



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0123251
(43) 공개일자 2015년11월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B44C 1/17 (2006.01) B44C 3/02 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B44C 1/17 (2013.01)
B44C 3/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7024311
(22) 출원일자(국제) 2014년02월17일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년09월07일
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/016668
(87) 국제공개번호 WO 2014/133799
국제공개일자 2014년09월04일
(30) 우선권주장
13/778,276 2013년02월27일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
프리 마이클 벤튼
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 3327 쓰리엠 센터
윌크 마틴 비
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 3327 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 조윤성, 김영

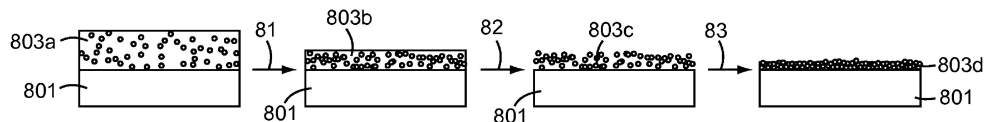
전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 포매된 나노구조체의 형성을 위한 적층 전사 필름

(57) 요약

포매된 나노구조체를 포함하는 전사 필름, 그것으로 제조된 용품, 및 전사 필름의 제조 및 사용 방법이 개시된다. 용품은, 제1 표면 및 제1 표면의 반대쪽의 구조화 표면을 갖는 제2 표면을 갖는 희생 템플릿 층 및 희생 템플릿 층의 제2 표면에 적용된 열적으로 안정한 백필 층을 포함한다. 열적으로 안정한 백필 층은 희생 템플릿 층의 구조화 표면에 정합되는 구조화 표면을 가지며 희생 템플릿 층은 무기 나노재료 및 희생 재료를 포함한다. 희생 템플릿 층 내의 희생 재료는 열적으로 안정한 백필 층의 구조화 표면 상에 무기 나노재료의 고밀화 층을 남기면서 깨끗하게 소성될 수 있다.

대표도 - 도8a



(52) CPC특허분류

B82B 1/00 (2013.01)

(72) 발명자

보겔-마틴 마가렛 엠

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 3327 쓰리엠 센터

슈왈츠 에반 엘

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 3327 쓰리엠 센터

마주렉 미에치슬로 에이치

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 3327 쓰리엠 센터

캠라스 로버트 에프

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 3327 쓰리엠 센터

콜리어 테리 오

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 3327 쓰리엠 센터

벤슨 올레스터 주니어

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 3327 쓰리엠 센터

명세서

청구범위

청구항 1

제1 표면 및 제1 표면의 반대쪽의 구조화 표면(structured surface)을 갖는 제2 표면을 갖는 희생 템플릿 층(sacrificial template layer); 및

희생 템플릿 층의 제2 표면에 적용된 열적으로 안정한 백필 층(backfill layer)을 포함하며,

여기서 열적으로 안정한 백필 층은 희생 템플릿 층의 구조화 표면에 정합되는 구조화 표면을 가지며,

여기서 희생 템플릿 층은 무기 나노재료 및 희생 재료를 포함하는 전사 필름(transfer film).

청구항 2

제1항에 있어서, 희생 템플릿 층 내의 희생 재료가 열적으로 안정한 백필 층의 구조화 표면 상에 무기 나노재료의 고밀화 층(densified layer)을 남기면서 깨끗하게 소성될 수 있는 전사 필름.

청구항 3

제1항에 있어서, 희생 템플릿 층이 아크릴 중합체를 포함하는 전사 필름.

청구항 4

제3항에 있어서, 아크릴 중합체가 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는 단량체의 반응 산물을 포함하는 전사 필름.

청구항 5

제1항에 있어서, 무기 나노재료가 티타네이트, 지르코네이트, 또는 실리케이트를 포함하는 전사 필름.

청구항 6

제1항에 있어서, 무기 나노재료가 희생 템플릿 층과 상용성하도록 작용화되는 전사 필름.

청구항 7

이형가능 표면을 갖는 지지 기재;

지지 기재의 이형가능 표면에 적용된 제1 표면 및 제1 표면의 반대쪽의 제2 표면을 갖는 희생 템플릿 층(여기서 제2 표면은 구조화 표면을 포함함); 및

희생 템플릿 층의 제2 표면 상에 배치된 열적으로 안정한 백필 층을 포함하며,

여기서 열적으로 안정한 백필 층은 템플릿 층의 구조화 표면에 정합되는 구조화 표면을 가지며,

여기서 희생 템플릿 층은 무기 나노재료 및 희생 재료를 포함하는 전사 필름.

청구항 8

제7항에 있어서, 희생 템플릿 층 내의 희생 재료가 열적으로 안정한 백필 층의 구조화 표면 상에 무기 나노재료의 고밀화 층을 남기면서 깨끗하게 소성될 수 있는 전사 필름.

청구항 9

제7항에 있어서, 희생 템플릿 층이 아크릴 중합체를 포함하는 전사 필름.

청구항 10

제9항에 있어서, 아크릴 중합체가 알킬 메타크릴레이트를 포함하는 단량체의 반응 산물을 포함하는 전사 필름.

청구항 11

제7항에 있어서, 무기 나노재료가 티타네이트, 지르코네이트, 또는 실리케이트를 포함하는 전사 필름.

청구항 12

희생 지지 기재;

희생 지지 기재에 적용된 제1 표면 및 제1 표면의 반대쪽의 제2 표면을 갖는 희생 템플릿 층(여기서 제2 표면은 구조화 표면을 포함함); 및

희생 템플릿 층의 제2 표면 상에 배치된 열적으로 안정한 백필 층을 포함하며,

여기서 열적으로 안정한 백필 층은 템플릿 층의 구조화 표면에 정합되는 구조화 표면을 가지며,

여기서 희생 템플릿 층은 무기 나노재료 및 희생 재료를 포함하는 전사 필름.

청구항 13

제12항에 있어서, 희생 템플릿 층 내의 희생 재료 및 희생 지지 층이 열적으로 안정한 백필 층의 구조화 표면 상에 무기 나노재료의 고밀화 층을 남기면서 깨끗하게 소성될 수 있는 전사 필름.

청구항 14

제12항에 있어서, 희생 지지 층, 희생 템플릿 층, 또는 양자 모두가 아크릴 중합체를 포함하는 전사 필름.

청구항 15

제14항에 있어서, 아크릴 중합체가 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는 단량체의 반응 산물을 포함하는 전사 필름.

청구항 16

제12항에 있어서, 무기 나노재료가 티타네이트, 지르코네이트, 또는 실리케이트를 포함하는 전사 필름.

청구항 17

희생 지지 기재;

희생 지지 기재에 적용된 제1 표면 및 제1 표면의 반대쪽의 제2 표면을 갖는 희생 템플릿 층(여기서 제2 표면은 구조화 표면을 포함함); 및

희생 템플릿 층의 제2 표면 상에 배치된 열적으로 안정한 백필 층을 포함하며,

여기서 열적으로 안정한 백필 층은 템플릿 층의 구조화 표면에 정합되는 구조화 표면을 가지며,

여기서 희생 지지 기재는 무기 나노재료 및 희생 재료를 포함하는 전사 필름.

청구항 18

제17항에 있어서, 희생 지지 층의 희생 재료 및 희생 템플릿 층이 열적으로 안정한 백필 층의 구조화 표면 상에 무기 나노재료의 고밀화 층을 남기면서 깨끗하게 소성될 수 있는 전사 필름.

청구항 19

제17항에 있어서, 희생 지지 층, 희생 템플릿 층, 또는 양자 모두가 아크릴 중합체를 포함하는 전사 필름.

청구항 20

제19항에 있어서, 아크릴 중합체가 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는 단량체의 반응 산물을 포함하는 전사 필름.

청구항 21

제17항에 있어서, 무기 나노재료가 티타네이트, 지르코네이트, 또는 실리케이트를 포함하는 전사 필름.

청구항 22

희생 지지 기재;

희생 지지 기재에 적용된 제1 표면 및 제1 표면의 반대쪽의 제2 표면을 갖는 희생 템플릿 층(여기서 제2 표면은 구조화 표면을 포함함); 및

희생 템플릿 층의 제2 표면 상에 배치된 열적으로 안정한 백필 층을 포함하며,

여기서 열적으로 안정한 백필 층은 템플릿 층의 구조화 표면에 정합되는 구조화 표면을 가지며,

여기서 희생 지지 기재 및 희생 템플릿 층은 무기 나노재료 및 희생 재료를 포함하는 전사 필름.

청구항 23

제22항에 있어서, 희생 지지 층 내의 희생 재료 및 희생 템플릿 층 내의 희생 재료가 열적으로 안정한 백필 층의 구조화 표면 상에 무기 나노재료의 고밀화 층을 남기면서 깨끗하게 소성될 수 있는 전사 필름.

청구항 24

제22항에 있어서, 희생 지지 층, 희생 템플릿 층, 또는 양자 모두가 아크릴 중합체를 포함하는 전사 필름.

청구항 25

제24항에 있어서, 아크릴 중합체가 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는 단량체의 반응 산물을 포함하는 전사 필름.

청구항 26

제22항에 있어서, 무기 나노재료가 티타네이트, 지르코네이트, 또는 실리케이트를 포함하는 전사 필름.

청구항 27

수용체 기재;

열적으로 안정한 백필 층의 제1 표면이 수용체 기재와 접촉되도록 수용체 기재 상에 배치된 제1 표면 및 제2 구조화 표면을 갖는 열적으로 안정한 백필 층; 및

열적으로 안정한 백필 층의 제2 구조화 표면 상에 배치된 무기 나노재료의 고밀화 층을 포함하는 용품.

청구항 28

수용체 기재를 제공하는 단계;

전사 필름을 수용체 기재에 적층하는 단계(여기서 전사 필름은 희생 지지 층 또는 희생 템플릿 층 중 하나 이상을 포함하고, 여기서 희생 지지 층 또는 희생 템플릿 층 중 하나 이상은 구조화 표면을 가지며, 여기서 희생 지지 층 또는 희생 템플릿 층 중 하나 이상은 무기 나노재료 및 희생 재료를 포함함); 및

희생 지지 층 또는 희생 템플릿 층 중 하나 이상을 고밀화하는 단계를 포함하는, 전사 필름의 사용 방법.

발명의 설명

배경 기술

[0001]

유리 기재 상의 나노구조체(nanostructure) 및 미세구조체(microstructure)는 디스플레이, 조명, 건축, 및 광기전 소자에서의 다양한 응용에 사용된다. 디스플레이 소자에서, 구조체는 광 추출 또는 광 분포(distribution)를 위해 사용될 수 있다. 조명 소자에서, 구조체는 광 추출, 광 분포, 및 장식 효과를 위해 사용될 수 있다. 광기전 소자에서, 구조체는 태양광 집광 및 반사방지를 위해 사용될 수 있다. 대형 유리 기재 상에 나노구조체 및 미세구조체를 패턴화하거나 다른 방법으로 형성하는 것은 어려울 수 있으며 비용 효과적이지 않을 수 있다.

발명의 내용

- [0002] 따라서, 연속 담체 필름 상에 비용 효과적인 방식으로 나노구조체 및 미세구조체를 제작한 후에 그 필름을 사용하여 구조체를 유리 기재 또는 다른 영구 수용체(receptor) 기재 상에 전사하거나 다른 방법으로 부여하기 위한 요구가 존재한다. 추가로, 취급 및 또한 환경에 대한 노출로부터 보호되고, 따라서 높은 내구성을 갖는 포매된 나노구조체를 가진 전사 필름(transfer film)의 제작을 위한 요구가 존재한다. 추가로, 예를 들어, 대형 디지털 디스플레이 및 건축용 유리의 요구를 충족시키기 위해 넓은 영역에 걸쳐 나노구조체 및 미세구조체를 제작하기 위한 요구가 존재한다.
- [0003] 일 태양에는, 제1 표면 및 제1 표면의 반대쪽의 구조화 표면(structured surface)을 갖는 제2 표면을 갖는 희생 템플릿 층(sacrificial template layer) 및 희생 템플릿 층의 제2 표면에 적용된 열적으로 안정한 백필 층(backfill layer)을 포함하는 전사 필름이 개시된다. 열적으로 안정한 백필 층은 희생 템플릿 층의 구조화 표면에 정합되는 구조화 표면을 가지며 희생 템플릿 층은 무기 나노재료 및 희생 재료를 포함한다. 희생 템플릿 층의 희생 재료는 열적으로 안정한 백필 층의 구조화 표면 상에 무기 나노재료의 고밀화 층(densified layer)을 남기면서 깨끗하게 소성될 수 있다.
- [0004] 다른 태양에는, 이형가능 표면을 갖는 지지 기재, 지지 기재의 이형가능 표면에 적용된 제1 표면 및 제1 표면의 반대쪽의 제2 표면을 갖는 희생 템플릿 층을 포함하는 전사 필름이 개시된다. 제2 표면은 구조화 표면을 포함한다. 개시된 전사 필름은 또한, 희생 템플릿 층의 제2 표면 상에 배치된 열적으로 안정한 백필 층을 포함한다. 열적으로 안정한 백필 층은 템플릿 층의 구조화 표면에 정합되는 구조화 표면을 가지며 템플릿 층은 무기 나노재료 및 희생 재료를 포함한다. 지지 기재의 제거 후에, 희생 템플릿 층의 희생 재료는 열적으로 안정한 백필 층의 구조화 표면 상에 무기 나노재료의 고밀화 층을 남기면서 깨끗하게 소성될 수 있다.
- [0005] 다른 태양에는, 희생 지지 기재, 및 희생 지지 기재에 적용된 제1 표면 및 제1 표면의 반대쪽의 제2 표면을 갖는 희생 템플릿 층을 포함하는 전사 필름이 개시된다. 제2 표면은 구조화 표면을 포함한다. 개시된 전사 필름은 또한, 희생 템플릿 층의 제2 표면 상에 배치된 열적으로 안정한 백필 층을 포함한다. 열적으로 안정한 백필 층은 희생 템플릿 층의 구조화 표면과 부합하는 구조화 표면을 가지며 희생 템플릿 층은 무기 나노재료 및 희생 재료를 포함한다. 희생 템플릿 층의 희생 재료 및 희생 지지 층은 열적으로 안정한 백필 층의 구조화 표면 상에 무기 나노재료의 고밀화 층을 남기면서 깨끗하게 소성될 수 있다.
- [0006] 또 다른 태양에는, 희생 지지 기재, 및 희생 지지 기재에 적용된 제1 표면 및 제1 표면의 반대쪽의 제2 표면을 갖는 희생 템플릿 층을 포함하는 전사 필름이 개시된다. 제2 표면은 구조화 표면을 포함한다. 개시된 전사 필름은 또한, 희생 템플릿 층의 제2 표면 상에 배치된 열적으로 안정한 백필 층을 포함한다. 열적으로 안정한 백필 층은 희생 템플릿 층의 구조화 표면에 정합되는 구조화 표면을 가지며 희생 지지 기재는 무기 나노재료 및 희생 재료를 포함한다. 희생 지지 층 내의 희생 재료 및 희생 템플릿 층은 열적으로 안정한 백필 층의 구조화 표면 상에 무기 나노재료의 고밀화 층을 남기면서 깨끗하게 소성될 수 있다.
- [0007] 다른 태양에는, 희생 지지 기재, 및 희생 지지 기재에 적용된 제1 표면 및 제1 표면의 반대쪽의 제2 표면을 갖는 희생 템플릿 층을 포함하는 전사 필름이 개시된다. 제2 표면은 구조화 표면을 포함한다. 개시된 전사 필름은 또한, 희생 템플릿 층의 제2 표면 상에 배치된 열적으로 안정한 백필 층을 포함한다. 열적으로 안정한 백필 층은 희생 템플릿 층의 구조화 표면에 정합되는 구조화 표면을 가지며 희생 지지 기재 및 희생 템플릿 층은 무기 나노재료 및 희생 재료를 포함한다. 희생 지지 층 내의 희생 재료 및 희생 템플릿 층 내의 희생 재료는 열적으로 안정한 백필 층의 구조화 표면 상에 무기 나노재료의 고밀화 층을 남기면서 깨끗하게 소성될 수 있다.
- [0008] 또 다른 태양에는, 수용체 기재, 수용체 기재 상에 배치된 제1 표면 및 제2 구조화 표면을 갖는 열적으로 안정한 백필 층(열적으로 안정한 백필 층의 제1 표면이 수용체 기재와 접촉되도록 함), 및 열적으로 안정한 백필 층의 제2 구조화 표면 상에 배치된 무기 나노재료의 고밀화 층을 포함하는 층을 포함하는 용품이 개시된다.
- [0009] 다른 태양에는, 수용체 기재를 제공하는 단계, 수용체 기재에 전사 필름을 적층하는 단계를 포함하는, 전사 필름의 사용 방법이 개시된다. 전사 필름은 희생 지지 층 또는 희생 템플릿 층 중 하나 이상을 포함하고, 희생 지지 층 또는 희생 템플릿 층 중 하나 이상은 구조화 표면을 가지며, 희생 지지 층 또는 희생 템플릿 층 중 하나 이상은 무기 나노재료 및 희생 재료를 포함한다. 본 방법은 희생 지지 층 또는 희생 템플릿 층 중 하나 이상을 열분해하거나 연소시켜 나노재료의 고밀화 층을 생성시키는 단계를 추가로 포함한다.
- [0010] 본 개시에서,

- [0011] "백필 재료" 또는 "백필 층"은, 불규칙 또는 구조화 표면을 충전하여 추가의 층상 요소를 구축하기 위한 기부로 사용할 수 있는 새로운 표면을 생성시키며 열적으로 안정한 재료의 층을 지칭한다.
- [0012] "소성"은, 열적으로 안정한 재료(백필, 무기 나노재료, 수용체 기재)를 실질적으로 온전하게 남기면서 층 내에 존재하는 희생 재료를 열분해 또는 연소에 의해 실질적으로 제거하는 공정을 지칭한다.
- [0013] "소성 온도"는, 열적으로 안정한 재료(백필, 무기 나노재료, 수용체 기재)를 실질적으로 온전하게 남기면서 층 내의 희생 재료를 열분해 또는 연소에 의해 실질적으로 제거하는 공정 중에 도달하는 최대 온도를 지칭한다.
- [0014] "연소시키다" 또는 "연소"는, 유기 재료가 산화제와 화학 반응을 하도록, 유기 재료를 포함하는 층을 산화 분위기 중에 가열하는 공정을 지칭한다.
- [0015] "나노재료의 고밀화 층"은, 중합체 또는 다른 유기 구성성분 및 무기 나노재료를 함유하는 층의 열분해 또는 연소로부터 생성되는, 나노재료의 부피 분율이 증가된 층을 지칭한다. 고밀화 층은 나노재료, 부분적으로 융합된 나노재료, 화학적으로 소결된 나노재료, 소결 공정으로부터 생성되는 융합된 유리-유사 재료, 또는 프리트를 포함할 수 있다. 그것은 소결제 또는 결합제로서 작용하는 잔류 비-미립자 유기 또는 무기 재료를 추가로 포함할 수 있다.
- [0016] "나노구조체"는, 그들의 최장 치수가 약 1 nm 내지 약 1000 μm 의 범위인 특징부를 지칭하며, 미세구조체를 포함한다.
- [0017] "열분해하다" 또는 "열분해"는, 균일 또는 불균일 결합 분해, 결합 재배열, 또는 유기 분자를 해체하여 저분자량 휘발성 유기 산물을 생성시키는 작용을 하는 다른 공정에 의해 용품 내의 유기 재료가 분해되도록, 무기 나노재료를 포함하는 층을 불활성 분위기 중에 가열하는 공정을 지칭한다.
- [0018] "구조화 표면"은, 표면을 가로질러 규칙적인 패턴이거나 무작위일 수 있는 나노구조체를 포함하는 표면을 지칭한다.
- [0019] "열적으로 안정한"은, 희생 재료의 제거 중에 실질적으로 온전하게 잔류하는 재료를 지칭한다.
- [0020] 상기 내용은 본 발명의 각각의 개시된 실시 형태 또는 모든 구현예를 설명하고자 하는 것은 아니다. 이하의 도면 및 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용은 예시적인 실시 형태들을 보다 구체적으로 예시한다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 본 명세서 전반에 걸쳐, 유사한 도면 부호들이 유사한 요소들을 지시하는 첨부 도면들을 참조한다.
- 도 1a는 구조화 백필 층 상의 나노재료의 정합성 얇은 고밀화 층의 개략도이다.
- 도 1b는 나노재료를 함유하는 코팅에 의한 백필 층의 부분적 평탄화의 개략도이다.
- 도 1c는 나노재료를 함유하는 코팅에 의한 백필 층의 완전 평탄화의 개략도이다.
- 도 2 내지 6은 포매된 나노구조체를 갖는 개시된 전사 필름의 실시 형태의 개략도이다.
- 도 7은 2가지 중합체의 열 중량 분석의 차트이다 - 하나는 아다만탄 부분을 포함하고, 다른 하나는 폴리(메틸 메타크릴레이트)를 포함함.
- 도 8a는 증가하는 시간 및/또는 온도에 따른 나노입자-함유 희생 기재 층의 고밀화를 나타내는 개략도이다.
- 도 8b는 포매된 나노구조체 용품을 제조하기 위한 나노입자-함유 희생 템플릿 층의 고밀화의 사용을 나타내는 개략도이다.
- 도 9는 개시된 전사 필름의 실시 형태의 현미경 사진이다.
- 도 10은 실시예 5에 사용된 공정의 개략도이다.
- 도면들은 반드시 축척대로 된 것은 아니다. 도면에 사용된 유사한 도면 부호들은 유사한 구성요소들을 지칭한다. 그러나, 주어진 도면에서 구성요소를 지칭하기 위한 도면 부호의 사용은 다른 도면에서 동일한 도면 부호로 표시된 그 구성요소를 제한하려는 것이 아님을 이해할 것이다.
- 하기의 설명에서, 본 발명의 설명의 일부를 이루며 몇몇 구체적인 실시 형태가 예로서 도시되어 있는 일련의 첨부 도면을 참조한다. 본 발명의 범주 또는 사상으로부터 벗어남이 없이 다른 실시 형태가 고려되고 이루어질

수 있음을 이해하여야 한다. 따라서, 하기의 상세한 설명은 제한적인 의미로 취해져서는 안 된다.

달리 지시되지 않는 한, 명세서 및 특허청구범위에 사용되는 특징부 크기, 양 및 물리적 특성을 표현하는 모든 수치는 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 지시되지 않는한, 기술된 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 기재된 수치 파라미터는 당업자가 본 명세서에 개시된 교시 내용을 이용하여 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 변할 수 있는 근사치이다. 종점(end point)에 의한 수치 범위의 사용은 그 범위 내의 모든 수 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함함) 및 그 범위 내의 임의의 범위를 포함한다.

