



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201446524 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：103106594

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 26 日

(51)Int. Cl.：

B32B3/26 (2006.01)

G03C8/04 (2006.01)

H01L51/56 (2006.01)

(30)優先權：2013/02/27

美國

13/778,276

(71)申請人：3 M新設資產公司(美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)

美國

(72)發明人：佛瑞 麥克 賓頓 FREE, MICHAEL BENTON (US)；渥克 馬丁 賓森 WOLK, MARTIN BENSON (US)；維哥馬汀 瑪格莉特 瑪莉 VOGELMARTIN, MARGARET MARY (US)；史瓦茲 伊凡 勞倫斯 SCHWARTZ, EVAN LAWRENCE (US)；馬茲瑞克 梅克茲史洛 漢瑞克 MAZUREK, MIECZYSLAW HENRYK (US)；凱瑞斯 羅伯特 佛瑞德瑞克 KAMRATH, ROBERT FREDRICK (US)；可立爾 泰瑞 歐迪爾 COLLIER, TERRY ODELL (US)；賓森 歐雷斯特二世 BENSON, OLESTER, JR. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：28 項 圖式數：10 共 73 頁

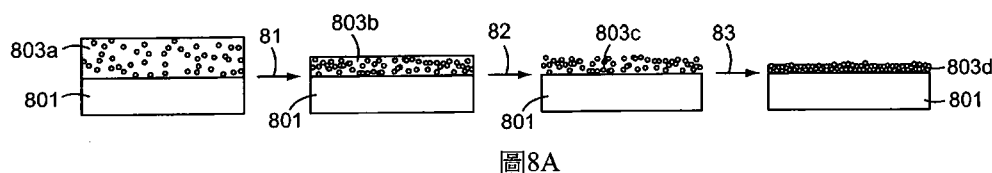
(54)名稱

用於形成嵌入式奈米結構之層疊轉印膜

LAMINATION TRANSFER FILMS FOR FORMING EMBEDDED NANOSTRUCTURES

(57)摘要

本發明揭示轉印膜、由其製得之物件及製造與使用包括嵌入式奈米結構之轉印膜的方法。該等物件包括一犧牲模板層及一熱穩定回填層，該犧牲模板層具有一第一表面及一與該第一表面相對之具有結構化表面的第二表面，且該熱穩定回填層經施加至該犧牲模板層之該第二表面。該熱穩定回填層具有與該犧牲模板層之該結構化表面仿形之結構化表面，且該犧牲模板層包含無機奈米材料及犧牲材料。該犧牲模板層中之該犧牲材料能夠經清潔烘烤，同時在該熱穩定回填層之該結構化表面上留下一無機奈米材料之緻密層。



81：步驟

82：步驟

83：步驟

801：受體基板

803a：犧牲層

803b：犧牲層

803c：奈米材料緻密層

803d：無機層



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201446524 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：103106594

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 26 日

(51)Int. Cl.：

B32B3/26 (2006.01)

G03C8/04 (2006.01)

H01L51/56 (2006.01)

(30)優先權：2013/02/27

美國

13/778,276

(71)申請人：3 M新設資產公司(美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)

美國

(72)發明人：佛瑞 麥克 賓頓 FREE, MICHAEL BENTON (US)；渥克 馬丁 賓森 WOLK, MARTIN BENSON (US)；維哥馬汀 瑪格莉特 瑪莉 VOGELMARTIN, MARGARET MARY (US)；史瓦茲 伊凡 勞倫斯 SCHWARTZ, EVAN LAWRENCE (US)；馬茲瑞克 梅克茲史洛 漢瑞克 MAZUREK, MIECZYSLAW HENRYK (US)；凱瑞斯 羅伯特 佛瑞德瑞克 KAMRATH, ROBERT FREDRICK (US)；可立爾 泰瑞 歐迪爾 COLLIER, TERRY ODELL (US)；賓森 歐雷斯特二世 BENSON, OLESTER, JR. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：28 項 圖式數：10 共 73 頁

(54)名稱

用於形成嵌入式奈米結構之層疊轉印膜

LAMINATION TRANSFER FILMS FOR FORMING EMBEDDED NANOSTRUCTURES

(57)摘要

本發明揭示轉印膜、由其製得之物件及製造與使用包括嵌入式奈米結構之轉印膜的方法。該等物件包括一犧牲模板層及一熱穩定回填層，該犧牲模板層具有一第一表面及一與該第一表面相對之具有結構化表面的第二表面，且該熱穩定回填層經施加至該犧牲模板層之該第二表面。該熱穩定回填層具有與該犧牲模板層之該結構化表面仿形之結構化表面，且該犧牲模板層包含無機奈米材料及犧牲材料。該犧牲模板層中之該犧牲材料能夠經清潔烘烤，同時在該熱穩定回填層之該結構化表面上留下一無機奈米材料之緻密層。

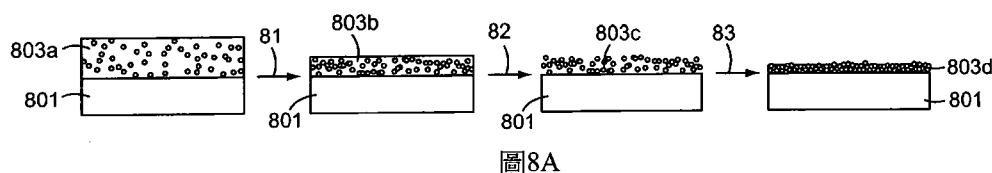


圖8A

81：步驟

82：步驟

83：步驟

801：受體基板

803a：犧牲層

803b：犧牲層

803c：奈米材料緻密層

803d：無機層

發明摘要

B32B 3/26 (2006.01)
G03C 8/04 (2006.01)
H01L 51/56 (2006.01)

※ 申請案號：103106594

※ 申請日：103.2.26

※IPC 分類：H01L; G02F

【發明名稱】

用於形成嵌入式奈米結構之層疊轉印膜

LAMINATION TRANSFER FILMS FOR FORMING EMBEDDED
NANOSTRUCTURES

【中文】

本發明揭示轉印膜、由其製得之物件及製造與使用包括嵌入式奈米結構之轉印膜的方法。該等物件包括一犧牲模板層及一熱穩定回填層，該犧牲模板層具有一第一表面及一與該第一表面相對之具有結構化表面的第二表面，且該熱穩定回填層經施加至該犧牲模板層之該第二表面。該熱穩定回填層具有與該犧牲模板層之該結構化表面仿形之結構化表面，且該犧牲模板層包含無機奈米材料及犧牲材料。該犧牲模板層中之該犧牲材料能夠經清潔烘烤，同時在該熱穩定回填層之該結構化表面上留下一無機奈米材料之緻密層。

【英文】

Transfer films, articles made therewith, and methods of making and using transfer films that include embedded nanostructures are disclosed. The articles include a sacrificial template layer having a first surface and a second surface having a structured surface opposite the first surface and a thermally stable backfill layer applied to the second surface of the sacrificial template layer. The thermally stable backfill layer has a structured surface conforming to the structured surface of the sacrificial template layer and the sacrificial template layer comprises inorganic nanomaterials and sacrificial material. The sacrificial material in the sacrificial template layer is capable of being cleanly baked out while leaving a densified layer of inorganic nanomaterials on the structured surface of the thermally stable backfill layer.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（8A）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

81	步驟
82	步驟
83	步驟
801	受體基板
803a	犧牲層
803b	犧牲層
803c	奈米材料緻密層
803d	無機層

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（無）

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

用於形成嵌入式奈米結構之層疊轉印膜

LAMINATION TRANSFER FILMS FOR FORMING EMBEDDED
NANOSTRUCTURES

【先前技術】

玻璃基板上之奈米結構及微米結構用於顯示、照明、建築及光伏打裝置中之各種應用中。在顯示裝置中，該等結構可用於光提取或光分佈。在照明裝置中，該等結構可用於光提取、光分佈及裝飾效果。在光伏打裝置中，該等結構可用於太陽能集中及抗反射。在大玻璃基板上圖案化或以另外方式形成奈米結構及微米結構可能係困難的且成本效益較低。

【發明內容】

因此，存在一種需要，即以具成本效益之方式在連續載體膜上製造奈米結構及微米結構，且隨後使用此膜轉印或以另外方式將該等結構賦予至玻璃基板或其他永久性受體基板上。此外，存在一種需要，即製造具有在暴露於操作以及環境時受到保護之嵌入式奈米結構，因此具有高耐久性之轉印膜。另外，存在一種需要，即在大面積上製造奈米結構及微米結構以滿足例如大數位顯示器及建築用玻璃之需要。

在一態樣中，揭示一種轉印膜，其包括一犧牲模板層及一熱穩定回填層，該犧牲模板層具有一第一表面及一與第一表面相對之具有結構化表面的第二表面，且該熱穩定回填層經施加至該犧牲模板層之第二表面。熱穩定回填層具有與犧牲模板層之結構化表面仿形之結構

化表面，且犧牲模板層包含無機奈米材料及犧牲材料。犧牲模板層之犧牲材料能夠經清潔烘烤，同時在熱穩定回填層之結構化表面上留下一無機奈米材料之緻密層。

在另一態樣中，揭示一種轉印膜，其包括一具有可脫離表面之支撐基板、一具有施加至支撐基板之可脫離表面之第一表面及與第一表面相對之第二表面的犧牲模板層。第二表面包括結構化表面。所揭示之轉印膜亦包括安置於犧牲模板層之第二表面上之熱穩定回填層。熱穩定回填層具有與模板層之結構化表面仿形之結構化表面，且模板層包含無機奈米材料及犧牲材料。在移除支撐基板之後，犧牲模板層之犧牲材料能夠經清潔烘烤，同時在熱穩定回填層之結構化表面上留下一無機奈米材料之緻密層。

在另一態樣中，揭示一種轉印膜，其包括一犧牲支撐基板及一具有施加至犧牲支撐基板之第一表面及與第一表面相對之第二表面的犧牲模板層。第二表面包含結構化表面。所揭示之轉印膜亦包括安置於犧牲模板層之第二表面上之熱穩定回填層。熱穩定回填層具有與犧牲模板層之結構化表面一致之結構化表面，且犧牲模板層包含無機奈米材料及犧牲材料。犧牲支撐層及犧牲模板層之犧牲材料能夠經清潔烘烤，同時在熱穩定回填層之結構化表面上留下一無機奈米材料之緻密層。

在又一態樣中，揭示一種轉印膜，其包括一犧牲支撐基板及一具有施加至犧牲支撐基板之第一表面及與第一表面相對之第二表面的犧牲模板層。第二表面包括結構化表面。所揭示之轉印膜亦包括安置於犧牲模板層之第二表面上之熱穩定回填層。熱穩定回填層具有與犧牲模板層之結構化表面仿形之結構化表面，且犧牲支撐基板包含無機奈米材料及犧牲材料。犧牲支撐層中之犧牲材料及犧牲模板層能夠經清潔烘烤，同時在熱穩定回填層之結構化表面上留下一無機奈米材料

之緻密層。

在另一態樣中，揭示一種轉印膜，其包括一犧牲支撐基板及一具有施加至犧牲支撐基板之第一表面及與第一表面相對之第二表面的犧牲模板層。第二表面包含結構化表面。所揭示之轉印膜亦包括安置於犧牲模板層之第二表面上之熱穩定回填層。熱穩定回填層具有與犧牲模板層之結構化表面仿形之結構化表面，且犧牲支撐基板及犧牲模板層包含無機奈米材料及犧牲材料。犧牲支撐層中之犧牲材料及犧牲模板層中之犧牲材料能夠經清潔烘烤，同時在熱穩定回填層之結構化表面上留下一無機奈米材料之緻密層。

在又一態樣中，揭示一種物件，其包括一受體基板、一具有第一表面及安置於受體基板上之第二結構化表面之熱穩定回填層以使得熱穩定回填層之第一表面與受體基板相接觸及一包含安置於熱穩定回填層之第二結構化表面上之無機奈米材料緻密層之層。

在另一態樣中，揭示一種使用轉印膜之方法，其包括提供受體基板、使轉印膜與受體基板層疊。轉印膜包括犧牲支撐層或犧牲模板層中之至少一者，犧牲支撐層或犧牲模板層中之至少一者具有結構化表面，且犧牲支撐層或犧牲模板層中之至少一者包含無機奈米材料及犧牲材料。該方法另外包括使犧牲支撐層或犧牲模板層中之至少一者熱解或燃燒以產生奈米材料之緻密層。

在本發明中：

「回填材料」或「回填層」係指填充於不規則或結構化表面中以產生可用作建構其他層狀元件之基底且熱穩定之新表面之材料層；

「烘烤」係指藉由熱解或燃燒實質上移除層中存在之犧牲材料、同時留下實質上完整之熱穩定材料(回填、無機奈米材料、受體基板)的過程；

「烘烤溫度(bake-out temp)」係指在藉由熱解或燃燒實質上移除

層中之犧牲材料、同時留下實質上完整之熱穩定材料(回填、無機奈米材料、受體基板)的過程中所到達之最大溫度；

「燃燒(combust或combustion)」係指在氧化氛圍中加熱包含有機材料之層，以使得有機材料經歷與氧化劑之化學反應的過程；

「奈米材料緻密層」係指由含有聚合物或其他有機成分及無機奈米材料之層熱解或燃燒而具有增加體積分率之奈米材料之層。緻密層可包含奈米材料、部分熔化奈米材料、化學燒結奈米材料、由燒結過程產生之熔化玻璃狀材料或玻璃料。其另外可包含殘餘非微粒有機或無機材料充當燒結劑或黏合劑；

「奈米結構」係指其最長尺寸在約1 nm至約1000 μm範圍內之特徵且包括微米結構；

「熱解(pyrolyze或pyrolysis)」係指在惰性氣氛下加熱包含無機奈米材料之層的過程以使得物件中之有機材料藉由均質或異質鍵裂、鍵重排或用以使有機分子斷裂且產生低分子量揮發性有機產物之其他過程而分解；

「結構化表面」係指包括在表面上可呈規則圖案或無規之奈米結構的表面；且

「熱穩定」係指在移除犧牲材料期間實質上保持完整之材料。

以上發明內容並非意欲描述本發明之每一揭示實施例或每個實施方案。下文各圖及實施方式更特定地例示說明性實施例。

【圖式簡單說明】

在說明書中參考附圖，其中相同參考數字表示相同元件，且其中：

圖1A係結構化回填層上之奈米材料之保形薄緻密層之示意圖。

圖1B係由含奈米材料之塗料對回填層進行部分平坦化之示意圖。

圖1C係由含奈米材料之塗料對回填層進行完全平坦化之示意圖。

圖2至6係所揭示之具有嵌入式奈米結構之轉印膜之實施例的示意圖。

圖7係對兩種聚合物-一種包含金剛烷部分且另一者包含聚(甲基丙烯酸甲酯)進行熱重分析之圖表。

圖8A係展示含奈米粒子之犧牲基板層隨時間及/或溫度增加而緻密化之示意圖。

圖8B係展示使用含奈米粒子之犧牲模板層緻密化以製造嵌入式奈米結構物件之示意圖。

圖9係所揭示轉印膜之實施例之顯微照片。

圖10係實例5中所用方法之示意圖。

各圖不一定按比例繪製。各圖中使用之相同數字係指相同組件。然而應瞭解，使用數字指代給定圖中之組件並非意欲限制另一圖中以同一數字標記之組件。

【實施方式】

在下文描述中，參考形成其描述之一部分之一組附圖，且其中以說明方式展示若干特定實施例。應瞭解，在不偏離本發明之範疇或精神下，涵蓋且可進行其他實施例。因此，下文之實施方式不具限制性意義。

除非另外指示，否則說明書及申請專利範圍中所用之表示特徵尺寸、量及物理特性之所有數值均應理解為在所有情形下均由術語「約」修飾。因此，除非相反指示，否則上文說明書及隨附申請專利範圍中陳述之數值參數為可視由熟習此項技術者利用本文中所揭示之教示來設法獲得之所要性質而變化的近似值。利用端點使用之數值範圍包括彼範圍內之所有數值(例如，1至5包括1、1.5、2、2.75、3、

3.80、4及5)及彼範圍內之任何範圍。

揭示結構化層疊轉印膜及方法，其使得能夠使用層疊方法製造包括嵌入式奈米結構之結構化表面。亦揭示由使所揭示之轉印膜與受體基板層疊產生之物件。該等方法包含複製膜、層或塗層以形成結構化模板層。可使用一般熟習微複製技術者已知之任何微複製技術針對主板進行複製。該等技術例如可包括壓印、澆鑄及硬化預聚物樹脂(使用熱或光化學引發)或熱熔擠壓。微複製通常包含針對模板澆鑄可光硬化之預聚物溶液，繼而使預聚物溶液光聚合。在本發明中，「奈米結構」係指具有小於1 μm 、小於750 nm、小於500 nm、小於250 nm、小於100 nm、小於50 nm、小於10 nm或甚至小於5 nm低至約1 nm之特徵的結構且亦包括「微米結構」，其係指具有小於1000 μm 、小於100 μm 、小於50 μm 或甚至小於5 μm 之特徵的結構。階層式係指具有一個以上尺寸級別之結構，其包括具有奈米結構之微米結構(例如，具有奈米級蛾眼抗反射特徵之微透鏡)。術語「奈米結構」與「微米結構」可互換使用。層疊轉印膜例如已揭示於申請者在申請中之未公開申請案、2012年7月20日申請之名為「STRUCTURED LAMINATION TRANSFER FILMS AND METHODS」之美國專利公開案第US2014/0021492號、2012年12月21日申請之名為「PATTERNED STRUCTURED TRANSFER FILM」之U.S.S.N. 13/723,716及名為「METHODS OF USING NANOSTRUCTURED TRANSFER TAPE AND ARTICLES MADE THEREFROM」之U.S.S.N. 13/723,675中。

所揭示之圖案化結構化轉印膜可包括無機材料，諸如無機奈米材料。無機奈米材料可存在於犧牲層中，該犧牲層可經清潔烘烤，留下奈米材料緻密層。在一些實施例中，奈米材料緻密層可完全或部分熔化為玻璃狀材料。奈米材料緻密層可具有相當大之空隙體積。奈米材料緻密層可為透明的且與周圍所揭示之轉印膜層相比可具有高折射

率。無機奈米粒子可存在於一或多個嵌入層中，每一層受層中所存在之奈米粒子之類型及濃度影響而具有不同之折射率。

圖1A-1C係結構化回填材料上之無機奈米材料緻密層之示意圖。在圖1A中，奈米材料緻密層與結構化回填層仿形且形成可具導電性之連續層。具有此配置之結構化回填層基本上未平坦化。在一些實施例中，與結構化回填層仿形之緻密層之構型可為非連續性或非導電性的。或者，所存在無機奈米材料之量可足以填充結構化表面之凹谷而非頂峰，在結構之凹谷中留下非連續性之無機奈米材料凹穴。圖1B展示使結構化回填層部分平坦化之無機奈米材料緻密層之構型，且圖1C展示使結構化回填層完全平坦化之無機奈米材料緻密層之構型。

