(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0050418
(43) 공개일자 2018년05월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 17/10 (2006.01) *B32B 38/00* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) *B32B 7/12* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 17/10 (2013.01)
B32B 38/0008 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7011732
(22) 출원일자(국제) 2016년09월27일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2018년04월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/053906
(87) 국제공개번호 WO 2017/058758
국제공개일자 2017년04월06일
(30) 우선권주장
62/235,481 2015년09월30일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
셔먼 오드리 에이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
하트만-톰슨 클레어
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 조윤성, 김영

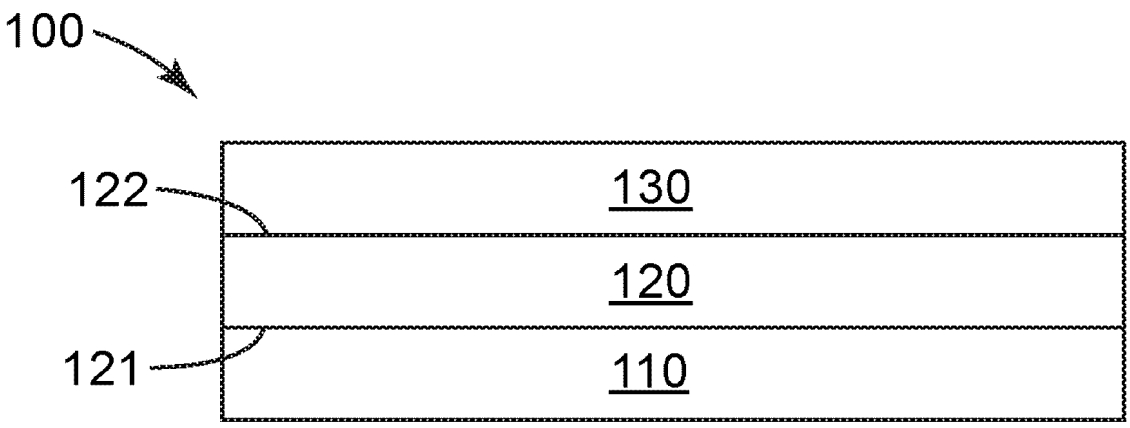
전체 청구항 수 : 총 56 항

(54) 발명의 명칭 **유리-유사 층을 포함하는 복합 구조체 및 형성 방법**

(57) 요 약

복합 구조체는 실리콘 블록 공중합체를 포함하는 제1 층; 제1 층과 맞닿은 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 가지며 제1 층의 실리콘 블록 공중합체로부터 형성되는 전이 층; 및 전이 층의 제2 표면과 맞닿은 유리-유사 층을 포함하며, 유리-유사 층의 적어도 일부분은 전이 층으로부터 형성된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B32B 7/02 (2013.01)
B32B 7/12 (2013.01)
B32B 2307/7265 (2013.01)
B32B 2310/14 (2013.01)
B32B 2457/206 (2013.01)
(72) 발명자
넬슨 칼렙 티
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
베이출드 존 피
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
월터 트렌톤 제이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
워크 마틴 비
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

명 세 서

청구범위

청구항 1

실리콘 블록 공중합체를 포함하는 제1 층;

제1 층과 맞닿은 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 가지며 제1 층의 실리콘 블록 공중합체로부터 형성되는 전이 층;

전이 층의 제2 표면과 맞닿은 유리-유사 층

을 포함하며,

유리-유사 층의 적어도 일부분은 전이 층으로부터 형성되는, 복합 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서, 실리콘 블록 공중합체는 축합 실리콘 블록 공중합체인, 복합 구조체.

청구항 3

제1항에 있어서, 실리콘 블록 공중합체는 실리콘 폴리옥사미드 공중합체, 실리콘 폴리우레아 공중합체, 또는 이들의 조합을 포함하는, 복합 구조체.

청구항 4

제1항에 있어서, 실리콘 블록 공중합체는 접착제인, 복합 구조체.

청구항 5

제1항에 있어서, 실리콘 블록 공중합체는 감압 접착제인, 복합 구조체.

청구항 6

제1항에 있어서, 실리콘 블록 공중합체는 실리콘 폴리옥사미드 공중합체, 실리콘 폴리우레아 공중합체, 또는 이들의 조합; 및 점착 부여 수지(tackifying resin)를 포함하는, 복합 구조체.

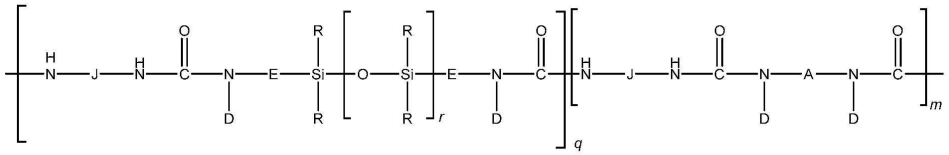
청구항 7

제6항에 있어서, 점착 부여 수지는 MQ 점착 부여 수지를 포함하는, 복합 구조체.

청구항 8

제1항에 있어서, 제1 층은 하기 화학식 I을 포함하는, 복합 구조체:

[화학식 I]



[상기 식에서,

각각의 R은, 독립적으로, 1 내지 12개의 탄소 원자를 가지며 예컨대 트라이플루오로알킬 또는 비닐 기로 치환될 수 있는 알킬 모이어티(moiety), 비닐 라디칼 또는 화학식 $R^2(CH_2)_aCH=CH_2$ (여기서, R^2는 $-(CH_2)_b-$ 또는 $-(CH_2)_cCH=CH-$이고, a는 1, 2 또는 3이고; b는 0, 3 또는 6이고; c는 3, 4 또는 5임)로 표시되는 고급 알케닐

라디칼, 6 내지 12개의 탄소 원자를 가지며 알킬, 플루오로알킬, 또는 비닐 기로 치환될 수 있는 사이클로알킬 모이어티, 또는 6 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 예컨대 알킬, 사이클로알킬, 플루오로알킬 및 비닐 기로 치환될 수 있는 아릴 모이어티인 모이어티이거나, 또는 R은 퍼플루오로알킬 기, 또는 불소-함유 기, 또는 퍼플루오로에테르-함유 기이고;

각각의 J는 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 라디칼 또는 아르알킬렌 라디칼, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 사이클로알킬렌 라디칼인 다가 라디칼이고;

각각의 E는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자의 알킬렌 라디칼, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아르알킬렌 라디칼 또는 아릴렌 라디칼인 다가 라디칼이고;

각각의 D는 수소, 1 내지 10개의 탄소 원자의 알킬 라디칼, 페닐, 및 A 또는 E를 포함하는 고리 구조를 완성하여 헤테로사이클을 형성하는 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고;

각각의 A는 알킬렌, 아르알킬렌, 사이클로알킬렌, 페닐렌, 헤테로알킬렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 다가 라디칼이고;

m은 0 내지 1000인 수이고;

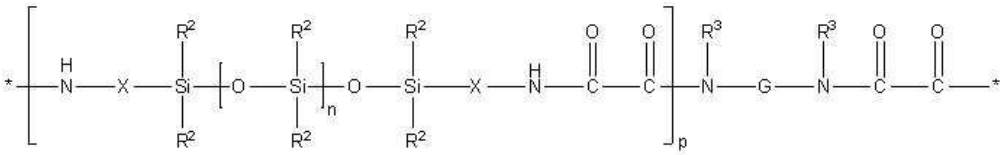
q는 1 이상인 수이고;

r은 10 이상인 수임].

청구항 9

제1항에 있어서, 제1 층은 하기 화학식 III을 포함하는, 복합 구조체:

[화학식 III]



[상기 식에서,

각각의 R^2는 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시, 또는 할로로 치환된 아릴이고, R^2 기의 50% 이상은 메틸이고;

각각의 X는 독립적으로 알킬렌, 아르알킬렌, 또는 이들의 조합이고;

G는 화학식 $R^3HN-G-NHR^3$의 다이아민에서 2개의 $-NHR^3$ 기를 뺀 것과 동등한 잔기 단위인 2가 기이고,

여기서, R^3은 수소 또는 알킬이거나, 또는 R^3은 G와 함께 그리고 이들 둘 모두가 부착된 질소와 함께 헤테로사이클릭 기를 형성하고;

n은 독립적으로 40 내지 1500의 정수이고;

하첨자 p는 1 내지 10의 정수임].

청구항 10

제1항에 있어서, 제1 층은 산소 정규화된 탄소 대 산소 비를 갖고, 전이 층은 산소 정규화된 탄소 대 산소 비를 갖고, 유리-유사 층은 산소 정규화된 탄소 대 산소 비를 가지며, 제1 층의 산소 정규화된 탄소 대 산소 비는 전이 층 및 유리-유사 층 둘 모두보다 더 높은, 복합 구조체.

청구항 11

제10항에 있어서, 전이 층의 산소 정규화된 탄소 대 산소 비는 유리-유사 층보다 더 높은, 복합 구조체.

청구항 12

제10항에 있어서, 전이 층의 산소 정규화된 탄소 대 산소 비는 제1 층에서 제2 층으로 감소하는, 복합 구조체.

청구항 13

제1항에 있어서, 제1 층은 전이 층 및 유리-유사 층 둘 모두보다 더 탄성인, 복합 구조체.

청구항 14

제13항에 있어서, 전이 층은 유리-유사 층보다 더 탄성인, 복합 구조체.

청구항 15

제1항에 있어서, 유리-유사 층은 전이 층 및 제1 층 둘 모두보다 더 경질인, 복합 구조체.

청구항 16

제15항에 있어서, 전이 층은 제1 층보다 더 경질인, 복합 구조체.

청구항 17

제1항에 있어서, 전이 층 및 유리-유사 층은 제1 층의 재료를 플라즈마 처리함으로써 형성되는, 복합 구조체.

청구항 18

제1항에 있어서, 전이 층은 두께가 1 nm 내지 200 nm인, 복합 구조체.

청구항 19

제18항에 있어서, 전이 층의 두께, 유리-유사 층의 두께, 또는 둘 모두는 플라즈마 처리의 총 시간에 의해 적어도 다소 제어되는, 복합 구조체.

청구항 20

제1항에 있어서, 유리-유사 층은 물과의 정적 접촉각이 95° 이하인, 복합 구조체.

청구항 21

제20항에 있어서, 유리-유사 층은 10일 이상 동안 상기 접촉각을 실질적으로 유지하는, 복합 구조체.

청구항 22

제1항에 있어서, 제1 층, 전이 층 및 유리-유사 층의 적어도 제2 세트를 추가로 포함하는, 복합 구조체.

청구항 23

제1항에 있어서, 제2의 제1 층은 제1의 유리-유사 층에 인접한, 복합 구조체.

청구항 24

제1항에 있어서, 제1 층에 인접하거나 또는 유리-유사 층에 인접한 추가적인 층을 추가로 포함하는, 복합 구조체.

청구항 25

제24항에 있어서, 전이 층 반대편의 제1 층에 인접한 배리어(barrier) 필름을 추가로 포함하는, 복합 구조체.

청구항 26

제24항에 있어서, 전이 층 반대편의 유리-유사 층에 인접한 배리어 필름을 추가로 포함하는, 복합 구조체.

청구항 27

제1항에 있어서, 유기 발광 다이오드 (OLED) 구조체를 추가로 포함하며, 제1 층, 전이 층 및 유리-유사 층은 OLED의 디스플레이 표면에 인접한, 복합 구조체.

청구항 28

제1항에 있어서, 제1 층은 2개의 기재(substrate)의 접합부와 맞닿은, 복합 구조체.

청구항 29

제28항에 있어서, 2개의 기재 중 적어도 하나는 유리를 포함하는, 복합 구조체.

청구항 30

제1항에 있어서, 제1 층은 추가적인 실리콘 블록 공중합체 재료와 맞닿은, 복합 구조체.

청구항 31

제30항에 있어서, 추가적인 실리콘 블록 공중합체 재료는 2개의 물품을 함께 접착시키는, 복합 구조체.

청구항 32

제31항에 있어서, 2개의 물품은 2개의 강성(rigid) 기재인, 복합 구조체.

청구항 33

제32항에 있어서, 2개의 강성 기재는 광학 기재인, 복합 구조체.

청구항 34

제1항에 있어서, 유리-유사 층은 배리어 특성을 갖는, 복합 구조체.

청구항 35

제34항에 있어서, 유리-유사 층은 가스 배리어 특성, 물 배리어 특성, 또는 둘 모두를 갖는, 복합 구조체.

청구항 36

유리-유사 층을 포함하는 구조체를 형성하는 방법으로서,

실리콘 블록 공중합체를 포함하는 전구체 제1 층을 침착하는 단계; 및

전구체 제1 층을 플라즈마 처리하여 실리콘 블록 공중합체의 적어도 일부를 유리-유사 층으로 전환시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 37

제36항에 있어서, 플라즈마 처리 단계는 적어도 산소의 존재 하에 수행되는, 방법.

청구항 38

제37항에 있어서, 플라즈마 처리 단계는 산소 함유 플라즈마를 사용하여 수행되는, 방법.

청구항 39

제37항에 있어서, 플라즈마 처리 단계는 산소를 함유하는 분위기에서 수행되는, 방법.

청구항 40

제36항에 있어서, 전구체 제1 층을 플라즈마 처리 전에 전구체 제1 층을 구조화하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 41

제40항에 있어서, 전구체 제1 층을 구조화하는 단계는 제1 층을 성형하는 것, 제1 층을 엠보싱하는 것, 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 42

제36항에 있어서, 플라즈마 처리는 전구체 제1 층에 힘을 가하면서 수행되는, 방법.

청구항 43

제42항에 있어서, 힘은 플라즈마 처리 후에 제거되는, 방법.

청구항 44

제36항에 있어서, 구조체는 플라즈마 처리 후에 인쇄되는, 방법.

청구항 45

제36항에 있어서, 하나 이상의 추가적인 재료를 유리-유사 층 상에 침착하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 46

제45항에 있어서, 하나 이상의 추가적인 재료는 실리콘 블록 공중합체를 포함하는 제2의 전구체 제1 층을 포함하는, 방법.

청구항 47

제46항에 있어서, 제2의 전구체 제1 층을 플라즈마 처리하여 제2 유리-유사 층을 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 48

제36항에 있어서, 전구체 제1 층은 배리어 필름 상에 침착되는, 방법.

청구항 49

제36항에 있어서, 전구체 제1 층은 유기 발광 다이오드 (OLED) 구조체를 포함하는 구조체 상에 침착되는, 방법.

청구항 50

제36항에 있어서, 복합 구조체를 기계적으로 절단하여 제1 복합체 부분 및 제2 복합체 부분을 형성하는 단계, 및 제1 복합체 부분과 제2 복합체 부분을 함께 접착시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 51

제50항에 있어서, 절단 단계 및 접착 단계를 반복하는 것을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 52

제36항에 있어서, 전구체 제1 층을 통해 복합 구조체를 물품에 접착시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 53

기본 구조체(primary structure); 및

기본 구조체의 적어도 일부 표면 상에 배치된 복합 구조체

를 포함하며,

복합 구조체는

실리콘 블록 공중합체를 포함하는 제1 층;

제1 층과 맞닿은 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 가지며 제1 층의 실리콘 블록 공중합체로부터 형성되는 전이 층;

전이 층의 제2 표면과 맞닿은 유리-유사 층을 포함하며,

유리-유사 층의 적어도 일부분은 전이 층으로부터 형성되는, 물품.

제53항에 있어서, 기본 구조체는 전자 장치를 포함하는, 물품.

청구항 54

제53항에 있어서, 기본 구조체는 창문, 미세유체역학 장치(microfluidics), 센서, 포토리소그래피 장치(photolithographics), 전계발광 조명(electroluminescent lighting), 패키징(packaging), 및 접착제로부터 선택되는, 물품.

청구항 55

제54항에 있어서, 기본 장치는 디스플레이 장치인, 물품.

청구항 56

제55항에 있어서, 디스플레이 장치는 유기 발광 다이오드 (OLED) 디스플레이 장치인, 물품.

발명의 설명

발명의 내용

[0001] 복합 구조체가 본 명세서에 개시되는데, 이는 실리콘 블록 공중합체를 포함하는 제1 층; 제1 층과 맞닿은 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 가지며 제1 층의 실리콘 블록 공중합체로부터 형성되는 전이 층; 및 전이 층의 제2 표면과 맞닿은 유리-유사 층을 포함하며, 유리-유사 층의 적어도 일부분은 전이 층으로부터 형성된다.

[0002] 기본 구조체(primary structure), 및 기본 구조체의 일부 표면 상에 배치된 복합 구조체를 포함하는 물품이 또한 본 명세서에 개시되는데, 복합 구조체는 실리콘 블록 공중합체를 포함하는 제1 층; 제1 층과 맞닿은 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 가지며 제1 층의 실리콘 블록 공중합체로부터 형성되는 전이 층; 및 전이 층의 제2 표면과 맞닿은 유리-유사 층을 포함하며, 유리-유사 층의 적어도 일부분은 전이 층으로부터 형성된다.

[0003] 유리-유사 층을 포함하는 구조체를 형성하는 방법이 또한 개시되는데, 상기 방법은 실리콘 블록 공중합체를 포함하는 전구체 제1 층을 침착하는 단계; 및 전구체 제1 층을 플라즈마 처리하여 실리콘 블록 공중합체의 적어도 일부를 유리-유사 층으로 전환시키는 단계를 포함한다.

[0004] 하기의 상세한 설명을 읽음으로써 이들 및 다양한 기타 특징 및 이점이 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0005] 본 발명은 본 발명의 다양한 실시 형태의 하기 상세한 설명을 첨부 도면과 관련하여 고려하면 더 완전히 이해될 수 있다:

도 1은 예시적인 복합 구조체의 일부분의 단면도이다.

도 2는 실시예로부터의 O_2-$SiMe_4$ 플라즈마로 처리된 샘플 E1에 대해 X-선 광전자 분광법 (XPS)을 사용하여 측정된 탄소 (C), 산소 (O), 및 규소 (Si)의 원자 백분율을 나타낸다.

도 3은 실시예로부터의 O_2 단독 플라즈마로 처리된 샘플 E1에 대해 X-선 광전자 분광법 (XPS)을 사용하여 측정된 탄소 (C), 산소 (O), 및 규소 (Si)의 원자 백분율을 나타낸다.

도 4는 실시예로부터의 O_2-$SiMe_4$ 플라즈마로 처리된 샘플 E2에 대해 X-선 광전자 분광법 (XPS)을 사용하여 측정된 탄소 (C), 산소 (O), 및 규소 (Si)의 원자 백분율을 나타낸다.

도 5는 실시예로부터의 O_2 단독 플라즈마로 처리된 샘플 E2에 대해 X-선 광전자 분광법 (XPS)을 사용하여 측정된 탄소 (C), 산소 (O), 및 규소 (Si)의 원자 백분율을 나타낸다.

도 6은 실시예에서 형성된 에지 시일(edge seal)의 1500X 배율의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지를 나타낸다.

도 7은 실시예에서 형성된 에지 시일의 15,000X 배율의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지를 나타낸다.

도 8은 (구조화된 라이너가 제거된 후의) hex 구조화된 E3 층의 표면의 광학 현미경 이미지를 나타낸다.

도 9는 (구조화된 라이너가 제거된 후의) 선형 구조화된 E3 층의 표면의 광학 현미경 이미지를 나타낸다.

도 10은 O_2-$SiMe_4$ 플라즈마 처리 후의 hex 구조화된 E3 층의 표면의 광학 현미경 이미지를 나타낸다.

도 11은 O_2-$SiMe_4$ 플라즈마 처리 후의 선형 구조화된 E3 층의 표면의 광학 현미경 이미지를 나타낸다.

도 12는 O_2-$SiMe_4$ 플라즈마 처리 전의 선형 구조화된 E3 층의 표면의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 13은 O_2-$SiMe_4$ 플라즈마 처리 후의 선형 구조화된 E3 층의 표면의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 14는 (구조화된 라이너가 제거된 후의) hex 구조화된 E3 층의 표면의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 15는 O_2-$SiMe_4$ 플라즈마 처리 후의 hex 구조화된 E3 층의 표면의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 16은 신장된 채로 플라즈마 처리된 E2 샘플의 1500X 배율의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 17은 신장된 채로 플라즈마 처리된 E2 샘플의 5000X 배율의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 18은 마커로 선을 그린 후의 처리하지 않은 E1의 사진 이미지를 나타낸다.

도 19는 마커로 선을 그린 후 플라즈마 처리 11일 후의 E1의 사진 이미지를 나타낸다.

도 20은 마커로 선을 그린 후 플라즈마 처리 11일 후의 C2의 사진 이미지를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] 이하의 상세한 설명에서, 본 명세서의 일부를 형성하고 예시로서 몇몇 특정 실시 형태가 도시된 첨부 도면을 참조한다. 다른 실시 형태들이 고려되며 본 발명의 범주 또는 사상으로부터 벗어남이 없이 이루어질 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 따라서, 하기의 상세한 설명은 제한적 의미로 해석되어서는 안 된다.

[0007] 본 명세서에 사용되는 모든 과학 및 기술 용어는, 달리 명시되지 않는 한, 본 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 의미를 갖는다. 본 명세서에 제공된 정의는 본 명세서에 빈번하게 사용되는 소정 용어의 이해를 용이하게 하기 위한 것이며 본 발명의 범주를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0008] 본 명세서 및 첨부된 청구범위에 사용되는 바와 같이, 단수 형태("a", "an" 및 "the")는, 그 내용이 명백하게 달리 지시하지 않는 한, 복수의 지시 대상을 갖는 실시 형태를 포함한다.

[0009] 본 명세서 및 첨부된 청구범위에 사용되는 바와 같이, 용어 "또는"은 일반적으로, 그 내용이 명백하게 달리 지시하지 않는 한, 그의 의미에 "및/또는"을 포함하는 것으로 채용된다. 용어 "및/또는"은 열거된 요소들 중 하나 또는 모두, 또는 열거된 요소들 중 임의의 둘 이상의 조합을 의미한다.

[0010] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "갖는다", "갖는", "구비하다", "구비하는", "포함하다", "포함하는" 등은 그의 개방형 의미로 사용되며, 일반적으로 "포함하지만 이로 한정되지 않는"을 의미한다. "~로 본질적으로 이루어지는", "~로 이루어지는" 등은 "포함하는" 등에 포괄됨이 이해될 것이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "~로 본질적으로 이루어지는"은, 이것이 조성물, 제품, 방법 등과 관련될 때, 조성물, 제품, 방법 등의 구성 요소가 열거된 구성 요소, 그리고 상기 조성물, 제품, 방법 등의 기본적이고 신규한 특징(들)에 실질적으로 영향을 주지 않는 임의의 다른 구성 요소에 제한됨을 의미한다.

[0011] 용어 "바람직한" 및 "바람직하게는"은 소정 상황 하에서 소정 효과를 제공할 수 있는 본 발명의 실시 형태를 지칭한다. 그러나, 동일한 상황 또는 다른 상황 하에서, 다른 실시 형태가 또한 바람직할 수 있다. 나아가, 하나 이상의 바람직한 실시 형태의 언급은 다른 실시 형태가 유용하지 않음을 의미하는 것은 아니며, 다른 실시 형태를, 청구범위를 포함하는 본 발명의 범주로부터 제외시키고자 하는 것은 아니다.

[0012] 또한, 본 명세서에서 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 이내에 포함된 모든 수를 포함한다(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함하거나, 또는 10 이하는 10, 9.4, 7.6, 5, 4.3, 2.9, 1.62, 0.3 등을 포함한다). 값의 범위가 특정 값 "이하"인 경우, 그러한 값은 그 범위 내에 포함된다.

[0013] "상단", "하단", "좌측", "우측", "상부", "하부", 및 다른 방향 및 배향과 같은 본 명세서에 언급되는 임의의 방향은 도면과 관련하여 명확함을 위해 본 명세서에 기술되며, 실제 장치 또는 시스템 또는 장치 또는 시스템의

사용을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에 기재된 바와 같이 장치 또는 시스템은 다수의 방향 및 배향으로 사용될 수 있다.

[0014] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "맞닿은"은 공통의 경계를 공유하거나 접촉하고 있는 2개의 물체, 예를 들어 2개의 표면 또는 층의 관계를 설명한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "인접한"은 서로 가까이 있지만 반드시 접촉하고 있을 필요는 없는 2개의 물체, 예를 들어 2개의 표면 또는 층의 관계를 설명한다. '인접한'은 '맞닿은'을 포함한다.

[0015] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "접착제"는 2개의 피착물을 함께 접착시키는 데 유용한 중합체 조성물을 지칭한다. 접착제의 예는 감압 접착제이다.

[0016] 감압 접착제 조성물은 다음을 포함하는 특성을 보유하는 것으로 당업자에게 잘 알려져 있다: (1) 강력하면서 영구적인 점착성, (2) 손가락 압력 이하의 압력으로 접착, (3) 피착물 상에서의 충분한 유지력 및 (4) 피착물로부터 깨끗하게 제거되기에 충분한 응집 강도. 감압 접착제로서 양호하게 기능하는 것으로 밝혀진 재료는 점착성, 박리 접착력, 및 전단 유지력의 원하는 균형을 가져오는 데 필요한 점탄성 특성을 나타내도록 설계 및 제형화된 중합체이다. 특성들의 적절한 균형을 달성하는 것은 간단한 과정이 아니다.

[0017] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "실리콘-기반"은 실리콘 단위를 함유하는 거대분자(macromolecule)를 지칭한다. 용어 실리콘 또는 실록산은 상호 교환 가능하게 사용되며, 다이알킬 또는 다이아릴 실록산 (−SiR_2O−) 반복 단위를 갖는 단위를 지칭한다.

[0018] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "우레아-기반"은 적어도 하나의 우레아 결합을 함유하는 세그먼트형 공중합체인 거대분자를 지칭한다.

[0019] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "아미드-기반"은 적어도 하나의 아미드 결합을 함유하는 세그먼트형 공중합체인 거대분자를 지칭한다.

[0020] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "우레탄-기반"은 적어도 하나의 우레탄 결합을 함유하는 세그먼트형 공중합체인 거대분자를 지칭한다.

[0021] 용어 "알케닐"은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 탄화수소인 알켄의 라디칼인 1가 기를 지칭한다. 알케닐은 선형, 분지형, 환형 또는 이들의 조합일 수 있으며, 전형적으로 2 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 알케닐은 2 내지 18개, 2 내지 12개, 2 내지 10개, 4 내지 10개, 4 내지 8개, 2 내지 8개, 2 내지 6개 또는 2 내지 4개의 탄소 원자를 포함한다. 예시적인 알케닐 기에는 에테닐, n-프로페닐 및 n-부테닐이 포함된다.

[0022] 용어 "알킬"은 포화 탄화수소인 알칸의 라디칼인 1가 기를 지칭한다. 알킬은 선형, 분지형, 환형, 또는 이들의 조합일 수 있으며, 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 알킬 기는 1 내지 18개, 1 내지 12개, 1 내지 10개, 1 내지 8개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함한다. 알킬 기의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, 아이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, 사이클로헥실, n-헵틸, n-옥틸, 및 에틸헥실이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0023] 용어 "할로"는 플루오로, 클로로, 브로모 또는 요오도를 지칭한다.