적층 공정을 사용하여 포매된 나노구조체를 포함하는 구조화 표면의 제작을 가능하게 하는 방법 및 구조화 적층 전사 필름이 개시된다. 개시된 전사 필름을 수용체 기재에 적층하는 단계로부터 생성되는 용품 또한 개시된다. 본 방법은 구조화 템플릿 층을 형성하기 위한 필름, 층, 또는 코팅의 복제를 포함한다. 미세복제 기술 분야의 당업자에게 공지된 임의의 미세복제 기술을 사용하여 마스터에 대해 복제를 수행할 수 있다. 이들 기술은, 예를 들어, 엠보싱, 예비중합체 수지의 주조 및 경화(열 개시 또는 광화학 개시를 사용함), 또는 고온 용융 압출을 포함할 수 있다. 전형적으로 미세복제는 광경화성 예비중합체 용액을 템플릿에 대해 주조한 후에 예비중합체 용액을 광중합하는 단계를 포함한다. 본 개시에서 "나노구조체"는, 1 μm 미만, 750 nm 미만, 500 nm 미만, 250 nm 미만, 100 nm 미만, 50 nm 미만, 10 nm 미만, 또는 심지어 5 nm 미만 내지 약 1 nm인 특징부를 갖는 구조체를 지칭하며, 1000 μm 미만, 100 μm 미만, 50 μm 미만, 또는 심지어 5 μm 미만인 특징부를 갖는 구조체를 지칭하는 "미세구조체" 또한 포함한다. 계층형(Hierarchical)은, 나노구조체와 함께 미세구조체를 포함하는 하나 초과의 크기 규모를 가진 구조체(예를 들어, 나노규모 나방눈 반사방지 특징부를 가진 미세렌즈)를 지칭한다. 용어 "나노구조체" 및 "미세구조체"는 호환적으로 사용할 수 있다. 적층 전사 필름은, 예를 들어, 2012년 7월 20일자로 출원된, 제목이 "구조화 적층 전사 필름 및 방법(STRUCTURED LAMINATION TRANSFER FILMS AND METHODS)"인, 출원인의 계류중인 미공개 출원, 미국 특허 공개 제US2014/0021492호; 양자 모두 2012년 12월 21일자로 출원된, 제목이 "패턴화된 구조화 전사 필름(PATTERNED STRUCTURED TRANSFER FILM)"인 제U.S.S.N. 13/723,716호, 및 제목이 "나노구조화 전사 테이프 및 그로부터 제조된 용품의 사용 방법(METHODS OF USING NANOSTRUCTURED TRANSFER TAPE AND ARTICLES MADE THEREFROM)"인 제U.S.S.N.13/723,675호에 개시되어 있다.

개시된 패턴화된 구조화 전사 필름은, 예를 들어, 무기 나노재료와 같은 무기 재료를 포함할 수 있다. 무기 나노재료는 나노재료의 고밀화 층을 남기면서 깨끗하게 소성될 수 있는 희생 층 내에 존재할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 나노재료의 고밀화 층은 유리-유사 재료 내로 완전히 또는 부분적으로 융합될 수 있다. 나노재료의 고밀화 층은 상당한 공극 부피를 가질 수 있다. 나노재료의 고밀화 층은 투명할 수 있으며 개시된 전사 필름의 주위의 층에 비교하여 높은 굴절률을 가질 수 있다. 무기 나노입자는 하나 이상의 포매된 층 내에 존재할 수 있으며, 각각의 층은 층 내에 존재하는 나노입자의 유형 및 농도에 의해 영향을 받는 상이한 굴절률을 갖는다.

도 1a 내지 1c는 구조화 백필 재료 상의 무기 나노재료의 고밀화 층의 개략도이다. 도 1a에서, 나노재료의 고밀화 층은 구조화 백필 층에 정합되며 전도성일 수 있는 연속적인 층을 형성한다. 이러한 배열을 가진 구조화 백필 층의 평탄화는 본질적으로 없다. 일부 실시 형태에서, 구조화 백필 층에 정합되는 고밀화 층의 구성은 불연속적이거나 비전도성일 수 있다. 또는, 대안적으로, 존재하는 무기 나노재료의 양은 구조화 표면의 골(valley)을 충전하기에 충분하지만 마루(peak)는 충전하지 않음으로써, 구조체의 골 내에 무기 나노재료의 불연속적인 포켓을 남길 수 있다. 도 1b는 구조화 백필 층을 부분적으로 평탄화하는 무기 나노재료의 고밀화 층의 구성을 나타내고, 도 1c는 구조화 백필 층을 완전히 평탄화하는 무기 나노재료의 고밀화 층의 구성을 나타낸다.

포매된 나노재료의 고밀화 층을 포함하는 작제물은 유리, 규소, 반도체 웨이퍼와 같은 기재, 또는 다른 기재에 전사되어, 나노재료의 고밀화 층을 포함하고 굴절률 r_1 을 갖는 나노구조체의 하위 층, 및 굴절률 r_2 를 가질 수 있는 나노구조체의 상위 층을 가질 수 있는 적층된 필름 작제물을 형성할 수 있다. 개시된 전사 필름을 사용하여 생성시킬 수 있는 다수의 작제물이 다른 공정에 의해서는 제조하기 어렵다. 개시된 작제물을 사용하여, 예를 들어, 활성-매트릭스 유기 발광 다이오드(AMOLED: active-matrix organic light emitting diode), 유기 발광 다이오드 조명 요소, 액정 디스플레이, 무기 발광 다이오드(LED), LED 조명 요소, 전하 결합 소자(CCD: charge coupled device)와 같은 영상 센서, 또는 전구(예를 들어, 할로겐)와 같은 조명 요소와 같은 전자 소자의 일부로서 광학 요소를 형성할 수 있다.

희생 층 내에 존재하는 무기 재료는 그 층 내에 존재하는 결합제를 가질 수 있다. 결합제의 작용은 소성 중 또는 소성 후에 무기 물질 또는 무기 나노재료의 고밀화 층이 생성되도록, 무기 재료를(특히 그들이 나노입자인 경우) 매트릭스 내에 고정시키는 것이다. 일부 실시 형태에서는, 무기 나노재료가 실질적으로 없는 개시된 전

사 테이프 및 용품에 결합제를 사용할 수 있다. 무기 매트릭스-형성 결합제의 예는 알킬 티타네이트, 알킬 지르코네이트, 및 알킬 실리케이트와 같은 금속 알콕사이드를 포함할 수 있다. 다른 무기 결합제 전구체는 폴리실록산 수지, 폴리실라잔, 폴리이미드, 다리 또는 사다리-유형의 실세스퀴옥산, 실리콘, 및 실리콘 하이브리드 재료를 포함할 수 있다.

도 2 내지 6은 포매된 나노구조체를 갖는 개시된 전사 필름의 실시 형태의 개략도이다. 도 2는 구조화 표면을 가지며 무기 나노재료 및 희생 재료를 포함하는 희생 템플릿 층(205), 및 희생 템플릿 층(205)의 구조화 표면에 배치되고 그와 접촉되는 열적으로 안정한 백필 층(207)을 포함하는 구현된 전사 필름(200)의 도면이다.

도 3에 나타난 구현된 전사 필름(300)은 이형가능 표면(302)을 갖는 지지 기재(301)를 포함한다. 희생 템플릿 층(305)은 지지 기재(301)의 이형가능 표면(302) 상에 배치되며 무기 나노재료 및 희생 재료를 포함한다. 열적으로 안정한 백필 층(307)은 희생 템플릿 층(305)의 구조화 표면에 배치되고 그와 접촉된다.

다른 구현된 전사 필름을 도 4에 나타낸다. 전사 필름(400)은 희생 지지 기재(402)를 포함한다. 희생 템플릿 층(405)은 희생 지지 기재(402) 상에 배치되며 무기 나노재료 및 희생 재료를 포함한다. 열적으로 안정한 백필 층(407)은 희생 템플릿 층(405)의 구조화 표면에 배치되고 그와 접촉된다.

도 5는 구현된 전사 필름(500)을 나타낸다. 전사 필름(500)은 무기 나노재료(503) 및 희생 재료를 포함하는 희생 지지 기재를 갖는다. 희생 지지 기재(503)는, 그 위에 배치된 희생 지지 기재(503)에 적용된 제1 표면 및 제1 표면의 반대쪽의 구조화 표면을 포함하는 제2 표면을 갖는 희생 템플릿 층(504)을 갖는다. 희생 템플릿 층(504)의 제2 구조화 표면은 열적으로 안정한 백필 층(507)에 의해 평탄화된다.

개시된 전사 필름의 다른 실시 형태를 도 6의 개략도에 나타낸다. 전사 필름(600)은 무기 나노재료 및 희생 재료를 포함하는 희생 지지 기재(603)를 포함한다. 희생 지지 기재(603)는 그 위에, 희생 지지 기재(603)에 적용된 제1 표면 및 제1 표면의 반대쪽의 구조화 표면을 포함하는 제2 표면을 갖는, 무기 나노재료 및 희생 재료 또한 함유하는 희생 템플릿 층(605)을 갖는다. 희생 템플릿 층(605)의 제2 구조화 표면은 열적으로 안정한 백필 층(607)에 의해 평탄화된다.

도 2 내지 6에 나타난 전사 필름을 사용하여 활성 매트릭스 OLED(AMOLED) 후면판, 어레이 기재 상의 AMOLED 컬러 필터, 또는 OLED 고체 조명(solid state lighting) 요소 기재와 같은 수용체 기재 상에 포매된 나노구조체를 전사할 수 있다. 이들 나노구조체는 OLED 소자로부터의 광 추출을 향상시키거나, 광 분포 패턴을 변경하거나, 소자의 각도 색상 균일성(angular color uniformity)을 개선하거나, 이들의 일부 조합을 할 수 있다.

재료

지지 기재

지지 기재 또는 담체 기재는 다른 층에 대한 기계적 지지를 제공하는 가요성 필름으로서 구현될 수 있다. 담체 필름의 일례는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)이다. 다양한 열경화성 또는 열가소성 중합체로 이루어진 다양한 중합체성 필름 기재가 지지 기재로 사용하기에 적합하다. 담체는 단일 층 또는 다중-층 필름일 수 있다. 담체 층 필름으로 채용될 수 있는 중합체의 예시적인 예는 (1) 플루오르화 중합체, 예를 들어 폴리(클로로트라이플루오로에틸렌), 폴리(테트라플루오로에틸렌-코헥사플루오로프로필렌), 폴리(테트라플루오로에틸렌-코-퍼플루오로(알킬)비닐에테르), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코헥사플루오로프로필렌); (2) 이오노머성 에틸렌 공중합체인, 델라웨어주 윌밍턴 소재의 E. I. 듀폰 네무르(E. I. duPont Nemours)로부터 입수가능한 설린(SURLYN)-8920 브랜드(Brand) 및 설린-9910 브랜드와 같은 나트륨 또는 아연 이온을 가진 폴리(에틸렌-코-메타크릴산); (3) 저밀도 폴리에틸렌과 같은 저밀도 폴리에틸렌류; 선형 저밀도 폴리에틸렌, 및 초저밀도 폴리에틸렌; 가소화된 폴리(비닐클로라이드)와 같은 가소화된 비닐 할라이드 중합체; (4) 산 작용성 중합체, 예를 들어 폴리(에틸렌-코-아크릴산) "EAA", 폴리(에틸렌-코-메타크릴산) "EMA", 폴리(에틸렌-코-말레산), 및 폴리(에틸렌-코-푸마르산)을 포함하는 폴리에틸렌 공중합체; 아크릴 작용성 중합체, 예를 들어 폴리(에틸렌-코-알킬아크릴레이트) (여기서 알킬 기는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 등, 또는 CH₃ (CH₂)_n (여기서 n은 0 내지 12임)임), 및 폴리(에틸렌-코-비닐아세테이트) "EVA"; 및 (5) (예를 들어) 지방족 폴리우레탄을 포함한다. 담체 층은 전형적으로, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 50 wt% 이상의 알킬렌(에틸렌 및 프로필렌이 가장 통상적으로 채용됨)을 전형적으로 포함하는 올레핀계 중합체성 재료이다. 다른 본체 층은, 예를 들어 폴리(에틸렌 나프탈레이트), 폴리카르보네이트, 폴리(메트)아크릴레이트(예를 들어, 폴리메틸 메타크릴레이트 또는 "PMMA"), 폴리올레핀(예를 들어, 폴리프로필렌 또는 "PP"), 폴리에스테르(예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 "PET"), 폴리이미드, 폴리이미드, 페놀 수지, 셀룰로오스 다이아세테이트, 셀룰로오스 트리아세테이트(TAC), 폴리스티렌, 스티렌-아크릴

로니트릴 공중합체, 환형 올레핀 공중합체, 에폭시 등을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 지지 기재는 종이, 이형-코팅된 종이, 부직물, 직물(천), 금속 필름, 및 금속 포일을 포함할 수 있다.

일부 실시 형태에서, 지지 기재는 희생 재료를 포함할 수 있다. 희생 재료, 전형적으로 희생 층은, 희생 층 내에 존재하는 실질적으로 모든 유기 재료를 기화시킬 수 있는 열 조건을 그들에게 적용함으로써 열분해할 수 있다. 또한 희생 층에 연소를 적용하여 희생 층 내에 존재하는 모든 유기 재료를 소진시킬 수 있다. 전형적으로, 투명한 고순도 중합체, 예를 들어 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(에틸 아크릴레이트-코-메틸 메타크릴레이트)를 희생 재료로 사용할 수 있다. 유용한 희생 재료는 소성 온도에서의 열분해 또는 연소 후에 매우 적은 유기 잔류물(회분)을 남긴다.

일부 실시 형태에서는, 개시된 전사 필름의 희생 지지 기재를 이형가능 재료로 일 표면 상에 코팅할 수 있다. 전사 필름의 나머지를 제조하고 전사 필름을 수용체 기재에 적층하여 적층체를 형성한 후에, 희생 지지 기재를 그것이 전사 필름 내에서 지지하는 표면으로부터 그것을 박리해냄으로써 적층체로부터 제거할 수 있다. 이 실시 형태에서는, 희생 지지 재료를 제거하기 위해 열분해하거나 연소시킬 필요가 없으며, 상기 기재된 재료 중 임의의 것을 지지 기재 재료로서 포함할 수 있다.

희생 템플릿 층

희생 템플릿 층은 백필 층에 구조체를 부여할 수 있는 층이다. 희생 템플릿 층은 전형적으로 하나 이상의 구조화 표면을 갖는다. 희생 템플릿 층은, 예를 들어 엠보싱, 복제 공정, 압출, 주조, 또는 표면 구조화를 통해 형성될 수 있다. 구조화 표면은 나노구조체, 미세구조체, 또는 계층형 구조체를 포함할 수 있다. 나노구조체는 하나 이상의 치수(예를 들어, 높이, 폭, 또는 길이)가 1 마이크로미터 이하인 특징부를 포함한다. 미세구조체는 하나 이상의 치수(예를 들어, 높이, 폭, 또는 길이)가 1 밀리미터 이하인 특징부를 포함한다. 계층형 구조체는 2가지 크기 규모의 구조체, 예를 들어, 나노구조체와 미세구조체의 조합이다. 일부 실시 형태에서, 희생 템플릿 층은 패턴화, 화학선 방사, 엠보싱, 압출, 및 공압출과 상용성일 수 있다.

전형적으로, 희생 템플릿 층은 복제 공정 중에 낮은 점도를 가지며, 이어서 신속하게 경화되어, 복제된 나노구조체, 미세구조체, 또는 계층형 구조체를 "잠금(lock in)"하는 영구 가교결합된 중합체성 네트워크를 형성할 수 있는 광경화성 재료를 포함할 수 있다. 유용한 광경화성 수지는, 용이하게 광중합되고 열분해 또는 연소를 통해 깨끗하게 분해되는 것들을 포함한다. 추가로, 템플릿 층에 사용되는 수지는 상기 논의된 바와 같은 접착 촉진 층의 적용과 상용성이어야 한다.

광경화성 재료는 일반적으로 분자량이 약 1,000 이하인 중합체(예를 들어, 올리고머 및 거대단량체)를 포함하는 중합성 조성물로부터 제조될 수 있다. 특히 적합한 중합체는 분자량이 약 500 이하이고, 더욱 더 특히 적합한 중합성 중합체는 분자량이 약 200 이하이다. 전형적으로 화학선 방사, 예를 들어, 가시광, 자외선 방사, 전자빔 방사, 열, 및 그의 조합, 또는 광화학적으로 또는 열적으로 개시될 수 있는 다양한 관용적인 음이온성, 양이온성, 자유 라디칼, 또는 다른 중합 기술 중 임의의 것을 사용하여 상기 중합성 조성물을 경화시킨다.

템플릿 층을 제조하기 위해 사용되는 중합성 조성물은, 방사 경화성 부분에 관련하여 1작용성 또는 다작용성(예를 들어, 2작용성, 3작용성, 및 4작용성)일 수 있다.

중합 반응은 일반적으로 3-차원 "가교결합된" 거대분자 네트워크의 형성을 유발하며, 문헌[Shaw et al., "Negative photoresists for optical lithography," *IBM Journal of Research and Development* (1997) 41, 81-94]에 개관된 바와 같이, 당업계에서는 또한 음성-톤 포토레지스트(negative-tone photoresist)로서 공지되어 있다. 네트워크의 형성은 공유 결합, 이온 결합, 또는 수소 결합을 통해, 또는 사슬 엉킴(chain entanglement)과 같은 물리적 가교결합 기전을 통해 일어날 수 있다. 하나 이상의 중간체 화학종, 예를 들어 자유-라디칼을 발생시키는 광개시제, 감광제, 광산 발생제, 광염기 발생제, 또는 열 산 발생제를 통해서도 반응이 개시될 수 있다. 사용되는 경화제의 유형은 사용되는 중합성 전구체에 따라, 그리고 중합성 전구체를 경화시키기 위해 사용되는 방사의 파장에 따라 달라진다. 자유-라디칼을 발생시키는 적합한 구매가능한 광개시제의 예는 벤조페논, 벤조인 에테르, 및 아실포스핀 광개시제, 예를 들어 뉴욕주 테리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)로부터 상표명 "이르가큐어(IRGACURE)" 및 "다로쿠르(DAROCUR)"로 판매되는 것들을 포함한다. 다른 예시적인 광개시제는 벤조페논, 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논(DMPAP), 2,2-다이메톡시아세토페논(DMAP), 잔톤, 및 티오잔톤을 포함한다.

경화 속도를 개선하기 위해 공-개시제 및 아민 상승제 또한 포함될 수 있다. 가교결합 매트릭스 내의 경화제의 적합한 농도는 중합성 전구체의 전체 중량을 기준으로 약 1 중량%(wt%) 내지 약 10 wt%의 범위이며, 특히 적합

한 농도는 약 1 wt% 내지 약 5 wt%의 범위이다. 중합성 전구체는 또한 임의의 첨가제, 예를 들어 열 안정화제, 자외광 안정화제, 자유-라디칼 제거제, 및 그의 조합을 포함할 수 있다.

개시된 전사 필름은, 예를 들어, 미국 특허 제4,766,023호(Lu et al.)에 기재된 바와 같은 코팅 공정을 사용하여 제조할 수 있다. 이 공정에서는, 미국 특허 제8,213,082호(Gaides et al.)의 실시예 4에 기재된 것과 유사한 아크릴 단량체 조성물로 투명한 전극을 코팅한다. 원하는 미세구조화 패턴의 역상인 미세구조화 패턴으로 엠보싱된 원통형 구리 공구에 대해 압착하면서 고강도 UV 방사로 조성물을 중합한다. 미세구조화 층의 형태로 경화된 조성물이 공구로부터 이형될 수 있다. 구리 공구의 표면 상에 코팅된, 낮은 표면 에너지의 표면을 생성시키는 이형제의 사용에 의해 이형을 용이하게 할 수 있다. 적합한 이형제는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 다른 반-플루오르화(semi-fluorinated) 코팅, 실리콘 코팅 등을 포함할 수 있다. 이형제는 금속 공구의 용액 처리 또는 증기상 처리에 의해 적용될 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 제6,398,370호(Chiu et al.)에 기재된 바와 같은 적합한 설계의 채널에 의해서도 이형을 용이하게 할 수 있으며, 여기서 채널 벽은 수직인 표면에 대해 몇 도의 각을 이룬다. 경화된 중합체성 층을 형성하기 위해 사용되는 단량체의 특정 조합은, 층의 모듈러스가 공구로부터의 이형을 가능하게 하기에 충분히 낮지만 롤 투 롤(roll to roll) 가공 중에 파손되지 않기에 충분한 응집 강도를 갖도록 선택될 수 있다. 경화된 중합체성 층이 너무 연질인 경우에 그것은 응집 파손될 것이나, 경화된 중합체성 층이 너무 취성인 경우에 그것은 파쇄되거나 공구로부터 빠져 나오지 않을 것이다. 단량체의 조합은, 경화된 중합체성 층이 위에 형성된 기재에 경화된 중합체성 층이 충분히 접착되도록 선택될 수 있다.

패턴화된 구조화 템플릿 층은, 방사 경화성 조성물의 층을 방사 투과성 담체의 일 표면 상에 침착시켜 노출된 표면을 갖는 층을 제공하는 단계, 원위 표면부 및 인접 함몰 표면부를 포함하는 정밀하게 성형되고 위치된 상호작용성 불연속성(interactive functional discontinuity)의 3-차원 미세구조체를 상기 담체 상의 방사 경화성 조성물의 층의 노출된 표면 내로 부여할 수 있는 패턴을 보유하는 사전형성된 표면을, 상기 패턴을 상기 층 내로 부여하기에 충분한 접촉 압력 하에 마스터와 접촉시키는 단계, 방사 경화성 조성물의 층이 마스터의 패턴화된 표면과 접촉되는 중에 담체를 통해 상기 조성물을 경화시키기에 충분한 수준의 방사에 상기 경화성 조성물을 노출시키는 단계에 의해 형성될 수 있다. 담체의 롤을 사용하고, 경화성 재료의 층을 담체 상에 침착시키고, 경화성 재료를 마스터에 대해 적층하고, 화학선 방사를 사용하여 경화성 재료를 경화시키는 연속 방식으로 이러한 구조 및 경화 공정을 실행할 수 있다. 이어서, 그 위에 배치된 패턴화된 구조화 템플릿을 가진, 생성되는 담체의 롤을 권취할 수 있다. 이 방법은, 예를 들어, 미국 특허 제6,858,253호(Williams et al.)에 개시되어 있다.

압출 또는 엠보싱된 템플릿 층의 경우, 템플릿 층을 이루는 재료는 부여하고자 하는 상부 구조화 표면의 특정 표면형상(topography)에 따라 선택될 수 있다. 일반적으로, 재료가 고형화되기 전에 구조체가 완전히 복제되도록 재료를 선택한다. 이는 부분적으로 압출 공정 중에 재료가 유지되는 온도 및 상부 구조화 표면을 부여하기 위해 사용되는 공구의 온도와 더불어, 압출이 실행되는 속도에 따라 달라질 것이다. 전형적으로, 대부분의 작업 조건 하에 압출 복제 및 엠보싱으로 처리가능하기 위해, 상부 층에 사용되는 압출가능 중합체는 약 140°C 미만의 T_g , 또는 약 85°C 내지 약 120°C의 T_g 를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 담체 필름 및 템플릿 층은 동시에 공압출될 수 있다. 이 실시 형태는 2개 이상의 공압출 층을 필요로 한다-하나의 중합체를 가진 상부 층 및 다른 중합체를 가진 하부 층. 상부 층이 제1 압출가능 중합체를 포함한다면, 제1 압출가능 중합체는 약 140°C 미만의 T_g 또는 약 85°C 내지 약 120°C의 T_g 를 가질 수 있다. 상부 층이 제2 압출가능 중합체를 포함한다면, 담체 층으로서 작용할 수 있는 제2 압출가능 중합체는 약 140°C 미만의 T_g 또는 약 85°C 내지 약 120°C의 T_g 를 갖는다. 분자량 및 용융 점도와 같은 다른 특성 또한 고려되어야 하며, 사용되는 특정 중합체 또는 중합체들에 따라 달라질 것이다. 템플릿 층에 사용되는 재료 또한, 광학 용품의 수명 중에 2개의 층의 탈층이 최소화되도록 그들이 담체에 대한 양호한 접착성을 제공하도록 선택되어야 한다.

