



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월28일
(11) 등록번호 10-2318433
(24) 등록일자 2021년10월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/28 (2006.01) B32B 27/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 27/281 (2013.01)
B32B 27/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7017945(분할)
(22) 출원일자(국제) 2015년11월06일
심사청구일자 2020년10월30일
(85) 번역문제출일자 2019년06월21일
(65) 공개번호 10-2019-0076065
(43) 공개일자 2019년07월01일
(62) 원출원 특허 10-2017-7014265
원출원일자(국제) 2015년11월06일
심사청구일자 2018년06월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/081401
(87) 국제공개번호 WO 2016/076243
국제공개일자 2016년05월19일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-228099 2014년11월10일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120091038 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자
스미토모 가가꾸 가부시카이가이샤
일본국 도쿄토 주오구 신카와 2조메 27번 1고
(72) 발명자
오카모토 사토시
일본 554-8558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가
스가테나카 3-1-98 스미토모 가가꾸 가부시카이가이
샤 나이
노도노 미츠노리
일본 300-3294 이바라키켄 추쿠바시 키타하라 6
스미토모 가가꾸 가부시카이가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김태홍

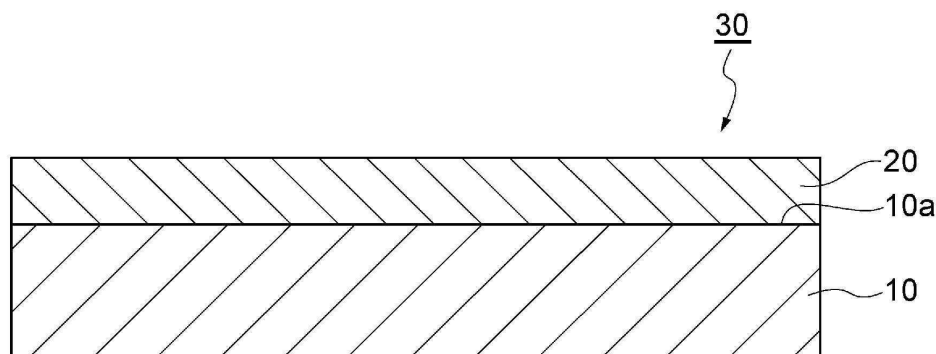
심사관 : 박현철

(54) 발명의 명칭 수지 필름, 적층 필름, 광학 부재, 표시 부재, 전면판 및 적층 필름의 제조방법

(57) 요약

폴리이미드계 고분자를 함유하는 수지 필름과, 수지 필름 중 적어도 한쪽의 주면측에 마련된 기능층을 구비하는 적층 필름이 개시된다. 폴리이미드계 고분자와 규소 원자를 포함하는 규소 재료를 함유하며, 적어도 한쪽의 주면에 있어서의, 규소 원자와 질소 원자의 원자수비인 Si/N이 8 이상인 수지 필름도 개시된다.

대표도 - 도2



- (52) CPC특허분류
B32B 2264/102 (2020.08)
B32B 2307/40 (2013.01)
B32B 2310/0481 (2013.01)
B32B 2310/0831 (2013.01)
- (72) 발명자
사쿠라이 다카시
 일본 300-3294 이바라키켄 추쿠바시 키타하라 6 스
 미또모 가가꾸 가부시키가이샤 나이
이케우치 준이치
 일본 300-3294 이바라키켄 추쿠바시 키타하라 6 스
 미또모 가가꾸 가부시키가이샤 나이
야스이 미오
 일본 792-8521 에히메켄 니이하마시 소비라키쵸
 5-1 스미또모 가가꾸 가부시키가이샤 나이
- (56) 선행기술조사문헌
 [논문] Korean Chem. Eng. Res, Vol.49, No.2.
 pp.181-186 (2011. 4. 2. 온라인 공개)*
 [논문] Journal of the SID 19/1, 2011 (2012.
 6.18. 온라인공개)*
 KR1020110021694 A
 JP2013151624 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (30) 우선권주장
 JP-P-2014-228100 2014년11월10일 일본(JP)
 JP-P-2015-145176 2015년07월22일 일본(JP)
-

명세서

청구범위

청구항 1

수지 필름과, 이 수지 필름의 적어도 한쪽의 주면 측에 마련된 기능층을 구비하는 적층 필름으로서,

상기 기능층은 폴리(메타)아크릴레이트를 포함하는 자외선 흡수의 기능을 가지는 두께 $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 의 하드 코트층이고,

상기 기능층이 상기 수지 필름의 상기 한쪽의 주면에 적층되어 있거나, 또는,

상기 적층 필름이, 상기 수지 필름과 상기 기능층의 사이에 마련되어 상기 수지 필름과 접하는 프라이머층을 더 구비하고, 상기 기능층이 상기 프라이머층의 상기 수지 필름과 접하는 주면과는 반대 측의 주면에 적층되어 있고,

상기 수지 필름이 폴리이미드계 고분자를 함유하고,

상기 적층 필름으로부터 $5\ \text{cm}$ 의 거리에 마련된 출력 $40\ \text{W}$ 의 광원에 의해, 상기 적층 필름에 상기 기능층의 측으로부터 $313\ \text{nm}$ 의 광을 24시간 조사하는 광 조사 시험을 행하였을 때에, 상기 적층 필름이 이하의 조건:

(i) 광 조사 시험 후의 상기 적층 필름이, $550\ \text{nm}$ 의 광에 대한 85% 이상의 투과율을 갖는다, 및,

(ii) 광 조사 시험 전의 상기 적층 필름이 5 이하의 황색도를 가지며, 상기 적층 필름의 광 조사 시험 전후에서의 황색도의 차가 2.5 미만이다,

를 만족시키고,

상기 수지 필름의 두께가 $20 \sim 80\ \mu\text{m}$ 이고,

상기 수지 필름의 헤이즈가 1.0% 미만이고,

광 조사 시험 후의 상기 적층 필름이 0.9% 이하의 헤이즈를 가지며,

플렉시블 디바이스인 표시장치의 전면판으로서 이용되는, 플렉시블 디바이스용 적층 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 수지 필름이, 규소 원자를 포함하는 규소 재료를 더 함유하는 플렉시블 디바이스용 적층 필름.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 규소 재료가 실리카 입자인 플렉시블 디바이스용 적층 필름.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 프라이머층이 실란 커플링제를 포함하는, 플렉시블 디바이스용 적층 필름.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 실란 커플링제가, 메타크릴기, 아크릴기 및 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 치환기를 갖는, 플렉시블 디바이스용 적층 필름.

청구항 8

제1항 내지 제3항, 제6항 및 제7항 중 어느 한 항에 기재된 적층 필름을 구비하는, 전면판.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수지 필름, 적층 필름, 광학 부재, 표시 부재, 전면판 및 적층 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 태양 전지 또는 디스플레이 등의 각종 표시 부재의 기재 재료로서, 유리가 이용되어 왔다. 그러나, 유리는, 깨지기 쉽고, 무겁다고 하는 결점을 가지며, 최근의 디스플레이의 박형화, 경량화 및 플렉시블화에 있어서, 반드시 충분한 재질 특성을 가지고 있지 않았다. 그 때문에, 유리를 대신하는 재료로서, 아크릴계 수지 및 수지에 내찰상성을 부여한 적층 필름이 검토되어 있다. 또한, 폴리이미드 및 실리카를 포함하는 하이브리드 필름과 같은 유기 재료와 무기 재료의 복합 재료도 검토되어 있다(예컨대, 특허문헌 1, 2 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2008-163309호 공보

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 미국 특허 제8207256호 명세서

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 공지의 아크릴계 수지를 기재로서 가지며, 기재 상에 마련된 기능층을 갖는 적층 필름은, 플렉시블 디바이스의 표시 부재 또는 전면판으로서 이용하기에는 굴곡성의 점에서 반드시 충분하다고는 할 수 없었다.

[0005] 그래서, 본 발명의 일측면은, 굴곡성이 우수한 적층 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 또한, 적층 필름을 플렉시블 디바이스의 표시 부재 또는 전면판으로서 이용하기 위해서는, 굴곡 시의 양호한 시인성을 갖는 것도 요구된다. 그러나, 우수한 굴곡성을 갖는 적층 필름이라도, 굴곡 시에 콘트라스트 및 색상의 변화를 발생시키는 경우가 있었다.

