



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0169078
(43) 공개일자 2023년12월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 5/30 (2022.01) B32B 27/34 (2006.01)
B32B 7/023 (2019.01) B32B 7/12 (2019.01)
G02B 1/14 (2015.01) G02F 1/1335 (2019.01)
G02F 1/13363 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G02B 5/305 (2013.01)
B32B 27/34 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7029533
(22) 출원일자(국제) 2022년04월05일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년08월30일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/017098
(87) 국제공개번호 WO 2022/220177
국제공개일자 2022년10월20일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-068853 2021년04월15일 일본(JP)

(71) 출원인
수미토모 케미칼 컴퍼니 리미티드
일본국 도쿄도 츄오구 니혼바시 2초메 7반 1고
(72) 발명자
편, 보람
일본 7920015 에히메켄 니이하마시 오에초 1-1 수
미토모 케미칼 컴퍼니 리미티드 내
츠츠부치, 마사아키
일본 5548558 오사카후 오사카시 코노하나쿠 카스
가테나카 3초메 1-98 수미토모 케미칼 컴퍼니 리
미티드 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 무한

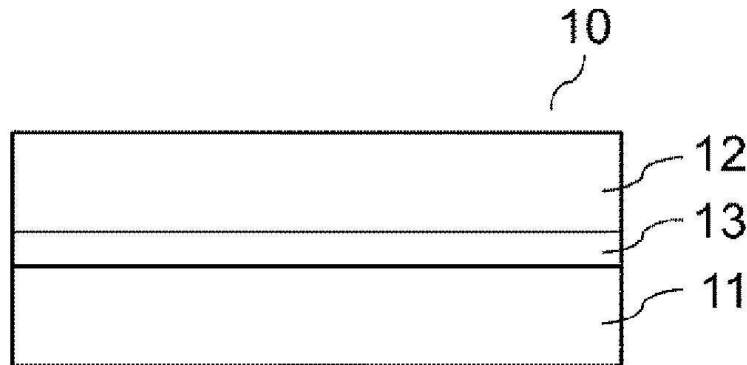
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 편광판, 적층체, 및 표시 장치

(57) 요약

보호 필름, 및 편광자를 구비하고, 상기 편광자와, 상기 보호 필름은, 인접해 있고, 상기 보호 필름은, 100mm / 분의 속도로 인장 시험을 행했을 때의 항복 변형이 4.0% 이상인 편광판.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B32B 7/023 (2019.01)

B32B 7/12 (2019.01)

G02B 1/14 (2020.05)

G02B 5/3083 (2013.01)

G02F 1/1335 (2019.01)

G02F 1/13363 (2013.01)

(72) 발명자

송, 병훈

대한민국 경기도 평택시 포승읍 포승공단로 117번
길 35 (우)17956 동우 화인캠 주식회사 내

장, 주-열

대한민국 경기도 평택시 포승읍 포승공단로 117번
길 35 (우)17956 동우 화인캠 주식회사 내

명세서

청구범위

청구항 1

보호 필름, 및 편광자를 구비하고,
상기 편광자와, 상기 보호 필름은, 인접해 있고,
상기 보호 필름은, 100mm / 분의 속도로 인장 시험을 행했을 때의 항복 변형이 4.0% 이상인 편광판.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 보호 필름은, 폴리아미드계 수지, 폴리아미드계 수지, 및 폴리아미드이미드계 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 편광판.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 보호 필름은, 두께 방향의 위상차치 R_{th} 가 200nm 이상인, 편광판.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 보호 필름은, 면 배향 계수 ΔP 의 절대치가 0.003 이상인, 편광판.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 보호 필름은, 두께가 5 μ m 이상 60 μ m 이하인, 편광판.

청구항 6

전면판, 점착제층, 및 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 편광판을 구비하고,
상기 전면판과, 상기 보호 필름은, 점착제층에 의해 적층되어 있는 적층체.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 전면판은, 폴리아미드계 수지, 폴리아미드계 수지, 및 폴리아미드이미드계 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 적층체.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서,
상기 전면판은, 상기 편광판 측과는 반대 측의 면에 하드 코팅층을 갖는, 적층체.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 적층체를 구비하는 표시 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 편광판, 적층체, 및 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일본 특허공개 2019-218513(특허문헌 1)에는, 편광막을 포함하는 광학 적층체와 윈도우가 점착제층에 의해 첩합(貼合)된 플렉서블 화상 표시 장치용 적층체가 기재되어 있다. 윈도우(전면판)는, 표시 장치의 최표면을 구성하는 부재이다. 종래, 전면판에는, 유리가 이용되고 있었다. 일본 특허공개 2020-114673(특허문헌 2)에는, 전면판을 수지 필름으로 대체하는 것이 제안되고 있다.

[0003] 일본 특허공표 2008-529038(특허문헌 3)에는, 편광판이 기재되어 있다. 이 편광판은, 편광자의 한쪽 면에 시클로올레핀계 폴리머 필름이 적층되고, 편광자의 다른쪽 면에 셀룰로오스 아실레이트 필름이 적층되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2019-218513

(특허문헌 0002) 일본 특허공개 2020-114673

(특허문헌 0003) 일본 특허공표 2008-529038

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 수지 필름제의 전면판을 구비하는 표시 장치에, 스타일러스 펜을 눌러대어, 필기, 조작, 묘화(描畵) 등이 이루어지면, 화면에 패임이 생기는 경우가 있었다. 화면의 패임은, 표시 장치의 외관을 악화시켜 버린다. 본 발명은, 수지 필름제의 전면판이 표시 장치에 적용된 경우에도, 화면에 패임이 생기기 어려운 편광판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] [1] 보호 필름, 및 편광자를 구비하고,

[0007] 상기 편광자와, 상기 보호 필름은, 인접해 있고,

[0008] 상기 보호 필름은, 100mm / 분의 속도로 인장 시험을 행했을 때의 항복 변형이 4.0% 이상인 편광판.

[0009] [2] 상기 보호 필름은, 폴리아미드계 수지, 폴리아미드계 수지, 및 폴리아미드이미드계 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, [1]에 기재된 편광판.

[0010] [3] 상기 보호 필름은, 두께 방향의 위상차치 Rth가 200nm 이상인, [1] 또는 [2]에 기재된 편광판.

[0011] [4] 상기 보호 필름은, 면 배향 계수 ΔP의 절대치가 0.003 이상인, [1] 내지 [3] 중 어느 것에 기재된 편광판.

[0012] [5] 상기 보호 필름은, 두께가 5μm 이상 60μm 이하인, [1] 내지 [4] 중 어느 것에 기재된 편광판.

[0013] [6] 전면판, 점착제층, 및 [1] 내지 [5] 중 어느 것에 기재된 편광판을 구비하고,

[0014] 상기 전면판과, 상기 보호 필름은, 점착제층에 의해 적층되어 있는 적층체.

[0015] [7] 상기 전면판은, 폴리아미드계 수지, 폴리아미드계 수지, 및 폴리아미드이미드계 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, [6]에 기재된 적층체.

[0016] [8] 상기 전면판은, 상기 편광판 측과는 반대 측의 면에 하드 코팅층을 갖는, [6] 또는 [7]에 기재된 적층체.

[0017] [9] [6] 내지 [8] 중 어느 것에 기재된 적층체를 구비하는 표시 장치.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 의하면, 수지 필름제의 전면판이 표시 장치에 적용된 경우에도, 화면에 패임이 생기기 어려운 편광판이 제공된다. 또한, 본 발명에 의하면, 이러한 편광판을 구비하는 적층체 및 표시 장치가 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 편광판의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.

도 2는 본 발명에 따른 편광판의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.

도 3은 본 발명에 따른 편광판의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.

도 4는 본 발명에 따른 적층체의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 편광판, 적층체 및 표시 장치의 실시형태를 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 이하의 모든 도면에서는, 각 구성 요소를 이해하기 쉽게 하기 위해 축척을 적절히 조정하여 나타내고 있으며, 도면에 나타나는 각 구성 요소의 축척과 실제의 구성 요소의 축척과는 반드시 일치하지 않는다.

[0021] [편광판]

[0022] 본 발명에 따른 편광판은, 보호 필름, 및 편광자를 구비한다. 편광자와 보호 필름은, 인접해 있다. 편광판은, 후술하는 위상차 필름, 기타 보호 필름, 점착제층 등을 더 구비할 수 있다. 「인접해 있다」는 것은, 서로 이웃하여 접해 있는 것, 즉 편광자와 보호 필름 사이에 아무것도 존재하지 않는 것에 더하여, 근린(近隣) 관계에 있는 것, 즉, 편광자와 보호 필름이 점착제층이나 배향막과 같은 얇은 층(예를 들면, 두께 10 μ m 이하의 층)을 개재하여 배치되어 있는 것도 의미한다.

[0023] 도 1의 편광판(10)은, 보호 필름(12)과 편광자(11)를 구비한다. 편광자(11)와 보호 필름(12)은, 점착제층(13)에 의해 첩합되어 있다.

[0024] 도 2의 편광판(20)은, 보호 필름(22)과 편광자(21)와 보호 필름(24)을 구비한다. 편광자(21)와 보호 필름(22)은, 점착제층(23)에 의해 첩합되어 있다. 편광자(21)와 보호 필름(24)은, 점착제층(25)에 의해 첩합되어 있다. 편광판(20)은, 편광자(21)의 양쪽 측에 보호 필름(22, 24)을 각각 구비한다.

[0025] 도 3의 편광판(30)은, 보호 필름(32)과 편광자(31)와 위상차 필름(35)을 구비한다.

[0026] 편광자(31)와 보호 필름(32)은, 점착제층(33)에 의해 첩합되어 있다. 편광자(31)와 위상차 필름(35)은, 점착제층(34)에 의해 첩합되어 있다. 편광판(30)은, 소위 원 편광판일 수 있다. 본 명세서에서는, 원 편광판, 타원 편광판 등도 단순히 편광판이라고 호칭하는 경우가 있다.

[0027] 편광판의 두께는, 편광판에 요구되는 기능 및 편광판의 용도 등에 따라 다르기 때문에, 특별히 한정되지 않는다. 편광판의 두께는, 예를 들면 10 μ m 이상 500 μ m 이하이며, 바람직하게는 20 μ m 이상 200 μ m 이하이며, 보다 바람직하게는 30 μ m 이상 100 μ m 이하이다.

[0028] 편광판의 평면시(平面視) 형상은, 예를 들면 방형(方形) 형상이어도 좋고, 바람직하게는 장변과 단변을 갖는 방형 형상이며, 보다 바람직하게는 장방형이다. 편광판의 평면시 형상이 장방형인 경우, 장변의 길이는, 예를 들면 10mm 이상 1400mm 이하여도 좋고, 바람직하게는 50mm 이상 600mm 이하이다. 단변의 길이는, 예를 들면 5mm 이상 800mm 이하이며, 바람직하게는 30mm 이상 500mm 이하이며, 보다 바람직하게는 50mm 이상 300mm 이하이다. 편광판을 구성하는 각 층은, 각부(角部)가 R 가공되거나, 단부(端部)가 노치 가공되거나, 홀 가공되어 있어도 된다.

[0029] [편광자]

[0030] 편광자는, 자연광 등의 비편광의 광선으로부터, 어느 한 방향의 직선 편광을 선택적으로 투과시키는 기능을 갖는다. 편광자는, 이색성 색소를 흡착시킨 연신 필름 또는 연신층, 중합성 액정 화합물의 경화물 및 이색성 색소를 포함하고, 이색성 색소가 중합성 액정 화합물의 경화물 중에 분산하고, 배향하고 있는 액정층 등일 수 있

다. 이색성 색소는, 분자의 장축 방향에서의 흡광도와 단축 방향에서의 흡광도가 서로 다른 성질을 갖는 색소를 말한다. 액정층을 편광자로서 이용한 편광판은, 이색성 색소를 흡착시킨 연신 필름 또는 연신층에 비해, 굴곡 방향으로 제한이 없기 때문에 바람직하다.

[0031] (이색성 색소를 흡착시킨 연신 필름 또는 연신층인 편광자)

[0032] 이색성 색소를 흡착시킨 연신 필름인 편광자는, 통상, 폴리비닐알코올계 수지 필름을 일축 연신하는 공정, 폴리비닐알코올계 수지 필름을 요오드 등의 이색성 색소로 염색함으로써, 그 이색성 색소를 흡착시키는 공정, 이색성 색소가 흡착된 폴리비닐알코올계 수지 필름을 봉산 수용액으로 처리하는 공정, 및 봉산 수용액에 의한 처리 후에 수세(水洗)하는 공정을 거쳐 제조할 수 있다.

[0033] 편광자의 두께는, 통상 30 μ m 이하이며, 바람직하게는 18 μ m 이하, 보다 바람직하게는 15 μ m 이하이다. 편광자의 두께를 얇게 하는 것은, 편광판의 박막화에 유리하다. 편광자의 두께는, 통상 1 μ m 이상이며, 예를 들면 5 μ m 이상이어도 된다.

[0034] 폴리비닐알코올계 수지는, 폴리아세트산비닐계 수지를 비누화함으로써 얻어진다. 폴리아세트산비닐계 수지로서는, 아세트산비닐의 단독 중합체인 폴리아세트산비닐 외, 아세트산비닐과 그것에 공중합 가능한 다른 단량체와의 공중합체가 이용된다. 아세트산비닐에 공중합 가능한 다른 단량체로서는, 예를 들면 불포화 카르복시산계 화합물, 올레핀계 화합물, 비닐에테르계 화합물, 불포화 설폰계 화합물, 암모늄기를 갖는 (메타)아크릴아미드계 화합물을 들 수 있다. 본 명세서에서 「(메타)아크릴」이란, 아크릴 또는 메타크릴 중 어느 것이어도 되는 것을 의미한다. (메타)아크릴레이트 등의 「(메타)」도 마찬가지로의 의미이다.

[0035] 폴리비닐알코올계 수지의 비누화도는, 통상 85몰% 이상 100몰% 이하 정도이며, 바람직하게는 98몰% 이상이다. 폴리비닐알코올계 수지는 변성되어 있어도 좋고, 알데히드류로 변성된 폴리비닐포르말, 폴리비닐아세탈 등도 사용할 수 있다. 폴리비닐알코올계 수지의 중합도는, 통상 1000 이상 10000 이하이며, 바람직하게는 1500 이상 5000 이하이다.

[0036] 이색성 색소를 흡착시킨 연신층인 편광자는, 통상, 상기 폴리비닐알코올계 수지를 포함하는 도포액을 기재 필름 상에 도포하는 공정, 얻어진 적층 필름을 일축 연신하는 공정, 일축 연신된 적층 필름의 폴리비닐알코올계 수지층을 이색성 색소로 염색함으로써, 그 이색성 색소를 흡착시키는 공정, 이색성 색소가 흡착된 필름을 봉산 수용액으로 처리하는 공정, 및 수세하는 공정을 거쳐 제조할 수 있다. 편광자를 형성하기 위해 이용하는 기재 필름은, 편광자의 보호 필름으로서 이용해도 된다. 필요에 따라, 기재 필름을 편광자로부터 박리 제거해도 된다. 기재 필름의 재료 및 두께는, 후술하는 수지 필름의 재료 및 두께와 마찬가지로의 의미이다.

[0037] 이색성 색소를 흡착시킨 연신 필름 또는 연신층인 편광자는, 그대로 편광판으로서 이용해도 좋고, 그 편면 또는 양면에 후술하는 보호 필름을 접합해도 좋다. 보호 필름으로서, 후술하는 수지 필름을 이용할 수 있다.

[0038] (액정층인 편광자)

[0039] 액정층을 형성하기 위해 이용하는 중합성 액정 화합물은, 중합성 반응기를 가지며, 또한, 액정성을 나타내는 화합물이다. 중합성 반응기는, 중합 반응에 관여하는 기이며, 광중합성 반응기인 것이 바람직하다. 광중합성 반응기는, 광중합개시체로부터 발생한 활성 라디칼이나 산 등에 의해 중합 반응에 관여할 수 있는 기를 말한다. 광중합성 관능기로서는, 비닐기, 비닐옥시기, 1-클로로비닐기, 이소프로페닐기, 4-비닐페닐기, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 옥시라닐기, 옥세타닐기 등을 들 수 있다.

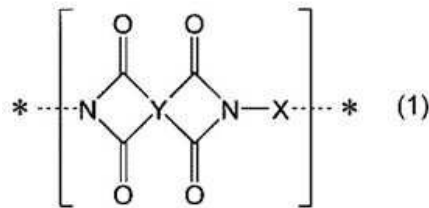
[0040] 그 중에서도, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 비닐옥시기, 옥시라닐기 및 옥세타닐기가 바람직하고, 아크릴로일옥시기가 보다 바람직하다. 중합성 액정 화합물의 종류는 특별히 한정되지 않고, 봉상(棒狀) 액정 화합물, 원반상 액정 화합물, 및 이들 혼합물을 이용할 수 있다. 중합성 액정 화합물의 액정성은, 서모트로픽성 액정이어도 좋고, 리�트로픽성 액정이어도 좋다. 상질서 구조는, 네마틱 액정이어도 좋고, 스멕틱 액정이어도 좋다.

[0041] 액정층인 편광자에 이용되는 이색성 색소로서는, 300 ~ 700nm의 범위에 흡수 극대 파장(λ MAX)을 갖는 것이 바람직하다. 이러한 이색성 색소로서는, 예를 들면, 아크리딘 색소, 옥사진 색소, 시아닌 색소, 나프탈렌 색소, 아조 색소, 및 안트라퀴논 색소 등을 들 수 있지만, 그 중에서도 아조 색소가 바람직하다. 아조 색소로서는, 모노아조 색소, 비스아조 색소, 트리스아조 색소, 테트라키스아조 색소, 및 스틸벤아조 색소 등을 들 수 있고, 바람직하게는 비스아조 색소, 및 트리스아조 색소이다. 이색성 색소는 단독으로도, 2종 이상을 조합해도 되지만, 3종 이상을 조합하는 것이 바람직하다.