[0024] 용어 "할로알킬"은 적어도 하나의 수소 원자가 할로로 대체된 알킬을 지칭한다. 일부 할로알킬 기는 플루오로알킬 기, 클로로알킬 기 및 브로모알킬 기이다. 용어 "퍼플루오로알킬"은 모든 수소 원자가 불소 원자로 대체된 알킬 기를 지칭한다.

[0025] 용어 "아릴"은 방향족이고 카르보사이클릭인 1가 기를 지칭한다. 아릴은 방향족 고리에 연결되거나 융합된 1 내지 5개의 고리를 가질 수 있다. 다른 고리 구조는 방향족, 비방향족, 또는 이들의 조합일 수 있다. 아릴 기의 예에는 페닐, 바이페닐, 터페닐, 안트릴, 나프틸, 아세나프틸, 안트라퀴노닐, 페난트릴, 안트라세닐, 피레닐, 페릴레닐, 및 플루오레닐이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0026] 용어 "알킬렌"은 알칸의 라디칼인 2가 기를 지칭한다. 알킬렌은 직쇄형, 분지형, 환형, 또는 이들의 조합일 수 있다. 알킬렌은 종종 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 알킬렌은 1 내지 18개, 1 내지 12개, 1 내지 10개, 1 내지 8개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함한다. 알킬렌의 라디칼 중심은 동일한 탄소 원자 상에 있을 수 있거나 (즉, 알킬리덴), 또는 상이한 탄소 원자 상에 있을 수 있다.

[0027] 용어 "헤테로알킬렌"은 티오, 옥시 또는 -NR- (여기서, R은 알킬임)에 의해 연결된 적어도 2개의 알킬렌 기를

포함하는 2가 기를 지칭한다. 헤테로알킬렌은 선형, 분지형, 환형이거나, 알킬 기로 치환되거나 또는 이들의 조합일 수 있다. 일부 헤테로알킬렌은 헤테로원자가 산소인 폴리옥시알킬렌, 예를 들어

[0028] $—CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOCH_2CH_2—$ 이다.

[0029] 용어 "아릴렌"은, 카르보사이클릭이고 방향족인 2가 기를 지칭한다. 이 기는 연결되거나, 융합되거나, 또는 이들의 조합인 1 내지 5개의 고리를 갖는다. 다른 고리는 방향족, 비방향족 또는 이들의 조합일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 아릴렌 기는 5개 이하의 고리, 4개 이하의 고리, 3개 이하의 고리, 2개 이하의 고리, 또는 1개의 방향족 고리를 갖는다. 예를 들어, 아릴렌 기는 페닐렌일 수 있다.

[0030] 용어 "헤테로아릴렌"은, 카르보사이클릭이고 방향족이며 황, 산소, 질소 또는 할로겐, 예를 들어 불소, 염소, 브롬 또는 요오드와 같은 헤테로원자를 함유하는 2가 기를 지칭한다.

[0031] 용어 "아르알킬렌"은 화학식 -Ra-Ara-의 2가 기를 지칭하며, 여기서 Ra는 알킬렌이고, Ara는 아릴렌이다 (즉, 알킬렌이 아릴렌에 결합됨).

[0032] 용어 "알콕시"는 R이 알킬 기인 화학식 -OR의 1가 기를 지칭한다.

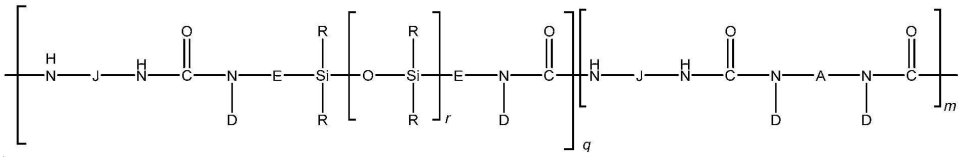
[0033] 복합 구조체가 본 명세서에 개시되는데, 이는 실리콘 블록 공중합체를 포함하는 제1 층, 유리-유사 층, 및 이들 두 층 사이에 위치된 전이 층을 포함한다. 구조체를 형성하는 방법이 또한 개시되는데, 상기 방법은 실리콘 블록 공중합체를 포함하는 제1 층을 침착하는 단계 및 제1 층을 플라즈마 처리하여 유리-유사 층 및 제1 층과 유리-유사 층 사이의 전이 층을 형성하는 단계를 포함한다. 소수성 표면인 실리콘 블록 공중합체 층의 표면을 플라즈마 처리하여 그 표면을 친수성 표면인 안정한 유리-유사 표면으로 전환시킬 수 있다는 놀라운 발견이 본 명세서에 개시된다. 유리-유사 표면은 어떠한 추가적인 처리 또는 특별한 취급 없이 시간 경과에 따라 안정하게 유지된다. 유리-유사 표면은 그 상에 형성된 추가적인 층을 가질 수 있거나, 다양한 표면 상에 형성될 수 있거나, 형성된 후에 (그의 다층 구조물을 형성하도록) 그 자체에 라미네이팅될 수 있거나, 또는 이들의 임의의 조합일 수 있다. 본 명세서에 개시되고 형성된 복합 구조체는 그래픽 및 디스플레이 응용을 포함하는 수많은 응용에 유용할 수 있다.

[0034] 예시적인 복합체의 단면이 도 1에 도시되어 있다. 복합 구조체(100)는 제1 층(110), 전이 층(120) 및 유리-유사 층(130)을 포함한다. 도 1에 나타난 바와 같이, 전이 층(120)은 제1 층(110)과 유리-유사 층(130) 사이에 위치된다.

[0035] 도 1에서 제1 층(110)으로 예시된 제1 층은 일반적으로 실리콘 블록 공중합체를 포함할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 실리콘 블록 공중합체는 하나의 유형 또는 하나를 초과하는 유형의 실리콘 블록 공중합체를 지칭할 수 있다. 제1 층은 하나의 또는 하나를 초과하는 실리콘 블록 공중합체를 포함할 수 있으며 대안적으로 다른 성분을 또한 포함할 수 있다. 일부 예시적인 실시 형태에서, 실리콘 블록 공중합체는 축합 실리콘 블록 공중합체일 수 있다. 실리콘 블록 공중합체의 유형의 예시적인 구체적인 예는 실리콘 폴리우레아 공중합체, 실리콘 폴리옥사미드 공중합체, 실리콘 폴리우레아-우레탄 블록 공중합체, 실리콘 카르보네이트 공중합체, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 예시적인 실시 형태에서, 실리콘 블록 공중합체는 접착제 조성물의 일부일 수 있거나; 일부 실시 형태에서, 감압 접착제 조성물의 일부일 수 있다.

[0036] 실리콘 블록 공중합체의 유용한 부류의 한 가지 예는 우레아-기반 실리콘 중합체, 예를 들어 실리콘 폴리우레아 블록 공중합체이다. 실리콘 폴리우레아 블록 공중합체는 폴리다이오르가노실록산 다이아민(실리콘 다이아민으로도 지칭됨), 다이아이소시아네이트, 및 선택적으로 유기 폴리아민의 반응 생성물을 포함한다. 적합한 실리콘 폴리우레아 블록 공중합체는 하기 화학식 I의 반복 단위로 표시된다:

[0037] [화학식 I]

[0038] 

[0039] 화학식 I에서, 각각의 R은, 독립적으로, 약 1 내지 12개의 탄소 원자를 가지며 예컨대 트라이플루오로알킬 또는 비닐 기로 치환될 수 있는 알킬 모이어티(moiety), 비닐 라디칼 또는 화학식 $R^2(CH_2)_aCH=CH_2$ (여기서, R^2는 —

$(CH_2)_b$-또는 -$(CH_2)_c$CH=CH-이고, a는 1, 2 또는 3이고; b는 0, 3 또는 6이고; c는 3, 4 또는 5임)로 표시되는 고급 알케닐 라디칼, 약 6 내지 12개의 탄소 원자를 가지며 알킬, 플루오로알킬, 및 비닐 기로 치환될 수 있는 사이클로알킬 모이어티, 또는 약 6 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 예컨대 알킬, 사이클로알킬, 플루오로알킬 및 비닐 기로 치환될 수 있는 아릴 모이어티인 모이어티이거나, 또는 R은 미국 특허 제5,028,679호에 기재된 바와 같이 퍼플루오로알킬 기, 또는 미국 특허 제5,236,997호에 기재된 바와 같이 불소-함유 기, 또는 미국 특허 제4,900,474호 및 제5,118,775호에 기재된 바와 같이 퍼플루오로에테르-함유 기이고 (이들 모두의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함됨); 전형적으로, R 모이어티의 50% 이상은 메틸 라디칼이고, 나머지는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 1가 알킬 또는 치환된 알킬 라디칼, 알케닐 라디칼, 페닐 라디칼, 또는 치환된 페닐 라디칼이다.

[0040] 각각의 J는 약 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 라디칼 또는 아르알킬렌 라디칼, 약 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 사이클로알킬렌 라디칼인 다가 라디칼이며; 일부 실시 형태에서, J는 2,6-톨릴렌, 4,4'-메틸렌다이페닐렌, 3,3'-다이메톡시-4,4'-바이페닐렌, 테트라메틸-m-자일릴렌, 4,4'-메틸렌다이사이클로헥실렌, 3,5,5-트라이메틸-3-메틸렌사이클로헥실렌, 1,6-헥사메틸렌, 1,4-사이클로헥실렌, 2,2,4-트라이메틸헥실렌 및 이들의 혼합물이다.

[0041] 각각의 E는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자의 알킬렌 라디칼, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아르알킬렌 라디칼 또는 아릴렌 라디칼인 다가 라디칼이다.

[0042] 각각의 D는 수소, 1 내지 10개의 탄소 원자의 알킬 라디칼, 페닐, 및 A 또는 E를 포함하는 고리 구조를 완성하여 헤테로사이클을 형성하는 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된다.

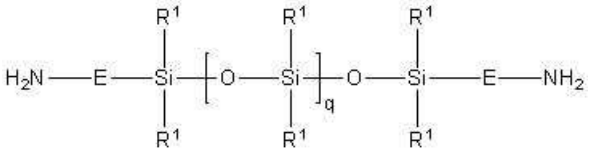
[0043] 각각의 A는 알킬렌, 아르알킬렌, 사이클로알킬렌, 페닐렌, 예컨대, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리테트라메틸렌 옥사이드를 포함하는 헤테로알킬렌, 및 이들의 공중합체 및 혼합물로 이루어진 군으로 선택되는 다가 라디칼이다.

[0044] m은 0 내지 약 1000인 수이다. q는 1 이상인 수이다. r은 10 이상, 일부 실시 형태에서 15 내지 약 2000, 또는 심지어 30 내지 1500인 수이다.

[0045] 유용한 실리콘 폴리우레아 블록 공중합체는 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제20110020640호, 미국 특허 제5,512,650호, 제5,214,119호, 제5,461,134호, 및 제7,153,924호; 및 국제특허 공개 WO 96/35458호, WO 98/17726호, WO 96/34028호, WO 96/34030호 및 WO 97/40103호에 개시되어 있으며, 이들 모두의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0046] 실리콘 폴리우레아 블록 공중합체의 제조에 사용될 수 있는 유용한 실리콘 다이아민의 예에는 하기 화학식 II로 표시되는 폴리다이오르가노실록산 다이아민이 포함된다:

[0047] [화학식 II]

[0048] 

.

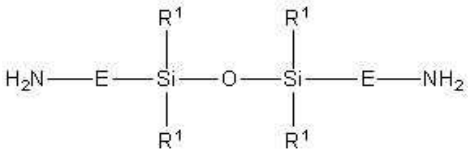
[0049] 각각의 R^1은 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시 또는 할로로 치환된 아릴이고, 각각의 E는 독립적으로 알킬렌, 아르알킬렌 또는 이들의 조합이고, q는 0 내지 1500의 정수이다.

[0050] 화학식 II의 폴리다이오르가노실록산 다이아민은 임의의 공지된 방법에 의해 제조될 수 있으며, 임의의 적합한 분자량, 예를 들어 700 내지 150,000 g/몰 범위의 평균 분자량을 가질 수 있다. 적합한 폴리다이오르가노실록산 다이아민 및 폴리다이오르가노실록산 다이아민의 제조 방법은, 예를 들어, 미국 특허 제3,890,269호, 제4,661,577호, 제5,026,890호, 제5,276,122호, 제5,214,119호, 제5,461,134호, 제5,512,650호, 제6,355,759호, 및 제6,534,615호에 기재되어 있으며, 이들 모두의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함된다. 몇몇 폴리다이오르가노실록산 다이아민은, 예를 들어 신 에츠 실리콘즈 오브 아메리카, 인크.(Shin Etsu Silicones of America, Inc.; 미국 캘리포니아주 토런스 소재) 및 젤레스트 인크.(Gelest Inc.; 미국 펜실베이니아주 모리스빌 소재)로부터 구매가능하다.

[0051] 분자량이 2,000 g/몰 초과 또는 5,000 g/몰 초과인 폴리다이오르가노실록산 다이아민은 미국 특허 제5,214,119

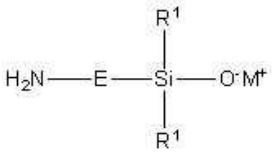
호, 제5,461,134호, 및 제5,512,650호에 기재된 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 기재된 방법들 중 하나는, 반응 조건 하에서 그리고 불활성 분위기 하에서, (a) 하기 화학식 IIa의 아민 작용성 말단 차단제(end blocker):

[0052] [화학식 IIa]

[0053] 

[0054] (상기 식에서, E 및 R^1은 상기 화학식 II에 대해 정의된 바와 동일함); (b) 아민 작용성 말단 차단제와 반응하여 분자량이 2,000 g/몰 미만인 폴리다이오르가노실록산 다이아민을 형성하기에 충분한 환형 실록산; 및 (c) 하기 화학식 Iib의 무수 아미노알킬 실라놀레이트 촉매:

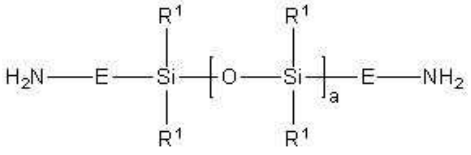
[0055] [화학식 IIb]

[0056] 

[0057] (상기 식에서, E 및 R^1은 화학식 II에서 정의된 바와 동일하고 M+는 나트륨 이온, 칼륨 이온, 세슘 이온, 루비듐 이온, 또는 테트라메틸암모늄 이온임)를 조합하는 단계를 포함한다. 반응은 실질적으로 모든 아민 작용성 말단 차단제가 소모될 때까지 계속되며, 이어서 추가의 환형 실록산을 첨가하여 분자량을 증가시킨다. 추가의 환형 실록산은 종종 천천히 첨가된다 (예를 들어, 적가된다). 반응 온도는 종종 80℃ 내지 90℃의 범위에서 수행되며, 이때 반응 시간은 5 내지 7시간이다. 생성된 폴리다이오르가노실록산 다이아민은 고순도 (예를 들어, 2 중량% 미만, 1.5 중량% 미만, 1 중량% 미만, 0.5 중량% 미만, 0.1 중량% 미만, 0.05 중량% 미만, 또는 0.01 중량% 미만의 실라놀 불순물)의 것일 수 있다. 아민 작용성 말단 차단제 대 환형 실록산의 비의 변경을 사용하여 화학식 II의 생성된 폴리다이오르가노실록산 다이아민의 분자량을 변화시킬 수 있다.

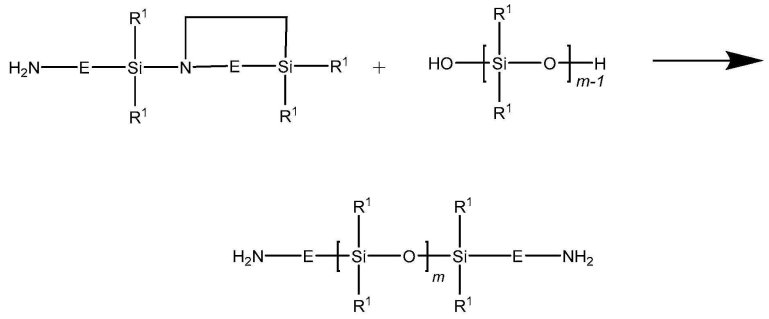
[0058] 화학식 II의 폴리다이오르가노실록산 다이아민의 다른 제조 방법은, 반응 조건 하에서 그리고 불활성 분위기 하에서, (a) 하기 화학식 Iic의 아민 작용성 말단 차단제:

[0059] [화학식 IIc]

[0060] 

[0061] (상기 식에서, R^1 및 E는 화학식 II에 대해 정의된 바와 동일하고 하첨자 a는 1 내지 150의 정수임); (b) 아민 작용성 말단 차단제의 평균 분자량을 초과하는 평균 분자량을 갖는 폴리다이오르가노실록산 다이아민을 얻기에 충분한 환형 실록산; 및 (c) 세슘 하이드록사이드, 세슘 실라놀레이트, 루비듐 실라놀레이트, 세슘 폴리실록사놀레이트, 루비듐 폴리실록사놀레이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 촉매를 조합하는 단계를 포함한다. 반응은 실질적으로 모든 아민 작용성 말단 차단제가 소모될 때까지 계속된다. 이 방법은 미국 특허 제6,355,759호에 추가로 기재되어 있다. 이러한 절차는 임의의 분자량의 폴리다이오르가노실록산 다이아민을 제조하는 데 사용될 수 있다.

[0062] 화학식 II의 폴리다이오르가노실록산 다이아민의 또 다른 제조 방법은 미국 특허 제6,531,620호에 기재되어 있으며, 이의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함된다. 이 방법에서, 환형 실라잔은 하기 반응에 도시된 바와 같이 하이드록시 말단 기를 갖는 실록산 재료와 반응한다.



[0063]

[0064] 기 R^1 및 E는 화학식 II에 대해 기재된 바와 동일하다. 하첨자 m은 1 초과의 정수이다.

[0065] 폴리다이오르가노실록산 다이아민의 예에는 폴리다이메틸실록산 다이아민, 폴리다이페닐실록산 다이아민, 폴리트라이플루오로프로필메틸실록산 다이아민, 폴리페닐메틸실록산 다이아민, 폴리다이에틸실록산 다이아민, 폴리다이비닐실록산 다이아민, 폴리비닐메틸실록산 다이아민, 폴리(5-헥세닐)메틸실록산 다이아민, 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0066] 폴리다이오르가노실록산 다이아민 성분은 생성된 실리콘 폴리우레아 블록 공중합체의 모듈러스(modulus)를 조정하는 수단을 제공한다. 일반적으로, 고분자량 폴리다이오르가노실록산 다이아민은 낮은 모듈러스의 공중합체를 제공하는 반면 저분자량 폴리다이오르가노실록산 폴리아민은 높은 모듈러스의 공중합체를 제공한다.

[0067] 유용한 폴리아민의 예에는, 예컨대 헌츠맨 코포레이션(Hunstman Corporation; 미국 텍사스주 휴스턴 소재)으로부터 상표명 D-230, D-400, D-2000, D-4000, ED-2001 및 EDR-148로 구매가능한 폴리옥시알킬렌 다이아민을 포함하는 폴리옥시알킬렌 다이아민, 예컨대 헌츠맨으로부터 상표명 T-403, T-3000 및 T-5000으로 구매가능한 폴리옥시알킬렌 트라이아민을 포함하는 폴리옥시알킬렌 트라이아민, 및 예컨대 듀폰(DuPont; 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재)으로부터 상표명 다이텍(DYTEK) A 및 다이텍 EP로 입수가능한 에틸렌 다이아민 및 폴리알킬렌을 포함하는 폴리알킬렌이 포함된다.

[0068] 선택적인 폴리아민은 공중합체의 모듈러스를 변경하는 수단을 제공한다. 유기 폴리아민의 농도, 유형 및 분자량은 실리콘 폴리우레아 블록 공중합체의 모듈러스에 영향을 준다.

[0069] 실리콘 폴리우레아 블록 공중합체는 약 3몰 이하, 일부 실시 형태에서는 약 0.25 내지 약 2몰의 양으로 폴리아민을 포함할 수 있다. 전형적으로 폴리아민은 약 300 g/몰 이하의 분자량을 갖는다.

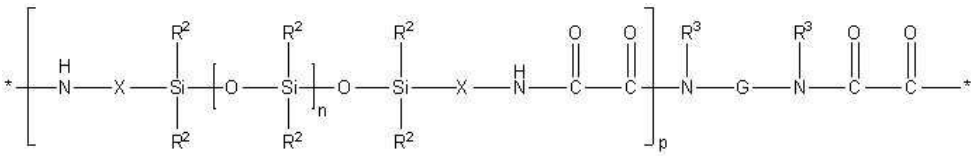
[0070] 전술한 폴리아민과 반응할 수 있는, 예를 들어, 다이아이소시아네이트 및 트라이아이소시아네이트를 포함하는 임의의 폴리아이소시아네이트는 실리콘 폴리우레아 블록 공중합체의 제조에 사용될 수 있다. 적합한 다이아이소시아네이트의 예에는 방향족 다이아이소시아네이트, 예를 들어 2,6-톨루엔 다이아이소시아네이트, 2,5-톨루엔 다이아이소시아네이트, 2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트, m-페닐렌 다이아이소시아네이트, p-페닐렌 다이아이소시아네이트, 메틸렌 비스(o-클로로페닐 다이아이소시아네이트), 메틸렌다이페닐렌-4,4'-다이아이소시아네이트, 폴리카르보다이이미드-개질된 메틸렌다이페닐렌 다이아이소시아네이트, (4,4'-다이아이소시아나토-3,3',5,5'-테트라에틸) 다이페닐메탄, 4,4-다이아이소시아나토-3,3'-다이메톡시바이페닐 (o-다이아니시딘 다이아이소시아네이트), 5-클로로-2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트, 및 1-클로로메틸-2,4-다이아이소시아나토 벤젠, 방향족-지방족 다이아이소시아네이트, 예를 들어 m-자일릴렌 다이아이소시아네이트 및 테트라메틸-m-자일릴렌 다이아이소시아네이트, 지방족 다이아이소시아네이트, 예를 들어 1,4-다이아이소시아나토부탄, 1,6-다이아이소시아나토헥산, 1,12-다이아이소시아나토도데칸 및 2-메틸-1,5-다이아이소시아나토펜탄; 및 지환족 다이아이소시아네이트, 예를 들어 메틸렌다이사이클로헥실렌-4,4'-다이아이소시아네이트, 3-아이소시아나토메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실 아이소시아네이트 (아이소포론 다이아이소시아네이트) 및 사이클로헥실렌-1,4-다이아이소시아네이트가 포함된다.

[0071] 폴리아민과, 특히 폴리다이오르가노실록산 다이아민과 반응할 수 있는 임의의 트라이아이소시아네이트가 적합하다. 그러한 트라이아이소시아네이트의 예는, 예를 들어, 바이우레트(biuret), 아이소시아누레이트, 및 부가물로부터 생성된 것들과 같은 다작용성 아이소시아네이트를 포함한다. 구매가능한 폴리아이소시아네이트의 예는 바이엘(Bayer)로부터 상표명 데스모두르(DESMODUR) 및 몬두르(MONDUR)로 그리고 다우 플라스틱스(Dow Plastics)로부터 상표명 파피(PAPI)로 입수가능한 폴리아이소시아네이트 시리즈의 일부를 포함한다.

[0072] 폴리아이소시아네이트는 전형적으로 폴리다이오르가노실록산 다이아민 및 선택적인 폴리아민의 양을 기준으로 화학량론적 양으로 존재한다.

[0073] 일부 실시 형태에서, 제1 층은 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드 블록 공중합체와 같은 옥사미드-기반 중합체인 실리콘 블록 공중합체를 포함할 수 있다. 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드 블록 공중합체의 예는, 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제20110020640호 및 제20070148475호에 제시되어 있으며, 이들 모두의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함된다. 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드 블록 공중합체는 하기 화학식 III의 적어도 2개의 반복 단위를 포함한다:

[0074] [화학식 III]

[0075] 

[0076] 화학식 III에서, 각각의 R^2는 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시, 또는 할로로 치환된 아릴이고, R^2 기의 50% 이상은 메틸이다. 각각의 X는 독립적으로 알킬렌, 아르알킬렌, 또는 이들의 조합이다. 하첨자 n은 독립적으로 40 내지 1500의 정수이고, 하첨자 p는 1 내지 10의 정수이다. 기 G는 화학식 $R^3HN-G-NHR^3$의 다이아민에서 2개의 $-NHR^3$ 기를 뺀 것과 동등한 잔기 단위인 2가 기이다. 기 R^3은 수소 또는 알킬 (예를 들어, 1 내지 10개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬)이거나, 또는 R^3은 G와 함께 그리고 이들 둘 모두가 부착되어 있는 질소와 함께 헤테로사이클릭 기를 형성한다 (예를 들어, $R^3HN-G-NHR^3$은 피페라진 등임). 각각의 별표(*)는, 예를 들어 화학식 III의 다른 반복 단위와 같은, 공중합체 내의 다른 기에 대한 반복 단위의 부착 부위를 나타낸다.

[0077] 화학식 III에서 R^2에 대해 적합한 알킬 기는 전형적으로 1 내지 10개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 예시적인 알킬 기에는 메틸, 에틸, 아이소프로필, n-프로필, n-부틸 및 아이소부틸이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. R^2에 대해 적합한 할로알킬 기는 종종 상응하는 알킬 기의 수소 원자들 중 일부분만이 할로겐으로 대체되어 있다. 예시적인 할로알킬 기에는 1 내지 3개의 할로 원자 및 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 클로로알킬 및 플루오로알킬 기가 포함된다. R^2에 대해 적합한 알케닐 기는 종종 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다. 예시적인 알케닐 기는 종종 2 내지 8개, 2 내지 6개, 또는 2 내지 4개의 탄소 원자를 가지며, 예를 들어, 에테닐, n-프로페닐 및 n-부테닐이다. R^2에 대해 적합한 아릴 기는 종종 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는다. 페닐은 예시적인 아릴 기이다. 아릴 기는 비치환되거나 알킬 (예를 들어, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬), 알콕시 (예를 들어, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콕시), 또는 할로 (예를 들어, 클로로, 브로모 또는 플루오로)로 치환될 수 있다. R^2에 대해 적합한 아르알킬 기는 일반적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기 및 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기를 갖는다. 일부 예시적인 아르알킬 기에서, 아릴 기는 페닐이며, 알킬렌 기는 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다 (즉, 아르알킬의 구조는 알킬렌이 페닐 기에 결합된 알킬렌-페닐임).

[0078] R^2 기의 50% 이상은 메틸이다. 예를 들어, R^2 기의 60% 이상, 70% 이상, 80% 이상, 90% 이상, 95% 이상, 98% 이상, 또는 99% 이상이 메틸일 수 있다. 나머지 R^2 기는 적어도 2개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시 또는 할로로 치환된 아릴로부터 선택될 수 있다.

