提供する。

【0098】

第2の実施形態では、本開示は、電気プロト層スタックを形成する複数の同延電気プロト層を含む転写フィルムであって、少なくとも選択されたプロト層が、又は各プロト層が、独立に、その T_g と T_{dec} との間の温度に加熱された場合に100/sのせん断速度において $10^3 \sim 10^4$ ポアズの複素粘度を示す、転写フィルムを提供する。

【0099】

第3の実施形態では、本開示は、複数の同延電気プロト層が交互嵌合されている、請求項1に記載の転写フィルムを提供する。

【0100】

第4の実施形態では、本開示は、複数の同延電気プロト層が交互嵌合されている、請求項2に記載の転写フィルムを提供する。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 1 】

第 5 の実施形態では、本開示は、少なくとも選択された電気プロト層が導電性である、第 1 から第 4 の実施形態のいずれか 1 つに記載の転写フィルムを提供する。

【 0 1 0 2 】

第 6 の実施形態では、本開示は、各電気プロト層又は少なくとも選択された電気プロト層が 7 5 重量 % 未満の無機ナノ材料を含む、第 1 から第 5 の実施形態のいずれか 1 つに記載の転写フィルムを提供する。

【 0 1 0 3 】

第 7 の実施形態では、本開示は、電気プロト層スタックに接触している剥離可能な表面を有するポリマー性支持層を更に含む、第 1 から第 6 の実施形態のいずれか 1 つに記載の転写フィルムを提供する。

10

【 0 1 0 4 】

第 8 の実施形態では、本開示は、電気プロト層スタックが、導電性材料を含む電極プロト層、及び電気絶縁材料を含む誘電性プロト層を含む、第 1 から第 7 の実施形態のいずれか 1 つに記載の転写フィルムを提供する。

【 0 1 0 5 】

第 9 の実施形態では、本開示は、電気プロト層スタックが、負極材料を含む負極プロト層、正極材料を含む正極プロト層、及び電解質材料を含む電解質プロト層を含み、電解質プロト層が負極プロト層と正極プロト層との間に配置されている、第 1 から第 8 の実施形態のいずれか 1 つに記載の転写フィルムを提供する。

20

【 0 1 0 6 】

第 10 の実施形態では、本開示は、電気プロト層スタックが、エレクトロクロミック材料を含む複数のエレクトロクロミックプロト層、及び電解質材料を含む任意選択の電解質プロト層を含む、第 1 から第 9 の実施形態のいずれか 1 つに記載の転写フィルムを提供する。

【 0 1 0 7 】

第 11 の実施形態では、本開示は、エレクトロクロミック材料が、酸化タンゲステン、酸化イリジウム、酸化ニッケル、酸化ニッケル水和物、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化チタン、マンガン、コバルト、ロジウム及びルテニウムの遷移金属酸化物、プルシアンブルー並びに金属フタロシアニンのうちの少なくとも 1 つを含む、第 10 の実施形態に記載の転写フィルムを提供する。

30

【 0 1 0 8 】

第 12 の実施形態では、本開示は、エレクトロクロミック材料が、少なくとも 1 つの $W_{12}O_{40}^{3-}$ 、 $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ 、 $W_{10}O_{32}^{3-}$ 、 $[Eu-(H_2O)_5W_{30}O_{11}]^{12-}$ 、 WO_3 、 IrO_2 、 $Ir(OH)_3$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $(Fe(III))_4[Fe(II)(CN)_6]_3$ 及び $KFe(II)Fe(II)(CN)_6$ を含む、第 10 の実施形態に記載の転写フィルムを提供する。

【 0 1 0 9 】

第 13 の実施形態では、本開示は、少なくとも選択された電気プロト層が、1000 nm 未満の平均サイズを有する無機ナノ材料を含む、第 1 から第 12 の実施形態のいずれか 1 つに記載の転写フィルムを提供する。

40

【 0 1 1 0 】

第 14 の実施形態では、本開示は、犠牲材料が有機ポリマー材料を含む、第 1 から第 13 の実施形態のいずれか 1 つに記載の転写フィルムを提供する。

【 0 1 1 1 】

第 15 の実施形態では、本開示は、犠牲材料が、各電気プロト層中に、25 ~ 95 重量 % の範囲で存在する、第 1 から第 14 の実施形態のいずれか 1 つに記載の転写フィルムを提供する。

【 0 1 1 2 】

50

第 16 の実施形態では、本開示は、電気プロト層スタックが少なくとも 10 の電気プロト層を含む、第 1 から第 15 の実施形態のいずれか 1 つに記載の転写フィルムを提供する。

【0113】

第 17 の実施形態では、本開示は、少なくとも選択された電気プロト層が、無機ナノ粒子及び有機金属ポリマー又は配位性化合物を含む、第 1 から第 16 の実施形態のいずれか 1 つに記載の転写フィルムを提供する。

