

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-515954

(P2016-515954A)

(43) 公表日 平成28年6月2日(2016.6.2)

(51) Int.Cl.

F 1

### テーマコード（参考）

B32B 27/30

(2006.01)

B 32 B 27/30

27/30

A

4 F 100

B82Y 30/00

(2011.01)

B 82 Y 30/00

30/00

審查請求 未請求 予備審查請求 未請求 (全 49 頁)

(21) 出願番号	特願2015-560207 (P2015-560207)
(86) (22) 出願日	平成26年2月17日 (2014. 2. 17)
(85) 翻訳文提出日	平成27年8月27日 (2015. 8. 27)
(86) 國際出願番号	PCT/US2014/016668
(87) 國際公開番号	W02014/133799
(87) 國際公開日	平成26年9月4日 (2014. 9. 4)
(31) 優先権主張番号	13/778, 276
(32) 優先日	平成25年2月27日 (2013. 2. 27)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(71) 出願人 505005049  
スリーエム イノベイティブ プロパティ  
ズ カンパニー  
アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133  
-3427, セント ポール, ポスト オ  
フィス ボックス 33427, スリーエ  
ム センター

(74) 代理人 100099759  
弁理士 青木 篤

(74) 代理人 100077517  
弁理士 石田 敏

(74) 代理人 100087413  
弁理士 古賀 哲次

(74) 代理人 100146466  
弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】埋め込まれたナノ構造を形成するための積層転写フィルム

(57) 【要約】

転写フィルム、転写フィルムで製造される物品、並びに埋め込まれたナノ構造を含む転写フィルムの製造方法及び使用方法が開示される。物品は、第1の表面と、第1の表面の反対側の、構造化表面を有する第2の表面と、を有する犠牲テンプレート層、及び犠牲テンプレート層の前記第2の表面に適用される熱的に安定なバックフィル層、を含む。熱的に安定なバックフィル層は、犠牲テンプレート層の構造化表面と形状一致する構造化表面を有し、犠牲テンプレート層は、無機ナノ材料及び犠牲材料を含む。犠牲テンプレート層内の犠牲材料は、熱的に安定なバックフィル層の構造化表面上に無機ナノ材料の緻密化層を残しながら、きれいに焼去されることができる。

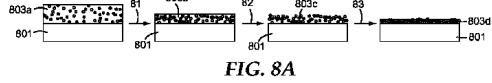


FIG. 8A

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

転写フィルムであって、

第1の表面と、前記第1の表面の反対側の構造化表面を有する第2の表面と、を有する犠牲テンプレート層と、

前記犠牲テンプレート層の前記第2の表面に適用された熱的に安定なバックフィル層と、を含み、

前記熱的に安定なバックフィル層が、前記犠牲テンプレート層の前記構造化表面と形状一致する構造化表面を有し、

前記犠牲テンプレート層が、無機ナノ材料及び犠牲材料を含む、転写フィルム。

10

**【請求項 2】**

前記犠牲テンプレート層内の前記犠牲材料が、前記熱的に安定なバックフィル層の前記構造化表面上に無機ナノ材料の緻密化層を残しながらきれいに焼去されることができる、請求項1に記載の転写フィルム。

**【請求項 3】**

前記犠牲テンプレート層がアクリルポリマーを含む、請求項1に記載の転写フィルム。

**【請求項 4】**

前記アクリルポリマーが、アルキル(メタ)アクリレートを含むモノマーの反応生成物を含む、請求項3に記載の転写フィルム。

**【請求項 5】**

前記無機ナノ材料が、チタネート、ジルコネート、又はシリケートを含む、請求項1に記載の転写フィルム。

20

**【請求項 6】**

前記無機ナノ材料が、前記犠牲テンプレート層と相溶性となるように官能化されている、請求項1に記載の転写フィルム。

**【請求項 7】**

転写フィルムであって、

剥離可能な表面を有する支持基板と、

前記支持基板の前記剥離可能な表面に適用された第1の表面と、前記第1の表面の反対側の第2の表面と、を有する、犠牲テンプレート層であって、前記第2の表面が構造化表面を含む、犠牲テンプレート層と、

30

前記犠牲テンプレート層の前記第2の表面上に配置された熱的に安定なバックフィル層と、を含み、

前記熱的に安定なバックフィル層が、前記テンプレート層の前記構造化表面と形状一致する構造化表面を有し、

前記犠牲テンプレート層が、無機ナノ材料及び犠牲材料を含む、

転写フィルム。

**【請求項 8】**

前記犠牲テンプレート層内の前記犠牲材料が、前記熱的に安定なバックフィル層の前記構造化表面上に無機ナノ材料の緻密化層を残しながらきれいに焼去されることができる、請求項7に記載の転写フィルム。

40

**【請求項 9】**

前記犠牲テンプレート層がアクリルポリマーを含む、請求項7に記載の転写フィルム。

**【請求項 10】**

前記アクリルポリマーが、アルキルメタクリレートを含むモノマーの反応生成物を含む、請求項9に記載の転写フィルム。

**【請求項 11】**

前記無機ナノ材料が、チタネート、ジルコネート、又はシリケートを含む、請求項7に記載の転写フィルム。

**【請求項 12】**

50

転写フィルムであって、

犠牲支持基板と、

前記犠牲支持基板に適用された第1の表面と、前記第1の表面の反対側の第2の表面と、を有する犠牲テンプレート層であって、前記第2の表面が構造化表面を含む、犠牲テンプレート層と、

前記犠牲テンプレート層の前記第2の表面上に配置された熱的に安定なバックフィル層と、を含み、

前記熱的に安定なバックフィル層が、前記テンプレート層の前記構造化表面と形状一致する構造化表面を有し、

前記犠牲テンプレート層が、無機ナノ材料及び犠牲材料を含む、転写フィルム。

10

【請求項13】

前記犠牲支持層、及び前記犠牲テンプレート層内の前記犠牲材料が、前記熱的に安定なバックフィル層の前記構造化表面上に無機ナノ材料の緻密化層を残しながら、きれいに焼去することができる、請求項12に記載の転写フィルム。

【請求項14】

前記犠牲支持層、前記犠牲テンプレート層、又はその両方が、アクリルポリマーを含む、請求項12に記載の転写フィルム。

【請求項15】

前記アクリルポリマーが、アルキル(メタ)アクリレートを含むモノマーの反応生成物を含む、請求項14に記載の転写フィルム。

20

【請求項16】

前記無機ナノ材料が、チタネート、ジルコネート、又はシリケートを含む、請求項12に記載の転写フィルム。

【請求項17】

転写フィルムであって、

犠牲支持基板と、

前記犠牲支持基板に適用された第1の表面と、前記第1の表面の反対側の第2の表面と、を有する犠牲テンプレート層であって、前記第2の表面が構造化表面を含む、犠牲テンプレート層と、

前記犠牲テンプレート層の前記第2の表面上に配置された熱的に安定なバックフィル層と、を含み、

30

前記熱的に安定なバックフィル層が、前記テンプレート層の前記構造化表面と形状一致する構造化表面を有し、

前記犠牲支持基板が、無機ナノ材料及び犠牲材料を含む、転写フィルム。

【請求項18】

前記犠牲支持層及び前記犠牲テンプレート層の前記犠牲材料が、前記熱的に安定なバックフィル層の前記構造化表面上に無機ナノ材料の緻密化層を残しながら、きれいに焼去することができる、請求項17に記載の転写フィルム。

【請求項19】

前記犠牲支持層、前記犠牲テンプレート層、又はその両方が、アクリルポリマーを含む、請求項17に記載の転写フィルム。

40

【請求項20】

前記アクリルポリマーが、アルキル(メタ)アクリレートを含むモノマーの反応生成物を含む、請求項19に記載の転写フィルム。

【請求項21】

前記無機ナノ材料が、チタネート、ジルコネート、又はシリケートを含む、請求項17に記載の転写フィルム。

【請求項22】

転写フィルムであって、

犠牲支持基板と、

50

前記犠牲支持基板に適用された第1の表面と、前記第1の表面の反対側の第2の表面と、を有する犠牲テンプレート層であって、前記第2の表面が構造化表面を含む、犠牲テンプレート層と、

前記犠牲テンプレート層の前記第2の表面上に配置された熱的に安定なバックフィル層と、を含み、

前記熱的に安定なバックフィル層が、前記テンプレート層の前記構造化表面と形状一致する構造化表面を有し、

前記犠牲支持基板及び前記犠牲テンプレート層が、無機ナノ材料及び犠牲材料を含む、転写フィルム。

#### 【請求項23】

前記犠牲支持層内の前記犠牲材料、及び前記犠牲テンプレート層内の前記前記犠牲材料が、前記熱的に安定なバックフィル層の前記構造化表面上に無機ナノ材料の緻密化層を残しながら、きれいに焼去されることができる、請求項22に記載の転写フィルム。

#### 【請求項24】

前記犠牲支持層、前記犠牲テンプレート層、又はその両方が、アクリルポリマーを含む、請求項22に記載の転写フィルム。

#### 【請求項25】

前記アクリルポリマーが、アルキル(メタ)アクリレートを含むモノマーの反応生成物を含む、請求項24に記載の転写フィルム。

#### 【請求項26】

前記無機ナノ材料が、チタネート、ジルコネート、又はシリケートを含む、請求項22に記載の転写フィルム。

#### 【請求項27】

物品であって、

レセプター基板と、

前記レセプター基板上に配置された熱的に安定なバックフィル層であって、第1の表面と第2の構造化表面とを有し、前記熱的に安定なバックフィル層の前記第1の表面が、前記レセプター基板と接している、熱的に安定なバックフィル層と、

前記熱的に安定なバックフィル層の前記第2の構造化表面上に配置された無機ナノ材料の緻密化層と、を含む、物品。

#### 【請求項28】

転写フィルムの使用方法であって、

レセプター基板を提供する提供工程、

前記レセプター基板に転写フィルムを積層する積層工程であって、

前記転写フィルムが、犠牲支持層又は犠牲テンプレート層の少なくとも一方を含み、

前記犠牲支持層又は前記犠牲テンプレート層の少なくとも一方が構造化表面を有し、

前記犠牲支持層又は前記犠牲テンプレート層の少なくとも一方が無機ナノ材料及び犠牲材料を含む、

積層工程、並びに

前記犠牲支持層又は前記犠牲テンプレート層の少なくとも一方を緻密化する緻密化工程、を含む、方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【背景技術】

#### 【0001】

ガラス基板上のナノ構造及びミクロ構造は、ディスプレイデバイス、照明デバイス、アーキテクチャデバイス、及び光起電デバイスの多様な用途に使用されている。ディスプレイデバイスにおいては、光の抽出又は光の分配のためにそれらの構造を使用することができる。照明デバイスにおいては、光の抽出、光の分配、及び装飾効果のためにこれらの構造を使用することができる。光起電デバイスにおいては、太陽光集光及び反射防止のためにこれらの構造を使用することができる。大きいガラス基板上にナノ構造及びミクロ構造

10

20

30

40

50

をパターニングする、ないしは別 の方法で形成することは、困難であり、コスト効率が悪い場合がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0002】

したがって、連続したキャリアフィルム上に、コスト効率の優れたやり方でナノ構造及びミクロ構造を作製し、次いで、そのフィルムを使用して、それらの構造をガラス基板又は他の永久的レセプター基板上に転写ないしは別 の方法で付与することの必要性が存在する。更に、取り扱いへの暴露、更には環境への暴露から保護されており、よって高耐久性である埋め込まれたナノ構造を有する転写フィルムを作製する必要性が存在する。更に、例えば、大型デジタルディスプレイ及び建築ガラスのニーズに合致するように、大面積にわたってナノ構造及びミクロ構造を作製する必要性が存在する。

10

【課題を解決するための手段】

【0003】

一態様では、第1の表面と、第1の表面の反対側に構造化表面を有する第2の表面と、を有する犠牲テンプレート層、及び犠牲テンプレート層の第2の表面に適用される熱的に安定なバックフィル層、を含む、転写フィルムが開示される。熱的に安定なバックフィル層は、犠牲テンプレート層の構造化表面と形状一致する構造化表面を有し、犠牲テンプレート層は、無機ナノ材料及び犠牲材料を含む。犠牲テンプレート層の犠牲材料は、熱的に安定なバックフィル層の構造化表面上に無機ナノ材料の緻密化層を残しながら、きれいに焼去される(baked out)ことができる。

20

【0004】

別の態様では、剥離可能な表面を有する支持基板、及び支持基板の剥離可能な表面に適用される第1の表面と、第1の表面の反対側の第2の表面と、を有する犠牲テンプレート層、を含む転写フィルムが開示される。第2の表面は構造化表面を含む。開示の転写フィルムはまた、犠牲テンプレート層の第2の表面上に配置された熱的に安定なバックフィル層を含む。熱的に安定なバックフィル層は、テンプレート層の構造化表面と形状一致する構造化表面を有し、テンプレート層は、無機ナノ材料及び犠牲材料を含む。支持基板の除去後、犠牲テンプレート層の犠牲材料は、熱的に安定なバックフィル層の構造化表面上に無機ナノ材料の緻密化層を残しながら、きれいに焼去されることができる。

30

【0005】

別の態様では、犠牲支持基板、及び犠牲支持基板に適用される第1の表面と第1の表面の反対側の第2の表面とを有する犠牲テンプレート層、を含む転写フィルムが開示される。第2の表面は構造化表面を含む。開示される転写フィルムは、犠牲テンプレート層の第2の表面上に配置された熱的に安定なバックフィル層を更に含む。熱的に安定なバックフィル層は、犠牲テンプレート層の構造化表面と一致する構造化表面を有し、犠牲テンプレート層は、無機ナノ材料及び犠牲材料を含む。犠牲支持層、及び犠牲テンプレート層の犠牲材料は、熱的に安定なバックフィル層の構造化表面上に無機ナノ材料の緻密化層を残しながら、きれいに焼去されることができる。

30

【0006】

更に別の態様では、犠牲支持基板、及び犠牲支持基板に適用される第1の表面と第1の表面の反対側の第2の表面とを有する犠牲テンプレート層、を含む転写フィルムが開示される。第2の表面は構造化表面を含む。開示の転写フィルムは、犠牲テンプレート層の第2の表面上に配置された熱的に安定なバックフィル層を更に含む。熱的に安定なバックフィル層は、犠牲テンプレート層の構造化表面と形状一致する構造化表面を有し、犠牲支持基板は、無機ナノ材料及び犠牲材料を含む。犠牲支持層及び犠牲テンプレート層内の犠牲材料は、熱的に安定なバックフィル層の構造化表面上に無機ナノ材料の緻密化層を残しながら、きれいに焼去されることができる。

40

【0007】

別の態様では、犠牲支持基板、及び犠牲支持基板に適用される第1の表面と第1の表面

50

の反対側の第2の表面とを有する犠牲テンプレート層、を含む転写フィルムが開示される。第2の表面は構造化表面を含む。開示の転写フィルムは、犠牲テンプレート層の第2の表面上に配置された熱的に安定なバックフィル層を更に含む。熱的に安定なバックフィル層は、犠牲テンプレート層の構造化表面と形状一致する構造化表面を有し、犠牲支持基板及び犠牲テンプレート層は、無機ナノ材料及び犠牲材料を含む。犠牲支持層内の犠牲材料、及び犠牲テンプレート層内の犠牲材料は、熱的に安定なバックフィル層の構造化表面上に無機ナノ材料の緻密化層を残しながら、きれいに焼去されることができる。

## 【0008】

更に別の態様では、レセプター基板と、レセプター基板の上に配置された熱的に安定なバックフィル層であって、第1の表面及び第2の構造化表面を有し、熱的に安定なバックフィル層の第1の表面がレセプター基板と接触している、熱的に安定なバックフィル層と、熱的に安定なバックフィル層の第2の構造化表面上に配置された無機ナノ材料の緻密化層を含む層と、を含む物品が開示される。10

## 【0009】

別の態様では、レセプター基板を提供する提供工程、レセプター基板に転写フィルムを積層する積層工程と、を含む、転写フィルムの使用方法が開示される。転写フィルムは、犠牲支持層又は犠牲テンプレート層の少なくとも一方を含み、犠牲支持層又は犠牲テンプレート層の少なくとも一方は、構造化表面を有し、犠牲支持層又は犠牲テンプレート層の少なくとも一方は、無機ナノ材料及び犠牲材料を含む。方法は、犠牲支持層又は犠牲テンプレート層の少なくとも一方を熱分解又は燃焼して、ナノ材料の緻密化層を製造することを更に含む。20

## 【0010】

本開示において、

「バックフィル材料」又は「バックフィル層」は、新たな表面を形成するために、不規則な又は構造化された表面を埋める材料の層を指し、この新たな表面は、更なる層状要素を形成するためのベースとして用いることができ、かつ熱安定性である。

## 【0011】

「焼去」は、熱的に安定な材料を実質的に元の状態のまま残しながら（バックフィル、無機ナノ材料、レセプター基板）、層内に存在する犠牲材料を、熱分解又は燃焼によって実質的に除去するプロセスを指す。30

## 【0012】

「焼去温度」は、熱的に安定な材料を実質的に元の状態のまま残しながら（バックフィル、無機ナノ材料、レセプター基板）、層内に存在する犠牲材料を、熱分解又は燃焼によって実質的に除去するプロセスの間に達する最高温度を指す。

## 【0013】

「燃焼する」又は「燃焼」は、有機材料が酸化体と化学反応をするように、有機材料を含む層を酸化性雰囲気において加熱するプロセスを指す。

## 【0014】

「ナノ材料の緻密化層」は、ポリマー又は他の有機成分及び無機ナノ材料を含む層の熱分解又は燃焼によってもたらされる、ナノ材料の体積分率が高いナノ材料の層を指す。緻密化層は、ナノ材料、部分的に溶融されたナノ材料、化学焼結ナノ材料、焼結プロセスによりもたらされる溶融ガラス状物質、又はガラス原料を含み得る。緻密化層は、焼結助剤又は結合剤としての役割をする残留非粒状有機又は無機材料を更に含み得る。40

## 【0015】

「ナノ構造」は、最長寸法が約1nm～約1000μmの範囲である特徴を指し、ミクロ構造を包含する。

## 【0016】

「熱分解する」又は「熱分解」は、均一若しくは不均一な結合開裂、結合転移、又は有機分子を断片化して低分子量の揮発性有機生成物を作り出すように機能する他の過程によって、物品内の有機材料が分解するように、無機ナノ材料を含む層を不活性雰囲気におい50

て加熱するプロセスを指す。

**【0017】**

「構造化表面」は、表面にわたって規則的なパターン又はランダムであり得るナノ構造を含む表面を指す。

**【0018】**

「熱安定性」は、犠牲材料の除去の際に、実質的に元の状態を維持する材料を指す。

**【0019】**

上記の概要は、本開示のそれぞれの開示される実施形態又はすべての実現形態を説明することを目的としたものではない。以下の図面及び詳細な説明により、実例となる実施形態をより詳細に例示する。

