

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H05K 3/02 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480024249.0

[43] 公开日 2006 年 10 月 4 日

[11] 公开号 CN 1843066A

[22] 申请日 2004.8.23

[21] 申请号 200480024249.0

[30] 优先权

[32] 2003.8.26 [33] US [31] 10/648,421

[86] 国际申请 PCT/US2004/027261 2004.8.23

[87] 国际公布 WO2005/022968 英 2005.3.10

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.23

[71] 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 M·S·伯贝里 C·C·安德森

M·莱伦塔尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 段晓玲

权利要求书 5 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

载体上的导电层的构图方法

[57] 摘要

用于在导电基片上制备图案的元件，该元件包括载体，在载体上设有：a) 含有导电聚合物、聚阴离子和导电率增强剂的导电层；和 b) 含有热运动材料的混合层；其中，在成影象加热混合层时，热运动材料与导电层混合，从而使导电层的初始表面电阻率(SR)以成影象方式从低于 $10^5 \Omega/\text{平方}$ 的初始值 SR_i 增高到 $SR_i \Delta$ ， Δ 为至少 10^2 。

1. 用于在导电基片上制备图案的元件，该元件包括载体，在载体上设有：

a) 含有导电聚合物、聚阴离子和导电率增强剂的导电层；和

b) 含有热运动材料的混合层；其中，在成影象加热混合层时，热运动材料与导电层混合，从而使导电层的初始表面电阻率（SR）以成影象方式从低于 $10^5 \Omega/\text{平方}$ 的初始值 SR_i 增高到 $SR_i \Delta$ ， Δ 为至少 10^2 。

2. 如权利要求 1 所述的元件，该元件进行了构图，用于电子或半导体器件。

3. 如权利要求 1 所述的元件，该元件进行了构图，用作印刷电路板、集成电路、显示器、电致发光器件或光电池。

4. 如权利要求 1 所述的元件，其中热运动材料包含在聚合物基质中。

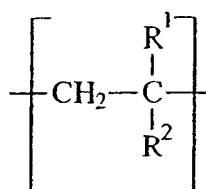
5. 如权利要求 4 所述的元件，其中聚合物基质包括交联或支化聚合物。

6. 如权利要求 5 所述的元件，其中交联聚合物是聚（苯乙烯-茚-二乙烯基苯），聚（苯乙烯-丙烯腈-二乙烯基苯），聚（苯乙烯-丁二烯-二乙烯基苯）。

7. 如权利要求 1 所述的元件，其中热运动材料是颜料、染料或二者的结合物。

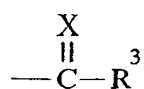
8. 如权利要求 4 所述的元件，其中聚合物基质是热运动材料。

9. 如权利要求 1 所述的元件，其中热运动材料具有下式的重复单元：



其中：

R^1 表示氰基，异氰酸酯，叠氮化物，磺酰基，硝基，磷酰基，磷酰基，杂芳基，或



其中:

X 是 O, S, NR, 或 $\text{N}^+(\text{R})_2$;

R^3 是 R, OR, O-M^+ , OCOOR, SR, NHCOR, $\text{NHCON}(\text{R})_2$, $\text{N}(\text{R})_2$ 或 $\text{N}^+(\text{R})_3$;

M^+ 是碱金属或铵结构部分;

R 是氢, 卤素, 或烷基或环烷基; 和

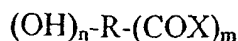
R^2 是氢, 烷基, 或与 R^1 相同的基团。

10. 如权利要求 1 所述的元件, 其中导电层含有任选的成膜聚合物粘结剂。

11. 如权利要求 1 所述的元件, 其中导电率增强剂是含有二羟基、多羟基、羧基、酰胺或内酰胺基团的有机化合物。

12. 如权利要求 11 所述的元件, 其中含有二羟基、多羟基、羧基、酰胺或内酰胺基团的有机化合物是:

(a) 用以下通式 II 表示:



II

其中 m 和 n 独立地是 1-20 的整数, R 是具有 2-20 个碳原子的亚烷基, 在亚芳基链中具有 6-14 个碳原子的亚芳基, 吡喃基团, 或呋喃基团, 以及 X 是 -OH 或 -NYZ, 其中 Y 和 Z 独立地是氢或烷基; 或

