



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119816381 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 11

(21) 申请号 202380062324.5

(22) 申请日 2023.08.15

(30) 优先权数据

2022-140054 2022.09.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.02.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/029520 2023.08.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/048270 JA 2024.03.07

(71) 申请人 JSR株式会社

地址 日本东京港区东新桥一丁目9番2号

(72) 发明人 一户大吾 胜井宏充 安田博幸

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

专利代理师 马雯雯 黄健

(51) Int.Cl.

B05D 5/12 (2006.01)

B05D 1/36 (2006.01)

B05D 3/06 (2006.01)

B05D 3/10 (2006.01)

B05D 7/24 (2006.01)

C09D 5/24 (2006.01)

C09D 179/08 (2006.01)

H05B 33/28 (2006.01)

H10K 50/10 (2006.01)

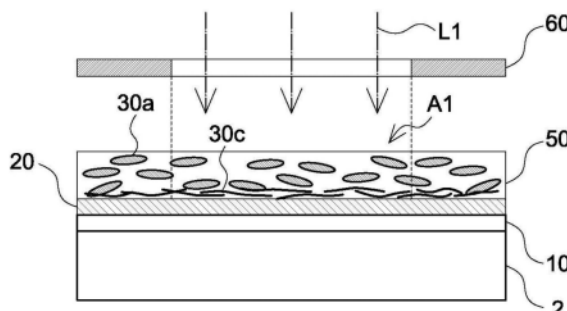
权利要求书2页 说明书16页 附图3页

(54) 发明名称

导电膜的制造方法、分散液、感放射线性树脂组合物、发光元件

(57) 摘要

本发明提供一种导电膜的制造方法,所述导电膜具有高导电性,并且可使具有导电性的碳材料遍及导电膜形成区域整体而均匀地固着。另外,提供一种制造方法,其能够有效率地去除导电膜中所残留的分散剂与感放射线性树脂组合物的处于未进行曝光的部分中的聚合物。本发明包括:工序(A),在基材的主表面上涂布含有具有羧基、羟基、酚性羟基中的任一种官能基的第一聚合物、与碳材料的分散液并进行干燥,形成第一膜;工序(B),在第一膜上涂布含有具有羧基、羟基、酚性羟基中的任一种官能基的第二聚合物、与酸产生剂的感放射线性树脂组合物,形成第二膜;工序(C),对第二膜进行曝光;以及工序(D),在工序(C)之后,通过显影去除第一聚合物及第二聚合物。



1. 一种导电膜的制造方法,包括:工序(A),在基材的主表面上涂布含有具有羧基、羟基、酚性羟基中的任一种官能基的第一聚合物、与碳材料的分散液并进行干燥,形成第一膜;

工序(B),在所述第一膜上涂布含有具有羧基、羟基、酚性羟基中的任一种官能基的第二聚合物、与光酸产生剂的感放射线性树脂组合物,形成第二膜;

工序(C),对所述第二膜的一部分进行曝光;以及

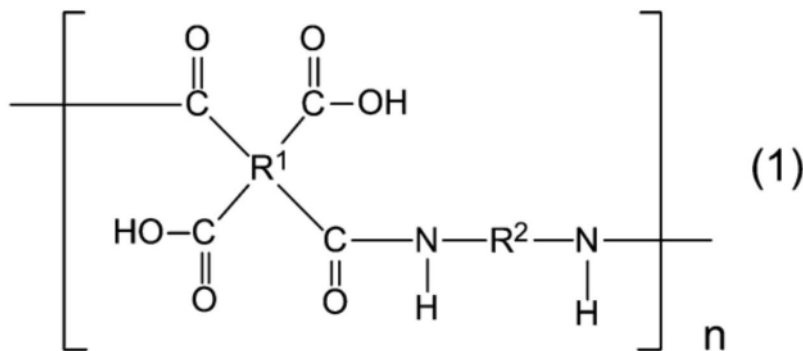
工序(D),在实施所述工序(C)之后,去除在所述工序(C)中经曝光的部分的所述第一聚合物及所述第二聚合物。

2. 根据权利要求1所述的导电膜的制造方法,其中,所述工序(A)涂布具有聚酰胺酸结构的所述第一聚合物,所述工序(B)涂布具有聚酰胺酸结构的所述第二聚合物。

3. 根据权利要求2所述的导电膜的制造方法,其中,所述工序(A)涂布含有具有聚酰胺酸结构的所述第一聚合物、与有机溶剂的所述分散液。

4. 根据权利要求1所述的导电膜的制造方法,其中,所述工序(B)涂布含有所述第二聚合物的所述感放射线性树脂组合物,所述第二聚合物将具有下述通式(1)所表示的结构单元的聚酰胺酸作为主成分。

[化1]



(式(1)中, R^1 是构成四羧酸的四价有机基, R^2 是构成二胺的二价有机基, n 表示正整数。)

5. 根据权利要求1所述的导电膜的制造方法,其中,所述工序(A)涂布含有选自碳纳米管、石墨烯、富勒烯中的至少一种碳材料的所述分散液。

6. 根据权利要求1所述的导电膜的制造方法,其中,所述工序(B)涂布含有醌二叠氮化合物作为所述光酸产生剂的所述感放射线性树脂组合物。

7. 根据权利要求1所述的导电膜的制造方法,其中,所述工序(B)涂布含有着色剂的所述感放射线性树脂组合物。

8. 根据权利要求1所述的导电膜的制造方法,其中,所述工序(A)涂布相对于所述碳材料的含量而以1,000质量%至10,000质量%的范围包含所述第一聚合物的所述分散液。

9. 根据权利要求1所述的导电膜的制造方法,其中,所述工序(A)通过旋涂法、狭缝涂布法、棒涂法、喷雾涂布法、喷墨法中的任一涂布方法,涂布所述分散液。

10. 根据权利要求1所述的导电膜的制造方法,其中,所述工序(B)通过旋涂法、狭缝涂布法、棒涂法、喷雾涂布法、喷墨法中的任一涂布方法,涂布所述感放射线性树脂组合物。

11. 根据权利要求1所述的导电膜的制造方法,其中,所述工序(C)进行介隔半色调掩模的曝光。

12. 根据权利要求2所述的导电膜的制造方法, 其中, 所述工序 (D) 将碱性水溶液、有机溶媒或这些的混合液中的任一种作为显影液, 来去除所述第一聚合物及所述第二聚合物。

13. 一种分散液, 在如权利要求1至12中任一项所述的导电膜的制造方法中使用。

14. 一种感放射线性树脂组合物, 在如权利要求1至12中任一项所述的导电膜的制造方法中使用。

15. 一种发光元件, 包括通过如权利要求1至12中任一项所述的导电膜的制造方法而制造的导电膜。

导电膜的制造方法、分散液、感放射线性树脂组合物、发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种导电膜的制造方法。另外,本发明涉及一种所述导电膜的制造方法中使用的分散液、感放射线性树脂组合物、及使用所述导电膜的制造方法制造的发光元件。

背景技术

[0002] 近年来,正在开发一种通过纳米碳材料的导电膜而形成有电极或配线的半导体器件。以往,半导体器件的电极或配线大多由铜或铝等金属形成。然而,与金属或金属氧化膜相比,纳米碳材料、特别是碳纳米管(carbon nanotube,CNT)(以下有时简称为“CNT”)可构成得非常薄且显示出高导电性,因此作为半导体器件的材料而受到高度关注。另外,由纳米碳材料形成的导电膜可形成对可见光显示出高透射性的膜,因此出现被积极地用于半导体光学元件中的动向。

[0003] 基于上述背景,特别是针对由CNT形成的导电膜,就材料或制造方法作出了各种提案,例如,在下述专利文献1中,作为提高了CNT的分散性的组合物而公开了一种含有溶媒及CNT的组合物。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利特开2010-214837号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的问题

[0008] 然而,通过所述组合物制作的导电膜有如下课题:在干燥工序等中容易产生凝聚,从而均质性容易受损。关于CNT透明导电膜,由于纤维状的CNT如不织布那样重叠而形成有电流流动的电路,从而表现出导电性。因此,与金属膜或金属氧化膜不同,难以以特性稳定的方式构成,难以表现出稳定的电性特性。

[0009] 特别是在推进微细化的大规模集成电路(large-scale integrated circuit, LSI)等半导体器件中,配线宽度非常狭小,因此,如果形成由CNT的导电膜形成的配线,则有形成局部为高电阻的配线的情况、或容易发生断线的课题。

[0010] 另外,在用于发光元件或触摸屏等中的情况下,为了提高对可见光的透射性,要求尽可能薄地形成导电膜,并且要求高导电性以及均质的导电膜的形成。在此种情况下,与如上所述的LSI等半导体器件同样地,也产生容易发生导电膜的断线的课题。更具体而言,例如在作为构成触摸屏的配线以50 μm 宽度以下构成配线的情况下,或在制作显示面板的像素电极时制作了从50 μm 宽度以下的接触孔引出的引出线的情况下,特别容易发生断线。进而,于在此种导电膜上涂布感放射线性树脂组合物并形成绝缘层的图案等时,有时CNT导电膜的一部分剥落。而且,潜伏有为了防止CNT导电膜的剥落而追加新的工艺等问题等。

