



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년04월26일
(11) 등록번호 10-1615787
(24) 등록일자 2016년04월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
(21) 출원번호 10-2011-7017686
(22) 출원일자(국제) 2009년12월29일
심사청구일자 2014년11월25일
(85) 번역문제출일자 2011년07월28일
(65) 공개번호 10-2011-0103448
(43) 공개일자 2011년09월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/069662
(87) 국제공개번호 WO 2010/078306
국제공개일자 2010년07월08일
(30) 우선권주장
61/141,531 2008년12월30일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP07256087 A*
JP2005331868 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
데이비드 모세스 엠
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
이우 타-후아
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 7 항

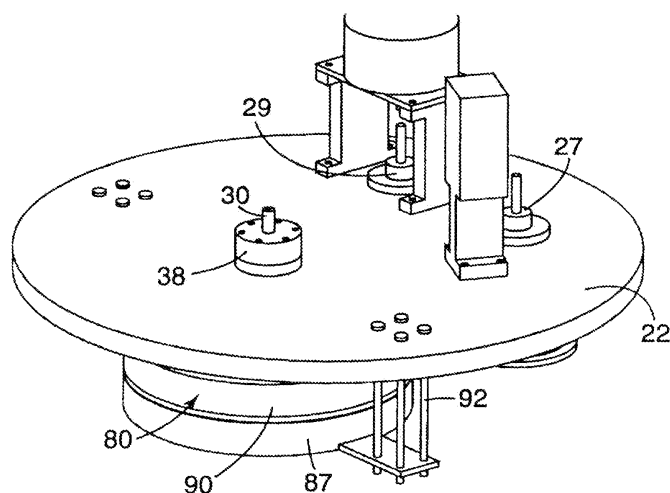
심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 나노구조화 표면의 제조 방법

(57) 요약

나노구조화 표면의 연속 제조 방법은 (a) 나노스케일 마스크를 포함하는 기재를 진공 용기 중 원통형 전극 상에 두는 단계, (b) 에칭 가스를 소정 압력으로 용기에 도입하는 단계, (c) 원통형 전극과 상대 전극 사이에 플라즈마를 발생시키는 단계, (d) 원통형 전극을 회전시켜 기재를 병진 운동시키는 단계, 및 (e) 기재의 표면을 이방성으로 에칭하여 표면 상에 이방성 나노스케일 특징부를 제공하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도3



명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 나노스케일 마스크를 포함하는 기재를 진공 용기 중 원통형 전극 상에 두는 단계로서, 나노스케일 마스크는 기재 내에 분산된 나노입자, 나노튜브 또는 나노섬유를 포함하는 단계,
- (b) 에칭 가스를 소정 압력으로 용기에 도입하는 단계,
- (c) 원통형 전극과 상대 전극 사이에 플라즈마를 발생시키는 단계,
- (d) 원통형 전극을 회전시켜 기재를 병진 운동시키는 단계, 및
- (e) 분산된 나노스케일 마스크의 존재 하에 기재의 표면을 이방성으로 에칭하여 표면 상에 이방성 나노스케일 특징부를 제공하는 단계를 포함하는 나노구조화 표면의 연속 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 가스는 불소 함유 가스를 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 기재는 미세구조화 표면을 포함하는 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 이방성 나노스케일 특징부는 높이 대 폭의 비가 5:1 이상인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 이방성 나노스케일 특징부는 나노필라(nano-pillar)를 포함하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 기재를 100 nm 이상의 깊이로 에칭하는 방법.

청구항 8

- (a) 나노스케일 분산 상을 포함하는 기재를 진공 용기 중 원통형 전극 상에 두는 단계로서, 분산 상은 매트릭스 내에 분산된 단계,
- (b) 에칭 가스를 소정 압력으로 용기에 도입하는 단계,
- (c) 원통형 전극과 상대 전극 사이에 플라즈마를 발생시키는 단계,
- (d) 원통형 전극을 회전시켜 기재를 병진 운동시키는 단계, 및
- (e) 마스크로서 분산 상의 존재 하에 기재를 이방성으로 에칭하여 표면 상에 이방성 나노스케일 특징부를 제공하는 단계를 포함하는 나노구조화 표면의 연속 제조 방법.

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이방성 나노구조화 표면(anisotropic nanostructured surface)의 연속 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노구조체를 생성하기 위한 용품 표면의 맞춤화(tailoring)는 집중적인 연구의 대상이었다. 구조화 표면의 특징부 크기가 광의 파장보다 유의하게 더 작을 때(즉, "서브파장(subwavelength)"), 예를 들어, 광추출 및 계면에서의 반사의 최소화를 비롯한 귀중한 광학 효과가 실현될 수 있다.

[0003] 그러나, 서브파장 표면 구조를 생성하는 공지의 방법은 복잡하며 비싼 배치(batch) 공정인 경향이 있다. 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2005/0233083호에 개시된 방법은 0.07 Pa (0.5 mTorr) 미만의 진공 조건 하에서

중합체 표면을 Ar/O₂ 플라즈마로 충격을 주는 것을 포함한다. 극한 진공 조건의 이러한 요건은 상기 방법의 상업적 실행가능성을 제한한다. 미국 특허 제4,374,158호는 서브파장 표면 구조체를 생성하기 위한 가스 활성화 방법을 개시한다. 이 배치 공정은 산소-함유 가스 환경에서 샘플을 등방성으로 에칭하기 위해 플라즈마 애셔(asher)를 이용한다. 생성된 등방성으로 에칭된 표면은 내구성을 제공하기 위하여 추가 코팅을 필요로 한다.

발명의 내용

- [0004] 전술한 바에 비추어 보면, 본 발명자는 표면의 반사를 감소시키기 위하여 서브파장 표면을 제공하는 대안적인 접근법이 필요함을 인식한다. 또한, 본 발명자는 그러한 접근법이 상업적으로 실행가능하기 위하여, 이것이 상대적으로 간단하고 저렴할 필요가 있음을 인식한다.
- [0005] 요약하면, 일 태양에서, 본 발명은 나노구조화 표면의 연속 제조 방법을 제공한다. 본 방법은 (a) 나노스케일(nanoscale) 마스크를 포함하는 기재를 진공 용기 중 원통형 전극 상에 두는 단계, (b) 에칭 가스를 소정 압력으로 용기에 도입하는 단계, (c) 원통형 전극과 상대 전극 사이에 플라즈마를 발생시키는 단계, (d) 원통형 전극을 회전시켜 기재를 병진 운동시키는 단계, 및 (e) 기재의 표면을 이방성으로 에칭하여 표면 상에 이방성 나노스케일 특징부를 제공하는 단계를 포함한다.
- [0006] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "나노스케일"은 1 마이크로미터 미만(예를 들어, 약 1 nm 내지 약 500 nm)을 의미하며; "나노구조화"는 나노스케일의 한 치수를 가짐을 의미하며; "이방성"은 높이 대 폭(즉, 평균 폭)의 비가 약 1.5:1 이상 (바람직하게는, 2:1 이상; 더욱 바람직하게는, 5:1 이상)임을 의미하며; "플라즈마"는 전자, 이온, 중성 분자, 및 자유 라디칼을 함유한 물질의 부분 이온화된 가스 또는 유체 상태를 의미한다.
- [0007] 본 발명의 방법에 의해 제조된 나노구조화 표면은 동일한 재료를 포함하는 비구조화 표면에 비하여 상당한 반사 감소를 나타낸다. 또한, 나노구조화 용품은 내구성일 수 있으며 내스크래치성을 보유한다.
- [0008] 본 발명의 방법은 온건한 진공 조건(예를 들어, 약 0.67 Pa (5 mTorr) 내지 약 1.3 Pa (10 mTorr))에서 실시될 수 있다. 본 방법은 또한 롤-투-롤(roll-to-roll)(즉, 연속) 공정으로 실시될 수 있다. 따라서 본 발명은 상대적으로 간단하고 저렴한, AR 표면 제조 방법에 대한 본 기술 분야의 필요를 충족시킨다.

