(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6640870号
(P6640870)
(45)発行日　令和2年2月5日(2020.2.5)　(24)登録日　令和2年1月7日(2020.1.7)

(51)Int.Cl.		F I		
H01L 21/027	(2006.01)	H01L	21/30	502D
C08G 75/02	(2016.01)	C08G	75/02	
C09D 201/00	(2006.01)	C09D	201/00	
C09D 133/08	(2006.01)	C09D	133/08	
C09D 7/40	(2018.01)	C09D	7/12	

請求項の数 16　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願2017-549555(P2017-549555)
(86)(22)出願日　平成27年12月9日(2015.12.9)
(65)公表番号　特表2018-505288(P2018-505288A)
(43)公表日　平成30年2月22日(2018.2.22)
(86)国際出願番号　PCT/AT2015/000157
(87)国際公開番号　WO2016/090395
(87)国際公開日　平成28年6月16日(2016.6.16)
審査請求日　平成30年7月26日(2018.7.26)
(31)優先権主張番号　A888/2014
(32)優先日　平成26年12月10日(2014.12.10)
(33)優先権主張国・地域又は機関
オーストリア(AT)

(73)特許権者　517204173
ヨアネウム・リサーチ・フォーシュングスゲゼルシャフト・エムベーハー
オーストリア・８０１０・グラーツ・レオンハルトシュトラーセ・５９
(74)代理人　100108453
弁理士　村山　靖彦
(74)代理人　100110364
弁理士　実広　信哉
(74)代理人　100133400
弁理士　阿部　達彦
(72)発明者　ディーター・ネース
オーストリア・８１６０・タンンハウゼン・ラントシャー・１７５

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリマー組成物若しくはプレポリマー組成物又はこのような組成物を含むエンボス塗料及びエンボス塗料の使用

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも1つの重合性C-C二重結合を有する少なくとも1種のオリゴマー構成単位と、少なくとも1種の多官能性モノマー構成単位とを含有する、ナノインプリントリソグラフィ用のプレポリマー組成物であって、
多官能性モノマー構成単位が、3-メルカプトプロピオナート、3-メルカプトアセタート、チオグリコラート、及びアルキルチオールの群から選択される少なくとも2つのチオール基を有する多官能性モノマー構成単位を含有すること、
少なくとも1つの重合性二重結合を有するオリゴマー構成単位が、ウレタンアクリラートオリゴマーであること、並びに
アルキル(メタ)アクリラート、ポリシロキサン(メタ)アクリラート、ペルフルオロアルキル(メタ)アクリラート、ペルフルオロポリエーテル(メタ)アクリラート、アルキルビニルエーテル、ポリシロキサンビニルエーテル、ペルフルオロアルキルビニルエーテル、及びペルフルオロポリエーテルビニルエーテルの群から選択される少なくとも1種の表面活性な付着防止添加剤と、光開始剤とを含有していること
を特徴とするプレポリマー組成物。
【請求項２】
少なくとも2つのチオール基を有する多官能性モノマー構成単位を1～50重量%の量で含有していること、及び少なくとも1つの重合性二重結合を有する2種のオリゴマー構成単位を1重量%～90重量%の総量で含有していることを特徴とする、請求項1に記載のプレポリマ

ー組成物。
【請求項３】
少なくとも1つの重合性二重結合を有するオリゴマー構成単位として、分子量が約300g/mol～2500g/molの間のウレタンアクリラートオリゴマーが用いられていることを特徴とする、請求項1又は2に記載のプレポリマー組成物。
【請求項４】
少なくとも1つの重合性二重結合を有するオリゴマー構成単位が、分子量が300 g/mol～1200 g/molの間の二官能性ウレタンアクリラートオリゴマー、分子量が450 g/mol～1750 g/molの間の三官能性ウレタンアクリラートオリゴマー、及び分子量が約500 g/mol～2500 g/molの間の四官能性ウレタンアクリラートオリゴマーの群から選択されていることを特徴とする、請求項3に記載のプレポリマー組成物。
【請求項５】
表面活性な付着防止添加剤を0.01重量%～10重量%の量で含有していることを特徴とする、請求項1、2、又は3に記載のプレポリマー組成物。
【請求項６】
光開始剤が、チオキサントン、ケトスルホン、(アルキル)ベンゾイルフェニルホスフィンオキシド、1-ヒドロキシアルキルフェニルケトン、又は2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オンの群から選択されていることを特徴とする、請求項1から5のいずれか一項に記載のプレポリマー組成物。
【請求項７】
光開始剤を0.1重量%～10重量%の量で含有していることを特徴とする、請求項6に記載のプレポリマー組成物。
【請求項８】
反応性希釈剤を更に含有していることを特徴とする、請求項1から7のいずれか一項に記載のプレポリマー組成物。
【請求項９】
反応性希釈剤が、脂肪族(メタ)アクリラート又はポリエーテル(メタ)アクリラートの群から選択されていることを特徴とする請求項8に記載のプレポリマー組成物。
【請求項１０】
反応性希釈剤として、少なくとも1種の多官能性の脂肪族又はポリエーテル(メタ)アクリラートを含有していることを特徴とする、請求項9に記載のプレポリマー組成物。
【請求項１１】
粘度が0.01Pas～1Pasであることを特徴とする、請求項1から10のいずれか一項に記載のプレポリマー組成物。
【請求項１２】
表面活性な付着防止添加剤として、単又は多官能性のポリジメチルシロキサン(メタ)アクリラート、ペルフルオロ-n-アルキル(メタ)アクリラート、又はペルフルオロポリエーテル(メタ)アクリラートの群から選択されるシリコーン含有又はフッ素含有添加剤を0.1重量%～3重量%の量で含有していることを特徴とする、請求項1から11のいずれか一項に記載のプレポリマー組成物。
【請求項１３】
硬化後のプレポリマー組成物の弾性率が50MPa～5GPaの間である、エンボス塗料としての請求項1から12のいずれか一項に記載のプレポリマー組成物の使用。
【請求項１４】
エンボス塗料の表面エネルギーが10mJ/m^2～60 mJ/m^2であることを特徴とする、請求項13に記載のプレポリマー組成物の使用。
【請求項１５】
実質的に同種のポリマーをUVエンボス加工するための自己型取り可能なエンボススタンプを製造するための請求項13に記載のプレポリマー組成物の使用。
【請求項１６】

