



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0018479
(43) 공개일자 2017년02월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/04 (2006.01) B08B 1/00 (2006.01)
C08J 5/06 (2006.01) C08K 7/04 (2006.01)
C08L 27/12 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08J 5/042 (2013.01)
B08B 1/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7003661(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2010년06월30일
심사청구일자 없음
- (62) 원출원 특허 10-2012-7002824
원출원일자(국제) 2010년06월30일
심사청구일자 2015년05월28일
- (85) 번역문제출일자 2017년02월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2010/040574
- (87) 국제공개번호 WO 2011/002867
국제공개일자 2011년01월06일
- (30) 우선권주장
61/222,770 2009년07월02일 미국(US)

- (71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미국 19805 델라웨어주 윌밍톤 피.오. 박스 2915
센터 로드 974 체스트넛 런 플라자
- (72) 발명자
부즈, 제이., 데이빗
미국 19803 델라웨어주 윌밍톤 퍼스 드라이브 4
- (74) 대리인
양영준, 김영

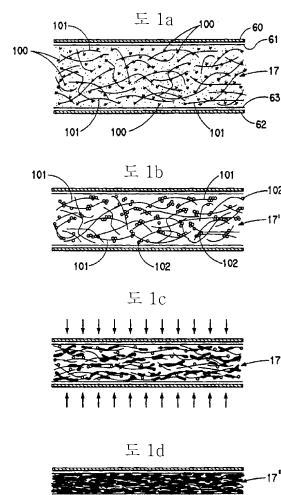
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 반도체 제조 부품

(57) 요약

중합체, 특히 플루오로중합체와 배향된 탄소 섬유를 포함하는, 압밀되거나 또는 치밀화된 복합 용품의 제조 방법이 본 명세서에 개시되며, 이는 화학-기계적 응용에 사용하기에 적합하다.

대표도



(52) CPC특허분류

C08J 5/06 (2013.01)

C08K 7/04 (2013.01)

C08L 27/12 (2013.01)

C08J 2327/12 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 약 70 중량% 내지 약 90 중량%의 열가소성 중합체와;
- (b) 약 10 내지 약 30 중량%의 쪼핑된(chopped) 탄소 섬유와;
- (c) 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐 알코올, 코폴리비닐 알코올, 코폴리비닐 아세테이트, 코폴리비닐 알코올-아세테이트 및 소듐 카르복시메틸 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택되는 0.001 내지 약 10%의 사이징제(sizing agent)를 포함하며, 선택적으로 (d) 그램당 2000 나노물 미만의 조합된 나트륨, 칼륨, 칼슘 및 알루미늄을 추가로 포함하는 반도체 제조 부품 - 여기서, (a), (b) 및 (c) 각각의 중량%는 상기 부품의 총 중량을 기준으로 함 - 인 용품.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명의 분야는 반도체 제조 부품을 제조하는 데 사용되는, 보강 흑연 섬유 및 플루오로중합체를 포함하는 복합체의 제조 방법을 포함한다.

배경 기술

- [0002] 중합체 (보통 연속상이며, 아마도 플루오로중합체(들)를 포함함) 및 섬유 (예를 들어, 유리 섬유, 탄소 섬유, 및 흑연 섬유)를 포함하거나 또는 그로 이루어지는 복합 용품이 본 기술 분야에 잘 알려져 있다. 매트릭스 중합체에 섬유를 첨가하여 중합체의 소정 특성을 개선할 수 있다. 이러한 특성에는 내크리프성, 인장 강도 및 인장 탄성률, 굴곡 강도 및 굴곡 탄성률이 포함될 수 있다. 선택되는 보강 섬유는 일반적으로 중합체 단독인 것보다 더 높은 인장 탄성률 및 인장 강도를 갖는다. 본 명세서에 기재된 바와 같이, 플루오로중합체가 매트릭스 중합체로서 사용되는 경우, 생성되는 복합체는 흔히 플루오로중합체의 다수의 속성, 예를 들어, 내고온성 및 내화화성을 가지며, 이는 그러한 복합체를 예컨대 화학 처리 산업을 위한 부품으로서 유용하게 만든다. 본 발명의 목적은 개선된 특성을 나타내는 그러한 중합체 복합체의 제조 방법을 제공하는 것과 그 방법에 의해 제조된 용품을 제공하는 것이다.
- [0003] 중합체와 섬유 또는 섬유들의 복합체를 제조하는 것에 관한 배경기술 정보는 문헌[Polymeric Materials Encyclopedia, by Joseph C. Salamone (July 23, 1996), ISBN-10: 084932470X, ISBN-13: 978-0849324703 pages 8327-8343]에서 찾을 수 있다.
- [0004] 이중-벨트 프레스 라미네이션의 일부 배경기술은 문헌[Modelling of heat transfer in thermoplastic composites manufacturing: double-belt press lamination by A. Trende, B. T. Astrom, A. Woginger, C. Mayer, M. Neitzel, in Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 30, Issue 8, August 1999, Pages 935-943]에 나타나있다.
- [0005] 공지의 관련 방법 및 용품에는 발명의 명칭이 "플루오로중합체 복합체의 제조 방법"(Process for making fluoropolymer composites)인 1995년 11월 28일자로 허여된 디킨(Deakne) 등의 미국 특허 제5,470,409호, 발명의 명칭이 "플루오로중합체 복합체의 제조를 위한 예비 압밀 방법"(Preconsolidation process for making fluoropolymer composites)인 1993년 8월 3일자로 허여된 디킨의 미국 특허 제5,232,975호, 발명의 명칭이 "테트라플루오로에틸렌 중합체 및 흑연 섬유로부터 제조된 생성물 및 방법"(Process and product prepared from tetrafluoroethylene polymer and graphite fibers)인 1979년 8월 7일자로 허여된 맨슈어(Mansure)의 미국 특허 제4,163,742호, 발명의 명칭이 "구조체의 압축 성형"(Compression molding of structures)인 1995년 6월 27일자로 허여된 체스나(Chesna) 등의 미국 특허 제5,427,731호, 및 발명의 명칭이 "압축기 밸브용 밀봉 요소"(Sealing elements for compressor valves)인 2006년 3월 14일자로 허여된 스피글(Spiegel) 등의 미국 특허 제7,011,111호가 포함되지만 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0006] 추가적인 공지의 관련 방법 및 용품에는 발명의 명칭이 "유리-섬유-함유 부직 중합체 웹 및 이의 제조 방