(b) 糖, 糖衍生物, 聚亚烷基二醇, 或甘油化合物; 或

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

13. 如权利要求 1 所述的元件, 其中所述导电率增强剂是 N-甲基吡咯烷酮, 吡咯烷酮, 己内酰胺, N-甲基己内酰胺, N-辛基吡咯烷酮, 蔗糖, 葡萄糖, 果糖, 乳糖, 糖醇, 2-呋喃羧酸, 3-呋喃羧酸, 山梨醇, 二醇, 乙二醇, 甘油, 二甘醇或三甘醇, 或这些化合物的任何两种或多种的混合物。

14. 如权利要求 1 所述的元件, 其中所述导电率增强剂是 N-甲基

吡咯烷酮，吡咯烷酮，己内酰胺，N-甲基己内酰胺，或 N-辛基吡咯烷酮。

15. 如权利要求 1 所述的元件，其中所述导电率增强剂是乙二醇，二甘醇或甘油。

16. 如权利要求 1 所述的元件，其中所述导电率增强剂是选自 N-甲基吡咯烷酮、山梨醇、乙二醇、甘油和二甘醇中的一种或一种以上的化合物。

17. 如权利要求 5 所述的元件，其中 n 和 m 彼此独立地表示 2-8 的整数。

18. 如权利要求 11 所述的元件，其中含有内酰胺基团的有机化合物是 N-甲基吡咯烷酮，吡咯烷酮，己内酰胺，N-甲基己内酰胺，或 N-辛基吡咯烷酮。

19. 如权利要求 12 所述的元件，其中导电率增强剂是蔗糖，葡萄糖，果糖，乳糖，山梨醇，甘露醇，2-呋喃羧酸，3-呋喃羧酸，乙二醇，甘油，二-或三甘醇溶液。

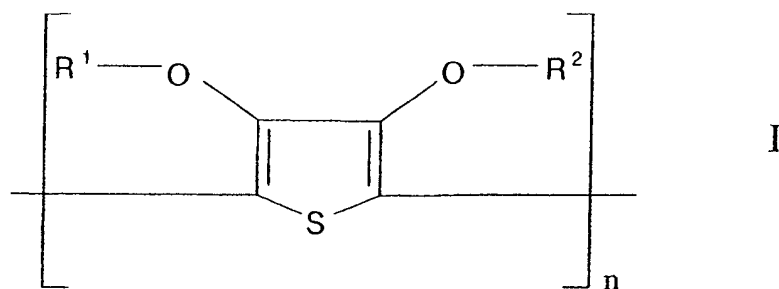
20. 如权利要求 1 所述的元件，其中导电聚合物是含取代或未被取代的吡咯的聚合物，含取代或未被取代的噻吩的聚合物，或含取代或未被取代的苯胺的聚合物。

21. 如权利要求 1 所述的元件，其中含有导电聚合物的层含有 10-1000mg/m² 干燥涂布重量的导电聚合物。

22. 如权利要求 1 所述的元件，其中含有导电聚合物的层含有 20-500mg/m² 干燥涂布重量的导电聚合物。

23. 如权利要求 1 所述的元件，其中含有导电聚合物的层包括含有下列成分的混合物：

a) 根据通式 I 的聚噻吩：



其中 R^1 和 R^2 各自独立地表示氢或 C_1 - C_4 烷基，或一起表示任选取代的 C_1 - C_4 亚烷基或亚环烷基，优选亚乙基，任选烷基取代的亚甲基，任选 C_1 - C_{12} 烷基-或苯基-取代的 1,2-亚乙基，1,3-亚丙基或 1,2-亚环己基， n 是 5-1000；

b) 聚阴离子化合物；和任选地

c) 成膜聚合物粘结剂。

24. 如权利要求 23 所述的元件，其中聚阴离子是聚合羧酸的阴离子。

25. 如权利要求 23 所述的元件，其中聚阴离子是聚丙烯酸，聚甲基丙烯酸，聚马来酸或聚合型磺酸。

26. 如权利要求 23 所述的元件，其中聚阴离子是聚苯乙烯磺酸或聚乙烯基磺酸。

27. 如权利要求 23 所述的元件，其中成膜聚合物粘结剂占含导电聚合物的层的 5-95wt%。

28. 如权利要求 23 所述的元件，其中成膜聚合物粘结剂选自水溶性或水分散性亲水聚合物，马来酸或马来酸酐共聚物，纤维素衍生物，聚乙烯醇，和聚-N-乙烯基吡咯烷酮。

