



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0162647
(43) 공개일자 2023년11월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 9/06 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01) C08F 222/10 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) C08K 9/04 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08K 9/06 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7036155
(22) 출원일자(국제) 2022년03월28일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년10월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US2022/022120
(87) 국제공개번호 WO 2022/204586
국제공개일자 2022년09월29일
- (30) 우선권주장
63/166,591 2021년03월26일 미국(US)
- (71) 출원인
피티 에스피이 서브코 엘엘씨
미합중국, 21224 메릴랜드, 볼티모어, 베클리스트리트 6411
- (72) 발명자
구술, 피터, 크리스토퍼
미국, 21009 메릴랜드, 아빙돈, 홀리 놀 시티. 3202
매클린톡, 그레이스, 이.엠.
미국, 21224 메릴랜드, 볼티모어, 베클리 스트리트 6411, 픽셀리전트 테크놀로지스 엘엘씨 내
아미르모시리, 모하마드레자
미국, 21202 메릴랜드, 볼티모어, 1712, 프레지던트 스트리트 아파트 707
- (74) 대리인
특허법인세신

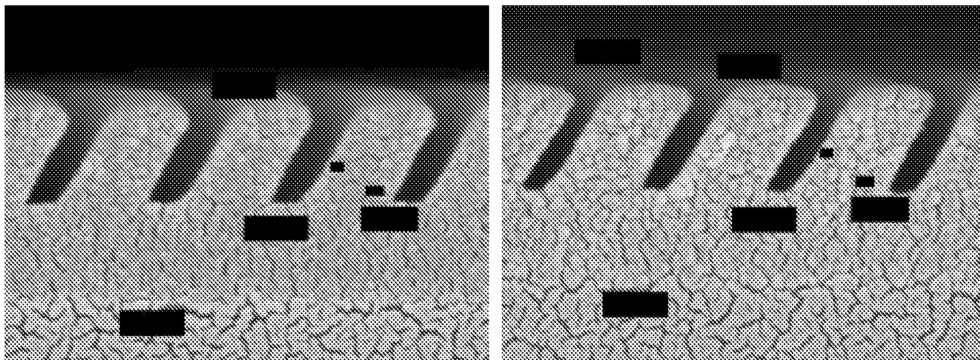
전체 청구항 수 : 총 47 항

(54) 발명의 명칭 나노 임프린트 리소그래피용 지르코니아 및 티타니아 제형 및 나노복합재

(57) 요약

본 발명은 30nm 미만의 지르코늄 및/또는 산화티타늄 나노결정으로 구성된 고굴절률 아크릴 제형을 제공한다. 상기 제형은 임프린트 가능 및/또는 잉크젯 인쇄 가능 점도를 갖는 용매 함유 또는 용매 미함유이며, 다양한 필름 증착 기술로 적용될 수 있고 AR/VR/MR 및 디스플레이 응용 분야를 포함한 다양한 광학 응용 분야를 위한 고굴절률, 고투명 나노복합재를 제조한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C08F 2/48 (2013.01)
C08F 222/1025 (2020.02)
C08K 3/22 (2013.01)
C08K 9/04 (2013.01)
G03F 7/0002 (2013.01)
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/0047 (2013.01)
G03F 7/0275 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 하나의 모노머, 올리고머 또는 폴리머를 포함하는 매트릭스 내에 적어도 부분적으로 캡핑된 금속 산화물 나노 결정을 포함하는 제형으로서, 바람직하게는, 상기 제형은 %T가 50% 초과이고 굴절률이 1.6 내지 2.1인 광학적으로 투명한 나노복합재의 제조에 적합하도록 제형화된 것인 제형.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 금속 산화물 나노 결정의 평균 입자 직경은 1 내지 100 nm 범위(예를 들어, 1 nm, 5 nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm, 30 nm, 또는 1 ~ 30 nm, 1 ~ 20 nm, 5 ~ 30 nm 또는 5 ~ 20 nm 등과 같이 열거된 값 사이의 임의의 범위 또는 값)인, 제형.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속 산화물은 산화 지르코늄, 산화 티타늄, 산화 하프늄, 산화 아연, 산화 탄탈륨, 산화 니오븀 및 이들의 조합 중에서 선택된 것이고, 바람직하게는 산화 지르코늄 또는 산화 티타늄인, 제형.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 나노 결정은 메틸트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-옥틸트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 도데실트리메톡시실란, m,p-에틸페네틸 트리메톡시실란, 2-[메톡시(폴리에틸렌옥시)프로필] 트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-이소시아나토프로필트리에톡시실란, 3-이소시아나토프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 1-헥세닐트리메톡시실란, 1-옥테닐트리메톡시실란, (페닐아미노메틸) 메틸디메톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, 3-(4-피리디에틸)티오프로필트리메톡시실란, N-(3-트리메톡시실릴프로필)피롤, 2-(3-트리메톡시실릴프로필티오) 티오펜, (3-트리메톡시실릴프로필)디에틸렌트리아민, 11-메르캅토운데실트리메톡시실란, (2-디페닐포스포노)에틸디메틸에톡시실란, 2-(디페닐포스포노)에틸트리에톡시실란, 3-(디페닐포스포노)프로필트리에톡시실란, 헵탄올, 헥산올, 옥탄올, 벤질 알코올, 페놀, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 올레일알코올, 도데실알코올, 옥타데칸올, 트리에틸렌글리콜 모노 메틸에테르, 옥탄산, 아세트산, 프로피온산, 2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시] 아세트산, 올레산, 벤조산, 스테아르산, 트리플루오로아세트산, 비페닐-4-카복실산, 2-(2-메톡시에톡시)아세트산, 메타크릴산, 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸숙시네이트, 2-메르캅토에탄올, 2-[2-(2-(2-메르캅토에톡시)에톡시)에톡시]에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄에티올, 1-옥테인티올, 소듐 2,3-디메르캅토프로판설포네이트 일수화물, 소듐도데실황산염, 도데실포스포산, 옥틸포스포산, (11-메르캅토운데실)포스포산, (11-(아크릴로일옥시)운데실)포스포산, 11-메타크릴로일옥시운데실포스포산, [2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]에틸]포스포산 에틸 에스테르, 및 이들의 조합에서 선택된 적어도 하나의 캡핑제로 캡핑된 것인, 제형.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 매트릭스는 (1) 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 모노머 - 모노-, 디-, 트리-, 테트라-, 및 기타 다관능성 반응성 화학기를 가짐 -, (2) 반응성 희석제(reactive diluent), 및 (3) 경화제 또는 중합성 개시제로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된 하나 이상의 작용제를 포함하고, 선택적으로 계면활성제 및/또는 습윤제를 포함하는, 제형.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 부분적으로 캡핑된 금속 산화물 나노 결정을 제형의 20 내지 80 중량%(예, 20%, 30%,

40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 또는 상기 값들의 임의의 범위 또는 값, 예컨대 20 ~ 60%, 30 ~ 70% 등) 범위의 양으로 포함하는, 제형.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 부분적으로 캡핑된 금속 산화물 나노 결정을 제형의 총 고형물의 20 내지 80 중량%(예, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 또는 상기 값들의 임의의 범위 또는 값, 예컨대 20 ~ 60%, 30 ~ 70% 등) 범위의 양으로 포함하는, 제형.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 매트릭스는 UV-경화 및/또는 열 경화가 가능한 것인, 제형.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 벤질아크릴레이트(BA), 벤질(메트)아크릴레이트(BMA), 에틸렌글리콜 페닐에테르아크릴레이트(PEA), 에틸렌글리콜페닐에테르메타아크릴레이트(PEMA), 2-하이드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트(HPPA), 2-하이드록시-3-페녹시프로필 메타아크릴레이트(HPPMA), 2-페녹시벤질아크릴레이트(PBA), 비페닐메타아크릴레이트(BPMA), 2-페닐페놀 메타아크릴레이트(PPMA), 이소부틸 아크릴레이트(IBA), 2-페닐에틸아크릴레이트(2-PEA), 2-(페닐티오)에틸 아크릴레이트(PTEA) 또는 이들의 조합과 같은, 고굴절률을 갖는 단관능성 아크릴레이트 및/또는 메타아크릴레이트 모노머를 포함하는, 제형.

청구항 10

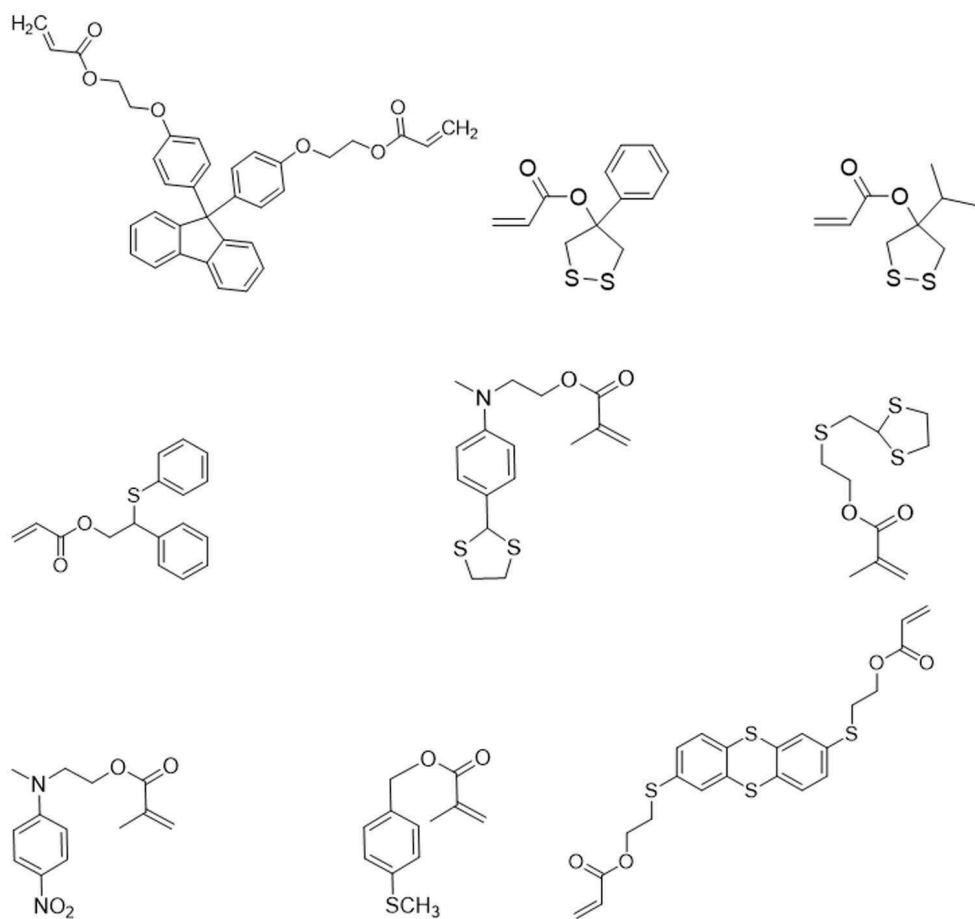
제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 디-, 트리-, 테트라- 및/또는 펜타-관능성 아크릴레이트 및/또는 메타아크릴레이트 모노머, 예를 들어, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(HDDA), 1,6-헥산디올 디메타아크릴레이트(HDDMA), 디(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트(DEGDA), 디(에틸렌글리콜) 디메타아크릴레이트(DEGDMA), 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 글리세롤 1,3-디글리세롤레이트 디아크릴레이트, 트리(프로필렌글리콜) 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 트리메틸올프로판 트리메타아크릴레이트(TMPTMA), 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트(EOTMPTA), 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리메타아크릴레이트(EOTMPTMA), 1,6-헥산디올 에톡실레이트 디아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트(PETA), 디펜타에리스리톨 펜타-/헥사-아크릴레이트(DPPA/DPHA) 또는 이들의 조합을 포함하는, 제형.

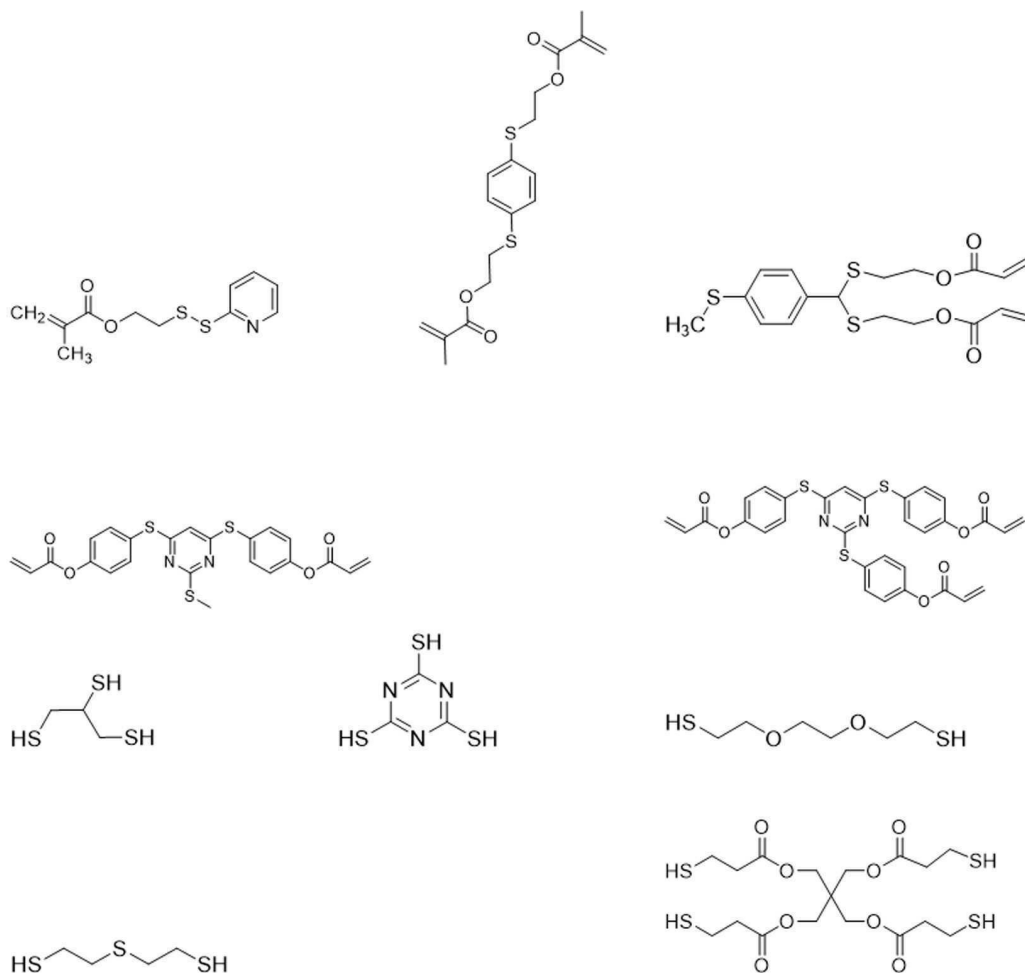
청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 가교제, 바람직하게는 이관능성, 삼관능성 및/또는 사관능성 티올 가교제, 예를 들어 트리메틸올프로판 트리스(3-메르캅토프로피오네이트)를 포함하는, 제형.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 고굴절률 및/또는 황 함유 모노머 및/또는 수지를 포함하며, 바람직하게는, 상기 모노머 및/또는 수지는 다음의 구조를 갖는 화합물 및 이의 유도체 중에서 선택된 것인, 제형:





청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 반응성 희석제, 예를 들어, 1-비닐-2-피롤리돈(NVP), N-비닐 카프로락탐, 아크릴레이트 모르폴린, 및 2-카르복시에틸 아크릴레이트(2-CEA)를 포함하고, 상기 반응성 희석제의 중량퍼센트는 제형 총 중량 대비 0.1 ~ 40 중량%, 바람직하게는 1 ~ 10 중량%인, 제형.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 선택적으로 경화제, 계면활성제, 습윤제, 산화방지제, 접착 촉진제, 레벨링제, 분산작용제, 가소제, 강화제(toughener), 증점제, 희석제, 분산제, 유연화제, 유기 도판트 및 기타 기능성 첨가제에서 독립적으로 선택된 하나 이상의 작용제를 추가로 포함하고, 상기 첨가제의 중량퍼센트는 제형 총 중량 대비 0.1 ~ 10 중량% 범위인, 제형.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, Esacure 1001M, Ebercryn P115 및 CN374와 같은 시너지제와 함께 또는 이것들 없이, 경화제 또는 광개시제, 예를 들어 Irgacure 184, Irgacure 819, ITX(2-이소프로필티옥산톤), Ebercryn P39를 포함하고, 전체 제형 내에서 상기 경화제, 광개시제 및/또는 시너지제의 농도는 모노머 함량에 대해 0.1 ~ 20 중량% 범위(예, 0.1 중량%, 1 중량%, 2 중량%, 3 중량%, 5 중량%, 10 중량%, 20 중량%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위 또는 값, 예컨대 0.1 ~ 5%, 1 ~ 10% 등), 또는 1.0 ~ 4.0 중량% 범위(예, 1 중량%, 2 중량%, 3 중량%, 4 중량%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위 또는 값, 예컨대 2 ~ 4% 등)인, 제형.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 아크릴레이트 모노머 시스템에서 비반응성이거나 반응성인, 계면활

성제 및/또는 습윤제, 또는 계면활성제 및/또는 습윤제의 조합, 예를 들어 폴리에테르-개질된 실록산, 플루오로-계면활성제 또는 이들의 조합을 포함하고, 여기서 전체 제형 내 상기 계면활성제 및/또는 습윤제의 농도는 0.1 ~ 2.0 중량% 범위 또는 0.5 ~ 1.0 중량% 범위인, 제형.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제형은 나노임프린트 구조물을 형성하기 위해 나노임프린트가 가능한 것인, 제형.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 제형은 이원형, 경사형, 블레이즈형 및 기타 기하학적 구조를 포함하는 나노임프린트 구조물을 생성하기 위해 나노임프린트가 가능한 것인, 제형.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, 상기 제형은 10 내지 1000 nm 치수의 나노임프린트 구조물(즉, 높이, 폭 및 피치)을 생성하기 위해 나노임프린트가 가능한 것인, 제형.

청구항 20

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제형은 0.5:1 내지 10:1의 중량비를 갖는 나노임프린트 구조물을 생성하기 위해 나노임프린트가 가능한 것인, 제형.

청구항 21

제17항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노임프린트가 가능한 제형은 알코올, 글리콜, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 에스테르, 케톤, 글리콜 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 부톡시 에탄올, 부톡시 프로판올, 에톡시 에틸 아세테이트, 부톡시 에틸 아세테이트, 2-(이소펜틸옥시)에탄올, 2-(헥실옥시)에탄올, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 트리에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 및 디프로필렌글리콜 모노에틸 에테르와 같은 글리콜 에스테르, 에틸 아세테이트, THF, 아세톤, 이들의 임의의 조합에서 선택된 용매를 포함하는, 제형.

청구항 22

제17항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 및/또는 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르(DPGME)의 용매를 포함하는, 제형.

청구항 23

제21항 또는 제22항에 있어서, 상기 용매 함량은 제형 중량 대비 5 내지 10 중량%인, 제형.

청구항 24

제21항 또는 제22항에 있어서, 상기 용매 함량은 제형 중량 대비 10 중량% 초과인, 제형.

청구항 25

제17항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 제형 중량 대비 35 ~ 40 중량%, 40 ~ 45 중량%, 45 ~ 50 중량%, 50 ~ 55 중량%, 55 ~ 60 중량%, 60 ~ 65 중량%, 65 ~ 70 중량%, 70 ~ 75 중량% 및 75 ~ 80 중량%에서 선택된 양으로 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 금속 산화물 나노 결정을 포함하는, 제형.

청구항 26

제17항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제형의 점도는 브룩필드(Brookfield) RVDV II+ cone 및 플레이트 점도계로 25℃에서 측정된 경우, 1 ~ 1,000 cP 범위 내이고, 나노임프링팅가능한 바람직한 점도는 5 ~ 100 cP(예, 5 cP, 10 cP, 20 cP, 50 cP, 100 cP, 또는 상기 언급된 값들 사이의 범위 또는 값, 예컨대 5 ~ 50 cP

또는 5 ~ 20 cP 등)이고, 이것들은 100 nm 내지 20 마이크론 범위의 두께는 갖는 필름을 증착하는데 적합한, 제형.

청구항 27

제21항 또는 제22항에 있어서, 상기 제형 중 용매 함량은 5 중량% 미만이거나, 제형은 용매가 없는, 제형.

청구항 28

제27항에 있어서, 제형 중량 대비 35 ~ 40 중량%, 40 ~ 45 중량%, 45 ~ 50 중량%, 50 ~ 55 중량%, 55 ~ 60 중량%, 60 ~ 65 중량%, 65 ~ 70 중량%, 70 ~ 75 중량% 및 75 ~ 80 중량%에서 선택된 양으로 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 금속 산화물 나노 결정을 포함하는, 제형.

청구항 29

제27항에 있어서, 상기 제형의 점도는 브룩필드(Brookfield) RVDV II+ cone 및 플레이트 점도계로 25℃에서 측정된 경우, 100 ~ 100,000 cP 범위 내이고, 나노임프링팅가능한 바람직한 점도는 300 ~ 10,000 cP(예, 300 cP, 1,000 cP, 2,000 cP, 5,000 cP, 10,000 cP. 또는 상기 언급된 값들 사이의 범위 또는 값, 예컨대 300 ~ 5,000 cP 또는 1,000 ~ 10,000 cP 등)이고, 이것들은 100 nm 내지 20 마이크론 범위의 두께는 갖는 필름을 증착하는데 적합한, 제형.

청구항 30

제23항 또는 제24항에 있어서, 상기 제형의 점도는 브룩필드(Brookfield) RVDV II+ cone 및 플레이트 점도계로 25℃에서 측정된 경우, 1 ~ 1,000 cP 범위 내이고, 최대 60℃의 온도로 프린트헤드를 가열하면서, 잉크젯 인쇄가 가능한 바람직한 점도는 5 ~ 40 cP(예, 5 cP, 10 cP, 20 cP, 30 cP, 40 cP, 또는 상기 언급된 값들 사이의 범위 또는 값, 예컨대 5 ~ 30 cP 또는 10 ~ 40 cP 등)인, 제형.

청구항 31

제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제형은 잉크젯 인쇄가 가능하고, 즉, 제형의 액적은 Dimatix DMC, Fujifilm SG1024/MA, Konica Minolta KM1024i와 같은 프린트헤드 유형에서 분출될 수 있으며, 액적 용량은 3 ~ 9 m/s의 낙하 속도에서 6 ~ 40 pL인, 제형.

청구항 32

제31항에 있어서, 잉크젯 프린트헤드 노즐 플레이트에서 또는 그의 근처에서의 건조 저항성은 30 ~ 60℃ 범위의 인쇄 온도에서 0.1분 ~ 24시간 범위에서 적절한, 제형.

청구항 33

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항의 제형으로부터 제조된 나노복합재.

청구항 34

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항의 제형을 스핀 코팅, 슬롯 다이 코팅, 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄, 나노임프링팅, 포토패터닝, 3D 프린팅, 딥 코팅, 드로우바 코팅, 볼투볼 프린팅, 스프레이 코팅, 디스펜싱, 볼륨 캐스팅, 또는 이들의 조합을 이용하여 표면 또는 기재에 도포하는 단계, 및 선택적으로 도포된 제형을 경화시키는 단계를 포함하는 방법으로 제조된 나노복합재 필름.

