

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-78599
(P2006-78599A)

(43) 公開日 平成18年3月23日(2006.3.23)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G09F 9/30 (2006.01)	G09F 9/30 310	2H092
G02F 1/1343 (2006.01)	G09F 9/30 330Z	5C040
G02F 1/1345 (2006.01)	G09F 9/30 343Z	5C094
G02F 1/1368 (2006.01)	G02F 1/1343	
H01J 11/02 (2006.01)	G02F 1/1345	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-260232 (P2004-260232)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社
(22) 出願日	平成16年9月7日(2004.9.7)		神奈川県南足柄市中沼210番地
		(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	川村 浩一 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マトリクスアレイ基板、液晶表示装置、PDP用データ電極板、及びPDP

(57) 【要約】

【課題】 高精細で、断線がなく、配線間の短絡が抑制された配線を有するマトリクスアレイ基板、及び該マトリクスアレイ基板を備え、高精細な液晶表示装置を提供すること。

また、高精細で、断線がなく、更に、均一な導電性と直線性に優れたPDP用データ電極、及び該PDP用データ電極を備え、高精細なPDPを提供すること。

【解決手段】 ガラス基板上にグラフトポリマーをパターン状に直接結合させて、該グラフトポリマーに導電性材料を付着させてなる配線を有することを特徴とするマトリクスアレイ基板、及び該マトリクスアレイ基板を備えたことを特徴とする液晶表示装置。

ガラス基板上にグラフトポリマーを複数のライン状に直接結合させて、該グラフトポリマーに導電性材料を付着させてなることを特徴とするPDP用データ電極、及び該PDP用データ電極を備えたことを特徴とするPDP。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラス基板上にグラフトポリマーをパターン状に直接結合させて、該グラフトポリマーに導電性材料を付着させてなる配線を有することを特徴とするマトリクスアレイ基板。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のマトリクスアレイ基板を備えたことを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 3】

ガラス基板上にグラフトポリマーを複数のライン状に直接結合させて、該グラフトポリマーに導電性材料を付着させてなることを特徴とする PDP 用データ電極。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の PDP 用データ電極を備えたことを特徴とする PDP。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平面表示装置に関し、特に、マトリクスアレイ基板、液晶表示装置、PDP 用データ電極板、及び PDP に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、平面表示装置は、薄型、軽量、低消費電力の特徴を生かして、パーソナル・コンピュータ、ワードプロセッサあるいは TV 等の表示装置として、更に、投射型の表示装置として各種分野で利用されている。

20

これらの平面表示装置は、小型化、高精細化、及び高密度化に対する要求が高まっており、これに伴って、かかる平面表示装置に用いられる導体回路における配線パターンの微細化（高精細化）技術の向上が望まれている。

【0003】

平面表示装置の 1 つであるアクティブマトリクス型液晶表示素子は、各画素電極にスイッチング素子が電気的に接続されており、隣接画素間でクロストークのない良好な表示画像を実現できることから、盛んに研究・開発が行われている。

一般に、アクティブマトリクス型液晶表示素子は、マトリクスアレイ基板と、対向基板と、が所定の間隔をあけて近接配置され、この間隔中に、両基板の表層に設けられた配向膜を介して液晶層が保持されてなる。

30

このマトリクスアレイ基板は、ガラス等の透明絶縁基板上に、上層の金属配線パターンとして例えば複数本の信号線と、下層の金属配線パターンとして例えば複数本の走査線とが絶縁膜を介して格子状に配置され、格子の各マス目に相当する領域に ITO (Indium-Tin-Oxide) 等の透明導電材料からなる画素電極が配される。そして、格子の各交点部分には、各画素電極を制御するスイッチング素子が配されている。

【0004】

この金属配線パターンである信号線や走査線は、通常、堆積又はコーティングにより金属膜を成膜し、その後、エッチングによるパターンニングによって行われる（例えば、特許文献 1 参照。）。特に、サイドエッチングや排水処理の問題から、ドライエッチングを用いることが主流となってきている。

40

ところが、このような方法は、エッチング工程を有することから、作業が煩雑であるという問題と、ドライエッチングを用いる金属膜のパターンニングは、高精細なパターンを形成する際に、配線間の領域に金属膜の残留がみられ、この残留金属膜に起因して配線間の短絡を生じるという問題を有していた。更に、得られた配線と基板との密着性も低く、外部からの応力に対し弱いことから、断線の発生の懸念もあった。

【0005】

一方、平面表示装置の 1 つであるプラズマディスプレイパネル（以下、「PDP」と称する。）は、プラズマ放電により発光を利用して映像や情報の表示を行うものである。

かかる PDP によるカラー表示の原理は、対向する前面ガラス基板及び背面ガラス基板

50

に形成された両電極間のセル空間（放電空間）内でプラズマ放電を生じさせ、各セル空間内に封入されているHeやXe等のガスの放電により発生する紫外線により背面ガラス基板内面に形成された蛍光体を励起し、3原色の可視光を発生させるものである。

【0006】

この背面ガラス基板には、複数のライン状のデータ電極（アドレス電極）が設けられている。通常、データ電極は、基板上に、感光性導電性ペーストを塗布し、パターンマスクを通して露光した後、現像し、次いで、焼成する方法で作製される。ここで用いられる感光性導電性ペーストの組成を調整することにより、高精細なデータ電極を作製することができ、その結果、高精細化されたPDPが得られることが知られている（例えば、特許文献2、3参照。）。

10

しかしながら、この方法であっても、断線の懸念、均一な導電性、更に、直線性については不十分であり、これらの更なる改良が望まれているのが現状である。

【特許文献1】特開2003-195785号公報

【特許文献2】特開2004-127529号公報

【特許文献3】特開2004-111382号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、前記従来技術における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。

20

即ち、本発明の第1の目的は、高精細で、断線がなく、配線間の短絡が抑制された配線を有するマトリクスアレイ基板、及び該マトリクスアレイ基板を備え、高精細な液晶表示装置を提供することにある。

また、本発明の第2の目的は、高精細で、断線がなく、更に、均一な導電性と直線性に優れたPDP用データ電極、及び該PDP用データ電極を備え、高精細なPDPを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、上記従来技術の欠点を考慮してなされたものであり、以下の目的を達成することを課題とする。

30

【0009】

即ち、本発明のマトリクスアレイ基板は、ガラス基板上にグラフトポリマーをパターン状に直接結合させて、該グラフトポリマーに導電性材料を付着させてなる配線を有することを特徴とする。

本発明の液晶表示装置は、上記の本発明のマトリクスアレイ基板を備えたことを特徴とする。

【0010】

また、本発明のPDP用データ電極は、ガラス基板上にグラフトポリマーを複数のライン状に直接結合させて、該グラフトポリマーに導電性材料を付着させてなることを特徴とする。

40

本発明のPDPは、上記の本発明のPDP用データ電極を備えたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、高精細で、断線がなく、配線間の短絡が抑制された配線を有するマトリクスアレイ基板、及び該マトリクスアレイ基板を備え、高精細な液晶表示装置を提供することができる。

また、本発明によれば、高精細で、断線がなく、更に、均一な導電性と直線性に優れたPDP用データ電極、及び該PDP用データ電極を備え、高精細なPDPを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0012】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のマトリクスアレイ基板は、ガラス基板上にグラフトポリマーをパターン状に直接結合させて、該グラフトポリマーに導電性材料を付着させてなる配線を有することを特徴とする。

即ち、本発明のマトリクスアレイ基板は、ガラス基板上にグラフトポリマーをパターン状に直接結合させる工程（以下、適宜、「グラフトポリマー生成工程」と称する。）と、グラフトポリマーに導電性材料を付着させる工程（以下、適宜、「導電性材料付着工程」と称する。）と、の2つのプロセスを経ることで得られる配線を有する。

以下、本発明におけるこの2つのプロセスについて順次説明する。

10

【0013】

<グラフトポリマー生成工程>

本工程においては、ガラス基板上にパターン状にグラフトポリマーを生成させることができれば、如何なる方法を用いてもよい。

本発明においては、ガラス基板表面全体に重合開始能を有する化合物を結合させた後、所望のパターン状にエネルギーを付与して、かかる化合物が有する重合開始部位を活性化させて、そこを起点としてグラフトポリマーを生成させる態様が好ましく用いられる。

この態様について詳細に述べる。なお、以下、ガラス基板を、単に、基板と称する場合がある。

【0014】

20

この態様に適用しうる重合開始能を有する化合物としては、例えば、光開裂によりラジカル重合を開始しうる重合開始部位（Y）と基板結合部位（Q）とを有する化合物（以下、適宜「光開裂化合物（Q-Y）」と称する。）等が挙げられる。

ここで、光開裂によりラジカル重合を開始しうる重合開始部位（以下、単に「重合開始部位（Y）」と称する。）は、光により開裂しうる単結合を含む構造である。

この光により開裂する単結合としては、カルボニルの開裂、開裂反応、光フリー転位反応、フェナシルエステルの開裂反応、スルホンイミド開裂反応、スルホニルエステル開裂反応、N-ヒドロキシスルホニルエステル開裂反応、ベンジルイミド開裂反応、活性ハロゲン化合物の開裂反応、などを利用して開裂が可能な単結合が挙げられる。これらの反応により、光により開裂しうる単結合が切断される。この開裂しうる単結合としては、C-C結合、C-N結合、C-O結合、C-Cl結合、N-O結合、及びS-N結合等が挙げられる。

30

【0015】

また、これらの光により開裂しうる単結合を含む重合開始部位（Y）は、グラフトポリマー生成工程におけるグラフト重合の起点となることから、光により開裂しうる単結合が開裂すると、その開裂反応によりラジカルを発生させる機能を有する。このように、光により開裂しうる単結合を有し、かつ、ラジカルを発生可能な重合開始部位（Y）の構造としては、以下に挙げる基を含む構造が挙げられる。

即ち、芳香族ケトン基、フェナシルエステル基、スルホンイミド基、スルホニルエステル基、N-ヒドロキシスルホニルエステル基、ベンジルイミド基、トリクロロメチル基、ベンジルクロライド基、などである。