29. 如权利要求 23 所述的元件，其中成膜聚合物粘结剂是明胶或明胶衍生物。

30. 如权利要求 23 所述的元件，其中成膜聚合物粘结剂是羧甲基纤维素，羟乙基纤维素，醋酸丁酸纤维素，二乙酰基纤维素或三乙酰基纤维素。

31. 如权利要求 23 所述的元件，其中成膜聚合物粘结剂是由烯属不饱和单体制备的加成类均聚物和共聚物的水乳液。

32. 如权利要求 31 所述的元件，其中单体选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺类、甲基丙烯酰胺类、衣康酸及其半酯和二酯、取代和未被取代的苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯、乙烯基醚、乙烯基和偏乙烯基卤化物和烯烃。

33. 如权利要求 23 所述的元件，其中成膜聚合物粘结剂是聚氨酯或聚酯离聚物的水分散体。

34. 如权利要求 1 所述的元件，其中载体是透明的、不透明的或反射性的。

35. 如权利要求 1 所述的元件, 其中载体是玻璃、聚合物薄膜、纸、硅片或玻璃增强的环氧树脂。

36. 如权利要求 35 所述的元件, 其中聚合物薄膜载体是聚酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、纤维素酯或聚烯烃。

37. 如权利要求 1 所述的元件, 其中载体是柔性或刚性的。

38. 如权利要求 1 所述的元件, 其中载体包括醋酸纤维素, 聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯。

39. 如权利要求 1 所述的元件, 其中载体进行表面处理。

40. 如权利要求 1 所述的元件, 其中载体具有 50-254 μm 厚。

41. 如权利要求 1 所述的元件, 其中导电层的干燥涂布量为 0.002-0.5 g/m^2 。

42. 如权利要求 1 所述的元件, 其中导电层由导电聚合物在水、醇或丙酮中的分散体来涂布。

43. 在载体上构图导电层的方法, 该载体上具有含热运动材料的混合层及含有聚噻吩、聚阴离子和二-或多羟基有机化合物的导电聚合物层, 从而该混合层在选择区域被成影象地加热, 使热运动材料与导电层混合, 其中:

在所述选择区域中, 导电层的表面电阻率 (SR) 从低于 $10^4 \Omega/\text{平方}$ 的初始值 SR_i 降低或增高到 $\text{SR}_i \Delta$, Δ 为至少 10^3 , 而不会明显切除或破坏聚合物层。

载体上的导电层的构图方法

技术领域

本发明涉及有机聚合物导电层的构图 (patterning) 方法, 该导电层适合作为电或半导体器件中的电子电路元件。

背景技术

电或半导体器件比如平板显示器、光电池或电致变色窗通常含有提供了作为透明电极的氧化锡铟 (ITO) 层的基片。ITO 的涂布通过真空溅射方法来进行, 这涉及高达 250℃ 的高温条件, 因此, 一般使用玻璃基片。制造方法的高成本和此类电极的低柔性和拉伸性 (由于无机 ITO 层以及玻璃基片的易脆性) 限制了潜在应用的范围。结果, 对于制备包括作为基片的塑料树脂和作为电极的有机导电聚合物层的全有机器件的兴趣在增长。这种塑料电子品提供了具有新颖性能的低成本器件 (Physics World, 1999 年 3 月, 第 25-39 页)。柔性塑料基片能够通过连续辊涂方法 (相比于诸如溅射之类的间歇方法) 来提供导电聚合物层, 所得有机电极能够制造以较高柔性和较低重量为特征电子器件。

导电聚合物比如聚吡咯、聚苯胺、聚乙炔、聚对亚苯基、聚噻吩、聚亚苯基亚乙烯基、聚亚噻吩基亚乙烯基和聚亚苯基硫醚的制备和用途在本领域中是众所周知的。EP-A-440 957 描述了通过在作为掺杂剂的聚阴离子的存在下的氧化聚合在含水混合物中制备聚噻吩的方法。在 EP-A-686 662 中, 公开了由水性涂料溶液涂布的高导电聚噻吩层可以通过在聚噻吩层的涂料溶液中添加含二或多羟基和/或碳酸、酰胺或内酰胺基团的化合物和通过将涂层在高温, 优选 100-250℃ 下保持优选 1-90 秒来制备。

