(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 046 160 A1** 2008.04.03

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 046 160.6**
(22) Anmeldetag: **29.09.2006**
(43) Offenlegungstag: **03.04.2008**

(51) Int Cl.[8]: ***G02B 1/10*** (2006.01)
***G11B 7/24*** (2006.01)
***C03C 17/25*** (2006.01)

(71) Anmelder:
**Bayer MaterialScience AG, 51373 Leverkusen, DE**

(72) Erfinder:
**Hildenbrand, Karlheinz, Dr., 47802 Krefeld, DE;**
**Bruder, Friedrich-Karl, Dr., 47802 Krefeld, DE;**
**Oser, Rafael, Dr., 47800 Krefeld, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Beschichtetes Erzeugnis enthaltend eine hochbrechende und kratzfeste Schicht**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein beschichtetes Erzeugnis, enthaltend ein Substrat (S) und eine Beschichtung (A), wobei die Beschichtung (A) dadurch gekennzeichnet ist, dass diese einen Realteil n des Brechungsindex von mindestens 1,70, einen Imaginäranteil k des Brechungsindex von höchstens 0,016, eine Oberflächenrauigkeit als Ra-Wert von weniger als 20 nm und eine Kratzfestigkeit von kleiner oder gleich 0,75 µm Kratztiefe aufweist, wobei der Realteil und der Imaginäranteil des Brechnungsindex bei einer Wellenlänge von 400-410 nm (d. h. im Wellenlängenbereich des blauen Lasers) gemessen wurden, wobei die Oberflächenrauigkeit als Ra-Wert mittels AFM (atomic force microscopy) gemessen wurde und wobei zur Bestimmung der Kratzfestigkeit auf die Beschichtung eine Diamantnadel mit einem Spitzenradius von 50 µm bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 1,5 cm/s und einem Auflagegewicht von 40 g geführt wurde und die resultierende Kratztiefe gemessen wurde. Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der beschichteten Erzeugnisse und deren Verwendung zur Herstellung von optischen Datenspeichern sowie die zur Herstellung der beschichteten Erzeugnisse eingesetzte Gießlösung.

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein beschichtetes Erzeugnis enthaltend ein Substrat (S) und eine Beschichtung (A), wobei die Beschichtung (A) dadurch gekennzeichnet ist, dass diese einen Realteil n des komplexen Brechungsindex von mindestens 1,70, einem Imaginäranteil k des komplexen Brechungsindexes von höchstens 0,016, eine Oberflächenrauhigkeit als Ra-Wert von weniger als 20 nm und eine Kratzfestigkeit von kleiner oder gleich 0,75 µm Kratztiefe aufweist, wobei der Realteil und der Imaginäranteil des Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 400–410 nm (d.h. im Wellenlängenbereich des blauen Lasers) gemessen wurden, wobei die Oberflächenrauhigkeit als Ra-Wert mittels AFM (atomic force microscopy) gemessen wurde und wobei zur Bestimmung der Kratzfestigkeit auf die Beschichtung eine Diamantnadel mit einem Spitzenradius von 50 µm bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 1,5 cm/s und einem Auflagegewicht von 40 g geführt wurde und die resultierende Kratztiefe gemessen wurde. Diese Beschichtungen (A) werden im Folgenden auch als „high refractive index Layer" (HRI-Beschcihtung) bezeichnet. Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der beschichteten Erzeugnisse und deren Verwendung zur Herstellung von optischen Datenspeichern sowie die zur Herstellung der beschichteten Erzeugnisse eingesetzte Gießlösung.

**[0002]** Beschichtungen mit einem hohen Brechungsindex (n) sind aus verschiedenen Anwendungen bekannt, beispielsweise bei optischen Linsen, Antireflexbeschichtungen oder planaren Wellenleitern. Beschichtungen mit hohen Brechungsindizes können prinzipiell nach verschiedenen Methoden hergestellt werden. Auf rein physikalischem Weg werden im sogenannten „Sputter-Verfahren" hochbrechende Metalloxide, wie beispielsweise $TiO_2$, $Ta_2O_5$, $CeO_2$, $Y_2O_3$ im Hochvakuum über Plasmaverfahren abgeschieden. Während hierbei problemlos Brechungsindizes von über 2.0 im sichtbaren Wellenlängenbereich erreicht werden können, ist das Verfahren relativ aufwändig und teuer.

**[0003]** Aus EP 0964019 A1 und WO 2004/009659 A1 sind organische Polymere, beispielsweise Schwefel haltige Polymere oder halogenierte Acrylate (Tetrabromphenylacrylat, Polyscience Inc.) bekannt, die inhärent einen höheren Brechungsindex als konventionelle Polymere besitzen und die nach einfachen Methoden aus organischen Lösungen nach konventionellen Beschichtungsverfahren auf Oberflächen appliziert werden können. Allerdings sind hierbei die Brechungsindizes auf Werte bis zu ca. 1,7, gemessen im sichtbaren Wellenlängenbereich, beschränkt.

**[0004]** Eine weitere Verfahrensvariante, die zunehmend an Bedeutung gewinnt, basiert auf Metalloxid-Nanopartikeln, die in organische oder polymere Bindemittelsysteme eingearbeitet werden. Die entsprechenden Nanopartikel-Polymer Hybridrezepturen können in einfacher Weise kostengünstig, beispielsweise mittels Spin Coating, auf verschiedene Substrate appliziert werden. Die erreichbaren Brechungsindizes liegen üblicherweise zwischen den zuerst genannten Sputter-Oberflächen und den Schichten aus hochbrechenden Polymeren. Mit steigenden Nanopartikelgehalten lassen sich steigende Brechungsindizes erreichen. Beispielsweise offenbart US 2002/176169 A1 die Herstellung von Nanopartikel-Acrylat Hybridsystemen, wobei die hochbrechenden Schichten ein Metalloxid, wie beispielsweise Titanoxid, Indiummoxid oder Zinnoxid, sowie ein UV-vernetzbares Bindemittel, beispielsweise auf Acrylat-Basis, in organischem Lösemittel enthalten. Nach Spin Coaten, Abdampfen des Lösemittels und UV-Bestrahlung werden entsprechende Beschichtungen mit einem Realteil n des Brechungsindex von 1,60 bis 1,95, gemessen im sichtbaren Wellenlängenbereich, erhalten.

**[0005]** Die erfindungsgemäße HRI Beschichtung kann die oberste Schicht von optischen Datenspeichern (ODS) bilden und ermöglicht die Einkopplung von Licht im evaneszenten Feld einer Nahfeld-Linse (Solid Immersion Lens, SIL) in den optischen Datenspeicher. Dadurch kann die Größe des Laserflecks in der Informations- oder der Recordingschicht unter die Beugungsbegrenzung verkleinert werden, was eine Erhöhung der Datenspeicherdichte ermöglicht. Die HRI-Beschichtung kann auch als Koppelschicht zwischen zwei oder mehreren Informations- oder Recordingschichten verwendet werden. Für eine möglichst hohe Speicherdichte ist es notwendig, dass der der Realteil n des Brechungsindex der HRI-Beschichtung möglichst hoch ist. Aus dem Stand der Technik bekannte Beschichtungen begrenzen wegen ihres Brechungsindexes n zwischen 1.45 bis 1.6 die Speicherdichte daraus resultierender ODS. Es war daher Aufgabe, eine HRI-Beschichtung mit hohem Brechungsindex zu entwickeln.

**[0006]** Da das evaneszente Feld nur in einem Abstand zur Oberfläche der Nahfeld-Linse von einem Bruchteil der Lichtwellenlänge existiert (Nahfeld-Optik), muss der Abstand zwischen der Oberfläche der Nahfeld-Linse und der HRI-Beschichtung des beschichteten Erzeugnisses sehr klein sein, typischerweise im Bereich von 20–50 nm. Um Berührungen der Nahfeld-Linse mit der Oberfläche des beschichteten Erzeugnisses möglichst zu vermeiden, soll daher die Rauhigkeit der HRI-Beschichtung möglichst klein sein. Im Falle einer Berührung der Nahfeld-Linse mit der HRI-Beschichtung darf einerseits die Nahfeld-Linse nicht durch Abrieb verschmutzt

werden und andererseits darf die HRI-Beschichtung und/oder die darunterliegenden Schichten nicht beschädigt werden. Daher ist eine hohe Kratzfestigkeit der HRI-Beschichtung wichtig.

