



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2014-0147857  
(43) 공개일자 2014년12월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08J 7/04 (2006.01) C08J 7/18 (2006.01)  
B29C 59/14 (2006.01) B05D 7/04 (2006.01)  
B05D 3/06 (2006.01) G02B 1/11 (2006.01)  
G02B 1/12 (2006.01) B32B 33/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-7029555  
(22) 출원일자(국제) 2013년03월11일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2014년10월22일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/030147  
(87) 국제공개번호 WO 2013/148129  
국제공개일자 2013년10월03일  
(30) 우선권주장  
61/615,630 2012년03월26일 미국(US)

(71) 출원인  
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
스 33427 쓰리엠 센터  
(72) 발명자  
유 타-후아  
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
데이비드 모세스 엠  
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
제일특허법인

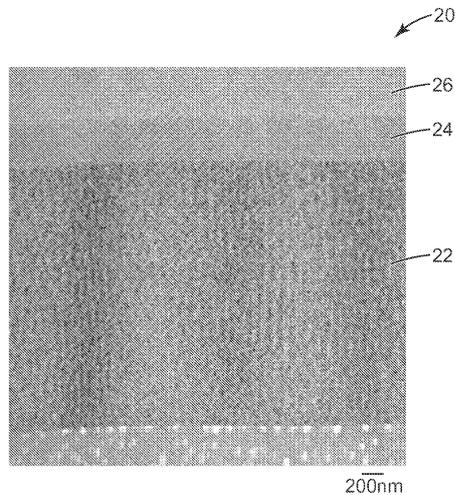
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **물품 및 그의 제조 방법**

**(57) 요약**

상호침투하는 상을 포함하는 물품. 물품의 실시 형태들은, 예를 들어 광학 및 광전자 디바이스, 디스플레이, 태양광 전지, 광 센서, 안경류, 카메라 렌즈, 및 창유리(glazing)에 유용하다.

**대표도** - 도2



(72) 발명자

**에버아츠 알버트 아이**

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

**콜브 윌리엄 블레이크**

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

**스즈키 슌스케**

일본 도쿄도 세타가야 다마가와다이 2쵸메 1-33

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

소정 두께를 가지며, 대체로 대향되는 제1 및 제2 주 표면들 및 상기 두께를 가로지르는 제1 및 제2 구역들을 갖는 물질, 및

상기 제1 주 표면 상에서 기재와 단일 상으로서 상기 제1 구역 내에 또한 존재하는 중합체 물질을 포함하는 층을 포함하는 물질로서, 상기 제1 구역은 상기 제1 주 표면에 인접하고, 상기 제1 구역의 두께는 0.01 마이크로미터 이상인, 물질.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 층은 상기 중합체 물질 중에 분산된 나노크기 상(nanoscale phase)을 포함하는, 물질.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 상기 나노크기 상은 60 nm 내지 90 nm 범위의 크기, 30 nm 내지 50 nm 범위의 크기, 및 25 nm 미만의 크기로 존재하고, 상기 나노크기 상은, 매트릭스 및 나노크기 상의 총 중량을 기준으로, 60 nm 내지 90 nm 범위의 크기에 대해 0.25 중량% 내지 50 중량%, 30 nm 내지 50 nm 범위의 크기에 대해 1 중량% 내지 50 중량%, 그리고 25 nm 미만의 크기에 대해 0.25 중량% 내지 25 중량%의 범위로 존재하는, 물질.

**청구항 4**

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 나노크기 상은 60 nm 내지 90 nm 범위의 크기, 30 nm 내지 50 nm 범위의 크기, 및 25 nm 미만의 크기로 존재하고, 상기 나노크기 상은, 매트릭스 및 나노크기 상의 총 부피를 기준으로, 60 nm 내지 90 nm 범위의 크기에 대해 0.1 부피% 내지 35 부피%, 30 nm 내지 50 nm 범위의 크기에 대해 0.1 부피% 내지 25 부피%, 그리고 25 nm 미만의 크기에 대해 0.1 부피% 내지 10 부피%의 범위로 존재하는, 물질.

**청구항 5**

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노크기 상은 1 nm 내지 100 nm 범위의 크기로 존재하고, 상기 나노크기 상은 매트릭스 및 나노크기 상의 총 중량을 기준으로 1.25 중량% 미만으로 존재하는, 물질.

**청구항 6**

제2항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노크기 상은 서브마이크로미터(submicrometer) 입자들을 포함하는, 물질.

**청구항 7**

제2항 내지 제6항 중 어느 한 항의 물질의 제조 방법으로서,

중합체 전구체 및 선택적 용매를 포함하는 조성물을 제공하는 단계;

상기 중합체 전구체 및 선택적 용매의 적어도 일부분을 물질의 제1 주 표면을 통해 상기 물질 내로 침투시켜 상기 물질의 제1 주 표면 상에 상기 조성물의 층을 제공하는 단계;

상기 용매를 제거하는 단계; 및

상기 중합체 전구체를 적어도 부분적으로 경화시켜 중합체 매트릭스를 제공하는 단계

를 포함하는, 물질의 제조 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 상기 용매가 존재하며, 메톡시 프로판올과 메틸 에틸 케톤; 메톡시 프로판올과 에틸 아세테이트; 메톡시 프로판올과 메틸 아이소부틸 케톤; 아세톤과 메틸 에틸 케톤; 아세톤과 에틸 아세테이트; 아세톤과 메틸 아이소부틸 케톤; 아이소프로판올과 메틸 에틸 케톤; 아이소프로판올과 에틸 아세테이트; 또는 아이소프로

판올과 메틸 아이소부틸 케톤 중 적어도 하나인, 물품의 제조 방법.

**청구항 9**

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 매트릭스는 적어도 100 nm 내지 500 nm 범위의 깊이까지 에칭되는, 물품의 제조 방법.

**청구항 10**

제2항 내지 제6항 중 어느 한 항의 물품의 제조 방법으로서,

중합체 전구체, 용매, 및 나노크기 상을 포함하는 조성물을 제공하는 단계;

상기 중합체 전구체 및 선택적 용매의 적어도 일부분을 물질의 제1 주 표면을 통해 상기 물질 내로 침투시켜 상기 물질의 상기 제1 주 표면 상에 상기 조성물의 층을 제공하는 단계;

상기 물질 내의 상기 중합체 전구체를 적어도 부분적으로 경화시켜, 나노크기 상이 층 내에 분산된 중합체 매트릭스 및 단일 상 중합체 물질을 제공하는 단계; 및

플라즈마를 사용하여 상기 중합체 매트릭스의 적어도 일부분을 이방성으로 에칭하여 랜덤 이방성 나노구조화된 표면을 형성하는 단계

를 포함하는, 물품의 제조 방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 용매가 존재하며, 메톡시 프로판올과 메틸 에틸 케톤; 메톡시 프로판올과 에틸 아세테이트; 메톡시 프로판올과 메틸 아이소부틸 케톤; 아세톤과 메틸 에틸 케톤; 아세톤과 에틸 아세테이트; 아세톤과 메틸 아이소부틸 케톤; 아이소프로판올과 메틸 에틸 케톤; 아이소프로판올과 에틸 아세테이트; 또는 아이소프로판올과 메틸 아이소부틸 중 적어도 하나인, 물품의 제조 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 상호침투하는 상을 포함하는 물품 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

[0002] 관련 출원의 상호 참조

[0003] 본 출원은, 2012년 3월 26일자로 출원된 미국 특허 가출원 제61/615,630호를 우선권으로 주장하며, 이의 개시 내용 전체를 본원에 참고로 인용한다.

**배경 기술**

[0004] 반사 방지 코팅, 스크래치 방지 코팅, 배리어 코팅, 정전기 방지 코팅, 얼룩 방지(anti-smudge) 코팅, 및 전자 기 차폐 코팅과 같은 기능성 코팅이 다양한 기재 상에 점점 더 많이 사용되고 있다. 디스플레이 및 광학 디바이스와 같은 고급품 시장 응용에 있어서, 코팅과 기재 사이의 굴절률 및 화학적 성질과 같은 고유 특성들에서의 부정합(mismatch)은 코팅된 기재의 광학적 성능, 접착 성능, 및 기계적 성능에 상당한 영향을 줄 수 있다.

[0005] 프라이밍되거나 사전처리된 기재 표면이 기능성 코팅과 기재 사이의 상호 작용을 향상시키기 위해 일반적으로 사용된다. 그러나, 사전처리하는 추가 공정 단계를 부가시키고, 사전처리의 유효성이 프라이밍 물질의 이용가능성 및 에이징(aging) 효과에 의해 때때로 제한된다.

**발명의 내용**

[0006] 본 발명자들은 상호침투형 중간상 구조(interpenetration interphase structure)(일부 실시 형태에서, 코팅(층)의 일부와 기재가 공존하여 코팅과 기재 사이에 굴절률 구배 및 강한 계면 접합을 형성할 수 있음)에서 상당히 개선된 코팅 품질, 최소화된 계면 반사, 및 코팅과 기재 사이의 향상된 접착력이 관찰된다는 것을 알아내었다.

[0007] 일 태양에서, 본 발명은 물품을 기술하는데, 이 물품은 소정 두께를 가지며, 대체로 대향되는 제1 및 제2 주 표

면들 및 상기 두께를 가로지르는 제1 및 제2 구역들을 갖는 물질, 및 상기 제1 주 표면 상에서 기재와 단일 상으로서 상기 제1 구역 내에 또한 존재하는 중합체 물질을 포함하는 층을 포함하며, 여기서 상기 제1 구역은 상기 제1 주 표면에 인접하고, 상기 제1 구역의 두께는 0.01 마이크로미터 이상 (일부 실시 형태에서, 0.025 마이크로미터 이상, 0.05 마이크로미터 이상, 0.075 마이크로미터 이상, 0.1 마이크로미터 이상, 0.5 마이크로미터 이상, 1 마이크로미터 이상, 1.5 마이크로미터 이상, 또는 심지어 2 마이크로미터 이상; 또는 심지어 0.01 마이크로미터 내지 0.3 마이크로미터, 0.025 마이크로미터 내지 0.3 마이크로미터, 0.05 마이크로미터 내지 0.3 마이크로미터, 0.075 마이크로미터 내지 0.3 마이크로미터, 또는 0.1 마이크로미터 내지 0.3 마이크로미터의 범위)이다. 일부 실시 형태에서, 상기 층은 상기 중합체 물질 중에 분산된 나노크기 상(nanoscale phase)을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 상기 물품은 60도 오프각(off angle)에서의 평균 반사율이 1% 미만 (일부 실시 형태에서, 0.75% 미만, 0.5% 미만, 0.25% 미만, 또는 0.2% 미만)을 나타낸다. 60도 오프각에서의 평균 반사율이 1% 미만을 나타내는 물품에 관한 추가의 상세한 설명은 2012년 3월 26일자로 출원된 미국 특허 가출원 제 61/615,646호에서 찾을 수 있으며, 이의 개시 내용을 본원에 참고로 인용한다.