40

【0016】

このような重合開始部位（Y）は、露光により開裂して、ラジカルが発生すると、そのラジカル周辺に重合性化合物が存在する場合には、このラジカルがグラフト重合反応の起点として機能し、グラフトポリマーを生成することができる。

このため、表面に光開裂化合物（Q-Y）が導入された基板を用いてグラフトポリマーを生成させる場合には、エネルギー付与手段として、重合開始部位（Y）を開裂させうる波長での露光を用いることが必要である。

【0017】

また、基板結合部位（Q）としては、基板表面に存在する官能基（Z）と反応して結合

50

しうる反応性基で構成され、その反応性基としては、具体的には、以下に示すような基が挙げられる。

【0018】

【化1】

Q: 基材結合基 $-\text{SiO}(\text{OMe})_3$ $-\text{SiCl}_3$ $-\text{NCO}$ $-\text{CH}_2\text{Cl}$

【0019】

重合開始部位(Y)と、基板結合部位(Q)と、は直接結合していてもよいし、連結基を介して結合していてもよい。この連結基としては、炭素、窒素、酸素、及びイオウからなる群より選択される原子を含む連結基が挙げられ、具体的には、例えば、飽和炭素基、芳香族基、エステル基、アミド基、ウレイド基、エーテル基、アミノ基、スルホンアミド基、等が挙げられる。また、この連結基は更に置換基を有していてもよく、その導入可能な置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、等が挙げられる。

10

【0020】

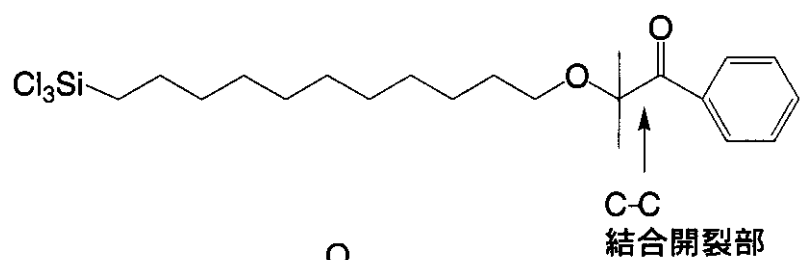
基板結合部位(Q)と、重合開始部位(Y)と、を有する化合物(Q-Y)の具体例〔例示化合物1～例示化合物16〕を、開裂部と共に以下に示すが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0021】

【化 2】

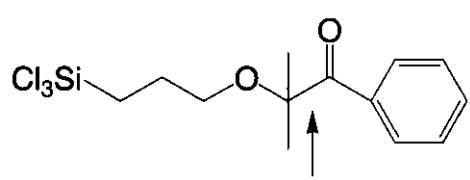
C-C 結合開裂型

1.

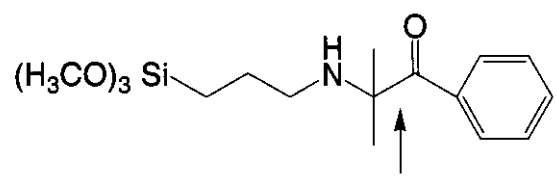


10

2.

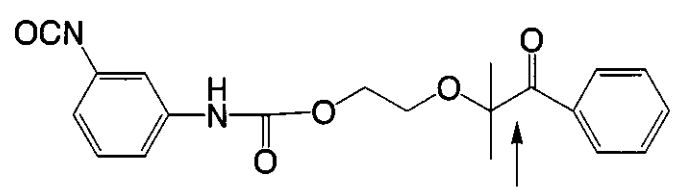


3.

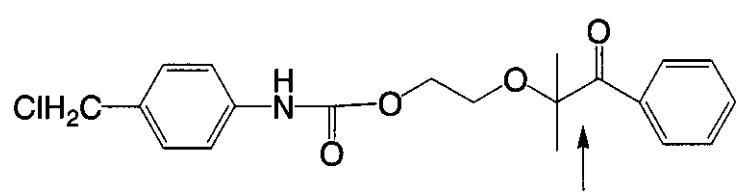


20

4.

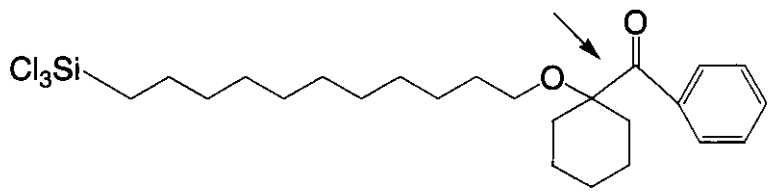


5.



30

6.



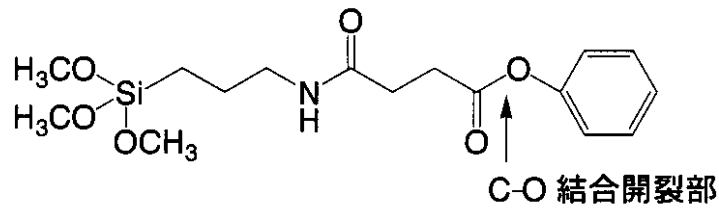
40

【 0 0 2 2 】

【化3】

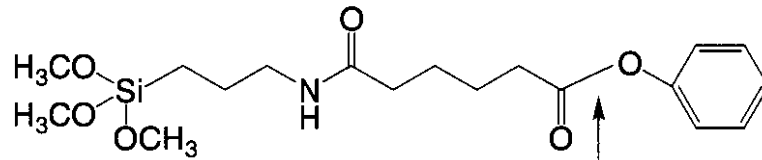
C-O 結合開裂型

7.

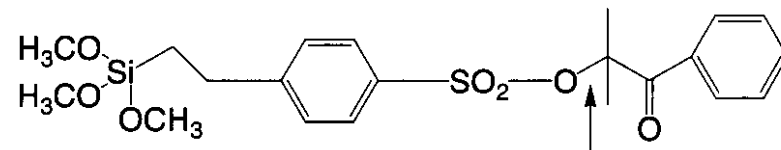


10

8.



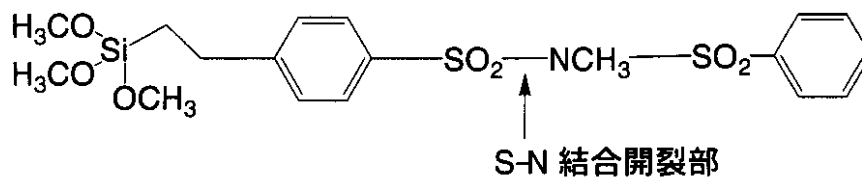
9.



20

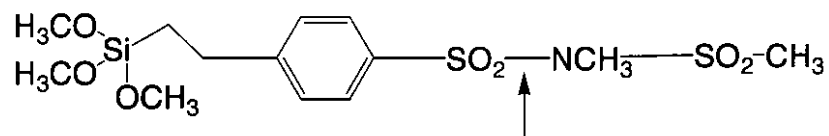
S-N 結合開裂型

10.



30

11.



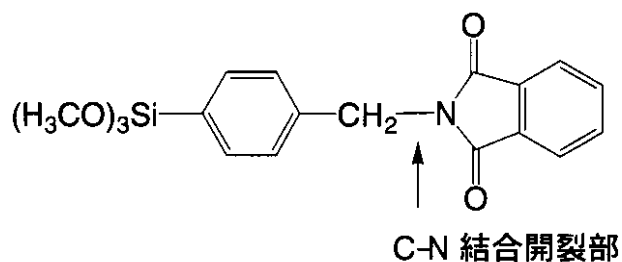
40

【0023】

【化4】

C-N 結合開裂型

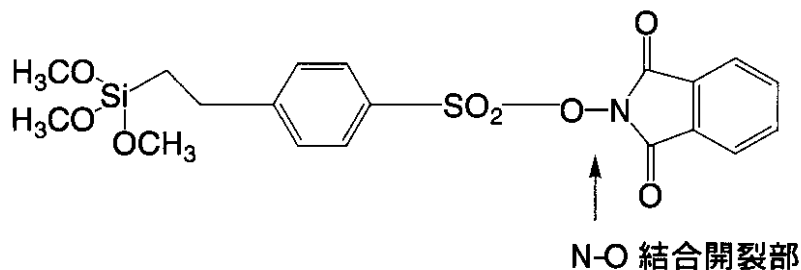
12.



10

N-O 結合開裂型

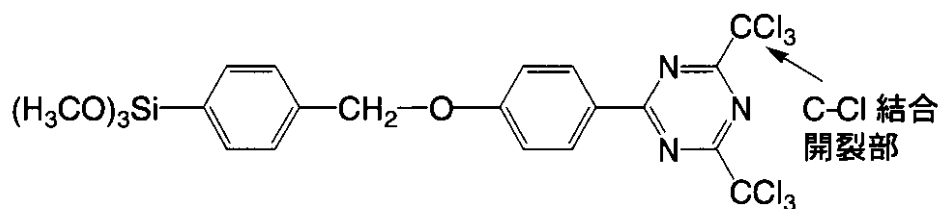
13.



20

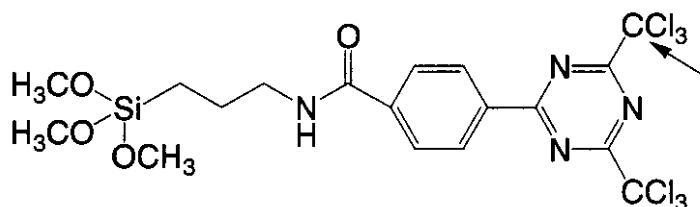
C-Cl 結合開裂型

14.

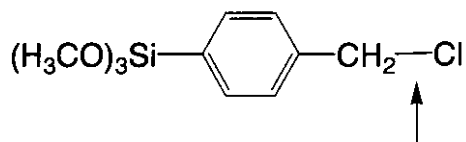


30

15.



16.