법"(Glass-fiber-containing non-woven polymer web, and process for preparing same)인 1998년 6월 2일자로 허여된 미커(Meeker)의 미국 특허 제5,759,927호 및 발명의 명칭이 "고도로 치밀화된 시트를 제조하기 위한 방법 및 장치"(Method and apparatus for making highly densified sheets)인 1995년 10월 24일자로 허여된 헬드(Held)의 미국 특허 제5,460,764호가 포함되지만 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0007] 단순화된 제조 공정; 견고하고/견고하거나 재현가능한 생성물을 생성할 수 있는 견고하고/견고하거나 재현가능한 제조 공정; 증가된 밀도의 용품을 생성하는 공정; 증가된 밀도의 용품; 특히 용매 또는 물을 포함하는 공정의 경우, 더 적은 금속, 금속성, 이온성 또는 관련 불순물을 갖는 생성물을 생성하는 공정; 섬유 길이를 유지하는 섬유를 사용하기 위한 공정; 유용한 부피 전반에서 균일한 특성을 갖는 생성물을 생성하는 공정; 측정 방향에 관계없이 균일하거나 우수한 (또는 일 방향에서 균일하거나 우수한, 또는 두 개의 직교 방향에서 균일하거나 우수한) 방향성 특성 (예를 들어, 인장 강도, 압축 강도, 또는 파단신율)을 갖는 복합재 생성물을 생성하는 임의의 공정 등을 포함하나 이로 한정되지 않는 개선들 중 어느 하나 또는 조합에 대한 필요가 이러한 분야에서 여전히 있게 된다.

[0008] 복합 용품이 사용되는 분야, 예를 들어, 반도체 제조용 장비, 항공기 부품, 자동차 부품, 개스킷, 시일(seal) 등에서 이러한 개선이 추구된다.

도면의 간단한 설명

[0009] <도 1>

도 1은 공지된 기술의 일부 매트들 개략적으로 나타낸 도면.

<도 2>

도 2는 본 발명에 따른 매트 및 2가지 복합 용품의 입면도를 나타낸 도면.

[발명의 내용]

(a) 약 70 중량% 내지 약 90 중량%의 열가소성 중합체와;

(b) 약 10 내지 약 30 중량%의 초핑된(chopped) 탄소 섬유와;

(c) 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐 알코올, 코폴리비닐 알코올, 코폴리비닐 아세테이트, 코폴리비닐 알코올-아세테이트 및 소듐 카르복시메틸 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택되는 0.001 내지 약 10%의 사이징제(sizing agent)를 포함하며, 선택적으로 (d) 그램당 2000 나노몰 미만의 조합된 나트륨, 칼륨, 칼슘, 및 알루미늄을 추가로 포함하는 반도체 제조 부품 - 여기서, (a), (b) 및 (c) 각각의 중량%는 상기 부품의 총 중량을 기준으로 함 - 인 용품이 본 명세서에 개시된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 중합체 및 섬유를 포함하는 밀도 Dc의 복합 용품의 제조 방법이 본 명세서에 개시된다. 본 명세서에 개시된 방법은 약 1 내지 약 91 중량%의 섬유 및 약 9 내지 약 99 중량%의 상기 중합체를 포함하는 매트를 제공하는 단계를 포함한다. 매트는 Dc보다 작은 Dm의 밀도를 가지고, 상기 중합체는 소정의 연화 온도를 갖는다. 매트의 적어도 일부분이 상기 연화 온도보다 낮은 온도로 있는 동안에, 매트를 Dm의 1.1배보다 크고 Dc의 0.999배보다 작은 밀도로 압축함으로써 매트를 치밀화시켜 압축된 매트를 제공한다. 그 후에, Dm의 1.1배보다 크고 Dc의 0.999배보다 작은 압밀된 밀도인 동안에, 압축된 매트를 상기 연화 온도보다 높은 온도로 전반적으로 가열하여 예비 압밀된 매트를 제공한다.

[0011] 예비 압밀된 매트의 적어도 일부분을 상기 연화 온도보다 낮은 온도로 냉각하여 압밀된 매트를 제공한다. 다음 단계는 복수의 압밀된 매트를 높이 방향으로 적층하여 비압밀된 용품을 제공하는 것이다. 이어서, 상기 비압밀된 용품의 높이를 압축하고 이 용품을 상기 연화 온도보다 높은 온도로 전반적으로 가열함으로써 비압밀된 용품을 압밀시켜 압밀된 복합 용품을 제공한다. 압밀된 복합 용품의 적어도 일부분을 상기 연화 온도보다 낮은 온도로 냉각한다.

[0012] 소정 실시 형태에서, 본 발명은 본 기술 분야에 공지된 요소들을 새로운 방식으로 조합하여, 아마도 결과들의 예상치 못하거나 또는 예측할 수 없는 조합을 포함하는 하나 이상의 예상치 못하거나 또는 예측할 수 없는 결과를 달성할 수 있다. 그러한 기술 분야의 단일 요소들은 미국 특허 제5506052호, 제6066395호, 제20090062426호, 제7094468호, 제7150913호, 제5589055호, 제4420512호, 제4975321호, 제4555446호, 제

52272385호, 제4448910호, 제4,455,343호, 제20070082199호, 제6444187호, 제4,448,911호 또는 제5236982호, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으며, 이들 모두의 개시 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