エンボス塗料が、ロール・ツー・ロールインプリント法での連続的な構造化及びその場でのUV硬化のために用いられることを特徴とする、請求項13に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、少なくとも1つの重合性二重結合を有する少なくとも1種のモノマー構成単位又はオリゴマー構成単位と、少なくとも1種の多官能性モノマー構成単位とを含有するプレポリマー組成物、及びプレポリマー組成物の使用に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年におけるナノテクノロジーの急速な発展により、工業生産におけるナノ構造化されたコンポーネントの製造が、目に見えて重要性を増しており、このようなナノ構造化されたコンポーネントは、通常は光重合性プレポリマー組成物から製造される。とりわけ安全技術、装飾分野、プロダクトマーケティング、多種多様な素材の表面加工、及びその他の分野において、例えば表面の自浄のような特定の追加機能を達成するために、又は更に、装飾的な光学的効果若しくは反射防止及びそれに類することをもたらすために、非常に微細な構造がますます用いられるようになっている。これには、特殊なプレポリマー組成物から作製されており、ナノテクノロジーによって処理された構造が用いられる。このようなマイクロ及びナノ構造化されたフィルムの更に重要な使用目的は、電子的、光学的、センサー的、及び磁気的な部品、例えば集積回路、ディスプレイ、マイクロ光学系等に関しており、というのもこれらの部品の機能性にとっては、小さな構造サイズが重要な要因であるからであり、したがって大面積プリンテッドエレクトロニクスの分野では、フィルム基材上に部品を作製しようとする努力が集中的に行われている。それゆえ工業的なフィルム作製に、マイクロ及びナノ構造化技術、例えばロール・ツー・ロール、ロール・ツー・プレート、又はシート・ツー・シートのインプリント技術が重要な役割を果たし、常に、新規の改善された型取り可能なフィルム又はこのように構造化されたフィルムを製造可能な組成物が求められている。

【０００３】

工業的なフィルム加工は、機械的又は装飾的な表面特性の改善から、素材フィルムにおける光学的、センサー的、及び電子的な機能性の集積にまで達する非常に大きな領域を含んでいる。とりわけロール・ツー・ロール(R2R)、ロール・ツー・プレート(R2P)、及びシート・ツー・シート(S2S)の作製プロセスは、連続的な生産方式により、及び実現可能なフィルムサイズが大きいことにより、高い生産速度及び高い処理能力を可能にし、これにより費用を下げることができ、且つ比較的大量の製品を提供することができる。ただし、このような生産技術を使用するための重要な基準であると同時に制限を加えている要素は、製品が一方ではその個々のコンポーネントの高い集積密度のゆえに、且つ使用する波長サイズでの構造の機能性を保証するため及び表面積を全体として拡大するためにも、小さめのマイクロメートル範囲又はナノメートル範囲の寸法の構造をしばしば有しているという事実である。凹版印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷等のような従来の大量印刷法は、確かに1分当たり数百mの極めて高い処理能力を可能にするが、通常は、必要な構造分解能範囲を提供することができない。ナノメートル範囲でのごく小さな寸法の構造をパラレル法で製造可能な現在公知の唯一の技術は、いわゆるナノインプリントリソグラフィ(NIL)であり、NILは高精密エンボス法であり、この方法により、相応の基材上に非常に小さな構造を成形することも可能である。

【０００４】

ロール・ツー・ロールナノインプリントリソグラフィ法は、これまで工業的には、なかでも例えば紙幣での偽造防止としてのエンボスホログラムの生成に用いられている。これには、ナノインプリントリソグラフィ法において類似のプロセスが使用されており、ただしエンボス加工された構造は回折格子から成っており、この場合は表面的なレリーフが生じている。ロール・ツー・ロールナノインプリントリソグラフィ法は、近頃ではなかでも

連続的な方法で用いられており、その際、必要なエンボス圧力は、フィルム張力及び対向ローラの押圧力によって保障されている。このような方法で重要なのは、エンボス加工された目的物を後に欠陥なく離型できるよう、エンボス型に塗料が付着するのを回避することである。ロール・ツー・ロールナノインプリント法のために、目下のところ2つの異なる種類のエンボス型が使用されており、詳しくはエンボス形状を、エンボスローラ上に直接的に生成するか、又は薄い柔軟な板金若しくはフィルム材料上に生成し、その後、ローラの周りに固定することができる。目下のところ、このようなローラの周りに配置可能な金属フィルムとして、ニッケル製のいわゆるシムが用いられており、このようなニッケルシムの作製は比較的複雑である。したがってニッケルシムを、ポリマー材料から成るエンボススタンプと取り替えることを目指しており、このポリマー材料は、潜在的にはニッケルより表面エネルギーが低く、これはエンボスプロセスの際の塗料の付着を減少させる。そのうえポリマーエンボススタンプの製造費用は著しく低く、ただしポリマーエンボススタンプは、通常は比較的容易に変形可能であり、したがってサブマイクロメートル範囲のエンボススタンプとしては非常に限定的にしか使用できないという欠点がある。エンボス法での、ラジカル連鎖反応において架橋するポリマー材料の更なる欠点は、適切な材料が、通常は酸素除去下でしか完全に架橋できないことに原因があり、これはロール法では問題があると思われる。なぜならこれらの材料は、ロールインプリント法で用いるには十分に速く十分には硬化せず、したがってそのエンボス忠実性が比較的低く、そのうえ通常は高いウレタンアクリラートオリゴマー含有重量分率に基づき硬化プロセスが遅く、したがってロール法でのスタンプの欠陥のない自己複製は不可能と思われるからである。しかしながらR2Rエンボス加工に関しては、R2Rエンボス加工の前にポリマースタンプ材料中の反応性C-C二重結合が完全に転化する必要がある。なぜなら、さもないと、なかでもポリマースタンプ材料中の反応性C-C二重結合が、エンボス塗料中のC-C二重結合と反応してしまい、これが必然的にスタンプと塗料の接着に至るからである。

【０００５】

WO2009/148138A1からは、成形された樹脂から成る型及び成形された樹脂の製造方法が既に公知であり、この方法により、ロバスト性があると同時に微細な構造を、表面に形成することができる。型の形成に使用できる光硬化可能な樹脂組成物は、重合指示剤と、相応の光重合性モノマーとを含有している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】WO2009/148138A1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

したがって本発明の目標は、プレポリマー組成物を提供することであり、このプレポリマー組成物により、ロール・ツー・ロールナノインプリントリソグラフィ用の、このプレポリマー組成物から製造可能なエンボス塗料も、ポリマーエンボス型も形成することに成功し、このエンボス塗料及びポリマーエンボス型により、このプレポリマーから形成されたフィルム表面に、サブナノメートル範囲での構造を確実且つ高い信頼性で形成することだけでなく、この構造を何度も押印又は複製すること、とりわけ別途でエンボス型に剥離材料を施すことなく複製及び押印することに成功する。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

