



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102645840 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 14

(21) 申请号 201210088511. 4

(22) 申请日 2009. 07. 23

(30) 优先权数据

2008-214113 2008. 08. 22 JP

(62) 分案原申请数据

200980132369. 5 2009. 07. 23

(73) 专利权人 日立化成株式会社

地址 日本东京都千代田区丸内一丁目9番2号

(72) 发明人 山崎宏

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

11243

代理人 钟晶 於毓桢

(51) Int. Cl.

G03F 7/00 (2006. 01)

G02F 1/1343 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2007/0074316 A1, 2007. 03. 29,

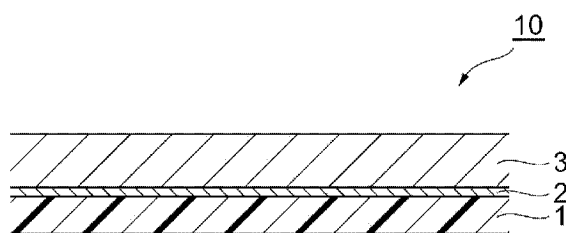
权利要求书2页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

导电图形的形成方法以及导电膜基板

(57) 摘要

本发明提供导电图形的形成方法以及导电膜基板。本发明涉及的导电图形的形成方法, 其特征在于, 具备如下工序: 将感光性导电膜按照感光性树脂层密合于基板上的方式进行层压的工序, 所述感光性导电膜具备支撑膜、设置于该支撑膜上并含有导电性纤维的导电层和设置于该导电层上的所述感光性树脂层; 对所述基板上的所述感光性树脂层的规定部分照射活性光线的曝光工序; 在剥离所述支撑膜后通过将曝光过的所述感光性树脂层显影而形成导电图形的显影工序。



1. 一种导电图形的形成方法,其特征在于,具备如下工序:

将感光性导电膜按照感光性树脂层密合于基板上的方式进行层压的工序,所述感光性导电膜具备支撑膜、设置于该支撑膜上并含有导电性纤维的导电层和设置于该导电层上的所述感光性树脂层;

对所述基板上的所述感光性树脂层的规定部分照射活性光线的曝光工序;

在剥离所述支撑膜后通过将曝光过的所述感光性树脂层湿法显影而形成导电图形的显影工序。

2. 根据权利要求1所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述导电层及所述感光性树脂层的层叠体,在两层的合计膜厚为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 时在 $450 \sim 650\text{nm}$ 的波长域处的最小透光率为80%以上。

3. 根据权利要求1或2所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述导电性纤维的纤维直径为 $1\text{nm} \sim 50\text{nm}$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述导电性纤维的纤维直径为 $2\text{nm} \sim 20\text{nm}$ 。

5. 根据权利要求1或2所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述导电性纤维的纤维直径为 $3\text{nm} \sim 10\text{nm}$ 。

6. 根据权利要求1或2所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述导电层的厚度为 $1 \mu\text{m}$ 以下。

7. 根据权利要求1或2所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述导电层的厚度为 $1\text{nm} \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。

8. 根据权利要求1或2所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述导电层的厚度为 $5\text{nm} \sim 0.1 \mu\text{m}$ 。

9. 根据权利要求1或2所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述导电层具有所述导电性纤维彼此接触而成的网目结构。

10. 根据权利要求1或2所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述感光性树脂层的厚度为 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 。

11. 根据权利要求1或2所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述感光性树脂层的厚度为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

12. 根据权利要求1或2所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述支撑膜的雾度值为 $0.01 \sim 5.0\%$ 。

13. 根据权利要求1或2所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述支撑膜的雾度值为 $0.01 \sim 3.0\%$ 。

14. 根据权利要求1或2所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述支撑膜的雾度值为 $0.01 \sim 2.0\%$ 。

15. 根据权利要求1或2所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述导电性纤维是金属纤维或碳纤维,或者是金属纤维和碳纤维。

16. 根据权利要求1或2所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述导电性纤维是金纤维或银纤维,或者是金纤维和银纤维。

17. 根据权利要求1或2所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述导电性纤维是

银纤维。

18. 根据权利要求 1 或 2 所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述感光性树脂层含有粘合剂聚合物、具有乙烯性不饱和键的光聚合性化合物以及光聚合引发剂。

19. 根据权利要求 18 所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述粘合剂聚合物具有羧基。

20. 根据权利要求 19 所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述粘合剂聚合物所具有的羧基的比率,以具有羧基的聚合性单体相对于所使用的全部聚合性单体的比例来计,为 12 ~ 50 质量%。

21. 根据权利要求 19 所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述粘合剂聚合物所具有的羧基的比率,以具有羧基的聚合性单体相对于所使用的全部聚合性单体的比例来计,为 12 ~ 40 质量%。

22. 根据权利要求 19 所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述粘合剂聚合物所具有的羧基的比率,以具有羧基的聚合性单体相对于所使用的全部聚合性单体的比例来计,为 12 ~ 30 质量%。

23. 根据权利要求 19 所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述粘合剂聚合物所具有的羧基的比率,以具有羧基的聚合性单体相对于所使用的全部聚合性单体的比例来计,为 12 ~ 25 质量%。

24. 根据权利要求 19 所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述粘合剂聚合物的重均分子量为 5000 ~ 300000。

25. 根据权利要求 19 所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述粘合剂聚合物的重均分子量为 20000 ~ 150000。

26. 根据权利要求 19 所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述粘合剂聚合物的重均分子量为 30000 ~ 100000。

27. 根据权利要求 18 所述的导电图形的形成方法,其特征在于,相对于所述粘合剂聚合物以及所述光聚合性化合物的总量 100 质量份,所述光聚合性化合物的含有比例为 30 ~ 80 质量份,所述光聚合引发剂的含有比例为 0.1 ~ 20 质量份。

28. 根据权利要求 18 所述的导电图形的形成方法,其特征在于,所述光聚合引发剂是芳香族酮化合物或酐酯化合物,或者是芳香族酮化合物和酐酯化合物。

29. 一种导电膜基板,其特征在于,具备:基板;通过权利要求 1 ~ 28 中任一项所述的导电图形的形成方法在该基板上形成的导电图形。

30. 根据权利要求 29 所述的导电膜基板,其特征在于,所述导电图形的表面电阻率为 $2000\ \Omega/\square$ 以下。

导电图形的形成方法以及导电膜基板

[0001] 本发明是申请号为 2009801323695(国际申请号为 PCT/JP2009/063187)、申请日为 2009 年 7 月 23 日、发明名称为“感光性导电膜、导电膜的形成方法、导电图形的形成方法以及导电膜基板”的发明申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及感光性导电膜、导电膜的形成方法、导电图形的形成方法以及导电膜基板,特别涉及可用于液晶显示元件等平板显示器、触摸屏、太阳能电池等装置的电极配线的导电图形的形成方法以及导电膜基板。

背景技术

[0003] 在个人电脑、电视等大型电子设备,车载导航、手机、电子字典等小型电子设备,OA·FA 设备等显示设备方面,液晶显示元件、触摸屏的使用得到了普及。对于这些液晶显示元件、触摸屏以及太阳能电池等器件而言,在要求透明的配线、像素电极或端子的一部分中使用有透明导电膜。

[0004] 作为透明导电膜的材料,一直以来,使用对可见光显示高的透过率的 ITO(氧化铟锡、Indium-Tin-Oxide)、氧化铟以及氧化锡等。在液晶显示元件用基板等的电极中,对由上述材料形成的透明导电膜进行成图而成的电极已成为主流。

[0005] 作为透明导电膜的成图方法,一般有如下方法:形成透明导电膜之后,通过光刻法而形成抗蚀图形,通过湿法蚀刻去除导电膜的规定部分从而形成导电图形。在 ITO 和氧化铟膜的情况下,蚀刻液一般使用包含盐酸和氯化铁这 2 种溶液的混合液。

