



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103155199 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 23

(21) 申请号 201180048883. 8

(22) 申请日 2011. 10. 04

(30) 优先权数据

12/908, 804 2010. 10. 20 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 04. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/054704 2011. 10. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/054229 EN 2012. 04. 26

(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 戴维·S·汤普森 马丁·B·沃克

谢尔盖·拉曼斯基 杨朝晖

张俊颖 郝恩才

威廉·布雷克·科尔布

奥德蕾·A·舍曼 凯文·R·谢弗

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 顾红霞 彭会

(51) Int. Cl.

H01L 51/50(2006. 01)

H05B 33/22(2006. 01)

(56) 对比文件

GB 2439231 A, 2007. 12. 19,

US 2010/0110551 A1, 2010. 05. 06,

US 2010/0150513 A1, 2010. 06. 17,

US 2009/0015757 A1, 2009. 01. 15,

US 2009/0015142 A1, 2009. 01. 15,

审查员 邢玉良

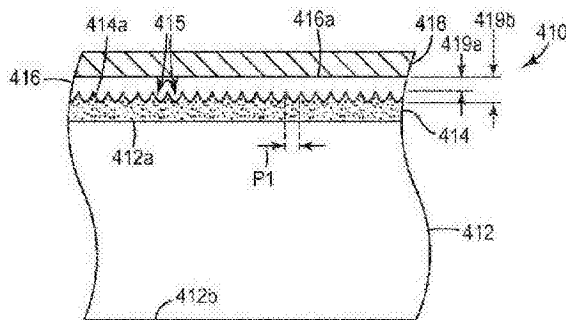
权利要求书1页 说明书25页 附图12页

(54) 发明名称

模糊减少的用于增加像素化 OLED 输出的光提取膜

(57) 摘要

本发明公开用于在不会引入显著的像素模糊现象的情况下增强来自自发光像素化 OLED 的光提取的光学膜。所述提取膜包括柔性载体膜和由所述载体膜承载的第一层和第二层。所述第一层具有纳米空隙形态,包括聚合物粘合剂,并且可以具有小于 1.35 或 1.3 的折射率。光提取元件的嵌入式结构化表面形成于所述第一层与所述第二层之间。所述提取膜包括适于附着到所述光源的外表面的主要耦合表面。所述膜被构造为使得所述结构化表面与所述主要耦合表面之间的接合部分比指定量薄,例如,小于 50、25 或 10 微米,或小于所述载体膜的厚度。



1. 一种用于增强从具有外表面的自发光像素化光源进行的光提取的光学提取膜,所述提取膜具有适于附着到所述光源的所述外表面的主要耦合表面,所述提取膜包括:

柔性载体膜;和

由所述载体膜承载的第一层和第二层,所述第一层和所述第二层在彼此之间界定形成光提取元件的结构化表面的嵌入式界面;

其中所述第一层为纳米空隙层的并且包含聚合物粘合剂,所述第一层还安置于所述第二层与所述载体膜之间,所述第一层包括分散于粘合剂中的多个互连空隙或空隙网,多个空隙或空隙网中的至少一些空隙通过中空隧道或中空隧道状通道彼此连接;和

其中所述第二层具有大于所述第一层的折射率的折射率,并且所述第一层的折射率小于 1.35。

2. 根据权利要求 1 所述的提取膜,其中所述主要耦合表面为所述第二层的与所述结构化表面相背对的面,并且其中所述第二层包括接合部部分,所述接合部部分在一侧由所述主要耦合表面界定,在相反的一侧由一平面界定,所述平面平行于所述主要耦合表面并且在所述结构化表面的最靠近所述主要耦合表面的点处与所述结构化表面相交。

3. 根据权利要求 2 所述的提取膜,其中所述接合部部分的厚度小于 50 微米。

4. 根据权利要求 3 所述的提取膜,其中所述接合部部分的厚度小于 25 微米。

5. 根据权利要求 4 所述的提取膜,其中所述接合部部分的厚度小于 10 微米。

6. 根据权利要求 2 所述的提取膜,其中所述接合部部分的厚度在从 0.1 到 25 微米的范围中。

7. 根据权利要求 2 所述的提取膜,其中所述接合部部分比所述载体膜薄。

8. 根据权利要求 1 所述的提取膜,其中所述第一层的折射率小于 1.3。

9. 根据权利要求 1 所述的提取膜,其中所述第二层的折射率大于 1.4。

10. 根据权利要求 1 所述的提取膜,其中所述第一层与所述第二层之间的折射率差为至少 0.3。

## 模糊减少的用于增加像素化 OLED 输出的光提取膜

### 技术领域

[0001] 本发明整体涉及具有结构化表面的光学膜,所述结构化表面经定制以耦合从固态自发光照明器件发出的光,从而增加所述照明器件的亮度,并且本发明特别可应用于被称为有机发光器件(OLED)(有时也称为有机发光二极管)的自发光照明器件。本发明还涉及相关的制品、系统和方法。

### 背景技术

[0002] 已知多种多样的 OLED。称为“底部发射”OLED 一些 OLED 发射光穿过上面制造有 OLED 的透明基底。称为“顶部发射”OLED 的其他 OLED 在相对方向上,即远离上面制造有 OLED 的基底发射光。一些 OLED 被图案化以形成一阵列的可单独定址的 OLED 发射器,单独地称为像素(像元)或子像素(被集合于一起而成为一像素但为可单独定址的不同颜色的若干个相邻发射器之一)。这样的像素化 OLED 正变得愈加普遍地用于数字显示器件(例如移动电话和类似的最终用途)中。与像素化 OLED 形成对比,其他 OLED 被设计成仅具有一个发射区域,所述发射区域取决于预期应用而可以是小又狭窄的或是大又宽阔的。

[0003] 一些 OLED 制造商和设计者所关注的一个问题是归因于 OLED 的设计的特质而表现的不太理想的效率。OLED 或任何其他自发光光源的外部效率可以通过将器件发射的所有光辐射的功率除以由器件消耗的总电功率来计算。OLED 外部效率在例如从用于高分辨率显示器中的像素化 OLED 到用于照明系统中的非像素化 OLED 变动的许多不同的 OLED 应用中是一个重要设计参数,这是因为这个外部效率影响着例如功率消耗、亮度和寿命的器件特性。许多团体已经证实,OLED 外部效率明显受到 OLED 叠堆本身的活性发射层内的光损失(由高折射率有机层和氧化铟锡内的波导模式引起)、中间折射率基底内的光损失限制,并且最终归因于在阴极(阳极)金属的表面等离子体激元下的激子淬灭而受限制。在展现最大可能的内部效率(即,100%的内部效率)的 OLED 器件中,所产生的光辐射的约 75% 到 80% 归因于以上提及的损失而在内部耗散,从而导致外部效率的相应降低。如果包括例如彩色滤光片或圆形偏振器的额外光学组件作为 OLED 器件的元件,那么所述组件可能会产生额外光损失并且产生甚至更低的外部效率。

[0004] 已提议用一些光学膜来增强从 OLED 器件进行的光提取。就这一点来讲,参看美国专利申请公开 US2009/0015142 (Potts 等人)、US2009/0015757 (Potts 等人)和 US2010/0110551 (Lamansky 等人)。

### 发明内容

[0005] 已开发出一系列新的光学膜,所述光学膜可以结合 OLED 和其他自发光光源使用以从所述器件提取光,以便增加所发射的光并且减小损失。本发明所公开的光学提取膜结合像素化 OLED 是特别有效的。

[0006] 本发明所公开的光学膜可以用于在不引入显著的像素模糊的情况下增强从自发光像素化 OLED 进行的光提取。提取膜通常包括柔性载体膜和由所述载体膜所承载的第一

层和第二层。第一层可以具有纳米空隙形态,并且可以包括聚合物粘合剂,并且也可以具有小于 1.35 或 1.3 的折射率。光提取元件的嵌入式结构化表面形成于第一层与第二层之间。提取膜包括用于附着到光源的外表面的主要耦合表面。膜优选地被加以构造,使得结构化表面与主要耦合表面之间的接合部部分比指定量薄,例如小于 50、25 或 10 微米,或小于载体膜的厚度。

[0007] 本专利申请尤其还公开用于增强从具有外表面的自发光像素化光源进行的光提取的光学提取膜,所述提取膜具有适于附着到所述光源的所述外表面的主要耦合表面。所述提取膜包括柔性载体膜和由所述载体膜承载的第一层和第二层。第一层和第二层可以在彼此之间界定嵌入式界面,它形成光提取元件的结构化表面,并且第一层可以具有纳米空隙形态并且可以包含聚合物粘合剂。第一层也可以安置在第二层与载体膜之间。第二层具有大于第一层的折射率的折射率,并且第一层的折射率可以小于 1.35。

[0008] 在一些情况下,主要耦合表面可以为第二层的与结构化表面相背对的表面,并且第二层可以在结构化表面与主要耦合表面之间包括一个接合部部分。在一些情况下,接合部部分的厚度可以小于 50、25 或 10 微米或在从 0.1 到 25 微米的范围内。在一些情况下,接合部部分可以比载体膜薄。在一些情况下,第一层的折射率可以小于 1.3。在一些情况下,第二层的折射率可以大于 1.4。在一些情况下,第一层与第二层之间的折射率差可以为至少 0.3、或至少 0.4 或至少 0.5。在一些情况下,第二层可以包含透光聚合物。在一些情况下,聚合物可以包含透光粘弹性材料。在一些情况下,膜可以进一步包括覆盖主要耦合表面的防粘衬垫或保护胶。在一些情况下,光提取元件可以具有大于 1 微米的间距。

[0009] 在一些情况下,提取膜可以与自发光像素化光源组合,其中所述光提取膜耦合到自发光像素化光源以增强从所述自发光像素化光源进行的光提取。在一些情况下,提取膜可附着到光源的外表面而彼此之间无气隙。在一些情况下,结构化表面可以通过接合部部分而与主要耦合表面隔开,所述接合部部分的厚度小于 50、或 25 或 10 微米或在从 0.1 到 25 微米的范围内。在一些情况下,自发光像素化光源可以包括能使所述像素化光源平面化的光学耦合层,并且其中光源的外表面为光学耦合层的外表面。在一些情况下,光学耦合层的折射率可以为至少 1.4、或 1.5、或 1.6 或 1.7。在一些情况下,像素化光源可以包括具有至少一个小于 25 微米的横向尺寸的像素。在一些情况下,光提取元件可以具有大于 1 微米的间距。

[0010] 还公开在实质上不会使自发光像素化光源的像素模糊的情况下增强所述光源的光输出的方法。所述方法可以包括提供具有外表面的自发光像素化光源,提供具有主要耦合表面的光学提取膜,并且将所述提取膜的所述主要耦合表面附着到所述自发光像素化光源的所述外表面。所述方法的光学提取膜可以包括柔性载体膜和由所述载体膜承载的第一层和第二层,所述第一层和第二层在彼此之间界定嵌入式界面,它形成光提取元件的结构化表面。第一层可以具有纳米空隙形态并且包含聚合物粘合剂,并且也可以具有小于 1.35 并且小于第二层的折射率的折射率。

[0011] 在一些情况下,自发光像素化光源可以包括使所述像素化光源平面化的光学耦合层,并且光源的外表面可以是光学耦合层的外表面。在一些情况下,进行附着,使得在光学提取膜的结构化表面与光源的外表面之间界定接合部部分。在一些情况下,接合部部分的厚度小于 50 微米。在一些情况下,接合部部分的厚度可以小于 25 微米。在一些情况下,接

合部部分的厚度可以小于 10 微米。在一些情况下,接合部部分可以比载体膜薄。

[0012] 本发明还讨论了相关方法、系统和制品。

[0013] 本专利申请的这些和其他方面从以下具体实施方式中将显而易见。然而,在任何情况下都不应将上述发明内容理解为是对要求保护的主题的限制,该主题仅由所附权利要求书限定,并且在审查期间可以进行修改。

## 附图说明

[0014] 图 1 是通用型 OLED 光源的示意性侧视图或横截面图;

[0015] 图 2 是形成回填纳米空隙微结构化制品的示例性工艺的示意图;

[0016] 图 3 是纳米空隙微结构化层的一部分的示意性侧视图;

[0017] 图 3a 是第一纳米空隙层与第二层之间的界面的一部分的示意性横截面图,它展示了第二层和第一层的相互渗透;

[0018] 图 4 是可以与顶部发射 OLED 一起使用的光学提取膜的示意性侧视图或横截面图;

[0019] 图 5 是展示特定光学提取膜可以如何施加到顶部发射 OLED 的示意性侧视图或横截面图;

[0020] 图 6 是代表性像素化 OLED 器件的示意性俯视图;

[0021] 图 7a 是由施加到像素化顶部发射 OLED 的普通光学提取膜产生的器件的示意性侧视图或横截面图;

[0022] 图 7b 是由施加到像素化顶部发射 OLED 的如本文所公开的光学提取膜产生的器件的示意性侧视图或横截面图。

[0023] 图 8a 是展示可以如何界定圆弧的图解,并且图 8b 是展示所界定的圆弧可以如何用于界定可用作提取元件的类似子弹的三维形状的图解,并且图 8c 是展示包括这些提取元件的阵列的具有结构化表面的所制造材料的俯视图的显微图;

[0024] 图 9a 是比较特定顶部发射 OLED 的实际所测量的色彩变化与其中光学提取膜施加到同一 OLED 的模型化器件的所计算的色彩变化的图;

[0025] 图 9b 和图 9c 是类似于图 9a 的图但关于其中不同光学提取膜被施加到 OLED 的模型化器件的图;

[0026] 图 10 是示例性 OLED 像素的俯视图或正视图;

[0027] 图 11a、图 11b 和图 11c 是接合部厚度分别为 50 微米、5 微米和 1 微米的提取膜的点扩散函数图;和

[0028] 图 12a、图 12b 和图 12c 是 OLED 像素在因为接合部厚度分别为 50 微米、5 微米和 1 微米的光学提取膜的提取特征而模糊化之后的外观图。

[0029] 在这些附图中,类似参考标号指代类似元件。

## 具体实施方式

[0030] 图 1 以过度简化的示意方式描绘 OLED100 的一个实施例的一部分。可以为底部发射 OLED 或顶部发射 OLED 的 OLED100 包括夹于两个光学厚层 112、114 之间的薄发射区域 110。层 112、114 可以充当使水蒸气和氧远离发射区域 110 的阻挡层,并且层 112、114 之一

可以充当在上面生长、沉积或层压有 OLED100 的其他组件的基底。在替代性实施例中,厚层 112、114 之一可以被省略或由惰性气体或真空代替。发射区域 110 可以包括一个或多个常规有机层,所述一个或多个常规有机层经定制以回应于所施加的电流或电场而发射具有所需波长的光。所施加的电流可以通过电极来供应,所述电极的主表面可以与发射区域的外表面 110a、110b 重合。至少一个电极(例如,安置于表面 110a 处的电极)是透明的。电极和有机发射层通常由折射率实质上大于约 1.5 的材料制成。举例来说,由氧化铟锡(ITO)制成的透明电极的折射率约为 1.8,并且典型的发光有机材料的折射率可在从 1.6 到 1.8 的范围内。除具有相对较高的折射率外,发射区域通常还是极薄的,例如,为大约可见光的波长或更小。举例来说,ITO 电极层的厚度可为大约 150nm,并且发射性有机层的厚度可为大约 100nm,但当然可以使用其他厚度。

[0031] 与发射区域形成对比,层 112、114 不仅具有光学厚度(即,具有实质上大于可见光的波长的厚度),而且具有小于发射区域 110 的折射率的折射率。举例来说,层 112、114 可以包括折射率为大约 1.5 的玻璃或塑料。因此,薄发射区域 110 可以捕获由有机材料以一个或多个波导模式(在图 1 中大体展示为波导电磁场 116)发射的光中的一些。当施加电流以激发发射区域 110 中的有机材料时,在所有方向上发射光。此光的由光线 115 表示的一些在允许光折射到层 112 或 114 中并且逸出发射区域 110 的方向上传播。所发射的光的另一部分被捕获于高折射率区域 110 中,从而以由场 116 表示的一个或多个波导模式而沿所述区域传播。场 116 通常具有与距边界或表面 110a、110b 的距离呈函数关系按指数规律衰减的场强度,衰减的细节取决于例如以下各者的因素:区域 110 与邻近光学厚层 112 或 114 之间的折射率差,以及特定波导模式(在支持不止一个模式的情况下)。场 116 的在区域 110 外的指数衰减部分被称为消散波。在大多数实际情况下,可以认为消散波存在于发射区域 110 的仅极短距离内(例如,在层 112 或 114 的邻近区域 110 的相应外表面的边界区域中),并且其厚度可以为大约可见光的波长(例如,大约 1 微米或更小),或可以为稍大的(在光学厚层具有接近高折射率区域的折射率的情况下)。

[0032] 关于逸出发射区域 110 的光 115,其中有一些光量沿某些方向行进,这些方向偏离 OLED100 的厚度轴线或光学轴线达足够小以使得所述光从层 112 被折射出的角度。所述光因此能够逸出 OLED100 而到周围空气介质中(请注意,图 1 的“空气”介质可指代标准大气或真空或合适惰性气体中的任何一个),并且最终到达观察者 120 或其他光学组件。光线 115a 和 115b 为此逸出光的示例性光线。光线 115a 以一角度  $\theta_1$  照射外表面 112a 处之空气界面,这个角度足够小以使得光从 OLED 器件被折射出并且到达周围空气介质中。光线 115b 以一角度  $\theta_2$  照射空气界面,这个角度大于  $\theta_1$  并且接近层 112 的临界角但仍稍小于临界角,使得所折射的光以近掠射角进入到周围空气介质中。如果遵循此进行到光线 115c,那么可看出光 115 的逸出发射区域 110 的一些部分沿某些方向行进,这些方向从 OLED100 的厚度或光学轴线偏离过大而不能从层 112 被折射出的角度。因此,光线 115c 以大于层 112 的临界角的角度  $\theta_3$  照射空气界面,因此使得光线 115c 在表面 112 处被全内反射并且捕获于 OLED100 内。

