

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480024387.9

[51] Int. Cl.

G03G 13/26 (2006.01)

G03G 9/09 (2006.01)

G03G 7/00 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)

H01B 5/14 (2006.01)

H01B 5/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100524049C

[22] 申请日 2004.8.23

[21] 申请号 200480024387.9

[30] 优先权

[32] 2003.8.26 [33] US [31] 10/648,418

[86] 国际申请 PCT/US2004/027411 2004.8.23

[87] 国际公布 WO2005/022272 英 2005.3.10

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.24

[73] 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 M·莱伦塔尔 M·S·伯贝里

C·C·安德森

[56] 参考文献

EP 1079397 2001.2.28

US 6045977 2000.4.4

EP 1054414 2000.11.22

EP 0440957 1991.8.14

US 6340496 2002.1.22

审查员 张华辰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

导电电极层的电照相构图

[57] 摘要

用于在导电聚合物层中形成电极图案的方法，该方法包括下列步骤：(a) 让电荷图案与包含载体和极性与所述电荷图案相反的标记颗粒的电照相显影剂组合物接触，从而产生显影的影象图案，其中所述标记颗粒含有导电率改性剂或其前体；(b) 将显影的影象图案施加于基片上的含有导电聚合物的导电层上，和(c) 将所述影象图案转移到所述导电层上。还公开了用该方法形成的元件。

1、用于在导电聚合物层中形成电极图案的方法，该方法包括下列步骤：

(a) 让电荷图案与包含载体和极性与所述电荷图案相反的标记颗粒的电照相显影剂组合物接触，从而产生显影的影象图案，其中所述标记颗粒含有导电率改性剂；和

(b) 将显影的影象图案施加于基片上的含有导电聚合物和聚阴离子的导电层上。

2、如权利要求1所述的方法，进一步包括额外的步骤，其中通过加热来固定影象图案。

3、使用电泳迁移成像方法形成电极图案的方法，该方法包括下列步骤：

(a) 让位于至少两个电极之间的电感光标记颗粒经受施加的电场，其中所述电感光标记颗粒含有导电率改性剂，其中标记颗粒悬浮于载体中；

(b) 让所述标记颗粒曝露于该颗粒感光的辐射的影象图案，从而在所述电极的至少一个上获得影象图案；和

(c) 让该影象图案与导电聚合物层接触。

4、如权利要求3所述的方法，其中用于标记颗粒的载体是电介质液体。

5、如权利要求1或3所述的方法，其中导电率改性剂是导电率降低剂或导电率增强剂。

6、如权利要求1或3所述的方法，其中在标记颗粒中的导电率改性剂的浓度是基于标记颗粒的重量的0.5-10wt%。

7、一种可形成二维图像的薄膜电极元件，包括载体，在载体上设置有含有导电聚合物的有机导电聚合物层，使得当权利要求1的电照相显影剂组合物或权利要求3的标记颗粒接触所述导电层时，接触区域的电阻率降低或增高至少10倍。

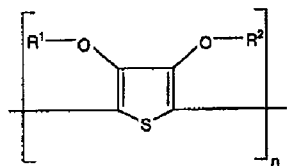
8、如权利要求7所述的元件，其中含有导电聚合物的层含有20-500mg/m²干燥涂布重量的导电聚合物。

9、如权利要求8所述的元件，其中导电聚合物是含取代或未取代的吡咯的聚合物，含取代或未取代的噻吩的聚合物，或含取代或未取

代的苯胺的聚合物。

10、如权利要求 8 所述的元件，其中含有导电聚合物的层包括：

a) 含有根据通式 I 的聚噻吩的混合物：



聚噻吩 通式 (I)

其中 R^1 和 R^2 各自独立地选自表示氢或 C_1-C_4 烷基，或一起表示任选取代的 C_1-C_4 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 C_1-C_{12} 烷基-取代或苯基-取代的 1,2-亚乙基、1,3-亚丙基或 1,2-亚环己基， n 是 5 - 1000；

b) 聚阴离子化合物；和任选的

c) 成膜聚合物粘结剂。

导电电极层的电照相构图

技术领域

本发明涉及形成图案的(patterned)透明电极排列的制造。一般而言,本发明涉及透明薄膜电极元件的构图(patterning),尤其包括载体和可构图的导电层的导电透明薄膜的电照相构图(electrographic patterning)。更具体地说,本发明涉及含有聚合物粘结剂和电子导电聚合物颗粒的导电层,该聚合物颗粒采用应用包含导电率增强剂或导电率降低剂的电照相(electrographic)调色剂的电照相成像法(electrographic imaging)可构图。电照相影象图案采用包含导电率改性剂或其前体的标记调色剂颗粒(marking toner)显影。电极图案(electrode pattern)的显影通过均匀加热和(或)将压力施加于本发明的成像“调色(toned)”的薄膜电极元件来完成。

背景技术

金属氧化物例如氧化锡铟(ITO),掺杂铟的氧化锡,和锡酸镉(氧化锡镉)的透明导电层(TCL)通常用于制造电光显示器件,例如液晶显示器件(LCD),电致发光显示器件,光电池,固体图像传感器或电致变色窗。

诸如平板显示器之类的器件通常含有设有作为透明电极的氧化锡铟(ITO)层的基片。ITO的涂布通过真空溅射方法来进行,这涉及高达250℃的高基片温度条件,因此,一般使用玻璃基片。制造方法的高成本和此类电极的低柔性(由于无机ITO层以及玻璃基片的脆性)限制了潜在应用的范围。结果,对于制备包括作为柔性基片的塑料树脂和作为电极的有机导电聚合物层的全有机器件的兴趣在增长。这种塑料电子器件提供了具有新颖性能的低成本器件。柔性塑料基片能够通过连续漏斗或辊涂方法(相比于诸如溅射之类的间歇方法)来提供导电聚合物层,所得有机电极能够以“卷装进出”方式制造柔性更高、成本更低和重量更轻的电子器件。