- [0042] 특히, 3종 이상의 아조 화합물을 조합하는 것이 보다 바람직하다. 이색성 색소의 일부가 반응성기를 갖고 있어도 좋고, 또한 액정성을 갖고 있어도 좋다.
- [0043] 액정층인 편광자는, 예를 들면 기재 필름 상에 형성한 배향막 상에, 중합성 액정 화합물 및 이색성 색소를 포함하는 편광자 형성용 조성물을 도포하고, 중합성 액정 화합물을 중합하여 경화시킴으로써 형성할 수 있다. 기재 필름 상에, 편광자 형성용 조성물을 도포하여 도막을 형성하고, 이 도막을 기재 필름과 함께 연신함으로써, 편광자를 형성해도 된다. 편광자를 형성하기 위해 이용하는 기재 필름은, 편광자의 보호 필름으로서 이용해도 된다. 기재 필름의 재료 및 두께는, 후술하는 수지 필름의 재료 및 두께와 마찬가지로 되어도 된다.
- [0044] 중합성 액정 화합물 및 이색성 색소를 포함하는 편광자 형성용 조성물, 및 이 조성물을 이용한 편광자의 제조 방법으로서, 일본 특허공개 2013-37353호 공보, 일본 특허공개 2013-33249호 공보, 일본 특허공개 2017-83843호 공보 등에 기재된 것을 예시할 수 있다. 편광자 형성용 조성물은, 중합성 액정 화합물 및 이색성 색소에 더하여, 용매, 중합개시제, 가교제, 레벨링제, 산화 방지제, 가소제, 증감제 등의 첨가제를 더 포함하고 있어도 된다.
- [0045] 이들 성분은, 각각 1종만을 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.
- [0046] 편광자 형성용 조성물이 함유하고 있어도 되는 중합개시제는, 중합성 액정 화합물의 중합 반응을 개시할 수 있는 화합물이며, 보다 저온 조건하에서, 중합 반응을 개시할 수 있는 점에서, 광중합성 개시제가 바람직하다. 구체적으로는, 광의 작용에 의해 활성 라디칼 또는 산을 발생할 수 있는 광중합개시제를 들 수 있고, 그 중에서도, 광의 작용에 의해 라디칼을 발생하는 광중합개시제가 바람직하다. 중합개시제의 함유량은, 중합성 액정 화합물의 총량 100중량부에 대하여, 바람직하게는 1질량부 이상 10질량부 이하이며, 보다 바람직하게는 3질량부 이상 8질량부 이하이다. 이 범위 내이면, 중합성기의 반응이 충분히 진행되며, 또한, 액정 화합물의 배향 상태를 안정화시키기 쉽다.
- [0047] 액정층인 편광자의 두께는, 통상 10 μ m 이하이며, 바람직하게는 0.5 μ m 이상 8 μ m 이하이며, 보다 바람직하게는 1 μ m 이상 5 μ m 이하이다.
- [0048] 액정층인 편광자는, 기재 필름을 박리 제거하지 않고 편광판으로서 이용해도 좋고, 기재 필름을 편광자로부터 박리 제거하여 편광판으로 해도 좋다. 액정층인 편광자는, 그 편면 또는 양면에 보호 필름을 접합하여 편광판으로서 이용해도 좋다. 보호 필름으로서, 후술하는 수지 필름을 이용할 수 있다.
- [0049] 액정층인 편광자는, 편광자의 보호 등을 목적으로 하여, 편광자의 편면 또는 양면에 오버 코팅층을 갖고 있어도 된다. 오버 코팅층은, 예를 들면 편광자 상에 오버 코팅층을 형성하기 위한 재료(조성물)를 도포함으로써 형성할 수 있다. 오버 코팅층을 구성하는 재료로서는, 예를 들면 광경화성 수지, 수용성 폴리머 등을 들 수 있다. 오버 코팅층을 구성하는 재료로서는, (메타)아크릴계 수지, 폴리비닐알코올계 수지 등을 이용할 수 있다.
- [0050] [보호 필름]
- [0051] 편광판은, 편광자의 적어도 한쪽 면에 보호 필름을 구비한다. 편광판은, 적어도 편광자의 시인 측에 보호 필름을 구비하는 것이 바람직하다. 편광자와 보호 필름은, 인접해 있다. 보호 필름은, 접착제층에 의해 편광자에 접합되어 있어도 된다. 편광자와 보호 필름은, 배향막을 개재하여 적층되어 있어도 된다.
- [0052] 본 발명에서는, 100mm / 분의 속도로 인장 시험을 했을 때의 항복 변형(이하, 항복 변형이라고 하는 경우가 있음)이 4.0% 이상인 보호 필름을 이용한다. 편광판은, 항복 변형이 4.0% 이상인 보호 필름을, 편광자의 적어도 한쪽 면에 구비하고 있으면 좋고, 적어도 편광자의 시인 측에 구비하고 있는 것이 바람직하다. 편광판은, 항복 변형이 4.0% 이상인 보호 필름을, 편광자의 한쪽 면에 구비하는 경우, 다른쪽 면에는, 보호 필름을 가져도 좋고, 갖고 있지 않아도 좋다. 다른쪽 면에 적층되는 보호 필름은, 항복 변형이 4.0% 이상이어도 좋고, 4.0% 미만이어도 좋다.
- [0053] 편광판이 이러한 보호 필름을 구비하고 있음으로써, 수지 필름계의 전면판이 표시 장치에 적용된 경우에도, 화면에 패임이 생기기 어려워지는 경향이 있다. 항복 변형은, 항복점에 있어서의 변형의 크기를 의미한다. 항복 변형은, 보호 필름이 소성 변형될 때까지의 변형을 나타내는 물성이다. 보호 필름의 항복 변형이 4.0% 이상임으로써, 큰 변형에 대해서도 화면에 패임을 남기는 일 없이 원래의 형상으로 복원할 수 있기 때문에, 화면의 패임이 생기기 어려워진다고 추측된다. 항복 변형은, 4.5% 이상인 것이 바람직하고, 5.0% 이상인 것이 보다 바람직하고, 6.0% 이상인 것이 더 바람직하다. 항복 변형은, 예를 들면, 10% 이하일 수 있다. 보호 필름의 항복 변형은, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된다.

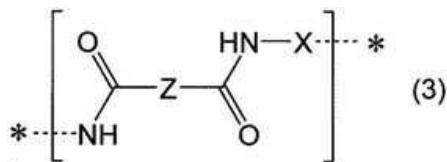
[0054] 보호 필름은, 수지 필름일 수 있다. 수지 필름은, 예를 들면 시클로올레핀계 수지 필름; 트리아세틸셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스 등의 수지로 이루어지는 아세트산셀룰로오스계 수지 필름; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 수지로 이루어지는 폴리에스테르계 수지 필름; 폴리카보네이트계 수지 필름; (메타)아크릴계 수지 필름; 폴리프로필렌계 수지 필름; 폴리아미드계 수지 필름; 폴리이미드계 수지 필름; 폴리아미드이미드계 수지 필름 등을 들 수 있다. 항복 변형을 높이는 관점에서, 보호 필름은, 폴리이미드계 수지, 폴리아미드계 수지, 및 폴리아미드이미드계 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 이하의 폴리이미드계 수지 또는 폴리아미드이미드계 수지를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0055] 폴리이미드계 수지는, 식(1):



[0056]

[식(1) 중, Y는 4가의 유기기를 나타내고, X는 2가의 유기기를 나타내고, *는 결합손(結合手)을 나타냄]으로 표시되는 구성 단위를 갖는 수지일 수 있다. 폴리아미드이미드계 수지는, 식(1)으로 표시되는 구성 단위, 및 식(3):



[0058]

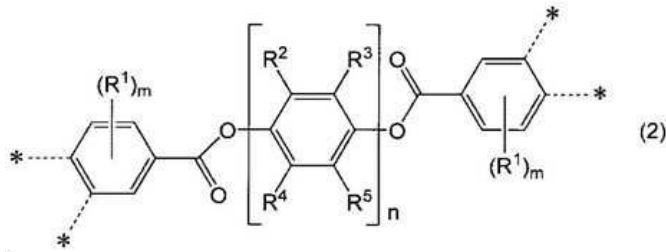
[식(3) 중, Z 및 X는, 서로 독립적으로 2가의 유기기를 나타내고, *는 결합손을 나타냄]

[0059] 으로 표시되는 구성 단위를 갖는 수지일 수 있다. 이하에서 식(1) 및 식(3)에 대해서 설명하지만, 식(1)에 대한 설명은, 폴리이미드계 수지 및 폴리아미드이미드계 수지의 양쪽에 관한 것이고, 식(3)에 대한 설명은, 폴리아미드이미드계 수지에 관한 것이다.

[0061] 식(1)으로 표시되는 구성 단위는, 테트라카르복시산 화합물과 디아민 화합물이 반응하여 형성되는 구성 단위이다. 식(3)으로 표시되는 구성 단위는, 디카르복시산 화합물과 디아민 화합물이 반응하여 형성되는 구성 단위이다. 식(1)으로 표시되는 구성 단위, 및 식(3)으로 표시되는 구성 단위를 구성하는, 테트라카르복시산 화합물, 디아민 화합물 및 디카르복시산 화합물의 적어도 1개가, 방향족 화합물(방향족 테트라카르복시산 화합물, 방향족 디아민 화합물 및 / 또는 방향족 디카르복시산 화합물)인 것이 바람직하다.

[0062] 식(1) 중의 Y는, 4가의 유기기를 나타내고, 바람직하게는 탄소수 4 ~ 80의 4가의 유기기를 나타내고, 보다 바람직하게는 환상(環狀) 구조를 갖는 탄소수 4 ~ 60의 4가의 유기기를 나타낸다. 환상 구조로서는, 지환 구조, 방향환 구조, 헤테로환 구조를 들 수 있다. 상기 유기기는, 유기기 중의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 유기기이며, 상기 치환기로서는, 바람직하게는 할로젠 원자, 또는, 할로젠 원자를 가져도 되는, 1가의 탄화수소기(예를 들면 알킬기, 아릴기 등), 알콕시기, 혹은 아릴옥시기를 들 수 있다. 상기 치환기로서, 할로젠 원자를 가져도 되는, 1가의 탄화수소기, 알콕시기 또는 아릴옥시기의 탄소수는, 바람직하게는 1 ~ 8이다. 식(1)으로 표시되는 구성 단위는 반복 단위이며, 폴리이미드계 수지는, 식(1)으로 표시되는 구성 단위를 복수 갖는다. 복수의 식(1)으로 표시되는 구성 단위에 있어서, Y는, 서로 동일해도 좋고, 달라도 좋다. 환언하면, 폴리이미드계 수지는, 식(1) 중의 Y로서, 1종류의 구조를 갖고 있어도 좋고, 2종 이상의 구조를 갖고 있어도 좋다.

[0063] 일 태양에 있어서, 얻어지는 보호 필름의 항복 변형을 높이기 쉬운 관점에서, 폴리이미드계 수지 또는 폴리아미드이미드계 수지는, 식(1)으로 표시되는 구성 단위를 갖고, 식(1) 중의 Y로서, 식(2):

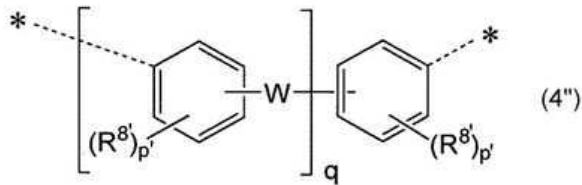


[0064]

[식(2) 중, R¹은, 서로 독립적으로, 할로젠 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 혹은 아릴옥시기를 나타내고, R² ~ R⁵은, 서로 독립적으로, 수소 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 1가의 탄화수소기를 나타내고, m은, 서로 독립적으로, 0 ~ 3의 정수를 나타내고, n은 1 ~ 4의 정수를 나타내고, *는 결합손을 나타내고, 단, R² ~ R⁵을 갖는 적어도 1개의 벤젠환에 있어서, R² ~ R⁵의 적어도 1개가 할로젠 원자를 가져도 되는 1가의 탄화수소기를 나타냄]

[0066] 으로 표시되는 구조(4가의 유기기)를 적어도 포함할 수 있다.

[0067] 일 태양에 있어서, 얻어지는 보호 필름의 항복 변형을 높이기 쉬운 관점에서, 폴리아미드이미드계 수지는, 식(1)으로 표시되는 구성 단위와, 식(3)으로 표시되는 구성 단위를 갖고, 식(3) 중의 Z로서, 식(4''):



[0068]

[식(4'') 중, W는, 서로 독립적으로, 단결합, -O-, 디페닐메틸렌기, 할로젠 원자를 가져도 되는 2가의 탄화수소기, -SO₂-, -S-, -CO-, -PO-, -PO₂-, -N(R^{C1})- 또는 -Si(R^{C2})₂-를 나타내고, R^{C1} 및 R^{C2}은, 서로 독립적으로, 수소 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 알킬기를 나타내고, R^{8'}은, 서로 독립적으로, 할로젠 원자를 가져도 되는, 알킬기, 또는 알콕시기를 나타내고, p'는, 서로 독립적으로, 1 ~ 4의 정수를 나타내고, q는 0 ~ 4의 정수를 나타내고, *는 결합손을 나타냄]

[0070] 으로 표시되는 구조(2가의 유기기)를 적어도 포함할 수 있다.

[0071] 본 발명자들은, 폴리아미드계 수지 또는 폴리아미드이미드계 수지가 식(1) 중의 Y로서, 식(2)으로 표시되는 구조를 포함하는 경우, 및 폴리아미드이미드계 수지가 식(1)으로 표시되는 구성 단위와, 식(3)으로 표시되는 구성 단위를 갖고, 식(3) 중의 Z로서, 식(4'')으로 표시되는 구조를 포함하는 경우, 얻어지는 보호 필름의 옐로우 인덱스(YI)를 저하시키기 쉬우며, 또한, 항복 변형을 높이기 쉬운 것을 발견했다. 상기의 경우, 폴리아미드계 수지, 또는 폴리아미드이미드계 수지에는, 식(2)으로 표시되는 구조, 및 / 또는, 식(4'')으로 표시되는 구조가 포함되게 된다. 이들 구조를 포함하는 경우에 항복 변형을 높이기 쉬운 이유는 분명하지 않지만, 식(2)으로 표시되는 구조 및 식(4'')으로 표시되는 구조는, 모두, 방향족계의 주쇄(主鎖)를 가짐과 함께, 치환기를 갖고 있다. 이러한 구조는, 수지 골격에 있어서 강직(剛直)이면서, 측쇄에 치환기를 갖기 때문에 분자간 패킹을 저해하는 구조이다. 폴리아미드계 수지 또는 폴리아미드이미드계 수지가 이러한 구조를 포함함으로써, 보호 필름이 고탄성률이 되면서 고인성(高靱性)이 되어, 항복에 이르기까지의 응력이 보다 높아진다고 생각된다. 또한, 얻어지는 보호 필름의 투명성은 높아지기 쉽고, YI치가 저감되기 쉽다. 그 결과, 보호 필름은 우수한 항복 변형과 우수한 광학 특성을 양립할 수 있다.

[0072] 식(2) 중의 R¹은, 서로 독립적으로, 할로젠 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 혹은 아릴옥시기를 나타낸다. 또, 할로젠 원자를 가져도 되는, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 또는 아릴옥시기는, 할로젠 원자를 가져도 되는 알킬기, 할로젠 원자를 가져도 되는 알콕시기, 할로젠 원자를 가져도 되는 아릴기, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 아릴옥시기를 나타낸다. 이것은, 마찬가지로의 다른 기재에도 적용된다. 할로젠 원자로서는, 예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다. 알킬기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 2-메틸-부틸

기, 3-메틸부틸기, 2-에틸-프로필기, n-헥실기 등을 들 수 있다. 알콕시기로서는, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, 이소프로필옥시기, 부톡시기, 이소부톡시기, tert-부톡시기, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 시클로헥실옥시기 등을 들 수 있다. 아릴기로서는, 예를 들면 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 나프틸기, 비페닐기 등을 들 수 있다. 아릴옥시기로서는, 예를 들면 페녹시기, 나프틸옥시기, 비페닐옥시기 등을 들 수 있다. R^1 은, 서로 독립적으로, 바람직하게는 할로젠 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는, 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기, 탄소수 6 ~ 12의 아릴기, 혹은 탄소수 6 ~ 12의 아릴옥시기를 나타낸다.

[0073] 식(2) 중의 m은, 서로 독립적으로, 0 ~ 3의 정수를 나타낸다. 보호 필름의 항복 변형, 탄성률 및 투명성을 높이기 쉬운 관점에서, m은, 바람직하게는 0 ~ 2의 정수이며, 보다 바람직하게는 0 또는 1이며, 더 바람직하게는 0이다.

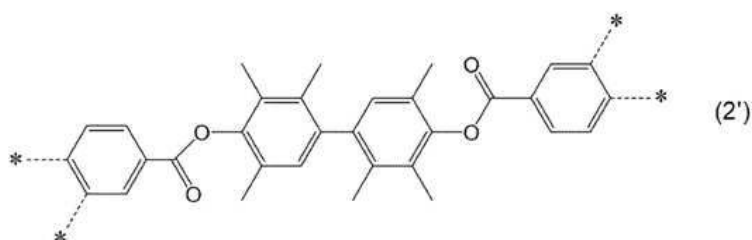
[0074] 식(2) 중, R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 은, 서로 독립적으로, 수소 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 1가의 탄화수소기를 나타낸다. 1가의 탄화수소기로서는, 방향족 탄화수소기, 지환족 탄화수소기, 지방족 탄화수소기를 들 수 있다. 방향족 탄화수소기로서는, 예를 들면 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 나프틸기, 비페닐기 등의 아릴기 등을 들 수 있다. 지환족 탄화수소기로서는, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기 등을 들 수 있다. 지방족 탄화수소기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 2-메틸-부틸기, 3-메틸부틸기, 2-에틸-프로필기, n-헥실, n-헵틸기, n-옥틸기, tert-옥틸기, n-노닐기, n-데실기 등의 알킬기 등을 들 수 있다. 할로젠 원자로서는, 상기에 기재된 것을 들 수 있다. $R^2 \sim R^5$ 은, 서로 독립적으로, 바람직하게는 수소 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는, 탄소수 6 ~ 12의 아릴기, 탄소수 4 ~ 8의 시클로알킬기, 혹은 탄소수 1 ~ 6의 알킬기를 나타낸다. 수지의 용매에의 용해성을 높이기 쉽고, 보호 필름의 항복 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, $R^2 \sim R^5$ 은, 서로 독립적으로, 바람직하게는 수소 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 알킬기를 나타내고, 보다 바람직하게는 수소 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 1 ~ 6의 알킬기를 나타내고, 더 바람직하게는 수소 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 1 ~ 3의 알킬기를 나타낸다.

[0075] 식(2) 중, $R^2 \sim R^5$ 을 갖는 적어도 1개의 벤젠환에 있어서, $R^2 \sim R^5$ 의 적어도 1개가 할로젠 원자를 가져도 되는 1가의 탄화수소기를 나타내는 것이, 보호 필름의 항복 변형 및 광학 특성을 모두 향상시키기 쉬운 관점에서 바람직하다. 식(2) 중, 보호 필름의 항복 변형 및 광학 특성을 모두 보다 향상시키기 쉬운 관점에서는, $R^2 \sim R^5$ 을 갖는 적어도 1개의 벤젠환에 있어서, $R^2 \sim R^5$ 중 바람직하게는 2 ~ 4개, 보다 바람직하게는 3 또는 4개, 더 바람직하게는 3개가, 할로젠 원자를 가져도 되는 1가의 탄화수소기이다.

[0076] 수지의 용매에의 용해성을 높이기 쉽고, 보호 필름의 항복 변형, 과단 변형, 탄성률 및 투명성을 보다 향상시키기 쉬운 관점에서, n이 2 이상인 경우, $R^2 \sim R^5$ 을 갖는 적어도 2개의 벤젠환에 있어서, $R^2 \sim R^5$ 의 적어도 1개가 할로젠 원자를 가져도 되는 1가의 탄화수소기를 나타내는 것이 보다 바람직하고, $R^2 \sim R^5$ 을 갖는 모든 벤젠환에 있어서, $R^2 \sim R^5$ 의 적어도 1개가 할로젠 원자를 가져도 되는 1가의 탄화수소기를 나타내는 것이 더 바람직하다.

[0077] 식(2) 중의 n은 1 ~ 4의 정수를 나타내고, 보호 필름의 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉬우며, 또한, 보호 필름의 항복 변형을 향상시키기 쉬운 관점에서, n은, 바람직하게는 1 ~ 3의 정수이며, 보다 바람직하게는 2 또는 3이며, 더 바람직하게는 2이다. 또, 식(1)으로 표시되는 구성 단위는, Y로서, 식(2)으로 표시되는 구조를 1종만 포함하고 있어도 좋고, 복수종 포함하고 있어도 좋다.

[0078] 일 실시형태에 있어서, 식(2)은, 식(2'):



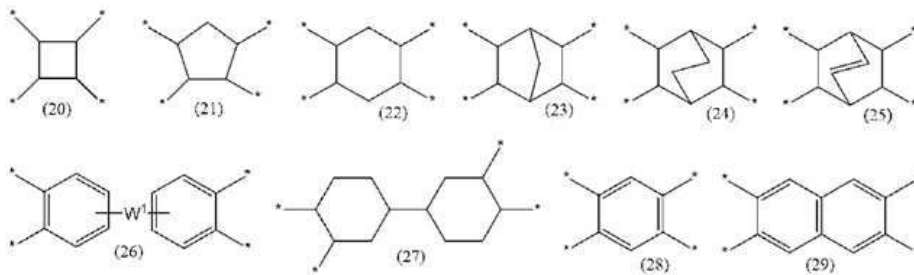
[0079]

[0080] [식(2')] 중, *는 결합손을 나타냄]

[0081] 으로 표시된다. 즉, 폴리아미드계 수지 또는 폴리아미드이미드계 수지는, 식(1) 중의 Y로서, 식(2')으로 표시되는 구조를 포함하는 것이 바람직하다. 폴리아미드계 수지 또는 폴리아미드이미드계 수지가 식(1) 중의 Y로서, 식(2')으로 표시되는 구조를 포함하는 경우, 보호 필름의 항복 변형, 탄성률, 및 투명성을 향상시키기 쉽다.

[0082] 폴리아미드계 수지 또는 폴리아미드이미드계 수지가, 식(1) 중의 Y로서 식(2)으로 표시되는 구조를 포함하는 실시형태에 있어서, 식(1)으로 표시되는 구성 단위 중, 식(1) 중의 Y가 식(2)(바람직하게는 식(2'))으로 표시되는 구조인 구성 단위의 비율은, 식(1)으로 표시되는 구성 단위의 총 몰량(100몰%)에 대하여, 바람직하게는 30몰% 이상, 보다 바람직하게는 35몰% 이상, 더 바람직하게는 40몰% 이상이며, 통상 100몰% 이하, 바람직하게는 90몰% 이하, 보다 바람직하게는 80몰% 이하, 더 바람직하게는 70몰% 이하이다. Y가 식(2)으로 표시되는 구성 단위의 비율이 상기의 하한 이상이면, 보호 필름의 항복 변형 및 탄성률을 높이기 쉽다. 또한, 상기의 상한 이하이면, 보호 필름의 파단 변형 및 투명성을 높이기 쉽다. Y가 식(2)으로 표시되는 구성 단위의 비율은, 예를 들면 ¹H-NMR을 이용하여 측정할 수 있거나, 또는 원료의 투입비로부터 산출할 수도 있다.

