



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월22일
 (11) 등록번호 10-1719009
 (24) 등록일자 2017년03월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 1/00 (2017.01) *B81C 1/00* (2006.01)
B82B 3/00 (2017.01) *G02B 1/18* (2014.01)
B82Y 20/00 (2017.01) *B82Y 30/00* (2017.01)
B82Y 40/00 (2017.01)
- (21) 출원번호 10-2011-7017518
- (22) 출원일자(국제) 2009년12월18일
 심사청구일자 2014년12월09일
- (85) 번역문제출일자 2011년07월26일
- (65) 공개번호 10-2011-0099768
- (43) 공개일자 2011년09월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2009/068657
- (87) 국제공개번호 WO 2010/123528
 국제공개일자 2010년10월28일
- (30) 우선권주장
 61/141,517 2008년12월30일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 KR1020040038806 A*
 US20070104922 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 6 항

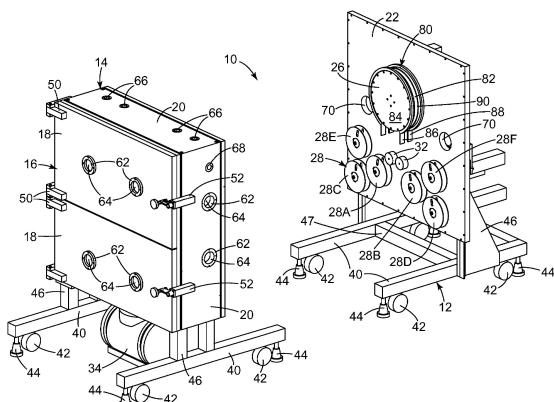
심사관 : 류동언

(54) 발명의 명칭 나노구조 용품 및 나노구조 용품의 제조 방법

(57) 요 약

나노구조 용품은 매트릭스 및 나노스케일 분산상을 포함한다. 나노구조 용품은 무작위 나노구조 이방성 표면을 가진다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

헤브링크 티모시 제이

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

유 타-후아

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

장 준-잉

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

명세서

청구범위

청구항 1

매트릭스 및 나노스케일 분산상을 포함하고, 5:1 이상의 높이 대 폭 비율을 갖는 구조 돌기(asperities)를 포함하는 단지 무작위 나노구조 이방성 표면인 주 표면을 가지고, x-방향을 따른 길이, y-방향을 따른 폭, 및 z-방향을 따른 두께를 가지며, 나노스케일 특징부는 z-방향으로 나노-필러를 포함하고, 나노-필러는 매트릭스 및 나노스케일 분산상을 포함하고, 나노-필러 대부분은 매트릭스 내의 나노스케일 분산상으로부터 물리적으로 노출된 나노스케일 분산상으로 캡핑되고(capped), 나노구조 이방성 표면이 위에 있는 마이크로구조 표면을 포함하는 나노구조 용품.

청구항 2

제1항에 있어서, 나노구조 이방성 표면의 표면 반사성은 처리되지 않은 표면의 표면 반사성의 50% 이하인 나노구조 용품.

청구항 3

제1항에 있어서, 나노구조 이방성 표면의 투과율은 처리되지 않은 표면의 투과율의 2% 이상인 나노구조 용품.

청구항 4

제1항에 있어서, 나노구조 이방성 표면에 부착된 잉크, 인캡슐런트, 접착제 또는 금속을 포함하는 층 또는 코팅을 더 포함하는 나노구조 용품.

청구항 5

제1항에 있어서, 나노구조 이방성 표면은 처리되지 않은 표면보다 2% 이상 더 광을 흡수하는 나노구조 용품.

청구항 6

제1항의 용품을 제조하는 방법으로서,

- (a) 나노분산상을 포함하는 매트릭스를 제공하는 단계; 및
- (b) 플라스마를 사용하여 매트릭스를 이방성 식각하여 용품을 제공하는 단계를 포함하는, 용품을 제조하는 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

발명의 설명**기술 분야**

- [0001] 본 발명은 예를 들면 반사방지 용품으로서 유용한 나노구조 용품에 관한 것이다. 다른 태양에서, 이 발명은 나노구조 용품을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 하나의 매질에서 다른 매질로 광이 이동할 때마다, 광의 일부가 두 매질 사이의 인터페이스로부터 반사된다. 예를 들어, 깨끗한 가소성 플라스틱 상에서 빛나는 광의 약 4 - 5%가 상부 표면에서 반사된다.

- [0003] 다른 접근법들이 폴리머 물질의 반사를 줄이기 위해 사용되어 왔다. 하나의 접근법은 반사를 줄이기 위해 대조적인 굴절률의 교대되는 층들을 포함하는 투명 박막 구조물로 구성된 다층 반사 코팅과 같은 반사방지(AR: antireflective) 코팅을 이용하는 것이다. 그러나, AR 코팅을 사용하여 광대역(broadband) 반사방지 효과를 얻는 것은 어렵다는 것이 입증되었다.

- [0004] 다른 접근법은 광대역 반사방지를 위해 서브파장 표면 구조물(예를 들면, 서브파장 스케일 표면 격자)을 사용하는 것을 포함한다. 서브파장 표면 구조물을 생성하는 방법은 그러나, 복잡하고 비싼 배치 프로세스가 되는 경향이 있다. 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2005/023308호에 개시된 방법은 0.0667 Pa(0.5 mTorr) 미만의 진공 조건 하에서 Ar/O₂ 플라스마를 이용하여 폴리머 표면을 타격하는 것을 포함한다. 극단적인 진공 조건에 대한 이러한 요구는 이 방법의 상업적 실용성을 제한한다.

발명의 내용

- [0005] 전술한 견지에서, 표면, 특히 폴리머 표면의 반사를 줄일 수 있는 대안적인 접근법에 대한 필요성이 존재한다는 것이 인식된다. 나아가, 표면의 반사를 줄이기 위한 접근법이 상업적 실용성을 갖기 위해서는, 상대적으로 간단하고 비싸지 않을 것이 요구된다는 것이 인식된다.

- [0006] 간단히, 일 태양에서, 본 발명은 매트릭스 및 나노스케일 분산상을 포함하고 무작위 나노구조 이방성 표면을 가지는 나노구조 용품을 제공한다.

- [0007] 내용 중에 사용된 것과 같이, "나노스케일"은 서브미크론(예를 들면, 1 nm 내지 500 nm)을 의미하고; "나노구조"는 나노스케일의 일 차원을 가지는 것을 의미하며; "이방성 표면"은 약 1.5:1 이상(바람직하게는, 2:1 이상; 더 바람직하게는, 5:1 이상)의 높이 대 폭(즉, 평균 폭) 비율을 가지는 구조 돌기(asperities)를 가지는 표면을 의미한다.

- [0008] 본 발명의 나노구조 용품은 동일한 매트릭스 물질 및 나노분산상을 포함하는 비구조화 용품에 비하여 반사에서 현저한 감소를 나타낸다. 또한, 본 발명의 나노구조 용품은 내구력이 있을 수 있고 스크래치 내성을 가질 수 있다. 또한, 본 발명의 나노구조 용품의 일부 실시예는 예를 들면, 김서림 방지, 쉬운 세정, 항미생물 활동성, 친수성 또는 소수성과 같은 추가적인 바람직한 속성을 나타낸다.

- [0009] 다른 태양에서, 본 발명은 나노구조 표면을 제조하는 방법을 제공한다. 하나의 방법은 나노분산상을 포함하는 매트릭스를 제공하는 단계와, 무작위 나노구조 이방성 표면을 형성하기 위해 플라스마를 사용하여 매트릭스를 이방성 식각하는 단계를 포함한다. 다른 방법은 나노분산상을 포함하는 매트릭스를 제공하는 단계와, 무작위 나노구조 표면을 형성하기 위해 플라스마를 사용하는 나노분산상의 적어도 일부를 식각하는 단계를 포함한다.

- [0010] 내용 중에 사용된 것과 같이, "플라스마"는 전자, 이온, 중성 분자 및 자유 라디칼을 함유하는 부분적으로 이온화된 가스 또는 유체 상태의 재료를 의미한다.

- [0011] 본 발명의 방법은 적절한 진공 조건에서(예를 들면 약 0.667 Pa(5 mTorr) 내지 약 1.33 Pa (10 mTorr)) 수행될

수 있다. 또한 이들은 실린더 반응성 이온 식각(실린더 RIE)을 사용하여 롤-투-롤(즉, 연속적) 프로세스로서 수행될 수 있다.

[0012] 따라서, 본 발명은 제조하기에 상대적으로 간단하고 값싼 AR 표면에 대한 본 기술 분야의 요구를 만족시킨다.

도면의 간단한 설명

[0013] <도 1>

도 1은 본 발명에서 유용한 코팅 장치의 제1 부분 사시도이다.

<도 2>

도 2는 다른 관점에서 취해진 도 1의 장치에 대한 제2 부분 사시도이다.

<도 3>

도 3은 가스 함유 챔버로부터 제거된 코팅 장비의 다른 실시예에 대한 부분 사시도이다.

<도 4>

도 4는 다른 관점에서 취해진 도 3의 장비에 대한 제2 사시도이다.

<도 5>

도 5는 본 발명의 이방성 나노구조 용품에 대한 주사형 전자 현미경 사진이다.

<도 6>

도 6은 본 발명의 다른 이방성 나노구조 용품에 대한 주사형 전자 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 나노구조 용품은 분산상을 가지는 매트릭스를 포함한다. 매트릭스 또는 연속상은 폴리머 물질, 무기물, 또는 합금이나 고용체(흔화 가능한 폴리머 포함)를 포함할 수 있다.

[0015] 유용한 폴리머 물질은 열가소성 및 열경화성 플라스틱을 포함한다. 적합한 열가소성 물질은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리스티렌, 아클릴로니트릴 부타디엔 스티렌, 폴리비닐클로라이드, 염화 폴리비닐리텐, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 열가소성 폴리우레탄, 폴리비닐 아세테이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리에틸렌 나프탈레이트, 스티렌 아크릴로니트릴, 실리콘-폴리옥사미드 폴리머, 플루오로폴리머, 사이클릭 올레핀 코폴리머, 열가소성 엘라스토머 등을 포함하나 이에 한정되지는 않는다.

[0016] 적합한 열경화성 물질은 알릴 수지, 에폭시, 열경화성 폴리우레탄, 실리콘 또는 폴리실록산 등을 포함하나 이에 한정되지는 않는다. 이러한 수지는 적어도 하나의 올리고머 우레탄 (메트)아크릴레이트를 포함하는 중합 가능한 합성물의 반응 생성물로부터 형성될 수 있다. 전형적으로 올리고머 우레탄 (메트)아크릴레이트는 멀티(메트)아크릴레이트이다. "(메트)아크릴레이트"란 용어는 아크릴 및 메타크릴 산의 에스테르를 지칭하는데 사용되고, "멀티(메트)아크릴레이트"는 일반적으로 (메트)아크릴레이트 폴리머를 지칭하는 "폴리(메트)아크릴레이트"와 대조적으로, 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 그룹을 함유하는 분자를 지칭한다. 가장 흔하게, 멀티(메트)아크릴레이트는 다이(메트)아크릴레이트이다. 그러나 또한, 트라이(메트)아크릴레이트, 테트라(메트)아크릴레이트 등을 이용하는 것이 고려된다.

[0017] 올리고머 우레탄 멀티(메트)아크릴레이트는 예를 들면 "포토머 6000 시리즈", 가령 "포토머 6010" 및 "포토머 6020"의 상표로, 그리고 "CN 900 시리즈", 가령 "CN966B85", "CN964" 및 "CN972"의 상표로 사토머(Sartomer)에서 상업적으로 입수할 수 있으며. 또한, 올리고머 우레탄 (메트)아크릴레이트는 "Ebecryl 8402", "Ebecryl 8807" 및 "Ebecryl 4827"의 상표로 입수할 수 있는 것과 같이, 서퍼스 스페셜리스트(Surface Specialties)에서 입수할 수 있다. 올리고머 우레탄 (메트)아크릴레이트는 또한 폴리올과 화학식 OCN-R3-NCO의 알킬렌 또는 방향족 다이아이소시아네이트의 초기 반응에 의해 제조될 수 있다. 가장 흔하게, 폴리올은 화학식 HO-R4-OH의 다이올이며, 여기서 R3는 C2-100 알킬렌 또는 아릴렌 그룹이고, R4는 C2-100 알킬렌 그룹이다. 이어서 중간 생성물은 우레탄 다이올 다이아이소시아네이트이며, 이는 후속으로 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트와의 반응을 거칠 수 있다. 적합한 다이아이소시아네이트는 2,2,4-트라이메틸헥실렌 다이아이소시아네이트 및 툴루엔 다이아

이소시아네이트를 포함한다. 알킬렌 다이아이소시아네이트가 일반적으로 바람직하다. 특히 바람직한 이러한 유형의 화합물은 2,2,4-트라이메틸헥실렌 다이아이소시아네이트, 폴리(카프로락톤)다이올 및 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트로부터 제조될 수 있다. 적어도 일부의 경우에, 우레탄 (메트)아크릴레이트는 지방족 화합물인 것이 바람직하다.

