



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년07월07일
(11) 등록번호 10-0843639
(24) 등록일자 2008년06월27일

(51) Int. Cl.

C09K 19/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-7004888

(22) 출원일자 2002년04월17일

심사청구일자 2005년10월18일

번역문제출일자 2002년04월17일

(65) 공개번호 10-2002-0042872

(43) 공개일자 2002년06월07일

(86) 국제출원번호 PCT/CH2000/000562

국제출원일자 2000년10월18일

(87) 국제공개번호 WO 2001/29148

국제공개일자 2001년04월26일

(30) 우선권주장

9924746.2 1999년10월19일 영국(GB)

9925458.3 1999년10월27일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

EP0216622 A2*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 32 항

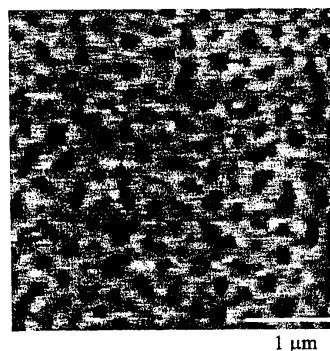
심사관 : 오현식

(54) 위상 구조화 중합체 필름 또는 피막의 제조방법, 당해 방법으로부터 제조된 필름 또는 피막, 및 당해 필름 또는 피막을 포함하는 광학 제품

(57) 요약

본 발명은 기판을 물질의 혼합물로 피복하여 제조하는, 서브-마이크론 구조(나노 구조) 중합체 필름 또는 피막에 관한 것이다. 물질 중의 하나를 선택 용매를 사용하여 제거함으로써 공극 또는 다른 나노 구조물을 남긴다. 기판은 흠이 있어, 경쟁 나노 구조물을 제공한다. 피막은 항반사 피막, 광학 라터더, 광학 확산기 또는 배향 층으로서 작용할 수 있다.

대표도 - 도1a



(72) 발명자

이븐-엘하지모하메드

스위스체하-4123알슈빌인텐뒤렌맷텐1

베네키펜슈텐

독일데-79576바일암라인피르타우엔9

슈밋트클라우스

독일79541뢰라호가르텐슈트라쎄16베

(56) 선행기술조사문헌

US05724113 A1*

WO 9839673 A

EP 0612827 A

EP 0688851 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리즈, 캐나다, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨, 스위스

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

2개 이상의 물질을 혼합하고, 당해 혼합물을 기관에 도포하고, 당해 물질들 중의 하나 이상을 제거함을 포함하

는, 위상 구조화 중합체 필름의 제조방법으로서, 하나 이상의 물질이 비가교결합성이고, 하나 이상의 나머지 물질이 가교결합성이며, 하나 이상의 나머지 물질이 기관에 도포한 후, 가교결합되지 않은 물질을 제거하기 전에 가교결합되고, 가교결합성 물질이 가교결합 동안 배향된 상태로 유지되고, 하나 이상의 가교결합성 물질이 액정임을 특징으로 하는 방법.

청구항 49

제48항에 있어서, 가교결합되지 않은 물질이 다른 물질에 대해 불활성인 용매를 사용하거나 가열하여 증발시킴으로써 제거되는 방법.

청구항 50

제48항에 있어서, 가교결합이 분극화될 수 있는, 자외선을 포함하는 광에 노광시킴으로써 수행되는 방법.

청구항 51

청구항 51은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제48항 내지 제50항 중의 어느 한 항에 있어서, 가교결합성 물질이 로드형 분자를 포함하는 방법.

청구항 52

삭제

청구항 53

제48항 내지 제50항 중의 어느 한 항에 있어서, 비가교결합성 물질이 액정 물질인 방법.

청구항 54

청구항 54은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제53항에 있어서, 비가교결합성 물질이 네마틱 액정 물질인 방법.

청구항 55

청구항 55은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제48항 내지 제50항 중의 어느 한 항에 있어서, 비가교결합성 물질이 계면활성제를 함유하는 방법.

청구항 56

삭제

청구항 57

제48항 내지 제50항 중의 어느 한 항에 있어서, 배향이 하부 배향 층에 의해 부여되는 방법.

청구항 58

제57항에 있어서, 하부 배향 층이 아조 염료 또는 선형 중합 광중합체를 포함하는 광-배향 층인 방법.

청구항 59

제48항 내지 제50항 중의 어느 한 항에 있어서, 기관이 이미 정렬 구조로 되어 있고, 필름이 당해 정렬에 대하여 0 내지 90° 일 수 있는 배향으로 기관에 도포되거나 이러한 각도가 필름의 상이한 부분에서, 임의로 화소 방향으로, 상이한 방법.

청구항 60

청구항 60은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제48항 내지 제50항 중의 어느 한 항에 있어서, 가교결합 및 정렬이 선형 UV 편광에 의해 유도되는 방법.

청구항 61

청구항 61은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제48항 내지 제50항 중의 어느 한 항에 있어서, 2개의 물질이 혼합 전에 각각의 용매에 용해되고, 용매가 서로 혼화성이지만 각각 다른 용질에 대해서는 혼화성이 불량한 용매인 방법.

청구항 62

청구항 62은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제48항 내지 제50항 중의 어느 한 항에 있어서, 가교결합성 물질이 비가교결합성 물질의 중량부에 대하여 1/10 내지 30중량부로 존재하는 방법.

청구항 63

청구항 63은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제62항에 있어서, 가교결합성 물질이 비가교결합성 물질의 중량부에 대하여 1/4 내지 4중량부로 존재하는 방법.

청구항 64

삭제

청구항 65

제48항에 따르는 방법에 의해 제조된 위상 구조화 중합체 필름.

청구항 66

배향된 상태에서 가교결합되고, 가교결합된 물질이 액정 중합체임을 특징으로 하는, 신장된 중공을 갖는 물질을 포함하는 기관 위의 위상 구조화 중합체 필름.

청구항 67

삭제

청구항 68

제66항에 있어서, 중공이 이후 제거되는 또 다른 물질의 존재로부터 생성될 수 있는 것인 필름.

청구항 69

삭제

청구항 70

제66항에 있어서, 가교결합된 물질의 배향이 필름의 상이한 영역에서 상이하도록 패턴화되는 필름.

청구항 71

청구항 71은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제66항에 있어서, 중공의 99% 이상이 필름 평면에 대해 평행한 한 방향 이상에서 1,000nm 미만인 필름.

청구항 72

청구항 72은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제66항에 있어서, 중공의 99% 이상이 필름 평면에 대해 평행한 한 방향 이상에서 500nm 미만인 필름.

청구항 73

청구항 73은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제66항에 있어서, 중공의 99% 이상이 필름 평면에 대해 평행한 한 방향 이상에서 200nm 미만인 필름.

청구항 74

청구항 74은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제66항에 있어서, 인접한 중공들 사이의 평균 간격이 500nm 미만인 필름.

청구항 75

삭제

청구항 76

청구항 76은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제66항에 있어서, 중공이 최상부로부터 기저부까지 연속적으로 협소해지는 형태를 갖는 필름.

청구항 77

제65항 또는 제66항에 있어서, 광학적으로 투명한 필름.

청구항 78

제77항에 있어서, 광학적으로 복굴절성인 필름.

청구항 79

제78항에 있어서, 유효 광학 이방성이 사용되는 필름 물질의 이방성보다 크도록 하는, 광학적으로 복굴절성인 필름.

청구항 80

제78항에 있어서, 유효 n_o 가 사용되는 필름 물질의 n_o 보다 작도록 하는, 광학적으로 복굴절성인 필름.

청구항 81

제65항 또는 제66항에 있어서, 광학 확산기로서 작용하는 필름.

청구항 82

제81항에 있어서, 이방성 광학 확산기로서 작용하는 필름.

청구항 83

제65항 또는 제66항에 있어서, 편광자로서 작용하는 필름.

청구항 84

제65항 또는 제66항에 있어서, 추가의 층으로 과피복되는 필름.

청구항 85

제81항에 있어서, 확산 반사기로서 작용하는 반사층으로 적어도 부분적으로 덮혀지는 필름.

청구항 86

제85항에 있어서, 반사 층이 이방성 확산 반사기로서 작용하는 필름.

청구항 87

제85항에 있어서, 반사층이 금속성인 필름.

청구항 88

제65항 또는 제66항에 따르는 2개 이상의 필름을 포함하는 적층물.

청구항 89

청구항 89은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제65항 또는 제66항에 있어서, 기판이 광학적으로 투명한 필름.

청구항 90

청구항 90은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제88항에 있어서, 기판이 광학적으로 투명한 적층물.

청구항 91

하부 배향에 대하여 0 내지 90° 로 정렬(이의 함수에 좌우됨)되고 이의 두께 내에서 평균 500nm 미만의 간격으로 이격된 중공을 갖는 투명한 액정 중합체 층을 갖는 기판을 포함하고, 당해 중공의 99%가 직경의 2배 이상 500nm 미만인, 광학 리타더(retarder)를 포함하는 광학 부품.

청구항 92

제65항 또는 제66항에 따르는 필름 또는 제91항에 따르는 광학 부품과 접촉하여 분자가 정렬되는, 정렬 가능한 분자 층을 포함하는 어셈블리.

청구항 93

제65항 또는 제66항에 따르는 필름 또는 제91항에 따르는 광학 부품을 포함하는 항반사 피복체.

청구항 94

액정 분자가 셀의 벽과 접촉하는 2개 이상의 상이한 안정성 정렬 중의 하나를 채택할 수 있고, 셀 벽이 제65항 또는 제66항에 따르는 필름 또는 제91항에 따르는 광학 부품을 포함하는 액정 셀.

청구항 95

제65항 또는 제66항에 따르는 필름, 제65항에 따르는 필름을 포함하는 적층물, 또는 제91항에 따르는 광학 부품을 포함하는 광학 디스플레이 장치.

청구항 96

제65항 또는 제66항에 따르는 필름을 포함함을 특징으로 하는 위조 방지용 소자.

청구항 97

제88항에 따르는 적층물을 포함함을 특징으로 하는 위조 방지용 소자.