[0008] 선택적으로, 본 명세서에 기술된 물품은 제2 주 표면에 인접한 제2 구역, 및 제2 주 표면 상에 있는 제2 중합체 물질을 포함하는 제2 층을 가지며, 제2 중합체 물질은 기재와의 단일 상으로서 제2 구역 내에 또한 존재하고, 제2 구역의 두께는 0.01 마이크로미터 이상 (일부 실시 형태에서, 0.025 마이크로미터 이상, 0.05 마이크로미터 이상, 0.075 마이크로미터 이상, 0.1 마이크로미터 이상, 0.5 마이크로미터 이상, 1 마이크로미터 이상, 1.5 마이크로미터 이상, 또는 심지어 2 마이크로미터 이상; 또는 심지어 0.01 마이크로미터 내지 0.3 마이크로미터, 0.025 마이크로미터 내지 0.3 마이크로미터, 0.05 마이크로미터 내지 0.3 마이크로미터, 0.075 마이크로미터 내지 0.3 마이크로미터, 또는 0.1 마이크로미터 내지 0.3 마이크로미터의 범위)이다. 일부 실시 형태에서, 제2 층은 중합체 물질 중에 분산된 나노크기 상을 포함한다.

[0009] 다른 태양에서, 본 발명은 본 명세서에 기술된 물품의 제조 방법을 기술하는데, 이 방법은

[0010] 중합체 전구체 및 선택적 용매를 포함하는 조성물을 제공하는 단계;

[0011] 중합체 전구체 및 선택적 용매의 적어도 일부분을 물질의 제1 주 표면을 통해 물질 내로 침투시켜 물질의 제1 주 표면 상에 조성물의 층을 제공하는 단계;

[0012] 용매가 존재한다면 (예를 들어, 건조에 의해) 용매를 제거하는 단계; 및

[0013] 중합체 전구체를 적어도 부분적으로 경화시켜 중합체 매트릭스를 제공하는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 그 내부에 분산된 나노크기 상을 추가로 포함한다.

[0014] 다른 태양에서, 본 발명은 본 명세서에 기술된 물품의 제조 방법을 기술하는데, 이 방법은

[0015] 중합체 전구체 및 선택적 용매를 포함하는 조성물을 제공하는 단계;

[0016] 중합체 전구체 및 선택적 용매의 적어도 일부분을 물질의 제1 주 표면을 통해 물질 내로 침투시켜 물질의 제1 주 표면 상에 조성물의 층을 제공하는 단계;

[0017] 용매가 존재한다면 (예를 들어, 건조에 의해) 용매를 제거하는 단계;

[0018] 물질 내의 중합체 전구체를 적어도 부분적으로 경화시켜, 나노크기 상이 층 내에 분산된 중합체 매트릭스 및 단일 상 중합체 물질을 제공하는 단계; 및

[0019] 플라즈마 (예를 들어, O<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/Ar, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>/O<sub>2</sub>, 또는 C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> 플라즈마)를 사용하여 중합체 매트릭스의 적어도 일부분을 이방성으로 에칭하여 랜덤 이방성 나노구조화된 표면을 형성하는 단계를 포함한다.

[0020] 본 명세서에 기술된 물품은, 예를 들어 고성능, 저 프링징(low fringing), 반사 방지 광학 물품을 생성하는 데 사용될 수 있다.

[0021] 본 명세서에 기술된 물품의 실시 형태들은, 예를 들어 광학 및 광전자 디바이스, 디스플레이, 태양광 전지, 광 센서, 안경류, 카메라 렌즈, 및 창유리(glazing)를 포함하는 다수의 응용에 유용하다.

**도면의 간단한 설명**

[0022] <도 1>

도 1은 나노크기의 분산상(dispersed phase)을 포함하는 층 및 두께를 가로지르는 제1 및 제2 구역을 포함하는

본 명세서에 기술된 물질의 개략 단면도이다.

<도 2>

도 2는 실시예 4의 단면의 투과 전자 현미경 (TEM) 디지털 현미경사진이다.

<도 3>

도 3은 비교예의 단면의 투과 전자 현미경 (TEM) 디지털 현미경사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0023] 도 1을 참고하면, 본 명세서에 기술된 물품(10)은 제1 및 제2 구역(각각, 14, 12)을 갖는 물질, 및 중합체 물질 (16)을 포함한다.

[0024] 제1 및 제2 구역을 포함하는 물질의 예에는 비정질 중합체, 예컨대 트리아세테이트 셀룰로오스 (TAC), 폴리아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 열가소성 폴리우레탄, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리비닐 아세테이트, 비정질 폴리에스테르, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌, 스티렌 아크릴로니트릴, 환형 올레핀 공중합체, 폴리이미드, 실리콘-폴리옥사이드 중합체, 플루오로중합체, 및 열가소성 탄성중합체가 포함된다. 또한, 반결정질 중합체, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리아미드, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 및 폴리에틸렌 나프탈레이트가, 플래시 램프(flash lamp) 또는 화염(flame)에 의한 사전처리로 비정질 외피(skin)를 생성함으로써 유용할 수 있다. 전형적으로, 이들 물질은 두께가 4 마이크로미터 내지 750 마이크로미터의 범위 (일부 실시 형태에서, 25 마이크로미터 내지 125 마이크로미터의 범위)이다. 디스플레이 광학 필름 응용에 있어서는, 트리아세테이트 셀룰로오스, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리카르보네이트, 및 환형 올레핀 공중합체와 같은 낮은 복굴절성 중합체 기체가, 광학 디스플레이 디바이스 내의 편광기, 전자기 간섭, 또는 전도성 터치 기능층과 같은 다른 광학 구성요소들과의 이색성 간섭(dichroism interference) 또는 배향 유도되는 편광(orientation induced polarization)을 최소화시키거나 회피하는 데 특히 바람직할 수 있다.

[0025] 전구체의 예에는 적어도 하나의 올리고머 우레탄 (메트)아크릴레이트를 포함하는 중합성 수지가 포함된다. 전형적으로 올리고머 우레탄 (메트)아크릴레이트는 멀티(메트)아크릴레이트이다. 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴산 및 메타크릴산의 에스테르를 나타내는 데 사용되며, "멀티(메트)아크릴레이트"는, 통상 (메트)아크릴레이트 중합체를 나타내는 "폴리(메트)아크릴레이트"와는 대조적으로, 하나 초과 (메트)아크릴레이트 기를 함유하는 분자를 나타낸다. 전형적으로, 멀티(메트)아크릴레이트는 다이(메트)아크릴레이트이지만, 다른 예로 트라이(메트)아크릴레이트 및 테트라(메트)아크릴레이트가 포함된다.

[0026] 올리고머 우레탄 멀티(메트)아크릴레이트는, 예를 들어 사토머(Sartomer)로부터 상표명 "포토머(Photomer) 6000 시리즈" (예를 들어, "포토머 6010" 및 "포토머 6020"), 상표명 "CN 900 시리즈" (예를 들어, "CN966B85", "CN964", 및 "CN972")로 입수가능하다. 올리고머 우레탄 (메트)아크릴레이트는 또한, 예를 들어 서피스 스테셜티즈(Surface Specialties)로부터 상표명 "에베크릴(Ebecryl) 8402", "에베크릴 8807", 및 "에베크릴 4827"로 입수가능하다. 올리고머 우레탄 (메트)아크릴레이트는 또한, 예를 들어 화학식 OCN-R3-NCO (여기서, R3은 C2-100 알킬렌 또는 아릴렌 기입)의 알킬렌 또는 방향족 다이아아소시아네이트와 폴리올의 초기 반응에 의해 제조될 수 있다. 가장 흔하게는, 폴리올은 화학식 HO-R4-OH (여기서, R4는 C2-100 알킬렌 기입)의 다이올이다. 과량으로 사용되는 다이아아소시아네이트 또는 다이올에 따라, 그때의 중간 생성물은 우레탄 다이아아소시아네이트 또는 우레탄 다이올이다. 이후에, 우레탄 다이아아소시아네이트는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트와의 반응을 거칠 수 있거나, 또는 우레탄 다이올은 아이소시아네이트 작용성 (메트)아크릴레이트, 예컨대 아이소시아네이트에틸 메타크릴레이트와의 반응을 거칠 수 있다. 적합한 다이아아소시아네이트에는 2,2,4-트라이메틸헥실렌 다이아아소시아네이트 및 톨루엔 다이아아소시아네이트가 포함된다. 알킬렌 다이아아소시아네이트가 일반적으로 바람직하다. 이러한 유형의 특히 바람직한 화합물은 2,2,4-트라이메틸헥실렌 다이아아소시아네이트, 폴리(카프로락톤)다이올 및 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트로부터 제조될 수 있다. 적어도 일부 경우에, 우레탄 (메트)아크릴레이트는 바람직하게는 지방족이다.

[0027] 중합성 수지는 적어도 하나의 다른 단량체 (즉, 올리고머 우레탄 (메트)아크릴레이트 이외의 것)를 포함하는 방사선 경화성 조성물일 수 있다. 이러한 다른 단량체는 점도를 감소시키고/감소시키거나 열역학적 특성을 개선하고/하거나 굴절률을 증가시킬 수 있다. 이 단량체는 또한 기재 내로의 확산 및 기재와의 상호침투를 촉진시킬 수 있으며, 이후에 경화되어 기재와 단일 상을 형성할 수 있는데, 이러한 단일 상은 투과 전자 현미경법에

의하면 상 분리 없이 균질한 도메인(domain)인 것으로 특징지워질 수 있다. 이러한 특성들을 갖는 단량체에는 아크릴 단량체 (즉, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 에스테르, 아크릴아미드 및 메타크릴아미드), 스티렌 단량체, 및 에틸렌계 불포화 질소 헤테로사이클이 포함된다. 사토머로부터의 UV 경화성 아크릴레이트 단량체의 예에는 "SR238", "SR351", "SR399", 및 "SR444"가 포함된다.

[0028] 적합한 아크릴 단량체에는 단량체 (메트)아크릴레이트 에스테르가 포함한다. 이들에는 알킬 (메트)아크릴레이트 (예를 들어, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 1-프로필 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 2-에틸 헥실아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트, 아이소옥틸아크릴레이트, 에톡시에톡시에틸아크릴레이트, 메톡시에톡시에틸아크릴레이트, 및 t-부틸 아크릴레이트)가 포함된다. 또한, 다른 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트 에스테르가 포함된다. 이러한 유형의 화합물은 2-(N-부틸카르바밀)에틸 (메트)아크릴레이트, 2,4-다이클로로페닐 아크릴레이트, 2,4,6-트라이브로모페닐 아크릴레이트, 트라이브로모페녹시에틸 아크릴레이트, t-부틸페닐 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 페닐 티오아크릴레이트, 페닐티오에틸 아크릴레이트, 알콕실화 페닐 아크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 및 페녹시에틸 아크릴레이트로 예시된다. 테트라브로모비스페놀 A 다이에폭사이드와 (메트)아크릴산의 반응 생성물이 또한 적합하다.

[0029] 다른 단량체는 또한 단량체 N-치환 또는 N,N-이치환 (메트)아크릴아미드, 특히 아크릴아미드일 수 있다. 이들에는 N-알킬아크릴아미드 및 N,N-다이알킬아크릴아미드, 특히 C1-4 알킬 기를 함유하는 것들이 포함된다. 예는 N-아이소프로필아크릴아미드, N-t-부틸아크릴아미드, N,N-다이메틸아크릴아미드, 및 N,N-다이에틸아크릴아미드이다.

