



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0139959
(43) 공개일자 2013년12월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 24/08 (2006.01) G02B 1/11 (2006.01)
H01L 31/0216 (2006.01) G02B 5/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7011116
(22) 출원일자(국제) 2011년08월31일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년04월30일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/049854
(87) 국제공개번호 WO 2012/047422
국제공개일자 2012년04월12일
(30) 우선권주장
61/390,524 2010년10월06일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
헤브링크 티모시 제이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
징 네이용
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
리들 저스틴 에이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(74) 대리인
김영, 양영준

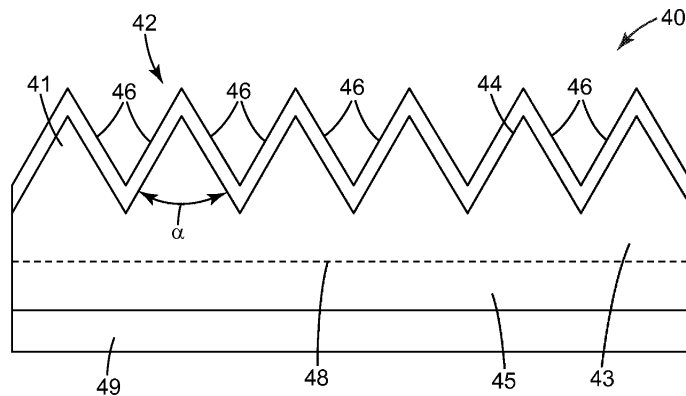
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 나노실리카계 코팅을 갖는 반사방지 물품

(57) 요약

반사방지 구조화 표면 및 반사방지 구조화 표면 상의 실리카 나노입자의 다공성 네트워크를 포함하는 소결된 코팅을 갖는 투명 기판을 포함하는 물품으로서, 실리카 나노입자가 인접 실리카 나노입자에 결합된 물품.

대표도 - 도4



특허청구의 범위

청구항 1

반사방지 구조화 표면 및 반사방지 구조화 표면 상의 실리카 나노입자의 다공성 네트워크를 포함하는 소결된 코팅을 갖는 투명 기판을 포함하는 물품으로서, 실리카 나노입자가 인접 실리카 나노입자에 결합된 물품.

청구항 2

제1항에 있어서, 실리카 나노입자의 다공성 네트워크가 3차원 네트워크인 물품.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 소결된 코팅이 투명 기판의 반사방지 구조화 표면에 대해 컨포멀(conformal) 코팅인 물품.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 나노입자가 바이-모달(bi-modal) 크기 분포를 갖는 물품.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 소결된 코팅이 투명 기판의 반사방지 구조화 표면에 대해 컨포멀 코팅인 물품.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 소결된 코팅이 표면 구조물 그 자체보다 더 넓은 입사광 각도의 범위에 걸쳐 더 높은 광 투과를 갖는 물품.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 투명 기판이 필름인 물품.

청구항 8

제7항에 있어서, 반사방지 구조화 표면 투명 필름이 정전기 소산 재료(static dissipative material)를 포함하는 물품.

청구항 9

제7항에 있어서, 투명 필름의 반사방지 구조화 표면이 광 반사방지성인 구조화 면을 가지며, 적어도 반사방지 구조물이 가교결합된 중합체 재료를 포함하며, 구조화 표면은 중합체 가교결합 밀도가 필름의 나머지보다 더 높은 물품.

청구항 10

광 에너지 수광 면을 갖는 광 흡수기; 및

광 에너지원과 광 에너지 수광 면 사이에 존재하면서 광 에너지원으로부터의 광 에너지가 광 흡수기에 의해 흡수되도록 배치된, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 물품을 포함하는 광 에너지 흡수 장치.

명세서

배경 기술

구조화 표면은 광학적 이점, 표면 에너지 변경, 접착제 점착 조절 및 항력 감소를 위해 다양한 응용에서 사용되어 왔다. 예를 들어, 광전 패널의 표면 상의 프리즘 구조물은 반사를 감소시키며, 실리콘 전지를 향해 더 많은 광을 지향시켜, 이에 따라, 동력 출력을 증가시킨다. 유사한 프리즘 구조물은 표면의 도처에서 유체 흐름을

[0001]

향상시켜, 자동차, 보트 등에, 또는 풍력 또는 수력 터빈 블레이드(turbine blade)에 적용되는 경우 항력 감소를 야기한다.

- [0002] 연소 화석 연료에 기초한 통상적인 발전(예컨대, 오일 및 석탄 기반의 발전소)의 비용의 증가와, 관련 온실 가스를 줄이려는 바람 때문에, 비-통상적인 동력원으로서의 투자가 증가되어 왔다. 예를 들어, 미국 에너지국은 태양 발전(예컨대, 태양 에너지 기반의 온수 및 발전)의 연구 및 개발에 많이 투자하여 왔다. 이러한 하나의 비-통상적인 발전원은 태양광 에너지를 전기로 전환시키기 위한 광기전 전지의 이용이다. 또한, 태양광 에너지는 주거용 및 상업용으로 물을 직접적으로 또는 간접적으로 가열하기 위하여 사용되어 왔다. 이러한 비-통상적인 태양 에너지 기술이 광 에너지를 흡수하고, 이에 의해 이용할 수 있는 태양 에너지의 양을 증가시킬 수 있는 효율을 향상시키는 것이 필요하다. 따라서, 반사방지 표면을 에너지 전환 장치와 태양 사이에 배치하여, 표면 반사를 줄이고 투과를 증가시키는 것이 바람직하다. 반사방지 표면과 관련된 공통의 문제는 오염(soiling)이며, 이에 따라, 먼지, 모래, 오일 등의 축적을 감소시키거나 방지하는 반사방지 표면 상의 코팅이 필요하다.

발명의 내용

- [0003] 일 태양에서, 본 개시내용은 반사방지 구조화 표면 및 반사방지 구조화 표면 상의 실리카 나노입자의 다공성 네트워크(전형적으로 3차원 네트워크)를 포함하는 소결된 코팅을 갖는 투명 기관(예를 들어, 필름)을 포함하는 물품을 기재하고 있으며, 여기서, 실리카 나노입자는 인접 실리카 나노입자에 결합된다. 도 2를 참조하면, 소결되지 않은 실리카 나노입자(2)가 도시되어 있다. 도 3을 참조하면, 산 소결된 실리카 나노입자(3)가 도시되어 있다.
- [0004] 다른 태양에서, 본 개시내용은
- [0005] 실리카 나노입자를 포함하는 코팅 조성물을 투명 기관의 반사방지 구조화 표면에 적용하여, 코팅을 제공하는 단계 - 코팅 조성물은 pH가 3 미만이다 - ; 및
- [0006] 실리카 나노입자가 산 소결되게 하여 물품을 제공하는 단계를 포함하는 본 명세서에 기재된 물품의 제조 방법을 제공한다.
- [0007] 다른 태양에서, 본 개시내용은
- [0008] 실리카 나노입자를 포함하는 코팅 조성물을 투명 기관의 반사방지 구조화 표면에 적용하여 코팅을 제공하는 단계; 및
- [0009] 코팅을 가열하여 물품을 제공하는 단계를 포함하는 본 명세서에 기재된 물품의 제조 방법을 제공한다.
- [0010] 다른 태양에서, 본 개시내용은
- [0011] 코어-셸 실리카 나노입자를 포함하는 코팅 조성물을 투명 기관의 반사방지 구조화 표면에 적용하여 코팅을 제공한 다음 - 여기서, 각 코어-셸 입자는 중합체 코어 상에 배치된 비다공성 구형 실리카 입자의 셸로 둘러싸인 중합체 코어를 포함하며, 비다공성 구형 실리카 입자는 부피 평균 입자 직경이 60 나노미터 이하(일부 실시형태에서 50 나노미터, 40 나노미터, 30 나노미터, 20 나노미터 이하 또는 심지어 10 나노미터 이하)이다 - ;
- [0012] 코팅을 가열하여 물품을 제공하는 단계를 포함하는 본 명세서에 기재된 물품의 제조 방법을 제공한다.
- [0013] 본 출원에서,
- [0014] " 반사방지" 는 직교 각도에서 반사가 4% 미만인 표면을 의미하며;
- [0015] "소결된"은 입자의 인접 표면의 결합을 의미하고;
- [0016] "구조화 표면"은 임의의 비-평면 표면을 의미하며;
- [0017] "실리카 나노입자의 다공성 네트워크"는 나노입자가 연속 코팅을 형성할 때 생성되는 실리카 나노입자들 간에 공극이 있음을 지칭한다. 바람직하게는, 네트워크는 건조시 다공도가 25 내지 45 부피%, 더욱 바람직하게는 30 내지 40 부피%이다. 일부 실시형태에서, 다공도는 더 높을 수 있다. 다공도는 예컨대 본 명세서에 개시내용이 참고로 포함되는 문헌[W. L. Bragg, A. B. Pippard, Acta Crystallographica, volume 6, page 865 (1953)]에서와 같이 공개된 절차에 따른 코팅의 굴절률로부터 계산할 수 있다. 실리카 나노입자의 예시적인 3차원 다공성 네트워크는 도 1에 도시되어 있다.
- [0018] 추가로, 본 명세서에서 사용되는 용어 "투명한"은 기관을 관통하여 원하는 광 대역폭 투과를 가능하게 하는 기

판을 지칭한다. 기판은 그 용어가 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 깨끗한 것으로 여겨지지 않고서도, 여전히 투명할 수 있다. 다시 말하면, 기판은 흐릿한 것으로 여겨질 수 있으며, 그 용어가 본 명세서에 사용되는 바와 같이 여전히 투명할 수 있다. 본 발명에 따른 투명 기판은 기판을 관통하여 85%, 91%, 92%, 93%, 94%, 95%, 96%, 97% 또는 98% 이상의 광 투과를 가능하게 하는 것이 바람직하다. 바람직한 전자파의 투명도는 가시선 범위(즉, 약 400 nm 내지 약 2500 nm, 일부 실시형태에서, 바람직하게는 약 400 nm 내지 약 1150 nm) 및/또는 근적외선(IR) 범위(즉, 약 700 nm 내지 약 2500 nm)를 포함하지만, 다른 전자파의 투명도도 또한 유용하다. 본 명세서에 기재된 물품의 용도는 광 에너지 흡수 장치(예를 들어, 광기전 장치) 및 태양 열 가열 장치를 포함한다.

도면의 간단한 설명

<도 1>

도 1은 실리카 나노입자의 예시적인 3차원 다공성 네트워크의 주사 전자 현미경사진.

<도 2>

도 2는 소결 전의 다공성 나노구조 표면의 주사 전자 현미경사진.

<도 3>

도 3은 소결된 다공성 나노구조 표면의 주사 전자 현미경사진.

<도 4>

도 4는 UV 안정성 기판 상의 반사방지 표면 구조물 상의 실리카 나노입자 코팅의 예시적인 개략도.

<도 5>

도 5는 가교결합 기울기를 갖는 반사방지 표면 구조물 상의 실리카 나노입자 코팅의 예시적인 개략도.

<도 6>

도 6은 UV 안정성 기판 상의 프리즘이 있는 반사방지 표면 구조물 상의 실리카 나노입자 코팅의 예시적인 개략도.

<도 7>

도 7은 UV 안정성 기판 상의 반사방지 표면 구조물 상의 실리카 나노입자 코팅의 예시적인 개략도.

<도 8>

도 8은 반사방지 표면 구조물 상에 코팅된 예시적인 산 소결된 실리카 나노입자의 단면도의 디지털 카메라 이미지.

<도 9>

도 9는 반사방지 표면 구조물의 기하학적 구조의 예시적인 개략도.

<도 10>

도 10은 배리어층이 있는 예시적인 가요성 반사방지 표면 구조물의 단면도.

<도 11>

도 11은 예시적인 가요성 광기전 모듈의 단면도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

반사방지 구조화 표면을 위한 예시적인 투명 기판은 중합체물질(polymeric)(예컨대 필름 및 시트(sheet)) 및 유리를 포함한다. 전형적인 중합체 재료에는 아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 사이클릭 올레핀 공중합체, 실리콘 및 플루오로중합체가 포함된다. 중합체 필름은 다층 광학 필름을 포함한다. 전형적으로, 다층 광학 필름은 100개 이상의 층을 포함한다(전형적으로, 총 100 내지 2000개 이상의 범위의 층).

중합체물질의 추가의 예에는 폴리에스테르(예컨대, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트), 사이클릭 올레핀 공중합체(COC), 플루오로중합체(예컨대, 에틸렌 테트라플루오르에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라

이드, THV), 폴리카르보네이트, 알릴다이글리콜 카르보네이트, 폴리아크릴레이트, 예컨대 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리설펜, 폴리에테르설펜, 호모-에폭시 중합체, 폴리아미노아민과의 에폭시 부가 중합체, 폴리아티올, 폴리에틸렌 공중합체, 플루오르화 표면, 셀룰로스 에스테르(예컨대, 아세테이트 및 부티레이트)가 포함된다. 일부 실시형태에서, 기관은 가요성이며, 폴리에스테르(예컨대, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)), 사이클릭 올레핀 공중합체(COC) 및 폴리올레핀(예컨대, PP(폴리프로필렌) 및 PE(폴리에틸렌)) 및 PVC(폴리비닐 클로라이드)로부터 제조된다.

[0022] 기관 수지를 필름으로 압출 성형하고, 압출 성형된 필름을 임의로 단축 또는 이축 배향하는 것과 같은 종래의 필름제조 기술을 사용하여 기관을 필름으로 형성시킬 수 있다. 적절한 상용의 필름은 예를 들어, 미국 코네티컷주 윌링포드 소재의 로울랜드 인더스트리즈(Rowland Industries)로부터 상표명 "솔라터프(SolaTuf)"로 입수할 수 있는 폴리메틸, 메타크릴레이트(PMMA) 필름 및 미국 미네소타주 세인트 루이스 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 상표명 "옵티컬 라이팅 필름(Optical Lighting Film) 2301"로 입수할 수 있는 폴리카르보네이트(PC) 필름을 포함한다.

[0023] 다른 유용한 중합체 기관은 UV(즉, 400 nm 미만의 파장과 같은 자외선 광) 미러, 예컨대 그들이 반사시킬 광의 파장의 4분의 1의 두께의, UV 안정화된 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 및 메틸 (메트)아크릴레이트와 에틸 아크릴레이트의 공중합체(CoPMMA)의 교번하는 층으로 구성된 다층 광학 필름을 포함한다. 이러한 UV 미러는 가시광을 통과시키면서 UV 광을 반사시키는 소정의 범위의 두께의 교번하는 중합체 층을 갖는다. 이들 필름에 대한 추가적인 상세사항은 본 명세서에 개시내용이 참고로 포함된 미국 출원 제61/262,417호(출원일: 2009년 11월 18일)인 함께 계류 중인 출원에서 찾을 수 있다.

[0024] 다른 유용한 중합체 기관은 당업계에 공지되어 있는 바와 같은 IR 미러를 포함하며, 그들이 반사시킬 광의 파장의 4분의 1의 두께의, UV 안정화된 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 및 메틸 (메트)아크릴레이트와 에틸 아크릴레이트의 공중합체(CoPMMA)의 교번하는 층으로 구성된 다층 광학 필름을 포함한다. 이러한 IR 미러는 가시광을 통과시키면서 IR 광을 반사시키는 소정의 범위의 두께의 교번하는 중합체 층을 갖는다. 이들 필름에 대한 추가의 상세사항은 개시내용이 본 명세서에서 참고로 포함되는 미국 특허 제4,229,066호(란코우트(Rancourt) 등), 제5,233,465호(휘틀리(Wheatley) 등), 제5,449,413호(뷰챔프(Beauchamp) 등), 제6,049,419호(휘틀리 등), 제7,019,905호(웨버(Weber)), 제7,141,297호(콘도(Condo) 등) 및 제7,215,473호(플레밍(Fleming))인 함께 계류 중인 출원에서 찾을 수 있다.

[0025] 일부 실시형태에서, UV 안정성 기관은 주표면을 가지며 300 나노미터 이상 내지 400 나노미터의 파장 범위에서 30 나노미터 이상(일부 실시형태에서, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 나노미터 이상, 또는 심지어 100 나노미터 이상) 파장 범위에 걸쳐 입사 UV 광의 50% 이상(일부 실시형태에서 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97% 이상, 또는 심지어 98% 이상)을 총체적으로 반사하는 제1의 복수의 적어도 제1 및 제2 광학층, 및 제1 및 제2의 대체로 대향하는 제1 및 제2 주표면을 가지며 300 나노미터 이상 내지 400 나노미터의 파장 범위에서 30 나노미터 이상(일부 실시형태에서, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 나노미터 이상, 또는 심지어 100 나노미터 이상) 파장 범위에 걸쳐 입사 UV 광의 50% 이상(일부 실시형태에서 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 이상, 또는 심지어 95% 이상)을 총체적으로 흡수하는 제3 광학층을 포함하는 다층 광학 필름을 포함하고, 여기서, 복수의 제1 및 제2 광학층의 주표면은 제3 광학층의 제1 주표면에 근접하고(즉, 1 mm 이내, 일부 실시형태에서는 0.75 mm, 0.5 mm, 0.4 mm, 0.3 mm, 0.25 mm, 0.2 mm, 0.15 mm, 0.1 mm 이하, 또는 심지어 0.05 mm 이내이고; 일부 실시형태에서는 접촉함), 주표면을 가지며 제3 광학층의 제2 주표면에 근접한(즉, 1 mm 이내, 일부 실시형태에서는 0.75 mm, 0.5 mm, 0.4 mm, 0.3 mm, 0.25 mm, 0.2 mm, 0.15 mm, 0.1 mm 이하, 또는 심지어 0.05 mm 이내이고; 일부 실시형태에서는 접촉함), 300 나노미터 이상 내지 400 나노미터의 파장 범위에서 30 나노미터 이상(일부 실시형태에서, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 나노미터 이상, 또는 심지어 나노미터 100 이상) 파장 범위에 걸쳐 입사 UV 광의 50% 이상(일부 실시형태에서 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97% 이상, 또는 심지어 98% 이상)을 총체적으로 반사하는 제2의 복수의 제1 및 제2 광학층이 존재한다. 선택적으로, 제1 및/또는 제2 층 중 적어도 일부(일부 실시형태에서, 제1 및/또는 제2 층의 개수를 기준으로 50% 이상, 일부 실시형태에서, 제1 층 또는 제2 층 중 적어도 하나의 전부)는 UV 흡수제를 포함한다.

[0026] 예시적인 UV 안정성 기관은 UV 안정성 스킨 층(예컨대, PMMA(폴리메틸 메타크릴레이트)/UVA(자외선 흡수제), PMMA(폴리메틸 메타크릴레이트)/PVDF(폴리비닐리덴 플루오라이드)/UVA(자외선 흡수제))과 UV 안정성이 보다 적은 중합체(예컨대, 폴리카르보네이트 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트)의 공압출에 의해 형성될 수 있다. 대안적으로, UV 안정성 스킨 층은 UV 안정성이 보다 적은 층에 적층되거나 접촉될 수 있다. 코어 층에 비하여 UV 안

정성 스킨 층의 두께를 달라지게 하여, UV 안정성, 연성, 인성, 경도와 같은 특성과 다른 원하는 물리적 특성을 최적화시킬 수 있다.

[0027] 일부 실시형태에서, 다층 광학 필름은 대향하는 제1 및 제2 주표면을 가지며 300 나노미터 이상 내지 400 나노미터의 파장 범위에서 30 나노미터 이상(일부 실시형태에서, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 나노미터 이상, 또는 심지어 100 나노미터 이상) 파장 범위에 걸쳐 입사 UV 광의 50% 이상(일부 실시형태에서 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97% 이상, 또는 심지어 98% 이상)을 총체적으로 반사하는 복수의 적어도 제1 및 제2 광학층, 주표면을 가지며 복수의 적어도 제1 및 제2 광학층의 제1 주표면에 근접한(즉, 1 mm 이내, 일부 실시형태에서 0.75 mm, 0.5 mm, 0.4 mm, 0.3 mm, 0.25 mm, 0.2 mm, 0.15 mm, 0.1 mm 이하, 또는 심지어 0.05 mm 이내이고; 일부 실시형태에서, 접촉함) 300 나노미터 이상 내지 400 나노미터의 파장 범위에서 30 나노미터 이상(일부 실시형태에서, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 나노미터 이상, 또는 심지어 100 나노미터 이상) 파장 범위에 걸쳐 입사 UV 광의 50% 이상(일부 실시형태에서 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90% 이상, 또는 심지어 95% 이상)을 흡수하는 제3 광학층, 및 복수의 적어도 제1 및 제2 광학층의 제2 주표면에 근접한(즉, 1 mm 이내, 일부 실시형태에서는 0.75 mm, 0.5 mm, 0.4 mm, 0.3 mm, 0.25 mm, 0.2 mm, 0.15 mm, 0.1 mm 이하, 또는 심지어 0.05 mm 이내이고; 일부 실시형태에서는 접촉함), 300 나노미터 이상 내지 400 나노미터의 파장 범위에서 30 나노미터 이상(일부 실시형태에서, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 나노미터 이상, 또는 심지어 100 나노미터 이상) 파장 범위에 걸쳐 입사 UV 광의 50% 이상(일부 실시형태에서 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90% 이상, 또는 심지어 95% 이상)을 흡수하는 제4 광학층을 포함한다. 선택적으로, 제1 및/또는 제2 층 중 적어도 일부(일부 실시형태에서, 제1 및/또는 제2 층의 개수를 기준으로 50% 이상, 일부 실시형태에서, 제1 층 또는 제2 층 중 적어도 하나의 전부)는 UV 흡수제를 포함한다.

[0028] 일부 실시형태에서, 다층 광학 필름의 교번하는 제1 및 제2 층은 굴절률의 차이가 0.04 이상(일부 실시형태에서, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.1, 0.125, 0.15, 0.175, 0.2, 0.225, 0.25, 0.275 이상 또는 심지어 0.3 이상)이다. 일부 실시형태에서, 제1 광학층은 복굴절성이며 복굴절성 중합체를 포함한다. 일부 실시형태에서, 제1, 제2 또는 제3(존재한다면) 광학층 중 하나는 플루오로중합체, 실리콘 중합체, 우레탄 중합체 또는 아크릴레이트 중합체(그들의 블렌드 포함) 중 하나 이상이며, 바람직하게는 UV에 안정하다.

[0029] 반사하는 광학층(예를 들어, 제1 및 제2 광학층)을 제조하기 위한 예시적인 재료에는 중합체(예를 들어, 코폴리에스테르 및 개질된 코폴리에스테르를 포함하는 폴리에스테르)가 포함된다. 이와 관련하여, 용어 "중합체"는 단일중합체 및 공중합체, 뿐만 아니라, 예를 들어, 공-압출에 의해 또는 에스테르교환을 비롯한 반응에 의해 혼화성 블렌드로 형성될 수 있는 중합체 또는 공중합체를 포함하는 것으로 이해될 것이다. 용어 "중합체" 및 "공중합체"는 랜덤 및 블록 공중합체 둘 모두를 포함한다. 본 개시내용에 따라 구성된 일부 예시적인 다층 광학 필름에 사용하기에 적합한 폴리에스테르는 일반적으로 다이카르복실레이트 에스테르 및 글리콜 서브유닛을 포함하며, 카르복실레이트 단량체 분자와 글리콜 단량체 분자의 반응에 의해서 생성될 수 있다. 각각의 다이카르복실레이트 에스테르 단량체 분자는 2개 이상의 카르복실산 또는 에스테르 작용기를 가지며, 각각의 글리콜 단량체 분자는 2개 이상의 하이드록시 작용기를 갖는다. 다이카르복실레이트 에스테르 단량체 분자는 모두 동일할 수 있거나, 또는 2가지 이상의 상이한 유형의 분자가 존재할 수 있다. 글리콜 단량체 분자에도 이와 동일하게 적용된다. "폴리에스테르"라는 용어 내에 또한 포함되는 것은 글리콜 단량체 분자와, 탄산의 에스테르의 반응으로부터 유도되는 폴리카르보네이트이다.

[0030] 폴리에스테르 층의 카르복실레이트 서브유닛의 형성에 사용하기에 적합한 다이카르복실산 단량체 분자의 예에는 2,6-나프탈렌 다이카르복실산 및 그의 이성체; 테레프탈산; 아이소프탈산; 프탈산; 아젤라산; 아디프산; 세바스산; 노르보르넨다이카르복실산; 바이-사이클로-옥탄 다이카르복실산; 1,4-사이클로헥산다이카르복실산 및 그의 이성체; t-부틸아이소프탈산, 트라이멜리트산, 나트륨 술폰화된 아이소프탈산; 4,4'-바이페닐 다이카르복실산 및 그의 이성체; 및 이들 산의 저급 알킬 에스테르, 예를 들어 메틸 또는 에틸 에스테르가 포함된다. 이와 관련하여, 용어 "저급 알킬"은 C₁-C₁₀ 직쇄 또는 분지형 알킬기를 지칭한다.

