

(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2015-530630

(P2015-530630A)

(43) 公表日 平成27年10月15日(2015. 10. 15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G06F 3/041 (2006.01)</b>	G06F 3/041 660	5E339
<b>H05K 3/02 (2006.01)</b>	H05K 3/02 A	
	G06F 3/041 400	
	G06F 3/041 495	
	G06F 3/041 490	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)		

(21) 出願番号 特願2015-518434 (P2015-518434)  
 (86) (22) 出願日 平成25年6月10日 (2013. 6. 10)  
 (85) 翻訳文提出日 平成27年2月5日 (2015. 2. 5)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/044921  
 (87) 国際公開番号 W02013/191939  
 (87) 国際公開日 平成25年12月27日 (2013. 12. 27)  
 (31) 優先権主張番号 61/663, 097  
 (32) 優先日 平成24年6月22日 (2012. 6. 22)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 505005049  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 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  
 (74) 代理人 100088155  
 弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100107456  
 弁理士 池田 成人  
 (74) 代理人 100128381  
 弁理士 清水 義憲  
 (74) 代理人 100162352  
 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティングのパターニング方法

## (57) 【要約】

物品の形成方法が提供される。この方法は、表面を有する基板をもたらしことを含み得る。この方法は、基板の表面上に又は表面を覆って溶剤可溶性層をパターンで形成する工程を更に含んでよく、パターンは、溶剤可溶性層によって覆われる表面の1つ以上の第1部分と、溶剤可溶性層のない表面の1つ以上の第2部分と、を画定する。この方法は、第1部分の少なくとも1つ及び第2部分の少なくとも1つの上に又はそれらの部分を覆って第2層を形成する工程を更に含んでよく、第2層を形成する工程は、第1部分の少なくとも1つ及び第2部分の少なくとも1つの上に又はそれらの部分を覆って剥離性材料をパフイングすることを含む。この方法は、基板に溶剤を塗布することによって溶剤可溶性層を除去する工程を更に含み得る。

【選択図】 図1a

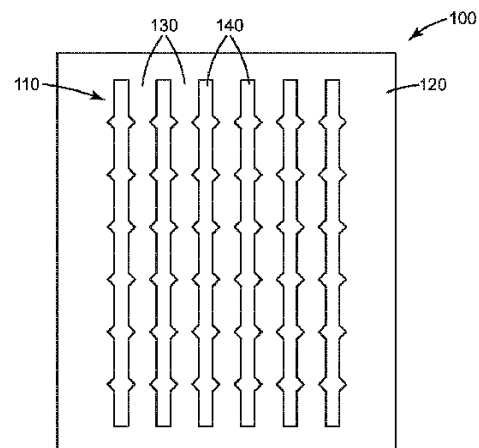


Fig. 1a

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

表面を有する基板を用意する工程と、

前記基板の前記表面上に又は前記表面を覆って溶剤可溶性層をパターンで形成する工程であって、前記パターンが、前記溶剤可溶性層によって覆われる、前記表面の 1 つ以上の第 1 部分と、前記溶剤可溶性層のない、前記表面の 1 つ以上の第 2 部分とを画定する、工程と、

前記第 1 部分の少なくとも 1 つ及び前記第 2 部分の少なくとも 1 つの上に、又は前記第 1 部分の少なくとも 1 つ及び前記第 2 部分の少なくとも 1 つを覆って第 2 層を形成する工程であって、前記第 2 層を形成する工程が、前記第 1 部分の少なくとも 1 つ及び前記第 2 部分の少なくとも 1 つの上に、又は前記第 1 部分の少なくとも 1 つ及び前記第 2 部分の少なくとも 1 つを覆って剥離性材料をパフイングすることを含む、工程と、

前記基板に溶剤を塗布することによって前記溶剤可溶性層を除去し、それによってパターン化層を形成する工程と、を含む、物品を形成する方法。

**【請求項 2】**

前記剥離性材料が、導電性炭素、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$ 、粘土、 $\text{h-BN}$ （六方晶窒化ホウ素）、 $\text{PTFE}$ 、イオウ、又はそれらの組み合わせを含む、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記第 2 層を形成する工程が、前記第 1 部分の少なくとも 1 つ及び前記第 2 部分の少なくとも 1 つの上に、又は前記第 1 部分の少なくとも 1 つ及び前記第 2 部分の少なくとも 1 つを覆って前記剥離性材料の乾燥組成物をパフイングすることを更に含む、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記剥離性材料が導電性炭素を含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記第 2 層が、非晶質炭素中に包埋されたグラファイトプレートレットを含む形態を有する、請求項 4 に記載の方法。

**【請求項 6】**

前記第 2 層の平均の厚さが 1000 ナノメートル未満である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記パターン化層が、 $10^4$  オーム / 平方未満のシート抵抗を有する物品を提供する、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記溶剤可溶性層を除去する工程の後、前記物品が 550 nm で少なくとも 80 % の光透過率を有する、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記溶剤可溶性層が水溶性材料を含む、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記溶剤可溶性層が水溶性インクを含む、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 11】**

前記溶剤可溶性層が、水溶性の被膜形成ポリマーと、溶解性促進剤と、前記被膜形成ポリマー中で不溶性である固体粒子と、を含む、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 12】**

前記基板が、透明なポリマー膜を含む、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 13】**

請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の方法によって形成された物品。

**【請求項 14】**

表面を有する基板を用意する工程と、

10

20

30

40

50

前記基板の前記表面上に又は前記表面を覆って溶剤可溶性層をパターンで形成する工程であって、前記パターンが、前記溶剤可溶性層によって覆われる、前記表面の１つ以上の第１部分と、前記溶剤可溶性層のない、前記表面の１つ以上の第２部分とを画定する、工程と、

前記第１部分の少なくとも１つ及び前記第２部分の少なくとも１つの上に、又は前記第１部分の少なくとも１つ及び前記第２部分の少なくとも１つを覆って炭素層を形成する工程であって、前記炭素層を形成する工程が、前記第１部分の少なくとも１つ及び前記第２部分の少なくとも１つの上に、又は前記第１部分の少なくとも１つ及び前記第２部分の少なくとも１つを覆って導電性炭素材料をパフイングすることを含む、工程と、

前記基板に溶剤を塗布することによって前記溶剤可溶性層を除去し、それによってパターン化炭素層を形成する工程と、を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【０００１】