固有导电聚合物因为其电子导电性而最近受到了许多工业的关注。虽然这些聚合物的许多是深度着色的,而不适于TCL应用,但这些固

有导电聚合物的一些, 例如含取代或未取代的吡咯的聚合物(如在 US 专利 5,665,498 和 5,674,654 中所述的), 含取代或未取代的噻吩的聚合物(如在 US 专利 5,300,575, 5,312,681, 5,354,613, 5,370,981, 5,372,924, 5,391,472, 5,403,467, 5,443,944, 5,575,898, 4,987,042 和 4,731,408 中所述的)以及含取代或未取代的苯胺的聚合物(如在 US 专利 5,716,550, 5,093,439, 和 4,070,189 中所述的), 是透明的, 着色没有达到禁止使用的程度, 至少当以适中覆盖率的薄层涂布时。因为它们的电子导电而非离子导电, 这些聚合物甚至在低湿度下也导电。

EP-A-440 957 描述了通过在作为掺杂剂的聚阴离子的存在下的氧化聚合在含水混合物中制备聚噻吩的方法。在 EP-A-686 662 中, 公开了由水性涂料溶液涂布的高导电聚噻吩层可以通过在聚噻吩的涂料溶液中添加含二羟基或多羟基和/或碳酸、酰胺或内酰胺基团的化合物来制备。有机导电聚合物的涂层可以使用不同方法构图成电极排列。已知的湿蚀刻缩微平版印刷术在 W097/18944 和 US 专利 5,976,274 中有述, 其中在有机导电聚合物的涂层的顶部施涂正性或负性光刻胶, 在选择性使该光刻胶曝露于 UV 光的步骤之后, 使光刻胶显影, 蚀刻导电聚合物层, 最后剥离未显影的光刻胶, 获得了构图层。在 US 专利 5,561,030 中, 使用类似的方法来形成图案, 只是该图案在还不具有导电性的连续预聚物层中形成, 在洗掉掩模之后, 通过氧化使剩余的预聚物导电。包括普通平版印刷技术的此类方法是麻烦的, 因为它们包括许多步骤, 需要使用危险化学品。

EP-A-615 256 描述了用于在基片上形成导电聚合物的图案的方法, 该方法包括涂布和干燥含有 3,4-亚乙基二氧基噻吩单体、氧化剂和碱的组合物; 通过掩模让干燥层曝露于 UV 辐射; 和然后加热。涂层的 UV 曝露区域包括非导电聚合物, 而未曝露的区域包括导电聚合物。根据该方法的导电聚合物图案的形成不需要单独光刻胶层的涂布和构图。

US 专利 6,045,977 描述了用于构图含有光碱产生剂(photobase generator)的导电聚苯胺层的方法。这种层的 UV 曝光产生了减低曝光区域的导电率的碱。

EP-A-1 054 414 描述了通过使用含有选自 ClO^- 、 BrO^- 、 MnO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 H_2O_2 中的氧化剂的印刷溶液将电极图案印刷到所述导电聚合物

层上来构图导电聚合物层的方法。暴露于氧化剂溶液的导电层的区域变成非导电性的。

Research Disclosure, 1998 年 11 月, 第 1473 页 (公开号 41548) 描述了用于在导电聚合物中形成图案的多种方式, 包括其中通过激光照射从基片中除去选择区域的光切除(photoablation)。这种光切除方法是方便的、干燥的一步方法, 但碎片的产生可能需要湿清洗步骤, 并且可以污染激光设备的光学器件和机械装置。包括除去导电聚合物以形成电极图案的现有技术方法还诱发了在构图表面的导电和非导电区域之间的光学密度的差别, 这应该要避免。

通过用激光的成像加热来构图有机导电聚合物层的方法已经公开在 EP 1 079 397A1 中。该方法导致了电阻率减低大约 10-1000 倍, 没有明显切除或破坏该层。

如上文所述, 本领域公开了各种导电薄膜组合物。然而, 在本领域中对于构图导电薄膜结构仍然存在着急迫的需求。除了提供优异的电极性能以外, 这些薄膜导电层还必须是可构图的, 必须耐受湿度变化的影响, 并且能以适当的成本制造。

本发明的目的是提供本发明所涉及的这种改进的导电的、可构图的、优选可网纹涂布的薄膜, 与现有技术的那些薄膜相比, 该薄膜更有效地满足多种多样的工业需要。

本发明的薄膜电极层通过电照相显影方法来构图。使用包含导电率增强剂或导电率降低剂的电照相标记调色剂颗粒来进行电极层的电照相构图。最终的图案通过压力和(或)热固定步骤来“固定”, 于是在标记调色剂颗粒中引入的导电率改性剂材料和其它物质与导电聚合物材料相互作用, 发生了导电率的局部变化, 即增高或降低, 于是形成了电极图案。

电照相成像和显影方法已经广泛地在专利和技术文献中被描述。这种电照相成像和显影方法包括电子照相、电泳迁移成像和调制静电印刷过程。典型的电子照相过程使用在导电载体上涂有光电导绝缘材料涂层的光电导元件。该元件在黑暗中被给予均匀电荷, 然后曝露于活化电磁辐射比如白光或 X 射线的影象图案(image pattern)。光电导元件上的电荷在照明区域中消散, 形成静电电荷图案, 然后通过包含载体和电照相调色剂标记材料的显影剂组合物接触来显影。根据所