包括嵌入式奈米材料緻密層之構造可轉印至諸如玻璃、矽、半導體晶圓或其他基板之基板上以形成層疊膜構造，該層疊膜構造可具有包括奈米材料緻密層且具有折射率 r_1 之下方奈米結構層及可具有折射率 r_2 之上方奈米結構層。可使用所揭示之轉印膜產生之多種構造難以由其他方法來製備。所揭示之構造可用於形成作為電子裝置之部件的光學元件，該等電子裝置諸如主動式矩陣有機發光二極體(AMOLED)、有機發光二極體照明元件、液晶顯示器、無機發光二極體(LED)、LED照明元件、影像感測器(諸如電荷耦合裝置(CCD))或照明元件(諸如燈泡(例如，鹵素))。

犧牲層中存在之無機材料可具有彼層中存在之黏合劑。黏合劑之作用在於將無機材料(尤其若係奈米粒子時)固持於基質中使得在烘烤期間或之後產生無機物或無機奈米材料之緻密層。在一些實施例中，黏合劑可用於所揭示之實質上不含無機奈米材料之轉印帶及物件中。形成無機基質之黏合劑之實例可包括金屬醇鹽，諸如烷基鈦酸鹽、烷基鋯酸鹽及烷基矽酸鹽。其他無機黏合劑前驅體可包括聚矽氧烷樹脂、聚矽氮烷、聚醯亞胺、橋型或梯形之倍半矽氧烷、聚矽氧及

聚矽氧混合材料。

圖2至6係所揭示之具有嵌入式奈米結構之轉印膜之實施例的示意圖。圖2係所例示轉印膜200之圖式，該轉印膜200包括具有結構化表面且包括無機奈米材料與犧牲材料之犧牲模板層205及安置於犧牲模板層205之結構化表面上且與其接觸之熱穩定回填層207。

圖3中所示之例示轉印膜300包括具有可脫離表面302之支撐基板301。犧牲模板層305安置於支撐基板301之可脫離表面302上且包括無機奈米材料與犧牲材料。熱穩定回填層307安置於犧牲模板層305之結構化表面上且與其接觸。

圖4中展示另一例示轉印膜。轉印膜400包括犧牲支撐基板402。犧牲模板層405安置於犧牲支撐基板402上且包括無機奈米材料與犧牲材料。熱穩定回填層407安置於犧牲模板層405之結構化表面上且與其接觸。

圖5展示例示轉印膜500。轉印膜500具有包括無機奈米材料與犧牲材料之犧牲支撐基板503。犧牲支撐基板503具有安置於其上之犧牲模板層504，其具有施加至犧牲支撐基板503之第一表面及與第一表面相對之包含結構化表面之第二表面。犧牲模板層504之第二結構化表面由熱穩定回填層507平坦化。

圖6之示意圖中展示所揭示轉印膜之另一實施例。轉印膜600包括犧牲支撐基板603，其包括無機奈米材料與犧牲材料。犧牲支撐基板603具有安置於其上之犧牲模板層605，其亦含有無機奈米材料與犧牲材料，具有施加至犧牲支撐基板603之第一表面及與第一表面相對之包含結構化表面之第二表面。犧牲模板層605之第二結構化表面由熱穩定回填層607平坦化。

圖2-6中所示之轉印膜可用於將嵌入式奈米結構轉移至受體基板上，該等受體基板諸如主動式矩陣OLED (AMOLED)背板、陣列基板

上之AMOLED彩色濾光片或OLED固態照明元件基板。該等奈米結構可增強來自OLED裝置之光提取、改變光分佈圖案、改良裝置之角度色彩均一性或其某些組合。

材料

支撐基板

支撐基板或載體基板可例示為對其他層提供機械支撐之可撓性膜。載體膜之一種實例為聚對苯二甲酸乙二酯(PET)。包含各種熱固性或熱塑性聚合物之各種聚合膜基板均適合用作支撐基板。載體可為單層或多層膜。可用作載體層膜之聚合物之說明性實例包括(1)氟化聚合物，諸如聚(氯三氟乙烯)、聚(四氟乙烯-共六氟丙烯)、聚(四氟乙烯-共-全氟(烷基)乙烯基醚)、聚(偏二氟乙烯-共六氟丙烯)；(2)聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)與鈉或鋅離子之離子性乙烯共聚物，諸如可購自 E. I. duPont Nemours, Wilmington, DE. 之 SURLYN-8920 品牌與 SURLYN-9910 品牌；(3)低密度聚乙烯(諸如低密度聚乙烯、線性低密度聚乙烯及極低密度聚乙烯)、塑化乙烯基鹵化物聚合物(諸如塑化聚(氯乙烯))；(4)包括酸官能聚合物之聚乙烯共聚物，諸如聚(乙烯-共-丙烯酸)「EAA」、聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)「EMA」、聚(乙烯-共-順丁烯二酸)及聚(乙烯-共-反丁烯二酸)；丙烯酸系官能聚合物，諸如聚(乙烯-共-丙烯酸烷基酯)(其中烷基為甲基、乙基、丙基、丁基等等或 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ -(其中 n 為 0 至 12))及聚(乙烯-共-乙酸乙烯酯)「EVA」；及(5)(例如)脂族聚胺基甲酸酯。載體層通常為烯烴聚合材料，其通常包含至少 50 wt% 之具有 2 至 8 個碳原子之伸烷基，其中最常採用伸乙基及伸丙基。其他主體層包括例如聚(蔡二甲酸乙二酯)、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯(例如，聚甲基丙烯酸甲酯或「PMMA」)、聚烯烴(例如，聚丙烯或「PP」)、聚酯(例如，聚對苯二甲酸乙二酯或「PET」)、聚醯胺、聚醯亞胺、酚系樹脂、二乙酸纖維素、三乙酸纖維

維素(TAC)、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、環烯烴共聚物、環氧化物及其類似物。在一些實施例中，支撐基板可包括紙、脫離塗佈紙、非編織物、編織物(織物)、金屬膜及金屬箔。

在一些實施例中，支撐基板可包括犧牲材料。犧牲材料(通常為犧牲層)可藉由使其經受可使犧牲層中存在之實質上所有有機材料汽化之熱條件而熱解。犧牲層亦可經受燃燒以燒盡犧牲層中存在之所有有機材料。通常可使用純淨之高純度聚合物(諸如聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(丙烯酸乙酯-共-甲基丙烯酸甲酯))作為犧牲材料。適用之犧牲材料在烘烤溫度下熱解或燃燒後產生極少之有機殘餘物(灰分)。

在一些實施例中，所揭示轉印膜之犧牲支撐基板可在一個表面上經可脫離材料塗佈。在製造轉印膜之剩餘部分且使轉印膜與受體基板層疊以形成層疊物之後，可將犧牲支撐基板藉由將其自在轉印膜中支撐之表面剝除而自層疊物移除。在此實施例中，犧牲支撐材料無需經熱解或燃燒來移除且可包括上文所述之任何材料作為支撐基板材料。

犧牲模板層

犧牲模板層係可向回填層賦予結構之層。犧牲模板層通常具有至少一個結構化表面。犧牲模板層例如可經由壓印、複製法、擠壓、澆鑄或表面結構化來形成。結構化表面可包括奈米結構、微米結構或階層式結構。奈米結構包含至少一個尺寸(例如，高度、寬度或長度)小於或等於1微米之特徵。微米結構包含至少一個尺寸(例如，高度、寬度或長度)小於或等於1毫米之特徵。階層式結構係兩種尺寸級別之結構，例如奈米結構與微米結構的組合。在一些實施例中，犧牲模板層可與圖案化、光化輻射、壓印、擠壓及共擠壓相容。

犧牲模板層通常可包括在複製過程期間可具有低黏度且隨後可快速硬化形成「鎖於」複製之奈米結構、微米結構或階層式結構中之

永久性交聯聚合網路之可光硬化材料。適用之可光硬化樹脂包括易於光聚合且經由熱解或燃燒清潔分解之彼等樹脂。另外，用於模板層之樹脂必須與如上文論述之增黏層應用相容。

可光硬化之材料一般可由包含分子量為約1,000或小於1,000之聚合物(例如，寡聚物及巨單體)之可聚合組合物製得。尤其適合之聚合物具有約500或小於500之分子量，且甚至更尤其適合之可聚合聚合物具有約200或小於200之分子量。該等可聚合組合物通常使用光化輻射(例如可見光、紫外輻射、電子束輻射、熱及其組合)或多種習知陰離子、陽離子、自由基或其他聚合技術(其可經光化學或熱引發)中之任一者來硬化。

用於製備模板層之可聚合組合物就輻射硬化部分而言可為單官能或多官能的(例如，二官能、三官能及四官能)。

聚合反應一般導致形成三維「交聯」巨分子網路且如Shaw等人，「Negative photoresists for optical lithography,」*IBM Journal of Research and Development* (1997) 41, 81-94中所綜述在此項技術中亦稱作負型色調光阻。網路形成可經由共價、離子或氫鍵結或經由物理交聯機制(諸如，鏈纏結)而發生。該等反應亦可經一或多種中間物質而引發，諸如自由基產生光引發劑、光敏劑、光酸產生劑、光鹼產生劑或熱酸產生劑。所用硬化劑之類型取決於所用之可聚合前驅體及用於硬化可聚合前驅體之輻射波長。適合之市售自由基產生光引發劑之實例包括二苯甲酮、安息香醚及醯基磷光引發劑，諸如以商標名稱「IRGACURE」及「DAROCUR」購自Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY之彼等。其他例示性光引發劑包括二苯甲酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(DMPAP)、2,2-二甲氧基苯乙酮(DMAP)、吡喃酮(xanthone)及9-氧硫吡喃(thioxanthone)。

亦可包括共引發劑及胺增效劑以改良硬化速率。硬化劑在交聯

基質中之適合濃度以可聚合前驅體之總重量計係在約1重量%(wt%)至約10 wt%之範圍內，尤其適合之濃度係在約1 wt%至約5 wt%之範圍內。可聚合前驅體亦可包括視情況可選添加劑，諸如熱穩定劑、紫外光穩定劑、自由基清除劑及其組合。

所揭示之轉印膜可使用例如美國專利第4,766,023號(Lu等人)中所述之塗佈方法製得。在此方法中，以與美國專利第8,213,082號(Gaides等人)之實例4中所述類似之丙烯酸系單體組合物塗佈透明電極。使組合物在壓在圓柱形銅工具上的同時在高強度UV輻射下聚合，該工具以與所需微結構化圖案相反之微結構化圖案壓印。微結構化層形式之硬化組合物可自工具脫離。可藉由使用塗佈於銅工具表面上之脫離劑促進脫離，此產生低表面能之表面。適合之脫離劑可包括聚四氟乙烯(PTFE)或其他半氟化塗層、聚矽氧塗層及其類似物。脫離劑可藉由對金屬工具進行溶液相或蒸氣相處理來施加。亦可藉由例如美國專利第6,398,370號(Chiu等人)中所述之適合通道設計來促進脫離，其中通道壁相對於表面法線成數度之角。用於形成硬化聚合層之特定單體組合可經選擇以使得層之模數足夠低以使得可自工具脫離，但具有足夠內聚強度以在輥對輥加工期間不斷裂。若硬化聚合層過軟，則將內聚失效，但若過脆，則將破裂或無法自工具拉出。單體組合可經選擇以使得硬化聚合層充分黏附至基板，該硬化聚合層形成於該基板上。

圖案化結構化模板層可如下形成：藉由在輻射透射性載體之一個表面上沈積一層輻射可硬化組合物以提供一具有暴露表面之層，使主板與具有能夠在該載體上之輻射可硬化組合物層之暴露表面中賦予具有精確形狀及位置之相互作用功能非連續性(包括遠端表面部分及相鄰凹陷表面部分)之三維微結構之圖案的預成形表面在足以將該圖案賦予該層之接觸壓力下接觸，將該可硬化組合物暴露於穿過載體之

充分位準輻射以使該組合物硬化，同時使輻射可硬化組合物層與主板之圖案化表面接觸。此澆鑄及硬化過程可使用一卷載體、在載體上沈積一層可硬化材料、使可硬化材料與主板相抵層疊及使用光化輻射硬化可硬化之材料而以連續方式來進行。隨後可捲起所得之其上安置有圖案化結構化模板之載體卷。此方法例如揭示於美國專利第6,858,253號(Williams等人)中。

對於擠壓或壓印模板層而言，構成模板層之材料可視欲賦予之頂部結構化表面之特定構形來選擇。一般而言，選擇材料以使得結構在材料固化之前經完全複製。此將部分取決於材料在擠壓過程期間所保持之溫度及用於賦予頂部結構化表面之工具的溫度以及進行擠壓之速度。用於頂層之可擠壓聚合物通常具有小於約 140°C 之 T_g 或約 85°C 至約 120°C 之 T_g ，以使得在大多數操作條件下可經受擠壓複製及壓印。在一些實施例中，載體膜與模板層可同時經共擠壓。此實施例要求至少兩個共擠壓層-頂層具有一種聚合物且底層具有另一種聚合物。若頂層包含第一可擠壓聚合物，則第一可擠壓聚合物可具有小於約 140°C 之 T_g 或約 85°C 至約 120°C 之 T_g 。若頂層包含第二可擠壓聚合物，則第二可擠壓聚合物(可充當載體層)具有小於約 140°C 之 T_g 或約 85°C 至約 120°C 之 T_g 。亦應考慮諸如分子量及熔融黏度之其他特性，且該等特性將取決於所用之特定聚合物。用於模板層之材料亦應經選擇以使得其提供與載體之良好黏著性，從而使得兩層之分層在光學物件壽命期間降至最低。

經擠壓或共擠壓之模板層可澆鑄於可對模板層賦予圖案化結構之主輥上。此可分批或以連續輥對輥方法來進行。

模板層包含犧牲材料，意謂模板層之犧牲組分隨後將如同2012年7月20日申請之名為「STRUCTURED LAMINATION TRANSFER FILMS AND METHODS」之申請者在申請中之申請案第2014/0021492

號中所揭示之模板層般自構造移除。

犧牲材料

犧牲材料可包括有機組分，諸如聚合物及/或黏合劑。犧牲層之有機組分能夠經熱解、燃燒或另外實質上移除，同時留下實質上完整之任何包括結構化表面之相鄰層。相鄰層例如可包括具有結構化表面之回填層或其間具有結構化表面之兩層。在本發明中，支撐基板、模板層或兩者均可為犧牲層。犧牲層可具有結構化表面。

在一些實施例中，無機奈米材料可分散於犧牲支撐膜、犧牲模板層或其兩者中。該等犧牲層包含犧牲材料組分(例如，犧牲聚合物，諸如PMMA)且可另外包含熱穩定材料組分(例如，無機奈米材料、無機黏合劑或熱穩定聚合物)。層疊物件烘烤包含分解犧牲膜或層中之犧牲材料，同時留下實質上完整之熱穩定材料組分。犧牲模板或犧牲支撐基板組合物之犧牲材料組分可為調配物總固體之1至99.9 wt%，或以調配物之總固體重量計較佳為40至99 wt%。

無機奈米材料可經官能化以使得其與有機犧牲材料相容。舉例而言，若犧牲材料中存在(甲基)丙烯酸系聚合物，則無機奈米材料可經與無機奈米材料且與犧牲材料相互作用之含(甲基)丙烯酸酯官能分子官能化。分散於丙烯酸酯中之無機奈米材料之適用相容基團包括羥基乙基丙烯酸丁二酸、甲氧基乙氧基乙酸(MEEAA)及丙烯醯丙基三甲氧基矽烷(AILQUEST A-174 矽烷，可購自 OSI Specialties, Middlebury, CT)。包括表面處理以併入可聚合樹脂中之其他高折射率無機氧化物奈米粒子例如揭示於美國專利申請案公開案第2012/0329959 A1號(Jones等人)中。所揭示之表面處理包括包含羧酸端基及C₃-C₈酯重複單元之化合物。

犧牲層之結構化表面例如可經由壓印、複製法、擠壓、澆鑄或表面結構化來形成。結構化表面可包括奈米結構、微米結構或階層式

結構。奈米結構包含至少一個尺寸(例如，高度、寬度或長度)小於或等於2微米之特徵。微米結構包含至少一個尺寸(例如，高度、寬度或長度)小於或等於1毫米之特徵。階層式結構係兩種尺寸之結構，例如奈米結構與微米結構的組合。

可用於犧牲層(犧牲支撐層或犧牲模板層)之材料包括聚乙烯醇(PVA)、乙基纖維素、甲基纖維素、聚降冰片烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚(乙烯醇縮丁醛)、聚(碳酸環己烯酯)、聚碳酸(環己烯丙烯)酯、聚(碳酸乙烯酯)聚(碳酸丙烯酯)及其他脂族聚碳酸酯及R.E. Mistler, E.R. Twinn, *Tape Casting: Theory and Practice*, American Ceramic Society, 2000之「Binders」第2章第2.4部分中所述之其他材料。該等材料具有多種商業來源，其中一些包括於下文表1中。該等材料通常經由溶解或經由熱解或燃燒熱分解而易於移除。加熱通常係多種製造方法之部分，且因此可在現有加熱步驟期間移除犧牲材料。為此原因，經由熱解或燃燒熱分解係一種更佳之移除方法。犧牲材料應能夠經由擠壓、刮刀塗佈、溶劑塗佈、澆鑄且硬化或其他典型塗佈方法而塗佈於載體或支撐基板上。該等方法在上文中描述。

犧牲材料之分解溫度應高於回填材料之硬化溫度。回填材料一經硬化，則結構永久形成且犧牲模板層可經由上文列舉之任一種方法移除。在烘烤溫度下熱分解而具有低灰分或低總殘餘物之材料優於具有較高殘餘物之彼等材料。留在基板上之殘餘物可不利地影響最終產物之光學特性，諸如透明度或色彩。由於需要使最終產物之該等特性的任何變化降至最小，在烘烤溫度下小於1000 ppm之殘餘物含量係較佳的。在烘烤溫度下小於500 ppm之殘餘物含量更佳，且在烘烤溫度下低於50 ppm之殘餘物含量最佳。犧牲層之犧牲組分可藉由熱解或燃燒移除，而在烘烤溫度下不留下大量之殘餘材料，諸如灰分。上文提供較佳殘餘物含量之實例，儘管視特定應用而定可使用不同之殘餘物

含量。亦重要的係，犧牲材料之分解應在不顯著改變受體基板之物理特性的烘烤溫度下。

表1

犧牲材料

材料名或商標名稱	類型	購自
ETHOCEL	乙基纖維素	Dow Chemical (Midland, MI)
FIBERLEASE P.V.A	聚乙烯醇	Fiberlay Inc (Seattle, WA)
PARTALL膜#10	聚乙烯醇	Rexco (Conyers, GA)
ASR系列	聚降冰片烯	Promerus (Cleveland, OH)
NOVOMER PPC	聚碳酸丙烯酯	Novomer Inc (Ithaca, NY)
QPAC系列	脂族聚碳酸酯	Empower Materials (New Castle, DE)
PDM 1086	聚降冰片烯	Promerus (Cleveland, OH)
PVA-236	聚乙烯醇	Kuraray America Inc. (Houston, TX)

