

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-538130
(P2004-538130A)

(43) 公表日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int.Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
B05D 7/24	B05D 7/24	301T 4D075
B05D 7/14	B05D 7/14	G 4F100
B32B 3/30	B32B 3/30	
B32B 15/08	B32B 15/08	J
	B32B 15/08	M

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 61 頁)

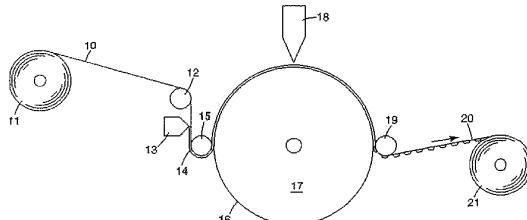
(21) 出願番号	特願2003-501612 (P2003-501612)	(71) 出願人	599056437 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
(86) (22) 出願日	平成14年4月1日 (2002.4.1)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成15年11月28日 (2003.11.28)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(86) 國際出願番号	PCT/US2002/010019	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 國際公開番号	W02002/098582	(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康
(87) 國際公開日	平成14年12月12日 (2002.12.12)		
(31) 優先権主張番号	09/871,421		
(32) 優先日	平成13年5月31日 (2001.5.31)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】寸法安定性複合物品およびその製造方法

(57) 【要約】

大規模な、予測可能な寸法安定性を有する複合物品は、精密に成形されかつ配置された機能的不連続部の三次元微細構造を支持する露出面を有する硬化ポリマー層を接着させた金属箔パッキングを含む。この物品は、放射線硬化性組成物層を、金属箔パッキング上に堆積させ、精密に成形されかつ配置された機能的不連続部の三次元微細構造を与えることができるパターンを有するマスターを、放射線硬化性組成物層に接触させ、放射線硬化性組成物層が、マスターと接触する間、硬化性組成物を、放射線に曝して、組成物を硬化させ、金属箔パッキング上の硬化ポリマー層を、マスターの表面から分離することによって、製造される。金属箔パッキングまたはマスターのいずれかが、放射線透過性であってもよい。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

a . 放射線硬化性組成物層を、放射線透過性金属箔バッキングの1つの面上に堆積させ、露出面を有する層を提供する工程と、
b . 十分な接触圧力下で、末端面部分と隣接した凹面部分とを含む、精密に成形されかつ配置された機能的不連続部の三次元微細構造を与えることができるパターンを支持する、予備成形された面を有するマスターを、前記金属箔バッキング上の前記放射線硬化性組成物層の前記露出面に接触させ、前記パターンを前記層に与える工程と、
c . 前記放射線硬化性組成物層が、前記マスターの前記パターン面と接触する間、前記硬化性組成物を、前記金属箔バッキングを通して、十分なレベルの放射線に曝し、前記組成物を硬化させて、前記金属箔バッキングに接着する硬化ポリマーを提供する工程と、
d . 前記金属箔バッキング上の前記硬化ポリマー層を、前記マスターの前記面から分離する工程と、

を含む、大規模な、予測可能な寸法安定性を有する複合物品を製造する方法。

【請求項 2】

a . 放射線硬化性組成物層を、金属箔バッキングの1つの面上に堆積させ、露出面を有する層を提供する工程と、
b . 十分な接触圧力下で、末端面部分と隣接した凹面部分とを含む、精密に成形されかつ配置された機能的不連続部の三次元微細構造を与えることができるパターンを支持する、予備成形された面を有する放射線透過性マスターを、前記金属箔バッキング上の前記放射線硬化性組成物層の前記露出面に接触させ、前記パターンを前記層に与える工程と、
c . 前記放射線硬化性組成物層が、前記マスターの前記パターン面と接触する間、前記組成物を、前記マスターを通して、十分なレベルの放射線に曝し、前記組成物を硬化させて、前記金属箔バッキングに接着する硬化ポリマーを提供する工程と、
d . 前記金属箔バッキング上の前記硬化ポリマー層を、前記マスターの前記面から分離する工程と、

を含む、大規模な、予測可能な寸法安定性を有する複合物品を製造する方法。

【請求項 3】

前記放射線硬化性組成物が、硬化性オリゴマー組成物である、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

前記接触後、前記ポリマー層の少なくとも一部が、隣接した凹面部分から、末端で、少なくとも0.05mmの間隔を置いて配置された末端面部分を含む、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 5】

前記金属箔バッキングが、銅、アルミニウム、亜鉛、チタン、スズ、鉄、ニッケル、金、銀、それらの組合せ、およびそれらの合金からなる群から選択される金属を含む、請求項1~4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記放射線が、e-ビーム放射線および熱放射線から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項 7】

前記放射線が、化学線、熱放射線、およびe-ビーム放射線から選択される、請求項2に記載の方法。

【請求項 8】

a . 裏面と、反対側の前面とを有する金属箔バッキングと、
b . 末端面部分と隣接した凹面部分とを含む、精密に成形されかつ配置された機能的不連続部の三次元微細構造を支持する、露出した前面と、前記バッキングの前記前面と接着接觸した、反対側の面と、を有する放射線硬化ポリマー層と、
を含む、大規模な、予測可能な寸法安定性を有する複合物品。

10

20

30

40

50

【請求項 9】

前記金属箔バッキングが、銅、アルミニウム、亜鉛、チタン、スズ、鉄、ニッケル、金、銀、それらの組合せ、およびそれらの合金からなる群から選択される金属を含む、請求項8に記載の複合物品。

【請求項 10】

前記放射線硬化ポリマーが、硬化オリゴマー樹脂である、請求項8または9に記載の複合物品。

【請求項 11】

前記放射線硬化ポリマーが、電子ビーム放射線によって硬化され、前記金属箔バッキングが、e-ビーム放射線透過性である、請求項8～10のいずれか一項に記載の複合物品。 10

【請求項 12】

前記放射線硬化ポリマーが、化学線によって硬化される、請求項8～10のいずれか一項に記載の複合物品。

【請求項 13】

前記放射線硬化ポリマーが、熱放射線によって硬化される、請求項8～10のいずれか一項に記載の複合物品。

【請求項 14】

前記凹領域が、相補的に成形された物品を受け、かつ保持するために成形された空洞である、請求項8～13のいずれか一項に記載の複合物品。

【請求項 15】

前記空洞が、ジリコン球を受けるように成形される、請求項14に記載の複合物品。 20

【請求項 16】

前記空洞が、導電性回転構円体を受けるように成形される、請求項14に記載の複合物品。

【請求項 17】

a. 放射線硬化性組成物層を、放射線透過性金属箔バッキングの1つの面上に堆積させ、露出面を有する層を提供する工程と、

b. 十分な接触圧力下で、末端面部分と隣接した凹面部分とを含む、精密に成形されかつ配置された相互作用的機能的不連続部の三次元微細構造を与えることができるパターンを支持する、予備成形された面を有するマスターを、前記金属箔バッキング上の前記放射線硬化性組成物層の前記露出面に接触させ、前記パターンを前記層に与える工程と、 30

c. 前記放射線硬化性組成物層が、前記マスターの前記パターン面と接触する間、前記硬化性組成物を、前記金属箔バッキングを通して、十分なレベルの放射線に曝し、前記組成物を硬化させて、前記金属箔バッキングに接着する硬化ポリマーを提供する工程と、

d. 前記金属箔バッキング上の前記硬化ポリマー層を、前記マスターの前記面から分離する工程と、

を含む、大規模な、予測可能な寸法安定性を有する複合物品を製造する方法。

【請求項 18】

a. 放射線硬化性組成物層を、金属箔バッキングの1つの面上に堆積させ、露出面を有する層を提供する工程と、

b. 十分な接触圧力下で、末端面部分と隣接した凹面部分とを含む、精密に成形されかつ配置された相互作用的機能的不連続部の三次元微細構造を与えることができるパターンを支持する、予備成形された面を有する放射線透過性マスターを、前記金属箔バッキング上の前記放射線硬化性組成物層の前記露出面に接触させ、前記パターンを前記層に与える工程と、 40

c. 前記放射線硬化性組成物層が、前記マスターの前記パターン面と接触する間、前記組成物を、前記マスターを通して、十分なレベルの放射線に曝し、前記組成物を硬化させて、前記金属箔バッキングに接着する硬化ポリマーを提供する工程と、

d. 前記金属箔バッキング上の前記硬化ポリマー層を、前記マスターの前記面から分離する工程と、

10

20

30

40

50

を含む、大規模な、予測可能な寸法安定性を有する複合物品を製造する方法。

【請求項 19】

a . 裏面と、反対側の前面とを有する金属箔バッキングと、
b . 末端面部分と隣接した凹面部分とを含む、精密に成形されかつ配置された相互作用的機能的不連続部の三次元微細構造を支持する、露出した前面と、前記バッキングの前記前面と接着接触した、反対側の面と、を有する放射線硬化ポリマー層と、
を含む、大規模な、予測可能な寸法安定性を有する複合物品。

【請求項 20】

寸法変化が約 100 ppm 未満である、請求項 8 ~ 15 のいずれか一項に記載の複合物品。

10

【請求項 21】

寸法変化が約 100 ppm 未満である、請求項 19 に記載の複合物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般に、精密に成形されかつ配置された機能的不連続部の三次元微細構造を支持する露出した前面を有する硬化ポリマー層を接着させた金属箔バッキングから構成される、大規模な、予測可能な寸法安定性を有する複合物品、およびそのような物品の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

大規模な、予測可能な寸法安定性を有する、柔軟なシート状複合物品必要性がある。すなわち、この物品のかなりのセグメントは、熱、冷たさ、および湿気などの極端な条件に曝された後、周囲条件に戻るときに、実質的な、予測できない寸法変化を回避する能力を有していなければならない。そのような製品は、そのような環境条件に曝されたときに、予測可能な寸法変化が小さい。予測可能性とは、特定の環境条件に曝され、周囲条件に戻った後、不可逆的に収縮または膨張する材料の固有の特性の理解に基づいた、予期される寸法変化を指す。

【0003】

このタイプの製品は、フォトリソグラフィ、フレキシブル回路の製造、エッティング、めっき、および蒸着のような分野において有用性がある。他の有用性としては、米国特許第 5,815,306 号 (Sheridon (Sheridon) ら) に開示されているような、ジリコン (gyricon) 回転粒子ディスプレイ用「エッグクレート」 (egg crate) 基材の製造が挙げられる。

【0004】

そのような、予測可能に寸法安定性の複合物品は、ファインピッチ電子回路の寸法安定性要件を満たさなければならない。ファインピッチ電子回路は、電子チップ実装、すなわち、いわゆる「第 1 レベル」実装において、シリコンチップと他の外部回路との間の中間物として、適用性がある。ファインピッチ電子回路は、特に、構成要素サイズおよび/または重量の最小化が重要である場合、予め実装したチップを取付けたプリント回路基板、および他の電子配線デバイスとしても使用される。

【0005】

電子チップの実装および接続に使用される、いわゆるビルトアップマルチレイヤ (Built-up Multi-layer) (BUM) プロセスは、コア、典型的には、誘電体層の両面に積層した金属箔、または誘電体コア上に堆積した金属から始まる。BUM プロセスは、誘電体および金属の連続層を付与するのに使用される技術、ならびにビアを定めるのに使用される技術で区別される、いくつかのバージョンで実施される。たとえば、チャールズ・イー・バウアー (Charles E. Bauer)、著「チップスケールパッケージの使用 (Using Chip Scale Packages)」(アドバンスト・パッケージング (Advanced Packaging) 5 (4)、1996 年 50

7月／8月、pp. 8～10)、ハワード・グリーン(Howard Green)およびフィリップ・ガロウ(Philip Garrou)著「大面積基材処理概論(Introduction to Large Area Substrate Processing)」(アドバンシング・マイクロエレクトロニックス(Advancing Microelectronics)24(2)、1997年3月／4月、pp. 10～15)、チャールズ・ラッセン(Charles Lassen)著「ビルトアップマルチレイヤ(Built-Up Multilayers)」(プリントド・サーキット・ファブリケーション(Printed circuit Fabrication)20(6)、1997年6月、pp. 22～24)、ならびにダレン・ヒッチコック(Daren Hitchcock)著「マイクロピア、高速、およびフレックス(Microvias, High Speed, and Flex)」(フレキシブル回路に関するProc. IPC国内会議(Proc. IPC Nat'l. Conf. on Flexible Circuits)、1997年5月19～20日(アリゾナ州フェニックス(Phoenix, AZ)))を参照されたい。一般に実施されるビア形成技術としては、感光性誘電体の直接的フォトリソグラフィパターンニング、パターン式レーザアブレーション、およびパターンレジストまたはメタライゼーションによる、化学ミリングまたはプラズマアブレーションが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0006】

一般的な共用エレメントは、多層構造(誘電体および金属)中のいくつかの材料層のパターンングが、層間で揃うように、予測可能に寸法安定性の基材を有する必要がある。チップスケール実装に必要であるような、公称 $25\text{ }\mu\text{m}$ ラインおよび $25\text{ }\mu\text{m}$ 空間を得るために、パターンメタライゼーションおよび誘電体中のビア(ホール)の個別の層を、間隔の $\pm 50\%$ より良好に、すなわち、絶対基準点(起点マーク)に対して $\pm 12.5\text{ }\mu\text{m}$ より良好に揃える必要がある。その上に多層が作られるコアまたはベース材料は、より良好でないとしても、少なくともこの程度良好な、寸法安定性を有する必要がある。より大規模な、予測可能に寸法安定性の複合物品を準備することにより、そのような物品のより小さいセグメントから作製された製品の単位あたり価格を下げる方法がもたらされる。

【0007】

関連技術の特定

次の引例は、本発明に関連する。

米国特許第3,689,346号(ロウランド(Rowland))、
米国特許第4,576,850号(マーテンズ(Martens))、
米国特許第4,414,316号(コンリー(Conley))、
米国特許第5,175,030号(ル(Lu)およびウィリアムズ(Williams))、
WO 9015673号(ケール(Kerr)およびクローチ(Crouch))、
EP-130659号(ブラウン(Brown))、および
米国特許第4,810,435号(カマダ(Kamada)ら)

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、精密に成形されかつ配置された機能的不連続部の三次元微細構造を支持する露出した前面を有する放射線硬化ポリマー層を1つの面に接着させた金属箔バッキングから構成される、大規模な予測可能な寸法安定性を有する複合物品を提供する。機能的不連続部は、末端面部分と、隣接した凹面部分とを含む。ポリマー層は、バッキングの1つの面に接着した反対側の面を含む。複合物品は、寸法安定性が重要である、さまざまな用途のいずれにも有用性がある、予測可能に寸法安定性のシート状物品を提供する。

【0009】

パターンポリマー層と金属バッキングとの基本ユニットは、予測可能に寸法安定性があり、したがって、寸法安定性がより大きい複合物品を提供して、プロセス効率をもたらし、

これは、単位部品あたりのコスト削減をもたらす。パターン誘電体と金属箔との組合せは、予測可能に寸法安定性があり、それにより、レジスタ内に多数の層をともに積み重ねて、プリント回路基板と機能的に同様である多層回路を形成することができる。2以上の基材を準備し、結合して、1つの層だけを単独で使用することによって可能であるより、複雑な電子回路を形成してもよい。

【0010】

本発明の物品は、これらの特徴をもたらすために、必要な予測可能な寸法安定性を有する。本発明による物品は、150以下の熱に、1時間以下、曝し、約100万分の100(100 ppm)未満、好ましくは約60 ppm未満、最も好ましくは約50 ppm未満の周囲条件に戻った後、予測可能な寸法変化があることによって、特徴づけられる。すなわち、100 ppmにおいて、本発明による物品は、評価されているシート上の、指定された元の基準点と、そこから100mmの間隔を置いて配置された任意の起点マークとの間の間隔100mmあたり10μm未満の寸法偏差がある。