압출되거나 공압출된 템플릿 층은, 템플릿 층에 패턴화된 구조체를 부여할 수 있는 마스터 롤 상에 구조될 수 있다. 이는 배치식 또는 연속 롤-투-롤 공정으로 실행될 수 있다.

템플릿 층은 희생 재료를 포함하며, 이는 2012년 7월 20일자로 출원된, 제목이 "구조화 적층 전사 필름 및 방법 (STRUCTURED LAMINATION TRANSFER FILMS AND METHODS)"인, 출원인의 계류중인 출원 제2014/0021492호에 개시된 템플릿 층과 같이 템플릿 층의 희생 구성요소가 이후에 작제물로부터 제거될 것임을 의미한다.

희생 재료

회생 재료는 유기 구성요소, 예를 들어 중합체 및/또는 결합체를 포함할 수 있다. 각각의 회생 층의 유기 구성요소는, 구조화 표면을 포함하는 임의의 인접 층을 실질적으로 온전하게 남기면서, 열분해되거나, 연소되거나, 다른 방법으로 실질적으로 제거될 수 있다. 인접 층은, 예를 들어, 구조화 표면을 갖는 백필 층, 또는 구조화 표면을 사이에 갖는 2개의 층을 포함할 수 있다. 본 개시에서, 지지 기재, 템플릿 층, 또는 양자 모두가 회생 층일 수 있다. 회생 층은 구조화 표면을 가질 수 있다.

일부 실시 형태에서, 무기 나노재료는 회생 지지 필름, 회생 템플릿 층, 또는 양자 모두 내에 분산될 수 있다. 이들 회생 층은 회생 재료 구성요소(예를 들어, PMMA와 같은 회생 중합체)를 포함하며, 열적으로 안정한 재료 구성요소(예를 들어, 무기 나노재료, 무기 결합체, 또는 열적으로 안정한 중합체)를 추가로 포함할 수 있다. 적층체 용품의 소성은 열적으로 안정한 재료 구성요소(들)를 실질적으로 온전하게 남기면서 회생 필름 또는 층(들) 내의 회생 재료를 분해하는 단계를 포함한다. 회생 템플릿 또는 회생 지지 기재 조성물의 회생 재료 구성요소는 제형의 총 고체의 1 내지 99.9 wt%, 또는 바람직하게는 제형의 총 고체의 중량을 기준으로 40 내지 99 wt%로 변동될 수 있다.

무기 나노재료는, 그들이 유기 회생 재료와 상용성하도록 작용화될 수 있다. 예를 들어, (메트)아크릴 중합체가 회생 재료 내에 존재하는 경우, 무기 나노재료 및 회생 재료와 상호작용하는 (메트)아크릴레이트-함유 작용성 분자로 무기 나노재료를 작용화할 수 있다. 아크릴레이트 내에 분산된 무기 나노재료에 유용한 상용화 기는 하이드록실 에틸 아크릴 석신산, 메톡시에톡시아세트산(MEEAA) 및 아크릴로프로필 트라이메톡시실란(코네티컷주 미들버리 소재의 OSI 스페셜티스(OSI Specialties)로부터 입수가 가능한 아일퀘스트(AILQUEST) A-174 실란)을 포함한다. 중합성 수지 내로의 혼입을 위한 표면 처리를 포함하는 다른 고굴절률 무기 산화물 나노입자는, 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2012/0329959 A1호(Jones et al.)에 개시되어 있다. 개시된 표면 처리는 카르복실산 단부 기 및 C₃ 내지 C₈ 에스테르 반복 단위를 포함하는 화합물을 포함한다.

회생 층의 구조화 표면은, 예를 들어, 엠보싱, 복제 공정, 압출, 주조, 또는 표면 구조화를 통해 형성될 수 있다. 구조화 표면은 나노구조체, 미세구조체, 또는 계층형 구조체를 포함할 수 있다. 나노구조체는 하나 이상의 치수(예를 들어, 높이, 폭, 또는 길이)가 2 마이크로미터 이하인 특징부를 포함한다. 미세구조체는 하나 이상의 치수(예를 들어, 높이, 폭, 또는 길이)가 1 밀리미터 이하인 특징부를 포함한다. 계층형 구조체는 2가지 크기의 구조체, 예를 들어, 나노구조체 및 미세구조체의 조합이다.

회생 층(회생 지지 층 또는 회생 템플릿 층)에 사용될 수 있는 재료는, 폴리비닐 알코올(PVA), 에틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 폴리노르보르넨, 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA), 폴리(비닐부티랄), 폴리(사이클로헥센 카르보네이트), 폴리(사이클로헥센 프로필렌) 카르보네이트, 폴리(에틸렌 카르보네이트) 폴리(프로필렌 카르보네이트) 및 다른 지방족 폴리카르보네이트, 및 문헌[chapter 2, section 2.4 "Binders" of R.E. Mistler, E.R. Twinn, *Tape Casting: Theory and Practice*, American Ceramic Society, 2000]에 기재된 다른 재료를 포함한다. 이들 재료에 대한 다수의 상업적 공급처가 있으며, 그 중 몇몇이 하기 표 1에 포함되어 있다. 이들 재료는 전형적으로 열분해 또는 연소를 통한 열적 분해 또는 용해를 통해 제거하기가 용이하다. 가열은 전형적으로 다수의 제조 공정의 일부이며 따라서 회생 재료의 제거는 기존의 가열 단계 동안 달성될 수 있다. 이러한 이유로, 열분해 또는 연소를 통한 열적 분해가 더욱 바람직한 제거 방법이다. 회생 재료는 압출, 나이프 코팅, 용매 코팅, 주조 및 경화, 또는 다른 전형적인 코팅 방법을 통해 담체 또는 지지 기재 상에 코팅될 수 있어야 한다. 이들 방법은 상기 기재되어 있다.

회생 재료의 분해 온도는 백필 재료(들)의 경화 온도를 초과해야 한다. 일단 백필 재료가 경화되면, 구조체가 영구적으로 형성되고 상기에 열거된 방법 중 어느 하나를 통해 회생 템플릿 층이 제거될 수 있다. 소성 온도에서 적은 회분 또는 적은 총 잔류물을 동반하여 열적으로 분해되는 재료는, 더 많은 잔류물을 갖는 것들에 비해 바람직하다. 기재 상에 남겨진 잔류물은 최종 생성물의 투명성 또는 색과 같은 광학적 특성에 악영향을 줄 수 있다. 최종 산물에서 이들 특성에 대한 임의의 변화를 최소화하는 것이 바람직하므로, 소성 온도에서 1000 ppm 미만의 잔류물 수준이 바람직하다. 소성 온도에서 500 ppm 미만의 잔류물 수준이 더욱 바람직하며 소성 온도에서 50 ppm 미만의 잔류물 수준이 가장 바람직하다. 소성 온도에서 상당한 양의 회분과 같은 잔류 재료를 남기지 않으면서 열분해 또는 연소에 의해 회생 층(들)의 회생 구성요소(들)를 제거할 수 있다. 바람직한 잔류물 수준의 예가 상기에 제공되어 있지만, 특정 응용에 따라 상이한 잔류물 수준이 사용될 수 있다. 수용체 기재의 물리적 특성을 현저하게 변화시키지 않는 소성 온도에서 회생 재료의 분해가 이루어져야 한다는 것 또한 중요하다.

[표 1]

희생 재료

재료명 또는 상표명	유형	입수가능한 공급처
에토셀(ETHOCEL)	에틸셀룰로오스	다우 케미칼(Dow Chemical; 미국 미시간주 미들랜드 소재)
파이버리스(FIBERLEASE) P.V.A	폴리비닐 알코올	파이버레이 인크(Fiberlay Inc; 미국 워싱턴주 시애틀 소재)
파트올 필름 (PARTALL Film) #10	폴리비닐 알코올	렉스코(Rexco; 미국 조지아주 코너어스 소재)
ASR 시리즈	폴리노르보르넨	프로메러스(Promerus; 미국 오하이오주 클리브랜드 소재)
노보머(NOVOMER) PPC	폴리프로필렌 카르보네이트	노보머 인크(Novomer Inc; 미국 뉴욕주 이타카 소재)
QPAC 시리즈	지방족 폴리카르보네이트	엠폰워 머티어리얼스(Empower Materials; 미국 델라웨어주 뉴캐슬 소재)
PDM 1086	폴리노르보르넨	프로메러스(미국 오하이오주 클리브랜드 소재)
PVA-236	폴리비닐 알코올	쿠라레이 아메리카 인코포레이티드(Kuraray America Inc.)(텍사스주 휴스턴 소재)

이형 층

지지 기재는 이형가능 표면을 가질 수 있다. 지지 기재에 이형 코팅을 적용함으로써 지지 기재에 적용된 임의의 층에 대한 지지 기재의 접착성의 감소를 달성할 수 있다. 지지 기재의 표면에 이형 코팅을 적용하는 일 방법은 플라즈마 침착을 이용하는 것이다. 올리고머를 사용하여 플라즈마 가교결합된 이형 코팅을 생성시킬 수 있다. 코팅 전에 올리고머는 액체 형태 또는 고체 형태일 수 있다. 전형적으로 올리고머의 분자량은 1000 초과이다. 또한, 올리고머가 너무 휘발성이지 않도록, 올리고머의 분자량은 전형적으로 10,000 미만이다. 분자량이 10,000 초과인 올리고머는 전형적으로 너무 비-휘발성이어서 코팅 중에 소량의 형성을 유발할 수 있다. 일 실시 형태에서, 올리고머의 분자량은 3000 초과 및 7000 미만이다. 다른 실시 형태에서, 올리고머의 분자량은 3500 초과 및 5500 미만이다. 전형적으로, 올리고머는 저마찰 표면 코팅을 제공하는 특성을 갖는다. 적합한 올리고머는 실리콘-함유 탄화수소, 트라이알콕시실란을 함유하는 반응성 실리콘, 방향족 및 지방족 탄화수소, 플루오로케미칼, 및 그의 조합을 포함한다. 예를 들어, 적합한 수지는 다이메틸실리콘, 탄화수소계 폴리테트라플루오로에틸렌, 플루오로케미칼 폴리테트라플루오로에틸렌, 및 플루오로실리콘을 포함하나, 이로 제한되지 않는다. 이형 코팅을 제공하기 위해 플루오로실란 표면 화학, 진공 침착, 및 표면 플루오르화 또한 사용할 수 있다.

플라즈마 중합된 박막은 관용적인 중합체와는 별도의 재료의 부류를 구성한다. 플라즈마 중합체에서, 중합은 무작위이고, 가교결합도는 극히 높으며, 생성되는 중합체 필름은 상응하는 "관용적인" 중합체 필름과는 매우 상이하다. 따라서, 플라즈마 중합체는 당업자에 의해 독특하게 상이한 부류의 재료인 것으로 간주되며, 개시된 용품에 유용하다. 추가로, 블루밍(blooming), 코팅, 공압출, 분무 코팅, 전기코팅, 또는 침지 코팅을 포함하나, 이로 제한되지 않는, 템플릿 층에 이형 코팅을 적용하는 다른 방법이 존재한다.

무기 나노재료

무기 나노재료는 1 nm 내지 1000 nm의 크기 범위의 하나 이상의 외부 치수를 갖는 입자, 막대, 시트, 구체, 튜브, 와이어, 정육면체, 원뿔, 정사면체, 또는 다른 형상을 포함하는 0-차원, 1-차원, 2-차원, 및 3-차원 무기 재료를 포함한다. 나노재료의 예시적인 목록은 문헌["Nanomaterials Chemistry, C. N. R. Rao (Editor), Achim Müller (Editor), Anthony K. Cheetham (Editor), Wiley-VCH, 2007]에서 확인할 수 있다.

희생 템플릿 또는 희생 지지 기재 조성물에 포함된 나노재료의 양은 제형의 총 고체의 0.1 내지 99 wt%, 또는 바람직하게는 제형의 총 고체의 중량을 기준으로 1 내지 60 wt%로 변동될 수 있다.

본 명세서에 기재된 희생 템플릿 조성물 또는 희생 지지 기재 조성물은 무기 나노재료를 포함할 수 있다. 무기 나노재료는 탄소의 동소체, 예를 들어 다이아몬드, 탄소 나노튜브(단일-벽 또는 다중-벽), 탄소 나노섬유, 나노

품, 풀러렌(버키볼, 버키튜브, 및 나노버드) 그래핀, 흑연 등을 포함할 수 있다.

본 명세서에 기재된 희생 템플릿 조성물은, 바람직하게는 무기 입자를 포함한다. 이들 입자는 다양한 크기 및 형상일 수 있다. 나노입자의 평균 입자 직경은 약 1000 nm 미만, 약 100 nm 미만, 약 50 nm 미만, 10 nm 미만, 내지 약 1 nm일 수 있다. 나노입자의 평균 입자 직경은 약 1 nm 내지 약 50 nm, 또는 약 3 nm 내지 약 35 nm, 또는 약 5 nm 내지 약 25 nm일 수 있다. 나노입자가 응집되는 경우, 응집된 입자의 최대 단면 크기는 이들 범위 중 임의의 범위 내에 있을 수 있고, 또한 약 100 nm 초과일 수 있다. 약 50 nm 미만의 1차 크기를 가진, 실리카 및 알루미늄과 같은 "건식" 나노입자 또한 사용할 수 있다(예를 들어 매사추세츠주 보스턴 소재의 카보트 컴퍼니(Cabot Co.)로부터 입수가 가능한 카브-오스퍼스(CAB-OSPERSE) PG 002 건식 실리카, 카브-오스퍼스(CAB-OSPERSE) 2017A 건식 실리카, 및 카브-오스퍼스 PG 003 건식 알루미늄). 그들의 측정은 투과 전자 현미경법(TEM)에 기초할 수 있다. 나노입자는 실질적으로 완전히 압축될 수 있다. 완전히 압축된 나노입자, 예를 들어 콜로이드성 실리카는, 전형적으로 그들의 내부에 실질적으로 하이드록실을 갖지 않는다. 완전히 압축된 나노입자를 함유하는 비-실리카의 결정화도(단리된 입자로서 측정됨)는 전형적으로 55% 초과, 바람직하게는 60% 초과, 더욱 바람직하게는 70% 초과이다. 예를 들어, 결정화도는 최대 약 86% 이상의 범위일 수 있다. 결정화도는 X선 회절 기술로 결정될 수 있다. 압축된 결정성(예를 들어, 지르코니아) 나노입자는 고굴절률을 가지며, 반면 비결정성 나노입자는 전형적으로 보다 낮은 굴절률을 갖는다.

선택된 무기 나노재료는 다양한 광학적 특성(즉, 굴절률, 복굴절), 전기적 특성(예를 들어, 전도성), 기계적 특성(예를 들어, 인성, 연필 경도, 굽힘 내성 증가), 또는 이들 특성의 조합을 부여할 수 있다. 크기는 일반적으로 최종 용품 내의 현저한 가시광 산란을 방지하도록 선택된다. 광학적 특성 또는 재료 특성을 최적화하고 총 조성물 비용을 낮추기 위해, 무기 나노재료 유형의 혼합물을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

적합한 무기 나노재료의 예는, 원소 지르코늄(Zr), 티타늄(Ti), hafnium(Hf), 알루미늄(Al), 철(Fe), 바나듐(V), 안티몬(Sb), 주석(Sn), 금(Au), 구리(Cu), 갈륨(Ga), 인듐(In), 크롬(Cr), 망간(Mn), 코발트(Co), 니켈(Ni), 아연(Zn), 이트륨(Y), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 테크네튬(Te), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 란타넘(La), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W), 레늄(Rh), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 및 그의 임의의 조합을 포함하는, 금속 나노재료 또는 이들 각각의 산화물을 포함한다.

바람직한 실시 형태에서는, 산화지르코늄(지르코니아)의 나노재료가 사용된다. 지르코니아 나노입자의 입자 크기는 대략 5 내지 50 nm, 또는 5 내지 15 nm, 또는 10 nm일 수 있다. 지르코니아 나노입자는 10 내지 70 wt%, 또는 30 내지 50 wt%의 양으로 내구성 용품 또는 광학 요소 내에 존재할 수 있다. 본 발명의 재료에 사용하기 위한 지르코니아는 날코 케미칼 컴퍼니(Nalco Chemical Co.)(일리노이주 네이퍼빌 소재)로부터 제품명 날코(NALCO) OOS008로, 그리고 20 스위스 소재의 불러 AG 유즈윌(Buhler AG Uzwil)로부터 상표명 "불러 지르코니아 Z-WO 졸(Buhler zirconia Z-WO sol)"로 구매가능하다. 지르코니아 나노입자는 또한, 예를 들어 미국 특허 제7,241,437호(Davidson et al.) 및 미국 특허 제6,376,590호(Kolb et al.)에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다. 티타니아, 산화안티몬, 알루미늄, 산화주석, 및/또는 혼합 금속 산화물 나노입자가 10 wt% 내지 70 wt%, 또는 30 wt% 내지 50 wt%의 양으로 내구성 용품 또는 광학 요소 내에 존재할 수 있다. 본 발명의 재료에 사용하기 위한 혼합 금속 산화물은 촉매리스트 앤드 케미칼 인더스트리스 코퍼레이션(Catalysts & Chemical Industries Corp.)(일본 카와사키 소재)으로부터 제품명 옵토레이크(Optolake)로 구매가능하다.

적합한 무기 나노입자의 다른 예는 반도체로서 공지된 원소 및 합금 및 이들 각각의 산화물, 예를 들어 규소(Si), 게르마늄(Ge), 탄화규소(SiC), 게르마늄화규소(SiGe), 질화알루미늄(AlN), 인화알루미늄(AlP), 질화붕소(BN), 안티몬화갈륨(GaSb), 인화인듐(InP), 질화비소화갈륨(GaAsN), 인화비소화갈륨(GaAsP), 질화비소화인듐알루미늄(InAlAsN), 산화아연(ZnO), 셀렌화아연(ZnSe), 황화아연(ZnS), 텔루르화아연(ZnTe), 셀렌화수은아연(HgZnSe), 황화납(PbS), 텔루르화납(PbTe), 황화주석(SnS), 텔루르화납주석(PbSnTe), 텔루르화탈륨주석(Tl₂SnTe₅), 인화아연(Zn₃P₂), 비소화아연(Zn₃As₂), 안티몬화아연(Zn₃Sb₂), 요오드화납(II)(PbI₂), 산화구리(I)(Cu₂O)을 포함한다.

이산화규소(실리카) 나노입자의 입자 크기는 5 내지 75 nm 또는 10 내지 30 nm 또는 20 nm일 수 있다. 적합한 실리카는 날코 케미칼 컴퍼니(일리노이주 네이퍼빌 소재)로부터 상표명 날코 콜로이드 실리카스(NALCO COLLOIDAL SILICAS)로 구매가능하다. 예를 들어, 실리카 10은 날코 상표명 1040, 1042, 1050, 1060, 2327, 및 2329, 텍사스주 휴스턴 소재의 니산 케미칼 아메리카 컴퍼니(Nissan Chemical America Co.)로부터의 제품명이 IPA-ST-MS, IPA-ST-L, IPA-ST, IPA-ST-UP, MA-ST-M, 및 마스트(MAST) 졸인 유기실리카, 및 또한 텍사스주 휴스턴 소재의 니산 케미칼 아메리카 컴퍼니로부터의 스노우텍스(SNOWTEX) ST-40, ST-50, ST-20L, ST-C, ST-N, ST-

O, ST-OL, ST-ZL, ST-UP, 및 ST-OUP를 포함한다. 적합한 건식 실리카는, 예를 들어, 테구사 AG(DeGussa AG) (독일 하나우 소재)로부터 입수가능한 상표명 에어로실(AEROSIL) 시리즈 OX-50, -130, -150, 및 -200, 및 카보트 코포레이션(Cabot Corp.)(일리노이주 투스콜라 소재)으로부터 입수가능한 카브-오-스퍼스 2095, 카브-오-스퍼스 A105, 카브-오-실(CAB-O-SIL) M5로 판매되는 제품을 포함한다. 나노입자의 중량 퍼센트의 바람직한 범위는 약 1 wt% 내지 약 60 wt%의 범위이며, 사용되는 나노입자의 밀도 및 크기에 따라 달라질 수 있다.

반도체의 부류 내에는 "양자점"으로서 공지된 나노입자가 포함되며, 이는 소정 범위의 응용에 사용될 수 있는 흥미로운 전자적 특성 및 광학적 특성을 갖는다. 셀렌화카드뮴, 황화카드뮴, 비소화인듐, 및 인화인듐과 같은 이원 합금으로부터, 또는 황화셀렌화카드뮴 등과 같은 삼원 합금으로부터 양자점이 생성될 수 있다. 양자점을 판매하는 회사에는 나노코 테크놀로지스(Nanoco Technologies)(영국 맨체스터 소재) 및 나노시스(Nanosys)(캘리포니아주 팔로 알토 소재)가 포함된다.

적합한 무기 나노입자의 예는 희토류 원소로서 공지된 원소 및 그들의 산화물, 예를 들어 란타넘(La), 세륨(CeO_2), 프라세오디뮴(Pr_6O_{11}), 네오디뮴(Nd_2O_3), 사마륨(Sm_2O_3), 유로퓸(Eu_2O_3), 가돌리늄(Gd_2O_3), 테르븀(Tb_4O_7), 디스프로슘(Dy_2O_3), 홀름(Ho_2O_3), 에르븀(Er_2O_3), 툴륨(Tm_2O_3), 이테르븀(Yb_2O_3), 및 루테튬(Lu_2O_3)을 포함한다.

전형적으로 나노입자는 표면 처리제로 처리된다. 나노 크기의 입자의 표면 처리는 중합체성 수지 중 안정한 분산물을 제공할 수 있다. 바람직하게는, 입자가 희생 템플릿 수지 내에 잘 분산되고 실질적으로 균질한 조성물을 생성시키도록, 표면 처리는 나노입자를 안정화시킨다. 또한, 나노입자는 그의 표면의 적어도 일부분에 걸쳐 표면 처리제로 개질될 수 있어서 안정화된 입자는 경화 동안 중합성 수지와 공중합하거나 반응할 수 있게 된다. 일반적으로, 표면 처리제는 입자 표면에 (공유적으로, 이온적으로 또는 강한 물리흡착을 통해) 부착될 제1 말단 및 입자와 수지와와의 상용성을 부여하고/하거나 경화 동안 수지와 반응하는 제2 말단을 갖는다. 표면 처리제의 예에는 알코올, 아민, 카르복실산, 설폰산, 포스포산, 실란 및 티타네이트가 포함된다. 처리제의 바람직한 유형은, 부분적으로는 금속 산화물 표면의 화학적 성질에 의해 결정된다. 실란은 실리카에 바람직하며, 다른 것은 규산질 충전제에 바람직하다. 실란 및 카르복실산은 지르코니아와 같은 금속 산화물을 위해 바람직하다. 표면 개질은 단량체와의 혼합에 이어서, 또는 혼합 후에 행해질 수 있다. 실란의 경우, 수지 내로의 혼입 전에 실란을 입자 또는 나노입자 표면과 반응시키는 것이 바람직하다. 표면 개질제의 필요한 양은 입자 크기, 입자 유형, 개질제 분자량, 및 개질제 유형과 같은 몇몇 요인에 따라 달라진다. 일반적으로, 대체로 개질제의 단층(monolayer)이 입자의 표면에 부착되는 것이 바람직하다. 요구되는 부착 절차 또는 반응 조건은 사용되는 표면 개질제에 또한 좌우된다. 실란의 경우, 승온에서 산성 또는 염기성 조건 하에 대략 1 내지 24 hr 동안 표면 처리하는 것이 바람직하다. 카르복실산과 같은 표면 처리제는 승온 또는 장시간을 요하지 않을 수 있다.

