

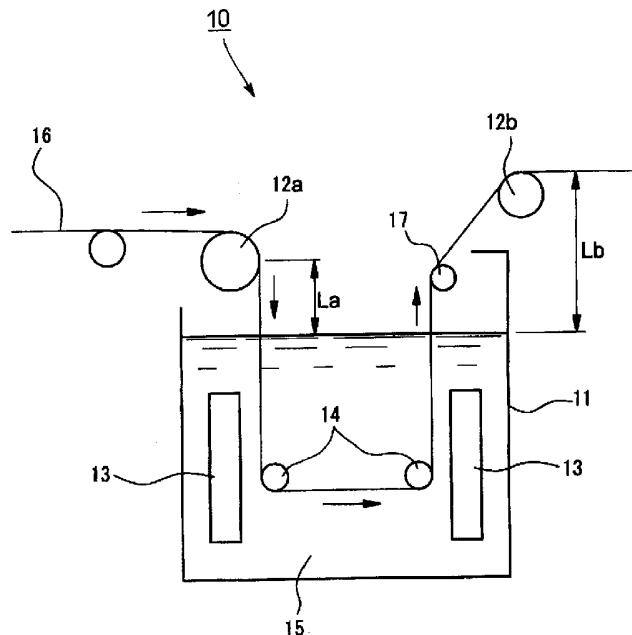


- (51) 国際特許分類:
C25D 7/06 (2006.01) C25D 7/00 (2006.01)
C25D 5/56 (2006.01) H05K 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/305057
- (22) 国際出願日: 2006年3月14日 (14.03.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-073456 2005年3月15日 (15.03.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士写真フイルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210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): 松本 淳 (MATSUMOTO, Jun).
- (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13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).

[続葉有]

(54) Title: PLATING METHOD, LIGHT-TRANSMITTING CONDUCTIVE FILM AND ELECTROMAGNETIC SHIELDING FILM

(54) 発明の名称: めっき処理方法、透光性導電性膜、および電磁波シールド膜



(57) Abstract: Disclosed is a plating method for electrolytically plating a film surface having a surface resistance of from 1 $\Omega/\square$ to 1000 $\Omega/\square$ continuously. This plating method is characterized in that the distance from the lowest portion of the film surface which is in contact with a cathode to the surface of the plating solution is not less than 0.5 cm but not more than 15 cm.

[続葉有]



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。

(57) 要約: 表面抵抗が $1\Omega/\square \sim 1000\Omega/\square$ のフィルム表面を連続して電解めっきするめっき処理方法であって、陰極と前記フィルムとが接している面の最下部からめっき液面までの距離が 0.5 cm 以上 15 cm 以下であることを特徴とするめっき処理方法。

明 細 書

めっき処理方法、透光性導電性膜、および電磁波シールド膜

技術分野

[0001] 本発明は、めっき処理方法、透光性導電性膜、および電磁波シールド膜に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器などに使用されるフレキシブル配線板やプラズマディスプレイに使用される電磁波シールドフィルム等、絶縁体フィルム上に金属導電性膜を形成する技術の開発が望まれている。通常、金属被膜を厚付けするには、生産性、コスト、厚みの制御が容易である点から電解めっき法を用いることが好ましいが、表面抵抗の大きい絶縁体フィルム上には直接電解めっきはできないので、スパッタリング法、真空蒸着法、無電解めっき法などにより薄い金属被膜を絶縁体フィルム上に形成したあとで、その上に電解めっきを行って、目的の厚みまで厚付けすることが行われている。

[0003] 現状では、電解めっきをするためには表面抵抗が $1\Omega/\square$ 以下になるまで無電解めっきなどを行う必要があり、そのために無電解めっきに時間をかける必要があったり、スパッタリングのラインスピードを下げなければならないなど、生産性が悪いという問題があった。

また、特許文献1にあるように、銀塩を用いた写真感光材料を利用して作る透光性導電膜は他の方式に比べて、細線パターンを精密に形成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ような優れた点があるが、現像銀メッシュの抵抗が高いために、無電解めっきと電解めっきを併用しなければならず、生産性が悪い、めっきコストが高いなどの問題があり改善が望まれていた。

[0004] 特許文献1:特開2004-221564号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、低コストでめっき処理できるめっき処理方法を提供することである。

また、本発明のさらなる目的は、生産性の高い透光性導電性膜、透光性電磁波シールド膜、および光学フィルターを提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] すなわち、本発明は以下の通りである。

1. 表面抵抗が $1\Omega/\square \sim 1000\Omega/\square$ のフィルム表面を連続して電解めっきするめっき処理方法であって、陰極と前記フィルムとが接している面の最下部からめっき液面までの距離が0.5cm以上15cm以下であることを特徴とするめっき処理方法。
2. 前記陰極が給電ローラであることを特徴とする上記1に記載のめっき処理方法。
3. 前記フィルムが銀メッシュでパターンニングされているフィルムであることを特徴とする上記1又は2に記載のめっき処理方法。
4. 前記銀メッシュが現像銀により形成されていることを特徴とする上記3に記載のめっき処理方法。
5. 上記1～4のいずれかに記載のめっき処理方法を含む製造方法により製造された透光性導電性膜。
6. 上記5に記載の透光性導電性膜からなる透光性電磁波シールド膜。
7. 接着剤層を有する上記6に記載の透光性電磁波シールド膜。
8. 剥離可能な保護フィルムを有する上記6又は7に記載の透光性電磁波シールド膜。
9. 赤外線遮蔽性、ハードコート性、反射防止性、妨眩性、静電気防止性、防汚性、紫外線カット性、ガスバリア性、表示パネル破損防止性、からいずれか1つ以上選ばれる機能を有している機能性透明層を有する上記6～8のいずれかに記載の透光性電磁波シールド膜。
10. 赤外線遮蔽性を有する上記6～9のいずれかに記載の透光性電磁波シールド膜。
11. 上記6～10のいずれかに記載の透光性電磁波シールド膜を備えた光学フィルター。

発明の効果

- [0007] 本発明によれば、低コストでめっき処理でき、支持体と金属被膜との密着性が改良できるめっき処理方法を提供することができる。また、本発明によれば、生産性が高く、支持体と金属被膜との密着性が改良された透光性電磁波シールド膜、および光学フィルターを提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0008] [図1]本発明のめっき処理方法に好適に用いられる電解めっき槽の一例を示す模式図である。

符号の説明

- [0009] 10 電解めっき槽
12a, 12b 給電ローラ
13 アノード板
16 フィルム

発明を実施するための最良の形態

- [0010] 以下、本発明に係る連続して電解めっきするめっき処理方法の実施形態について図面を参照して説明する。本発明に係るめっき処理を好適に実施するためのめっき装置は、公知の装置と同様に、フィルムが巻き付けられた繰り出し用リール(図示せず)から順次繰り出されたフィルムを電気めっき槽に送り込み、めっき後のフィルムを巻取り用リール(図示せず)に順次巻き取る構成となっている。
- [0011] 図1に本発明に係るめっき処理に好適に用いられる電解めっき槽の一例を示す。この図1に示す電解めっき槽10は、長尺のフィルム16に連続してめっき処理を施すことができるものである。矢印はフィルム16の搬送方向を示している。電解めっき槽10は、めっき液15を貯留するめっき浴11を備えている。めっき浴11内には、一対のアノード板13が平行に配設され、アノード板13の内側には、一対のガイドローラ14がアノード板13と平行に回動可能に配設されている。ガイドローラ14は垂直方向に移動可能で、フィルム16のめっき処理時間を調整できる。
- [0012] めっき浴11の上方には、フィルム16を案内するとともにフィルムに電流を供給する給電ローラ(カソード)12a, 12bがそれぞれ回轉自在に配設されている。また、めっき浴11の上方には、出口側の給電ローラ12bの下方に各一対の液切りローラ17が回

動可能に配設されており、この液切りローラ17と出口側の給電ローラ12bとの間には、フィルムからめっき液を除去するための水洗用スプレー(図示せず)が設置されている。

アノード板13は、電線(図示せず)を介して電源装置(図示せず)のプラス端子に接続され、給電ローラ12a, 12bは、電源装置(図示せず)のマイナス端子に接続されている。

上記のように、陰極(カソード)は給電ローラの形態であることが好ましい。給電ローラは全面給電でも部分給電でもよいが、電流密度の不均一を生じにくく、めっきムラが発生しにくいことから、全面給電であることが好ましい。電極の材質は特に制限はないが、SUS、PtおよびAuは好ましい。

[0013] 上記の電解めっき槽10において、通常の電解めっき槽のサイズ(例えば10cm×10cm×10cm～100cm×200cm×300cm)の場合、入り口側の給電ローラ12aとフィルム16とが接している面の最下部とめっき液面との距離(図1に示す距離La)は、0.5cm～15cmとすることが好ましく、1cm～10cmとすることがより好ましく、1cm～7cmとすることがさらに好ましい。また、出口側の給電ローラ12bとフィルム16とが接している面の最下部とめっき液面との距離(図1に示す距離Lb)は、0.5cm～25cmが好ましく、1.0cm～20cmがより好ましく、1.0cm～15cmとすることが更に好ましい。

[0014] 次に、上記電解めっき槽10を備えためっき装置を使用して、フィルムのメッシュパターン銅めっきを形成する方法を説明する。

まずめっき浴11にめっき液15を貯留する。めっき液としては、銅めっきの場合は、硫酸銅五水塩を30～300g/L、硫酸を30g/L～300g/Lを含むものを用いることができる。なお、ニッケルめっきの場合は、硫酸ニッケル、塩酸ニッケル等、鉄銀めっきの場合は、シアン化銀等を含むものを用いることができる。また、めっき液には、界面活性剤、硫黄化合物、窒素化合物等の添加剤を添加しても良い。

添加剤の濃度は全槽均一でも良いが、添加剤濃度の異なる液を複数用意して使用しても良い。例えば前半から後半にかけて徐々に増やす、あるいは徐々に減らす、などするのも良い。めっき液中に硫黄化合物を含有させることにより、めっきされた銅

が緻密になり、耐擦傷性、耐熱性などが良化する。

硫黄化合物としては、スルホアルキルスルホン酸およびその塩、ビススルホ有機化合物およびジチオカルバミン酸誘導体からなる群、チオ硫酸またはその塩から選ばれる化合物を用いることができる。なお、硫黄化合物は1種または2種以上を組み合わせる用いてもよい。硫黄化合物の濃度としては、0.02～2000mg/Lが好ましく、0.1～300mg/Lがより好ましい。

- [0015] また、めっき液中に窒素化合物を含有させることにより、めっき厚みの均一性が良化する。

窒素化合物としては、ポリアルキレンイミン、1-ヒドロキシエチル-2-アルキルイミダゾリン塩、オーラミンおよびその誘導体、メチルバイオレットおよびその誘導体、クリスタルバイオレットおよびその誘導体、ヤノスブラックおよびその誘導体、ヤノスグリーンからなる群から選ばれる化合物を用いることができる。なお、窒素化合物は、1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。窒素化合物の濃度としては、0.1～1000mg/Lが好ましく、0.5～150mg/Lがより好ましい。

- [0016] また、めっき液中にポリマー成分を含有させることにより、基板との密着性が良化する。

ポリマー成分としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プルロニック型界面活性剤、テトロニック型界面活性剤、グリセリンエーテル、ジアルキルエーテルからなる群から選ばれる化合物を用いることができる。なお、ポリマー成分は、1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。ポリマー成分の濃度としては、0.02～5000mg/Lが好ましく、0.1～1000mg/Lがより好ましい。

- [0017] めっき液15の攪拌方法としては、一般的に用いられているエアレーションや超音波攪拌などを用いればよく、特に限定されない。また、めっき液や水洗用の水の温度としては15～40℃が好ましく、20～30℃が特に好ましい。

- [0018] フィルム16を繰り出しリール(図示せず)に巻かれた状態でセットして、フィルム16のめっきを形成すべき側の面が給電ローラ12a, 12bと接触するように、フィルム16を搬送ローラ(図示せず)に巻き掛ける。