[0006] ITO 膜、氧化锡膜,一般通过溅射法而形成。但是,就该方法而言,因溅射方式的不同、以及溅射功率、气压、基板温度、环境气体种类等的不同,使得透明导电膜的性质容易变化。因溅射条件的变动而导致的透明导电膜的膜质的不同,成为在对透明导电膜进行湿法蚀刻时的蚀刻速度偏差的原因,并容易招致因成图不良而导致的制品的成品率降低。另外,就上述导电图形的形成方法而言,由于经过溅射工序、抗蚀层形成工序以及蚀刻工序,因此工序长,在成本方面也成为大的负担。

[0007] 最近,为了解决上述的问题,进行有如下尝试:使用替代 ITO、氧化铟以及氧化锡等的材料来形成透明的导电图形。例如,在下述专利文献 1 中公开有如下导电图形的形成方法:在基板上形成含有银纤维等导电性纤维的导电层之后,在导电层上形成感光性树脂层,在其上隔着图形掩模而曝光、显影。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1:美国专利公开第 2007/0074316 号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 然而,通过本发明人的研究而判明,上述专利文献 1 中记载的方法,难以在确保基板与导电图形的粘接性的同时实现导电图形的表面电阻率的低电阻率化。另外,将前述导电图形用作配线、像素电极或端子的情况下,需要去除感光性树脂层的工序,而存在有导电图案形成的工序变繁杂化的问题。

[0013] 本发明鉴于上述现有技术所具有的问题而开发,其目的在于提供一种感光性导电膜、以及使用该感光性导电膜的导电膜的形成方法、导电图形的形成方法以及导电膜基板,就所述感光性导电膜而言,可在基板上以充分的分辨率来简便地形成与基板的粘接性充分且表面电阻率充分小的导电图形。

[0014] 解决课题的技术方案

[0015] 为了解决上述课题,本发明提供一种感光性导电膜,其具备支撑膜、设置于该支撑膜上并含有导电性纤维的导电层、设置于该导电层上的感光性树脂层。

[0016] 根据本发明的感光性导电膜,通过具有上述结构,便可通过如下简便的工序,而以充分的分辨率来形成与基板的粘接性充分且表面电阻率充分小的导电图形;所述简便的工序为,按照使感光性树脂层密合于基板上的方式将感光性导电膜进行层压,将其曝光、显影。

[0017] 在本发明的感光性导电膜中,就上述导电层和上述感光性树脂层的层叠体而言,优选将两层的合计膜厚为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 时,在 $450 \sim 650\text{nm}$ 的波长域处的最小透光率为 80% 以上。在导电层和感光性树脂层满足这样的条件的情况下,显示面板等处的高辉度化变容易。

[0018] 另外,就本发明的感光性导电膜而言,从可容易调整所形成的导电膜的导电性的观点考虑,优选上述导电性纤维为银纤维。

[0019] 从进一步提高基板与导电图形的粘接性和导电膜的成图性的观点考虑,优选上述感光性树脂层含有粘合剂聚合物、具有乙烯性不饱和键的光聚合性化合物以及光聚合引发剂。

[0020] 本发明另外提供一种导电膜的形成方法,其具备如下工序:按照感光性树脂层密合于基板上的方式将本发明的感光性导电膜进行层压的层压工序;对基板上的感光性树脂层照射活性光线的曝光工序。

[0021] 根据本发明的导电膜的形成方法,通过使用本发明的感光性导电膜,并实施上述工序,从而可在基板上容易地形成与基板的粘接性充分且表面电阻率充分小的导电膜。

[0022] 本发明另外提供一种导电图形的形成方法,其具备如下工序:按照感光性树脂层密合于基板上的方式将本发明的感光性导电膜进行层压的工序;对基板上的感光性树脂层的规定部分照射活性光线的曝光工序;通过将曝光过的感光性树脂层显影而形成导电图形的显影工序。

[0023] 根据本发明的导电图形的形成方法,通过使用本发明的感光性导电膜,并实施上述工序,便可在基板上以充分的分辨率来简便地形成与基板的粘接性充分且表面电阻率充分小的导电图形。

[0024] 本发明另外提供一种导电膜基板,其具备有:基板、通过本发明的导电膜的形成方法而在该基板上形成的导电膜。

[0025] 本发明另外提供一种导电膜基板,其具备有:基板、通过本发明的导电图形的形成

方法而在该基板上形成的导电图形。

[0026] 就本发明的导电膜基板而言,优选上述导电膜或上述导电图形的表面电阻率为 $2000\ \Omega/\square$ 以下。

[0027] 发明效果

[0028] 根据本发明,可提供感光性导电膜、以及使用该感光性导电膜的导电膜的形成方法、导电图形的形成方法以及导电膜基板,所述感光性导电膜可在基板上以充分的分辨率来简便地形成与基板的粘接性充分且表面电阻率充分小的导电图形。

附图说明

[0029] 图 1 是表示本发明的感光性导电膜的一个实施方式的模式剖视图;

[0030] 图 2 是用于说明本发明的导电图形的形成方法的一个实施方式的模式剖视图。

具体实施方式

[0031] 以下,对本发明的优选实施方式进行详细说明。需要说明的是,本说明书中的“(甲基)丙烯酸酯”意为“丙烯酸酯”以及与其对应的“甲基丙烯酸酯”。同样地,“(甲基)丙烯酸”意为“丙烯酸”以及与其对应的“甲基丙烯酸”,“(甲基)丙烯酰基”意为“丙烯酰基”以及与其对应的“甲基丙烯酰基”。

[0032] 图 1 为表示本发明的感光性导电膜的优选的一个实施方式的模式剖视图。图 1 所示的感光性导电膜 10 具备有支撑膜 1、设置于支撑膜 1 上并含有导电性纤维的导电层 2、设置于导电层 2 上的感光性树脂层 3。

[0033] 以下,分别对构成感光性导电膜 10 的支撑膜 1、含有导电性纤维的导电层 2 以及感光性树脂层 3 进行详细说明。

[0034] 作为支撑膜 1,例如列举出聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚碳酸酯膜等具有耐热性和耐溶剂性的聚合物膜。它们之中,考虑到透明性、耐热性的观点,优选聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。需要说明的是,就这些聚合物膜而言,由于之后必须可从感光性树脂层去除,因此不可采用实施了不可去除那样的表面处理的膜或者材质等。

[0035] 另外,就支撑膜 1 的厚度而言,优选为 $5\sim 300\ \mu\text{m}$,更优选为 $10\sim 200\ \mu\text{m}$,特别优选为 $15\sim 100\ \mu\text{m}$ 。如果支撑膜的厚度不足 $5\ \mu\text{m}$,则存在如下倾向:机械强度降低,在为了形成导电层 2 而涂布导电性纤维分散液、或为了形成感光性树脂层 3 而涂布感光性树脂组合物的工序中,或者在将曝光了的感光性树脂层 3 显影之前剥离支撑膜的工序中,支撑膜便容易破裂。另一方面,如果支撑膜的厚度超过 $300\ \mu\text{m}$,则存在在隔着支撑膜而将活性光线照射于感光性树脂层的情况下图形的分辨率降低的倾向,另外存在价格变高的倾向。

[0036] 就支撑膜 1 的雾度值而言,从可使灵敏度和分辨率为良好的观点考虑,优选为 $0.01\sim 5.0\%$,更优选为 $0.01\sim 3.0\%$,特别优选为 $0.01\sim 2.0\%$,极其优选为 $0.01\sim 1.0\%$ 。需要说明的是,雾度值可依照 JIS K 7105 而测定,例如,可通过 NDH-1001DP(日本电色工业株式会社制,商品名)等市售的浊度计等测定。