この課題を解決するため、本発明によるプレポリマー組成物は実質的に、多官能性モノマー構成単位が、3-メルカプトプロピオナート、3-メルカプトアセタート、チオグリコラート、及びアルキルチオールの群から選択される少なくとも2つのチオール基を有する多官能性モノマー構成単位を含有すること、少なくとも1つの重合性二重結合を有するモノマー構成単位又はオリゴマー構成単位が、アクリラート、メチルアクリラート、ビニルエ

ーテル、アリルエーテル、プロペニルエーテル、アルケン、ジエン、不飽和エステル、アリルトリアジン、アリルイソシアナート、及びN-ビニルアミドの群から選択されること、並びにアルキル(メタ)アクリラート、ポリシロキサン(メタ)アクリラート、ペルフルオロアルキル(メタ)アクリラート、ペルフルオロポリエーテル(メタ)アクリラート、アルキルビニルエーテル、ポリシロキサンビニルエーテル、ペルフルオロアルキルビニルエーテル、及びペルフルオロポリエーテルビニルエーテルの群から選択される少なくとも1種の表面活性な付着防止添加剤と、光開始剤とを含有していることを特徴とする。

【０００９】

本発明によれば、アクリラート、メタクリラート、ビニルエーテル、アリルエーテル、プロペニルエーテル、アルケン、ジエン、不飽和エステル、アリルトリアジン、アリルイソシアナート、及びN-ビニルアミドの群から選択される少なくとも1つの重合性二重結合を有するモノマー構成単位又はオリゴマー構成単位が選択されていることにより、光開始剤によって開始されるラジカル重合の際に、ラジカル性の酸素分子との即座の反応が起こる。このような反応の際に生じるペルオキシラジカルは、非常に不活性であり、炭素-炭素二重結合と反応しない。この理由から、ラジカル重合の際には各々の酸素分子が重合連鎖反応を停止させ、これは望ましくないことである。しかしながら、少なくとも2つのチオール基を有する多官能性モノマー構成単位が存在すると、ペルオキシラジカルが、チオニルラジカルを形成しながらチオール基の水素原子を引き抜き、このチオニルラジカルが再び炭素-炭素二重結合に付加され、そして重付加反応が始まる。つまり、チオールによって誘導された重付加がUV架橋を更に前進させる。多くの反応中心が同時に成長することにより、例えば純粋なアクリラート系に比べ非常に高度に転化してからゲル化し、これにより、成長する分子が比較的長く移動可能なままであり、これは全体として、比較的高い重合速度及び比較的高い転化率をもたらす。これと同時に、多くの反応中心が生成されることにより、重合体中の比較的均一な架橋及び比較的低い応力が達成され、固化の際の材料収縮が大きく軽減される。

【００１０】

重合の実施には、光開始剤の存在と共に、アクリラート、メタクリラート、ビニルエーテル、アリルエーテル、プロピルエーテル、アルケン、ジエン、不飽和エステル、アリルトリアジン、アリルイソシアナート、及びN-ビニルアミドの群から選択される少なくとも1つの重合性二重結合を有する少なくとも1種のモノマー構成単位又はオリゴマー構成単位を追加的に用いること、並びに表面活性な付着防止添加剤を添加することが有利であり、この付着防止添加剤の添加により、プレポリマー組成物から形成されたエンボス塗料と、シム又はスタンプとの間の付着エネルギー、つまり付着性が低下し、これは2種の材料を残留物なく剥離することを可能にする。

【００１１】

これが本発明の更なる形態に対応するように、少なくとも2つのチオール基を有する多官能性モノマー構成単位を1重量%～50重量%、とりわけ5重量%～30重量%の量で含有し、且つ少なくとも1つの重合性二重結合を有する2種のモノマー構成単位又はオリゴマー構成単位を1重量%～90重量%、とりわけ10重量%～50重量%の総量で含有するように、プレポリマー組成物を更に改良することにより、一方では、少なくとも2つのチオール基を有する多官能性モノマー構成単位の量の的確な使用により、各々の重合の際に生じる収縮が液体の状態で既に引き起こされ、これにより、後のUVエンボスプロセスでは、従来の材料に比べて型取り忠実性が明らかに改善される。したがって詳細には、本発明によるプレポリマー組成物は、完全に架橋した状態で、従来のポリマーに比べて明らかに収縮が軽減している。

【００１２】

更に、少なくとも1つの重合性二重結合を有する2種のモノマー構成単位又はオリゴマー構成単位を1重量%～90重量%、とりわけ10重量%～50重量%の総量で含有していることにより、重合速度を的確に制御することができる。これに関し、使用する少なくとも1つの重合性二重結合を有する2種のモノマー構成単位又はオリゴマー構成単位は、とりわけその

分子量が異なっている。例えば少なくとも1つの重合性二重結合を有する2種のモノマー構成単位又はオリゴマー構成単位の一方は反応性モノマー、もう一方は反応性オリゴマー構成単位でもよく、これにより、それらから製造され硬化したポリマーの材料特性を的確に調整することができる。つまり、重合性二重結合を有する2種のモノマー構成単位又はオリゴマー構成単位の一方の割合が高くなると、モノマー構成単位又はオリゴマー構成単位の移動性又は柔軟性の低下に基づき重合速度が低下する。これに反し、側鎖が長くなるとモノマー構成単位又はオリゴマー構成単位の比較的高い移動性及び柔軟性により重合速度が有意に上昇し、したがって転化が高まる。よって、プレポリマー組成物の2種の主成分の使用量を的確に選択することにより、例えば、極めて高い型取り忠実性と同時に収縮の軽減及び大きな安定性を有するエンボス塗料が形成されるようなポリマー組成物を形成することができる。

【００１３】

これが本発明の更なる形態に対応するように、少なくとも1つの重合性二重結合を有するモノマー構成単位又はオリゴマー構成単位として、分子量が約300g/mol～2500g/molの間のウレタンアクリラートオリゴマーを用いることにより、ポリマー層を後に塗布する又は施す際に従来の層と比べて均一であり不揃いでない層厚を達成させるプレポリマー組成物を的確に提供することに成功する。このプレポリマー組成物は、容易に加工可能な粘度を有している。詳細には、例えばウレタンアクリラートオリゴマー又はポリエステルオリゴマーは粘度が高く、このような粘度は、凹版印刷又はその他のコーティング法、例えばインクジェット及びスリットコーティングによりプレポリマー組成物の薄い層を均一に塗布するのを困難にするか又は妨げる。したがって、一方では粘度が高くなりすぎず、他方では層厚が大きくなりすぎないか又はとりわけ不揃いにならないこと保証するため、本発明によれば、分子量が比較的高いウレタンアクリラートオリゴマーに、例えばアクリラートモノマー又はビニルエステルモノマーをいわゆる反応性希釈剤として添加し、これにより、均一な層厚が達成され、とりわけ粘度を強く上昇させすぎない。