【0114】

第 18 の実施形態では、本開示は、

第 1 から第 17 の実施形態、第 33 及び第 34 の実施形態のいずれかに記載の転写フィルムをレセプタ基材に積層する工程、及び

犠牲材料をバークアウトして電気スタックを形成する工程を含む、方法を提供する。

【0115】

第 19 の実施形態では、本開示は、バークアウトする工程により、少なくとも 1 つの多孔質層が形成され、この多孔質層に電子活性液体を注入する工程を更に含む、第 18 の実施形態に記載の方法を提供する。

【0116】

第 20 の実施形態では、本開示は、電子活性液体が電解質、エレクトロクロミック色素、液晶、イオン性化学種又は強磁性流体を含む、第 19 の実施形態に記載の方法を提供する。

【0117】

第 21 の実施形態では、本開示は、レセプタ基材が、ガラス、石英又はサファイアを含む、第 18 から第 20 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【0118】

第 22 の実施形態では、本開示は、レセプタ基材が導電層を含む、第 18 から第 20 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【0119】

第 23 の実施形態では、本開示は、電気スタックがエレクトロクロミックデバイスの少なくとも一部を形成する、第 18 から第 20 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【0120】

第 24 の実施形態では、本開示は、電気スタックがバッテリーの少なくとも一部を形成する、第 18 から第 20 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【0121】

第 25 の実施形態では、本開示は、電気スタックがコンデンサの少なくとも一部を形成する、第 18 から第 20 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【0122】

第 26 の実施形態では、本開示は、レセプタ基材が底部電極を含む、第 18 から第 25 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【0123】

第 27 の実施形態では、本開示は、電気スタック上に上部電極を適用する工程を更に含む、第 18 から第 26 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【0124】

第 28 の実施形態では、本開示は、複数の電気プロト層を成形して電気プロト層スタックを形成する工程を含む、転写フィルムを形成する方法であって、各プロト層が、犠牲材料及び熱安定性材料を独立に含み、かつ 25 マイクロメートル未満の均一厚さを有する、方法を提供する。

【0125】

第 29 の実施形態では、本開示は、電気プロト層が交互嵌合されている、第 28 の実施形態に記載の、転写フィルムを形成する方法を提供する。

【0126】

第30の実施形態では、本開示は、複数の電気プロト層を成形する工程が、複数の電気プロト層を共押出する工程を含む、第28又は第29の実施形態に記載の、転写フィルムを形成する方法を提供する。

【0127】

第31の実施形態では、本開示は、電気プロト層スタックの各電気プロト層が独立に、その T_g と T_{dec} との間の温度に加熱された場合に100/sのせん断速度において $10^3 \sim 10^4$ ポアズの複素粘度を示す、第28から第30のいずれか1つに実施形態に記載の、転写フィルムを形成する方法を提供する。

【0128】

第32の実施形態では、本開示は、電気プロト層スタックが、ポリマー支持基材の剥離可能な表面上に形成される、第28から第31の実施形態のいずれか1つに記載の、転写フィルムを形成する方法を提供する。

【0129】

第33の実施形態では、本開示は、プロト層スタックが、第2の複数の電気プロト層と交互嵌合されている、第1の複数の電気プロト層を含む、第1から第17の実施形態のいずれか1つに記載に転写フィルムを提供する。

【0130】

第34の実施形態では、本開示は、電気プロト層スタックの各電気プロト層が独立に、その T_g と T_{dec} との間の温度に加熱された場合に100/sのせん断速度において $10^3 \sim 10^4$ ポアズの複素粘度を示す、第1から第17及び第33の実施形態のいずれか1つに記載の転写フィルムを提供する。

(実施例)

【0131】

電気多層積層転写フィルムは、コーティング法を使用して調製した。これらのフィルムはレセプタ基材に転写され、一部は更に、エレクトロクロミックデバイスに加工した。

【0132】

これらの実施例は、単に例示目的に過ぎず、添付の特許請求の範囲を限定することを意図するものではない。特に明記されていない限り、実施例及び本明細書の他におけるすべての部、割合、比などは、重量基準である。使用される溶媒及び他の試薬は、特に明記されていない限り、Sigma-Aldrich Chemical Company、St. Louis、Missouriから得た。

