

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7007988号
(P7007988)

(45)発行日 令和4年1月25日(2022.1.25)

(24)登録日 令和4年1月12日(2022.1.12)

(51)国際特許分類		F I		
H 0 1 J	37/20 (2006.01)	H 0 1 J	37/20	H
G 0 1 N	1/06 (2006.01)	G 0 1 N	1/06	F
G 0 1 N	1/28 (2006.01)	G 0 1 N	1/28	F
H 0 1 B	5/14 (2006.01)	H 0 1 B	5/14	Z

請求項の数 10 (全14頁)

(21)出願番号	特願2018-99787(P2018-99787)	(73)特許権者	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号
(22)出願日	平成30年5月24日(2018.5.24)	(74)代理人	100169085 弁理士 為山 太郎
(65)公開番号	特開2019-204713(P2019-204713 A)	(72)発明者	伊藤 晴彦 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内
(43)公開日	令和1年11月28日(2019.11.28)	審査官	右 高 孝幸
審査請求日	令和3年3月16日(2021.3.16)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 観察用導電性テープ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも高分子フィルムの片面に導電層が積層された導電性テープであって、導電層がカーボンナノチューブとアミドエステル結合を有する3次元架橋構造体を含有し、導電層表面の水接触角が60°未満であることを特徴とする観察用導電性テープ。

【請求項2】

高分子フィルムと導電層の間に金属アルコキシド層を有する請求項1記載の観察用導電性テープ。

【請求項3】

導電性テープの導電層面から見た可視光領域(400nm以上、800nm以下)の反射スペクトルにおいて、波長475nm以上、650nm以下の範囲に第1反射ボトムピークを有する請求項2に記載の観察用導電性テープ。

【請求項4】

第1反射ボトムピークの最小反射率と反射スペクトル中の第1反射ピークとの比(最大反射率/最小反射率)が1.2倍以上である請求項3記載の観察用導電性テープ。

【請求項5】

導電性テープの導電層面から測定したCIE-Lab表色法における透過色調a*とb*が、それぞれ以下の式(1)と(2)を満足する請求項3記載の観察用導電性テープ。

$$-2.0 < a^* < 0.0 \quad (1)$$

$$2.0 < b^* < 4.0 \quad (2)$$

【請求項 6】

導電性テープの導電層面の表面抵抗値が、100 / 以上、5,000 / 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の観察用導電性テープ。

【請求項 7】

金属アルコキシドがアルコキシシランである請求項 2 記載の観察用導電性テープ。

【請求項 8】

導電層に含有されるカーボンナノチューブの平均直径が 0.4 ~ 50 nm の範囲である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の観察用導電性テープ。

【請求項 9】

高分子フィルムの厚みが 12 μm 以上 75 μm 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の観察用導電性テープ。 10

【請求項 10】

観察が電子顕微鏡観察である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の観察用導電性テープ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えばミクロトームで切削された切片を連続的に回収し、更にそのまま電子顕微鏡などで観察するために用いる観察用導電性テープに関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、理化学試料分析や生体試料等の顕微鏡観察などに利用される薄切片試料を作製するための装置としては、ミクロトームが広く知られ、薄切片試料の作製作業の作業者の負担を軽減するとともに、薄切片試料の精度の低下を低減するために、特許文献 1 (特開 2004 - 28910 号公報) や特許文献 2 (特開 2000 - 275538 号公報) には、薄切りされた試料をキャリアテープに保持させることが提案されている。 20

【0003】

このキャリアテープには、ミクロトームで切削された切片をしわなどが入ることなく連続的に回収でき、さらにそのまま電子顕微鏡などで観察できること必要で、表面抵抗が安定的に低いことと、回収した切片を目視で視認できることが必要であったが、そのようなキャリアテープは未だ提供されていないのが実情であった。 30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2004 - 28910 号公報
特開 2000 - 275538 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、観察のばらつきが小さい観察用導電性テープを提供することにある。また、本発明の他の課題は、上記課題に加え、回収した切片を目視で容易に視認できる観察用導電性テープを提供することにある。 40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明によれば、少なくとも高分子フィルムの片面に、導電層が積層された導電性テープであって、導電層がカーボンナノチューブとアミドエステル結合を有する 3 次元架橋構造体を含むし、導電層表面の水接触角が 60° 未満である観察用導電性テープが提供される。