청구항 98

제65항에 있어서, 피막 형태인 위상 구조화 중합체 필름.

청구항 99

청구항 99은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제65항 또는 제66항에 따르는 둘 이상의 필름을 포함하는 다층체.

청구항 100

제65항 또는 제66항에 따르는 필름을 포함함을 특징으로 하는 복사 방지용 소자.

명세서

<1> 본 발명은 위상 구조화 중합체 필름 또는 피막의 제조방법에 관한 것이다. 이들은 광학 필름 또는 피막으로서

적용될 수 있고, 보다 특히 배향 층, 광학 리타드(retard) 층, 항반사 피막 및 광학 확산기로서 적용될 수 있다. 피막은 통상적으로 공극, 홈, 채널 또는 스트립과 같은 서브-마이크론 프로파일을 나타낸다.

- <2> 공지된 등방성 위상 구조화 중합체 피막은 문헌에 교시되어 있다[참조: Walheim et al., Science 283 (22 January 1999) 520-2]. (테트라하이드로푸란에 용해된 폴리스티렌 및 폴리메틸메타크릴레이트의) 이원 중합체 블렌드는 평활한 기판 상에 스핀 피복되는 동안 조절된 정도로 탈혼합된다. 피복된 기판을 폴리스티렌을 선택적으로 용해시키는 사이클로헥산에 노출시킴으로써, PMMA의 다공성 피막이 수득된다. 이러한 피막은 물질 및 탈혼합 시간을 변화시켜 개질시킬 수 있으나, 위상 구조물의 장기 정렬 또는 패터닝은 부여할 수 없다.
- <3> 예를 들면, 등방성 위상 구조물을 생성할 수 있을 뿐만 아니라 당해 구조물을 패터닝할 수 있는 이방성 위상 구조물을 생성할 수 있는 보다 다양한 필름 또는 피막을 제조하는 것이 바람직할 것이다. 더욱이, 이러한 필름 또는 피막은 높은 물리적 및 화학적 안정성을 나타내야 하고, 탈혼합 시간 또는 용매에 결정적으로 의존하지 않는 특성을 나타내야 한다.
- <4> 이러한 필름 또는 피막은, 예를 들면, 액정 및 액정 디스플레이에 대한 배향 층(일부 경우, 쌍안정 배향 층)으로서 사용될 수 있다. 항반사 피막으로서 사용할 수 있는 낮은 유효 굴절률 층의 제조 또는 광학 확산 층의 제조 및 신규한 광학 성분을 조래하는 광학적으로 이방성인 피막의 제조(특히 액정 중합체의 제조) 등의 기타의 기술적 적용이 또한 실행 가능하게 되었다. 광정렬을 사용하여, 광패터닝되고 홈이 있는 피막이 가능하다.
- <5> 본 발명에 따라, 위상 구조화 중합체 필름 또는 피막의 생성 방법은 하나 이상의 물질이 비가교결합성이고, 하나 이상의 다른 물질이 기판에 도포 후 용매의 사용 전에 가교결합됨을 특징으로 하는, 2개 이상의 물질을 혼합하고, 혼합물을 기판에 도포한 다음, 물질 중의 하나 이상을 제거함(예를 들면, 다른 물질에 대하여 불활성인 용매를 사용하여)을 포함한다.
- <6> 다양한 기판, 예를 들면, 유리, 플라스틱, 금속, 반도체 또는 종이를 사용할 수 있다.
- <7> 가교결합은 바람직하게는 분극화될 수 있고 필름 또는 피막의 우수한 안정성에 기여하는 광, 예를 들면, 자외선에 노출시켜 수행한다.
- <8> 바람직하게는, 가교결합성 물질은 로드형(노목) 분자를 포함한다. 유리하게는, 가교결합성 물질 및 비가교결합성 물질은 유사한 화학 구조를 갖는데, 즉, 혼화성과 관련하여 상용성이 우수하다. 보다 바람직하게는, 가교결합성 물질은 액정성이고, 이러한 경우에서, 비가교결합성 물질은 또한 바람직하게는 메소제닉(액정성)이다.
- <9> 혼합물로부터, 균질한 투명 필름을 형성시키고 광, 바람직하게는 자외선에 노출시킬 수 있다고 이해한다. 이러한 공정 동안, 가교결합성 물질은 점진적으로 가교결합되고 가교결합된 물질 및 비가교결합성 물질은 점차 탈혼합된다. 가교결합 완료 후, 비가교결합성 물질은 선택적인 용매를 사용하여 제거(또는 층을 가열하여 증발시킴)하여 공극을 생성시킨다. 이러한 방법으로, 서브-마이크로 길이 규모의 구조물(홈, 홈 등)을 갖는 층/필름/피막이 수득될 수 있다.
- <10> 비가교결합성 물질은 계면활성제를 함유할 수 있다. 가교결합성 물질은 첨가제, 예를 들면, 이색 염료를 함유할 수 있다. 유용하게는, 가교결합성 물질은 가교결합 동안 배향된 상태로 유지될 수 있으며, 배향은, 예를 들면, 광배향 층, 예를 들면, 기계적으로 제조된 배향 층보다 저렴하고, 간단하고 보다 다양한 아조 염료 또는 선형 중합 광중합체일 수 있는 하부 배향 층에 의해 부여된다.
- <11> 위상 구조물의 형성은 가교결합 동안 균질상을 형성하는 2개의 분자 혼합 성분의 탈혼합 조절(나노상 분리)을 근거로 한다. 이러한 공정의 결정적인 이점은 위상 구조물의 크기, 형태 및 분포를 특히 용매(들)의 종류, 혼합물의 비, 용매 중의 농도 및 광의 입사 세기 및 지속, 파장, 각도 및 편광 상태인 실험실 파라미터의 적합한 선택에 의해 넓은 범위에 걸쳐 조절할 수 있다는 것이다.
- <12> 특히, 가교결합성 물질과 비가교결합성 물질의 화학 구조가 유사한 경우, 및 특히 계면활성제가 첨가된 경우, 분자적으로 잘 혼합된 용액이 달성될 수 있으며, 이는 가교결합 공정이 탈혼합의 주요 원인임을 추가로 보장한다.
- <13> 필름 균질성 및 나노 공극의 형성을 증가시키는 추가의 가능성은 혼합물을 제조하는 동안 1개 대신에 2개 이상의 용매(Sol1 및 Sol2)를 사용하는 것이며, 예를 들면, Sol2는 비가교결합성 물질에 대해 우수한 용매이고, 가교결합된 물질에 대하여 불량한 용매, 예를 들면, 헥산 또는 에탄올이고, Sol1은 가교결합된 물질에 대하여 우수한 용매(비가교결합성 물질에 대하여 우수하거나 불량한 용매일 수 있다), 예를 들면, 에틸에스테르이다. 이러한 공정에서, 제1 단계에서 가교결합된 물질과 비가교결합성 물질을 Sol1 및 Sol2 각각에 용해시키는 것이 바

람직하다. 2개의 수득된 용액을 혼합하고 균질화시킨다. Sol1 및 Sol2는 바람직하게는 서로 혼합되도록 선택한다.

- <14> 바람직한 양태에서, 본 발명은 조절된 (거의 주기적인) 위상 형태를 제조하는 방법을 제공한다. 이를 위해, 바람직하게는 액정 물질을 포함하는 혼합물은 배향될 수 있다. 배향은 공극의 신장을 유도하고 홈(또는 채널, 스트립 등)의 형성을 초래한다. "홈"의 크기 및 분포는 제조 파라미터(예: 혼합물, 광 조사 시간, 온도 등)에 따라 수 nm 내지 수 μm 로 다양할 수 있다.
- <15> 원칙적으로, 어떠한 혼합물의 배향방법이라도, 예를 들면, 인접한 액정 물질의 정렬을 유도하는 층을 사용하는 방법을 사용할 수 있다. 광배향방법(통상 선형 편광을 사용)에 의해 제조된 배향 층이 특히 적합하고 또한 광 배향 중합체 네트워크(PPN)로서 공지된 선형 광중합(LPP) 배향 층이 매우 적합한데, 이는 이들 층이 비평면에 용이하게 도포될 수 있기 때문이다. 이러한 방법은, 예를 들면, 미국 특허 제4974941호(Gibbons 등), 제 5838407호(Chigrinov 등) 및 제5602661호(Schadt 등)에 기술되어 있다. 그 자체가 광배향 가능한 성분을 함유하는 혼합물을 사용할 수 있다. 이러한 종류의 배향방법의 예는 1999년 6월 3일에 출원된 국제 특허원 제 PCT/IB99/01001호(ROLIC)에 교시되어 있다.
- <16> 유용한 다층 구조물(특히 쌍안정 정렬 분야에서)은 본 발명에 따르는 제1 층이 바람직하게는 정렬되나 가교결합된 물질의 배향에 평행하지 않는 정렬된 위상 구조를 가지는 경우 수득될 수 있고(그러나, 평행은 앵커링을 증가시킬 수 있다), 배향 및 정렬은 바람직하게는 서로 직각이다. 이들 경우에서, 제2 층의 정렬 및 가교결합은 선형 UV 편광에 의해 유도될 수 있다. 자외선 조사는 정렬 및 배향으로부터의 앵커링력이 서로 경쟁적일도록 조절할 수 있다.
- <17> 본 발명에 따르는 방법에서, 2개의 물질은 혼합 전에 각각의 용매에 용해될 수 있으며, 용매는 서로 혼합성이지만 각각은 다른 용질에 대하여 불량한 용매이다.
- <18> 가교결합성 물질은 비가교결합성 물질의 중량부에 대하여 1/10 내지 30중량부, 바람직하게는 1/4 내지 4중량부의 비율로 존재할 수 있으며, 후자는 가공된 피막의 용해를 위해 예정된다.
- <19> 본 발명은 위에서 언급한 방법으로 생성된 위상 구조화 중합체 필름 또는 피막으로 확장된다. 이러한 필름 또는 피막에서, 구조물은 중공을 포함하고, 당해 중공의 99% 이상이 피막 평면에 대해 평행한 한 방향 이상으로 1,000nm 미만, 바람직하게는 500nm 미만, 보다 바람직하게는 200nm 미만이다. 중공은 피막으로부터 비가교결합성 물질을 용해시킴으로써 생성될 수 있음을 이해한다. 인접한 중공 사이의 평균 거리는 통상적으로 500nm 미만이며, 중공은 신장될 수 있으며, 이는 가교결합된 물질의 배향의 결과로 이해될 수 있다. 대부분의 적용에서, 피막 및 기판은 광학적으로 투명하다.
- <20> 바람직하게는, 기판은, 예를 들면, 인접한 액정 물질의 정렬을 유도하는 층을 사용하여 달성된 정렬 구조를 이미 갖고 있다. 광배향법(통상 선형 편광을 사용)에 의해 제조된 배향 층이 특히 적합하고, 선형 광중합(LPP) 배향 층이 매우 적합하다. 또한 정렬 구조는 러빙, 브러싱 또는 기타 기계적 수단에 의해 교호적으로 달성될 수 있다. 피막은 기판의 정렬에 0° 내지 90° 일 수 있거나 당해 각이 피막의 상이한 부분에서 상이한 배향으로, 임의로 화소 방향으로 이에 적용된다.
- <21> 또한, 본 발명은 물질이 가교결합됨을 특징으로 하는, 피막으로서 중공 및/또는 위상 구조를 갖는 물질을 포함하는 기판 상의 위상 구조화 중합체 필름 또는 피막을 제공한다. 중공 및/또는 구조는 다른 물질의 존재로부터 발생될 수 있는 것일 수 있으며 이후 제거된다.
- <22> 또한, 본 발명은 아래에 예를 들어 설명한 바와 같은, 기판 위의 필름 또는 피막을 포함하는 광학 리타더(retarder)를 제공한다.
- <23> 본 발명은 광학 확산기로서 작용하는 위상 구조화 중합체 필름 또는 피막으로 확장된다. 이러한 경우, 대체로 홀 또는 홈은 광의 파장 순으로 크기를 갖는다.
- <24> 또한, 본 발명은 바람직하게는 적층물 또는 다층체의 형태로 2개 이상의 층의 중첩으로 확장된다.
- <25> 또한, 본 발명은 홈에 대하여 0° 내지 90° (바람직하게는 2개의 안정한 정렬 사이에 가장 흥미로운 경쟁을 위해 90°)로 정렬된 투명한 액정 중합체 층을 포함하고 이의 두께 내에서 평균 500nm 미만의 간격으로 이격된 중공을 가지며, 중공의 99%가 직경의 2배 이상 내지 500nm 미만인, 기판을 포함하는 광학 부품을 제공한다. 평행 정렬(즉, 0°)은 높은 앵커링 에너지 적용을 위해 가능하다.

