

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5788807号
(P5788807)

(45) 発行日 平成27年10月7日(2015.10.7)

(24) 登録日 平成27年8月7日(2015.8.7)

(51) Int.Cl.

G02B 1/118 (2015.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

F 1

G02B 1/118
B82Y 40/00

請求項の数 6 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2011-544577 (P2011-544577)
 (86) (22) 出願日 平成21年12月29日 (2009.12.29)
 (65) 公表番号 特表2012-514242 (P2012-514242A)
 (43) 公表日 平成24年6月21日 (2012.6.21)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2009/069662
 (87) 國際公開番号 WO2010/078306
 (87) 國際公開日 平成22年7月8日 (2010.7.8)
 審査請求日 平成24年11月28日 (2012.11.28)
 (31) 優先権主張番号 61/141,531
 (32) 優先日 平成20年12月30日 (2008.12.30)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100093665
 弁理士 蜷谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ナノ構造化表面を製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ナノ構造化表面を作製する連続的な方法であって、

(a) 減圧容器内の円筒型電極上に、基材内に分散したナノ粒子を含むナノスケールのマスクを含む基材を配置する工程であって、前記基材が可撓性ウェブを含み、前記ナノ粒子が、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、酸化インジウムスズ、酸化アンチモンスズ、ポリ(テトラフルオロエチレン)、又はカーボンを含む工程と、

(b) エッティング用ガスを、所定の圧力で前記容器に導入する工程と、

(c) 前記円筒型電極と対電極との間にプラズマを発生させる工程と、

(d) 前記円筒型電極を回転させて、前記基材を移動させる工程と、

(e) 前記基材の表面を前記分散したナノスケールのマスクの存在下において異方性エッティングして、異方性のナノスケール構造を前記表面に提供する工程と、を含む、方法。

【請求項2】

前記ガスが、フッ素含有ガスを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記基材がマイクロ構造化表面を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記異方性のナノスケール構造が、5:1以上の、高さ対幅の比を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

10

20

前記異方性のナノスケール構造が、ナノピラーを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記基材が、少なくとも 100 nm の深さまでエッティングされる、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、異方性のナノ構造化表面を作製する連続的な方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ナノ構造体を製造するための物品の表面の調整は、鋭意研究の対象である。構造化表面の構造サイズが著しく光の波長（即ち「サブ波長」）に満たないとき、例えば、インターフェイスにおける反射及び光抽出など、有益な光学効果が実現され得る。

【0003】

しかしながら、サブ波長表面構造体を作製する既知の方法は、複雑かつ費用のかかるバッチプロセスとなる傾向がある。例えば、米国特許出願公開第 2005/0233083 号に記載される方法は、0.5 ミリトル (6.67 cPa) 未満の真空条件下で、Ar/O₂ プラズマで、高分子表面を衝突することを伴う。極端な真空条件この要求条件は、この方法の商業的実現可能性を制限する。米国特許第 4,374,158 号は、サブ波長表面構造体を作製するための、ガス活性化方法を記載している。このバッチプロセスは、20 プラズマアッシャーを利用して、酸素含有ガス環境においてサンプルを等方的にエッティングする。得られる等方的にエッティングされた表面は、耐久性をもたらすために、更なるコーティングを必要とする。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

前述のことを考慮し、本発明者らは、表面の反射を低減するためのサブ波長の表面を提供するための代替アプローチの必要性があるということを認識している。更に、本発明者らは、かかるアプローチが商業的に実現可能になるために、それは比較的単純かつ安価である必要があるということを認識している。

【課題を解決するための手段】

【0005】

簡潔に、一態様では、本発明は、ナノ構造化表面を作製する連続的な方法を提供する。ナノ構造化表面を作製する連続的な方法は、(a) 減圧容器内の円筒型電極上に、ナノスケールのマスクを含む基材を配置する工程と、(b) エッチャントガスを、所定の圧力で容器に導入する工程と、(c) 円筒型電極と対電極との間にプラズマを発生させる工程と、(d) 円筒型電極を回転させて、基材を移動させる工程と、(e) 基材の表面を異方性エッティングして、異方性のナノスケール構造を表面上に提供する工程と、を含む。

【0006】

本明細書で使用されるとき、「ナノスケール」は、サブミクロン（例えば約 1 nm ~ 約 500 nm）を意味し、「ナノ構造化」は、ナノスケール上の 1 つの寸法を有することを意味し、「異方性」は、約 1.5 : 1 以上（好ましくは 2 : 1 以上、より好ましくは 5 : 1 以上）の高さと幅（即ち、平均幅）の比率を有することを意味し、「プラズマ」は、電子、イオン、中性分子、及びフリーラジカルを含有する物質の、部分的にイオン化されたガス又は液体状態を意味する。

【0007】

本発明の方法によって調製されたナノ構造化表面は、同じ材料を含む非構造化表面と比較して、反射率において有意な低減を呈する。更に、ナノ構造化物品は、耐久性であり得、かつ耐スクラッチ性を有することができる。

【0008】

10

20

30

40

50

本発明の方法は、中程度の真空条件（例えば、約5ミリトル（66.7 cPa）～約10ミリトル（1.3 Pa））で実施され得る。それらはまた、ロールツーロール（即ち、連続）プロセスとして実施され得る。本発明はしたがって、比較的単純で製造に費用のかからないAR表面作製の方法に関して、当該技術分野における必要性を満たす。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明に有用なコーティング装置の第1の断片的な斜視図。

【図2】異なる視点からとられた、図1の装置の第2の断片的な斜視図。

【図3】そのガス含有チャンバから取り外された、コーティング装置の他の実施形態の断片的な斜視図。

10

【図4】異なる視点からとられた図3の装置の第2の斜視図。

【図5】本発明の異方性のナノ構造化物品の走査型電子顕微鏡写真。

【図6】本発明の他の異方性のナノ構造化物品の走査型電子顕微鏡写真。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の方法は、円筒型反応性イオンエッティング（円筒型RIE）と呼ばれる、連続的なロールツーロールプロセスを使用して実施される。円筒型RIEは、回転している円筒型電極を利用して、物品の基材の表面上に異方性エッティングされたナノ構造体を提供する。

【0011】

20

一般的に、円筒型RIEは以下の通り記載され得る。回転可能な円筒型電極（「ドラム電極」）は、高周波（RF）によって通電され、接地した対電極は減圧容器の内部に提供される。対電極は減圧容器それ自体を構成してもよい。エッチャントを含むガスは、減圧容器内に供給され、プラズマが着火され、ドラム電極と接地した対電極との間に維持された。この条件は、十分なイオン衝突がドラムの周囲に垂直に向けられるように、選択される。ナノスケールのマスク含む連続性基材は、ドラムの周囲において巻き付けられ、マトリックスは、物品の面に垂直な方向でエッティングされ得る。物品の露出時間は、得られるナノ構造体の所定のエッティング深さが得られるように制御され得る。プロセスは、約10ミリトル（1.3 Pa）の動作圧で実施されてもよい。

【0012】

30

図1及び2は、本発明の方法に有用である、円筒型RIE装置を図示する。プラズマ生成及びイオン加速のための一般的な要素は、10として一般に示されている。このRIE装置10は、支持構造体12と、1つ以上のドア18の前側パネル16を含むハウジング14と、1つ以上の区画に分けられた内側チャンバ24をその中に画定する側壁20及び後側プレート22と、回転可能にチャンバ内に取り付けられたドラム26と、回転可能にチャンバ内に取り付けられ、一般に28と参照される複数のリール機構と、ドラム26を回転可能に駆動させるための駆動機構37と、チャンバ内に回転可能に取り付けられたアイドラーーラー32と、流体可能にチャンバに接続された真空ポンプ34と、を含む。

【0013】

支持構造体12は、この場合では、垂直に直立した方式で、ハウジング14を望ましい構成で支持するための、当該技術分野において既知の任意の手段である。図1及び図2で示されるように、ハウジング14は、以下でより詳細に記載されるように2部のハウジングであってもよい。本実施形態では、支持構造体12は、装置10を支持するための2部のハウジングのそれぞれの側に取り付けられるクロス支持体40を含む。特に、クロス支持体40は、装置10をそれぞれ移動させ、支持するための、ホイール42及び調整可能なフィート44の両方を含む。図1及び2に示される実施形態では、クロス支持体40は、アタッチメント支持体46を介して、ハウジング14のそれぞれの側に取り付けられる。特に、クロス支持体40は、側壁(side walls)20の1つに、即ち底部の側壁に、アタッチメント支持体46を介して接続され、一方でハウジング14の他方の側上のクロス支持体40は、アタッチメント支持体46によって後側プレート22に接続される。更な

40

50

るクロスバー 47 が、図 1 に示されるように装置 10 の右側にクロス支持体 40 間に供給される。これは更なる構造的強化をもたらすことができる。

【 0014 】

ハウジング 14 は、排気、排気の後に導入されたガスの封じ込め、ガスからのプラズマ生成、イオン衝撃、及びエッティングすることができる、制御された環境を提供する任意の手段であってもよい。図 1 及び図 2 で示されている実施形態では、ハウジング 14 は前側パネル 16、4 つの側壁 20、及び後側プレート 22 を含む外壁を有する。外壁は、チャンバ 24 と示される中空の内部を備える箱を画定する。側壁 20 及び後側プレート 22 は、当該技術分野において既知の任意の方法で一緒に締結され、側壁 20 及び後側プレート 22 を、チャンバ 24 の排気、プラズマ生成のための流体の封じ込め、プラズマ生成、イオン加速、及びエッティングを可能にするのに十分な方法で、互いに厳密に固定される。前側パネル 16 は、基材材料の搭載及び除荷のため及びメンテナンス実施のためのチャンバ 24 へのアクセスを提供するように、固定されていない。前側パネル 16 は、ヒンジ 50 (又は同等な接続手段) を介して、一対のドア 18 を画定する側壁 20 のうちの 1 つに接続される 2 つのプレートに分離される。これらのドアは、好ましくは、真空封止の使用によって (例えば、O リング) 側壁 20 の縁部に封止する。ロック機構 52 は選択的にドア 18 を側壁 20 に固定し、チャンバ 24 の排気、プラズマ生成のための流体の保管、プラズマ生成、イオン衝撃、及びエッティングを可能にする方法で、ドア 18 を壁 20 に固定することができる任意の機構であってもよい。