[0007] 그래서, 본 발명의 별도의 측면은, 기능층을 갖는 적층 필름에 관해서, 굴곡 시의 시인성을 개선하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 폴리이미드계 고분자 및 실리카를 함유하는 하이브리드 필름을 플렉시블 부재로서 사용하기 위해서는, 일반적으로, 광학 조정 기능 및 점착 기능과 같은 여러 가지 기능을 갖는 기능층을 하이브리드 필름 상에 형성할 필요가 있다. 그러나, 하이브리드 필름 상에 기능층을 형성하였을 때에, 기능층과 하이브리드 필름의 밀착성이 반드시 충분하지 않은 경우가 있었다.

[0009] 그래서, 본 발명의 또 다른 측면은, 각종 기능층과의 밀착성이 우수한 수지 필름 및 이것을 이용한 적층 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 본 발명에 따르면, 적층 필름을 이용한 광학 부재, 표시 부재 및 플렉시블 디바이스용 전면판도 제공된다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일양태에 따른 적층 필름은, 폴리이미드계 고분자를 함유하는 수지 필름(수지 기재)과, 상기 수지 필름 중 적어도 한쪽의 주면측에 마련된 기능층을 구비한다.

[0012] 본 발명의 일양태에 따른 적층 필름에 있어서, 상기 규소 재료는, 실리카 입자여도 좋다.

- [0013] 일양태에 따른 적층 필름으로부터 5 cm의 거리에 마련된 출력 40 W의 광원에 의해, 상기 적층 필름에 기능층의 측으로부터 313 nm의 광을 24시간 조사하는 광 조사 시험을 행하였을 때에, 상기 적층 필름이 이하의 조건을 만족시키고 있어도 좋다:
- [0014] (i) 광 조사 시험 후의 상기 적층 필름이, 550 nm의 광에 대한 85% 이상의 투과율을 갖는다, 및,
- [0015] (ii) 광 조사 시험 전의 상기 적층 필름이 5 이하의 황색도를 가지며, 상기 적층 필름의 광 조사 시험 전후에서의 황색도의 차가 2.5 미만이다.
- [0016] 광 조사 시험 후의 상기 수지 필름이 1.0% 이하의 헤이즈를 가지고 있어도 좋다.
- [0017] 본 발명의 일양태에 따른 적층 필름에 있어서, 상기 기능층은, 자외선 흡수, 표면 경도, 점착성, 색상 조정 및 굴절률 조정의 군에서 선택되는 적어도 1종의 기능을 갖는 층이어도 좋다.
- [0018] 본 발명의 일양태에 따른 적층 필름에 있어서, 상기 기능층은, 자외선 흡수 및 표면 경도 중 적어도 어느 한쪽의 기능을 갖는 층이어도 좋다.
- [0019] 본 발명의 일양태에 따른 수지 필름은, 폴리이미드계 고분자와 규소 원자를 포함하는 규소 재료를 함유한다. 이 수지 필름의 적어도 한쪽의 주면에 있어서의, 규소 원자와 질소 원자의 원자수비인 Si/N이 8 이상이어도 좋다. 상기 규소 재료는, 실리카 입자여도 좋다.
- [0020] 본 발명의 일양태에 따른 적층 필름은, 본 발명의 일양태에 따른 수지 필름과, 상기 수지 필름의 Si/N이 8 이상인 주면측에 마련된 기능층을 구비한다.
- [0021] 본 발명의 일양태에 따른 적층 필름에 있어서, 상기 수지 필름과 상기 기능층 사이에, 프라이머층이 마련되어 있어도 좋다. 상기 프라이머층은, 실란 커플링제를 포함하고 있어도 좋다. 상기 실란 커플링제는, 메타크릴기, 아크릴기 및 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 치환기를 가지고 있어도 좋다.
- [0022] 본 발명의 일양태에 따른 광학 부재는, 본 발명의 적층 필름을 구비한다. 본 발명의 일양태에 따른 표시 부재는, 본 발명의 적층 필름을 구비한다. 본 발명의 일양태에 따른 전면판은, 본 발명의 적층 필름을 구비한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따르면, 굴곡성이 우수한 적층 필름을 제공할 수 있다. 본 발명의 적층 필름은, 플렉시블 디바이스의 광학 부재, 표시 부재 또는 전면판에 적용하는 경우에 요구되는 투명성, 내자외선 특성 및 표면 경도 등의 기능을 가질 수 있다. 본 발명에 따르면, 굴곡 시의 시인성이 우수한 적층 필름을 제공할 수 있다.
- [0024] 본 발명에 따르면, 각종 기능층과의 밀착성이 우수한 수지 필름, 그 수지 필름을 이용한 적층 필름 및 적층 필름의 제조 방법을 제공할 수 있다. 본 발명은 또한, 적층 필름을 이용한 광학 부재, 표시 부재 및 전면판을 제공할 수 있다. 본 발명에서 얻어지는 수지 필름은, 우수한 투명성 및 굴곡성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

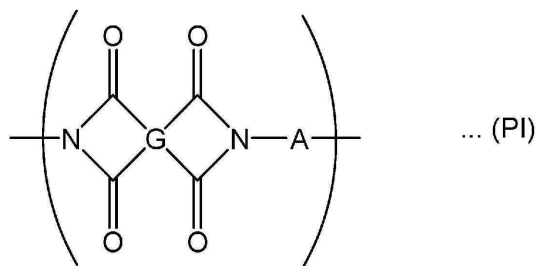
- [0025] 도 1은 제1 실시형태의 수지 필름을 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 2는 제2 실시형태의 적층 필름을 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 3은 제3 실시형태의 적층 필름을 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 4는 표시 장치의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해서 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 실시형태에 한정되는 것이 아니다.
- [0027] [제1 실시형태]
- [0028] 도 1은 본 실시형태의 수지 필름을 나타내는 개략 단면도이다. 본 실시형태의 수지 필름(10)은, 폴리이미드계 고분자를 함유하며, 대향하는 한쌍의 주면(10a, 10b)을 갖는다.

- [0029] 수지 필름(10)에 포함되는 폴리이미드계 고분자는 폴리이미드여도 좋다. 폴리이미드는, 예컨대, 디아민류와 테트라카르복실산2무수물을 출발 원료로 하여, 중축합에 의해 얻어지는 축합형 폴리이미드이다. 폴리이미드계 고분자로서, 수지 필름 형성을 위해 이용되는 용매에 가용인 것을 선택할 수 있다.
- [0030] 디아민류로서는, 특별히 제한은 없고, 폴리이미드의 합성에 통상 이용되는 방향족 디아민류, 지환식 디아민류, 지방족 디아민류 등을 이용할 수 있다. 디아민류는, 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다.
- [0031] 테트라카르복실산2무수물로서는, 방향족 테트라카르복실산2무수물, 지환식 테트라카르복실산2무수물, 비고리식 지방족 테트라카르복실산2무수물 등을 이용할 수 있고, 특별히 제한되는 것은 없다. 테트라카르복실산2무수물은, 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다. 테트라카르복실산2무수물 대신에, 산클로라이드 화합물 등의 테트라카르복실산 화합물 유연체에서 선택되는 테트라카르복실산 화합물을 출발 원료로서 이용하여도 좋다.
- [0032] 디아민류 및 테트라카르복실산 화합물(테트라카르복실산2무수물) 중 적어도 어느 한쪽이, 불소계 치환기, 수산기, 술폰기, 카르보닐기, 복소 고리 및 탄소수 1~10의 장쇄 알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 관능기를 하나 또는 복수 가지고 있어도 좋다. 그 중에서도 투명성의 관점에서, 디아민 및 테트라카르복실산 화합물(테트라카르복실산2무수물)은, 관능기로서 도입된 불소계 치환기를 가지고 있어도 좋다. 불소계 치환기는, 불소 원자를 포함하는 기이면 좋고, 그 구체예는, 불소기(불소 원자, -F) 및 트리플루오로메틸기이다.
- [0033] 용제에 대한 용해성, 수지 필름(10)을 형성한 경우의 투명성 및 굴곡성의 관점에서, 테트라카르복실산 화합물로서, 지환식 테트라카르복실산 화합물(지환식 테트라카르복실산2무수물 등) 또는 방향족 테트라카르복실산 화합물(방향족 테트라카르복실산2무수물 등)을 이용할 수 있다. 수지 필름의 투명성 및 착색의 억제 관점에서, 테트라카르복실산2무수물로서, 불소계 치환기를 갖는, 지환식 테트라카르복실산 화합물 또는 방향족 테트라카르복실산 화합물을 이용할 수 있다.
- [0034] 디아민류로서, 방향족 디아민, 지환식 디아민, 지방족 디아민을 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다. 용제에 대한 용해성, 수지 필름(10)을 형성한 경우의 투명성 및 굴곡성의 관점에서, 디아민류로서, 지환식 디아민 또는 방향족 디아민을 이용할 수 있다. 수지 필름의 투명성 및 착색의 억제 관점에서, 디아민류로서, 불소계 치환기를 갖는, 지환식 디아민 또는 방향족 디아민을 이용할 수 있다.
- [0035] 폴리이미드계 고분자를 사용하면, 특히 우수한 굴곡성을 가지며, 높은 광투과율(예컨대, 550 nm의 광에 대하여 85% 이상 또는 88% 이상) 및 낮은 황색도(YI값, 예컨대 5 이하 또는 3 이하), 낮은 헤이즈(예컨대 1.5% 이하 또는 1.0% 이하)의 수지 필름을 얻기 쉽다.
- [0036] 상기 폴리이미드는, 하기 (PI) 식으로 나타내는 반복 구조 단위를 가지고 있어도 좋다. 여기서, G는 4가의 유기기이고, A는 2가의 유기기이다.