40

【0024】

ここで、本発明において用いられるガラス基板表面には、その材質に起因して、水酸基（官能基（Z））がもともと存在している。そのため、ガラス基板上に光開裂化合物（Q-Y）を接触させ、基板表面に存在する官能基（Z）と、基板結合部位（Q）と、を結合させることで、基板表面に光開裂化合物（Q-Y）が容易に導入される。

本発明において用いられるガラス基板としては、ガラス、無アルカリガラス、石英ガラス等が用いられる。

50

【0025】

光開裂化合物(Q-Y)を基板表面に存在する官能基(Z)に結合させる具体的な方法としては、光開裂化合物(Q-Y)を、トルエン、ヘキサン、アセトンなどの適切な溶媒に溶解又は分散し、その溶液又は分散液を基板表面に塗布する方法、又は、溶液又は分散液中に基板を浸漬する方法などを適用すればよい。これらの方法により、光開裂化合物(Q-Y)が導入された基板表面が得られる。

このとき、溶液中又は分散液の光開裂化合物(Q-Y)の濃度としては、0.01質量%~30質量%が好ましく、特に0.1質量%~15質量%であることが好ましい。接触させる場合の液温としては、0~100が好ましい。接触時間としては、1秒~50時間が好ましく、10秒~10時間がより好ましい。

10

【0026】

以上のようにして得られた、表面に光開裂化合物(Q-Y)が導入された基板にグラフトポリマーを生成させる場合には、その表面に重合性化合物を接触させ、パターン露光することで、露光部の重合開始部位(Y)を開裂させ、そこを起点としてグラフトポリマーを生成させる方法が用いられる。

また、以下の方法にてパターン状にグラフトポリマーを生成させることもできる。

まず、光開裂化合物(Q-Y)が導入された基板表面に、予め、グラフトポリマーを生成させたくない領域に沿ってパターン露光を行い、基板表面に結合している化合物(Q-Y)を光開裂させて重合開始能を失活させることで、基板表面に、重合開始可能領域と重合開始能失活領域とを形成する。そして、重合開始可能領域と重合開始能失活領域とが形成された基板表面に、重合性化合物を接触させた後、全面露光することで、重合開始可能領域にのみグラフトポリマーが生成し、結果的に、パターン状にグラフトポリマーが生成される。

20

【0027】

上述のようにしてグラフトポリマーを生成させるには、本発明においては、重合性化合物を単体で、又は、溶媒に分散或いは溶解させた状態で光開裂化合物(Q-Y)が導入された基板表面に接触させることが必要である。この接触方法としては、基板を、重合性化合物含有の液状組成物中に浸漬することで行ってもよいが、取り扱い性や製造効率の観点からは、基板表面に、該重合性化合物をそのまま接触させるか、重合性化合物含有の液状組成物を塗布して塗膜を形成する方法、更には、その塗膜を乾燥して、基板表面に重合性化合物を含有する層(グラフトポリマー前駆体層)を形成することにより行うことが好ましい。

30

【0028】

(重合性化合物)

次に、本発明において用いられる重合性化合物について説明する。

本発明において用いられる重合性化合物としては、モノマー、マクロモノマー、或いは重合性基を有する高分子化合物のいずれも用いることができる。これらの重合性化合物は公知のものを任意に使用することができる。

これらのうち、本発明において特に有用な重合性化合物としては、後述する導電性材料付着工程において使用される態様により、適宜、選択される。つまり、生成したグラフトポリマーに対し導電性素材を効率よく、容易に、高密度で、保持させるために、導電性素材と直接相互作用を形成しうる官能基、又は、導電性素材を効率よく保持するために用いる材料と相互作用を形成しうる官能基を有する重合性化合物を用いることが好ましい。

40

以下、導電性素材と直接相互作用を形成しうる官能基、及び、導電性素材を効率よく保持するために用いる材料と相互作用を形成しうる官能基を、総じて相互作用性基として説明する。

この相互作用性基としては、例えば、極性基が挙げられる。この極性基の中でも、親水性基が好ましく、より具体的には、アンモニウム、ホスホニウムなどの正の荷電を有する官能基、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基などの負の荷電を有する官能基、その他にも、例えば、水酸基、アミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、シ

50

アノ基などの非イオン性基が挙げられる。

以下、グラフトポリマー生成工程において好適に用いられる相互作用性基を有する重合性化合物について具体的に説明する。

【0029】

本発明に用いる相互作用性基を有する重合性化合物としてのモノマーは、具体的には、例えば、(メタ)アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、スチレンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチル(メタ)アクリレート若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、アリルアミン若しくはその八口ゲン化水素酸塩、N-ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、ビニルチオフェン、スチレン、エチル(メタ)アクリル酸エステル、n-ブチル(メタ)アクリル酸エステルなど炭素数1~24までのアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルなどを挙げることができる。

10

【0030】

本発明に用いる相互作用性基を有する重合性化合物としてのマクロモノマーは、前記モノマーを用いて公知の方法にて作製することができる。本態様に用いられるマクロモノマーの製造方法は、例えば、平成1年9月20日にアイピーシー出版局発行の「マクロモノマーの化学と工業」(編集者 山下雄也)の第2章「マクロモノマーの合成」に各種の製法が提案されている。

20

このようなマクロモノマーの有用な重量平均分子量は、500~50万の範囲であり、特に好ましい範囲は1000~5万である。

【0031】

本発明に用いる相互作用性基を有する重合性化合物としての高分子化合物とは、相互作用性基と、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリル基などのエチレン付加重合性不飽和基(重合性基)と、を導入したポリマーを指す。このポリマーは、少なくとも末端又は側鎖にエチレン付加重合性不飽和基を有するものであり、側鎖にエチレン付加重合性不飽和基を有するものがより好ましく、末端及び側鎖にエチレン付加重合性不飽和基を有するものが更に好ましい。

30

このような高分子化合物の有用な重量平均分子量は、500~50万の範囲で、特に好ましい範囲は1000~5万である。

【0032】

相互作用性基と重合性基とを有する高分子化合物の合成方法としては、i)相互作用性基を有するモノマーと重合性基を有するモノマーとを共重合する方法、ii)相互作用性基を有するモノマーと重合性基前駆体を有するモノマーとを共重合させ、次に塩基などの処理により二重結合を導入する方法、iii)相互作用性基を有するポリマーと重合性基を有するモノマーとを反応させ、重合性基を導入する方法が挙げられる。

40

好ましい合成方法は、合成適性の観点から、ii)相互作用性基を有するモノマーと重合性基前駆体を有するモノマーとを共重合させ、次に塩基などの処理により重合性基を導入する方法、iii)相互作用性基を有するポリマーと重合性基を有するモノマーとを反応させ、重合性基を導入する方法である。

【0033】

上記i)及びii)の合成方法に用いられる相互作用性基を有するモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、より具体的には、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、アリルアミン若しくはその八口ゲン化水素酸塩

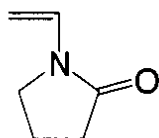
50

、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン(下記構造)、スチレンスルホン酸ナトリウム、ビニル安息香酸等が挙げられ、一般的には、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基若しくはそれらの塩、水酸基、アミド基、ホスフィン基、イミダゾール基、ピリジン基、若しくはそれらの塩、及びエーテル基などの官能基を有するモノマーが使用できる。

【0034】

10

【化5】



【0035】

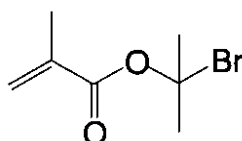
上記相互作用性基を有するモノマーと共重合する重合性基を有するモノマーとしては、アリル(メタ)アクリレート、2-アリルオキシエチルメタクリレートが挙げられる。

20

また、上記ii)の合成方法に用いられる重合性基前駆体を有するモノマーとしては、2-(3-クロロ-1-オキソプロポキシ)エチルメタクリレートや、特開2003-335814号公報に記載の化合物(i-1~i-60)が使用することができ、これらの中でも、特に下記化合物(i-1)が好ましい。

【0036】

【化6】



(i-1)

30

【0037】

更に、上記iii)の合成方法に用いられる相互作用性基を有するポリマー中の、カルボキシル基、アミノ基若しくはそれらの塩、水酸基、及びエポキシ基などの官能基との反応を利用して、重合性基を導入するために用いられる重合性基を有するモノマーとしては、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートなどがある。

【0038】

40

上記ii)の合成方法における、相互作用性基を有するモノマーと重合性基前駆体を有するモノマーとを共重合させた後の、塩基などの処理により重合性基を導入する方法については、例えば、特開2003-335814号公報に記載の手法を用いることができる。

【0039】

これらの重合性化合物を含有する液状組成物を構成する溶剤は、主成分である重合性化合物を溶解或いは分散することが可能であれば特に制限はないが、水、水溶性溶剤などの水性溶剤が好ましく、これらの混合物や、溶剤に更に界面活性剤を添加してもよい。

使用できる溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコールモノメチルエーテルの如きアルコール系溶剤、酢酸の如き酸、アセトン、シクロヘキサノンの如きケトン系溶剤、ホルムアミド、

50

ジメチルアセトアミドの如きアミド系溶剤、などが挙げられる。

【0040】

また、この液状組成物に対し、必要に応じて添加することのできる界面活性剤は、溶剤に溶解するものであればよく、そのような界面活性剤としては、例えば、*n*-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの如きアニオン性界面活性剤や、*n*-ドデシルトリメチルアンモニウムクロライドの如きカチオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル（市販品としては、例えば、エマルゲン910、花王（株）製など）、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（市販品としては、例えば、商品名「ツイーン20」など）、ポリオキシエチレンラウリルエーテルの如き非イオン性界面活性剤等が挙げられる。

10

【0041】

基板表面に重合性化合物含有の液状組成物を塗布して塗膜を形成する方法を用いた場合には、その塗布量としては、十分な塗布膜を得る観点からは、固形分換算で $0.1 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、特に $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

また、得られるグラフトポリマーからなる膜（グラフトポリマー膜）は、膜厚が $0.1 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることが好ましく、 $0.3 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ が更に好ましく、最も好ましくは、 $0.5 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ の範囲である。