【 0015 】

一実施形態では、チャンバ 24 は、分離壁 54 によって 2 つの区画 56 及び 58 に分離される。壁 54 内の経路又は穴 60 は、区画間の流体又は基材の経路を提供する。あるいは、チャンバは、1 つの区画のみ、又は 3 つ以上の区画であってもよい。チャンバは 1 つの区画のみであることが好ましい。

【 0016 】

ハウジング 14 は、密閉可能に、ポート 62 を被覆し、その中で発生しているエッティングプロセスを観察することができる、高圧の、透明なポリマープレート 64 を備える、複数の観察ポート 62 を含む。ハウジング 14 はまた、その中で様々なセンサー (例えば、温度、圧力等) が確保され得る、複数のセンサーポート 66 を含む。ハウジング 14 は、それを介して流体が、必要に応じてチャンバ 24 内に導入され得る導管接続を提供するための入口ポート 68 を更に含む。ハウジング 14 はまた、ガス及び液体を送り出すか、ないしは別のある方法でチャンバ 24 から排出することを可能にする、ポンプポート 70 及び 72 を含む。

【 0017 】

ポンプ 34 は、側部 20 の 1 つから、好ましくは底部 (図 2 に示されるように) から伸びているように示される。ポンプ 34 は、ハウジング 14 内の制御された環境に流体可能に接続される、例えばターボイオンポンプであってもよい。下方のチャンバ 58 を排気し、その中の圧力を維持するために、他のポンプ、例えば、拡散ポンプ又は低温ポンプが使用されてもよい。エッティング工程中のプロセス圧力は、異方性エッティングを提供するため、約 1 ミリトール (13.3 cPa) ~ 約 20 ミリトール (2.7 Pa) (より好ましくは、約 5 ミリトール (66.7 cPa) ~ 約 10 ミリトール (1.3 Pa)) であるように選択されるのが好ましい。摺動バルブ 73 は、この流体接続部に沿って配置され、ポンプ 34 とハウジング 14 の内部との間の流体連通を選択的に交差するか、又は遮断することができる。摺動バルブ 73 は、ポンプポート 62 が十分に開いて、部分的に開いて、又はポンプ 34 との流体連通に対して閉じているように、ポンプポート 62 の上を移動可能である。

【 0018 】

ドラム 26 は、環状表面 82 及び 2 つの平坦な端面 84 を備える円筒型電極 80 である。電極は、任意の導電性材料で作製されてもよく、好ましいのは、例えばアルミニウム、銅、スチール、ステンレス鋼、銀、クロム、又は前述の任意の 1 つ以上の合金である。好

10

20

30

40

50

ましくは、製造の容易さ、低スパッタ収率、及び低コストから、電極はアルミニウムである。

【0019】

ドラム26は、電界が外側に浸透できるようにする、コーティングされていない導電性の領域と、並びに、電界の浸透を防ぐための非導電性の絶縁領域とを含むよう、したがって電極の非絶縁性若しくは導電性部分へのフィルムのコーティングを制限するように更に作製されてもよい。非導電性材料は典型的に絶縁体、例えばポリマー（例えば、ポリテトラフルオロエチレン）である。導電性領域として、小さなチャンネルのみ（典型的にはコーティングされるべき、基材の幅）を提供するように、この非導電性の目的を満たす様々な実施形態は、当業者の一人によって想定される。

10

【0020】

図1は、ドラム26の実施形態を示し、コーティングされないまま残り、したがって導電性である環状表面82内の環状チャネル90を除き、ドラム26の環状表面82及び端面84は、非導電性又は絶縁性材料でコーティングされている。更に、暗部シールド86及び88の対は環状表面82上の絶縁材料を被覆し、一部の実施形態では端面84を被覆する。絶縁性材料は、それに沿ってプラズマ生成及び負バイアスが発生し得る電極の表面を限定する。しかしながら、絶縁性材料は、ときにはイオン衝撃によって汚染されるため、暗部シールド86及び88は、絶縁材料の部分又は全てを被覆してもよい。これらの暗部シールドは、アルミニウムなどの金属から作製されてもよいが、これらは、絶縁材料（図示せず）の手段によって電極から分離されているので、導電性作用物質として作用しない、これは、電極へのプラズマの封じ込めを可能にする。

20

【0021】

ドラム26の別の実施形態は、図3及び図4に示されており、ここではドラム26は、ドラム26の環状表面82に取り付けられた、一対の絶縁性リング85及び87を含む。一部の実施形態では絶縁性リング87は、端面84を被覆するようにも作用するキャップである。ボルト92は、平坦なプレート又はストラップとして具体化された支持手段94を後側プレート22に固定する。ボルト92及び支持手段94は、ドラム26の様々な部分を支持するのを促進することができる。一対の絶縁性リング85及び87は、いったん環状表面82に取り付けられると、チャネル90として具体化された、露出した電極部分を画定する。

30

【0022】

いずれの場合においても、基材が電極と接触する箇所（即ち、電極のプラズマ暗部限界に接触する、又は電極のプラズマ暗部限界内の（例えば、約3mm））を除き、電極80は、全ての領域において絶縁性材料によって、何らかの方法で被覆される。これは、基材と密接して接触することができる露出した電極部分を画定する。電極の残部は、絶縁性材料によって被覆される。電極が通電され、得られるプラズマに対して負にバイアスされたとき、この比較的厚い絶縁性材料は、それが被覆する表面上のエッティングを防ぐ。結果として、エッティングは、被覆されていない領域（即ち、絶縁性材料で被覆されていない領域、チャンネル90）に限定され、これは好ましくは、比較的薄い基材材料によって被覆されている。

40

【0023】

図1及び図2を参照すると、ドラム26は、磁性流体貫通（ferrofluidic feedthrough）、及び後側プレート22における穴の中に固定される回転継手（rotary union）38（又は同等の機構）を介して後側プレート22に取り付けられる。磁性流体貫通及び回転継手は、真空封止を保持しながら、標準的な冷却剤流体導管及び電気ワイヤから、回転中の回転可能ドラム26の、中空の冷却剤経路及び導電電極それぞれへ、別個の流体及び電気的接続を提供する。回転継手はまた、必要な応力を供給して、ドラムを回転させ、この応力は、ブラシレスDCサーボモーターなど、任意の駆動手段から供給される。しかしながら、後側プレート22並びに導管及びワイヤへのドラム26の接続は、そのような接続を供給することができ、かつ磁性流体貫通及び回転継手に制限されないような任意の手段に

50

よって実施されてもよい。かかる磁性流体貫通及び回転継手の一例は、Ferrrofluidics Co. (Nashua, N.H.) 製の、内径約2インチ(約5cm)の中空のフィードスルーである。

【0024】

ドラム26は、駆動アセンブリ37によって回転可能に駆動され、これは回転運動をドラム26に転換できる任意の機械的及び/又は電気的システムであってもよい。図2に示される一実施形態では、駆動アセンブリ37は、ドラム26に硬く接続されている駆動ブーリー39に機械的に接続されている駆動ブーリー31で終端する駆動シャフトを備える、モーター33を含む。ベルト35(又は同等の構造体)は、駆動ブーリー31からの回転運動を駆動ブーリー39に転換する。

10

【0025】

複数のリール機構28が、後側プレート22に回転可能に取り付けられる。複数の複数のリール機構28は、一対の基材スプール28A及び28Bを備える基材リール機構を含み、一部の実施形態では、一対のスペーシングウェブスプール28C及び28Dを備えるスペーシングウェブリール機構を備える、スペーシングウェブリールと、一対のマスキングウェブスプール28E及び28Fを備えるマスキングウェブリール機構を含み、ここではそれぞれの対は、1つの送達及び1つの巻取りスプールを含む。図2で明らかなように、少なくとも各巻取りリール28B、28D、及び28Fは、エッティング中に、必要に応じて、リールを選択的に回転させる回転応力を供給するための、これに機械的に接続された駆動機構27(例えば、以下に記載のように標準モーター)を含む。更に、選択された実施形態における各送達リール28A、28C、及び28Eは、ウェブ及び/又は駆動機構29に緊張をもたらすためのテンショナーを含む。

20

【0026】

各リール機構は、送達及び巻取りスプールを含み、これらは、互いに同一又は異なる区画内にあってもよく、これは次いで電極内の同じ区画にあってもよく、あるいはそうでなくともよい。各スプールは、溝を画定しながら、それぞれの端部から半径方向に延びる、軸方向のロッド及びリムを備える標準的な構造体であり、そこでは、細長い部材(この場合では基材又はウェブ又はエバ)が巻かれる又は巻き付けられる。各スプールは、後側プレート22を通じて延びる回転可能なシステムに密封可能に固定して取り付けられる。スプールが駆動される場合では、システムはモーター27(例えば、ブラシレスDCサーボモーター)に機械的に接続される。非駆動スプールの場合では、スプールは単に回転可能な方式で、連結部29を介して、後側プレート22に連結され、また、ゆるみを防ぐために伸張機構を含んでもよい。

30

【0027】

RIE装置10はまた、チャンバ内で回転可能に取り付けられるアイドラーローラー32と、このチャンバに流体接続するポンプ34と、含む。アイドラーローラーは、ドラム26上で基材スプール28Aからチャネル90まで、かつチャネル90から巻取り基材スプール28Bまで基材を案内する。更に、スペーシングウェブ及びマスキングウェブが使用され、アイドラーローラー32は、これらのウェブ及び基材を、基材スプール28A及びマスキングウェブスプール28Eからチャネル90に、並びにチャネル90から巻取り基材スプール28B及び巻取りマスキングウェブスプール28Fにそれぞれ案内する。