需的电荷图案(charge pattern)或放电图案(discharge pattern), 标记颗粒沉积在携带静电荷图案的表面上。

在典型电泳迁移成像方法中, 包含携带静电荷的光电导颗粒, 即, 电感光颗粒的成像组合物位于两件间隔的电极之间, 其中之一可以是透明的。在该方法中为了形成影像, 位于两件间隔电极之间的电感光颗粒可以受电场的影响, 并曝露于活化辐射的图案。结果, 使电感光颗粒以电泳方式迁移到间隔电极的一个或另一个的表面上, 在其上, 活化辐射的图案的影像由电感光颗粒来确定。

通常, 在一个电极上形成了图案的负像, 而在对置的电极上形成了图案的正像。在专利文献中提到的调制静电印刷的一种方法包括在印刷接受介质的方向上产生离子流, 根据所要复制的图案调节离子流中的离子的截面密度流, 以及在邻近印刷接受介质的地方引入大量基本上不带电荷的标记颗粒, 从而调制离子流选择性地与这些标记颗粒碰撞, 并在标记颗粒上诱发电荷。于是标记颗粒根据所要复制的图案在印刷接受介质上沉积。离子流流动方向由电场来决定。离子流根据电荷图案通过具有计算机选址的电子门的栅格来调节。

发明内容

根据本发明的一个实施方案, 提供用于在导电聚合物层中形成电极图案的方法, 该方法包括下列步骤:

(a) 让电荷图案与包含载体和极性与所述电荷图案相反的标记颗粒的电照相显影剂组合物接触, 从而产生显影的影象图案, 其中所述标记颗粒含有导电率改性剂;

(b) 将显影的影象图案施加于基片上的含有导电聚合物和聚阴离子的导电层上。

根据本发明的另一个实施方案, 使用电泳迁移成像方法形成电极图案的方法, 该方法包括下列步骤:

(a) 让位于至少两个电极之间的电感光标记颗粒经受施加的电场, 其中所述电感光标记颗粒含有导电率改性剂, 其中标记颗粒悬浮于载体中;

(b) 让所述标记颗粒曝露于该颗粒感光的辐射的影象图案, 从而在所述电极的至少一个上获得影象图案; 和

(c) 让该影象图案与导电聚合物层接触。

本发明的构图方法将采用分散于粘结剂中的电子导电聚合物填料配制的薄电极薄膜的使用与电照相成像方法组合,来制备二维电极排列,例如本领域中通常用于存储、显示和其它电子应用的那些。薄膜电极排列可以通过使用适合的电照相构图和显影方法来构图,以提供具有期望的导电率改变率。

这种形成图案的电极薄膜的导电率可以根据薄膜配制剂、层厚、导电率增强剂或导电率降低剂的选择,导电率增强或降低的程度和本领域技术人员所显而易见的其它因素来改变。

具体实施方式

我们已经发现,在电场的作用下,包含导电率增强剂或导电率降低剂的电照相标记颗粒可以根据影象图案沉积在接受物薄膜电极表面上,其中,所述试剂随后在显影后可以用来确定电极图案。短语“电照相标记颗粒(electrographic marking particles)”在这里用来广泛地包括用于迁移成像方法的电感光颗粒和用于显影和确定电照相影象图案的任何其它材料,例如电照相调色剂,液滴,树脂或聚合物颗粒。这种标记颗粒可以是复合颗粒,可以含有着色剂。

标记颗粒通常,但不必要,与在包含载体和标记颗粒的电照相显影剂组合物中的影象图案接触。短语“电照相显影剂组合物(electrographic developer composition)”包括含有载体和本发明的电照相标记颗粒的任意组合物,并且打算用于显影电照相影象图案,然而,形成了包括、但不限于电子照相、电泳迁移成像和调制静电印刷的方法。一般,如果影象图案用标记颗粒显影的话,本发明的新颖的电照相标记颗粒可以用于以成像方式供给所需浓度的导电率改性剂,不管影象图案怎样形成。

根据本发明的一个实施方案,提供电照相标记颗粒,其包含导电率增强剂或导电率降低剂。本发明的导电率增强改性剂(M-1)包括含有二羟基或多羟基和/或羧基或酰胺基团或内酰胺基团的有机化合物。适合的含有二羟基或多羟基和/或羧基或酰胺基团的有机化合物对应于(a)通式(II):



其中m和n独立地是1-20的整数,R是具有2-20个碳原子的亚烷基,

在亚芳基链中具有 6-14 个碳原子的亚芳基，吡喃基团，或呋喃基团，以及 X 是 -OH 或 -NYZ，其中 Y 和 Z 独立地是氢或烷基；或

(b) 糖，糖衍生物，聚亚烷基二醇，或甘油化合物；或

(c) 选自 N-甲基吡咯烷酮，吡咯烷酮，己内酰胺，N-甲基己内酰胺，或 N-辛基吡咯烷酮。

优选的基团 R 由呋喃结构或吡喃结构衍生而来。尤其优选的有机化合物 (D-1) 是：糖和糖衍生物，例如蔗糖，葡萄糖，果糖，乳糖；糖醇，例如山梨醇，甘露醇；呋喃衍生物，例如 2-呋喃羧酸，3-呋喃羧酸；醇，例如乙二醇，甘油，二甘醇或三甘醇。

本发明的导电率降低改性剂 (M-2) 包括选自： ClO_4^- 、 BrO_3^- 、 MnO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 H_2O_2 中的氧化剂。曝露于氧化剂掺杂剂的导电层的区域变成非导电性的。根据本发明的另一个实施方案，提供包含载体和本发明的电照相标记颗粒的电照相显影剂组合物。