【００１４】

これに関し、本発明の更なる形態によれば、プレポリマー組成物の粘度をできるだけ低く保ち、且つ薄い層の均一な塗布を可能にするには、少なくとも1つの重合性二重結合を有するモノマー構成単位又はオリゴマー構成単位は、分子量が300g/mol～1200g/molの間の二官能性ウレタンアクリラートオリゴマー、分子量が450g/mol～1750g/molの間の三官能性ウレタンアクリラートオリゴマー、及び分子量が約500g/mol～2500g/molの間の四官能性ウレタンアクリラートオリゴマーの群から選択されることが有利と分かった。ウレタンアクリラートオリゴマーの官能性に応じたこのような分子量の選択により、なかでも、スタンプトポグラフィ内にプレポリマーが十分に速く流れ込むことを保証するのに成功し、これによりとりわけ、極めて小さな構造も、確実且つ高い信頼性で型取りすることができる。

【００１５】

これが本発明の更なる形態に対応するように、表面活性な付着防止添加剤を0.01重量%～10重量%、とりわけ0.1重量%～3重量%の量で含有することにより、エンボス又は型取りによって繰り返し欠陥なくパターンを更に生成できる範囲で、プレポリマー組成物の表面エネルギーが下がることが保証される。これに関し、このようなエンボス塗料の表面エネルギーは、隣接する相の表面エネルギーによって少なからず影響を及ぼされ、この隣接する相の表面エネルギーが低ければ低いほど、プレポリマー組成物からエンボス加工されたポリマーの表面エネルギーも低くなり、プレポリマー組成物の抗付着特性がより良くなる。エンボス原版のそのように低い表面エネルギーは、このように形成されるエンボススタンプに伝えられ、複数の型取りを経ても維持され得る。

【００１６】

これが本発明の更なる形態に対応するように、プレポリマー組成物中に含有される光開始剤が、チオキサントン、ケトスルホン、(アルキル)ベンゾイルフェニルホスフィンオキシド、1-ヒドロキシアルキルフェニルケトン、又は2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタ

ン-1-オンの群から選択されることにより、重合を効果的に開始することに成功する。

【００１７】

これが本発明の更なる形態に対応するように、光開始剤を0.1重量%～10重量%、とりわけ0.5重量%～5重量%の量で含有することにより、組成物の重合速度を的確に制御することができる。一般的には、光開始剤の濃度が高ければ高いほど、使用される薄い層内での重合速度が大きくなることを確認しておくべきであり、したがって本発明による重合には、とりわけ0.5重量%～5重量%の下の範囲の量の光開始剤が有利であることが分かった。

【００１８】

例えばウレタンアクリラートオリゴマーの質量分率が高ければ高いほど、最終的なポリマー組成物の硬度は大きくなり、したがって本発明の枠内では、とりわけ例えば粘度、弾性率、押し込み硬さ等を調整するために、反応性希釈剤を添加することがしばしば必要であることが分かり、これが本発明に基づいて好ましいように、反応性希釈剤は、脂肪族(メタ)アクリラート又はポリエーテル(メタ)アクリラート、とりわけHDDA、PEODA、又は$TMP(EO)_x TA$の群から選択される。これに関し、希釈剤の腕の長さが、ポリマー組成物の硬度に著しく影響を及ぼすことが分かった。これに関し、反応性希釈剤の割合が高くなるにつれ、及びとりわけ反応性希釈剤として少なくとも1種の多官能性の脂肪族又はポリエーテル(メタ)アクリラート、とりわけ$TMP(EO)_9TA$、$TMP(EO)_6TA$、$TMP(EO)_3TA$、又はTMPTAを含有していることにより、プレポリマー組成物の粘度と共にポリマー組成物の硬度にも的確に影響を及ぼすことができる。これに関し例えば$TMP(EO)_9TA$の使用は、ポリマー組成物の硬度を強く低下させ、これに対して$TMP(EO)_3TA$の使用は、ポリマー組成物の硬度を明らかに少なく低下させ、したがって反応性希釈剤の的確な選択により、最終生成物の硬度を的確に制御することができる。

【００１９】

命名法名ではない「トリチオール」と表現した化合物は、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロプリオナート)である。

【００２０】

これが本発明の更なる形態に対応するように、プレポリマー組成物の粘度が0.01Pas～1Pasであることにより、プレポリマー組成物の流動性が良好になり、したがって型取りすべき表面の均一なコーティングが達成されるだけでなく、非常に微細なパターンの凹部も十分に即座に完全に埋めるために、プレポリマー組成物が十分に速く流れることも保証される。

【００２１】

とりわけ、表面、例えばニッケルシム表面でのプレポリマー組成物の付着をできるだけ少なく保つか又は完全に食い止めるために、本発明は、表面活性な付着防止添加剤として単又は多官能性のポリジメチルシロキサン(メタ)アクリラート、ペルフルオロ-n-アルキル(メタ)アクリラート、又はペルフルオロポリエーテル(メタ)アクリラートの群から選択されるシリコーン含有又はフッ素含有の添加剤を0.1重量%～3重量%の量で追加的に含有するように、更に改良されている。シリコーン含有又はフッ素含有の添加剤は、付着性の低下に、及びプレポリマー組成物から形成されたポリマー組成物をエンボス型から剥離し易くすることに寄与し、これに関してはとりわけペルフルオロ化された添加剤が、特に有利であることが分かり、且つパターンの何回もの型取りを高い信頼性で可能にする。

【００２２】

本発明は更に、エンボス塗料を形成するための本発明によるプレポリマー組成物の使用を目標とする。このようなエンボス塗料は、ロール・ツー・ロール法、ロール・ツー・プレート法、又はシート・ツー・シート法での使用に特に良く適しており、優れた型取り特性を示し、したがって工業的規模での使用に成功する。エンボス法での特に高いサイクル数は、本発明によれば、硬化後のプレポリマー組成物の弾性率が50MPa～5GPaの間で、表面エネルギーが10～60mJ/cm^2であることを特徴とするプレポリマー組成物を使用することによって達成できる。弾性率が50MPa～5GPaの間のエンボス塗料は、十分に丈夫で十分に柔軟であり、且つパターンが損なわれたり、とりわけ歪んだりすることを懸念する必要な