本出願は、その開示が参照として本明細書に全体で組み込まれた、２０１２年６月２２日に出願された米国特許仮出願第６１／６６３，０９７号の利益を主張する。

【技術分野】

【０００２】

本開示は、炭素コーティングのパターニング方法及びこのようなパターン化された炭素コーティングを有する物品に関する。

【背景技術】

【０００３】

グラフェン又はグラフェン様コーティングをパターニングするための様々な方法が知られている。例えば、このような方法は、Paolo Sessi, Jeffrey R. Guest, Matthias Bode and Nathan P. Guisinger, Nano Lett., Patterning Graphene at the Nanometer Scale via Hydrogen Desorption, 2009, 9(12), pp 4343~4347、Alexander Sinit ski and James M. Tour, J. Am. Chem. Soc., Patterning Graphene through the Self-Assembled Templates: Toward Periodic Two-Dimensional Graphene Nanostructures with Semiconductor Properties, 2010, 132(42), pp 14730~14732、及びLaura J. Cote, Rodolfo Cruz-Silva and Jiaxing Huang, J. Am. Chem. Soc., Flash Reduction and Patterning of Graphite Oxide and Its Polymer Composite, 2009, 131(31), pp 11027~11032に記載されている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【０００４】

本開示の一部の態様は、物品の形成方法を提供する。この方法は、表面を有する基板を用意する工程を含み得る。この方法は、基板の表面上に又は表面を覆って溶剤可溶性層をパターンで形成する工程を更に含んでよく、パターンは、溶剤可溶性層によって覆われる表面の１つ以上の第１部分と、溶剤可溶性層のない表面の１つ以上の第２部分と、を画定する。この方法は、第１部分の少なくとも１つ及び第２部分の少なくとも１つの上に又はそれらの部分を覆って第２層を形成する工程を更に含んでよく、第２層を形成する工程は、第１部分の少なくとも１つ及び第２部分の少なくとも１つの上に又はそれらの部分を覆って剥離性材料をパフイングすることを含む。この方法は、基板に溶剤を塗布することによって溶剤可溶性層を除去し、それによってパターン化層を形成する工程を更に含み得る

10

20

30

40

50

。

## 【 0 0 0 5 】

本開示の一部の態様は、物品の別の形成方法を提供する。この方法は、表面を有する基板を用意する工程を含み得る。この方法は、基板の表面上に又は表面を覆って溶剤可溶性層をパターンで形成する工程を更に含んでよく、パターンは、溶剤可溶性層によって覆われる表面の１つ以上の第１部分と、溶剤可溶性層のない表面の１つ以上の第２部分と、を画定する。この方法は、少なくとも１つの第１部分及び少なくとも１つの第２部分に又はそれらの部分を覆って炭素層を形成する工程を更に含んでよく、炭素層を形成する工程は、第１部分の少なくとも１つ及び第２部分の少なくとも１つの上に又はそれらの部分を覆って導電性炭素材料をパフニングすることを含む。この方法は、基板に溶剤を塗布することによって溶剤可溶性層を除去し、それによってパターン化炭素層を形成する工程を更に含み得る。

10

## 【 0 0 0 6 】

上記の本開示の概要は、本発明のそれぞれの実施形態を説明することを目的としたものではない。本発明の他の特徴、目的、及び利点は、その説明文から、また特許請求の範囲から明らかとなるであろう。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 0 7 】

本開示の様々な実施形態についての以降の詳細な説明を添付の図面と共に検討することで、本開示はより完全に理解され得る。

20

【図 1 a】本開示の一部の実施形態による、その表面上にパターン化炭素層を有する基板を含む物品の概略平面図及び概略側面図又は断面図をそれぞれ示す。

【図 1 b】本開示の一部の実施形態による、その表面上にパターン化炭素層を有する基板を含む物品の概略平面図及び概略側面図又は断面図をそれぞれ示す。

【図 2】本開示の一部の実施形態によって形成された炭素層の走査型トンネル顕微鏡画像である。

【図 3 a】本開示の一部の実施形態による、その表面上にパターン化溶剤可溶性層を有する基板の概略平面図及び概略側面図又は断面図をそれぞれ示す。

【図 3 b】本開示の一部の実施形態による、その表面上にパターン化溶剤可溶性層を有する基板の概略平面図及び概略側面図又は断面図をそれぞれ示す。

30

【図 4 a】本開示の一部の実施形態による、その表面上にパターン化溶剤可溶性層及び炭素層を有する基板の概略平面図及び概略側面図又は断面図をそれぞれ示す。

【図 4 b】本開示の一部の実施形態による、その表面上にパターン化溶剤可溶性層及び炭素層を有する基板の概略平面図及び概略側面図又は断面図をそれぞれ示す。

【図 5 a】本開示の一部の実施形態による、その表面上にパターン化炭素層を有する基板を含む物品の概略平面図及び概略側面図又は断面図をそれぞれ示す。

【図 5 b】本開示の一部の実施形態による、その表面上にパターン化炭素層を有する基板を含む物品の概略平面図及び概略側面図又は断面図をそれぞれ示す。

【図 6 a】水溶性インクパターンの印刷後及び洗浄後の実施例 3 の試料の光学顕微鏡写真をそれぞれ 8 倍の倍率で示す。

40

【図 6 b】水溶性インクパターンの印刷後及び洗浄後の実施例 3 の試料の光学顕微鏡写真をそれぞれ 8 倍の倍率で示す。

【図 7 a】水溶性インクパターンの印刷後及び洗浄後の実施例 3 の試料の光学顕微鏡写真をそれぞれ 1 0 0 倍の倍率で示す。

【図 7 b】水溶性インクパターンの印刷後及び洗浄後の実施例 3 の試料の光学顕微鏡写真をそれぞれ 1 0 0 倍の倍率で示す。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 0 8 】

グラフェン膜及び他のナノグラファイト状薄膜は、並外れた材料特性を有する。近年、グラフェン様炭素（G L C）は、比較的安価な方法を使用して基板上に堆積されて、高い

50

光透過性、導電率、高い機械的柔軟性、及び非常に高い熱伝導率を有する物品を提供できることが実証されている。

【 0 0 0 9 】

グラフェン膜、G L C 膜、又は他のナノグラファイト状薄膜を使用する多くの用途について、膜をパターンニングすることが望ましい場合がある。例えば、電子用途では、グラファイト状膜をパターンニングして所定の電極構成又はタッチセンサアレイのパターンを描くことが望ましい場合がある。

【 0 0 1 0 】

コーティング又は膜をパターンニングするための様々なリソグラフィ方法が知られている。例えば、このような方法は、多くの場合に、パターン化されるコーティングの上に犠牲フォトレジスト層を堆積させ、次にフォトレジストコーティング上に所望のパターンの写真ネガ（すなわちマスク）を適用し、フォトレジストコーティングの部分を選択的に重合させるように露光することを含む。一連の溶剤洗浄及び／又はエッチング工程を含む現像プロセスが（例えば犠牲層を除去するために）続き、下部コーティングに所望のパターンが形成される。