【0007】

また、本発明によれば、上記本発明の好ましい態様として、高分子フィルムと導電層の間に金属アルコキシド層を有すること、導電性テープの導電層面から見た可視光領域 (400 nm 以上、800 nm 以下) の反射スペクトルにおいて、波長 475 nm 以上、650 50

nm以下の範囲に第1反射ボトムピークを有すること、第1反射ピークの最大反射率と反射スペクトル中の最小反射率との比(最大反射率/最少反射率)が1.2倍以上であること、導電性テープの導電層面から測定したCIE-Lab表色法における透過色調a*とb*が、それぞれ以下の式(1)と(2)

$$-2.0 < a^* < 0.0 \quad (1)$$

$$2.0 < b^* < 4.0 \quad (2)$$

を満足すること、導電性テープの導電層面の表面抵抗値が、100 / 以上、5,000 / 以下であること、金属アルコキシドがアルコキシシランであること、導電層に含有されるカーボンナノチューブの平均直径が0.4~50nmの範囲であること、高分子フィルムの厚みが12μm以上75μm以下であること、導電性テープが高分子フィルム、観察が電子顕微鏡観察であることの少なくともいずれか一つを具備する観察用導電性テープも提供される。

10

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、カーボンナノチューブとアミドエステル結合を有する3次元架橋構造体を含む導電層を用いることから、導電特性が安定し、屈曲してもクラックや断線が発生しにくく、平坦性も維持でき、さらに薄切りされた試料を一旦水浴中に浮かべ、それを水浴中に浸漬した導電性テープで掬い上げようとしたときに、水浴の汚染や導電性テープの劣化も抑制できることから、電子顕微鏡などで連続的に薄切りされた試料をばらつきなく観察するのに非常に効果的である。

20

【0009】

さらに、本発明によれば、高分子フィルムと導電層の間に金属アルコキシド層を設けることで、より観察を安定化することができ、さらに波長475~650nmの範囲に第1反射ボトムピークを有することで、目視での視認性もより優れたものとすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の実施例2の反射分光スペクトルと導電性テープ上の切削片の見え方を示す図である。

【図2】本発明の実施例3の反射分光スペクトルと導電性テープ上の切削片の見え方を示す図である。

30

【図3】本発明の実施例4の反射分光スペクトルと導電性テープ上の切削片の見え方を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

一般的に導電層としては、真空成膜などでカーボンやITOなどの無機系の導電層、PEDOT-PPSなどの導電性高分子を用いた有機系の導電層、さらに金属ワイヤーやカーボンなどの導電材料を塗膜中に含有させた導電層など種々のものがある。

【0012】

しかしながら、カーボンを真空で成膜した導電層は表面抵抗値が不安定であり、ITOは切片回収時にITOがクラックし電子顕微鏡観察時にITOクラックが見えてしまう問題や、SEM観察時に金属成分の二次電子により電子顕微鏡画像のコントラストが低下する問題がある。また、導電性高分子は、電子顕微鏡観察時にチャージアップする問題があり、銀ナノワイヤーで形成された導電層はメッシュ状であるため電子顕微鏡像に影響を与えやすく、また導電層の平坦性が損なわれやすい。また、カーボンナノチューブを導電材として用いた導電層では、カーボンナノチューブが脱落しやすく、やはり表面抵抗が不安定になりやすい。

40

【0013】

ところが、驚くべきことに、カーボンナノチューブとアミドエステル結合を有する3次元架橋構造体を含む導電層を用いることで、導電特性が安定し、屈曲してもクラックや断線が発生しにくく、平坦性も維持でき、しかも水浴を用いて試料を連続的に観察する際

50

、水浴の汚染や導電性テープの劣化も抑制できることを見出したのである。

【0014】

しかも、高分子フィルムと導電層の間に金属アルコキシド層を設けることで、さらにその効果はより高めることができ、また導電性テープの導電層面から見た可視光領域（400 nm以上、800 nm以下）の反射スペクトルにおいて、波長475 nm以上、650 nm以下の範囲に第1反射ボトムピークを存在させることで、目視での視認性にもより優れることも見出したのである。

【0015】

したがって、本発明の観察用導電性テープは、前述の通り、少なくとも高分子フィルムの片面に、カーボンナノチューブとアミドエステル結合を有する3次元架橋構造体を含む導電層が積層されており、好ましくは高分子フィルムと導電層の間に金属アルコキシド層を有し、また好ましくは導電性テープの導電層面から見た可視光領域（400 nm以上、800 nm以下）の反射スペクトルにおいて、波長475 nm以上、650 nm以下の範囲に第1反射ボトムピークを有することを特徴としており、以下で詳述する。

【0016】

<導電層>

本発明における導電層は、導電層は、少なくともカーボンナノチューブとアミドエステル結合を有する3次元架橋構造体を含む。

【0017】

導電層におけるカーボンナノチューブの含有量は、所望とする表面抵抗値に合わせて適宜調整でき、含有量を増やすことで表面抵抗値を小さくでき、含有量を減らすことで表面抵抗値を大きくできる。好ましいカーボンナノチューブの含有量は、1～30 mg/m²の範囲が好ましく、2～20 mg/m²の範囲がより好ましく、特に3～17 mg/m²の範囲が好ましい。