脫離層

支撐基板可具有可脫離表面。可藉由向支撐基板施加脫離塗層減小支撐基板與施加至其之任何層的黏著性。一種向支撐基板表面施加脫離塗層之方法係藉由電漿沈積。寡聚物可用於產生電漿交聯脫離塗層。寡聚物在塗佈之前可為液體或固體形式。寡聚物通常具有大於1000之分子量。又，寡聚物通常具有小於10,000之分子量以使得寡聚物不過於揮發。具有分子量大於10,000之寡聚物通常具有過多非揮發性，致使在塗佈期間形成液滴。在一個實施例中，寡聚物具有大於3000且小於7000之分子量。在另一實施例中，寡聚物具有大於3500且小於5500之分子量。寡聚物通常具有提供低摩擦表面塗層之特性。適合之寡聚物包括含聚矽氧之烴、含反應性聚矽氧之三烷氧基矽烷、芳族及脂族烴、氟化學品及其組合。舉例而言，適合之樹脂包括(但不限於)二甲基聚矽氧、基於烴之聚醚、氟化學聚醚、乙烯四氟乙烯及氟聚矽氧。亦可使用氟矽烷表面化學、真空沈積及表面氟化來提供脫離塗層。

電漿聚合之薄膜構成不同於習知聚合物之獨特材料類別。在電

漿聚合物中，聚合係無規的，交聯度極高且所得聚合物膜與相應「習知」聚合物極為不同。因此，熟習此項技術者認為電漿聚合物係獨特不同類別之材料且適用於所揭示之物件。另外，存在其他方式來向模板層施加脫離塗層，包括(但不限於)加膜(blooming)、塗佈、共擠壓、噴塗、電塗或浸塗。

無機奈米材料

無機奈米材料包括零維、一維、二維及三維無機材料，包含粒子、桿、薄片、球、管、線、立方體、錐體、四面體或具有一或多個尺寸在1 nm至1000 nm範圍內之外部尺寸的其他形狀。奈米材料之例示性清單可見於「Nanomaterials Chemistry」，C. N. R. Rao(編者)、Achim Müller(編者)、Anthony K. Cheetham(編者)，Wiley-VCH, 2007中。

犧牲模板或犧牲支撐基板組合物中所包括奈米材料之量可在調配物總固體之0.1至99 wt%間變化，或較佳以調配物之總固體重量計在1至60 wt%間變化。

本文所述之犧牲模板組合物或犧牲支撐基板組合物可包含無機奈米材料。無機奈米材料可包括碳之同素異形體，諸如金剛石、碳奈米管(單壁或多壁)、碳奈米纖維、奈米發泡體、富勒烯(fullerene)(巴克球(buckyball)、巴克管及奈米芽)、石墨烯、石墨及其類似物。

本文所述之犧牲模板組合物較佳包含無機粒子。該等粒子可具有各種尺寸及形狀。奈米粒子可具有小於約1000 nm、小於約100 nm、小於約50 nm、小於10至約1 nm之平均粒徑。奈米粒子可具有約1 nm至約50 nm、或約3 nm至約35 nm或約5至約25 nm之平均粒徑。若奈米粒子聚集，則聚集粒子之最大橫截面尺寸可在任何該等範圍內，且亦可大於約100 nm。亦可使用初始尺寸小於約50 nm之「煙霧狀」奈米粒子，諸如二氧化矽及氧化鋁，諸如可購自Cabot Co.

Boston, MA 之 CAB-OSPERSE PG 002 煙霧狀二氧化矽、CAB-OSPERSE 2017A 煙霧狀二氧化矽及 CAB-OSPERSE PG 003 煙霧狀氧化鋁。其量測可基於透射電子顯微法(TEM)。奈米粒子可實質上完全縮合。完全縮合之奈米粒子(諸如膠狀二氧化矽)在其內部通常實質上不具有羥基。不含二氧化矽之完全縮合奈米粒子通常具有大於55%、較佳大於60%且更佳大於70%之結晶度(以獨立粒子形式量測)。舉例而言，結晶度可高達約86%或86%以上。結晶度可由X射線繞射技術來測定。縮合結晶(例如，氧化鋯)奈米粒子具有高折射率，而非晶奈米粒子通常具有較低折射率。

所選之無機奈米材料可賦予各種光學特性(亦即，折射率、雙折射率)、電學特性(例如，電導率)、機械特性(例如，韌性、鉛筆硬度、抗刮擦性增加)或該等特性之組合。尺寸一般經選擇以避免最終物件中之顯著可見光散射。可能需要使用無機奈米材料類型之混合物以最優化光學或材料特性且降低總組合物成本。

適合無機奈米材料之實例包括金屬奈米材料或其各自之氧化物，包括元素鋯(Zr)、鈦(Ti)、鈦(Hf)、鋁(Al)、鐵(Fe)、釩(V)、銻(Sb)、錫(Sn)、金(Au)、銅(Cu)、鎳(Ga)、銦(In)、鉻(Cr)、錳(Mn)、鈷(Co)、鎳(Ni)、鋅(Zn)、釔(Y)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、碲(Te)、鈦(Ru)、銠(Rh)、鈀(Pd)、銀(Ag)、鎘(Cd)、鐳(La)、鉭(Ta)、鎢(W)、銻(Rh)、銱(Os)、銱(Ir)、鉑(Pt)及其任何組合。

在一較佳實施例中，使用氧化鋯之奈米材料。氧化鋯奈米粒子可具有約5至50 nm或5至15 nm或10 nm之粒度。氧化鋯奈米粒子可以10至70 wt%或30至50 wt%之量存在於耐用物件或光學元件中。用於本發明材料中之氧化鋯係以產品名稱NALCO OOSOO8購自Nalco Chemical Co. (Naperville, Ill.)及以商標名稱「Buhler zirconia Z-WO sol」購自Buhler AG Uzwil, 20 Switzerland。氧化鋯奈米粒子亦可諸如

美國專利第7,241,437號(Davidson等人)及美國專利第6,376,590號(Kolb等人)中所述來製備。二氧化鈦、氧化銻、氧化鋁、氧化錫及/或混合金屬氧化物奈米粒子可以10 wt%至70 wt%或30 wt%至50 wt%之量存在於耐用物件或光學元件中。用於本發明材料中之混合金屬氧化物係以產品名稱 Optolake 購自 Catalysts & Chemical Industries Corp., (Kawasaki, Japan)。

適合無機奈米粒子之其他實例包括稱為半導體之元素及合金及其各自之氧化物，諸如矽(Si)、鍺(Ge)、碳化矽(SiC)、鍺化矽(SiGe)、氮化鋁(AlN)、磷化鋁(AlP)、氮化硼(BN)、銻化鎵(GaSb)、磷化銦(InP)、氮砷化鎵(GaAsN)、磷砷化鎵(GaAsP)、氮砷化銦鋁(InAlAsN)、氧化鋅(ZnO)、硒化鋅(ZnSe)、硫化鋅(ZnS)、碲化鋅(ZnTe)、硒化汞鋅(HgZnSe)、硫化鉛(PbS)、碲化鉛(PbTe)、硫化錫(SnS)、碲化鉛錫(PbSnTe)、碲化鉍錫(Tl₂SnTe₅)、磷化鋅(Zn₃P₂)、砷化鋅(Zn₃As₂)、銻化鋅(Zn₃Sb₂)、碘化鉛(II)(PbI₂)、氧化亞銅(I)(Cu₂O)。

二氧化矽奈米粒子可具有5至75 nm或10至30 nm或20 nm之粒度。適合之二氧化矽係以商標名稱NALCO COLLOIDAL SILICAS購自Nalco Chemical Co. (Naperville, Ill.)。舉例而言，二氧化矽10包括NALCO商標名稱1040、1042、1050、1060、2327及2329，來自Nissan Chemical America Co. Houston, TX之產品名稱為IPA-ST-MS、IPA-ST-L、IPA-ST、IPA-ST-UP、MA-ST-M及MAST溶膠及亦來自Nissan Chemical America Co. Houston, TX之產品名稱為SNOWTEX ST-40、ST-50、ST-20L、ST-C、ST-N、ST-O、ST-OL、ST-ZL、ST-UP及ST-OUP的有機二氧化矽。適合之煙霧狀二氧化矽例如包括可購自DeGussa AG, (Hanau, Germany)之以商標名稱AEROSIL系列OX-50、-130、-150及-200銷售及可購自Cabot Corp. (Tuscola, Ill.)之以CAB-O-

SPERSE 2095、CAB-O-SPERSE A105、CAB-O-SIL M5銷售之產品。奈米粒子之重量百分比之較佳範圍係約1 wt%至約60 wt%，且可取決於所用奈米粒子之密度及尺寸。

此類半導體中包括稱為「量子點」之奈米粒子，其具有可用於多種應用中之令人關注之電子及光學特性。量子點可由二元合金(諸如硒化鎘、硫化鎘、砷化銦及磷化銦)或三元合金(諸如硫硒化鎘)及其類似物產生。出售量子點之公司包括 Nanoco Technologies (Manchester, UK)及Nanosys (Palo Alto, CA)。

適合無機奈米粒子之實例包括稱為稀土元素之元素及其氧化物，諸如鐳(La)、鈰(CeO_2)、鐮(Pr_6O_{11})、釹(Nd_2O_3)、釷(Sm_2O_3)、鎔(Eu_2O_3)、釷(Gd_2O_3)、鉕(Tb_4O_7)、鐳(Dy_2O_3)、釷(Ho_2O_3)、鉕(Er_2O_3)、鉕(Tm_2O_3)、鉕(Yb_2O_3)及鐳(Lu_2O_3)。

奈米粒子通常經表面處理劑處理。對奈米尺寸粒子進行表面處理可提供於聚合樹脂中之穩定分散液。表面處理較佳使奈米粒子穩定以使得該等粒子可充分分散於犧牲模板樹脂中且產生實質上均質之組合物。此外，奈米粒子可在其至少一部分表面上經表面處理劑改質以使得穩定化粒子可在硬化期間與可聚合樹脂共聚合或反應。一般而言，表面處理劑具有將連接至粒子表面(共價連接、離子連接或經由強物理吸附)之第一末端及賦予粒子與樹脂之相容性及/或在硬化期間與樹脂反應之第二末端。表面處理劑之實例包括醇類、胺類、羧酸類、磺酸類、磷酸類、矽烷類及鈦酸酯類。較佳類型之處理劑部分地由金屬氧化物表面之化學性質來確定。矽烷對於氧化矽而言較佳，且其他對於矽質填充劑而言較佳。矽烷及羧酸對於金屬氧化物(諸如氧化鋇)而言較佳。表面改質可緊隨與單體混合後進行或在混合之後進行。在矽烷之情形下較佳在併入樹脂之前使矽烷與粒子或奈米粒子表面反應。表面改質劑之需求量取決於若干因數，諸如粒子尺寸、粒子

類型、改質劑分子量及改質劑類型。一般而言，較佳大致一單層改質劑連接至粒子表面。所需之連接程序或反應條件亦取決於所用之表面改質劑。對於矽烷而言，較佳在高溫下在酸性或鹼性條件下進行表面處理歷時約1-24 hr。諸如羧酸之表面處理劑可能無需高溫或延長時間。

適合於組合物之表面處理劑之代表性實施例包括諸如以下之化合物：異辛基三甲氧基-矽烷、N-(3-三乙氧基矽烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基胺基甲酸乙酯(PEG₃TES)、N-(3-三乙氧基矽烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基胺基甲酸乙酯(PEG₂TES)、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基三乙氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基甲基二甲氧基矽烷、3-(丙烯醯氧基丙基)甲基二甲氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基二甲基乙氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基二甲基乙氧基矽烷、乙烯基二甲基乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、正辛基三甲氧基矽烷、十二烷基三甲氧基矽烷、十八烷基三甲氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、乙烯基甲基二乙醯氧基矽烷、乙烯基甲基二乙氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三異丙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三苯氧基矽烷、乙烯基三第三丁氧基矽烷、乙烯基參-異丁氧基矽烷、乙烯基三異丙烯氧基矽烷、乙烯基參(2-甲氧基乙氧基)矽烷、苯乙基乙基三甲氧基矽烷、巰基丙基三甲氧基矽烷、3-5縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、丙烯酸、甲基丙烯酸、油酸、硬脂酸、十二酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸(MEEAA)、丙烯酸β-羧乙酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧基苯基乙酸及其混合物。此外，已發現以商標名稱「Silquest A1230」購自OSI Specialties, Crompton South Charleston, WV之專有矽烷表面改質劑尤其適合。

對膠狀分散液中之粒子之表面改質可由多種方式來實現。該方法包含無機分散液與表面改質劑之混合物。視情況可在此時添加共溶劑，諸如1-甲氧基-2-丙醇、乙醇、異丙醇、乙二醇、15 N,N-二甲基乙醯胺及1-甲基-2-吡咯啉酮。共溶劑可增強表面改質劑以及經表面改質粒子之溶解度。包含無機溶膠與表面改質劑之混合物隨後在室溫下或在高溫下在混合或未混合之情況下反應。在一種方法中，混合物可在約85℃下反應約24小時，產生經表面改質之溶膠。在另一種方法中，當金屬氧化物經表面改質時，對金屬氧化物之表面處理較佳可包含將酸性分子吸附至粒子表面。重金屬氧化物之表面改質較佳在室溫下進行。可在酸性條件或鹼性條件下以矽烷對 ZrO_2 進行表面改質。在一種情形下，將矽烷在酸條件下加熱適當時長。此時將分散液與氨水(或其他鹼)合併。此方法使得可自 ZrO_2 表面移除酸相對離子以及與矽烷反應。在一種方法中，使粒子自分散液沈澱且與液體組分分離。

表面改質劑之較佳組合包括至少一種具有可與犧牲模板樹脂(之有機組分)共聚合之官能基之表面改質劑及不同於第一改質劑之第二改質劑。第二改質劑視情況可與可聚合組合物之有機組分共聚合。第二改質劑可具有低折射率(亦即，小於1.52或小於1.50)。第二改質劑較佳為視情況可與可聚合組合物之有機組分共聚合之含聚(氧化烯)之改質劑。

經表面改質之粒子隨後可經各種方法併入犧牲模板樹脂中。在一較佳態樣中，利用一種溶劑交換程序，其中將樹脂添加至經表面改質之溶膠中，繼而經由蒸發移除水及共溶劑(若使用)，由此使粒子分散於犧牲模板樹脂中。蒸發步驟例如可經由蒸餾、旋轉式蒸發或烘箱乾燥來實現。在另一態樣中，經表面改質之粒子可經萃取至水20不可混溶性溶劑中，繼而進行溶劑交換(若需要如此)。或者，另一種用於將經表面改質之奈米粒子併入可聚合樹脂中之方法包含將經改質之粒

子乾燥成粉末，繼而添加粒子分散於其中之樹脂材料。此方法中之乾燥步驟可藉由適合此系統之習知方式來實現，諸如烘箱乾燥或噴霧乾燥。

可使用金屬氧化物前驅體以充當無機奈米粒子之非晶「黏合劑」，或其可單獨使用。金屬氧化物前驅體相對於無機奈米粒子之適合濃度可在犧牲模板/奈米材料系統之總固體之0.1至99.9 wt%範圍內。系統之1與25% wt%之間較佳由金屬氧化物前驅體材料構成。可使用溶膠-凝膠技術來使該等前驅體反應以將材料硬化成固體塊，且該等技術為熟習此項技術者所知。溶膠-凝膠反應之水解與縮合步驟可於周圍溫度下在向犧牲樹脂組合物中添加金屬氧化物前驅體之前進行，或其可在併入犧牲樹脂組合物中之後進行。在犧牲模板之烘烤循環期間，在混合於犧牲樹脂組合物(犧牲材料)中之後亦可發生額外之水解與縮合步驟。換言之，在移除犧牲樹脂時，金屬氧化物前驅體可經歷水解與縮合機制。適合之金屬氧化物前驅體包括鈦酸烷基酯，諸如丁醇鈦(IV)、鈦酸正丙酯、三乙醇胺鈦、磷酸鈦二醇、鈦酸2-乙基己酯、乙醇鈦(IV)、異丙醇鈦(IV)及其類似物。該等以屬於Dorf-Ketal Inc. (Houston, TX)之「TYZOR」商標名可購得。亦適合之金屬氧化物前驅體包括氯化鋯或烷醇鋯(IV)，諸如丙烯酸鋯(IV)、四異丙醇鋯(IV)、四乙醇鋯(IV)、四丁醇鋯(IV)及其類似物，其所有均可購自Aldrich (St. Louis, MO)。亦適合之金屬氧化物前驅體包括氯化鉛(IV)或烷醇鉛，諸如羧乙基丙烯酸鉛(IV)、四異丙醇鉛(IV)、第三丁醇鉛(IV)、正丁醇鉛(IV)，其所有均可購自Aldrich (St. Louis, MO)。

熱穩定回填與平坦化材料

回填層係能夠至少部分填充其所施加之模板層中之結構化表面的材料。或者，回填層可為兩種不同材料之雙層，其中該雙層具有層狀結構。雙層之兩種材料可視情況具有不同之折射率。雙層之一可視

情況包含一增黏層。

大體平坦化意謂如由方程式(1)所定義之平坦化量(P%)較佳大於50%、更佳大於75%且最佳大於90%。

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

方程式(1)

其中如P. Chiniwalla, *IEEE Trans. Adv. Packaging* 24(1), 2001, 41中所進一步揭示， t_1 為表面層之地面起伏高度且 h_1 為表面層所覆蓋之特徵的特徵高度。

可用於回填之材料包括聚矽氧烷樹脂、聚矽氮烷、聚醯亞胺、橋型或梯形之倍半矽氧烷、聚矽氧及聚矽氧混合材料及多種其他材料。例示性聚矽氧烷樹脂包括可購自California Hardcoat, Chula Vista, CA之PERMANEW 6000 L510-1。該等分子通常具有導致高尺寸穩定性、機械強度與化學抗性之無機核及有助於溶解度與反應性之有機殼。該等材料具有多種商業來源，其綜述於下表2中。有用之其他類別材料例如為苯并環丁烯、可溶性聚醯亞胺及聚矽氮烷樹脂。