**[0007]** Um das evaneszente Licht möglichst effektiv durch die HRI-Beschichtung zu führen zu können, sollen Verluste durch Absorption und/oder Streuung des Lichtes in der HRI-Beschichtung möglichst klein sein, d.h. die Extinktion der HRI-Beschichtung soll möglichst klein sein. Ein Maß für die Extinktion ist der Imaginärteil k des komplexen Brechungsindexes $n^* = n + i \cdot k$.

**[0008]** Mit Hilfe von Farbstoffen als Beschichtungsmaterial, die eine scharfe Absorptionskanten aufweisen und somit bei der Wellenlänge des blauen Lasers (400–410 nm) einen hohen Realteil n des Brechungsindex durch Resonanzüberhöhung erzeugen, kann zwar eine glatte Oberfläche erzeugt werden, dagegen wird aber die geforderte hohe Kratzfestigkeit der HRI-Beschichtung nicht erreicht.

**[0009]** Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Beschichtung (A) bereitzustellen, welche die geforderte Kombination der vier Eigenschaften aufweist, nämlich einen hohen Realteil n des komplexen Brechungsindex, einem möglichst kleinen Imaginäranteil k des Brechungsindex, eine möglichst niedrige Oberflächenrauhigkeit sowie eine möglichst hohe Kratzfestigkeit. Insbesondere war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Beschichtung (A) bereitzustellen, die dadurch gekennzeichnet ist, dass diese Beschichtung (A) einen Realteil n des Brechungsindex von mindestens 1,70, einem Imaginäranteil k des Brechungsindexes von höchstens 0,016, eine Oberflächenrauhigkeit als Ra-Wert von weniger als 20 nm und eine Kratzfestigkeit von kleiner oder gleich 0,75 µm Kratztiefe aufweist.

**[0010]** Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäße Aufgabe gelöst wird durch eine Beschichtung (A) erhältlich durch die Schritte

i) anteiliger Austausch des in einer wässrigen Nanopartikelsuspension enthaltenen Wassers durch mindestens ein organisches Lösemittel, so dass die resultierende Nanopartikelsuspension (A1) einen Wassergehalt von 5 bis 50 Gew.-% aufweist,

ii) Zugabe mindestens eines Bindemittels (A2) zu der Nanopartikelsuspension (A1) unter Erhalt einer Gießlösung (A*),

iii) Aufbringen dieser Gießlösung (A*) auf ein Substrat (S) oder auf eine Informations- und Speicherschicht (B) und

iv) Vernetzen der Gießlösung (A*) durch thermische oder photochemische Methoden.

**[0011]** Gegenstand der Erfindung ist daher ein beschichtetes Erzeugnis enthaltend ein Substrat (S) und eine Beschichtung (A) erhältlich durch die Schritte

i) anteiliger Austausch des in einer wässrigen Nanopartikelsuspension enthaltenen Wassers durch mindestens ein organisches Lösemittel, so dass die resultierende Nanopartikelsuspension (A1) einen Wassergehalt von 5 bis 50 Gew.-% aufweist,

ii) Zugabe mindestens eines Bindemittels (A2) zu der Nanopartikelsuspension (A1) unter Erhalt einer Gießlösung (A*),

iii) Aufbringen dieser Gießlösung (A*) auf ein Substrat (S) oder auf eine Informations- und Speicherschicht (B) und

iv) Vernetzen der Gießlösung (A*) durch thermische oder photochemische Methoden.

**[0012]** Vorzugsweise wird nach Schritt iii) das mit der Gießlösung (A*) benetzte Substrat (S) ganz oder teilweise von Lösungsmittel befreit und/oder die nach Schritt iv) resultierende Beschichtung thermisch nachbehandelt wird.

**[0013]** Das beschichtetes Erzeugnis gemäß der vorliegenden Erfindung enthält ein Substrat (S) und eine Beschichtung (A), wobei die Beschichtung (A) dadurch gekennzeichnet ist, dass diese einen Realteil n des komplexen Brechungsindex n von mindestens 1,70, bevorzugt mindestens 1,80, besonders bevorzugt mindestens 1,85 einem Imaginäranteil k des komplexen Brechungsindexes von höchstens 0,016, bevorzugt höchstens 0,008, eine Oberflächenrauhigkeit als Ra-Wert von weniger als 20 nm und eine Kratzfestigkeit von kleiner oder gleich 0,75 µm, bevorzugt kleiner oder gleich 0,7 µm, besonders bevorzugt kleiner oder gleich 0,65 µm Kratztiefe aufweist.

**[0014]** Die Eigenschaften der Beschichtung (A) des beschichteten Erzeugnisses wurden wie folgt bestimmt: Der Realteil n und der Imaginäranteil k des komplexen Brechungsindex wurden bei einer Wellenlänge von 400–410 nm (d.h. im Wellenlängenbereich des blauen Lasers) gemessen. Die Oberflächenrauhigkeit wurde als Ra-Wert mittels AFM (atomic force microscopy) gemessen. Zur Bestimmung der Kratzfestigkeit wurde auf

die Beschichtung eine Diamantnadel mit einem Spitzenradius von 50 µm bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 1,5 cm/s und einem Auflagegewicht von 40 g geführt wurde und die resultierende Kratztiefe gemessen wird. Einzelheiten zur den jeweiligen Meßmethoden sind im Abschnitt zur Herstellung und Prüfung der beschichteten Erzeugnisse angegeben.

Beschichtung A

**[0015]** Die Beschichtung A ist erhältlich aus der Gießlösung A*, wobei die Gießlösung A* auf ein Substrat (S) oder auf eine Informations- und Speicherschicht (B) aufgebracht und vernetzt wird.

Komponente A* (Gießlösung)

**[0016]** Die erfindungsgemäße Gießlösung A* enthält die Komponenten
A1: eine Suspension enthaltend Nanopartikel und ein Gemisch aus Wasser und mindestens ein organisches Lösemittel,
A2: ein Bindemittel und
gegebenenfalls A3: weitere Additive (Komponente A.3).

**[0017]** Unter Nanopartikel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Teilchen verstanden, die eine mittlere Teilchengröße ($d_{50}$) von unter 100 nm, bevorzugt 0,5 bis 50 nm, besonders bevorzugt von 1 bis 40 nm, insbesondere bevorzugt von 5 bis 30 nm aufweisen. Bevorzugte Nanopartikel weisen darüber hinaus einen $d_{90}$-Wert von kleiner 200 nm, insbesondere kleiner 100 nm, besonders bevorzugt kleiner 40 nm, insbesondere bevorzugt kleiner 30 nm auf. Vorzugsweise liegen die Nanopartikel in der Suspension monodispers vor. Die mittlere Teilchengröße $d_{50}$ ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Der $d_{90}$-Wert ist der Durchmesser, unterhalb dessen 90 Gew.-% der Teilchen liegen. Zur Bestimmung der Partikelgröße und für den Nachweis der Monodispersität ist die Laserlichtstreuung oder bevorzugt der Einsatz der Analytischen Ultrazentrifugation (AUZ) geeignet. Die AUZ ist dem Fachmann bekannt, wie beispielsweise in Particle Characterization", Part. Part. Syst. Charact., 1995, 12, 148–157 beschrieben.