アノード板13および給電ローラ12a, 12bに電圧を印加し、フィルム16を給電ロー

ラ12a, 12bに接触させながら搬送する。フィルム16をめっき浴11に導入し、めっき液15に浸せきして銅めっきを形成する。液切りローラ17間を通過する際に、フィルム16に付着しためっき液15拭い取り、めっき浴11に回収する。これを複数の電解めっき槽で繰り返し、最後に水洗した後、巻取りリール(図示せず)に巻き取る。

[0019] フィルム16の搬送速度は、1m/分～30m/分の範囲で設定されることが好ましい。フィルム16の搬送速度は、より好ましくは、1m/分～10m/分の範囲であり、さらに好ましくは、2m/分～5m/分の範囲である。

[0020] 電解めっき槽の数は、特に限定されないが、2槽～24槽が好ましく、10槽～20槽がより好ましい。

印加電圧は、1V～100Vの範囲であることが好ましく、2V～60Vの範囲であることがより好ましい。電解めっき槽が複数設置されている場合は、徐々に印加電圧を下げるのが好ましい。また、第1槽目の入り口側の電流量としては、1A～30Aが好ましく、2A～10Aがより好ましい。

給電ローラ12a, 12bはフィルム全面(接触している面積のうちの実質的に電氣的に接触している部分が80%以上)と接触していることが好ましい。

[0021] なお、給電ローラ12a, 12bおよび給電ローラ12a, 12bとめっき液15の液面との間のフィルムの近傍にシャワー等を設けて、給電ローラ12a, 12bおよびフィルム16を冷却することが好ましい。

[0022] なお、上記電解めっき槽においてめっき処理を行う前に、水洗および酸洗浄を行うことが好ましい。酸洗浄の際に用いる処理液には、硫酸等が含まれるものを用いることができる。

[0023] 上記めっき処理によりめっきされる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、めっきされた導電性金属からなる層の厚さは、9 μ m未満であることが好ましく、0.1 μ m以上5 μ m未満であることがより好ましく、0.1 μ m以上3 μ m未満であることがさらに好ましい。

[0024] また、本発明のめっき処理においては上記のめっき処理を行う前に無電解めっき処

理を行ってもよい。無電解めっき処理を行う場合は、電解めっき前の表面抵抗値が $1\ \Omega/\square \sim 1000\ \Omega/\square$ となっていることが必須である。

無電解めっき処理は、公知の無電解めっき技術を用いることができ、例えば、プリント配線板などで用いられている無電解めっき技術を用いることができ、無電解めっきは無電解銅めっきであることが好ましい。

無電解銅めっき液に含まれる化学種としては、硫酸銅や塩化銅、還元剤として、ホルマリンやグリオキシル酸、銅の配位子として、EDTA、トリエタノールアミン等、その他、浴の安定化やめっき皮膜の平滑性向上の為の添加剤としてポリエチレングリコール、黄血塩、ビピリジン、チオ尿素等が挙げられる。

[0025] 本発明のめっき処理方法に適用できるフィルムは、表面抵抗が $1\ \Omega/\square \sim 1000\ \Omega/\square$ のフィルム面を有するものであれば、いずれのフィルムにも適用することができ、例えば、絶縁体フィルム上に形成されるプリント配線基板、PDP用電磁波シールド膜に用いられる透光性導電性膜等に適用することができる。表面抵抗の好ましい範囲は $5\ \Omega/\square \sim 500\ \Omega/\square$ であり、より好ましい範囲は $10\ \Omega/\square \sim 100\ \Omega/\square$ である。

[0026] また、フィルム上の導電性パターンは連続している（電氣的に途切れていない）ことが好ましい。一部でも繋がっていればよく、導電性パターンが途切れると第1槽目の電解めっき槽でめっきがつかない部分ができたり、ムラになったりするおそれがある。

[0027] 本発明のめっき処理方法は、現像銀により形成されている銀メッシュでパターンニングされた透光性導電性膜からなる電磁波シールド膜に適用することが特に好ましい。このような透光性導電性膜としては、透明支持体上に銀塩乳剤を含む乳剤層を有する感光材料を露光、現像して形成されたものを用いることが好ましい。以下、この感光材料の構成について説明する。

[0028] <感光材料>

[乳剤層]

透明導電性膜の製造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）を有することが好ましい。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いてもよい。該染料は、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。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。

[0029] このほか、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。

[0030] 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、オキシノール染料、ヘミオキシ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, 27

4, 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。

[0031] 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質量%～10質量%が好ましく、0.1質量%～5質量%がさらに好ましい。

[0032] (銀塩乳剤)

銀塩乳剤としては、ハロゲン化銀などの無機銀塩および酢酸銀などの有機銀塩が挙げられ、光センサーとしての特性に優れるハロゲン化銀乳剤を用いることが好ましい。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。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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0.1nm～1000nm(1 μ m)であることが好ましく、0.1nm～100nmであることがより好ましく、1nm～50nmであることがさらに好ましい。

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。

- [0036] 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異なっているもよい。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るもよい。

- [0037] 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 Forcal Press 刊、1966年)、V. L. Zelikman et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Forcal 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。

- [0038] 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は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。

- [0039] 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。

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。

[0040] 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mium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ピングが有利に行われる。

[0041] 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、ヘキサアミンロジウム(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

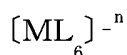
ム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液(例えば塩酸、臭酸、フッ酸等)、或いはハロゲン化アルカリ(例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等)を添加する方法を用いることができる。水溶性ロジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめロジウムをドーブしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

- [0042] 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romo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。

- [0043] 上記ルテニウム、オスミウムは特開昭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。

- [0044] $[RuCl_6]^{-3}$ 、 $[RuCl_4(H_2O)_2]^{-1}$ 、 $[RuCl_5(nO)]^{-2}$ 、 $[RuBr_5(nS)]^{-2}$ 、 $[Ru(CO)_3Cl_3]^{-2}$ 、 $[Ru(CO)Cl_5]^{-2}$ 、 $[Ru(CO)Br_5]^{-2}$ 、 $[OsCl_6]^{-3}$ 、 $[OsCl_5(nO)]^{-2}$ 、 $[Os(nO)(Cn)]^{-2}$ 、 $[Os(nS)Br_5]^{-2}$ 、 $[Os(Cn)_6]^{-4}$ 、 $[Os(O)_2(Cn)_5]^{-4}$ 。

- [0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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} モル／モルAg～0.5モル／モルAgであることが好ましく、0.01モル／モルAg～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。

[0048] 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。

[0049] 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} モル～ 10^{-2} モルが好ましく、より好ましくは 10^{-5} モル～ 10^{-3} モルである。

[0050] 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。

[0051] 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・ソサイアティー・ケミカル・コミュニケーション(J. Chem. Soc. Chem. Commun.)635(1980)、ibid 1102(1979)、ibid 645(1979)、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・パーキン・トランザクション(J. Chem. Soc. Perkin. Trans.)1, 2191(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)、Vol 1(1986)、同 Vol 2(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。

[0052] 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} モル～ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} モル～ 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。

[0053] 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。

[0054] また、銀塩乳剤に対して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。

[0055] (バインダー)

乳剤層には、銀塩粒子を均一に分散させ、かつ乳剤層と支持体との密着を補助する目的でバインダーを用いることができる。本発明において上記バインダーとしては、非水溶性ポリマーおよび水溶性ポリマーのいずれもバインダーとして用いることができるが、水溶性ポリマーを用いることが好ましい。

上記バインダーとしては、例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビ

ニルピロリドン(PVP)、澱粉等の多糖類、セルロースおよびその誘導体、ポリエチレンオキサイド、ポリサッカライド、ポリビニルアミン、キトサン、ポリリジン、ポリアクリル酸、ポリアルギン酸、ポリヒアルロン酸、カルボキシセルロース等が挙げられる。

これらは、官能基のイオン性によって中性、陰イオン性、陽イオン性の性質を有する。

[0056] 乳剤層中に含有されるバインダーの含有量は、特に限定されず、分散性と密着性を発揮し得る範囲で適宜決定することができる。

[0057] (溶媒)

上記乳剤層の形成に用いられる溶媒は、特に限定されるものではないが、例えば、水、有機溶媒(例えば、メタノール等アルコール類、アセトンなどケトン類、ホルムアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、酢酸エチルなどのエステル類、エーテル類等)、イオン性液体、およびこれらの混合溶媒を挙げることができる。

本発明の乳剤層に用いられる溶媒の含有量は、前記乳剤層に含まれる銀塩、バインダー等の合計の質量に対して30質量%~90質量%の範囲であり、50質量%~80質量%の範囲であることが好ましい。

[0058] [透明支持体]

感光材料に用いられる透明支持体としては、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であることが好ましい。

[0059] ディスプレイ用の電磁波シールド膜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。

[0060] 透明支持体の厚みは200 μm 以下が好ましく、更に好ましくは20 μm ～180 μm 、最も好ましくは50 μm ～120 μm である。

[0061] 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。

[0062] [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いてもよい。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。上記保護層はめっき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 μm 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。

[0063] [露光]

透光性導電性膜を形成するには、上記のような透明支持体上に銀塩乳剤を含有する乳剤層が設けられた感光材料に対して露光を行う。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。

[0064] 上記光源としては、必要に応じて可視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。

[0065] また、露光は種々のレーザービームを用いて行うことが好ましい。例えば、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より好ましい。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最も好ましい。

露光のエネルギーとしては、ハロゲン化銀を用いる場合には、 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下が好ましく、 $100\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下がより好ましく、 $50\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下がさらに好ましい。

[0066] レーザー光源としては、具体的には、波長430nm～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。

[0067] 銀塩含有層をパターン状に露光する方法は、レーザービームによる走査露光が好ましい。特に特開2000-39677号公報記載のキャプスタン方式のレーザー走査露

光装置が好ましく、さらには該キャプスタン方式においてポリゴンミラーの回転によるビーム走査の代わりに特開2004-1244号公報記載のDMDを光ビーム走査系に用いることも好ましい。

[0068] [現像処理]

乳剤層を露光した後、さらに現像処理が行われる。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マスク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。現像液については特に限定はしないが、PQ現像液、MQ現像液、MAA現像液等を用いることもでき、市販品では、例えば、富士フィルム社製のCn-16、CR-56、CP45X、FD-3、パピトール、KODAK社製のC-41、E-6、RA-4、D-19、D-72などの現像液、またはそのキットに含まれる現像液を用いることができる。また、リス現像液を用いることもできる。

リス現像液としては、KODAK社製のD85などを用いることができる。本発明では、上記の露光および現像処理を行うことにより露光部に金属銀部、好ましくはパターン状金属銀部が形成されると共に、未露光部に後述する光透過性部が形成される。

[0069] 上記現像液としては、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。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。上記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。本発明の製造方法において用いる現像液としては、ジヒドロキシベンゼン系現像主薬と1-フェニル-3-ピラゾリドン類との組合せ;またはジヒドロキシベンゼン系現像主薬とp-アミノフェノール類との組合せが好ましく用いられる。

[0070] 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組み合わせられる現像主薬としては、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

ー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モル/リットル～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モル/リットル～0.6モル/リットル、さらに好ましくは0.23モル/リットル～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。

[0071] 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認する方法としては、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。

[0072] 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、0.25モル/リットル以上であり、0.25モル/リットル～1.5モル/リットルが特に好ましい。

[0073] 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。

[0074] 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323ミリリットル以下であることが好ましく、323ミリリットル～30ミリリットルであることがより好ましく、225ミリリットル～50ミリリットルであることがさらに好ましい。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。

[0075] 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モル/リットル～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ス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、エリス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。

[0076] 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0.01mmol~10mmolであり、より好ましくは、0.1mmol~2mmolである。

[0077] 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、テトラボリン酸ナトリウム、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、酒石酸等を挙げるができるがこれらに限定されるものではない。

[0078] 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。

[0079] 有機ホスホン酸としては、米国特許US第3214454号、同3794591号の各明細

書、および西独特許公開2227639号公報等に記載のヒドロキシアルキリデンジホスホン酸やリサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure) 第181巻、Item 18170 (1979年5月号) 等に記載の化合物が挙げられる。