10

**【図面の簡単な説明】**

**【0020】**

本明細書の全体を通じ、添付の図面が参照され、図面において、同様の参照符号は、同様の要素を示す。

**【図1A】**構造化バックフィル層上のナノ材料の薄い共形緻密化層の概略図である。

**【図1B】**ナノ材料を含むコーティングによる、バックフィル層の部分的平坦化の概略図である。

**【図1C】**ナノ材料含有コーティングによる、バックフィル層の完全平坦化の概略図である。

**【図2】**埋め込まれたナノ構造を有する開示される転写フィルムの実施形態の概略図である。

**【図3】**埋め込まれたナノ構造を有する開示される転写フィルムの実施形態の概略図である。

**【図4】**埋め込まれたナノ構造を有する開示される転写フィルムの実施形態の概略図である。

**【図5】**埋め込まれたナノ構造を有する開示される転写フィルムの実施形態の概略図である。

**【図6】**埋め込まれたナノ構造を有する開示される転写フィルムの実施形態の概略図である。

**【図7】**一方はアダマンタン部分を含み、他方はポリ(メチルメタクリレート)を含む、2種類のポリマーの熱重量分析のチャートである。

**【図8A】**時間及び/又は温度の増加に伴うナノ粒子含有犠牲基板層の緻密化を示す概略図である。

**【図8B】**ナノ粒子含有犠牲テンプレート層の緻密化を用いて、埋め込まれたナノ構造物品を製造するところ示す概略図である。

**【図9】**開示される転写フィルムの実施形態の顕微鏡写真である。

**【図10】**実施例5で用いるプロセスの概略である。

**【0021】**

図は、必ずしも一定の比率の縮尺ではない。図中で用いられる類似の番号は、類似の構成要素を示す。しかしながら、所与の図中の構成要素を指す数字の使用は、同じ数字を付けられた別の図中の構成要素を限定することを意図するものではないことが理解されよう。

40

**【発明を実施するための形態】**

**【0022】**

以下の説明において、添付の一連の図面を参照するが、それらの図面は説明の一部をなすものであり、また、いくつかの特定の実施形態を実例として示すものである。本発明の範囲又は趣旨を逸脱することなく、他の実施形態が考えられ、また実施することが可能である点は理解されるべきである。したがって、以下の発明を実施するための形態は、限定的な意味で解釈されるべきではない。

**【0023】**

50

特に断りがない限り、本明細書及び特許請求の範囲で使用される特徴の大きさ、量、及び物理的特性を表わすすべての数字は、いずれの場合においても「約」なる語によって修飾されているものとして理解されるべきである。したがって、特に記載のない限り、上記の明細書及び添付の特許請求の範囲に記載される数値パラメータは、当業者が本明細書に開示される教示を用いて得ようとする所望の特性に応じて異なり得る近似値である。終点による数の範囲の使用は、その範囲内（例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、及び5を含む）の全ての数及びその範囲内の任意の範囲を含む。

#### 【0024】

埋め込まれたナノ構造を含む構造化表面の作製を、積層工程を用いて可能にする、構造化された積層転写フィルム及び方法が開示される。開示される転写フィルムをレセプター基板に積層することによって得られる物品もまた開示される。本方法は、構造化テンプレート層を形成するために、フィルム、層、又はコーティングを複製する複製工程を含む。複製は、マイクロ複製の分野の当業者に既知である任意のマイクロ複製技術を用いて、マスターに対して行うことができる。こうした技術は、例えば、プレポリマー樹脂のエンボス加工、鋳造・硬化（熱的又は光化学的開始反応を用いる）、又は熱溶解押出を含むことができる。典型的なマイクロ複製は、光硬化性プレポリマーの溶液をテンプレートに対して鋳造した後、このプレポリマー溶液を光重合することを含む。この開示において、「ナノ構造」は、1 μm未満、750 nm未満、500 nm未満、250 nm未満、100 nm未満、50 nm未満、10 nm未満、又は更には5 nm未満から、約1 nmに至る特徴を有する構造を指し、更には1000 μm未満、100 μm未満、50 μm未満、又は更には5 μm未満である特徴を有する構造を指す「ミクロ構造」も包含する。階層は、ミクロ構造をナノ構造と共に含む、2つ以上のサイズスケールを有する構造を指す（例えば、ナノスケールのモスアイ反射防止機構を有するマイクロレンズ）。用語「ナノ構造」と「ミクロ構造」は、同義的に使用され得る。積層転写フィルムは、例えば、出願人の係属中の未公開出願である、2012年7月20日出願の「STRUCTURED LAMINATION TRANSFER FILMS AND METHODS」と題する米国特許公開第2014/0021492号、2012年12月21日出願の「PATTER ned STRUCTURED TRANSFER FILM」と題する米国特許出願第13/723,716号、及び2012年12月21日出願の「METHODS OF USING NANOSTRUCTURED TRANSFER TAPE AND ARTICLES MADE THEREFROM」と題する米国特許出願第13/723,675号に開示されている。

#### 【0025】

開示されるパターン化された構造化転写フィルムは、例えば、無機ナノ材料などの無機材料を含み得る。無機ナノ材料は、ナノ材料の緻密化層を残してきれいに焼去され得る犠牲層内に存在し得る。いくつかの実施形態では、ナノ材料の緻密化層は、完全に又は部分的に溶解してガラス状物質になることができる。ナノ材料の緻密化層は、かなりの間隙容積を有し得る。ナノ材料の緻密化層は、透明であってもよく、開示される転写フィルムの包囲層と比べて高い屈折率を有し得る。1つ以上の埋め込み層内に無機ナノ粒子が存在してもよく、各層は、層内に存在するナノ粒子のタイプ及び濃度の影響を受けて、異なる屈折率を有する。

#### 【0026】

図1A～図1Cは、構造化バックフィル材料上の無機ナノ材料の緻密化層の概略図である。図1Aにおいて、ナノ材料の緻密化層は、構造化バックフィル層と形状一致しており、導電性であってもよい連続層を形成している。この構成では、本質的に、構造化バックフィル層は平坦化部分を有さない。いくつかの実施形態では、構造化バックフィル層と形状一致する緻密化層の構成は、不連続であってもよく、又は非導電性であってもよい。あるいは、存在する無機ナノ材料の量は、構造化表面の谷部分を埋めるのには十分であるが、山部分を埋めるのに十分ではなく、その結果、構造体の谷部分に無機ナノ材料の不連続なポケットが生じる。図1Bは、構造化バックフィル層を部分的に平坦化している無機ナ

10

20

30

40

50

ノ材料の緻密化層の構成を示し、図1Cは、構造化バックフィル層を完全に平坦化している無機ナノ材料の緻密化層の構成を示す。

#### 【0027】

埋め込まれたナノ材料の緻密化層を含む構造体は、ガラス、シリコン、半導体ウェハ、又は他の基板などの基板に転写されて、積層フィルム構造体を形成することができ、この積層フィルム構造体は、ナノ材料の緻密化層を含み、かつ屈折率 $r_1$ を有する下層と、屈折率 $r_2$ を有するナノ構造の上層と、を有し得る。開示の転写フィルムを使用して製造することができる構造体の多くは、他のプロセスで作製するのが困難である。開示の構造体を使用して、電子デバイスの一部としての光学素子、例えば、能動型有機発光ダイオード(AMOLED)、有機発光ダイオード照明素子、液晶ディスプレイ、無機発光ダイオード(LED)、LED照明素子、電荷結合素子(CCD)などの画像センサ、又は電球(例えば、ハロゲン)などの照明素子を形成することができる。

10

#### 【0028】

犠牲層内に存在する無機材料は、層内に存在する結合剤を有してもよい。結合剤の働きは、焼去中又は焼去後に、無機物又は無機ナノ材料の緻密化層が得られるように、無機材料(特にそれらがナノ粒子の場合)をマトリックス内に保持することである。いくつかの実施形態では、結合剤は、開示の転写テープ、及び無機ナノ材料を実質的に欠いている物品で使用することができる。無機マトリックス形成結合剤の例としては、アルキルチタネット、アルキルジルコネート、及びアルキルシリケートなどの金属アルコキシドを挙げることができる。他の無機結合剤前駆体としては、ポリシロキサン系樹脂、ポリシラザン、ポリイミド、ブリッジ又はラダー型シリセスキオキサン、シリコーン、及びシリコーンハイブリッド材料を挙げることができる。

20

#### 【0029】

図2～図6は、埋め込まれたナノ構造を有する開示の転写フィルムの実施形態の概略図である。図2は具体化された転写フィルム200の図であり、この転写フィルム200は、構造化表面を有し、かつ無機ナノ材料及び犠牲材料を含む犠牲テンプレート層205と、犠牲テンプレート層205の構造化表面上に配置されかつこれと接触している熱的に安定なバックフィル層207と、を含んでいる。

30

#### 【0030】

図3に示す具体化された転写フィルム300は、剥離可能な表面302を有する支持基板301を含んでいる。犠牲テンプレート層305は支持基板301の剥離可能な表面302の上に配置されており、無機ナノ材料及び犠牲材料を含んでいる。熱的に安定なバックフィル層307は、犠牲テンプレート層305の構造化表面上に配置されかつこれと接触している。

#### 【0031】

別の具体化された転写フィルムが図4に示されている。転写フィルム400は犠牲支持基板402を含んでいる。犠牲テンプレート層405は犠牲支持基板402の上に配置されており、無機ナノ材料及び犠牲材料を含んでいる。熱的に安定なバックフィル層407は、犠牲テンプレート層405の構造化表面上に配置されかつこれと接触している。

40

#### 【0032】

図5は具体化された転写フィルム500を示す。転写フィルム500は、無機ナノ材料503及び犠牲材料を含む犠牲支持基板を有する。犠牲支持基板503の上には犠牲テンプレート層504が配置されており、この犠牲テンプレート層504は、犠牲支持基板503に適用される第1の表面と、第1の表面と反対側の、構造化表面を含む第2の表面とを有している。犠牲テンプレート層504の第2の構造化表面は、熱的に安定なバックフィル層507によって平坦化される。

#### 【0033】

開示の転写フィルムの別の実施形態が図6の概略図に示されている。転写フィルム600は、無機ナノ材料及び犠牲材料を含む犠牲支持基板603を含んでいる。犠牲支持基板603の上には、同様に無機ナノ材料及び犠牲材料を有する犠牲テンプレート層605が

50

配置されており、この犠牲テンプレート層 605 は、犠牲支持基板 603 に適用される第 1 の表面と、第 1 の表面の反対側の構造化表面を含む第 2 の表面とを有している。犠牲テンプレート層 605 の第 2 の構造化表面は、熱的に安定なバックフィル層 607 によって平坦化される。

#### 【0034】

図 2 ~ 図 6 に示される転写フィルムは、能動マトリックス OLED (AMOLED) バックプレーン、アレイ基板上の AMOLED カラーフィルタ、又は OLED 固体発光素子基板などのレセプター基板上に、埋め込まれたナノ構造を転写するために使用され得る。こうしたナノ構造は、OLED デバイスからの光抽出を向上させる、配光パターンを変更する、デバイスの角度色均一性を改善する、又はこれらのいくつかの組み合わせを行うことができる。

10

#### 【0035】

##### 材料

##### 支持基板

支持基板又はキャリア基板は、可撓性フィルムとして具体化され、他の層に対する機械的支持を提供することができる。キャリアフィルムの一例は、ポリエチレンテレフタレート (PET) である。様々な熱硬化性又は熱可塑性ポリマーから構成される様々なポリマー・フィルム基板は、支持基板として使用するのに適している。キャリアは、単層又は多層フィルムであり得る。キャリア層フィルムとして使用することができるポリマーの例示的な例としては、(1) ポリ(クロロトリフルオロエチレン)、ポリ(テトラフルオロエチレン-コヘキサフルオロプロピレン)、ポリ(テトラフルオロエチレン-コ-ペルフルオロ(アルキル)ビニルエーテル)、ポリ(フッ化ビニリデン-コヘキサフルオロプロピレン)のようなフッ素化ポリマー類、(2) ナトリウム又は亜鉛イオンを有したポリ(エチレン-コ-メタクリル酸)、例えば E.I.duPont Nemours (Wilmington, DE.) から入手可能な銘柄 SURLYN-8920 及び銘柄 SURLYN-9910 のようなアイノマー性エチレンコポリマー類、(3) 低密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、及び極めて低密度のポリエチレン、のような低密度ポリエチレン類；可塑化ポリ(塩化ビニル)のような可塑化ハロゲン化ビニルポリマー類、(4) ポリ(エチレン-コ-アクリル酸)「EAA」、ポリ(エチレン-コ-メタクリル酸)「EMA」、ポリ(エチレン-コ-マレイン酸)、及びポリ(エチレン-コ-フマル酸)のような酸官能性ポリマーを含有するポリエチレンコポリマー類；アルキル基がメチル、エチル、プロピル、ブチル等、又は  $CH_3(CH_2)_n$  - であって  $n$  が 0 ~ 12 であるもののようなアクリル官能性ポリマー類、及びポリ(エチレン-コ-酢酸ビニル)「EVA」、並びに(5)(例えば)脂肪族ポリウレタン類、が挙げられる。キャリア層は、典型的には、オレフィンポリマー材料であり、一般に 2 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキレンを少なくとも 50 重量 % 含み、最も一般的にはエチレン及びプロピレンが用いられる。その他の本体層には、例えば、ポリ(エチレンナフタレート)、ポリカーボネート、ポリ(メタ)アクリレート(例えば、ポリメチルメタクリレート、即ち「PMMA」)、ポリオレフィン(例えば、ポリプロピレン、即ち「PP」)、ポリエステル(例えば、ポリエチレンテレフタレート、即ち「PET」)、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、セルロースジアセテート、セルローストリニアセテート(TAC)、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、環状オレフィンコポリマー、エポキシ樹脂等が挙げられる。いくつかの実施形態では、支持基板としては、紙、剥離紙、不織布、織布(布地)、金属フィルム、及び金属箔を挙げることができる。

20

#### 【0036】

いくつかの実施形態では、支持基板は犠牲材料を含み得る。犠牲材料(典型的には犠牲層)は、犠牲層内に存在する有機材料を実質的に全て蒸発させることができる熱的条件下に犠牲材料を置くことによって、熱分解させることができる。犠牲層はまた、犠牲層内に存在する有機材料の全てを焼失させるために、燃焼に供されてもよい。典型的には、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(エチルアクリレート-コ-メチルメタクリレート)の

30

40

50

ような、透明で高純度のポリマーを犠牲材料として使用することができる。有用な犠牲材料は、焼去温度での熱分解又は燃焼の後に残る有機残留物（灰）が非常に少ない。

#### 【0037】

いくつかの実施形態では、開示される転写フィルムの犠牲支持基板の片面を、剥離性材料でコーティングしてもよい。転写フィルムの残りの部分を作製し、転写フィルムをレセプター基板に積層して積層体を形成した後、転写フィルム内で犠牲支持基板が支持している表面から犠牲支持基板を剥がすことによって、積層体から犠牲支持基板を除去することができる。この実施形態では、犠牲支持材料は、除去するために熱分解又は燃焼される必要はなく、支持基板材料として上述した材料のいずれかを含むことができる。

#### 【0038】

##### 犠牲テンプレート層

犠牲テンプレート層は、バックフィル層に構造を付与することができる層である。犠牲テンプレート層は、典型的には、少なくとも1つの構造化表面を有する。犠牲テンプレート層は、例えばエンボス加工、複製プロセス、押出成形、铸造、又は表面構造化により形成され得る。構造化表面は、ナノ構造、ミクロ構造、又は階層構造を含み得る。ナノ構造は、1マイクロメートル以下の少なくとも1つの寸法（例えば、高さ、幅、又は長さ）を少なくとも1つ有する特徴を含む。ミクロ構造は、1ミリメートル以下の少なくとも1つの寸法（例えば、高さ、幅、又は長さ）を有する特徴を含む。階層構造は、2つのサイズスケールの構造（例えば、ナノ構造及びミクロ構造）の組み合わせである。いくつかの実施形態では、犠牲テンプレート層は、パターニング、化学線、エンボス加工、押出加工、及び共押出加工に適合性を有し得る。

#### 【0039】

典型的には、犠牲テンプレート層は、複製プロセスの間は低粘度であり得、その後急速に硬化して、複製されたナノ構造、ミクロ構造、又は階層構造「内に係止する」恒久的な架橋ポリマー網状組織を形成できる光硬化性材料を含み得る。有用な光硬化性樹脂としては、容易に光重合し、かつ熱分解又は燃焼によってきれいに分解するものが挙げられる。加えて、テンプレート層で使用される樹脂は、上述の接着促進層の適用と適合性を有していなければならない。

#### 【0040】

光硬化性材料は、一般に、分子量が約1,000以下のポリマー（例えば、別の態様では、オリゴマー及びマクロモノマー）を含む重合性組成物から作製され得る。特に好適なポリマーは、約500以下の分子量を有し、更に特に好適な重合可能なポリマーは、約200以下の分子量を有する。前記重合性組成物は、典型的には、化学線（例えば、可視光線、紫外線放射、電子ビーム照射、熱、及びこれらの組み合わせ）、又は様々な従来のアニオン重合、カチオン重合、フリーラジカル重合、又は光化学的に又は熱的に開始することができる他の重合技法のいずれかを使用して、硬化される。

#### 【0041】

テンプレート層の調製に用いられる重合性組成物は、放射線硬化性部分については、単官能性又は多官能性（例えば、ジ-、トリ-、及びテトラ-）であり得る。

#### 【0042】

Shawらの「Negative photoresists for optical lithography」IBM Journal of Research and Development (1997) 41, 81~94で考察されているように、重合反応は、一般に、3次元の「架橋された」高分子網状組織を生じさせ、当該技術分野においてはネガ型フォトレジスとして既知である。網状組織の形成は、共有結合、イオン結合、又は水素結合により、あるいは鎖の絡み合いなどの物理的架橋機構により生じ得る。反応は、フリーラジカル発生光開始剤、光増感剤、光酸発生剤、光塩基発生剤、又は熱酸発生剤のような、1つ以上の中間体種により開始されてもよい。使用する硬化剤の種類は、使用する重合性前駆体、及び重合性前駆体を硬化させるために用いる放射線の波長によって異なる。好適な市販のフリーラジカル発生光開始剤の例としては、Ciba Sp

10

20

30

40

50

ecialty Chemicals (Tarrytown, NY) から商品名「IRGACURE」及び「DAROCUR」で販売されているもののような、ベンゾフェノン、ベンゾインエーテル、及びアシルホスフィン光開始剤が挙げられる。光開始剤の他の例としては、ベンゾフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(DMPAP)、2,2-ジメトキシアセトフェノン(DMAP)、キサントン、及びチオキサントンが挙げられる。

#### 【0043】

硬化速度を向上させるために、共開始剤及びアミン相乗剤を含ませてもよい。架橋マトリックス中の硬化剤の好適な濃度は、重合性前駆体の全重量に対して約1重量%～約10重量%の範囲であり、特に好適な濃度は、約1重量%～約5重量%の範囲である。重合性前駆体は、任意の添加剤、例えば、熱安定剤、紫外線安定剤、フリーラジカルスカベンジャー、及びこれらの組み合わせなどを更に含んでいてもよい。10

#### 【0044】

開示の転写フィルムは、例えば、米国特許第4,766,023号(Luら)に記載のコーティングプロセスを用いて作製されてもよい。このプロセスでは、米国特許第8,213,082号(Gaidesら)の実施例4に記載のアクリル系モノマー組成物と同様の組成物で透明電極をコーティングする。この組成物は、所望の微細構造パターンと逆向きである微細構造パターンでエンボス加工された円筒形の銅製ツールに押し付けられながら、高強度紫外線放射で重合される。微細構造化層の形態の硬化した組成物は、ツールから剥離され得る。剥離は、銅製ツールの表面にコーティングされた、低表面エネルギーの表面を生じさせる剥離剤を使用することによって容易となり得る。好適な剥離剤としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)又は他の半フッ素化コーティング、シリコーンコーティング等を挙げることができる。剥離剤は、金属製ツールの液相処理又は気相処理のいずれかによって適用されてもよい。剥離は、例えば、米国特許第6,398,370号(Chiura)に記載されているような、表面の法線に対して数度の角度が付けられた好適な溝設計によって容易になり得る。硬化ポリマー層を形成するために使用されるモノマーの特定の組み合わせは、層の弾性率が、ツールからの剥離が可能であるように十分に低いが、ロールツーロール加工中に破断しないように十分な凝集力を有するように選択され得る。硬化ポリマー層が柔軟過ぎると、層は凝集破壊し、脆性過ぎると、層は破壊するか又はツールから引き離すことができない。モノマーの組み合わせは、硬化ポリマー層がその上に形成される基板に対して、硬化ポリマー層が十分に付着するように選択され得る。20

