



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0014525  
(43) 공개일자 2013년02월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G02B 1/11 (2006.01) G02B 1/12 (2006.01)  
G02B 5/30 (2006.01) B82Y 30/00 (2011.01)  
(21) 출원번호 10-2012-7025203  
(22) 출원일자(국제) 2011년02월28일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2012년09월26일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/026457  
(87) 국제공개번호 WO 2011/109287  
국제공개일자 2011년09월09일  
(30) 우선권주장  
61/310,157 2010년03월03일 미국(US)

(71) 출원인  
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
스 33427 쓰리엠 센터  
(72) 발명자  
뱁 칼크 처  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
벤슨 올레스터 주니어  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
유 타후아  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
(74) 대리인  
김영, 양영준

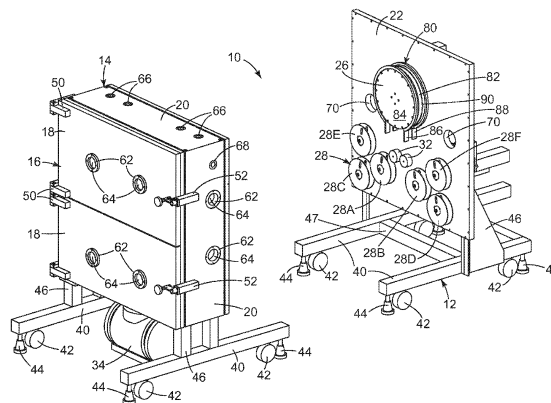
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 나노구조화된 표면을 갖는 코팅된 편광기 및 이의 제조 방법

(57) 요약

랜덤 나노구조화된 이방성 주표면을 갖는 나노구조화된 물품.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

대향하는 제1 및 제2 주표면을 갖는 편광기;

기재의 제1 주표면 상에 배치되며, 매트릭스 및 나노스케일(nano-scale) 분산상을 포함하고 랜덤 나노구조화된 이방성 표면을 갖는 나노구조화된 물품을 포함하는 복합체.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 편광기는 반사 편광기 또는 흡수 편광기인 복합체.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 랜덤 나노구조화된 이방성 표면은 % 반사율이 0.5% 미만인 복합체.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 나노구조화된 물품은, 나노구조화된 물품의 총 부피를 기준으로, 0.5 내지 41 부피% 범위의 나노스케일 분산상을 포함하는 복합체.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 편광기의 제2 표면 상에 배치된 광학적으로 투명한 접착제를 추가로 포함하며, 광학적으로 투명한 접착제는 가시광 투과율이 90% 이상이고 탁도(haze)가 5% 미만인 복합체.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 유리 기재, 편광기 기재, 또는 터치 센서의 주표면을 추가로 포함하는 복합체.

### 청구항 7

제6항에 있어서, 광학적으로 투명한 접착제의 제2 주표면 상에 배치된 이형 라이너를 추가로 포함하는 복합체.

### 청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 랜덤 나노구조화된 이방성 주표면 상에 배치된 프리-마스크(pre-mask) 필름을 추가로 포함하는 복합체.

### 청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 복합체를 제조하는 방법으로서,

대향하는 제1 및 제2 주표면을 갖는 편광기를 제공하는 단계와;

매트릭스 재료 및 매트릭스 재료 내의 나노스케일 분산상을 포함하는 코팅성 조성물을 상기 편광기의 제1 주표면 상에 코팅하는 단계와;

선택적으로, 상기 코팅을 건조시켜 매트릭스 및 매트릭스 내의 나노스케일 분산상을 포함하는 물품을 제공하는 단계와;

상기 물품의 주표면을 반응성 이온 에칭에 노출시키는 단계 - 여기서, 이온 에칭은

진공 용기 내의 원통형 전극 상에 물품을 두는 단계;

소정 압력으로 에칭제 가스를 진공 용기에 도입하는 단계;

원통형 전극과 상대 전극 사이에 플라즈마를 발생시키는 단계;

원통형 전극을 회전시켜 상기 편광기를 병진운동시키는 단계; 및

코팅을 이방성으로 에칭하여 랜덤 나노구조화된 이방성 주표면을 제공하는 단계를 포함함 - 를 포함하는 방법.

## 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 플라즈마는 산소 플라즈마를 포함하는 방법.

## 명세서

### 배경 기술

- [0001] 광이 하나의 매질로부터 다른 매질로 이동할 때, 광의 일부분이 두 매질 사이의 계면으로부터 반사된다. 예를 들어, 투명한 플라스틱 기재 상으로 비취진 광의 전형적으로 약 4 내지 5%는 상부 표면에서 반사된다.
- [0002] 다양한 접근법들이 중합체 재료의 반사율을 감소시키기 위해 사용되어 왔다. 한 가지 접근법은 대조적인 굴절률의 교번하는 층들을 갖는 투명한 박막 구조체로 이루어진 다층 반사 코팅과 같은 반사방지 코팅을 사용하여 반사율을 감소시키는 것이다. 그러나, 다층 반사방지 코팅 기술을 사용하여 광대역 반사방지를 달성하기는 어렵다.
- [0003] 다른 접근법은 광대역 반사방지를 위한 서브파장(subwavelength) 표면 구조체(예를 들어, 서브파장 스케일 표면 격자)를 사용하는 것을 포함한다. 리소그래피에 의한 것과 같은, 서브파장 표면 구조체의 생성 방법은 복잡하고 고가인 경향이 있다. 추가적으로, 서브파장 스케일 표면 격자를 사용하여 롤-투-롤(roll-to-roll) 공정으로부터 일정한 저반사 광대역 반사방지 (즉, 가시 범위에 걸친 평균 반사율이 0.5% 미만임)를 얻는 것은 어렵다. 다른 한편, 높은 성능, 비교적 낮은 반사율 (즉, 가시 범위에 걸친 평균 반사율이 0.5% 미만임), 비교적 낮은 복굴절 (즉, 광학 위상 지연 값(optical retardation value)이 200 nm 미만임)의 반사방지 물품이 광학 필름 응용을 위해 요구된다.

### 발명의 내용

- [0004] 액정 디스플레이(LCD) 장치와 같은 디스플레이 장치는 컴퓨터 모니터, 텔레비전, 핸드-헬드(hand-held) 장치, 디지털 스틸 카메라, 및 비디오 카메라를 포함하는 다양한 응용에 사용된다. LCD 장치는 흔히 더 경량이고, 더 소형이며, 더 적은 전력을 사용한다는 점에서, 음극선관을 사용하는 전통적인 디스플레이 장치에 비해 몇몇 이점을 제공한다. 전형적으로, LCD 패널은 패널에 광학적으로 커플링된 하나 이상의 선광원 또는 점광원에 의해 백라이트되어 이미지가 생성된다. 광학 필름이 보통 디스플레이 장치에 사용된다. 백라이트되는 디스플레이 장치의 경우에, 고도의 균일한 휘도(brightness)를 갖는 디스플레이를 제조하기 위해서 다수의 상이한 광학 필름이 흔히 사용된다. 예를 들어, 반사 편광기 필름은 광원과 디스플레이 패널 사이에 위치되어, 반사 편광기 필름이 전면 편광기 필름에 대해 동일한 편광 상태로 있어서 광 사용 효율을 증대시키고 따라서 때때로 광 이득(optical gain)으로 지칭되는 것을 제공하도록 광원으로부터 전파되는 광을 재순환시키고 정렬할 수 있다. 그러므로, 반사 편광기 필름의 표면 반사율을 감소시켜 백라이트의 재순환 동안 통과(pass)당 광 투과율을 증대시키는 것은 광의 사용을 유의하게 효과적으로 개선할 수 있다. 그러므로, 디스플레이 응용을 위한 반사 편광기 필름을 갖는 고성능의 나노구조화된(nano-structured) 반사방지 물품의 개발이 필요하다.
- [0005] 다른 태양에서, 본 발명은 대향하는 제1 및 제2 주표면을 갖는 편광기 (예를 들어, 흡수 편광기 또는 반사 편광기); 및 편광기의 제1 표면 상에 배치되며, 매트릭스 및 나노스케일(nano-scale) 분산상을 포함하고, 랜덤 나노구조화된 이방성 표면을 갖는 나노구조화된 물품을 포함하는 복합체(composite)를 제공한다. 일부 실시 형태에서, 나노구조화된 물품은 모든 방향에서의 굴절률 차이가 0.05 미만이다. 일부 실시 형태에서, 나노구조화된 이방성 표면은 % 반사율(percent reflection)이 0.5% 미만 (또는 심지어 0.25% 미만)이다.
- [0006] 다른 태양에서, 본 발명은 본 명세서에 기재된 복합체를 제조하는 방법으로서,
- [0007] 대향하는 제1 및 제2 주표면을 갖는 편광기 (예를 들어, 흡수 편광기 또는 반사 편광기)를 제공하는 단계와;
- [0008] 매트릭스 재료, 및 매트릭스 재료 내의 나노스케일 분산상을 포함하는 코팅성 조성물을 편광기의 제1 주표면 상에 코팅하는 단계와;
- [0009] 선택적으로, 코팅을 건조시켜 (그리고 선택적으로, 건조된 코팅을 경화시켜) 매트릭스 및 매트릭스 내의 나노스케일 분산상을 포함하는 물품을 제공하는 단계와;
- [0010] 물품의 주표면을 반응성 이온 에칭에 노출시키는 단계 - 여기서, 이온 에칭은

- [0011] 진공 용기 내의 원통형 전극 상에 물품을 두는 단계;
- [0012] 소정의 압력 (예를 들어, 0.13 내지 2.67 파스칼 (1 mTorr 내지 20 mTorr))으로 에칭제 가스를 진공 용기에 도입하는 단계;
- [0013] 원통형 전극과 상대 전극 사이에 플라즈마 (예를 들어, 산소 플라즈마)를 발생시키는 단계;
- [0014] 원통형 전극을 회전시켜 상기 편광기를 병진운동(translate)시키는 단계; 및
- [0015] 상기 코팅을 이방성으로 에칭하여 랜덤 나노구조화된 이방성 표면을 제공하는 단계를 포함함 - 를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0016] 본 출원에서,
- [0017] 본 명세서에 사용되는 바와 같이 나노구조화된 물품의 "모든 방향에서의 굴절률 차이"는 벌크 나노구조화된 물품의 모든 방향에서의 굴절률을 지칭하고;
- [0018] "나노스케일"은 1 마이크로미터 미만 (예를 들어, 약 1 nm 내지 약 500 nm의 범위)을 의미하며;
- [0019] "나노구조화"는 나노스케일의 한 치수를 가짐을 의미하고; "이방성 표면"은 높이 대 폭(즉, 평균 폭)의 비가 약 1.5:1 이상 (바람직하게는, 2:1 이상; 더욱 바람직하게는, 5:1 이상)인 구조적 거칠기(asperity)를 갖는 표면을 의미하며;
- [0020] "플라즈마"는 전자, 이온, 중성 분자, 및 자유 라디칼을 함유하는 물질의 부분 이온화된 가스 또는 유체 상태를 의미한다.

### 도면의 간단한 설명

- [0021] <도 1>  
도 1은 본 발명에서 유용한 코팅 장치의 제1 부분 사시도.  
<도 2>  
도 2는 상이한 유리한 지점으로부터 취한 도 1의 장치의 제2 부분 사시도.  
<도 3>  
도 3은 가스 함유 챔버로부터 꺼낸 코팅 장치의 다른 실시 형태의 부분 사시도.  
<도 4>  
도 4는 상이한 유리한 지점으로부터 취한 도 3의 장치의 제2 사시도.  
<도 5>  
도 5는 본 명세서에 기재된 예시적인 반사방지 층을 사용한 디스플레이의 개략 단면도.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 전형적으로, 본 명세서에 기재된 나노구조화된 물품은 나노구조화된 이방성 표면을 갖는 미세구조화된 (microstructured) 표면을 포함한다.
- [0023] 전형적으로, 본 명세서에 기재된 나노구조화된 물품은 매트릭스 (즉, 연속상), 및 매트릭스 내의 나노스케일 분산상을 포함한다. 나노스케일 분산상의 경우, 그 크기는 나노스케일 분산상의 최소 치수에 대해 약 100 nm 미만을 나타낸다. 매트릭스는, 예를 들어, 중합체 재료, 액체 수지, 무기 재료, 또는 합금 또는 고체 용액 (혼화성 중합체 포함)을 포함할 수 있다. 매트릭스는, 예를 들어, 가교결합된 재료 (예를 들어, 가교결합된 재료는 가교결합성 재료들, 멀티(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 에폭시, 플루오로중합체, 우레탄, 또는 실록산 (이들의 블렌드 또는 공중합체 포함) 중 적어도 하나를 가교결합하여 제조됨) 또는 열가소성 재료 (예를 들어, 하기 중합체 중 적어도 하나: 폴리카르보네이트, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 나일론, 실록산, 플루오로중합체, 우레탄, 환형 올레핀 공중합체, 트라이아세테이트 셀룰로오스, 또는 다이아크릴레이트 셀룰로오스 (이들의 블렌드 또는 공중합체 포함))를 포함할 수 있다. 다른 매트릭스 재료는 산화규소 또는 탄화텅스텐 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