上記アミノホスホン酸としては、アミノトリス(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸等が挙げられるが、その他上記リサーチ・ディスクロージャー18170号、特開昭57-208554号、同54-61125号、同55-29883号の各公報および同56-97347号公報等に記載の化合物を挙げることができる。

[0080] 有機ホスホノカルボン酸としては、特開昭52-102726号、同53-42730号、同54-121127号、同55-4024号、同55-4025号、同55-126241号、同55-65955号、同55-65956号等の各公報、および前述のリサーチ・ディスクロージャー18170号等に記載の化合物を挙げるができる。これらのキレート剤はアルカリ金属塩やアンモニウム塩の形で使用してもよい。

[0081] 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、 $1\text{モル} \times 10^{-4}\text{モル}$ ～ $1\text{モル} \times 10^{-1}\text{モル}$ 、より好ましくは $1\text{モル} \times 10^{-3}\text{モル}$ ～ $1\text{モル} \times 10^{-2}\text{モル}$ である。

[0082] 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、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。

[0083] 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。

[0084] 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、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に用いられる定着処理の技術を用いることができる。

[0085] 上記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モル/リットル～約2モル/リットルである。特に好ましくは、0.2モル/リットル～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。

[0086] 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pH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モル／リットル～1.0モル／リットル、より好ましくは0.02モル／リットル～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。

[0087] 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モル～0.08モル／リットルである。

[0088] 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。定着液の補充量は、感光材料の処理量に対して600ml/m²以下が好ましく、500ml/m²以下がさらに好ましく、300ml/m²以下が特に好ましい。

[0089] 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クイズローラー、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氫手段を施した水を、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。

[0090] 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。

[0091] 現像液や定着液等の処理液の保存には、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搬送型プロセッサーとして言及する。また、ローラ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。

[0092] 上記各工程においては、現像液や定着液の組成から水を除いた成分を固形にして供給し、使用に当たって所定量の水で溶解して現像液や定着液として使用してもよ

い。このような形態の処理剤は固形処理剤と呼ばれる。固形処理剤は、粉末、錠剤、顆粒、粉末、塊状またはペースト状のものが用いられる。上記処理剤の、好ましい形態は、特開昭61-259921号公報記載の形態或いは錠剤である。該錠剤の製造方法は、例えば特開昭51-61837号、同54-155038号、同52-88025号の各公報、英国特許1, 213, 808号明細書等に記載される一般的な方法で製造できる。さらに顆粒の処理剤は、例えば特開平2-109042号、同2-109043号、同3-39735号各公報および同3-39739号公報等に記載される一般的な方法で製造できる。また、粉末の処理剤は、例えば特開昭54-133332号公報、英国特許725, 892号、同729, 862号各明細書およびドイツ特許3, 733, 861号明細書等に記載される一般的な方法で製造できる。

[0093] 上記固形処理剤の嵩密度は、その溶解性の観点と、 $0.5\text{g}/\text{cm}^3 \sim 6.0\text{g}/\text{cm}^3$ のものが好ましく、特に $1.0\text{g}/\text{cm}^3 \sim 5.0\text{g}/\text{cm}^3$ のものが好ましい。

[0094] 上記固形処理剤を調製するに当たっては、処理剤を構成する物質の中の、少なくとも2種の相互に反応性の粒状物質を、反応性物質に対して不活性な物質による少なくとも一つの介在分離層によって分離された層になるように層状に反応性物質を置き、真空包装可能な袋を包材とし、袋内から排気しシールする方法を採用してもよい。ここにおいて、「不活性」とは、物質が互いに物理的に接触されたときにパッケージ内の通常の状態下で反応しないこと若しくは何らかの反応があっても著しくないことを意味する。不活性物質は、二つの相互に反応性の物質に対して不活性であることは別にして、二つの反応性の物質が意図される使用において不活発であればよい。さらに不活性物質は二つの反応性物質と同時に用いられる物質である。例えば、現像液においてハイドロキノンと水酸化ナトリウムは直接接触すると反応してしまうので、真空包装においてハイドロキノンと水酸化ナトリウムの間に分別層として亜硫酸ナトリウム等を使うことで、長期間パッケージ中に保存できる。また、ハイドロキノン等をブリケット化して水酸化ナトリウムとの接触面積を減らす事により保存性が向上し混合して用いることもできる。これらの真空包装材料の包材として用いられるのは不活性なプラスチックフィルム、プラスチック物質と金属箔のラミネートから作られたバッグである。

[0095] 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。

[0096] 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。

[0097] [金属銀部]

本発明に係るフィルムが、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の金属銀部が形成されていることが好ましく、金属銀部はこれらの幾何学図形からなるメッシュ状にパターンニングされてい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。モアレを生じにくくする観点ではこれらの幾何学模様をランダムに配置したり、ライン幅を周期性なしに変化させることも好ましい。

なお、導電性配線材料の用途である場合、前記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。

[0098] 透光性電磁波シールド材料の用途において、銀メッシュパターンの線幅は $1\ \mu\text{m}$ 以上 $40\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以上 $25\ \mu\text{m}$ 以下である。線間隔は $50\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、更に好ましくは $200\ \mu\text{m}$ 以上 $400\ \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $250\ \mu\text{m}$ 以上 $350\ \mu\text{m}$ 以下である。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。

[0099] 銀メッシュパターンは、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15 μm 、ピッチ300 μm の正方形の格子状メッシュの開口率は、90%である。

- [0100] また、銀メッシュパターンは3m以上連続していることが好ましく、メッシュパターンの連続数が多いほど、前記光学フィルター材料を生産する場合のロスが低減できるためより好ましい態様であるといえる。一方、連続数が多いとロール状にした場合にロール径が大きくなる、ロールの重量が重くなる、ロールの中心部の圧力が強くなり接着や変形などの問題を生じ安くなる等の理由で2000m以下であることが好ましい。好ましくは100m以上1000m以下、更に好ましくは200m以上800m以下、最も好ましくは300m以上500m以下である。

同様の理由により支持体の厚みは200 μm 以下が好ましく、更に好ましくは20 μm 以上180 μm 以下、最も好ましくは50 μm 以上120 μm 以下である。

- [0101] 本発明においてメッシュが実質的に平行である直線状細線の交差するパターンとは、いわゆる格子模様を意味し、格子を構成する隣り合う直線が平行または平行 $\pm 2^\circ$ 以内の場合をいう。

- [0102] 該光ビームの走査方法としては、搬送方向に対して実質的に垂直な方向に配列したライン状の光源または回転ポリゴンミラーによって露光する方法が好ましい。この場合、光ビームは2値以上の強度変調を行う必要があり、直線はドットの連続としてパターンニングされる。ドットの連続であるためドットの細線の縁は階段状になるが、細線の太さはくびれた部分の一番狭い長さを意味する。

- [0103] 該光ビームの走査方法のもう一つの方式として、格子パターンの傾きに合わせて搬送方向に対して走査方向を傾かせたビームを走査することも好ましい。この場合、2つの走査光ビームを直交するように配列することが好ましく。光ビームは露光面状では実質的に1値の強度をとる。

- [0104] 本発明においてメッシュパターンは搬送方向に対して 30° から 60° 傾かせることが好ましい。より好ましくは 40° から 50° であり、最も好ましくは 43° から 47° である。これはメッシュパターンが枠に対して 45° 程度の傾きとなるマスクの作成が一般的に難しく、ムラが出やすい或いは価格が高いなどの問題を生じやすいのに対して、本

方式はむしろ45° 付近にてムラが出にくいいため、本発明の効果がマスク密着露光方式のフォトリソグラフィーやスクリーン印刷によるパターンニング対してより顕著な効果がある。

[0105] めっき処理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 μ m以下であることが好ましく、20 μ m以下であることがより好ましく、0.01 μ m～9 μ mであることがさらに好ましく、0.05 μ m～5 μ mであることが最も好ましい。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。

[0106] 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金属銀部を形成し、さらに上述の電解めっき処理により導電性金属からなる層の厚みを自在にコントロールできるため、5 μ m未満、好ましくは3 μ m未満の厚みを有する透光性電磁波シールド膜であっても容易に形成することができる。

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。

[0107] [酸化処理]

本発明では、現像処理後の銀メッシュパターン又はめっき処理を施した銀メッシュパターンに、酸化処理を施すことが好ましい。酸化処理を行うことにより、例えば、銀メッシュパターン以外の光透過性部に金属が僅かに沈着していた場合に、該金属を除去し、光透過性部の透過性をほぼ100%にすることができる。

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。上述の通り、酸化処理は、乳剤層の露光および現像処理後、或いは物理現像またはめっき処理後に行うことができ、さらに現像処理後と物理現像

またはめっき処理後のそれぞれで行ってもよい。

- [0108] 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。この処理により無電解めっきまたは物理現像速度を促進させることができる。

- [0109] <透光性電磁波シールド膜>

[接着剤層]

本発明に係る導電性電磁波シールド膜は、光学フィルターや、液晶表示板、プラズマディスプレイパネル、その他の画像表示グラットパネル、あるいはCCDに代表される撮像用半導体集積回路などに組み込まれる際には、接着層を介して接合される。

接着剤層における接着剤の屈折率は1.40～1.70のものを使用することが好ましい。これは本発明で使用するプラスチックフィルム等の透明基材と接着剤の屈折率との関係で、その差を小さくして、可視光透過率が低下するのを防ぐためであり、屈折率が1.40～1.70であると可視光透過率の低下が少なく良好である。

- [0110] また、接着剤は、加熱または加圧により流動する接着剤であることが好ましく、特に、200℃以下の加熱または1Kgf/cm²以上の加圧により流動性を示す接着剤であることが好ましい。このような接着剤を用いることにより、この接着剤層に導電層が埋設されている本発明の透光性電磁波シールド膜を被着体であるディスプレイやプラスチック板に接着剤層を流動させて接着することができる。流動できるので透光性電磁波シールド膜を被着体にラミネートや加圧成形、特に加圧成形により、また曲面、複雑形状を有する被着体にも容易に接着することができる。このためには、接着剤の軟化温度が200℃以下であると好ましい。透光性電磁波シールド膜の用途から、使用される環境が通常80℃未満であるので接着剤層の軟化温度は、80℃以上が好ましく、加工性から80℃～120℃が最も好ましい。軟化温度は、粘度が10¹²ポイズ以下になる温度のことで、通常その温度では1～10秒程度の時間のうちに流動が認められる。

- [0111] 上記のような加熱または加圧により流動する接着剤としては、主に以下に示す熱可塑性樹脂が代表的なものとしてあげられる。たとえば天然ゴム(屈折率 $n=1.52$)、ポリイソプレン($n=1.521$)、ポリ-1,2-ブタジエン($n=1.50$)、ポリイソブテン($n=1$

. 505～1. 51)、ポリブテン(n=1. 513)、ポリ-2-ヘプチル-1, 3-ブタジエン(n=1. 50)、ポリ-2-t-ブチル-1, 3-ブタジエン(n=1. 506)、ポリ-1, 3-ブタジエン(n=1. 515)などの(ジ)エン類、ポリオキシエチレン(n=1. 456)、ポリオキシプロピレン(n=1. 450)、ポリビニルエチルエーテル(n=1. 454)、ポリビニルヘキシルエーテル(n=1. 459)、ポリビニルブチルエーテル(n=1. 456)などのポリエーテル類、ポリビニルアセテート(n=1. 467)、ポリビニルプロピオネート(n=1. 467)などのポリエステル類、ポリウレタン(n=1. 5～1. 6)、エチルセルロース(n=1. 479)、ポリ塩化ビニル(n=1. 54～1. 55)、ポリアクリロニトリル(n=1. 52)、ポリメタクリロニトリル(n=1. 52)、ポリスルホン(n=1. 633)、ポリスルフィド(n=1. 6)、フェノキシ樹脂(n=1. 5～1. 6)、ポリエチルアクリレート(n=1. 469)、ポリブチルアクリレート(n=1. 466)、ポリ-2-エチルヘキシルアクリレート(n=1. 463)、ポリ-t-ブチルアクリレート(n=1. 464)、ポリ-3-エトキシプロピルアクリレート(n=1. 465)、ポリオキシカルボニルテトラメチレン(n=1. 465)、ポリメチルアクリレート(n=1. 472～1. 480)、ポリイソプロピルメタクリレート(n=1. 473)、ポリドデシルメタクリレート(n=1. 474)、ポリテトラデシルメタクリレート(n=1. 475)、ポリ-n-プロピルメタクリレート(n=1. 484)、ポリ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレート(n=1. 484)、ポリエチルメタクリレート(n=1. 485)、ポリ-2-ニトロ-2-メチルプロピルメタクリレート(n=1. 487)、ポリ-1, 1-ジエチルプロピルメタクリレート(n=1. 489)、ポリメチルメタクリレート(n=1. 489)などのポリ(メタ)アクリル酸エステルが使用可能である。これらのアクリルポリマーは必要に応じて、2種以上共重合してもよいし、2種類以上をブレンドして使用することも可能である。