조성물에 적합한 표면 처리제의 대표적인 실시 형태는, 예를 들어, 아이소옥틸 트라이메톡시-실란, N-(3-트라이에톡시실릴프로필) 메톡시에톡시에톡시에틸 카르바메이트(PEG₃TES), N-(3-트라이에톡시실릴프로필) 메톡시에톡시에틸 카르바메이트(PEG₂TES), 3-(메타크릴로일옥시)프로필트라이메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필트라이에톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시) 프로필메틸다이메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시프로필)메틸다이메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필다이메틸에톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시) 프로필다이메틸에톡시실란, 비닐다이메틸에톡시실란, 페닐트라이메톡시실란, n-옥틸트라이메톡시실란, 도데실트라이메톡시실란, 옥타데실트라이메톡시실란, 프로필트라이메톡시실란, 헥실트라이메톡시실란, 비닐메틸다이아세톡시실란, 비닐메틸다이에톡시실란, 비닐트라이아세톡시실란, 비닐트라이에톡시실란, 비닐트라이아이소프로폭시실란, 비닐트라이메톡시실란, 비닐트라이페녹시실란, 비닐트라이-t-부톡시실란, 비닐트리스-아이소부톡시실란, 비닐트라이아이소프로페녹시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시) 실란, 스티릴에틸트라이메톡시실란, 메르캅토프로필트라이메톡시실란, 3-5 글리시독시프로필트라이메톡시실란, 아크릴산, 메타크릴산, 올레산, 스테아르산, 도데카노산, 2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]아세트산(MEEAA), 베타-카르복시에틸아크릴레이트, 2-(2-메톡시에톡시)아세트산, 메톡시페닐 아세트산과 같은 화합물 및 그의 혼합물을 포함한다. 추가로, 웨스트버지니아주 크롭스톤 사우스 찰스턴 소재의 OSI 스페셜티스로부터 상표명 "실퀘스트(Silquest) A1230"으로 구매가능한 전매특허 실란 표면 개질제가 특히 적합한 것으로 확인되었다.

콜로이드 분산물 중의 입자의 표면-개질은 다양한 방식으로 이루어질 수 있다. 공정은 무기 분산물과 표면 개질제의 혼합물을 포함한다. 임의로, 예를 들어 1-메톡시-2-프로판올, 에탄올, 아이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 15 N,N-다이메틸아세트아미드, 및 1-메틸-2-피롤리디논과 같은 공용매가 이 시점에서 첨가될 수 있다. 공용매는 표면 개질제뿐만 아니라 표면 개질된 입자의 용해성을 향상시킬 수 있다. 무기 줄 및 표면 개질제를 포함하는 혼합물은 실온 또는 승온에서, 혼합하거나 혼합하지 않으면서 후속적으로 반응시킨다. 한 가지 방법에서,

혼합물을 약 85°C에서 약 24시간 동안 반응시켜, 표면 개질된 줄을 생성할 수 있다. 금속 산화물을 표면-개질하는 다른 방법에서는, 금속 산화물의 표면 처리는 입자 표면에 산성 분자를 흡착시키는 것을 바람직하게 포함할 수 있다. 중금속 산화물의 표면-개질은 바람직하게는 실온에서 일어난다. 실란을 이용한 ZrO_2 의 표면 개질은 산성 조건 또는 염기성 조건 하에 수행될 수 있다. 일 경우에서 실란은 산성 조건 하에서 적합한 기간 동안 가열된다. 이때, 이 분산액이 수성 암모니아(또는 다른 염기)와 조합된다. 이 방법은 ZrO_2 표면으로부터의 산 반대 이온의 제거와 더불어, 실란과의 반응을 가능하게 한다. 일 방법에서 입자는 분산물로부터 침전되어 액체 구성요소로부터 분리된다.

표면 개질제의 바람직한 조합은 희생 템플릿 수지(의 유기 성분)와 공중합성인 작용기를 갖는 하나 이상의 표면 개질제, 및 제1 개질제와는 상이한 제2 개질제를 포함한다. 제2 개질제는 중합성 조성물의 유기 구성요소와 임의로 공중합성이다. 제2 개질제는 저굴절률(즉, 1.52 미만 또는 1.50 미만)을 가질 수 있다. 제2 개질제는 바람직하게는 중합성 조성물의 유기 구성요소와 임의로 공중합성인 폴리(알킬렌옥사이드)-함유 개질제이다.

이어서, 표면 개질된 입자를 다양한 방법으로 희생 템플릿 수지 내로 혼입시킬 수 있다. 바람직한 태양에서는, 용매 교환 절차가 이용되며, 이에 의해 표면 개질된 줄에 수지가 첨가된 후에 물 및 공용매(사용되는 경우)가 증발을 통해 제거되고, 따라서 희생 템플릿 수지 내에 분산된 입자가 남겨진다. 증발 단계는, 예를 들어 증류, 회전 증발, 또는 오븐 건조를 통해 수행될 수 있다. 다른 태양에서는, 표면 개질된 입자를 수 20 불혼화성 용매 내로 추출한 후에, 원하는 경우 용매 교환이 이어질 수 있다. 대안적으로, 표면 개질된 나노입자를 중합성 수지 내에 혼입시키는 다른 방법은 개질된 입자를 분말로 건조시키고, 이어서 수지 물질을 첨가하고, 상기 수지 물질 내에 입자를 분산시키는 것을 포함한다. 이 방법에서 건조 단계는 예를 들어 오븐 건조 또는 분무 건조와 같이, 당해 시스템에 적합한 통상적인 수단에 의해 성취될 수 있다.

무기 나노입자를 위한 무정형 "결합제"로서 작용하기 위해 금속 산화물 전구체를 사용할 수 있거나, 그들을 단독으로 사용할 수 있다. 무기 나노입자에 대한 금속 산화물 전구체의 적합한 농도는 희생 템플릿/나노재료 시스템의 총 고체의 0.1 내지 99.9 wt%의 범위일 수 있다. 바람직하게는, 시스템의 1 내지 25 wt%가 금속 산화물 전구체 재료로 구성된다. 재료를 고체 매스로 경화시키기 위해 줄-겔 기술을 사용하여 이들 전구체를 반응시킬 수 있으며, 이는 당업자에게 공지되어 있다. 줄-겔 반응의 가수분해 및 축합 단계는 금속 산화물 전구체를 희생 수지 조성물 내에 첨가하기 전에 수행될 수 있거나, 주위 온도에서 희생 수지 조성물 내에 혼입한 후에 그들을 수행할 수 있다. 희생 템플릿의 소성 주기 중에 희생 수지 조성물(희생 재료) 내에 혼합한 후에 추가의 가수분해 및 축합 단계 또한 일어날 수 있다. 다시 말하면, 희생 수지가 제거됨에 따라, 금속-산화물 전구체가 가수분해 및 축합 기전을 거칠 수 있다. 적합한 금속 산화물 전구체는 알킬 티타네이트, 예를 들어 티타늄(IV) 부톡사이드, n-프로필 티타네이트, 티타늄 트라이에탄올아민, 티타늄 포스페이트 글리콜, 2-에틸헥실 티타네이트, 티타늄(IV) 에톡사이드, 티타늄(IV) 아이소프로폭사이드 등을 포함한다. 이들은 도르프-케탈 인코포레이티드(Dorf-Ketal Inc.)(텍사스주 휴스턴 소재) 소유의 상표명 "티조르(TYZOR)"로 구매가능하다. 또한 적합한 금속 산화물 전구체는 지르코늄 클로라이드 또는 지르코늄(IV) 알콕사이드, 예를 들어 지르코늄(IV) 아크릴레이트, 지르코늄(IV) 테트라아이소프로폭사이드, 지르코늄(IV) 테트라에톡사이드, 지르코늄(IV) 테트라부톡사이드 등을 포함하며, 모두 알드리치(Aldrich)(미주리주 세인트 루이스 소재)로부터 입수가능하다. 또한 적합한 금속 산화물 전구체는 하프늄(IV) 클로라이드 또는 하프늄 알콕사이드, 예를 들어 하프늄(IV) 카르복시에틸 아크릴레이트, 하프늄(IV) 테트라아이소프로폭사이드, 하프늄(IV) *tert*-부톡사이드, 하프늄(IV) n-부톡사이드를 포함하며, 또한 알드리치(미주리주 세인트 루이스 소재)로부터 입수가능하다.

열적으로 안정한 백필 및 평탄화 재료

백필 층은, 그것이 적용된 템플릿 층 내의 구조화 표면을 적어도 부분적으로 충전할 수 있는 재료이다. 대안적으로 백필 층은 2가지 상이한 재료의 이중 층일 수 있으며, 여기서 이중 층은 층상 구조를 갖는다. 이중 층을 위한 2가지 재료는 임의로 상이한 굴절률을 가질 수 있다. 이중 층 중 하나는 임의로 접착 촉진 층을 포함할 수 있다.

실질적인 평탄화는, 수학적 (1)에 의해 정의되는 바와 같은 평탄화의 양(P%)이 바람직하게는 50% 초과, 더욱 바람직하게는 75% 초과, 가장 바람직하게는 90% 초과임을 의미한다.

[수학적 1]

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

문헌[P. Chiniwalla, *IEEE Trans. Adv. Packaging* 24(1), 2001, 41]에 추가로 개시된 바와 같이, 여기서 t_1 은 표면 층의 양각 높이(relief height)이고 h_1 은 표면 층에 의해 덮인 특징부의 특징부 높이이다.

백필에 사용될 수 있는 재료는 폴리실록산 수지, 폴리실라잔, 폴리이미드, 다리 또는 사다리 유형의 실세스퀴옥산, 실리콘, 및 실리콘 하이브리드 재료, 및 다수의 다른 것들을 포함한다. 예시적인 폴리실록산 수지는 캘리포니아주 출라 비스타 소재의 캘리포니아 하드코트(California Hardcoat)로부터 입수가능한 퍼마뉴(PERMANEW) 6000 L510-1을 포함한다. 이들 분자는 전형적으로 높은 치수 안정성, 기계적 강도, 및 내화화성을 유발하는 무기 코어, 및 용해성 및 반응성을 보조하는 유기 쉘을 갖는다. 이들 재료의 다수의 상업적 공급처가 있으며, 하기 표 2에 요약되어 있다. 사용될 수 있는 다른 부류의 재료는, 예를 들어, 벤조사이클로부텐, 용해성 폴리이미드, 및 폴리실라잔 수지이다.

[표 2]

저굴절률 및 고굴절률의 열적으로 안정한 백필 재료

재료명 또는 상표명	유형	입수가능한 공급처
테케글라스(TecheGlas) GRx 수지	T-수지 (메틸 실세스퀴옥산)	테크네글라스(TecheGlas; 미국 오하이오주 페리스버그 소재)
HSG-510	T-수지 (메틸 실세스퀴옥산)	히타치 케미칼(Hitachi Chemical; 일본 도쿄 소재)
애크글라스(ACCUGLASS) 211	T-Q 수지 (메틸 실세스퀴옥산)	허니웰(Honeywell; 미국 아리조나주 템페 소재)
하드실(HARDSIL) AM	실리카 나노복합재	겔레스트 인크(Gelest Inc; 미국 펜실베이니아주 모리스빌 소재)
MTMS-BTSE 공중합체(문헌[Ro et. al, <i>Adv. Mater.</i> 2007, 19, 705-710])	가교된 실세스퀴옥산	내셔널 인스티튜트 오브 스탠다즈 앤드 테크놀로지(National Institute of Standards and Technology; 미국 메릴랜드 주 가이티스버그 소재)
퍼마뉴 6000	실리카 충전된 메틸-폴리실록산 중합체 함유 잠열-경화 촉매 시스템	캘리포니아 하드코트(캘리포니아주 출라 비스타 소재)
폭스 플로우블 옥사이드(FOX Flowable Oxide)	수소 실세스퀴옥산	다우 코닝(Dow Corning; 미국 미시간주 미들랜드 소재)
오르모서(ORMOCER), 오르모클래드(ORMOCLAD), 오르모코어(ORMOCORE)	실리콘 하이브리드	마이크로 레지스트 게엠베하(Micro Resist GmBH; 독일 베를린 소재)
사일렉스(SILECS) SCx 수지	실리콘 하이브리드 ($n=1.85$)	사일렉스 오와이(Silecs Oy; 핀란드 에스푸 소재)
옵티덱스(OPTINDEX) D1	용해성 폴리이미드 ($n=1.8$)	브류어 사이언스(Brewer Science; 미국 미주리주 롤라 소재)
코린(CORIN) XLS 수지	용해성 폴리이미드	넥솔브 코포레이션(NeXolve Corp.; 미국 앨라배마주 헨츠빌 소재)
세라세트(CERASET) 수지	폴리실라잔	키온 스페셜티 폴리머스(KiON Specialty Polymers; 미국 노스캐롤라이나주 샬럿 소재)
볼튼(BOLTON) 금속	저융점 금속	볼튼 메탈 프로덕츠(Bolton Metal Products; 미국 펜실베이니아주 벨라폰테 소재)
사이클로텐(CYCLOTENE) 수지	벤조사이클로부텐 중합체	다우 케미칼(미국 미시간주 미들랜드 소재)
실가드(SYLGARD) 184	실리콘 네트워크 중합체	다우 코닝 (미국 미시간주 미들랜드 소재)
옵티덱스 A54	유기 리간드로 캡핑된 금속-산화물 전구체	브류어 사이언스(Brewer Science; 미국 미주리주 롤라 소재)
NAT-311K	메틸 에틸 케톤 내에 분산된 티타니아 나노입자	나가세 캠텍스(Nagase ChemTex)(일본 도쿄 소재)

백필 층에 유용한 다른 재료는 비닐 실세스퀴옥산; 졸 겔 재료; 실세스퀴옥산; 나노와이어를 포함하는 것들을 포

합하는 나노입자 복합재; 양자점; 나노막대; 연마재; 금속 나노입자; 소성가능 금속 분말; 그래핀, 탄소 나노튜브, 및 폴러렌을 포함하는 탄소 복합재; 전도성 복합재; 내재적 전도성(공액화) 중합체; 전기 활성 재료(음극성, 양극성 등); 촉매를 포함하는 복합재; 낮은 표면 에너지의 재료; 및 플루오르화 중합체 또는 복합재를 포함할 수 있다. 이들 재료는 또한 희생 지지 기재 또는 희생 템플릿 층 내의 무기 나노재료로 사용될 수 있다.

백필 층은, 그것이 이전에 논의된 원하는 유동학적 특성 및 물리적 특성을 갖는 한 임의의 재료를 포함할 수 있다. 백필 층은 화학선 방사, 예를 들어, 가시광, 자외선 방사, 전자 빔 방사, 열, 및 그의 조합을 사용하여 경화되는 단량체를 포함하는 중합성 조성물로부터 제조될 수 있다. 다양한 중합 기술 중 임의의 것, 예를 들어 음이온성 축합, 양이온성 축합, 자유 라디칼 축합, 또는 다른 것들을 사용할 수 있으며, 이들 반응은 광 개시, 광화학 개시, 또는 열 개시를 사용하여 촉매할 수 있다. 이들 개시 전략은 백필 층에 두께 제약을 부과할 수 있으며, 즉, 광 촉발 또는 열 촉발이 전체 필름 부피에 걸쳐 균일하게 반응할 수 있어야 한다.

본 개시는 다양한 광학적 특성, 예를 들어 작제물 내의 고굴절률을 갖는 포매된 나노구조체를 형성하기 위한 용품 및 방법을 제공한다. 본 명세서에 제공된 다양한 실시 형태는 무기 나노재료를 포함하는 지지 기재 또는 템플릿 층을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 무기 나노재료는 티타네이트, 실리케이트, 또는 지르코네이트를 포함한다. 지지 기재, 템플릿 층, 또는 양자 모두는 무기 나노재료를 함유할 수 있다. 전형적으로, 무기 나노재료는 개시된 구조체를 작제하기 위해 사용되는 희생 결합제 또는 중합체 내에 함유된다. 일부 실시 형태에서는, 전사 필름의 작제물 내의 2개의 상이한 층이 2개의 상이한 분해 온도를 갖는 2가지 상이한 희생 결합제를 포함할 수 있다. 이들 2개의 상이한 층, 예를 들어 지지 기재 층 및 템플릿 층은, 결국 2가지 상이한 광학적 특성을 가진 나노재료의 고밀화 층을 형성할 수 있는 2가지 상이한 유형의 무기 나노재료를 함유할 수 있다. 무기 나노재료의 상이한 유형은 조성의 차이 또는 크기 차이, 또는 양자 모두로 인한 것일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 개시된 용품 내의 상이한 층은 화학적으로 동일한 나노입자를 포함할 수 있으나 각각의 층은 나노입자 크기 또는 크기 분포에 의해 구별된다. 무기 나노입자-함유 지지 기재 또는 템플릿 층은 나노재료의 고밀화 층을 그 자리에 남기면서 깨끗하게 열분해되거나 연소될 수 있다.

중합체 수지에 나노입자 또는 금속 산화물 전구체를 포함시킴으로써 상이한 다양한 상기 재료가 더 높은 굴절률로 합성될 수 있다. 이러한 범주의 예는 개질된 실세스퀴옥산인 사일렉스(Silecs) SC850 재료($n \approx 1.85$) 및 브류어 사이언스(Brewer Science) 고굴절률 폴리이미드 옵티텍스 D1 재료($n \approx 1.8$)이다. 다른 재료에는 메틸트라이메톡시실란(MTMS)과 비스트라이메톡시실릴에탄(BTSE)의 공중합체가 포함된다(문헌[Ro et. al, Adv. Mater. 2007, 19, 705-710]). 이러한 합성 형태는 실세스퀴옥산의 매우 작은, 가교된 환형 케이지를 갖는 용이하게 용해가능한 중합체를 형성한다. 이러한 가요성 구조체는 코팅의 증가된 패킹 밀도 및 기계적 강도를 야기한다. 이들 공중합체의 비는 매우 낮은 열팽창계수, 낮은 다공도 및 높은 모듈러스를 위해 조정될 수 있다.

백필 재료는 전형적으로 몇몇 요건을 충족할 수 있다. 첫째로, 그것은 그것이 코팅된 템플릿 층의 구조화 표면에 부착되고 정합될 수 있다. 이는 코팅 용액의 점도가, 기포의 포획 없이, 매우 작은 특징부 내로 유동할 수 있기에 충분히 낮아야 함 - 이는 복제된 구조체의 우수한 충실도(fidelity)를 야기할 것임 - 을 의미한다. 그것이 용매제인 경우, 그것은 기저의 템플릿 층을 용해시키거나 팽윤시키지(이는 백필의 균열 또는 팽윤을 야기할 것임) 않는 용매로부터 코팅되어야 한다. 용매가 템플릿 층 유리 전이 온도의 것 미만인 비등점을 갖는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 아이소프로판올, 부틸 알코올 및 다른 알코올성 용매가 사용되어 왔다. 둘째로, 재료는 충분한 기계적 완전성(예를 들어, "그린 강도(green strength)")를 동반하여 경화되어야 한다. 백필 재료가 경화 후에 충분한 그린 강도를 갖지 않는 경우, 백필 패턴 특징부가 주저앉을 것이고 복제 충실도가 저하될 것이다. 셋째로, 일부 실시 형태의 경우, 적당한 광학적 효과를 생성시키기 위해 경화된 재료의 굴절률을 조정해야 한다. 사파이어, 질화물, 금속, 또는 금속 산화물과 같은, 상이한 굴절률의 다른 기재 또한 이 공정에 사용될 수 있다. 넷째로, 백필 재료는 최대 소성 온도 초과에서 열적으로 안정해야 한다(예를 들어, 최소의 균열, 기포발생(blistering), 또는 거품발생(popping)을 나타냄). 이러한 층에 사용되는 재료는 축합 경화 단계를 거치며, 이는 바람직하지 않은 수축 및 코팅 내 압축 응력의 증가를 야기할 수 있다. 상기 기준 모두를 충족시키는 몇몇 상업적 코팅에 사용되어 온 이러한 잔류 응력의 형성을 최소화하는 데 사용되는 몇몇 재료 전략이 있다.

템플릿 및 백필 층 양자 모두의 굴절률을 조정하는 것이 유리할 수 있다. 예를 들어, OLED 광 추출 응용에서, 적층 전사 필름에 의해 부여되는 나노구조체는 템플릿 및 평탄화 백필 층의 구조화 계면에 위치한다. 템플릿 층은 구조화 계면에서의 제1 면 및 인접 층과 일치하는 제2 면을 갖는다. 평탄화 백필 층은 구조화 계면에서의

제1 면 및 인접 층과 일치하는 제2 면을 갖는다. 이러한 응용에서, 템플릿 층의 굴절률은 구조화 계면의 반대쪽의 백필 층의 인접 층에 일치하는 굴절률이다. 나노입자는 백필 층 및 평탄화 층의 굴절률을 조정하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 아크릴 코팅에서, 실리카 나노입자($n \approx 1.42$)는 굴절률을 감소시키기 위해 사용될 수 있는 반면에, 지르코니아 나노입자($n \approx 2.1$)는 굴절률을 증가시키기 위해 사용될 수 있다.

접착 촉진 층 재료

접착 촉진 층은, 전사 필름의 성능에 실질적으로 악영향을 주지 않고, 수용체 기재에 대한 전사 필름의 접착력을 향상시키는 임의의 재료에 의해 구현될 수 있다. 백필 층 및 평탄화 층을 위한 예시적인 재료가 또한 접착 촉진 층을 위해 사용될 수 있다. 접착 촉진 층을 위한 전형적인 재료는 표 2에서 확인되는 사이클로텐 수지이다. 개시된 용품 및 방법에 유용한 다른 유용한 접착 촉진 재료는 포토레지스트(양성 및 음성), 자가-조립 단층, 실란 커플링제, 및 거대분자를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 실세스퀴옥산은 접착 촉진 층으로서 작용할 수 있다. 다른 예시적인 재료는 벤조사이클로부탄, 폴리이미드, 폴리아미드, 실리콘, 폴리실록산, 실리콘 하이브리드 중합체, (메트)아크릴레이트, 및 에폭사이드, 에피실라이드, 비닐, 하이드록실, 알릴옥시, (메트)아크릴레이트, 아이소시아네이트, 시아노에스테르, 아세톡시, (메트)아크릴아미드, 티올, 실란올, 카르복실산, 아미노, 비닐 에테르, 페놀계 물질, 알데하이드, 알킬 할라이드, 신나메이트, 아자이드, 아지리딘, 알켄, 카르바메이트, 이미드, 아미드, 알카인, 및 이들 기의 임의의 유도체 또는 조합과 같은 매우 다양한 반응성 기로 작용화된 다른 실란 또는 거대분자를 포함할 수 있다.

