

(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2012-513924

(P2012-513924A)

(43) 公表日 平成24年6月21日(2012.6.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 3 2 B 27/30 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/30 A	4 D 0 7 5
<b>B 0 5 D 5/06 (2006.01)</b>	B 0 5 D 5/06 Z	4 F 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2011-544552 (P2011-544552)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成21年12月28日 (2009.12.28)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成23年8月16日 (2011.8.16)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/069564		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02010/078233		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成22年7月8日 (2010.7.8)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	61/141,849		ム センター
(32) 優先日	平成20年12月31日 (2008.12.31)	(74) 代理人	100099759
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平坦化コーティングを有する基材及びその製造方法

## (57) 【要約】

約1nm以下のRMS表面粗度を有する基材の平坦化表面を画定する平坦化層を形成するように、組成物でコーティングされた基材。前記組成物は、重合した形態で、少なくとも1つ以上のアクリレート含有モノマー、オリゴマー、又は樹脂と、粒径が20nm以下である複数の無機酸化物粒子と、を含む。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

約 0.8 nm 以下の平均 R M S 表面粗度を有する基材の平坦化表面を画定する平坦化層を形成するように組成物でコーティングされた基材であって、前記組成物が、重合した形態で、少なくとも 1 つのアクリレート含有モノマー、オリゴマー、又は樹脂と、15 nm 以下の粒径の複数の無機酸化物粒子と、を含む、基材。

**【請求項 2】**

前記基材の前記平坦化表面が 0.6 nm 以下の R M S 表面粗度を有する、請求項 1 に記載の基材。

**【請求項 3】**

前記組成物が、重合した形態で、2 つ以上のアクリレート含有モノマー、オリゴマー、樹脂、又はこれらの組み合わせ、のブレンドを含む、請求項 1 又は 2 に記載の基材。

**【請求項 4】**

前記組成物が、少なくとも約 5 重量 % の前記無機酸化物粒子を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の基材。

**【請求項 5】**

前記無機酸化物粒子が、約 1 nm ~ 約 10 nm の範囲内の粒径を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の基材。

**【請求項 6】**

前記無機酸化物粒子がシリカ粒子を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の基材。

**【請求項 7】**

前記組成物が、その重合前形態で放射線硬化性である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の基材。

**【請求項 8】**

前記組成物が、約 5 nm の粒径、かつ約 5 重量 % ~ 約 40 重量 % の範囲の濃度のシリカ粒子を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の基材。

**【請求項 9】**

前記平坦化層の前記平坦化表面が、約 2 H 又はそれよりも硬い硬度を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の基材。

**【請求項 10】**

前記平坦化層の前記平坦化表面が、金属層及びバリア層の少なくとも一方でコーティングされている、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の基材。

**【請求項 11】**

基材の表面を平坦化する方法であって、  
主表面を有する基板を提供する工程と、  
少なくとも 1 つのアクリレート含有モノマー、オリゴマー、又は樹脂と、粒径 15 nm 以下の複数の無機酸化物粒子と、を含む組成物を提供する工程と、  
前記基材の主表面を前記組成物でコーティングする工程と、  
約 0.8 nm 以下の R M S 表面粗度を有する平坦化表面を画定する平坦化層を形成するように、前記コーティングされた組成物を重合させる工程と、を含む方法。

**【請求項 12】**

前記組成物でコーティングされる前に、前記基材の前記主表面を清浄化する工程を更に含む、請求項 11 に記載の方法。

**【請求項 13】**

前記基材の前記主表面を、3 マイクロメートル以上の粒径を有する粒子を実質的に含まないように清浄化する、請求項 12 に記載の方法。

**【請求項 14】**

前記平坦化表面が 0.6 nm 以下の R M S 表面粗度を有する、請求項 11 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 15】**

10

20

30

40

50

前記組成物が、2つ以上のアクリレート含有モノマー、オリゴマー、樹脂、又はこれらの組み合わせ、のブレンドを含む、請求項11～14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

前記組成物が、少なくとも約5重量%の前記無機酸化物粒子を含む、請求項11～15のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】

前記無機酸化物粒子が、約1nm～約10nmの範囲内の粒径を有する、請求項11～16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項18】

前記組成物が、コロイド状粒子の分散体の形態をした無機酸化物粒子を含む、請求項11～17のいずれか一項に記載の方法。

【請求項19】

前記コロイド状粒子がシリカ粒子を含む、請求項18に記載の方法。

【請求項20】

前記組成物が放射線硬化性組成物である、請求項11～19のいずれか一項に記載の方法。

【請求項21】

前記組成物が、粒径約5nm、かつ約5重量%～約40重量%の範囲の濃度のコロイド状シリカ粒子を含む、請求項11～20のいずれか一項に記載の方法。

【請求項22】

前記基材が不定長の可撓性ウェブ基材であり、かつ前記主表面が、前記ウェブ基材をその長手方向軸と平行な方向に移動させながら前記組成物でコーティングされる、請求項11～21のいずれか一項に記載の方法。

