



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년03월18일
(11) 등록번호 10-2090832
(24) 등록일자 2020년03월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/12 (2006.01) H01B 5/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0089642
(22) 출원일자 2012년08월16일
심사청구일자 2017년06월30일
(65) 공개번호 10-2013-0020608
(43) 공개일자 2013년02월27일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-178502 2011년08월17일 일본(JP)
JP-P-2012-162930 2012년07월23일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2005314671 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
나가세케무텍쿠스가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 니시쿠 신마치 1초메 1반 17고
(72) 발명자
야마니시 마사토
일본 효고켄 다츠노시 다츠노쵸나카이 236 나가세 케무텍쿠스가부시키가이샤 나이
지쿠사 야스오
일본 효고켄 다츠노시 다츠노쵸나카이 236 나가세 케무텍쿠스가부시키가이샤 나이
호소미 데츠야
일본 효고켄 다츠노시 다츠노쵸나카이 236 나가세 케무텍쿠스가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김주승

(54) 발명의 명칭 유기 도전막

(57) 요약

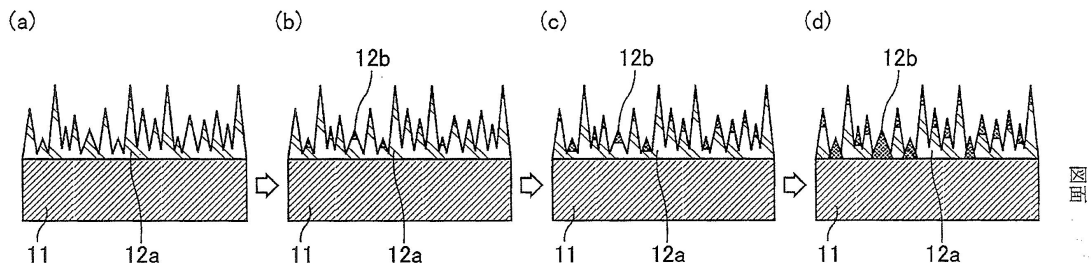
(과제)

내구성이 우수한 유기 도전막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

(해결 수단)

본 발명의 유기 도전막은, 적어도 도전성 폴리머를 함유하는 도전성 조성물을 사용하여 형성된 유기 도전막으로서, 그 편면의 최대 높이 (Rz) 가 평균 막두께에 대해서 35 % 이상인 것을 특징으로 한다.

대표도



(56) 선행기술조사문헌

JP2010049955 A*

JP2002210861 A

JP2008234704 A

JP2009302432 A

JP4340509 B2*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 폴리티오펜계 도전성 폴리머, 바인더 성분 및 도전성 향상제를 함유하는 도전성 조성물을 사용하여 형성된 유기 도전막으로서,

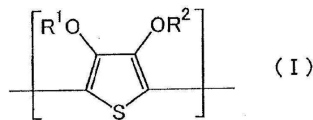
그 표면의 10 개 지점에 대해서 측정된 최대 높이 (Rz) 의 최대치가, 평균 막두께에 대해서 35 % 이상 600 % 이하이며,

평균 막두께가 60 nm 이상 400 nm 이하이며,

85 °C 에서 1100 시간 내열성 시험을 실시한 후의 표면 저항률의 상승 배율이 71 배 이하이며,

상기 폴리티오펜계 도전성 폴리머는, 이하의 식 (I) :

[화학식 1]



(식 중, R¹ 및 R² 는 서로 독립적으로 수소 원자 또는 C₁₋₄ 의 알킬기를 나타내거나, 또는, 하나로 되어 치환되어 있어도 되는 C₁₋₄ 의 알킬렌기를 나타낸다) 의 반복 구조를 갖는 폴리(3,4-디알콕시티오펜) 또는 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜) 과, 도펀트의 복합체인 것을 특징으로 하는 유기 도전막.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 기재된 유기 도전막을 갖는 것을 특징으로 하는 광학 필름.

청구항 5

제 1 항에 기재된 유기 도전막을 갖는 것을 특징으로 하는 포장재.

청구항 6

제 1 항에 기재된 유기 도전막을 갖는 것을 특징으로 하는 투명 전극 필름.

청구항 7

제 1 항에 기재된 유기 도전막을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 셀.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 내구성이 우수한 유기 도전막, 그리고, 이와 같은 유기 도전막을 갖는 광학 필름, 포장재, 투명 전극 필름 및 액정 표시 셀에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 디스플레이 용도 등에 사용되는 투명 도전막 (투명 전극 등) 으로서, ITO 등의 무기계의 투명 도전 재료로 이루어지는 것이 알려져 있다.
- [0003] 그러나, ITO 를 사용한 투명 도전막의 형성은, 일반적으로는 대규모의 진공 장치를 사용하는 스퍼터링 등의 수법을 사용하여 행해져 제조 비용이 높아지는 경향이 있다. 또, ITO 는 희소 금속 (소위, 레어 메탈) 인 인듐을 함유하고 있어 자원 고갈이 우려되고 있다.
- [0004] 그래서, 최근, 도전성 폴리머를 ITO 의 대체 재료로서 사용하는 시도가 활발하게 이루어지고 있다.
- [0005] 유기 도전 재료인 도전성 폴리머는, 그 제막 (製膜) 을 롤코터, 인쇄 등의 웨트 프로세스에 의한 간편한 방법으로 행할 수 있고, 또, 도전성 폴리머는 유기물인 점에서 자원으로서 풍부하게 존재하는 점에서 무기계 도전 재료에 비해 우위이다.
- [0006] 당해 분야에 있어서, 도전성 폴리머는 이미 다양한 용도에서 사용될 수 있는 것이 알려져 있으나, 도전성 폴리머를 사용하여 제막하는 경우, 그 막두께는 균일하게 하는 것이 일반적이다. 한편, 도전성 폴리머를 사용하여 형성한 유기 도전막은, 무기계 도전 재료로 이루어지는 도전막에 비해, 내열성, 내후성이 낮고, 내구성이 열등하다는 과제가 있었다. 예를 들어, 도전성 폴리머로서 폴리티오펜계 도전성 폴리머 (예를 들어, PEDOT/PSS) 가 널리 알려져 있으나, 그 도전성은 시간 경과에 따라서 저하되는 것이 알려져 있고, 그 열화 기구로서 공기 중의 산소에 의한 산화 반응이 제창되고 있다 (예를 들어, 비특허문헌 1).
- [0007] 또, 본 발명자들의 지견 (知見) 에 있어서도, 폴리티오펜계 도전성 폴리머를 사용하여 균일한 막을 형성한 경우에 서서히 그 도전성은 없어지고, 장기간에 걸친 사용에 견디지 못하는 것이 밝혀져 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) 쿠도 야스오 편저, Electronic Journal Archives No.118, 전자 저널, 2011 년, 133 페이지

