



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0003278
 (43) 공개일자 2009년01월09일

(51) Int. Cl.
 B32B 15/08 (2006.01) B32B 27/08 (2006.01)
 B32B 17/10 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7023725
 (22) 출원일자 2008년09월29일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2008년09월29일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2007/065443
 국제출원일자 2007년03월29일
 (87) 국제공개번호 WO 2008/063686
 국제공개일자 2008년05월29일
 (30) 우선권주장
 11/278,290 2006년03월31일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
 (72) 발명자
험팔, 폴, 이.
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
 피스 박스 33427쓰리엠 센터
플레밍, 패트릭, 알.
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
 피스 박스 33427쓰리엠 센터
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김영, 양영준

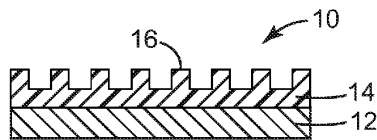
전체 청구항 수 : 총 41 항

(54) 미세구조화된 공구 및 레이저 제거를 사용한 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명에서는 기부 층 상에 미세구조화된 층을 갖는 미세구조화된 공구가 개시된다. 미세구조화된 층은 올리고머와 방사선 경화성 희석제의 반응 생성물인 방향족 아크릴레이트 중합체로 제조되며, 방향족 아크릴레이트 중합체는 방향족 탄소 대 지방족 탄소의 비가 약 1:1 미만이고, 올리고머는 다작용성 아크릴레이트 단량체 또는 아크릴레이트 작용화된 올리고머를 포함한다. 미세구조화된 층은 하나 이상의 특징부를 갖는 미세구조화된 표면을 갖는다. 기부 층은 금속, 중합체, 세라믹 또는 유리일 수 있다. 또한, 본 명세서에 개시된 것은 레이저 제거를 사용하여 미세구조화된 공구를 제조하는 방법이다. 미세구조화된 공구는 광학 응용에 사용하기에 적합한 용품을 제조하는 데 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

코리간, 토마스, 알., 제이.

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

윌리엄스, 토드, 알.

미국 55042 미네소타주레이크 엘모,레이크 엘모 애비뉴 노스 3025

니가투, 타데췌, 지.

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

특허청구의 범위

청구항 1

방향족 아크릴레이트 중합체를 포함하며 미세구조화된 표면을 갖는 미세구조화된 층 - 방향족 아크릴레이트 중합체는 올리고머와 방사선 경화성 희석제의 반응 생성물을 포함하며, 방향족 아크릴레이트 중합체는 방향족 탄소 대 지방족 탄소의 비가 약 1:1 미만이고, 올리고머는 다작용성 아크릴레이트 단량체 또는 아크릴레이트 작용화된 올리고머를 포함하고, 미세구조화된 표면은 하나 이상의 특징부(feature)를 포함함 - ; 및

금속, 중합체, 세라믹 또는 유리를 포함하며, 미세구조화된 표면에 대향하여 미세구조화된 층에 인접하게 배치된 기부 층

을 포함하는 미세구조화된 공구.

청구항 2

제1항에 있어서, 방향족 아크릴레이트 중합체 중의 방향족 탄소 대 지방족 탄소의 비가 약 0.5:1 미만인 미세구조화된 공구.

청구항 3

제1항에 있어서, 올리고머가 방향족 우레탄 아크릴레이트를 포함하는 미세구조화된 공구.

청구항 4

제3항에 있어서, 올리고머가

2개 이상의 아이소시아네이트기를 포함하는 다작용성 아이소시아네이트,

하나 이상의 (메트)아크릴레이트기 및 하나 이상의 하이드록실기를 포함하는 하이드록시 (메트)아크릴레이트, 및

2개 이상의 하이드록실기를 포함하는 다작용성 알코올

의 반응 생성물을 포함하는 미세구조화된 공구.

청구항 5

제4항에 있어서, 다작용성 아이소시아네이트가 방향족인 미세구조화된 공구.

청구항 6

제4항에 있어서, 다작용성 아이소시아네이트가 톨루엔 다이아이소시아네이트; 4,4'-다이페닐메탄 다이아이소시아네이트; 1,4 페닐렌 다이아이소시아네이트; 또는 테트라메틸 메타-자일릴 다이아이소시아네이트를 포함하는 미세구조화된 공구.

청구항 7

제4항에 있어서, 하이드록시 (메트)아크릴레이트가 하이드록시 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는 미세구조화된 공구.

청구항 8

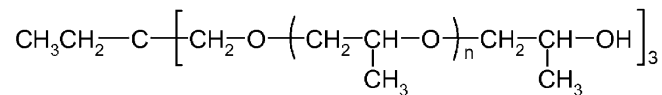
제7항에 있어서, 하이드록시 알킬(메트)아크릴레이트가 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트를 포함하는 미세구조화된 공구.

청구항 9

제4항에 있어서, 다작용성 알코올이 알콕실화된 트라이올을 포함하는 미세구조화된 공구.

청구항 10

제9항에 있어서, 알콕실화된 트라이올이 하기 화학식의 화합물을 포함하는 미세구조화된 공구:



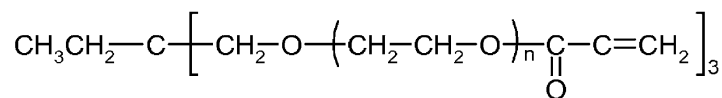
(여기서, n은 독립적으로 0 내지 2임).

청구항 11

제3항에 있어서, 방사선 경화성 희석제가 2 내지 6개의 (메트)아크릴레이트기를 포함하는 다작용성 (메트)아크릴레이트를 포함하는 미세구조화된 공구.

청구항 12

제11항에 있어서, 다작용성 (메트)아크릴레이트가 하기 화학식의 화합물을 포함하는 미세구조화된 공구:



(여기서, n은 독립적으로 0 내지 5임).

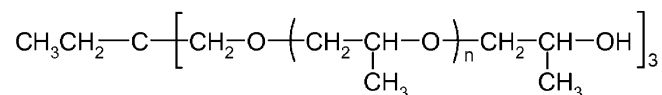
청구항 13

제4항에 있어서,

다작용성 아이소시아네이트가 톨루엔 다이아이소시아네이트를 포함하며,

하이드록시 (메트)아크릴레이트가 2-하이드록시에틸 아크릴레이트를 포함하고,

다작용성 알코올이 하기 화학식의 화합물을 포함하는 미세구조화된 공구:



(여기서, n은 독립적으로 0 내지 2임).

청구항 14

제1항에 있어서, 올리고머가 방향족 에폭시 아크릴레이트를 포함하는 미세구조화된 공구.

청구항 15

제1항에 있어서, 방사선 경화성 희석제가 올리고머 및 방사선 경화성 희석제의 총중량에 대하여 60 중량% 이하의 양으로 존재하는 미세구조화된 공구.

청구항 16

제1항에 있어서, 기부 층이 니켈, 알루미늄, 구리, 강철, 황동, 청동, 주석, 텅스텐, 마그네슘, 크롬 또는 이들의 합금을 포함하는 미세구조화된 공구.

청구항 17

제1항에 있어서, 기부 층이 미세구조화된 층에 인접한 표면을 갖고, 상기 표면은 산술 평균 조도(Ra)가 100 nm 이하인 미세구조화된 공구.

청구항 18

제1항에 있어서, 하나 이상의 특징부 중 적어도 하나는 약 1000 μm 이하의 최대 깊이를 갖는 미세구조화된

공구.

청구항 19

제1항에 있어서, 하나 이상의 특징부 중 적어도 하나는 약 0.5 μm 내지 약 1000 μm 의 최대 깊이를 갖는 미세구조화된 공구.

청구항 20

제1항에 있어서, 하나 이상의 특징부는 직사각형, 육각형, 정육면체, 반구형, 원추형, 피라미드 형상, 또는 이들의 조합을 포함하는 미세구조화된 공구.

청구항 21

제1항에 있어서, 원통, 평탄체 또는 벨트로써 형상화된 미세구조화된 공구.

청구항 22

제1항에 있어서, 기부 층은 알루미늄을 포함하며, 미세구조화된 공구는 미세구조화된 층과 기부 층 사이에 배치되는 니켈 층을 추가로 포함하고, 니켈 층은 니켈을 포함하는 미세구조화된 공구.

청구항 23

방향족 아크릴레이트 중합체를 포함하는 레이저 제거성 층 - 방향족 아크릴레이트 중합체는 올리고머와 방사선 경화성 희석제의 반응 생성물을 포함하며, 방향족 아크릴레이트 중합체는 방향족 탄소 대 지방족 탄소의 비가 약 1:1 미만이고, 올리고머는 다작용성 아크릴레이트 단량체 또는 아크릴레이트 작용화된 올리고머를 포함함 - , 및

금속, 중합체, 세라믹 또는 유리를 포함하며, 레이저 제거성 층에 인접하게 배치되는 기부 층을 포함하는 레이저 제거성 용품을 제공하는 단계와;

레이저를 갖는 레이저 제거 장치를 제공하는 단계와;

레이저 제거성 층을 제거하여 하나 이상의 특징부를 포함하는 미세구조화된 표면을 형성하는 단계를 포함하는 미세구조화된 공구의 제조 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 레이저가 약 2 μm 미만의 파장을 갖는 방사선을 방출하는 방법.