10

【0011】

一態様において、本発明は、

- a. 放射線硬化性組成物層を、放射線透過性金属箔パッキングの1つの面上に堆積させ、露出面を有する層を提供する工程と、
- b. 十分な接触圧力下で、末端面部分と隣接した凹面部分とを含む、精密に成形されかつ配置された機能的不連続部の三次元微細構造を与えることができるパターンを支持する予備成形された面を有するマスターを、金属箔パッキング上の放射線硬化性組成物層の露出面に接触させ、パターンを層に与える工程とを含み、好ましくは、そのような接触後、ポリマー層の少なくとも一部が、隣接した凹面部分から、末端で、少なくとも0.05mmの間隔を置いて配置された末端面部分を含み、さらに
- c. 放射線硬化性組成物層が、マスターのパターン面と接触する間、硬化性組成物を、金属箔パッキングを通して、十分なレベルの放射線に曝し、組成物を硬化させて、金属箔パッキングに接着する硬化ポリマーを提供する工程と、
- d. 金属箔パッキング上の硬化ポリマー層を、マスターの面から分離する工程と、を含む、大規模な予測可能な寸法安定性を有する複合物品を製造する方法を提供する。

20

【0012】

さらなる態様において、本発明は、

30

- a. 放射線硬化性組成物層を、金属箔パッキングの1つの面上に堆積させ、露出面を有する層を提供する工程と、
- b. 十分な接触圧力下で、末端面部分と隣接した凹面部分とを含む、精密に成形されかつ配置された機能的不連続部の三次元微細構造を与えることができるパターンを支持する予備成形された面を有する放射線透過性マスターを、金属箔パッキング上の放射線硬化性組成物層の露出面に接触させ、パターンを層に与える工程とを含み、好ましくは、そのような接触後、ポリマー層の少なくとも一部が、隣接した凹面部分から、末端で、少なくとも0.05mmの間隔を置いて配置された末端面部分を含み、さらに
- c. 放射線硬化性組成物層が、マスターのパターン面と接触する間、組成物を、マスターを通して、十分なレベルの放射線に曝し、組成物を硬化させて、金属箔パッキングに接着する硬化ポリマーを提供する工程と、
- d. 金属箔パッキング上の硬化ポリマー層を、マスターの面から分離する工程と、を含む、大規模な予測可能な寸法安定性を有する複合物品を製造する方法を提供する。

40

【0013】

さらなる態様において、本発明は、

- a. 放射線硬化性組成物層を、放射線透過性金属箔パッキングの1つの面上に堆積させ、露出面を有する層を提供する工程と、
- b. 十分な接触圧力下で、末端面部分と隣接した凹面部分とを含む、精密に成形されかつ配置された相互作用的機能的不連続部の三次元微細構造を与えることができるパターンを支持する予備成形された面を有するマスターを、金属箔パッキング上の放射線硬化性組成

50

物層の露出面に接触させ、パターンを層に与える工程と、

c . 放射線硬化性組成物層が、マスターのパターン面と接触する間、硬化性組成物を、金属箔パッキングを通して、十分なレベルの放射線に曝し、組成物を硬化させて、金属箔パッキングに接着する硬化ポリマーを提供する工程と、

d . 金属箔パッキング上の硬化ポリマー層を、マスターの面から分離する工程とを含む、大規模な予測可能な寸法安定性を有する複合物品を製造する方法を提供する。

【 0 0 1 4 】

さらなる態様において、本発明は、

a . 放射線硬化性組成物層を、金属箔パッキングの1つの面上に堆積させ、露出面を有する層を提供する工程と、

b . 十分な接触圧力下で、末端面部分と隣接した凹面部分とを含む、精密に成形されかつ配置された相互作用的機能的不連続部の三次元微細構造を与えることができるパターンを支持する予備成形された面を有する放射線透過性マスターを、金属箔パッキング上の放射線硬化性組成物層の露出面に接触させ、パターンを層に与える工程と、

c . 放射線硬化性組成物層が、マスターのパターン面と接触する間、組成物を、マスターを通して、十分なレベルの放射線に曝し、組成物を硬化させて、金属箔パッキングに接着する硬化ポリマーを提供する工程と、

d . 金属箔パッキング上の硬化ポリマー層を、マスターの面から分離する工程とを含む、大規模な予測可能な寸法安定性を有する複合物品を製造する方法を提供する。

【 0 0 1 5 】

本発明は、また、

a . 裏面と、反対側の前面とを有する金属箔パッキングと、

b . 末端面部分と隣接した凹面部分とを含む、精密に成形されかつ配置された機能的不連続部の三次元微細構造を支持する、露出した前面と、パッキングの前面と接着接触した、反対側の面とを有する放射線硬化ポリマー層とを含み、好ましくは、ポリマー層の少なくとも一部が、隣接した凹面部分から、末端で、少なくとも0.05mmの間隔を置いて配置された末端面部分を含む、大規模な予測可能な寸法安定性を有する複合物品を提供する。

【 0 0 1 6 】

さらなる態様において、

a . 裏面と、反対側の前面とを有する金属箔パッキングと、

b . 末端面部分と隣接した凹面部分とを含む、精密に成形されかつ配置された相互作用的機能的不連続部の三次元微細構造を支持する、露出した前面と、パッキングの前面と接着接触した、反対側の面とを有する放射線硬化ポリマー層と、
を含む、大規模な予測可能な寸法安定性を有する、本発明の複合物品。

【 0 0 1 7 】

本発明の複合物品のパッキングを形成する金属箔は、上記方法において説明したプロセス条件に耐え、複合物品の予測可能な寸法安定性をもたらす、いかなる金属から構成されてもよい。好ましくは、金属は、銅、アルミニウム、亜鉛、チタン、スズ、鉄、ニッケル、金、銀、それらの組合せ、およびそれらの合金からなる群から選択される。適切な金属としては、また、ステンレス鋼を含む、鋼および黄銅のような合金が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

好ましい金属箔は、e - ビーム放射線透過性であり、この工程を含む任意の方法で、金属箔パッキングを通して硬化性組成物を硬化させることが可能である。

【 0 0 1 9 】

好ましい硬化性組成物は、硬化性オリゴマー樹脂である。

【 0 0 2 0 】

硬化性組成物を硬化させて、硬化ポリマーを形成するための放射線源は、電子ビーム (e - ビーム) 放射線、化学線 (u v または可視放射線) 、または熱放射線であってもよい。

【 0 0 2 1 】

10

20

30

40

50

凹領域は、ジリコン球および導電性回転楕円体などの、相補的に成形された物品を受け、保持するための形状を含む、さまざまな形状のいずれであってもよい。微細構造は、また、エッチャマスクとして有用な物品を提供するように成形してもよい。

【0022】

定義

次の定義は、本明細書に記載された本発明に適用される。

【0023】

「精密に成形されかつ配置された機能的不連続部」という用語は、互いに対して精密に配置された、元の、ランダムでない、精密な機能的形状を与えられているマスター上に支持された、実質的に逆の形態を、予め定められるように複製することによって作られた形状を指し、この用語は、単に装飾的な形状、または摩擦面を提供するようにランダムなテクスチャーの形状を除外することが意図される。

【0024】

「精密に成形された相互作用的機能的不連続部」という用語は、形成後、他の相補的に成形された物体と協同的機械的配列を形成することができる、上で定義された形状を指す。

【0025】

「大規模な予測可能な寸法安定性」という用語は、成形されたシート状基材のセグメントが、150以下 の加熱環境に、60分間以下、曝され、次に、周囲温度に戻った後、実質的に予測された寸法を維持する能力を指す。そのような基材のセグメントは、一般に、実質的にすべての加熱前および加熱後の半径方向の測定値が、約100 ppm未満、好ましくは約60 ppm未満だけ変わる。

【0026】

「金属箔」という用語は、金属の薄い連続シートを指す。

【0027】

「放射線透過性金属箔」という用語は、電子ビーム（「e-ビーム」と呼ばれることがある）源、ガンマ線源、または熱エネルギー源などのエネルギー源からの放射線エネルギーの通過を可能にする能力を有する金属箔を指す。

【0028】

ポリマーに関連して「硬化」という用語は、架橋液体、流動性もしくは形成可能な、モノマーまたはオリゴマー前駆物質によって、適切なエネルギー源を与えることによって、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合などを含む、さまざまな手段によって、固体材料を生成することによって作られたポリマーを指す。

【0029】

「硬化オリゴマー樹脂」という用語は、引用により、ここに援用する、米国特許第4,76,850号（マーテンズ（M a r t e n s ））に記載されたような、他のモノマー材料と混合してもよい、少なくとも2つの繰返しモノマー単位を有するプレポリマー材料を含む、特定の硬化性組成物を硬化させることによって作られたポリマー材料を指す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

図1は、本発明の製品を製造するためのプロセスの図である。図1に示されたプロセスにおいて、金属箔10は、保管ロール11から繰り出され、アイドラロール12の上を導かれ、押出コータ13を過ぎ、押出コータ13は、硬化性組成物コーティング14を箔10の下面に塗布する。次に、コーティングされた箔は、ニップロール15の上を導かれ、マスターロール17のパターン面16と接触する。マスターロール17は、硬化性組成物の温度を、周囲温度、または周囲温度より高くか、低くに維持するために、それを通って循環する熱交換流体を有してもよい。十分な圧力をニップロール15とパターン面ロール17との間で与え、ロール17の表面上に保持されるパターン16のいかなる凹部も満たす。次に、組み合わされた組立品（a s s e m b l a g e ）は、放射線硬化ステーション18の下を通り、e-ビーム放射線が、層14中の硬化性組成物の硬化を行うのに十分なレベルで、金属箔バッキング10を通って伝えられる。次に、硬化ポリマー層を支持するバ

10

20

30

40

50

ッキングは、アイドラロール19の周りを導かれ、上記のような微細構造面を有するポリマー層を支持する複合物品20として、マスターロール17のパターン面16からはがれる。次に、複合物品20は、保管ロール21上に巻かれ、今後、特定の製品に変わる。

【0031】

金属箔バッキング10は、上記プロセスを存続し、e-ビーム放射線の通過を可能にして、硬化性組成物層14の硬化を容易にし、また、複合物品の、必要な予測可能な寸法安定性をもたらす、いかなる金属箔であってもよい。箔バッキング10を構成する金属は、たとえば、銅、アルミニウム、亜鉛、チタン、スズ、鉄、ニッケル、金、銀、それらの組合せ、およびそれらの合金を含む、いかなる有用な金属から選択してもよい。適切な合金としては、黄銅、銅、およびステンレス鋼が挙げられる。好ましい金属箔バッキングは、銅から形成される。好ましい市販の金属箔バッキングは、コネチカット州ウォーターベリーのオリン・フォイルズ・インコーポレイテッド(Olin Foils, Inc., Waterbury, CT)の1部門、ソマーズ・シン・ストリップ・インコーポレイテッド(Somers Thin Strip, Inc.,)から、商品名コッパー・ボンド(COPPER BOND)(商標)1オンス箔で入手可能なものである。コッパー・ボンド(COPPER BOND)(商標)1オンス銅箔は、バッキングとしての使用に十分に適するようにする製造プロセスのため、37~38μmの公称厚さと、粗面を有する。

10

【0032】

金属箔は、好ましくは、十分な強度をもたらすために、厚さが少なくとも約10マイクロメートルであり、好ましくは、約50マイクロメートルを超えず、それにより、十分な放射線の通過を可能にして、層14の硬化を可能にし、また、今後の用途に望ましくないほど堅くない。しかし、いくつかの用途では、より堅いバッキングが必要なことがあり、そのような場合、バッキングが十分な放射線の通過を可能にして硬化を容易にするのであれば、50マイクロメートルを超える厚さが適切なことがあることに留意されたい。

20

【0033】

バッキング幅は、使用する装置、およびメーカーが要求する最終製品サイズによって、変わってもよい。バッキングは、2センチメートルほどの狭さ、またはより狭くてもよく、1メートルほどの広さ、またはより広くてもよい。本発明の製品は、小さい電子デバイスにおけるような、比較的狭い部品を必要とする用途のためのスリットであってもよい。

30

【0034】

硬化性組成物および金属箔バッキングは、得られた硬化ポリマーと、上にポリマーが硬化している箔バッキングとの適切な接着を得るように選択される。接着の適切さは、複合物品の意図された有用性による。いくつかの用途では、小さい程度の接着を必要とするだけであり、他の用途では、高い程度の接着を必要とすることがある。コッパー・ボンド(COPPER BOND)銅箔は、その製造プロセスによって粗面を有するので、好ましい。この粗面は、硬化樹脂との機械的インターロックをもたらすと考えられる。硬化ポリマーと箔バッキングとの間で高い程度の接着が必要な場合、表面が、当該技術において周知のように、プライマーまたはカップリング剤で前処理されているのであれば、比較的滑らかな表面の金属箔バッキングを使用してもよい。硬化性組成物は、また、金属表面への接着を促進する添加剤を有してもよい。そのような添加剤の例としては、錯化剤、カップリング剤などが挙げられる。カップリング剤の使用の開示については、たとえば、イー・ピー・プルデマン(E.P. Plueddemann)による「シランカップリング剤、第2版」(Silane Coupling Agents, 2nd Ed.)、プレナム・プレス(Plenum Press)、ニューヨーク(New York)、1991年、を参照されたい。エポキシ樹脂は、典型的には、アクリレート樹脂より良好に金属に接着し、したがって、いくつかの用途で好ましい。異なった用途では、温度、湿度、酸化などの、さまざまな環境の課題下で、異なったレベルの接着を必要とすることがある。任意の特定の用途のために、金属箔、表面処理、および硬化性組成物の特定の組合せを選択するのは、十分に当業者の能力の範囲内である。

40

【0035】

50

硬化性組成物を塗布して層14を設けるために、いかなる適切なコーティング技術を利用してよい。適切なコーティング技術としては、ナイフコーティング、ロールコーティング、押出コーティング、カーテンコーティング、スプレーなどが挙げられる。図1に示された用途のためのコーティング組成物は、流動せずに、実質的に最初のコーティング厚さを維持するように、十分に高い粘度を有していなければならない。20の温度において100 rpmで回転するNo. 6スピンドルを使用した、モデル、ハット・シンクロ・エレクトリック(HAT SYNCRO-ELECTRIC)粘度計(マサチューセッツ州ストートン、ブルックフィールド・エンジニアリング・ラボラトリーズ(Brookfield Engineering Laboratories, Stoughton, MA)から市販されている)で測定される、1000 cpsから5000 cpsのオーダーのコーティング組成物粘度が好ましい。粘度を低下させ、コーティングプロセスを助けるために、硬化性組成物を加熱してもよい。10

【0036】

マスター・ロールは、層14の表面にエンボス加工されるべき表面の逆であるパターン面を有する。そのようなマスター・ロールは、当該技術において知られており、工具材料および望まれる特徴によって、当業者に知られている、いくつかの周知技術のいずれによって準備してもよい。マスター・ロールのパターン面を設けるための例示的な技術としては、たとえば、化学エッチング、機械エッチング、レーザアブレーションまたは反応性イオンエッチングなどのアブレーティブ方法、フォトリソグラフィ、ステレオリソグラフィ(stereolithography)、マイクロマシニング、ナーリング(たとえば、切削ナーリングまたは酸増進ナーリング)、スコーリング、または切削などが挙げられる。精密形成作業の開示については、たとえば、「ナノテクノロジー」(Nanotechnology)、エヌ・タニグチ(N. Taniguchi)、編集、オックスフォード・ユニバーシティ・プレス(Oxford University Press)、オックスフォード(Oxford)、1996年、およびそこに記載された引例を参照されたい。20

【0037】

マスター・ロールのパターン面は、層14の凹面部分を作る末端面部分と、層14の末端面部分として再現される凹面部分とを含むことによって、特徴づけられる。末端面部分は、典型的には、凹面部分に隣接し、好ましくは、いくつかの用途で、少なくとも0.05 mmだけ末端で離れている。30

【0038】

マスター・ロール上のパターンのさまざまな形態的特徴は、精密に成形され、互いに精密に配置されることによって、特徴づけられる。すなわち、それらは、詳細な予め配列されたプランに従って、成形され、同じプランに従って、マスター・ロールの表面上に同様に配置されている。30