화학식 1



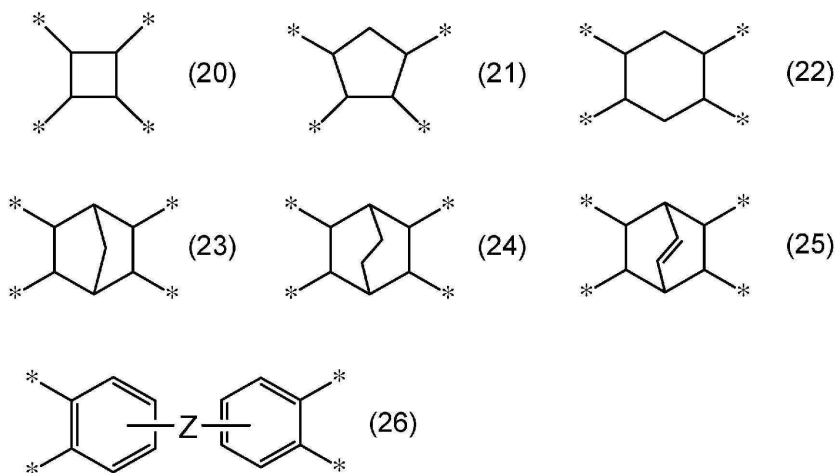
[0037]

- [0038] G로서는, 비고리식 지방족기, 고리식 지방족기 및 방향족기로 이루어지는 군에서 선택되는 4가의 유기기를 들 수 있다. G는, 고리식 지방족기 또는 방향족기여도 좋다. 방향족기로서는, 단고리식 방향족기, 축합 다환식 방향족기 및 2 이상의 방향족 고리를 가지며 이들이 직접 또는 결합기에 의해 서로 연결된 비축합 다환식 방향족기 등을 들 수 있다. 수지 필름의 투명성 및 착색의 억제 관점에서, G는, 고리식 지방족기여도 좋고, 불소계 치환기를 갖는, 고리식 지방족기, 단고리식 방향족기, 축합 다환식 방향족기 또는 비축합 다환식 방향족기여도 좋다. 보다 구체적으로는, 포화 또는 불포화 시클로알킬기, 포화 또는 불포화 헥테로시클로알킬기, 아릴기, 헤

테로아릴기, 아릴알킬기, 알킬아릴기, 헤테로알킬아릴기 및 이들 중 임의의 2개의 기(동일하여도 좋음)를 가지며 이들이 직접 또는 결합기에 의해 서로 연결된 기를 들 수 있다. 결합기로서는, -O-, 탄소수 1~10의 알킬렌기, -SO₂-, -CO- 또는 -CO-NR-(R은, 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 탄소수 1~3의 알킬기 또는 수소 원자를 나타낸다)을 들 수 있다. G의 탄소수는 통상 2~32이며, 2~27, 5~10, 6~8, 또는 3~8이어도 좋다. G가 고리식 지방족기 또는 방향족기인 경우, 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋다. G의 예는, 포화 또는 불포화 시클로알킬기, 포화 또는 불포화 헤테로시클로알킬기이며, 이들은 3~8의 탄소 원자를 가질 수 있다. 헤테로 원자의 예는, O, N 및 S를 포함한다.

[0039] 구체적으로는, G는 이하의 식 (20), 식 (21), 식 (22), 식 (23), 식 (24), 식 (25) 또는 식 (26)으로 나타내는 기일 수 있다. 식 중의 *는 결합손을 나타낸다. Z는, 단결합, -O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -Ar-O-Ar-, -Ar-CH₂-Ar-, -Ar-C(CH₃)₂-Ar-또는 -Ar-SO₂-Ar-을 나타낸다. Ar은 탄소수 6~20의 아릴기를 나타내고, 그 예는 페닐렌기(벤젠 고리)이다. 이들 기의 수소 원자 중 적어도 하나가, 불소계 치환기로 치환되어 있어도 좋다.

화학식 2



[0040]

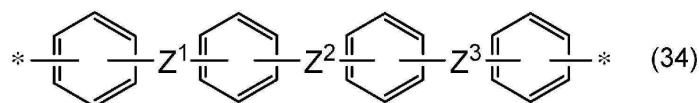
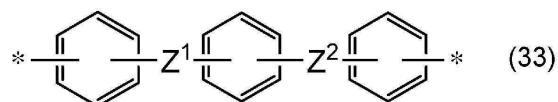
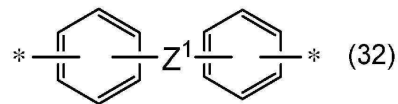
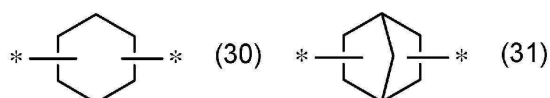
[0041] A로서는, 비고리식 지방족기, 고리식 지방족기 및 방향족기로 이루어지는 군에서 선택된 2가의 유기기를 들 수 있다. A로 나타내는 2가의 유기기는, 고리식 지방족기 또는 방향족기여도 좋다. 방향족기로서는, 단고리식 방향족기, 축합 다환식 방향족기 및 2 이상의 방향족 고리를 가지며 이들이 직접 또는 결합기에 의해 서로 연결된 비축합 다환식 방향족기를 들 수 있다. 수지 필름의 투명성 및 착색의 억제의 관점에서, A의 적어도 일부에는, 불소계 치환기가 도입되어 있어도 좋다.

[0042] 보다 구체적으로는, A는, 포화 또는 불포화 시클로알킬기, 포화 또는 불포화 헤테로시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴알킬기, 알킬아릴기, 헤테로알킬아릴기 및 이들 중 임의의 2개의 기(동일하여도 좋음)를 가지며 이들이 직접 또는 결합기에 의해 서로 연결된 기를 들 수 있다. 헤테로 원자로서는, O, N 및 S를 들 수 있다. 결합기로서는, -O-, 탄소수 1~10의 알킬렌기, -SO₂-, -CO- 및 -CO-NR-(R은 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 탄소수 1~3의 알킬기 또는 수소 원자를 나타낸다)을 들 수 있다.

[0043] A로 나타내는 2가의 유기기의 탄소수는, 통상 2~40이며, 5~32, 12~28, 또는 24~27이어도 좋다.

[0044] 구체적으로는, A는 이하의 식 (30), 식 (31), 식 (32), 식 (33) 또는 식 (34)로 나타내는 기일 수 있다. 식 중 *는 결합손을 나타낸다. Z¹, Z² 및 Z³은, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -SO₂-, -CO- 또는 -CO-NR-(R은 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 탄소수 1~3의 알킬기 또는 수소 원자를 나타낸다)일 수 있다. 하기의 기에 있어서, Z¹과 Z² 및 Z²와 Z³은, 각각, 각 고리에 대하여 메타 자리 또는 파라 자리에 있는 것이 바람직하다. 또한, Z¹과 말단의 단결합, Z²와 말단의 단결합 및 Z³과 말단의 단결합은, 메타 자리 또는 파라 자리에 있는 것이 바람직하다. 하나의 예는, Z¹ 및 Z³이 -O-이며, 또한, Z²가 -CH₂-, -C(CH₃)₂- 또는 -SO₂-이다. 이들 기의 수소 원자 중 적어도 하나가, 불소계 치환기로 치환되어 있어도 좋다.