- [0024] 유용한 중합체 재료에는 열가소성 물질 및 열경화성 수지가 포함된다. 적합한 열가소성 물질에는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리스티렌, 아크릴로니트릴 부타다이엔 스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리카르보네이트, 폴리아크릴레이트, 열가소성 폴리우레탄, 폴리비닐 아세테이트, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리에틸렌 나프탈레이트, 스티렌 아크릴로니트릴, 실리콘-폴리옥사이드 중합체, 트리아세테이트 셀룰로오스, 플루오로중합체, 환형 올레핀 중합체, 및 열가소성 탄성중합체가 포함된다.
- [0025] 적합한 열경화성 수지에는 알릴 수지 ((메트)아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트 및 폴리에테르 아크릴레이트 포함), 에폭시, 열경화성 폴리우레탄, 및 실리콘 또는 폴리실록산이 포함된다. 이러한 수지는 상응하는 단량체 또는 올리고머를 포함하는 중합성 조성물의 반응 생성물로부터 형성될 수 있다.
- [0026] 일 실시 형태에서, 중합성 조성물은 적어도 하나의 단량체 또는 올리고머 (메트)아크릴레이트, 바람직하게는 우레탄 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 전형적으로 단량체 또는 올리고머 (메트)아크릴레이트는 멀티(메트)아크릴레이트이다. 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴산과 메타크릴산의 에스테르를 나타내기 위해 사용되며, "멀티(메트)아크릴레이트"는, 일반적으로 (메트)아크릴레이트 중합체를 나타내는 "폴리(메트)아크릴레이트"와 대조적으로, 하나를 초과하는 (메트)아크릴레이트 기를 함유하는 분자를 나타낸다. 가장 흔히는 멀티(메트)아크릴레이트는 다이(메트)아크릴레이트이지만, 또한 트라이(메트)아크릴레이트, 테트라(메트)아크릴레이트 등을 이용하는 것도 고려된다.
- [0027] 적합한 단량체 또는 올리고머 (메트)아크릴레이트에는 알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 1-프로필 (메트)아크릴레이트 및 t-부틸 (메트)아크릴레이트가 포함된다. 아크릴레이트에는 (메트)아크릴산의 (플루오로)알킬에스테르 단량체가 포함될 수 있으며, 이 단량체는 부분적으로 및/또는 완전히 플루오로화된다 (예를 들어, 트라이플루오로에틸 (메트)아크릴레이트).
- [0028] 구매가능한 멀티(메트)아크릴레이트 수지의 예에는, 예를 들어, 일본 도쿄 소재의 미츠비시 레이온 컴퍼니 리미티드(Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)로부터 상표명 "디아빔(DIABEAM)"으로; 미국 뉴욕주 뉴욕 소재의 나가세 앤드 컴퍼니 리미티드(Nagase & Company, Ltd.)로부터 상표명 "디나콜(DINACOL)"로; 일본 와카야마 소재의 신-나카무라 케미칼 컴퍼니 리미티드(Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.)로부터 상표명 "NK 에스테르(ESTER)"로; 일본 도쿄 소재의 다이니폰 잉크 앤드 케미칼스 잉크(Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)로부터 상표명 "유니딕(UNIDIC)"으로; 일본 도쿄 소재의 토아고세이 컴퍼니 리미티드(Toagosei Co., Ltd.)로부터 상표명 "아로닉스(ARONIX)"로; 미국 뉴욕주 화이트 플레인스 소재의 엔오에프 코포레이션(NOF Corp.)으로부터 상표명 "블렌머(BLENMER)"로; 일본 도쿄 소재의 니폰 카야쿠 컴퍼니 리미티드(Nippon Kayaku Co., Ltd.)로부터 상표명 "카와라드(KAYARAD)"로; 그리고 일본 오사카 소재의 큐에이샤 케미칼 컴퍼니 리미티드(Kyoeisha Chemical Co., Ltd.)로부터 상표명 "라이트 에스테르(LIGHT ESTER)" 및 "라이트 아크릴레이트(LIGHT ACRYLATE)"로 입수가 가능한 것들이 포함된다.
- [0029] 올리고머 우레탄 멀티(메트)아크릴레이트는, 예를 들어, 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머(Sartomer)로부터 상표명 "포토머(PHOTOMER) 6000 시리즈" (예를 들어, "포토머 6010" 및 "포토머 6020"), 및 "CN 900 시리즈" (예를 들어, "CN966B85", "CN964", 및 "CN972")로 구매가능하다. 올리고머 우레탄 (메트)아크릴레이트는 또한, 예를 들어, 미국 뉴욕주 07424 우드랜드 파크 소재의 사이텍 인더스트리즈 잉크(Cytec Industries Inc.)로부터 상표명 "에베크릴(EBECRYL) 8402", "에베크릴(EBECRYL) 8807" 및 "에베크릴(EBECRYL) 4827"로 입수가 가능하다. 올리고머 우레탄 (메트)아크릴레이트는 또한 화학식  $OCN-R_3-NCO$ 의 알킬렌 또는 방향족 다이아아미소시아네이트와 폴리올의 초기 반응에 의해 제조될 수 있다. 가장 흔히는, 폴리올은 화학식  $HO-R_4-OH$  (여기서,  $R_3$ 은 C2-100 알킬렌 또는 아릴렌 기이고  $R_4$ 는 C2-100 알킬렌 기임)의 다이올이다. 그 후 중간 생성물은 우레탄 다이올 다이아아미소시아네이트이며, 이것은 후속적으로 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트와의 반응을 겪을 수 있다. 적합한 다이아아미소시아네이트는 2,2,4-트라이메틸헥실렌 다이아아미소시아네이트 및 톨루엔 다이아아미소시아네이트를 포함한다. 알킬렌 다이아아미소시아네이트가 일반적으로 바람직하다. 특히 바람직한 이 유형의 화합물은 2,2,4-트라이메틸헥실렌 다이아아미소시아네이트, 폴리(카프로락톤)다이올 및 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트로부터 제조될 수 있다. 적어도 일부 경우에는, 우레탄 (메트)아크릴레이트는 바람직하게는 지방족이다.
- [0030] 중합성 조성물은 동일하거나 상이한 반응성 작용기를 갖는 다양한 단량체 및/또는 올리고머의 혼합물일 수 있다. (메트)아크릴레이트, 에폭시 및 우레탄을 포함하는, 2 이상의 상이한 작용기를 포함하는 중합성 조성물

이 사용될 수 있다. 상이한 작용기는 상이한 단량체 및/또는 올리고머 부분에, 또는 동일한 단량체 및/또는 올리고머 부분에 포함될 수 있다. 예를 들어, 수지 조성물은 에폭시 기 및/또는 하이드록실 기를 측쇄에 갖는 아크릴 또는 우레탄 수지, 아미노 기를 갖는 화합물, 및 선택적으로, 분자 내에 에폭시 기 또는 아미노 기를 갖는 실란 화합물을 포함할 수 있다.

- [0031] 열경화성 수지 조성물은 열경화, 광경화 (화학 방사선에 의한 경화) 및/또는 e-빔 경화와 같은 통상적인 기술을 사용하여 중합가능하다. 일 실시 형태에서는, 수지를 자외선(UV) 및/또는 가시광선에 노출시켜 광중합한다. 통상적인 경화제 및/또는 촉매가 중합성 조성물에 사용될 수 있으며, 조성물 중의 작용기(들)에 기초하여 선택된다. 다수의 경화 작용기가 사용되는 경우에는 다수의 경화제 및/또는 촉매가 필요할 수 있다. 열경화, 광경화, 및 e-빔 경화와 같은 경화 기술을 하나 이상 조합하는 것이 본 발명의 범주에 속한다.
- [0032] 게다가, 중합성 수지는 적어도 하나의 다른 단량체 및/또는 올리고머 (즉, 상기에 기재된 것 이외의 것, 다시 말해서, 단량체 또는 올리고머 (메트)아크릴레이트 및 올리고머 우레탄 (메트)아크릴레이트 이외의 것)를 포함하는 조성물일 수 있다. 이러한 다른 단량체는 점도를 감소시키고/감소시키거나 열역학적 특성을 개선하고/하거나 굴절률을 증가시킬 수 있다. 이들 특성을 가진 단량체는 아크릴 단량체(즉, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 에스테르, 아크릴아미드 및 메타크릴아미드), 스티렌 단량체 및 에틸렌계 불포화 질소 복소환을 포함한다.
- [0033] 다른 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트 에스테르가 또한 유용하다. 이 유형의 화합물은 2-(N-부틸카르바밀)에틸 (메트)아크릴레이트, 2,4-다이클로로페닐 아크릴레이트, 2,4,6-트라이브로모페닐 아크릴레이트, 트라이브로모페녹시에틸 아크릴레이트, t-부틸페닐 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 페닐 티오아크릴레이트, 페닐티오에틸 아크릴레이트, 알콕실화 페닐 아크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트 및 페녹시에틸 아크릴레이트에 의해 예시된다. 테트라브로모비스페놀 A 다이에폭시드와 (메트)아크릴산의 반응 생성물이 또한 적합하다.
- [0034] 다른 단량체는 또한 단량체성 N-치환 또는 N,N-이치환 (메트)아크릴아미드, 특히 아크릴아미드일 수 있다. 이들은 N-알킬아크릴아미드 및 N,N-다이알킬아크릴아미드, 특히 C1-4 알킬 기를 포함하는 것을 포함한다. 예로는 N-아이소프로필아크릴아미드, N-t-부틸아크릴아미드, N,N-다이메틸아크릴아미드, 및 N,N-다이에틸아크릴아미드가 있다.
- [0035] 다른 단량체는 추가로 폴리오 올멀티(메트)아크릴레이트일 수 있다. 그러한 화합물은 전형적으로 2-10개 탄소 원자를 함유한 지방족 다이올, 트라이올, 및/또는 테트라올로부터 제조된다. 적합한 폴리(메트)아크릴레이트의 예로는 에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트, 2-에틸-2-하이드록시메틸-1,3-프로판다이올 트라이아실레이트 (트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트), 다이(트라이메틸올프로판) 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 상응하는 메타크릴레이트 및 상기 폴리오 올의 알콕실화 (보통 에톡실화) 유도체의 (메트)아크릴레이트가 있다. 둘 이상의 에틸렌계 불포화기를 가진 단량체가 가교결합제로서의 역할을 할 수 있다.
- [0036] 다른 단량체로 사용하기에 적합한 스티렌 화합물은 스티렌, 다이클로로스티렌, 2,4,6-트라이클로로스티렌, 2,4,6-트라이브로모스티렌, 4-메틸스티렌 및 4-페녹시스티렌을 포함한다. 에틸렌계 불포화 질소 복소환은 N-비닐피롤리돈 및 비닐피리딘을 포함한다.
- [0037] 방사선 경화성 재료 내의 구성 비율은 변할 수 있다. 일반적으로, 유기 성분은 약 30 내지 100%의 단량체 및/또는 올리고머 (메트)아크릴레이트 또는 올리고머 우레탄 멀티(메트)아크릴레이트를 포함할 수 있으며, 임의의 나머지는 다른 단량체 및/또는 올리고머이다.
- [0038] 표면 레벨링제(leveling agent)가 매트릭스에 포함될 수 있다. 레벨링제는 바람직하게는 매트릭스 수지를 평활화(smoothing)하기 위해 사용된다. 예에는 실리콘-레벨링제, 아크릴-레벨링제, 및 불소-함유-레벨링제가 포함된다. 일 실시 형태에서, 실리콘-레벨링제는 폴리옥시알킬렌 기가 부가된 폴리다이메틸 실록산 골격을 포함한다.
- [0039] 매트릭스를 위해 유용한 무기 재료에는 유리, 금속, 금속 산화물, 및 세라믹이 포함된다. 바람직한 무기 재료에는 산화규소, 지르코니아, 오산화바나듐, 및 탄화텅스텐이 포함된다.
- [0040] 나노스케일 분산상은 매트릭스 내에 랜덤하게 분산된 불연속 상이다. 나노스케일 분산상은 나노입자 (예를 들어, 나노구체, 나노큐브 등), 나노튜브, 나노섬유, 케이징된(caged) 분자, 초분지형(hyperbranched) 분자, 미셀, 또는 역 미셀을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 분산상은 나노입자 또는 케이징된 분자를 포함하며; 더욱 바람직하게는, 분산상은 나노입자를 포함한다. 나노스케일 분산상은 회합되거나(associated), 회합되지 않거나, 또는 둘 모두일 수 있다. 나노스케일 분산상은 잘 분산될 수 있다. 잘 분산된다는 것은 집괴

(agglomeration)가 거의 없음을 의미한다.

- [0041] 나노입자는 평균 직경이 약 1 nm 내지 약 100 nm 범위이다. 일부 실시 형태에서, 나노입자는 평균 입자 크기가 100 nm 미만 (일부 실시 형태에서, 5 nm 내지 40 nm의 범위)이다. 용어 "나노입자"는 직경이 약 100 nm 미만인 콜로이드성 입자 (1차 입자 또는 회합된 입자)를 의미하는 것으로 본 명세서에서 추가로 정의될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "회합된 입자"는 응집된(aggregated) 및/또는 집괴된 2 이상의 1차 입자의 그룹화를 지칭한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "응집된"은 서로 화학 결합할 수 있는 1차 입자들 사이의 강력한 회합을 나타낸다. 응집체의 보다 작은 입자로의 붕괴는 달성하기가 어렵다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "집괴된"은 전하 또는 극성에 의해 함께 유지될 수 있으며 더욱 작은 실제로 분리가 가능한 1차 입자들의 약한 회합을 나타낸다. 용어 "1차 입자 크기"는 회합되지 않은 단일 입자의 크기로서 본 명세서에서 정의된다. 나노스케일 분산상의 치수 또는 크기는 전자 현미경 (즉, 예를 들어, 투사 전자 현미경 (TEM))에 의해 결정될 수 있다.
- [0042] 분산상을 위한 나노입자는 카본, 금속, 금속 산화물 (예를 들어,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , 규산마그네슘, 인듐 주석 산화물, 및 안티몬 주석 산화물), 탄화물, 질화물, 붕화물, 할로겐화물, 플루오로카본 고형물 (예를 들어, 폴리(테트라플루오로에틸렌)), 탄산염 (예를 들어, 탄산칼슘), 및 그 혼합물을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 나노스케일 분산상은  $\text{SiO}_2$  나노입자,  $\text{ZrO}_2$  나노입자,  $\text{TiO}_2$  나노입자,  $\text{ZnO}$  나노입자,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  나노입자, 탄산칼슘 나노입자, 규산마그네슘 나노입자, 인듐 주석 산화물 나노입자, 안티몬 주석 산화물 나노입자, 폴리(테트라플루오로에틸렌) 나노입자, 또는 카본 나노입자 중 적어도 하나를 포함한다. 금속 산화물 나노입자는 완전히 응축된 것일 수 있다. 금속 산화물 나노입자는 결정질일 수 있다.
- [0043] 전형적으로, 나노입자/나노분산상은 매트릭스 내에 약 1 중량% 내지 약 60 중량% 범위 (바람직하게는, 약 10 중량% 내지 약 40 중량% 범위)의 양으로 존재한다. 전형적으로, 부피 기준으로, 나노입자/나노분산상은 매트릭스 내에 약 0.5 부피% 내지 약 40 부피% 범위 (바람직하게는, 약 5 부피% 내지 약 25 부피% 범위, 더욱 바람직하게는, 약 1 부피% 내지 약 20 부피% 범위, 및 더욱 더 바람직하게는 약 2 부피% 내지 약 10 부피% 범위)의 양으로 존재하지만, 이러한 범위를 벗어나는 양이 또한 유용할 수 있다.
- [0044] 예시적인 실리카는, 예를 들어, 미국 일리노이주 네이퍼빌 소재의 날코 케미칼 컴퍼니(Nalco Chemical Co.)로부터 상표명 "날코 콜로이드 실리카(NALCO COLLOIDAL SILICA)", 예를 들어, 제품 1040, 1042, 1050, 1060, 2327 및 2329로 구매가능하다. 예시적인 건식 실리카에는, 예를 들어, 미국 뉴저지주 파시파니 소재의 에보닉 데구사 컴퍼니(Evonik Degusa Co.)로부터 상표명 "에어로실(AEROSIL) 시리즈 OX-50", 및 제품 번호 -130, -150, 및 -200으로; 그리고 미국 일리노이주 투스콜라 소재의 카보트 코퍼레이션(Cabot Corp.)으로부터 상표명 "캡-오-스퍼스(CAB-O-SPERSE) 2095", "캡-오-스퍼스 A105" 및 "캡-오-실(CAB-O-SIL) M5"로 입수가 가능한 것들이 포함된다. 다른 콜로이드성 실리카가 또한 닛산 케미칼스(Nissan Chemicals)로부터 상표명 "IPA-ST", "IPA-ST-L", 및 "IPA-ST-ML"로 입수가 가능하다. 예시적인 지르코니아는, 예를 들어, 날코 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 "날코 OOS008"로 입수가 가능하다.
- [0045] 선택적으로, 나노입자는 표면개질된 나노입자이다. 바람직하게는, 표면 처리는 나노입자를 안정화시켜서, 이 입자들이 중합성 수지 중에 잘 분산되어 실질적으로 균질한 조성물로 이어지게 한다. 더욱이, 경화 동안 안정화된 입자가 중합성 수지와 공중합하거나 또는 반응할 수 있도록 나노입자는 그 표면의 적어도 일부가 표면 처리제로 개질될 수 있다.
- [0046] 나노입자는 바람직하게는 표면 처리제로 처리된다. 일반적으로, 표면 처리제는 입자 표면에 (공유적으로, 이온적으로 또는 강한 물리흡착을 통해) 부착될 제1 말단 및 입자와 수지와와의 상용성을 부여하고/하거나 경화 동안 수지와 반응하는 제2 말단을 갖는다. 표면 처리제의 예에는 알코올, 아민, 카르복실산, 설폰산, 포스폰산, 실란 및 티타네이트가 포함된다. 처리제의 바람직한 유형은, 부분적으로는 금속 산화물 표면의 화학적 성질에 의해 결정된다. 실란은 실리카에 바람직하며, 다른 것은 규산질 충전체에 바람직하다. 실란 및 카르복실산은 지르코니아와 같은 금속 산화물에 바람직하다. 표면 개질은 단량체와의 혼합에 이어서, 또는 혼합 후에 행해질 수 있다. 실란의 경우에 수지 내로 혼입하기 전에 실란을 입자 또는 나노입자 표면과 반응시키는 것이 바람직하다. 표면 개질제의 필요량은 입자 크기, 입자 유형, 개질제 분자량, 및 개질제 유형과 같은 몇몇 인자에 따라 좌우된다.
- [0047] 표면 처리제의 대표적인 실시 형태는 아이소옥틸 트라이-메톡시-실란, N-(3-트라이에톡시실릴프로필)메톡시에톡시-에톡시에틸 카르바메이트(PEG3TES), N-(3-트라이에톡시실릴프로필)메톡시에톡시에톡시에틸 카르바메이트