【0039】

放射線源18は、好ましくは、箔バッキング10上に含まれる硬化性組成物層14を硬化させるのに十分なレベルで、電子ビーム(e-beam)放射線を放出する装置である。この目的に適切な装置は、マサチューセッツ州ウォーバーンのエネルギー・サイエンセズ・インコ-ボレイテッド(Energy Sciences, Inc., Woburn, MA)から市販されている、商品名エレクトロ・カーテン・エレクトロン・ビーム・ライン(ELECTRO CURTAIN Electron Beam Line)で販売されているものである。e-beam放射線源は、層14の組成物の適切な硬化を容易にするように、バッキング10に十分に近くに隔置される。典型的には、これは、製造業者によって勧められる、5センチメートルのオーダーである。40

【0040】

層14の硬化性組成物は、放射線エネルギー、好ましくは、紫外光もしくは可視光(化学線光(actic light))または電子ビーム放射線からの放射線エネルギーによって、硬化することができるバインダー前駆物質から構成される。他のエネルギー源としては、ガンマ線、赤外線、熱、およびマイクロ波源を挙げてもよい。エネルギー源は50

、硬化ポリマーまたはマスター工具を損傷することなく組成物を硬化させるのに十分なエネルギー源を提供するように選択しなければならない。放射線エネルギーに曝すことによって重合することができるバインダー前駆物質の例としては、アクリレート官能性モノマー、アクリレート化ウレタン、アクリレート化工ポキシ、エチレン不飽和(*ethyleneically unsaturated*)化合物、ペンドント不飽和カルボニル基を有するアミノプラスチック導体、少なくとも1つのペンドントアクリレート基を有するイソシアヌレート導体、少なくとも1つのペンドントアクリレート基を有するイソシアネート導体、ビニルエーテル、エポキシ樹脂、およびそれらの組合せが挙げられる。「アクリレート」という用語は、アクリレートおよびメタクリレートを含む。

【0041】

10

多くの硬化性組成物が、一旦、マスターと接触して硬化すると、元の寸法を有する、精密に成形されかつ配置された機能的不連続部の三次元微細構造を形成することに留意されたい。すなわち、1組の離れた起点マークは、マスターから、金属箔バッキング上の硬化ポリマーのセグメントの表面に導入されると、互いに、元の間隔を有する。金属箔バッキング上に支持された、マークされた硬化ポリマーのセグメントを、高温、たとえば、150

に、指定時間、たとえば、1時間、加熱し、このセグメントを周囲条件に冷却した後、典型的には、特定の組の箔バッキングおよび硬化性組成物で、ポリマーコーティングの収縮がわかる。これにより、サンプルセグメント上の基準起点と指定起点との間の距離が短くなる。これは、ポリマーの応力緩和、および/または硬化ポリマーに含まれる揮発性残余物質の発生から生じると考えられる。最終結果は、ポリマー構造の寸法の、既知の、または予測可能な収縮である。そのような収縮は、典型的には、特定のポリマー、およびそのポリマーを形成する硬化性組成物に含まれる添加剤材料によって変わる。本明細書で使用されるように、用語「予測可能な」寸法安定性は、そのような収縮を考慮に入れることが意図され、なぜなら、高温加熱後、キャストポリマーの予測可能な寸法をもたらすように、マスターが容易にオーバーサイズにされるからである。したがって、キャストポリマー寸法にいくらかの収縮が起こった場合でも、マスターの形態の寸法の適切な増加によって、収縮を容易に補うことができるので、得られる複合製品は、予測可能に寸法安定性があると示される。他の箔バッキングおよび硬化性組成物の選択では、予測可能な膨張がわかるであろう。予測可能な変化は、異なった方向において同じであっても異なってもよく、すなわち、クロスウェブおよびダウンウェブであってもよい。また、本発明の範囲内であるのは、100 ppm未満、好ましくは60 ppm未満、もっとも好ましくは50 ppm未満のランダムな変化である。

20

【0042】

30

好ましい硬化性組成物は、ペンシルバニア州アンプラーのコグニス(*Cognis, Ambler, PA*)から得られる商品名フォトマー(*PHOTOMER*)6010(分子量が1500である)またはフォトマー(*PHOTOMER*)6210(分子量が1400である)で入手可能なような脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマーと、1以上のアクリレートモノマー、たとえば、ペンシルバニア州エクストンのサートマー・カンパニー(*Sartomer Company, Exton, PA*)から、商品名SR285で入手可能なテトラヒドロフルフリルアクリレート単官能性モノマー、または商品名SR238で入手可能な分子量が226の1,6-ヘキサンジオールジアクリレート二官能性モノマーとの混合物を含む。好ましい混合物は、80:20重量比の、フォトマー(*PHOTOMER*)6010オリゴマーとSR285モノマーとのブレンドである。付加的な、好ましい混合物は、80:20重量比の、フォトマー(*PHOTOMER*)6210オリゴマーとSR238モノマーとのブレンドである。

40

【0043】

50

電離放射線としても知られている電子ビーム放射線は、約1から200 kGyの線量、好ましくは、約10から120 kGyの線量で、使用することができる。化学線とは、紫外線または可視放射線を指す。紫外線放射線とは、波長が、約200から400ナノメートルの範囲内、好ましくは、約250から400ナノメートルの範囲内である、非粒子放射

線を指す。1つの好ましい紫外線放射線源は、約100から300ワット/バルブ長のインチ(2.5cm)の範囲内で動作する紫外線ランプによって提供される。可視放射線とは、波長が、約400から約800ナノメートルの範囲内、好ましくは、約400から約550ナノメートルの範囲内である、非粒子放射線を指す。化学線を使用する場合、一般に、光開始剤を硬化性オリゴマー組成物に含める。適切な光開始剤および任意の増感剤は、マーテンズ(Martens)(上記参照)に開示され、放射線硬化の当業者には周知である。

【0044】

図2は、本発明による複合製品を製造する代替方法の概略図である。図2は、マスター ロールについて上で説明したように、パターン化された表面を有する材料のストリップの形態であるマスターを使用する。マスターストリップ30は、パターン面が上方に配置されて、ロール31から繰り出され、ニップロール32の上を通り。同時に、箔33が、箔供給ロール34から繰り出され、コータ35の下を通り、硬化性組成物36が、箔バッキング33に塗布され、コーティングされたバッキングは、アイドラロール37の上を通り、コーティングされたバッキングおよびマスターストリップ30は、両方とも、同じ速度で移動し、ニップロール32とバックアップロール38との間のニップで同時に集まり、十分なロール間接触圧力が与えられ、コーティング36が、マスターストリップ30上に支持されたパターンに適合する。バックアップロール38は、好ましくは、硬化性組成物の温度を、周囲温度、または周囲温度より低くか、高く維持するために、熱交換流体を循環させる液体循環システムを含む。硬化性混合物は、マスター30がニップロール32と接触する前に、マスター30上にコーティングしてもよい。しかし、コーティング装置との偶然の接触によってマスター30に損傷を与える可能性を最小にするために、基材33をコーティングすることが好ましい。次に、組み合わされた、バッキング、コーティング、およびマスターストリップは、放射線源39によって、放射線、好ましくは紫外線放射線に曝され、放射線源39は、マスターストリップを通って十分なレベルのエネルギーを供給して、層36中の硬化性組成物を硬化させる。その後、組立品は、アイドラロール40の周りを導かれ、マスターストリップ30が、バッキング33上に支持された微細構造のポリマー層からはがれ、微細構造のポリマー層を支持する金属箔バッキングを含むことによって特徴づけられる製品41を提供する。次に、複合製品41は、保管ロール42上に巻かれ、後に、今後の製品に変わる。

【0045】

図2に示された方法において、硬化性組成物形成層36は、e-ビーム放射線、紫外線放射線、または可視放射線に曝すことによって硬化できる。マスター工具(生産工具とも呼ばれる)のストリップは、認められる量の放射線エネルギーを吸収しないか、放射線エネルギーによって劣化しない材料から構成される。たとえば、電子ビームエネルギーを使用する場合、電子がセルロースを劣化させてるので、生産工具が、セルロース系(cellulosic)材料から作製されないことが好ましい。紫外線放射線または可視放射線を使用する場合、生産工具は、所望のレベルの硬化をもたらすために、それぞれ、十分な紫外線または可視放射線を通さなければならない。

【0046】

生産工具は、放射線源による劣化を回避するのに十分な速度で動作させなければならない。放射線源による劣化に対する耐性が比較的高い生産工具は、比較的低速度で動作させることができる。放射線源による劣化に対する耐性が比較的低い生産工具は、比較的高速度で動作させなければならない。

【0047】

生産工具は、ベルト、たとえば、エンドレスベルト、シート、連続シートもしくはウェブ、コーティングロール、またはコーティングロール上に取付けたスリープの形態であってもよい。

【0048】

硬化性混合物と接触する生産工具の表面は、上記のように、形態またはパターンを有する

10

20

30

40

50

。ポリマー層の、精密に成形された機能的不連続部の三次元微細構造の形態は、生産工具の接触面のパターンと逆である。得られるポリマー層のパターンは、上記のように、凹部および末端部分を含む。これは、ポリマー層の表面の特徴と協同的機械的配列を形成できる、特定の相補的に成形された粒子またはアイテムを受けるように成形された空洞を含んでもよい。表面は、矩形、円形、半円形、三角形、正方形、六角形などであってもよい空洞を含むことができる。空洞の壁は、垂直であってもテープ状であってもよく、空洞のベース部分は、半球形、円錐形、または平らであってもよい。ベースおよび壁部分は、滑らか以外、たとえば、付加物および/または凹所を含むように修正してもよい。最終的な所望の有用性によって、表面の末端部分は、平らで、凹部が平面中の空洞であってもよく、または末端部分は、半球形、円錐形、円錐台形、台形、角錐台形、角錐形などの、定められた形状であってもよい。

10

【0049】

本発明の複合物品のさらなる有用性が、図3に示されている。図3は、米国特許第5,754,332号(クロウリー(Crowley))に開示されているような、ジリコンまたはツイストボール(twisting-ball)ディスプレイを示す。このディスプレイは、平らな上面65を有し、金属箔パッキング67上に支持されたポリマー基材68に形成された空洞またはウェル66内に、各々が配置された、二色(bichromal)ボール63を含む。二色ボールは、図3に示されているように、明るい側と暗い側を有する。基材68は、ボールが自由に回転する空洞66に含まれた誘電性流体によって膨らむ。ボールは、この流体の存在下で電気的に二極性であり、したがって、電極61および62それぞれによる、電界の印加で回転し、62は、パッキング67によって提供される。

20

【0050】

本発明は、ボール63が配置される空洞支持基材68を提供する。この用途において、基材中のボールの精密な配置を維持するために、非常に寸法安定性がある基材を有することが非常に望ましい。このタイプの物品のさらなる詳細は、先に挙げた米国特許第5,754,332号に見出すことができる。

30

【実施例】

【0051】

本発明を、次の実施例によってさらに例示するが、特に明記しない限り、部およびパーセンテージはすべて、重量による。

【0052】

成分の特定

「コッパー・ボンド(COPPER BOND)(商標)1オンス」箔は、コネチカット州ウォーターベリーのオリン・フォイルズ・インコーポレイテッド(Olin Foils, Inc., Waterbury, CT)の1部門、ソマーズ・シン・ストリップ・インコーポレイテッド(Somers Thin Strip, Inc.,)から得られる、公称厚さが37~38μmの銅箔である。

【0053】

「コッパー・ボンド(COPPER BOND)(商標)2オンス」箔は、公称厚さが70~74μmの銅箔である。

40

【0054】

「フォトマー(PHOTOMER)(商標)6010」は、ペンシルバニア州アンブラーのコグニス(Cognis, Ambler, PA)から得られる、分子量が1500の脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマーである。

【0055】

「フォトマー(PHOTOMER)(商標)6210」は、ペンシルバニア州アンブラーのコグニス(Cognis, Ambler, PA)から得られる、分子量が1400の脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマーである。

【0056】

50

「S R 2 8 5」は、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ペンシルバニア州エクストンのサートマー・カンパニー (Sartomer Company, Exton, PA) から、商品名 S R 2 8 5 で入手可能な、分子量が 156 の単官能性モノマーである。

【0057】

「S R 2 3 8」は、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ペンシルバニア州エクストンのサートマー・カンパニー (Sartomer Company, Exton, PA) から、商品名 S R - 2 3 8 で入手可能な、分子量が 226 の二官能性モノマーである。

【0058】

「樹脂 A」は、80:20 重量比の、フォトマー (PHOTOMER) 6010 オリゴマーと S R 2 8 5 モノマーとの混合物である。

10

【0059】

「樹脂 B」は、80:20 重量比の、フォトマー (PHOTOMER) 6210 オリゴマーと S R 2 3 8 モノマーとの混合物である。

【0060】

バッキングの評価

コッパー・ボンド (COPPER BOND) (商標) 1 オンス銅箔を、本発明による寸法安定性物品のバッキングとして適しているかどうか定めるために、テストした。このテストでは、3つの異なった 125 mm × 200 mm 銅箔セグメントを、各々、セグメントの中心に配置された 105 mm × 150 mm 矩形の各コーナおよび中心の、5つの位置で、硬度をテストするのに利用されるタイプの 500 グラム荷重を使用したダイヤモンド圧子によって、マークした。図 4 は、マークの位置を示し、中心マークが、番号 3 で示され、コーナマークが、それぞれ、1、2、4、および 5 と示されている。ダイヤモンド圧子は、日本、京都のシマズ (Shimadzu, Kyoto, Japan) から、商品名マイクロ・ハードネス・テスター (MICRO HARDNESS TESTER) で入手可能なものであった。次に、各箔セグメント上の各マークの位置を、公称水平分解能が 1 μm の精密測定装置を使用して測定した。次に、各セグメント上の各対のマーク間の距離、d を計算した。各箔セグメントについて計算した距離は、合計 10 であった。

20

【0061】

次に、銅箔テストセグメントを、150 で、1 時間、オープン内で加熱し、その後、取り出し、周囲室温条件下で平衡化させた。次に、加熱により、銅箔セグメントの寸法の永久的な歪みが生じたかどうか定めるために、同じ測定を繰り返した。

30

【0062】

表 1 は、コッパー・ボンド (COPPER BOND) (商標) 1 オンス銅箔の 3 つのセグメントからのデータの平均を示す。列 1 は、セグメント上の各組のマーク間の距離を表す線のリストである。マーク 1 と 3 との間の線の特定は、表 1 に「1 - 3」と示されている。列 2 および 3 は、それぞれ、3 つのセグメントの、熱処理の前と後の、各組のマーク間の平均距離を記載している。距離数は、ミリメートルで表されている。列 4 は、列 2 と 3 との差を記載し、正の値は膨張を意味し、負の値は収縮を意味する。最後に、列 5 は、3 つの箔セグメントの平均データの標準偏差を記載している。

40

【0063】

図 5 は、表 1 のデータのグラフ表示を示す。熱処理による変化が、対応するマーク間の平均距離に対してプロットされている。また、プロットされているのは、それぞれ、仮定的な正の 100 ppm 变化および負の 100 ppm 变化の境界線を表す、上側直線 82 および下側直線 81 である。実際のデータポイントがすべて、十分に、これらの 100 ppm 境界線の範囲内であることに留意されたい。また、全データの平均が、5 ppm だけの収縮であり、これは、恐らく、実験誤差ゼロ (すなわち、変化なし) の範囲内であることに留意されたい。このデータは、銅箔が、その上で樹脂を硬化させ、それにより、寸法安定性が優れた複合フィルムを得るために実現性のある基材であることを示す。

【0064】

【表 1】

50

表1

計算距離	平均		平均変化 (mm)	標準偏差 変化 (mm)
	加熱前 (mm)	加熱後 (mm)		
1-2	151.768	151.767	-0.001	0.001
1-3	91.758	91.757	-0.001	0.002
1-4	105.584	105.580	-0.005	0.002
1-5	182.783	182.781	-0.002	0.001
2-3	93.873	93.873	0.000	0.002
2-4	187.078	187.079	0.001	0.001
2-5	107.804	107.802	-0.002	0.001
3-4	93.228	93.229	0.001	0.002
3-5	91.101	91.099	-0.001	0.001
4-5	150.426	150.431	0.005	0.003