[0033] 因此看出,可以按下列两种方式之一将光捕获于 OLED 器件 100 内:以与发射区域 110 相关联的波导模式,和通过器件的空气界面 112a 处的全内反射(TIR)。在两种情况下,所捕获的光通常最终被吸收,并且导致 OLED100 的亮度降低、效率降低和损失增加。将

与捕获于发射区域中的光相关联的损失称为波导损失,并且将与由 OLED 的外表面处的 TIR 捕获的光相关联的损失称为基底损失。OLED 中的损失机制的其他讨论可见于 Lu 等人,“Optimization of external coupling and light emission in organic light-emitting devices:modeling and experiment”(有机发光器件中的外部耦合和光发射的最优化:建模和实验),91J. Appl. Phys. (应用物理学杂志)(2002 年 1 月 15 日),第 595 页到第 604 页。

#### [0034] 纳米空隙层

[0035] 本文所公开的示例性光学提取膜合并有至少一个纳米空隙层。纳米空隙层可以包括分散于粘合剂中的多个互连空隙或空隙网。多个空隙或空隙网中的至少一些空隙通过中空隧道或中空隧道状通道彼此连接。空隙优选占据层体积的足够大的一部分,但单独地具有足够小的大小,以使得纳米空隙层在光学上类似于具有极低折射率(例如,小于 1.35 或小于 1.3)的材料而起作用。如下文更充分地论证,这样的层尤其有利于在光学提取膜中使用。在一些情况下,纳米空隙层可以具有(例如)从 1.15 到 1.35 或从 1.15 到 1.3 的范围内的折射率。纳米空隙层优选地具有至少一个被微结构化的主表面,即被刻意地定制而具有具备凸出特征的不光滑或不平整表面,这些凸出特征具有小于 1 毫米的至少一个尺寸,并且在一些情况下,所述至少一个尺寸可以在从 50 纳米到 500 微米或从 50 纳米到 100 微米或从 50 纳米到 1 微米的范围内。

[0036] 结合图 2 和图 3,描述制造纳米空隙层的示例性方法,以及这种层可以展现出的特征和特性。关于合适纳米空隙层和其制造的其他细节可见于共同转让的美国专利申请 XXX(代理人案卷号 66015US005,标题为“Optical Films With Microstructured Low Refractive Index Nanovoiced Layers and Methods Therefor”(具有微结构化低折射率纳米空隙层的光学膜和其方法)中,所述专利申请与本专利申请在同一日期申请并且以全文引用的方式并入本文中。

[0037] 首先转向图 2,我们看到的是形成经回填的纳米空隙微结构化制品 250 的示例性工艺 220 和用于制造这些制品的相应系统。工艺 220 包括将涂料溶液 215 安置于基底 216 上。基底 216 优选为由聚合物和/或其他适合材料制成的柔性膜,所述膜具有使其适于用作卷绕式处理系统(例如图 2 中所示的系统)中的自立式支承膜或载体膜的厚度、组成和其他物理特性。通常,这种基底或载体膜如果由常规透光聚合物材料制成,则其物理厚度为至少 0.002 英寸(约 50 微米),以便使其在卷绕式处理系统中加工时具有足够的强度退绕和再次卷绕或经受一种或多种转换操作(例如,切割或分离成单片或单件)而没有过多意外的拉伸、卷曲或翘曲。

[0038] 在一些情况下,可以使用例如槽式涂布机模具的模具 214 施加涂料溶液 215。涂料溶液 215 包括可聚合材料和溶剂。接着,工艺 220 包括使可聚合材料聚合,同时使涂料溶液 215 与微复制工具 212 接触以形成微结构化层 230。接着,例如利用烘箱 235 从微结构化层 230 移除溶剂以形成纳米空隙微结构化制品 240。然后,工艺 220 包括将聚合材料 245 安置于纳米空隙微结构化制品 240 上以形成经回填的纳米空隙微结构化制品 250。可以使用例如槽式涂布机模具的模具 244 或利用其他合适方式来施加聚合材料 245。聚合材料 245 或者可以被层压于纳米空隙微结构化制品 240 上以形成纳米空隙微结构化制品 250。

[0039] 微复制工具 212 可以为任何可用的微复制工具。将微复制工具 212 图示为一轧辊,

其中微复制表面在轧辊的外部。还预期到,微复制装置可以包括平滑轧辊,其中微复制工具为基底 216 的与涂料溶液 215 接触的结构化表面。所图示的微复制工具 212 包括夹压辊 221 和接取辊 222。例如一组 UV 光的固化源 225 被图示为朝向基底 216 和涂料溶液 215,同时涂料溶液 215 与微复制工具 212 接触以形成微结构化层 230。在一些实施例中,基底 216 可以使固化光透射到涂料溶液 215 以使涂料溶液 215 固化并且形成微结构化层 230。在其他实施例中,固化源 225 为热源,并且涂料溶液 215 包括热固化材料。固化源 225 可以如图所示安置或安置于微复制工具 212 内。当固化源 225 被安置于微复制工具 212 内时,微复制工具 212 可以使光透射到涂料溶液 215 以使涂料溶液 215 固化并且形成微结构化层 230。

[0040] 形成纳米空隙微结构化制品的方法可以包括另外的处理步骤,例如为后固化或进一步的聚合步骤。在一些情况下,在溶剂移除步骤之后,对纳米空隙微结构化制品应用后固化步骤。在一些实施例中,这些方法可以包括在制备基于幅材的材料中常见的额外处理设备,包括(例如)惰辊、张紧辊、操纵机构、表面处理机(例如电晕或火焰处理机)、层压辊等等。在一些情况下,这些工艺可采用不同的料片路径、涂布技术、聚合设备、聚合设备位置、干燥炉、调节工段等等,并且上述某些工段为可选的。在一些情况下,这些工艺中的一个、一些或所有步骤以“辊对辊”工艺进行,其中基底的至少一个轧辊经过基本上连续的过程,并在另一个轧辊上结束,或通过制片、层压、切割等进行转换。

[0041] 现在转向图 3,我们看到的是纳米空隙微结构化层 300 的一部分的示意性正视图。虽然将纳米空隙微结构化层 300 图示为具有两个平坦外表面 330、332,但应了解,这两个外表面 330、332 中的至少一个可以被微结构化以形成如本文中进一步讨论的凸起或提取特征。

[0042] 示例性纳米空隙微结构化层 300 包括分散于粘合剂 310 中的多个互连的空隙或空隙网 320。多个空隙或空隙网中的至少一些空隙通过中空隧道或中空隧道状通道彼此连接。互连的空隙可以是溶剂互连块体的残留物,该溶剂形成了最初涂覆膜的一部分,并在可聚合材料固化之后,通过烘箱或其他装置从该膜驱除。如图 3 中所示,可以将空隙网 320 看作包括互连空隙或孔 320A-320C。空隙不一定完全不含物质和/或颗粒。例如,在一些情况下,空隙可以包括一个或多个小纤维状或线丝状物体,所述物体包括(例如)粘合剂和/或纳米粒子。本发明所公开的一些纳米空隙微结构化层包括多组互连空隙或多个空隙网,其中每组互连空隙或空隙网中的空隙都是互连的。在一些情况下,除了多种或多组互连空隙以外,该纳米空隙微结构化层还包括多个闭合或不连接的空隙,即,这些空隙未通过隧道连接至其他空隙。在空隙网 320 形成从第一主表面 330 延伸到纳米空隙层 300 的相对第二主表面 332 的一个或多个通道的情况下,可以将层 300 描述为多孔层。

[0043] 一些空隙可驻留在纳米空隙微结构化层的表面或将其阻断,并可以视为表面空隙。举例来说,在示例性纳米空隙微结构化层 300 中,空隙 320D 和 320E 驻留于纳米空隙微结构化层的第二主表面 332 处且可以视为表面空隙 320D 和 320E,并且空隙 320F 和 320G 驻留于纳米空隙微结构化层的第一主表面 330 处且可以视为表面空隙 320F 和 320G。一些空隙,例如空隙 320B 和 320C 被安置于光学膜内部并且远离光学膜的外表面,并且可以因此视为内部空隙 320B 和 320C,尽管内部空隙可以通过一个或多个其他空隙连接到主表面。

[0044] 空隙 320 的大小为  $d_1$ ,它一般可以通过选择合适的组成和制造(例如涂布、干燥和固化条件)来进行控制。通常, $d_1$  可以为任何所需的值范围内的任何所需值。例如,在一些

情况下,空隙中的至少大部分(例如空隙中的至少 60% 或 70% 或 80% 或 90% 或 95%)的大小在所需范围内。例如,在一些情况下,空隙中的至少大部分(例如空隙中的至少 60% 或 70% 或 80% 或 90% 或 95%)的大小不大于约 10 微米、或不大于约 7、或 5、或 4、或 3、或 2、或 1、或 0.7 或 0.5 微米。

[0045] 在一些情况下,多个互连空隙 320 的平均空隙或孔的大小不大于约 5 微米、或不大于约 4 微米、或不大于约 3 微米、或不大于约 2 微米、或不大于约 1 微米、或不大于约 0.7 微米或不大于约 0.5 微米。

[0046] 在一些情况下,该空隙中的一些可足够小,以使得其主要光学效应为降低有效折射率,而一些其他空隙可降低有效折射率并且散射光,同时还有一些其他空隙可足够大,以使得其主要光学效应为散射光。在一些情况下,空隙足够小以便减小有效折射率而不明显地使光散射。

[0047] 纳米空隙微结构化层 300 可以具有任何有用厚度  $t_1$  (第一主表面 330 与第二主表面 332 之间的线性距离)。在多个实施例中,纳米空隙微结构化层的厚度  $t_1$  可以不小于约 100nm、或不小于约 500nm、或不小于约 1,000nm、或在从 0.1 到 10 微米的范围内或在从 1 到 100 微米的范围内。

[0048] 在一些情况下,纳米空隙微结构化层可足够厚,以使其可适当地具有可以空隙和粘合剂的折射率,以及空隙或孔的体积分数或孔隙度表达的有效折射率。在此类情况下,纳米空隙微结构化层的厚度例如不小于约 500nm、或不小于约 1,000nm、或在从 1 至 10 微米的范围内、或在从 500 至 100 微米的范围内。

[0049] 当本发明所公开的纳米空隙微结构化层中的空隙足够小并且纳米空隙微结构化层足够厚时,纳米空隙微结构化层的有效介电常数  $\epsilon_{\text{eff}}$  可以表示为:

$$[0050] \quad \epsilon_{\text{有效}} = (f) \epsilon_v + (1-f) \epsilon_b, \quad (1)$$

[0051] 其中  $\epsilon_v$  和  $\epsilon_b$  分别为空隙和粘合剂的介电常数,并且  $f$  为纳米空隙微结构化层中空隙的体积分数。在此类情况下,纳米空隙微结构化层的有效折射率  $n_{\text{eff}}$  可以表示为:

[0052]

$$n_{\text{有效}}^2 = (f)n_v^2 + (1-f)n_b^2, \quad (2)$$

[0053] 其中  $n_v$  和  $n_b$  分别为空隙和粘合剂的折射率。在一些情况下,例如,当空隙与粘合剂的折射率之间的差足够小时,纳米空隙微结构化层的有效折射率可以用以下表达式来近似计算:

$$[0054] \quad n_{\text{有效}} \approx (f)n_v + (1-f)n_b, \quad (3)$$

[0055] 在此类情况下,纳米空隙微结构化层的有效折射率为空隙和粘合剂的折射率的体积加权平均数。例如,根据公式 (3) 计算,具有 50% 体积分数的空隙和折射率为 1.5 的粘合剂的纳米空隙微结构化层的有效折射率为约 1.25,而根据更精确的公式 (2) 计算,有效折射率为约 1.27。在一些示例性实施例中,纳米空隙微结构化层的有效折射率可为在从 1.15 至 1.35 或从 1.15 至 1.3 的范围内,但还可以想到这些范围之外的值。

[0056] 图 3 中的纳米空隙层 300 还被展示除了包括分散在粘合剂 310 中的多个互连空隙或空隙网 320 之外,还包括实质上均匀地分散在粘合剂 310 内的任意的多个纳米粒子 340。

[0057] 纳米粒子 340 的大小为  $d_2$ ,它可以为任何所需的值范围内的任何所需值。例如,在一些情况下,颗粒中的至少大部分(例如颗粒中的至少 60% 或 70% 或 80% 或 90% 或 95%)的

大小在所需范围内。例如,在一些情况下,粒子中的至少大部分(例如粒子中的至少 60% 或 70% 或 80% 或 90% 或 95%) 的大小不大于约 1 微米、或不大于约 700、或 500、或 200、或 100、或 50 纳米。在一些情况下,所述多个纳米粒子 340 的平均粒度可以不大于约 1 微米,或不大于约 700、或 500、或 200、或 100、或 50 纳米。

[0058] 在一些情况下,一些纳米粒子可足够小,以使得它们主要影响有效折射率,而其他一些粒子可影响有效折射率并散射光,还有一些粒子可足够大,以使得它们的主要光学效应为使光散射。

[0059] 纳米粒子 340 可以被官能化或未被官能化。在一些情况下,一些、大多数或基本上所有的纳米粒子 340 (例如纳米粒子 340B) 未被官能化。在一些情况下,一些、大多数或基本上所有的纳米粒子 340 被官能化或经表面处理,使得它们可以分散在所需的溶剂或粘合剂 310 中而没有或极少有结块。在一些实施例中,纳米粒子 340 可以被进一步官能化,以便化学键合到粘合剂 310 上。举例来说,例如纳米粒子 340A 的纳米粒子可以被表面改性或表面处理,以具有反应性官能团或基团 360 以便化学键合到粘合剂 310 上。纳米粒子可根据需要通过多种化学物质官能化。在此类情况下,至少很大一部分纳米粒子 340A 化学键合到粘合剂上。在一些情况下,纳米粒子 340 不具有能化学键合到粘合剂 310 上的反应性官能团。在此类情况下,纳米粒子 340 可以物理键合到粘合剂 310 上。

[0060] 在一些情况下,一些纳米粒子具有反应性基团,而另一些不具有反应性基团。纳米粒子的集合可以包括不同大小、反应性和不反应性和不同种类的粒子(例如二氧化硅和氧化锆)。在一些情况下,纳米粒子可以包括经表面处理的二氧化硅纳米粒子。

[0061] 纳米粒子可为无机纳米粒子、有机(例如聚合物)纳米粒子或为有机和无机纳米粒子的组合。此外,纳米粒子可为多孔粒子、中空粒子、实心粒子或其组合。合适的无机纳米粒子的例子包括二氧化硅和金属氧化物纳米粒子,包括氧化锆、二氧化钛、二氧化铈、氧化铝、氧化铁、氧化钒、氧化铈、氧化锡、氧化铝 / 二氧化硅以及它们的组合。纳米粒子的平均粒径可以小于约 1000nm、或小于约 100 或 50nm,或平均粒径可在从约 3 至 50nm、或从约 3 至 35nm、或从约 5 至 25nm。如果纳米粒子聚集,则聚集粒子的最大横截面尺寸可在上述任何范围内,还可以大于约 100nm。在一些实施例中,还包括“烟雾状”纳米粒子,例如主要大小小于约 50nm 的二氧化硅和氧化铝,例如可以得自马萨诸塞州波士顿的卡博特公司(Cabot Co. Boston, MA)的 **CAB-O-SPERSE<sup>®</sup>** PG002 烟雾状二氧化硅、**CAB-O- SPERSE<sup>®</sup>** 2017A 烟雾状二氧化硅和 **CAB-O-SPERSE<sup>®</sup>** PG003 烟雾状氧化铝。

[0062] 纳米粒子可以包含选自疏水基团、亲水基团以及它们的组合的表面基团。或者,纳米粒子可以包含衍生自选自硅烷、有机酸、有机碱以及它们的组合的试剂的表面基团。在其他实施例中,纳米粒子包含有机硅表面基团,有机硅表面基团衍生自选自烷基硅烷、芳基硅烷、烷氧基硅烷以及它们的组合的试剂。

[0063] 术语“表面改性的纳米粒子”是指包含附接到粒子表面的表面基团的粒子。表面基团使粒子的特性改变。术语“粒径”和“粒度”是指粒子的最大横截面尺寸。如果粒子以聚集体形式存在,则术语“粒径”和“粒度”是指聚集体的最大横截面尺寸。在一些情况下,粒子可为大长宽比的纳米粒子(例如烟雾状二氧化硅粒子)聚集体。

[0064] 表面改性的纳米粒子具有改变纳米粒子的溶解度特性的表面基团。通常选择表面基团使得粒子与涂料溶液相容。在一个实施例中,可以选择表面基团与涂料溶液的至少一

种组分缔合或反应,以成为聚合网的化学键合部分。

[0065] 多种方法都可以用于使纳米粒子的表面改性,包括例如向纳米粒子(例如呈粉末或胶状分散体的形式)中添加表面改性剂并使表面改性剂与纳米粒子反应。其他可用的表面改性方法在例如美国专利 2,801,185(Iler)以及 4,522,958(Das 等人)中有所描述。

