

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3105571号
(P3105571)

(45)発行日 平成12年11月6日(2000.11.6)

(24)登録日 平成12年9月1日(2000.9.1)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 8 J 7/06

C F G

C 0 8 J 7/06

C F G B

C 0 8 G 73/10

C 0 8 G 73/10

C 2 3 C 14/08

C 2 3 C 14/08

D

H 0 1 B 5/14

H 0 1 B 5/14

A

請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平3-119109

(22)出願日

平成3年4月24日(1991.4.24)

(65)公開番号

特開平4-323232

(43)公開日

平成4年11月12日(1992.11.12)

審査請求日

平成9年10月29日(1997.10.29)

(73)特許権者 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

(72)発明者

安藤 慎治

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

日本電信電話株式会社内

(72)発明者

松浦 徹

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

日本電信電話株式会社内

(72)発明者

佐々木 重邦

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

日本電信電話株式会社内

(74)代理人

100059258

弁理士 杉村 暁秀 (外1名)

審査官

▲吉▼澤 英一

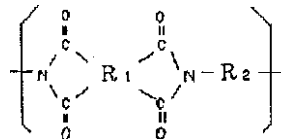
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電性フィルムおよびその製造方法

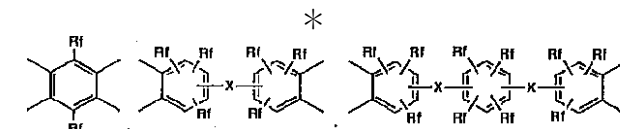
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 I

【化1】



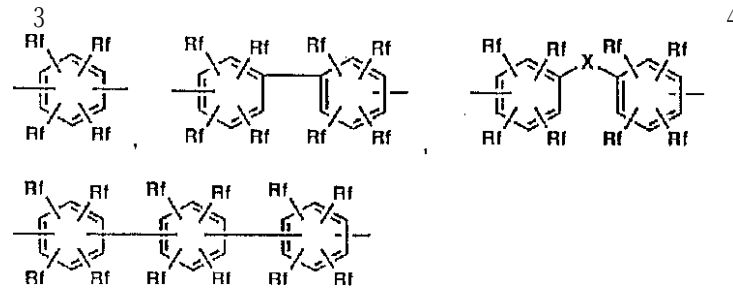
〔 I 〕



R₂ は下記の構造式

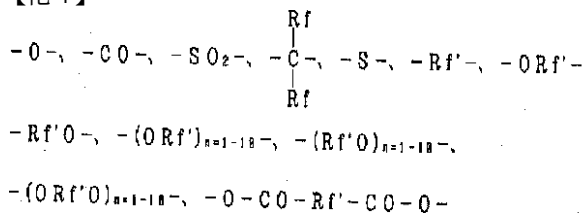
【化3】

* (ここで式中R₁ は下記の構造式
【化2】



ここで式中Rfはフッ素またはパーフルオロアルキル基、Xは下記構造式

【化4】



ここで式中Rf'はパーフルオロアルキレン基を示す)で表わされる繰り返し単位を有するポリイミドまたはポリイミド共重合体またはポリイミド混合物を、主構成要素とする透明ポリイミドフィルムに、インジウム・スズ酸化物膜が形成されていることを特徴とする導電性透明フィルム。

【請求項2】 請求項1に記載のポリイミドフィルムに、インジウム・スズ酸化物膜を形成するに当り、該ポリイミドフィルムを高温で加熱することを特徴とする導電性透明フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、近赤外光の中でも特に光通信に使用される波長域 (0.8 ~ 1.7 μm) の光の透過性に優れ、かつ可とう性を有し、耐熱性、導電性の優れた導電性透明フィルムおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 導電性透明フィルムとして、ポリエチレンテレフタレート (以下、PETと略記する) などの透明プラスチックフィルムに、インジウム・スズ酸化物 (以下、ITOと略記する) 膜を形成したフィルムが市販されている。これらの導電性透明フィルムは、可視光の透明性では優れているが、近赤外光の透過性には問題があり、また十分な導電性が得られない (表面抵抗は数 100 Ω/□) という欠点があった。またPETフィルムは軟化温度が比較的低い (ガラス転移点約70℃) ので、十分な耐熱性がなく、そのうえ吸水率が1%に及ぶので、空気中の水分の影響を受け易いなど耐久性や信頼性にも問題があった。一方、本発明者らはフッ素化ポリイミドを用いた導電性フィルムおよびその製造方法を、特願平2-73290 に示している。この導電性ポリイミドフ

ィルムは耐熱性、導電性、低吸水性および可視光領域での透明性に優れているので、今後、液晶用の基板やタッチパネルなどの用途に適用が期待されている。しかし、このフィルムは近赤外域に炭素-水素結合振動の高調波吸収に由来する吸収ピークが存在するので、この領域での透明性には問題があった。空間光変調器などの通信用近赤外光 (波長1.3 μm、1.55 μm) を対象とした光シャッタには、透明導電性フィルムが不可欠となるので、近赤外光に対して高い透過性を示す導電性フィルムの開発が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、近赤外光、特に光通信に使用される波長域 (0.8 ~ 1.7 μm) の光の透過性に優れた導電性プラスチックフィルムを提供することにある。