청구항 35

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항의 나노복합재로부터 생산된 나노임프링팅 나노복합재.

청구항 36

제33항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 바이너리형, 경사형, 블레이즈형 및/또는 기타 기하학적 구조를 갖는 나노임프린트 구조물을 포함하는, 나노복합재.

청구항 37

제33항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 10 내지 1000 nm 범위(예, 10 내지 200 nm, 50 내지 500 nm 등)의 높이, 폭 및/또는 피치(pitch)를 갖는 나노임프린팅 구조물을 포함하는, 나노복합재.

청구항 38

제33항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서, 0.5:1 내지 10:1(예: 2:1, 5:1, 8:1 등)의 종횡비를 갖는 나노임프린트 구조물을 포함하는, 나노복합재.

청구항 39

제33항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노복합재는 10 나노미터 내지 100 마이크로미터 범위(예: 10 nm, 100 nm, 500 nm, 1 마이크로미터, 10 마이크로미터, 20 마이크로미터, 50 마이크로미터, 100 마이크로미터, 또는 언급된 값들 사이의 임의의 범위 또는 값, 예: 100 nm 내지 10 마이크로미터, 500 nm 내지 10 마이크로미터 등), 또는 0.5 ~ 20 마이크로미터 범위의 두께를 갖는 필름인, 나노복합재.

청구항 40

제33항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제형은 365nm, 385nm, 395nm 및/또는 405nm의 파장을 가진 UV LED 광원 또는 수는 "D", "H" 및/또는 "V" 램프(들)로 UV 조사를 통해 공기 또는 불활성 조건에서, 예를 들어 질소, 및/또는 나노임프린팅 스탬프의 커버 하에서, $0.1 \sim 10 \text{ J/cm}^2$, 또는 $0.5 \sim 2 \text{ J/cm}^2$ 의 UV 선량 범위에서 경화 또는 부분적으로 경화되는, 나노복합재.

청구항 41

제33항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제형은 UV 조사 전과 후에 0.01 ~ 3시간 범위의 열 노출을 위해 25 ~ 200°C 범위의 온도에서 핫플레이트 또는 대류 오븐을 사용하여 사전 베이킹 및/또는 사후 베이킹 조건이 적용되는, 나노복합재.

청구항 42

제33항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 나노복합재 중량 대비 35 ~ 40 중량%, 40 ~ 45 중량%, 45 ~ 50 중량%, 50 ~ 55 중량%, 55 ~ 60 중량%, 60 ~ 65 중량%, 65 ~ 70 중량%, 70 ~ 75 중량% 및 75 ~ 80 중량%에서 선택된 양으로 상기 부분적으로 캡핑된 금속 산화물 나노 결정을 포함하는, 나노복합재.

청구항 43

제33항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서, 589 nm에서, 1.54 ~ 1.56, 1.56 ~ 1.58, 1.58 ~ 1.60, 1.60 ~ 1.62, 1.62 ~ 1.64, 1.64 ~ 1.66, 1.66 ~ 1.68, 1.68 ~ 1.70, 1.70 ~ 1.72, 1.72 ~ 1.74, 1.74 ~ 1.76, 1.76 ~ 1.78, 1.78 ~ 1.80, 1.80 ~ 1.82, 1.82 ~ 1.84, 1.84 ~ 1.86, 1.86 ~ 1.88, 1.88 ~ 1.90, 1.90 ~ 1.92, 1.92 ~ 1.94, 1.94 ~ 1.96, 1.96 ~ 1.98, 1.98 ~ 2.00, 2.00 ~ 2.02, 2.02 ~ 2.04, 2.04 ~ 2.06, 2.06 ~ 2.08, 또는 2.08 ~ 2.10, 또는 2.10 초과인 굴절률을 갖는, 나노복합재.

청구항 44

제33항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서, 10 마이크로미터 미만의 두께의 경화된 또는 부분적으로 경화된 나노복합재의 %T는 300 ~ 400 nm의 UVA 및 근자외선, 400 ~ 700 nm의 가시광선, 및/또는 700 ~ 1600 nm의 근적외선 및 적외선 파장에서 99% ~ 95%, 또는 95% ~ 90%, 또는 90% ~ 85%, 또는 85% ~ 80%, 또는 80% ~ 75%, 또는 75% ~ 70%, 또는 70% ~ 65%, 또는 65% ~ 60%, 또는 60% ~ 55%, 또는 55% ~ 50%, 또는 50% ~ 45%, 또는 45% ~ 40%, 또는 40% ~ 35%, 또는 35% ~ 30%, 또는 30% ~ 25%, 또는 25% ~ 20%, 또는 20% ~ 15%, 또는 15% ~ 10%인, 나노복합재.

청구항 45

제33항 내지 제44항 중 어느 한 항에 있어서, 나노 압입(nanoindentation)으로 측정된 경우, 1 ~ 400 MPa(예, 1 MPa, 10 MPa, 50 MPa, 100 MPa, 200 MPa, 300 MPa, 400 MPa, 또는 10 ~ 300 MPa, 50 ~ 200 MPa 등의 상기 언급된 값들 사이의 범위 또는 값)의 경도를 갖는, 나노복합재.

청구항 46

제33항 내지 제45항 중 어느 한 항에 있어서, 나노 압입으로 측정된 경우, 0.1 내지 10 GPa(예, 0.1 to 10 GPa 또는 0.5 ~ 5 GPa, 1 ~ 10 GPa 등의 상기 언급된 값들 사이의 범위 또는 값)의 영률(Young's modulus)을 갖는, 나노복합재

청구항 47

제33항 내지 제46항 중 어느 한 항의 나노복합재를 포함하는 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조: 본 출원은 2021년 3월 26일에 출원된 미국 가출원 제63/166,591호의 우선권을 주장하며, 그 내용은 본 출원서에 전체 참조로 통합되어 있다.

[0002] 본 명세서에 설명된 고분자 나노복합재 제형은 가시 스펙트럼에서 높은 굴절률 및 높은 광학 투과율에 더하여 다양한 구조 형상 및 종횡비의 나노 임프린팅 능력을 나타낸다. 본 발명의 재료는 많은 전자 애플리케이션에 대해 잉크젯 인쇄, 스핀 코팅, 스크린 인쇄, 딥, 디스펜스, 롤-투-롤, 슬롯 다이 또는 드로바 코팅과 같은 일반적인 용액 코팅 공정을 통해 원하는 기판의 표면에 쉽게 코팅할 수 있다. 본 발명의 나노복합재는 티타니아 및/또는 지르코니아 나노 결정 및 모노머 또는 올리고머, 개시제 및 기타 첨가제를 포함하는 제형으로부터 제조된다. 본 발명의 나노복합재는 이러한 특성이 성능에 중요한 증강 현실, 혼합 현실 및/또는 가상 현실 애플리케이션 등의 전자 애플리케이션에서 바람직한 고굴절률 및 고투명성 필름 또는 코팅 또는 층을 제공하는 데 있어 독특하다. 본 명세서에서 설명된 코팅의 두께는 특정 용도에 따라 수십 나노미터에서 마이크로미터까지 다양하다.

배경 기술

[0003] TiO_2 및 ZrO_2 나노복합재의 주요 응용 분야 중 하나는 회절 광학 소자(DOE)에 사용하는 것이다. DOE는 광학 장치에서 광학 구조를 통해 전파되는 빛의 위상을 변경시키기 위해 사용되는 매우 작은 구조 패턴이다. DOE가 사용되는 응용 범위와 시장은 매우 광범위하다. DOE의 예로는 회절 광 도파관, 광 센서용 빔 스플리터 및 회절 확산기, 의료용 레이저 치료 및 진단 장비, 광학 거리 및 속도 측정 시스템, 섬유 커플링, 레이저 디스플레이 및 조명 시스템을 포함한다. 이러한 소재는 DOE 애플리케이션의 업계 요구 사항을 충족시키기 위해, 광학적으로 투명하고 나노 임프린팅이 가능해야 하며 이러한 광학 특성과 기계적 특성의 균형을 맞추는 것은 높은 RI DOE의 증가하는 수요를 충족하는 데 필수적이다.

[0004] DOE가 영향을 미치고 있는 주요 시장 중 하나는 증강 현실(AR), 혼합 현실(MR), 가상 현실(VR)을 포괄하는 확장 현실(XR)이다. 이 산업에서 요구하는 광학적으로 투명하고 나노 임프린팅이 가능한 소재를 구현하려면 광학 특성과 기계적 특성의 균형을 맞추는 것이 중요하다. 광학적 투명도와 나노 임프린팅에 필요한 기계적 특성을 유지하는, AR/VR과 같은 고RI 응용 분야에서의 TiO_2 및 ZrO_2 나노복합재는 고-RI 값 자체만큼이나 중요하다.

[0005] 나노 임프린팅(Nanoimprinting, NI) 애플리케이션은 원하는 애플리케이션에 고유한 나노 크기 구조물을 균일하게 분포시키기 위한 기반으로 통상 스핀 코팅 및 잉크젯 인쇄와 같은 필름 증착 방법을 사용한다. NI 구조물은 특정 높이/너비(예: 종횡비) 및 피치(pitches)를 가진 수직 또는 경사, 직사각형, 원통형 또는 삼각형 격자가 될 수 있다. 그 외에 더 복잡한 구조가 나노 임프린팅에서는 일반적이며 다양한 높이와 기타 치수의 구조물의 특정 3차원 배열을 포함하는, 회절 광학 요소로 알려져 있다.

[0006] 일반적으로 나노 임프린팅에는 스탬프와 위에 미리 경화된 필름이 증착된 기판이 포함된다. 스탬프는 하드거나 소프트할 수 있지만, 특히 제형의 광개시제 흡수에 고유한 자외선 파장 영역에서 투명해야 한다. 하드 스탬프는 전통적으로 유리로 만들어지며, 소프트 스탬프는 폴리디메틸실록산(PDMS)과 같은 투명하고 유연한 재료로 만들어지는 경우가 많다. 반대로 필름의 기판이 방금 설명한 방식으로 투명할 경우 스탬프는 불투명하거나 반투명할 수 있다. 공정은 미리 경화된 필름 위에 스탬프를 놓고 일정 시간 동안 압력을 가하여 필름이 스탬프 안으로 흘러 들어가도록 한 다음, 자외선이 투명한 스탬프 또는 기판을 투과하고 스탬프가 경화된 필름에서 분리되도록 하는 방식으로 진행된다. 다른 방법에는 열 경화가 포함될 수 있으며 투명 스탬프가 필요하지 않다. 필름/기판

에서 스탬프의 분리를 용이하게 하기 위해 이형제를 스탬프에 도포하여 필름/구조물의 응집력 및/또는 접착의 불량을 방지하는 경우가 많다.

- [0007] 제형이 나노 임프린팅이 가능한지 여부를 결정하는 중요한 요소 - 경화 전 필름 점도(용매가 거의 또는 전혀 없음), 경화된 구조물의 경도, 영률(Young's modulus) 및 수축 - 가 많이 있다. 사전 경화된(pre-cured) 필름 점도는 재료가 작업 스탬프의 의도된 영역 전체에 균일하게 통합되어 최종 구조물을 제공할 수 있는 수준의 유동성을 필요로 한다. 스탬프의 크기(dimensions)와 가해지는 압력의 처리 시간에 따라 점도의 한계가 결정된다.
- [0008] 경화 구조물의 경도 및 영률과 같은 기계적 특성은 임프린팅 공정이 완료된 후에도 구조가 손상되지 않도록 하는 데 중요하다. 일반적인 임프링팅(imprinting) 방법은 경화된 필름으로부터 벗겨지는 연질 스탬프를 사용하는 것이다. 극복해야 할 나노 크기의 구조물에 가해지는 전단력과 변형이 있다. 영률은 주어진 응력 하에서 변형에 대한 강성 또는 저항을 직접적으로 측정할 수 있다. 변형에 대한 저항력인 구조물의 경도는 의도한 형상과 배열이 변위(displace)되거나 정렬이 어긋나지 않도록 충분히 높아야 한다.
- [0009] 수축은 구조물 치수를 원하는 수준으로 유지하기 위해 최소화해야 하는 중요한 나노 임프린트 특성이다. 수축은 UV 경화 필름이 사전 경화 상태에서 최종 경화 상태로 전환될 때 이중 결합이 전환되고 가교가 형성되면서 발생하는 것으로 알려져 있다. 궁극적으로, 모노머 밀도와 폴리머 밀도 사이의 변화로 인해 수축이 발생한다. 전통적으로 기능성이 낮은 모노머(예: 1개 또는 2개의 아크릴레이트)는 수축률이 낮은 경향이 있으며(예: 5% 미만), 반대로 기능성이 높은 모노머(예: 3개 이상의 아크릴레이트가 포함된 가교제)는 10% 이상의 높은 수축률을 보인 다.
- [0010] NI 제형은 용매를 함유하거나 무용매일 수 있다. 어떤 제형을 사용할지 결정하는 주요 요인은 원하는 필름 두께와 처리 단계이다. 용매 함유 제형은 전형적으로 점도가 낮고(5cP 이하) 박막(5미크론 이하) 제작을 위해 고형물 함량이 낮을 수 있다(30wt% 이하). 용매를 제거하기 위해 UV 경화 전과, 때때로 후에 베이킹 단계가 필요한 경우도 있다. 이 단계는 전체 공정에 더 많은 시간을 추가하며 종종 몇 분으로 최소화된다. 환경상의 이유로 용매 사용과 베이킹 단계가 바람직하지 않은 경우, 무용매 제형이 가장 일반적이다. 필름 증착에는 일반적으로 드로바 코팅(draw bar coating)과 같이 원하는 필름 두께를 제공할 수 있는 스핀-코팅 이외의 공정이 필요하다.
- [0011] 임프린트된 제형의 굴절률은 기판의 굴절률과 일치하거나 거의 일치하도록 설계된다. 나노복합재 층의 굴절률 값은 가시 파장에서 고굴절률 유리 및 기타 특수 금속 산화물 표면의 굴절률과 일치하도록 1.60 - 2.10 이상이 바람직하다. 지르코니아 나노결정은 400 - 700nm에서 2.1 - 2.2의 고유한 벌크 지르코니아 굴절률로 인해 이 지정된 범위에서 최대 1.8까지만 값을 얻을 수 있다. 아나타제(anatase) 티타니아 나노 결정을 포함하는 제형은 벌크 아나타제 TiO_2 의 굴절률 범위가 2.49 - 2.56이기 때문에 최대 2.1 이상의 굴절률 값에 도달할 수 있다. 루틸 티타니아 나노 결정을 포함하는 제형은 벌크 루틸 TiO_2 의 굴절률 범위가 2.6 - 2.9이기 때문에 최대 2.2 이상의 굴절률 값에 도달할 수 있다. 1 - 100nm, 바람직하게는 4 - 30nm의 입자 크기 내에서 분산성을 위해 적절한 캡핑제로 합성되고 캡핑되면 캡핑된 지르코니아 및 티타니아는 400 - 700nm에서 1.8 - 2.3의 굴절률 값을 가질 수 있다. 적절한 모노머, 올리고머 및 폴리머에 적절히 분산되면, 가시광선 스펙트럼 내에서 1.6 - 2.1 또는 그 이상의 굴절률 값을 갖는 필름을 만들 수 있는, 35 - 90%의 중량 부하에서 캡핑된 나노 결정은 안정적인 분산액을 생성할 수 있다. 이산화규소 및 산화 게르마늄과 같이 굴절률이 낮은 무기 산화물을 포함하는 순수 유기 폴리머 및 나노복합체는, 원하는 범위의 값을 달성하지 못하거나, 흡수를 일으킬 수 있는 원자 성분으로 구성될 수 있고, 또는 최종적으로 원하는 고굴절률 값에 도달하기 위해 매우 높은 중량 로딩(weight loadings) 필요할 수 있다. 나노 입자의 높은 중량 로딩은 전형적으로 점도를 매우 높게 하여 앞서 언급한 대로 재료가 스탬프로 흘러들어가지 못하기 때문에 NI 애플리케이션의 특정 제형의 사용을 배제시킨다.
- [0012] 디스플레이(OLED, LCD, 반사형 및 기타), AR/VR 장치 및 렌즈와 같은 장치에서 다른 층과의 굴절률 매칭(index matching)을 위한 나노복합재 제형은 산란 층이 바람직한 경우를 제외하고는 투명해야 한다. 제형 및 필름 투명도는 나노 입자 크기 및 분포와 밀접한 관련이 있다. 입자 크기를 30nm 이하로 합성하고 유지함으로써 제형과 필름은 가시광선 스펙트럼 전체에서 높은 광 투과율($T > 95\%$)을 가능하게 한다. 40nm보다 큰 입자는 광을 불리하게 산란시키는 경향이 있어 재료를 통과하는 투과율을 전반적으로 저하시키는 경향이 있다. 응집된 입자도 시간이 지남에 따라 분산이 안정적이지 않으면 이러한 산란 문제를 발생시킬 수 있다. 불안정한 분산은 의도된 유기 매트릭스에 충분하거나 적절한 캡핑제로 적절하게 캡핑되지 않은 입자를 가질 가능성이 높다. 또한, 작은 입자 크기, 좁은 크기 분포를 갖고 제형에 응집체가 없으면 점도를 상당히 높이지 않고 높은 나노 결정의 로딩이 가능하므로 높은 굴절률, 높은 투명도 및 저점도 제형을 만들 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 나노 임프린팅이 가능하고 및/또는 잉크젯 인쇄가 가능하고, 작업 가능한 점도 값을 갖는 용매 함유 또는 무용매이며, 높은 굴절률, UV-경화성을 가지며, 경화제를 갖는 유기 매트릭스에 캡핑된 산화 지르코늄 및/또는 이산화 티타늄 나노 결정을 포함하는 제형을 제공한다. 상기 제형은 습윤제, 산화 방지제, 접착 촉진제, 레벨링제, 분산작용제(dispersing agent), 가소제, 강화제(toughener), 증점제, 희석제, 분산제(dispersant) 또는 유연제(flexibilizer), 유기 도펀트 또는 기타 기능성 첨가제 중 임의의 성분을 선택적으로 추가적으로 포함한다. 이들 제형을 통해 고굴절, 고투명 나노복합체가 만들어진다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명은 개시된 기술의 추가 실시예로서 다음의 비제한적인 번호가 매겨진 실시형태를 제공한다:
- [0015] 1. 적어도 부분적으로 캡핑된 나노 결정의 분산액; 및 용매, 모노머, 올리고머, 폴리머 또는 가교제 중 적어도 하나를 포함하는 매트릭스를 포함하는 제형으로서, 선택적으로 경화제, 계면활성제, 습윤제, 산화방지제, 접착 촉진제, 레벨링제, 분산작용제, 가소제, 강화제, 증점제, 희석제(thinner), 분산제 또는 유연제, 유기 도펀트 또는 기타 기능성 첨가제를 더 포함할 수 있는 제형이다. 상기 나노 결정은 일반적으로 산화 지르코늄, 산화 티타늄, 산화 하프늄, 산화 아연, 산화 탄탈륨, 산화 니오븀 및 이들의 조합 중에서 선택된 금속 산화물로 구성된다.
- [0016] 2. 실시형태 1의 제형으로서, 상기 매트릭스는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 모노머, 반응성 희석제(reactive diluent), 경화제 및 선택적으로 적어도 하나의 계면활성제 또는 습윤제 중 하나 이상을 포함한다.
- [0017] 3. 실시형태 1 및 2 중 어느 하나의 제형으로서, 적어도 부분적으로 캡핑된 나노 결정의 평균 입자 직경이 1 내지 30 나노미터 범위(예를 들어, 5 나노미터, 10 나노미터, 15 나노미터, 20 나노미터, 30 나노미터, 또는 5 내지 30 나노미터 또는 5 내지 20 나노미터 등과 같이 열거된 값 사이의 임의의 범위 또는 값)에 있다.
- [0018] 4. 실시형태 1 내지 3 중 어느 하나의 제형으로서, 상기 나노결정은 메틸트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-옥틸트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 도데실트리메톡시실란, m,p-에틸페네틸 트리메톡시실란, 2-[메톡시(폴리에틸렌옥시)프로필] 트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-이소시아나토프로필트리에톡시실란, 3-이소시아나토프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 1-헥세닐트리메톡시실란, 1-옥테닐트리메톡시실란, (페닐아미노메틸) 메틸디메톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, 3-(4-피리딜에틸)티오프로필트리메톡시실란, N-(3-트리메톡시실릴프로필)피롤, 2-(3-트리메톡시실릴프로필티오) 티오펜, (3-트리메톡시실릴프로필)디에틸렌트리아민, 11-메르캅타운드데실트리메톡시실란, (2-디페닐포스포노)에틸디메틸에톡시실란, 2-(디페닐포스포노)에틸트리에톡시실란, 3-(디페닐포스포노)프로필트리에톡시실란, 헵타올, 헥사올, 옥타올, 벤질 알코올, 페놀, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 올레일알코올, 도데실알코올, 옥타데칸올, 트리에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 옥탄산, 아세트산, 프로피온산, 2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시] 아세트산, 올레산, 벤조산, 스테아르산, 트리플루오로아세트산, 비페닐-4-카복실산, 2-(2-메톡시에톡시)아세트산, 메타크릴산, 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸숙시네이트, 2-메르캅토에탄올, 2-{2-[2-(2-메르캅토에톡시)에톡시]에톡시}에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄에티올, 1-옥테인티올, 소듐 2,3-디메르캅토프로판설포네이트 일수화물, 소듐도데실황산염, 도데실포스폰산, 옥틸포스폰산, (11-메르캅타운데실)포스폰산, (11-(아크릴로일옥시)운데실)포스폰산, 11-메타크릴로일옥시운데실포스폰산, [2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]에틸]포스폰산 에틸 에스테르, 및 이들의 조합에서 선택된 적어도 하나의 캡핑제로 적어도 부분적으로 캡핑된다.
- [0019] 5. 실시형태 1 내지 4 중 어느 하나의 제형은 산화 지르코늄 및/또는 이산화 티타늄 나노 결정의 중량 하중이 제형의 5 내지 95 중량% 범위인 것을 포함한다.
- [0020] 6. 실시형태 1 내지 5 중 어느 하나의 제형으로서, 상기 산화 지르코늄 및/또는 이산화 티타늄 나노 결정은 적어도 부분적으로 캡핑되고, 상기 제형은 높은 굴절률, 바람직하게는 589 nm에서 > 1.50 RI를 갖는 단관능성 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 모노머를 추가로 포함한다. 예를 들면 벤질(메트)아크릴레이트(BA 및 BMA),

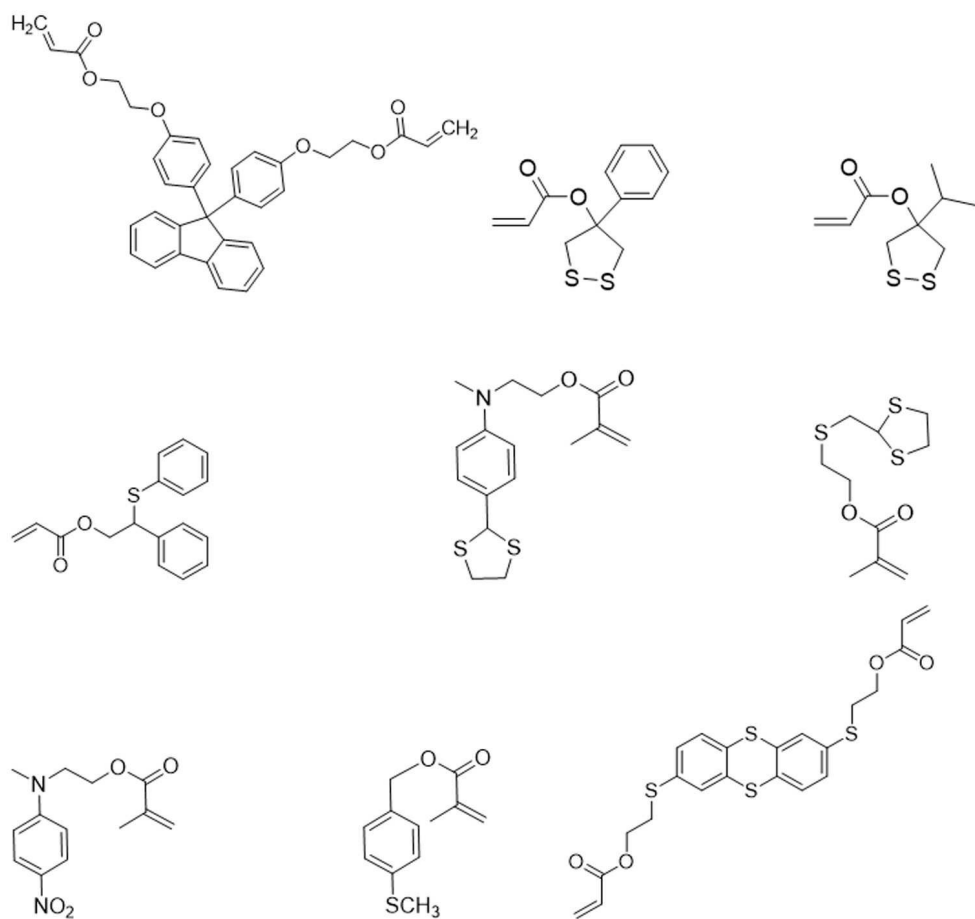
에틸렌글리콜페닐에테르(메트)아크릴레이트(PEA 및 PEMA), 2-페녹시벤질아크릴레이트(PBA), 비페닐메타크릴레이트(BPMA), 2-페닐페놀 메타크릴레이트(PPMA), 2-페닐에틸아크릴레이트(2-PEA), 2-(페닐티오)에틸 아크릴레이트(PTEA) 또는 이들의 조합이 포함될 수 있다.