(PEG2TES), 3-(메타크릴로일옥시)프로필트라이메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필트라이에톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필메틸다이메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시프로필)메틸다이메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필다이메틸에톡시실란, 비닐다이메틸에톡시실란, 페닐트라이메타옥시실란, n-옥틸트라이메톡시실란, 도데실트라이메톡시실란, 옥타데실트라이메톡시실란, 프로필트라이메톡시실란, 헥실트라이메톡시실란, 비닐메틸다이아톡시실란, 비닐메틸다이에톡시실란, 비닐트라이아세톡시실란, 비닐트라이에톡시실란, 비닐트라이아이소프로폭시실란, 비닐트라이메톡시실란, 비닐트라이페녹시실란, 비닐트라이-t-부톡시실란, 비닐트리스-아이소부톡시실란, 비닐트라이아이소프로페녹시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 스티릴에틸트라이메톡시실란, 머캅토프로필트라이메톡시실란, 3-글리시독시프로필트라이메톡시실란, 아크릴산, 메타크릴산, 올레산, 스테아르산, 도데칸산, 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)아세트산(MEEAA), 베타-카르복시에틸아크릴레이트, 2-(2-메톡시에톡시)아세트산, 메톡시페닐 아세트산, 및 그 혼합물과 같은 화합물을 포함한다. 특히 예시적인 실란 표면 개질제는, 예를 들어, 미국 웨스트버지니아주 사우스 찰스턴 크럼프턴 소재의 오에스아이 스페셜티즈(OSI Specialties)로부터 상표명 "실퀘스트(SILQUEST) A1230"으로 구매가능하다.

[0048] 콜로이드 분산물 중의 입자의 표면-개질은 다양한 방식으로 이루어질 수 있다. 이 방법은 무기 분산물과, 표면 개질제와의 혼합물을 포함한다. 선택적으로, 공용매, 예를 들어, 1-메톡시-2-프로판올, 에탄올, 아이소프로판올, 에틸렌 글리콜, N,N-다이메틸아세트아미드 및 1-메틸-2-피롤리디논이 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. 한 가지 방법에서, 혼합물을 약 85°C에서 약 24시간 동안 반응시켜, 표면 개질된 졸을 생성할 수 있다. 금속 산화물을 표면 개질하는 다른 방법에서는, 금속 산화물의 표면 처리는 입자 표면에 산성 분자를 흡착시키는 것을 바람직하게 포함할 수 있다. 중금속 산화물의 표면 개질은 바람직하게는 실온에서 일어난다.

[0049] 실란을 사용한  $ZrO_2$ 의 표면 개질은 산성 조건 또는 염기성 조건 하에 이루어질 수 있다. 일례에서, 실란은 산성 조건 하에서 적합한 기간 동안 가열된다. 이때, 이 분산액이 수성 암모니아(또는 다른 염기)와 조합된다. 이러한 방법은  $ZrO_2$  표면으로부터의 산 반대 이온의 제거뿐만 아니라 실란과의 반응을 가능하게 한다. 다른 방법에서 입자는 분산물로부터 침전되어 액체 상으로부터 분리된다.

[0050] 표면 개질제들의 조합이 유용할 수 있으며, 예를 들어, 여기서 상기 제제들 중 적어도 하나는 경화가능한 수지와 공중합가능한 작용기를 갖는다. 예를 들어, 중합 기는 개환 중합되는 에틸렌계 불포화 또는 사이클릭 작용기일 수 있다. 에틸렌계 불포화 중합 기는, 예를 들어 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 또는 비닐 기일 수 있다. 개환 중합을 거치는 환형 작용기는 일반적으로 헤테로원자, 예를 들어, 산소, 황 또는 질소, 및 바람직하게는 에폭사이드와 같은 산소를 함유한 3-원 고리를 함유한다.

[0051] 나노분산상을 위해 유용한 케이지된 분자는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산 분자를 포함하며, 이 분자는 실리콘과 산소의 케이지-유사 하이브리드 분자이다. 다면체 올리고머 실세스퀴옥산 (POSS) 분자는 조성 및 공유된 명명법 시스템 둘 모두를 통해 실리콘과 밀접하게 관련된 화합물의 계속 발전 중인 부류로부터 유래된다. POSS 분자는 두 가지 독특한 특징을 가지는데, 즉 (1) 화학 조성이 실리카 ( $SiO_2$ )와 실리콘 ( $R_2SiO$ ) 사이의 하이브리드 중간체( $RSiO_{1.5}$ )이며, (2) 분자는 중합체 치수에 대하여 물리적으로 크고 대부분의 중합체 세그먼트 및 코일과 크기가 거의 동등하다. 결과적으로, POSS 분자는 가능한 실리카의 최소 입자(약 1-1.5 nm)로 생각될 수 있다. 그러나, 실리카 또는 개질 점토와 달리, 각각의 POSS 분자는 중합 또는 중합체 사슬에 POSS 단량체를 그래프트시키기에 적합한 공유 결합된 반응성 작용기를 함유한다. 또한, POSS 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체는 자외선(UV) 경화에 적합하다. 고 작용성 POSS 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 (예를 들어, 미국 미시시피주 하티스버그 소재의 하이브리드 플라스틱스, 인크(Hybrid Plastics, Inc.)로부터 예를 들어 상표명 "MA0735" 및 "MA0736"로 입수가가능)는 대부분의 UV-경화성 아크릴 및 우레탄 아크릴 단량체 또는 올리고머와 혼화성이어서, 기계적으로 내구성인 하드코트를 형성하며, 여기서 POSS 분자는 유기 코팅 매트릭스 내에 균일하게 분산된 나노상을 형성한다.

[0052] 카본이 또한 미국 특허 제7,368,161호(맥구란(McGurran) 등)에 보고된 바과 같이 흑연, 카본 나노튜브, 벌키 볼(bulky ball), 또는 카본 블랙의 형태로 나노분산상에 사용될 수 있다.

[0053] 나노분산상에 사용될 수 있는 추가 재료에는, 예를 들어, 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 코포레이션(Ciba Corporation)으로부터 상표명 "이르가스타트(IRGASTAT) P18"로, 그리고 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 암파세트

코포레이션(Ampacet Corporation)으로부터 상표명 "암파세트(AMPACET) LR-92967"로 입수가능한 것이 포함된다.

[0054]

나노구조화된 이방성 표면은 전형적으로 높이 대 폭 비가 2:1 이상 (일부 실시 형태에서, 5:1, 10:1, 25:1, 50:1, 75:1, 100:1, 150:1 이상, 또는 심지어 200:1 이상)인 나노특징부를 포함한다. 나노구조화된 이방성 표면의 예시적인 나노특징부는 나노필라(nano-pillar) 또는 나노컬럼(nano-column), 또는 나노필라 또는 나노컬럼, 이방성 나노홀, 또는 이방성 나노기공을 포함하는 연속 나노벽을 포함한다. 바람직하게는, 나노특징부는 편광기에 대략 수직인 가파른 측벽을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 나노특징부의 대부분은 분산상 재료로 캡핑된다. 일부 실시 형태에서, 나노분산상의 농도는 매트릭스 내에서보다 표면에서 더 높다. 예를 들어, 표면에서의 나노분산상의 부피 분율은 벌크에서보다 2배 이상 더 높을 수 있다.

[0055]

일부 실시 형태에서, 매트릭스는 먼지와 미립자의 유인을 최소화하고 따라서 표면 품질을 유지하기 위하여 정전기 방산을 위한 재료를 포함할 수 있다. 정전기 방산을 위한 예시적인 재료에는, 예를 들어, 미국 오하이오주 위클리프 소재의 루브리졸(Lubrizol)로부터 상표명 "스타트-라이트(STAT-RITE)", 예를 들어, X-5091, M-809, S-5530, S-400, S-403, 및 S-680로 입수가능한 중합체; 미국 오하이오주 신시내티 소재의 에이치.씨.스타르크(H.C. Starck)로부터 입수가능한 3,4-폴리에틸렌다이옥시테오펜-폴리스티렌설포네이트 (PEDOT/PSS); 미국 뉴욕주 뉴욕 소재의 토멘 아메리카 인크.(Tomen America Inc.)로부터 상표명 "펠레스타트(PELESTAT) NC6321" 및 "펠레스타트 NC7530"로 입수가능한 정전기방지 첨가제; 및 미국 특허 제6,372,829호 (라만나(Lamanna) 등)와 미국 특허 출원 공개 제2007/0141329 A1호 (양(Yang) 등)에 보고된 바와 같은, 비중합체성 질소 오늄 양이온 및 약하게 배위하는 플루오로유기 음이온으로 이루어진 적어도 하나의 이온성 염을 함유하는 정전기방지 조성물이 포함된다.

[0056]

나노구조화된 표면은 매트릭스를 이방성으로 에칭하여 형성할 수 있다. 나노스케일 분산상을 포함하는 매트릭스는, 예를 들어, 편광기 상에 코팅으로서 제공될 수 있다. 본 기술 분야에 공지된 방법 (예를 들어, 캐스팅 드럼에 의한 캐스팅 경화, 다이 코팅, 유동 코팅(flow coating), 또는 딥 코팅)을 사용하여, 분산상을 포함하는 매트릭스를 편광기 상에 코팅하고 경화할 수 있다. 코팅은 약 1 마이크로미터 초과 (바람직하게는 약 4 마이크로미터 초과)의 임의의 원하는 두께로 제조될 수 있다. 또한, 코팅은 UV, 전자 빔, 또는 열에 의해 경화될 수 있다. 대안적으로, 분산상을 포함하는 매트릭스는 물품 자체일 수 있다.

[0057]

적합한 편광기는 본 기술 분야에 공지되어 있으며, 반사 편광기 및 흡수 편광기가 포함된다. 다양한 편광기 필름이 본 명세서에 기재된 나노구조화된 물품을 위한 기재로서 사용될 수 있다. 편광기 필름은 전체가 복굴절성인 광학 층, 일부가 복굴절성인 광학 층, 또는 전체가 등방성인 광학 층의 일부 조합으로 구성된 다층 광학 필름일 수 있다. 편광기 필름은 10개 이하의 층, 수백 개, 또는 심지어 수천 개의 층을 가질 수 있다. 예시적인 다층 편광기 필름에는 디스플레이 패널에서 휘도를 증대시키고/증대시키거나 눈부심(glare)을 감소시키기 위해 액정 디스플레이 장치와 같은 매우 다양한 응용에서 사용되는 것들이 포함된다. 편광기 필름은 또한 광 강도 및 눈부심을 감소시키기 위해 선글라스에서 사용되는 것들을 포함하는 편광기일 수 있다. 편광기 필름은 편광기 필름, 반사 편광기 필름, 흡수 편광기 필름, 확산기 필름, 휘도 향상 필름, 터닝 필름(turning film), 거울 필름, 또는 그 조합을 포함할 수 있다. 예시적인 반사 편광기 필름에는 미국 특허 제5,825,543호 (오우더커크(Ouderkirk) 등), 제5,867,316호 (칼슨(Carlson) 등), 제5,882,774호 (존자(Jonza) 등), 제6,352,761 B1호 (헤브링크(Hebrink) 등), 제6,368,699 B1호 (길버트(Gilbert) 등), 및 제6,927,900 B2호 (리우(Liu) 등); 미국 특허 출원 공개 제2006/0084780 A1호 (헤브링크 등) 및 제2001/0013668 A1호 (니아빈(Neavin) 등); 및 국제 특허 공개 WO 95/17303호 (오우더커크 등), WO 95/17691호 (오우더커크 등), WO95/17692호 (오우더커크 등), WO 95/17699호 (오우더커크 등), WO 96/19347 (존자 등), WO 97/01440 (길버트 등), WO 99/36248호 (니아빈 등), 및 WO99/36262호 (헤브링크 등)에 보고된 것들이 포함되며, 상기 문헌들의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함된다. 예시적인 반사 편광기 필름에는 또한 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)에 의해 상표명 "비퀴티(VIKUITI) 이중 휘도 향상 필름(DBEF)", "비퀴티 휘도 향상 필름 (BEF)", "비퀴티 확산 반사 편광기 필름 (DRPF)", "비퀴티 향상된 경면 반사기(ESR)", 및 "어드밴스드 편광기 필름(APF)"으로 판매되는 구매가능한 광학 필름이 포함된다. 예시적인 흡수 편광기 필름은, 예를 들어, 일본 도쿄 소재의 산리츠 코포레이션(Sanritz Corp.)으로부터 상표명 "LLC2-5518SF"로 구매가능하다.

[0058]

광학 필름은 하나 이상의 비-광학 층 (즉, 광학 필름의 광학 특성의 결정에 유의하게 참여하지 않는 층)을 가질 수 있다. 비-광학 층은, 예를 들어, 임의의 상기 참고문헌에 기재된 바와 같은 기계적, 화학적, 광학적, 다수의 부가적 특징; 내인열성 또는 내천공성, 내후성, 및/또는 내용매성을 부여하거나 개선하는 데 사용될 수 있다.