[0011] 本发明鉴于所述课题,其目的在于提供一种导电膜的制造方法,所述导电膜具有高导电性,并且可使具有导电性的碳材料遍及导电膜形成区域整体而均匀地固着。另外,其目的在于提供一种制造方法,其能够有效率地去除导电膜中所残留的分散剂与感放射线性树脂组合物的处于未进行曝光的部分中的聚合物。

[0012] 解决问题的技术手段

[0013] 本发明的导电膜的制造方法包括:

[0014] 工序(A),在基材的主表面上涂布含有具有羧基、羟基、酚性羟基中的任一种官能基的第一聚合物、与碳材料的分散液并进行干燥,形成第一膜;

[0015] 工序(B),在所述第一膜上涂布含有具有羧基、羟基、酚性羟基中的任一种官能基的第二聚合物、与光酸产生剂的感放射线性树脂组合物,形成第二膜;

[0016] 工序(C),对所述第二膜的一部分进行曝光;以及

[0017] 工序(D),在实施所述工序(C)之后,去除在所述工序(C)中经曝光的部分的所述第一聚合物及所述第二聚合物。

[0018] 另外,所述制造方法也可包括:

[0019] 工序(E),在实施所述工序(D)之后,对所述基材进行加热处理。

[0020] 在所述制造方法中,也可为如下方法:

[0021] 所述工序(A)涂布具有聚酰胺酸结构的所述第一聚合物,所述工序(B)涂布具有聚酰胺酸结构的所述第二聚合物。

[0022] 在所述制造方法中,也可为如下方法:

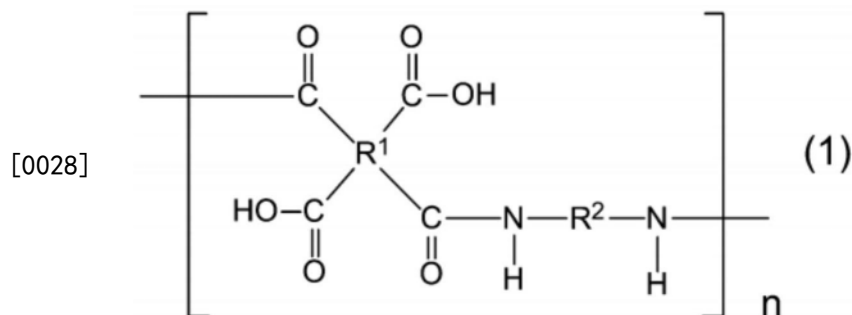
[0023] 所述工序(A)涂布含有具有聚酰胺酸结构的所述第一聚合物、与有机溶剂的所述分散液。

[0024] 此处所述的“聚酰胺酸结构”是具有包含羧基的部分结构、且通过加热而所述部分结构脱水闭环并形成酰亚胺结构的结构。

[0025] 在所述制造方法中,也可为如下方法:

[0026] 所述工序(B)涂布含有所述第二聚合物的所述感放射线性树脂组合物,所述第二聚合物将具有下述通式(1)所表示的结构单元的聚酰胺酸作为主成分。

[0027] [化1]



[0029] (式(1)中, R^1 是构成四羧酸的四价有机基, R^2 是构成二胺的二价有机基, n 表示正整数)

[0030] 此外,在本说明书中,所谓“主成分”,是指材料中所含的物质中的含有率最高的物质。

[0031] 在所述制造方法中,也可为如下方法:

- [0032] 所述工序(A)涂布含有选自碳纳米管、石墨烯、富勒烯中的至少一种碳材料的所述分散液。
- [0033] 在所述制造方法中,也可为如下方法:
- [0034] 所述工序(B)涂布含有醌二叠氮化合物作为所述光酸产生剂的所述感放射线性树脂组合物。
- [0035] 在所述制造方法中,也可为如下方法:
- [0036] 所述工序(B)涂布含有着色剂的所述感放射线性树脂组合物。
- [0037] 在所述制造方法中,也可为如下方法:
- [0038] 所述工序(A)涂布相对于所述碳材料的含量而以1,000质量%至10,000质量%的范围包含所述第一聚合物的所述分散液。
- [0039] 在所述制造方法中,也可为如下方法:
- [0040] 所述工序(A)通过旋涂(spin coat)法、狭缝涂布(slit coat)法、棒涂(bar coat)法、喷雾涂布(spray coat)法、喷墨(ink-jet)法中的任一涂布方法,涂布所述分散液。
- [0041] 在所述制造方法中,也可为如下方法:
- [0042] 所述工序(B)通过旋涂法、狭缝涂布法、棒涂法、喷雾涂布法、喷墨法中的任一涂布方法,涂布所述感放射线性树脂组合物。
- [0043] 在所述制造方法中,也可为如下方法:
- [0044] 所述工序(C)进行介隔半色调掩模(half tone mask)的曝光。
- [0045] 在所述制造方法中,也可为如下方法:
- [0046] 所述工序(D)将碱性水溶液、有机溶媒或这些的混合液中的任一种作为显影液,来去除所述第一聚合物及所述第二聚合物。
- [0047] 在所述制造方法中,也可为包括工序(E)、工序(F)以及工序(G)的方法:
- [0048] 所述工序(E)在实施所述工序(D)之后,通过蚀刻将露出的所述碳材料去除;
- [0049] 所述工序(F)在实施所述工序(E)之后,进一步对所述第二膜的一部分进行曝光;
- [0050] 所述工序(G)去除在所述工序(F)中经曝光的部分的所述第一聚合物及所述第二聚合物。
- [0051] 本发明的分散液是
- [0052] 在所述制造方法中使用的分散液。
- [0053] 本发明的感放射线性树脂组合物是
- [0054] 在所述制造方法中使用的感放射线性树脂组合物。
- [0055] 本发明的发光元件是
- [0056] 包括通过所述制造方法而制造的导电膜的发光元件。
- [0057] 发明的效果
- [0058] 通过本发明,可实现一种导电膜的制造方法,所述导电膜具有高导电性,并且可使具有导电性的碳材料遍及导电膜形成区域整体而均匀地固着。另外,通过本发明,可实现一种制造方法,其能够有效率地去除导电膜中所残留的分散剂与感放射线性树脂组合物的处于未进行曝光的部分中的聚合物。

附图说明

- [0059] [图1]是表示显示面板的一实施方式的整体结构的概略图。
- [0060] [图2]是示意性地表示形成导电膜的工序的附图。
- [0061] [图3]是示意性地表示形成导电膜的工序的附图。
- [0062] [图4]是示意性地表示形成导电膜的工序的附图。
- [0063] [图5]是示意性地表示形成导电膜的工序的附图。
- [0064] [图6]是示意性地表示形成导电膜的工序的附图。
- [0065] [图7]是利用AFM拍摄基板的表面而得的照片。
- [0066] [图8]是利用AFM拍摄基板的表面而得的照片。

具体实施方式

[0067] 以下,首先说明作为一实施方式的显示面板1的结构,其后详细说明显示面板1所包括的导电膜的制造方法的一实施方式。而且,通过与导电膜的制造方法相关的一实施例进行了确认分散液或感放射线性树脂组合物的分散性或涂布性的验证评价实验,因此,最后详细说明所述验证评价实验。

[0068] [显示面板]

[0069] 对显示面板1的一实施方式的整体结构进行说明。图1是表示显示面板1的一实施方式的整体结构的概略图。显示面板1具有基材2,且在基材2的一表面设置有元件区域2a以及周边区域2b。

[0070] 基材2由具有透光性的材料形成,具体而言,例如可列举:玻璃基板、石英基板、或有机树脂基板等。作为有机树脂基板的材料,例如可列举聚酰亚胺等。有机树脂基板可使板厚成为数微米至数十微米,从而能够实现具有挠性的片式显示器(sheet display)。

[0071] 元件区域2a是形成有用于显示图像的元件的区域。元件区域2a中设置有下层电极,在所述下层电极上设置有绝缘层。在所述绝缘层上设置有机树脂层,在所述有机树脂层上设置导电膜。

