(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월27일
(11) 등록번호 10-1333906
(24) 등록일자 2013년11월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 5/14 (2006.01) *G06F 3/045* (2006.01)
G02F 1/1343 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7004508(분할)
(22) 출원일자(국제) 2009년07월23일
심사청구일자 2012년02월21일
(85) 번역문제출일자 2012년02월21일
(65) 공개번호 10-2012-0034810
(43) 공개일자 2012년04월12일
(62) 원출원 특허 10-2011-7002155
원출원일자(국제) 2009년07월23일
심사청구일자 2011년01월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2009/063187
(87) 국제공개번호 WO 2010/021224
국제공개일자 2010년02월25일
(30) 우선권주장
JP-P-2008-214113 2008년08월22일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
US20070074316 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
히타치가세이가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
(72) 발명자
야마자키 히로시
일본국 이바라기켄 히다치시 히가시쵸 4쵸메 13반 1고 히다치가세고교 가부시끼가이샤나이
(74) 대리인
특허법인 원전

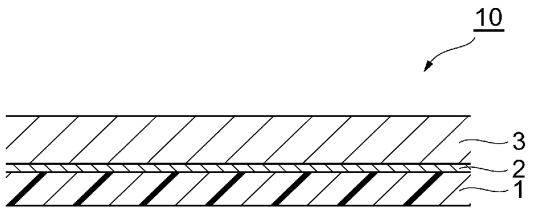
전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 김창주

(54) 발명의 명칭 **감광성 도전 필름, 도전막의 형성 방법, 도전 패턴의 형성 방법 및 도전막 기관**

(57) 요 약

본 발명과 관련되는 감광성 도전 필름(10)은, 지지 필름(1)과, 그 지지 필름(1) 상에 설치되어 도전성 섬유를 함유하는 도전층(2)과, 그 도전층(2) 상에 설치된 감광성 수지층(3)을 구비한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

지지 필름과, 그 지지 필름 상에 설치되어 도전성 섬유를 함유하는 도전층과, 그 도전층 상에 설치된 감광성 수지층을 구비하고, 상기 감광성 수지층이, 카르복실기를 가지는 바인더 폴리머, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 광중합성 화합물 및 광중합 개시제를 함유하는, 알칼리 현상용 감광성 도전 필름.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 도전층 및 상기 감광성 수지층의 적층체는, 양 층의 합계 막두께를 1~10㎛로 했을 때에 450~650㎚의 파장역에 있어서의 최소 광투과율이 80%이상인, 알칼리 현상용 감광성 도전 필름.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항 또는 제2항에 기재된 감광성 도전 필름을, 기판 상에 상기 감광성 수지층이 밀착하도록 라미네이트하는 공정과,

상기 기판 상의 상기 감광성 수지층의 소정 부분에 활성 광선을 조사하는 노광 공정과,

노광한 상기 감광성 수지층을 알칼리 현상함으로써 도전 패턴을 형성하는 현상 공정을 구비하는, 도전 패턴의 형성 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

기판과, 그 기판 상에 제6항에 기재된 도전 패턴의 형성 방법에 의해 형성된 도전 패턴을 구비하는, 도전막 기판.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 도전 패턴의 표면 저항률이 2000Ω/□이하인, 도전막 기판.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 도전성 섬유가, 금섬유, 은섬유, 백금섬유 및 카본 나노 튜브로 이루어지는

군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인, 알칼리 현상용 감광성 도전 필름.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 도전성 섬유가, 은섬유인, 알칼리 현상용 감광성 도전 필름.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 도전성 섬유의 섬유지름이, 1nm~50nm인, 알칼리 현상용 감광성 도전 필름.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 바인더 폴리머가 아크릴 수지를 함유하는,알칼리 현상용 감광성 도전 필름.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 바인더 폴리머가, (메타)아크릴산 및 (메타)아크릴산알킬에스테르에 유래하는 모노머 단위를 구성 단위로서 가지는 아크릴 수지를 함유하는, 알칼리 현상용 감광성 도전 필름.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 바인더 폴리머가 가지는 카르복실기의 비율은, 바인더 폴리머를 구성하는 전 중합성 단량체에 대한 카르복실기를 갖는 중합성 단량체의 비율로서, 12~50중량%인, 알칼리 현상용 감광성 도전 필름.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 감광성 도전 필름, 도전막의 형성 방법, 도전 패턴의 형성 방법 및 도전막 기판에 관한 것으로, 특히, 액정 표시 소자 등의 플랫 패널 디스플레이, 터치 스크린, 태양전지 등의 장치의 전극 배선으로서 이용되는 도전 패턴의 형성 방법 및 도전막 기판에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 퍼스널컴퓨터나 텔레비전 등의 대형 전자기기, 카내비게이션, 휴대전화, 전자사전 등의 소형 전자기기, OA·FA 기기 등의 표시 기기에서는, 액정 표시 소자나 터치 스크린이 사용되고 있는 것이 보급되어 있다. 이들 액정 표시 소자나 터치 스크린, 또한 태양전지 등의 디바이스에서는, 투명함이 요구되는 배선, 화소 전극 또는 단자의 일부에, 투명 도전막이 사용되고 있다.

[0003] 투명 도전막의 재료로서는, 가시광에 대해서 높은 투과율을 나타내는 ITO(Indium-Tin-Oxide), 산화인듐 및 산화주석 등이 종래부터 이용되고 있다. 액정 표시 소자용 기판 등의 전극에서는, 상기의 재료로 이루어지는 투명 도전막을 패터닝한 것이 주류가 되고 있다.

[0004] 투명 도전막의 패터닝 방법에서는, 투명 도전막을 형성한 후, 포토리소그래피법에 의해 레지스트 패턴을 형성하고, 웨트 에칭에 의해 도전막의 소정 부분을 제거하여 도전 패턴을 형성하는 방법이 일반적이다. ITO 및 산화인듐막의 경우, 에칭액은 염산과 염화제2철의 2 액으로 이루어지는 혼합액이 일반적으로 이용되고 있다.

[0005] ITO막이나 산화주석막은 일반적으로 스패터법에 의해 형성된다. 그러나, 이 방법은, 스퍼터 방식의 차이, 스퍼터 파워나 가스압, 기판 온도, 분위기 가스의 종류 등에 의해 투명 도전막의 성질이 변하기 쉽다. 스퍼터 조건의 변동에 의한 투명 도전막의 막질의 차이는, 투명 도전막을 웨트 에칭할 때의 에칭 속도의 불규칙의 원인이 되어, 패터닝 불량에 의한 제품의 수율 저하를 초래하기 쉽다. 또한, 상기의 도전 패턴의 형성 방법은, 스퍼터 공정, 레지스트 형성 공정 및 에칭 공정을 거치고 있는 점에서, 공정이 길고, 비용면에서도 큰 부담이 되고 있다.

[0006] 최근, 상기의 문제를 해소하기 위해서, ITO, 산화인듐 및 산화주석 등으로 교체되는 재료를 이용하여 투명한 도전 패턴을 형성하는 시도가 이루어 지고 있다. 예를 들어, 하기 특허문헌 1에는, 기판 상에, 은섬유 등의 도전성 섬유를 함유하는 도전층을 형성한 후, 도전층 상에 감광성 수지층을 형성하고, 그 위부터 패턴 마스크를 통

해 노광하여, 현상하는 도전 패턴의 형성 방법이 개시되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 미국특허공개공보 제2007/0074316호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 상기 특허문헌 1에 기재된 방법으로는, 기판과 도전 패턴의 접착성을 확보하면서 도전 패턴의 표면 저항률의 저저항률화를 도모하는 것이 곤란하다는 것이 본 발명자의 검토에 의해 판명되고 있다. 또한, 상기 도전 패턴을 배선, 화소 전극 또는 단자로서 사용하는 경우에는, 감광성 수지층을 제거하는 공정이 필요하며, 도전 패턴 형성의 공정이 번잡화한다는 문제가 있다.

[0009] 본 발명은, 상기 종래기술이 갖는 문제을 감안하여 이루어진 것으로, 기판 상에, 기판과의 접착성이 충분하며 또한 표면 저항률이 충분히 작은 도전 패턴을 충분한 해상도로 간편하게 형성하는 것을 가능하게 하는 감광성 도전 필름, 및, 이 감광성 도전 필름을 이용한 도전막의 형성 방법, 도전 패턴의 형성 방법 및 도전막 기판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명은, 지지 필름과, 그 지지 필름 상에 설치되어 도전성 섬유를 함유하는 도전층과, 그 도전층 상에 설치된 감광성 수지층을 구비하는 감광성 도전 필름을 제공한다.

[0011] 본 발명의 감광성 도전 필름에 의하면, 상기 구성을 가짐으로써, 감광성 도전 필름을 기판 상에 감광성 수지층이 밀착하도록 라미네이트하고, 이것을 노광, 현상하는 간편한 공정으로, 기판과의 접착성이 충분하며 또한 표면 저항률이 충분히 작은 도전 패턴을 충분한 해상도로 형성하는 것이 가능해진다.

[0012] 본 발명의 감광성 도전 필름에 있어서, 상기 도전층 및 상기 감광성 수지층의 적층체는, 양층의 합계 막두께를 1~10㎛로 했을 때에 450~650㎚의 파장역에 있어서의 최소 광투과율이 80% 이상인 것이 바람직하다. 도전층 및 감광성 수지층이 이러한 조건을 만족하는 경우, 디스플레이 패널 등에서의 고휘도화가 용이해진다.

[0013] 또한, 본 발명의 감광성 도전 필름에 있어서, 형성되는 도전막의 도전성을 용이하게 조정할 수 있다는 점에서, 상기 도전성 섬유가 은섬유인 것이 바람직하다.

[0014] 기판과 도전 패턴의 접착성 및 도전막의 패터닝성을 더욱 향상시키는 관점에서, 상기 감광성 수지층이, 바인더 폴리머, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 광중합성 화합물 및 광중합 개시제를 함유하는 것이 바람직하다.

[0015] 본 발명은 또한, 본 발명의 감광성 도전 필름을, 기판 상에 감광성 수지층이 밀착하도록 라미네이트하는 라미네이트 공정과, 기판 상의 감광성 수지층에 활성 광선을 조사하는 노광 공정을 구비하는 도전막의 형성 방법을 제공한다.

[0016] 본 발명의 도전막의 형성 방법에 의하면, 본 발명의 감광성 도전 필름을 이용하여, 상기 공정이 실시됨으로써, 기판 상에, 기판과의 접착성이 충분하며 또한 표면 저항률이 충분히 작은 도전막을 용이하게 형성할 수 있다.

[0017] 본 발명은 또한, 본 발명의 감광성 도전 필름을, 기판 상에 감광성 수지층이 밀착하도록 라미네이트하는 공정과, 기판 상의 감광성 수지층의 소정 부분에 활성 광선을 조사하는 노광 공정과, 노광한 감광성 수지층을 현상함으로써 도전 패턴을 형성하는 현상 공정을 구비하는 도전 패턴의 형성 방법을 제공한다.

[0018] 본 발명의 도전 패턴의 형성 방법에 의하면, 본 발명의 감광성 도전 필름을 이용하여, 상기 공정이 실시됨으로써, 기판 상에, 기판과의 접착성이 충분하며 또한 표면 저항률이 충분히 작은 도전 패턴을 충분한 해상도로 간편하게 형성하는 것이 가능해진다.

[0019] 본 발명은 또한, 기판과, 그 기판 상에 본 발명의 도전막의 형성 방법에 의해 형성된 도전막을 구비하는 도전막 기판을 제공한다.

[0020] 본 발명은 또한, 기판과, 그 기판 상에 본 발명의 도전 패턴의 형성 방법에 의해 형성된 도전 패턴을 구비하는 도전막 기판을 제공한다.

[0021] 본 발명의 도전막 기판에 있어서, 상기 도전막 또는 상기 도전 패턴의 표면 저항률이 2000Ω/□ 이하인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 의하면, 기판 상에, 기판과의 접착성이 충분하며 또한 표면 저항률이 충분히 작은 도전 패턴을 충분한 해상도로 간편하게 형성하는 것을 가능하게 하는 감광성 도전 필름, 및, 이 감광성 도전 필름을 이용한 도전막의 형성 방법, 도전 패턴의 형성 방법 및 도전막 기판을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은, 본 발명의 감광성 도전 필름의 일 실시형태를 나타내는 모식 단면도이다.

도 2는, 본 발명의 도전 패턴의 형성 방법의 일 실시형태를 설명하기 위한 모식 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명의 적합한 실시형태에 관하여 상세하게 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서의 「(메타)아크릴레이트」란, 「아크릴레이트」 및 그에 대응하는 「메타크릴레이트」를 의미한다. 마찬가지로 「(메타)아크릴」이란, 「아크릴」 및 그에 대응하는 「메타크릴」을 의미하며, 「(메타)아크릴로일」이란 「아크릴로일」 및 그에 대응하는 「메타크리로일」을 의미한다.

[0025] 도 1은, 본 발명의 감광성 도전 필름의 적합한 일 실시형태를 나타내는 모식 단면도이다. 도 1에 표시하는 감광성 도전 필름(10)은, 지지 필름(1)과, 지지 필름(1) 상에 설치되어 도전성 섬유를 함유하는 도전층(2)과, 도전층(2) 상에 설치된 감광성 수지층(3)을 구비한다.

[0026] 이하, 감광성 도전 필름(10)을 구성하는 지지 필름(1), 도전성 섬유를 함유하는 도전층(2) 및 감광성 수지층(3)의 각각에 관하여 상세하게 설명한다.

[0027] 지지 필름(1)으로서는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리카보네이트 필름 등의 내열성 및 내용제성을 갖는 중합체 필름을 들 수 있다. 이들 중, 투명성이나 내열성의 관점에서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름이 바람직하다. 또한, 이들 중합체 필름은, 후에 감광성 수지층으로부터 제거 가능하지 않으면 안되기 때문에, 제거가 불가능하게 되는 표면 처리가 실시된 것 혹은 재질이거나 해서는 안 된다.

[0028] 또한, 지지 필름(1)의 두께는, 5~300㎛인 것이 바람직하고, 10~200㎛인 것이 보다 바람직하고, 15~100㎛인 것이 특히 바람직하다. 지지 필름의 두께가 5㎛ 미만이면, 기계적 강도가 저하하여, 도전층(2)을 형성하기 위해 도전성 섬유 분산액 혹은 감광성 수지층(3)을 형성하기 위해 감광성 수지 조성물을 도공하는 공정, 또는 노광한 감광성 수지층(3)을 현상하기 전에 지지 필름을 박리하는 공정에 있어서, 지지 필름이 깨지기 쉽게 되는 경향이 있다. 한편, 지지 필름의 두께가 300㎛를 넘으면, 지지 필름을 통해 활성 광선을 감광성 수지층에 조사하는 경우에 패턴의 해상도가 저하하는 경향이 있으며, 또한 가격이 비싸지는 경향이 있다.

[0029] 지지 필름(1)의 헤이즈값은, 감도 및 해상도를 양호하게 할 수 있는 관점에서, 0.01~5.0%인 것이 바람직하고, 0.01~3.0%인 것이 보다 바람직하고, 0.01~2.0%인 것이 특히 바람직하고, 0.01~1.0%인 것이 극히 바람직하다. 또한, 헤이즈값은 JIS K 7105에 준거하여 측정할 수 있으며, 예를 들어, NDH-1001 DP(일본덴쇼쿠공업(주) 제, 상품명) 등의 시판의 탁도계 등으로 측정이 가능하다.

[0030] 도전층(2)에 함유되는 도전성 섬유로서는, 예를 들어, 금,은, 백금 등의 금속 섬유, 및 카본 나노 튜브 등의 탄소섬유를 들 수 있다. 이들은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 이용할 수 있다. 도전성의 관점에서는, 금섬유 또는 은섬유를 이용하는 것이 바람직하다. 금섬유 및 은섬유는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 이용할 수 있다. 또한, 형성되는 도전막의 도전성을 용이하게 조정할 수 있는 관점에서는, 은섬유가 보다 바람직하다.

[0031] 상기의 금속 섬유는, 예를 들어, 금속 이온을 $NaBH_4$ 등의 환원제로 환원하는 방법, 또는, 폴리올법에 의해 조제할 수 있다.

[0032] 카본 나노 튜브는, Unidym사의 Hipco 단층 카본 나노 튜브 등의 시판품을 사용할 수 있다.

[0033] 도전성 섬유의 섬유 지름은, 1nm~50nm인 것이 바람직하고, 2nm~20nm인 것이 보다 바람직하고, 3nm~10nm인 것이 특히 바람직하다. 또한, 도전성 섬유의 섬유 길이는, 1㎛~100㎛인 것이 바람직하고, 2㎛~50㎛인 것이 보다 바람직하고, 3㎛~10㎛인 것이 특히 바람직하다. 섬유 지름 및 섬유 길이는, 주사형 전자현미경에 의해 측정할 수 있다.

[0034] 도전층(2)의 두께는, 본 발명의 감광성 도전 필름을 이용하여 형성되는 도전막 혹은 도전 패턴의 용도나 요구되는 도전성에 따라서도 다르지만, 1㎛ 이하인 것이 바람직하고, 1nm~0.5㎛인 것이 보다 바람직하고, 5nm~0.1㎛인 것이 특히 바람직하다. 도전층(2)의 두께가 1㎛ 이하이면, 450~650nm의 파장역에서의 광투과율이 높고, 패턴 형성성도 뛰어나며, 특히 투명 전극의 제작에 적합한 것이 된다.

[0035] 도전층(2)은, 도전성 섬유끼리 접촉해서 이루어지는 그물코 구조를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 그물코 구조를 갖는 도전층(2)은, 감광성 수지층(3)의 지지 필름측 표면에 형성되고 있어도 되지만, 지지 필름을 박리했을 때에 노출되는 표면에 있어서 그 면방향으로 도전성이 얻어지는 것이라면, 감광성 수지층(3)의 지지 필름측 표층에 포함되는 형태로 형성되어 있어도 된다. 또한, 그물코 구조를 갖는 도전층(2)의 두께는, 주사형 전자현미경 사진에 의해 측정되는 값을 가리킨다.

[0036] 도전성 섬유를 함유하는 도전층(2)은, 예를 들어, 지지 필름(1) 상에, 상술한 도전성 섬유를 물 및/또는 유기용제, 필요에 따라서 계면활성제 등의 분산 안정제 등을 가한 도전성 섬유 분산액을 도공한 후, 건조함으로써 형성할 수 있다. 건조 후, 지지 필름(1) 상에 형성한 도전층(2)은, 필요에 따라서 라미네이트되어도 된다. 도공은, 예를 들어, 롤 코팅법, 콤마 코팅법, 그라비아 코팅법, 에어 나이프 코팅법, 다이코팅법, 바 코팅법, 스프레이 코팅법 등의 공지의 방법으로 실시할 수 있다. 또한, 건조는, 30~150℃에서 1~30분간 정도, 열풍 대류식 건조기 등으로 실시할 수 있다. 도전층(2)에 있어서, 도전성 섬유는 계면활성제나 분산 안정제와 공존하고 있어도 상관없다.

[0037] 감광성 수지층(3)으로서는, (a) 바인더 폴리머, (b) 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 광중합성 화합물 및 (c) 광중합 개시제를 함유하는 감광성 수지 조성물로 형성되는 것을 들 수 있다.

[0038] (a) 바인더 폴리머로서는, 예를 들어, 아크릴 수지, 스티렌 수지, 에폭시 수지, 아미드 수지, 아미드 에폭시 수지, 알키드 수지, 페놀 수지, 에스테르 수지, 우레탄 수지, 에폭시 수지와 (메타)아크릴산의 반응으로 얻어지는 에폭시 아크릴레이트 수지, 에폭시 아크릴레이트 수지와 산무수물의 반응으로 얻어지는 산변성 에폭시 아크릴레이트 수지 등을 들 수 있다. 이들 수지는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 이용할 수 있다. 알칼리 현상성 및 필름 형성성이 뛰어나다는 관점에서, 아크릴 수지를 이용하는 것이 바람직하고, 그 아크릴 수지가 (메타)아크릴산 및 (메타)아크릴산알킬에스테르에 유래하는 모노머 단위를 구성 단위로서 가지면 보다 바람직하다. 여기서, 「아크릴 수지」란, (메타)아크릴기를 갖는 중합성 단량체에 유래하는 모노머 단위를 주로 갖는 중합체를 의미한다. 또한, 본 명세서에 있어서의 「(메타)아크릴산」이란 「아크릴산」 및 그에 대응하는 「메타크릴산」을 의미하며, 「(메타)아크릴산알킬에스테르」란 「아크릴산알킬에스테르」 및 그에 대응하는 「메타크릴산알킬에스테르」를 의미한다.

[0039] 상기 아크릴 수지는, (메타)아크릴기를 갖는 중합성 단량체를 래디칼 중합하여 제조되는 것을 사용할 수 있다. 이 아크릴 수지는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 이용할 수 있다.

[0040] 상기(메타)아크릴기를 갖는 중합성 단량체로서는, 예를 들어, 디아세톤아크릴아미드 등의 아크릴아미드, (메타)아크릴산알킬에스테르, (메타)아크릴산테트라히드로푸르푸릴에스테르, (메타)아크릴산디메틸아미노에틸에스테르, (메타)아크릴산디에틸아미노에틸에스테르, (메타)아크릴산글리시딜에스테르, 2,2,2-트리플루오로에틸(메타)아크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, α-브로모(메타)아크릴산, α-크롤(메타)아크릴산, β-푸릴(메타)아크릴산, β-스티릴(메타)아크릴산 등을 들 수 있다.

[0041] 또한, 상기 아크릴 수지는, 상기와 같은 (메타)아크릴기를 갖는 중합성 단량체 외에, 스티렌, 비닐 톨루엔, α-메틸스티렌 등의 α위치 혹은 방향족환에 있어서 치환되어 있는 중합 가능한 스티렌 유도체, 아크릴로니트릴, 비닐-n-부틸에테르 등의 비닐 알코올의 에스테르류, 말레산, 말레산무수물, 말레산모노메틸, 말레산모노에틸, 말레산모노이소프로필 등의 말레산모노에스테르, 푸마르산, 신남산, α-시아노신남산, 이타콘산, 크로톤산 등의 1종 또는 2종 이상의 중합성 단량체가 공중합되어 있어도 된다.

[0042] 상기 (메타)아크릴산알킬에스테르로서는, 예를 들어, 하기 일반식 (1)로 표시되는 화합물, 이들의 화합물의 알킬기에 수산기, 에폭시기, 할로겐기 등이 치환한 화합물을 들 수 있다.

[0043] $CH_2=C(R^1)-COOR^2$ … (1)

[0044] 여기서, R^1은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, R^2는 탄소수 1~12의 알킬기를 나타낸다. 상기 탄소수 1~12의 알킬기로서는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기 및 이들의 구조 이성체를 들 수 있다.

[0045] 상기 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서는, 예를 들어, (메타)아크릴산메틸에스테르, (메타)아크릴산에틸에스테르, (메타)아크릴산프로필에스테르, (메타)아크릴산부틸에스테르, (메타)아크릴산펜틸에스테르, (메타)아크릴산헥실에스테르, (메타)아크릴산헵틸에스테르, (메타)아크릴산옥틸에스테르, (메타)아크릴산2-에틸헥실에스테르, (메타)아크릴산노닐에스테르, (메타)아크릴산데실에스테르, (메타)아크릴산운데실에스테르, (메타)아크릴산도데실에스테르를 들 수 있다. 이들은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 이용할 수 있다.

[0046] 또한, (a) 바인더 폴리머는, 알칼리 현상성을 보다 양호하게 하는 관점에서, 카르복실기를 갖는 것이 바람직하다. 카르복실기를 갖는 중합성 단량체로서는, 상술한 것과 같은 (메타)아크릴산을 들 수 있다.

[0047] 바인더 폴리머가 갖는 카르복실기의 비율은, 알칼리 현상성과 알칼리 내성의 밸런스를 도모하는 관점에서, 사용하는 모든 중합성 단량체에 대한 카르복실기를 갖는 중합성 단량체의 비율로서 12~50중량%인 것이 바람직하고, 12~40중량%인 것이 보다 바람직하고, 15~30중량%인 것이 특히 바람직하고, 15~25중량%인 것이 극히 바람직하다. 이 카르복실기를 갖는 중합성 단량체의 비율이 12중량% 미만에서는 알칼리 현상성이 뒤떨어지는 경향이 있으며, 50중량%를 넘으면 알칼리 내성이 뒤떨어지는 경향이 있다.

[0048] 바인더 폴리머의 중량 평균 분자량은, 기계 강도 및 알칼리 현상성의 밸런스를 도모하는 관점에서, 5000~300000인 것이 바람직하고, 20000~150000인 것이 보다 바람직하고, 30000~100000인 것이 특히 바람직하다. 중량 평균 분자량이, 5000 미만에서는 내현상액성이 저하하는 경향이 있으며, 300000을 넘으면 현상 시간이 길어지는 경향이 있다. 또한, 본 발명에 있어서의 중량 평균 분자량은, 겔퍼미에이션 크로마토그래피법(GPC)에 의해 측정되며, 표준 폴리스티렌을 이용하여 작성한 검량선에 의해 환산된 값이다.

[0049] 이러한 바인더 폴리머는, 1종을 단독으로 또는 2종류 이상을 조합해서 사용된다. 2종류 이상을 조합해서 사용하는 경우의 바인더 폴리머로서는, 예를 들어, 다른 공중합 성분으로 이루어지는 2종류 이상의 바인더 폴리머, 다른 중량 평균 분자량의 2종류 이상의 바인더 폴리머, 다른 분산도의 2종류 이상의 바인더 폴리머를 들 수 있다.

[0050] 다음으로, (b) 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 광중합성 화합물에 관하여 설명한다.

[0051] 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 광중합성 화합물로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 광중합성 화합물이 바람직하다. 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 광중합성 화합물로서는, 예를 들어, 다가 알코올에 α,β-불포화카르복실산을 반응시켜 얻어지는 화합물, 2,2-비스(4-((메타)아크릴록시폴리에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴록시폴리프로폭시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴록시폴리에톡시폴리프로폭시)페닐)프로판 등의 비스페놀 A계 (메타)아크릴레이트 화합물, 글리시딜기 함유 화합물에 α,β-불포화카르복실산을 반응시켜 얻어지는 화합물, 우레탄 결합을 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물 등의 우레탄 모노머, γ-클로로-β-히드록시프로필-β'-(메타)아크릴로일옥시에틸-o-프탈레이트, β-히드록시에틸-β'-(메타)아크릴로일옥시에틸-o-프탈레이트, β-히드록시프로필-β'-(메타)아크릴로일옥시에틸-o-프탈레이트, (메타)아크릴산알킬에스테르 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종류 이상을 조합해서 사용된다.

[0052] 상기 2,2-비스(4-((메타)아크릴록시폴리에톡시)페닐)프로판으로서는, 예를 들어, 2,2-비스(4-((메타)아크릴록시디에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴록시트리에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴록시테트라에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴록시펜타에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴록시헥사에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴록시헵타에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴록시옥타에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴록시노나에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴록시데카에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴록시운데카에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴록시도데카에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴록시트리데카에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴록시테트라데카에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴록시펜타데카에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴록시헥사데카에톡시)페닐)프로판을 들 수 있다. 이들 중에서, 2,2-비스(4-(메타크릴록시펜타에톡시)페닐)프로판은, 「BPE-500」(신나카무라화학공업(주) 제, 상품명)으로서 상업적으로 입수 가능하고, 2,2-

비스(4-(메타크릴록시펜타데카에톡시)페닐)프로판은, 「BPE-1300」(신나카무라화학공업(주) 제, 상품명)으로서 상업적으로 입수 가능하다. 이들은 단독으로 또는 2종류 이상을 조합해서 사용된다.

[0053] 상기 다가 알코올에 α,β-불포화카르복실산을 반응시켜 얻어지는 화합물로서는, 예를 들어, 에틸렌기의 수가 2~14인 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌기의 수가 2~14인 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 에틸렌기의 수가 2~14이며, 프로필렌기의 수가 2~14인 폴리에틸렌폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 트리메티롤프로판트리(메타)아크릴레이트, 트리메티롤프로판에톡시트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디에톡시트리(메타)아크릴레이트, 트리메티롤프로판트리에톡시트리(메타)아크릴레이트, 트리메티롤프로판테트라에톡시트리(메타)아크릴레이트, 트리메티롤프로판펜타에톡시트리(메타)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄트리(메타)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄테트라(메타)아크릴레이트, 프로필렌기의 수가 2~14인 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0054] 상기 우레탄 모노머로서는, 예를 들어, β위치에 히드록실기를 갖는 (메타)아크릴 모노머와 이소포론 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트 화합물과의 부가 반응물, 트리스[(메타)아크릴록시테트라에틸렌글리콜이소시아네이트]헥사메틸렌 이소시아누레이트, EO 변성 우레탄디(메타)아크릴레이트, EO, PO변성 우레탄디(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또한, 「EO」는 에틸렌옥사이드를 나타내며, EO 변성된 화합물은 에틸렌옥사이드기의 블록 구조를 갖는다. 또한, 「PO」는 프로필렌옥사이드를 나타내며, PO 변성된 화합물은 프로필렌옥사이드기의 블록 구조를 갖는다. EO 변성 우레탄디(메타)아크릴레이트로서는, 예를 들어, 「UA-11」(신나카무라화학공업(주) 제, 상품명)을 들 수 있다. 또한, EO, PO 변성 우레탄디(메타)아크릴레이트로서는, 예를 들어, 「UA-13」(신나카무라화학공업(주) 제, 상품명)을 들 수 있다.

[0055] 광중합성 화합물의 함유 비율은, 바인더 폴리머 및 광중합성 화합물의 총량 100중량부에 대하여, 30~80중량부인 것이 바람직하고, 40~70중량부인 것이 보다 바람직하다. 이 함유 비율이 30중량부 미만에서는 광경화가 불충분하게 되어, 전사 한 도전막(도전층 및 감광성 수지층)의 도막성이 불충분이 되는 경향이 있으며, 80중량부를 넘으면 필름으로서 감아 꺼냈을 경우, 보관이 곤란해지는 경향이 있다.

[0056] 다음으로 (c) 광중합 개시제에 관하여 설명한다.

[0057] 광중합 개시제로서는, 예를 들어, 벤조페논, N,N'-테트라메틸-4,4'-디아미노벤조페논(미히라케톤), N,N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논, 4-메톡시-4'-디메틸아미노벤조페논, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄온-1,2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판온-1 등의 방향족 케톤, 2-에틸안트라퀴논, 페난트렌퀴논, 2-tert-부틸안트라퀴논, 옥타메틸안트라퀴논, 1,2-벤즈안트라퀴논, 2,3-벤즈안트라퀴논, 2-페닐안트라퀴논, 2,3-디페닐안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논, 2-메틸안트라퀴논, 1,4-나프토퀴논, 9,10-페난타라퀴논, 2-메틸1,4-나프토퀴논, 2,3-디메틸안트라퀴논 등의 퀴논류, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인페닐에테르 등의 벤조인에테르 화합물, 벤조인, 메틸벤조인, 에틸벤조인등의 벤조인 화합물, 1,2-옥탄디온-1-[4-(페닐티오)페닐]-2-(O-벤조일옥심), 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄온1-(O-아세틸옥심) 등의 옥심에스테르 화합물, 벤질디메틸케탈 등의 벤질 유도체, 2-(o-클로로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 이량체, 2-(o-클로로페닐)-4,5-디(메톡시페닐)이미다졸 이량체, 2-(o-플루오로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 이량체, 2-(o-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 이량체, 2-(p-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 이량체 등의 2,4,5-트리아릴이미다졸 이량체, 9-페닐아크리딘, 1,7-비스(9,9'-아크리디닐)헵탄 등의 아크리딘 유도체, N-페닐글리신, N-페닐글리신 유도체, 쿠마린계 화합물, 옥사졸계 화합물을 들 수 있다. 또한, 2개의 2,4,5-트리아릴이미다졸의 아릴기의 치환기는 동일하여 대칭인 화합물을 부여해도 되며, 상이하여 비대칭인 화합물을 부여해도 된다. 또한, 디에틸티오크산톤과 디메틸아미노벤조산의 조합과 같이, 티오크산톤계 화합물과 3급 아민 화합물을 조합해도 된다. 이들 중에서도, 투명성의 견지에서는, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄온-1 등의 방향족 케톤 화합물이나 1,2-옥탄디온-1-[4-(페닐티오)페닐]-2-(O-벤조일옥심) 등의 옥심 에스테르 화합물이 보다 바람직하다. 이들은, 단독으로 또는 2종류 이상을 조합해서 사용된다.

[0058] 광중합 개시제의 함유 비율은, 바인더 폴리머 및 광중합성 화합물의 총량 100중량부에 대해서, 0.1~20중량부인 것이 바람직하고, 1~10중량부인 것이 보다 바람직하고, 1~5중량부인 것이 특히 바람직하다. 이 함유 비율이 0.1중량부 미만에서는 광감도가 불충분하게 되는 경향이 있으며, 20중량부를 넘으면 노광 시에 감광성 수지층의 표면에서의 흡수가 증대하여 내부의 광경화가 불충분하게 되는 경향이 있다.

[0059] 감광성 수지층(3)에는, 필요에 따라서, p-톨루엔술폰아미드 등의 가소제, 충전제, 소포제, 난연제, 안정제, 밀

착성 부여제, 레벨링제, 박리 촉진제, 산화 방지제, 향료, 이미징제, 열가교제 등의 첨가제를, 단독으로 또는 2종류 이상을 조합해 함유시킬 수 있다. 이러한 첨가제의 첨가량은, 바인더 폴리머 및 광중합성 화합물의 총량 100중량부에 대해서 각각 0.01~20중량부인 것이 바람직하다.

[0060] 감광성 수지층(3)은, 도전층(2)을 형성한 지지 필름(1) 상에, 필요에 따라서, 메탄올, 에탄올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 톨루엔, N,N-디메틸포름아미드, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 용제 또는 이들 혼합 용제에 용해한, 고형분 10~60중량% 정도의 감광성 수지 조성물의 용액을 도포, 건조함으로써 형성할 수 있다. 단, 이 경우, 건조 후의 감광성 수지층 안의 잔존 유기용제량은, 후의 공정에서의 유기용제의 확산을 방지하기 위해, 2중량% 이하인 것이 바람직하다.

[0061] 도공은, 예를 들어, 롤 코팅법, 콤마 코팅법, 그라비아 코팅법, 에어 나이프 코팅법, 다이코팅법, 바 코팅법, 스프레이 코팅법 등의 공지의 방법으로 실시할 수 있다. 도공 후, 유기용제 등을 제거하기 위한 건조는, 70~150℃에서 5~30분간 정도, 열풍 대류식 건조기 등으로 실시할 수 있다.

[0062] 감광성 수지층(3)의 두께는, 용도에 따라 다르지만, 건조 후의 두께로 1~200㎛인 것이 바람직하고, 1~15㎛인 것이 보다 바람직하고, 1~10㎛인 것이 특히 바람직하다. 이 두께가 1㎛ 미만에서는 도공이 곤란해지는 경향이 있으며, 200㎛를 넘으면 광투과의 저하에 의한 감도가 불충분이 되어 전사하는 감광성 수지층의 광경화성이 저하하는 경향이 있다.

[0063] 본 실시형태의 감광성 도전 필름에 있어서, 상기 도전층(2) 및 상기 감광성 수지층(3)의 적층체는, 양층의 합계 막두께를 1~10㎛로 했을 때에 450~650nm의 파장역에 있어서의 최소 광투과율이 80%이상인 것이 바람직하고, 85% 이상인 것이 보다 바람직하다. 도전층 및 감광성 수지층이 이러한 조건을 만족하는 경우, 디스플레이 패널 등에서의 고휘도화가 용이해진다.

[0064] 본 발명의 감광성 도전 필름에 있어서, 감광성 수지층(3)의 지지 필름(1) 측과 반대측의 면에 접하도록 보호 필름을 적층할 수 있다.

[0065] 보호 필름으로서는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리에틸렌 필름 등의 내열성 및 내용제성을 갖는 중합체 필름을 이용할 수 있다. 또한, 보호 필름으로서 상술한 지지체 필름과 같은 중합체 필름을 이용해도 된다.

[0066] 보호 필름과 감광성 수지층과의 사이의 접착력은, 보호 필름을 감광성 수지층으로부터 박리하기 쉽게 하기 위해서, 도전층(2) 및 감광성 수지층(3)과 지지 필름(1)과의 사이의 접착력보다 작은 것이 바람직하다.

[0067] 또한, 보호 필름은, 보호 필름 중에 포함되는 직경 80㎛ 이상의 피쉬아이 수가 5개/m^2 이하인 것이 바람직하다. 또한, 「피쉬아이」란, 재료를 열용해하고, 혼련, 압출, 2축연신, 캐스팅법 등에 의해 필름을 제조할 때에, 재료의 이물, 미용해물, 산화 열화물 등이 필름 중에 취입(取入)된 것이다.

[0068] 보호 필름의 두께는, 1~100㎛인 것이 바람직하고, 5~50㎛인 것이 보다 바람직하고, 5~30㎛인 것이 더욱 바람직하고, 15~30㎛인 것이 특히 바람직하다. 보호 필름의 두께가 1㎛ 미만에서는 라미네이트 시, 보호 필름이 깨지기 쉬워지는 경향이 있으며, 100㎛를 넘으면 가격이 비싸지는 경향이 있다.

[0069] 감광성 도전 필름은, 지지 필름 상에, 접착층, 가스 배리어층 등의 층을 더 가지고 있어도 된다.

[0070] 감광성 도전 필름은, 예를 들어, 그대로의 평판 모양의 형태로, 또는, 원통형 등의 권심에 권취하여 롤상의 형태로 저장할 수 있다. 또한, 이 때, 지지 필름이 가장 외측이 되도록 감기는 것이 바람직하다.

[0071] 또한, 감광성 도전 필름이 보호 필름을 가지지 않은 경우, 이러한 감광성 도전 필름은, 그대로의 평판 모양의 형태로 저장할 수 있다.

[0072] 권심으로서는, 종래 이용되고 있는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리염화비닐 수지, ABS 수지(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체) 등의 플라스틱을 들 수 있다. 또한 롤상으로 감긴 감광성 도전 필름의 단면에는, 단면 보호의 관점에서 단면 세퍼레이터를 설치하는 것이 바람직하고, 더하여 내엣지 퓨전의 관점에서 방습 단면 세퍼레이터를 설치하는 것이 바람직하다. 또한, 감광성 도전 필름을 포장할 때에는, 투습성이 작은 블랙 시트에 싸서 포장하는 것이 바람직하다.

[0073] <도전막의 형성 방법>

[0074] 본 발명의 도전막의 형성 방법은, 본 발명의 감광성 도전 필름을, 기판 상에 감광성 수지층이 밀착하도록 라미

네이트하는 라미네이트 공정과, 기판 상의 감광성 수지층에 활성 광선을 조사하는 노광 공정을 구비한다. 감광성 도전 필름이 보호 필름을 갖고 있는 경우는, 보호 필름을 박리한 감광성 도전 필름을, 기판 상에 감광성 수지층측으로부터 라미네이트한다. 라미네이트 공정에 의해, 기판 상에, 감광성 수지층, 도전층 및 지지 필름이 이 순서로 적층된다.

[0075] 기판으로서는, 예를 들어, 유리 기판, 폴리카보네이트 등의 플라스틱 기판 등을 들 수 있다. 기판은, 450~650nm의 파장역에서의 최소 광투과율이 80% 이상인 것이 바람직하다.

[0076] 라미네이트 공정은, 예를 들어, 감광성 도전 필름을, 보호 필름이 있는 경우에는 그것을 제거한 후, 가열하면서 감광성 수지층측을 기판에 압착함으로써 적층하는 방법에 의해 실시된다. 또한, 이 작업은, 밀착성 및 추종성의 견지에서 감압하에서 적층하는 것이 바람직하다. 감광성 도전 필름의 적층은, 감광성 수지층 및/또는 기판을 70~130℃로 가열하는 것이 바람직하고, 압착 압력은, 0.1~1.0MPa 정도(1~10kgf/cm^2 정도)로 하는 것이 바람직하지만, 이러한 조건에는 특별히 제한은 없다. 또한, 감광성 수지층을 상기와 같이 70~130℃로 가열하면, 미리 기판을 예열 처리하는 것은 필요하지 않지만, 적층성을 더욱 향상시키기 위해서 기판의 예열 처리를 실시할 수도 있다.

[0077] 노광 공정에서는, 활성 광선의 조사에 의해서 감광성 수지층이 경화되고, 이 경화물에 의해서 도전층이 고정됨으로써, 기판 상에 도전막이 형성된다. 활성 광선의 광원으로서는, 공지의 광원, 예를 들어, 카본 아크등, 수은 증기 아크등, 초고압 수은등, 고압 수은등, 크세논 램프 등의 자외선, 가시광선 등을 유효하게 방사하는 것이 이용된다. 또한, Ar 이온 레이저, 반도체 레이저 등의 자외선, 가시광선 등을 유효하게 방사하는 것도 이용된다. 또한, 사진용 플랫 전구, 태양 램프 등의 가시광선을 유효하게 방사하는 것도 이용된다.

[0078] 도전층 상의 지지 필름이 활성 광선에 대해서 투명한 경우에는, 지지 필름을 통해 활성 광선을 조사할 수 있으며, 지지 필름이 차광성인 경우에는, 지지 필름을 제거한 후에 감광성 수지층에 활성 광선을 조사한다.

[0079] 또한, 기판이 활성 광선에 대해서 투명한 경우에는, 기판측으로부터 기판을 통해 활성 광선을 조사할 수 있지만, 해상도의 점에서, 도전층측으로부터 도전층 및 감광성 수지층으로 활성 광선을 조사하는 것이 바람직하다.

[0080] 상기의 공정을 거침으로써, 기판 상에 도전막을 구비하는 도전막 기판을 얻을 수 있다. 본 실시형태의 도전막의 형성 방법에 있어서는, 형성된 도전막을, 지지 필름의 박리 후, 필요에 따라서, 60~250℃ 정도의 가열 또는 0.2~10J/cm^2 정도의 노광을 실시함으로써 더욱 경화해도 된다.

[0081] 이와 같이, 본 발명의 도전막의 형성 방법에 의하면, 유리나 플라스틱 등 기판 상에 용이하게 투명한 도전막을 형성하는 것이 가능하다.

[0082] <도전 패턴의 형성 방법>

[0083] 다음에, 도면을 참조하면서, 본 발명의 도전 패턴의 형성 방법에 관하여 설명한다.

[0084] 본 실시형태와 관련되는 도전 패턴의 형성 방법은, 상술한 감광성 도전 필름(10)을, 기판(20) 상에 감광성 수지층(3)이 밀착하도록 라미네이트하는 공정(도 2의 (a))과, 기판(20) 상의 감광성 수지층(3)의 소정 부분에 활성 광선을 조사하는 노광 공정(도 2의 (b))과, 노광한 감광성 수지층(3)을 현상함으로써 도전 패턴을 형성하는 현상 공정을 구비한다. 이러한 공정을 거침으로써, 기판(20) 상에 패터닝된 도전막(도전 패턴)(2a)을 구비하는 도전막 기판(40)이 얻어진다(도 2의(c)).

[0085] 라미네이트 공정은, 예를 들어, 감광성 도전 필름을, 보호 필름이 있는 경우는 그것을 제거한 후, 가열하면서 감광성 수지층측을 기판에 압착함으로써 적층하는 방법에 의해 실시된다. 또한, 이 작업은, 밀착성 및 추종성의 견지에서 감압하에서 적층하는 것이 바람직하다. 감광성 도전 필름의 적층은, 감광성 수지층 및/또는 기판을 70~130℃로 가열하는 것이 바람직하고, 압착 압력은, 0.1~1.0MPa 정도(1~10kgf/cm^2 정도)로 하는 것이 바람직하지만, 이들 조건에는 특별히 제한은 없다. 또한, 감광성 수지층을 상기와 같이 70~130℃로 가열하면, 미리 기판을 예열 처리하는 것은 필요하지 않지만, 적층성을 더욱 향상시키기 위해서 기판의 예열 처리를 실시할 수도 있다.

[0086] 노광 공정에서의 노광 방법으로서는, 아트워크라 불리는 네가티브 또는 포지티브 마스크 패턴을 통해 활성 광선을 화상상(畵像狀)으로 조사하는 방법(마스크 노광법)을 들 수 있다. 활성 광선의 광원으로서는, 공지의 광원, 예를 들어, 카본 아크등, 수은 증기 아크등, 초고압 수은등, 고압 수은등, 크세논 램프 등의 자외선, 가시광선

등을 유효하게 방사하는 것이 이용된다. 또한, Ar 이온 레이저, 반도체 레이저 등의 자외선, 가시광 등을 유효하게 방사하는 것도 이용된다. 또한, 사진용 플랫 전구, 태양 램프 등의 가시광을 유효하게 방사하는 것도 이용된다. 또한, 레이저 노광법 등을 이용한 직접 묘화법에 의해 활성 광선을 화상상으로 조사하는 방법을 채용해도 된다.

[0087] 도전층 상의 지지 필름이 활성 광선에 대해서 투명한 경우에는, 지지 필름을 통해 활성 광선을 조사할 수 있으며, 지지 필름이 차광성인 경우에는, 지지 필름을 제거한 후에 감광성 수지층에 활성 광선을 조사한다.

[0088] 또한, 기판이 활성 광선에 대해서 투명한 경우에는, 기판측으로부터 기판을 통해 활성 광선을 조사할 수 있지만, 해상도의 점에서, 도전층측으로부터 도전층 및 감광성 수지층으로 활성 광선을 조사하는 것이 바람직하다.

[0089] 본 실시형태의 현상 공정에서는, 감광성 수지층의 노광부 이외의 부분이 제거된다. 구체적으로는, 도전층 상에 투명한 지지 필름이 존재하고 있는 경우에는, 우선 지지 필름을 제거하고, 그 후, 웨트 현상에 의해 감광성 수지층의 노광부 이외의 부분을 제거한다. 이에 의해, 소정의 패턴을 갖는 수지 경화층(3a) 상에 도전성 섬유를 함유하는 도전층(2a)이 남아, 도전 패턴이 형성된다.

[0090] 웨트 현상은, 예를 들어, 알칼리성 수용액, 수계 현상액, 유기용제계 현상액 등의 감광성 수지에 대응한 현상액을 이용하여, 스프레이, 요동 침지, 블러싱, 스크랩핑 등의 공지의 방법에 의해 실시된다.

[0091] 현상액으로서는, 알칼리성 수용액 등의 안전하고 안정적이며, 조작성이 양호한 것이 이용된다. 상기 알칼리성 수용액의 염기로서는, 예를 들어, 리튬, 나트륨 또는 칼륨의 수산화물 등의 수산화 알칼리, 리튬, 나트륨, 칼륨 혹은 암모늄의 탄산염 또는 중탄산염 등의 탄산 알칼리, 인산칼륨, 인산나트륨 등의 알칼리 금속 인산염, 피로인산나트륨, 피로인산칼륨 등의 알칼리 금속 피로인산염 등이 이용된다.

[0092] 또한, 현상에 이용하는 알칼리성 수용액으로서는, 0.1~5중량% 탄산나트륨 수용액, 0.1~5중량% 탄산칼륨 수용액, 0.1~5중량% 수산화나트륨 수용액, 0.1~5중량% 사붕산나트륨 수용액 등이 바람직하다. 또한, 현상에 이용하는 알칼리성 수용액의 pH는 9~11의 범위로 하는 것이 바람직하고, 그 온도는, 감광성 수지층의 현상성에 맞추어 조절된다. 또한, 알칼리성 수용액 중에는, 표면 활성제, 소포제, 현상을 촉진시키기 위한 소량의 유기용제 등을 혼입시켜도 된다.

[0093] 또한, 물 또는 알칼리 수용액과 1종 이상의 유기용제로 이루어지는 수계 현상액을 이용할 수 있다. 여기서, 알칼리 수용액에 포함되는 염기로서는, 상술한 염기 이외에, 예를 들어, 붕사나 메타규산나트륨, 수산화테트라메틸암모늄, 에탄올아민, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 2-아미노-2-히드록시메틸-1,3-프로판디올, 1,3-디아미노프로판올-2, 모르폴린을 들 수 있다. 유기용제로서는, 예를 들어, 3 아세톤알코올, 아세톤, 아세트산에틸, 탄소수 1~4의 알콕시기를 갖는 알콕시에탄올, 에틸알코올, 이소프로필알코올, 부틸알코올, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르를 들 수 있다. 이들은, 1종을 단독으로 또는 2종류 이상을 조합해서 사용된다.

[0094] 수계 현상액은, 유기용제의 농도를 2~90중량%로 하는 것이 바람직하고, 그 온도는, 현상성에 맞추어 조정할 수 있다. 또한, 수계 현상액의 pH는, 레지스트의 현상을 충분히 할 수 있는 범위에서 가능한 한 작게 하는 것이 바람직하고, pH8~12로 하는 것이 바람직하고, pH9~10으로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 수계 현상액 중에는, 계면활성제, 소포제 등을 소량 첨가할 수도 있다.

[0095] 유기용제계 현상액으로서는, 예를 들어, 1,1,1-트리클로로에탄, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, 시클로헥사논, 메틸이소부틸케톤, γ-부틸로락톤 등을 들 수 있다. 이들 유기용제는, 인화 방지를 위해, 1~20중량%의 범위로 물을 첨가하는 것이 바람직하다.

[0096] 상술한 현상액은, 필요에 따라서, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0097] 현상의 방식으로서는, 예를 들어, 딥 방식, 배틀 방식, 스프레이 방식, 블러싱, 스크래핑 등을 들 수 있다. 이들 중, 고압 스프레이 방식을 이용하는 것이, 해상도 향상의 관점에서 바람직하다.

[0098] 본 실시형태의 도전 패턴의 형성 방법에 있어서는, 현상 후에 필요에 따라서, 60~250℃ 정도의 가열 또는 0.2~10J/cm^2 정도의 노광을 실시함으로써 도전 패턴을 더욱 경화해도 된다.

[0099] 이와 같이, 본 발명의 도전 패턴의 형성 방법에 의하면, ITO 등의 무기막과 같이 에칭 레지스트를 형성하는 일 없이, 유리나 플라스틱 등 기판 상에 용이하게 투명한 도전 패턴을 형성하는 것이 가능하다.

[0100] 본 발명의 도전막 기판은, 상술한 도전막의 형성 방법이나 도전 패턴의 형성 방법에 의해 얻어지지만, 투명 전극으로서 유효하게 활용할 수 있는 관점에서, 도전막 또는 도전 패턴의 표면 저항률이 2000Ω/□ 이하인 것이 바람직하고, 1000Ω/□ 이하인 것이 보다 바람직하고, 500Ω/□ 이하인 것이 특히 바람직하다. 표면 저항률은, 예를 들어, 도전성 섬유 분산액의 농도 또는 도공량에 의해서 조정할 수 있다.

[0101] 또한, 본 발명의 도전막 기판은, 450~650nm의 파장역에 있어서의 최소 광투과율이 80% 이상인 것이 바람직하고, 85% 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0102] 실시예

[0103] 이하, 본 발명을 실시예에 근거하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0104] <도전성 섬유 분산액의 조제>

[0105] (도전성 섬유 분산액 1(카본 나노 튜브 분산액))

[0106] 순수한 물에, Unidym사의 Hipco 단층 카본 나노 튜브의 고순도품을 0.4중량%, 및, 계면활성제로서 도데실펜타에틸렌글리콜을 0.1중량%의 농도가 되도록 분산하여, 도전성 섬유 분산액 1을 얻었다.

[0107] (도전성 섬유 분산액 2(은섬유 분산액))

[0108] [폴리올법에 의한 은섬유의 조제]

[0109] 2000ml의 3구 플라스크에, 에틸렌글리콜 500ml를 넣고, 질소 분위기하, 마그네틱 스티어러로 교반하면서 오일배스에 의해 160℃까지 가열하였다. 여기에, 별도 준비한 $PtCl_2$ 2mg를 50ml의 에틸렌글리콜에 용해한 용액을 적하하였다. 4~5분 후, $AgNO_3$ 5g을 에틸렌글리콜 300ml에 용해한 용액과, 중량 평균 분자량이 4만인 폴리비닐 피롤리돈(와코순약(주) 제) 5g을 에틸렌글리콜 150ml에 용해한 용액을, 각각의 적하 로트로부터 1분간으로 적하하고, 그 후 160℃에서 60분간 교반하였다.

[0110] 상기 반응 용액이 30℃ 이하가 될 때까지 방치하고 나서, 아세톤으로 10배로 희석하고, 원심분리기에 의해 2000회전으로 20분간 원심분리하여, 상등액을 경사분리하였다. 침전물에 아세톤을 가하고 교반 후에 상기와 같은 조건으로 원심분리하여, 아세톤을 경사분리하였다. 그 후, 증류수를 이용해서 똑같이 2회 원심분리하여, 은섬유를 얻었다. 얻어진 은섬유를 광학 현미경으로 관찰한 바, 섬유지름(직경)은 약 5nm이고, 섬유 길이는 약 5㎛였다.

[0111] [은섬유 분산액의 조제]

[0112] 순수한 물에, 상기에서 얻어진 은섬유를 0.2중량%, 및, 도데실펜타에틸렌글리콜을 0.1중량%의 농도가 되도록 분산하여, 도전성 섬유 분산액 2를 얻었다.

[0113] <감광성 수지 조성물의 용액의 조제>

[0114] <아크릴 수지의 합성>

[0115] 교반기, 환류 냉각기, 온도계, 적하 로트 및 질소 가스 도입관을 구비한 플라스크에, 메틸셀로솔브와 톨루엔의 혼합액(메틸셀로솔브/톨루엔=3/2(중량비), 이하, 「용액 s」라고 기재한다) 400g을 가하고, 질소 가스를 불어넣으면서 교반하여, 80℃까지 가열하였다. 한편, 단량체로서 메타크릴산 100g, 메타크릴산메틸 250g, 아크릴산에틸 100g 및 스티렌 50g과, 아조비스이소부틸로니트릴 0.8g을 혼합한 용액(이하, 「용액 a」라고 기재한다)을 준비하였다. 다음으로, 80℃로 가열된 용액 s에 용액 a를 4시간에 걸쳐 적하한 후, 80℃에서 교반하면서 2시간 보온하였다. 또한, 100g의 용액 s에 아조비스이소부틸로니트릴 1.2g을 용해한 용액을, 10분에 걸쳐 플라스크 내로 적하하였다. 그리고, 적하 후의 용액을 교반하면서 80℃에서 3시간 보온한 후, 30분간에 걸쳐 90℃로 가열하였다. 90℃에서 2시간 보온한 후, 냉각하여 바인더 폴리머 용액을 얻었다. 이 바인더 폴리머 용액에, 아세톤을 가하여 불휘발 성분(고형분)이 50중량%가 되도록 조제하여, (a) 성분으로서의 바인더 폴리머 용액을 얻었다. 얻어진 바인더 폴리머의 중량 평균 분자량은 80000이었다. 이것을 아크릴 폴리머 A로 하였다.

[0116] 표 1에 나타내는 재료를 동 표에 나타내는 배합량(단위: 중량부)으로 배합하여, 감광성 수지 조성물의 용액을 조제하였다.

[0117] [표 1]

성분	재료명(약칭)	배합량 (중량부)
(a) 바인더 폴리머	아크릴 폴리머-A [1]	120 (고형분 60)
(b) 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 광중합성 화합물	펜타에리스리톨트리아크릴레이트 (상품명: A-TMPT, 신나카무리화학공업(주) 제)	40
(c) 광중합 개시제	2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄온-1(상품명:이르가큐어 369, 치바・스페셜리티케미컬즈(주) 제)	2
기타	메틸에틸케톤	120

[0118]

[0119] 1) 메타크릴산 : 메타크릴산메틸 : 아크릴산에틸 : 및 스티렌 = 20 : 50 : 20 : 10의 중량비율의 아크릴폴리머.

[0120] <감광성 도전 필름의 제작-1>

[0121] (실시예 1)

[0122] 상기에서 얻어진 도전성 섬유 분산액 1을, 지지 필름인 50㎛ 두께의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(PET 필름, 테이진(주) 제, 상품명 「G2-50」) 상에 25 g/m^{2}로 균일하게 도포하고, 100℃의 열풍 대류식 건조기로 3분간 건조하고, 실온에 있어서 10kg/cm의 선압으로 가압함으로써, 지지 필름 상에 도전층을 형성하였다. 또한, 도전층의 건조 후의 막두께는, 약 0.02㎛였다.

[0123] 다음으로, 감광성 수지 조성물의 용액을, 도전층이 형성된 50㎛ 두께의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 상에 균일하게 도포하고, 100℃의 열풍 대류식 건조기로 10분간 건조하여 감광성 수지층을 형성하였다. 그 후, 감광성 수지층을, 폴리에틸렌제의 보호 필름(타마폴리(주) 제, 상품명 「NF-13」)으로 덮어, 감광성 도전 필름을 얻었다. 또한, 감광성 수지층의 건조 후의 막두께는 5㎛였다.

[0124] (실시예 2)

[0125] 상기에서 얻어진 도전성 섬유 분산액 2를, 지지 필름인 50㎛ 두께의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(PET 필름, 테이진(주) 제, 상품명 「G2-50」) 상에 25 g/m^{2}로 균일하게 도포하고, 100℃의 열풍 대류식 건조기로 10분간 건조하고, 실온에 서 10kg/cm의 선압으로 가압함으로써, 지지 필름 상에 도전층을 형성하였다. 또한, 도전층의 건조 후의 막두께는, 약 0.01㎛였다.

[0126] 다음으로, 감광성 수지 조성물의 용액을, 도전층이 형성된 50㎛ 두께의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 상에 균일하게 도포하고, 100℃의 열풍 대류식 건조기로 10분간 건조하여 감광성 수지층을 형성하였다. 그 후, 감광성 수지층을, 폴리에틸렌제의 보호 필름(타마폴리(주) 제, 상품명 「NF-13」)으로 덮어, 감광성 도전 필름을 얻었다. 또한, 감광성 수지층의 건조 후의 막두께는 5㎛였다.

[0127] <도전막의 형성>

[0128] 1㎜ 두께의 폴리카보네이트 기판을 80℃로 가온하고, 그 표면 상에 실시예 1및 2에서 얻어진 감광성 도전 필름을, 보호 필름을 박리하면서 감광성 수지층을 기판에 대향시키고, 120℃, 0.4MPa의 조건으로 라미네이트하였다. 라미네이트 후, 기판을 냉각하여 기판의 온도가 23℃가 된 시점에서, 지지 필름측으로부터 고압 수은등 램프를 갖는 노광기(오크(주) 제, 상품명 「HMW-201 B」)를 이용하여, 1000 mJ/cm^{2}의 노광량으로 도전층 및 감광성 수지층에 광조사하였다. 노광 후, 실온(25℃)에서 15분간 방치하고, 계속해서, 지지 필름인 PET 필름을 박리함으로써, 카본 나노 튜브 또는 은섬유를 포함하여 이루어지는 도전막을 폴리카보네이트 기판 상에 형성하였다. 각각의 도전막의 표면 저항률은, 2000Ω/□, 500Ω/□이며, 450~650nm의 파장역에 있어서의 최소 광투과율(기판을 포함한다)은, 80%, 85%였다.

[0129] 기판을 0.7㎜ 두께의 소다 유리판으로 변경한 것 이외는 상기와 같게 하여, 실시예 1 및 2에서 얻어진 감광성 도전 필름을 이용하여 유리 기판 상에 도전막을 형성하였다. 각각의 도전막의 표면 저항률은, 2000Ω/□, 500Ω/□이며, 450~650nm의 파장역에 있어서의 최소 광투과율(기판을 포함한다)은, 82%, 87%였다. 또한, 표면 저항률

및 투과율은 이하의 방법으로 측정하였다.

[0130] [표면 저항률의 측정]

[0131] 저저항률계(미츠비시화학사 제, 로레스타 GP)를 이용하여, 4탐침법에 의해 JIS K 7194에 준거하여 표면 저항률을 측정하였다.

[0132] [광투과율의 측정]

[0133] 분광 광도계(히타치하이테크놀로지즈사 제, 상품명 「U-3310」)를 이용하여, 450nm, 550nm 및 650nm에 있어서의 광투과율, 및, 450~650nm의 파장역에 있어서의 최소 광투과율을 측정하였다.

[0134] <감광성 도전 필름의 제작-2>

[0135] (실시예 3)

[0136] 실시예 1과 같게 하여 도전층을 형성하고, 도전층 및 감광성 수지층의 합계 막두께가 10㎛가 되도록 감광성 수지층을 형성한 것 이외에는 실시예 1과 같게 하여, 감광성 도전 필름을 제작하였다.

[0137] (실시예 4)

[0138] 실시예 2와 같게 하여 도전층을 형성하고, 도전층 및 감광성 수지층의 합계 막두께가 10㎛가 되도록 감광성 수지층을 형성한 것 이외에는 실시예 2와 같게 하여, 감광성 도전 필름을 제작하였다.

[0139] <광투과율의 평가>

[0140] 상기에서 얻어진 감광성 도전 필름을, 80℃로 가온한 1mm 두께의 폴리카보네이트 기판에, 보호 필름을 박리하면서 감광성 수지층을 기판에 대향시키고, 120℃, 0.4MPa의 조건으로 라미네이트하였다. 라미네이트 후, 기판을 냉각하여 기판의 온도가 23℃가 된 시점에서, 지지 필름측으로부터 고압 수은등 램프를 갖는 노광기(오크(주) 제, 상품명 「HMW-201 B」)를 이용하여, 1000mJ/cm^2의 노광량으로 도전층 및 감광성 수지층에 광조사하였다. 노광 후, 실온(25℃)에서 15분간 방치하고, 계속해서, 지지 필름인 PET 필름을 박리함으로써, 카본 나노 튜브 또는 은섬유를 포함하여 이루어지는 도전막을 폴리카보네이트 기판 상에 형성하였다.

[0141] 폴리카보네이트 기판 단체(單體)를 레퍼런스로 하고, 분광 광도계(히타치 하이테크놀로지즈사 제, 상품명 「U-3310」)를 이용하여, 도전성 섬유를 함유하는 도전층 및 감광성 수지층의, 450nm, 550nm 및 650nm에 있어서의 광투과율, 및, 450~650nm의 파장역에 있어서의 최소 광투과율을 측정하였다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0142] [표 2]

[0143]

		실시예 3	실시예 4
도전성 섬유		카본 나노 튜브	은섬유
도전층의 막두께(㎛)		0.02	0.01
도전층 및 감광성 수지 층의 합계 막두께(㎛)		10	10
450~650nm의 파장역에서의 최소 광투과율(%)		80.4	89.1
광투과율(%)	파장 450nm	80.4	89.1
	파장 550nm	84.5	93.7
	파장 650nm	85.8	94.8

[0144] <도전 패턴의 형성>

[0145] *1mm 두께의 폴리카보네이트 기판을 80℃로 가온하고, 그 표면 상에, 실시예 1, 2에서 얻어진 감광성 도전 필름을, 보호 필름을 박리하면서 감광성 수지층을 기판에 대향시키고, 120℃, 0.4MPa의 조건에서 라미네이트하였다. 라미네이트 후, 기판을 냉각하여 기판의 온도가 23℃가 된 시점에서, 지지 필름인 PET 필름면에 라인폭/스페이스폭이 100/100㎛이며 길이가 100mm인 배선 패턴을 갖는 포토마스크를 밀착시켰다. 그리고, 고압 수은등 램프를 갖는 노광기(오크(주) 제, 상품명 「HMW-201B」)를 이용하여, 200mJ/cm^2의 노광량으로 도전층 및 감광성 수지층에 광조사하였다.

[0146] 노광 후, 실온(25℃)에서 15분간 방치하고, 계속해서, 지지 필름인 PET 필름을 박리하고, 30℃에서 1중량% 탄산나트륨 수용액을 30초간 스프레이함으로써 현상하였다. 현상 후, 카본 나노 튜브 또는 은섬유를 포함하여 이루어지는 도전막의 라인폭/스페이스폭이 약 100/100㎛의 도전 패턴을 폴리카보네이트 기판 상에 형성하였다. 각각의 도전 패턴은 양호하게 형성되어 있는 것이 확인되었다.

산업상 이용가능성

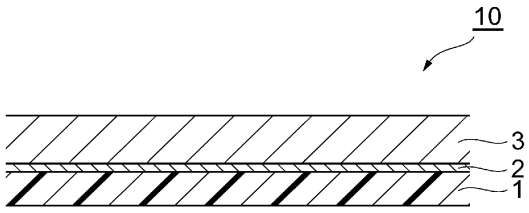
[0147] 본 발명에 의하면, 기판 상에, 기판과의 접착성이 충분하며 또한 표면 저항률이 충분히 작은 도전 패턴을 충분한 해상도로 간편하게 형성하는 것을 가능하게 하는 감광성 도전 필름, 및, 이 감광성 도전 필름을 이용한 도전막의 형성 방법, 도전 패턴의 형성 방법 및 도전막 기판을 제공할 수 있다.

부호의 설명

[0148] 1…지지 필름, 2…도전층, 2a…도전 패턴, 3…감광성 수지층, 3a…수지경화층, 10…감광성 도전 필름, 20…기판, 30…아트워크, 40…도전막 기판

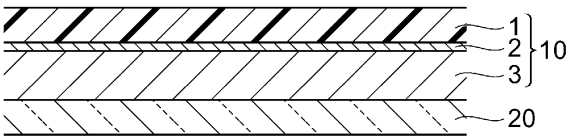
도면

도면1

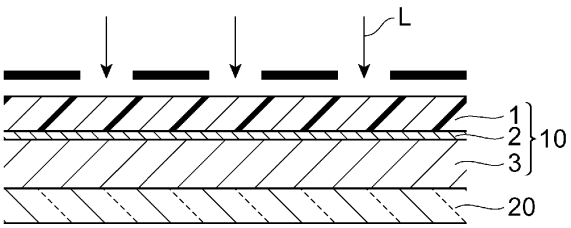


도면2

(a)



(b)



(c)