- [0059] 일부 실시 형태에서, 나노스케일 분산상을 포함하는 매트릭스의 표면은 미세구조화될 수 있다. 예를 들어, v-홈 미세구조화된 표면을 갖는, 편광기 (예를 들어, 흡수 편광기 또는 반사 편광기)를, 선택적으로, 나노분산상을 포함하는 중합성 매트릭스 재료로 코팅하고 플라즈마 에칭에 의해 처리하여 v-홈 미세구조화된 표면 상에 나노구조체를 형성할 수 있다. 다른 예에는 미국 특허 제7,378,136호 (포코니(Pokorny) 등)에 보고된, 다용매 코팅 용액으로부터의 용매 증발 공정을 제어하여 생성된, 미세한 미세구조화된 표면; 또는 미국 특허 제7,604,381호(헤브링크 등)에 보고된 미세복제 방법으로부터의 구조화된 표면; 또는 예를 들어, 전기장 및 자기장에 의해 유도된 임의의 다른 구조화된 표면이 포함된다.
- [0060] 매트릭스는 화학 반응성 플라즈마를 사용하여 이방성으로 에칭될 수 있다. RIE 공정은, 예를 들어, 진공 하에서 전자기장에 의해 플라즈마를 생성하는 것을 수반한다. 플라즈마로부터의 고에너지 이온은 매트릭스 재료를 공격하거나 에칭해 낸다.
- [0061] 전형적인 RIE 시스템은 이온을 가속하는 전기장을 생성하는 2개의 평행한 전극, "전력공급된 전극" (또는 "샘플 캐리어 전극")과 상대 전극을 갖는 진공 챔버로 이루어진다. 전력공급된 전극은 챔버의 바닥 부분에 위치하며 챔버의 나머지로부터 전기적으로 절연되어 있다. 나노구조화된 물품 또는 샘플은 전력공급된 전극 상에 놓여진다. 반응성 가스 화학종은, 예를 들어 챔버의 상부에 있는 작은 입구(inlet)를 통해 챔버에 첨가될 수 있으며, 챔버의 바닥에서 진공 펌프 시스템으로 빠져나갈 수 있다. 전력공급된 전극에 RF 전자기장을 적용함으로써 시스템 내에 플라즈마가 형성된다. 전자기장은 전형적으로 13.56 MHz 발진기(oscillator)를 사용하여 생성되지만, 다른 RF 공급원 및 주파수 범위가 사용될 수 있다. 가스 분자가 분해되어 플라즈마에서 이온화될 수 있고 전력공급된 전극을 향해 가속되어 샘플을 에칭할 수 있다. 큰 전압 차이는 이온이 전력공급된 전극으로 향하게 하며, 여기서 이온은 에칭할 샘플과 충돌한다. 이온은 대부분 수직으로 전달되기 때문에, 샘플의 에칭 프로파일은 사실상 이방성이다. 바람직하게는, 전력공급된 전극은 상대 전극보다 더 작아서 전력공급된 전극에 인접한 이온 시스(ion sheath)를 가로질러 큰 전압(voltage potential)을 생성한다. 바람직하게는, 에칭은 약 100 nm를 초과하는 깊이까지 된다.
- [0062] 공정 압력은 전형적으로 약 2.67 Pa (20 mTorr) 미만 (바람직하게는, 약 1.33 Pa (10 mTorr) 미만) 그러나 약 0.13 Pa (1 mTorr) 초과로 유지된다. 이러한 압력 범위는 비용효과적인 방식으로 이방성 나노구조체를 생성하는 데 매우 도움이 된다. 압력이 약 2.67 Pa (20 mTorr) 초과인 경우에, 이온 에너지의 충돌 감쇄(collisional quenching)로 인해, 에칭 공정은 더욱 등방성으로 된다. 유사하게, 압력이 약 0.13 Pa (1 mTorr) 미만으로 되는 경우, 반응성 화학종의 개수 밀도의 감소로 인해 에칭 속도가 매우 낮아진다. 또한, 가스 펌핑 필요성이 매우 높아진다.
- [0063] 에칭 공정의 RF 전력의 전력 밀도는 바람직하게는 약 0.1 와트/cm<sup>2</sup> 내지 약 1.0 와트/cm<sup>2</sup> (바람직하게는, 약 0.2 와트/cm<sup>2</sup> 내지 약 0.3 와트/cm<sup>2</sup>)의 범위이다.
- [0064] 사용되는 가스의 유형 및 양은 에칭할 매트릭스 재료에 따라 좌우될 것이다. 반응성 가스 화학종은 분산상보다는 매트릭스 재료를 선택적으로 에칭할 필요가 있다. 탄화수소의 에칭 속도를 향상시키거나 비탄화수소 재료의 에칭을 위해 추가 가스를 사용할 수 있다. SiO<sub>2</sub>, 탄화텅스텐, 질화규소, 및 무정형 규소와 같은 재료를 에칭하기 위해, 예를 들어, 퍼플루오로메탄, 퍼플루오로에탄, 퍼플루오로프로판, 육불화황, 삼불화질소과 같은 불소 함유 가스가 산소에 첨가되거나 또는 자체로 도입될 수 있다. 마찬가지로 염소-함유 가스가 알루미늄, 황, 탄화붕소, 및 II족 내지 VI족 (카드뮴, 마그네슘, 아연, 황, 셀레늄, 텔루륨, 및 그 조합을 포함함)으로부터 및 III족 내지 V족 (알루미늄, 갈륨, 인듐, 비소, 인, 질소, 안티몬, 또는 그 조합을 포함하지만 이로 한정되지 않음)으로부터의 반도체와 같은 재료의 에칭을 위해 첨가될 수 있다. 메탄과 같은 탄화수소 가스가 비화갈륨, 갈륨, 및 인듐과 같은 재료의 에칭을 위해 사용될 수 있다. 불활성 가스, 특히 아르곤과 같은 무거운 가스가 이방성 에칭 공정을 향상시키기 위해 첨가될 수 있다.
- [0065] 본 발명의 방법은 또한 연속식 롤-투-롤(roll-to-roll) 공정을 사용하여 실시할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 방법은 "원통형" RIE를 사용하여 실시할 수 있다. 원통형 RIE는 회전하는 원통형 전극을 사용하여 본 발명의 물품의 표면 상에 이방성으로 에칭된 나노구조체를 제공한다.
- [0066] 일반적으로, 본 발명의 나노구조화된 물품을 제조하기 위한 원통형 RIE는 하기와 같이 설명될 수 있다. 무선 주파수(radio-frequency; RF)에 의해 전력공급되는 회전가능한 원통형 전극 ("드럼 전극") 및 접지된 상대 전극이 진공 용기 내에 제공된다. 상대 전극은 진공 용기 그 자체를 구성할 수 있다. 에칭제를 포함하는 가스가 진공 용기 내로 공급되며, 플라즈마가 점화되어 드럼 전극과 접지 상대 전극 사이에서 지속된다. 조건은 충분

한 이온 충격이 드럼의 원주에 수직으로 향하도록 선택된다. 이어서, 나노분산상을 함유하는 매트릭스를 포함하는 연속 물품을 드럼의 원주 주위에 둘러쌀 수 있으며 매트릭스를 물품의 평면에 수직한 방향으로 에칭할 수 있다. 매트릭스는 필름 또는 웨브와 같은 물품 상의 코팅의 형태일 수 있으며, 매트릭스는 물품 자체일 수 있다. 물품의 노출 시간은 생성된 나노구조체의 소정의 에칭 깊이를 얻기 위해 제어될 수 있다. 이 공정은 대략 1.33 Pa (10 mTorr)의 작업 압력에서 실시될 수 있다.

[0067] 도 1과 도 2는 본 발명의 방법에 유용한 원통형 RIE 장치를 예시한다. 플라즈마 생성 및 이온 가속을 위한 보통의 요소가 일반적으로 10으로 표시된다. 이 RIE 장치(10)는 지지 구조체(12), 하나 이상의 도어(18)의 전방 패널(16), 측벽(20) 및 그 내부가 하나 이상의 구획으로 분할된 내부 챔버(24)를 한정하는 백플레이트(back plate; 22)를 포함하는 하우징(14), 챔버 내에 회전가능하게 부착된 드럼(26), 챔버 내에 회전가능하게 부착되며 일반적으로 28로 불리는 복수의 킬 메커니즘, 드럼(26)을 회전가능하게 구동하기 위한 구동 어셈블리(drive assembly; 37), 챔버 내에 회전가능하게 부착된 아이들러 롤러(32), 및 챔버에 유체 연결된 진공 펌프(34)를 포함한다.

[0068] 지지 구조체(12)는 원하는 형태로, 본 발명의 경우에는 수직 직립 방식으로 하우징(14)을 지지하기 위한, 본 기술 분야에 공지된 임의의 수단이다. 도 1과 도 2에 도시된 바와 같이, 하우징(14)은 하기에 보다 상세히 기재된 바와 같이 2-부분 하우징일 수 있다. 이 실시 형태에서, 지지 구조체(12)는 장치(10)를 지지하기 위한 2-부분 하우징의 각 면에 부착된 교차 지지체(40)를 포함한다. 구체적으로, 교차 지지체(40)는 각각 장치(10)를 이동 및 지지하기 위한 휠(42)과 조정가능한 받침대(feet; 44) 둘 모두를 포함한다. 도 1과 도 2에 도시된 실시 형태에서, 교차 지지체(40)는 부착 지지체(46)를 통해 하우징(14)의 각 면에 부착된다. 구체적으로, 교차 지지체(40)는 부착 지지체(46)를 통해 측벽(20) 중 하나, 즉 기저부 측벽에 연결되는 한편, 하우징(14)의 다른 면상의 교차 지지체(40)는 부착 지지체(46)에 의해 백플레이트(22)에 연결된다. 도 1에 도시된 바와 같이 추가의 크로스바(crossbar; 47)가 장치(10)의 우측의 교차 지지체(40)들 사이에 공급된다. 이것은 추가적인 구조적 보강을 제공할 수 있다.

[0069] 하우징(14)은 배기, 배기 후 도입된 가스의 보유, 가스로부터의 플라즈마 생성, 이온 가속, 및 에칭이 가능한 제어된 환경을 제공하는 임의의 수단일 수 있다. 도 1과 도 2에 도시된 실시 형태에서, 하우징(14)은 전방 패널(16), 4개의 측벽(20), 및 백플레이트(22)를 포함하는 외벽을 갖는다. 외벽은 챔버(24)로 표시되는, 중공 내부를 갖는 박스를 한정한다. 측벽(20)과 백플레이트(22)는 챔버(24)의 배기, 플라즈마 생성을 위한 유체의 보유, 플라즈마 생성, 이온 가속, 및 에칭을 가능하게 하기에 충분한 방식으로 측벽(20)과 백플레이트(22)를 서로에게 단단히 고정하기 위하여 본 기술 분야에 공지된 임의의 방식으로 함께 체결된다. 전방 패널(16)은 기재를 로딩 및 언로딩하고 유지 보수(maintenance)를 수행하기 위한 챔버(24)에의 접근을 제공하기 위해 확고하게 고정되지는 않는다. 전방 패널(16)은 한 쌍의 도어(18)를 한정하도록 측벽(20)들 중 하나에 힌지(50) (또는 등가의 연결 수단)를 통해 연결된 2개의 플레이트로 분할된다. 이들 도어는 바람직하게는 진공 밀봉부(seal; 예를 들어, O-링)의 사용을 통해 측벽(20)의 에지에 밀봉된다. 잠금 메커니즘(52)은 선택적으로 도어(18)를 측벽(20)에 고정하며 챔버(24)의 배기, 플라즈마 생성을 위한 유체의 보관, 플라즈마 생성, 이온 가속, 및 에칭을 허용하는 방식으로 도어(18)를 벽(20)에 고정할 수 있는 임의의 메커니즘일 수 있다.

[0070] 일 실시 형태에서, 챔버(24)는 분할 벽(54)에 의해 두 개의 구획(56, 58)으로 분할된다. 벽(54) 내의 통로 또는 구멍(60)은 구획들 사이에서 유체 또는 기체의 통로를 제공한다. 대안적으로, 챔버는 단지 하나의 구획이거나 셋 이상의 구획일 수 있다. 바람직하게는, 챔버는 단지 하나의 구획이다.

[0071] 하우징(14)은 그 내부에서 일어나는 에칭 공정을 관측할 수 있도록 고압용의 투명한 중합체 플레이트(64)가 포트(62)를 밀봉가능하게 덮은 복수의 관측 포트(view port; 62)를 포함한다. 하우징(14)은 또한 그 안에 다양한 센서(예를 들어, 온도, 압력 등)가 고정될 수 있는 복수의 센서 포트(66)를 포함한다. 하우징(14)은 필요에 따라 유체가 챔버(24) 내로 도입될 수 있는 도관 연결부를 제공하는 유입 포트(68)를 추가로 포함한다. 하우징(14)은 또한 가스와 액체가 챔버(24)로부터 펌핑되거나 또는 달리 배기되도록 하는 펌프 포트(70, 72)를 포함한다.

[0072] 펌프(34)는 (도 2에 도시된 바와 같이) 면(20)들 중 하나, 바람직하게는 기저부로부터 현수된 것으로 도시되어 있다. 펌프(34)는, 예를 들어, 하우징(14) 내의 제어된 환경에 유체 연결된 터보-분자 펌프일 수 있다. 확산 펌프 또는 저온 펌프(cryopump)와 같은 다른 펌프를 이용하여 하부 챔버(58)를 배기하고 그 내부의 작업 압력을 유지할 수 있다. 에칭 단계 동안 공정 압력은 이방성 에칭을 제공하기 위하여 바람직하게는 약 0.13 Pa 내지 약 2.67 Pa (약 1 mTorr 내지 약 20 mTorr)이 되도록 선택된다. 슬라이딩 밸브(73)는 이 유체 연결부를 따라

위치되며 선택적으로 펌프(34)와 하우징(14)의 내부 사이의 유체 연통을 차단하거나 그 사이에서 교차할 수 있다. 슬라이딩 밸브(73)는 펌프 포트(62)가 펌프(34)와의 유체 연통과 관련하여 완전히 개방되거나, 부분 개방되거나, 폐쇄될 수 있도록 펌프 포트(62) 위에서 움직일 수 있다.

[0073] 드럼(26)은 바람직하게는 환형 표면(82)과 두 개의 평면 단부 표면(84)을 갖는 원통형 전극(80)이다. 전극은 임의의 전기 전도성 재료로 제조될 수 있으며 바람직하게는 금속 (예를 들어, 알루미늄, 구리, 강, 스테인리스강, 은, 크롬 또는 이들의 합금)이다. 바람직하게는, 전극은 제작 용이성, 낮은 스퍼터 수율, 및 낮은 비용 때문에 알루미늄이다.

[0074] 또한, 드럼(26)은 전기장이 외향 침투하도록 하는 비-코팅 전도성 영역뿐만 아니라 전기장 침투를 방지하여 필름 코팅을 전극의 비-절연 또는 전도성 부분에 제한하기 위한 비전도성 절연 영역을 포함하도록 제작된다. 전기적 비전도성 재료로는 전형적으로 절연체, 예를 들어, 중합체(예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌)가 있다. 단지 작은 채널, 전형적으로 코팅될 편광기의 폭만을 전도성 영역으로서 제공하기 위해 이러한 전기적 비전도성 목적을 충족하는 다양한 실시 형태가 당업자에 의해 구상될 수 있다.

[0075] 도 1은 코팅되지 않은 채 남아 있으며 따라서 전기적으로 전도성인 환형 표면(82) 내의 환형 채널(90)을 제외한, 드럼(26)의 환형 표면(82)과 단부 표면(84)이 전기적 비전도성 또는 절연 재료로 코팅된 드럼(26)의 실시 형태를 도시한다. 또한, 한 쌍의 암부 실드(dark space shield; 86, 88)는 환형 표면(82) 상의 절연 재료를 덮으며, 일부 실시 형태에서는 단부 표면(84)을 덮는다. 절연 재료는 전극의 표면 영역을 제한하는데, 그를 따라 플라스마 생성 및 네거티브 바이어싱(negative biasing)이 일어날 수 있다. 그러나, 절연 재료는 때로는 이온 충격에 의해 오손될 수 있으므로, 암부 실드(86, 88)는 절연된 재료의 일부 또는 전부를 덮을 수 있다. 이들 암부 실드는 알루미늄과 같은 금속으로 제조될 수 있으나, 전도성 매개체(agent)로 작용하지 않으며, 그 이유는 암부 실드가 절연 재료(도시되어 있지 않음)에 의해 전극으로부터 분리되기 때문이다. 이것은 플라스마가 전극 영역에 한정되게 한다.

