

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-226012

(P2005-226012A)

(43) 公開日 平成17年8月25日(2005.8.25)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 101/00
C08J 5/18
C08K 3/00
C08K 9/02
G02F 1/1333

F I

C08L 101/00
 C08J 5/18 C E Y
 C08J 5/18 C E Z
 C08K 3/00
 C08K 9/02

テーマコード (参考)

2H090
 3K007
 4F071
 4J002

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-37270 (P2004-37270)

(22) 出願日 平成16年2月13日 (2004.2.13)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社
 東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 太田 賢

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
 ベークライト株式会社内

F ターム (参考) 2H090 JB02 JB03 JD04

3K007 CA05 DB03

4F071 AA34 AA41 AA42 AA43 AA78

AB18 AB26 AB28 AD01 AF30Y

AF31Y AF53Y AF62Y AH12 BA02

BB02 BC02 BC16

4J002 BG001 CC031 CC181 CD021 CD201

CF211 DL006 FB076 GP00 GQ00

(54) 【発明の名称】 プラスチック複合透明シート及びそれを使用した表示素子

(57) 【要約】

【課題】 低い複屈折性を有し、高い表面平滑性を有し、低線膨張係数で透明性に優れ、各種の光学用途、特に各種表示素子用途に好適に用いられるプラスチック透明複合シートを提供すると共に、それを使用した表示素子を提供する。

【解決手段】 硬化性樹脂 (a)、繊維状無機充填剤 (b) を必須成分とし、平均粒径が 5 ~ 100 nm の粉末状無機充填剤 (c) を繊維状無機充填剤 (b) の表面に付着させたプラスチック複合透明シート、およびそれらを利用した表示素子。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硬化性樹脂（a）、繊維状無機充填剤（b）を必須成分とし、平均粒径が 5 ～ 100 nm の粉末状無機充填剤（c）を繊維状無機充填剤（b）の表面に付着させたプラスチック複合透明シート。

【請求項 2】

プラスチック複合透明シートの全重量に対し、繊維状無機充填剤（b）と粉末状無機充填剤（c）の合計量が 50 ～ 95 重量% を占めることを特徴とする請求項 1 記載のプラスチック複合透明シート。

【請求項 3】

前記硬化性樹脂（a）と繊維状無機充填剤（b）の屈折率の差が、0.01 以下である請求項 1 または 2 記載のプラスチック複合透明シート。

10

【請求項 4】

波長 550 nm における光線透過率が 60 % 以上である請求項 1 ～ 3 いずれか記載の透明プラスチック複合透明シート。

【請求項 5】

30 ～ 150 の平均線膨張係数が 25 ppm 以下である請求項 1 ～ 4 いずれか記載のプラスチック複合透明シート。

【請求項 6】

前記樹脂組成物のアッペ数が、45 以上である請求項 1 ～ 5 いずれか記載のプラスチック複合透明シート。

20

【請求項 7】

基板表面の最大表面粗さが 200 nm 以下である請求項 1 ～ 6 いずれか記載のプラスチック複合透明シート。

【請求項 8】

粉末状無機充填剤（c）が、金属酸化物である請求項 1 ～ 7 いずれか記載のプラスチック複合透明シート。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 いずれか記載のプラスチック複合透明シートを利用した表示素子。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は複屈折性が少なく、線膨張係数が小さく、高い表面平滑性を有し、透明性、耐熱性、耐溶剤性に優れたプラスチック複合透明シート及びそれを使用した表示素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、液晶表示素子用基板、カラーフィルター基板、有機 EL 表示素子用基板、太陽電池用基板等としては、ガラス板が多く用いられている。しかし、割れ易い、曲げられない、比重が大きく軽量化に不向き等の問題から、近年、ガラス板の代わりにプラスチック素材を用いる試みが数多く行われるようになってきた。例えば、特許文献 1 や特許文献 2 には、エポキシ樹脂、酸無水物系硬化剤及び硬化触媒を含むエポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化体や、熱可塑性樹脂からなる液晶表示素子用透明樹脂基板が記載されている。

40

しかしながら、従来のガラス代替用プラスチック材料は、線膨張係数が大きいため、例えばアクティブマトリックス表示素子基板に用いるとその製造工程において反りやアルミ配線の断線などの問題が生じ、適用が困難であり、問題であった。

ガラス代替のプラスチック材料における線膨張係数を低減せしめるため、繊維状の充填剤を配合することが考えられる。ところが繊維状の充填剤を配合すると、繊維状の充填剤

50

と樹脂の界面で応力が発生し、複屈折現象を生じる。複屈折現象を生じるとそのプラスチック基板は光学用途に使用することが困難になる可能性があり、複屈折を起りにくくする技術が要求される。