도면의 간단한 설명

- [0009] 도 1은 본 발명에서 유용한 코팅 장치의 제1 부분 사시도.
- 도 2는 상이한 유리한 위치로부터 취한 도 1의 장치의 제2 부분 사시도.
- 도 3은 가스 함유 챔버로부터 꺼낸 코팅 장치의 다른 실시 형태의 부분 사시도.
- 도 4는 상이한 유리한 위치로부터 취한 도 3의 장치의 제2 사시도.
- 도 5는 본 발명의 이방성 나노구조화 용품의 주사 전자 현미경 사진.
- 도 6은 본 발명의 다른 이방성 나노구조 용품의 주사 전자 현미경 사진.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 본 발명의 방법은 원통형 반응성 이온 에칭(cylindrical reactive ion etching; 원통형 RIE)으로 불리는 연속 롤-투-롤 공정을 이용하여 실시된다. 원통형 RIE는 기재 또는 용품의 표면에 이방성으로 에칭된 나노구조체를 제공하기 위해 회전 원통형 전극을 이용한다.
- [0011] 일반적으로, 원통형 RIE는 하기와 같이 설명될 수 있다. 무선 주파수(radio-frequency; RF)에 의해 작동되는 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 충분한 이온 충격이 드럼의 원주에 수직으로 향하도록 선택된다. 이어서, 나노스케일 마스크를 포함하는 연속 기재가 드럼의 원주 주위를 둘러쌀 수 있으며 매트릭스는 용품 면에 수직한 방향으로 에칭될 수 있다. 용품의 노출 시간은 생성된 나노구조체의 소정의 에치 깊이를 얻기 위해 제어될 수 있다. 이 공정은 대략 1.3 Pa (10 mTorr)의 작업 압력에서 실시될 수 있다.
- [0012] 도 1과 도 2는 본 발명의 방법에 유용한 원통형 RIE 장치를 예시한다. 플라즈마 생성 및 이온 가속을 위한 일반적인 요소는 일반적으로 10으로 표시된다. 이 RIE 장치(10)는 지지 구조체(12), 하나 이상의 도어(18)의 전

방 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 털 메커니즘, 드럼(26)을 회전가능하게 구동하기 위한 구동 메커니즘(37), 챔버 내에 회전가능하게 부착된 아이들러 롤러(32), 및 챔버에 유체 연결된 진공 펌프(34)를 포함한다.

[0013] 지지 구조체(12)는 원하는 형태로, 본 발명의 경우에는 수직 직립 방식으로 하우징(14)을 지지하기 위한, 당업계에 알려진 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 면 상의 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.

[0014] 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 가진 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 당업계에 알려진 임의의 방식으로 함께 체결된다. 전방 패널(16)은 기재 재료를 로딩 및 언로딩하고 유지 보수(maintenance)를 수행하기 위하여 챔버(24)에의 접근을 제공하도록 확고하게 고정되는 것은 아니다. 전방 패널(16)은 한 쌍의 도어(18)를 한정하기 위해 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.

[0015] 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.

[0016] 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.

[0017] 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 펌프(turbo-molecular pump)일 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 (1 mTorr) 내지 약 2.7 Pa (20 mTorr) (더욱 바람직하게는, 약 0.67 Pa (5 mTorr) 내지 약 1.3 Pa (10 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(72)가 펌프(34)와의 유체 연통과 관련하여 완전히 개방되거나, 부분 개방되거나, 폐쇄될 수 있도록 펌프 포트(72) 위에서 움직일 수 있다.

[0018] 드럼(26)은 바람직하게는 환형 표면(82)과 두 개의 평면 단부 표면(84)을 가진 원통형 전극(80)이다. 전극은 임의의 전기 전도성 재료로 제조될 수 있으며 바람직하게는 예를 들어, 알루미늄, 구리, 강, 스테인레스강, 은, 크롬 또는 전술한 것 중 임의의 하나 이상의 합금과 같은 금속이다. 바람직하게는, 전극은 제작 용이성, 낮은 스퍼터 수율, 및 낮은 비용 때문에 알루미늄이다.

- [0019] 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 기재의 폭만을 전도성 영역으로서 제공하기 위해 이러한 전기적 비전도성 목적을 충족하는 다양한 실시 형태가 당업자에 의해 구상될 수 있다.
- [0020] 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.
- [0021] 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.
- [0022] 어떤 경우든, 전극(80)은 기제가 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 기제와 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 기제 재료에 의해 덮인다.
- [0023] 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 2 인치(약 5 cm) 내경의 중공 샤프트 피드스루가 있다.
- [0024] 드럼(26)은 구동 어셈블리(drive assembly; 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 종동 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 종동 폴리(39)로 회전 운동을 전달한다.
- [0025] 복수의 릴 메커니즘(28)은 백플레이트(22)에 회전가능하게 부착된다. 복수의 릴 메커니즘(28)은 한 쌍의 기제 스펀(28A, 28B)을 가진 기제 릴 메커니즘을 포함하며, 일부 실시 형태에서는, 또한 한 쌍의 이격 웹 스펀(28C, 28D)을 가진 이격 웹 릴 메커니즘, 및 한 쌍의 마스킹 웹 스펀(28E, 28F)을 가진 마스킹 웹 릴 메커니즘을 포함하며, 여기서 각 쌍은 하나의 전달 스펀 및 하나의 테이크업(take-up) 스펀을 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.

- [0026] 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 웨브가 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 커플링(29)을 통해 백플레이트(22)에 회전가능한 방식으로 단순히 결합되며 느슨함을 방지하기 위해 장력 메커니즘을 포함할 수 있다.
- [0027] 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 웨브와 마스킹 웨브가 이용될 경우, 아이들러 롤러(32)는 이들 웨브와 기재를 기재 스폴(28A) 및 마스킹 웨브 스폴(28E)로부터 채널(90)로 그리고 채널(90)로부터 테이크업 기재 스폴(28B) 및 테이크업 마스킹 웨브 스폴(28F)로 각각 안내한다.
- [0028] 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 예를 들어, 물, 에틸렌 글리콜, 클로로 플루오로카본, 하이드로플루오로에테르, 및 액화 가스(예를 들어, 액체 질소)와 같은 냉각제를 이용하는 냉각 시스템이다.
- [0029] 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.
- [0030] 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 예를 들어, 산소, 아르곤, 염소, 불소, 사불화탄소, 사염화탄소, 퍼플루오로메탄, 퍼플루오로에탄, 퍼플루오로프로판, 삼불화질소, 육불화황, 메탄 등을 포함할 수 있다. 에칭 공정을 향상시키기 위해 가스 혼합물이 유리하게 사용될 수 있다.
- [0031] 탄화수소의 에칭 속도를 향상시키거나 비탄화수소 재료의 에칭을 위해 추가 가스를 사용할 수 있다. 예를 들어, 퍼플루오로메탄, 퍼플루오로에탄, 퍼플루오로프로판, 육불화황, 삼불화질소 등과 같은 불소 함유 가스가 산소에 첨가되거나 또는 이들은 혼자서 SiO_2 , 탄화텅스텐, 질화규소, 무정형 규소 등과 같은 재료를 에칭하기 위해 도입될 수 있다. 마찬가지로 염소-함유 가스가 알루미늄, 황, 탄화붕소 등과 같은 재료의 에칭을 위해 첨가될 수 있다. 메탄과 같은 탄화수소 가스는 비화갈륨, 갈륨, 인듐 등과 같은 재료의 에칭을 위해 사용될 수 있다. 불활성 가스, 특히 아르곤과 같은 무거운 가스가 이방성 에칭 공정을 향상시키기 위해 첨가될 수 있다.
- [0032] 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).
- [0033] 다양한 전원이 가능하지만, RF 전력이 바람직하다. 이는 주파수가 적절하게 구성된 전력 공급된 전극에서 자가 바이어스를 형성할 만큼 충분히 높지만 생성된 플라스마에서 정제파를 생성할 만큼 충분히 높은 것은 아니기 때문이다. RF 전력은 고 출력용으로 확장가능하다(폭이 넓은 웨브 또는 기재, 빠른 웨브 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.
- [0034] RF 전원은 0.01 내지 50 MHz, 바람직하게는 13.56 MHz 또는 임의의 그 정수(예를 들어, 1, 2, 또는 3) 배수 범위 내의 주파수로 전극(80)을 작동시킨다. 전극(80)에 공급되는 이 RF 전력은 챔버 내의 가스로부터 플라스마를 생성한다. RF 전원은 보조축 전송 라인을 통해 RF 전력을 효과적으로 전송하기 위해 전원의 임피던스를 전

송 라인의 임피던스(이것의 저항은 통상적으로 50 옴(ohm)임)과 정합시키도록 작용하는 네트워크를 통해 전극에 연결된 13.56 MHz 발진기와 같은 RF 발생기일 수 있다.

