



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2012년10월29일  
(11) 등록번호 10-1194657  
(24) 등록일자 2012년10월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B32B 27/00 (2006.01) H01B 1/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2007-7007560  
(22) 출원일자(국제) 2005년10월06일  
심사청구일자 2010년08월06일  
(85) 번역문제출일자 2007년04월02일  
(65) 공개번호 10-2007-0074559  
(43) 공개일자 2007년07월12일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/018509  
(87) 국제공개번호 WO 2006/040989  
국제공개일자 2006년04월20일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2004-00296051 2004년10월08일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2004281941 A\*  
JP10340629 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
도레이 카부시키가이샤  
일본 103 도쿄도 주오구 니혼바시 무로마찌 2쵸메  
1방 1코  
(72) 발명자  
타카다 야수시  
일본국 시가켄 오즈시 소노야마 2쵸오메 10-B3-31  
타나카 쇼타로  
일본국 시가켄 쿠사츠시 오지 2쵸오메 1-27-1402  
오하시 준페이  
일본국 시가켄 오즈시 소노야마 2쵸오메 15-1 도  
레이세이렌료 455  
(74) 대리인  
하상구, 하영욱

전체 청구항 수 : 총 7 항

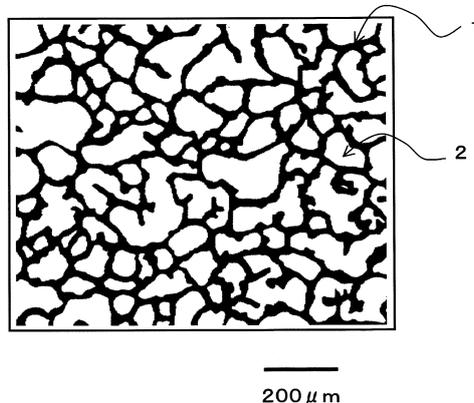
심사관 : 한상일

(54) 발명의 명칭 **도전성 필름**

**(57) 요약**

본 발명은, 투명성과 고레벨의 전도성을 갖고, 무아레 현상이 발생하기 어려운 전자과 실드 필름 등에 사용하는 도전성 필름을 제공하는 것을 과제로 한다. 상기 과제를 해결하기 위하여, 기재 필름의 적어도 편면에, 불규칙한 그물코 구조의 도전부가 존재하고, 상기 그물코 구조를 구성하는 도전부의 선폭이 30 μm이하, 도전부가 존재하지 않는 부분의 면적이 50%이상, 도전부의 그물코에 의해 둘러싸여져, 기재 필름이 노출하고 있는 부분의 장축 길이/단축길이의 비의 평균값이 1보다 크고 3.5이하인 것을 특징으로 하는 도전성 필름이 개시된다.

**대표도** - 도2



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

기재 필름의 적어도 편면에 촉매층을 개재하지 않고 불규칙한 그물코 구조의 도전부가 형성되어 이루어지고, 상기 그물코 구조를 구성하는 도전부의 선폭이 30 $\mu$ m이하, 도전부가 존재하지 않는 부분의 면적이 50%이상, 도전부의 그물코에 의해 둘러싸여져, 기재 필름이 노출하고 있는 부분의 장축길이/단축길이의 비의 평균값이 1.2이상 3.5이하인 것을 특징으로 하는 도전성 필름.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 불규칙한 그물코 구조의 도전부가, 기재 필름에 도전부 형성용 용액을 도포하는 공정, 또한 상기 용액을 건조하는 공정에 의해 얻어지는 것을 특징으로 하는 도전성 필름.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 도전부가, 도전성 폴리머 및 도전성 입자 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 도전성 필름.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 도전성 필름의 도전부가 도전성 폴리머 및 도전성 입자 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 함유하는 층, 및 그 층위에 형성된 금속층을 포함하는 것을 특징으로 하는 도전성 필름.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 상기 금속층을 형성하는 금속이, 동을 포함하는 것을 특징으로 하는 도전성 필름.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 상기 도전성 필름은 전자과 실드 필름인 것을 특징으로 하는 도전성 필름.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 상기 기재 필름이 노출하고 있는 부분의 장축길이/단축길이의 비의 평균값이 1.5이상 3.5이하인 것을 특징으로 하는 도전성 필름.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 플라즈마 디스플레이 패널이나 액정 텔레비전 등의 평판 디스플레이에 사용할 수 있는 전자과 실드 필름에 적합한 도전성 필름에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 일반적으로, 가전용품, 휴대전화, PC, 텔레비전을 비롯한 전자기기로부터는 다종다양한 전자과가 방사되고 있다. 특히 신장이 두드러진 디지털 가전 중에서, 플라즈마 디스플레이 패널이나 액정 텔레비전 등의 평판 디스플레이로부터도, 강력한 전자과가 방출되고 있어, 인체에의 영향도 염려되고 있다. 이 디스플레이에 대하여, 비교적 가까운 거리에서, 또한 경우에 따라서는 장시간에 걸쳐, 사람들은 화상을 관찰하게 된다. 그래서, 이 전자과를 억제하는 전자과 실드 필름이 필요로 되어, 그 개발이 예의 검토되어 왔다.

[0003] 현재 알려져 있는 전자과 실드 필름은, 각종의 수단을 채용하고 있다. 예를 들면 동박을 폴리에스테르 필름에 붙여, 포토리소그래피로 규칙적인 메쉬(mesh) 형상을 패터닝하고, 상기 동박이 그물코 형상이 되도록 에칭하는 행위에 의해, 도전성 부분이 동이며, 그물코 구조인 도전성 필름을 작성하는 방법이 개시되어 있다(특허문헌 1).

[0004] 별도의 방법으로서, 폴리에스테르 필름 등의 필름 위에, 팔라듐 등의 도금 핵제를 함유하는 조성물을 인쇄법에 의해, 규칙적인 그물코 형상으로 인쇄하고, 또한 그물코 형상의 조성물로부터 이루어지는 층에 무전해 동도금을

실시함으로써, 도전성 필름을 작성하는 방법이 개시되어 있다(특허문헌 2).

- [0005] 또 다른 방법으로서, 중형으로 뜨여진 금속섬유의 편물을 폴리에스테르 필름 등의 위에 서로 붙임으로써 도전성 필름을 작성하는 방법이 개시되어 있다(특허문헌 3).
- [0006] 또한 불규칙한 그물코 형상의 마이크로 크랙을 생기게 하고, 상기 마이크로 크랙내에 도전성 물질을 충전시킨 그물코 형상 도전체(특허문헌 4), 불규칙한 그물코 형상에 금속미립자가 응집한 층을 설치한 투명 도전막(특허문헌 5), 은 콜로이드 입자를 함유하는 층을 설치한 투명 도전성 필름(특허문헌 6), 은을 사용한 미세 그물코 구조를 갖는 투명 도전막(특허문헌 7) 등이 개시되어 있다.
- [0007] 특허문헌 1: 특허공개 2001-210988호 공보(제1쪽, 청구항 등)
- [0008] 특허문헌 2: 특허공개 2002-185184호 공보(제1쪽, 청구항 등)
- [0009] 특허문헌 3: 특허공개 평11-119672호 공보(제1쪽, 청구항 등)
- [0010] 특허문헌 4: 특허공개 평2004-228057호 공보(제1쪽, 청구항 등)
- [0011] 특허문헌 5: 특허공개 평2003-71976호 공보(제1쪽, 청구항 등)
- [0012] 특허문헌 6: 특허공개 평2001-60416호 공보(제1쪽, 청구항 등)
- [0013] 특허문헌 7: 특허공개 평10-312715호 공보(제1쪽, 청구항 등)

