

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4287741号  
(P4287741)

(45) 発行日 平成21年7月1日(2009.7.1)

(24) 登録日 平成21年4月3日(2009.4.3)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 B 5/14	(2006.01)
HO 1 B 13/00	(2006.01)
CO 8 G 61/12	(2006.01)
HO 5 K 1/09	(2006.01)
HO 1 B 5/14	HO 1 B 5/14 B
HO 1 B 13/00	HO 1 B 13/00 503 D
CO 8 G 61/12	CO 8 G 61/12
HO 5 K 1/09	HO 5 K 1/09 D

請求項の数 6 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2003-507633 (P2003-507633)
(86) (22) 出願日	平成14年6月18日 (2002.6.18)
(65) 公表番号	特表2004-533519 (P2004-533519A)
(43) 公表日	平成16年11月4日 (2004.11.4)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/006740
(87) 国際公開番号	W02003/001299
(87) 国際公開日	平成15年1月3日 (2003.1.3)
審査請求日	平成17年6月7日 (2005.6.7)
(31) 優先権主張番号	PCT/EP01/07083
(32) 優先日	平成13年6月22日 (2001.6.22)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)
(31) 優先権主張番号	09/891,649
(32) 優先日	平成13年6月26日 (2001.6.26)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	593194476 アグファーゲヴエルト, ナームローゼ・フ エンノートシャツツ ベルギー・ビー・2640モルトセル・セブ テストラート27
(74) 代理人	110000741 特許業務法人小田島特許事務所
(72) 発明者	ラモツテ, ヨハン ベルギー・ビー・2640モルトセル・セ ブテストラート27・コーポレートアイピ ーデパートメント3800・アグファーゲ ヴエルト内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 伝導性パターンを有する材料；ならびに伝導性パターンの形成のための材料及び方法

## (57) 【特許請求の範囲】

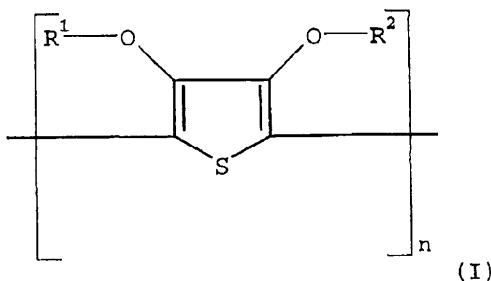
## 【請求項 1】

支持体及び伝導性要素を含んでなり、該伝導性要素が 500 nm もしくはそれ未満の厚さであり且つポリアニオン及び本質的に伝導性のポリマーを含有する、伝導性パターンを有する材料であって、該伝導性要素の一方の表面が該材料の最外表面であり、該伝導性要素の該他方の表面がパターン形成された表面と隣接しており、該パターン形成された表面が A型表面要素 及び B型表面要素 の少なくとも 2 つの型の表面要素より成り、A型表面要素 と隣接している該伝導性要素の部分は B型表面要素 と隣接している該伝導性要素の部分より少なくとも 10 倍大きい表面抵抗を示すことを特徴とする材料。

## 【請求項 2】

本質的に伝導性のポリマーが置換もしくは非置換チオフェンのポリマーであり、該置換もしくは非置換チオフェンのポリマーが式 (I) :

## 【化1】



[式中、nは1より大きく、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>のそれぞれは独立して水素又は場合により置換されていることができるC<sub>1-4</sub>アルキル基を示すか、あるいは一緒になって場合により置換されていることができるC<sub>1-4</sub>アルキレン基又は場合により置換されていることができるシクロアルキレン基、好ましくはエチレン基、場合によりアルキル-置換されていることができるメチレン基、場合によりC<sub>1-12</sub>アルキル-もしくはフェニル-置換されていることができるエチレン基、1,3-プロピレン基又は1,2-シクロヘキシレン基を示す]により示される請求項1に従う材料。

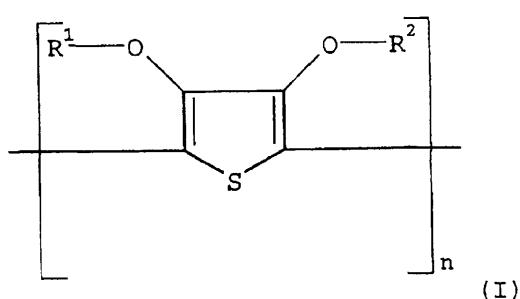
## 【請求項3】

支持体及び伝導性要素を含んでなり、該伝導性要素がポリアニオン及び本質的に伝導性のポリマーを含有する、伝導性パターンを形成するための材料であつて、該伝導性要素の一方の表面が該材料の最外表面であり、該伝導性要素の他方の表面がパターン形成された表面と隣接しており、該パターン形成された表面が少なくとも2つの型の表面要素より成り、1つの型の該表面要素と隣接している該伝導性要素の部分は現像液により少なくとも部分的に除去できることを特徴とする材料。

## 【請求項4】

本質的に伝導性のポリマーが置換もしくは非置換チオフェンのポリマーであり、該置換もしくは非置換チオフェンのポリマーが式(I)：

## 【化3】



[式中、nは1より大きく、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>のそれぞれは独立して水素又は場合により置換されていることができるC<sub>1-4</sub>アルキル基を示すか、あるいは一緒になって場合により置換されていることができるC<sub>1-4</sub>アルキレン基又は場合により置換されていることができるシクロアルキレン基、好ましくはエチレン基、場合によりアルキル-置換されていることができるメチレン基、場合によりC<sub>1-12</sub>アルキル-もしくはフェニル-置換されていることができるエチレン基、1,3-プロピレン基又は1,2-シクロヘキシレン基を示す]により示される請求項3に従う材料。

## 【請求項5】

- 請求項3に従う伝導性パターンの形成のための材料を準備し；  
 - 該材料を現像液で処理し、それにより1つの型の該表面要素と隣接している該伝導性要素の該部分を少なくとも部分的に除去する  
 段階を含んでなる支持体上に伝導性パターンを形成する方法。

## 【請求項6】

- 請求項3に従う伝導性パターンの形成のための材料を準備し；

10

20

30

40

50

- 該材料を現像液で処理し、それにより 1 つの型の該表面要素と隣接している該伝導性要素の該部分を少なくとも部分的に除去し；

- 該材料の導電率を強化する

段階を含んでなる支持体上に伝導性パターンを形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は伝導性パターンの形成のため材料及び方法に関する。

【背景技術】

【0002】

透明 ITO (インジウム - 錫酸化物) 電極は、柔軟性 LC ディスプレー、エレクトロルミネセント装置及び光電池の製造に用いられる。これらの電極は基質上への ITO の真空スパッタリングにより作られる。この方法は最高で 250 の高温を含み、従ってガラス基質が一般に用いられる。高い製造コスト、ITO 層及びガラス基質の脆さの故の低い柔軟性 (可撓性) 及び伸縮性の理由で、適用の可能性の範囲は限られる。従って、基質としてのプラスチック樹脂及び電極としての本質的に伝導性の有機ポリマー層を含む全 - 有機装置における興味が増大している。そのようなプラスチックエレクトロニクスは、新しい性質を有する低コスト装置の実現を可能にする (非特許文献 1)。連続的ローラーコーティング法 (スパッタリングのようなバッチ法と比較して) により、柔軟性プラスチック基質に本質的に伝導性のポリマー層を設けることができ、得られる有機電極はより高い柔軟性及びより低い重量を有する電子装置の製造を可能にする。

【0003】

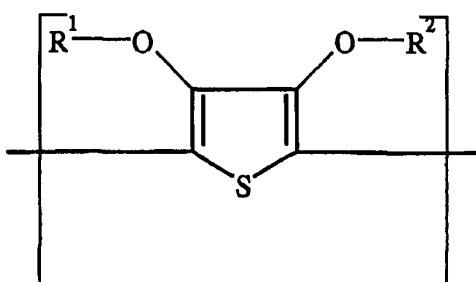
本質的に伝導性のポリマー、例えばポリピロール、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェン、ポリフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン及びポリフェニレンスルフィドの製造及び使用は当該技術分野において既知である。

【0004】

特許文献 1 は、式 (I) :

【0005】

【化 1】



【0006】

[式中、R¹ 及び R² は互いに独立して水素又は C<sub>1 - 4</sub> - アルキル基を示すか、あるいは一緒にになって場合により置換されていることができる C<sub>1 - 4</sub> - アルキレン残基を形成する]

の構造単位から構成されるポリチオフェンの、ポリアニオンの存在下における分散液を開示している。さらに特許文献 2 は、A) 式 (I)

【0007】

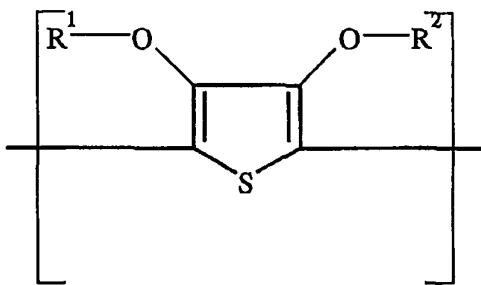
10

20

30

40

## 【化2】



10

## 【0008】

[式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は互いに独立して水素又はC<sub>1</sub>~<sub>4</sub>-アルキル基を示すか、あるいは一緒にになって場合により置換されていることができるC<sub>1</sub>~<sub>4</sub>-アルキレン残基、好ましくは場合によりアルキル基で置換されていることができるメチレン、場合によりC<sub>1</sub>~<sub>12</sub>-アルキルもしくはフェニル基で置換されていることができる1,2-エチレン残基又は1,2-シクロヘキセン残基を示す]