이형 라이너

백필 층은, 임의로, 임시 이형 라이너로 덮일 수 있다. 이형 라이너는 취급 중에 패터닝된 구조화 백필을 보호할 수 있으며, 원하는 경우에는 구조화 백필 또는 구조화 백필의 일부를 수용체 기재에 전사하기 위해 용이하게 제거될 수 있다. 개시된 패터닝된 구조화 필름에 유용한 예시적인 라이너는 PCT 특허 출원 공개 제WO 2012/082536호(Baran et al.)에 개시되어 있다.

라이너는 가요성이거나 강성일 수 있다. 바람직하게는, 그것은 가요성이다. 적합한 라이너(바람직하게는, 가요성 라이너)는 전형적으로 0.5 밀(12.6 μm) 이상의 두께이고, 전형적으로는 20 밀(508 μm) 이하의 두께이다. 라이너는 그의 제1 표면 상에 배치된 이형 코팅을 가진 배킹일 수 있다. 임의로, 이형 코팅은 그의 제2 표면 상에 배치될 수 있다. 필의 형태인 전사 용품에 이 배킹을 사용하는 경우, 제2 이형 코팅은 제1 이형 코팅보다 더 낮은 이형 값을 갖는다. 강성 라이너로서 작용할 수 있는 적합한 재료는 금속, 금속 합금, 금속-매트릭스 복합체, 금속화 플라스틱, 무기 유리 및 유리질화 유기 수지, 성형 세라믹, 및 중합체 매트릭스 강화 복합체를 포함한다.

예시적인 라이너 재료는 종이 및 중합체성 재료를 포함한다. 예를 들어, 가요성 배킹은 고밀화 크라프트지(densified Kraft paper)(예를 들어 일리노이주 윌로브룩 소재의 로파렉스 노스 아메리카(Loparex North America)로부터 구매가능한 것들), 폴리에틸렌 코팅된 크라프트지와 같은 폴리-코팅된 종이, 및 중합체성 필름을 포함한다. 적합한 중합체성 필름은 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 셀룰로오스, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리실리콘, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌프탈레이트, 폴리비닐클로라이드, 폴리카르보네이트, 또는 그의 조합을 포함한다. 부직물 또는 직조 라이너 또한 유용할 수 있다. 부직물 또는 직조 라이너에 따른 실시 형태는 이형 코팅과 일체 구성될 수 있다. 유용한 이형 라이너의 예는, 버지니아주 마틴스빌 소재의 솔루티아/CP 필름즈(Solutia/CP Films)로부터 입수가 가능한, 클리어실(CLEARFIL) T50 이형 라이너; 실리콘 코팅된 2 밀(50 μm) 폴리에스테르 필름 라이너, 및 위스콘신주 해먼드 소재의 로파렉스(Loparex)로부터 입수가 가능한, 로파렉스 5100 이형 라이너, 플루오로실리콘-코팅된 2 밀(50 μm) 폴리에스테르 필름 라이너이다.

라이너의 이형 코팅은 불소 함유 재료, 규소 함유 재료, 플루오로중합체, 실리콘 중합체, 또는 12 내지 30개의 탄소 원자를 가진 알킬 기를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는 단량체로부터 유래된 폴리(메트)아크릴레이트 에스테르일 수 있다. 일 실시 형태에서, 알킬기는 분지될 수 있다. 유용한 플루오로중합체 및 실리콘 중합체의 예시적인 예는 미국 특허 제4,472,480호(Olson), 제4,567,073호(Larson et al.), 및 제4,614,667호(Larson et al.)에서 확인할 수 있다. 유용한 폴리(메트)아크릴레이트 에스테르의 예시적인 예는 미국 특허 출원 공개 제2005/118352호(Suwa)에서 확인할 수 있다. 라이너의 제거는 백필 층의 표면 형상을 부정적으로 변경하지 않아야 한다.

다른 첨가제

백필, 템플릿, 또는 접착 촉진 층 내에 포함할 다른 적합한 첨가제는 산화방지제, 안정화제, 오존화방지제, 및/또는 필름의 저장, 운송, 및 취급의 공정 중에 너무 이른 경화를 방지하기 위한 저해제이다. 산화방지제는, 중합과 같은 사슬 반응 및 전자 전달을 유발할 수 있는, 자유 라디칼 화학종의 형성을 방지할 수 있다. 산화방지제를 사용하여 이러한 라디칼을 분해할 수 있다. 적합한 산화방지제는, 예를 들어, "이르가녹스(IRGANOX)" 상표명의 산화방지제를 포함할 수 있다. 산화방지제의 분자 구조는 전형적으로 장애 페놀계 물질 구조, 예를 들어 2,6-다이-tert-부틸페놀, 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀, 또는 방향족 아민을 기반으로 하는 구조이다. 하이드로퍼옥사이드 라디칼을 분해하기 위하여 부차적인 산화방지제, 예를 들어 포스파이트 또는 포스포나이트, 유기 황 함유 화합물, 및 다이티오포스포네이트 또한 사용된다. 전형적인 중합 저해제는 퀴논 구조, 예를 들어 하이드로퀴논, 2,5-다이-tert-부틸-하이드로퀴논, 모노메틸 에테르 하이드로퀴논, 또는 카테콜 유도체, 예를 들어 4-tert-부틸 카테콜을 포함한다. 사용되는 임의의 산화방지제, 안정화제, 오존화방지제, 및 저해제는 백필, 템플릿, 및 접착 촉진 층에 가용성이어야 한다.

일부 실시 형태에서, 전사 필름은 2개의 상이한 온도에서 분해되는 중합체성 재료를 포함할 수 있다. 예를 들어, 백필 층은 높은 분해 온도를 갖는 무기 입자-함유 백필 재료를 포함할 수 있다. 높은 분해 온도를 갖는 백필 재료는, 적층체 용품(예를 들어, 희생 지지 필름 또는 희생 템플릿 층)의 다른 중합체성 구성요소가 열적으로 불안정한 온도에서 열적으로 안정할 수 있는 중합체성 재료일 수 있다. 전형적으로, 높은 분해 온도를 갖는 유기 백필 재료는 열적으로 안정한 유기 펜던트 기를 함유하는 아크릴레이트 중합체일 수 있다. 아다만탄, 노르보르난을 함유하는 고도로 분지된 펜던트 기, 또는 다른 다중환형(multicyclic) 가교된 유기 펜던트 기가 높은 분해 온도를 갖는 템플릿 재료에 유용하다. 예를 들어, 중국 베이징 소재의 이데미츠 코산 컴퍼니 리미티드(Idemitsu Kosan Co., Ltd)로부터 입수가능한 "아다만테이트(ADAMANTATE)" 아크릴레이트를 사용하여, 아다만탄 펜던트 기를 가진 아크릴 중합체를 제조할 수 있다. 다양한 작용기를 가진 아다만탄-함유 단량체 또는 노르보르난-함유 단량체 또한 입수가능하며, 이는 다른 아다만탄-함유 시스템의 사용을 가능하게 할 수 있다. 높은 분해 온도를 갖는 추가의 중합체는 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리(에테르 에테르 케톤), 폴리에테리미드(ULTE), 폴리페닐, 폴리벤즈이미다졸, 폴리(벤즈옥사졸), 폴리비스티아졸, 폴리(퀴녹살린), 폴리(벤즈옥사진) 등을 포함할 수 있다.

희생 지지 필름 및 희생 템플릿 층은 열적으로 안정한 재료 및 희생 재료 양자 모두를 포함할 수 있다. 희생 템플릿에 사용된 희생 재료의 소성 후에 다른 구성요소가 실질적으로 온전하게 잔류하도록, 열적으로 안정한 재료는 희생 템플릿에 사용되는 중합체의 것보다 실질적으로 더 높은 분해 온도를 갖는 열적으로 안정한 중합체를 포함할 수 있다. 방향족 또는 지환족 부분을 함유하나 이로 제한되지 않는 화학 기, 예를 들어 아다만탄, 노르보르난, 또는 다른 가교된 다중환형 물질이 열적으로 안정한 중합체에 유용하다. 이들 열적으로 안정한 중합체는 희생 템플릿의 수지로 가교결합되거나 가교결합되지 않을 수 있다. 희생 템플릿 수지의 네트워크로 가교결합될 수 있는 열적으로 안정한 중합체의 일례는, 중국 베이징 소재의 이데미츠 코산 컴퍼니 리미티드로부터 입수가능한, 상표명 "아다만테이트"로 판매되는 중합체를 포함한다. 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 및 에폭시와 같은 다양한 작용기를 가진 아다만테이트 중합체가 판매되며, 이를 사용하여 적합한 희생 수지 시스템으로 화학적으로 가교결합시킬 수 있다. 높은 분해 온도를 가지며, 또한 희생 템플릿 시스템 내에서 상용성이도록 화학적으로 작용화될 수 있는 다른 중합체는 폴리(아미드), 폴리(이미드), 폴리(에테르 에테르 케톤), 폴리(에테르 이미드) (매사추세츠주 피츠필드 소재의 사빅 이노베티브 플라스틱스(SABIC Innovative Plastics)로부터 입수가능한, 상표명 "울템(SABIC Innovative Plastics)"으로 입수가능함), 폴리(페닐), 폴리(벤즈이미다졸), 폴리(벤즈옥사졸), 폴리(비스티아졸), 폴리(퀴녹살린), 폴리(벤즈옥사진) 등을 포함할 수 있으나, 이로 제한되지 않는다. 희생 템플릿 수지 시스템 내에서의 그들의 용해성을 개질하기 위하여, 200 미만(올리고머)으로부터 100,000 초과(중합체)까지, 상기 열적으로 안정한 중합체의 다양한 분자량을 선택할 수 있다. 바람직하게는, 500 내지 10,000의 분자량 범위를 사용할 수 있다.

도 7은 2가지 중합체 - 희생 중합체(PMMA)(701) 및 높은 분해 온도를 갖는 가교결합된 아다만탄 아크릴레이트를 함유하는 중합체(702)의 열 중량 분석(TGA) 그래프이다. 양자 모두의 재료를 가열시에, PMMA는 현저하게 열적으로 분해되지만 아다만탄-함유 아크릴레이트(이데미츠 코산(Idemitsu Kosan)으로부터 입수가능한 1,3-아다만탄 다이올 다이(메트)아크릴레이트)는 열적으로 안정한 약 305°C 내지 약 355°C의 온도 영역(영역(703)으로 나타냄)이 존재한다. 온도 영역(703)은 중합체성 희생 재료 및 열적으로 안정한 중합체성 재료 양자 모두를 단일 적층 전사 필름에 사용하기 위한 공정 범위(process window)를 나타낸다. 예를 들어, 하나는 열적으로 안정한 백필 재료로 사용할 수 있고, 하나는 희생 템플릿 재료로서 선택적으로 열분해되거나 다른 방법으로 분해될

수 있다.

수용체 기재

수용체 기재의 예는 디스플레이 모유리(mother glass), 조명 모유리, 건축용 유리, 판 유리, 롤 유리, 및 가요성 유리(롤 투 롤 공정에 사용될 수 있음)와 같은 유리를 포함한다. 가요성 롤 유리의 예는 코닝 인코포레이티드(Corning Incorporated)로부터의 윌로우(WILLOW) 유리 제품이다. 수용체 기재의 다른 예는 금속 시트 및 포일과 같은 금속을 포함한다. 수용체 기재의 또 다른 예는 사파이어, 규소, 실리카, 및 탄화규소를 포함한다. 또 다른 예는 섬유, 부직물, 천, 및 세라믹을 포함한다. 수용체 기재는 또한, 자동차 유리, 시트 유리, 가요성 전자 기재, 예를 들어 회로화 가요성 필름, 디스플레이 후면판, 태양 유리, 가요성 유리, 금속, 중합체, 중합체 복합재, 및 섬유유리를 포함할 수 있다. 다른 예시적인 수용체 기재는 지지 웨이퍼 상의 반도체 재료를 포함한다.

수용체 기재의 치수는 반도체 웨이퍼 마스터 템플릿의 치수를 초과할 수 있다. 현재, 생산 중인 최대 웨이퍼는 직경이 300 mm이다. 본 명세서에 개시된 방법을 사용하여 생성시킨 적층 전사 필름은 1000 mm 초과와 횡방향 치수 및 수백 미터의 롤 길이로 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 수용체 기재는 약 620 mm × 약 750 mm, 약 680 mm × 약 880 mm, 약 1100 mm × 약 1300 mm, 약 1300 mm × 약 1500 mm, 약 1500 mm × 약 1850 mm, 약 1950 mm × 약 2250 mm, 또는 약 2200 mm × 약 2500 mm, 또는 심지어 더 큰 치수를 가질 수 있다. 긴 롤 길이의 경우, 횡방향 치수는 약 750 mm 초과, 약 880 mm 초과, 약 1300 mm 초과, 약 1500 mm 초과, 약 1850 mm 초과, 약 2250 mm 초과, 또는 심지어 약 2500 mm 초과일 수 있다. 전형적인 치수는 약 1400 mm의 최대 패터닝된 폭 및 약 300 mm의 최소 폭을 갖는다. 롤-투-롤 공정과 원통형 마스터 템플릿을 조합해 사용함으로써 큰 치수가 가능하다. 이러한 치수를 가진 필름을 사용하여 대형 디지털 디스플레이(예를 들어, 폭 52 인치 × 높이 31.4 인치의 치수를 가진 55 인치(대각선) 디스플레이) 또는 건축용 유리의 대형 조각 전체에 걸쳐 나노구조체를 부여할 수 있다.

임의로 수용체 기재는 적층 전사 필름이 적용된 수용체 기재의 면 상에 버퍼 층을 포함할 수 있다. 버퍼 층의 예는, 본 명세서에 완전히 기술된 것처럼 참고로 포함된 미국 특허 제6,396,079호(Hayashi et al.)에 개시되어 있다. 버퍼 층의 일 유형은, 문헌[K. Kondoh et al., *J. of Non-Crystalline Solids* 178 (1994) 189-98] 및 문헌[T-K. Kim et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 448 (1997) 419-23]에 개시된 바와 같은 SiO₂의 박층이다.

본 명세서에 개시된 전사 공정의 특정 이점은, 디스플레이 모유리 또는 건축용 유리와 같이, 대형 표면을 가진 수용체 표면에 구조체를 부여하는 능력이다. 이러한 수용체 기재의 치수는 반도체 웨이퍼 마스터 템플릿의 치수를 초과한다. 롤-투-롤 공정과 원통형 마스터 템플릿을 조합해 사용함으로써 적층 전사 필름의 큰 치수가 가능하다. 포매된 나노구조체를 제조하기 위한 롤-투-롤 가공은 템플릿 또는 백필 층의 "구조 및 경화"를 포함할 수 있다. 본 명세서에 개시된 전사 공정의 추가의 이점은 평면이 아닌 수용체 표면에 구조체를 부여하는 능력이다. 전사 필름의 가요성 포맷으로 인해, 수용체 기재는 곡면이거나, 구부러져 비틀리거나, 오목하거나 볼록한 특징부를 가질 수 있다.

적층 전사 필름의 응용

본 명세서에 개시된 적층 전사 필름은 다양한 목적을 위해 사용할 수 있다. 예를 들어, 적층 전사 필름을 사용하여 활성 매트릭스 유기 발광 다이오드(AMOLED) 소자 내에 구조화 층을 전사할 수 있다. OLED 응용에 대한 예에서, 유리-유사 나노구조화 백필 층 및 고굴절률 층(고굴절률 나노입자의 고밀화 층으로부터의)을 포함하는 포매된 나노구조체를 가진 이중 층을 유리 기재 상에 배치할 수 있다. 고굴절률 층은 인듐-주석 산화물(ITO: indium-tin oxide) 또는 다른 고굴절률 층과 같은 투명한 전도성 전극 재료로 덮인다. 적층 전사 필름의 다른 예시적인 응용은, 미세프레넬 렌즈, 회절 광학 요소, 홀로그래픽 광학 요소, 및 문헌[Chapter 2 of B.C. Kress, and P. Meyrueis, *Applied Digital Optics*, Wiley, 2009]에 개시된 다른 디지털 광학품을 포함하는 디지털 광학 요소를, 디스플레이 유리, 광기전 유리 요소, LED 웨이퍼, 규소 웨이퍼, 사파이어 웨이퍼, 건축용 유리, 금속, 부직물, 종이, 또는 다른 기재의 내부 또는 외부 표면 상에 패터닝하기 위한 것이다.

적층 전사 필름은 또한 유리 표면 상에 장식 효과를 생성하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 장식용 크리스탈 패킷(crystal facet)의 표면에 무지개빛(iridescence)을 부여하는 데 바람직할 수 있다. 특히 유리 구조체는 기능적 응용 또는 장식적 응용, 예를 들어 차량용 유리, 건축용 유리, 유리 식기, 공예품, 디스플레이 사이니지(display signage), 및 보석류 또는 다른 액세서리에 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서는, 고굴절률 유리와

같은 고굴절률 기재 상에 장식적 구조체를 부여할 수 있다. 이들 실시 형태의 예시적인 구조체는 고굴절률 유리 상에 배치되고 더 낮은 굴절률 층(예를 들어, 실리카 나노입자의 고밀화 층으로부터 제조됨)으로 평탄화 고굴절률 나노구조체(나노재료의 고밀화 구조화 층으로부터 제조됨)를 포함할 수 있다. 다른 작제물은 고굴절률 유리 상의 저굴절률 나노구조화 층일 수 있다. 유사하게, 고굴절률 나노구조화 층을 표준 유리 상에 배치할 수 있거나, 대안적으로 저굴절률 나노구조화 층을 표준 유리 상에 배치할 수 있다. 각각의 경우에, 상이한 굴절률의 2개 층 내에 나노구조화 표면이 포매되어, 나노구조체를 나노재료의 고밀화 층 내에 보호하면서 본 명세서에 기재된 광학적 현상을 가능하게 한다. 그러므로, 포매된 구조체를 전사하기 위해 본 명세서에 개시된 방법을 사용함으로써 유리 구조체의 내구성을 개선할 수 있다. 또한, 이들 유리 구조체 위에 코팅이 적용될 수 있다. 이러한 임의의 코팅은, 유리 구조체 특성에 악영향을 주는 것을 피하기 위해 비교적 얇을 수 있다. 그러한 코팅의 예에는 친수성 코팅, 소수성 코팅, 보호 코팅, 반사방지 코팅 등이 포함된다.

개시된 전사 필름 중 임의의 것을 수용체 기재에 적층할 수 있으며, 여기서 전사 필름은 희생 지지 층 또는 희생 템플릿 층 중 하나 이상을 포함한다. 희생 지지 층 또는 희생 템플릿 층 중 하나 이상은 구조화 표면을 가질 수 있다. 희생 지지 층 또는 희생 템플릿 층 중 하나 이상은 무기 나노재료 및 희생 재료를 포함한다. 이어서, 희생 지지 층 또는 희생 템플릿 층 중 하나 이상은 고밀화될 수 있다. 고밀화는, 나노입자와 같은 무기 재료를 함유하는 중합체의 열분해 또는 연소로부터 생성되는 나노재료의 높은 부피 분율을 갖는 나노재료의 고밀화 층을 생성시킬 수 있는 임의의 공정을 포함할 수 있다. 나노재료의 고밀화 층은 나노입자, 부분적으로 융합된 나노입자, 화학적으로 소결된 나노입자, 소결 공정으로부터 생성되는 융합된 유리-유사 재료, 또는 프릿을 포함할 수 있다. 그것은 소결제 또는 결합제로서 작용하는 잔류 비-미립자 유기 또는 무기 재료를 추가로 포함할 수 있다.

개시된 전사 필름을 수용체 기재에 적층하고 그에 의해 생성된 적층체에 열분해 또는 연소를 통한 유기 구성성분의 분해를 적용함으로써 개시된 용품을 생성시킬 수 있다. 개시된 용품은 수용체 기재, 수용체 상에 배치된 제1 표면 및 제2 구조화 표면을 갖는 열적으로 안정한 백필 층, 및 열적으로 안정한 백필 층의 제2 구조화 표면에 배치된 나노입자와 같은 무기 나노재료의 고밀화 층을 포함한다. 열적으로 안정한 백필 층의 제1 표면은 수용체 기재와 접촉된다. 나노재료의 고밀화 층을 포함하는 층은 열적으로 안정한 백필 층의 제2 구조화 표면에 배치된다.

도 8a는 증가하는 시간 및/또는 온도에 따른 나노입자-함유 희생 기재 층의 고밀화를 나타내는 일반 개략도이다. 제1 기재는 수용체 기재(801) 상에 배치된 무기 나노재료 및 중합체를 포함하는 희생 층(803a)을 나타낸다. 가열이 증가함에 따라(시간 또는 온도) 수용체 기재(801) 상에 배치된 희생 층(803b)은 중합체의 일부 열적 분해로 인해 더 고밀해진다. 추가의 가열 또는 시간은 실질적으로 모든 유기물의 소성을 유발하여 수용체 기재(801) 상에 배치된 나노재료의 고밀화 층(803c)을 남긴다. 최종적으로, 충분한 열 또는 시간이 적용되는 경우, 및/또는 무기 결합제가 존재하는 경우, 나노재료의 고밀화 층(803c)은 적어도 부분적으로 융합되고 추가로 고밀화되어 무기 층(803d)을 형성할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 나노재료의 고밀화 층은 전도성 필름을 형성할 수 있다.

도 8b는 구현된 용품을 제조하기 위한 나노입자-함유 희생 템플릿 층의 고밀화의 사용을 나타내는 개략도이다. 지지 기재(811)는, 그 위에 배치된, 무기 나노재료를 포함하는 희생 템플릿 층(813)을 갖는다. 이어서, 무기 나노재료를 포함하는 희생 템플릿 층(813)을 엠보싱한다. 희생 템플릿 층(813)을 평탄화하도록, 열적으로 안정한 백필 층(815)을 적용한다. 이어서, 제4 다이어그램에 나타난 바와 같이, 이 적층물을 뒤집어 수용체 기재(816)에 적층하며, 여기서 열적으로 안정한 백필 층(815)은 이제 무기 나노재료를 포함하는 희생 템플릿 층(813a) 및 수용체 기재(816)에 접촉된다. 지지 기재(811)를 제거한다. 이어서, 나노재료(813c)의 층을 형성하기 위해 소성을 시작하여 희생 템플릿 층(813b)을 고밀화하고, 소성을 완료하여 고밀화 무기 층(813d)을 형성하며, 이는 수용체 기재(816) 상의 백필(815)과 함께 포매된 나노구조체를 형성한다.

본 발명의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그 양뿐만 아니라 다른 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

실시예

이들 실시예의 모든 부, 백분율, 비 등은 달리 기재되지 않는 한 중량을 기준으로 한다. 사용되는 용매 및 다른 시약은, 달리 명시되지 않는다면, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 코퍼레이션(Sigma-Aldrich Corp.)으로부터 입수하였다.

실시에 1 - 지르코니아 나노입자를 함유하는 아크릴레이트

1-구 둥근 바닥 플라스크에 200 그램의 지르코니아 졸(대략 10 nm 지르코니아의 49.3 wt% 수성 분산물)을 첨가하였다. 이 분산물에, 400 그램의 1-메톡시-2-프로판올, 0.88 그램의 프로스탭(PROSTAB) 5198의 5 wt% 수용액, 121.6 그램의 페녹시에틸아크릴레이트(PEA), 및 23.0 그램의 석신산 모노-(2-아크릴로일옥시-에틸) 에스테르를 첨가하였다. 생성된 혼합물은 약간 탁한 반투명 분산물이었다.