**발명의 상세한 설명**

- [0014] 그러나, 진술한 종래의 기술에는 다음과 같은 문제점이 있다.
- [0015] 동박을 에칭하는 방법은, 대단히 정밀도가 높은 그물코 구조를 얻는데에는 뛰어난 방법이지만, 동박을 서로 붙게 하는 공정, 포토리소그래피 공정, 에칭 공정 각각에서 일반적으로 수율이 나빠, 결과적으로 최종 제품에서도 수율이 나빠진다. 또한, 에칭 공정에서는 유해한 폐액이 발생하므로, 안전면, 환경면에서의 배려가 필요하다. 또한 소재로서 동박을 사용했을 경우, 에칭에 의해 상기 동박의 많은 부분이 녹아나오는 것에 의해 폐액이 발생하고 있어, 회수해야 할 소재의 양이 많다고 하는 과제도 있다.
- [0016] 무전해 도금법에 의해 작성하는 방법은, 필요한 부분에만 금속을 사용하기 때문에, 금속폐액의 처리의 양이 적다고 하는 특징이 있다. 그러나 제1의 공정인 메쉬 형상의 인쇄 공정에서, 더 미세한 선의 패턴의 형성이 어렵기 때문에, 결과적으로, 미세한 선의 도전부를 갖는 도전성 필름을 얻는 것이 어렵다.
- [0017] 금속섬유를 서로 붙이는 방법은, 대단히 간편한 방법이며, 전자파 실드 효과도 얻기 쉽지만, 그물코 도전부의 세선화가 곤란하다고 하는 과제가 있다.
- [0018] 상기한 기술에 있어서의 또 하나의 큰 과제는, 디스플레이 표면에 전자파 실드 필름으로서 사용했을 때의 무아레(moire) 현상이다. 무아레 현상이란, 「점 또는 선이 기하학적으로 규칙적으로 분포한 것을, 겹쳤을 때 발생하는 줄무늬상의 반문」이다. 평판 디스플레이의 경우, 화면 위에 줄무늬 모양상의 무아레가 발생하기 쉬웠다. 이것은, 디스플레이 본체의 RGB 각색의 표시 소자의 패턴과, 그 전면에 설치된 전자파 실드 필름의 규칙적 그물코 형상과의 상호작용에 의해, 무아레 현상이 생기는 것이다. 이것들은, 서로 규칙적으로 배열된 것이며, 특히 표시 소자쪽은 그 규칙적인 형상을 규칙적이지 않은 형상으로 변경하는 것은 불가능하다.
- [0019] 본 발명의 목적은, 상기 과제를 해소하는 것에 있고, 제조가 용이해서, 전자파 실드 필름으로서 평판 디스플레이에 적용했을 때에, 무아레 현상이 발생하기 어려운 우수한 도전성 필름을 제공하는 것에 있다.
- [0020] 상기 과제를 해결하기 위해서 본 발명은 이하의 구성으로 이루어진다.
- [0021] (1) 기재 필름의 적어도 편면에, 불규칙한 그물코 구조의 도전부가 존재하고, 상기 그물코 구조를 구성하는 도전부의 선폭이 30 $\mu$ m이하, 도전부가 존재하지 않는 부분의 면적이 50%이상, 도전부의 그물코에 의해 둘러싸여져, 기재 필름이 노출하고 있는 부분의 장축길이/단축길이의 비의 평균치가 1보다 크고 3.5이하인 도전성 필름.
- [0022] (2) 불규칙한 그물코 구조의 도전부가, 기재 필름에 도전부 형성용 용액을 도포하는 공정, 또한 상기 용액을 건조하는 공정에 의해 얻어지는 상기에 기재된 도전성 필름.
- [0023] (3) 도전부가, 도전성 폴리머 및/또는 도전성 입자를 포함하는 상기 어느 하나에 기재된 도전성 필름.

[0024] (4) 도전성 필름의 도전부가 도전성 폴리머 및/또는 도전성 입자를 함유하는 층, 및 그 층위에 형성된 금속층을 포함하는 것인 상기 어느 하나에 기재된 도전성 필름.

[0025] (5) 금속층을 형성하는 금속이, 동을 주된 구성 성분으로 하는 것인 상기 어느 하나에 기재된 도전성 필름.

[0026] (6) 전자과 실드 필름인 상기 어느 하나에 기재된 도전성 필름.

[0027] 본 발명에 의하면 투명성과 고레벨의 도전성을 갖고, 무아레가 적은 도전성 필름을 제공할 수 있고, 또한 도전부에 금속층이 형성되었을 경우 무아레 현상이 발생하기 어려운 우수한 전자과 실드 필름을 제공할 수 있다. 이 도전성 필름은, 예를 들면 플라즈마 디스플레이나 액정 텔레비전 등의 평판 디스플레이 용도로서 대단히 유용하다.

**실시예**

[0036] 본 발명의 도전성 필름은, 기재 필름의 적어도 편면에, 불규칙한 그물코 구조의 도전부가 존재하고, 상기 그물코 구조를 구성하는 도전부의 선폭이 30 μm이하, 도전부가 존재하지 않는 부분의 면적이 50%이상, 도전부의 그물코에 의해 둘러싸여져, 기재 필름이 노출하고 있는 부분의 개구부의 장축길이/단축길이의 비의 평균값이 1보다 크고 3.5이하이다.

[0037] 본 발명에서 사용되는 기재 필름으로서는, 수지로 구성되는 것이 바람직하다. 수지로서는 또한 열가소성수지인 것이 바람직하다. 열가소성수지 필름이란, 열에 의해 용융 혹은 연화하는 필름의 총칭이다. 열가소성수지 필름으로서는, 특별하게 한정되는 것은 아니나, 대표적인 것으로서, 폴리에스테르 필름, 폴리프로필렌 필름이나 폴리에틸렌 필름 등의 폴리올레핀 필름, 폴리유산 필름, 폴리카보네이트 필름, 폴리메틸메타크릴레이트 필름이나 폴리스티렌 필름 등의 아크릴계 필름, 나일론 등의 폴리아미드 필름, 폴리염화비닐 필름, 폴리우레탄 필름, 불소계 필름, 폴리페닐렌술퍼드 필름 등을 사용할 수 있다.

[0038] 기재 필름을 구성하는 수지로서는, 호모(homo) 폴리머라도 공중합 폴리머라도 된다. 이들 중, 기계적 특성, 치수 안정성, 투명성 등의 점에서, 폴리에스테르 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리아미드 필름 등이 바람직하고, 또한 기계적 강도, 범용성 등의 점에서, 폴리에스테르 필름이 바람직하다.

[0039] 또한, 이 필름에는, 각종첨가제, 예를 들면 산화방지제, 내열안정제, 내후안정제, 자외선흡수제, 유기 화합물의 활제(易滑劑), 안료, 염료, 유기 또는 무기 미립자, 충전제, 대전방지제, 결정핵제 등이, 그 특성을 악화시키지 않는 정도로 첨가 되어 있어도 좋다.

[0040] 기재 필름의 두께는, 특별히 한정되는 것은 아니나, 본 발명의 도전성 필름이 사용되는 용도나 종류에 따라 적당하게 선택된다. 기계적 강도, 핸들링성 등의 점으로부터, 보통은 바람직하게는 10 ~ 500 μm, 더 바람직하게는 38 ~ 250 μm, 가장 바람직하게는 75 ~ 150 μm이다.

[0041] 이하, 본 발명의 도전성 필름의 기재 필름으로서 폴리에스테르 필름을 사용한 예를 설명한다.

[0042] 폴리에스테르 필름을 구성하는 폴리에스테르는, 에스테르 결합을 주쇄의 주요한 결합체로 하는 고분자이다. 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌테레프탈레이트, 에틸렌?2,6-나프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌?2,6-나프탈레이트, 폴리에틸렌?α,β-비스(2-클로로페녹시)에탄?4,4'-디카르복실레이트 등이 예시되고, 전술의 폴리머로부터 선택된 적어도 1종의 구성 성분을 주요 구성 성분으로 하는 것이 바람직하게 사용될 수 있다.

[0043] 이 구성 성분은, 1종만 사용해도, 2종 이상 병용해도 좋지만, 그 중에서도 품질, 경제성 등을 종합적으로 판단하면, 폴리에틸렌테레프탈레이트를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 또한 도전성 필름의 사용에 즈음하여 강한 열처리나 수축응력이 발생하기 쉬운 공정이 있는 경우에는, 내열성이나 강성이 우수한 폴리에틸렌?2,6-나프탈레이트도 적합하게 사용된다. 여기에서 예시한 2종의 폴리에스테르에는, 또 다른 디카르복실산 성분 및/또는 디올 성분이 일부, 바람직하게는 20mol%이하 공중합되어 있어도 좋다. 또한 히드록시카르복실산 성분이 공중합되어 있어도 좋다.

[0044] 상기한 폴리에스테르의 극한점도(25℃의 o-클로로페놀중에서 측정)은, 0.4 ~ 1.2dl/g이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 0.8dl/g의 범위에 있는 것이 본 발명을 실시하는데 호적하다.

[0045] 기재인 폴리에스테르 필름은, 이축배향된 것이 바람직하다. 이축배향 폴리에스테르 필름으로는, 일반적으로, 미연신 상태의 폴리에스테르 시트 또는 필름이 길이 방향 및 폭방향으로 연신되고, 바람직하게는 각각의 방향

2.5~5배정도 연신되고, 그 후에 열처리가 실시되어 결정 배향이 완료된 것이다. 광각 X선회절에 의해 이축배향의 패턴이 관측된다.