[0030] 다른 단량체는 추가로 폴리올 멀티(메트)아크릴레이트일 수 있다. 그러한 화합물은 전형적으로 2 내지 10개의 탄소 원자를 함유한 지방족 다이올, 트라이올, 및/또는 테트라올로부터 제조된다. 적합한 폴리(메트)아크릴레이트의 예는 에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트, 2-에틸-2-하이드록시메틸-1,3-프로판다이올 트리아실레이트 (트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트), 다이(트라이메틸올프로판) 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 상응하는 메타크릴레이트, 및 상기 폴리올의 알콕실화 (보통 에톡실화) 유도체의 (메트)아크릴레이트이다. 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 단량체가 가교결합제로서 역할을 할 수 있다.

[0031] 다른 단량체로서 사용하기에 적합한 스티렌 화합물에는 스티렌, 다이클로로스티렌, 2,4,6-트라이클로로스티렌, 2,4,6-트라이브로모스티렌, 4-메틸스티렌, 및 4-페녹시스티렌이 포함된다. 에틸렌계 불포화 질소 헤테로사이클은 N-비닐피롤리돈 및 비닐피리딘을 포함한다.

[0032] 일부 실시 형태에서, 제1 구역 내에 존재하는 중합체 물질은, 중합체 물질을 포함한 상기 구역의 총 중량을 기준으로, 5 중량% 내지 75 중량%의 범위이다.

[0033] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기술된 물질의 주 표면 상에 있는 층은 나노-분산된 상을 포함하며, 이러한 나노크기 상은 서브마이크로미터(submicrometer) 입자들을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 입자들은 평균 입자 크기가 1 nm 내지 100 nm (일부 실시 형태에서, 1 nm 내지 75 nm, 1 nm 내지 50 nm, 또는 심지어 1 nm 내지 25 nm)의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 입자들은 층 내의 중합체 매트릭스에 공유 결합된다.

[0034] 본 명세서에 기술된 물품의 일부 실시 형태에서, 층은 나노구조화된 물질을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 나노구조화된 물질은 랜덤 이방성 나노구조화된 표면을 나타낸다.

[0035] 일부 실시 형태에서, 층은 두께가 500 nm 이상 (일부 실시 형태에서, 1 마이크로미터 이상, 1.5 마이크로미터 이상, 2 마이크로미터 이상, 2.5 마이크로미터 이상, 3 마이크로미터 이상, 4 마이크로미터 이상, 5 마이크로미터 이상, 7.5 마이크로미터 이상, 또는 심지어 10 마이크로미터 이상)이다.

[0036] 중합체 물질은 전술된 단량체 물질뿐만 아니라 테트라플루오로에틸렌, 비닐플루오라이드, 비닐리덴 플루오라이드, 클로로트라이플루오로에틸렌, 퍼플루오로알콕시, 플루오르화 에틸렌-프로필렌, 에틸렌테트라플루오로에틸렌, 에틸렌클로로트라이플루오로에틸렌, 퍼플루오로폴리에테르, 퍼플루오로폴리옥세탄, 헥사플루오로프로필렌 옥사이드, 실록산, 유기규소, 실록사이드, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 아크릴아미드, 아크릴산, 말레산 무수물, 비닐산, 비닐 알코올, 비닐피리딘, 및 비닐피롤리돈으로부터 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중합체 매트릭스는 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 폴리에스테르, 에폭시, 플루오로중합체, 또는 실록산 중 적어도 하나를 포함한다.

[0037] 나노크기 상의 예에는 서브마이크로미터 입자들이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 입자들은

평균 입자 크기가 1 nm 내지 100 nm (일부 실시 형태에서, 1 nm 내지 75 nm, 1 nm 내지 50 nm, 또는 심지어 1 nm 내지 25 nm)의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 입자들은 층 내의 중합체 매트릭스에 공유 결합된다.

[0038] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기술된 나노구조화된 물질에서 나노크기 상은, 중합체 매트릭스 및 나노크기 상의 총 중량을 기준으로, 1.25 중량% 미만 (일부 실시 형태에서, 1 중량% 미만, 0.75 중량% 미만, 0.5 중량% 미만, 또는 심지어 0.35 중량% 미만)으로 존재한다.

[0039] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기술된 나노구조화된 물질은 60 nm 내지 90 nm 범위의 크기, 30 nm 내지 50 nm 범위의 크기, 및 25 nm 미만의 크기의 나노크기 상을 포함하며; 상기 나노크기 상은, 매트릭스 및 나노크기 상의 총 중량을 기준으로, 60 nm 내지 90 nm 범위의 크기에 대해 0.25 중량% 내지 50 중량% (일부 실시 형태에서, 1 중량% 내지 25 중량%, 5 중량% 내지 25 중량%, 또는 심지어 10 중량% 내지 25 중량%)의 범위로, 30 nm 내지 50 nm 범위의 크기에 대해 1 중량% 내지 50 중량% (일부 실시 형태에서, 1 중량% 내지 25 중량%, 또는 심지어 1 중량% 내지 10 중량%)의 범위로, 그리고 25 nm 미만의 크기에 대해 0.25 중량% 내지 25 중량% (일부 실시 형태에서, 0.5 중량% 내지 10 중량%, 0.5 중량% 내지 5 중량%, 또는 심지어 0.5 중량% 내지 2 중량%)의 범위로 존재한다.

[0040] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기술된 나노구조화된 물질은 60 nm 내지 90 nm 범위의 크기, 30 nm 내지 50 nm 범위의 크기, 및 25 nm 미만의 크기의 나노크기 상을 포함하며; 상기 나노크기 상은, 매트릭스 및 나노크기 상의 총 부피를 기준으로, 60 nm 내지 90 nm 범위의 크기에 대해 0.1 부피% 내지 35 부피% (일부 실시 형태에서, 0.5 부피% 내지 25 부피%, 1 부피% 내지 25 부피%, 또는 심지어 3 부피% 내지 15 부피%)의 범위로, 30 nm 내지 50 nm 범위의 크기에 대해 0.1 부피% 내지 25 부피% (일부 실시 형태에서, 0.25 부피% 내지 10 부피%, 또는 심지어 0.25 부피% 내지 5 부피%)의 범위로, 그리고 25 nm 미만의 크기에 대해 0.1 부피% 내지 10 부피% (일부 실시 형태에서, 0.25 부피% 내지 10 부피%, 또는 심지어 0.1 부피% 내지 2.5 부피%)의 범위로 존재한다.

[0041] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기술된 나노구조화된 물질은 1 nm 내지 100 nm 범위의 크기의 나노크기 상을 포함하며; 상기 나노크기 상은, 매트릭스 및 나노크기 상의 총 부피를 기준으로, 1.25 부피% 미만 (일부 실시 형태에서, 1 중량% 미만)의 범위로 존재한다.

[0042] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기술된 나노구조화된 물질은 랜덤 이방성 나노구조화된 표면을 나타낸다. 나노구조화된 이방성 표면은 전형적으로 높이 대 폭의 비가 2:1 이상 (일부 실시 형태에서, 5:1 이상, 10:1 이상, 25:1 이상, 50:1 이상, 75:1 이상, 100:1 이상, 150:1 이상, 또는 심지어 200:1 이상)인 나노특징부(nanofeature)를 포함한다. 나노구조화된 이방성 표면의 예시적인 나노특징부는 나노필러(nano-pillar) 또는 나노컬럼(nano-column), 또는 나노필러, 나노컬럼, 이방성 나노홀, 또는 이방성 나노기공을 포함하는 연속 나노벽을 포함한다. 바람직하게는, 나노특징부는 기능층-코팅된 기체에 대체로 수직인 가파른 측벽을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 나노특징부는 분산상 물질로 캡핑된다. 나노구조화된 표면의 평균 높이는 100 nm 내지 500 nm일 수 있으며, 이때 표준 편차는 20 nm 내지 75 nm의 범위이다. 나노구조 특징부는 평면 방향으로 본질적으로 랜덤화된다.

[0043] 나노크기 상을 포함하는 나노구조화된 물질을 갖는 본 명세서에 기술된 나노구조화된 물질의 일부 실시 형태에서, 나노크기 상은 서브마이크로미터 입자들을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 입자들은 평균 입자 크기가 1 nm 내지 100 nm (일부 실시 형태에서, 1 nm 내지 75 nm, 1 nm 내지 50 nm, 또는 심지어 1 nm 내지 25 nm)의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 입자들은 중합체 매트릭스에 공유 결합된다.

[0044] 매트릭스 중에 분산된 서브마이크로미터 입자들의 예는 1 마이크로미터 미만의 최대 치수를 갖는다. 서브마이크로미터 입자들은 나노입자 (예를 들어, 나노구체(nanosphere), 및 나노큐브(nanocube))들을 포함한다. 서브마이크로미터 입자들은 회합되거나 회합되지 않거나 또는 둘 모두일 수 있다.

[0045] 서브마이크로미터 입자들은 카본, 금속, 금속 산화물 (예를 들어, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, 규산마그네슘, 산화인듐주석, 및 산화안티몬주석), 탄화물 (예를 들어, SiC 및 WC), 질화물, 붕화물, 할로겐화물, 플루오로카본 고체 (예를 들어, 폴리(테트라플루오로에틸렌)), 탄산염 (예를 들어, 탄산칼슘), 및 그의 혼합물을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 입자는 SiO<sub>2</sub> 입자, ZrO<sub>2</sub> 입자, TiO<sub>2</sub> 입자, ZnO 입자, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자, 탄산칼슘 입자, 규산마그네슘 입자, 산화인듐주석 입자, 산화안티몬주석 입자, 폴리(테트라플루오로에틸렌) 입자, 또는 카본 입자 중 적어도 하나를 포함한다. 금속 산화물 입자는 완전히 응축된 것일 수 있다. 금속 산화물 입

자는 결정성일 수 있다.

[0046] 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 입자들은 단분산(모두 하나의 크기 또는 단봉 분포(unimodal))이거나, 소정의 분포(예를 들어, 이봉 분포(bimodal), 또는 다른 다봉 분포(multimodal))를 가질 수 있다.

[0047] 예시적인 실리카는, 예를 들어 미국 일리노이주 네이퍼빌 소재의 날코 케미칼 컴퍼니(Nalco Chemical Co.)로부터 상표명 "날코 콜로이달 실리카 (NALCO COLLOIDAL SILICA)"로, 예컨대 제품 2329, 2329K, 및 2329 플러스 (PLUS)로 구매가능하다. 예시적인 건식 실리카에는, 예를 들어, 미국 뉴저지주 파시패니 소재의 에보닉 테구사 컴퍼니(Evonik Degusa Co.)로부터 상표명 "에어로실(AEROSIL) 시리즈 OX-50"뿐만 아니라 제품 번호 -130, -150, 및 -200으로; 미국 일리노이주 투스콜라 소재의 캐보트 코퍼레이션(Cabot Corp.)으로부터 상표명 "PG002", "PG022", "캡-오-스퍼스(CAB-O-SPERSE) 2095", "캡-오-스퍼스 A105", 및 "캡-오-실(CAB-O-SIL) M5"로 구매가능하다. 다른 예시적인 콜로이드성 실리카는, 예를 들어 닛산 케미칼스(Nissan Chemicals)로부터 상표명 "MP1040", "MP2040", "MP3040", 및 "MP4040"으로 입수가가능하다.