이어서, 플라스크를 회전식 증발기에 걸어 진공 증류에 의해 물 및 1-메톡시-2-프로판올을 제거하였다. 일단 회전식 증발기 진공이 28 in(71 cm) Hg에 도달하고 수조가 80℃에 도달했으면, 잔류 용매를 최소화하기 위해 배치를 대략 1 시간 동안 유지했다. 증류의 마지막 30 분 이상 동안 증류액이 보이지 않았다. 총 증류 시간은 대략 3 시간이었다. 증류 후에, 배치를 성긴 나일론 메쉬를 통해 8 온스 갈색 병 내로 여과하였다. 최종 수득물은 216.2 그램의 약간 점성인 반투명 분산물이었다.

1.3 wt% 이르기큐어 369를 ZrO_2 /PEA 수지에 첨가하고 수지가 용해될 때까지 4 시간 동안 롤링하였다. 소량의 ZrO_2 /PEA/Irg369 용액을 600 nm 1:1 구조의 톱니형 홈(saw tooth groove)을 가진 중합체 마스터 공구의 한쪽 모서리에 제공하였다. 2 밀(51 마이크로미터) 무감작(unprimed) PET의 담체 필름을 수지 및 공구의 상부에 얹고 공구, 수지, 및 PET의 전체 샌드위치를 최소 갭을 가진 나이프 코터를 통해 0.3 m/min으로 인발하였다. 이어서, 필립스 블랙라이트 블루(Philips blacklight blue) 15W 전구(파장 350 nm 내지 410 nm)의 बैं크(bank)로부터의 광에 1 내지 4 분 동안 샌드위치를 노출시켜 ZrO_2 /PEA/Irg369 수지를 경화시켰다. 무감작 PET 담체 필름에 임시로 부착되어 잔류하는 경화된 구조화 ZrO_2 /PEA/Irg369 필름으로부터 공구를 제거하였다. 경화된 구조화 필름의 두께는 대략 3 내지 5 마이크로미터였다.

백필 코팅

경화된 PEA/고굴절률 필름(2 in × 3 in - 50 mm × 75 mm)의 샘플을 퍼마뉴 6000 L510-1로 코팅하였으며, 이는 엠보싱된 필름 샘플에 스핀 코팅에 의해 적용되었다. 스핀 코팅 전에, 퍼마뉴 6000을 아이소프로판올 내에 17.3 wt%로 희석하고 0.8 μm 필터를 통해 여과하였다. 코팅 공정 중에 유리 현미경 슬라이드를 사용하여 필름을 지지하였다. 스핀 파라미터는 500 rpm/3 sec(용액 적용), 및 2000 rpm/10 sec(스핀 다운)이었다. 스핀 코터로부터 샘플을 수거하고 50℃에서 30 분 동안 열판 상에 놓아 두어 건조 공정을 완료하였다. 건조 후에, 백 필링된 샘플을 70℃에서 4 시간 동안 열판 상에 놓아 두어 퍼마뉴 6000을 경화시켰다.

접착 촉진 층 코팅

50 mm × 75 mm의 유리 슬라이드를 IPA 및 보풀 없는 천으로 세정하였다. 슬라이드를 모델 WS-6505-6npp/lite 스핀 코터의 진공 척 상에 마운팅하였다. 64 kPa(19 인치의 Hg)의 진공을 적용하여 유리를 척에 고정하였다. 스핀 코터를 500 RPM으로 5 초 동안(코팅 적용 단계), 이어서 3000 RPM으로 15 초 동안(스핀 단계), 이어서 1000 RPM으로 10 초 동안(건조 단계)으로 프로그래밍하였다.

사이클로텐(미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니로부터의 사이클로텐 3022 63 수지, 63 wt% 스톱)의 용액을 메시틸렌 내에 32 wt%로 희석하였다. 스핀 주기의 코팅 적용 부분 중에 대략 1 내지 2 mL의 사이클로텐 용액을 유리 슬라이드에 적용하였다. 이어서, 스핀 코터로부터 슬라이드를 수거하여 50℃에서 30 분 동안 열판 상에 놓고 알루미늄 트레이로 덮었다. 이어서, 슬라이드를 실온으로 냉각시켰다.

적층

열 필름 적층기(GBC 카테나(Catena) 35, GBC 다큐먼트 퍼니싱(GBC Document Finishing), 일리노이주 링컨셔 소재)를 사용하여, 230°F(110℃)에서, 코팅 면을 아래로 하여, 평탄화 미세구조체를 사이클로텐-코팅된 세정된 유리 슬라이드에 적층하였다. 적층된 샘플을 적층기로부터 수거하고 실온으로 냉각시켰다. 적층 단계에 의해 남겨진 임의의 기포를 제거하기 위하여, 적층된 샘플을 75℃ 및 6.5 kg/cm²에서 30 분 동안 오토클레이브에 넣어 두었다.

소성

오토클레이빙 후에, 유리 슬라이드에 접착된 다른 모든 층을 남기면서, 필름 적층물을 지지하는 무감작 PET를 샘플로부터 박리하였다. 샘플을 박스 퍼니스(린드버그(Lindberg) 블루 M(Blue M) 박스 퍼니스 모델 BF51732PC-1, 미국 노스캐롤라이나주 애쉬빌 소재)에 넣고 대략 10℃/min의 속도로 25℃로부터 500℃까지 이르게 하였다. 퍼니스를 500℃에서 1 시간 동안 유지하여 희생 재료를 분해하였다. 퍼니스 및 샘플을 주위 온도로 냉각되게

두었다. 결과는, 기재(901)(이 실시 형태에서는 유리 슬라이드), 실리카 층(903), 및 포매된 나노구조체(905)(지르코니아 층)를 나타내는 도 9에 나타난 바와 같은 포매된 광학 나노구조체였다.

실시에 2 - 티타니아 나노입자를 함유하는 아크릴레이트

PMMA/PBMA 공중합체의 합성

고굴절률 티타니아 나노입자를 위한 경화성 희생 결합제로서, 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 및 폴리(부틸 메타크릴레이트)(PBMA)를 함유하는 공중합체를 합성하였다. 표준 자유 라디칼 중합 기술을 통해 중합을 수행하였다. 공중합체의 물 퍼센트는 대략 25% PMMA 및 75% PBMA가 되도록 선택하였으며, 고체 농도는 40 wt%로 설정하였다. 7.5 g의 MMA(75 mmol), 32.0 g의 부틸 메타크릴레이트(BMA)(225 mmol), 100 g의 메틸 에틸 케톤(MEK), 39.5 mg의 바조(VAZO) 67 개시제, 및 121 mg(0.6 mmol)의 t-도데실메르캅탄 사슬 전달제를 갈색 병 내에 첨가함으로써 공중합체를 생성시켰다. 병을 질소로 1 분 동안 퍼지한 후, 교반 중에 60℃에서 24 시간 동안 가열하였다. 공기에 노출시키기 전에 용액을 실온으로 냉각시켰다. 용액은 투명하게 보였으며 분자량의 증가로 인해 약간 점성이었다.

티타니아 나노입자와의 블렌드

고굴절률 티타니아 나노입자와 블렌딩된 상기 합성된 공중합체를 사용하여 용액을 생성시켰다. 갈색 바이알 내에서 5 g의 40 wt% PMMA/PBMA 공중합체를 1 wt%(40 mg) 이르기큐어 184(독일 루트비히스하펜 소재의 바스프(BASF))와 함께 MEK 중의 50 nm 티타니아 나노입자의 20 wt% 분산물(NAT-311K, 도쿄 소재의 나가세 케미칼(Nagase Chemical)) 10 g과 혼합함으로써, 1:1 w:w 용액을 생성시켰다. 용액을 실온에서 자석 교반 막대로 밤새 혼합하였다. 원형 노치-막대를 사용하여 10 밀(250 마이크로미터)의 습윤 코팅 두께로 용액을 코팅하여 TMS 이형 코팅으로 코팅된 나노구조화 중합체를 생성시켰다. 공기 중에 2 분 동안 필름을 건조시킨 후에 적층물을 무감작 PET에 적층하고 2회 통과와 30 피트/min(9.1 m/min)에서의 자외선 조사(H-전구, 퓨전 프로덕츠(Fusion Products))를 이용하여 경화시켰다. 이어서, 나노구조화 공구를 박리해내어 나노구조화 아크릴레이트/티타니아 블렌드를 남겼다.

백필 코팅

아이소프로필 알코올을 이용하여 퍼마뉴 6000을 17.3 wt%의 최종 농도로 희석하였다. 경화된 PMMA/PBMA/고굴절률 필름의 샘플(~5 cm × 7.5 cm)을 희석된 퍼마뉴 6000으로 코팅하였으며, 이는 엠보싱된 필름 샘플에 스핀 코팅에 의해 적용되었다. 코팅 공정 중에 유리 현미경 슬라이드를 사용하여 필름을 지지하였다. 스핀 파라미터는 500 rpm/5 sec(용액 적용), 2000 rpm/15 sec(스핀 다운), 및 1000 rpm/20 sec(건조)였다. 샘플을 스핀 코터로부터 수거하고 70℃에서 4 시간 동안 열판 상에 놓아 두어 건조/경화 공정을 완료하였다.

접착 촉진 층 코팅

먼저 50 mm × 50 mm의 폴리싱된 유리 슬라이드를 보풀이 없는 천으로 세정하고, 이어서 세척 챔버에서 세제를 이용하여 20 분 동안 초음파 처리하고, 이어서 가열된 물을 이용하는 각각의 2개의 폭포형 행균 챔버 내에 20 분 동안 두었다. 이어서, 슬라이드를 오픈 내에서 공기를 순환시키면서 20분 동안 건조시켰다. 슬라이드를 모델 WS-6505-6npp/lite 스핀 코터의 진공 척 상에 마운팅하였다. 64 kPa(19 인치의 Hg)의 진공을 적용하여 유리를 척에 고정하였다. 스핀 코터를 500 RPM으로 5 초 동안(코팅 적용 단계), 이어서 2000 RPM으로 15 초 동안(스핀 단계), 이어서 1000 RPM으로 10 초 동안(건조 단계)으로 프로그래밍하였다.

사이클로텐(미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니로부터의 사이클로텐 3022 63 수지, 63 wt% 스톱)의 용액을 메시틸렌 내에 25 wt%로 희석하였다. 스핀 주기의 코팅 적용 부분 중에 대략 1 내지 2 밀리리터의 사이클로텐 용액 25 wt%를 유리 슬라이드에 적용하였다. 이어서, 스핀 코터로부터 슬라이드를 수거하여 50℃에서 30 분 동안 열판 상에 놓고, 알루미늄 트레이로 덮었다. 이어서, 슬라이드를 실온으로 냉각시켰다.

적층

열 필름 적층기(GBC 카테나 35, GBC 다큐먼트 피니싱, 일리노이주 링컨셔 소재)를 사용하여, 230°F(110℃)에서, 코팅 면을 아래로 하여, 평탄화 미세구조체를 사이클로텐-코팅된 세정된 유리 슬라이드에 적층하였다. 적층된 샘플을 적층기로부터 수거하고 실온으로 냉각시켰다. 적층 단계에 의해 남겨진 임의의 기포를 제거하기 위하여, 적층된 샘플을 75℃ 및 6.5 kg/cm²에서 30 분 동안 오토클레이브에 넣어 두었다.

소성

오토클레이브 후에, 필름 적층물을 지지하는 무감작 PET를 샘플로부터 박리하여, 모든 층을 유리 슬라이드에 전사하였다. 이 샘플의 경우, 소성 단계는 2 단계 공정이었다. 제1 단계에서, 적층된 샘플을 머플 퍼니스에 넣고, 퍼니스(린드버그, 블루 M 모델 #51642-HR, 미국 노스캐롤라이나주 애쉬빌 소재)를 질소로 퍼지하고, 분위기를 20 ppm 미만의 산소로 유지하였다. 온도를 25℃로부터 350℃까지 5℃/min의 속도로 상승시켰다. 이어서, 온도를 대략 1℃/min으로 350℃로부터 425℃까지 상승시키고, 퍼니스를 425℃에서 2 시간 동안 유지한 후, 퍼니스 및 샘플을 자연 냉각시켰다. 제2 단계에서, 유리 슬라이드를 다른 퍼니스(린드버그, 블루 M BF51732PC-1, 미국 노스캐롤라이나주 애쉬빌 소재)에 이전하고 공기 분위기 중에 재소성(re-fire)하였다. 온도를 25℃로부터 500℃까지 10℃/min의 속도로 상승시키고, 이어서 1 시간 동안 500℃에서 유지하고, 이어서 퍼니스를 끄고 샘플 및 퍼니스를 실온으로 다시 자연 냉각시켰다. 소성 단계 중에, 아크릴레이트 결합제가 분해되고 고굴절률 나노입자 충전제가 고밀화되어 구조화 실세스퀴옥산을 평탄화한 박층을 형성하였다. 결과는 포매된 광학 나노구조체였다.

실시예 3 -지르코니아 나노입자를 가진 폴리노르보르넨

제형 및 코팅

코팅 용액을 제조하기 위하여, 오하이오주 브렉스빌 소재의 프로메러스 일렉트로닉스(Promerus Electronics)로부터 입수가 가능한 1.67 g의 (PDM 1086, 44.8 wt% 폴리노르보르넨) 용액을 2.3 g의 메틸 아이소부틸케톤(MIBK)에 용해시켰다. 이어서, 메톡시에톡시아세트산(MEEAA)(MIBK 중의 51.2 wt%)으로 작용화된 0.5 g의 ZrO_2 를 PDM 1086/MIBK 블렌드에 첨가하고 교반판(stirplate) 상에서 밤새 혼합하여 22 wt% 용액을 제조하였다. 용액을 2 밀(51 μm) 습윤 코팅 두께로 코팅하여 TMS-코팅된 미세복제된 중합체 공구(600 nm 피치, 1.2 μm 높이의 톱니 패턴)를 생성시키고 재순환 공기 오븐 내에서 120℃로 5 분 동안 소성하여 용매를 제거하였다. 이어서, 280°F (138℃), 80 psi에서 느린 속도로 필름을 무감작 PET에 적층하였다. 그 다음에, 3회 통과와 자외선 조사(RPC 인더스트리스(RPC Industries) UV 프로세서(Processor) QC 120233AN/DR, 일리노이주 플레인필드 소재, 30 fpm, N_2)를 사용하여 무감작 PET를 통해 적층물을 가교결합시켰다. 최종적으로, 필름을 90℃에서 4 분 동안 후-경화 오븐에 넣어 가교결합 반응을 가속시키고, 중합체 공구를 박리해내어, 미세복제된 PDM/ ZrO_2 코팅을 남겼다.

백필 코팅

아이소프로필 알코올을 이용하여 퍼마뉴 6000을 17.3 wt%의 최종 농도로 희석하였다. 경화된 PDM/고굴절률 필름(5 cm × 7.5 cm)의 샘플을 희석된 퍼마뉴 6000으로 코팅하였으며, 이는 경화된 필름 샘플에 스핀 코팅에 의해 적용되었다. 코팅 공정 중에 유리 현미경 슬라이드를 사용하여 필름을 지지하였다. 스핀 파라미터는 500 rpm/5 sec(용액 적용), 2000 rpm/15 sec(스핀 다운), 및 1000 rpm/20 sec(건조)였다. 샘플을 스핀 코터로부터 수거하고 70℃에서 4 시간 동안 열판 상에 놓아 두어 건조/경화 공정을 완료하였다.

접착 촉진 층 코팅

먼저 50 mm × 50 mm의 폴리싱된 유리 슬라이드를 보풀이 없는 천으로 세정하고, 이어서 세척 챔버에서 세제를 이용하여 20 분 동안 초음파 처리하고, 이어서 가열된 물을 이용하는 각각의 2개의 폭포형 행굼 챔버 내에 20 분 동안 두었다. 이어서, 슬라이드를 오븐 내에서 공기를 순환시키면서 20분 동안 건조시켰다. 슬라이드를 모델 WS-6505-6npp/lite 스핀 코터의 진공 척 상에 마운팅하였다. 64 kPa의 진공을 적용하여 유리를 척에 고정하였다. 스핀 코터를 500 RPM으로 5 초 동안(코팅 적용 단계), 이어서 2000 RPM으로 15 초 동안(스핀 단계), 이어서 1000 RPM으로 10 초 동안(건조 단계)으로 프로그래밍하였다.

미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니로부터의 사이클로텐 3022 63 수지(63 wt% 스톱)의 용액을 메시틸렌 내에 25 wt%로 희석하였다. 스핀 주기의 코팅 적용 부분 중에 대략 1 내지 2 mL의 사이클로텐 25 wt% 용액을 유리 슬라이드에 적용하였다. 이어서, 스핀 코터로부터 슬라이드를 수거하여 50℃에서 30 분 동안 열판 상에 놓고, 알루미늄 트레이로 덮었다. 이어서, 슬라이드를 실온으로 냉각시켰다.

적층

열 필름 적층기(GBC 카테나 35, GBC 다큐멘트 피니싱, 일리노이주 링컨서 소재)를 사용하여, 230°F(110℃)에서, 코팅 면을 아래로 하여, 평탄화 미세구조체를 사이클로텐-코팅된 세정된 유리 슬라이드에 적층하였다. 적층된 샘플을 적층기로부터 수거하고 실온으로 냉각시켰다. 적층 단계에 의해 남겨진 임의의 기포를 제거하기 위하여, 적층된 샘플을 75℃ 및 6.5 kg/cm²에서 30 분 동안 오토클레이브에 넣어 두었다.

소성

오토클레이브 후에, PDM/ZrO₂ 템플릿 공구를 지지하는 PET 필름을 샘플로부터 박리하여, 복제된 PDM/ZrO₂ 백필 재료를 유리 슬라이드에 전사하였다. 적층된 샘플을 머플 퍼니스에 넣고 퍼니스를 질소로 퍼지하고, 분위기를 20 ppm 미만의 산소로 유지하였다. 온도를 25℃로부터 350℃까지 대략 5℃/min의 속도로 상승시켰다. 이어서, 온도를 대략 1℃/min으로 350℃로부터 425℃까지 상승시키고 퍼니스를 425℃에서 2 시간 동안 유지한 후, 퍼니스 및 샘플을 자연 냉각시켰다. 소성 단계 중에, PDM 희생 템플릿이 분해되고 고굴절률 나노입자 충전제가 고밀화되어 구조화 실세스퀴옥산을 평탄화하는 박층을 형성하였다. 결과는 포매된 광학 나노구조체이다.

실시에 4 - 지르코니아 나노입자를 가진 엠보싱된 PVA

제형 및 코팅

교반 막대, 교반판, 응축기, 가열 맨틀, 및 열전쌍/온도 제어기가 장착된 3000 mL 3-구 플라스크에 1860 그램의 탈이온수 및 140 그램의 쿠라레이(Kuraray) PVA-236(폴리비닐 알코올, 텍사스주 휴스턴 소재의 쿠라레이 아메리카 인코포레이티드)을 투입하였다. 이 혼합물을 80℃로 가열하고 보통의 교반 중에 6 시간 동안 유지하였다. 용액을 실온으로 냉각시키고 4-리터 폴리 병에 이전하였다. 이러한 투명하고 약간 점성인 용액의 퍼센트 고체는 6.7 wt%인 것으로 측정되었다(용액 A). 별도의 4 oz 유리 병에, 14.95 그램의 지르코니아 졸(대략 10 nm 직경의 지르코니아 입자의 물 중의 49.3% 고체 분산물) 및 95.05 그램의 탈이온수를 투입하고 균질해질 때까지 혼합하였다. 이는 지르코니아 입자의 물 중의 6.7 wt% 고체 분산물을 생성시켰다(용액 B). 최종적으로, 50.0 그램의 용액 A 및 50.0 그램의 용액 B를 깨끗한 4 oz 유리 병에 첨가함으로써 블렌딩된 지르코니아-PVA를 제조하였다. 자석 교반 막대 및 교반판을 사용하여 이 블렌드를 대략 5 분 동안 혼합하였다. 생성되는 블렌드는 반투명하고 약간 점성인 지르코니아/PVA의 50/50 고체 블렌드였다(물중의 6.7 wt% 고체).

용액을 8 밀(200 μm 습윤 코팅 두께)로 2 밀 두께의 무감작 PET 상에 코팅하고 100℃에서 5 분 동안 재순환 공기 오븐 내에서 건조시켜 용매를 제거하였다. 플라즈마-썸(Plasma-Therm) 배치 반응기(폴로리다주 세인트 피터스버그 소재의 플라즈마-썸으로부터 입수가능한 플라즈마-썸(Plasma-Therm) 모델 3032)를 사용하는 플라즈마 침착에 의해 규소 함유 층을 침착시킴으로써, 600 nm 피치 선형 홈을 갖는 중합체 도구에 이형 코팅을 적용하였다. 건조된 PVA 필름을 171℃(340°F)의 온도에서 30,000 phi의 압력 하에 3 분 동안 고온 프레스 내에서 중합체 공구에 대해 엠보싱하였다. 이어서, 중합체 공구를 엠보싱된 PVA 필름으로부터 제거하였다.

백필 코팅

엠보싱된 필름(2 in × 3 in - 50 mm × 75 mm)의 샘플을 퍼마뉴 6000 L510-1로 코팅하였으며, 이는 엠보싱된 필름 샘플에 스핀 코팅에 의해 적용되었다. 스핀 코팅 전에, 퍼마뉴 6000을 아이소프로판올 내에 17.3 wt%로 희석하고 0.8 μm 필터를 통해 여과하였다. 코팅 공정 중에 유리 현미경 슬라이드를 사용하여 필름을 지지하였다. 스핀 파라미터는 500 rpm/3 sec(용액 적용), 및 2000 rpm/10 sec(스핀 다운)이었다. 스핀 코터로부터 샘플을 수거하고 50℃에서 30 분 동안 열판 상에 놓아 두어 건조 공정을 완료하였다. 건조 후에, 백필링된 샘플을 70℃에서 4 시간 동안 열판 상에 놓아 두어 퍼마뉴 6000을 경화시켰다.

접착 촉진 층 코팅

50 mm × 75 mm의 유리 슬라이드를 IPA 및 보풀 없는 천으로 세정하였다. 슬라이드를 모델 WS-6505-6npp/lite 스핀 코터의 진공 척 상에 마운팅하였다. 64 kPa(19 인치의 Hg)의 진공을 적용하여 유리를 척에 고정하였다. 스핀 코터를 500 RPM으로 5 초 동안(코팅 적용 단계), 이어서 3000 RPM으로 15 초 동안(스핀 단계), 이어서 1000 RPM으로 10 초 동안(건조 단계)으로 프로그래밍하였다.

사이클로텐(미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니로부터의 사이클로텐 3022 63 수지, 63 wt% 스톱)의 용액을 메시틸렌 내에 32 wt%로 희석하였다. 스핀 주기의 코팅 적용 부분 중에 대략 1 내지 2 mL의 사이클로텐 용액을 유리 슬라이드에 적용하였다. 이어서, 스핀 코터로부터 슬라이드를 수거하여 50℃에서 30 분 동안 열판 상에 놓고 알루미늄 트레이로 덮었다. 이어서, 슬라이드를 실온으로 냉각시켰다.

