

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 9 月 21 日 (21.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/098333 A1

- (51) 国際特許分類:
H05K 9/00 (2006.01) *H01J 9/20* (2006.01)
G09F 9/00 (2006.01) *H01J 11/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/305054
- (22) 国際出願日: 2006 年 3 月 14 日 (14.03.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-073050 2005 年 3 月 15 日 (15.03.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士写真フイルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西桜 量 (NISHIZAKURA, Ryo).
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TRANSLUCENT CONDUCTIVE FILM AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 透光性導電性膜及び透光性導電性膜の製造方法

(57) Abstract: There is provided a method for mass-producing a moiré-free electromagnetic shield material exhibiting sufficient EMI shield performance while sustaining high translucence and facilitating formation of a thin line pattern at a low cost, especially, a method for producing a translucent electromagnetic shield film. In a meshed translucent conductive film constituted by a conductive metal part and a visible light transmitting part arranged on a transparent support, the mesh pattern is continuous over 3m or longer, the conductive metal part is formed by exposing and developing a silver halide photosensitive material and conductivity is enhanced furthermore by physical phenomenon.

(57) 要約: 高い透光性を保ちつつ、十分なEMIシールド性を同時に有する、モアレのない電磁波シールド材料であって、細線状パターンの形成が容易であり、しかも安価に大量に製造できる方法を提供すること。とくに透過性電磁波シールド膜の製造方法を提供すること。透明な支持体上に導電性金属部と可視光透過性部から構成されるメッシュ状の透光性導電性膜において、該メッシュパターンが3m以上連続しており、ハロゲン化銀感光材料の露光、現像により導電性を有する金属部を形成し、物理現象によりさらに導電性を高めることを特徴とする透光性導電性膜。

WO 2006/098333 A1

明 細 書

透光性導電性膜及び透光性導電性膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、透光性導電性膜及びその製造方法に関する。透光性導電性膜は、CRT(陰極線管)、PDP(プラズマディスプレイパネル)、液晶、EL(エレクトロルミネッセンス)、FED(フィールドエミッションディスプレイ)などのディスプレイ前面、電子レンジ、電子機器、プリント配線板などから発生する電磁波を遮蔽し、かつ、透明性を有する電磁波シールド膜として用いられる。

また、透光性導電性膜はこれらの画像表示素子のほかに撮像用半導体素子などにも用いられる。

背景技術

[0002] 近年、各種の電気設備や電子応用設備の利用の増加に伴い、電磁波障害(Electro-Magnetic Interference:EMI)が急増している。EMIは、電子、電気機器の誤動作、障害の原因になるほか、これらの装置のオペレーターにも健康障害を与えることが指摘されている。このため、電子電気機器では、電磁波放出の強さを規格又は規制内に抑えることが要求されている。

[0003] 上記EMIの対策には電磁波をシールドする必要があるが、それには金属の電磁波を貫通させない性質を利用すればよいことは自明である。例えば、筐体を金属体又は高導電体にする方法や、回路基板と回路基板との間に金属板を挿入する方法、ケーブルを金属箔で覆う方法などが採用されている。しかし、CRT、PDPなどではオペレーターが画面に表示される文字等を認識する必要があるため、ディスプレイにおける透明性が要求される。このため、前記の方法では、いずれもディスプレイ前面が不透明になることが多く、電磁波のシールド法としては不適切なものであった。

[0004] 特に、PDPは、CRT等と比較すると多量の電磁波を発生するため、より強い電磁波シールド能が求められている。電磁波シールド能は、簡便には表面抵抗値で表すことができ、CRT用の透光性電磁波シールド材料では、表面抵抗値は凡そ $300\Omega/\text{sq}$ 以下であることが要求されるのに対し、PDP用の透光性電磁波シールド材料では

、 $2.5\ \Omega/\text{sq}$ 以下が要求され、PDPを用いた民生用プラズマテレビにおいては、 $1.5\ \Omega/\text{sq}$ 以下とする必要性が高く、より望ましくは $0.1\ \Omega/\text{sq}$ 以下という極めて高い導電性が要求されている。

また、透明性に関する要求レベルは、CRT用として凡そ70%以上、PDP用として80%以上が要求されており、更により高い透明性が望まれている。

[0005] 上記の問題を解決するために、以下に示されるように、開口部を有する金属メッシュを利用して電磁波シールド性と透明性とを両立させる材料・方法として、例えば導電性繊維をメッシュにしたシールド材、無電解めっき触媒を印刷法で格子状パターンとして印刷してそのパターンに無電解めっきを行う方法、無電解めっき触媒含有フォトリソグラフィー法でエッチング加工して金属薄膜のメッシュを形成する方法、など多様な方法がこれまで提案されている。しかしながら、これらの方法は、製造工程は煩雑かつ複雑で生産コストが高価になる、格子模様の交点部等で線幅が不均一になる、モアレが生じる、あるいは透光性と導電性の一方又は両方が不足する、などの問題があつて改善が要望されていた。

[0006] この問題の改善の手段として、銀塩を用いた導電性金属銀パターンを形成する方法が提案されている。

銀塩感光材料は、従来、例えばカラーネガフィルム、黒白ネガフィルム、映画用フィルム、カラーリバーサルフィルム等の写真フィルム、カラーペーパー、黒白印画紙などの写真用印画紙等であり、更にまた、金属銀を露光パターン通りに形成できることを利用したエマルジョンマスク(フォトマスク)等など主に、画像や映像を記録・伝達するための材料として汎用されている。これらは銀塩を露光・現像して得られる画像自体に価値があり、該感光材料の誕生以来長年にわたって画像そのものを利用してきた。

[0007] しかし、画像としての価値からは外れるが、銀塩から得られる現像銀が金属銀であることから、製法次第では金属銀の導電性を利用することが可能であるので、このような利用観点の提案は古くから散見されており、導電性銀薄膜の具体的形成法を開示した例として、1960年代に物理現像核に銀を沈着させる銀塩拡散転写法によって

金属銀薄膜パターンを形成する方法が、特許文献1に開示されている。また同様の銀塩拡散転写法を利用して得た光透過性のない均一な銀薄膜がマイクロ波減衰機能を有することが特許文献2に開示されている。またこの原理をそのまま用い、インスタント黒白スライドフィルムを用いて簡便に露光・現像を行って導電性パターンを形成する方法が、非特許文献1及び特許文献3に記載されている。また、銀塩拡散転写法の原理によってプラズマディスプレイ用の表示電極に利用可能な導電性の銀膜を形成する方法が特許文献4に記載されている。

[0008] しかしながら、このような方法で得た導電性金属銀膜は、画像表示や画像形成素子用としては透光性が不十分であり、またCRTやPDPなどのディスプレイの画像表示面から放射される電磁波を、画像表示を妨害せずにシールドする能力も不十分であった。

また、高い導電性を得ることも困難で、高い導電性を得るために厚い銀膜を得ようすると、透明性が損なわれる問題があった。したがって、上記銀塩拡散転写法をそのまま用いても、電子ディスプレイ機器の画像表示面からの電磁波をシールドするのに好適な、光透過性と導電性の優れた透光性電磁波シールド材料は得ることができなかった。

また、銀塩拡散転写法を用いないで、通常の市販のネガフィルムを利用し、現像、物理現像、めっき工程を通じて導電性を付与した場合、導電性と透明性の点において、CRTやPDPの透光性電磁波シールド材料として利用するには不十分なものであった。

[0009] 上記問題を解決するため、いくつかの方法が提案されているが、特許文献5には、銀塩感光材料を用いて現像によりパターン形成した後さらにめっき又は物理現像処理を加える透光性電磁波シールド材料の製造方法が提案されている。この方法のように、銀塩を用いた写真感光材料を利用して作る透光性導電性膜は、他の方式に比べて細線パターンを精密に形成することができることによる高い透明性、安価に大量生産が可能などの利点がある。しかしながら、めっきによる導電性付与の場合、PDPのコントラストのために黒色化が必要となる。また混合金属となるため、環境負荷が大きい。物理現像による導電性付与の場合、物理現像時間がかかるため、可視光透過

性部に不要な銀が析出しやすい。そのため依然として透明性と導電性の両立させるには不十分であってこれらの解決が望まれる。

[0010] 特許文献1:特公昭42-23746号公報

特許文献2:特公昭43-12862号公報

特許文献3:国際公開WO 01/51276号公報

特許文献4:特開2000-149773号公報

特許文献5:特開2004-221564号公報

非特許文献1:アナリティカル・ケミストリー (Analytical Chemistry)、2000年発刊、第7巻、645項

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 前記特許文献5にあるように銀塩感光材料に物理現像及び/またはめっきすることにより比較的良好な導電性が得られる。しかし、めっきを行う場合にはめっきされた金属の色によりPDPのコントラストが低減するので黒色化を施す工程が必要となる。また高温・高湿度条件下で長時間経過するとめっき金属によってフィルムが黄色に変化するという問題がある。まためっき金属と銀の混合金属になるため、材料の再生を行う際、より手間がかかるという問題があった。物理現像を行う場合には十分な導電性を得るためには長時間の物理現像に時間が必要となり、光透過性部分に不要な銀を析出しやすく、光透過性を低下させる問題があった。

本発明は、かかる事情に鑑みなされたものであり、本発明の目的は、高い透光性を保ちつつ、十分なEMIシールド性を同時に有する、モアレのない電磁波シールド材料であって、細線状パターンの形成が容易であり、しかも安価に大量に製造できる方法を提供することにある。さらに本発明の別目的は、前記製造方法により得られる透光性電磁波シールド膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、高いEMIシールド性と高い透明性とを同時に得る観点から、鋭意検討した結果、上記目的は、以下の製造方法及び透光性電磁波シールド膜により効果的に達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の目的は、以下の製造方法により達成される。