更に、表示装置に用いられるプラスチックシートには表面平滑性が求められている。特に表示装置に用いる場合は基板上に直接半導体素子を書き込むこともあり最大表面粗さで200nmレベルでの平滑性が求められているが、表面性状の平滑なものを作成することが非常に困難であり、問題であった。

【0003】

【特許文献1】特開平6-337408号公報

【特許文献2】特開平7-120740号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、低い複屈折性を持ち、高い表面平滑性を有し、低線膨張係数で透明性に優れ、各種の光学用途、特に各種表示素子用途に好適に用いられるプラスチック透明複合シートを提供すると共に、それを使用した表示素子を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、(a)硬化性樹脂、(b)平均粒径が5~100nmの粉末状無機充填剤を表面に付着させた繊維状無機充填剤、を必須成分としたプラスチック複合透明シートであって、プラスチック複合透明シートの全重量100重量%に対し粉体状と繊維状の無機充填材の合計量が50~95重量%を占めることを特徴とするプラスチック複合透明シートを利用することにより、低複屈折性、低熱膨張係数、高平滑性、さらには透明性に優れたプラスチック複合透明シートを得られることを見出し、更にそれを用いて表示素子を作成することができることを見出し、本発明に至った。

【0006】

すなわち本発明は

(1) 硬化性樹脂(a)、繊維状無機充填剤(b)を必須成分とし、平均粒径が5~100nmの粉末状無機充填剤(c)を繊維状無機充填剤(b)の表面に付着させたプラスチック複合透明シート

(2) プラスチック複合透明シートの全重量に対し、繊維状無機充填剤(b)と粉末状無機充填剤(c)の合計量が50~95重量%を占めることを特徴とする(1)のプラスチック複合透明シート。

(3) 前記硬化性樹脂(a)と繊維状無機充填剤(b)の屈折率の差が、0.01以下である(1)、(2)のプラスチック複合透明シート。

(4) 波長550nmにおける光線透過率が60%以上である(1)~(3)の透明プラスチック複合透明シート。

(5) 30~150の平均線膨張係数が25ppm以下である(1)~(4)のプラスチック複合透明シート。

(6) 前記樹脂組成物のアッペ数が、45以上である(1)~(5)のプラスチック複合透明シート。

(7) 基板表面の最大表面粗さが200nm以下である(1)~(6)のプラスチック複合透明シート。

(8) 粉末状無機充填剤(c)が、金属酸化物である(1)~(7)のプラスチック複合透明シート。

(9) (1)~(8)のプラスチック複合透明シートを利用した表示素子。
である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、本発明を詳細に説明する。

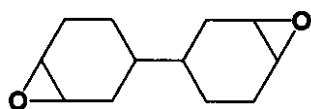
本発明中の硬化性樹脂（a）とは、熱硬化性樹脂もしくは高エネルギー線硬化性樹脂のことを示す。

上述の熱硬化性樹脂とは、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂等、熱によって三次元架橋し硬化する樹脂一般を示す。これらは単独でも混合しても良い。熱硬化性樹脂として最も好適に使用されるものはエポキシ樹脂であり、例えば化学構造式（１）～（３）に示されるエポキシ樹脂が特に好適である。また用いる樹脂が硬化剤及び硬化促進剤を必要とする場合はそれを併用することもできる。このとき硬化剤としてアミン系、特にジシアンジアミドと芳香族アミン、テトラメチレンヘキサミン及びフェノールノボラック系硬化剤や酸無水物系硬化剤が使用される。硬化促進剤としては、トリフェニルホスフィン等の有機燐系や、イミダゾール系の窒素系の硬化促進剤、ジアルキル - 4 - ヒドロキシフェニルスルホニウム塩等の光カチオン触媒もしくは熱カチオン触媒が好適に使用される。

10

【０００８】

【化１】

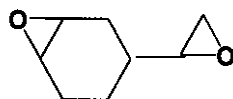


式（１）

20

【０００９】

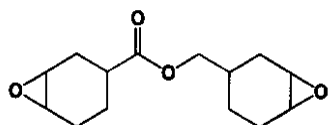
【化２】



式（２）

【００１０】

【化３】



式（３）

30

【００１１】

上述の高エネルギー線硬化性樹脂とは、例えばアクリレート樹脂、エポキシアクリレート樹脂等の、紫外線または電子線のような高エネルギー線の照射を受けて三次元架橋し硬化する樹脂一般を示す。これらは単独でも混合しても良い。このとき重合開始剤として紫外線照射によりラジカルを発生させる物質、例えばアリールアルキルケトンや、紫外線照射によってカチオンを発生させる物質、例えばアリールジアゾニウム塩などを配合することが望ましい。なおカチオン型重合開始剤を使用する場合はエポキシ樹脂を反応させることも可能であるので、そういった樹脂系も紫外線硬化性樹脂に分類することができる。