[0048] 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 입자들은 표면 개질된다. 바람직하게는, 표면 처리는 서브마이크로미터 입자를 안정화시켜서, 이들 입자가 중합성 수지 중에 잘 분산되어 실질적으로 균질한 조성물로 이어지게 한다. 경화 동안 안정화된 입자들이 중합성 수지와 공중합하거나 또는 반응할 수 있도록 서브마이크로미터 입자들은 그 표면의 적어도 일부가 표면 처리제로 개질될 수 있다.

[0049] 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 입자들은 표면 처리제로 처리된다. 일반적으로, 표면 처리제는 입자 표면에 (공유적으로, 이온적으로 또는 강한 물리흡착을 통해) 부착될 제1 말단, 및 입자와 수지와와의 상용성을 부여하고/하거나 경화 동안 수지와 반응하는 제2 말단을 갖는다. 표면 처리제의 예에는 알코올, 아민, 카르복실산, 설펜산, 포스폰산, 실란, 및 티타네이트가 포함된다. 처리제의 바람직한 유형은, 부분적으로는 금속 산화물 표면의 화학적 성질에 의해 결정된다. 실란은 실리카에 바람직하며, 다른 것은 규산질 충전제에 바람직하다. 실란 및 카르복실산은 지르코니아와 같은 금속 산화물을 위해 바람직하다. 표면 개질은 단량체와의 혼합에 이어서, 또는 혼합 후에 행해질 수 있다. 실란의 경우에 수지 내로 혼합하기 전에 실란을 입자들 또는 나노입자 표면과 반응시키는 것이 바람직하다. 표면 개질제의 필요한 양은 입자 크기, 입자 유형, 개질제 분자량, 및 개질제 유형과 같은 몇몇 요인에 따라 좌우된다.

[0050] 표면 처리제의 대표적인 실시 형태에는 아이소옥틸 트라이-메톡시-실란, N-(3-트라이에톡시실릴프로필)메톡시에톡시-에톡시에틸 카르바메이트 (PEG3TES), N-(3-트라이에톡시실릴프로필)메톡시에톡시에톡시에틸 카르바메이트 (PEG2TES), 3-(메타크릴로일옥시)프로필트라이메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필트라이에톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필메틸다이메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시프로필)메틸다이메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필다이메틸에톡시실란, 비닐다이메틸에톡시실란, 페닐트라이메타옥시실란, n-옥틸트라이메톡시실란, 도데실트라이메톡시실란, 옥타데실트라이메톡시실란, 프로필트라이메톡시실란, 헥실트라이메톡시실란, 비닐메틸다이아세톡시실란, 비닐메틸다이에톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트라이에톡시실란, 비닐트리아이소프로폭시실란, 비닐트라이메톡시실란, 비닐트라이페녹시실란, 비닐트라이-t-부톡시실란, 비닐트리스-아이소부톡시실란, 비닐트리아이소프로페녹시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 스티릴에틸트라이메톡시실란, 머캅토프로필트라이메톡시실란, 3-글리시독시프로필트라이메톡시실란, 아크릴산, 메타크릴산, 올레산, 스테아르산, 도데칸산, 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)아세트산 (MEEAA), 베타-카르복시에틸아크릴레이트, 2-(2-메톡시에톡시)아세트산, 메톡시페닐 아세트산, 및 이들의 혼합물과 같은 화합물이 포함된다. 일 예시적인 실란 표면 개질제는, 예를 들어 미국 웨스트버지니아주 크롬톤 사우스 찰스턴 소재의 오에스아이 스페셜티즈(OSI Specialties)로부터 상표명 "실퀘스트(SILQUEST) A1230"으로 구매가능하다. 실란을 기를 포함하는 일작용성 실란 커플링제의 경우, 이러한 실란 커플링제는 나노입자들의 표면 상의 하이드록실 기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있다. 실란을 기 및 다른 작용기 (예를 들어, 아크릴레이트, 에폭시 및/또는 비닐)를 포함하는 이작용성 또는 다작용성 실란 커플링제의 경우, 이러한 실란 커플링제는 나노입자들의 표면 상의 하이드록실 기 및 중합체 매트릭스 내의 작용기 (예를 들어, 아크릴레이트, 에폭시 및/또는 비닐)와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있다.

[0051] 콜로이드성 분산물 중 입자들의 표면 개질은 다양한 방법으로 성취될 수 있다. 이러한 방법은 무기 분산물과, 표면 개질제와의 혼합물을 포함한다. 선택적으로, 공용매, 예컨대 1-메톡시-2-프로판올, 에탄올, 아이소프로판올, 에틸렌 글리콜, N,N-다이메틸아세트아미드 및 1-메틸-2-피롤리디논이 이 시점에서 첨가될 수 있다. 공용매는 표면 개질제뿐만 아니라 표면 개질된 입자들의 용해성을 향상시킬 수 있다. 무기 졸 및 표면 개질제를 포함하는 혼합물은 실온 또는 승온에서, 혼합하거나 혼합하지 않으면서 후속적으로 반응시킨다. 한 가지 방법에서,

혼합물을 약 85°C에서 약 24시간 동안 반응시켜, 표면 개질된 줄을 생성할 수 있다. 금속 산화물을 표면 개질하는 다른 방법에서, 금속 산화물의 표면 처리는 바람직하게는 입자 표면에 산성 분자를 흡착시키는 것을 포함할 수 있다. 증금속 산화물의 표면-개질은 바람직하게는 실온에서 일어난다.

[0052] 실란을 사용한 ZrO<sub>2</sub>의 표면 개질은 산성 조건 또는 염기성 조건 하에서 이루어질 수 있다. 일례에서, 실란은 산성 조건 하에서 적절한 기간 동안 가열된다. 이때, 이 분산물은 수성 암모니아 (또는 다른 염기)와 배합된다. 이러한 방법은 ZrO<sub>2</sub> 표면으로부터의 산 반대 이온의 제거뿐만 아니라 실란과의 반응을 가능하게 한다. 다른 방법에서 입자들은 분산물로부터 침전되어 액체 상으로부터 분리된다.

[0053] 표면 개질제들의 조합이 유용할 수 있으며, 예를 들어 이들 표면 개질제 중 적어도 하나는 가교결합성 수지와 공중합가능한 작용기를 갖는다. 예를 들어, 중합 기는 개환 중합되는 에틸렌계 불포화 또는 환형 기일 수 있다. 에틸렌계 불포화 중합 기는, 예를 들어 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 또는 비닐 기일 수 있다. 개환 중합되는 환형 작용기는 일반적으로 산소, 황 또는 질소와 같은 헤테로원자를 포함하며, 바람직하게는 산소를 함유하는 3원 고리 (예를 들어, 에폭사이드)를 포함한다.

[0054] 선택적으로, 서브마이크로미터 입자들 중 적어도 일부는 실란올과, 아크릴레이트, 에폭시, 또는 비닐 작용기 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 다작용성 실란 커플링제로 작용화된다. 전형적으로, 이 커플링제와 서브마이크로미터 입자들을 용매 중에서 혼합하여 실란올 커플링제가 승온에서 (예를 들어, 80°C 초과 온도에서) 서브마이크로미터 입자들의 표면 상의 하이드록실기와 반응하고 입자들과의 공유 결합을 형성할 수 있게 한다.

[0055] 이론에 의해 구애되고자 하지 않지만, 서브마이크로미터 입자들과 공유 결합을 형성하는 커플링제는 서브마이크로미터 입자들 사이에 입체 장애를 제공하여 용매 중에서의 응집 및 침전을 감소시키거나 방지하는 것으로 여겨진다. 커플링제 상의 다른 작용기들, 예컨대 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 에폭시, 또는 비닐은 코팅 단량체 또는 올리고머 중의 그리고 용매 중의 작용화된 서브마이크로미터 입자들의 분산을 추가로 향상시킬 수 있다.

[0056] 본 명세서에 기술된 물품의 일부 실시 형태에서, 층은 1 마이크로미터 내지 10 마이크로미터 범위 크기의 입자들을 0.01 중량% 내지 0.5 중량% 범위로 추가로 포함한다. 본 명세서에 기술된 물품의 일부 실시 형태에서, 층은 왁스, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA), 폴리스티렌, 폴리락트산 (PLA), 또는 실리카 중 적어도 하나를 추가로 포함한다. 이들 마이크로크기 입자들은 전술된 커플링제로 작용화되고 블렌더 또는 초음파 처리기에 의해 코팅 용액 중에 분산될 수 있다. 전형적으로 입자들은 코팅의 총 고형물 함량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량% 범위의 양으로 코팅 수지 결합체에 첨가된다. 이론에 의해 구애되고자 하지는 않지만, 입자들이 나노구조화된 물질의 전체 표면에 걸쳐 "기복(undulation)" (파형 돌출부/함몰부)을 형성하여, 다른 물질의 표면과 접촉할 때 비뉴턴(anti-Newton) 고리 특성을 제공하는 표면 형상을 형성할 수 있는 것으로 여겨진다. 이러한 비뉴턴 방법은 또한 전통적인 서브과장 크기의 표면 격자, 다층 반사 방지 코팅, 나노 중공 구체 다공성 건식 실리카를 사용하는 초저굴절률 또는 저굴절률 코팅, 또는 비뉴턴 반사 방지 기능성을 제공하기 위한 임의의 다른 나노다공성 코팅 방법과 같은 다른 반사 방지 기술을 사용하여 적용될 수 있다. 추가의 상세 사항은, 예를 들어 미국 특허 제6,592,950호 (토시마(Toshima) 등)에서 찾아볼 수 있으며, 그 개시 내용은 본 명세서에 참조로 포함된다.

[0057] 일부 실시 형태에서, 제1 및 제2 구역을 포함하는 물질은 층이다. 일부 실시 형태에서, 이 층은 기재에 접촉된다.

[0058] 예시적인 기재에는 중합체 기재, 유리 기재 또는 윈도우, 및 기능성 디바이스 (예를 들어, 유기 발광 다이오드 (OLED), 디스플레이, 및 광기전 디바이스)가 포함된다. 전형적으로, 기재는 두께가 약 12.7 마이크로미터 (0.0005 인치) 내지 약 762 마이크로미터 (0.03 인치)의 범위이지만, 다른 두께가 또한 유용할 수 있다.

[0059] 기재를 위한 예시적인 중합체 물질에는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리스티렌, 아크릴로니트릴 부타다이엔 스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리카르보네이트, 폴리아크릴레이트, 열가소성 폴리우레탄, 폴리비닐 아세테이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리에틸렌 나프탈레이트, 스티렌 아크릴로니트릴, 실리콘-폴리옥사이드 중합체, 플루오로 중합체, 트리아세테이트 셀룰로오스, 환형 올레핀 공중합체, 및 열가소성 탄성중합체가 포함된다. 반결정성 중합체 (예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET))가, 우수한 기계적 특성 및 치수 안정성을 필요로 하는 응용을 위해 특히 바람직할 수 있다. 다른 광학 필름 응용을 위해서는, 트리아세테이트 셀룰로오스, 폴리(메

틸 메타크릴레이트), 폴리카르보네이트, 및 환형 올레핀 공중합체와 같은 낮은 복굴절성 중합체 기재가, 광학 디스플레이 디바이스 내의 편광기, 전자기 간섭, 또는 전도성 터치 기능층과 같은 다른 광학 구성요소와의 이색성 간섭 또는 배향 유도되는 편광을 최소화시키거나 회피하는 데 특히 바람직할 수 있다.