**[0018]** Zur Herstellung der Komponente A1 (eine Suspension enthaltend Nanopartikel und ein Gemisch aus Wasser und mindestens ein organisches Lösemittel) sind wässrige Suspensionen von Nanopartikel aus $Al_2O_3$, $ZrO_2$, ZnO, $Y_2O_3$, $SnO_2$, $SiO_2$, $CeO_2$, $Ta_2O_5$, $Si_3N_4$, $Nb_2O_5$, $NbO_2$, $HfO_2$ oder $TiO_2$ geeignet, wobei insbesondere eine wässrige Suspension von $CeO_2$-Nanopartikel geeignet ist. Besonders bevorzugt enthalten die wässerigen Suspensionen der Nanopartikel eine oder mehrere Säuren, vorzugsweise Carbonsäuren RC(O)OH mit R = H, $C_1$ bis $C_{18}$-Alkyl, welches gegebenenfalls durch Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom substituiert sein kann, oder $C_5$ bis $C_6$-Cycloalkyl, $C_6$ bis $C_{20}$-Aryl oder $C_7$ bis $C_{12}$-Aralkyl, welches jeweils gegebenenfalls durch $C_1$ bis $C_4$-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom substituiert sein kann. Vorzugsweise ist R = Methyl, Ethyl, Propyl oder Phenyl, besonders bevorzugt ist R = Ethyl. Die Nanopartikelsuspension können als Säure auch Mineralsäure wie beispielsweise Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure enthalten. Die wässerigen Suspensionen der Nanopartikel enthalten vorzugsweise 0,5–10 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-Teile Säure bezogen auf die Summe der Gew.-Teile aus Säure und Wasser. Beispielsweise sind die Nanopartikel-Suspensionen NanoCeria® $CeO_2$-ACT (eine wässerige, mit Essigsäure stabilisierte Suspension von $CeO_2$ Nanopartikel, pH-Wert = 3,0) und $CeO_2$-NIT (eine wässerige, mit Salbetersäure stabilisierte Suspension von $CeO_2$ Nanopartikel, pH Wert = 1,5) der Fa. Nyacol NanoTechn., Inc., USA geeignet.

**[0019]** Aus diesen wässerigen Suspensionen der Nanopartikel wird das Wasser teilweise durch mindestens ein organisches Lösemittel ersetzt. Dieser anteilige Lösemittelaustausch erfolgt mittels Destillation oder mittels Membranfiltration, vorzugsweise mittels Ultrafiltration, beispielsweise nach dem „cross flow" Verfahren. Bei der cross flow Ultrafiltration handelt es sich um eine Ausführungsform der Ultrafiltration im technischen Maßstab (M. Mulder: Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Acad. Publ., 1996, 1. Aufl.). Hierbei wird die Membran mit der zu filtrierenden Lösung (feed Lösung) tangential überströmt. Für diesen Lösemittelaustausch wird vorzugsweise mindestens ein Lösemittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkohole, Ketone, Diketone, cyclische Ether, Glykole, Glykolether, Glykolester, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid und Propylencarbonat eingesetzt. Bevorzugt wird ein Lösemittelgemisch aus mindestens zwei Lösemitteln der zuvor genannten Gruppe eingesetzt, wobei besonders bevorzugt ein Lösemittelgemisch aus 1-Methoxy-2-propanol und Diacetonalkohol eingesetzt wird. Insbesondere bevorzugt wird ein Lösemittelgemisch aus 1-Methoxy-2-propanol (MOP) und Diacetonalkohol (DAA), vorzugsweise im Verhältnis von 95:5 bis 30:70, besonders bevorzugt 90:10 bis 50:50 eingesetzt. Im jeweils eingesetzten Lösemittel kann Wasser enthalten sein, bevorzugt in einer Menge bis 20 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 5–15 Gew.-%.

**[0020]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Suspensionen der Nanopartikel durch Lösemittelaustausch in mindestens einem der zuvor genannten organischen Lösemittel hergestellt und anschließend wird ein weiteres Lösemittel zugemischt, wobei dieses weitere Lösemittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkohole, Ketone, Diketone, cyclische Ether, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Dioxan, Glykole, Glykolether, Glykolester, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid, Solketal, Propylencarbonat und Alkylacetat, beispielsweise Butylacetat. Auch bei dieser Ausführungsform kann im eingesetzten Lösemittel jeweils Wasser enthalten sein, bevorzugt in einer Menge bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 5–15 Gew.-%.

**[0021]** Bevorzugt eingesetzt werden Ultrafiltrationsmembranen aus Polyetherpolysulphon, die vorzugsweise eine Ausschlussgrenze (cut off) von kleiner 200.000 D, bevorzugt kleiner 150 000 D, besonders bevorzugt von kleiner 100 000 D haben. Die Ausschlußgrenze (cut off) einer Membran ist dadurch definiert, dass Moleküle der entsprechenden Größe (beispielsweise 200.000 D und größer), zurückgehalten werden, während Moleküle und Partikel mit kleineren Größen permeieren können („Basic Principles of Membrane Technology", M. Mulder, Kluwer Academic Publishers, 1996, 1. Aufl.). Derartige Ultrafiltrationsmembrane halten die Nanopartikel auch bei hohen Durchflussraten zurück, während das Lösemittel permeiert. Erfindungsgemäß erfolgt der Lösemittelaustausch durch kontinuierliche Filtration, wobei das permeierende Wasser durch die entsprechende Menge des Lösemittels bzw. Lösemittelgemisches ersetzt wird. Alternativ zu Polymermembranen können auch keramische Membrane im Verfahrensschritt des Lösemittelaustauschs eingesetzt werden.

**[0022]** Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass der Austausch des Wassers gegen eines der zuvor genannten organischen Lösemittel bzw. Lösemittelgemische einen Grenzwert von 5 Gew.-% in der resultierenden Nanopartikelsuspension (A1) nicht unterschreitet. Vorzugsweise wird der Wasseraustausch mit dem organischen Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch so durchgeführt, dass die resultierende Nanopartikelsuspension (A1) einen Wassergehalt von 5 bis 50 Gew%, bevorzugt 7–30 Gew.-% besonders bevorzugt 10–20 Gew.-% enthält. Die resultierende Nanopartikelsuspension enthält bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 35 Gew.-% an Nanopartikel (im Folgenden als Nanopartikel-Feststoffanteil bezeichnet).

**[0023]** Wird der Lösemittelaustausch der Nanopartikelsuspension an der Membranzelle länger durch geführt, so dass ein Wassergehalt von weniger als 5 Gew% resultiert, so kommt es zur Partikelaggregation, so dass die daraus resultierende Beschichtung nicht die Bedingungen der Monodispersität sowie der hohen Transparenz erfüllen. Ist der Wassergehalt in der organisch basierten Nanopartikelsuspension dagegen größer als 50 Gew.-%, so lassen sich in dieser wasserhaltigen Suspension die in einem nachfolgenden Schritt einzusetzenden Bindemittel nicht mehr klar lösen, so dass in diesen beiden Fällen, d.h. bei agglomerierten Nanopartikeln oder bei nicht klar gelösten Bindemitteln, Beschichtungen resultieren, welche die gleichzeitige Forderung nach hohem Brechungsindex n und hoher Transparenz nicht erfüllen.

**[0024]** Als Bindemittel (A2) können sowohl nichtreaktive, thermisch trocknende Thermoplaste, bspw. Polymethacrylmethacrylat (Elvacite®, Fa.Tennants) oder Polyvinylacetat (Mowilith 30®, Fa. Synthomer) eingesetzt werden, als auch reaktive Monomerkomponenten, die nach der Beschichtung durch eine chemische Reaktion oder mittels einer photochemischen Reaktion zu hochvernetzten Polymermatrizen umgesetzt werden können. Beispielsweise erfolgt die Vernetzung mit Hilfe von UV Bestrahlung. Eine Vernetzung mit Hilfe von UV-Bestrahlung ist im Hinblick auf eine erhöhte Kratzfestigkeit besonders bevorzugt. Bei den reaktiven Komponenten handelt es sich bevorzugt um UV vernetzbare Acrylatsysteme, wie sie beispielsweise in P.G. Garratt in „Strahlenhärtung" 1996, C. Vincentz Vlg., Hannover, beschrieben werden. Bevorzugt ist das Bindemittel (A2) ausgewählt aus mindestens einem der Gruppe bestehend aus Polyvinylacetat, Polymethylmethacrylat, Polyurethan und Acrylat. Besonders bevorzugt ist das Bindemittel (A2) ausgewählt ist aus mindestens einem der Gruppe bestehend aus Hexandioldiacrylat (HDDA), Tripropylenglykoldiacrylat, Dipentaerytritpentaacrylat, Dipentaerytrithexaacrylat (DPHA), Ditrimethylolpropantetraacrlat (DTMPTTA), Tris-(2-hydroxyethyl)isocyanurattriacrylat, Pentaeritrittriacrylat, Tris-(2-hydroxyethyl)isocyanurattriacrylat und Hexandioldiacrylat (HDDA).