발명의 내용

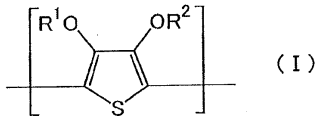
해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은, 상기 과제를 해결하여 내구성이 우수한 유기 도전막, 그리고, 그러한 유기 도전막을 구비한 광학 필름, 포장재, 투명 전극 필름 및 액정 표시 셀을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토한 결과, 유기 도전막의 편면의 최대 높이 (Rz) 를, 평균 막두께에 대해서 35 % 이상으로 함으로써, 유기 도전막의 내구성이 각별히 향상되는 것을 알아내고 본 발명을 완성하였다.
- [0011] 즉, 본 발명의 유기 도전막은, 적어도 도전성 폴리머를 함유하는 도전성 조성물을 사용하여 형성된 유기 도전막 으로서,
- [0012] 그 편면의 최대 높이 (Rz) 가 평균 막두께에 대해서 35 % 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0013] 본 발명의 유기 도전막에 있어서, 상기 도전성 폴리머는 폴리티오펜계 도전성 폴리머인 것이 바람직하다.
- [0014] 또, 상기 폴리티오펜계 도전성 폴리머는, 이하의 식 (I) :

[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] (식 중, R¹ 및 R² 는 서로 독립적으로 수소 원자 또는 C₁₋₄ 의 알킬기를 나타내거나, 또는, 하나로 되어 치환되어 있어도 되는 C₁₋₄ 의 알킬렌기를 나타낸다) 의 반복 구조를 갖는 폴리(3,4-디알콕시티오펜) 또는 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜) 과, 도펀트의 복합체인 것이 바람직하다.

[0018] 본 발명의 광학 필름은 본 발명의 유기 도전막을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명의 포장재는 본 발명의 유기 도전막을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0020] 본 발명의 투명 전극 필름은 본 발명의 유기 도전막을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0021] 본 발명의 액정 표시 셀은 본 발명의 유기 도전막을 갖는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 유기 도전막은, 그 편면의 최대 높이 (Rz) 가 평균 막두께에 대해서 35 % 이상이기 때문에 매우 내구성이 우수하다.

[0023] 또, 이와 같은 유기 도전막을 구비한 광학 필름, 포장재, 투명 전극 필름 및 액정 표시 셀의 각각도 또한 우수한 내구성을 갖는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1 의 (a) 는 본 발명의 유기 도전막의 일례를 모식적으로 나타내는 단면도이고, 도 1 의 (b) ~ (d) 는 도 1 의 (a) 에 나타낸 유기 도전막 열화의 시간 경과적 변화를 나타내는 모식도이다.

도 2 의 (a) 는, 종래의 유기 도전막의 일례를 모식적으로 나타내는 단면도이고, 도 2 의 (b) ~ (d) 는 도 2 의 (a) 에 나타낸 유기 도전막 열화의 시간 경과적 변화를 나타내는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 먼저, 본 발명의 유기 도전막에 대해서 설명한다.

[0026] 본 발명의 유기 도전막은, 적어도 도전성 폴리머를 함유하는 도전성 조성물을 사용하여 형성된 유기 도전막으로서,

[0027] 그 편면의 최대 높이 (Rz) 가 평균 막두께에 대해서 35 % 이상인 것을 특징으로 한다.

[0028] 여기서, 최대 높이 (Rz) 는 JIS B 0601-2001 에 준거하여 측정되는 값이다.

[0029] 또, 평균 막두께란 유기 도전막을 그 표면이 평활한 막에 근사시켰을 때의 두께의 평균치로서, 도전성 조성물을 균일하게 도포하여 건조시킨 경우의 막두께를 계산에 의해 구한 값이다. 예를 들어, 고휘분 1 % 의 도전성 조성물을 9 μm 의 막두께로 도포하여 건조시킨 경우, 유기 도전막의 평균 막두께는 90 nm 가 된다.

[0030] 상기 유기 도전막은, 그 편면의 최대 높이 (Rz) 가 평균 막두께에 대해서 35 % 이상이기 때문에, 매우 내구성이 우수한 것이 된다.

[0031] 이하, 그 이유에 대해서, 도면을 참조하면서 설명한다.

[0032] 도 1 의 (a) 는 본 발명의 유기 도전막의 일례를 모식적으로 나타내는 단면도이고,

[0033] 도 1 의 (b) ~ (d) 는 도 1 의 (a) 에 나타낸 유기 도전막 열화의 시간 경과적 변화를 나타내는 모식도이다.

[0034] 도 2 의 (a) 는 종래의 유기 도전막의 일례를 모식적으로 나타내는 단면도이고, 도 2 의 (b) ~ (d) 는 도 2 의 (a) 에 나타낸 유기 도전막 열화의 시간 경과적 변화를 나타내는 모식도이다.

[0035] 일반적으로, 도전성 폴리머를 함유하는 도전성 조성물로 이루어지는 유기 도전막은, 광이나 공기 중의 산소와

접촉함으로써, 도전성 폴리머의 화학 구조가 변화되거나 탈도프됨으로써 도전성이 저하되는 것이 알려져 있다.

예를 들어, 도전성 폴리머의 대표예로서 널리 알려져 있는 PEDOT/PSS 에 대해서는, 그 열화 기구의 하나로서, 공기 중의 산소에 의한 산화 반응이 제창되고 있다 (비특허문헌 1).