の繰り返し構造単位を有する中性ポリチオフェン類ならびにB)ジ-もしくはポリヒドロキシ-及び/又はカルボキシ基あるいはアミドもしくはラクタム基含有有機化合物の混合物；ならびにそれらからの伝導性コーティングを開示しており、伝導性コーティングは好ましくは<300オーム/平方までそれらの抵抗を増すために、高められた温度、好ましくは100~250で好ましくは1~90秒間焼き戻される。

20

## 【0009】

本質的に伝導性の有機ポリマーのコーティング層(coated layers)を、既知のマイクロリソグラフィー法を用いてパターンに構成することができる。特許文献3に、本質的に伝導性の有機ポリマーのコーティング層の上にポジティブ又はネガティブフォトレジストを適用し、フォトレジストをUV光に選択的に露出し、フォトレジストを現像し、本質的に伝導性のポリマー層をエッチングし、最後に有機溶媒を用いて非-現像フォトレジストを剥離させる段階の後、パターン形成された層を得る方法が記載されている。全-有機薄-フィルムトランジスタの設計のための類似の方法が1988年に非特許文献2に記載されている。そのような方法は多くの段階を含み、危険な化学品の使用を必要とするので、それらはやっかいである。

30

## 【0010】

2001年11月22日に公開された特許文献4は、基質上に機能性材料のパターンを形成する方法を開示しており、それは：該基質に第1の材料の第1のパターンを適用し；該基質及び該第1の材料に第2の機能性材料を適用し、ここで該第1の材料、該第2の機能性材料及び該基質は相互作用して自然に該基質上に該第2の機能性材料の第2のパターンを形成し、それにより基質上に機能性材料のパターンを形成することを含む。

【特許文献1】欧州特許出願公開第440957号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第686662号明細書

【特許文献3】国際公開第97/18944号パンフレット

40

【特許文献4】国際公開第01/88958号パンフレット

【非特許文献1】Physics World, 1999年3月, 25~39頁

【非特許文献2】Synthetic Metals, volume 22, 265~271頁

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0011】

発明の側面

本発明の側面は、危険な化学品の使用を必要としない伝導性パターンの形成のための方法を提供することである。

50

## 【0012】

本発明のさらに別の側面は、現像段階を含まずに伝導性パターンを有する材料を提供することである。

## 【0013】

本発明のさらに別のパターンは、少数の段階を含み、危険な化学品の使用を必要としない単純で簡単な方法により伝導性パターンに加工され得る伝導性要素を有する材料を提供することである。

## 【0014】

本発明のさらに別の側面及び利点は、下記の記述から明らかになるであろう。

## 【課題を解決するための手段】

10

## 【0015】

## 発明の概略

本発明の材料を用い、画像 - 通りの加熱又は露出なしで、場合により1回の湿式処理段階及び場合による伝導率強化を用いて、場合により伝導率強化されることができる伝導性パターンを実現することができる。エッチング液又は有機溶剤は必要でない。さらに、伝導性パターンは $< 500\text{ nm}$ の厚さの層において、処理なしで実現される。

## 【0016】

本発明の側面は、支持体及び伝導性要素を含んでなり、伝導性要素は $500\text{ nm}$ もしくはそれ未満の厚さであり且つポリアニオン及び本質的に伝導性のポリマーを含有する、伝導性パターンを有する材料により実現され、それは伝導性要素の一方の表面が材料の最外表面であり、伝導性要素の他方の表面がパターン形成された表面と隣接 (contiguous) しており、パターン形成された表面は少なくとも2つの型の表面要素より成り、A型表面要素と隣接している伝導性要素の部分はB型表面要素と隣接している伝導性要素の部分より少なくとも10倍大きい表面抵抗を示すことを特徴とする。

20

## 【0017】

本発明の側面は、支持体及び伝導性要素を含んでなり、伝導性要素はポリアニオン及び本質的に伝導性のポリマーを含有する、伝導性パターンを形成するための材料によっても実現され、それは伝導性要素の一方の表面が材料の最外表面であり、伝導性要素の他方の表面がパターン形成された表面と隣接しており、パターン形成された表面は少なくとも2つの型の表面要素より成り、1つの型の表面要素と隣接している伝導性要素の部分は現像液により少なくとも部分的に除去できることを特徴とする。

30

## 【0018】

本発明の側面は、上記で開示されている伝導性パターンの形成のための材料を準備し；材料を現像液で処理し、それにより1つの型の表面要素と隣接している伝導性要素の部分を少なくとも部分的に除去し；場合により材料を処理して材料の導電率を向上させる段階を含んでなる、支持体上に伝導性パターンを形成する方法によっても実現される。

## 【0019】

本発明のさらに別の利点及び態様は以下の記述から明らかになるであろう。

## 発明の詳細な記述

## 定義

40

「支持体」という用語は、支持体上にコーティングされ得るがそれ自身で自立性ではない「層」とそれを区別するために、「自立性材料」を意味している。それは区別され得る要素への接着を助けるために必要な処理又はそのために適用される層も含む。

## 【0020】

伝導性という用語は、 $10^{11} / \text{平方}$ もしくはそれ未満の表面抵抗を有することを意味し、帯電防止性及び導電性という用語の両方を含む総称的用語である。

## 【0021】

導電性という用語は $10^6 / \text{平方}$ 未満の表面抵抗を有することを意味する。帯電防止材料は $10^6 \sim 10^{11} / \text{平方}$ の範囲内の表面抵抗を有し、電極としては用いられ得ない。

50

## 【0022】

伝導性パターンという用語は、種々の表面抵抗を有する要素を持つパターンを意味する。

## 【0023】

本質的に伝導性のポリマーという用語は、(ポリ)-共役-電子系(例えば二重結合、芳香環もしくはヘテロ芳香環又は三重結合)を有し、その伝導性が相対湿度のような環境因子により影響されない有機ポリマーを意味する。

## 【0024】

連続層(continuous layer)という用語は、支持体の面積全体を覆う1つの面内の層を指し、必ずしも支持体と直接接觸しているわけではない。

10

## 【0025】

非-連続層(non-continuous layer)という用語は、支持体の面積全体を覆っていない1つの面内の層を指し、必ずしも支持体と直接接觸をしているわけではない。

## 【0026】

伝導率強化は、例えば高沸点液、例えばジ-もしくはポリヒドロキシ-及び/又はカルボキシ基又はアミドもしくはラクタム基含有有機化合物と接觸させ、場合により続いて高められた温度、好ましくは100~250において好ましくは1~90秒間加熱し、伝導率を向上させることにより伝導率を強化するプロセスを指す。あるいはまた、?/span>15の誘電率を有する非プロトン性化合物、例えばN-メチル-ピロリジノンの場合、100未満の温度を用いることができる。そのような伝導率強化はポリチオフェンの場合に観察され、最外層の形成の間又はそれに続いて起こり得る。そのような処理のために特に好ましい液は、欧州特許出願公開第686662号明細書及び欧州特許出願公開第1003179号明細書に開示されているようなN-メチル-ピロリジノン及びジエチレングリコールである。

20

## 【0027】

本発明の記述及び特許請求の範囲において用いられる除去性という用語は、液体の不在下で機械的に除去可能であること、あるいはこすり又は他の機械的除去手段を同時に又は続いて使用して、あるいは使用せずに、液体の適用を用いて除去可能であることを意味する。液体の適用は本発明に従う最外層を溶解するか、膨潤させるか又は分散させ、除去を実現するか又は可能にすることができる。

30

## 【0028】

マルチジアゾニウム塩という用語は、二重もしくは三重結合で結合している2個の窒素原子を持つ少なくとも2個の基を有するすべての化合物を含み、そのような基には-N<sup>+</sup>及び-N=N-R基、例えば-N=N-SO<sub>3</sub>M基が含まれる。

## 【0029】

ジアゾニウム塩を含む樹脂という用語は、二重もしくは三重結合で結合している2個の窒素原子を有する基を持つ樹脂を意味し、そのような基には-N-N<sup>+</sup>及び-N=N-R基、例えば-N=N-SO<sub>3</sub>M基が含まれる。

## 【0030】

40

タンパク質性という用語は、タンパク質塩基を有するいずれかの材料に関する意を意味する。

## 【0031】

## 伝導性パターンを有する材料

本発明に従う伝導性パターンを有する材料は、少なくとも2つの型の表面要素より成るパターン形成された表面と連続する500nmもしくはそれ未満の厚さを有する伝導性要素を有する。これらの型の表面要素の伝導性要素との接觸は、1つの型の表面要素と隣接する伝導性要素の部分の表面抵抗を他の型の表面要素と隣接する伝導性要素の部分より低くする。それぞれの型の表面要素は同じ面内にあるが、すべての表面要素が同じ面内にある必要はない。

50

## 【0032】

この効果の理由は未知であるが、効果は500nmもしくはそれ未満の厚さを有する伝導性要素に関してのみ観察される。そのような厚さで、伝導性要素の薄さは、コーティングの間及び乾燥の間及びその後の伝導性要素とパターン形成された表面の間の界面力が導電性層の性質に、及び従っておそらくその表面抵抗に有意な効果を有するであろうことを意味する。