- [0013] 복합 용품의 밀도는 변위에 의한 플라스틱의 밀도 및 비중 (상대 밀도)에 대한 ASTM D 792 - 08 표준 시험 방법 (ASTM D 792 - 08 Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement)에 의해 측정할 수 있다. 매트(17)의 두께는 종이, 판지 및 조합 보드의 두께 (캘리퍼(caliper))에 대한 TAPPI T411에 의해서 측정할 수 있으며, 부피당 중량은 기지의 크기 (예를 들어, 16 cm x 16 cm) 및 TAPPI T411에 의해 측정된 두께의 영역을 절단하고, 그러한 기지의 부피의 매트를 칭량하여 측정할 수 있다.
- [0014] 중합체 플레이크 또는 입자 및 섬유(101)의 전형적인 매트(도 1a의 17 또는 도 1b의 17') 또는 복합 용품은 약 0.2 g/ml 이하 내지 약 1.9 g/ml 이상의 밀도를 가질 수 있는데, 이는 사용되는 중합체 및 섬유의 칭량된 밀도에 어느 정도 좌우된다. 섬유와 조합된 중합체 플레이크 또는 입자의 전형적인 압밀 매트(도 1c의 17'')는 이를 제조하는 데 사용된 매트보다 큰 밀도를 가져야 하며, 약 0.3 g/ml 내지 약 2.9 g/ml의 밀도를 가질 수 있는데, 이는 사용되는 중합체 및 섬유의 칭량된 밀도에 어느 정도 좌우된다. 도 1a 내지 도 1d는 종래 기술을 나타내며 본 발명을 이해하는 데 도움을 준다. 도 1a는 2개의 압반(60, 62) 사이에 위치한 중합체 입자(102) 및 섬유(101)를 포함하는 매트(17)를 나타낸다. 이형 필름(61, 63)은 2개의 압반(60, 62)과 섬유(101) 및 중합체 입자(102)로 구성된 매트(17) 사이에 선택적으로 위치될 수 있거나, 또는 압반은 이 압반에 매트가 점착되는 것을 방지하도록 선택적으로 달리 처리될 수 있다. 선택적으로 매트(17)는 초기에, 예를 들어, 압반을 통해 매트(17)에 열이 가해지기 때문에 압반으로부터의 접촉 압력이 낮은 상태 하에 있을 수 있다. 중합체의 연화 온도를 초과할 때 중합체 입자가 연화되어 전형적으로 형상이 변화될 것이다. 도 1b는, 온도가 연화 온도를 초과할 때 그리고 층(17') 내의 섬유 상에 (선택적으로 섬유를 적실 때) 비드(102)가 형성될 때 얻어질 수 있는 매트를 나타낸다. 원래의 중합체 입자의 전부가 그의 연화 온도를 초과하여 가열될 필요는 없다. 중합체 연화 온도보다 균일하게 더 높은 온도에서 전반적으로 치밀화된 매트(17'')를 제공하도록, 밀도의 변화에 대해서도 도 1c에 예시된 바와 같이 압반(60, 62)에 압력을 가하여 매트(17)의 높이를 감소시킬 수 있다 (선택적으로, 매트를 치밀화 또는 압축할 수 있다). 예시된 바와 같은 매트는 압반의 에지에서, 즉 평면 내(in-plane) 방향에서 상대적으로 구속받지 않은 상태이므로, 중합체와 함께 그러한 방향으로 섬유가 이동할 수 있어, 섬유가 매트(17)의 높이 방향 (이 높이 방향은 z 방향임)에 더욱 수직하게 그리고 압반 표면에 대해 더욱 평행하게 정렬된다.
- [0015] 임의의 치밀화 동안 중합체-섬유 믹스(mix)는 평면 내에서 구속받지 않을 수 있기 때문에, z 축에 수직인 압축력은 필요하지 않으며 좌굴(buckling)이 일어날 필요가 없다. 선택적으로, 압밀된 매트는 압력 하에 특히 연화 온도 미만으로 냉각될 수 있다. 이러한 동일한 사건 순서가, 가열된 벨트 프레스 또는 유사하게는 가열 구역 및 님 롤(nip roll)을 사용하여 연속적으로 달성될 수 있다. 이 공정은 중합체가 어느 지점에서 연화 온도를 초과하여 가열되는 것을 포함할 수 있으며; 이는 상당한 치밀화를 생성하는 압력을 가하기 전 또는 후에 일어날 수 있다. 복합재는 압력 하에 냉각될 수 있다.
- [0016] 벨트 프레스 예비 압밀 매트 (또는 디벌킹된 플라이(debulk ply))는 기존의 압반 프레스 예비 압밀/디벌킹 플라이 방법과 대비하여 매우 평탄한 생성물로 이어진다. 매우 평탄한 플라이는 디벌킹된 플라이를 성형 단계를 위해 쉽게 로딩할 수 있게 한다.
- [0017] 상당한 치밀화는, 원하는 밀도 이하이지만 초기 밀도보다 10% 이상 더 큰 밀도로의 치밀화를 의미하고자 하는 것이다. 예를 들어, 매트(17)의 초기 밀도가 약 0.586 g/ml이고 단일 매트 또는 그러한 매트(17)의 스택(stack)으로부터 제조된 복합 용품의 원하는 밀도가 2.1 g/ml인 경우, 예비 압밀된 매트(17)에 대한 50% 치밀화는 $0.586 + [0.50 * (2.1 - 0.586)] = 1.343$ g/ml의 밀도이다.
- [0018] 도 1c의 압밀된 매트(17'')는 상기와 같이 추가로 압밀되어, 도 1d의 더욱 치밀화된 매트 또는 복합 용품(17''')을 형성할 수 있다. 추가의 압밀을 위해 사용되는 장치는 초기 압밀을 위해 사용된 장치와 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0019] 도 2는 배향된 매트 및 그러한 배향된 매트를 포함하는 2가지 복합 용품의 입면도를 나타낸다. 도 2a는 배향된 매트(2001)를 나타내며, 명료함을 위해 섬유는 매립된 것으로 도시된다. 좌표축 설정 x-y-z (2002)는 매트(2001)의 높이가 z 축에 평행하게 배향되도록 정의된다. 섬유(2003)는 평균적으로 z 축에 수직인 일 방향을 따라 정렬되기 때문에, 그 방향을 x 축에 상응하도록 지정할 수 있다. y 축은 z 축과 x 축에 수직하다.
- [0020] 도 2a에 예시된 매트(2001)는, z 축에 평행하고 각각 y 축 및 x 축에 평행한 2개의 절단면(2006, 2007)을 만들도록 더 큰 매트로부터 절단되었다. 그러한 절단에 의해서, 관찰자는 섬유(2004)가 xz 면(2006)에 의해서 상대적으로

원형 단면으로 절단될 수 있으며, 섬유(2005)가 xz 면(2006)에 의해서 상대적으로 타원형 단면 (또는 궁극적으로 거의 평행사변형)으로 절단될 수 있음을 알 수 있다.