- [0013] (1)透明な支持体上に導電性金属部と可視光透過性部から構成されるメッシュパターンが3m以上連続してなる透光性導電性膜であって、ハロゲン化銀感光材料にメッシュパターン状の露光を行った後、現像処理を施して導電性を有する金属部と可視光透過性部とを形成し、続いて物理現像を施すことによってさらに導電性を高めたことを特徴とする透光性導電性膜。
- (2)酸化還元電位が -290mV よりも卑である現像液を用いる現像処理によって得られたことを特徴とする上記(1)に記載の透光性導電性膜。
- (3)導電性金属銀部が、線幅が $20\mu\text{m}$ 以下の細線でメッシュ状に形成されており、該メッシュの開口率が80%以上であり、メッシュの表面抵抗が $5\Omega/\text{sq}$ 以下であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の透光性導電性膜。
- (4)導電性金属銀部が、線幅が $20\mu\text{m}$ 以下の細線でメッシュ状に形成されており、該メッシュの開口率が80%以上であり、メッシュの表面抵抗が $1\Omega/\text{sq}$ 以下であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の透光性導電性膜。
- (5)導電性金属の体積抵抗率が $1.6\sim 100\mu\Omega\text{cm}$ であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の透光性導電性膜。
- (6)支持体上に設けられた銀塩含有層のAg/バインダー体積比が、 $1/3$ 以上であるハロゲン化銀感光材料から得られたことを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の透光性導電性膜。
- (7)導電性金属部が黒色であることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載の透光性導電性膜。
- [0014] (8)透明な支持体上にハロゲン化銀感光層を有する写真感光材料を露光後、現像処理を施してメッシュパターンが3m以上連続してなる導電性金属部と可視光透過性部とを形成させ、続いて物理現像を施すことによってさらに導電性を高めた透光性導電性膜を得ることを特徴とする透光性導電性膜の製造方法。
- (9)現像処理が酸化還元電位が -290mV よりも卑である現像液を用いて行われることを特徴とする上記(8)に記載の透光性導電性膜の製造方法。
- (10)物理現像が可溶性銀錯塩及び還元剤を含む溶解物理現像液によって行われ

ることを特徴とする上記(8)または(9)に記載の透光性導電性膜の製造方法。

(11)物理現象が可溶性銀錯塩形成剤、還元剤及び銀イオンを含む物理現象液によって行われることを特徴とする上記(8)または(9)に記載の透光性導電性膜の製造方法。

[0015] (12)上記(1)～(7)に記載の透光性導電性膜を含んでなることを特徴とするプラズマディスプレイパネル用透光性電磁波シールド膜。

(13)上記(12)に記載の透光性電磁波シールド膜を有するプラズマディスプレイパネル。

発明の効果

[0016] 本発明の製造方法によれば、高い導電性と高い透明性を同時に有し、且つ、メッシュ部が黒色の透光性導電性膜を提供することができる。また、本発明によれば、細線状パターン形成が短工程で可能であり、高い導電性と高い透明性を同時に有し、且つメッシュ部が黒色であり、透光性導電性膜をロール状で安価・大量に製造することが可能な透光性導電性膜の製造方法を提供できる。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下に、本発明の透光性導電性膜、透光性電磁波シールド膜及びそれらの製造方法について、詳細に説明する。

[感光材料]

<支持体>

本発明の製造方法に用いられる感光材料の支持体としては、プラスチックフィルム、プラスチック板、およびガラス板などを用いることができる。

上記プラスチックフィルムおよびプラスチック板の原料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、およびポリエチレンナフタレートなどのポリエステル類;ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン、EVAなどのポリオレフィン類;ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのビニル系樹脂;その他、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリサルホン(PSF)、ポリエーテルサルホン(PES)、ポリカーボネート(PC)、ポリアミド、ポリイミド、アクリル樹脂、トリアセチルセルロース(TAC)などを用いることができる。

本発明においては、透明性、耐熱性、取り扱いやすさおよび価格の点から、上記プラスチックフィルムはポリエチレンテレフタレートフィルム及び／又はトリアセチルセルロース(TAC)であることが好ましい。

- [0018] ディスプレイ用の電磁波シールド材では透明性が要求されるため、支持体の透明性は高いことが望ましい。この場合におけるプラスチックフィルムまたはプラスチック板の全可視光透過率は70～100%が好ましく、さらに好ましくは85～100%であり、特に好ましくは90～100%である。また、本発明では、前記プラスチックフィルムおよびプラスチック板として本発明の目的を妨げない程度に着色したものを用いることもできる。

本発明におけるプラスチックフィルムおよびプラスチック板は、単層で用いることもできるが、2層以上を組み合わせた多層フィルムとして用いることも可能である。

- [0019] 本発明における支持体としてガラス板を用いる場合、その種類は特に限定されないが、ディスプレイ用電磁波シールド膜の用途として用いる場合、表面に強化層を設けた強化ガラスを用いることが好ましい。強化ガラスは、強化処理していないガラスに比べて破損を防止できる可能性が高い。さらに、風冷法により得られる強化ガラスは、万一破損してもその破砕破片が小さく、かつ端面も鋭利になることはないため、安全上好ましい。

- [0020] <保護層>

用いられる感光材料は、後述する乳剤層上に保護層を設けても良い。本発明において「保護層」とは、ゼラチンや高分子ポリマーといったバインダーからなる層を意味し、擦り傷防止や力学特性を改良する効果を発現するために感光性を有する乳剤層に形成される。上記保護層は物理現像処理する上では設けない方が好ましく、設けるとしても薄い方が好ましい。その厚みは0.2 μ m以下が好ましい。上記保護層の塗布方法の形成方法は特に限定されず、公知の塗布方法を適宜選択することができる。

尚、本発明の製造方法に用いられる感光材料は、染色等の目的で乳剤層に公知の染料を含んでいてもよい。

- [0021] <乳剤層>

本発明の製造方法に用いられる感光材料は、支持体上に、光センサーとして銀塩を含む乳剤層（銀塩含有層）を有するのが好ましい。本発明における乳剤層には、銀塩のほか、必要に応じて、染料、バインダー、溶媒等を含有することができる。

<染料>

感光材料には、少なくとも乳剤層に染料が含まれてもよい。染料は、フィルター染料として若しくはイラジエーション防止その他種々の目的で乳剤層に含まれる。上記染料としては、固体分散染料を含有してよい。本発明に好ましく用いられる染料としては、特開平9-179243号公報記載の一般式(FA)、一般式(FA1)、一般式(FA2)、一般式(FA3)で表される染料が挙げられ、具体的には同公報記載の化合物F1～F34が好ましい。また、特開平7-152112号公報記載の(II-2)～(II-24)、特開平7-152112号公報記載の(III-5)～(III-18)、特開平7-152112号公報記載の(IV-2)～(IV-7)等も好ましく用いられる。

[0022] このほか、本発明に使用することができる染料としては、現像または定着の処理時に脱色させる固体微粒子分散状の染料としては、特開平3-138640号公報記載のシアニン染料、ピリリウム染料およびアミニウム染料が挙げられる。また、処理時に脱色しない染料として、特開平9-96891号公報記載のカルボキシル基を有するシアニン染料、特開平8-245902号公報記載の酸性基を含まないシアニン染料および同8-333519号公報記載のレーキ型シアニン染料、特開平1-266536号公報記載のシアニン染料、特開平3-136038号公報記載のホロポーラ型シアニン染料、特開昭62-299959号公報記載のピリリウム染料、特開平7-253639号公報記載のポリマー型シアニン染料、特開平2-282244号公報記載のオキシノール染料の固体微粒子分散物、特開昭63-131135号公報記載の光散乱粒子、特開平9-5913号公報記載のYb³⁺化合物および特開平7-113072号公報記載のITO粉末等が挙げられる。また、特開平9-179243号公報記載の一般式(F1)、一般式(F2)で表される染料で、具体的には同公報記載の化合物F35～F112も用いることができる。

[0023] また、上記染料としては、水溶性染料を含有することができる。このような水溶性染料としては、オキシノール染料、ベンジリデン染料、メロシアニン染料、シアニン染料

およびアゾ染料が挙げられる。中でも本発明においては、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料およびベンジリデン染料が有用である。本発明に用い得る水溶性染料の具体例としては、英国特許584, 609号明細書、同1, 177, 429号明細書、特開昭48-85130号公報、同49-99620号公報、同49-114420号公報、同52-20822号公報、同59-154439号公報、同59-208548号公報、米国特許2, 274, 782号明細書、同2, 533, 472号明細書、同2, 956, 879号明細書、同3, 148, 187号明細書、同3, 177, 078号明細書、同3, 247, 127号明細書、同3, 540, 887号明細書、同3, 575, 704号明細書、同3, 653, 905号明細書、同3, 718, 427号明細書に記載されたものが挙げられる。

[0024] 上記乳剤層中における染料の含有量は、イラジエーション防止などの効果と、添加量増加による感度低下の観点から、全固形分に対して0.01~10質量%が好ましく、0.1~5質量%がさらに好ましい。

[0025] <銀塩>

本発明で用いられる銀塩としては、ハロゲン化銀などの無機銀塩が挙げられる。本発明においては、光センサーとしての特性に優れるハロゲン化銀を用いることが好ましい。

[0026] 本発明で好ましく用いられるハロゲン化銀について説明する。

本発明では、光センサーとして機能させるためにハロゲン化銀を使用することが好ましく、ハロゲン化銀に関する銀塩写真フィルムや印画紙、印刷製版用フィルム、フォトマスク用エマルジョンマスク等で用いられる技術は、本発明においても用いることができる。

[0027] 上記ハロゲン化銀に含有されるハロゲン元素は、塩素、臭素、ヨウ素およびフッ素のいずれであってもよく、これらを組み合わせでもよい。例えば、AgCl、AgBr、AgIを主体としたハロゲン化銀が好ましく用いられ、さらにAgBrやAgClを主体としたハロゲン化銀が好ましく用いられる。塩臭化銀、沃塩臭化銀、沃臭化銀もまた好ましく用いられる。より好ましくは、塩臭化銀、臭化銀、沃塩臭化銀、沃臭化銀であり、最も好ましくは、塩化銀50モル%以上を含有する塩臭化銀、沃塩臭化銀が用いられる。

[0028] 尚、ここで、「AgBr(臭化銀)を主体としたハロゲン化銀」とは、ハロゲン化銀組成中

に占める臭化物イオンのモル分率が50%以上のハロゲン化銀をいう。このAgBrを主体としたハロゲン化銀粒子は、臭化物イオンのほかに沃化物イオン、塩化物イオンを含有していてもよい。

- [0029] ハロゲン化銀は固体粒子状であり、露光、現像処理後に形成されるパターン状金属銀層の画像品質の観点からは、ハロゲン化銀の平均粒子サイズは、球相当径で0.1～5000nm (5 μ m) であることが好ましい。

尚、ハロゲン化銀粒子の球相当径とは、粒子形状が球形の同じ体積を有する粒子の直径である。

- [0030] ハロゲン化銀粒子の形状は特に限定されず、例えば、球状、立方体状、平板状(六角平板状、三角形平板状、四角形平板状など)、八面体状、14面体状など様々な形状であることができ、立方体、14面体が好ましい。