- [0112] さらにアクリル樹脂とアクリル以外との共重合樹脂としてはエポキシアクリレート(n=1. 48～1. 60)、ウレタンアクリレート(n=1. 5～1. 6)、ポリエーテルアクリレート(n=1. 48～1. 49)、ポリエステルアクリレート(n=1. 48～1. 54)なども使うこともできる。特に接着性の点から、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレートが優れており、エポキシアクリレートとしては、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、アリルアルコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエス

テル、フタル酸ジグリシジルエステル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエーテル等の(メタ)アクリル酸付加物が挙げられる。エポキシアクリレートなどのように分子内に水酸基を有するポリマーは接着性向上に有効である。これらの共重合樹脂は必要に応じて、2種以上併用することができる。これらの接着剤となるポリマーの軟化温度は、取扱い性から200℃以下が好適で、150℃以下がさらに好ましい。透光性電磁波シールド膜の用途から、使用される環境が通常80℃以下であるので接着剤層の軟化温度は、加工性から80℃～120℃が最も好ましい。一方、ポリマーの重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレンの検量線を用いて測定したもの、以下同様)は、500以上のものを使用することが好ましい。分子量が500以下では接着剤組成物の凝集力が低すぎるために被着体への密着性が低下するおそれがある。本発明で使用する接着剤には必要に応じて、希釈剤、可塑剤、酸化防止剤、充填剤、着色剤、紫外線吸収剤や粘着付与剤などの添加剤を配合してもよい。接着剤の層の厚さは、10 μ m～80 μ mであることが好ましく、導電層の厚さ以上で20 μ m～50 μ mとすることが特に好ましい。

- [0113] また、幾何学図形を被覆する接着剤は、透明プラスチック基材との屈折率の差が0.14以下とされる。また透明プラスチック基材が接着層を介して導電性材料と積層されている場合においては、接着層と幾何学図形を被覆する接着剤との屈折率の差が0.14以下とされる。これは、透明プラスチック基材と接着剤の屈折率、または接着剤と接着層の屈折率が異なると可視光透過率が低下するためであり、屈折率の差が0.14以下であると可視光透過率の低下が少なく良好となる。そのような要件を満たす接着剤の材料としては、透明プラスチック基材がポリエチレンテレフタレート($n=1.575$; 屈折率)の場合、ビスフェノールA型エポキシ樹脂やビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、ポリアルコール・ポリグリコール型エポキシ樹脂、ポリオレフィン型エポキシ樹脂、脂環式やハロゲン化ビスフェノールなどのエポキシ樹脂(いずれも屈折率が1.55～1.60)を使うことができる。エポキシ樹脂以外では天然ゴム(n

=1. 52)、ポリイソブレン(n=1. 521)、ポリ1, 2-ブタジエン(n=1. 50)、ポリイソブテン(n=1. 505~1. 51)、ポリブテン(n=1. 5125)、ポリ-2-ヘプチル-1, 3-ブタジエン(n=1. 50)、ポリ-2-*t*-ブチル-1, 3-ブタジエン(n=1. 506)、ポリ-1, 3-ブタジエン(n=1. 515)などの(ジ)エン類、ポリオキシエチレン(n=1. 4563)、ポリオキシプロピレン(n=1. 4495)、ポリビニルエチルエーテル(n=1. 454)、ポリビニルヘキシルエーテル(n=1. 4591)、ポリビニルブチルエーテル(n=1. 4563)などのポリエーテル類、ポリビニルアセテート(n=1. 4665)、ポリビニルプロピオネート(n=1. 4665)などのポリエステル類、ポリウレタン(n=1. 5~1. 6)、エチルセルロース(n=1. 479)、ポリ塩化ビニル(n=1. 54~1. 55)、ポリアクリロニトリル(n=1. 52)、ポリメタクリロニトリル(n=1. 52)、ポリスルホン(n=1. 633)、ポリスルフィド(n=1. 6)、フェノキシ樹脂(n=1. 5~1. 6)などを挙げることができる。これらは、好適な可視光透過率を発現する。

- [0114] 一方、透明プラスチック基材がアクリル樹脂の場合、上記の樹脂以外に、ポリエチルアクリレート(n=1. 4685)、ポリブチルアクリレート(n=1. 466)、ポリ-2-エチルヘキシルアクリレート(n=1. 463)、ポリ-*t*-ブチルアクリレート(n=1. 4638)、ポリ-3-エトキシプロピルアクリレート(n=1. 465)、ポリオキシカルボニルテトラメタクリレート(n=1. 465)、ポリメチルアクリレート(n=1. 472~1. 480)、ポリイソプロピルメタクリレート(n=1. 4728)、ポリドデシルメタクリレート(n=1. 474)、ポリテトラデシルメタクリレート(n=1. 4746)、ポリ-*n*-プロピルメタクリレート(n=1. 484)、ポリ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレート(n=1. 484)、ポリエチルメタクリレート(n=1. 485)、ポリ-2-ニトロ-2-メチルプロピルメタクリレート(n=1. 4868)、ポリテトラカルバニルメタクリレート(n=1. 4889)、ポリ-1, 1-ジエチルプロピルメタクリレート(n=1. 4889)、ポリメチルメタクリレート(n=1. 4893)などのポリ(メタ)アクリル酸エステルが使用可能である。これらのアクリルポリマーは必要に応じて、2種以上共重合してもよいし、2種類以上をブレンドして使うこともできる。

- [0115] さらにアクリル樹脂とアクリル以外との共重合樹脂としてはエポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリエステルアクリレートなども使うこともできる。特に接着性の点から、エポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレートが優れて

おり、エポキシアクリレートとしては、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、アリルアルコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジレステル、フタル酸ジグリシジレステル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエーテル等の(メタ)アクリル酸付加物が挙げられる。エポキシアクリレートは分子内に水酸基を有するため接着性向上に有効であり、これらの共重合樹脂は必要に応じて、2種以上併用することができる。接着剤の主成分となるポリマーの重量平均分子量は、1, 000以上のものが使われる。分子量が1, 000以下だと組成物の凝集力が低すぎるために被着体への密着性が低下する。

- [0116] 接着剤の硬化剤としてはトリエチレンテトラミン、キシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタンなどのアミン類、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ドデシルコハク酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸などの酸無水物、ジアミノジフェニルスルホン、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ポリアミド樹脂、ジシアンジアミド、エチルメチルイミダゾールなどを使うことができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。これらの架橋剤の添加量は上記ポリマー100重量部に対して0.1重量部～50重量部、好ましくは1重量部～30重量部の範囲で選択するのがよい。この添加量が、0.1重量部未満であると硬化が不十分となり、50重量部を越えると過剰架橋となり、接着性に悪影響を与える場合がある。本発明で使用する接着剤の樹脂組成物には必要に応じて、希釈剤、可塑剤、酸化防止剤、充填剤や粘着付与剤などの添加剤を配合してもよい。そして、この接着剤の樹脂組成物は、透明プラスチック基材の表面に導電性材料で描かれた幾何学図形を設けた構成材料の基材の一部または全面を被覆するために、塗布され、溶媒乾燥、加熱硬化工程をへたのち、本発明に係る接着フィルムにする。上記で得られた電磁波シールド性と透明性を有する接着フィルムは、該接着フィルムの接着剤によりCRT、PDP、液晶、ELなどのディスプレイに直接貼り付け使用したり、アクリル板、ガラス板等の板やシートに貼り付けてディスプレイに使用する。また、この接着フィルムは、電磁波を発生する

測定装置、測定機器や製造装置の内部をのぞくための窓や筐体に上記と同様にして使用する。さらに、電波塔や高圧線等により電磁波障害を受ける恐れのある建造物の窓や自動車の窓等に設ける。そして、導電性材料で描かれた幾何学図形にはアース線を設けることが好ましい。

[0117] 透明プラスチック基材上の導電性材料が除去された部分は密着性向上のために意図的に凹凸を有していたり、導電性材料の背面形状を転写したりするためにその表面で光が散乱され、透明性が損なわれるが、その凹凸面に透明プラスチック基材と屈折率が近い樹脂が平滑に塗布されると乱反射が最小限に押さえられ、透明性が発現するようになる。さらに透明プラスチック基材上の導電性材料で描写された幾何学図形は、ライン幅が非常に小さいため肉眼で視認されない。またピッチも十分に大きいため見掛け上透明性を発現すると考えられる。一方、遮蔽すべき電磁波の波長に比べて、幾何学図形のピッチは十分に小さいため、優れたシールド性を発現すると考えられる。

[0118] 特開2003-188576号公報に示すように、透明基材フィルムと金属箔との積層は、透明基材フィルムとして、熱融着性の高いエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、もしくはアイオノマー樹脂等の熱融着性樹脂のフィルムを単独、または他の樹脂フィルムと積層して使用するとき、接着剤層を設けずに行なうことも可能であるが、通常は、接着剤層を用いたドライミネート法等によって積層を行なう。接着剤層を構成する接着剤としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合樹脂、もしくはエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂等の接着剤を挙げることができ、これらの他、熱硬化性樹脂や電離放射線硬化性樹脂(紫外線硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂等)を用いることもできる。

[0119] 一般的には、ディスプレイの表面はガラス製であるので、粘着剤を用いて貼り合わせるのは透明プラスチックフィルムとガラス板となり、その接着面に気泡が生じたり剥離が生じたりすると画像が歪む、表示色がディスプレイ本来のものと異なって見える等の問題が発生する。また、気泡および剥離の問題はいずれの場合でも粘着剤がプラスチックフィルムまたはガラス板より剥離することにより発生する。この現象は、プラスチックフィルム側、ガラス板側ともに発生する可能性があり、より密着力の弱い側で剥

離が発生する。従って、高温での粘着剤とプラスチックフィルム、ガラス板との密着力が高いことが必要となる。具体的には、透明プラスチックフィルム及びガラス板と粘着剤層との密着力は80℃において10g/cm以上であることが好ましい。30g/cm以上であることが更に好ましい。ただし、2000g/cmを超えるような粘着剤は貼り合わせ作業が困難と成るために好ましくない場合がある。ただし、かかる問題点が発生しない場合は問題なく使用できる。さらに、この粘着剤の透明プラスチックフィルムと面していない部分に不必要に他の部分に接触しないように合い紙(セパレーター)を設けることも可能である。

[0120] 粘着剤は透明であるものが好ましい。具体的には全光線透過率が70%以上が好ましく、80%以上が更に好ましく、85%～92%が最も好ましい。さらに、霞度が低いことが好ましい。具体的には、0%～3%が好ましく、0%～1.5%が更に好ましい。本発明で用いる粘着剤は、ディスプレイ本来の表示色を変化させないために無色であることが好ましい。ただし、樹脂自体が有色であっても粘着剤の厚みが薄い場合には実質的には無色とみなすことが可能である。また、後述のように意図的に着色を行なう場合も同様にこの範囲ではない。

