(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年8月13日(13.08.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/162131 A1

(51) 国際特許分類:
D01F 1/10 (2006.01)　*G03F 7/20* (2006.01)
G03F 7/023 (2006.01)　*G03F 7/40* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2020/001296

(22) 国際出願日：　2020年1月16日(16.01.2020)

(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 2019-021730　2019年2月8日(08.02.2019)　JP

(71) 出願人: 富山県(**TOYAMA PREFECTURE**) [JP/JP]; 〒9308501 富山県富山市新総曲輪１番７号 Toyama (JP). 日産化学株式会社(**NISSAN CHEMICAL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目５番１号 Tokyo (JP).

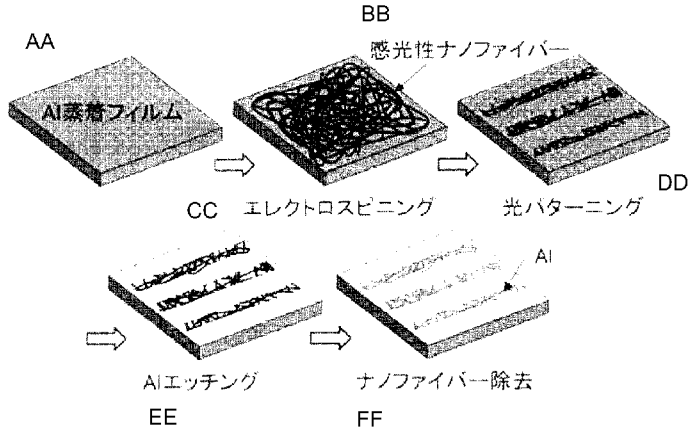
(72) 発明者: 横山　義之(**YOKOYAMA, Yoshiyuki**); 〒9300866 富山県富山市高田３８３ 富山県産業技術研究開発センター 機械電子研究所内 Toyama (JP). 岸岡 高広(**KISHIOKA, Takahiro**); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所(**HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE**); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台３丁目２番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) **Title:** PHOTOSENSITIVE FIBER FORMATION COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING FIBER PATTERN

(54) 発明の名称： 感光性繊維形成組成物及び繊維パターンの形成方法



AA　Al vapor deposition film
BB　Photosensitive nanofiber
CC　Electrospinning
DD　Optical patterning
EE　Al etching
FF　Removal of nanofibers

(57) **Abstract:** [Problem] The present invention addresses the problem of providing: a method for producing a metal pattern by processing a substrate having a metal layer at a surface thereof, using photosensitive fibers having a specific composition; a production method for a metal pattern; and a composition for producing the photosensitive fibers, and preferably providing a transparent interconnect pattern that is low-cost and is flexible. [Solution] The present invention provides a photosensitive fiber containing a positive photosensitive material. The positive photosensitive material may contain a novolac resin or the like. The production method for a metal pattern according to the present invention includes a first step for forming a fiber layer containing photosensitive fibers on a substrate having a metal layer at a surface thereof, a second step for exposing the fiber layer with light through a mask, a third step for developing the fiber layer using a developer liquid to form a photosensitive fiber pattern, and a fourth step for etching the metal layer using an etchant, and removing the photosensitive fibers, to form a reticulated metal pattern.

WO 2020/162131 A1

［続葉有］

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て：

— 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て（規則4.17(v)）

添付公開書類：

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：【課題】本発明の課題は、金属層を表面に有する基材を、特定の組成を有する感光性繊維を用いて加工した金属パターンの製造方法、金属パターンの製造方法、該感光性繊維を製造するための組成物を提供すること、好ましくは安価で柔軟な透明配線パターンを提供することである。【解決手段】本発明の感光性繊維はポジ型感光性材料を含む感光性繊維である。ポジ型感光性材料がノボラック樹脂等を含んでいてもよい。本発明の金属パターンの製造方法は、金属層を表面に有する基材上に、感光性繊維からなる繊維層を形成する第１工程、該繊維層を、マスクを介して露光する第２工程、該繊維層を、現像液により現像し、感光性繊維パターンを形成する第３工程、及び該金属層を、エッチング液にてエッチングし、さらに感光性繊維を除去し、網目状金属パターンを形成する第４工程を含む。

明　細　書

発明の名称 ： 感光性繊維形成組成物及び繊維パターンの形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、感光性繊維形成組成物及び繊維パターンの形成方法に関する。例えば感光性材料を含む感光性繊維を、表面に金属層を有する基板に被覆後、該感光性繊維をマスクとして金属をエッチングすることで、金属パターン付き基材を得ることができる。

背景技術

[0002] 近年、太陽電池やタッチパネルの需要拡大と共に、ＩＴＯ（Ｉｎｄｉｕｍ　Ｔｉｎ　Ｏｘｉｄｅ）膜を用いた透明導電性フィルムや透明配線パターンの市場が拡大している。しかし、レアメタルであるインジウムはコストが高く、脆弱で曲げ耐性もあまりないため、代替材料の開発が強く求められている。

[0003] 最近、エレクトロスピニング法（電界紡糸法）の発展によって、衣服・電池・医療等多くの分野で高分子ナノファイバーの利用が進み始めている。その中で、高分子ナノファイバーが持つ細かい網目構造をエッチングマスクとして利用し金属薄膜をエッチングすることで、可視光の波長よりも細かい金属ネットワーク構造からなる透明導電性フィルムを形成する手法が新たに研究されている。（非特許文献１、２）

[0004] また、特許文献１、２には、エレクトロスピニング法で得られる高分子ナノファイバーに感光性を付与し、堆積したナノファイバーシートを光で任意の形状にパターニングする技術（感光性ナノファイバー化技術）が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第２０１５/０５６７８９号パンフレット

特許文献2：国際公開第２０１６/１７１２３３号パンフレット

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Ｋｅｉｓｕｋｅ Ａｚｕｍａ，Ｋｏｉｃｈｉ Ｓａｋａｊｉｒｉ，Ｈｉｄｅｔｏｓｈｉ Ｍａｔｓｕｍｏｔｏ，Ｓｕｎｇｍｉｎ Ｋａｎｇ，Ｊｕｎｊｉ Ｗａｔａｎａｂｅ ａｎｄ Ｍａｓａｔｏｓｈｉ Ｔｏｋｉｔａ，Ｍａｔ．Ｌｅｔｔ．，１１５，１８７（２０１４）

非特許文献2：Ｔｉａｎｄａ Ｈｅ，Ａｏｚｈｅｎ Ｘｉｅ，Ｄａｒｒｅｌｌ Ｈ．Ｒｅｎｅｋｅｒ ａｎｄ Ｙｕ Ｚｈｕ，ＡＣＳ Ｎａｎｏ，８（５），４７８２（２０１４）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、金属層を表面に有する基材を、特定の組成を有する感光性繊維を用いて加工した金属パターンの製造方法、金属パターンの製造方法、該感光性繊維を製造するための組成物を提供することである。

上記課題の具体例の一例としては、透明導電性フィルムに感光性ナノファイバーを用いることで、ＩＴＯ膜に替わる安価で柔軟な透明配線パターン及び透明配線パターン付きフィルムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、フィルムに蒸着した金属薄膜上に、エレクトロスピニング法を用いて、特定組成を有する感光性高分子をナノファイバー（繊維）化して堆積し、フォトマスクを介して感光性繊維に光を照射し、配線状にパターニングした後、感光性繊維をエッチングマスクとして金属薄膜をエッチングすることで、耐屈曲性と導電性を両方合わせもつ金属の細い網目構造からなる配線パターンが形成できることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 即ち、本発明は以下に関する。

１．ポジ型感光性材料からなる感光性繊維であって、ポジ型感光性材料が、（メタ）アクリル樹脂又はポリビニルフェノール樹脂、並びに溶解抑制剤を

含む、感光性繊維。

２．（メタ）アクリル樹脂又はポリビニルフェノール樹脂、溶解抑制剤並びに溶剤を含む、感光性繊維を製造するための組成物。

３．さらに電解質を含む、上記２に記載の組成物。

４．上記２又は３に記載の組成物を紡糸する工程を含む、感光性繊維の製造方法。

５．基材上に、上記２又は３に記載の組成物を紡糸して、感光性繊維からなる繊維層を形成する第１工程、該繊維層を、マスクを介して露光する第２工程、及び該繊維層を、現像液により現像し、感光性繊維パターンを形成する第３工程を含む、感光性繊維パターンの製造方法。

６．金属層を表面に有する基材上に、感光性繊維からなる繊維層を形成する第１工程、該繊維層を、マスクを介して露光する第２工程、該繊維層を、現像液により現像し、感光性繊維パターンを形成する第３工程、及び該金属層を、エッチング液にてエッチングし、さらに感光性繊維を除去し、網目状金属パターンを形成する第４工程を含む、金属パターンの製造方法。

７．上記感光性繊維が、（ｉ）ノボラック樹脂及び溶解抑制剤を含むか、（ｉｉ）ポリビニルフェノール樹脂又は（メタ）アクリル樹脂、並びに光酸発生剤を含むか、（ｉｉｉ）光酸発生基を側鎖に有する構造単位を含むポリビニルフェノール樹脂又は（メタ）アクリル樹脂を含むか、あるいは（ｉｖ）ポリビニルフェノール樹脂又は（メタ）アクリル樹脂、並びに溶解抑制剤を含む、上記６に記載の金属パターンの製造方法。