- [0021] 도 2b는 도 2a에 상응하는 매트(예를 들어, 2022, 2023)이 상이한 배향, 예컨대 각각 z 축에 평행하며 (높이 방향으로 적층되며) 각각의 바로 인접하고 접촉하는 매트(예를 들어, 2022, 2023)의 섬유 배향이 직각을 이루는 배향을 가질 수 있음을 나타낸다. 적층되는 섬유 배향이 직각이 되도록 2개의 얇은 매트(예를 들어, 2022, 2023)를 압밀함으로써 매트(예를 들어, 2022, 2023)를 제조하는 경우, 그러한 매트 또는 유사 매트는 도 2b의 복합 용품을 얻도록 각각 z 축에 평행하게 적층(높이 방향으로 적층)될 수 있다. 더 두꺼운 매트를 얻기 위하여 적층되는 섬유 배향이 평행하게 되도록 2개의 매트(예를 들어, 2022, 2023)를 압밀함으로써 매트(예를 들어, 2022, 2023)를 제조하는 경우, 그러한 압밀된 매트 또는 유사 매트는 외관상으로는 도 2b의 복합 용품을 얻도록 각각 z 축에 평행하게 적층(높이 방향으로 적층)될 수 없음에 주목한다.
- [0022] 도 2c는 도 2a에 상응하는 매트 (예를 들어, 2031, 2032)를 적층함으로써 제조될 수 있는 배향된 복합 용품(2030)의 일부를 나타낸다. 복수의 매트가 그룹(2037, 2039, 2035; 여기서, 복수는 3중 매트임)으로 분류됨에 주목한다. 일부 매트는 평행하게 배향되고, 일부는 직각으로 배향된다. 이러한 복합 용품은 0도, 0도, 0도, 90도, 90도, 90도의 배향 패턴이라고 부를 수 있는 적층 패턴을 나타낸다.
- [0023] 매트는 임의의 공지의 기술에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 제지 공정을 사용하여, 섬유를 중합체와 혼합하여 혼합물 또는 슬러리를 형성할 수 있다. 임의의 혼합 수단이 사용될 수 있으나, 바람직하게는 섬유질 성분은 약 0.001% 내지 5%의 주도(consistency) 또는 고형분 함량 (예를 들어, 99.009 내지 95부의 수용액 또는 물에 0.01 내지 5부의 고형분을 포함함)으로 혼합된다. 이어서, 형성을 증대시키기 위해 물로 슬러리를 희석하고, 응집제(flocculating agent) 및 배수 보유 보조 화학물질(drainage retention aid chemical)을 사용하여 최종적으로 응집시킬 수 있다. 이어서, 응집된 혼합물 또는 슬러리는, 아마도 제지 공정 시 매트의 이동 방향으로 배향되거나 또는 그 방향에 수직인 아마도 섬유의 배향을 가지거나 또는 섬유의 배향 없이 제지 기기에 놓여서 젖은 매트(예를 들어, 2022, 2023)로 형성될 수 있다. 대안적으로, 매트는 슬러리를 진공 캐스팅함으로써 또는 다른 방법에 의해 형성될 수 있다. 매트는, 예를 들어, 벨트 프레스를 사용하여 슬러리를 탈수함으로써 형성될 수 있다. 벨트 프레스 제조사는 미국 미시간주 홉킨스 소재의 브라이트 테크놀로지스(Bright Technologies)이다. 매트는, 예를 들어, 오븐 내에서, 회전 드럼 상에서, 또는 이동 공기에 의해 건조될 수 있다. 사용될 수 있는 일부 표준 제지 기술에 대한 더 상세한 설명에 대해서는 미국 특허 제3,458,329호를 참조하며, 그 개시 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0024] 치밀화는 압축 또는 다른 공지의 방법에 의해 수행될 수 있으며, 이는 하나 이상의 축에 대해 동시에 또는 연속적으로 수행될 수 있다. 축은 x 축, y 축 및 z 축과 같이 서로 직교할 수 있다.
- [0025] 매트는 임의의 편리한 치수의 길이, 폭 또는 높이를 가질 수 있다. 매트는 높이가 1 cm 초과일 수 있거나, 또는 높이가 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0.1, 0.05 또는 0.01 cm 미만일 수 있다.
- [0026] 치밀화는 100 kPa만큼 낮은 압력 및 100 MPa만큼 높은 압력에서, 그리고 약 100 kPa 내지 약 100 MPa 사이의 중간 압력에서 수행될 수 있다.
- [0027] 치밀화, 가열, 냉각 또는 그러한 것들의 조합은 약 0.1, 1, 2, 5, 10, 20, 100분 또는 수시간 내지 최대 약 135 시간, 또는 그 이상 수행될 수 있다.
- [0028] 임의의 치밀화 방법은 처리 동안 섬유의 적어도 일부를 파단시킬 수 있으며, 그리 할 수도 있다. 그러므로, 섬유의 길이가 감소될 수 있다. 긴 섬유 길이를 유지하는 것이 보통 유리하지만, 이러한 목적은 복합 용품의 다른 특성이 개선된다면 소정 응용에 대해 유리하게는 절충될 수 있다.
- [0029] 매트는 다른 수단, 예를 들어, 존재하는 중합체 입자를 선택적으로 사용하는 건식 에어 레이(dry air laying)에 의해 제조될 수 있다. 매트는 건식 니들링(dry needling)에 의해 치밀화될 수 있다. 매트 기술의 일부 태양은 미국 특허 제6855298호에서 제공되며, 그 개시 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0030] 본 발명의 중합체는 플루오로중합체일 수 있으며, 본 발명의 임의의 중합체는 테트라플루오로에틸렌, 3 내지 14 개의 탄소 원자의 퍼플루오로 (알콕시알칸), 예를 들어, 퍼플루오로(비닐 프로필 에테르), 헥사플루오로프로필렌, 클로로트라이플루오로에틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 또는 그 조합 (공중합체)의 반복 단위 또는 단량체를 포함할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 임의의 중합체는 가열 시, 특히 중합체 용점 또는 유리 전이 온도(Tg) 초과 시 선택적으로 유동할 수

있다. 중합체는 특히 연화 후에 섬유를 선택적으로 적실 수 있다.

