



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104870198 B

(45)授权公告日 2017.12.05

(21)申请号 201380066654.8

(22)申请日 2013.12.12

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104870198 A

(43)申请公布日 2015.08.26

(30)优先权数据

13/723,716 2012.12.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.06.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/074523 2013.12.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/099562 EN 2014.06.26

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 马丁·B·沃克

迈克尔·本顿·弗里

玛格丽特·M·沃格尔-马丁

埃文·L·施瓦茨

米奇斯瓦夫·H·马祖雷克

特里·O·科利尔

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 王静 丁业平

(51)Int.Cl.

B41M 1/06(2006.01)

(56)对比文件

CN 1433358 A, 2003.07.30,

EP 1871620 B1, 2011.08.03,

CN 101160219 A, 2008.04.09,

US 5491015 A, 1996.02.13,

TW 399692 U, 2000.07.21,

审查员 徐强

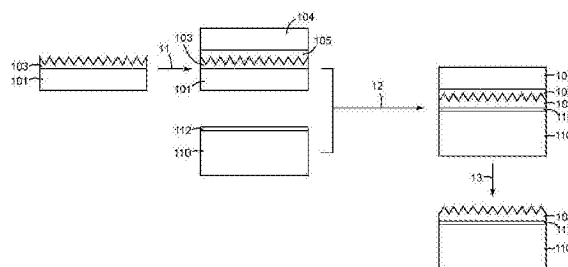
权利要求书2页 说明书28页 附图14页

(54)发明名称

图案化的结构化转印带

(57)摘要

本发明公开了一种转印带,该转印带包括载体;模板层,该模板层具有施加到所述载体的第一表面并且具有与所述第一表面相对的第二表面,其中第二表面包括非平面结构化表面;隔离涂层,该隔离涂层设置在所述模板层的非平面结构化表面上;和回填层,该回填层设置在所述隔离涂层的非平面结构化表面上并且适形于所述隔离涂层的非平面结构化表面。在一些实施例中,回填层包含硅倍半氧烷,例如聚乙烯基硅倍半氧烷。本发明所公开的转印带能够用于将复制结构转印到受体基底。



1. 一种转印带, 包括:

载体;

模板层, 所述模板层具有施加到所述载体的第一表面并且具有与所述第一表面相对的第二表面, 其中所述第二表面包括非平面结构化表面;

隔离涂层, 所述隔离涂层设置在所述模板层的非平面结构化表面上; 和

回填层, 所述回填层主要由聚硅氧烷树脂、聚硅氮烷、硅倍半氧烷、聚酰亚胺、或苯并环丁烯构成, 所述回填层设置在所述隔离涂层的非平面结构化表面上并且适形于所述隔离涂层的非平面结构化表面,

其中所述模板层能够从所述回填层上移除, 同时保留所述回填层的结构化表面中的至少一部分基本上完整。

2. 根据权利要求1所述的转印带, 其中所述模板层包含光致固化有机树脂。

3. 根据权利要求1所述的转印带, 其中所述隔离涂层包含化学气相沉积的四甲基硅烷聚合物。

4. 根据权利要求1所述的转印带, 其中所述回填层为平面化层。

5. 根据权利要求1所述的转印带, 其中所述回填层包括两种不同材料的双层, 并且其中所述双层中的一个包括粘合增进层。

6. 根据权利要求1所述的转印带, 其中所述硅倍半氧烷包括聚乙硅倍半氧烷。

7. 一种包括转印带的制品, 包括:

根据权利要求1所述的转印带; 和

邻近所述回填层的受体基底。

8. 根据权利要求7所述的制品, 其中所述回填层包括两种或更多种材料, 并且其中所述两种或更多种材料中的一种为粘合增进层。

9. 根据权利要求7所述的制品, 其中所述回填层经过固化。

10. 一种转印带, 包括:

载体;

模板层, 所述模板层具有施加到所述载体的第一表面并且具有与所述第一表面相对的第二表面, 其中所述第二表面包括非平面结构化表面; 和

图案化的固化回填层, 所述图案化的固化回填层包含:

纳米颗粒; 以及

聚硅氧烷树脂、聚硅氮烷、硅倍半氧烷、聚酰亚胺、或苯并环丁烯, 所述图案化的固化回填层设置在所述非平面结构化表面上并且适形于所述非平面结构化表面; 以及

设置在所述图案化的固化回填层上的隔离衬片。

11. 根据权利要求10所述的转印带, 其中:

所述图案化的固化回填层包括固化的回填材料区域; 并且

在所述固化的回填材料区域之间设置有未固化回填材料, 所述未固化的回填材料构造为在除去所述模板层之后回流、并形成与所述固化的回填材料区域接触的交联的非结构化区域。

12. 一种转印带, 包括:

载体;

模板层,所述模板层具有施加到所述载体的第一表面并且具有与所述第一表面相对的第二表面,其中所述第二表面包括非平面结构化表面;

非图案化的固化牺牲回填层,其包含:

纳米颗粒;以及

聚硅氧烷树脂、聚硅氮烷、硅倍半氧烷、聚酰亚胺、或苯并环丁烯,所述非图案化的固化牺牲回填层设置在所述非平面结构化表面上并且适形于所述非平面结构化表面;以及

受体基底,所述受体基底与所述非图案化的固化牺牲回填层具有界面,

其中在所述非图案化的固化牺牲回填层和所述受体基底的界面处存在粘结区域和非粘结区域。

13. 一种转印带,包括:

载体;

模板层,所述模板层具有施加到所述载体的第一表面并且具有与所述第一表面相对的第二表面,其中所述第二表面包括非平面结构化表面;

隔离涂层,所述隔离涂层设置在所述模板层的非平面结构化表面上;和

回填层,所述回填层包含:

纳米颗粒,以及

聚硅氧烷树脂、聚硅氮烷、硅倍半氧烷、聚酰亚胺、或苯并环丁烯,所述回填层设置在所述隔离涂层的非平面结构化表面上并且适形于所述隔离涂层的非平面结构化表面;并且

其中所述模板层能够从所述回填层上移除,同时保留所述回填层的结构化表面中的至少一部分基本上完整。

14. 根据权利要求13所述的转印带,还包括覆盖所述回填层的隔离衬片。

15. 根据权利要求13所述的转印带,其中所述回填层为平面化层。

16. 根据权利要求13所述的转印带,其中所述回填层包括两种不同材料的双层,并且其中所述双层中的一个包括粘合增进层。

图案化的结构化转印带

背景技术

[0001] 玻璃基底上的纳米结构和微观结构用于显示、照明、建筑和光伏装置中的多种应用。在显示装置中,所述结构可用于光提取或光分布。在照明装置中,所述结构可用于光提取、光分布和装饰效果。在光伏装置中,所述结构可用于太阳能聚集和减反射。在大玻璃基底上图案化或以其他方式形成纳米结构和微观结构可为困难的和不节省成本的。

[0002] 已公开了层压转印方法,所述层压转印方法将纳米结构化牺牲模板层内的结构化回填层用作平版蚀刻掩模。回填层可为玻璃样材料。然而,这些方法需要将牺牲模板层从回填层上移除,同时保留回填层的结构化表面基本上完整。通常通过利用氧等离子体的干蚀刻方法、热分解方法或者溶解方法来移除牺牲模板层。

发明内容

[0003] 因此,需要在连续载体膜上以节省成本的方式制造纳米结构和微观结构,然后利用该膜将所述结构转印到或以其他方式施加到玻璃基底或其他永久受体基底上。另外,需要在大面积上高产率地制造纳米结构和微观结构以满足例如大数字化显示器的需求。

[0004] 在一个方面,公开了一种转印带,所述转印带包括载体;模板层,所述模板层具有施加到载体的第一表面并且具有与第一表面相对的第二表面,其中第二表面包括非平面结构化表面;隔离涂层,所述隔离涂层设置在模板层的非平面结构化表面上;和回填层,所述回填层设置在隔离涂层的非平面结构化表面上并且适形于隔离涂层的非平面结构化表面。模板层能够从回填层去除,同时保留回填层的结构化表面中的至少一部分基本上完整。载体可包括透明聚合物并且模板层可包含光致固化有机树脂。回填层可包括两种不同材料的双层,其中之一可为粘合增进层。在一些实施例中,回填层包含硅倍半氧烷,例如聚乙烯基硅倍半氧烷。

[0005] 在另一方面,提供了一种制品,所述制品包括如上所公开的转印带和邻近回填层的受体基底。受体基底可为可提供在辊上的柔性玻璃。在一些实施例中,粘合增进层为图案化的层。在一些实施例中,模板层可包括结构化残留层和结构化交联图案。在一些实施例中,当设置在模板层的结构化侧的隔离涂层和设置在隔离涂层上的回填层与本发明所公开的转印带分离时,结构化回填层回流并且变成基本上非结构化的。

[0006] 在另一方面,公开了一种转印带,所述转印带包括载体;模板层,所述模板层具有施加到载体的第一表面并且具有与第一表面相对的第二表面,其中第二表面包括非平面结构化表面;和图案化的固化回填层,所述图案化的固化回填层设置在非平面结构化表面上。所提供的转印带还可包括交联的非结构化层,所述交联的非结构化层与图案化的固化回填层接触并且还与模板层中未被图案化的固化回填层覆盖的部分接触。

[0007] 在另一方面,公开了一种转印带,所述转印带包括载体;模板层,所述模板层具有施加到载体的第一表面并且具有与第一表面相对的第二表面,其中第二表面包括非平面结构化表面;非图案化的固化牺牲回填层,所述非图案化的固化牺牲回填层设置在非平面结构化表面上;和受体基底,所述受体基底与回填层具有界面,其中在回填层和受体基底的界

面处存在粘结区域和非粘结区域。

[0008] 在本公开中：

[0009] “光化辐射”是指以下辐射波长，所述辐射波长可交联或固化聚合物并且可包括紫外线波长、可见光波长和红外线波长并且可包括来自光栅激光器、热数字成像和电子束扫描的数字曝光；

[0010] “相邻”是指彼此邻近的层，所述层通常彼此接触，但是可在它们之间具有居间层；

[0011] “AMOLED”是指有源矩阵有机发光二极管；

[0012] “分级的”是指具有两个或更多个结构元件的构造，其中至少一个元件具有纳米结构并且至少一个元件具有微观结构。结构元件可包括一个、两个、三个或更多个深度水平。在本发明所公开的分级构造中，纳米结构通常小于微观结构；

[0013] “基体”是指两个相邻的分离的微观结构化元件之间的非结构化区域宽度；

[0014] “LED”是指发光二极管；“微观结构”是指其最长尺寸在约0.1 μm 至约1000 μm 范围内的结构。在本公开中，纳米结构和微观结构的范围不可避免地重叠；

[0015] “纳米结构”是指其最长尺寸在约1nm至约1000nm范围内的特征结构；

[0016] “平面化材料或层”是指填充于不规则表面中以产生基本上平坦表面（该平坦表面可用作基底以构建另外的层状元件）的材料层；

[0017] “结构”是指包括微观结构、纳米结构和/或分级结构的特征结构；并且

[0018] “通孔”是指图案化回填层中无基体的空隙、孔或通道，所述空隙、孔或通道中可放置导电元件，例如电极。

[0019] 上述发明内容并非意图描述本发明的每个所公开实施例或每种实施方案。以下附图和具体实施方式更具体地举例说明了示例性实施例。

附图说明

[0020] 整个说明书参考附图，在附图中，类似的附图标号表示类似的元件，并且其中：

[0021] 图1示出了制造和使用本发明所公开的具有回填层、粘合增进层但非图案化的结构化带的方法的示意性流程图。

[0022] 图2示出了制造和使用本发明所公开的具有回填层和粘合增进层的结构化带的方法的示意性流程图。

[0023] 图3示出了制造和使用本发明所公开的具有回填层和层压后毯状光固化层的结构化带的方法的示意性流程图。

[0024] 图4示出了通过平版掩膜制造和使用本发明所公开的具有回填层和层压后光致曝光层的结构化带的方法的示意性流程图。

[0025] 图5和5A示出了利用直写数字曝光制造和使用本发明所公开的具有回填层和层压后光致曝光层的结构化带的方法的示意性流程图。

[0026] 图6示出了用于制造和使用本发明所公开的具有回填层、图案化预层压光致曝光层和乙烯基硅倍半氧烷表涂层的结构化带的方法的示意性流程图。

[0027] 图7和7A示出了用于制造和使用本发明所公开的具有回填层和结构化预层压光致曝光层（具有氧表面抑制）的结构化带的方法的示意性流程图。

[0028] 图8示出了用于制造和使用本发明所公开的具有回填层、图案化预层压光致曝光

层和层压后光致曝光层的结构化带的方法的示意性流程图。

[0029] 图9和10示出了用于制造和使用本发明所公开的具有含高折射率(图9)和低折射率(图10)的嵌入式回填层的结构化带的方法的流程图。

[0030] 图11A-11B为示意图,其显示出光致曝光和层压的顺序为重要的并且可改变产品构造。

[0031] 图12为得自实例1的玻璃上的纳米结构的显微照片。

[0032] 图13为得自实例7的玻璃上的图案化纳米结构的显微照片。

[0033] 图14为得自实例8的玻璃上的图案化纳米结构的显微照片。

[0034] 图15为得自实例9的具有通孔的玻璃上的图案化纳米结构的显微照片。

[0035] 图16为得自实例11的玻璃上的图案化纳米结构的显微照片。

[0036] 附图未必按比例绘制。附图中使用的类似标号是指类似组件。然而,应当理解,使用标号来指代给定附图中的组件并非意图限制在另一附图中以相同标号标记的组件。

具体实施方式

[0037] 在以下说明中,参考形成本说明的一部分的附图,并且其中以图示方式示出了若干具体实施例。应当理解,在不脱离本发明的范围或精神的前提下,可以设想出其他实施例并进行实施。因此,以下的具体实施方式不具有限制性意义。

[0038] 除非另外指明,在所有情况下,说明书和权利要求书中用来表述特征结构尺寸、数量和物理特性的所有数字均应理解为由术语“约”来修饰。因此,除非有相反的指示,否则在前述的说明书和所附权利要求中给出的数值参数均为近似值,这些近似值可以根据本领域技术人员利用本文所公开的教导内容所需获得的特性而有所不同。由端点表述的数值范围包括该范围内所包含的所有数值(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、和5)以及在此范围内的任何范围。

[0039] 公开了允许利用层压法来制造结构化固体表面的结构化层压转印膜和方法。所述方法涉及膜、层、或者涂层的复制以便形成结构化模板层。可利用对微复制领域内的普通技术人员已知的任何微复制技术来针对母板执行复制。这些技术可包括例如预聚物树脂的压印、浇铸和固化(利用热或光化学引发),或者热熔融挤出。通常,微复制涉及针对模板的可光致固化的预聚物溶液的浇铸,之后是预聚物溶液的光聚合。在本公开中,“纳米结构化”是指具有小于1 μ m、小于750nm、小于500nm、小于250nm、小于100nm、小于50nm、小于10nm、或者甚至小于5nm的特征结构的结构。“微观结构化”是指具有小于1000 μ m、小于100 μ m、小于50 μ m、甚至小于5 μ m的特征结构的结构。分级的是指具有多于一个尺度的结构,包括微观结构以及纳米结构(例如,具有纳米级蛾眼减反射特征的微透镜)。层压转印膜例如在申请人2012年7月20日提交的待审的未公开的名称为“STRUCTURED LAMINATION TRANSFER FILMS AND METHODS”的美国专利申请序列13/553,987中有所公开。

[0040] 在一些实施例中,可将通常在暴露于光化辐射(通常为紫外线辐射)时为可光致固化的可光致固化预聚物溶液,相对于微复制母板进行浇铸,然后暴露于光化辐射同时与微复制母板接触以形成模板层。可光致固化的预聚物溶液在被光聚合之前、期间甚至有时是之后可被浇铸到载体膜上,同时与微复制母板接触。具有在其上设置了固化微复制模板层的载体膜可用于产生本发明所公开的图案化结构化转印带。

[0041] 本发明所公开的图案化结构化转印带和制造它们的方法以及通过利用这些转印带的方法制造的结构,通过参考附图示出。图1示出了制造和使用本发明所公开的使用回填层、粘合增进层但非图案化的结构化带的方法的流程图。结构化模板层103设置在载体101上。结构化模板层103具有在一些情况下通过等离子体增强化学气相沉积而沉积的一薄层隔离涂层(未示出)。在一些实施例中,隔离特性可为结构化模板层固有的。然后使所得的结构涂覆有非固化的回填层105以使得非固化的回填层105完全接触结构化模板层103(步骤11)。然后可干燥、热交联或者光交联回填层,以产生稳定的中间膜,该中间膜任选地可由隔离衬片104覆盖以用于防护。然后可将该结构反转并且层压到涂覆有粘合增进层112的受体基底110(步骤12)。在没有图案化的前提下将粘合增进层112均匀地涂覆在受体基底110上。在移除载体101上的隔离涂覆的结构化模板层103(步骤13)之后,制品包括通过粘合增进层112附着到受体基底110的结构化回填层105。任选地,结构化回填层105然后可经受另外的热处理,例如热解以烧结、固化或熔合回填层105并且使任何残余的有机材料蒸发。

[0042] 图2示出了设置在载体201上的结构化模板层203。结构化模板层203可具有通过等离子体增强化学气相沉积或其他方法沉积的一薄层隔离涂层(未示出)。然后所得的结构被涂覆有非固化的回填层205以使得非固化的回填层205完全接触结构化模板层203(步骤21)。这种稳定的中间膜可任选地覆盖有隔离衬片204以用于防护。然后可将所得的结构反转并且层压到涂覆有图案化粘合增进层212的受体基底210(步骤22)。将图案化粘合增进层212施加到受体基底210并且通过光刻法进行图案化。在移除载体201上的隔离涂覆的结构化模板层203(步骤23)之后,制品包括通过图案化粘合增进层205附着到受体基底210的非固化回填层212。在不存在图案化粘合增进层212(在图案之间)的情况下,回填层205粘合到结构化模板层203并且被移除以保留通孔区域或开口区域。具有通孔的(区域但没有回填)这种结构在有源矩阵有机发光二极管(AMOLED)提取应用中可为重要的,其中移除的区域对应于需要AMOLED背板上的通孔的区域(例如,子像素电路和对应的子像素电极之间的电连接)。另外,本方法允许通孔和基准点之间的精确对齐或者可在受体基底上的基底表面的其他特征。

[0043] 在一些实施例中,回填料在光固化之前在室温下为胶粘的。例如,在没有粘合增进层的前提下,作为回填料的聚乙烯基硅倍半氧烷可用于本发明所公开的图案化的结构化转印带。图3示出了设置在载体301上的结构化模板层303。然后使所得的结构涂覆有未固化的回填层305(步骤31)。未固化的回填层305与结构化模板层303接触。通过将临时衬片304层压到未固化的回填层来制备稳定的中间膜。在使用层压转印膜之前移除衬片。一旦移除衬片,则当未固化的回填层305为乙烯基硅倍半氧烷时在没有粘合增进层212的前提下将组件反转并且层压到受体基底310(步骤32)。然后将该结构暴露于毯状紫外线辐射320以使结构化回填层305固化(步骤33)并且更好地促进与受体基底310的粘合。另选地,热可用于固化回填层。在移除载体301上隔离涂覆的结构化模板层303之后,制品包括设置在受体基底310上的结构化固化的回填层306。任选地,结构化固化的回填层306然后可经受另外的热处理,例如热解以烧结、固化或熔合回填层305并且使任何残余的有机材料蒸发。