- [0046] 또한, 기재가 되는 폴리에스테르 필름은, 공압출성형에 의한 복합 필름이어도 된다. 한편, 얻어진 필름을 각종의 방법으로 서로 붙여서 사용할 수도 있다.
- [0047] 다음으로 기재의 적어도 편면에 존재하는 불규칙한 그물코 구조의 도전부에 관하여 설명한다.
- [0048] 불규칙한 그물코 구조는, 주사형전자현미경(이후, 「SEM」으로 약칭한다)으로 도전성 필름을 관찰하고, 그 구조가, 그 형상에 있어서, 도전부에 의해 둘러싸여져, 도전부가 존재하지 않는 부분의 형상이나 크기가 가지런하지 않은 상태, 즉 불규칙한 상태로서 관찰된다. 따라서, 도전부 형상도 가지런하지 않은 상태로서 관찰되는 것이다.
- [0049] 본 발명의 도전성 필름의 기재 필름 위에 형성된 도전층의 SEM 관찰상을 도1 및 도 2에 예시한다. 도 1은, 불규칙한 그물코 구조의 도전부와 기재 필름으로 이루어지는 도전부의 SEM 관찰상의 예이다. 이 형상은 머스크멜론(muskmelon)의 표면과 유사한 것이라고 할 수 있다. 또, 도면 중의 오른쪽 아래의 직선이 스케일이며, 도면의 오른쪽 아래에 도시된 길이, 예컨대 도 1이라면 직선의 길이가 10 $\mu$ m에 상당한다.
- [0050] 본 발명의 도전부의 폭은 30 $\mu$ m이하인 것이 필요하다. 도전부의 선폭에 대해서, 일정하여도, 변화가 있어도 되고, 예를 들면 도 1에서는, 약 0.3 $\mu$ m폭의 것으로부터, 약 1 $\mu$ m폭의 것까지 불균일한 폭을 갖는 메쉬로서 관찰된다. 본 발명에 있어서는, 보통, 0.2 $\mu$ m이상, 또 0.5~25 $\mu$ m, 바람직하게는 1~20 $\mu$ m이다. 도전부의 폭이 지나치게 작은 경우에는, 도전성이 발견되기 어려워지고, 한편, 지나치게 클 경우에는, 전자과 실드 필름으로서 사용했을 경우, 전광선 투과율이 저하하기 쉽고, 또한 도전부가 용이하게 관측되게 된다.
- [0051] 그물코 구조의 도전부는, 적어도 일부는 연속적으로 연결되고 있는 것이 바람직하다. 연결되지 않고 있는 경우에는, 표면의 도전성이 발견되지 않는 것으로부터 판별할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 도전성 필름에서는, 도전부가 존재하지 않는 부분의 면적이 도전성 필름의 면적의 50%이상인 것이 필요하고, 특히 투명성의 점에서, 바람직하게는 60%이상, 보다 바람직하게는 70%이상이다.
- [0053] 이 면적의 비율이 낮은 경우에는, 전자과 실드 필름으로 사용시 전광선 투과율이 저하하기 때문에 좋지 않다. 또한 이 면적의 비율의 상한은 100%미만이면 되지만, 실제의 제조, 사용에서는 90%이하로 된다.
- [0054] 본 발명의 도전성 필름의 표면의 도전성은, 전자과 실드 기능을 얻을 수 있으면 특별하게 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면  $1 \times 10^5 \Omega/\square$ 이하가 바람직하고, 더 바람직하게는  $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 이하, 가장 바람직하게는  $1 \Omega/\square$ 이하이다. 또한, PDP 텔레비전 등에서 방사되는 전자과를 실드하는 경우 등은,  $0.1 \Omega/\square$ 이하가 바람직하게 사용된다.
- [0055] 또한 본 발명의 도전성 필름의 투과율은, 높을수록 바람직하지만 55%이상, 60%이상인 것이 바람직하다.
- [0056] 또한 본 발명에 있어서는, 도전부의 그물코에 의해 둘러싸여져, 기재 필름이 노출하고 있는 부분(이하 「오픈부」라고 한다)의 장축길이/단축길이의 비가 중요하다. 장축길이와 단축길이의 결정 방법은 이하에 기재된 대로이며, 도 3을 참조한다.
- [0057] 주목한 도전부 1에 의해 둘러싸여진 오픈부의 가장 긴 부분을 장축 A로 결정한다. 이 길이를 장축길이라고 한다. 결정된 장축에 대하여 평행한 2분의 직선(B1, B2)을 상정하고, 2분의 직선이 오픈부에 외접하고, 또한 2분의 직선의 거리가 가장 커지도록 해당 2분의 직선을 배치한다. 이 직선의 거리 C를 단축길이라고 한다.
- [0058] 장축길이와 단축길이의 비의 평균값이 1보다 크고 3.5이하인 것이 필요하다. 비가 1인 경우에는, 그물코부분의 규칙성이 높게 되고, 무아레 현상이 발생하기 쉬워지는 문제가 발생한다. 또한, 비가 3.5보다 큰 경우에는, 특히 PDP 텔레비전 등의 광학발광체의 앞에 두어서 사용했을 경우 등, 화상에 이방성이 발생하는 문제가 있다. 장축길이/단축길이의 바람직한 비는, 낮은 쪽의 값으로서는, 1.2이상, 또한 1.5이상, 한편 높은 쪽의 값으로서는, 3이하, 또한 2.5이하, 더 바람직하게는 1.8이하이다.
- [0059] 본 발명의 도전성 필름의 도전부는, 필름의 표면에 도전성 성분을 함유하는 재료, 또는, 후의 조작에 의해 도전성을 갖게 되는 재료를 함유하는 도포액을 도포한 후, 건조함으로써 얻을 수 있다. 예를 들면 세로연신 공정과 가로연신 공정을 행하는 축차 2축연신 폴리에스테르 필름의 제조공정에 있어서, 세로연신 공정과 가로연신 공정과의 사이에서, 필름 표면에 도포액을 도포 후, 건조하고, 또한 그 후에 연신, 열처리하는 방법, 즉 소위 인라인 코팅법을 사용할 수 있다. 필름의 가로연신 공정에서, 도포액이 실시된 층이 연신에 의해 균열이 발생하여,

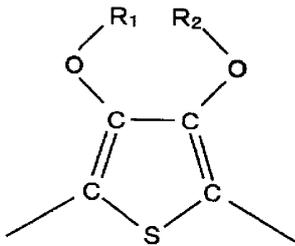
불규칙한 그물코 구조의 도전부를 얻을 수 있다.

[0060] 상기 도포액에 함유하는 성분으로서, 도전성 폴리머 및/또는 도전성 입자를 포함하고 있는 것이 바람직하고, 도전성 폴리머로서는, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤 및 이것들의 유도체 등을 사용할 수 있고, 도전성 입자로서는, 산화인듐, 산화 주석, 산화아연, 은, 금, 동, 백금, 니켈, 아연 등의 입자를 사용할 수 있다.

[0061] 특히, 도전성 폴리머인 폴리티오펜은, 요즘의 연구개발에 의해, 물을 매체로 하는 도포액화가 진행하고 있어, 본 발명에 있어서도 적합하게 사용할 수 있다. 도포액으로서, 더 바람직하게는, 폴리티오펜 및/또는 폴리티오펜 유도체와 폴리 음이온과의 혼합물(이하 「폴리티오펜/폴리음이온 혼합물」이라고 한다)을 포함하는 것을 사용할 수 있다.

[0062] 본 발명에서 사용할 수 있는 상기 폴리티오펜/폴리 음이온 혼합물은, 폴리 음이온의 존재하에서, 폴리티오펜 또는 폴리티오펜 유도체를 부여하는 모노머를 중합함으로써, 하기의 반복 구조

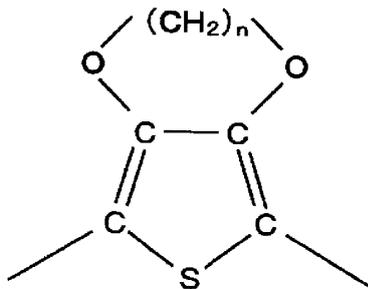
[0063] [화학식 1]



[0064]

[0065] 및/또는, 하기의 반복 구조

[0066] [화학식 2]



[0067]

[0068] 를 갖는 중합체를 얻는 공정에 의해, 얻을 수 있다. 화학식 1의 반복 구조에 있어서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는, 각각 독립적으로, 수소원소, 탄소수 1~12의 지방족탄화수소기, 지환족탄화수소기, 혹은 방향족탄화수소기를 나타내고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 시클로헥실렌기, 벤젠기 등이다. 화학식 2의 반복 구조에서, n은 1~4의 정수다.

[0069] 본 발명의 도전부를 부여하는 재료로서는, 화학식 2의 반복 구조로 표시되는 구조식으로 이루어지는 폴리티오펜, 및/또는, 폴리티오펜 유도체를 사용하는 것이 바람직하고, 예를 들면 화학식 2의 반복 구조에서, n=1(메틸렌기), n=2(에틸렌기), n=3(트리메틸렌기)로 되어 있는 것이 바람직하다. 그 중에서도 특히 바람직한 것은, n=2의 에틸렌기의 화합물, 즉, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)이다.

[0070] 또한 폴리티오펜 및/또는 폴리티오펜 유도체로서, 예를 들면, 티오펜환의 3 위치와 4위치의 위치가 치환된 구조를 갖는 화합물이 예시되고, 또한, 상기한 바와 마찬가지로 상기 3위치와 4위치의 탄소원자에 산소원자가 결합한 화합물이 예시된다. 상기 탄소원자에 직접, 수소원자 혹은 탄소원자가 결합한 것은, 도포액을 물매체로 하는 것이 용이하지 않은 경우가 있다.

[0071] 다음으로 폴리티오펜/폴리음이온 혼합물에 적합하게 사용되는 폴리음이온 화합물에 관하여 설명한다.