８．上記網目状金属パターンの可視光の波長領域における光透過率が５％以上である、上記６又は７に記載の金属パターンの製造方法。

９．繰り返し屈曲試験で導電性を維持できる屈曲回数が１０回以上の金属パターンである、上記６乃至８何れか１項に記載の金属パターンの製造方法。

１０．金属層を表面に有する基材上に、感光性繊維からなる繊維層を形成する第１工程、該繊維層を、マスクを介して露光する第２工程、該繊維層を、現像液により現像し、感光性繊維パターンを形成する第３工程、及び該金属

層を、エッチング液にてエッチングし、さらに感光性繊維を除去し、網目状金属パターンを形成する第４工程を含む、金属パターン付き基材の製造方法。

１１．上記感光性繊維が、（ｉ）ノボラック樹脂及び溶解抑制剤を含むか、（ｉｉ）ポリビニルフェノール樹脂又は（メタ）アクリル樹脂、並びに光酸発生剤を含むか、（ｉｉｉ）光酸発生基を側鎖に有する構造単位を含むポリビニルフェノール樹脂又は（メタ）アクリル樹脂を含むか、あるいは（ｉｖ）ポリビニルフェノール樹脂又は（メタ）アクリル樹脂、並びに溶解抑制剤を含む、上記１０に記載の金属パターン付き基材の製造方法。

１２．上記１０又は上記１１に記載の金属パターン付き基材の製造方法で製造された金属パターン付き基材。

１３．上記網目状金属パターンの可視光の波長領域における光透過率が５％以上である、上記１２に記載の金属パターン付き基材。

１４．繰り返し屈曲試験で導電性を維持できる屈曲回数が１０回以上である、上記１２又は１３に記載の金属パターン付き基材。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、複雑で微細なレジストパターンを簡便に作製し得る感光性繊維及び該感光性繊維を用いて形成された繊維パターン、並びにそれらの製造方法を提供し得る。

また本発明によれば、上記の感光性繊維を製造するための組成物（感光性繊維形成組成物）を提供できる。

また本発明によれば、上記の繊維パターンにより形成する金属パターン、金属パターンを有する基材、並びにそれらの製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]感光性繊維を用いた透明配線パターンの形成方法の模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] １．感光性繊維およびその製造方法

本発明の繊維は、ポジ型感光性材料を含むことを主たる特徴とする。すな

わち、本発明の繊維は、好ましくはポジ型感光性材料を少なくとも含む原料組成物を紡糸（より好ましくは電界紡糸）して得られる繊維である。

本発明において、ポジ型感光性材料を含む繊維を「ポジ型感光性繊維」と称する場合がある。

[0013] 本発明の繊維の直径は、繊維の用途等に応じて適宜調整でき、特に限定されないが、ディスプレイや半導体で使用される各種基板を加工する時のエッチングマスク、医療用材料、化粧用材料等に適用する観点から、本発明の繊維は直径がナノメートルオーダー（例、１～１０００ｎｍ）の繊維（ナノ繊維）及び／またはマイクロメートルオーダー（例、１～１０００μｍ）の繊維（マイクロ繊維）であることが好ましい。本発明において、繊維の直径は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）にて測定される。

[0014] 本発明において「ポジ型感光性材料」とは、光の作用により、アルカリ難溶性又は不溶性から、アルカリ易溶性となる材料（例えば、ポジ型フォトレジスト、ポジ型感光性樹脂組成物等）をいう。

[0015] ポジ型感光性材料は、繊維状にし得るものであれば特に制限されず、従来から、ポジ型フォトレジストやポジ型感光性樹脂組成物等として用いられている公知の材料を用いればよい。例えば、（ｉ）ノボラック樹脂及び溶解抑制剤；（ｉｉ）ポリビニルフェノール樹脂又は（メタ）アクリル樹脂、並びに光酸発生剤；（ｉｉｉ）光酸発生基を側鎖に有する構造単位を含むポリビニルフェノール樹脂又は（メタ）アクリル樹脂；等が挙げられる。

または、（ｉｖ）ポリビニルフェノール樹脂又は（メタ）アクリル樹脂、並びに溶解抑制剤も、ポジ型感光性樹脂組成物等として用いられるポジ型感光性材料である。

[0016] 本発明において用いられるポジ型感光性材料は、上記の（ｉ）を含むか、上記の（ｉｉ）を含むか、上記の（ｉｉｉ）を含むか、あるいは上記の（ｉｖ）を含んでよい。

[0017] ノボラック樹脂は、従来、ポジ型感光性材料において用いられているものを制限なく使用し得るが、例えば、フェノール類とアルデヒド類とを酸触媒

の存在下で重合させて得られる樹脂等が挙げられる。

[0018] 上記のフェノール類としては、例えば、フェノール、ｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール等のクレゾール類；２，３－キシレノール、２，４－キシレノール、２，５－キシレノール、２，６－キシレノール、３，４－キシレノール、３，５－キシレノール等のキシレノール類；ｏ－エチルフェノール、ｍ－エチルフェノール、ｐ－エチルフェノール、２－イソプロピルフェノール、３－イソプロピルフェノール、４－イソプロピルフェノール、ｏ－ブチルフェノール、ｍ－ブチルフェノール、ｐ－ブチルフェノール、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール等のアルキルフェノール類；２，３，５－トリメチルフェノール、３，４，５－トリメチルフェノール等のトリアルキルフェノール類；レゾルシノール、カテコール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、フロログリシノール等の多価フェノール類；アルキルレゾルシン、アルキルカテコール、アルキルハイドロキノン等のアルキル多価フェノール類（いずれのアルキル基も炭素数１～４である）；α－ナフトール、β－ナフトール、ヒドロキシジフェニル、ビスフェノールＡ等が挙げられる。これらのフェノール類は、単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0019] 上記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、アセトアルデヒド等が挙げられる。これらのアルデヒド類は、単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0020] 上記酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、亜リン酸等の無機酸類；蟻酸、シュウ酸、酢酸、ジエチル硫酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸類；酢酸亜鉛等の金属塩類等が挙げられる。

[0021] ノボラック樹脂の重量平均分子量は特に制限されないが、好ましくは５００～５０，０００であり、解像度および紡糸性の観点から、より好ましくは、１，５００～１５，０００である。

[0022] 本発明において「重量平均分子量」とは、ゲルパーミエーションクロマト

グラフィー（ＧＰＣ）にて測定される、ポリスチレン換算の分子量をいう。

[0023] 溶解抑制剤は、従来から、ポジ型感光性材料において感光剤として用いられているものを制限なく使用し得るが、例えば、１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル等のナフトキノンジアジド化合物等が挙げられ、好ましくは１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステルである。

[0024] 溶解抑制剤の含有量は、ノボラック樹脂１００重量部に対して、通常５～５０重量部であり、好ましくは１０～４０重量部である。

[0025] ポリビニルフェノール樹脂は、従来から、ポジ型感光性材料において用いられているものを制限なく使用し得るが、例えば、ヒドロキシスチレン類をラジカル重合開始剤の存在下で重合させて得られる樹脂等が挙げられる。

[0026] 上記のヒドロキシスチレン類としては、例えば、ｏ－ヒドロキシスチレン、ｍ－ヒドロキシスチレン、ｐ－ヒドロキシスチレン、２－（ｏ－ヒドロキシフェニル）プロピレン、２－（ｍ－ヒドロキシフェニル）プロピレン、２－（ｐ－ヒドロキシフェニル）プロピレン等が挙げられる。これらのヒドロキシスチレン類は、単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0027] 上記のラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジブチルパーオキサイド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリル等のアゾビス化合物等が挙げられる。

[0028] ポリビニルフェノール樹脂の重量平均分子量は特に制限されないが、好ましくは５００～５０，０００であり、解像性および紡糸性の観点から、より好ましくは、１，５００～２５，０００である。

[0029] （メタ）アクリル樹脂は、従来、ポジ型感光性材料において用いられているものを制限なく使用し得るが、例えば、（メタ）アクリル基を有する重合性単量体をラジカル重合開始剤の存在下で重合させて得られる樹脂等が挙げられる。

上記の（メタ）アクリル基を有する重合性単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチルエステル、（メタ）アクリル酸エチルエステル、（メタ）アクリル酸プロピルエステル、（メタ）アクリル酸ブチルエステル、（メタ）アクリル酸ペンチルエステル、（メタ）アクリル酸ヘキシルエステル、（メタ）アクリル酸ヘプチルエステル、（メタ）アクリル酸オクチルエステル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシルエステル、（メタ）アクリル酸ノニルエステル、（メタ）アクリル酸デシルエステル、（メタ）アクリル酸ウンデシルエステル、（メタ）アクリル酸ドデシルエステル、（メタ）アクリル酸トリフルオロエチルエステル、及び（メタ）アクリル酸テトラフルオロプロピルエステル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル；ジアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド；（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、（メタ）アクリル酸ジアルキルアミノエチルエステル、（メタ）アクリル酸グリシジルエステル、（メタ）アクリル酸、α－ブロモ（メタ）アクリル酸、α－クロル（メタ）アクリル酸、β－フリル（メタ）アクリル酸、及びβ－スチリル（メタ）アクリル酸等が挙げられる。これらの（メタ）アクリル基を有する重合性単量体は、単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0030] 上記のラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジブチルパーオキサイド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリル等のアゾビス化合物等が挙げられる。