【0018】

また、導電層の全固形分塗布量は、2～90 mg/m²の範囲が適当であり、3～60 mg/m²の範囲が好ましく、4～50 mg/m²の範囲が好ましい。

【0019】

また、導電層の厚みは、1～20 nmの範囲が好ましく、2～15 nmの範囲がより好ましく、特に3～10 nmの範囲が特に好ましい。

【0020】

導電層は、カーボンナノチューブ分散液を含む塗液をウェットコーティング法により塗布することによって形成することができる。湿式コーティング法としては、例えばキャストコート法、ディップコート法、スピンコート法、ナイフコート法、キスコート法、ロールコート法、グラビアコート法、スロットダイコート法、バーコート法等が挙げられる。これらの中でも、スロットダイコート法が好ましく用いられる。

【0021】

導電層に含有させるカーボンナノチューブとしては、実質的にグラファイトの1枚面を巻いて筒状にした形状を有するものであれば特に限定されず、グラファイトの1枚面を1層に巻いた単層カーボンナノチューブ、多層に巻いた多層カーボンナノチューブいずれも適用できる。

【0022】

カーボンナノチューブとしては、平均直径が0.3～20 nm、平均長さが0.1～20 μm程度のものが好ましく用いられる。特に、導電層の平坦性を高め、表面抵抗を低下させるといった観点から、カーボンナノチューブの平均直径は1～10 nmでかつ平均長さは1～10 μmであることが好ましい。なお、より平坦性を高度に維持する観点から、カーボンナノチューブは、遠心分離などにより凝集物などを除去したものを使用することが好ましい。

【0023】

カーボンナノチューブ分散液は、カーボンナノチューブの分散剤を含むことが好まし

10

20

30

40

50

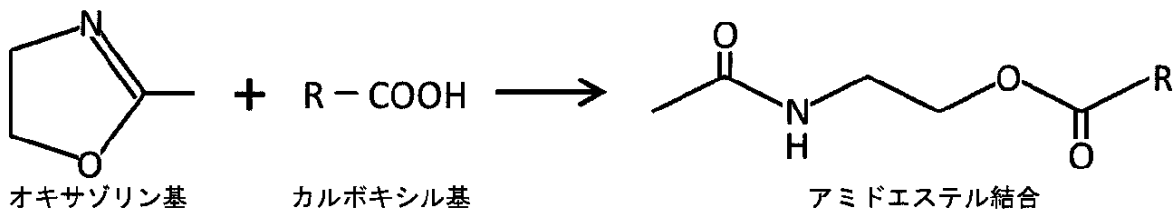
い。かかる分散剤としては、分散性が高いイオン性分散剤が好ましく用いられる。イオン性分散剤としては、アニオン性分散剤、カチオン性分散剤、両性分散剤が挙げられる。これらのイオン性分散剤の中でも、カーボンナノチューブの分散性および分散保持性に優れることから、アニオン性分散剤が好ましく用いられる。アニオン性分散剤の中でも、さらにカルボキシメチルセルロースおよびその塩、例えば、ナトリウム塩、アンモニウム塩、ポリスチレンスルホン酸の塩等が、カーボンナノチューブを効率的に分散することができ、また後述のアミドエステル結合を分散剤によって形成することができることからカルボキシル基を有する分散剤が好ましく、最も好ましいのはカルボキシメチルセルロースまたはその塩が好ましい。

【0024】

ところで、本発明における導電層は前述のとおり、アミドエステル結合を有する3次元架橋構造体を含むことを特徴とする。このアミドエステル結合を有する3次元架橋構造体は、例えばカーボンナノチューブ分散液に、オキサゾリン基を有する架橋剤とカルボキシル基を有する分散剤とを含有させ、高分子基板上にカーボンナノチューブ分散液を塗布、乾燥させると、架橋剤のオキサゾリン基と分散剤のカルボキシル基とが下記の化学式で示される反応をし、アミドエステル結合を有する3次元架橋構造体を形成することができる。

【0025】

【化1】



【0026】

導電層がアミドエステル結合を有する3次元架橋構造体を含むことで、導電層を高分子フィルム上に固定することができ、ミクロトーム切片を回収時の導電層の剥がれを防止することが可能となる。この効果は電子顕微鏡などで連続的に薄切りされた試料を観察する上では非常に重要で、この溶出が多いと、例えば薄切りされた試料を一旦水浴中に浮かべ、それを水浴中に浸漬した導電性テープで掬い上げようとしたときに、水浴の汚染や導電性テープの劣化による観察のバラツキなどが生じる。なお、架橋剤と分散剤とを反応させてアミドエステル結合を有する3次元架橋構造体を形成する場合、架橋剤の添加量は、分散剤100重量部に対して1~100重量部の範囲が好ましく、10~50重量部が更に好ましい。1重量部未満の添加量では分散剤の溶出を抑制出来ず、100重量部以上ではカーボンナノチューブの導電性を損ないやすい。