[0079] 화학식 III에서 각각의 X는 독립적으로 알킬렌, 아르알킬렌 또는 이들의 조합이다. 적합한 알킬렌 기는 전형적으로 10개 이하의 탄소 원자, 8개 이하의 탄소 원자, 6개 이하의 탄소 원자, 또는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 예시적인 알킬렌 기에는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 등이 포함된다. 적합한 아르알킬렌 기는 일반적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기에 결합된 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 기를 갖는다. 일부 예시적인 아르알킬렌 기에서, 아릴렌 부분은 페닐렌이다. 즉, 2가 아르알킬렌 기는 페닐렌-알킬렌

이며, 여기서, 페닐렌은 1 내지 10개, 1 내지 8개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌에 결합된다. 기 X와 관련하여 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "이들의 조합"은 알킬렌 및 아르알킬렌 기로부터 선택되는 2개 이상의 기의 조합을 지칭한다. 조합은, 예를 들어 단일 알킬렌에 결합된 단일 아르알킬렌 (예를 들어, 알킬렌-아릴렌-알킬렌)일 수 있다. 하나의 예시적인 알킬렌-아릴렌-알킬렌 조합에서, 아릴렌은 페닐렌이고 각각의 알킬렌은 1 내지 10개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다.

[0080] 화학식 III에서 각각의 하첨자 n은 독립적으로 40 내지 1500의 정수이다. 예를 들어, 하첨자 n은 1000 이하, 500 이하, 400 이하, 300 이하, 200 이하, 100 이하, 80 이하, 또는 60 이하의 정수일 수 있다. n의 값은 종종 40 이상, 45 이상, 50 이상, 또는 55 이상이다. 예를 들어, 하첨자 n은 40 내지 1000, 40 내지 500, 50 내지 500, 50 내지 400, 50 내지 300, 50 내지 200, 50 내지 100, 50 내지 80, 또는 50 내지 60의 범위일 수 있다.

[0081] 하첨자 p는 1 내지 10의 정수이다. 예를 들어, p의 값은 종종 9 이하, 8 이하, 7 이하, 6 이하, 5 이하, 4 이하, 3 이하, 또는 2 이하의 정수이다. p의 값은 1 내지 8, 1 내지 6, 또는 1 내지 4의 범위일 수 있다.

[0082] 화학식 III에서 기 G는 화학식 R^3HN-G-NHR^3의 다이아민 화합물에서 2개의 아미노 기 (즉, $-NHR^3$ 기)를 뺀 것과 동등한 잔기 단위이다. 기 R^3은 수소 또는 알킬 (예를 들어, 1 내지 10개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬)이거나, 또는 R^3은 G와 함께 그리고 이들 둘 모두가 부착되어 있는 질소와 함께 헤테로사이클릭 기를 형성한다 (예를 들어, R^3HN-G-NHR^3은 피페라진임). 다이아민은 1차 또는 2차 아미노 기를 가질 수 있다. 대부분의 실시 형태에서, R^3은 수소 또는 알킬이다. 다수의 실시 형태에서, 다이아민의 아미노 기 둘 모두는 1차 아미노 기이고 (즉, R^3 기 둘 모두는 수소이고) 다이아민은 화학식 H_2N-G-NH_2를 갖는다.

[0083] 일부 실시 형태에서, G는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 폴리다이오르가노실록산, 아릴렌, 아르알킬렌 또는 이들의 조합이다. 적합한 알킬렌은 종종 2 내지 10개, 2 내지 6개, 또는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 예시적인 알킬렌 기는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등을 포함한다. 적합한 헤테로알킬렌은 종종 폴리옥시알킬렌, 예를 들어 적어도 2개의 에틸렌 단위를 갖는 폴리옥시에틸렌, 적어도 2개의 프로필렌 단위를 갖는 폴리옥시프로필렌, 또는 이들의 공중합체이다. 적합한 폴리다이오르가노실록산은 상기에 기재된 화학식 II의 폴리다이오르가노실록산 다이아민에서 2개의 아미노기를 뺀 것을 포함한다. 예시적인 폴리다이오르가노실록산은 알킬렌 E 기를 갖는 폴리다이메틸실록산을 포함하지만 이에 한정되지 않는다 (화학식 II 참조). 적합한 아르알킬렌 기는 일반적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기에 결합된 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 기를 포함한다. 일부 예시적인 아르알킬렌 기는 페닐렌이 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 8개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌에 결합된 페닐렌-알킬렌이다. 기 G와 관련하여 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "이들의 조합"은 알킬렌, 헤테로알킬렌, 폴리다이오르가노실록산, 아릴렌, 및 아르알킬렌으로부터 선택되는 2개 이상의 기의 조합을 지칭한다. 조합은, 예를 들어 알킬렌에 결합된 아르알킬렌 (예를 들어, 알킬렌-아릴렌-알킬렌)일 수 있다. 하나의 예시적인 알킬렌-아릴렌-알킬렌 조합에서, 아릴렌은 페닐렌이고 각각의 알킬렌은 1 내지 10개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다.

[0084] 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드에는 화학식 $-R^a$-(CO)-NH- (여기서, R^a는 알킬렌임)를 갖는 기가 없는 경향이 있다. 공중합체 재료의 골격을 따른 카르보닐아미노 기 모두는 옥살릴아미노 기 (즉, -(CO)-(CO)-NH- 기)의 일부분이다. 즉, 공중합체 재료의 골격을 따른 임의의 카르보닐 기는 다른 카르보닐 기에 결합되며, 옥살릴 기의 일부분이다. 더욱 구체적으로, 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드는 복수의 아미녹살릴아미노 기를 갖는다.

[0085] 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드는 선형 블록 공중합체일 수 있으며, 탄성중합체성 재료일 수 있다. 취성 고체 또는 경질 플라스틱으로서 일반적으로 제형화되는 다수의 공지된 폴리다이오르가노실록산 폴리아미드와는 달리, 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드는 공중합체의 중량을 기준으로 50 중량% 초과의 폴리다이오르가노실록산 세그먼트를 포함하도록 제형화될 수 있다. 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드 중 다이오르가노실록산의 중량%는, 더 큰 분자량의 폴리다이오르가노실록산 세그먼트를 사용하여 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드 중에 60 중량% 초과, 70 중량% 초과, 80 중량% 초과, 90 중량% 초과, 95 중량% 초과, 또는 98 중량% 초과의 폴리다이오르가노실록산 세그먼트를 제공함으로써 증가시킬 수 있다. 더 많은 양의 폴리다이오르가노실록산을 사용하여 합리적인 강도는 유지하면서 더 낮은 모듈러스를 갖는 탄성중합체성 재료를 제조할 수 있다.

[0086] 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드 중 일부는 재료의 눈에 띄는 열화 없이 200℃ 이하, 225℃ 이하, 250℃ 이하, 275℃ 이하, 또는 300℃ 이하의 온도로 가열될 수 있다. 예를 들어, 공기의 존재 하에 열중량 측정 분석기에서 가열될 때, 공중합체는 20℃ 내지 약 350℃의 범위에서 1분당 50℃의 속도로 스캐닝될 때 종종 10 중량% 미만의 손실을 갖는다. 부가적으로, 공중합체는 종종 냉각 시에 기계적 강도의 검출가능한 손실이 없는 것에 의해 결정되는 바와 같이 명백한 열화 없이 공기 중에서 250℃와 같은 온도에서 1시간 동안 가열될 수 있다.

[0087] 이용될 수 있는 추가적인 실리콘 폴리옥사미드 공중합체는 미국 특허 제7,705,101호 및 제7,705,103호에서의 것들을 포함할 수 있으며, 이들의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함된다. 그러한 추가적인 실리콘 폴리옥사미드 공중합체는 분지형 실리콘 폴리옥사미드 공중합체로서 설명될 수 있다. 분지형 폴리다이오르가노실록산 폴리아미드 공중합체는 (a) 적어도 하나의 폴리아민을 포함하며 1차 또는 2차 아미노기를 갖는 하나 이상의 아민 화합물과 (b) 적어도 하나의 폴리다이오르가노실록산 세그먼트 및 적어도 2개의 에스테르기를 갖는 전구체의 축합 반응 생성물이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "분지형"은 3개 이상의 사슬 세그먼트를 연결하는 분지점(branch point)을 갖는 중합체 사슬을 지칭하는 데 사용된다. 분지형 중합체의 예는 주쇄로서 동일 반복 단위를 포함하는, 때때로 그리고 보통 짧은 분지를 갖는 긴 사슬을 포함한다 (명목상으로 분지형 중합체로 불림). 분지형 폴리다이오르가노실록산 폴리아미드 블록 공중합체는 선택적으로 가교결합된 네트워크를 형성할 수 있다.

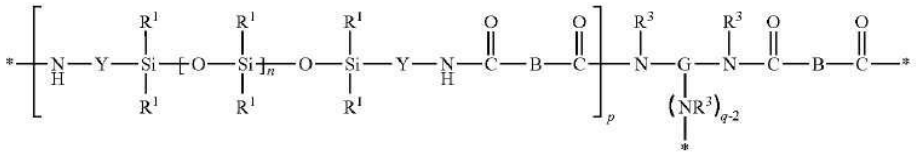
[0088] 소정의 실시 형태에서, 블록 공중합체는 분지형 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드 블록 공중합체이다. 그러한 분지형 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 (a) 적어도 하나의 폴리아민을 포함하며 1차 또는 2차 아미노기를 갖는 하나 이상의 아민 화합물과 (b) 적어도 하나의 폴리다이오르가노실록산 세그먼트 및 적어도 2개의 옥살릴아미노 기를 갖는 전구체의 축합 반응 생성물이다.

[0089] 분지형 공중합체는 폴리실록산의 다수의 바람직한 특징, 예를 들어 낮은 유리 전이 온도, 열 및 산화 안정성, 자외 방사선에 대한 저항성, 낮은 표면 에너지 및 소수성과, 다수의 가스에 대한 높은 투과성을 가질 수 있다. 부가적으로, 분지형 공중합체는 폴리실록산 및 선형 폴리다이오르가노실록산 폴리아미드 블록 공중합체에 비하여 개선된 기계적 강도 및 탄성중합체 특성을 가질 수 있다. 분지형 공중합체의 적어도 일부는 광학적으로 투명하며, 낮은 굴절률을 가지거나, 또는 광학적으로 투명하면서 낮은 굴절률을 갖는다.

[0090] 폴리다이오르가노실록산 폴리아미드 블록 공중합체

[0091] 하기 화학식 IV-a의 적어도 2개의 반복 단위를 포함하는 분지형 폴리다이오르가노실록산 폴리아미드 블록 공중합체가 제공된다:

[0092] [화학식 IV-a]

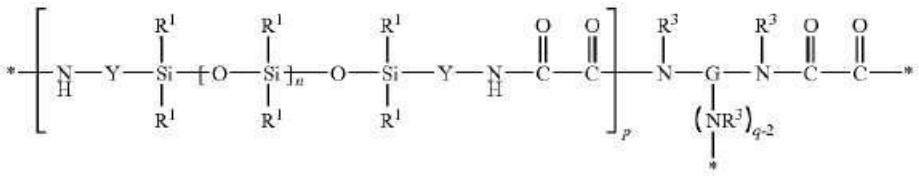
[0093] 

[0094] 화학식 IV-a에서, 각각의 R^1은 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시 또는 할로로 치환된 아릴이다. 각각의 Y는 독립적으로 알킬렌, 아르알킬렌, 또는 이들의 조합이다. 하첨자 n은 독립적으로 0 내지 1500의 정수이며, 하첨자 p는 1 내지 10의 정수이다. 기 G는 q의 원자가를 갖는 다가 잔기이며, 여기서, q는 2 초과의 정수이다. 소정 실시 형태에서, q는 예컨대 3 또는 4일 수 있다. 기 R^3은 수소 또는 알킬 (예를 들어, 1 내지 10개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬)이거나, 또는 R3은 G와 함께 그리고 이들 둘 모두가 부착되어 있는 질소와 함께 헤테로사이클릭 기를 형성한다 (예를 들어, R^3HN-G-NHR^3은 피페라진 등임). 각각의 B는 독립적으로 공유 결합, 4 내지 20개의 탄소의 알킬렌, 아르알킬렌, 아릴렌, 또는 이들의 조합이다. 각각의 기 B가 공유 결합일 때, 화학식 IV-a의 반복 단위를 갖는 분지형 폴리다이오르가노실록산 폴리아미드 블록 공중합체는 분지형 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드 블록 공중합체로 불리며, 바람직하게는 하기에 나타난 화학식 IV-b의 반복 단위를 갖는다. 각각의 별표(*)는, 예를 들어 화학식 IV (화학식 IV-a 또는 화학식 IV-b)의 다른 반복 단위와 같은, 공중합체 내의 다른 기에 대한 반복 단위의 부착 부위를 나타낸다. 분지형 공중합체는 부가적으로, 예를 들어, 화학식 IV의 반복 단위와 같은 상이한 반복 단위

(그러나, 여기서 q는 2임)를 포함할 수 있다.

[0095] 일부 실시 형태에서, 분지형 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드 블록 공중합체는 하기 화학식 IV-b의 적어도 2개의 반복 단위를 포함한다:

[0096] [화학식 IV-b]



[0097] .

[0098] 화학식 IV-b에서, 각각의 R^1은 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시 또는 할로로 치환된 아릴이다. 각각의 Y는 독립적으로 알킬렌, 아르알킬렌, 또는 이들의 조합이다. 하첨자 n은 독립적으로 0 내지 1500의 정수이며, 하첨자 p는 1 내지 10의 정수이다. 기 G는 q의 원자가를 갖는 다가 잔기이며, 여기서, q는 2 초과의 정수이다. 소정 실시 형태에서, q는 예컨대 3 또는 4일 수 있다. 기 R^3은 수소 또는 알킬 (예를 들어, 1 내지 10개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬)이거나, 또는 R^3은 G와 함께 그리고 이들 둘 모두가 부착되어 있는 질소와 함께 헤테로사이클릭 기를 형성한다 (예를 들어, R^3HN-G-NHR^3은 피페라진 등임). 각각의 별표(*)는, 예를 들어 화학식 IV (화학식 IV-a 또는 화학식 IV-b)의 다른 반복 단위와 같은, 공중합체 내의 다른 기에 대한 반복 단위의 부착 부위를 나타낸다.

[0099] 화학식 IV (화학식 IV-a 또는 화학식 IV-b)에서 R^1에 대해 적합한 알킬 기는 전형적으로 1 내지 10개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 예시적인 알킬 기에는 메틸, 에틸, 아이소프로필, n-프로필, n-부틸 및 아이소부틸이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. R^1에 대해 적합한 할로알킬 기는 종종 상응하는 알킬 기의 수소 원자들 중 일부분만이 할로겐으로 대체되어 있다. 예시적인 할로알킬 기에는 1 내지 3개의 할로 원자 및 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 클로로알킬 및 플루오로알킬 기가 포함된다. R^1에 대해 적합한 알케닐 기는 종종 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다. 예시적인 알케닐 기는 종종 2 내지 8개, 2 내지 6개, 또는 2 내지 4개의 탄소 원자를 가지며, 예를 들어, 에테닐, n-프로페닐 및 n-부테닐이다. R1에 대해 적합한 아릴 기는 종종 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는다. 페닐은 예시적인 아릴 기이다. 아릴 기는 비치환되거나 알킬 (예를 들어, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬), 알콕시 (예를 들어, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콕시), 또는 할로 (예를 들어, 클로로, 브로모 또는 플루오로)로 치환될 수 있다. R^1에 대해 적합한 아르알킬 기는 일반적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기 및 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기를 갖는다. 일부 예시적인 아르알킬 기에서, 아릴 기는 페닐이며, 알킬렌 기는 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다 (즉, 아르알킬의 구조는 알킬렌이 페닐 기에 결합된 알킬렌-페닐임).

[0100] 화학식 IV (화학식 IV-a 또는 화학식 IV-b)의 일부 반복 단위에서, 모든 R^1 기는 알킬, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시 또는 할로로 치환된 아릴 중 하나일 수 있다 (예를 들어, 모든 R^1 기는 메틸과 같은 알킬 또는 페닐과 같은 아릴이다). 화학식 IV의 일부 화합물에서, R^1 기는 알킬, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 및 알킬, 알콕시 또는 할로로 치환된 아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 둘 이상의 임의의 비의 혼합물이다. 따라서, 예를 들어, 화학식 IV의 소정의 화합물에서, R^1 기의 0%, 1%, 2, %, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 98%, 99%, 또는 100%가 메틸일 수 있으며, R^1 기의 100%, 99%, 98%, 95%, 90%, 80%, 70%, 60%, 50%, 40%, 30%, 20%, 10%, 5%, 2%, 1%, 또는 0%가 페닐일 수 있다.

[0101] 화학식 IV (화학식 IV-a 또는 화학식 IV-b)의 일부 반복 단위에서, R^1 기의 50% 이상은 메틸이다. 예를 들어, R^1 기의 60% 이상, 70% 이상, 80% 이상, 90% 이상, 95% 이상, 98% 이상, 또는 99% 이상이 메틸일 수 있다. 나

머지 R^1 기는 적어도 2개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시 또는 할로로 치환된 아릴로부터 선택될 수 있다.

[0102] 화학식 IV (화학식 IV-a 또는 화학식 IV-b)에서 각각의 Y는 독립적으로 알킬렌, 아르알킬렌, 또는 이들의 조합이다. 적합한 알킬렌 기는 전형적으로 10개 이하의 탄소 원자, 8개 이하의 탄소 원자, 6개 이하의 탄소 원자, 또는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 예시적인 알킬렌 기에는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 등이 포함된다. 적합한 아르알킬렌 기는 일반적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기에 결합된 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 기를 갖는다. 일부 예시적인 아르알킬렌 기에서, 아릴렌 부분은 페닐렌이다. 즉, 2가 아르알킬렌 기는 페닐렌-알킬렌이며, 여기서, 페닐렌은 1 내지 10개, 1 내지 8개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌에 결합된다. 기 Y와 관련하여 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "이들의 조합"은 알킬렌 및 아르알킬렌 기로부터 선택되는 2개 이상의 기의 조합을 지칭한다. 조합은, 예를 들어 단일 알킬렌에 결합된 단일 아르알킬렌 (예를 들어, 알킬렌-아릴렌-알킬렌)일 수 있다. 하나의 예시적인 알킬렌-아릴렌-알킬렌 조합에서, 아릴렌은 페닐렌이고 각각의 알킬렌은 1 내지 10개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다.

[0103] 화학식 IV (화학식 IV-a 또는 화학식 IV-b)에서 각각의 하첨자 n은 독립적으로 0 내지 1500의 정수이다. 예를 들어, 하첨자 n은 1000 이하, 500 이하, 400 이하, 300 이하, 200 이하, 100 이하, 80 이하, 60 이하, 40 이하, 20 이하, 또는 10 이하의 정수일 수 있다. n의 값은 종종 1 이상, 2 이상, 3 이상, 5 이상, 10 이상, 20 이상 또는 40 이상이다. 예를 들어, 하첨자 n은 40 내지 1500, 0 내지 1000, 40 내지 1000, 0 내지 500, 1 내지 500, 40 내지 500, 1 내지 400, 1 내지 300, 1 내지 200, 1 내지 100, 1 내지 80, 1 내지 40 또는 내지 20의 범위일 수 있다.

[0104] 하첨자 p는 1 내지 10의 정수이다. 예를 들어, p의 값은 종종 9 이하, 8 이하, 7 이하, 6 이하, 5 이하, 4 이하, 3 이하, 또는 2 이하의 정수이다. p의 값은 1 내지 8, 1 내지 6, 또는 1 내지 4의 범위일 수 있다.

[0105] 화학식 IV (화학식 IV-a 또는 화학식 IV-b)에서 기 G는 화학식 $G(NHR^3)_q$의 하나 이상의 아민 화합물에서 q개의 아미노 기 (즉, $-NHR^3$ 기) (여기서, q는 2 초과의 정수임)를 뺀 것과 동등한 잔기 단위이다. 상기 본 명세서에 논의된 바와 같이, 분지형 공중합체는 부가적으로, 예를 들어, 화학식 IV의 반복 단위와 같은 상이한 반복 단위 (그러나, 여기서 q는 2임)를 포함할 수 있다. 하나 이상의 아민 화합물은 1차 및/또는 2차 아미노 기를 가질 수 있다. 기 R3은 수소 또는 알킬 (예를 들어, 1 내지 10개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬)이거나, 또는 R3은 G와 함께 그리고 이들 둘 모두가 부착되어 있는 질소와 함께 헤테로사이클릭 기를 형성한다 (예를 들어, R^3HN-G-NHR^3은 피페라진임). 대부분의 실시 형태에서, R3은 수소 또는 알킬이다. 다수의 실시 형태에서, 하나 이상의 아민 화합물의 모든 아미노 기는 1차 아미노 기이며 (즉, 모든 R^3 기가 수소임), 하나 이상의 아민 화합물은 화학식 $G(NH_2)_q$의 것이다.

[0106] 소정 실시 형태에서, 하나 이상의 아민 화합물은 (i) 화학식 R^3 HN-G-NHR^3의 다이아민 화합물과 (ii) 화학식 G(NHR3)q (여기서, q는 2 초과의 정수임)의 폴리아민 화합물의 혼합물이다. 그러한 실시 형태에서, 화학식 $G(NHR^3)_q$의 폴리아민 화합물은 트라이아민 화합물 (즉, q=3), 테트라아민 화합물 (즉, q=4), 및 이들의 조합일 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 그러한 실시 형태에서, 다이아민 (i)의 당량당 폴리아민 (ii)의 당량의 수는 바람직하게는 0.001 이상, 더욱 바람직하게는 0.005 이상, 가장 바람직하게는 0.01 이상이다. 그러한 실시 형태에서, 다이아민 (i)의 당량당 폴리아민 (ii)의 당량의 수는 바람직하게는 3 이하, 더욱 바람직하게는 2 이하, 가장 바람직하게는 1 이하이다.

[0107] G가 (i) 화학식 R3HN-G-NHR^3의 다이아민 화합물에서 2개의 아미노 기 (즉, $-NHR^3$ 기)를 뺀 것과 동등한 잔기 단위를 포함하는 경우, C는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 폴리다이오르가노실록산, 아릴렌, 아르알킬렌, 또는 이들의 조합일 수 있다. 적합한 알킬렌은 종종 2 내지 10개, 2 내지 6개, 또는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 예시적인 알킬렌 기는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등을 포함한다. 적합한 헤테로알킬렌은 종종 폴리옥시알킬렌, 예를 들어 적어도 2개의 에틸렌 단위를 갖는 폴리옥시에틸렌, 적어도 2개의 프로필렌 단위를 갖는 폴리옥시프로필렌, 또는 이들의 공중합체이다. 적합한 폴리다이오르가노실록산은 하기에 기재된 화학식 III의 폴리다이오르가노실록산 다이아민에서 2개의 아미노기를 뺀 것을 포함한다. 예시적인 폴리다이오르가노실록산은 알킬렌 Y 기를 갖는 폴리다이메틸실록산을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 적합한 아르알킬렌 기는 일반적으로 1 내지

10개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기에 결합된 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 기를 포함한다. 일부 예시적인 아르알킬렌 기는 페닐렌이 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 8개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌에 결합된 페닐렌-알킬렌이다. 기 C와 관련하여 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "이들의 조합"은 알킬렌, 헤테로알킬렌, 폴리다이오르가노실록산, 아릴렌, 및 아르알킬렌으로부터 선택되는 2개 이상의 기의 조합을 지칭한다. 조합은, 예를 들어 알킬렌에 결합된 아르알킬렌 (예를 들어, 알킬렌-아릴렌-알킬렌)일 수 있다. 하나의 예시적인 알킬렌-아릴렌-알킬렌 조합에서, 아릴렌은 페닐렌이고 각각의 알킬렌은 1 내지 10개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다.

[0108] 바람직한 실시 형태에서, 폴리다이오르가노실록산 폴리아미드는 분지형 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드이다. 분지형 폴리다이오르가노실록산 폴리아미드에는 화학식 $-R^a-(CO)-NH-$ (여기서, R^a는 알킬렌임)를 갖는 기가 없는 경향이 있다. 공중합체 재료의 골격을 따른 카르보닐아미노 기 모두는 옥살릴아미노 기 (즉, -(CO)-(CO)-NH- 기)의 일부분이다. 즉, 공중합체 재료의 골격을 따른 임의의 카르보닐 기는 다른 카르보닐 기에 결합되며, 옥살릴 기의 일부분이다. 더욱 구체적으로는, 분지형 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드는 복수의 아미녹살릴아미노 기를 갖는다.

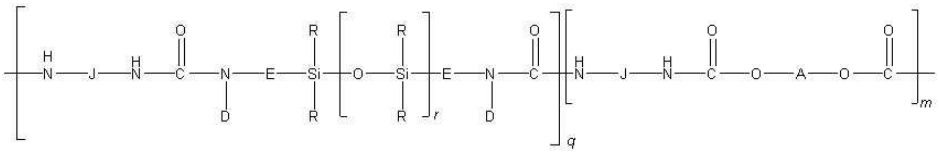
[0109] 폴리다이오르가노실록산 폴리아미드는 분지형 블록 공중합체이며, 탄성중합체성 재료일 수 있다. 취성 고체 또는 경질 플라스틱으로서 일반적으로 제형화되는 다수의 공지된 폴리다이오르가노실록산 폴리아미드와는 달리, 폴리다이오르가노실록산 폴리아미드는 공중합체의 중량을 기준으로 50 중량% 초과의 폴리다이오르가노실록산 세그먼트를 포함하도록 제형화될 수 있다. 폴리다이오르가노실록산 폴리아미드 중 다이오르가노실록산의 중량%는, 더 큰 분자량의 폴리다이오르가노실록산 세그먼트를 사용하여 폴리다이오르가노실록산 폴리아미드 중에 60 중량% 초과, 70 중량% 초과, 80 중량% 초과, 90 중량% 초과, 95 중량% 초과, 또는 98 중량% 초과의 폴리다이오르가노실록산 세그먼트를 제공함으로써 증가시킬 수 있다. 더 많은 양의 폴리다이오르가노실록산을 사용하여 합리적인 강도는 유지하면서 더 낮은 모듈러스를 갖는 탄성중합체성 재료를 제조할 수 있다.

[0110] 그러한 분지형 실리콘 폴리옥시아미드 블록 공중합체 (예를 들어, 폴리다이오르가노실록산 폴리아미드 중합체)는 예를 들어 미국 특허 제7,705,101호 및 제7,705,103호에서 논의된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0111] 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 폴리실록산의 다수의 바람직한 특징, 예를 들어 낮은 유리 전이 온도, 열 및 산화 안정성, 자외 방사선에 대한 저항성, 낮은 표면 에너지 및 소수성과, 다수의 가스에 대한 높은 투과성을 갖는다. 부가적으로, 공중합체는 양호 내지는 우수한 기계적 강도를 나타낸다.