【請求項23】

前記平坦化表面を金属層及びバリア層の少なくとも一方でコーティングする工程を更に含む、請求項11～22のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平坦化表面、具体的には、表面を平坦化するために用いられるコーティング、より具体的には、約1nm以下のRMS表面粗度を示すように基材表面を平坦化するためのポリマー平坦化コーティングに関する。また、本発明は、基材の表面を平坦化する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

光学及び/又は電気機器用のコーティングされたポリマー基材の開発は、当該技術分野において数多く報告されている。特定のこれら用途では、基材表面のうち1つ以上が非常に平滑である(即ち、非常に低い表面粗度値を有する)ことが望ましい。かかるポリマー基材上に平滑な表面を得るために平坦化コーティングを用いることが知られている。平坦化コーティングの1つの方式が、米国特許出願公開第2005/0238871号に開示されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

平坦化コーティングが利用可能であっても、かかるコーティングの代替品及び改良が継続的に必要とされている。本発明は、かかる代替平坦化コーティングを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0004】

20nm以下の粒径を有する無機酸化物(例えば、シリカ)粒子をアクリレート系平坦化コーティングに含めることにより、かかる粒子を含まない同組成物に比べて、コーティ

10

20

30

40

50

ングの表面の平滑度（即ち、低い表面粗度値）を予想以上に改善できることが明らかになった。また、表面の平滑度のかかる予想外の改善は、比較的低濃度（即ち、負荷）の無機酸化物粒子によって得られることも明らかになった。

【0005】

本発明の1つの態様では、約1nm以下のRMS表面粗度を有する基材の平坦化表面を画定する平坦化層を形成するように、組成物でコーティングされた基材を提供する。前記組成物は、ポリマー形態で、少なくとも1つの又は2つ以上のアクリレート含有モノマーのブレンド、オリゴマー、又は樹脂と、粒径が20nm以下である複数の無機酸化物粒子と、を含む。本発明の基材の実施では、以下を含む多数の任意の特徴を使用してもよい。

【0006】

基材の平坦化表面は、0.7nm以下のRMS表面粗度を有し得る。組成物は、少なくとも約5重量%の無機酸化物粒子を含み得る。無機酸化物粒子は、約1nm～約10nmの範囲内の粒径を有することができると考えられる。好ましくは約5nmの粒径を有し、且つ約5重量%～約40重量%の範囲の濃度であるシリカ粒子、特にコロイド状シリカ粒子を含む無機酸化物粒子を用いて所望の結果が得られた。組成物は、重合前の形態で放射線硬化性であることが望ましい。平坦化層の平坦化表面は、約4H以上の硬度を有し得る。平坦化層の平坦化表面は、金属層及びバリア層のうち少なくとも1つで更にコーティングされてもよい。

【0007】

本発明の別の態様では、基材の表面の平坦化方法を提供する。前記方法は、主表面を有する基材と、少なくとも1つの又は2つ以上のアクリレート含有モノマーのブレンド、オリゴマー、又は樹脂及び粒径が20nm以下である複数の無機酸化物粒子と、を含む組成物を提供する工程を含む。前記基材の主表面は、前記組成物でコーティングされ、コーティングされた組成物は、約1nm以下のRMS表面粗度を有する平坦化表面を画定する平坦化層を形成するように重合される。本発明の方法の実施では、以下を含む多数の任意の特徴を使用してもよい。

【0008】

形成される平坦化表面は、0.7nm以下のRMS表面粗度を有し得る。コーティングされる組成物が、コロイド状粒子の分散液の形態の無機酸化物粒子を含む場合、特にコロイド状粒子がシリカ粒子を含む場合に、望ましい結果が得られた。本方法は、組成物が放射線硬化性組成物を含む場合、コーティングされた組成物を放射線硬化する工程を更に含み得る。必要に応じて、コーティングされた組成物を、硬化する前に乾燥作業を通して処理してもよい。基材が不定長の可撓性ウェブ基材である場合、本方法は、前記ウェブ基材をその長手方向軸と平行な方向に移動させながら（例えば、ウェブ運搬プロセスにおいて上流又は下流に）、組成物で前記ウェブ基材の主表面をコーティングする工程を含み得る。本方法は、平坦化表面を少なくとも1層の金属層及びバリア層でコーティングする工程を更に含み得る。