【0027】

なお、本発明ではアミドエステル結合を形成する架橋剤であればオキサゾリンに限られず使用でき、アミドエステル結合を形成しない他の架橋剤も本発明の効果を損なわない範囲で使用できる。具体的な他の架橋剤としては、アリジン環やカルボイミドを有する架橋剤が一般的に知られている。ただ、アリジン環を有する架橋剤は、毒性やハンドリングの問題があり、カルボイミドを有する架橋剤は、酸性雰囲気での反応性が高く、カーボンナノチューブ分散液が増粘・ゲル化しやすいといった問題がある。

【0028】

本発明における導電層はカーボンナノチューブの分散性を高めるために、前述の通り分散剤を含むことが好ましく、分散剤の含有量は、カーボンナノチューブの導電性(表面抵抗値)を悪化させずにかつ良好な分散性を確保するという観点から、カーボンナノチューブ100質量部に対して50~1000質量部の範囲が好ましく、100~600質量部の範囲がより好ましく、200~400質量部の範囲が特に好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 9 】

カーボンナノチューブ分散液の調製に用いる分散媒は、上記した分散剤を安全に溶解できること、廃液の処理が容易であること等の観点から、水が好ましい。

【 0 0 3 0 】

カーボンナノチューブ分散液は、例えば、カーボンナノチューブと分散剤とを分散媒中で混合分散機、例えば、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、ロールミル、ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、超音波装置、アトライター、デゾルバー、ペイントシェーカー等を用いて分散することによって調製することができる。これらの混合分散機は単独で用いてもよいし、複数の混合分散機を組み合わせることで段階的に分散を行ってもよい。

10

【 0 0 3 1 】

カーボンナノチューブを分散せしめるときのカーボンナノチューブの濃度は、分散時の処理時間が短縮できることから、0.003～0.15質量%の範囲が好ましい。このようにして調製されたカーボンナノチューブ分散液は、さらに希釈して塗布に適した所定濃度に調整される。

【 0 0 3 2 】

カーボンナノチューブ分散液を塗布するに際し、塗布性を高めるために、カーボンナノチューブ分散液にアルコールや界面活性剤を含有させることができる。これらの中でもアルコールが好ましく、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコールが好ましく用いられる。

20

【 0 0 3 3 】

導電層の水との接触は、低い方が好ましく、具体的には水との接触角が70度以下であることが好ましく、更に好ましくは55度以下である。導電層の水との接触角が大きいとマイクローム切削片の回収時に切削片にしわが入り、切削片を電子顕微鏡での観察が困難になることが知られている。

【 0 0 3 4 】

導電層の水との接触角が大きい場合には、コロナ処理などのプラズマ処理やUV/オゾン処理を行い、水との接触角を所定の範囲にあるように処理することも可能である。

【 0 0 3 5 】

< 金属アルコキシド層 >

30

前述の通り、本発明の観察用導電性テープは、高分子フィルムと導電層の間に金属アルコキシド層を有することが好ましい。本発明における金属アルコキシド層は、 $M(OR)_n$ の一般式で表される金属アルコキシドからなる層で、前記一般式中のMは金属元素、Rはアルキル基、nは金属元素の酸化数を意味します。前記一般式のMとしては、Si, Mg, Ge, Li, Na, Fe, Ga, Sb, Sn, Taなどが挙げられ、これらのなかでもSiを金属元素として有するアルコキシドシランが好ましい。

【 0 0 3 6 】

前記一般式のRの部分については、アルコキシドシランを例にとって説明すると、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（3、4エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N-（アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（アミノエチル）アミノプロピルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等が例示される。

40

【 0 0 3 7 】

これらのアルコキシシランは、層の機械的強度や密着性及び耐溶剤性等の観点から二種類以上を混合して用いることが好ましく、特に耐溶剤性の観点から、アルコキシシランの全組成中に重量比率0.5～40%の範囲で、分子内にアミノ基を有するアルコキシシランが含有されていることが好ましい。特に好ましいのは、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランとメチルトリメトキシシランを併用が好ましい。

50

【 0 0 3 8 】

アルコキシシランは、モノマーで用いてもあらかじめ加水分解と脱水縮合を行って適度にオリゴマー化して用いても良いが、通常、適当な有機溶剤に溶解、希釈した塗工液を基板上に塗工する。基板上に形成された塗膜は、空気中の水分等により加水分解が進行し、続いて、脱水縮合により架橋が進行する。