화학식 3



[0045]

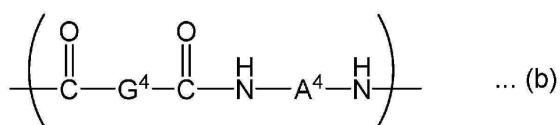
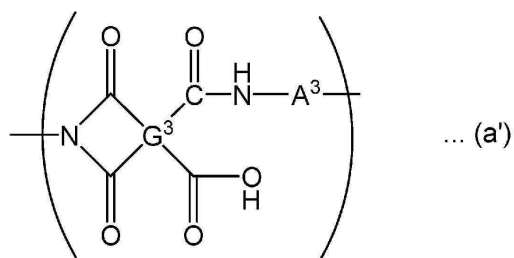
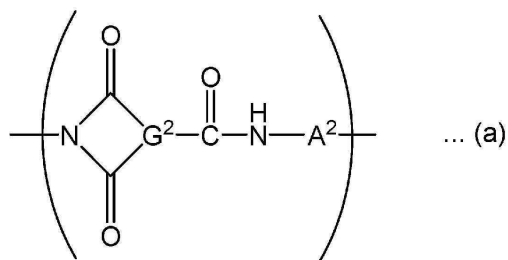
[0046]

A 또는 G 중 적어도 한쪽에 있어서, 적어도 하나의 수소 원자가, 불소기 및 트리플루오로메틸기 등 불소 원자를 포함하는 불소계 치환기, 수산기, 술폰기, 탄소수 1~10의 알킬기 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 관능기로 치환되어 있어도 좋다. A 및 G가 각각 고리식 지방족기 또는 방향족기인 경우에, 상기 A 또는 G 중 적어도 한쪽이 불소계 치환기를 가지고 있어도 좋고, A 및 G의 양방이 불소계 치환기를 가지고 있어도 좋다.

[0047]

폴리이미드계 고분자는, 식 (PI), 식 (a), 식 (a') 또는 식 (b)로 나타내는 반복 구조 단위를 적어도 1종 포함하는 중합체여도 좋다. 식 (a) 중 G^2 는 3가의 유기기를 나타내고, A^2 는 2가의 유기기를 나타낸다. 식 (a') 중 G^3 은 4가의 유기기를 나타내고, A^3 은 2가의 유기기를 나타낸다. 식 (b) 중 G^4 및 A^4 는, 각각 2가의 유기기를 나타낸다.

화학식 4



[0048]

- [0049] 식 (a) 중의 G^2 는, 3개의 기인 점 이외에는, 식 (PI) 중의 G와 동일한 기에서 선택할 수 있다. 예컨대, G^2 는, G의 구체예로서 예시된 식 (20)~식 (26)으로 나타내는 기에 있어서의 4개의 결합손 중 어느 하나가 수소 원자로 치환된 기여도 좋다. 식 (a) 중의 A^2 는 식 (PI) 중의 A와 동일한 기에서 선택할 수 있다.
- [0050] 식 (a') 중의 G^3 은, 식 (PI) 중의 G와 동일한 기에서 선택할 수 있다. 식 (a') 중의 A^3 은, 식 (PI) 중의 A와 동일한 기에서 선택할 수 있다.
- [0051] 식 (b) 중의 G^4 는, 2개의 기인 점 이외에는, 식 (PI) 중의 G와 동일한 기에서 선택할 수 있다. 예컨대, G^4 는, G의 구체예로서 예시된 식 (20)~식 (26)으로 나타내는 기에 있어서의 4개의 결합손 중 어느 2개가 수소 원자로 치환된 기여도 좋다. 식 (b) 중의 A^4 는, 식 (PI) 중의 A와 동일한 기에서 선택할 수 있다.
- [0052] 식 (PI), 식 (a), 식 (a') 또는 식 (b)로 나타내는 반복 구조 단위를 적어도 1종 포함하는 중합체인 폴리이미드계 고분자는, 디아민류와, 테트라카르복실산 화합물 또는 트리카르복실산 화합물(산클로라이드 화합물 및 트리카르복실산 무수물 등의 트리카르복실산 화합물 유연체를 포함함) 중 적어도 1종류를 중축합시킴으로써 얻어지는 축합형 고분자여도 좋다. 출발 원료로서는, 이들에 더하여, 더욱 디카르복실산 화합물(산클로라이드 화합물 등의 유연체를 포함함)을 이용하는 경우도 있다. 식 (a')로 나타내는 반복 구조 단위는, 통상, 디아민류 및 테트라카르복실산 화합물로부터 유도된다. 식 (a)로 나타내는 반복 구조 단위는, 통상, 디아민류 및 트리카르복실산 화합물로부터 유도된다. 식 (b)로 나타내는 반복 구조 단위는, 통상, 디아민류 및 디카르복실산 화합물로부터 유도된다. 디아민류 및 테트라카르복실산 화합물의 구체예는, 전술한 바와 같다.
- [0053] 트리카르복실산 화합물로서는, 방향족 트리카르복실산, 지환식 트리카르복실산, 비고리식 지방족 트리카르복실산 및 이들의 유연의 산클로라이드 화합물, 산무수물 등을 들 수 있다. 트리카르복실산 화합물은, 방향족 트리카르복실산, 지환식 트리카르복실산, 비고리식 지방족 트리카르복실산 또는 이들의 유연 화합물의 산클로라이드 화합물이어도 좋다. 트리카르복실산 화합물은, 2종 이상 병용하여도 좋다.
- [0054] 용제에 대한 용해성, 수지 필름(10)을 형성한 경우의 투명성 및 굴곡성의 관점에서, 트리카르복실산 화합물은, 지환식 트리카르복실산 화합물 및 방향족 트리카르복실산 화합물에서 선택할 수 있다. 수지 필름의 투명성 및 착색의 억제에 관점에서, 트리카르복실산 화합물은, 불소계 치환기를 갖는 지환식 트리카르복실산 화합물 및 불소계 치환기를 갖는 방향족 트리카르복실산 화합물을 포함하고 있어도 좋다.
- [0055] 디카르복실산 화합물로서는, 방향족 디카르복실산, 지환식 디카르복실산, 비고리식 지방족 디카르복실산 및 이들의 유연의 산클로라이드 화합물, 산무수물 등을 들 수 있다. 디카르복실산 화합물은, 방향족 디카르복실산, 지환식 디카르복실산, 비고리식 지방족 디카르복실산 또는 이들의 유연 화합물의 산클로라이드 화합물이어도 좋다. 디카르복실산 화합물은, 2종 이상 병용하여도 좋다.
- [0056] 용제에 대한 용해성, 수지 필름(10)을 형성한 경우의 투명성 및 굴곡성의 관점에서, 디카르복실산 화합물은, 지환식 디카르복실산 화합물 및 방향족 디카르복실산 화합물에서 선택할 수 있다. 수지 필름의 투명성 및 착색의 억제에 관점에서, 디카르복실산 화합물은, 불소계 치환기를 갖는 지환식 디카르복실산 화합물 및 불소계 치환기를 갖는 방향족 디카르복실산 화합물에서 선택할 수 있다.
- [0057] 폴리이미드계 고분자는, 상이한 종류의 복수의 상기 반복 단위를 포함하는 공중합체여도 좋다. 폴리이미드계 고분자의 중량 평균 분자량은, 통상 10,000~500,000이다. 폴리이미드계 고분자의 중량 평균 분자량은, 50,000~500,000, 100,000~500,000 또는 70,000~400,000이어도 좋다. 중량 평균 분자량은, GPC로 측정한 표준 폴리스티렌 환산 분자량이다. 폴리이미드계 고분자의 중량 평균 분자량이 큰 쪽이 높은 굴곡성을 얻기 쉬운 경향이 있고, 폴리이미드계 고분자의 중량 평균 분자량이 지나치게 크면, 바니시의 점도가 높아져, 가공성이 저하하는 경향이 있다.
- [0058] 폴리이미드계 고분자는, 전술한의 불소계 치환기 등에 의해 도입할 수 있는 불소 원자 등의 할로겐 원자를 포함하고 있어도 좋다. 폴리이미드계 고분자가 할로겐 원자를 포함함으로써, 수지 필름의 탄성률을 향상시키며 또한 황색도를 저감시킬 수 있다. 이에 의해, 수지 필름에 상처 및 주름 등이 발생하는 것을 억제하고, 또한, 수지 필름의 투명성을 향상시킬 수 있다. 예컨대 불소 원자는, 디아민류 또는 테트라카르복실산2무수물 중 적어도 한 쪽으로서, 불소기 또는 트리플루오로메틸기 등의 불소계 치환기를 갖는 화합물을 이용함으로써, 폴리이미드(폴리이미드계 고분자)의 분자 내에 도입할 수 있다. 폴리이미드에 있어서의 할로겐 원자(또는 불소 원자)의 함유

량은, 폴리이미드계 고분자의 질량을 기준으로 하여, 1 질량%~40 질량%, 또는 1 질량%~30 질량%여도 좋다.