[0037] 作为导电层 2 中所含有的导电性纤维,例如列举出,金、银、铂等金属纤维,以及碳纳米管等碳纤维。它们可以以单独 1 种或组合 2 种以上来使用。从导电性的观点考虑,优选使用金纤维或银纤维。就金纤维和银纤维而言,可以以单独 1 种或组合 2 种以上来使用。

进一步,从可容易调整所形成的导电膜的导电性的观点考虑,更优选银纤维。

[0038] 就上述的金属纤维而言,例如,可通过由 NaBH_4 等还原剂将金属离子还原的方法或多元醇法来制备。

[0039] 碳纳米管可使用 Unidym 公司的 Hipco 单层碳纳米管等市售品。

[0040] 导电性纤维的纤维直径优选为 $1\text{nm} \sim 50\text{nm}$,更优选为 $2\text{nm} \sim 20\text{nm}$,特别优选为 $3\text{nm} \sim 10\text{nm}$ 。另外,导电性纤维的纤维长度,优选为 $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$,更优选为 $2\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$,特别优选为 $3\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。纤维直径及纤维长度,可通过扫描型电子显微镜来测定。

[0041] 就导电层 2 的厚度而言,因通过使用本发明的感光性导电膜而形成的导电膜或导电图形的用途、所要求的导电性的不同而不同,优选为 $1\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1\text{nm} \sim 0.5\mu\text{m}$,特别优选为 $5\text{nm} \sim 0.1\mu\text{m}$ 。如果导电层 2 的厚度为 $1\mu\text{m}$ 以下,则 $450 \sim 650\text{nm}$ 的波长域处的透光率高,成图性亦优异,特别适于制作透明电极。

[0042] 优选导电层 2 具有导电性纤维彼此接触而成的网目结构。具有这样的网目结构的导电层 2 可形成在感光性树脂层 3 的支撑膜侧表面,但只要在剥离支撑膜时露出的表面上,在其面方向上获得导电性,就也可以以包含于感光性树脂层 3 的支撑膜侧表层的形态来形成。需要说明的是,具有网目结构的导电层 2 的厚度是指根据扫描型电子显微镜照片而测定的值。

[0043] 含有导电性纤维的导电层 2 可通过例如在支撑膜 1 上,涂布导电性纤维分散液,然后干燥从而形成;所述导电性纤维分散液为向上述的导电性纤维加入了水和/或有机溶剂、以及根据需要的表面活性剂等分散稳定剂等的导电性纤维分散液。干燥之后,形成于支撑膜 1 上的导电层 2,可根据需要而层压。就涂布而言,可通过例如辊涂法、逗点涂布 (comma coat) 法、凹版涂布法、气刀涂布法、模涂法、刮棒涂布法 (bar coating)、喷雾涂布法等公知方法来进行。另外,就干燥而言,可通过在 $30 \sim 150^\circ\text{C}$ 、以 $1 \sim 30$ 分钟左右、利用热风对流式干燥机等来进行。在导电层 2 中,导电性纤维也可与表面活性剂、分散稳定剂共存。

[0044] 作为感光性树脂层 3,可举出:由含有 (a) 粘合剂聚合物、(b) 具有乙烯性不饱和键的光聚合性化合物和 (c) 光聚合引发剂的感光性树脂组合物形成的树脂层。

[0045] 作为 (a) 粘合剂聚合物,例如列举出丙烯酸树脂、苯乙烯树脂、环氧树脂、酰胺树脂、酰胺环氧树脂、醇酸树脂、酚醛树脂、酯树脂、聚氨酯树脂、由环氧树脂与 (甲基) 丙烯酸酯的反应获得的环氧丙烯酸酯树脂、由环氧丙烯酸酯树脂与酸酐的反应获得的酸改性环氧丙烯酸酯树脂等。这些树脂,可以以单独 1 种或组合 2 种以上来使用。从碱显影性和膜形成性优异的观点考虑,优选使用丙烯酸树脂,更优选该丙烯酸树脂含有源自 (甲基) 丙烯酸和 (甲基) 丙烯酸烷酯的单体单位作为结构单元。此处,“丙烯酸树脂”意为一种聚合物,所述聚合物主要含有源自具有 (甲基) 丙烯酰基的聚合性单体的单体单元。另外,本说明书中的“(甲基) 丙烯酸”意为“丙烯酸”以及与其对应的“甲基丙烯酸”,“(甲基) 丙烯酸烷酯”意为“丙烯酸烷酯”以及与其对应的“甲基丙烯酸烷酯”。

[0046] 就上述丙烯酸树脂而言,可使用通过对具有 (甲基) 丙烯酰基的聚合性单体进行自由基聚合而制造的树脂。该丙烯酸树脂可以以单独 1 种或组合 2 种以上来使用。

[0047] 作为上述具有 (甲基) 丙烯酰基的聚合性单体,例如列举出:二丙酮丙烯酰胺等丙烯酰胺、(甲基) 丙烯酸烷酯、(甲基) 丙烯酸四氢糠基酯、(甲基) 丙烯酸二甲氨基乙基酯、(甲基) 丙烯酸二乙氨基乙基酯、(甲基) 丙烯酸缩水甘油酯、(甲基) 丙烯酸-2,2,2-三氟

乙基酯、(甲基)丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙基酯、(甲基)丙烯酸、 α -溴(甲基)丙烯酸、 α -氯(甲基)丙烯酸、 β -呋喃基(甲基)丙烯酸、 β -苯乙基(甲基)丙烯酸等。

[0048] 另外,就上述丙烯酸树脂而言,除了上述那样的具有(甲基)丙烯酰基的聚合性单体之外,还可共聚以下聚合性单体中的1种或2种以上的聚合性单体:苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯等在 α -位或芳香族环中被取代的可聚合的苯乙烯衍生物,丙烯腈、乙烯基正丁基醚等乙烯醇的酯类,马来酸、马来酸酐、马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酸单异丙酯等马来酸单酯,富马酸,肉桂酸, α -氰基肉桂酸,衣康酸,巴豆酸等。

[0049] 作为上述(甲基)丙烯酸烷酯,例如列举出:由下述通式(1)表示的化合物、在这些化合物的烷基上取代有羟基、环氧基、卤基等的化合物。

[0050] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{COOR}^2$ (1)

[0051] 此处, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示碳原子数1~12的烷基。作为上述碳原子数1~12的烷基,例如列举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基以及它们的结构异构体。

[0052] 作为由上述通式(1)表示的化合物,例如列举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯。它们可以以单独1种或组合2种以上来使用。

[0053] 另外,就(a)粘合剂聚合物而言,从使碱显影性更良好的观点考虑,优选具有羧基。作为具有羧基的聚合性单体,可举出上述那样的(甲基)丙烯酸。

[0054] 就粘合剂聚合物所具有的羧基的比率而言,从实现碱显影性和碱耐受性的平衡的观点考虑,具有羧基的聚合性单体相对于所使用的全部聚合性单体的比例,优选为12~50质量%,更优选为12~40质量%,特别优选为15~30质量%,极其优选为15~25质量%。如果该具有羧基的聚合性单体的比例不足12质量%则存在碱显影性差的倾向,如果超过50质量%则存在碱耐受性差的倾向。

[0055] 就粘合剂聚合物的重均分子量而言,从实现机械强度以及碱显影性的平衡的观点考虑,优选为5000~300000,更优选为20000~150000,特别优选为30000~100000。就重均分子量而言,如果不足5000则存在耐显影液性降低的倾向,如果超过300000则存在显影时间变长的倾向。需要说明的是,本发明中的重均分子量为:通过凝胶渗透色谱法(GPC)来测定的、根据使用标准聚苯乙烯制成的标准曲线而换算出的值。