[0076] 드럼(26)의 다른 실시 형태는 도 3과 도 4에 도시되어 있으며, 여기서 드럼(26)은 드럼(26)의 환형 표면(82)에 부착된 한 쌍의 절연 링(85, 87)을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 절연 링(87)은 또한 단부 표면(84)을 덮도록 작용하는 캡이다. 볼트(92)는 평평한 플레이트 또는 스트랩으로 구현된 지지 수단(94)을 백플레이트(22)에 고정한다. 볼트(92)와 지지 수단(94)은 드럼(26)의 다양한 부품을 지지하는 것을 도울 수 있다. 한 쌍의 절연 링(85, 87)은 일단 환형 표면(82)에 부착되면 채널(90)로 구현된 노출된 전극 부분을 한정한다.

[0077] 전극(80)은, 적용가능한 편광기가 전극과 접촉하는 곳(즉, 전극의 플라스마 암부 한계에 닿아 있는 곳 또는 상기 암부 한계 이내(예를 들어, 약 3 mm))을 제외한 모든 영역에서 절연 재료에 의해 몇몇 방식으로 덮인다. 이것은 편광기와 친밀하게 접촉한 상태로 있을 수 있는 노출된 전극 부분을 한정한다. 전극의 나머지는 절연 재료에 의해 덮인다. 전극이 동력을 받고 전극이 생성된 플라스마에 대해 네거티브하게 바이어스될 경우, 이러한 상대적으로 두꺼운 절연 재료는 그것이 덮는 표면 상의 에칭을 방지한다. 그 결과, 에칭은 덮이지 않은 영역(즉, 절연 재료로 덮이지 않은 영역, 채널(90))에 한정되며, 이 영역은 바람직하게는 상대적으로 얇은 편광기에 의해 덮인다.

[0078] 도 1과 도 2를 참고하면, 드럼(26)은 백플레이트(22) 내의 구멍 내에 부착된 자성유체 피드스루(feedthrough) 및 회전 유니온(38)(또는 등가의 메커니즘)을 통해 백플레이트(22)에 회전가능하게 부착된다. 자성유체 피드스루 및 회전 유니온은 진공 밀봉을 유지하면서 회전 동안 표준 냉각제 유체 도관과 전선으로부터 회전가능한 드럼(26)의 중공 냉각제 통로 및 전도성 전극으로 각각 별도의 유체 및 전기 접속을 제공한다. 회전 유니온은 또한 드럼을 회전시키는 데 필요한 힘을 공급하며, 이 힘은 무브러시(brushless) DC 서보모터와 같은 임의의 구동 수단으로부터 공급된다. 그러나, 백플레이트(22)와 도관 및 전선에의 드럼(26)의 연결은 그러한 연결을 할 수 있게 하는 임의의 수단에 의해 실시될 수 있으며, 이는 자성유체 피드스루 및 회전 유니온에 한정되지 않는다. 그러한 자성유체 피드스루와 회전 유니온의 한 가지 예로는 페로플루이드스 컴퍼니(Ferrofluidics Co.; 미국 뉴햄프셔주 내슈아 소재)에 의해 제조된 약 5 cm (2 인치) 내경의 중공 샤프트 피드스루가 있다.

[0079] 드럼(26)은 구동 어셈블리(37)에 의해 회전가능하게 구동되며, 이 어셈블리는 드럼(26)에 회전 운동을 전달할 수 있는 임의의 기계적 및/또는 전기적 시스템일 수 있다. 도 2에 도시된 실시 형태에서, 구동 어셈블리(37)는 드럼(26)에 견고하게 연결된 중동 폴리(39)에 기계적으로 연결된 구동 폴리(31)에서 끝나는 구동 샤프트를 갖춘 모터(33)를 포함한다. 벨트(35)(또는 등가 구조체)는 구동 폴리(31)로부터 중동 폴리(39)로 회전 운동을 전달한다.

- [0080] 복수의 릴 메커니즘(28)은 백플레이트(22)에 회전가능하게 부착된다. 복수의 릴 메커니즘(28)은 한 쌍의 기재 스폴(28A, 28B)을 갖는 기재 릴 메커니즘을 포함하며, 일부 실시 형태에서는, 또한 한 쌍의 이격 웹 스폴(28C, 28D)을 갖는 이격 웹 릴 메커니즘, 및 한 쌍의 마스킹 웹 스폴(28E, 28F)을 갖는 마스킹 웹 릴 메커니즘을 포함하며, 여기서 각 쌍은 하나의 전달 스폴 및 하나의 테이크업(take-up) 스폴을 포함한다. 도 2로부터 명백한 바와 같이, 적어도 각각의 테이크업 릴(28B, 28D, 28F)은 에칭 동안 필요에 따라 릴을 선택적으로 회전시키는 회전력을 공급하기 위해 후술하는 바와 같이 표준 모터와 같은, 테이크업 릴에 기계적으로 연결된 구동 메커니즘(27)을 포함한다. 또한, 선택된 실시 형태에서 각각의 전달 릴(28A, 28C, 28E)은 웹 및/또는 구동 메커니즘(29)에 팽팽함(tautness)을 공급하기 위한 인장기(tensioner)를 포함한다.
- [0081] 각각의 릴 메커니즘은 전달 스폴 및 테이크업 스폴을 포함하며, 이들은 서로 동일하거나 상이한 구획 내에 있을 수 있으며, 이들은 다시 전극이 있는 동일한 구획 내에 있을 수 있거나 그렇지 않을 수 있다. 각 스폴은 홈을 한정하는, 각 단부로부터 방사상으로 연장하는 림 및 축방향 로드를 갖는 표준 구성의 것이며, 홈 내에서 긴 부재, 이 경우에는 기재 또는 웹이 둘러싸이거나 감겨진다. 각 스폴은 백플레이트(22)를 통해 밀봉가능하게 연장하는 회전가능한 스템에 확실히 부착된다. 스폴이 구동될 경우, 스템은 모터(27; 예를 들어, 무브러시 DC 서보모터)에 기계적으로 연결된다. 비구동 스폴의 경우, 스폴은 구동 메커니즘(29)을 통해 백플레이트(22)에 회전가능한 방식으로 단순히 결합되며 느슨함을 방지하기 위해 장력 메커니즘을 포함할 수 있다.
- [0082] RIE 장치(10)는 또한 챔버 내에 회전가능하게 고정된 아이들러 롤러(32) 및 챔버에 유체 연결된 펌프(34)를 포함한다. 아이들러 롤러는 기재 스폴(28A)로부터 드럼(26) 상의 채널(90)로 그리고 채널(90)로부터 테이크업 기재 스폴(28B)로 기재를 안내한다. 게다가, 이격 웹과 마스킹 웹이 이용될 경우, 아이들러 롤러(32)는 이들 웹과 기재를 기재 스폴(28A) 및 마스킹 웹 스폴(28E)로부터 채널(90)로 그리고 채널(90)로부터 테이크업 기재 스폴(28B) 및 테이크업 마스킹 웹 스폴(28F)로 각각 안내한다.
- [0083] RIE 장치(10)는 추가로 자성유체 피드스루(38)를 통해 전극(80)에 온도 제어 유체를 공급하기 위한 온도 제어 시스템을 포함한다. 온도 제어 시스템은 장치(10)에 제공될 수 있거나 또는 대안적으로는 온도 제어 유체가 전극(80) 내의 통로와 유체 연결되는 한, 별도 시스템으로부터 제공되어 도관을 통해 장치(10)로 펌핑될 수 있다. 온도 제어 시스템은 에칭에 적절한 온도의 전극을 공급하기 위해 필요할 경우 전극(80)을 가열하거나 냉각할 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 온도 제어 시스템은 냉각제 (예를 들어, 물, 에틸렌 글리콜, 클로로 플루오로 카본, 하이드로플루오로에테르, 및 액화 가스(예를 들어, 액체 질소))를 이용하는 냉각 시스템이다.
- [0084] RIE 장치(10)는 또한 배기 포트(들)(70)에 유체 연결된 배기 펌프를 포함한다. 이 펌프는 챔버를 배기시킬 수 있는 임의의 진공 펌프, 예를 들어, 루츠 블로어(Roots blower), 터보 분자 펌프, 확산 펌프, 또는 저온 펌프일 수 있다. 또한, 이 펌프는 기계적 펌프에 의해 보조되거나 지원될 수 있다. 배기 펌프는 장치(10)에 제공될 수 있거나 대안적으로는 별도 시스템으로 제공되고 챔버에 유체 연결될 수 있다.
- [0085] RIE 장치(10)는 또한 바람직하게는 박막을 생성하기 위해 사용되는 유체를 조절하는 질량 유량계(mass flow controller) 형태의 유체 공급기를 포함하며, 상기 유체는 챔버 배기 후에 챔버 내로 펌핑된다. 공급기는 장치(10)에 제공될 수 있거나 대안적으로는 별도 시스템으로 제공되고 챔버에 유체 연결될 수 있다. 공급기는 에칭 동안 적절한 부피 비율의 또는 질량 유량의 유체를 챔버에 공급한다. 에칭 가스는 산소, 아르곤, 염소, 불소, 사불화탄소, 사염화탄소, 퍼플루오로메탄, 퍼플루오로에탄, 퍼플루오로프로판, 삼불화질소, 육불화황, 메탄을 포함할 수 있다. 에칭 공정을 향상시키기 위해 가스 혼합물이 유리하게 사용될 수 있다.
- [0086] RIE 장치(10)는 또한 전기 단자(30)를 통해 전극(80)에 전기 접속된 전원을 포함한다. 전원은 장치(10)에 제공될 수 있거나 대안적으로 별도의 시스템에 제공되어 전기 단자를 통해 전극에 전기 접속될 수 있다(도 2에 도시된 바와 같음). 어떤 경우든, 전원은 충분한 전력을 공급할 수 있는 임의의 발전 또는 송전 시스템이다. (하기 논의 참조)
- [0087] 다양한 전원이 가능하지만, RF 전력이 바람직하다. 이는 주파수가 적절하게 구성된 전력공급된 전극에서 자가 바이어스를 형성할 만큼 충분히 높지만 생성된 플라스마에서 정제파를 생성할 만큼 충분히 높은 것은 아니기 때문이다. RF 전력은 고 출력용으로 확장가능하다(폭이 넓은 웹 또는 기재, 빠른 웹 속도). RF 전력이 이용될 경우, 전극 상의 네가티브 바이어스는 네가티브 자가 바이어스이며, 즉 전극에서 네가티브 바이어스를 유도하기 위해 별도의 전원이 사용될 필요가 없다. RF 전력이 바람직하므로, 이 논의의 나머지는 오로지 거기에 초점을 맞출 것이다.
- [0088] RF 전원은 0.01 MHz 내지 50 MHz, 바람직하게는 13.56 MHz 또는 임의의 그 정수(예를 들어, 1, 2, 또는 3) 배수 범

위 내의 주파수로 전극(80)을 작동시킨다. 전극(80)에 공급되는 이 RF 전력은 챔버 내의 가스로부터 플라즈마를 생성한다. RF 전원은 보조축 전송 라인을 통해 RF 전력을 효과적으로 전송하기 위해 전원의 임피던스를 전송 라인의 임피던스(이것의 저항은 통상적으로 50 옴(ohm)임)와 정합시키도록 작용하는 네트워크를 통해 전극에 연결된 13.56 Mhz 발진기와 같은 RF 발생기일 수 있다.

[0089] 전극에 RF 전력을 적용하면, 플라즈마가 확립된다. 15 RF 플라즈마에서 전력공급된 전극은 플라즈마에 대하여 네가티브 바이어스된다. 이 바이어스는 일반적으로 500 볼트 내지 1400 볼트 범위이다. 이 바이어스는 플라즈마 내의 이온이 전극(80)을 향해 가속되도록 한다. 가속 이온은 하기에서 보다 상세히 개시된 바와 같이 전극(80)과 접촉한 상태로 있는 물품을 에칭한다.

[0090] 작업에서, 에칭을 원하는 기재의 전체 스폴이 스폴(28A)로서 스템 위에 삽입된다. 이들 스폴에의 접근은 하부 도어(18)를 통해 제공되며, 그 이유는 도 1과 도 2에서 스폴이 하부 구획(58)에 위치하는 한편 에칭은 상부 구획(56)에서 발생하기 때문이다. 또한, 빈 스폴은 에칭이 발생한 후 테이크업 스폴로서 기능하도록 스폴(28B)로서 기재 보유 스폴 반대편에 체결된다.

[0091] 만일 스페이서 웨브가 감기 또는 풀기 동안 기재에 완충 작용을 주기를 원하면, 스페이서 웨브 전달 스폴 및/또는 테이크업 스폴이 스폴(28C, 28D)로서 제공될 수 있다(그러나, 도면에 도시된 특정 위치로 스폴이 위치되는 것은 중요하지 않음). 유사하게는, 패턴 방식 또는 달리 부분적 방식으로 에칭이 요구된다면, 마스킹 웨브가 스폴(28E)로서의 입력 스폴 상에 위치될 수 있으며 빈 스폴은 스폴(28F)과 같은 테이크업 스폴로서 위치된다.

[0092] 기재 또는 웨브가 있거나 없는 모든 스폴이 위치된 후, 그 위에서 에칭이 발생할 기재(및 전극 주위에서 함께 이동할 임의의 마스킹 웨브)는 직조되거나 그렇지 않다면 시스템을 통해 테이크업 릴로 당겨진다. 스페이서 웨브는 일반적으로 이 시스템을 통해 직조되지 않으며, 대신 이 단계 직전에 기재로부터 분리되고/되거나 이 단계 직후에 제공된다. 기재는 구체적으로 채널(90) 내의 전극(80) 주위를 둘러싸서 노출된 전극 부분을 덮는다. 기재는 전극이 회전할 때 전극과 접촉을 유지하고 전극과 함께 움직일 만큼 충분히 팽팽하여, 일정 길이의 기재는 항상 에칭을 위한 전극과 접촉한다. 이는 기재가 물의 한 단부에서 다른 단부까지 연속 공정으로 에칭될 수 있게 한다. 이 기재는 에칭을 위한 위치에 있으며 하부 도어(18)는 밀봉되어 폐쇄된다.

[0093] 챔버(24)는 모든 공기와 다른 불순물을 제거하기 위해 배기된다. 일단 에칭제 가스 혼합물이 배기된 챔버 내로 펌핑되면, 장치는 에칭 공정을 시작할 준비가 된다. RF 전원은 전극(80)에 RF 전기장을 제공하도록 작동된다. 이 RF 전기장은 가스가 이온화되도록 하여, 이온이 그 안에 있는 플라즈마를 형성한다. 이는 구체적으로 13.56 Mhz 발진기(oscillator)를 이용하여 생성되지만, 다른 RF 공급원 및 주파수 범위가 사용될 수 있다.

[0094] 플라즈마가 생성되면, RF 전력으로 전극에 계속 동력을 공급함으로써 네가티브 DC 바이어스 전압이 전극(80) 상에서 생성된다. 이러한 바이어스는 이온이 채널(전극(80)의 비-절연 전극 부분(90))을 향해 가속되도록 한다(전극의 나머지는 절연되거나 차폐된다). 이온은 전극(80)의 채널(90)과 접촉하는 기재의 길이에서(분산상에 대하여) 매트릭스 재료를 선택적으로 에칭하여, 기재의 그 길이 상의 매트릭스 재료의 이방성 에칭을 야기한다.