[0083] 폴리아미드계 수지 또는 폴리아미드이미드계 수지는, 상기의 식(1) 중의 Y가 식(2)으로 표시되는 구성 단위에 더하거나, 또는, 이러한 구성 단위를 대신하여, 식(1) 중의 Y가 다른 4가의 유기기를 나타내는 구성 단위를 갖고 있어도 된다. 예를 들면, 상기의 식(1) 중의 Y에 있어서의 4가의 유기기로서는, 식(20), 식(21), 식(22), 식(23), 식(24), 식(25), 식(26), 식(27), 식(28) 및 식(29):



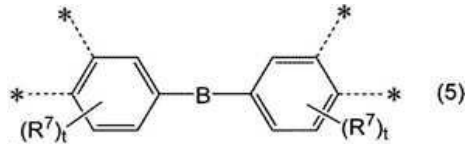
[0084]

[0085] 으로 표시되는 구조를 들 수 있다.

[0086] 식(20) ~ 식(29) 중, *는 결합손을 나타내고, W¹는, 단결합, -O-, 디페닐메틸렌기, 할로젠 원자를 가져도 되는 2가의 탄화수소기(예를 들면 -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-), -Ar-, -SO₂-, -S-, -CO-, -PO-, -PO₂-, -N(R^{W1})-, -Si(R^{W2})₂-, -O-Ar-O-, -Ar-O-Ar-, -Ar-CH₂-Ar-, -Ar-C(CH₃)₂-Ar-, 또는 -Ar-SO₂-Ar-를 나타낸다. Ar은, 불소 원자를 가져도 되는 탄소수 6 ~ 20의 알킬렌기를 나타내고, 구체적으로는 페닐렌기를 들 수 있다. R^{W1} 및 R^{W2}은, 서로 독립적으로, 수소 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 알킬기를 나타낸다. 또, 식(20) ~ 식(29)에서의 환상의 수소 원자는, 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기 또는 탄소수 6 ~ 12의 아릴기로 치환되어 있어도 된다. 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기 및 탄소수 6 ~ 12의 아릴기로서는, 각각, 식(2)의 R¹로서 상기에 예시한 것을 들 수 있다.

[0087] 식(20) ~ 식(29)으로 표시되는 기 중에서도, 보호 필름의 항복 변형, 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 식(26), 식(28) 또는 식(29)으로 표시되는 기가 바람직하고, 식(26)으로 표시되는 기가 보다 바람직하다. 또한, W¹는, 보호 필름의 항복 변형, 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 단결합, -O-, -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂- 또는 -C(CF₃)₂-이며, 보다 바람직하게는 단결합, -O-, -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂- 또는 -C(CF₃)₂-이며, 더 바람직하게는 단결합, -C(CH₃)₂- 또는 -C(CF₃)₂-이며, 보다 더 바람직하게는 단결합 또는 -C(CF₃)₂-이며, 특히 바람직하게는 -C(CF₃)₂-이다. 폴리아미드계 수지 또는 폴리아미드이미드계 수지가, 식(1) 중의 Y로서 식(2)으로 표시되는 구조를 포함하는 실시형태에 있어서는, 폴리아미드계 수지 또는 폴리아미드이미드계 수지는, 식(1) 중의 Y가 식(2)으로 표시되는 구성 단위에 더하여, 식(1) 중의 Y가 식(26)으로 표시되는 구성 단위를 더 갖는 것이, 보호 필름의 항복 변형을 보다 향상시키기 쉬운 관점에서 바람직하다.

[0088] 식(26)은, 바람직하게는 식(5):



[0089]

[0090] [식(5) 중, B는, 단결합, -O-, 디페닐메틸렌기, 할로젠 원자를 가져도 되는 2가의 탄화수소기, -SO₂-, -S-, -CO-, -COO-, -PO-, -PO₂-, -N(R^{B1})- 또는 -Si(R^{B2})₂-를 나타내고, R^{B1} 및 R^{B2}은, 서로 독립적으로, 수소 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 알킬기를 나타내고, R⁷은, 서로 독립적으로, 할로젠 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 혹은 아릴옥시기를 나타내고, t는, 서로 독립적으로, 0 ~ 3의 정수를 나타내고, *는 결합손을 나타냄]

[0091] 으로 표시된다. 폴리이미드계 수지 또는 폴리이미드이미드계 수지가, 식(1) 중의 Y가 식(2)으로 표시되는 구성 단위에 더하여, 식(1) 중의 Y가 식(5)으로 표시되는 구성 단위를 더 가질 경우, 수지의 용매에의 용해성 그리고 보호 필름의 항복 변형 및 투명성을 향상시키기 쉽다.

[0092] 식(5) 중의 R⁷은, 서로 독립적으로, 할로젠 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 혹은 아릴옥시기를 나타낸다. 할로젠 원자, 그리고 할로젠 원자를 가져도 되는, 알킬기, 알콕시기, 아릴기 및 아릴옥시기로서는, 각각 식(2)의 R¹로서 상기에 예시한 것을 들 수 있다. 보호 필름의 항복 변형, 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키는 관점에서, R⁷은, 서로 독립적으로, 바람직하게는 할로젠 원자를 가져도 되는 탄소수 1 ~ 6의 알킬기이며, 보다 바람직하게는 할로젠 원자를 가져도 되는 탄소수 1 ~ 3의 알킬기를 나타낸다.

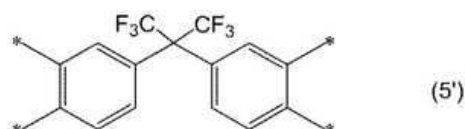
[0093] (5) 중의 t는, 서로 독립적으로, 0 ~ 3의 정수를 나타내고, 보호 필름의 항복 변형, 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 0 ~ 2의 정수이며, 보다 바람직하게는 0 또는 1이며, 더 바람직하게는 0이다.

[0094] 식(5) 중의 B는, 단결합, -O-, 디페닐메틸렌기, 할로젠 원자를 가져도 되는 2가의 탄화수소기, -SO₂-, -S-, -CO-, -COO-, -PO-, -PO₂-, -N(R^{B1})- 또는 -Si(R^{B2})₂-를 나타내고, R^{B1} 및 R^{B2}은, 서로 독립적으로, 수소 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 알킬기를 나타낸다.

[0095] 할로젠 원자를 가져도 되는 2가의 탄화수소기로서는, 식(2) 중의 R² ~ R⁵에 있어서의 할로젠 원자를 가져도 되는 1가의 탄화수소기 중, 수소 원자를 1개 더 제외한 2가의 기를 들 수 있다. 할로젠 원자를 가져도 되는 2가의 탄화수소기는, 그 기에 포함되는 수소 원자 중, 2개의 수소 원자를 대신하여 환을 형성, 즉, 상기 2개의 수소 원자를 결합손으로 대신하고, 그 2개의 결합손을 연결시켜 환을 형성해도 좋고, 상기 환으로서, 예를 들면 탄소수 3 ~ 12의 시클로알칸환 등을 들 수 있다. 또한, 식(5) 중의 B에 포함되는 -N(R^{B1})- 및 -Si(R^{B2})₂- 중의 R^{B1} 및 R^{B2}에 있어서의 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 알킬기로서는, 식(2) 중의 R¹에 있어서의 할로젠 원자를 가져도 되는 알킬기로서 상기에 예시한 것을 들 수 있다.

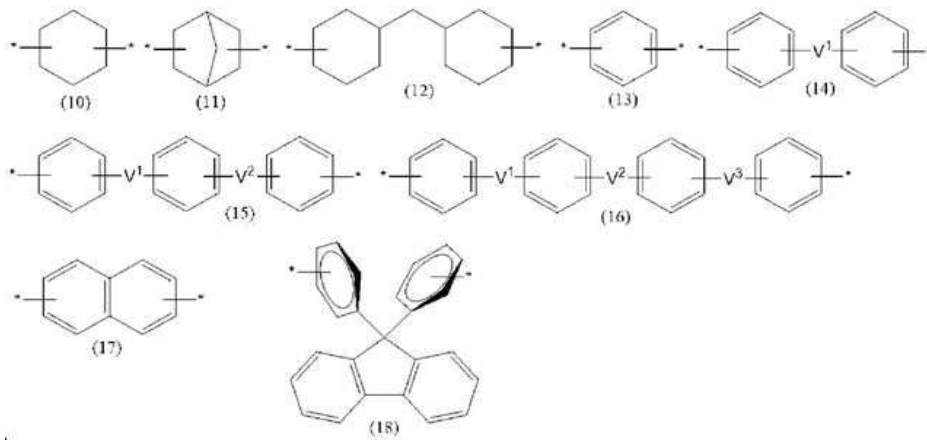
[0096] 식(5) 중의 B는, 보호 필름의 항복 변형, 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 단결합, 또는, 할로젠 원자를 가져도 되는 2가의 탄화수소기이며, 보다 바람직하게는 단결합, -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂- 또는 -C(CF₃)₂-이며, 더 바람직하게는 단결합, -C(CH₃)₂- 또는 -C(CF₃)₂-이며, 보다 더 바람직하게는 단결합 또는 -C(CF₃)₂-이며, 특히 바람직하게는 -C(CF₃)₂-이다.

[0097] 식(5)은, 식(5'):



[0098]

- [0099] [식(5')] 중, *는 결합손을 나타냄]
- [0100] 으로 표시되는 것이 바람직하다. 즉, 폴리아미드계 수지 또는 폴리아미드이미드계 수지는, 적어도 일부의 식(1)으로 표시되는 구성 단위로서, Y가 식(5')으로 표시되는 구성 단위를 갖는 것이 바람직하다. 이 경우, 보호 필름의 항복 변형, 투명성, 탄성률 및 내굴곡성을 향상시키기 쉽다.
- [0101] 폴리아미드계 수지 또는 폴리아미드이미드계 수지가, 식(1) 중의 Y가 식(5)으로 표시되는 구성 단위를 포함하는 경우, 식(1)으로 표시되는 구성 단위 중, 식(1) 중의 Y가 식(5), 바람직하게는 식(5')으로 표시되는 구조인 구성 단위의 비율은, 식(1)으로 표시되는 구성 단위의 총 몰량(100몰%)에 대하여, 바람직하게는 30몰% 이상, 보다 바람직하게는 35몰% 이상, 더 바람직하게는 40몰% 이상이며, 바람직하게는 90몰% 이하, 보다 바람직하게는 80몰% 이하, 더 바람직하게는 70몰% 이하이다. Y가 식(5)으로 표시되는 구성 단위의 비율이 상기의 하한 이상이면, 수지의 용매에의 용해성, 및 보호 필름의 투명성을 향상하기 쉽다. 또한, 상기의 상한 이하이면, 보호 필름의 항복 변형 및 탄성률을 높이기 쉽다. 또, 식(1) 중의 Y가 식(5)으로 표시되는 구성 단위의 비율은, 예를 들면 $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 측정할 수 있거나, 또는 원료의 투입비로부터 산출할 수도 있다.
- [0102] 폴리아미드계 수지 또는 폴리아미드이미드계 수지가, 식(1) 중의 Y가 식(2)으로 표시되는 구성 단위, 및 식(1) 중의 Y가 식(5)으로 표시되는 구성 단위를 포함하는 경우, Y가 식(2)으로 표시되는 구성 단위, 및 Y가 식(5)으로 표시되는 구성 단위와의 합계 비율은, 식(1)으로 표시되는 구성 단위의 총 몰량에 대하여, 바람직하게는 50몰% 이상, 보다 바람직하게는 70몰% 이상, 더 바람직하게는 90몰% 이상이며, 통상 100몰% 이하이다. 상기 합계 비율이 상기 범위이면, 보호 필름의 항복 변형, 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉽다. 또, 상기 합계 비율은, 예를 들면 $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 측정할 수 있거나, 또는 원료의 투입비로부터 산출할 수도 있다.
- [0103] 식(1) 중의 X는, 2가의 유기기를 나타내고, 바람직하게는 탄소수 4 ~ 40의 2가의 유기기를 나타낸다. 폴리아미드계 수지 또는 폴리아미드이미드계 수지는, 보호 필름의 항복 변형, 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 식(1) 중의 X로서, 2가의 방향족기, 2가의 지환족기, 및 2가의 지방족기의 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 2가의 방향족기를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 2가의 방향족기로서는, 예를 들면 식(2) 중의 $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ 로서 상기에 예시된 1가의 방향족 탄화수소기 중의 수소 원자 중, 1개의 수소 원자가 결합손으로 치환된 2가의 방향족 탄화수소기; 상기 2가의 방향족 탄화수소기 중, 적어도 1개 이상을 연결기, 예를 들면 후술하는 V^1 등의 연결기에 의해 결합시킨 기를 들 수 있다. 2가의 지환족기로서는, 예를 들면 식(2) 중의 $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ 로서 상기에 예시된 1가의 지환족 탄화수소기 중의 수소 원자 중, 1개의 수소 원자가 결합손으로 치환된 2가의 지환족 탄화수소기; 상기 2가의 지환족 탄화수소기 중, 적어도 1개 이상을 연결기, 예를 들면 후술하는 V^1 등의 연결기에 의해 결합시킨 기를 들 수 있다. 2가의 지방족기로서는, 예를 들면 식(2) 중의 $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ 로서 상기에 예시된 1가의 지방족 탄화수소기 중의 수소 원자 중, 1개의 수소 원자가 결합손으로 치환된 2가의 지방족 탄화수소기; 상기 2가의 지방족 탄화수소기 중, 적어도 1개 이상을 연결기, 예를 들면 후술하는 V^1 등의 연결기에 의해 결합시킨 기를 들 수 있다.
- [0104] 식(1) 중의 X는, 바람직하게는 환상 구조(지환 구조, 방향환 구조, 헤테로환 구조 등)를 갖는 탄소수 4 ~ 40의 2가의 유기기를 나타내고, 보다 바람직하게는 탄소수 4 ~ 40의 2가의 방향족기 또는 탄소수 4 ~ 40의 2가의 지환족기를 나타내고, 더 바람직하게는 탄소수 4 ~ 40의 2가의 방향족기를 나타낸다.
- [0105] 상기 유기기는, 유기기 중의 수소 원자가, 탄화수소기, 또는 불소 치환된 탄화수소기로 치환되어 있어도 되고, 그 경우, 탄화수소기, 및 불소 치환된 탄화수소기의 탄소수는 바람직하게는 1 ~ 8이다. 일 실시형태에 있어서, 폴리아미드계 수지 또는 폴리아미드이미드계 수지는, 복수종의 X를 포함할 수 있고, 복수종의 X는, 서로 동일해도 좋고, 달라도 좋다. X로서는, 식(10), 식(11), 식(12), 식(13), 식(14), 식(15), 식(16), 식(17) 및 식(18)으로 표시되는 기; 그들 식(10) ~ 식(18)으로 표시되는 기 중의 수소 원자가 메틸기, 플루오로기, 클로로기 또는 트리플루오로메틸기로 치환된 기를 들 수 있다. 또, 식(10) ~ 식(18)에서의 환상의 수소 원자는, 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기 또는 탄소수 6 ~ 12의 아릴기로 치환되어 있어도 된다. 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기 및 탄소수 6 ~ 12의 아릴기로서는, 각각, 식(2)의 R^1 로서 상기에 예시한 것을 들 수 있다.



[0106]

[0107]

식(10) ~ 식(18) 중, *는 결합손을 나타내고, V^1 , V^2 및 V^3 는, 서로 독립적으로, 단결합, -O-, -S-, -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂-, -CO- 또는 -N(Q)-를 나타낸다.

[0108]

여기에서, Q는 할로젠 원자를 가져도 되는 탄소수 1 ~ 12의 1가의 탄화수소기를 나타낸다.

[0109]

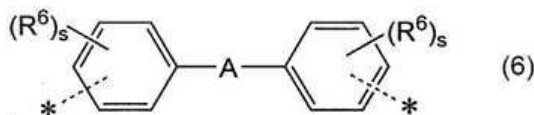
할로젠 원자를 가져도 되는 탄소수 1 ~ 12의 1가의 탄화수소기로서는, 식(2)의 $R^2 \sim R^5$ 에 있어서의 할로젠 원자를 가져도 되는 1가의 탄화수소기로서 상기에 예시한 것을 들 수 있다.

[0110]

일 실시형태에 있어서, V^1 및 V^3 가, 단결합, -O- 또는 -S-이며, 또한, V^2 가 -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂- 또는 -SO₂-일 수 있다. V^1 와 V^2 의 각 환에 대한 결합 위치, 및 V^2 와 V^3 의 각 환에 대한 결합 위치는, 서로 독립적으로, 각 환에 대하여, 바람직하게는 메타 위치 또는 파라 위치이며, 보다 바람직하게는 파라 위치이다.

[0111]

폴리이미드계 수지 또는 폴리이미드이미드계 수지는, 식(1) 중의 X로서, 식(6):



[0112]

[0113]

[식(6) 중, A는, 단결합, -O-, 디페닐메틸렌기, 할로젠 원자를 가져도 되는 2가의 탄화수소기, -SO₂-, -S-, -CO-, -PO-, -PO₂-, -N(R^{A1})- 또는 -Si(R^{A2})₂-를 나타내고, R^{A1} 및 R^{A2}은, 서로 독립적으로, 수소 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 알킬기를 나타내고, R⁶은 서로 독립적으로, 할로젠 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 혹은 아릴옥시기를 나타내고, s는, 서로 독립적으로, 0 ~ 4의 정수를 나타내고, *는 결합손을 나타냄]으로 표시되는 구조를 포함할 수 있다. 폴리이미드계 수지 또는 폴리이미드이미드계 수지가, 식(1) 중의 X가 식(6)으로 표시되는 구성 단위를 가질 경우, 보호 필름의 항복 변형, 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉽다. 폴리이미드계 수지 또는 폴리이미드이미드계 수지는, 식(1)으로 표시되는 구성 단위 중의 X로서, 식(6)으로 표시되는 기를 1종 또는 복수종 포함해도 된다.

[0114]

식(6) 중의 R⁶은, 서로 독립적으로, 할로젠 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 혹은 아릴옥시기를 나타낸다. 할로젠 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 혹은 아릴옥시기로서는, 각각, 식(2)의 R¹로서 상기에 예시한 것을 들 수 있다.

[0115]

이들 중에서도, 보호 필름의 항복 변형, 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, R⁶은, 서로 독립적으로, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 6의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 6의 할로젠화알킬기를 나타내고, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 6의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 6의 플루오로알킬기(바람직하게는 퍼플루오로알킬기)를 나타낸다. 바람직한 형태로는, R⁶은, 서로 독립적으로, 메틸기, 클로로기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. s는, 서로 독립적으로, 0 ~ 4의 정수를 나타내고, 보호 필름의 항복 변형, 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 1 ~ 3의 정수, 보다 바람직하게는 1 또는 2, 더 바람직하게는 1이다.

본 발명의 바람직한 실시형태에서는, 각 벤젠환에 있어서, s가 1이며, -A-를 기준으로 하는 오르토 위치에 R⁶이 치환하며, 또한 R⁶이 메틸기, 플루오로기, 클로로기 또는 트리플루오로메틸기인 것이 바람직하다.

[0116] 식(6)에서, 보호 필름의 항복 변형, 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 결합손의 위치는, 서로 독립적으로, -A-를 기준으로, 바람직하게는 메타 위치 또는 파라 위치이며, 보다 바람직하게는 파라 위치이다.

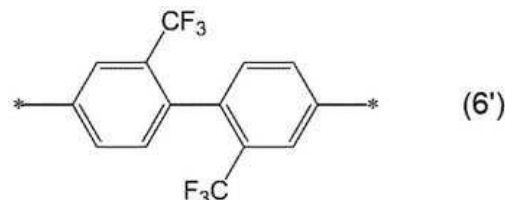
[0117] 식(6) 중의 A는, 단결합, -O-, 디페닐메틸렌기, 할로젠 원자를 가져도 되는 2가의 탄화수소기, -SO₂-, -S-, -CO-, -PO-, -PO₂-, -N(R^{A1})- 또는 -Si(R^{A2})₂-를 나타내고, R^{A1} 및 R^{A2}은, 서로 독립적으로, 수소 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 알킬기를 나타낸다.