- <26> 본 발명은 위에서 언급한 피막 또는 광학 성분과 접촉하는 정렬 가능한 분자의 층을 포함하는 어셈블리로 확대되며, 분자는 이에 의해 정렬된다.
- <27> 추가로, 본 발명은 위에서 언급한 피막 또는 성분을 포함하는 항반사 피복체 및 액정 분자가 셀의 벽과 접촉하는 2개 이상의 상이한 안정 정렬 중의 하나를 채택하는 액정 셀로 확대되며, 셀 벽은 위에서 언급한 피막 또는 성분을 포함한다.
- <28> 추가로, 본 발명은 위에서 언급한 피막 또는 필름을 포함하는 광학 디스플레이 장치, 바람직하게는 액정 디스플레이로 확대된다.
- <29> 또한, 본 발명은 위조 및 복사 방지용 소자를 제공한다.
- <30> 본 발명의 몇가지 적용이 예로서 기술될 것이다.
- <31> 가시 스펙트럼 영역에 대한 항반사 피막은 표면 광반사를 감소시키거나 배제시키는 경우 요구된다. 예로써 디스플레이 장치의 유리의 불필요한 반사가 있다. 이러한 피막의 기본 원리는 공기-필름 및 필름-기판 계면으로부터 반사된 광 사이의 파괴 간섭으로 이해될 수 있다. 예를 들면, 유리 또는 플라스틱 기판은 유효 굴절률 n_{eff} 가 약 1.2 정도로 낮은 피복 필름을 요구한다. 그러나, 적합한 낮은 굴절률 물질의 결여로, 이러한 요구는 균질한 단층 피막으로 실현할 수 없으므로 다층 피막이 통상 사용된다.
- <32> 다층에 대한 대안으로서, 다공성 필름이 광학 파장에서 반사를 감소시키기 위해 사용될 수 있음이 공지되어 있다(많은 이들이 이른바 이러한 "나방-의안" 효과를 연구하였다). 제1 접근으로, 공극 크기가 $\lambda_0/4$ (λ_0 은 자유 공간에서 파장이다) 미만인 경우, 층은 필름에 대하여 평균으로 주어진 유효 굴절률을 갖는 연속 필름으로 나타난다. 따라서, 매우 작은 n_{eff} 를 획득하기 위해 공극의 용적 분율을 최대화하려는 시도가 있었다. 이는 반사율에서 감소를 초래하는 겉보기 굴절률의 등급이다. 이러한 고안을 근거로 상이한 접근은 줄-겔 방법, 서브-마이크론 그레이팅으로 패턴화된 표면, 서브-마이크론 입자의 중첩 및 중합체 블렌드의 사용을 포함하여 개발되었다.
- <33> 본 발명은 평면 및 특히 또한 비평면에 적용할 수 있는 간단한 공정을 사용하여 나노-다공성 가교결합된 필름을 제조하는 방법을 제공한다. 이러한 공정은 나노미터 길이 규모로 분자적으로 혼합된 화합물의 상 분리의 조절을 근거로 한다. 제조 파라미터에 따라, 공극의 크기, 형태 및 용적 분율을 적합하게 할 수 있다. 편광 측정을 사용하여 본 출원인은 이러한 층의 유효 굴절률(n_{eff})이 1.2 이하로 조절 저하될 수 있음을 밝혀내었다. 따라서, 유리의 반사율을 효과적으로 감소시킬 수 있다.
- <34> 추가의 이점은 통상적으로 공극/중공의 상부로부터 하부로의 연속적으로 협소해지는 형태(참조: 아래에 보다 상세하게 기술되는 도 3c)인데, 이러한 "구배 중공"은 굴절률이 중공의 깊이에 걸쳐 연속적으로 변하는 효과를 가져 단지 하나의 층으로 폭넓은 스펙트럼 영역에 걸쳐 효과적인 항반사를 가능하게 한다는 것이다.
- <35> 또한, 위에서 기술한 본 발명의 특정 양태에 따르는 신장되고 홈이 있는 구조를 갖는 층이 사용되는 경우, 신장 구조물은 또한 유효 굴절률에 영향을 주어 방향 의존성으로 만든다. 따라서, 이러한 층은 입사각에 민감한 항반사 층으로서 사용될 수도 있다.
- <36> 배향 층: 홈이 있는 표면이 이방성 표면 상호 작용에 기인하여 액정의 균일하고 평행한 정렬을 생성시킬 수 있음이 공지되어 있다. 이는 기계적 홈이 있는 기관의 주기적 위상 형태가 홈을 따라 지시기를 정렬시켜 액정의 탄성 변형 에너지를 최소화시키기 때문인 것으로 여겨진다. 홈은 통상 러빙(유리 플레이트, 중합체 층 등), 단일방향 연마, 정적 증발, 산화물의 정적 이온-비임 에칭 또는 기관 위의 그레이팅의 형성에 의해 생성된다. 기계적 정렬이 비교적 간단하지만, 홈을 생성하기 위해 사용되는 기술은 수행하기 어렵고, 고가의 장비를 수반하고, 비교적 느리다. 또한, 브러싱(러빙) 공정은 본진 입자의 생성 및 정적 표면 하전과 같은 몇몇 고유 단점을 갖는다. 또 다른 제한은 기계적 정렬이 대규모 공정이므로, 명백히 화소 규모가 아닌 표면 지시기의 국소 변화(패턴)를 생성시키는데 적합하지 않다.
- <37> 위에서 기술한 바와 같이 배향된 본 발명에 따라 제조된 가교결합 층의 필름 또는 피막은 배향된 홈을 나타내므로, 인접한 액정 물질에 대하여 배향 층으로서 사용될 수 있다. 액정에 대한 정렬 효과는 브러싱된 배향 층에 대한 효과와 매우 유사한 가교결합 층의 위상 형태에 의해 야기되는 것으로 여겨진다.
- <38> 혼합(쌍안정) 앵커링: 본 발명은 또한 혼합 정렬, 즉 동시에 주어진 지점에서 2개(또는 2개 이상)의 상이한 배향 방향을 갖는 배향 층을 가능하게 한다. 이러한 배향 층은, 예를 들면, 쌍안정(또는 다중안정) 액정 앵커링

시스템을 제조하기 위해 사용될 수 있다.