[0021] 7. 실시형태 1 내지 6 중 어느 하나의 제형으로서, 산화 지르코늄 및/또는 이산화 티타늄 나노 결정은 적어도 부분적으로 캡핑되고, 상기 제형은 디, 트리, 테트라 및 펜타-관능성 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 모노머, 예를 들어, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트(HDDA 및 HDDMA), 디(에틸렌글리콜) 디(메트)아크릴레이트(DEGDA 및 DEGDMA), 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 글리세롤 1,3-디글리세롤레이트 디아크릴레이트, 트리(프로필렌글리콜) 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트(TMPTA 및 TMPTMA), 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리(메트)아크릴레이트(EOTMPTA 및 EOTMPTMA), 1,6-헥산디올 에톡실레이트 디아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트(PETA), 비스(메타크릴로일티오페닐)설파이드(BMTSP), 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트(THEICTA) 및 디펜타에리스리톨 펜타-/헥사-아크릴레이트(DPHA)를 추가로 포함한다.

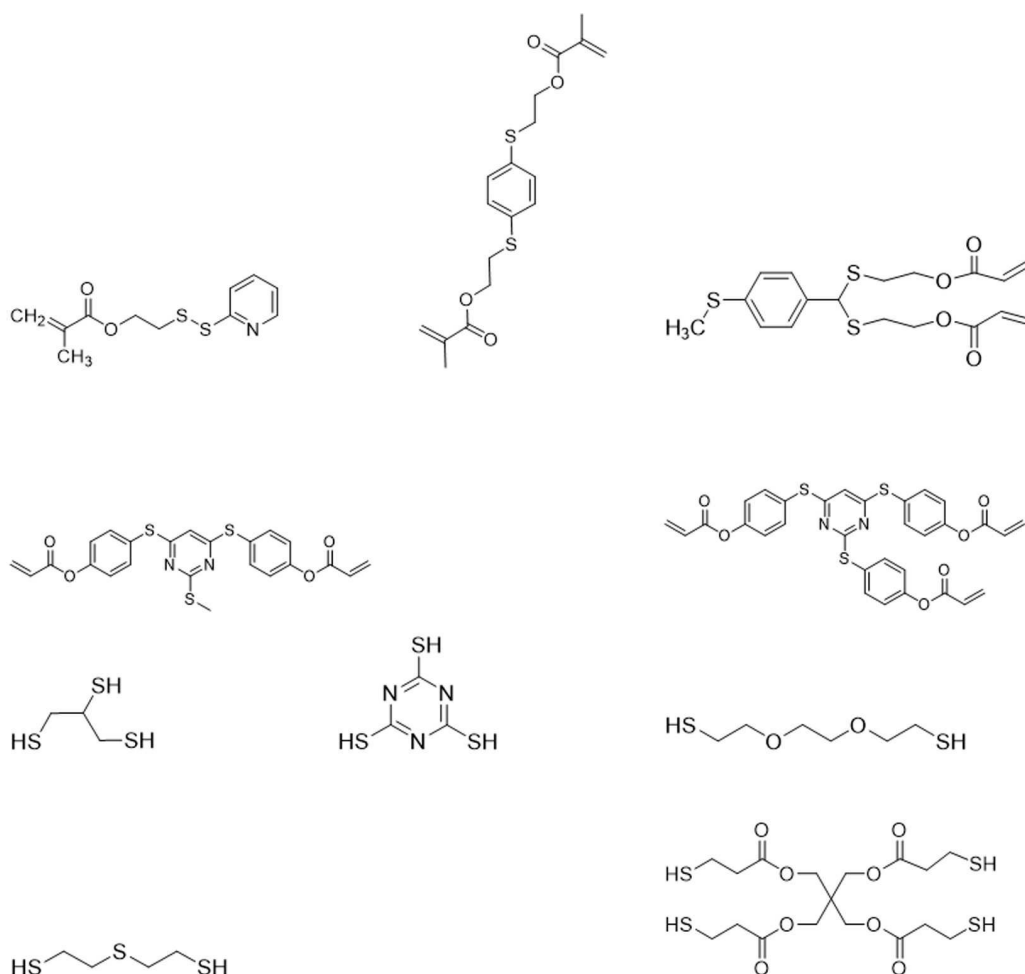
[0022] 8. 실시형태 1 내지 7 중 어느 하나의 제형으로서, 산화 지르코늄 및/또는 이산화 티타늄 나노 결정은 적어도 부분적으로 캡핑되고, 상기 제형은 반응성 희석제, 예를 들어, 1-비닐-2-피롤리돈(NVP), N-비닐 카프로락탐, 2-(2-비닐옥시에톡시) 에틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 스티렌(STY), 4-메틸스티렌(4MS), 4-비닐아니솔(4VA) 및 디비닐벤젠(DVB)을 추가로 포함한다. 예를 들어, 1-비닐-2-피롤리돈은 표면 경화 또는 점착력을 개선하기 위해 실시형태 1 내지 8 중 임의의 제형에 첨가된다. 반응성 희석제의 중량 백분율은 총 모노머 함량 대비 10 - 80 중량%이다. 반응성 희석제의 바람직한 중량 백분율은 총 모노머 함량 대비 25 - 70 중량%이다.

[0023] 9. 실시형태 1 내지 8 중 어느 하나의 제형으로서, 산화 지르코늄 및/또는 이산화 티타늄 나노 결정은 적어도 부분적으로 캡핑되고, 상기 제형은 디, 트리, 테트라-관능성 티올 가교제, 예를 들어 트리메틸올프로판 트리스(3-메르캅토프로피오네이트)를 추가로 포함한다. 가교제의 중량 백분율은 총 모노머 함량 대비 1 ~ 80 중량%이다. 가교제의 바람직한 중량 백분율은 총 모노머 함량 대비 1 ~ 50 중량%이다.

[0024] 10. 실시형태 9의 제형은 하나 이상의 고굴절률 및/또는 황 함유 모노머 및/또는 수지를 포함하며, 바람직하게는, 상기 모노머 및/또는 수지는 다음의 구조를 갖는 화합물 및 이의 유도체 중에서 선택된다:



[0025]



[0026]

[0027]

11. 실시형태 1 내지 10 중 어느 하나의 제형으로서, 산화 지르코늄 및/또는 이산화 티타늄 나노 결정은 적어도 부분적으로 캡핑되고, 상기 제형은 페난트렌(PhA) 또는 9-비닐카바졸(NVCb)과 같은 반응성 유기 도판트를 추가로 포함한다. 유기 도판트의 농도는 1 ~ 50 중량% 범위이다.

[0028]

12. 실시형태 1 내지 11 중 어느 하나의 제형으로서, 산화 지르코늄 및/또는 이산화 티타늄 나노 결정은 적어도 부분적으로 캡핑되고, 상기 제형은 계면활성제 또는 계면활성제 조합, 예를 들어 폴리에테르 변성 실록산, 불소 계면활성제-아크릴레이트 모노머 시스템에서 비반응성이거나 반응성이 있음-을 추가로 포함한다. 전체 제형 내에서 상기 계면활성제의 농도는 0.1 ~ 2.0 중량% 범위이다. 상기 계면활성제의 바람직한 농도는 0.5 ~ 1.0 중량% 범위이다.

[0029]

13. 실시형태 1 내지 12 중 어느 하나의 제형으로서, 산화 지르코늄 및/또는 이산화 티타늄 나노 결정은 적어도 부분적으로 캡핑되고, 상기 제형은 이산화 티타늄, 산화 알루미늄, 이산화 규소, 저-지수(low-index) 및/또는 고-지수(high-index) 폴리머 입자와 같은 산란 입자를 선택적으로 더 포함한다. 산란 입자 크기는 100 ~ 400 nm 범위일 수 있다. 전체 제형 내에서 상기 산란제의 농도는 0.1 ~ 30.0 중량% 범위일 수 있다. 상기 산란제의 바람직한 농도는 0.5 ~ 17.0 중량% 범위일 수 있다.

[0030]

14. 실시형태 1 내지 13 중 어느 하나의 제형으로서, 경화제 또는 광개시제, 예를 들어 Irgacure 184, Irgacure 819, ITX, TPO, Ebercyl P39, Esacure 1001M를 추가로 포함하고, Ebercyl P115 및 CN374와 같은 시너지제 또는 HALS 유형 개시제를 포함한다. 전체 제형 내에서 상기 광개시제의 농도는 모노머 함량에 대해 0.1 ~ 20 중량% 범위이다. 상기 광개시제의 바람직한 농도는 모노머 함량에 대해 1.0 ~ 4.0 중량% 범위이다.

[0031]

15. 실시형태 1 내지 14 중 어느 하나의 제형으로서, 상기 제형은 무용매, 즉, 잔존 용매가 5 중량% 이하이다.

[0032]

16. 실시형태 1 내지 15 중 어느 하나의 제형으로서, 상기 제형은 제형 총 중량 대비 10 중량% 이상의 용매를 함유한다.

[0033]

17. 실시형태 15 및 16 및 실시형태 34 내지 51 중 어느 하나의 무용매 및/또는 용매 함유 제형으로서, 상기 제

형의 점도는 브룩필드(Brookfield) RVDV II+ cone 및 플레이트 점도계로 25℃에서 측정한 경우, 3 ~ 50,000 cP 범위 내이다. 25℃에서 잉크젯 인쇄에 바람직한 점도는 5 ~ 20cP이다. 카트리지가 가열을 적용하는 경우, 카트리지 온도가 35 ~ 100℃인 경우 25℃에서 점도는 15 ~ 100cP가 될 수 있다. 또는, 제형의 점도는 25℃에서 측정했을 때 5cP ~ 10cP, 또는 10cP ~ 15cP, 15cP ~ 20cP, 20cP ~ 30cP, 30cP ~ 50cP 또는 50cP ~ 100cP이다. 잉크젯 프린팅 이외의 증착 방법의 경우, 점도는 100cP ~ 1,000cP, 1,000cP ~ 5,000cP, 5,000cP ~ 10,000cP 또는 10,000 ~ 50,000cP 범위일 수 있다.

- [0034] 18. 실시형태 15 내지 17 중 어느 하나의 무용매 및/또는 용매 함유 제형으로서, 나노 결정 로딩은 제형 중량 기준으로 5 ~ 10%, 10 ~ 15%, 15 ~ 20%, 20 ~ 25%, 25 ~ 30%, 30 ~ 35%, 35 ~ 40%, 40 ~ 45%, 45 ~ 50%, 50 ~ 55%, 55 ~ 60%, 60 ~ 65%, 65 ~ 70%, 70 ~ 75%, 75 ~ 80%, 85 ~ 90%, 90 ~ 95%이다.
- [0035] 19. 실시형태 15 내지 17 및 실시형태 34 내지 51 중 어느 하나의 무용매 및/또는 용매 함유 제형으로서, 굴절률은 589nm, 520nm 및/또는 450nm에서, 1.52 ~ 1.56, 1.56 ~ 1.58, 1.58 ~ 1.60, 1.60 ~ 1.62, 또는 1.62 ~ 1.64, 1.64 ~ 1.66, 또는 1.66 ~ 1.68, 또는 1.68 ~ 1.70, 또는 1.70 ~ 1.72, 또는 1.72 ~ 1.74, 또는 1.74 ~ 1.76, 또는 1.76 ~ 1.78, 또는 1.78 ~ 1.80, 또는 1.80 ~ 1.82, 또는 1.82 ~ 1.84, 또는 1.84 ~ 1.86, 또는 1.86 ~ 1.88, 또는 1.88 ~ 1.90, 또는 1.90 ~ 1.92, 또는 1.92 ~ 1.94, 또는 1.94 ~ 1.96, 또는 1.96 ~ 1.98, 1.98 ~ 2.00, 2.0 ~ 2.02, 2.02 ~ 2.04, 2.04 ~ 2.06, 2.06 ~ 2.08, 2.08 ~ 2.10이다.
- [0036] 20. 실시형태 15 내지 17 및 실시형태 34 내지 51 중 어느 하나의 무용매 및/또는 용매 함유 제형으로서, 제형의 %T는 UVA, 근자외선, 가시광선, 근적외선 및/또는 적외선 파장에서 99% ~ 95%, 95% ~ 90%, 90% ~ 85%, 85% ~ 80%, 80% ~ 75%, 75% ~ 70%, 70% ~ 65%, 65% ~ 60%, 60% ~ 55%, 55% ~ 50%, 50% ~ 45%, 45% ~ 40%, 40% ~ 35%, 35% ~ 30%, 30% ~ 25%, 25% ~ 20%, 20% ~ 15%, 또는 15% ~ 10%이다.
- [0037] 21. 실시형태 1 내지 20 및 실시형태 34 내지 51 중 어느 하나의 무용매 및/또는 용매 함유 제형으로서, 스핀 코팅, 슬롯 다이 코팅, 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄, 딥 코팅, 드로바 코팅, 롤투롤 인쇄, 스프레이 코팅, 디스펜싱, 볼류 캐스팅, 스크린 인쇄 및 이들의 조합 중에서 선택된 공정을 통해 필름에 증착될 수 있다.
- [0038] 22. 실시형태 1 내지 21 및 실시형태 34 내지 51 중 어느 하나의 무용매 및/또는 용매 함유 제형으로서, 용융 실리카, 소다 석회, 붕규산 유리, 규산 알루미늄, 질화 규소, 인듐 주석 산화물 기반 등과 같은 광학적으로 투명한 친수성 기관 위에 증착된다. 반대로, 상기 제형은 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리이미드, 아크릴 폴리머, 사이클릭 올레핀 공중합체, 폴리카보네이트, 폴리스티렌 및 실리콘과 같은 광학적으로 투명한 소수성 기관 위에 증착된다.
- [0039] 23. 실시형태 1 내지 22 및 실시형태 34 내지 51 중 어느 하나의 무용매 및/또는 용매 함유 제형으로서, 상기 제형은 10nm 내지 1000nm 단위(order)의 나노 임프린팅 구조(즉, 높이, 너비, 피치)를 생성할 수 있다.
- [0040] 24. 실시형태 1 내지 22 및 실시형태 34 내지 51 중 어느 하나의 무용매 및/또는 용매 함유 제형으로서, 상기 제형은 종횡비가 0.5:1 내지 10:1인 나노 임프린팅 구조물을 생성할 수 있다.
- [0041] 25. 실시형태 1 내지 24 및 실시형태 34 내지 51 중 어느 하나의 경화된 또는 부분적으로 경화된 제형을 포함하는 나노복합체로서, 상기 제형은 365nm, 385nm, 395nm 및/또는 405nm의 파장을 가진 UV LED 광원 또는 수는 "D", "H" 및/또는 "V" 램프(들)로 UV 조사를 통해 경화된다. UV 선량 범위는 0.1 ~ 10 J/cm²이다. 권장되는 UV 선량은 0.5 ~ 2 J/cm²이다. UV 경화는 공기 또는 불활성 조건, 특히 질소 대기에서 발생할 수 있다.
- [0042] 26. 실시형태 25의 나노복합체의 필름으로서, 상기 필름 두께의 범위는 50 나노미터 내지 100 마이크로미터이다. 바람직한 필름 두께 값은 50나노미터 내지 20마이크로미터 범위이다.
- [0043] 27. 실시형태 25 및 26 중 어느 하나의 나노복합체의 필름으로서, 최소 1μm의 필름은 표면 거칠기가 5 ~ 4nm, 4 ~ 3nm, 3 ~ 2nm, 2 ~ 1nm, 1 ~ 0.5nm, 0.5 ~ 0.1nm이다.
- [0044] 28. 실시형태 25 및 27 중 어느 하나의 나노복합체로서, 10 마이크로미터 미만의 두께에서 경화된 나노복합체의 %T는 UVA, 근자외선, 가시광선, 근적외선 및/또는 적외선 파장에서 99% ~ 95%, 또는 95% ~ 90%, 또는 90% ~ 85%, 또는 85% ~ 80%, 또는 80% ~ 75%, 또는 75% ~ 70%, 또는 70% ~ 65%, 또는 65% ~ 60%, 또는 60% ~ 55%, 또는 55% ~ 50%, 또는 50% ~ 45%, 또는 45% ~ 40%, 또는 40% ~ 35%, 또는 35% ~ 30%, 또는 30% ~ 25%, 또는 25% ~ 20%, 또는 20% ~ 15%, 또는 15% ~ 10%이다.
- [0045] 29. 실시형태 25 및 27 중 어느 하나의 나노복합체로서, 1 마이크로미터 미만의 두께에서 경화된 나노복합체의 %T는

UVA, 근자외선, 가시광선, 근적외선 및/또는 적외선 파장에서 99% ~ 95%, 또는 95% ~ 90%, 또는 90% ~ 85%, 또는 85% ~ 80%, 80% ~ 75%, 또는 75% ~ 70%, 또는 70% ~ 65%, 또는 65% ~ 60%, 또는 60% ~ 55%, 또는 55% ~ 50%, 또는 50% ~ 45%, 또는 45% ~ 40%, 또는 40% ~ 35%, 또는 35% ~ 30%, 또는 30% ~ 25%, 또는 25% ~ 20%, 또는 20% ~ 15%, 또는 15% ~ 10%이다.

[0046] 30. 실시형태 25 및 27 중 어느 하나의 나노복합체로서, 10 내지 30 마이크론 두께에서 경화된 나노복합체의 %T는 UVA, 근자외선, 가시광선, 근적외선 및/또는 적외선 파장에서 99% ~ 95%, 또는 95% ~ 90%, 또는 90% ~ 85%, 또는 85% ~ 80%, 또는 80% ~ 75%, 또는 75% ~ 70%, 또는 70% ~ 65%, 또는 65% ~ 60%, 또는 60% ~ 55%, 또는 55% ~ 50%, 또는 50% ~ 45%, 또는 45% ~ 40%, 또는 40% ~ 35%, 또는 35% ~ 30%, 또는 30% ~ 25%, 또는 25% ~ 20%, 또는 20% ~ 15%, 또는 15% ~ 10%이다.

[0047] 31. 실시형태 25 및 30 중 어느 하나의 나노복합체로서, 경화된 나노복합체의 굴절률은 589 nm, 520 nm 및/또는 450 nm에서, 1.54 ~ 1.56, 1.56 ~ 1.58, 1.58 ~ 1.60, 1.60 ~ 1.62, 1.62 ~ 1.64, 1.64 ~ 1.66, 1.66 ~ 1.68, 1.68 ~ 1.70, 1.70 ~ 1.72, 1.72 ~ 1.74, 1.74 ~ 1.76, 1.76 ~ 1.78, 1.78 ~ 1.80, 1.80 ~ 1.82, 1.82 ~ 1.84, 1.84 ~ 1.86, 1.86 ~ 1.88, 1.88 ~ 1.90, 1.90 ~ 1.92, 1.92 ~ 1.94, 1.94 ~ 1.96, 1.96 ~ 1.98, 1.98 ~ 2.00, 2.0 ~ 2.02, 2.02 ~ 2.04, 2.04 ~ 2.06, 2.06 ~ 2.08, 또는 2.08 ~ 2.10이다.

[0048] 32. 실시형태 25 및 31 중 어느 하나의 나노복합체로서, 상기 경화된 나노복합체는 나노 압입(nanoindentation)으로 측정된 경우, 1 ~ 5 MPa, 5 ~ 20 MPa, 20 ~ 50 MPa, 50 ~ 100 MPa, 100 ~ 150 MPa, 150 ~ 200 MPa, 200 ~ 250 MPa, 250 ~ 300 MPa, 300 ~ 350 MPa 또는 350 ~ 400 MPa의 경도를 갖는다.

[0049] 33. 실시형태 25 및 32 중 어느 하나의 나노복합체로서, 상기 경화된 나노복합체는 나노 압입으로 측정된 경우, 0.1 ~ 0.5 GPa, 또는 0.5 ~ 1.0 GPa, 또는 1.0 ~ 15 GPa, 또는 1.5 ~ 2.0 GPa, 또는 2.0 ~ 2.5 GPa, 또는 2.5 ~ 3.0 GPa, 또는 3.0 ~ 3.5 GPa, 또는 3.5 ~ 4.0 GPa, 또는 4.0 ~ 4.5 GPa, 또는 4.5 ~ 5.0 GPa, 또는 5.0 ~ 5.5 GPa, 또는 5.5 ~ 6.0 GPa, 또는 6.0 ~ 6.5 GPa, 또는 6.5 ~ 7.0 GPa, 또는 7.0 ~ 7.5 GPa, 또는 7.5 ~ 8.0 GPa, 또는 8.0 ~ 8.5 GPa, 8.5 ~ 9.5 GPa, 또는 9.0 ~ 9.5 GPa, 또는 9.5 ~ 10.0 GPa의 모듈러스를 갖는다.