根据本发明的又一个实施方案中，提供了用于显影存在于绝缘接受物上的电照相影象图案的方法，该方法包括下列步骤：(a) 让电荷图案与包含载体和根据本发明的带电荷的电照相标记颗粒的电照相显影剂组合物接触，从而形成所述显影的影象图案；和 (b) 让所述显影的影象图案与一组加热辊接触，从而促进在薄膜电极层和导电率改性剂之间的成像相互作用。

根据本发明的又一个实施方案中，提供了用于构图薄膜电极层的方法，包括下列步骤：(a) 让电荷图案与包含载体和本发明的中性电照相标记颗粒的显影剂组合物接触，从而使所述颗粒带电；(b) 将所述影象图案转移到本发明的可构图的导电薄膜层中；和 (c) 让所述成像元件与一组加热压力辊接触，从而促进在薄膜电极层和导电率改性剂之间的成像相互作用。

根据本发明的又一个实施方案，提供了通过电泳迁移成像方法形成电极图案的方法，该方法包括下列步骤：(a) 让位于至少两个电极之间的电感光材料经受所施加的电场，其中所述电感光材料含有导电率改性剂；(b) 让所述材料曝露于该材料感光的辐射的影象图案，从而在所述电极的至少一个上形成了显影影象图案；和 (c) 让所述显影的影象图案与一组压力加热辊接触，从而促进在薄膜电极层和导电率改性剂之间的成像相互作用。

这里就通过电子照相、电泳迁移成像和调制静电印刷的技术构图薄膜电极层来举例说明本发明。本领域的那些技术人员容易认识到，本发明一般地适用于使用标记颗粒来确定影象图案的任何电照相技术。

这里还就包含液体载体的电照相显影剂组合物来说明本发明。显然，如在下文中所解释，本发明同样可用于包含干燥载体材料的显影剂组合物。

通常，可用于本发明的导电率改性剂可以选自己知可用作包含电子导电聚合物的薄膜电极层的导电率改性剂的任何材料。一般，本发明的电照相标记颗粒包括碳和树脂或聚合物。当树脂或聚合物与液体载体一起使用时，它们优选不溶于液体载体或在其中仅轻微溶解。如果树脂粘结剂具有适合的光密度或如果在所要显影的图像中不需要光密度，所得标记颗粒可以在没有任何着色剂材料例如染料或颜料的情况下使用。用于形成标记颗粒的适合树脂材料包括树脂，包括天然树脂，氢化树脂和氢化树脂的酯；在各烷基结构部分中具有2-5个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯共聚物，例如甲基丙烯酸异丁酯和甲基丙烯酸正丁酯共聚物等；酚醛树脂，包括改性酚醛树脂，例如苯酚-甲醛树脂；甘油松香树脂；植物油聚酰胺；醇酸树脂，包括改性醇酸树脂，例如大豆油改性的和亚麻子油改性的醇酸树脂，邻苯二甲酸、马来酸和苯乙烯化醇酸树脂等；以及其它等等。

其它有用的树脂材料包括某些可溶性单体、极性单体和如果需要的不溶性单体的聚合共混物，如在1972年6月30日提出的比利时专利 No. 784,367 和中所述。描述了适合的树脂、形成标记材料的方法和液体显影组合物的其它专利包括例如：日期为1973年12月18日的、颁发给 Chechak 的 US 专利 No. 3,779,924；日期为1974年1月29日的、颁发给 Stahly 等人的 US 专利 No. 3,788,995；和日期为1973年11月6日的、颁发给 Chechak 的 US 专利 No. 3,770,638。适合的树脂材料也公开在 Research Disclosure, 第109卷, Index No. 10938, 1973年5月中。

本发明的电照相液体显影剂优选地含有在液体载体中混合的适量的本发明的电照相调色剂或标记颗粒。通常，在液体显影剂中使用的液体载体具有低于约3.0的低介电常数和至少大约 10^8 欧姆-厘米，优

选至少 10^{10} 欧姆-厘米的电阻率。属于各种有用的液体载体之列的是烷芳基材料，例如二甲苯类，苯，烷基化苯类和其它烷基化芳族烃类，例如在上述 US 专利 No. 2,899,335 中所述的那些。其它有用的液体载体是各种烃类和卤代烃类，例如环己烷，环戊烷，正戊烷，正己烷，四氯化碳，氟化低级链烷烃，例如三氯一氟甲烷 (trichloromonofluorane)，三氯三氟乙烷等，通常具有大约 2°C 到大约 55°C 的沸程。其它有用的烃液体载体是链烷烃，例如，具有 145 到 185°C 的沸点的异链烷烃液体 (以 Isopar 的商标由 Humble Oil 和 Refining Co. 出售)。各种其它石油馏出物和它们的混合物还可以用作液体载体。

可以在某些场合下使用的其它载液包括聚硅氧烷油，例如二甲基聚硅氧烷，无气味的矿油精等。包含根据本发明的电照相标记颗粒的液体显影剂可以方便地通过首先形成显影剂浓缩物来制备。一种这样的浓缩物描述在 1970 年 12 月 29 日出版的 Robinson, US 专利 No. 3,551,337 中。为了形成浓缩物，可以将一种或多种适合的聚合物与根据本发明选择的导电率改性剂溶于温和的溶剂中，再投入到球磨机内。如果要添加颜料或着色剂，还可以将它们投入到混合物中，再将该混合物研磨适当时间。另外，所要使用的聚合物或树脂可以首先单独溶解，再投入到加热的配混辊筒中，其用于搅拌或共混含树脂的混合物，以促进各种成分的完全混合。