【0133】

10

20

30

【表 1】

材料リスト

材料	
略称	説明
C1	Sigma-Aldrich、Milwaukee、Wisconsinから入手可能なバナジルトリイソプロポキシド($\text{VO}(\text{OiPr})_3$)。
C2	Strem Chemicals、Newburyport、Massachusettsから入手可能な、2-エチルヘキサン酸ニオブ($\text{Nb}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CO}_2)_4$)。
C3	Sigma-Aldrichから入手可能な、ニオブエトキシド($\text{Nb}(\text{OEt})_5$)。
C4	Gelest、Morrisville、Pennsylvaniaから入手可能なタングステンエトキシド($\text{W}(\text{OEt})_5$)。
C5	Sigma-Aldrichから入手可能なスズ(II)アセチルアセトネート($\text{Sn}(\text{acac})_2$)。
M1	Sigma-Aldrichから入手可能な、モノマーである、アクリル酸ベータ-カルボキシエチル(CEA)($\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$)。
M2	Pfaltz & Bauer、Waterbury、Connecticutから入手可能な、モノマーである、メタクリル酸アセトアセトキシエチル(ACACEMA)($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$)。
C6	American Elements、Los Angeles、Californiaから入手可能な、2-エチルヘキサン酸モリブデン($\text{Mo}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CO}_2)_4$)。
C7	Alfa Aesar、Ward Hill、Massachusettsから入手可能な、アセチルアセトン($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$)。
C8	Sigma-Aldrichからの、ジルコニウムアセチルアセトネート($\text{Zr}(\text{acac})_4$)。
C9	Sigma-Aldrichからの塩化モリブデン(V)(MoCl_5)。
PH1	商標名「IRGACURE 4265」でBASF、Florham Park、New Jerseyから入手可能な光開始剤。
B1	商標名「QPAC40」でEmpower Materials、New Castle、Delawareから入手可能な、バインダーであるポリ(プロピレンカーボネート)。
COP1	商標名「PRD510-A」でAltuglas International(北米)、Bristol、Pennsylvaniaから入手可能な、2-ブタノン中の20重量%溶液であるPMMAコポリマー溶液(メタクリル酸メチル75重量%、アクリル酸エチル25重量%)。
M3	商標名「SR540」でSartomer、Warrington、Pennsylvaniaから入手可能な、モノマーであるジアクリル酸エトキシ化ビスフェノールA。
PH2	商標名「IRGACURE 1173」でBASFから入手可能な光開始剤。
PH3	商標名「IRGACURE TPO」でBASFから入手可能な光開始剤。
NP1	米国特許第7, 241, 437号の実施例4に記載されている通り調製した、ナノ粒子である10nmのジルコニア粒子からなる45. 2重量%の固体分散液。米国特許第7, 241, 437号は、その全体が参照により本明細書に組み込まれている。
I1	商標名「PROSTAB 5198」でBASFから入手可能な、5重量%水溶液として調製されている重合阻害剤。
A1	米国特許第8, 282, 863号の実施例1に記載されている方法を使用して、ポリエチレングリコール350及び無水コハク酸から調製した、PEG350コハク酸エステル酸。米国特許第8, 282, 863号は、その全体が参照により本明細書に組み込まれている。
PSA1	93:7(w/w)のアクリル酸イソオクチル:アクリル酸のコポリマー(Sigma Aldrichから入手可能なモノマー)を希釈することにより調製される感圧性接着剤溶液。コポリマーは、米国特許第4, 737, 577号の実施例1に記載されている方法を使用して調製され、酢酸エチル:ヘプタン1:1(w/w)中の5重量%固体に希釈されている。米国特許第4, 737, 577号は、その全体が参照により本明細書に組み込まれている。
E1	商標名「HQ-115」で3M Company、St. Paul、MNから入手可能な、電解質である、リチウムビス(トリフルオロメタン)スルホンイミド)。
S1	商標名「TEGO Rad 2250」でEvonik Industries AG、Essen、Germany から入手可能な界面活性剤。

10

20

30

40

50

【0134】

剥離フィルムの調製

実施例中に使用されている剥離基材は、ロール-ツー-ロールウェブコーティング法により6マイクロメートルの厚みのPMMAコポリマー剥離層(COP1溶液)をコーティングした、2ミル(0.05mm)のPETフィルムであった。コーティング溶液を乾燥して、溶媒を除去した。PMMAコポリマー剥離層は、ロール-ツー-ロールコーティング法を使用して、イソプロピルアルコール:2-ブタノン80:20(w/w)中の、M3 50重量%、PH2 0.5重量%及びPH3 0.1重量%からなる溶液を塗布することによる溶媒バリアによって更に処理した。コーティング溶液を、1cc/minの速度で、10.2cmのワイドスロットタイプのコーティング用ダイに供給し、305cm/minのウェブ速度で移動する上記PMMAコーティング済みPETフィルム基材に塗布することで、約6.5マイクロメートルのウェットフィルム厚を得た。コーティング後に、上記のフィルム上に直ちに空気流を当てて、大部分の溶媒を除去した。このコーティング済みウェブを、周囲温度で3mのスパン中、次に、77に設定されている2つの

1.5 mの乾燥区域中で移動させた。最後に、この乾燥コーティングを、Fusion System Model I300P H-bulbを装備したUV硬化用チャンバに入れた。窒素を予め混合したガス流をこのチャンバにバージし、50 ppm未満の酸素レベルに維持した。これにより剥離フィルムが得られた。