- [0036] 따라서, 이와 같은 도전성 폴리머를 함유하는 도전성 조성물로 이루어지는 유기 도전막에서는, 공기와 접촉하는 막의 표면에서부터 열화가 시작되고, 막의 내부로 향하여 열화가 진행되어 가는 것이 예상된다.
- [0037] 이 열화는, 열화의 트리거인 산소의 막 중에 대한 침투, 확산이라는 프로세스로 진행되는 것을 생각할 수 있다. 그러나, 본 열화 반응은 고체 중에서의 반응인 점에서 반응은 확산 율속이 될 것으로 추측되고, 결과적으로, 그 막이 두꺼울수록 막이 완전 열화에 도달할 때까지의 시간이 길어질 것이 예상된다.
- [0038] 그런데, 도전성 폴리머를 함유하는 도전성 조성물을 사용하여 형성된 유기 도전막은, 일반적으로는 도 2 의 (a) 에 나타내는 바와 같이, 두께가 균일한 유기 도전막 (22a) 이다 (또한, 도 2 중에서 21 은 기재이다).
- [0039] 그리고, 유기 도전막 (22a) 의 열화는, 상기 서술한 프로세스로 진행되기 때문에, 열화 부분 (22b) 은 균일한 두께로 증대 (열화가 두께 방향으로 균일하게 진행) 되게 된다 (도 2 의 (b) ~ (d) 참조). 그 때문에, 막 전체가 열화될 때까지의 시간이 빨라진다.
- [0040] 한편, 본 발명의 유기 도전막은, 그 편면의 최대 높이 (Rz) 가 평균 막두께에 대해서 35 % 이상이고, 도 1 의 (a) 에 나타내는 바와 같이, 유기 도전막 (12a) 은 그 표면에 요철을 갖고 있다. 그 때문에, 유기 도전막 (12a) 에 있어서는, 그 막의 얇은 부분은 빨리 열화되어 버리지만, 막의 두꺼운 부위가 많이 존재하고, 당해 두꺼운 막 부분이 완전히 열화되기까지 필요로 하는 시간은, 동량의 도전성 조성물을 도포하여 형성한 유기 도전막에 비해 길어진다.
- [0041] 즉, 본 발명의 유기 도전막에서는, 동량의 도전성 조성물을 도포하여 형성한 유기 도전막에 비해, 잘 열화되지 않는 (열화되어 있지 않은 부분이 남게 되는) 점에서, 결과적으로 막 전체의 열화 속도가 느려진다. 또한, 도 1 중에서 11 은 기재이고, 12b 는 열화 부분이다.
- [0042] 상기 유기 도전막에 있어서, 상기 최대 높이 (Rz) 는, 평균 막두께에 대해서 35 % 이상이다. 그 이유는, 최대 높이가 35 % 미만인 경우에는, 유기 도전막의 내구성 (막 내구성) 이 현저하게 나빠지기 때문이다.
- [0043] 상기 최대 높이 (Rz) 는, 막 내구성의 관점에서, 평균 막두께에 대해서 50 % 이상인 것이 바람직하고, 100 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 200 % 이상인 것이 더욱 바람직하고, 250 % 이상인 것이 가장 바람직하다.
- [0044] 또, 상기 최대 높이 (Rz) 는, 평균 막두께에 대해서 600 % 이하인 것이 바람직하다. 그 이유는, 최대 높이가 600 % 를 초과하면 표면에서의 광의 난반사가 현저해져, 광학 특성이 나빠지는 경우가 있기 때문이다. 또, 광학 특성의 관점에서, 최대 높이 (Rz) 는, 평균 막두께에 대해서 500 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 450 % 이하인 것이 가장 바람직하다.
- [0045] 또, 상기 유기 도전막에 대해서, 상기 최대 높이 (Rz) 를 복수 개 지점에서 측정한 경우, 적어도 1 개 지점에서 최대 높이 (Rz) 가 250 % 이상인 것이 특히 바람직하다. 우수한 내구성을 확실하게 확보할 수 있기 때문이다.
- [0046] 상기 유기 도전막의 평균 막두께는, 60 nm 이상인 것이 바람직하고, 60 ~ 400 nm 인 것이 보다 바람직하고, 60 ~ 300 nm 인 것이 더욱 바람직하고, 80 ~ 200 nm 인 것이 특히 바람직하다.
- [0047] 상기 평균 막두께가 60 nm 미만인 경우, 유기 도전막의 특성, 예를 들어 막의 경도나 내약품성이 나빠지는 경향이 있고, 한편 400 nm 를 초과하면 광학 특성이 나빠지는 경향이 있기 때문이다.
- [0048] 상기 유기 도전막은 도전성 폴리머를 함유하기 때문에 도전성을 갖고 있는데, 그 표면 저항률 (SR) 은 $10^2 \sim 10^{11}$ Ω/□ 인 것이 바람직하다. 이 범위이면, 예를 들어 대전 방지층이나 투명 전극으로서의 요구 특성을 충분히 만족하기 때문이다.
- [0049] 이와 같은 유기 도전막은 도전성 조성물을 사용하여 형성된다.
- [0050] 다음으로, 상기 도전성 조성물의 각 성분 에 대해서 순서에 따라서 설명한다.
- [0051] 1. 도전성 폴리머
- [0052] 상기 도전성 조성물은 도전성 폴리머를 필수 성분으로서 함유한다.

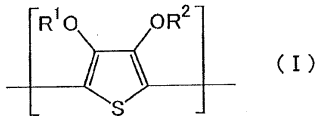
[0053] 상기 도전성 폴리머는, 형성한 유기 도전막에 도전성 (예를 들어, 표면 저항률, 이하 ; SR) 을 부여하기 위한 배합물이다.

[0054] 상기 도전성 폴리머로는, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리나프탈렌, 이들 유도체, 및, 이들과 도펀트의 복합체 등을 들 수 있다.

[0055] 이들 중에서는, 폴리티오펜과 도펀트의 복합체로 이루어지는 폴리티오펜계 도전성 폴리머가 바람직하고, 폴리티오펜계 도전성 폴리머로는, 폴리(3,4-디알콕시티오펜) 또는 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜) 과, 도펀트의 복합체가 보다 바람직하다.

[0056] 상기 폴리(3,4-디알콕시티오펜) 또는 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜) 으로는, 이하의 식 (I) :

[0057] [화학식 2]



[0058]

[0059] 로 나타내는 반복 구조 단위로 이루어지는 양이온 형태의 폴리티오펜이 바람직하다. 여기서, R¹ 및 R² 는 서로 독립적으로 수소 원자 또는 C₁₋₄ 의 알킬기를 나타내거나, 혹은 하나로 되어, 치환되어 있어도 되는 C₁₋₄ 의 알킬렌기를 나타낸다.

[0060] 상기 C₁₋₄ 의 알킬기로는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기 등을 들 수 있다.

[0061] 또, R¹ 및 R² 가 하나로 되어 형성되는, 치환되어 있어도 되는 C₁₋₄ 의 알킬렌기로는, 예를 들어 메틸렌기, 1,2-에틸렌기, 1,3-프로필렌기, 1,4-부틸렌기, 1-메틸-1,2-에틸렌기, 1-에틸-1,2-에틸렌기, 1-메틸-1,3-프로필렌기, 2-메틸-1,3-프로필렌기 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 메틸렌기, 1,2-에틸렌기, 1,3-프로필렌기이고, 1,2-에틸렌기가 특히 바람직하다. 상기 알킬렌기를 갖는 폴리티오펜으로서 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 이 특히 바람직하다.

[0062] 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 과 도펀트로 이루어지는 복합체는, 도전성이나 투명성에 더하여 화학적 안정성이 매우 우수하고, 도전성 폴리머로서 이 복합체를 사용하여 형성한 유기 도전막은, 습도에 의존하지 않는 매우 안정적인 도전성과 매우 높은 투명성을 갖고 있다. 나아가서는, 도전성 폴리머로서 이 복합체를 함유하는 도전성 조성물은, 저온 단시간에 피막을 형성하는 것이 가능한 점에서, 대량 생산이 요구되는 유기 도전막의 제조에 매우 적합한 생산성도 갖고 있다.

[0063] 상기 폴리티오펜계 도전성 폴리머를 구성하는 도펀트는, 상기 서술한 폴리티오펜과 이온쌍을 이룸으로써 복합체를 형성하고, 폴리티오펜을 수중에서 안정적으로 분산시킬 수 있는 음이온 형태의 폴리머이다.

[0064] 이와 같은 도펀트로는, 카르복실산 폴리머류 (예를 들어, 폴리아크릴산, 폴리말레산, 폴리메타크릴산 등), 술폰산 폴리머류 (예를 들어, 폴리스티렌술폰산, 폴리비닐술폰산, 폴리이소프렌술폰산 등) 등을 들 수 있다. 이들 카르복실산 폴리머류 및 술폰산 폴리머류는 또 비닐카르복실산류 및 비닐술폰산류와 다른 중합 가능한 모노머류, 예를 들어 아크릴레이트류, 스티렌, 비닐나프탈렌 등의 방향족 비닐 화합물과의 공중합체여도 된다. 그 중에서도, 폴리스티렌술폰산이 특히 바람직하다.