10

【 0 0 1 1 】

前述の方法は、多くの欠点を有する。例えば、フォトレジスト方法は、時間のかかる多段階の方法である。更に、このような方法は、多くの場合に高価な溶剤及びエッチング材料を使用し、これらは腐食性及び／又は有害であるため、使用時に煩わしい安全措置を必要とし、廃棄の問題が生じる。また、このような溶剤及びエッチング剤の使用は、下にある基板材料を損傷し、及び／又はパターン化犠牲層を早く劣化させることがある。

20

【 0 0 1 2 】

したがって、簡単で、より安価で、より環境に優しい、炭素コーティング（例えばグラフェン又はG L C コーティング）のパターンニング方法が望まれる。

【 0 0 1 3 】

一部の実施形態では、本開示は、その表面上にパターン化層（例えばパターン化カーボンナノ層）を有する基板を含む物品の製造方法に関する。一般に、本開示の方法は、パターン化層によって覆われずに残される基板の領域上に犠牲層を（例えば所望のパターン化層の逆のパターンで）パターンニングし、対象の基板表面領域全体の上に第2層（例えば炭素層）を形成し、基板を洗浄して犠牲層及びそれに付着した第2層の部分を除去し、所望のパターン化層を残すことを含み得る。有利なことに、本開示の方法は、このような犠牲層の物理的一体性を損なうことなく（それによって生じるパターン化層の質に影響を及ぼすことなく）パターン化犠牲層を覆うように層を塗布できる。更に、本開示の方法は、上に配置された層（例えば炭素層）を劣化させることなく、パターン化犠牲層の除去を容易にすることができる。また更に、溶剤として水を使用して実施できる、本開示の方法は、腐食性若しくは有害な溶剤、エッチング剤、又は他の好ましくない化学物質を使用せずに用いられ得る。その上、本開示の方法は、例えば、場合によりロールの形態の可撓性基板を、連続的又は半連続的にフィルムライン上の一連のステーションで加工するプロセスのような大量生産プロセスと適合性を有し得る。

30

【 0 0 1 4 】

本開示の方法を使用して製造される物品は、パターン化された視覚的に透明な導体（例えばタッチセンシティブオーバーレイ用のパターン化された透明な導電体）を必要とする多くの電子用途にとって特に好適になる関連特性を有し得る。例えば、パターン化層がパターン化炭素層である実施形態では、本開示のパターン化層は、高い導電率（例えば $10^4$  / 平方未満のシート抵抗）と共に高い光透過率（例えば可視波長にわたって少なくとも80%の透過率）を有する物品を提供するように適応され得る。

40

【 0 0 1 5 】

本明細書で使用するところの「カーボンナノ層」とは、約1000ナノメートル未満の平均の厚さを有する炭素質材料の層を指す。

【 0 0 1 6 】

50

本明細書で使用するところの「剥離性材料」とは、剪断力を加えるとフレーク、スケール、シート、又は層に崩壊する材料（例えば粒子）を指す。

【0017】

本明細書で使用するところの「グラファイト状炭素プレートレット」とは、約  $1570 \sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  を中心とした鋭く、強度の大きなバンド（Gピーク）と、約  $1320 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$  を中心としたより広く、強度の弱いバンド（Dピーク）と、を含む2つの吸収バンドを示す、一次のレーザーラマンスペクトルを有するグラファイト状炭素材料のことを指す。

【0018】

本明細書で使用するところの「ナノ結晶性グラファイト」とは、それぞれ約  $1591 \text{ cm}^{-1}$  及び  $1619 \text{ cm}^{-1}$  を中心とした強度の弱いバンドのペア（Gピーク）と、約  $1320 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$  を中心とした鋭く、強度の大きなバンド（Dピーク）と、を含む2つの吸収バンドを示す、一次のレーザーラマンスペクトルを有するグラファイト状炭素材料のことを指す。

【0019】

本明細書及び付随する実施形態で使用するところの単数形「a」、「an」、及び「the」は、内容によってそうでないことが明らかに示されないかぎりには複数の指示対象物を含む。本明細書及び付随する実施形態で使用するところの「又は」なる用語は、内容によってそうでないことが明らかに示されないかぎりには一般的に「及び／又は」を含む意味で用いられる。

【0020】

本明細書で使用するとき、端点による数範囲の詳細説明は、その範囲内に包含される全ての数及び範囲を含む（例えば、 $1 \sim 5$  は、 $1$ 、 $1.5$ 、 $2$ 、 $2.75$ 、 $3$ 、 $3.8$ 、 $4$ 、及び  $5$  を含む）。

【0021】

特に指示がない限り、明細書及び実施形態に使用されている成分の量、性質の測定値などを表す全ての数は、全ての例において、用語「約」により修飾されていることを理解されたい。したがって、特に指示がない限り、先行の本明細書及び添付の実施形態の列挙に記載の数値的パラメータは、本開示の教示を利用して当業者により得ることが求められる所望の性質に応じて変化し得る近似値である。少なくとも特許請求の範囲への均等論の適用を制限する試みとしてではなく、各数値的パラメータは、少なくとも、報告された有効数字の数を考慮して、通常の下捨上入を適用することによって解釈されなければならない。

【0022】

一部の実施形態では、本開示は、その1つ以上の表面（例えば主面）上にパターン化層（例えば炭素層）を有する基板を含む物品を提供する。図1a及び1bは、基板120上に配置されたパターン化層110を含む物品100の概略平面図及び概略側面図又は断面図をそれぞれ示す。パターン化層110は、パターン化層110によって覆われた領域130及び露出した、つまりパターン化層110によって覆われていない領域140を画定する。

【0023】

様々な実施形態では、基板は、剛性又は可撓性のものであり得る。基板は、自立性を有するのに少なくとも十分な機械的一体性を有し得る。基板は1層のみの材料で本質的に構成されてもよく、又は多層構造を有してもよい。基板は任意の形状及び厚さを有し得る。

【0024】

一部の実施形態では、基板は、例えばポリプロピレン（PP）などのポリオレフィン、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）などの様々なポリエステル、及びポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリカーボネート（PC）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリアリレート（PAR）、ポリイミド（PI）、ポリウレタン（PU）、ポリシリコンなど

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

【 0 0 2 6 】

【 0 0 2 7 】

【 0 0 2 8 】

一部の実施形態では、パターン化層は、500マイクロメートル未満、100マイクロメートル未満、3マイクロメートル未満、1000ナノメートル未満、200ナノメートル未満、又は更には50ナノメートル未満の平均の厚さで基板上に、又は基板を覆って形成することができる。一部の実施形態では、パターン化層は、25ナノメートル～3マイクロメートル、50ナノメートル～1000ナノメートル、又は100ナノメートル～500ナノメートルの範囲の平均の厚さで基板上に、又は基板を覆って形成することができる。様々な実施形態において、パターン化層は、1000ナノメートル未満、200ナノメートル未満、50ナノメートル未満、10ナノメートル未満、又は更には1ナノメートル