[0056] 这些粘合剂聚合物可单独使用1种或者组合2种以上来使用。在将2种以上组合而使用情况下的粘合剂聚合物,例如列举出:包含不同的共聚成分的2种以上的粘合剂聚合物、不同的重均分子量的2种以上的粘合剂聚合物、不同的分散度的2种以上的粘合剂聚合物。

[0057] 接着,对(b)具有乙烯性不饱和键的光聚合性化合物进行说明。

[0058] 作为具有乙烯性不饱和键的光聚合性化合物,优选具有乙烯性不饱和键的光聚合性化合物。作为具有乙烯性不饱和键的光聚合性化合物,例如列举出:通过使 α , β -不饱和羧酸与多元醇进行反应从而获得的化合物,2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基聚丙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-((甲

基) 丙烯酰氧基聚乙氧基聚丙氧基) 苯基) 丙烷等双酚 A 系 (甲基) 丙烯酸酯化合物, 通过使 α , β - 不饱和羧酸与含缩水甘油基的化合物进行反应而获得的化合物, 具有尿烷键的 (甲基) 丙烯酸酯化合物等氨基甲酸酯单体, γ - 氯 - β - 羟丙基 - β' - (甲基) 丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸酯, β - 羟乙基 - β' - (甲基) 丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸酯, β - 羟丙基 - β' - (甲基) 丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸酯, (甲基) 丙烯酸烷酯等。它们可单独使用或组合 2 种以上来使用。

[0059] 作为上述 2,2- 双 (4-((甲基) 丙烯酰氧基聚乙氧基) 苯基) 丙烷, 例如列举出: 2,2- 双 (4-((甲基) 丙烯酰氧基二乙氧基) 苯基) 丙烷、2,2- 双 (4-((甲基) 丙烯酰氧基三乙氧基) 苯基) 丙烷、2,2- 双 (4-((甲基) 丙烯酰氧基四乙氧基) 苯基) 丙烷、2,2- 双 (4-((甲基) 丙烯酰氧基五乙氧基) 苯基) 丙烷、2,2- 双 (4-((甲基) 丙烯酰氧基六乙氧基) 苯基) 丙烷、2,2- 双 (4-((甲基) 丙烯酰氧基七乙氧基) 苯基) 丙烷、2,2- 双 (4-((甲基) 丙烯酰氧基八乙氧基) 苯基) 丙烷、2,2- 双 (4-((甲基) 丙烯酰氧基九乙氧基) 苯基) 丙烷、2,2- 双 (4-((甲基) 丙烯酰氧基十乙氧基) 苯基) 丙烷、2,2- 双 (4-((甲基) 丙烯酰氧基十一乙氧基) 苯基) 丙烷、2,2- 双 (4-((甲基) 丙烯酰氧基十二乙氧基) 苯基) 丙烷、2,2- 双 (4-((甲基) 丙烯酰氧基十三乙氧基) 苯基) 丙烷、2,2- 双 (4-((甲基) 丙烯酰氧基十四乙氧基) 苯基) 丙烷、2,2- 双 (4-((甲基) 丙烯酰氧基十五乙氧基) 苯基) 丙烷、2,2- 双 (4-((甲基) 丙烯酰氧基十六乙氧基) 苯基) 丙烷。在它们之中, 就 2,2- 双 (4-((甲基) 丙烯酰氧基五乙氧基) 苯基) 丙烷而言, 可在商业上获取“BPE-500”(新中村化学工业株式会社制, 商品名), 就 2,2- 双 (4-((甲基) 丙烯酰氧基十五乙氧基) 苯基) 丙烷而言, 可在商业上获取“BPE-1300”(新中村化学工业株式会社制, 商品名)。它们可单独使用或组合 2 种以上来使用。

[0060] 作为上述通过使 α , β - 不饱和羧酸与多元醇进行反应从而获得的化合物, 例如列举出: 亚乙基的数量为 2 ~ 14 的聚乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、亚丙基的数量为 2 ~ 14 的聚丙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、亚乙基的数量为 2 ~ 14 并且亚丙基的数量为 2 ~ 14 的聚乙二醇聚丙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基三 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二乙氧基三 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三乙氧基三 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基丙烷四乙氧基三 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基丙烷五乙氧基三 (甲基) 丙烯酸酯、四羟甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯、四羟甲基丙烷四 (甲基) 丙烯酸酯、亚丙基的数量为 2 ~ 14 的聚丙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、二季戊四醇五 (甲基) 丙烯酸酯、二季戊四醇六 (甲基) 丙烯酸酯。

[0061] 作为上述氨基甲酸酯单体, 例如列举出: 在 β 位具有羟基的 (甲基) 丙烯酸单体与异佛尔酮二异氰酸酯、2,6- 甲苯二异氰酸酯、2,4- 甲苯二异氰酸酯、1,6- 六亚甲基二异氰酸酯等二异氰酸酯化合物的加成反应物, 三 [(甲基) 丙烯酰氧基四乙二醇异氰酸根合] 六亚甲基异氰脲酸酯, E0 改性氨基甲酸酯二 (甲基) 丙烯酸酯, E0、P0 改性氨基甲酸酯二 (甲基) 丙烯酸酯等。需要说明的是, “E0” 表示环氧乙烷, E0 改性了的化合物具有环氧乙烷基的嵌段结构 (block structure)。另外, “P0” 表示环氧丙烷, P0 改性了的化合物具有环氧丙烷基的嵌段结构。作为 E0 改性聚氨酯二 (甲基) 丙烯酸酯, 例如可举出“UA-11”(新中村化学工业株式会社制, 商品名)。另外, 作为 E0、P0 改性氨基甲酸酯二 (甲基) 丙烯酸酯, 例如可举出“UA-13”(新中村化学工业株式会社制, 商品名)。

[0062] 光聚合性化合物的含有比例,相对于粘合剂聚合物以及光聚合性化合物的总量 100 质量份,优选为 30 ~ 80 质量份,更优选为 40 ~ 70 质量份。如果该含有比例不足 30 质量份,则存在光固化变得不充分、转印了的导电膜(导电层及感光性树脂层)的涂膜性变得不充分的倾向,如果超过 80 质量份则作为膜来卷取的情况下,存在难以保管的倾向。

[0063] 接着对(c)光聚合引发剂进行说明。

[0064] 作为光聚合引发剂,例如列举出:二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲酮(米蚩酮(Michler's ketone))、N,N'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲酮、4-甲氧基-4'-二甲氨基二苯甲酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1,2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代-丙酮-1 等芳香族酮,2-乙基蒽醌、菲醌、2-叔丁基蒽醌、八甲基蒽醌、1,2-苯并蒽醌、2,3-苯并蒽醌、2-苯基蒽醌、2,3-二苯基蒽醌、1-氯蒽醌、2-甲基蒽醌、1,4-萘醌、9,10-菲醌、2-甲基-1,4-萘醌、2,3-二甲基蒽醌等醌类,苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻苯醚等苯偶姻醚化合物,苯偶姻、甲基苯偶姻、乙基苯偶姻等苯偶姻化合物,1,2-辛烷二酮-1-[4-(苯基硫代)苯基]-2-(0-苯甲酰基肟)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]乙酮-1-(0-乙酰基肟)等肟酯化合物,苯偶酰二甲基缩酮等苯偶酰衍生物,2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(邻氯苯基)-4,5-二(甲氧基苯基)咪唑二聚物、2-(邻氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(邻甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(对甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物等 2,4,5-三芳基咪唑二聚物,9-苯基吡啶、1,7-双(9,9'-吡啶基)庚烷等吡啶衍生物,N-苯基甘氨酸,N-苯基甘氨酸衍生物,香豆素系化合物,噁唑系化合物。另外,2 个 2,4,5-三芳基咪唑的芳基取代基可以相同从而产生对称的化合物,也可为不同从而产生不对称的化合物。另外,如二乙基噻吨酮与二甲氨基苯甲酸的组合那样,可组合噻吨酮系化合物和叔胺化合物。其中,从透明性的观点来看,更优选 2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1 等芳香族酮化合物、1,2-辛烷二酮-1-[4-(苯基硫代)苯基]-2-(0-苯甲酰基肟)等肟酯化合物。它们单独使用或组合 2 种以上来使用。