【0135】

実施例1 - 三層からなる酸化バナジウム / 酸化ジルコニウム / 酸化タングステン前駆体転写フィルムの調製、転写及びベーク

酸化タングステン前駆体樹脂溶液の調製

スクリュートップバイアル中で等重量部のC4及びM1を混合して振とうすると、単一相の透明な明黄色液体が得られた。褐色ガラス製スクリュートップ広口瓶中で、90:10の2-ブタノン:1-メトキシ-2-プロパノールに、上記液体20重量%及びPH10.4重量%を含む、透明な明黄色コーティング溶液である、酸化タングステン前駆体樹脂溶液を調製した。

10

【0136】

酸化ジルコニウム前駆体樹脂溶液の調製

500 mlの3つ口丸底フラスコにNP1を100.0グラム投入した。次に、1-メトキシ-2-プロパノール(Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts)200.0グラムを上記のバッチに加えた。このバッチを混合しながら、室温で約15分間、保持した。次に、I1を0.38グラム、A1を7.32グラム、及びM3を48.0グラム、攪拌しながら上記のバッチに加えた。このバッチを回転式蒸発器にかけ、真空引きしつつ60に加熱して溶媒を除去した。最終混合物は、きわめて流動的な、ほぼ透明の分散液であり、収量102.3グラムで単離した。

20

【0137】

褐色ガラス製スクリュートップ広口瓶中で、90:10(w/w)の2-ブタノン:1-メトキシ-2-プロパノールに、上記樹脂3.33重量%、C81.67重量%及びPH10.1重量%を含む、コーティング溶液である、酸化ジルコニウム前駆体樹脂溶液を調製した。

【0138】

酸化バナジウム前駆体樹脂溶液の調製

1重量部のC1及び2重量部のM2をガラス製スクリュートップバイアル中で混合して振とうすると、単一相の透明な暗赤色液体が得られた。褐色ガラス製スクリュートップ広口瓶中で、90:10(w/w)の2-ブタノン:1-メトキシ-2-プロパノールに、上記液体10重量%及びPH10.2重量%を含む、透明な赤色コーティング溶液である、酸化バナジウム前駆体樹脂溶液を調製した。

30

【0139】

三層の転写フィルムの調製、転写及びベーク

上記調製した剥離フィルムの試料を、以下の3つの層により連続してコーティングした。

【0140】

- 1) #9のワイヤ巻きロッド(RD Specialties, Webster, NY)使用による酸化タングステン前駆体樹脂溶液、
- 2) #6のワイヤ巻きロッド使用による酸化ジルコニウム前駆体樹脂溶液、
- 3) #6のワイヤ巻きロッド使用による酸化バナジウム前駆体樹脂溶液。

40

【0141】

コーティング溶液はすべて、コーティング前に、1マイクロメートルフィルターカートリッジによってろ過した。次の層を塗布する前に、各層を70で2分間、強制空気オープン中にて乾燥し、窒素不活性化下、100%の出力で動作するD型水銀ランプを装備し、30 ft/min(9.1 m/min)のコンベア速度を有する、Fusion UV Systems, Inc.のLight Hammer UVプロセッサに2回、通過させることにより硬化させた。これにより、三層前駆体フィルム、すなわち3つの層を有す

50

るプロト層スタックが生成された。

【0142】

インジウムスズ酸化物 (50 オーム / sq、Delta Technologies、Loveland、Colorado) によりコーティングされているガラス製スライドからなるレセプタ基材を、1000 rpm で PSA1 によりスピンコーティング処理した。この試料を強制空気オープン中に、120 で5分間、置き、接着剤層を乾燥した。上記に由来する三層前駆体フィルムを、手による加圧下で、接着ローラーを使用して接着剤層に積層し、この積層したものを強制空気オープン中、120 で3分間、加熱した。冷却後、剥離フィルムを注意深く取り除くと、ガラス製スライド上に三層の前駆体層が残った。ガラス製スライドは、プログラム可能なセラミックオープンである THERMOLYNE (Thermo Scientific、Grand Island、New York から入手可能) に入れ、2 / 分の勾配で300 まで加熱し、2時間温度を保持し、2 / 分の勾配で350 とし、2時間温度を保持し、2 / 分の勾配で425 とし、2時間温度を保持した。次に、これを室温まで冷却した。得られたベーク済みの三層転写後スタックを分析するため、試料の断面走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を得た。該画像により、画像の底部から順に始めて、ガラス製レセプタ基材、ITO 層、酸化バナジウム (約137 nmの厚さ)、酸化ジルコニウム (約146 nmの厚さ) 及び酸化タングステン (約128 nmの厚さ) となり、合計のスタック厚さが約411 nmであることが示された。