청구항 25

제23항에 있어서, 레이저가 약 400 nm 미만의 파장을 갖는 방사선을 방출하는 방법.

청구항 26

제23항에 있어서, 레이저가 하나 이상의 특징부의 최소 치수의 약 10배보다 작은 파장을 갖는 방사선을 방출하는 방법.

청구항 27

제23항에 있어서, 레이저가 하나 이상의 특징부의 최소 치수의 약 2배보다 작은 파장을 갖는 방사선을 방출하는 방법.

청구항 28

제23항에 있어서, 기부 층은 알루미늄을 포함하는 방법.

청구항 29

제23항에 있어서, 레이저 제거성 층과 기부 층 사이에 배치되고 니켈을 포함하는 니켈 층을 추가로 포함하는 방

법.

청구항 30

제23항에 있어서, 레이저 제거성 층은 방사선의 파장에서 약 $1 \times 10^3/\text{cm}$ 초과 흡광 계수를 갖는 방법.

청구항 31

제23항에 있어서, 방향족 아크릴레이트 중합체는 레이저 제거 한계치를 갖고, 기부 층은 레이저 손상 한계치를 가지며, 레이저 제거 한계치는 레이저 손상 한계치의 0.25 미만인 방법.

청구항 32

제23항에 있어서, 레이저 제거성 용품은 원통, 평판체 또는 벨트로서 형상화되는 방법.

청구항 33

제23항의 방법에 의해 형성된 미세구조화된 공구.

청구항 34

제1항의 미세구조화된 공구를 제공하는 단계;
 미세구조화된 표면에 걸쳐 액체 조성물을 도포하는 단계,
 액체 조성물을 경질화시켜 경질화된 층을 형성하는 단계, 및
 경질화된 층을 미세구조화된 공구로부터 분리하는 단계를 포함하는 미세구조화된 복제물의 제조 방법을.

청구항 35

제34항에 있어서, 액체 조성물은 하나 이상의 단량체를 포함하며, 경질화 단계는 경화를 포함하는 방법.

청구항 36

제34항에 있어서, 액체 조성물은 하나 이상의 용융 중합체를 포함하고, 경질화 단계는 냉각을 포함하는 방법.

청구항 37

제34항의 방법에 의해 제조되는 미세구조화된 복제물.

청구항 38

제1항의 미세구조화된 공구를 제공하는 단계;
 금속 층을 형성하도록 미세구조화된 표면에 걸쳐 금속을 도포하는 단계, 및
 금속 층을 미세구조화된 공구로부터 분리하는 단계를 포함하는 미세구조화된 금속 공구의 제조 방법을.

청구항 39

제38항의 방법에 의해 제조된 미세구조화된 금속 공구.

청구항 40

제38항의 미세구조화된 금속 공구로부터 제조된 장벽 리브(barrier rib) 구조물.

청구항 41

제40항의 장벽 리브 구조물을 포함하는 플라즈마 디스플레이 장치.

명세서

<1> 관련 출원과의 상호 참조

<2> 본 출원은 본 출원과 함께 동일자로 출원되고 발명의 명칭이 "미세구조화된 공구 및 레이저 제거를 사용한 제조 방법(Microstructured Tool and Method of Making Using Laser Ablation)"인 플레밍(Fleming) 등의 공히 양도되어 공개류 중인 미국 특허 출원 제11/278,278호(관리번호 60840US002)와 관련된다.

기술분야

<3> 본 발명은 미세구조화된 공구(microstructured tool)에 관한 것으로, 특히 기부 층(base layer)) 상에 배치된 방향족 아크릴레이트 중합체의 미세구조화된 층을 포함하는 미세구조화된 공구에 관한 것이다. 미세구조화된 공구는 레이저 제거(laser ablation)를 사용하여 제조된다.

배경기술

<4> 특정 기능을 수행할 수 있는 미세구조화된 복제물을 형성하기 위한 복제 공정에, 수 밀리미터 미만의 특징부(feature)들을 포함하는 미세구조화된 공구가 사용되고 있다. 복제물은 미세구조화된 공구로부터 직접 제조되거나 또는 미세구조화된 공구로부터 형성되는 금속 공구로부터 제조될 수 있다. 미세구조화된 복제물들은 이들이 프리즘, 렌즈 등으로서 기능하는 광학 응용을 비롯한 다양한 응용에 사용된다. 그러한 응용에 있어서, 이들 미세광학(microoptical) 구성요소와, 그에 따른 미세광학 구성요소 제조용 미세구조화된 공구는 그렇지 않으면 바람직하지 못한 광학 물품을 생성할 수도 있는 표면 조도와 같은 결함이 없는 것이 종종 중요하다.

<5> 레이저 제거는 지지 기판(supporting substrate) 상에 미세구조화된 중합체 층을 갖는 미세구조화된 공구를 형성하는 데 사용될 수 있는 공정이다. 미세구조화된 중합체 층은 선택된 영역에서의 중합체 제거에 의해 형성되는 하나 이상의 오목형 특징부를 그 표면 상에서 갖는 중합체 층을 포함한다. 중합체의 제거는 레이저로부터의 방사선 흡수에 뒤이은 분해의 결과이다. 미세광학 구성요소에 대한 늘어나는 수요를 충족시키기 위하여, 전술된 엄격한 기준을 충족시키는 미세구조화된 공구를 형성하는 데 레이저 제거를 사용하는 것이 바람직하다. 따라서, 레이저 제거 공정에 사용될 수 있는 신규한 재료에 대한 필요성이 존재한다.

<6> 발명의 개요

<7> 본 발명에서는 기부 층 상에 미세구조화된 층을 갖는 미세구조화된 공구가 개시된다. 미세구조화된 층은 올리고머와 방사선 경화성 희석제의 반응 생성물인 방향족 아크릴레이트 중합체로 제조되며, 방향족 아크릴레이트 중합체는 방향족 탄소 대 지방족 탄소의 비가 약 1:1 미만이고, 올리고머는 다작용성 아크릴레이트 단량체 또는 아크릴레이트 작용화된 올리고머를 포함한다. 미세구조화된 층은 하나 이상의 특징부를 갖는 미세구조화된 표면을 갖는다. 기부 층은 금속, 중합체, 세라믹 또는 유리를 포함할 수 있다.

<8> 또한, 본 명세서에서는 레이저 제거를 사용하여 미세구조화된 공구를 제조하는 방법이 개시된다. 본 방법은 방향족 아크릴레이트 중합체를 포함하는 레이저 제거성 층 - 방향족 아크릴레이트 중합체는 올리고머와 방사선 경화성 희석제의 반응 생성물을 포함하며, 방향족 아크릴레이트 중합체는 방향족 탄소 대 지방족 탄소의 비가 약 1:1 미만이고, 올리고머는 다작용성 아크릴레이트 단량체 또는 아크릴레이트 작용화된 올리고머를 포함함 - 및 금속, 중합체, 세라믹 또는 유리를 포함하는 기부 층 - 기부 층은 레이저 제거성 층에 인접하게 배치됨 - 을 포함하는 레이저 제거성 용품을 제공하는 단계와; 레이저를 갖는 레이저 제거 장치를 제공하는 단계와; 레이저 제거성 층을 제거하여 하나 이상의 특징부를 포함하는 미세구조화된 표면을 형성하는 단계를 포함한다.

<9> 본 명세서에 또한 개시되는 것은 미세구조화된 복제물의 제조 방법이다. 본 방법은 청구의 범위 제1항의 미세구조화된 공구를 제공하는 단계; 미세구조화된 표면 위에 액체 조성물을 도포하는 단계; 액체 조성물을 경질화시켜 경질화된 층을 형성하는 단계, 및 경질화된 층을 미세구조화된 공구로부터 분리하는 단계를 포함한다.

<10> 본 명세서에 또한 개시되는 것은 미세구조화된 금속 공구의 제조 방법이다. 본 방법은 청구의 범위 제1항의 미세구조화된 공구를 제공하는 단계; 미세구조화된 표면 위에 금속을 도포하여 금속층을 형성하는 단계; 및 금속층을 미세구조화된 공구로부터 분리하는 단계를 포함한다.

<11> 본 명세서에 개시된 미세구조화된 용품은 플라즈마 디스플레이 디바이스, 컴퓨터 모니터, 및 핸드헬드 디바이스와 같은 광학 응용제품, 미세유체 칩의 채널 구조, 기계적 응용제품 등에 사용될 수 있다.