- <39> 이를 위해, 2개(또는 2개 이상)의 중첩 층 사이에 앵커링 경쟁이 사용된다. 하나는 위에서 기술한 메카니즘에 의해 이의 위상 형태(나노-홈)를 통해 액정 정렬을 부여하는 본 발명에 따르는 위상 구조 필름 또는 피막이다. 다른 하나는 광배향된 배향 층, 바람직하게는 위상 구조 필름 또는 피막의 상부에 위상 구조 필름 또는 피막의 앵커링 방향과 상이한 방향으로, 예를 들면, 이에 수직인 경쟁 액정 정렬을 유도하는 선형 중합 광중합체(LPP) 필름이다.
- <40> 2개의 중첩된 층의 두께, "홈"의 크기(A , A_{eff} 및 λ , 도 4 참조) 및 광 조사 방향에 따라, 쌍안정 앵커링을 제공하는 파라미터 범위를 찾을 수 있다.
- <41> 광학 리타더로서의 용도: 사각에서 증착 공정으로 형성된 경사진 원주 구조물을 갖는 선형 그레이팅 또는 다공성 필름과 같은 조절된 표면 프로파일을 갖는 층에 대하여, 깊이의 함수로서 결보기 유전 상수(또한 이른바 상대 유전율)는 그레이팅에 평행하거나 수직인 편광에 대하여 상이하다고 공지되어 있다. 이러한 필름은 복굴절 성일 수 있고, 상 리타드 플레이트의 구성에 제안되어 있다.
- <42> 본 발명은 위상 구조화 액정 중합체(LCP) 층을 제조하는 방법을 제공하므로, 이는 또한 특정 광학 리타더를 제조할 수 있는 새로운 가능성을 제공한다. 이러한 조절된 표면 프로파일 LCP에 대하여 LCP 물질의 고유 이방성(Δn_{LCP}) 이외에 결보기 광학 이방성(또는 결보기 유전 상수 이방성)에 대한 기하 기여($\Delta n_{\text{홈}}$)가 있다. 이는 LCP 층의 전체 결보기 이방성을 조절한다(종종 Δn_{eff} 는 대략 $\Delta n_{LCP} + \Delta n_{\text{홈}}$ 이라 생각할 수 있다). 홈의 용적 분율에 따라, Δn_{eff} 를 50% 이상 증가시킬 수 있다. 전달된 광선의 분극화에 대한 조절은 특히 리타더, 웨이브플레이트 등과 같은 광학 부품의 제조에서 사용되며, 이러한 방법에서 높은 Δn 은 보다 낮은 Δn 물질로부터 달성할 수 있다.
- <43> 광학 확산기로서의 용도: 특정 필름 축을 따라 굴절률이 상이한 광학 필름은 반사 및 투과 특성에 상당하는 확산 성분을 가질 수 있다. 공지된 예는 광의 파장에 비하여 작지 않은 무기 포함물로 충전된 신장 중합체, 신장 중합체 분산 액정(PDLC) 또는 중합체 블렌드이다. 특정 축을 따라 굴절률의 불일치는 축을 따라 분극화된 입사광이 사실상 산란되는 효과를 갖는다. 대조적으로, 굴절률이 일치되는 축을 따라 분극화된 입사광은 보다 적은 정도의 산란으로 투과 또는 반사된다.
- <44> 본 발명의 적합한 양태는 이러한 적용 분야에 또한 사용될 수 있다. 본 발명은 특정 필름 축을 따라 조절 가능한 치수 및 굴절률을 갖는 위상 구조화 중합체 필름 또는 피막을 제공한다. 통상적으로, 위상 구조(LCP) 층은 약 0.5의 매우 큰 굴절률 불일치(즉, 홀 또는 홈(공기) 및 중합체 매트릭스 사이에서 굴절률 차)를 갖는다. 따라서, 광의 파장의 순으로 홀 또는 홈의 치수에 따라 상당한 확산 반사가 달성된다. 일반적으로, 구조물의 크기는 확산 반사를 목적하는 경우 하나 이상의 방향으로 수 파장 미만이어야 한다. 홀 또는 홈의 크기(필름 내에서 파장에 대하여) 및 형태(계면 기하학 또는 위상 형태)와 같은 파라미터의 값을 적합하게 선택하여, 공극 분율, 필름 두께, 및 굴절률 불일치 정도, 목적하는 정도의 확산 반사 및 광의 전체 투과-규정된 방향으로-가 달성될 수 있다. 또한, 굴절률 불일치의 값은 추가로 사용되는(LCP) 물질의 복굴절을 변화시켜 조절할 수 있다.
- <45> 또한 이러한 필름 또는 피막을(위에서 기술한 바와 같이) 배향시켜 광학 특성을 조절할 수 있으며 이는 추가의 패턴링을 가능케 한다. 이는 규정된 시계 방향 및/또는 시계 콘(viewing cone)을 따라 목적하는 정도의 확산 및 검경 반사 및 투과를 달성하기 위해 굴절률 불일치를 처리케 한다. 또한, 홈 및/또는 패턴의 기하학을 알맞게 하여 산란광의 분포에 영향을 줄 수 있다.
- <46> 광학 확산 특성을 갖는 본 발명에 따르는 위상 구조화 중합체 필름 또는 피막을 사용하여 다양한 광학 장치를 제조할 수 있다. 예는(분극화) 확산기 및 반사기 뿐만 아니라, 특히 휘도, 시계 특성 및 시차 면에서 액정 디스플레이의 성능 개선에 대한 특정 형태이다. 필름 또는 피막은 -등방성 또는 이방성- 확산기 내부 각종 디스플레이 형태 및 -등방성 또는 이방성- 전면 산란 필름 또는 반사 액정 디스플레이에 대한 -등방성 또는 이방성- 확산 반사기로서 사용될 수 있다. 반사 편광자로서, 이들은 콘트라스트 증가, 섬광 감소 또는 편광 증가에 특히 유용하다. 유리하게는, 이들은 전극(임의로 화소 방향으로)으로서 사용될 수 있다. 또한, 이들의 위상 구조에 의해, 이들은 배향시키고자 하는 액정 또는 다른 물질의 배향 층으로서 사용될 수 있다. 추가의 적용은 인증 소자(예: 지폐, 크레딧 카드, 보호물, 확인 카드 등의 위조 방지)이다. 이들은, 예를 들면, 특정 시각에 대해서만 고도의 반사성일 수 있으므로 관찰자에게 경사 효과를 제공하고 사인 또는 그림이 가능한 경우에도

특정 패턴을 제공한다.

- <47> 배향의 양을 조절하거나 가교결합 공정 동안 레이저 광으로 라이팅하여, 본 발명은 주기적 구조물, 예를 들면, 광학 그레이팅을 생성시킬 가능성을 제공한다. 또한, 레이저 라이트닝 주기적 구조물 및 정렬 생성(패터닝) 구조물의 조합이 가능하다. 유리하게는, 이러한 방법으로 신규한 위상 이방성 구조 피막이 산란 및 확산 효과 둘 다를 조합한 광학 특성을 가지면서 제조될 수 있다.
- <48> 홈 방향에 대하여 고도의 산란 방향은 몇몇 파라미터, 예를 들면, (크기 및 사인 둘 다에 대하여) 사용되는 LCP의 이방성에 좌우된다. 예를 들면, 홈 방향을 따라 정렬된, 양의 이방성(Δn)의 LCP를 사용하여 제조된 이방성 구조 LCP 피막은 보다 큰 지수 불일치에 기인하여 홈 방향에 평행한 방향으로 입사광을 강하게 산란하는 반면, 홈에 수직인 방향에서 입사광의 성분은 필름을 통하여 보다 낮은 장애로 투과된다. 결과적으로, 비편광은 필름을 통과한 후 부분적으로 분극화될 수 있다. 이러한 피막의 흡광비는 약 2 이상의 높은 값이며, 보다 높은 흡광비는 필름 두께, 홈의 용적 분율 및 크기, 잘 규정된 복굴절 물질의 사용을 통한 지수 일치 정도 및 불일치 정도 및/또는 홈의 방향에 대하여 특정 흡수 축을 갖는 염료의 사용을 조절하여 달성할 수 있다. 홈의 주기 및 길이를 조절함으로써, 피막은 또한 한 방향에서 항반사성이고 다른 방향에서 산란성 있게 제조할 수 있다. 이는 편광 민감 광학 소자에 유용한 높은 흡광비로 낮은 손실 편광자의 제조를 가능케 한다. 산란 및/또는 편광 특성은 추가로 2개 이상의 층의 중첩을 사용하여, 예를 들면, 양 측면에 기관을 적층물 또는 다층체에 의해 피복하여 개선시킬 수 있다. 목적하는 특성(휘도, 시각, 편광 효율 등)에 따라, 각각의 층의 위상 구조는 서로 상이하거나 동일한 연속 층으로 홈 방향과 유사하거나 유사하지 않게 제조할 수 있다. 추가로, -등방성 또는 이방성- 항반사 피막은 높은 전도값에 도달하기 위해 사용할 수 있다.
- <49> 본 발명에 따르는 위상 구조화 중합체 필름 또는 피막은 위상 형태의 파괴 없이 각종 물질, 예를 들면, 중합체, 금속, 유전체 등으로 과다 피복할 수 있다. 또한, 특정 과다 피막은 최종 피막의 위상 또는 광학 특성을 처리하기 위해 사용될 수 있다. 예를 들면, 금속 층으로 피복된 피막은 확산 반사기 또는 반사 편광자를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 기타 광학 소자, 예를 들면, UV 필터 또는 UV 편광자 및 적외 편광자가 적합하다.
- <50> 본 발명의 또 다른 측면에서, 위상 구조 필름 또는 피막은 각종 물질, 예를 들면, 금속, 예비 중합체, 중합체, 유전체 등의 이방성 또는 등방성 위상 구조물의 복제물을 제조하기 위한 마스터로서 사용될 수 있다. 이러한 목적으로, 목적하는 물질(예: 알루미늄)을 필름 또는 피막에 도포하고, 임의로 특정 성능을 달성하기 위해 추가로 처리(예: 가열, 노광, 피복 등)한 다음, 하부 필름 또는 피막으로부터 분리한다.
- <51> 본 발명에 따르는 필름 또는 피막의 추가의 이점은 이들이 각종 장치 또는 기관, 예를 들면, 종이, 플라스틱, 금속, 유전체 등에 용이하게 피복될 수 있고, 하나의 기관으로부터 다른 기관으로 이들을 전이시킬 수 있다는 것이다. 전이시, 예를 들면, 시판되는 전이 필름을 기관으로서 사용하는 공지된 고온 스탬핑 기술이 적합하다.
- <52> 본 발명에 따르는 필름 또는 피막을 전이시킨 후, 유리하게는 이의 이면에 또 다른 물질로 피복할 수 있다.
- <53> 본 발명은 이제 예로써 첨부된 도면을 참조하여 기술될 것이다.
- <54> 도 1은 본 발명에 따르는 피막인 3개의 나노-다공성 항반사 LCP 필름의 원자 현미경(AFM) 영상을 제공한다. 이는 투명하며, 유효 굴절률이 낮고 가시 파장보다 작은 상이한 공극 크기를 가지며, (a)는 평균 직경이 200nm이고 높이가 90nm인 공극이고, (b)는 평균 직경이 180nm이고 높이가 120nm인 공극이고, (c)는 평균 직경이 100nm이고 높이가 50nm인 공극이다.
- <55> 도 2a는 파장의 함수로서 유효 굴절률 n_{eff} 의 변화를 나타낸다. 원은 실시예 3으로부터의 층에 상응하고(도 1c), 사각형은 실시예 1로부터의 층에 상응한다(도 1a). 도 2b는 실시예 2로부터의 항반사 층의 파장에 대한 투과율을 나타낸다(도 1b). 사용되는 유리 기관은 한 면이 항반사 층으로 피복된다. 도면은 거의 0%의 반사로 비교적 넓은 밴드의 항반사 LCP 층을 나타낸다(96% 투과율은 하나의 피복된 유리면에 대하여 달성된다).
- <56> 도 3a는 실시예 4로부터 수득된 나노-홈의 원자 현미경 영상의 일례이고, 도 3b는 나노-홈이 있는 구조물의 상응하는 개략도이며, 이중 화살표는 LPP 층의 정렬 방향을 나타낸다. 홈의 주기 λ 및 높이 A의 값은 조정할 수 있다. 도 3c는 도 3a에서 검은 선으로 지시된 트레이스(trace)를 따라 LCP 층의 AFM 단면 프로파일이다.
- <57> 도 4a는 y 축을 따라 정렬 방향으로 LPP 층에 의해 커버링된, x 축을 따라 정렬 방향으로 홈이 있는 LCP 층을 나타내는 혼합 정렬을 수득하기 위해 사용된 LCP-LPP 층의 개략도이며, 여기서, LPP 층은 LCP 홈으로 부분적으로 충전되고 이의 높이가 $A=40\text{nm}$ 내지 $A_{eff}=10\text{nm}$ 로 감소된다. 도 4b는 교차 편광자(실시예 6) 사이에서 관찰된 혼합 정렬을 나타내며, 여기서, 2개의 상이한 영역은 2개의 앵커링 방향에 상응하는 2개의 상이한 색으로 관찰