【0042】

（露光）

本工程において、グラフトポリマーを生成させるためのパターン露光、重合開始能を失活させるために行うパターン露光、更には、グラフトポリマーを生成させるために行う全面露光は、いずれも、前記重合開始部位（Y）において開裂を生じさせることのできる露光であれば特に制限はなく、紫外線による露光でも、可視光による露光でもよい。

20

露光に用いられる光源としては、紫外光、深紫外光、可視光、レーザー光等が挙げられ、具体的には、紫外光、*i*線、*g*線、KrF、ArFなどのエキシマレーザーが用いられる。中でも、好ましくは、*i*線、*g*線、エキシマレーザーである。

【0043】

本発明により形成されるパターン解像度は露光条件に左右される。つまり、グラフトポリマーを生成させるためのパターン露光、又は、重合開始能を失活させるために行うパターン露光において、高精細のパターン露光を施すことにより、露光に応じた高精細パターンが形成される。高精細パターン形成のための露光方法としては、光学系を用いた光ビーム走査露光、マスクを用いた露光などが挙げられ、所望のパターンの解像度に応じた露光方法をとればよい。

30

高精細パターン露光としては、具体的には、*i*線ステッパー、*g*線ステッパー、KrFステッパー、ArFステッパーのようなステッパー露光などが挙げられる。

【0044】

なお、パターン露光におけるパターン形状は配線形状に合わせて選択される。

本発明のマトリクスアレイ基板の場合には、所望の走査線や信号線などのサイズに合わせた配線形状（走査電極や信号電極を含んでいてもよい）が選ばれる。

【0045】

以上のようにしてグラフトポリマーの生成が行われた基板は、溶剤浸漬や溶剤洗浄などの処理が行われ、残存するホモポリマーを除去して、精製する。具体的には、水やアセトンによる洗浄、乾燥などが挙げられる。ホモポリマーの除去性の観点からは、超音波などの手段をとってもよい。精製後の基板は、その表面に残存するホモポリマーが完全の除去され、基板と強固に結合したパターン状のグラフトポリマーのみが存在することになる。

40

【0046】

以上のようにして、基板上にグラフトポリマーがパターン状に直接結合され、しかる後に、導電性材料付着工程が行われる。

【0047】

< 導電性材料付着工程 >

50

本工程においては、パターン状に生成されたグラフトポリマーに導電性材料を付着させて、パターン状の導電性発現層を形成する。具体的な方法としては、以下の4つの態様がある。

第1の態様としては、グラフトポリマーの相互作用性基（イオン性基）に対し導電性粒子を吸着させて導電性粒子吸着層を形成する方法である。

第2の態様としては、グラフトポリマーの相互作用性基に対し無電解メッキ触媒又はその前駆体を吸着させた後、無電解メッキを行いメッキ膜を形成する方法である。

第3の態様としては、グラフトポリマーの相互作用性基に対し金属イオン又は金属塩を吸着させた後、該金属イオン又は金属塩中の金属イオンを還元させて金属微粒子分散膜を形成する方法である。

第4の態様としては、グラフトポリマーの相互作用性基に対し導電性モノマーを吸着させた後、重合反応を生起させて導電性ポリマー層を形成する方法である。

以下、上記第1～第4の態様について説明する。

【0048】

（第1の態様：導電性粒子吸着層の形成）

導電性材料付着工程の第1の態様は、以下に説明する導電性粒子を、上記グラフトポリマーが有する相互作用性基、特に好ましくはイオン性基に対し、その極性に応じて、イオンのように吸着させて導電性粒子吸着層を形成する方法である。この方法により、導電性粒子吸着層からなる導電性発現層が形成される。

ここで吸着させた導電性粒子はグラフトポリマーの相互作用性基と相互作用を形成して単分子膜状態や多層状態で固定されることで導電性粒子吸着層を形成するため、基板と導電性粒子吸着層との密着性に優れると共に、十分な導電性を発現できるという利点を有する。

【0049】

この第1の態様に適用し得る導電性粒子としては、導電性を有するものであれば特に制限はなく、公知の導電性材料からなる微粒子を任意に選択して用いることができる。例えば、Au、Ag、Pt、Cu、Rh、Pd、Al、Crなどの金属微粒子、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 CdO 、 TiO_2 、 CdIn_2O_4 、 Cd_2SnO_2 、 Zn_2SnO_4 、 In_2O_3 - ZnO などの酸化物半導体微粒子、及びこれらに適合する不純物をドーパントさせた材料を用いた微粒子、 MgInO 、 CaGaO などのスピネル形化合物微粒子、 TiN 、 ZrN 、 HfN などの導電性窒化物微粒子、 LaB などの導電性ホウ化物微粒子、また、有機材料としては導電性高分子微粒子などが好適なものとして挙げられる。

これらの導電性粒子は1種のみならず、必要に応じて複数種を併用することができる。また、所望の導電性を得るため、予め複数の材料を混合して用いることもできる。

【0050】

- グラフトポリマーのイオン性基（相互作用性基）の極性と導電性粒子との関係 -

本発明において得られるグラフトポリマーが、カルボキシル基、スルホン酸基、若しくはホスホン酸基などの如きアニオン性を有する相互作用性基を有する場合は、グラフトポリマーの相互作用性基は選択的に負の電荷を有するようになり、ここに正の電荷を有する（カチオン性の）導電性粒子を吸着させることができる。

【0051】

このようなカチオン性の導電性粒子としては、正電荷を有する金属（酸化物）微粒子などが挙げられる。表面に高密度で正荷電を有する微粒子は、例えば、米澤徹らの方法、即ち、T. Yonezawa, Chemistry Letters, 1999 page 1061, T. Yonezawa, Langmuir 2000, vol 16, 5218及び米澤徹, Polymer preprints, Japan vol. 49. 2911 (2000)に記載された方法にて作製することができる。米澤らは、金属-硫黄結合を利用し、正荷電を有する官能基で高密度に化学修飾された金属粒子表面が形成できることを示している。

【0052】

10

20

30

40

50

一方、得られるグラフトポリマーが特開平10-296895号公報に記載のアンモニウム基などの如きカチオン性基の相互作用性基を有する場合は、グラフトポリマーの相互作用性基は選択的に正の電荷を有するようになり、ここに負の電荷を有する導電性粒子を吸着させることができる。

負に帯電した導電性粒子としては、クエン酸還元で得られた金若しくは銀粒子を挙げることができる。

【0053】

本発明に用いられる導電性粒子の粒径は、相互作用性基に対する吸着性と、導電性発現の観点から、0.1nmから1000nmの範囲であることが好ましく、1nmから100nmの範囲であることが更に好ましい。

10

【0054】

導電性粒子をグラフトポリマーの相互作用性基に吸着させる方法としては、表面上に荷電を有する導電性粒子を溶解又は分散させた液を、グラフトポリマーの生成領域に塗布する方法、及び、これらの溶液又は分散液中に、グラフトポリマーが生成された基板を浸漬する方法などが挙げられる。

塗布、浸漬のいずれの場合にも、過剰量の導電性粒子を供給し、相互作用性基（イオン性基）との間に十分なイオン結合による導入がなされるために、溶液又は分散液とグラフトポリマー生成面との接触時間は、10秒から24時間程度であることが好ましく、1分から180分程度であることが更に好ましい。

また、これらの導電性粒子は、耐久性の点や導電性確保の観点から、グラフトポリマーの相互作用性基に吸着し得る最大量結合されることが好ましく、その場合、分散液の分散濃度は、0.001~20質量%程度が好ましい。

20

【0055】

また、導電性材料付着工程の第1の態様では、このように、グラフトポリマーに導電性粒子が吸着した後、その基板ごと加熱することが好ましい。この加熱を行うことで、付着した導電性粒子間にて融着が起こり、導電性粒子間の密着性を向上させると共に、導電性をも上昇させることができる。

ここで、加熱工程における温度としては、50~500が好ましく、更に好ましくは100~300、特に好ましくは、150~300である。

【0056】

（第2の態様：メッキ膜の形成）

導電性材料付着工程の第2の態様は、上記グラフトポリマーが有する相互作用性基に対し、グラフトポリマーの相互作用性基に対し無電解メッキ触媒又はその前駆体を吸着させた後、無電解メッキを行いメッキ膜を形成する方法である。この方法により、メッキ膜からなる導電性発現層が形成される。

このように、メッキ膜は、グラフトポリマーの相互作用性基に吸着している触媒や前駆体に対し無電解メッキされて形成されることから、メッキ膜とグラフトポリマーとが強固に結合しており、その結果、基板とメッキ膜との密着性に優れると共に、メッキ条件により導電性を調整することができるという利点を有する。

【0057】

まず、この第2の態様における無電解メッキ触媒又はその前駆体の付与方法について説明する。

本態様において用いられる無電解メッキ触媒とは、主に0価金属であり、Pd、Ag、Cu、Ni、Al、Fe、Coなどが挙げられる。本発明においては、特に、Pd、Agがその取り扱い性の良さ、触媒能の高さから好ましい。0価金属を相互作用性領域に固定する手法としては、例えば、グラフトポリマーの相互作用性基と相互作用するように荷電を調節した金属コロイドを、グラフトポリマー表面に供する手法が用いられる。一般に、金属コロイドは、荷電を持った界面活性剤又は荷電を持った保護剤が存在する溶液中において、金属イオンを還元することにより作製することができる。金属コロイドの荷電は、ここで使用される界面活性剤又は保護剤により調節することができ、このように荷電を調

30

40

50

節した金属コロイドを、グラフトポリマーが有する相互作用性基と相互作用させることで、グラフトポリマーに金属コロイド（無電解メッキ触媒）を付着させることができる。

【0058】

本態様において用いられる無電解メッキ触媒前駆体とは、化学反応により無電解メッキ触媒となりうるものであれば、特に制限なく使用することができる。主には上記無電解メッキ触媒で用いた0価金属の金属イオンが用いられる。無電解メッキ触媒前駆体である金属イオンは、還元反応により無電解メッキ触媒である0価金属になる。無電解メッキ触媒前駆体である金属イオンはグラフトポリマーの生成領域に付与した後、無電解メッキ浴への浸漬前に、別途還元反応により0価金属に変化させて無電解メッキ触媒としてもよいし、無電解メッキ触媒前駆体のまま無電解メッキ浴に浸漬し、無電解メッキ浴中の還元剤により金属（無電解メッキ触媒）に変化させてもよい。