ハロゲン化銀粒子は内部と表層が均一な相からなっているとも異なっているともよい。また粒子内部或いは表面にハロゲン組成の異なる局在層を有していてもよい。

- [0031] 本発明に用いられる乳剤層用塗布液であるハロゲン化銀乳剤は、P. Glafkides 著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1967年)、G. F. Dufin 著 Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press刊、1966年)、V. L. Zelikman et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press 刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。

- [0032] すなわち、上記ハロゲン化銀乳剤の調製方法としては、酸性法、中性法等のいずれでもよく、又、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩とを反応させる方法としては、片側混合法、同時混合法、それらの組み合わせなどのいずれを用いてもよい。

また、銀粒子の形成方法としては、粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法(いわゆる逆混合法)を用いることもできる。さらに、同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわち、いわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。

またアンモニア、チオエーテル、四置換チオ尿素等のいわゆるハロゲン化銀溶剤を使用して粒子形成させることも好ましい。係る方法としてより好ましくは四置換チオ尿素化合物であり、特開昭53-82408号、同55-77737号各公報に記載されている

。

好ましいチオ尿素化合物はテトラメチルチオ尿素、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジンチオンが挙げられる。ハロゲン化銀溶剤の添加量是用いる化合物の種類および目的とする粒子サイズ、ハロゲン組成により異なるが、ハロゲン化銀1モルあたり 10^{-5} ～ 10^{-2} モルが好ましい。

[0033] 上記コントロールド・ダブルジェット法およびハロゲン化銀溶剤を使用した粒子形成方法では、結晶型が規則的で粒子サイズ分布の狭いハロゲン化銀乳剤を作るのが容易であり、本発明に好ましく用いることができる。

また、粒子サイズを均一にするためには、英国特許第1, 535, 016号明細書、特公昭48-36890号広報、同52-16364号公報に記載されているように、硝酸銀やハロゲン化アルカリの添加速度を粒子成長速度に応じて変化させる方法や、英国特許第4, 242, 445号明細書、特開昭55-158124号公報に記載されているように水溶液の濃度を変化させる方法を用いて、臨界飽和度を越えない範囲において早く銀を成長させることが好ましい。本発明における乳剤層の形成に用いられるハロゲン化銀乳剤は単分散乳剤が好ましく、 $\{(\text{粒子サイズの標準偏差}) / (\text{平均粒子サイズ})\} \times 100$ で表される変動係数が20%以下、より好ましくは15%以下、最も好ましくは10%以下であることが好ましい。

[0034] 本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、粒子サイズの異なる複数種類のハロゲン化銀乳剤を混合してもよい。

[0035] 本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、VIII族、VIIB族に属する金属を含有してもよい。特に、高コントラストおよび低カブリを達成するために、ロジウム化合物、イリジウム化合物、ルテニウム化合物、鉄化合物、オスミウム化合物、レニウム化合物などを含有することが好ましい。これら化合物は、各種の配位子を有する化合物であってよく、配位子として例えば、シアン化物イオンやハロゲンイオン、チオシアナートイオン、ニトロシルイオン、水、水酸化物イオンなどや、こうした擬ハロゲン、アンモニアのほか、アミン類(メチルアミン、エチレンジアミン等)、ヘテロ環化合物(イミダゾール、チアゾール、5-メチルチアゾール、メルカプトイミダゾールなど)、尿素、チオ尿素等の、有機分子を挙げることができる。

また、高感度化のためには $K_4[Fe(CN)_6]$ や $K_4[Ru(CN)_6]$ 、 $K_3[Cr(CN)_6]$ のごとき六シアノ化金属錯体のドーブが有利に行われる。

- [0036] 上記ロジウム化合物としては、水溶性ロジウム化合物を用いることができる。水溶性ロジウム化合物としては、例えば、ハロゲン化ロジウム(III)化合物、ヘキサクロロロジウム(III)錯塩、ペンタクロロアコロジウム錯塩、テトラクロロジアコロジウム錯塩、ヘキサブロモロジウム(III)錯塩、ヘキサアミノロジウム(III)錯塩、トリザトロジウム(III)錯塩、 $K_3Rh_2Br_9$ 等が挙げられる。

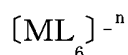
これらのロジウム化合物は、水或いは適当な溶媒に溶解して用いられるが、ロジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液(例えば塩酸、臭酸、フッ酸等)、或いはハロゲン化アルカリ(例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等)を添加する方法を用いることができる。水溶性ロジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめロジウムをドーブしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

- [0037] 上記イリジウム化合物としては、 K_2IrCl_6 、 K_3IrCl_6 等のヘキサクロロイリジウム錯塩、ヘキサブロモイリジウム錯塩、ヘキサアンミンイリジウム錯塩、ペンタクロロニトロシルイリジウム錯塩等が挙げられる。

上記ルテニウム化合物としては、ヘキサクロロルテニウム、ペンタクロロニトロシルルテニウム、 $K_4[Ru(CN)_6]$ 等が挙げられる。

上記鉄化合物としては、ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム、チオシアン酸第一鉄が挙げられる。

- [0038] 上記ルテニウム、オスミニウムは特開昭63-2042号公報、特開平1-285941号公報、同2-20852号公報、同2-20855号公報等に記載された水溶性錯塩の形で添加され、特に好ましいものとして、以下の式で示される六配位錯体が挙げられる。



(ここで、MはRuまたはOsを表し、nは0、1、2、3または4を表す。)

この場合、対イオンは重要性を持たず、例えば、アンモニウム若しくはアルカリ金属イオンが用いられる。また好ましい配位子としてはハロゲン化物配位子、シアン化物

配位子、シアン酸化物配位子、ニトロシル配位子、チオニトロシル配位子等が挙げられる。以下に本発明に用いられる具体的錯体の例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0039] $[\text{RuCl}_6]^{-3}$ 、 $[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-1}$ 、 $[\text{RuCl}_5(\text{NO})]^{-2}$ 、 $[\text{RuBr}_5(\text{NS})]^{-2}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]^{-2}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_5]^{-2}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Br}_5]^{-2}$ 、 $[\text{OsCl}_6]^{-3}$ 、 $[\text{OsCl}_5(\text{NO})]^{-2}$ 、 $[\text{Os}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{-2}$ 、 $[\text{Os}(\text{NS})\text{Br}_5]^{-2}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{-4}$ 、 $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{CN})_5]^{-4}$ 。

[0040] これらの化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当り 10^{-10} ～ 10^{-2} モル／モルAgであることが好ましく、 10^{-9} ～ 10^{-3} モル／モルAgであることがさらに好ましい。

[0041] その他、本発明では、Pd(II)イオンおよび／またはPd金属を含有するハロゲン化銀も好ましく用いることができる。Pdはハロゲン化銀粒子内に均一に分布していてもよいが、ハロゲン化銀粒子の表層近傍に含有させることが好ましい。ここで、Pdが「ハロゲン化銀粒子の表層近傍に含有する」とは、ハロゲン化銀粒子の表面から深さ方向に50nm以内において、他層よりもパラジウムの含有率が高い層を有することを意味する。

このようなハロゲン化銀粒子は、ハロゲン化銀粒子を形成する途中でPdを添加することにより作製することができ、銀イオンとハロゲンイオンとをそれぞれ総添加量の50%以上添加した後に、Pdを添加することが好ましい。またPd(II)イオンを後熟時に添加するなどの方法でハロゲン化銀表層に存在させることも好ましい。

このPd含有ハロゲン化銀粒子は、物理現像や無電解めっきの速度を速め、所望の電磁波シールド材の生産効率を上げ、生産コストの低減に寄与する。Pdは、無電解めっき触媒としてよく知られて用いられているが、本発明では、ハロゲン化銀粒子の表層にPdを偏在させることが可能なため、極めて高価なPdを節約することが可能である。

[0042] 本発明において、ハロゲン化銀に含まれるPdイオンおよび／またはPd金属の含有率は、ハロゲン化銀の、銀のモル数に対して 10^{-4} ～0.5モル／モルAgであることが好ましく、0.01～0.3モル／モルAgであることがさらに好ましい。

使用するPd化合物の例としては、 PdCl_4 や、 Na_2PdCl_4 等が挙げられる。

[0043] 本発明では、さらに光センサーとしての感度を向上させるため、写真乳剤で行われ

る化学増感を施すこともできる。化学増感の方法としては、硫黄増感、セレン増感、テルル増感等カルコゲン増感、金増感などの貴金属増感、還元増感等を用いることができる。これらは、単独または組み合わせて用いられる。上記化学増感の方法を組み合わせて使用する場合には、例えば、硫黄増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法と金増感法、硫黄増感法とテルル増感法と金増感法などの組み合わせが好ましい。

[0044] 上記硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、40℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。上記硫黄増感剤としては公知の化合物を使用することができ、例えば、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、例えば、チオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。好ましい硫黄化合物は、チオ硫酸塩、チオ尿素化合物である。硫黄増感剤の添加量は、化学熟成時のpH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で変化し、ハロゲン化銀1モル当り 10^{-7} ～ 10^{-2} モルが好ましく、より好ましくは 10^{-5} ～ 10^{-3} モルである。

[0045] 上記セレン増感に用いられるセレン増感剤としては、公知のセレン化合物を用いることができる。すなわち、上記セレン増感は、通常、不安定型および／または非不安定型セレン化合物を添加して40℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。上記不安定型セレン化合物としては特公昭44-15748号公報、同43-13489号公報、特開平4-109240号公報、同4-324855号公報等に記載の化合物を用いることができる。特に特開平4-324855号公報中の一般式(VIII)および(IX)で示される化合物を用いることが好ましい。

[0046] 上記テルル増感剤に用いられるテルル増感剤は、ハロゲン化銀粒子表面または内部に、増感核になると推定されるテルル化銀を生成せしめる化合物である。ハロゲン化銀乳剤中のテルル化銀生成速度については特開平5-313284号公報に記載の方法で試験することができる。具体的には、米国特許US第1,623,499号明細書、同第3,320,069号明細書、同第3,772,031号明細書、英国特許第235,211号明細書、同第1,121,496号明細書、同第1,295,462号明細書、同第1,396,696号明細書、カナダ特許第800,958号明細書、特開平4-204640号公報、

同4-271341号公報、同4-333043号公報、同5-303157号公報、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイエティー・ケミカル・コミュニケーション(J.Chem.Soc.Chem.Commun.)635頁(1980)、同1102頁(1979)、同645頁(1979)、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイエティー・パーキン・トランザクション(J.Chem.Soc.Perkin.Trans.)1巻、2191頁(1980)、S. パタイ(S. Patai)編、ザ・ケミストリー・オブ・オーガニック・セレンウム・アンド・テルリウム・カンパウンズ(The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds)、1巻(1986)、同2巻(1987)に記載の化合物を用いることができる。特に特開平5-313284号公報中の一般式(II)、(III)、(IV)で示される化合物が好ましい。