40

【0028】

RIE装置10は、磁性流体貫通38を介して、温度制御液を電極80に供給するための温度制御システムを更に含む。温度制御システムは、装置10上に供給されてもよく、又は別の方法としては、別個のシステムから供給されて、温度制御液が、電極80内の経路と流体接続している限り、導管を介して、装置10に送り出されてもよい。温度制御システムは、エッティングのための正確な温度の電極を供給するために必要とされる場合、電極80を加熱するか、又は冷却してもよい。好ましい実施形態では、温度制御システムは、例えば、水、エチレングリコール、クロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテル、及び液化ガス(例えば液体窒素)などのクーラントを使用するクーラントシステムであ

50

る。

【0029】

R I E 装置 10 はまた、排気ポート 70 に流体的に接続された排気ポンプを含む。このポンプはチャンバを排気させることができる、任意の真空ポンプ、例えばルーツ式送風機、ターボ分子ポンプ、拡散ポンプ、低温ポンプであってもよい。更に、このポンプは機械式ポンプによって補助又はバックアップされてもよい。排気ポンプは、装置 10 上に供給されてもよく、又は別の方法としてあるいは、別個のシステムとして供給され、チャンバに流体接続されてもよい。

【0030】

R I E 装置 10 はまた、薄膜を作製するのに使用される流体を制御する、好ましくはマスフローコントローラーの形態の、流体フィーダーを含み、この流体はチャンバ内に、その排気後に送られる。フィーダーは、装置 10 上に供給されてもよく、又は別の方法として、別個のシステムとして供給され、チャンバに流体接続されてもよい。フィーダーは、エッチング中に、正確な容積率又は質量流量の流体をチャンバに供給する。エッチングガスは、例えば、酸素、アルゴン、塩素、フッ素、炭素、四フッ化物、四塩化炭素、パーフルオロメタン、パーフルオロエタン、パーフルオロプロパン、三フッ化窒素、六フッ化硫黄、メタン等を含むことができる。ガスの混合物は、エッチングプロセスを促進するため有利に使用されてもよい。

【0031】

炭化水素のエッチング速度を向上させるために、又は非炭化水素材料エッチングのために、追加のガスが使用されてもよい。SiO₂、炭化タンゲステン、窒化ケイ素、アモルファスシリコン等をエッチングするために、例えば、フッ素含有ガス、例えば、パーフルオロメタン、パーフルオロエタン、パーフルオロプロパン、六フッ化硫黄、三フッ化窒素等は、酸素に添加されるか、あるいはそれらによって導入されてもよい。例えばアルミニウム、イオウ、炭化ホウ素等の材料をエッチングするために、塩素含有ガスが同様に添加されてもよい。炭化水素ガス、例えばメタンが、ガリウムヒ素、ガリウム、インジウム等の材料をエッチングするために使用されてもよい。不活性ガス、特に、アルゴンなどの重ガスが添加されて、異方性エッチングプロセスを促進してもよい。

【0032】

R I E 装置 10 はまた、電気端子 30 を介して、電極 80 に電気的に接続された電源を含む。電源は、装置 10 上に供給されてもよく、又は別の方法として、別個のシステム上に供給されて、電気端子（図 2 に示されるように）を介して電極に電気的に接続されてもよい。いずれの場合においても、電源は、十分な電力を供給することができる任意の発電又は送電システムである。（以下の記載を参照。）

【0033】

様々な電源が可能であるが、R F 電力が好ましい。これは、自己バイアスを、適切に構成された通電された電極上に形成するのに、周波数は十分高いが、得られるプラズマに定在波を作るには十分高くないためである。R F 電力は、高出力（幅の広いウェブ又は基材、急速なウェブ速度）に対して測定可能である。R F 電力が使用されるとき、電極上の負バイアスは、負自己バイアスであり、即ち電極上に負バイアスを誘発するために使用される、別個の電源は必要ない。R F 電力が好ましいため、本記載の残りはそのことについてのみ焦点を当てる。

【0034】

R F 電源は、電極 80 を、0.01 ~ 50 MHz、好ましくは 13.56 MHz の範囲で、又は任意の、その倍の整数（例えば 1、2、又は 3）の範囲の周波数で通電する。この R F 電力は電極 80 に供給されると、チャンバ内のガスからプラズマを作る。R F 電源は、同軸送電線を通じて効果的に R F 電力を送電するように、電力供給のインピーダンスが、送電線のインピーダンス（通常は 50 オーム抵抗）と一致するように働くネットワークを介して、電極に接続された 13.56 MHz 発振器などの R F 発生装置であってもよい。

10

20

30

40

50

【0035】

R F 電力を電極に適用すると、プラズマが確立される。15のR F プラズマでは、通電した電極は、プラズマに対して負バイアスとなる。このバイアスは一般的に、500～1400ボルトの範囲である。このバイアスはプラズマ内のイオンを電極80に向けて加速させる。加速するイオンは、以下により詳細に記載されるように、電極80と接触する。

【0036】

操作時に、エッティングがその上に望ましい基材の全体スプールが、スプール28Aとしてシステムの上に挿入される。図1及び図2では、スプールは下方の区画58に配置されており、一方で、エッティングは上方の区画56で生じているため、これらのスプールへのアクセスは下方のドア18を通じて供給される。更に、エッティングが生じた後に、巻取りスプールとして機能するように、空のスプールが、スプール28Bとして、スプールを保持する基材と反対側で締結される。

10

【0037】

スペーサーウェブが、巻き付け又は巻き出し中に基材を弛緩させるために必要とされており、スペーサーウェブ送達及び/又は巻取りスプールは、スプール28C及び28Dとして供給されてもよい(図中に示される特定の場所内のスプールの位置は問題ではない)。同様に、エッティングが、パターン、あるいは部分的な方式で必要とされる場合に、マスキングウェブが、スプール28Eとして入力スプール上に配置され、空のスプールが、スプール28Fとして巻取りスプールとして配置される。

【0038】

20

基材若しくはウェブを備えたスプール、及びこれらを備えないスプールの全てが配置された後、その上でエッティングが生じる基材は、織られるか、あるいは巻取りリールにシステムを介して引っ張られる。スペーサーウェブは概して、システムを介して織られないが、代わりに、この工程のちょうど前及び/又はこの工程がちょうど供給された後に、基材から分離される。基材は特に、チャネル90における電極80の周辺に巻き付けられ、したがって、露出した電極部分を被覆する。基材は、十分に張って電極と接触した状態のままであり、かつ基材の長さが常に、エッティングのために電極と接触しているように、電極が回転するにつれて、電極と共に移動する。これは、基材が、ロールの一方の端部から他方へと連続プロセスにおいてエッティングされるのを可能にする。基材は、エッティングのために定置され、下方のドア18は密閉される。

30

【0039】

チャンバ24は、全ての空気及び他の不純物を取り除くために排気される。いったんエッチャントガス混合物が、排気されたチャンバ内に送られると、装置は、エッティングプロセスを開始する準備が整う。R F 電源は、電極80にR F 電界を供給するために活性化される。このR F 電界は、ガスをイオン化させ、その内で、結果としてイオンとプラズマの形成が得られる。これは特に、13.56MHz発信器を使用して作られるが、他のR F 源及び周波数範囲が使用されてもよい。エッティングプロセスのR F 電力の電力密度は、好ましくは約0.1～約1.0ワット/cm³(好ましくは、約0.2～約0.3ワット/cm³)の範囲である。

【0040】

40

いったんプラズマが作られると、R F 電力で電極を通電し続けることによって、負DCバイアス電圧が電極80上に作られる。このバイアスは、電極80の非絶縁電極部分90(電極の残部は絶縁されているか、シールドされているかのいずれか)に向けてイオンを加速させる。イオンは、基材の材料を(マスク材料に対して)、電極80のチャネル90と接触する基材の長さにおいて選択的にエッティングし、基材のその長さ上の基材の材料の異方性エッティングを生じさせる。

【0041】

連続エッティングに関して、基材及び任意のマスキングウェブを、上方区画54を通じて、かつ電極80の上で引っ張るように、巻取りスプールが駆動され、よってマトリックスのエッティングは、環状チャネル90と接触する、任意のマスキングされていない基材部分

50

上で発生する。基材はしたがって、上方区画を通じて連続的に引っ張られ、同時に連続的なRF場が電極上に配置され、十分な反応性ガスがチャンバ内に存在する。結果は、細長い基材上及び実質的に基材上のみの連続的エッティングである。エッティングは、電極の絶縁された部分上に発生しなければ、チャンバの他の箇所でも発生しない。プラズマに供給された有効電力が、円筒型電極の末端部プレートにおいて消散するのを防ぐために、接地された暗部シールド86及び88が使用されてもよい。暗部シールド86及び88は、潜在的な汚染の低減に貢献する、任意の形状、寸法、及び材料であってもよい。図1及び2に示される実施形態では、暗部シールド86及び88は、ドラム26の上及びその上の絶縁体上でフィットする金属リングである。暗部シールド86及び88は、暗部シールド86及び88がドラム26に接触する領域において、ドラム26を被覆する絶縁材料のために、バイアスしない。このリング様の実施形態における暗部シールドは、非環状方式で、ドラム26から離れて延びるその各端部上のタブを更に含む。これらのタブは、チャネル90内で基材を位置合わせするのに役立つことができる。

【0042】

好ましくは、温度制御システムは、流体を電極80を通じてプロセス全体で、送り出し、電極を望ましい温度に維持する。典型的に、これは前述のように、クーラントを用いて電極を冷却することを伴うが、一部では、加熱が望ましい場合がある。更に、基材は、電極と直接接触しているため、プラズマから基材への熱移動は、この冷却システムを介して管理されることより、温度に敏感であるフィルムのコーティング、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のコーティングを可能にする。