【 0 0 3 9 】

一般に、架橋の促進には適当な加熱処理が必要であり、塗工工程において100以上の温度で数分間以上の熱処理を施すことが好ましい。また場合によっては、前記熱処理と並行して、紫外線等の活性光線を塗膜に照射することにより、架橋度をより高めることが出来る。

【 0 0 4 0 】

希釈溶剤としては、アルコール系、炭化水素系の溶剤、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、ヘキサン、シクロヘキサン、リグロイン等が好ましい。この他に、キシレン、トルエン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、酢酸イソブチル等の極性溶媒も使用可能である。これらのものは単独あるいは2種類以上の混合溶剤として用いることが出来る。

【 0 0 4 1 】

また塗工には、ドクターナイフ、バーコーター、グラビアロールコーター、カーテンコーター、ナイフコーター、スピンコーター等の公知の塗工機械を用いる方法、スプレー法、浸漬法等が用いられる。

【 0 0 4 2 】

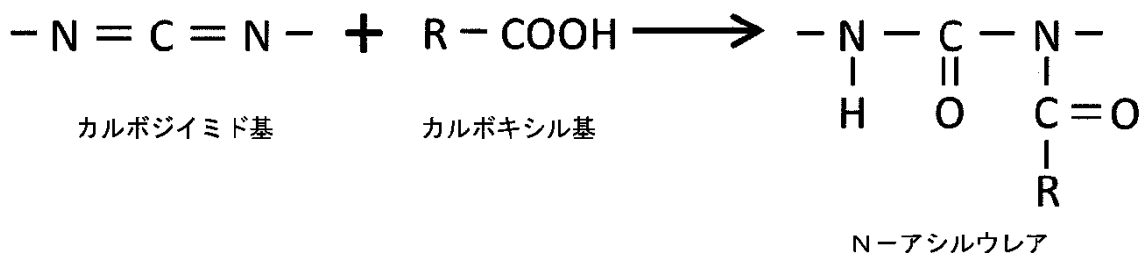
このようにして得られた金属アルコキシド層は、ミクロトームの切削片回収時に切削片に皺が入ることを抑制しやすいことから、さらにその表面を親水化することが好ましい。金属アルコキシド層を親水化する方法としては、水酸基を含有する樹脂を混合する方法や4級アンモニウム塩を有する樹脂や界面活性剤を添加する方法が採用できる。

【 0 0 4 3 】

ところで、本発明における金属アルコキシド層は、導電層との密着性を更に向上させるために、金属アルコキシド溶液にカルジイミド基若しくはオキソザリン基を有する架橋剤を添加することができる。これは、導電層に含有されるアミドエステル結合を有する3次元架橋構造体を形成するためのカルボキシル基と架橋剤とが反応して密着性を高められるからである。なお、金属アルコキシド層中に存在するカルボジイミド基が存在する場合はN-アシルウレアが形成され、オキソザリン基が存在する場合はアミドエステル結合が形成される。すなわち、金属アルコキシド層に添加する架橋剤と導電層内に含まれるカルボキシル基を有する樹脂成分が反応し、これら結合を形成することにより、金属アルコキシド層と導電層との層間の密着性をより向上させることができる。

【 0 0 4 4 】

【 化 2 】



【 0 0 4 5 】

金属アルコキシド層を形成するための架橋剤の割合は、金属アルコキシド100重量部に対してカルボジイミド基若しくはオキソザリン基を有する架橋剤を1～100重量部、更に好ましくは1～50重量部である。過度に架橋剤を添加すると未反応の架橋剤が金属アルコキシド層中に多く存在することとなり、かえって密着性が低下しやすくなる。

【0046】

<光学特性>

本発明の観察用導電性テープは、その導電層面から見た可視光領域（400 nm以上、800 nm以下）の反射スペクトルにおいて、波長475 nm以上、650 nm以下の範囲に、さらに好ましくは485 nm以上、640 nm以下の範囲に、特に好ましくは490 nm以上、630 nm以下の範囲に第1反射ピークを有することが好ましい。この領域に第1反射ピークを設定することにより、導電性テープの反射色調が青色っぽくなり、これにより導電性テープに堆積したマイクローム切削片が目視で認識しやすくなる。そのような観点から、第1反射ピークの最大反射率と反射スペクトル中の最小反射率との比（最大反射率/最少反射率）が1.2倍以上であることが好ましい。