[0095] 연속 에칭을 위하여, 테이크업 스폴은 상부 구획(56)을 통해 그리고 전극(80) 위로 기재와 임의의 마스킹 웨브를 당기도록 구동되어, 매트릭스의 에칭이 환형 채널(90)과 접촉하는 임의의 마스킹되지 않은 기재 부분 상에서 발생한다. 따라서, 기재는 연속적인 RF 전기장이 전극 상에 위치되고 충분한 반응 가스가 챔버 내에 존재하는 동안 연속적으로 상부 구획을 통해 당겨진다. 그 결과는 긴 기재 상에서 및 실질적으로 기재 상에서만 연속 에칭이다. 에칭은 전극의 절연된 부분에서는 일어나지 않고, 에칭도 챔버 내의 어떤 다른 곳에서도 일어나지 않는다. 플라즈마로 공급된 활성 전력이 원통형 전극의 단부 플레이트에서 소산되는 것을 막기 위하여, 접지된 암부 실드(86, 88)가 사용될 수 있다. 암부 실드(86, 88)는 잠재적 오손 감소에 도움이 되는 임의의 형상, 크기 및 재료일 수 있다. 도 1과 도 2에 도시된 실시 형태에서, 암부 실드(86, 88)는 드럼(26) 및 그 위의 절연체에 끼워지는 금속 링이다. 암부 실드(86, 88)는 암부 실드(86, 88)가 드럼(26)과 접촉하는 영역에서 드럼(26)을 덮는 절연 재료로 인해 바이어스되지 않는다. 이러한 링 형태의 실시 형태에서의 암부 실드는 비환형 방식으로 드럼(26)으로부터 멀리 연장되는 탭을 그 각 단부 상에 추가로 포함한다. 이들 탭은 채널(90) 내의 기재의 정렬을 보조할 수 있다.

[0096] 바람직하게는, 온도 제어 시스템은 원하는 온도로 전극을 유지하기 위하여 공정 전체에 걸쳐 전극(80)을 통해 유체를 펌핑한다. 전형적으로, 이는 상기에 기재한 바와 같이 냉각제로 전극을 냉각시키는 것을 포함하지만, 일부 경우에는 가열이 바람직할 수 있다. 또한, 기재가 전극과 직접 접촉하므로, 플라즈마로부터 기재로의 열 전달은 이러한 냉각 시스템을 통해 관리되어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 및 폴리에틸렌 나프탈레이트와 같은

온도 감응 필름의 코팅을 가능하게 한다.

- [0097] 에칭 공정의 완료 후, 스폴은 벽에서 그들을 지지하는 샤프트로부터 제거될 수 있다. 나노구조화된 물품을 갖는 기재는 스폴(28B) 상에 있으며 사용 준비가 되어 있다.
- [0098] 본 명세서에 기재된 나노구조화된 물품의 일부 실시 형태에서, 나노구조화된 물품은 부가적인 층을 포함한다. 예를 들어, 물품에 개선된 발수 및/또는 발유 특성을 제공하기 위해, 물품은 부가적인 불소화합물 층을 포함할 수 있다. 나노구조화된 표면은 또한 (예를 들어, 부가적인 플라즈마 처리로) 사후 처리될 수 있다. 플라즈마 사후 처리는 나노구조체 상에 존재할 수 있는 화학 작용기를 변화시키기 위한, 또는 나노구조체의 성능을 향상시키는 박막의 침착을 위한 표면 개질을 포함할 수 있다. 표면 개질은 메틸, 플루오라이드, 하이드록실, 카르보닐, 카르복실, 실라놀, 아민, 또는 다른 작용기의 부착을 포함할 수 있다. 침착되는 박막은 플루오로카본, 유리-유사, 다이아몬드-유사, 산화물, 탄화물, 질화물, 또는 기타 재료를 포함할 수 있다. 표면 개질 처리가 적용되는 경우, 이방성으로 에칭된 나노구조화된 표면의 큰 표면적으로 인해 표면 작용기의 밀도가 높다. 아민 작용기가 사용되는 경우, 항체, 단백질, 및 효소와 같은 생물학적 제제가 아민 작용기에 쉽게 그래프팅될 수 있다. 실라놀 작용기가 사용되는 경우, 실라놀 기의 높은 밀도로 인해 실란의 화학적 성질이 나노구조화된 표면에 쉽게 적용될 수 있다. 실란의 화학적 성질에 기초한 항미생물성, 이지-클린(easy-clean), 및 방오성(anti-fouling) 표면 처리제가 구매가능하다. 항미생물성 처리제는 실란 말단 기를 갖는 4차 암모늄 화합물을 포함할 수 있다. 이지-클린 화합물은 플루오로카본 처리제, 예를 들어, 퍼플루오로폴리에테르 실란, 및 헥사플루오로프로필렌옥사이드 (HFPO) 실란을 포함할 수 있다. 방오성 처리제는 폴리에틸렌글리콜 실란을 포함할 수 있다. 박막이 사용되는 경우, 이러한 박막은 나노구조체에 부가적인 내구성을 제공하거나 또는 박막의 굴절률에 따라 독특한 광학 효과를 제공할 수 있다. 특정 유형의 박막은 다이아몬드-유사 카본 (DLC), 다이아몬드-유사 유리 (DLG), 무정형 규소, 질화규소, 플라즈마 중합된 실리콘 오일, 알루미늄, 및 구리를 포함할 수 있다.
- [0099] 본 명세서에 기재된 나노구조화된 물품은 반사방지 특성, 광흡수 특성, 흐림방지(antifogging) 특성, 개선된 접착성 및 내구성과 같은 하나 이상의 바람직한 특성을 나타낼 수 있다.
- [0100] 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 나노구조화된 이방성 표면의 표면 반사성은 미처리 표면의 표면 반사성의 약 50% 이하이다. 표면 특성의 비교와 관련하여 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "미처리 표면"은 (그것이 비교되는 본 발명의 나노처리된 표면과) 동일한 매트릭스 재료와 동일한 나노분산상을 포함하지만 나노구조화된 이방성 표면이 없는 물품의 표면을 의미한다.
- [0101] 일부 실시 형태는, 예를 들어, 나노구조화된 이방성 표면에 부착된 잉크, 봉지제, 접착제 또는 금속을 포함하는 층 또는 코팅을 추가로 포함한다. 층 또는 코팅은 미처리 표면에 대해서보다 본 발명의 나노구조화된 이방성 표면에 대해서 개선된 접착성을 가질 수 있다.
- [0102] 본 명세서에 기재된 복합체는, 예를 들어, 디스플레이 응용 (예를 들어, 액정 디스플레이 (LCD), 발광 다이오드 (LED) 디스플레이, 또는 플라즈마 디스플레이); 광 추출; 전자기 간섭 (EMI) 차폐, 안과용 렌즈; 안면 차폐 렌즈 또는 필름; 창문 필름; 건설 응용을 위한 반사방지; 및, 건설 응용 또는 교통 표지를 포함하는 다수의 응용을 위해 유용하다. 본 명세서에 기재된 나노구조화된 물품은 또한 태양 응용, 예를 들어, 태양 필름(solar film)을 위해 유용하다. 그들은 태양 열 고온 액체/공기 난방 패널 또는 임의의 태양 에너지 흡수 장치의 전면 표면으로서; 추가의 나노스케일 표면 구조를 갖는 미세- 또는 거대-컬럼을 갖는 태양 열 흡수 표면에; 무정형 실리카 광전지 또는 CIGS 광전지로 제조된 가요성 태양 광전지의 전면 표면에; 그리고 가요성 광전지의 상부에 적용된 필름의 전면 표면에 사용될 수 있다. 본 명세서에 기재된 복합 물품은 또한 휴대용 핸드-헬드 장치 및 액정 디스플레이 텔레비전 디스플레이 응용을 위해 유용하다. 본 명세서에 기재된 복합 물품은 또한 태양, 창문, 안면 차폐, 및 안경류 응용을 위해 유용하다.
- [0103] 도 5는 본 명세서에 개시된 반사방지 물품을 사용하는, LCD와 같은 예시적인 디스플레이(100)의 개략 단면도를 나타낸다. 일 실시 형태에서, 복합체(102)는 대향하는 제1 및 제2 표면을 갖는 편광기(104)를 포함하는데, 반사방지 층(106)이 기재의 제1 표면 상에 배치되고 광학적으로 투명한 접착제(108)가 기재의 제2 표면 상에 배치된다. 선택적으로, 이형 라이너 (도시하지 않음)가 광학적으로 투명한 접착제를 보호하기 위해 사용될 수 있으며, 프리-마스크(premask; 또한 도시하지 않음)가 처리 및 보관 동안 반사방지 코팅을 보호하기 위해 사용될 수 있다. 이어서, 복합체(102)는 광학적으로 투명한 접착제가 유리, 휘도 향상 필름, 확산기, 편광기 또는 다른 편광기와 직접 접촉하도록 유리, 휘도 향상 필름, 확산기, 편광기 또는 다른 편광기(110)에 라미네이팅되고, 이는 이어서 전형적으로 반사방지 코팅과 액정 모듈 사이에 공기 간극(114)을 두고서 액정 모듈(112)에 조립된다.

- [0104] 본 발명에 사용될 수 있는 광학적으로 투명한 접착제는, 광학적으로 투명한 접착제에 대한 탁도 및 투과율 시험으로 실시예 부분에서 하기에 기재된 방식으로 25 마이크로미터 두께 샘플에서 측정 시, 바람직하게는 약 90% 이상, 또는 훨씬 더 높은 광투과율(optical transmission), 및 약 5% 미만 또는 훨씬 더 낮은 탁도(haze) 값을 나타내는 것들이다. 적합한 광학적으로 투명한 접착제는 정전기방지 특성을 가질 수 있으며, 부식 민감성(corrosion sensitive) 층과 상용성이 있을 수 있으며, 접착제를 신장시켜 편광기로부터 이형하는 것이 가능할 수 있다. 예시된 광학적으로 투명한 접착제는, 정전기방지성의 광학적으로 투명한 감압접착제에 관한 국제 특허 공개 WO 2008/128073 (에버레이츠(Everaerts) 등); 광학적으로 투명한 접착제를 신장 이형(stretch releasing)하는 것에 관한 미국 특허 출원 공개 제2009/0229732 A1호 (디터맨(Determan) 등); 인듐 주석 산화물 상용성 OCA에 관한 미국 특허 출원 공개 제2009/0087629호 (에버레이츠 등); 광투과성 접착제를 갖는 정전기 방지 광학 구조물에 관한 미국 특허 출원 제12/181,667호 (에버레이츠 등); 부식 민감성 층과 상용성인 접착제에 관한 미국 특허 출원 제12/538,948호 (에버레이츠 등); 광학적으로 투명한 신장 이형 접착제 테이프에 관한 미국 가특허 출원 제61/036,501호 (해머스키(Hamerski) 등); 및 신장 이형 접착제 테이프에 관한 미국 가특허 출원 제61/141,767호 (해머스키 등)에 기재된 것들을 포함한다. 일 실시 형태에서, 광학적으로 투명한 접착제는 두께가 약 5 마이크로미터 이하이다.
- [0105] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 나노구조화된 물품은, 멀티(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 에폭시, 플루오로중합체, 우레탄, 또는 실록산 (이들의 블렌드 또는 공중합체를 포함함) 중 적어도 하나를 포함하는 가교결합성 매트릭스 중에 분산된, SiO<sub>2</sub> 나노입자 또는 ZrO<sub>2</sub> 나노입자 중 적어도 하나를 포함하는 하드코트를 추가로 포함한다. 구매가능한 액체-수지계 재료 (전형적으로 "하드코트"라 지칭함)가 매트릭스로서 또는 매트릭스의 성분으로서 사용될 수 있다. 그러한 재료에는 미국 캘리포니아 샌디에고 소재의 캘리포니아 하드코팅 컴퍼니(California Hardcoating Co.)로부터 상표명 "퍼머뉴(PERMANEW)"로 입수가능한 것; 및 미국 뉴욕주 올버니 소재의 모멘티브 퍼포먼스 머티어리얼스(Momentive Performance Materials)로부터 상표명 "UVHC"로 입수가능한 것이 포함된다. 추가로, 구매가능한 나노입자 충전된 매트릭스, 예를 들어, 독일 게스트하르트 소재의 나노레진스 아게(Nanoresins AG)로부터 상표명 "나노크릴(NANOCRYL)" 및 "나노폭스(NANOPOX)"로 입수가능한 것이 사용될 수 있다.
- [0106] 추가로, 나노미립자 함유 하드코트 필름, 예를 들어, 일본 도쿄 소재의 토레이어드밴스드 필름스 컴퍼니 리미티드(Toray Advanced Films Co., Ltd.)로부터 상표명 "THS"로; 일본 도쿄 소재의 린테크 코포레이션(Lintec Corp.)으로부터 상표명 "옵테리아 하드코티드 필름스 포 FPD (OPTERIA HARDCOATED FILMS FOR FPD)"로; 일본 도쿄 소재의 소니 케미칼 앤드 디바이스 코포레이션(Sony Chemical & Device Corp.)으로부터 상표명 "소니 옵티칼 필름(SONY OPTICAL FILM)"으로; 대한민국 서울 소재의 에스케이씨 하스(SK Chemicals Co.)로부터 상표명 "하드코티드 필름(HARDCOATED FILM)"으로; 그리고 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 테크라 코포레이션(Tekra Corp.)으로부터 상표명 "테라핀 필름 (TERRAPPIN G FILM)"으로 입수가능한 것들이 매트릭스로서 또는 매트릭스의 성분으로서 사용될 수 있다.
- [0107] 한 가지 예시적인 공정에서, 액체 형태로 제공되는 하드코트가 편광기의 제1 표면 상에 코팅된다. 하드코트의 화학적 성질에 따라, 액체는 경화 또는 건조되어 편광기 상에 건조한 반사방지 층을 형성한다. 이어서, 하드코팅된 편광기는 상기에 기재된 반응성 이온 에칭(RIE) 공정을 통해, 한 가지 예시적인 방법에서, 도 1에 도시된 장치를 사용하여 처리된다. 상기에 기재된 반사방지 특성 및 방오 특성을 포함하는 바람직한 특성을 나타내는 것에 더하여, RIE 공정은 또한 바람직하지 않은 혼색(iridescence) 현상 ("간섭 무늬(interference fringe)"라고도 칭함)를 최소화시킨다. 편광기와 하드코트 층의 굴절률 차이는 혼색 현상을 야기할 수 있으며, 이는 하드코트 층 상에 입사한 외부 광이 반사되어 무지개 같은 색상을 생성하는 경우에 발생한다. 혼색은 디스플레이 상의 이미지를 방해할 것이기 때문에 디스플레이 응용에서 매우 바람직하지 않다.
- [0108] 일부 당업자들이 편광기와 코팅 제형 사이의 굴절률을 정합하여 혼색을 해결하려고 시도해 왔지만, 1/4파 다층 코팅을 사용하여 반사방지와 혼색 사이의 균형잡힌 성능을 제공하는 것은 매우 어렵다. 본 발명의 일부 실시 형태에서, RIE 공정은 나노입자 충전된 하드코트로 코팅된 편광기의 공기-전방 표면 계면으로부터의 반사를 감소시킬 수 있으며, 이는 한편으로 혼색을 감소시켜 탁월한 반사방지 특성 및 최소의 혼색을 나타내는 층을 달성한다. 본 발명의 다른 실시 형태에서, 나노입자 (예를 들어, ZrO<sub>2</sub> 나노입자)를 사용하여 하드코트의 코팅 매트릭스의 굴절률이 편광기의 굴절률과 사실상 정합하도록 조절할 수 있다. 본 명세서에 개시된 RIE 공정 후에 생성된 코팅된 물품은 탁월한 반사방지 특성 및 최소의 혼색을 나타낸다.
- [0109] 다른 실시 형태에서, 플라즈마를 사용하여 나노분산상을 에칭해 내어서 나노구조화된 (또는 나노다공성) 표면을

형성할 수 있다. 이 방법은, 평면 RIE 또는 본질적으로 상기에 기재된 바와 같은 원통형 RIE를 사용하지만, 매트릭스보다는 나노분산상의 에칭을 선호하는 에칭 선택성을 사용하여 (즉, 매트릭스 재료보다는 분산상 재료를 에칭하는 가스를 선택함으로써) 실시될 수 있다.