- [0035] 전극에 RF 전력을 적용하면, 플라즈마가 확립된다. 15 RF 플라즈마에서 전력 공급된 전극은 플라즈마에 대하여 네가티브 바이어스된다. 이 바이어스는 일반적으로 500 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 용품을 에칭한다.
- [0036] 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.
- [0037] 만일 스페이서 웹브가 감기 또는 풀기 동안 기재에 완충 작용을 주기를 원하면, 스페이서 웹브 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 웹브가 스폴(28E)로서의 입력 스폴 상에 위치될 수 있으며 빈 스폴은 스폴(28F)과 같은 테이크업 스폴로서 위치된다.
- [0038] 기재 또는 웹브가 있거나 없는 모든 스폴이 위치된 후, 그 위에서 에칭이 발생할 기재(및 전극 주위에서 함께 이동할 임의의 마스킹 웹브)는 직조되거나 그렇지 않다면 시스템을 통해 테이크업 릴로 당겨진다. 스페이서 웹브는 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 롤의 한 단부에서 다른 단부까지 연속 공정으로 에칭될 수 있게 한다. 이 기재는 에칭을 위한 위치에 있으며 하부 도어(18)는 밀봉되어 폐쇄된다.
- [0039] 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. 에칭 공정의 RF 전력의 전력 밀도는 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1.0 W/cm² (바람직하게는, 약 0.2 내지 약 0.3 W/cm²) 범위이다.
- [0040] 플라즈마가 생성되면, RF 전력으로 전극에 계속 동력을 공급함으로써 네가티브 DC 바이어스 전압이 전극(80) 상에서 생성된다. 이러한 바이어스는 이온이 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 (마스크 재료에 대하여) 기재 재료를 선택적으로 에칭하여, 기재의 그 길이 상에서 기재 재료의 이방성 에칭을 야기한다.
- [0041] 연속 에칭을 위하여, 테이크업 스폴은 상부 구획(56)을 통해 그리고 전극(80) 위로 기재와 임의의 마스킹 웹브를 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.
- [0042] 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, 플라즈마에서 기재로의 열전달은 이러한 냉각 시스템을 통해 관리되어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 등과 같은 온

도 감응 필름의 코팅을 가능하게 한다.

- [0043] 에칭 공정의 완료 후, 스폴은 벽에서 그들을 지지하는 샤프트로부터 제거될 수 있다. 나노구조화 기제는 스폴 (28B) 상에 있으며 사용 준비가 되어 있다.
- [0044] 본 발명의 방법에 유용한 기제는 나노스케일 마스크를 포함한다. 기제는 예를 들어, 나노스케일 분산 상을 가진 매트릭스를 포함할 수 있으며, 여기서 분산 상은 마스크이다. 매트릭스, 또는 연속 상은 중합체 재료, 무기 재료, 또는 합금 또는 고형물 용액(혼화성 중합체를 포함함)을 포함할 수 있다.
- [0045] 유용한 중합체 재료는 열가소성 물질과 열경화성 플라스틱을 포함한다. 적합한 열가소성 물질은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리스티렌, 아크릴로니트릴 부타다이엔 스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 열가소성 폴리우레탄, 폴리비닐 아세테이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리에틸렌 나프탈레이트, 스티렌 아크릴로니트릴, 실리콘-폴리옥사미드 중합체, 플루오로중합체, 환형 올레핀 공중합체, 열가소성 탄성중합체 등을 포함하지만, 이로 한정되지 않는다.
- [0046] 적합한 열경화성물질은 알릴 수지, 에폭시, 열경화성 폴리우레탄, 실리콘 또는 폴리실록산 등을 포함하지만, 이로 한정되지 않는다. 이들 수지는 적어도 하나의 올리고머 우레탄 (메트)아크릴레이트를 포함하는 중합성 조성물의 반응 생성물로부터 형성될 수 있다. 전형적으로 올리고머 우레탄 (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 반대로, 하나보다 많은 (메트)아크릴레이트기를 함유한 분자를 나타낸다. 가장 흔히는 멀티(메트)아크릴레이트는 다이(메트)아크릴레이트이지만, 또한 트라이(메트)아크릴레이트, 테트라(메트)아크릴레이트 등을 이용하는 것도 고려된다.
- [0047] 올리고머 우레탄 멀티(메트)아크릴레이트는 예를 들어, 상표명 "포토머(Photomer) 6000 시리즈", 예를 들어, "포토머 6010" 및 "포토머 6020"으로, 그리고 또한 상표명 "CN 900 시리즈", 예를 들어, "CN966B85", "CN964" 및 "CN972"로 사토머(Sartomer)로부터 상업적으로 입수할 수 있다. 올리고머 우레탄 (메트)아크릴레이트는 또한 예를 들어, 상표명 "에베크릴(Ebecryl) 8402", "에베크릴 8807" 및 "에베크릴 4827"로 입수가능한 것과 같이, 서피스 스페셜티즈(Surface Specialties)로부터 입수가능하다. 올리고머 우레탄 (메트)아크릴레이트는 또한 화학식 $OCN-R3-NCO$ 의 알킬렌 또는 방향족 다이아이스시아네이트와 폴리올의 처음 반응에 의해 제조할 수 있다. 가장 흔히는, 폴리올은 화학식 $HO-R4-OH$ 의 다이올이며 여기서 $R3$ 은 $C2-100$ 알킬렌 또는 아릴렌기이며 $R4$ 는 $C2-100$ 알킬렌기이다. 그 후 중간 생성물은 우레탄 다이올 다이아이스시아네이트이며, 이것은 후속적으로 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트와의 반응을 겪을 수 있다. 적합한 다이아이스시아네이트는 2,2,4-트라이메틸헥실렌 다이아이스시아네이트 및 톨루엔 다이아이스시아네이트를 포함한다. 알킬렌 다이아이스시아네이트가 일반적으로 바람직하다. 특히 바람직한 이 유형의 화합물은 2,2,4-트라이메틸헥실렌 다이아이스시아네이트, 폴리(카프로락톤)다이올 및 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트로부터 제조될 수 있다. 적어도 일부 경우에는, 우레탄 (메트)아크릴레이트는 바람직하게는 지방족이다.
- [0048] 중합성 수지는 적어도 하나의 다른 단량체(올리고머 우레탄 (메트)아크릴레이트 외)를 포함하는 방사선 경화성 조성물일 수 있다. 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.
- [0049] 적합한 아크릴 단량체는 단량체성 (메트)아크릴레이트 에스테르를 포함한다. 그들은 알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 1-프로필 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 t-부틸 아크릴레이트를 포함한다.
- [0050] 또한 다른 작용기를 가진 (메트)아크릴레이트 에스테르가 포함된다. 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.
- [0051] 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.