되며, 이들 색은 샘플을 45° 회전시키는 경우 이들 2개의 영역 사이에서 역전된다.

<58> 도 5a는 편광 측정으로부터 측정된 파장에 따른 실시예 7로부터의 층의 정규(n_o) 및 이상(n_e) 굴절률의 플롯이고, 도 5b는 파장에 따른 홈 부재 시의 상응하는 LCP 층의 광학 이방성($\Delta n=n_e-n_o$, 원)과 실시예 7로부터의 나노-홈이 있는 LCP 층의 광학 이방성($\Delta n=n_e-n_o$, 사각형)의 비교를 나타내고, 도 5c는 실시예 7로부터의 항 반사 LCP 층으로 한 면이 피복된 유리 슬라이드의 s-편광(사각형) 및 p-편광(삼각형)의 시각에 대한 투과율의 플롯이다.

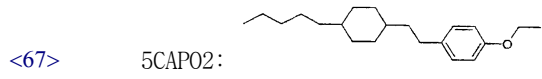
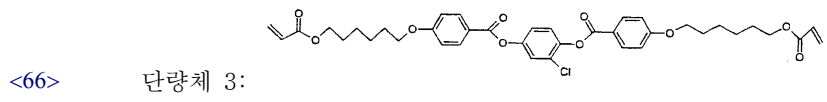
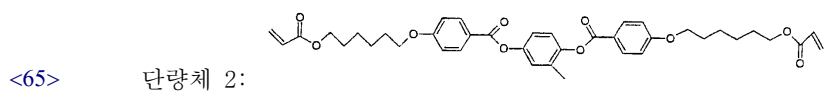
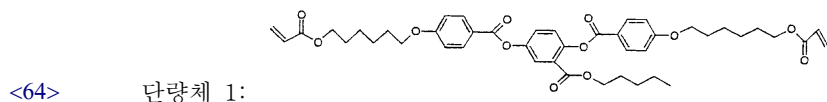
<59> 도 6a는 크기 100 x 100 μ m의 인접 화소에서 2개의 정렬 방향 a_1 및 a_2 로 실시예 8로부터의 광학적으로 패터닝된 나노-홈이 있는 LCP 층의 교차 편광자 사이에서 취한 광학 현미경 사진이고, 도 6b는 영역 a_2 에서 취한 상응하는 원자 영상이고, 도 6c는 이들 2개의 영역 사이의 계면을 나타내고, 도 6d는 영역 a_1 에서 취한 상응하는 원자 영상이다.

<60> 도 7a는 지시된 인접 화소에서 2개의 정렬 방향 a_1 (i 축에 평행) 및 a_2 (i 축에 대하여 45° 각을 이룸)으로 실시예 10으로부터의 광학적으로 패터닝된 (홈이 있는) LCP 층의 개략도이고, XYZ는 실험실 프레임 축(Z는 시축이다)이고, ijk 는 기판 프레임 축(k는 기판에 수직이다)이고, θ_i , θ_j 및 θ_k 는 각각 i 및 X 축 사이의 각, j 및 Y 축 사이의 각, 및 k 및 Z 축 사이의 각이고, 각(α)은 YZ 평면에 대하여 조사 방향을 한정한다. 도 7b는 실시예 10에서 기술한 바와 같이 제조된 광학적으로 패터닝된 "홈이 있는" LCP 층으로부터 반사광의 시각 의존성을 나타내는 2개의 사진이고, 편광자(Y에 평행한 편광축)는 기판과 카메라 사이에 위치하고, 왼쪽 영상에서 선명한 부분은 영역 a_2 에 상응하고, 오른쪽 사진에서 선명한 부분은 영역 a_1 에 상응한다.

<61> 도 8a는 실시예 11로부터의 광학적으로 패터닝된 "홈이 있는" LCP 층으로부터의 반사광의 조사 및 시각 의존성을 나타내는 각종 사진이고, 도 8b는 영역 a_1 (왼쪽) 및 영역 a_2 (오른쪽)에서 취한 실시예 11로부터의 피막의 상응하는 원자 현미경 영상(10 x 10 μ m 스캔)이다.

<62> 실시예 1: 본 발명에 따르는 피막인 층의 제조

<63> LCP 예비 물질(광가교결합 가능한 액정 예비 중합체) 및 광가교결합성이 아닌 네마틱 액정 물질을 함유하는 혼합물 Mix 1을 제조하였다. 단량체 1, 단량체 2 및 단량체 3으로 표시한 LCP 성분은 가교결합 가능한 디아크릴레이트 단량체이고, 5CAP02로서 표시한 비가교결합성 성분은 비가교결합성 네마틱 액정 단량체이다.



<68> 단량체 1 52.6mg(58.9중량%), 단량체 2 11.6mg(13.0중량%), 단량체 3 3.8mg(4.3중량%), 5CAP02 8.3mg(9.3중량%), 에탄올 10.8mg(12.1중량%), 광개시제(상표명: Irgacure 369, CIBA) 1.1mg(1.2중량%) 및 억제제로서 BHT(부틸 하이드록시 톨루엔) 1.1mg(1.2중량%)로부터 Mix 1을 제조하였다.

<69> 혼합물 Mix 1의 1.5중량% 용액을 에틸 아세테이트에서 제조하고, 초음파 진동(상표명: Sonifier "W-250" 디지털, BRANSON Ultrasonics Corporation)을 사용하여 15분 동안 보통의 교반으로 균질화시키고 0.2 μ m 필터를 통해 여과하였다.