[0072] 폴리음이온 화합물은, 유리산 상태가 될 수 있는 산성 폴리머이며, 카르복실산을 갖는 폴리머, 또는 술폰산을 갖는 폴리머 등이다. 카르복실산을 갖는 폴리머로서는, 예를 들면 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리말레인산

이 예시된다. 술폰산을 갖는 폴리머로서는, 예컨대, 폴리스티렌술폰산, 폴리비닐술폰산이 예시되고, 특히, 폴리스티렌술폰산이, 얻어지는 도전부의 도전성의 점에서 가장 바람직하다. 또, 유리산을 부여하는 관능기는, 그 일부가 중화된 염의 형을 갖는 것도 좋다.

- [0073] 이들 폴리음이온 화합물을, 위에서 나타낸 폴리티오펜 및/또는 폴리티오펜 유도체를 얻기 위한 중합공정시에 첨가함으로써, 원래, 물에 불용인 폴리티오펜계 화합물을 물분산성 혹은 수용성으로 하기 쉬워진다. 또한 산으로서의 기능이 폴리티오펜계 화합물의 도핑제로서 기능하여, 도전성 향상의 효과도 달성하는 것으로 생각된다.
- [0074] 또한, 상기한 폴리음이온 화합물은, 공중합 가능한 다른 모노머, 예를 들면, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 스티렌 등이 공중합 한 것도 사용할 수도 있다.
- [0075] 폴리음이온 화합물, 예를 들면 카르복실산함유 폴리머나 술폰산함유 폴리머의 분자량은 특별하게 한정되지 않지만, 도포액의 안정성이나 도전부의 점에서, 그 중량평균 분자량은 1000 ~ 1000000이 바람직하고, 더 바람직하게는 5000 ~ 150000이다. 본 발명의 특성을 저해하지 않는 범위에서, 일부의 음이온이 리튬, 나트륨 등의 알칼리 금속, 칼슘 등의 알칼리 토류 금속, 암모늄이온에 의해 중화되어 있어도 염이 되어 있어도 좋다.
- [0076] 본 발명의 폴리티오펜/폴리음이온 혼합물에 있어서, 폴리티오펜과 폴리티오펜 유도체의 총 함계에 대하여, 폴리음이온은, 고형분 중량비로 과잉으로 존재시킨 쪽이 도전성의 점에서 바람직하고, 폴리티오펜 및 폴리티오펜 유도체의 합 1중량부에 대하여, 폴리음이온은, 1중량부 보다 많고, 5중량부 이하가 바람직하고, 더 바람직하게는 1중량부 보다 많고, 3중량부 이하이다. 또한 폴리티오펜/폴리음이온 혼합물은, 예를 들면 특허공개 2000-6324호, 유럽특허 EP602713호, 미국특허 US 5391472호 등에 기재된 방법에 의해 제조할 수 있지만, 이들 이외의 방법이어도 된다.
- [0077] 예를 들면 3,4-디히드록시티오펜2,5-디카르복시에스테르의 알칼리 금속염을 출발 물질로서, 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 얻은 뒤, 폴리스티렌술폰산 수용액에 퍼옥소2황산칼륨과 황산철과, 앞에서 얻은 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 도입하고, 반응시킴으로써 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)등의 폴리티오펜에, 폴리스티렌술폰산등의 폴리음이온이 복합체화한 조성물을 얻을 수 있다.
- [0078] 또 폴리2,3,4-에틸렌디옥시티오펜 및 폴리스티렌술폰산을 포함하는 수성의 도포액으로서, H.C.Starck 사(독일국)에서 "Baytron" P로 판매되고 있는 것 등을 사용할 수 있다.
- [0079] 도포액 중에는, 상기한 폴리티오펜/폴리음이온 혼합물에, 예를 들면 폴리에스테르 수지, 우레탄 수지, 아크릴수지, 에폭시 가교제 등의 폴리티오펜/폴리음이온 혼합물 이외의 수지를 포함함으로써, 불규칙한 그물코 구조를 효율적으로 형성시킬 수 있다. 예를 들면 용질로서 폴리티오펜/폴리음이온 혼합물만을 사용했을 경우, 상기 폴리티오펜에는 기재의 연신에 대한 추종성이 거의 없기 때문에, 균열의 발생이 현저해져, 도전부가 독립한 형이 되기 쉽고, 도전부로서 그물코 구조가 형성되기 어렵다. 물론 필름의 도전성도 발현되기 어려워진다. 한편, 이 수지를 다량으로 첨가하면, 그물코 구조가 형성되지 않는다. 도포액의 용질중, 폴리티오펜/폴리음이온 혼합물을, 보통은 8~50중량%, 바람직하게는 10~50중량%, 더 바람직하게는 12~25중량%로 하고, 한편, 폴리티오펜/폴리음이온 혼합물 이외의 수지를 50~92중량%, 바람직하게는 50~90중량%, 더 바람직하게는 75~88중량%로 함으로써, 불규칙한 그물코 구조가 효율적으로 형성된다.
- [0080] 도포액 중에 포함되는 바람직한 폴리에스테르 수지로서는, 산성분으로서 테레프탈산, 이소프탈산, 세바신산 및 5-나트륨 술폰이소프탈산으로부터 선택된 것, 디올 성분으로서 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올 및 네오펜틸글리콜로부터 선택된 것을 사용한 중합체 또는 공중합체 등을 들 수 있다. 내수성이 필요로 되는 경우에는, 5-나트륨 술폰이소프탈산 대신에, 트리멜리트산을 그 공중합성분으로 한 공중합체 등도 적합하게 사용할 수 있다.
- [0081] 폴리에스테르 수지의 유리전이점(이후, 「Tg」라고 약칭한다)은, 0~130℃인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 10~85℃이다. Tg가 0℃ 미만에서는, 예를 들면 도전부를 설치한 도전성 필름을 권취했을 때, 필름의 편면에만 도전부를 설치했을 경우에는, 도전부와 기재 필름이 고착하고, 또한 필름의 양면에 도전부를 설치했을 경우에는, 도전부끼리가 고착한다라고 하는 블로킹(blocking) 현상이 발생할 경우가 있다. 또한, Tg가 극히 높은 것은, 수지의 안정성이나 물분산성이 뒤떨어지는 경우가 있어서 바람직하지 못하다. 폴리에스테르 수지의 첨가량으로서는, 도포액의 용질 중 바람직하게는 10~50중량%, 보다 바람직하게는 17~34중량%이다.
- [0082] 또한, 도포액에 바람직하게 첨가되는 에폭시계 가교제로서는, 예를 들면 소르비톨 폴리글리시딜에테르계, 폴리글리세롤 폴리글리시딜에테르계, 디글리세롤 폴리글리시딜에테르계, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르계 등을 사용할 수 있다. 예를 들면, 나가세켄텍스 주식회사 제조의 에폭시 화합물 "테나콜"(EX-611, EX-614, EX-614B,

EX-512, EX-521, EX-421, EX-313, EX-810, EX-830, EX-850 등), 사카모토약품공업주식회사 제조의 디에폭시?폴리에폭시계 화합물(SR-EG, SR-8EG, SR-GLG 등), 다이니폰인크 공업주식회사 제조의 에폭시 가교제 “EPICLON”EM-85-75W, 혹은 CR-5L 등을 적합하게 사용할 수 있다. 그 중에서도, 수용성을 갖는 것이 바람직하다. 에폭시계 가교제 첨가량으로서는, 도포액의 용질중에 바람직하게는 25~75중량%, 더 바람직하게는 30~60중량%이다.

[0083] 또한 도포액의 용질 중에는, 본 발명의 효과가 손상되지 않는 범위내에서 각종의 첨가제, 예를 들면 산화방지제, 내열안정제, 내후안정제, 자외선흡수제, 유기활제, 안료, 염료, 유기 또는 무기미립자, 충전제, 핵제 등이 배합되어도 좋다.

[0084] 또한 도포액의 기재 필름에의 도포방법은, 예를 들면 리버스 코팅법, 스프레이 코팅법, 바 코팅법, 그라비아 코팅법, 로드 코팅법, 다이 코팅법 등을 사용할 수 있다.

[0085] 이 도포액으로부터 얻은 도전부의 두께는, 특별하게 한정되지 않지만, 보통은 0.01~5 $\mu$ m의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.02~2 $\mu$ m이다. 이 도전부의 두께가 지나치게 얇으면 도전성 불량이 될 경우가 있다.

[0086] 도전부를 설치하는데 더 바람직한 방법으로서, 폴리에스테르 필름의 제조공정중에 도포액을 도포하고, 기재 필름과 함께 연신하는 방법이 가장 적합하다. 예를 들면 용융압출된 결정 배향전의 폴리에스테르 필름을 길이 방향으로 2.5~5배 정도 연신하고, 1축연신된 필름에 연속적으로 도포액을 도포한다. 도포된 필름은 단계적으로 가열된 존을 통과하면서 건조되고, 폭방향으로 2.5~5배 정도 연신된다. 또한 연속적으로 150~250 $^{\circ}$ C의 가열 존으로 유도되어 결정 배향을 완료시키는 공정(인라인 코팅법)에 의해 얻을 수 있다. 이 경우에 사용하는 도포액은 환경오염이나 방폭성의 점에서 수계의 것이 바람직하다.