[0031] 폴리에스테르 층의 글리콜 서브유닛의 형성에 사용하기에 적합한 글리콜 단량체 분자의 예에는 에틸렌 글리콜; 프로필렌 글리콜; 1,4-부탄다이올 및 그의 이성체; 1,6-헥산다이올; 네오펜틸 글리콜; 폴리에틸렌 글리콜; 다이에틸렌 글리콜; 트라이사이클로테칸다이올; 1,4-사이클로헥산다이메탄올 및 그의 이성체; 노르보르넨다이올; 바이사이클로옥탄다이올; 트라이메틸올프로판; 펜타에리트리톨; 1,4-벤젠다이메탄올 및 그의 이성체; 비스페놀 A; 1,8-다이하이드록시바이페닐 및 그의 이성체; 및 1,3-비스(2-하이드록시에톡시)벤젠이 포함된다.

- [0032] 반사성 층(들)에 유용한 다른 예시적인 복굴절성 중합체는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)인데, 이것은, 예를 들어, 테레프탈릭 다이카르복실산과 에틸렌 글리콜의 반응에 의해 제조될 수 있다. 550 nm 파장의 편광된 입사광에 대한 그의 굴절률은 편광면이 신장 방향에 평행할 때 약 1.57로부터 약 1.69까지 높게 증가한다. 분자 배향의 증가는 PET의 복굴절성을 증가시킨다. 분자 배향은, 보다 큰 신장비로 재료를 신장시키고 다른 신장 조건은 고정한 채 유지함으로써 증가될 수 있다. PET의 공중합체(CoPET), 예를 들어, 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제6,744,561호(콘도((Condo) 등) 및 미국 특허 제6,449,093호(헤브링크(Hebrink) 등)에 기재된 것들이, 비교적 저온(전형적으로 250℃ 미만)에서 처리 가능하여 열안정성이 보다 적은 제2 중합체와의 공압출 상용성(compatible)을 더 크게 만들기 때문에 특히 유용하다. 복굴절성 중합체로서 적합한 다른 반결정질 폴리에스테르에는 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 및 그의 공중합체, 예를 들어, 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제6,449,093 B2호(헤브링크 등) 또는 미국 특허 출원 공개 제20060084780호(헤브링크 등)에 기재된 것들이 포함된다. 다른 유용한 복굴절성 중합체는 신디오택틱(syndiotactic) 폴리스티렌(sPS)이다.
- [0033] 추가로, 예를 들어, 다층 광학 필름의 제2 (층) 중합체는 제1 층의 유리 전이 온도와 상용성인 유리 전이 온도를 갖고, 복굴절성 중합체의 등방성 굴절률과 유사한 굴절률을 갖는 다양한 중합체로부터 제조될 수 있다. 광학 필름에서, 특히 제2 중합체에서 사용하기에 적합한 다른 중합체의 예에는 비닐 중합체, 및 비닐 나프탈렌, 스티렌, 말레산 무수물, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트와 같은 단량체로부터 만들어지는 공중합체가 포함된다. 이러한 중합체의 예에는 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 예컨대 폴리 (메틸 메타크릴레이트) (PMMA) 및 아이소택틱 또는 신디오택틱 폴리스티렌이 포함된다. 다른 중합체에는 축합 중합체, 예컨대 폴리설폰, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리아믹산 및 폴리아미드가 포함된다. 부가적으로, 제2 중합체는 단일중합체 및 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 플루오로중합체, 및 폴리(다이메틸실록산)의 공중합체 및 이의 블렌드로부터 형성할 수 있다.
- [0034] 존재한다면, 제3 (UV-흡수) 광학층(들) 및 존재한다면, 제4 (UV-흡수) 층(들)은 중합체 및 UV 흡수제를 포함하며, 바람직하게는 UV 보호 층의 역할을 한다. 전형적으로, 중합체는 열가소성 중합체이다. 적합한 중합체의 예에는 폴리에스테르(예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트), 플루오로중합체, 아크릴(예를 들어, 폴리메틸 메타크릴레이트), 실리콘 중합체(예를 들어, 열가소성 실리콘 중합체), 스티렌 중합체, 폴리올레핀, 올레핀 공중합체(예를 들어, 에틸렌과 노르보르넨의 공중합체, 미국 캔터키주 플로렌스 소재의 토파스 어드밴스드 폴리머스(Topas Advanced Polymers)로부터 "토파스(TOPAS) COC"로 입수가능), 실리콘 공중합체, 플루오로중합체, 및 그들의 조합물(예를 들어, 폴리메틸 메타크릴레이트와 폴리비닐리덴 플루오라이드의 블렌드)가 포함된다.
- [0035] 광학 층을 위한, 특히 제2 층에 사용하기 위한 다른 예시적인 중합체에는 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA)의 단일중합체, 예를 들어, 미국 텔라웨어주 윌밍턴 소재의 이네오스 아크릴릭스, 인코포레이티드(Ineos Acrylics, Inc.)로부터 상표명 "CP71" 및 "CP80"으로 입수가능한 것들, 및 PMMA보다 유리 전이 온도가 더 낮은 폴리에틸 메타크릴레이트(PEMA)의 단일중합체가 포함된다. 추가의 유용한 중합체에는 PMMA의 공중합체(CoPMMA), 예를 들어, 75 중량%의 메틸 메타크릴레이트(MMA) 단량체 및 25 중량%의 에틸 아크릴레이트(EA) 단량체로부터 제조된 CoPMMA(이네오스 아크릴릭스, 인코포레이티드로부터 상표명 "퍼스펙스(PERSPEX) CP63"으로, 또는 미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 아르케마(Arkema)로부터 상표명 "아토글라스(ATOGLAS) 510"으로 입수가능), MMA 공단량체 단위 및 *n*-부틸 메타크릴레이트(nBMA) 공단량체 단위로 형성된 CoPMMA 또는 PMMA 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF)의 블렌드가 포함된다.
- [0036] 광학층을 위한, 특히 제2 층에 사용하기 위한 추가의 적합한 중합체에는 폴리올레핀 공중합체, 예를 들어, 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 엘라스토머스(Dow Elastomers)로부터 상표명 "인게이지(ENGAGE) 8200"으로 입수가능한 폴리(에틸렌-코-옥텐) (PE-PO), 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 아토피나 페트로케미칼스 인코포레이티드(Atofina Petrochemicals, Inc.)로부터 상표명 "Z9470"으로 입수가능한 폴리(프로필렌-코-에틸렌) (PPPE), 및 어택틱 폴리프로필렌(aPP)과 아이소택틱 폴리프로필렌(iPP)의 공중합체가 포함된다. 다층 광학 필름은 또한, 예를 들어, 제2 층에, 작용화된 폴리올레핀, 예를 들어, 선형 저밀도 폴리에틸렌-그래프트-말레산 무수물(LLDPE-g-MA), 예를 들어, 미국 텔라웨어주 윌밍턴 소재의 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니, 인코포레이티드로부터 상표명 "바이넬(BYNEL) 4105"로 입수가능한 것을 포함할 수 있다.
- [0037] 적어도 하나의 복굴절성 중합체를 갖는 교변하는 층 내의 제2 층 및/또는 제3 층을 위한 바람직한 중합체 조성물에는 PMMA, CoPMMA, 폴리(다이메틸실록산 옥사미드)계 분절 공중합체(SPOX), PVDF와 같은 단일 중합체 및 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 및 비닐리덴 플루오라이드(THV)로부터 유도된 것과 같은 공중합체를 포함하는 플루오로중합체, PVDF/PMMA의 블렌드, 아크릴레이트 공중합체, 스티렌, 스티렌 공중합체, 실리콘

공중합체, 폴리카르보네이트, 폴리카르보네이트 공중합체, 폴리카르보네이트 블렌드, 폴리카르보네이트와 스티렌 말레산 무수물 공중합체의 블렌드, 및 사이클릭-올레핀 공중합체가 포함된다.

- [0038] UV 광을 반사하는 광학층(예를 들어, 제1 및 제2 광학층)을 제조하기 위한 바람직한 재료 조합에는 PMMA(예를 들어, 제1 층)/THV(예를 들어, 제2 층), PC(폴리카르보네이트)(예를 들어, 제1 층)/PMMA(예를 들어, 제2 층), PET(예를 들어, 제1 층)/CoPMMA(예를 들어, 제2 층) 및 PET(예를 들어, 제1 층)/PVDF/PMMA 블렌드(예를 들어, 제2 층)가 포함된다.
- [0039] UV 광을 흡수하는 광학층(예를 들어, 제3 광학층)을 제조하기 위한 예시적인 재료에는 플루오로중합체, 우레탄 중합체, 아크릴레이트 중합체, PC, PMMA, CoPMMA, 또는 PMMA와 PVDF의 블렌드, 및 UV 흡수제가 포함된다.
- [0040] 본 명세서에 기재된 다층 광학 필름은, 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제6,783,349호(니빈(Neavin) 등)에 기재된 것과 같은, 일반적인 처리 기술을 사용하여 제조될 수 있다.
- [0041] 제어된 스펙트럼이 있는 다층 광학 필름을 제공하기 위한 바람직한 기술에는 예를 들어, 미국 특허 제6,783,349호(니빈 등)에 기재된 바와 같은 공압출된 중합체 층의 층 두께 값의 축방향 로드 히터(axial rod heater) 제어; 예를 들어 원자간력 현미경(atomic force microscope)(AFM), 투과 전자 현미경, 또는 주사 전자 현미경과 같은 층 두께 측정 공구로부터의 제조 동안의 적시의 층 두께 프로파일 피드백; 원하는 층 두께 프로파일을 생성하기 위한 광학 모델링; 및 측정된 층 프로파일과 원하는 층 프로파일 사이의 차에 기초한 축방향 로드 조정의 반복의 사용을 포함한다.
- [0042] 층 두께 프로파일 제어를 위한 기본 프로세스는 표적 층 두께 프로파일과 측정된 층 프로파일의 차이를 바탕으로 하는 축 로드 영역 전역 세팅의 조정을 포함한다. 주어진 피드블록 영역 내의 층 두께 값을 조정하기 위해 필요한 축 로드 전력 증가는, 먼저 그 히터 영역 내에서 발생하는 층의 결과적 두께 변화 나노미터당 열 공급의 와트에 있어서 보정할 수 있다. 예를 들어, 275개의 층에 대해 24개의 축 로드 구역을 사용하여 스펙트럼의 미세한 제어가 가능하다. 일단 보정한 후, 필요한 전력 조정은 표적 프로파일 및 측정된 프로파일이 주어지면 계산할 수 있다. 이러한 절차는 두 프로파일이 수렴할 때까지 반복한다.
- [0043] 특정 파장 범위에 걸쳐 입사 UV 광의 50% 이상을 반사하는, 본 명세서에 개시된 다층 광학 필름의 층 두께 프로파일(층 두께 값)은, 제1(가장 얇은) 광학층이 300 nm 광에 대해 약 1/4 파장 광학 두께(굴절률 \times 물리적 두께)를 갖도록 조정되고 400 nm 광에 대해 약 1/4 파장 두께의 광학 두께로 조정될 가장 두꺼운 층으로 진행되는 대략 선형 프로파일이 되도록 조정될 수 있다.
- [0044] 본 명세서에 기재된 다층 광학 필름의 일부 실시형태는 20 나노미터 미만(일부 실시형태에서, 10 나노미터 미만)에 걸쳐 10 내지 90% 투과율 범위의 UV 투과 대역 경계(band edge)를 갖는다.
- [0045] 본 명세서에 기재된 다층 광학 필름의 예시적인 두께는 25 마이크로미터 내지 250 마이크로미터 범위의 두께를 갖는다. 흡수하는 광학층(예를 들어, 제3 광학층)의 예시적인 두께는 10 마이크로미터 내지 200 마이크로미터 범위의 총체적인 두께를 갖는다.
- [0046] 다른 유용한 중합체 기관은 UV 안정성 기관, 예컨대 UV 흡수제, 산화방지제 및 장애 아민 광 안정화제의 첨가를 통하고/거나 중합체의 고유 내후성(예컨대, 플루오로중합체)을 통하여 10년 이상의 기간 동안 태양광 및 비바람에 대한 옥외 노출 중에 일반적으로 그의 광학적 특성과 기계적 특성을 유지하는 중합체로부터 제조된 필름 또는 요소를 포함한다.
- [0047] 태양광, 특히 280 내지 400 nm의 자외선은 플라스틱의 열화를 유발할 수 있고 그로 인해 색상 변화 및 광학 특성과 기계적 특성의 저하를 초래할 수 있다. 광산화 열화의 억제제는 옥외 적용에 있어서 중요하고, 여기서 장기간의 내구성은 필수이다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트에 의한 UV 광의 흡수는, 예를 들어, 약 360 nm에서 시작되며 320 nm 미만에서 두드러지게 증가되고, 300 nm 미만에서 매우 현저하게 나타난다. 폴리에틸렌 나프탈레이트는 310 내지 370 nm 범위 내에서 UV 광을 강하게 흡수하고, 흡수 테일(tail)이 약 410 nm까지 연장되고, 최대 흡수는 352 nm 및 337 nm에서 이루어진다. 사슬 절단은 산소의 존재 하에 발생하고, 주요한 광산화 생성물은 일산화탄소, 이산화탄소, 및 카르복실산이다. 에스테르 기의 직접적인 광분해 외에도, 마찬가지로 과산화물 라디칼을 통해 이산화탄소를 형성하는 산화 반응을 고려해야 한다.
- [0048] 따라서, 일부 실시형태에서, UV 흡수층을 포함하여, UV 광을 반사하거나, UV 광을 흡수하거나, UV 광을 산란시키거나 또는 그들의 조합에 의하여 기관(예컨대, 다층 광학 필름)을 보호하는 것이 바람직할 수 있다. 일반적으로, UV 흡수 층은 UV선을 반사, 산란 또는 흡수하면서, 장기간 동안 UV선을 견딜 수 있는 임의의 중합체 조성

물을 포함할 수 있다. 이러한 중합체의 예에는 PMMA, 실리콘 열가소성물질, 플루오로중합체, 및 그들의 공중합체, 및 그들의 블렌드가 포함된다. 예시적인 UV 흡수 층은 PMMA/PVDF/UVA 블렌드를 포함한다.

[0049] 다양한 광학 첨가제가 광학층을 UV 흡수성으로 만들기 위해 광학층에 혼입될 수 있다. 그러한 첨가제의 예에는 자외선 흡수제(들), 장애 아민 광 안정제(들), 또는 산화방지제(들) 중 적어도 하나가 포함된다.

[0050] 일부 실시형태에서, 특히 바람직한 UV 흡수제는 180 nm 내지 400 nm의 파장 영역에서 UV 광의 70% 이상(일부 실시형태에서, 80% 이상, 특히 바람직하게는 90% 초과)을 흡수하는 적색 이동 UV 흡수제(RUVA)이다. 전형적으로, RUVA는, 중합체에 고도로 용해성이고, 고도로 흡수성이고, 광-영구적이며, 보호 층을 형성하기 위한 압출 공정을 위한 200℃ 내지 300℃의 온도 범위에서 열안정한 경우가 바람직하다. RUVA는 또한 단량체와 공중합가능하여 UV 경화, 감마선 경화, 전자빔 경화 또는 열 경화 프로세스에 의해 보호 코팅층을 형성할 수 있다면 고도로 적합할 수 있다.

[0051] 전형적으로 RUVA는 장파 UV 영역 내에서 증강된 스펙트럼 적용 범위를 가져서, 폴리에스테르에서 황변을 야기할 수 있는 높은 파장 UV 광을 차단할 수 있게 한다. 전형적인 UV 보호 층은 2 내지 10%의 RUVA 로딩 수준을 갖는 13 마이크로미터 내지 380 마이크로미터(0.5 mil 내지 15 mil) 범위의 두께를 갖는다. 다른 바람직한 벤조트라이아졸에는 2-(2-하이드록시-3,5-다이-알파-큐밀페닐)-2H-벤조트라이아졸, 5-클로로-2-(2-하이드록시-3-tert-부틸-5-메틸페닐)-2H-벤조트라이아졸, 5-클로로-2-(2-하이드록시-3,5-다이-tert-부틸페닐)-2H-벤조트라이아졸, 2-(2-하이드록시-3,5-다이-tert-아밀페닐)-2H-벤조트라이아졸, 2-(2-하이드록시-3-알파-큐밀-5-tert-옥틸페닐)-2H-벤조트라이아졸, 2-(3-tert-부틸-2-하이드록시-5-메틸페닐)-5-클로로-2H벤조트라이아졸이 포함된다. 추가로 바람직한 RUVA에는 2-(4,6-다이페닐-1-3,5-트리아진-2-일)-5-헥실옥시-페놀이 포함된다. 다른 예시적인 UV 흡수제에는 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션(Ciba Specialty Chemicals Corporation)으로부터 상표명 "티누빈(TINUVIN) 1577," "티누빈 900" 및 "티누빈 777"로 입수할 수 있는 것들이 포함된다. 바람직한 UV 흡수제에는 수카노(Sukano)로부터 상표명 "PMMA(TA11-10 MB01)," "PC(TA28-09 MB02)" 및 "PET(TA07-07 MB01)"로 마스터배치 농축물로서 입수할 수 있는 바이페닐 트리아진이 포함된다. 또한, UV 흡수제는 장애 아민 광 안정화제(HALS) 및 산화방지제와 병용하여 사용될 수 있다. 예시적인 HALS에는 시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션으로부터 상표명 "치마소르브(CHIMASSORB) 944" 및 "티누빈 123"으로 입수가 가능한 것들이 포함된다. 예시적인 산화방지제에는 역시 시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션으로부터 입수가 가능한, 상표명 "이르가녹스(IRGANOX) 1010" 및 "울트라녹스(ULTRANOX) 626"으로 입수되는 것들이 포함된다.

[0052] 일부 실시형태에서, UV 필터(보호) 층은 약 350 내지 약 400 nm(일부 실시형태에서 300 nm 내지 400 nm)의 광의 파장을 반사하는 다층 광학 필름이다. 이러한 실시형태에서, UV 흡수 층을 위한 중합체는 바람직하게는 300 nm 내지 400 nm 범위의 UV 광을 흡수하지 않는다. 그러한 실시형태에 바람직한 재료의 예에는 PMMA/THV, PET/SPOX, PMMA/SPOX, THV로 개질된 폴리올레핀 공중합체(EVA), TPU/THV, 및 TPU/SPOX가 포함된다. 예시적인 일 실시형태에서, 미국 미네소타주 오크데일 소재의 다이네온 엘엘씨(Dyneon LLC)로부터 상표명 "다이네온(DYNEON) THV 220 그레이드(GRADE)", 및 "다이네온 THV 2030 그레이드"로 입수가 가능한 THV가, 300 내지 400 nm를 반사하는 다층 UV 미러의 경우 PMMA와 함께, 또는 350 내지 400 nm를 반사하는 다층 미러의 경우 PET와 함께 사용된다.

[0053] 다른 첨가제가 UV 흡수 층(예를 들어, UV 보호 층)에 포함될 수 있다. 또한, 작은 입자 비-색소함유 산화아연 및 산화티타늄을 UV 흡수 층 내에서 차단 또는 산란 첨가제로서 사용할 수 있다. 예를 들어, 나노-스케일 입자를 중합체 또는 코팅 기관 중에 분산시켜 UV선 열화를 최소화할 수 있다. 나노-스케일 입자는, 유해한 UV선은 산란 또는 흡수하면서 가시광에는 투명하여 열가소성물질에의 손상을 감소시킨다. 미국 특허 제5,504,134호(팔머(Palmer) 등)는 직경이 약 0.001 마이크로미터 내지 약 0.2 마이크로미터, 더욱 바람직하게는 직경이 약 0.01 마이크로미터 내지 약 0.15 마이크로미터인 크기 범위의 금속 산화물 입자의 사용을 통한, 자외선으로 인한 중합체 기관 열화의 감소를 기술한다. 미국 특허 제5,876,688호(론던(Laundon))는 본 발명에서 사용하기에 적합한 페인트, 코팅제, 마감재, 플라스틱 물품, 및 화장품 등에 UV 차단 및/또는 산란제로서 혼입되는 경우 투명한 정도로 충분히 작은 미분화된 산화아연을 제조하는 방법을 기술한다. UV선을 감소시킬 수 있는 이러한 미세 입자, 예를 들어, 10 내지 100 nm 입자 크기 범위의 산화아연 및 산화티타늄은, 예를 들어, 미국 뉴저지주 사우스 플레인필드 소재의 코보 프러덕츠, 인코포레이티드(Kobo Products, Inc.)로부터 입수가 가능하다. 난연제는 또한 UV 보호 층 내에 첨가제로서 혼입될 수 있다.

[0054] UV 흡수제, HALS, 나노-스케일 입자, 난연제 및 산화방지제를 UV 흡수 층에 첨가하는 것에 부가적으로, UV 흡수

제, HALS, 나노-스케일 입자, 난연제 및 산화방지제를 다층 광학층 및 임의의 선택적인 내구성 탑 코트 층에 첨가할 수 있다. 형광 분자 및 광학 광택제가 또한 UV 흡수 층, 다층 광학층, 선택적인 하드코트 층, 또는 그들의 조합에 첨가될 수 있다.

[0055] UV 보호 층의 바람직한 두께는, 비어(Beer)의 법칙에 의해 계산되는, 특정 파장에서의 광학 밀도 목표에 따라 전형적으로 좌우된다. 일부 실시 형태에서, UV 보호 층은 광학 밀도가 380 nm에서 3.5, 3.8, 또는 4 초과; 390 nm에서 1.7 초과; 그리고 400 nm에서 0.5 초과이다. 목적하는 보호 기능을 제공하기 위하여, 통상적으로 물품의 장기간의 수명에 걸쳐 꽤 일정하게 광학 밀도가 유지되어야 함을 당업자는 인지할 것이다.

[0056] UV 보호층, 및 임의의 선택적 첨가제를, 목적하는 보호 기능, 예컨대 UV 보호, 세척 용이성 및 태양광 집광 미러에서의 내구성을 달성하도록 선택할 수 있다. 당업자는 UV 보호층의 상기한 목적 달성을 위한 여러 수단이 존재함을 인지한다. 예를 들어, 특정 중합체 중에서 매우 가용성인 첨가제를 조성물에 첨가할 수 있다. 특히 중요한 것은 중합체 층에서의 첨가제의 영속성이다. 첨가제는 중합체를 열화시키거나 중합체 밖으로 이동되어서는 안된다. 부가적으로, 층의 두께는 목적하는 보호 결과를 달성하기 위하여 달라질 수 있다. 예를 들어, 더 두꺼운 UV 보호 층은 더 낮은 UV 흡수제의 농도를 사용하여 동일한 UV 흡수 수준을 가능하게 할 것이며, UV 흡수제 이동에 대한 더 적은 구동력으로 인해 더 큰 UV 흡수제 성능을 제공할 것이다. 물리적 특징의 변화를 검출하기 위한 한 메카니즘은 그 개시내용이 본 명세서에 참고로 포함되는 ASTM G155-05a(2005년 10월)에 기재된 내후성(weathering) 사이클 및 반사된 모드로 작동하는 D65 광원을 사용하는 것이다. 상기한 시험 하에서, 그리고 UV 보호 층을 물품에 적용할 때, 물품은 상당한 균열, 필링(peeling), 박리 또는 헤이즈가 시작되기 전에, CIE $L^*a^*b^*$ 공간을 사용하여 수득한 b^* 값이 5 이하, 4 이하, 3 이하 또는 2 이하로 증가하기 전에 340 nm에서 18,700 kJ/m² 이상의 노출을 견뎌야 한다. 예시적인 하나의 버전의 시험에서, 물품은 ASTM G155-05a(2005년 10월)에 따라, 제논 아크 램프 내후성 시험기에 3000시간 동안 노출시키고, 분광광도계(상표명 "람다(Lambda) 950"로 미국 매사추세츠주 월섬 소재의 퍼킨-엘머, 인코포레이티드(Perkin-Elmer, Inc.)로부터 입수할 수 있음)로 측정시 b^* 의 변화가 5 단위 미만이다.

[0057] 코팅 조성물이 코팅되는 기판 표면은 기판이 제조되는 경우 제공되거나 기판의 표면에 부가될 수 있는 구조화 표면을 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 반사방지 구조화 표면은 미세-구조화 표면이다. 구조화 표면은 압출 복제(extrusion replication), 엠보싱가공(embossing) 및 주조에 이은, 필요에 따라 경화를 포함하는 당업계에 공지되어 있는 기술에 의해 제공될 수 있다.