- [0059] 수지 필름(10)은, 무기 입자 등의 무기 재료를 더 함유하고 있어도 좋다. 무기 재료는, 규소 원자를 포함하는 규소 재료여도 좋다. 수지 필름(10)이 규소 재료 등의 무기 재료를 함유함으로써, 굴곡성의 점에서 특히 우수한 효과가 얻어진다.
- [0060] 규소 원자를 포함하는 규소 재료로서는, 실리카 입자, 오르토규산테트라에틸(TEOS) 등의 4급 알콕시실란 등의 규소 화합물 등을 들 수 있다. 규소 재료는, 수지 필름(10)의 투명성 및 굴곡성의 관점에서, 실리카 입자여도 좋다.
- [0061] 실리카 입자의 평균 1차 입자경은, 10 nm~100 nm, 또는 20 nm~80 nm여도 좋다. 실리카 입자의 평균 1차 입자경이 100 nm 이하이면 투명성이 향상하는 경향이 있다. 실리카 입자의 평균 1차 입자경이 10 nm 이상이면, 수지 필름의 강도가 향상하는 경향 및 실리카 입자의 응집력이 약해지기 때문에 취급하기 쉬워지는 경향이 있다.
- [0062] 수지 필름 중의 실리카 입자의 (평균) 1차 입자경은, 투과형 전자 현미경(TEM)에 의한 관찰로 구할 수 있다. 수지 필름을 형성하기 전의 실리카 입자의 입자 분포는, 시판의 레이저 회절식 입도 분포계에 의해 구할 수 있다.
- [0063] 수지 필름(10)에 있어서, 폴리이미드와 무기 재료(규소 재료)의 배합비는, 질량비로, 1:9~10:0 또는 1:9~9:1 이어도 좋고, 3:7~10:0 또는 3:7~8:2여도 좋다. 이 배합비는, 3:7~8:2, 또는 3:7~7:3이어도 좋다. 폴리이미드 및 무기 재료의 합계 질량에 대한 무기 재료의 비율은, 통상 20 질량% 이상이며, 30 질량% 이상이어도 좋다. 이 비율은, 통상 90 질량% 이하이며, 70 질량% 이하여도 좋다. 폴리이미드와 무기 재료(규소 재료)의 배합비가 상기 범위 내이면, 수지 필름의 투명성 및 기계적 강도가 향상하는 경향이 있다.
- [0064] 수지 필름(10)은, 투명성 및 굴곡성을 현저하게 손상시키지 않는 범위에서, 폴리이미드 및 무기 재료(규소 재료) 이외의 성분을 더 함유하고 있어도 좋다. 폴리이미드와 무기 재료(규소 재료) 이외의 성분으로서, 예컨대, 산화 방지제, 이형제, 안정제, 블루잉제, 난연제, 윤활제 및 레벨링제를 들 수 있다. 폴리이미드 및 무기 재료의 합계의 비율은, 수지 필름(10)의 질량에 대하여, 0%를 넘어 20 질량% 이하여도 좋고, 0%를 넘어 10 질량% 이하여도 좋다.
- [0065] 수지 필름(10)이 폴리이미드 및 규소 재료를 함유할 때, 적어도 한쪽의 주면(10a)에 있어서, 규소 원자의 질소 원자에 대한 원자수비인 Si/N이 8 이상이어도 좋다. 이 원자수비(Si/N)는, X선 광전자 분광(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)에 의해, 주면(10a)의 조성을 평가하고, 이에 의해 얻어진 규소 원자의 존재량과 질소 원자의 존재량으로부터 산출되는 값이다.
- [0066] 수지 필름(10)의 주면(10a)에 있어서의 Si/N이 8 이상임으로써, 후술하는 기능층(20)과의 충분한 밀착성이 얻어진다. 밀착성의 관점에서, Si/N은, 9 이상, 또는 10 이상이어도 좋다. Si/N은, 통상 50 이하이며, 40 이하여도 좋다.
- [0067] 수지 필름(10)의 두께는, 적층 필름(30)이 적용되는 플렉시블 디바이스에 따라 적절하게 조정되지만, 10 μm ~500 μm , 15 μm ~200 μm , 또는 20 μm ~100 μm 여도 좋다. 이러한 구성의 수지 필름(10)은, 특히 우수한 굴곡성을 가질 수 있다.
- [0068] 다음에, 본 실시형태의 수지 필름(10)의 제조 방법의 일례를 설명한다.
- [0069] 공지의 폴리이미드의 합성 방법을 이용하여 중합된 용매 가용인 폴리이미드를 용매에 용해하여, 폴리이미드 바니시를 조제한다. 용매는, 폴리이미드를 용해하는 용매이면 좋고, 예컨대, N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭시드(DMSO), γ -부티로락톤(GBL), 또는 이들의 조합(혼합 용매)일 수 있다.
- [0070] 무기 재료(규소 재료)를 함유하는 수지 필름을 제조하는 경우, 이어서, 폴리이미드계 고분자 바니시에, 무기 재료를 첨가하고, 공지의 교반법에 따라 교반 및 혼합하여, 규소 재료가 균일하게 분산된 분산액을 조제한다.
- [0071] 폴리이미드계 고분자 바니시 또는 분산액에 있어서의 폴리이미드와 무기 재료의 배합비는, 질량비로, 1:9~9:1, 또는 3:7~8:2여도 좋다.
- [0072] 폴리이미드계 고분자 바니시 또는 분산액은, 첨가제를 더 포함하고 있어도 좋다. 첨가제는, 예컨대, 산화 방지제, 이형제, 안정제, 블루잉제, 난연제, 윤활제 및 레벨링제에서 선택된다. 폴리이미드계 고분자 바니시 또는 분산액은, 무기 입자(실리카 입자 등)끼리의 결합 형성에 기여하는, 금속 알콕시드기를 1개 또는 2개 이상 갖는 알콕시실란 등의 화합물을 포함하고 있어도 좋다. 이러한 화합물을 포함하는 분산액을 이용함으로써, 수지 필름

의 투명성 등의 광학 특성을 유지하면서, 무기 입자의 배합 비율을 크게 할 수 있다. 이러한 화합물의 예로서는, 아미노기를 갖는 알콕시실란이 있다.