10

【0143】

20

実施例2 - 三層からなる酸化タングステン / 酸化ジルコニウム / 酸化バナジウム前駆体転写フィルムの調製、転写及びベーク

実施例1に記載されている、同じ剥離フィルム基材、金属酸化物樹脂コーティング溶液及び方法を使用して、酸化タングステン / 酸化ジルコニウム / 酸化バナジウムの三層転写フィルムを調製した。コーティング溶液はすべて、コーティング前に、1マイクロメートルフィルターのカートリッジによってろ過した。上記調製した剥離フィルムの試料を、以下の3つの層により連続してコーティングした。

【0144】

- 1) #9のワイヤ巻きロッド (RD Specialties、Webster、NY) 使用による酸化バナジウム前駆体樹脂溶液、
- 2) #8のワイヤ巻きロッド使用による酸化ジルコニウム前駆体樹脂溶液、
- 3) #9のワイヤ巻きロッド使用による酸化タングステン前駆体樹脂溶液。

30

【0145】

次の層を塗布する前に、各層を70 で2分間、強制空気オープン中にて乾燥し、窒素不活性化下、100%の出力で動作するD型水銀ランプを装備し、30 ft / min (9 . 1 m / min) のコンベア速度を有する、Fusion UV Systems、Inc. の Light Hammer UVプロセッサに2回、通過させることにより硬化させた。これにより、三層前駆体フィルム、すなわち3つの層を有するプロト層スタックが生成された。

【0146】

40

インジウムスズ酸化物 (50 オーム / sq、Delta Technologies、Loveland、Colorado) によりコーティングされているガラス製スライドからなるレセプタ基材を、500 rpm で5秒間、次に、1000 rpm で15秒間、PSA1によりスピンコーティング処理した。この試料を強制空気オープン中に、120 で5分間、置き、接着剤層を乾燥した。上記に由来する三層前駆体フィルムを、手による加圧下で、接着ローラーを使用して接着剤層に積層し、この積層したものを強制空気オープン中、120 で3分間、加熱した。冷却後、剥離フィルムを注意深く取り除くと、ガラス製スライド上に三層の前駆体層が残った。次に、このガラス製スライドをプログラム可能なセラミック製オープンである THERMOLYNE (Thermo Scientific、Grand Island、NY) に入れ、2 / minの勾配で300 ま

50

で加熱し、2時間温度を保持し、2/minの勾配で350とし、2時間温度を保持し、2/minの勾配で425とし、2時間温度を保持し、室温まで冷却した。得られたベーク済みの三層転写後スタックを分析するため、試料の断面SEM画像を得た。該画像により、この画像の底部から順に始めて、ガラス製レセプタ基材、ITO層、酸化タングステン(約120nmの厚さ)、酸化ジルコニウム(約86nmの厚さ)及び酸化バナジウム(約94nmの厚さ)であり、合計のスタック厚さ約300nmであることが示された。

【0147】

試料を0.5MのE1(使用前に、140で一晩、真空乾燥)のアセトニトリル(Alldrich、使用前にモレキュラーシーブにより乾燥)溶液に浸漬し、銀製ワイヤの参照電極及び白金メッシュの対電極を装備したBio-Logic(Knoxville、TN)SP-300ポテンシオスタットを使用した電気化学設定において、作業電極として連結した。作業電極に対して-0.8V(対参照電極)を印加することで、底部層の酸化タングステンのリチオ化、及び明瞭な青色の形成が引き起こされた。参照電極に対して電圧を+1.0Vに切り替えると、非常に明るい青色へと退色し、ほとんど無色の脱リチオ化状態を引き起こした。このコーティングは、この半電池の構成において、暗状態と明状態との間を複数回サイクルすることができた。試料は、Agワイヤの参照に対して、-0.8V~+1.0Vで、200mV/secで切り替え、各電圧で1分間、保持した。可逆的な脱リチオ化による電荷移動は、約9.4mC/cm²であった。

10

20

【0148】

実施例3~6-金属酸化物前駆体フィルムにおいて有用な更なる樹脂

実施例3-等重量部のC2及びM1をガラス製スクリュートップバイアル中で混合した。最初の曇った混合物は、振とう後、単一相の透明な明黄色液体となり、室温での貯蔵に良好な安定性を示した。この液体樹脂を、90:10(w/w)の2-ブタノン:1-メトキシ-2-プロパノール又はアセチルアセトン(C7)中で、20重量%まで希釈し、PH1などの光開始剤を配合して、転写フィルム構造体において有用なUV硬化可能なコーティングを調製するためのコーティング溶液が得られた。