[0112] 상기에 논의된 바와 같이, 실리콘 블록 공중합체의 다른 유용한 부류는 우레탄-기반 실리콘 중합체, 예를 들어 실리콘 폴리우레아-우레탄 블록 공중합체를 포함한다. 실리콘 폴리우레아-우레탄 블록 공중합체는 폴리다이오르가노실록산 다이아민 (실리콘 다이아민으로도 지칭됨), 다이아이소시아네이트, 및 유기 폴리올의 반응 생성물을 포함한다. 그러한 재료는 하기 화학식 V에 나타난 바와 같이 $-N(D)-A-N(D)-$ 연결이 $-O-A-O-$ 연결로 대체된 점을 제외하고는 화학식 I의 구조와 구조적으로 매우 유사하다:

[0113] [화학식 V]

[0114] 

[0115] 화학식 V에서, J, D, E, R, A, r, q, 및 m은 화학식 I에서 상기에 정의된 바와 같다. 실리콘 폴리우레아-우레탄 블록 공중합체의 구체적인 예시적인 예는, 예를 들어 미국 특허 제5,214,119호에서 찾아 볼 수 있으며, 이의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0116] 예시적인 실리콘 폴리우레아-우레탄-기반 실리콘 중합체는, 유기 폴리올이 유기 폴리아민 대신 사용되는 것을 제외하고는, 화학식 I의 우레아-기반 실리콘 중합체와 동일한 방식으로 제조될 수 있다. 전형적으로, 알코올기와 아이소시아네이트 기 사이의 반응이 아민 기와 아이소시아네이트 기 사이의 반응보다 느리기 때문에, 폴리우레탄 화학에 통상 사용되는 주석 촉매와 같은 촉매가 사용될 수 있다.

[0117] 상기에 논의된 바와 같이, 실리콘 블록 공중합체의 다른 유용한 부류는 실리콘 카르보네이트 블록 공중합체를 포함한다. 그러한 공중합체는 실록산의 블록과 폴리카르보네이트의 블록을 포함한다. 그러한 실리콘 카르보네이트 블록 공중합체의 추가의 설명은 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제20140357781호에서 찾아 볼 수 있으며,

이의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함된다. 실리콘 카르보네이트 블록 공중합체의 예시적인 예는 사빅(SABIC)™ 렉산(LEXAN)™ 수지 EXL1414T (사빅 이노베이티브 플라스틱스 홀딩 아이피 비브이(SABIC Innovative Plastics Holding IP BV))로 구매가능하다.

[0118] 제1 층을 형성하는 데 이용될 수 있는 조성물은 또한 다른 선택적인 성분들을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 예를 들어 MQ 점착 부여 수지(tackifying resin)와 같은 점착 부여 수지를 또한 포함할 수 있다. MQ 점착 부여 수지 및 실리콘 폴리옥사미드 공중합체는 일반적으로 MQ 점착 부여 수지와 실리콘 공중합체의 블렌드 형태로 존재한다. 전형적으로 실리콘 공중합체는, 실리콘-기반 감압 접착제 조성물로서 특성화될 수 있는 조성물에, 30 중량% 내지 90 중량%, 30 중량% 내지 85 중량%, 30 중량% 내지 70 중량%, 또는 심지어 45 중량% 내지 55 중량%의 양으로 존재한다. 존재한다면, MQ 점착 부여 수지는 전형적으로 10 중량% 이상의 양으로 존재한다. 일부 실시 형태에서, MQ 점착 부여 수지는 15 중량% 이상, 30 중량% 이상, 40 중량% 이상, 또는 45 중량% 이상의 양으로 조성물에 존재한다. 일부 실시 형태에서, MQ 점착 부여 수지는 80 중량% 이하, 70 중량% 이하, 60 중량% 이하, 또는 55 중량% 이하의 양으로 조성물에 존재한다.

[0119] 유용한 MQ 점착 부여 수지는, 예를 들어 MQ 실리콘 수지, MQD 실리콘 수지, 및 MQT 실리콘 수지를 포함하며, 이는 또한 공중합체성 실리콘 수지로 지칭될 수 있고, 전형적으로 수 평균 분자량이 약 100 내지 약 50,000, 또는 약 500 내지 약 20,000이며 일반적으로 메틸 치환체를 갖는다. MQ 실리콘 수지는 비작용성 및 작용성 수지 둘 모두를 포함하며, 작용성 수지는 예를 들어 규소-결합된 수소, 규소-결합된 알케닐, 및 실라놀을 포함하는 하나 이상의 작용기를 갖는다.

[0120] MQ 실리콘 수지는 $R'_3SiO_{1/2}$ 단위 (M 단위) 및 $SiO_{4/2}$ 단위 (Q 단위)를 갖는 공중합체성 실리콘 수지이다. 그러한 수지는 예를 들어 문헌[Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 15, John Wiley & Sons, New York, (1989), pp. 265 to 270], 및 미국 특허 제2,676,182호; 제3,627,851호; 제3,772,247호 및 제5,248,739호에 기재되어 있으며, 이들 모두의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함된다. 작용기를 갖는 MQ 실리콘 수지는 실릴 하이드라이드 기가 기재된 미국 특허 제4,774,310호, 비닐 기 및 트라이플루오로프로필 기가 기재된 미국 특허 제5,262,558호, 및 실릴 하이드라이드 및 비닐 기가 기재된 미국 특허 제4,707,531호에 기재되어 있으며, 이들 모두의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함된다. 전술된 수지는 일반적으로 용매 중에서 제조된다. 건조된 또는 무용매 MQ 실리콘 수지는 미국 특허 제5,319,040호, 제5,302,685호 및 제4,935,484호에 기재된 바와 같이 제조되며, 이들 모두의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0121] MQD 실리콘 수지는, 예를 들어, 미국 특허 제5,110,890호 및 일본 특허 출원 공개 (평)2-36234호에 기재된 바와 같은 $R'_3SiO_{1/2}$ 단위 (M 단위), $SiO_{4/2}$ 단위 (Q 단위), 및 $R'_2SiO_{2/2}$ 단위 (D 단위)를 갖는 삼원공중합체이며, 이들 모두의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0122] MQT 실리콘 수지는 $R_3SiO_{1/2}$ 단위 (M 단위), $SiO_{4/2}$ 단위 (Q 단위), 및 $RSiO_{3/2}$ 단위 (T 단위)를 갖는 삼원공중합체 (MQT 수지)이다.

[0123] 구매가능한 MQ 수지는 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼스(Momentive Performance Materials; 미국 뉴욕주 워터포드 소재)로부터 입수가능한 톨루엔 중 SR545 실리콘 수지, 피씨알, 인크.(PCR, Inc.; 미국 플로리다주 게인스빌)로부터 입수가능한 톨루엔 중 MQ 실리콘 수지인 MQOH 수지를 포함한다. 그러한 수지는 일반적으로 유기 용매 중 형태로 공급된다. 100% 비휘발물 함량의 MQ 실리콘 수지를 제공하기 위하여, 이들 MQ 실리콘 수지의 유기 용액은 그대로 사용될 수 있거나 또는 예컨대 분무 건조, 오븐 건조, 및 스팀 분리를 포함하는 당업계에 알려진 많은 기술에 의해 건조될 수 있다. MQ 실리콘 수지는 또한 둘 이상의 실리콘 수지의 블렌드를 포함할 수 있다.

[0124] 실리콘 블록 공중합체가 다양한 공정으로부터 제조될 수 있는 것처럼, 그들을 포함하는 조성물, 예를 들어 감압 접착제 조성물과 같은 접착제 조성물이 또한 다양한 공정에 의해 제조될 수 있다. 조성물은 용매-기반 공정, 무용매 공정 또는 이들의 조합으로 제조될 수 있다.

[0125] 용매-기반 공정에서, MQ 실리콘 수지는, 사용된다면, 폴리아민 및 폴리아이소시아네이트와 같은 실리콘 블록 공중합체를 형성하기 위해 사용되는 반응물이 반응 혼합물 내로 도입되기 전에, 도입되는 동안에, 또는 도입된 후에 도입될 수 있다. 반응은 용매 또는 용매 혼합물에서 수행될 수 있다. 용매는 반응물과 비반응성일 수 있다. 시재료 및 최종 생성물은 중합 동안 및 중합의 완료 후에 용매 중에서 완전히 혼화성으로 유지될 수 있다. 이들 반응은 실온에서 또는 최대 반응 용매의 비등점에서 수행될 수 있다. 상기 반응은 일반적으로 주위 온도에서 최대 50℃까지의 온도에서 수행된다. 부가적으로, 실리콘 블록 공중합체는, 공중합체가 형성된 후,

MQ 수지가 나중에 첨가된 용매 혼합물에서 제조될 수 있다.

[0126] 실질적으로 무용매 공정에서, 실리콘 블록 공중합체를 형성하기 위해 사용되는 반응물과, 사용된다면, MQ 실리콘 수지를 반응기에서 혼합하고, 반응물들을 반응시켜 실리콘 블록 공중합체를 형성하고, 따라서 접착제 조성물, 예를 들어 감압 접착제 조성물을 형성한다. 부가적으로, 실리콘 블록 공중합체는, 예를 들어 혼합기 또는 압출기에서, 무용매 공정으로 제조될 수 있고, 단리되거나 또는 단순히 압출기로 옮겨져 MQ 실리콘 수지와 혼합될 수 있다.

[0127] 용매계 공정과 무용매 공정의 조합을 포함하는 하나의 유용한 방법은 무용매 공정을 사용하여 실리콘 블록 공중합체를 제조하고, 이어서 실리콘 블록 공중합체를 용매 중 MQ 수지 용액과 혼합하는 것을 포함한다.

[0128] 제1 층을 형성하기 위한 조성물은 무용매일 수 있거나 용매를 함유할 수 있다. 적합한 용매에는 톨루엔, 테트라하이드로푸란, 다이클로로메탄, 지방족 탄화수소 (예를 들어, 헥산과 같은 알칸), 또는 이들의 혼합물이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 조성물은 원하는 특성을 제공하기 위해 다른 첨가제를 추가로 함유할 수 있다. 예로서, 염료 및 안료가 착색제로서 첨가될 수 있고; 접착제를 전기 및/또는 열 전도성 또는 정전기 방지성으로 만들기 위해 전기 및/또는 열 전도성 화합물이 첨가될 수 있고; 산화방지제 및 항미생물제가 첨가될 수 있고; 접착제를 자외선 열화에 대해 안정화시키고 소정 자외선 파장이 물품을 통과하는 것을 차단하기 위해 자외광 안정제 및 흡수제, 예를 들어 장애 아민 광 안정제 (HALS)가 첨가될 수 있다. 다른 첨가제에는 접착 촉진제, 충전제 (예를 들어, 건식 실리카(fumed silica), 탄소 섬유, 카본 블랙, 유리 비드, 유리 및 세라믹 버블(bubble), 유리 섬유, 광물 섬유, 점토 입자, 유기 섬유, 예를 들어 나일론, 금속 입자, 또는 비팽창 중합체 미소구체), 점착성 향상제(tack enhancer), 발포제(blowing agent), 탄화수소 가소제 및 난연제가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0129] 본 명세서에 기재된 바와 같이, 제1 층은 독립형(free standing)일 수 있거나 기재(substrate) 상에 배치될 수 있다. 기재는 이형 라이너, 다른 구조체 또는 층을 포함할 수 있는 강성(rigid) 표면, 테이프 배킹, 필름, 시트, 또는 임의의 다른 재료, 물품 또는 장치의 임의의 다른 표면일 수 있다.

[0130] 제1 층은 다양한 통상의 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 조성물은 이형 라이너 상에 코팅될 수 있거나, 기재 또는 배킹 상에 직접 코팅될 수 있거나, 또는 별도의 층으로 형성된 (예를 들어, 이형 라이너 상에 코팅된) 후에 기재에 라미네이팅될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 이형 라이너로서 기능하는 기재 상에 감압 접착제 조성물이 침착될 수 있고 이어서 제2 필름이 그 상에 배치되는데, 즉 감압 접착제 조성물이 2개의 이형 라이너들 사이에 배치된다. 이어서, 그러한 구조물에서, 제1 층은 유리-유사 외부 층 (또는 유리-유사 외부 층을 포함하는 일부 구조물)이 요구되는 임의의 물품에 적용될 수 있다. 또한, 제1 층은 예를 들어 조성물을 압출하는 것 (예를 들어, 공압출 포함) 및 조성물을 층 내로 블로잉하는 것 (예를 들어, 블로운 섬유(blown fiber))을 포함하는 다른 방법을 사용하여 형성될 수 있다.

[0131] 제1 층은 소정의 탄소 대 산소 비 ("C:O")를 갖는 것으로서 설명될 수 있다. 탄소 대 산소 비는 제1 층을 구성하는 재료(들)의 알려진 분자 구조에 기초하여 계산 또는 근사될 수 있거나, 제1 층의 원자 특성화 방법을 사용하여 측정될 수 있거나, 또는 이들의 조합일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 탄소 대 산소 비는 몰 양, 원자 양, 또는 질량 양에 기초할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 탄소 대 산소 비는 몰 양을 사용하여 계산 또는 근사되어 탄소 대 산소 비가 탄소 대 산소 몰비가 될 수 있다. 탄소 대 산소 비를 계산하는 일부 실시 형태에서, 비는 제1 층 내의 재료(들)의 성질 때문에 근사될 수 있다. 이의 첫 번째 예는 폴리다이메틸실록산 (PDMS) 단위를 포함하는 하나 이상의 실리콘 블록 공중합체를 포함하는 제1 층을 포함한다. PDMS 단위는 비교적 높은 다분산도를 가질 수 있으며, 이는 PDMS 단위가 불균일한 구조를 가지며, 즉, 분자 내에 불균일한 수의 PDMS 단위를 가짐을 의미한다. 탄소 대 산소 비를 계산할 때, PDMS 단위의 수는 가정되어야만 하고, 가정된 단위 수와 실제 단위 수 사이의 차이로 인해 계산된 탄소 대 산소 비는 실제 탄소 대 산소 비와 다를 것이다. 이의 두 번째 예는 MQ 점착 부여 수지를 포함하는 제1 층을 포함한다. MQ 점착 부여 수지는 부정확하게 정의된 구조를 전형적으로 갖는다. 그러나, 탄소 대 산소 비를 계산하기 위하여, MQ 수지의 구조를 가정하여야만 한다. 가정된 구조와 실제 구조 사이의 차이로 인해, 계산된 탄소 대 산소 비는 실제 탄소 대 산소 비와 다를 것이다.

[0132] 탄소 대 산소 비를 측정하는 방법은 x-선 광전자 분광법 (XPS) (화학 분석을 위한 전자 분광법(electron spectroscopy for chemical analysis; ESCA)으로도 알려짐)을 포함할 수 있다. XPS뿐만 아니라 다른 표면 특성화 방법이 표면의 측정을 제공한다. 탄소 대 산소 비의 측정에서의 정밀도는 측정에 사용되는 특정 방법, 얻어지는 데이터를 분석하는 상이한 방식, 이용되는 특정 장비, 및 이들의 조합에 따라 좌우된다. 탄소 대 산소 비를 얻기 위해 측정되는 단위는 이용되는 특정 측정 방법에 기초하여 달라질 수 있다. 일부 실시 형태에서,

몰의 양, 백분율 원자 농도, 또는 임의의 그러한 단위가 이용될 수 있다. XPS를 이용하여 탄소 대 산소 비를 측정하는 일부 실시 형태에서, 원자 농도의 백분율이 이용될 수 있다.

[0133] XPS는 재료의 표면을 특성화한다. 전형적으로, XPS는 (주어진 원자의 강도)/(측정된 원자의 총 강도)*100인, 백분율로 표시될 수 있는 피크의 강도를 제공한다. 일부 실시 형태에서, 탄소 (C), 산소 (O), 및 규소 (Si)는 XPS를 사용하여 측정될 수 있고 탄소 및 산소 (뿐만 아니라 규소) 백분율이 결정될 수 있다. 이들 백분율은 복합 구조체의 표면에서 탄소 대 산소 비를 결정하는 데 이용될 수 있다. 층 (예를 들어, 제1 층, 전이 층, 또는 유리-유사 층)의 탄소 대 산소 비는 층의 표면을 특성화하고, 그 표면을 제거하고, 새로 노출된 표면을 특성화하고, 전체 층이 특성화될 때까지 그 공정을 반복함으로써 결정될 수 있다. XPS는 스퍼터링 기술을 이용하여 새로운 표면을 노출시킬 수 있으며, 특성화 단계와 노출 단계를 연속 공정으로 조합하여 층의 깊이를 통해 다수의 표면을 특성화하여 깊이 프로파일(depth profile)을 얻을 수 있다. 층 내의 수많은 노출된 표면의 탄소 대 산소 비를 이용하여 층의 탄소 산소 비를 결정할 수 있다. 이는, 예를 들어, 층 내의 수많은 표면의 탄소 대 산소 비를 평균하거나 또는 층 내의 수많은 표면의 탄소 대 산소 비의 범위를 결정함으로써 달성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 층 (예를 들어, 제1 층, 전이 층, 또는 예를 들어 유리-유사 층)의 탄소 대 산소 비는 층 내의 표면들에 대해 (예를 들어) XPS에 의해 결정된 수많은 탄소 대 산소 비의 산술 평균일 수 있다.

[0134] 본 명세서에 논의된 탄소 대 산소 비는 산소 양이 1로 정규화되었다는 점에서 정규화된 탄소 대 산소 비로서 전형적으로 제시된다 (즉, 산소의 양에 대한 값으로 산소 및 탄소에 대한 수 둘 모두를 나누었음).

[0135] 일부 실시 형태에서, 제1 층은 계산된 탄소 대 산소 몰비 (C:O)가 2 내지 4 몰 C : 1 몰 O일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은 계산된 탄소 대 산소 몰비가 2 내지 3 몰 C : 1 몰 O일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은 계산된 탄소 대 산소 몰비가 2 내지 2.5 몰 C : 1 몰 O일 수 있다.

[0136] 일부 실시 형태에서, 제1 층은 측정된 탄소 대 산소 몰비 (C:O)가 2 내지 4 원자 백분율 C : 1 원자 백분율 O일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은 측정된 탄소 대 산소 비가 2 내지 3 원자 백분율 C : 1 원자 백분율 O일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은 측정된 탄소 대 산소 비가 2 내지 2.5 원자 백분율 C : 1 원자 백분율 O일 수 있다.

[0137] 제1 층은 일반적으로 전이 층 및 유리-유사 층 둘 모두보다 내부에 더 적은 산소를 갖는다. 달리 말해, 제1 층의 재료 내의 탄소 중 적어도 일부는 전이 층 및 유리-유사 층 둘 모두에서 산소로 대체되어 있다. 제1 층이 전이 층 및 유리-유사 층 둘 모두보다 내부에 더 많은 탄소를 갖는다고도 말할 수 있다. 이와 같이, 산소 양이 1로 정규화된 (즉, 산소의 양에 대한 값으로 산소 및 탄소에 대한 수 둘 모두를 나누었음) 탄소 대 산소 비에서, 탄소에 대한 값은 항상 전이 층 및 유리-유사 층 둘 모두보다 제1 층에서 더 높을 것이다.

[0138] 제1 층은 또한 특정 경도 수준 또는 탄성을 갖는 것으로서 설명될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 탄성 모듈러스, 압입 경도, 또는 탄성 및/또는 경도의 다른 척도가 제1 층의 경도를 정량화하고 특성화하는 데 이용될 수 있다. 제1 층은 일반적으로 전이 층 및 유리-유사 층 둘 모두보다 덜 경질이다. 달리 말해, 제1 층은 일반적으로 전이 층 및 유리-유사 층 둘 모두보다 더 탄성이다.

[0139] 제1 층은 또한 일부 유형의 텍스처(texture)를 갖는 것으로서 설명될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 텍스처 분석, 원자력 현미경 (AFM), 공초점 현미경 등이 제1 층의 텍스처를 분석하는 데 이용될 수 있다. 제1 층은 일반적으로 전이 층 및 유리-유사 층 둘 모두보다 더 평활하다(smooth).

[0140] 제1 층은 또한 광학 특성을 갖는 것으로서 설명될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 광학 특성은 예를 들어 UV-가시광-근적외선 (UV-Vis/NIR) 분광광도계를 사용하여 측정될 수 있다. 예시적인 특성은 예를 들어 굴절률 (n) 및 흡수 지수 (k)를 포함할 수 있다. 제1 층은 일반적으로 전이 층 및 유리-유사 층 둘 모두보다 더 낮은 굴절률을 갖는다. 제1 층의 헤이즈(haze) 및 반사방지 (AR) 특성과 같은 광학 특성이 또한 고려되고/되거나 측정될 수 있다.

[0141] 제1 층은 또한 유리 전이 온도 (Tg) 또는 Tg 범위를 갖는 것으로서 설명될 수 있다. 재료의 Tg는 예를 들어 동적 기계적 분석을 사용하여 측정될 수 있다. 제1 층은 일반적으로 전이 층 및 유리-유사 층 둘 모두보다 더 넓고 더 낮은 Tg를 갖는다.

[0142] 제1 층은 또한 다소 유동성인 것으로서 설명될 수 있다. 재료가 유동하는 능력은 동적 기계적 수단 (DMA)을 포함하는 다수의 다양한 유동학적 방법 중 임의의 것을 사용하여 측정될 수 있다. 제1 층은 일반적으로 전이 층 및 유리-유사 층 둘 모두보다 더 유동성이다.

[0143] 제1 층은 또한 그의 두께에 의해 설명될 수 있다. 제1 층의 요구되는 두께는 복합 구조체가 사용될 응용, 제1 층의 재료, 제1 층이 형성되거나 침착되는 구조체, 형성 후에 복합 구조체 상에서 수행될 수 있는 선택적인 공정, 다른 고려사항, 또는 이들의 조합에 따라 적어도 부분적으로 좌우될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은 두께가 100 nm 이상, 2 마이크로미터 이상, 또는 5 마이크로미터 이상일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은 두께가 100 밀 (1 밀은 0.001 인치 또는 0.0254 mm임) 이하, 50 밀 이하, 200 마이크로미터 이하, 또는 100 마이크로미터 이하일 수 있다.

[0144] 전이 층

[0145] 본 명세서에 기재된 복합 구조체는 전이 층을 또한 포함한다. 도 1에 나타난 바와 같이, 전이 층(120)은 제1 층(110)과 유리-유사 층(130) 사이에 위치된다. 전이 층(120)은 제1 표면(121) 및 반대편 표면 또는 제2 표면(122)을 갖는다. 제1 층(110)은 전이 층(120)의 제1 표면(121)과 맞닿아 있고 유리-유사 층(130)은 전이 층(120)의 제2 표면(122)과 맞닿아 있다. 전이 층은 제1 층, 또는 제1 층을 구성하는 재료로부터 형성된 것으로서 설명될 수 있다. 전이 층은 조성이 제1 표면(121)에서 실질적으로 제1 층(110)의 조성으로부터 제2 표면(122)에서 실질적으로 유리-유사 층(130)의 조성으로 진행되는 단계적 층(graded layer)으로서 설명될 수 있다.

[0146] 전이 층 및 유리-유사 층은 제1 층(110) 또는 제1 층의 재료, 제1 층의 상부 표면 또는 상부 부분, 또는 전구체 제1 층을 플라즈마 처리함으로써 형성된다. 플라즈마 처리가 시작됨에 따라, 전구체 제1 층의 재료로부터 전이 층이 먼저 형성되고 이어서 전이 층의 적어도 일부분이 유리-유사 층으로 전환되어, 본래 침착된 재료 (예를 들어, 전구체 제1 층)로부터 전체 복합 구조체가 형성된다. 의존적이지는 않지만, 플라즈마 처리는 규소에 결합된 탄소를 산소 원자로 대체하는 것으로 생각된다. 전이 층은 단지 제1 층의 재료로부터 유리-유사 층의 재료로의 전이이다. 이와 같이, 전이 층은 제1 층의 재료의 성분들 및 유리-유사 층의 재료의 성분들 둘 모두를 함유한다. 전이 층의 제1 표면 (도 1에서 121)에 가까울수록 재료는 제1 층에 더 유사할 것이고, 전이 층의 제2 층 (도 1에서 122)에 가까울수록 재료는 유리-유사 층에 더 유사할 것이다.

[0147] 전이 층은 또한 그의 탄소 대 산소 비 (C:O)에 의해 설명될 수 있다. 일반적으로, 전이 층은 제1 층보다는 더 많고 유리-유사 층보다는 더 적은 산소를 포함한다. 유사하게, 전이 층은 제1 층보다는 더 적고 유리-유사 층보다는 더 많은 탄소를 포함한다. 따라서, 전이 층의 산소의 양에 의해 정규화된 C:O 비에서 탄소에 대한 값은 전이 층이 형성되는 제1 층보다는 낮고 전이 층으로부터 또는 전이 층 상에 형성된 유리-유사 층보다는 더 높다. 전이 층의 C:O 비는 그의 한 표면에서 다른 표면으로 변화한다. 일부 실시 형태에서, 전이 층의 C:O 비는 예를 들어 XPS를 사용하여 측정될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 전이 층의 C:O 비는 0.1 내지 0.8 탄소 대 1 산소 (예를 들어, XPS에 의해 측정할 때 원자 백분율)로 변할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 전이 층은 C:O 비가 0.12 내지 0.75 탄소 대 1 산소 (예를 들어, XPS에 의해 측정할 때 원자 백분율)일 수 있다.

[0148] 전이 층은 또한 그의 경도 또는 탄성에 의해 설명될 수 있다. 전이 층은 제1 층보다 더 경질이지만 유리-유사 층보다 더 연질일 것이다. 유사하게, 전이 층은 제1 층보다 덜 탄성이지만 유리-유사 층보다 더 탄성일 것이다. 경도 또는 탄성은 다양한 방식으로 측정될 수 있지만, 제1 층, 전이 층 및 유리-층의 경도 및/또는 탄성을 비교하기 위해서는 동일한 방법 및 절차가 사용되어야 한다.

[0149] 전이 층은 또한 일부 유형의 텍스처를 갖는 것으로서 설명될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 텍스처 분석, 원자력 현미경 (AFM), 공초점 현미경 등이 전이 층의 텍스처를 분석하는 데 이용될 수 있다. 전이 층은 일반적으로 제1 층보다 덜 평활하고 유리-유사 층보다 더 평활하다.

[0150] 전이 층은 또한 광학 특성을 갖는 것으로서 설명될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 광학 특성은 예를 들어 UV-가시광-근적외선 (UV-Vis/NIR) 분광광도계를 사용하여 측정될 수 있다. 예시적인 특성은 예를 들어 굴절률 (n) 및 흡수 지수 (k)를 포함할 수 있다. 전이 층은 일반적으로 제1 층보다 큰 굴절률을 갖고 유리-유사 층보다 낮은 굴절률을 갖는다. 전이 층의 헤이즈 및 반사방지 (AR) 특성과 같은 광학 특성이 또한 고려되고/되거나 측정될 수 있다.

[0151] 전이 층은 또한 유리 전이 온도 (Tg) 또는 Tg 범위를 갖는 것으로서 설명될 수 있다. 재료의 Tg는 예를 들어 동적 기계적 분석을 사용하여 측정될 수 있다. 전이 층은 일반적으로 제1 층보다 더 좁은 Tg 범위를 갖고 유리-유사 층보다 더 넓은 Tg 범위를 갖는다. 전이 층은 일반적으로 제1 층보다 더 높은 Tg를 갖고 유리-유사 층보다 더 낮은 Tg를 갖는다.