- [0052] 다른 단량체는 추가로 폴리올 멀티(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 트리아실레이트 (트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트), 다이(트라이메틸올프로판) 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 상응하는 메타크릴레이트 및 상기 폴리올의 알콕실화 (보통 에톡실화) 유도체의 (메트)아크릴레이트가 있다. 둘 이상의 에틸렌계 불포화기를 가진 단량체가 가교결합제로서의 역할을 할 수 있다.
- [0053] 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.
- [0054] 방사선 경화성 재료 내의 구성 비율은 변할 수 있다. 일반적으로, 유기 성분은 약 30-100% 올리고머 우레탄 멀티(메트)아크릴레이트를 포함할 수 있으며, 나머지는 다른 (메트)아크릴레이트 단량체 에틸렌계 불포화 기이다.
- [0055] 매트릭스용으로 유용한 무기 재료는 예를 들어, 유리, 금속, 금속 산화물, 및 세라믹을 포함한다. 바람직한 무기 재료는 산화규소, 지르코니아, 오산화바나듐, 및 탄화텅스텐을 포함한다.
- [0056] 나노스케일 분산 상은 매트릭스 내에 분산된 불연속 상이다. 나노스케일 분산 상은 나노입자(예를 들어, 나노구체), 나노튜브, 나노섬유, 케이지된(caged) 분자, 초분지형 분자, 미셀, 역 미셀 등을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 분산 상은 나노입자 또는 케이지된 분자를 포함하며; 더욱 바람직하게는, 분산 상은 나노입자를 포함한다.
- [0057] 나노입자는 바람직하게는 평균 직경이 약 1 nm 내지 약 100 nm 범위이다. 바람직하게는, 나노입자의 평균 직경은 5 nm, 20 nm, 또는 80 nm이다. 분산 상을 위한 나노입자는 금속, 금속 산화물, 탄화물, 질화물, 붕화물, 할로겐화물, 플루오로카본 고형물 등, 또는 그 혼합물을 포함할 수 있다. 바람직한 재료는 SiO₂, ZrO₂, TiO₂, ZnO, 탄산칼슘, 규산마그네슘, 산화인듐주석, 산화안티몬주석, 카본, 폴리(테트라플루오로에틸렌) 등을 포함한다. 바람직하게는, 나노입자는 SiO₂를 포함한다.
- [0058] 나노입자는 약 1 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 10 중량% 내지 약 40 중량%의 양으로 매트릭스에 존재할 수 있다. 본 발명의 재료에 사용하기 위한 실리카는 제품 1040, 1042, 1050, 1060, 2327 및 2329와 같이, 상표명 "날코 콜로이달 실리카스(Nalco Colloidal Silicas)"로, 미국 일리노이주 네이퍼빌 소재의 날코 케미칼 컴퍼니(Nalco Chemical Co.)로부터 구매가능하다. 적합한 건식 실리카는 예를 들어, 상표명 "에어로실 시리즈(Aerosil series) OX-50" 및 제품 번호 -130, -150, 및 -200으로 에보닉(Evonik)으로부터 구매가능한 제품을 포함한다. 다른 콜로이드 실리카는 또한 명칭 "IPA-ST", "IPA-ST-L", 및 "IPA-ST-ML"로 닛산 케미칼스(Nissan Chemicals)로부터 입수할 수 있다. 건식 실리카는 또한 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 구매가능하다. 본 발명의 조성물과 용품에 사용하기 위한 지르코니아는 상표명 "날코 OOS008"로 날코 케미칼 컴퍼니로부터 입수가 가능하다.
- [0059] 나노-크기 입자를 표면-처리하면 중합체 수지 중 안정한 분산물을 제공할 수 있다. 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.
- [0060] 나노입자는 바람직하게는 표면 처리제로 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, 설폰산, 포스폰산, 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 실란을 입자 또는 나노입자 표면과 반응시키는 것

이 바람직하다. 표면 개질제의 필요한 양은 입자 크기, 입자 유형, 개질제 분자량, 및 개질제 유형과 같은 몇몇 요인에 의존한다.

[0061] 표면 처리제의 대표적인 실시 형태는 예를 들어, 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, 페일트라이메타옥시실란, n-옥틸트라이메톡시실란, 도데실트라이메톡시실란, 옥타데실트라이메톡시실란, 프로필트라이메톡시실란, 헥실트라이메톡시실란, 비닐메틸다이아톡시실란, 비닐메틸다이에톡시실란, 비닐트리아아세톡시실란, 비닐트라이에톡시실란, 비닐트리아이소프로폭시실란, 비닐트라이메톡시실란, 비닐트라이페녹시실란, 비닐트라이-t-부톡시실란, 비닐트리스-아이소부톡시실란, 비닐트리아이소프로페녹시실란, 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. 또한, 상표명 "실퀘스트 (Silquest) A1230"으로 미국 웨스트 버지니아주 크롬톤 사우스 찰스턴 소재의 오에스아이 스페셜티즈(OSI Specialties)로부터 구매가능한 독점적 실란 표면 개질제가 적합하다.

[0062] 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℃에서 약 24시간 동안 반응시켜, 표면-개질 졸을 얻을 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.

[0063] 실란을 사용한 ZrO_2 의 표면 개질은 산성 조건 또는 염기성 조건 하에 이루어질 수 있다. 일 경우에서 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.

[0064] 표면 개질제들의 조합이 유용할 수 있으며, 여기서, 적어도 하나의 표면 개질제는 경화성 수지와 공중합성인 작용기를 갖는다. 예를 들어, 중합 기는 에틸렌계 불포화 작용기 또는 개환 중합되는 환형 작용기일 수 있다. 에틸렌계 불포화 중합 기는, 예를 들어, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 비닐 기일 수 있다. 개환 중합되는 환형 작용기는 일반적으로 산소, 황 또는 질소와 같은 헤테로원자를 포함하며, 바람직하게는 에폭사이드와 같이 산소를 함유하는 3원 고리를 포함한다.

[0065] 나노분산 상을 위한 유용한 케이징된 분자는 다각형 올리고머성 실세스퀴옥산 분자를 포함하며, 이 분자는 실리콘과 산소의 케이징-유사 하이브리드 분자이다. 다각형 올리고머성 실세스퀴옥산(POSS) 분자는 조성 및 공유된 명명법 시스템을 통해 실리콘과 밀접하게 관련된 화합물의 계속 발달 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, MA0735 및 MA0736)는 대부분의 UV-경화성 아크릴 및 우레탄 아크릴 단량체 또는 올리고머와 혼화성이어서, 기계적으로 내구성인 하드코트를 형성하며 여기서 POSS 분자는 유기 코팅 매트릭스에 균일하게 분산된 나노상을 형성한다.

[0066] 카본은 또한 미국 특허 제7,368,161호(맥구란(McGurran) 등)에 개시된 것과 같은 흑연, 카본 나노튜브, 벌키 볼(bulky ball), 또는 카본 블랙 형태로 나노분산 상에 사용될 수 있다.