[0044] 未固化的回填层可在隔离模板时回流。在隔离模板时可回流的示例性回填材料为乙烯基硅倍半氧烷。在一些实施例中,可采用热来使得一些未固化的回填材料回流。图案化和非图案化区域(归因于回流)可由光固化树脂通过图案化掩膜限定。在从模板移除时,回

流的未固化区域可回流以形成平面化表面,并且然后最终的毯状固化可用于聚合未固化区域的其余部分。图4示出了设置在载体401上的结构化模板层403。结构化模板层403具有通过等离子体增强化学气相沉积而沉积的一薄层隔离涂层(未示出)。然后使所得的结构涂覆有非固化的回填层405以使得非固化的回填层405完全接触结构化模板层403(步骤41)。通过将临时衬片404层压到未固化的回填层制备稳定的中间膜。在使用层压转印膜之前移除衬片。一旦移除衬片,则然后将组件反转并且层压到受体基底410(步骤42)。通过设置在光掩膜载体424上的光掩膜425使该结构暴露于第一光化辐射420。第一光化辐射420在没有被光掩膜425阻碍的情况下光聚合回填层406。第一光化辐射420不能穿透超过光掩膜425以使得回填层405保持未聚合。在移除载体401上隔离涂覆的结构化模板层403之后,制品包括附着到受体基底410的结构化固化回填层406(步骤43)。在与模板层脱离接触之后,未固化的回填层405回流并且变成基本上平面化(未结构化)层407。在回流之后,移除光掩膜425并且将该结构暴露于毯状光化辐射422,以完全地固化回填层(步骤44)。任选地,然后可使该结构经受另外的热处理,例如热解以烧结、固化或熔合回填层405并且使任何残余的有机材料蒸发。

[0045] 在一些实施例中,数字激光致曝光可用于聚合回填层的选择性部分。图5示出了利用直写数字激光致曝光用于制造和使用本发明所公开的利用可固化回填层和层压后第一光致曝光层的结构化带的方法的流程图。图5示出了设置在载体501上的结构化模板层503。结构化模板层503具有通过等离子体增强化学气相沉积或利用已知涂覆方法的一些其他手段来沉积的一薄层隔离涂层(未示出)。然后使所得的结构涂覆有未固化的回填层505以使得未固化的回填层505接触结构化模板层503(步骤51)。可制备稳定的中间膜,该中间膜任选地与临时衬片504层压以用于存储和进一步处理。在使用层压转印膜之前移除衬片。然后可将该结构反转并且层压到受体基底510(步骤52)。将所得的结构暴露于来自第一直写数字激光520的光栅或矢量扫描辐射束。第一直写数字激光520在暴露于激光束的区域光聚合回填层506。还未暴露于激光束的回填层505区域保持未聚合。在移除载体501上隔离涂覆的结构化模板层503之后,制品包括附着到受体基底510的结构化固化回填层506(步骤53)。在与模板层脱离接触之后,未固化的回填层505回流并且变成基本上平面化(未结构化)层507。在回流之后,该结构被暴露于第二光化辐射522以完全固化回填层508(步骤54)。图5A示出了小容量元件,其示出了正被来自第一直写数字激光520的光束聚合的激光致曝光区域523。任选地,然后可使该结构经受另外的热处理,例如热解以烧结、固化或熔合回填层505并且使任何残余的有机材料蒸发。

[0046] 图6示出了制造预曝光图案化层压转印膜的方法。这种方法对于建筑应用例如鸟类回避膜和分级日光偏转膜而言可为重要的。预曝光的图案化层压转印膜在不需要精确定位(例如,与受体基底上的基准点对齐)的应用中可为有用的。图6示出了用于制造和使用本发明所公开的利用回填层、预层压图案化光致曝光层和粘合增进层的结构化带的方法的流程图。图6示出了设置在载体601上的结构化模板层603。结构化模板层603具有通过等离子体增强化学气相沉积而沉积的一薄层隔离涂层(未示出)。另选地,表面改性特征或涂层的其他方法可用于增强结构化模板层的隔离特性。然后使所得的结构涂覆有未固化的回填层605(乙烯基硅倍半氧烷)以使得未固化的回填层605完全地接触结构化模板层603(步骤61)并且形成稳定的中间膜,该中间膜可任选地被隔离衬片604覆盖以在处理期间用于防护。通

过设置在光掩膜载体624上的光掩膜625使该结构暴露于第一光化辐射620(步骤62)。第一光化辐射620在没有被光掩膜625阻碍的情况下光聚合回填层606。第一光化辐射620不能穿透超过光掩膜625以使得回填层605保持未聚合。所得的结构在然后将第一光化辐射曝光层由粘合增进层609包覆时,在一些实施例中,可为与回填层605相同的材料(步骤63)。可形成稳定的中间膜,该中间膜任选地由临时衬片604覆盖以用于存储和今后处理。然后将所得的结构反转并且层压到受体基底610(步骤64)。然后移除具有隔离涂层的模板层603的载体601(步骤65)。然后结构化和固化回填层606仅在已暴露于光化辐射的区域保持结构化。未曝光的回填层607回流以形成具有非结构化表面的区域。回流方法可发生在室温或者可通过热来辅助。最终,回填层(结构化和未结构化)由第二毯状光化曝光622固化(步骤66)。任选地,然后可使该结构经受另外的热处理,例如热解以烧结、固化或熔合回填层605并且使任何残余的有机材料蒸发。

[0047] 图7示出了用于制造和使用本发明所公开的利用回填层和结构化预层压光致曝光层的氧表面抑制的结构化带的方法的流程图。抑制回填层的表面固化允许在不需要如图1所示的方法中需要的粘合增进层或者不需要图6所示的方法中的表涂层的前提下,直接层压到受体基底。图7示出了设置在载体701上的结构化模板层703。结构化模板层703具有通过等离子体增强化学气相沉积而沉积的一薄层隔离涂层(未示出)。然后使所得的结构涂覆有非固化的回填层705以使得非固化的回填层705完全接触结构化模板层703(步骤71)。通过设置在光掩膜载体724上的光掩膜725使该结构暴露于第一光化辐射720,其中回填层705的顶表面暴露于氧气以抑制表面固化(步骤72)。氧气抑制回填层的表面的固化并且从该表面向内通过批量回填层产生固化梯度。第一光化辐射720在没有被光掩膜725阻碍的情况下光聚合回填层706。第一光化辐射720不能穿透超过光掩膜725以使得回填层705保持未聚合。回填层705/706的整个空气界面保持胶粘的,原因在于表面固化的抑制。任选地,在固化后,回填层可涂覆有临时隔离衬片704以用于在处理期间进行保护(步骤73)。然后将所得的移除临时隔离衬片的结构反转并且层压到受体基底710(步骤74)。然后移除具有隔离涂层的模板层703的载体701(步骤75)。然后结构化和固化回填层706仅在已暴露于光化辐射的区域保持原状。未曝光的回填层707回流(步骤76)以形成非结构化区域。非结构化区域的高度小于结构化转印带中任何结构化元件的平均高度。最后,通过毯状第二光化辐射曝光722使回填层(结构化和非结构化)固化(步骤76)。任选地,然后可使该结构经受另外的热处理,例如热解以烧结、固化或熔合回填层705并且使任何残余的有机材料蒸发。

[0048] 图8示出了用于制造和使用本发明所公开的利用回填层和结构化预层压光致曝光层的结构化带的方法的流程图。这种方法还可制备例如在构造OLED装置中有用的通孔(无基体区域)。图8示出了设置在载体801上的结构化模板层803。结构化模板层803具有通过等离子体增强化学气相沉积而沉积的一薄层隔离涂层(未示出)。然后使所得的结构涂覆有非固化的回填层805以使得非固化的回填层805完全接触结构化模板层803(步骤81)。通过设置在光掩膜载体824上的光掩膜825使该结构暴露于第一光化辐射820(步骤82)。第一光化辐射820在没有被光掩膜825阻碍的区域光聚合回填层806。第一光化辐射820不能穿透超过光掩膜825以使得回填层805保持未聚合。图案化第一光化辐射820还保留在受体基底界面处的“粘结区域”812(从未固化的回填层805)以及在受体界面处的“非粘结区域”814(从固化的图案化回填层806)。“粘结区域”为受体表面和回填层之间的粘合力大于回填层和结构

化模板(或隔离层)之间的粘合力的区域。在“非粘结区域”,刚好相反。“粘结区域”和“非粘结区域”的位置可由光掩膜825上的不透明和透明特征确定。任选地,隔离衬片可用于防护曝光结构并且用于生成稳定的中间膜以用于存储和处理。然后可将该结构反转并且层压到受体基底810(步骤83)。暴露于光化辐射822的毯状(非图案化)的第二曝光使回填层805的所有未固化的区域固化(步骤84)。载体801上隔离涂覆的结构化模板层803可被分离,以将结构化回填层830a转印到“粘结区域”814的受体基底810,并且分离非粘结区域812上的回填层830b的部分(步骤85)。结果是已将图案化、结构化回填层830a转印到受体基底810。包括通孔的分离结构然后可任选地经受另外的热处理,例如热解以烧结、固化或熔合回填层105并且使任何残余的有机材料蒸发。

[0049] 图9和图10示出了用于制造和使用本发明所公开的包括具有折射率 n_1 和 n_2 的两个转印层的成对层的结构化带的方法的流程图,其中 $n_2 > n_1$ 并且层间界面包括微观结构、纳米结构和分级结构。一种方法可用于制造受体表面上的成对层,其中较低的折射率层嵌在受体和外部转印层(图9)之间。另一种方法可用于制造受体表面上的成对层,其中嵌入了较高折射率层(图10)。图9示出了用于制备具有第一成对层(其具有 $n \sim 1.5$ 或更高的折射率,通常为大约1.55)和第二成对层(其具有 $n \sim 1.8$ 的折射率,邻近第一成对层)的嵌入结构的方法,以使得嵌入结构在转印到受体基底例如玻璃($n \sim 1.5$)时具有与受体基底相似的折射率。在这种构型中,成对层可用作受体基底(玻璃)和透明导体例如氧化铟锡(n 大约为1.8)之间的提取界面。在所示的方法期间,将成对层(结构化模板层和结构化回填层)作为单个单元转印到受体基底。图9所示的方法可与先前所述的图案化方法结合(参见,例如可在AMOLED背板上生成通孔的图8)。图9示出了设置在载体901上的结构化模板层903。结构化模板层903具有更高的折射率(通常 $n \geq 1.55$,更典型地大约1.8)。然后使该结构涂覆有具有更低折射率(小于结构化模板层903的折射率,并且通常 $n \leq 1.55$)的未固化的回填层905(步骤91)。未固化的回填层905完全接触结构化模板层903。任选地,回填层可涂覆有隔离衬片904以在处理期间用于防护。然后当未固化的回填层在固化之前为胶粘的时在没有粘合增进层的前提下将该结构反转并且层压到受体基底910(步骤92)。然后将该结构暴露于毯状光化辐射920来以固化结构化回填层905以赋予结构(步骤93)。在移除载体901之后,获得制品,其包括设置在与受体基底910接触的具有更高折射率的结构化模板层上的具有更低折射率的结构化固化回填层905(步骤94)。

[0050] 图10示出了用于制造具有更高折射率 $n \geq 1.5$,通常大约1.8的嵌入结构的方法。在这些附图中所示的方法可用于嵌入式衍射或折射光元件以及高折射率玻璃或晶体的装饰性表面作用。以这种方式嵌入光学结构提高了元件的耐久性并且防止元件被污垢、粉尘、碎片或护肤油污染。在所示的方法期间,将成对层(结构化模板层和结构化回填层)转印到受体基底。图10所示的方法可与先前所述的图案化方法结合(参见,例如可在AMOLED背板上生成通孔的图8)。图10示出了设置在载体1001上的结构化模板层1003。结构化模板层1003相比于回填层具有相对较低的折射率。然后使所得的结构涂覆有具有高折射率(高于结构化模板层1003的折射率,并且通常为 $n \leq 1.5$)的未固化的回填层1005(步骤95)。未固化的回填层1005完全接触结构化模板层1003。任选地,回填层可涂覆有隔离衬片1004以在处理期间用于防护。然后当未固化的回填层在固化之前为胶粘的时在没有粘合增进层的前提下将该结构反转并且层压到受体基底1010(步骤96)。然后将该结构暴露于光化辐射或热1020以固

化结构化回填层1005(步骤97)。在移除载体1001之后,获得制品,其包括设置在与受体基底1010接触的具有高折射率的结构化模板层上的具有高折射率的结构化固化回填层1005(步骤98)。

[0051] 图1至图10所示的转印膜可用于将纳米结构转印到受体基底,例如有源矩阵OLED(AMOLED)背板、阵列基底上的AMOLED滤色镜、或者OLED固态照明元件基底。这些纳米结构可增强从OLED装置的光提取,改变光分布形式,提高装置的角颜色均匀度,或以上的组合。

[0052] 图11为示意图,其显示出光致曝光和步骤的顺序可决定层压转印的结果,从而导致对所述方法的高控制度。图11的上部方案通常遵循图8所示的方法。暴露于光化辐射,然后层压,导致在曝光区域具有通孔的图案化区域。颠倒这些步骤,图11的下部方案导致整个区域上的层压转印,其中仅在曝光区域图案化,并且通常遵循图4所示的方法。结果可进行控制并且可产生光化图案化固化然后层压的一个结构(图11A)或者层压后利用光化辐射进行图案化固化的不同结构(图11B)。

[0053] 层压转印膜的应用

[0054] 本发明所公开的层压转印膜可用于多种目的。例如,层压转印膜可用于如上所述转印OLED装置中的结构化层。

[0055] 层压转印膜的另一示例性应用是用于将数字光学元件(包括微菲涅耳元件、衍射光学元件、全息光学元件以及B.C.Kress、P.Meyrueis在“Applied Digital Optics”(《应用数字光学》),Wiley,2009第2章中所公开的其他数字光学器件)图案化在显示器玻璃、光伏玻璃元件、LED晶片、硅晶片、蓝宝石晶片、建筑玻璃或其他基底的内表面或外表面上。

[0056] 层压转印膜还可用于在玻璃表面上生成装饰效果。例如,可能可取的是赋予装饰晶面的表面以彩虹色。具体地讲,玻璃结构可用在功能性应用或装饰性应用中,诸如运输玻璃、建筑玻璃、玻璃餐具、艺术品、显示标牌、餐具以及珠宝或其他饰品。可利用本文所公开的方法提高玻璃结构的耐久性以转印嵌入结构。另外,可在这些玻璃结构上施加涂层。这种任选的涂层可相对薄,以避免给玻璃结构特性带来不利影响。此类涂层的示例包括亲水性涂层、疏水性涂层、保护性涂层、减反射涂层等。

[0057] 材料

[0058] 用于将固体光学表面图案化的结构化转印膜的制造主要需要六类材料:载体膜、受体基底、模板层、隔离层、可调折射率的回填和平面化材料、以及在制造之后层压之前用于保护回填层的衬片。

[0059] 载体膜

[0060] 衬片或载体基底可利用为其他层提供机械支撑的柔性膜来实现。载体膜的一个例子是聚对苯二甲酸乙二酯(PET)。在一些实施例中,载体可包括纸材、隔离涂层纸材、非织造物、织造物(织物)、金属膜和金属箔。

[0061] 由各种热固性或热塑性聚合物组成的各种聚合物膜基底适合用作载体。载体可为单层膜或多层膜。可以用作载体层膜的聚合物的示例性例子包括:(1)含氟聚合物,例如聚三氟氯乙烯、聚(四氟乙烯-共-六氟丙烯)、聚(四氟乙烯-共-全氟代(烷基)乙烯基醚)、聚(偏氟乙烯-共-六氟丙烯);(2)聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)与钠或锌离子的离子化乙烯共聚物,例如可得自E.I.duPont Nemours(Wilmington,DE.)的SURLYN-8920和SURLYN-9910;(3)低密度聚乙烯,例如低密度聚乙烯;线性低密度聚乙烯;极低密度聚乙烯;增塑型乙烯基卤化

聚合物,例如增塑型聚氯乙烯;(4)包含酸性官能团聚合物的聚乙烯共聚物,例如聚(乙烯-共-丙烯酸)“EAA”、聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)“EMA”、聚(乙烯-共-马来酸)和聚(乙烯-共-富马酸);丙烯酸官能团聚合物,例如聚(乙烯-共-烷基丙烯酸酯)(其中烷基为甲基、乙基、丙基、丁基等,或 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ -(其中 n 为0至12))和聚(乙烯-共-乙酸乙烯)“EVA”;和(5)(例如)脂族聚氨酯。载体层通常为烯属聚合物材料,其通常包含至少50重量%的具有2至8个碳原子的烯属烃,其中最常用的是乙烯和丙烯。其他主体层包括(例如)聚(羧二甲酸乙二醇酯)、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯(例如,聚甲基丙烯酸甲酯或“PMMA”)、聚烯烃(例如,聚丙烯或“PP”)、聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯或“PET”)、聚酰胺、聚酰亚胺、酚醛树脂、二乙酸纤维素、三乙酸纤维素(TAC)、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、环烯烃共聚物、环氧树脂等等。

[0062] 受体基底

[0063] 受体基底的例子包括玻璃,例如显示母玻璃、照明母玻璃、建筑玻璃、平板玻璃、压延玻璃和柔性玻璃(可用于卷对卷处理)。柔性压延玻璃的示例是购自康宁公司(Corning Incorporated)的WILLOW玻璃产品。受体基底的其他示例包括金属(诸如,金属薄片和箔)。受体基底的其他示例包括蓝宝石、硅、二氧化硅和碳化硅。另一个例子包括织物、非织造物 and 纸材。

[0064] 其他示例性受体基底包括支撑晶片上的半导体材料。这些受体基底的尺寸可超出半导体晶片母模板的尺寸。目前,制备的最大晶片具有300毫米的尺寸。利用本发明所公开的方法制备的层压转印膜可被制成具有大于1000毫米的横向尺寸和几百米的卷长度。在一些实施例中,受体基底可具有约620毫米 $\times$ 约750毫米、约680毫米 $\times$ 约880毫米、约1100毫米 $\times$ 约1300毫米、约1300毫米 $\times$ 约1500毫米、约1500毫米 $\times$ 约1850毫米、约1950毫米 $\times$ 约2250毫米、或者约2200毫米 $\times$ 约2500毫米、或者甚至更大的尺寸。对于长辊长度,侧向尺寸可大于约750毫米、大于约880毫米、大于约1300毫米、大于约1500毫米、大于约1850毫米、大于约2250nm、或者甚至大于约2500毫米。典型的尺寸具有约1400毫米的最大图案化宽度和约300毫米的最小宽度。通过利用卷对卷处理和圆柱形原模母板模板,大尺寸为可能的。具有这些尺寸的膜可用于将纳米结构赋予整个大的数字显示器(例如,55英寸对角显示器,尺寸为52英寸宽 $\times$ 31.4英寸高)上。