【0043】

エッティングプロセスの完了後、スプールは、壁にそれらを支持しているシャフトからはずされてもよい。ナノ構造化基材は、スプール28B上にあり、使用のための準備が整っている。

【0044】

本発明の方法に有用な基材は、ナノスケールのマスクを含む。基材は、例えば、ナノスケールの分散相を備えるマトリックスを含むことができ、ここでは分散相はマスクである。マトリックス、即ち、連続相は、高分子材料、無機材料、又は合金、あるいは固溶体（混和性ポリマーを含む）を含むことができる。

【0045】

有用な高分子材料には、熱可塑性樹脂及び熱硬化性プラスチックが挙げられる。好適な熱可塑性樹脂には、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリスチレン、アクリロニトリルブタジエンスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、熱可塑性ポリウレタン、ポリビニルアセテート、ポリアミド、ポリイミド、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリエチレン、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリエチレンナフタレート、スチレンアクリロニトリル、シリコーンポリオキサミドポリマー、フルオロポリマー、環状オレフィンコポリマー、熱可塑性エラストマー等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0046】

好適な熱硬化性樹脂には、アリル樹脂、エポキシ、熱硬化性ポリウレタン、シリコーン、又はポリシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。これらの樹脂は、少なくとも1つのオリゴマーのウレタン（メタ）アクリレートを含む、重合性組成物の反応生成物から形成され得る。典型的に、オリゴマーのウレタン（メタ）アクリレートは、マルチ（メタ）アクリレートである。用語「（メタ）アクリレート」は、アクリル及びメタクリル酸のエステルを指すために使用され、「マルチ（メタ）アクリレート」は、一般に、（メタ）アクリレートポリマーと呼ばれる、「ポリ（メタ）アクリレート」と反対に、1つ以上の（メタ）アクリレート基を含有する分子を指す。最も多く、マルチ（メタ）アクリレートは、ジ（メタ）アクリレートであるが、トリ（メタ）アクリレート、テトラ（メタ）アクリレート等を採用することも意図されている。

【0047】

10

20

30

40

50

オリゴマーのウレタンマルチ(メタ)アクリレートは、例えば、商品名「Photomer 6000シリーズ」、例えば「Photomer 6010」及び「Photomer 6020」など、及び商品名「CN 900 Series」、例えば「CN 966 B 85」、「CN 964」及び「CN 972」でSartomerから市販されている。オリゴマーのウレタン(メタ)アクリレートはまた、商品名「Ebecryl 8402」、「Ebecryl 8807」及び「Ebecryl 4827」でSurf ace Specialtiesから入手可能である。オリゴマーのウレタン(メタ)アクリレートはまた、化学式OCN-R₃-NCOの、ポリオールとのアルキレン又は芳香族ジイソシアネートの初期反応によって調製されてもよい。最も多く、ポリオールは、化学式HO-R₄-OHのジオールであり、式中、R₃は、C₂~100アルキレン又はアルキレン基であり、R₄はC₂~100アルキレン基である。この中間生成物は、次いで、ウレタンジオールジイソシアネートであり、これは続いて、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと反応し得る。好適なジイソシアネートには、2,2,4-トリメチルヘキシレンジイソシアネート及びトルエンジイソシアネートが挙げられる。アルキレンジイソシアネートが一般的に好ましい。このタイプの特定の好ましい化合物は、2,2,4-トリメチルヘキシレンジイソシアネート、ポリ(カプロラクタム)ジオール、及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートから調製することができる。少なくともいくつかの場合では、ウレタン(メタ)アクリレートが好ましい脂肪族である。10

【0048】

重合性樹脂は、少なくとも1つの他モノマーを含む、放射線硬化性組成物であり得る(即ち、オリゴマーのウレタン(メタ)アクリレート以外)。他のモノマーは、粘度を低減させ、及び/又はサーモメカニカル特性を向上させ、及び/又は屈折率を増加させる。これらの特性を有するモノマーには、アクリルモノマー(即ち、アクリレート及びメタクリレートエステル、アクリルアミド、及びメタクリルアミド)、スチレンモノマー、並びにエチレン性不飽和窒素複素環が挙げられる。20

【0049】

好適なアクリルモノマーには、単量体(メタ)アクリレートエステル類が挙げられる。それらには、アルキル(メタ)アクリレート、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、1-プロピルアクリレート、メチルメタクリレート、及びt-ブチルアクリレートが挙げられる。30

【0050】

また、他の機能性を有する(メタ)アクリレートエステルも挙げられる。このタイプの化合物は、2-(N-ブチルカルバミル)エチル(メタ)アクリレート、2,4-ジクロロフェニルアクリレート、2,4,6-トリブロモフェニルアクリレート、トリブロモフェノキシルエチル(tribromophenoxyethyl)アクリレート、t-ブチルフェニルアクリレート、フェニルアクリレート、フェニルチオアクリレート、フェニルチオエチルアクリレート、アルコキシル化フェニルアクリレート、イソボルニルアクリレート及びフェノキシエチルアクリレートによって例示される。テトラブロモビスフェノールAジエポキシド及び(メタ)アクリル酸の反応生成物もまた好適である。40

【0051】

他のモノマーもまた、モノマーのN置換又はN,N-二置換(メタ)アクリルアミド、特にアクリルアミドであってもよい。これらとしては、N-アルキルアクリルアミド及びN,N-ジアルキルアクリルアミド、特にC₁~4アルキル基を含有するものが挙げられる。例には、N-イソプロピルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミドがある。

【0052】

他のモノマーは更に、ポリオールマルチ(メタ)アクリレートであってもよい。そのような化合物は典型的に、2~10の炭素原子を含有する、脂肪族ジオール、トリオール、及び/又はテトラオールから調製される。好適なポリ(メタ)アクリレートの例は、エチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、2-エチル-50

2 - ヒドロキシメチル - 1 , 3 - プロパンジオールトリアクリレート (トリメチロールブロパントリアクリレート) 、ジ (トリメチロールプロパン) テトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、相当するメタクリレート、及び前述のポリオールのアルコキシル化 (通常はエトキシル化) 誘導体の (メタ) アクリレートである。2つ以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーは架橋剤としての働きをすることができる。

【0053】

他のモノマーとして使用に適したスチレン化合物には、スチレン、ジクロスチレン、2 , 4 , 6 - トリクロロスチレン、2 , 4 , 6 - トリブロモスチレン、4 - メチルスチレン及び4 - フェノキシスチレンが挙げられる。エチレン性不飽和窒素複素環には、N - ビニルピロリドン及びビニルピリジンが挙げられる。

10

【0054】

放射線硬化性材料中の構成成分の比率は様々であってもよい。概して、有機成分は、約30 ~ 100 % のオリゴマーのウレタンマルチ (メタ) アクリレートを、他の (メタ) アクリレートモノマー-エチレン性不飽和基である残部と共に含んでもよい。

【0055】

マトリックスに有用な無機材料には、ガラス、金属酸化物、及びセラミックスが挙げられる。好ましい無機材料には、酸化ケイ素、ジルコニア、五酸化バナジウム、及び炭化タンゲステンが挙げられる。

【0056】

ナノスケールの分散相は、マトリックス内に分散した非連続相である。ナノスケールの分散相は、ナノ粒子 (例えば、ナノ球体) 、ナノチューブ、ナノ纖維、かご状分子、超分歧分子、ミセル、逆ミセル等を含んでもよい。好ましくは、分散相は、ナノ粒子又はかご状分子を含み、より好ましくは、分散相はナノ粒子を含む。

20

【0057】

ナノ粒子は、約1 nm ~ 約100 nmの範囲の平均径を有するのが好ましい。ナノ粒子は、5 nm ~ 20 nm、又は80 nmの平均径を有するのが好ましい。分散相のナノ粒子は、金属、金属酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物、ハロゲン化物、フルオロカーボン固体分等、又はこれらの混合物を含んでもよい。好ましい材料には、SiO₂、ZrO₂、TiO₂、ZnO、炭酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化インジウムスズ、酸化アンチモンスズ、炭素、ポリ (テトラフルオロエチレン) 等が挙げられる。好ましくは、ナノ粒子はSiO₂を含む。

30

【0058】

ナノ粒子は、約1重量% ~ 約60重量%、又は約10重量% ~ 約40重量%の量で、マトリックス中に存在してもよい。本発明の材料に用いるシリカは、Nalco Chemical Co. (Naperville, IL) から、商標名「Nalco Colloid Silicas」で、例えば製品1040、1042、1050、1060、2327、及び2329で市販されている。好適なヒュームドシリカには、商品名「AerosilシリーズOX-50」、並びに商品番号-130、-150、及び-200で、Evonikから市販されている製品が挙げられる。他のコロイドシリカは、表記「IPA-ST」、「IPA-ST-L」及び「IPA-ST-ML」でNissan Chemicalsから入手することもできる。ヒュームドシリカはまた、表記「CAB-O-SUPERSE 2095」、「CAB-O-SUPERSE A105」、及び「CAB-O-SIL M5」でCabot Corp. (Tuscola, IL) から市販されている。本発明の組成物及び物品中で使用するジルコニアは、Nalco Chemical Co. より商標名「Nalco OSSO08」で入手可能である。

40

【0059】

ナノサイズの粒子を表面処理することで、ポリマー樹脂中の安定した分散をもたらすことができる。好ましくは、表面処理は、粒子が重合性樹脂中に良好に分散されて、実質的に均質な組成物を生じるように、ナノ粒子を安定させる。更に、安定した粒子が硬化中に、重合性樹脂と共に重合又は反応できるように、ナノ粒子は、その表面の少なくとも一部分