- [0073] 이어서, 상기 분산액을, 예컨대 공지의 롤·투·롤이나 배치 방식에 따라 기재에 도포하여 도포막을 형성한다. 그 도포막을 건조하여, 필름을 형성한다. 그 후, 기재로부터 필름을 박리함으로써, 수지 필름(10)이 얻어진다. 기재는, 예컨대, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 기재, SUS 벨트, 또는 유리 기재여도 좋다.
- [0074] 도포막의 건조 및/또는 베이킹을 위해, 도포막을 가열하여도 좋다. 도포막을, 온도 50℃~350℃에서, 적절하게, 불활성 분위기 또는 감압의 조건 하에서 가열할 수 있다. 도포막의 가열에 의해 용매를 증발시킬 수 있다. 도포막을 50℃~150℃에서 건조하는 것과, 건조 후의 도포막을 180℃~350℃에서 베이킹하는 것을 포함하는 방법에 따라, 수지 필름을 형성하여도 좋다.
- [0075] 이어서, 수지 필름의 적어도 한쪽의 주면에, 표면 처리를 실시하여도 좋다. 표면 처리는, UV 오존 처리여도 좋다. UV 오존 처리에 의해, Si/N을 용이하게 8 이상으로 할 수 있다. 단, Si/N을 8 이상으로 하는 방법은, UV 오존 처리에 한정되지 않는다. 수지 필름(10)의 주면(10a 및/또는 10b)에는, 후술하는 기능층과의 밀착성을 향상시키기 위해, 플라즈마 처리 또는 코로나 방전 처리와 같은 표면 처리가 실시되어 있어도 좋다.
- [0076] UV 오존 처리는, 200 nm 이하의 파장을 포함하는 공지의 자외 광원을 이용하여 행할 수 있다. 자외 광원의 예로서, 저압 수은 램프를 들 수 있다. 자외 광원으로서, 자외 광원을 구비한 각종 시판 장치를 이용하여도 좋다. 시판 장치로서는, 예컨대, 테크노비전사 제조의 자외선(UV) 오존 세정 장치 UV-208을 들 수 있다.
- [0077] 이와 같이 하여 얻어지는 본 실시형태의 수지 필름(10)은, 굴곡성이 우수하다. 또한, 적어도 한쪽의 주면(10a)에 있어서, 규소 원자와 질소 원자의 원자수비인 Si/N을 8 이상으로 하였을 때에, 후술하는 기능층(20)과의 우수한 밀착성이 얻어진다.
- [0078] [제2 실시형태]
- [0079] 이하, 도 2를 참조하여, 제2 실시형태에 따른 적층 필름을 설명한다.
- [0080] 도 2는 본 실시형태의 적층 필름을 나타내는 개략 단면도이다. 도 2에 있어서, 도 1에 나타난 제1 실시형태의 수지 필름과 동일한 구성 요소에는 동일 부호를 붙이고, 그 설명을 생략한다.
- [0081] 본 실시형태의 적층 필름(30)은, 수지 필름(10)과, 수지 필름(10)의 한쪽의 주면(10a)에 적층된 기능층(20)으로 개략 구성되어 있다.
- [0082] 기능층(20)은, 적층 필름(30)을 플렉시블 디바이스의 광학 부재, 표시 부재 또는 전면판으로서 이용할 때에, 적층 필름(30)에 더욱 기능(성능)을 부여하기 위한 층일 수 있다. 기능층(20)은, 자외선 흡수, 표면 경도, 점착성, 색상 조정 및 굴절률 조정으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 기능을 갖는 층이어도 좋다.
- [0083] 기능층(20)으로서의, 자외선 흡수의 기능을 갖는 층(자외선 흡수층)은, 예컨대, 자외선 경화형의 투명 수지, 전자선 경화형의 투명 수지 및 열 경화형의 투명 수지에서 선택되는 주재와, 이 주재에 분산된 자외선 흡수제로 구성된다. 기능층(20)으로서 자외선 흡수층을 마련함으로써, 광 조사에 의한 황색도의 변화를 용이하게 억제할 수 있다.
- [0084] 자외선 흡수층의 주재로서의 자외선 경화형, 전자선 경화형, 또는 열 경화형의 투명 수지는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 폴리(메타)아크릴레이트여도 좋다.
- [0085] 자외선 흡수제는, 예컨대, 벤조페논계 화합물, 살리실레이트계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물 및 트리아진계 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하고 있어도 좋다.
- [0086] 본 명세서에 있어서, 「계 화합물」이란, 상기 「계 화합물」이 붙는 화합물의 유도체를 가리킨다. 예컨대, 「벤조페논계 화합물」이란, 모체 골격으로서의 벤조페논과, 벤조페논에 결합하고 있는 치환기를 갖는 화합물을 가리킨다. 이것은, 다른 「계 화합물」에 대해서도 동일하다.
- [0087] 자외선 흡수층은, 400 nm 이하의 파장의 광(예컨대 파장 313 nm의 광)을 95% 이상 흡수하는 층이어도 좋다. 바꾸어 말하면, 자외선 흡수층은, 400 nm 이하의 파장의 광(예컨대 파장 313 nm의 광)의 투과율이 5% 미만인 층이어도 좋다. 자외선 흡수층은, 이러한 투과율이 얻어지는 농도의 자외선 흡수제를 포함할 수 있다. 광 조사에 의한 적층 필름의 황색도의 증대를 억제하는 관점에서, 자외선 흡수층[기능층(20)]에 있어서의 자외선 흡수제의 비율은, 자외선 흡수층의 질량을 기준으로 하여, 통상 1 질량% 이상이며, 3 질량% 이상이어도 좋다. 이 비율

은, 통상 10 질량% 이하이며, 8 질량% 이하여도 좋다.

- [0088] 기능층(20)으로서의, 표면 경도의 기능(표면에 고경도를 발현하는 기능)을 갖는 층(하드 코트층)은, 예컨대, 수지 필름의 표면의 연필 경도보다 높은 연필 경도를 갖는 표면을 적층 필름에 부여하는 층이다. 하드 코트층의 표면의 연필 경도는, 예컨대 2H 이상이어도 좋다. 이 하드 코트층은, 특별히 한정되지 않지만, 폴리(메타)아크릴레이트류로 대표되는, 자외선 경화형, 전자선 경화형, 또는 열 경화형의 수지를 포함한다. 하드 코트층은, 광중합 개시제, 유기 용제를 포함하여도 좋다. 폴리(메타)아크릴레이트류는, 예컨대, 폴리우레탄(메타)아크릴레이트, 에폭시(메타)아크릴레이트 및 다른 다관능 폴리(메타)아크릴레이트에서 선택되는 1종 이상의 (메타)아크릴레이트로 형성되며, 이들 모노머에 유래하는 모노머 단위를 포함하는 폴리(메타)아크릴레이트이다. 하드 코트층은, 상기 성분 외에, 실리카, 알루미늄, 폴리오르가노실록산 등의 무기 산화물을 포함하여도 좋다.
- [0089] 기능층(20)으로서의, 점착성의 기능을 갖는 층(점착층)은, 적층 필름(30)을 다른 부재에 점착시키는 기능을 갖는다. 점착층의 형성 재료로서는, 통상 알려진 것을 이용할 수 있다. 예컨대, 열 경화성 수지 조성물 또는 광 경화성 수지 조성물을 이용할 수 있다.
- [0090] 점착층은, 중합성 관능기를 갖는 성분을 포함하는 수지 조성물로 구성되어 있어도 좋다. 이 경우, 적층 필름(30)을 다른 부재에 밀착시킨 후에 점착층을 구성하는 수지 조성물을 더 중합시킴으로써, 강고한 점착을 실현할 수 있다. 수지 필름(10)과 점착층의 점착 강도는, 0.1 N/cm 이상, 또는 0.5 N/cm 이상이어도 좋다.
- [0091] 점착층은, 열 경화성 수지 조성물 또는 광 경화성 수지 조성물을 재료로서 포함하고 있어도 좋다. 이 경우, 사후적으로 에너지를 공급함으로써 수지 조성물을 고분자화하여 경화시킬 수 있다.
- [0092] 점착층은, 감압형 점착제(Pressure Sensitive Adhesive, PSA)라고 불리는, 압박에 의해 대상물에 점착되는 층이어도 좋다. 감압형 점착제는, 「상온에서 점착성을 가지며, 가벼운 압력으로 피착체에 점착하는 물질」(JIS K6800)인 점착제여도 좋고, 「특정 성분을 보호 피막(마이크로 캡슐)에 내용(內容)하며, 적당한 수단(압력, 열 등)에 의해 피막을 파괴할 때까지는 안정성을 유지할 수 있는 점착제」(JIS K6800)인 캡슐형 점착제여도 좋다.
- [0093] 기능층(20)으로서의, 색상 조정의 기능을 갖는 층(색상 조정층)은, 적층 필름(30)을 원하는 색상으로 조정할 수 있는 층이다. 색상 조정층은, 예컨대, 수지 및 착색제를 함유하는 층이다. 이 착색제로서는, 예컨대, 산화티탄, 산화아연, 벤갈라, 티타늄옥사이드계 소성 안료, 군청, 알루미늄산코발트 및 카본 블랙 등의 무기 안료; 아조계 화합물, 퀴나크리논계 화합물, 안트라퀴논계 화합물, 페릴렌계 화합물, 이소인돌리논계 화합물, 프탈로시아닌계 화합물, 퀴노프탈론계 화합물, 스렌(threne)계 화합물 및 디케토피롤로피롤계 화합물 등의 유기 안료; 황산바륨 및 탄산칼슘 등의 체질 안료; 염기성 염료, 산성 염료 및 매염 염료 등의 염료를 들 수 있다.
- [0094] 기능층(20)으로서의, 굴절률 조정의 기능을 갖는 층(굴절률 조정층)은, 수지 필름(10)과는 상이한 굴절률을 가지며, 적층 필름에 소정의 굴절률을 부여할 수 있는 층이다. 굴절률 조정층은, 예컨대, 적절하게 선택된 수지 및 경우에 따라 안료를 더 함유하는 수지층이어도 좋고, 금속의 박막이어도 좋다.
- [0095] 굴절률을 조정하는 안료로서는, 예컨대, 산화규소, 산화알루미늄, 산화안티몬, 산화주석, 산화티탄, 산화지르코늄 및 산화탄탈을 들 수 있다. 안료의 평균 입자경은, 0.1 μm 이하여도 좋다. 안료의 평균 입자경을 0.1 μm 이하로 함으로써, 굴절률 조정층을 투과하는 광의 난반사를 방지하여, 투명도의 저하를 방지할 수 있다.
- [0096] 굴절률 조정층에 이용되는 금속으로서는, 예컨대, 산화티탄, 산화탄탈, 산화지르코늄, 산화아연, 산화주석, 산화규소, 산화인듐, 산질화티탄, 질화티탄, 산질화규소, 질화규소 등의 금속 산화물 또는 금속 질화물을 들 수 있다.
- [0097] 기능층(20)은, 적층 필름(30)의 용도에 따라, 상기 기능을 적절하게 갖는다. 기능층(20)은, 단층이어도, 복수의 층이어도 좋다. 각 층이 하나의 기능 또는 2개 이상의 기능을 가지고 있어도 좋다.
- [0098] 기능층(20)은, 표면 경도 및 자외선 흡수의 기능을 가지고 있어도 좋다. 이 경우의 기능층(20)은, 「표면 경도 및 자외선 흡수의 기능을 갖는 단층」, 「표면 경도를 갖는 층과 자외선 흡수를 갖는 층을 포함하는 다층」, 또는, 「표면 경도 및 자외선 흡수의 기능을 갖는 단층과 표면 경도를 갖는 층을 포함하는 다층」을 포함하고 있어도 좋다.
- [0099] 기능층(20)의 두께는, 적층 필름(30)이 적용되는 플렉시블 디바이스에 따라 적절하게 조정되지만, 예컨대, 1 μm ~ 100 μm , 또는 2 μm ~ 80 μm 여도 좋다. 기능층(20)은, 전형적으로는, 수지 필름(10)보다 얇다.
- [0100] 적층 필름(30)은, 수지 필름(10)의 주변(10a) 상에 기능층(20)을 형성함으로써, 얻을 수 있다. 기능층(20)은,