[0118] 할로젠 원자를 가져도 되는 2가의 탄화수소기로서는, 식(2)의 R² ~ R⁵에 있어서의 할로젠 원자를 가져도 되는 1가의 탄화수소기 중, 수소 원자를 1개 더 제외한 2가의 기를 들 수 있다. 할로젠 원자를 가져도 되는 2가의 탄화수소기는, 그 기에 포함되는 수소 원자 중, 2개의 수소 원자를 대신하여 환을 형성해도 좋고, 즉, 상기 2개의 수소 원자를 결합손으로 대신하고, 그 2개의 결합손을 연결시켜 환을 형성해도 된다. 상기 환으로서, 예를 들면 탄소수 3 ~ 12의 시클로알칸환 등을 들 수 있다. 또한, R^{A1} 및 R^{A2}이 나타내는 할로젠 원자를 가져도 되는 알킬기로서는, 식(2) 중의 R¹에 있어서의 할로젠 원자를 가져도 되는 알킬기로서 상기에 예시한 것을 들 수 있다.

[0119] 식(6) 중의 A는, 보호 필름의 항복 변형, 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 단결합, -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂- 또는 -C(CF₃)₂-이며, 보다 바람직하게는 단결합, -C(CH₃)₂- 또는 -C(CF₃)₂-이며, 더 바람직하게는 단결합 또는 -C(CF₃)₂-이며, 특히 바람직하게는 단결합이다.

[0120] 보호 필름의 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉬우며, 또한, 보호 필름의 항복 변형을 향상시키기 쉬운 관점에서, 식(6) 중, R⁶은, 서로 독립적으로, 탄소수 1 ~ 6의 할로겐화알킬기를 나타내고, s는 1 또는 2를 나타내고, A는 단결합, -C(CH₃)₂- 또는 -C(CF₃)₂-를 나타내는 것이 바람직하다.

[0121] 식(6)은, 바람직하게는 식(6'):

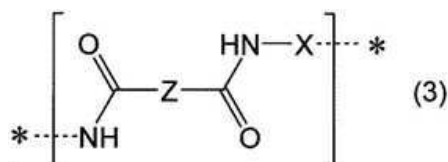


[0122]

[0123] 으로 표시된다. 즉, 식(1) 중의 복수의 X의 적어도 일부는, 식(6')으로 표시되는 것이 바람직하다. 이러한 형태이면, 보호 필름의 항복 변형, 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉽다.

[0124] 식(1)으로 표시되는 구성 단위 중, 식(1) 중의 X가 식(6)으로 표시되는 구조인 구성 단위의 비율은, 식(1)으로 표시되는 구성 단위의 총 몰량(100몰%)에 대하여, 바람직하게는 50몰% 이상, 보다 바람직하게는 70몰% 이상, 더 바람직하게는 80몰% 이상이며, 통상 100몰% 이하이다. X가 식(6)으로 표시되는 구성 단위의 비율이 상기의 하한 이상이면, 보호 필름의 투명성을 보다 높이기 쉽다. 또한, 상기의 상한 이하이면, 보호 필름의 항복 변형을 보다 높이기 쉽다. 또, 식(1) 중의 X가 식(6)으로 표시되는 구성 단위의 비율은, 예를 들면 ¹H-NMR을 이용하여 측정할 수 있거나, 또는 원료의 투입비로부터 산출할 수도 있다.

[0125] 폴리아미드이미드계 수지는, 상기한 바와 같이, 식(1)으로 표시되는 구성 단위에 더하여, 식(3):

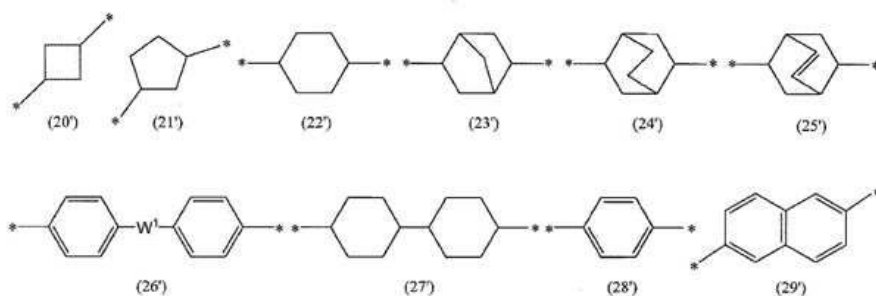


[0126]

[0127] 으로 표시되는 구성 단위를 가질 수 있다.

[0128] 식(3) 중의 Z는, 2가의 유기기를 나타내고, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 8의 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄소수 1 ~ 8의 탄화수소기를 가져도 되는, 탄소수 4 ~ 40의 2가의 유기기를 나타내고, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 8의 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄소수 1 ~ 8의 탄화수소기를 가져도 되는, 환상 구조를 갖는 탄소수 4 ~ 40의 2가의 유기기를 나타낸다. 환상 구조로서는, 지환 구조, 방향환 구조, 헤테로환 구조를 들 수 있다. 지환 구조 및 방향환 구조를 갖는 2가의 유기기로서는, 상술한 식(20) ~ 식(29)으로 표시되는 기의 결합손 중, 인접하지 않는 2개가 수소 원자로 치환된 기, 및 탄소수 6 이하의 2가의 쇄식(鎖式) 탄화수소기를 들 수 있다. 헤테로환 구조를 갖는 2가의 유기기로서는 티오펜환 골격을 갖는 기를 들 수 있다. 보호 필름의 YI치를 저감하기 쉬운 관점에서, 식(20) ~ 식(29)으로 표시되는 기의 결합손 중, 인접하지 않는 2개가 수소 원자로 치환된 기, 및 티오펜환 골격을 갖는 기가 바람직하다.

[0129] 식(3) 중의 Z로서는, 식(20'), 식(21'), 식(22'), 식(23'), 식(24'), 식(25'), 식(26'), 식(27'), 식(28') 및 식(29'):

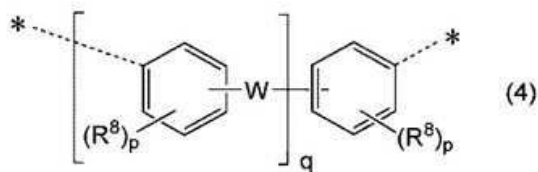


[0130]

[0131] [식(20') ~ 식(29') 중, W¹ 및 *는, 식(20) ~ 식(29)에서 정의한 바와 같음]

[0132] 으로 표시되는 2가의 유기기가 보다 바람직하다. 또, 식(20) ~ 식(29) 및 식(20') ~ 식(29')에서의 환상의 수소 원자는, 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기, 또는 탄소수 6 ~ 12의 아릴기로 치환되어 있어도 된다. 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기 및 탄소수 6 ~ 12의 아릴기로서는, 각각, 식(2)의 R¹로서 상기에 예시한 것을 들 수 있다.

[0133] 폴리아미드이미드계 수지는, 식(3) 중의 Z로서, 식(4):



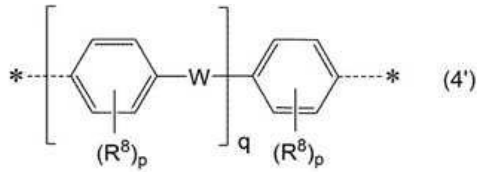
[0134]

[0135] [식(4) 중, W는, 서로 독립적으로, 단결합, -O-, 디페닐메틸렌기, 할로젠 원자를 가져도 되는 2가의 탄화수소기, -SO₂-, -S-, -CO-, -PO-, -PO₂-, -N(R^{C1})- 또는 -Si(R^{C2})₂-를 나타내고, R^{C1} 및 R^{C2}은, 서로 독립적으로, 수소 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 알킬기를 나타내고, R⁸은, 서로 독립적으로, 할로젠 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 혹은 아릴옥시기를 나타내고, p는, 서로 독립적으로, 0 ~ 4의 정수를 나타내고, q는 0 ~ 4의 정수를 나타내고, *는 결합손을 나타냄]

[0136] 으로 표시되는 구조를 포함할 수 있다. 폴리아미드이미드계 수지가, Z가 식(4)인 식(3)으로 표시되는 구성 단위를 가질 경우, 보호 필름의 항복 변형, 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉽다. 또, 식(3)으로 표시되는 구성 단위는, Z로서 식(4)으로 표시되는 기를 1중 또는 복수중 포함하고 있어도 된다.

[0137] 보호 필름의 항복 변형, 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 식(3)에서, W의 결합 위치는, 서로 독립적으로, 결합손을 기준으로, 바람직하게는 메타 위치 또는 파라 위치이며, 보다 바람직하게는 파라 위치이다.

[0138] 식(4)은, 식(4'):



[0139]

[0140] [식(4') 중, W, R⁸, p 및 q는 식(4)에서 정의한 바와 같음]

[0141] 으로 표시되는 것이 바람직하다. 환언하면, 폴리아미드이미드계 수지에 포함될 수 있는 식(3)으로 표시되는 구성 단위의 적어도 일부에 있어서, 식(3) 중의 Z가 식(4')으로 표시되는 것이 바람직하다. 이 경우, 보호 필름의 항복 변형, 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉽다.

[0142] 식(4) 및 식(4')에서, R⁸은, 서로 독립적으로, 할로젠 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 혹은 아릴옥시기를 나타낸다. 할로젠 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 혹은 아릴옥시기로서는, 각각, 식(2)의 R¹로서 상기에 예시한 것을 들 수 있다.

[0143] 이들 중에서도, R⁸은, 서로 독립적으로, 보호 필름의 항복 변형, 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 할로젠 원자를 가져도 되는, 탄소수 1 ~ 6의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기이며, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 3의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 3의 알콕시기를 나타낸다. p는, 서로 독립적으로, 0 ~ 4의 정수를 나타내고, 보호 필름의 항복 변형, 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 0 ~ 2의 정수이다.

[0144] 식(4) 및 식(4') 중의 W는, 서로 독립적으로, 단결합, -O-, 디페닐메틸렌기, 할로젠 원자를 가져도 되는 2가의 탄화수소기, -SO₂-, -S-, -CO-, -PO-, -PO₂-, -N(R^{C1})- 또는 -Si(R^{C2})₂-를 나타내고, 보호 필름의 항복 변형, 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 -O- 또는 -S-를 나타내고, 보다 바람직하게는 -O-를 나타낸다. R^{C1} 및 R^{C2}은, 서로 독립적으로, 수소 원자 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 탄소수 1 ~ 12의 1가의 탄화수소기를 나타낸다. 할로젠 원자를 가져도 되는 탄소수 1 ~ 12의 1가의 탄화수소기로서는, 식(2)의 R² ~ R⁵에 있어서의 할로젠 원자를 가져도 되는 1가의 탄화수소기로서 상기에 예시한 것을 들 수 있다.

[0145] 식(4) 및 식(4') 중의 q는, 0 ~ 4의 범위의 정수이며, q가 이 범위 내이면, 보호 필름의 항복 변형, 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉽다. 식(4) 및 식(4') 중의 q는, 바람직하게는 0 ~ 3의 범위의 정수이며, 보다 바람직하게는 0 ~ 2의 범위의 정수이다.

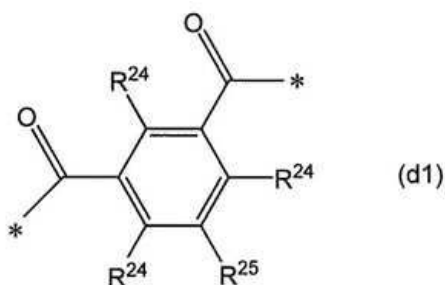
[0146] q가 0인 식(4) 또는 식(4')으로 표시되는 구성 단위는, 예를 들면 테레프탈산 또는 이소프탈산에 유래하는 구성 단위이며, 상기 구성 단위는, 식(4) 또는 식(4') 중의 p 및 q가 각각 0이거나, 또는, q가 0이며, p가 1 혹은 2 (바람직하게는 R⁸이 탄소수 1 ~ 3의 알킬기, 불소화알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 3의 알콕시기임)인 구성 단위인 것이 바람직하다. 보호 필름의 항복 변형, 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 폴리아미드이미드계 수지는 테레프탈산에 유래하는 구성 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 폴리아미드이미드계 수지는, Z에 있어서, 식(4) 또는 식(4')으로 표시되는 구성 단위를 1종 또는 2종류 이상 포함하고 있어도 된다.

[0147] 일 실시형태에 있어서, 식(3) 중의 Z로서, 식(4)으로 표시되는 구조를 포함하는 경우, 식(3)으로 표시되는 구성 단위 중, Z가 식(4)으로 표시되는 구성 단위의 비율은, 식(3)으로 표시되는 구성 단위의 총 몰량에 대하여, 바람직하게는 30몰% 이상, 보다 바람직하게는 50몰% 이상, 더 바람직하게는 70몰% 이상이며, 통상 100몰% 이하이다. 식(3) 중의 Z가 식(4)으로 표시되는 구성 단위의 비율이 상기의 하한 이상이면, 보호 필름의 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉬우며, 또한, 보호 필름의 항복 변형을 향상시키기 쉽다. 상기 비율이 상기의 상한 이하이면, 식(4) 유래의 아미드 결합간 수소 결합에 의한 수지 바니시의 점도 상승을 억제하고, 필름의 가공성을 향상시키기 쉽다. 또, 식(3) 중의 Z가 식(4)으로 표시되는 구성 단위의 비율은, 예를 들면 ¹H-NMR을 이용하여 측정할 수 있거나, 또는 원료의 투입비로부터 산출할 수도 있다. 상기의 바람직한 비율에 관한 기재는, 식(4')으로 표시되는 구조, 및 식(4'')으로 표시되는 구조에도 마찬가지로 적용된다.

[0148] 일 실시형태에 있어서, 폴리아미드이미드계 수지가, 식(3) 중의 Z로서 식(4)으로 표시되는 구조를 포함하는 경

우, 식(3)으로 표시되는 구성 단위 중, Z가 식(4)으로 표시되는 구성 단위의 비율은, 식(1)으로 표시되는 구성 단위와 식(3)으로 표시되는 구성 단위의 총 몰량에 대하여, 바람직하게는 5몰% 이상, 보다 바람직하게는 15몰% 이상, 더 바람직하게는 30몰% 이상, 특히 바람직하게는 50몰% 이상이며, 통상 100몰% 이하이다. 식(3) 중의 Z가 식(4)으로 표시되는 구성 단위의 비율이 상기의 하한 이상이면, 광보호 필름의 항복 변형, 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉽다. 상기 비율이 상기의 상한 이하이면, 식(4) 유래의 아미드 결합간 수소 결합에 의한 수지 바니시의 점도 상승을 억제하고, 필름의 가공성을 향상시키기 쉽다. 또, 식(3) 중의 Z가 식(4)으로 표시되는 구성 단위의 비율은, 예를 들면 $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 측정할 수 있거나, 또는 원료의 투입비로부터 산출할 수도 있다. 상기의 바람직한 비율에 관한 기재는, 식(4')으로 표시되는 구조, 및 식(4'')으로 표시되는 구조에도 마찬가지로 적용된다.

[0149] 폴리아미드이미드계 수지가, 식(3) 중의 Z가 상기의 식(20') ~ 식(29') 중 어느 것으로 표시되는 구성 단위를 가질 경우, 및 식(3) 중의 Z가 식(4')으로 표시되는 구성 단위를 가질 경우, 폴리아미드이미드계 수지는, 식(1) 및 식(3)으로 표시되는 구성 단위에 더하여, 다음의 식(d1):



[0150]

[0151] [식(d1) 중, R^{24} 은, 서로 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기 또는 탄소수 6 ~ 12의 아릴기를 나타내고, R^{25} 은, R^{24} 또는 $-\text{C}(=\text{O})-\ast$ 를 나타내고, \ast 는 결합손을 나타냄]

[0152] 으로 표시되는 카르복시산 유래의 구성 단위를 더 갖는 것이, 아미드 결합간 수소 결합에 의한 수지 바니시의 점도 상승을 억제하고, 필름 가공성을 높이는 관점에서 바람직하다.

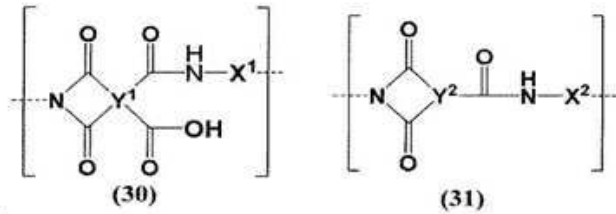
[0153] R^{24} 에 있어서, 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기 및 탄소수 6 ~ 12의 아릴기로서는, 각각, 식(2)의 R^1 로서 상기에 예시한 것을 들 수 있다. 구성 단위(d1)로서는, 구체적으로는, R^{24} 및 R^{25} 이 모두 수소 원자인 구성 단위(디카르복시산 화합물에 유래하는 구성 단위), R^{24} 이 모두 수소 원자이며, R^{25} 이 $-\text{C}(=\text{O})-\ast$ 를 나타내는 구성 단위(트리카르복시산 화합물에 유래하는 구성 단위) 등을 들 수 있다.

[0154] 폴리아미드이미드계 수지가, 식(d1)으로 표시되는 구성 단위를 포함하는 경우, 식(d1)으로 표시되는 구성 단위의 비율은, 식(1)으로 표시되는 구성 단위와 식(3)으로 표시되는 구성 단위의 총 몰량에 대하여, 바람직하게는 0.01몰% 이상, 보다 바람직하게는 0.1몰% 이상, 더 바람직하게는 1몰% 이상이며, 바람직하게는 30몰% 이하, 보다 바람직하게는 20몰% 이하, 더 바람직하게는 10몰% 이하이다. 상기 비율이 상기 범위 내이면, 아미드 결합간 수소 결합에 의한 수지 바니시의 점도 상승을 억제하고, 필름의 가공성을 향상시키기 쉽다. 또, 상기 비율은, 예를 들면 $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 측정할 수 있거나, 또는 원료의 투입비로부터 산출할 수도 있다.

[0155] 식(3) 중의 X로서는, 식(1) 중의 X로서 상기에 예시한 것을 들 수 있고, 바람직한 형태도 같다. 또한, 식(1) 중의 X와 식(3) 중의 X는, 동일해도 좋고, 달라도 좋다. 일 실시형태에서는, 식(1)으로 표시되는 구성 단위 및 / 또는 식(3)으로 표시되는 구성 단위는, X로서 식(6)으로 표시되는 구조(또는 기)를 1종 또는 복수종 포함하고 있어도 된다.

[0156] 일 실시형태에 있어서, 식(1) 및 식(3) 중의 X로서, 식(6)으로 표시되는 구조를 포함하는 경우, X가 식(6)으로 표시되는 구성 단위의 비율은, 식(1)으로 표시되는 구성 단위 및 식(3)으로 표시되는 구성 단위의 총 몰량에 대하여, 바람직하게는 30몰% 이상, 보다 바람직하게는 50몰% 이상, 더 바람직하게는 70몰% 이상이며, 통상 100몰% 이하이다. X가 식(6)으로 표시되는 구성 단위의 비율이 상기의 범위 내이면, 보호 필름의 항복 변형, 파단 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉽다. 또, X가 식(6)으로 표시되는 구성 단위의 비율은, 예를 들면 $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 측정할 수 있거나, 또는 원료의 투입비로부터 산출할 수도 있다.

[0157] 폴리아미드이미드계 수지는, 식(1)으로 표시되는 구성 단위, 식(3)으로 표시되는 구성 단위에 더하여, 식(30)으로 표시되는 구성 단위 및 / 또는 식(31)으로 표시되는 구성 단위를 더 포함하고 있어도 된다.



[0158]

[0159] 식(30)에서, Y^1 는 4가의 유기기이며, 바람직하게는 유기기 중의 수소 원자가 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄화수소기로 치환되어 있어도 되는 유기기이다. Y^1 로서는, 식(20), 식(21), 식(22), 식(23), 식(24), 식(25), 식(26), 식(27), 식(28) 및 식(29)으로 표시되는 기, 상기 식(20) ~ 식(29)으로 표시되는 기 중의 수소 원자가 메틸기, 플루오로기, 클로로기 또는 트리플루오로메틸기로 치환된 기, 그리고 4가의 탄소수 6 이하의 쇠식 탄화수소기가 예시된다. 일 실시형태에 있어서, 식(30)으로 표시되는 구성 단위는, 복수종의 Y^1 로 표시되는 구조를 포함할 수 있고, 복수종의 Y^1 는, 서로 동일해도 좋고, 달라도 좋다.

[0160] 식(31)에서, Y^2 는 3가의 유기기이며, 바람직하게는 유기기 중의 수소 원자가 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄화수소기로 치환되어 있어도 되는 유기기이다. Y^2 로서는, 상기의 식(20), 식(21), 식(22), 식(23), 식(24), 식(25), 식(26), 식(27), 식(28) 및 식(29)으로 표시되는 기의 결합순 중 어느 1개가 수소 원자로 치환된 기, 및 3가의 탄소수 6 이하의 쇠식 탄화수소기가 예시된다. 일 실시형태에 있어서, 식(31)으로 표시되는 구성 단위는, 복수종의 Y^2 로 표시되는 구조를 포함할 수 있고, 복수종의 Y^2 는, 서로 동일해도 좋고, 달라도 좋다.