ル未満の平均の厚さで基板上に形成されるカーボンナノ層であってよい。例示的な実施形態では、パターン化層は、均一な厚さを有し得る。本開示の目的では、「均一な厚さ」とは、基板の平面内で物品の所望の寸法にわたって比較的一定の厚さのコーティングを有することを意味する。この層の均一性は、例えば光学濃度計を用いた光学的評価によって評価することができる。均一性を評価するには、透過率指示値（又は反射率）を、6つの点で取り、比較することによって変動を求める。一部の実施形態では、パターン化炭素層の厚さの変動は、10%以下、5%以下、又は3%以下である。評価される波長は、層及び基板の物理的特性に依存し、コーティングの均一性を正確に評価するよう適切に選択される。例えば、通常の光条件下で視認されるコーティングは、可視光の中間点として一般に認められている、550nmなどの可視光範囲内の光波長を用いて評価される。

10

#### 【0029】

再度、図1を参照すると、パターン化層は、層110によって覆われた領域130及び層110によって露出された領域140を画定するパターン110（例えば導電パターン）で基板上に形成され得る。一般に、パターン110は、離間したストリップ、線、パッド、格子などとして提供されてもよい。例えば、図1に示すように、パターン110は、比較的細いトレースによって結合された一連の形状（例えば、多角形、円）を含んでもよいが、バー（均一又は不均一な幅）及び/又は多角形、円形（例えば、円、楕円）のレイなどの任意の好適な構成で提供されてもよい。代替的又は追加的に、パターン110は、例えば、正方格子、長方形（非正方）格子、又は正六角網などの、2次元メッシュを有する1つ以上の領域を含んでもよく、パターン特徴（例えば線）は、メッシュ内に囲まれた開放領域（すなわちセル）を画定する。メッシュセルの他の有用な形状としては、ランダムなセル形状、及び不規則多角形が挙げられ得る。

20

#### 【0030】

パターン110は、炭素層パターン110によって覆われた基板表面の合計表面積（すなわちパターン被覆表面積）に関して説明され得る。一部の実施形態では、パターン被覆表面積は、少なくとも50%、少なくとも30%、少なくとも10%、少なくとも5%、又は少なくとも1%であり得る。基板表面の残りは、パターン化されていない合計表面積である。

#### 【0031】

一部の実施形態では、パターンを含む特徴（例えば線）の幅は、パターンの選択によって異なり得る。例えば、パターン化特徴（例えば線の幅）は、5000マイクロメートル未満、500マイクロメートル未満、50マイクロメートル未満、25マイクロメートル未満、10マイクロメートル未満、5マイクロメートル未満、又は更には1マイクロメートル未満であり得る。一部の実施形態では、パターン化特徴（例えば線の幅）は、1~500マイクロメートル、1~100マイクロメートル、又は1~50マイクロメートルの範囲である。例示的な実施形態では、特徴間の間隔は、5mm未満、1mm未満、100マイクロメートル未満、50マイクロメートル未満、又は更には10マイクロメートル未満であり得る。特徴間の間隔は、10マイクロメートル~5mm、10マイクロメートル~100マイクロメートル、又は10マイクロメートル~50マイクロメートルの範囲であり得る。

30

40

#### 【0032】

様々な実施形態において、本開示のパターン化層は、参照として本明細書に全体で組み込まれた、米国特許第6,511,701号に述べられるように形成された炭素層であってもよい。

#### 【0033】

様々な実施形態では、本開示の物品は、パターン化層を有する基板の1つ以上の表面上に形成された1つ以上の更なる層又は材料を（パターン化層に加えて）含み得る。例えば、被覆層は、パターン化層が被覆層と基板との間に存在するように基板上に配置され得る。追加的又は代替的に、物品は、1つ以上の充填材及び/又は接着剤を含み得る。好適な被覆層、充填材、及び接着剤としては、金属酸化物、塗布可能な有機物質、光学接着剤な

50



どが挙げられる。追加的又は代替的に、物品は、1つ以上のハードコート層、1つ以上の反射防止層、及び/又は1つ以上の絶縁層を含み得る。本開示による様々な構成では、基板、任意の被覆層、任意の充填材、任意の接着剤、他の任意の層などは、可視スペクトルにおいて透明又は実質的に透明である。

#### 【0034】

例示的な実施形態では、基板の表面上に又は表面を覆って配置されたパターン化層を含み得る、本開示の物品は、物品を電子用途での使用に好適にする特性を示し得る。例えば、物品は、容量性及び/又は誘導性タッチスクリーン用、特にタッチスクリーンを通して画像を見ることができるよう可視光線を透過するタッチスクリーン用の検出要素として有用であり得る。この点において、本開示の物品は、透明又は実質的に透明であってもよく、パターン化炭素層は、導電性を有する物品を提供できる。

10

#### 【0035】

一部の実施形態では、本開示の物品は、可視光波長にわたって比較的高い透過率を有し得る。例えば、物品の透過率(%)は、550nm又は可視波長範囲(400~700nm)にわたって少なくとも30%、少なくとも50%、少なくとも60%、少なくとも70%、少なくとも80%、又は更には少なくとも90%であり得る。

#### 【0036】

炭素パターン化層を使用する例示的な実施形態では、炭素パターン化層は、導電性を有する本開示の物品を提供できる。例えば、パターン化炭素層は、物品に $10^5$ オーム/平方以下、 $10^4$ オーム/平方以下、 $10^3$ オーム/平方以下、又は更には $10^2$ オーム/平方以下のシート抵抗を与えることができる。

20

#### 【0037】

本開示は、更に、上述した物品を形成する方法に関する。図2~4bを参照すると、この方法は、溶剤可溶性層230を所望のパターンで基板220の表面210上に又は表面210を覆って堆積させることを含み得る。次に、この方法は、第2層がパターン化溶剤可溶性層230の少なくとも一部を覆うように、第2層240を主面210の上に堆積させることを含み得る。この方法は、溶剤を主面210に塗布して溶剤可溶性層230の少なくとも一部を除去し、それによってパターン化層240'を形成することを更に含み得る。本開示の方法は、基板が静止した状態で、又は基板が適当な搬送装置(例えば、基板の移動ウェブ)によって搬送されつつある間に、前述の操作のいずれかを行うことに対応

30

#### 【0038】

一部の実施形態では、本開示の方法は、基板の1つ以上の表面(例えば主面)上に又は表面を覆ってパターン化溶剤可溶性層を形成することを含み得る。例えば、再度、図3a~3bを参照すると、溶剤可溶性層230は、表面210の1つ以上の第1部分245が溶剤可溶性層230によって覆われ、1つ以上の第2部分249が溶剤可溶性層230を含まないように、表面210上にパターンで形成され得る。様々な実施形態では、溶剤可溶性層230は、所望のパターン化層の逆のパターンで形成され得る。この点において、上述したパターン化層を有するように、溶剤可溶性層230は、離間したストリップ、線、パッド、格子などとして提供され得る。代替的又は追加的に、パターン化溶剤可溶性層230は、パターン化炭素層に関して上述したような2次元メッシュとして提供されてもよい。