공지의 물·투·몰이나 배치 방식에 따라, 형성할 수 있다.

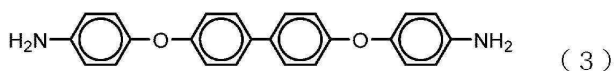
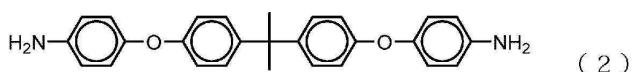
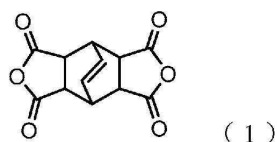
- [0101] 기능층(20)으로서의 자외선 흡수층은, 예컨대, 수지 필름(10)의 주면(10a)에, 자외선 흡수제와, 자외선 흡수제가 분산되는 수지 등의 주재를 포함하는 분산액을 도포하여 도포막을 형성하고, 그 도포막을 건조 및 경화시키는 방법에 따라, 형성할 수 있다.
- [0102] 기능층(20)으로서의 하드 코트층은, 예컨대, 수지 필름(10)의 주면(10a)에, 하드 코트층을 형성하는 수지를 포함하는 용액을 도포하여 도포막을 형성하고, 그 도포막을 건조 및 경화시키는 방법에 따라, 형성할 수 있다.
- [0103] 기능층(20)으로서의 점착층은, 예컨대, 수지 필름(10)의 주면(10a)에, 점착층을 형성하는 점착제를 포함하는 용액을 도포하여 도포막을 형성하고, 그 도포막을 건조 및 경화시키는 방법에 따라, 형성할 수 있다.
- [0104] 기능층(20)으로서의 색상 조정층은, 예컨대, 수지 필름(10)의 주면(10a)에, 색상 조정층을 형성하는 안료 등과, 안료 등이 분산되는 수지 등의 주재를 포함하는 분산액을 도포하여 도포막을 형성하고, 그 도포막을 건조 및 경화시키는 방법에 따라, 형성할 수 있다.
- [0105] 기능층(20)으로서의 굴절률 조정층은, 예컨대, 수지 필름(10)의 주면(10a)에, 굴절률 조정층을 형성하는 무기 입자 등과, 무기 입자 등이 분산되는 수지 등의 주재를 포함하는 분산액을 도포하여 도포막을 형성하고, 그 도포막을 건조 및 경화시키는 방법에 따라, 형성할 수 있다.
- [0106] 기능층(20)으로서의, 표면 경도 및 자외선 흡수의 기능을 갖는 단층은, 수지 필름(10)의 주면(10a)에, 자외선 흡수제와, 자외선 흡수제가 분산되는 수지 등의 주재와, 하드 코트층을 형성하는 수지를 포함하는 분산액을 도포하여 도포막을 형성하고, 그 도포막을 건조 및 경화시키는 방법에 따라, 형성할 수 있다. 주재의 수지와, 하드 코트층을 형성하는 수지는 동일하여도 좋다.
- [0107] 수지 필름(10)의 주면(10a)에, 자외선 흡수제와, 자외선 흡수제가 분산되는 수지 등의 주재를 포함하는 분산액을 도포하여 도포막을 형성하고, 그 도포막을 건조 및 경화시킴으로써, 자외선 흡수층을 형성하며, 이어서, 그 자외선 흡수층에, 하드 코트층을 형성하는 수지를 포함하는 용액을 도포하여 도포막을 형성하고, 그 도포막을 건조 및 경화시킴으로써, 하드 코트층을 형성하여도 좋다. 이 방법에 따라, 표면 경도를 갖는 층과 자외선 흡수를 갖는 층을 포함하는 다층의 기능층이 형성된다.
- [0108] 수지 필름(10)의 주면(10a)에, 자외선 흡수제와, 자외선 흡수제가 분산되는 수지 등의 주재와, 하드 코트층을 형성하는 수지를 포함하는 분산액을 도포하여 도포막을 형성하고, 그 도포막을 건조 및 경화시켜, 표면 경도 및 자외선 흡수의 기능을 갖는 단층을 형성하며, 더욱, 그 단층 상에, 하드 코트층을 형성하는 수지를 포함하는 용액을 도포하여 도포막을 형성하고, 그 도포막을 건조 및 경화시킴으로써, 하드 코트층을 형성하여도 좋다. 이 방법에 따라, 표면 경도 및 자외선 흡수의 기능을 갖는 층과 표면 경도를 갖는 층을 포함하는 다층의 기능층이 형성된다.
- [0109] 이와 같이 하여 얻어지는 본 실시형태의 적층 필름(30)은, 굴곡성이 우수하다. 적층 필름(30)은, 플렉시블 디바이스의 광학 부재, 표시 부재 또는 전면판에 적용하는 경우에 요구되는 투명성, 내자외선 특성 및 표면 경도 등의 기능성을 가질 수 있다. 수지 필름(10)의 주면(10a)에 있어서의 Si/N이 8 이상인 경우, 수지 필름(10)과 기능층(20)의 밀착성도 우수하다.
- [0110] 적층 필름(30)으로부터 5 cm의 거리에 마련된 출력 40 W의 광원에 의해, 적층 필름(30)에 기능층(20)의 측으로부터 313 nm의 광을 24시간 조사하는 광 조사 시험을 행하였을 때에, 적층 필름(30)이 이하의 조건을 만족시키고 있어도 좋다:
- [0111] (i) 광 조사 시험 후의 적층 필름이, 550 nm의 광에 대한 85% 이상의 투과율 및 1.0% 이하의 헤이즈를 갖는다, 및,
- [0112] (ii) 광 조사 시험 전의 적층 필름이 5 이하의 황색도(YI값)를 가지며, 적층 필름의 광 조사 시험 전후에서의 황색도의 차가 2.5 미만이다.
- [0113] 이들 조건 (i) 및 (ii)를 만족시키는 적층 필름은, 굴곡 시에 콘트라스트 또는 색상의 변화를 발생시키기 어려워, 양호한 시인성을 유지할 수 있다.
- [0114] 예컨대, 자외선 흡수의 기능을 갖는 층을 기능층(20)으로서 마련하고, 더욱, 수지 필름(10) 및 기능층(20)으로서, 550 nm의 광에 대한 85% 이상의 투과율 및 1.0% 이하의 헤이즈를 가지고 있는 것을 이용하면, 조건 (i) 및 (ii)를 만족시키는 적층 필름을 용이하게 얻을 수 있다.