[0161] 식(30) 및 식(31)에서, X^1 및 X^2 는, 서로 독립적으로, 2가의 유기기이며, 바람직하게는 유기기 중의 수소 원자가 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄화수소기로 치환되어 있어도 되는 유기기이다. X^1 및 X^2 로서는, 상기의 식(10), 식(11), 식(12), 식(13), 식(14), 식(15), 식(16), 식(17) 및 식(18)으로 표시되는 기; 상기 식(10) ~ 식(18)으로 표시되는 기 중의 수소 원자가 메틸기, 플루오로기, 클로로기 또는 트리플루오로메틸기로 치환된 기; 그리고 탄소수 6 이하의 쇠식 탄화수소기가 예시된다.

[0162] 폴리아미드이미드계 수지가, 식(30)으로 표시되는 구성 단위, 및 / 또는 식(31)으로 표시되는 구성 단위를 포함하는 경우, 식(30)으로 표시되는 구성 단위 및 식(31)으로 표시되는 구성 단위의 합계 비율은, 식(1)으로 표시되는 구성 단위와 식(3)으로 표시되는 구성 단위의 총 몰량에 대하여, 바람직하게는 0.01몰% 이상, 보다 바람직하게는 0.1몰% 이상, 더 바람직하게는 1몰% 이상이며, 바람직하게는 30몰% 이하, 보다 바람직하게는 20몰% 이하, 더 바람직하게는 10몰% 이하이다. 상기 합계 비율이 상기 범위 내이면, 고탄성률의 보호 필름을 얻기 쉽다. 또, 상기 비율은, 예를 들면, $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 측정할 수 있거나, 또는 원료의 투입비로부터 산출할 수도 있다.

[0163] 폴리아미드이미드계 수지가, 식(1)으로 표시되는 구성 단위 및 식(3)으로 표시되는 구성 단위를 가질 경우, 식(1)으로 표시되는 구성 단위의 비율은, 식(1)으로 표시되는 구성 단위 및 식(3)으로 표시되는 구성 단위의 총 몰량(100몰%)에 대하여, 바람직하게는 10몰% 이상, 보다 바람직하게는 15몰% 이상, 더 바람직하게는 20몰% 이상, 특히 바람직하게는 25몰% 이상이며, 바람직하게는 90몰% 이하, 보다 바람직하게는 70몰% 이하, 더 바람직하게는 60몰% 이하, 특히 바람직하게는 50몰% 이하이다.

[0164] 폴리아미드이미드계 수지에 있어서, 식(1)으로 표시되는 구성 단위의 비율이 상기의 하한 이상이면, 식(3) 중의 아미드 결합간의 수소 결합에 의한 증점을 억제하고, 폴리아미드이미드 바니시의 점도를 저감할 수 있고, 보호 필름의 제조가 용이하다. 폴리아미드이미드계 수지에 있어서, 식(1)으로 표시되는 구성 단위의 비율이 상기의 상한 이하이면, 상기 폴리아미드이미드계 수지를 포함하여 이루어지는 보호 필름은, 높은 표면 경도를 발휘한다. 또, 상기 비율은, 예를 들면, $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 측정할 수 있거나, 또는 원료의 투입비로부터 산출할 수도 있다.

[0165] 보호 필름에 포함되는 폴리이미드계 수지 또는 폴리아미드이미드계 수지의 중량 평균 분자량(이하, Mw라고 칭하

는 경우가 있음)은, 바람직하게는 100,000 이상이며, 보다 바람직하게는 150,000 이상이며, 더 바람직하게는 200,000 이상이며, 더 바람직하게는 300,000 이상이며, 더 바람직하게는 400,000 이상이며, 더 바람직하게는 500,000 이상이며, 더 바람직하게는 600,000 이상이며, 바람직하게는 1,500,000 이하이며, 보다 바람직하게는 1,200,000 이하이며, 더 바람직하게는 1,000,000 이하이며, 더 바람직하게는 800,000 이하이다. 폴리이미드계 수지 또는 폴리이미드이미드계 수지의 Mw가 상기의 하한 이상이면, 얻어지는 보호 필름의 항복 변형, 파단 변형 및 탄성률을 향상시키기 쉽다. 또한, Mw가 상기의 상한 이하이면, 수지 바니시의 겔화를 억제하기 쉽고, 얻어지는 보호 필름의 광학 특성을 향상시키기 쉽다. Mw는, 예를 들면 겔 침투 크로마토그래피(이하, GPC라고 기재하는 경우가 있음) 측정을 행하여, 표준 폴리스티렌 환산에 의해 구할 수 있고, 예를 들면 실시예에 기재된 방법에 의해 구할 수 있다.

[0166] 일 실시형태에 있어서, 폴리이미드계 수지 또는 폴리이미드이미드계 수지는, 예를 들면 상기의 함불소 치환기 등에 의해 도입할 수 있는, 불소 원자 등의 할로젠 원자를 포함해도 된다. 폴리이미드계 수지 또는 폴리이미드이미드계 수지가 할로젠 원자를 포함하는 경우, 보호 필름의 YI치를 저감하기 쉬우며, 또한 파단 변형 및 탄성률을 높이기 쉽다. 보호 필름의 탄성률이 높으면, 흠집 및 주름 등의 발생을 억제하기 쉽다. 또한, 보호 필름의 YI치가 낮으면, 상기 필름의 투명성 및 시인성을 향상시키기 쉬워진다. 할로젠 원자는, 바람직하게는 불소 원자이다. 폴리이미드계 수지 또는 폴리이미드이미드계 수지에 불소 원자를 함유시키기 위해 바람직한 함불소 치환기로서는, 예를 들면 플루오로기 및 트리플루오로메틸기를 들 수 있다.

[0167] 폴리이미드계 수지 또는 폴리이미드이미드계 수지가 할로젠 원자를 함유하는 경우, 그 함유량은, 각각, 폴리이미드계 수지 또는 폴리이미드이미드계 수지의 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 1 ~ 40질량%, 보다 바람직하게는 5 ~ 40질량%, 더 바람직하게는 5 ~ 30질량%이다. 할로젠 원자의 함유량이 상기의 하한 이상이면, 보호 필름의 YI치를 저감하기 쉬우며, 또한 파단 변형 및 탄성률을 높이기 쉽다. 할로젠 원자의 함유량이 상기의 상한 이하이면, 합성이 용이해진다

[0168] 폴리이미드계 수지 또는 폴리이미드이미드계 수지의 이미드화율은, 바람직하게는 90% 이상, 보다 바람직하게는 93% 이상, 더 바람직하게는 96% 이상이다. 보호 필름의 항복 변형 및 광학 특성을 높이기 쉬운 관점에서, 이미드화율이 상기의 하한 이상인 것이 바람직하다. 또한, 이미드화율의 상한은 100% 이하이다. 이미드화율은, 폴리이미드계 수지 또는 폴리이미드이미드계 수지 중의 테트라카르복시산 화합물에 유래하는 구성 단위의 몰량의 2배의 값에 대한, 수지 중의 이미드 결합의 몰량의 비율을 나타낸다. 또, 폴리이미드계 수지 또는 폴리이미드이미드계 수지가 트리카르복시산 화합물을 포함하는 경우에는, 폴리이미드계 수지 중의 테트라카르복시산 화합물에 유래하는 구성 단위의 몰량의 2배의 값과, 트리카르복시산 화합물에 유래하는 구성 단위의 몰량과의 합계에 대한, 폴리이미드계 수지 중의 이미드 결합의 몰량의 비율을 나타낸다. 또한, 이미드화율은, IR법, NMR법 등에 의해 구할 수 있다.

[0169] 보호 필름의 황색도(이하, YI치라고 기재하는 경우가 있음)는 3.0 미만인 것이 바람직하다. YI치가 3.0 이상인 경우, 보호 필름의 YI치가 지나치게 높기 때문에, 보호 필름을 통해 예를 들면 화상 등을 시인할 때의 시인성이 저하된다. 보호 필름의 YI치는, 바람직하게는 2.8 이하이며, 보다 바람직하게는 2.6 이하이며, 더 바람직하게는 2.5 이하이며, 바람직하게는 -5 이상이며, 보다 바람직하게는 -2 이상이다. 보호 필름의 YI치가 상기의 상한 이하이면, 투명성이 양호해져, 보호 필름, 또는 후술하는 전면판에 적용한 경우에, 높은 시인성에 기여할 수 있다. 또, YI치는 자외 가시근적외 분광 광도계를 이용하여 파장 300 ~ 800nm의 광에 대한 투과율 측정을 행하여, 3자극치(X, Y, Z)를 구하고, $YI = 100 \times (1.2769X - 1.0592Z) / Y$ 의 식에 기초하여 산출할 수 있다. 보호 필름의 YI치를 상기의 범위로 조정하는 방법으로서, 특별히 한정되지 않지만, 상술한 폴리이미드계 수지 또는 폴리이미드이미드계 수지를 사용하는 방법, 청색 색소를 첨가하는 방법, 박막화하는 방법, 모노머 주쇄의 방향족환에 측쇄를 도입하는 방법 등을 들 수 있다.

[0170] 보호 필름의 인장 탄성률은, 편광판 및 적층체의 내굴곡성을 향상시키기 쉬운 관점, 및 주름이나 흠집 등을 방지하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 4.8GPa 이상이며, 보다 바람직하게는 5.2GPa 이상이며, 더 바람직하게는 6.0GPa 이상이며, 통상 100GPa 이하이다. 또, 인장 탄성률은, 인장 시험기(척간 거리 50mm, 인장 속도 10mm/분)를 이용하여 측정할 수 있다. 또, 인장 탄성률을 높이는 방법으로서, 강직한 무기 필러를 첨가하는 방법이나 가교 구조를 도입하는 방법이 알려져 있다. 그러나, 이러한 방법을 이용하는 경우, 인장 탄성률이 향상되는 한편, 항복 변형의 향상이 보이지 않는 경우가 많다. 그러나, 본 실시형태의 보호 필름에 있어서는, 이들을 모두 높이는 것이 가능하며, 내굴곡성의 추가적인 향상이 달성된다.

[0171] 보호 필름의 전광선 투과율은, 바람직하게는 85% 이상이며, 보다 바람직하게는 88% 이상이며, 더 바람직하게

는 89% 이상이며, 더 바람직하게는 90% 이상이다. 전광선 투과율이 상기의 하한 이상이면, 보호 필름을, 표시 장치에 편성했을 때에 시인성을 높이기 쉽다. 높은 전광선 투과율을 나타냄으로써, 예를 들면, 투과율이 낮은 필름을 이용한 경우와 비교하여, 일정한 밝기를 얻기 위해 필요한 표시 소자 등의 발광 강도를 억제하는 것이 가능해진다. 이 때문에, 소비 전력을 삭감할 수 있다. 전광선 투과율의 상한은, 통상 100% 이하이다. 또, 전광선 투과율은, 예를 들면 JIS K 7361-1:1997에 준거하여 헤이즈 컴퓨터를 이용하여 측정할 수 있다. 전광선 투과율은, 후술하는 보호 필름의 두께의 범위에서의 전광선 투과율이어도 된다.

[0172] 보호 필름의 면 배향 계수 ΔP 절대치는, 패임을 생기기 어렵게 하는 관점에서, 0.003 이상인 것이 바람직하고, 0.010 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.050 이상이어도 좋다. 보호 필름의 면 배향 계수 ΔP 절대치는, 0.600 이하여도 좋고, 0.100 이하여도 좋다.

[0173] 면 배향 계수 ΔP 는, 보호 필름을 구성하는 고분자의 분자축의 배향 상태에 관한 지표가 되는 물성치이며, 면 배향 계수가 클수록, 보호 필름은 고배향 상태에 있는 것을 의미한다. 면 배향 계수 ΔP 는, 보호 필름의 면 내 지상축(遲相軸) 방향(면 내에서 굴절률이 최대가 되는 방향)의 굴절률을 n_x , 면 내 진상축(進相軸) 방향(면 내 지상축 방향과 직교하는 방향)의 굴절률을 n_y , 필름의 두께 방향의 굴절률을 n_z 으로 할 때, 하기 식:

[0174]
$$\text{면 배향 계수 } \Delta P = (n_x + n_y) / 2 - n_z$$

[0175] 으로 정의된다.

[0176] 보호 필름의 면 내 위상차치 R_0 는, 패임을 생기기 어렵게 하는 관점에서, 바람직하게는 0nm 이상 200nm 이하이며, 보다 바람직하게는 0nm 이상 100nm 이하이다. 보호 필름의 두께 방향의 위상차치 R_{th} 는, 바람직하게는 200nm 이상이며, 보다 바람직하게는 1000nm 이상이다. 보호 필름의 두께 방향의 위상차치 R_{th} 는, 10000nm 이하여도 좋고, 5000nm 이하여도 좋다. 본 명세서에서, 위상차치 등은, 파장 590nm에서의 값일 수 있다.

[0177] 면 내 위상차치 R_0 및 두께 방향 위상차치 R_{th} 는, 필름의 면 내 지상축 방향(면 내에서 굴절률이 최대가 되는 방향)의 굴절률을 n_x , 면 내 진상축 방향(면 내 지상축 방향과 직교하는 방향)의 굴절률을 n_y , 필름의 두께 방향의 굴절률을 n_z , 연신 필름의 두께를 d 로 할 때, 하기 식:

[0178]
$$\text{면 내 위상차치 } R_0 = (n_x - n_y) \times d$$

[0179]
$$\text{두께 방향 위상차치 } R_{th} = [(n_x + n_y) / 2 - n_z] \times d$$

[0180] 으로 정의된다.

[0181] 보호 필름의 두께는, 통상 100 μm 이하이며, 바람직하게는 80 μm 이하이며, 보다 바람직하게는 60 μm 이하이며, 더 바람직하게는 40 μm 이하이며, 더욱 더 바람직하게는 30 μm 이하이다. 보호 필름의 두께는, 통상 5 μm 이상이며, 바람직하게는 10 μm 이상이다. 이러한 범위이면, 편광판의 내굴곡성도 높이기 쉽다.

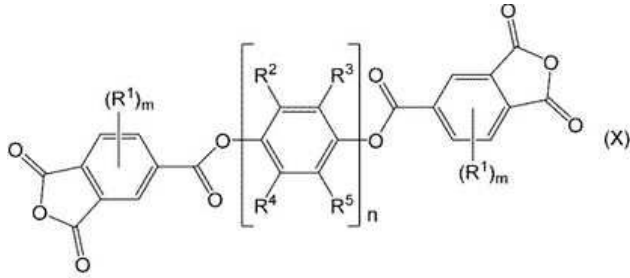
[0182] 수지 필름 상에 하드 코팅층이 형성되어 있어도 된다. 하드 코팅층은, 수지 필름의 한쪽 면에 형성되어 있어도 좋고, 양면에 형성되어 있어도 좋다. 하드 코팅층을 마련함으로써, 경도 및 내스크래치성을 향상시킨 보호 필름으로 할 수 있다.

[0183] <폴리이미드계 수지 및 폴리아미드이미드계 수지의 제조 방법>

[0184] 폴리이미드계 수지 및 폴리아미드이미드계 수지의 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다. 일 실시형태에 있어서는, 후술하는 테트라카르복시산 화합물 및 디아민 화합물을 주된 원료로 하여, 경우에 따라 디카르복시산 화합물을 모두 이용하여 제조할 수 있다. 보다 구체적으로는, 디아민 화합물과 테트라카르복시산 화합물을 반응시켜 폴리아믹산을 얻는 공정, 폴리이미드계 수지가 폴리아미드이미드 수지인 경우에는, 상기 폴리아믹산과 디카르복시산을 반응시켜 폴리아미드이미드 수지 전구체를 얻는 공정, 및 상기 폴리아믹산 또는 상기 폴리아미드이미드 수지 전구체를 이미드화하는 공정을 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다. 또, 테트라카르복시산 화합물이나 디카르복시산 화합물 외에, 트리카르복시산 화합물을 반응시켜도 된다.

[0185] 식(1) 및 식(30)으로 표시되는 구성 단위는, 통상, 디아민 화합물과 테트라카르복시산 화합물로부터 유도된다. 식(3)으로 표시되는 구성 단위는, 통상, 디아민 화합물과 디카르복시산 화합물로부터 유도된다. 식(31)으로 표시되는 구성 단위는, 통상, 디아민 화합물과 트리카르복시산 화합물로부터 유도된다.

[0186] 폴리이미드계 수지 및 폴리아미드이미드계 수지의 제조에 이용되는 테트라카르복시산 화합물은, 적어도 식(X):



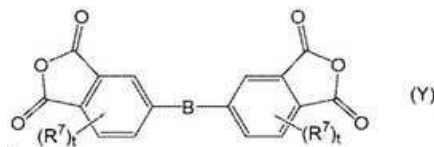
[0187]

[0188] [식(X) 중, $R^1 \sim R^5$, m 및 n은, 각각, 식(2) 중의 $R^1 \sim R^5$, m 및 n과 같음]

[0189] 으로 표시되는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0190] 식(X)으로 표시되는 화합물은, 관용의 방법, 예를 들면 무수 트리멜리트산 또는 그 유도체와 방향족 디올을 반응시킴으로써 얻어도 좋고, 시판품을 사용해도 좋다.

[0191] 일 실시형태에서는, 테트라카르복시산 화합물은, 식(X)으로 표시되는 화합물에 더하여, 식(Y):



[0192]

[0193] [식(Y) 중, B, R^7 및 t는, 각각, 식(5) 중의 B, R^7 및 t와 같음]

[0194] 으로 표시되는 화합물을 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0195] 테트라카르복시산 화합물로서는, 방향족 테트라카르복시산 이무수물 등의 방향족 테트라카르복시산 화합물; 및 지방족 테트라카르복시산 이무수물 등의 지방족 테트라카르복시산 화합물 등을 들 수 있다. 테트라카르복시산 화합물은, 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다. 테트라카르복시산 화합물은, 이무수물 외, 산 클로라이드 화합물 등의 테트라카르복시산 화합물 유연체(類緣體)여도 된다.

[0196] 방향족 테트라카르복시산 이무수물의 구체예로서는, 비축합 다환식의 방향족 테트라카르복시산 이무수물, 단환식의 방향족 테트라카르복시산 이무수물 및 축합다환식의 방향족 테트라카르복시산 이무수물을 들 수 있다. 비축합 다환식의 방향족 테트라카르복시산 이무수물로서는, 예를 들면, 무수 트리멜리트산과 2,2',3,3',5,5'-헥사메틸-4,4'-비페놀과의 에스테르화물(이하, TA23X-BP라고 기재하는 경우가 있음), 무수 트리멜리트산과 2,2',3,3'-테트라메틸-4,4'-비페놀과의 에스테르화물(이하, TA23X-BP라고 기재하는 경우가 있음), 무수 트리멜리트산과 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-비페놀과의 에스테르화물, 4,4'-옥시디프탈산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복시산 이무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르복시산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복시산 이무수물(이하, BPDA라고 기재하는 경우가 있음), 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복시산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐설폰테트라카르복시산 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페녹시페닐)프로판 이무수물, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물(이하, 6FDA라고 기재하는 경우가 있음), 1,2-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 1,2-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 4,4'-(p-페닐렌디옥시)디프탈산 이무수물, 4,4'-(m-페닐렌디옥시)디프탈산 이무수물을 들 수 있다. 또한, 단환식의 방향족 테트라카르복시산 이무수물로서는, 예를 들면 1,2,4,5-벤젠테트라카르복시산 이무수물[피로멜리트산 이무수물이라고도 함(이하, PMDA라고 기재하는 경우가 있음)]을 들 수 있고, 축합 다환식의 방향족 테트라카르복시산 이무수물로서는, 예를 들면 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복시산 이무수물을 들 수 있다.