[0050] 34. 매트릭스에 적어도 부분적으로 캡핑된 금속 산화물 나노 결정(본 명세서에 기술된 것 중 임의의 것)을 포함하는 제형으로서, 상기 매트릭스는 (i) 적어도 하나의 모노머, 올리고머 또는 폴리머, 예를 들어, 본 명세서에 기술된 임의의 것(예: BPMA, PTEA, PBA, 2-PEA, BAC, HDDA, NVP 등); (ii) 선택적 가교제, 예를 들어, 본 명세서에 기술된 임의의 것(예: BMTPS, THEICTA, TMPTA, HR6042 등); (iii) 광개시제와 같은 경화제 또는 중합 개시제, 예를 들어, 본 명세서에 기술된 임의의 것(예: TPO, I819, ITX 등); 및 선택적으로 (iv) PGMEA와 같은 용매를 포함한다.

[0051] 35. 실시형태 34에 따른 제형으로서, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 금속 산화물 나노 결정은 적어도 부분적으로 캡핑된 ZrO_2 이며, 바람직하게는, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 ZrO_2 나노 결정의 평균 입자 직경은 DLS 또는 TEM에 의해 측정된 경우, 1 ~ 30nm 범위(예를 들어, 5nm, 10nm, 15nm, 20nm, 30nm, 또는 5 ~ 30nm 또는 5 ~ 20nm 등과 같은 상기 기재된 값 사이의 임의 범위 또는 값)에 있다.

[0052] 36. 실시형태 35에 따른 제형으로서, 용매를 제형 중량 대비 40 중량% 내지 60 중량%의 양으로 함유한다.

[0053] 37. 실시형태 36에 따른 제형으로서, 제형 중량 대비, 적어도 부분적으로 캡핑된 금속 산화물 나노 결정 25 ~ 40 중량%(예: 30 ~ 40 중량%), 적어도 하나의 모노머, 올리고머 또는 폴리머 3 ~ 15 중량%(예: 5 ~ 10 중량%), 가교제 1 ~ 15 중량%(예: 2 ~ 10 중량%) 및 경화제 또는 중합 개시제 0.1 ~ 2 중량%(예: 0.5 ~ 1 중량%와 같은 0.1 ~ 1 중량%)를 포함한다.

[0054] 38. 실시형태 35에 따른 제형으로서, 상기 제형은 무용매이고, 즉 용매는 제형 중량 대비 5 중량% 이하로 존재한다.

[0055] 39. 실시형태 38에 따른 제형으로서, 제형 중량 대비, 적어도 부분적으로 캡핑된 금속 산화물 나노 결정 60 ~ 80 중량%(예: 64 ~ 70 중량%), 적어도 하나의 모노머, 올리고머 또는 폴리머 10 ~ 30 중량%(예: 15 ~ 27 중량%), 가교제 5 ~ 20 중량%(예: 8 ~ 14 중량%) 및 경화제 또는 중합 개시제 0.1 ~ 2 중량%(예: 1 중량%와 같은 0.5 ~ 1.5 중량%)를 포함한다.

[0056] 40. 실시형태 38에 따른 제형으로서, 제형 중량 대비, 적어도 부분적으로 캡핑된 금속 산화물 나노 결정 20 ~ 60 중량%(예: 35 ~ 45 중량%), 적어도 하나의 모노머, 올리고머 또는 폴리머 30 ~ 70 중량%(예: 40 ~ 60 중량%)

또는 46 ~ 56 중량%), 가교제 0 ~ 20 중량%(예: 0 ~ 10 중량%, 5 ~ 15 중량%) 및 경화제 또는 중합 개시제 0.1 ~ 5 중량%(예: 1 ~ 3 중량%)를 포함한다.

- [0057] 41. 실시형태 40에 따른 제형으로서, CN374와 같은 시너지제(예컨대, 본 명세서에 기술된 임의의 것)를 제형 중량 대비 0.1 ~ 10 중량%, 예를 들어, 1 ~ 5 중량% 또는 3 중량%의 양으로 추가로 포함한다.
- [0058] 42. 실시형태 40 또는 41에 따른 제형으로서, BYK 계면활성제와 같은 계면활성제(예를 들어, 본 명세서에 기술된 임의의 것)를 제형 중량 대비 0.1 ~ 10 중량%(예: 0.5 ~ 2 중량%)의 양으로 추가로 포함한다.
- [0059] 43. 실시형태 34에 따른 제형으로서, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 금속 산화물 나노 결정은 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 이고, 바람직하게는, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노 결정의 평균 입자 직경은 DLS 또는 TEM에 의해 측정된 1 ~ 30nm 범위(예를 들어, 5nm, 10nm, 15nm, 20nm, 30nm 또는 5 ~ 30nm 또는 5 ~ 20nm 등과 같은 기재된 값 사이의 임의의 범위 또는 값)에 있다.
- [0060] 44. 실시형태 43에 따른 제형으로서, 제형 중량 대비 10 ~ 85 중량%의 양으로 용매를 포함한다.
- [0061] 45. 실시형태 44에 따른 제형으로서, 제형 중량 대비, 적어도 부분적으로 캡핑된 금속 산화물 나노 결정 10 ~ 80 중량%(예: 10 중량%, 30 중량%, 40 중량%, 50 중량%, 60 중량%, 70 중량%, 75 중량%, 또는 30 ~ 50 중량%, 20 ~ 60 중량% 등과 같은 기재된 값 사이의 임의의 범위 또는 값), 적어도 하나의 모노머, 올리고머 또는 폴리머 3 ~ 20 중량%(예: 5 ~ 10 중량% 또는 4 ~ 15 중량%), 가교제 0.5 ~ 15 중량%(예: 1 ~ 15 중량%, 5 ~ 10 중량%, 2 ~ 10 중량% 등) 및 경화제 또는 중합 개시제 0.1 ~ 2 중량%(예: 0.5 ~ 1 중량%와 같은 0.1 ~ 1 중량%)를 포함한다.
- [0062] 46. 실시형태 43에 따른 제형으로서, 상기 제형은 무용매이고, 즉 용매는 제형 중량 대비 5 중량% 이하로 존재한다.
- [0063] 47. 실시형태 46에 따른 제형으로서, 제형 중량 대비, 적어도 부분적으로 캡핑된 금속 산화물 나노 결정 60 ~ 80 중량%(예: 60 ~ 74 중량%), 적어도 하나의 모노머, 올리고머 또는 폴리머 10 ~ 40 중량%(예: 15 ~ 30 중량%), 가교제 5 ~ 20 중량%(예: 8 ~ 12 중량%) 및 경화제 또는 중합 개시제 0.1 ~ 2 중량%(예: 1 중량%와 같은 0.5 ~ 1.5 중량%)를 포함한다.
- [0064] 48. 실시형태 46에 따른 제형으로서, 제형 중량 대비, 적어도 부분적으로 캡핑된 금속 산화물 나노 결정 20 ~ 60 중량%(예: 40 ~ 50 중량%), 적어도 하나의 모노머, 올리고머 또는 폴리머 30 ~ 70 중량%(예: 40 ~ 60 중량% 또는 46 ~ 56 중량%), 가교제 0 ~ 20 중량%(예: 0 ~ 10 중량%, 4 중량%, 5 ~ 15 중량%) 및 경화제 또는 중합 개시제 0.1 ~ 5 중량%(예: 3 중량%, 1 ~ 3 중량% 등)를 포함한다.
- [0065] 49. 실시형태 48에 따른 제형으로서, BYK 계면활성제와 같은 계면활성제(예를 들어, 본 명세서에 기술된 임의의 것)를 제형 중량 대비 0.1 ~ 10 중량%(예: 0.5 ~ 2 중량%)의 양으로 추가로 포함한다.
- [0066] 50. 실시형태 34 내지 49 중 어느 하나에 따른 제형으로서, 상기 제형은 나노임프린팅이 가능하다.
- [0067] 51. 실시형태 34 내지 49 중 어느 하나에 따른 제형으로서, 상기 제형은 잉크젯 인쇄가 가능하다.
- [0068] 52. 실시형태 34 내지 51 중 어느 하나에 따른 제형으로부터 제조된 나노복합재.
- [0069] 53. 제형 A1, A2, A3, A4, A5, B1, B2, C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10, C11, C12, C13, C14, C15, C16, C17, C18, C19, C20, C21, D1, D2, D3, D4, E1, E2, E3, E4, E5, F1 및 F2를 포함하는, 본 출원의 실시예 1 내지 6에 기술된 것 중 임의의 제형에 따르는 제형.
- [0070] 54. 본 출원의 실시예 1-6에 기술된 것과 같이 본 명세서에 기술된 임의의 제형로부터 제조된 나노복합재.
- [0071] 55. 최초 제출된 청구항 1-46에 기재된 제형 및 나노복합재 중 임의의 것.
- [0072] 56. 본 명세서에서 기술된 나노복합재 중 임의의 것을 포함하는 디바이스.
- [0073] 전술한 요약과 다음의 상세한 설명은 모두 예시적이고 설명적인 것일 뿐이며, 본 발명을 제한하는 것이 아님을 이해해야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0074] 도 1. TEM을 통한 TiO_2 나노 결정의 코어 입자 크기 (a) 5nm 코어 TiO_2 (c) 15nm 코어 TiO_2 , 및 (e) 5nm 코어

ZrO₂, 및 각각 PGMEA에 분산된 이들 나노 결정들의, (b), (d) 및 (f)에서의 동적 광 산란(DLS)에 의한 입자 크기 분포 곡선.

도 2. 제형 A1(오른쪽) 및 A2(왼쪽) 제형에 대한 NIL 능력을 보여주는 사진.

도 3. 제형 B1(a) 및 B2(c)에 대한 NIL 기능을 보여주는 사진과 제형 B1 NIL 패턴(b)에 대한 구조들의 마스터의 충실도(fidelity)를 보여주는 표.

도 4. 제형 C1(맨 위줄 및 왼쪽 아래), C2(맨 아래 가운데) 및 C3(맨 아래 오른쪽)의 NIL 기능을 보여주는 사진.

도 5. 제형 D1 및 D2에 대한 NIL 기능을 보여주는 사진, (a) 삼각형 구조, 상단 D1, 하단 D2, (b) 기둥, 상단 D1, 하단 D2

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

특성화

본 발명의 제형 및 나노복합재는 당업자에게 공지된 방법에 따라 분석될 수 있다. 본 명세서의 실시예 부분에 나타난 분석을 포함하여 예시적인 분석이 본 명세서에 나타나 있다.

본 발명에서 개시된 제형은 무기 고형분 함량을 측정하기 위해 TA 기기 Q500 열중량 분석기(TGA)를 사용하여 분석된다. TGA는, 끓는점이 200℃ 미만인 용매에서의 나노 결정 분산액을 사용하여 캡핑된 나노 결정의 유기물 함량을 측정하기 위해 작동된다. 초기 질량 대비 200℃에서의 질량 백분율은 캡핑된 나노결정으로 간주되며, 초기 질량 대비 700℃에서의 질량 백분율은 캡핑된 나노결정의 무기물 부분, 즉 무기 고형분 함량으로 간주된다. 캡핑된 나노결정의 유기물 백분율(%Org)은 200℃(M200C)에서의 질량 백분율과 700℃(M700C)에서의 질량 백분율 사이의 차이를 200℃에서의 질량 백분율로 나눈 것으로 정의된다:

$$\%Org = \frac{M200C - M700C}{M200C} \times 100\%$$

나노복합재 또는 제형의 경우, 고형분 백분율(%S)은 용매에서 측정된 나노복합재의 무기 함량과 캡핑된 나노 결정의 유기 함량으로부터 계산된다:

$$\%S = \frac{M700C}{100\% - \%Org} \times 100\%$$

본 발명에 개시된 제형의 캡핑된 나노 결정은, 제형 총 중량 대비 10 중량% 미만, 제형 총 중량 대비 10 ~ 20 중량%, 제형 총 중량 대비 20 ~ 30 중량%, 제형 총 중량 대비 30 ~ 40 중량%, 제형 총 중량 대비 40 ~ 50 중량%, 제형 총 중량 대비 50 ~ 60 중량%, 제형 총 중량 대비 60 ~ 70 중량%, 제형 총 중량 대비 70 ~ 80 중량%, 제형 총 중량 대비 80 ~ 90 중량%, 또는 제형 총 중량 대비 90 ~ 93 중량%를 구성한다.

본 발명에 개시된 나노복합재의 캡핑된 나노 결정은, 나노복합재 총 중량 대비 10 중량% 미만, 나노복합재 총 중량 대비 10 ~ 20 중량%, 나노복합재 총 중량 대비 20 ~ 30 중량%, 나노복합재 총 중량 대비 30 ~ 40 중량%, 나노복합재 총 중량 대비 40 ~ 50 중량%, 나노복합재 총 중량 대비 50 ~ 60 중량%, 나노복합재 총 중량 대비 60 ~ 70 중량%, 나노복합재 총 중량 대비 70 ~ 80 중량%, 나노복합재 총 중량 대비 80 ~ 90 중량%, 또는 나노복합재 총 중량 대비 90 ~ 93 중량%를 구성한다.

광 투과율은 분산액, 제형, 나노복합재 필름 또는 코팅의 품질을 평가하는 일반적인 기술이다. 시료를 통과하여 전파되는 빛은 흡수, 산란 또는 투과될 수 있다. 소정의 파장에서의 정상 투과율은 $T_n = I/I_0$ 으로 정의되며, 여기서 I_0 은 입사광의 강도이고 I 는 검출기에 의해 수집된 순방향 광의 강도로서, 여기에는 산란 없이 투과되는 광과 순방향으로 산란되는 광이 모두 포함된다. 이론적으로 순방향은 입사광의 방향과 동일하게 정의되지만, 검출기의 크기가 유한하기 때문에 일반적으로 검출기는 이 방향 주위의 작은 입체각(solid angle) 내에서 광을 수집한다. 이 투과율은 본 발명 전체에서 정상 투과율 또는 그냥 투과율이라고 한다. 소정의 파장에서의 시료의 흡광도, 즉 광학 밀도(OD)는 다음과 같이 정의된다:

$$OD = -\log_{10} \frac{I}{I_0}$$

[0084]

[0085]

정상 투과율을 측정할 때는 다양한 인터페이스에서의 프레넬 반사 및 큐벳 벽에 의한 흡수와 같은 측정 아티팩트(artifacts)를 고려하고 제거해야 한다. 이는 기기에서 시료와 기준(reference)을 나란히 측정하거나 시료와 기준을 순차적으로 측정한 다음 나중에 데이터를 수학적으로 보정하는 방식으로 기준을 사용하여 처리할 수 있다. 액체 나노결정 분산 시료는 유리, 석영 또는 플라스틱으로 만들어진 큐벳에서 측정할 수 있으며, 큐벳 벽의 두께가 유한하기 때문에, 프레넬 반사가 발생할 수 있는 4개의 계면(interfaces), 흡수가 발생할 수 있는 2개의 벽이 있다. 기준과 동일한 재질, 벽 두께 및 경로 길이를 가진 큐벳을 사용하면 충분한 정확도의 결과를 얻을 수 있다.

[0086]

박막 나노복합재의 경우, 코팅된 기판은 계면에서의 흡수 및 반사를 보정하기 위해 동일한 두께와 표면 평활도를 가진 동일한 재료로 만들어진 블랭크 기판(blank substrate)에 대해, 나란히 또는 순차적으로 측정된다. 코팅은 기판 및 공기와 굴절률이 다르기 때문에, 필름과 기판 전면에서의 반사가 약간 다를 수 있으며, 이는 분광광도계에서 사용하는 알고리즘에 따라 100%보다 높은 투과율을 나타낸다. 이 영향은 보정할 수 있지만 단계가 복잡하고 오차가 일반적으로 작다. 편의상, 본 발명에 표시된 투과율 데이터는 보정 없이 측정된 것이다.

[0087]

투과되지도 산란되지도 반사되지도 않는 빛은 흡수된다. 흡광도는 입사광에서 투과광, 산란광, 반사광을 빼서 계산할 수 있다.

[0088]

경화제를 사용하지 않은 본 발명에 개시된 제형의 450nm에서의 광학 투과율은 퍼킨 엘머 람다 850 분광광도계(Perkin Elmer Lambda 850 spectrophotometer)를 사용하여 경로 길이가 1cm인 큐벳에서 측정한 경우, 99% ~ 95%, 또는 95% ~ 90%, 또는 90% ~ 85%, 또는 85% ~ 80%, 또는 80% ~ 75%, 또는 75% ~ 70%, 또는 70% ~ 65%, 또는 65% ~ 60%, 또는 60% ~ 55%, 또는 55% ~ 50%, 또는 50% ~ 45%, 또는 45% ~ 40%, 또는 40% ~ 35%, 또는 35% ~ 30%, 또는 30% ~ 25%, 또는 25% ~ 20%, 또는 20% ~ 15%, 또는 15% ~ 10%이다.

[0089]

경화제를 사용하지 않은 본 발명에 개시된 제형의 400nm에서의 광학 투과율은 퍼킨 엘머 람다 850 분광광도계를 사용하여 경로 길이가 1cm인 큐벳에서 측정한 경우, 99% ~ 95%, 또는 95% ~ 90%, 또는 90% ~ 85%, 또는 85% ~ 80%, 또는 80% ~ 75%, 또는 75% ~ 70%, 또는 70% ~ 65%, 또는 65% ~ 60%, 또는 60% ~ 55%, 또는 55% ~ 50%, 또는 50% ~ 45%, 또는 45% ~ 40%, 또는 40% ~ 35%, 또는 35% ~ 30%, 또는 30% ~ 25%, 또는 25% ~ 20%, 또는 20% ~ 15%, 또는 15% ~ 10%이다.

[0090]

본 발명에 개시된 나노복합재의 450nm에서의 광학 투과율은 퍼킨 엘머 람다 850 분광광도계를 사용하여 투명한 기판 위에 1μm(마이크로미터) 두께의 막으로 측정한 경우, 99% ~ 95%, 또는 95% ~ 90%, 또는 90% ~ 85%, 또는 85% ~ 80%, 또는 80% ~ 75%, 또는 75% ~ 70%, 또는 70% ~ 65%, 또는 65% ~ 60%, 또는 60% ~ 55%, 또는 55% ~ 50%, 또는 50% ~ 45%, 또는 45% ~ 40%, 또는 40% ~ 35%, 또는 35% ~ 30%, 또는 30% ~ 25%, 또는 25% ~ 20%, 또는 20% ~ 15%, 또는 15% ~ 10%이다.

[0091]

본 발명에 개시된 나노복합재의 400nm에서의 광학 투과율은 퍼킨 엘머 람다 850 분광광도계를 사용하여 투명한 기판 위에 1μm 두께의 막으로 측정한 경우, 99% ~ 95%, 또는 95% ~ 90%, 또는 90% ~ 85%, 또는 85% ~ 80%, 또는 80% ~ 75%, 또는 75% ~ 70%, 또는 70% ~ 65%, 또는 65% ~ 60%, 또는 60% ~ 55%, 또는 55% ~ 50%, 또는 50% ~ 45%, 또는 45% ~ 40%, 또는 40% ~ 35%, 또는 35% ~ 30%, 또는 30% ~ 25%, 또는 25% ~ 20%, 또는 20% ~ 15%, 또는 15% ~ 10%이다.

[0092]

본 발명의 제형은 점도가 약 1 cP 내지 100,000 cp, 100 cP 내지 100,000 cP, 또는 1 cP 내지 약 12,000 cP를 갖는다. 본 발명의 제형은, 25℃에서 브룩필드(Brookfield) RVDV II+ cone 및 플레이트 점도계로 측정한 경우, 약 1 cP, 약 2 cP, 약 5 cP, 약 10 cP, 약 15 cP, 약 20 cP, 약 25 cP, 약 30 cP, 약 40 cP, 약 50 cP, 약 60 cP, 약 75 cP, 약 100 cP, 약 200 cP, 약 500 cP, 또는 약 1,000 cP, 약 1,500 cP, 약 2,000 cP, 약 2,500 cP, 또는 약 3,000 cP, 또는 약 3,500cP, 약 4,000cP, 약 4,500cP, 약 5,500cP, 약 6,000cP, 약 6,500cP, 약 7,000cP, 약 7,500cP, 또는 약 8,000cP, 또는 약 8,500cP, 약 9,000cP, 약 9,500cP, 약 10,000cP, 11,000cP, 12,000cP의 점도를 가진다.

[0093]

제형 성분 및 물성

[0094]

본 발명은 모노머, 올리고머, 폴리머 또는 이들의 혼합물에 분산된 적어도 부분적으로 캡핑된 산화 지르코늄 및/또는 이산화 티타늄 나노 결정을 포함하는 용매 함유 및/또는 용매 무함유, 나노 임프린팅 가능, 고투명성, 고

RI의 제형을 제공한다. 상기 제형은 선택적으로 경화제, 접착 촉진제, 습윤제, 레벨링제, 분산제, 점도 조절제, 유기 도판트 및 산화방지제를 포함한다. 이러한 제형을 통해 높은 굴절률과 높은 광학 투명도를 가진 나노 복합재 및 박막 코팅을 제조할 수 있다. 잉크젯 인쇄 용도에 특화된 이러한 제형은 잉크젯 노즐 페이스플레이트 젖음에 대한 저항성이 강하고 원하는 기판에 대한 적절한 젖음성(wettability)을 가져야 한다. 액체는 특정 고체 표면에 젖고 액체가 평형에 도달하면 접촉각이 형성된다. 접촉각의 매우 낮은 값은 일반적으로 10° 미만이며, 액체는 해당 표면과의 높은 젖음성을 갖는다. 높은 젖음성을 통해 균일한 코팅을 얻을 수 있다. 45° 보다 큰 접촉각은 부분적으로 젖었거나 젖지 않은 경우를 의미한다. 이러한 경우 불규칙한 표면과 가능성이 있는 렌즈 인쇄가 발생할 수 있으며, 통상 표면 에너지가 낮은 표면 상에서 표면 장력이 높은 액체가 존재하는 것을 시사한다.

[0095] 결과물로서 얻어진 나노복합재 필름은 중간 정도에서 높은 경화도, 의도한 기판에 대한 우수한 접착력 및 우수한 필름 균일도를 가져야 한다.

[0096] 본 발명의 캡핑된 지르코니아 및 티타니아 나노 결정은 투과 전자 현미경(TEM)으로 측정한 평균 크기 범위가 1 내지 100nm, 또는 3 내지 30nm, 바람직하게는 4 내지 20nm인 좁은 크기 분포를 갖는다.

[0097] 예를 들어, 본 발명의 캡핑된 지르코니아 및 티타니아 나노 결정은 5 중량% 이하의 농도로 PGMEA와 같은 용매에 분산되었을 때 말번 제타사이저 나노 S 동적 광 산란(Malvern Zetasizer Nano S Dynamic Light Scattering, DLS) 장비로 측정된 경우, 100 나노미터 미만, 바람직하게는 60 나노미터 미만의 평균 크기로 단분산(monodispersed)되어 있다. DLS는 나노 결정을 둘러싸고 있는 용매 셸(solvent shell)과 함께 입자 크기를 측정한다. 본 발명의 캡핑된 나노 결정은 분산성을 유지하거나 폴리머 또는 모노머 매트릭스에서 응집되지 않은 상태로 유지된다. 이러한 본 발명의 물질의 물리적 특성은 빛의 산란을 감소시킬 뿐만 아니라 가공성을 향상시킨다.