[0018] 중합 가능한 수지는 적어도 하나의 다른 모노머(즉, 올리고머 우레탄 (메트)아크릴레이트 이외의 것)를 포함하는 복사선 경화성 조성물일 수 있다. 다른 모노머는 점도 감소 및/또는 열기계적 속성 개선 및/또는 굴절률 증가를 일으킬 수 있다. 이러한 속성을 가지는 모노머는 아크릴 모노머(즉, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 에스테르, 아크릴아미드 및 메타크릴아미드), 스티렌 모노머 및 에틸렌형 불포화 니트로겐 헤테로사이클을 포함한다.

[0019] 적합한 아크릴 모노머는 모노머 (메트)아크릴레이트 에스테르를 포함한다. 이들은 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 1-프로필 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 t-부틸 아크릴레이트와 같은 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

[0020] 또한 다른 기능성을 가지는 (메트)아크릴레이트 에스테르가 포함된다. 이러한 유형의 화합물은 2-(N-부틸카바밀)에틸 (메트)아크릴레이트, 2,4-다이클로로페닐 아크릴레이트, 2,4,6-트라이브로모페닐 아크릴레이트, 트라이브로모페녹실에틸 아크릴레이트, t-부틸페닐 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 페닐 티오아크릴레이트, 페닐티오에틸 아크릴레이트, 알콕시레이티드 페닐 아크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트 및 페녹시에틸 아크릴레이트에 의해 예시된다. 또한, 테트라브로모비스페놀 A 다이에폭사이드 및 (메트)아크릴산의 반응 생성물이 적합하다.

[0021] 또한, 다른 모노머는 모노머의 N-치환된 또는 N,N-이치환된 (메트)아크릴아미드, 특히 아크릴아미드일 수 있다. 이들은 N-알킬아크릴아미드 및 N,N-다이알킬아크릴아미드, 특히 -4알킬 그룹을 포함하는 것을 포함한다. 예는 N-아이소프로필아크릴아미드, N-t-부틸아크릴아미드, N,N-다이메틸아크릴아미드 및 N,N-다이에틸아크릴아미드이다.

[0022] 다른 모노머는 추가로 폴리올 멀티(메트)아크릴레이트일 수 있다. 이러한 화합물은 2-10 탄소 원자를 함유하는 지방족 다이올, 트라이올, 및/또는 테트라올로부터 제조되는 것이 일반적이다. 적합한 폴리(메트)아크릴레이트의 예는, 에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트, 2-에틸-2-하이드록시메틸-1,3-프로판다이올 트라이아실레이트 (트라이메틸올프로판 트라이 아크릴레이트), 다이(트라이메틸올프로판) 테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 대응하는 메타크릴레이트 및 상기 폴리올의 알콕시레이티드 (보통 에톡시레이티드) 유도체의 (메트)아크릴레이트이다. 둘 이상의 에틸렌형 불포화 그룹을 가지는 모노머가 크로스링커로서 기능을 할 수 있다.

[0023] 다른 모노머로서 사용하기에 적합한 스티렌 화합물은 스티렌, 다이클로로스티렌, 2,4,6-트라이클로로스티렌, 2,4,6-트라이브로모스티렌, 4-메틸스티렌 및 4-페녹시스티렌을 포함한다. 에틸렌형 불포화 니트로겐 헤테로사이클은 N-비닐피리돈 및 비닐피리딘을 포함한다.

[0024] 복사선 경화성 물질 내의 성분 비율이 변경될 수 있다. 일반적으로, 유기 성분은 다른 (메트)아크릴레이트 모노머 에틸렌형 불포화 그룹과 임의의 밸런스를 이루면서, 약 30-100% 올리고머 우레탄 멀티(메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다.

[0025] 매트릭스에 유용한 무기물은 예를 들면, 유리, 금속, 금속 옥사이드 및 세라믹을 포함한다. 바람직한 무기물은 실리콘 옥사이드, 지르코니아, 바나듐 펜트옥사이드 및 텉스텐 카바이드를 포함한다.

[0026] 나노스케일 분산상은 매트릭스 내에 무작위적으로 분산된 불연속상이다. 나노스케일 분산상은 나노입자(예를 들면, 나노스피어), 나노튜브, 나노섬유, 케이지 분자, 하이퍼브랜치 분자, 미셀(micelles), 리버스 미셀 등을 포함할 수 있다. 바람직하게, 분산상은 나노입자 또는 케이지 분자를 포함한다; 더 바람직하게는, 분산상이 나노입자를 포함한다.

[0027] 나노입자는 바람직하게 약 1nm 내지 약 100nm 범위의 평균 지름을 가진다. 바람직하게, 나노입자는 5 nm, 20 nm, 또는 80 nm의 평균 지름을 가진다. 분산상을 위한 나노입자가 금속, 금속 옥사이드, 카바이드, 나이트라이드, 보라이드, 할라이드, 플루오르카본 고체 등, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 바람직한 물질은 SiO₂, ZrO₂, TiO₂, ZnO, 칼슘 카보네이트, 마그네슘 실리케이트, 인듐 틴 옥사이드, 안티모니 틴 옥사이드, 카본, 폴리(테트라플루오로에틸렌) 등을 포함한다. 바람직하게는, 나노입자가 SiO₂를 포함한다.

- [0028] 나노입자는 약 1% 내지 약 60 중량%, 또는 약 10% 내지 약 40 중량%의 양으로 매트릭스 내에 존재할 수 있다. 본 발명의 물질 내에서 사용하기 위한 실리카는 날코 케미컬 코.(Nalco Chemical Co., 나퍼빌, 일리노이)에서 제품 1040, 1042, 1050, 1060, 2327 및 2329과 같은 "날코 콜로이달 실리카(Nalco Colloidal Silicas)" 상표명으로, 상업적으로 입수할 수 있다. 적합한 건식 실리카(fumed silicas)는 예를 들면, "에로실(Aerosil) 시리즈 OX-50"의 상표명으로, 제품 번호 -130, -150, 및 -200과 함께 에보닉에서 상업적으로 입수할 수 있는 제품을 포함한다. 다른 콜로이달 실리카를 또한 "IPA-ST", "IPA-ST-L", 및 "IPA-ST-ML"의 명칭으로 니산 케미컬스(Nissan Chemicals)에서 입수할 수 있다. 또한 건식 실리카는 카보트 코프.(Cabot Corp., 투스콜라, 일리노이)에서 "CAB-O-SPERSE 2095", "CAB-O-SPERSE A105", 및 "CAB-O-SIL M5"의 명칭으로 상업적으로 입수할 수 있다. 조성물에서 사용하기 위한 지르코니아 및 본 발명의 용품은 "Nalco 00SS008"의 상표로 날코 케미컬 코.에서 입수할 수 있다.
- [0029] 나노-크기 입자를 표면-처리하면 폴리머 수지 중 안정한 분산물을 제공할 수 있다. 바람직하게, 입자가 중합 가능한 수지 내에 잘 분산될 것이고, 실질적으로 균질한 조성물이 얻어지도록 표면-처리가 나노입자를 안정화한다. 나아가, 안정화된 입자가 경화 중에 중합 가능한 수지와 공중합화 또는 반응을 할 수 있도록 나노입자가 표면 처리제로 표면의 적어도 일부 상부에서 개질될 수 있다.
- [0030] 바람직하게 나노입자는 표면처리제로 처리된다. 일반적으로, 표면 처리제는 입자 표면에 (공유적으로, 이온적으로 또는 강한 물리흡착을 통해) 부착될 제1 말단 및 입자와 수지와의 상용성을 부여하고/하거나 경화 동안 수지와 반응하는 제2 말단을 갖는다. 표면 처리제의 예에는 알코올, 아민, 카르복실산, 살포산, 포스포산, 실란 및 티탄산염이 포함된다. 바람직한 유형의 처리제는, 금속 산화물 표면의 화학적 성질에 의해서 부분적으로 결정된다. 실란이 실리카에 바람직하고 규산질 충전제에는 다른 것이 바람직하다. 실란 및 카르복실산이 지르코니아와 같은 금속 산화물에 바람직하다. 표면 개질은 단량체들과의 혼합에 대하여 후속적으로 또는 혼합 후에 행해질 수 있다. 실란의 경우에, 수지 내로 혼입하기 전에, 실란이 입자 또는 나노입자 표면과 반응하는 것이 바람직하다. 표면 개질제의 바람직한 양은 입자 크기, 입자 유형, 개질제의 분자량 및 개질제 유형과 같은 수개의 요인에 따라 달라진다.
- [0031] 표면 처리제의 대표적인 실시예는 예를 들면, 아이소옥틸 트라이-메톡시-실란, N-(3-트라이에톡시릴프로필)메톡시에톡시-에톡시에틸 카바메이트(PEG3TES), N-(3-트라이에톡시릴프로필)메톡시에톡시에톡시에틸 카바메이트(PEG2TES), 3-(메타크릴로일옥시)프로필트라이에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트라이에톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필트라이에톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필메틸다이메톡시실란, 3-(아크릴로일록시프로필)메틸다이메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필다이메틸에톡시실란, 비닐다이메틸에톡시실란, 페닐트라이메타옥시실란, n-옥틸트라이메톡시실란, 도데실트라이메톡시실란, 옥타데실트라이메톡시실란, 프로필트라이메톡시실란, 헥실트라이메톡시실란, 비닐메틸다이아크토시실란, 비닐트라이아세톡시실란, 비닐트라이에톡시실란, 비닐트라이아이소프로록시실란, 비닐트라이메톡시실란, 비닐트라이페녹시실란, 비닐트라이-t-부톡시실란, 비닐트라이-아이소부톡시실란, 비닐트라이아이소프로페녹시실란, 비닐트라이s(2-메톡시에톡시)실란, 스티릴에틸트라이메톡시실란, 메르캅토프로필트라이메톡시실란, 3-글리시독시프로필트라이메톡시실란, 아크릴산, 메타크릴산, 올레산, 스테아릭산, 도데칸산, 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)아세트산(MEEAA), 베타-카르복시에틸아크릴레이트, 2-(2-메톡시에톡시)아세트산, 메톡시페닐 아세트산, 및 이들의 혼합물과 같은 화합물을 포함한다. 나아가, 또한 OSI 스페셜티스(크롬프턴 사우스 찰스턴, 웨스트버지니아)로부터, "Silquest A1230"란 상표명으로 상업적으로 입수할 수 있는 독점적 실란 표면 개질제가 적합하다.
- [0032] 콜로이드 분산물 내의 입자의 표면 개질은 다양한 방식으로 이루어질 수 있다. 프로세스는 표면 개질제와 무기 분산물의 혼합물을 포함한다. 선택적으로, 공용매는 예를 들면, 1-메톡시-2-프로판올, 에탄올, 아이소프로판올, 에틸렌 글리콜, N,N-다이메틸아세트아미드 및 1-메틸-2-피롤리딘온과 같이, 이 시점에서 첨가될 수 있다. 공용매는 표면 개질제뿐만 아니라 표면 개질된 입자의 용해성을 향상시킬 수 있다. 무기 졸 및 표면 개질제를 포함하는 혼합물은 실온 또는 승온에서, 혼합하거나 혼합하지 않으면서 후속적으로 반응시킨다. 일 방법에서, 혼합물이 약 24시간 동안 약 85°C에서 반응될 수 있고, 표면 개질된 졸(sol)이 생성된다. 다른 방법에서, 금속 옥사이드가 표면 개질되는 경우에, 금속 옥사이드의 표면 처리는 입자 표면으로의 산성분자의 흡착을 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 중금속 옥사이드의 표면 개질은 실내 온도에서 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0033] 실란을 이용한 ZrO₂의 표면 개질은 산성 조건 또는 염기성 조건 하에서 이루어질 수 있다. 하나의 경우에, 실란이 적합한 시간 구간 동안 산성 조건하에서 가열된다. 이때, 이 분산액이 수성 암모니아(또는 다른 염기)와

조합된다. 이러한 방법은 ZrO_2 표면으로부터의 산 반대 이온의 제거뿐만 아니라 실란화의 반응을 가능하게 한다. 다른 방법에서, 입자는 분산물로부터 침전되고 액상으로부터 분리된다.

[0034] 표면 개질체들의 조합이 유용할 수 있으며, 여기서, 적어도 하나의 표면 개질체는 경화성 수지와 공중합성인 작용기를 갖는다. 예를 들어, 중합 기는 에틸렌계 불포화 작용기 또는 개화 중합되는 환형 작용기일 수 있다. 에틸렌계 불포화 중합 기는, 예를 들어, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 비닐 기일 수 있다. 개화 중합되는 환형 작용기는 일반적으로 산소, 황 또는 질소와 같은 혼합원자를 포함하며, 바람직하게는 에폭사이드와 같이 산소를 함유하는 3원 고리를 포함한다.

[0035] 나노분산상에 대한 유용한 케이지 분자는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산 분자를 포함하며, 이는 실리콘 및 산소의 케이지-형 하이브리드 분자이다. 다면체 올리고머 실세스퀴옥산(POSS) 분자가 합성물 및 명칭의 공유 시스템 양자를 통해 실리콘에 밀접하게 관련된 성분의 지속적으로 발달하는 클래스로부터 유래된다. POSS 분자는 다음의 두 개의 고유 특징을 가진다: (1) 화학적 조성물이 실리카(SiO_2) 및 실리콘(R_2SiO) 사이의 하이브리드, 중간생성물($RSiO_{1.5}$)이고, (2) 분자는 폴리머 치수에 비해 물리적으로 크며, 대부분의 폴리머 세그먼트 및 코일과 사이즈 면에서 거의 동일하다. 결과적으로, POSS 분자는 실리카의 최소 입자(약 1- 1.5 nm)만큼 작은 것으로 생각될 수 있다. 그러나, 실리카 또는 개질된 점토와 달리, 각각의 POSS 분자는 중합에 적합한 또는 폴리머 체인에 POSS 모노머를 접합하기에 적합한 공유 결합된 반응성 기능기를 함유한다. 또한, POSS 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 모노머가 자외선(UV) 경화에 적합하다. 고 기능성 POSS 아크릴레이트 및 메타크릴레이트(예를 들면, MA0735 및 MA0736)가 기계적으로 내구력이 있는 하드코트를 형성하기 위해 대부분의 UV-경화성 아크릴 및 우레탄 아크릴 모노머 또는 올리고머와 혼화 가능하다. 하드코트에서 POSS 분자는 유기 코팅 매트릭스 내에 균일하게 분산된 나노-상을 형성한다.