- [0067] 나노분산 상에 사용될 수 있는 추가 재료는 이르가스타트(Irgastat)TM P18 (미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 코포레이션(Ciba Corporation)으로부터 입수가가능함) 및 암파세트(Ampacet) LR-92967 (미국 뉴욕주 태리타운 소재의 암파세트 코포레이션(Ampacet Corporation)으로부터 입수가가능함)을 포함한다.
- [0068] 분산 상은 전형적으로 약 1 중량 % 내지 약 50 중량 %; 바람직하게는 약 5 중량 % 내지 약 25 중량 %의 농도로 매트릭스에 존재한다.
- [0069] 대안적으로, 나노스케일 마스크는 나노스케일 분산 상에 대해 상기에 개시되지만 기재 표면 상에 배향된 재료 중 임의의 것을 포함할 수 있으며, 기재는 매트릭스에 대해 상기에 개시한 재료 중 임의의 것을 포함할 수 있다.
- [0070] 본 발명의 방법에 의해 마스크로부터 패턴을 기재 상으로 전달하기 전에 기재에 나노스케일 마스크를 적용하기 위해 몇몇 다른 방법이 이용될 수 있다. 나노스케일 마스크를 제작하기 위한 적합한 기술은 예를 들어, 전자빔(e-빔), UV, 딥-UV(deep-UV), 극(extreme)-UV (EUV), X-선, 간섭 리소그래피, 국소화된 표면 플라즈몬 모드를 가진 UV, 등을 비롯한 에너지 방사선을 포함한다. 2-광자 레이저를 비롯한 펄스된 그리고 연속적인 레이저를 이용하여 가교결합 반응에 의해 또는 제거(ablation)에 의해 나노스케일 마스크를 생성할 수 있다. 더욱이, 구체, 원통, 막대, 원통과 구체의 집합, 양친매성 연합 구조, 블록 공중합체 등으로 이루어진 자가-조립된 단층 마스크를 이용하여 나노스케일 마스크 패턴을 기재 상으로 전달할 수 있다. 나노스케일 마스크는 또한 무정형 및 결정학적 상, 나노위스커, 나노피켓, 나노구체, 버키 볼, 버키 튜브(bucky tube), 그래핀 시트 등을 비롯한 증기 또는 용액 침착 모이어티를 포함할 수 있다. 다른 기술은 나노-임프린트 리소그래피(nano-imprint lithography) (NIL), 주사 탐침 리소그래피(scanning probe lithography) (SPL), 원자력 나노리소그래피(atomic force nanolithography) (AFNL)을 포함한다.
- [0071] 기재의 표면은 미세구조화될 수 있다. 예를 들어, v자형-홈 미세구조화 표면을 가진 기재는 나노분산 상을 포함하는 중합성 매트릭스 재료로 코팅되고 플라즈마 에칭에 의해 처리되어 v자형-홈 미세구조화 표면 상에 나노구조를 형성할 수 있다. 대안적으로, 프레넬 렌즈와 같은 미세구조화 용품 또는 나노분산 상을 포함하는 미세복제 기둥 또는 컬럼을 포함하는 미세구조화 용품은 또한 플라즈마 에칭에 의해 처리되어 미세구조 상에 나노구조를 형성할 수 있다.
- [0072] 본 발명의 방법에 의해 제조된 나노구조화 표면은 나노구조화 이방성 표면을 갖는다. 나노구조화 이방성 표면은 전형적으로 높이 대 폭 비가 약 2:1 이상, 바람직하게는 약 5:1 이상인 나노스케일 특징부를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 높이 대 폭 비는 심지어 50:1 이상, 100:1 이상, 또는 200:1 이상이다. 나노구조화 이방성 표면은 예를 들어, 나노필라(nano-pillar) 또는 나노컬럼(nano-column), 또는 나노필라 또는 나노컬럼을 포함하는 연속 나노벽과 같은 나노특징부를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 나노특징부는 기재에 대략 수직인 가파른 측면을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 나노특징부의 대부분은 마스크 재료로 캡핑된다. 표면에서 마스크 재료의 농도는 매트릭스 내에서보다 약 5 중량% 내지 약 90 중량%; 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 75 중량% 매트릭스일 수 있다.
- [0073] 일부 실시 형태에서 기재는 먼지와 미립자의 유인을 최소화하고 따라서 표면 품질을 유지하기 위하여 정전기 방산을 위한 재료를 포함할 수 있다. 정전기 방산을 위한 적합한 재료는 예를 들어, 스타트-라이트(Stat-Rite)TM 중합체, 예를 들어, X-5091, M-809, S-5530, S-400, S-403, 및 S-680 (미국 오하이오주 위클리프 소재의 루브리졸(Lubrizol)로부터 입수가가능함); 3,4-폴리에틸렌다이옥시티오펜-폴리스티렌설포네이트 (PEDOT/PSS) (미국 오하이오주 신시내티 소재의 에이치.씨.스타르크(H.C. Starck)로부터 입수가가능함); 폴리아날린; 폴리티오펜, 및 펠레스타트(Pelestat)TM NC6321 및 NC7530 대전방지 첨가제(미국 뉴욕주 뉴욕 소재의 토멘 아메리카 인크.(Tomen America Inc.)로부터 입수가가능함)를 포함한다.
- [0074] 본 발명의 방법에 의해 제조된 나노구조화 용품은 반사방지 특성, 광흡수 특성, 흐림방지 특성, 개선된 접착성 및 내구성과 같은 하나 이상의 바람직한 특성을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 나노구조화 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 나노분산 상을 포함하지만 나노구조화 이방성 표면이 없는 용품의 표면을 의미한다.
- [0075] 일부 실시 형태에서, 나노구조화 이방성 표면의 반사율(%)은 하기 실시예 섹션에서 개시된 "평균 반사율(%) 측정" 방법을 이용하여 측정할 때 약 2% 미만 (바람직하게는, 약 1% 미만)이다.
- [0076] 마찬가지로, 일부 실시 형태에서, 나노구조화 이방성 표면의 투과율(%)은 하기 실시예 섹션에서 개시된 "평균

투과율(%) 측정" 방법을 이용하여 측정할 때 미처리 표면의 투과율(%)보다 약 2% 이상이다.

[0077] 다른 실시 형태에서, 나노구조화 이방성 표면의 물 접촉각은 하기 실시예 섹션에서 개시된 "물 접촉각 측정" 방법을 이용하여 측정할 때 약 20° 미만 (바람직하게는, 약 15° 미만; 더욱 바람직하게는 약 10° 미만)이다.

[0078] 또 다른 실시 형태에서, 나노구조화 이방성 표면은 미처리 표면보다 약 2% 이상 광을 흡수한다.

[0079] 본 발명의 또 다른 실시 형태에서, 나노구조화 이방성 표면은 ASTM D-3363-05에 따라 결정할 때 약 2H 초과(바람직하게는 약 4H 초과)의 연필 경도를 갖는다.

[0080] 본 발명의 일부 실시 형태는 추가로 예를 들어, 나노구조화 이방성 표면에 부착된 잉크, 봉지제, 접착제 또는 금속을 포함하는 층 또는 코팅을 포함한다. 층 또는 코팅은 미처리 표면보다 본 발명의 나노구조화 이방성 표면에 대해 개선된 접착성을 가질 수 있다.

[0081] 본 발명의 방법에 의해 제조된 나노구조화 용품은 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 응용, 건설 응용 또는 교통 신호를 위한 반사방지 등을 비롯한 많은 응용에 유용하다. 나노구조화 용품은 또한 솔라 필름 및 프레넬 렌즈와 같은 태양광 응용에 유용하다. 그들은 태양 열 고온 액체/공기 난방 패널 또는 임의의 태양 에너지 흡수 장치의 전면 표면으로서; 추가의 나노스케일 표면 구조를 가진 미세- 또는 거대-컬럼을 가진 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.

[0082] 본 발명의 다른 실시 형태에서, 기재 내에 분산된 마스크 재료는 플라즈마를 이용하여 에칭되어 나노구조화(또는 나노다공성) 표면을 형성할 수 있다. 이 방법은 본질적으로 상기에 개시된 원통형 RIE를 이용하지만, 기재보다는 분산된 재료의 에칭을 선호하는 에칭 선택성을 이용하여(즉, 기재 재료보다는 분산 상 재료를 에칭하는 가스를 선택함으로써) 실시될 수 있다.

[0083] 실시예

[0084] 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.

[0085] 플라즈마 처리

[0086] 이방성 나노구조는 미국 특허 제5,888,594호(데이비드(David) 등)에 개시된 플라즈마 처리 시스템을 약간 변경하여 이용하여 얻었다. 드럼 전극의 폭은 36.8 cm (14.5)로 증가시켰으며 플라즈마 시스템 내의 두 구획 사이의 분리부를 제거하여 모든 펌핑이 터보-분자 펌프에 의해 그리고 그에 따라 플라즈마 가공에서 종래에 행해지는 것보다 훨씬 낮은 작업 압력에서 작업함으로써 실시하였다.

[0087] 중합체 필름의 롤을 챔버 내에 탑재시키고, 필름을 드럼 전극 주위에 감싸고 드럼의 반대 측 상의 테이크업 롤에 고정시켰다. 폴립 및 테이크업 장력을 1.4 kg (3 파운드)에서 유지하였다. 챔버 도어를 닫고 챔버를 펌핑하여 0.07 Pa (5×10^{-4} Torr)의 기저 압력으로 낮추었다. 순수한 산소 또는 산소와 조합된 아르곤 또는 산소와 혼합된 퍼플루오로프로판의 가스 혼합물을 하기 실시예에 개시된 다양한 조건하에서 챔버 내로 도입하였다. 작업 압력은 공칭 1.3 Pa (10 mTorr)였다. 드럼에 무선 주파수 전원을 적용하여 2000 와트의 전력에서 플라즈마를 켜고 드럼 회전을 시작하여 필름을 하기 실시예에 명시된 원하는 속도로 수송하였다. 대안적으로, 중합체 필름 조각을 드럼 전극 상의 에지 주위에 테이핑시켰다. 드럼을 일정한 속도로 회전시키고 이어서 플라즈마 처리를 상이한 시간 길이로 실시하였다.

[0088] 평균 반사율(%)의 측정

[0089] 플라즈마 처리된 표면의 평균 반사율(%)(\overline{R})은 퍼킨엘머 람다(PerkinElmer Lambda) 950 UV-VIS-NIR 주사 분광광도계를 이용하여 측정하였다. 샘플의 배면에 야마토 블랙 비닐 테이프(Yamato Black Vinyl Tape) #200-38(미국 미시간주 우드헤븐 소재의 야마토 인터내셔널 코퍼레이션(Yamato International Corporation)으로부터 입수함)을 적용시켜 각 필름의 샘플을 준비하였다. 양 면으로부터의 투과율과 반사율이 미리 결정된 투명 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 필름을 이용하여 블랙 테이프로부터의 반사율(%)을 확립하였다. 블랙 테이프와 샘플 사이에 포획된 기포가 없음을 보장하기 위하여 롤러를 이용하여 샘플의 배면에 블랙 테이프를 적층하였다. 통합 구체 검출기에 의한 전면 표면 총 반사율(%) (거울 반사 및 확산 반사)을 측정하기 위하여, 샘플을 테이프가

없는 면이 천공에 대하여 있도록 기계 내에 두었다. 반사율(%)을 8° 입사각에서 측정하였으며 평균 반사율(%)은 400-800 nm의 파장 범위에 대한 블랙 테이프의 반사율(%)을 차감하여 계산하였다.