[0087] 본 발명에 있어서는, 도포액을 도포하기 전에, 기재 필름의 표면에 코로나 방전처리 등을 실시하고, 기재 필름 표면의 젖음장력을, 바람직하게는 47mN/m이상, 더 바람직하게는 50mN/m이상으로 하는 것이, 도전부와 기재 필름과의 접착성을 향상시킬 수 있으므로 바람직하게 이용할 수 있다. 물론 1축연신한 필름에 젖음장력 향상의 처리를 행해도 좋다. 또한 이소프로필알콜, 부틸셀로솔브, N-메틸2-피롤리돈 등의 유기용매를 도포액중에 약간량 함유시켜서, 젖음성이나 기재 필름과의 접착성을 향상시키는 것도 호적하다.

[0088] 다음으로 본 발명의 도전성 필름의 제조 방법에 대해서, 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하, 「PET」라 약칭한다)를 기재 필름으로 한 예에 대해서 더욱 상세하게 설명하지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0089] 본 발명의 도전성 필름의 제조 방법을 더 구체적으로 예시해서 설명한다.

[0090] 극한점도 0.5~0.8dl/g의 PET 펠릿을 진공건조한 후, 압출기에 공급하고, 260~300 $^{\circ}$ C에서 용융하고, T자형 꼭지 쇠로부터 시트 모양으로 압출하고, 정전인가 캐스트법을 이용하여 표면온도 10~60 $^{\circ}$ C의 경면 캐스팅 드럼에 감고, 냉각 고화시켜서 미연신 PET 필름을 작성한다. 이 미연신 필름을 70~120 $^{\circ}$ C로 가열된 롤사이에서 세로방향(필름의 진행 방향)으로 2.5~5배 연신한다. 이 필름의 적어도 편면에 코로나 방전처리를 실시하고, 상기 표면의 젖음장력을 47mN/m이상으로 해서 그 처리면에 도전부가 되는 수성 도포액을 도포한다. 이 도포된 필름을 클립으로 파지해서 70~150 $^{\circ}$ C로 가열된 열풍 존으로 유도하여, 건조한다. 또한 폭방향으로 2.5~5배 연신하고, 계속해서 160~250 $^{\circ}$ C의 열처리 존으로 유도하여, 1~30초간의 열처리를 행하고, 결정 배향을 완료시킨다. 이 열처리 공정 중에 있어서, 필요에 따라 폭방향 혹은 길이방향으로 1~10%의 이완처리를 실시해도 좋다.

[0091] 상기의 도포액으로부터 얻어진 그물코 구조 위에, 예를 들면 동 등의 금속층을 설치하여, 도포액으로 이루어지는 층과 금속층으로 이루어지는 도전부로 함으로써, 이 필름은 플라즈마 디스플레이 패널이나 액정 텔레비전등의 평판 디스플레이에 사용할 수 있는 전자과 실드 필름으로서 사용하는 것이 가능해진다.

[0092] 예를 들면 상기의 도포액으로부터 얻어진 도전부를 갖는 도전성 필름에 직접, 전해 동도금을 실시하는 방법이 있다. 또한, 상기의 도포액으로부터 얻은 도전부를 갖는 도전성 필름에 팔라듐 등의 무전해 도금용의 핵제를 부착시키고, 그 후에 무전해 니켈도금, 또는 무전해 동도금을 실시하는 방법이 있다. 또한, 상기한 무전해 도금으로 얻어진 층위에, 전해 동도금을 실시하는 방법이 예시되는 별도의 방법으로서, 도전부를 형성하기 위한 도포액 중에, 무전해 도금의 촉매, 예를 들면 동 입자, 팔라듐 입자, 은 입자 등의 금속 미립자를 미리 혼합해 둔다. 그리고, 그물코 구조의 도전부를 기재 필름 위에 형성하고, 얻어진 도전성 필름에 직접, 무전해 도금을 실시해 금속층을 얻는 방법이 있다. 특히, 최후에 나타낸 방법은, 프로세스수가 적어서 유용하다.

[0093] 이 때에 사용할 수 있는 금속 미립자의 크기는 특별하게 한정되는 것은 아니지만, 수평균 입자지름이 0.001~1 $\mu$ m인 것이 바람직하다. 금속 미립자의 수평균 입자계가 이 범위를 초과하면 금속층을 그물코 형상으로 형성하

기 어려운 것이 있다. 바람직하게는 0.001~0.5 μm이며, 더 바람직하게는 0.002~0.1 μm이다. 금속 미립자층에 포함되는 금속 미립자의 입경분포는 커도, 작아도 좋고, 입경이 가지런하지 않아도, 균일하여도 좋다. 금속 미립자에 사용할 수 있는 금속으로서의 특히 한정되지 않고, 백금, 금, 은, 동, 니켈, 팔라듐, 로듐, 루테튬, 비스무트, 코발트, 철, 알루미늄, 아연, 주석 등을 사용할 수 있지만, 특히 무전해 도금의 촉매가 되는 팔라듐, 은, 동 등을 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 금속은 1종으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 된다.

[0094] 금속 미립자의 조정법으로서는, 예를 들면 액층 중에서 금속이온을 환원해서 금속원자로 하고, 원자 클러스터를 거쳐서 나노 입자로 성장시키는 화학적 방법이나, 벌크 금속을 불활성 가스 중에서 증발시켜서 미립자가 된 금속을 콜드트랩에서 포착하는 방법이나, 폴리머 박막위에 진공증착시켜서 얻어진 금속박막을 가열해서 금속박막을 부수어, 고상상태에서 폴리머중에 금속 나노 입자를 분산시키는 물리적 방법 등을 사용할 수 있다.

[0095] [실시예]

[0096] [특성의 측정 방법 및 효과의 평가 방법]

[0097] 본 발명에 있어서의 특성의 측정 방법 및 효과의 평가 방법은 다음과 같다.

[0098] (1) 도전부의 두께

[0099] 샘플, 예를 들면 적층 폴리에스테르 필름의 단면을 초박절편으로 자르고, RuO<sub>4</sub> 염색, OsO<sub>4</sub> 염색, 혹은 양자의 이중염색에 의한 염색 초박절편법에 의해, TEM(투과형전자현미경)에서 관찰, 사진촬영을 행하였다. 그 단면사진으로부터 두께를 산출했다.

[0100] 관찰 방법

[0101] ?장치: 투과형 전자현미경(히타치(주)제 H-7100FA형)

[0102] ?측정 조건: 가속 전압 100kV

[0103] ?시료 조정: 초박절편법

[0104] ?관찰 배율: 2 만배~20 만배

[0105] (2) 표면관찰

[0106] 필름 표면을 주사형 전자현미경(S-2100A형 히타치 주사전자현미경-(주)히타치제작소-을 사용)으로 관찰하고, 도전부의 그물코에 의해 포위되고 있고, 기재 필름이 노출하고 있는 부분(오픈부)의 장축길이와 단축길이의 비, 그물코 구조의 형상, 그물코 구조의 폭을 관찰했다. 또한, 상기 관찰에 있어서는, 오픈부의 개수가 10개 이상이 되도록 관찰 화상의 배율을 조절했다. 여기에서, 장축길이/단축길이의 비는, 관찰한 영역의 오픈부 모두 관찰하고, 그 수평균을 사용했다. 다만, 상기영역에 있어서 오픈부의 일부가 화면의 밖에 나오고 있어 형상이 관찰될 수 없는 것에 대해서는, 계산에서 제외했다.

[0107] (3) 도전부가 존재하지 않는 부분의 면적의 비율

[0108] 상기 (2)에서 관찰한 화상에서, 그물코 구조의 부분을 흑색으로 마킹하고, 화상처리 장치에서 흰 부분(그물코 구조 부분 이외의 부분), 검은 부분(그물코 구조 부분)으로 나누고, 하기식에 의해 개구율(%)을 계산했다.

[0109] 도전부가 존재하지 않는 부분의 면적의 비율(%)= 흰 부분의 면적/(흰 부분의 면적 + 검은 부분의 면적)×100

[0110] (4) 도전성

[0111] 도전성은, 표면 비저항에 의해 측정했다. 표면 비저항의 측정은, 상태(23℃, 상대습도 65%)에 있어서 24시간 방치후, 그 분위기 하에서, JIS-K-7194로 준거한 형으로, 로레스타 EP(미쓰비시화학주식회사 제조, 형번호: MCP-T360)를 이용하여 실시했다. 단위는, Ω/□이다. 또한, 본측정기는 1×10<sup>6</sup>Ω/□이하가 측정가능하다. 한편, 1×10<sup>6</sup>Ω/□이상의 영역에 대해서는, 디지털 초고저항/미소전류계 R8340A(어드벤처스트(주)제)를 사용하고, 인가전압 100V를, 10초간 인가 후, 측정을 행하였다. 단위는, Ω/□이다.

[0112] (5) 투명성

[0113] 투명성은, 헤이즈(haze) 및 전광선 투과율에 의해 측정했다. 상태(23℃, 상대습도 65%)에 있어서, 필름을 2시

간 방지한 후, 스가시험기(주)제 전자동 직독 헤이즈 컴퓨터 「HGM-2DP」을 사용하여 행하였다. 3회 측정된 평균값을 상기 샘플의 헤이즈 및 전광선 투과율로 하였다. 또한, 도전부를 설치한 면측으로 광이 들어가도록 설치해서 측정했다.