## 【0033】

本発明に従う伝導性パターンを有する材料の第1の態様に従うと、伝導性パターンは導電性パターンである。

## 【0034】

本発明に従う伝導性パターンを有する材料の第2の態様に従うと、パターン形成された表面は平面状又は非-平面状である。通常の印刷法、例えばスクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソグラフィー印刷及びインキジェット印刷を用い、通常のレジスト技術、プラズマエッチング技術を用いて非-平面状パターンを形成することができる。

## 【0035】

本発明に従う伝導性パターンを有する材料の第3の態様に従うと、パターン形成された表面は平面状であり、支持体の表面又はパターン通りに処理された連続層である。連続層又は支持体のパターン形成は、例えば電子ビーム、イオン注入、コロナ放電又はグロー放電を用いるパターン通りの処理により実現され得る。

## 【0036】

本発明に従う伝導性パターンを有する材料の第4の態様に従うと、パターン形成された表面は平面状であり、コロナ放電又はグロー放電を用いてパターン通りに処理された連続層である。

## 【0037】

本発明に従う伝導性パターンを有する材料の第5の態様に従うと、パターン形成された表面は非-平面上であり、連続層又は支持体上に設けられた非-連続層より成る。通常の印刷法、例えばスクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソグラフィー印刷及びインキジェット印刷を用い、通常のレジスト技術、プラズマエッチング技術を用いて非-連続層を形成することができる。

## 【0038】

本発明に従う伝導性パターンを有する材料の第6の態様に従うと、伝導性要素は $10^6$  /平方より低い表面抵抗を有する。

## 【0039】

本発明に従う伝導性パターンを有する材料の第7の態様に従うと、伝導性要素は $10^4$  /平方より低い表面抵抗を有する。

## 【0040】

本発明に従う伝導性パターンを有する材料の第8の態様に従うと、伝導性要素はいわゆる伝導率強化法における処理の後に $10^6$  /平方より低くなることができる表面抵抗を有する。

## 【0041】

本発明に従う伝導性パターンを有する材料の第9の態様に従うと、伝導性要素はさらにマルチジアゾニウム塩、ジアゾニウム塩を含む樹脂又はマルチジアゾニウム塩とジアゾニウム塩を含む樹脂の両方を含有し、それらは現像段階の間に除去されないパターン形成された表面と連続する伝導性要素の部分の除去性を低下させる。ジアゾニウム塩を含む樹脂の組み合わせを用いることもできる。

## 【0042】

## 伝導性パターンを形成するための材料

本発明の側面は、支持体及び伝導性要素を含み、伝導性要素はポリアニオン及び本質的に伝導性のポリマーを含有する、伝導性パターンを形成するための材料により実現され、それは伝導性要素の一方の表面が材料の最外表面であり、伝導性要素の他方の表面がバタ

10

20

30

40

50

ーン形成された表面と隣接しており、パターン形成された表面は少なくとも2つの型の表面要素より成り、1つの型の表面要素と隣接している伝導性要素の部分は現像液により少なくとも部分的に除去されることを特徴とする。パターン形成された表面という用語は、本発明に従う伝導性パターンを形成するための材料に従い、隣接する伝導性表面に接着する能力が異なる少なくとも2つの型の表面要素を有する表面を意味する。パターン形成された表面上の隣接する伝導性要素に接着する、表面の要素の能力におけるこの変動がパターンを形成する。

【0043】

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第1の態様に従うと、伝導性パターンは導電性パターンである。

10

【0044】

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第2の態様に従うと、パターン形成された表面は平面状又は非-平面状である。通常の印刷法、例えばスクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソグラフィー印刷及びインキジェット印刷を用い、通常のレジスト技術、プラズマエッティング技術を用いて非-平面状パターンを形成することができる。

【0045】

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第3の態様に従うと、パターン形成された表面は平面状であり、支持体の表面又はパターン通りに処理された連続層である。連続層又は支持体のパターン形成は、例えば電子ビーム、イオン注入、コロナ放電又はグロー放電を用いるパターン通りの処理により実現され得る。

20

【0046】

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第4の態様に従うと、パターン形成された表面は、コロナ放電又はグロー放電を用いてパターン通りに処理された連続層である。

【0047】

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第5の態様に従うと、パターン形成された表面は非-平面上であり、連続層又は支持体上に設けられた非-連続層より成る。通常の印刷法、例えばスクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソグラフィー印刷及びインキジェット印刷を用い、通常のレジスト技術、プラズマエッティング技術を用いて非-連続層を形成することができる。

30

【0048】

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第6の態様に従うと、伝導性要素はさらに、光露出されると要素の露出部分の性質又は組成における変化を生ずる要素を含有する。

【0049】

そのような要素の露出部分の性質又は組成における変化の例は、露出-誘導架橋；露出-誘導の溶解度の低下；及び伝導性要素の非-除去部分のパターン形成された表面への露出-誘導の接着性の向上である。

【0050】

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第7の態様に従うと、伝導性要素は $10^6$  /平方より低い表面抵抗を有する。

40

【0051】

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第8の態様に従うと、伝導性要素は $10^4$  /平方より低い表面抵抗を有する。

【0052】

後-処理法、例えば伝導率強化法により、伝導性パターンを導電性とすることができます。本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第9の態様に従うと、伝導性要素は、いわゆる伝導率強化法における処理の後、 $10^6$  /平方より低くなることができる表面抵抗を有する。

【0053】

50

## 伝導性

「伝導性」という用語は材料の電気抵抗に関する。層の電気抵抗は一般に表面抵抗  $R_s$  (単位 ; 多くの場合に  $/ \text{平方}$  として規定される) により表される。あるいはまた伝導率を、  $d$  が層の厚さである体積抵抗率  $R_v = R_s \cdot d$  、体積伝導率  $k_v = 1 / R_v$  [ 単位 :  $S$  (ジーメンス) /  $\text{cm}$  ] 又は表面伝導度  $k_s = 1 / R_s$  [ 単位 :  $S$  (ジーメンス)  $\cdot$  平方 ] により表すことができる。

## 【0054】

本明細書で示される電気抵抗のすべての値は以下の方法の 1 つに従って測定される。第 1 の方法では、導電性最外層がコーティングされた支持体を切断して  $27.5 \text{ cm}$  の長さ及び  $35 \text{ mm}$  の幅を有するストリップを得、その幅全体にストリップの末端に垂直に  $10 \text{ cm}$  の距離でストリップ電極を適用する。電極は本質的に伝導性のポリマー、 *Emerson & Cumming Speciality polymers* から入手可能な *ECOCOAT CC-2* から作られる。電極上に一定の電位を適用し、回路を介して流れる電流をピコ - 電流計 *KEITHLEY 485* 上で測定する。電極間の領域の幾何学を考慮し、電位及び電流から  $/ \text{平方}$  における表面抵抗を計算する。

## 【0055】

第 2 の方法では、最外層を、それぞれ  $35 \text{ mm}$  の長さで  $35 \text{ mm}$  離れており、線接触を形成することができる平行銅電極と接触させることにより表面抵抗を測定し、電極はテフロン絶縁体により隔てられた。これは表面抵抗の直接の測定を可能にする。

## 【0056】

## 支持体

本発明に従って用いるための支持体には、場合により処理され、光 - 露出分化可能な要素への接着を助けるための下塗り層又は他の接着促進手段が設けられていることができるポリマーフィルム、ケイ素、セラミックス、酸化物、ガラス、ポリマーフィルム強化ガラス、ガラス / プラスチック積層物、金属 / プラスチック積層物、紙及びラミネート紙が含まれる。適したポリマーフィルムは、場合によりコロナ放電又はグロー放電により処理されていることができるか、あるいは下塗り層が設けられていることができるポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンナフタレート)、ポリスチレン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリアミド、ポリイミド、三酢酸セルロース、ポリオレフィン類及びポリ塩化ビニルである。

## 【0057】

## 伝導性要素

本発明の材料中で用いられる伝導性要素は本質的に伝導性のポリマーを含有し、1つもしくはそれより多い連続層より成ることができる。

## 【0058】

## 本質的に伝導性のポリマー

本発明で用いられる本質的に伝導性のポリマーは、当該技術分野において既知のいずれの本質的に伝導性のポリマーであることもでき、例えばポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェンなどであることができる。適した本質的に伝導性のポリマーについての詳細は、" *Advances in Synthetic Metals* " , ed. P. Bernier, S. Lefrant, and G. Bidan, Elsevier, 1999 ; " *Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology* " , kluwer (1993) ; " *Conducting Polymer Fundamentals and Applications, A Practical Approach* " , P. Chandrasekhar, Kluwer, 1999 ; 及び " *Handbook of Organic Conducting Molecules and Polymers* " , Ed. Walwa, Vol. 1-4, Marcel Dekker Inc. (1997) のような本において見出され得る。