- [0047] 本発明で用いることのできるセレン増感剤およびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当たり 10^{-8} ～ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-3} モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5～8、pAgとしては6～11、好ましくは7～10であり、温度としては40～95℃、好ましくは45～85℃である。
- [0048] また、上記貴金属増感剤としては、金、白金、パラジウム、イリジウム等が挙げられ、特に金増感が好ましい。金増感に用いられる金増感剤としては、具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、チオグルコース金(I)、チオマンノース金(I)などが挙げられ、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-7} ～ 10^{-2} モル程度を用いることができる。本発明に用いるハロゲン化銀乳剤にはハロゲン化銀粒子の形成または物理熟成の過程においてカドミウム塩、亜硫酸塩、鉛塩、タリウム塩などを共存させてもよい。
- [0049] また、本発明においては、還元増感を用いることができる。還元増感剤としては第一スズ塩、アミン類、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物などを用いることができる。上記ハロゲン化銀乳剤は、欧州公開特許(EP)293917に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。本発明に用いられる感光材料の作製に用いられるハロゲン化銀乳剤は、1種だけでもよいし、2種以上(例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの、感度の異なるもの)の併用であってもよい。中でも高コントラストを得る

ためには、特開平6-324426号公報に記載されているように、支持体に近いほど高感度な乳剤を塗布することが好ましい。

[0050] [露光]

本発明では、支持体上に設けられた銀塩含有層の露光を行う。露光は、電磁波を用いて行うことができる。電磁波としては、例えば、可視光線、紫外線などの光、X線などの放射線等が挙げられる。さらに露光には波長分布を有する光源を利用してもよく、特定の波長の光源を用いてもよい。

[0051] 上記光源としては、例えば、陰極線(CRT)を用いた走査露光を挙げることができる。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば、赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種又は2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤色、緑色及び青色に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。また、紫外線ランプも好ましく、水銀ランプのg線、水銀ランプのi線等も利用される。

[0052] また本発明では、露光は種々のレーザービームを用いて行うことができる。例えば、本発明における露光は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザー又は半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発光光源(SHG)等の単色高密度光を用いた走査露光方式を好ましく用いることができ、さらにKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F2レーザー等も用いることができる。システムをコンパクトで、安価なものにするために、露光は、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源(SHG)を用いて行うことが好ましい。特にコンパクトで、安価、さらに寿命が長く、安定性が高い装置を設計するためには、露光は半導体レーザーを用いて行うことが好ましい。

[0053] レーザー光源としては、具体的には、波長430～460nmの青色半導体レーザー(2001年3月の第48回応用物理学関係連合講演会で日亜化学発表)、半導体レー

ザー(発振波長約1060nm)を導波路状の反転ドメイン構造を有する LiNbO_3 のSHG結晶により波長変換して取り出した約530nmの緑色レーザー、波長約685nmの赤色半導体レーザー(日立タイプNo. HL6738MG)、波長約650nmの赤色半導体レーザー(日立タイプNo. HL6501MG)などが好ましく用いられる。

[0054] 銀塩含有層をパターン状に露光する方法は、フォトマスクを利用した面露光で行ってもよいし、レーザービームによる走査露光で行ってもよい。この際、レンズを用いた屈折式露光でも反射鏡を用いた反射式露光でもよく、コンタクト露光、プロキシミティ露光、縮小投影露光、反射投影露光などの露光方式を用いることができる。

[0055] [現像処理]

本発明では、銀塩含有層を露光した後、現像処理が行われる。

現像方法は、通常の化学現像と物理現像のいずれの形態でもよく、物理現像の場合は銀などの沈積される金属供給源を含有する狭義の物理現像であっても、金属供給源は含まないで供給源に対する溶剤を含有する溶解物理現像のいずれであってもよい。しかしながら、本発明においては、潜像に対する現像活性の点で化学現像が最も好ましく、物理現像を採る場合も溶解物理現像が好ましい。

[0056] 化学現像処理は、ネガ型現像処理および反転現像処理のいずれの現像を選択することもできる。また、溶解物理現像は、沈積される金属供給源となる金属化合物の溶解剤(金属錯形成剤、特に銀錯塩形成剤)を含む点を別にすれば化学現像と実質的に同じ組成でよい。

ここでいう化学現像及び溶解物理現像は、当業界で通常用いられている用語ごとの意味であり、写真化学の一般教科書、例えば菊地真一著「写真化学」(共立出版社、1955刊行)、C. E. K. Mees編「The Theory of Photographic Processes, 4th ed.」373-377頁(Mcmillan社、1977刊行)に解説されている。

[0057] 溶解物理現像液は、実質的には化学現像液に定着液中の定着剤成分が0.002～1.0モル/リットル、好ましくは0.02～0.2モル/リットル含まれた組成であり、この点を除けば本質的な処理液組成の相違はないので、以下の説明は化学現像の態様に沿って説明する。

[0058] 現像処理は、銀塩写真フィルムや印画紙、印刷製版用フィルム、フォトマスク用エマ

ルジョン塗層等に用いられる通常の現像処理の技術を用いることができる。現像液については現像銀が得られる限り、黒白現像液であってもカラー現像液(発色しなくてもよい)であってもよく、特に限定はしないが、黒白現像液が好ましく、黒白現像液としてはPQ現像液、MQ現像液、MAA現像液(メーラル・アスコルビン酸現像液)等を用いることもでき、例えば、富士フイルム社指定処方のCN-16、CR-56、CP45X、FD-3、パピトール、KODAK社指定処方のC-41、E-6、RA-4、D-72などの現像液、又はそのキットに含まれる現像液、また、D-19、D-85、D-8などの処方名で知られるリス現像液や硬調ポジ現像液を用いることもできる。

前記した溶解物理現像の態様においては、上記の各現像液にハロゲン化銀溶解剤としてチオ硫酸塩(ナトリウム塩、アンモニウム塩など)やチオシアン酸塩(ナトリウム塩、アンモニウム塩など)を添加すればよく、D-19、D-85、D-8、D-72などの高活性型現像液に添加することが好ましい。狭義の物理現像液では、溶解物理現像液のようにハロゲン化銀溶解剤を含むほかに銀錯塩など対象金属(例えば銅)錯塩化合物を含むこと以外は、下記化学現像の態様と実質的に同じである。

本発明では、上記の露光及び現像処理を行うことにより金属銀部、好ましくはパターン状金属銀部が形成されると共に、後述する光透過性部が形成される。

- [0059] 現像液は、露光部のハロゲン化銀粒子、即ち潜像を有するハロゲン化銀粒子を完全に金属銀に還元しうる現像活性を有する必要がある、そのためには酸化還元電位が -290mVvsSCE よりも卑であることが好ましい。

本明細書において現像液の酸化還元電位は、いわゆる現像液への浸浴電位を指す。浸浴電位は、現像液中に混合して存在する各構成成分化合物の酸化還元性が総合された電位であって、現像液の酸化還元性の指標であり、具体的には白金電極(又はこれと実質的に同等のイオン化傾向の非腐食性貴金属電極)を現像液に浸漬したときに該電極が示す電位を飽和カロメル電極を基準にして表した電位である。「 -290mVvsSCE よりも卑である」とは、 -290mVvsSCE よりも電極が示す電位の値が低い、即ち高活性であることを意味している。

- [0060] 本発明の製造方法においては、上記現像液としてアスコルビン酸系現像主薬やジヒドロキシベンゼン系現像主薬を用いることができる。アスコルビン酸系現像主薬とし

てはアスコルビン酸、イソアスコルビン酸やエリスルビン酸やその塩 (Na塩等) などがあげられるがコストの点からエリスルビン酸Naが好ましい。ジヒドロキシベンゼン系現像主薬としてはハイドロキノン、クロロハイドロキノン、イソプロピルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノスルホン酸塩などが挙げられるが、特にハイドロキノンが好ましい。アスコルビン酸系現像主薬やジヒドロキシベンゼン系現像主薬は特に超加成性を示す補助現像主薬と併用してもよいがしなくても良い。上記アスコルビン酸系現像主薬やジヒドロキシベンゼン系現像主薬と超加成性を示す補助現像主薬としては、1-フェニル-3-ピラゾリドン類やp-アミノフェノール類が挙げられる。

[0061] 補助現像主薬として用いられる1-フェニル-3-ピラゾリドンまたはその誘導体としては、具体的に、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンなどがある。

上記p-アミノフェノール系補助現像主薬としては、N-メチル-p-アミノフェノール、p-アミノフェノール、N-(β -ヒドロキシエチル)-p-アミノフェノール、N-(4-ヒドロキシフェニル)グリシン等があるが、なかでもN-メチル-p-アミノフェノールが好ましい。

ジヒドロキシベンゼン系現像主薬は、通常0.05~0.8モル/リットルの量で用いられるのが好ましいが、本発明においては、0.23モル/リットル以上で使用するのが特に好ましい。さらに好ましくは、0.23~0.6モル/リットルの範囲である。またジヒドロキシベンゼン類と1-フェニル-3-ピラゾリドン類若しくはp-アミノフェノール類との組合せを用いる場合には、前者を0.23~0.6モル/リットル、さらに好ましくは0.23~0.5モル/リットル、後者を0.06モル/リットル以下、さらに好ましくは0.03モル/リットル~0.003モル/リットルの量で用いるのが好ましい。

[0062] 本発明においては、現像開始液および現像補充液の双方が、「該液1リットルに0.1モルの水酸化ナトリウムを加えたときのpH上昇が0.5以下」である性質を有することが好ましい。使用する現像開始液ないし現像補充液がこの性質を有することを確かめる方法としては、試験対象の現像開始液ないし現像補充液のpHを10.5に合わせ、ついでこの液1リットルに水酸化ナトリウムを0.1モル添加し、この際の液のpH値

を測定し、pH値の上昇が0.5以下であれば上記に規定した性質を有すると判定する。本発明の製造方法では、特に、上記試験を行った時のpH値の上昇が0.4以下である現像開始液および現像補充液を用いることが好ましい。