表2

具有低與高折射率之熱穩定回填材料

材料名稱或商標名稱	類型	購自
TechneGlas GRx樹脂	T-樹脂(甲基倍半矽氧烷)	TechneGlas (Perrysburg, Ohio)
HSG-510	T-樹脂(甲基倍半矽氧烷)	Hitachi Chemical (Tokyo, Japan)
ACCUGLASS 211	T-Q樹脂(甲基倍半矽氧烷)	Honeywell (Tempe, AZ)
HARDSIL AM	二氧化矽奈米複合物	Gelest Inc (Morrisville, PA)
MTMS-BTSE共聚物(Ro等人, <i>Adv. Mater.</i> 2007, 19, 705-710)	橋型倍半矽氧烷	國家標準與技術研究院 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD)
PERMANEW 6000	含有經二氧化矽填充之甲基-聚矽氧烷聚合物之潛在熱硬化催化劑系統	California Hardcoat (Chula Vista, CA)
FOX可流動氧化物	氫倍半矽氧烷	Dow Corning (Midland, MI)
ORMOCER ORMOCLAD	混合聚矽氧	Micro Resist GmbH (Berlin, Germany)

ORMOCORE		
SILECS SCx樹脂	混合聚矽氧 ($n = 1.85$)	Silecs Oy (Espoo, Finland)
OPTINDEX D1	可溶性聚醯亞胺($n=1.8$)	Brewer Science (Rolla, MO)
CORIN XLS樹脂	可溶性聚醯亞胺	NeXolve Corp. (Huntsville, AL)
CERASET樹脂	聚矽氮烷	KiON Specialty Polymers (Charlotte, NC)
BOLTON金屬	低熔點金屬	Bolton Metal Products (Bellafonte, PA)
CYCLOTENE樹脂	苯并環丁烷聚合物	Dow Chemical (Midland, MI)
SYLGARD 184	聚矽氧網路聚合物	Dow Corning (Midland, MI)
OPTINDEX A54	經有機配位體封端之金屬 氧化物前驅體	Brewer Science (Rolla, MO)
NAT-311K	分散於甲基乙基酮中之二 氧化鈦奈米粒子	Nagase ChemTex (Tokyo, Japan)

適用於回填層之其他材料可包括乙烯基倍半矽氧烷；溶膠凝膠材料；倍半矽氧烷；奈米粒子複合物(包括含有奈米線之彼等)；量子點；奈米桿；研磨劑；金屬奈米粒子；可燒結金屬粉末；碳複合物(包含石墨烯、碳奈米管及富勒烯)；導電性複合物；固有導電性(共軛)聚合物；電活性材料(陽極、陰極等)；包含催化劑之複合物；低表面能材料；及氟化聚合物或複合物。該等材料亦可用作犧牲支撐基板或犧牲模板層中之無機奈米材料。

回填層可包含任何材料，只要其具有前文論述之所需流變及物理特性即可。回填層可由包含使用光化輻射(例如，可見光、紫外輻射、電子束輻射、熱及其組合)硬化之單體的可聚合組合物製得。可使用多種聚合技術(諸如陰離子、陽離子、自由基、縮合或其他)中之任一者，且該等反應可使用光、光化學或熱引發來催化。該等引發策略可對回填層施加厚度限制，亦即光或熱觸發必須能夠在整個膜體積內均勻反應。

本發明提供用於形成在構造中具有各種光學特性(諸如高折射率)之嵌入式奈米結構之物件及方法。本文提供之各種實施例均具有包括無機奈米材料之支撐基板或模板層。在一些實施例中，無機奈米材料

包括鈦酸鹽、矽酸鹽或鋇酸鹽。支撐基板、模板層或兩者均可含有無機奈米材料。無機奈米材料通常包含於用以構建所揭示結構之犧牲黏合劑或聚合物中。在一些實施例中，轉印膜構造中之兩個不同層可包括具有兩種不同分解溫度之兩種不同犧牲黏合劑。該兩種不同層(例如支撐基板層與模板層)可含有兩種不同類型之無機奈米材料，其最終形成具有兩種不同光學特性之奈米材料緻密層。無機奈米材料之不同類型可係由於組成差異或尺寸差異或其兩者。在一些實施例中，所揭示物件中之不同層可包括化學上相同之奈米粒子，但每一層由奈米粒子尺寸或尺寸分佈隔開。含有無機奈米粒子之支撐基板或模板層能夠清潔熱解或燃燒，同時在其位置處留下奈米材料緻密層。

可藉由向聚合物樹脂中併入奈米粒子或金屬氧化物前驅體來合成具有較高折射率之不同種類上述材料。Silecs SC850材料係經改質之倍半矽氧烷($n \approx 1.85$)且Brewer Science高指數聚醯亞胺OptiNDEX D1材料($n \approx 1.8$)係此類中之實例。其他材料包括甲基三甲氧基矽烷(MTMS)與雙三乙氧基矽烷基乙烷(BTSE)之共聚物(Ro等人, *Adv. Mater.* 2007, 19, 705-710)。此合形成具有倍半矽氧烷之極小橋型環狀籠的易溶性聚合物。此可撓性結構導致塗層之封裝密度及機械強度增加。該等共聚物之比率可經調整以達成極低之熱膨脹係數、低孔隙率及高模數。

回填材料通常可滿足若干種需求。首先，其可黏附且符合其所塗佈之模板層之結構化表面。此意謂塗佈溶液之黏度應足夠低以能夠流至極小特徵中而不夾帶氣泡，此將導致複製結構之良好保真度。若其為基於溶劑之回填材料，則應由不使下方模板層溶解或膨脹之溶劑來塗佈，此將會致使回填破裂或膨脹。有利的係溶劑具有低於模板層玻璃轉移溫度之沸點。較佳已使用異丙醇、丁醇及其他醇類溶劑。其次，材料應以充分之機械完整性硬化(例如，「生強度」)。若回填材

料在硬化之後不具有足夠之生強度，則回填圖案特徵將塌陷且複製保真度將降級。第三，對於一些實施例而言，硬化材料之折射率應調整以產生適當之光學效應。具有不同折射率之其他基板亦可用於此方法，諸如藍寶石、氮化物、金屬或金屬氧化物。第四，回填材料在最大烘烤溫度以上應熱穩定(例如展示最小破裂、起泡或爆裂)。用於此層之材料經歷縮合硬化步驟，其可致使不利之收縮且在塗層內積累壓縮性應力。存在幾種用於使該等殘餘應力之形成降至最小之材料策略，其已用於滿足所有以上標準之若干種商用塗層中。

調整模板與回填層之折射率可為有利的。舉例而言，在OLED光提取應用中，由層疊轉印膜所賦予之奈米結構位於模板與平坦化回填層之結構化界面處。模板層具有位於結構化界面處之第一側及與相鄰層一致之第二側。平坦化回填層具有位於結構化界面處之第一側及與相鄰層一致之第二側。在此應用中，模板層之折射率係同與結構化界面相反之回填層之相鄰層匹配之指數。奈米粒子可用於調整回填層與平坦層之折射率。舉例而言，在丙烯酸系塗層中，二氧化矽奈米粒子($n \approx 1.42$)可用於減小折射率，而氧化鋯奈米粒子($n \approx 2.1$)可用於增加折射率。

增黏層材料

增黏層可由增強轉印膜與受體基板之黏附性而不實質上不利影響轉印膜之效能的任何材料來實施。用於回填層與平坦層之例示性材料亦可用於增黏層。用於增黏層之典型材料係表2中確定之CYCLOTENE樹脂。適用於所揭示物件及方法之其他適用增黏材料包括光阻(正型及負型)、自組裝單層、矽烷偶合劑及巨分子。在一些實施例中，倍半矽氧烷可充當增黏層。其他例示性材料可包括苯并環丁烷、聚醯亞胺、聚醯胺、聚矽氧、聚矽氧烷、聚矽氧混合聚合物、(甲基)丙烯酸酯及其他矽烷或由各種反應性基團(諸如環氧化物、環氧

硫化物、乙烯基、羥基、烯丙氧基、(甲基)丙烯酸酯、異氰酸酯、氰基酯、乙醯氧基、(甲基)丙烯醯胺、硫醇、矽烷醇、羧酸、胺基、乙烯基醚、酚、醛、烷基鹵化物、肉桂酸酯、疊氮化物、氮丙啶、烯烴、胺基甲酸酯、醯亞胺、醯胺、烷烴及該等基團之任何衍生物或組合)官能化之巨分子。

離型襯墊

回填層可視情況經臨時離型襯墊覆蓋。離型襯墊可在操作期間保護圖案化之結構化回填料且在需要時可易於移除以將結構化回填料或部分結構化回填料轉印至受體基板。適用於所揭示圖案化結構化膜之例示性襯墊揭示於PCT專利申請案公開案第WO 2012/082536號(Baran等人)中。

襯墊可為可撓性或剛性的。其較佳為可撓性的。適合襯墊(較佳為可撓性襯墊)通常至少0.5密耳(mil)(12.6 μm)厚，且通常不超過20密耳(508 μm)厚。襯墊可為其第一表面上安置有脫離塗層之背襯。脫離塗層可視情況安置於其第二表面上。若此背襯用於輥形式之轉印物件中，則第二脫離塗層具有比第一脫離塗層低之脫離值。可充當剛性襯墊之適合材料包括金屬、金屬合金、金屬基質複合物、金屬化塑料、無機玻璃及玻化有機樹脂、成形陶瓷及聚合物基質強化複合物。

例示性襯墊材料包括紙及聚合材料。舉例而言，可撓性背襯包括密化牛皮(Kraft)紙(諸如可購自Loparex North America, Willowbrook, IL之彼等)、經聚合物塗佈之紙(諸如經聚乙烯塗佈之牛皮紙)及聚合膜。適合之聚合膜包括聚酯、聚碳酸酯、聚丙烯、聚乙烯、纖維素、聚醯胺、聚醯亞胺、多聚矽氧、聚四氟乙烯、聚鄰苯二甲酸乙二酯、聚氯乙烯、聚碳酸酯或其組合。非編織或編織襯墊亦可適用。非編織或編織襯墊之實施例可併有脫離塗層。CLEARFIL T50離型襯墊；經聚矽氧塗佈之2密耳(50 μm)聚酯膜襯墊(可購自Solutia/CP Films,

Martinsville, VA)及LOPAREX 5100離型襯墊，經氟聚矽氧塗佈之2密耳(50 μm)聚酯膜襯墊(可購自Loparex, Hammond, WI)係適用離型襯墊之實例。

襯墊之脫離塗層可為含氟材料、含矽材料、氟聚合物、聚矽氧聚合物或衍生自包含具有12至30個碳原子之烷基之(甲基)丙烯酸烷基酯之單體的聚(甲基)丙烯酸酯。在一個實施例中，烷基可為分支的。適用氟聚合物及聚矽氧聚合物之說明性實例可見於美國專利第4,472,480號(Olson)、第4,567,073號及第4,614,667號(兩者均為Larson等人)中。適用聚(甲基)丙烯酸酯之說明性實例可見於美國專利申請案公開案第2005/118352號(Suwa)中。襯墊移除不應負面改變回填層之表面形態。

其他添加劑

回填、模板或增黏層中包括之其他適合添加劑係抗氧化劑、穩定劑、抗臭氧劑及/或防止膜在儲存、運輸及操作過程期間過早硬化之抑制劑。抗氧化劑可防止形成自由基物質，其可導致電子轉移及鏈反應(諸如聚合)。抗氧化劑可用於分解該等自由基。適合之抗氧化劑例如可包括「IRGANOX」商標名稱之抗氧化劑。抗氧化劑之分子結構通常為受阻酚系結構，諸如2,6-二-第三丁基苯酚、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚或基於芳族胺之結構。次級抗氧化劑亦用於分解氫過氧化物基團，諸如亞磷酸酯或亞膦酸二酯、有機含硫化合物及二硫代膦酸酯。典型聚合抑制劑包括醌結構，諸如氫醌、2,5-二-第三丁基-氫醌、單甲基醚氫醌或兒茶酚衍生物(諸如4-第三丁基兒茶酚)。所用之任何抗氧化劑、穩定劑、抗臭氧劑及抑制劑必需可溶於回填、模板及增黏層中。

在一些實施例中，轉印膜可包括在兩種不同溫度下分解之聚合材料。舉例而言，回填層可包括具有高分解溫度之含無機粒子之回填

材料。具有高分解溫度之回填材料可為在層疊物件之另一聚合組件(例如，犧牲支撐膜或犧牲模板層)非熱穩定之溫度下可熱穩定之聚合材料。具有高分解溫度之有機回填材料通常可為含有熱穩定有機側基之丙烯酸酯聚合物。含有高度分枝側基之金剛烷、降冰片烷或其他多環橋型有機側基適用於具有高分解溫度之模板材料中。舉例而言，可購自Idemitsu Kosan Co., Ltd, Beijing, CHINA之「ADAMANTATE」丙烯酸酯可用於製造具有金剛烷側基之丙烯酸系聚合物。亦可用具有各種官能基之含金剛烷單體或含降冰片烷單體，其使得可使用其他含金剛烷系統。具有高分解溫度之其他聚合物可包括聚醯胺、聚醯亞胺、聚(醚醚酮)、聚醚醯亞胺(ULTE)、聚苯基、聚苯并咪唑、聚(苯并噁唑)、聚雙噻唑、聚(喹啉)、聚(苯并噁嗪)及其類似物。

犧牲支撐膜及犧牲模板層可包含熱穩定材料與犧牲材料兩者。熱穩定材料可包含分解溫度實質上高於用於犧牲模板之聚合物者之熱穩定聚合物，以使得在用於犧牲模板之犧牲材料烘烤之後，其他組分實質上保持完整。含有(但不限於)芳族或脂環族部分之化學基團(諸如金剛烷、降冰片烷或其他橋型多環)適用於熱穩定聚合物。該等熱穩定聚合物可與犧牲模板之樹脂交聯或不交聯。可與犧牲模板樹脂之網路交聯之熱穩定聚合物之一種實例包括可購自Idemitsu Kosan Co., Ltd, Beijing, CHINA之以商標名稱「ADAMANTATE」出售之聚合物。出售具有各種官能基(諸如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及環氧基)之ADAMANTATE聚合物，其可用於化學交聯至適合之犧牲樹脂系統中。具有高分解溫度且亦可經化學官能化以與犧牲模板系統相容之其他聚合物可包括(但不限於)聚(醯胺)、聚(醯亞胺)、聚(醚醚酮)、聚(醚醯亞胺)(以商標名稱「ULTEM」可購自SABIC Innovative Plastics, Pittsfield, MA)、聚(苯基)、聚(苯并咪唑)、聚(苯并噁唑)、聚(雙噻唑)、聚(喹啉)、聚(苯并噁嗪)及其類似物。可選擇該等熱穩定聚合

物之各種分子量以改變其在犧牲模板樹脂系統中之溶解度，自小於200(寡聚物)至大於100,000(聚合物)。較佳可使用500至10,000之分子量範圍。

圖7係對兩種聚合物——犧牲聚合物(PMMA)701與具有高分解溫度之含有交聯金剛烷丙烯酸酯之聚合物702進行熱重分析(TGA)之圖表。一經加熱兩種材料，存在一個自約305°C至約355°C之溫度區(展示為區域703)，其中PMMA顯著熱降解，而含金剛烷之丙烯酸酯(1,3-金剛烷二醇二(甲基)丙烯酸酯，可購自Idimitsu Kosan)係熱穩定的。溫度區703表示在單一層疊轉印膜中使用聚合犧牲材料與聚合熱穩定材料兩者之製程窗。舉例而言，一者可用作熱穩定回填材料且一者可作為犧牲模板材料選擇性地經熱解或另外經分解。

受體基板

受體基板之實例包括玻璃，諸如顯示母玻璃、照明母玻璃、建築玻璃、板玻璃、輥玻璃及可撓性玻璃(可用於輥對輥方法中)。可撓性輥玻璃之實例係來自Corning Incorporated之WILLOW玻璃產品。受體基板之其他實例包括金屬，諸如金屬薄片及箔。受體基板之又其他實例包括藍寶石、矽、二氧化矽及碳化矽。又另一實例包括纖維、非編織物、織物及陶瓷。受體基板亦可包括汽車玻璃、薄片玻璃、可撓性電子基板(諸如電路化可撓性膜)、顯示背板、太陽能玻璃、可撓性玻璃、金屬、聚合物、聚合物複合物及玻璃纖維。其他例示性受體基板包括支撐晶圓上之半導體材料。

受體基板之尺寸可超過半導體晶圓主板模板之尺寸。目前，生產中之最大晶圓具有300 mm之直徑。使用本文揭示之方法製造之層疊轉印膜可製成具有大於1000 mm之橫向尺寸及數百公尺之輥長度。在一些實施例中，受體基板可具有約620 mm×約750 mm、約680 mm×約880 mm、約1100 mm×約1300 mm、約1300 mm×約1500 mm、約

1500 mm×約1850 mm、約1950 mm×約2250 mm或約2200 mm×約2500 mm或甚至更大之尺寸。對於長輥長度而言，橫向尺寸可大於約750 mm、大於約880 mm、大於約1300 mm、大於約1500 mm、大於約1850 mm、大於約2250 mm或甚至大於約2500 mm。典型尺寸具有約1400 mm之最大圖案化寬度及約300 mm之最小寬度。藉由使用輥對輥加工與圓柱形主板模板之組合可能達成大尺寸。具有該等尺寸之膜可用於在整個大數位顯示器(例如，55吋對角顯示，尺寸為52吋寬×31.4吋高)或大件建築玻璃上賦予奈米結構。

受體基板可視情況在層疊轉印膜所施加之受體基板一側上包括一緩衝層。緩衝層之實例揭示於美國專利第6,396,079號(Hayashi等人)中，其係如同完全陳述般以引用的方式併入本文中。一種類型之緩衝層係如K. Kondoh等人, *J. of Non-Crystalline Solids* 178 (1994) 189-98及T-K. Kim等人, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 第448卷 (1997) 419-23中所揭示之SiO₂薄層。

本文所揭示之轉印方法之特定優勢在於能夠對具有大表面之受體表面(諸如顯示母玻璃或建築玻璃)賦予結構。該等受體基板之尺寸超過半導體晶圓主板模板之尺寸。藉由使用輥對輥加工與圓柱形主板模板之組合可能達成層疊轉印膜之大尺寸。輥對輥加工來製造嵌入式奈米結構可包括「澆鑄及硬化」模板或回填層。本文所揭示之轉印方法之另一優勢在於能夠對非平坦之受體表面賦予結構。受體基板由於轉印膜之可撓性形式而可經彎曲、彎扭轉或可具有凹形或凸形特徵。

施加層疊轉印膜

本文所揭示之層疊轉印膜可用於多種目的。舉例而言，層疊轉印膜可用於轉印主動式矩陣有機發光二極體(AMOLED)裝置中之結構化層。在OLED應用之一種實例中，可在玻璃基板上安置包含玻璃狀奈米結構化回填層與高折射率層(來自高指數奈米粒子之緻密層)之具

有嵌入式奈米結構之雙層。高折射率層可由透明之導電性電極材料(諸如氧化銦錫(ITO))或另一高指數層覆蓋。層疊轉印膜之另一例示性應用係用於在顯示玻璃、光伏玻璃元件、LED晶圓、矽晶圓、藍寶石晶圓、建築玻璃、金屬、非編織物、紙或其他基板之內部或外部表面上圖案化數位光學元件，包括微菲涅耳透鏡、繞射性光學元件、全像光學元件及B.C. Kress與P. Meyrueis, *Applied Digital Optics*, Wiley, 2009之第2章中所揭示之其他數位光學器件。