[0058] 일반적으로, 압출 복제 절차는 중합체 표면에 네가티브형 구조(negative structure)를 부여할 공구를 사용한다. 툴링은 다양한 형태 및 재료의 것일 수 있다. 통상적으로, 툴링의 형태는 표면 구조화 필름의 시트, 롤, 벨트 또는 롤 중 어느 하나일 것이다. 툴링은 일반적으로, 금속 또는 중합체의 범주에 속하나 세라믹 또는 다른 적절한 재료를 잠재적으로 포함할 수 있는 재료로 구성된다. 금속 공구를 위하여, 금속은 일반적으로, 다이아몬드 가공(diamond-machined), 엠보싱가공, 널링 가공(knurled), 모래 분사(sandblasted) 등으로, 표면 구조물이 형성된다. 구조화된 중합체 표면은 일반적으로 열가소성 수지, 예컨대 PMMA가 표준 압출 장비를 사용하여 압출되고, 다이를 통해, 그리고, 가공된 금속 공구 롤 및 고무 롤이 있는 닙(nip)으로 공급되는 압출 복제에 의해 형성된다. 용융된 중합체는 공구 표면과 접촉하는 동안 켄칭되며, 이는 이어서 공구 롤로부터 방출되고, 롤 상에 감겨진다.

[0059] 구조화 표면의 다른 제조 절차는 공구에 대하여 UV 경화성 아크릴레이트 작용성 수지를 코팅하는 것에 이어서, 공구로부터 가교결합된 구조화 필름을 제거하는 것이다.

[0060] 구조화 표면의 다른 제조 절차는 공구에 대하여 열 경화성 우레탄 작용성 수지를 코팅하는 것에 이어서, 공구로부터 가교결합된 구조화 필름을 제거하는 것이다. 이러한 폴리우레탄 층은, 폴리올, 폴리아이소시아네이트 및 촉매를 포함하는 반응 혼합물의 축합 중합으로부터 제조될 수 있다. 반응 혼합물은 또한 축합중합 가능하지 않은 추가의 성분들을 함유할 수 있으며, 일반적으로 적어도 하나의 UV 안정화제를 함유한다. 하기에 기재되는 바와 같이, 축합 중합 반응, 또는 경화는 경화된 표면에 구조화된 표면을 생성하기 위한 몰드 또는 공구에서 일반적으로 수행된다.

[0061] 본 명세서에 기재된 폴리우레탄 중합체가 폴리올과 폴리아이소시아네이트의 축합 반응으로부터 형성되기 때문에, 그들은 적어도 폴리우레탄 결합을 포함한다. 본 발명에서 형성된 폴리우레탄 중합체는 오직 폴리우레탄 결합만을 포함할 수 있거나, 또는 다른 선택적인 결합, 예를 들어, 폴리우레아 결합, 폴리에스테르 결합, 폴리아미드 결합, 실리콘 결합, 아크릴 결합 등을 포함할 수 있다. 하기에 기재된 바와 같이, 이들 다른 선택적인 결합은, 폴리우레탄 중합체를 형성하는 데 사용되는 폴리올 또는 폴리아이소시아네이트 재료에 존재하였기

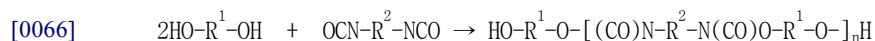
때문에 폴리우레탄 중합체에서 나타날 수 있다. 전형적으로, 구조화 폴리우레탄 층은 원하는 광학 효과를 생성 하기에 충분한 크기의 것이다. 폴리우레탄 층은 일반적으로 두께가 10 밀리미터 이하이고, 전형적으로 훨씬 더 얇다. 경제적 이유로, 일반적으로 가능한 한 얇은 구조화 폴리우레탄 층을 사용하는 것이 바람직하다. 구조물 에 포함되는 폴리우레탄 재료의 양을 최대화하고 구조화 폴리우레탄 층의 베이스를 형성하나 구조화되지는 않는 폴리우레탄 재료의 양을 최소화하는 것이 바람직할 수 있다. 일부 경우에, 이러한 베이스 부분은 때때로 "랜드"(land)로 지칭되는데, 이는 그로부터 산이 생기는 지면과 유사하다.

[0062] 매우 다양한 폴리올이 사용될 수 있다. 폴리올이라는 용어는, 일반적으로 2개 이상의 말단 하이드록실 기를 포함하며 일반적으로 구조식 HO-B-OH로 설명될 수 있는 하이드록실 작용성 재료를 포함하며, 여기서, B 기는 지방족 기, 방향족 기, 또는 방향족 및 지방족 기의 조합을 포함하는 기일 수 있고, 부가적인 말단 하이드록실 기를 비롯한, 다양한 결합 또는 작용기를 포함할 수 있다. 전형적으로 HO-B-OH는 다이올 또는 하이드록실-캡핑된 예비중합체, 예를 들어, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아미드, 실리콘, 아크릴, 또는 폴리우레아 예비중합체이다.

[0063] 유용한 폴리올의 예에는 폴리에스테르 폴리올(예를 들어, 락톤 폴리올), 폴리에테르 폴리올(예를 들어, 폴리옥시알킬렌 폴리올), 폴리알킬렌 폴리올, 그들의 혼합물, 및 그들로부터의 공중합체가 포함된다. 폴리에스테르 폴리올이 특히 유용하다. 유용한 폴리에스테르 폴리올 중에는, 예컨대, 폴리에틸렌 아디페이트, 폴리부틸렌 석시네이트, 폴리헥사메틸렌 세바케이트, 폴리헥사메틸렌 도데칸다이오에이트, 폴리네오펜틸 아디페이트, 폴리프로필렌 아디페이트, 폴리사이클로헥산다이메틸 아디페이트, 및 폴리 ϵ -카프로락톤으로부터 제조되는 것들을 포함하는, 선형 및 비선형 폴리에스테르 폴리올이 있다. 지방족 폴리에스테르 폴리올은 예컨대, 미국 코네티컷주 노르와 소재의 킹 인더스트리즈(King Industries)로부터 상표명 "K-FLEX"(예를 들어, "K-FLEX 188" 및 "K-FLEX A308")로 입수가가능하다.

[0064] HO-B-OH가 하이드록실-캡핑된 예비중합체인 경우, 매우 다양한 전구체 분자가 원하는 HO-B-OH 예비중합체를 생성하기 위해 이용될 수 있다. 예를 들어, 폴리올과 화학량론적 양 미만의 다이아이소시아네이트의 반응은 하이드록실-캡핑된 폴리우레탄 예비중합체를 생성할 수 있다. 적합한 다이아이소시아네이트의 예에는, 방향족 다이아이소시아네이트(예를 들어, 2,6-톨루엔 다이아이소시아네이트, 2,5-톨루엔 다이아이소시아네이트, 2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트, *m*-페닐렌 다이아이소시아네이트, *p*-페닐렌 다이아이소시아네이트, 메틸렌 비스(*o*-클로로페닐 다이아이소시아네이트), 메틸렌다이페닐렌-4,4'-다이아이소시아네이트, 폴리카르보다이이미드-개질된 메틸렌다이페닐렌 다이아이소시아네이트, (4,4'-다이아이소시아나토-3,3',5,5'-테트라에틸)바이페닐메탄, 4,4'-다이아이소시아나토-3,3'-다이메톡시바이페닐, 5-클로로-2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트, 1-클로로메틸-2,4-다이아이소시아나토 벤젠, 방향족-지방족 다이아이소시아네이트, 예를 들어, *m*-자일릴렌 다이아이소시아네이트 및 테트라메틸-*m*-자일릴렌 다이아이소시아네이트, 지방족 다이아이소시아네이트, 1,4-다이아이소시아나토부탄, 1,6-다이아이소시아나토헥산, 1,12-다이아이소시아나토도데칸, 2-메틸-1,5다이아이소시아나토펜탄 및 지환족 다이아이소시아네이트(예를 들어, 메틸렌-다이사이클로헥실렌-(4,4'-다이아이소시아네이트 및 3-아이소시아나토메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실 아이소시아네이트(아이소포론 다이아이소시아네이트)가 포함된다. 내후성을 이유로, 일반적으로 지방족 및 지환족 다이아이소시아네이트가 사용된다.

[0065] HO-B-OH 예비중합체의 합성의 예는 하기 반응식 1에 나타난다(여기서, (CO)는 카르보닐기 C=O를 나타냄):



[0067] 상기 식에서, *n*은 폴리올 대 다이아이소시아네이트의 비에 따라 1 이상이며, 예를 들어, 상기 비가 2:1일 때 *n*은 1이다. 폴리올과 다이카르복실산 또는 2무수물 사이의 유사한 반응은 에스테르 연결기를 가진 HO-B-OH 예비중합체를 제공할 수 있다.

[0068] 분자당 2개 초과 하이드록실기를 갖는 폴리올은 2작용성 또는 더 고차 작용성 아이소시아네이트와의 반응 시에 가교결합된 수지를 야기할 것이다. 가교결합은 형성된 중합체의 크리프(creep)를 방지하며, 원하는 구조를 유지하는 데 도움을 준다. 전형적으로, 폴리올은 지방족 폴리에스테르 폴리올(예컨대, 미국 코네티컷주 노르와 소재의 킹 인더스트리즈로부터 상표명 "K-FLEX"(예를 들어, "K-FLEX 188" 및 "K-FLEX A308")로 입수가가능함)이다.

[0069] 매우 다양한 폴리아이소시아네이트가 사용될 수 있다. 폴리아이소시아네이트라는 용어는, 일반적으로 2개 이상의 말단 아이소시아네이트기를 포함하는 아이소시아네이트 작용성 재료, 예를 들어, 일반적으로 구조식 OCN-Z-NCO로 기재될 수 있는 다이아이소시아네이트를 포함하며, 여기서, Z 기는 지방족 기, 방향족 기, 또는 방향족

및 지방족 기의 조합을 포함하는 기일 수 있다. 적합한 다이아이소시아네이트의 예에는, 방향족 다이아이소시아네이트(예를 들어, 2,6-톨루엔 다이아이소시아네이트, 2,5-톨루엔 다이아이소시아네이트, 2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트, *m*-페닐렌 다이아이소시아네이트, *p*-페닐렌 다이아이소시아네이트, 메틸렌 비스(*o*-클로로페닐 다이아이소시아네이트), 메틸렌다이페닐렌-4,4'-다이아이소시아네이트, 폴리카르보다이이미드-개질된 메틸렌다이페닐렌 다이아이소시아네이트, (4,4'-다이아이소시아나토-3,3',5,5'-테트라에틸)바이페닐메탄, 4,4'-다이아이소시아나토-3,3'-다이메톡시바이페닐, 5-클로로-2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트 및 1-클로로메틸-2,4-다이아이소시아나토 벤젠), 방향족-지방족 다이아이소시아네이트(예를 들어, *m*-자일릴렌 다이아이소시아네이트 및 테트라메틸-*m*-자일릴렌 다이아이소시아네이트), 지방족 다이아이소시아네이트(예를 들어, 1,4-다이아이소시아나토 부탄, 1,6-다이아이소시아나토헥산, 1,12-다이아이소시아나토도데칸 및 2-메틸-1,5다이아이소시아나토펜탄) 및 지환족 다이아이소시아네이트(예를 들어, 메틸렌-다이사이클로헥실렌-4,4'-다이아이소시아네이트 및 3-아이소시아나토메틸-3,5,5-트라이메틸-사이클로헥실 아이소시아네이트(아이소포론 다이아이소시아네이트)가 포함된다. 내후성을 이유로, 일반적으로 지방족 및 지환족 다이아이소시아네이트가 사용된다. 어느 정도의 가교결합이, 원하는 구조화 표면을 유지하는 데 유용하다. 한 가지 접근법은 2.0보다 높은 작용성을 갖는 폴리아이소시아네이트를 사용하는 것이다. 하나의 예시적인 지방족 폴리아이소시아네이트는 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘(Bayer)로부터 상표명 "데스모두르(DESMODUR) N3300A"로 입수가가능하다.

[0070] 구조화 표면의 다른 제조 절차는 중합체 필름을 가열한 다음, 중합체 필름을 원하는 구조화 표면을 갖는 엠보싱 롤 또는 벨트와 접촉시켜, 네가티브형의 표면 패턴을 중합체 필름에 부여하는 것이다.

[0071] 본 명세서에 개시된 바와 같은 반사방지 구조화 필름의 이용에 의해, 반사되고, 예를 들어, 광 에너지 흡수 장치의 광 흡수 요소(들)에 도달하지 않는 광의 양의 감소가 증명되었다. 예를 들어, 이러한 반사방지 구조화 필름은 통상적인 광기전 태양광 모듈이 약 3% 내지 약 7% 범위의 평균 동력 출력 증가를 경험할 수 있게 한다. 이들 반사방지 구조화 필름은 반사방지 구조화 필름의 노출된 표면의 먼지 및 분진 입자 픽-업(pick-up)에 대한 저항력(즉, 내오염성) 및/또는 내마모성을 향상시킴으로써 광 에너지 흡수 장치의 수명 중에 이러한 반사방지 구조화 필름의 광에 대하여 투명성을 유지하는데 도움을 줄 수 있다. 이러한 방식으로, 필름은 광 에너지 흡수 장치에 대한 광의 투과를 증가시키는데 도움이 될 수 있다. 특히, 구조화 면의 구조화 표면에서 중합체 재료를 더욱 고도로 가교결합시킴으로써, 구조화 면은 더 높은 가교결합이 없는 동일한 중합체 재료에 비해서뿐 아니라, 다른 중합체 재료(예를 들어, 폴리우레탄)로 제조된 동일한 구조화 면에 비하여 향상된 기계적 내구성(예를 들어, 낙하하는 모래에 대한 저항성)을 나타낼 수 있다.

[0072] 광 에너지 흡수 장치 및 특히 반사방지 구조화 필름의 구조화 면은 외부 환경으로부터의 다양한 해로운 조건에 노출될 수 있다. 예를 들어, 구조화 면은 구조화 면의 구조화 표면을 손상시킬 수 있는 비, 바람, 우박, 눈, 얼음, 날림 모래 등과 같은 환경적 요소에 노출될 수 있다. 또한, 다른 환경 조건에 대한 장기간 노출, 예컨대 태양으로부터의 열 및 UV선 노출도 또한 구조화 면의 열화를 야기할 수 있다. 예를 들어, 많은 중합체 유기 재료는 UV선에 대한 반복된 노출 시에 분해되기 쉽다. 광 에너지 흡수 장치, 예컨대, 태양 에너지 전환 장치에 대한 내후성은 일반적으로 수년에 걸쳐 측정되는데, 이는 재료가 성능의 저하 또는 소실 없이 수년 동안 기능할 수 있는 것이 바람직하기 때문이다. 재료가 광학적 투과 또는 기계적 무결성의 상당한 소실 없이 최대 20년의 옥외 노출을 견딜 수 있는 것이 바람직하다. 전형적인 중합체 유기 재료는 연장된 기간, 예컨대 20년 동안 광학적 투과 또는 기계적 무결성의 소실 없이 옥외 노출을 견딜 수 없다. 적어도 일부의 실시형태에서, 구조화 면은 약 5년 이상 내지 약 20년 이상 범위에서, 가능하게는 더 길게(예컨대, 약 25년 이상) 내오염성 및/또는 기계적 내구성을 나타내는 것으로 예상된다. 또한, 그것이 UV 안정한 중합체 재료로 제조되기 때문에, 구조화 면은 약 15년, 약 20년, 또는 심지어 약 25년 이상의 장기간 UV 안정성을 나타낼 수 있다.

[0073] 일부 실시형태에서, 구조화 표면은 중합체 재료(가교결합된 중합체 재료 포함)로 구성된다. 예를 들어, 일부 실시형태에서, 투명 필름에 대하여, 구조화 표면은 중합체 가교결합 밀도가 나머지의 필름보다 더 높다. 예를 들어, 일부 실시형태에서, 투명 필름에 대하여, 구조화 표면은 중합체 가교결합 밀도가 나머지의 반사방지 구조화 필름보다 더 높다. 예를 들어, 일부 실시형태에서, 투명 필름에 대하여, 각각의 구조물의 코어 부분은 중합체 가교결합 밀도가 구조화 표면의 것보다 더 낮다. 예를 들어, 일부 실시형태에서, 투명 필름에 대하여, 필름은 구조물이 연장되는 베이스 부분(base portion)을 추가로 포함하며, 각 구조물의 모든 탄성 중합체 재료는 중합체 가교결합 밀도가 대략 구조화 표면의 것만큼 높으며, 베이스 부분은 중합체 가교결합 밀도가 각 구조물의 것보다 더 낮다.

[0074] 투명 반사방지 구조화 필름은 예를 들어, 상술된 바와 같은 투명 구조화 필름 기관을 제공한 다음, 구조화 표면이 나머지의 구조화 필름 기관보다 중합체 가교결합 밀도가 더 높게 되도록 구조화 표면을 처리함으로써 제조될

수 있다. 구조화 필름 기판의 구조화 표면은 예를 들어, 가교결합된 중합체 재료의 추가의 가교결합을 야기하는 처리(예컨대, 전자빔 방사선 처리)에 노출시킴으로써, 처리될 수 있다. 이미 가교결합되어 있는 중합체 재료를 추가로 가교결합시키는데 사용되는 처리(예컨대, 통상적인 전자빔 방사선 기술)의 설정(예컨대, 강도, 전압 및/또는 기간)에 따라, 더 높은 중합체 가교결합 밀도를 나타내지 않는 구조화 필름 기판의 남아 있는 부분이 존재할 수 있다. 저 전압(150kV 미만) 전자빔 방사선은 가교결합된 중합체의 표면 근처에서 더 높은 가교결합 밀도를 생성할 것이다. 예를 들어, 처리에 있어서, 반사방지 구조물은 중합체 가교결합 밀도가 대략 구조화 표면의 밀도 만큼 높도록 설정이 선택될 수도 있다(다시 말하면, 전체 반사방지 구조물을 그의 구조화 표면의 밀도와 대략 동일한 중합체 가교결합 밀도를 나타내도록 처리한다). 대안적으로, 처리 설정은 각 반사방지 구조물의 코어 부분이 대략적으로 구조화 표면의 밀도 만큼 높은 중합체 가교결합 밀도를 갖지 않도록 선택될 수 있다.

[0075] 일부 실시형태에서, 구조화 필름 기판은 필름 기판의 두께의 도처에서 다양한 가교결합 밀도를 갖는다. 예를 들어, 구조화 필름 기판의 두께를 가로지르는 가교결합 밀도 기울기가 존재할 수 있으며, 가교결합 밀도는 구조화 필름 기판의 구조화 면에서 가장 높으며, 구조화 표면 반대편의 표면에서 가장 낮다. 가교결합 밀도는 예컨대 약 70kV 내지 약 150kV의 범위와 같은 상대적으로 낮은 전압에서 전자빔 방사선을 사용하여 구조화 필름 기판의 표면에서 증가시킬 수 있다.

[0076] 일부 실시형태에서, 표면 구조물은 프리즘을 포함한다. 일부 실시형태에서, 프리즘은 각각 15도 내지 75도 범위의 프리즘 팁 각도와, 10 마이크로미터 내지 250 마이크로미터 범위의 피치(pitch)를 포함한다. 일부 실시형태에서, 프리즘은 각각 15도 내지 75도 범위의 평균 경사 각도와, 10 마이크로미터 내지 250 마이크로미터 범위의 피치를 포함한다. 일부 실시형태에서, 프리즘은 트로프 대 피크(trough to peak) 높이가 10 마이크로미터 내지 250 마이크로미터 범위이다. 프리즘은 상술된 미세복제 기술에서 기재된 것을 비롯한 당업계에 공지되어 있는 기술에 의해 제공될 수 있다.

[0077] 일부 실시형태에서, 투명 필름은 기계 방향을 가지며, 표면 구조물은 필름의 기계 방향과 평행한 선형 그루브(linear groove)를 갖는 프리즘을 포함한다. 이러한 필름은 당업계에 공지되어 있는 기술에 의해 제조될 수 있다(예를 들어, 공구 주위의 둘레에 제공되는 평행한 선형 그루브를 갖는 공구를 사용함으로써).

[0078] 추가로, 반사방지 구조물은 프리즘형, 피라미드형, 원뿔형, 반구형, 포물선형, 원통형 및 원주형 구조물 중 하나 이상 또는 그들의 조합을 포함할 수 있다. 프리즘을 포함하는 반사방지 구조물은 프리즘 팁 각도가 90도 미만, 약 60도 이하, 약 30도 이하 또는 약 10도 내지 약 90도 이하의 범위일 수 있다. 이러한 반사방지 프리즘 구조물은 또한 약 2 마이크로미터 내지 약 2 cm 범위의 트로프 대 트로프 또는 피크 대 피크 피치를 나타낼 수도 있다. 또한, 프리즘을 포함하는 반사방지 구조물은 프리즘 팁 각도가 약 15도 내지 약 75도 범위일 수 있다. 또한, 프리즘을 포함하는 반사방지 구조물은 피치가 약 10 마이크로미터 내지 약 250 마이크로미터 범위일 수 있다.

[0079] 일부 실시형태에서, 표면 구조물은 피크 및 밸리, 및 소정의 평균 피크 대 밸리 높이를 가지며, 여기서, 소결된 코팅은 소정의 평균 두께를 가지며, 소결된 코팅의 평균 두께는 평균 피크 대 밸리 높이의 절반 이하(일부 실시형태에서는 25% 미만)이다.

[0080] 일부 실시형태에서, 실리카 나노입자의 다공성 네트워크를 포함하는 소결된 코팅은 실리카 나노입자를 포함하는 코팅 조성물을 투명 기판의 반사방지 구조화 표면에 적용하여, 코팅을 제공한 다음, 코팅을 가열하여 물품을 제공함으로써 제공될 수 있다.

[0081] 일부 실시형태에서, 실리카 나노입자의 다공성 네트워크를 포함하는 소결된 코팅은 실리카 나노입자를 포함하는 코팅 조성물을 투명 기판의 반사방지 구조화 표면에 적용하여 코팅을 제공한 다음 - 여기서, 코팅 조성물은 pH가 3 미만이다 - , 실리카 나노입자가 산 소결되도록 하여 물품을 제공함으로써 제공될 수 있다.

[0082] 일부 실시형태에서, 실리카 나노입자의 다공성 네트워크를 포함하는 소결된 코팅은 코어-셸 실리카 나노입자를 포함하는 코팅 조성물을 투명 기판의 반사방지 구조화 표면에 적용하여 코팅을 제공한 다음 - 여기서, 각 코어-셸 입자는 중합체 코어 상에 배치된 비다공성 구형 실리카 입자의 셸에 의해 둘러싸인 중합체 코어를 포함하며, 비다공성 구형 실리카 입자는 부피 평균 입자 직경이 60 나노미터 이하(일부 실시형태에서, 50 나노미터, 40 나노미터, 30 나노미터, 20 나노미터 이하 또는 심지어 10 나노미터 이하)이다 - , 코팅을 가열하여 물품을 제공함으로써 제공될 수 있다.

[0083] 예시적인 코팅 조성물은 실리카 나노입자의 수성 분산액 및 유기 용매 분산액을 포함한다. 일부 실시형태에서,

나노입자-함유 코팅 조성물은 40 나노미터 이하(바람직하게는 20 나노미터 미만)의 평균 입자 직경 및 pK_a 가 3.5 이하(바람직하게는 2.5 미만, 가장 바람직하게는 1 미만)인 산을 갖는 실리카 나노입자를 포함하는 pH가 5 미만인 수성 분산액을 포함한다. 바람직한 나노입자-함유 코팅은 40 나노미터 이하의 평균 입자 직경을 갖는 실리카 나노입자의 응집물을 포함하며, 응집물을 다공성 네트워크(전형적으로 3차원 네트워크)의 실리카 나노입자를 포함하며, 실리카 나노입자는 인접 실리카 나노입자에 결합된다.

[0084] 이들 산성화된 수성 실리카 나노입자 코팅 조성물은 유기 용매 또는 계면 활성제 없이, 소수성 유기 및 무기 기판에 직접 코팅될 수 있다. 소수성 표면(예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 또는 폴리카르보네이트(PC)) 상에서의 이들 무기 나노입자 수성 분산액의 습윤 특성은 산의 pK_a 및 분산액의 pH의 함수이다. 코팅 조성물은 이들이 HCl에 의해 pH 2 내지 3, 심지어 일부 실시형태에서 pH 4 또는 5로 산성화될 때 소수성 유기 기판상에 코팅될 수 있다. 역으로, 코팅 조성물은 중성 또는 염기성 pH에서 유기 기판 상에 비드 업된다(bead up).