[0197] 바람직하게는 TA23X-BP, 무수 트리멜리트산과 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-비페놀과의 에스테르화물, 4,4'-옥시디프탈산 이무수물, BPDA, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복시산 이무수물, 6FDA, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 및 4,4'-(p-페닐렌디옥시)디프탈산 이무수물을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

- [0198] 지방족 테트라카르복시산 이무수물로서는, 환식 또는 비환식의 지방족 테트라카르복시산 이무수물을 들 수 있다. 환식 지방족 테트라카르복시산 이무수물이란, 지환식 탄화수소 구조를 갖는 테트라카르복시산 이무수물이며, 그 구체예로서는, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복시산 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복시산 이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복시산 이무수물 등의 시클로알칸테트라카르복시산 이무수물, 비시클로 [2.2.2]옥토-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복시산 이무수물, 디시클로헥실-3,3',4,4'-테트라카르복시산 이무수물 및 이들 위치 이성체를 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 비환식 지방족 테트라카르복시산 이무수물의 구체예로서는, 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 이무수물, 및 1,2,3,4-펜탄테트라카르복시산 이무수물 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 또한, 환식 지방족 테트라카르복시산 이무수물 및 비환식 지방족 테트라카르복시산 이무수물을 조합하여 이용해도 된다.
- [0199] 상기 테트라카르복시산 이무수물 중에서도, 보호 필름의 항복 변형 및 투명성을 향상하기 쉬운 관점에서, TAHMBP, TA23X-BP, 무수 트리멜리트산과 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-비페놀과의 에스테르화물, PMDA, 4,4'-옥시디프탈산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복시산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복시산 이무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복시산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐설포테트라카르복시산 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 6FDA, 그리고 이들 혼합물이 바람직하고, TAHMBP, TA23X-BP, 무수 트리멜리트산과 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-비페놀과의 에스테르화물, 6FDA 그리고 이들 혼합물이 보다 바람직하다.
- [0200] 폴리아미드이미드계 수지의 합성에 이용되는 디카르복시산 화합물로서는, 방향족 디카르복시산, 지방족 디카르복시산 및 그들 유연(類緣)의 산 클로라이드 화합물, 산무수물 등을 들 수 있고, 2종 이상을 병용해도 된다. 구체예로서는, 테레프탈산; 2,5-비스(트리플루오로메틸)테레프탈산; 이소프탈산; 2,5-디메틸테레프탈산; 2,5-디메톡시테레프탈산; 나프탈렌디카르복시산; 4,4'-비페닐디카르복시산; 3,3'-비페닐디카르복시산; 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐디카르복시산; 탄소수 8 이하인 쇄식 탄화수소의 디카르복시산 화합물 및 2개의 벤조산이 단결합, -O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂- 또는 페닐렌기로 연결된 화합물 그리고, 그들 산 클로라이드 화합물을 들 수 있다. 이들 디카르복시산 화합물 중에서도, 보호 필름의 항복 변형 및 투명성을 향상하기 쉬운 관점에서, 4,4'-옥시비스벤조산, 테레프탈산, 이소프탈산, 2-메톡시테레프탈산, 2,5-디메틸테레프탈산, 2,5-디메톡시테레프탈산, 2,5-비스(트리플루오로메틸)테레프탈산, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐디카르복시산 및 그들 산 클로라이드가 바람직하고, 4,4'-옥시비스(벤조일 클로라이드), 2,5-디메틸테레프탈산 클로라이드(이하, DMTPC라고 기재하는 경우가 있음), 2,5-디메톡시테레프탈산 클로라이드, 2,5-비스(트리플루오로메틸)테레프탈산 클로라이드, 2-메톡시테레프탈산 클로라이드(이하, OMTPC라고 기재하는 경우가 있음), 테레프탈로일 클로라이드(이하, TPC라고 기재하는 경우가 있음), 이소프탈로일 클로라이드가 보다 바람직하고, TPC, 2,5-디메톡시테레프탈산 클로라이드, DMTPC, OMTPC가 더 바람직하다.
- [0201] 또, 상기 폴리아미드계 수지는, 보호 필름의 각종 물성을 손상시키지 않는 범위에서, 상기의 폴리아미드계 수지 합성에 이용되는 테트라카르복시산 화합물에 더하여, 다른 테트라카르복시산 및 트리카르복시산 그리고 그들 무수물 및 유도체를 더 반응시킨 것이어도 된다.
- [0202] 다른 테트라카르복시산으로서, 상기 테트라카르복시산 화합물의 무수물의 수(水) 부가체를 들 수 있다.
- [0203] 트리카르복시산 화합물로서는, 방향족 트리카르복시산, 지방족 트리카르복시산 및 그들 유연의 산 클로라이드 화합물, 산무수물 등을 들 수 있고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 구체예로서는, 1,2,4-벤젠트리카르복시산의 무수물; 2,3,6-나프탈렌트리카르복시산-2,3-무수물; 프탈산 무수물과 벤조산이 단결합, -O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂- 또는 페닐렌기로 연결된 화합물을 들 수 있다.
- [0204] 디아민 화합물로서는, 예를 들면, 지방족 디아민, 방향족 디아민 및 이들 혼합물을 들 수 있다. 또, 본 실시형태에 있어서 「방향족 디아민」이란, 아미노기가 방향환에 직접 결합해 있는 디아민을 나타내고, 그 구조의 일부에 지방족기 또는 기타 치환기를 포함하고 있어도 된다. 이 방향환은 단환이어도 축합환이어도 좋고, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환 및 플루오렌환 등이 예시되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들 중에서도, 바람직하게는 벤젠환이다. 또한 「지방족 디아민」이란, 아미노기가 지방족기에 직접 결합해 있는 디아민을 나타내고, 그 구조의 일부에 방향환이나 기타 치환기를 포함하고 있어도 된다.
- [0205] 지방족 디아민으로서, 예를 들면, 헥사메틸렌디아민 등의 비환식 지방족 디아민, 그리고 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 노르보르난디아민 및 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄 등의 환식 지방족 디아민 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

- [0206] 방향족 디아민으로서는, 예를 들면 p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 2,4-톨루엔디아민, m-자일릴렌디아민, p-자일릴렌디아민, 1,5-디아미노나프탈렌, 2,6-디아미노나프탈렌 등의, 방향환을 1개 갖는 방향족 디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐프로판, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐설폰, 3,4'-디아미노디페닐설폰, 3,3'-디아미노디페닐설폰, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 비스 [4-(4-아미노페녹시)페닐] 설폰, 비스 [4-(3-아미노페녹시)페닐] 설폰, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2'-디메틸벤지딘, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노디페닐(이하, TFMB라고 기재하는 경우가 있음), 4,4'-(헥사플루오로프로필리덴)디아닐린(이하, 6FDAM이라고 기재하는 경우가 있음), 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-아미노-3-메틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-아미노-3-클로로페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-아미노-3-플루오로페닐)플루오렌 등의, 방향환을 2개 이상 갖는 방향족 디아민을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0207] 방향족 디아민으로서는, 바람직하게는 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐프로판, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐설폰, 3,3'-디아미노디페닐설폰, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 비스 [4-(4-아미노페녹시)페닐] 설폰, 비스 [4-(3-아미노페녹시)페닐] 설폰, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2'-디메틸벤지딘, TFMB, 6FDAM, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐프로판, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐설폰, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 비스 [4-(4-아미노페녹시)페닐] 설폰, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2'-디메틸벤지딘, TFMB, 6FDAM, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0208] 상기 디아민 화합물 중에서도, 보호 필름의 항복 변형 및 투명성을 향상하기 쉬운 관점에서, 2,2'-디메틸벤지딘, TFMB, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 6FDAM 및 4,4'-디아미노디페닐에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 이용하는 것이 보다 바람직하고, TFMB 및 / 또는 6FDAM을 이용하는 것이 더 바람직하다.
- [0209] 디아민 화합물, 테트라카르복시산 화합물 및 디카르복시산 화합물의 사용량은, 원하는 수지의 각 구성 단위의 비율에 따라 적절히 선택할 수 있다.
- [0210] 일 실시형태에 있어서, 디아민 화합물의 사용량은, 테트라카르복시산 화합물 및 경우에 따라 포함되는 디카르복시산 화합물의 총 몰량을 1몰로 하여, 바람직하게는 0.94몰 이상, 보다 바람직하게는 0.96몰 이상, 더 바람직하게는 0.98몰 이상, 특히 바람직하게는 0.99몰 이상이며, 바람직하게는 1.20몰 이하, 보다 바람직하게는 1.10몰 이하, 더 바람직하게는 1.05몰 이하, 특히 바람직하게는 1.02몰 이하이다. 테트라카르복시산 화합물 및 경우에 따라 포함되는 디카르복시산 화합물에 대한 디아민 화합물의 사용량이 상기의 범위 내이면, 폴리이미드계 수지 및 폴리아미드이미드계 수지가 식(2)으로 표시되는 구조를 가질 경우에도, 고분자량의 수지를 얻기 쉽고, 그 결과, 얻어지는 보호 필름의 항복 변형 및 투명성을 향상하기 쉽다.
- [0211] 디아민 화합물과 테트라카르복시산 화합물과의 반응 온도는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 5 ~ 200℃여도 좋고, 반응 시간도 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 30분 ~ 72시간 정도여도 좋다. 본 발명의 바람직한 실시 형태에 있어서는, 폴리이미드계 수지 또는 폴리아미드이미드계 수지가 식(2)으로 표시되는 구조를 가질 경우에도, 수지의 Mw를 높이기 쉬운 관점에서는, 반응 온도는, 바람직하게는 5 ~ 50℃, 보다 바람직하게는 5 ~ 40℃, 더 바람직하게는 5 ~ 25℃이며, 반응 시간은, 바람직하게는 3 ~ 24시간, 보다 바람직하게는 5 ~ 20시간이다.
- [0212] 디아민 화합물과 테트라카르복시산 화합물과의 반응은, 용매 중에서 행하는 것이 바람직하다. 용매로서는, 반응에 영향을 주지 않는 한 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 물, 메탄올, 에탄올, 에틸렌글리콜, 이소프로필알코올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜메틸에테르, 에틸렌글리콜부틸에테르, 1-메톡시-2-프로판올, 2-부톡시에탄올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 알코올계 용매; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 에틸렌글리콜메틸에테르아세테이트, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 젯산에틸 등의 에스테르계 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산온, 시클로헥산온, 2-헵탄온, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용매; 펜탄, 헥산, 헵탄 등의 지방족 탄화수소 용매; 에틸시클로헥산 등의 지환식 탄화수소 용매; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 용매; 아세토니트릴 등의 니트릴계 용매; 테트라히드로퓨란 및 디메톡시에탄 등의 에테르계 용매; 클로로포름 및 클로로벤젠 등의 염소 함유 용매; N,N-디메틸아세트아미드(이하, DMAc라고 기재하는 경우가 있음), N,N-디메틸포름아미드(이하, DMF라고 기재하는 경우가 있음) 등의 아미드계 용매; 디메틸설폰, 디메틸sul

폭시드, 술폴란 등의 함황계 용매; 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 카보네이트계 용매; 및 그들 조합 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 용해성의 관점에서, 아미드계 용매를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0213] 일 실시형태에 있어서는, 반응에 사용하는 용매는, 수분량 700ppm 이하까지 엄밀하게 탈수한 용매인 것이 바람직하다. 수분량을 상기의 범위로 조정함으로써, 폴리이미드계 수지 또는 폴리아미드이미드계 수지가 식(2)으로 표시되는 구조를 가질 경우에도, 수지를 고분자화시키기 쉽다,

[0214] 디아민 화합물과 테트라카르복시산 화합물과의 반응은, 필요에 따라, 질소 분위기, 아르곤 분위기 등의 불활성 분위기 또는 감압의 조건하에서 행해도 좋고, 고분자량의 수지를 얻기 쉬운 관점에서는, 상기와 같은 불활성 분위기와, 엄밀하게 제어된 탈수 용매 중에서 교반하면서 행하는 것이 바람직하다.

[0215] 폴리아믹산과 디카르복시산의 제조 조건은, 디아민 화합물과 테트라카르복시산 화합물과의 반응에 있어서의 제조 조건으로부터 적절히 선택하면 된다.

[0216] 이미드화 공정에서 사용하는 이미드화 촉매로서는, 예를 들면 트리프로필아민, 디부틸프로필아민, 에틸디부틸아민 등의 지방족 아민; N-에틸피페리딘, N-프로필피페리딘, N-부틸피롤리딘, N-부틸피페리딘, 및 N-프로필헥사히드로아제핀 등의 지환식 아민(단환식); 아자비시클로[2.2.1]헵탄, 아자비시클로[3.2.1]옥탄, 아자비시클로[2.2.2]옥탄, 및 아자비시클로[3.2.2]노난 등의 지환식 아민(다환식); 그리고 피리딘, 2-메틸피리딘(2-피콜린), 3-메틸피리딘(3-피콜린), 4-메틸피리딘(4-피콜린), 2-에틸피리딘, 3-에틸피리딘, 4-에틸피리딘, 2,4-디메틸피리딘, 2,4,6-트리메틸피리딘, 3,4-시클로펜텐노피리딘, 5,6,7,8-테트라히드로이소퀴놀린, 및 이소퀴놀린 등의 방향족 아민을 들 수 있다. 또한, 이미드화 반응을 촉진하기 쉬운 관점에서, 이미드화 촉매와 함께, 산무수물을 이용하는 것이 바람직하다. 산무수물은, 이미드화 반응에 이용되는 관용의 산무수물 등을 들 수 있고, 그 구체예로서는, 무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 부티르산 등의 지방족 산무수물, 프탈산 등의 방향족 산무수물 등을 들 수 있다.

[0217] 일 실시형태에서는, 이미드화 공정을 단계적으로 행하고, 최적의 반응 온도까지 승온하는 것이 바람직하다. 단계적으로 이미드화함으로써, 수지의 분해를 억제하고, 고분자량의 폴리이미드계 수지를 얻기 쉽다. 단계적으로 행하는 이미드화 공정을 승온시키는 반응 온도는, 바람직하게는 40 ~ 85℃이며, 보다 바람직하게는 45 ~ 80℃이다. 반응 온도가 상기의 범위에 있으면, 충분히 이미드화 반응이 진행되는 경향이 있고, 또한 Mw가 충분히 오르는 경향이 있다. 그 반응 시간은, 바람직하게는 30분 ~ 10시간, 보다 바람직하게는 30분 ~ 5시간이다. 반응 시간이 상기의 범위 내에 있으면, 수지의 분해가 생겨 Mw가 저하되는 것을 억제하기 쉽고, 또한, 이미드화율이 저하되어 그 후의 공정에서 저분자량화하는 것을 억제하기 쉽다. 이와 같이 이미 기술한 합성 조건에 더하여, 이미드화 공정을 제어함으로써, 고분자량의 수지를 얻을 수 있다.

[0218] 폴리이미드계 수지 또는 폴리아미드이미드계 수지는, 관용의 방법, 예를 들면, 여과, 농축, 추출, 정석(晶析), 재결정, 칼럼 크로마토그래피 등의 분리 수단이나, 이들을 조합한 분리 수단에 의해 분리 정제하여 단리(單離)해도 좋고, 바람직한 형태로는, 수지를 포함하는 반응액에, 다량의 메탄올 등의 알코올을 더하고, 수지를 석출시켜, 농축, 여과, 건조 등을 행함으로써 단리할 수 있다. 보호 필름은, 얻어진 수지를 이용하여, 용제 캐스트법, 용융 압출법 등의 공지(公知)된 수단에 의해 제막함으로써 얻어진다.

[0219] 보호 필름은, 수지에 더하여, 적어도 1종의 필러를 포함해도 된다. 필러로서는, 예를 들면 유기 입자, 무기 입자 등을 들 수 있고, 바람직하게는 무기 입자이다. 무기 입자로서는, 실리카, 지르코니아, 알루미늄, 티타니아, 산화아연, 산화게르마늄, 산화인듐, 산화주석, 인듐주석 산화물, 산화안티몬, 산화세륨 등의 금속 산화물 입자, 불화마그네슘, 불화나트륨 등의 금속 불화물 입자 등을 들 수 있고, 이들 중에서도, 보호 필름의 항복 변형, 탄성률 및 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 실리카 입자, 지르코니아 입자, 알루미늄 입자를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 실리카 입자를 들 수 있다. 이들 필러는 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0220] 보호 필름은, 자외선 흡수제를 더 함유해도 된다. 자외선 흡수제는, 수지 재료의 분야에서 자외선 흡수제로서 통상 이용되고 있는 것으로부터, 적절히 선택할 수 있다. 자외선 흡수제는, 400nm 이하의 파장의 광을 흡수하는 화합물을 포함하고 있어도 된다. 자외선 흡수제로서는, 예를 들면, 벤조페논계 화합물, 살리실레이트계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 및 트리아진계 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 들 수 있다. 자외선 흡수제는 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0221] 보호 필름은, 필러 및 자외선 흡수제 이외의 다른 첨가제를 더 함유하고 있어도 된다. 다른 첨가제로서는, 예를 들면, 산화 방지제, 이형제, 안정제, 블루잉제, 난연제, pH 조정제, 실리카 분산제, 활제(滑劑), 증점제, 및

레벨링제 등을 들 수 있다.

[0222] [접착제층]

[0223] 접착제층은, 편광자와 보호 필름을 접합하는 층일 수 있다. 접착제층은, 예를 들면, 수계 접착제 또는 활성 에너지선 경화형 접착제로 형성할 수 있다. 접착제층의 두께는, 예를 들면, $0.01 \sim 5\mu\text{m}$, 바람직하게는 $0.1 \sim 3\mu\text{m}$ 이다.

[0224] 수계 접착제로서는, 예를 들면 폴리비닐알코올계 수지 수용액, 수계 이액형 우레탄계 에멀전 접착제 등을 들 수 있다. 활성 에너지선 경화형 접착제는, 자외선 등의 활성 에너지선을 조사함으로써 경화하는 접착제이다. 활성 에너지선 경화형 접착제로서는, 예를 들면 중합성 화합물 및 광중합개시제를 포함하는 접착제, 광반응성 수지를 포함하는 접착제, 바인더 수지 및 광반응성 가교제를 포함하는 접착제 등을 들 수 있다. 중합성 화합물로서는, 광경화성 에폭시계 모노머, 광경화성 아크릴계 모노머, 광경화성 우레탄계 모노머 등의 광중합성 모노머, 및 이들 모노머에 유래하는 올리고머 등을 들 수 있다. 광중합개시제로서는, 자외선 등의 활성 에너지선을 조사하여 중성 라디칼, 양이온, 음이온과 같은 활성종을 발생하는 물질을 포함하는 화합물을 들 수 있다.

[0225] [위상차 필름]

[0226] 편광판은 위상차 필름을 구비할 수 있다. 위상차 필름은, 적어도 1층의 위상차층을 갖는다. 위상차 필름이 갖는 위상차층은, 1층이어도 좋고 2층 이상이어도 좋다. 위상차층은, 편광자의 전면판 측과는 반대 측에 적층되어 있는 것이 바람직하다.

[0227] 위상차층은, 그 표면을 보호하는 오버 코팅층, 위상차층을 지지하는 기재 필름 등을 갖고 있어도 된다. 위상차층은, $\lambda/4$ 층을 포함하고, $\lambda/2$ 층 또는 포지티브 C층 중 적어도 어느 것을 더 포함하고 있어도 된다. 위상차층이 $\lambda/2$ 층을 포함하는 경우, 직선 편광판 측으로부터 순서대로 $\lambda/2$ 층 및 $\lambda/4$ 층을 적층한다. 위상차층이 포지티브 C층을 포함하는 경우, 직선 편광판 측으로부터 순서대로 $\lambda/4$ 층 및 포지티브 C층을 적층해도 좋고, 직선 편광판 측으로부터 순서대로 포지티브 C층 및 $\lambda/4$ 층을 적층해도 좋다. 위상차층의 두께는, 예를 들면 $0.1\mu\text{m}$ 이상 $10\mu\text{m}$ 이하이며, 바람직하게는 $0.5\mu\text{m}$ 이상 $8\mu\text{m}$ 이하이며, 보다 바람직하게는 $1\mu\text{m}$ 이상 $6\mu\text{m}$ 이하이다.

[0228] 위상차층은, 보호 필름의 재료로서 예시한 수지 필름으로 형성해도 좋고, 중합성 액정 화합물이 경화한 층으로 형성해도 좋다. 위상차층은, 배향막을 더 포함해도 된다. 위상차층은, $\lambda/4$ 층과, $\lambda/2$ 층 및 포지티브 C층을 접합하기 위한 접착제층이나 점착제층을 갖고 있어도 된다.

[0229] 중합성 액정 화합물을 경화하여 위상차층을 형성하는 경우, 위상차층은, 중합성 액정 화합물을 포함하는 조성물을 기재 필름에 도포하고 경화시킴으로써 형성할 수 있다. 기재 필름과 도포층 사이에 배향막을 형성해도 된다. 기재 필름의 재료 및 두께는, 상기 열가소성 수지 필름의 재료 및 두께와 같아도 된다. 중합성 액정 화합물을 경화하여 이루어지는 층으로부터 위상차층을 형성하는 경우, 위상차층은, 배향막 및 기재 필름을 갖는 형태로 편광판에 편성되어도 된다. 위상차층은, 점착제층이나 접착제층을 개재하여 적층될 수 있다.

[0230] [점착제층]

[0231] 점착제층은, 편광판과, 전면판을 접합하기 위한 점착제층일 수 있다. 점착제층은, 편광판과, 터치 센서 또는 표시 소자를 접합하기 위한 점착제층일 수 있다. 점착제층은, 위상차 필름과, 편광자 또는 보호 필름을 접합하기 위한 점착제층일 수 있다.