[0036] 또한 탄소는 미국 특허 제7,368,161호(맥그루앙 등)에서와 그래파이트, 카본 나노튜브, 벌키 볼, 또는 카본 블랙의 형태로 나노분산상에서 사용될 수 있다.

[0037] 나노분산상에서 사용될 수 있는 추가적인 물질은 Irgastat™ P18(시바 코포레이션(테리타운, 뉴욕)에서 입수할 수 있음)를 포함하며, 암파세트(Ampacet) LR-92967(암파세트 코포레이션(테리타운, 뉴욕)에서 입수할 수 있음)을 포함한다.

[0038] 일반적으로 분산상은 약 1 중량 % 내지 약 50 중량 %; 바람직하게는 약 5 중량 % 내지 약 25 중량 %의 농도로 매트릭스에 존재한다.

[0039] 본 발명의 나노구조 용품은 나노구조 이방성 표면을 가진다. 일반적으로 나노구조 이방성 표면은 약 2:1 이상; 바람직하게는; 약 5:1 이상의 높이 대 폭 비율을 가지는 나노형상물을 포함한다. 일부 실시예에서, 높이 대 폭 비율은 심지어 50:1 이상이고, 100:1 이상이거나, 200:1 이상이다. 나노구조 이방성 표면은, 예를 들면, 나노-필러 또는 나노-컬럼과 같은 나노형상물, 또는 나노-필러 또는 나노-컬럼을 포함하는 연속적인 나노-벽(nano-wall)을 포함할 수 있다. 바람직하게, 나노형상물은 기판에 대략적으로 수직인 가파른 측벽을 가진다. 일부 실시예에서, 나노형상물의 대부분이 분산상 물질로 캡핑된다(capped). 표면에서의 분산상의 농도(매트릭스의 내부에서에 관하여)가 약 5 중량% 및 약 90 중량% 사이일 수 있고; 바람직하게는 약 10 중량 % 및 75 중량 % 사이일 수 있다. 일부 실시예에서, 분산상의 농도가 매트릭스 내에서 보다 매트릭스의 표면에서 더 높다.

[0040] 일부 실시예에서, 매트릭스는 오염물 및 미립자의 인력을 최소화하고 이에 따라 표면 질을 유지하기 위해 정적 분해용 물질을 포함할 수 있다. 정적 분해에 적합한 물질은 예를 들면, Stat-Rite™ 폴리머, 가령 X-5091, M-809, S-5530, S-400, S-403, 및 S-680(루브리콜(위클리프, 오하이오)에서 입수할 수 있음); 3,4-폴리에틸렌다이옥시티오펜-폴리스티렌술포네이트(PEDOT/PSS) ((스타크(신시내티, 오하이오)에서 입수할 수 있음); 폴리아날린; 폴리티오펜, 및 Pelestat™ NC6321 및 NC7530 정전기 방지 침가물(투멘아메리카 아이엔씨.(뉴욕, 뉴욕)에서 입수할 수 있음)을 포함한다.

[0041] 나노구조 표면은 매트릭스를 이방성으로 쇠각하여 형성된다. 나노스케일 분산상을 포함하는 매트릭스가 예를 들면, 기판 상의 코팅으로 제공될 수 있다. 기판은, 예를 들면 폴리머 기판, 유리 기판 또는 원도우일 수 있고, 또는 유기 발광 다이오드(OLED), 디스플레이, 광전지 디바이스 등과 같은 기능 소자일 수 있다. 분산상을 포함하는 매트릭스는 기판 상에 코팅될 수 있고, 예를 들면, 드럼, 다이 코팅, 플로우 코팅, 또는 딥 코팅을 캐스팅함으로써 캐스팅 경화와 같은 본 기술 분야에 알려진 방법을 이용하여 경화될 수 있다. 코팅은 약 1 미크론을 초과하는 또는 바람직하게 약 4 미크론을 초과하는 임의의 바람직한 두께로 제조될 수 있다. 또한 코팅이 UV, 전자 빔 또는 열에 의해 경화될 수 있다. 선택적으로, 분산상을 포함하는 매트릭스가 용품 자체일 수

있다.

[0042] 일부 실시예에서, 나노스케일 분산상을 포함하는 매트릭스의 표면이 미세구조화될 수 있다. 예를 들면, v-그루브 미세구조화 표면을 가지는 기판이 나노분산상을 포함하는 중합 가능한 매트릭스 물질로 코팅되고 v-그루브 미세구조화 표면 상의 나노구조물을 형성하기 위해 플라스마 식각함으로써 처리될 수 있다. 선택적으로, 프레넬 렌즈와 같은 미세구조 용품 또는 미세복제 기동을 포함하는 미세구조 용품 또는 나노분산상을 포함하는 컬럼이 미세구조물 상의 나노구조물을 형성하기 위해 플라스마 식각에 의해 처리될 수 있다.

[0043] 매트릭스는 화학적 반응성 플라스마를 사용하여 이방성으로 식각된다. 예를 들면, RIE 프로세스는 전자기장에 의해 진공 상태에서 플라스마를 발생하는 것을 포함한다. 플라스마로부터의 고 에너지 이온은 매트릭스 물질을 타격 또는 식각한다.

[0044] 전형적인 RIE 시스템은 두 개의 평행 전극, "전원공급 전극(powered electrode)"(또는 "샘플 캐리어 전극") 및 카운터-전극(이들은 이온을 전방으로 가속하는 전기장을 생성함)을 가지는 진공 챔버로 구성된다. 전원공급 전극은 챔버의 바닥 부분에 배치되고 챔버의 나머지부분으로부터 전기적으로 격리된다. 나노구조화될 용품 또는 샘플이 전원공급 전극상에 배치된다. 반응성 가스 종은, 예를 들면, 챔버의 상부의 작은 입구를 통해 챔버로 부가될 수 있고 챔버의 바닥에 위치한 진공 펌프 시스템으로 배출될 수 있다. 플라스마는 RF 전자기장을 전원 공급 전극으로 인가함으로써 시스템에서 형성된다. 전자기장은, 비록 다른 RF 소스와 주파수 범위가 사용될 수 있더라도, 일반적으로 13.56 MHz 오실레이터를 사용하여 생성된다. 가스 분자가 파괴되고, 플라스마 내에서 이온화될 수 있으며, 샘플을 식각하기 위해 전원공급 전극을 향해 가속된다. 큰 전압차는 식각될 샘플과 이온이 충돌하는 전원공급 전극쪽을 이온이 향하도록 한다. 이온의 대부분의 수직 전달에 의해, 샘플의 식각 프로파일은 실질적으로 이방성이다. 바람직하게, 전원공급 전극은 전원공급 전극에 인접한 이온 시스(sheath) 양단에 큰 전압 전위를 생성하는 카운터-전극보다 작다. 바람직하게, 식각은 약 100nm를 초과하는 깊이로 행해진다.

[0045] 프로세스 압력은 일반적으로, 약 2.67 Pa(20 mTorr) 미만(바람직하게는, 약 1.33 Pa(10 mTorr) 미만)이나 약 0.133 Pa(1 mTorr)를 초과하게 유지된다. 이러한 압력 범위는 비용 효율적인 방식으로 이방성 나노구조물의 생성에 관해 매우 도움이 된다. 압력이 약 2.67 Pa(20 mTorr)를 초과할 때, 식각 프로세스는 이온 에너지의 충돌 켄칭 때문에 보다 더 등방성이 된다. 유사하게, 압력이 약 0.133 Pa(1 mTorr) 미만이 되면, 식각율은 반응성 종의 수의 감소 때문에 매우 낮아지게 된다. 또한, 가스 펌핑 요구가 매우 높아진다.

[0046] 식각 프로세스의 RF 전력의 전력 밀도는 약 0.1 내지 약 1.0 watts/cm³(바람직하게는, 약 0.2 내지 약 0.3 watts/cm³) 범위인 것이 바람직하다.

[0047] 사용될 가스의 유형 및 양이 식각될 매트릭스 물질에 따라 달라질 것이다. 반응성 가스 종은 분산상보다는 매트릭스 물질을 선택적으로 식각하는 것이 필요하다. 추가적인 가스가 하이드로카본의 식각율을 강화하기 위해, 또는 비-하이드로카본 물질의 식각을 위해 사용될 수 있다. 예를 들어, 플루오르 함유 가스, 가령 퍼플루오르 메탄, 퍼플루오르에탄, 퍼플루오르프로판, 설퍼헥산플루오라이드, 질소 트라이플루오라이드 등이 SiO₂, 텅스텐 카바이드, 규소 질화물, 비정형 규소 등과 같은 물질을 식각하기 위해 산소에 부가되거나 그대로 혼입될 수 있다. 마찬가지로 염소-함유 가스가 알루미늄, 유황, 보론 카바이드 등과 같은 물질의 식각을 위해 부가될 수 있다. 메탄과 같은 하이드로카본 가스는 갈륨 아세나이드, 갈륨, 인듐 등과 같은 물질의 식각을 위해 사용될 수 있다. 불활성 가스, 특히 아르곤과 같은 무거운 가스가 이방성 식각 프로세스를 강화하기 위해 부가될 수 있다.

[0048] 효과적으로, 본 발명의 방법은 또한 연속적인 롤-투-롤 프로세스를 사용하여 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 방법은 "실린더" RIE를 사용하여 수행될 수 있다. 실린더 RIE는 본 발명의 용품의 표면 상의 이방성 식각된 나노구조물을 제공하기 위해 회전형 실린더 전극을 사용한다.

[0049] 일반적으로, 본 발명의 나노구조 용품을 제조하기 위한 실린더 RIE는 다음과 같이 설명될 수 있다. 무선-주파수(RF)에 의해 전원을 공급받는 회전 가능한 실린더 전극("드럼 전극") 및 접지된 카운터-전극이 전공 관(vessel) 내에 제공된다. 카운터-전극은 전공 관 자체를 포함할 수 있다. 식각제를 포함하는 가스가 전공 관으로 공급되고, 플라스마가 드럼 전극 및 접지된 카운터-전극 사이에서 점화 및 유지된다. 충분한 이온 충돌이 드럼의 경계에 수직으로 이루어 지도록 선택된다. 나노분산상을 함유하는 매트릭스를 포함하는 연속적인 용품이 이어서 드럼의 경계 주위를 감쌀 수 있고, 매트릭스가 용품의 면에 수직인 방향으로 식각될 수 있다. 매트릭스는 예를 들면, 필름 또는 웹(web) 상에서와 같은 용품 상의 코팅의 형태일 수 있다. 또는 매트릭스가 용품

자체일 수 있다. 용품의 노출 시간은 최종 나노구조물의 사전지정된 식각 깊이를 얻도록 제어될 수 있다. 프로세스가 약 1.33 Pa(10 mTorr)의 동작 압력으로 수행될 수 있다.

[0050] 도 1 및 2는 본 발명의 방법에 유용한 실린더 RIE 장비를 도시한다. 플라스마 생성 및 이온 가속을 위한 공통 요소가 일반적으로 10으로 표시된다. 이러한 RIE 장비(10)는 지지 구조물(12), 하나 이상의 도어(18)의 전방 패널(16), 측벽(20) 및 내부가 하나 이상의 격실로 분리된 내부 챔버를 정의하는 후방 플레이트(22)를 포함하는 하우징(14), 챔버 내에 회전가능하게 고정되는 드럼(26), 챔버 내에 회전가능하게 고정되고 일반적으로 28로 나타내는 복수의 털 메커니즘, 회전 가능하게 드럼(26)을 구동하기 위한 구동 메커니즘(37), 챔버 내에 회전 가능하게 고정된 아이들러 롤러(idler roller, 32), 및 챔버에 유동 가능하게 연결된 진공 펌프(34)를 포함한다.

[0051] 지지 구조물(12)은 본 발명의 경우에, 바람직한 구성, 즉 수직 직립 방식으로 하우징(14)을 지지하기 위해 본 기술 분야에 공지된 임의의 수단이다. 도 1 및 2에 도시된 것과 같이, 하우징(14)은 이하에 더 상세히 설명된 것과 같이 2-파트 하우징일 수 있다. 이러한 실시예에서, 지지 구조물(12)은 장비(10)를 지지하기 위한 2-파트 하우징의 각 측면에 부착된 크로스 지지대(40)를 포함한다. 구체적으로, 크로스 지지대(40)는 각각 장비(10)를 이동 및 지지하기 위한 훨(42)과 조정 가능한 퍼트(44) 양자를 포함한다. 도 1 및 도 2에 도시된 실시예에서, 크로스 지지대(40)는 부착 지지대(45)를 통해 하우징(14)의 각 측면에 부착된다. 구체적으로, 크로스 지지대(40)는 측벽(20) 중 하나, 즉 바닥 측벽에, 부착 지지대(46)를 거쳐 연결되며, 하우징(14)의 다른 측면 상의 크로스 지지대(40)가 부착 지지대(46)에 의해 후방 플레이트(22)에 연결된다. 추가적인 크로스바(47)가 도 1에 도시된 것과 같은 장치(10)의 오른쪽 측면상의 크로스 지지대(40) 사이에 공급된다. 이는 추가적인 구조적 강화 효과를 제공할 수 있다.