10

20

30

40

【0065】

実施例1～3

実施例1～3は、表2で特定された硬化性組成物とともに、図1に示された硬化技術を利用して（しかし装置を利用しないで）、準備した。コーティングは、公称 $75\text{ }\mu\text{m}$ コーティング厚さをもたらすように隙間がつくられた、従来のナイフコータを利用して、塗布した。コッパー・ボンド（COPPER BOND）1オンス銅箔バッキングと、図1に示されたタイプのエンボスロールではなく、平らなプレートであるマスター工具との間でハンドがスプレッドするにつれて、コーティングが塗布された。このアセンブリを、ポリエチルフィルムにテープし、これは、キャリアとして働き、アセンブリを、電子ビーム源の下に移動させ、銅箔バッキングを通して照射した。硬化は、マサチューセッツ州ウォーバーンのエネルギー・サイエンセズ・インコーポレイテッドから、商品名エレクトロカーテン（ELECTROCURTAIN）（商標）で入手可能な電子ビームエネルギー源を利用して行い、ウェブを 0.1 m/sec. の速度で移動させ、照射は、 300 kV 、 120 kGy 線量、窒素雰囲気中であった。各マスター工具の詳細は、また、実施例1～3の各々について、表2に記載されている。コーティングの複製の忠実度は、光学顕微鏡、またはアリゾナ州タクソンのビーコ・インストルメンツ（Veeko Instrument，Tucson, AZ）から、商品名WYKOレーザ表面形状測定装置（laser surface profilometer）で入手可能な形状測定装置によって、測定した。複製パラメータも、表2に記載されている。

【0066】

【表2】

表2

実施例 No.	マスター工具	樹脂	マスター モールド パラメータ		レプリカ パラメータ	
1	90° V字形溝 50 μm ピッチ	B	ピッチ (μm) 深さ (μm)	50 24	ピッチ (μm) 深さ (μm)	50 22
2	90° V字形溝 300 μm ピッチ	B	ピッチ (μm) 深さ (μm)	353 175	ピッチ (μm) 深さ (μm)	354 171
3	円形ポストの 正方形アレイ	A	ピッチ (μm) ベース幅 (μm) トップ幅 (μm) 高さ (μm)	770 170 136 132	ピッチ (μm) ベース幅 (μm) トップ幅 (μm) 高さ (μm)	770 163 146 131

10

20

30

40

【0067】

実施例1および2は、精密なスロープおよびピッチを有する特徴を複製できることを示す。実施例3は、比較的高いアスペクト比（高さ対直径）と、広い分離を有する特徴を複製できることを示す。硬化時の樹脂収縮に関連する、いかなる寸法変化も、元のマスターで補うことができる。

【0068】

実施例4

2オンスコッパー・ボンド（COPPER BOND）（商標）銅箔のストリップ約200×125mmを、上記バッキングの評価の記載のように、輝いた面上に、窪み（起点）でマークして、マスター工具を提供した。マーキングは、1000グラム荷重を有するダイヤモンド圧子を利用して、1つの窪みをストリップの中心に作り、4つの窪みのアレイを、その中心の周りに、1辺が約105mmの正方形に配列することによって行った。窪みは、基準点であった。次に、各々が約200×125mmの、1オンスコッパー・ボンド（COPPER BOND）（商標）銅箔の3ピースを、基材として使用して、マスター上の窪みを複製した。これは、実施例1～3のように、各1オンスコッパー・ボンド（COPPER BOND）（商標）銅箔を、樹脂Bの75マイクロメートルの公称厚さでコーティングし、マスターに対してはさみ、銅箔を通して、実施例1～3で行ったのと同じ態様でコーティングを照射することによって、行った。複製された起点（現在、角錐）の位置を、上記測定装置を使用して記録した。次に、サンプルを、150で1時間、加熱し、周囲条件に冷却し、再測定した。3つのサンプルからのデータを平均し、結果が、表3に報告されている。列1は、セグメント上の各組のマーク間の距離を表す線のリストである。マーク1と3との間の線の特定は、表1に「1-3」と示されている。列2および3は、それぞれ、3つのセグメントの、熱処理の前と後の、各組のマーク間の平均距離を記載している。距離数は、ミリメートルで表されている。列4は、列2と3との差を記載し、正の値は膨張を意味し、負の値は収縮を意味する。最後に、列5は、3つの樹脂コーティング銅箔セグメントの平均データの標準偏差を記載している。

【0069】

【表3】

表3

計算距離	平均		平均変化 (mm)	標準偏差 変化 (mm)
	加熱前 (mm)	加熱後 (mm)		
1-2	104.514	104.515	0.001	0.002
1-3	74.237	74.232	-0.005	0.005
1-4	105.389	105.383	-0.006	0.007
1-5	145.552	145.543	-0.009	0.004
2-3	77.928	77.927	-0.001	0.004
2-4	150.135	150.130	-0.005	0.006
2-5	105.238	105.232	-0.006	0.003
3-4	72.216	72.212	-0.004	0.002
3-5	71.393	71.390	-0.004	0.001
4-5	103.068	103.060	-0.008	0.009

10

20

【0070】

図6は、表3のデータのグラフ表示を示す。熱処理による変化が、対応するマーク間の平均距離に対してプロットされている。また、プロットされているのは、それぞれ、仮定的な負の100 ppm変化境界線81および正の100 ppm変化境界線82を表す、下側および上側直線である。実際のデータポイントがすべて、十分に、これらの100 ppm境界線の範囲内であることに留意されたい。

【0071】

実施例5

樹脂Aを、1オンスコッパー・ボンド(COPPER BOND)(商標)銅箔バッキングおよび2オンスコッパー・ボンド(COPPER BOND)(商標)銅箔バッキング上に公称75マイクロメートル厚さにコーティングした。コーティングを、箔と50マイクロメートルポリエチレンテレフタレートフィルムとの間にはさみ、そのように配列されたコーティングを、銅箔バッキングを通して、300kVで供給される電子ビーム放射線に曝した。得られた硬化コーティングは、粘着性がなかった。得られたコーティングを、コネチカット州シェルトンのスペクトラ・テック・インコーポレイテッド(Spectra-Tech, Inc., Shelton, CT)から入手可能なマルチ・バウンス(MULTI-BOUNCE)HATR付属品とともに、ウィスコンシン州マディソンのニコレット・インストルメント・コーポレイション(Nicolet Instrument Corp., Madison, WI)から、商品名インパクト(IMPACT)(商標)400で入手可能な赤外線分光計ATR-FTIRを利用して、未反応アクリル結合について分析した。調べたスペクトル領域は、800から820cm⁻¹であり、これは、未反応アクリル結合の測定に最も感度がよいので、選択された。テスト結果は、215kGy線量(使用した電子ビーム源で得られる最も多い線量)でも、2オンスコッパー・ボンド(COPPER BOND)(商標)銅箔を通しての硬化のレベルは、100kGyだけのe-ビーム線量で、1オンスコッパー・ボンド(COPPER BOND)(商標)銅箔を通しての場合ほど高くなかったことを示した。これにより、好みしい銅箔バッキングが、300kVのe-ビーム加速電圧に対して、約50μm以下のオーダでなければならぬことが確立される。

30

40

【0072】

実施例6

50

マスターパターンは、デラウェア州ウィルミントン (W i l m i n g t o n , D E) のデュポン (D u P o n t) から、商品名カプトン (K A P T O N) ポリイミドフィルムで入手可能な 75 μm 厚ポリイミドフィルムのレーザアブレーションによって準備した。このパターンは、長さ方向において半ピッチだけオフセットに配列された楕円形ウェルの列からなった。このパターンは、W O 2 0 / 0 0 5 6 3 A 号に開示されているように、後で z 軸導電性接着剤に組み入れるために導電性回転楕円体を受けるのに有用である。このマスターを、電鋳によって、ニッケルに複製した。得られた金属マスターは、楕円形ポストを有し、測定値は、以下の表 4 に示されている。これらの測定値は、測定ステージを有する光学顕微鏡を使用して得られた。樹脂 A を使用して、この金属マスターを、実施例 1 ~ 3 のように複製した。得られた樹脂/銅複合物品は、その表面にウェルのパターンを有し、その測定値は、表 4 に示されている。表 4 において、マスターの「トップ幅」が、レプリカの「ボトム幅」に対応することに留意されたい。

10

20

40

50

【0073】

【表 4】

表 4
全測定値単位 μm

	ポストを有する 金属マスター	ウェルを有する Eビーム硬化レプリカ
トップ幅	5	13
トップ長さ	14	22
長さに沿ったピッチ	27	27
幅に沿ったピッチ	18	18
深さ	10	11
ボトム幅	13	5
ボトム長さ	22	13

30

【0074】

実施例 7

実施例 3 の物品のセグメントを、ウェルのボトムが、約 5×30 ウェルからなるストリップの、下にある銅箔に達するまで、単純なシャドーマスク (4 × 24 mm スロットがミリングされたアルミニウムプレート) を介して、ドライエッチャで処理した。ドライエッチャは、カリフォルニア州プレザントンのテクニクス (T e c h n i c s , P l e a s a n t o n , C A) から、商品名ミクロ・ライ・シリーズ (M I C R O R I E S E R I E S) 800 で入手可能なものであり、300 ワット、酸素雰囲気、300 トル、周囲温度で、14 時間、動作させた。銅を、同じマスクを介して、セグメント上に蒸気コーティングした。銅蒸気コーダは、カリフォルニア州メンロ・パークの C H A · I n d u s t r i e s (C H A I n d u s t r i e s , M e n l o P a r k , C A) から、商品名セク-600 デュアル・フェーズ・クリオ・トル・システム (S E C - 6 0 0 D U A L P H A S E C R Y O T O R R S Y S T E M) で入手可能なものであり、 1×10^{-6} トルおよび 9.5 kV で、最初に、0.02 μm チタンプレートに対して動作させ、次に、1.2 μm 銅プレートに対して動作させた。エッチングしていない、実施例 3 の物品の第 2 のセグメントも、同じマスクを使用して、銅で蒸気コーティングした。エッチングまたは蒸気コーティング条件のいずれも、最適化しなかった。エッチングおよび蒸気コーティングの両方で処理したセグメントの場合、得られた蒸気コーティングパッドと銅バッキングとの間の抵抗は、約 6 オームであり、これは、単にオーム計プローブをセグメントの 2 つの面

に押しつけることによって、測定した。オーム計のプローブをともに押しつけることによって測定した抵抗は、約 6 オームであった。蒸気コーティングしたが、エッチングしなかった、実施例 3 の物品のセグメントの場合、蒸気コーティングパッドと銅バッキングとの間の抵抗は、 10^{12} オームより大きかった。これは、本発明の物品中に貫通ピアが作られた可能性があることを示す。これは、本発明の複合物品を、既知の方法を用いて電気回路を構成するのに使用できることを示す。

【0075】

本発明を、そのいくつかの実施形態に関して、説明した。本発明の範囲から逸脱することなく、記載された実施形態に、多くの変更がなされてもよいことが、当業者には明らかになるであろう。したがって、本発明の範囲は、ここに記載された構成に限定されるべきではないが、むしろ、特許請求の範囲の文言で記載された構成、およびそれらの構成の均等物によって、限定されるべきである。

10

20

【図面の簡単な説明】

【0076】

【図 1】バッキングを通しての放射線照射によって、本発明による寸法安定性複合物品を製造するための 1 つのプロセスの概略図である。

【図 2】エンボスツーリングを通しての放射線照射によって、本発明による寸法安定性複合物品を製造するための別のプロセスの概略図である。

【図 3】本発明の寸法安定性複合物品のセグメントに含まれた空洞内に堆積したジリコン粒子を含む例示的なジリコンディスプレイの拡大断面図である。

20

【図 4】起点マークのアレイを支持するバッキングのセグメントの図である。

【図 5】コーティングされていない銅箔バッキングの、図 4 に示された、さまざまな起点マーク間の、測定された起点間距離から得られたデータポイントの関数として、加熱後の寸法差 (mm) を示すグラフである。

【図 6】ポリマーコーティング銅箔バッキングの、図 4 に示された、さまざまな起点マークの、測定された起点間距離から得られたデータポイントの関数として、加熱後の寸法差 (mm) を示すグラフである。

【図5】

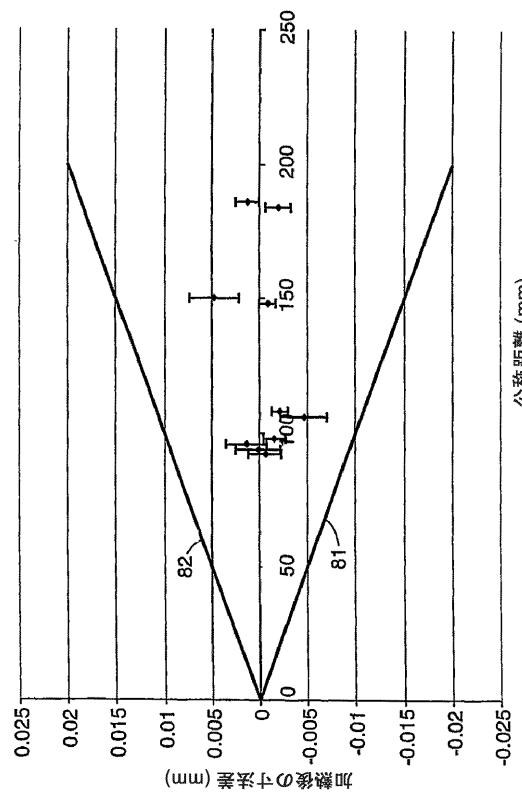


Fig. 5

【図6】

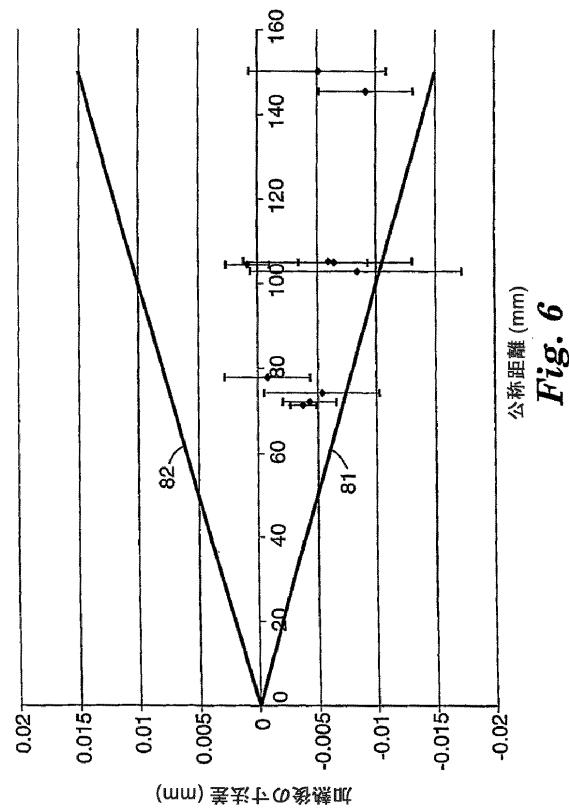


Fig. 6

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
12 December 2002 (12.12.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/098582 A2(51) International Patent Classification⁵: B05D 7/14

(81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT (utility model), AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CII, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), CZ, DE (utility model), DL, DK (utility model), DK, DM, DZ, IC, IE (utility model), I3, IS, I1 (utility model), I1, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PL, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (utility model), SK, SL, IJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(21) International Application Number: PCT/US02/10019

(22) International Filing Date: 1 April 2002 (01.04.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/871,421 31 May 2001 (31.05.2001) US

(71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US/US); 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(72) Inventors: WILLIAMS, Todd R.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). BENSON, O Lester, Jr.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

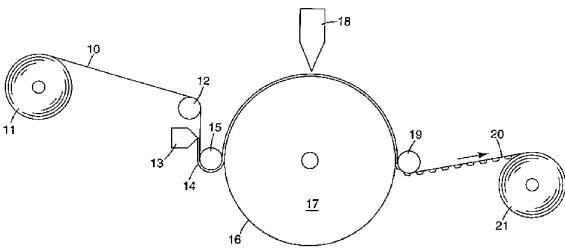
(74) Agents: FRANCIS, Richard et al.; Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, I.S., MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW); Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM); European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR); OAPI patent (BJ, BI, CH, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: DIMENSIONALLY STABLE COMPOSITE ARTICLE AND METHOD OF MAKING THE SAME



WO 02/098582 A2

(57) Abstract: A composite article having large scale predictable dimensional stability comprises a metal foil backing having adhered thereto a layer of cured polymer having an exposed surface bearing a three-dimensional microstructure of precisely shaped and located functional discontinuities. The article is made by depositing a layer of a radiation curable composition onto a metal foil backing, contacting a master with a pattern capable of imparting a three-dimensional microstructure of precisely shaped and located functional discontinuities into the layer of radiation curable composition, while the layer of radiation curable composition is in contact with the master, exposing the curable composition to radiation to cure the composition, and separating the cured polymer layer on the metal foil backing from the surface of the master. Either the metal foil backing or the master may be radiation transmissive.