**[0025]** Bei den als weitere Additive (A3) in der Gießlösung eingesetzten Komponenten handelt es sich vorzugsweise um mindestens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe der Photoinitiatoren und Thermoinitiatoren. Bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten der Gießlösung werden bis zu 3 Gewichtsteile an Additiven (A3) eingesetzt, bevorzugt 0,05 bis 1 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gewichtsteile. Typische Photoinitiatoren (UV-Initiatoren) sind α-Hydroxyketone (Irgacure® 184, Fa. Ciba) oder Monoacylphosphine (Darocure® TPO, Fa. Ciba). Die zur Initiierung der UV Polymerisation benötigte Energiemenge (Energie der UV Strahlung) liegt im Bereich von ca. 0.5 bis 4 J/cm$^2$, besonders bevorzugt im Bereich von 2.0 bis 3.0 J/cm$^2$ beschichtete Fläche. Als weitere Additive kommen noch sog. Beschichtungsadditive, wie sie

bspw. von der Fa. Byk/Altana (46483 Wesel, Deutschland) unter dem Namen BYK, bspw. BYR 344®, angeboten werden, in Frage.

**[0026]** Die Gießlösung A* für die erfindungsgemäßen hochbrechenden Beschichtungen werden hergestellt, indem mindestens ein Bindemittel (A2) und gegebenenfalls weitere Additive (A3) in einem organischen Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch, welches Wasser enthalten kann, gelöst werden. Die resultierende Lösung (im Folgenden als Bindemittellösung bezeichnet) wird mit der Komponente A1 vermischt und gegebenenfalls filtriert und entgast. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Komponente A1 dasselbe organische Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch wie die Bindemittellösung.

**[0027]** Vorzugsweise weist die Gießlösung A* die folgende Zusammensetzung auf:
12 bis 30 Gew.-Teile, bevorzugt 13 bis 25 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 14 bis 19 Gew.-Tle Nanopartikel-Feststoffanteil,
2 bis 8 Gew.-Teile, bevorzugt 2,5 bis 5 Gew.-Teile Bindemittel,
0 bis 3 Gew.-Teile, bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-Tle weitere Additive (A3)
7 bis 28 Gew.-Teile, bevorzugt 15 bis 27 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 20 bis 26 Gew.-Tle Wasser und
32 bis 79 Gew.-Teile, bevorzugt 42 bis 70 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 50 bis 63 Gew.-Tle. organisches Lösemittel,
wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten auf 100 normiert ist.

**[0028]** Die Gießlösung A* weißt im Allgemeinen einen Feststoffgehalt von 10 bis 50 Gew.-% auf, bevorzugt von 14–28 Gew.-%. Der Feststoffgehalt der Gießlösung A* ist die Summe aus Komponenten A2, A3 und Nanopartikel-Festoffanteilanteil. Das Verhältnis von Bindemittel (A2) zu Nanopartikel-Festoffanteilanteil in der Gießlösung ist vorzugsweise 40:60 bis 7:93, besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis 26:74 bis 12:88.

**[0029]** Die Schichtdicke der Beschichtung A beträgt 50 nm bis 10.000 nm, bevorzugt 100 nm bis 2.000 nm, besonders bevorzugt 150 nm bis 900 nm. Die Schichtdicken kann durch den Feststoffgehalt der Gießlösung eingestellt werden, insbesondere bei dem Verfahren des Spin Coatings. Werden hohe Schichtdicken der Beschichtung angestrebt, wird mit einem höheren Feststoffgehalt der Gießlösung gearbeitet, werden dünnere Beschichtungen angestrebt, wird mit einem niedrigen Feststoffgehalt der Gießlösung gearbeitet.

Substrat S

**[0030]** Das Substrat (S) ist ausgewählt aus mindestens einem der Gruppe bestehend aus Glas, Quarz, Silizium und organisches Polymer. Als organisches Polymer wird vorzugsweise Polycarbonat, Polymethacrylat, Polyester, Cycloolefinpolymer, Epoxidharz und UV-härtbares Harz eingesetzt. Bevorzugt handelt es sich um ein Substrat, welches Polycarbonat enthält, insbesondere handelt es sich um hochtransparente Substratscheiben enthaltend die Polycarbonat-Type Makrolon® DP1-1265 oder OD 2015. Das Substrat (S) kann spiralförmig angeordnete Rillen, Vertiefungen und/oder Erhöhungen aufweisen.

**[0031]** Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein beschichtetes Erzeugnis welches eine Schichtabfolge (S)-(A) oder (A)-(S)-(A) aufweist.

Weitere Schichten B

**[0032]** Als weitere Schichten kann das erfindungsgemäße, beschichtete Erzeugnis eine Informations- und Speicherschicht enthalten. Die Informations- und Speicherschicht ist aufgebaut aus mindestens einem ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, Halbleitermaterialien, dielektrische Materialien, Metall-Chalkogenide oder organische Farbstoffe.

**[0033]** Als Metall wird insbesondere Ag, Al, Au und/oder Cu eingesetzt.

**[0034]** Als Halbleitermaterial wird insbesondere Silizium eingesetzt.

**[0035]** Als dielektrisches Material wird insbesondere Phase Change Material eingesetzt, besonders bevorzugt SiO, SiN, SiH, Si, ZnO, und ZnS.

**[0036]** Die weitere Schichten B können beispielsweise mittels Sputter-Verfahren auf das Substrat bzw. auf die darunter liegende Schicht aufgebracht werden.

**[0037]** Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein beschichtetes Erzeugnis welches eine Schichtabfolge (S)-[(B)-(A)]$_n$-(B)-(A) oder
(A)-(B)-[(A)-(B)]$_m$-(S)-[(B)-(A)]$_n$-(B)-(A)
aufweist, wobei m und n unabhängig voneinander gleich 0 oder ein natürliche Zahl größer 1 sind, bevorzugt gleich 0 oder eine natürliche Zahl von 1 bis 8, besonders bevorzugt gleich 2. Beispielsweise und bevorzugt weist ein erfindungsgemäß beschichtetes Erzeugnis eine Schichtabfolge (S)-(B)-(A) oder eine Schichtabfolge (S)-(B)-(A)-(B)-(A) auf.

**[0038]** Das erfindungsgemäße, beschichtete Erzeugnis kann zur Herstellung von optischen Datenspeichern verwendet werden. Daher ist sind optische Datenspeicher enthaltend eine Beschichtung A und ein Substrat B ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Verfahren zur Herstellung der beschichteten Erzeugnisse

**[0039]** Die Gießlösung A* wird gegebenenfalls bis zu 5 min, bevorzugt 10–60 Sekunden mit Ultraschall behandelt und/oder über einen Filter, vorzugsweise mit einer 0,2 μm Membran (bspw. RC-Membran, Fa. Sartorius) filtriert.

**[0040]** Die Gießlösung wird auf die Oberfläche des Substrats bzw. der Oberfläche der Informations- und Speicherschicht aufgetragen. Nach dem Entfernen, vorzugsweise durch Abschleudern, der überschüssigen Gießlösung verbleibt auf dem Substrat ein Rückstand der Gießlösung, dessen Dicke vom Feststoffgehalt der Gießlösung und im Falle des Spin Coatings von den Schleuderbedingungen abhängt. Gegebenenfalls kann bevorzugt durch thermische Behandlung das in der Gießlösung enthaltene Lösemittel anteilig oder gänzlich entfernt werden. Die anschließende Vernetzung der Gießlösung bzw. des Rückstands erfolgt durch thermische (beispielsweise mit Warmluft) oder photochemische (beispielsweise UV-Licht) Methoden. Die photochemische Vernetzung kann beispielsweise auf einer UV Belichtungsanlage durchgeführt werden: Dazu wird das beschichtete Substrat auf ein Förderband gelegt, welches mit einer Geschwindigkeit von ca. 1 m/min an der UV Belichtungsquelle, (Hg-Lampe, 80W) vorbeigeführt wird. Dieser Prozess kann auch wiederholt werden, um die Strahlungsenergie pro cm$^2$ zu beeinflussen. Bevorzugt ist eine Strahlungsenergie von mindestens 1 J/cm$^2$, bevorzugt 2 bis 10 J/cm$^2$. Anschließend kann das beschichtete Substrat noch thermisch, bevorzugt mit Warmluft nachbehandelt werden, beispielsweise 5 bis 30 min bei 60°C–120°C.