10

【0059】

実際には、無電解メッキ前駆体である金属イオンは、金属塩の状態グラフトポリマーに付与する。使用される金属塩としては、適切な溶媒に溶解して金属イオンと塩基（陰イオン）とに解離されるものであれば特に制限はなく、 $M(NO_3)_n$ 、 MCl_n 、 $M_{2/n}(SO_4)$ 、 $M_{3/n}(PO_4)$ （Mは、n価の金属原子を表す）などが挙げられる。金属イオンとしては、上記の金属塩が解離したものを好適に用いることができる。具体例としては、例えば、Agイオン、Cuイオン、Alイオン、Niイオン、Coイオン、Feイオン、Pdイオンが挙げられ、Agイオン、Pdイオンが触媒能の点で好ましい。

【0060】

無電解メッキ触媒である金属コロイド、或いは、無電解メッキ前駆体である金属塩をグラフトポリマーに付与する方法としては、金属コロイドを適当な分散媒に分散、或いは、金属塩を適切な溶媒で溶解し、解離した金属イオンを含む溶液を調製し、その溶液をグラフトポリマーの生成領域に塗布するか、或いは、その溶液中にグラフトポリマーが生成した基板を浸漬すればよい。金属イオンを含有する溶液を接触させることで、グラフトポリマーが有する相互作用性基に、イオン-イオン相互作用、又は、双極子-イオン相互作用を利用して金属イオンを付着させること、或いは、相互作用性領域に金属イオンを含浸させることができる。このような付着又は含浸を充分に行なわせるという観点からは、接触させる溶液中の金属イオン濃度、或いは金属塩濃度は0.01~50質量%の範囲であることが好ましく、0.1~30質量%の範囲であることが更に好ましい。また、接触時間

20

30

【0061】

次に、この第2の態様における無電解メッキ方法について説明する。

無電解メッキ触媒又はその前駆体が付与された基板に対して、無電解メッキを行うことで、無電解メッキ膜が形成される。

無電解メッキとは、メッキとして析出させたい金属イオンを溶かした溶液を用いて、化学反応によって金属を析出させる操作のことをいう。

本工程における無電解メッキは、例えば、無電解メッキ触媒が付与された基板を、水洗して余分な無電解メッキ触媒（金属）を除去した後、無電解メッキ浴に浸漬して行なう。使用される無電解メッキ浴としては、一般的に知られている無電解メッキ浴を使用することができる。

40

また、無電解メッキ触媒前駆体が付与された基板を、無電解メッキ触媒前駆体がグラフトポリマーに付着又は含浸した状態で無電解メッキ浴に浸漬する場合には、基板を水洗して余分な前駆体（金属塩など）を除去した後、無電解メッキ浴中へ浸漬される。この場合には、無電解メッキ浴中において、前駆体の還元とこれに引き続き無電解メッキが行われる。ここ使用される無電解メッキ浴としても、上記同様、一般的に知られている無電解メッキ浴を使用することができる。

【0062】

一般的な無電解メッキ浴の組成としては、1.メッキ用の金属イオン、2.還元剤、3

50

・金属イオンの安定性を向上させる添加剤（安定剤）が主に含まれている。このメッキ浴には、これらに加えて、メッキ浴の安定剤など公知の添加物が含まれていてもよい。

無電解メッキ浴に用いられる金属の種類としては、銅、すず、鉛、ニッケル、金、パラジウム、ロジウムが知られており、中でも、導電性の観点からは、銅、金が特に好ましい。

また、上記金属に合わせて最適な還元剤、添加物がある。例えば、銅の無電解メッキの浴は、銅塩として $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ 、還元剤として HCOH 、添加剤として銅イオンの安定剤であるEDTAやロッシェル塩などのキレート剤が含まれている。また、CoNiPの無電解メッキに使用されるメッキ浴には、その金属塩として硫酸コバルト、硫酸ニッケル、還元剤として次亜リン酸ナトリウム、錯化剤としてマロン酸ナトリウム、りんご酸ナトリウム、こはく酸ナトリウムが含まれている。また、パラジウムの無電解メッキ浴は、金属イオンとして $(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_2$ 、還元剤として NH_3 、 H_2NNH_2 、安定化剤としてEDTAが含まれている。これらのメッキ浴には、上記成分以外の成分が入っているもよい。

【0063】

このようにして形成される無電解メッキ膜の膜厚は、メッキ浴の金属塩又は金属イオン濃度、メッキ浴への浸漬時間、或いは、メッキ浴の温度などにより制御することができるが、導電性の観点からは、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、メッキ浴への浸漬時間としては、1分～3時間程度であることが好ましく、1分～1時間程度であることがより好ましい。

【0064】

以上のようにして得られる無電解メッキ膜は、SEMによる断面観察により、グラフトポリマー膜中に無電解メッキ触媒やメッキ金属の微粒子がぎっしりと分散しており、更にその上に比較的大きな粒子が析出していることが確認された。界面はグラフトポリマーと微粒子とのハイブリッド状態であるため、基板表面の平均粗さ(Rz)が $3\ \mu\text{m}$ 以下であっても、基板（有機成分）と無機物（無電解メッキ触媒又はメッキ金属）との密着性が良好であった。

【0065】

また、導電性材料付着工程の第2の態様では、無電解メッキ終了後、電気メッキを行うこともできる。即ち、電気メッキは、前述の無電解メッキにより得られた無電解メッキ膜を電極として行う。これにより基板との密着性に優れた無電解メッキ膜をベースとして、そこに新たに任意の厚みをもつメッキ膜を容易に形成することができる。この工程を付加することにより、導電性膜を目的に応じた厚みに形成することができる。

本態様における電気メッキの方法としては、従来公知の方法を用いることができる。なお、電気メッキに用いられる金属としては、銅、クロム、鉛、ニッケル、金、銀、すず、亜鉛などが挙げられ、導電性の観点から、銅、金、銀が好ましく、銅がより好ましい。

【0066】

電気メッキにより得られるメッキ膜の膜厚については、用途に応じて異なるものであり、メッキ浴中に含まれる金属濃度、浸漬時間、或いは、電流密度などを調整することでコントロールすることができる。なお、本発明により得られる表面導電性材料をプリント配線板を作製する際に用いる場合には、メッキ膜の膜厚は、導電性の観点から、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

【0067】

（第3の態様：金属微粒子分散膜の形成）

導電性材料付着工程の第3の態様は、以下に説明する金属イオン又は金属塩を、上記グラフトポリマーが有する相互作用性基、特に好ましくはイオン性基に対し、その極性に応じて、イオンの吸着させた後、該金属イオン又は金属塩中の金属イオンを還元させて金属単体を析出させて金属微粒子分散膜を形成する方法である。なお、金属単体の析出態様によって、金属微粒子分散膜は金属薄膜になる場合もある。この方法により、金属微粒子分散膜からなる導電性発現層が形成される。

10

20

30

40

50

ここで、金属微粒子分散膜を形成する、析出された金属微粒子は、グラフトポリマーの相互作用性基と相互作用を形成し、吸着しているため、基板と金属微粒子分散膜との密着性に優れると共に、十分な導電性を発現できるという利点を有する。

【0068】

(金属イオン及び金属塩)

まず、本態様において用いられる金属イオン及び金属塩について説明する。

本発明において、金属塩としては、グラフトポリマーの生成領域に付与するために、適切な溶媒に溶解して、金属イオンと塩基(陰イオン)に解離されるものであれば特に制限はなく、 $M(NO_3)_n$ 、 MCl_n 、 $M_{2/n}(SO_4)$ 、 $M_{3/n}(PO_4)$ (Mは、n価の金属原子を表す)などが挙げられる。金属イオンとしては、上記の金属塩が解離したものを好適に用いることができる。具体例としては、例えば、Ag、Cu、Al、Ni、Co、Fe、Pdが挙げられ、中でも、Ag、Cuが好ましい。

10

金属塩や金属イオンは1種のみならず、必要に応じて複数種を併用することができる。また、所望の導電性を得るため、予め複数の材料を混合して用いることもできる。

【0069】

(金属イオン及び金属塩の付与方法)

金属イオン又は金属塩をグラフトポリマーに付与する際、(1)グラフトポリマーがイオン性基を有する場合には、そのイオン性基に金属イオンを吸着させる方法を用いる。この場合、上記の金属塩を適切な溶媒で溶解し、解離した金属イオンを含むその溶液を、グラフトポリマーの生成領域に塗布するか、或いは、その溶液中にグラフトポリマーが生成した基板を浸漬すればよい。金属イオンを含有する溶液を接触させることで、前記イオン性基には、金属イオンがイオンの吸着することができる。これら吸着を充分に行なわせるという観点からは、接触させる溶液の金属イオン濃度は1~50質量%の範囲であることが好ましく、10~30質量%の範囲であることが更に好ましい。また、接触時間としては、10秒から24時間程度であることが好ましく、1分から180分程度であることが更に好ましい。

20

【0070】

金属イオン又は金属塩をグラフトポリマーに付与する際、(2)グラフトポリマーがポリビニルピロリドンなどのように金属塩に対し親和性の高い場合は、上記の金属塩を微粒子状にして直接付着させる、又は、金属塩が分散し得る適切な溶媒を用いて分散液を調製し、その分散液を、グラフトポリマーの生成領域に塗布するか、或いは、その溶液中にグラフトポリマーが生成した基板を浸漬すればよい。

30

グラフトポリマーが相互作用性基として親水性基を有する場合には、グラフトポリマー膜は高い保水性を有するため、その高い保水性を利用して、金属塩が分散した分散液をグラフトポリマー膜中に含浸させることが好ましい。分散液の含浸を充分に行なわせるという観点からは、接触させる分散液の金属塩濃度は1~50質量%の範囲であることが好ましく、10~30質量%の範囲であることが更に好ましい。また、接触時間としては、10秒から24時間程度であることが好ましく、1分から180分程度であることが更に好ましい。