[0114] (6) 금속 미립자의 수평균 입자지름

[0115] 금속 미립자를 분산시킨 용액을 동 메쉬 위에 도포한 것을, 투과형 전자현미경((주)히타치제작소 제조, H-7100FA형)으로 관찰함으로써 금속 미립자의 수평균 입자지름을 구하였다. 100개의 금속 미립자의 입자지름을 측정하고, 그 평균값을 수평균 입자지름으로 하였다.

[0116] (7) 내(耐)무아래 현상

[0117] 내무아래 현상은, 화상이 비추어져 있는 평판 디스플레이 화면의 바로 앞에서, 화면과 본 발명의 도전성 필름 또는 전자과 실드 필름이 평행해지도록 하여 상기 필름을 유지하고, 화면과 상기 필름면이 평행의 상태를 유지하면서 기판을 360° 회전시켜, 회전중에 무아래 현상이 발현될 것인지 아닌지를 육안으로 관찰하는 것으로 평가했다. 또한, 평판 디스플레이로서, 텔사제 액정 디스플레이 「E152FPb」를 이용하여 평가를 행하였다.

[0118] (실시예 1)

[0119] 우선 도전부 형성용의 이하의 도포액을 조제하였다.

[0120] 「도전부 형성용 도포액」

[0121] ?도포액 A1:

[0122] 폴리?3,4-에틸렌디옥시티오펜 및 폴리스티렌술포산을 함유하는 수성도포액(H.C.Starck 사(독일국)제조, “Baytron”P).

[0123] ?도포액 B1:

[0124] 하기의 공중합 조성으로 이루어진 폴리에스테르 수지(유리전이온도:48℃)가 입자 형상으로 물에 분산된 수성 도포액

[0125] ?산 성분

[0126] 테레프탈산 60mol%

[0127] 이소프탈산 30mol%

[0128] 5-Na 술포이소프탈산 10mol%

[0129] ?디올 성분

[0130] 에틸렌글리콜 95mol%

[0131] 디에틸렌글리콜 3mol%

[0132] 폴리에틸렌글리콜(분자량 600) 2mol%

[0133] ?도포액 C1:

[0134] 에폭시 가교제로서, 폴리글리세롤 폴리글리시딜에테르계 에폭시 가교제(나가세캡텍스(주)제조, “테나콜” EX-512(분자량 약 630))를 물에 용해시킨 수성도포액.

[0135] 상기한 도포액 A1과 도포액 C1을 고형분 중량비로, 도포액 A1/도포액 C1=16/50으로 혼합한 것을, 5일간, 상온에서 숙성시켰다(“숙성 도포액 1”이라 약칭한다). 그 후, 상기 숙성 도포액 1과 도포액 B1을 고형분 중량비로, 숙성 도포액 1/도포액 B1=66/34로 혼합한 것을, 도전부 형성용 도포액으로 하였다. 또, 이 때, 도포액의 고형분 중량비는, 도포액 A1/도포액 B1/도포액 C1=16/34/50이었다.

[0136] 다음에 이하의 공정에 의해 필름의 제막 및 상기 도포액의 도포를 행하였다.

[0137] PET 펠릿(극한점도 0.65d1/g)을 충분히 진공건조한 후, 압출기에 공급해 285℃의 온도에서 용융하고, T자형 꼭지쇠로부터 시트 형상으로 압출하고, 정전인가 캐스트법을 이용하여 표면온도 25℃의 경면 캐스팅 드럼에 감아서 냉각 고화시켰다. 이렇게 하여 얻은 미연신 필름을, 89℃의 온도로 가열해서 길이방향으로 3.3배 연신하여, 1축연신 필름으로 하였다. 이 1축연신 필름에 공기중에서 코로나 방전처리를 실시하고, 그 젖음장력

을 55mN/m으로 하였다. 그 처리면에 하기의 도전부 형성용 도포액을 도포했다.

- [0138] 도포액이 도포된 1축연신 필름을, 클립으로 과지하면서 예열 존으로 유도하고, 95℃의 온도에서 건조한 후, 계속해서 연속적으로 110℃의 온도의 가열 존에서 폭방향으로 4.0배 연신하고, 또한 230℃의 온도의 가열 존에서 열처리를 실시하고, 도전부를 설치한 결정 배향을 완료한 PET 필름을 얻었다. 얻은 PET 필름 두께는 100 μm이며, 도전부의 두께는 평균 0.02 μm이었다. 결과를 표1에 나타낸다. 투명성, 도전성이 우수한 것이었다. 무아레 현상도 발생하지 않았다. 도 4에, 본 실시예에 있어서의 불규칙한 그물코 구조의 도전부를 갖는 도전성 필름의 배율 3000배의 SEM 관찰화상을 나타낸다.
- [0139] (실시예 2)
- [0140] 실시예 1에서 사용한 도전부 형성용 도포액에 대신하여, 하기의 도전부 형성용 도포액을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 도전부를 설치한 PET 필름을 얻었다.
- [0141] 「도전부 형성용 도포액」
- [0142] ?도포액 A1, 도포액 B1, 및 도포액 C1은 실시예 1과 같은 것을 사용했다.
- [0143] 상기한 도포액 A1과 도포액 C1을 고형분 중량비로, 도포액 A1/도포액 C1=8/75로 혼합한 것을, 5일간, 상온에서 숙성시켰다("숙성 도포액 2"라 약칭한다). 그 후에 상기 숙성 도포액 2와 도포액 B1을 고형분 중량비로, 숙성 도포액 2/도포액 B1=83/17로 혼합한 것을, 도전부 형성용 도포액으로 하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 투명성, 도전성이 우수한 것이었다. 무아레 현상도 발생하지 않았다.
- [0144] (실시예 3)
- [0145] 실시예 1에서 사용한 도전부 형성용 도포액에 대신하여, 하기의 도전부 형성용 도포액을 사용한 것 이외에는, 실시예1과 같은 방법으로 도전부를 설치한 PET 필름을 얻었다.
- [0146] 「도전부 형성용 도포액」
- [0147] ?도포액 A1, 도포액 B1, 및 도포액 C1은 실시예 1과 같은 것을 사용했다.
- [0148] 상기한 도포액 A1과 도포액 C1을 고형분 중량비로, 도포액 A1/도포액C1=25/25로 혼합한 것을, 5일간, 상온에서 숙성시켰다("숙성 도포액 3"이라 약칭한다). 그 후에 상기 숙성 도포액 3과 도포액 B1을 고형분 중량비로, 숙성 도포액 3/도포액 B1=50/50으로 혼합한 것을, 도전부 형성용 도포액으로 하였다. 결과를 표1에 나타낸다. 투명성, 도전성이 우수한 것이었다. 무아레 현상도 발생하지 않았다.
- [0149] (실시예 4)
- [0150] 실시예 1에서 사용한 도전부 형성용 도포액에 대신하여, 도전부 형성용 도포액을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 도전부를 설치한 PET 필름을 얻었다.
- [0151] 「도전부 형성용 도포액」
- [0152] ?도포액 A1은 실시예 1과 같은 것을 사용했다.
- [0153] ?도포액 B2:
- [0154] 하기의 공중합 조성으로 이루어진 폴리에스테르 수지(유리전이온도:38℃)의 물분산체
- [0155] <공중합성분>
- [0156] ?산성분
- [0157] 이소프탈산 90mol%
- [0158] 5-Na술포이소프탈산 10mol%
- [0159] ?글리콜 성분
- [0160] 에틸렌글리콜 2mol%
- [0161] 디에틸렌글리콜 78mol%
- [0162] 시클로헥산디메탄올 20mol%