[0085] 이들 코팅 조성물에 사용되는 실리카 나노입자는 통상적으로 수성 용매, 유기 용매 중의, 또는 수/유기 용매 혼합물 중의 서브미크론(submicron) 크기의 실리카 나노입자의 분산액이다. 일반적으로, 실리카 나노입자는 평균 일차 입자 직경이 40 나노미터 이하, 바람직하게는 20 나노미터 미만, 더욱 바람직하게는 10 나노미터 미만이다. 평균 입자 크기는 투과 전자 현미경을 이용하여 결정할 수 있다. 본 개시내용에 기재된 나노실리카는 구형이거나 비구형일 수 있다. 실리카 나노입자는 바람직하게는 표면 개질되지 않는다.

[0086] 수성 매질 중의 무기 실리카 졸은 당업계에 잘 알려져 있으며 구매가능하다. 물 또는 물-알코올 용액 중의 실리카 졸은 예를 들어, 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니, 인코포레이티드로부터 상표명 "루독스(LUDOX)"; 미국 매사추세츠주 에쉬랜드 소재의 니아콜 컴퍼니(Nyacol Co.)로부터 "니아콜(NYACOL)"; 및 미국 일리노이주 오크 브룩 소재의 온데아 날코 케미컬 컴퍼니(Ondea Nalco Chemical Co.)로부터 "날코(NALCO)"로 입수가 가능하다. 하나의 유용한 실리카 졸은 평균 입자 크기가 5 나노미터이고, pH가 10.5이고, 고체 함량이 15 중량%인 실리카 졸로서 입수가 가능한 날코 2326이다. 다른 상용 입수가 가능한 실리카 나노입자에는 날코 케미컬 컴퍼니로부터 상용 입수가 가능한 "날코 1115" 및 "날코 1130", 미국 뉴욕주 유티카 소재의 레메트 코포레이션(Remet Corp.)으로부터 상용 입수가 가능한 "레마졸(REMASOL) SP30", 및 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니, 인코포레이티드로부터 상용 입수가 가능한 "루독스 SM"이 포함된다.

[0087] 일부 실시형태에서, 코팅 조성물은 pH가 5, 4.5, 4, 3.5, 3 미만 또는 심지어 3 미만; 또는 1 내지 3 범위이다. 이러한 수성 코팅 조성물은 예를 들어, 실리카 나노입자를 포함하는 적어도 하나의 분산액과 분산액보다 pH가 더 낮은 산(예를 들어, pK_a 가 3.5 미만인 산)을 조합함으로써 제조될 수 있다. 예시적인 산에는 옥살산, 시트르산, H_3PO_4 , HCl, HBr, HI, $HBrO_3$, HNO_3 , $HClO_4$, H_2SO_4 , CH_3SO_3H , CF_3SO_3H , CF_3CO_2H , 또는 CH_3SO_2OH 중 적어도 하나가 포함된다.

[0088] 일부 실시형태에서, 실리카 나노입자의 다공성 네트워크는 물이 증발되고 산 농도가 증가함에 따라 실리카 나노입자의 산 소결에 의해 수득된다. 일부 실시형태에서, 대안적으로 또는 부가적으로, 실리카 나노입자는 열 처리(예를 들어, 화염 처리)로 소결될 수 있다. 열 처리는 예를 들어, 구조화 기판을 통상 약 1 내지 3초 동안 또는 심지어 더 긴 기간 동안 화염(버너)을 통과하게 함으로써 행해질 수 있되, 기판은 기판을 용융시키는 조건으로 처리하지 않는다. 다른 가열 기술은 또한 예를 들어, 적외선 히터 및 열풍기를 포함할 수 있다. 코팅된 표면 반대편의 표면은 예를 들어, 냉각 금속 롤(chilled metal roll)에 의해 또는 액체 적용을 통하여 냉각시켜, 화염 하의 체류 시간을 더 길게 할 수 있다.

[0089] 일부 실시형태에서, 본 개시내용은 수성 연속 액체상; 및 수성 연속 액체상에 분산된 코어-셸 입자를 포함하는 조성물을 제공하며, 여기서, 각 코어-셸 입자는 중합체 코어 상에 배치된 비다공성 구형 실리카 입자의 셸에 둘러싸인 중합체 코어를 포함하며, 비다공성 구형 실리카 입자는 부피 평균 입자 직경이 60 나노미터(일부 실시형태에서는, 50 나노미터, 40 나노미터, 30 나노미터, 20 나노미터 미만 또는 심지어 10 나노미터 미만; 일부 실시형태에서는 5 나노미터 내지 60 나노미터 범위)이다. 일부 실시형태에서 조성물 내의 비다공성 구형 실리카 입자의 총량 대 조성물 내의 중합체의 총량의 중량비는 85:15 내지 95:5의 범위이다. 일부 실시형태에서, 조성물은 계면활성제를 추가로 포함한다. 일부 실시형태에서, 중합체 코어는 폴리우레탄 세그먼트를 포함할 수 있는 필름-형성 열가소성 중합체를 포함한다.

[0090] 셸 형성을 이루기 위해, 비다공성 구형 실리카 입자는 전형적으로 중합체 코어보다 작아야 하지만, 이는 필요조건은 아니다. 예를 들어, 중합체 입자의 부피 평균 입자 직경(D50)은 구형 실리카 입자의 부피 평균 입자 직경

(D50)보다 적어도 약 3배 더 큰 정도일 수 있다. 보다 전형적으로, 중합체 입자의 부피 평균 입자 직경은 통상 구형 실리카 입자의 부피 평균 입자 직경의 적어도 5배, 적어도 10배, 또는 심지어 적어도 50배 더 큰 정도이어야 한다. 전형적인 중합체 입자 크기의 경우, 비다공성 구형 실리카 입자 대 하나 이상의 중합체 입자의 중량비는 30:70 내지 97:3, 바람직하게는 80:20 내지 95:5, 더욱 바람직하게는 85:15 내지 95:5 범위이다.

- [0091] 일부 실시형태에서, 코팅 조성물의 pH 값은 5 미만이다. 일부 실시형태에서, 코팅 조성물에는 침상 실리카 입자가 없다.
- [0092] 일부 실시형태에서, 코팅 조성물은 유기실란 결합제(예컨대, 테트라알콕시실란), 계면활성제 및/또는 습윤제를 추가로 포함한다.
- [0093] 예시적인 계면활성제에는 음이온성 계면활성제가 포함된다. 유용한 음이온성 계면활성제에는 (1) 적어도 하나의 소수성 부분, 예를 들어, C₆ 내지 C₂₀ 알킬, 알킬아릴, 및/또는 알켄일기, (2) 적어도 하나의 음이온성 기, 예를 들어 설페이트, 설포네이트, 포스페이트, 폴리옥시에틸렌 설페이트, 폴리옥시에틸렌 설포네이트, 폴리옥시에틸렌 포스페이트 등, 및/또는 (3) 이러한 음이온성 기의 염(상기 염은 알칼리 금속 염, 암모늄 염, 3차 아미노 염 등을 포함함)을 포함하는 분자 구조를 가진 것이 포함되나 이에 한정되지 않는다. 유용한 음이온성 계면활성제의 대표적인 상업적 예에는 소듐 라우릴 설페이트(예를 들어, 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 헨켈 인코포레이티드(Henkel Inc.)로부터 상표명 "텍사폰(TEXAPON) L-100" 및 미국 일리노이주 노스필드 소재의 스테판 케미칼 컴퍼니(Stapan Chemical Co)로부터 "폴리스텝(POLYSTEP) B-3"으로 입수할 수 있음); 소듐 라우릴 에테르 설페이트(예를 들어, 미국 일리노이주 노스필드 소재의 스테판 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 "폴리스텝 B-12"로 입수할 수 있음); 암모늄 라우릴 설페이트(예를 들어, 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 헨켈 인코포레이티드로부터 상표명 "스탠다폴(STANDAPOL) A"로 입수할 수 있음); 및 소듐 도데실 벤젠 설포네이트(예를 들어, 미국 뉴저지주 크랜베리 소재의 론-폴랑 인코포레이티드(Rhone-Poulenc, Inc.)로부터 상표명 "시포네이트(SIPONATE) DS-10"으로 입수할 수 있음)가 포함된다. 실리카 나노입자의 전형적인 농도(예를 들어, 총 코팅 조성물에 대해 0.2 내지 15 중량%)에 있어서, 대부분의 계면활성제는 코팅 조성물의 0.1 중량% 미만, 바람직하게는 0.003 내지 0.05 중량%로 포함된다.
- [0094] 예시적인 습윤제에는 폴리에톡실화 알킬 알코올(예를 들어 아이씨아이 어메리카즈, 인코포레이티드(ICI Americas, Inc.)로부터 상표명 "BRIJ 30" 및 "BRIJ 35"; 및 유니온 카바이드 케미칼 앤드 플라스틱스 컴퍼니(Union Carbide Chemical and Plastics Co.)로부터 "테르지톨(TERGITOL) TMN-6 특수 계면활성제"로 입수할 수 있음), 폴리에톡실화 알킬페놀(예를 들어, 유니온 카바이드 케미칼 앤드 플라스틱스 컴퍼니로부터 상표명 "트리톤(Triton) X-100", 미국 뉴저지주 플로함 파크 소재의 바스프 코포레이션(BASF Corp.)으로부터 "이코놀(ICONOL) NP-70"으로 입수할 수 있음); 및 폴리에틸렌 글리콜/폴리프로필렌 글리콜 블록 공중합체(예를 들어, 바스프 코포레이션으로부터 상표명 "테트로닉(TETRONIC) 1502 블록 공중합체 계면활성제", "테트로닉 908 블록 공중합체 계면활성제", 및 "플루로닉(PLURONIC) F38 블록 공중합체 계면활성제"로 입수할 수 있음)가 포함된다. 일반적으로 습윤제는, 실리카 나노입자의 양에 따라 코팅 조성물의 0.1 중량 퍼센트 미만, 바람직하게는 코팅 조성물의 약 0.003 내지 0.05 중량 퍼센트의 양으로 사용된다. 코팅된 물품을 수 중에 행구거나 담그는 것은 과잉의 계면활성제 또는 습윤제를 제거하는데 바람직할 수 있다.
- [0095] 일부 실시형태에서, 물품뿐 아니라 코팅 조성물을 위한 나노입자는 평균 입자 직경이 500 나노미터, 400 나노미터, 300 나노미터, 200 나노미터, 150 나노미터, 100 나노미터, 75 나노미터, 50 나노미터, 40 나노미터, 30 나노미터 이하, 또는 심지어 20 나노미터 이하이다.
- [0096] 일부 실시형태에서, 물품뿐 아니라 코팅 조성물을 위한 나노입자는 바이-모달(bi-modal) 분포를 갖는다. 일부 실시형태에서, 나노입자의 바이-모달 분포는 2 나노미터 내지 15 나노미터 범위의 제1 분포 및 20 나노미터 내지 500 나노미터 범위의 제2 분포; 2 나노미터 내지 20 나노미터 범위의 제1 분포 및 30 나노미터 내지 500 나노미터 범위의 제2 분포 또는 심지어 5 나노미터 내지 15 나노미터 범위의 제1 분포 및 20 나노미터 내지 100 나노미터 범위의 제2 분포를 갖는다. 다른 태양에서, 일부 실시형태에서, 제1 분포의 나노입자 대 제2 분포의 나노입자의 중량비는 1:99 내지 99:1; 10:90 내지 90:10; 20:80 내지 80:20; 또는 심지어 30:70 내지 70:30 범위이다. 코팅 조성물의 적용 기술은 롤링(rolling) 코팅, 분무 코팅, 커튼(curtain) 코팅, 딥(dip) 코팅 및 에어 나이프(air knife)를 사용하는 것을 포함한다.
- [0097] 일부 실시형태에서, 해당 분야에 알려져 있는 기술을 사용하여 기관을 코로나 또는 화염 처리하여, 코팅 조성물로 코팅할 표면의 습윤성을 증진시키도록 표면 에너지를 변형시키는 것이 바람직할 수 있다.

- [0098] 일부 실시형태에서, 소결된 코팅은 투명 기관의 반사방지 구조화 표면에 대해 컨포멀(conformal) 코팅이다. 코팅 조성물로 코팅할 표면의 코로나 또는 화염 처리는 컨포멀 코팅을 수득하는데 도움이 될 수 있다.
- [0099] 일부 실시형태에서, 소결된 코팅은 표면 구조물 그 자체보다 더 넓은 입사광 각도의 범위에 걸쳐 더 높은 광 투과를 갖는다. 이론에 제한되지 않고, 다공성 나노실리카가 경사 굴절률에 의해 추가의 반사방지를 제공하는 것으로 여겨진다(다공도는 표면에서 더 높다). 추가로, 프리즘 기울기의 임계각을 넘어서는 입사광 각도가 경사 굴절률 다공성 나노실리카 코팅에 의해 제공되는 반사 감소로부터 증가된 광 투과를 가질 것으로 여겨진다.
- [0100] 실리카 나노입자를 포함하는 본 명세서에 기재된 반사방지 구조화 표면 상에 축적되는 먼지 및 분진 입자는 상대적으로 세척하기 용이하다.
- [0101] 도 4를 참조하면, 예시적인 투명 구조화 표면 필름(40)은 주요 구조화 면(42)을 갖는 구조화 필름 기관(43)을 포함하며, 구조화 면은 프리즘 리블렛(prismatic riblet)(41) 형태이다. 각 구조화 표면(41)은 팁 각도 α 가 90도 미만이다. 또한, 필름(40)은 구조화 표면(41)이 연장되는 베이스 부분(45)을 갖는다. 베이스 부분(45)은 예시된 바와 같이 구조물(41)의 일체형으로 형성된 부분이거나, 점선(48)으로 나타낸 바와 같은 개별 층일 수 있다. 구조화 면(44)은 부가적으로 표면(44) 상에 실리카 나노입자(46)로 코팅되며, 이는 소결될 수 있다. 지지 배킹(45)은 예를 들어, 중합체 재료, 유리 또는 다른 투명한 세라믹 재료일 수 있다. 예시적인 중합체 재료에는 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA) 필름, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 필름, PMMA/PVDF/UVA 블렌드 필름, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름, 프라이밍된 PET 필름, 폴리카르보네이트 필름, PMMA/PVDF/UVA 블렌드 스킨(skin)이 있는 3층 폴리카르보네이트 필름, 가교결합된 폴리우레탄 필름, 아크릴레이트 필름, 플루오르화된 에틸렌-프로필렌(FEP) 필름 또는 UV 미러 필름 중 적어도 하나 또는 그들의 조합이 포함될 수 있다. 임의의 접착제 층(49)은 구조화 표면의 면(44)의 반대편이다.
- [0102] 도 5를 참조하면, 예시적인 투명 구조화 표면 필름(50)은 주요 구조화 면(52)을 갖는 구조화 필름 기관(55)을 가지며, 구조화 표면은 프리즘 리블렛(53) 형태이다. 각 구조화 표면(53)은 팁 각도 β 가 90도 미만이다. 필름(50)은 베이스 부분(54)을 추가로 포함하며, 그로부터 구조화 표면(53)이 연장된다. 베이스 부분(55)은 예시된 바와 같이 구조물(53)의 일체형으로 형성된 부분이거나, 점선(58)으로 나타낸 바와 같은 개별 층일 수 있다. 구조화 면(53)은 추가의 가교결합 처리(예를 들어, 전자빔 방사선 또는 열 에너지)에 노출되어, 각 구조화 면(53)이 구조화 필름 기관(54)의 코어 또는 다르게는 나머지(54)보다 더 큰 중합체 가교결합 밀도를 갖게 된다. 더 큰 가교결합 밀도의 깊이(depth)는 예를 들어, 추가의 가교결합 처리의 노출 세기 및/또는 시간에 좌우된다. 구조화 표면(53)의 더 큰 가교결합 밀도는 먼지 및 분진 입자 픽-업에 대한 내성의 증가를 야기시키는 것으로 관찰되었다. 필름(50) 또는 본 명세서에 기재된 임의의 다른 구조화 표면 필름에 있어서, 소결될 수 있는 표면(53) 상의 다공성 실리카 나노입자(51)의 코팅을 포함하는 것이 바람직하다. 지지 배킹(55)은 예를 들어, 중합체 재료 또는 유리 또는 다른 투명 세라믹 재료를 포함할 수 있다. 예시적인 중합체 재료에는 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA) 필름, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 필름, PMMA/PVDF/UVA 블렌드 필름, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름, 프라이밍된 PET 필름, 폴리카르보네이트 필름, PMMA/PVDF/UVA 블렌드 스킨이 있는 3층 폴리카르보네이트 필름, 가교결합된 폴리우레탄 필름, 아크릴레이트 필름, 플루오르화된 에틸렌-프로필렌(FEP) 필름 또는 UV 미러 필름 중 적어도 하나 또는 그들의 조합이 포함될 수 있다. 임의의 접착제 층(59)이 구조화 표면의 면(53)의 반대편이다.
- [0103] 도 6을 참조하면, 예시적인 투명 구조화 표면 필름(60)은 주요 구조화 면(62)을 갖는 구조화 필름 기관(63)을 가지며, 구조화 표면은 프리즘 리블렛(61) 형태이다. 각 구조화 표면(61)은 팁 각도 θ 가 90도 미만이다. 또한, 필름(60)은 구조화 표면(61)이 연장되는 베이스 부분(63)을 갖는다. 구조화 면(61)은 부가적으로 표면(61) 상에 다공성 실리카 나노입자(64)로 코팅되며, 이는 소결될 수 있다. 지지 배킹(63)은 예를 들어, 중합체 재료 또는 유리 또는 다른 투명 세라믹 재료를 포함할 수 있다. 예시적인 중합체 재료에는 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA) 필름, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 필름, PMMA/PVDF/UVA 블렌드 필름, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름, 프라이밍된 PET 필름, 폴리카르보네이트 필름, PMMA/PVDF/UVA 블렌드 스킨이 있는 3층 폴리카르보네이트 필름, 가교결합된 폴리우레탄 필름, 아크릴레이트 필름, 플루오르화된 에틸렌-프로필렌(FEP) 필름 또는 UV 미러 필름 중 적어도 하나 또는 그들의 조합이 포함될 수 있다.
- [0104] 도 7을 참조하면, 예시적인 투명 구조화 표면 필름(70)은 주요 구조화 면(72)을 갖는 구조화 필름 기관(75)을 가지며, 구조화 표면은 프리즘 리블렛(71) 형태이다. 각 구조화 표면(71)은 팁 각도 γ 가 90도 미만이다. 또한, 필름(70)은 구조화 표면(71)이 연장되는 베이스 부분(75)을 갖는다. 베이스 부분(75)은 예시된 바와 같이 구조물(71)의 일체형으로 형성된 부분이거나, 점선(78)으로 나타낸 바와 같은 개별 층일 수 있다. 구조화 면

(71)은 추가의 가교결합 처리(예를 들어, 전자빔 방사선 또는 열 에너지)에 노출되어, 각 구조화 표면(71)이 구조화 필름 기관(74)의 코어 또는 다르게는 나머지(74)보다 더 큰 중합체 가교결합 밀도를 갖게 된다. 더 큰 가교결합 밀도의 깊이, D는 추가의 가교결합 처리의 노출 세기 및/또는 기간에 좌우된다. 구조화 표면(71)의 더 큰 가교결합 밀도는 먼지 및 분진 입자 픽-업에 대한 저항성 증가뿐 아니라 내마모성의 증가를 야기하는 것으로 관찰되었다. 필름(70) 또는 본 명세서에 기재된 임의의 다른 구조화 표면 필름은 소결될 수 있는 표면(71) 상의 다공성 실리카 나노입자(79)의 코팅을 갖는다. 지지 배킹(75)은 예를 들어, 중합체 재료 또는 유리 또는 다른 투명 세라믹 재료를 포함할 수 있다. 예시적인 중합체 재료에는 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA) 필름, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 필름, PMMA/PVDF/UVA 블렌드 필름, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름, 프라이밍된 PET 필름, 폴리카르보네이트 필름, PMMA/PVDF/UVA 블렌드 스킨이 있는 3층 폴리카르보네이트 필름, 가교결합된 폴리우레탄 필름, 아크릴레이트 필름, 플루오르화된 에틸렌-프로필렌(FEP) 필름 또는 UV 미러 필름 중 적어도 하나 또는 그들의 조합이 포함될 수 있다. 임의의 접착제 층(76)은 구조화 표면의 면(71)의 반대편이다.

[0105] 도 8은 반사방지 표면 구조물 상에 코팅된 예시적인 산 소결된 실리카 나노입자의 단면도의 디지털 카메라 이미지이다. 투명 구조화 표면 필름 기관(83)은 구조화 표면 프리즘(82)을 가지며, 팁 각도 ϕ 는 90도 미만이다. 각 프리즘의 면은 다공성 실리카의 층(81)으로 코팅된다. 지지 배킹(83) 및 구조화 표면(82)은 예를 들어, PMMA를 포함할 수 있다.

[0106] 도 9는 먼지 축적 및 날림 모래에 의한 마모에 대한 저항성 증가를 갖는 예시적인 등근 리블렛 프리즘 표면 구조물의 기하학적 구조를 예시한 것이다. 각 구조화 표면은 정각(apex angle)(91)이 90도 미만이다. 구조화 표면은 전형적으로 1mm 이하로 이격된 피치(92)를 갖는 것이다. 피크 대 밸리 높이(93)는 전형적으로 1mm 이하이다. 피크 및/또는 밸리 반경(94)은 통상 1 마이크로미터 이상이다.

[0107] 본 명세서에 기재된 물품의 일부 실시형태가 옥외 응용에서 사용됨에 따라, 내후성은 바람직한 물품의 특징이다. 촉진 내후성 연구는 물품 성능을 평가하기 위한 하나의 선택사항이다. 촉진 내후성 연구는 예를 들어, 그 개시내용이 본 명세서에 참고로 포함되는 ASTM G-155-05a(2005년 10월)에 기재된 "실험실 광원을 사용하는 촉진 시험 장치에 비-금속성 재료를 노출시키는 표준 실무(Standard practice for exposing non-metallic materials in accelerated test devices that use laboratory light sources)"와 유사한 기술을 사용하여 필름 상에서 수행할 수 있다.

[0108] 일부 실시형태에서, 필름은 구조화 표면이 이후의 먼지 픽-업 시험에 노출된 후에, 8% 미만의 광 투과율의 변화를 나타낸다.

[0109] 먼지 픽-업 시험

[0110] 코팅 내오염성을 95 mm 정사각형 플라스틱 페트리 디쉬(petri dish)(미국 뉴저지주 프랭클린 레이크스 소재의 벡톤 디킨슨 랩웨어(Becton Dickinson Labware)로부터 상표명 "팔콘(Falcon) 35112"로 입수가능함)(페트리 디쉬의 절반의 바닥을 뚫는 5 cm 홀(hole)이 있음)로부터 구축된 장치를 사용하여 시험한다. 5 cm × 8 cm의 코팅된 시료를 페트리 디쉬의 외측 상에, 5 cm 홀을 덮게 접착 테이프로 부착시켜 시료의 코팅된 표면이 페트리 디쉬의 내측을 향하게 하고, 시험 먼지에 바로 노출되게 한다. 50 그램의 아리조나 시험 먼지(Arizona Test Dust)(0-600 마이크로미터 분포; 미국 미네소타주 번스빌 소재의 파우더 테크놀로지 인코포레이티드(Powder Technology Incorporated)로부터 입수할 수 있음)를 코팅된 시료를 덮는 페트리 디쉬의 절반의 바닥으로 배치한다. 페트리 디쉬의 2개의 절반을 단단히 결합시키고, 가볍게 좌우로 사이클로 셰이킹하여, 먼지가 시료의 표면 상에 앞뒤로 구르게 한다. 시료를 수동으로 초당 1 사이클의 속도로 60 사이클 동안 좌우로 셰이킹한다. 이어서, 시료를 시험 장치로부터 제거하고, 약하게 두드려, 느슨하게 부착된 먼지를 제거한다. 코팅된 시료의 투과율을 헤이즈미터(hazemeter)(미국 메릴랜드주 컬럼비아 소재의 비와이케이-가드너(BYK-Gardner)로부터 상표명 "헤이즈 가드 플러스(Haze Gard Plus)"로 입수할 수 있음)를 사용하여 먼지 시험 전과 후에 측정한다. 먼지 시험 후에, 시료를 온건하게 물로 행구어, 먼지를 제거하고, 건조시키고, 세척가능성의 척도로서 투과율을 다시 측정한다.