[0065] 任选地,受体基底可在层压转印膜所施加至的受体基底的一侧包括缓冲层。缓冲层的例子在美国专利6,396,079(Hayashi等人)中有所公开。一种类型的缓冲层为一薄层 SiO_2 ,如K.Kondoh等人在J.of Non-Crystalline Solids的第178卷(1994)189-98页和T-K.Kim等人在Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.第448卷(1997)419-23页中所公开。

[0066] 本发明所公开的转印工艺的特定优点是能够将结构赋予具有大表面的受体表面(诸如,显示器母玻璃或建筑玻璃)。这些受体基底的尺寸超出半导体晶片母模板的尺寸。可利用卷对卷处理与圆柱体母模板的组合来实现大尺寸的层压转印膜。

[0067] 本发明所公开的转印工艺的另外的优点为能够将结构赋予非平面受体表面。由于转印带的柔性形式,受体基底可为弯曲的、扭曲的或者具有凹形或凸形特征。

[0068] 受体基底还可包括机动车玻璃、玻璃片、柔性电子基底例如有电路的柔性膜、显示器背板、太阳能玻璃、金属、聚合物、聚合物组合物、以及玻璃纤维。

[0069] 模板层

[0070] 模板层为将结构赋予回填层的层。它由模板材料组成。可通过压印、复制工艺、挤出、铸造或表面结构化等形成模板层。结构化表面可包括纳米结构、微观结构或分级结构。纳米结构包括至少一个尺寸(例如,高度、宽度或长度)小于或等于一微米的特征结构。微观结构包括至少一个尺寸(例如,高度、宽度或长度)小于或等于一毫米的特征结构。分级结构为纳米结构和微观结构的组合。在一些实施例中,模板层可与图案化、光化图案化、压印、挤出和共同挤出相容。

[0071] 通常,模板层包含可光致固化的材料,该材料在复制工艺期间可具有低粘度,然后可快速固化以形成“锁定在”复制的纳米结构、微观结构或分级结构中的永久交联的聚合物网。光聚合领域内普通技术人员已知的任何可光致固化的树脂可用于模板层。用于模板层的树脂必须在交联时在使用本发明所公开的结构化带期间能够从回填层脱离,或者应当与隔离层(参见下文)的施用和用于施加隔离层的工艺相容。另外,用于模板层的树脂必须与如上文所述的粘合增进层的施用相容。

[0072] 可用作模板层的聚合物还包括如下:苯乙烯丙烯腈共聚物;苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物;聚甲基丙烯酸甲酯;聚碳酸酯;苯乙烯马来酸酐共聚物;成核的半结晶聚酯;聚萘二甲酸乙二醇酯的共聚物;聚酰亚胺;聚酰亚胺共聚物;聚醚酰亚胺;聚苯乙烯;间规的聚苯乙烯;聚苯醚;环状烯烃聚合物;以及丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的共聚物。一种优选的聚合物为可得自Ineos ABS (USA) Corporation的Lustran SAN Sparkle材料。用于辐射固化的模板层的聚合物包括交联丙烯酸酯,诸如多官能丙烯酸酯或环氧树脂和与单官能团和多官能团单体共混的丙烯酸酯化聚氨酯。

[0073] 可通过将一层辐射可固化组合物沉积到辐射传输载体来形成图案化结构化模板层,以提供下述层,所述层具有暴露表面,使母板与承载图案的预成型表面接触,该图案能够在足够接触压力下将精确成形和定位的交互功能性间断部分(该交互功能性间断部分包括远侧表面部分和邻近的压低表面部分)的三维微观结构的图案赋给所述载体上辐射固化性组合物的层的暴露表面,以将所述图案赋给所述层中,通过载体将所述可固化组合物暴露于足够水平的辐射以固化所述组合物,同时辐射固化性组合物的层与母板的图案化表面接触。可以连续方式利用载体的辊实现这种浇铸和固化工艺,将可固化材料的层沉积到载体上,相对于母板层压可固化材料并且利用光化辐射固化可固化材料。可然后卷起所得的在其上设置的具有图案化、结构化模板的载体辊。这种方法在例如美国专利申请6,858,253 (Williams等人)中有所公开。

[0074] 对于挤出或压印模板层而言,组成模板层的材料可根据待施加的顶部结构化表面的特定拓扑结构而选择。通常,材料被选择使得在该材料固化之前结构体得以完全复制。这将部分取决于材料在挤出工艺期间所保持的温度和用于施加顶部结构化表面的工具的温度,也取决于执行挤出操作的速度。通常,用于顶层中的可挤出聚合物具有小于约140℃的 T_g ,或者约85℃至约120℃的 T_g ,以便顺从在大部分操作条件下的挤出物复制和压印。在一些实施例中,可同时共同挤出载体膜和模板层。这种实施例需要至少两个共挤出层—具有一种聚合物的顶层和具有另一种聚合物的底层。如果顶层包括第一可挤出聚合物,则第一可挤出聚合物可具有小于约140℃的 T_g 或者约85℃至约120℃的 T_g 。如果顶层包括第二可挤出聚合物,则可用作载体层的第二可挤出聚合物具有小于约140℃的 T_g 或者约85℃至约120℃的 T_g 。还应该选择模板层中使用的材料,以使得这些材料提供与载体的良好粘附力,从而在

光学制品的使用期期间使这两层的分层现象减少到最小。

[0075] 可将挤出或共挤出的模板层浇铸到母板辊上,该母板辊可将图案化结构施加到模板层。这可分批或以连续卷对卷工艺完成。另外,可将回填层挤出到挤出或共挤出的模板层上。在一些实施例中,只要在处理之后回填层可与模板层分离,则可立即挤出所有三个层—载体层、模板层和回填层。

[0076] 可用作模板层聚合物的有用的聚合物包括一种或多种聚合物,所述聚合物选自苯乙烯丙烯晴共聚物;苯乙烯(甲基)丙烯酸酯共聚物;聚甲基丙烯酸甲酯;苯乙烯马来酸酐共聚物;成核的半结晶聚酯;聚萘二甲酸乙二醇酯的共聚物;聚酰亚胺;聚酰亚胺共聚物;聚醚酰亚胺;聚苯乙烯;间规的聚苯乙烯;聚苯醚;以及丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的共聚物。可用作第一可挤出聚合物的尤其有用的聚合物包括购自陶氏化学(Dow Chemical)的称为TYRIL共聚物的苯乙烯丙烯腈共聚物;实例包括TYRIL 880和125。可被用作模板聚合物的可被使用的其他尤其可用的聚合物包括苯乙烯马来酸酐共聚物DYLARK 332和苯乙烯丙烯酸酯共聚物NAS 30,二者均得自诺瓦化学(Nova Chemical)。另外可用的是混合有诸如硅酸镁、醋酸钠或亚甲基双(2,4-二叔丁基苯酚)磷酸酸钠的成核剂的聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0077] 可用作顶部表皮层的折射率高的示例性聚合物包括CoPENs(聚萘二甲酸乙二醇酯的共聚物)、CoPVN(聚乙烯基本的共聚物)和包括聚醚酰亚胺的聚酰亚胺。适用的树脂组合物包括尺寸上稳定地、耐用的、耐候性的并且容易形成所需构型的透明材料。适用材料的例子包括丙烯酸类树脂,其折射率约1.5,例如由Rohm and Haas公司制造的PLEXIGLAS牌树脂;折射率为约1.59的聚碳酸酯;反应性材料,例如热固性丙烯酸酯和环氧丙烯酸酯;聚乙烯类离聚物,例如杜邦公司(E.I. DuPont de Nemours and Co., Inc.)以SURLYN品牌市售的那些;乙烯丙烯酸共聚物;聚酯;聚氨酯;以及乙酸丁酸纤维素。可通过浇铸将模板层直接制备在载体膜上,例如美国专利5,691,846(Benson)所公开。用于辐射固化的结构的聚合物包括交联丙烯酸酯,诸如多官能丙烯酸酯或环氧树脂和与单官能团和多官能团单体共混的丙烯酸酯化聚氨酯。

[0078] 模板层可为牺牲的,这意味着它稍后将从构造中移除,如申请人在2012年7月20日提交的待审的未公开的名称为“STRUCTURED LAMINATION TRANSFER FILMS AND METHODS”的美国专利申请序列13/553,987中所公开的模板层。然而,用于制造本发明所公开的转印带的方法和由其制造的制品不需要模板层为牺牲的。

[0079] 隔离层

[0080] 必须从回填层上移除模板层。降低回填层与模板层的粘合的一种方法为将隔离涂层施加到膜。将隔离涂层施加到模板层的表面的一种方法为利用等离子体沉积。低聚物可用于生成等离子体交联隔离涂层。低聚物在涂覆之前可为液态或固态形式。通常低聚物具有大于1000的分子量。另外,低聚物通常具有小于10,000的分子量以使得低聚物不是过于挥发性的。具有大于10,000分子量的低聚物通常可为过于非易失性的,导致涂覆期间形成液滴。在一个实施例中,低聚物具有大于3000并且小于7000的分子量。在另一个实施例中,低聚物具有大于3500并且小于5500的分子量。通常,低聚物具有提供低摩擦表面涂层的特性。合适的低聚物包括含硅氧烷的烃类、含三烷氧基矽烷的活性硅氧烷、芳香烃和脂肪烃、氟化物以及它们的组合物。例如,合适的树脂包括但不限于二甲基硅油、烃类聚醚、氟化物聚醚、乙烯四氟乙烯和氟硅油。氟代硅烷表面化学、真空沉积、和表面氟化作用还可用于提

供隔离涂层。

[0081] 等离子体聚合的薄膜组成独立于常规聚合物的类型的材料。在等离子体聚合物中,聚合为随机的,交联的程度非常高,并且所得的聚合物膜非常不同于对应的“常规的”聚合物膜。因此,本领域中的技术人员认为等离子体聚合物为独特的不同类型的材料并且在本发明所公开的制品中为有用的。

[0082] 此外,存在将隔离涂层施加到模板层的其他方法,包括但不限于敷霜、涂覆、共挤出、喷涂、电镀层或浸涂。

[0083] 回填和平面化材料

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

[0085] 基本上平面化表示由公式(1)定义的平面化量(P%)优选大于50%,更优选地大于75%,最优选地大于90%。

[0086] $P\% = (1 - (t_1/h_1)) * 100$

[0087] 公式(1)

[0088] 其中 t_1 为表面层的起伏高度并且 h_1 为被表面层覆盖的特征的特征结构高度,在P.Chiniwalla, IEEE Trans. Adv. Packaging 24(1), 2001, 41中进一步公开。

[0089] 可用于回填的材料包括聚硅氧烷树脂、聚硅氮烷、聚酰亚胺、桥型或梯型硅倍半氧烷、硅氧烷和硅氧烷杂化材料以及许多其他材料。示例性聚硅氧烷树脂包括购自美国加利福尼亚州丘拉维斯塔市的加利福尼亚硬质涂膜公司(California Hardcoat, Chula Vista, CA)的PERMANEW 6000 L510-1。这些分子通常具有导致高尺寸稳定性、机械强度和耐化学品性的无机芯以及有助于溶解度和反应性的有机壳。存在这些材料的许多商业来源,其总结于下表2中。可使用的其他类的材料例如为苯并环丁烯、可溶聚酰亚胺和聚硅氮烷树脂。

[0090] 可用于回填层的材料可包括乙烯基硅倍半氧烷;溶胶凝胶材料;硅倍半氧烷;包括纳米线的那些的纳米颗粒;量子点;纳米棒;研磨剂;金属纳米颗粒;易烧结金属粉末;包括石墨烯、碳纳米管和富勒烯的碳复合物;导电复合物;固有导电(缀合)聚合物;电活性材料(阳极的、阴极的等);包括催化剂的复合物;低表面能材料;和氟化聚合物或复合物。

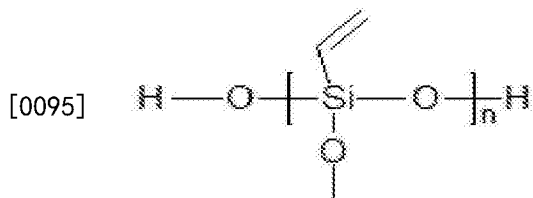
[0091] 回填层可包括任何材料,只要它具有先前所述的所需的流变学特性和物理特性。通常,回填层由可聚合的组合物制成,该组合物包括利用光化辐射(例如可见光、紫外线辐射、电子束辐射、热以及它们的组合)固化的单体。可利用多种聚合技术的任一个,例如阴离子、阳离子、自由基、冷凝或其他,并且可利用摄影、光化学或热引发来催化这些反应。这些引发策略可将厚度限制强加到回填层上,即摄影或热触发器必须能够在整个膜体积上均匀地反应。有用的可聚合的组合物包括本领域中已知的官能团,例如环氧化物、换硫化物、乙烯基、羟基、烯丙氧基、(甲基)丙烯酸酯、异氰酸酯、氰代酯、乙氧基、(甲基)丙烯酰胺、硫醇、硅醇、羧酸、氨基、乙烯醚、酚醛树脂、乙醛、卤代烷、肉桂酸、叠氮化物、氮丙环、烯烃、氨基甲酸酯、酰亚胺、酰胺、炔烃、以及这些官能团的任何衍生物或组合。用于制备回填层的单体可包括可聚合的低聚物或任何合适分子量的共聚物,例如尿烷(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯等。该反应通常导致三维大分子网络的形成并且在本领域

中已知为负型光致抗蚀剂,如Shaw等人的“Negative photoresists for optical lithography”(IBM Journal of Research and Development(1997) 41,81-94)中所述。可通过共价、离子或氢键结合或者通过物理交联机构(例如链缠结)导致网络的形成。还可通过一种或多种中间物质,例如自由基引发剂、光敏剂、光产酸剂、光产碱剂或者热产酸剂引发该反应。网络形成中还可涉及其他分子种类,例如包含本领域中已知的两个或多个官能团以与先前所述的分子种类发生反应的交联剂分子。

[0092] 增强的硅氧烷聚合物可用于回填层,原因在于它们的高化学稳定性和优异的玻璃粘合性。因此,就粘合玻璃基底而言,粘合增进层不是必需的。硅氧烷还被熟知为不附着到其他聚合物,这使得这种材料更直接地从微观结构化聚合物上脱离,但是难以如成对层中的一种成分那样转印,除非其他成分也是硅氧烷。一种这种硅氧烷制剂(用于实例4中)已知为SYLGARD 184(Dow Corning, Midland, MI),该制剂为聚二甲基硅氧烷和乙烯基硅氧烷与含氢硅氧烷和铂催化剂混合的2-成分混合物。轻微加热这种混合物,通过铂催化氢化硅烷化固化反应,导致硅氧烷网络形成。其他硅氧烷和催化剂可用于相同效应,如实例5所述。Gelest公司(Morrisville, PA)制造了与多种反应性基团(例如,环氧树脂、甲醇、巯基、甲基丙烯酰氧基氨基、硅烷醇)官能化的多种多样的硅氧烷。Gelest还销售与多种添加剂(例如完全浓缩的二氧化硅纳米颗粒或MQ树脂)预合成的这些硅氧烷,以调谐硅氧烷网络的机械性能。还可使用其他铂催化剂,例如(三甲基)甲基环戊二烯基铂(IV)(Strem Chemicals Inc., Newburyport, MA),这类催化剂通过紫外线辐射活化但仍需要后续的热固化。可光致固化的硅氧烷体系为有利的,因为只要它们保持处于黑暗中,则它们的粘性随温度增加而降低,以允许气泡逃逸并且更好地渗透到纳米结构工具中。

[0093] 上述不同的各种材料可通过将纳米颗粒或金属氧化物前体掺入聚合物树脂中而合成有更高的折射率。Silecs SC850材料是改性的硅倍半氧烷($n \approx 1.85$),布鲁尔科技(Brewer Science)高折射率聚酰亚胺OptiINDEX D1材料($n \approx 1.8$)是这种类别中的示例。其他材料包括甲基三甲氧基硅烷(MTMS)和双三乙氧基甲硅烷基乙烷(BTSE)的共聚物(Ro et.al, Adv. Mater. 2007, 19, 705-710)。这种合成形成具有硅倍半氧烷的非常小的桥联环状网的易溶聚合物。该柔性结构导致涂层的堆积密度和机械强度增加。可调整这些共聚物的比率以得到非常低的热膨胀系数、低孔隙率和高模量。

[0094] 在一些实施例中,回填层可包括聚乙烯基硅倍半氧烷聚合物。可通过水解乙烯基三乙氧基硅烷来制备这些聚合物(I)。



[0096] 乙烯基硅倍半氧烷

[0097] (I)

[0098] 在聚合时,通常通过添加光引发剂,之后是暴露于紫外线辐射,经由许多乙烯基团的自由基聚合来形成三维网络。

[0099] 回填材料通常可满足若干需求。第一,它可附着并且适形于用其涂覆的模板层的

结构化表面。这意味着涂布溶液的粘度应该足够低以能够流到非常小的特征结构中而不会截留气泡,这将导致重复结构的良好保真性。如果它是溶剂型的,则应当从不溶解或不溶胀下面的模板层的溶剂进行涂覆,这将导致回填层的破裂或溶胀。希望溶剂具有低于模板玻璃化转变温度的沸点。优选地,使用了异丙醇、丁醇和其他醇溶剂。第二,该材料应该被固化为具有足够的机械完整性(例如,“生胶强度”)。如果固化后回填材料不具有足够的生胶强度,则回填图案特征将坍塌并且复制保真性将下降。第三,对于一些实施例而言,应当调控固化材料的折射率以产生适当的光学效应。针对该工艺还可使用不同折射率的其他基底,诸如蓝宝石、氮化物、金属、聚酰亚胺或氧化物。第四,回填材料在基底的未来流程步骤的上限温度之上应当为热稳定的(例如,显示最小限度的破裂、起泡或爆裂)。通常,用于该层的材料经受缩合固化步骤,这导致收缩并在涂层内积累压缩应力。有几种用于使这些残余应力的形成最小化的材料策略,在满足所有上述标准的若干市售涂层中已使用了这些策略。

[0100] 可有利的是调节回填层和平面化层两者的折射率。例如,在OLED光提取应用中,通过层压转印膜赋予的纳米结构位于回填层与平面化层的结构化界面处。回填层具有在结构化界面处的第一侧以及与相邻层重合的第二侧。平面化层具有在结构化界面处的第一侧以及与相邻层重合的第二侧。在此应用中,回填层的折射率与结构化界面相背的回填层的相邻层折射率匹配,而平面化层的折射率与结构化界面相背的平面化层的相邻层折射率匹配。