<12> 상기의 개요는 본 발명의 모든 구현에 또는 각각의 개시된 실시 형태를 기술하고자 하는 것이 아니다. 이하의

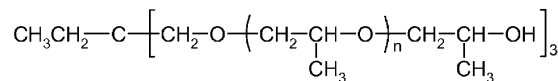
도면들과 상세한 설명에서 예시적인 실시 형태들을 보다 상세히 설명한다.

발명의 상세한 설명

- <18> 전술된 바와 같이, 레이저 제거는 지지 기판 상에 미세구조화된 중합체 층을 생성하는 데 사용될 수 있는 공정이다. 이 공정에서, 레이저에 의한 방사선은 방사선이 중합체 층의 선택된 영역 상에 입사되도록 방출된다. 중합체 층은 그 방사선을 흡수하고, 광열(photothermal) 및 광화학 메커니즘의 일부 조합으로 인한 증발에 의해 중합체의 제거가 일어난다. 이 조합은 전형적으로 중합체의 선택된 특성, 예를 들어 용융점, 방사선의 파장에 의한 흡수 계수, 열용량, 및 굴절률에 따라 좌우되고, 레이저 플루언스(laser fluence), 파장 및 펄스 지속시간(duration)과 같은 레이저 제거 조건에 따라 좌우된다.
- <19> 본 명세서에 개시된 바와 같이 광학 응용에 사용하기에 적합한 미세구조화된 공구는 레이저에 의한 하나보다 많은 샷(shot)이 각각의 특징부를 형성하는 데 사용되는 멀티-샷(multi-shot) 레이저 제거 공정을 사용하여 제조될 수 있다. 이러한 공정은 특징부의 측면 각도를 제어할 수 있게 해주고, 또한 기판의 표면까지 하방으로 또는 기부 층의 표면까지 하방으로 중합체를 제거할 수 있게 해준다. 멀티-샷 레이저 제거는 또한, 예를 들어, 15 μm보다 더 큰 두께의 방향족 아크릴레이트 중합체 층을 미세구조화하는 데 사용된다.
- <20> 예를 들어 투사, 스폿 기록, 웨도우 마스크, 및 홀로그래픽 시스템을 비롯한 많은 유형의 시스템이 멀티-샷 레이저 제거 공정에서의 사용을 위해 이용가능하다. 웨도우 마스크 제거 시스템에서, 예를 들어, 원하는 패턴을 갖는 마스크가 중합체 층을 갖는 레이저 제거성 용품에 접촉하거나 근접하게 배치된다. 마스크는 방사선이 선택된 영역에만 도달할 수 있게 해주기 때문에, 중합체 층의 표면 상에 패턴이 형성된다. 레이저 제거 시스템은 바람직하게는, 예를 들어 KrF, F₂, ArF, KrCl, XeF, 또는 XeCl 레이저와 같은 엑시머 레이저를 포함한, 400 nm 이하의 파장을 갖는 방사선을 방출하는 레이저를 이용하거나, 또는 더 긴 파장을 갖는 방사선을 방출하지만 비선형 결정을 사용하여 400 nm 이하로 변환되는 레이저를 이용한다. 유용한 레이저 제거 시스템 및 방법이 예를 들어 미국 특허 제6,285,001 B1호에 설명되어 있다.
- <21> 도 1의 예에 도시된 바와 같이, 본 명세서에 개시된 미세구조화된 공구(10)는 방향족 아크릴레이트 중합체를 포함하며 미세구조화된 표면(16)을 갖는 미세구조화된 층(14), 및 미세구조화된 표면에 대하여 상기 미세구조화된 층에 인접하게 배치되는 기부 층(12)을 포함한다.
- <22> 기부 층으로서 사용되는 특정 재료는 특정 응용에 따라 좌우될 것이지만, 일반적으로 재료는 경량이고 내구적이고 저가여야 한다. 기부 층은 또한 온도, 습도 및 광에 대하여 보통의 실험실 보관 조건 하에서, 그리고 세정 용액, 미세구조화된 층의 방향족 아크릴레이트 중합체, 및 미세구조화된 복제물을 형성하는 데 사용되는 재료와 같은 접촉하게 될 수 있는 임의의 재료에 대하여 안정적인 것이 바람직하다.
- <23> 기부 층은 금속, 중합체, 세라믹 또는 유리를 포함할 수 있다. 적합한 재료는 니켈, 알루미늄, 구리, 강철, 황동, 청동, 주석, 텅스텐, 마그네슘 크롬, 및 이들의 합금과 같은 금속; 중합체, 예를 들어 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리에스테르, 폴리스티렌, 또는 폴리(메트)아크릴; 세라믹, 예를 들어 규소, 알루미나, 및 질화규소; 유리, 예를 들어 용융 실리카, 광학 유리, 또는 플로트 유리(float glass), 또는 유리섬유를 함유하는 복합물을 들 수 있다. 도 1에 도시된 바와 같이 니켈은 미세구조화된 층의 미세구조화된 표면(16)을 형성하는 데 사용되는 레이저 광에 대하여 정지층(stop layer)으로서 작용할 수 있기 때문에 니켈이 특히 기부 층으로서 유용하다. 기부 층은 니켈계 합금의 층일 수 있거나, 니켈로 본질적으로 이루어질 수 있는데, 즉, 고품 니켈의 층일 수 있다. 알루미늄이 기부 층으로서 또한 유용한데, 그 이유는 알루미늄은 저가이고, 부서지지 않으며, 다양한 면적 및 두께로 용이하게 이용가능하기 때문이다.
- <24> 하나의 특정 예에서, 기부 층은 알루미늄을 포함하고, 니켈을 포함하는 니켈 층이 그 위에, 기부 층과 미세구조화된 층 사이에 배치된다. 적합한 기부 층의 다른 예는, 본 출원과 함께 동일자로 출원되고 발명의 명칭이 "미세구조화된 공구 및 레이저 제거를 사용한 제조 방법"인 플래밍 등의 공히 양도되어 공개된 중인 미국 특허 출원 제11/278,278호(관리번호 60840US002)에 설명되어 있으며, 상기 출원의 개시 내용은 그가 포함하는 모든 것에 대해 본 명세서에 참고로 포함된다.
- <25> 기부 층의 표면 조도는, 미세구조화된 층에 인접한 면의 경우, 바람직한 미세구조화된 공구 및 복제물을 얻는 데 있어서 중요할 수 있다. 기부 층의 이러한 표면은 기부 층을 갖는 미세구조화된 공구로부터 제조될 미세구조화된 복제물의 상부에 적어도 필요한 만큼 양호한 조도를 가져야 한다. 일반적으로, 기부 층은 1 μm 이하의 산술 평균 조도(Ra)를 가질 수 있고, 대부분의 광학 응용에 있어서, Ra는 100 nm 이하이다. 제거 후의 표면의

조도가 또한 이러한 제한 이하여야만 한다.