[0063] 現像開始液および現像補充液に上記の性質を与える方法としては、緩衝剤を使用した方法によることが好ましい。上記緩衝剤としては、炭酸塩、特開昭62-186259号公報に記載のホウ酸、特開昭60-93433号公報に記載の糖類(例えばサッカロース)、オキシム類(例えばアセトオキシム)、フェノール類(例えば5-スルホサリチル酸)、第3リン酸塩(例えばナトリウム塩、カリウム塩)などを用いることができ、好ましくは炭酸塩、ホウ酸が用いられる。上記緩衝剤(特に炭酸塩)の使用量は、好ましくは、0.10モル/リットル以上であり、0.20~1.5モル/リットルが特に好ましい。

[0064] 本発明においては、上記現像開始液のpHが9.0~11.0であることが好ましく、9.5~10.7の範囲であることが特に好ましい。上記現像補充液のpHおよび連続処理時の現像タンク内の現像液のpHもこの範囲である。pH設定のために用いるアルカリ剤には通常の水溶性無機アルカリ金属塩(例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム)を用いることができる。

[0065] 本発明の製造方法において、感光材料1平方メートルを処理する際に、現像液中の現像補充液の含有量は645ミリリットル以下、好ましくは30~484ミリリットル、特に100~484ミリリットルである。現像補充液は、現像開始液と同一の組成を有していてもよいし、現像で消費される成分について開始液よりも高い濃度を有していてもよい。

[0066] 本発明で感光材料を現像処理する際の現像液(以下、現像開始液および現像補充液の双方をまとめて単に「現像液」という場合がある)には、通常用いられる添加剤(例えば、保恒剤、キレート剤)を含有することができる。上記保恒剤としては亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム、ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムなどの亜硫酸塩が挙げられる。該亜硫酸塩は、0.20モル/リットル以上用いられることが好ましく、さらに好ましくは0.3モル/リットル以上用いられるが、余りに多量添加すると現像液中の銀汚れの原因になるので、上限は1.2モル/リットルとするのが望ましい。特に好ましくは、0.35~0.7モル/リットルである。また、ジヒドロキシベンゼン系現像主薬の

保恒剤として、亜硫酸塩と併用してアスコルビン酸誘導体を少量使用してもよい。ここでアスコルビン酸誘導体とは、アスコルビン酸、および、その立体異性体であるエリソルビン酸やそのアルカリ金属塩(ナトリウム、カリウム塩)などを包含する。上記アスコルビン酸誘導体としては、エリソルビン酸ナトリウムを用いることが素材コストの点で好ましい。上記アスコルビン酸誘導体の添加量はジヒドロキシベンゼン系現像主薬に対して、モル比で0.03～0.12の範囲が好ましく、特に好ましくは0.05～0.10の範囲である。上記保恒剤としてアスコルビン酸誘導体を使用する場合には現像液中にホウ素化合物を含まないことが好ましい。

- [0067] 上記以外に現像材に用いることのできる添加剤としては、臭化ナトリウム、臭化カリウムの如き現像抑制剤;エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジメチルホルムアミドの如き有機溶剤;ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、イミダゾールまたはその誘導体等の現像促進剤や、メルカプト系化合物、インダゾール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾイミダゾール系化合物をカブリ防止剤または黒ポツ(black pepper)防止剤として含んでもよい。上記ベンゾイミダゾール系化合物としては、具体的に、5-ニトロインダゾール、5-p-ニトロベンゾイルアミノインダゾール、1-メチル-5-ニトロインダゾール、6-ニトロインダゾール、3-メチル-5-ニトロインダゾール、5-ニトロベンズイミダゾール、2-イソプロピル-5-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロベンズトリアゾール、4-[(2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール-2-イル)チオ]ブタンスルホン酸ナトリウム、5-アミノ-1,3,4-チアジアゾール-2-チオール、メチルベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、2-メルカプトベンゾトリアゾールなどを挙げることができる。これらベンゾイミダゾール系化合物の含有量は、通常、現像液1リットル当たり0.01～10mmolであり、より好ましくは、0.1～2mmolである。

- [0068] さらに上記現像液中には、各種の有機・無機のキレート剤を併用することができる。上記無機キレート剤としては、テトラポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム等を用いることができる。一方、上記有機キレート剤としては、主に有機カルボン酸、アミノポリカルボン酸、有機ホスホン酸、アミノホスホン酸および有機ホスホノカルボン酸を用いることができる。

上記有機カルボン酸としては、アクリル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コハク酸、アシエライン酸、セバチン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

[0069] 上記アミノポリカルボン酸としては、イミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、エチレンジアミンモノヒドロキシエチル三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、グリコールエーテル四酢酸、1, 2-ジアミノプロパン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、1, 3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、その他特開昭52-25632号、同55-67747号、同57-102624号の各公報、および特公昭53-40900号公報等に記載の化合物を挙げることができる。

[0070] これらキレート剤の添加量としては、現像液1リットル当たり好ましくは、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルである。

[0071] さらに、現像液中に銀汚れ防止剤として、特開昭56-24347号、特公昭56-46585号、特公昭62-2849号、特開平4-362942号の各公報記載の化合物を用いることができる。また、現像液中に溶解助剤として特開昭61-267759号公報記載の化合物を用いることができる。さらに現像液には、必要に応じて色調剤、界面活性剤、消泡剤、硬膜剤等を含んでもよい。現像処理温度および時間は相互に関係し、全処理時間との関係において決定されるが、一般に現像温度は約20℃～約50℃が好ましく、25～45℃がさらに好ましい。また、現像時間は5秒～2分が好ましく、7秒～1分30秒がさらに好ましい。

[0072] 現像液の搬送コスト、包装材料コスト、省スペース等の目的から、現像液を濃縮化し、使用時に希釈して用いるようにする態様も好ましい。現像液の濃縮化のためには、現像液に含まれる塩成分をカリウム塩化することが有効である。

[0073] 本発明における現像処理は、未露光部分の銀塩を除去して安定化させる目的で行われる定着処理を含むことができる。本発明における定着処理は、カラー写真用や黒白銀塩写真フィルム、印画紙、印刷製版用フィルム、X線写真フィルム用、フォトマスク用エマルジョンマスク等に用いられる定着処理の技術を用いることができる。

[0074] 定着工程は、現像工程に続いて行っても、後述する物理現像工程の後に行ってもよい。また、少なくともいずれかの工程で溶解物理現像を行う場合には、定着工程を省略してもよい。

定着工程で使用する定着液の好ましい成分としては、以下が挙げられる。

すなわち、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム、必要により酒石酸、クエン酸、グルコン酸、ホウ酸、イミノジ酢酸、5-スルホサリチル酸、グルコヘプタン酸、タイロン、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ニトリロ三酢酸これらの塩等を含むことが好ましい。近年の環境保護の観点からは、ホウ酸は含まれない方が好ましい。本発明に用いられる定着液の定着剤としてはチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなどが挙げられ、定着速度の点からはチオ硫酸アンモニウムが好ましいが、近年の環境保護の観点からチオ硫酸ナトリウムが使われてもよい。これら既知の定着剤の使用量は適宜変えることができ、一般には約0.1～約2モル／リットルである。特に好ましくは、0.2～1.5モル／リットルである。定着液には所望により、硬膜剤（例えば水溶性アルミニウム化合物）、保恒剤（例えば、亜硫酸塩、重亜硫酸塩）、pH緩衝剤（例えば、酢酸）、pH調整剤（例えば、アンモニア、硫酸）、キレート剤、界面活性剤、湿潤剤、定着促進剤を含むことができる。

[0075] 上記界面活性剤としては、例えば硫酸化物、スルホン化物などのアニオン界面活性剤、ポリエチレン系界面活性剤、特開昭57-6740号公報記載の両性界面活性剤などが挙げられる。また、上記定着液には、公知の消泡剤を添加してもよい。

上記湿潤剤としては、例えば、アルカノールアミン、アルキレングリコールなどが挙げられる。また、上記定着促進剤としては、例えば特公昭45-35754号、同58-122535号、同58-122536号の各公報に記載のチオ尿素誘導体；分子内に3重結合を持つアルコール；米国特許US第4126459号明細書記載のチオエーテル化合物；特開平4-229860号公報記載のメソイオン化合物などが挙げられ、特開平2-44355号公報記載の化合物を用いてもよい。また、上記pH緩衝剤としては、例えば酢酸、リンゴ酸、こはく酸、酒石酸、クエン酸、シュウ酸、マレイン酸、グリコール酸、アジピン酸などの有機酸や、ホウ酸、リン酸塩、亜硫酸塩などの無機緩衝剤が使用できる。上記pH緩衝剤として好ましくは、酢酸、酒石酸、亜硫酸塩が用いられる。ここでp

H緩衝剤は、現像液の持ち込みによる定着剤のpH上昇を防ぐ目的で使用され、好ましくは0.01～1.0モル／リットル、より好ましくは0.02～0.6モル／リットル程度用いる。定着液のpHは4.0～6.5が好ましく、特に好ましくは4.5～6.0の範囲である。また、上記色素溶出促進剤として、特開昭64-4739号公報記載の化合物を用いることもできる。

[0076] 本発明の定着液中の硬膜剤としては、水溶性アルミニウム塩、クロム塩が挙げられる。上記硬膜剤として好ましい化合物は、水溶性アルミニウム塩であり、例えば塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、カリ明バンなどが挙げられる。上記硬膜剤の好ましい添加量は0.01モル～0.2モル／リットルであり、さらに好ましくは0.03～0.08モル／リットルである。

[0077] 上記定着工程における定着温度は、約20℃～約50℃が好ましく、さらに好ましくは25～45℃である。また、定着時間は5秒～1分が好ましく、さらに好ましくは7秒～50秒である。

[0078] 現像、定着処理を施した感光材料は、水洗処理や安定化処理を施されるのが好ましい。上記水洗処理または安定化処理においては、水洗水量は通常感光材料1m²当り、20リットル以下で行われ、3リットル以下の補充量(0も含む、すなわちため水水洗)で行うこともできる。このため、節水処理が可能となるのみならず、自現機設置の配管を不要とすることができる。水洗水の補充量を少なくする方法としては、古くから多段向流方式(例えば2段、3段など)が知られている。この多段向流方式を本発明の製造方法に適用した場合、定着後の感光材料は徐々に正常な方向、即ち定着液で汚れていない処理液の方向に順次接触して処理されていくので、さらに効率のよい水洗がなされる。また、水洗を少量の水で行う場合は、特開昭63-18350号、同62-287252号各公報などに記載のスライズローラー、クロスオーバーローラーの洗浄槽を設けることがより好ましい。また、少量水洗時に問題となる公害負荷低減のためには、種々の酸化剤添加やフィルター濾過を組み合わせてもよい。さらに、上記方法においては、水洗浴または安定化浴に防黴手段を施した水を、処理に応じて補充することによって生じた水洗浴または安定化浴からのオーバーフロー液の一部または全部を、特開昭60-235133号公報に記載されているようにその前の処理工程で