[0065] 光聚合引发剂的含有比例,相对于粘合剂聚合物以及光聚合性化合物的总量 100 质量份,优选为 0.1 ~ 20 质量份,更优选为 1 ~ 10 质量份,特别优选为 1 ~ 5 质量份。如果该含有比例不足 0.1 质量份,则存在光感度变得不充分的倾向;如果超过 20 质量份,则存在在曝光之时感光性树脂层的表面处的吸收增大从而内部的光固化变得不充分的倾向。

[0066] 在感光性树脂层 3 中,可根据需要,单独地含有或组合 2 种以上含有以下物质:对甲苯磺酰胺等增塑剂、填充剂、消泡剂、阻燃剂、稳定剂、密合性赋予剂、流平剂、剥离促进剂、抗氧化剂、香料、成像剂、热交联剂等添加剂。就这些添加剂的添加量而言,相对于粘合剂聚合物以及光聚合性化合物的总量 100 质量份,各自优选为 0.01 ~ 20 质量份。

[0067] 就感光性树脂层 3 而言,可通过在形成有导电层 2 的支撑膜 1 上,涂布如下溶液干燥从而形成,所述溶液为:根据需要,溶解于甲醇、乙醇、丙酮、甲基乙基酮、甲基溶纤剂(methyl cellosolve)、乙基溶纤剂(ethyl cellosolve)、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、丙二醇单甲醚等溶剂或它们的混合溶剂且固体成分为 10 ~ 60 质量%左右的感光性树脂组合物的溶液。但是,在此情况下,对于干燥后的感光性树脂层中的残存有机溶剂量而言,为了防止在后面的工序中有机溶剂的扩散,优选为 2 质量%以下。

[0068] 就涂布而言,例如可通过辊涂法、逗点涂布法、凹版涂布法、气刀涂布法、模涂法、

刮棒涂布法、喷雾涂布法等公知方法来进行。涂布之后,用于去除有机溶剂等的干燥,可通过在 70 ~ 150℃、以 5 ~ 30 分钟左右、利用热风对流式干燥机等来进行。

[0069] 就感光性树脂层 3 的厚度而言,因用途不同而不同,干燥后的厚度优选为 1 ~ 200 μm ,更优选为 1 ~ 15 μm ,特别优选为 1 ~ 10 μm 。如果该厚度不足 1 μm ,则存在难以涂布的倾向;如果超过 200 μm ,则存在因光透过的降低而导致灵敏度变得不充分、转印的感光性树脂层的光固化性降低的倾向。

[0070] 在本实施方式的感光性导电膜中,就上述导电层 2 以及上述感光性树脂层 3 的层叠体而言,两层的合计膜厚为 1 ~ 10 μm 时,优选在 450 ~ 650nm 的波长域处的最小透光率为 80% 以上,更优选为 85% 以上。在导电层及感光性树脂层满足这样的条件的情况下,显示面板等处的高辉度化变容易。

[0071] 就本发明的感光性导电膜而言,可按照接于感光性树脂层 3 的、与支撑膜 1 侧为相反侧的面的方式,层叠保护膜。

[0072] 作为保护膜,可使用例如聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚丙烯膜、聚乙烯膜等具有耐热性和耐溶剂性的聚合物膜。另外,作为保护膜,可使用与上述的支撑体膜同样的聚合物膜。

[0073] 为了容易将保护膜从感光性树脂层剥离,优选保护膜与感光性树脂层之间的粘接力比导电层 2 及感光性树脂层 3 与支撑膜 1 之间的粘接力小。

[0074] 另外,就保护膜而言,优选保护膜中包含的直径 80 μm 以上的鱼眼 (fisheye) 数为 5 个 / m^2 以下。需要说明的是,“鱼眼”是指:在通过对材料进行热熔融、混炼、挤出、2 轴拉伸、铸塑 (casting) 法等而制造膜时,材料的异物、未溶解物、氧化劣化物等进入膜中而成的东西。

[0075] 保护膜的厚度优选为 1 ~ 100 μm ,更优选为 5 ~ 50 μm ,进一步优选为 5 ~ 30 μm ,特别优选为 15 ~ 30 μm 。如果保护膜的厚度不足 1 μm ,则存在在层压时保护膜易于破裂的倾向,如果超过 100 μm 则存在价格变高的倾向。

[0076] 就感光性导电膜而言,也可在支撑膜上进一步具有粘接层、气体阻挡层等层。

[0077] 就感光性导电膜而言,例如,可以以原样的平板状的形态来贮藏,或可以卷绕在圆筒状等的卷芯上而以卷状的形态来贮藏。需要说明的是,此时,优选按照支撑膜在最外侧的方式卷绕。

[0078] 另外,在感光性导电膜不具有保护膜的情况下,相关的感光性导电膜,可以以原样的平板状的形态来贮藏。

[0079] 作为卷芯,只要是以以往使用的卷芯,则没有特别限定,例如列举出,聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚苯乙烯树脂、聚氯乙烯树脂、ABS 树脂 (丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物) 等塑料。另外,从端面保护的观点考虑,优选在卷绕成卷状的感光性导电膜的端面,设置端面隔板,此外,从耐边缘融接 (anti-edge fusion) 的观点考虑,优选设置防湿端面隔板。另外,在捆包感光性导电膜时,优选通过包入于透湿性小的黑薄板而包装。

[0080] < 导电膜的形成方法 >

[0081] 本发明的导电膜的形成方法具备:按照感光性树脂层密合于基板上的方式将本发明的感光性导电膜进行层压的层压工序;对基板上的感光性树脂层照射活性光线的曝光工序。感光性导电膜具有保护膜的情况下,将剥离了保护膜的感光性导电膜从感光性树脂层

侧层压于基板上。通过层压工序,在基板上顺次地层叠感光性树脂层、导电层以及支撑膜。

[0082] 作为基板,例如列举出玻璃基板、聚碳酸酯等塑料基板等。就基板而言,优选在 450 ~ 650nm 的波长域处的最小透光率为 80% 以上的基板。

[0083] 就层压工序而言,通过例如如下方法而进行:将感光性导电膜,在具有保护膜的情况下去除了保护膜之后,一边加热一边将感光性树脂层侧压接于基板而层叠。需要说明的是,就该操作而言,从密合性以及追随性的观点来看,优选在减压下层叠。就感光性导电膜的层叠而言,优选将感光性树脂层和 / 或基板加热至 70 ~ 130℃,压接压力优选为 0.1 ~ 1.0MPa 左右 (1 ~ 10kgf/cm² 左右),但对这些条件没有特别限制。另外,如果如上述那样将感光性树脂层加热至 70 ~ 130℃,则不需要预先对基板进行预热处理,但是也可为了进一步提高层叠性而进行基板的预热处理。

[0084] 就曝光工序而言,通过照射活性光线而使感光性树脂层固化,在该固化物作用下导电层被固定,从而基板上形成导电膜。作为活性光线的光源,可使用公知的光源,例如碳弧灯、水银蒸气弧灯、超高压水银灯、高压水银灯、氙灯等有效地放射紫外线、可见光等的光源。另外,也可使用 Ar 离子激光器、半导体激光器等有效地放射紫外线、可见光等的光源。进一步也可使用,摄影用泛光电灯泡 (flood light bulb)、太阳能灯 (solar lamp) 等有效地放射可见光的灯。