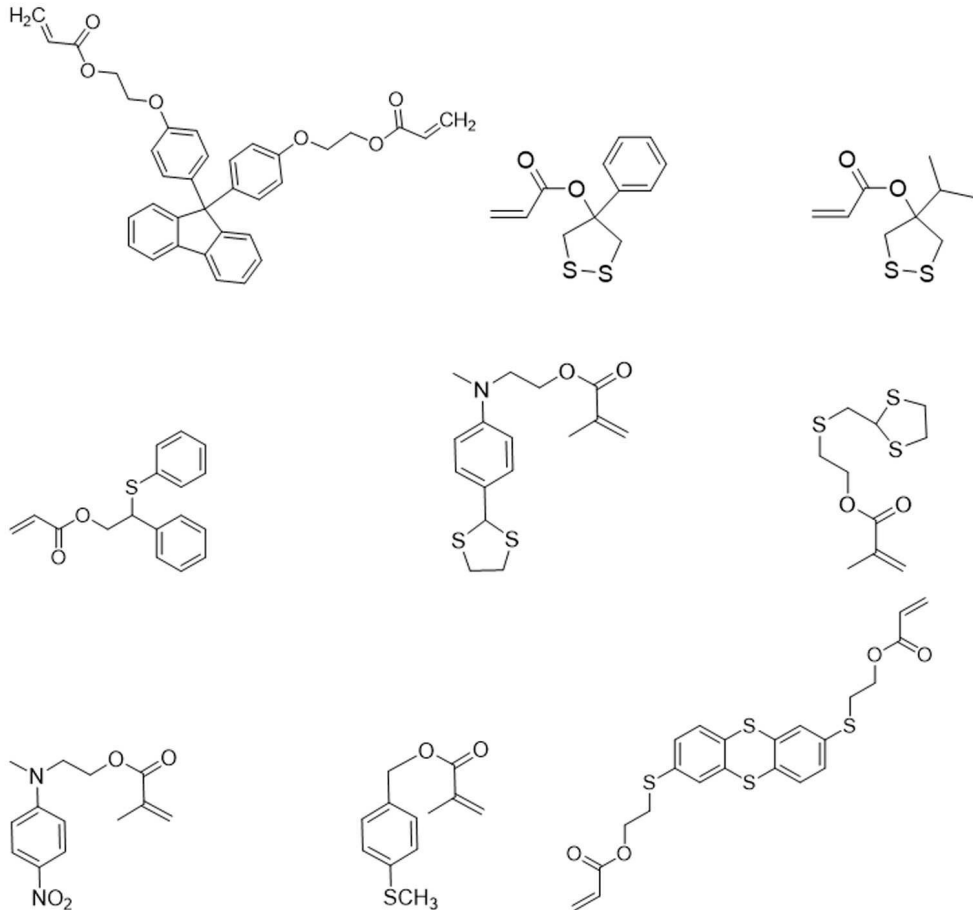
[0098] 본 발명의 캡핑된 나노 결정은 특허 번호 US 8592511 B2 및 PCT/US2019/062439(WO2020/106860A1로 공개)에 기술된 방법에 의해 제조되며, 각 특허의 전체 내용을 참조함으로써 본 명세서에 통합되어 있다.

[0099] 본 발명의 나노 결정은 캡핑제 또는 캡핑 그룹이라고도 하는 특정 작용기로 적어도 부분적으로 캡핑되어 있다. 이러한 특정 작용기는 나노 결정의 표면에 그래프팅된다. 캡핑 반응은 물의 존재 하에서 수행될 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 캡핑된 나노 결정과 적어도 부분적으로 캡핑된 나노 결정은 기능적으로 동등하다.

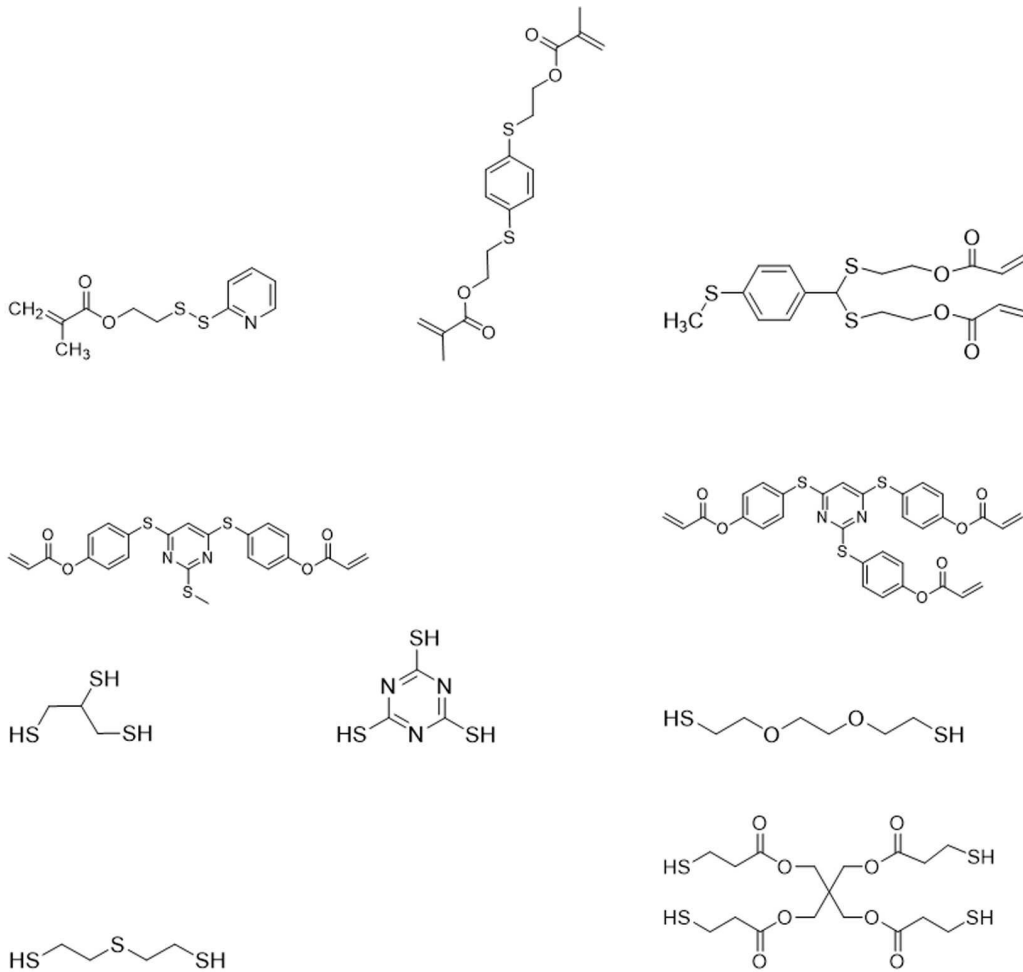
[0100] 현재 개시된 제형에서 캡핑된 나노 결정의 캡핑제는 유기실란, 유기 카르복실산 및/또는 유기 알콜을 포함한다. 캡핑제의 예시는 메틸트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 도데실트리메톡시실란, m,p-에틸페네틸 트리메톡시실란, 2-[메톡시(폴리에틸렌옥시)프로필] 트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-이소시아나토프로필트리메톡시실란, 3-이소시아나토프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 1-헥세닐트리메톡시실란, 1-옥테닐트리메톡시실란, (페닐아미노메틸) 메틸디메톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, 3-(4-피리딜에틸)티오프로필트리메톡시실란, N-(3-트리메톡시실릴프로필)피롤, 2-(3-트리메톡시실릴프로필티오)티오펴, (3-트리메톡시실릴프로필)디에틸렌 트리아민, 11-메르캅토운데실트리메톡시실란, (2-디페닐포스포노)에틸디메틸에톡시실란, 2-(디페닐포스포노)에틸트리메톡시실란, 3-(디페닐포스포노)프로필트리메톡시실란, 헵탄올, 헥산올, 옥탄올, 벤질 알콜, 페놀, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 올레일알콜, 도데실알콜, 옥타데칸올, 트리에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 옥탄산, 아세트산, 프로피온산, 2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시] 아세트산, 올레산, 벤조산, 스테아르산, 트리플루오로아세트산, 비페닐-4-카복실산, 2-(2-메톡시에톡시)아세트산, 메타크릴산, 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸숙시네이트, 2-메르캅토에탄올, 2-[2-(2-(2-메르캅토에톡시)에톡시)에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄에틸올, 1-옥테인티올, 소듐 2,3-디메르캅토프로판설포네이트 일수화물, 소듐도데실설페이트, 도데실포스포산, 옥틸포스포산, (11-메르캅토운데실)포스포산, (11-(아크릴로일옥시)운데실)포스포산, 11-메타크릴로일옥시운데실포스포산, [2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]에틸]포스포산 에틸 에스테르, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0101] 본 발명에 개시된 제형의 아크릴 모노머, 올리고머 및/또는 폴리머는 벤질(메틸)아크릴레이트(BA 및 BMA), 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트(TMPTA 및 TMPTMA), 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리(메트)아크릴레이트(EOTMPTA 및 EOTMPTMA), 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트(HDDA 및 HDDMA), 디(에틸렌글리콜) 디(메트)아

크릴레이트(DEGDA 및 DEGDMA), 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 글리세롤 1,3-디글리세롤레이트 디아크릴레이트, 트리(프로필렌글리콜) 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 에톡실레이트 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜페닐에테르(메트)아크릴레이트(PEA 및 PEMA), 2-하이드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트(HPPA), 2-하이드록시-3-페녹시프로필 메타크릴레이트(HPPMA), 2-페녹시벤질 아크릴레이트(PBA), 비페닐 메타크릴레이트(BPMA), 2-페닐페놀 메타크릴레이트(PPMA), 이소부틸아크릴레이트(IBA), 2-페닐에틸아크릴레이트(2-PEA), 2-(페닐티오)에틸아크릴레이트(PTEA), 트리스(2-하이드록시 에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트(THICTA), 고굴절률 및/또는 황 함유 모노머 및 다음의 분자 구조로부터 유도되거나 다음의 분자 구조를 갖는 수지 및 이들의 조합을 포함한다:



[0102]



[0103]

[0104]

본 발명에서 개시된 제형의 비닐 모노머, 올리고머 및/또는 폴리머는 N-비닐 피롤리돈(NVP), 페닐 노르보렌, 스티렌(STY), 4-메틸스티렌, 4-비닐아니솔, 디비닐벤젠 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0105]

본 발명에서 개시된 제형의 경화제는 광중합 개시제를 포함한다. 광중합 개시제는 나노복합재의 광학적 및 물리적 성능을 제약하지 않는 한, 광(UV) 에너지를 갖는 라디칼과 같은 활성 종을 생성할 수 있는 한, 어떠한 광중합 개시제라도 사용할 수 있다. 광중합 개시제 경화제에는 Ebecryl® P115와 같은 아민, CN374, Esacure 1001M, 또는 벤조페논 및 그 유도체(예: Ebecryl® P39), 벤조페논, SpeedCure BEM(Lambson USA Ltd, 미국 코네티컷주 리더퍼드) 또는 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀옥사이드(TPO)와 같은 유기포스핀, Irgacure® 819 또는 Irgacure® 184(BASF USA, Florham Park, NJ, USA), 또는 ITX를 포함한다. 상기 제형은 단일 광중합 개시제 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다. 여기에 설명된 제형은 경화에 자외선을 적용하는 것에 초점을 맞추고 있지만, 2,2-아조비스(2-메틸프로피온이트)(AIBN)과 같은 적절한 열 개시제를 사용하면 열 경화도 완전히 가능하다.

[0106]

두 가지 이상의 경화제를 조합하는 것은 통상의 기술자에게 알려진 특정 상황에서 유리하다.

[0107]

본 발명에서 개시된 제형의 경화제 양은 모노머, 올리고머 및/또는 폴리머의 총 중량 대비 0.5 중량% 미만, 또는 모노머, 올리고머 및/또는 폴리머의 총 중량 대비 0.5 중량% ~ 1 중량%, 또는 모노머, 올리고머 및/또는 폴리머의 총 중량 대비 1 중량 ~ 2 중량%, 또는 모노머, 올리고머 및/또는 폴리머의 총 중량 대비 2 중량% ~ 3 중량%, 또는 모노머, 올리고머 및/또는 폴리머의 총 중량 대비 3 중량% ~ 4 중량% 모노머, 또는 올리고머 및/또는 폴리머의 총 중량 대비 4 중량% ~ 5 중량%, 또는 모노머, 올리고머 및/또는 폴리머의 총 중량 대비 5 중량% ~ 6 중량%, 또는 모노머, 올리고머 및/또는 폴리머의 총 중량 대비 6 중량% ~ 7 중량%, 또는 모노머, 올리고머 및/또는 폴리머의 총 중량 대비 7 중량% ~ 8 중량%, 또는 모노머, 올리고머 및/또는 폴리머의 총 중량 대비 8 중량% ~ 15 중량%의 양이다.

[0108]

접착 촉진제는, 존재하는 경우, 유기 관능 실란과 같은 유기 금속 화합물, 또는 관능화된 모노머 및 올리고머에 선택된다. 적합한 일부 유기 관능 실란 접착 촉진제는 적절한 아미노기 또는 메타크릴록시기를 포함한다. 실

란 접착 촉진제의 예시적인 예로는 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-[(메타크릴로일옥시)프로필]트리에톡시실란, 우레이도프로필트리에톡시실란, 및 트리에톡시[3-(메틸아미노)프로필]실란을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 관능화된 모노머 및 올리고머 접착 촉진제에는 CN820, CN146(Sartomer Americas, Exton, PA, USA), SR9051, SR9053(Sartomer Americas, Exton, PA, USA), 및 Ebecryl 171(Allnex USA Inc., Wallingford, CT, USA)이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0109] 본 발명에서 개시된 제형의 접착 촉진제는 모노머, 올리고머 및/또는 폴리머의 총 중량 대비 0.5 중량% 미만, 또는 모노머, 올리고머 및/또는 폴리머의 총 중량 대비 0.5 ~ 1 중량%, 또는 모노머, 올리고머 및/또는 폴리머의 총 중량 대비 1 ~ 5 중량%, 또는 모노머, 올리고머 및/또는 폴리머의 총 중량 대비 5 ~ 10 중량%, 또는 모노머, 올리고머 및/또는 폴리머의 총 중량 대비 10 ~ 15 중량%, 또는 모노머, 올리고머 및/또는 폴리머의 총 중량 대비 15 ~ 30 중량%의 양으로 존재한다.

[0110] 습윤제, 레벨링제, 소포제 및 분산제 역할을 할 수 있는 계면활성제는 제형의 표면 장력을 감소시켜 제형의 유동 특성을 개선하여 보다 균일한 건조 코팅 표면을 생성하기 위해 존재한다. 계면 활성제는 비이온성, 음이온성 또는 이들의 조합이다. 적합한 습윤제의 대표적인 예로는 실록산 계면활성제(예: BYK-331, BYK-377, BYK-378, (BYK Chemie, GMBH)) 및 불소 계면활성제(예: Novec 4430, Novec 4432, Novec 4434(3M, 미국 미네소타주 세인트폴)), 및 Capstone FS-3100(The Chemours Company, 미국 델라웨어주 월밍턴) 등이 있으나 이에 한정되지는 않는다.

[0111] 레벨링제의 예로는, 존재하는 경우, BYK-352, BYK-353, BYK-356 및 BYK-361N과 같은 폴리아크릴레이트 화합물; BYK-322, BYK-323 및 BYK-350(BYK Chemie, GMBH)과 같은 아랄킬 변성 폴리메틸알킬실록산, BYK-UV3530과 같은 폴리에테르 변성, 아크릴 관능성 실록산이 있다. 분산제의 예로는, 이에 한정되지 않지만, 폴리알킬렌 글리콜 및 이들의 에스테르, 폴리옥시알킬렌, 다가 알코올 에스테르 알킬렌 옥사이드 부가 생성물, 알코올 알킬렌 옥사이드 부가 생성물, 설포네이트 에스테르, 설포네이트 염, 카르복실레이트 에스테르, 카르복실레이트 염, 알킬아미드 알킬렌 옥사이드 부가 생성물, 알킬 아민 등이 포함되며 단독으로 사용되거나 둘 이상의 혼합물을 포함한다. 상업적으로 이용 가능한 분산제의 예로는 DISPERBYK-101, DISPERBYK-130, DISPERBYK-140, DISPERBYK-160, DISPERBYK-161, DISPERBYK-162, DISPERBYK-163, DISPERBYK-164, DISPERBYK-165, DISPERBYK-166, DISPERBYK-170, DISPERBYK-171, DISPERBYK-182, DISPERBYK-2000, DISPERBYK-2001(BYK Chemie, GMBH), Solspers 32000, Solspers 36000, Solspers 28000, Solspers 20000, Solspers 41000 및 Solspers 45000(Lubrizol, Wickliffe, OH, USA)이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0112] 본 발명에서 개시된 제형의 젖음성(wetting property)을 개선하기 위한 계면활성제의 양은, 제형의 총 중량 대비 0.05 중량% 미만, 또는 제형의 총 중량 대비 0.05 ~ 0.1 중량%, 또는 제형의 총 중량 대비 0.1 ~ 0.5%, 또는 총 제형의 중량 대비 0.5 ~ 1%, 또는 제형의 총 중량 대비 1 ~ 2 중량%, 또는 제형의 총 중량 대비 2 ~ 5 중량%의 양이다. 분산을 돕기 위한 목적으로, 현재 개시된 제형의 계면활성제의 양은 분산되는 물질에 따라 달라진다. 분산제의 양은 분산되는 물질의 중량 대비 3 중량% 미만 또는 분산되는 물질의 중량 대비 3 ~ 5 중량%, 또는 분산되는 물질의 중량 대비 5 ~ 10 중량%, 또는 분산되는 물질의 중량 대비 10 ~ 20 중량%, 또는 분산되는 물질의 중량 대비 20 ~ 40 중량%, 또는 분산되는 물질의 중량 대비 40 ~ 60 중량%, 또는 분산되는 물질의 중량 대비 60 ~ 80 중량%, 또는 분산되는 물질의 중량 대비 80 ~ 100 중량%, 또는 분산되는 물질의 중량 대비 100 ~ 150 중량%이다.

[0113] 본 발명에서 제형의 산화방지제는 적어도 하나의 1차 산화방지제를 포함한다. 이 1차 산화방지제는 Irganox 1010, Irganox 1076, SongNox® 1076, SongNox® 2450과 같은 입체 hinderd 페놀(sterically hindered phenols), 또는 SongNox® 1680과 같은 페놀성 포스파이트(phenolic phosphites), 또는 Irgaphos 168(BASF USA, Florham Park, NJ, USA)와 같은 포스핀, 또는 방향족 2차 아민 또는 SongLight® 6220(Songwon Americas, Friendwood, TX, USA)와 같은 hinderd 아민(hindered amines)으로부터 선택된다.

[0114] 본 발명의 제형은 선택적으로 적어도 하나의 이차 산화방지제를 포함한다. 이 이차 산화방지제는 두 개의 탄소 원자에 연결된 황 원자로 형성된 적어도 하나의 유닛을 포함하는 화합물 중에서 선택되는 것이 바람직하다. 이차 산화 방지제의 대표적인 예로는 디(t-부틸) 하이드록시페닐아미노 비스옥틸티오텐아민 및 Irganox PS800(BASF USA, Florham Park, NJ, USA)이 있다.

[0115] 본 발명에서 개시된 제형의 산화방지제의 양은 총 제형의 중량 대비 0.5 중량% 미만, 또는 총 제형 중량 대비 0.5 중량% ~ 1 중량%, 또는 총 제형 중량 대비 1 중량% ~ 2 중량%, 또는 총 제형 중량 대비 2 중량% ~ 3 중량%, 또는 총 제형 중량 대비 3 중량% ~ 4 중량%, 또는 총 제형 중량 대비 4 중량% ~ 5 중량%, 또는 총 제형 중량 대

비 5 중량% ~ 6 중량%, 또는 총 제형 중량 대비 6 중량% ~ 7 중량%, 또는 총 제형 중량 대비 7 중량% ~ 8 중량% 또는 총 제형 중량 대비 8 중량% ~ 10 중량%이다.

[0116] 본 발명에서 개시된 제형은 가소제, 강화제, 증점제, 희석제, 분산제 또는 유연제 또는 기타 기능성 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[0117] 본 발명에서 개시된 제형은 용매를 더 포함할 수 있다. 용매의 선택은 전적으로 캡핑된 지르코니아 유형과 제형의 선택된 모노머, 올리고머 및 폴리머에 따라 달라진다. 끓는점이 낮은 것부터 높은 것까지 일반적인 용매의 예로는 알코올, 글리콜, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 에스테르, 케톤, 글리콜 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)와 같은 글리콜 에스테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 부톡시 에탄올, 부톡시 프로판올, 에톡시 에틸 아세테이트, 부톡시 에틸 아세테이트, 2-(이소펜틸옥시)에탄올, 2-(헥실옥시)에탄올, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 트리에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 및 디프로필렌글리콜 모노에틸 에테르, 에틸 아세테이트, THF, 아세톤, 이들의 임의의 조합이다.

[0118] 본 발명의 제형은 조정 가능한 점도 및/또는 제형의 성분 중 하나 이상에 의해 조절될 수 있는 점도를 갖는다. 제형의 점도를 조절할 수 있는 파라미터는 모노머, 올리고머 및/또는 폴리머의 평균 길이 및 분자량, 용매의 존재 및 용매의 농도, 증점제(즉, 점도 조절 성분)의 존재 및 증점제의 농도, 제형에 존재하는 성분의 입자 크기, 온도 및 이들의 조합을 포함하지만 이에 한정되지 않는다.

[0119] 본 발명에서 개시된 제형은 1주 이상(more than), 2주 이상, 3주 이상, 6주 이상, 8주 이상, 3개월 이상, 6개월 이상, 12개월 이상, 또는 36개월 이상 안정적이며, 점도가 유의미하게 증가하지 않는다. 캡핑된 나노 결정의 가시적 침전이 없어야 하며, 제형 점도의 변화는 10% 미만, 20% 미만, 30% 미만, 40% 미만, 50% 미만, 100% 미만이어야 한다. 또한, 제형의 광학 투과율의 변화는 450nm에서 10% 미만의 투과율 감소, 20% 미만의 투과율 감소, 30% 미만의 투과율 감소, 40% 미만의 투과율 감소, 또는 50% 미만의 투과율 감소여야 한다.

[0120] 잉크젯 인쇄의 목적상, 본 발명에서 개시된 제형의 분사(jetting)는 점도의 유의미한 증가 없이 1시간 이상, 8시간 이상, 1일 이상 또는 1주일 이상 안정적이다. 제형은 건조 또는 경화로 인해 고형화되지 않아 프린트헤드 노즐의 막힘을 일으키지 않는다.

[0121] 무용매 또는 용매 함유 나노복합재 제형 제조 방법

[0122] 일부 실시형태에서, 본 발명은 용매가 없거나 용매를 함유하는 나노복합재 제형을 제조하기 위한 다음과 같은 예시적인 방법을 제공한다.

[0123] 1. 직접 분산(매질에 나노 결정을 직접 분산)을 포함하는 무용매 나노복합재 제형을 제조하는 방법, 여기서 캡핑된 지르코니아 및 티타니아 나노 결정을 용매로부터 분리하고 용매 함량이 5% 미만이 될 때까지 진공에서 건조하여 건조 나노 결정을 형성하고; 적어도 부분적으로 캡핑된 산화 지르코늄 및 산화 티타늄 나노 결정의 건조 나노 결정들을 적어도 하나의 모노머, 올리고머, 폴리머 또는 이들의 혼합물 및 기타 제형 성분에 담그기, 교반, 속도 혼합, 미세 유동화 또는 기타 혼합 방법에 의해 혼합한다.