**[0041]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Erzeugnisses enthaltend die folgende Schritte

i) Herstellung einer monodispersen Nanopartikelsuspension in mindestens einem organischen Lösemittel ausgehend von einer wässrigen Nanopartikelsuspension, wobei das in der wässrigen Nanopartikelsuspension vorhandene Wasser entfernt und gleichzeitig durch mindestens ein organisches Lösemittel ersetzt wird, so dass die Nanopartikelsuspension einen Wassergehalt von 5 bis 50 Gew.-% aufweist,

ii) Zugabe mindestens eines Bindemittels (A2) und gegebenenfalls weitere Additive (A3) zu der Nanopartikelsuspension (A1) unter Erhalt einer Gießlösung (A*),

iii) Aufbringen dieser Gießlösung aus ii) auf ein Substrat oder auf eine Informations- und Speicherschicht (B),

iv) gegebenenfalls anteiliges oder gänzliches Entfernen bevorzugt durch thermische Behandlung, des in der Gießlösung enthaltenen Lösemittels unter Erhalt eines Rückstands auf dem Substrat,

v) Vernetzung der Gießlösung bzw. des Rückstands durch thermische oder photochemische Methoden, und

vi) gegebenenfalls thermische Behandlung der Beschichtung, vorzugsweise bei 60 bis 120°C.

Beispiele

Komponente A.0

Ceria $CeO_2$-ACT®: Wässrige Suspension an $CeO_2$: 20 Gew% $CeO_2$ Nanopartikel in 77 Gew% Wasser und 3 Gew% Essigsäure, pH-Wert der Suspension: 3.0, Teilchengröße der suspendierten $CeO_2$-Nanopartikel: 10–20 nm, spez. Gewicht: 1.22 g/ml, Viskosität: 10 mPa·s, Hersteller: Nyacol Inc., Ashland, MA, USA.

Komponente A.2

Bindemittel: Dipentaerythritol-penta/hexaacrylat (DPHA, Firma Aldrich).

Komponente A.3:

UV-Photoinitiator: Irgacure® 184 (1-Hydroxy-cyclohexylphenylketon), Ciba Speciality Chemicals Inc., Basel, Schweiz.

Komponente S-1:

Quarz-Glas Objektträger in den Abmessungen 25 × 25 × 1 mm der Fa. Heraeus, Qualität SUP1, Ident-Nr. 09679597.

Komponente S-2:

**[0042]** CD-Substrat aus Polycarbonat (Makrolon® OD2015, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Deutschland), das durch Spritzguss gegen eine Blank-Matrize hergestellt wurde; Durchmesser: 120 mm, Dicke: 1.2 mm.

Komponente S-3:

**[0043]** Bei der Komponente S-3 handelt es sich um die Komponente S-2, die mit einer Reflektionsschicht aus 20 nm Ag beschichtet wurde. Diese Reflektionsschicht wurde mittels Sputter-Verfahren aufgebracht.

**[0044]** Als organische Lösemittel wurden in den Beispielen folgende Komponenten eingesetzt:
1-Methoxy-2-propanol (MOP), Hersteller: Fa. Aldrich.
Diacetonalkohol (DAA), Hersteller: Fa. Aldrich.

Herstellung und Prüfung der beschichteten Erzeugnisse

**[0045]** Der Brechungsindex n und der Imaginäranteil des Brechungsindexes k (im Folgenden auch als Absorptionskonstante k bezeichnet) der Beschichtungen wurden aus den Transmissions- und Reflexionsspektren erhalten. Dazu wurden ca. 100–300 nm dicke Filme der Beschichtung auf Quarzglasträger aus verdünnter Lösung aufgeschleudert. Das Transmissions- und Reflexionsspektrum dieses Schichtpaketes wurde mit einem Spektrometer der Firma STEAG ETA-Optik, CD-Measurment System ETA-RT gemessen und danach die Schichtdicke und der spektrale Verlauf von n und k an die gemessenen Transmissions- und Reflexionsspektren angepasst. Dies geschieht mit der internen Software des Spektrometers und erfordert zusätzlich die n und k Daten des Quarzglassubstrates, die in einer Blindmessung vorab bestimmt wurden. k hängt mit der Abklingkonstante der Lichtintensität α wie folgt zusammen:
λ ist die Wellenlänge des Lichtes.

$$k = \frac{\lambda \cdot \alpha}{4\pi}$$

**[0046]** Die Oberflächenrauhigkeit wurde als Ra-Wert mittels Atomic Force Microscopy (AFM) im Tapping Mode (entsprechend ASTM E-42.14 STM/AFM) bestimmt.

**[0047]** Zur Bestimmung der Kratzfestigkeit werden in radialer Richtung von Innen nach Außen Kratzer mit einer Diamantnadel mit einem Spitzenradius von 50 µm bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 1,5 cm/s und einem Auflagegewicht von 40 g gemacht. Die Kratztiefe wird mit einem Stufenabtaster der Firma Tencor Modell Alpha Step 500 gemessen und ist ein Maß für die Kratzfestigkeit. Je kleiner der Wert, desto kratzfester ist das entsprechende Substrat.

**[0048]** Der Wassergehalt wird nach der Methode von Karl Fischer bestimmt.

Beispiel 1: Überführung einer wässerigen $CeO_2$ Nanopartikelsuspension in eine Wasser- und organische Lösemittel-haltige Nanopartikelsuspension mittels cross flow Ultrafiltration

**[0049]** Für die cross flow Ultrafiltration (UF) wurde ein Membranmodul der Fa. PALL (Centramate OS070C12) mit einer UF Membrankassette (PES, MW 100 000) eingesetzt. Es wurde bei einem Druck von 2,5 bar permeiert, wobei das wasserhaltige Permeat verworfen und das abnehmende Retentat durch das alkoholische Lösemittelgemisch 1-Methoxy-2-propanol (MOP)/Diacetonalkohol (DAA) (Verhältnis MOP/DAA = 85/15) ersetzt wurde. Eingesetzt wurden 6,5 1 der Komponente A.0. Wie in der nachfolgenden Tabelle dargestellt, wurde die Filtration nach drei verschieden langen Laufzeiten beendet und auf diese Weise Nanopartikelsuspensionen in einer Mischung aus organischem Lösemittel und Wasser (Komponenten A1-1, A1-2, A1-3) erhalten, die sich

in ihrem Wassergehalt unterscheiden.

Tabelle 1: Zusammensetzung und Eigenschaften der Komponenten A.1-1, A.1-2, A.1-3

| Komponente | Permeations-dauer [h:mm] | Permeatmen-ge [Liter] | Eigenschaften des Retentats | Wassergehalt des Retentats[1)] [Gew.-%] | Feststoff Ge-halt [Gew.-%] |
|---|---|---|---|---|---|
| A.0 | – | – | leicht fließend | 97 [2)] | 20 |
| A.1-1 | 02:30 | 6,5 l | leicht thixo-trop, fließfähig | 19,4 | 29,6 |
| A.1-2 | 08:45 | 11,0 l | thixotrop, lang-sam fließend | 15,0 | 31,1 |
| A.1-3 | 15:45 | 13,2 l | hoch pastös, kaum fließend | 12,3 | 29,4 |

1) bestimmt mittels Karl Fischer Titration.
2) enthält 3 Gew.-% Essigsäure

Beispiel 2: Herstellung einer Gießlösung mit einem Wassergehalt von 10,5 Gew.-% (Komponente A*-1)

Lösung A: 27 g Komponente A.2 wurden in 200 g Lösemittelgemisch aus MOP und DAA (Verhältnis MOP/DAA = 85/15) unter Rühren gelöst. Anschließend wurden 2 g Komponente A.3 zugegeben, wobei eine klare Lösung entsteht.
Lösung B: 388 g der Komponente A.1-1 (Wassergehalt 19,4 Gew.-%) wurden in einem Becherglas mit 102 g Lösemittelgemisch aus MOP und DAA ((Verhältnis MOP/DAA = 85/15) versetzt und gerührt, wobei eine transparente, gelb gefärbte Suspension erhalten wurde, die 30 sec. mit Ultraschall behandelt wurde.