[0090] 평균 투과율(%)의 측정

[0091] 평균 투과율(%)은 내부적으로 만들어진 기계를 이용하여 측정하였다. 이 기계는 D/O 기하학을 이용하여 샘플 투과율을 측정하기 위해 광원으로서 안정화된 전원으로 전력 공급된 석영 텅스텐 할로겐 (QTH) 램프 및 맞춤 10.2 cm (4") 스펙트랄론(Spectralon)TM 구체를 이용한다. 두 개의 검출기가 있다: 규소 CCD는 가시선 및 근적외선(NIR)에 사용되며, InGaAs 다이오드 어레이는 NIR의 나머지를 위해 사용된다. 체르니-터너(Czerny-Turner) 광학적 레이아웃 및 단일 격자를 가진 간단한 스펙트로그래프를 각 검출기 상의 광 분산에 대해 이용한다. 이것은 380 nm 내지 1700 nm의 파장 범위에 걸쳐 0도 내지 60도에서 변하는 입사 측정 각에 의해 필름 샘플의 광학 투과율 측정을 허용한다. 투과율은 수직 입사각에서 측정하였으며 하기 실시예에서 400-800 nm의 파장 범위에 대해 평균 투과율(%)을 계산하여 보고하였다.

[0092] 물 접촉각 측정

[0093] 물 접촉각은 정적 접촉각 측정 장치로 측정하였다. 기계는 디지털 카메라, 자동 액체 분배기, 및 수직의 자동 배치를 통해 헨즈프리 접촉각을 허용하는 샘플 스테이지를 구비한다. 소적 형상을 자동으로 포착하고 컴퓨터에 의한 소적 형상 분석을 통해 분석하여 정적 접촉각을 결정한다.

[0094] 실시예 1

[0095] 40 중량%의 20 nm 실리카 입자 충전된 아크릴 코팅을 날코 2327, SR444 (펜타에리트리톨 트리아실레이트), A-174 (메타크릴옥시프로필트라이메톡시 실란), 및 이르가큐어(Irgacure)TM 184 (광개시제)로부터 미국 특허 제 5,104,929호(빌카디(Bilkadi))에 개시된 방법에 따라 제조하였다. 이어서 코팅 제형을 아이소프로필 알코올(IPA)로 희석하여 50 중량% 용액을 형성하였다. 이어서 코팅 용액을 프라이밍된 2 mil PET 필름 상에 코팅하였다. 용액을 코팅 다이 내로 시린지-펌핑하고, 120°C에 설정된 오븐을 통과시켜 코팅을 건조시킨 후 UV원에 의해 경화시켰다. 생성된 경화된 코팅은 대략 4 마이크로미터 두께였다. 상이한 처리 시간(30, 60, 90, 120, 150, 및 180 초)으로 산소 플라즈마에 의해 샘플을 처리하였다. 평균 반사율(%)을 측정하여 표 1에 보고하였다. 반사율의 상당한 감소가 샘플 2-7에 대해 얻어졌으며 90초 처리가 최상의 반사 거동을 제공하였다.

표 1

실시예 1의 플라즈마 처리 샘플의 반사율 결과

샘플	1	2	3	4	5	6	7
O ₂ 플라즈마 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

[0096]

[0097] 실시예 2

[0098] SR295 (펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트) (240 gm), SR238 (헥산 다이올 다이아크릴레이트) (240 gm) 및 SR506 (아이소보르닐 아크릴레이트) (120 gm)를 조합하여 혼합하였다. 5 nm 실리카 입자 날코 2326 (400 gm)를 0.95 L (1 qt) 병에 충전시켰다. 물(0.23 gm)에서의 1-메톡시-2-프로판올 (450 gm), 3-(메타크릴로일옥시)프로필트라이메톡시 실란 (27.82 gm) 및 5% 프로스탭(Prostab) 5128 (장애 아민 니트록사이드 억제제)를 함께 혼합하여 교반하면서 콜로이드 분산물에 첨가하였다. 병을 밀봉하고 16시간 동안 80°C로 가열하였다. 물(0.58 gm)에서 표면 개질 실리카 분산물 (1166 gm), SR295, SR238 및 SR506의 수지 혼합물 (70 gm), 및 5% 프로스탭을 조합하여 혼합하였다. 물과 1-메톡시-2-프로판올을 회전 증발을 통해 혼합물로부터 제거하였다. 이것은 SiO₂ 수지 혼합물의 투명한 조성물(184.6 gm)을 생성하였다. 제형 내의 개질 실리카의 중량 퍼센트는 약 60 중량%였다. 20 nm 실리카 입자 농축물의 제조는 날코 2326을 날코 2327로 대체하여 동일한 절차로 이루어졌다. 나노입자 충전된 수지를 아크릴 하드코트 제형에서의 실리카 나노입자의 다양한 농도를 위해 SR295, SR238, 및 SR506의 혼합물로 희석하였다. 이어서 하드코트를 표 2에 따라 두 가지 상이한 입자 크기(5 nm 및 20 nm) 및 아크릴 코팅 혼합물 내의 실리카 나노입자의 다양한 농도(중량 기준 10%, 20%, 40% 및 50%)로, 프라이밍된 5 mil PET 필름에 적용하였다. 이어서 상이한 처리 시간(30, 60, 90, 120, 150 및 180 초)에 대응하는 다양한

웨이브 속도 (3.05, 1.52, 1.00, 0.76, 0.52, 0.4 m/m (10, 5, 3.3, 2.5, 1.7 및 1.3 피트/min))하에서 1면 플라즈마 처리를 행하였다. 1면 처리 샘플의 투과율 스펙트럼을 측정하였으며 400-800 nm의 파장 범위에서 평균 투과율(%)을 계산하여 표 2에 보고하였으며 상응하는 투과율 향상 결과를 하기 표 3에 보고한다.

표 2

실시예 2의 플라즈마 처리 샘플의 투과율 전치

샘플			400-800 nm에서 평균 투과율(%)																									
			RIE 전	RIE 후																								
				O2 (에칭 시간, 초)								C3F8-O2 (에칭 시간, 초)								Ar-O2 (에칭 시간, 초)								
				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	92.6	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							

[0099]

표 3

실시예 2의 다양한 처리에 의해 얻어진 투과율 향상(%)

샘플			RIE (400-800 nm) 후 얻다 투과율(%)																									
			5nm SiO ₂ (wt%)	20nm SiO ₂ (wt%)	O ₂ (에칭 시간, 초)								C3F8-O ₂ (에칭 시간, 초)								Ar-O ₂ (에칭 시간, 초)							
					30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180						
					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						
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								

[0100]

실시예 3

MA0736 POSSTM 분자(미국 미시시피주 해티스버그 소재의 하이브리드 플라스틱스 인크.(Hybrid Plastics Inc.)로부터 입수가가능함), CN991 (미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토모로부터의 지방족 우레탄 아크릴레이트), CN2303 (사토모로부터의 알콕실화 다작용성 아크릴레이트 올리고머), 테트라하이드로피루피루 알코올 (TFHA) 및 루시린(Lucirin)TM TPO-L (바스프(BASF)로부터 입수가가능한 광개시제)의 블렌드로부터 제조된 코팅 용액을 프라이밍된 PET 필름에 적용하여 UV원에 의해 경화시켰다. 이어서 코팅된 필름을 90초 동안 산소 플라즈마로 처리하였다. 반사율(%)을 측정하여 표 4에서 제형 및 처리 조건과 함께 보고하였다.

표 4

실시예 3의 플라즈마 처리 샘플의 반사율 결과

샘플	제형 (중량%)					O2 플라즈마 처리 시간 (초)	평균 R% (400-800 nm)
	CN991	CN991/CN2303 (70:30)	THFA	MA0736	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

[0103]

[0104] 실시예 4

[0105] 임페름(Imperm)TM 103은 3 중량% 나노스케일 탈크를 포함하는 나일론 MXD6이며 나노코르 인크.(Nanocor Inc.)로부터 구매가능하다. 슬롯 다이를 통한 용융 압출 공정에 의해 임페름 103으로부터 필름 샘플을 제조한 후 상이한 처리 시간 (30, 60, 및 90초)에 대응하는 Ar-O2 플라즈마에 의해 처리하였다. 이어서 반사율(%)을 측정하여 표 5에 보고하였다.