40

#### 【0039】

一般に、本開示の溶剤可溶性層は、適切な溶剤で洗浄することにより素早く除去できるように配合され得る。このように、本開示の方法は、高速で実施可能なプロセスでのパターン化層の形成に対応できる。一部の実施形態では、溶剤可溶性層は、水溶性であってもよい。様々な実施形態では、溶剤可溶性層は、水溶性インクを含み得る。例えば、溶剤可溶性層は、水溶性被膜形成ポリマーと、溶解性促進剤と、米国特許第4,895,630号に記載されるような被膜形成剤中で不溶性である固体粒子と、の組み合わせとして配合される、水溶性インクを含み得る。水溶性インクの代わりとして、又はそれに加えて、溶

50

剤可溶性層は、ポリビニルアルコール（PVA）又はポリメタクリル酸メチル（PMMA）を含み得る。

#### 【0040】

様々な実施形態では、溶剤可溶性層は、溶剤可溶性層を含む材料を堆積させるのに好適な任意の方法又は装置を使用して基板上に形成され得る。例えば、本開示の溶剤可溶性層に好適な堆積方法には、スクリーン印刷、フレキソ印刷、活版印刷、グラビア印刷、パッド印刷、リソグラフ印刷、オフセット印刷、電子写真印刷、又はインクジェット印刷が挙げられ得る。溶剤可溶性層の堆積は、ロールツーロール法又は一部分ずつのいずれかで実施され得る。

#### 【0041】

例示的な実施形態では、溶剤可溶性層は、少なくとも50nm、少なくとも100nm、少なくとも500nm、少なくとも1マイクロメートル、少なくとも2.5マイクロメートル、又は更には少なくとも5マイクロメートルの平均の厚さで基板上に形成され得る。一部の実施形態では、溶剤可溶性層は、50ナノメートル～3マイクロメートル、又は100ナノメートル～2.5マイクロメートルの範囲の平均の厚さで基板上に形成され得る。

#### 【0042】

一部の実施形態では、本開示の方法は、パターン化溶剤可溶性層を有する基板の表面（例えば主面）上に第2層を形成することを更に含み得る。第2層は、基板のパターン化されていない部分（すなわちパターン化溶剤可溶性層のない部分）に、直接（すなわち露出したコーティングされていない基板上に）又は間接的に（すなわち基板上に配置された1つ以上のコーティング上に）形成されてもよい。同様に、第2層は、パターン化された部分（すなわち溶剤可溶性層によって覆われた部分）に、直接（すなわち露出したコーティングされていない溶剤可溶性層上に）及び/又は間接的に（すなわち溶剤可溶性層上に配置された1つ以上のコーティング又は層上に）形成されてもよい。引き続き図3a～5bを参照すると、例示的な実施形態では、第2層240は、第2層が基板210の第1部分245及び第2部分249を共に覆うように基板上に形成され得る。あるいは、第2層240は、第1部分245及び/又は第2部分249の1つ以上の区分のみを覆ってもよい。

#### 【0043】

一部の実施形態では、第2層を形成することは、かなりの量の剥離性材料（例えば上述したような剥離性導電性炭素材料）を基板の表面上にパフイングすることを含み得る。本明細書で使用するところの「パフイング」とは、対象主面（例えば基板の対象主面）に垂直な圧力を、運動（例えば、回転運動、横運動、これらの組み合わせ）と組み合わせて前記主面に対して平行な平面内において作用させる任意の操作のことを指す。例示的な実施形態では、剥離性材料は、粒子、並びに場合により高分子ミクロスフェア及び/又は他のミクロスフェアなどの更なる成分を含む乾燥組成物として塗布することができる。したがって、塗布される組成物は、液体又はペースト状ではなく、固体粒子状のものとして与えられる。炭素粒子を使用する実施形態では、炭素粒子は、炭素の任意の形態又は種類であってもよい。例示的な炭素には、導電性炭素、例えばグラファイト、カーボンブラック、ランプブラック、又は他の導電性炭素材料が挙げられる。有用な剥離性炭素粒子の例としては、H S A G 3 0 0 グラファイト粒子（Timcal Graphite and Carbon（Bodio, Switzerland）から入手可能）がある。他の有用な材料としては、これらに限定されるものではないが、SUPER P及びENSACO（Timcal）、並びにAsbury Carbon（Asbury, New Jersey）より入手可能なM850が挙げられる。炭素粒子は、多層カーボンナノチューブを含むカーボンナノチューブであってもよく又はこれを含んでもよい。炭素粒子は、0.4～3.0のモース硬度を有し、最大寸法は約100マイクロメートル未満であり得る。

#### 【0044】

第2層のパフイングは、表面に乾燥粒子を塗布するのに適した、当該技術分野では周知

10

20

30

40

50

の任意のパフイング装置（例えば、電動サンダー、電動バファー、オービタルサンダー、ランダムオービタルサンダー）を使用するか、又は手動で（すなわち手で）行うことができる。例示的なパフイング装置は、対象表面に垂直な圧力を作用させると共に前記対象表面に対して平行な平面内で回転するように構成することができるモーター駆動式パフイングアプリケーション（例えば、ディスク、ホイール）を含み得る。パフイングアプリケーションは、パフイング操作の間に対象表面と接触するか、又は接触することを意図したパフイング表面を有し得る。一部の実施形態では、パフイング表面は、金属、ポリマー、ガラス、発泡材（例えば独立気泡型発泡材）、布地、紙、ゴム、又はこれらの組み合わせを含み得る。様々な実施形態において、パフイング表面は、表面に粒子を塗布するための任意の適当な材料で形成することができるアプリケーションパッドを含み得る。アプリケーションパッドは、例えば、織布若しくは不織布又はセルロース材料で形成することができる。アプリケーションパッドは、独立気泡型又は開放気泡型の発泡材料で形成することもできる。他の場合では、アプリケーションパッドは、ブラシ、又はナイロン若しくはポリウレタン製の毛の配列で形成することができる。アプリケーションパッドは、毛、布地、発泡材、及び／又は他の構造体を含むかによらず、塗布される組成物の粒子が入り込んでアプリケーションパッドによって運び去られるようなトポグラフィーを有し得る。