[0066] 纳米粒子可以胶态分散体的形式提供。有用的市售未改性的二氧化硅起始物质的实例包括以产品名称 NALCO1040、1050、1060、2326、2327 和 2329 胶态二氧化硅得自伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科化学公司(Nalco Chemical Co., Naperville, Ill)的纳米大小的胶态二氧化硅;以产品名称 IPA-ST-MS、IPA-ST-L、IPA-ST、IPA-ST-UP、MA-ST-M 和 MA-ST 溶胶得自德克萨斯州休斯顿的日产化学美国公司(Nissan Chemical America Co. Houston, TX)的有机二氧化硅,和也得自德克萨斯州休斯顿的日产化学美国公司的 SnowTex<sup>®</sup> ST-40、ST-50、ST-20L、ST-C、ST-N、ST-O、ST-OL、ST-ZL、ST-UP 和 ST-OUP。可聚合材料与纳米粒子的重量比可为在约 30:70、40:60、50:50、55:45、60:40、70:30、80:20 或 90:10 或更大的范围内。纳米粒子重量%的优选范围为在从约 10 重量%至约 60 重量%的范围内,并可取决于所用纳米粒子的密度和粒度。

[0067] 在一些情况下,纳米空隙微结构化层 300 可以具有低光学雾度值。在此类情况下,纳米空隙微结构化层的光学雾度可不超过约 5%,或不大于约 4%、3.5%、3%、2.5%、2%、1.5% 或 1%。对于法向入射到纳米空隙微结构化层 300 上的光而言,“光学雾度”(除非另外指明,否则)可以指偏离法向超过 4 度的透射光与总透射光的比率。可以通过任何合适的装置(例如使用得自新泽西州边宁顿的美特康公司(Metricon Corp., Pennington, NJ)的 Metricon2010 型棱镜耦合器)来测量本发明所公开的膜和层的折射率值。还可以通过任何合适的装置(例如使用得自马里兰州银泉的毕克加特纳公司(BYKGardiner, Silver Springs, MD)的 Haze-Gard Plus 雾度计)来测量本发明所公开的膜和层的光透射比、透明度和雾度值。

[0068] 在一些情况下,纳米空隙微结构化层 300 可以具有高光学雾度。在此类情况下,纳米空隙微结构化层 300 的雾度为至少约 40%,或至少约 50%、60%、70%、80%、90% 或 95%。

[0069] 通常,纳米空隙微结构化层 300 可以具有可能为应用中所需的任何孔隙度或空隙体积分数。在一些情况下,纳米空隙微结构化层 300 中的多个空隙 320 的体积分数为至少约 10% 或至少约 20%、30%、40%、50%、60%、70%、80% 或 90%。

[0070] 粘合剂 310 可以为或包括为应用中所需的任何材料。例如,粘合剂 310 可以为能形成聚合物(例如交联聚合物)的光可固化材料。通常,粘合剂 310 可以为任何可聚合材料,例如可辐射固化的可聚合材料。在一些实施例中,粘合剂 310 可为任何可聚合材料,如可热固化的可聚合材料。

[0071] 可聚合材料 310 可以为可以通过各种常规阴离子、阳离子、自由基或其他聚合技术聚合的任何可聚合材料,所述聚合技术可以用化学方式、热方式或通过光化辐射来起始。使用光化辐射的工艺包括例如可见光和紫外线光、电子束辐射以及它们的组合(连同其他方式)。可在其中进行聚合的介质包括例如溶剂聚合、乳液聚合、悬浮聚合、本体聚合等等。

[0072] 光化辐射可固化材料包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、聚氨酯、环氧树脂等的单体、反应性低聚物以及聚合物。适合于实施本发明的光化辐射可固化基团的代表性实例包括环氧基、烯键式不饱和基,例如(甲基)丙烯酸酯基、烯炔碳碳双键、烯丙氧基、 $\alpha$ -甲基苯乙

烯基、(甲基)丙烯酸胺基、氰代酯基、乙烯基醚基以及它们的组合等等。优选可自由基聚合的基团。在一些实施例中, 示例性材料包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯官能化单体、低聚物和聚合物, 特别是可以使用在聚合时可形成交联网络的多官能单体, 如本领域中所已知。可聚合材料可以包括单体、低聚物和聚合物的任何混合物; 然而, 材料应在至少一种溶剂中为至少部分可溶的。在一些实施例中, 材料应可溶于溶剂单体混合物中。

[0073] 溶剂可为与所需可聚合材料形成溶液的任何溶剂。溶剂可为极性溶剂或非极性溶剂、高沸点溶剂或低沸点溶剂, 并在一些实施例中, 溶剂包括多种溶剂的混合物。可以选择溶剂或溶剂混合物, 以使得形成的微结构化层 230 至少部分地不溶于溶剂(或溶剂混合物中的至少一种溶剂中)中。在一些实施例中, 溶剂混合物可为用于可聚合材料的溶剂和非溶剂的混合物。在一个具体实施例中, 不溶性聚合物基质可以是三维聚合物基质, 其具有提供三维骨架的聚合物链键合。聚合物链键合可以防止微结构化层 230 在溶剂去除之后变形。

[0074] 在一些情况下, 可以通过干燥容易地从充满溶剂的微结构化层 130、230 中移除溶剂, 例如, 在不超过不溶性聚合物基质或基底 216 的分解温度的温度下。在一个具体实施方案中, 将干燥期间的温度保持在基材易变形时的温度以下, 例如基材的翘曲温度或玻璃化转变温度以下。示例性溶剂包括直链、支链和环状的烃类、醇类、酮类和醚类, 包括(例如): 例如 DOWANOL™ PM 丙二醇甲醚的丙二醇醚; 异丙醇; 乙醇; 甲苯; 乙酸乙酯; 2-丁酮; 乙酸丁酯; 甲基异丁基酮; 甲基乙基酮; 环己酮; 丙酮; 芳烃; 异佛乐酮; 丁内酯; N-甲基吡咯烷酮; 四氢呋喃; 酯类, 例如乳酸酯、乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯(PM 乙酸酯)、二乙二醇乙醚乙酸酯(DE 乙酸酯)、乙二醇丁醚乙酸酯(EB 乙酸酯)、双丙二醇一甲基乙酸酯(DPM 乙酸酯)、异烷基酯、乙酸异己酯、乙酸异庚酯、乙酸异辛酯、乙酸异壬酯、乙酸异癸酯、乙酸异十二烷酯、乙酸异十三烷酯或其他异烷基酯; 水; 这些物质的组合等。

[0075] 涂料溶液 215 也可以包括其他成分, 包括(例如): 引发剂、固化剂、固化促进剂、催化剂、交联剂、增粘剂、增塑剂、染料、表面活性剂、阻燃剂、偶联剂、颜料、抗冲改性剂(包括热塑性或热固性聚合物)、流动控制剂、发泡剂、填料、玻璃, 以及聚合物微球和微粒、包括导电粒子、导热粒子在内的其他粒子、纤维、抗静电剂、抗氧化剂、光学降频转换体(例如荧光体)、UV 吸收剂等等。

[0076] 引发剂(例如光引发剂)可按能有效地促进存在于涂料溶液中的单体发生聚合的量使用。光引发剂的量可根据(例如)引发剂的类型、引发剂的分子量、所得微结构化层的预期应用以及聚合方法(包括例如方法温度和所用光化辐射的波长)而变化。可用的光引发剂包括(例如)以商品名 IRGACURE™ 和 DAROCURE™ (包括 IRGACURE™ 184 和 IRGACURE™ 819) 得自汽巴精化(Ciba Specialty Chemicals)的那些引发剂。

[0077] 可以使微结构化层 230 发生交联, 从而得到更具刚性的聚合物网络。可以使用例如  $\gamma$  或电子束辐射的高能辐射在含或不含交联剂的情况下完成交联。在一些实施例中, 可以将交联剂或交联剂组合加入可聚合的单体、低聚物或聚合物的混合物。交联可在聚合物网络发生聚合期间使用本文其他地方所述的光化辐射源中的任何者进行。

[0078] 可用的辐射固化交联剂包括多官能丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯, 例如在美国专利 4, 379, 201 (Heilmann 等人) 中所公开的那些交联剂, 包括 1, 6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1, 2-乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三/四(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙

烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷醇二(甲基)丙烯酸酯;可共聚的芳族酮共聚单体(例如在美国专利 4,737,559 (Kellen 等人)中所公开的那些共聚单体),等等,以及它们的组合。

[0079] 涂料溶液 215 也可以包括链转移剂。链转移剂优选地在聚合前可溶于单体混合物。合适的链转移剂的实例包括三乙基硅烷和硫醇。在一些实施例中,对于溶剂也可以发生链转移;然而,此情形可能并非优选机制。

[0080] 聚合的步骤优选地包括在氧气浓度较低的氛围中使用辐射源。已知氧气可以使自由基聚合反应猝灭,从而导致固化程度降低。用于实现聚合和/或交联的辐射源可以是光化辐射(例如波长在光谱的紫外线或可见光区域的辐射)、加速粒子(例如电子束辐射)、热辐射(例如热或红外辐射)等。在一些实施例中,能量为光化辐射或加速粒子,因为这种能量可对聚合和/或交联的引发和速率进行极好的控制。另外,光化辐射和加速粒子可以用于相对低温下的固化。使用热固化技术时可能需要相对较高的温度来引发能量固化基团的聚合和/或交联,而上述技术则避免了可能对相对较高的温度敏感的组分发生降解或蒸发。合适的固化能量源包括 UV LED、可见光 LED、激光器、电子束、汞灯、氙灯、碳弧灯、钨丝灯、闪光灯、日光、低强度紫外光(黑光)等等。

[0081] 在一些实施例中,粘合剂 310 包括多官能丙烯酸酯和聚氨酯。此粘合剂 310 可以是光引发剂、多官能丙烯酸酯和聚氨酯低聚物的聚合产物。多官能丙烯酸酯和聚氨酯低聚物的组合可以产生更持久的纳米空隙微结构化层 300。聚氨酯低聚物为烯键式不饱和的。在一些实施例中,聚氨酯或聚氨酯低聚物能够与丙烯酸酯反应或由丙烯酸酯“封端”以便能在本文所述的聚合反应中与其他丙烯酸酯反应。

[0082] 以上在图 2 中所述的一个示例性工艺中,制备包括多个纳米粒子(任选的)和溶于溶剂中的可聚合材料的溶液,其中可聚合材料可以包括(例如)一种或多种单体。将可聚合材料涂覆到基底上并将工具应用到涂层,同时例如通过应用热或光聚合可聚合材料以在溶剂中形成不溶性聚合物基质。在一些情况下,经过聚合步骤之后,溶剂仍可以包括一些可聚合材料,但浓度较低。接下来,通过干燥或蒸发溶液而移除溶剂,从而形成纳米空隙微结构化层 300,所述纳米空隙微结构化层 300 包括分散在聚合物粘合剂 310 中的空隙网或多个空隙 320。纳米空隙微结构化层 300 包括分散在聚合物粘合剂中的多个纳米粒子 340。这些纳米粒子结合至粘合剂,其中结合可以是物理的或化学的。

[0083] 可以在与使用有机物质、树脂、膜和支承体一致的温度范围内使用本文所述的工艺制造本文所述的纳米空隙微结构化层 300 和微结构化制品。在多个实施例中,峰值工艺温度(如由光学温度计针对纳米空隙微结构化层 300 和微结构化制品表面所测得)为 200°C 或更低、或 150°C 或更低、或 100°C 或更低。

[0084] 通常,纳米空隙微结构化层 300 对于粘合剂 310 与多个纳米粒子 340 的任意重量比可以具有合意的孔隙度。因此,该重量比通常可为可在应用中期望的任何值。在一些情况下,粘合剂 310 与多个纳米粒子 340 的重量比为至少约 1:2.5,或至少约 1:2.3,或 1:2,或 1:1,或 1.5:1,或 2:1,或 2.5:1,或 3:1,或 3.5:1,或 4:1 或 5:1。在一些情况下,该重量比在约 1:2.3 至约 4:1 的范围内。

[0085] 结合图 3a,现在我们停下来考虑一下在以下两种制品之间是否有任何结构差异:(a) 通过首先形成具有微结构化表面的纳米空隙层,然后用常规(无纳米空隙的)材料(例如

常规聚合物材料)回填所述微结构化表面来制成的制品,和 (b) 通过首先在常规材料层上形成微结构化表面,然后用纳米空隙材料层回填所述微结构化表面来制成的制品。在这两种情况下,所得的制品均具有嵌入界面,即微结构化表面,在该界面的一侧上为纳米空隙材料层而在另一侧上则是常规材料层。

[0086] 我们已发现在这两种制品之间存在至少一种结构差异,并且该结构差异与互渗机理有关。在情况 (b) 的制品中,其中在用纳米空隙材料回填微结构化表面之前将常规材料层微结构化,纳米空隙材料通常不会迁移至常规材料层,因为该层通常在微结构化表面的每个小平面上存在大量实心无孔的屏障,使得纳米空隙材料不能渗透到屏障之外。相比之下,情况 (a) 的制品是由如下方式制得:在将常规材料(或此类材料的前体,例如未固化的液体聚合物树脂)涂覆到纳米空隙层的微结构化表面上时,微结构化表面的小平面上或部分可以例如以凹点、凹坑或通道的形式含有表面空隙,常规材料可迁移到其中,此取决于表面空隙的特性、常规材料的特性和工艺条件(例如常规材料在未固化状态下的停留时间)。在具有合适的材料特性和工艺条件的情况下,常规材料层可以与纳米空隙层互渗,如图 3a 示意性所示。

[0087] 图 3a 以示意性横截面示出了在第一纳米空隙层 372 与常规材料的第二层 370 之间的界面的一部分。该界面部分可以是(例如)限定在所述两层之间的结构化表面的微观部分。纳米空隙层 372 被示为具有浅表面空隙或凹陷 374A 以及较深的表面空隙 374B。表面空隙 374B 的特征在于第一横向尺寸 S1 比第二横向尺寸 S2 更接近界面,并且较深的尺寸 S2 大于较浅的尺寸 S1。如果层 370 不仅贴合层 372 的大体形状(例如,凹陷 374a),而且层 370 的材料迁移到至少一些深的表面空隙中或基本上填满至少一些深的表面空隙(如空隙 374a,其中空隙较靠近界面的横向尺寸小于离界面较远的横向尺寸),那么我们可以将层 370 表征为与层 372 相互渗透。使用本文所述的纳米空隙材料可实现这种互渗。

[0088] 在用于表征纳米空隙层与常规层的相互渗透深度的第一种方法中,可测定常规层的材料超过界面平均表面的量(沿垂直于该平均表面的某个方向或测量轴),并可以中等大小的空隙的直径来表征该量。

[0089] 在用于表征相互渗透深度的第二种方法中,可再次测定常规层的材料超过平均表面的量,然后以标准的距离单位(例如微米或纳米)记录该量便可。

[0090] 在用于表征相互渗透深度的第三种方法中,可再次测定常规层的材料超过平均表面的量,但然后以关注的结构化表面的特征高度来表征该量。

[0091] 在示例性实施例中,互穿深度可以为例如:关于第一方法,在从 1 到 10 个平均空隙直径的范围内;关于第二方法,不大于 1、10、100 或 500 微米;关于第三方法,为特征高度的至少 5%、或特征高度的至少 10%、或至少 50%、或至少 95% 或至少 100%,或不大于特征高度的 5%、或不大于特征高度的 10%、或不大于特征高度的 25%、或在从特征高度的 5% 到 25% 的范围内。然而,这些示例性范围不应理解为限制性的。当处理具有特别小的特征尺寸(例如其中特征到特征之间的间距小于 1 微米)的微结构化表面时,第三种表征互渗深度的方法可能特别适合。

[0092] 关于相互渗透的进一步讨论可见于共同转让的美国专利申请 XXX (代理人案卷号 66015US005,标题为“Optical Films With Microstructured Low Refractive Index Nanovoiced Layers and Methods Therefor”(具有微结构化低折射率纳米空隙层的光学

膜和其方法),与本专利申请在同一日期申请)中。

[0093] 所述美国专利申请还讨论在微复制纳米空隙聚合物材料时已观察到的收缩问题和关于收缩的问题如何与以下各者相关:结构化表面的特征高度(例如,结构化表面上的最高点与最低点之间的轴向距离)、结构化表面的特征的纵横比(例如,特征高度除以特征间距,其中特征间距可以为结构化表面中的最近的相邻特征之间的中心到中心的间隔)、纳米空隙材料的空隙体积分数(纳米空隙材料的由空隙占据的体积分数)、纳米空隙材料的折射率以及纳米空隙层的涂料溶液前体的配方(例如,重量%固体)。举例来说,为了使用涂料溶液在 30% 到 45% 固体的范围内的低浓度配方复制较大微结构,工具上微结构几何形状的补偿可用来解决材料收缩问题,使得可成功地制得所需的特征形状。所述申请讨论了与微结构化表面的收缩量或其他变形量减小相关联的某些所需关系。在一个这样的关系中,微结构化表面的特征在于至少 15 微米的结构高度(例如,图 4 中尺寸 419b 与 419a 之间的差)和大于 0.3 的纵横比(结构高度除以结构间距,参见图 4 和图 5 中的间距 P1),并且:纳米空隙层具有在从 30% 到 55% 的范围内的空隙体积分数;和 / 或纳米空隙层具有在从 1.21 到 1.35、或 1.21 到 1.32 的范围内的折射率;和 / 或纳米空隙层的涂料溶液前体具有在从 45% 到 70%、或从 50% 到 70% 的范围内的重量%固体。例如像这样的关系又可以有利地应用到本发明。