[0101] 可使用纳米颗粒来调节回填层和平面化层的折射率。例如,在丙烯酸类树脂涂层中,可使用二氧化硅纳米颗粒($n \approx 1.42$)来降低折射率,而可使用氧化锆纳米颗粒($n \approx 2.1$)来增大折射率。如果纳米颗粒与粘结剂之间的折射率差异较大,则将在涂层本体内部产生雾度。对于雾度为可取的属性的应用(例如,OLED固态照明元件中的均匀光分布),可超出这种限制。还对开始发生颗粒聚集之前树脂中的纳米颗粒的浓度存在限制,从而限制涂层的折射率可被调整的程度。

[0102] 表1

[0103] 低折射率和高折射率的热稳定的回填材料

[0104]

材料名称或商品名	类型	得自
TecheGlas GRx 树脂	T 树脂 (甲基硅倍半氧烷)	TechneGlas (俄亥俄州佩里斯堡)
HSG-510	T 树脂 (甲基硅倍半氧烷)	日立化成株式会社 (Hitachi Chemical) (日本东京)
ACCUGLASS 211	T-Q 树脂 (甲基硅倍半氧烷)	霍尼韦尔公司 (Honeywell) (亚利桑那州坦佩)
HARDSIL AM	二氧化硅纳米复合材料	Gelest 公司 (宾夕法尼亚州莫里斯维尔)
MTMS-BTSE 共聚物 (Ro et. al, <i>Adv. Mater.</i> 2007, 19, 705-710)	桥联硅倍半氧烷	美国国家标准与技术研究所 (马里兰州盖瑟斯堡)
PERMANEW 6000	包含潜热固化催化剂体系的二氧化硅填充的甲基-聚硅氧烷聚合物	California Hardcoat (加利福尼亚州丘拉维斯塔)
FOX Flowable OXide	氢硅倍半氧烷	道康宁公司 (Dow Corning) (密歇根州米德兰)
ORMOCER, ORMOCAD, ORMOCORE	硅氧烷杂化材料	Micro Resist GmbH (德国柏林)
SILECS SCx 树脂	硅氧烷杂化材料 (n = 1.85)	Silecs Oy (芬兰艾斯堡)
OPTINDEX D1	可溶聚酰亚胺 (n = 1.8)	布鲁尔科技公司 (Brewer Science) (密苏里州罗拉)
CORIN XLS 树脂	可溶聚酰亚胺	NeXolve Corp. (阿拉巴马州汉斯维尔)
CERASET 树脂	聚硅氮烷	KiON Specialty 聚合物 (北卡罗纳州夏洛特)
BOLTON 金属	低熔点金属	Bolton Metal Products (宾夕法尼亚州贝尔福特)
CYCLOTENE 树脂	苯并环丁烷聚合物	陶氏化学公司 (Dow Chemical) (密歇根州米德兰)

[0105]

SYLGARD 184	硅氧烷网络聚合物	道康宁公司 (Dow Corning) (密歇根州米德兰)
-------------	----------	-------------------------------

[0106] 粘合增进层材料

[0107] 粘合增进层可利用增强转印膜对受体基底的粘附力而基本上不会给转印膜的性能带来不利影响的任何材料来实现。用于回填层和平面化层的示例性材料也可用于粘合增进层。粘合增进层的典型材料是表1中所识别的CYCLOTENE树脂。可用于本发明所公开的制品和方法中的其他有用的粘合增进材料包括光致抗蚀剂(正型和负型)、自组装单分子层、硅烷偶联剂和大分子。在一些实施例中,硅倍半氧烷可充当粘合增进层。其他示例性材料可包括苯基环丁烷、聚酰亚胺、聚酰胺、硅氧烷、聚硅氧烷、硅氧烷混合聚合物、(甲基)丙烯酸酯、以及与多种多样的反应基团官能化的其他硅烷或大分子,所述反应基团例如环氧化物、环硫化物、乙烯基、羟基、烯丙氧基、(甲基)丙烯酸酯、异氰酸酯、氰代酯、乙酸基、(甲基)丙烯酰胺、硫醇、硅醇、羧酸、氨基、乙烯醚、酚醛树脂、乙醛、卤代烷、肉桂酸、叠氮化合物、氮丙

环、烯烃、氨基甲酸酯、酰亚胺、酰胺、炔烃、以及这些基团的任何衍生物或组合物。

[0108] 隔离衬片

[0109] 回填层可任选地由临时性隔离衬片覆盖。隔离衬片可在处理期间保护图案化结构化回填层并且可在需要时简单地移除,以用于将结构化回填层或者结构化回填层的部分转印到受体基底。可用于本发明所公开的图案化结构化带的示例性衬片在PCT专利申请W0 2012/082536 (Baran等人)中有所公开。

[0110] 衬片可以是柔性的或刚性的。优选地,其是柔性的。合适的衬片(优选地,柔性衬片)通常厚度为至少0.5密耳并且厚度通常不超过20密耳。衬片可为在其第一表面上设置了隔离涂层的背衬。可任选地,可在其第二表面上设置隔离涂层。如果在呈卷的形式的转印制品中使用该背衬,则第二隔离涂层应具有比第一隔离涂层小的释放值。可作为刚性衬片的合适的材料包括金属、金属合金、金属基质复合材料、金属化塑料、无机玻璃和玻璃化的有机树脂、成形陶瓷以及聚合物基质增强的复合材料。

[0111] 示例性的衬片材料包括纸和聚合物材料。例如,柔性背衬包括致密牛皮纸(如可自伊利诺伊州威洛布鲁克的耐恒北美公司(Loparex North America, Willowbrook, IL)商购获得的那些)、聚合物涂层纸(如聚乙烯涂层牛皮纸)和聚合物膜。合适的聚合物膜包括聚酯、聚碳酸酯、聚丙烯、聚乙烯、纤维素、聚酰胺、聚酰亚胺、有机硅聚合物、聚四氟乙烯、聚邻苯二甲酸乙二醇酯、聚氯乙烯、聚碳酸酯或它们的组合。也可使用非织造或织造衬片。使用非织造或织造衬片的实施例可引入隔离涂层。CLEARFIL T50隔离衬片;购自Solutia/CP Films, Martinsville, VA的涂覆有硅氧烷的2密耳聚酯膜衬片和购自Loparex, Hammond, WI的LOPAREX 5100隔离衬片、涂覆有氟代硅氧烷的2密耳聚酯膜衬片为有用的隔离衬片的例子。

[0112] 衬片的隔离涂层可为含氟的材料、含硅的材料、含氟聚合物、有机硅聚合物或是衍生自包含(甲基)丙烯酸烷基酯的单体的聚(甲基)丙烯酸酯,其中所述(甲基)丙烯酸烷基酯具有有着12至30个碳原子的烷基基团。在一个实施例中,所述烷基基团可以是支链的。可用的含氟聚合物和有机硅聚合物的示意性例子可见于美国专利序列号4,472,480 (Olson)、4,567,073 (Larson等人)和4,614,667 (Larson等人)中。有用的聚(甲基)丙烯酸酯的示意性例子可见于美国专利申请号2005/118352 (Suwa)中。衬片的移除不应不利地改变回填层的表面拓扑。

[0113] 其他添加剂

[0114] 包含于回填层和粘合增进层中的其他合适的添加剂为抗氧化剂、稳定剂、抗臭氧剂、和/或抑制剂,以防止膜的存储、装运和处理过程期间的过早固化。防止过早固化可保持所有先前所述实施例中层压转印所需的粘着力。抗氧化剂可防止自由基物种的形成,这可导致电子转印和链反应,例如聚合。抗氧化剂可用于分解此类自由基。合适的抗氧化剂可包括例如IRGANOX商品名下的抗氧化剂。抗氧化剂的分子结构通常为妨碍性酚醛树脂结构,例如2,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、或者基于芳香胺的结构。次级抗氧化剂还可用于分解氢过氧化物自由基,例如亚磷酸酯或亚磷酸盐、包含有机硫的化合物和二硫基磷酸酯。典型的聚合反应抑制剂包括醌结构,例如对苯二酚、2,5-二叔丁基对苯二酚、一甲基醚对苯二酚或者邻苯二酚的派生物(例如4-叔丁基儿茶酚)。所使用的任何抗氧化剂、稳定剂、抗臭氧剂和抑制剂必须为可溶于回填层和粘合增进层的。

[0115] 实例

[0116] 除非另外指出,否则所述实例中的所有份数、百分比、比率等均为按重量计。除非不同地指明,否则所用溶剂和其他试剂购自Sigma-Aldrich Corp (St.Louis, Missouri)。

[0117] 实例1和实例2利用图1所示的程序。

[0118] 实例1:具有粘合增进层的硬质涂膜

[0119] 模板/隔离涂层

[0120] 基膜为火焰处理的2密耳 (50 μ m) KAPTON H,涂有光化辐射固化的底漆,所述底漆包含UVACURE 1500 (Cytec, Woodland Park, NY) 和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 与1% OMAN 071光引发剂(购自Gelest, Morrisville, PA) 的50/50共混物。

[0121] 复制树脂为购自Sartomer, Exton, PA的双季戊四醇五丙烯酸酯 (SR 399) 和1,6-己二醇双丙烯酸酯 (SR 238) 的75/25共混物,其中光引发剂包包括1% DAROCUR 1173 (购自Ciba, Basel, Switzerland)、1.9%三乙醇胺、0.5% OMAN 071和0.3%亚甲蓝。树脂的复制以20英尺/分钟 (fpm) 的速度在137°F (58.3°C) 的工具温度下进行。使来自工作在600W/in (236W/cm) 下的Fusion“D”型灯的辐射透过膜以固化树脂同时接触工具。从工具移除复合膜并且利用工作在360W/in (142W/cm) 下的Fusion“D”型灯后辐射固化膜的图案化侧,同时与加热至100°F (37.8°C) 的冷却辊接触。

[0122] 在250标准立方厘米3/分钟 (SCCM) 的流速、25毫托的压强以及1000瓦的RF功率下利用氩气来为复制的模板膜进行底漆并持续30秒。随后,在150SCCM的四甲基硅烷 (TMS) 流速但没有添加氧气的情况下将样品暴露于TMS等离子体;这对应于约0的氧对硅原子比。室内压为25mTorr,并且将1000RF功率保持10秒。

[0123] 回填涂层

[0124] 将一定长度的 (120厘米 $\times$ 30厘米) 复制模板膜放置在平坦金属板上。将PERMANEW 6000L510-1 (购自California Hardcoat (Chula Vista, CA)) 在异丙醇中稀释成10重量/重量%,并且恢复到室温。将大约5mL的PERMANEW 6000L510-1施加到复制膜,随后利用#10Mayer棒涂覆到膜上以制备回填样品。将膜在50°C下干燥10分钟。然后允许样品冷却至室温。

[0125] 粘合增进剂涂层

[0126] 将抛光的载玻片 (50毫米 $\times$ 50毫米) 首先用无绒布清洁,随后在超声洗涤腔室中用洗涤剂处理20分钟,然后各自在使用热水的两个泻落洗涤腔室中放置20分钟。然后将载片在烘箱中用循环空气干燥20分钟。将载片安装在模型WS-6505-6npp/lite旋涂机的真空吸盘上。施加64kPa (48mm英寸汞柱) 的真空以将样品保持到吸盘。将旋涂机编程为500RPM持续5秒 (涂层施加步骤),然后2000RPM持续15秒 (旋转步骤),然后1000RPM持续10秒 (干燥步骤)。

[0127] 将 (来自美国密歇根州的陶氏化学公司 (DOW Chemical Company, Midland, MI) 的CYCLOTENE 302263树脂,63%w/w原液) 溶液在三甲苯中稀释成25%w/w。在旋转循环的涂层施加部分期间,将大约1-2mL的CYCLOTENE溶液25%w/w施加到样品。然后将样品从旋涂机移出并且放到90°C的热炉上持续5分钟,同时用铝托盘覆盖。允许样品冷却至室温。

[0128] 层压

[0129] 利用热覆膜机 (GBC Catena 35, GBC Document Finishing (Lincolnshire, IL)) 在

230°F (110°C) 下将回填模板以涂层侧朝下的方式层压到CYCLOTENE涂覆的清洁载玻片。从热炉移除层压样品并且允许样品冷却至室温。

[0130] 烘烤

[0131] 从样品剥离模板工具,由此将复制的回填材料转印到载玻片。将层压样品放置在箱式炉中并且以约5°C/分钟的速度使温度从25°C升高到500°C。将炉子保持在500°C一小时,然后使炉子和样品自然冷却。结果是具有纳米结构的透明玻璃基底,并且在图12中示出。

[0132] 实例2:具有可剥离PSA粘合增进层的丙烯酸酯结构

[0133] 按照实例1所述的方式来构造带隔离涂层的模板层。

[0134] 回填涂层

[0135] 将如美国专利申请2006/0004166 (Olson) 所述的包含光引发剂 (0.1%2,4,6-三甲基苯甲酰苯磷氧化物和0.35%2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮) 的丙烯酸酯树脂体系 (2-丙烯酸 (1-甲基亚乙基) 二[(2,6-二溴-4,1-亚苯基) 氧基 (2-羟基-3,1-丙烷二基)]酯, 苯氧乙基丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (65/25/10) 用刀片涂覆到尽可能薄层的复制模板膜上。此层的功能为仅用将增加最终膜的耐久性的硬丙烯酸酯来填充纳米结构。涂覆有丙烯酸酯的模板配有氮气中的Fusion H型灯的带式馈送固化腔室 (RPC行业) 中进行固化 (2遍, 20fpm)。将样品从腔室移出并且冷却至室温。

[0136] 将辐射可剥离的压敏粘合剂 (PSA) 体系 (IOA/MA/AA (57.5/35/7.5) 与25重量/重量% SR494 (来自Sartomer公司的季戊四醇四丙烯酸酯) 和1重量% DAROCUR 1173 (来自Ciba/BASF的光引发剂) 混合。将混合物在乙酸乙酯/甲苯中稀释成20固体%。将上文所公开的PSA体系用刀片涂覆到上文所述的具有4密耳 (100μm) 间隙的固化、填充模板膜的区段上。将膜在70°C下干燥10分钟。然后允许样品冷却至室温。

[0137] 层压

[0138] 在室温下将样品手动层压到一块玻璃。然后将玻璃在热炉上加热到90°C, 并且再次手动层压。在配有氮气中的Fusion H型灯的带式馈送固化腔室 (RPC行业) 中固化样品 (2遍, 20fpm)。将样品从腔室移出并且冷却至室温。然后从样品移除聚乙烯复制模板, 从而将固化的纳米结构保留在玻璃基底上。

[0139] 实例3-6使用图3所示的过程。

[0140] 实例3:辐射可剥离的PSA

[0141] 具有多功能丙烯酸酯添加剂的聚合物的压敏粘合剂组合物表现出显著的初粘性, 但是在辐射时固化的, 粘附性显著降低并且压敏粘合剂可容易地从模板膜移除。

[0142] 按照实例1所述的方式来构造隔离涂层的模板层。

[0143] 回填涂层

[0144] 由异辛酯酰化产物/甲基丙烯酸酯/丙烯酸, 在乙酸乙酯和甲苯中按重量计26固体%制造的辐射可剥离的压敏粘合剂 (PSA) 体系为具有57.5/35/7.5的单体比率的共聚物, 并且如美国专利RE 24,906 (Ulrich) 所述进行制备。将这种PSA体系与25重量/重量% SR494 (来自Sartomer公司的季戊四醇四丙烯酸酯) 和1重量% DAROCUR 1173 (来自Ciba/BASF的光引发剂) 混合。将混合物在乙酸乙酯/甲苯中稀释成20固体%。利用刮片将上文所述的PSA体系涂覆到上文所述的复制模板膜的区段上。将膜在90°C下干燥10分钟。然后允许样品冷却

至室温。

[0145] 层压

[0146] 在室温下将样品手动层压到一块玻璃。然后在热炉上将该玻璃加热到90℃,并且再次手动层压。在配有氮气中的Fusion H型灯的带式馈送固化腔室(RPC行业)中固化样品(2遍,20fpm)。将样品从腔室移出并且冷却至室温。然后从样品移除复制模板,从而将固化的纳米结构保留在玻璃基底上。

[0147] 实例4:

[0148] 将QPAC 100(授权材料)涂覆到CLEARFIL硅氧烷隔离衬片T-50(购自CPFilms Inc (Dubvai,UA))的背侧并且用2012年7月20日提交的名称为“STRUCTURED LAMINATION TRANSFER FILMS AND METHODS”的美国专利申请序列13/553,987所公开的纳米级特征结构进行压印。带涂层的膜大约四微米厚,并且压印的压痕具有600nm间距以及1:1的高度间距比锯齿形图案。根据文献程序来制备硅氧烷材料SYLGARD 184(Dow)。在塑料杯中以10:1比率混合SYLGARD 184基体树脂与交联剂。用刮刀缓慢地搅拌混合物三分钟直到获得均匀的溶液。将混合物放置于吸湿器中处于减压约1小时,以从树脂混合物移除所有滞留空气。将混合物浇到压印的QPAC100和涂覆有1密耳间隙的切口棒的顶部,然后以80℃放置在真空炉中持续3小时。真空环境可用于有助于在固化过程期间从纳米级特征结构移除截留空气。在固化后,将SYLGARD184/QPAC100/T50叠堆以及玻璃显微载片放置在等离子体腔室中。将两种材料暴露于氧等离子体持续1分钟(75W,0.6mTorr,50SCCM O₂),然后将SYLGARD 184翻过来并且使其与玻璃侧直接接触,同时以0.1英尺/分钟(3.0厘米/分钟)的速度进行层压。在120℃的炉子中加热样品30分钟以将硅氧烷和玻璃表面粘结在一起。最后,将QPAC100/T50模具从SYLGARD184剥离,从而留下纳米压印特征结构的复制阴模。

[0149] 实例5:

[0150] 将QPAC 100(授权材料)涂覆到T50隔离衬片的背侧并且用实例4中所公开的纳米级特征结构进行压印。带涂层的膜大约四微米厚,并且压印的压痕具有600nm间距以及IS N019969中所公开的1:1的高度间距比锯齿形图案。根据下面的程序制备可紫外线固化的硅氧烷材料。在塑料杯中以10:1的比例混合VQM-135(Gelest)基体树脂与交联剂SYL-OFF 7678(Dow)。将10ppm的铂光氢化硅烷化催化剂(MeCp)PtMe₃(Alfa Aesar)添加到用刮刀搅拌三分钟的树脂溶液。将混合物放置在80℃热炉中持续15分钟以在涂覆之前降低粘性。将混合物浇到压印的QPAC100和涂覆有1密耳(25μm)间隙的切口棒的顶部,然后在高密度紫外光条件下固化(Fusion D型灯,在20英尺/分钟条件下3遍)。将PSE-002/QPAC100/T50叠堆翻过来并且使其与氧等离子体处理的玻璃侧直接接触同时以0.1英尺/分钟(3.0厘米/分钟)的速度进行层压。在120℃炉子中加热样品20分钟以完成硅氧烷的固化以及硅氧烷与玻璃的粘结。在冷却后,将铝板上的样品QPAC100/T50模具从PSE-002剥离,从而留下纳米压印特征结构的复制阴模。

[0151] 实例6:

[0152] 按照实例4的程序来将QPAC 100(授权材料)涂覆到T50隔离衬片的背侧。带涂层的膜大约四微米厚,并且压印的压痕具有600nm间距以及1:1的高度间距比锯齿形图案。HARDSIL AM硬质涂膜溶液购自Gelest,具有1密耳(25μm)间隙的涂覆在压印的QPAC100上的切口棒,并且在90℃情况下干燥一晚上(15小时)。根据下面的程序制备可紫外线固化的硅

氧烷材料。在塑料杯中以10:1的比例混合VQM-135 (Gelest) 基体树脂与交联剂SYL-OFF 7678 (Dow)。将10ppm的铂光氢化硅烷化催化剂((MeCp)PtMe₃, Alfa Aesar)添加到树脂溶液,并且用刮刀搅拌三分钟。将混合物浇到固化的HARDSIL AM和涂覆有2密耳(50μm)间隙的切口棒的顶部,然后在高强度紫外线灯条件下固化(Fusion D型灯,在20英尺/分钟条件下3遍),之后是在90℃条件下固化一晚上(15小时)。将PSE-002顶部表面和载玻片暴露于氧等离子体下持续1分钟(75W,0.6mTorr,50sccm O₂),然后使两个材料以0.1英尺/分钟(3.0厘米/分钟)的层压速率直接接触。两个表面之间水分的降低提高了层压转印步骤期间的均匀度。在120℃热炉中加热样品5分钟以将硅氧烷粘结到载玻片。在冷却后,将铝板上的样品QPAC100/T50模具从Hardsil AM/PSE-002/玻璃剥离,在玻璃上留下纳米压印特征结构的复制阴模。

[0153] 实例7和实例8使用图2所公开的方法。

[0154] 实例7:图案化硬质涂膜

[0155] 按照实例1所述的方式来构造隔离涂层的模板层。

[0156] 回填涂层

[0157] 将一定长度的(120厘米×30厘米)复制模板膜放置在平坦金属板上。将PERMANEW 6000L510-1(购自California Hardcoat(Chula Vista,CA))在异丙醇中稀释成10重量/重量%,并且恢复到室温。将5mLPERMANEW 6000L510-1施加到复制膜,然后用(#10)麦勒棒涂覆到膜上以制备回填层样品。将膜在50℃下干燥10分钟。然后允许样品冷却至室温。

[0158] 图案化粘合剂层

[0159] 抛光的载玻片(50毫米×50毫米)首先用无绒布清洁,然后在超声洗涤腔室中用洗涤剂处理20分钟,再然后各自在使用热水的两个泻落洗涤腔室中放置20分钟。然后将载片在烘箱中用循环空气干燥20分钟。在80℃下预烘焙载片20至30分钟。将载片安装到Karl Suss旋涂机的吸盘上。将旋涂机编程为以4000RPM持续40秒,其中具有2000rpm的变量。在旋转循环的涂层施加部分期间,将TOK TELR-P003PM正性光致抗蚀剂(Tokyo Ohka Kogyo Co.,Ltd.,Kanagawa,JAPAN)溶液施加到样品。然后将样品从旋涂机移出并且在热炉中以95℃软烤20分钟。用66mJ/cm²的紫外线强度利用具有恒定间距和变化区域的像素大小测试模式来使带涂层的样品成像2.44秒。用MICROPOSIT MF-319显影剂(Rohm and Haas Electronic Materials LLC,Marlborough,MA 01752United States of America)搅拌60秒使抗蚀剂显影,然后在级联去离子水中洗涤并且用氮气干燥。然后将样品通过第一预加热到200℃持续2-3分钟进行硬烤,然后在250℃在热炉上烘烤30分钟。

[0160] 层压

[0161] 利用热覆膜机(GBC Catena 35,GBC Document Finishing,Lincolnshire,IL)在230°F(110℃)下将回填模板以涂层侧朝下的方式层压到涂覆有图案化光致抗蚀剂的清洁载玻片。从热炉移除层压样品并且允许样品冷却至室温。从样品剥离模板工具,由此将复制的回填材料转印到载玻片上的光致抗蚀剂。结果是具有图案化纳米结构的透明玻璃基底,并且如图13所示。

[0162] 实例8:图案化硬质涂膜

[0163] 牺牲材料层涂布和压印

[0164] 将QPAC 100在1,3-二氧杂环戊烷中的5重量%溶液按照30厘米³/分钟的速率递送

给连续膜涂布设备中的10.2厘米(4英寸)宽狭槽型涂布模头。溶液被涂布在0.051毫米(0.002英寸)厚T50硅氧烷隔离衬片的背侧。带涂层的幅材行进大约2.4m(8英尺),然后进入9.1m(30英尺)常规气浮干燥机,该干燥机的全部3个区均被设定在65.5℃(150°F)。基底以3.05米/分钟(10英尺/分钟)的速度移动以实现约80微米的湿涂层厚度。

[0165] 然后以110℃(230°F)的温度在1.75kN/cm(1000磅每直线英寸)的压力下在辊隙中通过抵靠具有600nm间距直线锯齿沟槽的金属母模工具来压印带涂层的膜。压印线速度为0.61米/分钟(2英尺/分钟)。

[0166] 回填涂层

[0167] 利用由Universal Compak电源(威斯康星州梅诺莫尼福尔斯Enercon工业公司(Enercon Industries Corporation, Menomonee Falls, WI))供电的双陶瓷棒设备在卷对卷处理中用空气电晕处理压印的膜的一段。系统被配置为在陶瓷棒与样品之间的间隙为3.2毫米(1/8英寸)的情况下,在空气中按照1.5m/分钟(5英尺/分钟)将0.75J施加到样品。

[0168] 经电晕处理的压印膜的样品(≈2英寸×3英寸)用PERMANEW 6000L510-1进行涂布(通过旋涂施加到压印膜样品)。在旋涂之前,在异丙醇中将PERMANEW 6000稀释成17.3重量%并且通过0.8μm的过滤器进行过滤。在涂布工艺期间使用玻璃显微镜载片来支撑该膜。旋转参数为500rpm/3秒(溶液施加),和3000RPM/10秒(旋降)。将样品从旋涂机取出并置于50℃的热板上达30分钟,以完成干燥处理。在干燥后,将回填样品放置在热炉上以70℃持续4小时,以固化PERMANEW 6000。

[0169] 图案化粘合剂层

[0170] 抛光的载玻片(50毫米×50毫米)首先用无绒布清洁,然后在超声洗涤腔室中用洗涤剂处理20分钟,再然后各自在使用热水的两个泻落洗涤腔室中放置20分钟。然后将载片在烘箱中用循环空气干燥20分钟。在80℃下预烘焙载片20至30分钟。将载片安装到Karl Suss旋涂机的吸盘上。将旋涂机编程为以4000RPM持续40秒,其中具有2000rpm的变量。在旋转循环的涂层施加部分期间,将TOK TELR-P003PM正性光致抗蚀剂(Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd., Kanagawa, JAPAN)溶液施加到样品。然后将样品从旋涂机移出并且在热炉中以95℃软烤20分钟。

[0171] 用66mJ/cm²的光化强度利用具有恒定间距和变化区域的像素大小测试模式使带涂层的样品成像2.44秒。用MICROPOSI MF 319显影剂(Rohm and Haas Electronic Materials LLC, Marlborough, MA 01752 United States of America)搅拌60秒使抗蚀剂显影,然后在泻落去离子水中洗涤并且用氮气干燥。然后将样品通过第一预加热到200℃持续2-3分钟来进行硬烤,然后在250℃在热炉上烘烤30分钟。

[0172] 层压和高压灭菌法

[0173] 将一滴去离子水施加到图案化载玻片以提升PERMANEW 6000和图案化光致抗蚀剂之间的粘合,并且利用热覆膜机(GBC Catena 35, GBC Document Finishing, Lincolnshire, IL)在230°F(110℃)下将回填模板膜以涂层侧朝下的方式层压到涂覆有图案化光致抗蚀剂的清洁载玻片。允许层压样品冷却至室温。移除由层压步骤遗留的任何空气气泡,将层压样品以75℃和6.5psi放置在高压釜中30分钟。从样品中剥离T50膜,将牺牲模板和回填材料转印到图案化载玻片。

[0174] 牺牲模板去除

[0175] 将层压样品在室温下放置在管式炉中。在实验期间用氮气吹扫炉子。然后温度以10℃/分钟从25℃升高至300℃并且在300℃保持3小时。炉子和样品冷却至室温。所得的纳米结构化样品为透明的,呈现出彩虹色(是线性光栅的特性)。

[0176] 从非图案化区域移除纳米结构

[0177] 在移除牺牲模板之后,将纳米结构化样品放置在填充有去离子水的玻璃烧杯中,并且将烧杯放置在超声清洗器(PC3by L&R Ultrasonics of Kearny,NJ)中持续30分钟。结果是具有图案化纳米结构的透明玻璃基底。结果示于图14中。较亮的矩形为纳米结构未被转印到基底的区域。

[0178] 实例9使用图8所公开的程序。

[0179] 实例9:用通孔图案化的乙烯基硅倍半氧烷

[0180] 按照实例1所述的方式来构造隔离涂层的模板层。

[0181] 制备乙烯基硅倍半氧烷

[0182] 室温下将乙烯基三乙氧基硅烷(100g)(Gelest Inc.,Morrisville,PA USA)、去离子水(50g)和草酸(0.5g)(Sigma-Aldrich,St.Louis,Mo)一起混合于配备有冷凝器的500mL的圆底烧瓶中。将混合物在室温下搅拌6-8小时,之后是蒸发溶剂(水/乙醇混合物)。将所得的粘性液体溶解于甲基乙基酮(100mL)中并且用去离子水(100mL)洗涤三次。在洗涤之后,甲基乙基酮和残余水在减压下蒸发以产生如粘性液体的乙烯基硅倍半氧烷。通过将乙烯基硅倍半氧烷在甲基乙基酮中再溶解到具有1重量/重量%IRGACURE184(来自Ciba/BASF的光引发剂)的30重量/重量%溶液,来制备乙烯基硅倍半氧烷辐射可固化的体系。

[0183] 回填涂层

[0184] 用条带将稍大于5.1厘米×7.6厘米(2英寸×3英寸)的一片模板层附着到1毫米厚的5.1厘米×7.6厘米(2英寸×3英寸)玻璃纤维载片(购自VWR International,Radnor PA)。然后将载玻片和样品放在型号WS-6505-6npp/lite的旋涂机(购自Laurell Technologies Corporation(North Wales,PA))上,并且直接放到真空吸盘上。施加64kPa(19英寸汞柱)的真空以将样品保持到吸盘。将旋涂机编程为500RPM持续5秒(涂层施加步骤),然后1000RPM持续15秒(旋转步骤),然后1000RPM持续20秒(干燥步骤)。在旋转循环的涂层施加部分期间,将大约1-2mL乙烯基硅倍半氧烷辐射可固化的体系施加到模板膜以制备回填样品。

[0185] 将样品从旋涂机移出并且包覆着铝托盘在50℃条件下放置到热炉上持续30分钟。然后允许样品冷却至室温。利用热覆膜机(GBC Catena 35,GBC Document Finishing,Lincolnshire,IL)在室温下将样品以涂层侧朝下的方式层压到氟化/硅化的隔离衬片。允许层压样品冷却至室温。然后在配有Fusion H型灯的带式馈送固化腔室(RPC行业)中(1遍,25fpm),通过隔离衬片用石英光工具上的镍使带涂层的样品成像。将样品从腔室移出并且冷却至室温。将隔离衬片从样品移除,然后利用热覆膜机(GBC Catena 35,GBC Document Finishing,Lincolnshire,IL)在230°F(110℃)下将样品以涂层侧朝下的方式层压到1毫米厚5.1厘米×7.6厘米(2英寸×3英寸)玻璃显微载片(购自VWR International,Radnor PA)。允许层压样品冷却至室温。然后使层压样品在配有氮气中的Fusion H型灯的带式馈送固化腔室中固化(1遍,25fpm)。将样品从腔室移出并且冷却至室温。然后将模板从样品移除,将固化图案化纳米结构化层保留在玻璃上(图15)。

[0186] 实例10利用图6所述的程序。

[0187] 实例10:图案化乙烯基硅倍半氧烷

[0188] 按照实例1所述的方式来构造隔离涂层的模板层。

[0189] 如实例9所述那样制备乙烯基硅倍半氧烷。

[0190] 回填涂层

[0191] 用条带将稍大于5.1厘米×7.6厘米(2英寸×3英寸)的一片模板层附着到1毫米厚的5.1厘米×7.6厘米(2英寸×3英寸)玻璃纤维载片(购自VWR International,Radnor,PA)。然后将载玻片和样品放在型号WS-6505-6npp/lite的旋涂机(购自Laurell Technologies Corporation,North Wales PA)上,并且直接放到真空吸盘上。施加64kPa(483毫米英寸汞柱)的真空以将样品保持到吸盘。将旋涂机编程为500RPM持续5秒(涂层施加步骤),然后1000RPM持续15秒(旋转步骤),然后1000RPM持续20秒(干燥步骤)。在旋转循环的涂层施加部分期间,将大约1-2mL乙烯基硅倍半氧烷辐射可固化的体系施加到模板膜以制备回填样品。

[0192] 将样品从旋涂机移出并且包覆着铝托盘在50℃条件下放置到热炉上持续30分钟。然后允许样品冷却至室温。利用热覆膜机(GBC Catena 35,GBC Document Finishing,Lincolnshire,IL)在室温下将样品以涂层侧朝下的方式层压到氟化/硅化的隔离衬片。允许层压样品冷却至室温。然后在配有氮气中的Fusion H型灯的带式馈送固化腔室(RPC行业)中(1遍,25fpm),通过隔离衬片用石英光工具上的镍使带涂层的样品成像。将样品从腔室移出并且冷却至室温。光化的

[0193] 将隔离衬片从样品移除,并且用条带以涂层侧朝上的方式附着到1毫米厚5.1厘米×7.6厘米(2英寸×3英寸)的玻璃显微载片(购自VWR International,Radnor PA)。然后将载玻片和样品放在型号WS-6505-6npp/lite的旋涂机(购自Laurell Technologies Corporation,North Wales PA)上,并且直接放到真空吸盘上。施加64kPa(19英寸汞柱)的真空以将样品保持到吸盘。将旋涂机编程为500RPM持续5秒(涂层施加步骤),然后1000RPM持续15秒(旋转步骤),然后1000RPM持续20秒(干燥步骤)。在旋转循环的涂层施加部分期间,将大约1-2mL乙烯基硅倍半氧烷辐射可固化的体系施加到模板膜以制备回填样品。

[0194] 将样品从旋涂机移出并且包覆着铝托盘在50℃条件下放置到热炉上持续30分钟。然后允许样品冷却至室温。利用热覆膜机(GBC Catena 35,GBC Document Finishing,Lincolnshire,IL)在室温下将样品以涂层侧朝下的方式层压到1毫米厚5.1厘米×7.6厘米(2英寸×3英寸)的玻璃显微载片(购自VWR International,Radnor PA)。允许层压样品冷却至室温。

[0195] 然后将模板膜从样品移除。允许未固化区域回流,有效地移除这些区域中的纳米结构。然后使层压样品在配有氮气中的Fusion H型灯的带式馈送固化腔室中固化(1遍,25fpm)。将样品从腔室移出并且冷却至室温。这种方法制备图案化纳米结构化样品,其中非结构化区域保持材料但不保持结构。

[0196] 实例11和12使用图4所公开的程序。

[0197] 实例11:图案化乙烯基硅倍半氧烷

[0198] 按照实例1所述的方式来构造隔离涂层的模板层。

[0199] 如实例9所述那样制备乙烯基硅倍半氧烷。

[0200] 回填涂层

[0201] 用条带将稍大于5.1厘米×7.6厘米(2英寸×3英寸)的一片模板层附着到1毫米厚的5.1厘米×7.6厘米(2英寸×3英寸)玻璃纤维载片(购自VWR International, Radnor PA)。然后将载玻片和样品放在型号WS-6505-6npp/lite的旋涂机(购自Laurell Technologies Corporation, North Wales PA)上,并且直接放到真空吸盘上。施加64kPa(19英寸汞柱)的真空以将样品保持到吸盘。将旋涂机编程为500RPM持续5秒(涂层施加步骤),然后1000RPM持续15秒(旋转步骤),然后1000RPM持续20秒(干燥步骤)。在旋转循环的涂层施加部分期间,将大约1-2mL乙烯基硅倍半氧烷辐射可固化的体系施加到模板膜以制备回填样品。

[0202] 将样品从旋涂机移出并且包覆着铝托盘在50℃条件下放置到热炉上持续30分钟。然后允许样品冷却至室温。利用热覆膜机(GBC Catena 35, GBC Document Finishing, Lincolnshire, IL)在230°F(110℃)下将样品以涂层侧朝下的方式层压到1毫米厚5.1厘米×7.6厘米(2英寸×3英寸)玻璃显微载片(购自VWR International, Radnor PA)。允许层压样品冷却至室温。然后在配有Fusion H型灯的带式馈送固化腔室(RPC行业)中(1遍, 25fpm),通过隔离衬片用石英光工具上的镍使层压样品成像。将样品从腔室移出并且冷却至室温。移除模板膜,并且未固化区域允许在室温下回流1-5分钟。然后使样品在配有氮气中的Fusion H型灯的带式馈送固化腔室中固化(1遍, 25fpm)。将样品从腔室移出并且冷却至室温。这种方法制备图案化纳米结构化样品,其中非结构化区域保持材料但不保持结构,如图19所示。

[0203] 材料

[0204]

缩写/产品名	说明	得自
3-巯基丙基三甲氧基硅烷	链转印剂, 95%	马萨诸塞州沃德希的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
丙烯酸异辛基酯	丙烯酸异辛基酯	威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)
羟乙基丙烯酸酯	羟乙基丙烯酸酯	马萨诸塞州沃德希的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
乙酸乙酯	溶剂	新泽西州莫里斯敦的霍尼韦尔国际公司(Honeywell International, Inc., Morristown, NJ.)
NTB-1	pH 为 4 的 15 重量%的水性二氧化钛溶胶	日本电工株式会社(Denko Corporation, Japan)
苯基三甲氧基硅烷	硅烷表面处理剂, 97%	马萨诸塞州沃德希的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
Pm	1-甲氧基-2-丙醇	马萨诸塞州沃德希的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
VAZO 67	2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)	威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)

[0205] 制备实例1. 硅烷官能聚合物的合成

[0206] 聚合物溶液I的合成

[0207] 在8盎司棕色瓶中,将27g的丙烯酸异辛酯、3.0g的丙烯酸羟乙酯、2.25g的3-巯基丙基三甲氧基硅烷、80g的乙酸乙酯和0.15g的Vazo 67混合在一起。将混合物在N₂下鼓泡20分钟,然后将混合物置于70℃的油浴中24小时。这样得到具有31.04% (wt%) 固体的光学澄清溶液。