#### 【0045】

パターン化された構造化テンプレート層は、放射線硬化性組成物の層を放射線透過性キャリアの片面上に堆積させて、露出面を有する層を提供し；遠位表面部分と隣接する凹面部分とを含む、正確に成形されかつ配置された相互作用的な機能的不連続部の3次元ミクロ構造を放射線硬化性組成物の層の露出面に付与することができるパターンを有して予め成形した表面を備えたマスターを、十分な接触圧下で上記キャリアと接触させて、このパターンを層に付与し；放射線硬化性組成物の層とマスターのパターン化された表面とが接触した状態で、キャリアを介して、前記硬化性組成物を十分なレベルの放射線に暴露して前記組成物を硬化することによって、形成されてもよい。この鋳造・硬化プロセスは、キャリアのロールを使用し、硬化性材料の層をキャリア上に堆積させ、硬化性材料をマスターに積層し、化学線を用いて硬化性材料を硬化させて、連続的に行われ得る。次に、パターン化された構造化テンプレートがその上に配置されているキャリアの得られたロールは、巻回されてもよい。この方法は、例えば、米国特許第6,858,253号(Williamsら)に記載されている。30

#### 【0046】

押出成形される又はエンボス加工が施されるテンプレート層では、テンプレート層を形成する材料は、付与される構造化上面の特定のトポグラフィーに依存して選択され得る。一般に、材料が凝固する前に構造体が完全に複製されるように、材料を選択する。これは40

10

20

30

40

50

、押出プロセス中に材料が保持される温度、及び構造化上面を付与するために用いるツールの温度、並びに、押出成形を行っているときの速度に部分的に左右されることになる。典型的には、上層内で用いられる押出可能なポリマーは、大半の動作条件下での押出複製及びエンボス加工に適応するように、約 140 未満の  $T_g$ 、又は約 85 ~ 約 120 の  $T_g$  を有する。いくつかの実施形態では、キャリアフィルム及びテンプレート層は、同時に共押出されてもよい。この実施形態では、少なくとも 2 つの共押出層、即ち、ある種のポリマーを有する上層及び別のポリマーを有する底層が必要となる。上層が第 1 の押出可能なポリマーを含む場合には、第 1 の押出可能なポリマーは約 140 未満の  $T_g$ 、又は 85 ~ 約 120 の  $T_g$  を有することができる。上層が第 2 の押出可能なポリマーを含む場合には、キャリア層として機能し得る第 2 の押出可能なポリマーは、約 140 未満の  $T_g$ 、又は約 85 ~ 約 120 の  $T_g$  を有する。分子量及び融解粘度などの他の特性も考慮すべきであり、こうした特性は、使用する特定のポリマーに応じて異なる。テンプレート層内で用いられる材料も、それらの材料がキャリアに対する良好な接着性をもたらして、光学物品の耐用年数中の 2 つの層の層間剥離を最小限に抑えるように、選択されなければならない。

10

## 【0047】

押出された又は共押出されたテンプレート層は、テンプレート層にパターン化された構造を付与することができるマスターロール上に鋳造されてもよい。これは、バッチ式で行われても、連続的なロールツーロールプロセスで行われてもよい。

20

## 【0048】

テンプレート層は犠牲材料を含んでいる、つまり、2012 年 7 月 20 日に出願された「STRUCTURED LAMINATION TRANSFER FILMS AND METHODS」と題する出願人の係属出願第 2014 / 0021492 号に開示されているテンプレート層のように、テンプレート層の犠牲構成要素は構造体から後で除去されることになる。

## 【0049】

## 犠牲材料

犠牲材料は、ポリマー及び / 又は結合剤のような有機成分を含み得る。いずれの犠牲層の有機成分も、構造化表面などの隣接層を実質的に元の状態のまま残しながら、熱分解、燃焼、ないしは別の方で実質的に除去ができる。隣接層は、例えば、構造化表面を有するバックフィル層、又は、間に構造化表面を有する 2 層を含むことができる。本開示において、支持基板、テンプレート層、又はその両方は、犠牲層であり得る。犠牲層は構造化表面を有していてもよい。

30

## 【0050】

いくつかの実施形態では、無機ナノ材料は、犠牲支持フィルム、犠牲テンプレート層、又はその両方に分散されていてよい。これら犠牲層は、犠牲材料の構成成分（例えば、PMMA などの犠牲ポリマー）を含み、かつ、熱的に安定な材料の構成成分（例えば、無機ナノ材料、無機結合剤、又は熱的に安定なポリマー）を更に含んでもよい。積層物品の焼去は、熱的に安定な材料の構成成分を実質的に元の状態のまま残した状態での、犠牲フィルム又は層内の犠牲材料の分解を伴う。犠牲テンプレート又は犠牲支持基板組成物の犠牲材料構成成分は、配合物の全固形分の 1 重量 % ~ 99.9 重量 %、又は好ましくは配合物の全固形分の重量の 40 重量 % ~ 99 重量 % の範囲で様々であり得る。

40

## 【0051】

無機ナノ材料は、有機犠牲材料と相溶性となるように官能化され得る。例えば、犠牲材料中に（メタ）アクリル系ポリマーが存在する場合、無機ナノ材料は、無機ナノ材料及び犠牲材料と相互に作用する（メタ）アクリレート含有機能性分子で官能化され得る。アクリレート中に分散される無機ナノ材料で有用な相溶性基としては、アクリルコハク酸ヒドロキシエチル（hydroxyl ethyl acrylic succinic acid）、メトキシエトキシ酢酸（MEEA）、及びアクリロプロピルトリメトキシシラン（OSI Specialties（Middlebury, CT）より入手可能な AILQUEST A-174 シラン）

50

が挙げられる。重合可能な樹脂に組み込むために表面処理剤を含む他の高屈折率の無機酸化物ナノ粒子は、例えば、米国特許出願公開第2012/0329959 A1号( Jonesら)に開示されている。開示される表面処理剤としては、カルボン酸末端基及びC<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>のエステル繰り返し単位を含む化合物が挙げられる。

#### 【0052】

犠牲層の構造化表面は、エンボス加工、複製プロセス、押出成形、鋳造、又は表面構造化により形成され得る。構造化表面は、ナノ構造、ミクロ構造、又は階層構造を含み得る。ナノ構造は、2マイクロメートル以下の少なくとも1つの寸法(例えば、高さ、幅、又は長さ)を有する特徴を含む。ミクロ構造は、1ミリメートル以下の少なくとも1つの寸法(例えば、高さ、幅、又は長さ)を有する特徴を含む。階層構造は、2つのサイズの構造(例えば、ナノ構造及びミクロ構造)の組み合わせである。

10

#### 【0053】

犠牲層(犠牲支持層又は犠牲テンプレート層)に使用することができる材料としては、ポリビニルアルコール(PVA)、エチルセルロース、メチルセルロース、ポリノルボルネン、ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)、ポリ(ビニルブチラール)、ポリ(シクロヘキセンカーボネート)、ポリ(シクロヘキセンプロピレン)カーボネート、ポリ(エチレンカーボネート)ポリ(プロピレンカーボネート)及び他の脂肪族ポリカーボネート、並びに他の、「Binders」of R.E.Mistler, E.R.Twiname, Tape Casting: Theory and Practice, American Ceramic Society, 2000の第2章、2.4節に記載されている材料が挙げられる。これらの材料の市販の供給源は多く存在し、うちいくつかが下表1に含まれている。これらの材料は、典型的には、熱分解又は燃焼による溶解又は熱分解によって容易に取り除かれる。熱的加熱は、通常、多くの製造プロセスの一部となっており、したがって、犠牲材料の除去は既存の加熱工程中に達成することができる。この理由から、熱分解又は燃焼による熱分解は、より好ましい除去方法である。犠牲材料は、押出成形、ナイフコーティング、溶媒コーティング、鋳造・硬化、又は他の典型的なコーティング方法によりキャリア又は支持基板上にコーティングできるものでなくてはならない。こうした方法は上述されている。

20

#### 【0054】

犠牲材料の分解温度は、バックフィル材料の硬化温度より高くなければならない。バックフィル材料が硬化した後、構造は永久的に形成され、犠牲テンプレート層は、上記の方法のいずれか1つにより除去され得る。焼去温度で熱的に分解し、かつ残される灰又は全残留物の量が少ない材料は、残される残留物が多い材料よりも好ましい。基板上に残された残留物は、最終製品の透明性又は色などの光学特性に有害な影響を与える。最終製品のこうした特性に与える変化を最小限に抑えるのが望ましいので、焼去温度における残留物レベルが1000 ppm未満であるのが好ましい。焼去温度において500 ppm未満の残留物レベルがより好ましく、焼去温度において50 ppmを下回る残留物レベルが最も好ましい。犠牲層の犠牲成分は、焼去温度において有意な量の残留物質(灰など)を残さずに、熱分解又は燃焼によって除去され得る。好ましい残留物レベルの例を上述したが、特定の用途に応じて異なる残留物レベルを用いる場合がある。犠牲材料の分解は、レセプター基板の物理的特性を大幅に変化させない焼去温度で生じるべきであることも重要である。

30

#### 【0055】

40

【表1】

材料名又は商品名	種類	入手先
Ethocel	エチルセルロース	Dow Chemical (Midland, MI)
Fiberlease P. V. A	ポリビニルアルコール	Fiberlay Inc (Seattle, WA)
Partai Film #10	ポリビニルアルコール	Rexco (Conyers, GA)
ASRシリーズ	ポリノルボルネン	Promerus (Cleveland, OH)
Novomer PPC	ポリブロピレンカーボネット	Novomer Inc (Ithaca, NY)
GPACシリーズ	脂肪族ポリカーボネット	Empower Materials (New Castle, DE)
PDM 1086	ポリノルボルネン	Promerus (Cleveland, OH)
PVA-236	ポリビニルアルコール	Kurray America Inc. (Houston, TX)

【0056】

## 剥離層

支持基板は剥離可能な表面を有することができる。支持基板が適用される任意の層に対する支持基板の接着性の低下は、支持基板に剥離コーティングを塗布することによって達

成され得る。支持基板の表面に剥離コーティングを塗布する方法の一つは、プラズマ蒸着を用いる方法である。オリゴマーを用いて、プラズマ架橋剥離コーティングを作り出すことができる。コーティングの前のオリゴマーは、液体又は固体の形態であってよい。典型的には、オリゴマーは、1000を超える分子量を有する。更に、オリゴマーが揮発性であり過ぎないように、オリゴマーは通常、10,000未満の分子量を有する。分子量が10,000を超えるオリゴマーは通常、不揮発性であり過ぎ、コーティング中に液滴が形成される可能性がある。一実施形態では、オリゴマーは、3000超かつ7000未満の分子量を有する。別の実施形態では、オリゴマーは、3500超かつ5500未満の分子量を有する。典型的には、オリゴマーは、低摩擦表面コーティングをもたらす特性を有する。好適なオリゴマーとしては、シリコーン含有炭化水素 (silicone-containing hydrocarbons)、トリアルコキシラン含有反応性シリコーン、芳香族及び脂肪族炭化水素、フルオロケミカル、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。例えば、好適な樹脂としては、ジメチルシリコーン、炭化水素系ポリエーテル、フルオロケミカルポリエーテル、エチレン/テトラフルオロエチレン、及びフルオロシリコーンが挙げられるが、これらに限定されない。フルオロシランを用いた表面化学、真空蒸着、及び表面フッ素化もまた、剥離コーティングを提供するために用いることができる。

10

#### 【0057】

プラズマ重合薄膜は、従来のポリマーと異なる種類の材料を構築する。プラズマポリマーでは、重合はランダムであり、架橋度は非常に高く、得られるポリマーフィルムは、対応する「従来の」ポリマーフィルムとは非常に異なっている。よって、プラズマポリマーは、独自に異なる種類の材料であると当業者であれば考え、開示される物品において有用である。加えて、テンプレート層に剥離コーティングを塗布する方法は他にもあり、例えば、ブルーミング、コーティング、共押出、スプレーコーティング、エレクトロコーティング、又はディップコーティングなどが挙げられるが、これらに限定されない。

20

#### 【0058】

##### 無機ナノ材料

無機ナノ材料には、粒子、ロッド、シート、球体、管、ワイヤー、立方体、錐体、四面体、又は、サイズが1nm～1000nmの範囲の1つ以上の外形寸法を有する他の形状を含む、0次元、1次元、2次元、及び3次元無機材料が含まれる。ナノ材料の例示的なリストは、「*Nanomaterials Chemistry*, C.N.R.Rao (Editor), Achim Müller (Editor), Anthony K.Cheetham (Editor), Wiley-VCH, 2007」に見出すことができる。

30

#### 【0059】

犠牲テンプレート又は犠牲支持基板組成物が含んでもよいナノ材料の量は、配合物の全固形分の0.1重量%～99重量%、又は好ましくは配合物の全固形分の重量の1重量%～60重量%の範囲で様々であり得る。

#### 【0060】

本明細書に記載する犠牲テンプレート組成物又は犠牲支持基板組成物は、無機ナノ材料を含み得る。無機ナノ材料としては、炭素の同素体、例えば、ダイヤモンド、カーボンナノチューブ(单層又は多層)、炭素ナノ纖維、ナノ発泡体、ラーレン(バッキーボール、バッキーチューブ、及びナノバッド)、グラフェン、グラファイト等を挙げることができる。

40

#### 【0061】

本明細書に記載する犠牲テンプレート組成物は、無機粒子を含むのが好ましい。こうした粒子は、様々なサイズ及び形状であり得る。ナノ粒子は、約1000nm未満、約100nm未満、約50nm未満、10未満から約1nmまでの平均粒形を有してもよい。ナノ粒子は、約1nm～約50nm、又は約3nm～約35nm、又は約5～約25nmの平均粒形を有してもよい。ナノ粒子が凝集している場合、凝集した粒子の最大断面寸法は、こうした範囲のいずれか以内であってよく、また、約100nmを超えることも可能で

50

ある。例えば、Cabot Co. (Boston, MA) から入手可能なCAB-O-SPERSE PG 002ヒュームドシリカ、CAB-O-SPERSE PG 2017Aヒュームドシリカ、及びCAB-O-SPERSE PG 003ヒュームドアルミナなどの、主要寸法が約50nm未満の「ヒュームド」ナノ粒子（例えば、シリカ及びアルミナなど）を使用することもできる。それらの測定は、透過型電子顕微鏡法（TEM）に基づいてよい。ナノ粒子は、実質的に完全凝縮されてもよい。コロイダルシリカなどの完全凝縮ナノ粒子は典型的に、それらの内部にヒドロキシルをほとんど有さない。非シリカ含有完全凝縮ナノ粒子は、典型的には、55%超、好ましくは60%超、より好ましくは70%超の結晶化度（独立粒子として測定した場合）を有する。例えば、結晶化度は、約86%まで又はそれ以上の範囲であってよい。結晶化度は、X線回折法によって割り出すことができる。凝縮結晶性（例えばジルコニア）のナノ粒子は屈折率が高いが、非晶質ナノ粒子は典型的には屈折率がより低い。

10

## 【0062】

選択した無機ナノ材料は、様々な光学特性（即ち屈折率、複屈折）、電気特性（例えば伝導性）、機械的特性（例えば強靱性、鉛筆硬度、耐スクラッチ性の増大）、又はこれ特性の組み合わせを付与することができる。サイズは、一般に、最終物品において可視光が顕著に散乱しないように選択される。光学的な性質又は材料の性質を最適化し、かつ全組成物コストを削減するために、無機ナノ材料タイプの混合物を利用することが望ましいことがある。

20

## 【0063】

好適な無機ナノ材料の例としては、金属ナノ材料又はそれらのそれぞれの酸化物、例えば、元素、即ち、ジルコニウム(Zr)、チタン(Ti)、ハフニウム(Hf)、アルミニウム(Al)、鉄(Fe)、バナジウム(V)、アンチモン(Sb)、スズ(Sn)、金(Au)、銅(Cu)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、亜鉛(Zn)、イットリウム(Y)、ニオビウム(Nb)、モリブデン(Mo)、テクネチウム(Te)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、銀(Ag)、カドミウム(Cd)、ランタン(La)、タンタル(Ta)、タンゲステン(W)、レニウム(Rh)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、白金(Plt)、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

30

## 【0064】

好ましい実施形態では、酸化ジルコニウム（ジルコニア）のナノ材料が用いられる。ジルコニアナノ粒子は、約5～50nm、又は5～15nm、又は10nmの粒径を有することができる。ジルコニアナノ粒子は、耐久性物品又は光学素子中に10重量%～70重量%、又は30重量%～50重量%の量で存在し得る。本発明の材料で用いるジルコニアは、Nalco Chemical Co. (Naperville, Ill.) から製品表記NALCO OOS 008で、及びBuhler AG (Uzwil, 20 Switzerland) から商品名「Buhler zirconia Z-WOゾル」で市販されている。ジルコニアナノ粒子はまた、米国特許第7,241,437号(Davidsonら)及び同第6,376,590号(Kolbl)に記載されているように調製されてもよい。チタニア、酸化アンチモン、アルミナ、酸化スズ、及び/又は複合金属酸化物のナノ粒子は、耐久性物品又は光学素子中に、10重量%～70重量%、又は30重量%～50重量%の量で存在し得る。本発明の材料で用いる複合金属酸化物は、触媒化成工業株式会社（川崎、日本）から製品表記Optolakeで市販されている。

40

## 【0065】

好適な無機ナノ粒子の他の例としては、半導体として知られている元素及び合金、並びにそれらのそれぞれの酸化物、例えば、シリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge)、炭化シリコン(SiC)、シリコン・ゲルマニド(SiGe)、窒化アルミニウム(AlN)、リン化アルミニウム(AlP)、窒化ホウ素(BN)、アンチモン化ガリウム(GaAs)、リン化インジウム(InP)、窒化ガリウムヒ化物(GaAsN)、ガリウムヒ素

50

リン (G a A s P) 、窒化インジウムアルミニウムヒ化物 (I n A l A s N) 、酸化亜鉛 (Z n O) 、セレン化亜鉛 (Z n S e) 、硫化亜鉛 (Z n S) 、テルル化亜鉛 (Z n T e) 、水銀セレン化亜鉛 (H g Z n S e) 、硫化鉛 (P b S) 、テルル化鉛 (P b T e) 、硫化スズ (S n S) 、鉛スズテルル化物 (P b S n T e) 、タリウムスズテルル化物 (T l<sub>2</sub>S n T e<sub>5</sub>) 、リン化亜鉛 (Z n<sub>3</sub>P<sub>2</sub>) 、ヒ化亜鉛 (Z n<sub>3</sub>A s<sub>2</sub>) 、アンチモン化亜鉛 (Z n<sub>3</sub>S b<sub>2</sub>) 、ヨウ化鉛 (I I) (P b I<sub>2</sub>) 、酸化銅 (I) (C u<sub>2</sub>O) が挙げられる。