層疊轉印膜亦可用於在玻璃表面上產生裝飾效應。舉例而言，可能需要對裝飾性晶體刻面之表面賦予暈色。特定而言，玻璃結構可用於功能性或裝飾性應用中，諸如輸送玻璃、建築玻璃、玻璃食具、工藝品、顯示標牌及珠寶或其他配件。在一些實施例中，裝飾性結構可賦予高指數之折射基板(諸如高指數玻璃)上。該等實施例之例示性結構可包括安置於高指數玻璃上且經較低折射率層(例如，來自二氧化矽奈米粒子之緻密層)平坦化之高指數奈米結構(由奈米材料之緻密結構化層製得)。另一構造可為高指數玻璃上之低指數奈米結構化層。類似地，高指數奈米結構化層可安置於標準玻璃上，或者低指數奈米結構化層可安置於標準玻璃上。在每一情形下，奈米結構化表面嵌入具有不同折射率之兩層中，使得產生本文所述之光學現象，同時保護奈米材料緻密層中之奈米結構。因此，可藉由使用本文揭示之方法轉印嵌入式結構來改良玻璃結構之耐久性。又，可在該等玻璃結構上施加一塗層。該視情況可選塗層可相對較薄以避免對玻璃結構特性造成不利影響。該等塗層之實例包括親水性塗層、疏水性塗層、保護性塗層、抗反射塗層及其類似物。

任何所揭示之轉印膜均可與受體基板層疊，其中轉印膜包括犧牲支撐層或犧牲模板層中之至少一者。犧牲支撐層或犧牲模板層中之至少一者可具有結構化表面。犧牲支撐層或犧牲模板層中之至少一者

包含無機奈米材料及犧牲材料。隨後可使犧牲支撐層或犧牲模板層中之至少一者緻密化。緻密化可包括可由熱解或燃燒含有無機材料(諸如奈米粒子)之聚合物產生具有高體積分率奈米材料之奈米材料緻密層的任何方法。奈米材料緻密層可包含奈米粒子、部分熔化奈米粒子、化學燒結奈米粒子、由燒結過程產生之熔化玻璃狀材料或玻璃料。其另外可包括充當燒結劑或黏合劑之殘餘非微粒有機或無機材料。

所揭示之物件可藉由將所揭示之轉印膜層疊受體基板且使由此產生之層疊物經由熱解或燃燒經受有機成分分解而產生。所揭示之物件包括受體基板、具有第一表面及安置於受體基板上之第二結構化表面之熱穩定回填層及安置於熱穩定回填層之第二結構化表面上之無機奈米材料(諸如奈米粒子)之緻密層。熱穩定回填層之第一表面與受體基板接觸。包括奈米材料緻密層之層係安置於熱穩定回填層之第二結構化表面上。

圖8A係展示含奈米粒子之犧牲基板層隨時間及/或溫度增加而緻密化之一般示意圖。第一基板展示安置於受體基板801上之包括無機奈米材料與聚合物之犧牲層803a。隨加熱增加(時間或溫度)，安置於受體基板801上之犧牲層803b由於聚合物有點熱分解而更緻密(步驟81)。進一步的加熱或時間導致烘烤實質上所有有機物，留下安置於受體基板801上之奈米材料緻密層803c(步驟82)。最後，若施加足夠熱量或時間及/或若存在無機黏合劑，則奈米材料緻密層803c可至少部分熔化且進一步緻密化以形成無機層803d(步驟83)。在一些實施例中，奈米材料緻密層可形成導電膜。

圖8B係展示使用含奈米粒子之犧牲模板層緻密化以製造例示物件之示意圖。支撐基板811上安置有包括無機奈米材料之犧牲模板層813。包括無機奈米材料之犧牲模板層813隨後經壓印(步驟84)。施加

熱穩定回填層815以使犧牲模板層813平坦化(步驟85)。隨後使此堆疊反轉且與受體基板816層疊，如第四圖中所示，熱穩定回填層815現與受體基板816及包括無機奈米材料之犧牲模板層813a接觸(步驟86)。移除支撐基板811(步驟86)。隨後開始烘烤以使犧牲模板層813b緻密化(步驟87)而形成奈米材料層813c(步驟88)，且完成烘烤以形成緻密化無機層813d(步驟89)，其在受體基板816上與回填料815一起形成嵌入式奈米結構。

以下實例進一步說明本發明之目標及優勢，但該等實例中引用之特定材料及其量以及其他條件及詳情不應理解為不當地限制本發明。

實例

除非另外說明，否則實例中之所有份數、百分比、比率等均以重量計。除非有不同規定，否則所用之溶劑及其他試劑均由Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, Missouri獲得。

實例1-含有氧化鋯奈米粒子之丙烯酸酯

將200公克氧化鋯溶膠(約10 nm氧化鋯之49.3 wt%水性分散液)添加至單頸圓底燒瓶中。向此分散液中添加400公克1-甲氧基-2-丙醇、0.88公克5 wt%之PROSTAB 5198水溶液、121.6公克丙烯酸苯氧基乙酯(PEA)及23.0公克丁二酸單-(2-丙烯醯氧基-乙基)酯。所得混合物為輕度混濁之半透明分散液。

隨後將燒瓶置於旋轉蒸發器上以藉由真空蒸餾移除水及1-甲氧基-2-丙醇。一旦旋轉蒸發器真空達到28 in (71 cm) Hg且水浴達到80 °C，則將此批料保持約一小時以使殘餘溶劑降至最低。至少在蒸餾之最後30分鐘，無可見之餾出物。總蒸餾時間為大約三小時。蒸餾之後，將此批料經粗糙耐綸網過濾至8盎司琥珀色瓶中。最終產量為216.2公克微黏性半透明分散液。

向ZrO₂/PEA樹脂中添加1.3 wt% IRGACURE 369且捲繞4小時直至樹脂溶解。在具有600 nm 1:1鋸齒凹槽結構之聚合物主板工具之一個邊緣處提供少量ZrO₂/PEA/Irg369溶液。將2密耳(51微米)未塗底漆之PET載體膜置放於樹脂及工具頂部，且經由具有最小間隙之刮刀塗佈器以0.3 m/min拉伸工具、樹脂與PET之整個層狀結構。隨後使層狀結構暴露於來自一排Philips背光藍色15W燈泡之光線(波長350 nm-410 nm)歷時1-4分鐘以使ZrO₂/PEA/Irg369樹脂硬化。將工具自與未塗底漆之PET載體膜暫時保持連接之硬化結構化ZrO₂/PEA/Irg369膜移除。硬化結構化膜之厚度為大約3-5微米。

回填塗層

對硬化PEA/高指數膜樣品(2 in×3 in-50 mm×75 mm)塗佈有PERMANEW 6000 L510-1，將其藉由旋塗而施加至經壓印之膜樣品上。在旋塗之前，將PERMANEW 6000於異丙醇中稀釋至17.3 wt%且經0.8 μm濾紙過濾。在塗佈過程期間使用玻璃顯微鏡載片來支撐膜。旋轉參數為500 rpm/3 sec(溶液施加)及2000 rpm/10 sec(旋轉減慢)。由旋塗器移除樣品且置於50℃熱板上歷時30 min以完成乾燥過程。乾燥之後，將回填樣品置於70℃熱板上歷時4小時以硬化PERMANEW 6000。

增黏層塗層

以IPA及無絨布清潔50 mm×75 mm之玻璃載片。將載片安裝於型號WS-6505-6npp/lite旋塗器之真空夾盤上。施加64 kPa(19吋之Hg)之真空以使玻璃固持至夾盤。使旋塗器程式化為500 RPM歷時5秒鐘(塗層施加步驟)，隨後3000 RPM歷時15秒鐘(旋轉步驟)，隨後1000 RPM歷時10秒鐘(乾燥步驟)。

將CYCLOTENE溶液(CYCLOTENE 3022 63樹脂、63 wt%儲備料，來自DOW Chemical Company, Midland, MI)於均三甲苯中稀釋至

32 wt%。在旋轉循環之塗層施加部分期間將約1-2 mL之CYCLOTENE溶液施加至玻璃載片。隨後將載片自旋塗器移除且置於50°C熱板上歷時30分鐘且以鋁盤覆蓋。隨後使載片冷卻至室溫。

層疊

使用熱膜層疊機(GBC Catena 35, GBC Document Finishing, Lincolnshire, IL)在230°F(110°C)下將平坦化微結構以塗層側向下與經CYCLOTENE塗佈之清潔玻璃載片層疊。將層疊樣品自層疊機移除且使其冷卻至室溫。為移除層疊步驟留下之任何氣泡，將層疊樣品置於75°C及6.5 kg/cm²之高壓釜中歷時30分鐘。

烘烤

在高壓處理之後，將支撐膜堆疊之未塗底漆PET自樣品剝除，留下黏附至玻璃載片之所有其他層。將樣品置於箱式爐(Lindberg Blue M箱式爐型號BF51732PC-1, Asheville NC, USA)中且以約10°C/min之速率自25°C達到500°C。使爐在500°C下保持一小時以分解犧牲材料。使爐及樣品冷卻至周圍溫度。結果係如圖9中所示之嵌入式光學奈米結構，展示基板901(此實施例中為玻璃載片)、二氧化矽層903及嵌入式奈米結構905(氧化鋯層)。

實例2-含有二氧化鈦奈米粒子之丙烯酸酯

合成PMMA/PBMA共聚物

合成含有聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)與聚(甲基丙烯酸丁酯)(PBMA)之共聚物作為高指數二氧化鈦奈米粒子之可硬化犧牲黏合劑。經由標準自由基聚合技術進行聚合。共聚物之莫耳百分比經選擇為約25% PMMA及75% PBMA，且固體濃度設定為40 wt%。藉由向琥珀色瓶中添加7.5g MMA (75 mmol)、32.0 g甲基丙烯酸丁酯(BMA) (225 mmol)、100 g甲基乙基酮(MEK)、39.5 mg VAZO 67引發劑及121 mg (0.6 mmol) 第三-十二烷基硫醇鏈轉移劑而產生共聚物。將瓶以氮

氣淨化1分鐘，且隨後在60℃下伴隨攪拌加熱24小時。使溶液冷卻至室溫，之後暴露於空氣。溶液由於分子量增加而呈現澄清及微黏性。與二氧化鈦奈米粒子摻合

使用上文合成之與高指數二氧化鈦奈米粒子摻合的共聚物產生溶液。藉由在琥珀色小瓶中混合5 g之40 wt% PMMA/PBMA共聚物與10 g之50 nm二氧化鈦奈米粒子於MEK中之20 wt%分散液(NAT-311K, Nagase Chemical, Tokyo)以及1 wt% (40 mg) IRGACURE 184 (BASF, Ludwigshafen, Germany)產生1:1 w:w溶液。以磁性攪拌棒使溶液在室溫下混合隔夜。使用圓形凹口棒使用10密耳(250微米)濕塗層厚度將溶液塗佈至經TMS脫離塗層塗佈之奈米結構化聚合物中。使膜在空氣中乾燥兩分鐘，之後使堆疊與未塗底漆之PET層疊且以30呎/分鐘(9.1 m/min)兩次穿過紫外輻射(H-燈泡，Fusion Products)而硬化。隨後剝除奈米結構化工具以留下奈米結構化丙烯酸酯/二氧化鈦摻合物。

回填塗層

將PERMANEW 6000以異丙醇稀釋至17.3 wt%之最終濃度。硬化PMMA/PBMA/高指數膜樣品(約5 cm×7.5 cm)塗佈有經稀釋之PERMANEW 6000，將其藉由旋塗而施加至經壓印之膜樣品上。在塗佈過程期間使用玻璃顯微鏡載片來支撐膜。旋轉參數為500 rpm/5 sec(溶液施加)、2000 rpm/15 sec(旋轉減慢)及1000 rpm/20 sec(乾燥)。由旋塗器移除樣品且置於70℃熱板上歷時4小時以完成乾燥/硬化過程。

增黏層塗層

首先以無絨布清潔50 mm×50 mm之拋光玻璃載片，隨後在洗滌腔室中以清潔劑音波處理20分鐘，隨後在兩個級聯沖洗腔室中以熱水各自音波處理20分鐘。隨後使載片於具有循環空氣之烘箱中乾燥20分鐘。將載片安裝於型號WS-6505-6npp/lite旋塗器之真空夾盤上。施加

64 kPa(19吋之Hg)之真空以使玻璃固持至夾盤。使旋塗器程式化為500 RPM歷時5秒鐘(塗層施加步驟)，隨後2000 RPM歷時15秒鐘(旋轉步驟)，隨後1000 RPM歷時10秒鐘(乾燥步驟)。

將CYCLOTENE溶液(CYCLOTENE 3022 63樹脂、63 wt%儲備料，來自DOW Chemical Company, Midland, MI)於均三甲苯中稀釋至25 wt%。在旋轉循環之塗層施加部分期間將約1-2毫升之CYCLOTENE 25 wt%溶液施加至玻璃載片。隨後將載片自旋塗器移除且置於50℃熱板上歷時30分鐘，以鋁盤覆蓋。隨後使載片冷卻至室溫。

層疊

使用熱膜層疊機(GBC Catena 35, GBC Document Finishing, Lincolnshire, IL)在230°F(110℃)下將平坦化微結構以塗層側向下與經CYCLOTENE塗佈之清潔玻璃載片層疊。將層疊樣品自層疊機移除且使其冷卻至室溫。為移除層疊步驟留下之任何氣泡，將層疊樣品置於75℃及6.5 kg/cm²之高壓釜中歷時30分鐘。

烘烤

在高壓處理之後，將支撐膜堆疊之未塗底漆PET自樣品剝除，將所有層轉移至玻璃載片。對於此樣品而言，烘烤步驟係雙步驟過程。首先，將層疊樣品置於馬弗(muffle)爐中，將該爐(Lindberg, Blue M型號51642-HR, Ashville, NC USA)以氮氣淨化且使氣氛維持在低於20 ppm之氧氣。溫度以5℃/min之速率自25℃均變至350℃。隨後使溫度以約1℃/min自350℃均變至425℃，且使爐在425℃下保持兩小時，隨後使爐與樣品自然冷卻。其次，將玻璃載片轉移至另一爐(Lindberg, Blue M BF51732PC-1, Ashville, NC USA)且在空氣氣氛下再燃燒。溫度以10℃/min之速率自25℃均變至500℃，且隨後在500℃下保持1小時，隨後將爐關閉且使樣品與爐自然冷卻至室溫。在烘烤步驟期間，

丙烯酸酯黏合劑分解且高指數奈米粒子填充劑緻密化而形成使結構化倍半矽氧烷平坦化之薄層。結果係嵌入式光學奈米結構。

實例3-具有氧化鋯奈米粒子之聚降冰片烯

調配物及塗層

為製備塗層溶液，將 1.67 g 可購自 Promerus Electronics, Brecksville, OH 之 (PDM 1086, 44.8 wt% 聚降冰片烯) 溶液溶解於 2.3 g 甲基異丁基酮 (MIBK) 中。隨後將 0.5 g 經甲氧基乙氧基乙酸 (MEEAA) 官能化之 ZrO_2 (51.2 wt% 於 MIBK 中) 添加至 PDM 1086/MIBK 摻合物中且在攪拌板上混合隔夜，製備 22 wt% 溶液。將溶液以 2 密耳 (51 μm) 濕塗層厚度塗佈於經 TMS 塗佈之微複製聚合物工具 (600 nm 間距，1.2 μm 高度鋸齒圖案) 中且在 120°C 下烘烤 5 分鐘以移除循環空氣烘箱中之溶劑。隨後使膜在 280°F (138°C)、80 psi 下以緩慢速率與未塗底漆之 PET 層疊。接著，3 次穿過紫外輻射 (RPC Industries UV Processor QC 120233AN/DR, Plainfield, IL, 30 fpm, N_2) 使堆疊經未塗底漆之 PET 交聯。最後，將膜置於 90°C 之硬化後烘箱中歷時 4 分鐘以加速交聯反應，且剝離聚合物工具，留下微複製之 PDM/ ZrO_2 塗層。

回填塗層

以異丙醇將 PERMANEW 6000 稀釋至 17.3 wt% 之最終濃度。硬化 PDM/ 高指數膜樣品 (5 cm×7.5 cm) 塗佈有經稀釋之 PERMANEW 6000，將其藉由旋塗而施加至經硬化之膜樣品上。在塗佈過程期間使用玻璃顯微鏡載片來支撐膜。旋轉參數為 500 rpm/5 sec (溶液施加)、2000 rpm/15 sec (旋轉減慢) 及 1000 rpm/20 sec (乾燥)。由旋塗器移除樣品且置於 70°C 熱板上歷時 4 小時以完成乾燥/硬化過程。

增黏層塗層

首先以無絨布清潔 50 mm×50 mm 之拋光玻璃載片，隨後在洗滌腔室中以清潔劑音波處理 20 分鐘，隨後在兩個級聯沖洗腔室中以熱水

各自音波處理20分鐘。隨後使載片於具有循環空氣之烘箱中乾燥20分鐘。將載片安裝於型號WS-6505-6npp/lite旋塗器之真空夾盤上。施加64 kPa之真空以使玻璃固持至夾盤。使旋塗器程式化為500 RPM歷時5秒鐘(塗層施加步驟)，隨後2000 RPM歷時15秒鐘(旋轉步驟)，隨後1000 RPM歷時10秒鐘(乾燥步驟)。

將CYCLOTENE 3022 63樹脂溶液(63 wt%儲備料，來自DOW Chemical Company, Midland, MI)於均三甲苯中稀釋至25 wt%。在旋轉循環之塗層施加部分期間將約1-2 mL之CYCLOTENE 25 wt%溶液施加至玻璃載片。隨後將載片自旋塗器移除且置於50℃熱板上歷時30分鐘，以鋁盤覆蓋。隨後使載片冷卻至室溫。

層疊

使用熱膜層疊機(GBC Catena 35, GBC Document Finishing, Lincolnshire, IL)在230°F(110℃)下將平坦化微結構以塗層側向下與經CYCLOTENE塗佈之清潔玻璃載片層疊。將層疊樣品自層疊機移除且使其冷卻至室溫。為移除層疊步驟留下之任何氣泡，將層疊樣品置於75℃及6.5 kg/cm²之高壓釜中歷時30分鐘。

烘烤

在高壓處理之後，自樣品剝除支撐PDM/ZrO₂模板工具之PET膜，將經複製之PDM/ZrO₂回填材料轉移至玻璃載片。將層疊樣品置於馬弗爐中，將爐以氮氣淨化且使氣氛維持在低於20 ppm之氧氣。溫度以約5℃/min之速率自25℃均變至350℃。隨後使溫度以約1℃/min自350℃均變至425℃，且使爐在425℃下保持兩小時，隨後使爐與樣品自然冷卻。在烘烤步驟期間，PDM犧牲模板分解且高指數奈米粒子填充劑緻密化而形成使結構化倍半矽氧烷平坦化之薄層。結果係嵌入式光學奈米結構。