[0065] 상기 폴리스티렌술폰산은, 중량 평균 분자량이 20000 보다 크고, 500000 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 40000 ~ 200000 이다. 분자량이 이 범위 외인 폴리스티렌술폰산을 사용하면, 폴리티오펜계 도전성 폴리머의 물에 대한 분산 안정성이 저하되는 경우가 있다. 또한, 상기 폴리머의 중량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 에 의해서 측정된 값이다. 측정에는 워타즈사 제조 ultrahydrogel 500 칼럼을 사용한다.

[0066] 상기 폴리티오펜계 도전성 폴리머는 산화제를 사용한 수중에서의 산화 중합에 의해 얻을 수 있다. 당해 산화 중합에서는 2 종류의 산화제 (제 1 산화제 및 제 2 산화제) 가 사용된다.

[0067] 바람직한 제 1 산화제로는, 예를 들어 퍼옥소이황산, 퍼옥소이황산나트륨, 퍼옥소이황산칼륨, 퍼옥소이황산암모늄, 과산화수소, 과망간산칼륨, 이크롬산칼륨, 과붕산알칼리염, 구리염 등을 들 수 있다. 이들 제 1 산화제

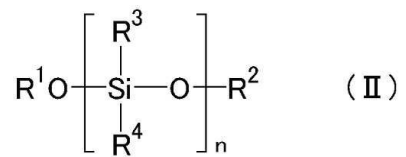
중에서, 퍼옥소이황산나트륨, 퍼옥소이황산칼륨, 퍼옥소이황산암모늄, 및 퍼옥소이황산이 가장 바람직하다.

- [0068] 상기 제 1 산화제의 사용량은, 사용하는 티오펜류 모노머에 대해서 1.5 ~ 3.0 mol 당량이 바람직하고, 2.0 ~ 2.6 mol 당량이 더욱 바람직하다.
- [0069] 상기 제 2 산화제는, 예를 들어 금속 이온 (예를 들어, 철, 코발트, 니켈, 몰리브덴, 바나듐의 이온) 을 촉매량으로 첨가하는 것이 바람직하다. 그 중에서도 철 이온이 가장 유효하다.
- [0070] 상기 금속 이온의 첨가량은, 사용하는 티오펜류 모노머에 대해서 0.005 ~ 0.1 mol 당량이 바람직하고, 0.01 ~ 0.05 mol 당량이 더욱 바람직하다.
- [0071] 상기 산화 중합에서는 물을 반응 용매로서 사용한다. 물에 더하여, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 1-프로판올 등의 알코올이나, 아세톤, 아세토니트릴 등의 수용성 용매를 첨가할 수도 있다.
- [0072] 이와 같은 산화 중합에 의해 도전성 폴리머의 수분산체가 얻어진다.
- [0073] 상기 도전성 폴리머의 함유량은, 한정되는 것은 아니지만, 도전성 조성물의 고형분에 대해서 고형분으로서 1 ~ 10 중량% 함유되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 3 ~ 6 중량% 이다. 1 중량% 보다 적으면 도전성이 발현되기 어렵고, 10 중량% 보다 많으면 타 성분과의 혼합에 의해 침전이 발생되어, 도전성 조성물의 포트라이프가 짧아지는 경우가 있다.
- [0074] 상기 도전성 조성물은, 상기 도전성 폴리머에 더하여, 필요에 따라서 이하의 각 성분을 함유하고 있어도 된다.

[0075] 2. 바인더 성분

- [0076] 본 발명의 도전성 조성물은 바인더 성분을 함유해도 된다.
- [0077] 상기 바인더 성분은 상기 도전성 조성물을 사용하여 기재 상에서 막을 형성하는 것을 돕는다.
- [0078] 상기 바인더 성분으로는, 예를 들어 3-글리시드옥시프로필트리메톡시실란, 폴리에테르 변성 폴리디메틸실록산, 폴리에테르 변성 실록산 등의 실란 커플링제, 알콕시실란올리고머, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리우레탄, 폴리아세트산비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리아미드, 폴리이미드 등의 호모폴리머 ; 스티렌, 염화비닐리덴, 염화비닐, 알킬아크릴레이트, 알킬메타크릴레이트 등의 모노머를 공중합하여 얻어지는 코폴리머 등의 수지 바인더를 들 수 있다. 이것들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0079] 또, 본 발명의 도전성 조성물을 유리 기재에 도포하는 경우, 상기 바인더 성분으로서 적어도 알콕시실란올리고머를 함유하는 것이 바람직하다. 알콕시실란올리고머를 함유하는 경우, 도전성 폴리머가 그 치밀 구조의 내부에 양호한 분산성으로 파고 들어가기 때문에, 경도 및 내약품성이 우수한 것과 함께, 높은 도전성을 갖는 유기 도전막을 얻을 수 있다. 상기 알콕시실란올리고머로는, 예를 들어 이하의 식 (II) 로 나타나는 것을 들 수 있다.

[0080] [화학식 3]



- [0081]
- [0082] 식 중, R¹ 및 R² 는 동일하거나 상이하고, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기를 나타낸다. R³ 및 R⁴ 는 동일하거나 상이하고, H (수소 원자), 수산기, 또는, 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기를 나타낸다. 단, 복수의 R³ 및 R⁴ 중에서 적어도 1 개는 알콕시기이다.
- [0083] n 은 2 ~ 20 의 정수를 나타내고, 보다 바람직하게는 2 ~ 14 의 정수를 나타낸다.
- [0084] 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기로는, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸 등을 들 수 있다.
- [0085] 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기로는, 예를 들어 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 이소부톡시,

t-부톡시 등을 들 수 있다.