#### 【0066】

二酸化シリコン (シリカ) ナノ粒子は、5 ~ 75 nm 又は 10 ~ 30 nm 又は 20 nm の粒径を有することができる。好適なシリカは、N a l c o C hemical Co. (N a p e r v i l l e , I l l . ) から商品名 N A L C O C O L L O I D A L S I L I C A S で市販されている。例えば、s i l i c a s 10 としては、製品名 N A L C O 1 0 4 0 、1 0 4 2 、1 0 5 0 、1 0 6 0 、2 3 2 7 、及び 2 3 2 9 、N i s s a n C hemical America Co. (H ouston , T X ) が提供している製品名 I P A - S T - M S 、I P A - S T - L 、I P A - S T 、I P A - S T - U P 、M A - S T - M 、及び M A S T のオルガノシリカゾル、N i s s a n C hemical America Co. (H ouston , T X ) が提供している S N O W T E X S T - 4 0 、S T - 5 0 、S T - 2 0 L 、S T - C 、S T - N 、S T - O 、S T - O L 、S T - Z L 、S T - U P 、及び S T - O U P が挙げられる。好適なヒュームドシリカとしては、例えば、D e G u s s a A G (H a n a u , G e r m a n y ) から商標名 A E R O S I L シリーズ O X - 5 0 、- 1 3 0 、- 1 5 0 、及び - 2 0 0 で、並びに C a b o t C o r p . (T u s c o l a , I l l . ) から商標名 C A B - O - S P E R S E 2 0 9 5 、C A B - O - S P E R S E A 1 0 5 、及び C A B - O - S I L M 5 で販売されている製品が挙げられる。ナノ粒子の重量パーセントの好ましい範囲は、約 1 重量 % ~ 約 6 0 重量 % であり、使用するナノ粒子の密度及びサイズによって決定することができる。

#### 【0067】

半導体の種類には、幅広い用途で用いることができる興味深い電子的及び光学的特性を有する、「量子ドット」として知られるナノ粒子が含まれる。量子ドットは、セレン化カドミウム、硫化カドミウム、ヒ化インジウム、及びリン化インジウムなどの二元合金、並びに、硫セレン化カドミウム等の三元合金から作製される。量子ドットを販売する会社としては、N a n o c o T e c h n o l o g i e s (M a n c h e s t e r , U K ) 及び N a n o s y s (P a l o A l t o , C A ) が挙げられる。

#### 【0068】

好適な無機ナノ粒子の例としては、希土類元素として知られる元素及びその酸化物、例えば、ランタン (L a) 、セリウム (C e O<sub>2</sub>) 、プラセオジム (P r<sub>6</sub>O<sub>11</sub>) 、ネオジム (N d<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 、サマリウム (S m<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 、ユーロピウム (E u<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 、ガドリニウム (G d<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 、テルビウム (T b<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) 、ジスプロシウム (D y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 、ホルミウム (H o<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 、エルビウム (E r<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 、ツリウム (T m<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 、イッテルビウム (Y b<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 、及びルテチウム (L u<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) などが挙げられる。

#### 【0069】

ナノ粒子は、典型的には表面処理剤で処理される。ナノサイズの粒子を表面処理することで、ポリマー樹脂中での安定した分散をもたらすことができる。好ましくは、表面処理は、粒子が犠牲テンプレート樹脂中に良好に分散されて、実質的に均質な組成物を生じるように、ナノ粒子を安定させる。更に、安定化した粒子が硬化中に重合性樹脂と共に重合又は反応できるように、ナノ粒子の表面の少なくとも一部分を表面処理剤により修飾することができる。一般に、表面処理剤は、粒子表面に結合（共有結合、イオン結合、又は、強力な物理吸着による結合）する第 1 の末端と、粒子に樹脂との相溶性をもたらす及び／又は硬化中に樹脂と反応する第 2 の末端とを有する。表面処理剤の例としては、アルコール、アミン、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、シラン及びチタネートが挙げられる。好ましいタイプの処理剤は、金属酸化物表面の化学的性質によりある程度は決定される。

10

20

30

40

50

シリカに対してはシランが好ましく、ケイ酸質充填剤に対しては他のものが好ましい。ジルコニア等の金属酸化物に対しては、シラン及びカルボン酸が好ましい。表面改質は、モノマーとの混合に続いて、又は混合後のいずれかに行うことができる。シランの場合、樹脂へ組み込む前にシランを粒子又はナノ粒子の表面と反応させるのが好ましい。表面改質剤の必要量は、粒径、粒子の種類、変性剤の分子量、及び変性剤の種類などのいくつかの要因に応じて異なる。一般的には、ほぼ単層の変性剤を粒子の表面に付着させることが好ましい。必要とされる結合手順又は反応条件もまた、使用する表面改質剤に依存する。シランの場合、酸性又は塩基性条件下で、高温で約1～24時間表面処理することが好ましい。カルボン酸等の表面処理剤は、高温又は長時間を必要としない場合がある。

## 【0070】

10

本組成物に適している表面処理剤の代表的な実施形態としては、例えば、イソオクチルトリメトキシ-シラン、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)メトキシエトキシエトキシエチルカルバメート(PEG<sub>3</sub>TES)、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)メトキシエトキシエトキシエチルカルバメート(PEG<sub>2</sub>TES)、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリエトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、3-(アクリロイルオキシプロピル)メチルジメトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルジメチルエトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルジメチルエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ヘキシリトリメトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリ-t-ブトキシシラン、ビニルトリス-イソブトキシシラン、ビニルトリイソプロペノキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、スチリルエチルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-5グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸、ステアリン酸、ドデカン酸、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]酢酸(MEEAA)、-カルボキシエチルアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)酢酸、メトキシフェニル酢酸、及びこれらの混合物などの化合物が挙げられる。更に、商品名「Silquest A1230」でOSI Specialties(Crompton South Charleston, WV)が独占所有権を有して市販するシラン表面改質剤が特に適していることが判明している。

20

30

30

## 【0071】

40

コロイド状分散体中の粒子の表面改質は、種々の方法で実現できる。そのプロセスは、無機分散液と表面改質剤との混合物を伴う。所望により、例えば、1-メトキシ-2-プロパノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、15N,N-ジメチルアセトアミド、及び1-メチル-2-ピロリジノンのような共溶媒を、その時点で添加することができる。共溶媒は、表面改質剤並びに表面改質された粒子の溶解度を向上させることができる。無機ゾル及び表面改質剤を含む混合物を、その後、室温又は高温で、混合あり又はなしで反応させる。一方では、混合物を約85℃で、約24時間反応させて、表面改質されたゾルを得ることができる。別の方法では、金属酸化物が表面改質されているところでは、金属酸化物の表面処理は、好ましくは、粒子表面への酸性分子の吸収を伴う場合がある。重金属酸化物の表面改質は、室温で実施するのが好ましい。シランによるZrO<sub>2</sub>の表面改質は、酸性条件下又は塩基性条件下にて達成することができる。ある場合では、シランは、酸性条件下にて適した時間、加熱される。そのとき、分散液は、アンモニア水(又は他の塩基)と組み合わせられる。この方法は、ZrO<sub>2</sub>表面からの酸対イオンの除去、及びシランとの反応を可能にする。1つの方法において、粒子は、分散体から析出され、液状成分から分離される。

50

## 【0072】

表面改質剤の好み組み合わせは、犠牲テンプレート樹脂（の有機成分）と共に重合可能な官能基を有する少なくとも1種の表面改質剤と、第1の改質剤と異なる第2の改質剤とを含む。第2の改質剤は、任意に、重合性組成物の有機成分と共に重合可能である。第2の改質剤は低屈折率（即ち、1.52未満又は1.50未満）を有する。第2の改質剤は、好みしくは、重合性組成物の有機成分と所望により共重合可能である、ポリ（アルキレンオキシド）含有改質剤である。

## 【0073】

次に、表面改質粒子は、様々な方法で犠牲テンプレート樹脂に組み込まれることができる。好みの態様では、表面改質されたゾルに樹脂を添加してから水及び共溶媒（使用する場合）を蒸発により除去することにより、粒子を犠牲テンプレート樹脂中に分散された状態にする、溶媒交換手順が利用される。蒸発工程は、例えば、蒸留、回転蒸発、又は炉乾燥により達成可能である。別の態様では、表面改質粒子は水20不混和性溶媒（water 20 immiscible solvent）中へと抽出し、続いて所望の場合、溶媒交換することができる。あるいは、表面改質されたナノ粒子を重合性樹脂に組み込む別の方針は、改質粒子を乾燥して粉末にした後、粒子が分散された樹脂材料を添加することを伴う。この方法における乾燥工程は、例えば、炉乾燥又は噴霧乾燥のような、その系に適した従来の方法によって達成することができる。

10

## 【0074】

無機ナノ粒子の非晶質「結合剤」として作用するように金属酸化物前駆体が用いられてよく、又はそれらは単独で用いられてもよい。無機ナノ粒子に対する金属酸化物前駆体の好適な濃度は、犠牲テンプレート／ナノ材料系の全固形分の0.1重量%～99.9重量%の範囲であってもよい。好みしくは、この系の1重量%～25%重量%は、金属酸化物前駆体材料から構成される。これら前駆体を反応させて材料を固体塊に硬化させるために、ゾル・ゲル法を用いてもよく、これは当業者に既知である。ゾル・ゲル反応の加水分解及び縮合工程は、金属酸化物前駆体を犠牲樹脂組成物に加える前に行われてもよく、又は、犠牲樹脂組成物に組み込んだ後に周囲温度で行われてもよい。追加の加水分解及び縮合工程は、犠牲樹脂組成物（犠牲材料）に混入させた後、犠牲テンプレートの焼去サイクル中でも生じ得る。換言すれば、犠牲樹脂が除去されているときに、金属酸化物前駆体は加水分解及び縮合機構を経ることができる。好適な金属酸化物前駆体としては、チタン（IV）ブトキシド、n-プロピルチタネート、トリエタノールアミンチタン、リン酸チタングリコール（titanium phosphate glycol）、2-エチルヘキシリチタネート、チタン（IV）エトキシド、チタン（IV）イソプロポキシド等などのアルキルチタネートが挙げられる。これらは、Dorf-Ketal Inc. (Houston, TX) が所有する商標名である「TYZOR」で入手可能である。更に好適な金属酸化物前駆体としては、塩化ジルコニウム又はジルコニウム（IV）アルコキシド、例えば、ジルコニウム（IV）アクリレート、ジルコニウム（IV）テトライソプロポキシド、ジルコニウム（IV）テトラエトキシド、ジルコニウム（IV）テトラブトキシド等（全て Aldrich (St. Louis, MO) より入手可能）が挙げられる。更に好適な金属酸化物前駆体としては、ハフニウム（IV）クロリド又はハフニウムアルコキシド、例えば、ハフニウム（IV）カルボキシエチルアクリレート、ハフニウム（IV）テトライソプロポキシド、ハフニウム（IV）tert-ブトキシド、ハフニウム（IV）n-ブトキシド等（これらも全て Aldrich (St. Louis, MO) より入手可能）が挙げられる。

20

30

40

## 【0075】

熱的に安定なバックフィル及び平坦化材料

バックフィル層は、バックフィル層が適用されるテンプレート層内の構造化表面を少なくとも部分的に充填することができる材料である。あるいは、バックフィル層は、2つの異なる材料の二層であってもよく、その場合この二層は層状構造を有する。二層の2つの材料は、所望により、異なる屈折率を有し得る。二層の一方は、所望により、接着促進層を含み得る。

50

## 【0076】

実質的な平坦化とは、等式(1)により定義される平坦化の量(P%)が好ましくは50%を超える、より好ましくは75%を超える、最も好ましくは90%を超えることを意味する。

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

等式(1)

P. Chinawalla, IEEE Trans. Adv. Packaging 24(1), 2001, 41に更に開示されるように、式中、 $t_1$ は表面層のレリーフ高さであり、 $h_1$ は、表面層によって覆われる特徴の特徴高さである。

## 【0077】

10

バックフィルに使用することができる材料としては、ポリシロキサン系樹脂、ポリシラザン、ポリイミド、ブリッジ又はラダー型シリセスキオキサン、シリコーン、及びシリコーンハイブリッド材料、並びに多くの他のものが挙げられる。例示的なポリシロキサン系樹脂としては、California Hardcoat (Chula Vista, CA) から入手可能な PERMANEW 6000 L510-1が挙げられる。これら分子は典型的に、高い寸法安定性、機械的強度、及び耐化学性をもたらす無機コアと、溶解性及び反応性に役立つ有機シェルとを有している。これらの材料の市販供給源は多く存在しており、下表2にまとめた。使用することができる他の材料分類は、例えば、ベンゾシクロブテン、可溶性ポリイミド、及びポリシラザン樹脂である。

## 【0078】

20

【表2】

材料名又は商品名	種類	入手先
Tech Glass GR×樹脂 HSG-510	T-樹脂(メチルシルセスキオキサン) T-樹脂(メチルシルセスキオキサン)	Techne Glass (Perrysburg, Ohio) 日立化成(東京、日本)
ACCUGLASS 211	T-Q樹脂(メチルシルセスキオキサン)	Honeywell (Tempe, AZ)
Hardsil AM	シリカナノ複合材料	Gelast Inc (Morrisonville, PA)
MTMS-BTSEコポリマー (Ročá, Adv. Mater. 2007, 19, 705~710)	架橋シルセスキオキサン	米国標準技術局 (Gaithersburg, MD)
PERMANEW 6000	潜熱硬化触媒系を含有するシリカ 充填メチル-ポリシロキサンポリマー	California Hardcoat (Chula Vista, CA)
FOX Flowable Oxide Ormocer, Ormoclad, Ormocore	水素シルセスキオキサン シリコーンハイブリッド	Dow Corning (Midland, MI) Micro Resist GmbH (Berlin, Germany)
Silecs SC×樹脂 OPTIONEX D1	シリコーンハイブリッド(n=1, 85) 可溶性ポリイミド(n=1, 8)	Silecs Oy (Espoo, Finland) Brewer Science (Rolla, MO)
Corin XLS樹脂 Ceraset樹脂	可溶性ポリイミド ポリシラザン	Nexolve Corp. (Huntsville, AL)
Bolton金属	融点の低い金属	KION Specialty Polymers (Charlotte, NC)
シクロテン樹脂 SYLGARD 184	ベンゾシクロブタンポリマー シリコーン網状組織ポリマー	Bolton Metal Products (Bellfonte, PA)
OPTIONEX A54	有機配位子でキャッピングされた 金属酸化物前駆体	Dow Chemical (Midland, MI) Dow Corning (Midland, MI)
NAT-311K	メチルエチルケトンに分散された チタニアナノ粒子	Brewer Science (Rolla, MO) ナガセケムテックス株式会社(東京、日本)

【0079】

バックフィル層で有用な他の材料としては、ビニルシルセスキオキサン(vinyl silsesquioxanes)；ゾルゲル材料；シリセスキオキサン；ナノ粒子複合材、例えばナノワイヤを含むものなど；量子ドット；ナノロッド；研磨剤；金属ナノ粒子；易焼結性金属粉末；グ

ラフェン、カーボンナノチューブ、及びラーレンを含む炭素複合材；導電性複合材；本質的導電性（共役）ポリマー；電気活性材料（陽極材料、陰極材質等）；触媒を含む複合材；低表面エネルギー材料；及びフッ素化ポリマー又は複合材を挙げることができる。これら材料はまた、犠牲支持基板又は犠牲テンプレート層内の無機ナノ材料としても使用することができる。

#### 【0080】

バックフィル層は、材料が前述の所望のレオロジー特性及び物理的特性を有する限り、あらゆる材料を含むことができる。バックフィル層は、化学線、例えば、可視光線、紫外線放射、電子ビーム照射、熱、及びこれらの組み合わせを用いて硬化されるモノマーを含む重合性組成物から作製され得る。アニオン重合、カチオン重合、フリーラジカル重合、縮合重合など、様々な重合技法のいずれかを用いることができ、これら反応は、光開始、光化学的開始、又は熱開始を用いて触媒されてもよい。これらの開始方法により、バックフィル層は厚制限を受ける場合がある、即ち、光トリガ又は熱トリガは、全フィルム体積全体にわたって均一に反応することができる必要がある。10

#### 【0081】

本開示は、種々の光学特性（例えば構造体内の高屈折率など）を有する埋め込まれたナノ構造を形成するための物品及び方法を提示する。本明細書で提示される種々の実施形態は、無機ナノ材料を含む支持基板又はテンプレート層を有する。いくつかの実施形態では、無機ナノ材料は、チタネート、シリケート、又はジルコネートを含む。支持基板、テンプレート層、又はその両方が無機ナノ材料を含み得る。典型的には、無機ナノ材料は、開示の構造を構築するために用いられる犠牲結合剤又はポリマーに含まれる。いくつかの実施形態では、転写フィルム構造体の2つの異なる層は、2つの異なる分解温度を有する2つの異なる犠牲結合剤を含んでいてもよい。これら2つの異なる層（例えば、支持基板層及びテンプレート層）は、2つの異なる光学特性を有するナノ材料の緻密化層を最終的に形成することができる、2つの異なる種類の無機ナノ材料を含むことができる。無機ナノ材料は、組成の違い若しくはサイズの違い、又はその両方に起因して異なる種類となり得る。いくつかの実施形態では、開示の物品中の異なる層は、化学的に同一のナノ粒子を含むことができるが、各層は、ナノ粒子サイズ又はサイズ分布により分別される。無機ナノ粒子含有支持基板又はテンプレート層は、ナノ材料の緻密化層を定位置に残しながら、きれいに熱分解又は燃焼することができる。20

#### 【0082】

ポリマー樹脂にナノ粒子又は金属酸化物前駆体を組み込むことにより、上記材料の異なる種類を、より高い屈折率のものと合成することができる。Silecs SC850材料は、変性されたシリセスキオキサン( $n = 1.85$ )であり、Brewer Scienceの高屈折率ポリイミドのOptiNDEX D1材料( $n = 1.8$ )は、このカテゴリーの例である。その他の材料としては、メチルトリメトキシシラン(MTMS)とビストリエトキシシリルエタン(BTSE)とのコポリマーが挙げられる(Rörl, Adv. Mater. 2007, 19, 705~710)。この合成は、シリセスキオキサンの非常に小さい架橋された環状のケージを有する容易に溶解するポリマーを形成する。このフレキシブルな構造は、コーティングの充填密度及び機械的強度の増加につながる。これらのコポリマーの比率は、非常に低い熱膨張係数、低い有孔率、及び高い弾性率のために調整することができる。30

#### 【0083】

バックフィル材料は、典型的には、いくつかの必要条件を満たすことができる。第一に、バックフィル材料は、バックフィル材料がその上にコーティングされるテンプレート層の構造化表面に接着し、かつ形状一致することができる。これは、気泡を捉えずに、ごく小さい特徴の中に流れ込むことができるよう、コーティング溶液の粘性が十分に低くなくてはならないことを意味し、それは、複製された構造の良好な忠実度につながる。溶媒系である場合、コーティング溶液は、下のテンプレート層を溶解又は膨張させない溶媒からコーティングされなければならず、テンプレート層が溶解又は膨張した場合には、バッ40