[0060] 중합체 기재는, 예를 들어 용융 압출 캐스팅, 용융 압출 캘린더링, 이축 연신에 의한 용융 압출, 블로운 필름 (blown film) 공정, 및 선택적으로 이축 연신에 의한 용매 캐스팅에 의해 형성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 기재는 고도로 투명하며 (예를 들어, 가시 스펙트럼에서의 투과율이 90% 이상임), 탁도(haze)가 낮고 (예를 들어, 1% 미만), 복굴절이 낮다 (예를 들어, 50 나노미터 미만의 광학 지연). 일부 실시 형태에서, 기재는 탁하거나 확산성인 외관을 제공하기 위해 미세구조화된 표면 또는 층전체를 갖는다.

[0061] 선택적으로, 기재는 편광기 (예를 들어, 반사 편광기 또는 흡수 편광기)이다. 예를 들어, 모두 복굴절성인 광학 층들, 일부 복굴절성인 광학 층들, 또는 모두 등방성인 광학 층들의 어떤 조합으로 구성되는 다층 광학 필름을 포함하는 다양한 편광 필름이 기재로서 사용될 수 있다. 다층 광학 필름은 10개 이하의 층, 수백 개 또는 심지어 수천 개의 층을 가질 수 있다. 예시적인 다층 편광 필름은 휘도를 향상시키고/시키거나 디스플레이 패널에서의 눈부심(glare)을 감소시키도록 액정 디스플레이 장치와 같은 다양한 응용에 사용되는 것들을 포함한다. 편광 필름은 또한 광 강도 및 눈부심을 감소시키기 위해 선글라스에서 사용되는 유형일 수 있다. 편광 필름은 편광 필름, 반사 편광 필름, 흡수 편광 필름, 확산 필름, 휘도 향상 필름, 터닝 필름, 미러 필름, 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 예시적인 반사 편광 필름에는 미국 특허 제5,825,543호 (오더키르크 (Ouderkirk) 등), 제5,867,316호 (칼슨(Carlson) 등), 제5,882,774호 (존자(Jonza) 등), 제6,352,761 B1호 (헤브링크(Hebrink) 등), 제6,368,699 B1호 (길버트(Gilbert) 등), 및 제6,927,900 B2호 (리우(Liu) 등), 미국 특허 출원 공개 제2006/0084780 A1호 (헤브링크 등), 및 제2001/0013668 A1호 (니아빈(Neavin) 등), 및 국제특허 공개 W095/17303호 (오더키르크 등), W095/17691호 (오더키르크 등), W095/17692호 (오더키르크 등), W095/17699호 (오더키르크 등), W096/19347호 (존자 등), W097/01440호 (길버트 등), W099/36248호 (니아빈 등), 및 W099/36262호 (헤브링크 등)에 보고된 것들이 포함되며, 이들의 개시 내용을 본원에 참고로 인용한다. 예시적인 반사 편광 필름에는 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 상표명 "비퀴티(VIKUITI) 이중 휘도 향상 필름(DBEF)", "비퀴티 휘도 향상 필름(BEF)", "비퀴티 확산 반사 편광 필름(DRPF)", "비퀴티 인헨스드 경면 반사기(ESR)", 및 "어드밴스드 편광 필름(APF)"으로 구매가능한 것들이 또한 포함된다. 예시적인 흡수 편광 필름은, 예를 들어 일본 도쿄 소재의 산리츠 코포레이션(Sanritz Corp.)으로부터 상표명 "LLC2-5518SF"로 구매가능하다.

[0062] 광학 필름은 적어도 하나의 비-광학 층 (즉, 광학 필름의 광학 특성의 결정에 실질적으로 관여하지 않는 층(들))을 가질 수 있다. 비-광학 층은, 예를 들어 기계적, 화학적, 또는 광학적 특성; 내인열성 또는 내관통성 (puncture resistance); 내후성; 또는 내용매성을 부여하거나 개선하기 위해 사용될 수 있다.

[0063] 예시적인 유리 기재에는, 예를 들어 용융된 유리를 용융된 금속의 베드(bed) 상에 부유시켜 제조된 것과 같은, 판유리 (예를 들어, 소다-석회 유리)가 포함된다. 디스플레이 응용에 있어서는, 유리, 예컨대 액정 디스플레이 유리, 보로실리케이트 유리, 화학적으로 강화된 유리 등이 또한 유용하다. 일부 실시 형태에서 (예를 들어, 건축 및 자동차 응용의 경우), 유리의 에너지 효율을 개선하기 위해서 유리의 표면 상에 저-방사율(low-E) 코팅을 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 일부 실시 형태에서 유리의 전자광학, 촉매, 또는 전도 특성을 향상시키기 위해 다른 코팅이 또한 바람직할 수 있다.

[0064] 본 명세서에 기술된 물품의 제조 방법은

[0065] 중합체 전구체 및 선택적 용매를 포함하는 조성물을 제공하는 단계;

[0066] 중합체 전구체 및 선택적 용매의 적어도 일부분을 물질의 제1 주 표면을 통해 물질 내로 침투시켜 물질의 제1 주 표면 상에 조성물의 층을 제공하는 단계;

[0067] 용매가 존재한다면 (예를 들어, 건조에 의해) 용매를 제거하는 단계; 및

[0068] 중합체 전구체를 적어도 부분적으로 경화시켜 중합체 매트릭스를 제공하는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 내부에 분산된 나노크기 상을 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 용매는 메톡시 프로판올과 메틸 에틸 케톤; 메톡시 프로판올과 에틸 아세테이트; 메톡시 프로판올과 메틸 아이소부틸 케톤; 아세톤과 메틸 에틸 케톤; 아세톤과 에틸 아세테이트; 아세톤과 메틸 아이소부틸 케톤; 아이소프로판올과 메틸 에틸 케톤; 아이소프로판올과 에틸 아세테이트; 및 아이소프로판올과 메틸 아이소부틸 케톤을 포함한다 (일부 실시 형태에서, 이들은 60:40 내지 75:25 범위의 중량비로 존재한다).

- [0069] 물질, 예컨대 중합체 물질의 표면 팽윤에 영향을 주는 인자들에는 단량체 및 선택적 용매를 포함하는 코팅 조성물과 물질 사이의 가소화 및 열역학적 상용성이 포함될 수 있다. 용매 품질은 중합체 물질의 열역학적 파라미터들에 대한 용매의 열역학적 파라미터들의 근접성(closeness)의 척도이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같은 "용매"는 (상기에 열거된 것들을 포함하는) 유기 용매 및 중합성 수지에서의 단량체 둘 모두를 지칭한다. 2개의 별개의 액체 중 어느 액체 중에서도 중합체 코일이 더 효과적으로 용매화되는 공용매 혼합물이 사용될 수 있으며, 이는 다시 중합체 물질의 표면을 효과적으로 팽윤시켜, 공용매를 포함하는 혼합물 내의 중합성 전구체의 중합체 물질의 표면 내로의 침투를 촉진시킬 수 있다. 건조 및 경화 시에, 중합성 전구체가 추가로 경화되어 중합체 물질의 주 표면 부근에 상호침투형 중간상 층을 형성할 수 있다. 따라서, 상호침투형 중간상 층은 기재와 중합성 수지 둘 모두의 성분들을 포함한다. 상호침투형 중간상의 형성은, 물질의 주 표면 상에 있는 층과 상기 물질 사이의 더 강한 계면 접합, 및 상기 층과 상기 물질 사이의 계면 반사를 최소화하기에 효과적인 굴절률을 제공하며, 이에 따라, 코팅된 물품의 광학적 외관 및 코팅 품질을 개선한다.
- [0070] 다른 태양에서, 본 발명은 본 명세서에 기술된 물품의 제조 방법을 기술하는데, 본 방법은
- [0071] 중합체 전구체 및 선택적 용매를 포함하는 조성물을 제공하는 단계;
- [0072] 중합체 전구체 및 선택적 용매의 적어도 일부분을 물질의 제1 주 표면을 통해 물질 내로 침투시켜 물질의 제1 주 표면 상에 조성물의 층을 제공하는 단계;
- [0073] 물질 내의 중합체 전구체를 적어도 부분적으로 경화시켜, 나노크기 상이 층 내에 분산된 중합체 매트릭스 및 단일 상 중합체 물질을 제공하는 단계; 및
- [0074] 플라즈마 (예를 들어,  $O_2$ , Ar,  $CO_2$ ,  $O_2/Ar$ ,  $O_2/CO_2$ ,  $C_6F_{14}/O_2$ , 또는  $C_3F_8/O_2$  플라즈마)를 사용하여 중합체 매트릭스의 적어도 일부분을 이방성으로 에칭하여 랜덤 이방성 나노구조화된 표면을 형성하는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 용매는 메톡시 프로판올과 메틸 에틸 케톤; 메톡시 프로판올과 에틸 아세테이트; 메톡시 프로판올과 메틸 아이소부틸 케톤; 아세톤과 메틸 에틸 케톤; 아세톤과 에틸 아세테이트; 아세톤과 메틸 아이소부틸 케톤; 아이소프로판올과 메틸 에틸 케톤; 아이소프로판올과 에틸 아세테이트; 및 아이소프로판올과 메틸 아이소부틸 케톤을 포함한다 (일부 실시 형태에서, 이들은 60:40 내지 75:25 범위의 중량비로 존재한다). 일부 실시 형태에서, 나노구조화된 표면은 플라즈마 (예를 들어,  $O_2$ , Ar,  $CO_2$ ,  $O_2/Ar$ ,  $O_2/CO_2$ ,  $C_6F_{14}/O_2$ , 또는  $C_3F_8/O_2$  플라즈마)로 적어도 재차 처리된다. 일부 실시 형태에서, 본 방법은 원통형 반응성 이온 에칭(cylindrical reactive ion etching)을 사용하여 볼-투-볼로 수행된다. 일부 실시 형태에서, 에칭은 약 1 mTorr 내지 약 20 mTorr의 압력에서 수행된다.
- [0075] 일부 실시 형태에서, 매트릭스는 적어도 100 nm 내지 500 nm 범위의 깊이까지 에칭된다. 200 nm 초과인 더 깊은 에칭을 가능하게 하기 위해, 높은 바이어스 전압(high biased voltage)에 의한 높은 진공 하에서의 고 방향성 이온화 플라즈마 에칭(highly directional ionized plasma etching)이 전형적으로 필요하다. 높은 진공 및 바이어스 전압 하에서, 효과적인 방향성의 반응성 및 물리적 이온 충격이 형성되어, 사이드 에칭(side etching)을 최소화하면서 표면 내로의 플라즈마의 더 깊은 침투를 가능하게 한다.
- [0076] 다른 태양에서, 본 명세서에 기술된 나노구조화된 물질은 하기 실시예의 절차 2에 의해 측정할 때 반사율이 2% 미만 (일부 실시 형태에서, 1.5% 미만 또는 심지어 0.5% 미만)이다. 본 명세서에 기술된 나노구조화된 물질은 하기 실시예의 절차 3에 의해 측정할 때 탁도가 3% 미만 (일부 실시 형태에서, 2% 미만, 1.5% 미만 또는 심지어 1% 미만)일 수 있다.
- [0077] 선택적으로, 본 명세서에 기술된 물품은, 예를 들어 2011년 2월 28일자로 출원된 국제특허 출원 US2011/026454호 및 2011년 3월 14일자로 출원된 미국 특허 출원 제61/452,403호 및 제61/452,430호에 기술된 기능층 (즉, 투명 전도성 층 또는 가스 배리어 층 중 적어도 하나)을 추가로 포함하며, 이들의 개시 내용을 본원에 참고로 인용한다.
- [0078] 선택적으로, 본 명세서에 기술된 물품은 기재의 제2 표면 상에 배치된 광학적으로 투명한 접착제를 추가로 포함한다. 본 발명에 사용될 수 있는 광학적으로 투명한 접착제는, 광학적으로 투명한 접착제에 대한 탁도 및 투과율 시험으로 실시예 부분에서 하기에 기술된 방식으로 25 마이크로미터 두께 샘플에서 측정할 때, 바람직하게는 약 90% 이상, 또는 훨씬 더 높은 광투과율(optical transmission), 및 약 5% 미만 또는 훨씬 더 낮은 탁도 값을 나타내는 것들이다. 적절한 광학적으로 투명한 접착제는 정전기 방지 특성을 가질 수 있고, 부식 감수성 층과 상용성을 나타낼 수 있으며, 접착제를 연신하여 기재로부터 이형될 수 있다. 예시적인 광학적으로 투명한