10

【0047】

本発明における導電性テープの低表面抵抗層側の表面から測定したCIE-Lab表色法における透過色調 a^* と b^* は、それぞれ以下の式(1)と(2)を満足することが好ましい。

$$-2.0 < a^* < 0.0 \quad (1)$$

$$2.0 < b^* < 4.0 \quad (2)$$

さらに好ましい a^* と b^* は、

$$-1.0 < a^* < 0.0 \quad (1')$$

$$2.5 < b^* < 4.0 \quad (2')$$

の範囲である。

20

【0048】

本発明における導電性テープの導電層面の表面抵抗値は、マイクロームの切削片回収時に切削片に皺が入ることを抑制しやすいことから、100 / 以上、5,000 / 以下であることが好ましく、さらに200 / 以上、3,000 / 以下、特に500 / 以上、1500 / 以下であることが好ましい。

【0049】

本発明の観察用導電性テープは、前述の通り、高分子フィルム側から見たとき、導電層/金属アルコキシド層（積層形態1）もしくは金属アルコキシド層/導電層（積層形態2）が好ましく挙げられる。前述の積層形態1および2は導電層が表面にあることで、より表面抵抗を低く抑えやすいという利点を有する。そのような観点から、導電層の表面抵抗値は、250 / 以上、2000 / 以下であることが好ましい。

30

【0050】

<高分子フィルム>

本発明における高分子フィルムは、それ自体公知のものを採用でき、特に限定されるものではない。高分子フィルムを形成する樹脂の例としては、ポリエステル樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンフィルムなどのポリオレフィン樹脂、ポリ乳酸樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリメタクリレート樹脂やポリスチレン樹脂などのアクリル樹脂、ナイロン樹脂などのポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、フッ素樹脂、ポリフェニレン樹脂などが挙げられ、これらはホモポリマーでも共重合ポリマーであってもよく、また、複数の樹脂を混合したものでよい。

40

【0051】

高分子フィルムの代表例としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートフィルムやポリ乳酸フィルムなどのポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルムやポリエチレンフィルムなどのポリオレフィンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリメタクリレートフィルムなどのアクリル系フィルム、ナイロンなどのポリアミドフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリウレタンフィルム、フッ素系フィルム、ポリフェニレンスルフィドフィルム、ポリスチレンフィルムなどを挙げることができる。これらの中でも導電層もしくは金属アルコキシド層との間で、より密着性を高められる観点から、カルボキシル基を有する高分子フィルムが好ましい。

【0052】

50

これらのうち、機械的特性、寸法安定性、透明性などの点で、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルムなどが好ましく、更に、機械的強度、汎用性などの点でポリエチレンテレフタレートフィルムおよびポリエチレンナフタレンジカルボキシレートフィルムが好ましく、特にポリエチレン - 2 , 6 - ナフタレンジカルボキシレートフィルムが好ましい。

【 0 0 5 3 】

高分子フィルムの厚みは、テープ状にしたときに柔軟性が確保でき、かつハンドリング性に優れるものであれば特に制限されないが、12 μm以上であることが好ましく、75 μm以下であることが好ましい。好ましい高分子フィルムの厚みの下限は、20 μm、さらに30 μmである。さらに好ましい高分子フィルムの厚みの上限は、70 μm、さらに60 μmである。また、高分子フィルムは、共押出しによる複合フィルムであってもよいし、得られたフィルムを各種の方法で貼り合わせたフィルムであってもよい。また、前述の低表面抵抗層との密着性を高めるために、易接着層を別途表面に形成したのもであっても良い。

10

【 0 0 5 4 】

[導電性テープの適用例]

本発明の導電性テープは、マイクロトームなどで試料を連続的に作成し、それを電子顕微鏡などで観察できるように運搬するためのキャリアテープとして用いることができる。

【実施例】

【 0 0 5 5 】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明における各種測定値は、以下の方法で測定したものであり、特に断らない限り部および%はそれぞれ重量部および重量%を意味する。

20

(1) 表面抵抗値 (/) の測定

導電性テープの導電層の表面抵抗値を、三菱化学社製ロレスタAX MCP - T 3 7 0 (4 探針法) を使って測定した。測定環境は23 相対湿度55%である。

(2) 各層の厚みの測定

導電性テープの断面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により測定した。観察は各層の厚みが1視野内の縦方向で50%以上に収まる倍率を選択して計測した。

(3) 水の接触角

導電性テープの導電層の表面の水接触角は、協和界面科学社製 接触角計 Model CA - X を用いて測定した。

30

(4) 反射分光スペクトル

反射分光スペクトルは、日立製作所社製 Spectrophotometer U - 4 0 0 0 を使って、導電性テープの導電層面側から測定した。

(5) 透過色調

透過色調は、日本電飾社製 SE - 6 0 0 0 を使って、導電性テープの導電層面側を受光側に配置して測定した。

(6) カーボンナノチューブの平均直径および平均長さ

カーボンナノチューブの平均直径および平均長さは、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により測定した。具体的には、任意に50のカーボンナノチューブを選定し、それぞれの外径と長さを測定し、それらの平均値を平均直径と平均長さとした。