[0208] 制备光学耦合材料

[0209] 倒入配备有滴液漏斗、温度控制仪、桨叶搅拌器和蒸馏头的2L圆底烧瓶内的是混合在一起的带电的177g NTB-1溶胶(15%重量的具有pH值为4的水性二氧化钛,购自Denko Corporation, Japan) 和200g 1-甲氧基-2-丙醇。在快速搅拌条件下添加3.24g的苯基三甲氧基硅烷、30g的甲苯和聚合物溶液I。15分钟后,将温度升高至48℃并且再添加240g的甲苯。然后将混合物加热到80℃保持16小时。

[0210] 使温度返回至室温,然后将混合物转印至圆形烧瓶中。使用旋转式蒸发器移除溶剂,得到白色湿滤饼状材料。然后再添加400g的甲苯。使用旋转式蒸发仪进一步移除溶剂。最终产物为经表面处理的TiO₂纳米粒子在甲苯中的分散体。下表中给出了分散体中的固体重量百分比。

[0211] 使用玻璃棒将溶液涂布于涂底漆的PET上。以65℃在真空炉中干燥带涂层的样品5分钟。在干燥之后,样品生产出光学透明的和粘性的涂层,其中在厚区域具有蓝色。如其他地方所述对粘性进行测量,且使用Metricon MODEL 2010棱镜耦合器(新泽西州潘宁顿的Metricon公司(Metricon Corporation Inc. Pennington, NJ))在632.8nm下测量材料的折射率,且粘性和折射率记录于下表中。

[0212] 实例12:玻璃上的图案化光学耦合层

[0213] 按照实例1所述的方式来构造隔离涂层的模板层。

[0214] 回填涂层

[0215] 用条带将稍大于5.1厘米×7.6厘米(2英寸×3英寸)的一片模板层附着到1毫米厚的5.1厘米×7.6厘米(2英寸×3英寸)玻璃纤维载片(购自VWR International, Radnor PA)。然后将载玻片和样品放在型号WS-6505-6npp/lite的旋涂机(购自Laurell Technologies Corporation, North Wales PA)上,并且直接放到真空吸盘上。施加64kPa(19英寸汞柱)的真空以将样品保持到吸盘。将旋涂机编程为500RPM持续5秒(涂层施加步骤),然后1000RPM持续15秒(旋转步骤),然后1000RPM持续20秒(干燥步骤)。在旋转循环的涂层施加部分期间,将大约1-2mL上文所述的光学耦合层施加到模板膜以制备回填样品。

[0216] 将样品从旋涂机移出并且包覆着铝托盘在50℃条件下放置到热炉上持续30分钟。然后允许样品冷却至室温。利用热覆膜机(GBC Catena 35, GBC Document Finishing, Lincolnshire, IL)在230°F(110℃)下将样品以涂层侧朝下的方式层压到1毫米厚5.1厘米×7.6厘米(2英寸×3英寸)玻璃显微载片(购自VWR International, Radnor PA)。允许层压样品冷却至室温。然后通过掩膜对准器中的载玻片用镍将层压样品成像在石英光工具上。

[0217] 移除模板膜,并且未固化区域允许在室温下回流1-5分钟。然后使样品在配有氮气中的Fusion H型灯的带式馈送固化腔室中固化(1遍, 25fpm)。将样品从腔室移出并且冷却至室温。这种方法制备图案化纳米结构化样品,其中非结构化区域保持材料但不保持结构。

[0218] 实例13使用图9所公开的程序。

[0219] 实例13:嵌入的低折射率成对层

[0220] 按照实例1所述的方式来构造隔离涂层的模板层。

[0221] 回填涂层

[0222] 用条带将稍大于5.1厘米×7.6厘米(2英寸×3英寸)的一片模板层附着到1毫米厚的5.1厘米×7.6厘米(2英寸×3英寸)玻璃纤维载片(购自VWR International,Radnor PA)。然后将载玻片和样品放在型号WS-6505-6npp/lite的旋涂机(购自Laurell Technologies Corporation,North Wales PA)上,并且直接放到真空吸盘上。施加64kPa(19英寸汞柱)的真空以将样品保持到吸盘。将旋涂机编程为500RPM持续5秒(涂层施加步骤),然后1000RPM持续15秒(旋转步骤),然后1000RPM持续20秒(干燥步骤)。在旋转循环的涂层施加部分期间,将大约1-2mL实例12所述的光学耦合材料施加到模板膜以制备回填样品。

[0223] 将样品从旋涂机移出并且包覆着铝托盘在50℃条件下放置到热炉上持续30分钟。然后允许样品冷却至室温。利用热覆膜机(GBC Catena 35,GBC Document Finishing,Lincolnshire,IL)在70°F(21.1℃)下将样品以涂层侧朝下的方式层压到一块聚酯。

[0224] 按照实例9所述的方式来制备乙烯基硅倍半氧烷。

[0225] 移除模板膜,将结构化膜保留在未涂底漆的PET上。用条带将稍大于5.1厘米×7.6厘米(2英寸×3英寸)的一片结构化层以结构侧向上的方式附着到1毫米厚的5.1厘米×7.6厘米(2英寸×3英寸)玻璃纤维载片(购自VWR International,Radnor PA)。然后将载玻片和样品放在型号WS-6505-6npp/lite的旋涂机(购自Laurell Technologies Corporation,North Wales PA)上,并且直接放到真空吸盘上。施加64kPa(19英寸汞柱)的真空以将样品保持到吸盘。将旋涂机编程为500RPM持续5秒(涂层施加步骤),然后1000RPM持续15秒(旋转步骤),然后1000RPM持续20秒(干燥步骤)。在旋转循环的涂层施加部分期间,将大约1-2mL乙烯基硅倍半氧烷辐射可固化的体系施加到模板膜以制备回填样品。

[0226] 将样品从旋涂机移出并且包覆着铝托盘在50℃条件下放置到热炉上持续30分钟。然后允许样品冷却至室温。利用热覆膜机(GBC Catena 35,GBC Document Finishing,Lincolnshire,IL)在230°F(110℃)下将样品以涂层侧朝下的方式层压到1毫米厚5.1厘米×7.6厘米(2英寸×3英寸)玻璃显微载片(购自VWR International,Radnor PA)。允许层压样品冷却至室温。

[0227] 然后使样品在配有氮气中的Fusion H型灯的带式馈送固化腔室中固化(1遍,25fpm)。将样品从腔室移出并且冷却至室温。然后从样品移除未涂底漆PET。这种方法制备具有嵌式纳米结构和平滑顶部的样品。允许未固化区域在室温下回流1-5分钟。然后使样品在配有氮气中的Fusion H型灯的带式馈送固化腔室中固化(1遍,25fpm)。将样品从腔室移出并且冷却至室温。这种方法制备图案化纳米结构化样品,其中非结构化区域保持材料但不保持结构。

[0228] 实例14:乙烯基硅倍半氧烷顶部上的高折射率回填层

[0229] 用条带将稍大于5.1厘米×7.6厘米(2英寸×3英寸)的一片模板层附着到1毫米厚的5.1厘米×7.6厘米(2英寸×3英寸)玻璃纤维载片(购自VWR International,Radnor PA)。然后将载玻片和样品放在型号WS-6505-6npp/lite的旋涂机(购自Laurell Technologies Corporation,North Wales PA)上,并且直接放到真空吸盘上。施加64kPa

(19英寸汞柱)的真空以将样品保持到吸盘。将旋涂机编程为500RPM持续5秒(涂层施加步骤),然后1000RPM持续15秒(旋转步骤),然后1000RPM持续20秒(干燥步骤)。在旋转循环的涂层施加部分期间,将大约1-2毫升的光学耦合材料施加到模板膜以制备回填样品。

[0230] 将样品从旋涂机移出并且覆盖有铝托盘在50℃下放置到热炉上30分钟。利用热覆膜机(GBC Catena 35,GBC Document Finishing,Lincolnshire,IL)在230°F(110℃)下将样品以涂层侧朝下的方式层压到PET膜。允许层压样品冷却至室温。然后利用紫外线处理器(2次)在紫外光下使层压样品固化。然后将模板膜从样品移除,将固化层保留在PET上。

[0231] 将PET样品用条带附着到1毫米厚5.1厘米×7.6厘米(2英寸×3英寸)的玻璃显微载片(购自VWR International,Radnor PA)。然后将载玻片和样品放在型号WS-6505-6npp/lite的旋涂机(购自Laurell Technologies Corporation,North Wales PA)上,并且直接放到真空吸盘上。施加64kPa(19英寸汞柱)的真空以将样品保持到吸盘。将旋涂机编程为500RPM持续5秒(涂层施加步骤),然后1000RPM持续15秒(旋转步骤),然后1000RPM持续20秒(干燥步骤)。在旋转循环的涂层施加部分期间,将大约1-2毫升的乙烯基硅倍半氧烷辐射可固化的体系施加到模板膜以制备低折射率粘合层。将样品从旋涂机移出并且覆盖有铝托盘在50℃下放置在热炉上30分钟。利用热覆膜机(GBC Catena 35,GBC Document Finishing,Lincolnshire,IL)在230°F(110℃)下将样品以涂层侧朝下的方式层压到1毫米厚5.1厘米×7.6厘米(2英寸×3英寸)的玻璃显微载片(购自VWR International,Radnor PA)。允许层压样品冷却至室温。然后在紫外线下固化层压样品。然后将模板膜从样品移除,将固化层保留在玻璃上。

[0232] 以下为本发明各个实施例的列表。

[0233] 项1为一种转印带,包括载体;模板层,所述模板层具有施加到所述载体的第一表面并且具有与所述第一表面相对的第二表面,其中所述第二表面包括非平面结构化表面;隔离涂层,所述隔离涂层设置在所述模板层的非平面结构化表面上;和回填层,所述回填层设置在所述隔离涂层的非平面结构化表面上并且适形于所述隔离涂层的非平面结构化表面;其中所述模板层能够从所述回填层上移除同时保留所述回填层的结构化表面的至少一部分基本上完整。

[0234] 项2为根据项1所述的转印带,还包括设置在所述回填层上的隔离衬片。

[0235] 项3为根据项1所述的转印带,其中所述载体包含透明聚合物。

[0236] 项4为根据项1所述的转印带,其中所述模板层包含光致固化有机树脂。

[0237] 项5为根据项1所述的转印带,其中所述隔离涂层包含化学气相沉积的四甲基硅烷聚合物。

[0238] 项6为根据项1所述的转印带,其中所述回填层为平面化层。

[0239] 项7为根据项1所述的转印带,其中所述回填层包括两种不同材料的双层。

[0240] 项8为根据项7所述的转印带,其中所述双层中的一个包括粘合增进层。

[0241] 项9为根据项1所述的转印带,其中所述回填层包含硅倍半氧烷。

[0242] 项10为根据项9所述的转印带,其中所述硅倍半氧烷包括聚乙烯基硅倍半氧烷。

[0243] 项11为一种制品,包括根据项1所述的转印带以及邻近所述回填层的受体基底。

[0244] 项12为根据项11所述的制品,其中所述受体基底包含柔性玻璃。

[0245] 项13为根据项11所述的制品,其中所述回填层包括两种或更多种材料。

[0246] 项14为根据项13所述的制品,其中所述两种或更多种材料中的一种为粘合增进层。

[0247] 项15为根据项14所述的制品,其中所述粘合增进层为图案化的层。

[0248] 项16为根据项11所述的制品,其中所述回填层经过交联。

[0249] 项17为根据项11所述的制品,其中所述回填层包括结构化的未固化图案和结构化的交联图案。

[0250] 项18为根据项17所述的制品,其中当设置在所述模板层的结构化侧的所述隔离涂层和设置在所述隔离涂层上的所述回填层与所述转印带分离时,所述结构化的未固化图案回流并且为基本上非结构化。

[0251] 项19为根据项14所述的制品,其中所述回填层为完全固化的。

[0252] 项20为一种转印带,包括载体;模板层,所述模板层具有施加到所述载体的第一表面并且具有与所述第一表面相对的第二表面,其中所述第二表面包括非平面结构化表面;和图案化的固化回填层,所述图案化的固化回填层设置在所述非平面结构化表面上。

[0253] 项21为根据项20所述的转印带,所述转印带还包括设置在所述回填层上的隔离层。

[0254] 项22为根据项20所述的转印带,所述转印带还包括交联的非结构化层,所述交联的非结构化层与所述图案化的固化回填层接触并且还与所述模板层中未被所述图案化的固化回填层覆盖的部分接触。

[0255] 项23为一种转印带,包括载体;模板层,所述模板层具有施加到所述载体的第一表面并且具有与所述第一表面相对的第二表面,其中第二表面包括非平面结构化表面;非图案化的固化牺牲回填层,所述非图案化的固化牺牲回填层设置在所述非平面结构化表面上;和受体基底,所述受体基底与所述回填层具有界面;其中在所述回填层和所述受体基底的界面处存在粘结区域和非粘结区域。

[0256] 本文中引用的所有参考文献和出版物均明确地以全文引用方式并入本发明中,但其可能与本发明直接冲突的部分除外。虽然本文已示出和公开了一些具体实施例,但本领域的普通技术人员应当理解,在不脱离本发明范围的情况下,可以用多种替代和/或等同实现方式来代替所示出和公开的具体实施例。本专利申请旨在覆盖本文论述的具体实施例的任何改动和变化。因此,预期本发明应仅由权利要求书和其等同形式限制。