[0232] 점착제층은, 예를 들면, (메타)아크릴계, 고무계, 우레탄계, 에스테르계, 실리콘계, 폴리비닐에테르계 등의 수지를 주성분으로 하는 점착제 조성물로 구성할 수 있다. 그 중에서도, 투명성, 내후성(耐候性), 내열성 등이 우수한 (메타)아크릴계 수지를 베이스 폴리머로 하는 점착제 조성물이 바람직하다. 점착제 조성물은, 활성 에너지선 경화형, 열경화형이어도 된다.

[0233] 점착제 조성물에 이용되는 (메타)아크릴계 수지(베이스 폴리머)로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산부틸, (메타)아크릴산에틸, (메타)아크릴산이소옥틸, (메타)아크릴산2-에틸헥실 등의 (메타)아크릴산에스테르 중 1종 또는 2종 이상을 모노머로 하는 중합체 또는 공중합체가 바람직하게 이용된다. 베이스 폴리머는, 극성 모노머를 공중합시키는 것이 바람직하다. 극성 모노머로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산, (메타)아크릴산2-히드록시프로필, (메타)아크릴산히드록시에틸, (메타)아크릴아미드, N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트 등의, 카르복시기, 수산기, 아미드기, 아미노기, 에폭시기 등을 갖는 모노머를 들 수 있다.

[0234] 점착제 조성물은, 베이스 폴리머 단독으로 이루어지는 것이어도 되지만, 통상은 가교제를 더 포함한다. 가교제

로서는, 2가 이상의 금속 이온으로서, 카르복시기와의 사이에서 카르복시산 금속염을 형성하는 것; 폴리아민 화합물로서, 카르복시기와의 사이에서 아미드 결합을 형성하는 것; 폴리에폭시 화합물이나 폴리올로서, 카르복시기와의 사이에서 에스테르 결합을 형성하는 것; 폴리이소시아네이트 화합물로서, 카르복시기와의 사이에서 아미드 결합을 형성하는 것 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리이소시아네이트 화합물이 바람직하다.

[0235] 활성 에너지선 경화형 점착제 조성물은, 자외선이나 전자선과 같은 활성 에너지선의 조사를 받아 경화하는 성질을 갖고 있으며, 활성 에너지선 조사 전에 있어서도 점접착성을 가져 필름 등의 피착체에 밀착시킬 수 있다. 활성 에너지선의 조사에 의해 경화하여 밀착력의 조정을 할 수 있다. 활성 에너지선 경화형 점착제 조성물은, 자외선 경화형인 것이 바람직하다. 활성 에너지선 경화형 점착제 조성물은, 상기와 같이 베이스 폴리머, 가교제에 더하여, 활성 에너지선 중합성 화합물을 포함한다. 광중합개시제나 광중합제 등도 적절히 포함한다.

[0236] 점착제 조성물은, 광산란성을 부여하기 위한 미립자, 비드(수지 비드, 유리 비드 등), 유리 섬유, 베이스 폴리머 이외의 수지, 점접착성 부여제, 충전제(금속 분말이나 기타 무기 분말 등), 산화 방지제, 자외선 흡수제, 염료, 안료, 착색제, 소포제, 부식 방지제, 광중합개시제 등의 첨가제를 더 포함해도 된다.

[0237] 점착제층은, 점착제 조성물의 유기 용제 회석액을 기재 상에 도포하고, 건조시킴으로써 형성할 수 있다. 활성 에너지선 경화형 점착제 조성물을 이용한 경우는, 형성된 점착제층에, 활성 에너지선을 조사함으로써 원하는 경화도를 갖는 경화물로 할 수 있다.

[0238] 점착제층의 두께는, 예를 들면, 0.1 ~ 30 μ m, 바람직하게는 0.5 ~ 20 μ m, 보다 바람직하게는 1 ~ 10 μ m이다.

[0239] 점착제층의 저장 탄성률은, 25℃에서, 예를 들면 0.001 ~ 1MPa이며, 바람직하게는 0.01 ~ 0.3MPa이며, 보다 바람직하게는 0.05 ~ 0.1MPa이다. 저장 탄성률이 0.001MPa 이상인 경우에는, 적층체의 내충격성이 향상되기 쉽고, 1MPa 이하인 경우에는, 적층체의 내굴곡성이 향상되기 쉽다. 점착제층의 저장 탄성률은, 레오 미터로 측정할 수 있다. 예를 들면, 점착제층을 150 μ m가 되도록 겹쳐쌓아, 샘플을 제작하고, 저장 탄성률(G')을, 레오 미터(Anton Parr사 제조 「MCR-301」(상품명))를 이용하여 측정할 수 있다. 측정 조건은, 온도 25℃, 응력 1% 및 주파수 1Hz으로 할 수 있다.

[0240] [적층체]

[0241] 본 발명에 따른 적층체는, 전면판, 점착제층, 및 본 발명의 편광판을 구비한다. 전면판과 보호 필름은, 점착제층에 의해 접합되어 있다. 적층체는, 후술하는 터치 센서 등을 더 구비할 수 있다.

[0242] 도 4의 적층체(40)는, 전면판(47)과 보호 필름(42)과 편광자(41)와 위상차 필름(45)을 구비한다. 편광자(41)와 보호 필름(42)은, 점착제층(43)에 의해 접합되어 있다.

[0243] 편광자(41)와 위상차 필름(45)은, 점착제층(44)에 의해 적층되어 있다. 전면판(47)과 보호 필름(42)은, 점착제층(46)에 의해 적층되어 있다.

[0244] 적층체는, 굴곡 가능한 것이 바람직하다. 굴곡 가능이란, 크랙을 발생시키는 일 없이 굴곡시킬 수 있는 것을 의미한다. 적층체는, 전면판 측을 내측 및 외측 중 적어도 어느 한쪽으로 하여 굴곡 가능해도 좋고, 바람직하게는 전면판 측을 내측으로 하여 굴곡 가능하며, 보다 바람직하게는 전면판 측을 내측으로 하여 굴곡 반경이 2mm가 되도록 반복적인 굴곡을 행한 경우에도 크랙이 발생하기 어려운 경향이 있다. 본 명세서에서, 굴곡에는, 휨 부분에 곡면이 형성되는 절곡(折曲)의 형태가 포함된다. 절곡의 형태에 있어서, 절곡한 내면의 곡률 반경은 특별히 한정되지 않는다. 또한, 굴곡에는, 내면의 굴절각이 0° 보다 크고 180° 미만인 굴절의 형태, 및 내면의 곡률 반경이 제로에 근사(近似), 또는 내면의 굴절각이 0° 인 폴딩 형태가 포함된다.

[0245] [전면판]

[0246] 전면판은, 광을 투과 가능한 판상체이면, 재료 및 두께는 한정되지 않고, 또한 1층만으로 구성되어도 좋고, 2층 이상으로 구성되어도 좋다. 전면판으로서, 유리체의 판상체(예를 들면 유리판, 유리 필름 등), 수지체의 판상체(예를 들면 수지판, 수지 시트, 수지 필름 등), 유리체의 판상체와 수지체의 판상체와의 적층체가 예시된다. 전면판은, 표시 장치의 시인 측의 최표층을 구성하는 층일 수 있다. 본 발명의 효과는, 전면판이 수지체의 판상체를 구비하는 경우에 현저하다.

[0247] 전면판의 두께는, 예를 들면 20 μ m 이상 200 μ m 이하여도 좋고, 바람직하게는 30 μ m 이상 200 μ m 이하이며, 보다 바람직하게는 40 μ m 이상 100 μ m 이하이다.

[0248] 수지체의 판상체로서는, 예를 들면 시클로폴리올레핀계 수지 필름; 트리아세틸셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스

등의 수지로 이루어지는 아세트산셀룰로오스계 수지 필름; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 수지로 이루어지는 폴리에스테르계 수지 필름; 폴리카보네이트계 수지 필름; (메타)아크릴계 수지 필름; 폴리프로필렌계 수지 필름; 폴리아미드계 수지 필름; 폴리이미드계 수지 필름; 폴리아미드이미드계 수지 필름 등을 들 수 있다.

[0249] 화면에 남는 패임을 작게 하는 관점에서, 전면판은, 폴리아미드계 수지, 폴리아미드계 수지, 및 폴리아미드이미드계 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다. 전면판에 바람직한 수지로서는, 상술한 보호 필름에 바람직한 수지와 마찬가지로의 수지를 들 수 있다.

[0250] 전면판이 수지 필름을 구비하는 경우, 화면에 남는 패임을 작게 하는 관점에서, 수지 필름의 항복 변형은, 4.5% 이상인 것이 바람직하고, 5.0% 이상인 것이 보다 바람직하고, 6.0% 이상인 것이 더 바람직하다. 항복 변형은, 예를 들면, 10% 이하일 수 있다. 수지 필름의 항복 변형은, 보호 필름의 항복 변형과 마찬가지로의 방법에 의해 측정된다.

[0251] 전면판이 수지 필름을 구비하는 경우, 전면판은, 수지 필름의 적어도 한쪽 면에 하드 코팅층을 갖는 필름이어도 된다. 전면판은, 편광판 측과는 반대 측의 면에 하드 코팅층을 갖는 것이 바람직하다. 하드 코팅층은, 수지 필름의 한쪽 면에 형성되어 있어도 좋고, 양쪽 면에 형성되어 있어도 좋다. 후술하는 표시 장치가 터치 패널 방식의 표시 장치인 경우에는, 전면판의 표면이 터치면이 되기 때문에, 하드 코팅층을 갖는 수지 필름이 바람직하게 이용된다. 하드 코팅층을 마련함으로써, 경도 및 내스크래치성을 향상시킨 수지 필름으로 할 수 있다. 하드 코팅층은, 예를 들면 자외선 경화형 수지의 경화층이다. 자외선 경화형 수지로서는, 예를 들면 (메타)아크릴계 수지, 실리콘계 수지, 폴리에스테르계 수지, 우레탄계 수지, 아미드계 수지, 에폭시계 수지 등을 들 수 있다. 하드 코팅층은, 강도를 향상시키기 위해 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 첨가제는 한정될 일은 없고, 무기계 미립자, 유기계 미립자 또는 이들 혼합물을 들 수 있다.

[0252] 하드 코팅층의 시인 측에는, 내마모층이 형성되어 있는 것도 바람직하다. 내마모층은, 내마모성을 향상시키거나, 피지 등에 의한 오염을 방지할 수 있다. 전면판은, 내마모층을 가질 수 있고, 내마모층은, 전면판의 시인 측 표면을 구성하는 층일 수 있다. 내마모층은 불소 화합물 유래의 구조를 포함할 수 있다. 불소 화합물로서는 규소 원자를 갖고, 규소 원자에 알콕시거나 할로젠과 같은 가수분해성의 기를 갖는 화합물이 바람직하다. 가수분해성기가 탈수 축합 반응함으로써 도막을 형성할 수 있고, 또한 기재 표면의 활성 수소와 반응함으로써 내마모층의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 또한 불소 화합물은, 퍼플루오로알킬기나 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지면 발수성(撥水性)을 부여할 수 있으므로 바람직하다. 특히 바람직한 것은 퍼플루오로폴리에테르 구조와 탄소수 4 이상의 장쇄의 알킬기를 갖는 함불소 폴리오르가노실록산 화합물이다. 불소 화합물로서는 2종류 이상의 화합물을 이용하는 것도 바람직하다. 더 포함하는 것이 바람직한 불소 화합물로서는, 탄소수 2 이상의 알킬렌기, 및 퍼플루오로알킬렌기를 포함하는 함불소 오르가노실록산 화합물이다.

[0253] 내마모층의 두께는, 예를 들면 1nm 이상 20nm 이하이다. 또한, 내마모층은 발수성을 갖고 있으며, 물 접촉각이 예를 들면 110 ~ 125°이다. 활락법으로 측정한 접촉각 히스테리시스 및 활락각은, 각각 3 ~ 20°, 2 ~ 55°일 수 있다. 또한, 내마모층은, 실라놀 축합 촉매, 산화 방지제, 방청제, 자외선 흡수제, 광안정제, 곰팡이 방지제, 항균제, 생물 부착 방지제, 소취제, 안료, 난연제, 대전 방지제 등, 각종 첨가제를 함유하고 있어도 된다.

[0254] 내마모층과 하드 코팅층 사이에는 프라이머층을 마련해도 된다. 프라이머제로서, 예를 들면 자외선 경화형, 열경화형, 습기 경화형, 혹은 2액 경화형의 에폭시계 화합물 등의 프라이머제가 있다. 또한, 프라이머제로서, 폴리아믹산을 이용해도 좋고, 실란커플링제를 이용하는 것도 바람직하다. 프라이머층의 두께는, 예를 들면 0.001 ~ 2μm이다.

[0255] 유리판으로서, 디스플레이용 강화 유리가 바람직하게 이용된다. 유리판의 두께는, 예를 들면 20μm 이상 1000μm 이하이며, 20μm 이상 100μm 이하일 수 있다. 유리판을 이용함으로써, 전면판은, 우수한 기계적 강도 및 표면 경도를 가질 수 있다.

[0256] 전면판은, 표시 장치의 전면(前面)을 보호하는 기능을 가질 뿐만 아니라, 터치 센서로서의 기능, 블루라이트 컷 기능, 시야각 조정 기능 등을 갖는 것이어도 된다.

[0257] [터치 센서]

[0258] 터치 센서 패널로서는, 터치된 위치를 검출 가능한 센서이면, 검출 방식은 한정될 일은 없고, 저항막 방식, 정전 용량 결합 방식, 광센서 방식, 초음파 방식, 전자 유도 결합 방식, 표면 탄성과 방식 등의 터치 센서 패널이

예시된다. 저비용이므로, 저항막 방식, 정전 용량 결합 방식의 터치 센서 패널이 바람직하게 이용된다.

- [0259] 저항막 방식의 터치 센서 패널의 일례는, 서로 대향 배치된 한 쌍의 기관과, 그들 한 쌍의 기관 사이에 협지(挾持)된 절연성 스페이서와, 각 기관의 내측의 전면(全面)에 저항막으로서 마련된 투명 도전막과, 터치 위치 검지 회로에 의해 구성되어 있다. 저항막 방식의 터치 센서 패널을 마련한 표시 장치에 있어서는, 전면판의 표면이 터치되면, 대향하는 저항막이 단락(短絡)되어, 저항막에 전류가 흐른다. 터치 위치 검지 회로가, 이때의 전압의 변화를 검지하여, 터치된 위치가 검출된다.
- [0260] 정전 용량 결합 방식의 터치 센서 패널의 일례는, 기관과, 기관의 전면에 마련된 위치 검출용 투명 전극과, 터치 위치 검지 회로에 의해 구성되어 있다. 정전 용량 결합 방식의 터치 센서 패널을 마련한 표시 장치에 있어서는, 전면판의 표면이 터치되면, 터치된 점에서 인체의 정전 용량을 통해 투명 전극이 접지된다. 터치 위치 검지 회로가, 투명 전극의 접지를 검지하여, 터치된 위치가 검출된다.
- [0261] [표시 소자]
- [0262] 표시 소자로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 유기 일렉트로 루미네선스(유기 EL) 표시 소자, 무기 일렉트로 루미네선스(무기 EL) 표시 소자, 액정 표시 소자 등을 들 수 있다.
- [0263] [표시 장치]
- [0264] 본 발명에 따른 표시 장치는, 본 발명에 따른 적층체를 포함한다. 적층체는, 전면판이 시인 측의 표면을 구성하도록 배치된다. 표시 장치는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 유기 EL 표시 장치, 무기 EL 표시 장치, 액정 표시 장치 등의 표시 장치를 들 수 있다. 본 실시형태에 따른 표시 장치는, 수지 필름제의 전면판이 표시 장치에 적용된 경우에도, 화면에 패임이 생기기 어렵다. 본 실시형태에 따른 표시 장치는, 굴곡 또는 권회(卷回) 등이 가능한 플렉서블 디스플레이로서 이용할 수도 있다.
- [0265] 본 발명에 따른 표시 장치는, 스마트폰, 태블릿 등의 모바일 기기, 텔레비전, 디지털 포토 프레임, 전자 간판, 측정기나 계기류, 사무용 기기, 의료 기기, 전산 기기 등으로서 이용할 수 있다.
- [0266] [편광판의 제조 방법, 적층체의 제조 방법]
- [0267] 편광판 및 적층체는, 점착제층이나 점착제층을 개재하여, 부재끼리를 접합 하는 공정을 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다. 적층체는, 예를 들면, 편광판을 제조하는 공정, 편광판과 위상차 필름을 점착제층에서 접합하여 원 편광판을 얻는 공정, 및 원 편광판과 전면판을 점착제층에서 접합하여 적층체를 얻는 공정을 포함하는 공정으로부터 제조될 수 있다. 원 편광판과 전면판을 점착제층에서 접합하여 적층체를 얻는 공정은, 상술한 보호 필름과 전면판이 점착제층을 개재하여 대향하도록 행해질 수 있다.
- [0268] 실시예
- [0269] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0270] [두께의 측정]
- [0271] 적층체를 이루는 각 층의 두께는, 접촉식 막두께 측정 장치(Nikon Corporation 제조 「MS-5C」)를 이용하여 측정했다.
- [0272] [위상차치의 측정]
- [0273] Oji Scientific Instruments 제조의 위상차계 "KOBRA(등록상표)-WPR"를 이용하여, 23℃의 온도에서, 파장 590 nm에서의 면 내 위상차치, 및 두께 방향의 위상차치를 측정했다.
- [0274] [면 배향 계수의 산출]
- [0275] 면 배향 계수 ΔP 는, 상술한 "KOBRA-WPR"을 이용한 측정에 의해 얻어진 3차원 굴절률로부터, 이하의 정의 식에 따라서, 면 배향 계수 ΔP 를 산출했다.
- [0276]
$$\Delta P = (n_x + n_y) / 2 - n_z$$
- [0277] [항복 변형의 측정]
- [0278] 측정 대상의 보호 필름으로부터, 덤벨 커터를 이용하여 JIS K6251 덤벨상 2호형으로 컷했다. 인장 시험기 [Shimadzu Corporation 제조 오토 그래프 AGS-X 시험기]의 상하 척(chuck) 도구로, 척 도구의 간격이 80mm가

되도록 소편의 장변 방향 양단을 사이에 끼웠다. 온도 23℃, 상대습도 50%의 환경하, 인장 속도 100mm / 분으로 소편을 그 장변 방향으로 인장하여, 응력-스트레인 곡선을 작성했다. 얻어진 곡선에 있어서, 최초로 선형이 비선형이 되었을 때를 항복점으로 하고, 그때의 변형(%)을 항복 변형으로서 구했다.

[0279] [보호 필름의 준비]

[0280] 이하의 보호 필름을 준비했다.

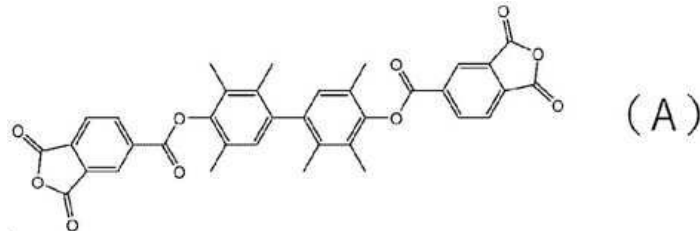
[0281] <보호 필름 A: PAI-1>

[0282] 질소 가스 분위기하, 교반 날개를 구비한 1L 세퍼러블 플라스크에, N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 313.6g을 더하고, 실온에서 교반하면서 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노디페닐(TFMB) 18.36g(57.33mmol)을 더하여, DMAc에 용해시켰다. 다음으로, 반응액을 10℃로 냉각했다. 냉각 후, 플라스크에 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물(6FDA) 7.718g(17.37mmol)을 첨가하고, 10℃를 유지한 채로, 16시간 교반했다. 그 후, 4,4'-옥시비스(벤조일 클로라이드)(OBBC) 1.709g(5.791mmol)과 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 6.576g(32.39mmol)을 플라스크에 더하고, 10℃에서 2시간 교반했다. 그 다음에, 플라스크에 N,N-디이소프로필에틸아민 5.240g(40.54mmol)과 무수 아세트산 12.416g(121.6mmol), 4-메틸피리딘 3.775g(40.54mmol)을 더하고, 실온에서 30분간 교반 후, 오일배스를 이용하여 70℃로 승온하고, 3시간 더 교반하여, 반응액을 얻었다. 얻어진 반응액을 실온까지 냉각하고, 교반하며, 반응액의 질량의 1.385배의 질량에 해당하는 메탄올을 서서히 투입하고, 그 후, 얻어진 반응액의 질량의 0.6924배의 질량에 해당하는 물을 서서히 투입했다. 석출된 침전물을 취출하여, 메탄올로 세정했다. 다음으로, 80℃에서 침전물의 감압 건조를 행하여, PAI-1 수지를 얻었다.