有机导电聚合物的涂层可以使用已知的湿蚀刻缩微平版印刷术结构化图案。WO97/18944 描述了一种方法, 其中在有机导电聚合物的涂层的顶部施涂正性或负性光刻胶, 在选择性使该光刻胶曝光于 UV 光的步骤之后, 使光刻胶显影, 蚀刻导电聚合物层, 最后剥离未显影的光刻胶, 获得了构图层。类似的技术已经在 Synthetic Metals, 22

(1987), 第 265-271 页中有述, 用于设计全有机薄膜晶体管。此类方法是麻烦的, 因为它们包括许多步骤, 需要使用危险化学品。Research Disclosure, No.1473 (1998) 描述了作为适于构图有机导电聚合物层的方法的光切除 (photoablation), 其中通过激光照射从基片中除去被选区域。这种光切除方法是方便的、干燥的一步方法, 但碎片的产生仍然需要湿清洗步骤, 并且可以污染激光结构化设备的光学器件和机械装置。一些现有技术方法还诱发了在构图表面的导电和非导电区域之间的光学密度的差别, 这应该要避免。通过用激光的成影象加热来构图有机导电聚合物层的方法已经公开在 EP 1 079 397A1 中。该方法导致了电阻率减低, 没有明显切除或破坏该层。然而, 它限于大约 3 倍的在成影象和非成影象区域之间的适中电阻率变化。

发明内容

本发明的目的是提供构图导电有机聚合物层的便利的、干燥的一步方法, 该方法不需要湿清洗步骤, 对聚合物层的光学密度具有很小的影响, 在导电区域和电阻区域之间具有极高对比度, 并且不需要除去导电层。

公开了在载体上的导电层的构图方法。该载体备有含有热运动材料 (thermally mobile material) 的混合层及含有聚噻吩、聚阴离子和二或多羟基有机化合物的导电聚合物层。该导电层特征在于低于 $10^4 \Omega/\text{平方}$ (Ω/square) 的初始表面电阻率 (SR_i) 值。通过加热混合层的选择区域, 这些区域的表面电阻率增加到 $SR_i \Delta$, 其中 Δ 是至少 10^3 , 优选至少 10^5 , 更优选至少 10^8 。这样获得的导电图案可以用作制备电子或半导体器件比如印刷电路板、集成电路、显示器、电致发光器件或光电池的电子电路。

本发明提供了:

用于在导电基片上制备图案的元件, 该元件包括载体, 在载体上设有:

- a) 含有导电聚合物、聚阴离子和导电率增强剂的导电层; 和
- b) 含有热运动材料的混合层; 其中, 在成影象加热混合层时, 热运动材料与导电层混合, 从而使导电层的初始表面电阻率 (SR) 以成影象方式从低于 $10^5 \Omega/\text{平方}$ 的初始值 SR_i 增高到 $SR_i \Delta$, Δ 为至少 10^2 。

还提供了载体上的导电层的构图方法，该载体上具有含热运动材料的混合层及含有聚噻吩、聚阴离子和二-或多羟基有机化合物的导电聚合物层，从而该混合层在选择区域成影象加热，使热运动材料与导电层混合，其中：

在所述选择区域中，导电层的表面电阻率（SR）从低于 $10^5 \Omega/\text{平方}$ 的初始值 SR_i 降低或增高到 $SR_i \Delta$ ， Δ 为至少 10^2 ，不会明显切除或破坏聚合物层。

从以下说明和实施例将使本发明的其它优点和实施方案变得明显。

具体实施方式

在本文件中提供的所有表面电阻率（SR）的值根据两点探头方法，采用大约 1 英寸长，在电极之间具有 0.25 英寸间距的刀口电极，在 20 °C 和 50% 相对湿度下测定。

在构图导电聚合物层的该方法中，载体配备含有热运动材料的混合层及含有聚噻吩、聚阴离子和二-或多羟基有机化合物的导电层，其中选择性加热该混合层，使热运动材料与导电层混合，其中导电层的表面电阻率（SR）在所述选择区域从低于 $10^5 \Omega/\text{平方}$ 的初始值 SR_i 增高到 $SR_i \Delta$ ， Δ 为至少 10^2 ，优选至少 10^5 ，更优选至少 10^8 ，而不会明显切除、去除或破坏聚合物层。该混合层可以配备聚合物基质以含有热运动材料。在一个实施方案中，混合层用电阻头排列来加热。在一个更优选的实施方案中，混合层还配有光-热转化材料例如染料、IR 染料或颜料，该层通过聚焦的激光束来加热。在该实施方案中，混合层用聚焦的激光束来加热。