WO 02/098582

PCT/US02/10019

**DIMENSIONALLY STABLE COMPOSITE ARTICLE
AND METHOD OF MAKING THE SAME****Field of the Invention**

5 The present invention relates generally to a composite article having large scale predictable dimensional stability comprised of a metal foil backing having adhered thereto a layer of cured polymer having an exposed front surface bearing a three-dimensional microstructure of precisely shaped and located functional discontinuities and to a method of making such an article.

10

Background of the Invention

There exists a need for a flexible, sheet-like composite article which has large scale predictable dimensional stability. That is, a significant segment of the article should have the ability to avoid substantial unpredictable dimensional alteration after being subjected 15 to extreme conditions such as heat, cold and moisture upon return to ambient conditions. Such products will undergo only minor predictable variation in dimension when subjected to such environmental conditions. Predictability refers to the expected change in dimensions based on an understanding of inherent properties of materials to irreversibly shrink or expand after exposure to certain environmental conditions and return to ambient 20 conditions.

Products of this type find utility in such fields as photolithography, the manufacture of flexible circuitry, etching, plating, and vapor deposition. Other utilities include the manufacture of "egg crate" substrates for gyration rotating-particle displays as disclosed in US Patent No. 5,815,306 (Sheridan, et al.).

25 Such predictably dimensionally stable composite articles should meet the dimensional stability requirements for fine-pitch electronic circuits. Fine pitch electronic circuits find applicability in electronic chip packaging, i.e., so-called "first-level" packaging as the intermediary between the silicon chip and other external circuitry. Fine pitch electronic circuits are also used as printed circuit boards to which pre-packaged chips 30 are attached, and other electronic interconnect devices, especially where minimization of component size and/or weight are important.

WO 02/098582

PCT/US02/10019

The so-called Built-Up Multilayer (BUM) process, used for packaging and connecting electronic chips, starts with a core, typically metal foil laminated to both sides of a dielectric layer, or metal deposited onto the dielectric core. The BUM process is practiced in several versions, differentiated by the techniques used for applying successive layers of dielectric and metal, and by the techniques used to define the vias. See, for example, Charles E. Bauer, "Using Chip Scale Packages," Advanced Packaging 5 (4), July/August 1996, pp. 8-10; Howard Green and Phillip Garrou, "Introduction to Large Area Substrate Processing," Advancing Microelectronics 24 (2), March/April 1997, pp. 10-15; Charles Lassen, "Build-Up Multilayers," Printed circuit Fabrication 20 (6), June 1997, pp. 22-24; and Darren Hitchcock, "Microvias, High Speed, and Flex," Proc. IPC Natl. Conf. on Flexible Circuits, 19-20 May 1997 (Phoenix, AZ). Via formation technologies in common practice include: direct photolithographic patterning of photosensitive dielectrics, pattern-wise laser ablation, and chemical milling or plasma ablation through patterned resist or metallization.

A common shared element is the need to have a predictably dimensionally stable substrate, so that the patterning of the several layers of material in the multilayer structure (dielectric and metal) will be aligned layer to layer. To achieve nominal 25 μm line and 25 μm space, as would be required for chip-scale packaging, the individual layers of patterned metallization and of vias (holes) in the dielectric need to be aligned to better than $\pm 50\%$ the spacing, i.e., better than $\pm 12.5 \mu\text{m}$ to an absolute reference point (fiducial mark). The core or base material upon which the multilayers are built needs to have dimensional stability at least this good, if not better. The preparation of larger scale predictably dimensionally stable composite articles provides the way to reduce the per unit cost of products made from smaller segments of such articles.

25

Identification of Related Art.

The following references are relevant to the invention:

- US Patent No. 3,689,346 (Rowland);
- US Patent No. 4,576,850 (Martens);
- 30 US Patent No. 4,414,316 (Conley);
- US Patent No. 5,175,030 (Lu and Williams);

WO 02/098582

PCT/US02/10019

WO9015673 (Kerr and Crouch);
EP-130659 (Brown); and
US Patent No. 4,810,435 (Kamada, et al.)

5 **Summary of the Invention**

The present invention provides a composite article which has large scale predictable dimensional stability which is comprised of a metal foil backing having adhered to one surface thereof a layer of radiation cured polymer having an exposed front surface bearing a three-dimensional microstructure of precisely shaped and located 10 functional discontinuities. The functional discontinuities include distal surface portions and adjacent depressed surface portions. The polymer layer includes an opposite surface adhered to one surface of the backing. The composite article provides a predictably dimensionally stable sheet-like article which finds utility in any of a wide variety of uses where dimensional stability is important.

15 The basic unit of the patterned polymer layer and the metal backing is predictably dimensionally stable, thereby providing a larger dimensionally stable composite article to provide process efficiency which leads to cost reduction per unit part. The combination of the patterned dielectric and metal foil is predictably dimensionally stable, making it possible to stack multiple layers together in register, to form multilayer circuits which are 20 functionally similar to printed circuit boards. Two or more of the substrates may be prepared and conjoined to form more complex electronic circuits than would be possible by using only one layer alone.

25 The articles of the invention have the needed predictable dimensional stability to provide these features. Articles according to the present invention are characterized by having predictable dimensional change after exposure to heat at 150°C or less for one hour or less and return to ambient conditions of less than about 100 parts per million (ppm), preferably less than about 60 ppm and most preferably less than about 50 ppm. That is, at 100 ppm the articles according to the invention will have a dimensional deviation of less than 10 μ m per 100 mm spacing between a designated original reference point and any 30 fiducial mark spaced 100 mm therefrom on the sheet being evaluated.

WO 02/098582

PCT/US02/10019

In one aspect, the invention provides a method of making a composite article having large scale predictable dimensional stability, said method comprising:

- 5 a. depositing a layer of a radiation curable composition onto one surface of a radiation transmissive metal foil backing to provide a layer having an exposed surface;
- b. contacting a master with a preformed surface bearing a pattern capable of imparting a three-dimensional microstructure of precisely shaped and located functional discontinuities including distal surface portions and adjacent depressed surface portions into the exposed surface of the layer of radiation curable composition on said metal foil backing under sufficient contact pressure to impart said pattern into said layer, wherein preferably after such contact at least one portion of the polymer layer will include a distal surface portion distally spaced at least 0.05 mm from an adjacent depressed surface portion;
- 10 c. while the layer of radiation curable composition is in contact with the patterned surface of the master, exposing the curable composition to a sufficient level of radiation through the metal foil backing to cure said composition to provide a cured polymer which adheres to the metal foil backing; and
- 15 d. separating the cured polymer layer on the metal foil backing from the surface of the master.

In a further aspect, the invention provides a method of making a composite article having large scale predictable dimensional stability, said method comprising:

- 20 a. depositing a layer of a radiation curable composition onto one surface of a metal foil backing to provide a layer having an exposed surface;
- b. contacting a radiation transmissive master with a preformed surface bearing a pattern capable of imparting a three-dimensional microstructure of precisely shaped and located functional discontinuities including distal surface portions and adjacent depressed surface portions into the exposed surface of the layer of radiation curable composition on said metal foil backing under sufficient contact pressure to impart said pattern into said layer, wherein preferably after such contact at least one portion of the polymer layer will include a distal

WO 02/098582

PCT/US02/10019

surface portion distally spaced at least 0.05 mm from an adjacent depressed surface portion;

- c. while the layer of radiation curable composition is in contact with the patterned surface of the master, exposing said composition to a sufficient level of radiation through the master to cure said composition to provide a cured polymer which adheres to the metal foil backing; and
- d. separating the cured polymer layer on the metal foil backing from the surface of the master.

5 In a further aspect, the invention provides a method of making a composite article having large scale predictable dimensional stability, said method comprising:

- 10 a. depositing a layer of a radiation curable composition onto one surface of a radiation transmissive metal foil backing to provide a layer having an exposed surface;
- b. contacting a master with a preformed surface bearing a pattern capable of imparting a three-dimensional microstructure of precisely shaped and located interactive functional discontinuities including distal surface portions and adjacent depressed surface portions into the exposed surface of the layer of radiation curable composition on said metal foil backing under sufficient contact pressure to impart said pattern into said layer;
- 15 c. while the layer of radiation curable composition is in contact with the patterned surface of the master, exposing said curable composition to a sufficient level of radiation through the metal foil backing to cure said composition to provide a cured polymer which adheres to the metal foil backing; and
- d. separating the cured polymer layer on the metal foil backing from the surface of the master.

20 25 In a further aspect, the invention provides a method of making a composite article having large scale predictable dimensional stability, said method comprising:

- a. depositing a layer of a radiation curable composition onto one surface of a metal foil backing to provide a layer having an exposed surface;
- 30 b. contacting a radiation transmissive master with a preformed surface bearing a pattern capable of imparting a three-dimensional microstructure of precisely

WO 02/098582

PCT/US02/10019

shaped and located interactive functional discontinuities including distal surface portions and adjacent depressed surface portions into the exposed surface of the layer of radiation curable composition on said metal foil backing under sufficient contact pressure to impart said pattern into said layer;

5 c. while the layer of radiation curable composition is in contact with the patterned surface of the master, exposing said composition to a sufficient level of radiation through the master to cure said composition to provide a cured polymer which adheres to the metal foil backing; and

10 d. separating the cured polymer layer on the metal foil backing from the surface of the master.

The invention also provides a composite article having large scale predictable dimensional stability comprising:

15 a. a metal foil backing having a back surface and an opposite front surface; and

 b. a layer of a radiation cured polymer having an exposed front surface bearing a three-dimensional microstructure of precisely shaped and located functional discontinuities including distal surface portions and adjacent depressed surface portions and an opposite surface in adherent contact with the front surface of said backing, wherein preferably at least one portion of the polymer layer includes a distal surface portion distally spaced at least 0.05 mm from an adjacent depressed surface portion.

20 In a further aspect, the composite article of the invention having a large scale predictable dimensional stability comprising:

25 a. a metal foil backing having a back surface and an opposite front surface; and

 b. a layer of a radiation cured polymer having an exposed front surface bearing a three-dimensional microstructure of precisely shaped and located interactive functional discontinuities including distal surface portions and adjacent depressed surface portions and an opposite surface in adherent contact with the front surface of said backing.

30 The metal foil forming the backing of the composite article of the invention may be comprised of any metal which will withstand the process conditions described in the method above and will provide predictable dimensional stability in the composite article.

WO 02/098582

PCT/US02/10019

Preferably, the metal is selected from the group consisting of copper, aluminum, zinc, titanium, tin, iron, nickel, gold, silver, combinations thereof and alloys thereof. Suitable metals also include such alloys as brass and steel, including stainless steel.

Preferred metal foils are e-beam radiation transmissive to permit cure of the 5 curable composition through the metal foil backing in any method which includes this step.

The preferred curable composition is a curable oligomeric resin.

The radiation source for curing the curable composition to form the cured polymer 10 may be electron beam (e-beam) radiation, actinic (uv or visible) radiation or thermal radiation.

The depressed areas may take any of a variety of shapes which include shapes for receiving and holding complementarily shaped articles such as gyron spheres and conductive spheroids. The microstructure may also be shaped to provide an article which 15 is useful as an etch mask.

15

Definitions

The following definitions apply to the invention described herein.

The term "precisely shaped and located functional discontinuities" refers to shapes 20 that are made by predeterminately replicating substantially the inverse configuration borne on a master which has been endowed with original, non-random, precise functional shapes which are precisely located relative to each other and this term is intended to exclude shapes that are merely decorative or randomly textured to provide a frictional surface.

The term "precisely shaped interactive functional discontinuities" refers to shapes 25 as defined above which, after formation, are capable of forming cooperative mechanical arrangements with other complementarily shaped objects.

The term "large scale predictable dimensional stability" refers to the ability of a 30 segment of shaped sheet-like substrate to retain substantially its predicted dimensions after being subjected to a heated environment of 150°C or less for 60 minutes or less and then returned to ambient temperature. A segment of such a substrate will generally have substantially all pre-heat and post-heat radial measurements vary by less than about 100 ppm, preferably less than about 60 ppm.

WO 02/098582

PCT/US02/10019

The term "metal foil" refers to a thin continuous sheet of metal.

The term "radiation-transmissive metal foil" refers to a metal foil that has the ability to permit the passage of radiation energy therethrough from an energy source such as an electron beam (sometimes referred to as "e-beam") source, gamma ray source or a thermal energy source.

The term "cured" in reference to polymers refers to polymers made by cross-linking liquid, flowable or formable monomeric or oligomeric precursors by application of an appropriate energy source to produce a solid material by various means including free-radical polymerization, cationic polymerization, anionic polymerization and the like.

The term "cured oligomeric resin" refers to polymeric materials made by curing certain curable compositions comprising prepolymeric materials having at least two repeating monomeric units which may be mixed with other monomeric materials as described in US Patent No. 4,576,850 (Martens), incorporated herein by reference.

15 Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a schematic representation of one process for making the dimensionally stable composite article according to the invention by radiation exposure through the backing.

Fig. 2 is a schematic representation of another process for making the dimensionally stable composite article according to the present invention by radiation exposure through the embossing tooling.

Fig. 3 is an enlarged cross-sectional view illustration of an exemplary gyaticon display including gyaticon particles deposited in cavities contained in a segment of the dimensionally stable composite article of the present invention.

Fig. 4 is a drawing of a segment of backing bearing an array of fiducial marks.

Fig. 5 is a graph showing the dimensional difference (in mm) after heating as a function of data points which are derived from measured inter-fiducial distances between the various fiducial marks shown in Fig. 4 of an uncoated copper foil backing.

Fig. 6 is a graph showing the dimensional difference (in mm) after heating as a function of data points which are derived from measured inter-fiducial distances of the various fiducial marks shown in Fig. 4 of a polymer coated copper foil backing.

Detailed Description

Fig. 1 is an illustration of a process for making the product of the invention. In the process depicted in Fig. 1, metal foil 10 is unwound from storage roll 11 and conducted over idler roll 12 past extrusion coater 13 which applies curable composition coating 14 to the underside of foil 10. The coated foil is then conducted over nip roll 15 so that it makes contact with the patterned surface 16 of master roll 17. Master roll 17 may have a heat exchange fluid circulated therethrough to maintain the temperature of the curable composition above, at or below ambient temperature. Sufficient pressure is applied between nip roll 15 and patterned surface roll 17 to fill any depressions in pattern 16 carried on the surface of roll 17. The combined assemblage is then passed beneath radiation curing station 18 where e-beam radiation is conducted through metal foil backing 10 at a sufficient level to effect curing of the curable composition in layer 14. The backing bearing the cured polymer layer is then conducted around idler roll 19 and stripped away from the patterned surface 16 of master roll 17 as composite article 20 which bears a polymer layer with a microstructured surface as described above. Composite article 20 is then wound onto storage roll 21 for future conversion to particular products.