적층

열 필름 적층기(GBC 카테나 35, GBC 다크멘트 퍼니싱, 일리노이주 링컨셔 소재)를 사용하여, 230°F(110℃)에서, 코팅 면을 아래로 하여, 평탄화 미세구조체를 사이클로텐-코팅된 세정된 유리 슬라이드에 적층하였다. 적층된 샘플을 적층기로부터 수거하고 실온으로 냉각시켰다. 적층 단계에 의해 남겨진 임의의 기포를 제거하기

위하여, 적층된 샘플을 75℃ 및 6.5 kg/cm²에서 30 분 동안 오토클레이브에 넣어 두었다.

소성

오토클레이빙 후에, 유리 슬라이드에 접착된 다른 모든 층을 남기면서, 필름 적층물을 지지하는 무감작 PET를 샘플로부터 박리하였다. 샘플을 박스 퍼니스(린드버그 블루 M 박스 퍼니스 모델 BF51732PC-1, 미국 노스캐롤라이나주 애쉬빌 소재)에 넣고 대략 10℃/min의 속도로 25℃로부터 500℃까지 이르게 하였다. 퍼니스를 500℃에서 1 시간 동안 유지하여 회생 재료를 분해하였다. 퍼니스 및 샘플을 주위 온도로 냉각되게 두었다. 결과는 포매된 광학 나노구조체였다.

실시예 5 - 입자가 없는 회생 지지 기재

도 10은 실시예 5에 사용된 공정의 개략도이다. 도 10은 회생 지지 기재 및 회생 템플릿 층을 갖는 개시된 전사 필름의 제조 및 사용을 위한 공정의 흐름도의 개략도를 나타낸다. 도 10에서 회생 지지 기재(1001)는 이형 가능 표면을 가지며, 무기 나노재료가 실질적으로 없다. 무기 나노재료 및 회생 재료를 포함하는 회생 템플릿 층(1002)을 회생 지지 기재(1001) 상에 주조하며, 여기서 그것은 구조화 표면을 갖는 마스터에 노출되는 동안에 경화된다(단계(101)). 회생 템플릿 층(1002)은 회생 지지 기재(1001)의 이형 가능 표면에 적용된 제1 표면 및 제2 구조화 표면을 갖는다. 열적으로 안정한 백필(1005)은 회생 템플릿 층을 평탄화하도록 회생 템플릿 층(1002)의 제2 표면 상에 배치됨으로써, 생성되는 용품 내에 포매된 나노구조체를 생성시킨다(단계(102)). 단계(102)의 일부로서, 임의의 접착 촉진 층(1004)을 백필 층(1005) 또는 수용체 기재(1006)에 적용할 수 있다. 이 용품은 포매된 나노구조체를 갖는 전사 필름으로서 제안될 수 있다. 상기 기재된 용품(전사 필름)은 단계(103)에 나타난 바와 같이 수용체 기재(1006)에 적층될 수 있다. 회생 지지 기재(1001) 및 열적으로 안정한 백필(1005) 및 평탄화 회생 템플릿 층(1002)을 함유하는 적층체를 소성하여 임의의 유기 재료를 제거하고 무기 나노재료의 고밀화 층(1003)을 남길 수 있다(단계(104)).

본 실시 형태에서는, 회생 지지 기재를 주조 및 경화 공정에 메타크릴레이트계 시럽과 함께 사용하여 기재 상에 회생 템플릿 층을 형성한다. 시럽은 무기 나노재료(예를 들어, 나노지르코니아) 또는 티타니아 또는 지르코니아에 대한 적합한 전구체(예를 들어, 유기지르코네이트 또는 유기티타네이트)로 충전된다. 템플릿 층은 실세스퀴옥산 전구체(예를 들어, 퍼마뉴 6000, 캘리포니아 하드코트)로 백필링되고, 수용체 표면에 적층된 후, 승온(>300℃)에서 소성된다. 소성 단계 중에, 회생 지지 층 및 회생 템플릿 층 양자 모두가 분해되고 나노입자 충전체가 고밀화되어 나노입자의 얇은 고밀화 층을 형성한다. 결과는 포매된 광학 나노구조체이다.

실시예 6 - 중합체-유래 세라믹 입자

본 실시예는 중합체-유래 세라믹으로 구성된 평탄화 층의 제조 방법을 기재한다. 제형의 10%는 경화 공정을 보조하기 위한 광경화성 중합체 수지를 포함한다. 자외선 조사 및 열 양자 모두를 사용하여 각각 광중합체 및 폴리실라잔 재료를 경화시킨다. PSZ는 O₂ 및 물에 매우 민감하므로, 이들 재료를 유리 바이알 내에 로딩하기 전에, 재순환 공기 오븐 내에서 유리 바이알을 80℃에서 건조시켜 바이알에 흡착된 미량의 물을 제거한다. 제형을 제조하기 위하여, 1.8 g의 키온 폴리실라잔(HTT-1800, AZ 일렉트로닉 머티리얼즈(AZ Electronic Materials), 뉴저지주 브랜치버그 소재), 0.2 g의 SR444C(사토머 컴퍼니(Sartomer Co.), 펜실베이니아주 엑스턴 소재), 20 mg의 다이큐밀 퍼옥사이드(알드리치), 및 20 mg의 다이메톡시아세틸페논(알드리치). 용액을 실온에서 밤새 혼합한 후, 감압 하에 90 분 동안 탈기시켰다. 노치 막대를 사용하여 5 밀(250 μm) 습윤 코팅 두께로 용액을 코팅하여 이형 코팅된 나노구조화 중합체 공구를 생성시킨 후, 무감작 PET에 대해 적층하였다. 이어서, 층을 무점착 상태(tack-free state)로 경화시키기 위하여, 3회 통과와 퓨전 프로덕츠(H-전구)를 30 피트/분으로 사용하여 무감작 PET 층을 통해 적층물을 경화시켰다. 경화 후에 중합체 공구를 코팅으로부터 제거하여, 나노구조화 중합체-유래 세라믹 템플릿을 남겼다.

백필 코팅

아이스프로필 알코올을 이용하여 퍼마뉴 6000을 17.3 wt%의 최종 농도로 희석하였다. 중합체-유래 세라믹 필름(50mm × 75mm, ~2 in × 3 in)의 샘플을 희석된 퍼마뉴 6000으로 코팅하였으며, 이는 경화된 필름 샘플에 스핀 코팅에 의해 적용되었다. 코팅 공정 중에 유리 현미경 슬라이드를 사용하여 필름을 지지하였다. 스핀 파라미터는 500 rpm/5 sec(용액 적용), 2000 rpm/15 sec(스핀 다운), 및 1000 rpm/20 sec(건조)였다. 샘플을 스핀 코터로부터 수거하고 70℃에서 4 시간 동안 열판 상에 놓아 두어 건조/경화 공정을 완료하였다.

접착 촉진 층 코팅

먼저 50 mm × 50 mm의 폴리싱된 유리 슬라이드를 보풀이 없는 천으로 세정하고, 이어서 세척 챔버에서 세제를 이용하여 20 분 동안 초음파 처리하고, 이어서 가열된 물을 이용하는 각각의 2개의 폭포형 행금 챔버 내에 20 분 동안 두었다. 이어서, 슬라이드를 오븐 내에서 공기를 순환시키면서 20분 동안 건조시켰다. 슬라이드를 모델 WS-6505-6npp/lite 스핀 코터의 진공 척 상에 마운팅하였다. 64 kPa(19 인치의 Hg)의 진공을 적용하여 유리를 척에 고정하였다. 스핀 코터를 500 RPM으로 5 초 동안(코팅 적용 단계), 이어서 2000 RPM으로 15 초 동안(스핀 단계), 이어서 1000 RPM으로 10 초 동안(건조 단계)으로 프로그래밍하였다.

사이클로텐(미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니로부터의 사이클로텐 3022 63 수지, 63 wt% 스톱)의 용액을 메틸렌 내에 25%w/w로 희석하였다. 스핀 주기의 코팅 적용 부분 중에 대략 1 내지 2 밀리리터의 사이클로텐 용액 25 wt%를 유리 슬라이드에 적용하였다. 이어서, 스핀 코터로부터 슬라이드를 수거하여 50°C에서 30 분 동안 열판 상에 놓고, 알루미늄 트레이로 덮었다. 이어서, 슬라이드를 실온으로 냉각시켰다.

적층

열 필름 적층기(GBC 카테나 35, GBC 다큐먼트 퍼니싱, 일리노이주 링컨셔 소재)를 사용하여, 230°F(110°C)에서, 코팅 면을 아래로 하여, 평탄화 미세구조체를 사이클로텐 코팅된 세정된 유리 슬라이드에 적층하였다. 적층된 샘플을 적층기로부터 수거하고 실온으로 냉각시켰다. 적층 단계에 의해 남겨진 임의의 기포를 제거하기 위하여, 적층된 샘플을 75°C 및 6.5 kg/cm²에서 30 분 동안 오토클레이브에 넣어 두었다.

소성

오토클레이브 후에, 필름 적층물을 지지하는 무감작 PET를 샘플로부터 박리하여, 모든 층을 유리 슬라이드에 전사하였다. 이 샘플의 경우, 소성 단계는 2-단계 공정이었다. 제1 단계에서, 적층된 샘플을 머플 퍼니스에 넣고, 퍼니스(린드버그, 블루 M 모델 #51642-HR, 미국 노스캐롤라이나주 애쉬빌 소재)를 질소로 퍼지하고, 분위기를 20 ppm 미만의 산소로 유지하였다. 온도를 25°C로부터 350°C까지 대략 5°C/min의 속도로 상승시켰다. 이어서, 온도를 대략 1°C/min의 속도로 350°C로부터 425°C까지 상승시키고 퍼니스를 425°C에서 2 시간 동안 유지한 후, 퍼니스 및 샘플을 자연 냉각시켰다. 제2 단계에서, 유리 슬라이드를 다른 퍼니스(린드버그, 블루 M BF51732PC-1, 미국 노스캐롤라이나주 애쉬빌 소재)에 이전하고 공기 분위기 중에 재소성하였다. 온도를 25°C로부터 500°C까지 10°C/min의 속도로 상승시키고, 이어서 1 시간 동안 500°C에서 유지하고, 이어서 퍼니스를 끄고 샘플 및 퍼니스를 실온으로 다시 자연 냉각시켰다. 소성 단계 중에, 아크릴레이트 결합제가 분해되고 고굴절률 나노입자 충전제가 고밀화되어 구조화 실세스퀴옥산을 평탄화하는 박층을 형성하였다. 결과는 포매된 광학 나노구조체이다.

실시예 7 - 티타니아 나노입자 및 무기 결합제

이 실시 형태에서는, 고굴절률 티타니아 나노입자 및 알킬티타네이트 졸(티타늄 부톡사이드, Ti(OBu)₄)을 방사 경화성 수지로 블렌딩한다. 티타늄 부톡사이드 졸을 제조하기 위하여, 본 발명자들은 문헌[Richmond et. al., *J. Vac. Sci. Tech. B*, 29, 2, (2011)]에 기재된 확립된 문헌 절차를 준수한다. 6.81 mL의 Ti(OBu)₄를 1.92 mL의 다이에탄올아민 및 9.09 mL의 2-메톡시에탄올과 혼합한다. 이어서, 0.18 mL의 아세트산 및 2 mL의 증류 H₂O를 별도로 제조하여 Ti(OBu)₄ 용액에 적가하고 자석 교반 막대로 실온에서 3 일 동안 교반한다. Ti(OBu)₄ 제형의 총 용액 농도는 52 wt%이다. 구매가능한 메틸 에틸 케톤 내에 분산된 티타니아 나노입자는 나가세 켐텍스(일본 도쿄 소재, NAT-311K, 20 중량%)로부터 구매하였다. 별도의 바이알 내에서, 중합체에 대한 중량 기준으로 1 wt% 이르기까지 819와 함께 SR444C(사토미 컴퍼니, 펜실베이니아주 엑스턴 소재)를 48.2 wt%로 무수 알코올 내에 혼합하고 용액이 균질해질 때까지 자석으로 교반한다. 이어서, SR444C를 무기 구성요소와 혼합하여 SR444C/TiO₂ 나노입자/Ti(OBu)₄의 중량 기준으로 50/25/25 혼합물을 생성시킨다. 갈색 병 내에, 2.07 g의 SR444C, 2.44 g의 NAT-311K, 및 0.97 Ti(OBu)₄를 첨가하고 10 분 동안 초음파 처리한다. 용액을 2 밀(51 μm) 습윤 코팅 두께로 코팅하여 TMS-코팅된 미세복제된 중합체 공구(600 nm 피치, 1.2 μm 높이의 톱니 패턴)를 생성시키고 재순환 공기 오븐 내에서 85°C로 10 분 동안 소성하여 용매를 제거한다. 이어서, 280°F(138°C), 80 psi에서 느린 속도로 필름을 무감작 PET에 적층한다. 그 다음에, 2회 통과와 자외선 조사(퓨전 프로덕츠, D-전구, 30 fpm, N₂)를 사용하여 무감작 PET를 통해 적층물을 가교결합시킨다. 중합체 공구를 박리해 내어, 미세복제된 SR444/TiO₂/Ti(OBu)₄ 코팅을 남긴다.

백필 코팅

아이소프로필 알코올을 이용하여 퍼마뉴 6000을 17.3 wt%의 최종 농도로 희석한다. 미세복제된 SR444/TiO₂/Ti(OBu)₄ 필름(5 cm × 7.5 cm)의 샘플을 희석된 퍼마뉴 6000으로 코팅하며, 이는 필름 샘플에 스핀 코팅에 의해 적용되었다. 코팅 공정 중에 유리 현미경 슬라이드를 사용하여 필름을 지지한다. 스핀 파라미터는 500 rpm/5 sec(용액 적용), 2000 rpm/15 sec(스핀 다운), 및 1000 rpm/20 sec(건조)이다. 스핀 코터로부터 샘플을 수거하고 70℃에서 4 시간 동안 열판 상에 놓아 두어 건조/경화 공정을 완료한다.

접착 촉진 층 코팅

먼저 50 mm × 50 mm의 폴리싱된 유리 슬라이드를 보풀이 없는 천으로 세정하고, 이어서 세척 챔버에서 세제를 이용하여 20 분 동안 초음파 처리하고, 이어서 가열된 물을 이용하는 각각의 2개의 폭포형 행금 챔버 내에 20 분 동안 둔다. 이어서, 슬라이드를 오븐 내에서 공기를 순환시키면서 20 분 동안 건조시킨다. 슬라이드를 모델 WS-6505-6npp/lite 스핀 코터의 진공 척 상에 마운팅한다. 64 kPa의 진공을 적용하여 유리를 척에 고정한다. 스핀 코터를 500 RPM으로 5 초 동안(코팅 적용 단계), 이어서 2000 RPM으로 15 초 동안(스핀 단계), 이어서 1000 RPM으로 10 초 동안(건조 단계)으로 프로그래밍한다.

미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니로부터의 사이클로텐 3022 63 수지(63 wt% 스톱)의 용액을 메시틸렌 내에 25 wt%로 희석한다. 스핀 주기의 코팅 적용 부분 중에 대략 1 내지 2 mL의 사이클로텐 25 wt% 용액을 유리 슬라이드에 적용한다. 이어서, 스핀 코터로부터 슬라이드를 수거하여 50℃에서 30 분 동안 열판 상에 놓고, 알루미늄 트레이로 덮는다. 이어서, 슬라이드를 실온으로 냉각시킨다.

적층

열 필름 적층기(GBC 카테나 35, GBC 다큐먼트 퍼니싱, 일리노이주 링컨셔 소재)를 사용하여, 230°F(110℃)에서, 코팅 면을 아래로 하여, 평탄화 미세구조체를 사이클로텐-코팅된 세정된 유리 슬라이드에 적층한다. 적층된 샘플을 적층기로부터 수거하고 실온으로 냉각시킨다. 적층 단계에 의해 남겨진 임의의 기포를 제거하기 위하여, 적층된 샘플을 75℃ 및 6.5 kg/cm²에서 30 분 동안 오토클레이브에 넣어 둔다.

소성

오토클레이브 후에, SR444/TiO₂/Ti(OBu)₄ 템플릿 공구를 지지하는 PET 라이너를 샘플로부터 박리하여, 복제된 SR444/TiO₂/Ti(OBu)₄ 백필 재료를 유리 슬라이드에 전사한다. 적층된 샘플을 머플 퍼니스에 넣고, 퍼니스(린드버그, 블루 M 모델 #51642-HR, 미국 노스캐롤라이나주 애쉬빌 소재)를 질소로 퍼지하고, 분위기를 20 ppm 미만의 산소로 유지한다. 온도를 25℃로부터 600℃까지 대략 10℃/min의 속도로 상승시킨다. 퍼니스를 600℃에서 3 시간 동안 유지한 후, 퍼니스 및 샘플을 실온으로 자연 냉각시킨다. 소성 단계 중에, SR444C 희생 템플릿 및 부록사이드 리간드가 분해되고 고굴절률 나노입자 + 결합제가 고밀화되어 구조화 실세스퀴옥산을 평탄화하는 박층을 형성한다. 결과는 포매된 광학 나노구조체이다.

하기는 본 개시의 실시 형태들의 목록이다.

항목 1은,

제1 표면 및 제1 표면의 반대쪽의 구조화 표면을 갖는 제2 표면을 갖는 희생 템플릿 층; 및

희생 템플릿 층의 제2 표면에 적용된 열적으로 안정한 백필 층을 포함하며,

여기서 열적으로 안정한 백필 층은 희생 템플릿 층의 구조화 표면에 정합되는 구조화 표면을 가지며,

여기서 희생 템플릿 층은 무기 나노재료 및 희생 재료를 포함하는 전사 필름이다.

항목 2는, 항목 1에 있어서, 희생 템플릿 층 내의 희생 재료가 열적으로 안정한 백필 층의 구조화 표면 상에 무기 나노재료의 고밀화 층을 남기면서 깨끗하게 소성될 수 있는 전사 필름이다.

항목 3은, 항목 2에 있어서, 무기 나노재료의 고밀화 층이 전도성이거나 반도체성인 전사 필름이다.

항목 3a는, 항목 1에 있어서, 무기 나노재료가 상이한 조성을 가진 나노재료를 포함하는 전사 필름이다.

항목 3b는, 항목 1에 있어서, 무기 나노재료가 상이한 크기를 가진 나노재료를 포함하는 전사 필름이다.

항목 4는, 항목 2에 있어서, 열적으로 안정한 백필 층이 불연속적인 전사 필름이다.

항목 5는, 항목 1에 있어서, 희생 템플릿 층이 아크릴 중합체를 포함하는 전사 필름이다.

항목 6은, 항목 5에 있어서, 아크릴 중합체가 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는 단량체의 반응 산물을 포함하는 전사 필름이다.

항목 7은, 항목 1에 있어서, 무기 나노재료가 나노입자를 포함하는 전사 필름이다.

항목 8은, 항목 7에 있어서, 무기 나노입자가 금속 산화물을 포함하는 전사 필름이다.

항목 9는, 항목 8에 있어서, 금속 산화물이 티타니아, 실리카, 또는 지르코니아를 포함하는 전사 필름이다.

항목 10은, 항목 1에 있어서, 무기 나노재료가 희생 템플릿 층과 상용성이도록 작용화되는 전사 필름이다.

항목 10a는, 항목 1에 있어서, 백필 층이 2가지 상이한 재료의 이중 층을 포함하는 전사 필름이다.

항목 10b는, 항목 10a에 있어서, 이중 층 중 하나가 접착 촉진 층을 포함하는 전사 필름이다.

항목 11은,

이형가능 표면을 갖는 지지 기재;

지지 기재의 이형가능 표면에 적용된 제1 표면 및 제1 표면의 반대쪽의 제2 표면을 갖는 희생 템플릿 층(여기서 제2 표면은 구조화 표면을 포함함); 및

희생 템플릿 층의 제2 표면 상에 배치된 열적으로 안정한 백필 층을 포함하며,

여기서 열적으로 안정한 백필 층은 템플릿 층의 구조화 표면에 정합되는 구조화 표면을 가지며,

여기서 템플릿 층은 무기 나노재료 및 희생 재료를 포함하는 전사 필름이다.

항목 12는, 항목 11에 있어서, 희생 템플릿 층 내의 희생 재료가 열적으로 안정한 백필 층의 구조화 표면 상에 무기 나노재료의 고밀화 층을 남기면서 깨끗하게 소성될 수 있는 전사 필름이다.

항목 13은, 항목 12에 있어서, 무기 나노재료의 고밀화 층이 전도성이거나 반도체성인 전사 필름이다.

항목 14는, 항목 12에 있어서, 열적으로 안정한 백필 층이 불연속적인 전사 필름이다.

항목 15는, 항목 11에 있어서, 희생 템플릿 층이 아크릴 중합체를 포함하는 전사 필름이다.

항목 16은, 항목 15에 있어서, 아크릴 중합체가 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는 단량체의 반응 산물을 포함하는 전사 필름이다.

항목 17은, 항목 11에 있어서, 무기 나노재료가 나노입자를 포함하는 전사 필름이다.

항목 18은, 항목 17에 있어서, 무기 나노입자가 금속 산화물을 포함하는 전사 필름이다.

항목 19는, 항목 18에 있어서, 금속 산화물이 티타니아, 실리카, 또는 지르코니아를 포함하는 전사 필름이다.

항목 20은, 항목 21에 있어서, 무기 나노재료가 희생 템플릿 층과 상용성이도록 작용화되는 전사 필름이다.

항목 21은,

희생 지지 기재;

희생 지지 기재에 적용된 제1 표면 및 제1 표면의 반대쪽의 제2 표면을 갖는 희생 템플릿 층(여기서 제2 표면은 구조화 표면을 포함함); 및

희생 템플릿 층의 제2 표면 상에 배치된 열적으로 안정한 백필 층을 포함하며,

여기서 열적으로 안정한 백필 층은 템플릿 층의 구조화 표면에 정합되는 구조화 표면을 가지며,

여기서 템플릿 층은 무기 나노재료 및 희생 재료를 포함하는 전사 필름이다.

항목 22는, 항목 21에 있어서, 희생 템플릿 층 내의 희생 재료 및 희생 지지 층이 열적으로 안정한 백필 층의 구조화 표면 상에 무기 나노재료의 고밀화 층을 남기면서 깨끗하게 소성될 수 있는 전사 필름이다.

항목 23은, 항목 22에 있어서, 무기 나노재료의 고밀화 층이 전도성이거나 반도체성인 전사 필름이다.

항목 24는, 항목 22에 있어서, 열적으로 안정한 백필 층이 불연속적인 전사 필름이다.

항목 25는, 항목 21에 있어서, 희생 템플릿 층이 아크릴 중합체를 포함하는 전사 필름이다.

항목 26은, 항목 25에 있어서, 아크릴 중합체가 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는 단량체의 반응 산물을 포함하는 전사 필름이다.

항목 27은, 항목 21에 있어서, 무기 나노재료가 나노입자를 포함하는 전사 필름이다.

항목 28은, 항목 27에 있어서, 무기 나노입자가 금속 산화물을 포함하는 전사 필름이다.

항목 29는, 항목 28에 있어서, 금속 산화물이 티타니아, 실리카, 또는 지르코니아를 포함하는 전사 필름이다.