[0052] 하우징(14)은 배출(evacuation), 배출 후에 혼입된 가스의 격납, 가스로부터의 플라스마 생성, 이온 가속, 및 식각을 할 수 있는 제어된 환경을 제공하는 임의의 수단일 수 있다. 도 1 및 도 2에 도시된 실시예에서, 하우징(14)은 전방 패널(16), 네 개의 측벽(20) 및 후방 플레이트(22)를 포함하는 외벽을 가진다. 외벽은 챔버(24)로 표시된 것과 같은, 중공형 내부를 가지는 박스를 형성한다. 측벽(20) 및 후방 플레이트(22)는 본 기술 분야에 알려진 임의의 방식으로, 서로 고정되어 측벽(20) 및 후방 플레이트(22)가 챔버(24)의 배출, 플라스마 생성을 위한 유체의 격납, 플라스마 생성, 이온 가속 및 식각을 가능하게 하는데 충분한 방식으로 서로 단단히 고정된다. 전방 패널(16)은 기판 물질을 로드 또는 언로드하기 위해 그리고 관리를 수행하기 위해 챔버(24)로의 접근을 제공하기 위해 안정적으로 고정되지 않는다. 전방 패널(16)은 한 쌍의 도어(18)를 형성하기 위해 측벽(20) 중 하나로 힌지(50)(또는 등가적 연결 수단)를 통해 연결된 두 개의 플레이트로 분할된다. 이러한 도어는 측벽(20)의 에지에, 바람직하게는 진공 실(예를 들면, 오-링)을 사용함으로써 삽입된다. 잠금 메커니즘(52)은 선택적으로 측벽(20)에 도어(18)를 선택적으로 고정하고, 챔버(24)의 배출, 플라스마 생성을 위한 유체의 저장, 플라스마 생성, 이온 가속 및 식각을 가능하게 하는 방식으로 벽(20)에 도어(18)를 고정할 수 있는 임의의 메커니즘일 수 있다.

[0053] 일 실시예에서, 챔버(24)는 두 개의 격실(56, 58)로 분리 벽(divider wall, 54)에 의해 분리된다. 벽(54) 내의 통로 또는 홀(60)은 격실 사이의 유체 또는 기판의 통로를 제공한다. 선택적으로, 챔버는 단 하나의 격실일 수도 있고, 또는 셋 이상의 격실일 수도 있다. 바람직하게, 챔버는 단 하나의 격실이다.

[0054] 하우징(14)은 그 내부에서 일어나는 식각 프로세스의 관찰이 가능하도록 포트(62)를 밀봉가능하게 덮는, 고압의, 클리어 폴리머 플레이트(64)를 가지는 복수의 뷔 포트(62)를 포함한다. 또한, 하우징(14)은 다양한 센서(예를 들면, 온도, 압력 등)가 고정될 수 있는 복수의 센서 포트(66)를 포함한다. 하우징(14)은 추가로 필요에 따라 챔버(24)로 유체가 이를 통해 혼입될 수 있는 도관 연결부를 제공하는 입구 포트(68)를 포함한다. 또한, 하우징(14)은 챔버(24)로부터 가스 및 액체가 펌핑되거나 그렇지 않으면 배출되는 것을 가능하게 하는 펌프 포크(70, 72)를 포함한다.

[0055] 펌프(34)는 측면(20) 중 하나, 바람직하게는 바닥(도 2에 도시된 바와 같음)으로부터 매달린 것으로 도시된다. 펌프(34)는 예를 들면, 하우징(14) 내의 제어된 환경에 유동형으로 연결된 터보- 분자 펌프일 수 있다. 분산 펌프 또는 저온 펌프와 같은 다른 펌프가 하부 챔버(58)를 배출시키기 위해, 그리고 그 내부의 동작 압력을 유지하기 위해 사용될 수 있다. 식각 단계 중의 프로세스 압력은 이방성 식각을 제공하기 위해, 약 0.133 Pa(1 mTorr) 내지 약 2.67 Pa(20 mTorr)가 되도록 선택되는 것이 바람직하다. 슬라이딩 벨브(73)는 이러한 유체 연결부를 따라 배치되고, 펌프(34) 및 하우징(14)의 내부 사이의 유체 이동을 선택적으로 차단하거나 막을 수 있다. 슬라이딩 벨브(73)는 펌프 포트(62) 상부에서 이동가능하며, 이에 따라 펌프 포트(62)가 완전히 개방되거나, 부분적으로 개방되거나 펌프(34)와의 유체 이동에 대해 폐쇄될 수 있다.

- [0056] 드럼(26)은 바람직하게는 고리형 표면(82)과 두 개의 평평한 말단 표면(84)을 가지는 실린더 전극(80)이다. 전극은 임의의 전기 전도성 물질로 제조될 수 있으며, 예를 들면, 알루미늄, 구리, 스틸, 스테인리스 스틸, 은, 크롬 또는 전술한 것 중 하나 이상의 합금과 같은 금속인 것이 바람직하다. 쉬운 제조, 낮은 스퍼터 수율 및 낮은 비용 때문에, 전극이 알루미늄인 것이 바람직하다.
- [0057] 드럼(26)은 추가로, 전기장이 외부로 투과되는 것을 가능하게 하는 비-코팅, 전도성 영역과 함께, 전기장 투과를 방지하고 이에 따라 전극의 비-절연 또는 전도성 부분으로의 필름 코팅을 제한하기 위한 비-전도성, 절연 영역을 포함하도록 구성된다. 전기적 비-전도성 물질은 일반적으로 폴리머(예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌)와 같은 절연체이다. 전도체 영역으로서, 작은 채널(일반적으로 코팅될 기판의 폭)을 제공하기 위해 이러한 전기적 비-전도성 목적을 수행하는 다양한 실시예가 본 기술 분야의 숙련자들 중 하나에 의해 예상될 수 있다.
- [0058] 도 1은, 코팅되지 않고 남아서 전기 전도성이 고리형 표면(82) 내의 고리형 채널(90)을 제외하고, 드럼(26)의 고리형 표면(82) 및 말단 표면(84)이 비-전기 전도성 또는 절연 물질로 코팅되는, 드럼(26)의 실시예를 도시한다. 또한, 한 쌍의 다크 스페이스 쉴드(dark space shields, 86 및 88)는 고리형 표면(82) 상의 절연 물질을 덮고, 일부 실시예에서는 말단 표면(84)을 덮는다. 절연 물질은 플라스마 생성 및 네거티브 바이어싱이 발생할 수 있는 전극의 표면 영역을 제한한다. 그러나, 때때로 절연 물질은 이온 충돌에 의해 오염될 수 있기 때문에, 다크 스페이스 쉴드(86, 88)가 절연된 물질의 일부 또는 전부를 덮을 수 있다. 이러한 다크 스페이스 쉴드는 알루미늄과 같은 금속으로부터 만들어질 수 있으나, 전도성 에이전트의 기능을 하지 않는다. 왜냐하면 이들은 절연 물질(도시되지 않음)을 이용하여 전극으로부터 분리되기 때문이다. 이는 전극 영역으로 플라스마의 한정을 가능하게 한다.
- [0059] 드럼(26)이 드럼(26)의 고리형 표면(82)에 붙여진 한 쌍의 절연 링(85, 87)을 포함하는, 드럼(26)의 다른 실시예가 도 3 및 4에 도시된다. 일부 실시예에서, 절연 링(87)은 말단 표면(84)을 덮는 기능을 하는 캡이다. 볼트(92)가 평판 또는 스트랩으로 구현된 지지 수단(94)을 후방 플레이트(22)에 고정한다. 볼트(92) 및 지지 수단(94)이 드럼(26)의 다양한 부분을 지지하는 것을 보조할 수 있다. 한 쌍의 절연 링(85, 87)이, 고리형 표면(82)에 붙여지면, 채널(90)로 구현된 노출된 전극을 형성한다.
- [0060] 임의의 경우에, 전극(80)은 기판이 전극과 접촉하는 곳(즉, 터칭 또는 전극의 플라스마 다크 스페이스 제한 내(예, 약 3mm))을 제외하고 모든 영역에서 절연 물질에 의해 일부 방식으로 덮인다. 이는 전극과 밀접하게 접촉할 수 있는 노출된 전극 부분을 형성한다. 전극의 나머지가 절연 물질에 의해 덮인다. 전극이 전원을 공급받고 전극이 최종 플라스마에 관하여 네거티브 바이어스될 때, 이러한 상대적으로 두꺼운 절연 물질은 자신이 덮는 표면 상의 식각을 방지한다. 결과적으로, 식각은 덮이지 않은 영역(즉, 절연 물질로 덮이지 않은 곳, 채널(90))에 제한되고, 이는 상대적으로 얇은 기판 물질에 의해 덮이는 것이 바람직하다.
- [0061] 도 1 및 2를 참조하면, 드럼(26)은 후방 플레이트(22) 내의 홀 내부에 부착된 자성유체 피드쓰루(ferroflowic feedthrough) 및 회전 유니언(38)(또는 등가의 메커니즘)을 통해 후방 플레이트(22) 회전 가능하게 부착된다. 자성 유체 피드쓰루 및 회전 유니언은, 회전 중에 회전 가능한 드럼(26)의 표준 냉각 유체 도관 및 전기 와이어로부터 중공형 냉각 통로 및 전도성 전극으로 각각, 별개의 유체 및 전기 연결부를 제공하며, 동시에 진공 실을 유지한다. 또한, 회전 유니언은 드럼을 회전시키는데 필수적인 힘을 제공하며, 이러한 힘은 브러쉬리스 DC 서보 모터(brushless DC servo motor)와 같은 임의의 구동 수단으로부터 공급된다. 그러나, 후방 플레이트(22) 및 도관 및 와이어로의 드럼(26)의 연결은 연결을 공급할 수 있는 임의의 수단에 의해 수행될 수 있고, 자성유체 피드쓰루 및 회전 유니언에 제한되지 않는다. 자성유체 피드쓰루 및 회전 유니언의 일 예는 폐로플루이딕스 코.(내슈아, 뉴햄프셔)에 의해 제조된 약 5 cm(2-inch) 내부 지름의 중공형 샤프트 피드쓰루이다.
- [0062] 드럼(26)은 구동 어셈블리(37)에 의해 회전 가능하게 구동되고, 이는 드럼(26)으로 회전 운동을 병진시킬 수 있는 임의의 기계 및/또는 전기 시스템일 수 있다. 도 2에 도시된 실시예에서, 구동 어셈블리(37)는 드럼(26)에 고정적으로 종동 폴리(driven pulley, 39)에 기계적으로 연결된 구동 폴리(31)에서 종단된 구동 샤프트를 가지는 포터(33)를 포함한다. 벨트(35, 또는 등가 구조물)는 구동 폴리(31)로부터 종동 폴리(39)로 회전 운동을 병진시킨다.
- [0063] 복수의 릴 메커니즘(28)이 후방 플레이트(22)에 회전 가능하게 부착된다. 복수의 릴 메커니즘(28)은 한 쌍의 기판 스플(28A, 28B)을 가지는 기판 릴 메커니즘을 포함하고, 일부 실시예에서는, 또한 한 쌍의 스페이싱 웹 스플(28C, 28D)을 가지는 스페이싱 웹 릴 메커니즘, 그리고 한 쌍의 마스킹 웹 스플(28E 및 28F)를 가지는 마스킹 웹 릴 메커니즘을 포함할 수 있으며, 여기서 각각의 쌍은 하나의 전달 및 하나의 테이크-업 스플을 포함한다.

도 2로부터 분명히 알 수 있는 것과 같이, 적어도 각각의 테이크-업 릴(28B, 28D 및 28F)은 식각 중에 필요한 것과 같은 릴을 선택적으로 회전시키는 회전 가능한 힘을 공급하기 위해 이하에 설명된 것과 같은 표준 모터와 같이 거기에 기계적으로 연결된 구동 메커니즘(27)을 포함한다. 또한, 선택 실시예에서, 각각의 전달 릴(28A, 28C 및 28E)은 웹 및/또는 구동 메커니즘(29)으로 장력(tautness)을 공급하기 위한 장력기(tensioner)를 포함한다.

[0064] 각각의 릴 메커니즘은 전달 및 테이크-업 스플(이는 서로 동일하거나 다른 격실 내에 존재할 수 있으며, 차례로 전극이 내부에 존재하는 동일한 격실일 수 있거나 아닐 수 있음)을 포함한다. 각각의 스플은, 신장된 부재(이 경우에 기판 또는 웹)가 감싸거나 둘러싸는 그루브를 정의하는 각각의 말단으로부터 반지름 방향으로 확장하는 축상 로드(rod) 및 림(rim)을 가지는 표준 구성을 가진다. 각각의 스플은 후방 플레이트(22)를 통해 밀봉 가능하게 확장하는 회전 가능한 스템(stem)에 고정 가능하게 부착된다. 구동될 스플의 경우에, 스템은 기계적으로 모터(27, 예를 들면, 브리쉬리스 DC 서보 모터)에 연결된다. 비-종동 스플의 경우에, 스플이 후방 플레이트(22)에 커플링(29)을 통해 회전 가능한 방식으로만 연결되며, 느슨해지는 것을 방지하기 위한 장력 메커니즘을 포함할 수 있다.