- [0086] 본 발명에서 사용하는 알콕시실란올리고머는, 상기 일반식 (II) 에 의해 나타내는 화합물 1 종류만으로 이루어지는 것이어도 되고, 복수종의 혼합물이어도 된다.
- [0087] 또, 상기 바인더 성분으로서 분자 내에 미리 실록산 결합을 갖는 알콕시실란올리고머를 사용함으로써, 실록산 결합을 갖지 않는 알콕시실란모노머나 에폭시실란 등과 비교하여, 도전성 막내에 보다 치밀한 구조를 형성하기 쉬워진다.
- [0088] 이 효과는 성막 온도가 보다 저온이 될수록 현저하다.
- [0089] 또, 바인더 성분으로서 알콕시실란폴리머 (알콕시실란 폴리머보다 축합수 n 이 큰 것) 를 사용한 경우에는, 입체 반발이 커지기 때문에, 반응성이 나빠져 치밀한 구조를 형성하기 어려워지는 점에서, 결과적으로 막 경도가 약해진다고 추정된다. 이 경향은 분자량이 커질수록 현저하다.
- [0090] 상기 알콕시실란올리고머란, 알콕시실란의 모노머끼리가 축합됨으로써 형성되는 고분자량화된 알콕시실란이고, 실록산 결합 (Si-O-Si) 을 1 분자 내에 1 개 이상 갖는 올리고머를 말한다.
- [0091] 상기 올리고머의 중량 평균 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 152 보다 크고, 4000 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 500 ~ 1500 정도가 바람직하다.
- [0092] 또, 상기 올리고머의 중량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 에 의해서 측정된 값이다. 측정에는 워타즈사 제조 ultrahydrogel 500 칼럼을 사용한다.
- [0093] 상기 도전성 조성물에 함유되는 모든 바인더 성분에 대한 알콕시실란올리고머의 배합량은 97 ~ 100 중량% 인 것이 바람직하다. 97 중량% 이상이면, 알콕시실란올리고머의 배합에 의한 막의 치밀성이 충분한 레벨에 도달하여, 높은 막 정도 및 우수한 내약품성을 나타내는 도전막의 형성이 가능해진다. 보다 바람직하게는 98.5 중량% 이상이다.
- [0094] 상기 바인더 성분의 총배합량은, 상기 도전성 폴리머 100 중량부에 대해서 150 ~ 10000 중량부인 것이 바람직하다. 150 중량부 이상이면, 바인더 성분의 사용 비율이 충분해져, 형성되는 유기 도전막에 양호한 경도를 부여할 수 있다. 10000 중량부 이하이면, 도전성 폴리머가 충분한 양으로 함유되게 되기 때문에, 높은 도전성을 갖는 유기 도전막을 형성할 수 있게 된다. 보다 바람직하게는 300 ~ 7000 중량부이다.
- [0095] 3. 도전성 향상제
- [0096] 본 발명의 도전성 조성물은 도전성 향상제를 함유하고 있어도 된다.
- [0097] 상기 도전성 향상제는, 형성된 유기 도전막의 도전성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0098] 상기 도전성 향상제로는, 예를 들어 N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, γ-부티로락톤, N-메틸피롤리돈 등의 아미드 화합물 ; 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리메틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜, 카테콜, 시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 글리세린, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 하이드록실기 함유 화합물 ; 이소포론, 프로필렌카보네이트, 시클로헥산, 아세틸아세톤, 아세트산에틸, 아세트아세트산에틸, 오르토아세트산메틸, 오르토포름산에틸 등의 카르보닐기 함유 화합물 ; 디메틸술폭시드 등의 술포기를 갖는 화합물 등을 들 수 있다. 이것들은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 병용해도 된다.
- [0099] 이들 중에서는, 도포액의 포트 라이프나 저온에서의 휘발성, 형성된 유기 도전막의 도전성, 기재에 대한 밀착성 등의 관점에서 아미드 화합물이 바람직하고, N-메틸피롤리돈과 N-메틸포름아미드가 특히 바람직하다.
- [0100] 또, 상기 도전성 향상제의 함유량에 특별히 제한은 없지만, 상기 도전성 조성물중에 0.1 ~ 60 중량% 의 양으로 함유되는 것이 바람직하다.
- [0101] 4. 용매 또는 분산매
- [0102] 상기 용매 또는 분산매로는, 도전성 조성물에 함유되는 각 성분을 용해 또는 분산시키는 것이면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 물, 유기 용제, 이들 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0103] 또, 본 발명에 있어서는, 도전성 조성물에 함유되는, 용매 또는 분산매 이외의 각 성분이 용해되어 있는 경우에는 용매라고 칭하고, 도전성 조성물을 구성하는 적어도 1 성분이 균일하게 분산되어 있는 경우에는 분산매라고

칭한다.

[0104] 상기 도전성 조성물에 있어서, 그 도전성 조성물이 상기 알콕시실란올리고머를 함유하는 경우, 알콕시실란올리고머가 물에 용해되지 않는 경우가 있기 때문에, 용매 또는 분산매로서 물과 유기 용제의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 물과 유기 용제의 혼합물을 사용하는 경우, 유기 용제로는, 적어도 1 종의 물과 혼합되는 유기 용제를 함유하고 있는 것이 바람직하고, 물과 혼합되는 유기 용제를 함유하고 있으면, 추가로 물과 혼합되지 않는 (소수성의) 유기 용제를 함유하고 있어도 된다. 용매 또는 분산매로서 비점이 낮은 알코올계의 유기 용제와 물의 혼합물을 사용함으로써 휘발성이 향상되어, 건조·열 경화시에 유리해지는 경우가 있다. 또, 수지 기재를 사용하는 경우, 알코올계 유기 용제는 레벨링성의 향상에도 기여할 수 있다.

[0105] 4-1. 유기 용제

[0106] 상기 유기 용제로는, 물에 잘 용해되지 않는 알콕시실란올리고머 등의 성분을 균일하게 용해 또는 분산시킬 수 있는 것을 들 수 있다.

[0107] 물과 혼합되는 유기 용제로는, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 1-프로판올 등의 알코올류 ; 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜 등의 에틸렌글리콜류 ; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 글리콜에테르류 ; 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트 등의 글리콜에테르아세테이트류 ; 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 등의 프로필렌글리콜류 ; 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디에틸에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르 등의 프로필렌글리콜에테르류 ; 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 프로필렌글리콜에테르아세테이트류 ; 테트라하이드로푸란, 아세톤, 아세토니트릴, 및, 이들 혼합물 등을 들 수 있다.

[0108] 또, 소수성의 유기 용제로는, 예를 들어 아세트산에틸, 아세트산부틸, 락트산에틸 등의 에테르류 ; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류 ; 헥산, 옥탄, 석유 에테르 등의 지방족 탄화수소류 ; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류, 및, 이들 혼합물 등을 들 수 있다.

[0109] 이들 유기 용제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 병용해도 된다.

[0110] 상기 도전성 조성물이 수계 조성물인 경우, 상기 유기 용제의 함유량은, 물 100 중량부에 대해서 20 중량부 이상인 것이 바람직하다. 20 중량부 미만이 되면, 알콕시실란올리고머 등의 소수성 성분이 균일하게 용해 또는 분산되지 않고, 피막 외관이나 기재에 대한 밀착성, 박리력 등의 성능이 발휘되지 않는 경우가 있다. 또, 상기 도전성 조성물이 용제계 조성물인 경우에는 상기 용제의 함유량에 제한은 없다.

[0111] 또한, 본 발명에서는, 도전성 조성물이 물을 함유하는 경우, 그 조성물을 수계 조성물이라고 하고, 도전성 조성물이 물을 함유하지 않는 경우, 그 조성물을 용제계 조성물이라고 하는 것으로 한다.

[0112] 4-2. 물

[0113] 상기 수계의 도전성 조성물에 사용하는 물로는, 예를 들어, 증류수, 이온 교환수 및 이온 교환 증류수 등을 들 수 있다. 또, 상기 물에는 도전성 폴리머의 수분산체 및 타 성분에 함유되는 수분도 포함된다.

[0114] 상기 물의 함유량은 도전성 조성물 중에, 1 중량% 이상인 것이 바람직하다.