實例4-具有氧化鋯奈米粒子之壓印PVA

調配物及塗層

向裝配有攪拌棒、攪拌板、冷凝器、加熱套及熱電偶/溫度控制器之3000 mL 3頸燒瓶中饋入1860公克去離子水及140公克Kuraray PVA-236(聚乙烯醇, Kuraray America Inc. Houston, Texas)。將此混合物加熱至80°C且伴隨適度混合保持六小時。使溶液冷卻至室溫且轉移至4公升聚寶瓶(poly bottle)中。此澄清微黏性溶液之固體百分比經量測為6.7 wt%(溶液A)。在單獨之4 oz玻璃瓶中饋入14.95公克氧化鋯溶膠(約10 nm直徑氧化鋯粒子於水中之49.3%固體分散液)及95.05公克去離子水且混合直至均勻。此產生氧化鋯粒子於水中之6.7 wt%固體分散液(溶液B)。最後,藉由向清潔之4 oz.玻璃瓶中添加50.0公克溶液A及50.0公克溶液B來製備摻合之氧化鋯-PVA。使用磁性攪拌棒及攪拌板將此摻合物混合約5分鐘。所得摻合物為氧化鋯/PVA於水中之半透明微黏性50/50固體摻合物,其中固體為6.7 wt%。

將溶液以8密耳(200 μm 濕塗層厚度)塗佈至2密耳厚未塗底漆PET上且在100°C下乾燥5分鐘以移除循環空氣烘箱中之溶劑。藉由使用Plasma-Therm分批反應器(Plasm-Therm型號3032,可購自Plasma-Therm, St. Petersburg, FL)之電漿沈積來沈積含矽層,將脫離塗層施加至具有600 nm間距線性凹槽之聚合物工具。在171°C (340°F)之溫度下在熱壓機中在30,000 phi之壓力下將經乾燥之PVA膜壓在聚合物工具上3分鐘。隨後自經壓印之PVA膜移除聚合物工具。

回填塗層

壓印膜樣品(2 in×3 in-50 mm×75 mm)塗佈有PERMANEW 6000 L510-1,將其藉由旋塗而施加至經壓印之膜樣品上。在旋塗之前,將PERMANEW 6000於異丙醇中稀釋至17.3 wt%且經0.8 μm 濾紙過濾。在塗佈過程期間使用玻璃顯微鏡載片來支撐膜。旋轉參數為500 rpm/3 sec(溶液施加)及2000 rpm/10 sec(旋轉減慢)。由旋塗器移除樣

品且置於50℃熱板上歷時30 min以完成乾燥過程。乾燥之後，將回填樣品置於70℃熱板上歷時4小時以硬化PERMANEW 6000。

增黏層塗層

以IPA及無絨布清潔50 mm×75 mm之玻璃載片。將載片安裝於型號WS-6505-6npp/lite旋塗器之真空夾盤上。施加64 kPa(19吋之Hg)之真空以使玻璃固持至夾盤。使旋塗器程式化為500 RPM歷時5秒鐘(塗層施加步驟)，隨後3000 RPM歷時15秒鐘(旋轉步驟)，隨後1000 RPM歷時10秒鐘(乾燥步驟)。

將CYCLOTENE溶液(CYCLOTENE 3022 63樹脂、63 wt%儲備料，來自DOW Chemical Company, Midland, MI)於均三甲苯中稀釋至32 wt%。在旋轉循環之塗層施加部分期間將約1-2 mL之CYCLOTENE溶液施加至玻璃載片。隨後將載片自旋塗器移除且置於50℃熱板上歷時30分鐘且以鋁盤覆蓋。隨後使載片冷卻至室溫。

層疊

使用熱膜層疊機(GBC Catena 35, GBC Document Finishing, Lincolnshire, IL)在230°F(110℃)下將平坦化微結構以塗層側向下與經CYCLOTENE塗佈之清潔玻璃載片層疊。將層疊樣品自層疊機移除且使其冷卻至室溫。為移除層疊步驟留下之任何氣泡，將層疊樣品置於75℃及6.5 kg/cm²之高壓釜中歷時30分鐘。

烘烤

在高壓處理之後，將支撐膜堆疊之未塗底漆PET自樣品剝除，留下黏附至玻璃載片之所有其他層。將樣品置於箱式爐(Lindberg Blue M箱式爐型號BF51732PC-1, Asheville NC, USA)中且以約10℃/min之速率自25℃達到500℃。使爐在500℃下保持一小時以分解犧牲材料。使爐及樣品冷卻至周圍溫度。結果係嵌入式光學奈米結構。

實例5-無粒子之犧牲支撐基板

圖10係實例5中所用方法之示意圖。圖10呈現所揭示之具有犧牲支撐基板與犧牲模板層之轉印膜之製備及使用方法的示意性流程圖。在圖10中，犧牲支撐基板1001具有可脫離表面且實質上不含無機奈米材料。將包含無機奈米材料與犧牲材料之犧牲模板層1002澆鑄於犧牲支撐基板1001上，該犧牲模板層於此處在暴露於具有結構化表面之主板時硬化(步驟101)。犧牲模板層1002具有施加至犧牲支撐基板1001之可脫離表面之第一表面及第二結構化表面。將熱穩定回填料1005安置於犧牲模板層1002之第二表面上以使犧牲模板層平坦化，由此在所得物件中產生嵌入式奈米結構(步驟102)。作為步驟102之一部分，可向回填層1005或受體基板1006施加一視情況可選增黏層1004。此物件可以具有嵌入式奈米結構之轉印膜形式提供。上文所述之物件(轉印膜)可如步驟103中所示與受體基板1006層疊。含有犧牲支撐基板1001及熱穩定回填料1005及平坦化犧牲模板層1002之層疊物可經烘烤以移除任何有機材料且留下無機奈米材料緻密層1003(步驟104)。

在此實施例中，在以基於甲基丙烯酸酯之漿液澆鑄及硬化過程中使用犧牲支撐基板以在基板上形成犧牲模板層。以無機奈米材料(例如，奈米氧化鋯)或二氧化鈦或氧化鋯之適合前驅體(例如，有機鋯酸鹽或有機鈦酸鹽)填充漿液。將模板層以倍半矽氧烷前驅體(例如，PERMANEW 6000, California Hardcoats)回填、與受體表面層疊且隨後在高溫(>300°C)下烘烤。在烘烤步驟期間，犧牲支撐層與犧牲模板層兩者均分解且奈米粒子填充劑緻密化以形成奈米粒子之緻密化薄層。結果係嵌入式光學奈米結構。

實例6-聚合物衍生之陶瓷粒子

此實例描述一種製備由聚合物衍生之陶瓷構成之平坦層的方法。調配物之10%包括可光硬化之聚合物樹脂以有助於硬化過程。紫外輻射與加熱兩者分別用於硬化光聚合物及聚矽氮烷材料。在將該等

材料負載於玻璃小瓶中之前，將玻璃小瓶在80℃循環空氣烘箱中乾燥以移除吸附至小瓶之痕量水，因為PSZ對O₂及水極為敏感。為製備調配物，1.8 g KiON聚矽氮烷(HTT-1800, AZ Electronic Materials, Branchburg, NJ)、0.2 g SR444C (Sartomer Co., Exton Pa)、20 mg過氧化二異丙苯(Aldrich)及20 mg二甲氧基乙醯基苯酮(Aldrich)。將溶液在室溫下混合隔夜，隨後在減壓下除氣歷時90分鐘。使用凹口棒將溶液以5密耳(250 μm)濕塗層厚度塗佈於經脫離塗佈之奈米結構化聚合物工具中，隨後與未塗底漆之PET層疊。隨後以30呎/分鐘三次穿過Fusion Products (H-Bulb)使此堆疊經未塗底漆之PET層硬化，從而使該層硬化至無黏性狀態。硬化之後，自塗層移除聚合物工具，留下奈米結構化之聚合物衍生之陶瓷模板。

回填塗層

將PERMANEW 6000以異丙醇稀釋至17.3 wt%之最終濃度。聚合物衍生之陶瓷膜樣品(50 mm×75 mm，約2 in×3 in)塗佈有經稀釋之PERMANEW 6000，將其藉由旋塗而施加至經硬化之膜樣品上。在塗佈過程期間使用玻璃顯微鏡載片來支撐膜。旋轉參數為500 rpm/5 sec(溶液施加)、2000 rpm/15 sec(旋轉減慢)及1000 rpm/20 sec(乾燥)。由旋塗器移除樣品且置於70℃熱板上歷時4小時以完成乾燥/硬化過程。

增黏層塗層

首先以無絨布清潔50 mm×50 mm之拋光玻璃載片，隨後在洗滌腔室中以清潔劑音波處理20分鐘，隨後在兩個級聯沖洗腔室中以熱水各自音波處理20分鐘。隨後使載片於具有循環空氣之烘箱中乾燥20分鐘。將載片安裝於型號WS-6505-6npp/lite旋塗器之真空夾盤上。施加64 kPa (19吋之Hg)之真空以使玻璃固持至夾盤。使旋塗器程式化為500 RPM歷時5秒鐘(塗層施加步驟)，隨後2000 RPM歷時15秒鐘(旋轉

步驟)，隨後1000 RPM歷時10秒鐘(乾燥步驟)。

將CYCLOTENE溶液(Cyclotene 3022 63樹脂、63 wt%儲備料，來自 DOW Chemical Company, Midland, MI)於均三甲苯中稀釋至25%w/w。在旋轉循環之塗層施加部分期間將約1-2毫升之cyclotene 25 wt%溶液施加至玻璃載片。隨後將載片自旋塗器移除且置於50°C熱板上歷時30分鐘，以鋁盤覆蓋。隨後使載片冷卻至室溫。

層疊

使用熱膜層疊機(GBC Catena 35, GBC Document Finishing, Lincolnshire, IL)在230°F(110°C)下將平坦化微結構以塗層側向下與經Cyclotene塗佈之清潔玻璃載片層疊。將層疊樣品自層疊機移除且使其冷卻至室溫。為移除層疊步驟留下之任何氣泡，將層疊樣品置於75°C及6.5 kg/cm²之高壓釜中歷時30分鐘。

烘烤

在高壓處理之後，將支撐膜堆疊之未塗底漆PET自樣品剝除，將所有層轉移至玻璃載片。對於此樣品而言，烘烤步驟係雙步驟過程。首先，將層疊樣品置於馬弗爐中，將該爐(Lindberg, Blue M型號51642-HR, Ashville, NC USA)以氮氣淨化且使氣氛維持在低於20 ppm之氧氣。溫度以約5°C/min之速率自25°C均變至350°C。隨後使溫度以約1°C/min自350°C均變至425°C，且使爐在425°C下保持兩小時，隨後使爐與樣品自然冷卻。其次，將玻璃載片轉移至另一爐(Lindberg, Blue M BF51732PC-1, Ashville, NC USA)且在空氣氣氛下再燃燒。溫度以10°C/min之速率自25°C均變至500°C，且隨後在500°C下保持1小時，隨後將爐關閉且使樣品與爐自然冷卻至室溫。在烘烤步驟期間，丙烯酸酯黏合劑分解且高指數奈米粒子填充劑緻密化而形成使結構化倍半矽氧烷平坦化之薄層。結果係嵌入式光學奈米結構。

實例7-二氧化鈦奈米粒子及無機黏合劑

在此實施例中，高指數二氧化鈦奈米粒子與鈦酸烷基酯溶膠(丁醇鈦， $\text{Ti}(\text{OBu})_4$)摻合成輻射可硬化之樹脂。為製備丁醇鈦溶膠，吾人遵循Richmond等人(*J. Vac. Sci. Tech. B*, 29, 2, (2011))中所述之確定文獻程序。將6.81 mL $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 與1.92 mL二乙醇胺及9.09 mL 2-甲氧基乙醇混合。隨後，獨立製備0.18 mL乙酸及2 mL蒸餾 H_2O 且逐滴添加至 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 溶液中，且在室溫下以磁性攪拌棒攪拌三天。 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 調配物之總溶液濃度為52 wt. %。分散於甲基乙基酮中之市售二氧化鈦奈米粒子係購自Nagase ChemTex (Tokyo, Japan, NAT-311K, 20重量%)。在一獨立小瓶中，將SR444C (Sartomer Co, Exton, PA)連同以相對於聚合物之重量計1 wt%之IRGACURE 819一起以48.2 wt.%混合於無水酒精中，且磁力攪拌直至溶液變均勻。隨後，將SR444C與無機組分混合以產生以重量計50/25/25之SR444C/ TiO_2 奈米粒子/ $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 混合物。在琥珀色瓶中添加2.07 g SR444C、2.44 g NAT-311K及0.97 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 且音波處理10分鐘。將溶液以2密耳(51 μm)濕塗層厚度塗佈於經TMS塗佈之微複製聚合物工具(600 nm間距，1.2 μm 高度鋸齒圖案)中且在85°C下烘烤10分鐘以移除循環空氣烘箱中之溶劑。隨後使膜在280°F(138°C)、80 psi下以緩慢速率與未塗底漆之PET層疊。接著，2次穿過紫外輻射(Fusion Products, D-Bulb, 30 fpm, N_2)使堆疊經未塗底漆之PET交聯。剝離聚合物工具，留下經微複製之SR444/ TiO_2 / $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 塗層。

回填塗層

將PERMANEW 6000以異丙醇稀釋至17.3 wt%之最終濃度。經微複製之SR444/ TiO_2 / $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 膜樣品(5 cm×7.5 cm)塗佈有經稀釋之PERMANEW 6000，將其藉由旋塗而施加至膜樣品上。在塗佈過程期間使用玻璃顯微鏡載片來支撐膜。旋轉參數為500 rpm/5 sec(溶液施加)、2000 rpm/15 sec(旋轉減慢)及1000 rpm/20 sec(乾燥)。由旋塗器

移除樣品且置於70℃熱板上歷時4小時以完成乾燥/硬化過程。

增黏層塗層

首先以無絨布清潔50 mm×50 mm之拋光玻璃載片，隨後在洗滌腔室中以清潔劑音波處理20分鐘，隨後在兩個級聯沖洗腔室中以熱水各自音波處理20分鐘。隨後使載片於具有循環空氣之烘箱中乾燥20分鐘。將載片安裝於型號WS-6505-6npp/lite旋塗器之真空夾盤上。施加64 kPa之真空以使玻璃固持至夾盤。使旋塗器程式化為500 RPM歷時5秒鐘(塗層施加步驟)，隨後2000 RPM歷時15秒鐘(旋轉步驟)，隨後1000 RPM歷時10秒鐘(乾燥步驟)。

將CYCLOTENE 3022 63樹脂溶液(63 wt%儲備料，來自DOW Chemical Company, Midland, MI)於均三甲苯中稀釋至25 wt%。在旋轉循環之塗層施加部分期間將約1-2 mL之CYCLOTENE 25 wt%溶液施加至玻璃載片。隨後將載片自旋塗器移除且置於50℃熱板上歷時30分鐘，以鋁盤覆蓋。隨後使載片冷卻至室溫。

層疊

使用熱膜層疊機(GBC Catena 35, GBC Document Finishing, Lincolnshire, IL)在230°F(110℃)下將平坦化微結構以塗層側向下與經CYCLOTENE塗佈之清潔玻璃載片層疊。將層疊樣品自層疊機移除且使其冷卻至室溫。為移除層疊步驟留下之任何氣泡，將層疊樣品置於75℃及6.5 kg/cm²之高壓釜中歷時30分鐘。

烘烤

在高壓處理之後，自樣品剝除支撐SR444/TiO₂/Ti(OBu)₄模板工具之PET襯墊，將經複製之SR444/TiO₂/Ti(OBu)₄回填材料轉移至玻璃載片。將層疊樣品置於馬弗爐中，將該爐(Lindberg, Blue M型號51642-HR, Ashville, NC USA)以氮氣淨化且使氣氛維持在低於20 ppm之氧氣。溫度以約10℃/min之速率自25℃均變至600℃。使爐在600℃

下保持三小時，隨後使爐與樣品自然冷卻至室溫。在烘烤步驟期間，SR444C犧牲模板及丁醇鹽配位體分解且高指數奈米粒子+黏合劑緻密化而形成使結構化倍半矽氧烷平坦化之薄層。結果係嵌入式光學奈米結構。