[0124] 일부 실시형태에서, 방법 1은 응집물 또는 기타 오염 물질을 제거하기 위해 상기 혼합물을 필터링하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0125] 2. 적어도 부분적으로 캡핑된 산화 지르코늄 및 산화 티타늄 나노 결정의 건조 분말을 적어도 하나의 용매에 담그기, 교반, 속도 혼합, 미세 유동화 또는 기타 혼합 방법에 의해 혼합하여 나노 결정 용매 분산액을 제공하는 단계; 상기 분산액을 적어도 하나의 모노머, 올리고머, 폴리머 또는 혼합물 또는 모노머들, 올리고머들 및/또는 폴리머들 및 기타 제형 성분들과 혼합하여 용매 함유 제형을 제공하는 단계; 증발 또는 로토맵(rotovap)과 같은 기타 용매 제거 방법에 의해 상기 용매를 제거하는 단계;를 포함하는 무용매 제형을 제조하는 또 하나의 방법.

[0126] 일부 실시형태에서, 방법 2는 응집물 또는 기타 오염 물질을 제거하기 위해 상기 용매 함유 또는 무용매 제형을 필터링하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0127] 방법 2의 유용한 용매는 에틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤 또는 기타 저비등점 용매를 포함하며, 이에 제한되지 않는다.

- [0128] 3. 적어도 부분적으로 캡핑된 산화 지르코늄 및 산화 티타늄 나노 결정의 건조 분말을 적어도 하나의 용매에 담그기, 교반, 속도 혼합, 미세 유동화 또는 다른 혼합 방법으로 혼합하여 나노 결정 용매 분산액을 제공하는 단계; 상기 분산액을 적어도 하나의 모노머, 올리고머, 폴리머 또는 혼합물 또는 모노머들, 올리고머들 및/또는 폴리머들 및 다른 제형 성분들과 혼합하여 용매 함유 제형을 제공하는 단계를 포함하는 용매 함유 제형을 제조하는 방법. 일부 실시형태에서, 방법 3은 응집물 또는 기타 오염 물질을 제거하기 위해 상기 용매 함유 제형을 필터링하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0129] 나노복합재 물성
- [0130] 나노복합재는 기판상의 필름, 코팅, 층, 렌즈 또는 독립형 구조물이다. 본 발명은 유기 중합성 매트릭스, 경화제 및 지르코니아 또는 티타니아 나노 결정과 같은 캡핑된 나노 결정의 혼합물을 포함하는 나노복합재를 제공하며, 상기 캡핑된 나노 결정은 나노복합재의 중량 대비 20 ~ 95 중량%의 양으로 나노복합재 내에 존재한다.
- [0131] 본 발명에서 개시된 나노복합재에서 캡핑된 지르코니아 및 티타니아 나노 결정의 캡핑제는 유기실란, 유기 카르복실산 및/또는 유기 알코올을 포함한다. 캡핑제의 예시는 메틸트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-옥틸트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 도데실트리메톡시실란, m,p-에틸페네틸 트리메톡시실란, 2-[메톡시(폴리에틸렌옥시)프로필] 트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-이소시아나토프로필트리에톡시실란, 3-이소시아나토프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 1-헥세닐트리메톡시실란, 1-옥테닐트리메톡시실란, (페닐아미노메틸) 메틸디메톡시실란, N-페닐 아미노 프로필 트리메톡시실란, 3-(4-피리딜에틸)티오프로필트리메톡시실란, N-(3-트리메톡시실릴프로필) 피롤, 2-(3-트리메톡시실릴프로필티오) 티오펜, (3-트리메톡시실릴프로필) 디에틸렌트리 아민, 11-메르캅타운데실트리메톡시실란, (2-디페닐포스포노)에틸디메틸에톡시실란, 2-(디페닐포스포노)에틸트리에톡시실란, 3-(디페닐포스포노)프로필트리에톡시실란, 헥탄올, 헥산올, 옥탄올, 벤질 알코올, 페놀, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 올레일알코올, 도데실알코올, 옥타데칸올, 트리에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 옥탄산, 아세트산, 프로피온산, 2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시] 아세트산, 올레산, 벤조산, 스테아르산, 트리플루오로아세트산, 비페닐-4-카복실산, 2-(2-메톡시에톡시)아세트산, 메타크릴산, 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸숙시네이트, 2-메르캅토포에탄올, 2-{2-[2-(2-메르캅토포에톡시)에톡시]에톡시}에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄에티올, 1-옥테인티올, 소듐 2,3-디메르캅토프로판설포네이트 일수화물, 소듐도데실황산염, 도데실포스폰산, 옥틸포스폰산, (11-메르캅토포에틸)포스폰산, (11-(아크릴로일옥시)운데실)포스폰산, 11-메타크릴로일옥시운데실포스폰산, [2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]에틸]포스폰산 에틸 에스테르, 및 이들의 조합을 포함한다.
- [0132] 본 발명에서 개시된 나노복합재(예: 나노복합재 코팅 또는 필름)의 무기 고형분 함량은 TA 기기 Q500 열 중량 분석기(TGA)를 사용하여 분석한다. 절차는 앞서 설명한 것과 동일하다. 초기 질량 대비 700℃에서의 백분율은 제형의 무기물 부분, 즉 고형분 함량으로 간주된다.
- [0133] 본 발명에서 개시된 나노복합재(예를 들어, 나노복합재 코팅 또는 필름)의 무기 고체 함량은 TGA에 의해 측정된 0 ~ 10%, 또는 TGA에 의해 측정된 10 ~ 20%, 또는 TGA에 의해 측정된 20 ~ 30%, 또는 TGA에 의해 측정된 30 ~ 40%, 또는 TGA에 의해 측정된 40 ~ 50%, 또는 TGA에 의해 측정된 50 ~ 60%, 또는 TGA에 의해 측정된 60 ~ 70%, 또는 TGA에 의해 측정된 70 ~ 80%, 또는 TGA에 의해 측정된 80 ~ 90% 또는 TGA에 의해 측정된 90 ~ 93%이다.
- [0134] 본 발명에서 개시된 나노복합재(예를 들어, 나노복합재 코팅 또는 필름)는 589nm에서, 1.54 ~ 1.56, 1.56 ~ 1.58, 1.58 ~ 1.60, 1.60 ~ 1.62, 또는 1.62 ~ 1.64, 1.64 ~ 1.66, 1.66 ~ 1.68, 1.68 ~ 1.70, 1.70 ~ 1.72, 1.72 ~ 1.74, 또는 1.74 ~ 1.76 또는 1.76 ~ 1.78, 1.78 ~ 1.80, 1.80 ~ 1.82, 또는 1.82 ~ 1.84, 또는 1.84 ~ 1.86, 또는 1.86 ~ 1.88, 또는 1.88 ~ 1.90, 또는 1.90 ~ 1.92, 또는 1.92 ~ 1.94, 또는 1.94 ~ 1.96, 또는 1.96 ~ 1.98, 1.98 ~ 2.00, 2.00 ~ 2.02, 2.02 ~ 2.04, 2.04 ~ 2.06, 2.06 ~ 2.08, 2.08 ~ 2.10, 또는 2.10 이상의 굴절률을 갖는다.
- [0135] 본 발명에서 개시된 나노복합재(예를 들어, 나노복합재 코팅 또는 필름)는 나노압입(nanoindentation)으로 측정시, 1 ~ 5MPa, 5 ~ 20MPa, 20 ~ 50MPa, 50 ~ 100MPa, 100 ~ 150MPa, 또는 150 ~ 200MPa, 또는 200 ~ 250 MPa, 또는 250 ~ 300 MPa, 또는 300 ~ 350 MPa, 또는 350 ~ 400 MPa의 경도값을 갖는다.
- [0136] 본 발명에서 개시된 나노복합재(예를 들어, 나노복합재 코팅 또는 필름)는 나노압입으로 측정시, 0.1 ~ 0.5 GPa, 또는 0.5 ~ 1.0 GPa, 또는 1.0 ~ 15 GPa, 1.5 ~ 2.0 GPa, 또는 2.0 ~ 2.5 GPa, 또는 2.5 ~ 3.0 GPa, 3.0

~ 3.5 GPa, 또는 3.5 ~ 4.0 GPa, 또는 4.0 ~ 4.5 GPa, 4.5 ~ 5.0 GPa, 또는 5.0 ~ 5.5 GPa, 또는 5.5 ~ 6.0 GPa, 또는 6.0 ~ 6.5 GPa, 또는 6.5 ~ 7.0 GPa, 또는 7.0 ~ 7.5 GPa, 또는 7.5 ~ 8.0 GPa, 또는 8.0 ~ 8.5 GPa, 또는 8.5 ~ 9.0 GPa, 또는 9.0 ~ 9.5 GPa, 또는 9.5 내지 10.0 GPa의 모듈러스 값을 갖는다.

[0137] 본 발명에서 개시된 나노복합재(예를 들어, 나노복합재 코팅 또는 필름)는, 두께가 20 마이크로 미만의 필름의 경우 400nm 이상에서, 99.9% - 99%, 또는 99% - 98%, 또는 98% - 97%, 또는 97% - 96%, 또는 96% - 95%, 또는 95% - 90%, 또는 90% - 85%, 또는 85% - 80%, 80% - 75%, 또는 75% - 70%, 또는 70% - 65%, 또는 65% - 60%, 또는 60% - 55%, 또는 55% - 50%, 또는 50% - 45%, 또는 45% - 40%, 또는 40% - 35%, 또는 35% - 30%, 또는 30% - 25%, 또는 25% - 20%, 또는 20% - 15%, 또는 15% - 10%의 높은 광 투과율을 갖는다. 본 발명에 따른 필름의 투과도는 Perkin-Elmer UV-Vis Lambda 850 분광 광도계로 측정된 정상 투과도이며, 여기서 나노복합재는 용융 실리카 또는 유리 기판과 같은 광학적으로 투명한 기판 상에 코팅되며, 동일한 유형과 두께의 블랭크 기판이 기준으로 사용된다. 본 발명에서 개시된 나노복합재는 두께가 20 마이크로 미만의 필름의 경우 450nm 이상에서, 99.9% - 99%, 또는 99% - 98%, 또는 98% - 97%, 또는 97% - 96%, 또는 96% - 95%, 또는 95% - 90%, 또는 90% - 85%, 또는 85% - 80%, 80% - 75%, 또는 75% - 70%, 또는 70% - 65%, 또는 65% - 60%, 또는 60% - 55%, 또는 55% - 50%, 또는 50% - 45%, 또는 45% - 40%, 또는 40% - 35%, 또는 35% - 30%, 또는 30% - 25%, 또는 25% - 20%, 또는 20% - 15%, 또는 15% - 10%의 높은 광 투과율을 갖는다.

[0138] 본 발명에서 개시된 나노복합재는 120℃ 초과, 175℃ 초과, 200℃ 초과, 250℃ 초과, 260℃ 초과, 또는 300℃ 초과 온도에서 열 안정성을 부가적으로 나타낸다. 열 안정성은 나노복합재를 공기, 질소 또는 진공 하에서 지정된 온도에서 5분 이상, 10분 이상, 30분 이상, 60분 이상 또는 120분 이상 동안 놓고 측정되고, 육안으로 관찰할 수 있는 착색, 균열 또는 박리 현상이 없고, 400nm에서 10% 미만 투과율 감소 또는 20% 미만 투과율 감소 또는 30% 미만 투과율 감소 또는 40% 미만 투과율 감소 또는 50% 미만 투과율 감소가 있다.

[0139] 나노복합재의 제조 방법

[0140] 본 발명은 본 발명에서 개시된 제형 중 임의의 것을 사용하여 나노복합재를 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명의 경화된 또는 부분 경화된 제형을 함유하는 나노복합재 필름이 본 명세서에 기술되어 있다. 상기 나노복합재는 당업자에게 공지된 UV 또는 열 경화 기술에 의해 경화되거나 부분적으로 경화된다.

[0141] 본 발명은 스핀 코팅, 슬롯-다이 코팅, 스크린-인쇄, 잉크젯 인쇄, 딥 코팅, 드로우바 코팅, 롤투롤 인쇄, 스프레이 코팅, 또는 이들의 조합에 의해 제조되는 본 명세서에 기술된 나노복합재 필름을 제공한다.

[0142] 디바이스

[0143] 본 발명은 활성 구성요소를 포함하는 LED, 유기 LED, 터치 스크린, 디스플레이, 센서, 증강 현실, 가상 현실 또는 태양전지 장치를 제공하며, 상기 활성 구성요소는 본 발명의 나노복합재를 포함하거나 함유한다.

[0144] ZrO₂ 및 TiO₂ 나노결정 캡핑

[0145] 다음은 본 명세서의 제형 또는 나노복합재와 같은 본 발명의 실시예에 유용한 적어도 부분적으로 캡핑된 ZrO₂ 및 TiO₂ 나노결정을 제조하는 방법을 예시한다.

[0146] ZrO₂ 및 TiO₂ 나노결정은 특허 번호 US 8592511 B2 및 PCT/US2019/062439(WO2020/106860으로 공개)에 설명된 공정과 유사한 용매열(solvothermal) 공정을 통해 합성되었다. 합성된 ZrO₂ 및 TiO₂ 나노결정을 플라스크에 옮겼다. PGMEA 또는 톨루엔과 같은 용매를 0.1:1 - 1:1, 1:1 - 1.25:1, 1.25:1 - 1.5:1, 1.5:1 - 1.75:1, 1.75:1 - 2:1, 2:1 - 2.25:1, 2.25:1 - 2.5:1, 2.5:1 - 2.75:1, 2.75:1 - 3:1, 3:1 - 4:1, 4:1 - 5:1, 5:1 - 6:1, 6:1 - 7:1, 7:1 - 8:1, 8:1 - 9:1, 9:1 - 10:1의 용매 대 나노결정의 비율로 추가하였다. 그런 다음 1차 캡핑제를 습윤 케이크 중량 기준으로 0.1 - 5 중량%, 5 - 10 중량%, 10 - 15 중량%, 15 - 20 중량%, 20 - 25 중량%, 25 - 30 중량%, 30 - 35 중량%의 캡핑제의 비율로 반응 플라스크에 첨가했다. 이어서, 이 혼합물을 50 - 60, 60 - 70, 70 - 80, 80 - 90, 90 - 100, 100 - 110, 110 - 120, 120 - 130℃로 1 - 10, 10 - 20, 20 - 30, 30 - 40, 40 - 50, 50 - 60, 60 - 70, 70 - 80, 80 - 90, 90 - 100, 100 - 120분 동안 1차 가열 공정으로 가열했다.

[0147] 선택적으로, 1차 가열 공정 전 또는 후에 반응 플라스크에 2차 캡핑제를 첨가하였다. 또한, 2차 캡핑제를 습윤 케이크 중량 기준으로 0.1 - 5 중량%, 5 - 10 중량%, 10 - 15 중량%, 15 - 20 중량%, 20 - 25 중량%, 25 - 30 중량%, 30 - 35 중량%, 35 - 40 중량%, 40 - 45 중량%, 45 - 50 중량%, 50 - 55 중량%, 55 - 60 중량%, 60 -

70 중량%, 70 - 80 중량%, 80 - 90 중량%, 90 - 100 중량%의 캡핑제의 비율로 반응 플라스크에 또한 첨가했다. 이어서, 이 혼합물을 50 - 60, 60 - 70, 70 - 80, 80 - 90, 90 - 100, 100 - 110, 110 - 120, 120 - 130℃에서 1 - 10, 10 - 20, 20 - 30, 30 - 40, 40 - 50, 50 - 60, 60 - 70, 70 - 80, 80 - 90, 90 - 100, 100 - 120분 동안 가열하였다. 그리고 나서, 선택적으로, 반응 혼합물을 80℃로 냉각한 후 반응 혼합물에 습윤 케이크 중량 기준으로 0.1 - 5 중량%, 5 - 10 중량%, 10 - 15 중량%, 15 - 20 중량%, 20 - 25 중량%, 25 - 30 중량%, 30 - 35 중량%의 물을 첨가하였다. 이 혼합물을 80 - 90, 90 - 100, 100 - 110, 110 - 120, 120 - 130℃에서 추가적인 1 - 10, 10 - 20, 20 - 30, 30 - 40, 40 - 50, 50 - 60, 60 - 70, 70 - 80, 80 - 90, 90 - 100, 100 - 120분 동안 가열하였다. 그리고 나서, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켜 캡핑된 나노결정을 제공하였다. 캡핑된 나노결정은 0.45 마이크론 PTFE 필터와 이어서 0.2 마이크론 PTFE 필터를 통해 필터링되거나 선택적으로 다음 세척 공정을 거칠 수 있다.

[0148] 본 발명의 ZrO_2 및/또는 TiO_2 나노결정의 표면은 선택적으로, 다음을 포함하는 적어도 하나의 캡핑제로 캡핑되며, 이에 제한되지 않는다: 메틸트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-옥틸트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 도데실트리메톡시실란, m,p-에틸페네틸 트리메톡시실란, 2-[메톡시(폴리에틸렌옥시)프로필] 트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3- 이소시아나토프로필트리에톡시실란, 3- 이소시아나토프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 1-헥세닐트리메톡시실란, 1-옥테닐트리메톡시실란, (페닐아미노메틸) 메틸디메톡시실란, N- 페닐 아미노 프로필 트리 메 톡시 실란, 3-(4-피리딜에틸)티오프로필트리메톡시실란, N-(3-트리메톡시실릴프로필) 피롤, 2-(3-트리메톡시실릴프로필티오) 티오펜, (3- 트리메톡시실릴프로필) 디에틸렌트리 아민, 11-메르캅타운데실트리메톡시실란, (2-디페닐포스포노)에틸디메틸에톡시실란, 2-(디페닐포스포노)에틸트리에톡시실란, 3-(디페닐포스포노)프로필트리에톡시실란, 헵탄올, 헥산올, 옥탄올, 벤질 알코올, 페놀, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 올레일알코올, 도데실알코올, 옥타데칸올, 트리에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 옥탄산, 아세트산, 프로피온산, 2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시] 아세트산, 올레산, 벤조산, 스테아르산, 트리플루오로아세트산, 비페닐-4-카복실산, 2-(2-메톡시에톡시)아세트산, 메타크릴산, 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸숙시네이트, 2-메르캅토에탄올, 2-[2-(2-메르캅토에톡시)에톡시]에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄에티올, 1-옥테인티올, 소듐 2,3-디메르캅토프로판설포네이트 일수 화물, 소듐도데실황산염, 도데실포스폰산, 옥틸포스폰산, (11-메르캅토운데실)포스폰산, (11-(아크릴로일옥시)운데실)포스폰산, 11-메타크릴로일옥시운데실포스폰산, [2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]에틸]포스폰산 에틸 에스 테르, 및 이들의 조합.

[0149] 반응 혼합물은 선택적으로 세척되어 과잉 캡핑제 및 기타 부산물을 제거한다. PGMEA 용액의 경우 헵탄 등의 반응매(anti-solvent), 톨루엔 용액의 경우 아세톤 등의 반응매(anti-solvent)를, 0.1:1 - 1:1, 1:1 - 1.25:1, 1.25:1 - 1.5:1, 1.5:1 - 1.75:1, 1.75:1 - 2:1, 2:1 - 2.25:1, 2.25:1 - 2.5:1, 2.5:1 - 2.75:1, 2.75:1 - 3:1의 비율(반응매 대 반응 혼합물 비율 중량-대-중량)로 첨가하여 반응 혼합물을 침전시킨다. 이 침전물을 100 - 500, 500 - 1000, 100 - 1500, 1500 - 2000, 2000 - 2500, 2500 - 3000, 3000 - 3500, 3500 - 4000, 4000 - 4500, 4500 - 5000, 5000 - 5500, 5500 - 6000, 6000 - 6500, 6500 - 7000, 7000 - 7500, 7500 - 8000, 8000 - 8500, 8500 - 9000 rpm에서 0 - 5, 5 - 10, 10 - 15, 15 - 20, 30 - 25, 25 - 30, 30 - 35, 35 - 40, 40 - 45, 45 - 50, 50 - 55, 55 - 60분 동안 원심분리했다. 생성된 상청액을 따라내고 폐기하였다. 이어서, 고형물을, 비극성 캡핑된 나노결정의 경우 톨루엔, 극성 캡핑된 나노결정의 경우 THF와 같은 용매에 분산시켰다. 분산된 고형물은 0.1:1 - 1:1, 1:1 - 1.25:1, 1.25:1 - 1.5:1, 1.5:1 - 1.75:1, 1.75:1 - 2:1, 2:1 - 2.25:1, 2.25:1 - 2.5:1, 2.5:1 - 2.75:1, 2.75:1 - 3:1의 비율(반응매 대 반응 혼합물 비율 중량-대-중량)로, THF 용액의 경우 헵탄, 톨루엔 용액의 경우 아세톤과 같은 반응매에 다시 침전되었다. 이 침전물을 100 - 500, 500 - 1000, 100 - 1500, 1500 - 2000, 2000 - 2500, 2500 - 3000, 3000 - 3500, 3500 - 4000, 4000 - 4500, 4500 - 5000, 5000 - 5500, 5500 - 6000, 6000 - 6500, 6500 - 7000, 7000 - 7500, 7500 - 8000, 8000 - 8500, 8500 - 9000 rpm에서 0 - 5, 5 - 10, 10 - 15, 15 - 20, 30 - 25, 25 - 30, 30 - 35, 35 - 40, 40 - 45, 45 - 50, 50 - 55, 55 - 60분 동안 원심분리하였다. 생성된 상청액을 따라내고 폐기하였다. 필요한 경우 이 과정을 반복한다. 이어서, 고형물을 진공 오븐에 넣어 밤새 건조시켰다.

[0150] 이어서, 건조된 고형물(캡핑된 나노결정)을 선택적으로 PGMEA 중에 고체 대 용매의 1:1 비율로 재분산하여, 50 중량% 로딩된 분산액을 제조하였다. 제조된 분산액을 0.45 마이크론 필터를 통해 여과한 다음, 0.2 마이크론 PTFE 필터를 통해 여과했다.