【0009】

本方法は、また、組成物でコーティングされる前に、基材の主表面を清浄化する工程を含み得る。例えば、基材の主表面は、3マイクロメートルもの小さな粒径の粒子に加えて、可能ならば3マイクロメートルよりも大きな粒子を少なくとも実質的に含まないように、清浄化してよい。本願と共に2008年12月31日出願された、代理人整理番号64114US002に対応する、METHOD OF PRODUCING A COMPONENT OF A DEVICE, AND THE RESULTING COMPONENTS AND DEVICESと題された同時係属及び同一出願人による米国仮特許出願は、かかる清浄化プロセスについて開示しており、その全文は参照することにより本明細書に組み込まれる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の好ましい実施形態を説明する際、明瞭化のために特定の技術用語が使用される

10

20

30

40

50

。ただし、本発明は、そのように選択される特定の用語に限定されることを意図するものではなく、そのように選択される各用語は、同様に作用する全ての技術的等価物を含む。

【0011】

本発明に係る基材は、例えば、不定長の可撓性ウェブ、プレート、シート又は他の構造体を含み得る。基材は、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて、約25マイクロメートル<sup>2</sup>の走査面積に対して測定したとき、約1nm以下、約0.9nm以下、約0.8nm以下、約0.7nm以下、約0.6nm以下、約0.5nm以下、約0.4nm以下、又は約0.3nm以下の平均Ra及び/又はRq二乗平均平方根（RMS）表面粗度を有する基材の平坦化表面を画定する平坦化層を形成するように、組成物でコーティングされる。組成物は、重合された形態で、少なくとも1つと好ましくは2つ以上のアクリレート含有モノマーのブレンド、オリゴマー、又は樹脂と、粒径20nm以下の複数の（即ち、少なくとも約1重量%、5重量%、10重量%、20重量%、30重量%、40重量%、50重量%、又はこれ以上）無機酸化物粒子と、を含む。他の実施形態では、無機酸化物粒子は、1nm以上且つ15nm以下、10nm以下、又は5nm以下の粒径を有する。

10

【0012】

本明細書で使用するときに、明白に逆の記述がない限り、1つ以上のアクリレート含有モノマーの言及は、1つ以上の（メチル）アクリレート含有モノマーも指す。「ウェブ」は、本明細書で使用するときに、本発明に従って平坦化され得るポリマーフィルム又は層になるか、又は少なくとも含む。ウェブは、ポリマーフィルム又は層に対する強化裏材（例えば、繊維強化フィルム、織布、又は不織布スクрим、布地等）を更に含んでよい。「可撓性」であるウェブは、ロールに巻き取ることができるウェブである。「不定長」のウェブは、幅よりもはるかに長いウェブを指す。本明細書で使用するときに、単数形の用語「平坦化層」は、基材上にコーティングされるとき非常に平滑な平坦化表面を提供するために、本発明に従って用いられる任意の組成物の1層又は複数の層を含む。

20

【0013】

本発明の平坦化層は、一般に、約0.5マイクロメートル～約100マイクロメートルの範囲の厚さを有する。本平坦化層は、また、約1マイクロメートル～約50マイクロメートルの範囲の厚さを有し得る。本平坦化層は、約3マイクロメートル～約25マイクロメートルの範囲の厚さを有することが望ましい場合がある。本平坦化層は、また、約3マイクロメートル～約10マイクロメートルの範囲の厚さを有することが望ましい場合がある。

30

【0014】

アクリレート含有モノマーのブレンド、及び粒径が約5nmであり、且つ約5重量%～約40重量%の範囲の濃度でロードされるシリカ粒子を含むコーティング組成物を用いて、望ましい結果が得られた。粒径5nm超且つ粒径20nm以下のより大きなシリカ粒子も同様に機能すると考えられる。また、類似の範囲の粒径のジルコニア、チタニア、及び他の無機酸化物粒子を用いて類似又は少なくとも満足のいく結果を得ることができると考えられる。平坦化層に、放射線（例えば、紫外線又は他の化学線）硬化性組成物を用いても満足のいく結果が得られた。重合組成物は、1つ以上のアクリレート又は（メチル）アクリレート含有モノマー及び無機酸化物粒子の非水分散液であってもよく、100%固体製剤であってもよい。