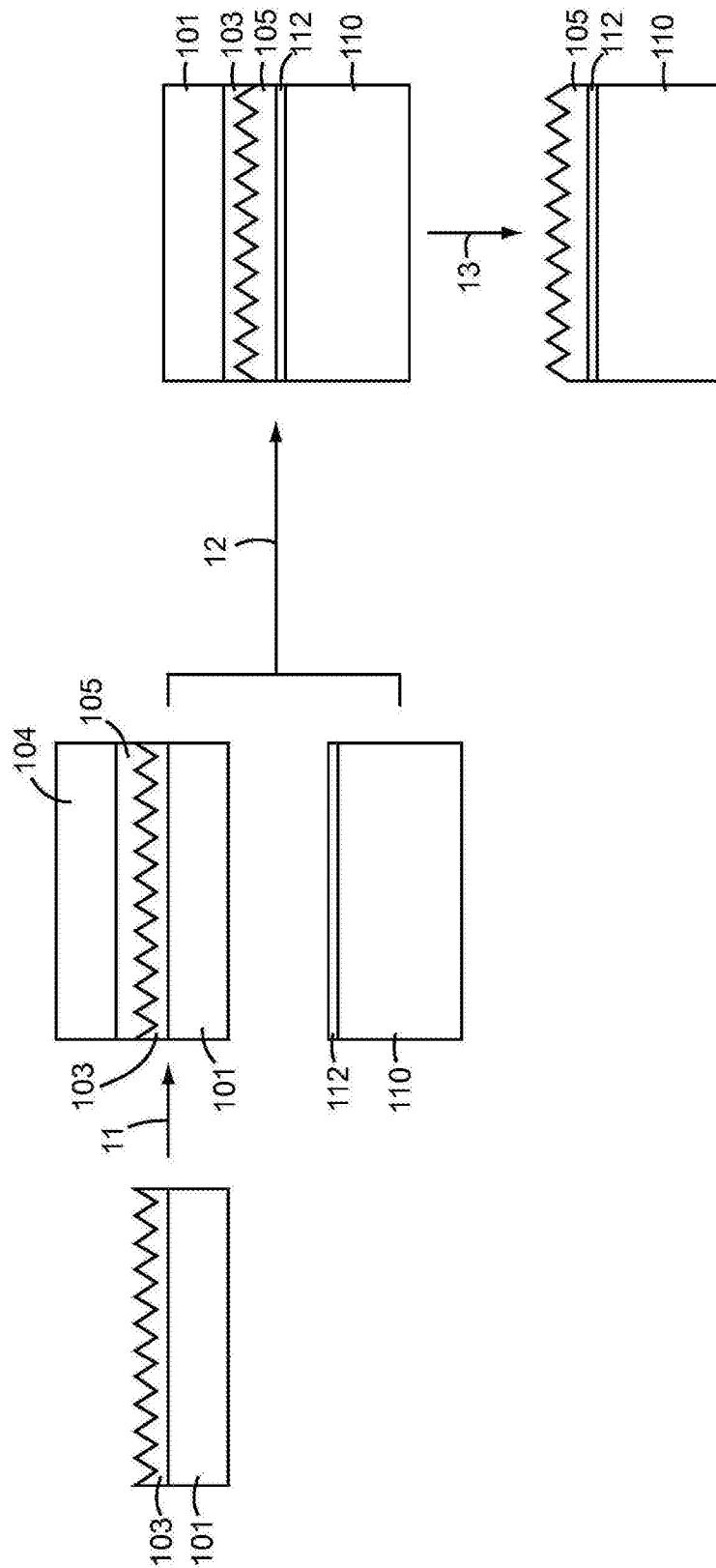


图1

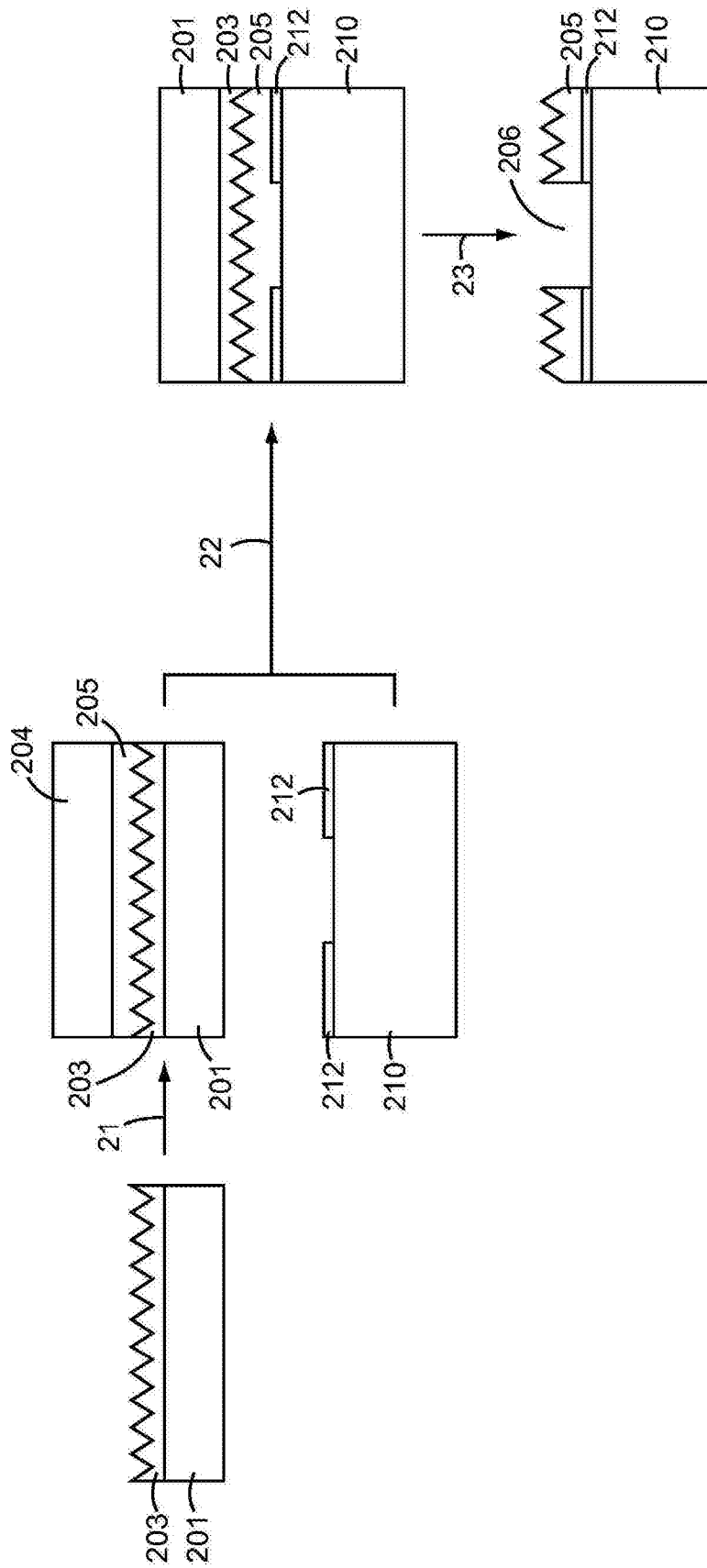


图2

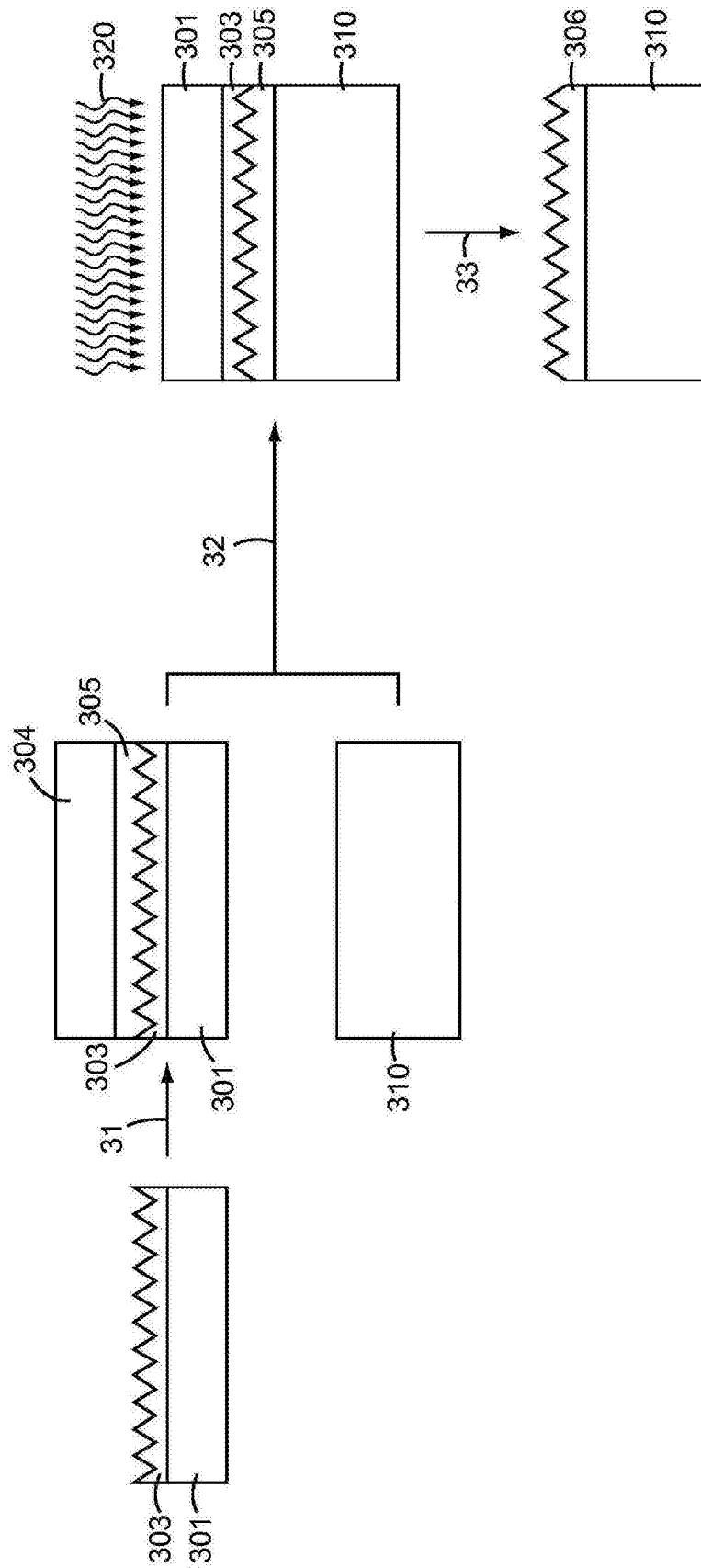


图3

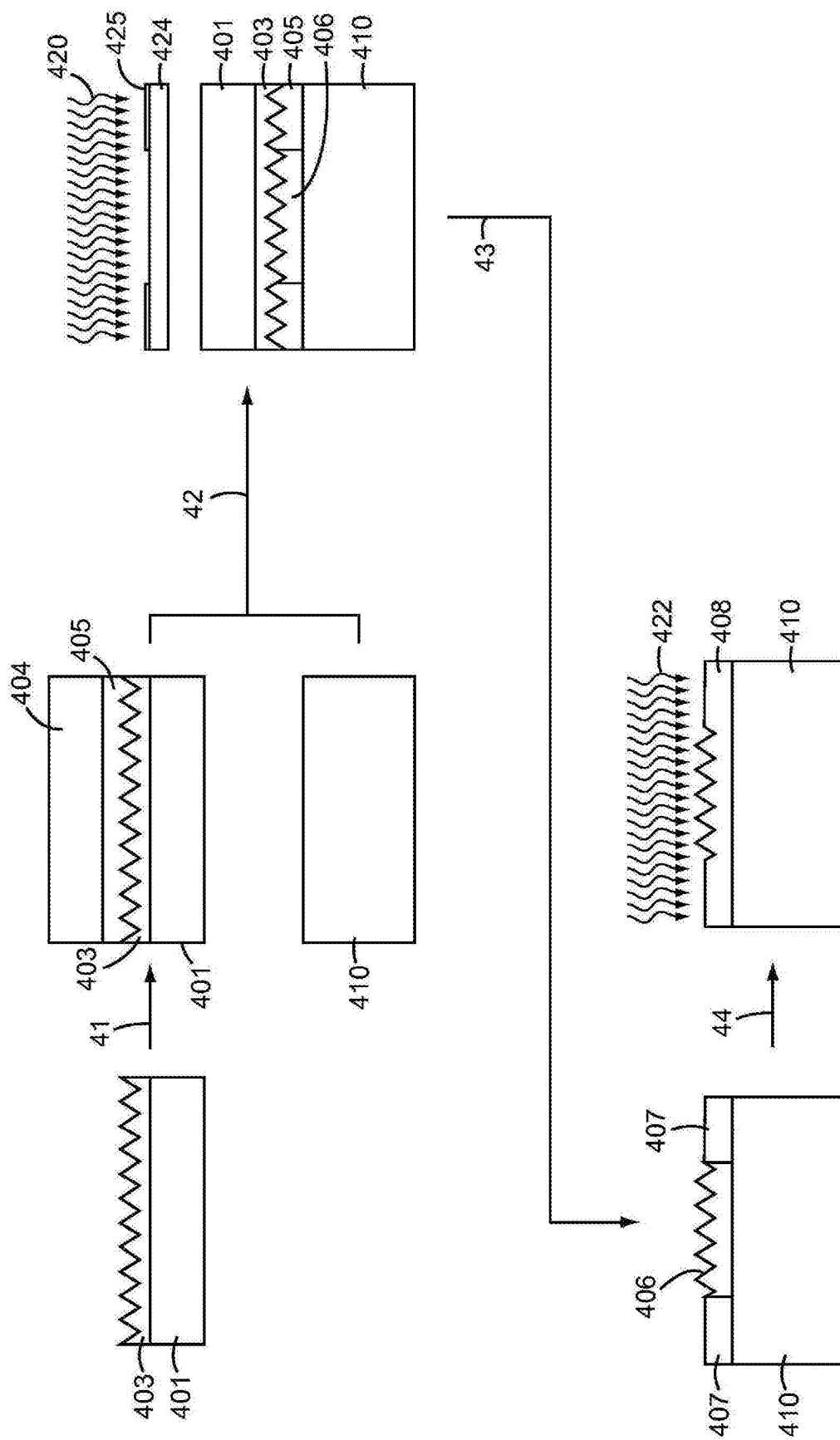


图4

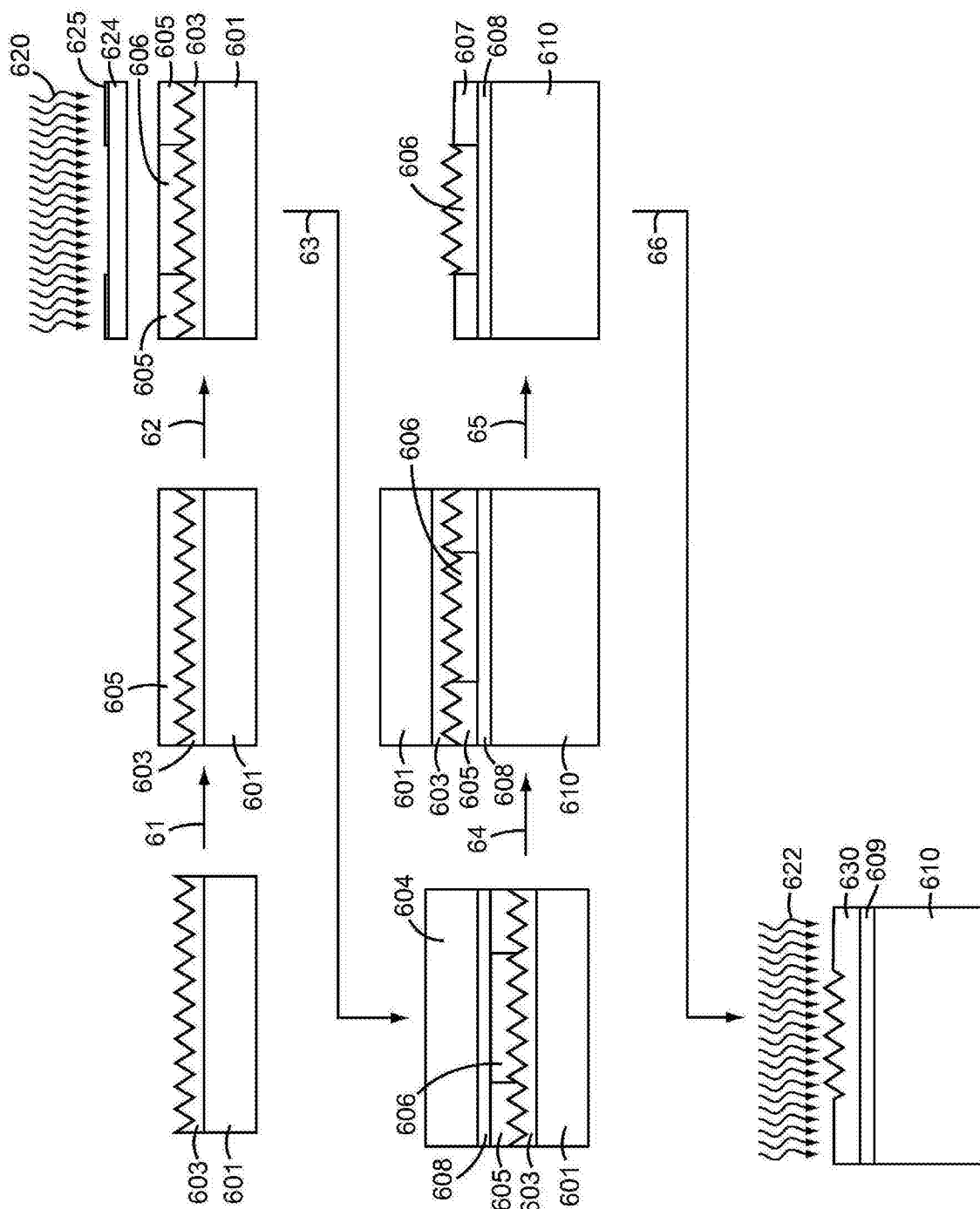


图6

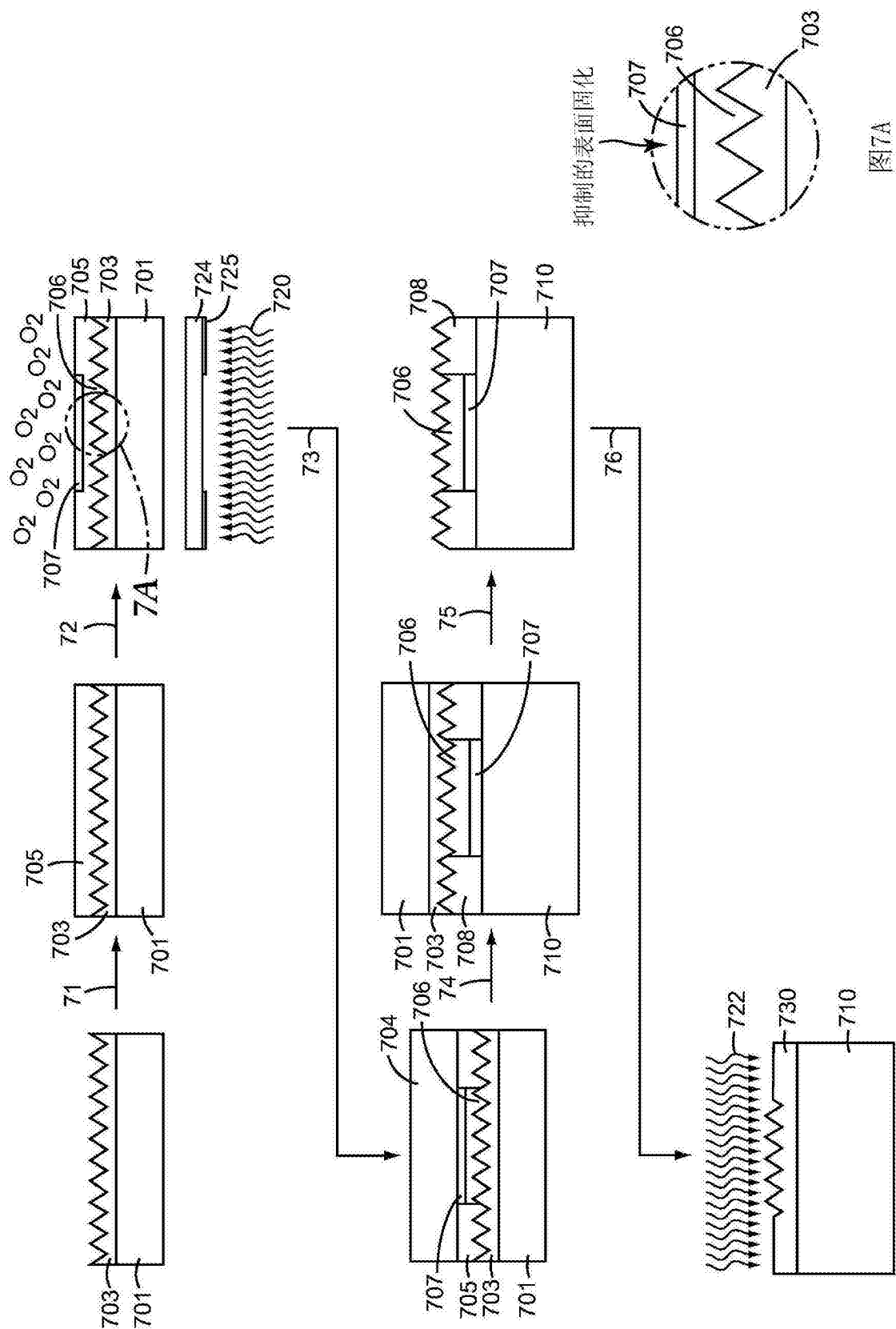


图7

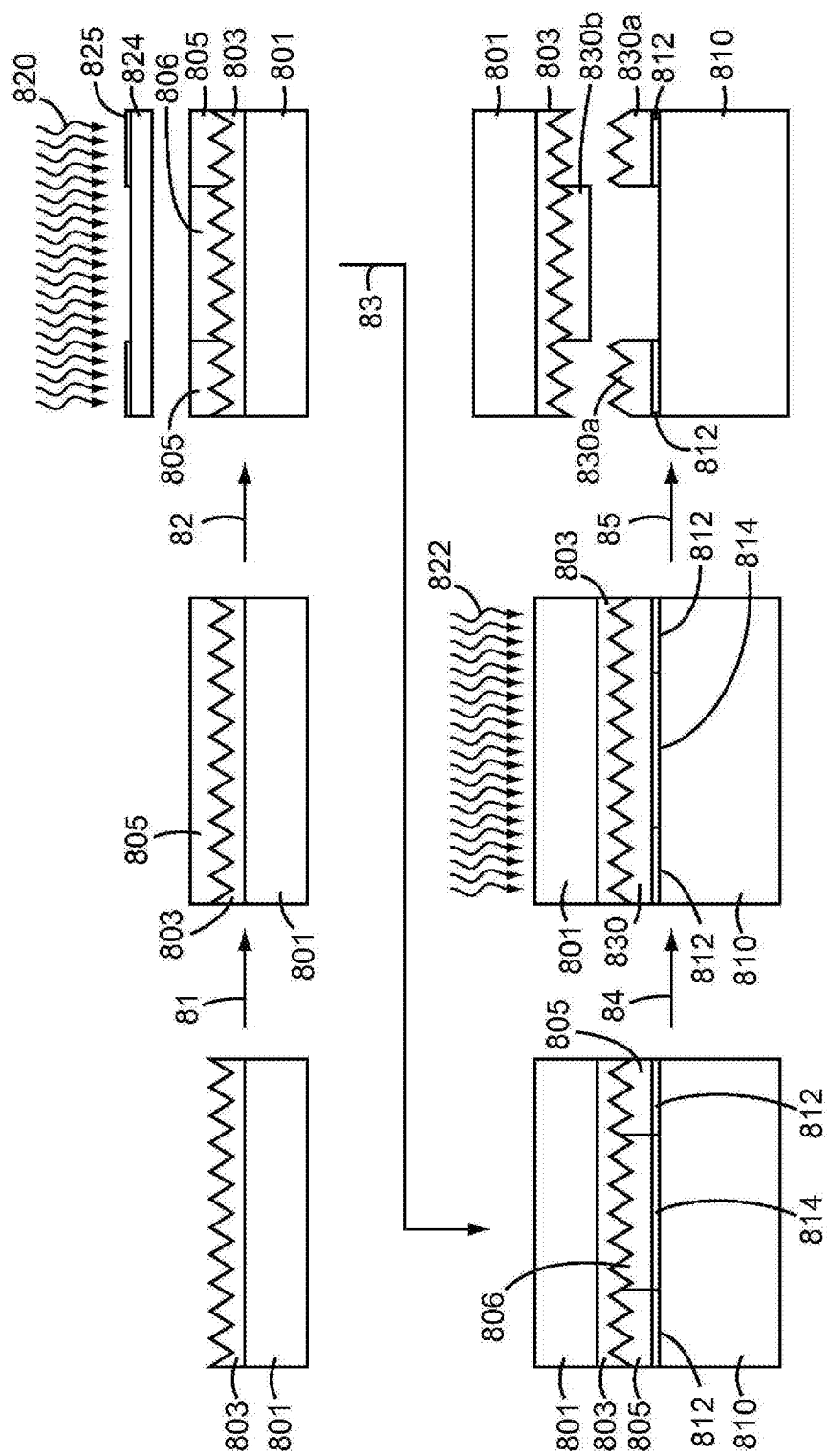


图8

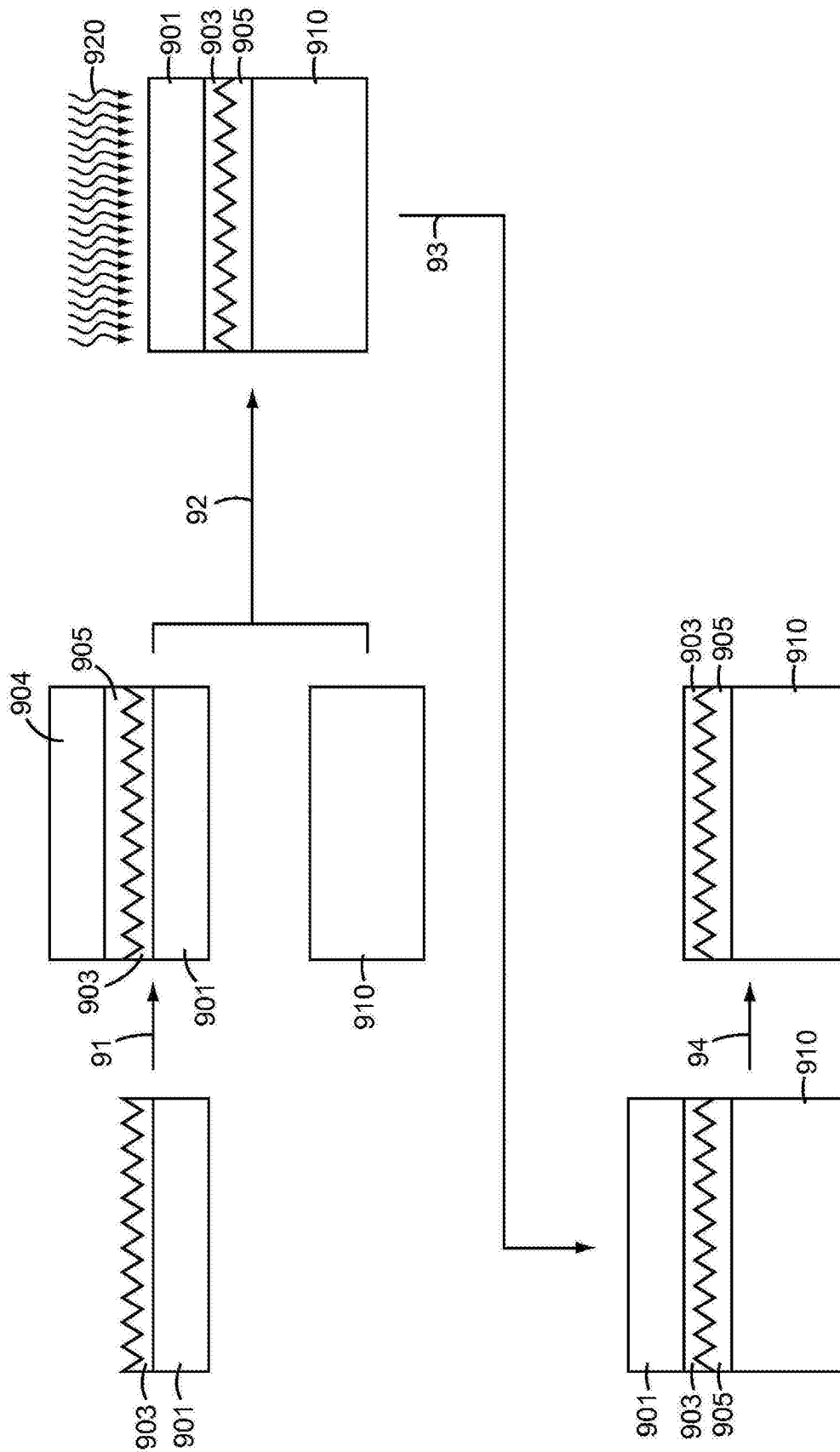