#### [0094] 光学提取膜和膜 / 光源组合

[0095] 本发明所公开的纳米空隙层可以有利地合并到光学膜中,所述光学膜可以某一样式与 OLED 或其他自发光光源(尤其是被像素化的这些光源)组合以便在这些光源中增强光提取并且减小损失。膜可以被加以设计以应用到光源的外部发光表面,所述光源是独立于光学膜而加以制造的。

[0096] 图 4 是可以与顶部发射 OLED(例如,像素化顶部发射 OLED)一起使用的光学提取膜的示意性侧视图或横截面图。光学提取膜 410 包括柔性载体膜 412 和由所述膜 412 承载(例如,附着到膜 412)的各种层。在这些层之间有纳米空隙层 414 和另一层 416,在纳米空隙层 414 与另一层 416 之间形成了形成结构化表面 414a 的嵌入式界面。举例来说,纳米空隙层优选具有针对可见光的折射率,所述折射率适当地低于常规聚合材料的折射率,例如低于 1.35 或 1.3,或在从 1.15 到 1.3、或 1.15 到 1.35 的范围内。另一层 416 优选由并非纳米空隙的并且具有大于纳米空隙层的折射率的聚合物材料或其他合适材料构成。层 414、416 之间的折射率差理想地为相对较大的,例如为至少 0.2 或 0.3 或 0.4 或 0.5 或更大。折射率差允许结构化表面 414a 充当能够提取来自 OLED 或其他自发光光源的光的光学界面,正如本文中别处所描述那样。

[0097] 结构化表面 414a 可以被定制以具有在提取来自光源的光(即,耦合离开光源的“废”光)时具有有效性的任何轮廓或形状,使得所述结构化表面 414a 可以用于预期应用中。就这一点来讲,废光指代光源中将会被捕获或以其他方式丢失的光,例如,在显示器或其他预期照明应用中并不有助于有用照明的方向上从光源的边缘发射的光。在示例性实施例中,使结构化表面成形以界定各个光提取元件 415。元件 415 被展示为具有弯曲表面,所述弯曲表面可代表在两个正交方向(例如,界定结构化表面大体上延伸所沿的平面的方向)上布置的弯曲线性棱镜或透镜状元件阵列,但提取元件可大体上无限制性地具有任何合适形状,例如透镜状、棱镜、一维(线性延伸)或二维形状,并且给定结构化表面的提取元件不需

要都具有相同大小和 / 或形状,但在需要时其可以具有相同大小和 / 或形状。在示例性实施例中,提取元件 415 是用最接近的相邻提取元件 415 之间的中心到中心的间隔或间距 P1 来表征。在提取元件并非均匀分布或彼此并非均匀隔开的情况下,间距 P1 可表示提取元件的平均中心到中心的间隔。

[0098] 结构化表面 414a 和 / 或提取元件 415 也可以用距提取膜的表面的距离或厚度来表征,所述表面适于耦合到自发光光源。在提取膜 410 的情况下,此耦合表面为层 416 的外部主表面 416a。被展示为覆盖层 416 的防粘衬垫 418 优选合并到产品中,以便保护耦合表面 416a 不受损害,直到提取膜准备就绪以施加到光源为止。在图中标记出两个特性距离。距离 419a 是层 416 的在耦合表面 416a 与结构化表面 414a 之间的连续接合部部分的厚度。接合部因此通过耦合表面而结合于一侧上,并且通过一平面而结合于相对侧上,所述平面平行于耦合表面并且在结构化表面的最靠近耦合表面的点处与结构化表面相交。其他特性距离 419b 为耦合表面 416a 与一平面之间的距离,所述平面平行于耦合表面并且在结构化表面的距耦合表面最远的点处与结构化表面相交。换句话说,接合部厚度或距离 419a 可以视为耦合表面 416a 与结构化表面 414a 之间的最小轴向距离,并且距离 419b 可以视为耦合表面 416a 与结构化表面 414a 之间的最大轴向距离。

[0099] 在提取膜 410 是要通过减小在自发光光源的最外表面或边界处全内反射的光的量来增强光提取的情况下,已发现以下情形为有利的:设计提取膜 410 使得接合部厚度 419a 相对较小。举例来说,接合部厚度 419a 可以小于 50 微米、或小于 25 微米、或小于 10 微米,但这些值不应理解为具限制性的。在一些情况下,可能不具有接合部。在其他情况下,结构化纳米空隙特征可以为非邻接的。接合部厚度 419a 也可能小于柔性基底 412 的厚度。接合部厚度 419a 也可以很薄,使得层 416 并不适于在例如描绘于图 2 中的卷绕式处理系统中作为自立式支承膜。换句话说,如果层 416 可以与提取膜 410 的所有其他部分分开,那么层 416 可能并不具有足以在无例如额外撕裂、翘曲或卷曲的情况下经受通常在工业卷绕式处理系统中所遇到的力的物理强度或完整性。接合部厚度 419a 在需要时也可以被选为足够大的,使得光提取元件 415 的实质部分并未安置于自发光光源的消散区域内。

[0100] 此外在膜 410 是要通过减小 TIR 来增强光提取的情况下,也已发现以下情形是有利的:定制提取特征 415,使其间距 P1 为相对大的,例如,大于 1 微米。特征高度(即,距离 419b 与距离 419a 之间的差)在需要时也可以大于 1 微米。特征高度和横向尺寸可以足够大(例如大于 1、5、10 或 20 微米),使得提取特征的功能性主要由光学折射而非例如光学衍射的原理来支配。

[0101] 光学提取膜 410 可以使用包括但不限于连续技术和批量技术的多种多样制造技术来制造。尤其有利的制造技术为例如示意性地展示于图 2 中的连续浇铸和固化(3C)卷绕式工艺。这种技术允许膜以可能地高的产量连续地制造,并且接着经转换(例如,经切割或切开)为大量零件或薄片,所述零件或薄片经定制以用于预期最终用途应用。在所述情况下,柔性载体膜 412 可以具有例如组成和厚度的物理特性,所述物理特性使得柔性载体膜 412 适于作为类似于图 2 中的基底 216 的自立式支承膜。在许多情况下,由例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)或其共聚物的常规透光聚合物构成的膜将需要具有大于约 2 密耳(约 50 微米)的膜厚度,以便具有允许其用于此目的的必要膜强度。

[0102] 在一些情况下,可并非通过浇注和固化技术而是通过能够在所需层中产生所需提

取特征的任何其他合适的技术来制造结构化表面 414a。例如在一些情况下,可以使用铭印、压印和注模来形成结构化表面 414a。然而,如果使用类似于图 2 的工艺来制造提取膜 410,那么层 416 可以构成在形成纳米空隙层 414 和结构化表面 414a 之后产生的回填层。因此,如结合图 3a 的讨论,视材料选择和工艺条件而定,层 416 可以互穿于纳米空隙层 414 中。

[0103] 载体膜 412、纳米空隙层 414 和其他层 416 对于来自光源的光优选都为高度可透射的,但这些层中的一个层、一些层或所有层中小到中等量的雾度在特定应用中可为可容许的和 / 或合意的。这些层优选地可在低损失的情况下透过光源发射出的光,使得在提取膜附着到光源之后,来自光源的横越耦合表面 416a 的一大部分光将在相对外表面 412b 处离开提取膜并且有助于系统照明。载体膜 412 可以包含 PET、PEN、它们的共聚物、玻璃(包括柔性玻璃)或其他合适透明或半透明材料。载体膜 412 也可以包含 PET、PEN 和它们的共聚物的交替性层的多层膜。载体膜可另外包括双折射层、荧光层和吸收层,以允许例如偏振和波长选择 / 转换的高级光学功能。载体膜 412 也可以充当阻挡层以在提取膜附着到光源之后防止水蒸气和氧到达光源。示范性超级阻挡膜包括多层膜,所述多层膜是例如通过在玻璃或其他合适基底上以多层形式,或以无机材料和有机聚合物的交替层形式循序地真空沉积两种无机电介质材料来制备,如美国专利 5,440,446 (Shaw 等人)、5,877,895 (Shaw 等人)和 6,010,751 (Shaw 等人)中所述。纳米空隙层 414 可以包括本文中所公开的任何透光纳米空隙材料。另一层 416 可以包括任何合适透光材料。在示范性实施例中,层 416 可为或包括透光压敏粘着剂或其他粘弹性材料。代表性粘弹性材料在本文中别处引用的共同转让的美国专利申请(代理人案卷号 66015US005)中有讨论。将透明粘着剂用于层 416 允许在无介入材料层的情况下将提取膜直接附着到自发光光源的外表面。将粘弹性材料用于层 416 允许提取膜(并且具体地讲是提取膜的耦合表面 416a)在某一程度上流动以便与 OLED 的非平面发射表面相符。

[0104] 光提取膜 410 当然可以包括除图 4 中所描绘的层外的其他层,以及除已讨论的特征或特性外的其他特征或特性。举例来说,可以将材料合并到膜内,以通过散射增强光提取或对光进行滤波、色移或偏振。可以将表面涂层或结构(例如功能层)施加到光提取膜的空气表面,以进一步增强功能并可能增加光提取膜的实用价值。此类表面涂层可以具有例如光学、机械、化学或电气功能。此类涂层或结构的例子包括具有下列功能或特性的那些:防雾;防静电;防眩光;抗反射;防磨(耐刮擦);防污;疏水;亲水;促进粘附;折射元件;滤色;紫外线(UV)过滤;光谱过滤;色移;色彩修改;偏振修改(线性或圆形);光重定向;漫射;或旋光。可以施加到空气表面的其他可能的层包括阻挡层或透明导电材料。防粘衬垫 418 可以被省略,和 / 或另一防粘衬垫可以安置在提取膜的另一侧上以保护输出表面 412b。

[0105] 图 5 展示一种方式,其中例如图 4 的光学提取膜的光学提取膜可以施加到独立于提取膜制造的顶部发射 OLED 或其他合适自发光光源,以便产生增强型发光光学器件。为易于讨论,仅示意性图示顶部发射 OLED 510。OLED 至少包括基底 512 和薄的高折射率发光核心或区域 514。基底可以充当阻挡层以防止水蒸气和氧从一侧到达区域 514,并且基底也可以具有机械和热功能性,例如散热器以从区域 514 汲取热。基底 512 还可以包括底板。构成区域 514 的各个层可以合适顺序沉积、形成或施加于基底 510 顶上。高折射率区域 514 通常包括至少一个有机层和至少一个透明电极,所述至少一个有机层经定制以回应于所施加电流或电场而发射出具有所需波长的光。其他高折射率层也可以包括于薄的高折射率区

域 514 中。区域 514 的外表面 514a 可以视为 OLED510 的发光表面。

[0106] 为了提供 OLED 的增强的光学性能,将光学提取膜 410 施加到 OLED 的发光表面 514a。在施加之前,从膜移除适当的防粘衬垫或保护胶 418 以使原来的光学耦合表面 416a 暴露。在一些情况下,光学提取膜的光学耦合表面可以直接抵靠 OLED 的发光表面 514a 置放。如果提取膜的最外层为压敏粘着剂或其他合适透光粘着剂,那么光学提取膜的光学耦合表面与 OLED 的发光表面之间的直接接触可以足以在两个组件之间无明显气隙的情况下产生两个组件之间的坚固结合。

[0107] 在其他情况下,薄光学耦合层可以设置在光学提取膜的光学耦合表面与 OLED 的发光表面 514a 之间。光学耦合层可以发挥若干种功能。一种功能可为使 OLED 的发射表面平坦化。在许多像素化顶部发射性 OLED 中,例如,基底可以具有与像素和子像素井相关联的表面特征。光学耦合层可以用于填充井或其他表面特征,以便提供光学提取膜的耦合表面在无气隙或凹坑的情况下可附着到的平坦表面。光学耦合层的另一功能可为例如在提取膜的最外层并非为压敏粘着剂或其他合适粘着剂的情况下将光学提取膜附着到 OLED。在一些情况下,光学耦合层(如果包括于构造中)可以具有尽可能靠近 OLED 的高折射率区域 514 的折射率,使得高折射率区域或其他关联消散区域内的波导模式可以被扩展而更靠近提取膜的耦合表面。光学耦合层可例如具有在高折射率区域 514 的折射率与外表面对应于光学提取膜的耦合表面的层的折射率之间的折射率。合适光学耦合层包括透光材料,例如,高折射率粘着剂和经纳米粒子填充的聚合物。合适光学耦合层在发挥其必要功能时通常也尽可能薄,以便使提取膜的耦合表面与 OLED 的发光表面之间的距离最小化。典型光学耦合层可例如具有在从 0.5 到 20 微米的范围内的厚度,但也可以使用其他厚度。

[0108] 无论是否使用光学耦合层,光学提取膜到 OLED 的附着导致所得 OLED 器件的操作增强。通过减小波导模式,减小光的全内反射,或通过其他机制,光学提取膜在用于给定光学系统中时可以提供 OLED 的增加了的有效照明,有时也称为增加的增益。增加的照明或增益可以依据从 OLED 器件的输出表面起在可能输出方向的半球上一体化的总亮度来表征或测量,或可以以其他方式来测量,例如沿所关注的特定方向增加的照明,例如沿垂直于 OLED 输出表面的方向的增加的轴上照明或增益。

[0109] 除增加 OLED 器件的有效照明或增益外,示例性光学提取膜还具有如下优点:其可提供充当 OLED/膜组合的输出表面的平的或平坦外表面。提取膜 410 被展示为具有平的表面 412b,并且正是此表面在施加膜之后可变为 OLED 器件的输出表面。有利的是,对 OLED 所增加的输出负责的精密结构化表面(例如,结构化表面 414a)嵌入膜和器件内,从而通过柔性载体层 412 而得以安全地保护以免受磨损、污物、灰尘、油和其他有害剂影响。平的输出表面可以因此视为在许多应用中为有益的,但在一些情况下,可能需要对 OLED/膜组合的输出表面(例如,表面 412b)进行压印或以其他方式图案化,从而提供进一步改变通过器件发射的光分布的暴露的结构化表面。

[0110] 关于适合于与像素化 OLED 一起使用的光学提取膜的设计方面的其他信息可见于共同转让的美国申请 XXX “Light Extraction Films for Organic Light Emitting Devices” (有机发光器件的光提取膜)中,代理人案卷号 66957US002,与本专利申请在同一日期申请并且全文以引用的方式并入本文中。所述光学提取膜包括(但不限于)具有不止一个嵌入式结构化表面的提取膜、可以充当其上可制造 OLED 的基底的提取膜、提取特征具有

一定尺寸(例如,小于 1 微米的间距)使得提取特征的功能性主要由光学衍射而非光学折射的原理支配的提取膜、提取特征具有一定尺寸(例如,大于 1 微米的间距)使得提取特征的功能性主要由光学折射而非光学衍射的原理支配的提取膜、在耦合表面抵靠光源的发射表面置放时光提取元件的实质部分安置于光源的消散区域内的提取膜、和在耦合表面抵靠光源的发射表面置放时光提取元件的实质部分安置于光源的消散区域外或超出消散区域而安置的提取膜。

#### [0111] 像素化 OLED 器件

[0112] 本发明所公开的光学提取膜和膜 /OLED 组合可以通过多种多样不同类型的已知 OLED 来实践,所述已知 OLED 包括通常可以用于照明应用中的非像素化 OLED。然而,光学提取膜在与通常可以用于在电子显示器中产生影像的像素化 OLED 一起使用时具有特定效用。图 6 是典型像素化 OLED610 的示意性俯视图。OLED610 经图案化以形成截然不同的发光区域 612a、612b、612c 和发射区域之间的非发射区域。发射区域中的每一者优选为可单独电子定址的。发光区域以重复样式布置以形成大阵列,使得阵列内的任何给定发光区域或区域集合在任何给定时间可以被照射以提供静态或视频图像。

[0113] 在单色显示器中,区域 612a-c 可发射具有同一光谱含量或色彩的光。在这种情况下,每一单独区域 612a、612b、612c 可表示单一像素。在彩色显示器中,区域 612a-c 可发射具有不同色彩的光,例如,区域 612a 可发射红色光,区域 612b 可发射绿色光,区域 612c 可发射蓝色光。其他色彩和色彩组合也是可能的,且如在像素化显示器技术中已知, OLED 可以包括多于或少于三种不同的着色区域。在彩色显示器中,通常将不同着色区域分组在一起以形成像素,在所述情况下,给定像素内的每一单独发射区域可称为子像素。在 OLED610 适于彩色显示器且区域 612a 发射红色光,区域 612b 发射绿色光,且区域 612c 发射蓝色光的情况下,区域 614 在一个实施例中可以视为单一像素。所述像素的大小可以通过各种横向尺寸(即,在图的平面中测量的尺寸)表征。在像素具有标称矩形形状的情况下,两个相关尺寸可为矩形的长度(较长侧的跨距)和宽度(较短侧的跨距)。尺寸 620 表示像素 614 的宽度。另一相关尺寸可为最大横向尺寸,例如,矩形像素的对角线长度。请注意,如果 OLED610 发射单色光使得每一单独区域 612a 等为像素,那么所述较小像素将具有与像素 614 的长度相同的长度,但为像素 614 的宽度的三分之一的宽度。或者,如果 OLED610 需要四个(而非三个)相邻发射区域以构成像素,那么所述像素将具有与像素 614 的长度相同的长度,但为像素 614 的宽度的 4/3 倍的宽度。