- <70> 용액을 유리 플레이트에서 1,000rpm에서 약하게 스핀 피복하였다. 플레이트를 1분 동안 열판에서 50℃에서 가온시켰다. 층을 5분 동안 실온에서 질소 하에 $4.1\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 자외선 세기로 수은 램프로부터의 등방성 광(비-편광)으로 조사하여 LCP 단량체를 가교결합시켰다. 층은 광학적으로 투명하였다. 최종적으로, 층을 에틸 아세테이트로 세정하여 가교결합되지 않은 물질을 제거하였다. 이러한 과정 후, 층은 여전히 투명하였다. 생성된 항반사 LCP 층의 전체 두께는 약 90nm였다. 접촉-모드 원자 현미경(AFM)을 사용하여, 층이 나노-공극을 함유함을 밝혀내었다(도 1a). 공극의 평균 직경은 약 200nm이고, 평균 높이는 약 90nm이다. 생성된 항반사 LCP 층의 유효 굴절률은 가변각 분광 편광 측정기(V. A. S. E., J. A. Woolam Co., Inc. Research & Instrumentation, Lincoln, NE USA)를 사용하여 400 내지 1,000nm의 광학 파장에서 평가하였다. 결과의 예는 도 2a에 나타낸다(사각형).
- <71> 실시예 2:
- <72> 성분 비를 변화시켜, 단량체 1 35.5mg(29.6중량%), 단량체 2 8.1mg(6.8중량%), 단량체 3 2.7mg(2.2중량%), 5CAPO2 43.1mg(35.9중량%), 에탄올 29.1mg(24.3중량%), 광개시제(상표명: Irgacure 369, CIBA) 0.68mg(0.6중량%) 및 억제제로서 BHT(부틸 하이드록시 톨루엔) 0.68mg(0.6중량%)로부터 혼합물 Mix 2을 제조하였다.
- <73> 혼합물 Mix 2의 7.8중량% 용액을 에틸 아세테이트에서 제조하고, 초음파 진동(상표명: Sonifier "W-250" 디지털, BRANSON Ultrasonics Corporation)을 사용하여 15분 동안 보통의 교반으로 균질화시키고 0.2 μm 필터를 통해 여과하였다. 용액을 유리 플레이트에서 3,000rpm에서 약하게 스핀 피복하였다. 층을 5분 동안 실온에서 질소 하에 $4.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 자외선 세기로 수은 램프로부터의 등방성 광(비-편광)으로 조사하여 LCP 단량체를 가교결합시켰다. 층은 광학적으로 투명하였다. 최종적으로, 층을 용매로 세정하여 가교결합되지 않은 물질을 제거하였다. 이러한 과정 후, 층은 여전히 투명하였다. 생성된 항반사 LCP 층의 전체 두께는 약 120nm였다. 접촉-모드 AFM을 사용하여, 층이 나노-공극을 함유함을 밝혀내었다. 공극의 평균 직경은 약 180nm이고, 평균 높이는 약 120nm이다(도 1b). 생성된 나노-다공성 LCP 층의 투과율은 가변각 분광 편광 측정기(V. A. S. E., J. A. Woolam Co., Inc. Research & Instrumentation, Lincoln, NE USA)를 사용하여 400 내지 1,000nm의 광학 파장에서 평가하였다. 결과는 가시광의 폭넓은 파장 영역에서 0% 반사로 LCP 층의 고성능 항반사를 보였다(도 2b).
- <74> 실시예 3:
- <75> 성분 비를 변화시켜, 단량체 1 35.9mg(20.2중량%), 단량체 2 6.7mg(3.8중량%), 단량체 3 2.3mg(1.3중량%), 5CAPO2 32.3mg(18.2중량%), 에탄올 98.4mg(55.3중량%), 광개시제(상표명: Irgacure 369, CIBA) 1.1mg(0.62중량%) 및 억제제로서 BHT(부틸 하이드록시 톨루엔) 1.1mg(0.62중량%)로부터 혼합물 Mix 3을 제조하였다.
- <76> 혼합물 Mix 3의 4.7중량% 용액을 에틸 아세테이트에서 제조하고, 30분 동안 보통의 교반으로 50℃에서 균질화시키고 0.2 μm 필터를 통해 여과하였다. 용액을 유리 플레이트에서 1,000rpm에서 약하게 스핀 피복하였다. 층을 5분 동안 실온에서 질소 하에 $4.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 자외선 세기로 수은 램프로부터의 등방성 광(비-편광)으로 조사하였다. 이러한 조사 후, LCP 단량체는 가교결합되었다. 층은 광학적으로 투명하다. 최종적으로, 층을 에틸 아세테이트로 세정하여 가교결합되지 않은 물질을 제거하였다. 이러한 과정 후, 층은 여전히 투명하다. 생성된 항반사 LCP 층의 전체 두께는 약 120nm였다. 접촉-모드 AFM을 사용하여, 층이 나노-공극을 함유함을 밝혀내었다. 공극의 평균 직경은 약 100nm이고, 평균 높이는 약 50nm이다(도 1c).
- <77> 실시예 4: 조정된 프로파일 "나노-홈이 있는" 위상 구조를 유도하는, 배향 층 위의 본 발명에 따르는 LCP 층의 제조
- <78> 사이클로펜탄온 중의, 선형 광중합 가능한 중합체(LPP)인 광배향 물질 JP 265(시판, CIBA)의 2% 용액을 유리 플레이트 상에 3,000rpm으로 약하게 스핀 피복하였다. 플레이트를 180℃의 열판에서 10분 동안 가온시켰다. 생성된 층의 두께는 약 60nm이고 실온에서 200W 수은 고압 램프로부터 선형 UV 편광을 사용하여 30초 동안 조사하였다. 편광자는 필름 편광자 HNP'B(Polaroid)였다. 광의 파장은 UV 필터 WG295(Schott) 및 밴드패스 필터 UG11(Schott)에 의해 추가로 제한하였다. 플레이트에서 자외선의 세기는 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ 으로 측정되었다.
- <79> 이렇게 제조한 배향 층은 동일한 실험 처리를 사용하여 실시예 3으로부터의 용액으로 스핀 피복하였다. 생성된 층은 용매로 세정 전후에 투명하였다. 전체 LCP 필름 두께는 약 120nm였다. 접촉 모드 AFM을 사용하여 사실상 둥근 공극 대신에 하부 LPP 배향 층의 방향(이러한 경우, 이는 또한 LPP 층을 조사하는 UV 편광의 방향이다)으

로 신장된 나노-홈(또는 나노-채널)이 형성됨이 밝혀졌다. 홈의 평균 주기(λ)는 약 100nm이고 평균 높이(A)는 약 40nm였다(도 3).

<80> 실시예 5: LCD 셀에서 배향 층으로서의 실시예 4의 홈이 있는 LCP 층의 용도

<81> 피복면이 안으로 향하면서, 실시예 4로부터의 2개의 플레이트를 스페이서로서 두께 5 μ m의 유리 구를 사용하여 90° 트위스트 각으로 TN-LCD 셀(및 각각 0° 트위스트 각으로 평행면 셀)로 어셈블링하였다. 셀을 네마틱-등방성 전이 온도(89°C)보다 약간 높은 온도에서 네마틱 액정 혼합물 MLC 12000-00(Merck)으로 충전시키고, 서서히 냉각하였다.

<82> 교차 편광자 사이에서 제조된 셀을 관찰하면 액정이 균일하게 배향되는 것으로 나타났다. 편광 현미경을 사용하여, 피복된 플레이트가 네마틱 혼합물에 부여된 배향 방향은 "홈" 방향에 사실상 평행하게 달성되었다.

<83> 실시예 6: 하이브리드(혼합) 배향 층의 제조

<84> 사이클로펜탄온 중의 광배향 LPP 물질 JP 265(CIBA)의 1% 용액을 실시예 4로부터의 플레이트의 피복면, 즉 홈의 평균 높이(A)가 약 40nm인 홈이 있는 위상 형태를 갖는 LCP 층 상에 4,000rpm으로 약하게 스핀 피복하였다. 피복한 후, AFM 조사는 광-배향 층(LPP 층)이 도 4a에 개략적으로 나타낸 바와 같이 LCP 층을 완전히 커버링하고 나노-홈이 여전히 존재함을 나타내었다. 결과는 홈의 평균 주기(λ)가 약 100nm이고 평균 유효 높이(A_{eff})가 10nm인 LCP-LPP 층이었다.

<85> 플레이트를 10분 동안 180°C에서 가온시키고, 실온에서 200W 수은 고압 램프로부터의 선형 UV 편광으로 조사하였다. 편광자는 필름 편광자 HNP'B(Polaroid)이었다. 광의 파장은 UV 필터 WG295(Schott) 및 밴드패스 필터 UG11(Schott)에 의해 추가로 제한하였다. 플레이트에서 자외선의 세기는 1mW/cm²으로 측정되었다. 2개의 중첩 층 사이에서 정렬 경쟁을 입증하기 위해서, 본 발명자들은 광-배향 LPP의 정렬 효과가 조사 지속시간을 증가시키는 경우 증가한다는 사실을 사용하였다. 따라서, 층은 상이한 부분으로 세분하고, 각각 하나는 3초 내지 10분의 고정 시간 범위 동안 조사하였다. 편광 방향은 도 4a에 개략적으로 나타낸 바와 같이 "홈" 방향 및 플레이트에 수직인 평면에 놓였다.

<86> 피복면이 안으로 향하면서, LCP-LPP 피복 플레이트를 실시예 4에서 주어진 방법에 따라 제조된 광-배향 물질 JP 265의 단일 배향 층으로 피복된 플레이트를 제2 플레이트로서 사용하고 스페이서로서 두께 5 μ m의 유리 구를 사용하여 TN-LCD 셀로 어셈블링하였다. 제2 플레이트의 앵커링 방향은 제1 플레이트의 홈의 방향에 대하여 45° 각으로 고정하였다. 셀을 네마틱-등방성 전이 온도(89°C)보다 약간 높은 온도에서 네마틱 액정 혼합물 MLC 12000-00(Merck)으로 충전시키고, 서서히 냉각하였다.

<87> 교차 편광자 사이에서 제조된 셀을 관찰하면 셀에서 네마틱 액정이 상이한 UV 조사 시간에 상응하는 셀의 상이한 부분 전반에 걸쳐 균일하게 배향되는 것으로 나타났다. 편광 현미경을 사용하여, 액정의 배향 방향이 UV 조사 시간이 짧은(25초 미만) 부분에서 LCP-LPP 피복 플레이트의 홈의 방향에 평행하다는 것을 밝혀내었다. UV 조사 시간이 긴(5분을 초과하는) 부분의 경우, 액정의 배향 방향은 홈이 있는 LCP 층에 중첩된 LPP 층의 배향 방향에 평행한, 즉, 액정의 배향은 홈의 방향에 수직인 것으로 입증되었다.

<88> 편광 현미경을 사용하여 교차 편광자하에 관찰하면 UV 조사 시간이 중간(25초 내지 5분)인 부분에 대하여, 셀이 2개의 상이한 색에 상응하는 배향 둘 다를 함유하는 것으로 나타났다(도 4b). 셀을 회전시켜, 45° 각으로 회전시켜 하나의 색(배향)으로부터 다른 색으로 통과시킬 수 있었다. 따라서, 적절하게 조절되는 경우, 배향 경쟁은 액정의 쌍안정 앵커링을 생성시키기 위해 사용될 수 있다.

<89> 실시예 7: 인위적으로 높은 유효 이방성을 갖는 광학 리타드 층의 제조

<90> 단량체 1 36.2mg(17.0중량%), 단량체 2 6.8mg(3.2중량%), 단량체 3 2.3mg(1.1중량%), 5CAPO2 40.8mg(19.2중량%), 에탄올 124.3mg(58.5중량%), 광개시제(상표명: Irgacure 369, CIBA) 1.05mg(0.5중량%) 및 억제제로서 BHT(부틸 하이드록시 톨루엔) 1.01mg(0.5중량%)로부터 혼합물 Mix 4를 제조하였다.

<91> 혼합물 Mix 4의 6.7중량% 용액을 에틸 아세테이트에서 제조하고, 30분 동안 보통의 교반으로 50°C에서 균질화시키고 0.2 μ m 필터를 통해 여과하였다.

<92> 상기 용액을 사용하여 실시예 4를 반복하였다. 층은 용매로 세정 전후에 투명하다. 전체 LCP 필름 두께는 약 110nm이다. AFM 조사로 평균 주기(λ)가 약 150nm이고, 평균 높이(A)가 약 75nm인 "나노-홈"의 형성이 나타났다

다.