[0110] 예시적인 실시 형태

- [0111] 1. 대향하는 제1 및 제2 주표면을 갖는 편광기; 및
- [0112] 기재의 제1 주표면 상에 배치되며, 매트릭스 및 나노스케일 분산상을 포함하고, 랜덤 나노구조화된 이방성 표면을 갖는 나노구조화된 물품을 포함하는 복합체.
- [0113] 2. 제1 실시 형태에 있어서, 편광기는 반사 편광기인 복합체.
- [0114] 3. 제1 실시 형태에 있어서, 편광기는 흡수 편광기인 복합체.
- [0115] 4. 임의의 전술한 실시 형태에 있어서, 랜덤 나노구조화된 이방성 표면은 % 반사율이 0.5% 미만 (일부 실시 형태에서, 0.25% 미만)인 복합체.
- [0116] 5. 임의의 전술한 실시 형태에 있어서, 나노구조화된 물품은 나노구조화된 물품의 총 부피를 기준으로 0.5 내지 41 (일부 실시 형태에서, 1 내지 20, 또는 심지어 2 내지 10) 부피% 범위의 나노스케일 분산상을 포함하는 복합체.
- [0117] 6. 임의의 전술한 실시 형태에 있어서, 나노스케일 분산상은  $\text{SiO}_2$  나노입자,  $\text{ZrO}_2$  나노입자,  $\text{TiO}_2$  나노입자,  $\text{ZnO}$  나노입자,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  나노입자, 탄산칼슘 나노입자, 규산마그네슘 나노입자, 인듐 주석 산화물 나노입자, 안티몬 주석 산화물 나노입자, 폴리(테트라플루오로에틸렌) 나노입자, 또는 카본 나노입자 중 적어도 하나를 포함하는 복합체.
- [0118] 7. 제6 실시 형태에 있어서, 나노입자는 표면 개질되는 복합체.
- [0119] 8. 임의의 전술한 실시 형태에 있어서, 매트릭스는 가교결합된 재료 (예를 들어, 하기 가교결합성 재료: 멀티(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 에폭시, 플루오로중합체, 우레탄, 또는 실록산 중 적어도 하나를 가교결합하여 제조된 재료)를 포함하는 복합체.
- [0120] 9. 임의의 전술한 실시 형태에 있어서, 매트릭스는 열가소성 재료 (예를 들어, 하기 중합체: 폴리카르보네이트, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 나일론, 실록산, 플루오로중합체, 우레탄, 환형 올레핀 공중합체, 트라이아세테이트 셀룰로오스, 또는 다이아크릴레이트 셀룰로오스 중 적어도 하나를 포함하는 재료)를 포함하는 복합체.
- [0121] 10. 임의의 전술한 실시 형태에 있어서, 멀티(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 에폭시, 플루오로중합체, 우레탄, 또는 실록산 중 적어도 하나를 포함하는 가교결합성 매트릭스 중에 분산된,  $\text{SiO}_2$  나노입자 또는  $\text{ZrO}_2$  나노입자 중 적어도 하나를 포함하는 하트코트를 포함하는 복합체.
- [0122] 11. 임의의 전술한 실시 형태에 있어서, 나노구조화된 물품은 랜덤 나노구조화된 이방성 표면을 갖는 미세구조화된 표면을 포함하는 복합체.
- [0123] 12. 임의의 전술한 실시 형태에 있어서, 매트릭스는 합금 또는 고체 용액을 포함하는 복합체.
- [0124] 13. 임의의 전술한 실시 형태에 있어서, 편광기의 제2 주표면은 미세구조화된 표면을 포함하는 복합체.
- [0125] 14. 임의의 전술한 실시 형태에 있어서, 편광기는 확산성인 복합체.
- [0126] 15. 임의의 전술한 실시 형태에 있어서, 편광기의 제2 표면 상에 배치된 광학적으로 투명한 접착제를 추가로 포함하며, 광학적으로 투명한 접착제는 가시광 투과율이 90%이상이고 탁도가 5% 미만인 복합체.
- [0127] 16. 제15 실시 형태에 있어서, 유리 기재, 편광기 기재, 또는 터치 센서의 주표면을 추가로 포함하는 복합체.
- [0128] 17. 제16 실시 형태에 있어서, 광학적으로 투명한 접착제의 제2 주표면 상에 배치된 이형 라이너를 추가로 포함하는 복합체.
- [0129] 18. 임의의 전술한 실시 형태에 있어서, 랜덤 나노구조화된 이방성 주표면 상에 배치된 프리-마스크 필름을 추가로 포함하는 복합체.

- [0130] 19. 제1 실시 형태 내지 제18 실시 형태 중 어느 하나의 복합체를 제조하는 방법으로서,
- [0131] 대향하는 제1 및 제2 주표면을 갖는 편광기를 제공하는 단계;
- [0132] 매트릭스 재료, 및 매트릭스 재료 내의 나노스케일 분산상을 포함하는 코팅성 조성물을 편광기의 제1 주표면 상에 코팅하는 단계;
- [0133] 선택적으로, 코팅을 건조시켜 매트릭스 및 매트릭스 내의 나노스케일 분산상을 포함하는 물품을 제공하는 단계;
- [0134] 물품의 주표면을 반응성 이온 에칭에 노출시키는 단계 - 여기서, 이온 에칭은
- [0135] 진공 용기 내의 원통형 전극 상에 물품을 두는 단계;
- [0136] 소정 압력으로 에칭제 가스를 진공 용기에 도입하는 단계;
- [0137] 원통형 전극과 상대 전극 사이에 플라즈마를 발생시키는 단계;
- [0138] 원통형 전극을 회전시켜 상기 편광기를 병진운동시키는 단계; 및
- [0139] 상기 코팅을 이방성으로 에칭하여 랜덤 나노구조화된 이방성 주표면을 제공하는 단계를 포함함 - 를 포함하는 방법.
- [0140] 20. 제19 실시 형태에서, 플라즈마는 산소 플라즈마를 포함하는 방법.
- [0141] 21. 제19 실시 형태 또는 제20 실시 형태 중 어느 하나에 있어서, 반응성 이온 에칭을 위해, 에칭제를 0.13 내지 2.67 Pa (1 mTorr 내지 20 mTorr) 범위의 압력으로 도입하는 방법.
- [0142] 22. 제19 실시 형태 내지 제21 실시 형태 중 어느 하나에 있어서, 코팅은 건조되어 매트릭스 및 매트릭스 내의 나노스케일 분산상을 포함하는 물품을 제공하며, 건조된 코팅을 경화시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.
- [0143] 23. 제19 실시 형태 내지 제22 실시 형태 중 어느 하나에 있어서, 편광기의 제2 표면 상에 배치되는 광학적으로 투명한 접착제를 적용하는 단계를 추가로 포함하며, 광학적으로 투명한 접착제는 가시광 투과율이 90%이상이고 탁도가 5% 미만인 방법.
- [0144] 24. 제23 실시 형태에서, 광학적으로 투명한 접착제의 제2 주표면 상에 배치되는 이형 라이너를 적용하는 단계를 추가로 포함하는 방법.
- [0145] 본 발명의 이점 및 실시 형태는 하기 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에서 상술되는 특정 재료 및 그 양과, 기타 조건 및 상세 사항은 본 발명을 지나치게 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다. 모든 부 및 비율은 달리 표시되지 않는 한 중량 기준이다.
- [0146] 실시예
- [0147] 절차 1 - 물-투-물 샘플의 플라즈마 처리
- [0148] 하기 실시예에서, 절차 1에 대한 언급은 하기 작업을 기술하는 것이다. 처리할 중합체 필름을 도 1에 도시된 원통형 RIE 장치 내에 둔다. 더욱 구체적으로, 드럼 전극의 폭은 36.8 cm (14.5 인치)였고 펌핑은 터보-분자 펌프에 의해 실시하였다. 당업자는, 이것이 플라즈마 공정에서 통상적으로 수행되는 것보다 훨씬 더 낮은 작업 압력에서 장치를 작동하였음을 의미한다는 것을 알 것이다.
- [0149] 중합체 필름의 물을 챔버 내에 탑재시키고, 필름을 드럼 전극 주위에 둘러싸고 드럼의 반대 측 상의 테이크업 롤에 고정시켰다. 폴립 및 테이크업 장력을 3 파운드 (13.3 N)에서 유지하였다. 챔버 도어를 닫고 챔버를 펌핑하여 0.067 Pa ( $5 \times 10^{-4}$  Torr)의 기저 압력으로 낮추었다. 이어서, 산소를 챔버 내로 도입하였다. 작업 압력은 공칭 1.3 Pa (10 mTorr)였다. 2000 와트 출력의 무선 주파수 에너지를 드럼에 적용하여 플라즈마를 발생시켰다. 드럼을 회전시켜, 특정 실시예에 언급된 원하는 속도로 필름을 수송하였다.
- [0150] 절차 2 - 시트 샘플의 플라즈마 처리
- [0151] 하기 실시예에서, 절차 2에 대한 언급은 중합체 필름의 시트 샘플을 드럼 전극의 에지 둘레에 테이핑한 점을 제외하고는 절차 1과 유사한 절차를 기술하는 것이다. 드럼을 일정한 속도로 회전시키고 이어서 특정 실시예에 언급된 상이한 시간 길이로 플라즈마 처리를 행하였다.
- [0152] 절차 3 - 평균 % 반사율의 측정

- [0153] 하기 실시예에서, 절차 3에 대한 언급은 하기 작업을 기술하는 것이다. 이 절차의 결과는 필름의 플라즈마 처리된 표면의 평균 % 반사율 (%R)의 측정치이다. 샘플의 배면에 블랙 비닐 테이프 (미국 미시간주 우드해븐 소재의 야마모토 인터내셔널 코포레이션(Yamato International Corporation)으로부터 상표명 "200-38"로 입수함)를 적용하여 필름의 일 샘플을 제조하였다. 블랙 테이프는 블랙 테이프와 샘플 사이에 포획된 기포가 없다는 것을 보장하기 위해 롤러를 사용하여 적용하였다. 블랙 비닐 테이프로부터의 반사율을 확정하기 위한 대조군 샘플을 분리하여 얻기 위하여, 양쪽 면으로부터의 반사율이 미리결정된 투명한 유리 슬라이드에 동일한 블랙 비닐 테이프를 유사하게 적용하였다. 이러한 절차를 사용하여 광학적으로 투명한 접착제를 포함하는 복합 물품을 측정하는 경우, 이 복합 물품을 투명한 유리 슬라이드에 먼저 예비-라미네이팅한 다음, 유리 표면에 블랙 테이프로 추가로 라미네이팅하였다.
- [0154] 이어서, 먼저 테이핑된 샘플의 그리고 이어서 대조군의 테이핑되지 않은 면을 비와이케이 가디너 컬러 가이드 스피어(BYK Gardiner color guide sphere; 미국 메릴랜드주 콜럼비아 소재의 비와이케이-가디너(BYK-Gardiner)로부터 상표명 "스펙트로-가이드(SPECTRO-GUIDE)"로 입수함)에 대고, 전방 표면의 전체 반사율(경면 및 확산 반사율)을 측정하였다. 이어서, 반사율을 400 내지 700 nm 범위의 파장에 대해 10° 입사각에서 측정하였고, 대조군의 반사율을 감산하여 평균 반사율을 계산하였다.
- [0155] 절차 4 - 굴절률 (RI) 측정
- [0156] 하기 실시예에서, 절차 4에 대한 언급은 하기 작업을 기술하는 것이다. 632.8 nm의 파장을 사용하여 프리즘 커플러 (미국 뉴저지주 페닝턴 소재의 메트릭온 코포레이션(Metriton Corporation)으로부터 상표명 "2010/M"으로 입수함)를 사용하여 샘플의 굴절률을 측정하였다. 각각의 샘플에 대해, 필름이 제조되는 때의 기계 방향 (MD), 웨브가 제조되는 때의 크로스-웨브 또는 횡 방향 (TD), 및 필름 표면에 대해 수직인 방향 (TM)에서, 3회 굴절률을 취하였다. MD, TD 및 TM의 굴절률을 하기 실시예에서 각각  $n_x$ ,  $n_y$ , 및  $n_z$ 로 표시한다.
- [0157] 절차 5 - 평균 투과율의 측정
- [0158] 하기 실시예에서, 절차 5에 대한 언급은 하기 작업을 기술하는 것이다. 주어진 샘플의 평균 투과율을, 샘플이 제자리에 없이 측정된 것을 100%의 투과율에 대한 대조군으로서 하면서, 상기 샘플을 광원과 샘플 사이에 놓고 그리고 D/O 기하학적 형태(geometry)를 사용하여 측정하였다. 광원은 안정화된 전원에 의해 전력공급된 석영 텅스텐 할로겐 (QTH) 램프, 및 맞춤 10.2 cm (4 인치) 구체 (미국 뉴햄프셔주 노스 서튼 소재의 랩스피어(Labsphere)로부터 상표명 "스펙트랄론(SPECTRALON)"으로 입수함)였다. 2개의 검출기를 사용하였다: 규소 CCD 검출기는 가시광선 및 근적외선(NIR)을 위해 사용하였고, InGaAs 다이오드 어레이는 NIR의 나머지를 위해 사용하였다. 체르니-터너(Czerny-Turner) 광학적 레이아웃 및 단일 격자를 갖는 간단한 스펙트로그래프를 각 검출기 상의 광 분산에 대해 사용하였다. 이는 편광기를 사용한 380 nm 내지 1700 nm의 파장 범위에 걸친 0도 내지 60도에서 변하는 입사 측정 각에서의 필름 샘플의 광 투과율 측정을 가능하게 하였다. 투과율은 수직 입사각에서 측정하였으며 하기 실시예에서 400 내지 800 nm의 파장 범위에 대해 평균 투과율(%)을 계산하여 보고하였다.
- [0159] 실시예 1
- [0160] 10 내지 20 중량%의 작용화된 실리카 나노입자를 포함하는 아크릴 하드코트 (미국 뉴욕주 올버니 소재의 모멘티브 퍼포먼스 머티어리얼스로부터 상표명 "UVHC1101"로 입수함)를 아이소프로필 알코올 (IPA)로 희석하여 35 중량% 고형물의 용액을 제조하였다. 이어서, 이러한 용액을 코팅 다이를 통해 40 마이크로미터 (1.6 mil) 두께의 트리아이세테이트 셀룰로오스 (TAC) 필름 (일본 도쿄 소재의 후지필름 코포레이션(Fujifilm Corporation)으로부터 상표명 "후지택(FUJITAC) SH-40"으로 입수함) 상에 시린지-펌핑하였다. 코팅을 80°C에서 건조시키고 15.25 m/min (50 fpm)의 라인 속도로 이송하면서 질소 분위기 하에서 H-전구가 구비된 UV 프로세서를 사용해 경화시켜 대략 2 마이크로미터 두께의 건조된 코팅 층을 형성하였다. 50 마이크로미터 (2.0 mil) 폴리에스테르 이형 라이너 (미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "3M 광학적으로 투명한 접착제 8171"로 입수함) 상으로 전달된 광학적으로 투명한 아크릴 접착제의 25 마이크로미터 (1.0 mil) 층을 TAC 필름의 제2 표면에 라미네이팅하였다 (즉, 하드코트의 반대쪽에 라미네이팅하여 복합 물품을 얻었다). 복합 물품의 코팅된 면을 절차 1에 기재된 바와 같이 물-투-물 O<sub>2</sub> 플라즈마 에칭(RIE)에 78초 동안 처하였다.
- [0161] 이어서, 광학적으로 투명한 접착제로부터 이형 라이너를 제거하고 절차 3의 시험을 수행하여 광학 측정치를 얻었다. 낮은 평균 반사율, 대략 0.02%의 반사율이 측정되었다. 이어서, 실시예 필름의 굴절률을 절차 4에 따라

측정하였다.  $n_x$  는 1.514였고,  $n_y$ 는 1.514였고,  $n_z$ 는 1.513이었다. (본 실시예의 처리를 하지 않은 베이스 TAC에 대한 값은 각각 1.483, 1.483, 및 1.482였다.) 3 방향에서의 굴절률 차이는 TAC 필름 및 실시예 코팅 둘 모두에 대해 0.01 미만이고, 이는 TAC 필름 및 본 실시예에 의해 생성된 코팅이 본질적으로 등방성임을 나타낸다.