[0065] RIE 장비(10)는 또한 캠버 내에 회전 가능하게 부착된 아이들러 롤러(32) 및 캠버에 유동 가능하게 연결된 펌프(34)를 포함한다. 아이들러 롤러는 기판 스플(28A)로부터 드럼(26) 상의 채널로, 그리고 채널(90)로부터 테이크-업 기판 스플(28B)로 기판을 가이드한다. 또한, 스페이싱 웹 및 마스킹 웹이 사용되는 경우에, 아이들러 롤러(32)는 이러한 웹 및 기판을 기판 스플(28A) 및 마스킹 웹 스플(28E)로부터 채널(90)로, 채널(90)로부터 테이크-업 기판 스플(28B) 및 테이크-업 마스킹 웹 스플(28F)로 각각 가이드한다.

[0066] RIE 장비(10)는 추가로 자성유체 피드쓰루(38)를 거쳐 전극(80)으로 온도 제어 유체를 공급하기 위한 온도 제어 시스템을 추가로 포함한다. 온도 제어 시스템은 장비(10) 상에 제공될 수 있거나, 온도 제어 유체가 전극(80) 내의 통로를 가지는 유체 연결부에 존재하는 한, 선택적으로 별개의 시스템으로부터 제공되어 도관을 거쳐 장비(10)로 펌핑된다. 온도 제어 시스템은 식각을 위해 적합한 온도의 전극을 공급하는 것이 필요함에 따라 전극(80)을 가열 또는 냉각할 수 있다. 바람직한 실시예에서, 온도 제어 시스템은 예를 들면, 물, 에틸렌 글리콜, 클로로 플루오르카본, 하이드로플루오르에테르, 및 액화 가스(예를 들면, 액체 질소)와 같은 냉각제를 사용하는 냉각 시스템이다.

[0067] 또한 RIE 장비(10)는 배출 포트(70)에 유동적으로 연결된 배출 펌프를 포함한다. 이러한 펌프는 또한 루츠 블로어, 터보 분자 펌프, 확산 펌프 또는 저온 펌프와 같은, 캠버의 배출을 가능하게 하는 임의의 진공 펌프일 수 있다. 또한, 이러한 펌프는 기계적 펌프에 의해 보조되거나 지원될 수 있다. 배출 펌프는 장비(10) 상에 제공될 수 있다. 또는 선택적으로 별개의 시스템으로 제공되거나 캠버에 유동적으로 연결될 수 있다.

[0068] 또한, RIE 장비(10)는 유체 공급기(feeder)(바람직하게는 박막을 형성하기 위해 사용된 유체를 조절하는 질량 유량 제어기의 형태임)를 포함하며, 유체가 캠버의 배출 후에 캠버로 펌핑된다. 공급기는 장비(10) 상에 제공될 수 있다. 또는 선택적으로 별개의 시스템으로 제공되거나 캠버에 유동적으로 연결될 수 있다. 공급기는 식각 중에 캠버로 적절한 부피 비율 또는 질량 유속으로 유체를 공급한다. 식각 가스는 예를 들면, 산소, 아르곤, 염소, 불소, 카본 테트라플루오라이드, 카본테트라클로라이드, 퍼플루오르메탄, 퍼플루오르에탄, 퍼플루오르프로판, 니트로젠 트라이플루오라이드, 설퍼 헥사플루오라이드, 메탄 등을 포함할 수 있다. 가스의 혼합물은 식각 프로세스를 강화하기 위해 효과적으로 사용될 수 있다.

[0069] 또한 RIE 장비(10)는 전기 단자(30)를 통해 전극(80)에 전기적으로 연결된 전압원을 포함한다. 전원은 장비(10) 상에 제공될 수 있다. 또는 선택적으로 별개의 시스템 상에 제공될 수 있으며 전기 단자(도 2에 도시된 것과 같이)를 거쳐 전극에 전기적으로 연결될 수 있다. 임의의 경우에, 전원은 충분한 전력을 공급할 수 있는 임의의 전력 발생 또는 송신 시스템이다. (아래의 논의 참조)

[0070] 다양한 전원이 가능하나, RF 전력이 바람직하다. 이는 주파수가 적절히 구성된 전원 공급된 전극 상에 셀프 바이어스를 형성할 정도로 충분히 높으나 최종 플라스마 내에서 정상화를 생성할 정도로 충분히 높지는 않기 때문이다. RF 전력이 고 출력(와이드 웹 또는 기판, 고속 웹 속도)을 위해 계측될 수 있다. RF 전력이 사용되면, 전극 상의 네거티브 바이어스는 네거티브 셀프 바이어스이다, 즉 전극 상에 네거티브 바이어스를 유발하는 별개의 전원을 사용할 필요가 없다. RF 전력이 선호되기 때문에, 이러한 논의의 나머지는 그에 대해 배타적으로 집중할 것이다.

[0071] The RF 전원은 전극(80)에 0.01 내지 50 MHz의 범위의 주파수, 바람직하게는 13.56 MHz 또는 이들의 임의의 정

수(예를 들면, 1, 2 또는 3)배의 주파수를 공급한다. 전극(80)에 공급되는 것과 같은, 이러한 RF 전력은 챔버 내에 가스로부터 플라스마를 생성한다. RF 전원은 동축 전송 라인을 통해 RF 전력을 효과적으로 전송하기 위해 전송 라인의 임피던스(이는 보통 50옴 저항임)와 전원 장치의 임피던스를 일치시키도록 동작하는 네트워크를 거쳐 전극에 연결된 13.56 MHz 오실레이터와 같은 RF 발생기일 수 있다.

[0072] RF 전력을 전극으로 인가 시, 플라스마가 발생된다. 15 RF 플라스마에서, 전원 공급된 전극은 플라스마에 대해 네거티브 바이어스된다. 이러한 바이어스는 500 내지 1400 볼트의 범위인 것이 일반적이다. 이러한 바이어싱은 플라스마 내의 이온이 전극(80)을 향해 가속되도록 한다. 이온을 가속하는 것은 이하에 상세히 설명된 것과 같이 전극(80)과 접촉하는 용품을 식각한다.

[0073] 동작 시, 식각이 바람직한 기판의 전체 스풀(spool)이 스풀(28A)로서 스템 상부에 삽입된다. 이러한 스풀에 대한 접근은 하부 도어(18)를 통해 제공된다. 왜냐하면 도 1 및 도 2에서 스풀이 하부 격실(58) 내에 배치되고 동시에 식각이 상부 격실(56)에서 이루어진다. 또한, 식각이 이루어진 후에 테이크-업 스풀로서 기능하기 위해 스풀(28B)로서 스풀을 고정하는 기판에 대해 고정된다.

[0074] 스페이서 웨이 와인딩(winding) 또는 언와인딩(unwinding) 중에 기판을 보호하기 위해 필요한 경우에, 스페이서 웨 전달 및/또는 테이크-업 스풀이 스풀(28C 및 28D)로 제공될 수 있다(비록 도면에 도시된 특정한 위치 내의 스풀의 위치가 임계적이지는 않다). 유사하게, 식각이 하나의 패턴에서 또는 부분적인 방식으로 필요한 경우에, 마스킹 웨이 입력 스풀 상에 스풀(28E)로서 배치될 수 있고, 빈 스풀이 스풀(28F)과 같은 테이크-업 스풀로서 배치된다.

[0075] 기판 또는 웨를 가지거나 가지지 않는 모든 스풀이 배치된 후에, 식각이 이루어질 기판(그리고 전극 주위를 함께 이동할 임의의 마스킹 웨)이 짜여지거나 또는 테이크-업 릴로 시스템을 통해 당겨진다. 스페이서 웨은 일반적으로 시스템을 통해 짜여지지 않으며, 대신에 이러한 단계 전에 바로 및/또는 이러한 단계 후에 바로 기판으로부터 분리된다. 구체적으로 기판은 채널(90) 내의 전극(80) 주위를 감싸고, 이로서 노출된 전극 부분을 덮는다. 기판은 전극이 회전함에 따라 전극과 접촉 상태로 남고 전극과 함께 이동하도록 충분히 당겨지고 따라서 소정 길이의 기판이 식각을 위해 전극과 항상 접촉 상태이다. 이는 기판이 롤의 일 말단에서 다른 말단으로 연속 프로세스에서 식각되는 것을 가능하게 한다. 기판은 식각을 위한 위치에 존재하고 하부 도어(18)가 닫힌 상태로 밀봉된다.

[0076] 챔버(24)는 모든 공기 및 기타 불순물을 제거하도록 배출된다. 식각 가스 혼합물이 배출된 챔버로 펌핑되면, 장비는 식각 프로세스를 시작할 준비가 된다. RF 전원은 전극(80)으로 RF 전기장을 제공하도록 활성화된다. 이러한 RF 전기장은 가스가 이온화되도록 하고, 결과적으로 그 내부에 이온을 가지는 플라스마를 형성한다. 구체적으로, 다른 RF 소스 및 주파수 범위가 사용될 수 있으나, 이는 13.56 MHz 오실레이터를 사용하여 구체적으로 생성된다.

[0077] 플라스마가 생성되면, RF 전력으로 전극에 전원을 지속적으로 공급함으로써, 네거티브 DC 바이어스 전압이 전극(80) 상에 형성된다. 이러한 바이어스는 전극(80)의 비-절연된 전극 부분(90)을 향해 이온을 가속시킨다(전극의 잔여부분이 절연되거나 차폐된다). 이온은 전극(80)의 채널(90)과 접촉하는 기판의 길이 부분의 매트릭스 물질을 (분산상에 대해) 선택적으로 식각하며, 이는 기판의 그 길이 상의 매트릭스 물질의 이방성 식각을 일으킨다.

[0078] 연속적인 식각을 위해, 테이크-업 스풀이 상부 격실(54)을 통해 전극(80) 상부에서 기판 및 임의의 마스킹 웨을 당기기 위해 구동되어 매트릭스의 식각이 고리형 채널(90)과 접촉하는 임의의 마스크되지 않은 기판 부분 상에서 발생한다. 따라서 기판은 상부 격실을 통해 연속적으로 당겨지고 연속적인 RF 필드가 전극 상에 배치되며 충분한 반응성 가스가 챔버 내에 존재한다. 결과물은 신장된 기판 상에서 그리고 실질적으로 기판 상에서만 연속적인 에칭이다. 에칭은 전극의 절연 부분에서 발생하지 않고, 또는 챔버의 다른 곳에서도 에칭이 발생되지 않는다. 실린더 전극의 말단 플레이트에서 플라스마에 공급된 활성 전력이 분산되는 것을 막기 위해, 접지된 다크 스페이스 실드(86 및 88)가 사용될 수 있다. 다크 스페이스 실드(86 및 88)는 임의의 모양, 사이즈 및 잠재적 오염(potential fouling)의 감소를 위해 전도성인 물질을 가질 수 있다. 도 1 및 2에 도시된 실시예에서, 다크 스페이스 실드(86 및 88)는 드립(26) 및 그 위의 절연물의 상부에 맞는 금속 링이다. 다크 스페이스 실드(86 및 88)는 다크 스페이스 실드(86 및 88)가 드립(26)과 접촉하는 영역 내의 드립(26)을 덮는 절연 물질 때문에 바이어스되지 않는다. 이러한 링-형 실시예 내의 다크 스페이스 실드는 추가로 비-고리형 방식으로 드립(26)으로부터 멀리 확장하는 이들의 각 말단상에 텁을 포함한다. 이러한 텁은 채널(90) 내의 기판을 정렬하는 것을 보조할 수 있다.