[0031] また、上記（メタ）アクリル樹脂は、（メタ）アクリル基を有する重合性単量体に加えて、スチレン、ビニルトルエン、α－メチルスチレン等のα－位又は芳香族環において置換されている重合可能なスチレン誘導体；アクリロニトリル、ビニル－ｎ－ブチルエーテル等のビニルアルコールのエステル類；マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル等のマレイン酸モノエステル；フマール酸、ケイ皮酸、α－シアノケイ皮酸、イタコン酸、クロトン酸等の重合

性単量体の１種又は２種以上が共重合されていてもよい。

[0032] なお、本明細書中、「（メタ）アクリル」は「アクリル」及び「メタクリル」の両方を意味する。

[0033] （メタ）アクリル樹脂の重量平均分子量は特に制限されないが、好ましくは５００～５００，０００であり、解像性および紡糸性の観点から、より好ましくは、１，５００～１００，０００である。

[0034] ポリビニルフェノール樹脂又は（メタ）アクリル樹脂は、酸不安定保護基によって保護されているアルカリ可溶基を側鎖に有する構造単位を含むことが好ましい。

[0035] 上記の酸不安定保護基としては、例えば、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルメチル基、ｔｅｒｔ－アミロキシカルボニル基、ｔｅｒｔ－アミロキシカルボニルメチル基、１，１－ジエチルプロピルオキシカルボニル基、１，１－ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、１－エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、１－エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、１－エチル－２－シクロペンテニルオキシカルボニル基、１－エチル－２－シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、１－エトキシエトキシカルボニルメチル基、２－テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、２－テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基、テトラヒドロフラン－２－イル基、２－メチルテトラヒドロフラン－２－イル基、テトラヒドロピラン－２－イル基、２－メチルテトラヒドロピラン－２－イル基等が挙げられる。

[0036] 上記のアルカリ可溶基としては、例えば、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基等が挙げられる。

[0037] 酸不安定保護基によって保護されているアルカリ可溶基を側鎖に有する構造単位を含むポリビニルフェノール樹脂又は（メタ）アクリル樹脂は、例えば、ポリビニルフェノール樹脂又は（メタ）アクリル樹脂のアルカリ可溶基に、酸不安定保護基を化学反応させて導入することによって製造し得る。また、ポリビニルフェノール樹脂又は（メタ）アクリル樹脂の原料モノマーに

、酸不安定保護基によって保護されているアルカリ可溶基を側鎖に有する構造単位に対応する単量体を混合し、得られたモノマー混合物を共重合することによっても製造し得る。

[0038] 光酸発生剤は、光の作用により直接若しくは間接的に酸を発生する化合物であれば特に制限はなく、例えば、ジアゾメタン化合物、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、ニトロベンジル化合物、鉄アレーン錯体、ベンゾイントシラート化合物、ハロゲン含有トリアジン化合物、シアノ基含有オキシムスルホナート化合物及びナフタルイミド系化合物等が挙げられる。

[0039] 光酸発生剤の含有量は、ポリビニルフェノール樹脂又は（メタ）アクリル樹脂１００重量部に対して、通常０．１～５０重量部であり、好ましくは３～３０重量部である。

[0040] 光酸発生基を側鎖に有する構造単位を含むポリビニルフェノール樹脂又は（メタ）アクリル樹脂は、例えば、ポリビニルフェノール樹脂又は（メタ）アクリル樹脂の原料モノマーに、上記の光酸発生剤をモノマーとして混合し、得られたモノマー混合物を共重合することによって製造し得る。

[0041] 光酸発生基を側鎖に有する構造単位を含むポリビニルフェノール樹脂の重量平均分子量は特に制限されないが、好ましくは５００～５０，０００であり、解像性および紡糸性の観点から、より好ましくは、１，５００～２５，０００である。

[0042] 光酸発生基を側鎖に有する構造単位を含む（メタ）アクリル樹脂の重量平均分子量は特に制限されないが、好ましくは５００～５００，０００であり、解像性および紡糸性の観点から、より好ましくは、１，５００～１０，０００である。

[0043] ポジ型感光性材料は、自体公知の方法で製造すればよく、例えば、（ｉ）ノボラック樹脂及び溶解抑制剤を含むポジ型感光性材料（ポジ型フォトレジスト）は、特公平７－６６１８４号公報等に記載の方法で、（ｉｉ）ポリビニルフェノール樹脂又はアクリル樹脂及び光酸発生剤を含むポジ型感光性材料（ポジ型フォトレジスト）は、特公平７－６６１８４号公報、特開２００

７－７９５８９号公報、又は特開平１０－２０７０６６号公報等に記載の方法で、（ｉｉｉ）光酸発生基を側鎖に有する構造単位を含むポリビニルフェノール樹脂又はアクリル樹脂を含むポジ型感光性材料（ポジ型フォトレジスト）は、特開平９－１８９９９８号公報、特開２００２－７２４８３号公報、特開２０１０－８５９７１号公報、又は特開２０１０－２５６８５６号公報等に記載の方法で製造できる。または、市販品を使用してもよい。

[0044] （ｉｖ）のポジ型感光性材料の製造に関して、特許第５０９３５２５号等に記載の方法で製造できる。

[0045] 本発明の繊維は、好適には、ポジ型感光性材料、並びに、溶剤を含有する感光性繊維製造用組成物を紡糸して、製造される。

[0046] 溶剤は、ポジ型感光性材料を均一に溶解又は分散し得、且つ、各材料と反応しないものであれば特に制限されないが、極性溶剤が好ましい。

当該極性溶剤としては、例えば、水、メタノール、エタノール、２－プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン及びヘキサフルオロイソプロパノール等が挙げられ、感光性繊維製造用組成物の紡糸し易さの観点から、好ましくはプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート又はヘキサフルオロイソプロパノールである。

[0047] 溶剤は単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

[0048] 本発明の繊維は、好適には、ポジ型感光性材料、並びに溶剤、さらに電解質を含有する感光性繊維製造用組成物（以下、単に「本発明の組成物」とも称する）を紡糸して、製造される。

[0049] 当該電解質としては、例えば、テトラブチルアンモニウムクロリド等が挙げられる。

[0050] 本発明の組成物におけるポジ型感光性材料の含有量は、解像性および紡糸性の観点から、溶剤を除く感光性繊維製造用組成物の固形分を基準に、好ましくは６０～１００重量％であり、より好ましくは６０～９５重量％であり

、特に好ましくは７０～９０重量％である。

[0051] 本発明の組成物は、本発明の目的を著しく損なわない限り、ポジ型感光性材料以外に、繊維製造用組成物に通常使用される添加剤を必要に応じて含んでもよい。当該添加剤としては、例えば、界面活性剤、レオロジー調整剤、薬剤、微粒子等が挙げられる。

[0052] 本発明の組成物は、ポジ型感光性材料を溶剤に混合するか、或いは、これらに上記の添加剤をさらに混合して調製される。混合方法は特に制限されず、自体公知の方法又はそれに準ずる方法によって混合すればよい。

[0053] 本発明の組成物を紡糸する方法は、繊維を形成できるものであれば特に制限されず、例えば、メルトブロー法、複合溶融紡糸法、電界紡糸法等が挙げられるが、極細繊維（ナノ繊維、マイクロ繊維）の形成能の観点から、電界紡糸法が好ましい。

[0054] 電界紡糸法は、公知の紡糸方法であり、公知の電界紡糸装置を用いて行うことができる。本発明の組成物をノズル（例、ニードル等）の先端から吐出する速度（吐出速度）；印加電圧；本発明の組成物を吐出するノズルの先端から、これを受け取る基板までの距離（吐出距離）等の各種条件は、製造する繊維の直径等に応じて適宜設定できる。吐出速度は、通常０．１～１００μｌ／ｍｉｎであり、好ましくは０．５～５０μｌ／ｍｉｎであり、より好ましくは１～２０μｌ／ｍｉｎである。印加電圧は、通常０．５～８０ｋＶであり、好ましくは１～６０ｋＶであり、より好ましくは３～４０ｋＶである。吐出距離は、通常１～６０ｃｍであり、好ましくは２～４０ｃｍであり、より好ましくは３～３０ｃｍである。

[0055] また電界紡糸法は、ドラムコレクター等を用いて行ってもよい。ドラムコレクター等を用いることにより、繊維の配向性を制御することができる。例えば、ドラムを低速回転した場合は不織布等を得ることができ、高速回転した場合は配向性繊維シート等を得ることができる。これは半導体材料（例、基板等）を加工する時のエッチングマスク材料等を作製するときに有効である。

[0056] 本発明の繊維の製造方法は、上述の紡糸工程に加えて、紡糸した繊維を、特定の温度で加熱する工程を更に含んでもよい。適用された繊維は、導電層のマスクとして機能させるため、導電層と密着させる必要がある。この密着が不十分であると、得られる繊維ネットワーク構造に断線等の欠陥が生じ、導電性が低下する恐れがある。適用された繊維の導電層に対する密着性を高める方法としては、例えば繊維のガラス転移温度以上で加熱することが効果的である。

[0057] 紡糸した繊維を加熱する温度は、通常７０～３００℃の範囲であり、好ましくは８０～２５０℃であり、より好ましくは９０～２００℃である。

[0058] 紡糸した繊維の加熱方法は、上記の加熱温度で加熱し得るものであれば特に制限されず、自体公知の方法又はそれに準ずる方法で適宜加熱することができる。該加熱方法の具体例としては、大気下にてホットプレート又はオーブン等を使用する方法等が挙げられる。