ある定着能を有する処理液に利用することもできる。また、少量水洗時に発生し易い水泡ムラ防止および／またはスクイズローラーに付着する処理剤成分が処理されたフィルムに転写することを防止するために、水溶性界面活性剤や消泡剤を添加してもよい。

[0079] また、上記水洗処理または安定化処理においては、感光材料から溶出した染料による汚染防止に、特開昭63-163456号公報に記載の色素吸着剤を水洗槽に設置してもよい。また、水洗処理に続いて安定化処理においては、特開平2-201357号、同2-132435号、同1-102553号、特開昭46-44446号の各公報に記載の化合物を含有した浴を、感光材料の最終浴として使用してもよい。この際、必要に応じてアンモニウム化合物、Bi、Alなどの金属化合物、蛍光増白剤、各種キレート剤、膜pH調節剤、硬膜剤、殺菌剤、防かび剤、アルコールアミンや界面活性剤を加えることもできる。水洗工程または安定化工程に用いられる水としては水道水のほか脱イオン処理した水やハロゲン、紫外線殺菌灯や各種酸化剤(オゾン、過酸化水素、塩素酸塩など)等によって殺菌された水を使用することが好ましい。また、特開平4-39652号、特開平5-241309号公報記載の化合物を含む水洗水を使用してもよい。水洗処理または安定化温度における浴温度および時間は0～50℃、5秒～2分であることが好ましい。

[0080] 本発明に用いられる現像液や定着液等の処理液は、特開昭61-73147号公報に記載された酸素透過性の低い包材で保管することが好ましい。また、補充量を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。ローラー搬送型の自動現像機については米国特許US第3025779号明細書、同第3545971号明細書などに記載されており、本明細書においては単にローラー搬送型プロセッサーとして言及する。また、ローラー搬送型プロセッサーは現像、定着、水洗および乾燥の四工程からなることが好ましく、本発明においても、他の工程(例えば、停止工程)を除外しないが、この四工程を踏襲するのが最も好ましい。また、水洗工程の代わりに安定工程による四工程でも構わない。

[0081] 現像処理後の露光部に含まれる金属銀の質量は、露光前の露光部に含まれてい

た銀の質量に対して50質量%以上の含有率であることが好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましい。露光部に含まれる銀の質量が露光前の露光部に含まれていた銀の質量に対して50質量%以上であれば、高い導電性を得ることができるため好ましい。

[0082] 本発明における現像処理後の階調は、特に限定されるものではないが、4.0を超えることが好ましい。現像処理後の階調が4.0を超えると、光透過性部の透明性を高く保ったまま、導電性金属部の導電性を高めることができる。階調を4.0以上にする手段としては、例えば、前述のロジウムイオン、イリジウムイオンのドーピングが挙げられる。

[0083] [物理現像]

本発明では、現像工程で得られた現像銀パターンに金属(銀、又は銀と銅など)を沈積・付加させるために、現像工程の後物理現像を施す。

本発明における「物理現像」とは、金属や金属化合物の核上に、銀イオンを還元剤で還元して金属銀を析出させることを指す。物理現像には処理液中に金属供給源を含有する狭義の物理現像と、感材中のハロゲン化銀を金属供給源とし処理液中に金属供給源を含有しない溶解物理現像がある。上記メッシュ状パターンに物理現像を施すと、導電性金属銀上に選択的に金属銀を析出させ、導電性をさらに高めることができる。

[0084] この工程で用いる狭義の物理現像液は、可溶性銀錯塩形成剤及び還元剤及び銀イオンからなり、金属供給源として感光材料に由来しない金属錯塩から得られるので、金属パターンが育つ。一方、可溶性銀錯塩形成剤及び還元剤からなる溶解物理現像を用いてもよい。この場合は、沈積金属である銀の供給源は現像後に残存する未現像のハロゲン化銀であるので金属銀の供給量は制約される。溶解物理現像は処理液中に銀錯塩を含まないため、狭義の物理現像に比し、処理液の安定性が高く、好ましい。

[0085] 可溶性銀錯塩形成剤としてはチオ硫酸アンモニウムやチオ硫酸ナトリウムのようなチオ硫酸塩、チオシアン酸ナトリウムやチオシアン酸アンモニウムのようなチオシアン酸塩、亜硫酸ナトリウムや亜硫酸水素カリウムのような亜硫酸塩、オキサドリドン類、2-

メルカプト安息香酸及びその誘導体、ウラシルのような環状イミド類、アルカノールアミン、ジアミン、特開平3-55528号に記載のメソイオン性化合物、特公昭47-11386号に記載のようなチオエーテル類、The theory of the photographic process第4版(T.H. James著、1977年)の474～475頁に記載されている化合物が挙げられる。

[0086] 可溶性銀錯塩形成剤としてはチオ硫酸塩が好ましく、その濃度は0.001～5mol/Lが好ましく、本発明においては0.005～3mol/Lが特に好ましい。さらに好ましくは0.01～1mol/Lの範囲である。

[0087] 還元剤としてはハイドロキノンやクロロハイドロキノンやイソプロピルハイドロキノンやメチルハイドロキノンやハイドキノンモノスルホン酸塩のようなジヒドロキシベンゼン類、p-アミノフェノールや2,4-ジアミノフェノールやN-メチル-p-アミノフェノールやN-(β-ヒドロキシエチル)-p-アミノフェノールやN-(4-ヒドロキシフェニル)グリシンのようなアミノフェノール類、アスコルビン酸やイソアスコルビン酸やエリソルビン酸やそれらの塩(Na塩など)のようなアスコルビン酸誘導体、1-フェニル-3-ピラゾリドンや1-フェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドンや1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンなどの1-フェニル-3-ピラゾリドン類などが挙げられる。これらは2種類以上を組み合わせ併用してもよく、併用しなくても良い

[0088] ジヒドロキシベンゼン類は0.05～0.8mol/Lで用いられることが好ましい。さらに好ましくは0.1～0.6mol/Lの範囲である。

[0089] 銀イオンとしては硝酸銀、ハロゲン化銀、酢酸銀など1価の銀イオンを含む銀塩であり、前記可溶性銀錯塩形成剤と作用して水に溶けるものであればよい。銀イオンの濃度は0.01～0.5mol/Lが好ましく、さらに好ましくは0.03～0.3mol/Lの範囲である。

[0090] [酸化処理]

本発明の製造方法では、物理現像処理後の金属銀部は、好ましくは酸化処理が行われる。酸化処理を行うことにより、例えば、光透過性部に金属が僅かに沈着していた場合に、該属を除去し、光透過性部の透過性をほぼ100%にすることができる。

上記酸化処理としては、例えば、Fe(III)イオン処理など、種々の酸化剤を用いた公知の方法が挙げられる。酸化処理は、銀塩含有層の露光および現像処理後に行うことができる。

[0091] 本発明では、さらに露光および現像処理後の金属銀部を、Pdを含有する溶液で処理することもできる。Pdは、2価のパラジウムイオンであっても金属パラジウムであってもよい。この処理により金属銀部の黒色が経時変化することを抑制できる。

[0092] [導電性金属部]

本発明では、導電性金属部は、前述した露光及び現像処理により形成された導電性金属銀部を物理現像によりさらに導電性を高めることにより形成される。

金属銀は、露光部に形成させる場合と、未露光部に形成させる場合がある。物理現像核を利用した銀塩拡散転写法(DTR法)は、未露光部に金属銀を形成させるものである。本発明においては、透明性を高めるために露光部に金属銀を形成させることが好ましい。

前記金属部に担持させる導電性金属粒子としては、上述した銀のほか、銅、アルミニウム、ニッケル、鉄、金、コバルト、スズ、ステンレス、タングステン、クロム、チタン、パラジウム、白金、マンガン、亜鉛、ロジウムなどの金属、又はこれらを組み合わせた合金の粒子を挙げることができる。導電性の観点から導電性金属粒子は、銀、銅が好ましい。また、磁場シールド性を付与する場合、導電性金属粒子として常磁性金属粒子を用いることが好ましい。

[0093] 上記導電性金属部において、コントラストを高くするためには表面が黒色であることが望ましく、物理現像により生じる銀は黒色であり好ましい。

[0094] 現像後の導電性金属部は、物理現像後の導電性金属部に含まれる銀の全質量に対して50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがさらに好ましい。物理現像前の銀が50質量%以上存在すれば、物理現像に要する時間を短縮し、生産性を向上させ、低コストとすることができる。

[0095] 本発明における導電性金属部は、物理現像によりさらに導電性銀を析出させるため良好な導電性が得られる。本発明による物理現像後の導電性金属部の表面抵抗値は、 $10^3 \Omega/\text{sq}$ 以下であることが好ましく、 $2.5 \Omega/\text{sq}$ 以下であることがより好ましく、 $1.5 \Omega/\text{sq}$ 以下であることがさらに好ましく、 $1.0 \Omega/\text{sq}$ 以下であることが最も好ましい。

[0096] 本発明の導電性金属部は、透光性電磁波シールド材料としての用途である場合、正三角形、二等辺三角形、直角三角形などの三角形、正方形、長方形、菱形、平行

四辺形、台形などの四角形、(正)六角形、(正)八角形などの(正) n 角形、円、楕円、星形などを組み合わせた幾何学図形であることが好ましく、これらの幾何学図形からなるメッシュ状であることがさらに好ましい。EMIシールド性の観点からは三角形の形状が最も有効であるが、可視光透過性の観点からは同一のライン幅なら(正) n 角形の n 数が大きいほど開口率が上がり可視光透過性が大きくなるので有利である。

なお、導電性配線材料の用途である場合、前記導電性金属部の形状は特に限定されず、目的に応じて任意の形状を適宜決定することができる。

[0097] 透光性電磁波シールド材料の用途において、上記導電性金属部の線幅は $20\mu\text{m}$ 以下、線間隔は $50\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。また、導電性金属部は、アース接続などの目的においては、線幅は $20\mu\text{m}$ より広い部分を有していてもよい。

[0098] 本発明における導電性金属部は、可視光透過率の点から開口率は85%以上であることが好ましく、90%以上であることがさらに好ましく、95%以上であることが最も好ましい。開口率とは、メッシュをなす細線のない部分が全体に占める割合であり、例えば、線幅 $10\mu\text{m}$ 、ピッチ $200\mu\text{m}$ である正方形の格子状メッシュの開口率は、90%となる。