- [0151] 캡핑된 ZrO_2 나노결정의 실시예
- [0152] 다음은 본 발명의 제형 또는 나노복합재와 같은 본 발명의 실시 형태에 유용한 적어도 부분적으로 캡핑된 ZrO_2 나노 결정을 제조하는 방법을 추가로 예시한다.
- [0153] 이후에 "습윤 케이크"로 지칭되는 합성된 ZrO_2 나노결정을 둥근 바닥 플라스크로 옮겼다. 그런 다음 PGMEA를 0.370:1의 용매 대 습윤 케이크 중량비로 첨가하였다. 이 단계 후에, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란을 습윤 케이크의 10 중량%로 반응 플라스크에 첨가하였다. 이어서, 3-(아크릴로일옥시)프로필트리메톡시실란을 습윤 케이크의 2 중량%로 반응 플라스크에 첨가하였다. 이 혼합물을 교반하면서 90분 동안 $120^\circ C$ 로 가열하여 캡핑된 나노결정을 형성하였다. 마지막으로, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다.
- [0154] 이어서, 반응 혼합물을 세척하여 과량의 캡핑제 및 불순물을 제거하였다. 이어서, 반응 혼합물을 7:1의 헵탄 대 반응 혼합물의 중량 대 중량 비율을 사용하여 반응매로서 헵탄과 함께 침전시켰다. 이 침전물을 4,500rpm에서 10분간 원심분리하였다. 생성된 상청액을 따라내고 폐기하였다. 이어서, 3:1 THF 대 고형물 비(중량 대 중량)를 사용하여 고형물을 THF에 분산시켰다. 이어서, 분산된 고형물을 3:1 헵탄 대 반응 혼합물 중량 대 중량 비율로 헵탄과 같은 역용매 중에 다시 침전시켰다. 이 침전물을 4,500rpm에서 10분간 원심분리하였다. 생성된 상청액을 따라내고 폐기하였다. 이어서, 3:1 THF 대 고형물 비(중량 대 중량)를 사용하여 고형물을 THF에 분산시켰다. 이어서, 분산된 고형물을 3:1 헵탄 대 반응 혼합물의 중량 대 중량 비율로 용해된 헵탄과 같은 반응매 중에서 세 번째 침전시켰다. 이 침전물을 4,500rpm에서 10분간 원심분리하였다. 생성된 상청액을 따라내고 폐기하였다. 이어서, 고형물을 진공 오븐에 넣어 밤새 건조시켰다.
- [0155] 건조된 고형물을 용매 또는 모노머에 재분산시키고 0.45 마이크론 PTFE 필터와, 이어서 0.2 마이크론 PTFE 필터를 통해 선택적으로 여과했다.
- [0156] 캡핑된 TiO_2 나노결정의 예
- [0157] 다음은 본 발명의 제형 또는 나노복합재와 같은 본 발명의 실시형태에 유용한 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노 결정을 제조하는 방법을 추가로 예시한다.
- [0158] 합성된 TiO_2 나노결정(이후 "습윤 케이크"라고 함)을 둥근 바닥 플라스크로 옮겼다. 그런 다음 PGMEA를 1.857:1의 용매 대 습윤 케이크 중량비로 첨가했다. 이 단계 후에, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란을 습윤 케이크의 15 중량%로 반응 플라스크에 첨가하였다. 이 혼합물을 교반하면서 40분 동안 $120^\circ C$ 로 가열하여 부분적으로 캡핑된 나노결정을 형성하였다.
- [0159] 이어서, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란을 습윤 케이크의 30 중량%로 반응 플라스크에 첨가하고, 혼합물을 교반하면서 추가로 30분 동안 $120^\circ C$ 에서 가열하여 캡핑된 나노결정을 형성하였다. 이어서, 반응 혼합물을 $100^\circ C$ 로 냉각시키고, 이어서 물을 습윤 케이크의 5 중량%로 첨가하고 혼합물을 $100^\circ C$ 에서 30분 동안 가열하였다. 마지막으로, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다.
- [0160] 이어서, 반응 혼합물을 세척하여 과량의 캡핑제 및 불순물을 제거하였다. 이어서, 반응 혼합물을 3:1의 헵탄 대 반응 혼합물의 중량 대 중량 비율을 사용하여 반응매로서 헵탄과 함께 침전시켰다. 이 침전물을 3,000rpm에서 10분간 원심분리하였다. 생성된 상청액을 따라내고 폐기하였다. 이어서, 3:1 THF 대 고체 비(중량 대 중량)를 사용하여 고형물을 THF에 분산시켰다. 이어서, 분산된 고형물을 3:1 헵탄 대 반응 혼합물 중량 대 중량 비율의 헵탄과 같은 반응매 중에 다시 침전시켰다. 이 침전물을 3,000rpm에서 10분간 원심분리하였다. 생성된 상청액을 따라내고 폐기하였다. 이어서, 3:1 THF 대 고형물 비(중량 대 중량)를 사용하여 고형물을 THF에 분산시켰다. 이어서, 분산된 고형물을 3:1 헵탄 대 반응 혼합물 중량 대 중량 비율의 헵탄과 같은 반응매 중에서 세 번째로 다시 침전시켰다. 이 침전물을 3,000rpm에서 10분간 원심분리하였다. 생성된 상청액을 따라내고 폐기하였다. 이어서, 고형물을 진공 오븐에 넣어 밤새 건조시켰다. 건조된 고체를 용매 또는 모노머에 재분산시키고 0.45 마이크론 PTFE 필터와, 이어서 0.2 마이크론 PTFE 필터를 통해 선택적으로 여과했다.
- [0161] 예시적인 TiO_2 및 ZrO_2 나노결정의 분산 특성은 도 1에 설명되어 있다. 도 1a의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지에 표시된 것처럼 평균 코어 크기가 5nm인 TiO_2 나노결정은 표면이 변형되거나 캡핑제로 캡핑되고, 이것은 나노결정을 아크릴레이트, 에폭시, 실록산을 포함한 다양한 모노머 및 폴리머와 호환가능하게 한다. 캡핑제는 폴리머 매트릭스와의 호환성을 극대화하도록 설계되었다. 캡핑된 나노결정은 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이

트(PGMEA)에서 균일한 분산을 형성하며 약 10 nm 중심의 단일의 좁은 동적 광산란(DLS) 피크를 갖는다(도 1b).

도 1c의 TEM 이미지에 표시된 것처럼 평균 코어 크기가 15 nm인 TiO₂ 나노 결정은 캡핑제로 캡핑되어 있고, 이것은 나노 결정이 아크릴레이트, 에폭시 및 실록산을 포함한 많은 모노머 및 폴리머와 호환가능하게 한다. 이러한 캡핑된 나노결정은 PGMEA에서 균일한 분산을 형성하며 약 20nm 중심의 단일 좁은 DLS 피크를 갖는다(도 1d).

TEM 이미지(도 1e)에 표시된 것처럼 평균 코어 크기가 5 nm인 ZrO₂ 나노 결정은 캡핑제로 캡핑되고, 이것은 나노 결정이 아크릴레이트, 에폭시 및 실록산을 포함한 다양한 모노머 및 폴리머와 호환가능하게 한다. 이러한 캡핑된 나노결정은 또한 PGMEA에서 균일한 분산을 형성하며 약 8 nm 중심의 단일의 좁은 DLS 피크를 갖는다(도 1f).

실시예

아래 실시예에서는, 위에 기술된 캡핑된 ZrO₂ 및/또는 TiO₂ 나노결정이 사용되었다. 당업자는 또한 TiO₂ 및 ZrO₂ 나노결정에 추가로 또는 이들을 대신하여 하프늄 산화물, 아연 산화물, 탄탈륨 산화물, 니오븀 산화물 및 이들의 조합을 사용할 수 있다. 당업자는 상이한 캡핑제를 갖는 ZrO₂ 및/또는 TiO₂ 나노결정이 또한 사용될 수 있다는 것을 인식할 것이다. 실시예는 단지 예시일 뿐이며 청구된 발명을 어떤 방식으로든 제한하지 않는다.

실시예 1(용매 ZrO₂)

"캡핑된 ZrO₂ 나노 결정의 예"에 기술한 바와 같이, 캡핑된 ZrO₂ 나노 결정은 BMTPS 및 THEICTA 가교제와 함께 BPMA 및 PTEA와 같은 원하는 모노머를, 30.6 ~ 37.1 중량% 범위의 제형 중 지르코니아의 원하는 로딩량, 5.9 ~ 9.8 중량% 범위의 모노머 중량퍼센트, 2.6 ~ 8.5 중량% 범위의 가교제 중량퍼센트, 0.5 중량%의 TPO 광개시제 중량퍼센트와 통합하여 제조되었다(무용매 또는 용매 함유 체제를 만드는 방법 참조). 실시예 1의 대표 제형에는 표 1에 따른 제형 A1 내지 A5가 그들의 점도 값과 함께 표시되어 있다. 표 2에는 제형 A1 내지 A5에서 유래된 나노복합재에 대해 열 베이킹 및 UV 경화 단계 후의 필름 두께와 함께 투명도, 색상 및 필름 RI(589nm)를 포함하는 필름 물성이 표시되어 있다. 이 데이터는 헤이즈가 적고 700 ~ 830nm 필름 두께에서 1.70 ~ 1.80 사이의 필름 RI 값을 갖는 투명 필름을 보여준다. 열 베이킹 조건이 최종 필름 물성에 영향을 미칠 수 있으므로 예시 A4-1, A4-2, A5-1 및 A5-2는 135℃(-1s) 및 200℃(-2s)에서 2분 후의 차이를 보여주기 위해 포함되었다. 도 2는 NIL 기술로 나노임프린팅된 제형 A1과 A2의 SEM 이미지를 보여준다. 도 2는 300nm 피쳐(features)와 중형비 1(구조물 폭 대(to) 경사 구조물 높이)를 갖는 나노 임프린팅된 경사 구조물을 보여준다.

표 1

제형	ZrO ₂ (wt%)	BPMA (wt%)	PTEA (wt%)	THEICTA (wt%)	BMTPS (wt%)	PGMEA (wt%)	TPO (wt%)	점도 (cP)	대략적인 무용매 점도(cP)
A1	30.6	8.1		7.2		53.7	0.5	3.8	10,000
A2	32.4	7.1			6.3	53.7	0.5	3.9	4,000
A3	34.8		5.9		5.2	53.7	0.5	4.3	2,000
A4	34.8	8.5		2.6		53.7	0.5	3.4	
A5	37.1	5.7		3.1		53.7	0.5	34	

표 2

나노복합재	ZrO ₂ (wt%)	BPMA (wt%)	PTEA (wt%)	THEICTA (wt%)	BMTPS (wt%)	L*	a*	b*	%Haze	YTrans	필름두께 (um)	필름 RI (589 nm)
A1	66.0	17.5		15.5		98.77	0.72	0.47	0.31	96.86	707.1	1.711
A2	70.0	15.4			13.6	98.38	0.02	0.52	0.08	95.87	811.8	1.770
A3	75.0		12.7		11.3	98.45	0.57	0.38	0.00	96.04	830.1	1.800
A4-1	75.0	18.3		5.6		98.46	0.27	0.09	0.02	96.07	898.1	1.755
A4-2						98.38	-0.4 0	0.46	0.03	95.85	806.7	1.773
A5-1	80.0	14.5		4.4		98.35	-0.0 2	0.09	0.02	95.78	893.0	1.772

A5-2						98.22	0.20	0.58	0.04	95.47	809.6	1.789
------	--	--	--	--	--	-------	------	------	------	-------	-------	-------

실시예 2(무용매 ZrO₂)

"캐핑된 ZrO₂ 나노 결정의 예"에 기술한 바와 같이, 캐핑된 ZrO₂ 나노 결정은 에틸 아세테이트(ETA)와 같은 저비점 용매에 잘 분산되고 원하는 모노머와 결합된 ZrO₂를 가지고 시작하는 용매 추출 공정으로 제조되었다. 모노머는 BPMA 및 PTEA를 포함하고, BMTPS 및 THEICTA 가교제와 함께, 64.0 - 70.0 중량% 범위의 제형 중 지르코니아의 원하는 로딩량, 15.4 - 26.7 중량% 범위의 모노머 중량퍼센트, 8.2 - 13.7 중량% 범위의 가교제 중량퍼센트, 및 1.0 중량%의 TPO 광개시제 중량퍼센트까지 포함한다. 실시예 2의 대표 제형에는 표 3에 따른 제형 B1 및 B2가 점도 값과 함께 표시되어 있다. 표 4에는 제형 B1 내지 B2 유래 나노복합체에 대해 UV 경화 단계 후의 필름 두께와 함께 투명도, 색상 및 필름 RI(589nm)를 포함하는 필름 물성이 표시되어 있다. 이 데이터는 나노 임프린팅이 가능하고, 점도가 낮으며(< 2,000cP), 헤이즈가 적고 필름 두께가 6 ~ 13 마이크론일 때 1.70 ~ 1.73 사이의 필름 RI 값을 갖는 투명 필름을 생성하는 제형을 보여준다. 도 3은 모포토닉스(Morphotonics)에서 측정된 B1 및 B2 제형에 대한 나노 임프린팅 구조물의 SEM 이미지와 해당 분석을 보여준다. 도 3a에서 보이는 사진은 각각 약 700, 560 및 670nm 높이의 삼각형, 직사각형 및 원통형 B1 격자이다. 마스터 및 임프린트 치수의 차이로 표시된 B1의 구조적 충실도(Structural fidelity)는 도 3b에 나타나 있다. 도 3c는 각각 약 600 및 650nm의 삼각형 및 원통형 격자가 있는 B2에 대해 유사한 SEM 사진을 표시한다.

표 3

제형	ZrO ₂ (wt%)	BPMA (wt%)	PTEA (wt%)	THEICTA (wt%)	BMTPS (wt%)	TPO (wt%)	점도 (cP)
B1	64.0	26.7		8.2		1.0	1,395
B2	70.0		15.4		13.7	1.0	740

표 4

나노복합체	L*	a*	b*	%Haze	YTrans	필름 두께 (μm)	필름 RI (589 nm)
B1	98.85	-0.06	0.41	0.07	97.04	6.38	1.696
B2	98.64	0.00	0.39	0.11	96.53	12.87	1.730

실시예 3(용매 TiO₂)

"캐핑된 TiO₂ 나노 결정의 예"에 기술한 바와 같이, 캐핑된 TiO₂ 나노 결정은, BPMA, PTEA 및 PBA와 같은 원하는 모노머를, BMTPS, TMPTA, HR6042 및 THEICTA 가교제와 함께, 11.6 ~ 75.0 중량% 범위의 제형 중 티타니아의 원하는 로딩량, 4.2 ~ 13.6 중량% 범위의 모노머 중량퍼센트, 2.6 ~ 7.2 중량% 범위의 가교제 중량퍼센트, 및 0.5 중량%의 TPO 광개시제 중량퍼센트와 통합하여 제조되었다. 실시예 3의 대표 제형에는 표 5 내지 표 7에 따른 제형 C1 내지 C17가 그들의 점도 값과 함께 표시되어 있다. 열 베이킹 및 UV 경화 단계 후의 필름 두께와 함께 투명도, 색상 및 필름 RI(589nm)를 포함하는 필름 물성은 표 8 내지 10에 제형 C1 내지 C21 유래 나노복합체에 대해 표시되어 있다. 이 데이터는 0.66 ~ 2.21 마이크론 필름 두께에서 헤이즈가 낮고 1.80 ~ 1.91 사이의 필름 RI 값을 갖는 투명 필름을 보여준다. 표 11은 대부분의 필름에 대해 측정된 나노 임프린팅 데이터를 제공한다. 도 4는 NIL Technology에서 측정된 제형 C1, C2 및 C3의 나노 임프린팅의 SEM 이미지를 보여준다. C1의 이진 격자(Binary gratings)는 각각 약 300 및 400nm의 구조적 높이와 폭을 가진 SEM 현미경 사진에 나와 있다. 또한, 도 4에는 300nm 피쳐(features)와 종횡비 1(구조 폭 대 경사 구조 높이)을 갖는 C1, C2 및 C3에 대한 경사 격자가 표시되어 있다.

표 5

[0176]

제형	TiO ₂ (wt%)	BPMA (wt%)	PTEA (wt%)	PBA (wt%)	THEICTA (wt%)	BMTPS (wt%)	PGMEA (wt%)	TPO (wt%)	점도 (cP)	대략 무용매 점도(cP)
C1	30.6	8.1			7.2		53.7	0.5	3.6	5,000
C2	34.8	8.5			2.6		53.7	0.5	3.6	6,000
C3	34.8	7.2			3.9		53.7	0.5		8,000
C4	32.4	7.1				6.3	53.7	0.5	5.0	3,000
C5	33.0		9.8		3.0		53.7	0.5	2.9	250
C6	33.0		8.3		4.5		53.7	0.5		500
C7	34.7	3.6	3.6		3.9		53.7	0.5		6,000
C8	34.7	4.2		4.2	2.6		53.7	0.5		7,000
C9	28.0	6.8		6.8	4.2		53.7	0.5		400
C10	30.0			12.1	3.7		53.7	0.5	3.2	500
C11	32.5			10.2	3.1		53.7	0.5	3.4	
C12	37.1	5.7			3.1		53.7	0.5	3.4	10,000

표 6

[0177]

제형	10-nm TiO ₂ (wt%)	20-nm TiO ₂ (wt%)	BPMA (wt%)	THEICTA (wt%)	BMTPS (wt%)	TMPTA (wt%)	HR6042 (wt%)	PGMEA (wt%)	TPO (wt%)	점도 (cP)
C13		34.8	6.7			4.4		53.7	0.5	3.6
C14		37.0	4.4		4.4			53.7	0.5	3.6
C15		37.1					8.8	53.7	0.5	3.6
C16		37.1	4.4				4.4	53.7	0.5	3.6
C17	34.8		8.5	2.6				53.7	0.5	4.2

표 7

[0178]

제형	TiO ₂ (wt%)	BPMA (wt%)	THEICTA (wt%)	PGMEA (wt%)	TPO (wt%)	점도 (cP)
C18	11.6	2.8	0.9	84.5	0.2	1.5
C2	34.8	8.5	2.6	53.7	0.5	3.6
C19	52.5	12.8	3.9	30.0	0.7	16
C20	67.5	16.5	5.1	10.0	0.9	190
C21	75.0	18.3	5.6	0.0	1.0	6,000

표 8

[0179]

나노복합재	TiO ₂ (wt%)	BPMA (wt%)	PTEA (wt%)	PBA (wt%)	THEICTA (wt%)	BMTPS (wt%)	L*	a*	b*	%Haze	YTrans	필름두께 (um)	필름 RI (589 nm)
C1	66.0	17.5			15.5		96.6 0	-0.8 8	2.15	1.39	91.47	0.820	1.837
C2	75.0	18.3			5.6		97.2 6	-0.1 8	0.94	0.34	93.08	1.026	1.911
C3	75.0	15.5			8.4		97.5 7	0.23	0.73	0.11	93.84	1.145	1.874
C4	70.0	15.4				13.6	96.7 6	0.43	1.99	0.77	91.86	0.923	1.916
C5	71.3		21.2		6.5		97.4 1	1.53	1.07	0.00	93.41	0.660	1.885
C6	71.3		18.0		9.7		97.4 4	-0.0 8	0.92	0.00	93.53	2.14	1.847

C7	75.0	7.8	7.8		8.4		97.6 1	-0.1 4	0.97	0.01	93.95	2.19	1.871
C8	75.0	9.2		9.2	5.6		97.4 2	-0.1 6	1.09	0.00	93.44	2.21	1.869
C9	60.5	14.7		14.7	9.1		97.8 5	-0.1 3	1.17	0.63	94.53	1.24	1.796
C10	64.8			26.1	8.0		97.9 7	-0.2 6	1.15	0.05	94.84	0.809	1.811
C11	70.2			22.0	6.7		95.7 4	0.53	-0.1 8	0.06	89.38	0.793	1.850
C12	80.0	12.3			6.6		97.4 0	0.58	1.01	0.00	93.42	0.796	1.904

표 9

나노복합재	10-nm TiO ₂ (wt%)	20-nm TiO ₂ (wt%)	BPMA (wt%)	THEICTA (wt%)	BMTPS (wt%)	TMPTA (wt%)	HR6042 (wt%)	L*	a*	b*	%Haze	YTrans	필름두께 (μ m)	필름 RI (589 nm)
C13		75.0	14.4			9.6		97.88	0.63	0.78	0.03	94.61	1.875	0.767
C14		80.0	9.5		9.5			96.80	-0.3 0	0.57	0.03	91.94	1.978	0.657
C15		80.0					19.0	97.10	-0.1 0	1.19	0.00	92.68		
C16		80.0	9.5				9.5	96.99	-1.6 6	0.62	0.09	92.43	0.685	1.967
C17	75.0		18.3	5.6				98.03	0.14	0.75		94.95	0.97	1.81

표 10

나노복합재	TiO ₂ (wt%)	BPMA (wt%)	THEICTA (wt%)	PGMEA (wt%)	L*	a*	b*	%Haze	YTrans	필름두께 (μ m)	필름 RI (589 nm)
C18	75.0	18.3	5.6	84.5	99.63	0.18	0.03	0.13	99.04	0.101	1.903
C2				53.7							
C19				30.0	97.56	-0.09	1.13	0.09	93.81	2.35	1.851
C20				10.0			1.56	0.21		9.98	1.867
C21				0.0	96.54	-0.44	1.76	0.27	91.32	15.84	1.859

표 11

나노복합재	TiO ₂ (wt%)	BPMA (wt%)	PTEA (wt%)	PBA (wt%)	THEICTA (wt%)	BMTPS (wt%)	경도 (MPa)	모듈러스 (GPa)
C2	75.0	18.3			5.6		326	7.5
C4	71.3		21.2		6.5		137	4.2
C5	71.3		18.0		9.7		334	7.6
C6	75.0	7.8	7.8		8.4		374	8.6
C7	75.0	9.2		9.2	5.6		349	8.6
C8	60.5	14.7		14.7	9.1			

실시예 4(무용매 TiO₂)

"캐핑된 TiO₂ 나노 결정의 예"에 기술한 바와 같이, 캐핑된 TiO₂ 나노 결정은, 에틸 아세테이트(ETA)와 같은 저비점 용매에 잘 분산되고 원하는 모노머와 결합된 TiO₂를 가지고 시작하는 용매 추출 공정으로 제조되었다. 모노

머에는 THEICTA 가교제와 함께 BPMA, PTEA 및 PBA가 포함되고, 60.5 ~ 73.0 중량% 범위의 제형 중 티타니아의 원하는 로딩량, 16.9 ~ 29.4 중량% 범위의 모노머 중량퍼센트, 9.1 ~ 10.1 중량% 범위의 가교제 중량퍼센트, 및 1.0 중량%의 TPO 광개시제 중량퍼센트를 포함한다. 실시예 4의 대표 제형에는 표 12에 따른 제형 D1 내지 D4가 그들의 점도 값과 함께 표시되어 있다. 열 베이킹 및 UV 경화 단계 후의 필름 두께와 함께 투명도, 색상 및 필름 RI(589nm)를 포함하는 필름 특성은 표 13에 제형 D1 내지 D4 유래 나노복합체에 대해 표시되어 있다. 이 데이터는 나노 임프린팅이 가능하고, 점도가 낮으며($\leq 2,000\text{cP}$), 헤이즈가 적고 필름 두께가 10~12미크론일 때 1.86~1.87 사이의 필름 RI 값의 투명 필름을 생성하는 제형을 보여준다. 도 5는 모포토닉스(Morphotonics)로 측정한 제형 D1 및 D2에 대한 나노 임프린팅 구조물의 SEM 이미지와 해당 분석을 보여준다. 도 5a와 5b는 535~757nm(높이)와 약 300nm 폭의 삼각형 및 원통형의 임프린트된 구조를 보여준다.