10

20

30

40

50

#### 【0045】

一部の実施形態では、パフイングアプリケーションは、対象表面に対して平行なパターンで動くと共に、対象表面に垂直な回転軸を中心として回転するように構成することができる。パターンは、単純なオービタル運動又はランダムなオービタル運動を含み得る。パフイングアプリケーションの回転は、毎分100オービットの高さ、毎分1,000オービットの高さ、又は更には毎分10,000オービットの高さで行うことができる。パフイングアプリケーションは、少なくとも $0.1 \text{ g/cm}^2$ 、少なくとも $1 \text{ g/cm}^2$ 、少なくとも $10 \text{ g/cm}^2$ 、少なくとも $20 \text{ g/cm}^2$ （少なくとも $0.0098 \text{ kPa}$ 、少なくとも $0.098 \text{ kPa}$ 、少なくとも $0.98 \text{ kPa}$ 、少なくとも $2.0 \text{ kPa}$ ）、又は更には少なくとも $30 \text{ g/cm}^2$ （少なくとも $2.9 \text{ kPa}$ ）の圧力で、対象表面に垂直な方向で適用され得る。

#### 【0046】

第2層は、多くの方法で基板の表面上に又は表面を覆って形成され得る。一手法では、第2層の形成に使用される組成物を最初に表面に直接塗布し、次いでパフイングアプリケーションを組成物及び表面に接触させることができる。別の手法では、組成物を最初にパフイング装置のパフイング表面に塗布し、次いで粒子が装填されたパフイング表面を基板の表面と接触させることができる。更に別の手法では、組成物の一部を表面に直接塗布し、組成物の別の部分をパフイング装置のパフイング表面に塗布した後、粒子が装填されたパフイング表面を表面及び組成物の残りの部分と接触させることができる。

#### 【0047】

一部の実施形態では、本開示のパフイング操作を用いて高品質の薄層（例えばカーボンナノ層）を基板の表面上に又は表面を覆って製造することができる。パフイングされた層の厚さは、パフイング時間を調節することによって調節することができる。一般的にコーティングの厚さは、特定の急速な初期の増大の後、パフイング時間と共に直線的に増大し得る。第2層のコーティング厚さは、パフイング操作において使用される組成物の量を調節することによって調節することもできる。

#### 【0048】

本明細書に述べられるパフイングを使用することによって、均一な厚さ、高い透明度、及び適当なシート抵抗を有する高品質、低コストの炭素の層を製造することができる。更に、前述したように、本開示のパフコーティングプロセスによって製造される炭素層は、一方で単層のグラフェンと異なり、他方でナノ結晶性グラファイトと異なる特徴的な形態を有し得る。例えば、本開示の炭素層は、グラファイト状炭素プレートレットがナノ結晶性グラファイト中に包埋された形態を有し得る。

#### 【0049】

様々な実施形態では、本明細書に記載のパフイングプロセスは、第2層が基板のパターン化されていない部分と溶剤可溶性層の特徴の上面及び側面とに実質的にぴったり一致するように、第2層を基板及びパターン化溶剤可溶性層の全露出面上に形成することができる。更に、このようにぴったり一致する第2層は、溶剤可溶性層を損傷する（例えばパターン特徴を変化させる）ことなく形成され得る。この点において、驚いたことに、本開示のパフイング方法は、溶剤可溶性層の厚さに比べて大きな毛、布地、及び/又は他の表面構造を含む、パフイングアプリアケータパッドの高速反復運動を伴い得るが、溶剤可溶性層を摩耗又は損傷しないことが分かった。したがって、犠牲溶剤可溶性層の物理的一体性は、炭素層形成プロセスにわたって実質的に維持され、鮮明なエッジ解像力を示すパターン化層をもたらすことができる。

10

#### 【0050】

例示的な実施形態では、第2層の基板に対する固着性は、パフイング操作の前、その間、又はその後で、層の接着性が向上するような温度にまで基板を加熱することによって促進することができる。基板への熱入力の方法としては、オープン加熱、ヒートランプ加熱（例えば赤外線）、又は基板と接触した加熱板が挙げられる。

#### 【0051】

様々な実施形態では、第2層は、米国特許第6,511,701号に記載される方法に基づいて基板上に堆積され得る。

#### 【0052】

一部の実施形態では、第2層の形成後に、本開示の方法は、基板から溶剤可溶性層を除去してパターン化層を形成することを含み得る。一般に、溶剤可溶性層の除去は、溶剤によって溶剤可溶性層を溶解させるか、ないしは別の方法で基板から除去するように、溶剤を基板に塗布することを含み得る。溶剤の塗布は、溶剤浸漬、すすぎ、洗浄、噴霧、はけ塗りなどのいずれか又は全てを含み得る。溶剤の塗布は、基板及び溶剤の一方又は両方のかき混ぜ、振動、振盪、攪拌などのいずれか又は全てによって向上され得る。様々な実施形態では、前述の除去プロセスは、溶剤可溶性層の除去に加えて、除去時に溶剤可溶性層に付着している第2層の部分も除去し得る。驚いたことに、かつ有利なことに、本開示の溶剤除去プロセスは、パターン化層を損傷又は劣化させないことが分かった。すなわち、溶剤可溶性層及びそれに付着する第2層の任意の部分の除去後に得られるパターン化層は、高品質であり、優れたエッジ解像力を示す。

20

30

#### 【0053】

図5a～5bは、溶剤可溶性層230及びそれに付着する第2層240の部分を基板220から除去した後の基板220の概略平面図及び概略側面図をそれぞれ示す。図示するように、犠牲溶剤可溶性層230によって形成されたパターン化特徴のほぼ逆である層パターン240'が、基板220の表面210上に形成され得る。

#### 【0054】

本開示の物品は、第2層が炭素層である実施形態において、例えば、検出要素としてパターン化された透明な導電体を用いるタッチセンシティブオーバーレイとして使用され得る。これらには、ディスクリートマトリックスタッチセンサ（米国特許第6,813,957号、同第6,762,752号、同第6,188,391号、同第5,844,506号、同第5,386,219号、及び同第5,007,085号、並びに国際公開第01/27868号、同第01/100074号、及び同第01/52416号に開示されるものなど）、ディスクリートバーセンサ（米国特許第5,650,597号及び米国特許出願公開第2003/0103043号に開示されるものなど）、ディスクリートパッドセンサ（米国特許第4,789,767号に開示されるものなど）、及び他のディスクリート検出要素センサ、並びに導通パターン化検出層センサ（米国特許第4,198,539号に開示されるものなど）が挙げられる。これらの種類のセンサは、容量型、投影型、及び/又は誘導型検出技術において有利に使用されることができ、手持ち式装置（例えば、パームトップコンピュータ、電子手帳、携帯電話、音楽プレーヤなど）、タブレットコンピュータ、カーナビディスプレイ、タッチ入力モニタ、公開情報キオスク、現金自動預