50

を表面処理剤で改質されてもよい。

【0060】

ナノ粒子は、好ましくは表面処理剤で処理される。一般に、表面処理剤には、粒子表面に結合（共有結合、イオン結合、又は、強力な物理吸着による結合）することになる第1の末端部と、粒子に樹脂との相溶性をもたらすか、及び／又は、硬化中に樹脂と反応する、第2の末端部が備わっている。表面処理剤の例としては、アルコール類、アミン類、カルボン酸類、スルホン酸類、ホスホン酸類、シラン類、及びチタネート類が挙げられる。好ましいタイプの処理剤は、金属酸化物表面の化学的性質によりある程度は決定される。シリカに対してはシランが好ましく、ケイ酸質充填剤に対しては他のものが好ましい。ジルコニアのような金属オキシドに対しては、シラン及びカルボン酸が好ましい。表面改質は、モノマーとの混合に続いて又は混合後のいずれかで行うことができる。シランの場合、樹脂へ組み込む前にシランを粒子又はナノ粒子の表面と反応させるのが好ましい。表面改質剤の必要量は、粒子サイズ、粒子タイプ、改質剤の分子量、及び改質剤のタイプのようないくつかの要素に依存する。

【0061】

表面処理剤の代表的な実施形態としては、化合物、例えば、イソオクチルトリ-メトキシ-シラン、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)メトキシ-エトキシエトキシエチルカルバメート(PEG3TES)、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)メトキシエトキシエチルカルバメート(PEG2TES)、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリエトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、3-(アクリロイルオキシプロピル)メチルジメトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルジメチルエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリ- t -ブトキシシラン、ビニルトリス-イソブトキシシラン、ビニルトリイソブロペノキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、スチリルエチルトリメトキシシラン、メルカブトプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸、ステアリン酸、ドデカン酸、2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)酢酸(MEEAA)、-カルボキシエチルアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)酢酸、メトキシフェニル酢酸、及びこれらの混合物が挙げられる。更に、商品名「Silquest A1230」でOSI Specialties(Crompton South Charleston, W. V.)から市販されている独自開発のシラン表面改質剤が適している。

【0062】

コロイド状分散中の粒子の表面改質は、種々の方法で実現できる。そのプロセスは、無機分散液と表面改質剤との混合物を伴う。任意選択的に、例えば、1-メトキシ-2-ブロパノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、N,N-ジメチルアセトアミド、及び1-メチル-2-ピロリジノンのような共溶媒をこの時点で添加できる。共溶媒は、表面改質剤並びに表面改質された粒子の溶解度を向上できる。無機ゾル及び表面改質剤を含む混合物は、その後、室温又は高温で、混合あり又はなしで、反応される。一方法では、混合物は約85で、約24時間反応されてもよく、表面改質されたゾルとなる。別の方法では、金属酸化物が表面改質されているところでは、金属酸化物の表面処理は、好ましくは、粒子表面への酸性分子の吸収を伴う場合がある。重金属酸化物の表面改質は、室温で実施するのが好ましい。

【0063】

シランでのZrO₂の表面改質は、酸性条件下又は塩基性条件下にて達成することがで

きる。ある場合では、シランは、酸性条件下にて適した時間、加熱される。そのとき、分散体は、アンモニア水（又は他の塩基）と組み合わせられる。この方法は、 ZrO_2 表面からの酸対イオンの除去、及びシランとの反応を可能にする。他の方法では、粒子は、分散体から析出され、液相から分離される。

【0064】

表面改質剤の混合物が有用である可能性があり、その場合、表面改質剤の少なくとも1つには、硬化性樹脂と共に重合可能な官能基が含まれている。例えば、重合化基は、エチレン性不飽和であるか、又は開環重合を起こす環式官能基であることができる。エチレン性不飽和重合化基は、例えば、アクリレート基又はメタクリレート基、若しくは又はビニル基であることができる。開環重合を起こす環式官能基には一般的に、酸素、イオウ、又は、窒素のようなヘテロ原子が含まれており、好ましくは、エポキシドのように酸素を含有する3員環である。

【0065】

ナノ分散相のための有用なかご状分子には、オリゴマー多面型シルセスキオキサン分子が挙げられ、これは、シリコーン及び酸素のかご様ハイブリッド分子である。オリゴマー多面型シルセスキオキサン（POSS）分子は、組成物及び命名法の共有システムの両方を介して、シリコーンに密接に関連する、継続的に展開し続ける化合物群由来である。POSS分子は2つの固有の特徴、（1）化学組成物は、シリカ（ SiO_2 ）とシリコーン（ R_2SiO ）との間の、ハイブリッドで中間体（ $RSiO_{1.5}$ ）であり、（2）分子はポリマー径に対して物理的に大きく、大部分のポリマーセグメント及びコイルに対して、サイズはほぼ等しい。その結果、POSS分子は、シリカの、可能な最小粒子（約1~1.5nm）として考えることができる。しかしながら、シリカ又は改質された粘度と異なり、それぞれのPOSS分子は、POSSモノマーをポリマー鎖に重合する又はグラフトするために好適な、共有結合した反応性官能基を含有する。更に、POSSアクリレート及びメタクリレートモノマーは、紫外線（UV）硬化に好適である。高機能性POSSアクリレート及びメタクリレート樹脂（例えば、MA0735及びMA0736）は、UV-硬化性アクリル及びアクリルウレタンモノマー又はオリゴマーの大部分と混和性であって、POSS分子が、有機コーティングマトリックス中に均一に分散したナノ相を形成する、機械的に耐久性のあるハードコートを形成する。

【0066】

炭素はまた、ナノ分散相中で、グラファイト、カーボンナノチューブ、バルキーボール（bulky ball）、又はカーボンブラックの形態で、例えば米国特許第7,368,161号（McGurrinら）に記載のように使用され得る。

【0067】

ナノ分散相に使用することができる、更なる材料には、Irgastat（商標）P18（Tarrytown, NYのCiba Corporationから入手可能）及びAmpacet LR-92967（Tarrytown, NYのAmpacet Corporationから入手可能）が挙げられる。

【0068】

分散相は典型的に、約1重量%~約50重量%、好ましくは約5重量%~約25重量%の濃度で、マトリックス中に存在する。

【0069】

あるいは、ナノスケールのマスクは、ナノスケールの分散相に関して上記の材料のいずれかを含むことができるが、基材の表面上で配向され、基材は、マトリックスに関して上記の材料のいずれかを含むことができる。

【0070】

他の方法のいくつかの方法はまた、本発明の方法によって、マスクからパターンを基材上に移動する前に、ナノスケールのマスクを基材に適用するために使用されてもよい。ナノスケールのマスクを製造する適した技法には、例えば、例えは電子ビーム（eビーム）、紫外線、遠紫外線、極紫外線、X線、干渉リソグラフィ、局所的表面プラズモンモード

10

20

30

40

50

を備える紫外線等を含むエネルギー放射が挙げられる。二光子レーザーを含む、パルスレーザー及び連続レーザーは、架橋反応によって、又はアブレーションによってのいずれかでナノスケールのマスクを生成するために使用され得る。更に、球体、シリンダー、ロッド、シリンダー及び球体の集合、両親媒性の会合構造、ブロックコポリマー等を含んでなる自己組織化した単層のマスクは、ナノスケールのマスクパターンを基材上に移動させるのに使用されてもよい。ナノスケールのマスクはまた、アモルファス相及び結晶相、ナノウイスカ、ナノピペット、ナノ球体、バッキーボール、バッキーチューブ、グラフェンシート等を含む部分が堆積された上記又は溶液を含んでもよい。他の技法には、ナノインプリントリソグラフィ (NIL)、走査プローブリソグラフィ (SPL)、原子間力ナノリソグラフィ (AFNL) が挙げられる。

10

【0071】

基材の表面は、マイクロ構造化されてもよい。例えば、V型の溝のマイクロ構造化表面を備える基材は、ナノ分散相を含む重合性マトリックス材料でコーティングされ、プラズマエッチングによって処理されて、V型の溝のマイクロ構造化表面上にナノ構造体を形成してもよい。あるいは、フレネルレンズ、又はナノ分散相を含むマイクロ複製の支柱若しくはコラムを含むマイクロ構造化物品などのマイクロ構造化物品はまた、プラズマエッチングによって処理されて、ナノ構造体をマイクロ構造体上に形成してもよい。

【0072】

本発明の方法によって作製されたナノ構造化表面は、ナノ構造化異方性表面を有する。ナノ構造化異方性表面は、典型的に、約2:1以上、好ましくは約5:1以上の、高さ対幅の比を有するナノスケール構造を含む。いくつかの実施形態では、高さと幅の比は、更には50:1以上、又は100:1以上、又は200:1以上である。ナノ構造化異方性表面は、例えば、ナノピラー若しくはナノコラム、又はナノピラー若しくはナノコラムを含む連続的なナノ壁を含むことができる。好ましくは、ナノ構造は、基材とほぼ垂直である、急勾配の側壁を有する。いくつかの実施形態では、ナノ構造の大部分は、マスク材料で末端保護されている。表面のマスク材料の濃度は、マトリックス内よりも、約5重量%～約90重量%、好ましくは約10重量%～約75重量%のマトリックスであってもよい。

20

【0073】

いくつかの実施形態では、基材は、汚れ及び粒子を引き付けるのを最小限に抑えて、したがって、表面の質を維持するための静電気分散のための材料を含んでもよい。静電気分散のための好適な材料には、例えば、Stat-Rite (商標) ポリマー、例えばX-5091、M-809、S-5530、S-400、S-403、及びS-680 (Lubrizol (Wickliffe, OH) から入手可能)、3,4-ポリエチレンジオキシチオフェン-ポリスチレンスルホネート (PEDOT/PSS) (H.C. Starck (Cincinnati, OH) から入手可能)、ポリアニリン、ポリチオフェン、Pelestat (商標) NC6321 及びNC7530 帯電防止添加剤 (Tomen America (New York, NY) より入手可能) が挙げられる。