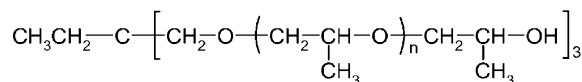
- <26> 기부 층의 두께는 또한 특정 응용뿐만 아니라 사용되는 재료의 성질에 따라 좌우될 것이다. 일반적으로, 기부 층은 취급가능하고 자체 지지되며 일상적인 취급 하에서 균열, 비틀림 및 파단과 같은 손상에 저항하기에 충분할 정도로 두꺼워야 한다. 기부 층의 강성(stiffness)은 구체적으로 한정되는 것이 아니라, 일반적으로 면적이 커질수록 강성이 더 큰 기부 층을 갖는 것이 보다 바람직하다. 강성 및 취급성에 있어서, 미세구조화된 공구는 두께의 세제곱과 탄성률의 곱이 적어도 약 0.005 N-m (0.05 in-lb)일 수 있다. 예를 들어, 51 μm (2 밀(mil)) 두께 알루미늄(탄성률 $71 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ ($10.3 \times 10^6 \text{ lb/in}^2$))을 포함하는 기부 층은, 두께의 세제곱과 탄성률의 곱이 약 0.009 N-m (0.08 in-lb)이기 때문에 유용할 수 있다. 두께가 최대 254 μm (10 밀)인 알루미늄이 또한 유용할 수 있다. 다른 예에 있어서, 6.4 mm (250 밀) 두께의 강철(탄성률 $207 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ ($30 \times 10^6 \text{ lb/in}^2$))을 포함하는 기부 층은, 그 곱이 약 54264 N-m (468750 lb-in)이기 때문에 유용할 수 있다.
- <27> 플라즈마 디스플레이 장치에 사용되는 장벽 리브(barrier rib)의 제조에서와 같은 일부 경우에, 기부 층은 충분히 큰 면적, 예를 들어 약 100 cm^2 초과 또는 약 1000 cm^2 초과의 면적을 갖는 것이 바람직하다. 기부 층이 측정 가능한 평평도(flatness)를 가질 정도로 충분히 두꺼운 경우, 100 cm^2 당 약 10 μm 보다 더 양호하거나, 1000 cm^2 당 약 10 μm 보다 더 양호한 평평도를 갖는 것이 바람직할 수 있다. 기부 층이 너무 얇아서 측정 가능한 평평도를 갖지 못하고, 지지 테이블 또는 진공 테이블과 같은 다른 평평한 물체에 의해 제거 동안에 지지되는 경우, 이때 기부 층은 100 cm^2 당 약 10 μm 보다 더 양호하거나, 1000 cm^2 당 약 10 μm 보다 더 양호한 평행도(parallelism)를 갖는 것이 바람직할 수 있다.
- <28> 레이저 제거성 층, 즉, 제거하기 전의 미세구조화된 층, 및 미세구조화된 층 그 자체는 올리고머와 방사선 경화성 희석제의 반응 생성물을 포함하는 방향족 아크릴레이트 중합체를 포함하며, 방향족 아크릴레이트 중합체는 방향족 탄소 대 지방족 탄소의 비가 약 1:1 미만, 바람직하게 약 0.5:1 미만이다. 이러한 특성을 갖는 방향족 아크릴레이트 중합체를 적절히 선택된 경화성 희석제와 함께 레이저 제거성 층에 사용하는 경우, 고온 안정성(최소 용융)이 최대화되고, 생성되는 부스러기의 양이 최소화되고, 샷의 횡수 당 깊이가 선형이고, 분해능이 열화되지 않는 것으로 밝혀졌다. 또한, 점도가 알맞고 경화가 빠르다.
- <29> 올리고머는 다작용성 아크릴레이트 단량체 또는 아크릴레이트 작용화된 올리고머, 예를 들어 방향족 우레탄 아크릴레이트를 포함한다. 특히, 방향족 우레탄 아크릴레이트는 2개 이상의 아이소시아네이트기를 포함하는 다작용성 아이소시아네이트, 하나 이상의 (메트)아크릴레이트기 및 하나 이상의 하이드록실기를 포함하는 하이드록시 (메트)아크릴레이트, 및 2개 이상의 하이드록실기를 포함하는 다작용성 알코올의 반응 생성물일 수 있다.
- <30> 유용한 다작용성 아이소시아네이트의 예로는 방향족이 있고, 이는 2 내지 5개의 아이소시아네이트기를 가질 수 있으며, 예를 들어, 톨루엔 다이아이소시아네이트; 4,4'-다이페닐메탄 다이아이소시아네이트; 1,4 페닐렌 다이아이소시아네이트; 또는 테트라메틸 메타-자일릴 다이아시소시아네이트가 있다.
- <31> 유용한 하이드록시 (메트)아크릴레이트의 예는 하나의 (메트)아크릴레이트기와 하나의 하이드록실기를 포함하며, 예를 들어, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트와 같은 하이드록시 알킬 (메트)아크릴레이트가 있다.
- <32> 다작용성 알코올의 예는 알콕실화된 트라이올과 같이 2 내지 6개의 하이드록실기를 포함한다. 하나의 특정한 알콕실화된 트라이올은 하기 화학식의 화합물을 포함한다:



<33>

<34> 여기서, n은 독립적으로 0 내지 2이다.

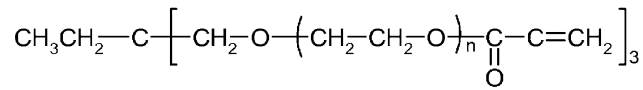
<35> 특히 유용한 올리고머는 다이아이소시아네이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 및 하기 화학식의 화합물을 포함하는 다작용성 알코올의 반응 생성물을 포함한다:



<36>

<37> 여기서, n은 독립적으로 0 내지 2이다.

<38> 방사선 경화성 회석제는 하나 이상의 방사선 경화성 성분을 포함할 수 있다. 유용한 성분은 예를 들어, 하기 화학식의 화합물을 포함하는 2 내지 6개의 (메트)아크릴레이트기를 포함하는 다작용성 (메트)아크릴레이트를 포함한다.



<39>

<40> 여기서, n은 독립적으로 0 내지 5이다.

<41> 올리고머는 또한 비스페놀-A로부터 유도된 것과 같은 방향족 에폭시 아크릴레이트를 포함할 수 있다.

<42> 방사선 경화성 회석제는 올리고머 및 방사선 경화성 회석제의 총 중량에 대하여 60 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

<43> 올리고머 및 방사선 경화성 회석제의 특정 선택은 다양한 요인들에 영향을 받을 수 있다. 하나의 경우로, 이들은, 이들의 반응 생성물, 즉, 방향족 아크릴레이트 중합체가 온도, 습도 및 광에 대하여 실험실 보관 조건 하에서, 그리고, 세정 용액, 기부 층, 이형제 및 미세구조화된 복제물을 형성하는 데 사용되는 재료와 같은 접촉하게 될 수 있는 임의의 재료에 대하여 안정적일도록 선택되어야 한다. 또한, 상기 반응 생성물은 점착성이 될만큼 연성이 아니지만 부서지기 쉬워 기부 층이 변형되는 경우 균열이 생기고 박편화되는 경향이 있을 만큼 강성이 아니도록, 허용가능한 물리적 특성을 가져야 한다. 또한, 하기에 기재된 바와 같이, 방향족 아크릴레이트 중합체는 이상적으로는 레이저에 의해 제공된 방사선의 파장에서 흡광 계수가 약 $1 \times 10^3/\text{cm}$ 초과이다.

<44> 레이저 제거성 층은 다수의 방식으로 제공될 수 있다. 예를 들어, 레이저 제거성 층은 그 위에 기부 층이 도포되는 필름의 형태로 제공될 수 있거나, 둘이 함께 적층될 수도 있다. 대안적으로, 레이저 제거성 층은 이후에 후속적으로 경화되어 층을 형성하는 올리고머 및 방사선 경화성 회석제를 포함하는 용액을 기부 층 상에 캐스팅(casting)함으로써 제조될 수 있다. 레이저 제거성 층은 제거된 영역에서 환류(reflow)를 최소화하도록 가교결합될 수 있다.

<45> 통상적인 경화 공정은 열, 시간, 및 UV 방사선과 전자 빔 방사선과 같은 방사선을 포함한다. 경화 전에, 경화될 코팅된 재료가 흐르지 않고 코팅 두께의 변동을 야기하지 않도록 주의해야 한다. UV 방사선이 바람직하고, UV 경화성 성분이 바람직한데, 그 이유는 이들이 빠르게 경화되어 코팅된 재료가 이동할 시간량을 감소시키기 때문이며, 또한 이들은 실온 또는 그 부근에서 경화되어 후술되는 바와 같이 응력 가능성을 감소시키기 때문이다. 가열과 조합된 UV 방사선이 또한 채용될 수도 있다.

<46> 방향족 아크릴레이트 중합체 층에 포함될 수 있는 기타 성분은 염료, UV 흡수제, 광개시제, 가소제 및 산화방지제와 같은 안정제를 포함한다.

<47> 용액은 정밀도를 변화시키는 다양한 기술을 사용하여 코팅될 수 있으며, 그 기술들 중 많은 것, 예를 들어 나이프 코팅, 그라비아 코팅, 슬라이드 코팅, 스핀 코팅, 커튼 코팅, 스프레이 코팅, 다이 코팅 등이 당업계에 공지되어 있다. 용액의 점도는, 후술되는 바와 같이 임의의 원하는 두께로 코팅가능하여야 하기 때문에 중요하다. 즉, 얇은 층의 경우 저점도의 용액이 필요하고, 두꺼운 층의 경우에는 고점도 용액이 필요하다. 레이저 제거성 층은 스트레스가 거의 없거나 전혀 없는 상태 하에 있는 것이 바람직한데, 그렇지 않으면 제거 동안에 형상 또는 치수가 바람직하지 않게 변경될 수 있다. 따라서, 방향족 아크릴레이트 중합체가 코팅된 다음 경질화될 것이라면, 그의 액체 또는 전구체 형태에서의 재료 특성이 중요하다. 경화 또는 냉각 동안의 임의의 수축은 바람직하게는 레이저 제거성 용품의 나머지와 부합되어야 한다. 이러한 고려사항은 또한 레이저 제거성 층의 두께를 결정할 수 있는데, 그 이유는 응력은 종종 약 50 μm 이상의 두께를 갖는 층에 대한 용매 코팅 및 경화 동안에 생성되기 때문이다. 또한, 레이저 제거성 층이 그을음(soot)을 거의 또는 전혀 생성하지 않고서 깨끗하게 제거가능하고, 대기압 하에 용융되지 않고, 열에 대하여 거의 팽창하지 않는 것이 바람직하다.

<48> 미세구조화된 표면이 되는 레이저 제거성 층의 표면은, 레이저 제거성 층을 갖는 미세구조화된 공구로부터 제조될 미세구조화된 복제물의 하부에 적어도 필요한 만큼 양호한 조도를 가져야 한다. 일반적으로, 표면은 1 μm 이하의 산술 평균 조도(Ra)를 가질 수 있고, 대부분의 광학 응용에 있어서, Ra는 100 nm 이하이다. 제거 후의 이 표면의 조도가 또한 이러한 제한 이하이어야 한다.