く繰り返し型取りするのに十分に低い付着エネルギーを示す。更に、極めて低い表面エネルギー、したがって付着エネルギーが可能であることに基づき、これにより、付着するエンボス塗料によって損傷が生じることなく複数回のエンボス生成及び型取りを実施することに成功する。

【００２３】

最後に本発明は、ロール・ツー・ロールインプリント法での連続的な構造化及びその場でのUV硬化のための、並びに実質的に同種のポリマーをUVエンボス加工するための自己型取り可能なエンボススタンプの製造のための、プレポリマー組成物の使用を目標とする。仮に同等のプレポリマー組成物が、他の技術分野で場合によっては既に使用されているとしても、印刷すべきパターンを損傷させない何回もの型取り、及びとりわけナノ構造化されたトポグラフィの忠実な型取りを達成可能な、ロール・ツー・ロールインプリント法のためのエンボス塗料を、プレポリマー組成物からその場で形成し得ることを示せたのは意外なことである。

【００２４】

更に、これが本発明の更なる形態に対応するように、このプレポリマー組成物を、実質的に同種のエンボス塗料を前エンボス加工するための、自己型取り可能なエンボススタンプとして使用することに成功する。

【００２５】

以下では、例示的実施形態及び図面に基づいて本発明をより詳しく説明する。

【図面の簡単な説明】

【００２６】

【図１】UV照射によりプレポリマー組成物を硬化する際に、少なくとも2つのチオール基を有する多官能性モノマー構成単位の量がC-C二重結合の転化に及ぼす影響を時間との関係で示すグラフである。

【図２】UV照射によりプレポリマー組成物を硬化する際に、モノマー構成単位又はオリゴマー構成単位の量がC-C二重結合の転化に及ぼす影響を時間との関係で示す、図1に倣ったグラフである。

【図３】プレポリマーの個々の成分がプレポリマーの動的粘度に及ぼす影響を示すグラフである。

【図４】弾性率の推移をプレポリマーの個々の成分の濃度との関係で示すグラフである。

【図５】プレポリマー組成物の表面エネルギーの変化を、使用する付着防止添加剤の量との関係で示すグラフである。

【図６】本発明によるプレポリマー組成物をベースとして製造されたエンボス塗料の自己複製性に関する例を示す図であり、図6は、ニッケル原版から型取りしたウレタンアクリラートポリマースタンプ(図6a)、及びこのスタンプで実施したポリマーエンボス(図6b)を示しており、図7は類似の表現で、図7aはウレタンアクリラート原版を示しており、図7bはこの原版から型取りしたフィルム上のウレタンアクリラートエンボススタンプを示しており、図7cはこのフィルムを用いて製造したフィルム上のウレタンアクリラートエンボス塗料におけるエンボスを示しており、図8は、本発明によるウレタンアクリラートエンボススタンプを用いた3次元構造の転写の例を示しており、図8aはシリコン製エンボス原版を示しており、図8bは、ウレタンアクリラートポリマーロールスタンプを用いてロール・ツー・ロールUVインプリント法で製造したフィルム上のエンボスを示している。

【図７】図6の説明参照。

【図８】図7の説明参照。

【発明を実施するための形態】

【実施例１】

【００２７】

例1は、少なくとも2つのチオール基を有する多官能性モノマー構成単位の添加が重合速度に及ぼす影響を示している。

【００２８】

詳細には、様々な量のトリチオール(トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオナート))をそれぞれ、四官能性ウレタンアクリラートオリゴマー(UAO)4.5%と、付着防止添加剤、ポリジメチルシロキサン0.5%と、光開始剤、つまり2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン3%又は5%と、反応性希釈剤$TMP(EO)_3TA$とを含有するプレポリマーマトリクスに添加した。トリチオールの割合が上昇するにつれ、反応性希釈剤$TMP(EO)_3TA$の含有率を同程度で減らしている。図1から明白に分かるように、トリチオールの割合が高ければ高いほど、反応速度は明らかに加速する。図1からは更に、トリチオールの含有率が高ければ高いほど、転化した二重結合の含有率が高くなることが認識できる。最後に図1からは、トリチオール含有率が30%の場合、数秒後には既にすべてのC-C二重結合が完全に転化したこと、及び光開始剤割合の3%から5%への上昇も重合を加速させることが分かる。

【００２９】

これから推論されるのは、プレポリマー組成物中のトリチオールの割合又は少なくとも2つのチオール基を有する多官能性モノマー構成単位の割合が高ければ高いほど、C-C二重結合の完全転化が速くなり、このようなプレポリマー組成物は、例えばエンボス塗料(インプリント塗料)として使用可能ということである。R2Rエンボスプロセスでは、例えば$2W/m^2$で、<1sの短い露光時間内にC-C二重結合が完全に転化しなければ、表面が接着性になり、よってスタンプからの塗料の分離は不可能と思われ、例えばスタンプ上に塗料が付着し得る。少なくとも2つのチオール基を有する多官能性モノマー構成単位の添加は、エンボス塗料を連続的なロール・ツー・ロールUVナノインプリントリソグラフィプロセスで使用できるほどに速いC-C二重結合の転化を可能にする。トリチオール9.5%と、付着防止添加剤としてのポリジメチルシロキサン0.5%と、光開始剤としての2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン3%と、残りの反応性希釈剤としての$TMP(EO)_3TA$とから成るプレポリマーマトリクス中のウレタンオリゴマーのアクリラート割合の上昇は、これが図2で認識できるように、重合速度を減速させる。ウレタンアクリラートオリゴマー(つまり少なくとも1つの重合性二重結合を有するモノマー構成単位又はオリゴマー構成単位)の割合が高ければ高いほど、重合速度は遅くなり、これは粘度の上昇、したがってラジカルの移動性の低下によって説明がつく。その結果は、より速いゲル点到達、より低い転化率、及び最終的により低い転化度である。図1及び図2からは、プレポリマー組成物が、インプリント塗料として使用するには、少なくとも2つのチオール基を有する多官能性モノマー構成単位をできるだけ高い含有率で有さなければならないことが分かる。これに関しては、以下のプレポリマー組成物、すなわちトリチオール20%、UAO $35\%<x<60\%$、$TMP(EO)_3TA$ $(74.5-x)\%$、光開始剤5%、及び付着防止添加剤0.5%が例として挙げられ、このプレポリマー組成物は完全転化を特徴とし、このプレポリマー組成物を用いて製造した塗料は、特に高い防キズ性を特徴とする。