【0149】

実施例4-等重量部のC5及びM2をガラス製スクリュートップバイアル中で混合すると、単一相の透明なオレンジ色液体樹脂が得られた。この樹脂を2-ブタノン又はアセチルアセトン(C7)中で10重量%まで希釈して、転写フィルムの調製に使用するコーティング溶液を得た。アセチルアセトン(C7)中の10重量%の溶液をスピコーティング(250~2000rpm)によってガラス製スライドに塗布し、該樹脂のコーティングを空气中で乾燥し、次に、セラミックオープン中、550で1時間、ベークすると、酸化スズ(IV)の機械的に堅牢な透明のフィルムが得られた。

30

【0150】

実施例5-等重量部のC6及びM1をガラス製スクリュートップバイアル中で混合した。振とう後、単一相の透明な、かなり暗赤色の液体樹脂が得られた。この樹脂を、2-ブタノンに10重量%で溶解し、PH1等の光開始剤を配合して、転写フィルム構造体において有用なUV硬化可能なコーティング剤を調製するためのコーティング溶液を得ることができた。

40

【0151】

実施例6-ガラス製スクリュートップバイアルに、C9を0.7g、B1の2-ブタノン中の固体20重量%溶液を3.5g、及び2-ブタノンを9.8g、投入した。得られた混合物を振とうすると、5重量%のB1固体及び5重量%のC9を含有する、単一相の透明な暗赤色溶液が得られた。この溶液をコーティングすると、転写フィルム構造体の調製に有用な乾燥層が得られた。これをガラス製スライド上にスピコーティング(1000rpm/60sec)し、溶媒を室温でフラッシュオフした。このスライドをプログラム可能なセラミックオープンに入れ、2/minの勾配で300まで加熱し、2時間温度を保持し、2/minの勾配で350とし、4時間温度を保持し、次に室温まで

50

冷却した。得られた酸化モリブデンコーティングのSEM断面の画像により、120～230nmの厚さであることが示された。

【0152】

実施例7 - インラインスロットダイコーティングによる二層及び三層の転写フィルムの調製

酸化バナジウム前駆体樹脂溶液2の調製

1重量部のC1及び2重量部のM2をガラス製スクリュートップバイアル中で混合して振とうすると、単一相の透明な暗赤色液体が得られた。褐色ガラス製スクリュートップ広口瓶中で、90：10(w/w)の2-ブタノン：1-メトキシ-2-プロパノール中に、上記液体を20重量%及びPH1を0.4重量%含む、透明な赤色コーティング溶液である、酸化バナジウム前駆体樹脂溶液2を調製した。

10

【0153】

酸化ニオブ前駆体樹脂溶液の調製

1重量部のC2と1重量部のM2をガラス製スクリュートップバイアル中で混合して振とうすると、最初は濁りのある混合物が得られ、これは、数秒以内に濁りがなくなり、単一相の透明な明黄色液体が得られた。褐色ガラス製スクリュートップ広口瓶中で、上記液体を20重量%、PH1を0.4重量%及びS1を0.03重量%含む、コーティング溶液である、酸化ニオブ前駆体樹脂溶液を調製した。

【0154】

ロール-ツー-ロールコーティング法で、金属酸化物前駆体樹脂の溶液を用いて、上記調製した剥離フィルムの試料にコーティングした。最初に、上記の酸化バナジウム前駆体樹脂溶液2を、1cc/minの速度で、10.2cmのワイドスロットタイプのコーティング用ダイに供給し、152cm/minのウェブ速度で移動する剥離フィルム基材に塗布した。コーティング後に、上記のフィルム上に直ちに空気流を当てて、大部分の溶媒を除去した。このコーティング済みウェブを、周囲温度で3mのスパン中、次に、77に設定されている2つの1.5mの乾燥区域中で移動させた。最後に、この乾燥コーティングを、Fusion System Model I300P H-bulbを装備したUV硬化用チャンバに入れた。窒素を予め混合したガス流をこのチャンバにパージし、50ppm未満の酸素レベルに維持した。得られた一層前駆体フィルムの一部分を再度、コーティングした。このときには、実施例1の酸化ジルコニウム樹脂前駆体溶液を使用し、2cc/minの速度で、305cm/minのウェブ速度で移動するフィルムウェブに供給した。コーティング後に、上記のフィルム上に直ちに空気流を当てて、大部分の溶媒を除去した。このコーティング済みウェブを、周囲温度で3mのスパン中、次に、77に設定されている2つの1.5mの乾燥区域中で移動させた。最後に、この乾燥コーティングを、Fusion System Model I300P H-bulbを装備したUV硬化用チャンバに入れた。窒素を予め混合したガス流をこのチャンバにパージし、50ppm未満の酸素レベルに維持することで、二層前駆体フィルム、すなわち二層を有するプロト層スタックが得られた。二層転写フィルムの試料をSEMによる断面の画像分析にかけた。この画像により、剥離層上に、酸化バナジウム前駆体樹脂からなる約90nmの厚さの底部層、及び酸化ジルコニウム前駆体樹脂からなる約97nmの厚さの上部層が存在することが示された。