40

【 0 0 5 6 】

(7) 金属アルコキシド (アルコキシシラン) 溶液の作製

- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業 (株) 製 「 KBM 4 0 3 」) とメチルトリメトキシシラン (信越化学工業 (株) 製 「 KBM 1 3 」) を 1 : 1 のモル比で混合し、酢酸水溶液 (pH = 3 . 0) により公知の方法で前記アルコキシシランの加水分解を行い、アルコキシシラン加水分解物 1 を得た。アルコキシシラン加水分解物 1 の固形分 2 0 重量部に対して、N - (アミノエチル) - アミノプロピルメトキシシラン (信越化学社製 「 KBM 6 0 3 」) を固形分 1 重量部の比率で添加し、更にイソプロ

50

ピルアルコールと n - ブタノールの混合溶液（イソプロピルアルコールと n - ブタノールの重量比が 2 : 1）で、固形分濃度が溶液 100 重量部に対して 3 重量部となるように希釈し金属アルコキシド溶液 A を作成した。

金属アルコキシド溶液 - A にカルボジイミド基を有する架橋剤 カルボジライト S V - 0 2（日清紡ケミカル社製）を金属アルコキシド溶液 100 重量部に対して 1 重量部添加し、金属アルコキシド溶液 - B を作成した。

【0057】

（8）カーボンナノチューブの分散液

カーボンナノチューブの分散液は、分散剤としてカルボキシルメチルセルロースを使用している市販のカーボンナノチューブ分散液を準備し、これに遠心分離を行い、粒径 5 μm 以上の凝集物を可能な限り除去したものをカーボンナノチューブ分散液 - I とした。カーボンナノチューブ分散液 - I 中のカーボンナノチューブの含有量は 0.1 質量% で、平均直径は 10 nm 未満で、平均長さは 10 μm 未満で、分散液は水であった。遠心分離後のカーボンナノチューブ分散液に分散液 100 重量部に対してオキサゾリン基を有する架橋剤エボクロス WS - 700（株式会社 日本触媒社製）を 1 重量部添加した。これを、カーボンナノチューブ分散液 - II とした。

10

【0058】

（9）切削片の見え方

作成した導電性テープ上にマイクロトームの切削片（エポキシ樹脂、厚み約 30 μm）を載せ、載せた状態での切削片の見え方を観察し、以下の基準で評価した。

20

A：切削片は目視で容易に観察できた。

B：切削片を目視で確認するのは困難であった。

【0059】

（10）導電性テープのキャリアフィルムとしての評価

導電性テープを蒸留水に 10 分間浸漬させ、外観変化の有無を確認する。また、綿棒に蒸留水を含ませ、導電層面側を綿棒で 10 回、軽くこすり、導電層の剥離の有無を確認する。上記の評価を行い、以下の基準で判定した。

良好：導電層の剥離による色むらがなく、綿棒に導電層に起因する着色がない

使用不可：導電層の剥離による色むらがあるか、綿棒に導電層に起因する着色が見られる

【0060】

30

[実施例 1]

高分子フィルムとして、帝人フィルムソリューション社製ポリエステルフィルム（商品名：Q65HW、基材厚 50 μm）を用意し、前述のカーボンナノチューブ分散液 - II を塗布し、140、5 分で乾燥させ導電層を形成した。カーボンナノチューブ層形成後の表面抵抗値は、1200 / であった。

得られた導電性テープを蒸留水に 10 分間浸漬したが、外観上特に変化は見られなかった。蒸留水を含ませた綿棒で導電層面を軽くこすったが、導電層の剥離などは観察されなかった。

【0061】

[実施例 2]

40

高分子フィルムとして、帝人フィルムソリューション社製ポリエステルフィルム（商品名：Q65HW、基材厚 50 μm）を用意し、その一方の面に、前述の金属アルコキシド溶液 - A を塗布し、130、2 分で乾燥させ金属アルコキシド層 - 1 を形成した。この金属アルコキシド層 - 1 上に前述のカーボンナノチューブ分散液 - II を塗布し、140、5 分で乾燥させ導電層を形成した。カーボンナノチューブ層形成後の表面抵抗値は、1050 / であった。また、導電層形成後の反射スペクトルを図 2 に示す。

得られた導電性テープを蒸留水に 10 分間浸漬したが、外観上特に変化は見られなかった。蒸留水を含ませた綿棒で導電層面を軽くこすったが、導電層の剥離などは観察されなかった。