[0152] 전이 층은 또한 소정 유동성 수준을 갖는 것으로서 설명될 수 있다. 재료가 유동하는 능력은 예를 들어 다수의 유동학적 방법 중 임의의 것을 사용하여 측정될 수 있다. 전이 층은 일반적으로 제1 층보다 덜 유동성이고 유

리-유사 층보다 더 유동성이다.

[0153] 전이 층은 또한 그의 두께에 의해 설명될 수 있다. 전이 층 및 유리-유사 층을 형성하는 성질 때문에, 전이 층과 유리-유사 층 사이의 정확한 묘사는 다소 임의적인 것으로 여겨질 수 있다. 전이 층의 두께는 적어도 부분적으로는 플라즈마 처리 조건 (예를 들어, 가스의 압력, 처리 시간 등)에 의해 제어될 수 있음에 또한 유의하여야 한다. 그러나, 일부 실시 형태에서, 전이 층은 1 마이크로미터 (μm) 이하, 일부 실시 형태에서 500 나노미터 (nm) 이하, 일부 실시 형태에서 200 nm 이하, 또는 일부 실시 형태에서 100 nm 이하인 두께를 갖는 것으로서 설명될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 전이 층은 1 nm 이상, 또는 일부 실시 형태에서 5 nm 이상인 두께를 갖는 것으로서 설명될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 증가된 층간 접착을 위해 더 두꺼운 전이 층이 더 얇은 전이 층보다 더 유리할 수 있다.

[0154] 본 명세서에 기재된 복합 구조체는 유리-유사 층을 또한 포함한다. 도 1에 나타난 바와 같이, 유리-유사 층(130)은 전이 층(120)의 위에 위치되며, 더욱 구체적으로 전이 층(120)의 제2 표면(121)의 위에 위치된다. 유리-유사 층은 전이 층(120)의 제2 표면(122)과 맞닿은 것으로서 설명될 수 있다. 유리-유사 층은 제1 층, 전이 층, 또는 이들의 일부 조합으로부터 형성되었다. 상기에 논의된 바와 같이, 전이 층 및 유리-유사 층은 제1 층(110) 또는 전구체 제1 층을 플라즈마 처리함으로써 형성된다. 플라즈마 처리가 시작됨에 따라, 전이 층이 먼저 형성되고 이어서 전이 층의 적어도 일부분이 유리-유사 층으로 전환되어, 제1 층의 본래 침착된 재료 (예를 들어, 전구체 제1 층)로부터 전체 복합 구조체가 형성된다. 의존적이지는 않지만, 플라즈마 처리는 규소에 결합된 탄소를 산소 원자로 대체하는 것으로 생각된다.

[0155] 유리-유사 층은 적어도 일부 특성이 유리의 특성과 유사하다. 예를 들어, 유리-유사 층은, 제1 층보다 더 낮은 접촉각 (예를 들어, 정적 물 접촉각)을 가지며, 이때 제1 층으로부터 유리-유사 층이 형성된다. 유리-유사 층은 일부 배리어(barrier) 특성, 예를 들어 적어도 일부 액체, 적어도 일부 기체, 또는 이들의 조합에 대한 배리어를 가질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 유리-유사 층은 층 내에 적어도 약간의 $SiO_{4/2}$ (예를 들어, 유리)를 가질 수 있다.

[0156] 유리-유사 층은 그의 탄소 대 산소 비 (C:O)에 의해 설명될 수 있다. 일반적으로, 유리-유사 층은 제1 층 및 전이 층 둘 모두보다 더 많은 산소를 포함한다. 유사하게, 유리-유사 층은 전이 층 및 제1 층 둘 모두보다 더 적은 탄소를 포함한다. 따라서, 유리-유사 층에서 산소의 양에 의해 정규화된 C:O 비에서의 탄소에 대한 값은, 유리-유사 층이 형성되는 제1 층 및 전이 층 둘 모두에서보다 더 낮다. 일부 실시 형태에서, 유리-유사 층에서 산소의 양에 의해 정규화된 C:O 비에서의 탄소에 대한 값은, 예를 들어 XPS를 사용하여 측정될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 유리-유사 층의 C:O 비는 0에 근접한다. 일부 실시 형태에서, 유리-유사 층의 정규화된 C:O 비는 0 내지 0.1 탄소 대 1 산소 (예를 들어, XPS에 의해 측정할 때 원자 백분율)이다. 일부 실시 형태에서, 유리-유사 층의 정규화된 C:O 비는 0.001 내지 0.009 탄소 대 1 산소 (예를 들어, XPS에 의해 측정할 때 원자 백분율)이다. 일부 실시 형태에서, 유리-유사 층의 정규화된 C:O 비는 0.01 내지 0.08 탄소 대 1 산소 (예를 들어, XPS에 의해 측정할 때 원자 백분율)이다.

[0157] 유리-유사 층은 또한 그의 경도 또는 탄성에 의해 설명될 수 있다. 유리-유사 층은 전이 층 및 제1 층 둘 모두보다 더 경질일 것이다. 유사하게, 유리-유사 층은 전이 층 및 제1 층 둘 모두보다 덜 탄성일 것이다. 경도 또는 탄성은 다양한 방식으로 측정될 수 있지만, 제1 층, 전이 층 및 유리-층의 경도 및/또는 탄성을 비교하기 위해서는 동일한 방법 및 절차가 사용되어야 한다.

[0158] 유리-유사 층은 또한 일부 유형의 텍스처를 갖는 것으로서 설명될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 텍스처 분석, 원자력 현미경 (AFM), 공초점 현미경 등이 유리-유사 층의 텍스처를 분석하는 데 이용될 수 있다. 유리-유사 층은 일반적으로 전이 층 및 유리-유사 층 둘 모두보다 덜 평활하다.

[0159] 유리-유사 층은 또한 광학 특성을 갖는 것으로서 설명될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 광학 특성은 예를 들어 UV-가시광-근적외선 (UV-Vis/NIR) 분광광도계를 사용하여 측정될 수 있다. 예시적인 특성은 예를 들어 굴절률 (n) 및 흡수 지수 (k)를 포함할 수 있다. 유리-유사 층은 일반적으로 전이 층 및 제1 층 둘 모두보다 더 높은 굴절률을 갖는다. 제1 층의 헤이즈 및 반사방지 (AR) 특성과 같은 광학 특성이 또한 고려되고/되거나 측정될 수 있다.

[0160] 유리-유사 층은 또한 유리 전이 온도 (Tg) 또는 Tg 범위를 갖는 것으로서 설명될 수 있다. 재료의 Tg는 예를 들어 동적 기계적 분석을 사용하여 측정될 수 있다. 유리-유사 층은 일반적으로 전이 층 및 제1 층 둘 모두보다 더 좁고 더 높은 Tg를 갖는다.

[0161] 유리-유사 층은 또한 이 층이 유동할 수 있는지 또는 없는지에 의해 설명될 수 있다. 재료가 유동하는 능력은 예를 들어 다수의 유동학적 방법 중 임의의 것을 사용하여 측정될 수 있다. 유리-유사 층은 일반적으로 전이 층 및 제1 층 둘 모두보다 덜 유동성이다. 그러한 유동성 특징을 갖는 복합 구조체는 예를 들어 광학 장치 분야에서 유용할 수 있다. 실리콘 함유 감압 접착제는 굴절률이 낮고 인접한 광학 표면에 대한 접합을 또한 제공하기 때문에 종종 광학 장치 (예를 들어, 도광(light guiding) 응용)에 이용된다. 그러나, 추출 특징과 같은 일부 광학 특징이 접착제 없이 유지될 수 있다면 유리할 수 있다. PSA 조성물로부터 유리-유사 층을 형성하는 능력은, 접착제의 영역 내로의 유입을 막고 (예를 들어, 추출 특징) 그러나 접합 단계 동안 전통적으로 표면에 압력이 가해지는 동안 균열이 발생함에 따라 약간의 접합이 일어나게 하는 데 사용될 수 있다.

[0162] 유리-유사 층은 또한 그의 두께에 의해 설명될 수 있다. 전이 층 및 유리-유사 층을 형성하는 성질 때문에, 전이 층과 유리-유사 층 사이의 정확한 묘사는 다소 임의적인 것으로 여겨질 수 있다. 유리-유사 층의 두께는, 적어도 부분적으로는 플라즈마 처리 조건 (예를 들어, 가스의 압력, 처리 시간 등)에 의해 제어될 수 있음에 또한 유의하여야 한다. 그러나, 일부 실시 형태에서, 유리-유사 층은 500 nm 이상, 일부 실시 형태에서 250 nm 이상, 일부 실시 형태에서 200 nm 이상, 또는 일부 실시 형태에서 150 nm 이상인 두께를 갖는 것으로서 설명될 수 있다. 더 두꺼운 유리-유사 층을 갖는 것이 바람직한 실시 형태에서, 유리-유사 층 또는 유리에 훨씬 더 가까운 층은 규소 공급원 또는 (플라즈마가 이미 규소 공급원을 포함하는 실시 형태에서) 더 많은 규소 공급원을 플라즈마에 부가함으로써 플라즈마 침착을 사용하여 침착될 수 있다. 유리-유사 층이 더 두꺼울수록 그의 배리어 특성이 더 우수할 가능성이 있다는 것에 또한 유의하여야 한다. 그의 배리어 특성을 추가로 증가시키기 위해서, (예를 들어, 층을 통해 파괴 또는 핀 홀(pin hole)을 전파시키지 않기 위해) 하나를 초과하는 단계로 유리-유사 층/애드 온(add on) 층들을 침착/형성하는 것이 또한 유리할 수 있다.

[0163] 유리-유사 층은 또한 그의 안정성에 의해 설명될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 유리-유사 층은 그의 안정성을 3일 이상, 일부 실시 형태에서 5일 이상, 일부 실시 형태에서 10일 이상 동안 유지한다. 그의 안정성을 유지한다는 것은, 유리-유사 층이 그의 구조의 재배열(rearrangement)이 더 적게 되거나 분자에서의 운동의 자유도의 재발현(redevelopment)이 더 적게 됨(예를 들어, 소수성 회복(hydrophobic recovery)이 더 적거나 더 가요성인 층을 가짐)을 의미한다. 일부 실시 형태에서, 안정성은 접촉각, 예를 들어, 정적 물 접촉각에 의해 측정되거나 모니터링될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 유리-유사 층은 물과의 정적 접촉각이 그 층의 형성 후 3일 이상, 5일 이상, 또는 10일 이상에 걸쳐 30° + 10°를 초과하여 변화하지 않는다. 일부 실시 형태에서, 유리-유사 층은 물과의 정적 접촉각이 그 층의 형성 후 3일 이상, 5일 이상, 또는 10일 이상에 걸쳐 30° ± 5°를 초과하여 변화하지 않는다. 일부 실시 형태에서, 유리-유사 층은 물과의 정적 접촉각이 그 층의 형성 후 3일 이상, 5일 이상, 또는 10일 이상에 95° 이하이다.

[0164] 유리-유사 층은 또한, 점착성으로서 설명될 수 있는 제1 층과는 대조적으로, 점착성이 없는 것으로서 설명될 수 있다. 유리-유사 층은 또한, 접착제 특성 (예를 들어, 감압 접착제 특성)을 갖는 제1 층과는 대조적으로, 접착제 특성 (예를 들어, 감압 접착제 특성)을 갖지 않는 것으로서 설명될 수 있다. 복합 구조체에 압력이 가해지는 경우에, 유리-유사 층이 파괴되어 이전에 덮여 있던 제1 층 및 전이 층을 노출시킬 수 있음에 유의하여야 한다. 그러한 노출된 제1 층 및 전이 층은 접착제 특성을 가질 수 있지만, 파괴된 유리-유사 층은 여전히 그렇지 않다. 유리-유사 층은 또한 시간 경과에 따라, 예를 들어 형성 후 3일 이상, 5일 이상, 또는 10일 이상에 점착성 없이 유지된다.

[0165] 유리-유사 층은 또한, 유동성인 것으로서 설명될 수 있는 제1 층과는 대조적으로, 예를 들어 정상적인 주위 조건 하에서 유동할 수 없는 것으로서 설명될 수 있다.

[0166] 방법

[0167] 유리-유사 층을 포함하는 구조체 또는 개시된 복합 구조체를 형성하는 방법이 또한 본 명세서에 개시된다. 일부 실시 형태에서, 그러한 방법은 실리콘 블록 공중합체를 포함하는 층을 침착하는 단계, 및 그 층을 플라즈마 처리하여 실리콘 블록 공중합체의 적어도 일부를 유리-유사 층으로 전환시키는 단계를 포함할 수 있다. 의존적이지는 않지만, 플라즈마 처리는 실리콘 블록 공중합체 내의 규소에 결합된 탄소 중 적어도 일부를 산소 원자로 대체하는 것으로 생각된다. 플라즈마 처리 단계는 더욱 구체적으로는 전이 층 및 유리-유사 층을 형성하는 것으로서 설명될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 플라즈마 처리는 전이 층을 먼저 형성할 수 있고, 이어서 후속 플라즈마 처리가 그 전이 층의 일부를 유리-유사 층으로 전환시킬 수 있다.

[0168] 개시된 방법은 제1 층의 재료를 침착하는 단계, 또는 달리 말해 전구체 제1 층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 형성 방법과 관련하여, 제1 층의 재료는 플라즈마 처리될 때까지 전구체 제1 층으로 간주될 것이고, 플라

즈마 처리된 때에 제1 층으로 간주될 것이다. 일반적으로, 전구체 제1 층과 제1 층 사이의 차이는 전구체 제1 층의 재료의 일부가 전이 층 및 유리-유사 층을 형성하는 데 이용되었다는 것이다. 전구체 제1 층은 제1 층의 성분에 대해 상기에 기재된 바와 같은 재료를 포함한다. 제1 층을 형성하는 상기에 논의된 방법이 본 명세서에서 전구체 제1 층을 형성하는 데 이용될 수 있다. 전구체 제1 층의 재료의 일부가 궁극적으로 전이 층 및 유리-유사 층으로 전환될 것이기 때문에, 최종 제1 층에 요구되는 것보다 다소 더 두껍게 전구체 제1 층을 침착하는 것이 유용할 수 있다. 전구체 제1 층으로부터 소모되는 재료의 양은 적어도 부분적으로는 플라즈마 처리 조건 등에 따라 좌우될 수 있다.

[0169] 플라즈마 처리의 다양한 특성 또는 특징은 전이 층 및/또는 유리-유사 층을 변화시키도록 제어되고/되거나 변경될 수 있다. 예를 들어, 플라즈마의 성분 (예를 들어, 성분의 실체(identity), 성분의 양, 성분의 도입 성질 등)이 변경될 수 있고, 플라즈마 처리가 수행되는 분위기 (예를 들어, 챔버 내의 압력, 챔버 내의 온도 등)가 변경될 수 있고, 플라즈마 처리의 기간이 변경될 수 있고, 플라즈마를 형성하는 조건 (예를 들어, 전력, 온/오프 시간의 듀티 사이클 등)이 변경될 수 있고, 본 명세서에서 구체적으로 논의되지 않은 다른 파라미터, 또는 이들의 임의의 조합이 변경될 수 있다.

[0170] 일부 실시 형태에서, 플라즈마 처리는 산소 (O_2)의 존재 하에 수행될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 플라즈마 처리는 일부 수준의 O_2를 포함하는 분위기에서 수행될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 플라즈마 그 자체는 O_2 (및 선택적으로 다른 성분)로부터 형성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 플라즈마는 O_2 이외의 성분을 또한 함유할 수 있다. O_2 이외의 성분은 액체, 기체 또는 둘 모두로부터의 것일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 플라즈마는 규소 (Si)의 공급원, 또는 Si 함유 성분을 함유할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은 먼저 산소 단독 플라즈마로 처리되고 이어서 후속하여 산소 + 비-산소 성분 플라즈마로 처리될 수 있다. 그러한 실시 형태에서, 플라즈마 처리 단계들 중 어느 것 또는 오직 하나가 전이 층 및 유리-유사 층을 형성할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은 O_2 플라즈마로 먼저 처리되고 이어서 O_2 + Si 함유 성분 플라즈마로 처리될 수 있다. 플라즈마 내로의 규소의 도입은 유리-유사 층 및/또는 실제 유리와 유사한 특성을 갖는 층을 침착하는 기능을 할 수 있다. 이와 같이, O_2 단독 플라즈마를 사용한 플라즈마 처리 후 O_2 + 규소 플라즈마를 사용한 후속 처리는 제1 층으로부터 전이 층 및 유리-유사 층을 형성하고 이어서 후속하여 (제1 층으로부터 형성되는 유리-유사 층과 실질적으로 동일할 수 있거나 동일하지 않을 수 있는) 추가적인 유리-유사 재료 또는 유리와 유사한 특성을 갖는 재료를 형성할 수 있다.

[0171] 일부 실시 형태에서, 플라즈마 처리는 5초 이상, 일부 실시 형태에서 30초 이상, 또는 일부 실시 형태에서 60초 이상 동안 수행될 수 있다. 유사하지 않은 플라즈마 처리 시간이 이용되지 않더라도, 실시예에 이용되는 구체적인 플라즈마 처리 프로토콜과 유사하고 본 명세서에 기재된 것들과 유사한 효과를 얻도록 구성된 플라즈마 처리가 또한 이용될 수 있다.

[0172] 임의의 플라즈마 발생 시스템 또는 기기가 개시된 방법을 수행하는 데 이용될 수 있다. 특정 시스템의 예시적인 실시 형태는 26-인치 하부 전력 공급 전극 및 중앙 가스 펌핑과 함께 반응성 이온 에칭 (RIE)을 위해 구성된 시판되는 배치식 플라즈마 시스템 (플라즈마섬(Plasmatherm) 모델 3032)을 포함할 수 있다. 챔버를 건식 기계식 펌프(에드워즈(Edwards) 모델 iQDP80)에 의해 지원되는 루츠 블로어(roots blower) (에드워즈 모델 EH1200)에 의해 펌핑할 수 있다. RF 전력을, 임피던스 정합 네트워크를 통해 5 kW, 13.56 Mhz 고체 발전기(RFPP 모델 RF50S0)에 의해 전달할 수 있다. 이 시스템은 5 mTorr의 공칭 기저 압력(nominal base pressure)을 가질 수 있다. 가스의 유량은 MKS 유동 제어기에 의해 제어될 수 있다.

[0173] 상기 예시적인 시스템을 이용하여 유리-유사 층을 형성하는 예시적인 방법은, 예를 들어, 하기의 구체적인 단계, 공정, 또는 세부 사항을 또한 포함할 수 있지만 포함하지 않아도 된다. 표면 개질 또는 침착을 위한 기재를, 하부 전력 공급 전극 상에 놓거나 유리판을 사용하여 시스(sheath) 영역으로부터 들어 올릴 수 있다. 샘플을 삽입한 후에, 반응기 챔버를 1.3 Pa (10 mTorr) 미만의 기저 압력으로 펌핑 다운(pump down)할 수 있다. 플라즈마 처리는 적절한 유형의 기체 및/또는 액체 전구체를 규정된 유량으로 공급함으로써 달성된다. 일단 유동이 안정화되면, rf 전력을 전극에 가하여 플라즈마를 생성할 수 있다. 플라즈마를 기재된 양의 시간 동안 그대로 둘 수 있다. 처리 후에, RF 전력 및 가스 공급을 중단하고 챔버를 대기압으로 복귀시킬 수 있다.

[0174] 일부 실시 형태에서, 전구체 제1 층의 침착과 그의 플라즈마 처리 사이에 하나 이상의 단계가 수행될 수 있다. 예를 들어, 전구체 제1 층은 구조화될 수 있다. 구조체가 예를 들어 엠보싱, 인쇄, 포토리소그래피, 연마 또는 기계적 절단에 의해 전구체 제1 층 상에 또는 그 안에 형성될 수 있다. 구조체는 또한 첨가제를 이용하여 그러

한 구조체를 제공함으로써 전구체 제1 층에 부여될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 미세구조화된 표면을 전구체 제1 층의 한쪽 또는 양쪽 주 표면에 부여하는 것이 바람직할 수 있다. 적용가능하다면, 라미네이팅 중에 공기 방출을 돕기 위해 전구체 제1 층의 적어도 하나의 표면 상에 미세구조화된 표면을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 전구체 제1 층의 한쪽 또는 양쪽 표면 상에 미세구조화된 표면을 갖는 것이 요구되는 경우, 미세구조를 포함하는 공구 또는 라이너 상에 코팅 또는 필름을 배치할 수 있다. 이어서 라이너 또는 공구를 제거하여, 미세구조화된 표면을 갖는 전구체 제1 층을 노출시킬 수 있다. 다양한 구조체 및/또는 패턴이 전구체 제1 층 내에 또는 그 상에 형성될 수 있다. 예를 들어, 광학 특성을 부여하는 패턴이 전구체 제1 층 내에 형성될 수 있다.

[0175] 유리-유사 층을 형성하기 위한 플라즈마 처리 후에, 임의의 추가적인 단계 또는 공정이 복합 구조체 상에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 추가적인 플라즈마 처리 단계가 유리-유사 층 상에 추가적인 재료를 침착하기 위해 수행될 수 있다. 그러한 추가적인 재료는 유리-유사 층과 유사한 특성을 가질 수 있거나, 유리와 유사한 특성을 가질 수 있거나, 또는 유리와 관련 없는 특성을 가질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 추가적인 전구체 제1 층이 유리-유사 층 상에 침착될 수 있다. 이어서 추가적인 전구체 제1 층은 플라즈마 처리되어 다층 복합 구조체를 형성할 수 있거나; 제1 층은 사실상 접착성일 수 있고 복합 구조체를 일부 다른 물품 또는 구조체에 접착하는 데 이용될 수 있거나; 또는 이들의 임의의 조합일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 개시된 방법에서 이전에 이용되지 않은 재료가 유리-유사 층 상에 침착될 수 있다. 예를 들어, 배리어 특성을 갖는 재료가 유리-유사 층 상에 침착될 수 있다. 배리어 특성을 갖는 재료는 그 재료가 침착되는 유리-유사 층과는 상이하거나, 그보다 더 우수하거나, (예를 들어) 둘 모두인 배리어 특성을 가질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 사실상 임의의 재료가 유리-유사 층 상에 침착되거나 형성될 수 있다.

[0176] 유리-유사 층을 형성하기 위한 플라즈마 처리 후에, 복합 구조체는 또한 일부 다른 구조체와 라미네이트를 형성하는 데 이용될 수 있다. 예를 들어, 접착제, 예를 들어, 감압 접착제일 수 있는 제1 층은 이형 라이너 상에 형성되어 있을 수 있고, 이형 라이너는 제거될 수 있고 복합 구조체는 일부 다른 복합 구조체 또는 물품에 접착될 수 있다. 일부 다른 실시 형태에서, 복합 구조체는 복합 구조체의 둘 이상의 부분을 형성하도록 기계적으로 절단될 수 있고 이 복합 구조체의 적어도 두 부분은 그 자체로 라미네이트를 형성하는 데 사용될 수 있으며, 선택적으로 이 공정은 반복될 수 있거나 임의의 다른 공정이 수행될 수 있다.

[0177] 본 명세서에 개시된 복합 구조체는 그 자체로 또는 임의의 다른 표면, 구조체 또는 물품 상에 형성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 복합 구조체를 (상기에 논의된 바와 같이) 형성하고 이어서 일부 다른 물품으로 전달할 수 있다. 그러한 실시 형태에서, 복합 구조체를 표면 또는 기재, 예를 들어 이형 라이너 상에 형성하고, 이어서 복합 구조체를 제2의 표면, 구조체 또는 물품으로 전달할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 복합 구조체는 제2의 표면, 구조체 또는 물품 상에 직접 형성될 수 있다. 복합 구조체가 전달될 최종 표면, 기재 또는 물품 (제2의 표면)이 예를 들어 플라즈마 처리 또는 그와 관련된 조건에 적합하지 않은 경우, 복합 구조체를 표면 상에 형성하고 제2의 표면으로 전달하는 것이 유리할 수 있다. 복합 구조체가 제2의 표면, 구조체 또는 물품 상에 형성되는 실시 형태에서, 기재는 가요성 또는 강성일 수 있다. 개시된 복합 구조체의 이점은 유리-유사 층이 포함되더라도 복합 구조체가 적어도 다소 가요성으로 유지된다는 점이다. 이는 복합 구조체의 사용에 대해 수많은 이점을 제공할 수 있다. 개시된 복합 구조체의 다른 이점은 적어도 일부 배리어 특성을 제공할 수 있다는 점이다. 그러므로, 복합 구조체를 표면 상에 적용하거나 복합 구조체를 표면 상에 형성하는 것은 하부의 구조체에 배리어 특성을 부여하는 방법일 수 있다.

[0178] 복합 구조체, 그와 관련된 재료, 또는 이들의 조합이 또한 2개의 구조체를 함께 접착하는 데 이용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 층의 재료, 예를 들어, 실리콘 블록 공중합체 함유 접착제, 예를 들어, 감압 접착제가 2개의 구조체를 함께 접착하는 데 이용될 수 있다. 단지 예시를 위하여, 실리콘 블록 공중합체 감압 접착제의 층은 이형 라이너 상에 침착될 수 있고 PSA의 표면은 표면 (예를 들어, 유리 슬라이드)에 라미네이팅될 수 있다. 이러한 제1 단계는 PSA를 직접 표면에 적용함으로써 또한 달성될 수 있다. 이어서, 제2 표면 (예를 들어, 제2 유리 슬라이드)이 PSA의 노출된 표면에 라미네이팅될 수 있다. 이어서, 라미네이트의 한쪽 또는 다른 쪽 (또는 둘 모두의) 단부에 유리-유사 층을 형성하기 위해, PSA의 노출된 에지, 예를 들어, 표면/PSA/표면 라미네이트의 단부들 중 한쪽 또는 다른 쪽 (또는 둘 모두)에서의 PSA의 에지가 플라즈마 처리될 수 있다. 이러한 예시적인 구조물은 복합 구조체 및 복합 구조체의 형성 방법이 두 표면을 접착시키고 이어서 임의의 노출된 PSA를 유리-유사 층으로 전환시키는 둘 모두에 어떻게 이용될 수 있는지를 나타낸다. 이는, 노출된 PSA를 비-점착성으로 만들 수 있거나 (예를 들어, 접착제 특성, 예를 들어, 감압 접착제 특성을 갖지 않을 것임), (2개는 라미네이팅된 표면 그 자체 때문에, 그리고 2개는 노출된 PSA를 유리-유사 층으로 전환시킴으로써) 4개의 모든 표면 상에 배리어 특성을 제공할 수 있거나, 또는 이들의 임의의 조합 때문에 유리할 수 있다.