10

20

30

40

50

クフィルの亀裂又は膨張が生じることになる。溶媒は、テンプレート層のガラス転移温度よりも低い沸点を有することが望ましい。好ましくは、イソプロパノール、ブチルアルコール、又は他のアルコール溶媒を使用する。第二に、材料は十分な機械的完全性（例えば「生強度」）を有して硬化しなければならない。硬化後に十分な生強度を有するバックフィル材料でないと、バックフィルパターンの特徴が沈み込んで複製の忠実度が劣化することになる。第三に、いくつかの実施形態では、硬化した材料の屈折率は、適切な光学的效果を生じさせるように調整されなければならない。サファイア、窒化物、金属、又は金属酸化物など、異なる屈折率の他の基板もまた、このプロセスに使用することができる。第四に、バックフィル材料は、最大焼去温度を超えても熱安定性でなければならない（例えば、最小限の亀裂、膨れ、又はポピングを示す）。この層に使用される材料は縮合硬化工程を経るが、この工程は、コーティング内の望ましくない収縮及び圧縮応力の蓄積を引き起こすことがある。これらの残留応力の形成を最小限にするために使用されるいくつかの材料戦略があり、それらは、上述の全ての基準を満たすいくつかの市販のコーティングに使用されている。

10

#### 【0084】

テンプレート及びバックフィル層の両方の屈折率を調整することが有利な場合がある。例えば、OLEOの光抽出用途において、積層転写フィルムにより付与されるナノ構造は、テンプレートと平坦化バックフィル層との構造化境界面に位置付けられる。テンプレート層は、構造化境界面にある第1面と、隣接層と一致する第2面とを有する。平坦化バックフィル層は、構造化境界面にある第1面と、隣接層と一致する第2面とを有する。この用途では、テンプレート層の屈折率は、構造化境界面の反対側のバックフィル層に隣接する層と一致する屈折率となる。バックフィル層及び平坦化層の屈折率を調整するためにナノ粒子を使用することができる。例えば、アクリルコーティングでは、シリカナノ粒子（ $n = 1.42$ ）を使用して屈折率を下げることができ、一方、ジルコニアナノ粒子（ $n = 2.1$ ）を使用して屈折率を上げることができる。

20

#### 【0085】

##### 接着促進層の材料

接着促進層は、転写フィルムの性能に対して実質的に有害な影響を及ぼさずに、レセプター基板への転写フィルムの接着力を高める任意の材料を用いて実現され得る。バックフィル層及び平坦化層についての例示的な材料を接着促進層にもまた使用することができる。接着促進層に好ましい典型的な材料は、表2に記載したシクロテン樹脂である。開示の物品及び方法において有用な他の有用な接着促進材料としては、フォトレジスト（ポジ型及びネガ型）、自己組織化单層、シランカップリング剤、及びマクロ分子が挙げられる。いくつかの実施形態では、シリセスキオキサンは接着促進層として機能し得る。他の例示の材料としては、エポキシド、エピスルフィド、ビニル、ヒドロキシル、アリルオキシ、（メタ）アクリレート、イソシアネット、シアノエステル、アセトキシ、（メタ）アクリルアミド、チオール、シラノール、カルボン酸、アミノ、ビニルエーテル、フェノール、アルデヒド、ハロゲン化アルキル、桂皮酸、アジド、アジリジン、アルケン、カルバマート、イミド、アミド、アルキン、及びこれら基の任意の誘導体又は組み合わせなどの種々の反応基で官能化された、ベンゾシクロブタン、ポリイミド、ポリアミド、シリコーン、ポリシロキサン、シリコーン系複合ポリマー、（メタ）アクリレート、及び他のシラン又はマクロ分子を挙げることができる。

30

#### 【0086】

##### 剥離ライナー

バックフィル層は、所望により、一時的な剥離ライナーで覆われてもよい。剥離ライナーは、パターン化された構造化バックフィルを処理中に保護することができ、かつ、レセプター基板に対して構造化バックフィル又は構造化バックフィルの一部を転写するため、所望の場合には、容易に除去することができる。開示のパターン化された構造化フィルムにとって有用な例示的なライナーは、国際特許出願第WO 2012/082536号（Baranら）に開示されている。

40

50

## 【0087】

ライナーは、可撓性であっても剛性であってもよい。好ましくは、ライナーは可撓性である。好適なライナー（好ましくは、可撓性ライナー）は、典型的には、少なくとも厚さ0.5ミル（12.6μm）、典型的には厚さ20ミル（508μm）以下である。ライナーは、その第1の表面上に配置された剥離コーティングを有する裏材であってもよい。場合により、剥離コーティングは、その第2の表面上に配置され得る。この裏材がロールの形態である移動物品に使用される場合、第2の剥離コーティングは、第1の剥離コーティングより低い剥離値を有する。剛性ライナーとして機能し得る好適な材料には、金属、金属合金、金属-マトリクス複合材料、金属化プラスチック、無機ガラス及びガラス化された有機樹脂、成形セラミック、並びにポリマーマトリクス補強複合材料（polymer matrix reinforced composites）が挙げられる。10

## 【0088】

例示的なライナー材料としては、紙及び高分子材料が挙げられる。例えば、可撓性裏材としては、高密度クラフト紙（Loparex North America, Willowbrook, ILから市販されているもの等）、ポリエチレン塗布クラフト紙等のポリコート紙、及び高分子フィルムが挙げられる。好適な高分子フィルムとしては、ポリエチル、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエチレン、セルロース、ポリアミド、ポリイミド、ポリシリコーン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、又はそれらの組み合わせが挙げられる。不織布又は織布ライナーも有用であり得る。不織布又は織布ライナーを用いた実施形態は、剥離コーティングを組み込んでもよい。CLEARSIL T50剥離ライナー、即ち、Solutia / C P Films (Martinsville, VA)より入手可能な、シリコーンでコーティングされた2ミル（50μm）ポリエチルフィルムライナー、及びLOPAREX 5100剥離ライナー、即ち、Loparex (Hammond, WI)より入手可能な、フルオロシリコーンでコーティングされた2ミル（50μm）ポリエチルフィルムライナーは、有用な剥離ライナーの例である。20

## 【0089】

ライナーの剥離コーティングは、フッ素含有材料、シリコン含有材料、フルオロポリマー、シリコーンポリマー、又は12～30個の炭素原子を有するアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートを含むモノマーから誘導されたポリ（メタ）アクリレートエステルであってもよい。一実施形態において、アルキル基は分岐状であってもよい。有用なフルオロポリマー及びシリコーンポリマーの例示的な例は、米国特許第4,472,480号（Olson）、同第4,567,073号（Larsonら）、及び同第4,614,667号（Larsonら）に見出すことができる。有用なポリ（メタ）アクリレートエステルの例示的な例は、米国特許出願公開第2005/118352号（Suwa）に見出すことができる。ライナーの除去は、バックフィル層の表面トポロジーをネガティブに変更してはならない。30

## 【0090】

その他の添加剤

バックフィル、テンプレート、又は接着促進層に含まれる他の好適な添加剤は、酸化防止剤、安定剤、オゾン劣化防止剤、及び／又はフィルムの保存、出荷、及び処理過程での早期硬化を防止する防止剤である。酸化防止剤は、重合などの電子移動及び連鎖反応を引き起こす場合があるフリーラジカル種の形成を防止することができる。酸化防止剤は、このようなラジカルを分解することができる。好適な酸化防止剤としては、例えば、商標名が「IRGANOX」である酸化防止剤を挙げることができる。酸化防止剤の分子構造は、典型的には、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、又は芳香族アミンに基づく構造のような、ヒンダードフェノール構造である。二次酸化防止剤も、亜リン酸塩又は亜ホスホン酸塩、硫黄含有有機化合物、及びジチオホスホン酸塩などのヒドロペルオキシドラジカルを分解するために用いられる。典型的な重合防止剤は、ヒドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチル-ヒドロキ40

ノン、モノメチルエーテルヒドロキノン、又は 4 - t e r t - ブチルカテコールなどのカテコール誘導体のようなキノン構造を含む。用いる酸化防止剤、安定剤、オゾン劣化防止剤、及び防止剤はいずれも、バックフィル、テンプレート、及び接着促進層に可溶でなければならない。

#### 【 0 0 9 1 】

いくつかの実施形態では、転写フィルムは、2つの異なる温度で分解するポリマー材料を含み得る。例えば、バックフィル層は、分解温度が高い無機粒子含有バックフィル材料を含み得る。分解温度が高いバックフィル材料は、積層物品（例えば犠牲支持フィルム又は犠牲テンプレート層）の他のポリマー成分が熱的に不安定になる温度で熱的に安定であり得るポリマー材料であり得る。典型的には、分解温度が高い有機バックフィル材料は、熱的に安定な有機ペンドント基を含んでいるアクリレートポリマーであり得る。アダマンタン、ノルボルナン、又は他の多環架橋有機ペンドント基を含む高度に分岐したペンドント基（pendent group）は、分解温度が高いテンプレート材料において有用である。例えば、「A D A M A N T A T E」アクリレート（出光興産株式会社（北京、中国）より入手可能）を用いて、ペンドント（pendent）アダマンタン基を有するアクリルポリマーを製造することができる。様々な官能基を有するアダマンタン含有モノマー又はノルボルナン含有モノマーも利用することができ、他のアダマンタン含有系の使用を可能にすることができます。分解温度が高い更なるポリマーとしては、ポリアミド、ポリイミド、ポリ（エーテルエーテルケトン）、ポリエーテルイミド（U L T E）、ポリフェニル、ポリベンゾイミダゾール、ポリ（ベンゾオキサゾール）、ポリビスチアゾール、ポリ（キノキサリン）、ポリ（ベンゾオキサジン）等を挙げることができる。10

#### 【 0 0 9 2 】

犠牲支持フィルム及び犠牲テンプレート層は、熱的に安定な材料及び犠牲材料の両方を含むことができる。熱的に安定な材料は、犠牲テンプレートで用いるポリマーの分解温度よりも実質的に高い分解温度を有する熱的に安定なポリマーを含み得るので、犠牲テンプレートに用いた犠牲材料の焼去後に、他の成分は実質的に元の状態のまま残るようになっている。限定されるものではないが、アダマンタン、ノルボルナン、又は他の架橋多環状構造のような芳香族部分又は脂環部分を含む化学基は、熱的に安定なポリマーに有用である。これら熱的に安定なポリマーは、架橋されて犠牲テンプレートの樹脂に変化してもよく、又は架橋されなくてもよい。架橋して犠牲テンプレート樹脂の網状組織となる熱的に安定なポリマーの一例としは、出光興産株式会社（北京、中国）より入手可能な、商標名「A D A M A N T A T E」で販売されているポリマーが挙げられる。A D A M A N T A T E ポリマーは、アクリレート、メタクリレート、及びエポキシのような種々の官能性を有して販売されており、化学的に架橋して好適な犠牲樹脂系に変化し得る。分解温度が高く、かつ犠牲テンプレート系内で相溶性となるように化学的に官能化されることも可能な他のポリマーとしては、ポリ（アミド）類、ポリ（イミド）類、ポリ（エーテルエーテルケトン）類、ポリ（エーテルイミド）類（商標名「U L T E M」でS A B I C I n n o v a t i v e P l a s t i c s（P i t t s f i e l d , MA）より入手可能）、ポリ（フェニル）類、ポリ（ベンゾイミダゾール）類、ポリ（ベンゾオキサゾール）類、ポリ（ビスチアゾール）類、ポリ（キノキサリン）類、ポリ（ベンゾオキサジン）が挙げられるが、これらに限定されない。犠牲テンプレート樹脂系への溶解度を変更するために、200未満（オリゴマー）から100,000超（ポリマー）までの様々な分子量を有する前記熱的に安定なポリマーを選択することができる。好ましくは、500~10,000の分子量範囲を用いることができる。30

#### 【 0 0 9 3 】

図7は、2種類のポリマー（即ち、犠牲ポリマー（P M M A）701、及び高い分解温度を有する架橋されたアダマンタンアクリレート702を含有するポリマー）の熱重量分析（T G A）のグラフである。両方の材料を加熱すると、P M M Aは顕著に熱劣化するが、アダマンタン含有アクリレート（1,3-アダマンタンジオールジ（メタ）アクリレート（出光興産より入手可能）は熱安定性である約305から約355までの温度領域4050

(領域703で示す)が存在する。温度領域703は、単一の積層転写フィルム内で犠牲ポリマー材料及び熱的に安定なポリマー材料の両方を使用するためのプロセスウィンドウを示す。例えば、一方は、熱的に安定なバックフィル材料として使用することができ、もう一方は、犠牲テンプレート材料として選択的に熱分解させるか、ないしは別 の方法で分解させることができる。

#### 【0094】

##### レセプター基板

レセプター基板の例としては、ディスプレイマザーガラス、照明マザーガラス (lighting mother glass)、建築ガラス、板ガラス、ロールガラス、及び可撓性ガラス (ロールツーロールプロセスで用いることができる)などのガラスが挙げられる。フレキシブルロールガラスの例は、WILLLOWガラス製品 (Corning Incorporated 製)である。レセプター基板の他の例としては、金属シート及び箔のような金属が挙げられる。更に他のレセプター基板の例としては、サファイア、シリコン、シリカ、及び炭化シリコンが挙げられる。更に別の例としては、繊維、不織布、布地、及びセラミックスが挙げられる。レセプター基板としては更に、自動車用ガラス、薄板ガラス、可撓性電子基板、例えば、回路付き可撓性フィルム、ディスプレイバックプレーン、ソーラーガラス、可撓性ガラス、金属、ポリマー、ポリマー複合材料、及びグラスファイバーなどを挙げることができる。他の代表的なレセプター基板には、支持ウェハ上の半導体材料が含まれる。

10

#### 【0095】

レセプター基板の寸法は、半導体ウェハのマスターテンプレートの寸法より大きくてよい。現在、生産されている最大のウェハは、300mmの直径を有する。本明細書に開示される方法を用いて生産される積層転写フィルムは、1000mmを超える横方向寸法及び数百メートルのロール長で作製することができる。いくつかの実施形態では、レセプター基板は、約620mm×約750mm、約680mm×約880mm、約1100mm×約1300mm、約1300mm×約1500mm、約1500mm×約1850mm、約1950mm×約2250mm、又は約2200mm×約2500mm、又は更にはそれより大きい寸法を有することができる。長いロール長の場合、横方向寸法は、約750mm超、約880mm超、約1300mm超、約1500mm超、約1850mm超、約2250nm超、又は更には約2500mm超であり得る。典型的な寸法は、最大パターン化幅が約1400mm、最小幅が約300mmである。このような大きい寸法は、ロールツーロール加工と円筒形マスターテンプレートの組み合わせを用いることにより可能となる。こうした寸法を有するフィルムを使用して、大型デジタルディスプレイ(例えば、幅52インチ(132センチメートル)×高さ31.4インチ(80センチメートル)の55インチ(140センチメートル)対角ディスプレイ)又は建築ガラスの大きな片全体の上に、ナノ構造を付与することができる。

20

30

#### 【0096】

このレセプター基板は、積層転写フィルムが適用されたレセプター基板の側面に任意でバッファ層を含むことができる。バッファ層の例は、参照により全体が本出願に記載されているかのように本明細書に組み込まれる米国特許第6,396,079号(Hayashiら)に開示されている。バッファ層の一層は、K.Kondoら., J.of Non-Crystalline Solids 178 (1994) 189~98 and T-K.Kimら., Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.448 (1997) 419~23に開示されているような、 $\text{SiO}_2$ の薄層である。

40

#### 【0097】

本明細書に開示される転写プロセスの具体的な利点は、ディスプレイマザーガラス又は建築ガラスのような大型の表面を有するレセプター表面に構造を付与する能力である。これらのレセプター基板の寸法は、半導体ウェハのマスターテンプレートの寸法より大きい。ロールツーロール加工と円筒形マスターテンプレートの組み合わせの使用が、このような大きい寸法の積層転写フィルムを可能にする。埋め込まれたナノ構造を形成するための

50

ロールツーロール加工は、テンプレート又はバックフィル層の「铸造・硬化」を含み得る。本明細書に開示される転写プロセスの更なる利点は、平坦でないレセプター表面に構造を付与する能力である。転写フィルムが可撓性構成であることから、レセプター基板は、湾曲していても、曲げ捻られてもよく、又は凹又は凸形状を有していてもよい。

#### 【0098】

##### 積層転写フィルムの用途

本明細書に開示される積層転写フィルムは、多様な目的に使用することができる。例えば、積層転写フィルムを使用して、能動マトリックス有機発光ダイオード(AMOLED)デバイスに構造化層を転写することができる。OLED用途の例では、ガラス様ナノ構造バックフィル層と(高屈折率ナノ粒子の緻密化層により提供される)高屈折率層とを含む、ナノ構造が埋め込まれた二層を、ガラス基板上に配置することができる。高屈折率層は、インジウムスズ酸化物(ITO)又は他の高屈折率層などの透明な導電性電極材料で覆われる。積層転写フィルムの別の例示的な用途は、ディスプレイガラス、光起電ガラス素子、LEDウェハ、シリコンウェハ、サファイアウェハ、建築ガラス、金属、不織布、紙、又は他の基板の、内側又は外面上のいずれかへの、マイクロフレネルレンズ、回折光学素子、ホログラフ光学素子、及びB.C.Kress, and P.Meyrueis, Applied Digital Optics, Wiley, 2009の第2章に開示されている他のデジタル光学素子が含まれるデジタル光学素子のパターニングである。

#### 【0099】

積層転写フィルムはまた、ガラス表面の装飾効果をもたらすためにも使用することができる。例えば、装飾的な結晶様相の表面にイリデッセンスを付与することが望ましい場合がある。具体的には、輸送ガラス、建築ガラス、ガラス食器、工芸品、標識、宝飾品類又は他のアクセサリーなどの、機能的及び装飾的な用途のいずれかに、ガラス構造物を使用することができる。いくつかの実施形態では、装飾構造は、高屈折率ガラスなどの高屈折率基板上に付与されてもよい。これら実施形態の例示的な構造としては、高屈折率ガラスの上に配置され、低屈折率層(例えば、シリカナノ粒子の緻密化層により提供される)で平坦化される、高屈折率ナノ構造(ナノ材料の緻密化構造化層から作られる)を挙げることができる。他の構造は、高屈折率ガラス上の低屈折率ナノ構造層であり得る。同様に、高屈折率ナノ構造層を標準ガラスの上に配置してもよく、あるいは、低屈折率ナノ構造層を標準ガラスの上に配置してもよい。いずれの場合にも、ナノ構造化表面は、屈折率が異なる2つの層内に埋め込まれて、ナノ材料の緻密化層内のナノ構造を保護しながら、本明細書に記載する光学現象を可能にする。したがって、本明細書に開示の方法を用いて、埋め込まれた構造を転写することにより、ガラス構造の耐性を改善することができる。また、これらのガラス構造物の上にコーティングを適用することができる。この任意のコーティングは、ガラス構造物の特性への悪影響を避けるために比較的薄くてよい。そのようなコーティングの例には、親水性コーティング、疎水性コーティング、保護コーティング、反射防止コーティングなどが含まれる。

#### 【0100】

犠牲支持層又は犠牲テンプレート層の少なくとも一方を含む開示の転写フィルムはいずれも、レセプター基板に積層され得る。犠牲支持層又は犠牲テンプレート層の少なくとも一方は、構造化表面を有し得る。犠牲支持層又は犠牲テンプレート層の少なくとも一方は、無機ナノ材料及び犠牲材料を含む。したがって、犠牲支持層又は犠牲テンプレート層の少なくとも一方は、緻密化され得る。緻密化は、ナノ粒子などの無機材料を含有するポリマーの熱分解又は燃焼により得られる、ナノ材料の体積分率が高いナノ材料の緻密化層を製造することができる任意のプロセスを含み得る。ナノ材料の緻密化層は、ナノ粒子、部分的に溶融されたナノ粒子、化学焼結ナノ粒子、焼結プロセスにより生じる溶融ガラス状物質、又はガラス原料を含み得る。緻密化層は、焼結助剤又は結合剤として起用する、非粒状有機又は無機残留物質を更に含んでもよい。