## 【0059】

10

20

30

40

50

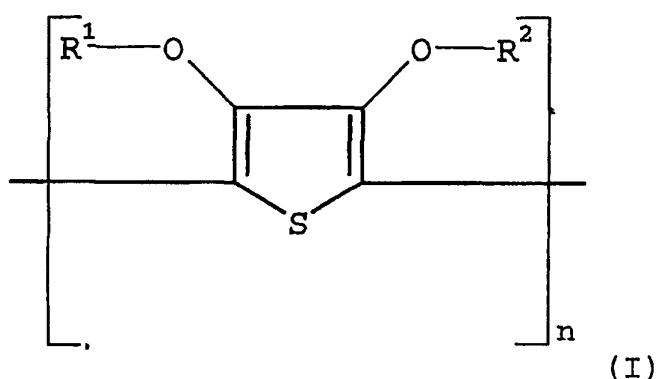
本発明に従う伝導性パターンを有する材料の第10の態様又は本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第10の態様に従うと、本質的に伝導性のポリマーはポリアニオノン及び置換もしくは非置換チオフェンのポリマーもしくはコポリマーである。

【0060】

本発明に従う伝導性パターンを有する材料の第11の態様又は本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第11の態様に従うと、本質的に伝導性のポリマーは式(I)：

【0061】

【化3】



10

20

【0062】

[式中、nは1より大きく、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>のそれぞれは独立して水素又は場合により置換されていることができるC<sub>1-4</sub>アルキル基を示すか、あるいは一緒にになって場合により置換されていることができるC<sub>1-4</sub>アルキレン基又は場合により置換されていることができるシクロアルキレン基、好ましくはエチレン基、場合によりアルキル-置換されていることができるメチレン基、場合によりC<sub>1-12</sub>アルキル-もしくはフェニル-置換されていることができるエチレン基、1,3-プロピレン基又は1,2-シクロヘキシレン基を示す]

により示される置換もしくは非置換チオフェンである。

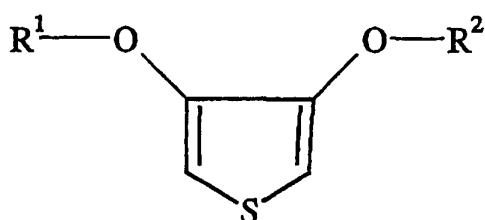
【0063】

30

そのようなポリチオフェンの製造ならびにそのようなポリチオフェン及びポリアニオノンを含有する水性分散液の調製は、欧洲特許出願第440957号明細書及び対応する米国特許第5300575号明細書に記載されている。基本的にポリチオフェンの製造は高分子ポリアニオノン化合物の存在下に、次式：

【0064】

【化4】



40

【0065】

[式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は上記で定義した通りである]

に従う3,4-ジアルコキシチオフェン又は3,4-アルキレンジオキシチオフェンの酸化的重合により行なわれる。

【0066】

0.05~55重量%、好ましくは0.1~10重量%の固体含有率を有する安定な水性ポリチオフェン分散液は、上記の式に対応するチオフェン、ポリ酸及び酸化剤を有機溶

50

媒又は好ましくは場合によりある量の有機溶媒を含有していることができる水中に溶解し、次いで得られる溶液又はエマルションを0～100において、重合反応が完了するまで攪拌することにより得られ得る。酸化的重合により生成するポリチオフェンは正に帶電しており、そのような正の電荷の位置及び数は確かに決定することはできず、従ってポリチオフェンポリマーの繰り返し単位の一般式では言及されない。

## 【0067】

酸化剤は、例えばJ. Am. Soc. 85, 454 (1963)に記載されているようなピロールの酸化的重合のために典型的に用いられるものである。好ましい安価且つ取り扱い易い酸化剤は鉄(II)塩、例えば $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ならびに有機酸及び有機残基を含有する無機酸の鉄(II)塩である。他の適した酸化剤は $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、過硫酸アルカリもしくはアンモニウム、過ホウ酸アルカリ、過マンガン酸カリウム及び銅塩、例えばテトラフルオロホウ酸銅である。空気又は酸素を酸化剤として用いることもできる。理論的には、チオフェンのモル当たり2.25当量の酸化剤がその酸化的重合に必要である (J. Polym. Sci. Part A, Polymer Chemistry, Vol. 26, p. 1287, 1988)。しかしながら実際には、酸化剤は過剰に、例えばチオフェンのモル当たり0.1～2当量過剰に用いられる。

## 【0068】

## ポリアニオン

ポリ酸がポリアニオンを生成するか、あるいはまた対応するポリ酸の塩、例えばアルカリ塩としてポリアニオンを加えることができる。好ましいポリ酸又はそれらの塩は高分子カルボン酸、例えばポリ(アクリル酸)、ポリ((メタ)アクリル酸)及びポリ(マレイン酸)あるいは高分子スルホン酸、例えばポリ(スチレンスルホン酸)又はポリ(ビニルスルホン酸)である。あるいはまた、そのようなカルボン酸及び/又はスルホン酸及び他の重合可能なモノマー、例えばスチレン又はアクリレートのコポリマーを用いることができる。

## 【0069】

本発明に従う伝導性パターンを有する材料の第12の態様又は本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第12の態様に従うと、ポリアニオンはポリ(スチレンスルホネート)である。

## 【0070】

これらのポリアニオン生成ポリ酸の分子量は、好ましくは $1000 \sim 2 \times 10^6$ 、より好ましくは $2000 \sim 5 \times 10^5$ である。これらのポリ酸又はそれらのアルカリ塩は商業的に入手可能であり且つ既知の方法に従って、例えばHouben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. E20 Makromolekulare Stoffe, Teil 2, (1987), pp. 1141に記載されている通りに製造することができる。

## 【0071】

## 結合剤

本発明に従う伝導性パターンを有する材料及び伝導性パターンの形成のための材料において、本発明に従う材料の伝導性要素、表面要素及び層は結合剤を含有することができる。

## 【0072】

本発明に従う伝導性パターンを有する材料の第13の態様又は本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第13の態様に従うと、伝導性要素はさらに結合剤、例えばポリビニルアルコール及び塩化ビニリデン、メチルメタクリレート、イタコン酸(88/10/2)ターポリマーを含有する。

## 【0073】

本発明に従う伝導性パターンを有する材料の第14の態様に従うと、A型表面要素はタンパク質性結合剤、例えばゼラチン、カゼイン、コラーゲン、アルブミン、ケラチン、グルテン、ゼイン及び改質ゼラチン、例えばアクリレート化もしくはフタロイルゼラチンを

10

20

30

40

50

含有する、支持体に関する最外層を有する。

【0074】

本発明に従う伝導性パターンを有する材料の第15の態様に従うと、A型表面要素は支持体に関し、ゼラチンを含有する最外層を有する。

【0075】

本発明に従う伝導性パターンを有する材料の第16の態様に従うと、B型表面要素は支持体に関して最外層を有し、それはタンパク質性結合剤を排除しており、アクリレート類、例えばエチルアクリレート、アクリル酸、エチレン、エチレングリコール、ホルムアルデヒド、イタコン酸、メラミン、メタクリレート類、例えばメチルメタクリレート、メタクリル酸、場合により置換されていることができるイソフタル酸、例えば5-スルホ-イソフタル酸及びイソフタル酸、場合により置換されていることができるテレフタル酸、例えばテレフタル酸及び塩化ビニリデンより成る群から選ばれるモノマー単位を含有する、場合によりコロナもしくはグロー放電処理されていることができるポリマーを含有する。B型表面要素の最外層のための適したポリマーの例は：

P E T = ポリエチレンテレフタレート

L A T E X 0 1 = 3 0 % 水性分散液として入手可能な塩化ビニリデン、メチルメタクリレート、イタコン酸 (88/10/2) ターポリマー

L A T E X 0 2 = 2 0 % 水性分散液として入手可能な 26.5 モル% テレフタル酸、20 モル% イソフタル酸、3.5 モル% 5-スルホイソフタル酸及び 50 モル% エチレングリコールのコポリエステル；

L A T E X 0 3 = 27 % 水性分散液として入手可能な 80 % エチルアクリレート及び 20 % メタクリル酸のコポリマー；

H O R D A M E R <sup>TM</sup> P E 0 2 = 40 % 水性分散液として入手可能な H O E C H S T からのポリエチレン；

P A R E Z R E S I N <sup>TM</sup> 6 1 3 = 80 % 固体として入手可能な A M E R I C A N C Y A N A M I D からのメラミン - ホルムアルデヒド樹脂

である。

【0076】

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料中で用いるのに適した結合剤は欧洲特許出願公開第564911号明細書に記載されており、水溶性ポリマー、例えばポリ(ビニルアルコール)、水溶性のアクリル酸のホモ-及びコ-ポリマーならびにメタクリル酸のホモ-及びコ-ポリマーならびにポリマーラテックスが含まれる。好ましい結合剤にはポリ(ビニルアルコール)及びヒドロキシエチルメタクリレートのホモ-及びコ-ポリマーならびに2-プロパン酸2-ホスホノオキシ)エチルエステルのコポリマー、2-メチル-2-プロパン酸2-ホスホノオキシ)エチルエステルのコポリマーが含まれる。欧洲特許出願第564911号明細書に記載されている通り、そのような結合剤を硬膜剤、例えば3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランのようなエポキシシランで処理することができ、それはガラス基質上にコーティングする場合に特に適している。

【0077】

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第14の側面に従うと、現像液により少なくとも部分的に除去されることができる型の表面要素の支持体に関する最外層はコロナもしくはグロー放電処理されたポリエチレンテレフタレートである。