[0114] 图 7a 和图 7b 论证通过普通结构化表面膜提取来自像素化顶部发射 OLED 的光与通过合并有本发明所公开的纳米空隙层和嵌入式结构化表面的提取膜提取来自同一像素化顶部发射 OLED 的光之间的差异,所述普通结构化表面膜的结构化表面暴露于空气(非嵌入式)。简单地说,相较于其他膜的结构化表面,使用纳米空隙层和嵌入式结构化表面允许距 OLED 近得多地来安置结构化表面。这是因为相对于图 7a 的提取膜,纳米空隙层允许图 7b 的提取膜翻页,使得载体膜不需要插入于 OLED 与结构化表面之间。相反,(嵌入式)结构化表面可以安置在载体膜与 OLED 之间,且可以使提取膜在(嵌入式)结构化表面与 OLED 之间的接合部部分具有实质上小于典型载体膜的厚度的厚度(例如,小于 50、25 或 10 微米)。更靠近像素化 OLED 定位结构化表面可以具有减小像素的模糊的显著优点,尤其对于具有小像素大小的 OLED 而言。当提取膜的结构化表面含有使光在不同方向上散射的折射结构

时,可出现像素的模糊。

[0115] 可在所述散射与通过普通蜡纸薄片产生的散射之间进行类比。如果直接将蜡纸薄片置放于列印文字的页面上,那么观察者仍可能穿过蜡纸辨别文字。然而,如果蜡纸缓慢提升使得文本与散射蜡纸之间的距离增加,那么文本快速变为字迹模糊的,这是因为文字的字母的边界通过蜡纸的散射作用而变得过于模糊。类似于此情形,由于图 7b 的结构化表面相较于图 7a 的结构化表面距 OLED 近得多,因此图 7b 的嵌入式结构化表面相较于图 7a 的结构化表面引起像素化 OLED 极轻微模糊直至不引起模糊。

[0116] 因此,图 7a 描绘由施加到像素化顶部发射 OLED720 的普通光学提取膜 730 产生的器件 710 的一部分,且图 7b 描绘由施加到同一像素化顶部发射 OLED720 的合并有纳米空隙层和嵌入式结构化表面的光学提取膜 760 产生的器件 750 的一部分。在图式中, OLED720 的经标记组件包括:驱动器/控制器 722;发光区域(例如,像素)724;有机光产生层 726;透明导体 728;和使 OLED 平坦化以提供平的发光表面 729a 的光学耦合层 729。在图 7a 中,将具有暴露的结构化表面 734a 的提取膜 730 施加到 OLED。提取膜 730 包括:载体膜 732;将载体膜附着到 OLED 的粘着剂层 731;和已经压印或以其他方式形成以提供结构化表面 734a 的涂层 734,所述结构化表面 734a 可以被成形以界定足够大以基于折射原理起作用的例如透镜状棱镜或透镜的光提取元件。提取膜 730 的各个层都非纳米空隙层。相比之下,例如,提取膜 760 可以具有类似于结合图 4 描述的构造的构造。膜 760 因此包括:载体膜 712;纳米空隙层 714,其可以具有在从 1.15 到 1.35 或 1.15 到 1.3 范围内的折射率;相较于纳米空隙层 714 具有较高折射率的层 716,层 716 优选为回填层且具有与纳米空隙层的界面,所述界面与提取元件 715 一起界定结构化表面 714a,所述元件 715 可为足够大以基于折射原理起作用的透镜状棱镜或透镜。例如,层 716 的在结构化表面 714a 与表面 716a 之间的接合部部分可以小于 50 微米、或小于 25 微米、或小于 10 微米。来自像素化 OLED 的光在每一情况下从提取膜的最上(从图 7a 和图 7b 的观点)表面(即,从图 7a 中的结构化表面 734a 和从图 7b 中的平坦表面 712b)发射出。

[0117] 如上文所解释,提取膜 760 相较于提取膜 730 更靠近像素化 OLED 定位结构化表面的能力导致减轻提取膜 760 的模糊的优点。此外,膜 760 的结构化表面的嵌入式实质相对于膜 730 的结构化表面的暴露实质提供对于来自磨损或其他有害剂的损害的稳健性或抵抗力的优点。

#### [0118] 实例

[0119] 在以下实例中,除非另外指明,否则所有份数、百分比、比率等都是以重量计。除非以不同方式明确指明,否则所用溶剂和其他试剂都从威斯康辛州密耳沃基的西格玛-奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin)获得。

#### [0120] 实例 1:50/60 子弹形提取器、粘着剂回填, ULI 中无雾度

[0121] 使用光线跟踪方法和模型化封装 LIGHTTOOLS (可从加利福尼亚州帕萨迪纳的光学研究协会(Optical Research Associates, Pasadena, CA)商购获得)执行具有嵌入式提取层的 OLED 的计算机模拟。经模拟的构造大体上展示为图 5 中的 OLED 器件 520。具有超低折射率(ULI)的经微复制的纳米空隙材料(参见例如图 5 中的层 414)模型化为具有 1.2 的折射率和零雾度。载体膜或基底(参见例如图 5 中的层 412)的折射率经选择为 1.65,从而模型化为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基底。回填层(参见例如图 5 中的层 416)的折射

率经选择为 1.48, 从而模型化为 Soken2032 压敏粘着剂(可从日本综研化学工程有限公司(Soken Chemical&Engineering Co., Ltd, Japan) 商购获得)。假设基底具有 100 μm 的厚度。

[0122] 提取结构(参见例如图 5 中的结构化表面)为具有 50 μm 间距的子弹形提取元件的阵列, 所述阵列在俯视图或平面图中具有提取元件的六边形布置。参见图 8a 和图 8b 更充分地解释, 每一提取元件的形状通过回转表面给出, 所述回转表面通过绕轴旋转圆的区段而产生。用于界定实例 1 中子弹形状的弯曲区段 812 为圆 810 的位于角度  $\theta_1$  与角度  $\theta_2$  之间的区段, 所述角度  $\theta_1$  和  $\theta_2$  是如从圆平面中通过图中心的轴线 805 测量。在实例 1 的子弹形状中,  $\theta_1$  是 50 度且  $\theta_2$  是 60 度。接着绕轴线 815 旋转区段 812, 轴线 815 平行于轴线 805 但与弯曲区段的端点相交, 以便产生子弹形回转表面 820。

[0123] 结合到 OLED 的基底侧上的此光学提取膜的光学性能经模拟, 且色彩均匀性在 CIE1976L\*u\*v\* 色带间隔(CIE 标准 S014-5/E:2009) 中判定为最大角度色彩偏差。依据  $(u', v')$  色度坐标, 通过下式给出色彩偏差:

$$[0124] \quad \Delta u'v' = \sqrt{(u' - u'_0)^2 + (v' - v'_0)^2},$$

[0125] 其中  $(u'_0, v'_0)$  为用于评估角度色彩均匀性的参考源的色度坐标(在这种情况下为 OLED 的轴向亮度)。将积分增益判定为具有提取膜的 OLED 与不具有提取膜的 OLED 的积分功率比。模拟中使用的 OLED 的参数是基于 Philips Lumiblade OLED (可得自新泽西州萨默塞特的美国飞利浦照明公司 (Philips Lighting U.S., Somerset, NJ)) 的实验测量。在模型和最佳化中使用以实验方式测量的 OLED 特性。OLED 首先向下开孔达 1cm×1cm 的面积, 且然后在基底侧处通过折射率匹配的油光学地耦合到直径为 2.5 英寸的 BK7 半球形透镜, 所述半球形透镜的球形表面经抗反射涂布。因为 OLED 基底的折射率与 BK7 半球形透镜的折射率紧密地匹配, 所以消除了外部基底表面处的反射和折射, 从而允许准确地测量到基底中的 OLED 发射和 OLED/基底界面处的 OLED 反射。具体地讲, OLED 的角谱亮度和反射率经表征且用于模拟中。当与经计算机设计的提取层轮廓组合时, OLED 器件可以被准确地模型化。在以下表 1 中给出依据角度计算出的色彩偏差, 其中角度为相对于模型化器件的光学轴线或表面法线的空气观察角。在具有和不具有嵌入式提取膜的情况下的最大角度色彩不均匀性分别是 0.0115 和 0.0242。模型化提取膜的积分增益是 1.48。

[0126] 表 1

[0127]

角 (度)	$\Delta u'v'$ 具有提取膜的 OLED	$\Delta u'v'$ 原始 OLED
88.5	0.0060	0.0242
85.5	0.0053	0.0219
82.5	0.0058	0.0202
79.5	0.0057	0.0193
76.5	0.0072	0.0189
73.5	0.0055	0.0182
70.5	0.0065	0.0178
67.5	0.0075	0.0174
64.5	0.0072	0.0171
61.5	0.0080	0.0166
58.5	0.0090	0.0158
55.5	0.0091	0.0150
52.5	0.0105	0.0143
49.5	0.0115	0.0134
46.5	0.0108	0.0124
43.5	0.0115	0.0115
40.5	0.0108	0.0102

[0128]

37.5	0.0108	0.0088
34.5	0.0098	0.0073
31.5	0.0105	0.0061
28.5	0.0089	0.0048
25.5	0.0072	0.0036
22.5	0.0055	0.0027
19.5	0.0059	0.0015
16.5	0.0049	0.0010
13.5	0.0051	0.0005
10.5	0.0042	0.0005
7.5	0.0018	0.0003
4.5	0.0032	0.0006
1.5	0.0000	0.0000

[0129] 将这些结果绘示于图 9a 中, 其中曲线 910 为模型化 OLED/ 提取膜组合的色彩偏差, 且曲线 912 为不具有提取膜的 OLED 的色彩偏差。

[0130] 实例 2 :50/60 子弹形提取器、粘着剂回填, ULI 中有雾度

[0131] 除某一雾度包括于纳米空隙超低折射率 (ULI) 层中外, 以与实例 1 中的方式相同的方式模拟具有光学提取膜的 OLED。此 OLED 通过将散射中心添加到所模拟纳米空隙层来模拟, 其中散射中心使主要在正向  $45^\circ$  锥角上的光散射, 且其中散射概率设定为 20% (即, 光线在穿过层之后将散射至少一次的概率设定为 20%)。通过所模拟提取膜的纳米空隙层中的此内设雾度, 将角度色彩不均匀性减小为 0.010, 且积分增益改进为 1.51。

[0132] 实例 3 :50/60 子弹形提取器、HRI 回填, ULI 中无雾度

[0133] 除纳米空隙 ULI 材料的折射率设定为 1.26 (而非 1.2) 且回填材料 (参见例如图 5 中的层 416) 的折射率选定为 1.65 (而非 1.48) 外, 以与实例 1 中的方式相同的方式模拟具有光学提取膜的 OLED, 所述回填材料代表例如经纳米氧化锆填充的 UV 可固化丙烯酸酯树

脂的高折射率可固化树脂,例如,在美国专利 7,547,476 (Jones 等人)中描述的所述高折射率可固化树脂。

[0134] 如在实例 1 中判定色彩不均匀性和积分增益。在表 2 中给出计算出的色彩偏差。在具有和不具有光学提取膜的情况下的最大角度色彩不均匀性分别为 0.0083 和 0.0242。提取膜的积分增益为 1.55。

[0135] 表 2

[0136]

角 (度)	$\Delta u'v'$ 具有提取膜的 OLED	$\Delta u'v'$ 原始 OLED
88.5	0.0022	0.0242
85.5	0.0030	0.0219
82.5	0.0053	0.0202
79.5	0.0083	0.0193
76.5	0.0072	0.0189
73.5	0.0072	0.0182
70.5	0.0072	0.0178
67.5	0.0060	0.0174
64.5	0.0059	0.0171
61.5	0.0054	0.0166
58.5	0.0060	0.0158
55.5	0.0058	0.0150
52.5	0.0048	0.0143
49.5	0.0065	0.0134
46.5	0.0058	0.0124
43.5	0.0075	0.0115
40.5	0.0062	0.0102
37.5	0.0067	0.0088
34.5	0.0068	0.0073
31.5	0.0070	0.0061
28.5	0.0055	0.0048
25.5	0.0040	0.0036
22.5	0.0037	0.0027
19.5	0.0020	0.0015
16.5	0.0014	0.0010
13.5	0.0013	0.0005
10.5	0.0008	0.0005
7.5	0.0002	0.0003
4.5	0.0010	0.0006
1.5	0.0000	0.0000

[0137] 将这些结果绘示于图 9b 中,其中曲线 920 为模型化 OLED/ 提取膜组合的色彩偏差,且曲线 922 为不具有提取膜的 OLED 的色彩偏差。

[0138] 实例 4 :50/60 子弹形提取器、HRI 回填,ULI 中有雾度

[0139] 除某一雾度包括于纳米空隙超低折射率(ULI)层中外,以与实例 3 中的方式相同的方式模拟具有光学提取膜的 OLED,所述雾度与实例 2 中描述的雾度相同。如在实例 1 中判定色彩不均匀性和积分增益。角度色彩不均匀性减小为 0.007,且积分增益改进为 1.57。

[0140] 实例 5:子弹形提取器加上一维棱镜阵列

[0141] 除一维(即,线性延伸)棱镜膜在与 OLED 层(参见例如图 5 中的表面 412b)相对的侧上经添加到基底外,以与实例 1 中的方式相同的方式模拟具有提取膜的 OLED,其中棱镜的顶点背离 OLED 层。棱镜阵列的间距为 50  $\mu\text{m}$ 。棱镜材料的折射率选定为与基底的折射率相同( $n=1.65$ ),且所有其他器件参数与实例 1 中的参数相同。

[0142] 在表 3 中给出计算出的色彩偏差。最大色彩不均匀性为 0.0126,且积分增益为 1.34。尽管积分增益低于实例 1 和实例 2 的积分增益,但所发射的光在此实例中实质上为准直的。

[0143] 表 3

[0144]

角(度)	$\Delta u'v'$ 具有提取膜的 OLED	$\Delta u'v'$ 原始 OLED
88.5	0.008	0.0242
85.5	0.0105	0.0219
82.5	0.0074	0.0202
79.5	0.0066	0.0193
76.5	0.005	0.0189
73.5	0.0079	0.0182
70.5	0.0067	0.0178
67.5	0.0084	0.0174
64.5	0.01	0.0171
61.5	0.0126	0.0166
58.5	0.0118	0.0158
55.5	0.0122	0.0150
52.5	0.0119	0.0143
49.5	0.0098	0.0134
46.5	0.0111	0.0124
43.5	0.011	0.0115
40.5	0.01	0.0102
37.5	0.09	0.0088
34.5	0.0085	0.0073
31.5	0.0062	0.0061
28.5	0.0048	0.0048
25.5	0.0035	0.0036
22.5	0.0036	0.0027
19.5	0.0029	0.0015
16.5	0.0024	0.0010
13.5	0.0029	0.0005
10.5	0.0023	0.0005
7.5	0.0018	0.0003
4.5	0.0002	0.0006

[0145]

1.5	0.0000	0.0000
-----	--------	--------

[0146] 将这些结果绘示于图 9c 中,其中曲线 930 为模型化 OLED/提取膜组合的色彩偏差,且曲线 932 为不具有提取膜的 OLED 的色彩偏差。

[0147] 实例 6 : 嵌入式光提取膜的像素模糊分析

[0148] 嵌入式光提取膜的像素模糊效应使用 LIGHTTOOLS 光线跟踪软件(可从加利福尼亚州帕萨迪纳的光学研究协会商购获得)来模型化。叠堆构造与实例 1 中的叠堆构造相同,但具有以下尺寸:提取层的间距大小为  $5\ \mu\text{m}$ ,提取层的总厚度为  $10\ \mu\text{m}$ ,且接合部厚度(提取纹理的底部(结构化表面)到 OLED 发射器顶部之间的距离)设定为  $1\ \mu\text{m}$  或  $5\ \mu\text{m}$ 。模拟包括置放于紧靠嵌入式提取表面上方(提取基底下)的表面检测器以分析侧向光展开。也模拟比较性实施例,所述实施例利用具有相同的子弹形提取特征但面向相反方向的外部或暴露的结构化表面(参见例如图 7a 的提取膜取向),且此实施例的接合部厚度(结构化表面的底部到 OLED 发射器的顶部之间的距离)设定为 50 微米。

[0149] 计算所有三个实施例的点展开函数,所述点展开函数表示无限小的点光源通过光学系统之后的侧向展开。50 微米接合部比较性实施例的点展开函数展示于图 11a 中,5 微米接合部(嵌入式结构化表面)实施例的点展开函数展示于图 11b 中,且 1 微米接合部(嵌入式结构化表面)实施例的点展开函数展示于图 11c 中。OLED 像素的外观变模糊的量可以通过点展开函数与原始 OLED 像素形状的数学卷积来测定。针对如在图 10 的俯视图或正视图中所示的矩形形状 OLED 像素计算此数学卷积,其中宽度设定为 20 微米且宽度设定为 60 微米。在图 12a 中可见 50 微米接合部比较性实施例的所得外观,且在图 12b 中可见 5 微米接合部(嵌入式结构化表面)实施例的所得外观,且在图 12c 中可见 1 微米接合部(嵌入式结构化表面)实施例的所得外观。相较于  $5\ \mu\text{m}$  接合部厚度(图 12b),在  $1\ \mu\text{m}$  (图 12c)接合部厚度情况下像素模糊被显著减小,但即使在  $5\ \mu\text{m}$  接合部厚度情况下,像素的模糊并未在邻近像素的区域上扩展,且对于大多数显示器应用将为合格的。图 12b 和图 12c 中的模糊量相较于在图 12a 中可见的模糊都被实质上减小。