在用这种配混辊彻底共混之后，将混合物冷却和固化。所得固体物质然后可以破碎成小碎片，再精细研磨，形成细粒亲油树脂标记颗粒的自由流动的粉末。通常，研磨在最终载液或在其中互溶的液体的存在下进行，以便树脂、导电率改性剂、着色剂 (如果使用) 和载体可以彻底地混合。研磨结束后，这样形成的显影剂浓缩物可以保持相当长的时间。可以通过将浓缩物与适合的电绝缘载液共混而将其稀释至工作浓度来由该浓缩物快速制备工作显影剂。在本发明的标记颗粒中的导电率改性剂或其前体的量是大约 0.01 到大约 $30\text{wt}\%$ 。在最终电照相液体显影剂组合物中的导电率改性剂或其前体的量是大约 10^{-6}g/L 到大约 100g/L 。所得显影剂以混合有细粒标记颗粒的载液的形式存在。

如果采用电荷控制剂等，此类试剂还可以与载液和细粒标记颗粒在上述研磨操作过程中共混。有利地，在液体显影剂中使用的细粒标

记颗粒的粒度可以在大约 0.05 微米到大约 20 微米的范围内变化,优选在大约 0.1 微米到大约 2.0 微米的范围内。可以不用树脂材料来形成电照相液体显影剂组合物。此类组合物可用于采用液雾显影剂组合物的电照相成像和显影方法。

这类组合物可以简单地通过将适量的导电率改性剂或其前体溶于上述用于含树脂标记颗粒的电照相显影剂组合物的那类液体介质中来形成。在使用时,将该组合物雾化成有液滴组成的液雾,液滴各含有根据本发明的导电率改性剂或其前体。加入到液体介质中的导电率改性剂或其前体的浓度是 10^{-6} g/L 到大约 100g/L。

如上文所述,本发明的电照相显影组合物还可以包括干燥载体材料,以替代液体载体材料。此类显影剂可以包括静电响应调色剂颗粒和颗粒状载体,例如非磁性颗粒,如玻璃珠,无机盐如氯化钠或氯化钾的晶体,硬树脂颗粒,金属颗粒等。

另外,可以采用磁性载体颗粒,例如钢,铁,钴,镍以及它们的合金和混合物。用于静电干燥显影剂的载体颗粒的粒度可以是大约 1.0 到大约 30.0 微米,虽然在该范围之外的颗粒也可用于特定显影条件或显影剂组合物。多种类型的适合载体颗粒更详细地描述在 1952 年 11 月 18 日出版的 Walkup, US 专利 No. 2,618,551; 1952 年 11 月 18 日出版的 Wise, US 专利 No. 2,618,552; 1959 年 2 月 17 日出版的 Greig, US 专利 No. 2,874,063; 和 1970 年 3 月 31 日出版的 Maho, 加拿大专利 No. 838,061 中。制备和使用干燥显影剂组合物的方法例如在 1973 年 5 月出版的 Research Disclosure 第 109 卷, Index No. 10938 中有述,该文献特意地在这里引入供参考。

具有干燥载体的显影剂组合物的其它实例包括其中载体包括气体介质比如空气的气溶胶或粉末云雾显影剂;其中载体通常是颗粒状铁磁材料的级联显影剂(cascade developer);其中载体通常包括旋转刷子的毛刷显影剂等。磁性刷显影剂和技术在以下 US 专利中有述: 1957 年 3 月 26 日出版的 C. J. Young, US 专利 No. 2,786,439; 1957 年 3 月 26 日出版的 E. C. Giaimo, Jr., US 专利 No. 2,786,440; 1957 年 3 月 26 日出版的 C. J. Young, US 专利 No. 2,786,441; 1957 年 10 月 29 日出版的 H. G. Greig, US 专利 No. 2,811,465; 1959 年 2 月 17 日出版的 H. G. Greig, US 专利 No. 2,874,063; 1961 年 5 月

16 日出版的 E. C. Giaimo, Jr. , US 专利 No. 2,894,163; 1962 年 6 月 26 日出版的 W. H. Bliss, US 专利 No. 3,040,704; 1964 年 1 月 14 日出版的 H. G. Greig, US 专利 No. 3,117,884; 1965 年 5 月 18 日出版的 E. C. Giaimo, Jr. US 专利 No. Re. 25,779。其它干燥显影剂比如串连显影剂已在许多 US 专利和外国专利中有述,例如下列 US 专利: 1942 年 10 月 6 日出版的 Carlson, US 专利 No. 2,297,691; 1951 年 5 月 8 日出版的 Carlson, US 专利 No. 2,551,582; L. E. Walkup, US 专利 No. 2,618,551。

典型的电泳迁移成像方法在前文已经作为本发明的背景技术进行了描述。此类方法(包括制备可在这里使用的分散体或显影剂的方法)的说明可以在下列专利中找到: 1956 年 8 月 14 日出版的 US 专利 No. 2,758,939 (Sugarman); US 专利 Nos. 2,940,847, 3,100,426, 3,140,175 和 3,143,508(全部为 Kaprelian); US 专利 Nos. 3,384,565, 3,384,488 和 3,615,558 (全部为 Tula-gin 等人); US 专利 No. 3,384,566 (Clark); 和 US 专利 No. 3,383,993 (Yeh)。

有利地提供用于影像反转的另一类电泳迁移成像方法在 Groner, US 专利 No. 3,976,485 中有述。不管所使用的特定电泳迁移成像方法如何,所有这种方法的必需组分是电感光颗粒。含有根据本发明的导电率改性剂或其前体的电感光材料可用于任何电泳迁移成像方法。一般,这种电感光颗粒具有大约 0.01 到大约 20 微米,优选大约 0.01 到大约 5 微米的平均粒度。通常,这些颗粒由本领域公知的一种或多种着色剂材料组成。