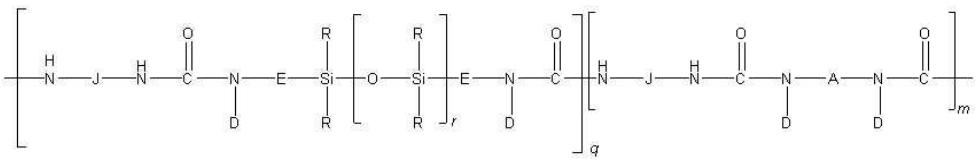
[0179] 복합 구조체가 위에 형성될 수 있는 (또는 심지어 최종적으로 전달될 수 있는) 기재, 예를 들어 강성 기재의 예는 유리 시트, 강성 중합체 시트 및 디스플레이 표면을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 복합 구조체는 기본 구조체의 하나 이상의 표면 상에 형성될 수 있다. 기본 구조체는 개시된 복합 구조체가 유용할 수 있는 사실상 임의의 물품, 장치 또는 기재를 포함할 수 있다. 복합 구조체가 유용할 수 있는 응용 및 예시적인 기본 구조체의 예에는, 예를 들어, 전자 장치, 광학 장치 및 광학 소자, 예를 들어 그래픽 디스플레이 장치, 태양 전지 장치, 또는 다른 것을 포함할 수 있다. 그러한 라미네이션을 이용할 수 있는 장치의 예에는 개인 휴대 정보 단말기, 휴대 전화기, 터치식 감응 스크린, 손목 시계, 차량 네비게이션 시스템, 위성 위치 확인 시스템, 텔레비전 스크린 (예를 들어, OLED), 컴퓨터 모니터, 노트북 컴퓨터 디스플레이, 전계발광 디스플레이 등을 포함하는 휴대용 및 비휴대용 정보 디스플레이 장치와 같은 장치가 포함된다. 본 명세서에 개시된 복합 구조체가 이용될 수 있는 다른 장치, 예를 들어, 다른 기본 구조체에는 창문, 미세유체역학 장치(microfluidics), 센서, 포토리소그래피 장치(photolithographics), 전계발광 조명(electroluminescent lighting), 패키징(packaging), 및 접착제가 포함될 수 있다. 디스플레이 스크린에 대한 강성 커버의 접합과 그에 따른 그들 사이의 임의의 공기 갭의 제거는 디스플레이된 이미지의 품질의 개선을 제공하는 것으로 관찰되었다.

[0180] 예시적인 개시된 실시 형태가 하기에 제공된다.

[0181] 일부 예시적인 실시 형태는 복합 구조체를 포함할 수 있으며, 이 구조체는 실리콘 블록 공중합체를 포함하는 제1 층; 제1 층과 맞닿은 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 가지며 제1 층의 실리콘 블록 공중합체로부터 형성되는 전이 층; 및 전이 층의 제2 표면과 맞닿은 유리-유사 층을 포함하며, 유리-유사 층의 적어도 일부분은 전이 층으로부터 형성된다.

[0182] 실리콘 블록 공중합체는 축합 실리콘 블록 공중합체인, 그러한 복합 구조체. 실리콘 블록 공중합체는 실리콘 폴리옥사미드 공중합체, 실리콘 폴리우레아 공중합체, 또는 이들의 조합을 포함하는, 그러한 복합 구조체. 실리콘 블록 공중합체는 접착제인, 그러한 복합 구조체. 실리콘 블록 공중합체는 감압 접착제인, 그러한 복합 구조체. 실리콘 블록 공중합체는 실리콘 폴리옥사미드 공중합체, 실리콘 폴리우레아 공중합체, 또는 이들의 조합; 및 점착 부여 수지를 포함하는, 그러한 복합 구조체. 점착 부여 수지는 MQ 점착 부여 수지를 포함하는, 그러한 복합 구조체. 제1 층은 하기 화학식 I을 포함하는, 그러한 복합 구조체:

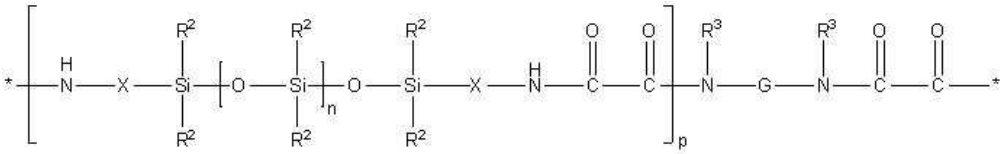
[0183] [화학식 I]

[0184] 

[0185] [상기 식에서,

[0186] 각각의 R은, 독립적으로, 1 내지 12개의 탄소 원자를 가지며 예컨대 트라이플루오로알킬 또는 비닐 기로 치환될 수 있는 알킬 모이어티, 비닐 라디칼 또는 화학식 $R^2(CH_2)_aCH=CH_2$ (여기서, R^2는 $-(CH_2)_b-$ 또는 $-(CH_2)_cCH=CH-$이고, a는 1, 2 또는 3이고; b는 0, 3 또는 6이고; c는 3, 4 또는 5임)로 표시되는 고급 알케닐 라디칼, 6 내지 12개의 탄소 원자를 가지며 알킬, 플루오로알킬, 또는 비닐 기로 치환될 수 있는 사이클로알킬 모이어티, 또는 6 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 예컨대 알킬, 사이클로알킬, 플루오로알킬 및 비닐 기로 치환될 수 있는 아릴 모이어티인 모이어티이거나, 또는 R은 퍼플루오로알킬 기, 또는 불소-함유 기, 또는 퍼플루오로에테르-함유 기이고; 각각의 J는 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 라디칼 또는 아르알킬렌 라디칼, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 사이클로알킬렌 라디칼인 다가 라디칼이고; 각각의 E는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자의 알킬렌 라디칼, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아르알킬렌 라디칼 또는 아릴렌 라디칼인 다가 라디칼이고; 각각의 D는 수소, 1 내지 10개의 탄소 원자의 알킬 라디칼, 페닐, 및 A 또는 E를 포함하는 고리 구조를 완성하여 헤테로사이클을 형성하는 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고; 각각의 A는 알킬렌, 아르알킬렌, 사이클로알킬렌, 페닐렌, 헤테로알킬렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 다가 라디칼이고; m은 0 내지 1000인 수이고; q는 1 이상인 수이고; r은 10 이상인 수임]. 제1 층은 하기 화학식 III을 포함하는, 그러한 복합 구조체:

[0187] [화학식 III]

[0188] 

[0189] [상기 식에서, 각각의 R^2는 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시, 또는 할로로 치환된 아릴이고, R^2 기의 50% 이상은 메틸이고; 각각의 X는 독립적으로 알킬렌, 아르알킬렌, 또는 이들의 조합이고; G는 화학식 $R^3HN-G-NHR^3$의 다이아민에서 2개의 $-NHR^3$ 기를 뺀 것과 동등한 잔기 단위인 2가 기이고, 여기서, R^3은 수소 또는 알킬이거나, 또는 R^3은 G와 함께 그리고 이들 둘 모두가 부착된 질소와 함께 헤테로사이클릭 기를 형성하고; n은 독립적으로 40 내지 1500의 정수이고; 하첨자 p는 1 내지 10의 정수임]. 제1 층은 산소 정규화된 탄소 대 산소 비를 갖고, 전이 층은 산소 정규화된 탄소 대 산소 비를 갖고, 유리-유사 층은 산소 정규화된 탄소 대 산소 비를 가지며, 제1 층의 산소 정규화된 탄소 대 산소 비는 전이 층 및 유리-유사 층 둘 모두보다 더 높은, 그러한 복합 구조체. 전이 층의 산소 정규화된 탄소 대 산소 비는 유리-유사 층보다 더 높은, 그러한 복합 구조체. 전이 층의 산소 정규화된 탄소 대 산소 비는 제1 층에서 제2 층으로 감소하는, 그러한 복합 구조체. 제1 층은 전이 층 및 유리-유사 층 둘 모두보다 더 탄성인, 그러한 복합 구조체. 전이 층은 유리-유사 층보다 더 탄성인, 그러한 복합 구조체. 유리-유사 층은 전이 층 및 제1 층 둘 모두보다 더 경질인, 그러한 복합 구조체. 전이 층은 제1 층보다 더 경질인, 그러한 복합 구조체. 전이 층 및 유리-유사 층은 제1 층의 재료를 플라즈마 처리함으로써 형성되는, 그러한 복합 구조체. 전이 층은 두께가 1 nm 내지 200 nm인, 그러한 복합 구조체. 전이 층의 두께, 유리-유사 층의 두께, 또는 둘 모두는 플라즈마 처리의 총 시간에 의해 적어도 다소 제어되는, 그러한 복합 구조체. 유리-유사 층은 물과의 정적 접촉각이 95° 이하인, 그러한 복합 구조체. 유리-유사 층은 10일 이상 동안 상기 접촉각을 실질적으로 유지하는, 그러한 복합 구조체. 제1 층, 전이 층 및 유리-유사 층의 적어도 제2 세트를 추가로 포함하는, 그러한 복합 구조체. 제2의 제1 층은 제1의 유리-유사 층에 인접한, 그러한 복합 구조체. 제1 층에 인접하거나 또는 유리-유사 층에 인접한 추가적인 층을 추가로 포함하는, 그러한 복합 구조체. 전이 층 반대편의 제1 층에 인접한 배리어 필름을 추가로 포함하는, 그러한 복합 구조체. 전이 층 반대편의 유리-유사 층에 인접한 배리어 필름을 추가로 포함하는, 그러한 복합 구조체. 유기 발광 다이오드 (OLED) 구조체를 추가로 포함하며, 제1 층, 전이 층 및 유리-유사 층은 OLED의 디스플레이 표면에 인접한, 그러한 복합 구조체. 제1 층은 2개의 기재의 접합부와 맞닿은, 그러한 복합 구조체. 2개의 기재 중 적어도 하나는 유리를 포함하는, 그러한 복합 구조체. 제1 층은 추가적인 실리콘 블록 공중합체 재료와 맞닿은, 그러한 복합 구조체. 추가적인 실리콘 블록 공중합체 재료는 2개의 물품을 함께 접착시키는, 그러한 복합 구조체. 2개의 물품은 2개의 강성 기재인, 그러한 복합 구조체. 2개의 강성 기재는 광학 기재인, 그러한 복합 구조체. 유리-유사 층은 배리어 특성을 갖는, 그러한 복합 구조체. 유리-유사 층은 가스 배리어 특성, 물 배리어 특성, 또는 둘 모두를 갖는, 그러한 복합 구조체.

[0190] 일부 예시적인 실시 형태는 유리-유사 층을 포함하는 구조체를 형성하는 방법을 포함할 수 있으며, 상기 방법은 실리콘 블록 공중합체를 포함하는 전구체 제1 층을 침착하는 단계; 및 전구체 제1 층을 플라즈마 처리하여 실리콘 블록 공중합체의 적어도 일부를 유리-유사 층으로 전환시키는 단계를 포함한다.

[0191] 플라즈마 처리 단계는 적어도 산소의 존재 하에 수행되는, 그러한 방법. 플라즈마 처리 단계는 산소 함유 플라즈마를 사용하여 수행되는, 그러한 방법. 플라즈마 처리 단계는 산소를 함유하는 분위기에서 수행되는, 그러한 방법. 전구체 제1 층을 플라즈마 처리 전에 전구체 제1 층을 구조화하는 단계를 추가로 포함하는, 그러한 방법. 전구체 제1 층을 구조화하는 단계는 제1 층을 성형하는 것, 제1 층을 엠보싱하는 것, 또는 이들의 조합을 포함하는, 그러한 방법. 플라즈마 처리는 전구체 제1 층에 힘을 가하면서 수행되는, 그러한 방법. 힘은 플라즈마 처리 후에 제거되는, 그러한 방법. 구조체는 플라즈마 처리 후에 인쇄되는, 그러한 방법. 하나 이상의 추가적인 재료를 유리-유사 층 상에 침착하는 단계를 추가로 포함하는, 그러한 방법. 하나 이상의 추가적인 재료는 실리콘 블록 공중합체를 포함하는 제2의 전구체 제1 층을 포함하는, 그러한 방법. 제2의 전구체 제1 층을 플라즈마 처리하여 제2 유리-유사 층을 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 그러한 방법. 전구체 제1 층은 배리어 필름 상에 침착되는, 그러한 방법. 전구체 제1 층은 유기 발광 다이오드 (OLED) 구조체를 포함하는 구조체 상에 침착되는, 그러한 방법. 복합 구조체를 기계적으로 절단하여 제1 복합체 부분 및 제2 복합체 부분을 형성하는 단계, 및 제1 복합체 부분과 제2 복합체 부분을 함께 접착시키는 단계를 추가로 포함하는, 그러한 방법. 절단 단계 및 접착 단계를 반복하는 것을 추가로 포함하는, 그러한 방법. 전구체 제1 층을 통해 복합 구조체를

물품에 접착시키는 단계를 추가로 포함하는, 그러한 방법.

[0192] 일부 예시적인 물품은 물품을 포함할 수 있으며, 이 물품은 기본 구조체; 및 기본 구조체의 적어도 일부 표면 상에 배치된 복합 구조체를 포함하며, 복합 구조체는 실리콘 블록 공중합체를 포함하는 제1 층; 제1 층과 맞닿은 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 가지며 제1 층의 실리콘 블록 공중합체로부터 형성되는 전이 층; 및 전이 층의 제2 표면과 맞닿은 유리-유사 층을 포함하며, 유리-유사 층의 적어도 일부분은 전이 층으로부터 형성된다.

[0193] 기본 구조체는 전자 장치를 포함하는, 그러한 물품. 기본 구조체는 창문, 미세유체역학 장치, 센서, 포토리소그래피 장치, 전계발광 조명, 패키징, 및 접착제로부터 선택되는, 그러한 물품. 기본 장치는 디스플레이 장치인, 그러한 물품. 디스플레이 장치는 유기 발광 다이오드 (OLED) 디스플레이 장치인, 그러한 물품.

[0194] 하기 비제한적인 실시예는 복합 구조체를 형성하는 방식 및 복합 구조체 그 자체를 더욱 완전히 설명하는 역할을 한다. 이들 실시예는 결코 본 발명 또는 하기의 청구범위의 범주를 제한하는 역할을 하는 것이 아니라 오히려 예시적인 목적으로 제시되는 것으로 이해된다.

[0195] **실시예**

[0196] 실시예에서 모든 부, 백분율, 비 등은 달리 지시되지 않는다면 중량 기준이다. 사용되는 용매 및 기타 시약은 달리 명시되지 않는다면 미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마-알드리치 코포레이션(Sigma-Aldrich Corp.)으로부터 입수하였다.

[0197] **재료 목록**

약어	공급처
L1	라이너, 미국 일리노이주 시카고 소재의 실리코네이처 유에스에이, 엘엘씨(Siliconature USA, LLC)로부터 실플루(SILFLU) MD07 로 구매가능한 플루오로실리콘-코팅된 PET.
L2	라이너, 미국 일리노이주 시카고 소재의 실리코네이처 유에스에이, 엘엘씨로부터 실플루 M117 로 구매가능한 플루오로실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름.
R1	수지, 와커 케미 아게(Wacker Chemie AG)로부터 MQ-레진 파우더(RESIN POWDER) 803 TF 로 구매가능함.
ADH1	접착제, 미국 특허 제 7,981,995 호 (헤이스(Hays))의 실시예 25 에 기재된 바와 같은 실리콘 폴리옥사미드 (탄성중합체/MQ 비가 90/10 임), 프라이밍된 PET (미국 사우스캐롤라이나주 그리어 소재의 미츠비시 폴리에스테르 필름 인크(Mitsubishi Polyester Film Inc)로부터 입수가능한 호스타판(HOSTAPHAN) 3SAB 프라이밍된 폴리에스테르 필름) 상에 51 마이크로미터 두께
ADH2	미국 버지니아주 헨리코 소재의 누실 테크놀로지 엘엘씨(Nusil Technology LLC)로부터 LS6140 으로 구매가능한 2 파트 실리콘 접착제.
ADH3	미국 펜실베이니아주 이스트 텍사스 소재의 스무스-온, 인크.(Smooth-On, Inc.)로부터 솔라리스(SOLARIS)로 입수가능한 2 파트 실리콘 캡슐화제.
FILM1	미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 테가덤(TEGADERM) 1616 으로 입수가능한 투명 필름 드레싱.
마커	미국 코네티컷주 셸턴 소재의 비아이씨 컨슈머 프로덕츠 유에스에이(BIC Consumer Products USA)로부터 브라이트 라이너 그린(BRITE LINER Green)으로 구매가능한 마킹 펜.
L4	구조화된 라이너, 미국 특허 출원 공개 제 20130251961 호의 라이너 J 의 실시예 14 제조에 기재된 바와 같은 베이스라이너. 이 필름을 공구로 열 엠보싱하여 850 마이크로미터의 피치로 치수 400 마이크로미터의 에지 육각형을 갖는 필름 형태의 구조체를 생성한다. 융기된 영역은 높이가 4.9 마이크로미터이다.
L5	구조화된 라이너, 미국 특허 출원 공개 제 20130251961 호의 라이너 J 의 실시예 14 제조에 기재된 바와 같은 베이스 라이너. 이 필름을 공구로 열 엠보싱하여 1000 마이크로미터의 피치로 치수 350 마이크로미터 폭의 선을 갖는 필름 형태의 구조체를 생성한다. 융기된 영역은 높이가 3.5 마이크로미터이다.
AM1	아크릴레이트 단량체, 지방족 우레탄 헥사아크릴레이트, 미국 조지아주 스미르나 소재 올넥스(Allnex)로부터 "에베크릴(EBECRYL) 8301-R"로 구매가능함.
AM2	아크릴레이트 단량체, 헥산다이올 다이아크릴레이트, 미국 뉴욕주 호손 소재의 시바/바스프(Ciba/BASF)로부터 "라로머(LAROMER)" HDDA 로 구매가능함.
AM3	아크릴레이트 단량체, 펜타에리트리톨 테트라크릴레이트, 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치로부터 "페타(PETA) 408263"으로 구매가능함.
PI1	광개시제, 올리고 [2-하이드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐) 페닐] 프로판온]과 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온의 70:30 블렌드, 미국 펜실베이니아주 에싱톤 소재의 에스테크, 인크.(Esstech, Inc.)로부터 "PL100"으로 구매가능함.
R2	미국 뉴욕주 워터포드 소재의 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼스 인크.로부터 SR545 로 구매가능한 MQ 수지, 톨루엔 중 60% 고형물 용액.
D1	PDMS 다이아민 41,000 (미국 특허 제 6,534,615 호의 실시예 4 에 기재된 바와 같이 제조된 대략 41,000 의 분자량의 폴리다이메틸실록산 다이아민).
P1	폴리아민 유기 다이아민, 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 듀폰으로부터 다이텍(DYTEK) A 로 구매가능함.
H12MDI	미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘로부터 데스모두르 W 로 구매가능한 메틸렌다이사이클로헥실렌-4,4'-다이아이소시아네이트.

[0198]

[0199] 실시예 제조

[0200] **실시예 1** (표에서 E1)은 5 마이크로미터 두께 층 실리콘 폴리옥사미드 PSA였다. 사용된 MQ 수지가 R1인 변화를 가지고 미국 특허 제7,371,464호의 실시예 5에 따라 PSA를 제조하는 데 사용된 41K PDMS 다이아민 (미국 특허 제6,534,615호의 실시예 4에 기재된 바와 같이 제조된 대략 41,000 분자량 폴리다이메틸실록산 다이아민)으로부터 형성됨. 실리콘 폴리옥사미드 대 R1 비는 50:50이었다. 사용된 용매는 30:70의 비의 IPA 및 톨루엔이었다. 생성된 용액의 최종 % 고형물은 코팅 전에 20%이었다. 이 실리콘 접착제 용액을 라이너 L1 상에 다이 코팅하였다. 72℃ 용매 오븐을 사용하여 용매를 제거하고 이어서 라이너 L2를 건조된 표면에 라미네이팅하였다. 라이너 L1을 제거하고, 평가하고, 이어서 하기에 기재된 플라즈마 처리를 사용하여 추가로 처리함으로써 이 실시예를 추가로 처리하였다.

[0201] **실시예 2** (표에서 E2)는 실리콘 폴리우레아 PSA의 2 마이크로미터 두께 층이었다. 1/1/2의 몰 비의 실리콘 다이아민/폴리아민-1/H12MDI를 함유하는 탄성중합체로부터 형성하여 50 중량% R2로 제형화하였다. 0.05부의 P1, 39.00부의 톨루엔, 및 21.00부의 2-프로판올이 담긴 유리 반응기에 14.86부의 D1을 넣어서, 제형을 제조하였다.

0.23부의 H12MDI를 용액에 첨가하고, 그 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반하였고, 그 혼합물이 점성으로 되었다. 여기에 25.00부의 R2를 첨가하였다. 반응 용액을 이형 라이너 상에 용매 코팅하고 70℃에서 10분 동안 건조시켰다. 이 실리콘 접착제 용액을 라이너 L1 상에 다이 코팅하고, 70℃ 용매 오븐을 사용하여 용매를 제거하고, 이어서 라이너 L2를 건조된 표면에 라미네이팅하였다. 라이너 L1을 제거하고, 평가하고, 이어서 하기에 기재된 플라즈마 처리를 사용하여 추가로 처리함으로써 이 실시예를 추가로 처리하였다.

[0202] **비교예 1** (표에서 C1)은 2-파트 실리콘 접착제의 25 마이크로미터 두께 코팅이었다. 이 실리콘 접착제 용액 ADH2를 라이너 L1 상에 다이 코팅하고, 72℃ 용매 오븐을 사용하여 용매를 제거하고, 이어서 라이너 L2를 건조된 표면에 라미네이팅하였다. 라이너 L1을 제거하고, 평가하고, 이어서 하기에 기재된 플라즈마 처리를 사용하여 추가로 처리함으로써 이 실시예를 추가로 처리하였다.

[0203] **비교예 2** (표에서 C2)는 2-파트 실리콘 캡슐화제의 25 마이크로미터 두께 코팅이었다. 이 실리콘 용액 ADH3을 라이너 L1 상에 다이 코팅하고, 72℃ 용매 오븐을 사용하여 용매를 제거하고, 이어서 라이너 L2를 건조된 표면에 라미네이팅하였다. 라이너 L1을 제거하고, 평가하고, 이어서 하기에 기재된 플라즈마 처리를 사용하여 추가로 처리함으로써 이 실시예를 추가로 처리하였다.

[0204] **실시예 3** (E3 Hex 및 E3 선형)은 아크릴레이트 구조체로 인쇄되고 구조화된 (Hex 및 선형) 라이너에 라미네이팅된 실리콘 폴리옥사미드 ADH1이었다.

[0205] 아크릴레이트 제형: 인쇄된 구조체는 50 중량% AMI, 25 중량% AM2, 및 25 중량% AM3과 1 중량% PI1로 구성된 아크릴레이트 제형이다.

[0206] 인쇄 구조체: 플렉시-프루퍼(FLEXI-PROOFER) 플렉소그래픽 인쇄 유닛 (영국 런던 푸트니 소재의 웰러 패턴츠 디벨롭먼트(Weller Patents Development))을 사용하여 ADH1 상에 상기에 기재된 아크릴레이트 제형을 인쇄함으로써 샘플을 제조하였다. 사용된 애닐록스(anilox) 롤은 4 BCM 700 라인/인치 (1,778 라인/cm), 60도로 각인된 육각형 셀이었다. 150 마이크로미터의 피치 및 30 마이크로미터의 특징부 직경을 갖는 랜덤 원형 스탬프를 사용하였다. 인쇄 후에 샘플을 D 전구가 구비된 라이트해머(LIGHTHAMMER) 6 UV 경화 시스템 (미국 메릴랜드주 게이더스버그 소재의 헤라우스 노벨라이트 퓨전 유브이 인크.(Heraeus Noblelight Fusion UV Inc.))에서 경화시켰다. 경화를 100% 전력 및 25 ft/min (7.6 m/min)에서, 1회 통과(pass)로 수행하였다.

[0207] 접착제 구조화: 이어서 샘플의 인쇄된 구조화된 면을 구조화된 라이너에 라미네이팅하였다. E3 Hex 라이너는 L4였다. E3 선형 라이너는 L5였다. 각각 라이너 L4 또는 L5를 제거하고, 평가하고, 이어서 하기에 기재된 플라즈마 처리를 사용하여 추가로 처리함으로써 이 실시예를 추가로 처리하였다.

[0208] **<u>플라즈마 처리</u>**

[0209] 예 (E1 내지 E3 및 C1, C2)를 하기 일반 절차에 따라 플라즈마에 노출시켰다: 26-인치 하부 전력 공급 전극 및 중앙 가스 펌핑과 함께 반응성 이온 에칭 (RIE)을 위해 구성된 시판되는 배치식 플라즈마 시스템 (플라즈마섬 모델 3032)을 사용하여, 실란 및 실록산 기를 갖는 표면 층을 PSA 상에 생성하였다. 챔버를 건식 기계식 펌프 (에드워즈 모델 iQDP80)에 의해 지원되는 루츠 블로어 (에드워즈 모델 EH1200)에 의해 펌핑하였다. RF 전력을, 임피던스 정합 네트워크를 통해 5 kW, 13.56 Mhz 고체 발전기(RFPP 모델 RF50S0)에 의해 전달하였다. 이 시스템은 5 mTorr의 공칭 기저 압력을 갖는다. 가스의 유량을 MKS 유동 제어기에 의해 제어하였다. 모든 필름 샘플을 하부 전력 공급 전극에 탭핑하였다. 에지 시일 샘플을 유리판을 사용하여 시스 영역으로부터 들어올렸다. 샘플을 삽입한 후에, 반응기 챔버를 1.3 Pa (10 mTorr) 미만의 기저 압력으로 펌핑 다운하였다. 적절한 유형의 기체 및/또는 액체 전구체를 규정된 유량으로 공급함으로써 플라즈마 처리를 달성하였다. 사용된 조건 중 하나는 300초 동안 750 와트의 rf 전력에서 500 sccm의 O_2였다. 다른 조건은 300초 동안 750 와트의 rf 전력에서 500 sccm의 O_2 후에, 300초 동안 750 와트의 rf 전력에서 25 sccm의 O_2-$SiMe_4$ (테트라메틸 실란) 및 500 sccm의 O_2에서 개시된 침착 층이었다. 일단 유동이 안정화되면, rf 전력을 전극에 가하여 플라즈마를 생성하였다. 플라즈마를 상기에 기재된 바와 같은 규정된 양의 시간 동안 그대로 두었다. 처리 후에, RF 전력 및 가스 공급을 중단하였고 챔버를 대기압으로 복귀시켰다.

[0210] **<u>결과</u>**

[0211] **시간의 함수로서의 접촉각**

[0212] 플라즈마 처리되지 않은 샘플 및 플라즈마 처리된 샘플 상에서 크루스(Kruss; 독일 함부르크 소재) DSA100 접촉

각 기기 (5 마이크로리터 방울을 분당 195 마이크로리터로 전달함)를 사용하여 실온에서 정적 물 접촉각을 측정하였다. 5회 반복 실험의 평균 값이 하기 표 1에 주어져 있다 (표준편차는 0.5 내지 5도의 범위임). 이 결과는, 플라즈마 처리 10일 후에 E1 및 E2는 감소된 접촉각을 유지한 반면 (더 친수성인 유리질 표면과 일치함), 플라즈마 처리 10일 후에 비교 샘플은 소수성을 회복하였음을 나타낸다.