[0085] 导电层上的支撑膜相对于活性光线为透明的情况下,可穿过支撑膜而照射活性光线;支撑膜为遮光性的情况下,在去除支撑膜之后对感光性树脂层照射活性光线。

[0086] 另外,基板相对于活性光线为透明的情况下,虽然可从基板侧穿过基板而照射活性光线,但是从分辨率的方面考虑,优选从导电层侧对导电层及感光性树脂层照射活性光线。

[0087] 经过上述的工序,从而可获得在基板上具备导电膜的导电膜基板。对于本实施方式的导电膜的形成方法而言,也可将所形成的导电膜,在剥离支撑膜之后,根据需要而进行 60 ~ 250℃ 左右的加热或 0.2 ~ 10J/cm² 左右的曝光,从而进一步固化。

[0088] 如此地,根据本发明的导电膜的形成方法,可容易地在玻璃、塑料等基板上形成透明的导电膜。

[0089] < 导电图形的形成方法 >

[0090] 接着,一边参照附图,一边对本发明的导电图形的形成方法进行说明。

[0091] 本实施方式中的导电图形的形成方法具备如下工序:按照感光性树脂层 3 密合于基板 20 上的方式将上述的感光性导电膜 10 层压的工序 (图 2 的 (a));对基板 20 上的感光性树脂层 3 的规定部分照射活性光线的曝光工序 (图 2 的 (b));通过将曝光了的感光性树脂层 3 显影而形成导电图形的显影工序。经过这些工序,从而可获得在基板 20 上具备所成图的导电膜 (导电图形) 2a 的导电膜基板 40 (图 2 的 (c))。

[0092] 层压工序通过例如如下方法而进行:将感光性导电膜,在具有保护膜的情况下在去除保护膜之后,一边加热一边将感光性树脂层侧压接于基板从而层叠的方法。需要说明的是,就该操作而言,从密合性以及追随性的观点来看,优选在减压下层叠。感光性导电膜的层叠优选将感光性树脂层和 / 或基板加热至 70 ~ 130℃,压接压力优选为 0.1 ~ 1.0MPa 左右 (1 ~ 10kgf/cm² 左右),但对这些条件没有特别限制。另外,如果如上述那样将感光性树脂层加热至 70 ~ 130℃,则不需要预先对基板进行预热处理,但是也可为了进一步提高

层叠性而进行基板的预热处理。

[0093] 作为曝光工序中的曝光方法,可举出穿过被称作原图 (artwork) 的负或正掩模图形而图像状地照射活性光线的方法(掩模曝光法)。作为活性光线的光源,可使用公知的光源,例如,碳弧灯、水银蒸气弧灯、超高压水银灯、高压水银灯、氙灯等有效地放射紫外线、可见光的光源。另外,也可使用 Ar 离子激光器、半导体激光器等有效地放射紫外线、可见光等的光源。进一步也可使用摄影用泛光电灯泡、太阳能灯等有效地放射可见光的灯。另外也可采用通过使用激光曝光法等的直接描绘法从而图像状地照射活性光线的方法。

[0094] 导电层上的支撑膜相对于活性光线为透明的情况下,可穿过支撑膜而照射活性光线;支撑膜为遮光性的情况下,在去除支撑膜之后对感光性树脂层照射活性光线。

[0095] 另外,在基板相对于活性光线为透明的情况下,可从基板侧穿过基板而照射活性光线,但是从分辨率的方面考虑,优选从导电层侧对导电层及感光性树脂层照射活性光线。

[0096] 本实施方式的显影工序中,去除感光性树脂层的除了曝光部以外的部分。具体而言,在导电层上存在有透明的支撑膜的情况下,首先去除支撑膜,其后,通过湿法显影而去除感光性树脂层的除了曝光部以外的部分。由此,具有规定的图形的树脂固化层 3a 上残留下含有导电性纤维的导电层 2a,形成导电图形。

[0097] 就湿法显影而言,例如,使用碱性水溶液、水系显影液、有机溶剂系显影液等对应于感光性树脂的显影液,通过喷雾、摇动浸渍、刷涂 (brushing)、刮涂 (scrapping) 等公知方法来进行。

[0098] 作为显影液,使用碱性水溶液等安全且稳定、操作性良好的溶液。作为上述碱性水溶液的碱,例如可使用锂、钠或钾的氢氧化物等氢氧化碱,锂、钠、钾或铵的碳酸盐或碳酸氢盐等碳酸碱,磷酸钾、磷酸钠等碱金属磷酸盐,焦磷酸钠、焦磷酸钾等碱金属焦磷酸盐等。

[0099] 另外,作为用于显影的碱性水溶液,优选:0.1~5 质量%碳酸钠水溶液、0.1~5 质量%碳酸钾水溶液、0.1~5 质量%氢氧化钠水溶液、0.1~5 质量%四硼酸钠水溶液等。另外,优选将用于显影的碱性水溶液的 pH 为 9~11 的范围;就其温度而言,按照感光性树脂层的显影性来调节。另外,碱性水溶液中,也可混合表面活性剂、消泡剂、用于促进显影的少量的有机溶剂等。

[0100] 另外,可使用包含水或碱水溶液和一种以上的有机溶剂的水系显影液。此处,作为包含于碱水溶液的碱,除了上述的碱以外,例如列举出硼砂、偏硅酸钠、四甲基氢氧化铵、乙醇胺、乙二胺、二乙烯三胺、2-氨基-2-羟基甲基-1,3-丙二醇、1,3-二氨基丙醇-2-吗啉。作为有机溶剂,例如列举出 3-丙酮醇、丙酮、乙酸乙酯、具有碳原子数 1~4 的烷氧基的烷氧基乙醇、乙醇、异丙醇、丁醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚。它们单独使用 1 种或组合 2 种以上来使用。

[0101] 就水系显影液而言,优选将有机溶剂的浓度制成 2~90 质量%;其温度可根据显影性来调整。进一步,就水系显影液的 pH 而言,优选在可充分地进行抗蚀层的显影的范围尽量减小,优选为 pH8~12,更优选为 pH9~10。另外,可在水系显影液中,少量添加表面活性剂、消泡剂等。

[0102] 作为有机溶剂系显影液,例如列举出 1,1,1-三氯乙烷、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、环己酮、甲基异丁基酮、 γ -丁内酯等。就这些有机溶剂而言,为了防止引燃,优选在 1~20 质量%的范围添加水。

[0103] 上述的显影液,也可根据需要合用 2 种以上。

[0104] 作为显影的方式,例如列举出,浸渍方式、搅动 (bottle) 方式、喷雾方式、刷涂、拍击 (slapping) 等。它们之中,从分辨率提高的观点考虑,优选使用高压喷雾方式。

[0105] 对于本实施方式的导电图形的形成方法而言,也可在显影之后根据需要,通过进行 60 ~ 250℃左右的加热或 0.2 ~ 10J/cm² 左右的曝光,从而进一步固化导电图形。

[0106] 如此地,根据本发明的导电图形的形成方法,可以不像 ITO 等无机膜那样形成抗蚀刻层,容易地在玻璃、塑料等基板上形成透明的导电图形。

[0107] 本发明的导电膜基板通过上述的导电膜的形成方法、导电图形的形成方法而获得,从可有效地用作透明电极的观点考虑,优选导电膜或导电图形的表面电阻率为 2000 Ω/□以下,更优选为 1000 Ω/□以下,特别优选为 500 Ω/□以下。就表面电阻率而言,例如,可通过导电性纤维分散液的浓度或涂布量来调整。

[0108] 另外,就本发明的导电膜基板而言,优选在 450 ~ 650nm 的波长域处的最小透光率为 80%以上,更优选为 85%以上。

[0109] 实施例

[0110] 以下,基于实施例来具体说明本发明,然而本发明不受其限定。

[0111] < 导电性纤维分散液的制备 >

[0112] (导电性纤维分散液 1 (碳纳米管分散液))