접착제에는 정전기 방지성의 광학적으로 투명한 감압 접착제에 관한 국제특허 공개 WO 2008/128073호 (에베라어츠(Everaerts) 등); 광학적으로 투명한 접착제를 연신 이형(stretch releasing)시키는 것에 관한 미국 특허 출원 공개 제2009/0229732A1호 (디터만(Determan) 등); 산화인듐주석과 상용성인 광학적으로 투명한 접착제에 관한 미국 특허 출원 공개 제2009/0087629호 (에베라어츠 등); 광투과성 접착제를 갖는 정전기 방지성 광학 구조체에 관한 미국 특허 출원 공개 제2010/0028564호 (에베라어츠 등); 부식 민감성 층과 상용성인 접착제에 관한 미국 특허 출원 공개 제2010/0040842호 (에베라어츠 등); 광학적으로 투명한 연신 이형 접착 테이프에 관한 국제특허 공개 WO 2009/114683호 (디터만 등); 및 연신 이형 접착 테이프에 관한 국제특허 공개 WO 2010/078346호 (야마나카(Yamanaka) 등)에 기술된 것들이 포함된다. 일 실시 형태에서, 광학적으로 투명한 접착제는 두께가 최대 약 5 마이크로미터이다.

[0079] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기술된 물품은, 멀티(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 에폭시, 플루오로중합체, 우레탄, 또는 실록산 (이들의 블렌드 또는 공중합체를 포함함) 중 적어도 하나를 포함하는 가교결합성 매트릭스 층에 분산된, SiO<sub>2</sub> 나노입자들 또는 ZrO<sub>2</sub> 나노입자들 중 적어도 하나를 포함하는 하드코트를 추가로 포함한다. 구매가능한 액체-수지계 물질 (전형적으로 "하드코트"라 지칭됨)이 매트릭스로서 또는 매트릭스의 성분으로서 사용될 수 있다. 그러한 물질에는 미국 캘리포니아주 샌디에고 소재의 캘리포니아 하드코팅 컴퍼니(California Hardcoating Co.)로부터 상표명 "퍼마뉴(PERMANEW)"로 입수가 가능한 것; 및 미국 뉴욕주 올버니 소재의 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈(Momentive Performance Materials)로부터 상표명 "UVHC"로 입수가 가능한 것이 포함된다. 추가로, 구매가능한 나노입자 충전된 매트릭스, 예컨대 독일 지슈타르트 소재의 나노레진스 아게(Nanoresins AG)로부터 상표명 "나노크릴(NANOCRYL)" 및 "나노폭스(NANOPOX)"로 입수가 가능한 것들이 사용될 수 있다.

[0080] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기술된 물품은, 물품의 표면에 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 비닐 클로라이드 필름 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름과 같은 필름의 한쪽 표면의 전체 면적에 이형가능한 접착제 층이 형성되어 있는, 또는 물품의 표면 상에 상기에 언급된 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 비닐 클로라이드 필름, 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 중첩시킨 표면 보호 접착 시트(라미네이트 프리마스킹 필름)를 추가로 포함한다.

[0081] 예시적인 실시 형태

[0082] 1A. 소정 두께를 가지며, 대체로 대향되는 제1 및 제2 주 표면들, 및 두께를 가로지르는 제1 및 제2 구역들을 갖는 물질, 및 제1 주 표면 상에 있는 중합체 물질을 포함하는 층을 포함하는 물품으로서, 제1 구역은 제1 주 표면에 인접하고, 상기 중합체 물질은 기재와 단일 상으로서 제1 구역 내에 또한 존재하고, 제1 구역의 두께는 0.01 마이크로미터 이상 (일부 실시 형태에서, 0.025 마이크로미터 이상, 0.05 마이크로미터 이상, 0.075 마이크로미터 이상, 0.1 마이크로미터 이상, 0.5 마이크로미터 이상, 1 마이크로미터 이상, 1.5 마이크로미터 이상 또는 심지어 2 마이크로미터 이상; 또는 심지어 0.01 마이크로미터 내지 0.3 마이크로미터, 0.025 마이크로미터 내지 0.3 마이크로미터, 0.05 마이크로미터 내지 0.3 마이크로미터, 0.075 마이크로미터 내지 0.3 마이크로미터, 또는 0.1 마이크로미터 내지 0.3 마이크로미터의 범위)인, 물품.

[0083] 2A. 층은 중합체 물질 중에 분산된 나노크기 상을 포함하는, 실시 형태 1A의 물품.

[0084] 3A. 나노크기 상은 60 nm 내지 90 nm 범위의 크기, 30 nm 내지 50 nm 범위의 크기, 및 25 nm 미만의 크기로 존재하고; 나노크기 상은, 매트릭스 및 나노크기 상의 총 중량을 기준으로, 60 nm 내지 90 nm 범위의 크기에 대해 0.25 중량% 내지 50 중량% (일부 실시 형태에서, 1 중량% 내지 25 중량%, 5 중량% 내지 25 중량%, 또는 심지어 10 중량% 내지 25 중량%)의 범위로, 30 nm 내지 50 nm 범위의 크기에 대해 1 중량% 내지 50 중량% (일부 실시 형태에서, 1 중량% 내지 25 중량%, 또는 심지어 1 중량% 내지 10 중량%)의 범위로, 그리고 25 nm 미만의 크기에 대해 0.25 중량% 내지 25 중량% (일부 실시 형태에서, 0.5 중량% 내지 10 중량%, 0.5 중량% 내지 5 중량%, 또는 심지어 0.5 중량% 내지 2 중량%)의 범위로 존재하는, 실시 형태 2A의 물품.

[0085] 4A. 나노크기 상은 60 nm 내지 90 nm 범위의 크기, 30 nm 내지 50 nm 범위의 크기, 및 25 nm 미만의 크기로 존재하고; 나노크기 상은, 매트릭스 및 나노크기 상의 총 부피를 기준으로, 60 nm 내지 90 nm 범위의 크기에 대해 0.1 부피% 내지 35 부피% (일부 실시 형태에서, 0.5 부피% 내지 25 부피%, 1 부피% 내지 25 부피%, 또는 심지어 3 부피% 내지 15 부피%)의 범위로, 30 nm 내지 50 nm 범위의 크기에 대해 0.1 부피% 내지 25 부피% (일부 실시 형태에서, 0.25 부피% 내지 10 부피%, 또는 심지어 0.25 부피% 내지 5 부피%)의 범위로, 그리고 25 nm 미만의 크기에 대해 0.1 부피% 내지 10 부피% (일부 실시 형태에서, 0.25 부피% 내지 10 부피%, 또는 심지어

0.1 부피% 내지 2.5 부피%)의 범위로 존재하는, 실시 형태 2A 또는 실시 형태 3A의 물품.

- [0086] 5A. 나노크기 상은 1 nm 내지 100 nm 범위의 크기로 존재하고; 나노크기 상은, 매트릭스 및 나노크기 상의 총 중량을 기준으로, 1.25 중량% 미만 (일부 실시 형태에서, 1 중량% 미만, 0.75 중량% 미만, 0.5 중량% 미만, 또는 심지어 0.35 중량% 미만)의 범위로 존재하는, 실시 형태 2A 내지 실시 형태 4A 중 어느 하나의 실시 형태의 물품.
- [0087] 6A. 나노크기 상은 서브마이크로미터 입자들을 포함하는, 실시 형태 2A 내지 실시 형태 5A 중 어느 하나의 실시 형태의 물품.
- [0088] 7A. 서브마이크로미터 입자들은 평균 입자 크기가 1 nm 내지 100 nm (일부 실시 형태에서, 1 nm 내지 75 nm, 1 nm 내지 50 nm, 또는 심지어 1 nm 내지 25 nm)의 범위인, 실시 형태 6A의 물품.
- [0089] 8A. 서브마이크로미터 입자들은 중합체 매트릭스에 공유 결합되는, 실시 형태 6A 또는 실시 형태 7A의 물품.
- [0090] 9A. 서브마이크로미터 입자들 중 적어도 일부가, 실란올과, 아크릴레이트, 에폭시, 또는 비닐 작용기 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 다작용성 실란 커플링제로 작용화되는, 실시 형태 6A 내지 실시 형태 8A 중 어느 하나의 실시 형태의 물품.
- [0091] 10A. 서브마이크로미터 입자들은 카본, 금속, 금속 산화물, 금속 탄화물, 금속 질화물, 또는 다이아몬드 중 적어도 하나를 포함하는, 실시 형태 6A 내지 실시 형태 9A 중 어느 하나의 실시 형태의 물품.
- [0092] 11A. 제1 구역 내에 존재하는 중합체 물질은, 중합체 물질을 포함하는 상기 구역의 총 중량을 기준으로 5 중량% 내지 75 중량%의 범위인, 실시 형태 1A 내지 실시 형태 10A 중 어느 하나의 실시 형태의 물품.
- [0093] 12A. 층은 랜덤 이방성 나노구조화된 표면을 나타내는, 실시 형태 1A 내지 실시 형태 11A 중 어느 하나의 실시 형태의 물품.
- [0094] 13A. 나노구조화된 이방성 표면은 높이 대 폭의 비가 2:1 이상 (일부 실시 형태에서, 5:1 이상, 10:1 이상, 25:1 이상, 50:1 이상, 75:1 이상, 100:1 이상, 150:1 이상, 또는 심지어 200:1 이상)인 나노크기 특징부를 포함하는, 실시 형태 12A의 물품.
- [0095] 14A. 층은 1 마이크로미터 내지 10 마이크로미터 범위 크기의 입자들을 0.01 중량% 내지 0.5 중량% 범위로 포함하는, 실시 형태 1A 내지 실시 형태 13A 중 어느 하나의 실시 형태의 물품.
- [0096] 15A. 층은 왁스, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리락트산, 또는 실리카 중 적어도 하나를 추가로 포함하는, 실시 형태 14A의 물품.
- [0097] 16A. 60도 오프각에서의 평균 반사율이 1% 미만 (일부 실시 형태에서, 0.75% 미만, 0.5% 미만, 0.25% 미만, 또는 0.2% 미만)을 나타내는, 실시 형태 1A 내지 실시 형태 15A 중 어느 하나의 실시 형태의 물품.
- [0098] 17A. 중합체 물질의 적어도 일부분이 테트라플루오로에틸렌, 비닐플루오라이드, 비닐리덴 플루오라이드, 클로로트라이플루오로에틸렌, 퍼플루오로알콕시, 플루오르화 에틸렌-프로필렌, 에틸렌테트라플루오로에틸렌, 에틸렌클로로트라이플루오로에틸렌, 퍼플루오로폴리에테르, 퍼플루오로폴리옥세탄, 헥사플루오로프로필렌 옥사이드, 실록산, 유기규소, 실록사이드, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 하이드록실, 하이드록실아민, 아크릴아미드, 아크릴산, 말레산 무수물, 비닐산, 비닐 알코올, 비닐피리딘, 또는 비닐피롤리돈 중 적어도 하나를 포함하는, 실시 형태 1A 내지 실시 형태 16A 중 어느 하나의 실시 형태의 물품.
- [0099] 18A. 물질은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리스티렌, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리카르보네이트, 폴리아크릴레이트, 열가소성 폴리우레탄, 폴리비닐 아세테이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리에틸렌 나프탈레이트, 스티렌 아크릴로니트릴, 실리콘-폴리옥사미드 중합체, 플루오로중합체, 트리아이세테이트 셀룰로오스, 환형 올레핀 공중합체, 또는 열가소성 탄성중합체 중 적어도 하나를 포함하는, 실시 형태 1A 내지 실시 형태 17A 중 어느 하나의 실시 형태의 물품.
- [0100] 19A. 중합체 물질 (예를 들어, 가교결합성 물질)은 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 폴리에스테르, 에폭시, 플루오로중합체 또는 실록산 중 적어도 하나를 포함하는, 실시 형태 1A 내지 실시 형태 18A 중 어느 하나의 실시 형태의 물품.