【0078】

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第15の側面に従うと、現像液により少なくとも部分的に除去されることができる型の表面要素の支持体に関する最外層はポリエチレン又はメラミン - ホルムアルデヒド樹脂を含有する。

【0079】

現像液により少なくとも部分的に除去されることができる型の表面要素の支持体に関する最外層中で用いるのに適したポリマーの例は：

コロナ放電又はグロー放電で表面処理されたポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン

10

20

30

40

50

、例えばHORDAMER<sup>TM</sup> P E 0 2 及びメラミン - ホルムアルデヒド樹脂、例えばPAREZ RESIN<sup>TM</sup> 613  
である。

【0080】

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第16の側面に従うと、現像液により少なくとも部分的に除去されることができない型の表面要素の支持体に関する最外層はポリマーラテックスを含有する。

【0081】

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第17の側面に従うと、現像液により少なくとも部分的に除去されることができない型の表面要素の支持体に関する最外層は  
、アクリレート類、アクリル酸、イタコン酸、メタクリレート類、メタクリル酸及び塩化ビニリデンより成る群から選ばれるモノマー単位を含むポリマーを含有する。  
10

【0082】

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第18の側面に従うと、現像液により少なくとも部分的に除去されることができない型の表面要素の支持体に関する最外層は  
、エチレングリコール、場合により置換されていることができるイソフタル酸、例えばイソフタル酸及び5 - スルホ - イソフタル酸ならびに場合により置換されていることができるテレフタル酸より成る群から選ばれるモノマー単位を含むポリマーを含有する。

【0083】

現像液により少なくとも部分的に除去されることができない型の表面要素の支持体に関する最外層中で用いるのに適したポリマーの例は：

LATEX 01、LATEX 02 及びLATEX 03

である。

【0084】

追加の成分

本発明に従う材料の伝導性要素、表面要素及びいずれの層も種々の追加の成分、例えば1種もしくはそれより多い結合剤、1種もしくはそれより多い界面活性剤、スペーシング粒子、UV - アキュータンス化合物及びIR - 吸收剤を含有することができる。

【0085】

本発明に従う伝導性パターンを有する材料の第17の態様又は本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第19の態様に従うと、伝導性要素は少なくとも1種のアニオン性又は非 - イオン性界面活性剤を含有する。  
30

【0086】

本発明に従う伝導性パターンを有する材料の第18の態様又は本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第20の態様に従うと、伝導性要素はエトキシリ化 / フルロアルキル界面活性剤、ポリエトキシリ化シリコーン界面活性剤、ポリシロキサン / ポリエーテル界面活性剤、ペルフルロ - アルキルカルボン酸のアンモニウム塩、ポリエトキシリ化界面活性剤及びフッ素 - 含有界面活性剤より成る界面活性剤の群から選ばれる少なくとも1種の非 - イオン性界面活性剤を含有する。

【0087】

本発明に従う伝導性パターンを有する材料の第19の態様又は本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第21の態様に従うと、少なくとも1つの型の表面要素は少なくとも1種のアニオン性又は非 - イオン性界面活性剤を含有する。  
40

【0088】

適した非 - イオン性界面活性剤は：

界面活性剤番号01 = ZONYL<sup>®</sup> FSN, DuPontからの水中のイソプロパノールの50重量%溶液中のF(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>1-9</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>Hの40重量%溶液であり、ここでx = 0 ~ 約25；

界面活性剤番号02 = ZONYL<sup>®</sup> FSN-100 : DuPontからのF(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>1-9</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>Hであり、ここでx = 0 ~ 約25；  
50

界面活性剤番号 03 = ZONYL<sup>R</sup> FS 300, DuPont からのフッ素化界面活性剤の 40 重量% 水溶液；

界面活性剤番号 04 = ZONYL<sup>R</sup> FSO, DuPont からの水中のエチレングリコールの 50 重量% 溶液中の式：  $F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$  を有し、ここで  $y = 0 \sim$  約 15 であるエトキシル化非-イオン性フルオロ-界面活性剤の混合物の 50 重量% 溶液；

界面活性剤番号 05 = ZONYL<sup>R</sup> FSO-100, 式：  $F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$  を有し、ここで  $y = 0 \sim$  約 15 である DuPont からのエトキシル化非-イオン性フルオロ-界面活性剤の混合物；

界面活性剤番号 06 = Tegoglide<sup>R</sup> 410, Goldschmidt からのポリシロキサン-ポリマー界面活性剤；

界面活性剤番号 07 = Tegowett<sup>R</sup>, Goldschmidt からのポリシロキサン-ポリエステルコポリマー界面活性剤；

界面活性剤番号 08 = FLUORAD<sup>R</sup> FC 431 : 3M からの  $CF_3(CF_2)_7SO_2(C_2H_5)N-CH_2CO-(OCH_2CH_2)_nOH$ ；

界面活性剤番号 09 = FLUORAD<sup>R</sup> FC 126, 3M からのペルフルオロカルボン酸のアンモニウム塩の混合物；

界面活性剤番号 10 = ポリオキシエチレン-10-ラウリルエーテルである。

#### 【0089】

10

適したアニオン性界面活性剤は：

界面活性剤番号 11 = ZONYL<sup>R</sup> 7950, DuPont からのフッ素化界面活性剤；

界面活性剤番号 12 = ZONYL<sup>R</sup> FSA, DuPont からの水中のイソプロパノールの 50 重量% 溶液中の  $F(CF_2CF_2)_{1-9}CH_2CH_2SCH_2CH_2COOLi$  の 25 重量% 溶液；

界面活性剤番号 13 = ZONYL<sup>R</sup> FSE, DuPont からの水中のエチレングリコールの 70 重量% 溶液中の  $[F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O]_xP(O)(ONH_4)_y$  の 14 重量% 溶液であり、ここで  $x = 1$  又は 2 であり；  $y = 2$  又は 1 であり；  $x + y = 3$  である；

20

界面活性剤番号 14 = ZONYL<sup>R</sup> FSJ, DuPont からの水中のイソプロパノールの 25 重量% 溶液中の、 $x = 1$  又は 2 であり；  $y = 2$  又は 1 であり；  $x + y = 3$  である  $[F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O]_xP(O)(ONH_4)_y$  と炭化水素界面活性剤のブレンドの 40 重量% 溶液；

界面活性剤番号 15 = ZONYL<sup>R</sup> FSP, DuPont からの水中のイソプロパノールの 69.2 重量% 溶液中の、 $x = 1$  又は 2 であり；  $y = 2$  又は 1 であり、 $x + y = 3$  である  $[F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O]_xP(O)(ONH_4)_y$  の 35 重量% 溶液；

30

界面活性剤番号 16 = ZONYL<sup>R</sup> UR, DuPont からの  $x = 1$  又は 2 であり；  $y = 2$  又は 1 であり、 $x + y = 3$  である  $[F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O]_xP(O)(OH)_y$ ；

40

界面活性剤番号 17 = ZONYL<sup>R</sup> TBS : DuPont からの水中の酢酸の 4.5 重量% 溶液中の  $F(CF_2CF_2)_{3-8}CH_2CH_2SO_3H$  の 33 重量% 溶液；

界面活性剤番号 18 = ペルフルオロ-オクタン酸のアンモニウム塩；である。

#### 【0090】

##### マルチジアゾニウム塩

マルチジアゾニウム塩は、二重もしくは三重結合で結合している 2 個の窒素原子を有する少なくとも 2 個の基を持つ塩であり、そのような基には  $-N=N^+$  及び  $-N=N-N-R$  基、例えば  $-N=N-SO_3M$  基が含まれ、例えばビスジアゾニウム塩、トリスジアゾニウ

50

ム塩、テトラキスジアゾニウム塩、ビス(アリールジアゾスルホネート)塩、トリス(アリールジアゾスルホネート)塩及びテトラキス(ビス(アリールジアゾスルホネート)塩である。

【0091】

露出されると、マルチジアゾニウム塩を含有する伝導性要素のパターン形成された表面への接着が向上し(ジアゾニウム基の破壊の故に)、さらにジアゾの光分解産物はポリマー性結合剤又は、もし存在するならマルチジアゾニウム塩を含む樹脂の架橋の程度を向上させることができる。マルチジアゾニウム塩の組み合わせを用いることもできる。

【0092】

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料で用いるためのビスジアゾニウム塩には:ベンジンテトラゾニウムクロリド、3,3'-ジメチルベンジンテトラゾニウムクロリド、3,3'-ジメトキシベンジンテトラゾニウムクロリド、4,4'-ジアミノジフェニルアミンテトラゾニウムクロリド、3,3'-ジエチルベンジンテトラゾニウムサルフェート、4-アミノジフェニルアミンジアゾニウムクロリド、4-ペリジノアニリンジアゾニウムサルフェート、4-ジエチルアミノアニリンジアゾニウムサルフェート及びジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドのオリゴマー性縮合産物が含まれる。

10

【0093】

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第22の態様に従うと、伝導性要素はさらにマルチジアゾニウム塩、ジアゾニウム塩を含む樹脂又はマルチジアゾニウム塩とジアゾニウム塩を含む樹脂の両方を含有し、それは現像段階の間に除去されないパターン形成された表面と連続している伝導性要素の部分の除去性を低下させる。ジアゾニウム塩を含む樹脂の組み合わせを用いることもできる。