40

50

払機、ゲーム及びエンタテインメント装置などを含む、オンスクリーン入力から恩恵を受ける様々な用途で使用されることができる。

【0055】

本開示の動作を以下の詳細な実施例に関して更に説明する。これらの実施例は、様々な具体的かつ好ましい実施形態及び技術を更に例示するために与えられるものである。しかしながら、本開示の範囲内で多くの変更及び改変がなされ得ることは理解されるべきである。

【実施例】

【0056】

(実施例1)

75マイクロメートル厚のPET基板(Cadillac Plastics, Inc. (Toronto, Canada)から入手したMelinex(登録商標)Polyester Film 393)膜の表面上に、標準的なフレキソ技術を使用して20フィート/分(約6.1メートル/分)の速度で水溶性インクパターンを印刷した。ローラーに取り付けたゴム製のスタンプは、(1~5ミリメートル)寸法の特徴及び間隙を有した。水溶性インクは、約250cPの粘度を有し、概ね米国特許第4,895,630号に記載されるような組成物から構成された。

【0057】

水溶性インクパターンの印刷後、グラファイト粉末(TIMCAL Ltd. (Switzerland)から入手したTIMREX(登録商標)HSAG 300)を約20秒間バフイングすることにより、印刷されたPET基板被膜層の8インチ×11インチ(約20.3センチメートル×27.9センチメートル)区画を炭素層でコーティングした。グラファイト粉末のバフイングは、概ね米国特許第6,511,701号に記載されるようなオービタル仕上げサンダー(Makita USA, Inc. (La Mirada, California)から入手したModel BO4900V Finishing Sander)に取り付けたペイントパッド(Shur-Line (Huntersville, North Carolina)から入手したShur-Line(登録商標)ペイントパッド)を使用して達成した。

【0058】

驚いたことに、バフイングは、インクパターンを明らかに損なうことはなかった。次に、炭素コーティングした物品を、水を使用してペーパータオルで優しく拭き取ることにより洗浄した。直ちに、水溶性インクパターン上の炭素コーティング領域を除去し、水溶性インクがない部分の炭素コーティング領域は無傷で残した。これにより、水溶性インク適用範囲の逆パターンを有する、非常に明確なエッジを備えた、PET基板上のパターン化炭素コーティングが生じた。こうして、驚くほど簡単にPET上のパターン化炭素コーティングを得た。

【0059】

パターンの電気シート抵抗を手持ち式2プローブメーターで測定し、 $10^3$  / [ ] 未満を検出した。

【0060】

(実施例2)

実施例2は、水溶性インクで印刷されたPET基板を、Magentaミクロスフェア(Tartan Color & Chemicals (Ontario, Canada)から入手したMP-MG5518)と15:85の重量比で混合したグラファイト粉末(TIMREX(登録商標)HSAG 300)を使用してバフイングした以外は、実施例1と同じ方法で調製した。

【0061】

実施例1の場合と同様に、バフイングは、水溶性インクパターンを明らかに損なうことはなかった。得られたパターンの特徴の幅は、1ミリメートル~5ミリメートルの範囲であった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 2 】

パターンの電気シート抵抗を手持ち式 2 プローブメーターで測定し、約  $10^4$  オーム / [ ] を検出した。

## 【 0 0 6 3 】

## ( 実施例 3 )

実施例 3 は、水溶性インクパターンを約 5 mm の特徴の間隔及び約 40 マイクロメートルの特徴の幅で印刷した以外は、実施例 2 と同じ方法で調製した。バフイング後、炭素コーティングした物品を水で洗浄し、パターン化炭素コーティングを現出させた。水溶性インクパターンの印刷後及び洗浄後の試料の 8 倍の倍率での光学顕微鏡写真を図 6 A 及び 6 B にそれぞれ示す。水溶性インクパターンの印刷後及び洗浄後の試料の 100 倍の倍率での光学顕微鏡写真を図 7 A 及び 7 B にそれぞれ示す。パターン化炭素コーティングの品質は、水溶性インクパターンの品質に詳細に従うことを観察した。

10

## 【 0 0 6 4 】

## ( 実施例 4 )

グラファイト粉末の代わりに二硫化モリブデン粉末 ( $\text{MoS}_2$ 、6 マイクロメートルの平均粒度、Rose Mill (Hartford, CT) から入手) を PET 基板上にバフイングした以外は、実施例 1 の方法を繰り返した。印刷されたインクパターンを  $\text{MoS}_2$  粉末でコーティングした後、非常に均一な  $\text{MoS}_2$  層を観察した。水で洗浄後、コーティングされた PET は、約 40 マイクロメートル幅のパターン化された  $\text{MoS}_2$  の線を生じた。

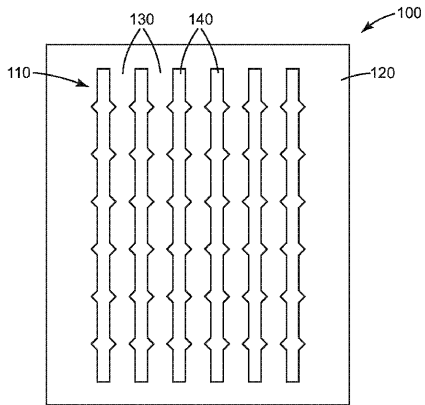
20

## 【 0 0 6 5 】

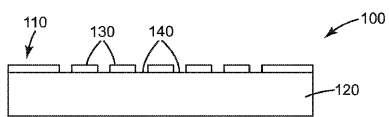
## ( 実施例 5 )

グラファイト粉末の代わりに六方晶窒化ホウ素粉末 ( $\text{h-BN}$ 、5 マイクロメートルの平均粒度、M. K. Impex Corporation (Mississauga, Canada) から入手) を PET 基板上にバフイングした以外は、実施例 1 の方法を繰り返した。水で洗浄後、コーティングされた PET は、約 40 マイクロメートル幅のパターン化された  $\text{h-BN}$  のトレースを生じた。