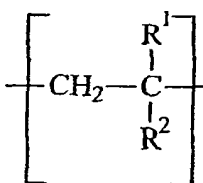
在本发明中使用的热运动材料悬浮于聚合物基质中，该聚合物基质可以是抵抗热运动材料在室温下扩散的任何聚合物材料。可用于本发明的基质材料包括有机或无机聚合物。可用于本发明的聚合物包括下列这些：聚氯乙烯，聚偏二氯乙烯，聚（氯乙烯-偏二氯乙烯），氯化聚丙烯，聚（氯乙烯-乙酸乙烯酯），聚（氯乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐），乙基纤维素，醋酸丙酸纤维素，硝基纤维素，聚（丙烯酸）酯，亚麻子油改性的醇酸树脂，松香改性的醇酸树脂，苯酚改性的醇酸树脂，酚醛树脂，聚酯，多异氰酸酯树脂，聚氨酯，聚（乙酸乙烯

酯)，聚酰胺，色满树脂，达玛树脂，酮树脂，马来酸树脂，聚乙烯醇缩乙醛，聚乙烯醇缩丁醛，乙烯基聚合物例如聚苯乙烯和聚乙烯基甲苯或乙烯基聚合物与甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯的共聚物，低分子量聚乙烯，苯酚改性的季戊四醇酯，聚（苯乙烯-茚-丙烯腈），聚（苯乙烯-茚），聚（苯乙烯-丙烯腈），具有硅氧烷、聚链烯烃类和聚（苯乙烯-丁二烯）的共聚物，交联明胶，黄原胶（作为 Keltrol® 购自 Kelco-Merck Co.），聚（乙烯醇），聚酯离聚物（ionmer），聚乙二醇类，聚丙烯酰胺类，聚亚烷基醚二醇，聚丙烯酸酯等。以上基质材料可以单独或结合使用。为了增加基质层的内聚力，可以使用交联或支化的聚合物，例如聚（苯乙烯-茚-二乙烯基苯），聚（苯乙烯-丙烯腈-二乙烯基苯），聚（苯乙烯-丁二烯-二乙烯基苯）等。

可用于本发明的热运动材料包括颜料和染料。可以在本发明中使用的颜料理想地是在聚合物基质中可熔融或可扩散，包括下列这些：有机颜料，例如金属酞菁类，例如酞菁铜，喹吖酮，表吡啶满二酮类（epindolidiones），宝石红 F6B（染料索引号颜料 184）；Cromophthal® 黄 3G（染料索引号颜料黄 93）；Hostaperm® 黄 3G（染料索引号颜料黄 154）；Monastral® 紫 R（染料索引号颜料紫 19）；2,9-二甲基喹吖酮（染料索引号颜料红 122）；Indofast® 亮猩红 R 6300（染料索引号颜料红 123）；Quindo 品红 RV 6803；Monstral® 蓝 G（染料索引号颜料蓝 15）；Monstral® 蓝 BT383D（染料索引号颜料蓝 15）；Monstral® 蓝 G BT 284D（染料索引号颜料蓝 15）；Monstral® 绿 GT 751D（染料索引号颜料绿 7）或在 US 专利编号 5,171,650、5,672,458 或 5,516,622 中公开的任何材料，它们的公开内容由此引入供参考。可用于本发明的染料包括下列这些：蒽醌染料，例如 Sumikaron 紫 RS®（Sumitomo Chemical Co., Ltd. 的产品），Dianix 耐久紫 3R-FS®（Mitsubishi Chemical Industries, Ltd. 的产品），和 Kayalon 聚醇亮蓝 N-BGM®，和 KST 黑 146®（Nippon Kayaku Co., Ltd. 的产品）；偶氮染料，比如 Kayalon 聚醇亮蓝 BM®，Kayalon 聚醇深蓝 2BM，和 KST 黑 KR®（Nippon Kayaku Co., Ltd. 的产品），Sumikaron 重氮黑 5G®（Sumitomo Chemical Co., Ltd. 的产品），和 Miktazol 黑 5GH®（Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. 的产品）；直接染料，例如直接深绿 B®（Mitsubishi Chemical Industries, Ltd. 的产品）及直接褐 M® 和直接耐久黑 D®