- <49> 레이저 제거성 층의 두께는 응용에 따라 변할 수 있고, 일반적으로 두께는 미세구조화된 표면을 포함하는 하나 이상의 특징부의 깊이에 간편한 기계적 제한을 제공한다. 적합한 두께는 최대 약 1000 μm 일 수 있다. 일부 응용의 경우, 약 1000 μm 초과 두께가 사용될 수 있지만, 약 1000 μm 초과 특징부 깊이를 갖는 미세구조화된 표면은 일반적으로 제조하는 데 더 오랜 시간이 걸리며, 이미지 평면으로부터 먼 미세구조화된 표면의 특징부 형상을 제어하는 것이 점점 더 어려워진다. 레이저 제거성 층은 균일한 두께를 갖는 것이 바람직하는데, 이는 미세구조화된 층에서의 특징부의 높이 균일성을 결정하기 때문이다. 레이저 제거성 층이 너무 두껍거나 충분히 균일하지 않은 경우, 다이아몬드 절삭 공구에 의한 플라이(fly) 절삭 또는 연삭을 사용하여 기계적으로 기계가 공될 수 있다.
- <50> 제거율의 변동을 방지하기 위하여, 레이저 제거성 층은 레이저 방사선의 흡수성, 밀도, 레이저 파장에서의 굴절률 등에 대하여 전반적으로 균일하고 균질한 것이 바람직하다. 동일한 조건 하에서, 그리고 제거 한계치(ablation threshold)의 적어도 2배의 레이저 출력을 이용하는 상태에서, 방향족 아크릴레이트 중합체의 제거율은 레이저 제거성 용품의 전체 영역에 걸쳐 10 %보다 더 크게 변해서는 안된다. 후술되는 바와 같이, 제거 한계치는 제거 깊이 대 펄스 에너지의 곡선을 그리고 0의 깊이까지 외삽함으로써 찾아질 수 있다.
- <51> 도 2a에 도시된 바와 같이, 미세구조화된 공구(20)는 미세구조화된 층(14) 및 기부 층(12) 사이의 부착을 촉진하기 위하여 그 두 개의 층들 사이에 배치된 타이(tie) 층(22)을 포함할 수 있다. 타이 층의 성분의 특정 선택은 다른 층에 사용되는 재료에 따라 좌우될 것이다. 적합한 재료의 예는 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 입수가능한 스카치프라임(Scotchprime)(등록상표) 세라모-금속 프라이머(ceramo-metal primer)와 같은 프라이머 및 (메트)아크릴레이트를 포함한다.
- <52> 일반적으로, 타이 층은, 그 특성이 레이저 제거성 층의 제거 특성 또는 제거 전이나 후의 레이저 제거성 용품의 특성에 실질적으로 영향을 미치지 않도록, 가능한 얇아야 하는데, 예를 들어 약 1 μm 미만이어야 한다. 전술된 바와 같이 상기 층들 중 임의의 층의 조도가 중요한 경우, 이때 타이 층은 조도를 증가시켜서는 안된다.
- <53> 또한, 그러한 경우, 타이 층은 니켈 층의 손상 한계치(damage threshold), 즉 이보다 클 경우에는 재료가 제거되거나 표면이 거칠어지거나 재료가 왜곡되는 레이저 플루언스를 레이저 제거성 층을 제거하는 데 드는 플루언스의 4배 미만으로 낮추어서는 안된다. 즉, 상부에 타이 층을 갖는 니켈 층의 손상 한계치는 레이저 제거성 층을 제거하는 데 요구되는 플루언스의 적어도 4배이어야 한다.
- <54> 도 3에 도시된 바와 같이, 미세구조화된 공구(30)는 미세구조화된 층(14)에 대항하여 기부 층(12)에 인접하여 배치되는 추가층(32)을 포함할 수 있다. 이 경우에, 추가층(32)과 기부 층(12) 사이에 배치되는 접착 층(34)이 그 두 개의 층들 사이의 부착을 촉진하기 위하여 사용될 수 있다. 접착 층의 성분의 특정 선택은 다른 층에 사용되는 재료에 따라 좌우될 것이다. 적합한 재료의 예로는 아연 또는 크롬과 같은 금속, 및 산화크롬과 같은 금속 산화물을 들 수 있다. 일 특정예에서, 접착 층은 플레밍 등의 특허에 기재된 바와 같이, 무전해 도금된 니켈 층과 알루미늄 기부 층 사이에 배치된 아연 코팅을 포함한다. 니켈 층이 먼저 방향족 아크릴레이트 중합체에 부착된 다음 기부 층에 부착되는 경우, 접착 층에 대하여 에폭시, 우레탄, 또는 감압 접착제와 같은 접착제를 사용하는 것이 편할 수 있다.
- <55> 도 1에 도시된 바와 같이, 미세구조화된 층(14)은 미세구조화된 표면(16)을 포함한다. 미세구조화된 표면은 레이저 제거를 사용하여 레이저 제거성 층의 부분들을 제거함으로써 형성된 표면의 3차원 토포그래피(topography)를 말한다. 도 1에 도시된 미세구조화된 표면의 개략 단면도는 단지 예시적인 목적을 위한 것이며, 미세구조화된 표면을 어떠한 방식으로든 한정하고자 하는 것이 아니다. 도 4a 내지 도 4d는 추가의 예시적인 미세구조화된 표면의 단면도를 도시한다.
- <56> 3차원 토포그래피는 형상, 크기 및 표면에 걸친 분포 면에서 변할 수 있는 하나 이상의 특징부를 포함한다. 특징부는 리세스(recess), 공동(cavity), 양각 구조물, 마이크로렌즈, 홈(groove), 채널 등으로서 설명될 수 있으며, 이들은 직사각형, 육각형, 정육면체, 반구형, 원추형, 피라미드 형상, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- <57> 전술된 바와 같이, 하나 이상의 특징부의 깊이는, 레이저 제거성 층의 대략 최대 두께까지의 최대 깊이를 가질 수 있도록, 레이저 제거성 층의 두께에 의해 제한된다. 따라서, 하나 이상의 특징부는 최대 약 1000 μm , 예를 들어 약 0.5 μm 내지 약 1000 μm 의 최대 깊이를 가질 수 있다. 하나 이상의 특징부는 다수의 깊이를 포함할 수 있고, 그 깊이는 하나보다 더 많은 특징부가 존재하는 경우 특징부에 따라 변할 수 있다. 일부 경우에, 니켈 층은 리세스형 특징부들 중 적어도 하나 내에서 노출될 수 있다. 깊이 이외의 치수는 구체적으로 한정되지 않는다.