The metal foil backing 10 may be any metal foil which will survive the process described above and will permit the passage of e-beam radiation to facilitate curing of curable composition layer 14 and also provide the needed predictable dimensional stability in the composite article. The metal from which foil backing 10 is constructed may be selected from any useful metal including, for example, copper, aluminum, zinc, titanium, tin, iron, nickel, gold, silver, combinations thereof and alloys thereof. Suitable alloys include brass, steel and stainless steel. A preferred metal foil backing is formed of copper. A preferred commercially available metal foil backing is that available under the trade designation COPPERBOND™ one (1) ounce foil from Somers Thin Strip, Inc., a division of Olin Foils, Inc., Waterbury, CT. The COPPERBOND™ 1 ounce copper foil has a nominal thickness of 37-38 μm and a roughened surface because of its manufacturing process which makes it well suited for use as a backing.

WO 02/098582

PCT/US02/10019

The metal foil preferably has a thickness of at least about 10 micrometers to provide sufficient strength and preferably does not exceed about 50 micrometers so that it permits the passage of sufficient radiation to permit curing of layer 14 and so that it is not undesirably stiff for future applications. It should be noted, however, that some 5 applications may require a stiffer backing and in such cases, thicknesses in excess of 50 micrometers may be suitable if the backing will permit passage of sufficient radiation to facilitate curing.

Backing widths may vary depending on the equipment used and depending on the 10 ultimate product size which is required by the maker. The backing may be as narrow as 2 centimeters, or narrower, and may be as wide as 1 meter, or more. The product of the invention may be slit for uses which require relatively narrow parts, such as in small electronic devices.

The curable composition and metal foil backing are selected to obtain adequate 15 adhesion between the resulting cured polymer and the foil backing upon which it has been cured. The adequacy of adhesion will depend on the intended utility of the composite article. Some applications may only require a small degree of adhesion while others require a high degree of adhesion. The COPPERBOND copper foil is preferred because it has a rough surface due to its manufacturing process. It is believed that this roughened 20 surface provides a mechanical interlocking with the cured resin. Relatively smooth surfaced metal foil backings may be used if the surface has been pretreated with a primer or coupling agent, as is well-known in the art, if high degrees of adhesion are required between the cured polymer and the foil backing. The curable composition may also have additives which promote adhesion to metal surfaces. Examples of such additives include 25 complexing agents, coupling agents, and the like. For disclosure of the use of coupling agents, see, for example, "Silane Coupling Agents, 2nd Ed.", by E.P. Plueddemann, Plenum Press, New York, 1991. Epoxy resins typically adhere better to metals than acrylate resins and thus are preferred for some applications. Different applications may 30 require different levels of adhesion under varying environmental challenges of temperature, humidity, oxidation, etc. It is well within the ability of one skilled in the art to select the particular combination of metal foil, surface preparation, and curable composition for any particular application.

WO 02/098582

PCT/US02/10019

Any suitable coating technique may be utilized to apply the curable composition to provide layer 14. Suitable coating techniques include knife coating, roll coating, extrusion coating, curtain coating, spraying and the like. The coating composition, for the application depicted in Fig. 1, should have a sufficiently high viscosity so that it substantially retains its initial coated thickness without flowing. Coating composition viscosities on the order of 1000 cps to 5000 cps are preferable, as measured with a Model HAT SYNCHRO-ELECTRIC viscometer (commercially available from Brookfield Engineering Laboratories, Stoughton, MA) using a No. 6 spindle rotated at 100 rpm at a temperature of 20°C. The curable composition may be heated to decrease its viscosity and to aid in the coating process.

The master roll has a patterned surface which is the inverse of the surface which is to be embossed into the surface of layer 14. Such master rolls are known in the art and they may be prepared by any of several well-known techniques known to those skilled in the art, depending upon the tool material and the features desired. Illustrative techniques for providing the patterned surface of the master roll include, for example, chemical etching, mechanical etching, ablative methods such as laser ablation or reactive ion etching, photolithography, stereolithography, micromachining, knurling (for example, cutting knurling or acid enhanced knurling), scoring or cutting, and the like. For disclosure of precision forming operations, see, for example, "Nanotechnology", N. Taniguchi, Ed., Oxford University Press, Oxford, 1996, and references noted therein.

The patterned surface of the master roll is characterized by including distal surface portions which will make depressed surface portions in layer 14 and depressed surface portions which will be reproduced as distal surface portions in layer 14. The distal surface portions will typically be adjacent depressed surface portions and will preferably be separated distally for certain applications by at least 0.05 mm.

The various topographical features in the pattern on the master roll are characterized by being precisely shaped and precisely located from one another. That is, they are shaped according to a detailed prearranged plan and similarly located according to the same plan on the surface of the master roll.

The radiation source 18 preferably is a device which emits electron beam (e-beam) radiation at a level which is sufficient to cure the curable composition layer 14 contained

WO 02/098582

PCT/US02/10019

on foil backing 10. A suitable device for this purpose is that sold under the trade designation ELECTRO CURTAIN Electron Beam Line commercially available from Energy Sciences, Inc., Woburn, MA. The e-beam radiation source is spaced sufficiently close to backing 10 to facilitate adequate curing of the composition of layer 14. Typically 5 this is on the order of 5 centimeters, as recommended by the manufacturer.

The curable composition of layer 14 is comprised of a binder precursor that is capable of being cured by radiation energy, preferably radiation energy from ultraviolet light or visible light (actinic light) or electron beam radiation. Other sources of energy may include gamma ray, infra red, thermal and microwave sources. The energy source 10 should be selected to provide a sufficient energy source to cure the composition without damaging the cured polymer or the master tool. Examples of binder precursors that are capable of being polymerized by exposure to radiation energy include acrylate functional monomers, acrylated urethanes, acrylated epoxies, ethylenically unsaturated compounds, aminoplast derivatives having pendant unsaturated carbonyl groups, isocyanurate 15 derivatives having at least one pendant acrylate group, isocyanate derivatives having at least one pendant acrylate group, vinyl ethers, epoxy resins and combinations thereof. The term "acrylate" includes acrylates and methacrylates.

It should be noted that many curable compositions, once cured in contact with a master, will form a three-dimensional microstructure of precisely shaped and located 20 functional discontinuities having original dimensions. That is, when a set of separated fiducial marks is introduced from the master into the surface of a segment of the cured polymer on a metal foil backing, the marks will have an original spacing from one another. After heating the segment of the marked cured polymer borne on the metal foil backing to a high temperature, e.g., 150°C., for a designated period of time, e.g., one (1) hour, and 25 cooling the segment to ambient conditions one typically sees with a specific set of foil backing and curable composition a shrinkage of the polymer coating. This results in a reduction in the distance between the reference fiducial and designated fiducials on the sample segment. This is thought to result from relaxation of stresses in the polymer and/or evolution of volatile residual materials contained in the cured polymer. The net result is a 30 known or predictable shrinkage in dimensions of the polymer structure. Such a shrinkage will typically vary, depending upon the particular polymer and the additive materials

WO 02/098582

PCT/US02/10019

contained in the curable composition forming the polymer. As used herein, the term "predictable" dimensional stability is intended to take into account such shrinkage because the master is easily made oversized to produce predictable dimensions in the cast polymer after the elevated heating. Thus, even if some shrinkage takes place in the cast polymer 5 dimensions, the resultant composite product is designated as being predictably dimensionally stable since the shrinkage may easily be compensated for by appropriate increases in the dimensions of the topography of the master. With other choices of foil backing and curable composition, one may see predictable expansion. Predictable changes may be the same or different in different directions, i.e., cross-web and down-web. Also 10 within the scope of this invention are random changes that are less than 100 ppm, preferably less than 60 ppm, and most preferably less than 50 ppm.

Preferred curable compositions comprise a mixture of an aliphatic urethane acrylate oligomer such as that available under the trade designations PHOTOMER 6010 (having a molecular weight of 1500) or PHOTOMER 6210 (having a molecular weight of 15 1400) obtained from Cognis, Ambler, PA with one or more acrylate monomers, such as tetrahydrofurfuryl acrylate monofunctional monomer available under the trade designation SR 285 or 1,6-hexanediol diacrylate difunctional monomer having a molecular weight of 226 available under the trade designation SR 238 from Sartomer Company, Exton, PA. A preferred mixture is a blend of PHOTOMER 6010 oligomer and SR 285 monomer in an 20 80:20 weight ratio. An additional preferred mixture is a blend of PHOTOMER 6210 oligomer and SR 238 monomer in an 80:20 weight ratio.

Electron beam radiation, which is also known as ionizing radiation, can be used at a dosage of about 1 to 200 kGy, preferably at a dosage of about 10 to 120 kGy. Actinic 25 radiation refers to ultraviolet or visible radiation. Ultraviolet radiation refers to non-particulate radiation having a wavelength within the range of about 200 to 400 nanometers, preferably within the range of about 250 to 400 nanometers. One preferred source of ultraviolet radiation is provided by ultraviolet lamps operating in a range of about 100 to 300 watts/inch (2.5 cm) of bulb length. Visible radiation refers to non-particulate radiation having a wavelength within the range of about 400 to about 800 30 nanometers, preferably within the range of about 400 to about 550 nanometers. When actinic radiation is used, a photoinitiator is commonly included in the curable oligomeric

WO 02/098582

PCT/US02/10019

composition. Suitable photoinitiators and optional sensitizers are disclosed in Martens (*vide supra*) and are well known to those skilled in the art of radiation curing.

Fig. 2 is a schematic illustration of an alternative way of making the composite product according to the invention. Fig. 2 employs a master which is in the form of a strip of material that has a surface which is patterned, as described above for the master roll. Master strip 30 is unwound from roll 31 with the patterned side deployed upwards and passed over nip roll 32. Simultaneously foil 33 is unwound from foil supply roll 34 which is passed beneath coater 35 where curable composition 36 is applied to foil backing 33 and the coated backing is passed over idler roll 37 and the coated backing and master strip 30, both moving at the same rate, simultaneously converge at the nip between nip roll 32 and backup roll 38 where sufficient roll to roll contact pressure is applied so that coating 36 conforms to the pattern borne on master strip 30. Backup roll 38 preferably includes a liquid circulation system to circulate a heat exchange fluid to maintain the temperature of the curable composition below, at or above ambient temperature. The curable mixture may be coated onto the master 30 before it contacts nip roll 32. It is preferred, however, to coat substrate 33 to minimize the possibility of damage to master 30 by accidental contact with the coating equipment. The combined backing, coating and master strip are then exposed to radiation, preferably ultraviolet radiation, by radiation source 39 which supplies a sufficient level of energy through the master strip to cure the curable composition in layer 36. Thereafter, the assemblage is conducted around idler roll 40 where the master strip 30 is stripped away from the microstructured polymer layer borne on backing 33 to provide product 41 which is characterized by including a metal foil backing bearing a microstructured polymer layer. Composite product 41 is then wound on storage roll 42 for later conversion to future products.

In the method depicted in Fig. 2, the curable composition forming layer 36 is curable by exposure to e-beam radiation, ultraviolet radiation or visible radiation. The strip of master tool (also referred to as a production tool) is composed of a material which will not absorb an appreciable amount of radiation energy or be degraded by radiation energy. For example, if electron beam energy is used, it is preferred that the production tool not be made from a cellulosic material, because electrons will degrade cellulose. If ultraviolet radiation or visible radiation is used, the production tool should transmit

WO 02/098582

PCT/US02/10019

sufficient ultraviolet or visible radiation, respectively, to bring about the desired level of cure.

The production tool should be operated at a velocity that is sufficient to avoid degradation by the source of radiation. Production tools that have relatively high 5 resistance to degradation by the source of radiation can be operated at relatively lower velocities. Production tools that have relatively low resistance to degradation by the source of radiation should be operated at relatively higher velocities.

The production tool can be in the form of a belt, e.g., an endless belt, a sheet, a continuous sheet or web, a coating roll, or a sleeve mounted on a coating roll.

10 The surface of the production tool that will come into contact with the curable mixture has a topography or pattern, as explained above. The topography of the three-dimensional microstructure of precisely shaped functional discontinuities in the polymer layer will have the inverse of the pattern of the contact surface of the production tool. The resulting pattern in the polymer layer will include depressions and distal portions, as 15 explained above. This may include cavities which are shaped to receive particular complementarily shaped particles or items which are capable of forming cooperative mechanical arrangements with the features of the surface of the polymer layer. The surface can include cavities which may be rectangular, circular, semicircular, triangular, square, hexagonal, etc. The walls of the cavities may be vertical or tapered and the base 20 portions of the cavities may be hemispherical, conical or flat. The base and the wall portions may be modified to be other than smooth, for example, to include appendages and/or recesses. The distal portions of the surface may be flat with the depressed portions being cavities in a flat surface or the distal portions may have a defined shape such as hemispherical, conical, truncated conical, trapezoidal, pyramidal truncated, pyramidal and 25 the like, depending on the ultimate desired utility.

A further utility of the composite article of the present invention is depicted in Fig. 3. Fig. 3 depicts a gyroscope or twisting-ball display, as disclosed in US Patent No. 5,754,332 (Crowley). The display includes bichromal balls 63 which are each deployed in a cavity or well 66 formed in a polymer substrate 68 which has a flat upper surface 65 and 30 is borne on a metal foil backing 67. Bichromal balls have a light side and a dark side, as shown in Fig. 3. Substrate 68 is swelled by a dielectric fluid contained in cavities 66 in

WO 02/098582

PCT/US02/10019

which the balls are free to rotate. The balls are electrically dipolar in the presence of the fluid and so are subject to rotation upon application of an electric field, as by electrodes 61 and 62, respectively, 62 being provided by backing 67.

The present invention provides the cavity-bearing substrate 68 into which balls 63 will be deployed. It is highly desirable in this application to have a very dimensionally stable substrate to retain the precise deployment of the balls in the substrate. Further details of this type of article may be found in previously mentioned US Patent No. 5,754,332.

Examples

10 The invention is further illustrated by the following Examples wherein all parts and percentages are by weight unless otherwise indicated.

Identification of ingredients

15 "COPPERBOND™ 1 ounce" foil is a copper foil having a nominal thickness of 37-38 μm obtained from Somers Thin Strip, Inc., a division of Olin Foils, Inc., Waterbury, CT.

"COPPERBOND™ 2 ounce" foil is a copper foil having a nominal thickness of 70-74 μm .

20 "PHOTOMER™ 6010" is an aliphatic urethane acrylate oligomer having a molecular weight of 1500 obtained from Cognis, Ambler, PA.

"PHOTOMER™ 6210" is an aliphatic urethane acrylate oligomer having a molecular weight of 1400 obtained from Cognis, Ambler, PA.

25 "SR 285" is tetrahydrofurfuryl acrylate, a monofunctional monomer having a molecular weight of 156 available under the trade designation SR 285 from Sartomer Company, Exton, PA.

"SR 238" is 1,6-hexanediol diacrylate, a difunctional monomer having a molecular weight of 226 available under the trade designation SR-238 from Sartomer Company, Exton, PA.

30 "Resin A" is a mixture of PHOTOMER 6010 oligomer and SR 285 monomer in an 80:20 weight ratio.

WO 02/098582

PCT/US02/10019

“Resin B” is a mixture of PHOTOMER 6210 oligomer and SR 238 monomer in an 80:20 weight ratio.

Evaluation of Backing

5 The COPPERBOND™ one ounce copper foil was tested to determine if it is suitable as a backing for the dimensionally stable articles according to the present invention. The test involved marking each of three different 125 mm by 200 mm segments of the copper foil in 5 locations, at each corner and in the center of a 105 mm by 150 mm rectangle located in the center of the segment, with a diamond indenter
10 employing a 500 gram load of the type utilized for testing hardness. Fig. 4 shows the locations of the marks with the center mark being noted by number 3 while the corner marks are noted as 1, 2, 4 and 5, respectively. The diamond indenter was that available under the trade designation MICRO HARDNESS TESTER from Shimadzu, Kyoto, Japan. The position of each mark on each foil segment was then measured employing a precision
15 measuring device with a nominal horizontal resolution of 1 μm . Then the distance, d , between each pair of marks on each segment was calculated. There were a total of 10 distances calculated for each foil segment.