[0111] 일부 실시형태에서, 필름은 구조화 표면이 이후의 낙하하는 모래 시험에 노출된 후에, 8% 미만의 광 투과율의 변화를 나타낸다.

[0112] 낙하하는 모래 시험

[0113] 코팅 내마모성을 낙하하는 모래 마모 시험기(미국 일리노이주 노리지 소재의 훔볼트 엠에프지. 컴퍼니(Humboldt MFG. Co.)로부터 상표명 "HP-1160"으로 입수할 수 있음)를 사용하여 시험한다. 5 cm × 8 cm의 코팅된 시료를

낙하하는 모래 튜브의 배출구(outlet) 아래에 중심을 둔 시험 플랫폼에 접촉 테이프를 부착시킨다. 1000 그램의 ASTM C778 실리카 모래(미국 일리노이주 오타와 소재의 유. 에스. 실리카 컴퍼니(U.S. Silica Company)로부터 입수할 수 있음)를 호퍼(hoppe)에 로딩하여, 낙하하는 모래 튜브에 공급한다. 게이트(gate)를 개방하면, 모래가 낙하하는 모래 튜브를 통해 100 cm의 길이를 낙하하기 시작하며, 코팅된 시료의 표면 상을 침범한다. 코팅된 시료의 투과율은 헤이즈미터("헤이즈 가드 플러스")를 사용하여 낙하하는 모래 시험 전과 후에 측정한다. 낙하하는 모래 시험 후에, 시료를 또한 물로 약하게 행구어 데브리스(debris)를 제거하고, 건조시키고, 투과율을 다시 측정한다.

[0114] 본 명세서에 기재된 물품의 일부 실시형태는 주요 면을 갖는 투명 지지 배킹과 조합될 수 있으며, 여기서, 투명 지지 배킹은 정전기를 소산시키며, 구조화 기관은 지지 배킹의 주면에 결합된 배킹 면을 추가로 포함하여, 강화 반사방지 구조화 물품을 형성한다.

[0115] 또한, 투명 지지 배킹은 정전기를 소산시키도록 선택될 수 있다(예를 들어, 지지 배킹은 지지 배킹이 정전기를 소산시킬 수 있게 하는 중합체 재료(들)를 포함할 수 있다). 예를 들어, 투명 지지 배킹은 또한 고유 정전기 소산 중합체, 예컨대 폴리우레탄(예를 들어, 미국 오하이오주 위클리프 소재의 루브리졸 코포레이션(Lubrizol Corp.)으로부터 상표명 "스타트리트(STATRIT) X5091"로 입수할 수 있음), 폴리메틸 메타크릴레이트(예를 들어, 루브리졸 코포레이션으로부터 상표명 "스타트리트 M809"로 입수할 수 있음) 또는 PMMA(예를 들어, 미국 미네소타주 위노나 소재의 알티피(RTP)로부터 상표명 "페르마스타트(PERMASTAT)"로 입수할 수 있음)뿐 아니라 정전기 소산 염(예를 들어, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "FC4400"으로 입수할 수 있음)을 포함할 수 있으며, 이는 투명 지지 배킹(예를 들어, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF))를 제조하기 위해 사용되는 중합체 내로 블렌드된다. 게다가, 또는 대안적으로, 구조화 필름 기관은 이러한 정전기 소산 염을 포함할 수 있다.

[0116] 지지 배킹 대신에 또는 이에 더하여, 필름 또는 본 명세서에 기재된 임의의 다른 투명 반사방지 구조화 필름에 대하여, 임의의 수분 배리어층과 병용하여 사용하는 것이 바람직할 수도 있다. 이러한 일 실시형태에서, 수분 배리어층은 예를 들어, 방습 배리어층을 하나 이상의 중간 층(예컨대, 지지 배킹 층)을 통해 간접적으로, 또는 구조화 필름 기관의 주요 배킹 면 상에 직접적으로 적층하거나, 코팅하거나 또는 다르게는 결합시킴으로써 형성될 수 있다. 대안적으로, 수분 배리어층은 수분 배리어 특성을 나타내도록(예를 들어, 수분 흡수, 투과 등을 억제하도록) 필름의 조성물을 제형화함으로써 형성될 수 있다.

[0117] 수분 배리어는 예를 들어, 개시내용이 본 명세서에 참고로 포함되는 미국 특허 제7,486,019호(패디야스(Padiyath) 등) 및 제7,215,473호(플레밍(Fleming)), 미국 특허 출원 공개 제US 2006/0062937 A1호 및 국제 특허 출원 제PCT/US2009/062944호에 개시된 배리어 조립체 배리어층(들)일 수 있다. 수분 배리어가 유용할 수 있는데, 이는 실리콘이 높은 수증기(moisture vapor) 투과율을 가지며, 광기전 전지는 전형적으로 수분 민감성이기 때문이다. 따라서, 본 발명의 투명 반사방지 구조화 필름은 수분 배리어층으로 배킹됨으로써, 수분 민감성 광기전 전지(예를 들어, 구리/인듐/갈륨/셀레늄 또는 CIGS 광기전 전지) 상에 직접 사용될 수 있다.

[0118] 본 개시내용을 실시하기에 유용한 배리어 필름은 다양한 구성으로부터 선택될 수 있다. 전형적으로 배리어 필름은 응용에 따라 요구되는 특정 수준의 산소 및 수분 투과율을 갖도록 선택된다. 일부 실시형태에서, 배리어 필름은 수증기 투과율(WVTR)이 38℃ 및 100% 상대 습도에서 약 0.005 g/m²/일 미만; 일부 실시형태에서, 38℃ 및 100% 상대 습도에서 약 0.0005 g/m²/일 미만; 일부 실시형태에서, 38℃ 및 100% 상대 습도에서 약 0.00005 g/m²/일 미만이다. 일부 실시형태에서, 가요성 배리어 필름은 WVTR이 50℃ 및 100% 상대 습도에서 약 0.05, 0.005, 0.0005, 또는 0.00005 g/m²/일 미만 또는 85℃ 및 100% 상대 습도에서 심지어 약 0.005, 0.0005, 0.00005 g/m²/일 미만이다. 일부 실시형태에서, 배리어 필름은 산소 투과율이 23℃ 및 90% 상대 습도에서 약 0.005 g/m²/일 미만; 일부 실시형태에서, 23℃ 및 90% 상대 습도에서 약 0.0005 g/m²/일 미만; 및 일부 실시형태에서, 23℃ 및 90% 상대 습도에서 약 0.00005 g/m²/일 미만이다.

[0119] 예시적인 유용한 배리어 필름에는 원자층 침착, 열 증발, 스퍼터링, 및 화학 증착에 의해 제조되는 무기 필름이 포함된다. 유용한 배리어 필름은 전형적으로 가요성이며 투명하다.

[0120] 일부 실시형태에서, 유용한 배리어 필름은 무기/유기 다층을 포함한다. 무기/유기의 다층을 포함하는 가요성 울트라-배리어 필름은 예를 들어, 미국 특허 제7,018,713호(패디야스 등)에 기술되어 있다. 그러한 가요성 울트라-배리어 필름은 중합체 필름 기관 상에 배치된 제1 중합체 층을 가질 수 있으며, 이는 적어도 하나의 제2 중합체 층에 의해 분리된 둘 이상의 무기 배리어층으로 오버코팅된다. 일부 실시형태에서, 배리어 필름은 중합체 필름 기관 상에 배치된 제1 중합체 층과 제2 중합체 층 사이에 개재된 하나의 무기 배리어층을 포함한다.

- [0121] 제1 및 제2 중합체 층은 예를 들어, 방사선 가교결합성 단량체의 플래시 증발(flash evaporation) 및 증착 후에, 예를 들어, 전자빔 장치, UV 광원, 전기 방전 장치 또는 기타 적합한 장치를 사용하여 가교결합시킴으로써 단량체 또는 올리고머의 층을 적용하고 층을 가교결합시켜 원위치에서(in situ) 중합체를 형성함으로써 독립적으로 형성될 수 있다. 제1 중합체 층은 중합체 필름 기판에 적용되고, 제2 중합체 층은 전경적으로 무기 배리어층에 적용된다. 제1 및 제2 중합체 층을 형성하기 위해 유용한 재료 및 방법은 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택될 수 있다. 플래시 증발 및 증착 후에 원위치에서 가교결합하는 것을 위해 유용한 기술은 예를 들어, 미국 특허 제4,696,719호(비쇼프(Bischoff)), 제4,722,515호(햄(Ham)), 제4,842,893호(이알리시스(Yializis) 등), 제4,954,371호(이알리시스), 제5,018,048호(쇼우(Shaw) 등), 제5,032,461호(쇼우 등), 제5,097,800호(쇼우 등), 제5,125,138호(쇼우 등), 제5,440,446호(쇼우 등), 제5,547,908호(후루자와(Furuzawa) 등), 제6,045,864호(라이언스(Lyons) 등), 제6,231,939호(쇼우 등) 및 제6,214,422호(이알리시스); PCT 출원 공개 제WO 00/26973호(델타 브이 테크놀로지스 인코포레이티드(Delta V Technologies, Inc.)); 문헌[D. G. Shaw and M. G. Langlois, "A New Vapor Deposition Process for Coating Paper and Polymer Webs", 6th International Vacuum Coating Conference (1992)]; 문헌[D. G. Shaw and M. G. Langlois, "A New High Speed Process for Vapor Depositing Acrylate Thin Films: An Update", Society of Vacuum Coaters 36th Annual Technical Conference Proceedings (1993)]; 문헌[D. G. Shaw and M. G. Langlois, "Use of Vapor Deposited Acrylate Coatings to Improve the Barrier Properties of Metallized Film", Society of Vacuum Coaters 37th Annual Technical Conference Proceedings (1994)]; 문헌[D. G. Shaw, M. Roehrig, M. G. Langlois and C. Sheehan, "Use of Evaporated Acrylate Coatings to Smooth the Surface of Polyester and Polypropylene Film Substrates", RadTech (1996)]; 문헌[J. Affinito, P. Martin, M. Gross, C. Coronado and E. Greenwell, "Vacuum deposited polymer/metal multilayer films for optical application", Thin Solid Films 270, 43 - 48 (1995)]; 및 문헌[J.D. Affinito, M. E. Gross, C. A. Coronado, G. L. Graff, E. N. Greenwell and P. M. Martin, "Polymer-Oxide Transparent Barrier Layers", Society of Vacuum Coaters 39th Annual Technical Conference Proceedings (1996)]에서 찾을 수 있다. 일부 실시형태에서, 중합체 층 및 무기 배리어 층은 코팅 공정의 중단 없이 단일 경로 진공 코팅 작업에서 순차적으로 침착된다.
- [0122] 제1 중합체 층의 코팅 효율은, 예를 들어, 중합체 필름 기판을 냉각시킴으로써 개선될 수 있다. 유사한 기술이 또한 제2 중합체 층의 코팅 효율을 개선하는 데 사용될 수 있다. 제1 및/또는 제2 중합체 층을 형성하는데 유용한 단량체 또는 올리고머는 또한 통상적인 코팅 방법 예를 들어, 롤 코팅(예를 들어, 그라비아 롤 코팅) 또는 분무 코팅(예를 들어, 정전 분무 코팅)을 사용하여 적용될 수 있다. 제1 및 제2 중합체 층은 또한 용매 중에 올리고머 또는 중합체를 함유하는 층을 적용한 다음, 통상적인 기술 (예를 들어, 가열 또는 진공 중 적어도 하나)을 사용하여 용매를 제거함으로써 형성될 수 있다. 플라즈마 중합이 또한 이용될 수 있다.
- [0123] 휘발성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체가 제1 및 제2 중합체 층을 형성하기 위해 유용하다. 일부 실시형태에서, 휘발성 아크릴레이트가 사용된다. 휘발성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체는 분자량이 약 150 내지 약 600 그램/mole, 또는 일부 실시형태에서, 약 200 내지 약 400 그램/mole의 범위일 수 있다. 일부 실시형태에서, 휘발성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체는 분자당 (메트)아크릴레이트 작용기의 개수에 대한 분자량의 비의 값이 약 150 내지 약 600 g/mole/(메트)아크릴레이트 기, 일부 실시형태에서, 약 200 내지 약 400 g/mole/(메트)아크릴레이트 기의 범위이다. 플루오르화된 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 고분자량 범위 또는 비로, 예를 들어, 약 400 내지 약 3000 분자량 또는 약 400 내지 약 3000 g/mole/(메트)아크릴레이트 기로 사용될 수 있다. 예시적인 유용한 휘발성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트에는 헥사다이올 다이아크릴레이트, 에톡시에틸 아크릴레이트, 페녹시에틸 아크릴레이트, 시아노에틸 (모노)아크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 아이소보르닐 메타크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 아이소데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 베타-카르복시에틸 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트, 다이니트릴 아크릴레이트, 펜타플루오로페닐 아크릴레이트, 니트로페닐 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 메타크릴레이트, 2,2,2-트라이플루오로메틸 (메트)아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 프로폭실화된 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 비스페놀 A 에폭시 다이아크릴레이트, 1,6-헥사다이올 다이메타크릴레이트, 트라이메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 에톡실화된 트라이메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 프로필화된 트라이메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)아이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 페닐티오에틸 아크릴레이트, 나프틸옥시에틸 아크릴레이트, 사이클릭 다이아크릴레이트(예를 들어, 사이텍 인더스트리즈

인코포레이티드(Cytec Industries Inc.)로부터 상표명 "EB-130"으로 입수가가능함) 및 트라이사이클로데칸 다이메탄을 다이아크릴레이트(예를 들어, 미국 펜셀베니아 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니(Sartomer Co.)로부터 상표명 "SR833S"로 입수가가능함), 에폭시 아크릴레이트(예를 들어, 사이텍 인더스트리즈 인코포레이티드로부터 상표명 "RDX80095"로 입수가가능함), 및 그들의 혼합물이 포함된다.

[0124] 제1 및 제2 중합체 층을 형성하는데 유용한 단량체는 다양한 상업적 공급처로부터 입수할 수 있으며, 우레탄 아크릴레이트(예를 들어, 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "CN-968" 및 "CN-983"으로 입수가가능함), 아이소보르닐 아크릴레이트(예를 들어, 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "SR-506"으로 입수가가능함), 다이펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트(예를 들어, 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "SR-399"로 입수가가능함), 스티렌과 블렌드된 에폭시 아크릴레이트(예를 들어, 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "CN-120S80"으로 입수가가능함), 다이-트라이메틸올프로판 테트라아크릴레이트(예를 들어, 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "SR-355"로 입수가가능함), 다이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트(예를 들어, 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "SR-230"으로 입수가가능함), 1,3-부틸렌 글리콜 다이아크릴레이트(예를 들어, 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "SR-212"로 입수가가능함), 펜타아크릴레이트 에스테르(예를 들어, 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "SR-9041"로 입수가가능함), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(예를 들어, 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "SR-295"로 입수가가능함), 펜타에리트리톨 트리아아크릴레이트(예를 들어, 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "SR-444"로 입수가가능함), 에톡실화된 (3) 트라이메틸올프로판 트리아아크릴레이트(예를 들어, 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "SR-454"로 입수가가능함), 에톡실화된 (3) 트라이메틸올프로판 트리아아크릴레이트(예를 들어, 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "SR-454HP"로 입수가가능함), 알콕실화된 3작용성 아크릴레이트 에스테르(예를 들어, 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "SR-9008"로 입수가가능함), 다이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트(예를 들어, 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "SR-508"로 입수가가능함), 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트(예를 들어, 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "SR-247"로 입수가가능함), 에톡실화된 (4) 비스페놀 a 다이메타크릴레이트(예를 들어, 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "CD-450"으로 입수가가능함), 사이클로헥산 다이메탄올 다이아크릴레이트 에스테르(예를 들어, 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "CD-406"으로 입수가가능함), 아이소보르닐 메타크릴레이트(예를 들어, 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "SR-423"으로 입수가가능함), 사이클릭 다이아크릴레이트(예를 들어, 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "IRR-214"로 입수가가능함) 및 트리스 (2-하이드록시 에틸) 아이소시아누레이트 트리아아크릴레이트(예를 들어, 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "SR-368"로 입수가가능함), 상기 메타크릴레이트의 아크릴레이트 및 상기 아크릴레이트의 메타크릴레이트를 포함한다.

[0125] 제1 및/또는 제2 중합체 층을 형성하기 위해 유용한 다른 단량체에는 비닐 에테르, 비닐 나프틸렌, 아크릴로니트릴, 및 그 혼합물이 포함된다.

[0126] 제1 중합체 층의 요구되는 화학 조성 및 두께는 중합체 필름 기관의 속성 및 표면 형태에 따라 부분적으로 좌우될 것이다. 제1 및/또는 제2 중합체 층의 두께는 전형적으로, 무기 배리어층이 후속하여 적용될 수 있는, 평탄하고(smooth), 결함이 없는 표면을 제공하기에 충분할 것이다. 예를 들어, 제1 중합체 층은 두께가 수 nm(예를 들어, 2 또는 3 nm) 내지 약 5 마이크로미터 또는 그 이상일 수 있다. 제2 중합체 층의 두께가 또한 이러한 범위 이내일 수 있으며, 일부 실시형태에서는, 제1 중합체 층보다 더 얇을 수 있다.

[0127] 가시광 투과성 무기 배리어층은 다양한 재료로부터 형성될 수 있다. 유용한 재료에는 금속, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄화물, 금속 산질화물, 금속 산붕화물(oxyboride), 및 그 조합이 포함된다. 예시적인 금속 산화물에는 산화규소, 예를 들어, 실리카, 산화알루미늄, 예를 들어, 알루미늄, 산화티타늄, 예를 들어, 티타니아, 산화인듐, 산화주석, 산화인듐주석(ITO), 산화탄탈륨, 산화지르코늄, 산화니오븀, 및 그 조합이 포함된다. 다른 예시적인 재료에는 탄화붕소, 탄화텅스텐, 탄화규소, 질화알루미늄, 질화규소, 질화붕소, 산질화알루미늄, 산질화규소, 산질화붕소, 산붕화지르코늄, 산붕화티타늄, 및 그 조합이 포함된다. 일부 실시형태에서, 가시광 투과성 무기 배리어층은 ITO, 산화규소, 또는 산화알루미늄 중 적어도 하나를 포함한다. 일부 실시형태에서, 각각의 원소 성분의 상대적인 비율을 적절히 선택하면, ITO가 전기 전도성이 될 수 있다. 무기 배리어층은, 예를 들어, 스퍼터링(예를 들어, 캐소드 또는 평면 마그네트론 스퍼터링, 듀얼 AC 평면 마그네트론 스퍼터링 또는 듀얼 회전성 마그네트론 스퍼터링), 증발(예를 들어, 저항성 또는 전자빔 증발, 및 이온빔 및 플라즈마 지원 침착을 비롯한 저항성 또는 전자빔 증발의 에너지 강화 유사물), 화학 증착, 플라즈마 강화 화학 증착, 및 도금(plating)과 같은 필름 금속화 분야에서 이용되는 기술을 사용하여 형성될 수 있다. 일부 실시형태에서, 무기 배리어층은 스퍼터링(예를 들어, 반응성 스퍼터링)을 사용하여 형성된다. 통상적인 증착 공정과 같은 더 낮은 에너지의 기술과 비교하여 스퍼터링과 같은 높은 에너지의 침착 기술에 의해 무기 층이 형성될 때 향상된 배리어 특성이 관찰될 수 있다. 이론에 의한 도약 없이, 증강된 특성은 압착의 결과 더 낮은 공극 분획을 가져오는, 더 큰 동력 에너지로 기관에 도달하는 응축 중 때문인 것으로 여겨진다.

- [0128] 각각의 무기 배리어층의 요구되는 화학 조성 및 두께는 하부 층의 속성 및 표면 형태에 따라, 그리고 배리어 필름에 대해 요구되는 광학 특성에 따라 부분적으로 좌우될 것이다. 무기 배리어층은 전형적으로, 연속적이라도 충분히 두꺼우며, 본 명세서에 개시된 배리어 필름 및 조립체가 요구되는 정도의 가시광 투과율 및 가요성을 갖는 것을 보장하도록 충분히 얇다. (광학 두께와 대조적으로) 각각의 무기 배리어층의 물리적 두께는, 예를 들어, 약 3 nm 내지 약 150 nm (일부 실시형태에서, 약 4 nm 내지 약 75 nm)일 수 있다. 무기 배리어층을 설명하기 위해 본 명세서에 사용되는 용어 "가시광 투과성"은, 수직축을 따라 측정된, 스펙트럼의 가시 부분에 걸친 평균 투과율이 약 75% 이상(일부 실시형태에서, 약 80, 85, 90, 92, 95, 97, 또는 98% 이상)임을 의미할 수 있다. 일부 실시형태에서, 무기 배리어층은 400 nm 내지 800 nm의 범위에 걸친 평균 투과율이 약 75% 이상(일부 실시형태에서, 약 80, 85, 90, 92, 95, 97, 또는 98% 이상)이다. 가시광 투과성 무기 배리어층은, 예를 들어, 광기전 전지에 의한, 가시광의 흡수를 방해하지 않는 것이다.
- [0129] 요구된다면, 추가의 무기 배리어층 및 중합체 층이 존재할 수 있다. 하나를 초과하는 무기 층이 존재하는 일부 실시형태에서, 무기 배리어층은 동일할 필요가 없거나 또는 동일한 두께를 가질 필요가 없다. 하나를 초과하는 무기 배리어층이 존재하는 경우, 무기 배리어층은 각각 "제1 무기 배리어층" 및 "제2 무기 배리어층"으로 지칭될 수 있다. 추가의 "중합체 층"이 추가의 무기 배리어층들 사이에 존재할 수 있다. 예를 들어, 배리어 필름은 몇 개의 교번하는 무기 배리어층 및 중합체 층을 가질 수 있다. 중합체 층과 조합된 무기 배리어층의 각 단위는 다이애드(dyad)로 지칭되며, 배리어 필름은 임의의 개수의 다이애드를 포함할 수 있다. 다이애드 사이에 다양한 유형의 선택적인 층이 포함될 수도 있다.
- [0130] 표면 처리 또는 타이 층이, 예를 들어, 평탄성 또는 접착성을 개선하기 위해, 임의의 중합체 층 또는 무기 배리어층 사이에 적용될 수 있다. 유용한 표면 처리에는 적합한 반응성 또는 비반응성 분위기의 존재 하에서의 전기 방전 (예를 들어, 플라즈마, 글로우(glow) 방전, 코로나 방전, 유전체 배리어 방전 또는 대기압 방전); 화학적 전처리; 또는 화염 전처리가 포함된다. 별도의 접착성 증진 층이 또한 중합체 필름 기관의 주표면과 배리어 필름 사이에 형성될 수 있다. 접착성 증진층은 예컨대 별개의 중합체성 층 또는 금속 함유층, 이를 테면 금속, 금속 산화물, 금속 질화물 또는 금속 산질화물의 층일 수 있다. 접착성 증진 층은 수 나노미터(nm)(예를 들어, 1 또는 2 nm) 내지 약 50 nm 또는 그 이상의 두께를 가질 수 있다.
- [0131] 일부 실시형태에서, 유용한 배리어 필름은 플라즈마 침착된 중합체 층 (예를 들어, 다이아몬드 유사 층), 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2007-0020451호 (패디야스 등)에 개시된 것들을 포함한다. 예를 들어, 배리어 필름은 가요성 가시광 투과성 기관 상에 제1 중합체 층을 오버코팅하고, 플라즈마 침착된 중합체 층을 제1 중합체 층 상에 오버코팅하여 제조될 수 있다. 제1 중합체 층은 제1 중합체 층의 상기 실시형태 중 임의의 것에 기재된 것과 같을 수 있다. 플라즈마 침착된 중합체 층은, 예를 들어, 다이아몬드 유사 탄소 층 또는 다이아몬드 유사 유리일 수 있다. 기관 또는 배리어 필름의 기타 요소와 관련하여 층의 위치를 설명하기 위한 "오버코팅된"이라는 용어는 기관 또는 다른 요소의 위에 있으나, 기관 또는 다른 요소에 반드시 인접할 필요는 없는 층을 말한다. "다이아몬드 유사 유리" (DLG)라는 용어는 탄소 및 규소를 포함하며 선택적으로 수소, 질소, 산소, 불소, 황, 티타늄 및 구리를 포함하는 군으로부터 선택된 하나 이상의 추가의 성분을 포함하는 실질적으로 또는 완전하게 무정형인 유리를 말한다. 다른 요소가 특정 실시형태에 존재할 수 있다. 무정형 다이아몬드 유사 유리 필름은 단거리 질서(short-range order)를 제공하기 위한 원자의 클러스터링(clustering)을 함유할 수 있으나, 180 nm 내지 800 nm의 파장을 갖는 방사선을 불리하게 산란시킬 수 있는 마이크로 또는 마크로 결정성을 야기하는 중거리 및 장거리 질서가 본질적으로 없다. "다이아몬드 유사 탄소" (DLC)라는 용어는 세제곱 센티미터당 대략 0.20 내지 대략 0.28 그램의 원자의 그램 원자 밀도를 갖는, 대략 50 내지 90 원자 퍼센트 탄소 및 대략 10 내지 50 원자 퍼센트 수소를 포함하며, 대략 50% 내지 대략 90%의 사면체 결합으로 구성되는 무정형 필름 또는 코팅을 말한다.
- [0132] 일부 실시형태에서, 배리어 필름은 가요성 가시광 투과성 기관 상에 오버코팅된, 교번하는 DLG 또는 DLC 층 및 중합체 층(예를 들어, 상기한 바와 같은 제1 및 제2 중합체 층)으로부터 제조되는 다수의 층을 가질 수 있다. 중합체 층과 DLG 또는 DLC 층의 조합을 포함하는 각각의 단위는 다이애드로 지칭되며, 조립체는 임의의 개수의 다이애드를 포함할 수 있다. 다이애드 사이에 다양한 유형의 선택적인 층이 포함될 수도 있다. 배리어 필름에 더 많은 층을 추가하는 것은 산소, 수분, 또는 기타 오염물에 대한 배리어 필름의 불투성을 증가시킬 수 있으며, 또한 층 내의 결합을 커버하거나 봉지하는 데 도움을 줄 수 있다.
- [0133] 일부 실시형태에서, 다이아몬드 유사 유리는, 무수소(hydrogen-free) 기준으로, 30% 이상의 탄소, 상당한 양의 규소 (전형적으로 25% 이상) 및 45% 이하의 산소를 포함한다. 꽤 많은 양의 규소와, 유의한 양의 산소 및 상당한 양의 탄소의 특유한 조합에 의해 이들 필름은 고도로 투명해지고 가요성으로 된다. 다이아몬드 유사 유리

박막은 다양한 광 투과 특성을 가질 수도 있다. 조성에 따라서, 박막은 다양한 주파수에서 투과 특성이 증가될 수 있다. 그러나, 일부 실시형태에서, 박막 (대략 1 마이크로미터 두께인 경우)은 약 250 nm 내지 약 800 nm (예를 들어, 400 nm 내지 약 800 nm)의 실질적으로 모든 파장에서의 방사선에 대해 70% 이상 투과성이다. 1 마이크로미터 두께 필름의 경우 70%의 투과율은 400 nm 내지 800 nm 사이의 가시 파장 범위에서 0.02 미만의 소광 계수 (k)에 상응한다.