40

【００１２】

表示素子用のプラスチック複合透明シートは、当然ながら透明である事が望ましい。そのとき使用される透明の硬化性樹脂には、完全硬化したときでも可視光線の透過性を有する樹脂が望ましい。本発明の透明樹脂の透明性は、厚さ５０～１００ミクロンのシートに成形した際の５５０nmでの光線透過率が８０％以上のものが好ましく、より好ましくは８５％以上、最も好ましくは９０％以上であるものを指す。表示素子用基板として用いる

50

場合には、85%以上が好ましい。この条件を満たす樹脂は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0013】

本発明の硬化性樹脂(a)のアッペ数は45以上であることが、優れた透明性を維持するために望ましい。アッペ数とは屈折率の波長依存性を示すパラメータであり、この数値が大きければ大きいほど屈折率の波長依存性が小さい。ガラスのような無機材料に関してはアッペ数が比較的大きく、プラスチックのような有機材料に関しては比較的小さい。透明複合体基板においてどの波長域でも透明性を維持するには、樹脂組成物と繊維状無機充填剤の屈折率の波長依存性をできるだけ合致させる必要がある。アッペ数が45未満である透明樹脂を用いた場合、透明複合体樹脂の透明性が劣る可能性がある。

10

【0014】

本発明で用いる繊維状無機充填剤(b)とは、アスペクト比が20以上の無機充填剤か、あるいはそれを編んで布にしたものや、不織布にしたものを含む。特に可視光線領域で透明な素材であることが、プラスチック複合透明シートへの適用という点で需要である。例えばガラス繊維、ガラスクロス、ガラス不織布、ガラスビーズ、ガラスパウダー、ミルドガラスなどがあげられ、中でも線膨張係数の低減効果や透明性が高いことから、ガラス繊維、ガラスクロス、ガラス不織布が好ましく、ガラスクロスが最も好ましい。繊維の厚みは特に限定されるものではないが、30~300 μ mであることが好ましい。ガラスの種類としては、Eガラス、Cガラス、Aガラス、Sガラス、Dガラス、NEガラス、Tガラスなどがあげられ、中でもアルカリ金属が少ないEガラス、Sガラス、Tガラス、NE

20

【0015】

本発明において、繊維状無機充填剤(b)と、硬化性樹脂(a)との屈折率の差が、0.01以下であることが望ましい。両者の屈折率の差が0.01よりも大きければプラスチック複合透明シートにおいて光散乱が生じ、直線光線透過率が低下することにより表示素子の表示機能が低下する恐れがある。

【0016】

本発明で用いる粉末状無機充填剤(c)とは、粒子状の無機質の充填剤であり、その平均粒子径が5~100nmであることが必要である。粉末状無機充填剤(c)は平均粒子系が5~100nmと非常に微細なため、その粒子表面の反応性や付着性が非常に強くなり、他の材質の表面に用意に付着・反応し、軽い洗浄程度では除去することが困難となる。それ故、繊維状充填剤(b)の表面に粉末状無機充填剤(c)の水ゾルもしくは有機溶剤ゾルを塗布・乾燥させることで、ごく容易に繊維状充填剤(b)の表面や繊維間に粉末状無機充填剤(c)が付着・反応する事が電子顕微鏡観察で観測されている。その状態で硬化性樹脂(a)を繊維状充填剤(b)に塗布含浸させた場合、通常ならば樹脂と繊維状充填剤(b)の界面で生じる熱応力がなぜか緩和され、その結果、界面応力により誘起される光の複屈折が起こりにくくなることが観測された。この現象を利用して、繊維状無機充填剤を配合したプラスチック複合透明シートにおけるミクロな複屈折性を大幅に改善することが可能となった。なおなぜ粉末状無機充填剤(c)の塗布で熱応力が緩和されるかについては充分解明されていない。また、粉末状無機充填剤(c)の粒子径が可視光線の波長より大幅に短いことにより、無機充填剤の材質に関わらず、プラスチック複合透明シート中の無機充填剤は散乱現象、回折現象を生じにくく、その結果として目に見えなくなるため、仮に粉末状無機充填剤(c)を大量に繊維状充填剤(b)表面に塗布したとしても、プラスチック複合透明シートにおける光線透過率を低下せしめることはない。