- <58> 하나보다 더 많은 특징부가 존재하는 경우, 이때 이들은 임의의 방식으로, 예를 들어 무작위로 또는 패턴으로, 또는 이들의 일부 조합으로 배열될 수 있다. 예를 들어, 미세구조화된 표면의 영역 내에 특징부들이 무작위로 배열될 수 있고, 많은 영역들이 표면에 걸쳐 패턴으로 배열될 수 있다. 변할 수 있는 형상 파라미터의 예로는 깊이, 벽 각도, 직경, 중형비(깊이 대 폭의 비) 등을 들 수 있다.
- <59> 본 명세서에 또한 개시되는 것은 미세구조화된 공구의 제조 방법이다. 본 방법은 방향족 아크릴레이트 중합체를 포함하는 레이저 제거성 층 - 방향족 아크릴레이트 중합체는 올리고머와 방사선 경화성 희석제의 반응 생성물을 포함하며, 방향족 아크릴레이트 중합체는 방향족 탄소 대 지방족 탄소의 비가 약 1:1 미만임 - 및 금속, 중합체, 세라믹 또는 유리를 포함하는 기부 층 - 기부 층은 레이저 제거성 층에 인접하게 배치됨 - 을 포함하는 레이저 제거성 용품을 제공하는 단계와; 레이저를 갖는 레이저 제거 장치를 제공하는 단계와; 레이저 제거성 층을 제거하여 하나 이상의 특징부를 포함하는 미세구조화된 표면을 형성하는 단계를 포함한다.
- <60> 전술된 바와 같이, 적합한 레이저를 갖추고 멀티-샷 제거가 가능하다면, 임의의 유형의 레이저 제거 장치 또는 시스템이 사용될 수 있다. 변할 수 있는 시스템 파라미터로는 레이저에 의해 제공되는 방사선의 파장을 들 수 있다. 약 10 μm 미만의 파장을 갖는 방사선을 방출하는 레이저가 바람직한데, 그 이유는 미세구조화된 공구의 특징부 크기가 레이저의 파장에 의해 한정되기 때문이다. 또한, 2 μm 미만이고 400 nm 미만의 파장을 갖는 방사선을 방출하는 레이저가 바람직하다. 레이저는, 방사선의 파장이 분해능 한계, 즉 제거될 주어진 특징부의 최소 치수의 약 10배 미만, 보다 더 바람직하게는 분해능 한계의 5배 미만, 가장 바람직하게는 분해능 한계의 2배 미만이도록 선택될 수 있다. 더 중요한 것은, 레이저 제거성 재료가 사용되는 파장에서 높은 흡수를 갖는다는 것이다.
- <61> 효율성을 위하여, 레이저 제거성 층의 흡수에 따라 레이저를 선택하는 것이 종종 바람직하며, 그 반대의 경우도 가능하다. 레이저 제거성 층은 이상적으로는 레이저에 의해 제공되는 방사선의 파장에서 약 $1 \times 10^3/\text{cm}$ 초과 흡광 계수를 갖는다. 이는 제거 한계치를 최소화하는 것을 도와, 구조물이 보다 낮은 출력에서 생성될 수 있게 해준다. 이는 또한, 제거 공정의 부수적인 손상을 제한하는 것을 돕고, 보다 작은 특징부가 제조될 수 있게 해준다.
- <62> 레이저 제거성 층의 최소한의 부분을 제거하는 데 필요한 레이저 에너지의 양인 레이저 제거성 층의 한계 에너지 밀도를 결정함으로써, 다른 시스템 파라미터가 선택될 수 있다. 제거 한계치는 제거 깊이 대 펄스 에너지의 곡선을 그리고 0의 깊이까지 외삽함으로써 찾아진다. 변할 수 있는 하나의 파라미터는 레이저 펄스의 에너지이다. 레이저 펄스 에너지를 변화시키는 것은 레이저의 각각의 펄스에서 제거되는 재료의 깊이를 변화시키는 편리한 방식이다. 더 높은 에너지가 더 많은 재료를 제거하여 생산성을 증가시킬 것이다. 더 낮은 펄스 에너지는 더 적은 재료를 제거하여 공정의 제어를 증가시킬 것이다. 제거성 재료는 어떠한 공정 기억(process memory)도 갖지 않는 것이 바람직한데, 즉 동일한 레이저 펄스 파라미터에 대해, 각각의 펄스에서, 얼마나 많은 선행 펄스가 있든지 간에 동일한 양의 재료가 제거된다. 그 다음, 특징부의 깊이는 펄스당 깊이를 알고 펄스의 수를 계수함으로써 제어될 수 있다. 레이저의 펄스 폭, 일시적 펄스 형상, 파장, 및 가간섭성 길이(coherence length)가 또한 제거 공정에 영향을 미치지만, 이들 파라미터는 일반적으로 각각의 레이저에서 고정되거나, 소량만 변할 수 있다. 레이저 제거성 층의 두께는 고려할 다른 요인이다. 전술된 바와 같이, 제거 전의 두께는 적어도 미세구조화된 표면의 최대 높이를 위해 요구되는 두께일 필요가 있으며, 또한 다수의 깊이가 요구될 수도 있을 뿐만 아니라 기부 층까지 하방으로의 레이저 제거성 층의 제거가 요구될 수도 있다.
- <63> 기부 층 표면까지 하방으로 레이저 제거성 층을 제거하기 위해 충분한 펄스가 사용되는 경우와 같은 일부 경우에, 방향족 아크릴레이트 중합체가 레이저 제거 한계치를 갖고 기부 층이 레이저 손상 한계치를 갖는 것이 바람직할 수 있는데, 여기서 레이저 제거 한계치는 레이저 손상 한계치의 0.25 미만이다. 이러한 차이는 기부 층에 영향을 미치지 않고서 미세구조화된 층의 깨끗하고 평평한 하부를 보장하는 것을 돕는다.
- <64> 레이저 제거성 용품 및 이로부터 제조된 미세구조화된 공구의 형상들은, 레이저 제거 시스템이 제거 동안에 이미지 평면을 한정할 수 있어야 한다는 점을 제외하고는 구체적으로 제한되지 않는다. 제거 전이나 그 동안이나 그 후의 형상들은 동일하거나 상이할 수 있다. 예를 들어, 레이저 제거성 용품 및 미세구조화된 공구 둘 모두는 대체로 평평한 시트형 형태일 수 있거나, 레이저 제거성 용품이 대체로 평평한 시트형 형태이고 제거 후에 원통 또는 벨트로 형성될 수 있다. 대안적으로, 레이저 제거성 용품은 제거 전에 원통 또는 벨트의 형상일 수 있다.
- <65> 미세구조화된 공구는 화학적 분해 또는 기계적 손상에 대한 보호를 위해, 또는 표면 에너지 또는 광학적 특성을

변경하기 위해, 미세구조화된 표면 상에 추가의 층을 포함할 수 있다. 특히, 다양한 응용에 사용될 수 있는 미세구조화된 박막을 제조하기 위하여 플라즈마 증착 공정을 사용하여 다이아몬드형 유리가 적용될 수 있는데, 다이아몬드형 유리 및 그 적용의 설명에 대해서는 미국 특허 제6,696,157 B1호를 참조한다.

- <66> 미세구조화된 공구는 부가적인 처리, 패키징, 통합을 거칠 수 있거나, 더 작은 부품들로 절단될 수 있다.
- <67> 또한 본 명세서에 개시된 것은 미세구조화된 복제물의 제조 방법이며, 상기 방법은 전술된 바와 같은 미세구조화된 공구를 제공하는 단계, 미세구조화된 표면에 걸쳐 액체 조성물을 도포하는 단계, 액체 조성물을 경질화시켜 경질화된 층을 형성하는 단계, 및 경질화된 층을 미세구조화된 공구로부터 분리하는 단계를 포함한다. 액체 조성물을 도포하기 전에, 미세구조화된 표면은 불소화합물계-, 실리콘-, 또는 탄화수소-함유 재료와 같은 이형제로 처리될 수 있다. 액체 조성물은 경화에 의해 경질화되는 하나 이상의 단량체, 올리고머 및/또는 중합체, 또는 냉각에 의해 경질화되는 용융 중합체를 포함할 수 있다. 어떤 경우이든, 미세구조화된 공구는 임의의 개수의 미세구조화된 복제물을 제조하도록 반복적으로 사용될 수 있다.
- <68> 또한 본 명세서에 개시된 것은 미세구조화된 금속 공구의 제조 방법이며, 본 방법은 전술된 바와 같은 미세구조화된 공구를 제공하는 단계, 금속 층을 형성하도록 미세구조화된 표면에 걸쳐 금속을 도포하는 단계, 및 금속 층을 미세구조화된 공구로부터 분리하는 단계를 포함한다. 금속은 미세구조화된 표면 상에 전기도금될 수 있다. 금속을 도포하기 전에, 미세구조화된 표면은 전기도금 공정 동안에 금속 침착을 위한 전도성 시드(seed) 층으로 코팅될 수 있다. 전도성 시드 층은 증착 공정을 사용하여 도포될 수 있다. 얻어진 미세구조화된 금속 공구는 임의의 개수의 미세구조화된 복제물을 제조하도록 반복적으로 사용될 수 있다. 미세구조화된 금속 공구는 금속 복제물 또는 중합체 복제물을 제조하는 데 사용될 수 있다. 복제물이나 미세구조화된 금속 공구는 용품을 제조하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 용품은 미국 특허 제6,802,754호에 기술된 바와 같이 플라즈마 디스플레이 장치를 위한 장벽 리브 구조물을 형성하도록 이후에 가열되는 유리 기판 상에 형성되는 프릿(frit)의 미세구조화된 층을 포함할 수 있으며, 상기 특허의 개시 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