40

【0015】

【表 1】

実施例で用いられる化学物質の表

略記又は取引表記	説明
MEEAA	Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) から入手可能な 2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)酢酸
DI水	脱イオン水
PROSTABB 5198	Ciba Specialties (Hawthorne, NY) から市販されているラジカル阻害剤
1-メトキシ-2-プロパノール	Aldrich Chemical (Milwaukee, WI) から市販されているアルコール
SR444	Sartomer Company Inc. (Exton PA) から市販されているペンタエリスリトールトリアクリレート
SR238	Sartomer Company Inc. (Exton PA) から市販されている 1,6-ヘキサジオールジアクリレート
SR506	Sartomer Company Inc. (Exton PA) から市販されているイソボルニルアクリレート
樹脂1	40/40/20重量%のSR444/SR238/SR506を含有する混合物
SR494	Sartomer Company Inc. (Exton PA) から市販されているエトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート
2-ヒドロキシエチルアクリレート	Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) から市販されているアクリレートモノマー
トリエチルアミン	Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) から市販されている塩基
無水マレイン酸	Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) から市販されている
Nalco 2326	Nalco Co. Naperville IL. から入手可能なコロイド状シリカ分散液中に15重量%の5nmのシリカ
2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール	Aldrich Chemical Milwaukee WIから入手可能
フェノチアジン	Aldrich Chemical Milwaukee WIから入手可能
BS1316	Wacker Silicones, Germanyから入手可能なイソオクチルトリメトキシシラン
(2-シアノエチル)トリエトキシシラン	Alfa Aesar (Ward Hill, MA) から入手可能
3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン	Aldrich Chemical Milwaukee WIから入手可能
Silquest A1230	Crompton OSI Specialties (Middlebury, CT) から入手可能な独自の非イオン性シラン
MEK	Mallinckrodt Baker Inc., Phillipsburg, NJから入手可能なメチルエチルケトン
IPA	EMD Chemicals Inc. Gibbstown, NJから入手可能なイソプロピルアルコール
トルエン	EMD Chemicals Inc. Gibbstown, NJから入手可能
IPA/Tol	IPAとトルエンとの30/70重量%ブレンド

10

20

30

40

50

## 【0016】

マレイン酸モノ-(2-アクリロイルオキシ-エチル)エステル(HEAS)の調製  
 無水フタル酸(74.12グラム)、2-ヒドロキシエチルアクリレート(87.9グラム)、及びトリエチルアミン(0.44グラム)を丸底フラスコ内で混合した。少量の乾燥空気を液体に吹き込んだ。反応混合物を混合し、75℃に加熱し、その温度で6時間保持した。その後、生成物を室温に冷却し、NMR(核磁気共鳴)を用いて、生成物がマレイン酸モノ-(2-アクリロイルオキシ-エチル)エステルであることを確認した。生成物を1-メトキシ-2-プロパノールと混合して50重量%の溶液を調製した。

## 【実施例】

## 【0017】

実施例1 本発明に従って、全てExton, PAのSartomer Co.から市

販されている3つの異なるアクリレートモノマーのブレンドを含む平坦化コーティング組成物を調製した。ブレンドは、それぞれ、Sartomer製モノマーSR-444、SR-238、及びSR-506の40:40:20混合物であった。SR-444は、約103に等しいTgを有するペンタエリスリトールトリアクリレートであり、SR-238は、約43に等しいTgを有する1,6-ヘキサンジオールジアクリレートであり、SR-506は、約88~約94の範囲のTgを有するイソボルニルアクリレートである。このアクリレートモノマーのブレンドは、コーティング材料の全組成物の58重量%であった。全組成物の別の1重量%は、Ludwigshafen, GermanyのBASFからLucirin(登録商標)TPO-Lとして市販されている2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィネート光開始剤であった。コーティング組成物の約41重量%は、Naperville, IllinoisのNalco Chemical Co.から市販されている表面処理されたNalco 2326シリカゾルであった。Nalco 2326シリカ粒子の平均粒径は5nm、pHは10.5、固体含量は15重量%である。

#### 【0018】

Nalco 2326粒子は、まず、約400グラムを1クオートのジャーに充填することにより表面処理された。1-メトキシ-2-プロパノール(450g)、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン(27.82g)、及びProstab(5重量%水溶液0.17g)に入れて混合し、攪拌しながらコロイド状分散液に添加した。ジャーを密閉し、16時間80に加熱した。

#### 【0019】

上記表面処理されたシリカ分散液(約820グラム)、樹脂1(約98g)、及びProstabの5%溶液(約0.75g)を組み合わせ、混合した。水及び1-メトキシ-2-プロパノールを、回転蒸発を介して混合物から除去して、全重量約170gの樹脂を得た。コーティング時の粘度調節の目的のために、組成物を、メチル-エチルケトン(MEK)を用いて50:50の重量比に希釈した。

#### 【0020】

スロット幅4インチ(102mm)及びスロット高さ0.005インチ(0.13mm)のスロットダイコーターを用いて、フィルム基材上に実施例1の組成物をコーティングした。具体的には、コーティング組成物を、約2cm<sup>3</sup>/分の速度でポリエステルテレフタレートフィルム上にシリンジポンプにより供給した。フィルムの厚さは、0.002インチ(0.05mm)であった。フィルムは、実施例1の組成物でコーティングされながら、約6.6ft/分(2m/分)のライン速度で前進した。コーティングされたフィルムを、乾燥するまで74に設定された12フィート(3.7メートル)の強制空気オーブンを通して移動させた。次いで、乾燥した組成物を、H型電球を備えた硬化所で紫外線に曝露した。得られた平坦化層の厚さは、約4~5マイクロメートルであった。