- [0101] 20A. 층은 두께가 500 nm 이상 (일부 실시 형태에서, 1 마이크로미터 이상, 1.5 마이크로미터 이상, 2 마이크로미터 이상, 2.5 마이크로미터 이상, 3 마이크로미터 이상, 4 마이크로미터 이상, 5 마이크로미터 이상, 7.5 마이크로미터 이상, 또는 심지어 10 마이크로미터 이상)인, 실시 형태 1A 내지 실시 형태 19A 중 어느 하나의 실시 형태의 물품.
- [0102] 21A. 제1 및 제2 구역들을 포함하는 물질은 층인, 실시 형태 1A 내지 실시 형태 20A 중 어느 하나의 실시 형태의 물품.
- [0103] 22A. 제1 및 제2 구역들을 포함하는 물질의 층은 기재의 주 표면에 부착되는, 실시 형태 21A의 물품.
- [0104] 23A. 기재는 편광기 (예를 들어, 반사 편광기 또는 흡수 편광기)인, 실시 형태 1A 내지 실시 형태 22A 중 어느 하나의 실시 형태의 물품.
- [0105] 24A. 기재의 제1 주 표면은 미세구조화된 표면을 갖는, 실시 형태 1A 내지 실시 형태 23A 중 어느 하나의 실시 형태의 물품.
- [0106] 25A. 탁도가 3% 미만 (일부 실시 형태에서, 2.5% 미만, 2% 미만, 1.5% 미만, 1% 미만, 0.75% 미만, 0.5% 미만, 또는 심지어 0.3% 미만)인, 실시 형태 1A 내지 실시 형태 24A 중 어느 하나의 실시 형태의 물품.
- [0107] 26A. 가시광 투과율이 90% 이상 (일부 실시 형태에서, 94% 이상, 95% 이상, 96% 이상, 97% 이상, 98% 이상, 99% 이상, 또는 심지어 100%)인, 실시 형태 1A 내지 실시 형태 25A 중 어느 하나의 실시 형태의 물품.
- [0108] 27A. 멀티(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 에폭시, 플루오로중합체, 우레탄, 또는 실록산 중 적어도 하나를 포함하는 가교결합성 매트릭스 중에 분산된 SiO<sub>2</sub> 나노입자들 또는 ZrO<sub>2</sub> 나노입자들 중 적어도 하나를 포함하는 하드코트를 추가로 포함하는, 실시 형태 1A 내지 실시 형태 26A 중 어느 하나의 실시 형태의 물품.
- [0109] 28A. 층 상에 배치된 프리마스크 필름을 추가로 포함하는, 실시 형태 1A 내지 실시 형태 27A 중 어느 하나의 실시 형태의 물품.
- [0110] 29A. 기재의 제2 표면 상에 배치된 광학적으로 투명한 접착제를 추가로 포함하며, 광학적으로 투명한 접착제는 가시광에서의 투과율이 90% 이상이고 탁도가 5% 미만인, 실시 형태 1A 내지 실시 형태 27A 중 어느 하나의 실시 형태의 물품.
- [0111] 30A. 광학적으로 투명한 접착제에 부착된 유리 기재의 주 표면을 추가로 포함하는, 실시 형태 29A의 물품.
- [0112] 31A. 광학적으로 투명한 접착제에 부착된 편광기 기재의 주 표면을 추가로 포함하는, 실시 형태 29A의 물품.
- [0113] 32A. 광학적으로 투명한 접착제에 부착된 터치 센서의 주 표면을 추가로 포함하는, 실시 형태 29A의 물품.
- [0114] 33A. 광학적으로 투명한 접착제의 제2 주 표면 상에 배치된 이형 라이너를 추가로 포함하는, 실시 형태 29A의 물품.
- [0115] 1B. 실시 형태 1A 내지 실시 형태 26A 중 어느 하나의 실시 형태의 물품의 제조 방법으로서,
- [0116] 중합체 전구체 및 선택적 용매를 포함하는 조성물을 제공하는 단계;
- [0117] 중합체 전구체 및 선택적 용매의 적어도 일부분을 물질의 제1 주 표면을 통해 물질 내로 침투시켜 물질의 제1 주 표면 상에 조성물의 층을 제공하는 단계;
- [0118] (예를 들어, 건조에 의해) 용매를 제거하는 단계; 및
- [0119] 중합체 전구체를 적어도 부분적으로 경화시켜 중합체 매트릭스를 제공하는 단계를 포함하는, 물품의 제조 방법.
- [0120] 2B. 용매가 존재하며, 메톡시 프로판올과 메틸 에틸 케톤; 메톡시 프로판올과 에틸 아세테이트; 메톡시 프로판올과 메틸 아이소부틸 케톤; 아세톤과 메틸 에틸 케톤; 아세톤과 에틸 아세테이트; 아세톤과 메틸 아이소부틸 케톤; 아이소프로판올과 메틸 에틸 케톤; 아이소프로판올과 에틸 아세테이트; 또는 아이소프로판올과 메틸 아이소부틸 케톤 (일부 실시 형태에서, 이들은 60:40 내지 75:25 범위의 중량비로 존재함) 중 적어도 하나인, 실시 형태 1B의 물품의 제조 방법.
- [0121] 3B. 매트릭스는 적어도 100 nm 내지 500 nm 범위의 깊이까지 에칭되는, 실시 형태 1B 또는 실시 형태 2B의 물품의 제조 방법.

- [0122] 1C. 실시 형태 2A 내지 실시 형태 26A 중 어느 하나의 실시 형태의 물품의 제조 방법으로서,
- [0123] 중합체 전구체, 용매, 및 나노크기 상을 포함하는 조성물을 제공하는 단계;
- [0124] 중합체 전구체 및 선택적 용매의 적어도 일부분을 물질의 제1 주 표면을 통해 물질 내로 침투시켜 물질의 제1 주 표면 상에 조성물의 층을 제공하는 단계;
- [0125] 물질 내의 중합체 전구체를 적어도 부분적으로 경화시켜, 나노크기 상이 층 내에 분산된 중합체 매트릭스 및 단일 상 중합체 물질을 제공하는 단계; 및
- [0126] 플라즈마를 사용하여 중합체 매트릭스의 적어도 일부분을 이방성으로 에칭하여 랜덤 이방성 나노구조화된 표면을 형성하는 단계를 포함하는, 물품의 제조 방법.
- [0127] 2C. 용매가 존재하며, 메톡시 프로판올과 메틸 에틸 케톤; 메톡시 프로판올과 에틸 아세테이트; 메톡시 프로판올과 메틸 아이소부틸 케톤; 아세톤과 메틸 에틸 케톤; 아세톤과 에틸 아세테이트; 아세톤과 메틸 아이소부틸 케톤; 아이소프로판올과 메틸 에틸 케톤; 아이소프로판올과 에틸 아세테이트; 또는 아이소프로판올과 메틸 아이소부틸 케톤 (일부 실시 형태에서, 이들은 60:40 내지 75:25 범위의 중량비로 존재함) 중 적어도 하나인, 실시 형태 1C의 물품의 제조 방법.
- [0128] 3C. 나노구조화된 표면을 플라즈마로 재차 처리하는 단계를 추가로 포함하는, 실시 형태 1C 또는 실시 형태 2C의 물품의 제조 방법.
- [0129] 4C. 물품의 제조 방법은 원통형 반응성 이온 에칭을 사용하여 롤-투-롤로 수행되는, 실시 형태 1C 내지 실시 형태 3C 중 어느 하나의 실시 형태의 물품의 제조 방법.
- [0130] 5C. 에칭이 약 1 mTorr 내지 약 20 mTorr의 압력에서 수행되는, 실시 형태 1C 내지 실시 형태 4C 중 어느 하나의 실시 형태의 물품의 제조 방법.
- [0131] 6C. 플라즈마는 O<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/Ar, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>/O<sub>2</sub>, 또는 C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> 플라즈마인, 실시 형태 1C 내지 실시 형태 5C 중 어느 하나의 실시 형태의 물품의 제조 방법.
- [0132] 본 발명의 이점 및 실시 형태는 하기 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에서 상술되는 특정 물질 및 그 양과, 기타 조건 및 상세 사항은 본 발명을 지나치게 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 모든 부 및 백분율은 달리 표시되지 않는 한 중량 기준이다.
- [0133] 실시예
- [0134] 절차 1 - 롤-투-롤 샘플의 플라즈마 처리
- [0135] 국제특허 공개 WO 2010/078306A2호 (모세스(Moses) 등)(이의 개시 내용을 본원에 참고로 인용함)의 도 1에 도시된 원통형 RIE 장치를 사용하여 중합체 필름을 처리하였다. 드럼 전극의 폭은 42.5 인치 (108 cm)였다. 터보-분자 펌프에 의해 펌핑을 수행하였다.
- [0136] 중합체 필름의 롤을 챔버 내에 장착하고, 필름을 드럼 전극 주위에 감고 드럼의 반대측 상에 있는 권취 롤에 고정시켰다. 권출 및 권취 장력을 3 파운드 (13.3 N)로 유지하였다. 챔버 도어를 닫고 챔버를 펌핑해 내어 5 × 10<sup>-4</sup> Torr의 기저 압력(base pressure)으로 낮추었다. 이어서, 산소를 챔버 내로 도입하였다. 작동 압력은 공칭 5 mTorr였다. 5000 와트 전력의 무선 주파수 에너지를 드럼에 인가하여, 플라즈마를 발생시켰다. 특정 실시예에서 언급된 특정 에칭 시간 동안 원하는 속도로 필름을 이송하도록 드럼을 회전시켰다. 피스-파트(piece-part) 필름의 경우, 샘플을 웨브 캐리어 또는 드럼 전극의 표면에 부착하여, 특정 실시예에서 언급된 특정 에칭 시간 동안 원하는 속도로 처리한다.
- [0137] 절차 2 - 60° 오프각 평균 %반사율의 측정
- [0138] 플라즈마 처리된 표면의 평균 %반사율 (%R)은 (미국 매사추세츠주 윌섬 소재의 퍼킨엘머(PerkinElmer)로부터 상표명 "퍼킨엘머 람다(Lambda) 950 URA UV-VIS-NIR 주사 분광광도계"로 입수된) UV/Vis/NIR 주사 분광광도계를 사용하여 측정하였다. 블랙 비닐테이프를 샘플의 후면에 적용함으로써 각각의 필름에 대해 하나씩 샘플을 제조하였다. 블랙 테이프와 샘플 사이에 포획된 기포가 없도록 보장하기 위하여 롤러를 이용하여 샘플의 후면에 블랙 테이프를 적층하였다. 테이프가 없는 측을 개구에 대해 놓이도록 하여 샘플을 기계 내에 넣음으로써 샘플의 전방 표면 %반사율 (경면)을 측정하였다. 60° 오프각에서 %반사율을 측정하고, 400 내지 700 nm의 파장 범위