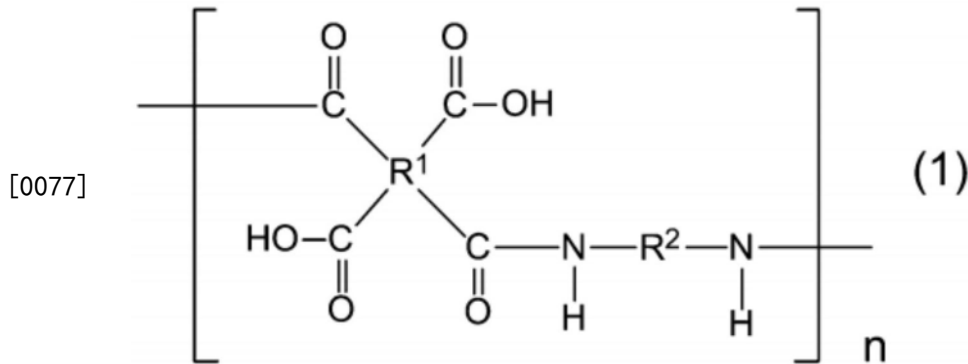
[0072] 有机树脂层的材料是包含具有羟基的聚合物的有机材料。导电膜的材料是CNT。作为CNT的种类,可采用单壁碳纳米管、或两层以上的多壁碳纳米管,优选为单壁碳纳米管。

[0073] 以碳纳米管为材料的导电膜的透射率会根据膜厚而变动,但会成为对可见光显示出透射性的透明导电膜。

[0074] 构成有机树脂层的材料是包含具有羟基的聚合物的有机树脂材料。作为构成有机树脂层的材料的例子,可列举聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、聚醚树脂、聚酯树脂等,但并无特别限定。此外,就碳纳米管的密接性的观点而言,构成有机树脂层的材料优选为包含芳族烃的材料,更优选为包含多环芳族烃的材料。

[0075] 用于形成本实施方式的导电膜的涂布膜即第一膜可通过涂布包含碳纳米管、与作为分散剂的第一聚合物的分散液而形成。第一聚合物并无特别限定,就提高碳纳米管的分散性的方面而言,优选为使用将具有式(1)所表示的结构单元的聚酰胺酸作为主成分的聚合物。慎重起见,再次记载式(1)。

[0076] [化2]



[0078] (式(1)中, R^1 是构成四羧酸的四价有机基, R^2 是构成二胺的二价有机基, n 表示正整数)

[0079] 作为 R^1 所表示的构成四羧酸的四价有机基的具体例,可列举:均苯四甲酸、2,3,6,7-萘四羧酸、1,2,5,6-萘四羧酸、1,4,5,8-萘四羧酸、2,3,6,7-蒽四羧酸、1,2,5,6-蒽四羧酸、3,3',4,4'-联苯基四羧酸、2,3,3',4-联苯基四羧酸、双(3,4-二羧基苯基)醚、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、双(3,4-二羧基苯基)砜、双(3,4-二羧基苯基)甲烷、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷、双(3,4-二羧基苯基)二甲基硅烷、双(3,4-二羧基苯基)二苯基硅烷、2,3,4,5-吡啶四羧酸、2,6-双(3,4-二羧基苯基)吡啶等芳香族四羧酸的二酐;1,2,3,4-环丁烷四羧酸、1,2,3,4-环戊烷四羧酸、1,2,4,5-环己烷四羧酸、2,3,5-三羧基环戊基乙酸、3,4-二羧基-1,2,3,4-四氢-1-萘琥珀酸等具有脂环结构的四羧酸的二酐;1,2,3,4-丁烷四羧酸等脂肪族四羧酸的二酐等。这些酸二酐可使用单一的化合物,也可并用多种化合物。

[0080] 作为 R^2 所表示的构成二胺的二价有机基的具体例,可列举:对苯二胺、间苯二胺、2,5-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯、二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯基醚、2,2'-二氨基二苯基丙烷、双(3,5-二乙基-4-氨基苯基)甲烷、二氨基二苯基砜、二氨基二苯甲酮、二氨基萘、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯基)苯、9,10-双(4-氨基苯基)蒽、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)二苯基砜、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷等芳香族二胺;双(4-氨基环己基)甲烷、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、3,5-二氨基苯甲酸胆甾烷基酯等脂环式二胺;以及1,2-二氨基乙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷等脂肪族二胺;1,3-双(3-氨基丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷等硅二胺等。这些二胺可使用单一的化合物,也可并用多种化合物。

[0081] 进而,所述式(1)的 R^1 优选为环丁烷环,环丁烷环通过光照射或加热而环结构发生分解,产生聚酰胺酸的结构变化,由此变得容易去除作为第一聚合物的聚酰胺酸,就所述方面而言优选。另外,所述分散液例如可含有有机溶剂作为分散介质。

[0082] 用于涂布于第一膜上并形成绝缘层图案的感放射线性树脂组合物包含第一膜形成用的涂布液中所含的具有所述式(1)所表示的结构部位的聚酰胺酸(第二聚合物)。聚酰胺酸在碱性水溶液中显示出溶解性,因此例如可利用碱性水溶液来去除。即,可将碱性水溶液用作显影液。

[0083] 此外,作为显影液,优选为碱性水溶液、有机溶媒、或这些的混合液中的任一种,但

只要是可去除第一聚合物的材料,则也可采用这些以外的溶液。作为聚合物与显影液的组合的另一例,可采用具有羧基的聚合物与四甲基氢氧化铵(tetramethylammonium hydroxide, TMAH)水溶液那样的组合。

[0084] 感放射线性树脂组合物是涂布于第一膜上而形成第二膜的材料,通过对所述第二膜的一部分进行曝光显影,从而在导电膜上形成图案。能够通过一次显影同时去除所述显影时第一膜中所残留的第一聚合物与感放射线性树脂组合物的处于曝光部中的第一聚合物及第二聚合物。

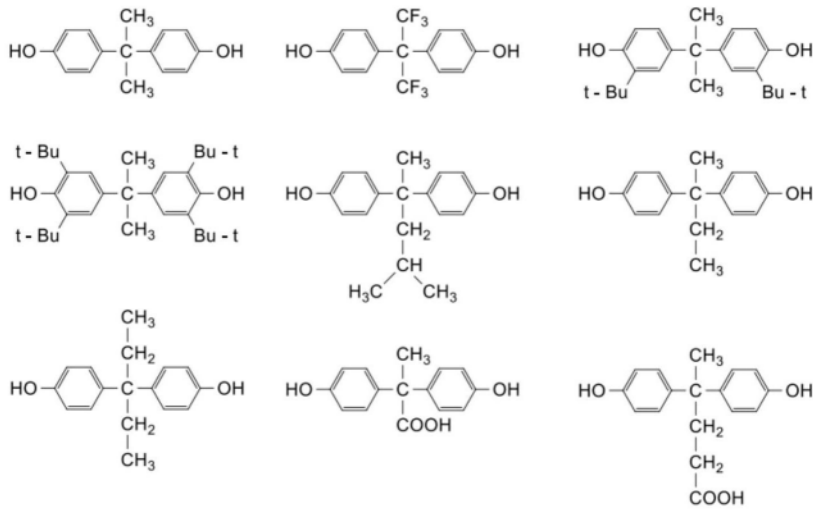
[0085] 未曝光部的聚合物通过加热,聚酰胺酸结构的一部分脱水化而成为聚酰亚胺结构。聚酰亚胺由于绝缘性高与对有机溶剂等的耐性优异而被用于绝缘层的形成。在有机电致发光(electroluminescence, EL)等的显示面板的情况下,此种聚酰亚胺能够用于划分发光区域时等所形成的堤部层。

[0086] 感放射线性树脂组合物包含式(1)所表示的聚酰胺酸,只要具有聚酰胺酸结构即可,一部分取代基也可不同。进而,也可含有聚酰胺酸以外的碱可溶性树脂。作为此种碱可溶性树脂,可列举通过使用包含羧基作为碱可溶性基的不饱和化合物作为单体并进行自由基聚合而得的聚合物、作为其他碱可溶性树脂,可使用:硅酮烷、含有卡多(cardo)骨架的树脂、苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、联苯树脂、双酚A型树脂、双酚F型树脂、具有二环戊烷基骨架的树脂、具有三酚甲烷骨架的树脂、双酚F型环氧树脂、多官能环氧树脂、挠性环氧树脂、溴化环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、苯氧基树脂、联苯型环氧树脂、硅氧烷树脂、多羟基苯乙烯树脂、苯乙烯-羟基苯乙烯共聚树脂双酚A系、双酚F系、双酚AD系、含溴的双酚A系、苯酚酚醛清漆系、甲酚酚醛清漆系、多酚系、直链脂肪族系、丁二烯系、氨基甲酸酯系等缩水甘油醚型环氧树脂;六氢邻苯二甲酸缩水甘油酯、二聚酸缩水甘油酯、芳香族系、环状脂肪族系、脂肪族系缩水甘油酯型环氧树脂等。