30

40

【0017】

粉末状無機充填剤(c)における比表面積については特に限定はしない。さらには形状に関しても、球状、破碎状、鱗片状、棒状、バナナ状、ブドウ状、何れに関しても問題はない。

粉末状無機充填剤(c)の素材に関しても特に限定しない。例としては各種金属、金属酸化物、ガラス組成物、樹脂粉末などが挙げられる。しかし特に、化学的安定性の高く、

50

更にゾルゲル法等でナノ粒子を容易に調整する事のできる各種の金属酸化物、例えばシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化コバルトなどが好適に使用される。

【0018】

本発明において、プラスチック複合透明シートの全重量100重量%に対し粉体状と繊維状の無機充填材の合計量が50～95重量%を占めることを特徴とする必要がある。無機充填剤の合計の配合量が50重量%未満である場合、剛直性が低下しシートに反りうねりが生じる。また難燃性も低下する。配合量が95重量%より大きければ、粉体状もしくは繊維状無機充填剤がマトリックス樹脂たる熱硬化性樹脂もしくは紫外線硬化性樹脂に均一に分散することができず、基板の内部で無機充填剤配合比率が不均一になり、プラスチック複合透明シートが大幅に反ったりゆがんだりする上、極めて脆くなり実用に値しない。

10

【0019】

本発明においては、無機充填剤と樹脂とが密着しているほど、本発明の複合体組成物の透明性が良くなるため、繊維状無機充填剤(b)と粉末状無機充填剤(c)表面の両方又は片方をカップリング剤等、公知の表面処理剤で処理することが好ましい。繊維状充填剤(b)表面に粉末状無機充填剤(c)を塗布/付着させた後に、一挙にカップリング剤で処理する事がより望ましい。カップリング剤としては、エポキシシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アミノシランカップリング剤及びシリコンオイル型カップリング剤等が挙げられ、これらを単独で用いても数種複合して用いてもよい。なおカップリング処理する場合の処理場に関しては制限しない。

20

【0020】

本発明におけるプラスチック複合透明シートの成形方法には制限がなく、繊維状充填剤(b)表面に粉末状無機充填剤(c)を塗布した後、樹脂を溶剤に溶解したワニスを含浸させ、樹脂成分をBステージ化した後に真空プレスで成形する方法等、積層板の製造方法の全てを利用することが可能である。あるいは上記の方法で製造した後、表面に平滑化コーティングを施すことによって、表面の平滑性を向上させる処理を行っても問題ない。

【0021】

本発明におけるプラスチック複合透明シートの最大表面粗さ(PV値)は1000nm以下であることが好ましく、より好ましくは500nm以下、さらに好ましくは200nm以下である。透明複合シートがこれより粗い場合は、シートに接触している液晶部分に厚みムラを生じ、表示不良の問題が起こりうる。粉末状無機充填剤(c)により繊維状充填剤(b)を表面処理することにより、粉末状無機充填剤(c)が繊維間の溝を埋めるせいか、プラスチック複合透明シート表面の表面凹凸が減り、平滑性が改善される傾向にある。

30

【0022】

本発明のプラスチック透明シートを、透明板、光学レンズ、液晶表示素子用プラスチック基板、カラーフィルター用基板、有機EL表示素子用プラスチック基板、太陽電池基板、タッチパネル、光学素子、光導波路、LED封止材等の透明シートとして用いる場合は、50～100μmの厚みの基板に成形した場合に波長550nmの光線透過率が60%以上であることが好ましく、さらに好ましくは、85%以上である。波長550nmの光線透過率が60%以下の場合は、光を利用する効率が低下するので、光効率が重要な用途には好ましくない。

40

【0023】

本発明のプラスチック複合透明シートを、透明板、光学レンズ、液晶表示素子用プラスチック基板、カラーフィルター用基板、有機EL表示素子用プラスチック基板、太陽電池基板、タッチパネル、光学素子、光導波路、LED封止材等として用いる場合は、30～150の平均線膨張係数が25ppm以下であることが好ましい。例えば、この複合体組成物をアクティブマトリックス表示素子基板に用いた場合、この上限値を越えると、その製造工程において反りやアルミ配線の断線などの問題が生じる恐れがある。