30

【0074】

本発明の方法によって作製されたナノ構造化物品は、反射防止特性、光吸収特性、防曇特性、改善された接着及び耐久性などの、1つ以上の望ましい特性を呈することができる。例えば、一部の実施形態では、ナノ構造化異方性表面の表面反射率は、非処理表面の表面反射率の約50%以下である。表面特性の比較に関して本明細書で使用されるとき、用語「非処理表面」は、(それが比較されるとき本発明のナノ構造化表面と)同じマトリックス材料及び同じナノ構造化異方性表面を含む、物品の表面を意味する。

40

【0075】

一部の実施形態では、以下の実施例の項に記載の「平均%反射率の測定」方法を使用して測定したとき、ナノ構造化異方性表面のパーセント反射率は、約2%未満 (好ましくは約1%未満) である。

【0076】

50

同様に、一部の実施形態では、ナノ構造化異方性表面のパーセント透過率は、以下の実施例の項に記載の「平均%透過率の測定」を使用して測定されたとき、非処理表面のパーセント透過率よりも約2%又はそれより多い。

【0077】

他の実施形態では、以下の実施例の項に記載の「水接触角測定」を使用して測定したとき、ナノ構造化異方性表面は、約20°（好みしくは約15°未満、より好みしくは約10°未満）の水接触角を有する。

【0078】

更に他の実施形態では、ナノ構造化異方性表面は、非処理表面よりも約2%又はそれより多い光を吸収する。

10

【0079】

本発明の更に他の実施形態では、ナノ構造化異方性表面は、ASTM D-3363-05に従って測定されたとき、約2H超（好みしくは約4Hよりも大きい）の鉛筆硬度を有する。

【0080】

本発明の一部の実施形態は、ナノ構造化異方性表面に取り付けられた、例えばインク、封止材、接着剤、若しくは金属を含む層又はコーティングを更に含む。層又はコーティングは、非処理表面よりも、本発明のナノ構造化異方性表面への改善された接着を有することができる。

【0081】

本発明の方法によって作製されたナノ構造化物品は、例えばディスプレイ用途（例えば液晶ディスプレイ（LCD）、発光ダイオード（LED）ディスプレイ、又はプラズマディスプレイ）、光抽出、電磁干渉（EMI）遮蔽、眼科用レンズ、顔遮蔽レンズ若しくはフィルム、ウインドウフィルム、建築用途若しくは交通標識の反射防止等を含む多くの用途で有用である。ナノ構造化物品は、フレネルフィルム及びフレネルレンズなどの太陽用途にも有用である。これらは、太陽熱高温液体／空気加熱パネル、又は任意の太陽エネルギー吸収デバイスの前面として、追加のナノスケール表面構造体を備える、マイクロ若しくはマクロ-コラムを有する太陽熱吸収表面用に、アモルファスシリカ光電池又はCIGS光電池で作製された可撓性太陽光電池の前面用に、及び可撓性光電池の上面に適用されたフィルムの前面用に使用することができる。

20

【0082】

本発明の他の実施形態では、基材内に分散したマスク材料は、ナノ構造化（又はナノ多孔性）表面を形成するためのプラズマを使用して、エッティングすることができる。本方法は、上記のように、本質的に円筒型RIEを使用して実施することができるが、基材よりはむしろ分散材料のエッティングを好む選択的エッティングを使用している（即ち、基材材料よりはむしろ、分散相材料をエッティングするガスを選択することによる）。

30

【実施例】

【0083】

本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例において列挙された特定の材料及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に本発明を過度に制限するものと解釈されるべきではない。

40

【0084】

プラズマ処理

異方性ナノ構造体は、米国特許第5,888,594号（Davidら）に記載のプラズマ処理システムを、一部の修正を伴って使用することによって得られた。ドラム電極の幅は、14.5インチ（36.8cm）に増加され、プラズマシステム内の2つの区画間の分離は取り除かれ、よって、全排気はターボ分子ポンプによって実施され、したがって、プラズマプロセスで従来実施される動作圧力よりもはるかに低い動作圧力での操作だった。

【0085】

50

高分子フィルムのロールはチャンバ内に搭載され、フィルムはドラム電極の周囲に巻き付けられ、ドラムの反対側上の巻取りロールに固定された。巻き出し及び巻取りテンションは3ポンド(1.4kg)に維持された。チャンバのドアは閉鎖され、チャンバは基準圧 5×10^{-4} トール(6.7cPa)まで排気された。純粋な酸素又は酸素若しくはパーカーフルオロプロパンと組み合わされたアルゴンのいずれかのガス混合物が、以下の例示に記載される様々な条件下でチャンバ内に導入された。動作圧は公称10ミリトル(1.3Pa)だった。プラズマは、高周波電力をドラムに適用することによって2000ワットの電力でオンにされ、フィルムが、以下の実施例で記載されるように所望の速度で移動されるように、ドラムの回転が開始された。別の方法として、高分子フィルムの片は、ドラム電極上の縁部の周囲にテープで止められた。ドラムは、一定の速度で回転し、プラズマ処理は次いで、異なる長さの時間で実施された。10

【0086】

平均%反射率の測定

プラズマ処理された表面の平均%反射率(%R)は、PerkinElmer Lambda 950 UV-VIS-NIR Scanning Spectrophotometerを使用して測定された。各フィルムの1つのサンプルは、Yamato Black Vinyl Tape #200-38(Woodhaven, MIのYamato International Corporationから入手)をサンプルの裏側に貼り付けることによって調製された。両面からの透過率及び反射率が既定である透明なポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)フィルムを使用して、ブラックテープからの%反射率を確定した。このブラックテープは、ブラックテープとサンプルとの間に捕らえられた気泡がないことを確実にするためにローラーを用いてサンプルの裏側へ積層された。積分球検出器によって前面の合計%反射率(正反射及び拡散)を測定するために、テープのない側を開口部に対するように、サンプルを装置内に配置した。8°の入射角で測定された%反射率及び平均%反射率は、400~800nmの範囲の波長に関するブラックテープの%反射率を引き算することによって計算された。20

【0087】

平均%透過率の測定

平均%透過率は、内部で組み立てられた装置で測定した。装置は、安定した源により通電された石英タングステンハロゲン(QTH)ランプ及び光源としてカスタムの4インチ(10.2cm)のSpectralon(商標)球体を使用し、D/0形状を使用して、サンプルの透過率を測定する。2つの検出器:ケイ素CCDは、可視及び近赤外(NIR)に使用され、InGaAsダイオードアレイはNIRの残部に使用される。Czerny-Turner光学レイアウト及び単一のグレーティングを備える、単純な分光写真器を、それぞれの検出器上の光分散に使用する。これは、波長範囲380nm~1700nmにわたって、0°から60°の間で変化する入射測定角度で、フィルムサンプルの光学透過率測定を可能にする。垂直の入射角で透過率が測定され、平均%透過率は、以下のサンプルにおいて、400~800nmの波長範囲で算出され、報告された。30

【0088】

水接触角の測定

水接触角は、静的接触角測定装置で測定された。装置は、デジタルカメラ、自動液体ディスペンサー、及び水滴の自動配置を介してハンズフリーの接触角を可能にするサンプルステージを備える。水滴の形状は自動的に捕捉され、次いでコンピュータによって水滴形状解析を介して解析され、静的接触角を測定する。40

【0089】

実施例1

アクリルコーティングで充填された、40重量%の、20nmのシリカ粒子が、米国特許第5,104,929号(Bilkadi)に記載の方法により、Nalco 2327、SR444(ペンタエリスリトールトリアクリレート)、A-174(メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)、及びIrgacure(商標)184(光開始剤)か50

ら調製された。コーティング配合物は、次いでイソプロピルアルコール(I P A)で希釈され、50重量%の溶液を形成した。コーティング溶液は次いで、下塗りされた2ミルのP E T フィルム上にコーティングされた。溶液は注射器でコーティングダイに圧送され、コーティングは、120に設定されたオーブンを通過させて乾燥させ、次いでU V 源によって硬化させた。得られる硬化したコーティングは、厚さが約4マイクロメートルだった。サンプルは、異なる処理時間(30、60、90、120、150、及び180秒)で酸素プラズマによって処理された。平均%反射率が測定され表1に報告された。サンプル2~7では、反射における有意な減少が得られ、90秒の処理は、最高の反射挙動をもたらした。

【0090】

10

【表1】

サンプル	1	2	3	4	5	6	7
O ₂ プラズマ処理時間(秒)	0(対照)	30	60	90	120	150	180
平均%反射率(400~800nm)	4.58	1.42	1.18	1.04	1.36	1.69	1.95

【0091】

実施例2

S R 2 9 5 (ペンタエリスリトールテトラアクリレート) (2 4 0 g m) 、 S R 2 3 8 (ヘキサンジオールジアクリレート) (2 4 0 g m) 及び S R 5 0 6 (イソボルニルアクリレート) (1 2 0 g m) が組み合わされて、混合された。 5 n m のシリカ粒子、 N a l c o 2 3 2 6 (4 0 0 g m) が 0.95 L (1 q t) のジャーに充填された。 1 - メト