20

【0094】

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第23の態様に従うと、伝導性要素はビス(アリールジアゾスルホネート)塩、トリス(アリールジアゾスルホネート)塩又はテトラキス(アリールジアゾスルホネート)塩を含有する。

【0095】

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第24の態様に従うと、伝導性要素はさらに最外層の露出部分の除去性を低下させる、式(I I):

30



[式中、Arは置換もしくは非置換アリール基であり、Lは2価の連結基であり、Mはカチオンである]

に従うビス(アリールジアゾスルホネート)塩を含有する。Lは好ましくは置換もしくは非置換の2価のアリール基又は置換もしくは非置換の飽和もしくは不飽和アルキレン基を示し、その鎖は場合により少なくとも1個の酸素原子、硫黄原子又は窒素原子で置き換えられていることができる。Arは好ましくは非置換フェニル基又は1個もしくはそれより多いアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基又はアミノ基で置換されたフェニル基を示す。Mは好ましくはNH<sub>4</sub><sup>+</sup>のようなカチオン又はAl、Cu、Zn、アルカリ土類金属もしくはアルカリ金属のカチオンのような金属イオンを示す。

40

【0096】

ジアゾニウム塩を含む樹脂

ジアゾニウム塩を含む樹脂という用語は、二重もしくは三重結合で結合している2個の窒素原子を有する基を持つ樹脂を意味し、そのような基には-N=N<sup>+</sup>及び-N=N-R基、例えば-N=N-SO<sub>3</sub>M基が含まれる。本発明に従う適したジアゾニウム塩を含む樹脂にはアリールジアゾスルホネートのポリマーもしくはコポリマー及び芳香族ジアゾニウム塩の縮合産物が含まれる。そのような縮合産物は、例えば独国特許第1214086号明細書に記載されている。

【0097】

露出されると、ジアゾニウム塩を含む樹脂を含有する伝導性要素はパターン形成された

50

表面への向上した接着を示し、さらにジアゾの光分解産物はポリマー性結合剤又はジアゾニウム塩を含む樹脂の架橋の程度を向上させることができる。

【0098】

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第25の態様に従うと、伝導性要素はさらにアリールジアゾスルホネートのポリマーもしくはコポリマーを含有する。

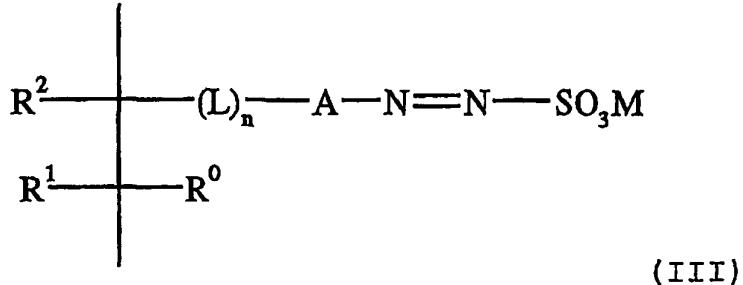
【0099】

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第26の態様に従うと、伝導性要素はさらに式(III)：

【0100】

【化5】

10



【0101】

[式中、R<sup>0</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立して水素、アルキル基、ニトリル又はハロゲン、例えばC1を示し、Lは2価の連結基を示し、nは0又は1を示し、Aはアリール基を示し、Mはカチオンを示す]

20

により示されるアリールジアゾスルホネートのポリマーもしくはコポリマーを含有する。Lは好ましくは：-(X)<sub>t</sub>-CONR<sup>3</sup>-、-(X)<sub>t</sub>-COO-、-X-及び-(X)<sub>t</sub>-CO-より成る群から選ばれる2価の連結基を示し、ここでtは0又は1を示し；R<sup>3</sup>は水素、アルキル基又はアリール基を示し；Xはアルキレン基、アリーレン基、アルキレンオキシ基、アリーレンオキシ基、アルキレンチオ基、アリーレンチオ基、アルキレンアミノ基、アリーレンアミノ基、酸素、硫黄又はアミノ基を示す。Aは好ましくは非置換アリール基、例えば非置換フェニル基あるいは1個もしくはそれより多いアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基又はアミノ基で置換されたアリール基、例えばフェニルを示す。Mは好ましくはNH<sub>4</sub><sup>+</sup>のようなカチオン又はAl、Cu、Zn、アルカリ土類金属もしくはアルカリ金属のカチオンのような金属イオンを示す。

30

【0102】

アリールジアゾスルホネートのポリマー及びコポリマーは、アリールジアゾスルホネートモノマーと他のアリールジアゾスルホネートモノマー及び/又はビニルモノマー、例えば(メタ)アクリル酸もしくはそのエステル類、(メタ)アクリルアミド、アクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、アルファ-メチルスチレンなどとの単独重合又は共重合により製造することができる。特に好ましいコモノマーはヒドロキシエチルメタクリレートである。適したアリールジアゾスルホネートポリマーの特定の例は欧州特許出願公開第771645号明細書に記載されている。

40

【0103】

マルチジアゾニウム塩及びジアゾニウム塩を含む樹脂の組み合わせ

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第27の態様に従うと、伝導性要素はさらにアリールジアゾスルホネートを含む樹脂とビス(アリールジアゾスルホネート)塩の組み合わせを含有する。

【0104】

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第28の態様に従うと、伝導性要素はさらにアリールジアゾスルホネートを含む樹脂とビス(アリールジアゾスルホネート)塩の組み合わせを、60%/40%~10%/90%のモルパーセンテージ比範囲内で含有する。

50

## 【0105】

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第29の態様に従うと、伝導性要素はさらにアリールジアゾスルホネートを含む樹脂とビス(アリールジアゾスルホネート)塩の組み合わせを、50% / 50% ~ 20% / 80% のモルパーセンテージ比範囲内で含有する。

## 【0106】

本発明に従う伝導性パターンの形成のための材料の第30の態様に従うと、伝導性要素はさらにヒドロキシエチルメタクリレート及びナトリウム-4-メタクリロイル-アミノフェニル-ジアゾ-スルホネートのコポリマーとビス(アリールジアゾスルホネート)塩の組み合わせを含有する。

## 【0107】

## 本発明の材料の製造法

本発明の材料の製造において、コーティング分散液又は溶液は当該技術分野において既知のいずれの手段によっても適用され得る：それらをスピン-コーティングすることができるか、スプレー噴霧することができるか、あるいは連続ウェブ上に溶液をコーティングするために用いられる連続コーティング法のいずれか、例えば浸漬コーティング及びロッドコーティング(rodd coating)、ブレードコーティング、エアナイフコーティング、グラビアコーティング、リバースロールコーティング、押し出しコーティング、スライドコーティング及びカーテンコーティングによりコーティングすることができる。これらのコーティング法の概観を"Modern Coating and Drying Technology", Edward Cohen and Edgar B. Guttloff Editors, VCH publishers, Inc, New York, NY, 1992の本に見出すことができる。スライドコーティング及びカーテンコーティングのようなコーティング法により複数の層を同時にコーティングすることもできる。印刷法、例えばインキ-ジェット印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷又はオフセット印刷により、コーティング溶液及び分散液を適用することもできる。

## 【0108】

本質的に伝導性のポリマーを含有するコーティング溶液又は分散液は、好ましくはコーティングされたポリマー層がm<sup>2</sup>当たりに10~5000mgの本質的に伝導性のポリマーを、より好ましくはm<sup>2</sup>当たりに100~500mgの本質的に伝導性のポリマーを含有するような量で基質に適用される。

## 【0109】

伝導性要素のポリアニオン及び本質的に伝導性のポリマーのコーティング分散液もしくは溶液は、好ましくは：少なくとも2個のヒドロキシ基又は少なくとも1個の-COXもしくは-CO<sub>2</sub>Y基を含み、ここでXは-OHを示し、Y及びZは互いに独立してH又はアルキルを示す直鎖状、分枝鎖状もしくは環状脂肪族C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>炭化水素又は場合により置換されていることができる芳香族C<sub>6</sub>~C<sub>14</sub>炭化水素又はピランもしくはフランである有機化合物；あるいは少なくとも1個のラクタム基を含有する複素環式化合物も含む。そのような有機化合物の例は例えばN-メチル-2-ピロリジノン、2-ピロリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン、N,N,N',N'-テトラメチル-ウレア、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド及びN,N-ジメチルアセトアミドである。好ましい例は糖もしくは糖誘導体、例えばアラビノース、サッカロース、グルコース、フルクトース及びラクトース又はジ-もしくはポリアルコール類、例えばソルビトール、キシリトール、マンニトール、マンノース、ガラクトース、ソルボース、グルコン酸、エチレングリコール、ジ-もしくはトリ(エチレングリコール)、1,1,1-トリメチロール-プロパン、1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2,3-プロパントリオール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール又は芳香族ジ-もしくはポリアルコール類、例えばレゾルシノールである。

## 【0110】

## 露出法

10

20

30

40

50

現像液を用いて本発明の材料を処理し、1つの型の表面要素に隣接している伝導性要素の部分を少なくとも部分的に除去した後、本発明の材料を場合により250～500nmの波長領域内の青光又は赤外光と組合されていることができる紫外光に露出することができる。有用な露出源は、例えば1000Wの高もしくは中圧ハロゲン水銀蒸気ランプ、又は約700～約1500nmの領域内に発光波長を有するレーザー、例えば半導体レーザーダイオード、Nd:YAGレーザーもしくはNd:YLFレーザーである。