[0213] [표 1]

[0214]

샘플	미처리 기재	O_2-$SiMe_4$ 조건 (1 일)	O_2-$SiMe_4$ 조건 (10 일)	O_2 조건 (1 일)	O_2 조건 (10 일)
E1	102	54	85	91	84
E2	108	--	82	--	75
C1	115	51	69	35	85
C2	113	83	109	102	106

[0215] XPS 표면 특성화

[0216] O_2 플라즈마 처리 후 또는 O_2-$SiMe_4$ 플라즈마 처리 후 E1 및 E2의 표면을 스퍼터링 (이온 건(ion gun) 2 keV Ar^+, 3 mm × 3 mm 래스터(raster))으로 XPS (피지칼 일렉트로닉스 콴테라(Physical Electronics Quantera) II ™)에 의해 특성화하여 깊이/스퍼터 시간의 함수로서 조성을 결정하였다. 이 표면은 표면으로부터 10 내지 170 nm 범위의 거리에 걸쳐 제1 층 조성에 대한 구배를 갖는 유리질 이산화규소 조성을 갖는 것으로 나타났다. 표 2는 일반적으로 복합 구조체를 설명하며, 표 3은 E1에 대한 스퍼터 시간 대비 탄소 (C), 산소 (O), 및 규소 (Si)의 XPS 원자 백분율 및 C:O (O에 대해 정규화됨)을 나타내며, 이의 그래프가 도 2에 나타나 있다 (표면 (좌측)에서 평단역(plateau) 끝/구배 층(gradient layer)의 시작 (중심-우측)까지 170 nm). 표 3의 음영 부분은 전이 층을 나타낸다.

[0217] [표 2]

[0218]

샘플	O_2 조건	O_2-$SiMe_4$ 조건
E1 (5 마이크로미터)	< 10 nm (7 일)	170 nm 구배 (12 일)
E2	< 10 nm (7 일)	120 nm 구배 (7 일)

[0219] [표 3]

분	탄소 백분율	산소 백분율	규소 백분율	정규화된 C:O
0.25	0.0	69.3	30.7	0*
0.50	0.6	68.7	30.7	0
0.75	0.1	69.0	30.9	0
1.00	0.0	68.1	31.9	0
1.25	0.6	67.8	31.7	0
1.50	0.2	67.8	32.1	0
1.75	1.2	67.5	31.3	0.01
2.00	0.0	68.6	31.4	0
2.25	0.0	68.1	31.9	0
2.50	0.0	68.0	32.0	0
2.75	0.0	68.9	31.1	0
3.00	0.0	67.9	32.1	0
3.25	0.0	68.6	31.4	0
3.50	1.0	67.6	31.4	0.01
3.75	0.0	68.0	32.1	0
4	0.2	68.0	31.8	0
5	1.3	67.1	31.6	0.02
6	0.0	69.1	30.9	0
7	0.2	68.3	31.6	0
8	0.4	67.7	32.0	0
9	0.0	68.3	31.7	0
10	0.3	68.3	31.4	0
11	0.0	68.9	31.1	0
12	0.0	68.5	31.5	0
13	0.1	68.6	31.3	0
14	0.0	68.5	31.5	0
15	0.6	67.8	31.7	0
16	0.9	67.5	31.6	0.01
17	0.0	68.1	31.9	0
18	0.0	68.7	31.3	0
19	0.6	67.5	31.9	0
21	0.4	67.6	32.0	0
23	0.0	67.8	32.2	0
25	0.3	68.2	31.5	0
27	0.0	68.3	31.7	0
29	0.0	67.9	32.1	0
33	0.0	68.5	31.5	0
37	0.0	68.1	31.9	0
41	0.6	67.9	31.5	0
45	0.3	68.0	31.7	0
49	7.5	60.7	31.9	0.12
53	12.5	55.1	32.4	0.23
57	16.5	50.3	33.2	0.32
61	23.9	44.0	32.1	0.54
65	27.2	40.9	31.9	0.66
69	29.0	38.5	32.6	0.75
73	30.7	36.5	32.8	0.84
77	31.6	36.0	32.4	0.88
81	31.9	36.9	31.2	0.86
85	32.0	35.7	32.3	0.90
89	32.5	35.1	32.4	0.92

* 0.01 미만의 C:O 비는 표 3 에서 "0"으로 제시되었음.

[0220]

[0221] 도 3은 O_2 플라즈마 조건 하에서 플라즈마 처리 후 E1 조성물에 대한 XPS 데이터로부터의 결과를 나타낸다. 도 4는 O_2-$SiMe_4$ 플라즈마 단독 조건 하에서 플라즈마 처리 후 E2에 대한 XPS 데이터를 나타낸다. 도 5는 O_2 플라즈마 조건 하에서 E2에 대한 XPS 데이터를 나타낸다.

[0222] **SEM 표면 특성화 에지 시일**

[0223] (라이너 L1이 제거된) E1의 샘플을 유리 슬라이드에 라미네이팅하였다. 이어서 제2 라이너 L2를 제거하고 제2 유리 슬라이드를 상부 E1 PSA 표면에 라미네이팅하였다. 이어서, E1의 노출된 에지를 상기 절차에 따라 처리된 O_2-$SiMe_4$ 플라즈마로 처리하였다. O_2-$SiMe_4$ 플라즈마 처리 후 E1의 표면을 SEM에 의해 특성화하였다. 둘 모두의 샘플에 대해 표면 상에서 플라즈마-생성된 유리질 재료를 볼 수 있었다. 2가지 배율의 2개의 에지 이미지가 나타나 있으며 유리질 단편이 보인다. 도 6은 에지를 1500X 배율로 나타내고, 도 7은 에지를 15,000X 배율로

나타낸다.

[0224] **E3 Hex 및 E3 선형의 SEM 및 광학 현미경 특성화**

[0225] (구조화된 라이너 제거 후) hex 구조화된 E3 Hex 실리콘 폴리옥사미드 층의 표면의 광학 현미경 및 SEM 이미지를 도 8 및 도 14에서 볼 수 있으며 (구조화된 라이너 제거 후) 선형 구조화된 E3 선형 실리콘 폴리옥사미드 층의 표면의 이미지를 도 9 및 도 12에서 볼 수 있다.

[0226] 이어서 2개의 샘플 (E3 Hex 및 E3 선형)을 상기에 기재된 바와 같이 O_2-$SiMe_4$ 플라즈마 처리하였다. 플라즈마 처리 후 E3 Hex 실리콘 폴리옥사미드 층의 표면의 광학 현미경 및 SEM 이미지를 도 10 및 도 15에서 볼 수 있으며 플라즈마 처리 후 E3 선형 실리콘 폴리옥사미드 층의 표면의 광학 현미경 및 SEM 이미지를 도 11 및 도 13에서 볼 수 있다. 도 11 및 도 13에서, 엠보싱된 라이너의 라미네이션 동안 접착제 층 내로 프레싱된 인쇄된 구조체가 보인다.

[0227] **신장된 처리**

[0228] 실시예 2 (E2)의 샘플로부터 L1 라이너를 제거하였다. (라이너 제거된) 필름 1의 4" × 6" 샘플을 노출된 표면에 라미네이팅하였다. 이어서, L2 라이너를 제거하고, 그 샘플을 한 방향으로 신장시켜 샘플 길이를 2배로 되게 하고 제자리에 유지하였다. 샘플을 상기에 기재된 바와 같이 O_2-$SiMe_4$ 플라즈마 처리하였다. 일단 처리가 완료되면, 샘플은 본래의 치수로 완화되었다(relaxed). SEM 이미지를 촬영하였고, 이는 도 16 (1500X 배율) 및 도 17 (5000X 배율)에서 볼 수 있다.

[0229] **잉크 수용성(Ink Receptivity) 시험**

[0230] O_2 플라즈마 처리 전 그리고 11일 후 샘플 E1 및 샘플 C2에 마커로 선을 그렸다. 둘 모두의 샘플 상에 마커로 2개의 평행선을 그렸고, 이미지를 캡처하였다. 도 18은 처리 전 E1의 이미지를 나타내고, 도 19는 플라즈마 처리 11일 후 E1을 나타내고, 도 20은 플라즈마 처리 11일 후 C2를 나타낸다. 결과는 표 4에 나타나 있다. '무'(No)는 습윤화가 없음에 상응한다. '유'(Yes)는 습윤화에 상응한다.

[0231] [표 4]

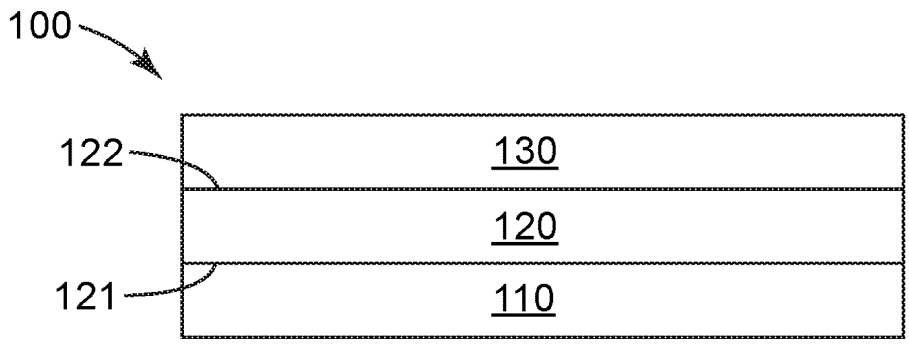
예	잉크에 의한 표면의 습윤화
E1 (처리 없음)	무
E1 (O_2 처리 11 일 후)	유
C2 (처리 없음)	NA
C2 (O_2 처리 11 일 후)	무

[0232]

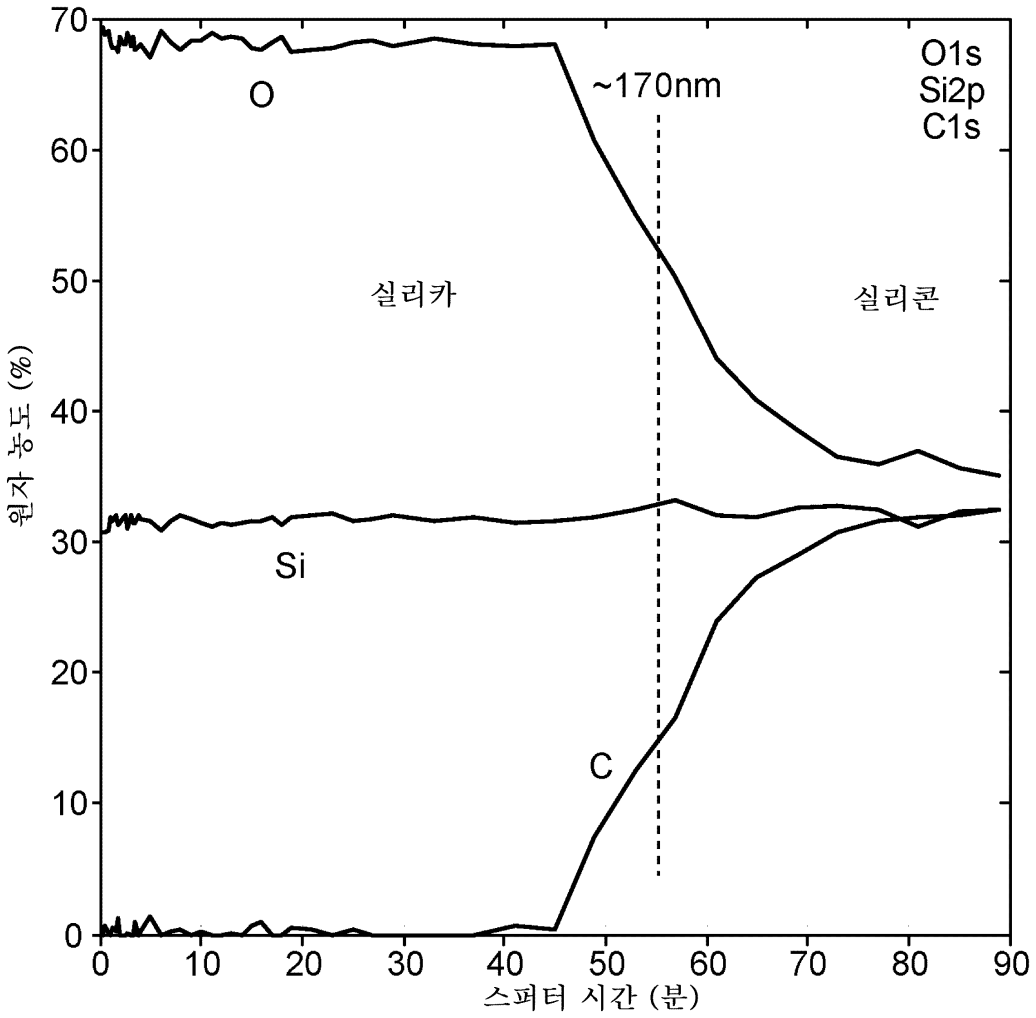
[0233] 따라서, 유리-유사 층을 포함하는 복합 구조체 및 형성 방법의 실시 형태가 개시된다. 개시된 실시 형태는 제한이 아닌 예시의 목적을 위해 제공된다. 본 명세서에서 도면 및 실시 형태와 관련하여 도시되고 기재된 구성요소는 상호 교환 가능할 수 있는 것으로 또한 이해될 것이다.

도면

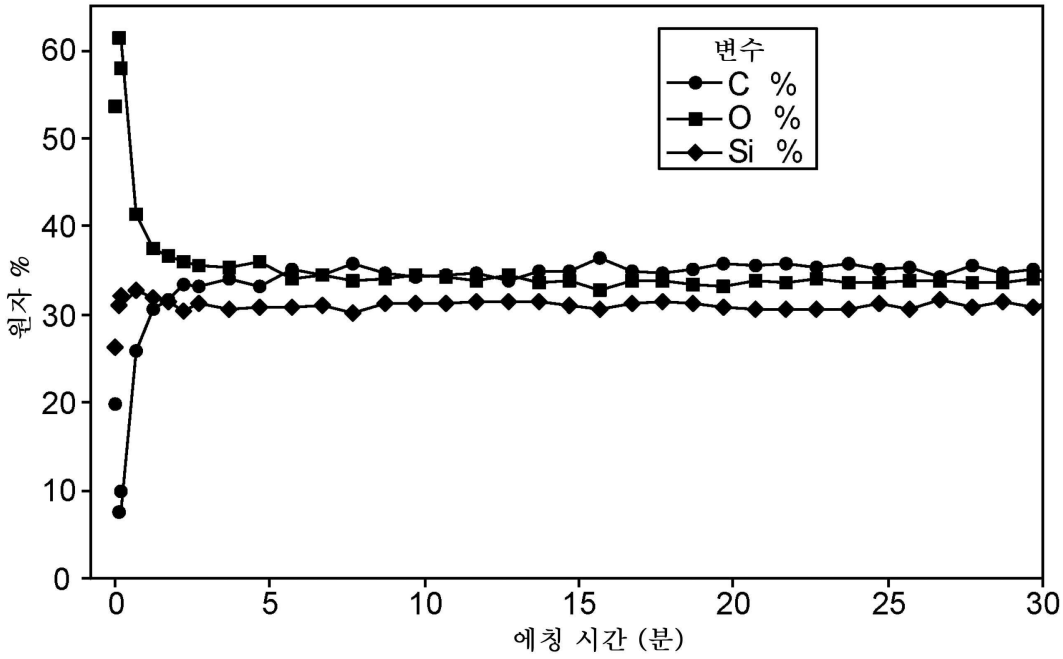
도면1



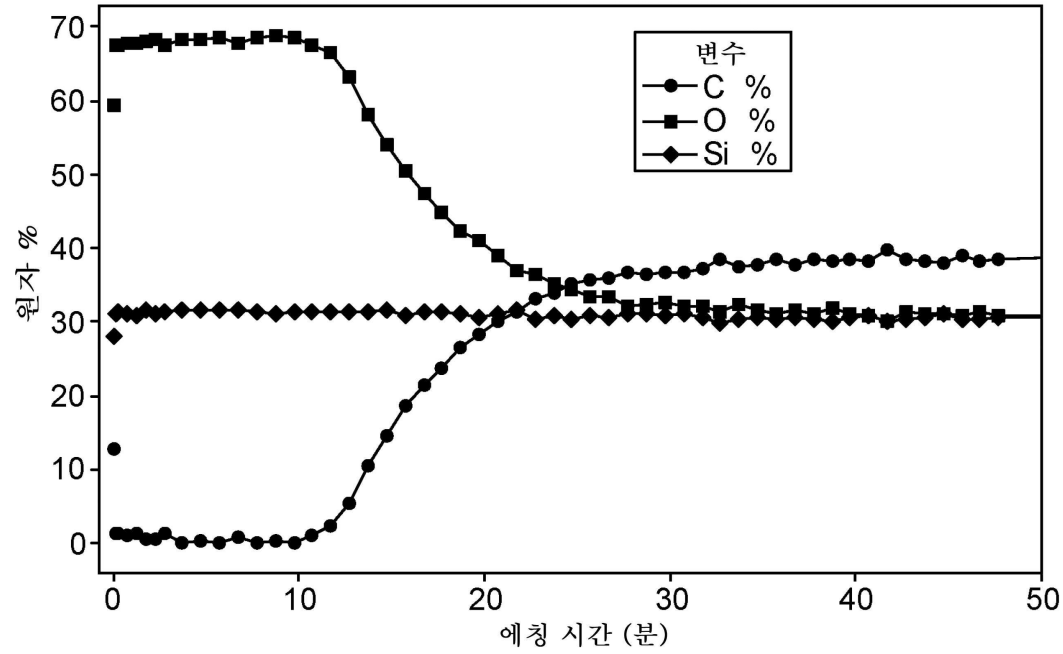
도면2


O1s
Si2p
C1s
~170nm
O
실리카
실리콘
Si
C
원자 농도 (%)
스퍼터 시간 (분)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90