20

30

40

【0155】

得られた二層前駆体フィルムの一部を再度、コーティングした。このときには、酸化ニオブ樹脂前駆体溶液を使用し、3cc/minの速度で、305cm/minのウェブ速度で移動するフィルムウェブに供給した。コーティング後に、上記のフィルム上に直ちに空気流を当てて、大部分の溶媒を除去した。このコーティング済みウェブを、周囲温度で3mのスパン中、次に、77に設定されている2つの1.5mの乾燥区域中で移動させた。最後に、この乾燥コーティングを、Fusion System Model I300P H-bulbを装備したUV硬化用チャンバに入れた。窒素を予め混合したガス流をこのチャンバにパージし、50ppm未満の酸素レベルに維持することで、三層前駆

50

体フィルム、すなわち三層を有するプロト層スタックが得られた。この三層前駆体フィルムをSEMによる断面の画像分析にかけた。この画像により、PETフィルム基材、厚さ約12マイクロメートルの剥離層、及び厚さ約97nmの酸化バナジウム前駆体層、次に、厚さ約63nmの酸化ジルコニウム前駆体層、次に厚さ約290nmの酸化ニオブ前駆体層からなる三層のプロト層スタックが存在することが示された。スタック厚さの合計は、約450nmであった。

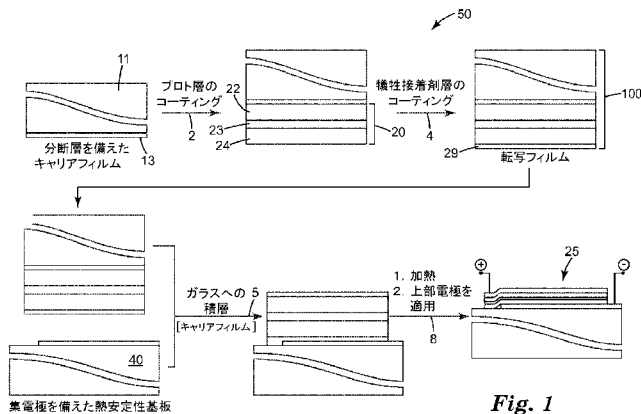
【0156】

実施例 8

ガラス製スクリュートップバイアルに、C9を0.07g、B1の2-ブタノン中の固体20重量%溶液を7.0g、及び2-ブタノンを6.93g、投入した。得られた混合物を振とうすると、10重量%のB1固体及び0.5重量%のC9を含有する、単一相の透明な暗赤色溶液が得られた。この溶液を室温で一晩、放置し、次に、40マイクロメートルの隙間に設定したナイフコーターを使用して、実施例7で得られた二層前駆体フィルム上にコーティングした。このフィルムを強制空気オーブン中、70℃で2分間、乾燥することで、三層前駆体フィルム、すなわち三層を有するプロト層スタックが得られた。この試料をSEMによる断面の画像分析にかけた。この画像により、元々の二層前駆体フィルム上に存在する、酸化バナジウム前駆体層及び酸化ジルコニウム前駆体層上に、厚さ約1マイクロメートルの酸化モリブデン前駆体層が存在することが示された。

10

【図1】



【図2】

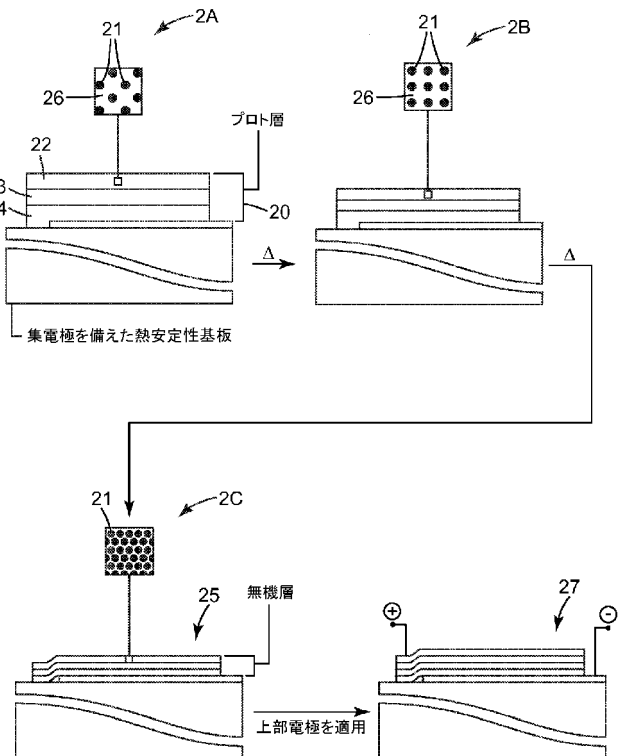
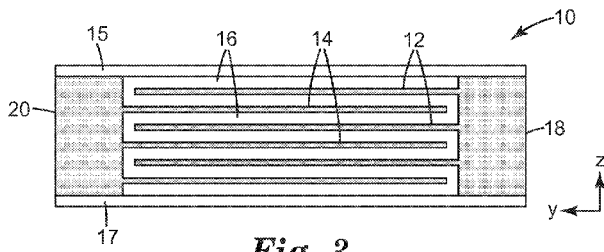
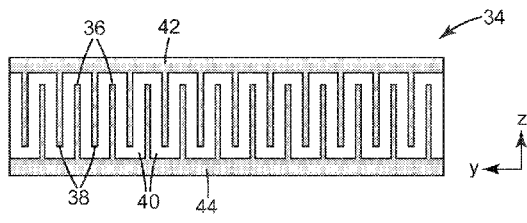