下文係本發明之實施例清單。

項目1係一種轉印膜，其包含：

一犧牲模板層，其具有一第一表面及一與第一表面相對之具有結構化表面之第二表面；及

一施加至犧牲模板層之該第二表面之熱穩定回填層，

其中該熱穩定回填層具有一與犧牲模板層之結構化表面仿形之結構化表面，且

其中該犧牲模板層包含無機奈米材料及犧牲材料。

項目2係根據項目1之轉印膜，其中該犧牲模板層中之犧牲材料能夠經清潔烘烤，同時在熱穩定回填層之結構化表面上產生一無機奈米材料之緻密層。

項目3係根據項目2之轉印膜，其中該無機奈米材料緻密層係導電的或半導體的。

項目3a係根據項目1之轉印膜，其中該等無機奈米材料包含具有不同組成之奈米材料。

項目3b係根據項目1之轉印膜，其中該等無機奈米材料包含具有不同尺寸之奈米材料。

項目4係根據項目2之轉印膜，其中該熱穩定回填層係非連續的。

項目5係根據項目1之轉印膜，其中該犧牲模板層包含丙烯酸系聚合物。

項目6係根據項目5之轉印膜，其中該丙烯酸系聚合物包含含有

(甲基)丙烯酸烷基酯之單體的反應產物。

項目7係根據項目1之轉印膜，其中該等無機奈米材料包含奈米粒子。

項目8係根據項目7之轉印膜，其中該等無機奈米粒子包含金屬氧化物。

項目9係根據項目8之轉印膜，其中該金屬氧化物包含二氧化鈦、二氧化矽或氧化鋅。

項目10係根據項目1之轉印膜，其中該等無機奈米材料經官能化以與該犧牲模板層相容。

項目10a係項目1之轉印膜，其中該回填層包含兩種不同材料之雙層。

項目10b係項目10a之轉印膜，其中雙層之一包含增黏層。

項目11係一種轉印膜，其包含：

一具有可脫離表面之支撐基板；

一犧牲模板層，其具有一施加至支撐基板之可脫離表面之第一表面及一與第一表面相對之第二表面，其中該第二表面包含一結構化表面；及

一安置於犧牲模板層之第二表面上之熱穩定回填層，

其中該熱穩定回填層具有一與該模板層之結構化表面仿形之結構化表面，且

其中該模板層包含無機奈米材料及犧牲材料。

項目12係根據項目11之轉印膜，其中該犧牲模板層中之犧牲材料能夠經清潔烘烤，同時在熱穩定回填層之結構化表面上留下一無機奈米材料之緻密層。

項目13係根據項目12之轉印膜，其中該無機奈米材料緻密層係導電的或半導體的。

項目14係根據項目12之轉印膜，其中該熱穩定回填層係非連續的。

項目15係根據項目11之轉印膜，其中該犧牲模板層包含丙烯酸系聚合物。

項目16係根據項目15之轉印膜，其中該丙烯酸系聚合物包含含有(甲基)丙烯酸烷基酯之單體的反應產物。

項目17係根據項目11之轉印膜，其中該等無機奈米材料包含奈米粒子。

項目18係根據項目17之轉印膜，其中該等無機奈米粒子包含金屬氧化物。

項目19係根據項目18之轉印膜，其中該金屬氧化物包含二氧化鈦、二氧化矽或氧化鋅。

項目20係根據項目11之轉印膜，其中該等無機奈米材料經官能化以與犧牲模板層相容。

項目21係一種轉印膜，其包含：

一犧牲支撐基板；

一犧牲模板層，其具有一施加至犧牲支撐基板之第一表面及一與第一表面相對之第二表面，其中第二表面包含一結構化表面；及

一安置於犧牲模板層之第二表面上之熱穩定回填層，

其中該熱穩定回填層具有一與模板層之結構化表面仿形之結構化表面，且

其中該模板層包含無機奈米材料及犧牲材料。

項目22係根據項目21之轉印膜，其中該犧牲支撐基板及該犧牲模板層中之犧牲材料能夠經清潔烘烤，同時在熱穩定回填層之結構化表面上留下一無機奈米材料之緻密層。

項目23係根據項目22之轉印膜，其中該無機奈米材料緻密層係

導電的或半導體的。

項目24係根據項目22之轉印膜，其中該熱穩定回填層係非連續的。

項目25係根據項目21之轉印膜，其中該犧牲模板層包含丙烯酸系聚合物。

項目26係根據項目25之轉印膜，其中該丙烯酸系聚合物包含含有(甲基)丙烯酸烷基酯之單體的反應產物。

項目27係根據項目21之轉印膜，其中該等無機奈米材料包含奈米粒子。

項目28係根據項目27之轉印膜，其中該等無機奈米粒子包含金屬氧化物。

項目29係根據項目28之轉印膜，其中該金屬氧化物包含二氧化鈦、二氧化矽或氧化鋅。

項目30係根據項目21之轉印膜，其中該等無機奈米材料經官能化以與犧牲模板層相容。

項目31係一種轉印膜，其包含：

一犧牲支撐基板；

一犧牲模板層，其具有一施加至犧牲支撐基板之第一表面及一與第一表面相對之第二表面，其中第二表面包含一結構化表面；及

一安置於犧牲模板層之第二表面上之熱穩定回填層，

其中該熱穩定回填層具有一與模板層之結構化表面仿形之結構化表面，且

其中該犧牲支撐基板包含無機奈米材料及犧牲材料。

項目32係根據項目31之轉印膜，其中該犧牲支撐基板中之犧牲材料及該犧牲模板層能夠經清潔烘烤，同時在熱穩定回填層之結構化表面上留下一無機奈米材料之緻密層。

項目33係根據項目32之轉印膜，其中該無機奈米材料緻密層係導電的或半導體的。

項目34係根據項目32之轉印膜，其中該熱穩定回填層係非連續的。

項目35係根據項目31之轉印膜，其中該犧牲模板層包含丙烯酸系聚合物。

項目36係根據項目35之轉印膜，其中該丙烯酸系聚合物包含含有(甲基)丙烯酸烷基酯之單體的反應產物。

項目37係根據項目31之轉印膜，其中該等無機奈米材料包含奈米粒子。

項目38係根據項目37之轉印膜，其中該等無機奈米粒子包含金屬氧化物。

項目39係根據項目38之轉印膜，其中該金屬氧化物包含二氧化鈦、二氧化矽或氧化鋅。

項目40係根據項目31之轉印膜，其中該等無機奈米材料經官能化以與犧牲支撐基板相容。

項目41係一種轉印膜，其包含：

一犧牲支撐基板；

一犧牲模板層，其具有一施加至犧牲支撐基板之第一表面及一與第一表面相對之第二表面，其中第二表面包含一結構化表面；及

一安置於犧牲模板層之第二表面上之熱穩定回填層，

其中該熱穩定回填層具有一與模板層之結構化表面仿形之結構化表面，且

其中該犧牲支撐基板與該犧牲模板層包含無機奈米材料及犧牲材料。

項目42係根據項目41之轉印膜，其中該犧牲支撐層中之犧牲材

料及該犧牲模板層中之犧牲材料能夠經清潔烘烤，同時在熱穩定回填層之結構化表面上留下一無機奈米材料之緻密層。

項目43係根據項目42之轉印膜，其中該無機奈米材料緻密層係導電的或半導體的。

項目44係根據項目42之轉印膜，其中該熱穩定回填層係非連續的。

項目45係根據項目41之轉印膜，其中該犧牲模板層包含丙烯酸系聚合物。

項目46係根據項目45之轉印膜，其中該丙烯酸系聚合物包含含有(甲基)丙烯酸烷基酯之單體的反應產物。

項目47係根據項目41之轉印膜，其中該等無機奈米材料包含奈米粒子。

項目48係根據項目47之轉印膜，其中該等無機奈米粒子包含金屬氧化物。

項目49係根據項目48之轉印膜，其中該金屬氧化物包含二氧化鈦、二氧化矽或氧化鋅。

項目50係根據項目41之轉印膜，其中該等無機奈米材料經官能化以與犧牲支撐基板相容。

項目51係根據項目41之轉印膜，其中該犧牲支撐基板中之無機奈米材料具有與犧牲模板層中之無機奈米材料不同之組成。

項目52係根據項目41之轉印膜，其中該犧牲支撐基板中之無機奈米材料具有與犧牲模板層中之無機材料不同之折射率。

項目53係根據項目41之轉印膜，其中該犧牲支撐基板中之無機奈米材料之尺寸與犧牲模板層中之無機奈米材料之尺寸實質上不同。

項目54係一種物件，其包含：

一受體基板；

一熱穩定回填層，其具有一第一表面及一安置於受體基板上之第二結構化表面以使得熱穩定回填層之第一表面與受體基板相接觸；及

一安置於熱穩定回填層之第二結構化表面上之無機奈米材料緻密層。

項目55係根據項目54之物件，其中該等無機奈米材料包含無機奈米粒子。

項目56係根據項目55之物件，其中該等無機奈米粒子包含金屬氧化物。

項目57係根據項目56之物件，其中該金屬氧化物包含二氧化鈦、二氧化矽或氧化鋯。

項目58係根據項目54之物件，其中該無機奈米材料緻密層係導電的。

項目59係根據項目54之物件，其中該無機奈米材料緻密層係非連續的。

項目60係一種使用轉印膜之方法，其包含：

提供一受體基板；

使轉印膜與受體基板層疊，

其中該轉印膜包含犧牲支撐層或犧牲模板層中之至少一者，

其中犧牲支撐層或犧牲模板層中之至少一者具有結構化表面，且

其中犧牲支撐層或犧牲模板層中之至少一者包含無機奈米材料及犧牲材料；及

使犧牲支撐層或犧牲模板層中之至少一者緻密化。

項目61係根據項目60之使用轉印膜之方法，其中該受體基板包含玻璃。

項目62係根據項目61之使用轉印膜之方法，其中該玻璃係可撓

性玻璃。

項目63係根據項目60之使用轉印膜之方法，其中該受體基板、該轉印膜或兩者均在輥上。

項目64係根據項目60之使用轉印膜之方法，其中該等無機奈米材料包含無機奈米粒子。

項目65係根據項目64之使用轉印膜之方法，其中該等無機奈米粒子包含金屬氧化物。

項目66係根據項目65之使用轉印膜之方法，其中該金屬氧化物包含二氧化鈦、二氧化矽或氧化鋅。

項目67係根據請求項60之方法，其中緻密化包含熱解或燃燒。

除非本文中所引用之參照案及公開案可能與本發明直接抵觸，否則所有該等參照案及公開案在本發明中以全文引用之方式明確地併入本文中。儘管本文中已說明且描述特定實施例，但一般熟習此項技術者將瞭解，在不脫離本發明之範疇的情況下，多種替代及/或等效實施可取代所展示且描述之特定實施例。本申請案意欲涵蓋本文中所論述之特定實施例的任何修改或變化。因此，意欲本發明僅受申請專利範圍及其等效物限制。

【符號說明】

81	步驟
82	步驟
83	步驟
101	步驟
102	步驟
103	步驟
104	步驟
200	轉印膜

205	犧牲模板層
207	熱穩定回填層
300	轉印膜
301	支撐基板
302	可脫離表面
305	犧牲模板層
307	熱穩定回填層
400	轉印膜
402	犧牲支撐基板
405	犧牲模板層
407	熱穩定回填層
500	轉印膜
503	犧牲支撐基板
504	犧牲模板層
507	熱穩定回填層
600	轉印膜
603	犧牲支撐基板
605	犧牲模板層
607	熱穩定回填層
701	犧牲聚合物
702	含有交聯金剛烷丙烯酸酯之聚合物
703	溫度區
801	受體基板
803a	犧牲層
803b	犧牲層
803c	奈米材料緻密層

803d	無機層
811	支撐基板
813	犧牲模板層
813a	犧牲模板層
813b	犧牲模板層
813c	奈米材料層
813d	緻密化無機層
815	熱穩定回填層/回填料
816	受體基板
901	基板
903	二氧化矽層
905	嵌入式奈米結構
1001	犧牲支撐基板
1002	犧牲模板層
1003	無機奈米材料緻密層
1004	增黏層
1005	熱穩定回填料/回填層
1006	受體基板

申請專利範圍

1. 一種轉印膜，其包含：

一犧牲模板層，其具有一第一表面及一與該第一表面相對之具有結構化表面之第二表面；及

一施加至該犧牲模板層之該第二表面之熱穩定回填層，

其中該熱穩定回填層具有一與該犧牲模板層之該結構化表面仿形之結構化表面，且

其中該犧牲模板層包含無機奈米材料及犧牲材料。

2. 如請求項1之轉印膜，其中該犧牲模板層中之該犧牲材料能夠經清潔烘烤，同時在該熱穩定回填層之該結構化表面上留下一無機奈米材料之緻密層。

3. 如請求項1之轉印膜，其中該犧牲模板層包含丙烯酸系聚合物。

4. 如請求項3之轉印膜，其中該丙烯酸系聚合物包含含有(甲基)丙烯酸烷基酯之單體的反應產物。

5. 如請求項1之轉印膜，其中該等無機奈米材料包含鈦酸鹽、鋇酸鹽或矽酸鹽。

6. 如請求項1之轉印膜，其中該等無機奈米材料經官能化以與該犧牲模板層相容。

7. 一種轉印膜，其包含：

一具有可脫離表面之支撐基板；

一犧牲模板層，其具有一施加至該支撐基板之可脫離表面之第一表面及一與該第一表面相對之第二表面，其中該第二表面包含一結構化表面；及

一安置於該犧牲模板層之該第二表面上之熱穩定回填層，

其中該熱穩定回填層具有一與該模板層之該結構化表面仿形

之結構化表面，且

其中該犧牲模板層包含無機奈米材料及犧牲材料。

8. 如請求項7之轉印膜，其中該犧牲模板層中之該犧牲材料能夠經清潔烘烤，同時在該熱穩定回填層之該結構化表面上留下一無機奈米材料之緻密層。
9. 如請求項7之轉印膜，其中該犧牲模板層包含丙烯酸系聚合物。
10. 如請求項9之轉印膜，其中該丙烯酸系聚合物包含含有甲基丙烯酸烷基酯之單體的反應產物。
11. 如請求項7之轉印膜，其中該等無機奈米材料包含鈦酸鹽、鋇酸鹽或矽酸鹽。
12. 一種轉印膜，其包含：
 - 一犧牲支撐基板；
 - 一犧牲模板層，其具有一施加至該犧牲支撐基板之第一表面及一與該第一表面相對之第二表面，其中該第二表面包含一結構化表面；及
 - 一安置於該犧牲模板層之該第二表面上之熱穩定回填層，其中該熱穩定回填層具有一與該模板層之該結構化表面仿形之結構化表面，且
 - 其中該犧牲模板層包含無機奈米材料及犧牲材料。
13. 如請求項12之轉印膜，其中該犧牲支撐層及該犧牲模板層中之該犧牲材料能夠經清潔烘烤，同時在該熱穩定回填層之該結構化表面上留下一無機奈米材料之緻密層。
14. 如請求項12之轉印膜，其中該犧牲支撐層、犧牲模板層或其兩者包含丙烯酸系聚合物。
15. 如請求項14之轉印膜，其中該丙烯酸系聚合物包含含有(甲基)丙烯酸烷基酯之單體的反應產物。

16. 如請求項12之轉印膜，其中該等無機奈米材料包含鈦酸鹽、鋇酸鹽或矽酸鹽。
17. 一種轉印膜，其包含：
 - 一犧牲支撐基板；
 - 一犧牲模板層，其具有一施加至該犧牲支撐基板之第一表面及一與該第一表面相對之第二表面，其中該第二表面包含一結構化表面；及
 - 一安置於該犧牲模板層之該第二表面上之熱穩定回填層，其中該熱穩定回填層具有一與該模板層之該結構化表面仿形之結構化表面，且
 - 其中該犧牲支撐基板包含無機奈米材料及犧牲材料。
18. 如請求項17之轉印膜，其中該犧牲支撐基板之該犧牲材料及該犧牲模板層能夠經清潔烘烤，同時在該熱穩定回填層之該結構化表面上留下一無機奈米材料之緻密層。
19. 如請求項17之轉印膜，其中該犧牲支撐層、犧牲模板層或其兩者包含丙烯酸系聚合物。
20. 如請求項19之轉印膜，其中該丙烯酸系聚合物包含含有(甲基)丙烯酸烷基酯之單體的反應產物。
21. 如請求項17之轉印膜，其中該等無機奈米材料包含鈦酸鹽、鋇酸鹽或矽酸鹽。
22. 一種轉印膜，其包含：
 - 一犧牲支撐基板；
 - 一犧牲模板層，其具有一施加至該犧牲支撐基板之第一表面及一與該第一表面相對之第二表面，其中該第二表面包含一結構化表面；及
 - 一安置於該犧牲模板層之該第二表面上之熱穩定回填層，

其中該熱穩定回填層具有一與該模板層之該結構化表面仿形之結構化表面，且

其中該犧牲支撐基板與該犧牲模板層包含無機奈米材料及犧牲材料。

23. 如請求項22之轉印膜，其中該犧牲支撐層中之犧牲材料及該犧牲模板層中之犧牲材料能夠經清潔烘烤，同時在該熱穩定回填層之該結構化表面上留下一無機奈米材料之緻密層。