- [0032] 본 발명에 유용한 중합체는 열가소성 중합체이며, 부품의 총 중량을 기준으로 약 70 중량% 내지 약 90 중량%의 양으로 존재한다.
- [0033] 중합체의 연화 온도는 전형적으로 파단, 치핑(chipping) 또는 분리 없이 중합체가 천천히 그러나 영구적으로 변형될 수 있는 온도이다. 연화 온도의 예에는 용점, 용융 범위의 최저 온도, 용융 범위의 최고 온도, 또는 유리전이 온도가 포함된다.
- [0034] 입자는 작은 조각 또는 단편이거나, 또는 조그마한 부분 또는 세편(fleck)이다. 입자는 자유 유동하거나 또는 섬유에 정착될 수 있다. 입자의 유형에는 플레이크(flake), 그레인(grain), 슈레드(shred), 프래그먼트(fragment), 크럼(crumb), 칩(chip), 펠렛(pellet), 스펙(speck), 셰이빙(shaving) 등이 포함된다.
- [0035] 섬유에는 유리; 흑연; 탄소; 플루오르화된 흑연; 아라미드, 예를 들어, 폴리(p-페닐렌테레프탈아미드); 질화붕소; 탄화규소; 폴리에스테르; 및 폴리아미드가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 탄소, 흑연 및 플루오르화된 흑연 섬유가 바람직한 섬유이다. 본 발명의 섬유는 또한 초핑(chopping)될 수 있다.
- [0036] 섬유의 중위(median) 길이는 섬유를 포함하는 매트 of 중위 높이보다 길거나 또는 짧거나 또는 동일할 수 있다.
- [0037] 섬유는 본 기술 분야에 공지된 바와 같이 사이징 처리될 수 있다. 사이징(sizing)은, 예를 들어, 에폭시 수지 또는 중합체, 우레탄-개질된 에폭시 수지 또는 중합체, 폴리에스테르 수지 또는 중합체, 페놀 수지 또는 중합체, 폴리아미드 수지 또는 중합체, 폴리우레탄 수지 또는 중합체, 폴리카르보네이트 수지 또는 중합체, 폴리에테리미드 수지 또는 중합체, 폴리아미드이미드 수지 또는 중합체, 폴리스티릴피리딘 수지 또는 중합체, 폴리아미드 수지, 비스말레이미드 수지 또는 중합체, 폴리설폰 수지 또는 중합체, 폴리에테르설폰 수지 또는 중합체, 에폭시-개질된 우레탄 수지 또는 중합체, 폴리비닐 알코올 수지 또는 중합체, 폴리비닐 피롤리돈 수지 또는 중합체, 수지 또는 중합체 및 그 혼합물을 포함할 수 있다. 사이징은 용매 상용성이거나 또는 수 상용성일 수 있으며, 용매 용해성이거나 또는 수용성일 수 있다. 공지의 사이징제인 폴리비닐피롤리돈 (PVP)은 단량체 N-비닐피롤리돈으로부터 제조된 수용성 중합체이다. 공지의 사이징제는 미국 특허 출원 공개 제20080299852호; 미국 특허 제5,393,822호 및 제7,135,516호에 개시된다.
- [0038] 중합체-섬유 복합체의 제조를 위한 한 가지 방법은 불규칙한 주변부로부터 연장되는 일부 불규칙한 비굴형 구조체를 갖는 얇은 중합체 플레이크를 동시 분산시키는 단계를 포함한다. 제지 기술에 의해 매트를 제조하는 데 사용되는 플레이크 또는 물에 동시 분산된 플레이크와 섬유는 200 초과의 캐나다 표준 여수도(Canadian Standard Freeness) 내지 최대 2000의 여수도 시험 최대치를 가질 수 있다. 제지 기술에 의해 매트를 제조하는 데 사용되는 플레이크 또는 물에 동시 분산된 플레이크와 섬유는 1 내지 13,000초 이상의 침전 시간(settling time)을 가질 수 있다. 침전 시간은 선택적으로 매트 to 사용되는 섬유 함량 중량비를 사용하여 수용액에서 측정된다 (즉, 육안으로 식별가능한 하단 또는 상단에 새로운 층이 형성되는 그러한 시간까지 관찰되는, 궁극적으로 매트를 형성하도록 스크린에 공급하기에 적당한 외관상 균질한 슬러리를 형성하기에 적합한 중합체 고형분의 중량을 기준으로 1% 미만). 침전 시간은 약 2초 내지 약 12,000초보다 더 클 수 있다.
- [0039] 임의의 실시 형태에서, 매트로부터 대부분의 물을 제거하여 젖은 매트를 형성하고; 층으로부터 물을 더 제거하여 건조 매트를 형성하고; 층을 건조시켜 자가-지지형(self-supporting) 평면 매트를 형성하고; 선택적으로, 중합체 용융 온도보다 높게 상기 매트를 가열함으로써 상기 매트를 취급 및 예비 압밀하기 위한 건조 강도를 개선하도록 웹을 열적으로 태킹(thermally tacking)하여 상이한 매트를 형성하고, 이어서 충분한 압력을 상기 매트의 평면에 수직하게 가하여 중합체가 유동하게 하여 예비 압밀된 매트를 형성하고; 그러한 매트를 냉각한다. 수성 슬러리에는 다른 구성 성분이 사실상 없을 수 있다.
- [0040] 본 발명의 복합체 중의 섬유 함량은 부품의 총 중량을 기준으로 약 10 중량% 내지 약 30 중량%이다.
- [0041] 적합한 벨트 프레스는, 예를 들어, 미국 특허 제3,159,526호; 제3,298,887호; 제4,369,083호; 제5,112,209호; 제5,433,145호; 제5,454,304호; 제5,460,764호; 제5,520,530호; 제5,546,857호; 제5,555,799호; 제5,592,874호; 제5,599,927호; 제5,895,546호에 잘 공지되어 있으며, 이들 각각은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다. 적합한 벨트 프레스, 특히 등압 이중 벨트 프레스의 제조사는 독일 소재의 헬트 테크놀로지 게엠베하(Held Technologie GmbH)이다. 섬유 보강된 열가소성 물질에 유용한 이중 벨트 시스템의 제조사는 오스트리아 소재의 베른도르프 반트 게엠베하(Berndorf Band GmbH)이다.
- [0042] 적합한 압반 프레스는, 예를 들어, 미국 특허 제5,775,214호, 제5,253,571호, 제5,323,696호 및 제5,333,541호

에 잘 공지되어 있으며, 이들 각각은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다. 적합한 프레스의 제조사에는 독일 소재의 마쉬넨파브릭 헤르베르트 마이어 게엠베하(Maschinenfabrik Herbert Meyer GmbH)가 포함된다 (수직 프레스 또는 라미네이팅 프레스, 예를 들어, 최대 18,143.6 kg (20 톤) 압력 및 최대 400℃ (673K)의 가열 플레이트를 갖는 모델 APV, 퓨징 프레스(Fusing Press) AHV-Bm 또는 AHV-S).