항목 30은, 항목 21에 있어서, 무기 나노재료가 희생 템플릿 층과 상용성이도록 작용화되는 전사 필름이다.

항목 31은,

희생 지지 기재;

희생 지지 기재에 적용된 제1 표면 및 제1 표면의 반대쪽의 제2 표면을 갖는 희생 템플릿 층(여기서 제2 표면은 구조화 표면을 포함함); 및

희생 템플릿 층의 제2 표면 상에 배치된 열적으로 안정한 백필 층을 포함하며,

여기서 열적으로 안정한 백필 층은 템플릿 층의 구조화 표면에 정합되는 구조화 표면을 가지며,

여기서 희생 지지 기재는 무기 나노재료 및 희생 재료를 포함하는 전사 필름이다.

항목 32는, 항목 31에 있어서, 희생 지지 층 내의 희생 재료 및 희생 템플릿 층이 열적으로 안정한 백필 층의 구조화 표면 상에 무기 나노재료의 고밀화 층을 남기면서 깨끗하게 소성될 수 있는 전사 필름이다.

항목 33은, 항목 32에 있어서, 무기 나노재료의 고밀화 층이 전도성이거나 반도체성인 전사 필름이다.

항목 34는, 항목 32에 있어서, 열적으로 안정한 백필 층이 불연속적인 전사 필름이다.

항목 35는, 항목 31에 있어서, 희생 템플릿 층이 아크릴 중합체를 포함하는 전사 필름이다.

항목 36은, 항목 35에 있어서, 아크릴 중합체가 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는 단량체의 반응 산물을 포함하는 전사 필름이다.

항목 37은, 항목 31에 있어서, 무기 나노재료가 나노입자를 포함하는 전사 필름이다.

항목 38은, 항목 37에 있어서, 무기 나노입자가 금속 산화물을 포함하는 전사 필름이다.

항목 39는, 항목 38에 있어서, 금속 산화물이 티타니아, 실리카, 또는 지르코니아를 포함하는 전사 필름이다.

항목 40은, 항목 31에 있어서, 무기 나노재료가 희생 지지 기재와 상용성이도록 작용화되는 전사 필름이다.

항목 41은,

희생 지지 기재;

희생 지지 기재에 적용된 제1 표면 및 제1 표면의 반대쪽의 제2 표면을 갖는 희생 템플릿 층(여기서 제2 표면은 구조화 표면을 포함함); 및

희생 템플릿 층의 제2 표면 상에 배치된 열적으로 안정한 백필 층을 포함하며,

여기서 열적으로 안정한 백필 층은 템플릿 층의 구조화 표면에 정합되는 구조화 표면을 가지며,

여기서 희생 지지 기재 및 희생 템플릿 층은 무기 나노재료 및 희생 재료를 포함하는 전사 필름이다.

항목 42는, 항목 41에 있어서, 희생 지지 층 내의 희생 재료 및 희생 템플릿 층 내의 희생 재료가 열적으로 안정한 백필 층의 구조화 표면 상에 무기 나노재료의 고밀화 층을 남기면서 깨끗하게 소성될 수 있는 전사 필름이다.

항목 43은, 항목 42에 있어서, 무기 나노재료의 고밀화 층이 전도성이거나 반도체성인 전사 필름이다.

항목 44는, 항목 42에 있어서, 열적으로 안정한 백필 층이 불연속적인 전사 필름이다.

항목 45는, 항목 41에 있어서, 희생 템플릿 층이 아크릴 중합체를 포함하는 전사 필름이다.

항목 46은, 항목 45에 있어서, 아크릴 중합체가 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는 단량체의 반응 산물을 포함하는 전사 필름이다.

항목 47은, 항목 41에 있어서, 무기 나노재료가 나노입자를 포함하는 전사 필름이다.

항목 48은, 항목 47에 있어서, 무기 나노입자가 금속 산화물을 포함하는 전사 필름이다.

항목 49는, 항목 48에 있어서, 금속 산화물이 티타니아, 실리카, 또는 지르코니아를 포함하는 전사 필름이다.

항목 50은, 항목 41에 있어서, 무기 나노재료가 회생 지지 기재와 상용성하도록 작용화되는 전사 필름이다.

항목 51은, 항목 41에 있어서, 회생 지지 기재 내의 무기 나노재료가 회생 템플릿 층 내의 무기 나노재료와는 상이한 조성을 갖는 전사 필름이다.

항목 52는, 항목 41에 있어서, 회생 지지 기재 내의 무기 나노재료가 회생 템플릿 층 내의 무기 재료와는 상이한 굴절률을 갖는 전사 필름이다.

항목 53은, 항목 41에 있어서, 회생 지지 기재 내의 무기 나노재료의 크기가 회생 템플릿 층 내의 무기 나노재료의 크기와는 실질적으로 상이한 전사 필름이다.

항목 54는,

수용체 기재;

열적으로 안정한 백필 층의 제1 표면이 수용체 기재와 접촉되도록 수용체 기재 상에 배치된 제1 표면 및 제2 구조화 표면을 갖는 열적으로 안정한 백필 층; 및

열적으로 안정한 백필 층의 제2 구조화 표면 상에 배치된 무기 나노재료의 고밀화 층을 포함하는 용품이다.

항목 55는, 항목 54에 있어서, 무기 나노재료가 무기 나노입자를 포함하는 용품이다.

항목 56은, 항목 55에 있어서, 무기 나노입자가 금속 산화물을 포함하는 용품이다.

항목 57은, 항목 56에 있어서, 금속 산화물이 티타니아, 실리카, 또는 지르코니아를 포함하는 용품이다.

항목 58은, 항목 54에 있어서, 무기 나노재료의 고밀화 층이 전도성인 용품이다.

항목 59는, 항목 54에 있어서, 무기 나노재료의 고밀화 층이 불연속적인 용품이다.

항목 60은,

수용체 기재를 제공하는 단계;

전사 필름을 수용체 기재에 적층하는 단계

(여기서 전사 필름은 회생 지지 층 또는 회생 템플릿 층 중 하나 이상을 포함하고,

여기서 회생 지지 층 또는 회생 템플릿 층 중 하나 이상은 구조화 표면을 가지며,

여기서 회생 지지 층 또는 회생 템플릿 층 중 하나 이상은 무기 나노재료 및 회생 재료를 포함함); 및

회생 지지 층 또는 회생 템플릿 층 중 하나 이상을 고밀화하는 단계를 포함하는, 전사 필름의 사용 방법이다.

항목 61은, 항목 60에 있어서, 수용체 기재가 유리를 포함하는, 전사 필름의 사용 방법이다.

항목 62는, 항목 61에 있어서, 유리가 가요성 유리인, 전사 필름의 사용 방법이다.

항목 63은, 항목 60에 있어서, 수용체 기재, 전사 필름, 또는 양자 모두가 롤 상에 존재하는, 전사 필름의 사용 방법이다.

항목 64는, 항목 60에 있어서, 무기 나노재료가 무기 나노입자를 포함하는, 전사 필름의 사용 방법이다.

항목 65는, 항목 64에 있어서, 무기 나노입자가 금속 산화물을 포함하는, 전사 필름의 사용 방법이다.

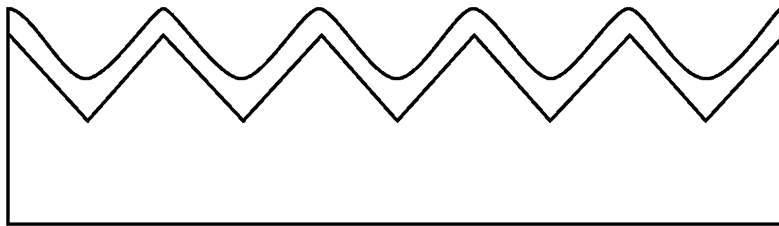
항목 66은, 항목 65에 있어서, 금속 산화물이 티타니아, 실리카, 또는 지르코니아를 포함하는, 전사 필름의 사용 방법이다.

항목 67은, 항목 60에 있어서, 고밀화하는 단계가 열분해 또는 연소를 포함하는 방법이다.

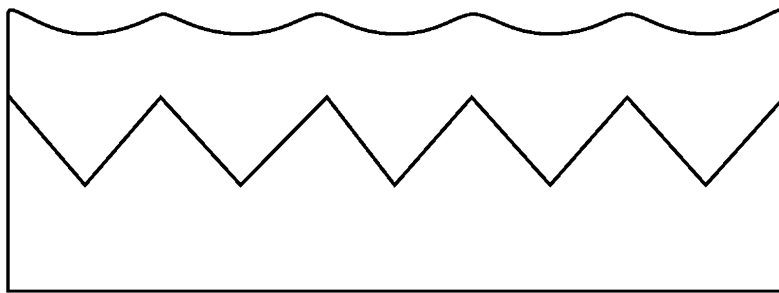
본 명세서에 인용된 모든 참고 문헌들 및 공보들은 그들이 본 발명과 직접적으로 모순될 수 있는 경우를 제외하고는, 명백히 전체적으로 본 개시 내용에 참고로 포함된다. 특정의 실시 형태들이 본 명세서에 예시되고 기술되어 있지만, 당업자라면 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 다양한 대안 및/또는 등가의 구현들이 도식되고 기술된 특정의 실시 형태를 대신할 수 있다는 것을 잘 알 것이다. 본 출원은 본 명세서에 기술된 특정 실시예의 임의의 적응들 또는 변형들을 포함하도록 의도된다. 따라서, 본 발명은 오직 특허청구범위 및 이의 등가물에 의해서만 한정되는 것으로 의도된다.

도면

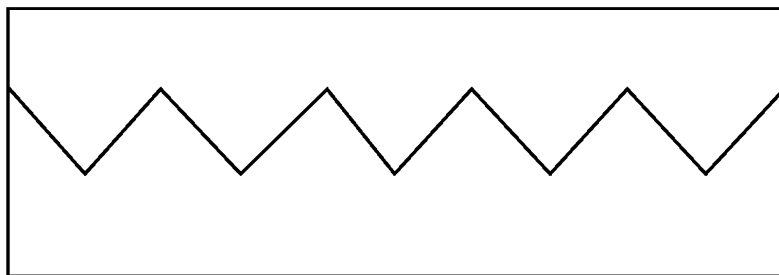
도면1a



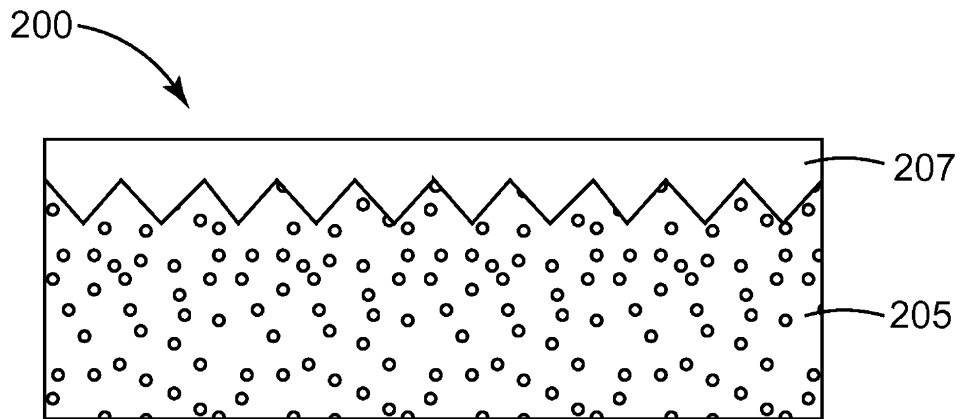
도면1b



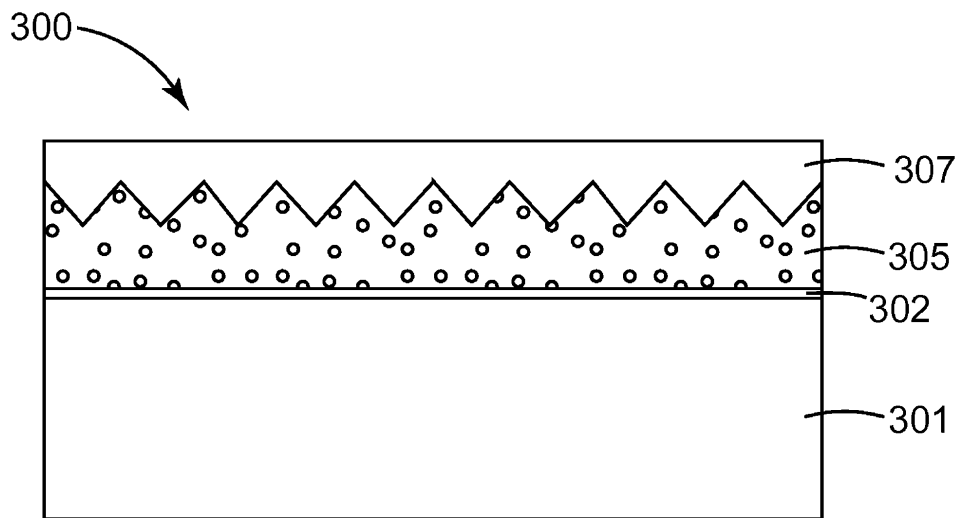
도면1c



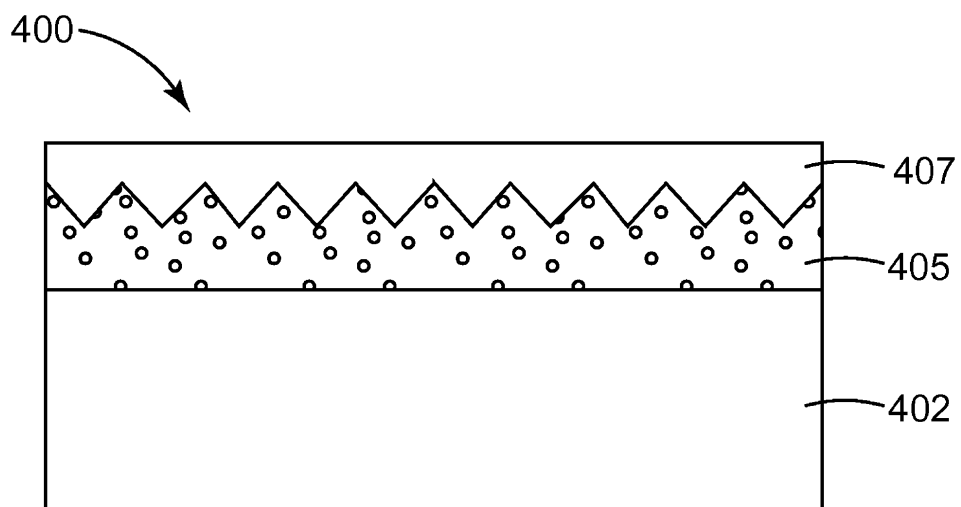
도면2



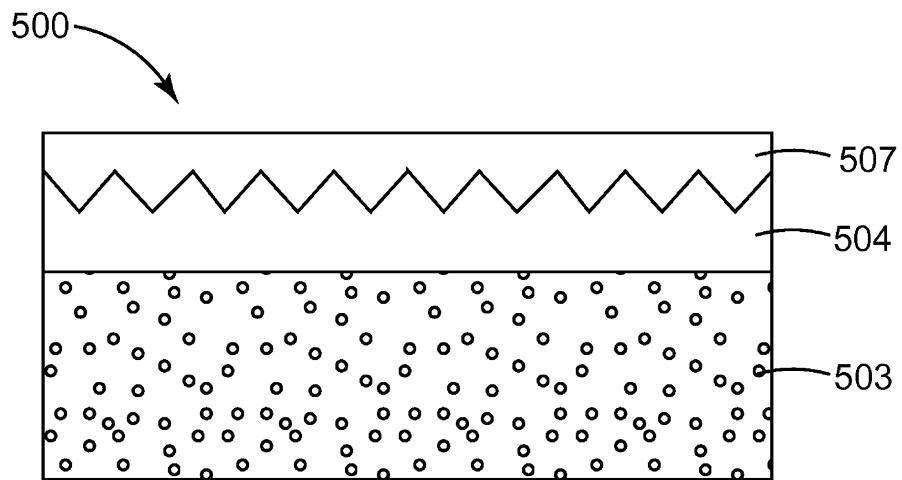
도면3



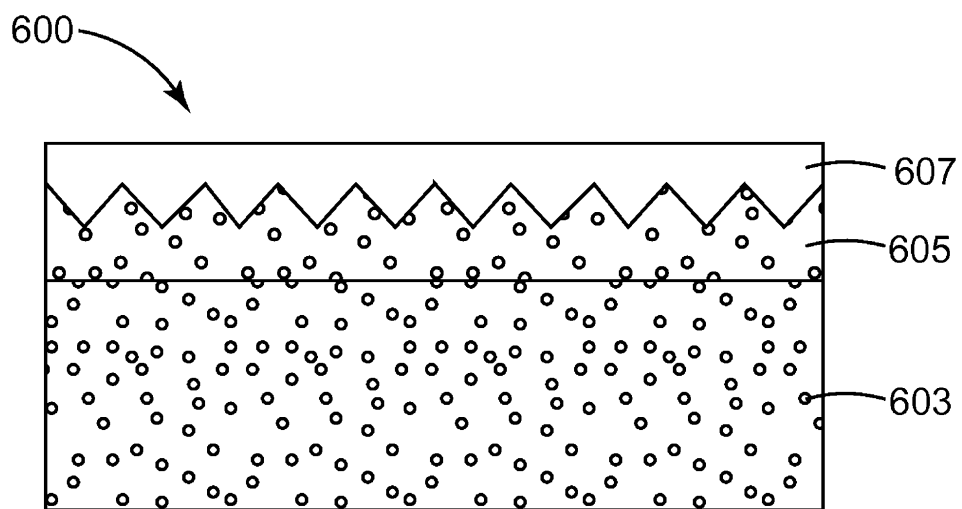
도면4



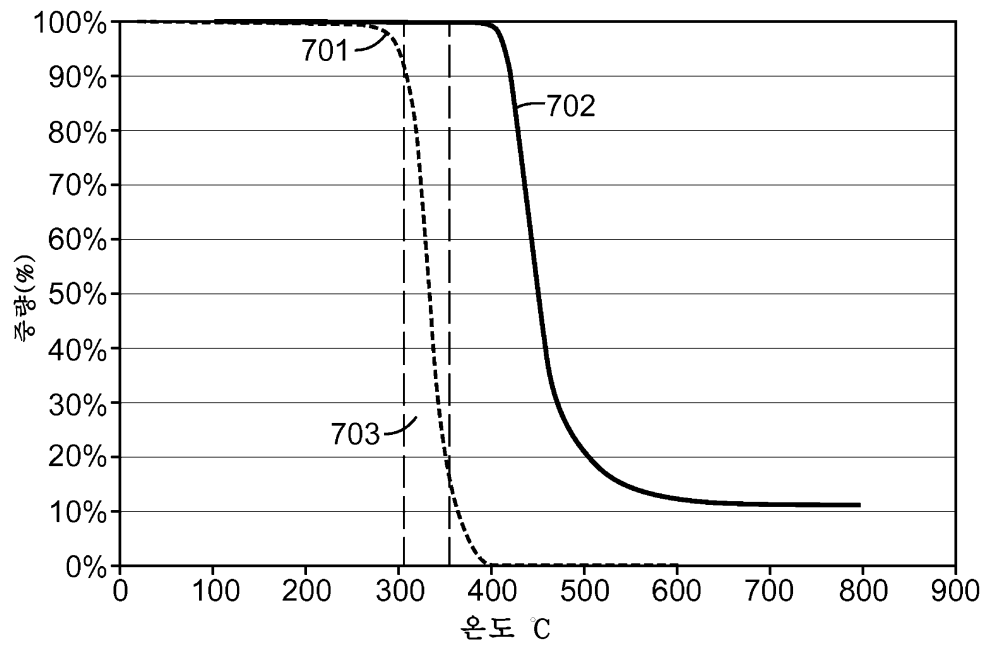
도면5



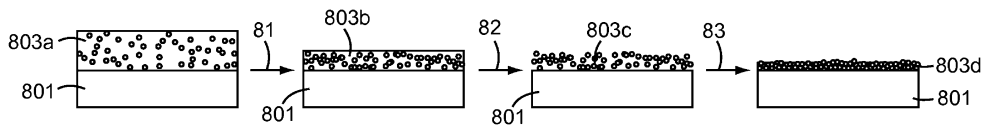
도면6



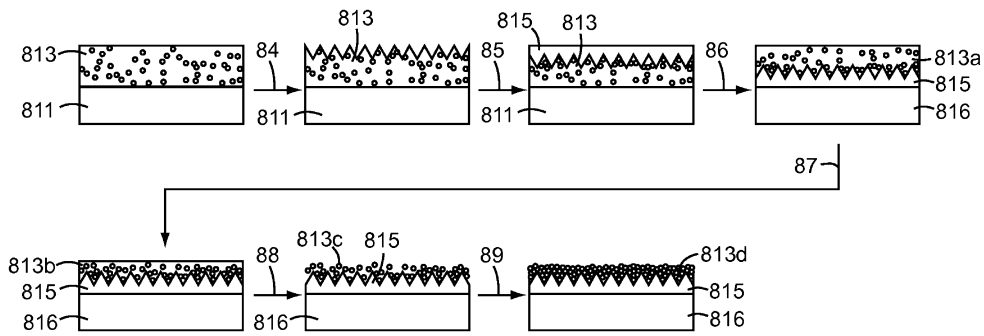
도면7



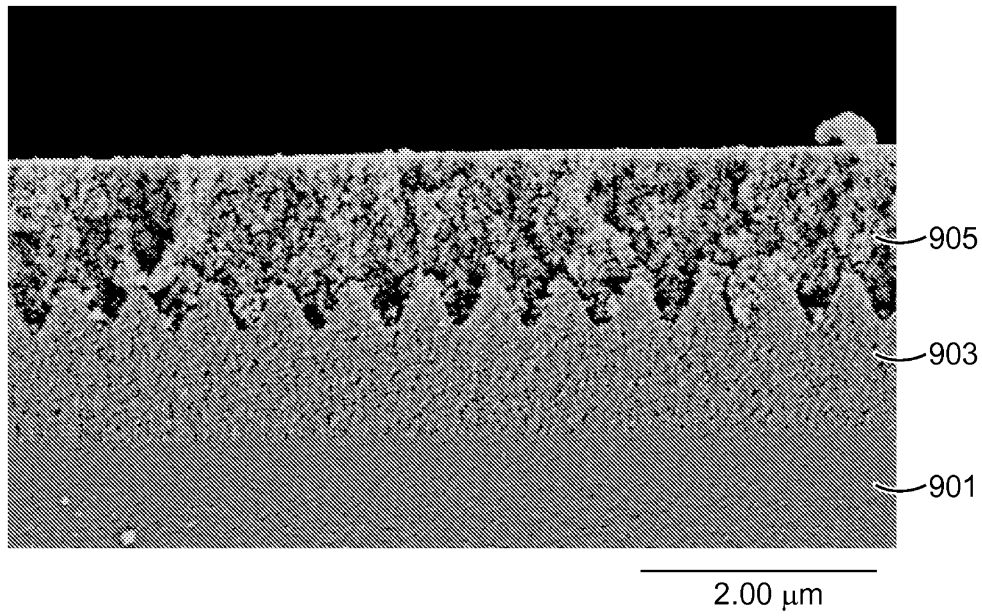
도면8a



도면8b



도면9



도면10