50

【0024】

本発明の透明複合シートは、平滑性を向上させたり、吸水率を低減させたり、電気導電性を向上させたりするために、両面もしくは片面に樹脂もしくは無機物もしくは金属のコート層を設けても良い。コートする樹脂としては、優れた透明性、耐熱性、耐薬品性を有していることが好ましく、具体的には樹脂としては多官能アクリレートやエポキシ樹脂、無機物としては二酸化珪素、金属としてはITOなどを一例としてあげることができるが、コート層の素材に関してはこれらに限定される物ではない。コート層の厚みとしては、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましいが、これについても特に限定する物ではない。

【実施例】

【0025】

以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

【0026】

粉末状無機充填剤(c)ゾル(1): ナノシリカ試作品(平均粒子径 12 nm 、球状、メチルエチルケトンゾル、 $10 \text{ wt}\%$ 配合)

粉末状無機充填剤(c)ゾル(2): ナノシリカ試作品(平均粒子径 40 nm 、バナナ状もしくは棒状、メチルエチルケトンゾル、 $10 \text{ wt}\%$ 配合)

粉末状無機充填剤(c)ゾル(3): ナノアルミナ試作品(平均粒子径 30 nm 、球状、メチルエチルケトンゾル、 $10 \text{ wt}\%$ 配合)

【0027】

(実施例及び比較例)

脂環式エポキシ樹脂(ダイセル化学工業製EHP E3150)80重量部、ビスフェノールS型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業製エピクロンEXA1514)20重量部、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸(新日本理化製リカシッドMH-700)75重量部、テトラフェニルホスホニウムブロマイド(北興化学工業製TPP-PB)0.5重量部に対し、溶剤としてメチルエチルケトン60重量部を混合してワニスとした。

厚さ $80 \mu\text{m}$ のNEガラスクロスを粉末状無機充填剤(c)ゾルに室温で含浸させ、引き上げた直後に二本のガラス棒でクロスを挟んで強くしごくことによって余分なゾルを除去し、そのまま室温放置して溶剤除去を行う。その後熱処理をかけるかもしくは全くかけ

ないで、粉末状無機充填剤(c)で表面処理をしたガラスクロスを得た。
これを、ワニスに浸し、 125°C で6分間乾燥した後、離型処理したガラス板に挟み込み、真空プレス機を用いて $30 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力でプレスしながら 260°C で2時間硬化させ、透明プラスチック複合透明シートを得た。

【0028】

以上のようにして作製したプラスチック複合透明シートについて、下記に示す評価方法により、各種特性を測定した。

(1)表面粗さ(PV値)

ZYGO社製干渉計を用いて透明複合シートの最大表面粗さ(PV値)を測定した。

(2)線膨張係数

セイコー電子(株)製TMA/SS120C型熱応力歪測定装置を用いて、窒素雰囲気下、1分間に 5°C の割合で温度を 30°C から 400°C まで上昇させて20分間保持し、 $30^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の時の値を測定して求めた。荷重を 5 g にし、引張モードで測定を行った。測定は、独自に設計した石英引張チャック(材質:石英, 線膨張係数 0.5 ppm)を用いた。

(3)光線透過率

分光光度計U3200(日立製作所製)で 550 nm の光線透過率を測定した。

(4)複屈折性

偏光顕微鏡を利用し、クロスニコル下でサンプルの観察を行うことにより、繊維状充填剤(b)の近傍におけるミクロの複屈折性を判定した。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 9 】

【 表 1 】

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
繊維状 無機充填剤 の表面処理	ナノ充填剤ゾル(1)	○				—	—
	ナノ充填剤ゾル(2)		○		○	—	—
	ナノ充填剤ゾル(3)			○	○	—	—
	加熱処理	無し	無し	無し	600°C2時間	無し	600°C2時間
	全重量を100wt%としたときの無機充填剤の量(wt%)	69	71	73	75	55	55
評価結果	最大表面粗さ(nm)	410	490	370	350	560	570
	線膨張係数(ppm)	17	18	17	18	18	18
	光線透過率(%)	79	80	82	78	79	81
	複屈折性	○	○	○	○	×	×

複屈折性 ○:複屈折性低く問題なし
 ×:複屈折性が高く問題あり
 (複屈折性の判定は、相対評価)

10

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 3 0 】

本発明により得られるプラスチック複合透明シートは、例えば、液晶表示用基板、E L 表示素子基板、カラーフィルター用基板、タッチパネル、太陽電池基板などの光学シート、透明板、光学レンズ、光学素子、光導波路、L E D 封止材等に好適に用いることができる。

20

フロントページの続き(51)Int.Cl.⁷

H 0 5 B 33/02

H 0 5 B 33/14

F I

G 0 2 F 1/1333 5 0 0

H 0 5 B 33/02

H 0 5 B 33/14 A

テーマコード(参考)