[0059] 紡糸した繊維を加熱する時間は、加熱温度等に応じて適宜設定し得るが、架橋反応速度、生産効率の観点から、１分～４８時間が好ましく、５分～３６時間がより好ましく、１０分～２４時間が特に好ましい。

[0060] 本発明の繊維は感光性を有する。従って、半導体材料（例、基板等）を加工する時のエッチングマスク材料、医療用材料又は化粧用材料等の作製に用いることができる。特に、ナノ繊維、マイクロ繊維は、細孔を有するエッチングマスク、パターンを有する細胞培養基材（生体模倣基材、例えば培養細胞の劣化を防ぐための、血管細胞等との共培養用基材等）等の作製に好適に用いることができる。

[0061] ２．感光性繊維パターン及び感光性繊維パターン付き基材の製造方法

本発明の繊維は、感光性を有することから、繊維を集合させた繊維層を形成して、該繊維層に直接リソグラフィー処理を施すことで、本発明の繊維がポジ型感光性繊維であるため、露光部の繊維が可溶化して除去され、未露光部が残存する繊維パターンが形成される。ナノ繊維及び／又はマイクロ繊維の繊維層にリソグラフィー処理を施すことで、複雑で微細な繊維パターンの

形成が可能である。

[0062] 繊維層における繊維は、一次元、二次元あるいは三次元状態で集合しており、集合状態は規則性を持っていても持たなくても良い。また、本発明でいう「パターン」とは、主に直線、曲線及びこれらの組み合わせから構成される、図案、模様等の空間的な物の形として認識されるものを指す。また、パターンは任意の形状であれば良く、パターン自体に規則性があっても無くても良い。

[0063] 本発明は、基材上に、上記感光性繊維製造用組成物を紡糸して、感光性繊維（好ましくは、本発明の繊維）からなる繊維層を形成する第１工程、該繊維層を、マスクを介して露光する第２工程、及び該繊維層を、現像液により現像し、感光性繊維パターンを形成する第３工程を含む、感光性繊維パターンの形成方法を提供する。当該方法は、繊維パターンの製造方法とも言い得る。また当該方法によれば、繊維パターン付き基材を製造し得ることから、当該方法は、繊維パターン付き基材の製造方法とも言い得る。

[0064] ［第１工程］

第１工程は、基材上に、上記感光性繊維製造用組成物を紡糸して、感光性繊維（好ましくは、本発明の繊維）からなる繊維層を形成する工程である。

感光性繊維（好ましくは、本発明の繊維）からなる繊維層を基材上に形成する方法は特に制限されず、例えば、本発明の組成物を基材上に直接紡糸して繊維層を形成してもよい。

[0065] 当該基材は、リソグラフィー処理に対して変形、変性等を起こさない材質の基材であれば特に限定されず、例えば、樹脂、ガラス、セラミックス、プラスチック、シリコン等の半導体、フィルム、シート、板、布（織布、編布、不織布）、糸等を用いることができる。

基材の材質としての樹脂は天然樹脂又は合成樹脂いずれでもよい。天然樹脂としてはセルロース、三酢酸セルロース（ＣＴＡ）、デキストラン硫酸を固定化したセルロース等、合成樹脂としてはポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）、ポリエステル系ポリマーアロイ（ＰＥＰＡ）、ポリスチレン（ＰＳ）、

ポリスルホン（ＰＳＦ）、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリウレタン（ＰＵ）、エチレンビニルアルコール（ＥＶＡＬ）、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリエステル（ＰＥ）（例えばポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ））、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、各種イオン交換樹脂又はポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）等が好ましく用いられるが、後述する繰り返し屈曲性（耐屈曲性）を有するためには、ポリエステル（ＰＥ）であることが好ましく、ポリエステル（ＰＥ）の中でもポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）であることが特に好ましい。

[0066] 繊維層における繊維のパターン形成後の目付け（基材上の単位面積当たりの担持量）は特に制限されないが、例えば、厚さ５μｍ～５０μｍ程度の繊維層が形成される量であってもよい。

[0067] ［第２工程］

第２工程は、上記第１工程において基材上に形成した繊維を、マスクを介して露光する工程である。当該露光は、例えば、ｇ線（波長４３６ｎｍ）、ｈ線（波長４０５ｎｍ）、ｉ線（波長３６５ｎｍ）、水銀ランプ、各種レーザー（例、ＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）、Ｆ２エキシマレーザー（波長１５７ｎｍ）等のエキシマレーザー）、ＥＵＶ（極端紫外線、波長１３ｎｍ）、ＬＥＤ等により行うことができる。

[0068] 感光性繊維を露光した後、必要に応じて該繊維を加熱（Ｐｏｓｔ Ｅｘｐｏｓｕｒｅ Ｂａｋｅ：ＰＥＢ）してもよい。加熱温度は、加熱時間等に応じて適宜設定し得るが、通常８０～２００℃である。また、加熱時間は、加熱温度等に応じて適宜設定し得るが、通常１～２０分間である。

[0069] ［第３工程］

第３工程は、上記第２工程において露光し、必要に応じて加熱した繊維を、現像液により現像する工程である。当該現像液には、感光性組成物のパターン形成のために通常使用される現像液を適宜用いることができる。上記第

３工程において使用される現像液は、より好ましくは水又は有機溶媒を含む。

[0070] 水は、水単独でもよいし、各種アルカリ性水溶液（例、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類；エチルアミン、Ｎ－プロピルアミン等の第一アミン類；ジエチルアミン、ジ－Ｎ－ブチルアミン等の第二アミン類；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第４級アンモニウム塩；ピロール、ピペリジン等の環状アミン類；等のアルカリ類の水溶液）でもよい。

[0071] 有機溶媒としては、例えば、アルコール類（例、１－ブタノール、２－ブタノール、イソブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、３－ペンタノール、１－ヘプタノール、２－ヘプタノール、ｔｅｒｔ－アミルアルコール、ネオペンチルアルコール、２－メチル－１－プロパノール、２－メチル－１－ブタノール、２－メチル－２－ブタノール、３－メチル－１－ブタノール、３－メチル－３－ペンタノール、シクロペンタノール、１－ヘキサノール、２－ヘキサノール、３－ヘキサノール、２，３－ジメチル－２－ブタノール、３，３－ジメチル－１－ブタノール、３，３－ジメチル－２－ブタノール、２－ジエチル－１－ブタノール、２－メチル－１－ペンタノール、２－メチル－２－ペンタノール、２－メチル－３－ペンタノール、３－メチル－１－ペンタノール、３－メチル－２－ペンタノール、３－メチル－３－ペンタノール、４－メチル－１－ペンタノール、４－メチル－２－ペンタノール、４－メチル－３－ペンタノール、１－ブトキシ－２－プロパノール及びシクロヘキサノール等）及び通常のレジスト組成物等に使用される溶媒（例、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチル

エーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、２－ヒドロキシプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、エトシキ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－３－メチルブタン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等）等が挙げられる。

[0072] 第３工程において使用される現像液は、水、乳酸エチル又はテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液が好ましく、水又は乳酸エチルが特に好ましい。現像液のｐＨは中性付近又は塩基性が好ましく、また、現像液は、界面活性剤等の添加剤を含んでもよい。

[0073] 上記の工程を経て基材上に作製された本発明の感光性繊維パターンは、基材とともに使用されるか、或いは、基材から分離して使用される。

[0074] 本発明の感光性繊維パターンが基材とともに使用される場合、当該基材（すなわち、本発明の感光性繊維パターンを表面に有する基材）は、本発明の感光性繊維パターンがナノ繊維及び／又はマイクロ繊維で形成されたものであれば、半導体等の基板加工に用いられるエッチングマスク、細胞培養足場材料等として好適に使用できる。なお、本発明の感光性繊維パターンを表面に有する基材を、細胞培養足場材料として使用する場合、基材はガラス又はプラスチックであることが好ましい。

[0075] ３．金属パターン及び金属パターン付き基材の製造方法

本発明は、金属層を表面に有する基材上に、感光性繊維（好ましくは、本発明の繊維）からなる繊維層を形成する第１工程、該繊維層を、マスクを介して露光する第２工程、該繊維層を、現像液により現像し、感光性繊維パターンを形成する第３工程、及び該金属層を、エッチング液にてエッチングし

、さらに感光性繊維を除去し、金属パターンを形成する第４工程を含む、金属パターンの製造方法を提供することができる。

[0076] 金属パターンの製造方法の第１工程と前記感光性繊維パターンの製造方法の第１工程との違いは、基材表面に金属層を有する部分である。

[0077] ［第１工程］

第１工程は、金属層を表面に有する基材上に、感光性繊維からなる繊維層を形成する工程である。

当該金属は、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、クロム、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、オスミウム、チタン、イリジウム、白金、金、アルミニウムなどの金属やこれらの金属の合金が挙げられるが、本発明の金属パターンとしてはこれらに制限されることなく、いかなる導電性金属にも適応することができる。また本発明の金属パターンを利用した透明導電性フィルムを提供する上では、導電性の観点から銅、銀、アルミニウムが好ましく、またフレキシブル透明電極（透明導電膜）を提供する上では、アルミニウム、銅等の金属又は合金が好ましく、さらに軽量さと低価格の観点からアルミニウムがより好ましい。