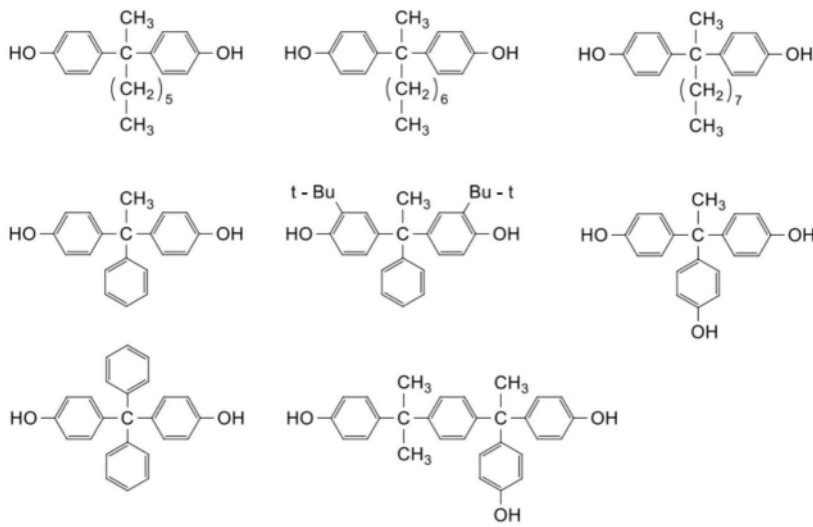
[0087] 感放射线性树脂组合物含有光酸产生剂,作为正型的感放射线性材料发挥功能。作为光酸产生剂,特别优选为醌二叠氮化合物。醌二叠氮化合物通过照射放射线而产生羧酸。通过含有醌二叠氮化合物,可将通过显影工序去除经曝光的部分的正型的感放射线性特性赋予给所述正型感放射线性树脂组合物。

[0088] 作为醌二叠氮化合物,优选为可列举具有酚性羟基的化合物与萘醌二叠氮磺酰卤的缩合物。作为具有酚性羟基的化合物,例如可列举以下所示的化合物。

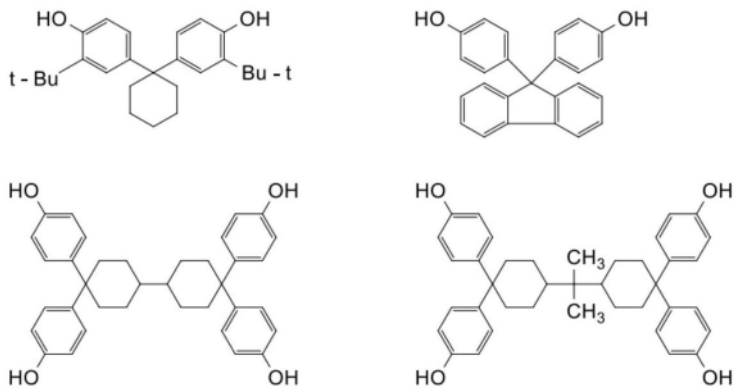
[0089] [化3]



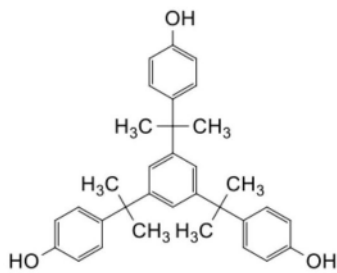
[0090]



[0091] [化4]



[0092]



[0093] 这些中,作为具有酚性羟基的化合物,优选为4,4'-[1-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双酚、1,1,1-三(对羟基苯基)乙烷。

[0094] 作为所述萘醌二叠氮磺酰卤,例如可列举1,2-萘醌二叠氮-4-磺酰氯、1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰氯。由1,2-萘醌二叠氮-4-磺酰氯获得的酯化合物(醌二叠氮化合物)由于在i射线(波长365nm)区域具有吸收,因此适合于i射线曝光。另一方面,由1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰氯获得的酯化合物(醌二叠氮化合物)由于在广范围的波长区域中存在吸收,因此适合于广范围的波长下的曝光。

[0095] 作为醌二叠氮化合物,优选为4,4'-[1-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双酚与1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰氯的缩合物、1,1,1-三(对羟基苯基)乙烷与1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰氯的缩合物。

[0096] 醌二叠氮化合物可单独使用或者将两种以上组合使用。作为所述感放射线性树脂组合物中的醌二叠氮化合物的含量,相对于聚酰胺酸100质量份,优选为1质量份~100质量份,更优选为5质量份~50质量份。通过将醌二叠氮化合物的含量设为所述特定范围,放射线的照射部分与未照射部分相对于成为显影液的碱性水溶液的溶解度之差变大,结果,图案化性能变良好。另外,所获得的绝缘膜的耐溶媒性也变良好。

[0097] 在形成有机EL的堤部的情况下,感光性树脂组合物可包含用于对所述堤部赋予反射性或遮光性的着色剂。具体而言,着色剂包含选自由白色颜料、黑色有机着色剂、黑色无机着色剂及黑色以外的着色剂所组成的群组中的至少一种着色剂。着色剂是两种以上的无机着色剂或有机着色剂的混合物。

[0098] 在对有机EL的堤部赋予反射性的情况下,可使用白色颜料。作为白色颜料,例如可从氧化铝、氧化镁、氧化铈、氧化钛、氧化锆、氢氧化铝、氢氧化镁、硫酸钡、碳酸镁、碳酸钡、碳酸钙、硫酸铅、磷酸铅、磷酸锌、二氧化硅、氧化锌、氧化锡、硫化锑、钛酸锑、钨酸钡、偏硅酸铅、滑石、高岭土、黏土、氯化铋、中空二氧化硅粒子、有机中空粒子、核壳(core-shell)粒子等中选择

[0099] 白色颜料优选为包含选自由氧化铝、氧化镁、氧化铈、氧化钛、氧化锆、氢氧化铝、氢氧化镁、硫酸钡、碳酸镁及碳酸钡所组成的群组中的至少一种无机物,特别优选为包含氧化钛。所述无机物因具有高折射率而可提高所形成的硬化膜的反射特性。其中,氧化钛尤其具有高折射率,进而就在溶剂中的分散特性的观点而言也优选。

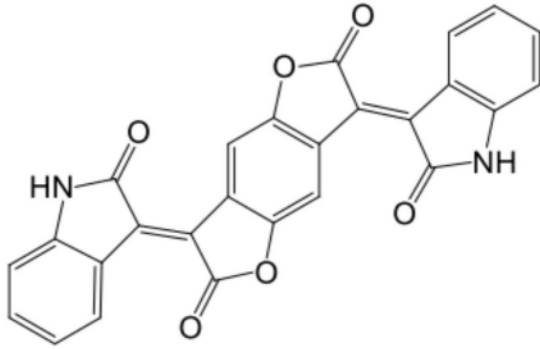
[0100] 白色颜料的平均粒径的下限优选为50nm,优选为100nm,更优选为200nm。另一方面,其上限优选为700nm,更优选为500nm,进而优选为400nm。通过白色颜料的平均粒径为所述范围,可发挥良好的分散性及光散射性等,结果,可提高光反射性及遮光性。

[0101] 在对有机EL的堤部赋予遮光性的情况下,可使用选自由黑色有机着色剂、黑色无机着色剂及黑色以外的着色剂所组成的群组中的至少一种着色剂。具体而言,可使用本技术领域中的任一种黑色无机着色剂、任一种黑色有机着色剂以及任一种黑色以外的着色剂。例如,可使用在染料索引(Color Index)(染色-色彩技术者协会会刊)中分类为颜料的任一种化合物以及本技术领域中的染料。黑色有机着色剂的特定例是选自由苯胺黑、内酰胺黑及茈黑所组成的群组中的至少一种。

[0102] 这些中,就光学密度、介电常数、透射度等方面而言,优选为使用下述式所表示的内酰胺黑(例如,巴斯夫(BASF)公司制造的易璐佳弗黑(Irgaphor Black)S 0100CF)。

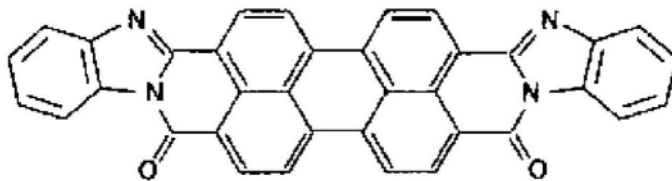
[0103] [化5]

[0104]

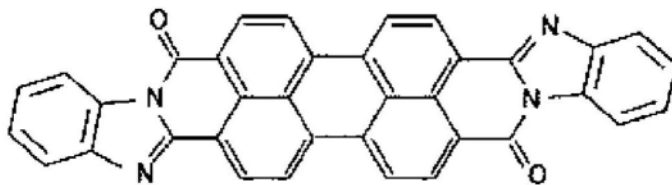


[0105] 另外,作为茈黑,就光学密度、介电常数、透射度等方面而言,优选为使用下述式所表示的茈黑(巴斯夫(BASF)公司制造,路摩根黑(Lumogen Black)FK42809)。

[0106] [化6]



[0107]



[0108] 作为黑色无机着色剂的特定例,可列举:碳黑、钛黑、金属氧化物、例如Cu-Fe-Mn系氧化物、合成铁黑等。就图案特性及耐化学品性的观点而言,优选为使用其中的碳黑。