这种电感光颗粒还可以含有各种非感光材料,例如电绝缘聚合物,电荷控制剂,各种有机和无机填料,以及各种其它染料或颜料,用于改变或增强该电感光颗粒的各种着色剂性能和物理性能。另外,这种电感光颗粒可以含有其它感光材料,例如各种增感染料和/或化学增感剂以改变或增强它们对活化辐射的响应特性。

当含有根据本发明的导电率改性剂或其前体的电感光颗粒分散于电绝缘载体材料中时,这种载体材料可以呈现各种物理状态,并且可以选自各种不同材料。例如,载体材料可以是电绝缘的、正常为固体的聚合物材料的基质,其在施加热、溶剂和/或压力时,能够软化或液化,使得其中分散的电感光颗粒材料可以通过基质迁移。

在本发明的另一个更典型的实施方案中，该载体材料能够包括电绝缘液体，比如癸烷，链烷烃，Sohio Odorless Solvent 3440（由俄亥俄州的 the Standard Oil Company 出售的煤油馏分），各种异链烷烃液体，例如以 Isopar 的商标由 Exxon Corporation 出售并且具有 145 到 186℃ 的沸点的那些，各种卤代烃类，例如四氯化碳，三氯一氟甲烷等，各种烷基化芳族烃液体，例如烷基化苯，例如二甲苯类，和其它烷基化芳族烃类，例如在 US 专利 No. 2,899,335 中所述的那些。可以商购的一种这样的有用烷基化芳族烃液体的实例是由 Exxon Corp. 制备的 Solvesso 100。Solvesso 100 具有大约 157 到大约 177℃ 的沸点，并且由 9% 二甲苯，16% 其它单烷基苯，34% 二烷基苯，37% 三烷基苯和 4% 脂族化合物组成。典型地，不论在正常室温，即大约 22℃ 下是固体还是液体，用于本发明的电绝缘载体材料是具有高于大约 10^9ohm-cm ，优选高于大约 10^{12}ohm-cm 的电阻率的材料。

当含有根据本发明的导电率改性剂或其前体的电感光颗粒在载体材料例如上述电绝缘液体之一中引入时，如上文所述的各种其它附加物还可以在所得成像悬浮液中引入。

含有根据本发明的导电率改性剂或其前体的电感光颗粒以及含有此类颗粒的分散体或电照相显影组合物可以根据在涉及电照相或迁移成像的上述专利中所述的任何方法，通过将电导率改性剂或其前体的溶液与含有电感光材料的球磨分散体浓缩物简单混合来形成。例如，在 Solvesso 100 (Exxon Corp.) 中含有颜料和粘结剂聚合物的浓缩物可以与 440 型，1/8 英寸直径不锈钢球混合。将整个混合物转移到封闭容器内，并进行球磨，直到获得所需粒度为止。等份的浓缩物（大约 5ml）然后可以用诸如在 Isopar G 中的 Piccotex 100 (Penn. Ind. Chem. Corp.) 之类的材料稀释。然后彻底地混合稀释的等份试样。此时，可以添加导电率改性剂或其前体。

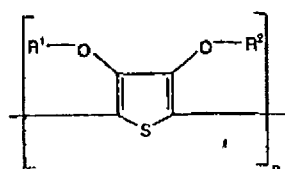
可用于实施电泳迁移成像方法的装置是众所周知的。典型的装置在上述专利中有述。一般，导电率改性的任何机理可用于本发明。对于本发明来说，要充分说明的是，本发明的标记颗粒与包含 (a) 电子导电聚合物颗粒，例如聚噻吩等和 (b) 聚合物成膜剂的本发明的薄膜电极层接触。导电率改性剂引起对应于显影的电荷图案的导电率的增强或降低。如前文所述，导电率改性剂可以提供本发明的薄膜电极层的增

强或降低。

根据本发明，用于二维电极排列制造方法的可构图的薄膜电极元件包括载体，可构图的电极薄膜结构，该薄膜结构包含分散于成膜亲水或疏水粘结剂中的电子导电聚合物的颗粒。本发明的可构图的元件能够含有一个或多个可构图的层，这种层可以在各种各样的载体上涂布。使用分散于适合的成膜剂中的电子导电聚合物可以制备可构图的、薄的、高导电率的、透明的基材，其可牢固地附着于载体以及覆盖层。由本发明的导电层提供的导电率与相对湿度无关，并且即使在接触水溶液之后也保持。本发明提供了分散于聚合物粘结剂(B)中的电子导电聚合物(A)和引入到电照相调色剂标记组合物(C)中的导电率改性剂的配制剂。

电子导电聚合物-粘结剂配制剂可以作为薄层施涂于基片，通过干燥，可以转化为可构图的薄膜电极元件。

优选的导电聚合物(A)包括聚吡咯/聚(苯乙烯磺酸)，3,4-二烷氧基取代的聚吡咯苯乙烯磺酸酯，和3,4-二烷氧基取代的聚噻吩苯乙烯磺酸酯。尤其优选的导电聚合物是通式(I)的聚噻吩类：



聚噻吩 通式(I)

其中 R^1 和 R^2 各自独立地表示氢或 C_1-C_4 烷基，或一起表示任选取代的 C_1-C_4 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 C_1-C_{12} 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， n 是5-1000。