[0115] 상기 도전성 조성물이 수계 조성물인 경우, 도전성 조성물의 pH 는 1 ~ 14 의 범위에서 있는 것이 바람직하고, 저온에서의 경화성 또는 피막의 도전성을 고려하면, 보다 바람직하게는 1 ~ 7 이고, 1.5 ~ 4 인 것이 특히 바람직하다. 도전성 조성물의 pH 는 염기 등의 pH 조정제에 의해서 조정하면 된다.

[0116] 상기 pH 조정제로는, 예를 들어 암모니아, 에탄올아민, 이소프로판올아민 등의 알칸올아민류 등을 들 수 있다.

[0117] 여기서, 염기는 산과 염을 형성하기 때문에, 경화 촉매에 작용함으로써, 경화 촉매의 알콕시실란올리고머에 대한 경화 촉진 효과를 저하시키는 경우가 있고, 도전성 조성물의 pH 가 높아질수록 저온에서의 경화성은 저하되지만, 알콕시실란올리고머의 용액 중에서의 자기 가교는 억제되기 때문에, 용액의 안정성이나 도전성 조성물의 포트 라이프가 좋아지는 경우가 있는 것을 고려하여, pH 조정제의 첨가량은 적절히 결정하면 된다. 또한, 상기 pH 조정제는, 본 발명의 도전성 조성물에 있어서의 임의 성분이다.

- [0118] 5. 그 밖의 첨가제
- [0119] 본 발명의 도전성 조성물은, 추가로 그 밖의 첨가제를 함유하고 있어도 된다.
- [0120] 그 밖의 첨가제로서는, 예를 들어 레벨링제, 미립자 분산체, 실란 커플링제, 증점제 등을 들 수 있다.
- [0121] 5-1. 레벨링제
- [0122] 상기 레벨링제는, 도전성 조성물을 기재 상에 균일하게 도공시키기 위한 것이고, 상기 레벨링제는 도전성 조성물의 기재에 대한 젖음성을 향상시켜, 유기 도전막을 균일하게 형성시킬 수 있는 것이다.
- [0123] 상기 레벨링제로는, 예를 들어 불소 함유 화합물이나 실리콘 화합물, 아크릴계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0124] 불소 함유 화합물의 레벨링제로는, 예를 들어 퍼플루오로알칸, 퍼플루오로알킬카르복실산, 퍼플루오로알킬에틸렌옥사이드 부가물 등을 들 수 있다.
- [0125] 실리콘 화합물의 레벨링제로는, 예를 들어 폴리에테르 변성 폴리디메틸실록산, 폴리에테르에스테르 변성 폴리디메틸실록산, 하이드록실기 함유 폴리에테르 변성 폴리디메틸실록산, 아크릴기 함유 폴리에테르 변성 폴리디메틸실록산, 아크릴기 함유 폴리에스테르 변성 폴리디메틸실록산, 퍼플루오로폴리에테르 변성 폴리디메틸실록산, 퍼플루오로폴리에스테르 변성 폴리디메틸실록산, 실리콘 변성 아크릴 화합물 등을 들 수 있다.
- [0126] 또, 아크릴계 화합물의 레벨링제로는, 그 호모폴리머체나 코폴리머 등을 들 수 있다.
- [0127] 이것들은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0128] 상기 레벨링제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 그 상한은 도전성 조성물의 고형분에 대해서, 고형분으로서 5 ~ 25 중량% 함유되는 것이 바람직하고, 7 ~ 15 중량% 가 보다 바람직하다.
- [0129] 상기 함유량이 25 중량% 를 초과하면, 유기 도전막의 가교 밀도가 저하되고, 결과적으로 기재에 대한 밀착성이나 박리력이 저하되는 경우가 있다. 반대로, 상기 레벨링제의 함유량이 5 중량% 보다 적으면, 피막 외관이 향상되지 않는 경우가 있다.
- [0130] 이와 같은 구성로 이루어지는 도전성 조성물을 사용하여 형성된 본 발명의 유기 도전막은, 상기 서술한 대로, 상기 최대 높이 (Rz) 가 평균 막두께에 대해서 35 % 이상이지만, 상기 유기 도전막의 표면 상태 (최대 높이 (Rz)) 는, 여러 가지 방법으로 제어할 수 있고, 예를 들어 도전성 조성물의 조성이나, 후술하는 유기 도전막의 형성 방법에 의해 제어할 수 있다.
- [0131] 보다 구체적으로는, 예를 들어 스프레이 코팅에 의해 유기 도전막을 형성하는 경우, 스프레이 토출량, 액압, 단위 면적당 도포량, 스프레이의 이동 속도 등을 제어함으로써, 상기 유기 도전막의 표면 상태 (최대 높이 (Rz)) 를 제어할 수 있다.
- [0132] 다음으로, 본 발명의 유기 도전막을 제조하는 방법에 대해서 설명한다.
- [0133] 상기 유기 도전막은, 상기 도전성 조성물을 사용하여 형성된 피막으로서, 상기 도전성 조성물을 기재에 도포하여 건조·열 경화시킴으로써 형성한다.
- [0134] 상기 도전성 조성물의 도포 방법으로는 특별히 제한되지 않으나, 공지된 방법을 사용할 수 있고, 예를 들어 스핀 코팅, 그라비아 코팅, 바 코팅, 딥 코트법, 커튼 코팅, 다이 코팅, 스프레이 코팅 등을 사용할 수 있다. 또, 스크린 인쇄, 스프레이 인쇄, 잉크젯 인쇄, 볼록판 인쇄, 오목판 인쇄, 평판 인쇄 등의 인쇄법도 적용할 수 있다. 이 때, 형성된 유기 도전막의 표면 상태 (최대 높이 (Rz)) 가 상기 범위가 되도록, 도포 조건을 적절히 설정하면 된다.
- [0135] 상기 도전성 조성물의 도포 방법으로는, 스프레이 코팅이 바람직하다.
- [0136] 상기 스프레이 코팅은, 예를 들어 타미야사 제조 바자 에어 브러시 또는 GSI 쿠레오스사 제조 프로스프레이 MK-2 등의 장치를 사용하여 행할 수 있고, 상기 장치에 의해 유리판 등의 기판 상에 스프레이 도포하면 된다. 이 때, 당해 분야의 기술 상식에 기초하여, 균일 분산액 농도, 토출량, 액압 등의 파라미터를 적절히 설정하고, 도포량을 조정함으로써 원하는 표면 상태 (최대 높이 (Rz)) 및 막두께를 갖는 유기 도전막을 형성할 수 있다.
- [0137] 또, 상기 도전성 조성물을 도포할 때에는, 상기 도전성 조성물을 미리 알코올 등으로 희석한 도포액을 조제하고, 이 도포액을 도포해도 된다.