24. 如請求項22之轉印膜，其中該犧牲支撐層、犧牲模板層或其兩者包含丙烯酸系聚合物。

25. 如請求項24之轉印膜，其中該丙烯酸系聚合物包含含有(甲基)丙烯酸烷基酯之單體的反應產物。

26. 如請求項22之轉印膜，其中該等無機奈米材料包含鈦酸鹽、鋇酸鹽或矽酸鹽。

27. 一種物件，其包含：

一受體基板；

一熱穩定回填層，其具有一第一表面及一安置於該受體基板上之第二結構化表面，以使得該熱穩定回填層之該第一表面與該受體基板接觸；及

一安置於該熱穩定回填層之該第二結構化表面上之無機奈米材料緻密層。

28. 一種使用轉印膜之方法，其包含：

提供一受體基板；

使一轉印膜與該受體基板層疊，

其中該轉印膜包含犧牲支撐層或犧牲模板層中之至少一者，

其中該犧牲支撐層或該犧牲模板層中之至少一者具有一結構化表面，且

其中該犧牲支撐層或該犧牲模板層中之至少一者包含無機奈米材料及犧牲材料；及

使該犧牲支撐層或該犧牲模板層中之該至少一者緻密化。

圖式

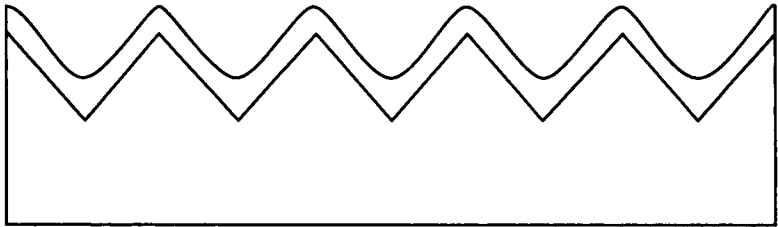


圖1A

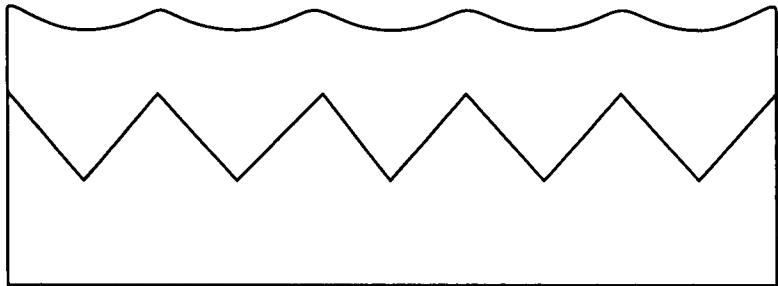


圖1B

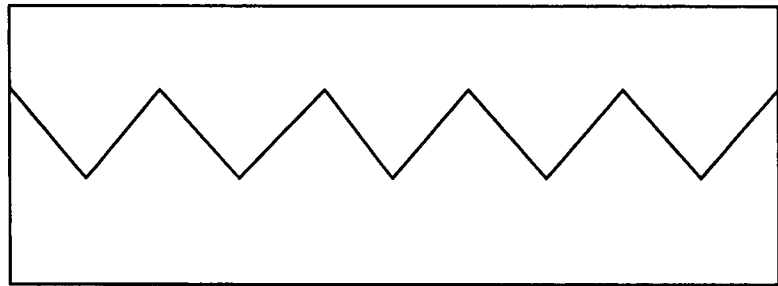


圖1C

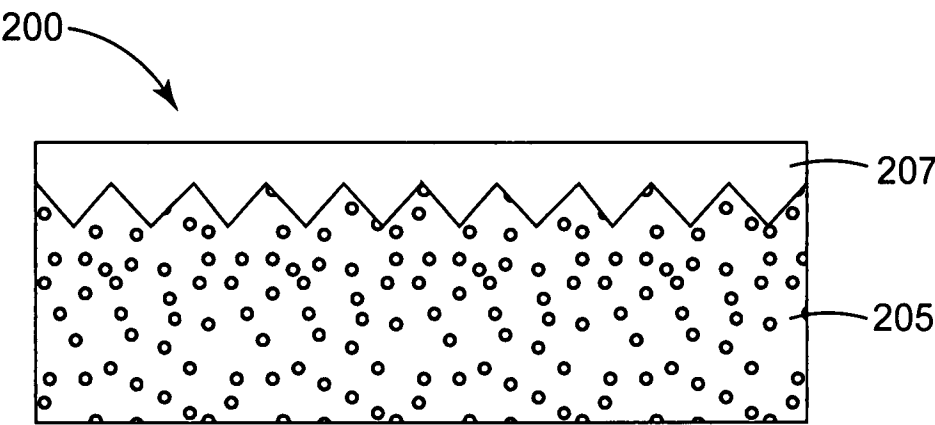


圖2

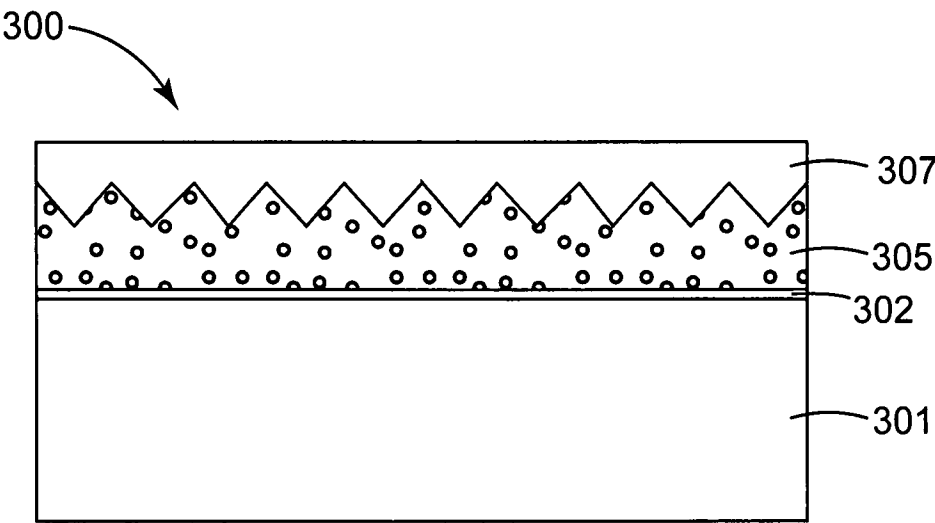


圖3

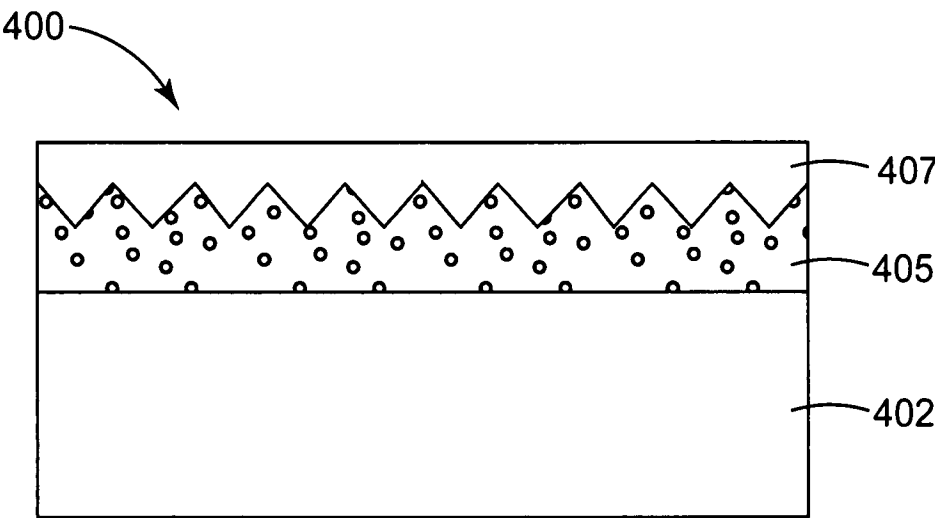


圖4

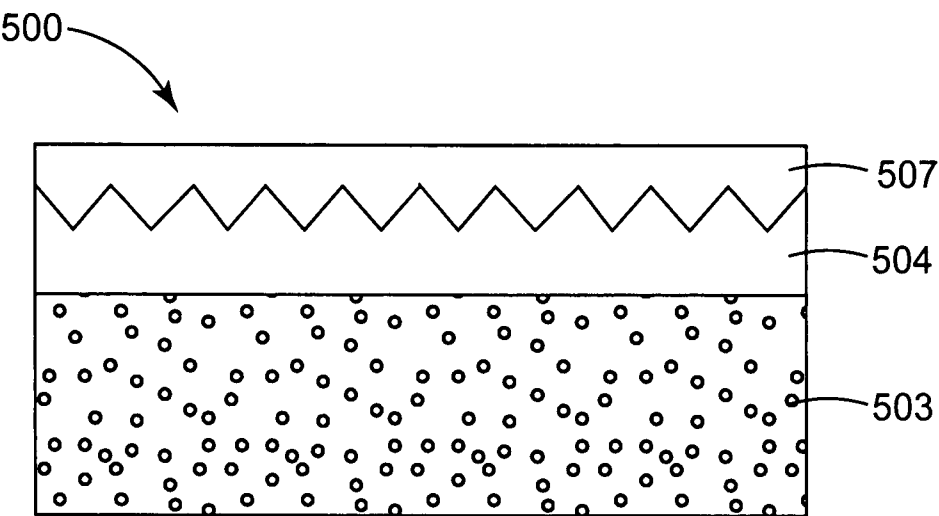


圖5

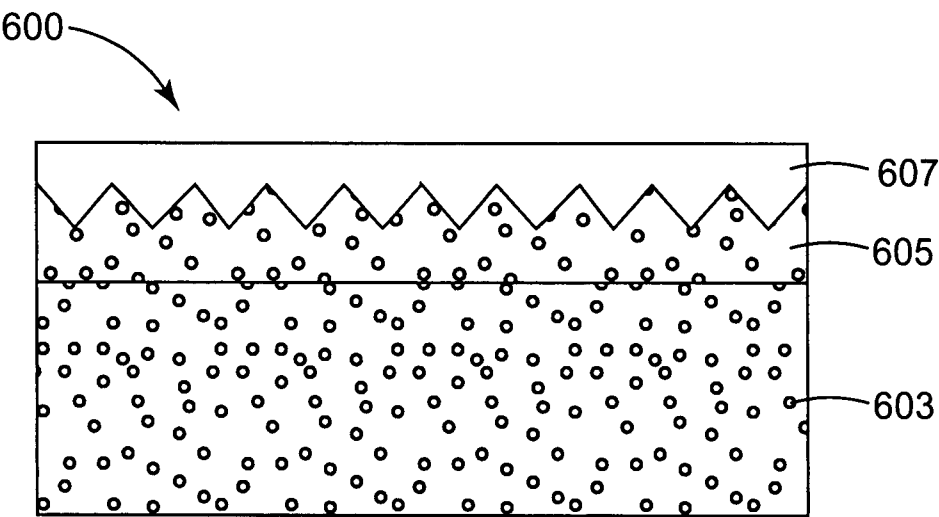


圖6

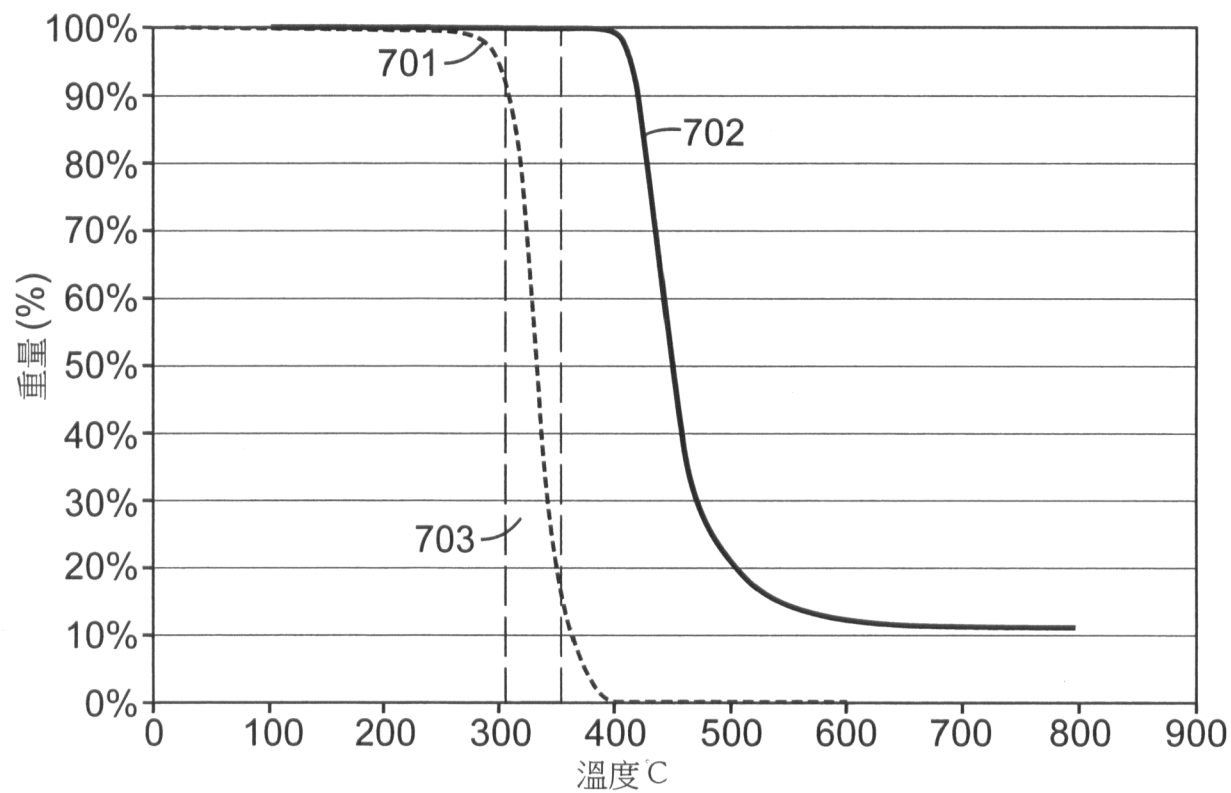


圖7

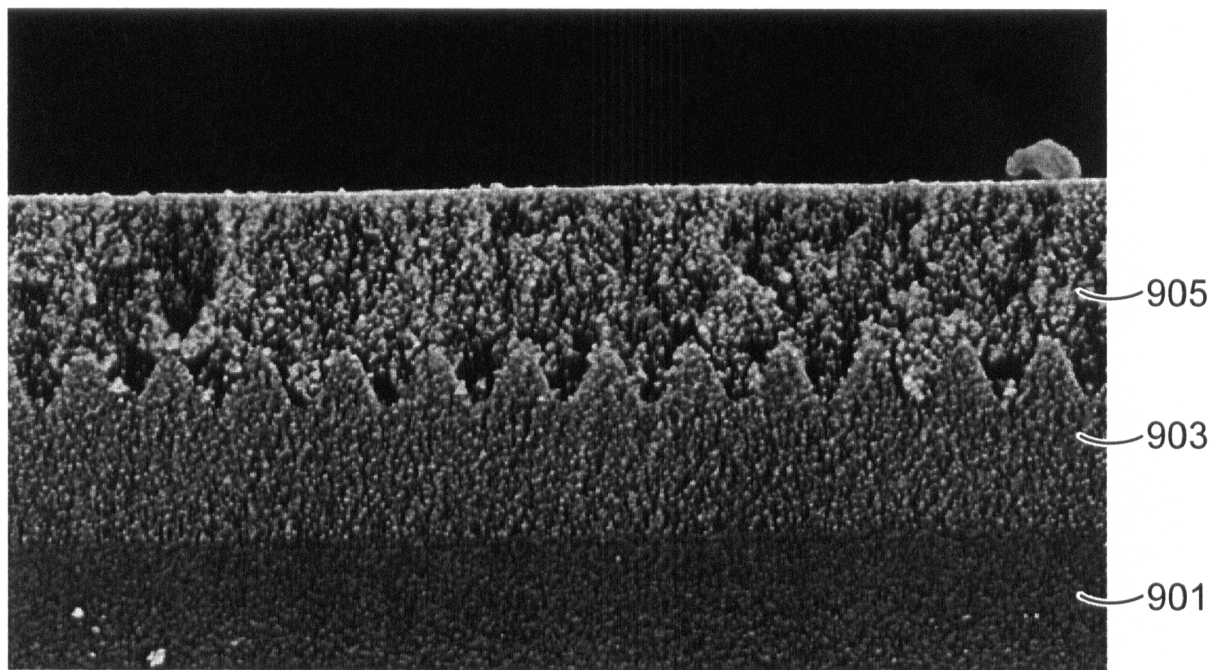


圖9

2.00 μm

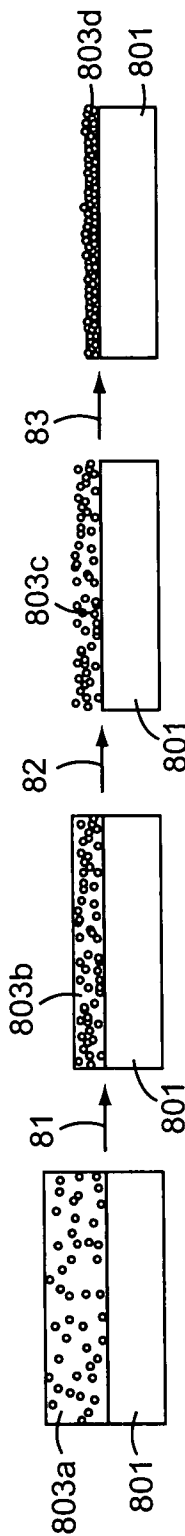


圖 8A

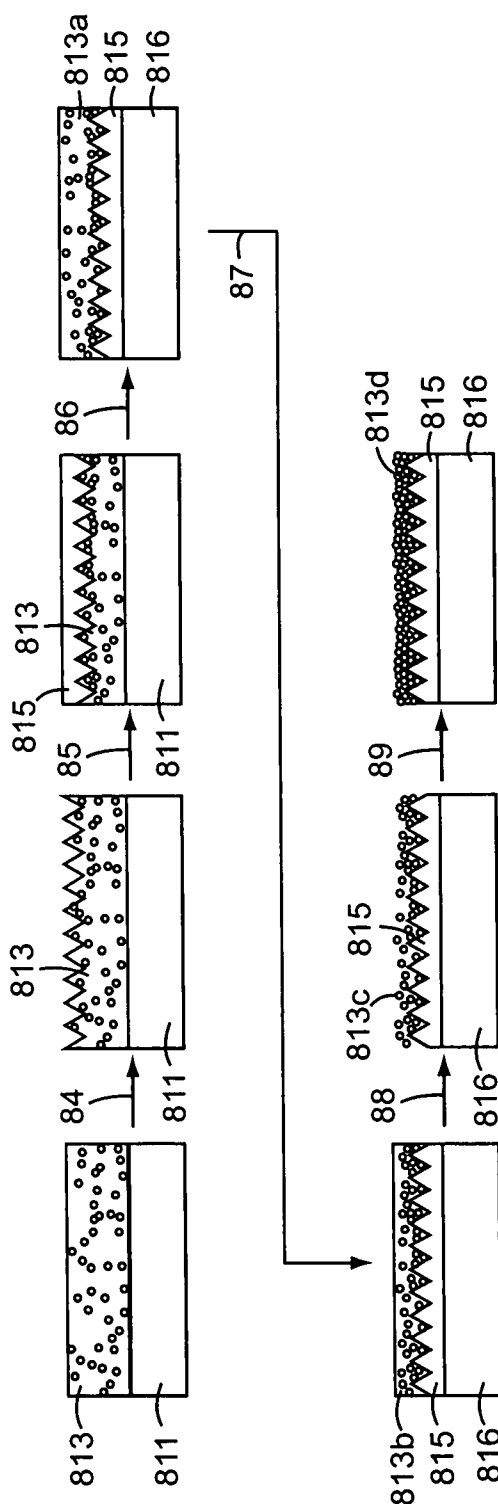


圖 8B

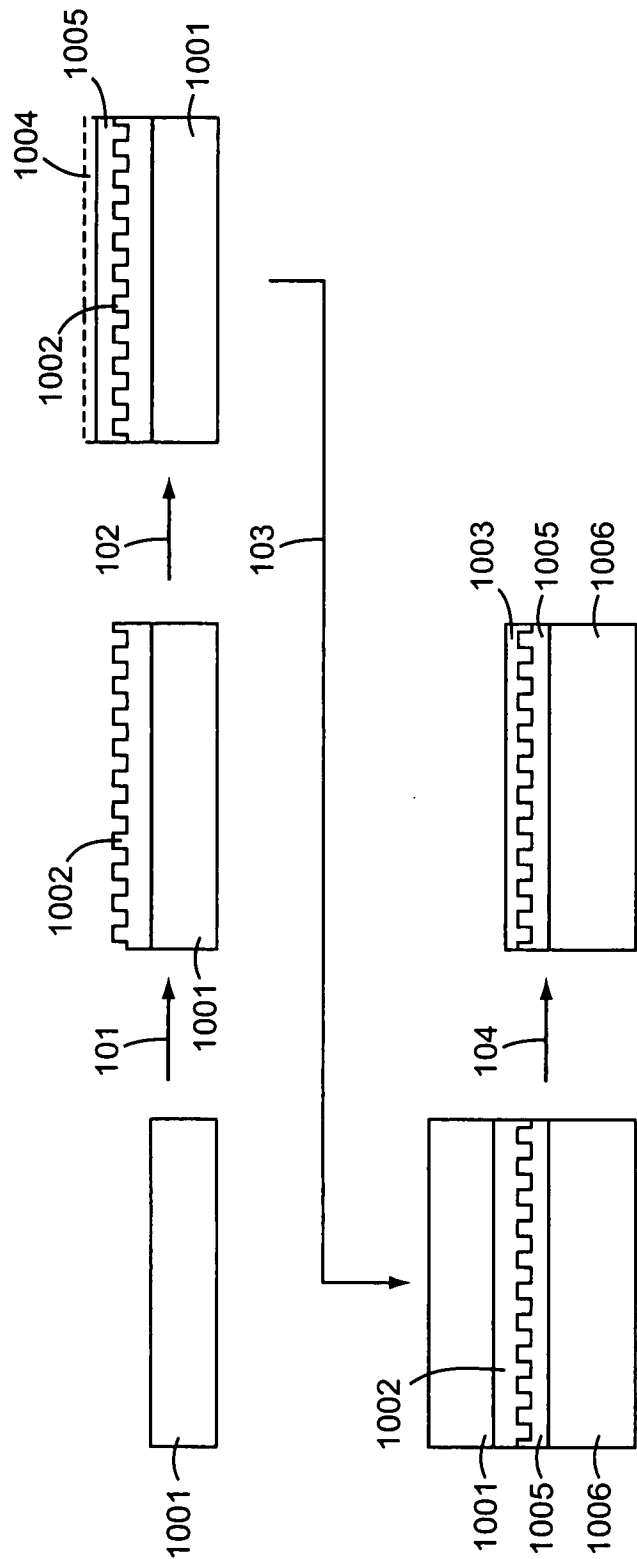


圖10