에 대해 평균 %반사율을 계산하였다.

[0139] 절차 3 - 투과율 및 탁도의 측정

[0140] ASTM D1003-11 (2011)에 따라 (비와이케이 가드너(BYK Gardner)로부터 상표명 "BYK 헤이즈가드 플러스 (Hazegard Plus)"로 입수된) 탁도계를 사용하여 평균 %투과율 및 탁도의 측정을 수행하였으며, 이의 개시 내용을 본원에 참고로 인용한다.

[0141] 단량체 및 광개시제의 코팅

[0142] 트라이메틸올프로판트리아크릴레이트 (TMPTA) 및 1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트 (HDDA)를 사토머로부터 상표명 "SR351" 및 "SR238"로 각각 입수하였다. 바스프 스페셜티 케미칼스(BASF Specialty Chemicals)로부터 상표명 "이르가큐어(IRGACURE) 184"로 광개시제를 입수하였다.

[0143] 작용화된 15 nm SiO<sub>2</sub> 분산물

[0144] 광개시제를 포함하는 UV 경화성 수지 중에 분산된 작용화된 15 nm SiO<sub>2</sub> 분산물을 미국 코네티컷주 윌턴 소재의 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈로부터 상표명 "UVHC8558"로 입수하였다. 분산물 중 15 nm SiO<sub>2</sub>의 중량 백분율은 약 20 중량%이다.

[0145] 작용화된 20 nm SiO<sub>2</sub> 분산물

[0146] 트라이메틸올프로판트리아크릴레이트 (TMPTA) 분산물은 (미국 사우스 캐롤라이나주 힐튼 헤드 아일랜드 소재의 한스 케미 유에스에이, 인크.(Hanse Chemie USA, Inc.)로부터 상표명 "나노크릴 C150"으로 입수된) 50 중량%의 20 nm 실리카 나노입자들을 포함한다.

[0147] 코팅 용액

[0148] 하기의 실시예에 이용된 코팅 조성물이 하기 표 1에 제공되어 있다.

**표 1**

	코팅 조성물 (그램)			
	조성물 1	조성물 2	조성물 3	조성물 4
UVHC8558	500	100	25	0
351	350	630	682.5	400
238	150	270	292.5	0
나노크릴 C150	0	0	0	100
1-메톡시-2-프로판올	1050	1050	1050	400
메틸 에틸 케톤	450	450	450	0
아이소프로판올	0	0	0	1600
이르가큐어 184	0	0	0	10

[0149]

[0150] 실시예 1 내지 실시예 3

[0151] 조성물 1 내지 조성물 3을 코팅 다이 내로 펌핑하고, (일본 도쿄 소재의 후지필름 코포레이션(FujiFilm Corporation)으로부터 상표명 "후지 TAC 필름(Fuji TAC film)"으로 입수된) 80 마이크로미터 두께의 트리아세테이트 셀룰로오스 필름 상에 적용하였다. 코팅된 기재를 70°C로 설정된 오븐으로 통과시킴으로써 건조시키고, 이어서 60 fpm (18.3 미터/분)으로 UV 공급원에 의해 경화시켰다. 코팅된 샘플은, 투과 전자 현미경법 (TEM)에 의해, 필름의 (내부) 구역 내에 상호침투형 중간상을 갖는 것으로 관찰되었다.

[0152] 실시예 4

[0153] 조성물 1을 코팅 다이 내로 펌핑하고, (미국 뉴욕주 미니올러 소재의 아일랜드 파이로케미칼 인터스트리즈 코포레이션(Island Pyrochemical Industries Corp.)으로부터 상표명 "IPI TAC"로 입수된) 80 마이크로미터 두께의 트리아세테이트 셀룰로오스 필름 상에 적용하였다. 코팅을 70°C로 설정된 오븐으로 통과시킴으로써 건조시키고, 이어서 60 fpm (18.3 미터/분)으로 UV 공급원에 의해 경화시켰다. 코팅된 샘플은, 투과 전자 현미경법 (TEM)에 의해, 필름의 (내부) 구역 내에 상호침투형 중간상을 갖는 것으로 관찰되었다 (제1 및 제2 구역들(각각

24, 22)을 갖는 물질, 및 중합체 물질(26)을 갖는 물품(20)을 도시한 도 2를 참조).

[0154] 실시예 5 내지 실시예 7

[0155] 조성물 2를 코팅 다이 내로 펌핑하고, 80 마이크로미터 두께의 트리아세테이트 셀룰로오스 필름 ("후지 TAC 필름") 상에 적용하였다. 코팅을 70℃로 설정된 오븐으로 통과시킴으로써 건조시키고, 이어서 60 fpm (18.3 미터/분)으로 UV 공급원에 의해 경화시켰다. 이 샘플을 상이한 에칭 시간 - 150초, 180초, 및 300초 - 동안 절차 1에 의해 처리하였다. 에칭 후의 샘플들을 절차 2 및 절차 3에 의해 평가하였다. 이들 결과가 하기 표 2에 기록되어 있다.

표 2

	에칭 시간 (s)	60도 평균 %R	투과율	탁도
실시예 5	150	0.45	97.3	0.42
실시예 6	180	0.48	97.2	0.44
실시예 7	300	0.52	97.1	0.7

[0156]

실시예 8 내지 실시예 10

[0157] 조성물 3을 코팅 다이 내로 펌핑하고, 80 마이크로미터 두께의 트리아세테이트 셀룰로오스 필름 ("후지 TAC 필름") 상에 적용하였다. 코팅을 70℃로 설정된 오븐으로 통과시킴으로써 건조시키고, 이어서 60 fpm (18.3 미터/분)으로 UV 공급원에 의해 경화시켰다. 이 샘플을 상이한 에칭 시간 - 150초, 180초, 및 300초 - 동안 절차 1에 의해 처리하였다. 에칭 후의 샘플들을 절차 2 및 절차 3에 의해 평가하였다. 이들 결과가 하기 표 3에 기록되어 있다.

표 3

	에칭 시간 (s)	60도 평균 %R	투과율	탁도
실시예 8	150	1.15	97.3	0.5
실시예 9	180	0.84	97	0.62
실시예 10	300	0.34	97	2.7

[0159]

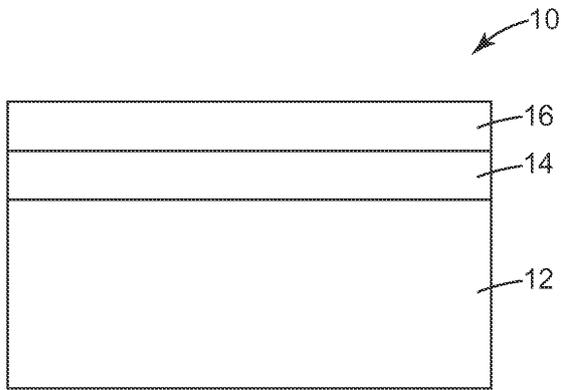
비교예

[0161] 조성물 4를 코팅 다이 내로 펌핑하고, 80 마이크로미터 두께의 트리아세테이트 셀룰로오스 필름 ("IPI TAC 필름") 상에 적용하였다. 코팅을 120℃로 설정된 오븐으로 통과시킴으로써 건조시키고, 이어서 60 fpm (18.3 미터/분)으로 UV 공급원에 의해 경화시켰다. 많은 코팅 결함이 이 샘플 상에서 시각적으로 관찰되었다. 이 샘플을 투과 전자 현미경법 (TEM)에 의해 조사하였으며, (내부) 구역 내에 상호침투형 중간상이 발견되지 않았다 (물질(32) 및 중합체 물질(36)을 갖는 물품(30)을 도시한 도 3을 참조).

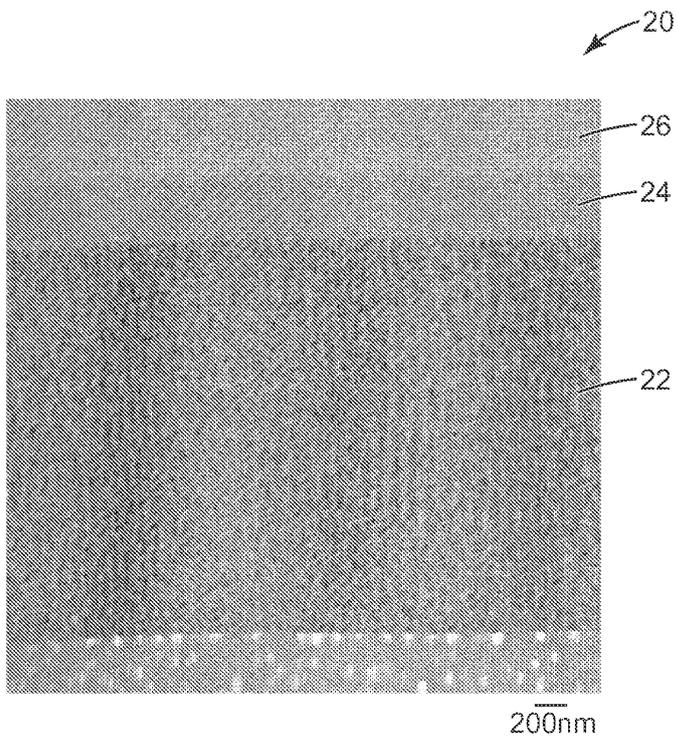
[0162] 예측가능한 본 발명의 변형 및 변경은 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어나지 않고서, 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 예시 목적으로 본 출원에 개시된 실시 형태들에 한정되지 않아야 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