[0078] ［第２工程］

第２工程は、上記第１工程において金属層を表面に有する基材上に形成した繊維を、マスクを介して露光する工程である。

当該第２工程における露光する光および露光後の繊維加熱について、上述「２」の第２工程に記載されている内容を参考できる。

[0079] ［第３工程］

第３工程は、上記第２工程において露光し、必要に応じて加熱した繊維を、現像液により現像する工程である。

当該第３工程に使用される現像液について、上述の「２」の第３工程に記載されている内容を参考にできる。

[0080] ［第４工程］

第４工程は、第３工程において現像された繊維層部分に対応する金属層を

、エッチング液にてエッチングし、さらに感光性繊維を除去し、金属パターンを形成する工程である。

エッチングに関して、繊維で被覆されていない金属層領域を除去する方法としては、金属層を形成する金属の特性に依存するが、例えば、塩酸、硝酸などの酸性水溶液、または水酸化ナトリウムや水酸化カリウム水溶液に浸漬し、金属をイオン化あるいは錯イオン化させることなどにより上記水溶液中に溶解させる湿式法が挙げられる。浸漬時間や温度などは使用する上記の水溶液の種類や濃度及び溶解させる金属層の種類や厚みに応じて適宜選択することができ、必要に応じて、有機系ガスやハロゲン系ガスを使用した乾式法によって代えることができる。

感光性繊維で被覆されていない金属層領域を除去した後は、金属がイオン化あるいは錯イオン化した化合物や水溶液中に含まれている溶質などの不純物を除くために、感光性繊維で被覆された金属パターンを含む基板を水などで十分に洗浄することが好ましい。その後、金属パターンを被覆する感光性繊維を除去する。感光性繊維は、通常有機溶剤で完全に除去できる。例えば、アセトンで除去することが可能である。

これにより、金属の細い網目構造からなる金属パターン、すなわち網目状金属パターン、あるいは網目状金属パターンを配線とする配線パターンを基材上に形成することができる。

[0081] 上記感光性繊維が除去された後、網目状金属パターンの可視光の波長領域における光透過率が、例えば５％以上であり、例えば８％以上であり、例えば１０％以上であり、例えば１５％以上であり、例えば２０％以上であり、例えば３０％以上であり、例えば４０％以上であり、例えば５０％以上であり、例えば６０％以上である。

[0082] 上記の工程を経て基材上に作製された本発明の金属パターンは、基材とともに使用されるか、或いは、基材から分離して使用される。基材とともに使用される場合は、金属パーン付き基材になる。

[0083] ＜繰り返し屈曲性（耐屈曲性）＞

本願の金属パターン、及び金属パターン付き基材は、繰り返しの屈曲に対して耐性を有する。具体的には、実施例に記載のように曲げ半径２ｍｍの屈曲を、例えば２回以上、５回以上、１０回以上、５０回以上、１００回以上、又は２００回以上行っても、金属パターンのシート抵抗の変化率が少ない（例えば、屈曲前と比較したシート抵抗の変化率が１０％以内である）。

[0084] 光透過率、シート抵抗値及び繊維被覆率の関係の一例として、以下の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

上記網目状金属パターンの可視光の波長領域における光透過率が５～１１％の場合、シート抵抗値は５～９Ω／□、繊維被覆率は７５％～９０％であり、上記網目状金属パターンの可視光の波長領域における光透過率が１２％以上（例えば１５％以上、例えば２０％以上、例えば３０％以上、例えば４０％以上、例えば５０％以上、例えば６０％以上）の場合、シート抵抗値は１０～５００Ω／□、繊維被覆率は１～７０％である。

実施例

[0085] 以下、本発明に係る具体例を説明するが、これによって本発明は何ら限定されるものではない。

[0086] ［重量平均分子量の測定］

本実施例において、重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定した。測定に用いた装置、測定条件は次の通りである。

装置：ＴＯＳＯＨ ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ ｓｙｓｔｅｍ

カラム：Ｓｈｏｄｅｘ（登録商標）ＫＦ－８０３Ｌ、ＫＦ－８０２及びＫＦ－８０１

カラム温度：４０℃

溶離液：ＤＭＦ

流量：０．６ｍｌ／分

検出器：ＲＩ

標準試料：ポリスチレン

[0087] 「実施例１」

＜ａ.共重合体の製造＞

ベンジルアクリレート１０ｇ、アクリル酸１．１２ｇをテトラヒドロフラン５０ｍｌに溶解し、１０分間窒素バブリングを行った。続いて、重合開始剤として２，２‘－アゾビス(イソ酪酸)ジメチル０．０１８ｇを加え、窒素雰囲気下，７０℃で過熱還流して、６時間重合を行った。重合後、ｎ－ヘキサン１Ｌに溶液を注ぎ、ポリマーを析出させ、濾別、乾燥して、白色のポリマーを得た。得られたポリマーの構造は、種々の分析法からベンジルアクリレート構造のモル分率８０％、アクリル酸構造のモル分率２０％のポリマーであることがわかった。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によりテトラヒドロフラン中で、このポリマーのポリスチレン換算の分子量を調べたところ、重量平均分子量（Ｍｗ）は２５，９００であった。

[0088] ＜ｂ.感光性繊維製造用組成物の調製＞

上記の共重合体１０ｇ、溶解抑制剤（ナフトキノンジアゾスルホン酸エステル化合物）３ｇ、電解質（テトラブチルアンモニウムクロリド）０．１ｇを有機溶剤（ヘキサフルオロイソプロパノール）４０ｇに溶解し、ポジ型の感光性繊維製造用組成物を調製した。また、この組成物から溶剤成分を乾燥除去した後の固形成分のガラス転移温度を、示差走査熱量計（ＤＳＣ）により調べたところ、ガラス転移温度は２８．５℃であった。

[0089] ＜ｃ.電界紡糸法による繊維の製造方法＞

本実施例において、電界紡糸法による繊維の製造は、エスプレイヤーＥＳ－２０００（株式会社フューエンス製）を用いて実施した。繊維製造用組成物は、１ｍｌのロック式ガラス注射筒（アズワン株式会社製）に注入し、針長１３ｍｍのロック式金属製ニードル２４Ｇ（武蔵エンジニアリング株式会社製）を取り付けた。ニードル先端から繊維を受け取る基板までの距離（吐出距離）は１０ｃｍ、印加電圧は５ｋＶ、吐出速度は１０μｌ／ｍｉｎ、吐出時間は５秒とした。また、電界紡糸中の実験室内の温度は２３℃とした。

[0090] ＜ｄ.感光性繊維のパターニング＞

感光性繊維製造用組成物を電界紡糸法にて、静置したアルミニウム蒸着ＰＥＴフィルム（ＰＥＴフィルムの厚み１２μｍ、アルミニウム蒸着膜の厚み５０ｎｍ）のアルミ蒸着膜面に紡糸を行い、直径約３００ｎｍの繊維の絡み合いからなる繊維層を形成した。この時、被覆率（アルミニウム蒸着ＰＥＴフィルムを繊維層の繊維が覆っている割合）は、約４０％であった。次いで、４０℃のオーブンで５分間加熱を行い、繊維層中の残留溶媒の除去と、繊維の熱ダレを利用して繊維層をアルミニウム蒸着ＰＥＴフィルムに密着させた。次に、超高圧水銀ランプを光源に用いて、繊維層を、最小線幅５０μｍの配線パターンを含む回路パターンが描かれているフォトマスクを介してコンタクト露光した。露光波長は、３５０ｎｍ～４５０ｎｍまでのブロードバンド露光とし、露光量は、ｉ線波長にて測定し、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}とした。繊維層の露光後、現像液（金属腐食防止剤を含有させたアルカリ性水溶液（水酸化テトラメチルアンモニウム０．０２３８％）に２分間暴露し、次いで、純水で５分間リンスした。その後、４０℃のオーブンで５分間加熱して乾燥させ、アルミニウム蒸着ＰＥＴフィルム上に、線幅５０μｍの配線パターンを有する繊維層を得た。

[0091] ＜ｅ.アルミニウム蒸着ＰＥＴフィルムのエッチング＞

上記の線幅５０μｍの配線パターンを有する繊維層を形成したアルミニウム蒸着ＰＥＴフィルムを、アルミニウムエッチング液Ｐｕｒｅ　Ｅｔｃｈ　ＡＳ１（リン酸・硝酸・酢酸系、林純薬工業株式会社製）に浸漬し、繊維層をエッチングマスクとして、アルミニウムのウェットエッチングを行った（２５℃、５分）。その後、繊維層を有機溶剤（アセトン）で完全に除去すると、ＰＥＴフィルム上に、線幅約３００ｎｍの細いアルミニウムの網目状ネットワーク構造からなる最小線幅５０μｍの配線パターンを含む回路パターンを形成することができた。

[0092] ＜ｆ.配線パターンの電気・光学・機械特性）

線幅約３００ｎｍの細いアルミニウムの網目状ネットワーク構造からなる回路パターン部分の電気特性を４端子抵抗測定法により測定した。その結果

、導電性を示すことが確認され、シート抵抗は約１０Ω／□であった。この時、導電性に異方性は見られなかった。次に、紫外可視分光光度計および目視により光学特性を計測・観察した。その結果、網目状金属パターンにより形成された配線パターンの、網目状金属パターン部分は、可視光の波長領域３８０ｎｍ～７８０ｎｍにおいて光透過率約６０％を示し、目視によっても透明であることが確認できた。次に、曲げ半径２ｍｍの屈曲試験を行った。１００回の屈曲を行ってもシート抵抗に変化は見られず高い導電性を維持することができた。