[0150] 任何尺寸上的所感知像素侧向范围“L”可以视为在上面限制 90% 光学能量的范围。此侧向范围通常大于实体像素范围“D”。可接着将像素模糊“B”定义为这两个值之间的百分比差,即,  $[(L-D)/D]\%$ 。任何尺寸上的所感知像素侧向范围“L”应小于  $2P$ 、 $1.5P$ 、 $1.0P$ ,其中“P”为所述尺寸上的像素间距。因为依据所感知像素侧向范围“L”来定义像素模糊,所以合格的像素模糊可以表示为  $B < (2P-D)/D$ 、或  $B < (1.5P-D)/D$ 、或  $B < (1P-D)/D$ 。点展开函数为像素模糊的另一测量。较宽广的点展开函数通常与更显著的像素模糊相关联。

[0151] 实例 7 : 低雾度 ULI, Soken PSA 回填

[0152] 如下文所描述,通过经微复制的纳米空隙材料(也称为超低折射率或 ULI 材料)来制成光提取膜。关于经微复制的 ULI 和用于制造经微复制的 ULI 结构的工艺的详细信息可见于在本文中其他处参考的共同转让的美国专利申请(代理人案卷号 66015US005)中。

[0153] 子弹形微复制工具加工

[0154] 使用如在美国专利 6,285,001 (Fleming 等人)中描述的准分子激光加工工艺来进行针对此实例 7 的子弹形微复制工具加工。将所得图案转印到具有倒置子弹形状的铜辊中,其中子弹特征在具有  $50\ \mu\text{m}$  间距的情况下以紧密填塞的六边形图案布置,且除定义回转表面的曲线弧通过角度  $\theta_1=25$  度且  $\theta_2=65$  度定界外,子弹的形状实质上如实例 1 中所描述。接着将铜辊用作使用 Accentrim 树脂(含有氨基甲酸酯的 UV 可固化丙烯酸酯树脂,其具有以下组成:75 重量%的 PHOTOMER6210(可得自科宁公司(Cognis)和 25 重量%的 1,6-己二醇二丙烯酸酯(可得自奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Co.),和光引发剂

(1 重量 % 的 Darocur1173, 其得自汽巴精化公司 (Ciba Specialty Chemicals)) 的连续浇铸和固化工艺的复制母体。Accentrim 树脂浇铸于 PET 支承膜 (DuPont618PET 膜, 5 密耳厚度) 上, 且接着使用紫外线光抵靠精密圆柱工具而固化。

#### [0155] A-174 处理过的二氧化硅纳米粒子

[0156] 在配备有冷凝器和温度计的 2 升三颈烧瓶中, 在快速搅拌下混合 960 克 IPA-ST-UP 有机二氧化硅细长粒子 (得自 Nissan Chemical Inc. (Houston, TX)), 19.2 克去离子水、和 350 克 1-甲氧基-2-丙醇。细长颗粒的直径在约 9nm 至约 15nm 的范围内, 长度在约 40nm 至约 100nm 的范围内。将粒子分散于 15.2 重量 % 的 IPA 中。然后, 将 22.8 克 Silquest A-174 硅烷 (得自 GE Advanced Materials (Wilton, CT)) 加入到烧瓶中。将所得的混合物搅拌 30 分钟。

[0157] 使混合物在 81°C 下保持 16 小时。随后, 使溶液冷却至室温。然后, 用旋转蒸发仪在 40°C 的水浴中除去溶液中的约 950 克溶剂, 从而得到在 1-甲氧基-2-丙醇中 41.7 重量 % 的 A-174-改性的细长二氧化硅透明分散体。

#### [0158] 低雾度、低折射率配方 (ULI 树脂)

[0159] 将 194.1g 的经 A-174 处理的二氧化硅纳米粒子 IPA-ST-UP 于 1-甲氧基-2-丙醇中的 41.78 重量 % 的溶液添加到琥珀色玻璃瓶中。另外将 64.87g 的 Sartomer SR444 和 40.5g 的 Sartomer CN9893 (两者都可得自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司 (Sartomer Company, Exton, PA)) 于乙酸乙酯中的 40% 溶液、1.458g 的 Irgacure184、0.48g 的 Irgacure819 (两者都可得自北卡罗来纳州海波因特的汽巴精化公司 (Ciba Specialty Chemicals Company, High Point, NC)) 和 1.5g 的 TEGO<sup>®</sup> Rad2250 (可得自德国埃森的赢创迪高化学公司 (Evonik Tego Chemie GmbH, Essen, Germany)) 添加到广口瓶中。彻底混合配方的内含物以提供具有 50.5 重量 % 固体的 UV 可固化 ULI 树脂。

#### [0160] 超低折射率 (ULI) 结构

[0161] 获取来自上文所提及的连续浇铸和固化工艺的子弹形膜且对其进行处理以达成剥离。剥离处理由以下两者组成: 首先在 200W 下以 500ccm O<sub>2</sub> 进行膜的氧气等离子处理持续 20 秒, 然后在 150W 下以 200ccm TMS 进行四甲基硅烷 (TMS) 等离子处理持续 90 秒。接着将此膜用作连续浇铸和固化工艺的复制母体以微复制超低折射率 (ULI) 结构。ULI 树脂为 50.5 重量 % 固体, 且复制于厚度为 3 密耳的准备好的 PET 膜上。使用于 35.3V 和 5.85 安培下执行的 LED 固化系统使树脂固化。使用融合灯 (H 灯泡) 使经微复制的 ULI 膜后固化。使用 Metricon 型号 2010 棱镜耦合器 (可得自新泽西州彭宁顿的麦特里肯公司 (Metricon Corporation, Pennington, NJ)) 来测量经微复制的 ULI 层的折射率, 且认为折射率为约 1.25。图 8c 展示所产生的 ULI 复制品的结构化表面 830 的光学显微图, 其中各个子弹形提取元件 832 为清楚可见的。

#### [0162] 提取膜

[0163] 在 230 °F 下使用具有轧辊的加热辊层压机通过在压力下的层压来用 Soken2032 压敏粘合剂 (可从日本综研化学工程有限公司 & 商购获得) 回填 ULI 膜。PSA 到 ULI 子弹模板中的完全填充通过光学显微镜法来确认。膜也通过激光指示笔来问询, 且关于从原始铜工具进行复制的子弹膜工具观察到类似折射图案。

[0164] 通过将提取膜的经回填的粘着剂层结合到 Philips Lumiblade OLED 测试媒介物

(可得自新泽西州萨默塞特的美国飞利浦照明公司)的基底侧来评估此光提取膜的光学效能。将积分增益作为具有提取膜的 OLED 与不具有提取膜的 OLED 的积分功率比来测量。相对于不具有嵌入式提取膜的 OLED,具有嵌入式提取膜情况下的最大角度色彩不均匀性展示改进。嵌入式提取膜的积分增益为 1.28。

[0165] 除非另外指明,否则本说明书和权利要求书中用来表示数量、特性量度等的所有数值都应当理解为由术语“约”修饰。因此,除非有相反的指示,否则本说明书和权利要求书中列出的数值参数均为近似值,这些近似值可根据本领域内的技术人员利用本专利申请的教导内容想要获得的所需特性而改变。每个数值参数并不旨在将等同原则的应用限制在权利要求书范围内,至少应该根据所记录的有效数位的数目和通过应用惯常的四舍五入法来解释每个数值参数。虽然本发明的大致范围中列出的数值范围和参数是近似值,但就任何数值均在本文所述具体实例中列出来讲,其记录尽可能地精确并合理。然而,任何数值可以包含与测试或测量限制相关的误差。

[0166] 在不脱离本发明的精神和范围的前提下,对本发明的各种修改和更改对于本领域内的技术人员将显而易见,而且应当理解,本发明不限于本文所列出的示例性实施例。例如,除非另外指明,否则读者应当假设,所公开的一项实施例的特征也可应用于所公开的所有其他实施例。还应当理解,本文引用的所有美国专利、专利申请公开案和其他专利和非专利文档均在不与上述公开内容相抵触的情况下以引用方式并入。