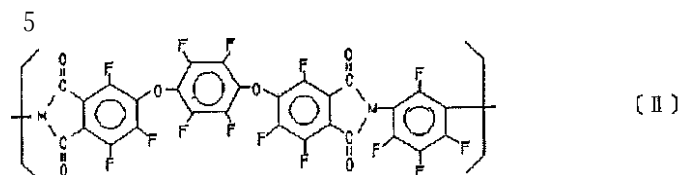
【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の導電性透明フィルムは、化1で表わされる繰り返し単位を有する全フッ素化ポリイミドまたはポリイミド共重合体またはポリイミド混合物を主構成要素とする透明ポリイミドフィルムに、インジウム・スズ酸化物膜を形成させる。本発明者らは近赤外域における透明性を維持しながら導電性向上させる方法について種々検討した結果、基板のフィルム材料として分子構造内に水素を含まない全フッ素化ポリイミドを用い、ITO膜の形成にあたっては高い温度で処理を行うこと、特にエレクトロン サイクロトロン レゾナンス (以下、ECRと略記する) スパッタでITO膜を作製することにより、導電性を高くし得ることを見出した。また本発明者らは耐熱性、撥水性に優れるばかりでなく、分子構造中に水素を含まないため従来の透明プラスチックにおいて本質的であった近赤外域での吸収損失が大幅に低下し、この領域の光に対する透過性に優れている全フッ素化ポリイミドを見出した。本発明における透明フィルムに用いるポリイミドとしては、分子構造中に水素を含まない全フッ素化ポリイミドであればどのようなものでもよく、例えば下記の構造式 [I]

【0005】

【化5】

(3)

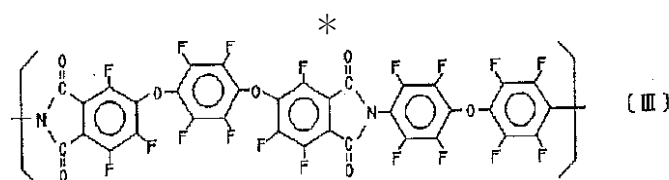


6

下記の構造式〔III〕

【0006】

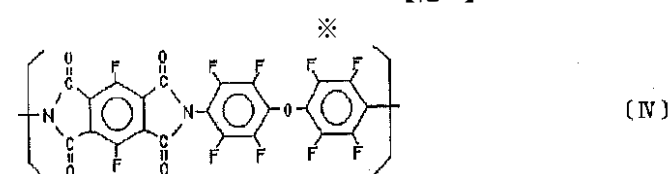
※【化6】



下記の構造式〔IV〕

【0007】

※【化7】



で表わされるポリイミドフィルムがある。本発明者らは、これらITO膜を形成する場合、フィルムを高温で保持すること、この高温処理を単なる加熱処理ではなくECRスパッタにより行うことにより、透明性に影響を与えることなく、高い導電性が得られることを見出した。その具体的温度についてみると、その上限は、使用するポリイミドフィルムの耐熱性限界であり、下限は所望の導電性が得られる温度であって、好ましくは200～400℃の範囲内である。このような高温加熱処理をするにあたっては、従来のPETフィルムは、熱的に耐えられず使用できない。

【0008】

【実施例】以下、実施例により、本発明の導電性透明フィルムおよびその製造方法について詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお導電性透明フィルムの光透過性は、紫外-可視光光度計により測定した。

【0009】実施例1

透明フィルムとして前記構造式〔II〕で表わされるポリイミドのフィルムを用いた。このポリイミドフィルムは、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物と、2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 3-フェニレンジアミンを反応させて得たポリアミド酸溶液を、シリコン基板上にキャストした後、窒素雰囲気中70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、350℃で1時間加熱処理することにより作製した。(ポリアミド酸溶液の製造は、特願平2-256843号の明細書に示した実施例の方法によった。)次に、ECRスパッタ装置を用い、 4×10^{-4} Paの真空中で、厚さ約40μmのポリイミドフィルムに、厚さ約1500ÅのITO膜を形成した。このとき、ITO膜形成中は、ポリイミドフィルムを300℃に保持し

た。この導電性ポリイミドフィルムの波長0.8～1.7μmの範囲での吸光スペクトルを測定したところ、図1に実線で示すとおり、表面に吸着したわずかな水分の吸収以外にピークはなかった。また表面抵抗は30Ω/□であった。

【0010】実施例2

透明フィルムとして前記構造式〔III〕で表わされるポリイミドのフィルムを用いた。このポリイミドフィルムは、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物とビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテルを反応させて得たポリアミド酸溶液をシリコン基板上にキャストした後、窒素雰囲気中で実施例1と同様の熱処理を行うことにより作製した。次に、実施例1と同様の操作により、厚さ約45μmのポリイミドフィルムに、厚さ約1800ÅのITO膜を形成した。この導電性ポリイミドフィルムの波長0.8～1.7μmの範囲での吸光スペクトルを測定したところ、表面に吸着したわずかな水分の吸収以外にピークはなかった。また表面抵抗は33Ω/□であった。