실시예

- <69> 코팅된 패널의 제조 및 제거
- <70> 실시예 1
- <71> 508 μm(0.020")의 두께를 갖는 구매가능한 알루미늄 시트 재료(로린 인더스트리즈로부터의 프리미러(PREMIRROR) 41)를 무전해 니켈 층으로 도금하였다. 무전해 니켈 층은 두께가 2.5-7.6 μm(0.0001-0.0003")였다. 도금 공정을 미국 미네소타주 미니애폴리스의 트윈 시티 플레이팅(Twin City Plating)에서 수행하였다.
- <72> 무전해 니켈 표면을 에틸 알코올 및 천 와이프(cloth wipe)로 세척하였다. 그 다음, 표면에 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가 가능한 스카치프라이머(등록상표) 389 세라모-금속 프라이머의 용액을 도포하였다. 용액을 니켈 표면에 분무하였고, 균일한 코팅을 달성하도록 닦았으며, 공기 건조되게 하였고, 10분 동안 110℃의 오븐에서 경화시켰다. 패널을 제거하여 실온에서 냉각시켰으며, 임의의 잔류 미반응제를 EtOH 및 천 와이프로 제거하였다.
- <73> 희석제로서 40 중량% 에톡실화 트라이메틸올프로판 트리아아크릴레이트를 함유하는 방향족 우레탄 트리아아크릴레이트(평균 Mn 1300 g/mol) (사이텍 서피스 스페셜티즈(Cytec Surface Specialties)로부터의 에베크릴(EBECRYL) 6602) 82.5 중량%, 에톡실화 트라이메틸올프로판 트리아아크릴레이트(사토머 컴퍼니(Sartomer Co.)로부터의 사토머 SR454) 16.5 중량%, 및 광개시제(시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals)로부터의 이르가큐어(IRGACURE) 369) 1 중량%인 예비중합체(prepolymer) 성분들의 혼합에 의해 우레탄 아크릴레이트 수지를 제조하였다. 상기 수지를 하기의 두 가지 방법들 중 하나에 의해 155-225 μm 사이의 두께로 니켈 표면에 걸쳐 코팅하였다: 1) ± 5 μm의 코팅 균일도를 제공하는 승온(즉, 65℃)에서의 정밀 다이 코터. 2) ± 15 μm의 코팅 균일도를 제공하는 실온에서의 표준 나이프 코터. 후자의 코팅 공정이 사용되는 경우, 플라이 절삭, 연삭 또는 래핑(lapping)과 같은 종래의 기계가공 방법에 의해 경화 후에 상부 표면을 평탄화함으로써 샘플을 이어서 보다 균일하게 제조할 수 있다.
- <74> 코팅된 패널을 금속으로 프레임이 형성되고 유리로 덮인 "불활성(inerting)" 챔버 내에 수납하였다. 챔버를 건조 질소로 1분 동안 퍼징하여 산소 수준을 100 ppm 미만으로 감소시켰다. 그 다음, 샘플을 UV 방사선(15W, 46 cm (18")-비가시광-청색 전구, 30초, 320-400 nm, 약 5-25 mW/cm²)으로 경화시켰다.
- <75> 얻어진 레이저 제거성 용품을 람다 피직(Lambda Physik) 레이저 LPX 300 CC를 포함하는 엑시머 레이저 제거 시스템을 사용하여 제거하였다. 레이저 빔은 마이크로라스(Microlas)에 의한 광학 시스템을 사용하여 5x 투사 렌

므로 이미지화된 마스크를 통하여 균질화되고 이를 통과하였다. 도 5a는 15Hz의 속도로 10회의 레이저 샷 후의 용품의 사진을 도시하며, 도 5b는 150 Hz로 1000회의 샷 후를 도시한다. 둘 모두의 경우, 레이저 제거성 층은 부스러기의 발생이 거의 또는 전혀 없이 깨끗하게 제거된다.

<76> 시험에서 패턴을 방향족 아크릴레이트 중합체 층 내로 제거하였다. 248 nm에서 800 mJ/cm²의 빔 플루언스 및 150개 펄스/초로 총 90회의 샷을 사용하였다. 얻어진 미세구조화된 공구는 162 μm의 두께를 갖고, 패턴은 니켈 층까지 관통하여 제거되었다. 제거 부스러기를 에틸 알코올을 사용하고 플록 패드(flock pad)로 부드럽게 닦아 제거하였다. 도 6a 및 도 6b는 각각 약 100X 및 500X 배율에서의 제거된 패턴의 사진을 도시한다. 패턴은 더 어두운 영역이 제거되지 않은 영역(중합체)에 대응하고 더 밝은 영역이 제거된 영역에 대응하는 헥스-델타(hex-Delta) 패턴이다. 각각의 육각형은 도 6a에 도시된 바와 같이 172.1, 194.2, 및 156.3 μm의 치수를 갖고, 제거되지 않은 영역의 폭은 도 6b에 도시된 바와 같이 20.4 μm이다. 실시예 2

<77> 방향족 (비스페놀-A) 에폭시 다이아크릴레이트인 미국 조지아주 스미르나 소재의 서피스 스페셜티즈로부터의 에베크릴 600 (79.3 중량%), 3작용성 아크릴레이트 단량체인 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니로부터의 SR351 (19.8 중량%), 및 광개시제인 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼 코퍼레이션 (Ciba Specialty Chemical Corp.)으로부터의 이르가큐어 369 (1 중량%)의 혼합물을 나이프 코터를 사용하여 약 120 마이크로미터의 두께로 유리 패널 상에 코팅하였다. 코팅된 샘플을 질소 퍼징하면서 미국 일리노이주 플레인필드 소재의 알피씨 인더스트리즈(RPC Industries)로부터의 중간 압력 Hg UV 광원에 통과시킨 다음 실시예 1에 기재된 바와 같이 레이저로 제거하였다.

<78> 실시예 3

<79> 방향족 (비스페놀-A) 에폭시 다이아크릴레이트인 미국 조지아주 스미르나 소재의 서피스 스페셜티즈로부터의 에베크릴 150 (99 중량%), 및 광개시제인 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼 코퍼레이션으로부터의 다로큐르(DAROCUR) 1173 (1 중량%)의 혼합물을 나이프 코터를 사용하여 약 140 마이크로미터의 두께로 유리 패널 상에 코팅하였다. 코팅된 샘플을 질소 퍼징하면서 미국 일리노이주 플레인필드 소재의 알피씨 인더스트리즈로부터의 중간 압력 Hg UV 광원에 통과시킨 다음 실시예 1에 기재된 바와 같이 레이저로 제거하였다.

<80> 비교예(Comparative Example) 1 (CE-1)

<81> 에폭시 수지인 미국 매사추세츠주 뉴턴 소재의 마이크로켄(MicroChem)으로부터의 에폰 노발락(EPON NOVALAC) SU-8을 혼합하여 코팅된 패턴을 준비하였다. 표준 나이프 코터를 사용하여 약 330 마이크로미터의 두께로 혼합물을 판유리 패널 상에 코팅하였다. 코팅을 65°C에서 5분간 대류식 오븐에서 사전-베이킹하고, 이어서 95°C에서 60분간 소프트베이킹하였다. 그리고 나서, BLB 전구 350-400 nm를 사용하여 20-25mW/cm²의 방사조도로 30초간 코팅을 UVA 방사선에 노출시켰다. 노출 후, 코팅을 노출 후-베이킹하여 코팅을 가교결합시켰다. 샘플을 65°C에서 1분간, 이어서 95°C에서 15분간 대류식 오븐에서 사후-베이킹하였다. 샘플을 실온으로 냉각하고 실시예 1에 기재된 바와 같이 레이저로 제거하였다.

<82> 비교예 2 (CE-2)

<83> 에폭시 수지인 미국 콜로라도주 푸에블로 소재의 레졸루션 퍼포먼스 프로덕츠(Resolution Performance Products)로부터의 에폰 노발락 SU-3 (98 중량%)와 양이온성 광개시제인 미국 코네티컷주 덴버리 소재의 유니온 카바이드 코퍼레이션(Union Carbide Corp)으로부터의 시라큐어(CYRACURE) UVI-6976 (2 중량%)을 혼합하여 코팅된 패턴을 준비하고, 나이프 코터를 사용하여 약 200 마이크로미터의 두께로 유리 시트 상에 코팅하였다. 코팅된 패턴을 BLB 전구 350-400 nm를 사용하여 20-25mW/cm²의 방사조도로 30초간 UVA 방사선에 노출시켰다. 그리고 나서, 패턴을 100°C에서 1시간 동안 대류식 오븐에서 가열하였다. 샘플을 실온으로 냉각하고 실시예 1에 기재된 바와 같이 레이저로 제거하였다.

<84> 비교예 3 (CE-3)

<85> 방향족 (비스페놀-A) 다이글리시딜 에테르인 미국 콜로라도주 푸에블로 소재의 레졸루션 퍼포먼스 프로덕츠로부터의 에폰 828 (98 중량%) 및 양이온성 광개시제인 미국 코네티컷주 덴버리 소재의 유니온 카바이드 코퍼레이션으로부터의 시라큐어 UVI-6976 (2 중량%)의 혼합물을 나이프 코터를 사용하여 약 230 마이크로미터의 두께로 유리 시트 상에 코팅하였다. 코팅된 패턴을 BLB 전구 350-400 nm를 사용하여 20-25 mW/cm²의 방사조도로 30초간 UVA 방사선에 노출시켰다. 그리고 나서, 패턴을 100°C에서 1시간 동안 컨백션 오븐에서 가열한 다음, 실시

예 1에 기재된 바와 같이 레이저로 제거하였다.

<86> 비교예 4 (CE-4)

<87> 미국 오하이오주 서클빌 소재의 듀퐁(DuPont)으로부터 입수가 가능한, 225 마이크로미터 (5 밀) 두께의 폴리이미드 필름, 카프톤(KAPTON) H의 샘플을 제거를 위해 제공하였다. 이 필름을 진공에 의해 제거 테이블 상에 유지하였다. 필름을 그 두께 전체에 걸쳐 내내 제거하지 않는다는 것을 제외하고는, 샘플을 실시예 1에 기재된 바와 같이 레이저로 제거하였다. 도 7a는 15 Hz의 속도로 10회의 레이저 샷 후의 용품의 사진을 도시하며, 도 7b는 150 Hz로 1000회의 샷 후를 도시한다. 후자의 경우에, 레이저 제거성 층은, 다량의 부스러기가 형성되었다는 점에서 깨끗하게 제거되지 않았다.