[0093] 「実施例２」

＜ａ.共重合体の製造＞

４－ヒドロキシフェニルメタクリレート１０ｇ、ベンジルアクリレート２０．０４ｇ、ベンジルメタクリレート７．９２gをテトラヒドロフラン１２０ｍｌに溶解し、１０分間窒素バブリングを行った。続いて、重合開始剤として２，２‘－アゾビス(イソ酪酸)ジメチル０．２６ｇを加え、窒素雰囲気下，７０℃で過熱還流して、６時間重合を行った。重合後、ｎ－ヘキサン２Ｌに溶液を注ぎ、ポリマーを析出させ、濾別、乾燥して、白色のポリマーを得た。得られたポリマーの構造は、種々の分析法から４－ヒドロキシフェニルメタクリレート構造のモル分率２５％、ベンジルアクリレート構造のモル分率５５％、ベンジルメタクリレート構造のモル分率２０％のポリマーであることがわかった。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によりテトラヒドロフラン中で、このポリマーのポリスチレン換算の分子量を調べたところ、重量平均分子量（Ｍｗ）は３１，０００であった。

[0094] ＜ｂ.感光性繊維製造用組成物の調製＞

上記の共重合体１０ｇ、溶解抑制剤（ナフトキノンジアゾスルホン酸エステル化合物）３ｇ、電解質（テトラブチルアンモニウムクロリド）０．５ｇを有機溶剤（ヘキサフルオロイソプロパノール）９０ｇに溶解し、ポジ型の感光性繊維製造用組成物を調製した。また、この組成物から溶剤成分を乾燥除去した後の固形成分のガラス転移温度を、示差走査熱量計（ＤＳＣ）によ

り調べたところ、ガラス転移温度は８５．６℃であった。

[0095] ＜ｃ.電界紡糸法による繊維の製造方法＞

本実施例において、電界紡糸法による繊維の製造は、エスプレイヤーＥＳ－２０００（株式会社フューエンス製）を用いて実施した。繊維製造用組成物は、１ｍｌのロック式ガラス注射筒（アズワン株式会社製）に注入し、針長１３ｍｍのロック式金属製ニードル２４Ｇ（武蔵エンジニアリング株式会社製）を取り付けた。ニードル先端から繊維を受け取る基板までの距離（吐出距離）は２０ｃｍ、印加電圧は５ｋＶ、吐出速度は１０μｌ／ｍｉｎ、吐出時間は５秒とした。また、電界紡糸中の実験室内の温度は２３℃とした。

[0096] ＜ｄ.感光性繊維のパターニング＞

感光性繊維製造用組成物を電界紡糸法にて、静置したアルミニウム蒸着ＰＥＴフィルム（ＰＥＴフィルムの厚み１２μｍ、アルミニウム蒸着膜の厚み５０ｎｍ）のアルミ蒸着膜面に紡糸を行い、直径約５００ｎｍの繊維の絡み合いからなる繊維層を形成した。この時、被覆率（アルミニウム蒸着ＰＥＴフィルムを繊維層の繊維が覆っている割合）は、約２０％であった。次いで、９０℃のオーブンで５分間加熱を行い、繊維層中の残留溶媒の除去と、繊維の熱ダレを利用して繊維層をアルミニウム蒸着ＰＥＴフィルムに密着させた。次に、超高圧水銀ランプを光源に用いて、繊維層を、最小線幅５０μｍの配線パターンを含む回路パターンが描かれているフォトマスクを介してコンタクト露光した。露光波長は、３５０ｎｍ～４５０ｎｍまでのブロードバンド露光とし、露光量は、ｉ線波長にて測定し、２８０ｍＪ／ｃｍ^{2}とした。繊維層の露光後、現像液（金属腐食防止剤を含有させたアルカリ性水溶液（水酸化テトラメチルアンモニウム３．３％）に２分間暴露し、次いで、純水で５分間リンスした。その後、４０℃のオーブンで５分間加熱して乾燥させ、アルミニウム蒸着ＰＥＴフィルム上に、線幅５０μｍの配線パターンを有する繊維層を得た。

[0097] ＜ｅ.アルミニウム蒸着ＰＥＴフィルムのエッチング＞

上記の線幅５０μｍの配線パターンを有する繊維層を形成したアルミニウ

ム蒸着ＰＥＴフィルムを、アルミニウムエッチング液Ｐｕｒｅ　Ｅｔｃｈ　ＡＳ１（リン酸・硝酸・酢酸系、林純薬工業株式会社製）に浸漬し、繊維層をエッチングマスクとして、アルミニウムのウェットエッチングを行った（２５℃、１分）。その後、繊維層を有機溶剤（アセトン）で完全に除去すると、ＰＥＴフィルム上に、線幅約５００ｎｍの細いアルミニウムの網目状ネットワーク構造からなる最小線幅５０μｍの配線パターンを含む回路パターンを形成することができた。

[0098] ＜ｆ.配線パターンの電気・光学・機械特性）

線幅約５００ｎｍの細いアルミニウムの網目状ネットワーク構造からなる回路パターン部分の電気特性を４端子抵抗測定法により測定した。その結果、導電性を示すことが確認され、シート抵抗は約２０Ω／□であった。この時、導電性に異方性は見られなかった。次に、紫外可視分光光度計および目視により光学特性を計測・観察した。その結果、網目状金属パターンにより形成された配線パターンの、網目状金属パターン部分は、可視光の波長領域３８０ｎｍ～７８０ｎｍにおいて光透過率約６５％を示し、目視によっても透明であることが確認できた。次に、曲げ半径２ｍｍの屈曲試験を行った。１００回の屈曲を行ってもシート抵抗に変化は見られず高い導電性を維持することができた。

[0099] 「実施例３」（アルミニウム蒸着ＰＥＴフィルムを繊維層の繊維が覆っている割合（被覆率）が低い場合）

＜ａ.電界紡糸法による繊維の製造方法＞

本実施例において、電界紡糸法による繊維の製造は、エスプレイヤーＥＳ－２０００（株式会社フューエンス製）を用いて実施した。繊維製造用組成物は、１ｍｌのロック式ガラス注射筒（アズワン株式会社製）に注入し、針長１３ｍｍのロック式金属製ニードル２４Ｇ（武蔵エンジニアリング株式会社製）を取り付けた。ニードル先端から繊維を受け取る基板までの距離（吐出距離）は２０ｃｍ、印加電圧は５ｋＶ、吐出速度は１０μｌ／ｍｉｎ、吐出時間は１秒とした。また、電界紡糸中の実験室内の温度は２３℃とした。

[0100] ＜ｂ.感光性繊維のパターニング＞

実施例２の＜ｂ＞で調整した感光性繊維製造用組成物を電界紡糸法にて、静置したアルミニウム蒸着ＰＥＴフィルム（ＰＥＴフィルムの厚み１２μｍ、アルミニウム蒸着膜の厚み５０ｎｍ）のアルミ蒸着膜面に紡糸を行い、直径約５００ｎｍの繊維の絡み合いからなる繊維層を形成した。この時、被覆率（アルミニウム蒸着ＰＥＴフィルムを繊維層の繊維が覆っている割合）は、約３％であった。次いで、９０℃のオーブンで５分間加熱を行い、繊維層中の残留溶媒の除去と、繊維の熱ダレを利用して繊維層をアルミニウム蒸着ＰＥＴフィルムに密着させた。次に、超高圧水銀ランプを光源に用いて、繊維層を、最小線幅５０μｍの配線パターンを含む回路パターンが描かれているフォトマスクを介してコンタクト露光した。露光波長は、３５０ｎｍ～４５０ｎｍまでのブロードバンド露光とし、露光量は、ｉ線波長にて測定し、２８０ｍＪ／ｃｍ^{2}とした。繊維層の露光後、現像液（金属腐食防止剤を含有させたアルカリ性水溶液（水酸化テトラメチルアンモニウム３．３％）に２分間暴露し、次いで、純水で５分間リンスした。その後、４０℃のオーブンで５分間加熱して乾燥させ、アルミニウム蒸着ＰＥＴフィルム上に、線幅５０μｍの配線パターンを有する繊維層を得た。

[0101] ＜ｃ.アルミニウム蒸着ＰＥＴフィルムのエッチング＞

上記の線幅５０μｍの配線パターンを有する繊維層を形成したアルミニウム蒸着ＰＥＴフィルムを、アルミニウムエッチング液Ｐｕｒｅ　Ｅｔｃｈ　ＡＳ１（リン酸・硝酸・酢酸系、林純薬工業株式会社製）に浸漬し、繊維層をエッチングマスクとして、アルミニウムのウェットエッチングを行った（２５℃、１分）。その後、繊維層を有機溶剤（アセトン）で完全に除去し、ＰＥＴフィルム上に、線幅約５００ｎｍの細いアルミニウムの網目状ネットワーク構造からなる最小線幅５０μｍの配線パターンを含む回路パターンを形成した。