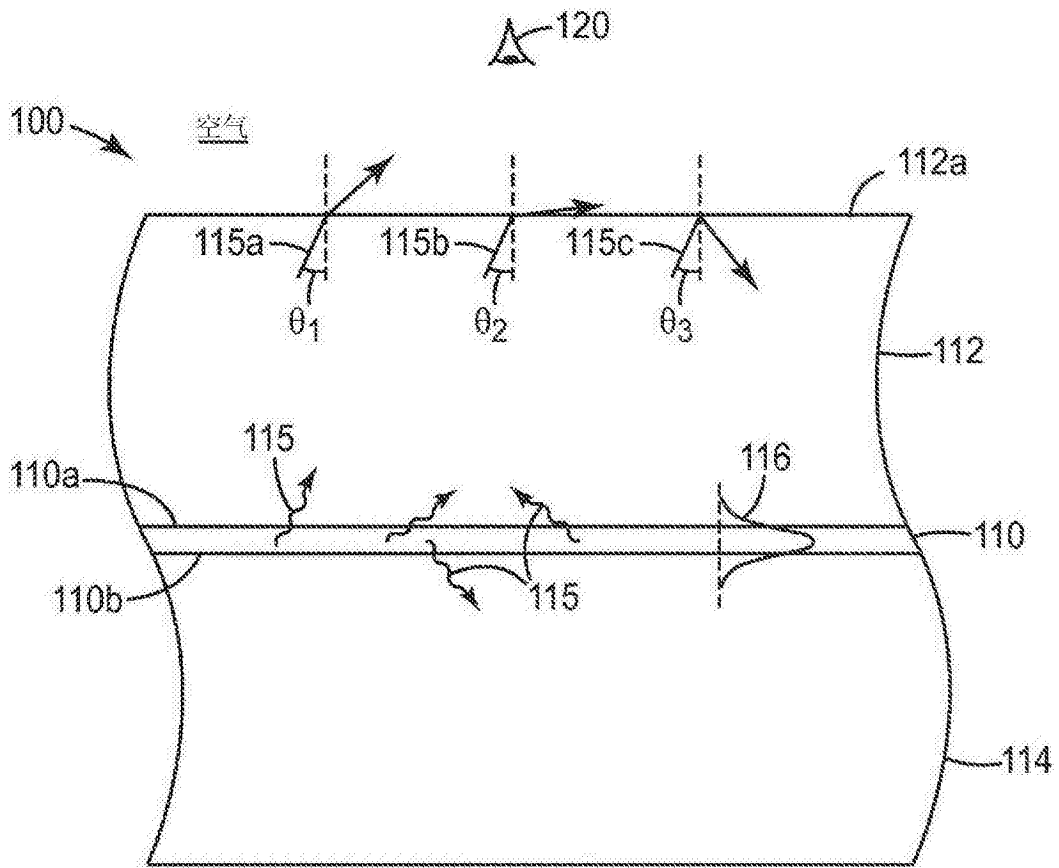


图 1

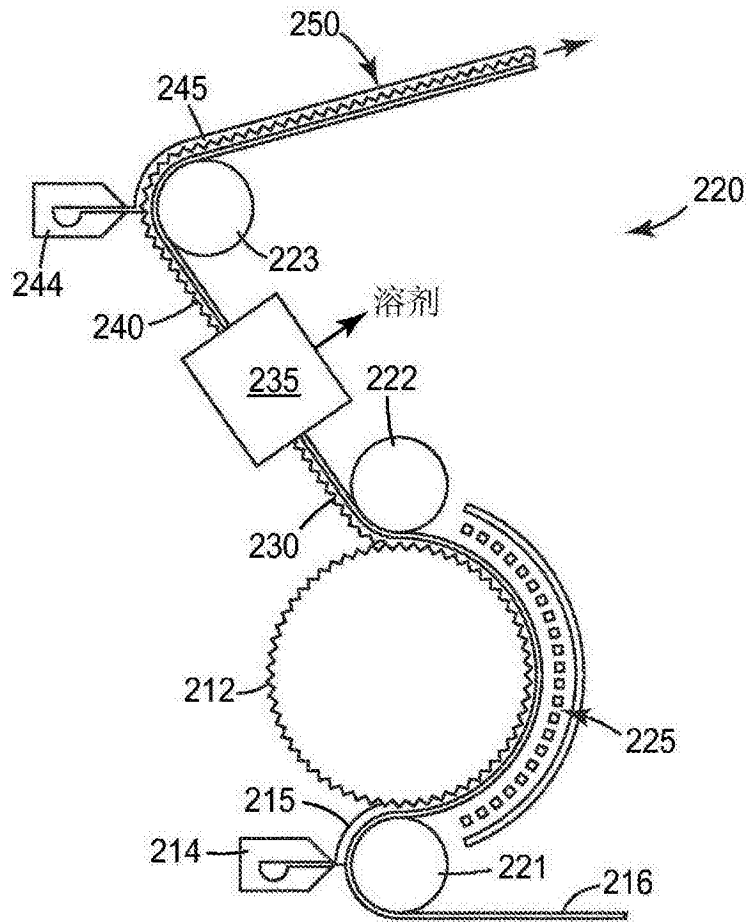


图 2

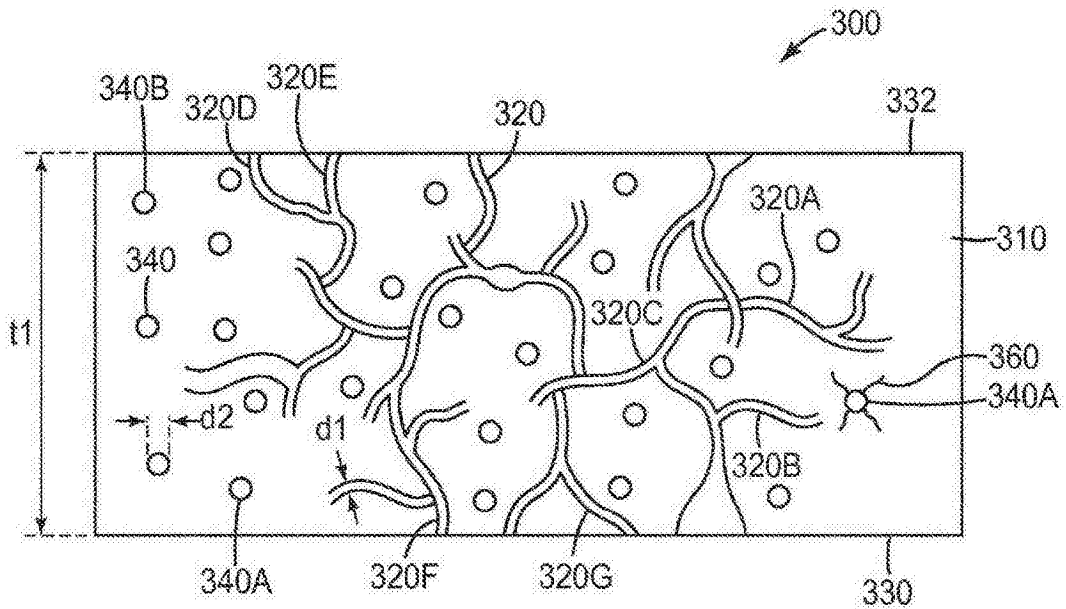


图 3

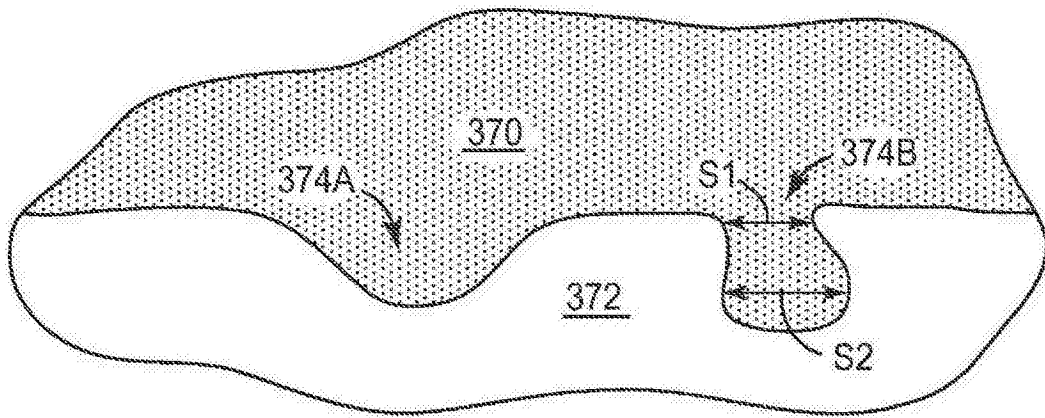


图 3a

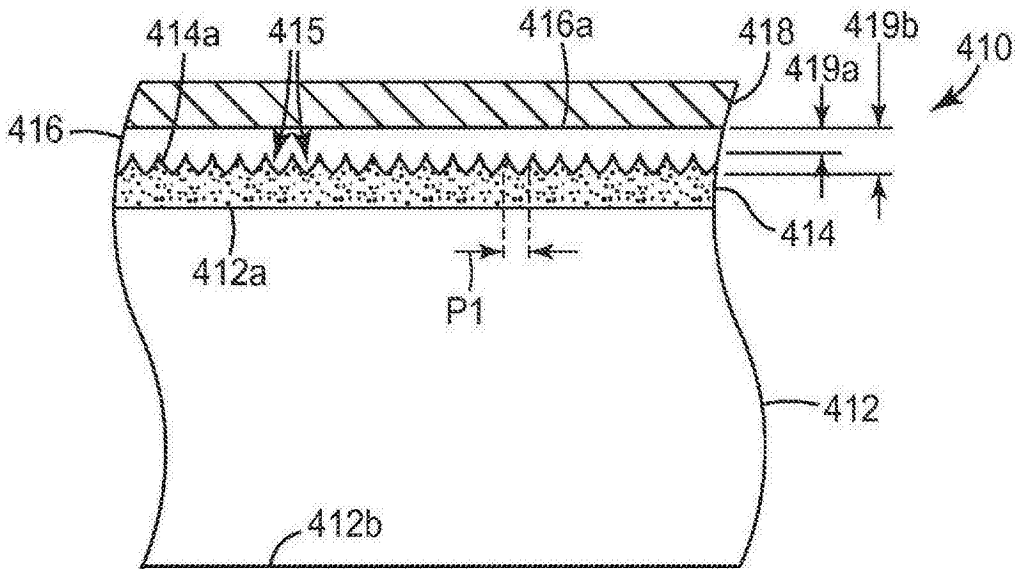


图 4

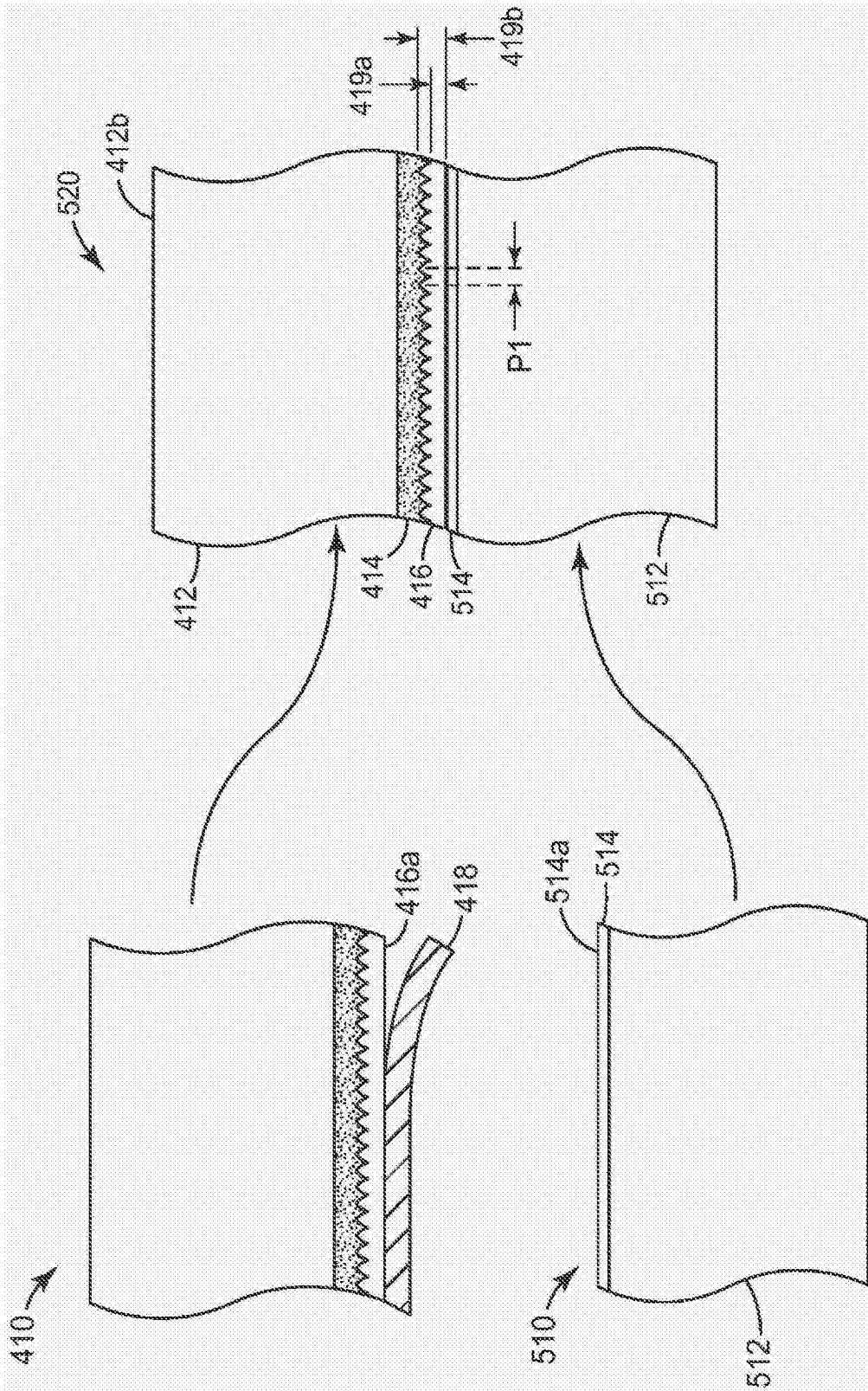


图 5

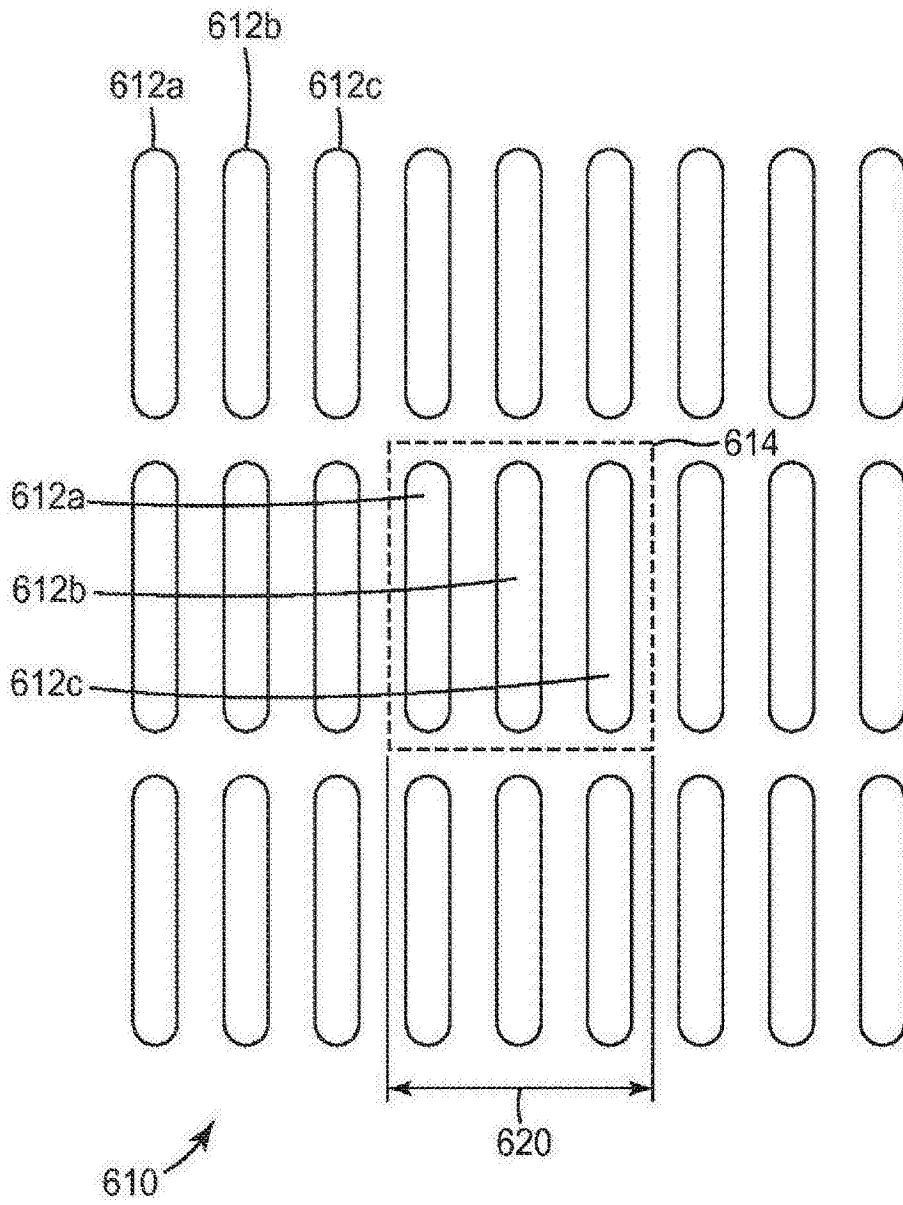


图 6

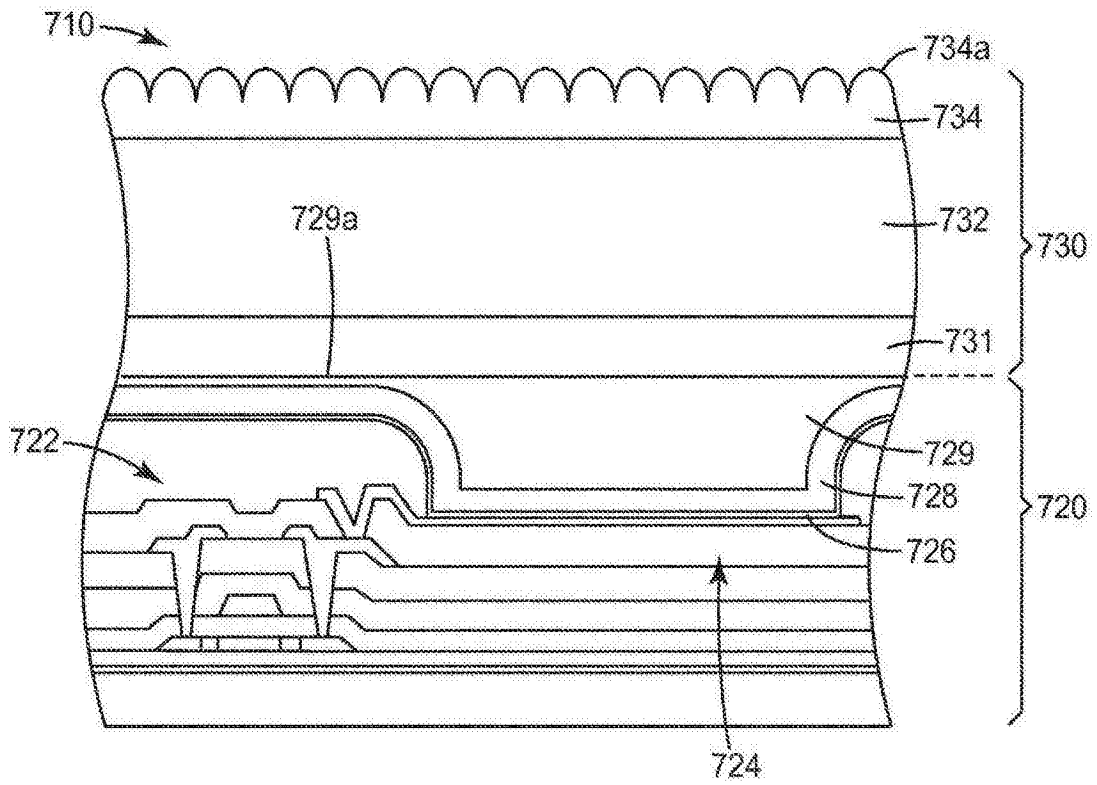


图 7a

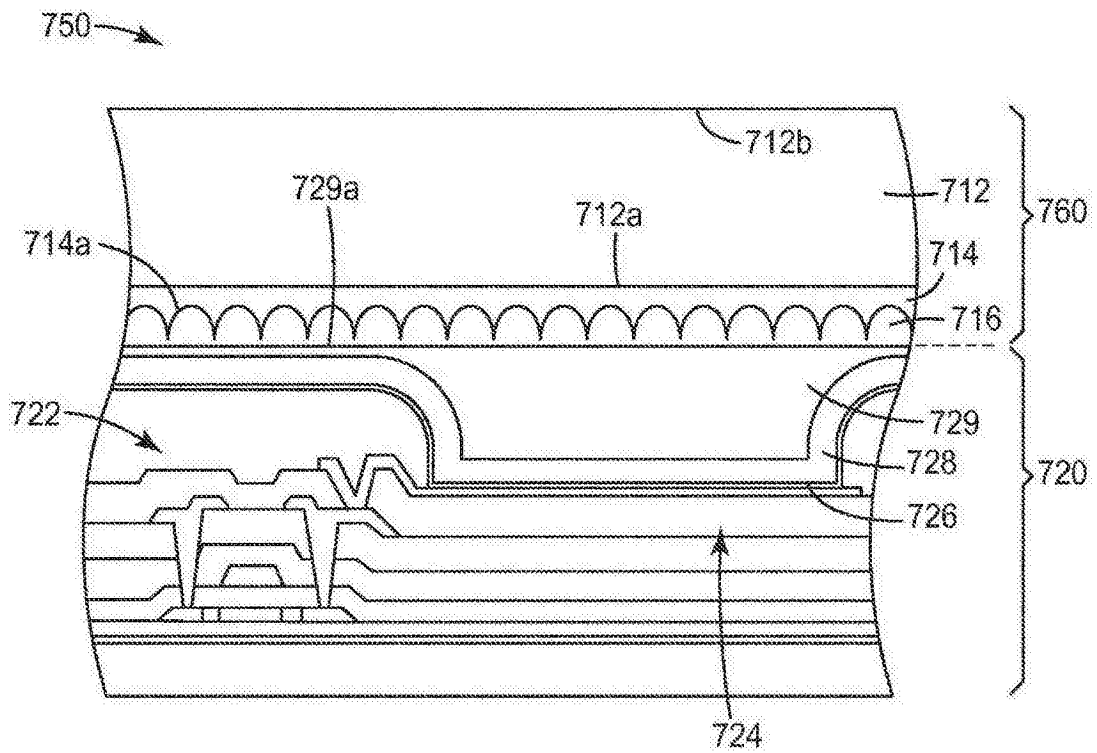


图 7b

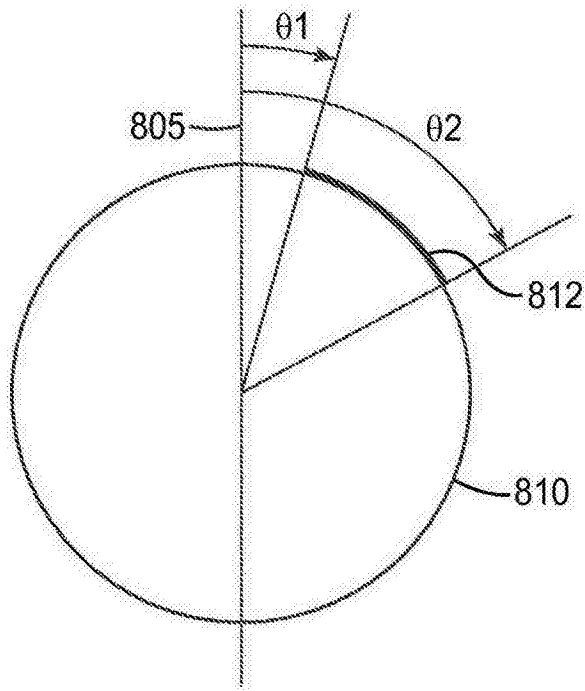


图 8a

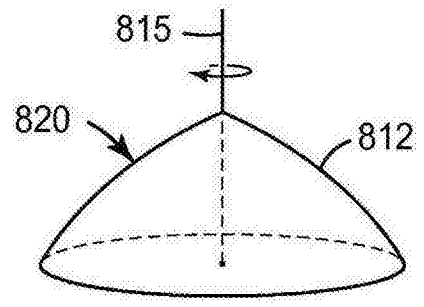


图 8b

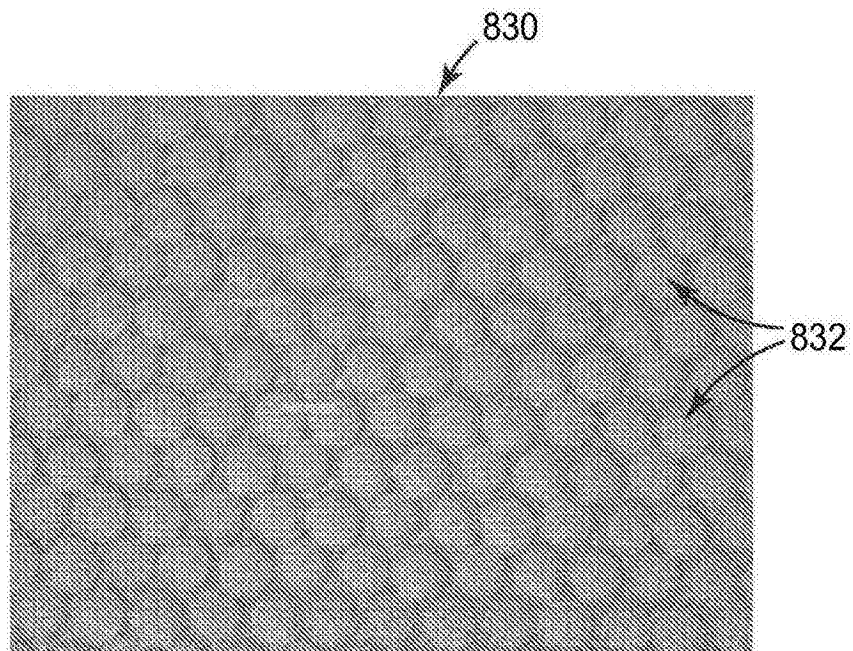


图 8c

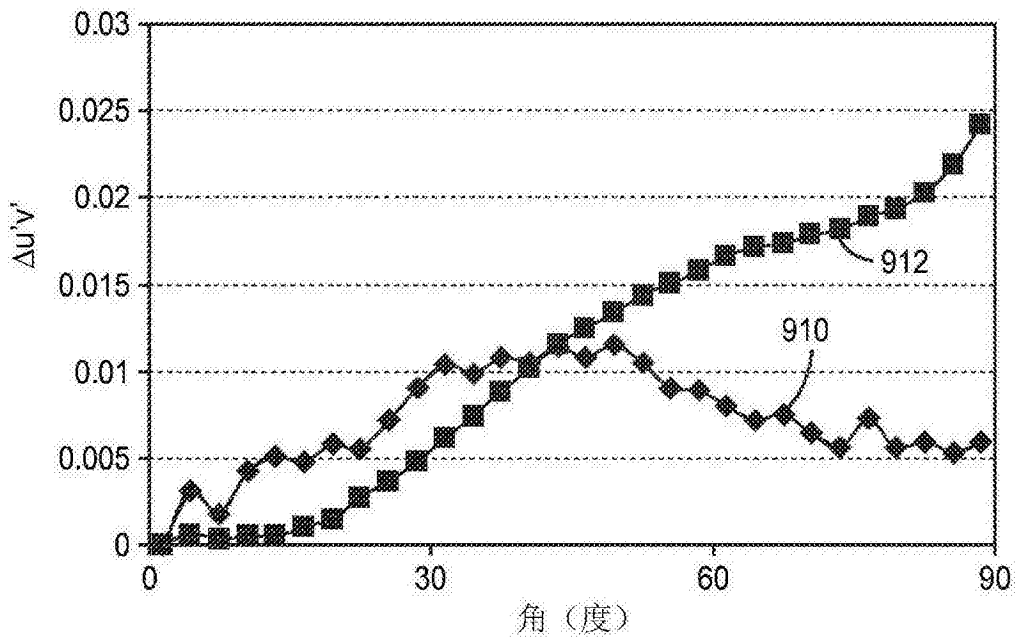


图 9a

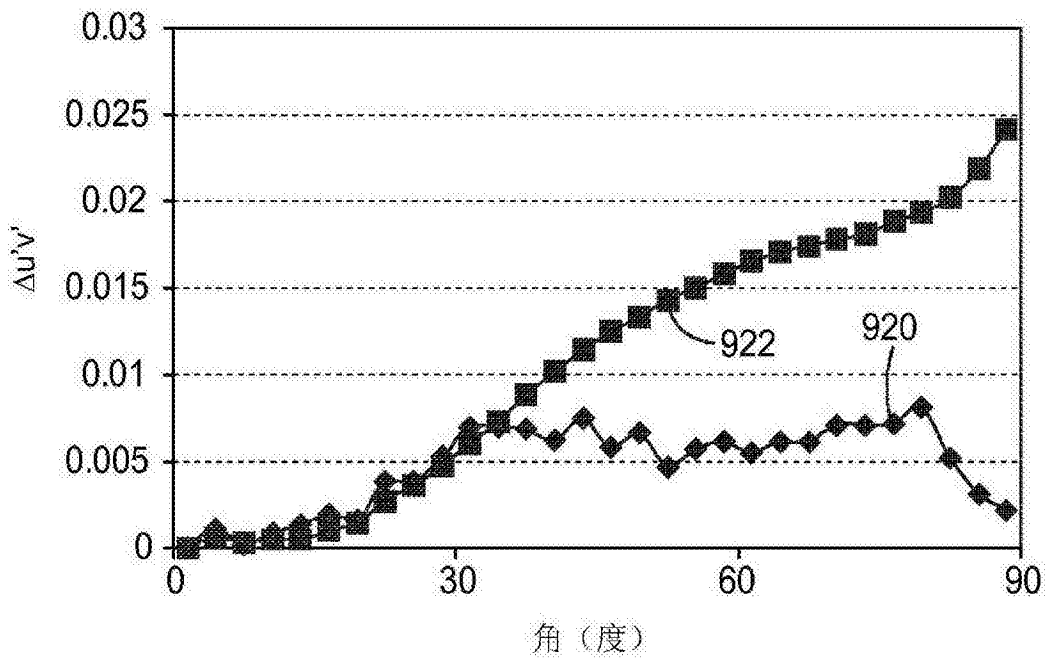


图 9b

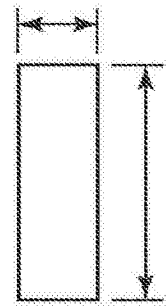
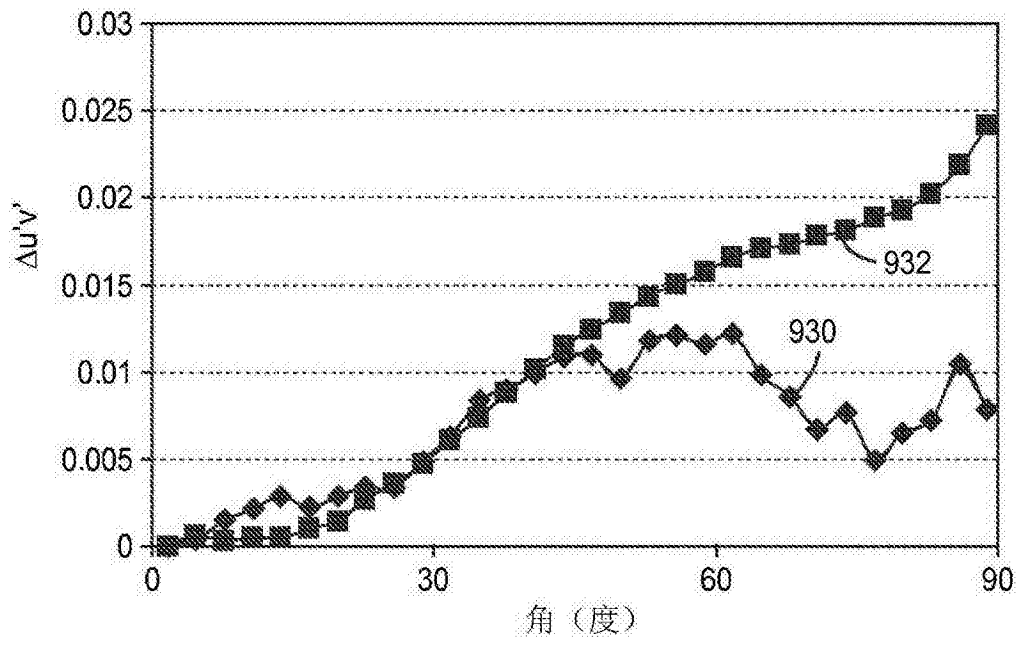


图 10

图 9c

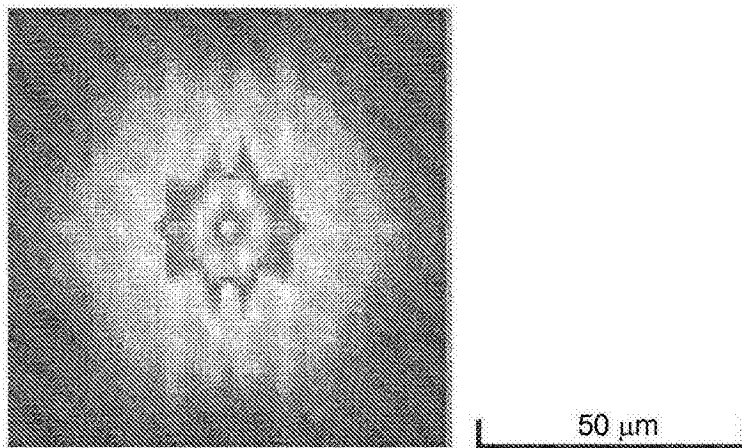


图 11a

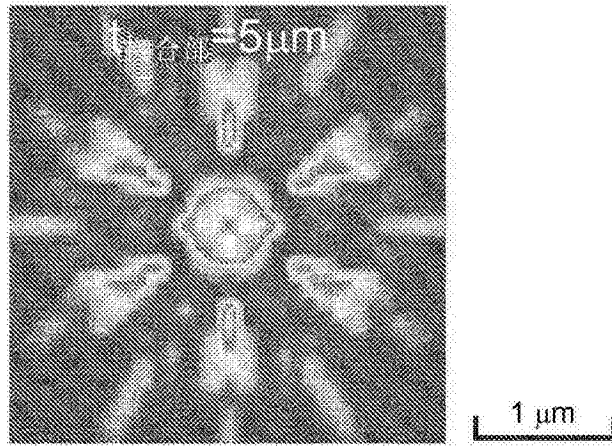


图 11b

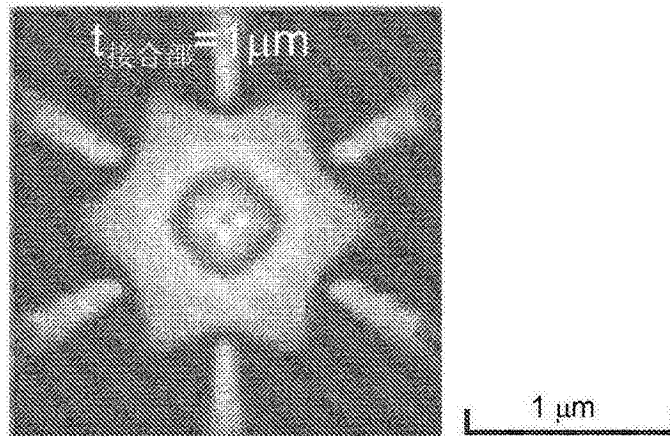


图 11c

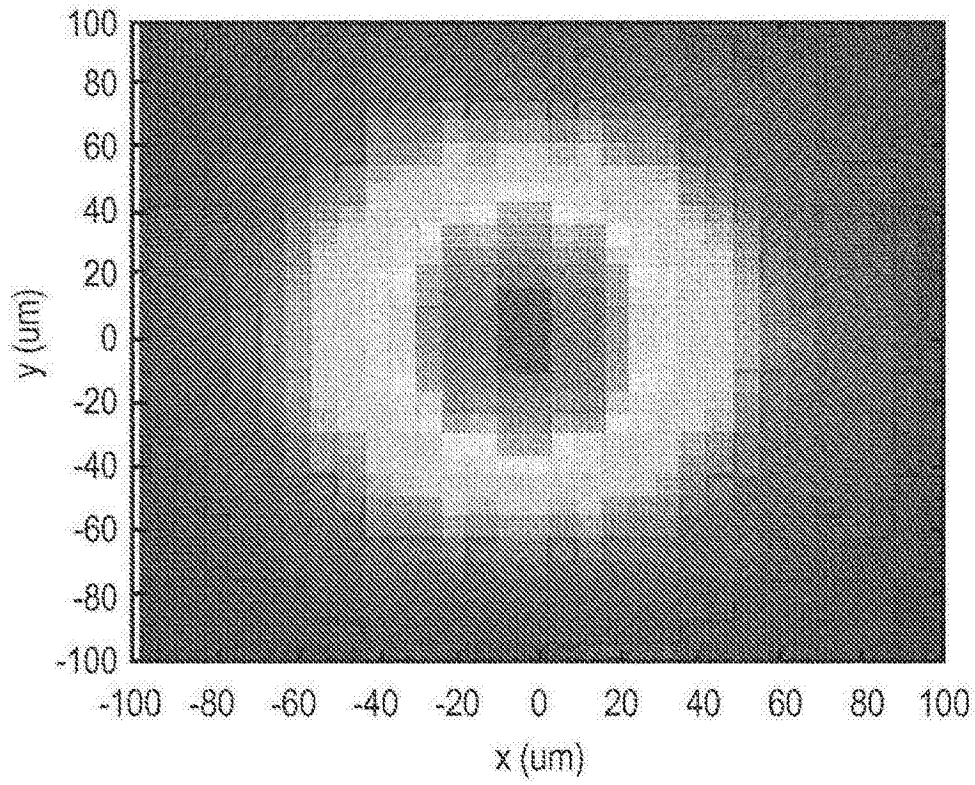


图 12a