图9

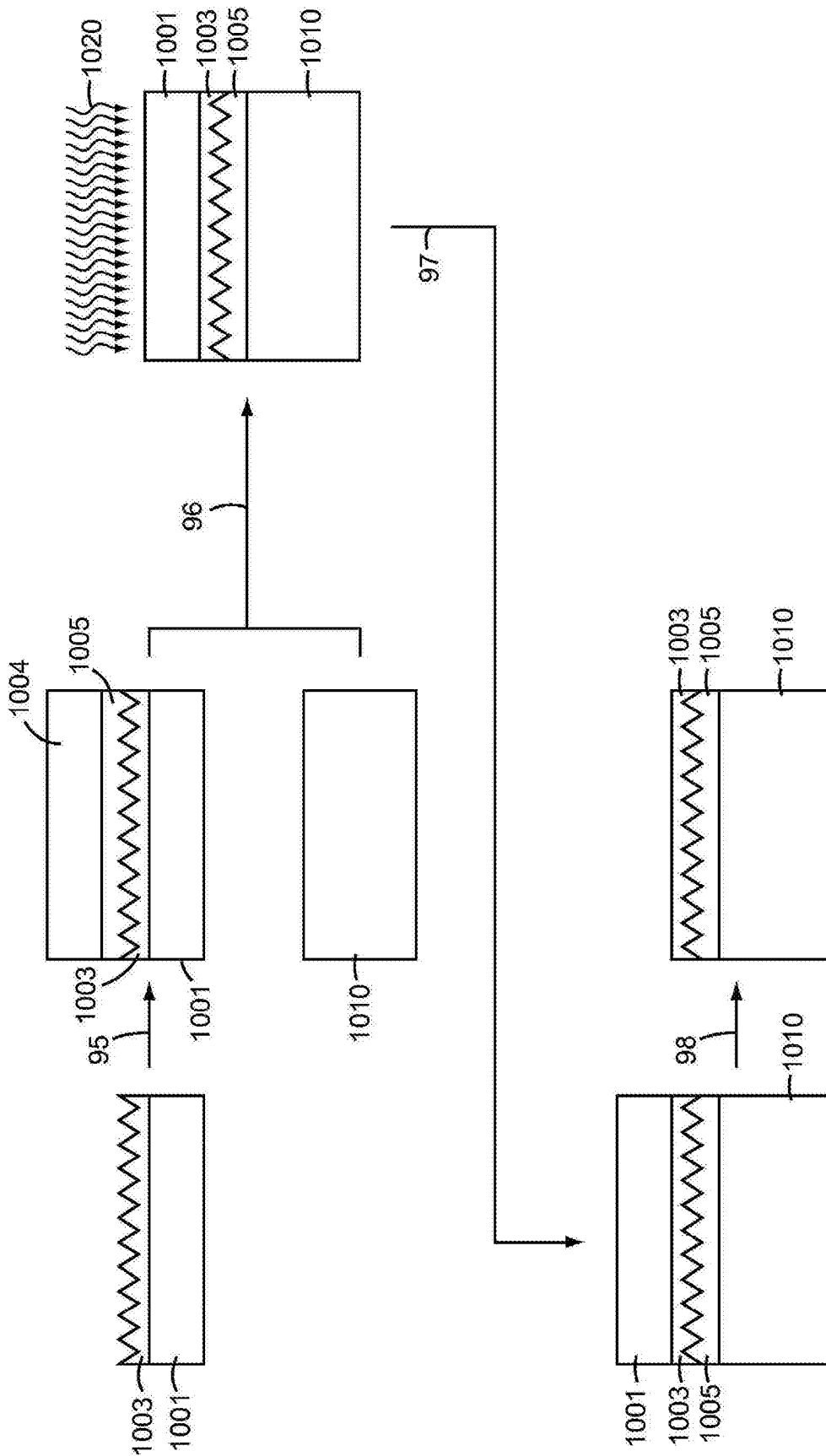
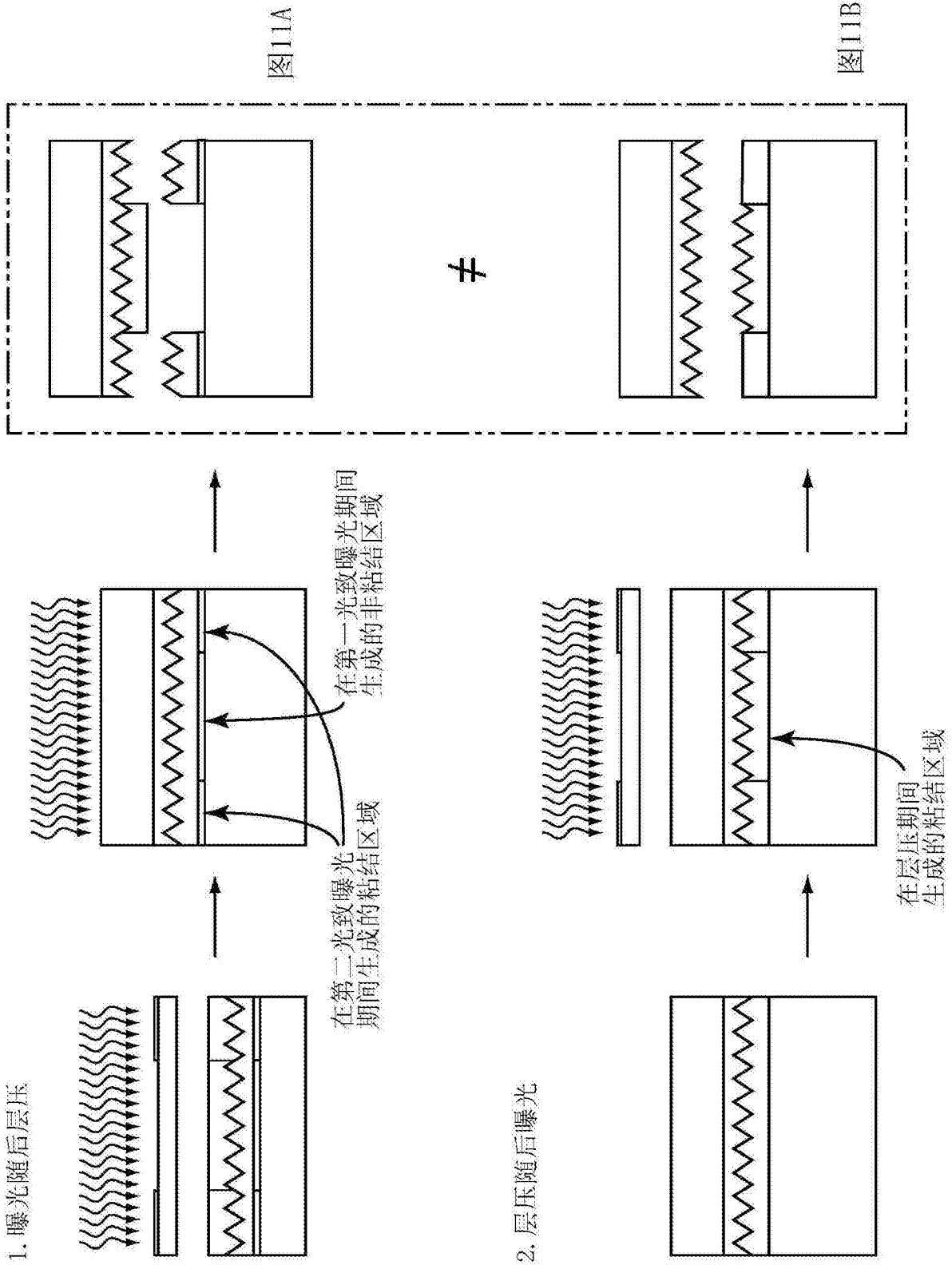


图10



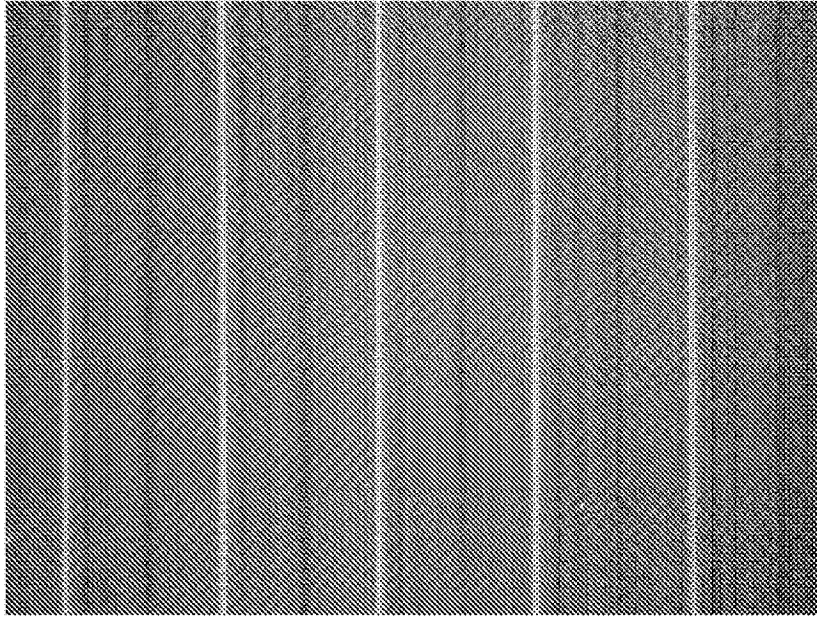


图12

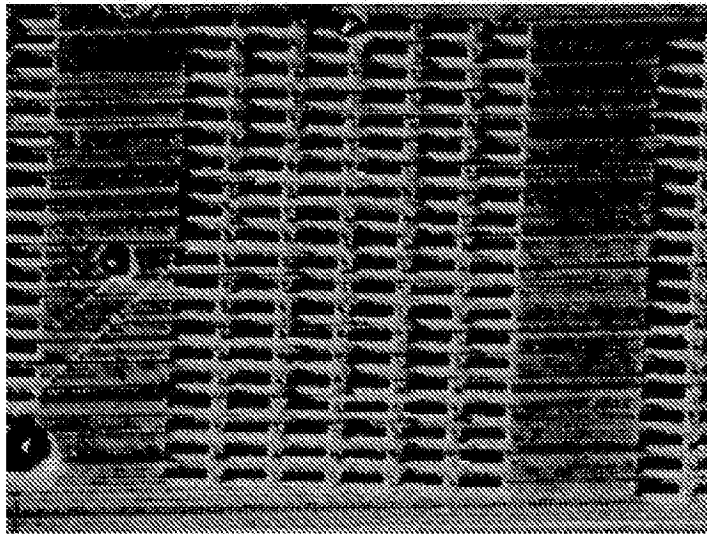


图13

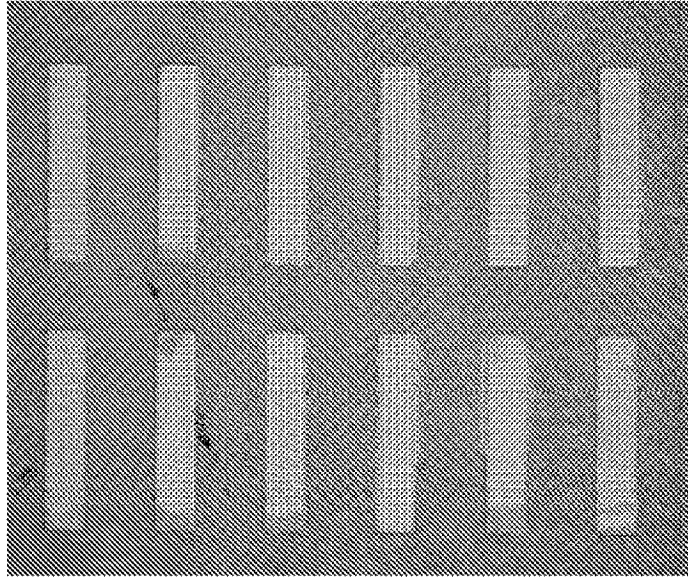


图14

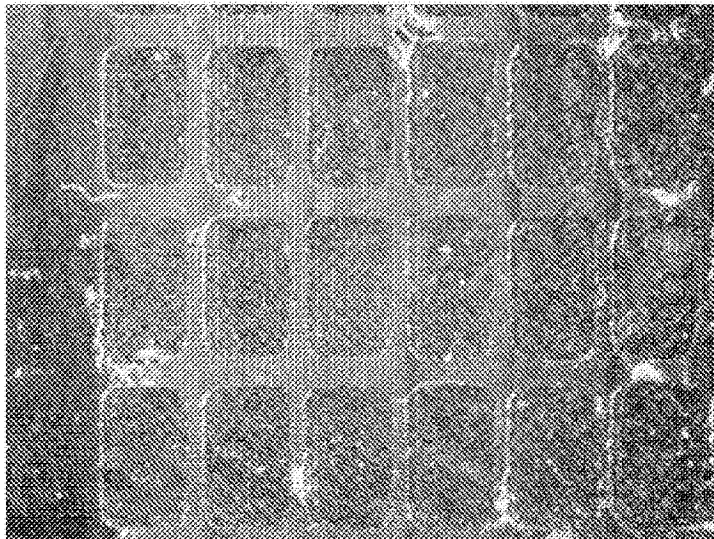


图15

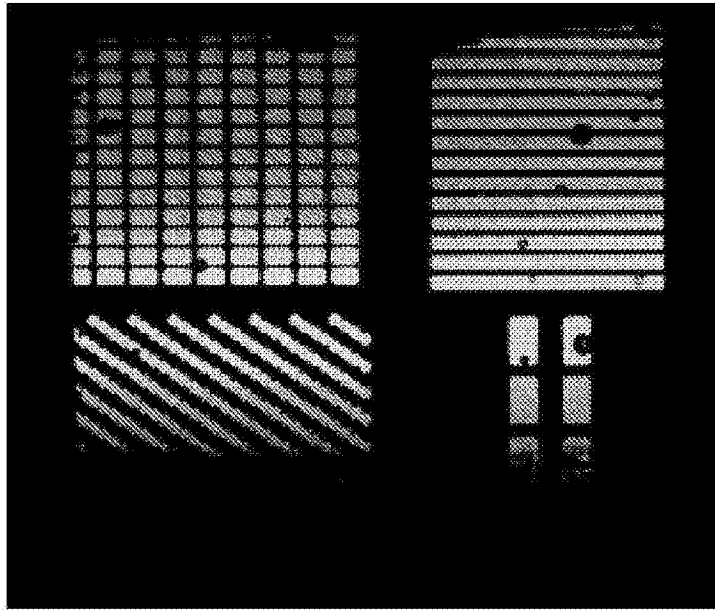


图16