[0134] 다이아몬드 유사 유리 필름을 생성하는 데 있어서, 다이아몬드 유사 유리 필름이 기판에 부여하는 특성 (예를 들어, 배리어 특성 또는 표면 특성)을 변경 및 향상시키기 위해 다양한 추가 성분이 포함될 수 있다. 추가 성분은 수소, 질소, 불소, 황, 티타늄, 또는 구리 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 다른 추가의 성분들이 또한 유익할 수도 있다. 수소의 부가는 사면체 결합의 형성을 촉진한다. 불소의 부가는 불상용성 매트릭스 중에 분산되는 능력을 포함하는, 다이아몬드 유사 유리 필름의 배리어 특성 및 표면 특성을 향상시킬 수 있다. 불소의 공급원에는 탄소 테트라플루오라이드(CF₄), 황 헥사플루오라이드(SF₆), C₂F₆, C₃F₈ 및 C₄F₁₀과 같은 화합물이 포함된다. 질소의 부가는 내산화성의 증강 및 전기 전도성의 증가를 위하여 사용될 수 있다. 질소의 공급원에는 질소 기체 (N₂), 암모니아 (NH₃) 및 하이드라진 (N₂H₆)이 포함된다. 황의 부가는 접착성을 증강시킬 수 있다. 티타늄의 부가는 접착성과, 확산 특성 및 배리어 특성을 향상시키는 경향이 있다.

[0135] DLC 필름에 다양한 첨가제가 사용될 수 있다. 다이아몬드 유사 유리와 관련하여 상기한 이유로 부가될 수 있는 질소 또는 불소에 더하여, 산소 및 규소가 부가될 수 있다. DLC 코팅에 규소 및 산소의 부가는 코팅의 광학 투명성 및 열 안정성을 향상시키는 경향이 있다. 산소의 공급원에는 산소 기체(O₂), 수증기, 에탄올 및 과산화수소가 포함된다. 규소의 공급원에는 바람직하게는 실란, 이를 테면 SiH₄, Si₂H₆ 및 헥사메틸다이실록산이 포함된다.

[0136] 상기한 DLG 또는 DLC 필름에 대한 첨가제는 다이아몬드 유사 매트릭스에 포함될 수 있거나 또는 표면 원자 층에 부착될 수 있다. 첨가제가 다이아몬드 유사 매트릭스에 포함되는 경우, 이들은 밀도 및/또는 구조에서의 변화를 유발할 수 있으나, 생성된 재료는 본질적으로 다이아몬드 유사 탄소 특징 (예를 들어, 화학적 불활성, 경도, 및 배리어 특성)을 갖는 치밀하게 패킹된 네트워크이다. 첨가제 농도가 너무 큰 경우 (예를 들어, 탄소 농도에 비하여 50 원자 퍼센트 초과인 경우), 밀도에 영향을 줄 것이며, 다이아몬드 유사 탄소 네트워크의 유익한 특성이 손실될 것이다. 첨가제가 표면 원자층에 부착된다면, 이들은 표면 구조와 특성만을 변경시킬 것이다. 다이아몬드 유사 탄소 네트워크의 대부분의 특성은 보존될 것이다.

[0137] 플라즈마 침착된 중합체, 예를 들어, 다이아몬드 유사 유리 및 다이아몬드 유사 탄소는 저온에서 기체상의 전구체 단량체를 사용하여 플라즈마로부터 합성될 수 있다. 전구체 분자는 플라즈마에 존재하는 고에너지 전자에 의해 분해되어 자유 라디칼 종을 형성한다. 이들 자유 라디칼 종은 기판 표면에서 반응하여 중합체성 박막의 성장을 이끈다. 기체상 및 기판 둘 모두에서의 반응 과정의 비특이성으로 인하여, 생성된 중합체 필름은 전형적으로 사실상 고도로 가교결합되며 무정형이다. 플라즈마 침착된 중합체에 관한 추가의 정보에 대하여, 예를 들어, 문헌[H. Yasuda, "Plasma Polymerization," Academic Press Inc., New York (1985)]; 문헌[R.d'Agostino (Ed), "Plasma Deposition, Treatment & Etching of Polymers," Academic Press, New York (1990)]; 및 문헌[H. Biederman and Y. Osada, "Plasma Polymerization Processes," Elsevier, New York (1992)]을 참조한다. 전형적으로, 본 명세서에 기재된 플라즈마 침착된 중합체 층은 탄화수소 및 탄소질 작용기, 예를 들어, CH₃, CH₂, CH, Si-C, Si-CH₃, Al-C, Si-O-CH₃ 등의 존재로 인해 유기적 속성을 갖는다. 플라즈마 침착된 중합체 층은 그의 무기 성분에 있어서 실질적으로 아화화량론적(sub-stoichiometric)이며 실질적으로 탄소가 풍부하다. 규소를 함유하는 필름에서는, 예를 들어, 규소에 대한 산소의 비가 전형적으로 1.8 미만 (이산화 규소는 2.0의 비를 가짐), 더욱 전형적으로 DLG에 대해 1.5 미만이고, 탄소 함량은 약 10% 이상이다. 일부 실시형태에서, 탄소 함량은 약 20% 또는 25% 이상이다.

[0138] 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2008-0196664호 (데이비드(David) 등)에 기재된 바와 같이, 플라즈마를 형성하기 위해 실리콘 오일 및 선택적인 실란 공급원을 사용하는, 이온 증강된 플라즈마 화학 증착(PECVD)을 통해 형성된 무정형 다이아몬드 유사 필름이 또한 배리어 필름에서 유용할 수 있다. 용어 "실리콘", "실리콘 오일", 또는 "실록산"은 상호교환적으로 사용되며, 구조 단위 R₂SiO (여기서, R은 독립적으로 수소, (C₁-C₈)알킬, (C₅-C₁₈)아릴, (C₆-C₂₆)아릴알킬, 또는 (C₆-C₂₆)알킬아릴로부터 선택됨)를 갖는 올리고머 분자 및 더 큰 분자량의 분자를 말한다. 이들은 또한 폴리오르가노실록산으로 언급될 수도 있으며, 교대하는 규소 및 산소 원자 (-O-Si-O-Si-O-)의 사슬을 포함하고, 규소 원자의 자유 원자가는 통상 R기에 연결되나, 제2 사슬의 산소 원자 및 규소 원

자에 연결 (가교결합)되어, 연장된 네트워크를 형성할 수도 있다(고 MW). 일부 실시형태에서, 실록산 공급원, 예를 들어, 기화된 실리콘 오일은 생성되는 플라즈마 형성된 코팅이 가요성이 되고 높은 광학 투과성을 갖도록 하는 양으로 도입된다. 플라즈마를 유지하는 데 도움을 주고, 무정형 다이아몬드 유사 필름 층의 특성을 변경시키기 위해, 예를 들어, 산소, 질소 및/또는 암모니아와 같은 임의의 추가의 유용한 처리 기체가 실록산 및 선택적인 실란과 함께 사용될 수 있다.

[0139] 일부 실시형태에서, 둘 이상의 상이한 플라즈마 침착된 중합체의 조합이 사용될 수 있다. 예를 들어, 중합체 층을 침착하기 위한 플라즈마를 형성하는 처리 기체를 변화시키거나 펄싱(pulsing)함으로써 상이한 플라즈마 침착된 중합체 층이 형성된다. 다른 예로, 제1 무정형 다이아몬드 유사 필름의 제1 층이 형성된 다음, 제2 무정형 다이아몬드 유사 필름의 제2 층이 제1 층 상에 형성될 수 있으며, 제1 층은 제2 층과 상이한 조성을 갖는다. 일부 실시형태에 있어서, 제1 무정형 다이아몬드 유사 필름층이 실리콘 오일 플라즈마로부터 형성된 다음, 제2 무정형 다이아몬드 유사 필름층이 실리콘 오일 및 실란 플라즈마로부터 형성된다. 다른 실시형태에 있어서, 둘 이상의 교대하는 조성의 무정형 다이아몬드 유사 필름층이 형성되어 무정형 다이아몬드 유사 필름이 생성된다.

[0140] 플라즈마 침착된 중합체, 예를 들어, 다이아몬드 유사 유리 및 다이아몬드 유사 탄소는 임의의 유용한 두께일 수 있다. 일부 실시형태에서, 플라즈마 침착된 중합체는 두께가 500 옹스트롬 이상, 또는 1,000 옹스트롬 이상일 수 있다. 일부 실시형태에서, 플라즈마 침착된 중합체는 두께가 1,000 내지 50,000 옹스트롬, 1,000 내지 25,000 옹스트롬, 또는 1,000 내지 10,000 옹스트롬의 범위일 수 있다.

[0141] 탄소 풍부 필름, 규소 함유 필름, 또는 그들의 조합과 같은 유용한 배리어 필름(120)을 제조하기 위한 다른 플라즈마 침착 공정이, 예를 들어, 미국 특허 제6,348,237호(콜러(Kohler) 등)에 개시된다. 탄소 풍부 필름은 50 원자 퍼센트 이상의 탄소, 전형적으로 약 70 내지 95 원자 퍼센트의 탄소, 0.1 내지 20 원자 퍼센트의 질소, 0.1 내지 15 원자 퍼센트의 산소, 및 0.1 내지 40 원자 퍼센트의 수소를 함유할 수 있다. 그러한 탄소 풍부 필름은 그의 물리적 및 화학적 특성에 따라, "무정형", "수소화된 무정형", "그래파이트형", "i-탄소", 또는 "다이아몬드 유사"로 분류될 수 있다. 규소 함유 필름은 보통 중합체이며, 랜덤 조성으로 규소, 탄소, 수소, 산소, 및 질소를 함유한다.

[0142] 탄소 풍부 필름 및 규소 함유 필름은 주위 온도 및 압력에서 보통 액체인 기화된 유기 재료와 플라즈마의 상호작용에 의해서 형성될 수 있다. 기화된 유기 재료는 전형적으로 약 130 Pa (1 Torr) 미만의 진공에서 응축이 가능하다. 증기는 플라즈마 중합체 침착에 대해 상기한 바와 같이 음으로 하전된 전극에서 진공 중의 (예를 들어, 통상적인 진공 챔버 중의) 가요성 가시광 투과성 기관으로 향한다. 플라즈마(예를 들어, 미국 특허 제5,464,667호(콜러 등)에 기재된 바와 같은, 아르곤 플라즈마 또는 탄소 풍부 플라즈마) 및 적어도 하나의 기화된 유기 재료가 필름의 형성 중에 상호작용할 수 있다. 플라즈마는 증발된 유기 재료를 활성화시킬 수 있는 것이다. 플라즈마 및 기화된 유기 재료는 기관의 표면 상에서 또는 기관의 표면에 접촉하기 전에 상호작용할 수 있다. 어느 쪽이든, 기화된 유기 재료와 플라즈마의 상호작용은 반응성 형태의 유기 재료 (예를 들어, 실리콘으로부터 메틸기가 손실됨)를 제공하여, 예를 들어, 중합 및/또는 가교결합의 결과로서, 필름의 형성 시 재료의 치밀화를 가능하게 한다. 유의하게, 필름은 용매가 필요 없이 제조된다.

[0143] 형성된 필름은 균일한 다성분 필름(예를 들어, 다수의 시재료로부터 생성된 1층 코팅), 균일한 1성분 필름, 및/또는 다층 필름(예를 들어, 탄소 풍부 재료와 실리콘 재료의 교번하는 층)일 수 있다. 예를 들어, 제1 공급원으로부터의 하나의 스트림 중의 탄소 풍부 플라즈마 및 제2 공급원으로부터의 다른 스트림 중의 다이메틸실록산 오일과 같은 기화된 고분자량 유기 액체를 사용하여, 1경로(one-pass) 침착 절차에 의해 필름의 다층 구조물(예를 들어, 탄소 풍부 재료의 층, 적어도 부분적으로 중합된 다이메틸실록산의 층, 및 탄소/다이메틸실록산 복합체의 중간 또는 계면 층)이 생성될 수 있다. 시스템 배열의 변화는 원하는 대로 특성 및 조성의 점자적인 또는 갑작스러운 변화를 가지는 균일한 다성분 필름 또는 층을 이룬 필름의 형성을 제어한다. 한 재료의 균일한 코팅은 또한 캐리어(carrier) 기체 플라즈마, 이를 테면 아르곤 및 증발된 고분자량 유기 액체, 이를 테면 다이메틸실록산 오일로부터 형성될 수 있다.

[0144] 기타 유용한 배리어 필름에는 미국 특허 제7,015,640호(슈엠킨스(Schaepkens) 등)에 기재된 것과 같은 조성적으로 경사진(graded-composition) 배리어 코팅을 갖는 필름이 포함된다. 조성적으로 경사진 배리어 코팅을 갖는 필름은 반응하는 종의 반응 또는 재조합 생성물을 중합체 필름 기관 상에 침착시킴으로써 제조될 수 있다. 상대 공급비를 다르게 하거나 반응하는 종의 아이덴티티(identity)를 변화시켜, 이의 두께의 전역에 걸쳐 조성적으로 경사진 코팅이 유발된다. 적합한 코팅 조성은 유기, 무기, 또는 세라믹 재료이다. 이들 재료는 전형적으로 반응하는 플라즈마 종의 반응 또는 재조합 생성물이며, 기관 표면 상에 침착된다. 유기 코팅 재료에는 반응

물의 종류에 따라, 전형적으로, 탄소, 수소, 산소 및 선택적으로 기타 미량 원소, 이를 태면, 황, 질소, 규소 등이 포함된다. 코팅에서 유기 조성이 되는 적합한 반응물에는 탄소 원자수 15개 이하의 직쇄 또는 분기형 알칸, 알켄, 알킨, 알코올, 알데하이드, 에테르, 알킬렌 옥사이드, 방향족 등이 있다. 무기 및 세라믹 코팅 재료에는 전형적으로, 산화물; 질화물; 탄화물; 붕소화물; 이들의 IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, IB 및 IIB 족 원소의 조합물; IIIB, IVB 및 VB 족의 금속; 및 희토류 금속이 포함된다. 예를 들어, 탄화규소는 실란(SiH_4) 및 유기 재료, 이를 태면 메탄 또는 자일렌으로부터 생성된 플라즈마의 재조합에 의해 기판 상에 침착될 수 있다. 산탄화규소(Silicon oxycarbide)는 실란, 메탄 및 산소 또는 실란 및 프로필렌 옥사이드로부터 생성된 플라즈마로부터 침착될 수 있다. 산탄화규소는 또한 유기실리콘 전구체, 이를 태면 테트라에톡시실란(TEOS), 헥사메틸다이실록산(HMDSO), 헥사메틸다이실라잔(HMDSN) 또는 옥타메틸사이클로테트라실록산(D4)으로부터 생성된 플라즈마로부터 침착될 수도 있다. 질화규소는 실란 및 암모니아로부터 생성된 플라즈마로부터 침착될 수 있다. 알루미늄 옥시카보나이드는 알루미늄 타르테이트 및 암모니아의 혼합물로부터 생성된 플라즈마로부터 침착될 수 있다. 반응물의 기타 조합이 원하는 코팅 조성을 수득하기 위해 선택될 수 있다. 특정 반응물을 선택하는 것은 숙련자의 기술 범위 내에 있다. 조성적으로 경사진 코팅은 반응 생성물의 침착 중에 반응기 챔버에 공급되는 반응물의 조성을 변화시켜 코팅을 형성하거나, 또는 에컨대 웹 공정(web process)에서 오버랩핑(overlapping) 침착 구역을 사용함으로써 수득될 수 있다. 코팅은 플라즈마 강화 화학 증착법(PECVD), 고주파 플라즈마 강화 화학 증착법(RFPECVD), 팽창성 열 플라즈마 화학 증착법(ETPCVD), 반응성 스퍼터링을 비롯한 스퍼터링, 전자 사이클로트론 공명 플라즈마 강화 화학 증착법(ECRPECVD), 유도 결합된 플라즈마 강화 화학 증착법(ICPECVD) 또는 이들의 조합과 같은 많은 침착 기법 중 하나에 의해 형성될 수 있다. 코팅 두께는 전형적으로 약 10 nm 내지 약 10000 nm, 일부 실시형태에서, 약 10 nm 내지 약 1000 nm, 일부 실시형태에서, 약 10 nm 내지 약 200 nm의 범위이다. 배리어 필름은 수직 축을 따라 측정된, 스펙트럼의 가시 부분에 걸친 평균 투과율이 약 75% 이상 (일부 실시형태에서, 약 80, 85, 90, 92, 95, 97, 또는 98% 이상)일 수 있다. 일부 실시형태에서, 배리어 필름은 400 nm 내지 800 nm의 범위에 걸친 평균 투과율이 약 75% 이상(일부 실시형태에서, 약 80, 85, 90, 92, 95, 97, 또는 98% 이상)이다.

[0145] 다른 적합한 배리어 필름에는 중합체 필름 상에 라미네이팅된 얇고 가요성인 유리, 및 중합체 필름 상에 침착된 유리가 포함된다.

[0146] 도 10을 참조하면, 예시적인 투명 구조화 표면 필름(100)은 주요 구조화 면을 갖는 구조화 필름 기판(102)을 포함하며, 구조화 표면은 프리즘 리블렛 형태이다. 각 구조화 표면은 틸 각도 κ 가 90도 미만이다. 또한, 필름(100)은 구조화 표면(102)이 연장되는 베이스 부분(103)을 갖는다. 구조화 면(102)은 부가적으로 다공성 실리카 나노입자(101)의 층으로 코팅되며, 이는 소결될 수 있다. 지지 배킹(103)은 예를 들어 투명 중합체 재료일 수 있다. 예시적인 중합체 재료에는 폴리메틸(메트)아크릴레이트(PMMA) 필름, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 필름, PMMA/PVDF/UVA 블렌드 필름, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름, 프라이밍된 PET 필름, 폴리카르보네이트 필름, PMMA/PVDF/UVA 블렌드 스킨이 있는 3층 폴리카르보네이트 필름, 가교결합된 폴리우레탄 필름, 아크릴레이트 필름, 플루오르화된 에틸렌-프로필렌(FEP) 필름 또는 UV 미러 필름 중 적어도 하나 또는 그들의 조합이 포함될 수 있다. 광학적으로 투명한 접착체 층(104)은 구조화 표면 면(102)의 반대편이며, 구조화 표면 필름을 산화물 배리어 코팅(106)으로 코팅된 치수적으로 안정된 필름(105)에 접촉시키는데 사용된다. 예시적인 치수적으로 안정된 필름은 열 안정화 PET 및 UV 미러를 포함한다.

[0147] 도 11을 참조하면, 예시적인 가요성 광기전 모듈(110)은 주요 구조화 면을 갖는 구조화 필름 기판(112)을 포함하며, 구조화 표면은 프리즘 리블렛 형태이다. 각 구조화 표면은 틸 각도 σ 가 90도 미만이다. 또한, 필름(110)은 구조화 표면(112)이 연장되는 베이스 부분(113)을 갖는다. 구조화 면(112)은 부가적으로 다공성 실리카 나노입자(111)의 층으로 코팅되며, 이는 소결될 수 있다. 지지 배킹(113)은 예를 들어 투명 중합체 재료일 수 있다. 예시적인 중합체 재료에는 폴리메틸(메트)아크릴레이트(PMMA) 필름, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 필름, PMMA/PVDF/UVA 블렌드 필름, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름, 프라이밍된 PET 필름, 폴리카르보네이트 필름, PMMA/PVDF/UVA 블렌드 스킨이 있는 3층 폴리카르보네이트 필름, 가교결합된 폴리우레탄 필름, 아크릴레이트 필름, 플루오르화된 에틸렌-프로필렌(FEP) 필름 또는 UV 미러 필름 중 적어도 하나 또는 그들의 조합이 포함될 수 있다. 광학적으로 투명한 접착체 층(114)은 구조화 표면 면(112)의 반대편이며, 구조화 표면 필름을 산화물 배리어 코팅(116)으로 코팅된 치수적으로 안정된 필름(105)에 접촉시키는데 사용된다. 예시적인 치수적으로 안정된 필름은 열 안정화 PET 및 UV 미러를 포함한다. 예시적인 구조화 표면 필름은 밀봉재(117)가 있는 CIGS 광기전 전지(118)에 적층된다. 구조화 표면 필름의 반대편에는 추가의 배리어층(119)이 존재하며, 이는 가요성 광기전 모듈의 후방측 상의 금속 호일 또는 산화물 배리어 코팅된 필름일 수 있다.