표 5

실시예 4의 플라즈마 처리 샘플의 반사율 결과

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

[0106]

[0107] 실시예 5

[0108] 이 실시예에서는, 미세구조체를 함유한 기재 웨브(US 20080050560-A1에서 37 중량% 20 nm 실리카 입자 충전된 코팅으로 제조된 휘도 향상 필름-BEF)를 이용하여 플라즈마 처리에 의해 미세구조체 상부에 나노구조체를 생성하였다. 에칭 처리를 위해, 각각 500 sccm, 1.1 Pa (8 mTorr) 및 2000 와트에서 유지된 유량, 압력 및 전력으로 90초의 처리 시간에서 산소 가스를 사용하였다. 반사율(%)을 측정하였다. 400-800 nm의 파장 범위에서 평균 반사율(%)은 2.2%에서 1%로 감소되며, 표면 반사는 50% 감소된다.

[0109] 실시예 6

[0110] 상기 실시예 2의 플라즈마 에칭된 샘플 2개(60 및 180초에서 에칭된 20 nm 실리카 입자의 10 중량% 농도)를 단면 고해상도 주사 전자 현미경(HRSEM)에 의해 특성화하였다. 결과는 도 5(1.5 m/m (5 피트/min)) 및 도 6(0.4 m/m (1.3 피트/min))에 도시된다. 에칭이 100 nm 이하 범위에서 이방성임이 명백하다. 10-50 nm 직경 범위의 몇몇 구멍과 필라는 깊이가 500 나노미터 범위 정도여서, 5:1 종횡비 이상을 야기한다. 도 6에서 "A"로 표시된 구멍은 직경이 27 나노미터이고 깊이가 480 나노미터인 한편, "B"로 표시된 필라는 직경이 18 나노미터이고 깊이가 364 나노미터이다. 이들 구조체의 상응하는 종횡비는 약 20에 가깝다.

[0111] 실시예 7

[0112] 압출 복제 공정으로 가요성 태양광 흡수 시트를 제조하고 이어서 구조화 표면의 플라즈마 에칭으로 처리하였다. 카본 충전된 열가소성 폴리우레탄 (미국 오하이오주 클리브랜드 소재의 폴리원 코포레이션(PolyOne Corp)으로부터 입수가 가능한 URC7000-TC-1)을 압출기로 용융시키고 압출 시트 다이를 통해 깊이가 0.5 cm이고 직경이 2 mm인 약 3 mm 간격의 구멍 어레이로 천공된 캐스팅 롤 상에 형성하였다. 압출기의 직경은 약 3.2 cm였으며, 스크류 속도는 80 rpm이고, 상승 온도 프로파일은 100℃ 내지 250℃였다. 압출 반복 캐스팅 롤은 카본 충전된 중합체 용융물을 0.24 MPa의 압력에서 캐스팅 반복 공구 롤 내로 밀 수 있는 닢 롤을 가진 3롤 적층체의 중심 물이었다. 압출 반복 캐스팅 공정은 0.61 미터/분의 속도에서 작업하였다. 압출 반복 캐스트 시트의 총 두께는 1.1 cm이고 1.0 cm 높이 기둥 또는 컬럼 및 0.1 cm 두께의 연속 베이스 필름을 가졌다. 이어서 이 불투명한 컬럼 구조화 시트의 반사율(%)을 람다 950 분광광도계로 측정하였더니 3.1%였다. 불투명한 구조화 시트는 측정가능한 광 투과율을 갖지 않으므로, 흡수율(%)은 1-%R 또는 96.9% 흡수성으로 계산하였다.

[0113] 이어서 가요성 태양광 흡수 시트를 60초 동안 O₂-C₃F₈ 분위기에서 플라즈마에 의해 처리하였다. 플라즈마 에칭된 불투명 컬럼 구조화 시트의 반사율(%)은 람다 950 분광광도계에서 1.4%로 측정되어 표면 반사에서 55% 감소를 입증하였다. 플라즈마 에칭된 컬럼 구조화 태양광 흡수 시트의 흡수율(%)은 98.6%로 계산되었다.

[0114] 실시예 8

[0115] 본 발명의 용품을, 120초의 에칭 시간과 산소 플라즈마를 이용하여, 실시예 1, 샘플 5에 따라 제조하였다. 이 방성으로 에칭된 임의의 나노구조체의 접착을 두 가지 상이한 유형의 접착체인 프리미엄 규소 접착제와 "초강력" 아크릴 접착제에 대해 측정하였다. 비교를 위해, 실시예 1에서와 같은 하드코팅된 기재의 비에칭 샘플을 이용하였다. 180도 박리 시험기를 이용하여 접착 강도를 시험하였다.

[0116] 시험 샘플을 대략 5.1 cm (2-인치) 폭 × 15.2 cm (6-인치) 길이 스트립으로 절단하였으며 두 가지 상이한 접착

제 유형을 가진 두 가지 상이한 유형의 테이프를 이용하였다. 실리콘 접착제 테이프는 실리콘 접착제를 가진 2.5 cm (1-인치) 폭 스카치(Scotch)TM 테이프 번호. 8403이고 아크릴 접착제 테이프는 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)(미국 미네소타주 세인트폴)로부터 입수가능한, 제품 번호 34-8505-5627-4를 가진 "엑스트라 스트렝스 (Extra Strength)" 1.9 cm (3/4-인치) 폭 스카치TM 크리스탈 클리어(Crystal Clear) 테이프이다.

[0117] 테이프/샘플 샌드위치 상에 중량이 450 그램인 10.2 cm (4-인치) 직경 롤러를 굴려서 시험 샘플에 접착 테이프를 부착시켰다. 박리력 측정치는 1.3 cm(0.5 인치)의 시험 길이에 걸쳐 30.5 cm/min (12 인치/min)의 속도에서 취하였으며 이 거리에 걸친 평균 박리력 값을 측정하였다. 여섯 번의 상이한 측정이 각각의 유형의 샘플/접착제 조합에 대해 이루어졌으며 이는 표 6에 요약된다. 6회 측정치의 평균 및 표준 편차가 또한 이 표에 나타난다.

표 6

실시에 9로부터의 박리력 측정치

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

[0118]