【0071】

40

金属イオン又は金属塩をグラフトポリマーに付与する際、(3)グラフトポリマーが親水性基を有する場合、金属塩が分散している分散液、又は、金属塩が溶解した溶液をグラフトポリマーの生成領域に塗布するか、或いは、その分散液や溶液中にグラフトポリマーが生成した基板を浸漬すればよい。

かかる方法においても、上述と同様に、グラフトポリマー膜が有する高い保水性を利用して、分散液又は溶液をそのグラフトポリマー膜中に含浸させることができる。分散液又は溶液の含浸を充分に行なわせるという観点からは、接触させる分散液の金属イオン濃度、或いは金属塩濃度は1~50質量%の範囲であることが好ましく、10~30質量%の範囲であることが更に好ましい。また、接触時間としては、10秒から24時間程度であることが好ましく、1分から180分程度であることが更に好ましい。

50

特に、この(3)の方法によれば、グラフトポリマーの有する相互作用性基の特性に関わらず、所望の金属イオン又は金属塩を付与させることができる。

【0072】

(還元剤)

続いて、グラフトポリマー(膜)に吸着又は含浸して存在する金属塩、或いは、金属イオンを還元するために用いられる還元剤について説明する。

本発明において用いられる還元剤は、金属イオンを還元し、金属単体を析出させる物性を有するものであれば特に制限はなく、例えば、次亜リン酸塩、テトラヒドロホウ素酸塩、ヒドラジンなどが挙げられる。

これらの還元剤は、用いる金属塩、金属イオンとの関係で適宜選択することができるが、例えば、金属イオン、金属塩を供給する金属塩水溶液として、硝酸銀水溶液などを用いた場合にはテトラヒドロホウ素酸ナトリウムが、二塩化パラジウム水溶液を用いた場合には、ヒドラジンが、好適なものとして挙げられる。

10

【0073】

上記還元剤の添加方法としては、例えば、グラフトポリマーが生成した基板表面に金属イオンや金属塩を付与させた後、水洗して余分な金属塩、金属イオンを除去した後、該表面を備えた基板をイオン交換水などの水中に浸漬し、そこに還元剤を添加する方法や、該基板表面上に所定の濃度の還元剤水溶液を直接塗布或いは滴下する方法等が挙げられる。また、還元剤の添加量としては、金属イオンに対して、等量以上の過剰量用いるのが好ましく、10倍当量以上であることが更に好ましい。

20

【0074】

ここで、第3の態様におけるグラフトポリマーの相互作用性基と金属イオン又は金属塩との関係について説明する。

グラフトポリマーの相互作用性基が、負の電荷を有する極性基や、カルボキシル基、スルホン酸基、若しくはホスホン酸基などの如きアニオン性のイオン性基である場合は、グラフトポリマー膜が選択的に負の電荷を有するようになることから、ここに正の電荷を有する金属イオンを吸着させ、その吸着した金属イオンを還元させることで金属単体を析出される。

また、グラフトポリマーの相互作用性基が、特開平10-296895号公報に記載のアンモニウム基などの如きカチオン性基のイオン性基である場合は、グラフトポリマー膜が選択的に正の電荷を有するようになり、金属イオンはそのままの形状では吸着しない。そのため、相互作用性基のイオン性基に起因する親水性を利用して、グラフトポリマー膜に、金属塩が分散した分散液、又は、金属塩が溶解した溶液を含浸させ、その含浸させた溶液の中の金属イオン又は金属塩中の金属イオンを還元させることで金属単体を析出させる。

30

以上のように、金属単体が析出することで、金属微粒子分散膜が形成される。

【0075】

金属微粒子分散膜中の析出された金属単体(金属微粒子)の存在は、表面の金属光沢により目視でも確認することができるが、透過型電子顕微鏡、或いは、AFM(原子間力顕微鏡)を用いて表面を観察することで、その構造(形態)を確認することができる。また、金属パターンの膜厚は、常法、例えば、切断面を電子顕微鏡で観察するなどの方法により、容易に行なうことができる。

40

このように、金属単体が析出した状態を上記の顕微鏡で観察すると、グラフトポリマー膜中にぎっしりと金属微粒子が分散していること確認される。この時、析出された金属微粒子の大きさとしては、粒径1 μ m~1nm程度である。

【0076】

金属微粒子分散膜において、金属微粒子が密に分散していて外見上金属薄膜を形成しているような場合には、そのまま用いてもよいが、効率のよい導電性の確保という観点からは、金属微粒子分散膜を更に加熱処理することが好ましい。

加熱処理工程における加熱温度としては、100以上が好ましく、更には150以

50

上が好ましく、特に好ましくは200程度である。加熱温度は、処理効率や基板の寸法安定性などを考慮すれば400以下であることが好ましい。また、加熱時間に関しては、10分以上が好ましく、更には30分～60分間程度が好ましい。

加熱処理による作用機構は明確ではないが、一部の近接する金属微粒子同士が互いに融着することで導電性が向上するものと考えている。

【0077】

(第4の態様：導電性ポリマー層の形成)

導電性材料付着工程の第4の態様は、以下に説明する導電性モノマーを、上記グラフトポリマーが有する相互作用性基、特に好ましくはイオン性基に対し、イオンの吸着させた後、そのまま重合反応を生起させて導電性ポリマー層を形成する方法である。この方法により、導電性ポリマー層からなる導電性発現層が形成される。

ここで、導電性ポリマー層は、グラフトポリマーの相互作用性基とイオンの吸着した導電性モノマーを重合させてなるため、基板との密着性や耐久性に優れると共に、モノマーの供給速度などの重合反応条件を調整することで、膜厚や導電性の制御を行うことができるという利点を有する。

【0078】

このような導電性ポリマー層を形成する方法には特に制限はないが、均一な薄膜を形成し得るといふ観点からは、以下に述べるような方法を用いることが好ましい。

まず、グラフトポリマーが生成された基板を、過硫酸カリウムや、硫酸鉄(III)などの重合触媒や重合開始能を有する化合物を含有する溶液に浸漬し、この液を攪拌しながら導電性ポリマーを形成し得るモノマー、例えば、3,4-エチレンジオキシチオフェンなどを徐々に滴下する。このようにすると、該重合触媒や重合開始能を付与されたグラフトポリマー中の相互作用性基(イオン性基)と導電性ポリマーを形成し得るモノマーとが相互作用により強固に吸着すると共に、モノマー同士の重合反応が進行し、基板上のグラフトポリマーの生成領域に導電性ポリマーの極めて薄い膜が形成される。これにより、均一で、かつ、薄い導電性ポリマー層が得られる。

【0079】

この方法に適用し得る導電性ポリマーとしては、 $10^{-6} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、好ましくは、 $10^{-1} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上の導電性を有する高分子化合物であれば、いずれのものも使用することができるが、具体的には、例えば、置換及び非置換の導電性ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリセレノフェン、ポリイソチアナフテン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアセチレン、ポリピリジルビニレン、ポリアジン等が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよく、また、目的に応じて2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、所望の導電性を達成できる範囲であれば、導電性を有しない他のポリマーとの混合物として用いることもできるし、これらのモノマーと導電性を有しない他のモノマーとのコポリマーなども用いることができる。

【0080】

本発明においては、導電性モノマー自体がグラフトポリマーの相互作用性基と静電的に、或いは、極性的に相互作用を形成することで強固に吸着するため、それらが重合して形成された導電性ポリマー層は、グラフトポリマーの生成領域との間に強固な相互作用を形成しているため、薄膜であっても、擦りや引っ掻きに対しても十分な強度を有するものとなる。

更に、導電性ポリマーとグラフトポリマーの相互作用性基とが、陽イオンと陰イオンの関係で吸着するような素材を選択することで、相互作用性基が導電性ポリマーのカウンターアニオンとして吸着することになり、一種のドーパ剤として機能するため、導電性ポリマー層(導電性発現層)の導電性を一層向上させることができるという効果を得ることもできる。具体的には、例えば、相互作用性基を有する重合性化合物としてスチレンスルホン酸を、導電性ポリマーの素材としてチオフェンを、それぞれ選択すると、両者の相互作用により、グラフトポリマーの生成領域と導電性ポリマー層との界面にはカウンターアニ

10

20

30

40

50

オンとしてスルホン酸基（スルホ基）を有するポリチオフェンが存在し、これが導電性ポリマーのドーパ剤として機能することになる。

【0081】

グラフトポリマーの生成領域表面に形成された導電性ポリマー層の膜厚には特に制限はないが、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましい。導電性ポリマー層の膜厚がこの範囲内であれば、十分な導電性と透明性とを達成することができる。 $0.01\ \mu\text{m}$ 以下であると導電性が不十分となる懸念があるため好ましくない。

【0082】

以上説明した、4つの態様により、本発明における導電性発現層が形成される。この導電性発現層が配線となり、本発明のマトリクスアレイ基板を得ることができる。 10

上述のようにして得られた配線は、グラフトポリマーを生成する際のパターン露光に応じた形状や解像度を得ることができることから、本発明のマトリクスアレイ基板は高精細化が可能となる。

また、本発明のマトリクスアレイ基板は、その配線が、ガラス基板に結合しているグラフトポリマーに対して、均一に、かつ、強固に結合している導電性発現層からなるため、密着性に優れ、断線の問題が発生せず、更に、均一な導電性を得ることができる。

更に、上述のように、従来技術のように、金属膜のエッチング工程を必要とすることなく配線を得ることができるため、金属膜の残留に起因する配線間の短絡を防止することができる。 20

【0083】

以上のように、本発明のマトリクスアレイ基板においては、このような配線により信号線が形成されることが好ましいが、かかる信号線と直交する走査線も上述のようにしてなる配線により形成されていてもよい。信号線及び走査線の両方を、上述のような配線により形成する場合、下記の方法が取られる。