[0099] [光透過性部]

本発明における「光透過性部」とは、透光性電磁波シールド膜のうち導電性金属部以外の透明性を有する部分を意味する。光透過性部における透過率は、前述のとおり、支持体の光吸収及び反射の寄与を除いた380～780nmの波長領域における透過率の最小値で示される透過率が90%以上、好ましくは95%以上、さらに好ましくは97%以上であり、さらにより好ましくは98%以上であり、最も好ましくは99%以上である。

[0100] 本発明の光透過性部は、透過性を向上させる観点から実質的に物理現像核を有しないことが好ましい。本発明は、可溶性銀錯塩を物理現像核に析出させるため、光透過性部には物理現像核を実質的に有しないことが好ましい。

ここに、「実質的に物理現像核を有しない」とは、光透過性部における物理現像核の存在率が0～5%の範囲であることをいう。

[0101] [透光性電磁波シールド膜の層構成]

本発明の透光性電磁波シールド膜における支持体の厚さは、 $5\sim 200\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $30\sim 150\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。 $5\sim 200\mu\text{m}$ の範囲であれば所

望の可視光の透過率が得られ、かつ取り扱いも容易である。

[0102] 物理現像前の支持体上に設けられる金属銀部の厚さは、支持体上に塗布される銀塩含有層用塗料の塗布厚みに応じて適宜決定することができる。金属銀部の厚さは、 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、金属銀部はパターン状であることが好ましい。金属銀部は1層でもよく、2層以上の重層構成であってもよい。金属銀部がパターン状であり、かつ2層以上の重層構成である場合、異なる波長に感光できるように、異なる感色性を付与することができる。これにより、露光波長を変えて露光すると、各層において異なるパターンを形成することができる。このようにして形成された多層構造のパターン状金属銀部を含む透光性導電性膜は、高密度なプリント配線板として利用することができる。

[0103] 導電性金属部の厚さは、ディスプレイの電磁波シールド材の用途としては、薄いほどディスプレイの視野角が広がるため好ましい。さらに、導電性配線材料の用途としては、高密度化の要請から薄膜化が要求される。このような観点から、導電性金属部に担持された導電性金属からなる層の厚さは、 $9\mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $7\mu\text{m}$ 未満であることがより好ましい。

本発明では、上述した銀塩含有層の塗布厚みをコントロールすることにより所望の厚さの導電性金属銀部を形成し、さらに物理現像により導電性金属粒子からなる層の厚みを自在にコントロールできるため、 $5\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $3\mu\text{m}$ 未満の厚みを有する透光性導電性膜であっても容易に形成することができる。

[0104] なお、従来のエッチングを用いた方法では、金属薄膜の大部分をエッチングで除去、廃棄する必要があったが、本発明では必要な量だけの導電性金属を含むパターンを支持体上に設けることができるため、必要最低限の金属量だけを用いればよく、製造コストの削減及び金属廃棄物の量の削減という両面から利点がある。

[0105] [電磁波シールド以外の機能性膜]

本発明では、必要に応じて、別途、所望の機能を有する機能層を設けていてもよい。この機能層は、用途ごとに種々の仕様とすることができる。例えば、ディスプレイ用電磁波シールド材用途としては、屈折率や膜厚を調整した反射防止機能が付与された反射防止層；ノングレー層またはアンチグレー層（共にぎらつき防止機能を有

する);近赤外線を吸収する化合物や金属からなる近赤外線吸収層;特定の波長域の可視光を吸収する色調調節機能をもった層;指紋などの汚れを除去しやすい機能を有した防汚層;傷のつき難いハードコート層;衝撃吸収機能を有する層;ガラス破損時のガラス飛散防止機能を有する層;などを設けることができる。これらの機能層は、銀塩含有層と支持体とを挟んで反対側の面に設けてもよく、さらに同一面側に設けてもよい。

これらの機能性膜はPDPに直接貼合してもよく、プラズマディスプレイパネル本体とは別に、ガラス板やアクリル樹脂板などの透明基板に貼合してもよい。これらの機能性膜を光学フィルター(または単にフィルター)と呼ぶ。

[0106] 反射防止機能を付与した反射防止層は、外光の反射を抑えてコントラストの低下を抑えるために、金属酸化物、フッ化物、ケイ化物、ホウ化物、炭化物、窒化物、硫化物等の無機物を、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、イオンビームアシスト法等で単層或いは多層に積層させる方法;アクリル樹脂、フッ素樹脂等の屈折率の異なる樹脂を単層或いは多層に積層させる方法等によって形成することができる。また、反射防止処理を施したフィルムを該フィルター上に張り付けることもできる。また必要であればノングレアー層またはアンチグレアー層を設けることもできる。ノングレアー層やアンチグレアー層を形成する際には、シリカ、メラミン、アクリル等の微粉体をインキ化して、表面にコーティングする方法等を用いることができる。係るインキの硬化は熱硬化或いは光硬化等を用いることができる。また、ノングレアー処理またはアンチグレアー処理をしたフィルムを該フィルター上に張り付けることもできる。さらに必要であればハードコート層を設けることもできる。

[0107] 上記近赤外線吸収層としては、金属錯体化合物等の近赤外線吸収色素を含有する層、または、銀スパッタ層等を挙げることができる。銀スパッタ層は、誘電体層と金属層とを基材上に交互にスパッタリング等で積層させることで、近赤外線、遠赤外線から電磁波まで1000nm以上の光をカットすることもできる。上記誘電体層に含まれる誘電物質としては酸化インジウム、酸化亜鉛等の透明な金属酸化物等が挙げられる。また、金属層に含まれる金属としては、銀或いは銀-パラジウム合金が一般的である。上記銀スパッタ層は、通常、誘電体層よりはじまり3層、5層、7層或いは11層程

度積層した構造を有する。

- [0108] PDPに備えられた青色を発光する蛍光体は、青色以外にも僅かであるが赤色を発光する特性を有している。この為、青色に表示されるべき部分が紫がかった色で表示されるという問題がある。上記特定の波長域の可視光を吸収する色調調節機能をもった層は、この対策として発色光の補正を行う層であり、595nm付近の光を吸収する色素を含有する。

- [0109] [体積抵抗率と表面抵抗]

体積抵抗率は単位体積あたりの電気抵抗である。体積抵抗率は物質固有の物理量であり、単位は $\Omega \text{ cm}$ で表される。本発明において導電性金属の体積抵抗率は下記の方法により測定された表面抵抗に導電性金属層の厚みを乗することで得られる。

表面抵抗は塗装膜、薄膜の分野で用いられる、単位面積あたりの電気抵抗である。表面抵抗は各導電膜固有の物理量であり Ω / sq の単位で示される。本発明において表面抵抗は処理終了後、十分に乾燥した透光性導電性膜を測定している。JIS K 7194「導電性プラスチックの4探針法による抵抗率測定法」で規定されている四探針法を用いて測定した。

表面抵抗は電磁波シールド性と相関があり、低抵抗であるほど、電磁波シールド性が高い。PDP用途として必要とされる表面抵抗値は、本体の電磁波放射強度によるが、業務用途として $2.5 \Omega / \text{sq}$ 以下、民生用途として $1.5 \Omega / \text{sq}$ 以下であることが米国のFCC(連邦通信委員会)規格や日本のVCCI(情報処理装置等電波障害自主規制協議会)技術基準により規定される。

(実施例1)

- [0110] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。なお、以下の実施例に示される材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り本発明の範囲を限定するものではなく、具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

- [0111] <ハロゲン化銀感光材料>

水媒体中のAg60gに対してゼラチン7.5gを含む、球相当径平均 $0.1 \mu \text{ m}$ の沃臭塩化銀粒子(I=0.2モル%、Br=50モル%)を含有する乳剤を調製した。この際、Ag/ゼラチン

体積比は1/0.6、1/1、1/3となるよう適宜ゼラチンを添加し、それぞれサンプル1、サンプル2、サンプル3とした。

また、この乳剤中には K_3RhBr_9 及び K_2IrCl_6 を濃度が 10^{-7} (モル/モル銀)になるように添加し、臭化銀粒子にRhイオンとIrイオンをドーブした。この乳剤に Na_2PdCl_4 を添加し、更に塩化金酸とチオ硫酸ナトリウムを用いて金硫黄増感を行った後、ゼラチン硬膜剤と共に、銀の塗布量が 7g/m^2 となるようにポリエチレンテレフタレート(PET)支持体上に塗布した。PET支持体は塗布まえにあらかじめ親水化処理したものをを用いた。

幅30cmのPET支持体に25cmの幅で20m分塗布を行い、塗布の中央部24cmを残すように両端を3cmずつ切り落としてロール状のハロゲン化銀感光材料を得た。

[0112] <露光>

特開2004-1244の発明の実施形態に記載のDMD(デジタル・ミラー・デバイス)を用いた露光ヘッドを25cm幅になるようにならべ、感光材料の感光層上にレーザー光が結像するように露光ヘッドおよび露光ステージを湾曲させて配置し、感材送り出し機構及び巻き取り機構を取り付けた上、露光面のテンション制御及び送り出し、巻き取り機構の速度変動が露光部分の速度に影響しないようにバッファー作用を有する撓みを設けた連続露光装置にて行った。露光の波長は400nm、ビーム形は $12\mu\text{m}$ の略正方形、及びレーザー光源の照射量は $100\mu\text{J}$ であった。

露光のパターンは $12\mu\text{m}$ 画素が45度の格子状に、ピッチが $300\mu\text{m}$ 間隔で幅24cm長さ10m連続するように行った。

[0113] <処理>

下記処理剤を用いて露光済み感材を、富士フイルム社製自動現像機FG-710PTSを用いて処理条件として、現像 35°C で30秒、定着 34°C で23秒、水洗を流水(5L/min)で20秒の処理で行い、微導電性銀画像を形成した。

[0114] [現像液1L組成]

ハイドロキノン	20 g
亜硫酸ナトリウム	50 g
炭酸カリウム	40 g
エチレンジアミン・四酢酸	2 g

臭化カリウム	3 g
ポリエチレングリコール2000	1 g
水酸化カリウム	4 g
pH	10.3に調整

[0115] [定着液1L処方]

チオ硫酸アンモニウム(75%)	300 ml
亜硫酸アンモニウム・一水塩	25 g
1,3-ジアミノプロパン・四酢酸	8 g
酢酸	5 g
アンモニア水(27%)	1 g
pH	6.2に調整