- [0079] 바람직하게, 원하는 온도로 전극을 유지하기 위한 프로세스 전체에서 온도 제어 시스템은 유체를 전극(80)을 통해 펌핑한다. 일반적으로, 일부의 경우에 가열이 바람직할 수 있으나, 이는 전술한 것과 같은 냉각제를 이용하여 전극을 냉각시키는 것을 포함한다. 또한, 기판이 전극과 직접 접촉하기 때문에, 플라스마로부터 기판으로의 열 전달이 이러한 냉각 시스템을 통해 관리되며, 이로써 온도 감응 필름(가령, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 등)의 코팅을 가능하게 한다.
- [0080] 예청 프로세스의 완료 후에, 스풀은 벽 상에 이들을 지지하는 샤프트로부터 제거될 수 있다. 그 상부에 나노구조 용품을 가지는 기판이 스풀(28B) 상에 존재하고 사용을 위해 준비된다.
- [0081] 본 발명의 나노구조 용품의 일부 실시예에서, 나노구조 용품은 추가 층을 포함한다. 예를 들어, 용품은 용품에 개선된 물 및/또는 오일 방출 속성을 주는 추가적인 플루오르화 화합물 층을 포함할 수 있다. 또한, 나노구조 표면은(예를 들면, 추가적인 플라스마 처리를 이용하여) 처리된 포스트일 수 있다. 플라스마 포스트 처리는 나노구조물 상에 존재할 수 있는 화학적 기능 그룹을 변경하기 위한 또는 나노구조물의 성능을 강화하는 박막의 증착을 위한 표면 개질을 포함할 수 있다. 표면 개질은 메틸, 플루오라이드, 하이드록실, 카르보닐, 카르복실, 실란을, 아민 또는 기타 기능 그룹의 부착을 포함할 수 있다. 증착된 박막은 플루오르카본, 유리-형, 다이아몬드-형, 옥사이드, 카바이드, 나이트라이드 또는 기타 물질을 포함할 수 있다. 표면 개질 처리가 가해질 때, 표면 기능 그룹의 밀도가 이방성 식각된 나노구조 표면의 넓은 표면 영역에 기인하여 높아진다. 아민 기능성이 사용되면, 항체, 단백질, 효소 등과 같은 생물학적 제재가 아민 기능 그룹으로 쉽게 접합될 수 있다. 실란을 기능성이 사용될 때, 실란 화합물이 실란을 그룹의 고 밀도에 기인하여 나노구조 표면에 쉽게 도포될 수 있다. 실란 화합물에 기반한 항미생물, 이지-클린 및 오염-방지(anti-fouling) 표면 처리가 상업적으로 이용 가능하다. 항미생물 처리는 실란 말단 그룹을 가지는 제4 암모늄 화합물을 포함할 수 있다. 이지-클린 화합물은 퍼플루오르폴리에스터 실란, 헥사플루오르프로필렌옥사이드(HFPO) 실란 등과 같은 플루오르카본 처리제를 포함할 수 있다. 오염-방지 처리제는 폴리에틸렌글리콜 실란을 포함할 수 있다. 박막이 사용될 때, 이러한 박막은 나노구조물에 대한 추가적인 내구성을 제공할 수 있고, 또는 박막의 굴절률에 따른 고유의 광학적 효과를 제공한다. 특정한 유형의 박막은 다이아몬드-형 카본(DLC), 다이아몬드-형 유리(DLG), 비정형 규소, 규소 나이트라이드, 플라스마 중합화된 실리콘 오일, 알루미늄, 구리 등을 포함할 수 있다.
- [0082] 본 발명의 나노구조 용품은 반사방지 속성, 광 흡수 속성, 김서림 방지 속성, 개선된 접착 및 내구성과 같은 하나 이상의 바람직한 고성을 나타낼 수 있다.
- [0083] 예를 들면, 본 발명의 일부 실시예에서, 나노구조 이방성 표면의 표면 반사도가 처리되지 않은 표면의 표면 반사율의 약 50% 이하이다. 표면 속성의 비교에 관하여 내용 중에 사용된 것과 같이, 용어 "처리되지 않은 표면"은(비교될 본 발명의 나노구조 표면과) 동일한 매트릭스 물질 및 동일한 나노분산상을 포함하나 나노구조 이방성 표면이 없는 용품의 표면을 의미한다.
- [0084] 본 발명의 일부 실시예에서, 나노구조 이방성 표면의 퍼센트 반사는 이하의 예 부분에 설명된 약 "평균 % 반사"를 이용한 측정" 방법을 사용하여 측정된 것과 같이, 2% 미만(바람직하게는 약1% 미만)이다.
- [0085] 마찬가지로, 본 발명의 일부 실시예에서, 나노구조 이방성 표면의 퍼센트 투과는 이하의 예 부분에 설명된 "평균 % 투과의 측정" 방법을 사용하여 측정된 것과 같은 처리되지 않은 표면의 퍼센트 투과에 비해 약 2% 이상이다.
- [0086] 본 발명의 다른 실시예에서, 나노구조 이방성 표면은 이하의 예 부분에 설명된 "웨이퍼 접촉각 측정" 방법을 사용하여 측정된 것과 같이, 약 20° 미만의 물 접촉 각도(바람직하게는, 약 15° 미만; 더 바람직하게는 약 10° 미만)의 물 접촉 각도를 가진다.
- [0087] 본 발명의 또 다른 실시예에서, 나노구조 이방성 표면은 처리되지 않은 표면보다 약 2% 이상의 광을 흡수한다.
- [0088] 본 발명의 또 다른 실시예에서, 나노구조 이방성 표면은 ASTM D-3363-05에 따라 결정된 것과 같이 약 2H 초파(바람직하게는 약 4H 초파)의 연필 경도(pencil hardness)를 가진다.
- [0089] 본 발명의 일부 실시예는 추가로, 예를 들면 나노구조 이방성 표면에 부착된 잉크, 인캡슐런트, 접착제 또는 금 속을 포함하는 층 또는 코팅을 추가로 포함한다. 이 층 또는 코팅은 처리되지 않은 표면보다 본 발명의 나노구조 이방성 표면에 대해 개선된 접착력을 가질 수 있다.
- [0090] 본 발명의 나노구조 용품은, 예를 들면 디스플레이 응용(예, 액정 디스플레이(LCD), 발광 다이오드(LED) 디스플레이 또는 플라스마 디스플레이); 광 추출; 전자기 간섭(EMI) 차폐, 안과용 렌즈(ophthalmic lenses); 면 차폐

렌즈 또는 필름(face shielding lenses or films); 윈도우 필름; 건축 응용, 건축 응용들 또는 교통 신호를 위한 반사방지를 포함하는 수많은 응용에 유용하다. 본 발명의 나노구조 용품은 또한 솔라 필름 및 프레넬 렌즈와 같은 솔라 응용에 유용하다. 이들은 태양 열 고온 액체/공기 열 패널 또는 임의의 태양 에너지 흡수 디바이스의 전방 표면으로; 또는 추가적인 나노스케일 표면 구조를 가지는 마이크로- 또는 매크로-컬럼을 가지는 태양 열 흡수 표면으로; 비정형 실리카 광전지 또는 CIGS 광전지로 만들어진 연성 광전지의 전방 표면으로; 그리고 연성 광전지의 상부에 도포된 필름의 전방 표면으로 사용될 수 있다.

[0091] 본 발명의 다른 실시예에서, 나노분산상은 나노구조(또는 나노다공성) 표면을 형성하기 위해 플라스마를 사용하여 식각될 수 있다. 이러한 방법은 전술한 것과 같이 주로 평평한 RIE 또는 실린더 RIE를 사용하여 수행될 수 있으나, 매트릭스 이외의 나노분산상을 식각하는데 유리한 식각 선택성을 이용하여(즉, 매트릭스 물질 이외의 분산상 물질을 식각하는 가스를 선택함으로써) 수행될 수 있다.

실시예

[0093] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그 양뿐만 아니라 기타 조건이나 상세사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

플라스마 처리

[0095] 본 발명의 이방성 나노구조물이 미국 특허 제5,888,594호(데이비드 등)에 설명된 일부 개질을 포함하는 플라스마 처리시스템을 사용하여 획득되었다. 드럼 전극의 폭은 14.5(36.8 cm)로 감소되었고, 플라스마 시스템 내의 두 개의 격실 사이의 분리물이 제거되어 모든 펌핑이 터보-분자 펌프를 이용하여 그리고, 이에 따라 플라스마 프로세싱을 이용하여 통상적으로 수행되는 것보다 훨씬 낮은 동작 압력에서의 동작이 수행되었다.

[0096] 중합 필름의 롤이 챔버 내에 적층되고, 이 필름은 드럼 전극 주위를 감싸며 드럼의 반대 측면 상의 테이트 업 롤에 고정된다. 감기지 않은, 테이크-업 장력이 13.3 N(3 pounds)으로 유지되었다. 챔버 도어가 닫혔고, 챔버는 $0.0000667 \text{ Pa}(5 \times 10^{-4} \text{ Torr})$ 의 기본 압력으로 펌핑다운 되었다. 순수한 산소 또는 산소와 결합된 아르곤 또는 산소와 혼합된 퍼플루오르프로판의 가스 혼합물이 이하의 예에 설명된 다양한 조건 하에서 챔버로 도입되었다. 동작 압력은 명목상 1.33 Pa(10 mTorr)이었다. 플라스마가 드럼으로 무선 주파수 전력을 인가함으로써 2000 와트의 전력에서 켜졌고, 드럼 회전이 개시되어 필름이 다음의 예에 언급된 바람직한 속도로 수송되었다. 선택적으로, 여러 조각의 중합 필름이 드럼 전극 상의 예지 주위를 테이핑하였다. 드럼은 일정한 속도로 회전되었고, 이어서 플라스마 처리가 다른 시간 길이로 수행되었다.

평균 % 반사의 측정

[0098] 플라스마 처리된 표면의 평균 % 반사(%R)가 퍼킨엘머 램다 950 UV-VIS-NIR 주사 분광 광도계를 사용하여 측정되었다. 하나의 샘플의 배면에 야마토 블랙 비닐 테이프(Yamato Black Vinyl Tape) #200-38(야마토 인터내셔널 코포레이션(Yamato International Corporation, 우드해븐, 미시간)으로부터 입수함)을 적용시켜 각 필름의 샘플을 준비하였다. 필름의 양 측면으로부터의 투과 및 반사가 사전 지정된 클리어 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 필름이 블랙 테이프로부터 % 반사를 설정하기 위해 사용되었다. 블랙 테이프와 샘플 사이에 포획된 기포가 없음을 보장하기 위하여 롤러를 이용하여 샘플의 배면에 블랙 테이프를 적층하였다. 적분 구 검출기(integrating sphere detector)에 의해 (비추거나 분산된) 전방 표면 총 % 반사를 측정하기 위해, 비-테이프 측면이 애피쳐에 대향하도록 샘플이 기계 내에 배치되었다. % 반사가 8° 의 입사 각도로 측정되었고 평균 % 반사가 400-800 nm의 광장 범위에 대해 블랙 테이프의 % 반사를 감산함으로써 계산되었다.

평균 % 투과의 측정

[0100] 평균 % 투과가 내부적으로 구축된 머신을 이용하여 측정되었다. 머신은 안정화된 소스 및 커스텀 4" 10.2 cm) Spectralon™ 구에 의해 전력이 공급되는 수정 텅스텐 할로겐(QTH) 램프를 광원으로 사용하여 D/0 기하학적 구조를 이용한 샘플 투과를 측정한다. 두 개의 검출기가 존재한다: 규소 CCD는 가시광 및 근적외선(NIR) 용으로 사용되고, InGaAs 다이오드 어레이는 나머지 NIR을 위해 사용된다. 체르니-터너(Czerny-Turner) 광학 레이아웃 및 단일 회절격자(grating)를 가지는 간단한 분광기가 각각의 검출기로의 광 분산을 위해 사용된다. 이는 380 nm 내지 1700 nm의 광장 범위에 대해 0도 및 60도 사이에서 변화하는 입사 측정 각을 가지는 필름 샘플의 광학적 투과 측정을 가능하게 한다. 투과는 표준 입사 각도에서 측정되었고, 평균 % 투과가 다음의 예에서 400-800 nm의 광장 범위에 대해 계산 및 보고되었다.

물 접촉각 측정

[0102] 물 접촉각은 정적 접촉각 측정 디바이스를 이용하여 측정되었다. 머신은 디지털 카메라, 자동 액체 디스펜서 및 물방울의 자동화된 배치를 통해 핸즈-프리 접촉각을 가능하게 하는 샘플 스테이지가 장착된다. 방울 형상이 자동으로 캡쳐되고 이어서 컴퓨터에 의한 방울 형상 분석(Drop Shape Analysis)에 의해 분석되어 정적 접촉각을 결정한다.

[0103] 예 1

[0104] 아크릴 코팅으로 채워진 20 nm 실리카 입자의 40 wt%가 미국특허 제5,104,929호(빌카다이)에 설명된 방법에 따라 Nalco 2327, SR444(펜타에리스리톨 트라이애시레이트(triacylate)), A-174(메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란) 및 IrgacureTM 184(광개시제)로부터 제조되었다. 코팅 제형이 이어서 50 wt% 용액을 형성하도록 아이소프로필 알콜(IPA)로 희석되었다. 이어서 코팅 용액이 준비된 50.8 μm (2 mil) PET 필름 상에 코팅되었다. 용액은 코팅 다이로 시린지-펌핑되었고, 코팅이 120°C에 설정된 오븐을 통과함으로써 건조되었고, 이어서 UV 소스에 의해 경화되었다. 최종 경화된 코팅은 약 4 마이크론 두께였다. 샘플이 서로 다른 처리 시간(30, 60, 90, 120, 150, 및 180 초)으로 산소 플라스마에 의해 처리되었다. 평균 % 반사가 측정되었고 표 1에 보고되었다. 반사의 현저한 감소가 샘플 2-7에서 얻어졌고, 90 초 처리가 최고 반사 동작을 제공하였다.