10

20

30

40

50

キシ-2-プロパノール(450 g m)、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン(27.82 g m)及び5%のProstabs 5128(ヒンダードアミンニトロオキシド阻害物質)を水中で(0.23 g m)で一緒に混合し、攪拌しながら、コロイド状の分散液に添加した。ジャーを密封し、80°で16時間加熱した。表面改質されたシリカ分散液(1166 g m)、SR295、SR238及びSR506の樹脂混合物(70 g m)、並びに水中で5%のProstabs(0.58 g)を組み合わせて混合した。水及び1-メトキシ-2-プロパノールは、回転蒸発によって混合物から除去した。これは SiO_2 樹脂混合物の透明な組成物(184.6 g m)を生じた。配合物内の修飾シリカの重量%は約60重量%だった。20 nmのシリカ粒子の濃度の調製は、Na1co 2326をNa1co 2327に代えることによって、同一の手順で実施された。ナノ粒子が充填された樹脂は、アクリルハードコートの配合物中に、シリカのナノ粒子の様々な濃度に関して、SR295、SR238、及びSR506の混合物で希釈した。ハードコートは次いで、表2によるアクリルコーティング混合物中に、2つの異なる粒径(5 nm及び20 nm)及び様々な濃度(10重量%、20重量%、40重量%、及び50重量%)のシリカのナノ粒子を備える下塗りされた5ミルのPETフィルムに塗布された。1つの側面のプラズマ処理は、次いで、異なる処理時間(30、60、90、120、150及び180秒)に対応して、様々なウェブ速度(10、5、3.3、2.5、1.7及び1.3フィート/分(3.05、1.52、1.00、0.76、0.52、0.4 m/分))で実施された。1つの側面が処理されたサンプルの透過率スペクトルが測定され、波長範囲400~800 nmにおける平均%透過率が測定され、表2に報告され、対応する透過率向上結果は、以下の表3に報告される。

【0092】

【表2】

サンプル	5nm Si:02 (wt%)	20nm Si:02 (wt%)	02 (エッチング時間、秒)												C3F8-02 (エッチング時間、秒)												
			RIE の前				RIE 後				RIE の前				RIE 後				RIE の前				RIE 後				
			30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180	
8	49.75	0	90.0	91.0	91.5	92.0	92.2	92.6	92.8	90.5	90.8	91.0	91.3	91.6	91.7	90.8	91.3	91.9	92.2	92.6	92.2	92.2	92.2	92.2	92.2	92.2	
9	39.8	0	89.9	91.3	92.2	92.7	92.9	93.1	92.9	90.7	91.2	91.6	91.9	92.2	92.4	91.1	92.0	92.7	92.8	92.9	93.1	92.9	93.1	92.9	93.1	92.9	93.1
10	19.9	0	89.8	92.2	92.9	93.1	93.0	92.8	92.6	91.5	92.6	92.6	92.6	92.6	92.6	92.3	93.1	93.2	92.3	92.9	93.0	93.0	92.8	92.8	92.7	92.7	92.7
11	9.95	0	89.8	92.6	93.1	93.0	92.8	92.6	92.6	92.6	92.6	92.6	92.6	92.6	92.6	92.9	92.9	92.9	93.1	93.2	93.1	93.1	92.8	92.8	92.7	92.7	92.7
12	0	49.75	89.8	92.6	93.1	92.9	92.8	92.6	92.6	92.2	92.3	92.8	92.9	93.0	93.1	93.1	93.1	93.1	93.1	93.1	93.1	93.1	92.4	92.4	92.9	92.9	92.7
13	0	39.8	89.9	92.7	93.1	92.9	92.7	92.7	92.2	92.1	92.7	92.8	92.9	93.1	93.0	92.5	93.0	92.9	93.0	92.5	93.0	92.5	92.5	92.4	92.4	92.5	92.4
14	0	19.9	89.9	93.1	93.1	93.0	92.8	92.6	92.4	92.5	93.0	93.0	93.0	93.0	93.1	92.9	93.0	93.2	92.8	92.7	92.6	92.5	92.5	92.6	92.5	92.5	
15	0	9.95	91.1	94.4	94.5	94.5	94.0	93.9	93.6	93.8	94.5	94.2	94.3	94.0	94.7	94.7	94.3	94.3	94.0	94.7	94.3	94.3	93.7	93.7	93.7	93.8	

【0093】

【表3】

サンプル	5nm Si02 (wt%)	20nm Si02 (wt%)	R1E後のデルタ%透過率 (400~800nm)								Ar-02 (エッチング時間、秒)									
			02 (エッチング時間、秒)				C3F8-02 (エッチング時間、秒)				Ar-02 (エッチング時間、秒)				60	90	120	150	180	
	30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180		
8	49.75	0	1.0	1.5	2.0	2.2	2.6	2.8	0.5	0.8	1.0	1.3	1.6	1.7	0.8	1.3	1.9	2.2	2.6	2.2
9	39.8	0	1.4	2.3	2.8	3.0	3.2	3.0	0.8	1.3	1.7	2.0	2.3	2.5	1.2	2.1	2.8	2.9	3.0	3.2
10	19.9	0	2.4	3.1	3.3	3.2	3.0	2.8	1.7	2.5	2.8	2.8	3.3	3.4	2.5	3.1	3.2	3.0	3.0	2.9
11	9.95	0	2.8	3.3	3.2	3.0	2.8	2.8	2.2	3.0	3.1	3.1	3.4	3.3	3.0	3.3	3.2	3.0	2.9	2.9
12	0	49.75	2.8	3.3	3.1	3.0	2.8	2.4	2.4	2.5	3.0	3.1	3.2	3.3	3.3	2.6	3.3	3.2	3.1	2.9
13	0	39.8	2.8	3.2	3.0	2.8	2.3	2.3	2.2	2.8	2.9	3.0	3.2	3.1	2.6	3.1	3.0	3.1	2.6	2.5
14	0	19.9	3.2	3.2	3.1	2.9	2.7	2.5	2.6	3.1	3.1	3.2	3.0	3.1	3.3	2.9	2.8	2.7	2.6	2.6
15	0	9.95	3.3	3.4	3.4	2.9	2.8	2.5	2.7	3.4	3.1	3.2	3.2	2.9	3.6	3.6	3.2	3.2	2.6	2.7

表3：実施例2の様々な処理により達成された透過率向上 (%)

【0094】

実施例3

MA0736 POSS(商標)分子(Hybrid Plastics Inc. (Hattiesburg, MS)から入手可能)、CN991(Sartomer (Exton, PA)からの脂肪族アクリル酸ウレタン)、CN2303(Sartomerからのアルコキシリ化多官能性アクリレートオリゴマー)、テトラヒドロフルフリルアルコ

10

20

30

40

50

ール (TFHA)、及びLucirin (商標) TPO-L (BASF から入手可能な光開始剤) のブレンドから作製されたコーティング溶液は、下塗りされたPETフィルムに塗布され、UV源によって硬化された。コーティングされたフィルムは次いで酸素プラズマで90秒間処理された。%反射率が測定され、表4に配合物及び条件と共に報告された。

【0095】

【表4】

表4：実施例3のプラズマ処理されたサンプルの反射率結果

サンプル	配合物 (重量%)						O2プラズマ処理時間 (秒)	平均%反射率 (400~800nm)
	CN991	CN991/CN2303 (70:30)	THFA	MA0736	TPO-L			
16	0	88	10	0	2	90		3.37
17	0	87	10	1	2	90		2.89
18	0	85	10	3	2	90		2.65
19	0	83	10	5	2	90		2.03
20	0	81	10	7	2	90		1.44
21	0	78	10	10	2	90		1.01
22	0	73	10	15	2	90		0.9
23	0	68	10	20	2	90		0.73

10

20

30

40

50

【0096】

実施例4

Imperm (商標) 103は、3重量%のナノスケールタルクを含み、Nanoco
r Inc.から市販されているナイロンMXD6である。フィルムサンプルは、スロット
ダイを通じて溶融押出成形プロセスによって、Imperm 103から調製され、次
いでAr-O2プラズマによって、異なる処理時間(30、60、及び90秒)に応じて
処理された。%反射率が次いで測定され、表5に報告された。

【0097】

【表5】

サンプル	Ar-O ₂ プラズマ処理時間(秒)	0 (Impregnation, 対照)	2.4	2.5	2.6	2.7
平均%反射率(400~800 nm)		5.12		4.25	2.05	0.95

【0098】

実施例5

このサンプルでは、ミクロ構造体（米国特許出願公開第20080050560（A1）号における、37重量%の20nmシリカ粒子で充填されたコーティングから作製された、輝度向上フィルム-BEF）を含有する基材ウェブは、プラズマ処理によってミクロ構造体の頂部でナノ構造体を生成するために使用された。エッティング処理に関しては、酸素ガスが、流量500sccm、圧力8ミリトール(1.1Pa)、及び電力が2000W

ワットにそれぞれ維持された状態で、90秒の処理時間で使用された。パーセント反射率が測定された。波長範囲400～800nmにおける平均%反射率は、2.2%～1%に減少され、表面反射における50%の低減である。

【0099】

実施例6

上記の実施例2のプラズマエッティングされたサンプルのうちの2つ(10重量%濃度の60秒及び180秒でエッティングされた20nmシリカ粒子)は、断面の高解像度走査電子顕微鏡(HRSEM)によって特徴付けられた。結果は図5(5フィート/分(1.5m/分))及び図6の1.3フィート/分(0.4m/分)に示される。エッティングはサブ100nm範囲において異方性であるということが明らかである。10～50nmの直径範囲のいくつかの穴及びピラーは、深さが500nmの範囲のオーダーであり、5:1以上のアスペクト比に至る。図6において「A」とマークされた穴は、直径27ナノメートル及び深さ480nmを有し、一方で、「B」とマークされたピラーは直径18ナノメートル及び深さ364ナノメートルを有する。これらの構造体の対応するアスペクト比は、約20に迫る。

【0100】

実施例7

可撓性太陽光吸收シートは、押出成形複製プロセスで調製され、その後、構造体表面のプラズマエッティングで処理された。炭素充填された熱可塑性ポリウレタン(PolyOne Corp(Cleveland, OH)から入手可能なURC7000-TC-1)は、押出成形機で溶融され、押出シートダイを通じて、距離が約3mm離れて、深さ0.5cm及び直径2mmの穴のアレイで穿孔されたキャスティングロール上に成形された。押出成形機は、約3.2cmの直径、80rpmの送り速度、及び100～250の上昇温度プロファイルを有した。押出成形複製キャスティングロールは、炭素充填されたポリマー溶融物をキャスティング複製ツールロール内に、圧力0.24MPaで押すことができる、ニップロールを備えた、3つのロールスタックのセンターロールだった。押出成形複製キャスティングプロセスは、0.61m/分の速度で操作された。押出成形の複製されたキャストシートの合計厚さは1.1cmであり、1.0cmの高い支柱又はコラム、及び0.1cm厚さの連続ベースフィルムを備えた。この不透明なコラムに構造化されたシートの%反射率は次いで、Lambda 950分光光度計で3.1%であると測定された。不透明な構造化シートは測定可能な光透過率を有さなかったため、%吸収率は、1-%R又は96.9%吸収率であると算出された。