#### 【0021】

実施例2~8それぞれ、約5%、10%、15%、21%、26%、31%、及び36%、シリカ粒子濃度を变化させたことを除いて、実施例1のコーティング組成物をこれら実施例についても繰り返した。得られた平坦化層の厚さは、約4~5マイクロメートルであった。

#### 【0022】

比較例1 シリカ粒子を全く含まないことを除いて、実施例1のコーティング組成物を繰り返した。得られた平坦化層の厚さは、約4~5マイクロメートルであった。

#### 【0023】

各実施例の表面粗度値を、5×5マイクロメートルの走査面積を用いてAFMで測定し、結果を表1に提供する。

#### 【0024】

10

20

30

40

【表 2】

表 1

実施例	平均Ra (5×5マイクロメートルの 走査から)	平均Rq (5×5マイクロメートルの 走査から)	平均Ra (20×20マイクロメートルの 走査から)	平均Rq (20×20マイクロメートルの 走査から)	粒子の重量%の 概算値
実施例 1	0.46	0.58			41
実施例 2	0.58	0.73			5
実施例 3	0.57	0.72			10
実施例 4	0.56	0.71			15
実施例 5	0.54	0.68			21
実施例 6	0.52	0.66			26
実施例 7	0.50	0.64			31
実施例 8	0.47	0.60			36
実施例 9	0.34	0.43	0.37	0.46	41
実施例 10	0.45	0.56	0.45	0.56	45
実施例 11	0.52	0.65	0.56	0.71	60
実施例 12	0.45	0.57	0.46	0.58	41
実施例 13	0.45	0.57	0.46	0.58	41
実施例 14	4.08	5.15	4.64	5.85	41
実施例 15	1.00	1.25	1.05	1.32	41
比較例 1	0.70	0.88			0
比較例 2	0.65	0.81	0.64	0.80	0
比較例 3	0.58	0.72	0.61	0.77	0

## 【0025】

実施例 9 コーティングに用いたアクリレートがSR-494のみであり、コーティング溶液をIPA/To1 (MEKではない) で希釈したことを除いて、実施例 1 のコーティング手順に従った。5mil (127マイクロメートル) のシムを有する幅 4 インチ (

10

20

30

40

50



102 mm) のスロットダイに、1.3 cc / 分でシリンジポンプを介してコーティング溶液を供給した。ウェブ速度は、2 m / 分であった。5 × 5 マイクロメートル及び20 × 20 マイクロメートルの走査面積について表面粗度値を測定し、結果を表1に報告した。

#### 【0026】

比較例2 大部分のSR-494及び1重量%のTPO-Lを含む樹脂をIPA/Tolで50重量%に希釈し、実施例9のようにコーティングした。5 × 5 マイクロメートル及び20 × 20 マイクロメートルの走査面積について表面粗度値を測定し、結果を表1に報告した。

#### 【0027】

実施例10 商品表記NALCO OOS008 (150グラム、61.35重量%が直径8 ~ 10 nmのZrO<sub>2</sub>である)としてNALCO (Naperville, Ill) から入手可能なジルコニアゾル及びMEEA (7.24グラム)を、500 mLの丸底フラスコに入れた。1-メトキシ-2-プロパノール(105グラム)、HEAS (6.27グラム)、樹脂1 (61.35グラム)、及びPROSTABB (5.0重量%水溶液、1.22グラム)をフラスコに入れた。次いで、1-メトキシ-2-プロパノール及び水を回転蒸発を介して除去した。得られた混合物を、半透明であり、媒体粘度分散物を形成した。得られた組成物は、硬化性樹脂中に分散した約45重量%のZrO<sub>2</sub>粒子を含有していた。分散液を固形分50%になるようにIPA/Tolに溶解させ、TPO-L 0.66 gを添加した後実施例9のようにコーティングした。5 × 5 マイクロメートル及び20 × 20 マイクロメートルの走査面積について表面粗度値を測定し、結果を表1に報告した。