- [0163] ?도포액 C2:
- [0164] 에폭시 가교제로서, 폴리히드록시알칸 폴리글리시딜에테르계 에폭시 가교제(다이니폰잉크 화학공업(주)제조, CR-5L(에폭시 당량 180))를 물에 용해시킨 수성도포액.
- [0165] 상기한 도포액 A1과 도포액 C2를 고형분 중량비로, 도포액 A1/도포액 C2=16/50으로 혼합한 것을, 5일간, 상온에서 숙성시켰다("숙성 도포액 4"라 약칭한다). 그 후에 상기숙성 도포액 4와 도포액 B2를 고형분 중량비로, 숙성 도포액 4/도포액 B2=66/34로 혼합한 것을, 도전부 형성용 도포액으로 하였다. 또, 이 때, 도포액의 고형분 중량비는, 도포액 A1/도포액 B2/도포액 C2=16/34/50이었다. 결과를 표 1에 나타낸다. 투명성, 도전성이 우수한 것이었다. 무아레 현상도 발생하지 않았다.
- [0166] (실시예 5)
- [0167] 실시예 1에서 사용한 도전부 형성용 도포액에 대신하여, 하기의 도전층 형성용 도포액을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 도전부를 설치한 PET필름을 얻었다.
- [0168] 「도전부 형성용 도포액」
- [0169] ?도포액 A1, 도포액 B1, 및 도포액 C1은 실시예 1과 같은 것을 사용했다.
- [0170] 상기한 도포액 A1과 도포액 C1을 고형분 중량비로, 도포액 A1/도포액 C1=16/50으로 혼합한 것을, 5일간, 상온에서 숙성시켰다("숙성 도포액 1"이라 약칭한다). 그 후에 상기 숙성 도포액 1과 도포액 B1을 고형분 중량비로, 숙성 도포액 1/도포액 B1=66/34로 혼합했다. 또한, 브롬화은 분말(와코준야쿠(주)제조)을 유발에서 1시간 으깨고, 미분말화한 것을 비이온계 계면활성제 "올핀" EXP-4051F(닛신화학공업(주) 제조)의 수용액에 호모믹서로 분산하여 고형분 중량비로 5중량부 첨가한 것을 도전부 형성용 도포액으로 하였다. 또한, 이 때, 각 도포액의 고형분 중량비는, 도포액 A1/도포액 B1/도포액 C1/브롬화은=16/34/50/5이었다.
- [0171] 얻어진 불규칙한 그물코 구조의 도전부를 갖는 도전성 필름에, UV조사 처리 (램프 강도 120W, 라인 속도 1m/분, 조사 강도  $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ , 2회 실시) 하고, 감광시킨 후, 시판의 현상액(후지사진필름(주)제 "후지돌"E(흑백사진용))과 시판의 정착액(후지사진필름(주)제 "후지픽스"(흑백 필름용))를 이용하여, 현상, 정착 처리를 행하였다. 상기 그물코 구조 중에 생성한 은을 촉매로서, 이하의 무전해 동도금을 행하였다.
- [0172] <무전해 동도금>
- [0173] 도금액: 멜텍스(주)제 "멜플레이트"CU-5100
- [0174] 도금시의 온도: 50℃
- [0175] 도금 시간: 3분
- [0176] 도전성 필름의 도포액으로부터 형성된 도전부 위에 금속동을 설치하여, 도포액으로부터 형성된 층 및 금속도로 이루어지는 도전부로 할 수 있었다. 결과를 표2에 나타낸다. 투명성, 도전성이 우수한 것이었다. 무아레 현상도 발생하지 않았다.
- [0177] (합성예 1)
- [0178] 질산은의 수용액 중에 모노에탄올아민을 적하하고, 은 알칸올아민 착물의 수용액을 얻었다(수용액 1). 이 용액과는 별도로, 환원제로서 퀴논을 용해한 수용액에 모노에탄올아민을 첨가한 수용액을 조정하였다(수용액 2). 다음에 수용액 1과 수용액 2를 동시에 플라스틱제 용기에 쏟아 붓고, 은 알칸올아민 착물을 환원해서 은미립자로 하였다. 이 혼합액을 여과하고 나서, 물에서 세정한 후, 건조하여, 은미립자를 얻었다. 또한, 이 은미립자를 물에 재분산시킴으로써, 은미립자분산을 얻었다. 은미립자의 수평균 입자계는  $1.4\mu\text{m}$ 이었다.
- [0179] (실시예 6)
- [0180] 2축연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(도레이(주)제 "루미라"U94)의 편면에, 합성예 1에서 얻은 은미립자 용액을, 스크린인쇄에 의해, 도 3에 도시한 불규칙한 그물코 구조로 인쇄해서 120℃에서 1분간 건조함으로써 은미립자층을 불규칙한 그물코 형상으로 적층한 도포 필름을 얻었다. 그물코 구조의 두께는  $2\mu\text{m}$ 으로 하였다. 이 도포 필름의 은미립자층을 0.1N의 염산(나카라이테스크(주)제 N/10-염산)에 2분간 담그었다. 그 후에 도포 필름을 꺼내어, 수세한 후, 120℃에서 1분간 건조했다.

- [0181] 결과를 표 2에 나타낸다. 투명성, 도전성이 우수한 것이었다. 무아레 현상도 발생하지 않았다.
- [0182] (실시예 7)
- [0183] 실시예 6에서 얻은 도포 필름에, 실시예 5에서 나타낸 무전해 동도금을 20분간 실시했다. 결과를 표 2에 나타낸다. 투명성, 도전성이 우수한 것이었다. 무아레 현상도 발생하지 않았다.
- [0184] (비교예 1)
- [0185] 2축연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(도레이(주)제 "루미라" U94)의 편면에, 합성에 1에서 얻은 은미립자 용액을, 스크린인쇄에 의해, 선두께 3 $\mu$ m, 선폭 35 $\mu$ m, 피치 300 $\mu$ m의 격자상으로 인쇄하여 120 $^{\circ}$ C에서 1분간 건조함으로써, 은미립자층을 격자상으로 설치한 도포 필름을 얻었다. 결과를 표2에 나타낸다. 이 도포 필름은, 도전성이 뒤떨어지고, 무아레 현상도 발생했다.
- [0186] (비교예 2)
- [0187] 실시예 6에 있어서, 무전해 도금 시간을 40분간 실시하였다. 결과를 표 2에 나타낸다. 이 필름은, 투명성이 매우 뒤떨어지는 것이었다.
- [0188] (비교예 3)
- [0189] 테트라에톡시실리케이트에, 물, 염산, 이소프로필알콜을 가하여, 상온에서 30분간 교반하고, 가수분해 하였다. 얻은 용액을 2축연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(도레이(주)제 "루미라" T60)위에, 건조후의 도포두께가 0.4 $\mu$ m가 되도록 바 코터로 도포, 120 $^{\circ}$ C에서 30분간 건조하고, 졸겔막을 얻었다. 경화시의 열수축에 의해 도포막에 균열이 발생, 이것을 불규칙한 그물코 구조로서 사용했다.
- [0190] 실시예 6과 같은 방법으로, 2축연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(도레이(주)제 "루미라"U94)의 편면에, 열경화형 도전성 은페이스트(도요방직(주)제조), 열경화형 도전성 은페이스트 DW-250H-5)를, 스크린인쇄에 의해, 상기한 불규칙한 그물코 구조를 인쇄하고, 또한 130 $^{\circ}$ C에서 30분간 건조함으로써 그물코 구조에서 두께 3 $\mu$ m의 도전부를 갖는 도전성 필름을 얻었다. 결과를 표 2에 나타낸다. 이 필름은, 보는 각도에 의해 밝음이 바뀌는 등 이방성이 강하여, 디스플레이용으로는 적합하지 않은 것이었다.
- [0191] (비교예 4)
- [0192] 실시예 1에서 사용한 도전부 형성용 도포액에 대신하여, 하기의 도전부 형성용 도포액을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 PET 필름을 얻었다.
- [0193] 「도전부 형성용 도포액」
- [0194] ?도포액 A1은 실시예 1과 같은 것을 사용했다.
- [0195] 상기한 도포액 A1만을, 도전부 형성용 도포액으로 하였다. 즉 폴리티오펜/폴리음이온 혼합물이 아닌 수지가 배합되고 있지 않다. 결과를 표 2에 나타낸다. 투명성, 도전성이 극히 뒤떨어지고, 또한, 균열의 발생이 현저해서, 보는 각도에 의해 밝음이 바뀌는 등 이방성이 강한 것이었다.

표 1

	도전부용 도포액 조성		선폭 ( $\mu$ m)		헤이즈 (%)	전광선 투과율 (%)	도전성 ( $\Omega/\square$ )	개구율 (%)	장축길이/단축길이의 비	무아레
	종류	고형분 중량비	최소	최대						
실시예1	A1/B1/C1	16/34/50	0.2	1.1	3.7	88	$4 \times 10^4$	60	1.8	발생 없음
실시예2	A1/B1/C1	8/17/75	0.2	1	2.8	89	$8 \times 10^4$	55	1.7	발생 없음
실시예3	A1/B1/C1	25/50/25	0.4	2	4.2	88	$1 \times 10^4$	65	2.5	발생 없음
실시예4	A1/B2/C2	16/34/50	0.2	1.1	3	89	$1 \times 10^4$	60	1.8	발생 없음

[0196]

표 2

	그물코 구조의 구성	선폭 ( $\mu\text{m}$ )		헤이즈 (%)	전광선투과율 (%)	도전성 ( $\Omega/\square$ )	개구율 (%)	장축길이/단축길이의 비	무아레
		최소	최대						
실시예 5	실시예 1의 도전층에 브롬화은 함유, 또한 무전해 도금	0.5	1.5	4.3	60	100	50	1.8	발생 없음
실시예 6	불규칙 그물코구조의 스크린인쇄	1.5	2.0	1.8	70	8	80	1.5	발생 없음
실시예 7	불규칙 그물코구조의 스크린인쇄 또한 무전해 도금	1.8	2.5	2	63	0.8	70	1.5	발생 없음
비교예 1	피치성 격자의 스크린인쇄	3.5	3.5	3	70	$1 \times 10^6$	80	1	발생
비교예 2	불규칙 그물코구조의 스크린인쇄 또한 무전해 도금	3.0	4.0	4	36	0.1	40	1.5	발생 없음
비교예 3	불규칙 그물코구조의 스크린인쇄	2.0	2.0	1.5	84	0.5	95	3.8	발생 없음
비교예 4	A1만의 도포액	0.5	4	8	87	$1 \times 10^{14}$	67	측정불가	측정불가

[0197]

**산업상 이용 가능성**

[0198]

본 발명의 도전성 필름은, 불규칙한 그물코 구조를 갖고, 투명성과 고레벨의 도전성을 갖는다. 따라서, 불규칙한 그물코 구조 위에, 동 등의 금속층을 형성함으로써, 예를 들면 플라즈마 디스플레이 패널이나 액정 텔레비전 등의 평판 디스플레이에 적합하게 사용할 수 있는 무아레 현상이 발생하기 어려운 전자파 실드 필름으로서 유용하다.