【0101】

可撓性太陽光吸收シートは次いでプラズマによって、O₂-C₃F₈雰囲気で60秒間処理された。プラズマエッティングされた不透明なコラム構造化シートの%反射率は、Lambda 950分光光度計で1.4%であると測定され、表面反射において55%の低減を実証している。プラズマエッティングされたコラム構造化太陽光吸收シートの%吸収率は98.6%であると算出された。

【0102】

実施例8

本発明の物品は、実施例1のサンプル5に従って、酸素プラズマ及び120秒のエッティング時間を使用して調製された。異方性エッティングされたランダムなナノ構造体の接着は、2つの異なるタイプの接着剤(高品質なシリコーン接着剤及び「超強度」のアクリル系接着剤)に対して測定された。比較用に、実施例1のように、ハードコート塗布された基材の、エッティングされていないサンプルが使用された。接着剤の強度を試験するために、180度の剥離試験器が使用された。

【0103】

試験サンプルは幅約2インチ(5.1cm)幅×長さ6インチ(15.2cm)のストリップに切断され、2つの異なる接着剤のタイプを有する、2つの異なるタイプのテープが使用された。シリコーン接着剤テープは、シリコーン接着剤を備えた、1インチ(2.5cm)の幅×長さ6インチ(15.2cm)のストリップである。

5 cm) 幅の S c o t c h (商標) テープ番号 8403 であり、アクリル性接着剤テープは、製品番号 34-8505-5627-4 を有し、3M Company (St. Paul, MN) から入手可能な、「超強度」の 3/4 インチ (1.9 cm) 幅の S c o t c h (商標) C r y s t a l C l e a r テープである。

【0104】

接着テープは、重量 450 グラムを有する直径 4 インチ (10.2 cm) のローラーを試験サンプルに転がすことによって、テープ / サンプルのサンドイッチに接着された。剥離測定は、速度 12 インチ / 分 (30.5 cm / 分) で、0.5 インチ (1.3 cm) の試験長さにわたって行われ、この距離にわたる平均剥離値が測定された。それぞれのタイプのサンプル / 接着剤の組み合わせに対して 6 つの異なる測定がなされ、表 6 に要約された。6 つの測定値の平均及び標準偏差もまた、この表に示されている。

【0105】

【表6】

サンプル番号	シリコーン接着剤剥離強度、 平均ボンド/インチ (N/m)	アクリル系接着剤剥離強度、 平均ボンド/インチ (N/m)
対照-1	1. 2.9 (2.25. 9)	1. 1.33333 (1.98. 4.77)
対照-2	1. 3.1 (2.29. 4)	1. 2 (2.10. 2)
対照-3	1. 3.2 (2.31. 2)	1. 2.4 (2.17. 2)
対照-4	1. 2.2 (2.13. 7)	1. 1.73333 (2.05. 4.821)
対照-5	1. 3.4 (2.34. 7)	1. 2 (2.10. 2)
対照-6	1. 3.9 (2.43. 4)	1. 1.86667 (2.07. 8.172)
対照平均	1. 3.11667 (2.29. 7.08093)	1. 1.88889 (2.08. 2.064)
対照標準偏差	0. 0.51451 (9. 0.1045)	0. 0.32126 (5. 6.261)
エッチングされている-1	1. 9.5 (3.41. 5)	2. 6.26667 (4.59. 9.999)
エッチングされている-2	2. 0.4 (3.57. 3)	2. 7.2 (4.76. 3)
エッチングされている-3	2 (3.50. 3)	2. 7.86667 (4.88. 0.202)
エッチングされている-4	1. 9.5 (3.41. 5)	2. 6.53333 (4.64. 6.698)
エッチングされている-5	1. 9 (3.32. 7)	2. 7.6 (4.83. 4)
エッチングされている-6	1. 9.4 (3.39. 7)	2. 7.86667 (4.88. 0.202)
エッチングされているものの平均	1. 9.63333 (3.43. 8.323)	2. 7.22222 (4.76. 7.341)
エッチング標準偏差	0. 0.44969 (7. 8.753)	0. 0.62736 (1.0. 9.87)

【0106】

実施例9

ASTM D-3363-05の試験方法による鉛筆硬度試験が、実施例1のサンプル4の表面硬度を評価するために使用された。鉛筆の完全なセットの等級付けの完全なセットは、硬度9H、8H、7H、6H、5H、4H、3H、2H、F、HB、B、2B、3B、4B、5B、6B、7B、8B、及び9B（後者が最も柔らかい鉛筆）で開始する。

10

20

30

40

50

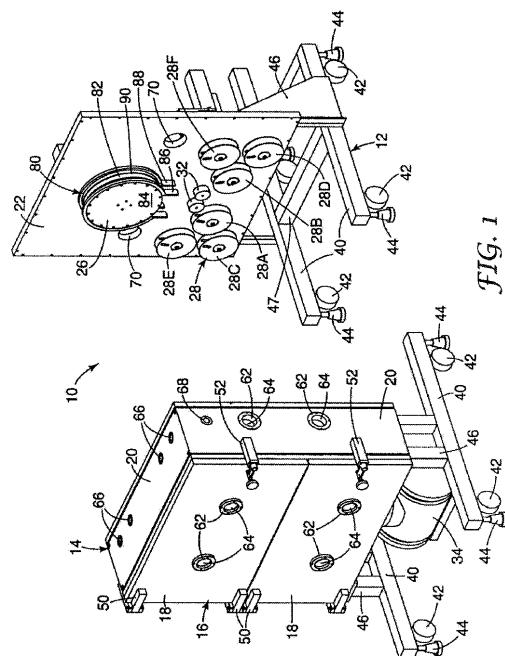
試験を実施するために、約1インチの長さの線をサンプル上で作るために、鉛筆が使用された。鉛筆が目に見えるスクラッチを表面上に残した場合、次ぎに柔らかい鉛筆をとって試験を繰り返す。目に見えるマークを残していない第1鉛筆の数は、表面の「鉛筆硬度」の格付けである。実施例1のサンプル4が、本試験方法によって4Hであると見出された。

【0107】

本明細書中に引用される刊行物の完全な開示は、それぞれが個々に組み込まれたかのように、その全体が参照により組み込まれる。本発明の範囲及び趣旨から逸脱しない本発明の様々な変更や改変は、当業者には明らかとなるであろう。本発明は、本明細書で述べる例示的な実施形態及び実施例によって不当に限定されるものではないこと、また、こうした実施例及び実施形態は、本明細書において以下に記述する「特許請求の範囲」によってのみ限定されると意図する本発明の範囲に関する例示のためにのみ提示されることを理解すべきである。

10

【図1】



【図3】

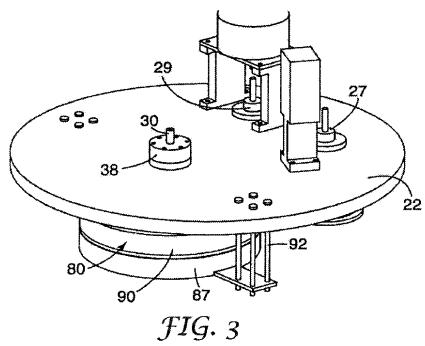


FIG. 3

【図5】

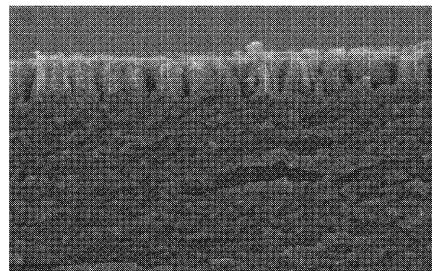


FIG. 5

【図4】

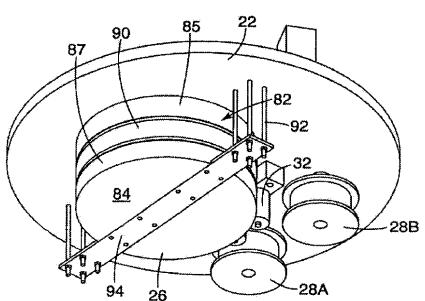


FIG. 4

【図6】

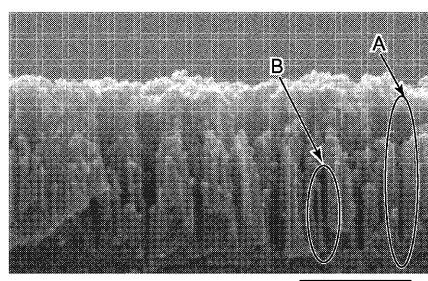


FIG. 6

フロントページの続き

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 モーゼス エム. デイビッド

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

(72)発明者 タ - フア ユ

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

審査官 後藤 亮治

(56)参考文献 特開2005-331868 (JP, A)

特開平07-256087 (JP, A)

特開2004-327394 (JP, A)

特開2007-304468 (JP, A)

特開2007-178873 (JP, A)

特開2002-122702 (JP, A)

特開2005-260206 (JP, A)

特開平07-104103 (JP, A)

特開2005-247944 (JP, A)

特表2001-508124 (JP, A)

特表2012-514239 (JP, A)

特開2005-279807 (JP, A)

特表2010-511079 (JP, A)

国際公開第2008/072498 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 02 B 1 / 10 - 1 / 18

B 01 J 10 / 00 - 19 / 32