**[0050]** Die Lösungen A und B wurden vereinigt, danach noch einmal 30 sec. mit Ultraschall behandelt und über ein 0,2 µm Filter (RC-Membran Minisart) filtriert. Die Gießlösung (Komponente A*-1) hat nachfolgende berechnete Zusammensetzung:
Zusammensetzung und Eigenschaften der Komponente A*-1 (Gießlösung): siehe Tabelle 3.

Beispiel 3. Herstellung der Gießlösung A*-2 mit einem Wassergehalt von 24,4 Gew.-%

Lösung A: 2,7 g Komponente A.2 wurden in 20 g Lösemittelgemisch aus MOP und DAA (Verhältnis MOP/DAA = 85/15) unter Rühren gelöst. Anschließend wurden 0,2 g Komponente A.3 zugegeben, wobei eine klare Lösung entsteht.
Lösung B: 36,9 g der Komponente A.1-2 (Wassergehalt 15,0 Gew.-%) wurden in einem Becherglas mit 12,0 g Wasser versetzt und gerührt, wobei eine leicht transparente, gelb gefärbte Suspension erhalten wurde, die 30 sec. mit Ultraschall behandelt wurde.

**[0051]** Die Lösungen A und B wurden vereinigt, danach noch einmal 30 sec. mit Ultraschall behandelt und über ein 0,2 µm Filter (RC-Membran Minisart) filtriert. Die Gießlösung (Komponente A*-2) hat nachfolgende berechnete Zusammensetzung:
Zusammensetzung und Eigenschaften der Komponente A*-2 (Gießlösung): siehe Tabelle 3.

Beispiel 4: Herstellung der Gießlösungen A*-3 bis A*-5 (Wassergehalt 30 Gew.-% und höher) (Vergleichsbeispiele)

Lösung A: 2,7 g Komponente A.2 wurden in der in der nachfolgenden Tabelle 2 (siehe Spalte „zugesetzte Menge MOP/DAA") Lösemittelgemisch aus MOP und DAA (Verhältnis MOP/DAA = 85/15) unter Rühren gelöst. Anschließend wurden 0,2 g Komponente A.3 zugegeben, wobei eine klare Lösung entsteht.
Lösung B: 36,9 g der Komponente A.1-2 (Wassergehalt 15,0 Gew.-%) wurden in einem Becherglas mit der in der nachfolgenden Tabelle 2 (siehe Spalte „zugesetzte Wassermenge") angegebenen Menge an Wasser versetzt und gerührt, wobei eine leicht transparente, gelb gefärbte Suspension erhalten wurde, die 30 sec. mit Ultraschall behandelt wurde.

**[0052]**

Tabelle 2: Zugesetzte Mengen an Lösemittel MOP/DAA und Wasser bei der Herstellung der Gießlösungen A*-3 bis A*-5

| Beispiel | Gießlösung | Zugesetzte Menge MOP/DAA[1)] [g] | Zugesetzte Wassermenge [g] |
|---|---|---|---|
| 4a | A*-3 | 16 | 16 |
| 4b | A*-4 | 12 | 20 |
| 4c | A*-5 | 9 | 23 |

1) Lösemittelgemisch aus MOP und DAA im Verhältnis MOP/DAA = 85/15.

**[0053]** Zusammensetzung und Eigenschaften der Komponenten A*-3 bis A*-5: siehe Tabelle 3.

Beispiel 5: Herstellung der Gießlösung A*-6 mit einem Wassergehalt von 5,1 Gew.-% (Vergleichsbeispiel)

Lösung A: 2,7 g Komponente A.2 wurden in 32,0 g Lösemittelgemisch aus MOP und DAA (Verhältnis MOP/DAA = 85/15) unter Rühren gelöst. Anschließend wurden 0,2 g Komponente A.3 zugegeben, wobei eine klare Lösung entsteht.
Lösung B: 38,9 g der der Komponente A.1-3 (Wassergehalt 12,3 Gew.-%) wurden in einem Becherglas mit 20,0 g Lösemittelgemisch aus MOP und DAA (Verhältnis MOP/DAA = 85/15) versetzt und gerührt, wobei eine thixotrope, gelb gefärbte Suspension erhalten wurde, die 30 sec. mit Ultraschall behandelt wurde.

**[0054]** Die Lösungen A und B wurden vereinigt und danach noch einmal 30 sec. mit Ultraschall behandelt. Die resultierende trübe Suspension (Komponente A*-6) konnte über ein 0,2 µm Filter (RC-Membran Minisart) nicht filtriert werden.

**[0055]** Zusammensetzung und Eigenschaften der Komponente A*-6 (Gießlösung): siehe Tabelle 3.

Tabelle 3: Zusammensetzung und Eigenschaften der Gießlösungen A*-1 bis A*-6

| Beispiel | 2 | 3 | 4a (Vgl.) | 4b (Vgl.) | 4c (Vgl.) | 5 (Vgl.) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Gießlösung | A*-1 | A*-2 | A*-3 | A*-4 | A*-5 | A*-6 |
| Bestandteile in Gew.-% | | | | | | |
| Komponente A.2 | 3,8 | 3,8 | 3,8 | 3,8 | 3,8 | 2,9 |
| Komponente A.3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,2 |
| $CeO_2$ [1)] | 15,9 | 16,0 | 16,0 | 16,0 | 16,0 | 12,2 |
| MOP | 59,1 | 47,2 | 42,5 | 37,8 | 34,2 | 67,7 |
| DAA | 10,4 | 8,3 | 7,5 | 6,7 | 6,0 | 11,9 |
| Wasser | 10,5 | 24,4 | 30,0 | 35,6 | 39,7 | 5,1 |
| Feststoffgehalt [Gew.%] [2)] | 20,0 | 20,1 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 15,3 |
| | transparente, gelbe, leicht fließende Suspension | transparente, leicht fließende Suspension | transparente, leicht fließende Suspension | leicht trübe, leicht fließende Suspension, mangelnde Langzeitbeständigkeit (Separation in zwei Phasen) | trübe, leicht fließende Suspension, mangelnde Langzeitbeständigkeit (Separation in zwei Phasen) | trübe, leicht thixotrope Suspension |

1) Der Nanopartikel-Feststoffanteil (hier $CeO_2$), resultierend aus Komponente A.1.
2) Der angegebene Feststoffgehalt der jeweiligen Gießlösung ist die Summe aus A.2 + A.3 + Nanopartikel-Feststoffanteil ($CeO_2$).

Beispiel 6: Beschichten von verschiedenen Substraten mit der Gießlösung A*-1

Beispiel 6a: Beschichtung von Komponente S-1 (Quarz-Glas Objektträger, zur Ermittlung der Werte k, n und Ra)

**[0056]** Komponente S-1 wurde mit ca. 0,5 ml Komponente A*-1 beaufschlagt. Es wurde mit einem Spin Coater (Lackschleuder) unter folgenden Bedingungen beschichtet:
Rotationsgeschwindigkeit: 10 000 UPM, 10 sec.

**[0057]** Die Beschichtung wurde mit einer Hg Lampe bei 5,5 J/cm$^2$ vernetzt und anschließend 10 Minuten bei 80°C getempert.

Eigenschaften der Beschichtung:

– berechnete Zusammensetzung der Beschichtung:
79.8 Gew.-% CeO2,
18,8 Gew.-% Polyacrylat (vernetztes DPHA),
1,4 Gew.-% Irgacure® 184 (Komponente A3).

**[0058]**

| | |
|---|---|
| – Visuelle Beurteilung: | hochtransparente, glänzende, Fehlstellen-freie Beschichtung |
| – Schichtdicke d: | 190 nm |
| – Brechungsindex n (bei 405 nm): | 1,89 |
| – Absorptionskonstante k (bei 405 nm): | 0,008 |
| – Oberflächenrauhigkeit (Messbereich 20 × 20 $\mu m^2$) Ra: | 2,94 nm |

Beispiel 6b: Beschichtung von Komponente S-2 (CD-Substrat aus Polycarbonat)

**[0059]** Zur Bestimmung der Kratzfestigkeit wurde die Gießlösung durch Spin-Coaten auf Komponente S-2 appliziert.

**[0060]** Die Spin-Coat Bedingungen waren wie folgt:
Dosierung der Komponente A*-1 bei 50 UPM, Verteilen der Komponente A*-1 bei 10 UPM über eine Zeit von 60 s, Abschleudern der Komponente A*-1 bei 3000 UPM über eine Zeit von 15 s.