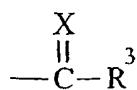
(Nippon Kayaku Co., Ltd.的产品); 酸染料, 例如 Kayanol 研磨花青 5R® (Nippon Kayaku Co., Ltd.的产品); 碱性染料, 例如 Sumiacryl 蓝 6G® (Sumitomo Chemical Co., Ltd.的产品), 和 Aizen 孔雀绿® (Hodogaya Chemical Co., Ltd.的产品); 或在 US 专利编号 4,541,830; 4,698,651; 4,695,287; 4,701,439; 4,757,046; 4,743,582; 4,769,360 和 4,753,922 中公开的任何染料, 它们的公开内容由此引入供参考。以上染料可以单独或结合使用。还可以使用颜料和/或染料的结合物。以上染料是可热扩散的或热熔融的。热运动材料的混合物的使用还可以提供附加的优点, 例如改变一些物理性能(例如降低熔点)。

在最优选的实施方案中, 聚合物基质本身是无色的热运动材料, 例如低临界温度聚合物。这种无色热运动聚合物材料的实例具有下式的重复单元:



其中:

R^1 表示氰基, 异氰酸酯, 叠氮化物, 磺酰基, 硝基, 磷酰基 (phosphoric), 膦酰基 (phosphonyl), 杂芳基, 或



其中:

X 是 O, S, NR, 或 $\text{N}^+(\text{R})_2$;

R^3 是 R, OR, O-M^+ , OCOOR, SR, NHCOR, $\text{NHCON}(\text{R})_2$, $\text{N}(\text{R})_2$ 或 $\text{N}^+(\text{R})_3$;

M^+ 是碱金属或铵结构部分;

R 是氢, 卤素, 或烷基或环烷基; 和

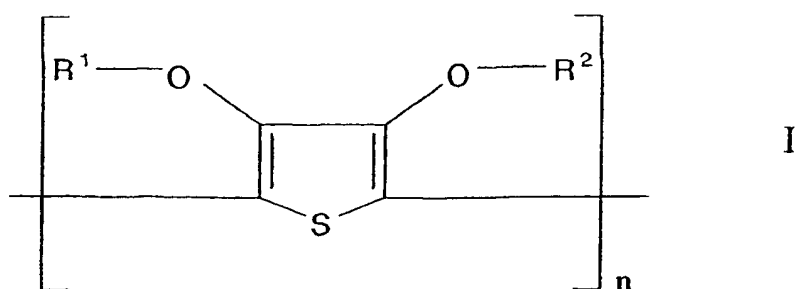
R^2 是氢, 烷基, 或与 R^1 相同的基团;

使得在成影象加热时, 热运动聚合物材料被混入到导电层中。

可用于本发明的可光构图的导电层可以由含有导电聚合物、导电

率增强化合物和任选的成膜聚合物粘结剂的水性或溶剂型涂料组合物制备。这些涂料组合物可以作为薄层施涂于基材或该混合层，通过干燥，可以转化为可光构图的导电层元件。为了改进导电率，干燥的、可光构图的导电层可以在 $\geq 140^\circ\text{C}$ 的温度下热处理 10 秒直到大约 10 分钟。

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



其中 R^1 和 R^2 各自独立地表示氢或 C_1 - C_4 烷基，或一起表示任选取代的 C_1 - C_4 亚烷基或亚环烷基，优选亚乙基，任选烷基取代的亚甲基，任选 C_1 - C_{12} 烷基-或苯基-取代的 1,2-亚乙基，1,3-亚丙基或 1,2-亚环己基， n 是 5-1000。

适合的导电聚合物颗粒的稳定胶态分散体可以市购，例如作为 Baytron P 由 Bayer Corporation 供应的含噻吩的聚合物的稳定分散体。

用于本发明的导电率增强改性剂包括含有二羟基或多羟基和/或羧基或酰胺基团或内酰胺基团的有机化合物。适合的含有二羟基或多羟基和/或羧基或酰胺基团的有机化合物对应于

(a) 通式 (II)：



其中 m 和 n 独立地是 1-20 的整数， R 是具有 2-20 个碳原子的亚烷基，在亚芳基链中具有 6-14 个碳原子的亚芳基，吡喃基团，或呋喃基团，以及 X 是 $-\text{OH}$ 或 $-\text{NYZ}$ ，其中 Y 和 Z 独立地是氢或烷基；或