【実施例２】

【００３０】

ウレタンアクリラートオリゴマーと、反応性希釈剤と、少なくとも2つのチオール基を有する多官能性モノマー構成単位、とりわけトリチオールと、光開始剤とから成るプレポリマー混合物を、粘度の変化に関して試験し、このために、少なくとも1つの重合性二重結合を有するオリゴマー構成単位の鎖長が粘度に及ぼす影響と、少なくとも2つのチオール基を有するモノマー構成単位の濃度が粘度に及ぼす影響と、反応性希釈剤が粘度に及ぼす影響とを試験した。これが図3から読み取れるように、動的粘度は、少なくとも1つの重合性二重結合を有するオリゴマー構成単位の鎖長に応じて上昇する。この試験からは、オリゴマー構成単位の割合が高ければ高いほど、プレポリマー系の粘度が高くなることが読み取れる。プレポリマー組成物の動的粘度が1.0Pas未満である場合がロール・ツー・ロール法にとって有利であり、更なる試験では、このようなプレポリマー組成物を使用すると、平滑で厚さの均一な層を実現できることが分かった。もちろん、エンボス塗料の粘度が低ければ低いほどより容易に、ロール・ツー・ロールエンボス法の最中に、スタンプにおけるエンボスレリーフの複雑な構造を十分に速く埋めることができ、その後、厳密に転写

することができる。

【００３１】

図3からは、インプリント塗料又はエンボススタンプ材料のための最適なプレポリマー組成物が、分子量<1000g/molのウレタンアクリラートオリゴマーを60%未満の割合で有すること、及び他の成分、例えば付着防止添加剤、少なくとも2つのチオール基を有する多官能性モノマー構成単位、光開始剤の濃度と、反応性希釈剤の種類とは、粘度に少ししか影響しないことが読み取れる。

【実施例３】

【００３２】

例3は、露光後の、つまりWaldmann社のUV源による5mW/cm^2での1分間の前硬化及び2.2W/cm^2での1分間の最終硬化による架橋後の、600g/molの四官能性UAOの機械的強度、つまり換算弾性係数E*が、組成物に応じてどのように変化するのかを示している。

【００３３】

これが図4から読み取れるように、TMP(EO)$_3$TA (96.5-x)%(xは、少なくとも1つの重合性二重結合を有するオリゴマー構成単位又はTMP(EO)$_9$TA又はトリチオールの量である)と、光開始剤としての2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン3%と、付着防止添加剤としてのポリジメチルシロキサンアクリラート0.5%とから成るプレポリマーマトリクス中での、少なくとも1つの重合性二重結合を有するオリゴマー構成単位、例えば600g/mol～1000g/molの間の様々な分子量での四官能性ウレタンアクリラートオリゴマーの割合が上昇すると、弾性率が上昇する。最大のE*値は、ウレタンアクリラートオリゴマーの濃度が80%のときの5GPaであり、この弾性率の上昇は、オリゴマーが、架橋可能なアクリラート基の数をより多く有することから生じている。

【００３４】

Tabelle 1(表1):同様に、これが下の表から読み取れるように、反応性希釈剤として用いられ、TMPTA、TMP(EO)$_3$TA、TMP(EO)$_6$TA、TMP(EO)$_9$TAから選択される、少なくとも1つの重合性二重結合を有するモノマー構成単位の側腕の長さ、つまりエトキシ基の数が増えると、硬化したポリマーの弾性率が低下することが分かる。この表からは更に、反応性希釈剤の分子量、つまり側腕の長さ又はエトキシ基の数が多ければ多いほど、二重結合の転化度が大きくなることが読み取れ、この希釈剤はそれぞれ、プレポリマー組成物全体の65%の量で投入された。ポリマーの硬化は5mW/cm^2で1分間行った。

【００３５】

【表１】

Tabelle 1

100 %	DBC(%)	E*[MPa]
TMPTA	61	1701
TMP(EO)$_3$TA	77	1340
TMP(EO)$_6$TA	94	404
TMP(EO)$_9$TA	98	129

【００３６】

例3の試験の結果として、トリチオールを添加した場合に弾性率が低下することが明らかであり、これは実質的には、チオール重合(トリチオールの添加)の際のガラス転移温度の低下に関連している。

【００３７】

したがって、硬度が大きく、且つ後硬化により100%転化するエンボススタンプのためのプレポリマーの理想的な組成物としては、トリチオール5%、UOA 35≦x≦60%、TMP(EO)$_3$TA (89.5-x)%、光開始剤5%、及び付着防止添加剤0.5%が明らかである。エンボススタンプの製造には、速い架橋はそれほど必要ない。なぜならここでは、はるかに遅くエンボス加工することができ、そのうえ後硬化が可能であるからである。