[0109] 作为黑色以外的着色剂的特定例,可列举:C.I. 颜料紫13、14、19、23、25、27、29、32、33、36、37及38以及C.I. 颜料蓝15(15:3、15:4、15:6等)、16、21、28、60、64及76。具体而言,黑色以外的着色剂可包含选自由蓝色着色剂及绛紫色着色剂所组成的群组中的至少一种着色剂。就降低反射率的观点而言,其中优选的是C.I. 颜料蓝15:6及60或C.I. 颜料紫23。

[0110] 相对于感光性树脂组合物的总量,含有1质量%~50质量%、优选为5质量%~20质量%的着色剂。如果包含1质量%~50质量%的所述着色剂,则光学密度优异,在包含5质量%~20质量%的情况下,就光学密度的方面而言,可更优异。此外,所谓感光性树脂组合物中的固体成分,是指将溶剂去除后的成分的合计。

[0111] 所述感放射性树脂组合物也可含有光酸产生剂(醌二叠氮化合物以外)、抗氧化剂、多官能丙烯酸酯、表面活性剂、密接助剂、无机氧化物粒子、具有环状醚基的化合物、溶媒等其他任意成分。其他任意成分可分别单独使用也可并用两种以上。

[0112] [制造方法]

[0113] 参照图2~图6对导电膜的制造方法进行说明。图2~图6是示意性地表示形成导电膜的工序的附图。此外,本实施方式的导电膜的制造方法是在形成于基板上的有机树脂层上制作导电膜。

[0114] 如图2所示,在形成有绝缘层10的状态的基材2上涂布包含具有羟基的聚合物的有机树脂材料,由此形成有机树脂层20。

[0115] 首先,如图2所示,在形成有有机树脂层20的基板上涂布含有聚酰胺酸30a、CNT 30c、以及作为分散介质的有机溶剂的分散液,形成涂布膜30的图案(步骤S1)。

[0116] 然后,对涂布膜30进行干燥而有机溶剂挥发,由此,如图3所示,聚酰胺酸30a与CNT 30c固着于有机树脂层20上而形成第一膜40(步骤S2)。步骤S1及步骤S2相当于工序(A)。

[0117] 此外,在步骤S1中,使用浇铸(cast)、网版印刷(screen printing)、喷墨等印刷技术,在有机树脂层20上形成由包含CNT的分散液的涂布膜形成的图案。

[0118] 于在有机树脂层20上形成第一膜40之后,如图4所示,在形成有第一膜40的状态的有机树脂层20上涂布感放射线性树脂组合物,形成第二膜50(步骤S3)。所述步骤S3相当于工序(B)。

[0119] 在形成第二膜50之后,如图5所示,介隔光掩模60对第二膜50的曝光部A1进行曝光(步骤S4)。所述步骤S4相当于工序(C)。

[0120] 形成第二膜50的感放射线性树脂组合物由于包含醌二叠氮化合物,因此作为正型的感放射线性树脂材料发挥功能。曝光部A1通过使醌二叠氮化合物变化为茛羧酸结构而溶解于碱性水溶液中。

[0121] 在进行曝光时,通常是介隔具有规定的图案的光掩模来进行曝光。作为曝光中所使用的放射线L1,优选为波长处于190nm~450nm的范围的放射线,更优选为包含365nm的紫外线的放射线。作为曝光量,优选为 $500\text{J}/\text{m}^2 \sim 6,000\text{J}/\text{m}^2$,更优选为 $1,500\text{J}/\text{m}^2 \sim 1,800\text{J}/\text{m}^2$ 。所述曝光量是指利用照度计(OAI光学伙伴(OAI Optical Associates)公司的“OAI型号(model) 356”)对放射线的波长365nm下的强度进行测定所得的值。光掩模60可使用半色调掩模。通过使用半色调掩模,能够控制所得的图案的形状。具体而言,能够控制图案侧壁的倾斜(也称为锥形形状)。

[0122] 在步骤S4之后,如图6所示,在曝光后使用作为显影液的碱性水溶液进行显影,由此去除曝光部A1的感放射线性树脂组合物层的第二聚合物即聚酰胺酸30a(步骤S5)。所述步骤S5相当于工序(D)。

[0123] 经过以上的步骤S1~步骤S5的工序,在有机树脂层20上形成在一部分形成导电膜70、在其他部分残存第二膜50的区域。此外,如图6所示,导电膜70是分散CNT 30c而形成的结构,对可见光显示出透射性、即为透明。

[0124] 分散液的第一聚合物与感放射线性树脂组合物中所含的第二聚合物是具有聚酰胺酸结构的聚合物,具有聚酰胺酸结构的聚合物由于在分子中具有羧基,因此对于碱性水溶液显影液显示出高溶解性。

[0125] 通过利用碱性水溶液显影液进行显影,能够同时去除曝光部A1的第一膜40的聚酰胺酸30a、与第二膜50的聚酰胺酸30a。而且,通过在显影后进行加热干燥,能够形成去除了聚酰胺酸的导电膜70与从聚酰胺酸变化为聚酰亚胺结构而成的图案。

[0126] 作为碱性水溶液,例如可优选地使用氢氧化钾(KOH)水溶液、氢氧化钠(NaOH)水溶液、碳酸钠水溶液、四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液等。

[0127] 在步骤S5之后,也可通过进一步进行显影,同时去除曝光部A1的第一膜40的聚酰胺酸30a、与第二膜50的聚酰胺酸30a,并对露出的碳材料进行蚀刻。通过所述蚀刻工序,由

碳材料形成的膜经图案化(步骤S6)。所述步骤S6相当于工序(E)。

[0128] 另外,也可在步骤S5之后进行如下工序:对于形成残存的第二膜50的感放射线性树脂组合物,与步骤S4同样地,介隔光掩模,对第二膜50的曝光部A2进行追加曝光(步骤S7),进而与步骤S5同样地,进行利用显影液进行的显影而制作新的导电膜70的露出部的工序(步骤S8)。所述步骤S7、步骤S8分别相当于工序(F)、工序(G)。

[0129] 通过进行此种工序,可使用感放射线性树脂组合物使导电膜70精密地图案化,同时,能够形成去除了聚酰胺酸的导电膜70与从聚酰胺酸变化为聚酰亚胺结构而成的图案。通过所述效果,例如可在触摸屏或太阳能电池用基板上形成更精细的配线,因此可有助于比以往更复杂的配线设计、或高集成化。

[0130] 作为分散液的涂布方法,例如可采用喷雾涂布法、辊涂法、旋转涂布法(旋涂法)、狭缝模涂布法(狭缝涂布法)、棒涂布法(棒涂法)、溶液浸渍法、喷墨法等适宜的方法。导电膜可通过规定的方法以一定的厚度形成。

[0131] 另外,感放射线性树脂组合物的涂布方法也同样地,例如可采用喷雾涂布法、辊涂法、旋转涂布法(旋涂法)、狭缝模涂布法(狭缝涂布法)、棒涂布法(棒涂法)、溶液浸渍法、喷墨法等适宜的方法。导电膜可通过规定的方法以一定的厚度形成。

[0132] 进而,涂布于有机树脂层20上的分散液优选为第一聚合物相对于CNT 30a的含量为1,000质量%至100,000质量%的范围内。通过第一聚合物相对于CNT 30c的含量处于所述范围内,可防止干燥工序中的溶媒不均一,另外,可抑制随着干燥而CNT 30c在有机树脂层20上凝聚且局部存在化的情况。

[0133] 此外,为了提高导电膜70的均一性,优选为实施通过烘烤工序去除溶媒的工序、或用于去除第一聚合物的溶液浸渍工序。在所述涂布方法中,就涂膜的膜厚均一性及省液性的观点而言,优选为狭缝模涂布法或喷墨法。另外,就仅通过涂布便可进行电极的图案化的观点而言,更优选为喷墨法。

[0134] 通过采用所述导电膜的形成方法,形成于有机树脂层上的导电膜显示出独特的电性特性,并且对有机树脂层的密接性优异,耐化学品性及平坦性也变良好。

[0135] 另外,第一膜40中所含的CNT 30c于在有机树脂层20上形成导电膜70的情况下,对有机树脂层20显示出高密接性,因此可获得不易在干燥工序中随着溶媒的凝聚而局部存在化的效果。进而,即便在用于去除第一聚合物的溶液浸渍工序中,也不会发生CNT的剥离、凝聚等,抑制CNT的局部存在化,即便在形成图案的宽度非常细的配线的情况下,也可获得不易产生局部为高电阻的部分或断线的效果。

[0136] 为了获得所述效果,作为导电膜的制造方法,也可包括:在基材2上形成绝缘层10,形成绝缘层10后,形成有机树脂层20,在所述有机树脂层20上,形成CNT 30a所构成的导电膜70。