[0162] 실시예 2

[0163] 실시예 1의 생성물의 광학적으로 투명한 접착제로부터 이형 라이너를 제거하고, 이어서 광학적으로 투명한 접착제를 편광 필름 (쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "비퀴티 어드밴스드 편광 필름"으로 입수함)에 라미네이팅하여 복합체 물품을 제조하였다.

[0164] 실시예 3

[0165] 실시예 1의 생성물의 광학적으로 투명한 접착제로부터 이형 라이너를 제거하고, 이어서 광학적으로 투명한 접착제를 편광 필름 (쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "비퀴티 확산 반사 편광기 필름"으로 입수함)에 라미네이팅하여 복합체 물품을 제조하였다.

[0166] 실시예 4

[0167] 400 그램의 콜로이드성 20 nm 실리카 입자 (미국 일리노이주 네이퍼빌 소재의 날코 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 "날코 2326"으로 입수함)를 1 쿼트 (0.95 리터) 병에 채웠다. 교반하면서 450 그램의 1-메톡시-2-프로판올, 27.82 그램의 3-(메타크릴로일옥시)프로필트라이메톡시 실란, 및 0.23 그램의 장애 아민 니트록사이드 억제제 (미국 뉴욕주 테리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼, 인크(Ciba Specialty Chemical, Inc.)로부터 상표명 "프로스탭 (PROSTAB) 5128"로 입수함; 물 중 5 중량% 억제제)를 함께 혼합하고 병에 첨가하였다. 병을 밀봉하고 16시간 동안 80°C로 가열하여 표면 개질된 실리카 분산물을 형성하였다. 1166 그램의 표면 개질된 실리카 분산물을 추가로 혼합하고 70 그램의 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트 (미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토 머로부터 상표명 "SR444"로 입수함) 및 0.58 그램의 장애 아민 니트록사이드 억제제 ("프로스탭 5128"; 물 중 5 중량% 억제제)와 배합하였다. 회전식 증발기를 통해 혼합물로부터 물 및 1-메톡시-2-프로판올을 제거하여 37.6 중량%의 20 nm SiO<sub>2</sub>, 56.43 중량%의 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트, 및 5.97 중량%의 1-메톡시-2-프로판올의 용액을 형성하였다. 이어서, 실리카 나노입자 용액을 9.6 중량%의 20 nm SiO<sub>2</sub> (4.6 부피%)를 얻도록 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트 ("SR444")로 희석하여 코팅 용액을 제조하였다. 이어서, 희석된 농축 코팅을 아이소프로판올 (IPA)로 추가로 희석하여 50 중량% 고형물의 코팅 용액으로 만들었다. 이어서, (펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트 ("SR444")에 대해) 1 중량%의 광개시제 (미국 뉴저지주 플로렘파크 소재의 바스프(BASF)로부터 상표명 "루시린(LUCIRIN) TPO-L"로 입수함)을 용액에 첨가하고 5분 이상 손으로 흔들어서 잘 혼합하였다. 메이어(Meyer) 막대 (#8 바) 코팅 기구를 사용하여 코팅 용액을 편광 필름 (쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "비퀴티 어드밴스드 편광 필름"으로 입수함) 상에 적용하였다. 코팅된 편광 필름을 환기 후드 안에서 실온에서 15분 동안 건조시키고, 이어서, 15.2 m/min (50 fpm)으로 이동하면서 질소 분위기 하에서 H-전구가 구비된 자외선 프로세서를 사용하여 경화시켰다. 코팅된 편광 필름의 반사율을 절차 3에 의해 측정하였고 48.8인 것으로 나타났다. 이어서, 코팅된 편광 필름을 절차 2에 따라 60초 동안 예칭하였다. 예칭된, 코팅된 편광 필름의 반사율을 다시 절차 3에 의해 측정하였고 이번에는 46.8인 것으로 나타났다. 예칭은 반사율을 약 2%만큼 감소시켰으며, 이는 상업적으로 유의하다: 그 변화는 2%만큼의 제1 통과 광 투과율의 증대를 의미하는데, 이는 백라이트 디스플레이 응용을 위한 효율을 유의하게 개선한다.

[0168] 실시예 5

[0169] 실시예 5는, 코팅 용액을 상이한 편광 필름 (구체적으로 쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "비퀴티 확산 반사 편광기 필름"으로 입수한 것)에 대신 적용한 점을 제외하고는, 대체로 실시예 4에 기재된 바와 같이 실시하였다. 코팅된 비예칭 편광 필름의 반사율을 절차 3에 의해 측정하였고 46.7인 것으로 나타났다. 예칭 후에, 반사율을 다시 측정하였고 44.8인 것으로 나타났으며, 이는 개선된 효율에 대해 유사한 의미를 갖는다.

[0170] 실시예 6

[0171] 실시예 4에 기재된 방법에 따라 제조된, 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트 ("SR444") 중 40 중량%의 메타크릴옥시프로필트라이메톡시 실란 (미국 코네티컷주 미들버리 소재의 크롬프턴 코퍼레이션(Crompton Corp.)으로부터 상표명 "A-174"로 입수함) 처리된 20 nm 실리카 입자 (날코 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 "날코 2327"로 입수함)로부터 실리카 충전된 아크릴 코팅 용액을 제조하였다. 이어서, 1-메톡시-2-프로판올 대 IPA의 3 대 2 혼합물 중에서 50 중량% 고형물의 코팅 용액을 제조하였다. 광개시제 (바스프 스페셜티 케미칼스(BASF Specialty

Chemicals)로부터 상표명 "이르가큐어(IRGACURE) 184"로 입수함)를 코팅 용액의 고형물 함량을 기준으로 1 중량 %로 용액에 첨가하였다. 이어서, 코팅 용액을 흡수 편광기 (일본 도쿄 소재의 산리츠 코포레이션으로부터 상표명 "LLC2-5518SF"로 입수함) 상에 코팅하였다. 메이어 막대 (#8 바) 코팅 기구를 사용하여 코팅을 적용하였다. 코팅된 기재를 환기 후드 안에서 실온에서 15분 동안 건조시키고, 이어서, 15.25 m/min (50 fpm)으로 이송하면서 질소 분위기 하에서 H-전구가 구비된 자외선 프로세서를 사용하여 경화시켰다.

[0172] 경화된 코팅 기재의 % 투과율을, 코팅되지 않은 편광기를 기재에 인접하게 위치시킨 채로, 먼저 광-통과 배향으로 그리고 이어서 광-차단 배향으로 절차 5에 따라 측정하였다. 통과 배향에서, % 투과율은 79.3였고, 차단 배향에서, % 투과율은 2.1이었다. 편광기의 콘트라스트비(contrast ratio)는 (통과 상태에서의 평균 %T) / (차단 상태에서의 평균 %T)로 정의되므로, 이러한 경우에 콘트라스트비는 38이었다.

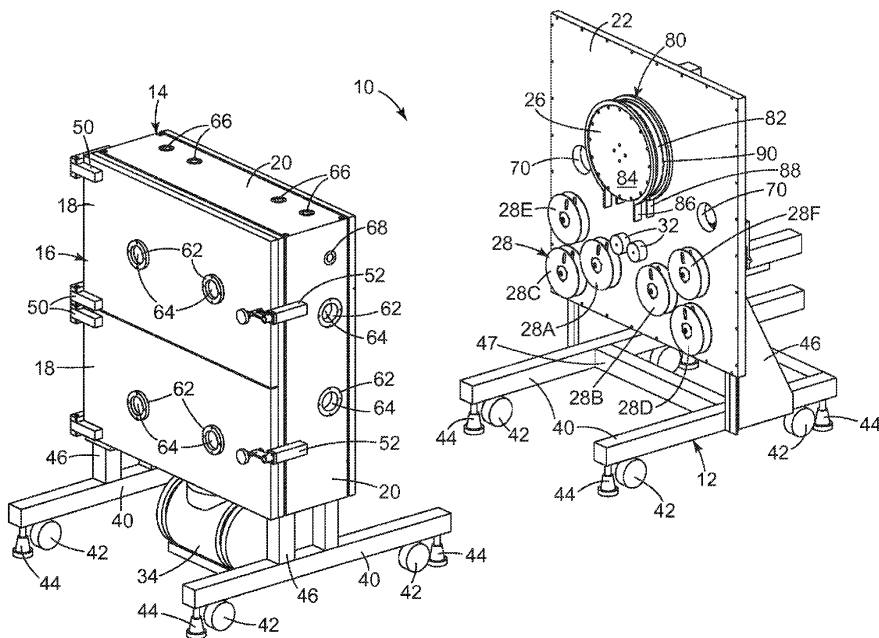
[0173] 실시예 7

[0174] 실시예 7은, 경화된 코팅된 기재를 절차 2에 따라 90초 동안 에칭한 점을 제외하고는, 대체로 실시예 6에 기재된 바와 같이 실시하였다. 다시 한번, 경화된 코팅 기재의 % 투과율을, 코팅되지 않은 편광기를 기재에 인접하게 위치시킨 채로, 먼저 광-통과 배향으로 이어서 광-차단 배향으로 절차 5에 따라 측정하였다. 통과 배향에서, % 투과율은 83.1이었고, 차단 배향에서, % 투과율은 1.6이었다. 따라서, 콘트라스트비는 52이고, 이는 에칭이 콘트라스트비의 35% 증대를 야기하였음을 나타낸다.

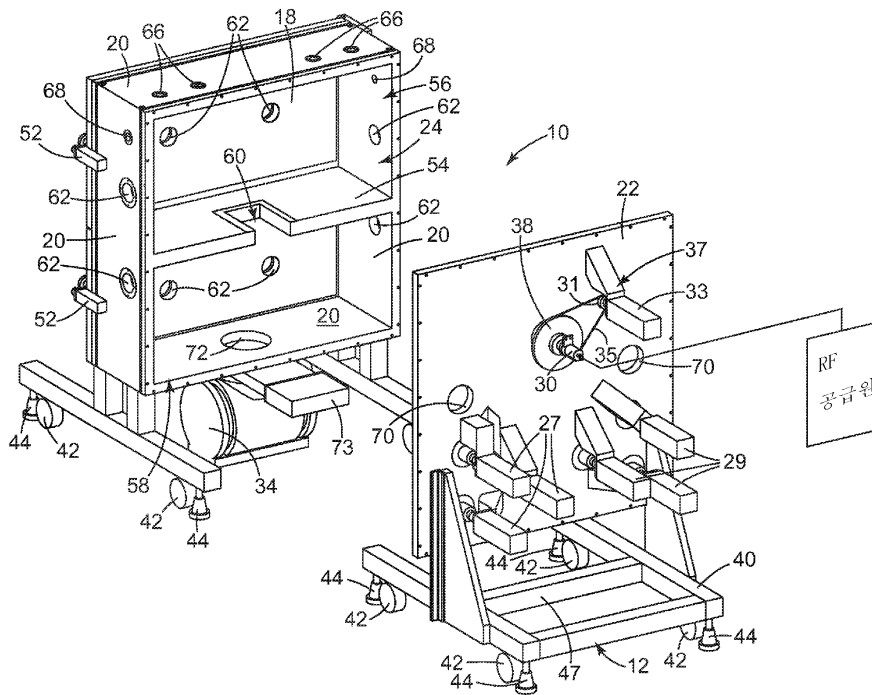
[0175] 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이 본 발명의 예견가능한 변형 및 변경이 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 예시 목적으로 본 출원에 개시된 실시 형태들에 한정되지 않아야 한다.

## 도면

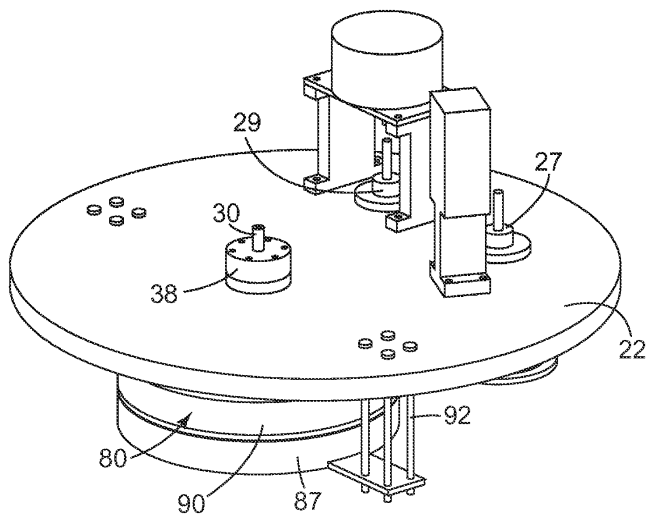
### 도면1



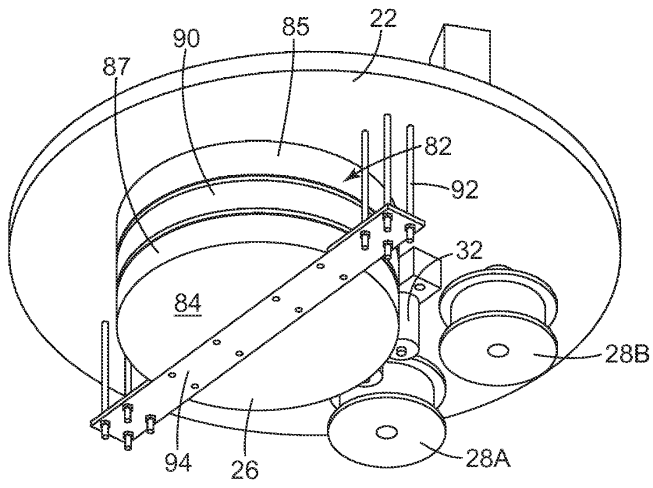
도면2



도면3



도면4



도면5