【００３８】
ほぼ完全に転化するインプリント塗料のための第2の理想的な一組成物は、トリチオール5%、UAO 35≦x≦60%、TMP(EO)$_9$TA (89.5-x)%、光開始剤5%、及び付着防止添加剤0.5%であり、この場合、後硬化は必要ない。
【実施例４】
【００３９】
例4は、付着防止添加剤の量がプレポリマーの表面エネルギーに及ぼす影響を示している。
【００４０】
これが図5から読み取れるように、付着防止添加剤としてのペルフルオロポリエーテルアクリラート(HFPO-A)を1%未満の濃度で添加することにより、プレポリマーの硬化の際の表面エネルギーを、空気/アルゴンに対しては極めて強く下げることができる。これに反し、未処理のニッケル表面に相対するプレポリマーの硬化を行う場合、ニッケルの高い表面エネルギーが塗料に「コピー」され、付着防止添加剤の添加にもかかわらず、エンボス加工後のポリマーの表面エネルギーを本質的には低下させないことが分かる。これに反し、自己組織化しているフッ化アルキル単分子層で処理したニッケル表面に相対して、エンボス加工中に硬化が行われる場合、単分子層の低い表面エネルギーがコピーされ、これも図5から読み取れるように、エンボス加工後の硬化したポリマーの表面エネルギーの低下が再び続く。
【００４１】
したがって、プレポリマー組成物、任意の組成物に付着防止添加剤を0.1%～0.5%の間の濃度で添加することが、低エネルギーの表面に相対して硬化する際に表面エネルギーを有意に下げ、これにより、硬化したポリマーの欠陥のない離型を可能することが認識できる。
【実施例５】
【００４２】
少なくとも1つの重合性二重結合を有するモノマー構成単位又はオリゴマー構成単位と、少なくとも2つのチオール基を有する少なくとも1種の多官能性モノマー構成単位とをベースとするプレポリマー組成物の自己複製。
【００４３】
このプレポリマー組成物は、とりわけロール・ツー・ロールナノインプリントリソグラフィ法での、秀でた自己複製性を示す。このような自己複製性が存在するためには、ポリマースタンプ塗料を完全に硬化、つまり完全に転化しなければならない。図6では、ウレタンアクリラートオリゴマーをベースとするポリマースタンプがニッケル原版から型取りされており(図6a)、その後、このポリマースタンプからR2R型取りを実施しており(図6b)、これに基づき図6bが図6aに対する鏡像であることが認識できる。
【００４４】
図7では、不揃いでアンダーカットの3D構造の複製を示しており、示した図は珪藻構造である。これに関し、図7aはウレタンアクリラート原版を示しており、図7bは原版から型取りしたフィルム上のウレタンアクリラートオリゴマーエンボススタンプを示しており、図7cは、図7bのスタンプを用いてロール・ツー・ロール法によって製造した本発明によるウレタンアクリラートオリゴマーエンボス塗料におけるエンボスを示している。
【００４５】
図8では、アンダーカットがありアスペクト比が高い3D構造、例えばシリコンにエッチングした円柱構造を、ロール・ツー・ロール法でウレタンアクリラートオリゴマーエンボス塗料に転写することもできることを示している。これに関し図8aでは、ポジ状のSi原版を示している。このSi原版から、ネガ状のウレタンアクリラートオリゴマーエンボススタンプを製造し、図8bでは、このエンボススタンプを用いてロール・ツー・ロールUVナノインプリントリソグラフィ法(R2R-UV-NIL)で製造したエンボスを示している。
【００４６】

これに関し図6～図8は、進行速度10m/minのR2R法でウレタンアクリラートオリゴマーエンボス塗料に転写された間隔400nm及び幅600nmでの線構造の、電子顕微鏡による記録である。

【実施例６】

【００４７】

水及び汚れがつきにくいポリマーフィルムの製造

【００４８】

少なくとも1つの重合性二重結合を有するモノマー構成単位又はオリゴマー構成単位、とりわけ低粘度で多官能性の脂肪族ポリウレタンアクリラート10重量%～90重量%と、上記の群から選択される多官能性の反応性希釈剤10重量%～90重量%と、光開始剤、とりわけ2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン1重量%～10重量%と、表面活性な付着防止ポリマー、とりわけ1H,1H,2H,2H-トリデカフルオロオクチルアクリラート0.1重量%～3重量%とを含有するプレポリマー組成物による、水及び汚れがつきにくい又は自浄性のポリマーフィルムの製造は、このプレポリマー組成物から、12mJ/m^2の極めて低い表面エネルギーを有するエンボス塗料を製造することで成功する。表面付着防止添加剤が、非常に効率よく塗料表面に吸着しているので、CF_3割合の高い密な単分子層が形成され、これにより、12mJ/m^2の同様に低い表面エネルギーを有するフィルムを製造することに成功し、同時に表面エネルギーを相応に低下させたエンボス型を用いる場合、例えば、それぞれ長鎖で活性のペルフルオロアルキルホスホン酸、例えば1H,1H,2H,2H-トリデカフルオロオクチルホスホン酸で覆われたニッケルスタンプ表面又はスタンプとしてのシリコン表面若しくは石英表面を用いる場合、12mJ/m^2の同様に低い表面エネルギーを有するスタンプ材料を提供することに成功する。続いて、水又は汚れがつきにくい効果のためにはできるだけ小さくなければならない水/ポリマー接触面を更に減らすため、塗料表面をマイクロ又はナノ構造化し、これにより水との接触角を170°超に上げると同時に接触角ヒステリシスを非常に小さくすることができ、且つ水滴の転落角を<2°に下げることができる。単に比較のため、エンボス塗料の平滑な表面は水との接触角が約115°であり、したがって水がつきにくい効果は、フィルム自体が強く傾斜している場合にしか達成できないことを確認しておき、これに対して構造化されたフィルムでは、ほぼ平らな表面でも水が付着し得ない。