[0283] 얻어진 PAI-1 수지에 γ -부티로락톤(GBL)을 더하고, 7.7질량%의 PAI-1 바니시를 제작했다. 얻어진 PAI-1 바니시를, 유리 기재의 평활면 상에 최종적으로 얻어지는 필름의 막두께가 30 μ m가 되도록 어플리케이션을 이용하여 도공하고, 140℃에서 30분간 건조하여, 자립막을 얻었다. 얻어진 자립막을 금 프레임에 고정하고, 210℃에서 90분간 건조하여, 막두께 30 μ m의 보호 필름 A를 얻었다.

[0284] <보호 필름 B: PAI-2>

[0285] 질소 가스 분위기하, 교반 날개를 구비한 1L 세퍼러블 플라스크에, DMAc 313.6g을 더하고, 실온에서 교반하면서 TFMB 16.77g(52.37mmol)을 더하여, DMAc에 용해시켰다. 다음으로, 6FDA 4.797g(10.80mmol)과 하기 식(A)으로 표시되는 테트라카복시산 이무수물(TAHMBP) 6.679g(10.80mmol)을 첨가하고, 실온에서 16시간 교반했다.



[0286] 그 후, 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 6.576g(32.39mmol)을 플라스크에 더하고, 실온에서 2시간 교반했다. 그 다음에, 플라스크에 N,N-디이소프로필에틸아민 5.582g(43.19mmol)과 무수 아세트산 7.716g(75.58mmol), 4-메틸피리딘 4.022g(43.19mmol)을 더하고, 실온에서 30분간 교반 후, 오일배스를 이용하여 70℃로 승온하고, 3시간 더 교반하여, 반응액을 얻었다. 얻어진 반응액을 실온까지 냉각하고, 교반하며, 반응액의 중량의 1.385배의 질량에 해당하는 메탄올을 서서히 투입하고, 그 후, 얻어진 반응액의 질량의 0.6924배의 질량에 해당하는 물을 서서히 투입했다. 석출된 침전물을 취출하여, 메탄올로 세정했다. 다음으로, 80℃에서 침전물의 감압 건조를 행하여, PAI-2 수지를 얻었다.

[0288] 얻어진, PAI-2 수지에 DMAc를 더하고, 10.5질량%의 PAI-2 바니시를 제작했다. 얻어진 PAI-2 바니시를, 유리 기재의 평활면 상에 최종적으로 얻어지는 필름의 막두께가 30 μ m가 되도록 어플리케이션을 이용하여 도공하고, 140℃에서 30분간 건조하여, 자립막을 얻었다. 얻어진 자립막을 금 프레임에 고정하고, 210℃에서 90분간 건조하여, 막두께 30 μ m의 보호 필름 B를 얻었다.

[0289] <보호 필름 C: COP-1>

[0290] 시클로올레핀폴리머(COP) 필름(Zeon Corporation 제조, 제오노아 필름 제품명: ZF14, 막두께 23 μ m)

[0291] <보호 필름 D: COP-2>

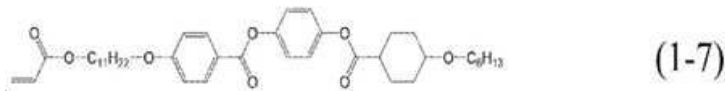
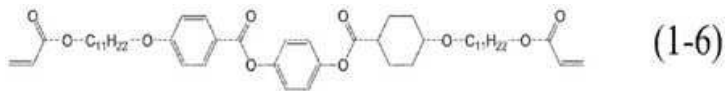
[0292] 시클로올레핀폴리머(COP) 필름(Zeon Corporation 제조, 제오노아 필름 ZB12, 막두께 50 μ m)

[0293] <보호 필름 E: TAC>

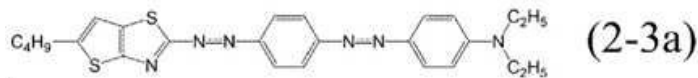
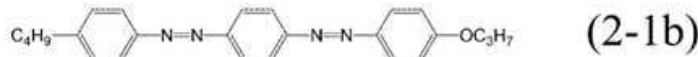
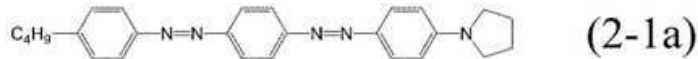
[0294] 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 필름(KONICA MINOLTA, INC. 제조, 막두께 25 μ m)

[0295] [편광자]

[0296] 이하의 편광자 형성용 조성물을 준비했다. 편광자 형성용 조성물은, 화합물(1-6) 75질량부, 화합물(1-7) 25질량부, 이색성 염료로서의 상기 식 (2-1a), (2-1b), (2-3a)으로 나타나는 아조 색소 각 2.5질량부, 중합개시제로서의 2-디메틸아미노-2-벤질-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온(Irgacure369, BASF Japan Ltd. 제조) 6질량부, 및 레벨링제로서의 폴리아크릴레이트 화합물(BYK-361N, BYK-Chemie Inc. 제조) 1.2질량부를, 용제의 톨루엔 400질량부에 혼합하고, 얻어진 혼합물을 80℃에서 1시간 교반함으로써 조제했다.



[0297]

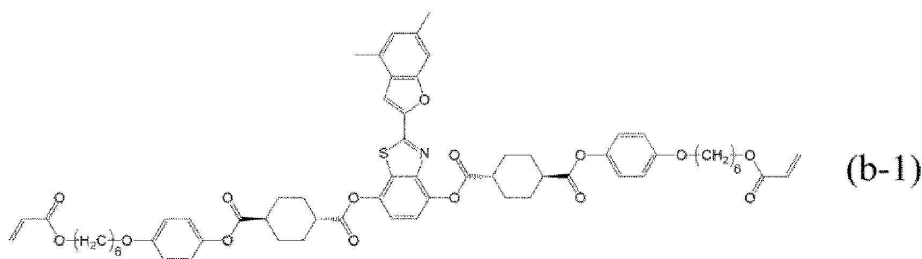


[0298]

[0299] [위상차 필름]

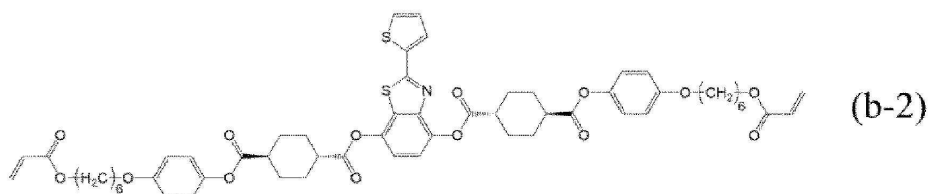
[0300] 하기에 나타내는 각 성분을 혼합하고, 얻어진 혼합물을 80℃에서 1시간 교반함으로써, 위상차층용 조성물을 얻었다.

[0301] 하기 식으로 나타나는 화합물 b-1: 80질량부



[0302]

[0303] 하기 식으로 나타나는 화합물 b-2: 20질량부



[0304]

[0305] 중합개시제(Irgacure369, 2-디메틸아미노-2-벤질-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, BASF Japan Ltd. 제조): 6질량부

- [0306] 레벨링제(BYK-361N, 폴리아크릴레이트 화합물, BYK-Chemie Inc. 제조): 0.1질량부
- [0307] 용제(시클로펜탄온): 400질량부
- [0308] 기재 필름 상에 배향막 형성용 조성물을 바 코팅법에 의해 도포하고, 80℃의 건조 오븐 중에서 1분간 가열 건조했다. 얻어진 건조 피막에 편광 UV 조사 처리를 실시하여 배향막을 형성했다. 편광 UV 조사 처리는, UV 조사 장치(SPOT CURE SP-7; Ushio Inc. 제조)로부터 조사되는 광을, 와이어 그리드(UIS-27132# #, Ushio Inc. 제조)를 통과시켜, 파장 365nm로 측정한 적산 광량이 100mJ / cm²가 되는 조건으로 행했다. 또한, 편광 UV의 편광 방향은 편광자의 흡수축에 대하여 45°가 되도록 행했다. 이와 같이 하여, 「기재 필름 / 배향막」으로 이루어지는 적층체를 얻었다. 배향막의 두께는 100nm였다.
- [0309] 배향막 상에, 위상차층용 조성물을 바 코팅법에 의해 도포하고, 120℃의 건조 오븐에서 1분간 가열 건조한 후, 실온까지 냉각했다. 얻어진 건조 피막에, 상기 UV 조사 장치를 이용하여, 적산 광량 1000mJ / cm²(365nm 기준)의 자외선을 조사함으로써, 위상차층을 형성했다. 얻어진 위상차층의 두께를 레이저 현미경(Olympus Corporation 제조 OLS3000)에 의해 측정한 바, 2.0μm였다. 위상차층은, 면 내 방향으로 λ / 4의 위상차치를 나타내는 역파장 분산성의 λ / 4층이었다.
- [0310] [전면판]
- [0311] 이하의 전면판을 준비했다.
- [0312] <폴리아미드이미드 수지의 합성>
- [0313] 질소 가스 분위기하, 세퍼러블 플라스크에 교반 날개를 구비한 반응 용기와, 오일배스를 준비했다. 오일배스에 설치한 반응 용기에, TFMB 45부와 DMAc 768.55부를 투입했다. 반응 용기 내의 내용물을 실온에서 교반하면서 TFMB를 DMAc에 용해시켰다. 반응 용기 내에 6FDA 19.01부를 더 투입하고, 반응 용기 내의 내용물을 실온에서 3시간 교반했다. OBBC 4.21부, 그 다음에 TPC 17.30부를 반응 용기에 투입하고, 반응 용기 내의 내용물을 실온에서 1시간 교반했다. 반응 용기 내에 4-메틸피리딘 4.63부와 무수 아세트산 13.04부를 더 투입하고, 반응 용기 내의 내용물을 실온에서 30분간 교반했다. 교반한 후, 오일배스를 이용하여 용기 내 온도를 70℃로 승온하고, 70℃로 유지하여 3시간 더 교반하고, 반응액을 얻었다. 얻어진 반응액을 실온까지 냉각하고, 대량의 메탄올 중에 사상(絲狀)으로 투입하고, 침전물을 석출시켰다. 석출된 침전물을 취출하여, 메탄올 중에 6시간 침지한 후, 메탄올로 세정했다. 100℃에서 침전물의 감압 건조를 행하여, 폴리아미드이미드 수지 1을 얻었다. 얻어진 폴리아미드이미드 수지의 중량 평균 분자량은 400,000, 이미드화율은 99.0%였다.
- [0314] <전면판용 광학 필름의 제조>
- [0315] 폴리아미드이미드 수지(TPC / 6FDA / OBBC / TFMB = 60 / 30 / 10 / 100)를 GBL로 희석하고, GBL 치환 실리카졸을 더 하여 충분히 혼합함으로써, 수지 / 실리카 입자 혼합 바니시를 얻었다. 그때, 수지와 실리카 입자의 농도가 9.7 질량%가 되도록 혼합 바니시를 조제했다. 얻어진 폴리아미드이미드 바니시를 오프닝 10μm의 필터로 여과한 후, 폴리에스테르 기재(TOYOCO CO., LTD. 제조, 상품명 「A4100」)의 평활면 상에 최종적으로 얻어지는 필름의 막두께가 40μm가 되도록 도포하고, 유연(流延) 성형하여, 바니시의 도막을 성형했다. 이때, 선속도는 0.8m / 분이였다. 바니시의 도막을, 80℃에서 10분 가열하고, 100℃에서 10분 더 가열하고, 90℃에서 10분 더 가열했다.
- [0316] 그 후, 200℃에서 25분, 도막을 가열(포스트 베이킹)함으로써, 막두께 40μm의 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0317] <하드 코팅용 광경화성 수지 조성물의 조제>
- [0318] 우레탄 아크릴레이트(Miwon Specialty Chemical Co., Ltd. 「MIRAMER 620 D」(상품명)) 19질량부, 다관능 아크릴레이트(Miwon Specialty Chemical Co., Ltd. 「MIRAMER SP1106」(상품명)) 19질량부, 오산화안티몬(TOYO INK CO., LTD. 제조 「TYS-F90-KR」 20질량부, 메틸에틸케톤(TOKYO KASEI KOGYO CO., LTD. 제조) 38질량부, 레벨링제(BYK-Chemie Japan K.K. 제조 「BYK」(등록상표)-307) 0.3질량부를 교반 혼합하여, 광경화성 수지 조성물을 얻었다.
- [0319] <전면판의 제조>
- [0320] 상기 기재한 바와 같이 제조한 폴리아미드이미드 필름의 편면에, 상기 광경화성 수지 조성물을 건조 후의 두께가 10μm가 되도록 롤투롤 방식으로 도공했다. 그 후, 80℃의 오븐에서 3분간 건조를 행하고, 자외선을 조사하여 경화시킴으로써, 전면판을 얻었다. 자외선의 조사는, 고압 수은등을 이용하여, 적층 광량이 500mJ / cm²가 되

도록 행했다. 전면판에 있어서의 하드 코팅층의 두께는 $10\mu\text{m}$ 였다.

[0321] [원 편광판의 제작]

[0322] <직선 편광판의 제작>

[0323] 상술한 보호 필름 A ~ E에 코로나 처리를 실시했다. 코로나 처리의 조건은, 출력 0.3kW , 처리 속도 $3\text{m} / \text{분}$ 으로 했다. 그 후, 보호 필름 A ~ E 상에, 배향막 형성용 조성물을 바 코팅법에 의해 도포하고, 80°C 의 건조 오븐 중에서 1분간 가열 건조했다. 얻어진 건조 피막에 편광 UV 조사 처리를 실시하여 배향막을 형성했다. 편광 UV 처리는, UV 조사 장치(SPOT CURE SP-7; Ushio Inc. 제조)로부터 조사되는 광을, 와이어 그리드(UIS-27132 #, Ushio Inc. 제조)를 투과시켜, 파장 365nm 로 측정된 적산 광량이 $100\text{mJ} / \text{cm}^2$ 인 조건으로 행했다. 배향막의 두께는 100nm 였다.

[0324] 형성한 배향막 상에, 편광자 형성용 조성물을 바 코팅법에 의해 도포하고, 120°C 의 건조 오븐에서 1분간 가열 건조한 후, 실온까지 냉각했다. 상기 UV 조사 장치를 이용하여, 적산 광량 $1200\text{mJ} / \text{cm}^2$ (365nm 기준)로 자외선을, 건조 피막에 조사함으로써, 편광자를 형성했다. 얻어진 편광자의 두께를 레이저 현미경(Olympus Corporation 제조 OLS3000)에 의해 측정된 바, $1.8\mu\text{m}$ 였다.

[0325] 보호층(오버 코팅층, OC층)용 조성물을 준비했다. 보호층용 조성물은, 물 100질량부에 대하여, 폴리비닐알코올 수지 분말(KURARAY CO., LTD. 제조, 평균 중합도 18000, 상품명: KL-318) 3질량부와, 폴리아미드에폭시 수지(가교제, Sumika Chemtex Company, Limited 제조, 상품명: SR650(30)) 1.5질량부를 혼합하여 조제했다.

[0326] 편광자 상에, 보호층용 조성물을 바 코팅법에 의해 건조 후의 두께가 $1.0\mu\text{m}$ 가 되도록 도공하고, 온도 80°C 에서 3분간 건조했다.

[0327] <원 편광판의 제작>

[0328] 아크릴계 점착제층을 개재하여, OC층과 $\lambda / 4$ 층을 접합했다. $\lambda / 4$ 층의 형성에 이용한 기재 필름을 박리했다. 이와 같이 하여, 보호 필름 / 배향막 / 편광자 / 보호층(OC층) / 점착제층 / $\lambda / 4$ 층의 층 구성을 갖는 원 편광판을 제작했다.

[0329] [적층체의 제작]

[0330] 전면판의 하드 코팅층이 형성되어 있지 않은 면과, 원 편광판의 보호 필름면이 대향하도록, 전면판과 원 편광판을, 아크릴계 점착제층에서 적층했다. 적층체는, 「전면판 / 점착제층 / 원 편광판」의 층 구성을 갖는다.

[0331] [압입 굽힘 시험]

[0332] 적층체를, 점착제층을 개재하여, 유기 EL 패널의 대용품에 접합하여, 샘플을 제작했다. 유기 EL 패널의 대용품은, 「시클로올레핀폴리머(COP) 필름(두께 $25\mu\text{m}$) / 아크릴계 점착제층(두께 $50\mu\text{m}$) / COP 필름(두께 $25\mu\text{m}$) / 아크릴계 점착제층(두께 $50\mu\text{m}$) / 유리판」의 층 구성을 갖는다. 또, 적층체는, 전면판이 샘플의 표면을 구성하도록 유기 EL 패널의 대용품에 접합했다.

[0333] 테스트용 펜으로서, 이하의 펜을 준비했다.

[0334] 펜: 선단(先端)은, 폴리아세탈로 구성되어 있다. 폴리아세탈의 인장 탄성률은 3GPa 정도이다.

[0335] 전면판의 표면에, 테스트용 펜이 90도의 각도로 접하도록 고정했다. 테스트용 펜에 200gf 또는 500gf 의 하중을 걸었다. 테스트용 펜을 $500\text{mm} / \text{분}$ 의 속도로 30mm 의 직선 상을 일 왕복시켰다. 그 후, 샘플을 23°C 50% 상대 습도의 환경에서 2시간 방치했다.

[0336] 굽힌 자국의 패임을, 2차원 측정기(DEKTAK T-Standard 6M; Veeco사 제조)를 이용하여 측정했다. 굽힌 자국의 패임은, 샘플의 전면판 표면에서 테스트용 펜을 일 왕복시킨 직선 상에서의 깊이(주위로부터의 패임)의 최대치로 한다. 표 1에, 굽힌 자국의 패임의 측정치를 나타낸다.

[0337] [표 1]

		실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
보호 필름	종류	PAI-1	PAI-2	COP-1	COP-2	TAC
	두께 (μm)	30	30	23	50	25
	광복 변형 (%)	6.7	4.2	3.4	3.4	3.0
	두께 방향 위상 차치 (nm)	2098	1906	8	133	22
	면 배향 계수	0.0656	0.0615	0.0002	0.0024	0.0008
압입 균형 시험	하중 200gf	균힌 자국의 패임 (μm)	0.7	0.9	1.5	1.4
	하중 500gf	균힌 자국의 패임 (μm)	4.0	4.0	6.0	6.7

[0338]

부호의 설명

[0339]

10, 20, 30: 편광판

40: 적층체

11, 21, 31, 41: 편광자

12, 22, 24, 32, 42: 보호 필름

13, 23, 25, 33, 43: 점착제층

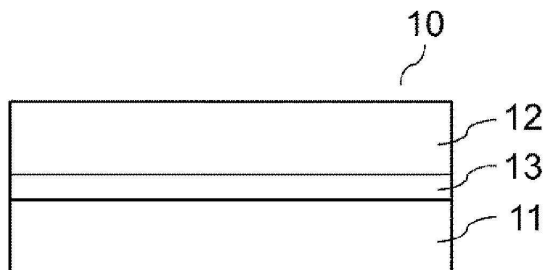
34, 44, 46: 점착제층

35, 45: 위상차 필름

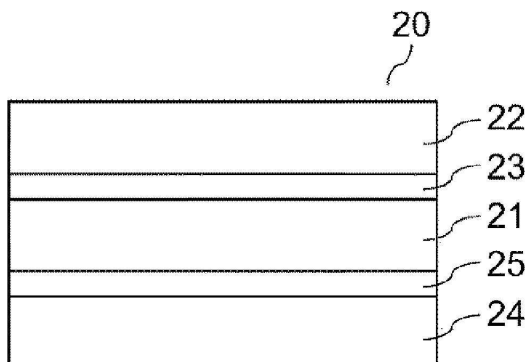
47: 전면판

도면

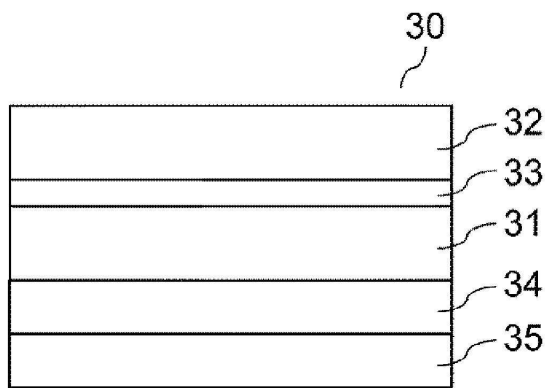
도면1



도면2



도면3



도면4