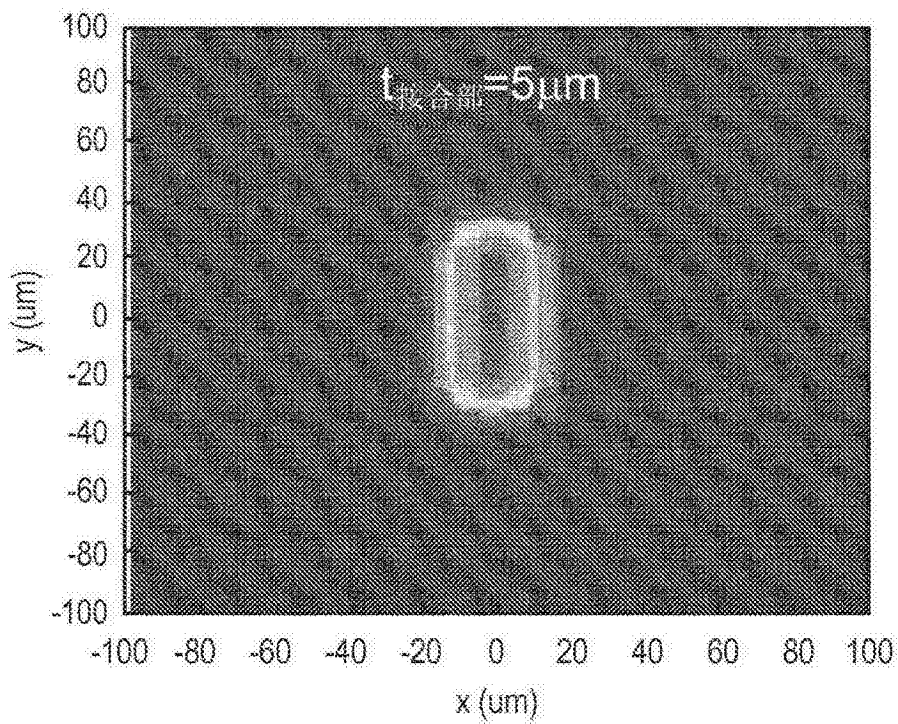


图 12b

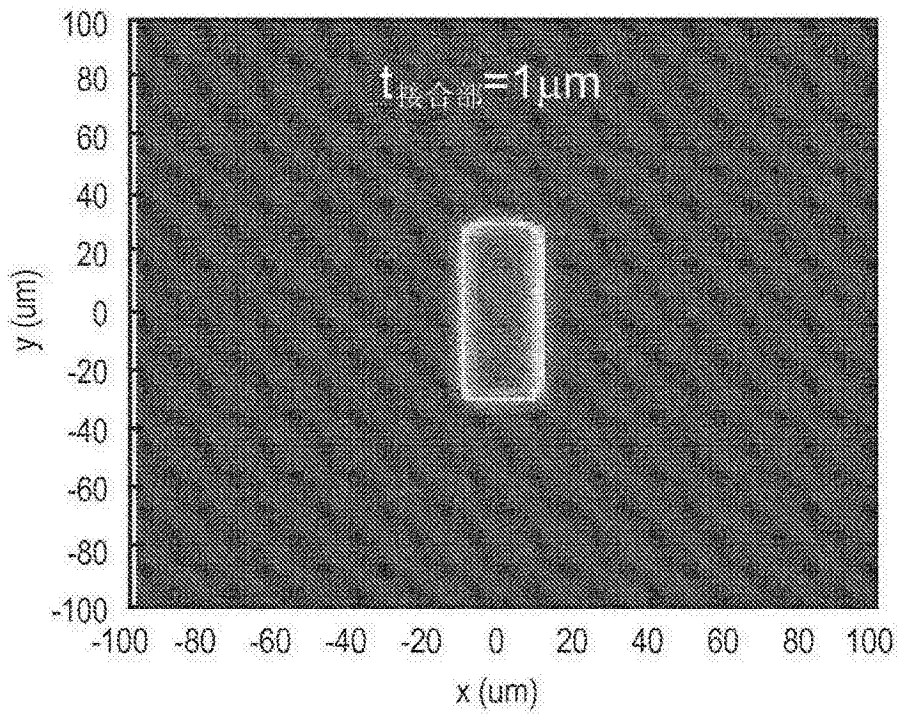


图 12c

专利名称(译)	模糊减少的用于增加像素化OLED输出的光提取膜		
公开(公告)号	<a href="#">CN103155199B</a>	公开(公告)日	2016-03-23
申请号	CN201180048883.8	申请日	2011-10-04
[标]申请(专利权)人(译)	明尼苏达州采矿制造公司		
申请(专利权)人(译)	3M创新有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	3M创新有限公司		
[标]发明人	戴维S汤普森 马丁B沃克 谢尔盖拉曼斯基 杨朝晖 张俊颖 郝恩才 威廉布雷克科尔布 奥德蕾A舍曼 凯文R谢弗		
发明人	戴维·S·汤普森 马丁·B·沃克 谢尔盖·拉曼斯基 杨朝晖 张俊颖 郝恩才 威廉·布雷克·科尔布 奥德蕾·A·舍曼 凯文·R·谢弗		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/5275 B29C35/02 B29C35/0866 B29C59/046 B29C2035/0822 B29C2035/0827 B29C2035/0833 B29C2035/0838 B29C2035/0877		
代理人(译)	顾红霞		
审查员(译)	邢玉良		
优先权	12/908804 2010-10-20 US		
其他公开文献	CN103155199A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明公开用于在不会引入显著的像素模糊现象的情况下增强来自自发光像素化OLED的光提取的光学膜。所述提取膜包括柔性载体膜和由所述载体膜承载的第一层和第二层。所述第一层具有纳米空隙形态，包括聚合物粘合剂，并且可以具有小于1.35或1.3的折射率。光提取元件的嵌入式结构化表面形成于所述第一层与所述第二层之间。所述提取膜包括适于附着到所述光源的外表面的主要耦合表面。所述膜被构造为使得所述结构化表面与所述主要耦合表面之间的接合部部分比指定量薄，例如，小于50、25或10微米，或小于所述载体膜的厚度。