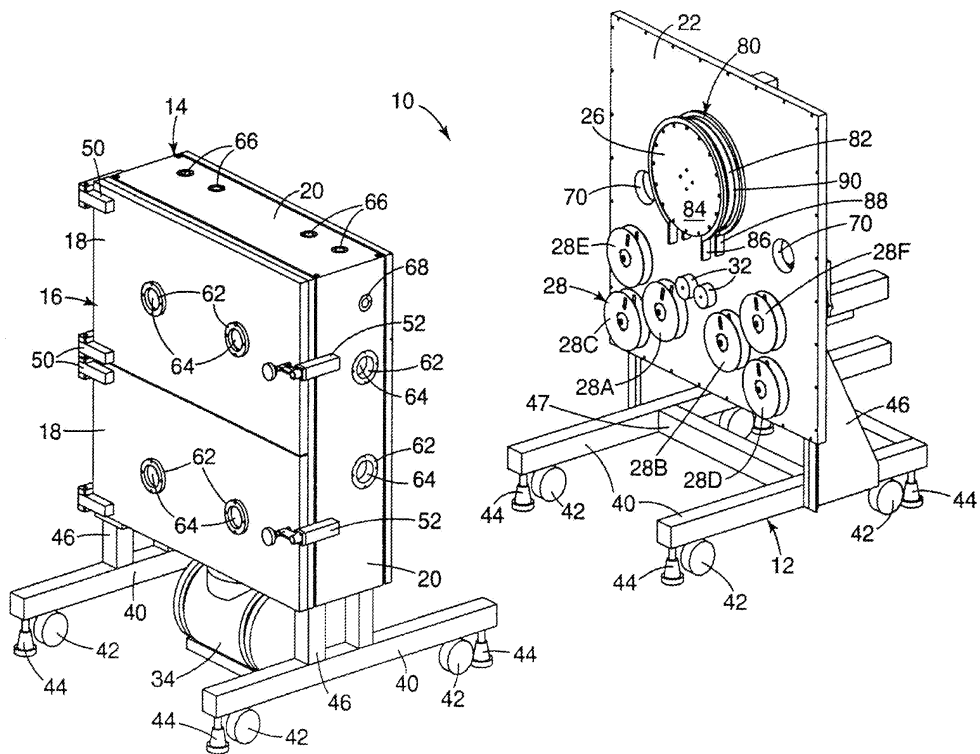
[0119] 실시예 9

[0120] ASTM D-3363-05 시험 방법에 따른 연필 경도 시험을 이용하여 실시예 1에서의 샘플 4의 표면 경도를 평가하였다. 연필 등급의 완전한 세트는 가장 단단한 것으로 시작한다- 9H, 8H, 7H, 6H, 5H, 4H, 3H, 2H, F, HB, B, 2B, 3B, 4B, 5B, 6B, 7B, 8B, 및 9B (후자는 가장 부드러운 연필임). 시험을 실시하기 위하여, 연필을 이용하여 샘플 상에 약 2.54 cm(1 인치) 길이의 선을 만든다. 만일 연필이 표면에 가시적인 스크래치를 남기면, 다음으로 부드러운 연필을 이용하여 시험을 반복한다. 가시적인 표식을 남기지 않는 첫 번째 연필의 번호가 표면의 "연필 경도" 등급으로 간주된다. 실시예 1의 샘플 4는 이 시험 방법에 의하면 4H로 밝혀졌다.

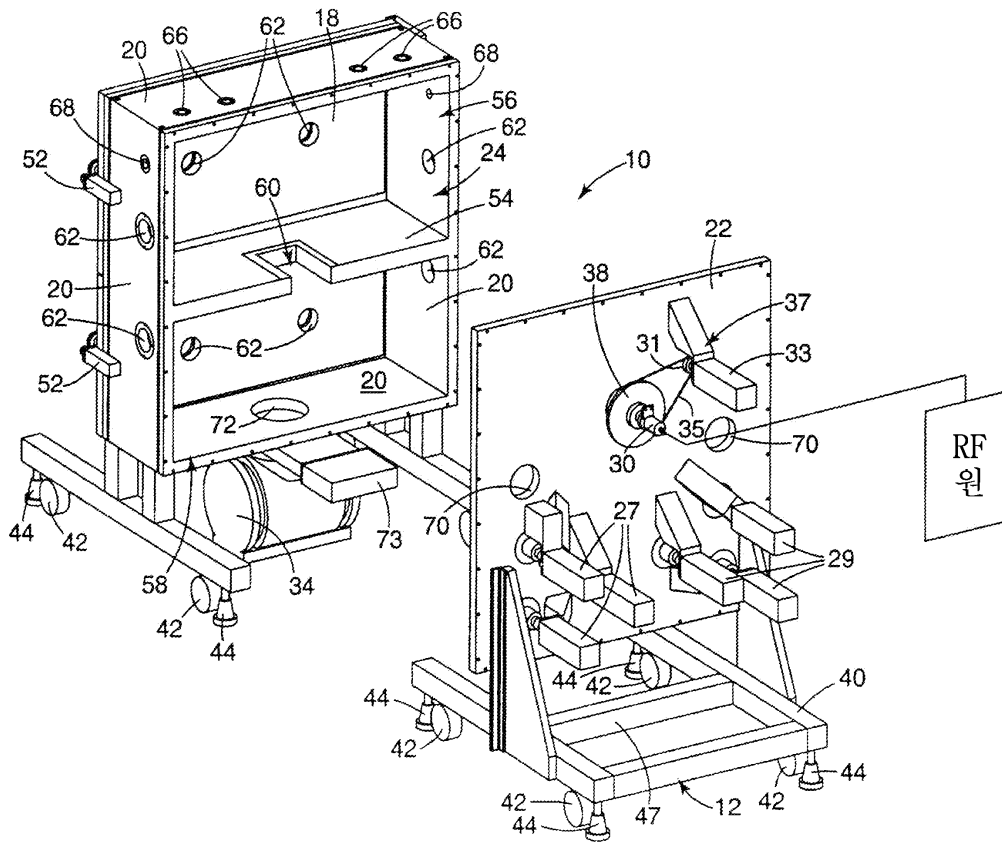
[0121] 본 명세서에 언급된 간행물의 완전한 개시는 각각이 개별적으로 포함되는 것처럼 전체적으로 참고로 포함되었다. 본 발명의 범주 및 취지를 벗어나지 않고도 본 발명에 대한 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다. 본 발명을 본 명세서에 설명된 예시적 실시 형태 및 실시예로 부당하게 제한하려는 것이 아니며, 그러한 실시예 및 실시 형태는 본 명세서에서 하기와 같이 설명된 특허청구범위에 의해서만 제한하려는 본 발명의 범주와 함께 단지 예로서 제시된다는 것을 이해하여야 한다.

도면

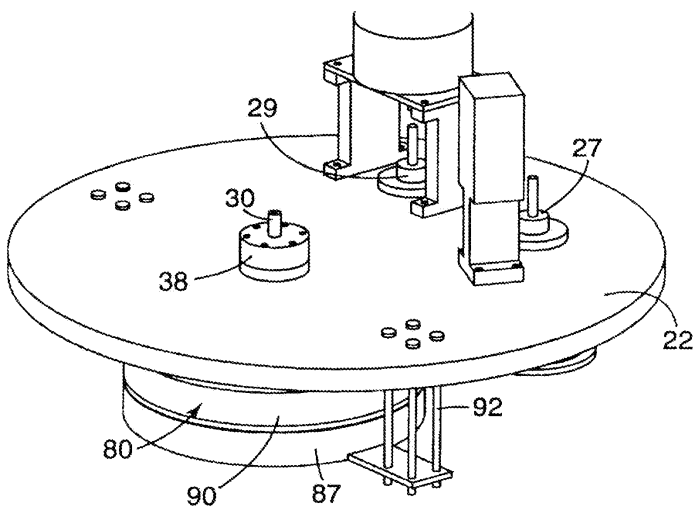
도면1



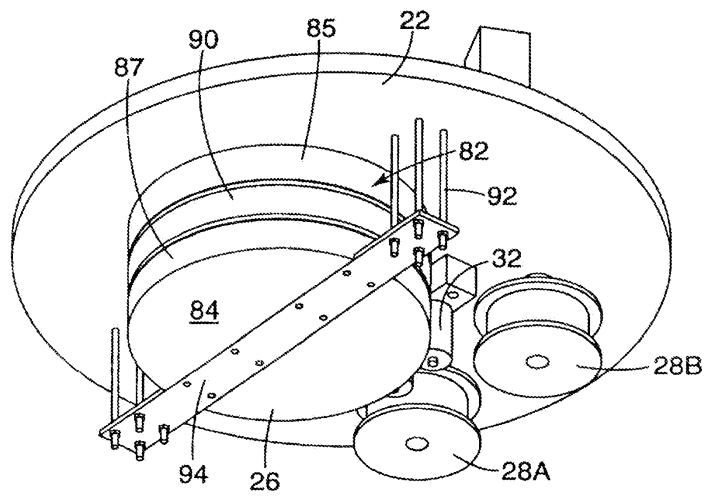
도면2



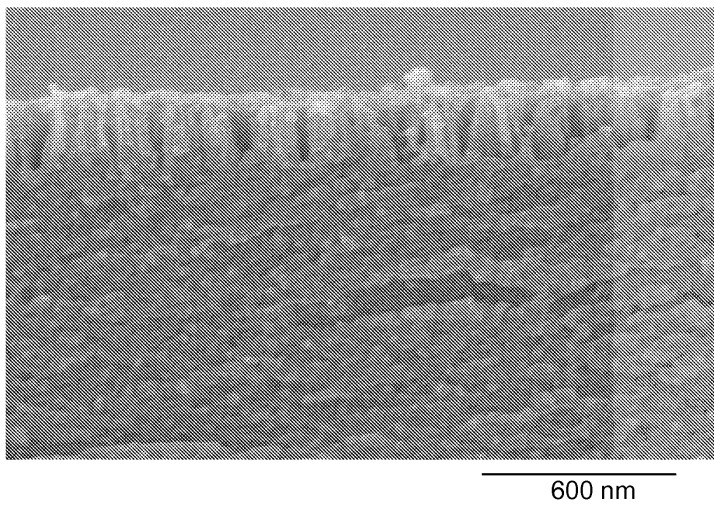
도면3



도면4



도면5



도면6