【0062】

50

[実施例 3]

実施例 1 の金属アルコキシド層を金属アルコキシド溶液 - B に置き換えた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、導電性テープを作成した。

得られた導電性テープを蒸留水に 10 分間浸漬したが、外観上特に変化は見られなかった。蒸留水を含ませた綿棒で導電層面を軽くこすったが、導電層の剥離などは観察されなかった。

【 0 0 6 3 】

[比較例 1]

カーボンナノチューブ分散液をカーボンナノチューブ分散液 - I に置き換えた以外は、実施例 - 1 と同様の操作を行い、導電性テープを作成した。

得られた導電性テープを蒸留水に浸漬、浸漬直後から導電層表面から薄膜が剥がれること確認した。

また蒸留水を含ませた綿棒で導電層を軽く擦ると、導電層が簡単に剥がれた。

【 0 0 6 4 】

[比較例 2]

カーボンナノチューブ分散液をカーボンナノチューブ分散液 - I に置き換えた以外は、実施例 - 2 と同様の操作を行い、導電性テープを作成した。

得られた導電性テープを蒸留水に浸漬、浸漬直後から導電層表面から薄膜が剥がれること確認した。

【 0 0 6 5 】

[実施例 4]

金属アルコキシド層の膜厚を変更した以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、導電性テープを作成した。

高分子フィルム上に金属アルコキシド層形成後の反射スペクトルを図 3、導電層形成後の反射スペクトルを図 4 に示す。

得られた導電性テープを蒸留水に 10 分間浸漬したが、外観上特に変化は見られなかった。蒸留水を含ませた綿棒で導電層面を軽くこすったが、導電層の剥離などは観察されなかった。

得られた導電性テープの特性を表 1 に示す。

【 0 0 6 6 】

10

20

30

40

50

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	実施例 4
カーボンナノチューブ分散液中のオキサゾリン基含有架橋剤	1 重量部	1 重量部	1 重量部	なし	なし	1 重量部
金属アルコキシド溶液中のカルボジイミド基含有架橋剤	—	なし	1 重量部	—	なし	なし
表面抵抗 (Ω/\square)	1 2 0 0	1 0 5 0	1 2 0 0	7 5 0	7 5 0	1 0 5 0
水接触角 ($^{\circ}$)	4 1	4 3	3 9	3 9	4 0	4 7
透過色調 a^*/b^*	-0. 3 / 2. 6	-0. 8 / 2. 6	0. 3 / 3. 1	—	—	-0. 6 / 1. 9
反射分光スペクトル	—	図 1	図 2	—	—	図 3
第 1 反射ピーク (nm)	—	4 9 8	6 2 2	—	—	4 5 3
最大反射率/最少反射率の比	—	1. 3 5	1. 3 5	—	—	1. 1 7
金属アルコキシド層膜厚 (nm)	—	1 3 0	1 8 0	—	—	9 0
切削片の見え方	V i s i b l e	V e r y e a s y t o s e e	V e r y e a s y t o s e e	—	—	D i f f i c u l t t o s e e
キャリアフィルムとしての評価	良好	良好	良好	使用不可	使用不可	良好

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明の導電性テープは、電子顕微鏡などで連続的に薄切りされた試料をばらつきなく観察するためのキャリアテープとして好適に用いることができる。

10

20

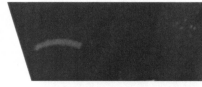
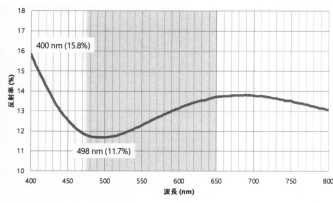
30

40

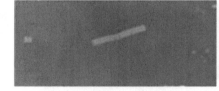
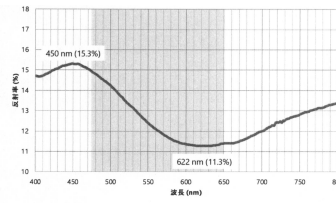
50

【図面】

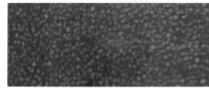
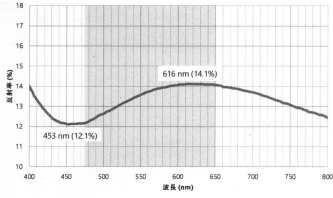
【図 1】



【図 2】



【図 3】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-028910(JP,A)
特開2008-177143(JP,A)
特開2017-181367(JP,A)
特開2018-037394(JP,A)
国際公開第2009/041170(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| G01N | 1/28 |
| H01J | 37/20 |
| H01B | 5/14 |