[0102] ＜ｄ.配線パターンの電気・光学・機械特性）

線幅約５００ｎｍの細いアルミニウムの網目状ネットワーク構造からなる

回路パターン部分の電気特性を４端子抵抗測定法により測定した。その結果、導電性を示すことが確認され、シート抵抗は約２５０Ω／□であった。次に、紫外可視分光光度計および目視により光学特性を計測・観察した。その結果、網目状金属パターンにより形成された配線パターンの、網目状金属パターン部分は、可視光の波長領域３８０ｎｍ～７８０ｎｍにおいて光透過率約８７％を示した。次に、曲げ半径２ｍｍの屈曲試験を行った。１００回の屈曲を行ってもシート抵抗に変化は見られず、高い導電性を維持した。

[0103] 「実施例４」（アルミニウム蒸着ＰＥＴフィルムを繊維層の繊維が覆っている割合（被覆率）が高い場合）

＜ａ.電界紡糸法による繊維の製造方法＞

本実施例において、電界紡糸法による繊維の製造は、エスプレイヤーＥＳ－２０００（株式会社フューエンス製）を用いて実施した。繊維製造用組成物は、１ｍｌのロック式ガラス注射筒（アズワン株式会社製）に注入し、針長１３ｍｍのロック式金属製ニードル２４Ｇ（武蔵エンジニアリング株式会社製）を取り付けた。ニードル先端から繊維を受け取る基板までの距離（吐出距離）は２０ｃｍ、印加電圧は５ｋＶ、吐出速度は１０μｌ／ｍｉｎ、吐出時間は２０秒とした。また、電界紡糸中の実験室内の温度は２３℃とした。

＜ｂ.感光性繊維のパターニング＞

実施例２の＜ｂ＞で調整した感光性繊維製造用組成物を電界紡糸法にて、静置したアルミニウム蒸着ＰＥＴフィルム（ＰＥＴフィルムの厚み１２μｍ、アルミニウム蒸着膜の厚み５０ｎｍ）のアルミ蒸着膜面に紡糸を行い、直径約５００ｎｍの繊維の絡み合いからなる繊維層を形成した。この時、被覆率（アルミニウム蒸着ＰＥＴフィルムを繊維層の繊維が覆っている割合）は、約８０％であった。次いで、９０℃のオーブンで５分間加熱を行い、繊維層中の残留溶媒の除去と、繊維の熱ダレを利用して繊維層をアルミニウム蒸着ＰＥＴフィルムに密着させた。次に、超高圧水銀ランプを光源に用いて、繊維層を、最小線幅５０μｍの配線パターンを含む回路パターンが描かれて

いるフォトマスクを介してコンタクト露光した。露光波長は、３５０ｎｍ～４５０ｎｍまでのブロードバンド露光とし、露光量は、ｉ線波長にて測定し、２８０ｍＪ／ｃｍ^{2}とした。繊維層の露光後、現像液（金属腐食防止剤を含有させたアルカリ性水溶液（水酸化テトラメチルアンモニウム３．３％）に２分間暴露し、次いで、純水で５分間リンスした。その後、４０℃のオーブンで５分間加熱して乾燥させ、アルミニウム蒸着ＰＥＴフィルム上に、線幅５０μｍの配線パターンを有する繊維層を得た。

＜ｃ.アルミニウム蒸着ＰＥＴフィルムのエッチング＞

上記の線幅５０μｍの配線パターンを有する繊維層を形成したアルミニウム蒸着ＰＥＴフィルムを、アルミニウムエッチング液Ｐｕｒｅ　Ｅｔｃｈ　ＡＳ１（リン酸・硝酸・酢酸系、林純薬工業株式会社製）に浸漬し、繊維層をエッチングマスクとして、アルミニウムのウェットエッチングを行った（２５℃、１分）。その後、繊維層を有機溶剤（アセトン）で完全に除去すると、ＰＥＴフィルム上に、線幅約５００ｎｍの細いアルミニウムの網目状ネットワーク構造からなる最小線幅５０μｍの配線パターンを含む回路パターンを形成した。

＜ｄ.配線パターンの電気・光学・機械特性）

線幅約５００ｎｍの細いアルミニウムの網目状ネットワーク構造からなる回路パターン部分の電気特性を４端子抵抗測定法により測定した。その結果、導電性を示すことが確認され、シート抵抗は約８Ω／□であった。次に、紫外可視分光光度計および目視により光学特性を計測・観察した。その結果、網目状金属パターンにより形成された配線パターンの、網目状金属パターン部分は可視光の波長領域３８０ｎｍ～７８０ｎｍにおいて光透過率約１０％を示した。次に、曲げ半径２ｍｍの屈曲試験を行った。１００回の屈曲を行ってもシート抵抗に変化は見られず、高い導電性を維持した。

[0104] 「実施例５」（繊維の直径が太い場合）

＜ａ.感光性繊維製造用組成物の調製＞

実施例２の＜a＞で合成した共重合体１０ｇ、溶解抑制剤（ナフトキノンジ

アゾスルホン酸エステル化合物）３ｇ、電解質（テトラブチルアンモニウムクロリド）０．５ｇを有機溶剤（ヘキサフルオロイソプロパノール）４０ｇに溶解し、ポジ型の感光性繊維製造用組成物を調製した。

[0105] ＜ｂ.電界紡糸法による繊維の製造方法＞

本実施例において、電界紡糸法による繊維の製造は、エスプレイヤーＥＳ－２０００（株式会社フューエンス製）を用いて実施した。繊維製造用組成物は、１ｍｌのロック式ガラス注射筒（アズワン株式会社製）に注入し、針長１３ｍｍのロック式金属製ニードル２４Ｇ（武蔵エンジニアリング株式会社製）を取り付けた。ニードル先端から繊維を受け取る基板までの距離（吐出距離）は２０ｃｍ、印加電圧は５ｋＶ、吐出速度は１０μｌ／ｍｉｎ、吐出時間は５秒とした。また、電界紡糸中の実験室内の温度は２３℃とした。

[0106] ＜ｃ.感光性繊維のパターニング＞

感光性繊維製造用組成物を電界紡糸法にて、静置したアルミニウム蒸着ＰＥＴフィルム（ＰＥＴフィルムの厚み１２μｍ、アルミニウム蒸着膜の厚み５０ｎｍ）のアルミ蒸着膜面に紡糸を行い、直径約２μｍの繊維の絡み合いからなる繊維層を形成した。この時、被覆率（アルミニウム蒸着ＰＥＴフィルムを繊維層の繊維が覆っている割合）は、約２０％であった。次いで、９０℃のオーブンで５分間加熱を行い、繊維層中の残留溶媒の除去と、繊維の熱ダレを利用して繊維層をアルミニウム蒸着ＰＥＴフィルムに密着させた。次に、超高圧水銀ランプを光源に用いて、繊維層を、最小線幅５０μｍの配線パターンを含む回路パターンが描かれているフォトマスクを介してコンタクト露光した。露光波長は、３５０ｎｍ～４５０ｎｍまでのブロードバンド露光とし、露光量は、ｉ線波長にて測定し、２８０ｍＪ／ｃｍ^{2}とした。繊維層の露光後、現像液（金属腐食防止剤を含有させたアルカリ性水溶液（水酸化テトラメチルアンモニウム３．３％）に２分間暴露し、次いで、純水で５分間リンスした。その後、４０℃のオーブンで５分間加熱して乾燥させ、アルミニウム蒸着ＰＥＴフィルム上に、線幅５０μｍの配線パターンを有する繊維層を得た。

[0107] ＜ｄ.アルミニウム蒸着ＰＥＴフィルムのエッチング＞

上記の線幅５０μｍの配線パターンを有する繊維層を形成したアルミニウム蒸着ＰＥＴフィルムを、アルミニウムエッチング液Ｐｕｒｅ　Ｅｔｃｈ　ＡＳ１（リン酸・硝酸・酢酸系、林純薬工業株式会社製）に浸漬し、繊維層をエッチングマスクとして、アルミニウムのウェットエッチングを行った（２５℃、１分）。その後、繊維層を有機溶剤（アセトン）で完全に除去すると、ＰＥＴフィルム上に、線幅約２μｍのアルミニウムの網目状ネットワーク構造からなる最小線幅５０μｍの配線パターンを含む回路パターンを形成することができた。

[0108] ＜ｅ.配線パターンの電気・光学・機械特性）

線幅約２μｍのアルミニウムの網目状ネットワーク構造からなる回路パターン部分の電気特性を４端子抵抗測定法により測定した。その結果、導電性を示すことが確認され、シート抵抗は約２５Ω／□であった。次に、紫外可視分光光度計および目視により光学特性を計測・観察した。その結果、網目状金属パターンにより形成された配線パターンの、網目状金属パターン部分は、可視光の波長領域３８０ｎｍ～７８０ｎｍにおいて光透過率約６０％を示した。目視によっても透明であることが確認できた。次に、曲げ半径２ｍｍの屈曲試験を行った。１００回の屈曲を行ってもシート抵抗に変化は見られず、高い導電性を維持した。

[0109] 「比較例１」（ＩＴＯ膜の耐屈曲性）

＜ＩＴＯ透明導電膜の電気・光学・機械特性＞

ＰＥＴフィルム上に形成したＩＴＯ透明導電膜（ＩＴＯの膜厚約７５ｎｍ）の電気特性を４端子抵抗測定法により測定した。その結果、シート抵抗は約１００Ω／□であった。この時、導電性に異方性は見られなかった。次に、紫外可視分光光度計および目視により光学特性を計測・観察した。その結果、可視光の波長領域５５０ｎｍにおいて光透過率約７８％を示し、目視によっても透明であることが確認できた。次に、曲げ半径２ｍｍの屈曲試験を行った。１回の屈曲を行った時点でシート抵抗は約４ｋΩ／□まで増加し導