(b) 糖，糖衍生物，聚亚烷基二醇，或甘油化合物；或

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

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

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

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

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

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

而易见的各种其它普通添加剂。

这些可光构图的导电层可以应用于各种各样的柔性或刚性载体。柔性载体是本发明的优选实施方案。通常的柔性薄膜载体是优选的，包括、但不限于硝酸纤维素，醋酸纤维素，醋酸丁酸纤维素，醋酸丙酸纤维素，聚（乙烯醇缩乙醛），聚碳酸酯，聚苯乙烯，聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚萘二甲酸乙二醇酯，其中包含一部分的用于制备薄膜载体的间苯二甲酸、1,4-环己烷二羧酸或4,4-联苯二甲酸的聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯；其中使用其它二醇例如环己烷二甲醇、1,4-丁二醇、二甘醇、聚乙二醇的聚酯，如在本文引入供参考的US专利5,138,024中所述的离聚物（例如使用一部分的5-磺基-1,3-间苯二甲酸形式的二酸或含类似离子的单体所制备的聚酯离聚物），聚碳酸酯，以及上述聚合物的共混物或层压结构。优选的照相薄膜载体是醋酸纤维素，聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯，最优选由2,6-萘二羧酸或其衍生物制备的聚萘二甲酸乙二醇酯。

取决于应用，适合的载体可以是透明或不透明的。透明薄膜载体可以是无色的，或者通过添加染料或颜料而着色。薄膜载体可以用各种方法进行表面处理，包括电晕放电，辉光放电，UV曝露，火焰处理，电子束处理，或用包含二氯-和三氯乙酸、苯酚衍生物比如间苯二酚和对氯间甲酚的增粘剂处理，溶剂洗涤，或用含有诸如含偏二氯乙烯的共聚物、丁二烯型共聚物、含丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物、含马来酸酐的共聚物、缩聚物如聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚碳酸酯和它们的混合物与共聚物的聚合物的增粘底漆或粘结层涂覆。其它适合的不透明或反射性载体是纸，聚合物-涂布的纸，包括聚乙烯-、聚丙烯-和乙烯-丁烯共聚物-涂布或层压的纸，合成纸，和含颜料的聚酯。在这些载体材料当中，三乙酸纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯和由2,6-萘二甲酸或其衍生物制备的聚萘二甲酸乙二醇酯的薄膜是优选的。

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

用于制备可光构图的导电层的涂料组合物可以通过任何公知的涂布方法施涂于上述载体。手工涂布技术包括使用涂布棒或涂布刀或刮刀。机器涂布方法包括气刀刮涂，逆辊涂布，照相凹版式涂敷，幕涂，

滴珠涂布 (bead coating)，滑动漏斗涂布 (slide hopper coating)，挤出涂布，旋转涂布等，以及本领域公知的其它涂布方法。

取决于特定应用的具体要求，本发明的可光构图的导电层配制料可以按任何适当的涂布量施涂于载体。例如，在可光构图的导电层中优选的导电聚合物颗粒分散体的干燥涂布重量优选是大约 0.002 到大约 0.5g/m²。更优选，干燥涂布量是大约 0.003 到大约 0.1g/m²。