【0111】

### 現像法

本発明の材料は現像液中で現像され、それは脱イオン水であることができるか、あるいは好ましくは水に基づいている。現像の間に、パターン形成された表面の1つの型の表面要素と隣接している伝導性要素の部分は少なくとも部分的に除去され、それにより伝導性パターンが得られる。適した水性現像液は脱イオン水、AZ303(Clariant)又はEN232(AGFA-GEVAERT N.V.)である。下塗り層(基質層とも呼ばれる)が支持体上に存在する場合、現像の間に材料を好ましくはティッシュで十分にこすり、残留伝導性を避ける。処理液中で、又は現像段階の後に別の水浴中でこすりを行なうことができる。現像段階の後に高圧水噴射を適用し、それにより伝導性領域との接触を避けることにより、類似の結果を得ることができる。あるいはまた、伝導性強化が必要な場合、現像液が伝導性強化剤を含有し、それにより現像の段階と伝導性強化剤との接触の段階を一緒にすることができる。

【0112】

10

### 工業的用途

本発明の方法により得られる伝導性パターンを、電気もしくは半導体装置、例えば印刷回路板、集積回路、ディスプレー、エレクトロルミネセント装置又は光電池の製造のための電子回路として用いることができる。本発明の方法により得られるパターン形成された電極を電磁線の遮蔽又は電荷のアースのため、タッチスクリーン(touch screens)、高周波認識タグ、エレクトロクロミックウィンドウ(electrochromic window)の製造のため、及び画像形成システム、例えばハロゲン化銀写真もしくは電子写真において用いることもできる。国際公開第97/04398号パンフレットに記載されている電子書籍(electronic book)のような装置も本発明の柔軟性電極から特に利益を得ることができる。さらに多くの用途は国際公開第97/18994号パンフレットに記載されている。

20

【0113】

30

下記で本発明をその好ましい態様と関連させて記載するが、本発明をそれらの態様に制限することが意図されていないことは理解されるであろう。実施例中に示されるすべてのパーセンテージは他にことわらなければ重量パーセンテージである。

【0114】

### 実施例

伝導性要素中で用いられる上記で挙げられていない成分は：

PEDOT = ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)

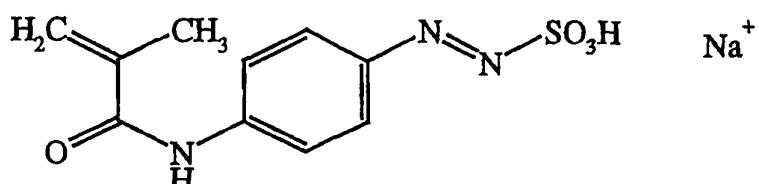
PS5 = ポリ(スチレンスルホン酸)

40

【0115】

【化6】

NDP01 =



【0116】

50

のホモポリマー

である。

下塗り層中で用いられる上記で挙げられていない成分：

KIESELSOL 100F = 30% 水性分散液として入手可能な BAYER からのコロイドシリカ；

KIESELSOL 300F = 30% 水性分散液として入手可能な BAYER からのコロイドシリカ；

ARKOPON<sup>TM</sup> T = 40% 濃厚液として供給される HOECHST からの界面活性剤である HOECHST による N-メチル-N-2-スルホエチル-オレイルアミドのナトリウム塩；

MERSOLAT<sup>TM</sup> H 76 = 76% 濃厚液として供給される BAYER によるペンタデシルスルホン酸ナトリウム；

ULTRAVON<sup>TM</sup> W = 75~85% 濃厚液として供給される CIBA-GEIGY からのアリールスルホン酸ナトリウム；

ARKOPAL<sup>TM</sup> N060 = HOECHST からのノニルフェニルエチレン-グリコール；

実施例で用いられる 100 μm のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムは以下の通りに処理された：

【0117】

【表1】

10

20

処理番号	層組成
01	79.1% LATEX01; 18.6% KIESELSOL <sup>TM</sup> 100F; 0.5% MERSOLAT <sup>TM</sup> H; 及び 1.9% ULTRAVON <sup>TM</sup> W
02	コロナ放電で処理された表面
03	グロ-放電で処理された表面
04	79.1% LATEX01; 18.6% KIESELSOL <sup>TM</sup> 100F; 0.5% MERSOLAT <sup>TM</sup> H; 及び 1.9% ULTRAVON <sup>TM</sup> W の第一層；ならびに 49% セラチン, 44% KIESELSOL <sup>TM</sup> 300F, 1.72% ULTRAVON <sup>TM</sup> W, 0.86% ARKOPAL <sup>TM</sup> N060, 2.86% ヘキシングリコール, 1.43% トリメチロールプロパン及び 0.13% の 3 μm ポリメチルメタクリレート粒子より成る 第二層から成る層の組合せ
05	77.2% の LATEX02; 5.8% of LATEX03; 1.3% HORDAMER <sup>TM</sup> PE02 及び 14.6% PAREZ RESIN <sup>TM</sup> 613.
06	85.6% の LATEX01, 9.5% の KIESELSOL <sup>TM</sup> 100F, 2.5% の PEDOT/PSS, 0.5% MERSOLAT <sup>TM</sup> 76H 及び 1.9% ULTRAVON <sup>TM</sup> W の第一層；ならびに 49% セラチン, 44% KIESELSOL <sup>TM</sup> 300F, 1.72% ULTRAVON <sup>TM</sup> W, 0.86% ARKOPAL <sup>TM</sup> N060, 2.86% 2-メチル-2,4-ペンタジオール, 1.43% トリメチロールプロパン及び 0.13% の 3 μm ポリメチルメタクリレート粒子より成る第二層から成る層の組合せ
07	79.8% LATEX02; 19.9% KIESELSOL <sup>TM</sup> 100F; 及び 0.3% ARKOPON <sup>TM</sup> T
08	75.0% LATEX01, 9.0% LATEX03 及び 16.0% KIESELSOL <sup>TM</sup> 100F

30

40

【0118】

空気中における PET フィルムのコロナ放電処理のために、2 個の石英電極、接地された処理装置ロール (treatment roll) 及び 15 kHz 発生器より成る AHLB RANDT<sup>TM</sup> コロナ処理装置 53-02 型を用いた。電極とフィルムの間のエアギャップは 1.2 mm であり、400 W 分 / m<sup>2</sup> のワット密度におけるコロナ処理装置の下を 10 m / 分の速度でフィルムを輸送することにより、それに最適接着性を与えた。

50

〔 0 1 1 9 〕

P E T フィルムのグロー放電処理は、反応容器、真空ポンプ、ガス流入口、D C 電力源及びチタングロー陰極より成る真空系中で行なわれた。用いられた運転条件は 4 0 m / 分の輸送速度、 $10^{-2}$  ミリバールの空気圧及び 4 0 W 分 /  $m^2$  の電力密度ならびに 1 0 0  $m m$  の陰極とフィルムの間の距離であった。

【 0 1 2 0 】

P E D O T / P S S 分散液

実施例中で用いられる 1 : 2 . 4 の重量比における P E D O T / P S S の水性分散液は、欧州特許出願公開第 1 0 7 9 3 9 7 号明細書に記載されている方法に従って調製された。P E D O T / P S S ラテックスの粒度は、C P S ディスク遠心測定 ( d i s c c e n t r i f u g e m e a s u r e m e n t s ) により、2 5 n m に最大及び 3 0 ~ 5 0 n m の平均粒度を有して狭いことが決定された。

### 【实施例 1】

[ 0 1 2 1 ]

実施例 1 において、伝導性要素は P E D O T / P S S 及び Z O N Y L <sup>TM</sup> F S O 1 0 0 より成り、それぞれ試料 I 及び I I のために N - メチルピロリジノン及びジエチレングリコールを含有する分散液からコーティングされた。部分的に処理番号 0 3 ( I A 及び I I A ) ならびに部分的に処理番号 0 4 ( I B 及び I I B ) を有する P E T 支持体上に表 1 に示す分散液の 4 0 m L / m <sup>2</sup> を 5 0 μ m の湿潤厚さまでコーティングすることにより、試料 I 及び I I を作製した。試料 I 及び I I をそれぞれ 5 0 ℃ において 1 0 分間及び 1 1 0 ℃ において 2 0 分間乾燥した後、それらは表 1 に示す組成を有した。

[ 0 1 2 2 ]

【表2】

表1: コーティング分散液の組成

成分 [mL]	試料		試料	
	IA	IB	IIA	IIB
処理番号	03	04	03	04
PEDOT/PSSの1.2%水性分散液	16.7	16.7	12.5	12.5
ZONYL™ FSO 100の2%水溶液	0.50	0.50	0.50	0.50
N-メチルビロジン	2.50	2.50	-	-
ジエチレングリコール	-	-	2.75	2.75
脱イオン水	30.30	30.30	34.25	34.25
被覆率 [mg/m <sup>2</sup> ]				
PEDOT/PSS	200	200	150	150
ZONYL FSO 100	10	10	10	10

〔 0 1 2 3 〕

処理番号 03 と連続している P E D O T / P S S - 含有伝導性要素の部分の表面抵抗及び処理番号 04 と連続している部分の表面抵抗を上記の通りに決定し、結果を表 2 に示す。