10

20

#### 【0028】

実施例11 商品表記NALCO OOS008 (150グラム、61.35重量%が直径8 ~ 10 nmのArO<sub>2</sub>である)としてNALCO (Naperville, Ill) から入手可能なジルコニアゾル及びMEEA (7.30グラム)を、500 mLの丸底フラスコに入れた。1-メトキシ-2-プロパノール(108グラム)、HEAS (11.75グラム)、樹脂1 (27.88グラム)、及びPROSTABB (5.0重量%水溶液、1.00グラム)をフラスコに入れた。次いで、1-メトキシ-2-プロパノール及び水を回転蒸発を介して除去した。得られた混合物は、半透明であり、粘稠な分散液を形成した。得られた組成物は、硬化性樹脂中に分散した約60重量%のZrO<sub>2</sub>粒子を含有していた。TPO-L 0.70 gを添加した後、分散液を固形分50%になるようにIPA/Tolに溶解させた。5 × 5 マイクロメートル及び20 × 20 マイクロメートルの走査面積について表面粗度値を測定し、結果を表1に報告した。

30

#### 【0029】

実施例12 溶媒としてIPA/Tolを用いて、実施例1のコーティング調製手順に従い、基材を実施例9のコーティング条件を用いてコーティングした。5 × 5 マイクロメートル及び20 × 20 マイクロメートルの走査面積について表面粗度値を測定し、結果を表1に報告した。

#### 【0030】

実施例13 溶媒としてIPA/Tolを用いて、実施例1のコーティング調製手順に従い、基材を実施例9のコーティング条件を用いてコーティングした。Nalco 2326 粒子の表面処理により、以下のように、シリカ分散液のシラン修飾によって極性が高くなるように変化した：Nalco 2326 (450 g)を1 qtのジャーに入れた。1-メトキシ-2-プロパノール(506.72 g)、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン(15.88 g)及びSilquest A1230 (32.09 g)を混合し、攪拌しながらコロイド状分散液に添加した。ジャーを密閉し、16時間80 °Cに加熱した。5 × 5 マイクロメートル及び20 × 20 マイクロメートルの走査面積について表面粗度値を測定し、結果を表1に報告した。

40

#### 【0031】

実施例14 溶媒としてIPA/Tolを用いて、実施例1のコーティング調製手順に

50

従い、基材を実施例 9 のコーティング条件を用いてコーティングした。Na l c o 2 3 2 6 粒子の表面処理は、以下のように、シリカ分散液のシラン修飾によって疎水性が高くなるように変化した：Na l c o 2 3 2 6 ( 4 5 0 g ) を 1 q t のジャーに入れた。1 - メトキシ - 2 - プロパノール ( 5 0 6 . 7 2 g ) 、 3 - ( メタクリロイルオキシ ) プロピルトリメトキシシラン ( 1 5 . 8 8 g ) 及び B S 1 3 1 6 ( 1 4 . 9 8 g ) を混合し、攪拌しながらコロイド状分散液に添加した。ジャーを密閉し、1 6 時間 8 0 に加熱した。表面処理されたシリカ分散液を樹脂 1 、及び約 1 グラムの 5 重量 % P r o s t a b b 水溶液と組み合わせた。混合物を回転蒸発させて、物質がフラスコから流れないほど粘稠にした。I P A / T o l を用いてフラスコから物質をすすぎ、5 0 重量 % に希釈した。T P O - L ( 0 . 5 9 グラム ) をコーティング溶液に添加した。5 × 5 マイクロメートル及び 2 0 × 2 0 マイクロメートルの走査面積について表面粗度値を測定し、結果を表 1 に報告した。

10

#### 【 0 0 3 2 】

実施例 1 5 溶媒として I P A / T o l を用いて、実施例 1 のコーティング調製手順に従い、基材を実施例 9 のコーティング条件を用いてコーティングした。Na l c o 2 3 2 6 の表面処理により、以下のように、シリカ分散液のシラン修飾によって紫外線硬化時に粒子が樹脂と反応しないように変化した：Na l c o 2 3 2 6 ( 4 5 0 g ) を 1 q t のジャーに入れた。1 - メトキシ - 2 - プロパノール ( 5 0 6 . 7 2 g ) 、 ( 2 - シアノエチル ) トリエトキシシラン ( 1 4 . 7 9 ) 、及び B S 1 3 1 6 ( 1 4 . 9 9 g ) を混合し、攪拌しながらコロイド状分散液に添加した。ジャーを密閉し、1 6 時間 8 0 に加熱した。5 × 5 マイクロメートル及び 2 0 × 2 0 マイクロメートルの走査面積について表面粗度値を測定し、結果を表 1 に報告した。

20

#### 【 0 0 3 3 】

比較例 3 I P A / T o l を溶媒として用いたことを除いて比較例 1 と同様に別の比較例を作製し、実施例 9 のコーティング条件に従った。5 × 5 マイクロメートル及び 2 0 × 2 0 マイクロメートルの走査面積について表面粗度値を測定し、結果を表 1 に報告した。