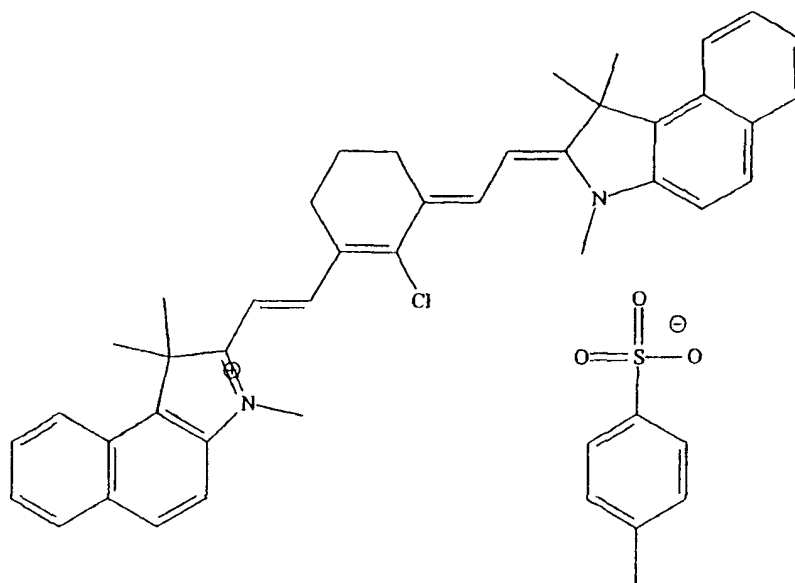
本发明的方法依赖于热运动材料混入到导电层中。导电层的电阻率的改变可以由影响导电聚合物的固有导电性能的该运动材料导致，或由于在该层中的导电聚合物的物理稀释，从而破坏初始导电网络所导致。通常具有某一温度阈值，在该温度以下，运动材料不受影响。因此，在环境条件下，在混合层可能吸收入射光的情况下，没有引起变化，因为由该过程产生的热量在长时间过程中展开，使得没有达到运动材料扩散的阈值。为了获得根据本发明的激光诱发的电阻率改变，优选采用红外二极管激光器，因为它提供了就其尺寸小、成本低、稳定性、可靠性、坚固性和调制容易性而言的显著优点。可用于本发明的激光器可以市购。例如可以使用出自 Spectra Diode Labs 的 Laser Model SDL-2420-H2 或出自 Sony Corp 的 Laser Model SLD 304V/W。

使用如上所述的激光器在热印刷介质上形成图像的热感印刷机在 US 专利编号 5,168,288 中有述，并作为权利来要求，其公开内容由此引入供参考。

提供以下实施例来举例说明本发明。

实施例 1

0.1mm 聚酯载体用 0.054g/m² 的 IR 吸收染料 (以下 IR 染料-1) 和 0.38g/m² 的分子量大约 50,000、由乙腈获得的聚氰基丙烯酸甲酯与用于改进涂层均匀性的 0.004g/m² 的 FC431 表面活性剂 (从 3M Corporation 获得) 涂覆。该干燥涂层然后用含有 0.15g/m² 的聚亚乙二氧基噻吩导电聚合物 (Baytron P, Bayer Corp)，0.075g/m² 的作为粘结剂的聚乙烯醇，和 0.004g/m² 的环氧硅烷 (CoatoSil 1770, 由 OSi Specialties, Witco Corp 的子公司制造) 的层涂覆，该层由含有作为导电率增强化合物添加的 5wt% 二甘醇的水性配制料施涂。将该涂层在 100℃ 干燥 2 分钟。



该薄膜暴露于具有 $25\mu\text{m}$ ($1/\text{e}^2$) 的近似直径和在薄膜平面 450mW 每通道的聚焦激光束。 2.54cm 宽的实心区域用给出如表 1 所列举的有效曝光量的系列滚筒转速曝光。在各曝光区域用两点探头测定电阻率，其也在表 1 中列举。

表 1: 电阻率与曝光量

曝光量 (mJ/cm^2)	实施例 1 ($\Omega/\text{平方}$)
2288	$>1.0\text{E}+12$
1144	$>1.0\text{E}+12$
763	$>1.0\text{E}+12$
572	$>1.0\text{E}+12$
458	$>1.0\text{E}+12$
381	$>1.0\text{E}+12$
327	$>1.0\text{E}+12$
286	$8.0\text{E}+03$
0	$4.0\text{E}+03$

未曝光薄膜的电阻率是低的 (大约 $4 \times 10^3 \Omega/\text{平方}$)。在阈值曝光量 (对于实施例 1, 大约 $280\text{mJ}/\text{cm}^2$) 以上, 发现了电阻率的部分增加。

在非常高的曝光量（在 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上），薄膜的涂层明显被切除，电阻率达到载体的极限值。在中间曝光量（ $300\text{-}500\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）下曝光的薄膜的检查显示，在导电层被切除之前，电阻率达到极限值。因此，用最佳曝光量，在没有除去导电层的情况下，曝光区域的电阻率可以增加 Δ 倍，即比未曝光区域高至少 8 个数量级。