まず、上述の例示的一態様のようにして、光開裂化合物（Q-Y）を導入したガラス基板表面に、所望される数のライン状の導電性発現層を形成し、信号線を設ける。その後、該信号線上であって走査線と交差する箇所に、窒化シリコンなどで絶縁層を設ける。そして、絶縁層に対して、上記の光開裂化合物（Q-Y）を導入し、その絶縁層とガラス基板とからなる領域に、前記信号線と直交するライン状の導電性発現層を所望される数だけ形成し、走査線を設ける。このような方法を用いることで、格子状の配線が形成される。 30

なお、このような配線は、マトリクスアレイ基板における走査線及び信号線の他にも信号電極や走査電極の導電性を必要とする配線に適用することができる。

【0084】

液晶表示装置

本発明の液晶表示装置は、上述の本発明のマトリクスアレイ基板を備えることを特徴とする。

本発明の液晶表示装置としては、本発明のマトリクスアレイ基板と、それに対向する対向基板と、両基板との間の液晶層と、を備えていれば、如何なるものでもよい。本発明の液晶表示装置の一態様を図1を参照して説明する。ここで、図1は、本発明のマトリクスアレイ基板を備えたアクティブマトリクス型液晶表示装置（LCD）の構成を示す斜視図である。 40

【0085】

図1に示すように、アクティブマトリクス型液晶表示装置100は、アクティブマトリクス基板10と、これに対向する対向基板20と、両基板10, 20に挟持された液晶層30と、を有する。

ここで、アクティブマトリクス基板（本発明のマトリクスアレイ基板）10は、ガラス基板11上に、マトリクス状に配列された信号線12および走査線13を有する。また、ガラス基板11上には、信号電極及び走査電極との交差部毎にスイッチング素子（TFT）14及び画素電極15が配設され、ガラス基板11の外側面には、偏光板17が積層 50

されている。

また、対向基板 20 は、ガラス基板 21 上に、カラーフィルタ層 22 と、対向電極 23 と、を有し、ガラス基板 21 の外側面には、偏光板 25 が積層されている。

また、両基板 10, 20 の液晶層 30 側には、配向層 16, 24 がそれぞれ形成されている。

このアクティブマトリクス型 LCD において、画素電極 15 として、透明電極を用いれば透過型液晶表示装置となり、反射電極を用いれば反射型液晶表示装置を実現することができる。

【0086】

上述のように、本発明のマトリクスアレイ基板は、高精細な配線を有し、その配線の密着性がよいことから、このマトリクスアレイ基板を備えた液晶表示装置としても高精細化を達成することができる。

【0087】

PDP 用データ電極

本発明の PDP 用データ電極は、ガラス基板上にグラフトポリマーを複数のライン状に直接結合させて、該グラフトポリマーに導電性材料を付着させてなることを特徴とする。

本発明の PDP 用データ電極は、上記のグラフトポリマー生成工程において、複数のライン状にグラフトポリマーを設けること以外は、本発明のマトリクスアレイ基板における配線を得るためのプロセスと同様である。つまり、上記のグラフトポリマー生成工程におけるパターン露光に際し、所望のサイズ及びピッチの電極形状に合わせたパターン形状を選択することで、本発明の PDP 用データ電極を得ることができる。

【0088】

このような、本発明の PDP データ電極は、グラフトポリマーを生成する際のパターン露光に応じた解像度や直線形状を得ることができることから、高精細化が可能となり、更に、直線性にも優れることとなる。

また、PDP データ電極は、導電性発現層が、ガラス基板に結合しているグラフトポリマーに対して、均一に、かつ、強固に結合しているため、密着性に優れ、断線の問題が発生せず、更に、均一な導電性を得ることができる。

【0089】

PDP

本発明の PDP は、上述の本発明の PDP データ電極を備えることを特徴とする。

本発明の PDP としては、本発明の PDP データ電極を備えた背面ガラス基板と、それに対向する前面ガラス基板と、両基板の間の透明誘電体層を備えていれば、如何なるものでもよい。本発明の PDP の一態様を図 2 を参照して説明する。ここで、図 2 は、本発明の PDP データ電極を備えた面放電方式の AC 側 PDP の構成を示す部分分解斜視図である。

【0090】

図 2 に示すように、PDP 200 は、前面ガラス基板 50 と、背面ガラス基板 40 と、両基板 50, 40 の間に挟持された透明誘電体層 60 及び保護層 70 と、を有する。

前面ガラス基板 50 は、ガラス基板 51 表面に、放電のための透明電極 53 と該透明電極のライン抵抗を下げるためのバス電極 54 とからなる表示電極 55 が、所定のピッチで多数列設されてなる。また、ガラス基板 51 表面には、表示電極 55 と並列にブラックマトリクス 52 が設けられている。更に、表示電極 55 に隣接して、電荷を蓄積するための透明誘電体層（低融点ガラス）60 が印刷、焼成によって形成され、その上に保護層（MgO）70 が蒸着されている。この保護層 70 は、表示電極の保護、放電状態の維持等の役割を有している。

一方、背面ガラス基板 40 は、ガラス基板 41 表面に、放電空間を区画するストライプ状のリブ（隔壁）42 と、各放電空間内に配された PDP 用データ電極（アドレス電極）43 と、が所定のピッチで多数列設されている。また、各放電空間の内面には、赤（4

10

20

30

40

50

4 a)、青(44 b)、緑(44 c)の3色の蛍光体膜が規則的に配されている。

PDP200では、フルカラー表示において、赤、青、緑の3原色の蛍光体膜44 a、44 b、及び44 cで1つの画素が構成される。

【0091】

上述のように、本発明のPDP用データ電極は、高精細化が可能であり、その密着性が良好であることから、このPDP用データ電極を備えたPDPとしても高精細化を達成することができる。

【0092】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに制限されるものではない。

10

〔実施例1〕

以下の方法で、本発明のマトリクスアレイ基板における信号線を形成した。

【0093】

(合成例1：化合物Aの合成)

前記例示化合物1の合成は、以下の2つのステップにより行われる。それぞれのステップのスキームを挙げて説明する。

【0094】

1. ステップ1 (化合物aの合成)

DMAc 50 gとTHF 50 gの混合溶媒に1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン24.5 g (0.12 mol)を溶かし、氷浴下でNaH (60% in oil) 7.2 g (0.18 mol)を徐々に加えた。そこに、11-ブromo-1-ウンデセン(95%) 44.2 g (0.18 mol)を滴下し、室温で反応を行った。1時間で反応が終了した。反応溶液を氷水中に投入し、酢酸エチルで抽出し、黄色溶液状の化合物aを含む混合物が得られた。この混合物37 gをアセトニトリル370 mlに溶かし、水7.4 gを加えた。p-トルエンスルホン酸一水和物1.85 gを加え、室温で20分間撹拌した。酢酸エチルで有機相を抽出し、溶媒を留去した。カラムクロマトグラフィー(充填剤：ワコーゲルC-200、展開溶媒：酢酸エチル/ヘキサン=1/80)で化合物aを単離した。

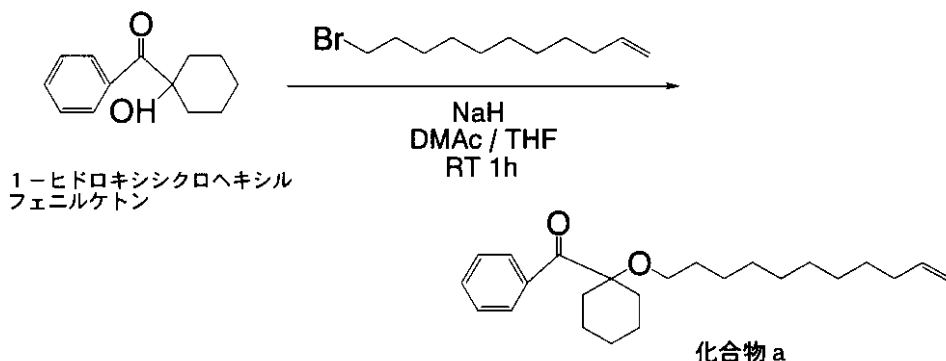
20

合成スキームを以下に示す。

【0095】

30

【化7】



40

【0096】

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)

= 1.2 - 1.8 (mb, 24H), 2.0 (q, 2H), 3.2 (t, J = 6.6, 2H), 4.9 - 5.0 (m, 2H) 5.8 (ddt, J = 24.4, J = 10.5, J = 6.6, 1H), 7.4 (t, J = 7.4, 2H), 7.5 (t, J = 7.4, 1H), 8.3 (d, 1H)

【0097】

2. ステップ2 (化合物aのヒドロシリル化による化合物Aの合成)

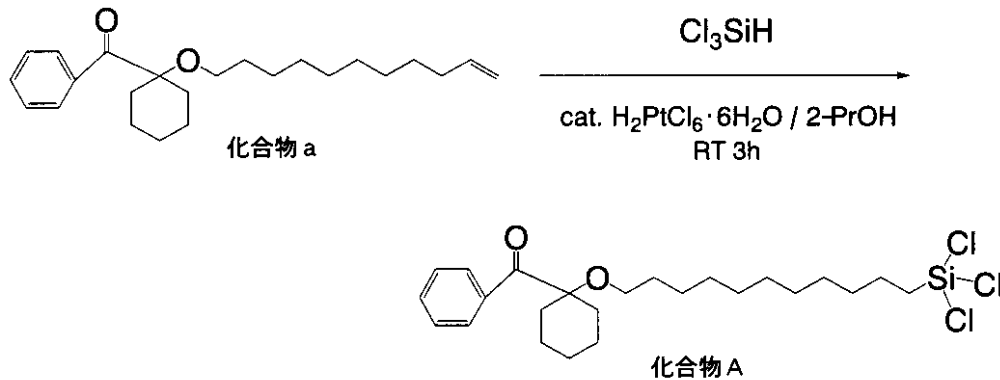
50

化合物 a 5.0 g (0.014 mol) に Speir catalyst ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / 2\text{-PrOH}$, 0.1 mol/l) を 2 滴 加 え、氷浴下でトリクロロシラン 2.8 g (0.021 mol) を滴下して攪拌した。更に 1 時間後にトリクロロシラン 1.6 g (0.012 mol) を滴下してから室温に戻した。3 時間後に反応が終了した。反応終了後、未反応のトリクロロシランを減圧留去し、化合物 A を得た。