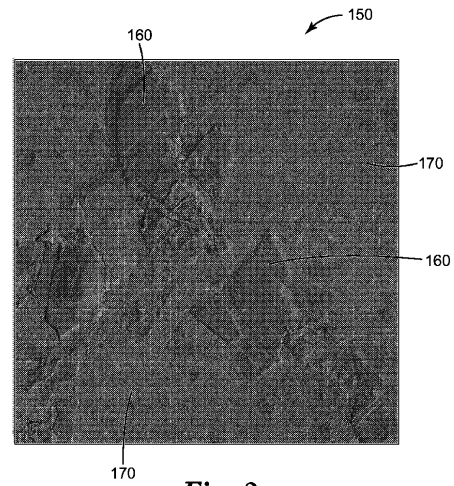
【図 1 a】

*Fig. 1a*

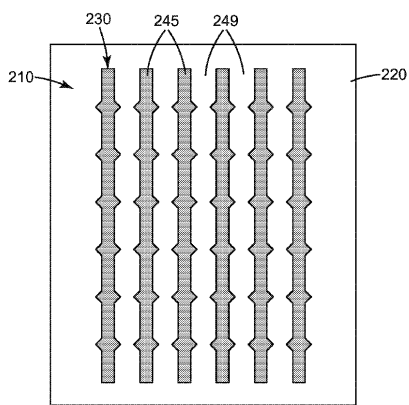
【図 1 b】

*Fig. 1b*

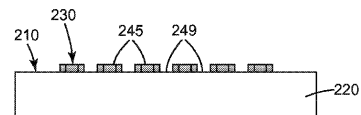
【図 2】

*Fig. 2*

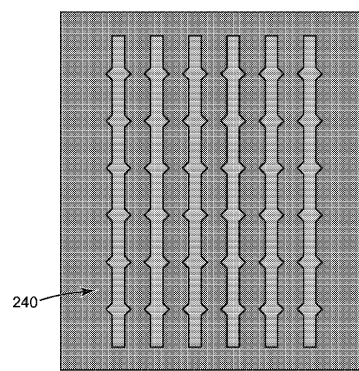
【図 3 a】

*Fig. 3a*

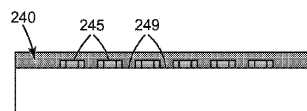
【図 3 b】

*Fig. 3b*

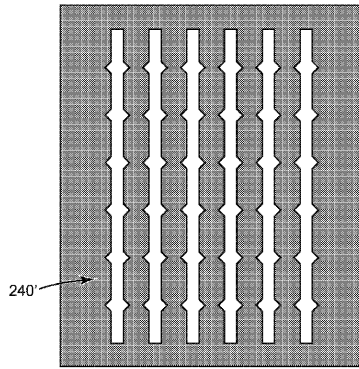
【図 4 a】

*Fig. 4a*

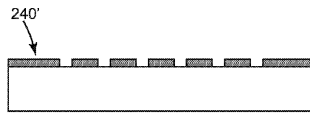
【図 4 b】

*Fig. 4b*

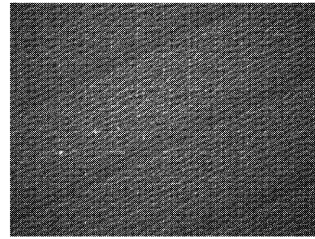
【図 5 a】

*Fig. 5a*

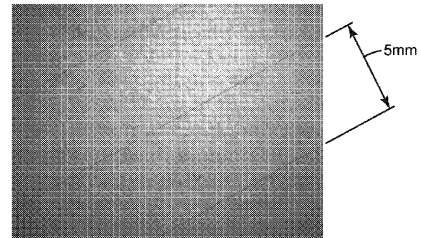
【図 5 b】

*Fig. 5b*

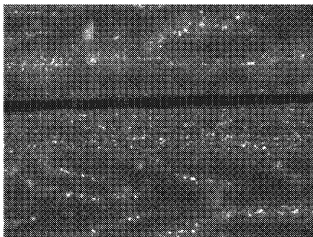
【図 6 a】

*Fig. 6a*

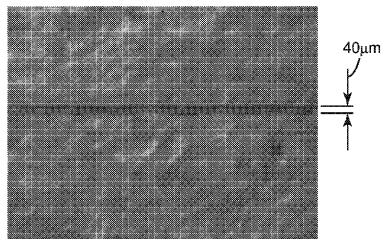
【図 6 b】

*Fig. 6b*

【図 7 a】



*Fig. 7a*

【図 7 b】

*Fig. 7b*



## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. <b>PCT/US2013/044921</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>H01L 21/027(2006.01)H, H01L 21/02(2006.01)H</b>		
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) H01L 21/027; H01L 21/312; G03F 7/00; G03F 7/20; H01L 23/28; H01L 21/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: lithography, pattern, coating, exfoliate, soluble, solvent, carbon		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2012-0122037 A1 (MICHAEL L. BRADFORD et al.) 17 May 2012 See abstract; paragraphs [0006]-[0064] and figure 1.	1-3, 14
Y	US 2011-0101507 A1 (HAKEEM AKINMADE YUSUFF et al.) 05 May 2011 See abstract; paragraph [0019] and figures 5-9B.	1-3, 14
A	KR 10-2007-0068909 A (HYNIX SEMICONDUCTOR INC.) 02 July 2007 See abstract; page 2 and figures 5-8.	1-3, 14
A	US 2010-0279110 A1 (TSUTOMU OGIHARA et al.) 28 October 2010 See abstract; paragraphs [0055]-[0061], [0079]-[0080], [0086], [0106]-[0109] and figures 1, 3.	1-3, 14
A	US 6221562 B1 (DIANE C. BOYD et al.) 24 April 2001 See abstract; column 2, line 62 - column 4, line 10 and figures 1A-1D.	1-3, 14
<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 27 August 2013 (27.08.2013)		Date of mailing of the international search report <b>27 August 2013 (27.08.2013)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer CHOI Sang Won  Telephone No. +82-42-481-8291

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2013/044921

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☒ Claims Nos.: 5  
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:  
Claim 5 is unclear, because it refers to multiple dependent claim 4 which does not comply with the third sentence of PCT Rule 6.4(a).
  
3. ☒ Claims Nos.: 4,6-13  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3. ☐ 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. ☐ 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**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/US2013/044921**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012-0122037 A1	17/05/2012	CN 102439522 A EP 2457125 A2 JP 2012-533778 A JP 5247936 B2 KR 10-1286631 B1 KR 10-2012-0044366 A SG 177240 A1 TW 201111917 A WO 2011-011139 A2 WO 2011-011139 A3	02/05/2012 30/05/2012 27/12/2012 24/07/2013 22/07/2013 07/05/2012 28/02/2012 01/04/2011 27/01/2011 21/04/2011
US 2011-0101507 A1	05/05/2011	US 2012-205786 A1 US 2012-231554 A1 US 8288271 B2	16/08/2012 13/09/2012 16/10/2012
KR 10-2007-0068909 A	02/07/2007	None	
US 2010-0273110 A1	28/10/2010	JP 2010-256626 A JP 5112380 B2 US 8343711 B2	11/11/2010 09/01/2013 01/01/2013
US 6221562 B1	24/04/2001	KR 10-0354598 B1 KR 10-2000-0047525 A	30/09/2002 25/07/2000

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 ディヴィガルピティヤ, ランジス  
カナダ, オンタリオ州 エヌ5 ヴィ 3アール6, ロンドン, オックスフォード ストリート イースト 1840

(72)発明者 ベクロヴスキー, ミカイル エル.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, 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 ドッズ, ショーン シー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, 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) 5E339 AA01 AA02 AB02 AB07 AD01 BC10 BD03 BD07 BD11 BE03  
CD01 CE12 CE18 CF16 CF17 CG04 GG02