- <93> 경사 보상기 및 편광 현미경을 사용하여, 층이 약 0.17의 유효 광학 이방성에 상응하는 약 19nm의 광학 리타드를 가짐을 밝혀내었다. 또한, 층 전체에 걸쳐 광학 축의 배향이 LPP 층의 배향 방향에 평행함이 입증되었다.
- <94> 이러한 발견은 편광 측정으로 추가로 확인되었다. 도 5는 수득된 결과의 일례를 나타낸다. 도 5a는 본 실시예로부터의 층의 파장에 대한 정규(n_o) 및 이상(n_e) 굴절률을 제시하고, 도 5b는 상응하는 광학 이방성 $\Delta n = n_e - n_o$ 을 사각형으로 제시하고, 비교로서 홈 부재 하의 상응하는 LCP 층의 광학 이방성을 원으로 제시하였다.
- <95> 또한, 도 5c는 본 발명에 따르는 항반사 LCP 층으로 한면이 피복된 유리 슬라이드의 s-편광(사각형) 및 p-편광(삼각형)의 시각에 대한 투과율을 나타낸다.
- <96> 실시예 8: 광학적으로 패턴화된 "나노-홈이 있는" LCP 층
- <97> 사이클로펜탄온 중의 광-배향 물질(JP 265, CIBA)의 2% 용액을 유리 플레이트 상에 3,000rpm으로 약하게 스핀 피복하였다. 플레이트를 180℃의 열판에서 10분 동안 가온시켰다. 생성된 LPP 층의 두께는 약 60nm이고, 제1 단계로 선형 UV 편광으로 4분 동안 광 마스크(100 μ m x 100 μ m)를 통해 조사하였다. 이러한 과정에서, 편광의 방향은 플레이트에 수직인 평면에 놓였다(정렬 방향 a_1). 제2 단계에서, 45°로 선형 편광 방향 회전 후, 마스크를 제거하고 층을 30초 동안 조사하였다(정렬 방향 a_2). 이로부터 2개의 상이한 정렬 방향 a_1 및 a_2 로 광-패턴화된 LPP 층이 수득된다.
- <98> 혼합물 Mix 3(에틸 아세테이트에서 제조하고 50℃에서 30분 동안 보통의 교반으로 균질화시킨 다음 0.2 μ m 필터를 통해 여과함)의 3.8중량% 용액(실시예 3)을 광-패턴화된 LPP 층 상에 1,000rpm으로 약하게 스핀 피복하였다. 수득된 층을 질소 하에 실온에서 5분 동안 4.5mW/cm²의 자외선 세기로 수은 램프로부터의 등방성 광(비-편광)을 사용하여 조사하였다. 이러한 조사 후, LCP 단량체는 가교결합되었다. 층은 광학적으로 투명하였다. 최종적으로, 층을 용매로 세정하여 가교결합되지 않은 물질을 제거하였다. 이러한 과정 후, 층은 여전히 투명하였다. 생성된 항반사 LCP 층의 전체 두께는 약 100nm이다.
- <99> 편광 현미경을 사용하여, LCP 층의 광학 축의 배향이 패턴화된 LPP 층의 2개의 정렬 방향(a_1 및 a_2)에 평행함이 입증되었다. 도 6은 수득된 결과의 일례를 나타낸다. 접촉 모드 AFM을 사용하여 층이 인접 구획에서 정렬 방향 a_1 및 a_2 를 따라 "나노-홈"을 함유함을 밝혀내었다. 홈의 평균 주기 λ 는 약 150nm이고, 평균 높이 A는 약 70nm이다.
- <100> 실시예 9: 이방성 확산을 초래하는 "홈이 있는" 위상 구조를 갖는 LCP 필름의 제조
- <101> 단량체 1 52.6중량%, 단량체 2 9.9중량%, 단량체 3 3.3중량%, 5CAPO2 32.8중량%, 광개시제(상표명: Irgacure 369, CIBA) 0.7중량% 및 억제제로서 BHT(부틸 하이드록시 톨루엔) 0.7중량%로부터 혼합물 Mix 5를 제조하였다.
- <102> 혼합물 Mix 5의 16중량% 용액을 부틸 아세테이트 9부 및 에탄올 1부의 혼합물에서 제조하고, 5분 동안 보통의 교반으로 초음파 진동(상표명: Sonifier "W-250" 디지털, BRANSON Ultrasonics Corporation)을 사용하여 균질화시키고 0.2 μ m 필터를 통해 여과하였다.
- <103> 용액을 광-배향 물질 JP 265를 사용하여 제조된 LPP 배향 층(두께 약 60nm) 위에 800rpm으로 약하게 스핀 피복시켰다. 플레이트를 열판에서 50℃에서 1분 동안 가온시켰다. 이어서, 층을 질소 하에 실온에서 2분 동안 4.5mW/cm²의 자외선 세기로 수은 램프로부터의 등방성 광(비-편광)에 의해 조사하여 LCP 단량체를 가교결합시켰다. 층은 광학적으로 투명하였다. 최종적으로, 층을 에탄올로 세정하여 가교결합되지 않은 물질을 제거하였다. 생성된 LCP 층의 전체 두께는 약 400nm이다. 접촉 모드 AFM을 사용하여 하부 LPP 배향 층의 방향으로 신장되는 홈(또는 채널)이 형성됨을 밝혀내었다. 홈의 평균 주기(λ)는 약 900nm이고, 평균 높이(A)는 약 70nm이었다. 층은 홈 방향에 대하여 특정 시각에서 광학적으로 확산되었다.
- <104> 이러한 피막의 투과율(반사성)을 홈 방향에 대하여 각종 시각에서 가변각 분광 편광 측정기(V. A. S. E., J. A. Woolam Co.)를 사용하여 550nm의 광학 파장에서 평가하였다. 피막의 투과율은 교차 투과율(즉, 편광의 방향에 수직인 LCP 층의 배향 방향으로 측정된 투과율)에 대하여 약 90%의 값에 도달하고, 평행 투과율(즉, 편광의 방향에 평행인 LCP 층의 배향 방향으로 측정된 투과율)에 대하여 약 50%의 값에 도달하였다. 이는 층에 대한 반사 출현의 강한 방향 의존성을 나타낸다. 이러한 층의 흡광비는 약 2의 값에 도달할 수 있다.

<105>

실시예 10: 광학적으로 패터닝된 이방성 확산기의 제조

<106>

사이클로펜탄은 중의 광-배향 물질 JP 265의 2% 용액을 유리 플레이트 상에서 3,000rpm에서 약하게 스핀 피복하였다. 플레이트를 180℃에서 열판에서 10분 동안 가온시켰다. 생성된 층의 두께는 약 60nm였다. 제1 단계로 선형 UV 편광으로 4분 동안 광 마스크(도 7b, 가장 작은 구획은 $2,000\mu\text{m} \times 1,000\mu\text{m}$ 에 상응하였다)를 통해 조사하였다. 이러한 과정에서, 편광의 방향은 플레이트에 수직인 평면에 놓였다(정렬 방향 a_1 , 도 7a). 제2 단계에서, 45°로 선형 편광 방향 회전 후, 마스크를 제거하고 층을 30초 동안 조사하였다(정렬 방향 a_2). 이는 2개의 상이한 정렬 방향 a_1 및 a_2 로 광-패터닝된 LPP 층을 제공하였다.

<107>

이어서, 혼합물 Mix 5의 용액(실시예 9)을 광-패터닝된 LPP 층 상에 800rpm으로 약하게 스핀 피복하였다. 수득한 층을 질소 하에 실온에서 2분 동안 $4.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 자외선 세기로 수은 램프로부터의 등방성 광(비-편광)을 사용하여 조사하였다. 이러한 조사 후, LCP 단량체는 가교결합된다. 층은 광학적으로 투명하다. 최종적으로, 층을 에탄올로 세정하여 가교결합되지 않은 물질을 제거하였다. 생성된 반사 LCP 층의 전체 두께는 약 400nm였다. 접촉 모드 AFM을 사용하여 층이 배향 층에 의해 부여된 바와 같이 인접 화소에서 2개의 상이한 방향에서 "홈"을 함유함을 밝혀내었다. 홈의 평균 주기는 약 900nm이고, 평균 높이는 약 70nm이다. 층의 광학 조사는 인접 화소가 이중 UV 조사에 의해 부여된 바와 같이 45°각으로 이동된 2개의 상이한 배향 방향을 가지는 것으로 나타났다. 또한, 인접 화소가 홈 방향에 대하여 시각에 의존하는, 상이한 반사(또는 투과)를 가지는 것으로 나타났다(도 7).

<108>

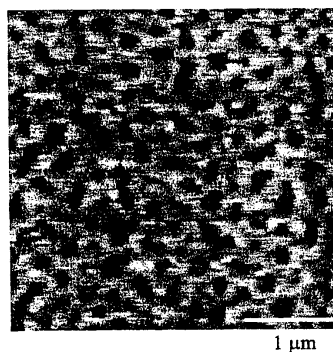
실시예 11: 광학적으로 패터닝된 확산 반사기 제조

<109>

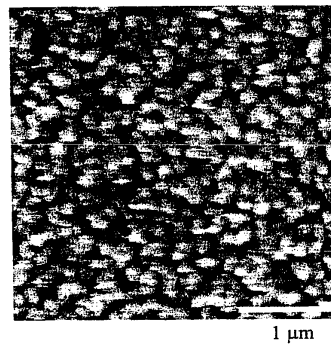
알루미늄(Al) 박층(두께 약 80nm)을 실시예 10에 따라 제조된 광학적으로 패터닝된 "홈이 있는" LCP 층 위에서 증발시켰다. 증발시킨 후, AFM 조사로 증발된 알루미늄 층이 LCP 층을 완전히 커버링하고, 홈이 여전히 존재하는 것으로 나타났다(도 8b). 결과는 평균 주기(λ)가 약 $1.0\mu\text{m}$ 이고 평균 높이가 약 70nm인 홈을 갖는 LCP/알루미늄 조절 피막이었다. 인접 화소에서 홈은 이중 UV 조사에 의해 부여된 바와 같이 45°의 각으로 이동된 2개의 상이한 배향 방향을 가졌다. 피막의 광학 조사로 인접 화소가 조사 및 시각에 의존하는 상이한 방식으로 빛을 반사한다고 나타났다. 전형적인 예는 도 8a에 나타낸다.