[0113] 按照成为 0.4 质量%的浓度的方式将 Unidym 公司的 Hipco 单层碳纳米管的高纯度品、以及按照成为 0.1 质量%的浓度的方式将作为表面活性剂的十二烷基五乙二醇分散于纯水,获得了导电性纤维分散液 1。

[0114] (导电性纤维分散液 2 (银纤维分散液))

[0115] [基于多元醇法而进行的银纤维的制备]

[0116] 向 2000ml 的 3 口烧瓶中加入乙二醇 500ml,氮环境下,一边利用磁力搅拌机搅拌一边通过油浴加热至 160℃。此处,滴加了另行准备的通过将 PtCl₂2mg 溶解于 50ml 的乙二醇而成的溶液。4 ~ 5 分钟之后,以 1 分钟从各个滴液漏斗滴加将 AgNO₃ 5g 溶解于乙二醇 300ml 而成的溶液、将重均分子量为 4 万的聚乙烯吡咯烷酮 (和光纯药 (株) 制) 5g 溶解于乙二醇 150ml 而成的溶液,其后在 160℃搅拌 60 分钟。

[0117] 放置上述反应溶液直至其成为 30℃以下,然后用丙酮稀释至 10 倍,利用离心分离机以 2000 转进行 20 分钟离心分离,倾析上清液。向沉淀物加入丙酮并搅拌,然后在与前述同样的条件下离心分离,倾析丙酮。其后,使用蒸馏水而同样地进行 2 次离心分离,获得了银纤维。通过光学显微镜而观察所获得的银纤维,结果,纤维直径 (直径) 为约 5nm,纤维长度为约 5 μm。

[0118] [银纤维分散液的制备]

[0119] 按照成为 0.2 质量%的浓度的方式将通过上述而获得的银纤维,以及按照成为 0.1 质量%的浓度的方式将十二烷基五乙二醇分散于纯水,获得了导电性纤维分散液 2。

[0120] < 感光性树脂组合物的溶液的制备 >

[0121] < 丙烯酸树脂的合成 >

[0122] 向具备有搅拌机、回流冷凝器、温度计、滴液漏斗以及氮气导入管的烧瓶中,加入甲基溶纤剂与甲苯的混合液 (甲基溶纤剂 / 甲苯 = 3/2 (质量比)), 以下,称为“溶液

s”) 400g, 一边吹入氮气一边搅拌, 加热至 80℃。另一方面, 准备了混合有作为单体的甲基丙烯酸 100g、甲基丙烯酸甲酯 250g、丙烯酸乙酯 100g 以及苯乙烯 50g 与偶氮二异丁腈 0.8g 的溶液 (以下, 称为“溶液 a”)。接着, 经过 4 小时将溶液 a 滴加到加热至 80℃的溶液 s 之后, 一边在 80℃搅拌一边保温 2 小时。进一步, 将在 100g 的溶液 s 中溶解有偶氮二异丁腈 1.2g 而成的溶液, 花费 10 分钟而滴加于烧瓶内。然后, 一边搅拌滴加后的溶液一边在 80℃保温 3 小时之后, 花费 30 分钟而加热至 90℃。在 90℃保温 2 小时之后, 冷却从而获得了粘合剂聚合物溶液。向该粘合剂聚合物溶液中加入丙酮, 按照不挥发成分 (固体成分) 为 50 质量%的方式来制备, 获得了作为 (a) 成分的粘合剂聚合物溶液。所获得的粘合剂聚合物的重均分子量为 80000。将其作为丙烯酸聚合物 A。

[0123] 按照表 1 所示的配合量 (单位: 质量份) 来配合同表所示的材料, 制备了感光性树脂组合物的溶液。

[0124] 表 1

[0125]

成分	材料名(略称)	配合量(质量份)
(a) 粘合剂聚合物	丙烯酸聚合物 A ¹⁾	120(固体成分 60)
(b) 具有乙烯性不饱和键的光聚合性化合物	季戊四醇三丙烯酸酯(商品名: A-TMPT, 新中村化学工业株式会社制)	40
(c) 光聚合引发剂	2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1(商品名: IRGACURE 369, 汽巴精化株式会社制)	2
其它	甲基乙基酮	120

[0126] 1) 甲基丙烯酸: 甲基丙烯酸甲酯: 丙烯酸乙酯: 以及苯乙烯 = 20: 50: 20: 10 的重量比率的丙烯酸聚合物。

[0127] <感光性导电膜的制作 -1>

[0128] (实施例 1)

[0129] 将通过上述而获得的导电性纤维分散液 1, 以 25g/m² 均匀地涂布在作为支撑膜的 50 μm 厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜 (PET 膜, 帝人株式会社制, 商品名 “G2-50”) 上, 利用 100℃的热风对流式干燥机干燥 3 分钟, 在室温以 10kg/cm 的线压进行加压, 从而在支撑膜上形成了导电层。需要说明的是, 导电层的干燥后的膜厚为约 0.02 μm。

[0130] 接着, 将感光性树脂组合物的溶液均匀地涂布于形成有导电层的 50 μm 厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上, 利用 100℃的热风对流式干燥机干燥 10 分钟, 从而形成了感光性树脂层。其后, 用聚乙烯制的保护膜 (TAMAPOLY 株式会社 (TAMAPOLY CO., LTD.) 制, 商品名 “NF-13”) 覆盖感光性树脂层, 获得了感光性导电膜。需要说明的是, 感光性树脂层的干燥后的膜厚为 5 μm。

[0131] (实施例 2)

[0132] 将通过上述而获得的导电性纤维分散液 2, 以 25g/m² 均匀地涂布在作为支撑膜的 50 μm 厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜 (PET 膜, 帝人株式会社制, 商品名 “G2-50”) 上, 用 100℃的热风对流式干燥机干燥 10 分钟, 在室温以 10kg/cm 的线压进行加压, 从而在支撑膜上形成了导电层。需要说明的是, 导电层的干燥后的膜厚为约 0.01 μm。

[0133] 接着, 将感光性树脂组合物的溶液均匀地涂布于形成有导电层的 50 μm 厚的聚对

苯二甲酸乙二醇酯膜上,用 100℃的热风对流式干燥机干燥 10 分钟而形成了感光性树脂层。其后,用聚乙烯制的保护膜(TAMAPOLY 株式会社制,商品名“NF-13”)覆盖感光性树脂层,获得了感光性导电膜。需要说明的是,感光性树脂层的干燥后的膜厚为 5 μm。

[0134] <导电膜的形成>

[0135] 将 1mm 厚的聚碳酸酯基板加温至 80℃,在其表面上,将由实施例 1 和 2 获得的感光性导电膜,按照一边剥离保护膜一边将感光性树脂层与基板对置的方式,在 120℃、0.4MPa 的条件下进行层压。层压之后,将基板冷却并在基板的温度变为 23℃的时候,从支撑膜侧,使用具有高压水银灯的曝光机(ORC 株式会社制作所(ORC MANUFACTURING CO., LTD.)制,商品名“HMW-201B”),以 1000mJ/cm² 的曝光量,对导电层及感光性树脂层进行了光照射。曝光之后,在室温(25℃)放置 15 分钟,接着,剥离作为支撑膜的 PET 膜,从而在聚碳酸酯基板上形成了含有碳纳米管或银纤维的导电膜。各导电膜的表面电阻率为 2000 Ω/□、500 Ω/□,在 450 ~ 650nm 的波长域处的最小透光率(包括基板)为 80%、85%。

[0136] 将基板变更为 0.7mm 厚的钠玻璃板,除此以外,与上述同样地操作,使用由实施例 1 和 2 获得的感光性导电膜而在玻璃基板上形成了导电膜。各导电膜的表面电阻率为 2000 Ω/□、500 Ω/□,在 450 ~ 650nm 的波长域处的最小透光率(包括基板)为 82%、87%。需要说明的是,表面电阻率以及透过率由以下的方法测定。