[0137] 另外,分散液中包含的CNT 30a优选为包含单壁纳米管或多壁纳米管中的至少一者。通过此种导电膜的制造方法,可形成有机树脂层20与导电膜70的密接性更良好的半导体器件。另外,制造良率变得更良好。另外,作为与碳纳米管不同的碳材料,例如可采用导电性优异的石墨烯、或富勒烯,但只要是显示出导电性的材料,也可采用这些材料以外的材料。

[0138] 另外,所述导电膜的制造方法不仅可在显示面板1的制造中应用,而且可在所有电

子器件的制造中应用,如果鉴于可形成透明的导电膜,则适合于显示面板、触摸屏、光学器件等的制造。

[0139] 此外,有机树脂层也可通过以下所示的工序来形成。通过以下所示的工序而形成的有机树脂层显示出独特的电性特性,并且与CNT的密接性优异,耐化学品性及平坦性也良好。另外,通过所述形成方法,由于在140°C以下进行加热,因此可抑制基板或配备于基板的元件的热劣化。以下,对各工序进行详细叙述。

[0140] [工序(1)]

[0141] 在本工序中,使用所述感放射线性树脂组合物,在绝缘层上形成涂膜。具体而言,通过将所述感放射线性树脂组合物涂布于绝缘层表面,形成感放射线性树脂组合物的涂膜。此外,为了去除涂膜中包含的溶媒,在此处的工序中,优选为进行预烘烤处理。

[0142] 作为感放射性组合物的涂布方法,例如可采用喷雾法、辊涂法、旋转涂布法(旋涂法)、狭缝模涂布法、棒涂布法、喷墨法等适宜的方法。这些中,作为涂布方法,优选为喷墨法。作为预烘烤的条件,根据各成分的种类、使用比例等不同,例如可设为在60°C~130°C下进行30秒~10分钟左右。所形成的涂膜的膜厚以预烘烤后的值计优选为0.1 μ m~5 μ m,更优选为0.1 μ m~1 μ m,进而优选为0.2 μ m~0.4 μ m。

[0143] [工序(2)]

[0144] 在本工序中,对涂膜的一部分照射(曝光)放射线。具体而言,介隔具有规定的图案的光掩模,对在工序(1)中形成的涂膜照射放射线。根据所使用的光掩模的图案,能够形成接触孔形成、线与空间形成等的图案。

[0145] 作为此时使用的放射线,例如可列举:紫外线、远紫外线、X射线、带电粒子束等。另外,所使用的光掩模可为半色调掩模或灰色调掩模(gray tone mask)等多色调光掩模(multi tone mask)。

[0146] 作为紫外线,例如可列举:g射线(波长436nm)、i射线(波长365nm)、KrF准分子激光(波长248nm)等。作为X射线,例如可列举同步加速辐射(synchrotron radiation)等。作为带电粒子束,例如可列举电子束等。这些放射线中,优选为紫外线,更优选为波长200nm以上且380nm以下的紫外线。作为放射线的曝光量,优选为1,000J/m²~20,000J/m²。

[0147] 另外,视情况,也可在曝光之后实施曝光后烘烤(post exposure bake,PEB)。

[0148] [工序(3)]

[0149] 在本工序中,对进行了放射线照射的涂膜进行显影。具体而言,利用显影液对在工序(2)中进行了放射线照射的涂膜进行显影,以去除放射线的照射部分。作为显影液,例如可使用将氢氧化钾、碳酸钠、三乙醇胺、四甲基氢氧化铵(TMAH)、四乙基氢氧化铵等溶解于水中而获得的碱性水溶液;乙醇、异丙醇、丙酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯等有机溶剂。

[0150] 作为显影方法,例如可采用覆液法、浸渍法、抖动浸渍法、喷淋法等适宜的方法。作为显影时间,根据所述感放射线性树脂组合物的组成而不同,但例如可设为30秒~120秒。

[0151] [工序(4)]

[0152] 在本工序中,可对所述工序(3)之后的涂膜进行加热。所述涂膜通过加热板(hot plate)、烘箱(oven)等加热装置受到加热处理(后烘烤)而硬化。

[0153] 本工序中的加热温度的上限为140°C,加热温度可为130°C,也可为125°C,也可为115°C。通过所述形成方法,即便通过如此那样温度比较低的加热,也可使涂膜形成良好的

形状。

[0154] [验证评价实验]

[0155] 最后,由于针对涂布于基板上的分散液中包含的CNT的分散性,进行了验证评价实验以确认通过所述制造方法可获得何种程度的效果,因此以下进行说明。

[0156] [合成例1:聚酰胺酸的合成]

[0157] 在反应容器中加入作为聚合溶剂的丙二醇单乙醚乙酸酯(propylene glycol monomethyl ether acetate,PGMEA) 80g,之后以相对于聚合溶剂的合计80g而固体成分浓度成为20重量%的方式,向聚合溶剂中加入二胺化合物及作为四羧酸衍生物的四羧酸二酐。此时,在所述例中,作为二胺化合物,使用2,2'-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(2,2'-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane,BAHF),使其溶解后,以四羧酸二酐的组成为TCA:TMHQ=95:5(摩尔比)的方式投入2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐(2,3,5-tricarboxycyclopentyl acetic acid dianhydride,TCA)与1,3-二氢-1,3-二氧代-5-异苯并呋喃羧酸-1,4-亚苯基酯(1,3-dihydro-1,3-dioxo-5-isobenzofuran carboxylic acid-1,4-phenylene ester,TMHQ)作为四羧酸二酐。然后,相对于二胺化合物的总量100摩尔份,加入90摩尔份的四羧酸二酐。其后,使所述混合物在60°C下反应3小时。由此,获得约100g的聚酰胺酸溶液。以下,将所述含有聚酰胺酸的溶液称为“PAA”。

[0158] [合成例2:丙烯酸系聚合物的合成]

[0159] 在包括冷却管及搅拌机的烧瓶中,装入偶氮双异丁腈8质量份及二乙二醇甲基乙醚220质量份。继而,装入甲基丙烯酸15质量份、甲基丙烯酸苄基酯40质量份、 α -甲基-对羟基苯乙烯10质量份、苯乙烯10质量份、及甲基丙烯酸正丁酯25质量份,进行氮气置换后,缓慢搅拌,并使溶液的温度上升至90°C,将所述温度保持5小时来进行聚合,由此获得含有丙烯酸系聚合物的溶液。以下,将所述含有丙烯酸系聚合物的溶液称为“PAC”。

[0160] [比较合成例1:不具有羧基的苯乙烯系聚合物的合成]

[0161] 在包括冷却管及搅拌机的烧瓶中,装入偶氮双异丁腈8质量份及二乙二醇甲基乙醚220质量份。继而,装入苯乙烯50质量份、甲基丙烯酸苄基酯50质量份,进行氮气置换后,缓慢搅拌,并使溶液的温度上升至90°C,将所述温度保持5小时来进行聚合,由此获得含有不具有羧基的苯乙烯系聚合物的溶液。以下,将所述含有不具有羧基的苯乙烯系聚合物的溶液称为“PSt”。

[0162] [含有CNT的分散液的调整]

[0163] 在放入有单壁碳纳米管(SWNT)10质量份、及作为第一聚合物的在合成例1中获得的聚合物(PAA)1,000质量份的容器中,加入作为溶媒的N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone,NMP)100,000质量份。继而,进行60分钟的超声波分散,以制备分散液(S-1)。

[0164] 接下来,在放入有单壁碳纳米管(SWNT)10质量份、及作为第一聚合物的在合成例2中获得的聚合物(PAC)1,000质量份的容器中,加入作为溶媒的NMP 100,000质量份。继而,进行60分钟的超声波分散,以制备分散液(S-2)。

[0165] 接下来,在放入有单壁碳纳米管(SWNT)10质量份、及作为第一聚合物的在比较合成例1中获得的聚合物(PSt)1,000质量份的容器中,加入作为溶媒的NMP 100,000质量份。继而,进行60分钟的超声波分散,以制备分散液(ss-1)。

[0166] [感放射线性树脂组合物(P-1)的调整]

[0167] 相对于与合成例1中获得的聚合物(PAA)100质量份(固体成分)相当的量,混合作为光酸产生剂的醌二叠氮化合物(4,4'-[1-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双酚与1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰氯的缩合物)30质量份、及密接助剂(1:3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷)3质量份,以固体成分浓度成为30质量%的方式溶解于溶媒(丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA))中后,利用孔径0.2 μm 的膜滤器进行过滤,制备感放射线性树脂组合物(P-1)。

[0168] [感放射线性树脂组合物(P-2)的调整]

[0169] 相对于与合成例2中获得的聚合物(PAc)100质量份(固体成分)相当的量,混合作为光酸产生剂的醌二叠氮化合物(4,4'-[1-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双酚与1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰氯的缩合物)30质量份、及密接助剂(1:3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷)3质量份,以固体成分浓度成为30质量%的方式溶解于溶媒(丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA))中后,利用孔径0.2 μm 的膜滤器进行过滤,制备感放射线性树脂组合物(P-2)。