- [0043] 압축 및 가열의 교번 단계를 적용하는 적합한 방법이, 예를 들어, 미국 특허 제6,287,410호에 공지되어 있으며, 이는 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0044] 열을 가하는 적합한 방법에는 매트 또는 복합 용품을 뜨거운 표면에 접촉시키는 것 (예를 들어, 전도); 뜨거운 가스젯(gas jet)을 사용하는 것 (예를 들어, 대류); 및 복사 (예를 들어, 적외선 또는 마이크로파 복사)를 사용하는 것이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0045] 치밀화 방법은, 예를 들어, 미국 특허 제6,032,446호에 잘 공지되어 있으며, 이는 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0046] 압밀은 치밀화와 동일한 조건 하에서 수행될 수 있다. 또한, 연화 온도보다 높은 온도로의 가열 또는 연화 온도보다 낮은 온도로의 가열, 또는 본 기술 분야에 공지된 바와 같은 다양한 조합의 둘 모두가 압밀 동안 본 명세서에 정의된 바와 같이 선택적으로 수행될 수 있다. 그러므로, 중합체 및 섬유를 포함하는 밀도 Dc의 복합 용품을 제조할 수 있으며, 상기 방법은 제1 매트를 제공하는 것을 포함한다. 제1 매트는 얇은 매트들로 구성된 재료일 수 있다. 어느 경우에도, 매트는 "1 내지 91 중량%의 섬유" 및 "9 내지 99 중량%의 중합체"를 포함한다. 제1 매트는 Dc보다 작은 Dm의 밀도를 갖는다.
- [0047] 제1 매트의 적어도 일부분이 상기 연화 온도보다 낮은 온도에 있는 동안에 Dm의 1.1배보다 크고 Dc의 0.999배보다 작은 밀도로 압축함으로써 제1 매트를 치밀화시킨다. 이는 압축된 매트를 제공할 것이다. 그 후에, Dm의 1.1배보다 크고 Dc의 0.999배보다 작은 압밀된 밀도인 동안에, 압축된 매트를 중합체의 연화 온도보다 높은 온도로 전반적으로 가열한다. 이는 예비 압밀된 매트를 제공할 것이며, 이어서 이 매트를 또는 적어도 일부분을 중합체의 상기 연화 온도보다 낮은 온도로 냉각하여 압밀된 매트를 제공한다.
- [0048] 이어서, 복수의 압밀된 매트를 높이 방향으로 적층하여 비압밀된 용품을 제공한다. 비압밀된 용품의 높이를 압축하고 중합체 연화 온도보다 높은 온도로 전반적으로 가열하여, 압밀된 복합 용품을 제공한다. 압밀된 복합 용품의 적어도 일부분을 중합체의 연화 온도보다 낮은 온도로 냉각한다.
- [0049] 상기 스택을 중합체의 용융 온도보다 높게 가열하고, 이어서 매트를 평면 내 방향으로 구속하지 않으면서 매트의 평면에 수직하게 충분한 압력을 가하여 플루오로중합체가 유동하게 하여 상기 유동에 의해서 섬유를 사실상 층의 평면 내에 배향하여 예비 압밀된 시트를 형성함으로써 상기 스택을 예비 압밀하여, 배향을 갖는 복합 용품을 제조하는 방법이 본 명세서에 개시된다.
- [0050] 복합 용품은 척(chuck), 예를 들어, 웨이퍼를 고정하기 위해 코팅기 챔버에 사용되는 스핀 척, 또는 화학 기계 폴리싱(CMP) 중에 웨이퍼를 고정하거나 또는 패드를 폴리싱하기 위한 CMP 척에 사용될 수 있다. 높은 회전 속도로 그 z 축에 대해 회전하는 척이 특히 바람직하는데, 복합재의 x-y 평면에서의 강도가 더 큰 직경 또는 더 큰 회전 속도를 사용할 수 있게 하여, 더 큰 척 또는 더 큰 웨이퍼 또는 더 빠른 처리 또는 더 견고한 처리를 가능하게 한다. 변형을 견뎌내며, 이로써 정밀 처리 동안 웨이퍼를 평면 위치에 고정하는 복합재가 척에 또한 바람직하다. 복합재의 청정도 (예를 들어, 낮은 금속 함량, 금속 또는 이온의 낮거나 느린 유출)는 회전, 행균 및 건조 모듈과 척을 비롯한 반도체 제조 용품에서 또한 중요하게 여겨진다. 복합재는 반도체 웨이퍼용 지지 구조체로서 중요하며, 예를 들어, 그러한 지지 구조체는 웨이퍼 척, 서셉터(susceptor), 또는 웨이퍼 페디스털(pedestal)로서 또한 공지되어 있다. 반도체 제조 용품은, 예를 들어, 미국 특허 제7357842호; 제20090033898호; 제5451784호; 제5824177호; 제5803968호; 및 제6520843호에 잘 공지되어 있으며, 이들 각각은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0051] 복합 용품은 밀봉 요소, 예를 들어, 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제7,011,111호에 개시된 바와 같은 압축기 밸브에 유용하다.
- [0052] 본 발명은 단순화된 제조 공정; 견고하고/견고하거나 재현가능한 생성물을 생성할 수 있는 견고하고/견고하거나 재현가능한 제조 공정; 증가된 밀도의 용품을 생성하는 공정; 증가된 밀도의 용품; 특히 용매 또는 물을 포함하는 공정의 경우, 더 적은 금속, 금속성, 이온성 또는 관련 불순물을 갖는 생성물을 생성하는 공정; 섬유 길이를 유지하는 섬유를 사용하기 위한 공정; 유용한 부피 전반에서 균일한 특성을 갖는 생성물을 생성하는 공정; 측정 방향에 관계없이 균일하거나 우수한 (또는 일 방향에서 균일하거나 우수한, 또는 두 개의 직교 방향에서 균일하

거나 우수한) 방향성 특성 (예를 들어, 인장 강도, 압축 강도, 또는 파단신율)을 갖는 복합재 생성물을 생성하는 임의의 공정 등 중 적어도 하나 또는 그 조합 (이들을 포함하나 이들로 한정되지 않음)에 유용하다.

[0053] 본 발명의 복합 용품은 공지의 응용, 예를 들어, 반도체 제조용 장비, 항공기 부품, 자동차 부품, 개스킷, 시일 등에 사용될 수 있다. 본 발명의 용품은 스핀 디스크(spin disk)일 수 있다.

[0054] 실시예

[0055] 하기와 유사한 재료와 유사한 재료 및 용품을 제조하는 방법은, 발명의 명칭이 "플루오로중합체 복합재의 제조 방법"인 1995년 11월 28일자로 허여된 디킨 등의 미국 특허 제5,470,409호, 발명의 명칭이 "플루오로중합체 복합재의 제조를 위한 예비 압밀 방법"인 1993년 8월 3일자로 허여된 디킨의 미국 특허 제5,232,975호, 발명의 명칭이 "구조체의 압축 성형"인 1995년 6월 27일자로 허여된 체스나 등의 미국 특허 제5,427,731호, 및 발명의 명칭이 "테트라플루오로에틸렌 중합체 및 흑연 섬유로부터 제조된 생성물 및 방법"인 1979년 8월 7일자로 허여된 맨슈어의 미국 특허 제4,163,742호에 상세하게 기재되어 있으며, 이들 모두는 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0056] 하기 실시예에서, 테플론(Teflon)(등록상표) PFA는 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company)의 등록 상표이며 그로부터 입수가능하고, 약 99 몰%의 테트라플루오로에틸렌과 약 1 몰%의 퍼플루오로(프로필 비닐 에테르)를 함유하는 중합체를 포함할 수 있다.