**도면의 간단한 설명**

[0028]

도 1은 본 발명에 따른 불규칙한 그물코 구조의 일례를 나타내는 SEM 관찰상이다.

[0029]

도 2는 본 발명에 따른 불규칙한 그물코 구조의 일례를 나타내는 SEM 관찰상이다.

[0030]

도 3은 장축길이 및 단축길이를 구하는 방법을 도시한 도면이다.

[0031]

도 4는 실시예 1에서의 불규칙한 그물코 구조를 나타내는 SEM 관찰상이다.

[0032]

도 5는 비교예 3에서의 불규칙한 그물코 구조를 나타내는 SEM 관찰상이다.

[0033]

[부호의 설명]

[0034]

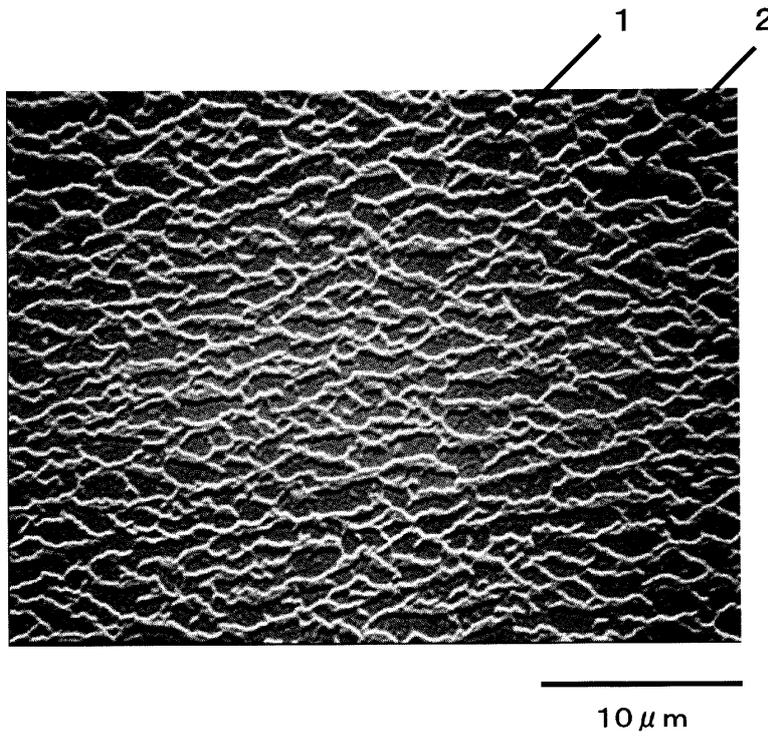
1: 도전부

[0035]

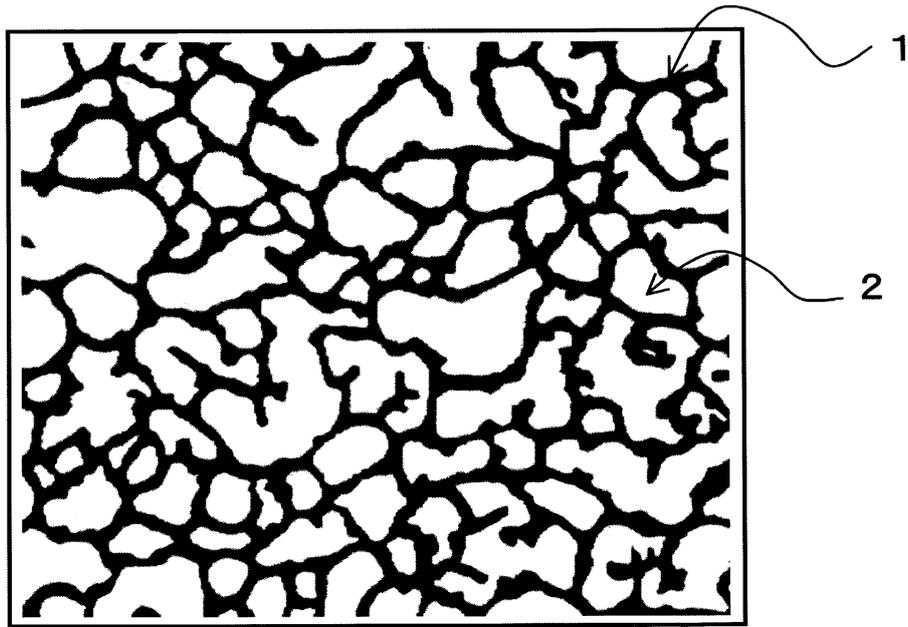
2: 도전부가 없어 기재 필름이 노출하고 있는 부분

도면

도면1

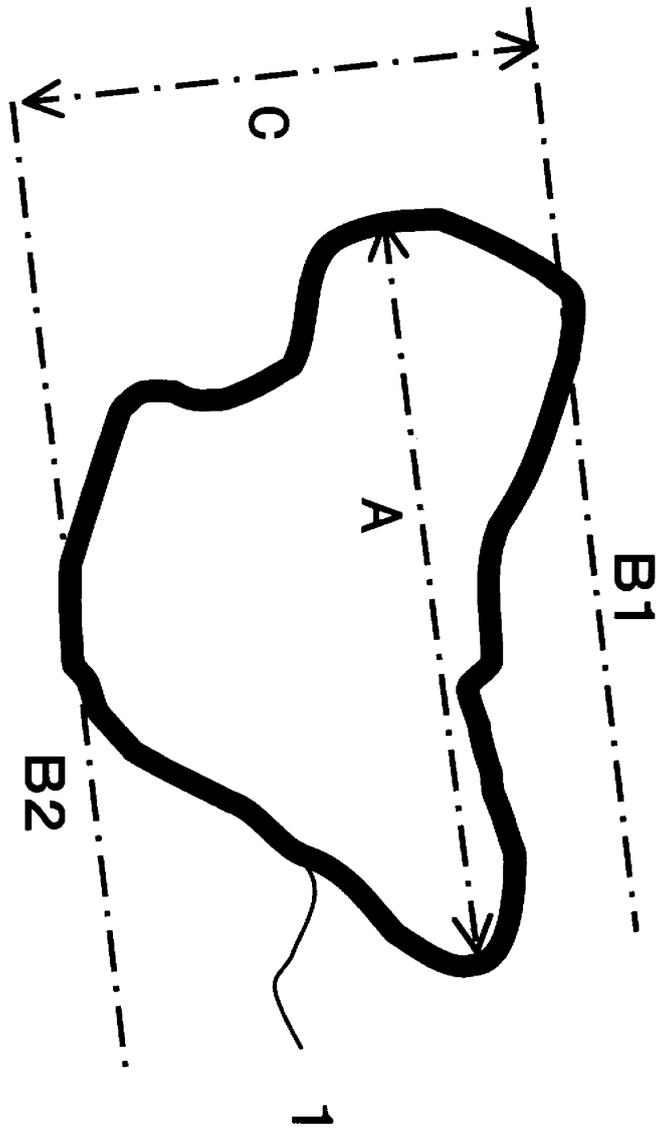


도면2

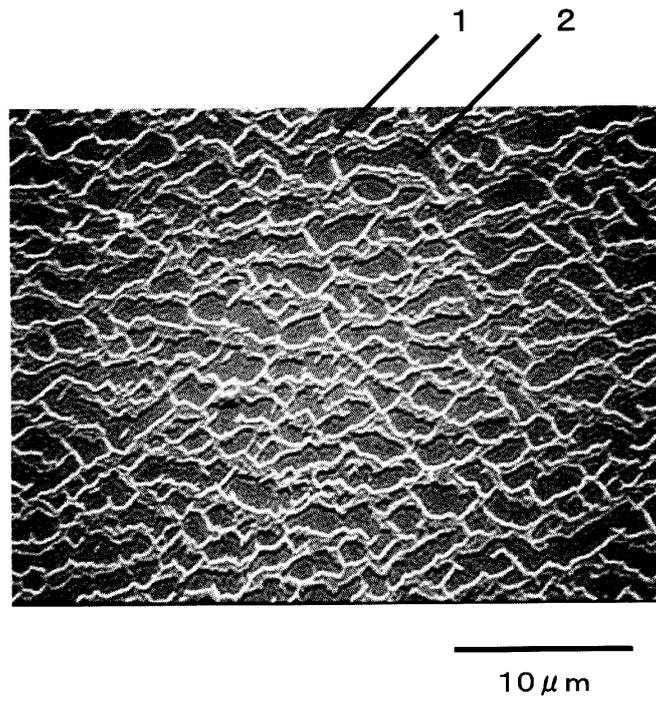


—  
200  $\mu$  m

도면3



도면4



도면5