本发明的导电率增强改性剂(M-1)包括含有二羟基或多羟基和/或羧基或酰胺基团或内酰胺基团的有机化合物。

适合的含有二羟基或多羟基和/或羧基或酰胺基团的有机化合物对应于(a)通式(II)：



其中 m 和 n 独立地是1-20的整数， R 是具有2-20个碳原子的亚烷基，

在亚芳基链中具有 6-14 个碳原子的亚芳基, 吡喃基团, 或呋喃基团, 以及 X 是 -OH 或 -NYZ, 其中 Y 和 Z 独立地是氢或烷基; 或

(b) 糖, 糖衍生物, 聚亚烷基二醇, 或甘油化合物; 或

(c) 选自 N-甲基吡咯烷酮, 吡咯烷酮, 己内酰胺, N-甲基己内酰胺, 或 N-辛基吡咯烷酮。

适合的含内酰胺基团的有机化合物的实例是 N-甲基吡咯烷酮, 吡咯烷酮, 己内酰胺, N-甲基己内酰胺, N-辛基吡咯烷酮。

优选的基团 R 由呋喃结构或吡喃结构衍生而来。

尤其优选的有机化合物 (B-1) 是: 糖和糖衍生物, 例如蔗糖, 葡萄糖, 果糖, 乳糖; 糖醇, 例如山梨醇, 甘露醇; 呋喃衍生物, 例如 2-呋喃羧酸, 3-呋喃羧酸; 醇, 例如乙二醇, 甘油, 二甘醇或三甘醇。

使导电率降低的改性剂包括选自: ClO^- 、 BrO^- 、 MnO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 H_2O_2 中的氧化剂。曝露于氧化剂溶液的导电层的区域常常变成非导电性的。

用于制备根据本发明的所述可构图的配制剂的方法包括制备一种或多种导电聚合物材料的稳定胶态分散体。这种胶态分散体与至少一种或多种聚合物成膜粘结剂, 增稠剂和其它添加剂混合, 再引入到可构图的薄膜电极元件中。

导电聚合物颗粒可以由水性或非水性涂料组合物涂布。该聚合物可以选自导电聚合物的任何一种或混合物, 例如含取代或未取代的吡咯的聚合物 (如在 US 专利 5,665,498 和 5,674,654 中所述的), 含取代或未取代的噻吩的聚合物 (如在 US 专利 5,300,575, 5,312,681, 5,354,613, 5,370,981, 5,372,924, 5,391,472, 5,403,467, 5,443,944, 5,575,898, 4,987,042 和 4,731,408 中所述的) 以及含取代或未取代的苯胺的聚合物 (如在 US 专利 5,716,550, 5,093,439, 和 4,070,189) 中所述的)。

导电聚合物可以在有机溶剂或水或它们的混合物中溶解或分散。因为环境的原因, 水性体系是优选的。用于这些导电聚合物的聚阴离子包括聚合羧酸, 例如聚丙烯酸, 聚(甲基丙烯酸), 和聚(马来酸), 聚合型磺酸, 例如聚苯乙烯磺酸和聚乙烯基磺酸的阴离子, 聚合型磺酸优选用于本发明。这些聚羧酸和聚合型磺酸还可以是由乙烯基羧酸和乙烯基磺酸单体与其它可聚合的单体例如丙烯酸的酯和苯乙烯共聚

而形成的共聚物。提供聚阴离子的聚酸的分子量优选是 1,000 - 2,000,000, 更优选 2,000 - 500,000。聚酸或它们的碱金属盐通常可以购得例如聚苯乙烯磺酸和聚丙烯酸, 或者它们可以用已知方法来制备。代替用于形成导电聚合物和聚阴离子所需的游离酸, 还可以使用聚酸的碱金属盐和适量的单酸的混合物。

优选的导电聚合物包括聚吡咯/聚(苯乙烯磺酸), 3,4-二烷氧基取代的聚吡咯苯乙烯磺酸酯, 和 3,4-二烷氧基取代的聚噻吩苯乙烯磺酸酯。在电极图案的形成中, 增强或降低本发明的导电聚合物的导电率的导电率改性剂被引入到电照相调色剂标记颗粒中。

虽然导电聚合物颗粒可以在没有粘结剂的情况下用于各种可先构图的薄膜电极配制剂。优选地, 它们分散于一种或多种聚合物成膜粘结剂。在这些实施方案中, 导电聚合物的体积分数优选是聚合物颗粒/粘结剂分散体的重量的大约 5 到 95%。优选地, 聚合物颗粒的 wt% 是大约 10 到大约 90%。使用明显低于大约 5wt% 的聚合物颗粒不会提供有效的表面导电率。聚合物颗粒与成膜聚合物粘结剂的最佳体积比根据聚合物的电性能、粘结剂类型、导电率改性剂类型和特定薄膜电极材料的导电率要求而改变。选择特定导电率改性剂与导电聚合物一起用于可构图的薄膜电极元件对于由本发明提供的益处能够是有利的。导电率改性剂和导电聚合物的组合可以优化, 以便提供最高或最低水平的导电率。

根据本发明的可用于可构图的导电薄膜电极层的聚合物成膜粘结剂包括、但不限于水溶性或水分散性亲水聚合物, 例如明胶, 明胶衍生物, 马来酸酐共聚物, 纤维素衍生物(例如羧甲基纤维素, 羟乙基纤维素, 醋酸丁酸纤维素, 二乙酰基纤维素, 和三乙酰基纤维素), 合成亲水聚合物(例如聚乙烯醇, 聚-N-乙烯基吡咯烷酮, 丙烯酸共聚物, 聚丙烯酰胺, 它们的衍生物和部分水解产物, 乙烯基聚合物和共聚物比如聚乙酸乙烯酯和聚丙烯酸酯), 上述聚合物的衍生物, 和成像领域技术人员所显而易见的其它亲水性合成树脂。其它适合的粘结剂包括由烯属不饱和可聚合单体如丙烯酸酯(包括丙烯酸), 甲基丙烯酸酯(包括甲基丙烯酸), 丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺, 衣康酸及其半酯和二酯, 苯乙烯(包括取代苯乙烯), 丙烯腈和甲基丙烯腈, 乙酸乙烯酯, 乙烯基醚, 乙烯基或偏乙烯基卤代物, 以及烯烃制备的加成类聚合物和共