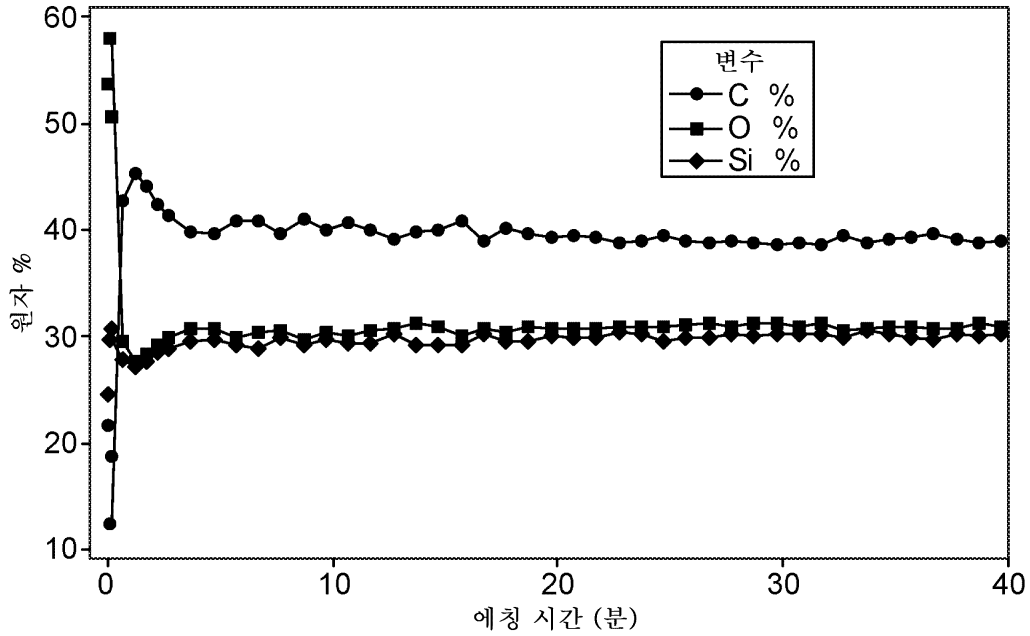
도면3


변수
C %
O %
Si %
원자 %
에칭 시간 (분)
0
10
20
30
40
50
60
0
5
10
15
20
25
30

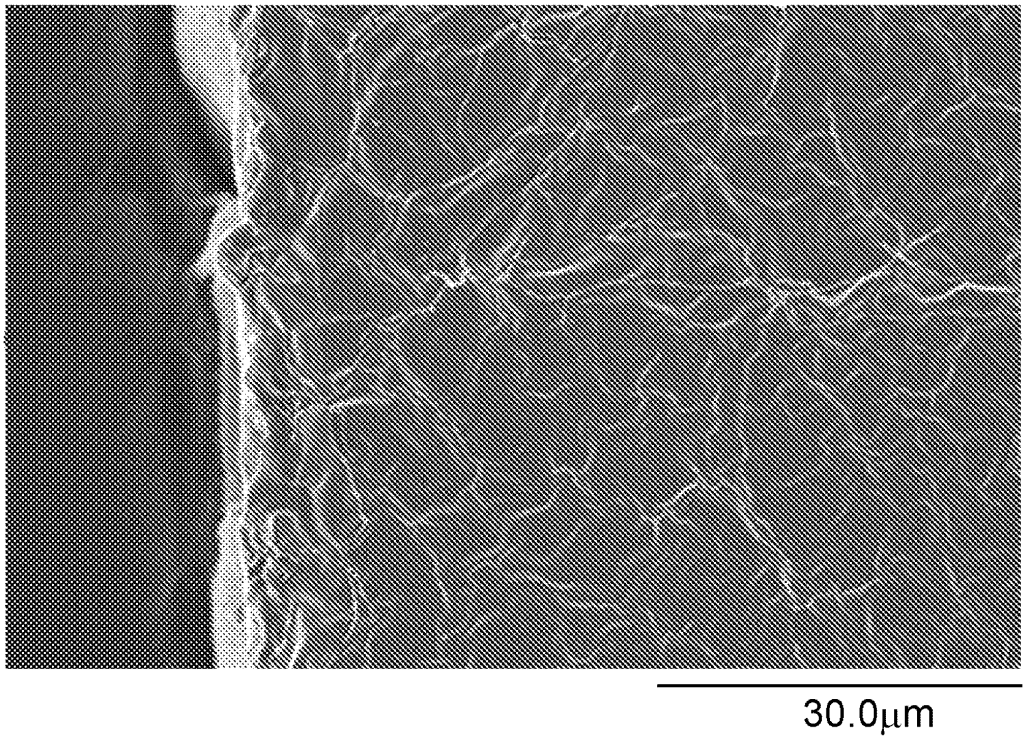
도면4


변수
C %
O %
Si %
원자 %
에칭 시간 (분)
0
10
20
30
40
50
60
70
0
10
20
30
40
50

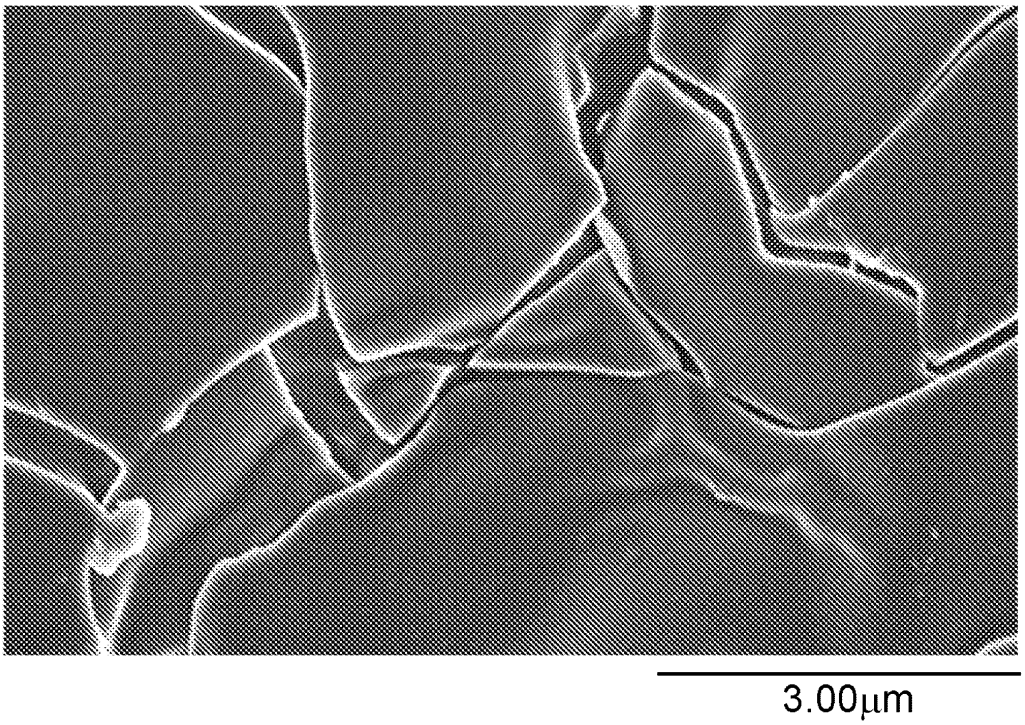
도면5



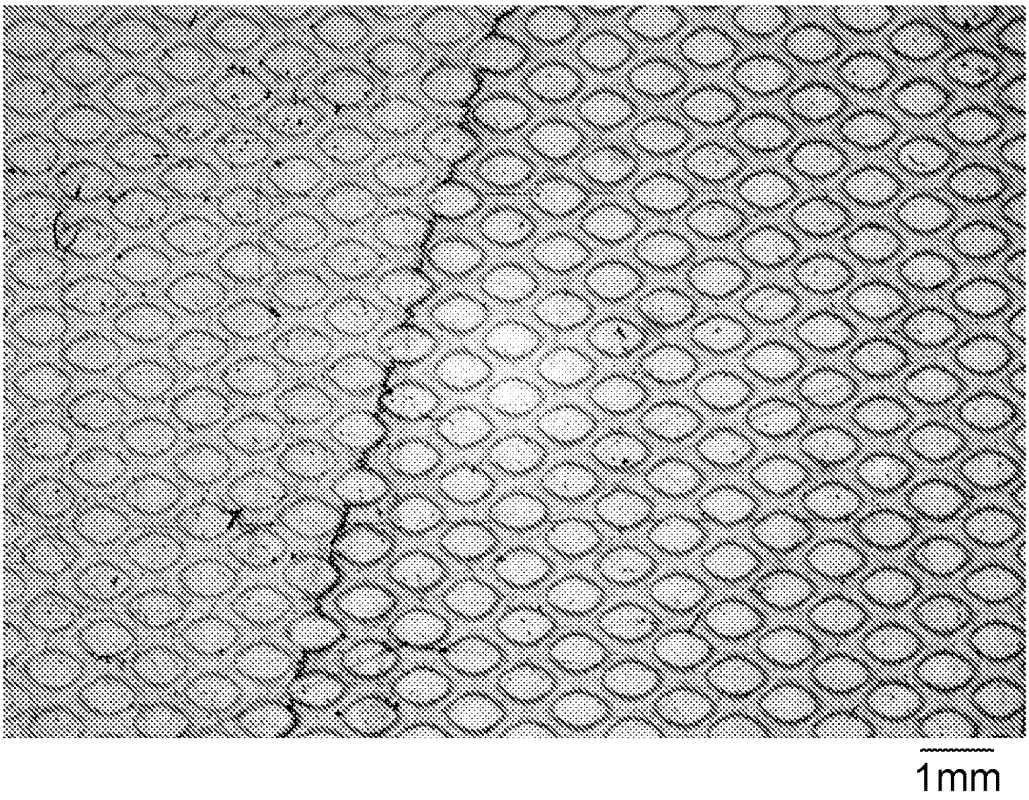
도면6



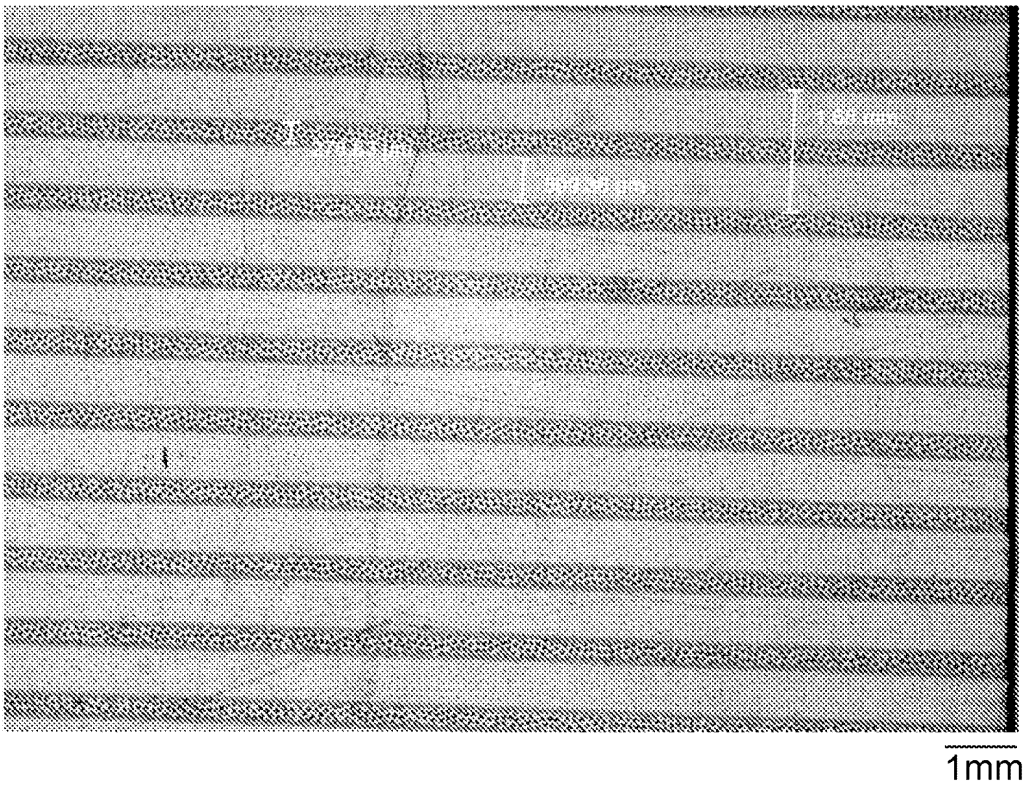
도면7



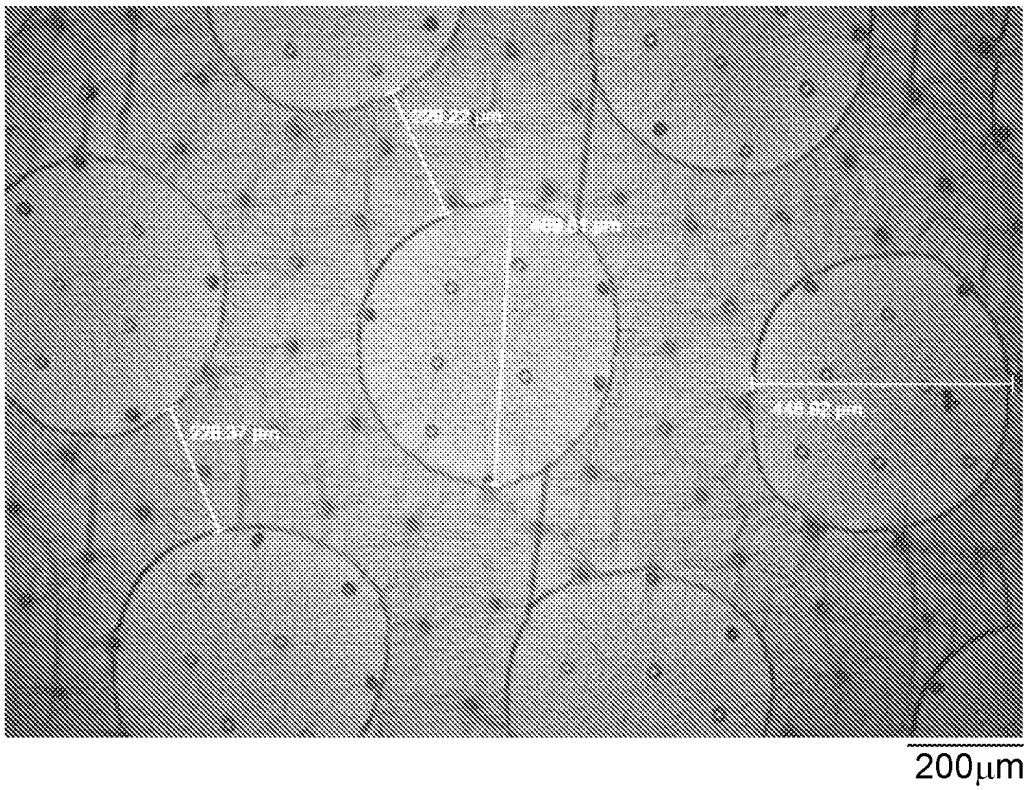
도면8



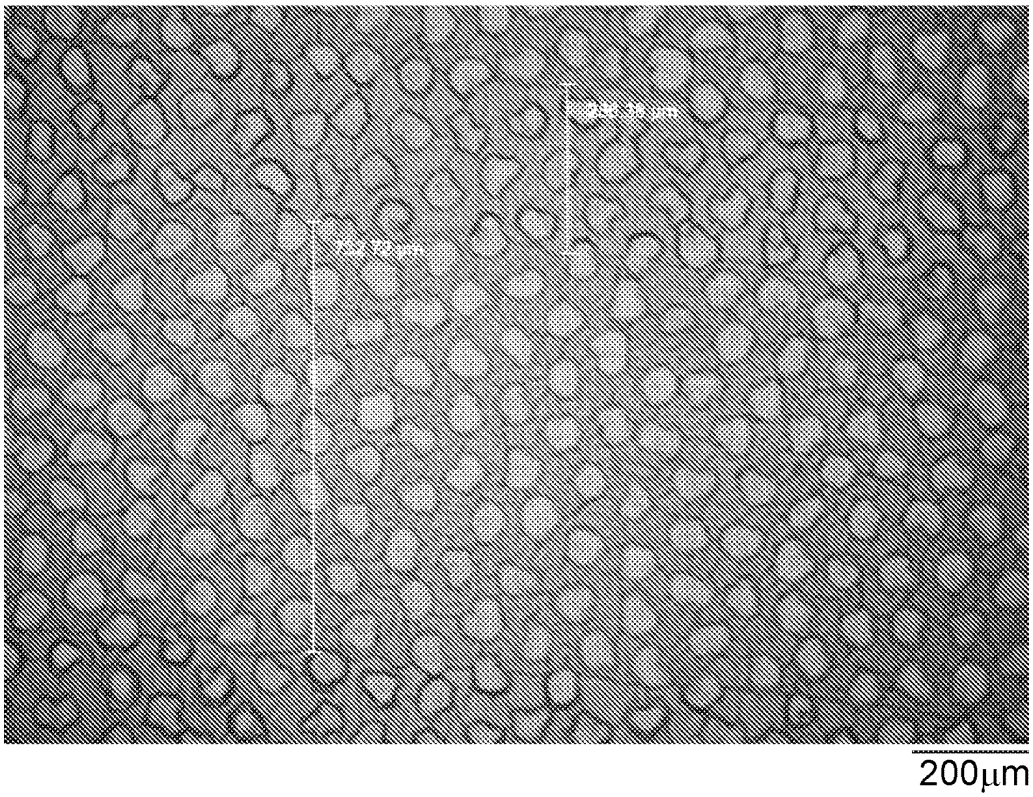
도면9



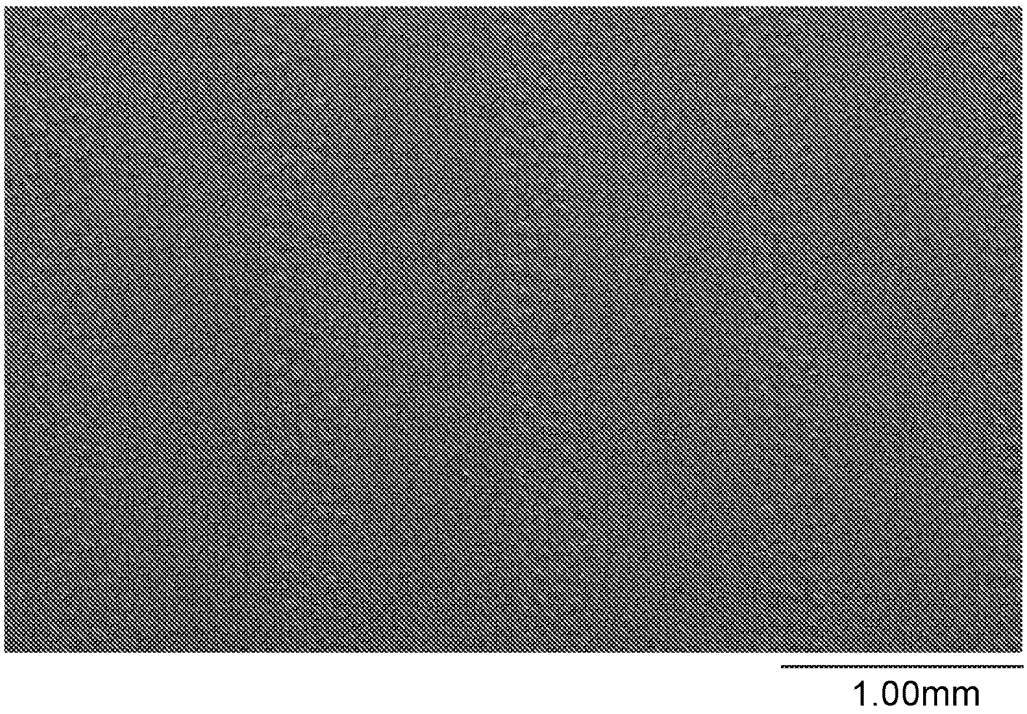
도면10



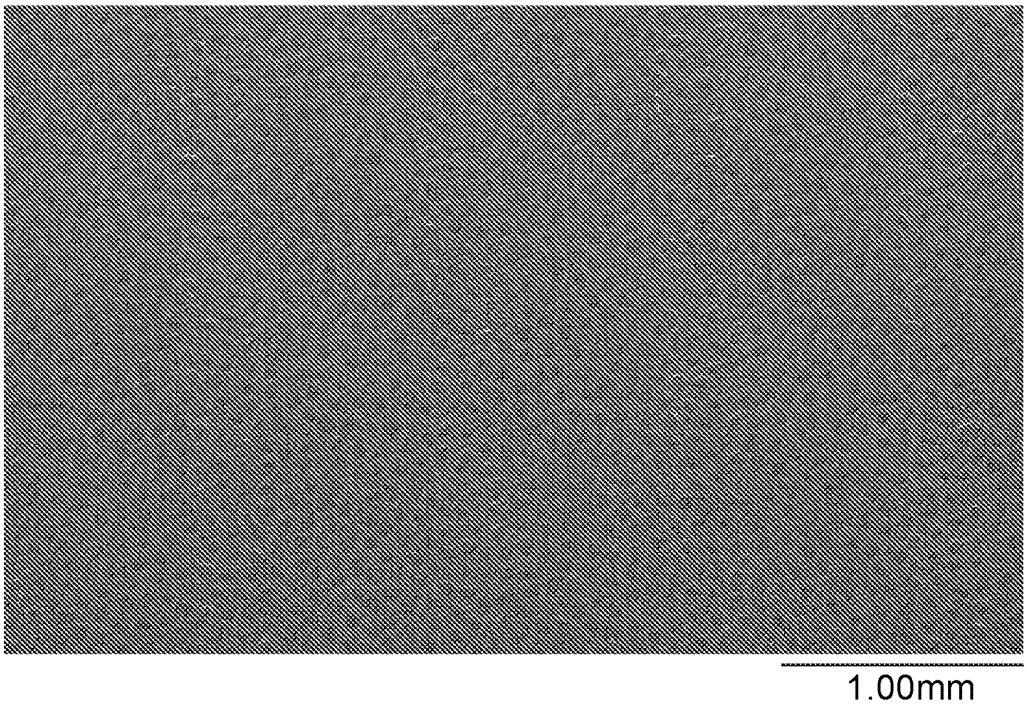
도면11



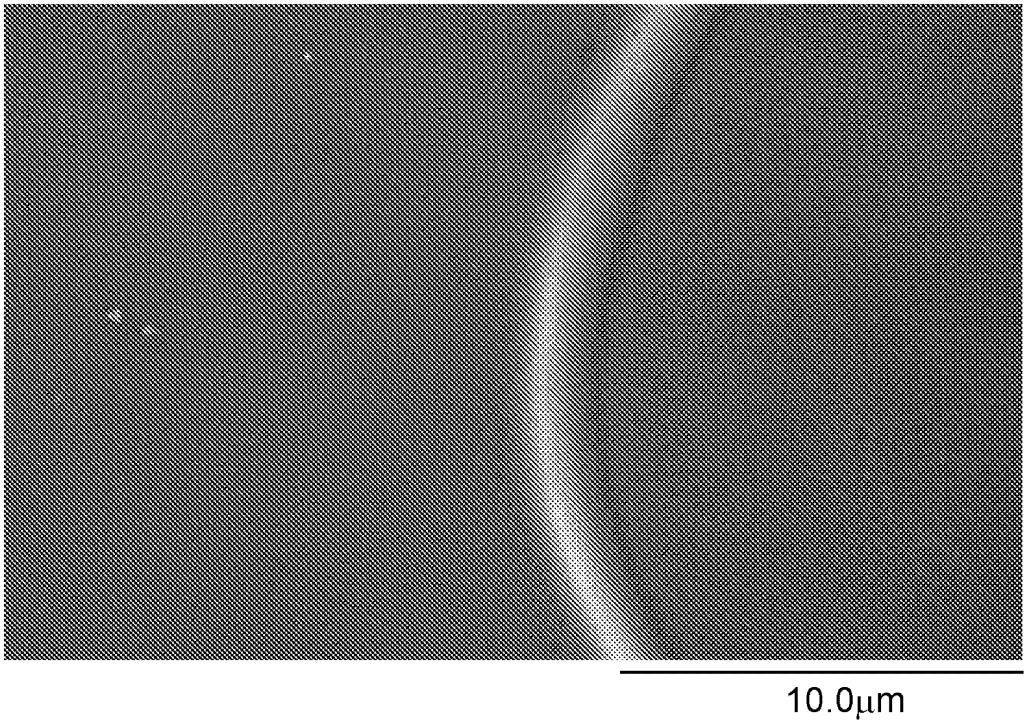
도면12



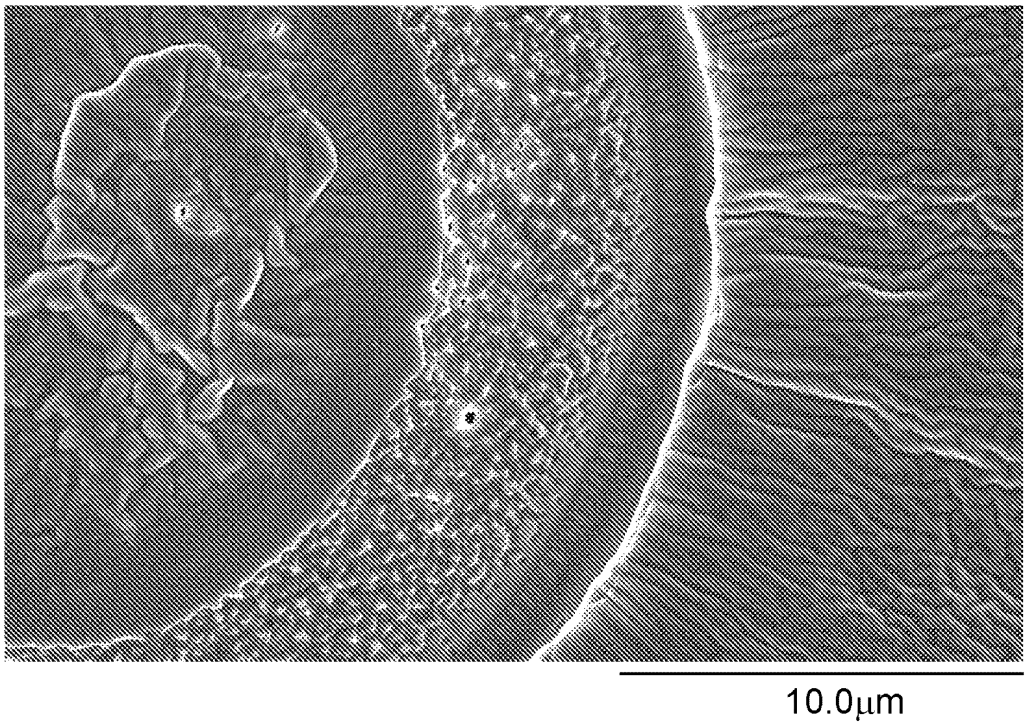
도면13



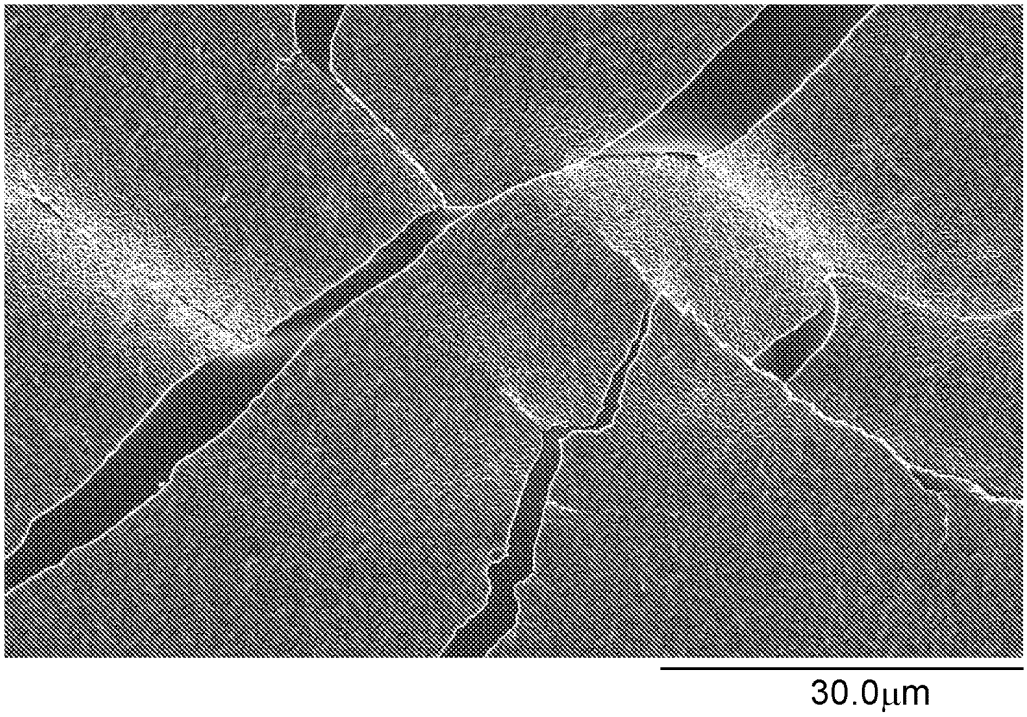
도면14



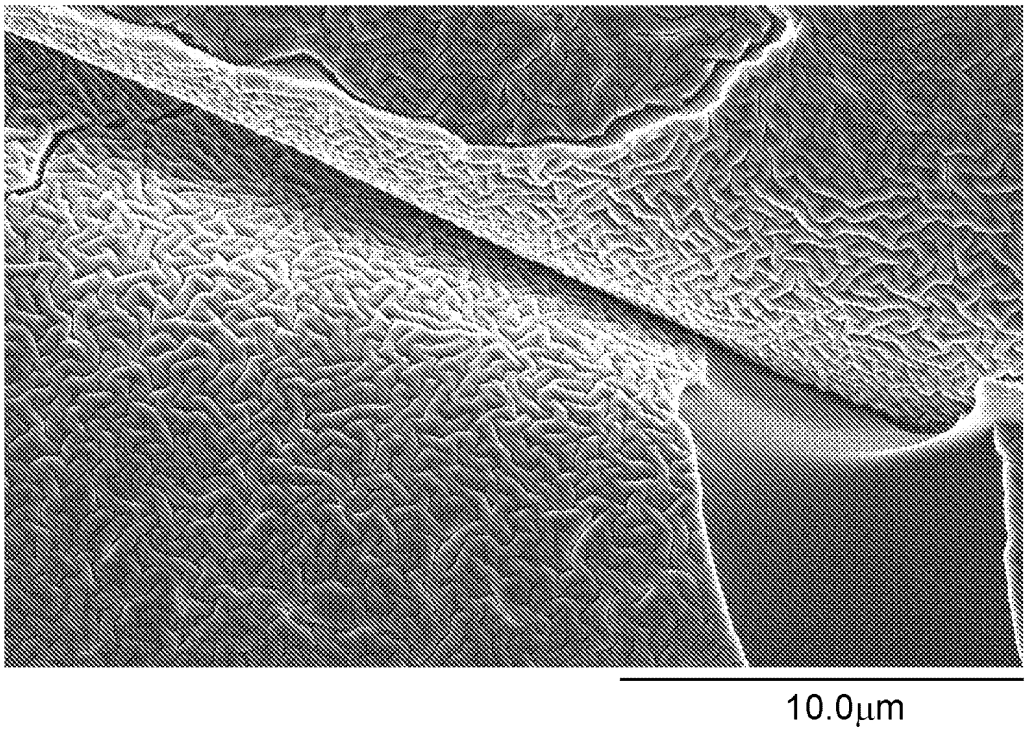
도면15



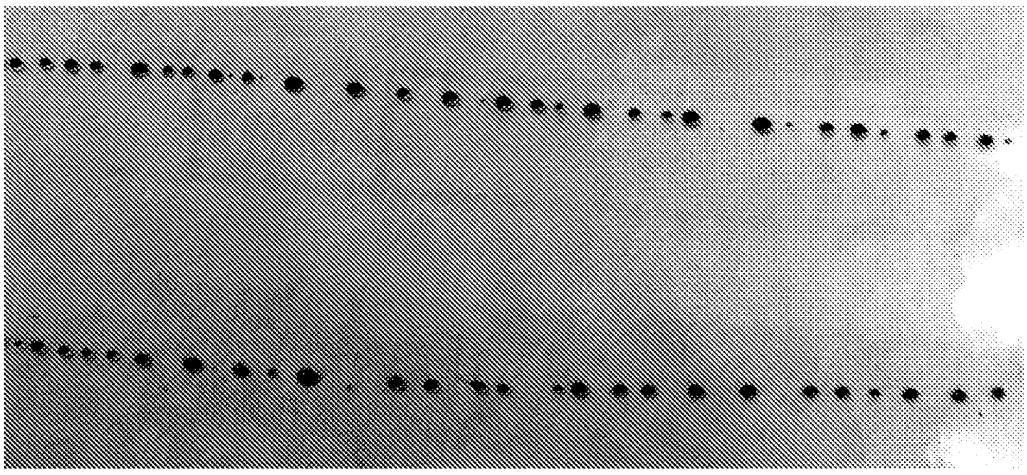
도면16



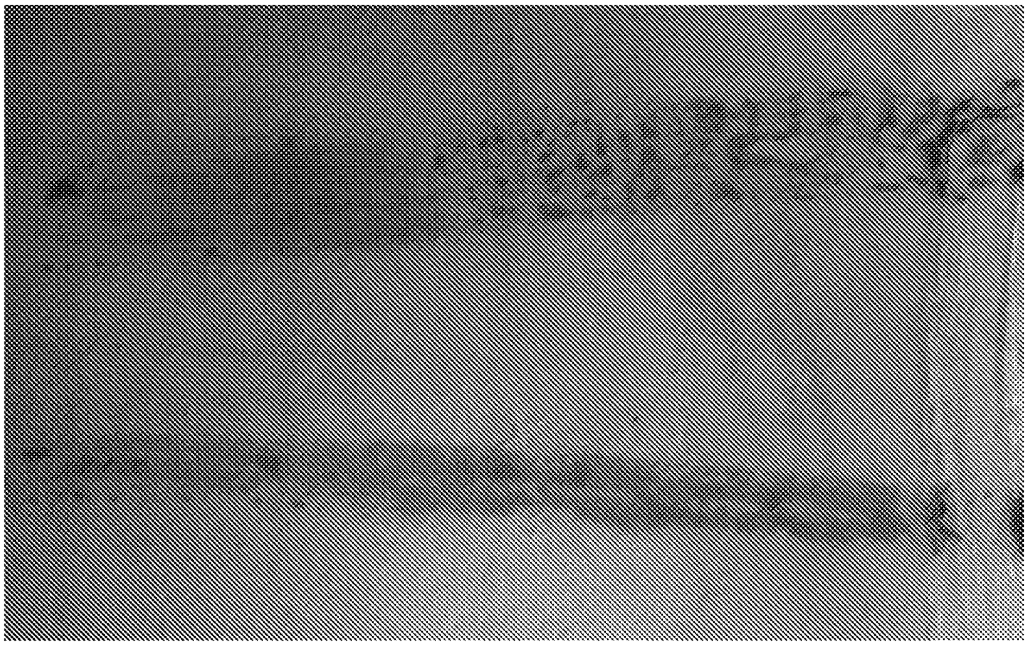
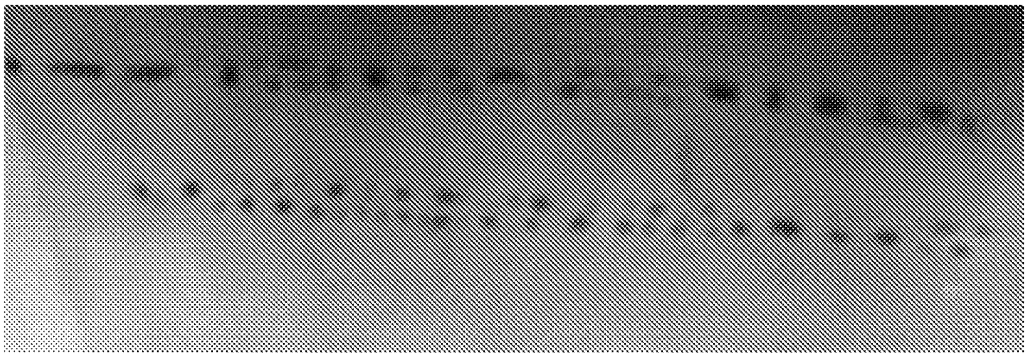
도면17



도면18



도면19



도면20