[ 0 1 2 4 ]

【表3】

表2:

性質	試料	
	I	II
処理番号04と連続している伝導要素の $R_s$ ( $\Omega$ /平方)	$3.4 \times 10^4$	$3.55 \times 10^3$
処理番号03と連続している伝導要素の $R_s$ ( $\Omega$ /平方)	$1.0 \times 10^3$	$1.4 \times 10^3$
処理番号04と連続している伝導要素の部分/ 処理番号03と連続している伝導要素の部分の $R_s$ 比	34	2.5

10

【0125】

処理番号04と連続している伝導性要素の部分/処理番号03と連続している伝導性要素の部分の $R_s$ 比は、試料Iの場合に34であり、試料IIの場合は2.5であり、観察される $R_s$ -比への伝導率-強化剤の選択の強い影響を示した。両方の場合に伝導性バターンが実現された。

【実施例2】

【0126】

実施例2において、伝導性要素はPEDOT/PSS、NDP01及びZONYL<sup>TM</sup>FSO 100より成り、N-メチルピロリジノンを含有する分散液からコーティングされた。部分的に処理番号01(IIIA)ならびに部分的に処理番号04(IIIB)を有するPET支持体上に表3に示す分散液の40mL/m<sup>2</sup>を40μmの湿潤厚さまでコーティングすることにより、試料IIIIを作製した。乾燥後、試料IIIIの伝導性要素は表3に示す組成を有した。

20

【0127】

【表4】

表3:コーティング分散液の組成

30

成分[mL]	試料	
	IIIA	IIIB
処理番号	01	04
PEDOT/PSSの1.2%水性分散液	1668	1668
NDP01の17.8重量%水溶液	56	56
ZONYL <sup>TM</sup> FSO 100の2%水溶液	40	40
N-メチルピロリジノン	200	200
脱イオン水	2036	2036
被覆率[mg/m <sup>2</sup> ]		
PEDOT/PSS	200	200
NDP02	100	100
ZONYL <sup>TM</sup> FSO 100	8	8

40

【0128】

処理番号01と連続しているPEDOT/PSS-含有伝導性要素の部分の表面抵抗及び処理番号04と連続している部分の表面抵抗を上記の通りに決定し、結果を表4に示す。

【0129】

【表5】

表4:

性質	
処理番号04と連続している伝導性要素の $R_s$ ( $\Omega$ /平方)(試料III B)	$1.8 \times 10^5$
処理番号01と連続している伝導性要素の $R_s$ ( $\Omega$ /平方)(試料III A)	$5.2 \times 10^3$
処理番号04と連続している伝導性要素の部分/ 処理番号01と連続している伝導性要素の部分の $R_s$ 比	34.6

10

【0130】

処理番号04と連続している伝導性要素の部分 / 処理番号01と連続している伝導性要素の部分の34.6の $R_s$ 比は、伝導性パターンが実現されたことを示した。ジアゾスルホネートコポリマーN D P 01の存在は、表面抵抗値をわずかに増加させた。

【実施例3】

【0131】

実施例3において、伝導性要素はPEDOT/PSS及びZONYL<sup>TM</sup> FSO 100より成り、N-メチルピロリジノンを含有する分散液からコーティングされた。処理番号3及び4を有するPET支持体上に、表5に示す湿潤厚さまでコーティングすることにより、試料IV～VIIを作製した。乾燥後、試料IV～VIIはやはり表5に示す組成を有した。

【0132】

【表6】

表5: コーティング分散液の組成

成分 [mL]	試料			
	IV	V	VI	VII
処理番号	3/4	3/4	3/4	3/4
PEDOT/PSSの1.2%水性分散液	16.70	20.83	41.66	41.66
ZONYL <sup>TM</sup> FSO 100の2%水溶液	0.50	0.50	0.50	0.50
N-メチルピロリジノン	2.50	3.12	6.24	6.24
脱イオン水	30.3	30.3	30.3	30.3
湿潤被覆 [μm]	50	100	100	200
乾燥被覆 [mg/m <sup>2</sup> ]				
PEDOT/PSS	200	500	1000	2000
ZONYL <sup>TM</sup> FSO 100	10	20	20	40

20

30

【0133】

上記の通りに試料IV～VIIの表面抵抗を決定し、結果を表6に示す。

40

【0134】

【表7】

表6:

性質	試料			
	IV	V	VI	VII
導電性層の厚さ[nm]	200	500	1000	2000
処理番号04と連続している伝導要素の $R_s$ (Ω/平方)	$3.4 \times 10^4$	675	200	95
処理番号03と連続している伝導要素の $R_s$ (Ω/平方)	$1.0 \times 10^3$	440	185	83
処理番号04と連続している伝導要素の部分/ 処理番号03と連続している伝導要素の部分の $R_s$ 比	34	1.5	1.1	1.1

10

【0135】

表6から、表面抵抗への支持体の影響は層厚さが増加するとともに有意に減少し、500nmより大きい層厚さにおいては有意な影響が観察されなかつたことがわかる。

【実施例4】

【0136】

実施例4において、伝導性要素はPEDOT/PSS、NDP01及びZONYL<sup>TM</sup> FSO 100より成り、N-メチルピロリジノンを含有する分散液からコーティングされた。支持体番号1~8上に表7に示す分散液の40mL/m<sup>2</sup>を40μmの湿润厚さまでコーティングすることにより、試料VII~XVを作製した。乾燥後、試料VII~XVはやはり表7に示す組成を有した。

20

【0137】

【表8】

表7: コーティング分散液の組成

成分[mL]	試料							
	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
処理番号	1	2	3	4	5	6	7	8
PEDOT/PSSの1.2%水性分散液	1668	1668	1668	1668	1668	1668	1668	1668
NDP01の17.8重量%水溶液	56	56	56	56	56	56	56	56
ZONYL <sup>TM</sup> FSO 100の2%水溶液	40	40	40	40	40	40	40	40
N-メチルピロリジノン	200	200	200	200	200	200	200	200
脱イオン水	2036	2036	2036	2036	2036	2036	2036	2036
被覆率[mg/m <sup>2</sup> ]								
PEDOT/PSS	200	200	200	200	200	200	200	200
NDP02	100	100	100	100	100	100	100	100
ZONYL <sup>TM</sup> FSO 100	8	8	8	8	8	8	8	8

30

【0138】

試料VII~XVの表面抵抗を上記の通りに決定し、結果を表8に示す。次いで試料を水中で処理し(水中でティッシュを用いて柔らかくこすり)、乾燥し、表面抵抗を決定した。水中における処理後の結果も表8に示す。

40

【0139】

表8から、ゼラチン(処理番号4及び6)を含有する表面要素と連続しているPEDOT/PSS-含有伝導性要素は、ゼラチンを含有しない表面要素と連続しているPEDOT/PSS-含有伝導性要素より有意に高い表面抵抗を示したことがわかる。

【0140】

【表9】

表8:

性質	試料							
	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
処理番号	1	2	3	4	5	6	7	8
処理前のコーティング層の $R_s$ ( $\Omega/\text{平方}$ )	$5.2 \times 10^3$	$3.8 \times 10^3$	$3.8 \times 10^3$	$1.8 \times 10^5$	$4.1 \times 10^3$	$2.5 \times 10^5$	$4.0 \times 10^3$	$9.7 \times 10^3$
処理後のコーティング層の $R_s$ ( $\Omega/\text{平方}$ )	$4.2 \times 10^5$	$6.5 \times 10^{12}$	$6.2 \times 10^{12}$	$9.9 \times 10^8$	$3.8 \times 10^{12}$	$9.0 \times 10^6$	$9.6 \times 10^5$	$1.1 \times 10^5$

10

## 【0141】

表8に示す結果は、用いられる特定の支持体が水を用いる処理後の層の表面抵抗に決定的な影響を有したことも示している。処理番号1、7及び8の場合、限界的な表面抵抗における増加が観察されたのみであり、顕微鏡下で層は除去されたと思われたのに層が不完全に除去されたことを示したが、処理番号2、3及び5（試料IX、X及びXII）の場合、約 $5 \times 10^{12}$  / 平方の表面抵抗が観察され、層のより完全な除去を示した。従つて2つの型の表面要素を用いて、処理後に $10^7$  のポテンシャル（potential） $R_s$  比が達成可能である。

20

## 【0142】

処理番号1、6、7及び8上にコーティングされた試料VIII、IX、XIV及びXVの場合、処理の間にティッシュを用いて十分にこすることにより、 $> 10^7$  / 平方の表面抵抗を得ることができた（表8に示されていない結果）。しかしながら、続くPRINTON<sup>TM</sup> CDL 1502i UV接触露出装置（AGFA GEVAERT N.V. から）上での $2 \text{ mW/cm}^2$  における200秒間の露出（=  $0.4 \text{ J/cm}^2$  の露出）は、表面抵抗における有意な増加なしで接着を強く向上させた。

---

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 01000731.8

(32)優先日 平成13年12月10日(2001.12.10)

(33)優先権主張国 歐州特許庁(EP)

(72)発明者 テレル, ダビド

ベルギー・ビー-2640モルトセル・セブテストラート27・コーポレートアイピーデパートメント3800・アグファ-ゲヴエルト内

審査官 新居田 知生

(56)参考文献 特開2000-153229(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 5/14

H01B 13/00