- [0148] 본 명세서에 기재된 물품의 일부 실시형태는 수분 배리어층과 조합될 수 있으며, 구조화 기판은 배킹 면을 추가로 포함하며, 수분 배리어층은 예를 들어, 광학적으로 투명한 접착제(예를 들어, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "OCA8172"로 입수가가능함)가 있는 구조화 기판의 배킹 면에 결합된다. 구조화 표면 반사방지 필름은 외층으로의 UVA(예를 들어, 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스펙셜티 케미칼즈로부터 상표명 "티누빈(Tinuvin) 1577"로 입수가가능함)의 첨가와 함께 변형될 수 있다. UV 흡수제가 있는 표면 구조화 반사방지 필름은 그의 하나의 표면 상에 교번하는 산화규소알루미늄 및 아크릴레이트 중합체 층으로 코팅된 가요성 PET 필름(예를 들어, 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 듀폰 테이진 필름즈(Dupont Teijin Films)로부터 상표명 "ST-505"로 입수가가능함)의 반대 표면에 적층될 수 있다.
- [0149] 예시적인 가요성 태양 전지 또는 태양 모듈은 예를 들어, 구조화 표면 반사방지 전방측 배리어 필름을 사용하여 제조될 수 있다. 실리카 나노입자 코팅된 표면 구조물 반사방지 필름 구조는 가요성 태양 전지 또는 가요성 전지 스트링(string)과 함께 적층되어, 향상된 반사 거부(reflection rejection)와 매우 낮은 수증기 투과율(50°C 에서 $0.005\text{g}/\text{m}^2/\text{일}$ 미만)을 갖는 가요성 전지/모듈을 제조할 수 있다. 알루미늄 포일 제1 층(그의 상부 표면 상에 결합된 임의의 유전체 층이 있는)은 진공 적층 공구 상에 평평하게 놓을 수 있다. 알루미늄 포일의 표면의 상부에, 특정 온도로 가열되는 경우 용융되고 유동될 밀봉재의 층을 놓을 수 있다. 가요성 태양 전지 또는 가요성 태양 전지의 스트링은 밀봉재 및 알루미늄 포일 층의 상부에 놓을 수 있다. 다른 밀봉재의 층을 태양 전지/전지 스트링의 상부에 놓을 수 있다. 마지막으로, 실리카 나노입자 구조화 표면 반사방지 필름은 마지막 밀봉재 층의 상부에 놓을 수 있다. 모든 층은 진공 라미네이터를 폐쇄하고, 기재된 기간 동안 라미네이터의 대기를 가열하고 배기시킴으로써 가요성 태양 전지 또는 모듈로 함께 적층될 수 있다. 결과물은 가요성 태양 전지 또는 태양 모듈이다.
- [0150] 태양 광기전 모듈은 당업계에 알려져 있으며, 경성의 광기전 모듈(예를 들어, 결정질 규소 모듈)의 경우에는 일반적으로 유리 전방 표면을 갖는다. 박막 기술을 사용하는 가요성 광기전 모듈에 있어서, 전방 표면 기판은 일반적으로 UV 안정한 중합체 필름(예를 들어, 에틸렌 테트라플루오로에틸렌)이다. 본 명세서에 기재된 물품의 일부 실시형태는 광 에너지 또는 태양 열 흡수 장치에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 광 에너지 흡수 장치는 광 에너지 수광 면을 갖는 광 흡수기; 및 광 에너지원과 광 에너지 수광 면 사이에 존재하는 한편 광 에너지원으로부터의 광 에너지가 광 흡수기에 의해 흡수되도록 배치된, 본 명세서에 기재된 물품을 포함할 수 있다. 예시적인 광 흡수 장치는 경성 광기전 장치, 및 전지 크래킹 또는 전지 스트링 전기 단락과 같은 손상 없이, 롤로 감기거나 풀리되는 것 중 적어도 하나일 수 있는 광기전 전지를 포함하는 광기전 장치를 포함한다. 예시적인 태양 열 가열 장치는 제1 주표면을 갖는 열 흡수기(본 명세서에 기재된 물품은 열 흡수기의 제1 주표면의 도처에 위치함) 및 열 흡수기의 내측 또는 열 흡수기의 제1 주표면과 물품 사이 중 적어도 하나에 위치하는 액체 또는 기체를 포함한다. 태양 열 흡수기 재료는 태양 에너지를 효율적으로 흡수하며, 종종 저방사 코팅을 가져, 열 에너지 재방사시키지 않도록 선택된다.
- [0151] 태양 열 모듈은 해당 분야에 알려져 있으며, 태양 에너지를 수집하고, 유체를 가열함으로써 열 에너지를 포획한다. 태양 열 모듈은 그들이 일반적으로 경성이며, 적어도 하나의 표면 반사 및 먼지 수집 경향을 갖는 유리 전방 표면을 갖는다는 점에서 광기전 모듈과 유사하다. 본 명세서에 기재된 구조화 표면 반사방지 필름은 특히 더 큰 입사광 각도에서 표면 반사를 최소화시킴으로써 더 많은 에너지의 포획을 가능하게 할 수 있다. 본 명세서에 기재된 구조화 표면 반사방지 필름 상의 실리카 나노입자 코팅은 먼지 유인을 최소화시킴으로써 더 많은 에너지를 포획하고, 태양 열 흡수기로의 전체 광 투과를 증가시켜, 이에 의해 그의 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0152] 일부 실시형태에서, 실리카 나노입자 코팅은 해당 분야에서 작동 중인 광기전 모듈 또는 태양 열 패널 상의 반사방지 구조화 표면에 적용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 이러한 방법은 실리카 나노입자 코팅된 반사방지 구조화 표면 필름을 해당 분야에서 작동 중인 광기전 모듈 또는 태양 열 패널의 전방 표면에 적용하는 것을 포함한다. 실리카 나노입자 코팅이 사용(예를 들어, 마모)에 기인하여 작동 중에 유효성이 소실되는 것이라면, 해당 분야에서 구조화 표면 상에서의 실리카 나노입자 코팅의 적용은 예를 들어, 방오성(dirt repellency)을 회복시킬 것이다.
- [0153] 예시적인 실시형태
- [0154] 1. 반사방지 구조화 표면 및 반사방지 구조화 표면 상의 실리카 나노입자의 다공성 네트워크를 포함하는 소결된 코팅을 갖는 투명 기판을 포함하는 물품으로서, 실리카 나노입자가 인접 실리카 나노입자에 결합된 물품.
- [0155] 2. 실리카 나노입자의 다공성 네트워크가 3차원 네트워크인 실시형태 1의 물품.

- [0156] 3. 소결된 코팅이 투명 기관의 반사방지 구조화 표면에 대해 컨포멀 코팅인 실시형태 1 또는 실시형태 2의 물품.
- [0157] 4. 나노입자가 바이-모달(bi-modal) 크기 분포를 갖는 실시형태 1 내지 실시형태 3 중 어느 하나의 물품.
- [0158] 5. 나노입자는 평균 입자 직경이 400 나노미터 이하인 실시형태 1 내지 실시형태 4 중 어느 하나의 물품.
- [0159] 6. 나노입자는 평균 입자 직경이 300 나노미터 이하인 실시형태 1 내지 실시형태 5 중 어느 하나의 물품.
- [0160] 7. 나노입자는 평균 입자 직경이 200 나노미터 이하인 실시형태 1 내지 실시형태 6 중 어느 하나의 물품.
- [0161] 8. 나노입자는 평균 입자 직경이 150 나노미터 이하인 실시형태 1 내지 실시형태 7 중 어느 하나의 물품.
- [0162] 9. 나노입자는 평균 입자 직경이 100 나노미터 이하인 실시형태 1 내지 실시형태 8 중 어느 하나의 물품.
- [0163] 10. 나노입자는 평균 입자 직경이 75 나노미터 이하인 실시형태 1 내지 실시형태 9 중 어느 하나의 물품.
- [0164] 11. 나노입자는 평균 입자 직경이 50 나노미터 이하인 실시형태 1 내지 실시형태 10 중 어느 하나의 물품.
- [0165] 12. 나노입자는 평균 입자 직경이 40 나노미터 이하인 실시형태 1 내지 실시형태 11 중 어느 하나의 물품.
- [0166] 13. 나노입자는 평균 입자 직경이 30 나노미터 이하인 실시형태 1 내지 실시형태 12 중 어느 하나의 물품.
- [0167] 14. 나노입자는 평균 입자 직경이 20 나노미터 이하인 실시형태 1 내지 실시형태 13 중 어느 하나의 물품.
- [0168] 15. 나노입자가 바이-모달 분포를 갖는 실시형태 1 내지 실시형태 14 중 어느 하나의 물품.
- [0169] 16. 나노입자의 바이-모달 분포가 2 나노미터 내지 15 나노미터 범위의 제1 분포 및 20 나노미터 내지 500 나노미터 범위의 제2 분포를 갖는 실시형태 15의 물품.
- [0170] 17. 나노입자의 바이-모달 분포가 2 나노미터 내지 20 나노미터 범위의 제1 분포 및 30 나노미터 내지 500 나노미터 범위의 제2 분포를 갖는 실시형태 15의 물품.
- [0171] 18. 나노입자의 바이-모달 분포가 5 나노미터 내지 15 나노미터 범위의 제1 분포 및 20 나노미터 내지 100 나노미터 범위의 제2 분포를 갖는 실시형태 15의 물품.
- [0172] 19. 제1 분포의 나노입자 대 제2 분포의 나노입자의 중량비가 1:99 내지 99:1 범위인 실시형태 15 내지 실시형태 17 중 어느 하나의 물품.
- [0173] 20. 제1 분포의 나노입자 대 제2 분포의 나노입자의 중량비가 10:90 내지 90:10 범위인 실시형태 15 내지 실시형태 17 중 어느 하나의 물품.
- [0174] 21. 제1 분포의 나노입자 대 제2 분포의 나노입자의 중량비가 20:80 내지 80:20 범위인 실시형태 15 내지 실시형태 17 중 어느 하나의 물품.
- [0175] 22. 제1 분포의 나노입자 대 제2 분포의 나노입자의 중량비가 30:70 내지 70:30 범위인 실시형태 15 내지 실시형태 17 중 어느 하나의 물품.
- [0176] 23. 구조화 표면이 미세-구조화 표면인 실시형태 1 내지 실시형태 22 중 어느 하나의 물품.
- [0177] 24. 구조화 표면이 프리즘을 포함하는 실시형태 1 내지 실시형태 23 중 어느 하나의 물품.
- [0178] 25. 프리즘이 각각 15도 내지 75도 범위의 프리즘 팁 각도와, 10 마이크로미터 내지 250 마이크로미터 범위의 피치를 포함하는 실시형태 24의 물품.
- [0179] 26. 프리즘이 각각 15도 내지 75도 범위의 평균 기울기 각도와, 10 마이크로미터 내지 250 마이크로미터 범위의 피치를 포함하는 실시형태 24의 물품.
- [0180] 27. 프리즘은 트로프 대 피크 높이가 10 마이크로미터 내지 250 마이크로미터 범위인 실시형태 24 내지 실시형태 26 중 어느 하나의 물품.
- [0181] 28. 표면 구조물이 피크 및 밸리, 및 소정의 평균 피크 대 밸리 높이를 가지며, 소결된 코팅이 소정의 평균 두께를 가지며, 소결된 코팅의 평균 두께가 평균 피크 대 밸리 높이의 절반 이하인 실시형태 1 내지 실시형태 27 중 어느 하나의 물품.
- [0182] 29. 표면 구조물이 피크 및 밸리, 및 소정의 평균 피크 대 밸리 높이를 가지며, 소결된 코팅이 소정의 평균

두께를 가지며, 소결된 코팅의 평균 두께가 평균 피크 대 밸리 높이의 25% 미만인 실시형태 1 내지 실시형태 27 중 어느 하나의 물품.

[0183] 30. 소결된 코팅이 투명 기관의 반사방지 구조화 표면에 대해 컨포멀 코팅인 실시형태 1 내지 실시형태 29 중 어느 하나의 물품.

[0184] 31. 소결된 코팅이 표면 구조물 그 자체보다 더 넓은 입사광 각도의 범위에 걸쳐 더 높은 광 투과를 갖는 실시형태 1 내지 실시형태 30 중 어느 하나의 물품.

[0185] 32. 투명 기관이 필름인 실시형태 1 내지 실시형태 31 중 어느 하나의 물품.

[0186] 33. 필름이 기계 방향을 가지며, 표면 구조물이 투명 필름의 기계 방향과 평행한 선형 그루브를 갖는 프리즘을 포함하는 실시형태 32의 물품.

[0187] 34. 투명 필름의 반사방지 구조화 표면이 광 반사방지성인 구조화 면을 가지며, 적어도 반사방지 구조물이 중합체 재료를 포함하는 실시형태 32 또는 실시형태 33의 물품.

[0188] 35. 반사방지 구조화 표면 투명 필름이 정전기 소산 재료를 포함하는 실시형태 32 또는 실시형태 33의 물품.

[0189] 36. 투명 필름의 반사방지 구조화 표면이 광 반사방지성인 구조화 면을 가지며, 적어도 반사방지 구조물이 가교결합된 중합체 재료를 포함하는 실시형태 32 또는 실시형태 33의 물품.

[0190] 37. 투명 필름의 반사방지 구조화 표면이 광 반사방지성인 구조화 면을 가지며, 적어도 반사방지 구조물이 가교결합된 중합체 재료를 포함하며, 구조화 표면은 중합체 가교결합 밀도가 필름의 나머지보다 더 높은 실시형태 32 또는 실시형태 33의 물품.

[0191] 38. 구조화 표면은 중합체 가교결합 밀도가 상기 반사방지 구조화 필름의 나머지보다 더 높은 실시형태 37의 물품.

[0192] 39. 각각의 구조물의 코어 부분은 중합체 가교결합 밀도가 구조화 표면의 것보다 더 낮은 실시형태 37 또는 실시형태 38 중 어느 하나의 물품.

[0193] 40. 필름은 구조물이 연장되는 베이스 부분을 추가로 포함하며, 각 구조물의 모든 탄성 중합체 재료는 중합체 가교결합 밀도가 대략 구조화 표면의 것만큼 높으며, 베이스 부분은 중합체 가교결합 밀도가 각 구조물의 것보다 더 낮은 실시형태 37 내지 실시형태 39 중 어느 하나의 물품.

[0194] 41. 필름은 구조화 표면이 먼지 픽-업 시험에 노출된 후에, 8% 미만의 광 투과의 변화를 나타내는 실시형태 32 내지 실시형태 40 중 어느 하나의 물품.

[0195] 42. 필름은 상기 구조화 표면이 낙하하는 모래 시험에 노출된 후에, 8% 미만의 광 투과의 변화를 나타내는 실시형태 32 내지 실시형태 41 중 어느 하나의 물품.

[0196] 43. 투명 지지 배킹은 정전기를 소산시키며, 구조화 기관은 지지 배킹의 주면에 결합된 배킹 면을 추가로 포함하여, 강화 반사방지 구조화 물품을 형성하는, 주요 면을 갖는 투명 지지 배킹과 조합된 실시형태 1 내지 실시형태 42 중 어느 하나의 물품.

[0197] 44. 광 에너지 수광 면을 갖는 광 흡수기; 및

[0198] 광 에너지원과 광 에너지 수광 면 사이에 존재하면서 광 에너지원으로부터의 광 에너지가 광 흡수기에 의해 흡수되도록 배치된, 실시형태 1 내지 실시형태 42 중 어느 하나의 물품을 포함하는 광 에너지 흡수 장치.

[0199] 45. 광 흡수 장치가 손상 없이, 물로 감기거나 폴딩되는 것 중 적어도 하나일 수 있는 광기전 전지를 포함하는 광기전 장치인 실시형태 44의 장치.

[0200] 46. 광 흡수 장치가 경성 광기전 장치인 실시형태 45의 장치.

[0201] 47. 제1 주표면을 갖는 열 흡수기;

[0202] 열 흡수기의 제1 주표면의 도처에 위치한 실시형태 1 내지 실시형태 42 중 어느 하나의 물품; 및

[0203] 열 흡수기의 내측 또는 열 흡수기의 제1 주표면과 물품 사이 중 적어도 하나에 위치하는 액체를 포함하는 태양 열 가열 장치.

- [0204] 48. 실리카 나노입자를 포함하는 코팅 조성물을 투명 기관의 반사방지 구조화 표면에 적용하여 코팅을 제공하는 단계; 및
- [0205] 코팅을 가열하여, 실시형태 1 내지 실시형태 42 중 어느 하나의 물품을 제공하는 단계를 포함하는 물품의 제조 방법.
- [0206] 49. 코팅 조성물을 적용하는 단계가 에어나이프(airknife)를 사용하는 것을 포함하는 실시형태 48의 방법.
- [0207] 50. 투명 기관의 반사방지 구조화 표면에 코팅 조성물을 적용하기 전에 투명 기관의 반사방지 구조화 표면을 코로나 처리하는 단계를 추가로 포함하는 실시형태 48 또는 실시형태 49 중 어느 하나의 방법.
- [0208] 51. 코팅 조성물은 pH가 5 미만인 실시형태 48 내지 실시형태 50 중 어느 하나의 방법.
- [0209] 52. 코팅 조성물은 pH가 4 미만인 실시형태 48 내지 실시형태 50 중 어느 하나의 방법.
- [0210] 53. 코팅 조성물은 pH가 3 미만인 실시형태 48 내지 실시형태 50 중 어느 하나의 방법.
- [0211] 54. 코팅 조성물이 적어도 실리카 나노입자를 포함하는 수성 분산액과 pK_a 가 3.5 미만인 산을 조합함으로써 제조되는 실시형태 48 내지 실시형태 53 중 어느 하나의 방법.
- [0212] 55. 산이 옥살산, 시트르산, H_3PO_4 , HCl , HBr , HI , $HBrO_3$, HNO_3 , $HClO_4$, H_2SO_4 , CH_3SO_3H , CF_3SO_3H , CF_3CO_2H , 또는 CH_3SO_2OH 중 적어도 하나인 실시형태 54의 방법.
- [0213] 56. 코팅 조성물이 수성 분산액인 실시형태 48 내지 실시형태 55 중 어느 하나의 방법.
- [0214] 57. 코팅 조성물이 테트라알콕시실란을 추가로 포함하는 실시형태 48 내지 실시형태 56 중 어느 하나의 방법.
- [0215] 58. 코팅 조성물이 계면활성제를 추가로 포함하는 실시형태 48 내지 실시형태 57 중 어느 하나의 방법.
- [0216] 59. 코팅 조성물이 습윤제를 추가로 포함하는 실시형태 48 내지 실시형태 58 중 어느 하나의 방법.
- [0217] 60. 코어-셸 실리카 나노입자를 포함하는 코팅 조성물을 투명 기관의 반사방지 구조화 표면에 적용하여 코팅을 제공하는 단계로서, 각 코어-셸 입자는 중합체 코어 상에 배치된 비다공성 구형 실리카 입자의 셸에 의해 둘러싸인 중합체 코어를 포함하며, 비다공성 구형 실리카 입자는 부피 평균 입자 직경이 60 나노미터 이하인 단계; 및
- [0218] 코팅을 가열하여, 실시형태 1 내지 실시형태 42 중 어느 하나의 물품을 제공하는 단계를 포함하는 물품의 제조 방법.
- [0219] 61. 코팅 조성물을 적용하는 단계가 에어나이프를 사용하는 것을 포함하는 실시형태 60의 방법.
- [0220] 62. 투명 기관의 반사방지 구조화 표면에 코팅 조성물을 적용하기 전에 투명 기관의 반사방지 구조화 표면을 코로나 처리하는 단계를 추가로 포함하는 실시형태 60 또는 실시형태 61 중 어느 하나의 방법.
- [0221] 63. 코팅 조성물은 pH가 5 미만인 실시형태 60 내지 실시형태 62 중 어느 하나의 방법.
- [0222] 64. 코팅 조성물은 pH가 4 미만인 실시형태 60 내지 실시형태 62 중 어느 하나의 방법.
- [0223] 65. 코팅 조성물은 pH가 3 미만인 실시형태 60 내지 실시형태 62 중 어느 하나의 방법.
- [0224] 66. 코팅 조성물이 적어도 실리카 나노입자를 포함하는 수성 분산액과 pK_a 가 3.5 미만인 산을 조합함으로써 제조되는 실시형태 60 내지 실시형태 65 중 어느 하나의 방법.
- [0225] 67. 산이 옥살산, 시트르산, H_3PO_4 , HCl , HBr , HI , $HBrO_3$, HNO_3 , $HClO_4$, H_2SO_4 , CH_3SO_3H , CF_3SO_3H , CF_3CO_2H , 또는 CH_3SO_2OH 중 적어도 하나인 실시형태 66의 방법.
- [0226] 68. 코팅 조성물이 수성 분산액인 실시형태 60 내지 실시형태 67 중 어느 하나의 방법.
- [0227] 69. 코팅 조성물이 테트라알콕시실란을 추가로 포함하는 실시형태 60 내지 실시형태 68 중 어느 하나의 방법.
- [0228] 70. 코팅 조성물이 계면활성제를 추가로 포함하는 실시형태 60 내지 실시형태 69 중 어느 하나의 방법.

- [0229] 71. 코팅 조성물이 습윤제를 추가로 포함하는 실시형태 60 내지 실시형태 70 중 어느 하나의 방법.
- [0230] 72. 실리카 나노입자를 포함하는 코팅 조성물을 투명 기관의 반사방지 구조화 표면에 적용하여, 코팅을 제공하는 단계 - 코팅 조성물은 pH가 3 미만이다 - ; 및
- [0231] 실리카 나노입자를 산 소결되게 하여, 실시형태 1 내지 실시형태 42 중 어느 하나의 물품을 제공하는 단계를 포함하는 물품의 제조 방법.
- [0232] 73. 코팅 조성물을 적용하는 단계가 에어나이프를 사용하는 것을 포함하는 실시형태 72의 방법.
- [0233] 74. 투명 기관의 반사방지 구조화 표면에 코팅 조성물을 적용하기 전에 투명 기관의 반사방지 구조화 표면을 코로나 처리하는 단계를 추가로 포함하는 실시형태 72 또는 실시형태 73의 방법.
- [0234] 75. 코팅 조성물은 pH가 2 미만인 실시형태 72 내지 실시형태 74 중 어느 하나의 방법.
- [0235] 76. 코팅 조성물은 pH가 1.5 내지 3인 실시형태 72 내지 실시형태 74 중 어느 하나의 방법.
- [0236] 77. 코팅 조성물이 수성 분산액인 실시형태 72 내지 실시형태 76 중 어느 하나의 방법.
- [0237] 78. 코팅 조성물이 테트라알콕시실란을 추가로 포함하는 실시형태 72 내지 실시형태 77 중 어느 하나의 방법.
- [0238] 79. 코팅 조성물이 계면활성제를 추가로 포함하는 실시형태 72 내지 실시형태 78 중 어느 하나의 방법.
- [0239] 80. 코팅 조성물이 습윤제를 추가로 포함하는 실시형태 72 내지 실시형태 79 중 어느 하나의 방법.
- [0240] 본 발명의 이점 및 실시 형태는 하기 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에서 상술되는 특정 재료 및 그 양과, 기타 조건 및 상세 사항은 본 발명을 지나치게 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다. 모든 부 및 비율은 달리 표시되지 않는 한 중량 기준이다.
- [0241] 실시예 1
- [0242] 미세복제된 폴리메틸 메타크릴레이트 광학 조명 필름(이전에 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "광학 조명 필름(Optical Lighting Film)"으로 입수가 가능 ; 이제 대체 제품은 쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "광학 조명 필름 2301"로 입수가 가능하다)은 20 nm 입자 용액(미국 일리노이주 네이퍼빌 소재의 날코 컴퍼니로부터 상표명 "날코 1050 나노입자 용액"으로 수득) 70%와 4 nm 실리카 나노입자 용액(날코 컴퍼니로부터 상표명 "날코 1115 나노입자 용액"으로 수득) 30%를 혼합하고, 3 wt%의 질산을 얻은 용액에 첨가하고, 탈이온수를 사용하여 5 wt%로 희석하여 제조된 산성화된 수성 나노입자 용액으로 코팅하여, 약 20 nm의 건조 두께를 제공하였다. 이어서, 나노실리카 코팅된 아크릴 프리즘 필름을 1시간 동안 85℃로 가열하였다.
- [0243] 도 8, 반사방지 표면 구조물 상에 코팅된 예시적인 산 소결된 실리카 나노입자의 단면도의 디지털 카메라 이미지를 참조한다. 투명 구조화 표면 필름 기관(83)은 구조화 표면 프리즘(82)을 가지며, 팁 각도 ϕ 는 90도 미만이다. 각 프리즘의 면은 다공성 실리카의 층(81)으로 코팅된다.
- [0244] 투과 측정은 시료를 먼저 펍-업 시험(상술됨)으로 처리하기 전과 후에 이루어졌다. 먼저 펍-업 시험 전에, 나노실리카 코팅된 투명 구조화 표면 필름은 분광광도계(미국 메릴랜드주 컬럼비아 소재의 비와이케이-가드너로부터 상표명 "헤이즈 가드 플러스"로 수득)로 측정된 투과가 96%였다. 먼저 펍-업 시험으로 처리한 후에, 3% 투과 소실로, 투과는 93%로 유지되었다. 비교하면, 먼저 펍-업 시험으로 처리한 코팅되지 않은(다시 말하면, 나노실리카 코팅이 없는) 미세복제된 폴리메틸 메타크릴레이트 광학 조명 필름("3M 광학 조명 필름")은 투과가 11% 소실되었다.
- [0245] 실시예 2
- [0246] 53도의 정각을 갖는 다이아몬드를 사용해 100 마이크로미터 피치 상의 선형 프리즘 홈(groove)을 갖도록 구리 롤을 절삭하여 미세복제 캐스팅 공구를 제작하였다. 이어서, 이러한 금속 미세복제 캐스팅 롤 공구를 사용하여, 용융된 폴리프로필렌을 금속 캐스팅 롤 공구 상에 연속적으로 압출 및 급랭함으로써, 동일한 패턴을 갖는 "리블렛"(riblet) 53도 선형 프리즘 폴리프로필렌 중합체 필름 공구를 제조하였다.
- [0247] 폴리우레탄 필름을 노치 바아 플랫폼 코팅 장치(notched bar flatbed coating apparatus) 및 하기의 절차를 사용하여 제조하였다. 헬리컬 블레이드(helical blade) 혼합기를 사용하여 1368 그램의 지방족 폴리에스테르 폴리에틸렌(미국 코네티컷주 노르워크 소재의 킹 인더스트리즈(King Industries)로부터 상표명 "K-FLEX 188"로

수득)을 288 그램의 하이드록실페닐트리아진 자외선 광 안정제(미국 뉴욕주 테리타운 소재의 시바 스펙셜티 케미칼즈로부터 상표명 "티누빈 405"로 수득), 144 그램의 장애 야민 광 안정제(시바 스펙셜티 케미칼즈로부터 상표명 "티누빈 123"으로 수득) 및 4.3 그램의 다이부틸틴 다이라우레이트 촉매(미국 펜실베이니아주 앨렌타운 소재의 에어프로덕츠 앤드 케미컬즈 인코포레이티드(Air Products and Chemicals Inc.)로부터 상표명 "다브코(Dabco) T12"로 수득)를 약 10분 동안 혼합하였다. 이러한 폴리올 혼합물을 진공 오븐에서, 60℃에서 15시간 탈기시킨 다음, 통상의 플라스틱 파트 A 디스펜싱 카트리지(conventional plastic Part A dispensing cartridge)에 로딩하고, 오븐에서 50℃로 따뜻하게 유지하였다. 헥사메틸렌 다이아소시아네이트(미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 머티리얼즈 사이언스즈(Bayer Materials Sciences)로부터 상표명 "테스모두르 N3300A"로 수득)를 파트 B 디스펜싱 카트리지에 로딩하고, 이 또한 50℃로 따뜻하게 유지하였다. 통상의 가변 구동 펌프를 파트 A:파트 B의 부피비가 100:77이도록 설정하였다. 300 mm(12 인치) 길이의 정적 혼합기를 사용하여 코팅 전에 2가지 성분을 블렌딩하였다. 폴리메틸 메타크릴레이트 PMMA 필름(미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 아르케마 인코포레이티드로부터 상표명 "솔라코트(Solarkote)"로 수득)을 하부 폴림부(lower unwind)에 로딩하고, 폴리프로필렌 리블렛 툴링 필름을 상부 폴림부에 로딩하였다. 필름을 1.5 m/분(5 피트/분)의 라인 속도로 코팅하였다. 가열된 플레이트 오븐(platen oven)은 각각 길이가 1.2 m(4 피트)인 5개의 영역을 가졌다. 처음 4개의 영역의 온도는 160°F(71℃)로 설정한 반면, 마지막 영역은 실온이었다. 상부 및 하부 라이너에 있어서의 폴림 장력(unwind tension) 및 생성된 코팅된 필름에 있어서의 재권취 장력(rewind tension)을 모두 89 N(20 lb)으로 설정하였다. 노치 바아와 플랫폼에 의해 형성되는 넓에서 두 라이너 사이의 갭을 0.075 mm(3 mil)로 설정하였다. 필름을 코팅하고 롤로 권취한 후, 이것을 실온에서 적어도 3일 동안 컨디셔닝한 후 평가하였다. 경화 후에, 폴리프로필렌 툴링 필름을 제거하여, PMMA 필름 상에 리블렛 미세복제된 가교결합 폴리우레탄을 생성하였다.