【図１】

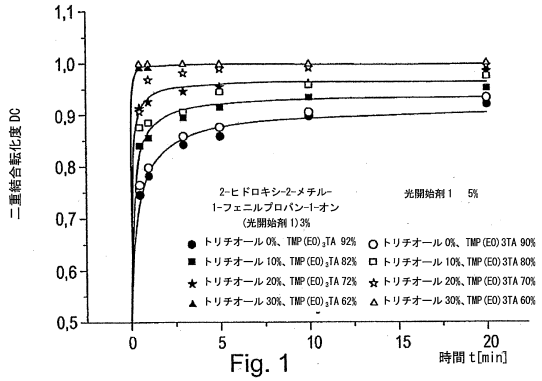


Fig. 1

【図２】

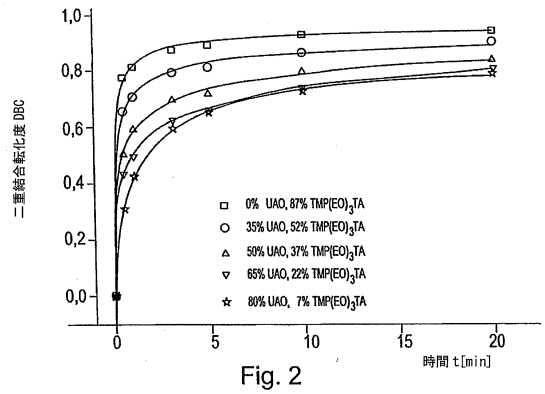


Fig. 2

【図３】

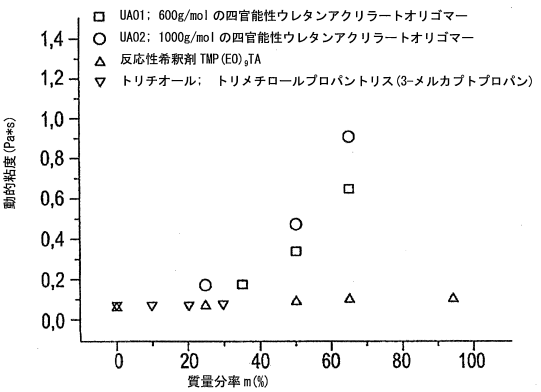


Fig. 3

【図４】

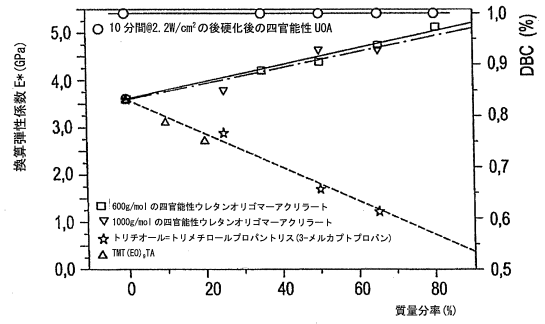


Fig. 4

【図５】

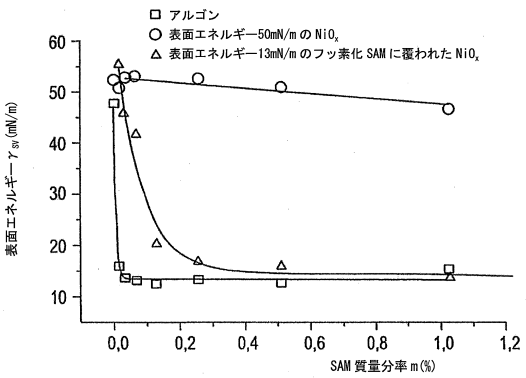


Fig. 5

【図６ａ】

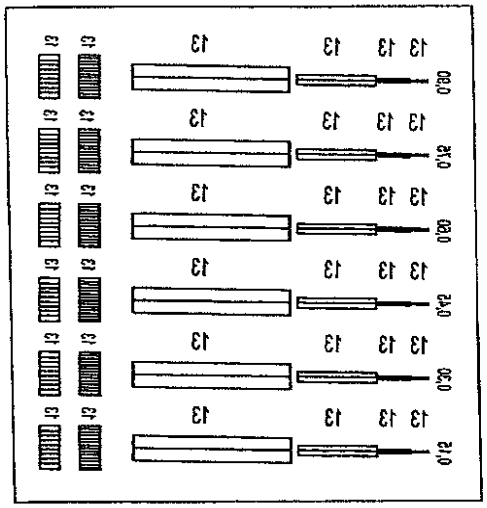


Fig. 6a

【図６ｂ】

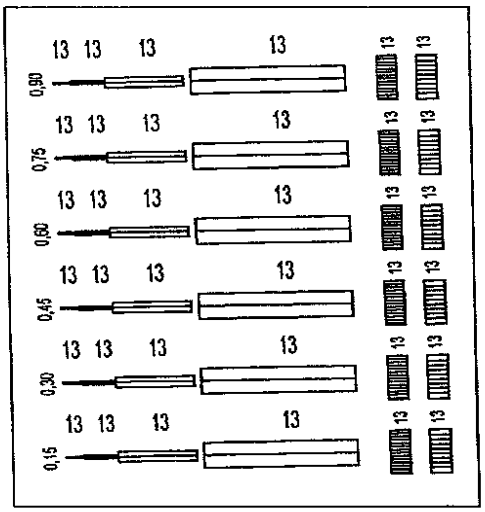


Fig. 6b

【図７ａ】

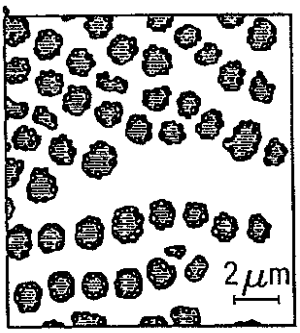


Fig. 7a

【図７ｂ】

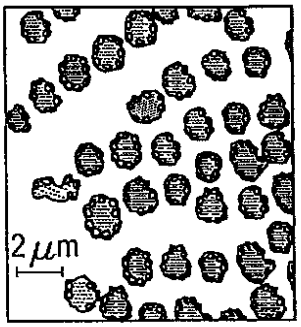


Fig. 7b

【図７ｃ】

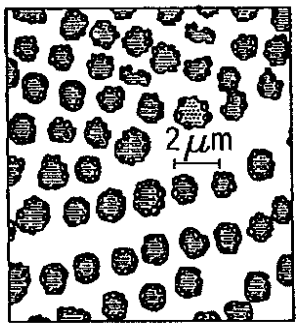


Fig. 7c

【図８ａ】

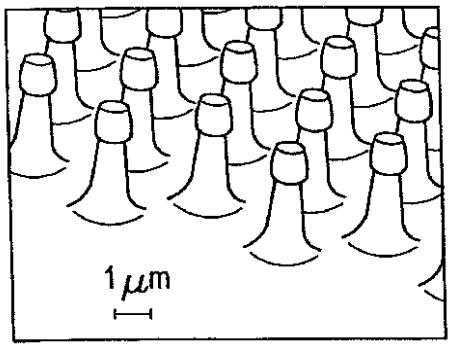


Fig. 8a

【図８ｂ】

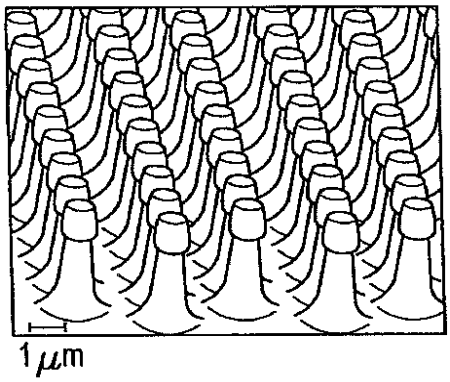


Fig. 8b

フロントページの続き

(72)発明者　マルクス・ライトゲープ
オーストリア・８３５０・フェーリング・ヴァインベルク・１６
(72)発明者　バーバラ・シュタットローバー
オーストリア・８０４４・グラーツ・タイヒホーフヴェーク・２１
(72)発明者　シュテファン・ルットロフ
オーストリア・８１６０・ヴァイツ・オイローパーアレー・２／２３
(72)発明者　アンドレ・リンシュニグ
オーストリア・８０１０・グラーツ・ランゲ・ガッセ・２５／４／２
(72)発明者　バレンティン・サッチンガー
オーストリア・８０４５・グラーツ・ラーデグンダー・シュトラーセ・１３

審査官　三宅　澄也

(56)参考文献　特表２０１０－５３６９５１（ＪＰ，Ａ）
特表２０００－５０４４３５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１３／０６００８７（WO，Ａ１）
国際公開第２０１１／１４５７１６（WO，Ａ１）
特開２０１５－１８９８５１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１５－０９６５５９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ　７５／００－　７５／３２
７９／００－　７９／１４
Ｃ０９Ｄ　１／００－　１０／００
１０１／００－２０１／１０