<88> 비교예 5 (CE-5)

<89> 지방족 폴리에스테르 아크릴레이트인 미국 조지아주 스미르나 소재의 서피스 스페셜티즈로부터의 에베크릴 809 (99 중량%), 및 광개시제인 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼 코포레이션으로부터의 다로큐르 1173 (1 중량%)의 혼합물을 나이프 코터를 사용하여 약 125 마이크로미터의 두께로 유리 패널 상에 코팅하였다. 코팅된 샘플을 질소 퍼징하면서 미국 일리노이주 플레인필드 소재의 알피씨 인더스트리즈로부터의 중간 압력 Hg UV 광원에 통과시킨 다음 실시예 1에 기재된 바와 같이 레이저로 제거하였다.

<90> 비교예 6 (CE-6)

<91> 지방족 아크릴레이트화(acrylated) 폴리올인 미국 조지아주 스미르나 소재의 서피스 스페셜티즈로부터의 IRR214 (99 중량%), 및 광개시제인 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼 코포레이션으로부터의 다로큐르 1173 (1 중량%)의 혼합물을 나이프 코터를 사용하여 200 마이크로미터의 대략적인 두께로 유리 패널 상에 코팅하였다. 코팅된 샘플을 질소 퍼징하면서 미국 일리노이주 플레인필드 소재의 알피씨 인더스트리즈로부터의 중간 압력 Hg UV 광원에 통과시킨 다음 실시예 1에 기재된 바와 같이 레이저로 제거하였다.

<92> 비교예 7 (CE-7)

<93> 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머인 미국 오하이오주 신시내티 소재의 코그니스 코포레이션(Cognis Corp.)으로부터의 포토머(PHOTOMER) 6010 (99 중량%) 및 광개시제인 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼 코포레이션으로부터의 다로큐르 1173 (1 중량%)의 혼합물을 나이프 코터를 사용하여 약 140 마이크로미터의 두께로 유리 패널 상에 코팅하였다. 코팅된 샘플을 질소 퍼징하면서 미국 일리노이주 플레인필드 소재의 알피씨 인더스트리즈로부터의 중간 압력 Hg UV 광원에 통과시킨 다음 실시예 1에 기재된 바와 같이 레이저로 제거하였다.

<94> 실시예 1-3 및 비교예에 사용된 재료의 개요를 표 1에 제공한다. 방향족 탄소 대 지방족 탄소의 비가 또한 포함된다.

표 1

예	제품명	제품 유형	방향족 탄소 대 지방족 탄소의 비
실시예 1	에베크릴 6602	방향족 우레탄 아크릴레이트	0.2:1
실시예 2	에베크릴 600	방향족 에폭시 아크릴레이트	0.7:1
실시예 3	에베크릴 150	에폭시화된 방향족 에폭시 아크릴레이트	0.7:1
CE-1	에폰 노발락 SU-8	에폭시 수지	1:1
CE-2	에폰 노발락 SU-3	에폭시 수지	1:1
CE-3	에폰 828	방향족 에폭시 수지	2:1
CE-4	카프톤 H	폴리이미드 필름	3:1
CE-5	에베크릴 809	지방족 폴리에스테르 아크릴레이트	NA
CE-6	에베크릴 IRR214	지방족 폴리올 아크릴레이트	NA
CE-7	포토머 6010	지방족 우레탄 아크릴레이트	NA

<95>

- <96> 제거된 패넬의 평가
- <97> 하기에 대하여 제거된 패넬을 평가하였다:
- <98> a) 열 안정성: 제거 동안 재료 용융의 증거를 위하여 현미경을 사용하여, 특히 높은 반복 속도(150 Hz) 및 많은 샷 횟수(100 - 1000회)로 샘플을 시각적으로 검사하였다.
- <99> b) 발생된 부스러기의 양: 시험 패턴에서 제거되지 않은 영역을 제거된 영역과 비교하여 현미경을 사용하여 샘플을 시각적으로 조사하였다.
- <100> c) 제거 선형도: 동일한 플루언스로 많은 상이한 횟수의 샷에서 총 깊이를 측정하여 샷의 횟수 당 깊이를 결정하였다. 샷의 횟수 당 깊이는 선형 재료에 있어서 일정하다.
- <101> d) 분해능: 제거할 수 있는 가장 작은 특징부 또는 여전히 해상될 수 있는 두 특징부 사이의 거리는 구조들이 함께 흐릿해질 때까지 점점 더 작은 구조를 제거함으로써 결정하였다. 이상적인 조건 하에서는, 분해능은 재료가 아니라 광학 기기에 의해서 제한되지만, 일부 재료는 분해능을 열화시키고, 일부 재료는 분해능을 향상시킨다. 용융은 분해능이 열화될 수 있는 한 방법이다.
- <102> 평점은 하기와 같이 주어지며 결과는 표2에 나타낸다.
- <103> + = 평균 초과
- <104> 0 = 평균
- <105> - = 평균 미만

표 2

예	열 안정성	부스러기	제거 선형도	분해능
실시예 1	+	+	+	+
실시예 2	+	0	+	+
실시예 3	0	0	+	0
CE-1	+	-	+	0
CE-2	+	-	+	0
CE-3	+	-	+	0
CE-4	+	-	+	+
CE-5	-	+	+	0
CE-6	-	0	0	0
CE-7	-	0	+	0

<106> NA = 적용 불가

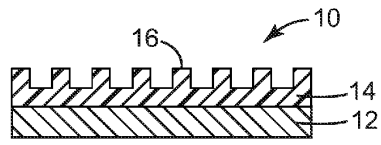
<107> 본 발명의 다양한 변형 및 변경은 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이 당업자에게 명백하게 될 것이며, 본 발명이 본 명세서에 기술된 실시예 및 실시 형태들로 한정되지 않음을 이해하여야 한다.

도면의 간단한 설명

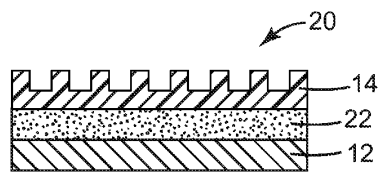
- <13> 도 1 내지 도 3은 예시적인 미세구조화된 공구의 단면도.
- <14> 도 4a 내지 도 4d는 예시적인 미세구조화된 표면의 단면도.
- <15> 도 5a 및 도 5b는 선택된 수의 레이저 샷 후의 예시적인 레이저 제거된 용품의 사진.
- <16> 도 6a 및 도 6b는 예시적인 미세구조화된 공구의 사진.
- <17> 도 7a 및 도 7b는 선택된 수의 레이저 샷 후의 레이저 제거된 비교용 용품의 사진.

도면

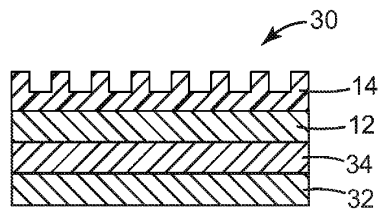
도면1



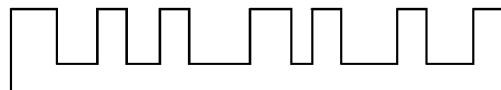
도면2



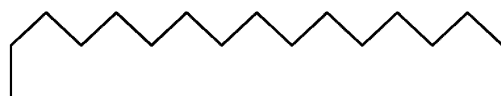
도면3



도면4a



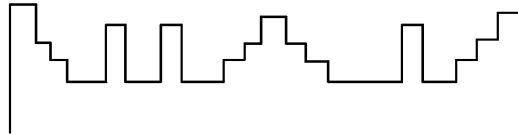
도면4b



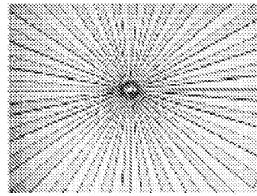
도면4c



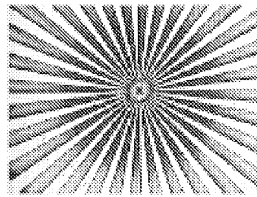
도면4d



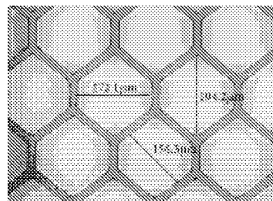
도면5a



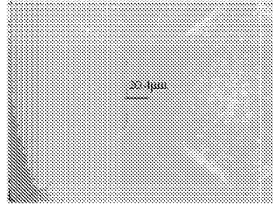
도면5b



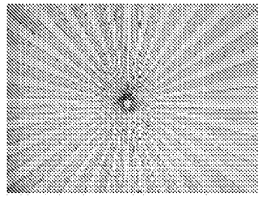
도면6a



도면6b



도면7a



도면7b