[0057] 사용된 탄소 섬유 CF1은 폴리아크릴로니트릴계이었으며, 길이가 약 6.0 mm이었고, 직경이 약 5 내지 7 마이크로미터이었고, 벌크 밀도가 약 200 g/L이었고, 약 4 중량%의 수 상용성 사이징을 가졌으며, ASTM D1505에 의하면 탄소 밀도가 약 1.8 g/cm³이었고, ASTM D4018에 의하면 인장 강도가 3450 MPa 초과 (약 500 ksi 이상)이었고 인장 탄성률이 약 218 GPa (31.6 Msi) 이상이었다. 섬유 그램당 나노물 단위의 금속 함량에 대한 섬유의 원소 분석은 나트륨에 대해 약 170 000, 칼륨에 대해 770, 칼슘에 대해 180, 및 알루미늄에 대해 22의 결과를 나타내었다.

[0058] 유사한 섬유 CF2는 더 낮은 금속 함량을 가졌다. 섬유 그램당 나노물 단위의 금속 함량에 대한 섬유의 원소 분석은 나트륨에 대해 약 830, 칼륨에 대해 510, 칼슘에 대해 10 미만, 및 알루미늄에 대해 3의 결과를 나타내었다. 인장 강도는 3.45 GPa 초과 (500 ksi 초과)였고, 인장 탄성률은 207 GPa 초과 (30 Msi 초과)였고, 섬유는 CF1보다 다소 더 강한 것으로 보였다. 사이징 수준은 3.8 중량%였고, 사이징은 수용성인 특징이 있었다.

[0059] CF2와 물리적 특성이 유사한 섬유 CF3은 CF2와 유사한 금속 함량을 또한 가졌으나, 사이징이 본질적으로 없었다.

[0060] 테플론(등록상표) PFA 펠렛의 한 유형인 PFAP1 (테트라플루오로에틸렌- 퍼플루오로(프로필 비닐 에테르) 공중합체, CAS 26655-00-5)은 용점이 약 305℃이고, 유량이 14 g/(10 min)이고, 인장 항복 강도가 약 13.8 MPa이고, ASTM D3307에 의하면 인장 강도가 25℃에서 약 25 MPa이고 250℃에서 12 MPa이고, 비중이 약 2.15 g/ml이다.

[0061] PFAP1로부터의 PFA 플레이크 (PFAP1)는 디킨의 미국 특허 제5506052호에 교시된 바와 같이 안드리츠 스프라우트 (Andritz Sprout) (미국 펜실베이니아주 먼시 소재)에 의해 제조된 유형의 디스크 밀을 사용하여 제조하였다.

[0062] 젖은 매트 Mw1을 미국 특허 제5506052호의 방법에 따라 20 중량%의 CF1 및 80 중량%의 PFAP1로부터 제조하였다.

[0063] (Mw1의 주목할 만한 압축 전에) Mw1로부터 제조된 건조 매트 Md1은 폭이 약 42.55 cm (16.75 인치)이고, 길이가 45.7 cm (18 인치) 초과이고, 평량이 약 592 g/m² (0.12 lb/ft²)이다.

[0064] (Md1의 주목할 만한 압축 전에) Md1로부터 제조된 응집성 매트 Mc1은 두께가 약 2.4 mm, 즉 2400 마이크로미터 (약 0.095 인치)이고, 대략 동일한 평량을 갖는다.

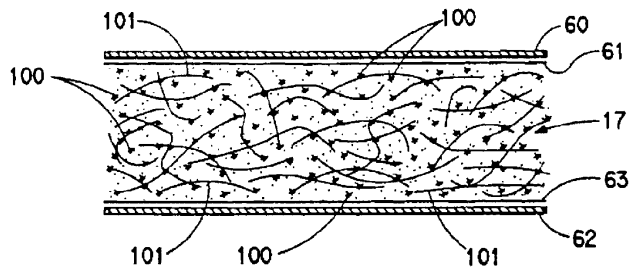
[0065] 예비 압밀된 용품 CAp1-24를 압반 프레스 상에서 응집성 매트 유형 Mc1의 절단된 부분으로부터 제조하였다. 약 41.9 cm (16.5 인치)의 정사각형을 절단하고, 원래의 길이 방향을 표시하였다. 길이 방향이 (상단 또는 하단 매트의 경우) 1개 또는 (안쪽 매트의 경우) 2개의 가장 가까운 이웃 매트에 각각 직교하게 배치되도록 약 24개의 정사각형을 상하로 적층하여 약 5.6 cm (2.2 인치) 두께의 스택을 생성하였다. 본질적으로 주위 온도인 스택을 온도 제어된 압반 프레스에 넣고, 길이 및 폭 (x 및 y) 방향으로 부가되는 임의의 압력에 의해 구속받지 않은 채로 4310 Pa (90 psi) 미만의 압력에서 두께(z) 방향을 따라 스택을 최소로 압축하면서 스택 전반의 온도가 310℃ (583K, 590°F)를 초과하도록 가열하였다. 이어서, 가열을 중단하고 냉각을 시작하면서, 완전히 가열된 스택을 두께 방향을 따라 추가로 압축하였다. 따라서, 스택을 약 0.72 cm (0.285 인치)의 두께로 압밀하였

고, 온도를 용품 전반에서 290℃ (563K, 554°F) 미만으로 감소시켰다. 이어서, 스택의 온도 및 그에 대한 압력을 주위 조건으로 감소시켜 용품 CA1-24를 얻었다.