표 12

제형	TiO ₂ (wt%)	BPMA (wt%)	PTEA (wt%)	PBA (wt%)	2-PEA (wt%)	THEICTA (wt%)	TPO (wt%)	점도 (cP)
D1	70.0		18.8			10.1	1.0	575
D2	73.0				16.9	9.1	1.0	2,000
D3	60.5	14.7		14.7		9.1	1.0	400
D4	75.4		15.4			8.2	1.0	20,000

표 13

나노복합체	L*	a*	b*	%Haze	YTrans	필름두께 (μm)	필름 RI (589 nm)
D1	97.71	-0.24	1.75	0.00	94.19	11.99	1.857
D2	97.61	-0.18	1.50	0.00	93.94	10.10	1.867
D3	97.85	-0.13	1.17	0.63	94.53	1.24	1.796
D4	95.51	-0.88	1.88	0.68	88.84	22.44	1.877

실시예 5(잉크젯 인쇄 가능 무용매 ZrO₂)

"캡핑된 ZrO₂ 나노결정의 예"에서 설명한 바와 같이 캡핑된 ZrO₂ 나노결정은 에틸 아세테이트(ETA)와 같은 저비점 용매에 잘 분산되고 원하는 모노머와 결합된ZrO₂를 가지고 시작되는, 용매 추출 공정에 의해 제조되고, 또는 ZrO₂는 원하는 모노머에서 직접 잘 분산었다. 모노머에는 THEICTA 가교제와 함께 2-PEA, BAC, BPMA, HDDA, NVP, 광개시제 I819 및 ITX, 그리고 광 시너지제 CN374 및 BYK 계면활성제가 포함되며, 35 ~ 45 중량% 범위의 제형 중 티타니아의 원하는 로딩량, 46.0 ~ 56.0 중량% 범위의 모노머 중량퍼센트, 0.0 ~ 10.0 중량% 범위의 가교제 중량퍼센트, 1.0 ~ 3.0 중량%의 광개시제 중량퍼센트, 3.0 중량%의 시너지제 CN374 중량퍼센트가 포함된다. 실시예 5의 대표 제형에는 표 14에 따른 제형 E1 내지 E5가 점도 값과 함께 표시되어 있다. 표 15에는 제형 E1 내지 E5에서 유래된 나노복합체에 대해 UV 경화 단계 후 필름 두께와 함께 투명도, 색상 및 필름 RI(589 nm)를 포함하는 필름 물성이 표시되어 있다. 이 데이터는 30℃ 이상의 프린트 헤드 온도에서 잉크젯 인쇄가 가능하고, 25℃에서 점도가 낮으며($\leq 25\text{cP}$), 헤이즈가 적고 9~13미크론의 필름 두께에서 1.62~1.65 사이의 필름 RI 값의 투명 필름을 산출하는 제형을 보여준다.

표 14

제형	ZrO ₂ (wt%)	2-PEA (wt%)	BAC (wt%)	BPMA (wt%)	THEICTA (wt%)	HDDA (wt%)	NVP (wt%)	I819 (wt%)	ITX (wt%)	CN374 (wt%)	BYK (wt%)	점도 (cP)
E1	40.0	28.0		28.0				3.0			1.0	24.8
E2	40.0	32.3		16.2	4.0	4.0		3.0			0.5	27.0
E3	40.0	34.5		11.5	6.0		4.0	3.0			1.0	24.4
E4	45.0		32.7	16.3				1.0	1.0	3.0	1.0	21.6
E5	45.0		31.3	15.7	4.0			1.0	1.0	1.0	1.0	22.7

표 15

나노복합재	L*	a*	b*	%Haze	YTrans	필름두께 (μm)	필름 RI (589 nm)	모듈러스 (GPa)
E1*	99.41	-0.10	0.31	0.00	98.49	13.0	1.639	0.69
E2*	99.31	-0.14	0.46	0.06	98.23	13.0	1.624	1.08
E3	98.89	-0.18	0.61	0.00	97.44	9.1	1.632	2.24
E4	98.90	-0.11	0.45	0.07	97.19	11.2	1.638	0.72
E5	98.90	0.04	0.71	0.02	96.93	11.8	1.640	1.30

* N2 분위기에서 UV 경화 실시

실시예 6(잉크젯 인쇄 가능 무용매 TiO_2)

"캡핑된 TiO_2 나노결정의 예"에서 설명한 바와 같이 캡핑된 TiO_2 나노결정은 에틸 아세테이트(ETA)와 같은 저비점 용매에 잘 분산되고 원하는 모노머와 결합된 TiO_2 를 가지고 시작하는 용매 추출 공정에 의하여 제조되었고, 또는 TiO_2 를 원하는 모노머에서 직접 잘 분산되었다. 모노머에는 THEICTA 가교제와 함께 2-PEA, BAC, BPMA, HDDA, 그리고 광개시제 I819 및 BYK 계면활성제가 포함되며, 40 ~ 50 중량% 범위의 제형 중 티타니아의 원하는 로딩량, 46.5 ~ 56.5 중량% 범위의 모노머 중량퍼센트, 4.0 중량%의 가교제 중량퍼센트, 3.0 중량%의 광개시제 중량퍼센트, 및 0.5 중량%의 BYK 계면활성제 중량퍼센트가 포함되었다. 실시예 6의 대표인 제형에는 표 16에 따른 제형 F1 및 F2가 그들의 점도 값과 함께 표시되어 있다. 표 17에는 제형 F1 및 F2에서 유래된 나노복합재에 대해 UV 경화 단계 후 필름 두께와 함께 투명도, 색상 및 필름 RI값(589 nm)을 포함하는 필름 물성이 표시되어 있다. 이 데이터는 30℃ 이상의 프린트 헤드 온도에서 잉크젯 인쇄가 가능하고, 25℃에서 점도가 낮으며($\leq 25\text{cP}$), 헤이즈가 적고 9~12미크론의 필름 두께에서 1.69~1.71 사이의 필름 RI 값의 투명 필름을 생성하는 제형을 보여준다.

표 16

제형	TiO_2 (wt%)	2-PEA (wt%)	BPMA (wt%)	THEICTA (wt%)	HDDA (wt%)	I819 (wt%)	BYK (wt%)	점도 (cP)
F1	40.0	35.0	17.5	4.0		3.0	0.5	21.8
F2	50.0	42.5			4.0	3.0	0.5	17.9

표 17

나노복합재	L*	a*	b*	%Haze	YTrans	필름두께 (μm)	필름 RI (589 nm)
F1*	98.46	-0.19	1.61	0.25	96.08	11.4	1.693
F2*	98.56	-0.12	0.96	0.04	96.31	9.2	1.713

* N2 분위기에서 UV 경화 실시

본 문서에서 사용되는 단수형 "a", "an" 및 "the"는 명시적으로 언급되거나 문맥상 의도하지 않았음이 명백히 드러나지 않는 한 복수형 언급을 포함한다.

본 명세서에서 "A 및/또는 B"와 같은 문구에서 사용되는 "및/또는"이라는 용어는 A와 B, A 또는 B, A(단독) 및 B(단독)를 모두 포함하도록 의도된다. 마찬가지로, "A, B 및/또는 C"와 같은 문구에서 사용되는 "및/또는"이라는 용어는 다음의 각 실시예를 포함하도록 의도된다: A, B, 및 C; A, B, 또는 C; A 또는 C; A 또는 B; B 또는 C; A 및 C; A 및 B; B 및 C; A(단독); B(단독); 및 C(단독).

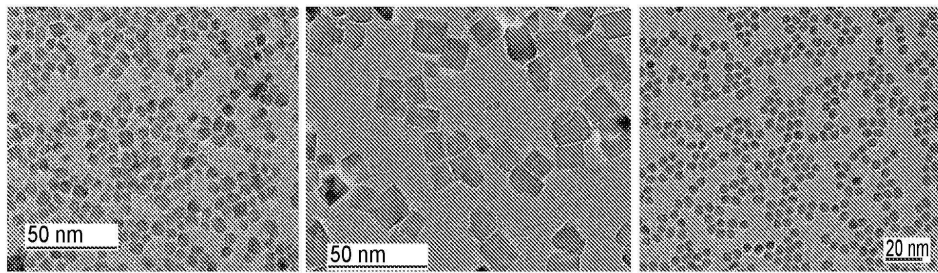
제목 및 부제목은 편의상 및/또는 형식적 준수를 위해서만 사용되며, 대상 기술을 제한하지 않으며, 대상 기술에 대한 설명의 해석과 관련하여 언급되지 않는다. 본원 개시의 하나의 제목 또는 하나의 부제목에 기재된 특징들은 다양한 실시예에서 다른 제목 또는 부제목에 기재된 특징들과 결합될 수 있다. 또한, 단일 제목 또는 단일

부제목 아래의 모든 특징이 실시예에서 반드시 함께 사용되는 것은 아니다.

- [0200] 요약 및 초록 섹션은 발명가(들)에 의해 예상된 본 발명의 하나 이상의 예시적인 실시예를 제시할 수 있지만, 모든 실시예를 제시하는 것은 아니며, 따라서 본 발명 및 첨부된 청구범위를 어떠한 방식으로든 제한하려는 의도가 아니다.
- [0201] 본 발명은 특정 기능 및 그 관계의 구현을 예시하는 기능 빌딩 블록의 도움으로 위에서 설명되었다. 이러한 기능 빌딩 블록의 경계는 설명의 편의를 위해 본 명세서에서 임의로 정의되었다. 지정된 기능 및 그 관계가 적절하게 수행되는 한, 다른 경계를 정의할 수 있다.
- [0202] 속(genus)으로 설명되는 본 발명의 양상과 관련하여, 모든 개별 종은 개별적으로 본 발명의 개별적인 양상으로 간주된다. 본 발명의 양상이 특징을 "포함하는" 것으로 설명되는 경우, 실시예도 해당 특징을 "구성하는" 또는 "본질적으로 구성하는" 것으로 간주된다.
- [0203] 전술한 특정 실시예에 대한 설명은 본 발명의 일반적 특성을 충분히 드러내어, 당업자가 본 발명의 일반적 개념에서 벗어나지 않고 과도한 실험 없이 본 발명의 통상의 기술 범위 내의 지식을 적용함으로써 다양한 용도에 맞게 특정 실시예를 쉽게 수정 및/또는 적응시킬 수 있을 것이다. 따라서, 그러한 적응 및 수정은 본 명세서에 제시된 가르침 및 지침에 기초하여 개시된 실시예의 균등물의 의미 및 범위 내에 있는 것으로 의도된다. 본 명세서의 문구 또는 용어는 설명의 목적이 아닌 제한의 목적이 아니므로, 본 명세서의 용어 또는 문구는 본 명세서의 가르침 및 지침에 비추어 통상의 숙련된 당업자에 의해 해석되어야 한다는 것을 이해해야 한다.
- [0204] 본 발명의 폭과 범위는 상술한 예시적인 실시예에 의해 제한되어서는 안 된다.
- [0205] 본 명세서에 설명된 모든 다양한 측면, 실시예 및 옵션은 임의의 모든 변형으로 결합될 수 있다.
- [0206] 본 명세서에 언급된 모든 출판물, 특허 및 특허 출원은 각 개별 출판물, 특허 또는 특허 출원이 구체적으로 개별적으로 참조에 의해 통합된 것으로 표시된 것과 동일한 정도로 본 명세서에 참조에 의해 통합된다. 본 문서의 용어의 임의의 의미 또는 정의가 참조로 통합된 문서 내의 동일한 용어의 임의의 의미 또는 정의와 상충하는 경우, 본 문서에서 해당 용어에 부여된 의미 또는 정의가 우선한다.

도면

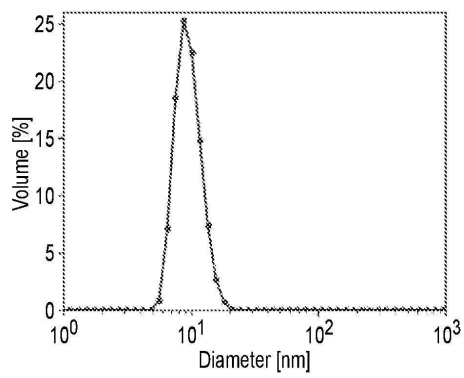
도면1



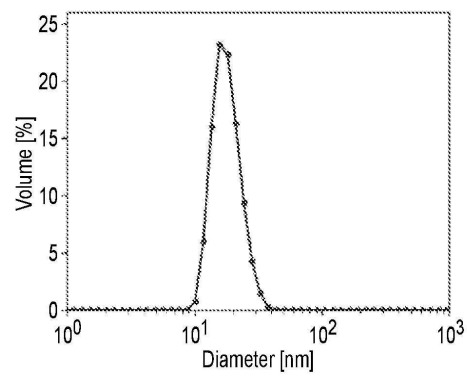
(a)

(c)

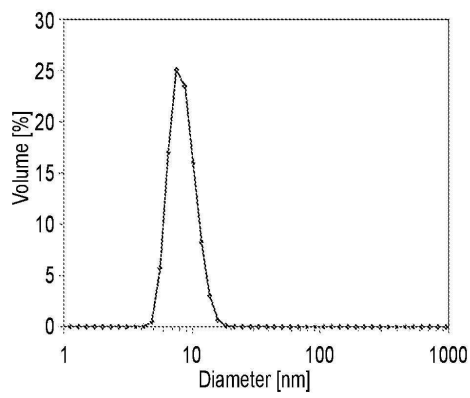
(e)



(b)

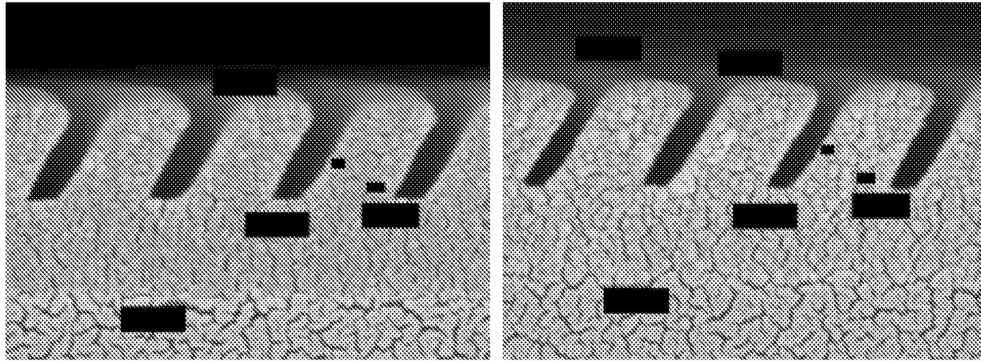


(d)

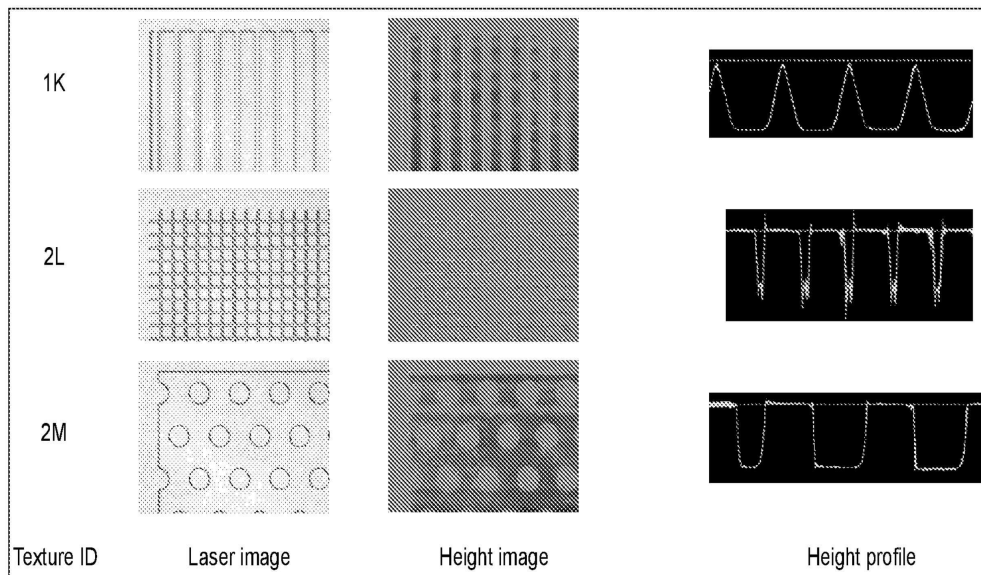


(f)

도면2



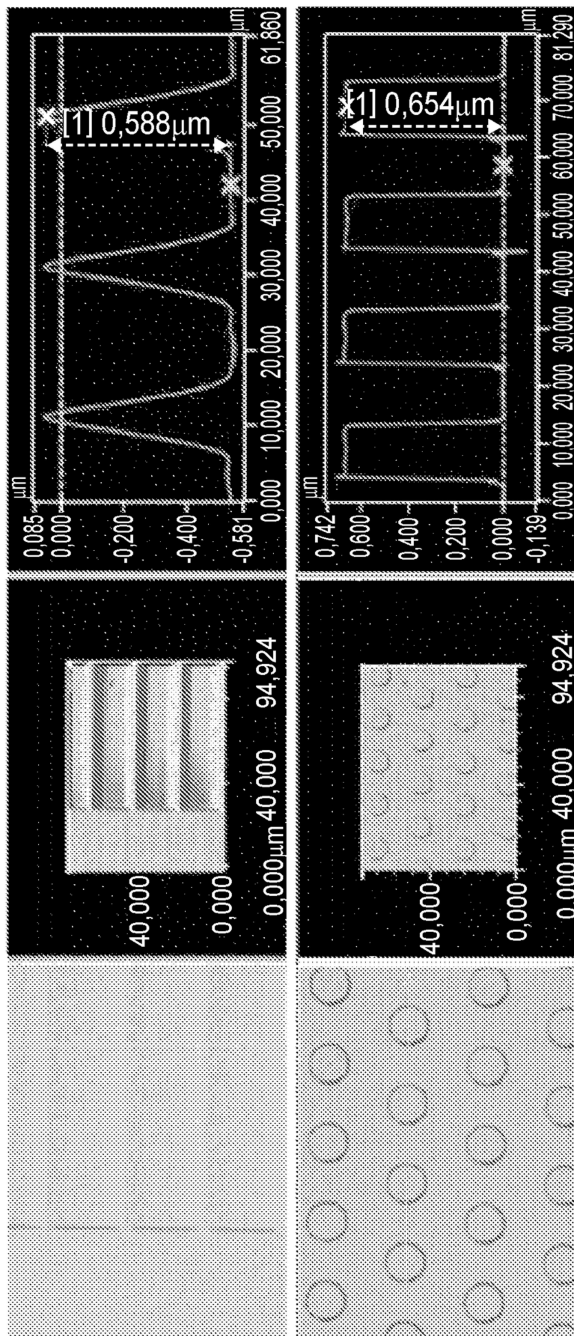
도면3a



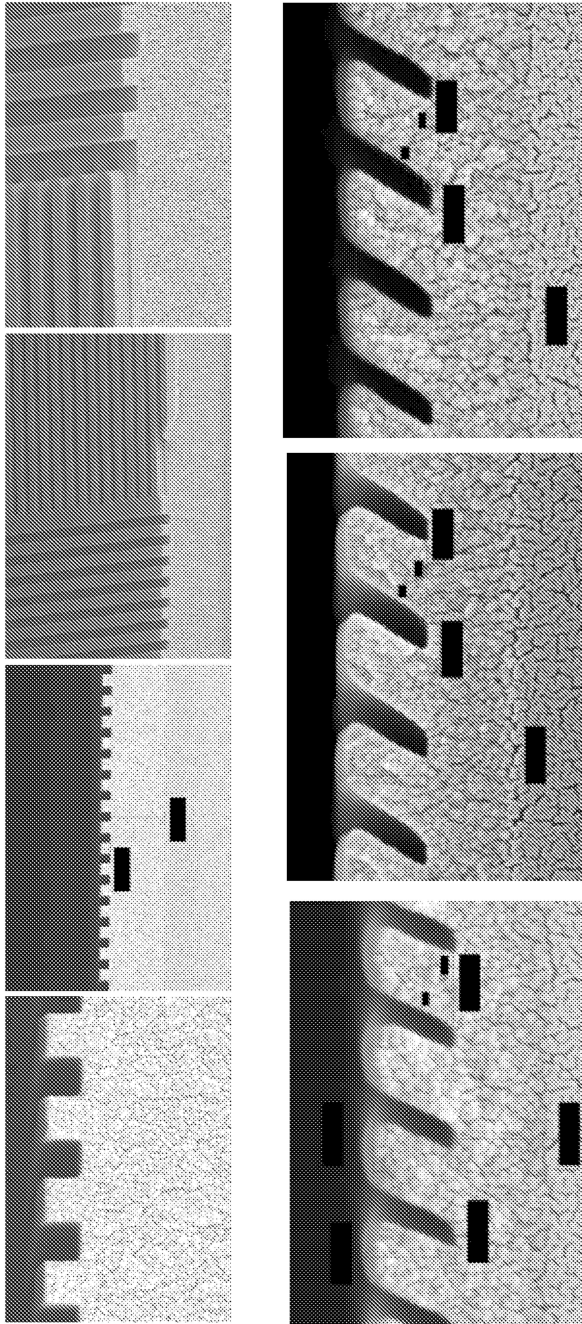
도면3b

텍스처 ID	평균 마스터 구조물 (μm)	평균 임프린트 구조물 (μm)
1K	0.75	0.70
2K	0.52	0.50
2L	0.60	0.56
2M	0.69	0.67
2O	0.8	1.0
2P	0.9	0.9

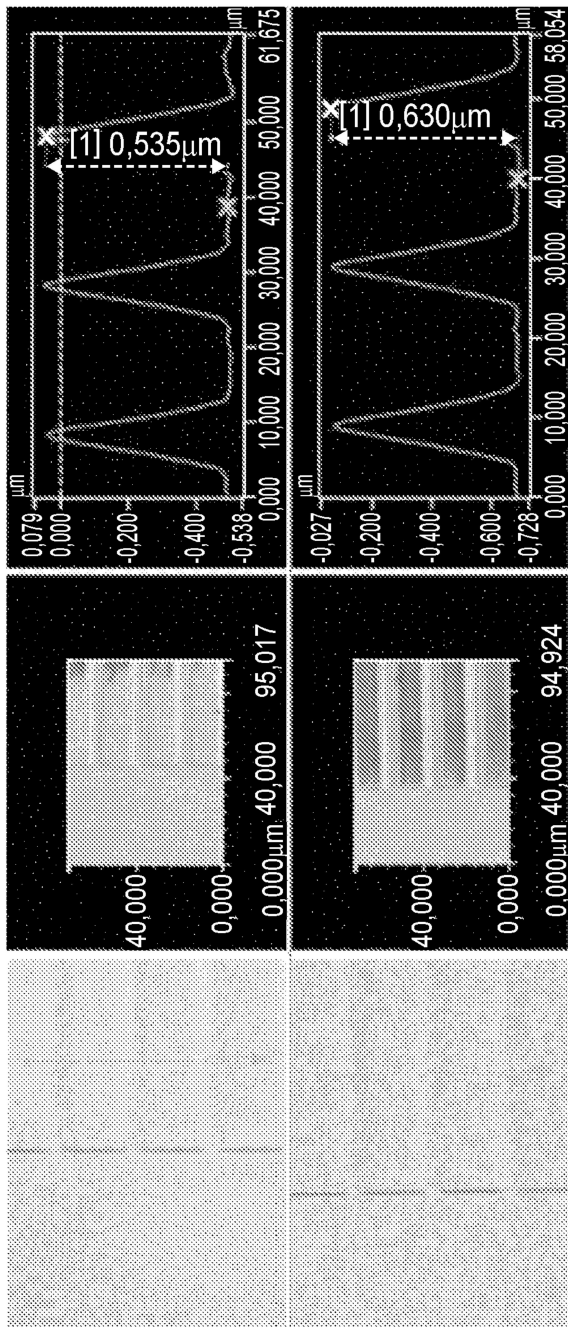
도면3c



도면4



도면5a



도면5b