표 1

예 1의 플라스마 처리된 샘플의 반사 결과

샘플	1	2	3	4	5	6	7
O ₂ 플라스마 처리 시간(초)	0(대조군)	30	60	90	120	150	180
평균 % R(400-800 nm)	4.58	1.42	1.18	1.04	1.36	1.69	1.95

[0105]

예 2

[0106] SR295(펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트) (240 gm), SR238(헥산 다이올 다이아크릴레이트)(240 gm) 및 SR506(아이소보르닐 아크릴레이트)(120 gm)가 결합 및 혼합되었다. 5 nm 실리카 입자 Nalco 2326(400 gm)가 0.946 L(1qt) 단지(jar)에 채워졌다. 1-메톡시-2-프로판올(450 gm), 3-(메타크릴로일옥시)프로필트라이메톡시 실란(27.82 gm) 및 물 내의 5 % Prostab 5128(힌더드 아민 나트록사이드(hindered amine nitroxide) 억제제)(0.23 gm)가 서로 혼합되고 교반 중에 콜로이드 분산물에 첨가되었다. 단지가 밀봉되고 16시간 동안 80°C에서 가열되었다. 표면 개질된 실리카 분산물(1166 gm), SR295, SR238 및 SR506의 수지 혼합물(70 gm), 및 물 내의 5 % Prostab(058 gm)이 결합되고 혼합되었다. 물 및 1-메톡시-2-프로판올이 회전 증발을 거쳐 혼합물로부터 제거되었다. 이는 SiO₂ 수지 혼합물의 클리어 합성물(184.6 gm)을 생성한다. 제형 내 개질된 실리카의 중량 퍼센트가 약 60 wt%이었다. 20 nm 실리카 입자 농축액(concentrate)의 제조는 Nalco 2326를 Nalco 2327로 치환함으로써 동일한 절차로 수행되었다. 수지로 채워진 나노입자가 아크릴 하드코트 제형 내 실리카 나노입자의 다양한 농도에 대해 SR295, SR238 및 SR506의 혼합물로 희석되었다. 하드코트가, 표 2에 따른 아크릴 코팅 혼합물 내의 두 개의 다른 입자 사이즈(5 nm 및 20 nm) 및 다양한 농도(10 중량 %, 20 중량 %, 40 중량 % 및 50 중량 %)의 실리카 나노입자를 가지는 준비된 127 μm (5 mil) PET 필름에 도포되었다. 일-측면 플라스마 처리가 이후에, 서로 다른 처리 시간(30, 60, 90, 120, 150 및 180 초)에 대응하는 다양한 웹 속도(0.0508 (10), 0.0254 (5), 0.0168 (3.3), 0.0127 (2.5), 0.0086 (1.7) 및 0.0066 m/s (1.3 feet/min)) 하에서 수행되었다. 일-측면 처리된 샘플의 투과 스펙트럼이 측정되었고, 400-800 nm의 파장 범위 내의 평균 % 투과가 계산되었으며 표 2에 보고되었고 대응하는 투과 강화 결과가 이하의 표 3에 보고된다.

표 2

예 2의 플라스마 처리된 샘플의 투과 결과

샘플	400~800nm 에서의 Ave % 투과																				
	RIE 전		RIE 후																		
			O2 (식각 시간, sec)						C3F8-O2 (식각 시간, sec)						Ar-O2 (식각 시간, sec)						
	5nm SiO ₂ (wt%)	20nm SiO ₂ (wt%)	30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180	
8	49.75	0	90.0	91.0	91.5	92.0	92.2	92.6	92.8	90.5	90.8	91.0	91.3	91.6	91.7	90.8	91.3	91.9	92.2	92.6	92.2
9	39.8	0	89.9	91.3	92.2	92.7	92.9	93.1	92.9	90.7	91.2	91.6	91.9	92.2	92.4	91.1	92.0	92.7	92.8	92.9	93.1
10	19.9	0	89.8	92.2	92.9	93.1	93.0	92.8	92.6	91.5	92.3	92.6	92.6	93.1	93.2	92.3	92.9	93.0	92.8	92.8	92.7
11	9.95	0	89.8	92.6	93.1	93.0	92.8	92.6	92.6	92.0	92.8	92.9	92.9	93.2	93.1	92.8	93.1	93.0	92.8	92.7	92.7
12	0	49.75	89.8	92.6	93.1	92.9	92.8	92.6	92.2	92.3	92.8	92.9	93.0	93.1	93.1	92.4	93.1	93.0	92.9	92.6	92.7
13	0	39.8	89.9	92.7	93.1	93.1	92.9	92.7	92.2	92.1	92.7	92.8	92.9	93.1	93.0	92.5	93.0	92.9	93.0	92.5	92.4
14	0	19.9	89.9	93.1	93.1	93.0	92.8	92.6	92.4	92.5	93.0	93.0	93.0	93.1	92.9	93.0	93.2	92.8	92.7	92.6	92.5
15	0	9.95	91.1	94.4	94.5	94.5	94.0	93.9	93.6	93.8	94.5	94.2	94.3	94.3	94.0	94.7	94.7	94.3	94.3	93.7	93.8

[0108]

표 3

예 2의 다양한 처리에 의해 얻어진 투과 강화(%)

샘플	RIE(400~800nm) 후의 델타% 투과																					
	5nm SiO ₂ (wt%)		20nm SiO ₂ (wt%)		O2 (식각 시간, sec)						C3F8-O2 (예칭 시간, sec)						Ar-O2 (식각 시간, sec)					
					30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180
8	49.75	0	1.0	1.5	2.0	2.2	2.6	2.8	0.5	0.8	1.0	1.3	1.6	1.7	0.8	1.3	1.9	2.2	2.6	2.2		
9	39.8	0	1.4	2.3	2.8	3.0	3.2	3.0	0.8	1.3	1.7	2.0	2.3	2.5	1.2	2.1	2.8	2.9	3.0	3.2		
10	19.9	0	2.4	3.1	3.3	3.2	3.0	2.8	1.7	2.5	2.8	2.8	3.3	3.4	2.5	3.1	3.2	3.0	3.0	2.9		
11	9.95	0	2.8	3.3	3.2	3.0	2.8	2.8	2.2	3.0	3.1	3.1	3.4	3.3	3.0	3.3	3.2	3.0	2.9	2.9		
12	0	49.75	2.8	3.3	3.1	3.0	2.8	2.4	2.5	3.0	3.1	3.2	3.3	3.3	2.6	3.3	3.2	3.1	2.8	2.9		
13	0	39.8	2.8	3.2	3.2	3.0	2.8	2.3	2.2	2.8	2.9	3.0	3.2	3.1	2.6	3.1	3.0	3.1	2.6	2.5		
14	0	19.9	3.2	3.2	3.1	2.9	2.7	2.5	2.6	3.1	3.1	3.1	3.2	3.0	3.1	3.3	2.9	2.8	2.7	2.6		
15	0	9.95	3.3	3.4	3.4	2.9	2.8	2.5	2.7	3.4	3.1	3.2	3.2	2.9	3.6	3.6	3.2	3.2	2.6	2.7		

[0109]

예 3

[0110]

MA0736 POSS™ 분자(하이브리드 플라스틱스 아이엔씨.(해티스버그, 미시시피)), CN991(사토머(엑스톤, 펜실베니아)로부터의 지방족 우레탄 아크릴레이트), CN2303(사토머로부터의 알콕시레이티드 멀티기능성 아크릴레이트 올리고머), 테트라하이드로푸르필 알코올(TFHA) 및 Lucirin™ TPO-L(광개시제 BASF에서 입수할 수 있음)의 블렌드로부터 만들어진 코팅 용액이 준비된 PET 필름에 도포되었고 UV 소스에 의해 경화되었다. 코팅된 필름이 이후에 90초 동안 산소 플라스마로 처리되었다. % 반사가 표 4의 제형 및 처리 조건으로 측정 및 보고되었다.

표 4

예 3의 플라스마 처리된 샘플의 반사 결과

샘플	제형(wt %)					O2 플라스마 처리 시간 (초)	평균 %R(400~800 nm)
	CN99 1	CN991/CN230 3(70:30)	THF A	TPO-L			
16	0	88	10	0	2	90	3.37
17	0	87	10	1	2	90	2.89
18	0	85	10	3	2	90	2.65
19	0	83	10	5	2	90	2.03
20	0	81	10	7	2	90	1.44
21	0	78	10	10	2	90	1.01
22	0	73	10	15	2	90	0.9
23	0	68	10	20	2	90	0.73

[0112]

예 4

[0113] Imperm™ 103은 3 wt% 나노-스케일 탈크를 포함하는 나일론 MXD6이고, 나노코르 아이엔씨(Nanocor Inc)에서 상업적으로 입수할 수 있다. 필름 샘플이 슬롯 다이를 통과하는 용융 압출 프로세스에 의해 Imperm 103으로부터 제조되었고, 이어서 서로 다른 처리 시간(30, 60, 및 90 초)에 대응하는 Ar-02 플라스마에 의해 처리되었다. % 반사가 이어서 측정되었고 표 5에 보고되었다.

표 5

예 4의 플라스마 처리된 샘플의 반사 결과

샘플	24	25	26	27
Ar-O2 플라스마 처리 시간(초)	0(Imperm 103 제어)	30	60	90
평균 %R(400-800 nm)	5.12	4.25	2.05	0.95

[0115]

예 5

[0116] 이러한 예에서, 예 1의 샘플 #5 폴리루오르폴리에테르-실란(3M 커퍼니로부터 입수할 수 있는 EGC-1720) 용액을 식각된 표면에 도포함으로써 추가 처리되었다. EGC-1720로 처리된 샘플 #1, 샘플 #5, 및 샘플 #5에 대한 정적 접촉 각 및 투과가 측정되었다. 그 결과는 하기 표 6에 보고한다. 물에 대한 접촉각이 10도 미만에서 120도 초과까지 조정 가능한 것으로 나타낸다.

표 6

예 5의 샘플의 투과 및 물 접촉 테스트 결과

샘플	주석(Comment)	평균 % 투과 (400-800 nm)	H2O 접촉각(degree)
1	예 1 의 코팅으로 코팅된 PET (예 1 의 샘플 #1)	90.5	71.8
5	예 1 의 샘플 #5	93.5	9.8
28	EGC-1720로 처리된 샘플 #5	94.1	122.5

[0117]

예 6

[0118] [0119] 이 예에서, 미세구조물을 함유하는 기판 웹(미국 특허 공개 제20080050560호-A1에서 37 wt% 20 nm 실리카 입자 필드(filled) 코팅으로부터 제조된 휘도 향상 필름-BEF)이 플라스마 처리에 의해 마이크로구조물의 상부에 나노구조물을 생성하기 위해 사용되었다. 식각 처리를 위해, 산소 가스가 500 sccm, 1.07 Pa(8 mTorr) 및 2000 watts으로 각각 유지된 유속, 압력 및 전력을 이용하여 90 초의 처리 시간과 함께 사용되었다. 퍼센트 반사가 측정되었다. 400-800 nm의 파장 범위에서 평균 % 반사가 2.2%에서 1 %로 감소되고, 표면 반사 관점에서 50% 감소된다.

예 7

[0120] 위의 예 2의 두 개의 플라스마 식각된 샘플(60 및 180 초에서 식각된 20 nm 실리카 입자의 10 wt%)이 단면 고해상도 주사형 전자 현미경(HRSEM)에 의해 특성화되었다. 결과가 도 5(0.0254 m/s(5 feet/min)) 및 6(0.0066 m/s(1.3 feet/min))에 표시된다. 하위 100 nm 범위에서 식각이 이방성인 것이 명확하다. 10-50 nm 지름 범위에 존재하는 수개의 홀 및 필러가 깊이에 대해 500 나노미터 정도이고, 이는 5:1 이상의 종횡비(aspect ratio)로 이어진다. 도 6에서 "A"로 표시된 홀은 27 나노미터의 지름과 480 나노미터의 깊이를 가지며, "B"로 표시된 필러는 18 나노미터의 지름과 364 나노미터의 깊이를 가진다. 이러한 구조물의 대응하는 종횡비가 약 20:1에 근접한다.

예 8

[0124] 연성 솔라 흡수 시트(flexible solar absorbing sheet)가 압출 복제 프로세스를 이용하여 제조되었고 이어서 구조화된 표면의 플라스마 식각에 의해 처리되었다. 카본 필드 열가소성 폴리우레탄(폴리원 코프(클리브랜드, 오하이오)에서 입수할 수 있는 URC7000-TC-1)이 압출기를 이용하여 용융되었고 0.5 cm의 깊이 및 2 mm의 지름으로 약 3mm 떨어진 거리의 홀의 어레이가 관통된 캐스팅 롤(casting roll)로 압출 시트 다이를 통해 형성되었다. 압출기는 약 3.2 cm의 지름, 80 rpm의 나사 속도, 및 100°C 내지 250°C의 행궁(rising) 온도 프로파일을 가진다. 압출 복제 캐스팅 롤이 카본 필드 폴리머 용융물을 0.24 MPa의 압력에서 캐스팅 복제 도구 롤로 밀어 넣을 수 있는 납 롤을 가지는 3개의 롤 스택의 중심 롤이다. 압출 복제 캐스팅 프로세스가 0.61 미터/분의 속도로 수행되었다. 압출 복제된 캐스트 시트의 총 두께는 1.0 cm 높이의 기둥(post) 또는 컬럼과 0.1 cm 두께의 연속적인 베이스 필름을 가지는 1.1cm이다. 이어서, 이러한 불투명 컬럼 구조화된 시트의 % 반사가 람다 950 분광 광도계를 사용하여 3.1%로 측정되었다. 불투명 구조화된 시트가 측정 가능한 광 투과를 가지지 않기 때문에, %흡수가 1-%R 또는 96.9% 흡수가 되도록 계산되었다.

[0125] 연성 솔라 흡수 시트가 이후에 60초 동안 O₂-C₃F₈ 분위기에서 플라스마에 의해 처리되었다. 플라스마 식각된 컬럼 구조화된 시트의 % 반사가 표면 반사의 면에서 55% 감소를 나타내는 람다 950 스펙트라포토메터를 이용하여 1.4%로 측정되었다. 플라스마 식각된 컬럼-구조화된 흡수 시트의 %흡수가 98.6%로 계산되었다.