The test segments of copper foil were then heated in an oven at 150°C for 1 hour after which time they were removed and allowed to equilibrate under ambient room
20 temperature conditions. The same measurements were then repeated to determine if the heating caused any permanent distortion in the dimensions of the copper foil segments.

Table 1 shows the average of data from the three segments of the COPPERBOND™ one ounce copper foil. Column 1 is the list of the lines representing the distances between each set of marks on a segment. The identification of the line
25 between marks 1 and 3 is noted in Table 1 as “1-3”. Columns 2 and 3, respectively, set forth the average distances between each set of marks, before and after the heat treatment, of the three segments. The distance numbers are expressed in millimeters. Column 4 lists the difference between columns 2 and 3, with positive values signifying expansion and negative values signifying contraction. Finally, column 5 lists the standard deviations in
30 the averaged data of the three foil segments.

Figure 5 shows a graphical representation of the data in Table 1. The changes due to the heat treatment are plotted against the corresponding average distances between marks. Also plotted are upper and lower straight lines 82 and 81, respectively, representing the hypothetical positive 100 ppm change and negative 100 ppm change boundaries. Note that all the actual data points are well within these 100 ppm boundaries. Note also that the average of all the data is a contraction of only 5 ppm, which is probably within experimental error of zero (i.e., no change). This data shows that the copper foil is a viable substrate on which to cure resin and obtain thereby a composite film with excellent dimensional stability.

10

Table 1

Calculated Distance	Average		Average Change (mm)	Std Dev Change (mm)
	Before Heating (mm)	After Heating (mm)		
1-2	151.768	151.767	-0.001	0.001
1-3	91.758	91.757	-0.001	0.002
1-4	105.584	105.580	-0.005	0.002
1-5	182.783	182.781	-0.002	0.001
2-3	93.873	93.873	0.000	0.002
2-4	187.078	187.079	0.001	0.001
2-5	107.804	107.802	-0.002	0.001
3-4	93.228	93.229	0.001	0.002
3-5	91.101	91.099	-0.001	0.001
4-5	150.426	150.431	0.005	0.003

Examples 1-3

Examples 1-3 were prepared by utilizing the curing technique (but not the equipment) depicted in Fig. 1 with curable compositions identified in Table 2. The coating was applied by utilizing a conventional knife coater which was gapped to provide a nominal 75 μm coating thickness. The coating was applied as a hand spread between the COPPERBOND one ounce copper foil backing and the master tool which was a flat plate rather than an embossing roll of the type depicted in Fig. 1. This assembly was taped to a polyester film which served as carrier to move the assembly under the electron beam source with exposure through the copper foil backing. Curing was accomplished by utilizing an electron beam energy source available under the trade designation

WO 02/098582

PCT/US02/10019

ELECTROCURTAIN™ from Energy Sciences, Inc. Woburn, MA with the web moving at a rate of 0.1 m/sec. and an exposure of 300 kV, 120 kGy dose in a nitrogen atmosphere. The detail of each master tool is also set forth in Table 2 for each of Examples 1-3. The fidelity of the replication of the coating was measured with an optical microscope or with a profilometer available under the trade designation WYKO laser surface profilometer from Veeko Instruments, Tucson, AZ. Replication parameters are also set forth in Table 2.

Table 2

Ex. No.	Master Tool	Resin	Master Mold Parameters		Replica Parameters	
1	90° vee grooves 50 μ m pitch	B	Pitch (μ m) Depth (μ m)	50 24	Pitch (μ m) Depth (μ m)	50 22
2	90° vee grooves 300 μ m pitch	B	Pitch (μ m) Depth (μ m)	353 175	Pitch (μ m) Depth (μ m)	354 171
3	Square array of round posts	A	Pitch (μ m) Base width (μ m) Top width (μ m) Height (μ m)	770 170 136 132	Pitch (μ m) Base width (μ m) Top width (μ m) Height (μ m)	770 163 146 131

10 Examples 1 and 2 show that features with precise slopes and pitch can be replicated. Example 3 shows that features with relatively high aspect ratio (height to diameter) and wide separation can be replicated. Any changes in dimensions related to resin shrinkage during cure can be compensated for in the original master.

15 Example 4

A strip approximately 200 x 125 mm of 2 ounce COPPERBOND™ copper foil was marked on its shiny side with indents (fiducials) as in the description of Evaluation of Backing set forth above to provide a master tool. Marking was accomplished by utilizing a diamond indenter with a 1000 gram load to make one indent in the center of the strip 20 with an array of 4 indents arranged in a square approximately 105 mm on a side around the center. The indents were reference points. Three pieces of the 1 ounce COPPERBOND™ copper foil, each approximately 200 x 125 mm were then used as substrates to replicate the indents on the master. This was accomplished as in Examples 1-3 by coating each 1 ounce COPPERBOND™ copper foil with a nominal thickness of 75

WO 02/098582

PCT/US02/10019

micrometers of Resin B, nipping against the master and irradiating the coating in the same manner as was accomplished in Examples 1-3 through the copper foil. The positions of the replicated fiducials (now pyramids) were recorded using the measuring device described above. The samples were then heated at 150°C for one hour, cooled to ambient 5 conditions and remeasured. The data from the three samples was averaged and the results are reported in Table 3. Column 1 is the list of the lines representing the distances between each set of marks on a segment. The identification of the line between marks 1 and 3 is noted in Table 1 as "1-3". Columns 2 and 3, respectively, set forth the average 10 distances between each set of marks, before and after the heat treatment, of the three segments. The distance numbers are expressed in millimeters. Column 4 lists the difference between columns 2 and 3, with positive values signifying expansion and negative values signifying contraction. Finally, column 5 lists the standard deviations in the averaged data of the three resin-coated copper foil segments.

15

Table 3

Calculated Distance	Average		Average Change (mm)	Std Dev Change (mm)
	Before Heating (mm)	After Heating (mm)		
1-2	104.514	104.515	0.001	0.002
1-3	74.237	74.232	-0.005	0.005
1-4	105.389	105.383	-0.006	0.007
1-5	145.552	145.543	-0.009	0.004
2-3	77.928	77.927	-0.001	0.004
2-4	150.135	150.130	-0.005	0.006
2-5	105.238	105.232	-0.006	0.003
3-4	72.216	72.212	-0.004	0.002
3-5	71.393	71.390	-0.004	0.001
4-5	103.068	103.060	-0.008	0.009

Figure 6 shows a graphical representation of the data in Table 3. The changes due to the heat treatment are plotted against the corresponding average distances between marks. 20 Also plotted are lower and upper straight lines, respectively, representing the hypothetical negative 100 ppm change boundary 81 and positive 100 ppm change boundary 82. Note that all the actual data points are well within these 100 ppm boundaries.

Example 5

Resin A was coated to a nominal 75 micrometer thickness on a 1 ounce COPPERBOND™ copper foil backing and on a 2 ounce COPPERBOND™ copper foil 5 backing. The coatings were nipped between the foil and a 50 micrometer polyethylene terephthalate film and the coatings, thus arranged, were exposed through the copper foil backing to electron beam radiation delivered at 300 kV. The resulting cured coatings were tack free. The resulting coatings were analyzed for unreacted acrylic bonds by utilizing an infra red spectrometer ATR-FTIR available under the trade designation IMPACT™ 400 10 from Nicolet Instrument Corp., Madison, WI with a MULTI-BOUNCE HATR attachment available from Spectra-Tech, Inc., Shelton, CT. The spectral region examined was from 800 to 820 cm^{-1} which was chosen as being the most sensitive for determination of unreacted acrylic bonds. The test results showed that even at 215 kGy dose (the highest obtainable dose with the electron beam source being used) the level of cure through the 2 15 ounce COPPERBOND™ copper foil was not as high as through the 1 ounce COPPERBOND™ copper foil with an e-beam dose of only 100 kGy. This establishes that the preferred copper foil backing should be on the order of about 50 μm or less for an e-beam accelerating voltage of 300 kV.

20 Example 6

A master pattern was prepared by laser ablation in a 75 μm thick polyimide film available under the trade designation KAPTON polyimide film from DuPont in 25 Wilmington, DE. The pattern consisted of rows of oval wells arranged offset by half pitch in the length direction. This pattern is useful for receiving conductive spheroids for later incorporation into z-axis conductive adhesives, as disclosed in WO 20/00563A. This master was replicated into nickel by electroforming. The resulting metal master had oval 30 posts with the measurements shown in Table 4 below. These measurements were obtained by using an optical microscope with a measuring stage. This metal master was replicated as in Example 1-3, using Resin A. The resulting resin/copper composite article had a pattern of wells in its surface, whose measurements are shown in Table 4. It should be

noted in Table 4 that the "top width" of the master corresponds to the "bottom width" of the replica.

5 **Table 4**
All measurements in μm

	Metal Master with Posts	Ebeam Cured Replica with Wells
Top width	5	13
Top length	14	22
Pitch along length	27	27
Pitch along width	18	18
Depth	10	11
Bottom width	13	5
Bottom length	22	13

Example 7

10 A segment of the article of Example 3 was treated in a dry etcher through a simple shadow mask (an aluminum plate with a 4×24 mm slot milled in it) until the bottoms of the wells had reached the underlying copper foil in a strip of about 5×30 wells. The dry etcher was that available under the trade designation MICRO RIE SERIES 800 from Technics, Pleasanton, CA operated at 300 watts with an oxygen atmosphere at 300 torr, at ambient temperature for 14 hours. Copper was vapor coated onto the segment through the 15 same mask. The copper vapor coater was that available under the trade designation SEC-600 DUAL PHASE CRYO TORR SYSTEM from CHA Industries, Menlo Park, CA operated at 1×10^{-6} torr and at 9.5kV to first plate 0.02 μm titanium and then 1.2 μm copper. A second segment of the article of Example 3, which had not been etched, was also vapor coated with copper using the same mask. Neither etching nor vapor coating 20 conditions were optimized. For the segment treated with both etching and vapor coating, the resistance between the resulting vapor coated pad and the copper backing was about 6 ohms, measured by simply pressing ohmmeter probes against the two sides of the segment. The resistance measured by pressing the probes of the ohmmeter together was about 6 ohms. For the segment of the article of Example 3 which had been vapor coated 25 but not etched, the resistance between the vapor coated pad and the copper backing was

WO 02/098582

PCT/US02/10019

greater than 10^{12} ohms. This shows that through vias may be created in articles of this invention. This shows that the composite articles of this invention can be used to construct electrical circuits using known methods.

The present invention has now been described with reference to several 5 embodiments thereof. It will be apparent to those skilled in the art that many changes can be made in the embodiments described without departing from the scope of the invention. Thus, the scope of the present invention should not be limited to the structures described herein, but rather by the structures described by the language of the claims, and the equivalents of those structures.

10

WO 02/098582

PCT/US02/10019

We claim:

1. A method of making a composite article having large scale predictable dimensional stability, said method comprising:
 - 5 a. depositing a layer of a radiation curable composition onto one surface of a radiation transmissive metal foil backing to provide a layer having an exposed surface;
 - b. contacting a master with a preformed surface bearing a pattern capable of imparting a three-dimensional microstructure of precisely shaped and located functional discontinuities including distal surface portions and adjacent depressed surface portions into the exposed surface of the layer of radiation curable composition on said metal foil backing under sufficient contact pressure to impart said pattern into said layer;
 - c. while the layer of radiation curable composition is in contact with the patterned surface of the master, exposing said curable composition to a sufficient level of radiation through the metal foil backing to cure said composition to provide a cured polymer which adheres to the metal foil backing; and
 - d. separating the cured polymer layer on the metal foil backing from the surface of the master.
- 20 2. A method of making a composite article having large scale predictable dimensional stability, said method comprising:
 - a. depositing a layer of a radiation curable composition onto one surface of a metal foil backing to provide a layer having an exposed surface;
 - b. contacting a radiation transmissive master with a preformed surface bearing a pattern capable of imparting a three-dimensional microstructure of precisely shaped and located functional discontinuities including distal surface portions and adjacent depressed surface portions into the exposed surface of the layer of radiation curable composition on said metal foil backing under sufficient contact pressure to impart said pattern into said layer;

WO 02/098582

PCT/US02/10019

- c. while the layer of radiation curable composition is in contact with the patterned surface of the master, exposing said composition to a sufficient level of radiation through the master to cure said composition to provide a cured polymer which adheres to the metal foil backing; and
- 5 d. separating the cured polymer layer on the metal foil backing from the surface of the master.

3. The method of claims 1 and 2 wherein said radiation curable composition is a curable oligomeric composition.

10 4. The method of claims 1 and 2 wherein after such contact at least one portion of the polymer layer will include a distal surface portion distally spaced at least 0.05 mm from an adjacent depressed surface portion.

15 5. The method of claims 1-4 wherein said metal foil backing comprises a metal selected from the group consisting of copper, aluminum, zinc, titanium, tin, iron, nickel, gold, silver, combinations thereof and alloys thereof.

20 6. The method of claim 1 wherein said radiation is selected from e-beam radiation and thermal radiation.

7. The method of claim 2 wherein said radiation is selected from actinic radiation, thermal radiation and e-beam radiation.

25 8. A composite article having large scale predictable dimensional stability comprising:

- a. a metal foil backing having a back surface and an opposite front surface; and
- b. a layer of a radiation cured polymer having an exposed front surface bearing a three-dimensional microstructure of precisely shaped and located functional discontinuities including distal surface portions and adjacent depressed surface portions and an opposite surface in adherent contact with the front surface of said backing.

30

WO 02/098582

PCT/US02/10019

9. The composite article of claim 8 wherein said metal foil backing comprises a metal selected from the group consisting of copper, aluminum, zinc, titanium, tin, iron, nickel, gold, silver, combinations thereof and alloys thereof.

5

10. The composite article of claims 8 and 9 wherein said radiation cured polymer is a cured oligomeric resin.

11. The composite article of claims 8 to 10 wherein said radiation cured polymer is

10 cured by electron beam radiation and said metal foil backing is e-beam radiation transmissive.

12. The composite article of claims 8 to 10 wherein said radiation cured polymer is cured by actinic radiation.

15

13. The composite article of claims 8-10 wherein said radiation cured polymer is cured by thermal radiation.

14. The composite article of claims 8-13 wherein the depressed areas are cavities which are shaped for receiving and holding complementarily shaped articles.

20

15. The composite article of claim 14 in which the cavities are shaped to receive gyricon spheres.

25

16. The composite article of claim 14 in which the cavities are shaped to receive conductive spheroids.

17. A method of making a composite article having large scale predictable dimensional stability, said method comprising:

WO 02/098582

PCT/US02/10019

- a. depositing a layer of a radiation curable composition onto one surface of a radiation transmissive metal foil backing to provide a layer having an exposed surface;
- 5 b. contacting a master with a preformed surface bearing a pattern capable of imparting a three-dimensional microstructure of precisely shaped and located interactive functional discontinuities including distal surface portions and adjacent depressed surface portions into the exposed surface of the layer of radiation curable composition on said metal foil backing under sufficient contact pressure to impart said pattern into said layer;
- 10 c. while the layer of radiation curable composition is in contact with the patterned surface of the master, exposing said curable composition to a sufficient level of radiation through the metal foil backing to cure said composition to provide a cured polymer which adheres to the metal foil backing; and
- 15 d. separating the cured polymer layer on the metal foil backing from the surface of the master.

18. A method of making a composite article having large scale predictable dimensional stability, said method comprising:

- 20 a. depositing a layer of a radiation curable composition onto one surface of a metal foil backing to provide a layer having an exposed surface;
- b. contacting a radiation transmissive master with a preformed surface bearing a pattern capable of imparting a three-dimensional microstructure of precisely shaped and located interactive functional discontinuities including distal surface portions and adjacent depressed surface portions into the exposed surface of the
- 25 layer of radiation curable composition on said metal foil backing under sufficient contact pressure to impart said pattern into said layer;
- c. while the layer of radiation curable composition is in contact with the patterned surface of the master, exposing said composition to a sufficient level of radiation through the master to cure said composition to provide a cured polymer which
- 30 adheres to the metal foil backing; and

WO 02/098582

PCT/US02/10019

d. separating the cured polymer layer on the metal foil backing from the surface of the master.