#### 【0101】

開示された物品は、開示された転写フィルムをレセプター基板に積層し、そうして作製

10

20

30

40

50

された積層体を、熱分解又は燃焼による有機成分の分解に供することによって製造され得る。開示された物品は、レセプター基板と、レセプター上に配置された第1の表面と第2の構造化表面とを有する熱的に安定なバックフィル層と、熱的に安定なバックフィル層の第2の構造化表面上に配置されたナノ粒子などの無機ナノ材料の緻密化層と、を含む。熱的に安定なバックフィル層の第1の表面は、レセプター基板と接触する。ナノ材料の緻密化層を含む層は、熱的に安定なバックフィル層の第2の構造化表面上に配置される。

#### 【0102】

図8Aは、時間及び／又は温度の増加に伴うナノ粒子含有犠牲基板層の緻密化を示す全体概略図である。第1の基板は、レセプター基板801上に配置された、無機ナノ材料とポリマーとを含む犠牲層803aを示す。熱が高くなるにつれて（時間又は温度）、レセプター基板801上に配置された犠牲層803bは、ポリマーの熱分解によってより緻密化される。更に加熱すると、つまり時間が経過すると、レセプター基板801上に配置されたナノ材料803cの緻密化層を残して、有機物の実質的に全てが焼去される。最終的に、十分な熱及び時間が適用された及び／又は無機結合剤が存在する場合、ナノ材料803cの緻密化層は少なくとも部分的に溶融し、更に緻密化し、有機層803dが形成される。いくつかの実施形態では、ナノ材料の緻密化層は導電性フィルムを形成し得る。

10

#### 【0103】

図8Bは、ナノ粒子含有犠牲テンプレート層の緻密化を用いて、具体化された物品を製造するところを示す概略図である。支持基板811は、その上に配置された、無機ナノ材料を含む犠牲テンプレート層813を有する。次に、無機ナノ材料を含む犠牲テンプレート層813はエンボス加工される。熱的に安定なバックフィル層815は、犠牲テンプレート層813を平坦化するように適用される。次に、この積層体を逆さにしてレセプター基板816に積層し、そのとき熱的に安定なバックフィル層815は、4番目の図に示すように、レセプター基板816、及び無機ナノ材料を含む犠牲テンプレート層813aと接触している。支持基板811は除去される。次に、焼去を開始し、犠牲テンプレート層813bを緻密化してナノ材料813cの層を形成する。焼去が完了すると、埋め込まれたナノ構造をバックフィル815と共に形成する緻密化無機層813dが、レセプター基板816上に形成される。

20

#### 【0104】

本発明の目的及び利点を、以下の実施例によって更に例示するが、これらの実施例において列挙される特定の材料及びその量並びに他の諸条件及び詳細によって、本開示を不当に制限するものではないと解釈すべきである。

30

#### 【実施例】

#### 【0105】

実施例における全ての部、百分率、比等は、特に明記しない限り、重量基準である。用いた溶媒及びその他の試薬は、特に異なる指定のない限り、Sigma-Aldrich Corp. (St. Louis, Missouri) から入手した。

#### 【0106】

##### 実施例1 - アクリレート含有ジルコニアナノ粒子

200グラムのジルコニアゾル（約10nmのジルコニアの49.3重量%水性分散体）を1つ口丸底フラスコに加えた。この分散体に、1-メトキシ-2-プロパノールを400グラム、PROSTAB 5198の5重量%水溶液を0.88グラム、フェノキシエチルアクリレート(PEA)を121.6グラム、及びコハク酸モノ-(2-アクリロイルオキシ-エチル)エステルを23.0グラム加えた。得られた混合物は、わずかに濁った半透明の分散体であった。

40

#### 【0107】

次に、フラスコをロータリーエバポレーターの上に置き、真空蒸留によって水及び1-メトキシ-2-プロパノールを除去した。ロータリーエバポレーターの真空が28in (71cm)Hg (95kPa)に達し、水浴が80℃に達したら、バッチを約1時間保持して残留溶媒を最小限にした。蒸留の少なくとも最後の30分間は、蒸留物は見られなか

50

った。蒸留時間は合計で約3時間であった。蒸留後、バッヂを粗いナイロンメッシュを通して濾過し、8オンス(0.2リットル)の琥珀色の瓶の中に入れた。最終収量は、低粘性半透明の分散体216.2グラムであった。

#### 【0108】

1.3重量%のIRGACURE 369をZrO<sub>2</sub>/PEA樹脂に加え、樹脂が溶解するまで4時間回転させた。600nm 1:1構造の鋸歯状の溝を有するポリマーマスター・ツールの一端に、少量のZrO<sub>2</sub>/PEA/Irg 369溶液を提供した。2ミル(51マイクロメートル)のプライマー処理していないPETのキャリアフィルムを樹脂及びツールの上に置き、ツール、樹脂、及びPETのサンドイッチ全体を、ギャップを最小限に設定したナイフコーナーで、0.3m/分で引き伸ばした。次に、Philip'sブラックライト-ブル15W電球(波長350nm~410nm)の列からの光にサンドイッチを1~4分間暴露して、ZrO<sub>2</sub>/PEA/Irg 369樹脂を硬化させた。プライマー処理していないPETキャリアフィルムに一時的に付着したままの硬化構造化ZrO<sub>2</sub>/PEA/Irg 369フィルムからツールを除去した。硬化構造化フィルムの厚さは約3~5マイクロメートルであった。

10

#### 【0109】

##### バックフィルのコーティング

硬化したPEA/高屈折率フィルムの試料(2インチ×3インチ(50mm×75mm))にPERMANEW 6000 L510-1をコーティングし、これはスピンコーティングによりエンボス加工フィルム試料に適用された。スピンコーティングに先立ち、PERMANEW 6000をイソプロパノールで17.3重量%に希釈し、0.8μmのフィルタを通して濾過した。コーティングプロセス中、ガラス顕微鏡スライドを使用してフィルムを支持した。スピンパラメータは、500rpm/3秒(溶液の適用)、2000rpm/10秒(スピンドダウン)とした。試料をスピンコーナーから取り出し、50の熱板上に30分間置いて、乾燥工程を完了した。乾燥後、バックフィル試料を70の熱板上に4時間置き、PERMANEW 6000を硬化させた。

20

#### 【0110】

##### 接着促進層のコーティング

ガラススライド(50mm×75mm)をIPA及びリントのない布で清浄化した。モデルWS-6505-6npp/liteスピンコーナーの真空チャックにスライドを装填した。64kPa(19インチの水銀)の真空を適用して、チャックに対してガラスを保持した。スピンコーナーは、500RPMで5秒間(コーティング適用工程)、次いで3000RPMで15秒間(スピンドウン)、次いで1000RPMで10秒間(乾燥工程)にプログラムした。

30

#### 【0111】

CYCLOTENE(CYCLOTENE 3022 63樹脂、63重量%原料、Dow Chemical Company(Midland, MI)より入手)の溶液をメシチレンで32重量%に希釈した。約1~2mLのCYCLOTENE溶液を、スピンサイクルのコーティング塗布部分の間にガラススライドに塗布した。次に、スライドをスピンコーナーから外し、50の熱板の上に30分間置き、アルミトレイで覆った。次いで、スライドを室温に冷却させた。

40

#### 【0112】

##### 積層体

平坦化されたミクロ構造を、熱フィルムラミネータ(GBC Catena 35, GBC Document Finishing(Lincolnshire, IL))を用いて、コーティングされた面を下にして、シクロテンでコーティングされた清浄なガラススライドに230°F(110)で積層した。積層した試料をラミネータから外し、室温まで冷却した。積層工程で残った気泡を取り除くため、積層した試料を、75及び6.5kg/cm<sup>2</sup>のオートクレープに30分間入れた。

#### 【0113】

50

## 焼去

加圧滅菌処理の後、フィルム積層体を支持しているプライマー処理していないP E Tを試料から剥離し、他の層は全てガラススライドに付着したままとした。試料を箱型炉（Lindberg Blue M 箱型炉モデルBF51732PC-1、Ashville (NC, USA)）内に配置し、約10 / 分の速度で25から500まで上昇させた。炉を1時間にわたり500に維持して犠牲材料を分解した。炉及び試料を周囲温度まで冷却させた。得られたのは図9に示される埋め込まれた光学ナノ構造であり、基板901（この実施形態ではガラススライド）、シリカ層903、及び埋め込まれたナノ構造905（ジルコニア層）が示されている。

### 【0114】

10

#### 実施例2 - アクリレート含有チタニアナノ粒子

##### P MM A / P B M A コポリマーの合成

ポリ(メチルメタクリレート)(P MM A)及びポリ(ブチルメタクリレート)(P B M A)を含有するコポリマーを、高屈折率チタニアナノ粒子の硬化性犠牲結合剤として合成した。標準的なフリーラジカル重合技法で重合を行った。コポリマーのモルパーセントは、約25% P MM A、及び75% P B M Aとなるように選択され、固体分濃度は40重量%に設定された。コポリマーは、7.5 g のM MMA (75 mmol)、32.0 g のブチルメタクリレート(B M A) (225 mmol)、100 g のメチルエチルケトン(M E K)、39.5 mg のV A Z O 67開始剤、及び121 mg (0.6 mmol) のt-ドデシルメルカプタン連鎖移動剤を琥珀色の瓶に加えることにより製造した。瓶を窒素で1分間バージした後、攪拌しながら60で24時間加熱した。この溶液を、空気に曝す前に室温まで冷却させた。分子量の増加により、溶液は透明で低粘性に見えた。

20

### 【0115】

#### チタニアナノ粒子とのブレンド

上で合成したコポリマーを高屈折率チタニアナノ粒子とブレンドして、溶液を作製した。5 g の40重量% P MM A / P B M A コポリマーと、10 g のM E K中の50 nmチタニアナノ粒子の20重量%分散体(N A T - 311 K、ナガセケミカル株式会社、東京)と、1重量%(40 mg) I R G A C U R E 184(B A S F (Ludwigshafen(Germany)))とを琥珀色のバイアルの中で混合し、1:1 w:w溶液を作製した。電磁攪拌棒を使用してこの溶液を一晩室温で混合した。溶液を、ラウンドノッチバーを使用し、T M S剥離コーティングでコーティングされたナノ構造化ポリマーの中に、10ミル(250マイクロメートル)湿潤コーティング厚でコーティングした。積層体をプライマー処理していないP E Tに積層して、紫外線照射に30フィート/分(9.1 m/分)で2回通過させて硬化させる(Hバルブ、F u s i o n P r o d u c t s)前に、フィルムを2分間風乾させた。次に、ナノ構造アクリレート/チタニアブレンドを残してナノ構造ツールを剥離した。

30

### 【0116】

#### バックフィルのコーティング

P E R M A N E W 6000を、イソプロピルアルコールで最終濃度10重量%に希釈した。硬化したP MM A / P B M A / 高屈折率フィルムの試料(~5 cm x 7.5 cm)に希釈したP E R M A N E W 6000をコーティングし、これはスピンドルコートによりエンボス加工フィルム試料に適用された。コーティングプロセス中、ガラス顕微鏡スライドを使用してフィルムを支持した。スピンドルメータは、500 rpm/5秒(溶液の適用)、2000 rpm/15秒(スピンドルダウン)、及び1000 rpm/20秒(乾燥)とした。試料をスピンドルから取り出し、70の熱板上に4時間置き、乾燥/硬化工程を完了した。

40

### 【0117】

#### 接着促進層のコーティング

磨きガラススライド(50 mm x 50 mm)を、最初にリントのない布で清浄化した後、洗浄チャンバ内で洗剤を用いて20分間、次に2つのカスケードリンスチャンバのそれ

50

それの中で温水を用いて20分間超音波処理した。次いで、空気循環炉内でスライドを20分間乾燥させた。モデルWS-6505-6npp/liteスピンコーラーの真空チャックにスライドを装填した。64kPa(19インチの水銀)の真空を適用して、チャックに対してガラスを保持した。スピンコーラーは、500RPMで5秒間(コーティング適用工程)、次いで2000RPMで15秒間(スピン工程)、次いで1000RPMで20秒間(乾燥工程)にプログラムした。

#### 【0118】

CYCLOTENE(CYCLOTENE 3022 63樹脂、63重量%原料、DOW Chemical Company(Midland, MI)より入手)の溶液をメシチレンで25重量%に希釈した。約1~2mLのCYCLOTENEの25重量%溶液を、スピンサイクルのコーティング塗布部分の間にガラススライドに塗布した。次に、スライドをスピンコーラーから外し、50の熱板の上に30分間置き、アルミトレイで覆った。次いで、スライドを室温に冷却させた。

10

#### 【0119】

##### 積層体

平坦化されたミクロ構造を、熱フィルムラミネータ(GBC Catenac 35、GBC Document Finishing(Lincolnshire, IL))を用いて、コーティングされた面を下にして、シクロテンでコーティングされた清浄なガラススライドに230°F(110)で積層した。積層した試料をラミネータから外し、室温まで冷却した。積層工程で残った気泡を取り除くため、積層した試料を、75及び6.5kg/cm<sup>2</sup>のオートクレーブに30分間入れた。

20

#### 【0120】

##### 焼去

加圧滅菌処理の後、フィルム積層体を支持しているプライマー処理していないPETを試料から剥離し、全ての層をガラススライドに転写した。この試料では、焼去工程は2工程プロセスであった。最初に、積層した試料をマッフル炉に入れ、炉(Lindberg, Blue Mモデル番号51642-HR、Ashville(NC USA))を窒素でバージし、雰囲気を酸素濃度20ppm未満に維持した。温度を約5/分の速度で25から350まで上昇させた。温度を約1/分の速度で350から425まで上昇させ、炉を425で2時間保持した後、炉及び試料を自然冷却させた。次に、ガラススライドを別の炉(Lindberg, Blue M BF51732PC-1、Ashville(NC USA))に移し、空気雰囲気中で再焼成した。温度を約10/分の速度で25から500まで上昇させた後、500で1時間保持し、続いて炉を停止して、試料及び炉を室温まで自然冷却させた。焼去工程の間、アクリレート結合剤は分解し、高屈折率ナノ粒子充填材は緻密化して、構造体化シリセスキオキサンを平坦化する薄層を形成した。得られたのは埋め込まれた光学ナノ構造であった。

30

#### 【0121】

##### 実施例3 - ジルコニアナノ粒子を有するポリノルボルネン 処方及びコーティング

コーティング溶液を調製するため、1.67gの(PDM 1086、44.8重量%ポリノルボルネン)溶液(Promerus Electronics(Brecksview, OH)より入手可能)を、2.3gのメチルイソブチルケトン(MIBK)に溶解した。次に、メトキシエトキシ酢酸(MEEAA)で官能化された0.5gのZrO<sub>2</sub>(MIBK中51.2重量%)を、PDM 1086/MIBKブレンドに添加し、攪拌プレート上で一晩混合して、22重量%溶液を作製した。溶液を、ラウンドノッチバーを使用し、微細複製ポリマーツールの中に、2ミル(51μm)湿潤コーティング厚でコーティングし(ピッチ600nm、高さ1.2μmの鋸歯型パターン)、循環空気炉内で120で5分間焼成して溶媒を除去した。次に、フィルムをプライマー処理していないPETに、280°F(138)、80psi(0.6MPa)にて、ゆっくりとした速度で積層した。次に、積層体を、紫外線照射(RPC Industries UV

40

50

Processor QC 120233AN/DR、Plainfield, IL、30 fpm (9.1 m/m)、N2)に3回通過させて、プライマー処理していないPETを介して架橋した。最後に、フィルムを90°のポスト硬化用炉に4分間入れて架橋反応を加速させ、微細複製PDM/ZrO<sub>2</sub>コーティングを残してポリマーツールを剥離した。

#### 【0122】

##### バックフィルのコーティング

PERMANEW 6000をイソプロピルアルコールで最終濃度17.3重量%に希釈した。硬化したPDM/高屈折率フィルムの試料(5cm×7.5cm)に、希釈したPERMANEW 6000をコーティングし、これはスピンドルコートにより硬化フィルム試料に適用された。コーティングプロセス中、ガラス顕微鏡スライドを使用してフィルムを支持した。スピンドルメータは、500 rpm/5秒(溶液の適用)、2000 rpm/15秒(スピンドルダウン)、及び1000 rpm/20秒(乾燥)とした。試料をスピンドルコーターから取り出し、70°の熱板上に4時間置き、乾燥/硬化工程を完了した。

10

#### 【0123】

##### 接着促進層のコーティング

最初に、50mm×50mmの磨きガラススライドをリントのない布で清拭し、次いで、洗浄チャンバの中で洗剤を用いて20分間超音波処置し、次いで、温水を有する2つのカスケードリーンスチャンバのそれぞれに20分間入れた。次いで、空気循環炉内でスライドを20分間乾燥させた。モデルWS-6505-6npp/liteスピンドルコーターの真空チャックにスライドを装填した。64 kPaの真空を適用して、ガラスに対してチャックを保持した。スピンドルコーターは、500 RPMで5秒間(コーティング適用工程)、次いで2000 RPMで15秒間(スピンドル工程)、次いで1000 RPMで10秒間(乾燥工程)にプログラムした。

20

#### 【0124】

CYCLOTENE 3022 63樹脂(63重量%原料、DOW Chemical Company(Midland, MI)より入手)の溶液をメチレンで25重量%に希釈した。約1~2mLのCYCLOTENEの25重量%溶液を、スピンドルコートのコーティング塗布部分の間にガラススライドに塗布した。次に、スライドをスピンドルコーターから外し、50°の熱板の上に30分間置き、アルミトレイで覆った。次いで、スライドを室温に冷却させた。

30

#### 【0125】

##### 積層体

平坦化されたミクロ構造を、熱フィルムラミネータ(GBC Catena 35, GBC Document Finishing(Lincolnshire, IL))を用いて、コーティングされた面を下にして、シクロテンでコーティングされた清浄なガラススライドに230°F(110°C)で積層した。積層した試料をラミネータから外し、室温まで冷却した。積層工程で残った気泡を取り除くため、積層した試料を、75°及び6.5 kg/cm<sup>2</sup>のオートクレープに30分間入れた。

40

#### 【0126】

##### 焼去

加圧滅菌処理の後、PDM/ZrO<sub>2</sub>テンプレートツールを支持しているPETフィルムを試料から剥離し、複製されたPDM/ZrO<sub>2</sub>バックフィル材料をガラススライドに転写した。積層した試料をマッフル炉に入れ、炉を窒素でバージし、雰囲気を酸素濃度20 ppm未満に維持した。温度を約5°/分の速度で25°から350°まで上昇させた。次に、温度を約1°/分の速度で350°から425°まで上昇させ、500°で1時間保持し、炉を425°で2時間保持した後、炉及び試料を自然冷却させた。焼去工程の間、PDM犠牲テンプレートは分解し、高屈折率ナノ粒子充填材は緻密化して、構造化シルセスキオキサンを平坦化する薄層を形成する。得られたのは埋め込まれた光学ナノ構