聚物的水乳液，以及聚氨酯或聚酯离聚物的水分散体。在本发明的实施中，明胶和明胶衍生物是优选的粘结剂。

用于通过本发明的方法制备可光构图的薄膜层的分散体和涂料的溶剂包括、但不限于水，醇（比如甲醇，乙醇，丙醇，和异丙醇），酮（比如丙酮，甲基乙基酮，和甲基异丁基酮），酯比如乙酸甲酯和乙酸乙酯，乙二醇醚（例如甲基溶纤剂和乙基溶纤剂），以及任何这些溶剂的混合物。优选的溶剂包括水，醇和丙酮。

除了粘结剂和溶剂以外，在用于本发明的可构图的薄膜中还可以包括本领域公知的其它组分。此类附加物包括、但不限于消光剂，表面活性剂或涂料助剂，用于改进尺寸稳定性的聚合物网格（Polymer lattices），增稠剂或粘度改性剂，硬化剂或交联剂，可溶性抗静电剂，可溶性和/或固体颗粒染料，防雾剂，润滑剂，和本领域技术人员所显而易见的各种其它普通添加剂。

电子导电聚合物颗粒和聚合物粘结剂和添加剂的胶态分散体可以应用于各种各样的柔性或刚性载体。柔性载体是本发明的优选实施方案。通常的柔性薄膜载体是优选的，包括、但不限于硝酸纤维素，醋酸纤维素，醋酸丁酸纤维素，醋酸丙酸纤维素，聚（乙烯醇缩乙醛），聚碳酸酯，聚苯乙烯，聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚萘二甲酸乙二醇酯，其中包含一部分的用于制备薄膜载体的间苯二甲酸、1,4-环己烷二甲酸或4,4'-联苯二甲酸的聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯，其中使用其它二醇例如环己烷二甲醇、1,4-丁二醇、二甘醇、聚乙二醇的聚酯，如在本文引入供参考的US专利5,138,024中所述的离聚物（例如使用一部分的5-磺基-1,3-间苯二甲酸形式的二酸或含类似离子的单体所制备的聚酯离聚物），聚碳酸酯，以及上述聚合物的共混物或层压结构。优选的照相薄膜载体是醋酸纤维素，聚对苯二甲酸乙二醇酯，和聚萘二甲酸乙二醇酯，最优选由2,6-萘二甲酸或其衍生物制备的聚萘二甲酸乙二醇酯。

取决于应用，适合的载体可以是透明或不透明的。透明薄膜载体可以是无色的，或者通过添加染料或颜料而着色。薄膜载体可以用各种方法进行表面处理，包括电晕放电，辉光放电，UV曝露，火焰处理，电子束处理，或用包含二氯-和三氯乙酸、苯酚衍生物比如间苯二酚和对氯间甲酚的增粘剂处理，溶剂洗涤，或用含有诸如含偏二氯乙烯的

共聚物、丁二烯型共聚物、含丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物、含马来酸酐的共聚物、缩聚物如聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚碳酸酯和它们的混合物与共混物的聚合物的增粘底漆或粘结层涂覆。其它适合的不透明或反射性载体是纸，聚合物涂层纸，包括聚乙烯、聚丙烯和乙烯-丁烯共聚物涂布或层压的纸，合成纸，和含颜料的聚酯。在这些载体材料当中，三乙酸纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯和由 2,6-萘二甲酸或其衍生物制备的聚萘二甲酸乙二醇酯的薄膜是优选的。

载体的厚度不是特别关键的。0.50-10 密尔 (50-254 μm) 的载体厚度一般适合于本发明的材料。

电子导电聚合物薄膜形成粘结剂配制剂可以在适量的任选分散助剂、胶体稳定剂或聚合物辅助粘结剂的存在下通过任何机械搅拌、混合、均化或共混方法来制备。适合电子导电聚合物颗粒的稳定胶态分散体可以在市场上获得，例如，Baytron P，是由 Bayer Corporation 供应的含噻吩的聚合物的稳定分散体。

具有含电子导电聚合物颗粒、粘结剂和添加剂的分散体的配制剂可以通过任何公知的涂布方法施涂于上述载体。手工涂布技术包括使用涂布棒或涂布刀或刮刀。机器涂布方法包括气刀刮涂，逆辊涂布，照相凹版式涂敷，幕涂，滴珠涂布 (bead coating)，滑动漏斗涂布 (slide hopper coating)，挤出涂布，旋转涂布等，以及本领域公知的其它涂布方法。

本发明的可构图的薄膜电极配制剂可以按任何适当的涂布量施涂于载体，取决于特定类型的成像元件的具体要求。例如，在可构图的薄膜电极配制剂中的优选的导电聚合物颗粒分散体的干燥涂布量优选是大约 0.002 到大约 0.5g/m²。更优选，干燥涂布量是大约 0.003 到大约 0.1g/m²。

由本发明的方法形成的薄膜电极层一般显示了低于 1×10^{10} 欧姆每平方，优选低于 1×10^7 欧姆每平方，更优选低于 1×10^4 欧姆每平方的表面电阻率 (在 20% 相对湿度和 20℃ 下)。

本文所述的可构图的薄膜电极元件可以引入到任何构型的多层结构中，取决于具体应用的要求。该可构图的薄膜电极元件可以应用于载体的任何一面或两面。