19. A composite article having large scale predictable dimensional stability
5 comprising:
a. a metal foil backing having a back surface and an opposite front surface; and
b. a layer of a radiation cured polymer having an exposed front surface bearing a
three-dimensional microstructure of precisely shaped and located interactive
functional discontinuities including distal surface portions and adjacent depressed
10 surface portions and an opposite surface in adherent contact with the front surface
of said backing.

20. The composite article of claims 8 to 15 having a dimensional change of less than
about 100 ppm.

15
21. The composite article of claim 19 having a dimensional change of less than about
100 ppm.

WO 02/098582

PCT/US02/10019

1/5

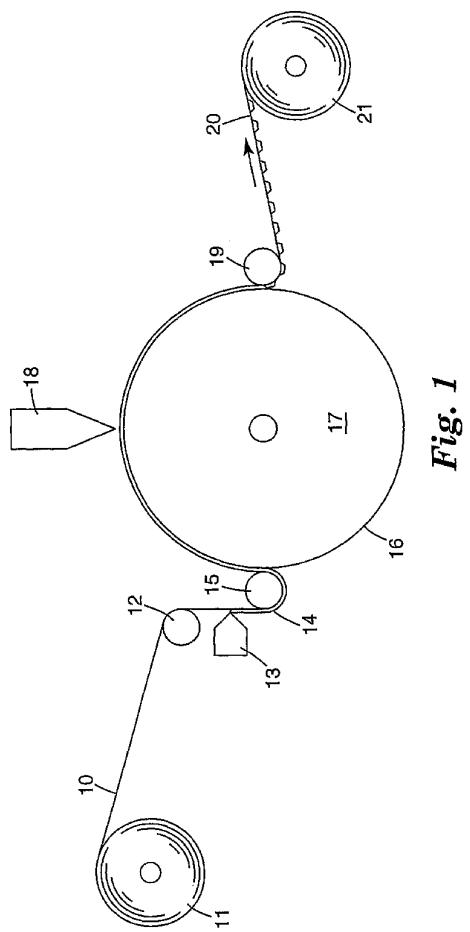


Fig. 1

WO 02/098582

PCT/US02/10019

2/5

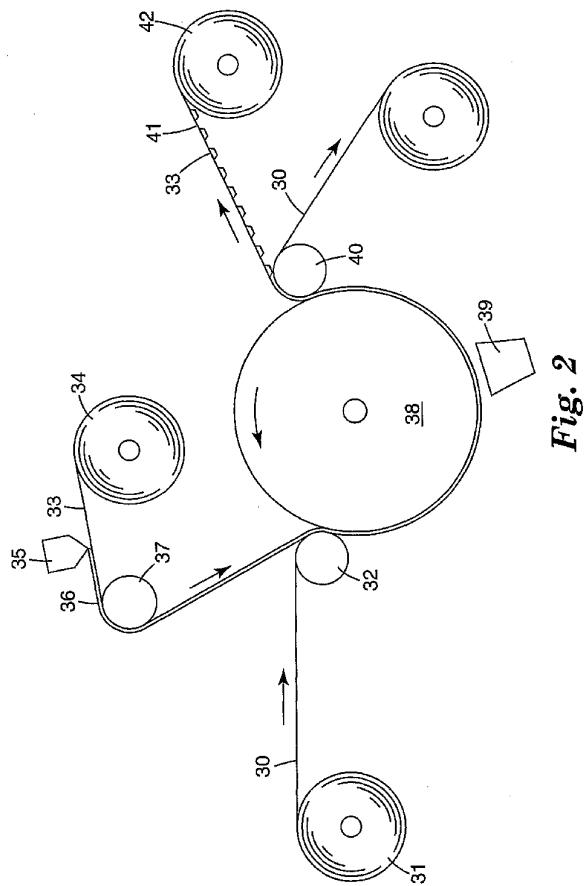


Fig. 2

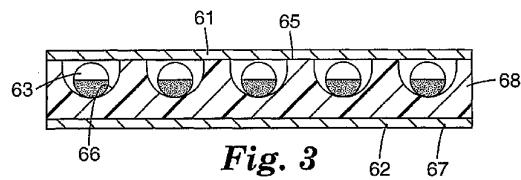


Fig. 3

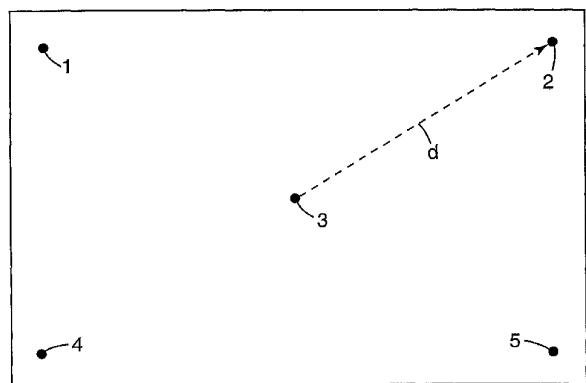


Fig. 4

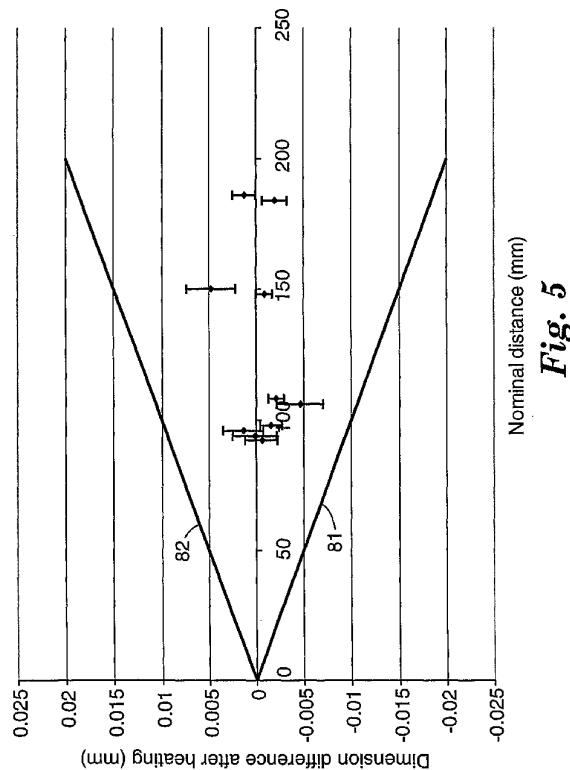
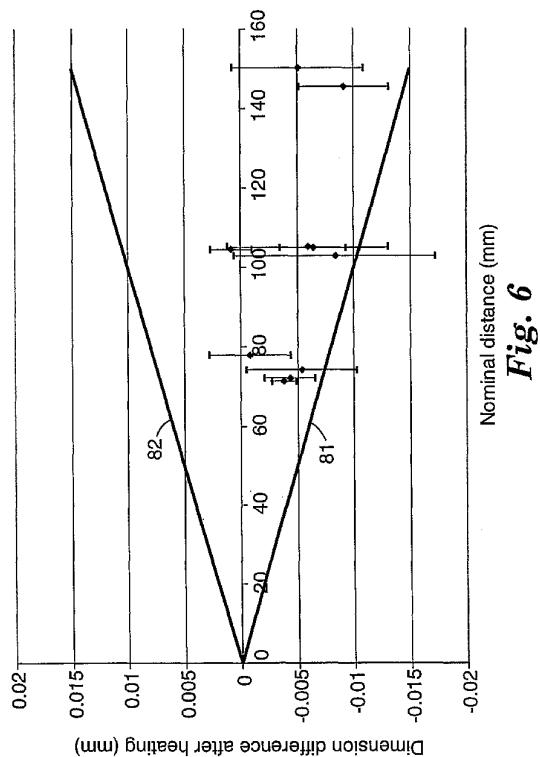


Fig. 5



【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization International Bureau

(43) International Publication Date
12 December 2002 (12.12.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2002/098582 A3

(51) International Patent Classification? B05D 7/14, (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT (utility model), AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), CZ (DE (utility model), DE, DK (utility model), DK, DN, DZ, EC, EE (utility model), EE, ES, FI (utility model), FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (utility model), SK, SL, TI, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) International Application Number: PCT/US2002/010019

(22) International Filing Date: 1 April 2002 (01.04.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/871,421 31 May 2001 (31.05.2001) US

(71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY [US/US], 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(72) Inventor: WILLIAMS, Todd R.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US), BENSON, Olester, Jr.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(74) Agents: FRANCIS, Richard et al.; Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(54) Title: DIMENSIONALLY STABLE COMPOSITE ARTICLE AND METHOD OF MAKING THE SAME

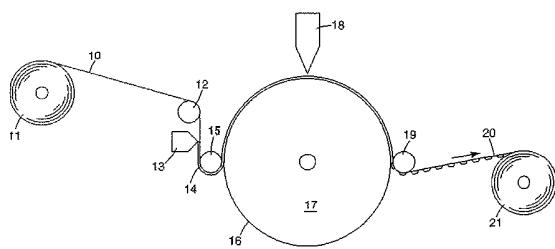
(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— with international search report

(88) Date of publication of the international search report: 18 March 2004

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 2002/098582 A3



(57) Abstract: A composite article having large scale predictable dimensional stability comprises a metal foil backing having adhered thereto a layer of cured polymer having an exposed surface bearing a three-dimensional microstructure of precisely shaped and located functional discontinuities. The article is made by depositing a layer of a radiation curable composition onto a metal foil backing, contacting a master with a pattern capable of imparting a three-dimensional microstructure of precisely shaped and located functional discontinuities into the layer of radiation curable composition, while the layer of radiation curable composition is in contact with the master, exposing the curable composition to radiation to cure the composition, and separating the cured polymer layer on the metal foil backing from the surface of the master. Either the metal foil backing or the master may be radiation transmissive.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/US 02/10019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 B05D7/14 B05D3/06 B05D1/40		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B05D B05C B29C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 810 435 A (HASHIMOTO HIROSHI ET AL) 7 March 1989 (1989-03-07) cited in the application column 3, line 3 - line 7 column 4, line 49 - line 50 column 5, line 44 - line 56 claims 1,2; figures 1,2	1-12, 17-20
X	WO 90 15673 A (GEN ELECTRIC) 27 December 1990 (1990-12-27) cited in the application page 4, line 15 - page 5, line 9 claims 13-15,17 figures page 5, line 30 - line 33 page 7, line 19 - line 26 ---	1-12, 17-20 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
E earlier document but published on or after the international filing date		
L document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step if the document is taken alone		
Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.		
S document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the International search report	
12 December 2003	22/12/2003	
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer	
European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2290 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 490 nl, Fax. (+31-70) 340-3016	Slembrebrouck, I	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 02/10019
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 175 030 A (LU SHIH-LAI ET AL) 29 December 1992 (1992-12-29) cited in the application column 3, line 27 - line 43 column 4, line 38 - line 49 column 5, line 39 - line 47 ---	1,2,8, 17-20
A	WO 80 01472 A (SICPA HOLDING SA ;AMON A (CH)) 24 July 1980 (1980-07-24) page 2, line 28 -page 3, line 2 page 4, line 15 - line 16 claim 1; figures; examples 2,4,5 ---	1,2,8, 17-20
A	US 4 560 578 A (FREEMAN EBEN W) 24 December 1985 (1985-12-24) claims 1,2; figure 1 ---	1,2,8, 17-20
A	US 5 773 126 A (NAKAI YASUO ET AL) 30 June 1998 (1998-06-30) column 2, line 60 -column 3, line 7 column 4, line 60 - line 63 figures 1A,1B; example A1 ---	1,2,8, 17-20
A	DE 44 21 559 A (ZELLER & GMELIN GMBH & CO ;OSMETRIC ENTWICKLUNGS UND PROD (DE)) 21 December 1995 (1995-12-21) claims 1,3; figure 1 ---	1,2,8, 17-20
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 066 (C-157), 18 March 1983 (1983-03-18) & JP 58 000268 A (NIHON KURAUNKORUKU KK), 5 January 1983 (1983-01-05) abstract ---	1,2,8, 17-20

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT	
International application No. PCT/US 02/10019	
Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)	
<p>This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely: 2. <input checked="" type="checkbox"/> Claims Nos.: 14-16 because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically: see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210 3. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a). 	
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)	
<p>This International Searching Authority found multiple Inventions in this international application, as follows:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims. 2. <input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee. 3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 4. <input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 	
Remark on Protest <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. <input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees. </div>	

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (1)) (July 1998)

International Application No. PCT/US 02 A0019

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box I.2

Claims Nos.: 14-16

Present claims 14-16 relate to a product defined by reference to desirable characteristics, namely:

"cavities are shaped for receiving and holding complementarily shaped articles"
"cavities are shaped for receiving gyricon spheres"
"cavities are shaped for receiving conductive spheroids".

The claims cover all products having those characteristics, whereas the application provides support within the meaning of Article 6 PCT and/or disclosure within the meaning of Article 5 PCT for only a very limited number of such products. In the present case, the claims so lack support, and the application so lacks disclosure, that a meaningful search over the whole of the claimed scope is impossible. Independent of the above reasoning, the claims also lack clarity (Article 6 PCT). An attempt is made to define the product by reference to a result to be achieved. Again, this lack of clarity in the present case is such as to render a meaningful search over the whole of the claimed scope impossible. Consequently, the search has been carried out for those parts of the claims which appear to be clear, supported and disclosed, namely:

claims 1-13 and 17 to 20.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No.
PCT/US 02/10019

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4810435	A	07-03-1989	JP 1955474 C JP 6082460 B JP 62088139 A	28-07-1995 19-10-1994 22-04-1987
WO 9015673	A	27-12-1990	WO 9015673 A1 EP 0428628 A1 JP 3503138 T	27-12-1990 29-05-1991 18-07-1991
US 5175030	A	29-12-1992	US 5183597 A AU 621180 B2 AU 4775090 A CA 2009718 A1 DE 69027228 D1 DE 69027228 T2 EP 0382420 A2 ES 2087126 T3 JP 2248215 A JP 3065089 B2 KR 168662 B1 KR 170096 B1 KR 170097 B1	02-02-1993 05-03-1992 16-08-1990 10-08-1990 11-07-1996 23-01-1997 16-08-1990 16-07-1996 04-10-1990 12-07-2000 20-03-1999 30-03-1999 30-03-1999
WO 8001472	A	24-07-1980	CH 627132 A5 WO 8001472 A1 DE 3028507 T0 FR 2447232 A1 GB 2053028 A JP 56500061 T	31-12-1981 24-07-1980 26-02-1981 22-08-1980 04-02-1981 22-01-1981
US 4560578	A	24-12-1985	CA 1206718 A1 DE 3269015 D1 EP 0079759 A1 JP 1985419 C JP 5058788 B JP 58088067 A	01-07-1986 20-03-1986 25-05-1983 25-10-1995 27-08-1993 26-05-1983
US 5773126	A	30-06-1998	JP 8174741 A JP 8188661 A WO 9619345 A1 KR 215330 B1 TW 403851 B	09-07-1996 23-07-1996 27-06-1996 16-08-1999 01-09-2000
DE 4421559	A	21-12-1995	DE 4421559 A1	21-12-1995
JP 58000268	A	05-01-1983	JP 1321028 C JP 60049031 B	11-06-1986 30-10-1985

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ウィリアムズ, トッド アール.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427

(72)発明者 ベンソン, オルスター ジュニア

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427

F ターム(参考) 4D075 BB06Z BB42Z BB47Z CB21 DA04 DB01 DB02 DB05 DB06 DB07
DC19 DC21 DC24 EA07 EA21 EB20 EB22 EB24 EB33 EB38
4F100 AB02B AB10B AB12B AB16B AB17B AB18B AB25B AB33B AK01A AK25
AK51 BA02 DD07A EH462 EJ082 EJ402 EJ532 GB43 JB14A JD06B