50

造である。

【0127】

実施例4 - ジルコニアナノ粒子を有するエンボス加工されたPVA  
処方及びコーティング

攪拌棒、攪拌板、冷却器、加熱マントル及び熱電対／温度調節器を装備した3000mLの三つ口フラスコに、1860グラムの脱イオン水及び140グラムのKuraray PVA-236（ポリビニルアルコール、Kuraray America Inc.（Houston, Texas））を投入した。この混合物を80℃に加熱し、適度に混合しながら6時間保持した。溶液を室温まで冷却し、4リットルのポリボトルに移した。この透明低粘性溶液の固形分は6.7重量%であると測定された（溶液A）。別の4oz（0.1L）ガラス瓶の中に、14.95グラムのジルコニアゾル（直径約10nmのジルコニア粒子の49.3%固形分水中分散体）及び95.05グラムの脱イオン水を投入し、均質になるまで混合した。これにより、ジルコニア粒子の6.7重量%固形分水中分散体を得た（溶液B）。最後に、50.0グラムの溶液A及び50.0グラムの溶液Bを清潔な4oz（0.1L）のガラス瓶に加えることによって、ジルコニア-PVAブレンドを調製した。電磁攪拌棒及び攪拌板を使用してこのブレンドを約5分間混合した。得られたブレンドは、水中において半透明で低粘性のジルコニア/PVAの50/50固体ブレンドであり、固形分は6.7重量%であった。

10

【0128】

溶液を、厚さ2ミル（51マイクロメートル）のプライマー処理していないPET上に、8ミル（200μm、湿潤コーティング厚）でコーティングし、循環空気炉内で100℃で5分間乾燥させて溶媒（solvant）を除去した。Plasma-Thermバッチャリアクター（Plasma-Thermモデル3032、Plasma-Therm（St. Petersberg, FL）から入手可能）を用いて、プラズマ蒸着により、シリコン含有層を蒸着することにより、600nmのピッチの線状溝を有するポリマーツールに剥離コーティングを適用した。乾燥させたPVAフィルムを、ホットプレス内で171（340°F）の温度にて、30,000psiの圧力で3分間ポリマーツールでエンボス加工した。次に、エンボス加工されたPVAフィルムからポリマーツールを除去した。

20

【0129】

バックフィルのコーティング

エンボス加工フィルムの試料（2インチ×3インチ（50mm×75mm））にPERMANEW 6000 L510-1をコーティングし、これはスピンコーティングによりエンボス加工フィルム試料に適用された。スピンコーティングに先立ち、PERMANEW 6000をイソプロパノールで17.3重量%に希釈し、0.8μmのフィルタを通して濾過した。コーティングプロセス中、ガラス顕微鏡スライドを使用してフィルムを支持した。スピンパラメータは、500rpm/3秒（溶液の適用）、2000rpm/10秒（スピンドダウン）とした。試料をスピンコーラーから取り出し、50℃の熱板上に30分間置いて、乾燥工程を完了した。乾燥後、バックフィル試料を70℃の熱板上に4時間置き、PERMANEW 6000を硬化させた。

30

【0130】

接着促進層のコーティング

ガラススライド（50mm×75mm）をIPA及びリントのない布で清浄化した。モデルWS-6505-6npp/liteスピンコーラーの真空チャックにスライドを装填した。64kPa（19インチの水銀）の真空を適用して、ガラスに対してチャックを保持した。スピンコーラーは、500RPM（コーティング適用工程）で5秒間、次いで2000RPMで15秒間（スピンドウ工程）、次いで1000RPMで3000秒間（乾燥工程）にプログラムした。

40

【0131】

CYCLOTENE（CYCLOTENE 3022 63樹脂、63重量%原料、DOW Chemical Company（Midland, MI）より入手）の溶液を

50

メシチレンで32重量%に希釈した。約1~2mLのCYCLOTENE溶液を、スピンサイクルのコーティング塗布部分の間にガラススライドに塗布した。次に、スライドをスピンコーラーから外し、50℃の熱板の上に30分間置き、アルミトレイで覆った。次いで、スライドを室温に冷却させた。

#### 【0132】

##### 積層体

平坦化されたミクロ構造を、熱フィルムラミネータ（GBC Catena 35, GBC Document Finishing, Lincolnshire, IL）を用いて、コーティングされた面を下にして、シクロテンでコーティングされた清浄なガラススライドに230°F(110℃)で積層した。積層した試料をラミネータから外し、室温まで冷却した。積層工程で残った気泡を取り除くため、積層した試料を、75℃及び6.5kg/cm<sup>2</sup>のオートクレーブに30分間入れた。

10

#### 【0133】

##### 焼去

加圧滅菌処理の後、フィルム積層体を支持しているプライマー処理していないPETを試料から剥離し、他の層は全てガラススライドに付着したままとした。試料を箱型炉（Lindberg Blue M箱型炉モデルBF51732PC-1, Asheville, NC, USA）内に配置し、約10℃/分の速度で25℃から500℃まで上昇させた。炉を1時間にわたり500℃に維持して犠牲材料を分解した。炉及び試料を周囲温度まで冷却させた。得られたのは埋め込まれた光学ナノ構造であった。

20

#### 【0134】

##### 実施例5 - 粒子を含まない犠牲支持基板

図10は、実施例5で用いるプロセスの概略である。図10は、犠牲支持基板及び犠牲テンプレート層を有する開示の転写フィルムを製造及び使用するためのプロセスのフローチャートの概略を示す。図10において、犠牲支持基板1001は剥離可能な表面を有しており、無機ナノ材料を実質的に欠いている。無機ナノ材料及び犠牲材料を含む犠牲テンプレート層1002は、犠牲支持基板1001上に鋳造され、構造化表面を有するマスターに暴露しながら硬化される（工程101）。犠牲テンプレート層1002は、犠牲支持基板1001の剥離可能な表面に適用される第1の表面と、第2の構造化表面とを有している。熱的に安定なバックフィル1005が犠牲テンプレート層1002の第2の表面上に配置され、犠牲テンプレート層を平坦化し、それによって得られる物品内に埋め込まれたナノ構造を形成する（工程102）。工程102の一部として、任意の接着促進層1004をバックフィル層1005又はレセプター基板1006に適用することができる。この物品は、埋め込まれたナノ構造を有する転写フィルムとして提供され得る。上述の物品（転写フィルム）は、工程103に示すように、レセプター基板1006に積層され得る。犠牲支持基板1001及び熱的に安定なバックフィル1005及び平坦化された犠牲テンプレート層1002を含む積層体は、有機材料を全て除去し、無機ナノ材料1003の緻密化層を残すように焼成され得る（工程104）。

30

#### 【0135】

この実施形態では、鋳造・硬化プロセスで犠牲支持基板が用いられ、メタクリレート系シロップでこの基板上に犠牲テンプレート層を形成する。シロップは、無機ナノ材料（例えばナノジルコニア）、又はチタニア若しくはジルコニアの好適な前駆体（例えば有機ジルコネート又は有機チタネート）で充填される。テンプレート層は、シリセスキオキサン前駆体（例えばPERMANEW 6000, California Hardcoats）でバックフィルされ、レセプター表面に積層され、次に高温（300℃超）で焼成される。焼去工程の間、犠牲支持層及び犠牲テンプレート層は共に分解し、ナノ粒子充填材は緻密化して、ナノ粒子の薄い緻密化層を形成する。得られたのは埋め込まれた光学ナノ構造である。

40

#### 【0136】

##### 実施例6 . - ポリマー由来のセラミック粒子

50

この実施例は、ポリマー由来のセラミックから構成される平坦化層の調製方法について記述する。処方の10%は、硬化プロセスを支援するための光硬化性ポリマー樹脂を含む。紫外線照射及び熱の両方を用いて、フォトポリマー及びポリシラザン材料をそれぞれ硬化する。PSZはO<sub>2</sub>及び水に対して非常に敏感であるので、これら材料をガラス製バイアルに装入する前に、ガラス製バイアルを循環空気炉内で80°で乾燥させて、バイアルに吸着した微量の水を除去する。処方を調製するために、1.8gのKionポリシラザン(HTT-1800、AZ Electronic Materials(Branchburg, NJ)、0.2gのSR444C(Sartomer Co.(Exton Pa))、20mgのジクミルペルオキシド(Aldrich)、及び20mgのジメトキシアセチルフェノン(dimethoxyacetylphenone)(Aldrich)。溶液を室温で一晩混合した後、減圧下で90分間脱ガスした。溶液を、ノッチバーを使用し、剥離コーティングされたナノ構造化ポリマーツールの中に、5ミル(250μm)湿潤コーティング厚でコーティングし、次に、プライマー処理していないPETに対して積層した。次に、この積層体を、Fusion Products(Hバルブ)に30フィート毎分(9.1メートル毎秒)で3回通過させて、プライマー処理していないPET層を介して硬化させ、層を非粘着状態まで硬化させた。硬化の後、ナノ構造化ポリマー由来のセラミックテンプレートを残して、ポリマーツールをコーティングから除去した。

10

#### 【0137】

##### バックフィルのコーティング

PERMANEW 6000を、イソプロピルアルコールで最終濃度17.3重量%に希釈した。ポリマー由来のセラミックフィルムの試料((50mm×75mm)、~2インチ×3インチ)に、希釈したPERMANEW 6000をコーティングし、これはスピンドルコーティングにより硬化フィルム試料に適用された。コーティングプロセス中、ガラス顕微鏡スライドを使用してフィルムを支持した。スピンドラメータは、500rpm/5秒(溶液の適用)、2000rpm/15秒(スピンドダウン)、及び1000rpm/20秒(乾燥)とした。試料をスピンドルコーナーから取り出し、70°の熱板上に4時間置き、乾燥/硬化工程を完了した。

20

#### 【0138】

##### 接着促進層のコーティング

ガラススライド(50mm×50mm)を、最初にリントのない布で清浄化した後、洗浄チャンバ内で洗剤を用いて20分間、次に2つのカスケードリンスチャンバのそれの中でも温水を用いて20分間超音波処理した。次いで、空気循環炉内でスライドを20分間乾燥させた。モデルWS-6505-6nbsp/1iteスピンドルコーナーの真空チャックにスライドを装填した。64kPa(19インチの水銀)の真空を適用して、ガラスに対してチャックを保持した。スピンドルコーナーは、500RPMで5秒間(コーティング適用工程)、次いで2000RPMで15秒間(スピンドル工程)、次いで1000RPMで10秒間(乾燥工程)にプログラムした。

30

#### 【0139】

CYCLOTENE(CYCLOTENE 3022 63樹脂、63重量%原料、Dow Chemical Company(Midland, MI)より入手)の溶液をメチレンで25%w/wに希釈した。約1~2mLのCYCLOTENEの25重量%溶液を、スピンドルサイクルのコーティング塗布部分の間にガラススライドに塗布した。次に、スライドをスピンドルコーナーから外し、50°の熱板の上に30分間置き、アルミトレイで覆った。次いで、スライドを室温に冷却させた。

40

#### 【0140】

##### 積層体

平坦化されたミクロ構造を、熱フィルムラミネータ(GBC Catena 35, GBC Document Finishing, Lincolnshire, IL)を用いて、コーティングされた面を下にして、シクロテンでコーティングされた清浄なガラススライドに230°F(110°C)で積層した。積層した試料をラミネータから外し、室

50

温まで冷却した。積層工程で残った気泡を取り除くため、積層した試料を、75及び6.5 kg/cm<sup>2</sup>のオートクレーブに30分間入れた。

#### 【0141】

##### 焼去

加圧滅菌処理の後、フィルム積層体を支持しているプライマー処理していないPETを試料から剥離し、全ての層をガラススライドに転写した。この試料では、焼去工程は2工程プロセスであった。最初に、積層した試料をマッフル炉に入れ、炉(Lindberg, Blue M モデル番号51642-HR, Ashville (NC USA))を窒素でバージし、雰囲気を酸素濃度20 ppm未満に維持した。温度を約5 / 分の速度で25から350まで上昇させた。次に、温度を約10 / 分の速度で350から425まで上昇させ、続いて炉を停止して、試料及び炉を自然冷却させた。次に、ガラススライドを別の炉(Lindberg, Blue M BF51732PC-1, Ashville (NC USA))に移し、空気雰囲気中で再焼成した。温度を約1 / 分の速度で25から500まで上昇させた後、500で1時間保持し、炉を425で2時間保持した後、炉及び試料を室温まで自然冷却させた。焼去工程の間、アクリレート結合剤は分解し、高屈折率ナノ粒子充填材は緻密化して、構造化シリセスキオキサンを平坦化する薄層を形成する。得られたのは埋め込まれた光学ナノ構造である。

10

#### 【0142】

##### 実施例7 - チタニアナノ粒子及び無機結合剤

この実施形態では、高屈折率チタニアナノ粒子と、アルキルチタネート(alkytitanate)ゾル(チタニウムブトキシド、Ti(OBu)<sub>4</sub>)とをブレンドして、放射線硬化性樹脂とした。チタニウムブトキシドゾルを調製するため、Richmondら(J. Vac. Sci. Tech. B, 29, 2, (2011))に記載されている、文献の確立された手法に従った。6.81 mLのTi(OBu)<sub>4</sub>を、1.92 mLのジエタノールアミン及び9.09 mLの2-メトキシエタノールと混合した。次に、0.18 mLの酢酸及び2 mLの蒸留H<sub>2</sub>Oを別々に調製し、Ti(OBu)<sub>4</sub>溶液に滴加し、電磁攪拌棒を使用して室温で3日間攪拌した。Ti(OBu)<sub>4</sub>配合物の総溶液濃度は52重量%である。メチルエチルケトン中に分散した市販のチタニアナノ粒子は、ナガセケムテックス株式会社(東京、日本、NAT-311K、20重量%)から購入した。別のバイアルの中で、SR444C(Sartomer Co(Exton, PA))を、ポリマーに対する重量で48.2重量%の無水アルコール及び1重量%のIRGACURE 819と混合し、溶液が均質になるまで磁気的に攪拌する。次に、SR444Cを無機成分と混合し、重量で50/25/25のSR444C/TiO<sub>2</sub>ナノ粒子/Ti(OBu)<sub>4</sub>混合物を作製する。琥珀色の瓶に、2.07 gのSR444C、2.44 gのNAT-311K、及び0.97のTi(OBu)<sub>4</sub>を加え、10分間超音波処理を行う。溶液は、TMSでコーティングされた微細複製ポリマーツールの中に、2ミル(51 μm)湿潤コーティング厚でコーティングし(ピッチ600 nm、高さ1.2 μmの鋸歯型パターン)、循環空気炉内で85で10分間焼成して溶媒を除去した。次に、フィルムをプライマー処理していないPETに、280°F(138)、80 psi(0.6 MPa)にて、ゆっくりとした速度で積層した。次に、積層体を、紫外線照射(Fusion Product s、Dバルブ、30 fpm(9.1 m/m)、N<sub>2</sub>))に2回通過させて、プライマー処理していないPETを介して架橋する。微細複製SR444/TiO<sub>2</sub>/Ti(OBu)<sub>4</sub>コーティングを残してポリマーツールを剥離する。

20

30

40

#### 【0143】

##### バックフィルのコーティング

PERMANEW 6000を、イソプロピルアルコールで最終濃度17.3重量%に希釈する。微細複製SR444/TiO<sub>2</sub>/Ti(OBu)<sub>4</sub>フィルムの試料(5 cm × 7.5 cm)に希釈したPERMANEW 6000をコーティングし、これはスピンコーティングによりフィルム試料に適用された。コーティングプロセス中、ガラス顕微鏡スライドを使用してフィルムを支持する。スピンパラメータは、500 rpm/5秒(溶液

50

の適用)、2000 rpm / 15秒(スピンドウン)、及び1000 rpm / 20秒(乾燥)とする。スピンコーラーから試料を取り出し、70の熱板の上に4時間置いて、乾燥/硬化工程を完了する。

#### 【0144】

##### 接着促進層のコーティング

ガラススライド(50mm × 50mm)を、最初にリントのない布で清浄化した後、洗浄チャンバ中で洗剤を用いて20分間、次に2つのカスケードリンスチャンバのそれぞれの中で温水を用いて20分間超音波処理する。次いで、空気循環炉内でスライドを20分間乾燥させる。モデルWS-6505-6npp / littleスピンコーラーの真空チャックにスライドを装填する。64kPaの真空を適用して、チャックにガラスを保持する。スピンコーラーは、500RPM(コーティング適用工程)で5秒間、次いで2000RPMで15秒間(スピンドル工程)、次いで1000RPMで10秒間(乾燥工程)にプログラムする。

10

#### 【0145】

CYCLOTENE 3022 63樹脂(63重量%原料、DOW Chemical Company(Midland, MI)より入手)の溶液をメシチレンで25重量%に希釈する。約1~2mLのCYCLOTENEの25重量%溶液を、スピンサイクルのコーティング塗布部分の間にガラススライドに塗布する。次に、スライドをスピンコーラーから外し、50の熱板の上に30分間置き、アルミトレイで覆う。次いで、スライドを室温に冷却させた。

20

#### 【0146】

##### 積層体

平坦化されたミクロ構造を、熱フィルムラミネータ(GBC Catena 35, GBC Document Finishing, Lincolnshire, IL)を用いて、コーティングされた面を下にして、シクロテンでコーティングされた清浄なガラススライドに230°F(110)で積層する。積層した試料をラミネータから外し、室温まで冷却した。積層工程で残った気泡を取り除くため、積層した試料を、75及び6.5kg/cm<sup>2</sup>のオートクレーブに30分間入れた。

#### 【0147】

##### 焼去

加圧滅菌処理の後、SR444/TiO<sub>2</sub>/Ti(OBu)<sub>4</sub>テンプレートツールを支持しているPETライナーを試料から剥離し、複製されたSR444/TiO<sub>2</sub>/Ti(OBu)<sub>4</sub>バックフィル材料をガラススライドに転写した。積層した試料をマッフル炉に入れ、炉(Lindberg, Blue Mモデル番号51642-HR, Ashville(USA))を窒素でバージし、雰囲気を酸素濃度20ppm未満に維持する。温度を約10/分の速度で25から600まで上昇させた。炉を600で3時間保持した後、炉及び試料を室温まで自然冷却させる。焼去工程の間、SR444C犠牲テンプレート及びブトキシド配位子は分解し、高屈折率ナノ粒子+結合剤は緻密化して、構造体化シリセスキオキサンを平坦化する薄層を形成する。得られたのは埋め込まれた光学ナノ構造である。

30

#### 【0148】

以下は、本開示の実施形態の一覧である。

#### 【0149】

項目1は、転写フィルムであって、

第1の表面と、第1の表面の反対側に構造化表面を有する第2の表面と、を有する犠牲テンプレート層と、

犠牲テンプレート層の第2の表面に適用される熱的に安定なバックフィル層と、を含み、

熱的に安定なバックフィル層が、犠牲テンプレート層の構造化表面と形状一致する構造化表面を有し、

40

50

犠牲テンプレート層が、無機ナノ材料及び犠牲材料を含む、転写フィルムである。

【0150】

項目2は、犠牲テンプレート層内の犠牲材料が、熱的に安定なバックフィル層の構造化表面上に無機ナノ材料の緻密化層を残しながら、きれいに焼去することができる、項目1に記載の転写フィルムである。