**[0061]** Die Beschichtung wurde mit einer Hg Lampe bei 5,5 J/$cm^2$ vernetzt und anschließend 10 Minuten bei 80°C getempert.

Eigenschaften der Beschichtung:

| | |
|---|---|
| – Schichtdicke d: | 550 nm |
| – Kratzfestigkeit: Kratztiefe | 0,62 µm |

Beispiel 6c: Beschichtung von Komponente S-3 (CD Substrats mit Silber (Ag) Schicht)

**[0062]** Die Spin-Coat Bedingungen waren wie folgt:
Dosierung der Komponente A*-1 bei 50 UPM, Verteilen der Komponente A*-1 bei 10 UPM über eine Zeit von 60 s, Abschleudern der Komponente A*-1 bei 3000 UPM über eine Zeit von 15 s.

**[0063]** Die Beschichtung wurde mit einer Hg Lampe bei 5,5 J/$cm^2$ vernetzt und anschließend 10 Minuten bei 80°C getempert.

Eigenschaften der Beschichtung:

| | |
|---|---|
| - Schichtdicke d: | 500 nm |
| - Kratzfestigkeit: Kratztiefe | 0,55 µm |

Beispiel 7: Beschichten von verschiedenen Substraten mit den Gießlösungen A*-2 bis A*-5

Beispiel 7a: Beschichtung von Komponente S-1 (Quarz-Glas Objektträger, zur Ermittlung der Werte k, n und Ra)

**[0064]** Jeweils eine Komponente S-1 wurde mit ca. 0,5 ml einer Komponente ausgewählt aus der Gruppe aus A*-2 bis A*-5 beaufschlagt. Es wurde mit einem Spin Coater (Lackschleuder) unter folgenden Bedingungen beschichtet:
Rotationsgeschwindigkeit: 10 000 UPM, 10 sec.

**[0065]** Die Beschichtung wurde mit einer Hg Lampe bei 5,5 J/$cm^2$ vernetzt und anschließend 10 Minuten bei 80°C getempert.

Tabelle 4: Eigenschaften der Beschichtungen

| Beispiel | resultierend aus Gießlösung | Wassergehalt der Gießlösung [Gew.-%] | visuelle Beurteilung der Beschichtung | Schichtdicke d [nm] | Absorptionskonstante k | Brechungsindex n | Ra [nm] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7a-1 | A*-2 | 24,4 | transparent | 212,5 | 0,003 | 1,887 | 3,7 |
| 7a-2 (Vgl.) | A*-3 | 30,0 | leicht trübe | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. |
| 7a-3 (Vgl.) | A*-4 | 35,6 | trübe | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. |
| 7a-4 (Vgl.) | A*-5 | 39,7 | stark trübe | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. |

n.g. = nicht gemessen, denn Proben, die in der visuellen Beurteilung trübe waren, wurden analytisch nicht weiter verfolgt.

Beispiel 7b: Beschichtung von Komponente S-2 (CD-Substrat aus Polycarbonat, zur Bestimmung der Kratzfestigkeit)

**[0066]** Zur Bestimmung der Kratzfestigkeit wurde die Gießlösung durch Spin-Coaten auf Komponente S-2 appliziert.

**[0067]** Die Spin-Coat Bedingungen waren wie folgt:
Dosierung der Komponente A*-2 bei 50 UPM, Verteilen der Komponente A*-2 bei 10 UPM über eine Zeit von 60 s, Abschleudern der Komponente A*-2 bei 3000 UPM über eine Zeit von 15 s.

**[0068]** Die Beschichtung wurde mit einer Hg Lampe bei 5,5 J/cm$^2$ vernetzt und anschließend 10 Minuten bei 80°C getempert.

Eigenschaften der Beschichtung:

– Schichtdicke d: 212 nm
– Kratzfestigkeit: Kratztiefe 0,65 µm

Beispiel 8: Beschichten von Komponente S-1 (Quarz-Glas Objektträger) mit der Gießlösung A*-6 (Vergleichsbeispiel)

**[0069]** Komponente S-1 wurde mit ca. 0,5 ml Komponente A*-6 beaufschlagt. Es wurde mit einem Spin Coater (Lackschleuder) unter folgenden Bedingungen beschichtet:
Rotationsgeschwindigkeit: 10 000 UPM, 10 sec.

**[0070]** Die Beschichtung wurde mit einer Hg Lampe bei 5,5 J/cm$^2$ vernetzt und anschließend 10 Minuten bei 80°C getempert.

Eigenschaften der Beschichtung:

Visuelle Beurteilung: trübe Beschichtungen, welche die gestellten Absorptionskonstante k Anforderungen nicht erfüllten (da ein k > 0,016 gemessen wurde) und somit nicht weiter ausgewertet wurden.

Beispiel 9: Bestimmung der Kratzfestigkeit von Komponente S-2 (CD-Substrat aus Polycarbonat) (Vergleichsbeispiel)

**[0071]** Zum Vergleich mit den entsprechenden beschichteten Erzeugnissen wurde das unbeschichtete Substrat S-2 hinsichtlich Kratzfestigkeit untersucht mit nachfolgendem Ergebnis:

Kratzfestigkeit: Kratztiefe 0,93 µm.

Beispiel 10: Bestimmung der Kratzfestigkeit von Komponente S-3 (CD-Substrat aus Polycarbonat mit einer Reflexionsschicht aus Ag) (Vergleichsbeispiel)

**[0072]** Zum Vergleich mit den entsprechenden beschichteten Erzeugnissen wurde das unbeschichtete Substrat S-3 hinsichtlich Kratzfestigkeit untersucht mit nachfolgendem Ergebnis:

Kratzfestigkeit: Kratztiefe 0,77 µm.

Diskussion der Ergebnisse

**[0073]** Bei der Überführung der wässrigen Nanopartikelsuspension in eine Suspension aus einer Mischung aus Wasser und organischem Lösemittel (Beispiel 1) erfordert eine weitere, signifikante Reduzierung der Wassermenge auf deutlich unter 10 Gew.-% eine überproportional ansteigende Permeationsdauer, da aus dem zunehmend pastös werdenden Retentat die Permeation von Lösemittel zunehmend langsamer erfolgt.

**[0074]** Vergleichsbeispiel 5 (siehe auch Tabelle 3) zeigt, dass eine Gießlösung A*-6 mit einem Wassergehalt von 5,1 Gew.-% bereits trüb ist. Die Tatsache, dass diese Gießlösung A*-6 bereits in der Konsistenz thixotrop ist, wirkt sich auch nachteilig auf den Verfahrensschritt der Beschichtung aus. Wie anhand des Vergleichbeispiels 8 gezeigt wurde, kann aus der trüben Gießlösung A*-6 keine hochbrechende Beschichtung hergestellt werden, welche die erfindungsgemäß geforderte hohe Transparenz aufweisen (Vergleichsbeispiel 8).

**[0075]** Die in den Vergleichsbeispielen 4a–4c hergestellten Gießlösungen besitzen einen Wassergehalt von 30 Gew.-% und höher. Diese Gießlösungen A*-3 bis A*-5 sind zwar noch transparent, die daraus resultierenden Beschichtungen sind jedoch trüb (Vergleichsbeispiele 7a-2 bis 7a-4, siehe auch Tabelle 4).

**[0076]** Mit den Gießlösungen A*-1 und A*-2 (Beispiel 2 bzw. 3) mit einem Wassergehalt von 10,5 bzw. 24,4 Gew.-% kann die erfindungsgemäße Aufgabe gelöst werden. Die resultierenden Beschichtungen (siehe Beispiel 6 bzw. 7) erfüllen alle erfindungsgemäßen Anforderungen. Besonders vorteilhaft ist die Beschichtung resultierend aus der Gießlösung A*-2, da die resultierende Beschichtung eine sehr niedrige Absorptionskonstante k von 0,003 aufweist (siehe Beispiel 7a).