[0137] [表面电阻率的测定]

[0138] 使用低电阻率计(三菱化学公司制,Loresta GP),通过 4 探针法并依照 JISK 7194 而测定了表面电阻率。

[0139] [透光率的测定]

[0140] 使用分光光度计(日立高新技术公司(Hitachi High-Technologies Corporation)制,商品名“U-3310”),从而测定了 450nm、550nm 和 650nm 处的透光率、以及在 450 ~ 650nm 的波长域处的最小透光率。

[0141] <感光性导电膜的制作-2>

[0142] (实施例 3)

[0143] 与实施例 1 同样地操作,形成导电层,按照导电层及感光性树脂层的合计膜厚成为 10 μm 的方式形成感光性树脂层,除此以外,与实施例 1 同样地操作,制作出感光性导电膜。

[0144] (实施例 4)

[0145] 与实施例 2 同样地操作,形成导电层,按照导电层及感光性树脂层的合计膜厚为 10 μm 的方式形成感光性树脂层,除此以外,与实施例 2 同样地操作,制作出感光性导电膜。

[0146] <透光率的评价>

[0147] 将通过上述而获得的感光性导电膜,按照一边剥离保护膜一边将感光性树脂层与基板对置的方式,在 120℃、0.4MPa 的条件下,层压在加温至 80℃的 1mm 厚的聚碳酸酯基板上。层压之后,将基板冷却并在基板的温度变为 23℃的时候,从支撑膜侧,使用具有高压水银灯的曝光机(ORC 株式会社制作所制,商品名“HMW-201B”),以 1000mJ/cm² 的曝光量,对导电层及感光性树脂层进行了光照射。曝光之后,在室温(25℃)放置 15 分钟,接着,剥离作为支撑膜的 PET 膜,从而在聚碳酸酯基板上形成了含有碳纳米管或银纤维的导电膜。

[0148] 以聚碳酸酯基板单一物体作为参照物,使用分光光度计(日立高新技术公司制,

商品名“U-3310”),测定了含有导电性纤维的导电层及感光性树脂层在 450nm、550nm 和 650nm 处的透光率、以及在 450 ~ 650nm 的波长域处的最小透光率。评价结果示于表 2。

[0149] 表 2

[0150]

		实施例 3	实施例 4
导电性纤维		碳纳米管	银纤维
导电层的膜厚(μm)		0.02	0.01
导电层及感光性树脂层的合计膜厚(μm)		10	10
450~650nm 的波长域处的最小透光率(%)		80.4	89.1
透光率(%)	波长 450nm	80.4	89.1
	波长 550nm	84.5	93.7
	波长 650nm	85.8	94.8

[0151] < 导电图形的形成 >

[0152] 将 1mm 厚的聚碳酸酯基板加温至 80℃,在其表面上,将由实施例 1、2 获得的感光性导电膜,按照一边剥离保护膜一边将感光性树脂层与基板对置的方式,在 120℃、0.4MPa 的条件下层压。层压之后,将基板冷却并在基板的温度变为 23℃的时候,在作为支撑膜的 PET 膜面上密合上如下光掩模:具有线宽 / 间隔宽为 100/100 μm 且长度为 100mm 的配线图形的光掩模。然后,使用具有高压水银灯的曝光机 (ORC 株式会社制作所制,商品名“HMW-201B”),以 200mJ/cm² 的曝光量对导电层及感光性树脂层进行了光照射。

[0153] 曝光之后,在室温 (25℃) 放置 15 分钟,接着,剥离作为支撑膜的 PET 膜,在 30℃、将 1 质量%碳酸钠水溶液进行 30 秒喷雾而显影。显影之后,在聚碳酸酯基板上形成了含有碳纳米管或银纤维的导电膜的、线宽 / 间隔宽为约 100/100 μm 的导电图形。确认出各个导电图形形成良好。

[0154] 产业上的利用可能性

[0155] 根据本发明可提供一种感光性导电膜、以及使用该感光性导电膜的导电膜的形成方法、导电图形的形成方法以及导电膜基板,就所述感光性导电膜而言,可在基板上、以充分的分辨率来简便地形成与基板的粘接性充分且表面电阻率充分小的导电图形。

[0156] 附图标记说明

[0157] 1 支撑膜,2 导电层,2a 导电图形,3 感光性树脂层,3a 树脂固化层,10 感光性导电膜,20 基板,30 原图,40 导电膜基板。

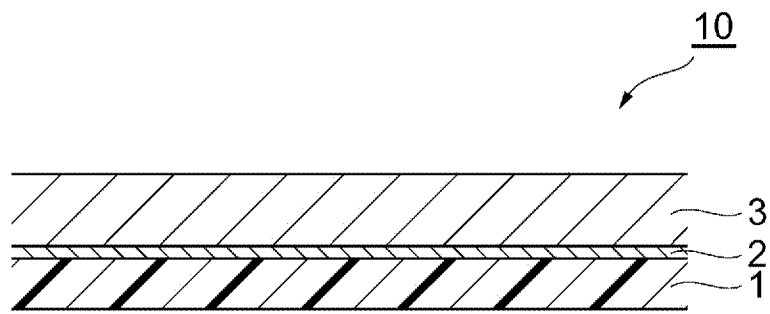
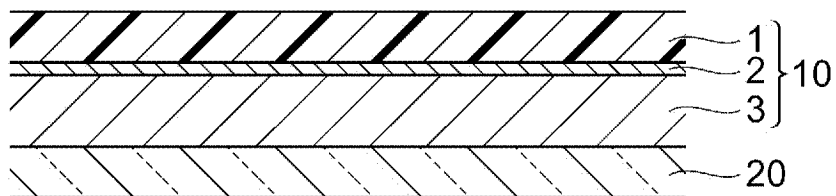
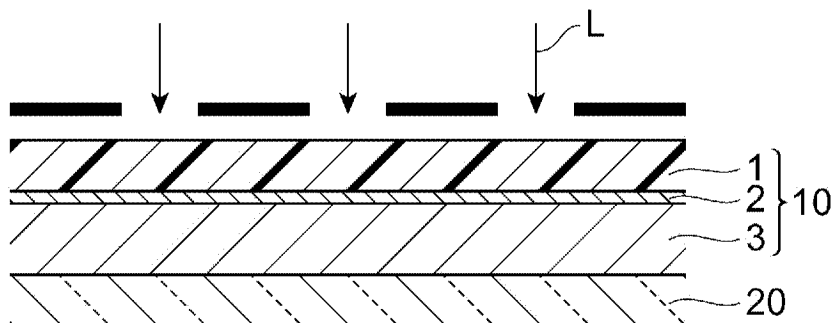


图 1

(a)



(b)



(c)

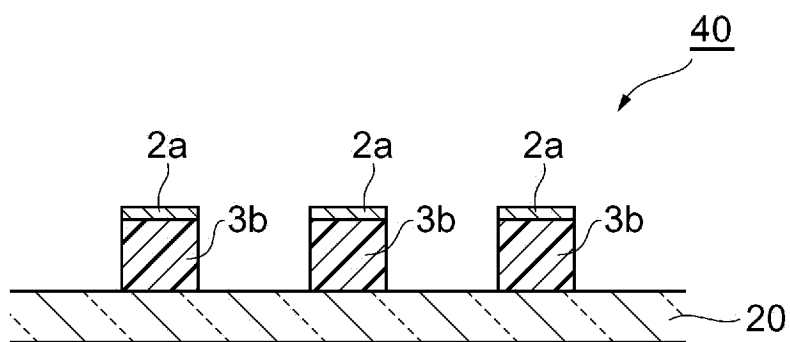


图 2