#### 【 0 0 3 4 】

平坦化層の平坦化表面が、A S T M D 3 3 6 3 - 0 5 に示されているような鉛筆の芯の引っ掻き試験により測定したとき、少なくとも約 2 H 、 3 H 、 4 H 、又はそれより硬い表面硬度を示すことが望ましい。また、平坦化表面は、スチールウール手動引っ掻き耐性試験で 0 0 のランクを満たす若しくはそれを超えるか、以下のような摩耗耐性試験に合格することが望ましい。硬化したフィルムの磨耗耐性は、スタイラスに固定されているスチールウールシートを、フィルム表面を横断するように振動させることができる機械装置を用いることによって、コーティング方向に対してクロスウェブにテストした。スタイラスは、2 1 0 mm / 秒 ( 3 . 5 ワイブ / 秒 ) の速度において 6 0 mm の掃引幅にわたって振動した ( ここで「ワイブ」は、6 0 mm の 1 回の移動として定義される ) 。スタイラスは、直径が 3 . 2 c m の平坦、円筒形のベース形状を有した。スタイラスは、フィルム表面に垂直なスチールウールによって加えられる力を増大するために追加のおもりを取り付けることができるよう設計された。# 0 0 0 0 スチールウールシートは、H u t P r o d u c t s F u l t o n , M O から入手可能な「M a g i c S a n d - S a n d i n g S h e e t s 」であった。# 0 0 0 0 は、6 0 0 ~ 1 2 0 0 グリットの紙やすりに等しい特定のグリットを有する。3 . 2 c m のスチールウールディスクを研磨シートからダイカットし、3 M ブランドの S c o t t c h P e r m a n e n t A d h e s i v e T r a n s f e r というテープで 3 . 2 c m のスタイラス基部に固定した。各例につき 1 つのサンプルを試験し、試験中 1 0 0 0 g の重量を適用し、5 0 ワイブを使用した。続いて、試料の引っかき傷について目視検査した。理想的には、摩耗又は引っ掻き傷が発生しないことであるが、ほんのわずかな引っ掻き傷を示すサンプルは試験に合格する。一旦コーティングしかつ重合すると、得られる実施例 1 の平坦化層は、もし存在したとしても、実質的に表面に引っ掻き傷が存在しない 0 にランク付けされたスチールウールを用いた手による引っ掻きに対して耐性を有し得る平坦化表面を形成した。実施例 9 、 1 2 、及び 1 3 、

30

40

50

並びに比較例 2 及び 3 は、上記摩耗耐性試験に合格した。

【0035】

各コーティングされたフィルムの表面粗度は、タッピングモードの原子間力顕微鏡を用いて評価することができる。Santa Barbara, CA の Veeco Metrology Inc. から市販されている、Nanoscope IIIa コントローラを備える Digital Instruments Dimension 5000 SPM システム走査型プローブ顕微鏡を用いて、周囲条件下で空気中にてサンプルを撮像した。振動プローブチップで表面を軽くタッピングすることによりトポグラフィーをマッピングする特許技術 (Veeco Instruments) であるタッピングモード (商標) を用いてサンプル表面と断続的に接触する走査を行った。カンチレバーの振動振幅は、表面のトポグラフィーとともに変化し、トポグラフィー画像は、これら変化をモニタし、それを最低限に抑えるために z フィードバック・ループを閉じることにより得られる。タッピングモード (商標) におけるカンチレバーの振動振幅は、典型的には、約数十ナノメートルである。用いたチップは、ばね定数が  $\sim 42 \text{ N/m}$  ( $12 \sim 103 \text{ N/m}$ ) であり、共振周波数が  $\sim 300 \text{ kHz}$  ( $200 \sim 400 \text{ kHz}$ ) である異方性 Si プローブ (OTESP, Veeco Inc.) であった。更に、前記機器は、Madison, WI の nPoint Inc. から入手した制御電子回路を備える特注閉ループ大面積スキャナ ( $180 \times 180 \mu\text{m}^2$ ) を装備していた。全ての画像は、 $512 \times 512$  のデータ点を含んでいた。Nanoscope 5.30 ソフトウェアに含まれるアルゴリズムを用いて画像解析及び測定を実施した。必要に応じてフラットニング又は面フィッティングを適用して、一部の画像の傾きを補正した。



10

20

【0036】

本発明は、その趣旨及び範囲から逸脱することなく、様々な変形及び変更を加えられてもよい。したがって、本発明は、上記実施形態に限定されず、添付された「請求項」及びすべてのその等価物に記述する制限によって規制される。例えば、本発明に係るコーティング組成物で有用であり得る他の潜在的アクリレート物質は、米国特許第 5,104,929 号中に見出すことができる。上記の全ての特許及び特許出願は、背景技術部分のものを含め、全体的に参考として本明細書に組み込まれる。

## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. <b>PCT/US2009/069564</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>B05D 5/00(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B05D, B32B, C08J, C09D, H01L		
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 practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: acrylat* <and> (substrate* <or> surface*) <and> (roughness* <or> smoothness*) <and> (silica <or> zirconia <or> titania) <and> coat* <and> film* <and> photoinitiat* <and> colloid*		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007-091082 A1 (DUPONT TELJIN FILMS U.S. LIMITED PARTNERSHIP) 16 August 2007 See claims 1,2,7,10,17-20,24; page 11, line 16 - page 13, line 17; page 17, line 28 - page 18, line 3	1-23
A	WO 2003-087247 A1 (DUPONT TELJIN FILMS U.S. LIMITED PARTNERSHIP) 23 October 2003 See claims; page 14, line 14 - page 18, line 16	1-23
A	WO 2006-097733 A1 (DUPONT TELJIN FILMS U.S. LIMITED PARTNERSHIP) 21 September 2006 See claims; page 13, line 6 - page 16, line 32	1-23
A	US 2002-0114923 A1 (KENNETH LEE LILLY) 22 August 2002 See abstract; claims	1,11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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 application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of 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 when 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 AUGUST 2010 (13.08.2010)		Date of mailing of the international search report <b>16 AUGUST 2010 (16.08.2010)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer BYUN, Sang Hyun Telephone No. 82-42-481-5618 

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2009/069564**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007-091082 A1	16.08.2007	CN 101378891 A	04.03.2009
		CN 101378891 A	04.03.2009
		CN 101384653 A	11.03.2009
		CN 101384653 A	11.03.2009
		EP 1981935 A1	22.10.2008
		EP 2001657 A1	17.12.2008
		GB 0602678 D0	22.03.2006
		JP 2009-525895 A	16.07.2009
		JP 2009-526116 A	16.07.2009
		KR 10-2008-0096583 A	30.10.2008
		KR 10-2009-0024101 A	06.03.2009
		US 2009-0011228 A1	08.01.2009
		US 2010-0189998 A1	29.07.2010
		WO 2007-091090 A1	16.08.2007
WO 03-087247 A1	23.10.2003	AU 2003-216836 A1	27.10.2003
		AU 2003-216836 B2	08.05.2008
		CN 1659248 A	24.08.2005
		CN 1659248 C0	04.06.2008
		DE 60316676 D1	15.11.2007
		DE 60316676 T2	24.07.2008
		EP 1495083 A1	12.01.2005
		EP 1495083 B1	03.10.2007
		GB 0208506 D0	22.05.2002
		HK 1071155 A1	14.03.2008
		JP 2005-522561 A	28.07.2005
		JP 2010-007090 A	14.01.2010
		KR 10-0839718 B1	26.08.2008
		TW 1314575A	11.09.2009
		US 2005-0238871 A1	27.10.2005
		US 2010-0154886 A1	24.06.2010
		US 2010-0159198 A1	24.06.2010
		US 7641957 B2	05.01.2010
WO 2006-097733 A1	21.09.2006	AT 439685 T	15.08.2009
		CN 101160674 A0	09.04.2008
		DE 602006008438 D1	24.09.2009
		EP 1859490 A1	28.11.2007
		EP 1859490 B1	12.08.2009
		EP 1983591 A1	22.10.2008
		EP 2058874 A1	13.05.2009
		GB 0505517 D0	27.04.2005
		JP 2008-532814 A	21.08.2008
		KR 10-2007-0116117 A	06.12.2007
		TW 200700488 A	01.01.2007
		US 2008-0193747 A1	14.08.2008
		WO 2006-097733 A1	21.09.2006
US 2002-0114923 A1	22.08.2002	CN 1174852 C0	10.11.2004

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2009/069564**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		CN 1220192 A0	23.06.1999
		EP 0916474 A1	19.05.1999
		EP 0916474 B1	28.06.2006
		JP 11-240969 A	07.09.1999
		US 6855415 B2	15.02.2005

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100160543

弁理士 河野上 正晴

(72)発明者 ジョセフ ダブリュ・ブイ・ウーディー

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, スリーエム センター

(72)発明者 ウィリアム ビー・コルブ

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, スリーエム センター

(72)発明者 ブラント ユー・コルブ

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, スリーエム センター

F ターム(参考) 4D075 BB01X BB46Z BB47Z CA48 CB05 CB40 DA03 DA06 DB01 DB11

DB21 DB31 DC01 DC05 EA05 EA07 EA10 EA21 EB22 EC03

EC13 EC24

4F100 AA17B AA20B AK01B AK25B AT00A BA02 CC02B DE01B EH46 EH46B

EH51 EJ08B EJ54B GB41 JB14 JK09 JK12 JK15A JK15B YY00A