[0170] [感放射线性树脂组合物(P-3)的调整]

[0171] 相对于与合成例1中获得的聚合物(PAA)100质量份(固体成分)相当的量,混合作为光酸产生剂的醌二叠氮化合物(4,4'-[1-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双酚与1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰氯的缩合物)30质量份、作为着色剂的内酰胺黑(巴斯夫(BASF)公司制造的易璐佳弗黑(Irgaphor Black)S 0100CF)10质量份及密接助剂(1:3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷)3质量份,以固体成分浓度成为30质量%的方式加入溶媒(丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA))后,制备感放射线性树脂组合物(P-3)。

[0172] [感放射线性树脂组合物(pp-1)的调整]

[0173] 相对于与比较合成例1中获得的聚合物(PS_t)100质量份(固体成分)相当的量,混合作为光酸产生剂的醌二叠氮化合物(4,4'-[1-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双酚与1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰氯的缩合物)30质量份、及密接助剂(1:3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷)3质量份,以固体成分浓度成为30质量%的方式溶解于溶媒(丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA))中后,利用孔径0.2 μm 的膜滤器进行过滤,制备感放射线性树脂组合物(pp-1)。

[0174] [含有CNT的分散液的评价]

[0175] (1)CNT分散性的评价

[0176] 将所述分散液(S-1)、分散液(S-2)、分散液(ss-1)在25 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下静置于平坦的场所。关于评价,如果在1周之后保持初期的分散状态而CNT未发生沉降,则设为“最优良(A)”,如果至3天之后为止保持初期的分散状态而CNT未发生沉降,则设为“优良(B)”,如果至1天之后为止保持初期的分散状态而CNT未发生沉降,则设为“良好(C)”,如果至3小时之后为止保持初期的分散状态而CNT未发生沉降,则设为“可(D)”,在3小时以内观察到CNT的沉降或凝聚的情况下,设为“不良(E)”。将结果示于表1中。

[0177] (2)CNT分散稳定性(耐久性)的评价

[0178] 与所述(1)同样地制备分散液。将所获得的分散液在40 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下静置于平坦的场所,观察随着时间经过的分散状态。关于评价,如果在1周之后保持初期的分散状态而CNT未发生沉降,则设为“最优良(A)”,如果至3天之后为止保持初期的分散状态而CNT未发生沉

降,则设为“优良(B)”,如果至1天之后为止保持初期的分散状态而CNT未发生沉降,则设为“良好(C)”,如果至3小时之后为止保持初期的分散状态而CNT未发生沉降,则设为“可(D)”,在3小时之后观察到沉降或凝聚的情况下,设为“不良(E)”。将结果示于表1中。

[0179] (3) 分散液的涂布性的评价

[0180] 通过旋涂将所述获得的分散液(S-1)、分散液(S-2)、分散液(ss-1)涂布于形成有有机树脂层的玻璃基板上,并在80°C的加热板上干燥10分钟,由此形成基板中央的膜厚为0.1 μm 的涂膜。在倍率50倍的显微镜下观察了所述涂膜,以查看有无涂膜的膜厚不均及针孔(pinhole)。关于评价,将既未观察到膜厚不均也未观察到针孔的情况设为涂布性“最优良(A)”,将略微观察到膜厚不均及针孔中的至少一者的情况设为涂布性“良好(B)”。将清晰地观察到膜厚不均及针孔中的至少一者的情况设为涂布性“不良(C)”。将其结果示于表1中。

[0181] [感放射线性树脂组合物的评价]

[0182] 将形成有涂布膜的基板分别设为(S-1)基板、(S-2)基板、(ss-1)基板。

[0183] (4) 感放射线性树脂组合物的涂布性的评价

[0184] 通过旋涂法,对(S-1)基板、(S-2)基板、(ss-1)基板涂布感放射线性树脂组合物(P-1)、感放射线性树脂组合物(P-2)、感放射线性树脂组合物(P-3)、感放射线性树脂组合物(pp-1),在90°C的加热板上干燥2分钟,由此形成膜厚为4 μm 的涂膜。在倍率50倍的显微镜下观察了所述涂膜,以查看有无涂膜的膜厚不均及针孔。关于评价,将既未观察到膜厚不均也未观察到针孔的情况设为涂布性“最优良(A)”,将略微观察到膜厚不均及针孔中的至少一者的情况设为涂布性“良好(B)”。将清晰地观察到膜厚不均及针孔中的至少一者的情况设为涂布性“不良(C)”。将其结果示于表2中。

[0185] (5) 图案形状的评价

[0186] 使用曝光机(佳能(Canon)公司的“MPA-600FA”(ghi射线混合)),介隔具有10 μm 的线与空间图案的光掩模以500mJ/cm²的曝光量对所述分别形成有感放射线性树脂组合物涂布膜的基板进行曝光,其后,利用2.38质量%的四甲基氢氧化铵水溶液在23°C下利用覆液法显影80秒。继而,利用超纯水进行1分钟流水清洗,其后进行干燥,由此形成10 μm 的线与空间图案。

[0187] 其后,利用扫描电子显微镜(scanning electron microscope,SEM)评价所获得的图案形状。如果所获得的图案的剖面为正锥形形状,则评价为“良(A)”,将锥角比正锥形小而为相对于基板接近垂直的形状的情况评价为“可(B)”,将空间部分有溶解残留的残渣、认为显影不充分的情况评价为“不良(C)”。在应用于有机EL的堤部材料时,图案的剖面为正锥形形状的发光材料的成膜变顺利,薄膜层的一部分不会变薄或中断,就可防止发光区域内的亮度不均等不良情况的方面而言优选。将其结果示于表2中。

[0188] (6) CNT去除性的评价

[0189] 对于所述获得的图案形成后基板,如果感放射线性树脂组合物涂布膜通过显影而被去除,则线与空间图案的空间部分可确认到基底的CNT导电层。

[0190] 图7及图8均为利用原子力扫描显微镜(原子力显微镜(Atomic Force Microscope,AFM))拍摄基板的空部分部的表面而得的照片,图7是可观察到CNT的凹凸的基板表面的照片的一例,图8是利用AFM而未观察到CNT的凹凸的、即CNT被树脂、第一聚合物覆盖的基板表面的照片的一例。将表面的第一聚合物被去除而如图7所示那样可看见CNT(碳

纳米管)的露出者设为“良(A)”,将如图8所示那样CNT的一部分露出者设为“可(B)”,将表面被树脂覆盖而看不见CNT的露出、或者因膜形成不良而无法判别者设为“不良(C)”。

[0191] (7)判定基准

[0192] 在与分散液有关的评价、及针对基材的感放射线性树脂组合物的各自的评价中,将结果为即便为一个也显示出“不良”的样品判定为NG。

[0193] 汇总以上结果而如下述表1及表2所示。

[0194] [表1]

[0195]

分散液	分散剂	CNT分散性	CNT分散稳定性	分散液的涂布性	判定
S-1	PAA	A	A	A	OK
S-1	PAA	A	A	A	OK
S-2	PAC	B	C	B	OK
S-2	PAC	B	C	B	OK
ss-1	PSt	C	D	C	NG

[0196] [表2]

[0197]

基材	感放射线性树脂组合物	感放射线性树脂组合物的涂布性	图案形状	CNT去除性	判定
S-1 基材	P-1	A	A	A	OK
S-1 基材	P-2	B	A	A	OK
S-2 基材	P-2	B	B	B	OK
S-2 基材	P-1	B	B	B	OK
S-1 基材	P-3	A	B	A	OK
ss-1 基材	pp-1	B	C	C	NG