- [0138] 상기 도전성 조성물의 도막의 건조·열 경화에는, 통상적인 통풍 건조기, 열풍 건조기, 적외선 건조기 등의 건조기 등이 사용된다. 이들 중 가열 수단을 갖는 건조기 (열풍 건조기, 적외선 건조기 등) 를 사용하면, 건조 및 가열을 동시에 행할 수 있다. 가열 수단으로는, 상기 건조기 이외에 가열 기능을 구비하는 가열·가압 물, 프레스기 등을 사용해도 된다.
- [0139] 여기서, 건조·열 경화의 조건은 150 ℃ 이하 (60 ~ 130 ℃) 의 온도에서 30 분 이하인 것이 바람직하고, 120 ℃ 이하 (80 ~ 100 ℃) 의 온도에서 15 분 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 도전성 조성물은, 상기 조건에서 충분히 유기 도전막을 형성할 수 있으나, 상기 조건은 당해 기술 분야에서 비교적, 저온 단시간인 조건이다. 그 때문에, 상기 도전성 조성물을 사용하여, 상기 유기 도전막을 형성한 경우, 생산성도 우수하다.
- [0140] 또한, 이 조건에서 경화가 불충분한 경우 등, 필요에 따라서 롤 코팅 후에 롤 필름 상태에서, 25 ℃ ~ 60 ℃ 의 건조기 또는 보관고에서 1 시간 ~ 수 주일 동안 포스트큐어해도 된다.
- [0141] 상기 도전성 조성물의 조제 방법에 특별히 제한은 없지만, 각 성분을 메커니컬 스테러 또는 마그네틱 스테러 등의 교반기로 교반하면서 혼합하여 조제한다. 여기서, 상기 교반은 약 1 ~ 60 분간 계속하는 것이 바람직하다.
- [0142] 본 발명의 유기 도전막은, 광학 필름, 포장재, 투명 전극 필름, 액정 표시 셀 등의 구성 부재로서 바람직하게 사용할 수 있고, 본 발명의 유기 도전막을 구비하는 광학 필름, 포장재, 투명 전극 필름 및 액정 표시 셀은 내구성이 우수한 것이 된다.
- [0143] 상기 광학 필름으로는, 예를 들어 투명 수지 필름 상에 상기 유기 도전막이 형성된 것을 들 수 있다. 이 경우, 도 1 의 (a) 에 나타낸 기재 (11) 로서 투명 수지 필름을 사용하고, 그 편면에 유기 도전막 (12a) 을 적층한 것이 된다.
- [0144] 상기 포장재로는, 예를 들어 필름의 편면에 상기 유기 도전막을 형성한 것을 들 수 있다.
- [0145] 상기 투명 전극 필름으로는, 예를 들어 투명 기재 상에 임의의 패턴으로 상기 유기 도전막이 형성된 것을 들 수 있다.
- [0146] 상기 액정 표시 셀로는, 예를 들어 액정을 봉입한 유리 기관의 편면 혹은 양면에, 또는 액정을 봉입하기 전의 유리 기관의 편면 혹은 양면에, 상기 유기 도전막을 형성한 것을 들 수 있다.
- [0147] 상기 광학 필름, 상기 포장재, 상기 투명 전극 필름, 및, 상기 액정 표시 셀의 각각도 또한 본 발명의 하나이다.
- [0148] [실시예]
- [0149] 이하에, 실시예를 들어 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지 않는다.
- [0150] (실시예 1)
- [0151] 도전성 폴리머를 함유하는 수분산액 Clevios PH500 (헤레우스사 제조) 를 100 부 (그 중, 도전성 폴리머는 1.1 부 함유된다), 알콕시실란올리고머 MS-51 (미즈비시 화학사 제조) 24 부, N-메틸포름아미드 (나카라이테스크사 제조, 시약) 19 부, 에탄올 (나카라이테스크사 제조, 시약) 514 부, 이온 교환수 48 부를 사용하여 균일하게 분산액을 제조하였다.
- [0152] 이어서, 유리판에 상기 분산액을 하기 방법으로 도포하고, 오븐에서 130 ℃, 30 분간 가열하여 성막한, 100×100 mm 의 유기 도전막을 13 개 제조하고 (실시예 1-1 ~ 실시예 1-13) 평가에 제공하였다. 또한, 도포량은 균일 분산액 농도와의 관계에서, 평균 막두께가 80 nm (실시예 1-1, 2, 4, 5, 7 ~ 13), 120 nm (실시예 1-3), 또는 60 nm (실시예 1-6) 가 되도록 조정하였다.
- [0153] (도포 방법)
- [0154] 타미야사 제조 바자 에어 브러시를 사용하고, 도포량은 균일 분산액농도, 토출량 및 액압을 조정하여 평균 막두께가 80 nm, 120 nm 또는 60 nm 가 되도록 조정하였다.
- [0155] (유기 도전막의 형상 평가)
- [0156] 각 유기 도전막의 각각 10 개 지점에 대해서, 하기 방법에 의해, 최대 높이 (Rz) 의 최대치 (MAX), 최소치 (MIN) 및 평균치 (average) 를 산출하고, 추가로 상기 최대치 및 최소치의 평균 막두께 (80 nm, 120 nm 또는 60

nm) 에 대한 비율 (%) 을 산출하였다. 결과를 표 1 에 나타냈다.

[0157] 상기 최대 높이 (Rz) 는, 촉침식 표면 형상 측정기 DEKTAK 6M (Veeco사 제조) 를 사용하여 측정 모드를 3000 μm, 30 초, 10 mg 의 조건에서 표면을 측정하였다.

표 1

	실시에1-1	실시에1-2	실시에1-3	실시에1-4	실시에1-5	실시에1-6	실시에1-7	실시에1-8	실시에1-9	실시에1-10	실시에1-11	실시에1-12	실시에1-13
1지점값	251	275	212	283	248	245	67	157	54	70	48	24	23
2지점값	332	255	254	307	301	262	74	99	78	79	23	18	12
3지점값	265	223	267	297	236	203	116	61	83	109	78	55	34
4지점값	266	284	355	282	235	212	186	36	126	100	33	34	45
5지점값	253	249	244	243	269	199	77	93	196	51	24	52	10
6지점값	88	130	295	93	116	43	92	123	131	83	15	50	15
7지점값	49	94	128	80	56	78	99	118	136	101	10	62	33
8지점값	111	109	79	90	89	135	200	130	58	174	68	30	29
9지점값	117	156	90	150	85	88	102	100	119	29	90	70	33
10지점값	115	50	116	104	87	122	111	121	125	105	20	44	9
average(nm)	185	182	204	193	170	159	112	104	111	90	41	44	24
MAX(nm)	332	284	355	307	301	262	200	157	196	174	90	70	45
MIN(nm)	49	50	79	80	56	43	67	36	54	29	10	18	9
평균 막두께 (nm)	80	80	120	80	80	60	80	80	80	80	80	80	80
최대 높이(MAX)/ 평균 막두께 (%)	415	355	296	384	376	437	250	196	245	218	113	88	56
최대 높이 (MIN) 평균 막두께 (%)	61	63	66	100	70	72	83	45	68	36	13	23	11

* 평균 막두께는 도포 막두께와 고형분량에 의한 계산으로 산출

[0158]

[0159] (비교예 1)

[0160] 실시예 1 과 동일한 방법으로 제조된 균일 분산액을, 유리판에 하기 방법으로 도포하고, 열풍 건조기에 의해서 130 ℃, 30 분간 가열하고 성막한, 100×100 mm 의 유기 도전막을 6 개 제조하여 (비교예 1-1 ~ 비교예 1-6) 평가에 제공하였다. 또한, 도포량은 균일 분산액 농도와의 관계에서, 평균 막두께가 80 nm 가 되도록 조정 하였다.