예 9

[0127] 본 발명의 용품은 예 1, 샘플 5에 따라 산소 플라스마 및 120초의 식각 시간을 이용하여 제조되었다. 이방성으로 식각된 무작위 나노구조물의 접착이 두 개의 다른 유형의 접착제, 프리미엄 규소 접착제 및 "엑스트라 강도" 아크릴 접착제에 대해 측정되었다. 비교를 위해, 예 1에서와 같이 하드코팅된 기판의 비-식각 샘플이 사용되었다. 180도 필(peel) 테스터가 접착 강도를 테스트하기 위해 사용되었다.

[0128] 테스트 샘플이 약 5.1 cm(2-inch) 폭 × 15.2 cm(6-inch) 길이의 스트라이프(strip)로 절단되었고, 두 개의 다른 접착제 유형을 가지는 두 개의 다른 유형의 테이프가 사용되었다. 실리콘 접착 테이프는 실리콘 접착제를 가지는 2.5 cm(1-inch) 폭 Scotch™ 테이프 No. 8403이고, 아크릴 접착 테이프는 "엑스트라 강도" 1.9 cm(¾-inch) 폭 Scotch™ 크리스탈 클리어 테이프(제품 번호 34-8505-5627-4를 가지며, 3M 컴퍼니(세인트 폴, 미네소타)에서 입수할 수 있음)이다.

[0129] 접착제 테이프가 테이프/샘플 샌드위치로 450 그램의 중량을 가지는 10.2 cm(4-inch) 지름의 롤러를 롤링함으로써 테스트 샘플에 부착되었다. 필(Peel) 측정이 1.3 cm(0.5 inches)의 테스트 길이에 대해 30.5 cm/min(12 inches/min)의 속도로 이루어졌으며, 이러한 거리에 대한 평균 필 값이 측정되었다. 여섯 개의 서로 다른 측정이 샘플/접착제 조합의 각 유형에 대해 이루어졌으며, 표 7에 요약되었다. 또한 여섯 개의 측정값에 대한 평균 및 표준 편차가 이 표에 도시된다.

표 7

예 9로부터의 필 측정 값(Peel Measurements)

샘플 번호	실리콘 접착 필 강도, Ave N/m(lb/in)	아크릴 접착 필 강도, N/m(lb/in)
제어-1	225.9(1.29)	198.477(1.133333)
제어-2	229.4(1.31)	210.2(1.2)
제어-3	231.2(1.32)	217.2(1.24)
제어 -4	213.7(1.22)	205.4821(1.173333)
제어 -5	234.7(1.34)	210.2(1.2)
제어 -6	243.4(1.39)	207.8172(1.186667)
제어 Ave	229.708093(1.311667)	208.2064(1.188889)
제어 Std.Dev	9.01045(0.051451)	5.6261(0.032126)
식각-1	341.5(1.95)	459.9999(2.626667)
식각-2	357.3(2.04)	476.3(2.72)
식각-3	350.3(2)	488.0202(2.786667)
식각-4	341.5(1.95)	464.6698(2.653333)
식각-5	332.7(1.9)	483.4(2.76)
식각-6	339.7(1.94)	488.0202(2.786667)
식각 Ave	343.8323(1.963333)	476.7341(2.722222)
식각 Std.Dev	7.8753(0.044969)	10.987(0.062736)

[0130]

[0131]

예 10

[0132]

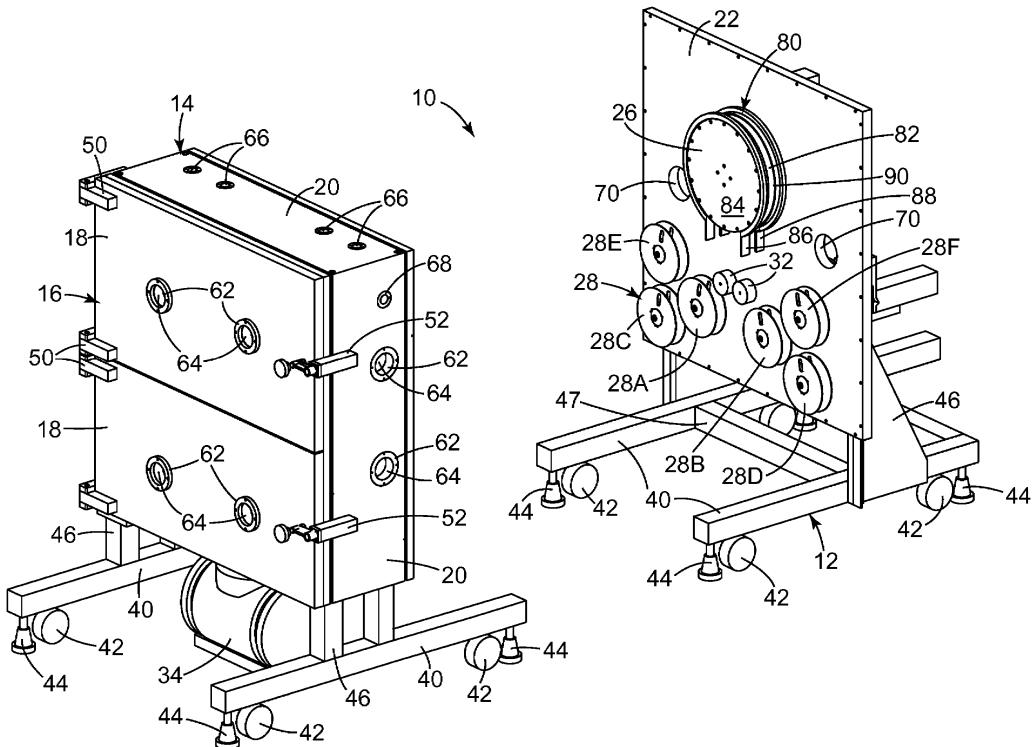
ASTM D-3363-05 테스트 방법에 따른 연필 경도 테스트가 예 1의 샘플 4의 표면 경도를 평가하기 위해 사용되었다. 연필 등급의 완전한 세트가 가장 강한 것으로 시작된다 - 9H, 8H, 7H, 6H, 5H, 4H, 3H, 2H, F, HB, B, 2B, 3B, 4B, 5B, 6B, 7B, 8B, 및 9B (후자가 가장 연한 연필임). 테스트를 수행하기 위해, 샘플 상에 약 2.54 cm(1 inch) 길이 라인을 만들기 위해 연필이 사용된다. 연필이 표면 상의 가시적인 스크래치를 남기는 경우에, 테스트를 반복하기 위해 다음으로 연한 연필을 취한다. 가시적이 표시를 남기지 않는 제1 연필의 번호가 표면의 "연필 경도" 등급으로 간주된다. 예 1의 샘플 4는 이러한 테스트 방법에 의해 4H인 것으로 밝혀졌다.

[0133]

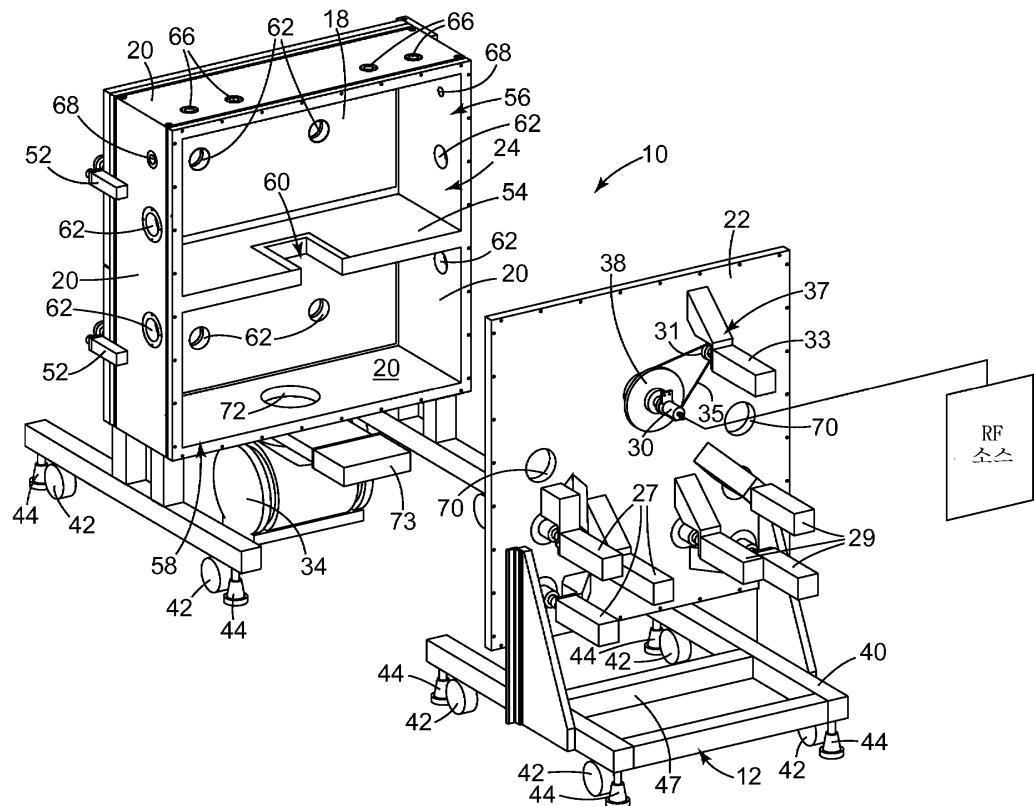
각각이 개별적으로 포함되는 것처럼, 본 명세서에 언급된 공보의 완전한 개시물이 전체적으로 참조로서 포함된다. 본 발명의 범주 및 취지를 벗어나지 않고도 본 발명에 대한 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다. 본 발명을 본 명세서에 설명된 예시적 실시예 및 예로 부당하게 제한하려는 것이 아니며, 그러한 예 및 실시예는 본 명세서에서 하기와 같이 설명된 특허청구범위에 의해서만 제한하려는 본 발명의 범주와 함께 단지 예로서 제시된다는 것을 이해하여야 한다.

도면

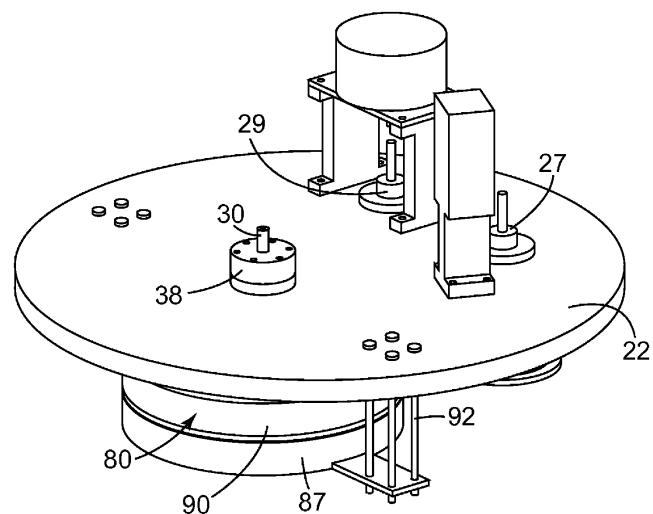
도면1



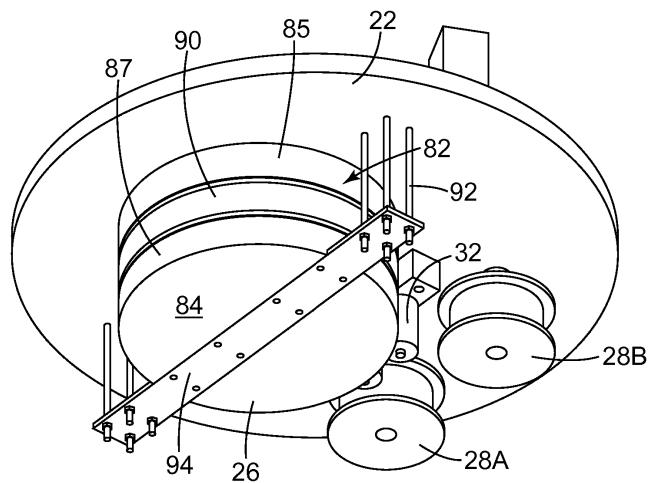
도면2



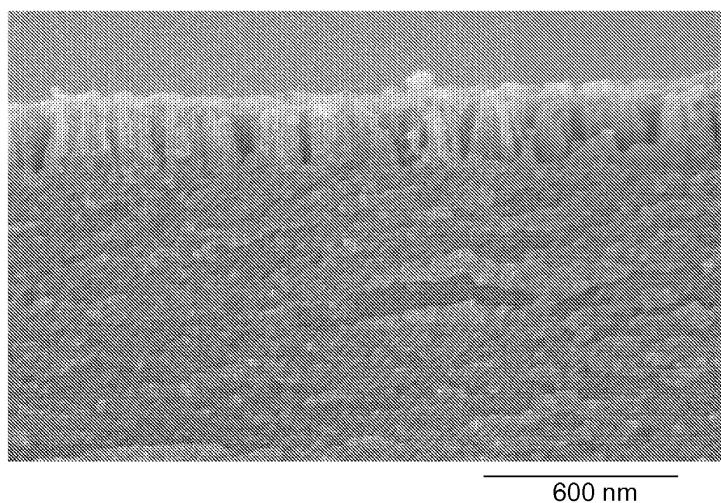
도면3



도면4



도면5



도면6