【0011】実施例3

透明フィルムとして前記構造式〔IV〕で表わされるポリイミドのフィルムを用いた。このポリイミドフィルムは、1, 4-ジフルオロピロメリット酸二無水物とビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテルを反応させて得たポリアミド酸溶液をシリコン基板上にキャストした後、窒素雰囲気中で実施例1と同様の熱処理を行うことにより作製した。次に、実施例1と同様の操作により、厚さ約40μmのポリイミドフィルムに、厚さ約1600ÅのITO膜を形成した。この導電性ポリイミドフィルムの波長0.8～1.7μmの範囲での吸光スペクトルを測定したところ、表面に吸着したわ

20

30

40

50

ずかな水分の吸収以外にピークはなかった。また表面抵抗は $35\Omega/\square$ であった。

【0012】比較例1

実施例1で作製した厚さ約 $40\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムに、実施例1と同様の操作により、厚さ約 $1500\text{\AA}$ のITO膜を形成した。ただし、実施例1とは異なり、ITO膜形成中のポリイミドフィルムの温度を 100°C とした。この導電性ポリイミドフィルムの波長 $0.8\sim 1.7\mu\text{m}$ の範囲での吸光スペクトルを測定したところ、表面に吸着したわずかな水分の吸収以外にピークはなかった。しかし表面抵抗は $210\Omega/\square$ と、導電性は実施例1のフィルムより劣っていた。

【0013】比較例2

実施例2で作製した厚さ約 $45\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムに、比較例1と同様の操作により、厚さ約 $1800\text{\AA}$ のITO膜を形成した。この導電性ポリイミドフィルムの波長 $0.8\sim 1.7\mu\text{m}$ の範囲での吸光スペクトルを測定したところ、表面に吸着したわずかな水分の吸収以外にピークはなかった。しかし表面抵抗は $220\Omega/\square$ と、導電性は実施例3のフィルムより劣っていた。

【0014】比較例3

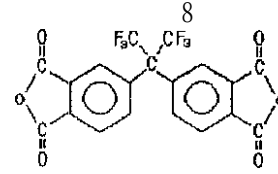
実施例3で作製した厚さ約 $40\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムに、比較例1と同様の操作により、厚さ約 $1600\text{\AA}$ のITO膜を形成した。この導電性ポリイミドフィルムの波長 $0.8\sim 1.7\mu\text{m}$ の範囲での吸光スペクトルを測定したところ、表面に吸着したわずかな水分の吸収以外にピークはなかった。しかし表面抵抗は $240\Omega/\square$ と、導電性は実施例3のフィルムより劣っていた。

【0015】比較例4

三角フラスコに、以下の構造式を持つ2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物

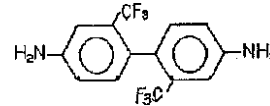
【化8】

*



8.885g (20.0mmol) と以下の構造式で示される2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル

【化9】



6.405g (20.0mmol) およびN, N-ジメチルアセトアミド87gを加え、以下実施例1と同様の操作により、厚さ約 $40\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムに、厚さ約 $1500\text{\AA}$ のITO膜を形成した。この導電性ポリイミドフィルムの波長 $0.8\sim 1.7\mu\text{m}$ の範囲で光の吸収を測定したところ、図1に破線で示すとおり、 $1.1\mu\text{m}$ 付近にC-H結合の伸縮振動の3倍音による吸収が、また $1.4\mu\text{m}$ 付近には水分の吸収とC-H結合の伸縮振動の高調波と変角振動の結合音による吸収が、また $1.65\mu\text{m}$ 付近ではC-H結合の伸縮振動の2倍音による吸収が現れた。表面抵抗は $32\Omega/\square$ と、導電性は実施例1のフィルムはほぼ同等であった。

【0016】

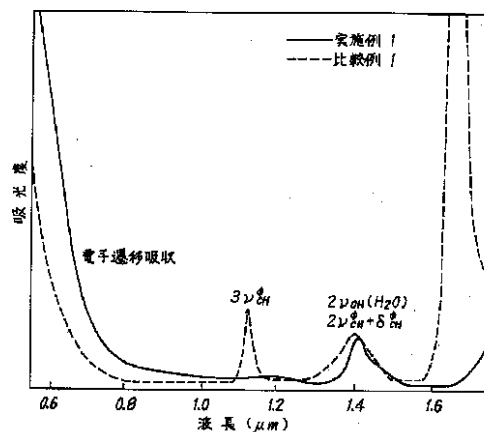
【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、可撓性を有し導電性、耐熱性がともに優れ、近赤外光の透過性の高い導電性フィルムを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例および従来例の導電性透明フィルムの近赤外域における吸収スペクトルを示す図である。

*

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平 3-274256 (J P, A)
特開 平 2-49475 (J P, A)
特開 昭64-55231 (J P, A)
特開 昭63-232205 (J P, A)
特開 昭62-104747 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)
C08J 7/00 - 7/18
C08G 73/10
C23C 14/08
H01B 5/14