- [0161] (도포 방법)
- [0162] No.4 의 와이어 바 (웨트 막두께 9 μm) 를 사용하여, 균일하게 힘을 가하고, 균일한 스피드로 도포하였다.
- [0163] (유기 도전막의 형상 평가)
- [0164] 각 유기 도전막의 각각 10 개 지점에 대해서, 하기 방법에 의해, 최대 높이 (Rz) 의 최대치 (MAX), 최소치 (MIN) 및 평균치를 산출하고, 추가로 상기 최대치 및 최소치의 평균 막두께 (80 nm) 에 대한 비율 (%) 을 산출하였다. 결과를 표 2 에 나타냈다.
- [0165] 상기 최대 높이 (Rz) 의 측정 방법은 실시예 1 과 동일하다.

표 2

	단위 (nm)					
	비교예 1-1	비교예 1-2	비교예 1-3	비교예 1-4	비교예 1-5	비교예 1-6
1지점째	7	26	8	3	13	10
2지점째	6	25	7	1	8	8
3지점째	8	12	27	17	5	10
4지점째	13	5	20	25	8	2
5지점째	20	1	12	5	3	3
6지점째	3	20	3	12	7	4
7지점째	4	5	4	7	4	5
8지점째	2	21	3	19	5	9
9지점째	16	12	4	12	5	9
10지점째	6	3	6	3	9	12
average (nm)	8	13	9	10	7	7
MAX(nm)	20	26	27	25	13	12
MIN(nm)	2	1	3	1	3	2
평균 막두께 (nm)	80	80	80	80	80	80
최대 높이 (MAX) 평균 막두께 (%)	25	33	34	31	16	15
최대 높이 (MIN) 평균 막두께 (%)	2	1	4	1	4	3

※ 평균 막두께는 도포 막두께와 고흡분량에 의한 계산으로 산출

- [0166]
- [0167] (내구성 시험)
- [0168] 실시예 1 에서 제조된 유기 도전막 (실시예 1-1 ~ 1-6, 1-11 ~ 1-13), 및, 비교예 1 에서 제조된 유기 도전막 (비교예 1-1 ~ 비교예 1-6) 에 대해서, 하기 내구성 시험 (1) 및 (2) 의 어느 것을 행하였다.
- [0169] 내구성 시험 (1) : 85 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1100 시간 유지
- [0170] 내구성 시험 (2) : 65 $^{\circ}\text{C}$, 90 % 습도에서 850 시간 유지
- [0171] 구체적으로는, 실시예 1-1 ~ 1-3, 1-11 및 1-12, 그리고, 비교예 1-1 ~ 1-3 의 각각에서 제조된 유기 도전막 에 대해서, 내구성 시험 (1) 을 행하고, 시험 전후에 하기 방법으로 표면 저항률/SR (Ω/\square) 을 측정하여, 내구성 시험 전후의 표면 저항률/SR (Ω/\square) 의 상승 배율을 산출하였다. 결과를 표 3 에 나타냈다.
- [0172] 또, 실시예 1-4 ~ 1-6 및 1-13, 그리고, 비교예 1-4 ~ 1-6 의 각각에서 제조된 유기 도전막에 대해서, 내구성 시험 (2) 을 행하고, 시험 전후에 하기 방법으로 표면 저항률/SR (Ω/\square) 을 측정하여, 내구성 시험 전후의 표면 저항률/SR (Ω/\square) 의 상승 배율을 산출하였다. 결과를 표 4 에 나타냈다.
- [0173] 상기 표면 저항률/SR (Ω/\square) 은, JIS K 7194 에 따라서 미즈비시 화학사 제조, 하이레스타 UP (MCP-HT450 형, 상품명) 의 UA 프로브를 사용하여 10 V 의 인가 전압으로 측정하였다.

표 3

85°C/내열성 시험 (단위 : 옴/□)

샘플	실시예 1-1	실시예 1-2	실시예 1-3	실시예 1-11	실시예 1-12	비교예 1-1	비교예 1-2	비교예 1-3
0 시간	4.6×10^4	2.1×10^4	2.6×10^4	1.5×10^4	2.1×10^4	1.8×10^4	2.3×10^4	2.4×10^4
1100 시간	3.6×10^5	8.1×10^4	9.0×10^5	8.4×10^5	1.5×10^6	2.2×10^7	8.0×10^6	1.6×10^7
상승 배율	8	4	35	55	71	1222	348	667

[0174]

표 4

(단위 : Ω/□)

65°C, 90% 습도/내습열성 시험							
샘플	실시에 1-4	실시에 1-5	실시에 1-6	실시에 1-13	비교예 1-4	비교예 1-5	비교예 1-6
0 시간	2.2×10^4	1.7×10^4	3.3×10^4	3.9×10^4	1.1×10^4	1.2×10^4	1.1×10^4
850 시간	5.1×10^4	5.0×10^4	4.8×10^5	8.4×10^5	6.1×10^6	4.7×10^6	7.7×10^6
상승 배열	2	3	15	22	555	392	694

[0175]

[0176] 표 3 및 4의 결과로부터, 본 발명의 유기 도전막은 내구성이 우수한 것이 분명해졌다.

[0177] 또, 실시예 1-7 ~ 1-10에 대해서도 내구성 시험 (1)을 행한 바, 동일하게 내구성이 우수한 것이 분명해졌다.

산업상 이용가능성

[0178] 본 발명의 유기 도전막은 내구성이 우수한 도전성 피막이고, 대전 방지막이나 투명 전극 등으로서 바람직하고, 광학 필름이나 포장재, 투명 전극 필름, 액정 표시 셀 등에 바람직하게 사용할 수 있다.

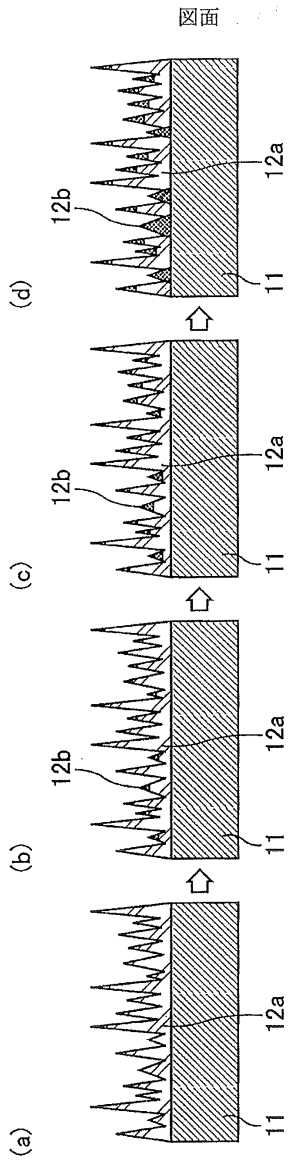
부호의 설명

[0179] 11, 21 : 기재

12a, 22a : 유기 도전막

12b, 22b : 열화 부분

도면
도면1



도면2