電性の大幅な低下が見られた。

請求の範囲

[請求項1] ポジ型感光性材料からなる感光性繊維であって、ポジ型感光性材料が、（メタ）アクリル樹脂又はポリビニルフェノール樹脂、並びに溶解抑制剤を含む、感光性繊維。

[請求項2] （メタ）アクリル樹脂又はポリビニルフェノール樹脂、溶解抑制剤並びに溶剤を含む、感光性繊維を製造するための組成物。

[請求項3] さらに電解質を含む、請求項２に記載の組成物。

[請求項4] 請求項２又は３に記載の組成物を紡糸する工程を含む、感光性繊維の製造方法。

[請求項5] 基材上に、請求項２又は３に記載の組成物を紡糸して、感光性繊維からなる繊維層を形成する第１工程、

該繊維層を、マスクを介して露光する第２工程、及び

該繊維層を、現像液により現像し、感光性繊維パターンを形成する第３工程

を含む、感光性繊維パターンの製造方法。

[請求項6] 金属層を表面に有する基材上に、感光性繊維からなる繊維層を形成する第１工程、

該繊維層を、マスクを介して露光する第２工程、

該繊維層を、現像液により現像し、感光性繊維パターンを形成する第３工程、及び

該金属層を、エッチング液にてエッチングし、さらに感光性繊維を除去し、網目状金属パターンを形成する第４工程

を含む、金属パターンの製造方法。

[請求項7] 上記感光性繊維が、（ｉ）ノボラック樹脂及び溶解抑制剤を含むか、（ｉｉ）ポリビニルフェノール樹脂又は（メタ）アクリル樹脂、並びに光酸発生剤を含むか、（ｉｉｉ）光酸発生基を側鎖に有する構造単位を含むポリビニルフェノール樹脂又は（メタ）アクリル樹脂を含むか、あるいは（ｉｖ）ポリビニルフェノール樹脂又は（メタ）アク

リル樹脂、並びに溶解抑制剤を含む、請求項６に記載の金属パターンの製造方法。

[請求項8] 上記網目状金属パターンの可視光の波長領域における光透過率が５％以上である、請求項６又は７に記載の金属パターンの製造方法。

[請求項9] 繰り返し屈曲試験で導電性を維持できる屈曲回数が１０回以上の金属パターンである、請求項６乃至８何れか１項に記載の金属パターンの製造方法。

[請求項10] 金属層を表面に有する基材上に、感光性繊維からなる繊維層を形成する第１工程、

該繊維層を、マスクを介して露光する第２工程、

該繊維層を、現像液により現像し、感光性繊維パターンを形成する第３工程、及び

該金属層を、エッチング液にてエッチングし、さらに感光性繊維を除去し、網目状金属パターンを形成する第４工程

を含む、金属パターン付き基材の製造方法。

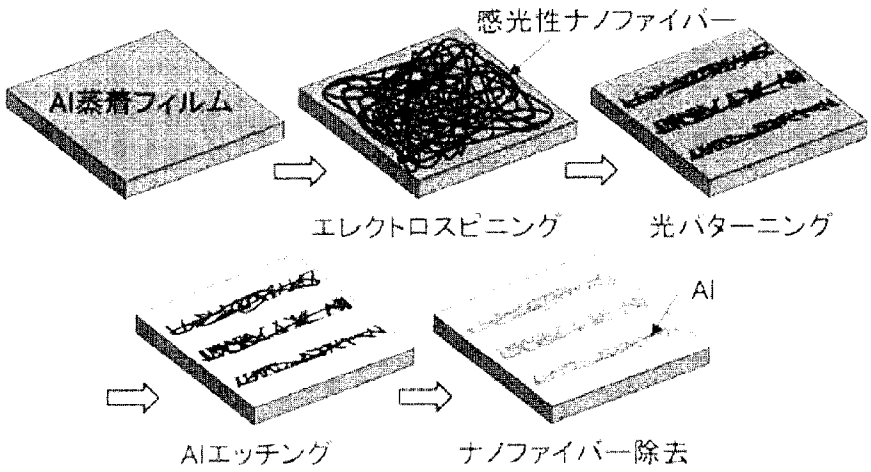
[請求項11] 上記感光性繊維が、（ｉ）ノボラック樹脂及び溶解抑制剤を含むか、（ｉｉ）ポリビニルフェノール樹脂又は（メタ）アクリル樹脂、並びに光酸発生剤を含むか、（ｉｉｉ）光酸発生基を側鎖に有する構造単位を含むポリビニルフェノール樹脂又は（メタ）アクリル樹脂を含むか、あるいは（ｉｖ）ポリビニルフェノール樹脂又は（メタ）アクリル樹脂、並びに溶解抑制剤を含む、請求項１０に記載の金属パターン付き基材の製造方法。

[請求項12] 請求項１０又は請求項１１に記載の金属パターン付き基材の製造方法で製造された金属パターン付き基材。

[請求項13] 上記網目状金属パターンの可視光の波長領域における光透過率が５％以上である、請求項１２に記載の金属パターン付き基材。

[請求項14] 繰り返し屈曲試験で導電性を維持できる屈曲回数が１０回以上である、請求項１２又は１３に記載の金属パターン付き基材。

[図1]


感光性ナノファイバー
Al蒸着フィルム
エレクトロスピニング
光パターニング
Al
Alエッチング
ナノファイバー除去

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/001296

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. D01F1/10(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i, G03F7/40(2006.01)i
FI: D01F1/10, G03F7/023, G03F7/40 521, G03F7/20 501
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)
Int. Cl. D01F1/10, G03F7/023, G03F7/20, G03F7/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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	JP 2017-98237 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES L.L.C.) 01 June 2017, claims, examples, paragraph [0020]	1-14
X Y	KR 10-2015-0043997 A (AMOGREENTECH CO., LTD.) 23 April 2015, claims, abstract, paragraphs [0043]-[0060]	6-14 1-5
X Y	WO 2016/171233 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 27 October 2016, claims	1-5 1-14
X Y	KR 10-2015-0054680 A (AMOSENSE CO., LTD.) 20 May 2015, claims, paragraphs [0110]-[0124], fig. 1-18	6-14 6-14

☒ 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	Date of mailing of the international search report
16.03.2020	31.03.2020

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/001296

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2014-0123025 A (AMOSENSE CO., LTD.) 21 October 2014, claims, paragraphs [0098]-[0110], fig. 1-13	1-14
A	KR 10-2017-109102 A (CHUNG-ANG UNIVERSITY) 28 September 2017, claims, paragraph [0014]	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/001296

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-98237 A	01.06.2017	US 2017/0142842 A1 claims, examples, paragraph [0020] FR 3043831 A CN 106711276 A KR 10-2017-0066210 A TW 201728782 A	
KR 10-2015-0043997 A	23.04.2015	(Family: none)	
WO 2016/171233 A1	27.10.2016	US 2018/0148859 A1 claims EP 3287551 A1 CN 107532337 A KR 10-2017-0135969 A TW 201641754 A	
KR 10-2015-0054680 A	20.05.2015	(Family: none)	
KR 10-2014-0123025 A	21.10.2014	(Family: none)	
KR 10-2017-109102 A	28.09.2017	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/001296

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

D01F 1/10(2006.01)i; G03F 7/023(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/40(2006.01)i
FI: D01F1/10; G03F7/023; G03F7/40 521; G03F7/20 501

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））

D01F1/10; G03F7/023; G03F7/20; G03F7/40

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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	関連する請求項の番号
X	JP 2017-98237 A (ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー) 01.06.2017 (2017-06-01) [特許請求の範囲][実施例][００２０]	1-14
X	KR 10-2015-0043997 A (AMOGREENTECH CO LTD) 23.04.2015 (2015-04-23) [特許請求の範囲][要約][0043]-[0060]	6-14
Y		1-5
X	WO 2016/171233 A1 (日産化学工業株式会社) 27.10.2016 (2016-10-27) [特許請求の範囲]	1-5
Y		1-14
X	KR 10-2015-0054680 A (AMOSENSE CO LTD) 20.05.2015 (2015-05-20) [特許請求の範囲][0110]-[0124][図１－１８]	6-14
Y		6-14
A	KR 10-2014-0123025 A (AMOSENSE CO LTD) 21.10.2014 (2014-10-21) [特許請求の範囲][0098]-[0110][図１－１３]	1-14

☑ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
16.03.2020	31.03.2020

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

小石　真弓 4S 9727

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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	関連する請求項の番号
A	KR 10-2017-109102 A (CHUNG-ANG UNIVERSITY) 28.09.2017 (2017-09-28) [特許請求の範囲][0014]	1-14

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/001296

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-98237 A	01.06.2017	US 2017/0142842 A1 Claims,Examples,[0020] FR 3043831 A CN 106711276 A KR 10-2017-0066210 A TW 201728782 A	
KR 10-2015-0043997 A	23.04.2015	（ファミリーなし）	
WO 2016/171233 A1	27.10.2016	US 2018/0148859 A1 Claims EP 3287551 A1 CN 107532337 A KR 10-2017-0135969 A TW 201641754 A	
KR 10-2015-0054680 A	20.05.2015	（ファミリーなし）	
KR 10-2014-0123025 A	21.10.2014	（ファミリーなし）	
KR 10-2017-109102 A	28.09.2017	（ファミリーなし）	