**[0077]** Wie aus dem Vergleich der Kratzfestigkeitsmessungen der Vergleichsbeispiele 9 und 10 mit den Kratzfestigkeitsmessung der erfindungsgemäß beschichteten Substraten (Beispiele 6b, 6c, 7b) ersichtlich ist, erhöht die erfindungsgemäße Beschichtung die Kratzfestigkeit des Substrats deutlich.

## Patentansprüche

1. Beschichtetes Erzeugnis enthaltend ein Substrat (S) und eine Beschichtung (A), wobei die Beschichtung (A) **dadurch gekennzeichnet** ist, dass diese einen Realteil n des komplexen Brechungsindex von mindestens 1,70, einem Imaginäranteil k des komplexen Brechungsindexes von höchstens 0,016, eine Oberflächenrauhigkeit als Ra-Wert von weniger als 20 nm und eine Kratzfestigkeit von kleiner oder gleich 0,75 µm Kratztiefe aufweist, wobei der Realteil und der Imaginäranteil des Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 400–410 nm gemessen wurden,
wobei die Oberflächenrauhigkeit als Ra-Wert mittels AFM (atomic force microscopy) gemessen wurde und
wobei zur Bestimmung der Kratzfestigkeit auf die Beschichtung auf Polycarbonat (Substrat) eine Diamantnadel mit einem Spitzenradius von 50 µm bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 1,5 cm/s und einem Auflagegewicht von 40 g geführt wurde und die resultierende Kratztiefe gemessen wurde.

2. Beschichtetes Erzeugnis enthaltend ein Substrat (S) und eine Beschichtung (A) erhältlich durch die Schritte
i) anteiliger Austausch des in einer wässrigen Nanopartikelsuspension enthaltenen Wassers durch mindestens ein organisches Lösemittel, so dass die resultierende Nanopartikelsuspension (A1) einen Wassergehalt von 5 bis 50 Gew.-% aufweist,
ii) Zugabe mindestens eines Bindemittels (A2) zu der Nanopartikelsuspension (A1) unter Erhalt einer Gießlösung (A*),
iii) Aufbringen dieser Gießlösung (A*) auf ein Substrat (S) oder auf eine Informations- und Speicherschicht und
iv) Vernetzen der Gießlösung (A*) durch thermische oder photochemische Methoden.

3. Beschichtetes Erzeugnis gemäß Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, dass nach Schritt iii) das mit der Gießlösung (A*) benetzte Substrat (S) ganz oder teilweise von Lösungsmittel befreit wird.

4. Beschichtetes Erzeugnis gemäß Anspruch 2 oder 3 dadurch gekennzeichnet, dass die nach Schritt iv) resultierende Beschichtung thermisch nachbehandelt wird.

5. Beschichtetes Erzeugnis gemäß einem der Ansprüche 2 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt i) eingesetzte wässrige Nanopartikelsuspension eine mittlere Teilchengröße ($d_{50}$) von kleiner 100 nm aufweist.

6. Beschichtetes Erzeugnis gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt i) die Nanopartikel der wässrigen Nanopartikelsuspension ausgewählt sind aus mindestens einem der Gruppe bestehend aus $Al_2O_3$, $ZrO_2$, ZnO, $Y_2O_3$, $SnO_2$, $SiO_2$, $CeO_2$, $Ta_2O_5$, $Si_3N_4$, $Nb_2O_5$, $NbO_2$, $HfO_2$ und $TiO_2$.

7. Beschichtetes Erzeugnis gemäß einem der Ansprüche 2 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass die gemäß Schritt ii) resultierende Gießlösung (A*) einen Wassergehalt von 7–28 Gew.-% aufweist.

8. Beschichtetes Erzeugnis gemäß einem der Ansprüche 2 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt i) das organische Lösemittel ausgewählt ist aus mindestens einem der Gruppe bestehend aus Alkohole, Ketone, Diketone, cyclische Ether, Glykole, Glykolether, Glykolester, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid und Propylencarbonat.

9. Beschichtetes Erzeugnis gemäß einem der Ansprüche 2 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt ii) das Bindemittel A2) ausgewählt ist aus mindestens einem der Gruppe bestehend aus
(a) nicht reaktiven, thermisch trocknenden Thermoplasten
(b) reaktiven Monomerkomponenten, die durch eine chemische Reaktion vernetzt werden können, und
(c) photochemisch reaktiven Bindemittelsystemen

10. Beschichtetes Erzeugnis gemäß einem der Ansprüche 2 bis 9 dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt ii) mindestens eine weitere Komponente (Komponente A3) ausgewählt aus der Gruppe der Photoinitiatoren und Thermoinitiatoren zugegeben wird.

11. Beschichtetes Erzeugnis gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (S) ausgewählt ist aus mindestens einem der Gruppe bestehend aus Glas, Quarz, Silizium und organisches Polymer.

12. Beschichtetes Erzeugnis gemäß Anspruch 11 dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (S) ausgewählt ist aus mindestens einem der Gruppe bestehend aus Glas, Quarz, Silizium, Polycarbonat, Polymethacrylat, Polyester, Cycloolefinpolymer, Epoxidharz und UV-härtbares Harz.

13. Beschichtetes Erzeugnis gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 dadurch gekennzeichnet, dass als weitere Schicht eine Informations- und Speicherschicht (B) enthalten ist.

14. Beschichtetes Erzeugnis gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 dadurch gekennzeichnet, dass dieses eine Schichtabfolge
(S)-(A),
(A)-(S)-(A),
(S)-$[(B)-(A)]_n$-(B)-(A) oder
(A)-(B)-$[(A)-(B)]_m$-(S)-$[(B)-(A)]_n$-(B)-(A)
aufweist,
wobei m und n unabhängig voneinander gleich 0 oder ein natürliche Zahl größer 1 sind.

15. Verwendung des beschichteten Erzeugnisses gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Herstellung optischer Datenspeicher.

16. Optischer Datenspeicher enthaltend ein beschichtetes Erzeugnis gemäß einem der Ansprüche 1–14.

17. Gießlösung (A*) enthaltend
2–8 Gew.-Teile Bindemittel (A.2),
12–30 Gew.-Teile Nanopartikel-Feststoffanteil,

7–28 Gew.-Tle Wasser und
32–79 Gew.-Tle. organisches Lösemittel.

18. Gießlösung (A*) gemäß Anspruch 15 enthaltend als weitere Komponente 0,05–1 Gew.-Tle. weitere Additive (A.3).

19. Gießlösung (A*) gemäß Anspruch 24 erhältlich durch die Schritte
i) anteiliger Austausch des in einer wässrigen Nanopartikelsuspension enthaltenen Wassers durch mindestens ein organisches Lösemittel, so dass die resultierende Nanopartikelsuspension (A1) einen Wassergehalt von 5 bis 20 Gew.-% aufweist,
ii) Zugabe mindestens eines Bindemittels (A2) zu der Nanopartikelsuspension (A1).

20. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Erzeugnisses enthaltend die folgende Schritte
i) Herstellung einer monodispersen Nanopartikelsuspension in mindestens einem organischen Lösemittel ausgehend von einer wässrigen Nanopartikelsuspension, wobei das in der wässrigen Nanopartikelsuspension vorhandene Wasser entfernt und gleichzeitig durch mindestens ein organisches Lösemittel ersetzt wird, so dass die Nanopartikelsuspension einen Wassergehalt von 5 bis 50 Gew.-% aufweist,
ii) Zugabe mindestens eines Bindemittels (A2) und gegebenenfalls weitere Additive (A3) zu der Nanopartikelsuspension (A1) unter Erhalt einer Gießlösung (A*),
iii) Aufbringen dieser Gießlösung aus ii) auf ein Substrat oder auf eine Informations- und Speicherschicht (B),
iv) gegebenenfalls anteiliges oder gänzliches Entfernen des in der Gießlösung enthaltenen Lösemittels unter Erhalt eines Rückstands auf dem Substrat,
v) Vernetzung der Gießlösung bzw. des Rückstands durch thermische oder photochemische Methoden, und
vi) gegebenenfalls thermische Behandlung der Beschichtung.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen