

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

G03F 7/00

H01L 21/44 H01B 1/12

H05K 3/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00119218.3

[43]公开日 2000 年 11 月 29 日

[11]公开号 CN 1274869A

[22]申请日 2000.5.20 [21]申请号 00119218.3

[30]优先权

[32]1999.5.20 [33]EP [31]99201645.1

[71]申请人 爱克法—格法特有限公司

地址 比利时莫策尔

[72]发明人 T·克洛茨 R·范登伯格特

J·P·塔翁 F·洛维特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 导电聚合物层印制图案的方法

[57]摘要

一种用衬底上的导电高聚物制作电极图案的方法，该方法包括以下步骤：

—涂敷含有 10—5000mg/m²导电高聚物的聚合物层，以制备导电层，并且

—使用一种含氧化剂的印刷溶液在所述层上印制电极图案，该氧化剂选自 ClO⁻，BrO⁻，MnO₄⁻，Cr₂O₇⁻，S₂O₈⁻，和 H₂O₂。

ISSN 1000-8427 4

权 利 要 求 书

1、一种用衬底上的导电高聚物制作电极图案的方法，包括以下步骤：

— 涂敷含有 $10-5000\text{mg/m}^2$ 导电高聚物的聚合物层，以制备导电层，并

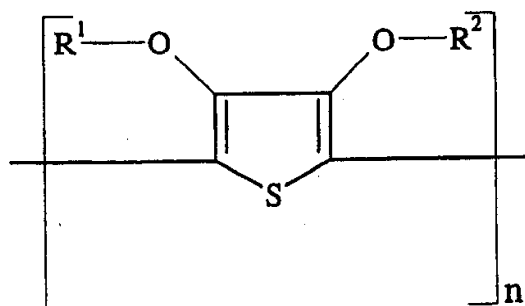
5 且

— 使用一种含氧化剂的印刷溶液在所述层上印制电极图案，该氧化剂选自 ClO^- , BrO^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ 和 H_2O_2 。

2、如权利要求 1 所述的方法，其中所述导电层具有 $1-10^5\text{S/cm}$ 的导电性。

3、如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述导电高聚物具有通式：

10



15

其中， R^1 和 R^2 分别表示氢原子或 C1—C4 的烷基，或者一起表示任选取代的 C1—C4 的亚烷基或一种亚环烷基，优选亚乙基，任选烷基取代的亚甲基，任选 C1—C12 烷基或苯基取代的 1, 2—亚乙基，1, 3—亚丙基或 1, 2—亚环己基。

20

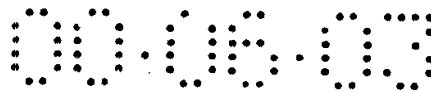
4、如权利要求 3 所述的方法，其中，以含多阴离子化合物的水溶液形式涂敷所述导电高聚物。

5、如权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法，其中所述印刷以选自平版印刷，丝网印刷和喷墨印刷中的印刷方法进行。

25

6、如权利要求 1 至 5 中任一项所述的方法，其中，实施所述的印刷方法使得涂敷有 $25-800\text{mg/m}^2$ 的氧化剂。

7、如权利要求 1 至 6 中任一项所述的方法，其中，所述印刷溶液包括一种选自硅石，硅酸盐，粘土，合成粘土和高分子增稠剂的增稠剂。



说明书

导电聚合物层印制图案的方法

- 5 本发明涉及本身导电的高聚物。尤其是，此类聚合物层的图案印制，以在所述聚合物层上形成电极。

在柔性 LC（液晶）显示器、场致发光装置等产品的制造技术中，采用由本身导电的高聚物如聚乙炔，聚吡咯，聚苯胺，聚噻吩等制造的透明电极替代透明 ITO（indium-tin oxide）（铟-锡氧化物）电极，这在本领域是公知的。其优点
10 主要在于导电高聚物制成的电极比 ITO 电极要柔韧得多且脆性小，因此尤其在需要高柔性电极的接触屏的制造上，装置的使用寿命会延长。

已发现不同的方法来制作本身导电的高聚物电极线路(tracks of electrodes)。在 WO-A-97 18944 中，将一导电高分子的连续层涂敷于衬底上，将一掩膜应用于所述层上并且刻蚀未遮盖部分。洗去掩膜后即制得电极图案。在 US-A
15 -5 561 030 中图案是形成于尚不能导电的预聚物连续层上并且洗去掩膜后，残余的预聚物因氧化而具有导电性，除此之外采用同样的步骤制作图案。

在 US-A-4 699 804 中公开了用一种聚合催化剂描绘图案于衬底上，并且在图案上应用一种可聚合化合物。在聚合催化剂和可聚合化合物之间反应后形成导电高分子图案。

- 20 以上所述的方法使用典型 PCB 生产所用的某种平板印刷术和刻蚀的方法，并且要进行多个步骤。因此有必要采用简单的方法，只需要较少步骤即可制得带有电极图案的衬底。

本发明的目的在于提供一种在衬底上制备电极线路的方法，所述衬底上的电极采用本身导电的高聚物仅通过少数加工步骤制得。

- 25 本发明的另一目的还在于提供一种在衬底上制备电极线路的方法，所述电极由本身导电的高聚物制得，电极上所述线路通过数字式印刷手段形成。

本发明更进一步的目的是和本发明的优点通过以下描述将变得更清楚。

本发明的目的是通过提供一种用衬底上的导电高聚物制作电极图案的方法而实现，该方法包括：

- 30 一在衬底上涂敷含有 $10-5000\text{mg/m}^2$ 导电高聚物的聚合物层，以制备导电

层, 并且

— 使用一种含氧化剂的印刷溶液在所述层上印制电极图案, 该氧化剂选自 ClO^- , BrO^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ 和 H_2O_2 。

已经发现, 由导电高聚物形成电极于衬底上的电极图案, 能通过涂敷一导电高分子层于衬底上然后在所述层上使用一种含有氧化剂的印刷溶液而制得。已经发现通过涂刷一种含有氧化剂的溶液, 能够使聚合层的导电性以 $10^3 - 10^{11}$ 的因数改变 (减低) 而无需改变层片的厚度。这是有利的, 尤其电极图案被用于显示器, 如 LDC's, 因为它可以使用很少量的间隔粒子。

优选使用一种选自 ClO^- , BrO^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ 和 H_2O_2 的氧化剂。更优选使用 ClO^- 或 MnO_4^- 作为氧化剂。使用 MnO_4^- 的优点在于对导电高聚物导电性的影响作用处于 3—10 的 pH 范围, 几乎与含有 MnO_4^- 离子的印刷溶液 pH 值无关, 因此在印刷溶液的使用寿命 (ageing) 方面不存在问题。使用 ClO^- 作为氧化剂其优点在于可以使用低浓度印刷溶液, 或者印刷溶液浓度相当高, 只须使用很少量的印刷溶液, 因而避免了印刷溶液的干燥和铺层 (spreading) 问题, 这使得印刷窄至 $5 \mu\text{m}$ 的线路成为可能。因此, 最优选使用 ClO^- 。

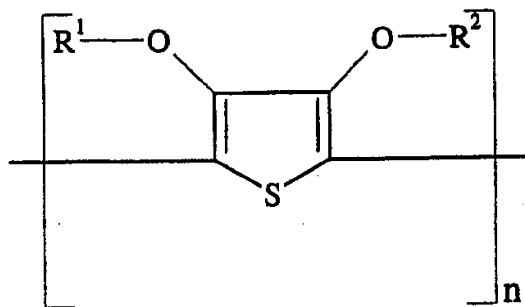
印刷可采用胶版印刷, 丝网印刷或喷墨印刷的方法来进行。

使用低浓度 ClO^- 氧化剂的印刷溶液, 可以制备一种油墨, 该油墨具有足够的氧化强度以改变导电层的导电性, 但是其腐蚀性也不会太强以致于在喷墨印刷装置中不能使用。使用喷墨印刷装置, 其优点在于无须丝网, 电极线路图 (electrode layout) 可以由计算机直接印刷到导电层上。

为了调整溶液粘度, 可加入增稠剂, 增稠剂选自硅石、硅酸盐、粘土、合成粘土, 如商标名为 LAPONITE 的粘土, 和高分子增稠剂。

为便于印刷, 印刷溶液还可包括表面活性剂。

虽然图案印刷可以使用含任何本领域公知的本身导电高聚物如聚乙炔, 聚吡咯, 聚苯胺, 聚噻吩等的层片, 但是优选使用通过涂敷一种混合物制备的层片, 该混合物包括 (a) 一种下述通式表示的聚噻吩



5

其中, R^1 和 R^2 分别表示氢原子或 C1—C4 的烷基, 或者一起表示任选取代的 C1—C4 的亚烷基或亚环烷基, 优选亚乙基, 任选烷基取代的亚甲基, 任选 C1—C12 烷基或苯基取代的 1, 2—亚乙基, 1, 3—亚丙基或 1, 2—亚环己基,

10 (b)一种多阴离子化合物和

(c)一种有机化合物, 含有 2 个或更多个羟基(OH)和/或羧基(COOH)或酰胺基或内酰胺基。在 EP—A—686 662 中已描述了此类层片。

可以在层片上进行图案印刷, 层片含有聚亚乙基二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸, 其中存在 $10-5000\text{mg/m}^2$ 聚噻吩, 优选使用的层片含有 $50-1000\text{mg/m}^2$ 聚噻吩, 更优选使用的层片其中含 $75-500\text{mg/m}^2$ 聚噻吩。包含导电高聚物并用本发明方法印刷的层片, 可具有任意的导电性。本发明方法能够, 比如, 应用于导电性为 $1-10^5\text{S/cm}$ 的图案层片。本发明方法印制的导电层片优选具有 $5-10^4\text{S/cm}$ 的导电性, 更优选 $10-1000\text{S/cm}$ 。

实施例

20 1 聚噻吩分散液(PT)(以下简称 PT 分散液)的制备

a)向 14g 数均分子量(Mn)为 40,000 的聚苯乙烯磺酸 (218 毫摩尔 SO_3H 基团) 的 1000ml 水溶液中加入 12.9g 过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 0.1g 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 5.68g 的 3, 4—亚乙基二氧噻吩。由此获得的反应混合物在 20°C 下搅拌 24 小时并且进行脱盐处理。

25 b)将 500ml 上述制备的反应混合物用 500ml 水稀释, 并且于室温下在一种粒状弱碱性离子交换树脂 LEWATIT H 600(Bayer AG 的商标名, Leverkusen, 德国)和一种强酸性离子交换树脂 LEWATIT S 100(Bayer AG 的商标名, Leverkusen, 德国)存在下搅拌 6 小时。完成上述处理后, 过滤掉离子交换树脂, 测量钾离子和硫酸根离子含量, 分别为 0.4gK^+ 和 $0.1\text{g}(\text{SO}_4)^{2-}$ 每升。

30 实施例 1

将 417ml 的 PT 分散液和 50g 甲基吡咯烷酮(化合物 A)与一种粘合剂(8.5ml(偏二氯乙烯/丙烯酸甲酯/衣康酸 88/10/2)共聚物的 30%分散液)和一种表面活性剂(0.5ml 的 FLUORAD, 3M 的商标名)混合, 并将混合物加入 1000ml 蒸馏水中。

- 5 将该混合物涂覆于 100 μm 厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上, 该膜上有一底层片(subbing layer) (通常在光学材料的支撑物上)。将混合物以 40 μm 潮湿厚度涂覆, 并在 35°C 下干燥。

干燥的层片含有 200mg/m² 的聚噻吩。

电阻率(欧姆/平方 (Ω/square))用上述方法测量, 为 680 欧姆/平方。

10 印刷实施例 1

使用一种含 ClO^- 的印刷溶液在所述层上用丝网印刷方式印刷图案, 从而其中存在 25mg/m² 的 NaClO 。印刷后, 洗去印刷溶液。印刷的图案其导电性比导电层的导电性要低 10¹¹ 倍。

印刷实施例 2

- 15 使用一种含有 pH=3 的 MnO_4^- 的印刷溶液, 在所述层上用丝网印刷方式印刷图案, 从而其中存在 667mg/m² 的 KMnO_4 。印刷后, 洗去印刷溶液。印刷的图案其导电性比导电层的导电性要低 10⁷ 倍。

印刷实施例 3

- 20 使用一种含 pH=10 的 MnO_4^- 的印刷溶液, 在所述层上用丝网印刷方式印刷图案, 从而其中存在 667mg/m² 的 KMnO_4 。印刷后, 洗去印刷溶液。印刷的图案其导电性比导电层的导电性要低 10⁷ 倍。

印刷实施例 4

- 25 使用一种包含 pH=10 的过硫酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 的印刷溶液, 在所述层上用丝网印刷方式印刷图案, 从而其中存在 125mg/m² 的过硫酸铵。印刷后, 洗去印刷溶液。印刷的图案其导电性比导电层的导电性要低 10⁶ 倍。

印刷实施例 5

使用一种包含 pH=2.6 的过硫酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 的印刷溶液, 在所述层上用丝网印刷方式印刷图案, 从而其中存在 125mg/m² 的过硫酸铵。印刷后, 洗去印刷溶液。印刷的图案其导电性比导电层的导电性要低 10³ 倍。

30 印刷实施例 6

使用一种包含 pH=2 的 KIO_3 的印刷溶液，在所述层上用丝网印刷方式印刷图案，从而其中存在 1250mg/m^2 的 KIO_3 。印刷后，洗去印刷溶液。印刷的图案其导电性比导电层的导电性仅低 4 倍。因而这种氧化剂在本发明的方法中不适用。