合成スキームを以下に示す。

【0098】

【化8】



10

20

【0099】

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3)

= 1.2 - 1.8 (m, 30H), 3.2 (t, $J = 6.3$, 2H), 7.3 - 7.7 (m, 3H), 8.3 (d, 2H)

【0100】

(光開裂化合物の結合)

ガラス基板 (日本板硝子 (株) 製) を、終夜、ピラン八液 (硫酸 / 30% 過酸化水素 = 1 / 1 vol 混合液) に浸漬した後、純水で洗浄した。その基板を、窒素置換したセパラルフラスコ中に入れ 12.5 質量% の化合物 A の脱水トルエン溶液に 1 時間浸漬した。取り出し後、トルエン、アセトン、純水で順に洗浄した。このように、表面に光開裂化合物が導入された基板 A を得た。

30

【0101】

(グラフトポリマーの生成)

次に、基板 A の表面にアクリル酸の 20 質量% の水溶液を 5 ml 滴下し、その上に石英板をかぶせて、その水溶液を均一に基板と石英板の間に挟み込んだ。その石英板上に、パターンマスク (NC-1、凸版印刷社製) を密着させるようにクリップで留め、露光機 (UVX-02516S1LP01、ウシオ電機社製) で 1 分間露光した。露光後、石英板及びマスクを取り外し、純水で充分洗浄した。

以上のようにして、基板表面にアクリル酸からなるグラフトポリマーがパターン状に結合した基板を得た。

40

【0102】

(導電性材料の付着)

得られた基板を、硝酸パラジウム (和光純薬製) 0.1 質量% の水溶液に 1 時間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。その後、下記組成の無電解メッキ浴に 20 分間浸漬し、Cu 薄膜からなる導電性発現層 (信号線) を得た。

【0103】

< 無電解メッキ浴成分 >

- ・ OPC カップ - H T1 (奥野製薬 (株) 製) 6 mL
- ・ OPC カップ - H T2 (奥野製薬 (株) 製) 1.2 mL
- ・ OPC カップ - H T3 (奥野製薬 (株) 製) 10 mL

50

・水

8 3 m L

【0104】

得られた導電性発現層を、光学顕微鏡（ニコン製、OPTI PHOTO - 2）を用いて観察したところ、線幅20 μm、空隙幅20 μmが交互に存在する良好なパターンが確認された。

また、導電性発現層の表面導電性をLORESTA - FP（三菱化学（株）製）を用いて四探針法により測定したところ、60 / であった。

更に、導電性発現層の表面を水で湿らせた布（BEMCOT、旭化成工業社製）を用いて手で往復20回擦った。擦った後に、前記と同様にして光学顕微鏡にて観察したところ、擦り処理を行なう前と同様の緻密なパターンが確認された。また、表面導電性にも変化

10

【0105】

〔実施例2〕

以下の方法で、本発明のPDP用データ電極を作製した。

【0106】

（重合開始能の失活）

実施例1と同様の、光開裂化合物が導入された基板Aの片面に、パターンマスク（NC - 1、凸版印刷社製）を密着させるようにクリップで留め、露光機（UVX - 02516 S1LP01、ウシオ電機社製）で1分間パターン露光を行った。これにより、重合開始可能領域と重合開始能失活領域とが形成された基板を得た。

20

【0107】

（グラフトポリマーの生成）

次に、重合開始可能領域と重合開始能失活領域とが形成された面にアクリル酸の20質量%の水溶液を5ml滴下し、その上に石英板をかぶせて、その水溶液を均一に基板と石英板の間に挟み込んだ。その石英板上から露光機（UVX - 02516 S1LP01、ウシオ電機社製）を用いて5分間、全面を露光した。露光後、石英板を取り外し、純水で充分洗浄した。

以上のようにして、基板表面にアクリル酸からなるグラフトポリマーがパターン状に結合した基板を得た。

30

【0108】

（導電性材料の付着）

得られた基板を、硝酸パラジウム（和光純薬製）0.1質量%の水溶液に1時間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。その後、下記組成の無電解メッキ浴に20分間浸漬し、Cu薄膜からなる導電性発現層（PDP用データ電極）を得た。

【0109】

<無電解メッキ浴成分>

・OPCカップ - H T 1（奥野製薬（株）製）	6 m L
・OPCカップ - H T 2（奥野製薬（株）製）	1 . 2 m L
・OPCカップ - H T 3（奥野製薬（株）製）	1 0 m L
・水	8 3 m L

40

【0110】

〔実施例3〕

実施例2において得られたCu薄膜（無電解メッキ膜）に対し、更に、下記組成の電気メッキ浴を用いて15分間電気メッキを行い、導電性発現層（PDP用データ電極）を得た。

【0111】

<電気メッキ浴の組成>

・硫酸銅	3 8 g
・硫酸	9 5 g
・塩酸	1 m L

50

- ・銅ペースト P C M (メルテックス(株)製) 3 m L
- ・水 5 0 0 g

【0112】

得られた実施例2及び実施例3における導電性発現層に対し、以下のような評価を行った。

- ・ライン欠損：導電性発現層の欠損を顕微鏡観察にて評価した。
- ・解像性：導電性発現層の最小ライン幅を評価した。
- ・膜厚：導電性発現層の膜厚を、表面粗さ計にて測定した。
- ・比抵抗値：抵抗値と膜厚を測定して導電性発現層の比抵抗値を算出した。抵抗値の測定には、ミリオームハイテスターを、膜厚の測定には、表面粗さ計を用いた。
- ・ピンホール：導電性発現層を、光学顕微鏡を用いて下光源にて観察し、ピンホールの有無を評価した。

10

これらの評価結果を表1に示す。

【0113】

【表1】

	ライン欠損	解像性 (μm)	膜厚 (μm)	比抵抗 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	ピンホールの有無
実施例2	なし	5	1.9	2.3×10^{-6}	なし
実施例3	なし	5	2.1	2.1×10^{-6}	なし

20

【0114】

表2に明らかなように、実施例2及び実施例3のPDP用データ電極は、ライン欠損やピンホールが見られず、解像度及び比抵抗にも優れていることが判明した。

【図面の簡単な説明】

【0115】

【図1】本発明のマトリクスアレイ基板を備えたアクティブマトリクス型液晶表示装置(LCD)の構成を示す斜視図である。

30

【図2】本発明のPDPデータ電極を備えた面放電方式のAC側PDPの構成を示す部分分解斜視図である。

【符号の説明】

【0116】

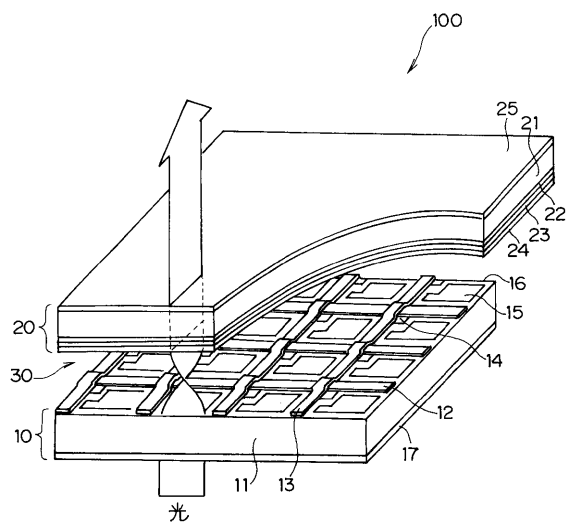
- 10 アクティブマトリクス基板
- 11 ガラス基板
- 12 信号線
- 13 走査線
- 14 スイッチング素子(TFT)
- 15 画素電極
- 16 配向層
- 17 偏光板
- 20 対向基板
- 21 ガラス基板
- 22 カラーフィルタ層
- 23 対向電極
- 24 配向層
- 25 偏光板
- 30 液晶層
- 40 背面ガラス基板

40

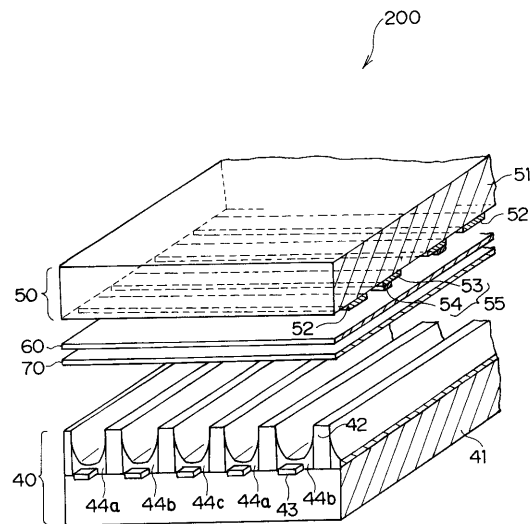
50

- 4 1 ガラス基板
- 4 2 リブ (隔壁)
- 4 3 P D P 用データ電極 (アドレス電極)
- 4 4 a , 4 4 b , 4 4 c 蛍光体膜
- 5 0 前面ガラス基板
- 5 1 ガラス基板
- 5 2 ブラックマトリクス
- 5 3 透明電極
- 5 4 バス電極
- 5 5 表示電極
- 6 0 透明誘電体層
- 7 0 保護層
- 1 0 0 液晶表示装置
- 2 0 0 P D P

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

G 0 2 F 1/1368

H 0 1 J 11/02

B

Fターム(参考) 2H092 GA11 GA31 HA02 HA06 JA24 JB01 JB11 JB21 KB04 KB06
MA10 MA13 MA22 NA15 NA16 NA25
5C040 FA01 FA04 GB03 GB14 GC05 GC06 GC18 GC19 GD01 GE01
GF02 JA08 JA15 KA01 KA16 KB17 MA23 MA24
5C094 AA05 AA32 AA43 BA01 BA31 BA43 CA19 EB10 FB01 FB12
GB10 HA08