Fig. 2

【 図 3 】

*Fig. 3*

【 図 4 】

*Fig. 4*

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/046990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B32B37/00 H01L51/50 H01L51/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B H01L H05K B81C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012/025182 A1 (UMEDA TOKIYOSHI [JP] ET AL) 2 February 2012 (2012-02-02) paragraphs [0017] - [0020], [0080] - [0095] figure 1 -----	1,3, 5-17, 28-32
A	US 2014/021492 A1 (WOLK MARTIN B [US] ET AL) 23 January 2014 (2014-01-23) paragraph [0027] - paragraph [0029] figure 1 -----	1
A	US 2007/259474 A1 (SHIN DONG-YOUN [KR] ET AL) 8 November 2007 (2007-11-08) paragraphs [0022], [0024], [0028], [0035], [0068] figure 1 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 October 2015

Date of mailing of the international search report

19/02/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hillmayr, Heinrich

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/046990

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012025182 A1	02-02-2012	US 2012025182 A1 WO 2010113357 A1	02-02-2012 07-10-2010
US 2014021492 A1	23-01-2014	CN 104471739 A JP 2015530284 A KR 20150034267 A TW 201411908 A US 2014021492 A1 WO 2014014595 A1	25-03-2015 15-10-2015 02-04-2015 16-03-2014 23-01-2014 23-01-2014
US 2007259474 A1	08-11-2007	DE 102006058559 A1 JP 5289703 B2 JP 2007298944 A US 2007259474 A1	15-11-2007 11-09-2013 15-11-2007 08-11-2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2015/046990**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1, 3, 5-17, 28-32

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ US2015/ 046990

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1, 3, 5-17, 28-32

A transfer film comprising: a plurality of co-extensive electrical protolayers forming an electrical protolayer stack, at least selected or each electrical protolayer independently comprising at least 25 wt% sacrificial material and a thermally stable material and having a uniform thickness of less than 25 micrometers; and a method of forming a transfer film, comprising: forming a plurality of electrical protolayers to form an electrical protolayer stack, each protolayer independently comprising a sacrificial material and a thermally stable material and having a uniform thickness of less than 25 micrometers.

2. claims: 2, 4

A transfer film comprising: a plurality of co-extensive electrical protolayers forming an electrical protolayer stack, at least selected or each protolayer independently exhibiting a complex viscosity of between 10^3 and 10^4 Poise at a shear rate of 100/s when heated to a temperature between its T_g and T_{dec} .

3. claims: 18-27

A method, comprising: laminating the transfer film according to claim 1 to a receptor substrate; and baking out sacrificial material to form an electrical stack.

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H 0 1 G 4/30 (2006.01)		H 0 1 G 4/12	3 6 4	
H 0 1 G 13/00 (2013.01)		H 0 1 G 4/30	3 1 1 F	
		H 0 1 G 13/00	3 5 1 Z	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 ウォルク, マーティン ピー .
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72) 発明者 フリー, マイケル ベントン
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72) 発明者 シュミット, ダニエル ジェイ .
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72) 発明者 メイヤー, ジャスティン ピー .
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72) 発明者 ペラライト, マーク ジェイ .
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72) 発明者 ジョンソン, スティーブン エー .
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72) 発明者 コリアー, テリー オー .
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72) 発明者 マ, シャオファ
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

F ターム(参考) 2K101 AA22 DA01 DB03 DB05 DB23 DC53 DC54 DC55 EB71 EC26
EG27 EG51 EH25 EH26 EH36 EJ33
4F100 AA17B AA17C AA17D AA27C AA40B AA40D AH08B AH08C AH08D AK25B
AK25C AK25D AT00A BA04 CA30B CA30C CA30D DE01B DE01C DE01D
EH46B EH46C EH46D GB41 GB48 JA06B JA06C JA06D JG01B JG01C
JG01D
5E001 AB03 AH01 AJ01 AJ02
5E082 AB03 LL02 MM40 PP10
5H050 AA19 BA01 BA08 BA15 CA07 CA08 CA09 CA11 CB03 CB07
CB08 CB11 CB29 HA01 HA10