[0121] 上記の特性を有する粘着剤としては例えば、アクリル系樹脂、 α -オレフィン樹脂、酢酸ビニル系樹脂、アクリル共重合体系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、エチレン-ビニルアセテート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂等が挙げられる。これらの内、アクリル系樹脂が好ましい。同じ樹脂を用いる場合でも、粘着剤を重合法により合成する際に架橋剤の添加量を下げる、粘着性付与材を加える、分子の末端基を変化させるなどの方法によって、粘着性を向上させることも可能である。また、同じ粘着剤を用いても、粘着剤を貼り合わせる面、すなわち、透明プラスチックフィルムまたはガラス板の表面改質を行なうことにより密着性を向上させることも可能である。このような表面の改質方法としては、コロナ放電処理、プラズマグロー処理等の物理的手法、密着性を向上させるための下地層を形成するなどの方法が挙げられる。

[0122] 透明性、無色性、ハンドリング性の観点から、粘着剤層の厚みは、5 μ m～50 μ m程度であることが好ましい。粘着剤層を接着剤で形成する場合は、その厚みは上記

範囲内で薄くするとよい。具体的には1～20 μm 程度である。ただし、上記のようにディスプレイ自体の表示色を変化させず、透明性も上記の範囲に入っている場合には、厚みが上記範囲を超えてもよい。

[0123] [剥離可能な保護フィルム]

本発明のめっき処理がされた透光性導電性膜は、透光性電磁波シールド膜として用いることが好ましい。本発明に係る透過性電磁波シールド膜には、剥離可能な保護フィルムを設けることができる。

保護フィルムは、必ずしも、電磁波遮蔽用シート1(透過性電磁波シールド膜)の両面に有していなくてもよく、特開2003-188576号公報の図2(a)に示すように、積層体10のメッシュ状の金属箔11'上に保護フィルム20を有するのみで、透明基材フィルム14側に有していなくてもよい。また、上記公報の図2(b)に示すように、積層体10の透明基材フィルム14側に保護フィルム30を有するのみで、金属箔11'上に有していなくてもよい。なお、上記公報の図2および図1において共通な符号を付した部分は同じものを示すものである。

[0124] 電磁波遮蔽用シート1における透明基材フィルム14、および開孔部が密に配列したメッシュ状の金属箔11'からなる透明性を有する電磁波遮蔽層とが少なくとも積層されて構成された積層体の層構成、および積層体の製造プロセスについて、次に上記公報の図3(a)～(f)を引用しながら説明する。なお、保護フィルム20または／および保護フィルム30の積層については、積層体の製造プロセスの説明の後に、改めて説明する。

[0125] まず、上記公報の図3(a)に示すように、透明基材フィルム14および金属箔11が接着剤層13を介して積層された積層体を準備する。透明基材フィルム14としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、セルロース系樹脂、ポリサルホン樹脂、もしくはポリ塩化ビニル樹脂等のフィルムを用いることができる。通常は、機械的強度が優れ、透明性が高いポリエチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル樹脂のフィルムを好ましく用いる。

透明基材フィルム14の厚みは、特に限定されないが、機械的強度があり、折り曲げ

に対する抵抗性を大きくする点から、 $50\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ 程度であることが好ましく、さらに厚みが増してもよいが、電磁波遮蔽用シート1を他の透明基板に積層して使用する場合には、必ずしも、この範囲以上の厚みでなくてもよい。必要に応じ、透明基材フィルム14の片面もしくは両面にコロナ放電処理を施したり、あるいは易接着層を設けるとよい。

- [0126] 電磁波遮蔽用シート1は、後に上記公報の図4を引用して説明するように、上記の積層体を赤外線カットフィルター層を介する等して基板上に積層したものの表裏に、さらに、最表面の強化、反射防止性の付与、防汚性の付与等の効果を有するシートを積層して使うものであるので、上記の保護フィルムは、このようなさらなる積層の際には剥離する必要があるため、保護フィルムの金属箔側への積層は、いわゆる剥離可能に行なうことが望ましい。
- [0127] 保護フィルムは金属箔上に積層した際の剥離強度は $5\text{mN}/25\text{mm幅}$ ～ $5\text{N}/25\text{mm幅}$ であることが好ましく、より好ましくは $10\text{mN}/25\text{mm幅}$ ～ $100\text{mN}/25\text{mm幅}$ である。下限未満では、剥離が容易過ぎ、取扱い中や不用意な接触により保護フィルムが剥離する恐れがあり、好ましくなく、また上限を超えると、剥離のために大きな力を要する上、剥離の際に、メッシュ状の金属箔が透明基材フィルム(もしくは接着剤層から)剥離する恐れがあり、やはり好ましくない。
- [0128] 電磁波遮蔽用シート1において、透明基材フィルム14上に接着剤層13を介してメッシュ状の金属箔が積層された積層体(黒化層を伴ってもよい。)の下面側、即ち、透明基材フィルム側に積層する保護フィルムは、透明基材フィルムの下面が、取扱い中や不用意な接触により損傷しないよう、また、金属箔上にレジスト層を設けてエッチングする各工程において、特にエッチングの際に透明基材フィルムの露出面が汚染もしくは侵食を受けないよう、保護するためのものである。
- [0129] 前述した保護フィルムの場合と同様、この保護フィルムも、積層体のさらなる積層の際には剥離する必要があるため、保護フィルムの透明基材フィルム側への積層も、剥離可能に行なうことが望ましく、剥離強度としては、保護フィルムと同様、 $5\text{mN}/25\text{mm幅}$ ～ $5\text{N}/25\text{mm幅}$ であることが好ましく、より好ましくは $10\text{mN}/25\text{mm幅}$ ～ $100\text{mN}/25\text{mm幅}$ である。下限未満では、剥離が容易過ぎ、取扱い中や不用意な接

触により保護フィルムが剥離する恐れがあり、好ましくなく、また上限を超えると、剥離のために大きな力を要するからである。

[0130] 透明基材フィルム側に積層する保護フィルムは、エッチング条件に耐える、例えば、50℃程度のエッチング液、特にそのアルカリ成分によって数分間の浸漬中、侵食されないものであることが好ましく、あるいは、ドライエッチングの場合には100℃程度の温度条件に耐えるものであることが望ましい。また、感光性樹脂層を積層する際に、積層体をディップコーティング（浸漬コーティング）するときは、コーティング液が積層体の反対面にも付着するので、エッチング等の工程の際に、感光性樹脂が剥離してエッチング液の中を漂うことがないように、感光性樹脂の密着力が得られるものであることが好ましいし、エッチング液を用いるときは、塩化鉄や塩化銅等を含むエッチング液による汚染に耐える耐久性、もしくは、アルカリ液等のレジスト除去液による侵食もしくは汚染等に耐える耐久性を有するものであることが好ましい。

[0131] 上記の各点を満足させるために、保護フィルムを構成するフィルムとしては、ポリオレフィン系樹脂であるポリエチレン樹脂やポリプロピレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、もしくはアクリル樹脂等の樹脂フィルムを用いることが好ましく、また、上記した観点により、少なくとも、保護フィルムの、積層体に適用した際に最表面となる側の面にコロナ放電処理を施しておくか、易接着層を積層しておくことが好ましい。

[0132] また、保護フィルムを構成する粘着剤としては、アクリル酸エステル系、ゴム系、もしくはシリコン系のものを使用することができる。

[0133] 上記した保護フィルム用のフィルムの素材、および粘着剤の素材は、金属箔側に適用する保護フィルムについても、そのまま適用できるので、両保護フィルムとしては、異なるものを使用してもよいが、同じ物を、両保護フィルムとすることができる。

[0134] <光学フィルター>

本発明に係る光学フィルターは、上記の透光性電磁波シールド膜の他に、複合機能層を備えた機能性フィルムを有することができる。

<複合機能層>

ディスプレイは、照明器具等の映り込みによって表示画面が見づらくなってしまうの

で、機能性フィルム(C)は、外光反射を抑制するための反射防止(AR:アンチリフレクション)性、または、鏡像の映り込みを防止する防眩(AG:アンチグレア)性、またはその両特性を備えた反射防止防眩(ARAG)性のいずれかの機能を有していることが必要である。光学フィルター表面の可視光線反射率が低いと、映り込み防止だけではなく、コントラスト等を向上させることができる。

[0135] 反射防止性を有する機能性フィルム(C)は、反射防止膜を有し、具体的には、可視域において屈折率が1.5以下、好適には1.4以下と低い、フッ素系透明高分子樹脂やフッ化マグネシウム、シリコン系樹脂や酸化珪素の薄膜等を例えば1/4波長の光学膜厚で単層形成したもの、屈折率の異なる、金属酸化物、フッ化物、ケイ化物、窒化物、硫化物等の無機化合物またはシリコン系樹脂やアクリル樹脂、フッ素系樹脂等の有機化合物の薄膜を2層以上多層積層したものがあるが、これらに限定されるものではない。反射防止性を有する機能性フィルム(C)の表面の可視光線反射率は2%以下、好ましくは1.3%以下、さらに好ましくは0.8%以下である。

[0136] 防眩性を有する機能性フィルム(C)は、0.1 μm ~10 μm 程度の微少な凹凸の表面状態を有する可視光線に対して透明な防眩膜を有している。具体的には、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、メラミン系樹脂、ウレタン系樹脂、アルキド系樹脂、フッ素系樹脂等の熱硬化型または光硬化型樹脂に、シリカ、有機珪素化合物、メラミン、アクリル等の無機化合物または有機化合物の粒子を分散させインキ化したものを、基体上に塗布、硬化させる。粒子の平均粒径は、1 μm ~40 μm である。または、上記の熱硬化型または光硬化型樹脂を基体に塗布し、所望のグロス値または表面状態を有する型を押しつけ硬化することによっても防眩性を得ることができるが、必ずしもこれら方法に限定されるものではない。防眩性を有する機能性フィルム(C)のヘイズは0.5%以上20%以下であり、好ましくは1%以上10%以下である。ヘイズが小さすぎると防眩性が不十分であり、ヘイズが大きすぎると透過像鮮明度が低くなる傾向がある。

[0137] 光学フィルターに耐擦傷性を付加させるために、機能性フィルム(C)がハードコート性を有していることも好適である。ハードコート膜としてはアクリル系樹脂、シリコン系樹脂、メラミン系樹脂、ウレタン系樹脂、アルキド系樹脂、フッ素系樹脂等の熱硬化型または光硬化型樹脂等が挙げられるが、その種類も形成方法も特に限定されない。

これら膜の厚さは、 $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ 程度である。ハードコート性を有する機能性フィルム(C)の表面硬度は、JIS(K—5400)に従った鉛筆硬度が少なくともH、好ましくは2H、さらに好ましくは3H以上である。ハードコート膜上に反射防止膜および／または防眩膜を形成すると、耐擦傷性・反射防止性および／または防眩性を有する機能性フィルム(C)が得られ好適である。

[0138] 光学フィルターには、静電気帯電によりホコリが付着しやすく、また、人体が接触したときに放電して電気ショックを受けることがあるため、帯電防止処理が必要とされる場合がある。従って、静電気防止能を付与するために、機能性フィルム(C)が導電性を有していても良い。この場合に必要とされる導電性は面抵抗で $10^{11}\Omega/\square$ 程度以下であれば良い。導電性を付与する方法としてはフィルムに帯電防止剤を含有させる方法や導電層を形成する方法が挙げられる。帯電防止剤として具体的には、商品名ペレスタット(三洋化成社製)、商品名エレクトロスリッパ(花王社製)等が挙げられる。導電層としてはITOをはじめとする公知の透明導電膜やITO超微粒子や酸化スズ超微粒子をはじめとする導電性超微粒子を分散させた導電膜が挙げられる。ハードコート膜や反射防止膜、防眩膜が、導電膜を有していたり導電性微粒子を含有していると好適である。

[0139] 機能性フィルム(C)表面が防汚性を有していると、指紋等の汚れ防止や汚れが付いたときに簡単に除去できるので好適である。防汚性を有するものとしては、水および／または油脂に対して非濡性を有するものであって、例えばフッ素化合物やケイ素化合物が挙げられる。フッ素系防汚剤として具体的には商品名オプツール(ダイキン社製)等が挙げられ、ケイ素化合物としては、商品名タカタクオンタム(日本油脂社製)等が挙げられる。反射防止膜に、これら防汚性のある層を用いると、防汚性を有する反射防止膜が得られて好適である。

[0140] 機能性フィルム(C)は、後述する色素や高分子フィルムの劣化等を防ぐ目的で紫外線カット性を有していることが好ましい。紫外線カット性を有する機能性フィルム(C)は、後述する上記の高分子フィルムに紫外線吸収剤を含有させることや紫外線吸収膜を付与する方法が挙げられる。

[0141] 光学フィルターは、常温常湿よりも高い温度・湿度環境化で使用されると、フィルム

を透過した水分により後述する色素が劣化したり、貼り合せに用いる粘着材中や貼り合せ界面に水分が凝集して曇ったり、水分による影響で粘着材中の粘着付与剤等が相分離して析出して曇ったりすることがあるので、機能性フィルム(C)がガスバリア性を有していると好ましい。このような色素劣化や曇りを防ぐ為には、色素を含有する層や粘着材層への水分の侵入を防ぐことが肝要であり、機能性フィルム(C)の水蒸気透過度が $10\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下、好ましくは $5\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下であることが好適である。

[0142] 本発明において、高分子フィルム(A)、導電メッシュ層(B)、機能性フィルム(C)および必要に応じて後述する透明成型物(E)は、可視光線に対して透明な任意の粘着材または接着剤(D1)(D2)を介して貼り合わされる。粘着材または接着剤(D1)、(D2)として具体的にはアクリル系接着剤、シリコン系接着剤、ウレタン系接着剤、ポリビニルブチラル接着剤(PVB)、エチレン-酢酸ビニル系接着剤(EVA)等、ポリビニルエーテル、飽和無定形ポリエステル、メラミン樹脂等が挙げられ、実用上の接着強度があればシート状のものでも液状のものでもよい。粘着材は感圧型接着剤でシート状のものが好適に使用できる。シート状粘着材貼り付け後または接着材塗布後に各部材をラミネートすることによって貼り合わせを行う。液状のものは塗布、貼り合わせ後に室温放置または加熱により硬化する接着剤である。塗布方法としては、バーコート法、リバースコート法、グラビアコート法、ダイコート法、ロールコート法等が挙げられるが、接着剤の種類、粘度、塗布量等から考慮、選定される。層の厚みは、特に限定されるものではないが、 $0.5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ である。粘着材層を形成される面、貼り合わせられる面は、予め易接着コートまたはコロナ放電処理などの易接着処理により濡れ性を向上させておくことが好適である。本発明においては、前述の可視光線に対して透明な粘着材または接着剤を透光性粘着材と呼ぶ。

[0143] 本発明においては、導電性メッシュ層(B)上に機能性フィルム(C)を貼り合わせる際、特に透光性粘着材層(D1)を用いる。透光性粘着材層(D1)に用いる透光性粘着材の具体例としては前記と同じだが、その厚さが導電性メッシュ層(B)の凹部を十分埋め込むことができることが肝要である。導電性メッシュ層(B)の厚さより薄すぎると

、埋め込み不十分で間隙が出来て凹部に気泡を噛み込み、濁りのある、透光性の不足したディスプレイ用フィルタとなってしまう。又、厚すぎると粘着材を作製するコストがアップしたり部材のハンドリングが悪くなる等の問題が生じる。導電性メッシュ層(B)の厚さが $d \mu m$ の時、透光性粘着材(D1)の厚さは $(d-2) \mu m \sim (d+30) \mu m$ であることが好ましい。

- [0144] 光学フィルターの可視光線透過率は、30%～85%が好ましい。更に好ましくは35%～70%である。30%未満であると輝度が下がりすぎ視認性が悪くなる。また、ディスプレイ用フィルタの可視光線透過率が高すぎると、ディスプレイのコントラストを改善できない。尚、本発明における可視光線透過率は、可視光線領域における透過率の波長依存性からJIS(R-3106)に従って計算されるものである。
- [0145] また、機能性フィルム(C)を透光性粘着材層(D1)を介して導電性メッシュ層(B)上に貼り合せると、凹部に気泡を噛み込み、濁って透光性が不十分になることがあるが、この場合、例えば加圧処理すると、貼り合わせ時に部材間に入り込んだ気体を脱泡または、粘着材に固溶させ、濁りを無くして透光性を向上させることができる。加圧処理は、(C)/(D1)/(B)/(A)の構成の状態で行っても、本発明のディスプレイ用フィルタの状態で行っても良い。
- [0146] 加圧方法としては、平板間に積層体を挟み込みプレスする方法、ニップロール間に加圧しながら通す方法、加圧容器内に入れて加圧する方法が挙げられるが、特に限定はされない。加圧容器内で加圧する方法は、積層体全体に一様に圧力がかかり加圧のムラが無く、また、一度に複数枚の積層体を処理できるので好適である。加圧容器としてはオートクレーブ装置を用いることが出来る。
- [0147] 加圧条件としては、圧力が高い程、噛み込んだ気泡を無くすことが出来、且つ、処理時間を短くすることが出来るが、積層体の耐圧性、加圧方法の装置上の制限から、0.2MPa～2MPa程度、好ましくは0.4MPa～1.3MPaである。また、加圧時間は、加圧条件によって変わり特に限定されないが、長くなりすぎると処理時間がかかりコストアップとなるので、適当な加圧条件において保持時間が6時間以下であることが好ましい。特に加圧容器の場合は、設定圧力に到達後、10分～3時間程度保持することが好適である。

- [0148] また、加圧時に同時に加温すると好ましい場合がある。加温することによって、透光性粘着材の流動性が一時的に上がり噛み込んだ気泡を脱泡しやすくなったり、気泡が粘着材中に固溶しやすくなる。加温条件としては光学フィルターを構成する各部材の耐熱性により、室温以上80℃以下程度であるが、特に限定を受けない。
- [0149] さらにまた、加圧処理、または、加圧加温処理は、光学フィルターを構成する各部材間の貼り合わせ後の密着力を向上させることが出来、好適である。
- [0150] 本発明の光学フィルターは、高分子フィルム(A)の導電性メッシュ層(B)が形成されていない他方の主面に透光性粘着材層(D2)を設ける。透光性粘着材層(D2)に用いる透光性粘着材の具体例は前述の通りであり、特に限定はされない。厚みも、特に限定されるものではないが、0.5 μm ～50 μm 、好ましくは1 μm ～30 μm である。透光性粘着材層(D2)を形成される面、貼り合わせられる面は、予め易接着コートまたはコロナ放電処理などの易接着処理により濡れ性を向上させておくことが好適である。
- [0151] 透光性粘着材層(D2)上に離型フィルムが形成されていても良い。すなわち、少なくとも機能性フィルム(C)／透光性粘着材層(D1)／導電性メッシュ層(B)／高分子フィルム(A)／透光性粘着材層(D2)／離型フィルムである。離型フィルムは、粘着材層と接する高分子フィルムの主面上にシリコン等をコーティングしたものである。本発明の光学フィルターを後述の透明成形物(E)の主面に貼り合せる際、または、ディスプレイ表面、例えばプラズマディスプレイパネルの前面ガラス上に貼り合せる際には、離型フィルムを剥離して透光性粘着材層(D2)を露出せしめた後に貼り合わせる。
- [0152] 本発明の光学フィルターは、主として各種ディスプレイから発生する電磁波を遮断する目的で用いられる。好ましい例として、プラズマディスプレイ用フィルターが挙げられる。
- [0153] 前述した様にプラズマディスプレイは強度の近赤外線を発生する為、本発明のディスプレイ用フィルタは、実用上問題無いレベルまで電磁波だけでなく近赤外線もカットする必要がある。波長領域800nm～1000nmにおける透過率を25%以下、好ましくは15%以下、更に好ましくは10%以下とすることが必要である。また、プラズマデ

ディスプレイに用いる光学フィルターはその透過色がニュートラルグレーまたはブルーグレーであることが要求される。これは、プラズマディスプレイの発光特性およびコントラストを維持または向上させる必要があったり、標準白色より若干高めの色温度の白色が好まれる場合があるからである。さらにまた、カラープラズマディスプレイはその色再現性が不十分と言われており、その原因である蛍光体または放電ガスからの不要発光を選択的に低減することが好ましい。特に赤色表示の発光スペクトルは、波長580nmから700nm程度までにわたる数本の発光ピークを示しており、比較的強い短波長側の発光ピークにより赤色発光がオレンジに近い色純度の良くないものになってしまう問題がある。これら光学特性は、色素を用いることによって制御できる。つまり、近赤外線カットには近赤外線吸収剤を用い、また、不要発光の低減には不要発光を選択的に吸収する色素を用いて、所望の光学特性とすることが出来、また、光学フィルターの色調も可視領域に適当な吸収のある色素を用いて好適なものとしてすることができる。

[0154] 色素を含有させる方法としては、(1)色素を少なくとも1種類以上、透明な樹脂に混練させた高分子フィルムまたは樹脂板、(2)色素を少なくとも1種類以上、樹脂または樹脂モノマー／有機系溶媒の樹脂濃厚液に分散・溶解させ、キャスト法により作製した高分子フィルムまたは樹脂板、(3)色素を少なくとも1種類以上を、樹脂バインダーと有機系溶媒に加え、塗料とし、高分子フィルムまたは樹脂板上にコーティングしたもの、(4)色素を少なくとも1種類以上を含有する透明な粘着材、のいずれか一つ以上選択できるが、これらに限定されない。本発明でいう含有とは、基材または塗膜等の層または粘着材の内部に含有されることは勿論、基材または層の表面に塗布した状態を意味する。

[0155] 上記の色素は可視領域に所望の吸収波長を有する一般の染料または顔料、または、近赤外線吸収剤であって、その種類は特に限定されるものではないが、例えばアントラキノン系、フタロシアニン系、メチン系、アゾメチン系、オキサジン系、イモニウム系、アゾ系、スチリル系、クマリン系、ポルフィリン系、ジベンゾフラノン系、ジケトピロロピロール系、ローダミン系、キサンテン系、ピロメテン系、ジチオール系化合物、ジイミニウム系化合物等の一般に市販もされている有機色素があげられる。その種類・濃

度は、色素の吸収波長・吸収係数、光学フィルターに要求される透過特性・透過率、そして分散させる媒体または塗膜の種類・厚さから決まり、特に限定されるものではない。

[0156] プラズマディスプレイパネルはパネル表面の温度が高く、環境の温度が高いときは特に光学フィルターの温度も上がるため、色素は、例えば80℃で分解等によって顕著に劣化しない耐熱性を有していることが好適である。また、耐熱性に加えて色素によっては耐光性に乏しいものもある。プラズマディスプレイの発光や外光の紫外線・可視光線による劣化が問題になる場合は、紫外線吸収剤を含む部材や紫外線を透過しない部材を用いることによって、色素の紫外線による劣化を低減すること、紫外線や可視光線による顕著な劣化がない色素を用いることが肝要である。熱、光に加えて、湿度や、これらの複合した環境においても同様である。劣化すると光学フィルターの透過特性が変わってしまい、色調が変化したり近赤外線カット能が低下してしまう。さらには、媒体または塗膜中に分散させるために、適宜の溶媒への溶解性や分散性も重要である。また、本発明においては異なる吸収波長を有する色素2種類以上を一つの媒体または塗膜に含有させても良いし、色素を含有する媒体、塗膜を2つ以上有していても良い。

[0157] 上記の色素を含有する方法(1)～(4)は、本発明においては、色素を含有する高分子フィルム(A)、色素を含有する機能性フィルム(C)、色素を含有する透光性粘着材(D1)、(D2)、その他貼り合わせに用いられる色素を含有する透光性の粘着材または接着剤のいずれか1つ以上の形態をもって、本発明の光学フィルターに使用できる。

[0158] 一般に色素は紫外線で劣化しやすい。光学フィルターが通常使用条件下で受ける紫外線は、太陽光等の外光に含まれるものである。従って、色素の紫外線による劣化を防止する為には、色素を含有する層自身および該層より外光を受ける人側の層から選ばれる少なくとも1層に、紫外線カット能を有する層を有していることが好適である。例えば、高分子フィルム(A)が色素を含有する場合、透光性粘着材層(D1)および／または機能性フィルム(C)が、紫外線吸収剤を含有したり、紫外線カット能を有する機能膜を有していれば、外光が含む紫外線から、色素を保護できる。色素を

保護するのに必要な紫外線カット能としては、波長380nmより短い紫外線領域の透過率が、20%以下、好ましくは10%以下、更に好ましくは5%以下である。紫外線カット能を有する機能膜は、紫外線吸収剤を含有する塗膜であっても、紫外線を反射または吸収する無機膜であっても良い。紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系やベンゾフェノン系等、従来公知のものを使用でき、その種類・濃度は、分散または溶解させる媒体への分散性・溶解性、吸収波長・吸収係数、媒体の厚さ等から決まり、特に限定されるものではない。尚、紫外線カット能を有する層またはフィルムは、可視光線領域の吸収が少なく、著しく可視光線透過率が低下したり黄色等の色を呈することがないことが好ましい。色素を含有する機能性フィルム(C)においては、色素を含有する層が形成されている場合はその層よりも人側のフィルムまたは機能膜が紫外線カット能を有すれば良く、高分子フィルムが色素を含有する場合はフィルムより人側に紫外線カット能を有する機能膜や機能層を有していれば良い。

[0159] 色素は、金属との接触によっても劣化する場合がある。このような色素を用いる場合、色素は導電メッシュ層(B)と出来るだけ接触しない様に配置することが更に好ましい。具体的には色素含有層が機能性フィルム(C)、高分子フィルム(A)、透光性粘着材層(D2)であることが好ましく、特に透光性粘着材層(D2)であることが好ましい。

[0160] 本発明の光学フィルターは、高分子フィルム(A)、導電性メッシュ層(B)、機能性フィルム(C)、透光性粘着材層(D1)および透光性粘着材層(D2)が、(C)/(D1)/(B)/(A)/(D2)の順に構成され、好ましくは導電性メッシュ層(B)と高分子フィルム(A)とからなる導電性メッシュフィルムと機能性フィルムとが透光性粘着剤層(D1)で貼合され、高分子フィルム(A)の導電性メッシュ層(B)とは反対側の主面に透光性粘着剤層(D2)が付されている。

[0161] 本発明の光学フィルターをディスプレイに装着する際には機能性フィルム(C)を人側に、透光性粘着剤層(D2)がディスプレイ側となるように装着する。

[0162] 本発明の光学フィルターを、ディスプレイの前面に設けて使用方法としては、後述の透明成形物(E)を支持体とした前面フィルター板として使用方法、ディスプレイ表面に透光性粘着材層(D2)を介して貼り合せて使用方法がある。前者

の場合、光学フィルターの設置が比較的容易であり、支持体により機械的強度が向上し、ディスプレイの保護に適している。後者の場合は、支持体が無くなることにより軽量化・薄化が可能であり、また、ディスプレイ表面の反射を防止することが出来、好適である。

[0163] 透明成形物(E)としては、ガラス板、透光性のプラスチック板があげられる。機械的強度や、軽さ、割れにくさからは、プラスチック板が好ましいが、熱による変形等の少ない熱的安定性からガラス板も好適に使用できる。プラスチック板の具体例を挙げると、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)をはじめとするアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、透明ABS樹脂等が使用できるが、これらの樹脂に限定されるものではない。特にPMMAはその広い波長領域での高透明性と機械的強度の高さから好適に使用できる。プラスチック板の厚みは十分な機械的強度と、たわまずに平面性を維持する剛性が得られればよく、特に限定されるものではないが、通常1mm～10mm程度である。ガラスは、機械的強度を付加するために化学強化加工または風冷強化加工を行った半強化ガラス板または強化ガラス板が好ましい。重量を考慮すると、その厚みは1mm～4mm程度である事が好ましいが、特に限定されない。透明成形物(E)はフィルムを貼り合せる前に必要な各種公知の前処理を行うことが出来るし、光学フィルター周縁部となる部分に黒色等の有色の額縁印刷を施しても良い。

[0164] 透明成形物(E)を用いる場合の光学フィルターの構成は、少なくとも機能性フィルム(C)／透光性粘着材層(D1)／導電性メッシュ層(B)／高分子フィルム(A)／透光性粘着材層(D2)／透明成形物(E)である。また、透明成形物(E)の透光性粘着材層(D2)と貼り合せられる面とは反対の主面に、機能性フィルム(C)が透光性粘着材層を介して設けられても良い。この場合、人側に設けられる機能性フィルム(C)と同じ機能・構成を有する必要は無く、例えば、反射防止能を有している場合は、支持体を有する光学フィルターの裏面反射を低減することができる。同じく、透明成形物(E)の透光性粘着材層(D2)と貼り合せられる面とは反対の主面に、反射防止膜等の機能膜(C2)を形成しても良い。この場合は、機能性膜(C2)を人側にしてディスプレイに設置することもできるが、前述の通り、紫外線カット能を有する層を色素含有層および色素含有層より人側の層に設けることが好ましい。

- [0165] 電磁波シールドを必要とする機器には、機器のケース内部に金属層を設けたり、ケースに導電性材料を使用して電磁波を遮断する必要があるが、ディスプレイの如く表示部に透明性が必要である場合には、本発明の光学フィルターの如く透光性の導電層を有した窓状の電磁波シールドフィルタを設置する。ここで、電磁波は導電層において吸収されたのち電荷を誘起するため、アースをとることによって電荷を逃がさないと、再び光学フィルターがアンテナとなって電磁波を発振し電磁波シールド能が低下する。従って、光学フィルターとディスプレイ本体のアース部が電氣的に接触している必要がある。そのため、前述の透光性粘着材層(D1)および機能性フィルム(C)は、外部から導通を取ることが出来る導通部を残して導電性メッシュ層(B)上に形成されている必要がある。導通部の形状は特に限定しないが、光学フィルターとディスプレイ本体の間に、電磁波の漏洩する隙間が存在しないことが肝要である。従って、導通部は、導電性メッシュ層(B)の周縁部且つ連続的に設けられている事が好適である。すなわち、ディスプレイの表示部である中心部分を除いて、枠状に、導通部が設けられている事が好ましい。
- [0166] 導通部はメッシュパターン層であっても、パターニングされていない、例えば金属箔ベタの層であっても良いが、ディスプレイ本体のアース部との電氣的接触を良好とする為には、金属箔ベタ層のようにパターニングされていない導通部であることが好ましい。
- [0167] 導通部が、例えば金属箔ベタのようにパターニングされていない場合、および／または、導通部の機械的強度が十分強い場合は、導通部そのままを電極として使用できて好適である。
- [0168] 導通部の保護のため、および／または、導通部がメッシュパターン層である場合にアース部との電氣的接触を良好とするために、導通部に電極を形成することが好ましい場合がある。電極形状は特に限定しないが、導通部をすべて覆うように形成されている事が好適である。

電極に用いる材料は、導電性、耐触性および透明導電膜との密着性等の点から、銀、銅、ニッケル、アルミニウム、クロム、鉄、亜鉛、カーボン等の単体もしくは2種以上からなる合金や、合成樹脂とこれら単体または合金の混合物、もしくは、ホウケイ酸

ガラスとこれら単体または合金の混合物からなるペーストを使用できる。ペーストの印刷、塗工には従来公知の方法を採用できる。また市販の導電性テープも好適に使用できる。導電性テープは両面ともに導電性を有するものであって、カーボン分散の導電性接着剤を用いた片面接着タイプ、両面接着タイプが好適に使用できる。電極の厚さは、これもまた特に限定されるものではないが、数 μm ～数 mm 程度である。

[0169] 以上の光学フィルターによれば、プラズマディスプレイの輝度を著しく損なわずに、その画質を維持または向上させることができる、光学特性に優れた光学フィルターを得ることが出来る。また、プラズマディスプレイから発生する健康に害をなす可能性があることを指摘されている電磁波を遮断する電磁波シールド能に優れ、さらに、プラズマディスプレイから放射される800nm～1000nm付近の近赤外線線を効率よくカットするため、周辺電子機器のリモコン、伝送系光通信等が使用する波長に悪影響を与えず、それらの誤動作を防ぐことができる光学フィルターを得ることができる。さらにまた、耐候性にも優れた光学フィルターを低コストで提供することが出来る。

[0170] 以下に本発明の実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。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適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

実施例 1

[0171] (ハロゲン化銀感光材料)

水媒体中のAg60gに対してゼラチン10.0gを含む、球相当径平均0.1 μm の沃臭塩化銀粒子(I=0.2モル%、Br=40モル%)を含有する乳剤を調製した。

また、この乳剤中には $\text{K}_3\text{Rh}_2\text{Br}_9$ 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 $1\text{g}/\text{m}^2$ となるようにポリエチレンテレフタレート(PET)からなる支持体上に塗布した。この際、Ag/ゼラチン体積比は1/2とした。また、PET支持体の厚さは100 μm であった。

幅30cmのPET支持体に25cmの幅で20m分塗布を行ない、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。

(露光)

ハロゲン化銀感光材料の露光は特開2004-1244号公報の発明の実施の形態記載のDMD(デジタル・ミラー・デバイス)を用いた露光ヘッドを25cm幅になるように並べ、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、感材送り出し機構および巻取り機構を取り付けた上、露光面のテンション制御および巻取り、送り出し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で、ビーム形は12 μ mの略正方形、およびレーザー光源の出力は100 μ Jであった。

露光のパターンは12 μ m画素が45度の格子状にピッチが300 μ m間隔で幅24cm長さ10m連続するように行った。後述するめっき処理後の銅のパターンが12 μ m線幅300ミクロンピッチであることが確認された。

[0172] (現像処理)

・現像液1L処方(補充液も同組成)

ハイドロキノン	22g
亜硫酸ナトリウム	50g
炭酸カリウム	40g
エチレンジアミン・四酢酸	2g
臭化カリウム	3g
ポリエチレングリコール2000	1g
水酸化カリウム	4g
pH	10. 3に調整

[0173] ・定着液1L処方(補充液も同組成)

チオ硫酸アンモニウム液(75%)	300ml
亜硫酸アンモニウム・1水塩	25g
1, 3-ジアミノプロパン・四酢酸	8g

酢酸	5g
アンモニア水(27%)	1g
pH	6.2に調整

[0174] 上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-710 PTSを用いて処理条件:現像32℃ 30秒、定着32℃ 23秒、水洗 流水(5L/min)の20秒処理で行った。

ランニング条件として、感材の処理量を $100\text{m}^2/\text{日}$ で現像液の補充を $500\text{ml}/\text{m}^2$ 、定着液を $640\text{ml}/\text{m}^2$ で3日間行った。

以上のようにして透明フィルム上に銀メッシュパターンが格子状に作製されたフィルムを作製した。このフィルムの表面抵抗は、 $52.39\Omega/\square$ であった。

[0175] (めっき処理)

上記処理により銀メッシュパターンが形成されたフィルムに対して、図1に示す電解めっき槽10を備えた電解めっき装置を用いてめっき処理を行った。なお、上記感光材料をその銀メッシュ面が下向きとなるように(銀メッシュ面が給電ローラと接するように)、電解めっき装置にとり付けた。

なお、給電ローラ12a、12bとして、鏡面仕上げしたステンレス製ローラ(10cmφ、長さ70cm)の表面に0.1mm厚の電気銅めっきを施したものを使用し、ガイドローラ14およびその他の搬送ローラとしては、銅めっきしていない5cmφ、長さ70cmのローラを使用した。また、ガイドローラ14の高さを調製することで、ライン速度が違っていても一定の液中処理時間が確保されるようにした。

[0176] また入り口側の給電ローラ12aとフィルムの銀メッシュ面とが接している面の最下部とめっき液面との距離(図1に示す距離La)を、表1のように変更した。出口側の給電ローラと感光材料の銀メッシュ部分が接している面の最下部とめっき液面との距離(図1に示す距離Lb)を、20cmとした。また、ライン搬送速度を2m/分とした。

[0177] めっき処理におけるめっき処理液の組成、各浴の浸漬処理時間(液中時間)および各めっき浴の印加電圧は以下のとおりである。なお、処理液や水洗の温度は全て25℃であった。

・電解銅めっき液組成(補充液も同組成)