[0248] 이어서, 미세복제된 폴리우레탄 프리즘을 20 nm 입자 용액("날코 1050 나노입자 용액") 70%와 4 nm 실리카 나노입자 용액("날코 1115 나노입자 용액") 30%를 혼합하고 3 wt%의 질산을 얻은 용액에 첨가하고, 탈이온수를 사용하여 5 wt%로 희석함으로써 제조된 산성화 수성 나노입자 용액으로 코팅하여, 약 20 nm의 건조 두께를 제공하였다. 이어서, 나노실리카 코팅된 아크릴 프리즘 필름을 1시간 동안 85℃로 가열하였다.

[0249] 투과 측정은 시료를 먼저 픽-업 시험(상술됨)으로 처리하기 전과 후에 이루어졌다. 먼저 픽-업 시험 전에 PMMA 필름 상의 나노실리카 코팅된 폴리우레탄 프리즘은 분광광도계("헤이즈 가드 플러스")로 측정된 투과가 97%이었다. 먼저 픽-업 시험으로 처리한 후에, 3% 투과 소실로, 투과는 94%로 유지되었다. 비교하면, 먼저 픽-업 시험으로 처리한 PMMA 필름 상의 코팅되지 않은(다시 말하면, 나노실리카 코팅이 없는) 폴리우레탄 프리즘은 투과가 15% 소실되었다.

[0250] 실시예 3

[0251] 폴리카르보네이트 3층 필름을 코어 층으로서 90 wt% 폴리카르보네이트(바이엘 머티리얼즈 사이언스로부터 상표명 "마크로론(Makrolon) OD2015"로 수득) 및 10 wt% PC-UVA 마스터배치(수카노 폴리머즈 코포레이션으로부터 상표명 "수카노 TA28-09 MB01"로 수득)("PC-UVA") 마스터배치의 블렌드, 및 스킨 층으로서 3 wt% 트리아진 자외선 흡수제(시바 스펙셜티 케미칼즈로부터 상표명 "티누빈 1577"로 수득)를 함유하는 65 wt% 폴리메틸 메타크릴레이트("PMMA"; "CP-82")와 35 wt% 폴리비닐리덴(다이네온으로부터 상표명 "PVDF 6008"로 수득)의 블렌드를 사용하여 3 매니폴드 다이(manifold die)와 함께 폴리비닐리덴 플루오라이드(미국 미네소타주 오크데일 소재의 다이네온으로부터 상표명 "PVDF 6008"로 수득)/폴리메틸 메타크릴레이트(아르케마 인코포레이티드로부터 상표명 "PMMA CP82"로 수득)/자외선 흡수제 마스터배치(미국 사우스캐롤라이나주 던칸 소재의 수카노 폴리머즈 코포레이션으로부터 상표명 "수카노 TA11-10 MB03"으로 수득) 블렌드 스킨 층과 공압출시켰다. 코어 층은 100 마이크로미터(4 mil) 두께였으며, PVDF/PMMA/UVA 블렌드 스킨 층은 50 마이크로미터(2 mil) 두께였다. 이어서, 이러한 UV 안정성 폴리카르보네이트 3층 필름을 미세복제된 폴리우레탄 프리즘으로 코팅하고, 실시예 2에서 상술된 바와 같은 실리카 나노입자의 코팅으로 이어졌다.

[0252] 투과 측정은 시료를 먼저 픽-업 시험(상술됨)으로 처리하기 전과 후에 이루어졌다. 먼저 픽-업 시험 전에 3층 폴리카르보네이트 필름 상의 나노실리카 코팅된 폴리우레탄 프리즘은 분광광도계("헤이즈 가드 플러스")로 측정된 투과가 97.5%이었다. 먼저 픽-업 시험으로 처리한 후에, 3% 투과 소실로, 투과는 94.5%로 유지되었다. 비교하면, 먼저 픽-업 시험으로 처리한 3층 필름 상의 코팅되지 않은 폴리우레탄 프리즘은 투과가 12% 소실되었다.

[0253] 실시예 4

- [0254] 폴리카르보네이트 3층 필름을 코어 층으로서 90 wt% 폴리카르보네이트("마크론 OD2015") 및 10 wt% PC-UVA 마스터배치(수카노 폴리머즈 코포레이션으로부터 상표명 "수카노 TA28-09 MB01"로 수득)의 블렌드 및 스킨 층으로서 85 wt% 폴리카르보네이트("마크론 OD2015") 및 10 wt% PC-UVA 마스터배치("수카노 TA28-09 MB01") 및 5 wt% 중합체 정전기 방지 첨가제(쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "FC4400"으로 수득)의 블렌드를 사용하여 3 매니폴드 다이와 함께 폴리카르보네이트/FC4400 정전기 방지 블렌드 스킨 층과 공압출시켰다. 폴리카르보네이트 UVA 블렌드 코어 층을 100 마이크로미터(4 mil) 두께로 주조 압출하고, PC/UVA/FC4400 블렌드 스킨 층은 50 마이크로미터(2 mil) 두께였다. 이어서, 이러한 UV 안정성 폴리카르보네이트 코어 층을 미세복제된 폴리우레탄으로 코팅하고, 실시예 2에서 상술된 바와 같은 실리카 나노입자로의 코팅으로 이어졌다.
- [0255] 투과 측정은 먼지 픽-업 시험을 처리하기 전과 후에 이루어졌다. 먼지 픽-업 시험 전에, 시료는 분광광도계("헤이즈 가드 플러스")로 측정된 투과가 98%였다. 먼지 픽-업 시험으로 처리한 후에, 1% 투과 소실로, 투과는 97%로 유지되었다. 비교하면, 먼지 픽-업 시험으로 처리한 동일한 폴리카르보네이트 3층 필름 상의 코팅되지 않은 폴리우레탄 프리즘은 투과가 4% 소실되었다.
- [0256] 실시예 5
- [0257] PVDF/PMMA(80:20) 구조화 표면 3층 필름은 80 wt% 폴리비닐리덴 플루오라이드(미국 텍사스주 휴스턴 소재의 솔베이 플라스틱로부터 상표명 "PVDF 1008"로 수득) 및 20 wt% 폴리메틸 메타크릴레이트(미국 미주리주 세인트루이스 소재의 아이씨아이 아크릴릭스 인코포레이티드로부터 상표명 "CP41"로 수득)의 A층을 53도 프리즘 중합체 툴링 필름에 대하여 공압출하면서, 20 wt% 폴리비닐리덴 플루오라이드(미국 텍사스주 휴스턴 소재의 솔베이 플라스틱로부터 상표명 "PVDF 1008"로 수득) 및 80 wt% 폴리메틸 메타크릴레이트(아이씨아이 아크릴릭스 인코포레이티드로부터 상표명 "CP41"로 수득)로 제조된 중간 PVDF/PMMA(20:80) 결합 B층, 및 폴리우레탄(미국 뉴햄프셔주 시브룩 소재의 모르튼 인터내셔널(Morton International)로부터 상표명 "모르탄(Morthane) PN03-215"로 수득)으로부터 제조된 제3 공압출 C층을 동시에 공압출시킴으로써 제조하였다. 3층 필름의 A층을 19 마이크로미터 두께가 되도록 주조하고, B층을 6 마이크로미터 두께가 되도록 주조하고, C층을 69 마이크로미터 두께가 되도록 주조하였다. 중합체 툴링 필름을 제거한 후에, 이어서 미세복제된 PVDF/PMMA 프리즘을 20 nm 입자 용액("날코 1050 나노입자 용액") 70%와 4nm 실리카 나노입자 용액("날코 1115 나노입자 용액") 30%를 혼합하고 3 wt%의 질산을 얻은 용액에 첨가하고, 탈이온수를 사용하여 5 wt%로 희석함으로써 제조된 산성화 수성 나노입자 용액으로 코팅하여, 약 20 nm의 건조 두께를 제공하였다. 이어서, 폴리우레탄 필름 상의 실리카 나노입자 코팅된 PVDF/PMMA 프리즘을 1시간 동안 85℃로 가열하였다.
- [0258] 투과 측정은 먼지 픽-업 시험을 처리하기 전과 후에 이루어졌다. 먼지 픽-업 시험 전에, 시료는 분광광도계("헤이즈 가드 플러스")로 측정된 투과가 98%였다. 먼지 픽-업 시험으로 처리한 후에, 2% 투과 소실로, 투과는 96%로 유지되었다. 비교하면, 먼지 픽-업 시험으로 처리한 폴리우레탄 필름 시료 상의 코팅되지 않은 PVDF/PMMA 블렌드 프리즘은 투과가 11% 소실되었다.
- [0259] 실시예 6
- [0260] 광학 조명 필름("광학 조명 필름 2301")은 2.5 wt% 실리카 나노입자(날코 컴퍼니로부터 상표명 "날코 2327"로 수득)를 2.5 wt% 폴리우레탄 라텍스("네오레즈(Neorez) A612")와 혼합하고, 탈이온수 중의 3 wt%의 질산을 pH 2.5까지 첨가함으로써 제조된 산성화 수성 우레탄 코어-셸 나노입자 용액으로 코팅하고, 광학 조명 필름 상에서 약 20 nm의 컨포멀 두께로 건조시킨 미세복제된 폴리카르보네이트의 압출에 의해 제조하였다. 이어서, 실리카 나노입자 코팅된 아크릴 프리즘 필름을 1시간 동안 85℃로 가열하였다.
- [0261] 투과 측정은 먼지 픽-업 시험을 처리하기 전과 후에 이루어졌다. 먼지 픽-업 시험 전에, 시료는 분광광도계("헤이즈 가드 플러스")로 측정된 투과가 98%였다. 먼지 픽-업 시험으로 처리한 후에, 2% 투과 소실로, 투과는 96%로 유지되었다. 비교하면, 먼지 픽-업 시험으로 처리한 코팅되지 않은 시료는 투과가 9% 소실되었다.
- [0262] 실시예 7
- [0263] 실시예 2에 기재된 바와 같이 제조된 PMMA 필름 상의 반사방지 구조화 표면 가교결합 우레탄 프리즘을 4.5 wt% 실리카 나노입자 용액(날코 컴퍼니로부터 상표명 "날코 1050"으로 수득)과 4.5 wt% 폴리우레탄 라텍스(디에스엠 네오레신즈, 인코포레이티드(DSM Neoresins, Inc.)로부터 상표명 "네오레즈 R960"으로 수득)를 혼합하고, 탈이온수 중의 3 wt%의 질산을 pH 2.5까지 첨가함으로써 제조된 산성화 수성 우레탄 코어-셸 나노입자 용액으로 코팅하고, 구조화 표면 필름 상에서 약 20 nm의 컨포멀 두께로 건조시켰다. 이어서, 나노실리카 폴리우레탄 결합제 코팅된 프리즘 필름을 1시간 동안 85℃로 가열하였다.

[0264] 투과 측정은 먼지 픽-업 시험을 처리하기 전과 후에 이루어졌다. 먼지 픽-업 시험으로 처리하기 전에 나노실리카 코팅된 가교결합 우레탄 프리즘 시트는 분광광도계("헤이즈 가드 플러스")로 측정된 투과가 98%이었다. 먼지 픽-업 시험으로 처리한 후에, 2% 투과 소실로, 투과는 96%로 유지되었다. 비교하면, 먼지 픽-업 시험으로 처리한 코팅되지 않은 가교결합 우레탄 프리즘 필름은 투과가 9% 소실되었다.

[0265] 실시예 8

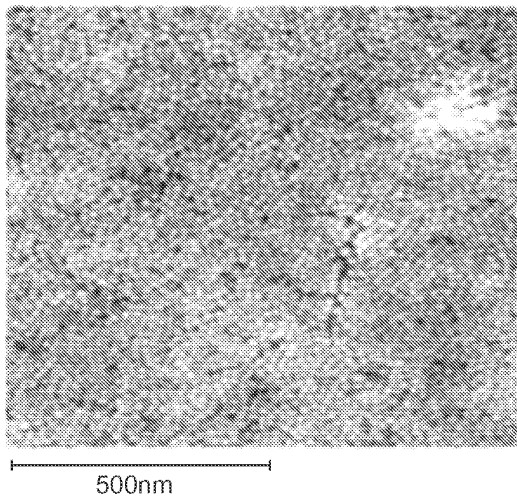
[0266] 반사방지 구조화 표면 PVDF/PMMA 블렌드 프리즘 필름은 열가소성 폴리우레탄("모르탄 PN03-215") 기판을 정전기 소산성 열가소성 폴리우레탄(미국 오하이오주 위크클리프 소재의 루브리졸 코포레이션으로부터 상표명 "스타트 라이트(StatRite) 5091"로 수득)으로 대체한 것을 제외하고는 실시예 5와 유사하게 제조할 수 있다.

[0267] 투과 측정은 먼지 픽-업 시험으로 처리하기 전과 후에 이루어졌다. 먼지 픽-업 시험 전에, 시료는 분광광도계("헤이즈 가드 플러스")로 측정된 투과가 98%였다. 먼지 픽-업 시험으로 처리한 후에, 1% 투과 소실로, 투과는 97%로 유지되었다. 비교하면, 먼지 픽-업 시험으로 처리한 코팅되지 않은 시료는 투과가 4% 소실되었다.

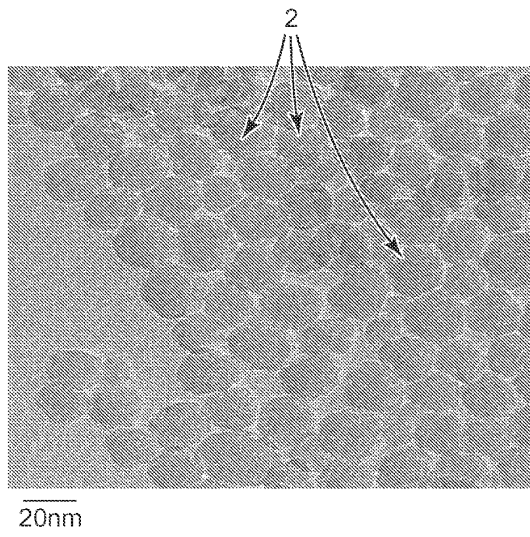
[0268] 예측가능한 본 발명의 변형 및 변경은 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어나지 않고서, 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 예시 목적으로 본 출원에서 설명된 실시형태로 제한되어서는 안된다.

도면

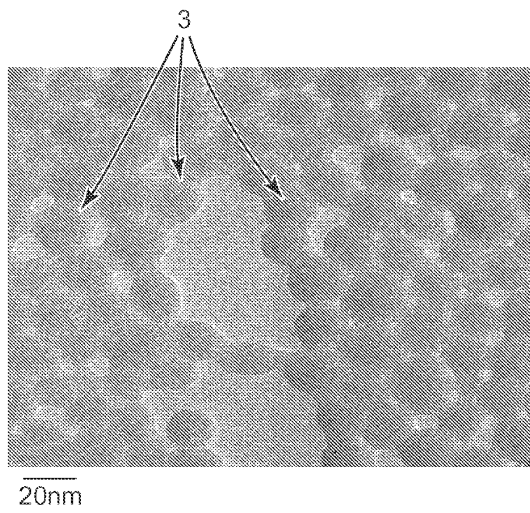
도면1



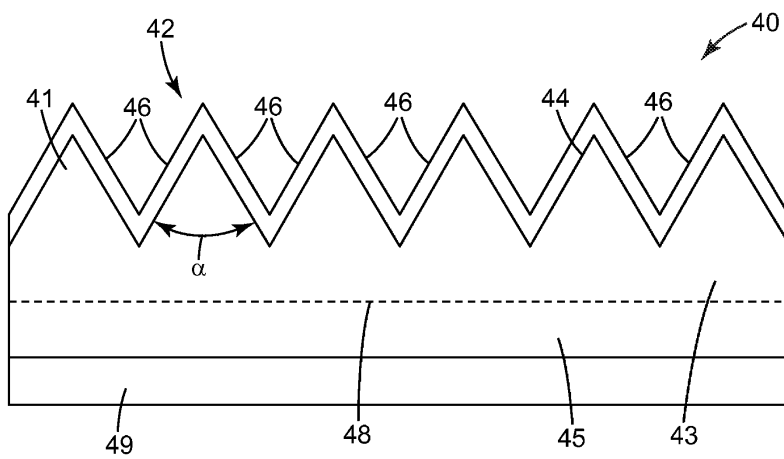
도면2



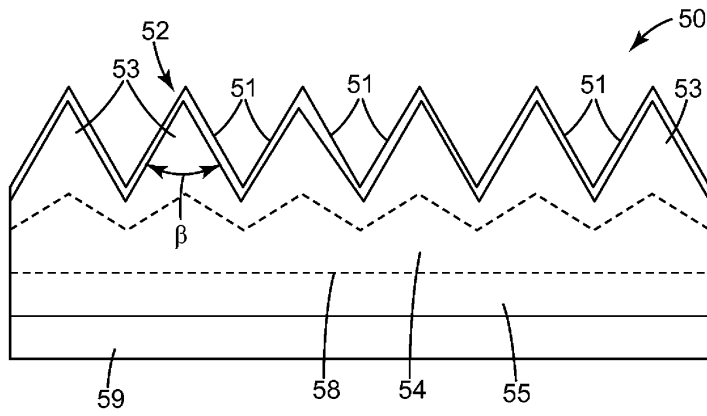
도면3



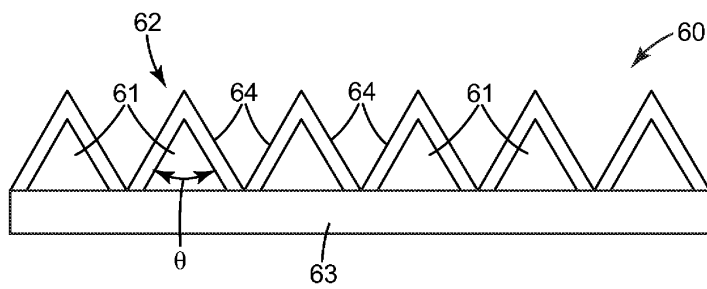
도면4



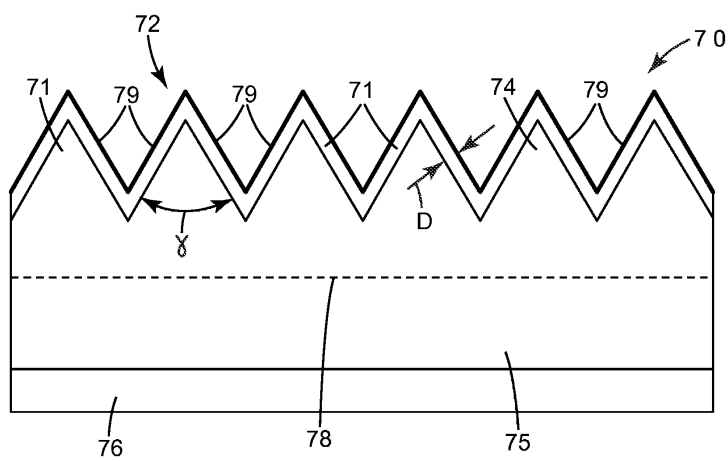
도면5



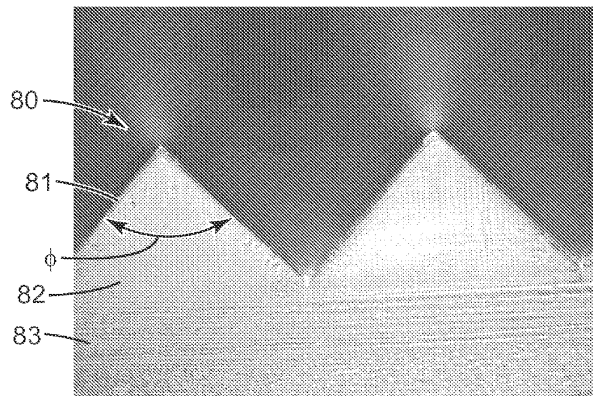
도면6



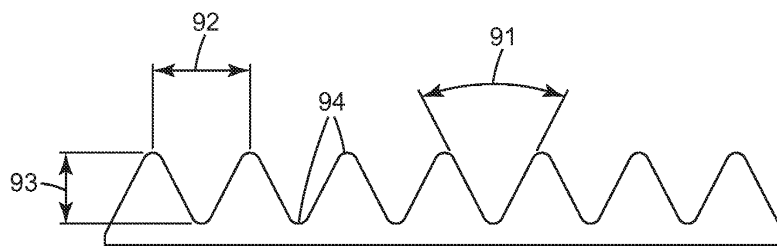
도면7



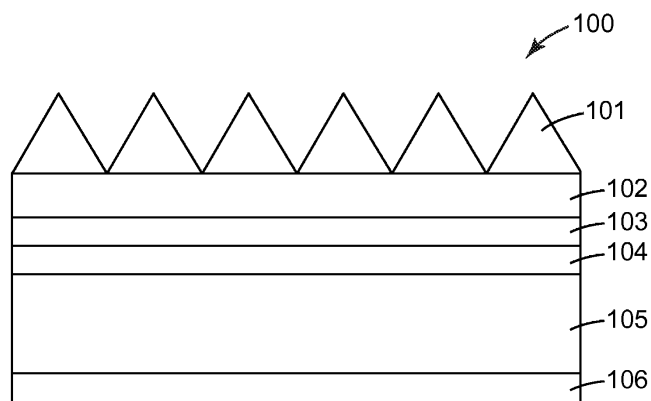
도면8



도면9



도면10



도면11