【0151】

項目3は、無機ナノ材料の緻密化層が、導電性又は半導電性である、請求項2に記載の転写フィルムである。

【0152】

項目3aは、無機ナノ材料が、組成の異なるナノ材料を含む、項目1に記載の転写フィルムである。 10

【0153】

項目3bは、無機ナノ材料が、サイズの異なるナノ材料を含む、項目1に記載の転写フィルムである。

【0154】

項目4は、熱的に安定なバックフィル層が不連続である、項目2に記載の転写フィルムである。

【0155】

項目5は、犠牲テンプレート層がアクリルポリマーを含む、項目1に記載の転写フィルムである。 20

【0156】

項目6は、アクリルポリマーが、アルキル(メタ)アクリレートを含むモノマーの反応生成物を含む、項目5に記載の転写フィルムである。

【0157】

項目7は、無機ナノ材料がナノ粒子を含む、項目1に記載の転写フィルムである。

【0158】

項目8は、無機ナノ粒子が金属酸化物を含む、項目7に記載の転写フィルムである。

【0159】

項目9は、金属酸化物がチタニア、シリカ、又はジルコニアを含む、項目8に記載の転写フィルムである。 30

【0160】

項目10は、無機ナノ材料が、犠牲テンプレート層と相溶性となるように官能化される、項目1に記載の転写フィルムである。

【0161】

項目10aは、バックフィル層が、2つの異なる材料の二層を含む、項目1の転写フィルムである。

【0162】

項目10bは、二層の一方が接着促進層を含む、項目10aに記載の転写フィルムである。

【0163】

項目11は、転写フィルムであって、

剥離可能な表面を有する支持基板と、

支持基板の剥離可能な表面に適用される第1の表面と、第1の表面の反対側の第2の表面と、を有する犠牲テンプレート層であって、第2の表面が構造化表面を含む、犠牲テンプレート層と、

犠牲テンプレート層の第2の表面上に配置された熱的に安定なバックフィル層と、を含み、

熱的に安定なバックフィル層が、テンプレート層の構造化表面と形状一致する構造化表面を有し、

テンプレート層が、無機ナノ材料及び犠牲材料を含む、転写フィルム。 40

50

**【 0 1 6 4 】**

項目 1 2 は、犠牲テンプレート層内の犠牲材料が、熱的に安定なバックフィル層の構造化表面上に無機ナノ材料の緻密化層を残しながら、きれいに焼去されることができる、項目 1 1 に記載の転写フィルムである。

**【 0 1 6 5 】**

項目 1 3 は、無機ナノ材料の緻密化層が、導電性又は半導電性である、項目 1 2 に記載の転写フィルムである。

**【 0 1 6 6 】**

項目 1 4 は、熱的に安定なバックフィル層が不連続である、項目 1 2 に記載の転写フィルムである。

10

**【 0 1 6 7 】**

項目 1 5 は、犠牲テンプレート層がアクリルポリマーを含む、項目 1 1 に記載の転写フィルムである。

**【 0 1 6 8 】**

項目 1 6 は、アクリルポリマーが、アルキル(メタ)アクリレートを含むモノマーの反応生成物を含む、項目 1 5 に記載の転写フィルムである。

**【 0 1 6 9 】**

項目 1 7 は、無機ナノ材料がナノ粒子を含む、項目 1 1 に記載の転写フィルムである。

**【 0 1 7 0 】**

項目 1 8 は、無機ナノ粒子が金属酸化物を含む、項目 1 7 に記載の転写フィルムである。

20

**【 0 1 7 1 】**

項目 1 9 は、金属酸化物がチタニア、シリカ、又はジルコニアを含む、項目 1 8 に記載の転写フィルムである。

**【 0 1 7 2 】**

項目 2 0 は、無機ナノ材料が、犠牲テンプレート層と相溶性となるように官能化される、項目 2 1 に記載の転写フィルムである。

**【 0 1 7 3 】**

項目 2 1 は、転写フィルムであって、

犠牲支持基板と、

30

犠牲支持基板に適用される第 1 の表面と、第 1 の表面の反対側の第 2 の表面と、を有する犠牲テンプレート層であって、第 2 の表面が構造化表面を含む、犠牲テンプレート層と、

犠牲テンプレート層の第 2 の表面上に配置された熱的に安定なバックフィル層と、を含み、

熱的に安定なバックフィル層が、テンプレート層の構造化表面と形状一致する構造化表面を有し、

テンプレート層が、無機ナノ材料及び犠牲材料を含む、転写フィルムである。

**【 0 1 7 4 】**

項目 2 2 は、犠牲テンプレート層内の犠牲支持層及び犠牲材料が、熱的に安定なバックフィル層の構造化表面上に無機ナノ材料の緻密化層を残しながら、きれいに焼去されるこができる、項目 2 1 に記載の転写フィルムである。

40

**【 0 1 7 5 】**

項目 2 3 は、無機ナノ材料の緻密化層が、導電性又は半導電性である、項目 2 2 に記載の転写フィルムである。

**【 0 1 7 6 】**

項目 2 4 は、熱的に安定なバックフィル層が不連続である、項目 2 2 に記載の転写フィルムである。

**【 0 1 7 7 】**

項目 2 5 は、犠牲テンプレート層がアクリルポリマーを含む、項目 2 1 に記載の転写フ

50

イルムである。

【0178】

項目26は、アクリルポリマーが、アルキル(メタ)アクリレートを含むモノマーの反応生成物である、項目25に記載の転写フィルムである。

【0179】

項目27は、無機ナノ材料がナノ粒子を含む、項目21に記載の転写フィルムである。

【0180】

項目28は、無機ナノ粒子が金属酸化物を含む、項目27に記載の転写フィルムである。

【0181】

項目29は、金属酸化物がチタニア、シリカ、又はジルコニアを含む、項目28に記載の転写フィルムである。

【0182】

項目30は、無機ナノ材料が、犠牲テンプレート層と相溶性となるように官能化される、項目21に記載の転写フィルムである。

【0183】

項目31は、転写フィルムであって

犠牲支持基板と、

犠牲支持基板に適用される第1の表面と、第1の表面の反対側の第2の表面と、を有する犠牲テンプレート層であって、第2の表面が構造化表面を含む、犠牲テンプレート層と、

犠牲テンプレート層の第2の表面上に配置された熱的に安定なバックフィル層と、を含み、

熱的に安定なバックフィル層が、テンプレート層の構造化表面と形状一致する構造化表面を有し

犠牲支持基板が、無機ナノ材料及び犠牲材料を含む、転写フィルムである。

【0184】

項目32は、犠牲支持層及び犠牲テンプレート層内の犠牲材料が、熱的に安定なバックフィル層の構造化表面上に無機ナノ材料の緻密化層を残しながら、きれいに焼去されることができる、項目31に記載の転写フィルムである。

【0185】

項目33は、無機ナノ材料の緻密化層が、導電性又は半導電性である、項目32に記載の転写フィルムである。

【0186】

項目34は、熱的に安定なバックフィル層が不連続である、項目32に記載の転写フィルムである。

【0187】

項目35は、犠牲テンプレート層がアクリルポリマーを含む、項目31に記載の転写フィルムである。

【0188】

項目36は、アクリルポリマーが、アルキル(メタ)アクリレートを含むモノマーの反応生成物を含む、項目35に記載の転写フィルムである。

【0189】

項目37は、無機ナノ材料がナノ粒子を含む、項目31に記載の転写フィルムである。

【0190】

項目38は、無機ナノ粒子が金属酸化物を含む、項目37に記載の転写フィルムである。

【0191】

項目39は、金属酸化物がチタニア、シリカ、又はジルコニアを含む、項目38に記載の転写フィルムである。

10

20

30

40

50

## 【0192】

項目40は、無機ナノ材料が、犠牲支持基板と相溶性となるように官能化される、項目31に記載の転写フィルムである。

## 【0193】

項目41は、転写フィルムであって、  
犠牲支持基板と、

犠牲支持基板に適用される第1の表面と、第1の表面の反対側の第2の表面と、を有する犠牲テンプレート層であって、第2の表面が構造化表面を含む、犠牲テンプレート層と、

犠牲テンプレート層の第2の表面上に配置された熱的に安定なバックフィル層と、を含み、

熱的に安定なバックフィル層が、テンプレート層の構造化表面と形状一致する構造化表面を有し、

犠牲支持基板及び犠牲テンプレート層が、無機ナノ材料及び犠牲材料を含む、転写フィルムである。

## 【0194】

項目42は、犠牲支持層内の犠牲材料、及び犠牲テンプレート層内の犠牲材料が、熱的に安定なバックフィル層の構造化表面上に無機ナノ材料の緻密化層を残しながら、きれいに焼去ができる、項目41に記載の転写フィルムである。

## 【0195】

項目43は、無機ナノ材料の緻密化層が、導電性又は半導電性である、項目42に記載の転写フィルムである。

## 【0196】

項目44は、熱的に安定なバックフィル層が不連続である、項目42に記載の転写フィルムである。

## 【0197】

項目45は、犠牲テンプレート層がアクリルポリマーを含む、項目41に記載の転写フィルムである。

## 【0198】

項目46は、アクリルポリマーが、アルキル(メタ)アクリレートを含むモノマーの反応生成物を含む、項目45に記載の転写フィルムである。

## 【0199】

項目47は、無機ナノ材料がナノ粒子を含む、項目41に記載の転写フィルムである。

## 【0200】

項目48は、無機ナノ粒子が金属酸化物を含む、項目47に記載の転写フィルムである。

## 【0201】

項目49は、金属酸化物がチタニア、シリカ、又はジルコニアを含む、項目48に記載の転写フィルムである。

## 【0202】

項目50は、無機ナノ材料が、犠牲支持基板と相溶性となるように官能化される、項目41に記載の転写フィルムである。

## 【0203】

項目51は、犠牲支持基板内の無機ナノ材料が、犠牲テンプレート層内の無機ナノ材料と異なる組成を有する、項目41に記載の転写フィルムである。

## 【0204】

項目52は、犠牲支持基板内の無機ナノ材料が、犠牲テンプレート層内の無機材料と異なる屈折率を有する、項目41に記載の転写フィルムである。

## 【0205】

項目53は、犠牲支持基板内の無機ナノ材料のサイズが、犠牲テンプレート層内の無機

10

20

30

40

50

ナノ材料のサイズと実質的に異なる、項目41に記載の転写フィルムである。

【0206】

項目54は、物品であって、  
レセプター基板と、  
熱的に安定なバックフィル層であって、第1の表面と、レセプター基板の上に配置された第2の構造化表面と、を有し、熱的に安定なバックフィル層の第1の表面が、レセプター基板と接触している、熱的に安定なバックフィル層と、  
熱的に安定なバックフィル層の第2の構造化表面上に配置された無機ナノ材料の緻密化層と、を含む物品である。

【0207】

項目55は、無機ナノ材料が無機ナノ粒子を含む、項目54に記載の物品である。

【0208】

項目56は、無機ナノ粒子が金属酸化物を含む、項目55に記載の物品である。

【0209】

項目57は、金属酸化物が、チタニア、シリカ、又はジルコニアを含む、項目56に記載の物品である。

【0210】

項目58は、無機ナノ材料の緻密化層が導電性である、項目54に記載の物品である。

【0211】

項目59は、無機ナノ材料の緻密化層が不連続である、項目54に記載の物品である。

【0212】

項目60は、転写フィルムの使用方法であって、  
レセプター基板を提供する提供工程、  
レセプター基板に転写フィルムを積層する積層工程であって、  
転写フィルムが、犠牲支持層又は犠牲テンプレート層の少なくとも一方を含み、  
犠牲支持層又は犠牲テンプレート層の少なくとも一方が、構造化表面を有し、  
犠牲支持層又は犠牲テンプレート層の少なくとも一方が、無機ナノ材料及び犠牲材料を含む、積層工程、並びに  
犠牲支持層又は犠牲テンプレート層の少なくとも一方を緻密化する緻密化工程と、を含む、転写フィルムの使用方法である。

【0213】

項目61は、レセプター基板がガラスを含む、項目60に記載の転写フィルムの使用方法である。

【0214】

項目62は、ガラスが可撓性ガラスである、項目61に記載の転写フィルムの使用方法である。

【0215】

項目63は、レセプター基板、転写フィルム、又はその両方が、ロール上にある、項目60に記載の転写フィルムの使用方法である。

【0216】

項目64は、無機ナノ材料が無機ナノ粒子を含む、項目60に記載の転写フィルムの使用方法である。

【0217】

項目65は、無機ナノ粒子が金属酸化物を含む、項目64に記載の転写フィルムの使用方法である。

【0218】

項目66は、金属酸化物が、チタニア、シリカ、又はジルコニアを含む、項目65に記載の転写フィルムの使用方法である。

【0219】

項目67は、緻密化する緻密化工程が、熱分解工程又は燃焼工程を含む、請求項60に

10

20

30

40

50

記載の方法である。

【0220】

本明細書に引用される全ての参考文献及び刊行物は、それらが本開示と直接矛盾し得る場合を除き、それらの全容を参照によって本開示に明確に援用するものである。以上、本明細書において具体的な実施形態を図示、説明したが、様々な代替的かつ／又は等価的な実現形態を、図示及び説明された具体的な実施形態に本開示の範囲を逸脱することなく置き換えることができる点は、当業者であれば認識されるところであろう。本出願は、本明細書において検討される具体的な実施形態のいかなる適合例又は変形例をも網羅しようとするものである。したがって、本開示は、特許請求の範囲及びその等価物によってのみ限定されるものとする。

【図 1 A】



FIG. 1A

【図 1 B】

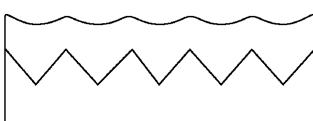


FIG. 1B

【図 1 C】

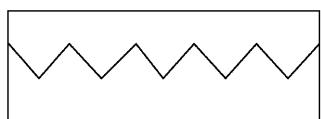


FIG. 1C

【図 2】

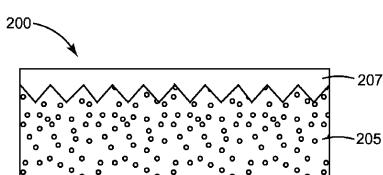


FIG. 2

【図 3】

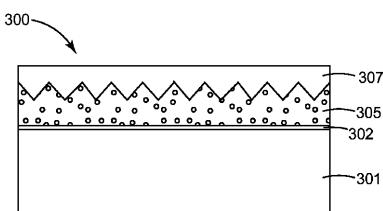


FIG. 3

【図4】

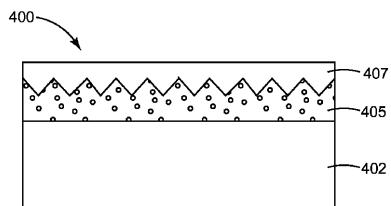


FIG. 4

【図6】

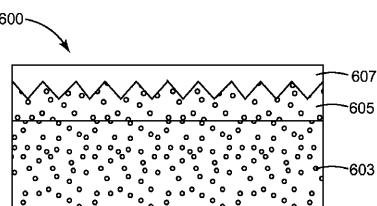


FIG. 6

【図5】

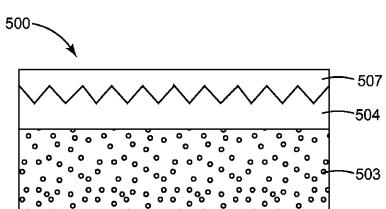


FIG. 5

【図7】

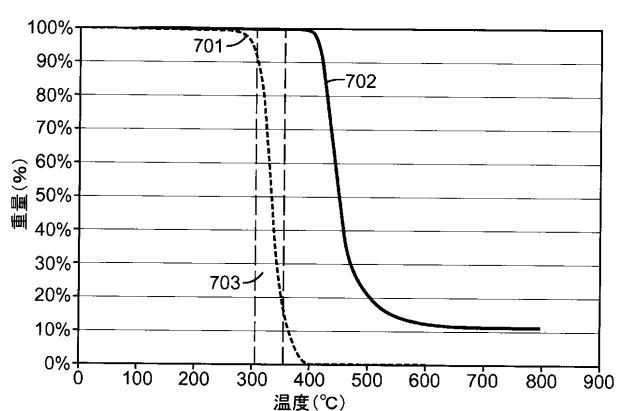


FIG. 7

【図8A】

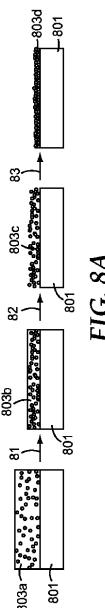


FIG. 8A

【 図 8 B 】



FIG. 8B

【図9】

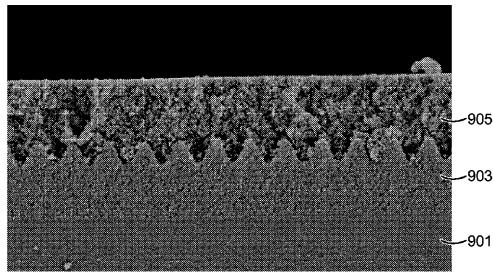


FIG. 9

2.00 μm

【 図 1 0 】

FIG. 10

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2014/016668
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>B32B 27/30(2006.01)i, B32B 27/18(2006.01)i, B32B 7/02(2006.01)i</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B 27/30; B32B 3/30; B41J 31/05; B41M 5/26; B05D 3/12; B32B 27/18; B32B 27/00; B41M 5/40; B44C 1/17; B32B 7/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: transfer, film, non-planar, layer, inorganic		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2010-0151207 A1 (HANSEN et al.) 17 June 2010 See abstract; claims 1, 2, 26; paragraphs [0061], [0096]; and figures 1, 2a-2b, 6.	1-28
A	JP 2011-068004 A1 (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 7 April 2011 See abstract; claim 1; and figure 1.	1-28
A	WO 2012-115132 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC. et al.) 30 August 2012 See abstract; claims 1, 6, 8; and figure 8.	1-28
A	JP 2008-137187 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) 19 June 2008 See abstract; claim 1; and figures 1, 3.	1-28
A	US 2010-0104807 A1 (CHIU et al.) 29 April 2010 See abstract; claim 1; and figures 5A-5C.	1-28
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 18 July 2014 (18.07.2014)	Date of mailing of the international search report <b>18 July 2014 (18.07.2014)</b>	
Name and mailing address of the ISA/KR International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140	Authorized officer CHANG, Bong Ho Telephone No. +82-42-481-3353	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No. <b>PCT/US2014/016668</b>	
---	--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010-0151207 A1	17/06/2010	AT 518666 T CN 101160219 A0 DE 102005017170 A1 DE 102005017170 B4 EP 1871620 A2 EP 1871620 B1 ES 2371056 T3 JP 05127698 B2 JP 2008-535702 A US 8241732 B2 WO 2006-108611 A2 WO 2006-108611 A3	15/08/2011 09/04/2008 26/10/2006 01/07/2010 02/01/2008 03/08/2011 27/12/2011 23/01/2013 04/09/2008 14/08/2012 19/10/2006 15/03/2007
JP 2011-068004 A	07/04/2011	None	
WO 2012-115132 A1	30/08/2012	CN 103370193 A EP 2679385 A1 KR 10-2014-0014157 A TW 201240813 A US 2013-0330518 A1	23/10/2013 01/01/2014 05/02/2014 16/10/2012 12/12/2013
JP 2008-137187 A	19/06/2008	None	
US 2010-0104807 A1	29/04/2010	TW 201016482 A US 8377540 B2	01/05/2010 19/02/2013

---

フロントページの続き

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

(74)代理人 100160543

弁理士 河野上 正晴

(72)発明者 マイケル ベントン フリー

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427,スリーエムセンター

(72)発明者 マーティン ビー・ウォルク

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427,スリーエムセンター

(72)発明者 マーガレット エム・ボーゲル・マーティン

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427,スリーエムセンター

(72)発明者 エバン エル・シュワルツ

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427,スリーエムセンター

(72)発明者 ミエチスワフ エイチ・マズルカ

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427,スリーエムセンター

(72)発明者 ロバート エフ・カムラス

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427,スリーエムセンター

(72)発明者 テリー オー・コーリー

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427,スリーエムセンター

(72)発明者 オレスター ベンソン,ジュニア

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427,スリーエムセンター

F ターム(参考) 4F100 AA00A AA20A AA27A AG00 AK01B AK21 AK25A AK42 AT00A AT00C

BA02 BA03 BA04 BA07 BA10B BA10C DD01A DD01B EC04 EH46

GB41 JL02