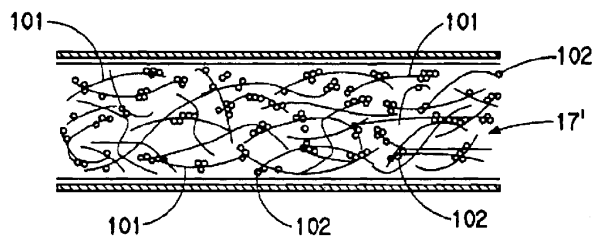
- [0066] 탄소 섬유 CF1을 각각 탄소 섬유 CF2 및 탄소 섬유 CF3으로 대체하여 CA1-24에서와 같이 용품 CA2-24 및 용품 CA3-24를 제조하였다. (사이징이 없는) CF3을 포함하는 젖은 매트 Mw3은 Mw1 및 CF2를 포함하는 Mw2와 비교하여 처리성 및 외관에 있어서 현저히 상이하였다. 사이징 처리된 탄소 섬유 CF2로부터 제조된 복합 재료는 우수한 인장 강도 및 외관을 나타내었다.
- [0067] 가열가능한 벨트 프레스 HBP1 또는 HBP2를 사용하여 예비 압밀된 매트를 제조하였다. HBP1은 작업 폭이 약 76.2 cm (30 인치)이고 작업 길이가 약 305 cm (10피트)인 연속 듀얼 벨트 프레스였다. 일정한 간극의 작업 높이는 조절가능하였다. 벨트 프레스 온도는 다수의 구역에서 조절가능하였다.
- [0068] BP1 작동(run)에서는, HBP1의 입구 구역을 260℃ (500°F)로 설정하였고, 내부이동 구역은 371℃ (700°F)로 설정하였고, 작업 길이 내의 후반 냉각 구역은 약 0℃ (32°F)에서 상기 구역으로 들어가고 371℃ (100°F) 미만에서 최종 냉각 구역으로부터 나오는 물에 의해 냉각하였다. 두 벨트 사이의 간극은, 프레스를 통과한 땀납의 길이에 의해 배출 후 두께를 측정할 때 약 0.24 cm (0.028 인치)로 설정하였다. 벨트는 둘 모두 이형 제형으로 코팅하였다. 높이가 약 0.24 cm (0.095 인치)인 매트의 단일 시트를 프레스에 통과시켜 높이가 약 0.038 cm (0.015 인치)인 예비 압밀된 매트를 연속적으로 생성하였다. 매트를 30.5 cm/min (12 인치/분)으로 벨트 프레스에 공급하였다. BP2 작동에서는, 매트의 공급 속도를 38.1 cm/min (15 인치/분)으로 증가시켰다.
- [0069] BP3 작동에서는, 3개의 매트를 그들의 길이를 평행하게 정렬한 채로 연속적으로 그리고 동시에 벨트 프레스에 공급하였다. 두 벨트 사이의 간극은 약 0.21 cm (0.084 인치)이었고, 예비 압밀된 매트 높이는 약 0.11 cm (0.045 인치)이었다. 공급 속도는 30.5 cm/min (12 인치/분)이었다.
- [0070] 유사하게 BP4에서는, 5개의 매트를 그들의 길이를 평행하게 정렬한 채로 연속적으로 그리고 동시에 벨트 프레스에 공급하였다. 두 벨트 사이의 간극은 약 0.25 cm (0.10 인치)이었고, 예비 압밀된 매트 높이는 약 0.19 cm (0.075 인치)이었다. 공급 속도는 30.5 cm/min (12 인치/분)이었다.
- [0071] 각각의 벨트 프레스 공정 (BP1 내지 BP4 등)으로부터의 예비 압밀된 매트들을 개별적으로 부분들로 절단하고, 압반-프레스-제조된 재료에서와 같이 서로 직교하게 스택으로 조립하고, 최종적으로 다음과 같이 압축하였다.
- [0072] 예비 압밀된 매트들의 스택의 최종 압축은 높이가 약 16.5 cm (6.5 인치)인 최종 생성물을 달성하도록 행하였다.
- [0073] 1.85 g/ml의 밀도로 압반 프레스 상에서 제조된 예비 압밀된 매트는 [1 cm²에 대한 703 킬로그램 (16 제곱인치에 대한 80 톤)]으로 억제하면서 300℃ 초과로 가열하는 동안 팽창하여 그 밀도가 약 1.4 g/ml로 감소되는 것으로 나타났다. 일정한 간극의 벨트 프레스 상에서 제조된 예비 압밀된 매트는 밀도가 약 1.4 g/ml이었고 동일한 압력으로 억제하면서 300℃로 가열하는 동안 주목할 만한 팽창을 겪지 않았다. 용품 프레스에서 동일 조건의 노출 압력 및 온도 프로파일 하에서 일정한 간극의 벨트 프레스 상에서 제조된 재압밀된 매트의 경우에 최종 치밀화가 더 컸다.
- [0074] 복합 용품은 xy 방향에서의 열팽창 계수가 약 10 ppm/K일 수 있고; Z 방향에서의 열팽창 계수는 xy 방향에서보다 크거나 또는 작을 수 있다.
- [0075] 달리 언급되지 않는다면, 모든 부는 질량 기준이다.

도면

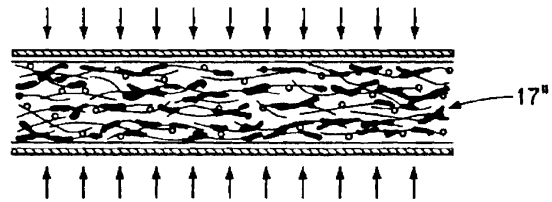
도면1a



도면1b



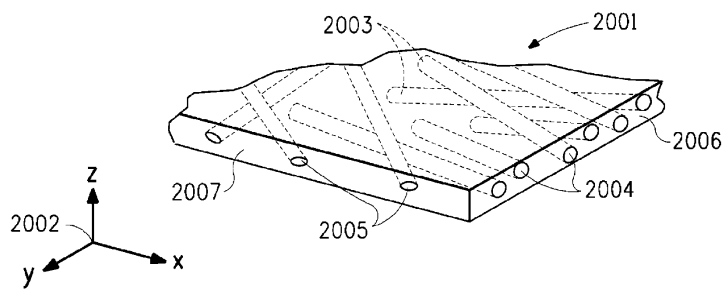
도면1c



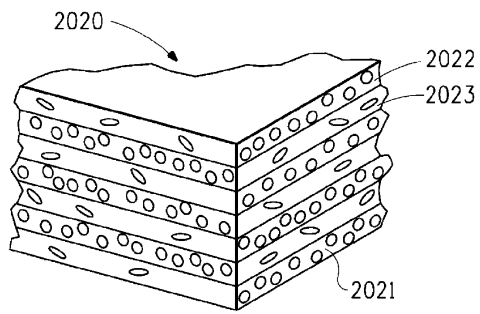
도면1d



도면2a



도면2b



도면2c