[0198] 附图标号说明

[0199] 1:显示面板

[0200] 2:基材

[0201] 10:绝缘层

[0202] 20:有机树脂层

[0203] 30:涂布膜

[0204] 40:第一膜

[0205] 50:第二膜

[0206] 60:光掩模

[0207] 70:导电层

[0208] 80:图案

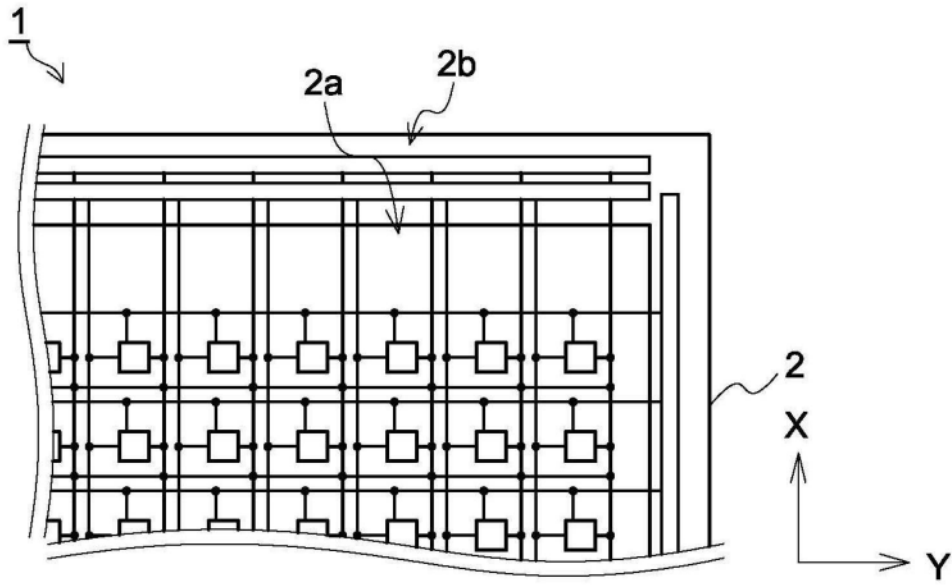


图1

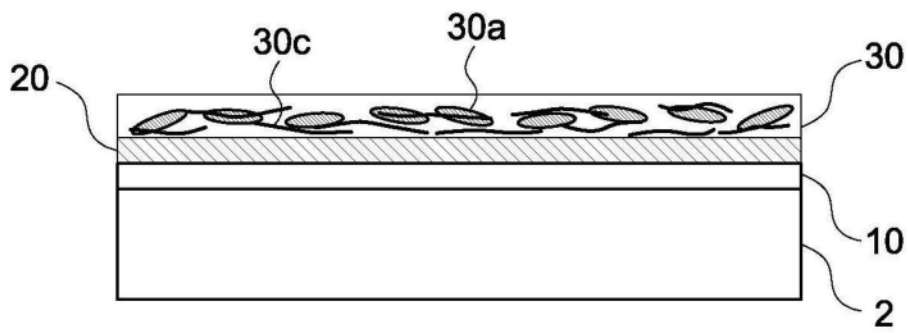


图2

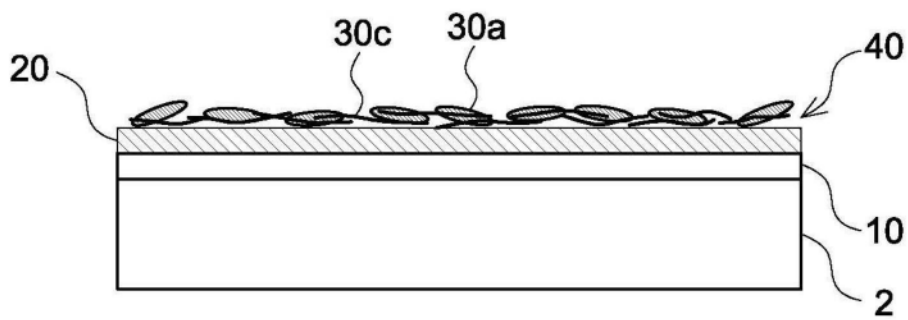


图3

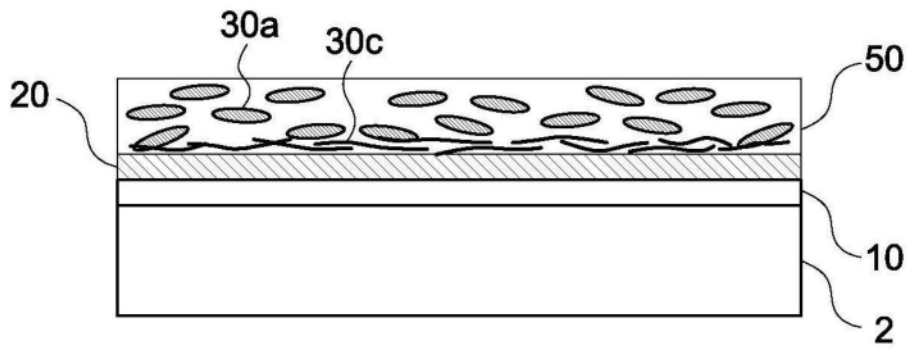


图4

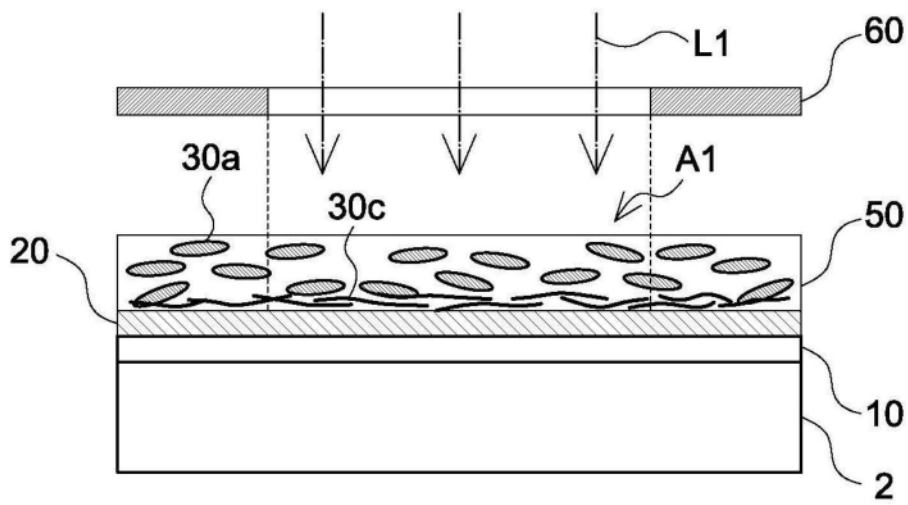


图5

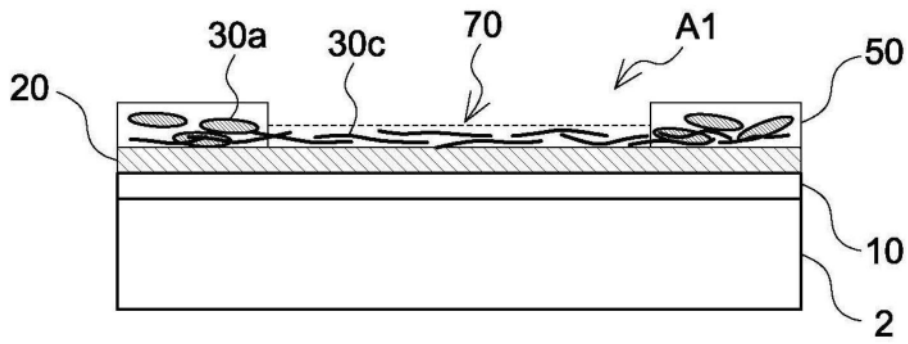


图6

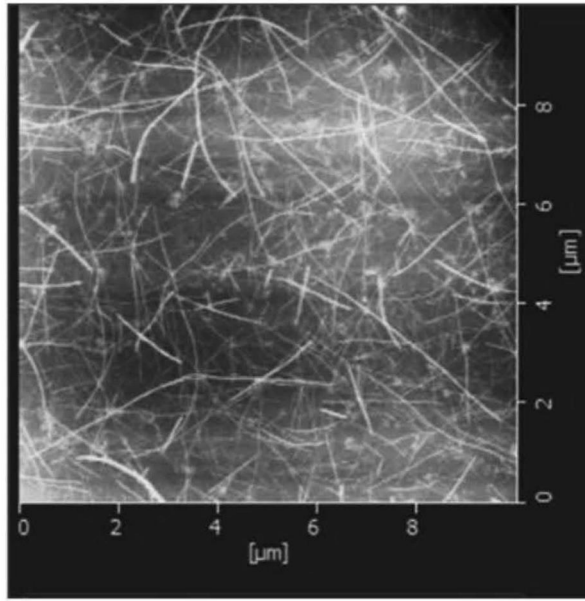


图7

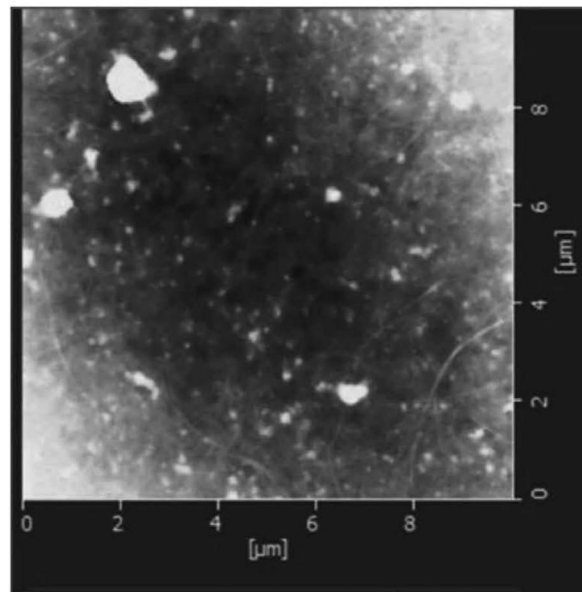


图8