도면

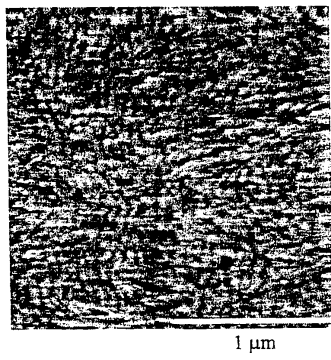
도면1a



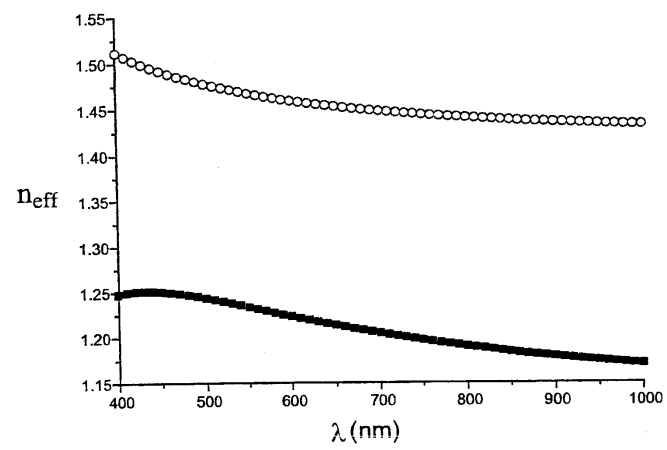
도면1b



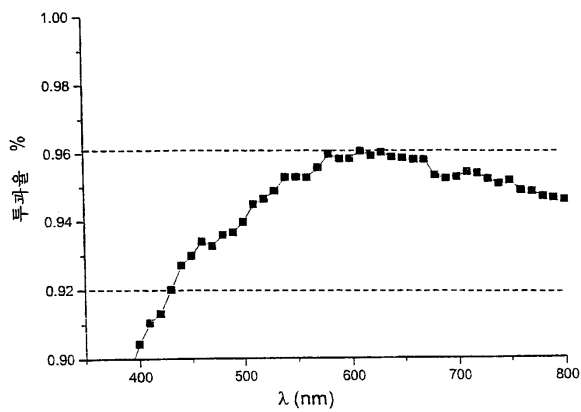
도면1c



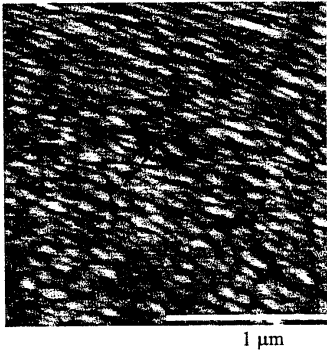
도면2a



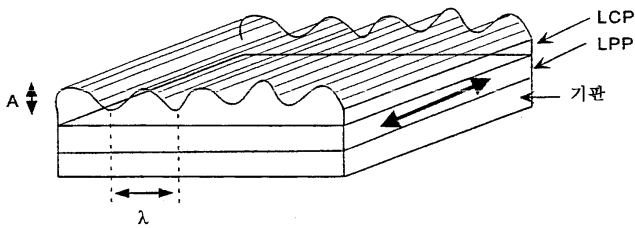
도면2b



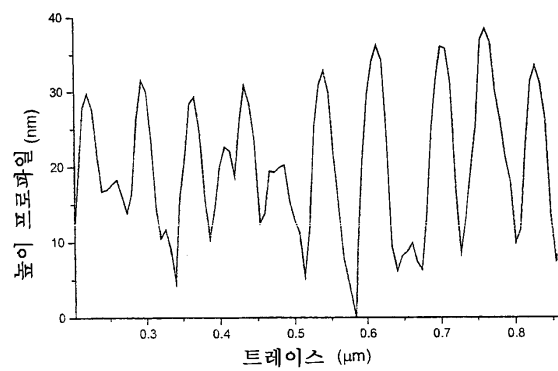
도면3a



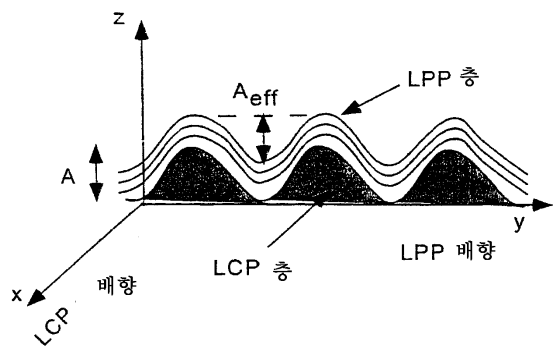
도면3b



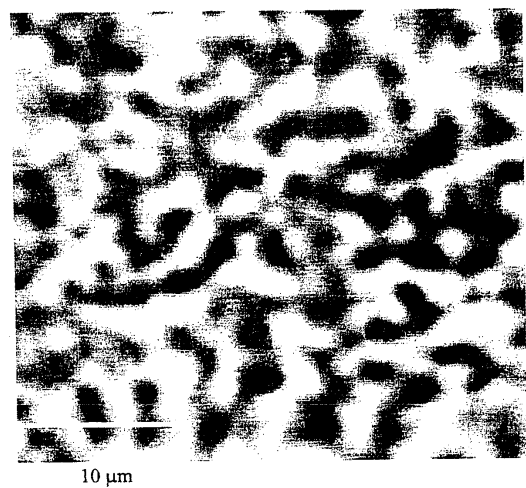
도면3c



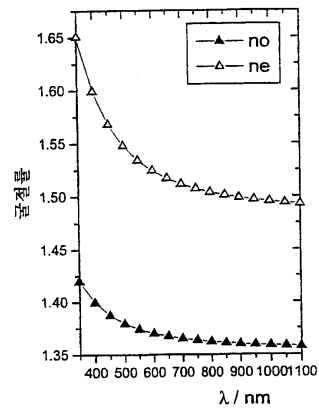
도면4a



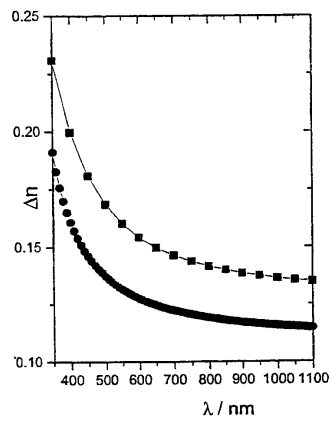
도면4b



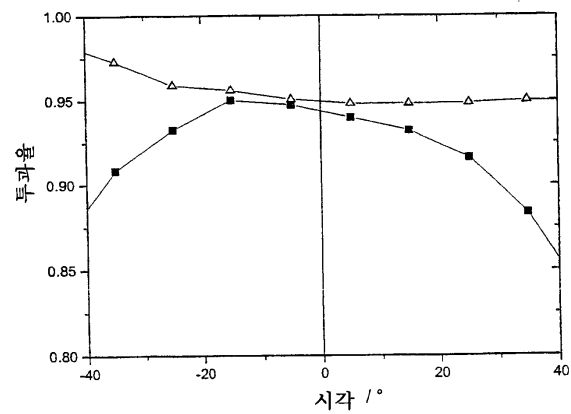
도면5a



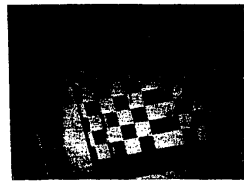
도면5b



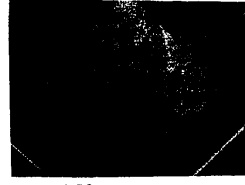
도면5c



도면7b

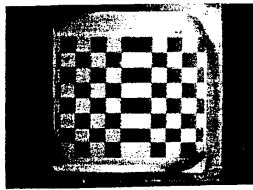


$\alpha \cong -15^\circ$
 $\theta_i = \theta_j \cong 15^\circ; \theta_k = 0^\circ$

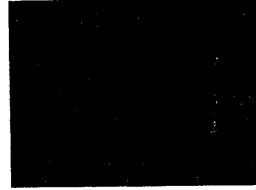


$\alpha \cong -15^\circ$
 $\theta_i = \theta_j \cong 40^\circ; \theta_k = 0^\circ$

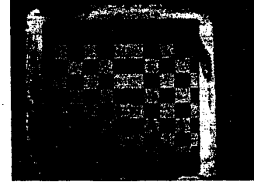
도면8a



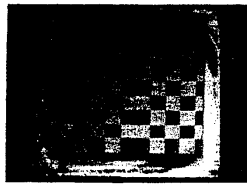
$\alpha \cong 15^\circ$
 $\theta_i = \theta_j = \theta_k = 0^\circ$



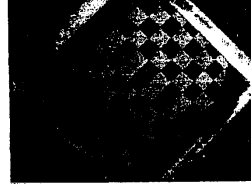
$\alpha \cong 15^\circ$
 $\theta_i = \theta_j = -90^\circ; \theta_k = 0^\circ$



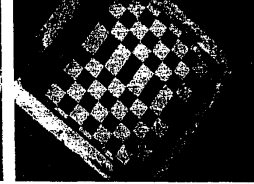
$\alpha \cong 15^\circ$
 $\theta_i \cong 20^\circ, \theta_j = 0^\circ; \theta_k \cong 20^\circ$



$\alpha \cong -15^\circ$
 $\theta_i = \theta_j = \theta_k = 0$



$\alpha \cong 15^\circ$
 $\theta_i = \theta_j = -45^\circ; \theta_k = 0^\circ$



$\alpha \cong 15^\circ$
 $\theta_i \cong -45^\circ, \theta_j = -45^\circ; \theta_k \cong 40^\circ$

도면8b