[0116] 現像により得られた微導電性の導電性膜を可溶性銀形成剤及び還元剤及び銀イオンを含む下記の物理現像液Aにより、物理現像を行った。

[0117] [物理現像液A(1L処方)]

硝酸銀	15 g
2,4-ジアミノフェノール	3 g
亜硫酸ナトリウム	100 g
チオ硫酸ナトリウム	120 g
四ホウ酸ナトリウム	15 g
pH	10.4に調整

[0118] 現像液は、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムをはじめに溶解させ、硝酸銀と2,4-ジアミノフェノールを添加し、完全溶解後、アルカリ成分を最後に溶解させてpH調整を行う。現像液は調製後1日以内に使用した。

[0119] 処理温度は30℃で行い、表面抵抗が $0.5 \Omega/\text{sq}$ に到達するまで処理した。表面抵抗は、ダイヤインスツルメンツ社製ロレスターGP(型番MCP-T610)直列4探針プローブ(ASP)によって測定した。

[0120] [比較例1]

実施例1と同様にハロゲン化銀感光材料を作成した。ただし、ゼラチンの添加量を

増加して銀とゼラチンの体積比を1/5とした。なお、当サンプルは露光、現像、定着処理を実施例1と同様に行ったが、現像後に導電性は得られなかった。

この非導電性膜に実施例1と同様に狭義の物理現像を行い、表面抵抗が $0.5\ \Omega/\text{sq}$ に到達まで処理を行い、サンプル4を作成した。

[0121] [比較例2]

ハロゲン化銀感光材料としてサンプル1を用いて露光を実施例1と同様にした後、特開2004-221564号公報の実施例1と同様の現像、定着、無電解銅めっき処理を行い、表面抵抗が $0.5\ \Omega/\text{sq}$ であるサンプル5を作成した。

[0122] このようにして得られた透光性導電膜を物理現像またはめっき後のメッシュ部の色を目視評価により評価した。黒色のものを「○」、黒色以外のものを「×」とした。さらにこれらを温度 60°C 、湿度90%の条件下、100時間放置し、黄色に変化しないものを「○」、変化したものを「×」と目視により評価した。

評価結果を表1に示す。なお、表1の表面抵抗値の欄において、「導電性なし」は現像後であっても物理現像前において実質的に導電性が認められないことを意味する。

[0123] [表1]

サンプル No.	物理現像前の 表面抵抗 (Ω/sq)	色	色の 変化	透過率 (%)	Ag/ゼラチン 体積比	備考
1-1	1.5	○	○	90	1/0.6	本発明
1-2	4	○	○	87	1/1	本発明
1-3	100	○	○	83	1/3	本発明
1-4	導電性なし	○	○	76	1/5	比較例 1
1-5	1.5	×	×	90	1/0.6	比較例 2

[0124] 表1から明らかなように物理現像を行った場合、無電解銅めっきとは異なり、メッシュの色が黒色となり、PDPのコントラストを低減させない効果が得られる。また色の変化がなく、耐久性の高い透光性導電膜を得られる。

さらに本発明では無電解銅めっきと異なりホルマリンを使用しないため、環境負荷をより小さくできる。またさらに本発明では銀とその他の金属との混合金属にならない

ため、材料の再生がより容易になる。

また比較例1との比較から、物理現像前の表面抵抗を小さくすることで、透過率が大きくなることが分かる。これは物理現像前の表面抵抗が小さくなったことで狭義の物理現像時間が短くなり、光透過性部に余分な銀が析出せず、透過率の低下を防いでいることによる。

(実施例2)

[0125] 実施例1記載のハロゲン化銀感光材料であるサンプル1～3を用い、露光、現像を実施例1と同様の処理で行い、さらに可溶性銀形成剤及び還元剤を含む下記の物理現像液Bで溶解物理現像処理を行った。その後、実施例1と同様の定着を行い、導電性銀画像を得た。

[0126] [物理現像液B 1L組成]

ハイドロキノン	20 g
1-フェニル-3-ピラゾリドン	5 g
亜硫酸ナトリウム	100 g
チオ硫酸ナトリウム	10 g
水酸化ナトリウム	20 g
pH	13.1に調整

[0127] 処理温度は30℃で行い、表面抵抗が $0.5 \Omega/\text{sq}$ に到達するまで処理した。

[0128] [比較例3]

比較例1で作成した銀とゼラチンの体積比が1/5であるハロゲン化銀感光材料サンプル4を使用し、実施例2と同様の処理を行い、表面抵抗が $0.5 \Omega/\text{sq}$ に到達するまで処理した。

[0129] このようにして得られた透光性導電膜を物理現像またはめっき後のメッシュ部の色を目視評価により評価した。黒色のものを「○」、黒色以外のものを「×」とした。さらにこれらを温度60℃、湿度90%の条件下、100時間放置し、黄色に変化しないものを「○」、変化したものを「×」と目視により評価した。

評価結果を表2に示す。

[0130] [表2]

サンプル No.	色	色の 変化	透過率 (%)	Ag/ゼラチン 体積比	備考
2-1	○	○	90	1/0.6	本発明
2-2	○	○	90	1/1	本発明
2-3	○	○	89	1/3	本発明
2-4	○	○	78	1/5	比較例 3
1-5	×	×	90 ₃	1/0.6	比較例 2

[0131] 実施例1と同様、物理現像を行った場合、無電解銅めっきとは異なり、メッシュの色が黒色となり、PDPのコントラストを低減させない効果が得られる。また色の変化がなく、耐久性の高い透光性導電膜を得られる。また比較例3との比較から、Ag/ゼラチンの体積比が大きいことで、透過率が大きくなることが分かる。実施例1の結果からAg/ゼラチンの体積比が大きいことはすなわち、物理現像前の表面抵抗が小さいことを示している。これより物理現像前に表面抵抗を小さくすることで透過率を大きくすることができることがわかる。これは物理現像前の表面抵抗が小さくなったことで溶解物理現像に要する時間が短くなり、光透過性部に余分な銀が析出せず、透過率の低下を防いでいることによる。

請求の範囲

- [1] 透明な支持体上に導電性金属部と可視光透過性部から構成されるメッシュパターンが3m以上連続してなる透光性導電性膜であって、ハロゲン化銀感光材料にメッシュパターン状の露光を行った後、現像処理を施して導電性を有する金属部と可視光透過性部とを形成し、続いて物理現像を施すことによってさらに導電性が高められたことを特徴とする透光性導電性膜。
- [2] 酸化還元電位が -290mV (vsSCE) よりも卑である現像液を用いる現像処理によって得られたことを特徴とする請求項1に記載の透光性導電性膜。
- [3] 導電性金属銀部が、線幅が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の細線でメッシュ状に形成されており、該メッシュの開口率が80%以上であり、メッシュの表面抵抗が $5\text{ }\Omega/\text{sq}$ 以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の透光性導電性膜。
- [4] 導電性金属銀部が、線幅が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の細線でメッシュ状に形成されており、該メッシュの開口率が80%以上であり、メッシュの表面抵抗が $1\text{ }\Omega/\text{sq}$ 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の透光性導電性膜。
- [5] 導電性金属の体積抵抗率が $1.6\sim 100\text{ }\mu\text{ }\Omega\text{cm}$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の透光性導電性膜。
- [6] 支持体上に設けられた銀塩含有層のAg/バインダー体積比が、 $1/3$ 以上であるハロゲン化銀感光材料から得られたことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の透光性導電性膜。
- [7] 導電性金属部が黒色であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の透光性導電性膜。
- [8] 透明な支持体上にハロゲン化銀感光層を有する写真感光材料を露光後、現像処理を施してメッシュパターンが3m以上連続してなる導電性金属部と可視光透過性部とを形成させ、続いて物理現像を施すことによってさらに導電性を高めた透光性導電性膜を得ることを特徴とする透光性導電性膜の製造方法。
- [9] 現像処理が酸化還元電位が -290mV (vsSCE) よりも卑である現像液を用いて行われることを特徴とする請求項8に記載の透光性導電性膜の製造方法。
- [10] 物理現像が可溶性銀錯塩及び還元剤を含む溶解物理現像液によって行われること

を特徴とする請求項8または9に記載の透光性導電性膜の製造方法。

- [11] 物理現像が可溶性銀錯塩形成剤、還元剤及び銀イオンを含む物理現像液によって行われることを特徴とする請求項8または9に記載の透光性導電性膜の製造方法。
- [12] 請求項1～7に記載の透光性導電性膜をロール形状もしくはロールから裁断したシート形状いずれかの形で含むことを特徴とするプラズマディスプレイパネル用透光性電磁波シールド膜。
- [13] 請求項12に記載の透光性電磁波シールド膜を有することを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/305054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05K9/00 (2006.01), **G09F9/00** (2006.01), **H01J9/20** (2006.01), **H01J11/02** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05K9/00, G09F9/00, H01J9/20, H01J11/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-221565 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 05 August, 2004 (05.08.04), Par. Nos. [0021] to [0031], [0049], [0060], [0061], [0063], [0068], [0073] & US 2004/0229028 A1 & EP 1434248 A2 & JP 2004-221564 A	1-13
Y	JP 2001-319602 A (Bridgestone Corp.), 16 November, 2001 (16.11.01), Par. Nos. [0069], [0070] (Family: none)	1-13
Y	JP 7-98507 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 11 April, 1995 (11.04.95), Par. No. [0032] (Family: none)	10, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
10 May, 2006 (10.05.06)

Date of mailing of the international search report
16 May, 2006 (16.05.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/305054

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-59084 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 February, 2000 (25.02.00), Full text; Figs. 1 to 8 (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H05K9/00(2006.01), G09F9/00(2006.01), H01J9/20(2006.01), H01J11/02(2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H05K9/00, G09F9/00, H01J9/20, H01J11/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-221565 A (富士写真フイルム株式会社) 2004.08.05, 段落【0021】-【0031】,【0049】,【0060】,【0061】,【0063】,【0068】,【0073】 & US 2004/0229028 A1 & EP 1434248 A2 & JP 2004-221564 A	1-13
Y	JP 2001-319602 A (株式会社ブリヂストン) 2001.11.16, 段落【0069】,【0070】 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 7-98507 A (富士写真フイルム株式会社) 1995.04.11, 段落【0032】	10, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.05.2006

国際調査報告の発送日

16.05.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

3S

3022

川内野 真介

電話番号 03-3581-1101 内線 3391

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	(ファミリーなし) JP 2000-59084 A (住友化学工業株式会社) 2000.02.25, 全文, 第 1-8 図 (ファミリーなし)	1-13