硫酸銅五水塩	210g
濃硫酸(97%)	80g
塩酸(35%)	0.07mL
ビスー(スルホプロピル)ジスルフィド	21mg
ヤーヌスグリーンB ^{*1}	15mg
ポリエチレングリコール ^{*2}	180mg
(平均分子量4000)	
純水を加えて	1L

(^{*1}, ^{*2} 和光純薬工業社製)

[0178] ・めっき浴の処理時間および印加電圧

酸洗浄	30秒	
水洗	1分	
めっき1	30秒	電圧 45V
水洗	30秒	
めっき2	30秒	電圧 45V
水洗	30秒	
めっき3	30秒	電圧 45V
水洗	30秒	
めっき4	30秒	電圧 22V
水洗	30秒	
めっき5	30秒	電圧 22V
水洗	30秒	
めっき6	30秒	電圧 22V
水洗	30秒	
めっき7	30秒	電圧 10V
水洗	30秒	
めっき8	30秒	電圧 10V
水洗	30秒	

めっき9	30秒	電圧 10V
水洗	30秒	
めっき10	30秒	電圧 7V
水洗	30秒	
めっき11	30秒	電圧 7V
水洗	30秒	
めっき12	30秒	電圧 7V
水洗	30秒	
めっき13	30秒	電圧 5V
水洗	30秒	
めっき14	30秒	電圧 5V
水洗	30秒	
めっき15	30秒	電圧 5V
水洗	30秒	
めっき16	30秒	電圧 3V
水洗	2分	
防錆	20秒	
水洗	1分	

[0179] フィルム試料は10mずつ処理し、処理後のメッシュ面の表面抵抗を測定した。表面抵抗測定は、ダイア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)にて行い、先頭および末尾の各50cm部分を除く任意の場所50箇所を測定し平均を求めた。入り口側給電ローラと液面の距離を変えて処理した各フィルムの表面抵抗を表1に示す。

[0180] さらに、密着性についても評価を行った。密着性評価は、2cm²のセロハンテープをメッシュ面に貼り、それを引き剥がした際の銅メッシュ面の状態を観察して評価し、先頭および末尾の各50cm部分を除く任意の場所50箇所を測定し平均を求めた。密着性評価の基準は以下の通りとした。

1 : 銅メッシュが殆ど剥がれない

- 2 :銅メッシュが剥がれた部分の面積が全体の20%未満
 3 :銅メッシュが剥がれた部分の面積が全体の20%以上80%未満
 4 :80%以上の面積の銅メッシュが剥がれた

以上の評価結果を表1に示す。

表1の結果から明らかなように、給電ローラと液面間の距離を0.5cm以上15cm以下にすることにより、密着性が良く表面抵抗値の低い良好なメッシュフィルムが得られた。

[0181] [表1]

試料番号	入り口側給電ローラーと液面の距離 (cm)	表面抵抗値 ($\Omega/\square$)	密着性	備考
1	0.25	8.0	4	比較例
2	0.5	2.2	2	本発明
3	1	0.4	1	"
4	7	0.75	1	"
5	10	3.5	1	"
6	15	12.06	1	"
7	25	52.05	-※	比較例
8	未処理	52.39	-	参考例

※めっきが付かなかった

[0182] [比較例1]

上記の現像処理後の銀メッシュフィルムを25cm×25cmサイズにカットし、その1辺に銅製の電極を取り付け上記めっき液に4分間浸漬し、12ボルトの電圧をかけて銅めっきした。電極とめっき液面間の距離は7cmとした。

めっき後のフィルムに対して上記と同様に表面抵抗測定を行い、目視による評価を行ったところ、めっき液に浸漬した部分で最も液面に近い部分から約3cmの幅でめっきされたが、それより下の部分には、全くめっきされなかった。

実施例 2

[0183] 実施例1の感光材料の代わりに、同じPETフィルム上に銅スパッタして表面抵抗を50 $\Omega/\square$ に下げた試料を使用して同様の実験を行ったところ、試料番号4の条件で、表面抵抗が1.8となり、実施例1の態様(銀メッシュ)が好ましいことが分った。

実施例 3

- [0184] 実施例1において、24cm幅の代わりに65cm幅の試料を作製し、同様のめっき処理を行ったところ実施例1と同様な結果が得られた。

実施例 4

- [0185] 上記実施例1の試料4に対して、銅黒化処理液で処理して銅表面を黒化した。使用した黒化処理液は市販のコパーブラック((株)アイソレート化学研究所製)を用いた。PET面側に、総厚みが28 μ mの保護フィルム(パナック工業(株)製、品番;HT-25)をラミネーターローラーを用いて貼り合わせを行った。

また、電磁波シールド膜(金属メッシュ)側に、ポリエチレンフィルムにアクリル系粘着剤層が積層された総厚みが65 μ mの保護フィルム((株)サンエー化研製、品名;サニテクトY-26F)をラミネーターローラーを用いて貼り合わせを行った。

次いで、PET面を貼り合わせ面にして厚さ2.5mm、外形寸法950mm $\times$ 550mmのガラス板に透明なアクリル系粘着材を介して貼り合わせた。

- [0186] 次に、外縁部20mmを除いた内側の該導電性メッシュ層上に、厚さ25 μ mのアクリル系透光性粘着材を介して、厚さ100 μ mPETフィルム、反射防止層、近赤外線吸収剤含有層からなる反射防止機能付近赤外線吸収フィルム(住友大阪セメント(株)製 商品名クリアラスAR/nIR)を貼り合わせた。該アクリル系透光性粘着材層中には光学フィルターの透過特性を調整する調色色素(三井化学製 PS-Red-G、PS-Violet-RC)を含有させた。さらに、該ガラス板の反対の主面には、粘着材を介して反射防止フィルム(日本油脂(株)製 商品名リアルック8201)を貼り合わせ、光学フィルターを作製した。

- [0187] 得られた光学フィルターは、保護フィルムを有した電磁波シールドフィルムを用いて作成されたため、傷や金属メッシュの欠陥な極めて少ないものであった。また金属メッシュが黒色であってディスプレイ画像が金属色を帯びることがなく、また、実用上問題ない電磁波遮蔽能及び近赤外線カット能(300nm $\sim$ 800nmの透過率が15%以下)

を有し、両面に有する反射防止層により視認性に優れていた。また、色素を含有させることによって、調色機能を付与できており、プラズマディスプレイ等の光学フィルターとして好適に使用できる。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2005年3月15日出願の日本特許出願(特願2005-073456)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

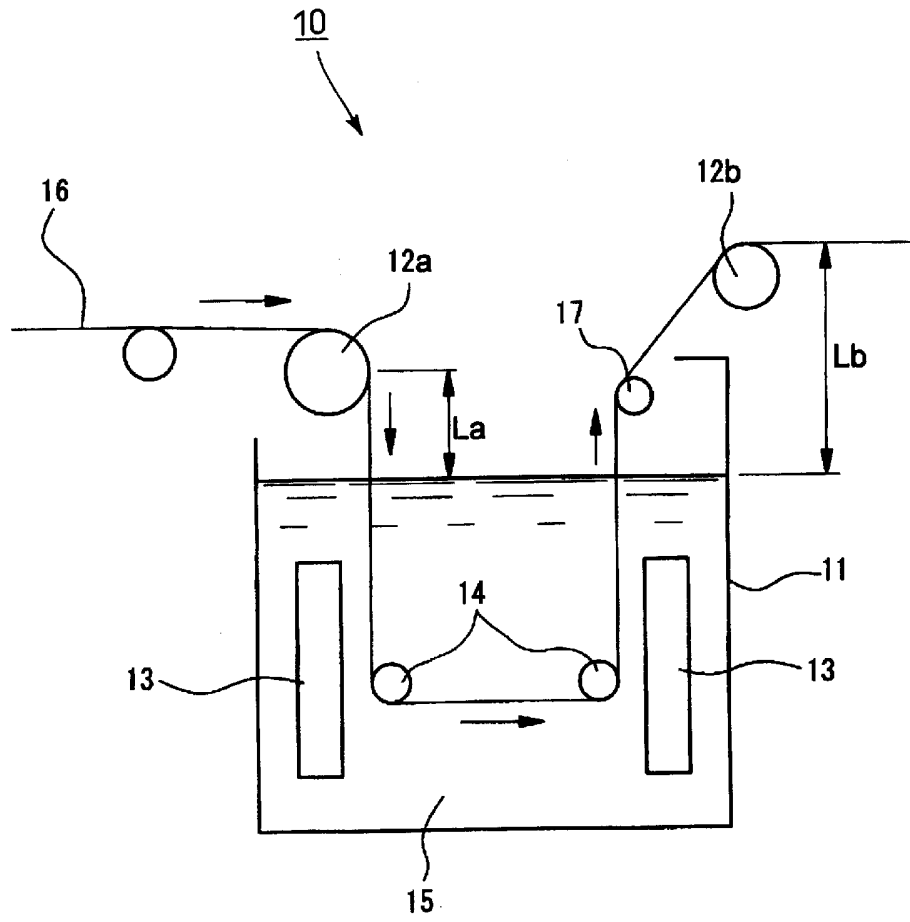
産業上の利用可能性

- [0188] 本発明によれば、低コストでめっき処理でき、支持体と金属被膜との密着性が改良できるめっき処理方法を提供することができる。また、本発明によれば、生産性が高く、支持体と金属被膜との密着性が改良された透光性電磁波シールド膜、および光学フィルターを提供することができる。

請求の範囲

- [1] 表面抵抗が $1\ \Omega/\square \sim 1000\ \Omega/\square$ のフィルム表面を連続して電解めっきするめっき処理方法であって、陰極と前記フィルムとが接している面の最下部からめっき液面までの距離が0.5cm以上15cm以下であることを特徴とするめっき処理方法。
- [2] 前記陰極が給電ローラであることを特徴とする請求項1に記載のめっき処理方法。
- [3] 前記フィルムが銀メッシュでパターンニングされているフィルムであることを特徴とする請求項1又は2に記載のめっき処理方法。
- [4] 前記銀メッシュが現像銀により形成されていることを特徴とする請求項3に記載のめっき処理方法。
- [5] 請求項1～4のいずれかに記載のめっき処理方法を含む製造方法により製造された透光性導電性膜。
- [6] 請求項5に記載の透光性導電性膜からなる透光性電磁波シールド膜。
- [7] 接着剤層を有する請求項6に記載の透光性電磁波シールド膜。
- [8] 剥離可能な保護フィルムを有する請求項6又は7に記載の透光性電磁波シールド膜。
- [9] 赤外線遮蔽性、ハードコート性、反射防止性、妨眩性、静電気防止性、防汚性、紫外線カット性、ガスバリア性、からいずれか1つ以上選ばれる機能を有している機能性透明層を有する請求項6～8のいずれかに記載の透光性電磁波シールド膜。
- [10] 赤外線遮蔽性を有する請求項6～9のいずれかに記載の透光性電磁波シールド膜。
- [11] 請求項6～10のいずれかに記載の透光性電磁波シールド膜を備えた光学フィルター。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/305057

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D7/06 (2006.01), **C25D5/56** (2006.01), **C25D7/00** (2006.01), **H05K9/00** (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)

C25D7/06 (2006.01), **C25D5/56** (2006.01), **C25D7/00** (2006.01), **H05K9/00** (2006.01)

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.
X	WO 2004/007810 A1 (Fujimori Kogyo Co., Ltd.), 22 January, 2004 (22.01.04), Full text & EP 1553212 A1 & CN 1668783 A	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 June, 2006 (07.06.06)

Date of mailing of the international search report
20 June, 2006 (20.06.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25D7/06 (2006.01), C25D5/56 (2006.01), C25D7/00 (2006.01), H05K9/00 (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. C25D7/06 (2006.01), C25D5/56 (2006.01), C25D7/00 (2006.01), H05K9/00 (2006.01)

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
X	WO 2004/007810 A1 (藤森工業株式会社) 2004.01.22, 全文 & EP 1553212 A1 & CN 1668783 A	1-11

☐ 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、国際出願日以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

07.06.2006

国際調査報告の発送日

20.06.2006

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)

瀧口 博史

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4E

3032