- [0115] 광 조사 시험 후의 적층 필름의 550 nm의 광에 대한 투과율은, 90% 이상이어도 좋고, 100% 이하, 또는 95% 이하여도 좋다. 광 조사 시험 후의 적층 필름의 헤이즈는, 0.9 이하, 또는 0.1 이상이어도 좋다. 광 조사 시험 전의 적층 필름이, 550 nm의 광에 대한 85% 이상의 투과율 및 1.0 이하의 헤이즈값을 가지고 있어도 좋다. 투과율 및 헤이즈의 측정 방법의 상세는, 후술하는 실시예에서 설명된다.
- [0116] 광 조사 시험 전의 적층 필름의 황색도는, 4 이하, 3 이하여도 좋고, 0.5 이상이어도 좋다. 광 조사 시험 전의 황색도가 YI_0 이며, 광 조사 후의 황색도가 YI_1 일 때, 적층 필름의 광 조사 시험 전후에서의 황색도의 차(ΔYI)는, 식: $\Delta YI=YI_1-YI_0$ 에 따라 계산된다. ΔYI 는, 2.2 이하인 것이 바람직하고, 2.0 이하여도 좋으며, 0.1 이상이어도 좋다. 황색도의 측정 방법의 상세는, 후술하는 실시예에서 설명된다.
- [0117] 본 실시형태에서는, 수지 필름(10)의 한쪽의 주면(10a)에 기능층(20)이 적층된 구성을 예시하였지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않는다. 예컨대, 수지 필름의 양면에 기능층이 적층되어 있어도 좋다.
- [0118] 본 실시형태의 적층 필름(30)은, 예컨대, 플렉시블 디바이스의, 광학 부재, 표시 부재 또는 전면판으로서 이용된다.
- [0119] [제3 실시형태]
- [0120] 이하, 도 3을 참조하여, 제3 실시형태에 따른 적층 필름을 설명한다.
- [0121] 도 3은 본 실시형태의 적층 필름을 나타내는 개략 단면도이다. 도 3에 있어서, 도 2에 나타난 제2 실시형태의 적층 필름과 동일 또는 대응하는 구성 요소에는 동일 부호를 붙이고, 그 설명을 생략한다. 본 실시형태의 적층 필름(30)은, 수지 필름(10)과, 수지 필름(10)의 한쪽의 주면(10a)측에 마련된 기능층(20)과, 수지 필름(10)과 기능층(20) 사이에 마련된 프라이머층(25)으로 개략 구성되어 있다. 프라이머층(25)은, 수지 필름(10)의 한쪽의 주면(10a)에 적층되어 있다. 기능층(20)은, 프라이머층(25)의 수지 필름(10)과 접하는 주면과는 반대측의 주면(이하, 「한쪽의 주면」이라고 하는 경우가 있음)(25a)에 적층되어 있다.
- [0122] 프라이머층(25)은, 프라이머제로 형성된 층이며, 수지 필름(10) 및 기능층(20)과의 밀착성을 높일 수 있는 재료를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 프라이머층(25)에 포함되는 화합물이, 수지 필름(10)에 포함되는 폴리이미드계 고분자 또는 규소 재료 등과, 계면에 있어서 화학 결합하고 있어도 좋다.
- [0123] 프라이머제로서, 예컨대, 자외선 경화형, 열 경화형 또는 2액 경화형의 에폭시계 화합물의 프라이머제가 있다. 프라이머제는, 폴리아미산이어도 좋다. 이들은, 수지 필름(10) 및 기능층(20)과의 밀착성을 높이기 위해 적합하다.
- [0124] 프라이머제는, 실란 커플링제를 포함하고 있어도 좋다. 실란 커플링제는, 축합 반응에 의해 수지 필름(10)에 포함되는 규소 재료와 화학 결합하여도 좋다. 실란 커플링제는, 특히 수지 필름(10)에 포함되는 규소 재료의 배합비가 높은 경우에 특히 유용하다.
- [0125] 실란 커플링제는, 규소 원자와, 상기 규소 원자에 공유 결합한 1~3개의 알콕시기를 갖는 알콕시실릴기를 갖는 화합물이다. 실란 커플링제는, 규소 원자에 알콕시기가 2개 이상 공유 결합하고 있는 구조를 포함하는 화합물, 또는, 규소 원자에 알콕시기가 3개 공유 결합하고 있는 구조를 포함하는 화합물이어도 좋다. 상기 알콕시기로서, 예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, t-부톡시기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 메톡시기 및 에톡시기가, 규소 재료와의 반응성을 높일 수 있다.
- [0126] 실란 커플링제는, 수지 필름(10) 및 기능층(20)과의 친화성이 높은 치환기를 가질 수 있다. 수지 필름(10)에 포함되는 폴리이미드계 고분자와의 친화성의 관점에서, 실란 커플링제의 치환기는, 에폭시기, 아미노기, 우레이드기 또는 이소시아네이트기여도 좋다. 기능층(20)이 (메타)아크릴레이트류를 포함하는 경우, 프라이머층(25)에 이용하는 실란 커플링제가, 에폭시기, 메타크릴기, 아크릴기, 아미노기 또는 스티릴기를 가지고 있으면, 친화성이 높아지는 경향이 있다. 이들 중에서도, 메타크릴기, 아크릴기 및 아미노기에서 선택되는 치환기를 갖는 실란 커플링제는, 수지 필름(10) 및 기능층(20)과의 친화성이 우수한 경향을 나타낸다.
- [0127] 프라이머층(25)의 두께는, 기능층(20)에 따라 적절하게 조정되지만, 0.01 nm~20 μ m여도 좋다. 에폭시계 화합물의 프라이머제를 이용하는 경우에는, 프라이머층(25)의 두께는 0.01 μ m~20 μ m, 또는 0.1 μ m~10 μ m여도 좋다. 실란 커플링제를 이용하는 경우에는, 프라이머층(25)의 두께는 0.1 nm~1 μ m, 또는 0.5 nm~0.1 μ m여도 좋다.
- [0128] 다음에, 본 실시형태의 도 3의 적층 필름(30)의 제조 방법을 설명한다.

- [0129] 먼저, 제1 실시형태와 동일하게 하여, 수지 필름(10)을 제작한다. 이어서, 공지의 롤·투·롤이나 배치 방식에 따라, 수지 필름(10)의 한쪽의 주면(10a)에, 프라이머제를 용해한 용액을 도포하여 제1 도포막을 형성한다. 제1 도포막은, 필요에 따라, 약간 경화시켜도 좋다.
- [0130] 이어서, 제1 실시형태와 동일하게 하여, 제1 도포막 상에, 기능층(20)의 원료를 도포하여 제2 도포막을 형성한다. 제1 도포막과 제2 도포막을 동시에, 또는 개별로 경화시킴으로써, 프라이머층(25)과 기능층(20)을 형성하여, 적층 필름(30)을 얻는다.
- [0131] 이와 같이 하여 얻어지는 본 실시형태의 적층 필름(30)은, 굴곡성이 우수하다. 수지 필름(10)과 기능층(20) 사이에, 프라이머층(25)이 마련되어 있기 때문에, 수지 필름(10)과 기능층(20)의 밀착성이 높다. 적층 필름(30)은, 플렉시블 디바이스의 광학 부재, 표시 부재 및 전면판에 적용하는 경우에 요구되는 투명성, 내자와 선 특성 및 표면 경도 등의 기능성을 가질 수 있다.
- [0132] 본 실시형태에서는, 수지 필름(10)의 한쪽의 주면(10a)측에 기능층(20)이 마련되고, 수지 필름(10)과 기능층(20) 사이에 프라이머층(25)이 마련된 경우를 예시하였지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않는다. 수지 필름의 양측에, 프라이머층을 통해 기능층이 적층되어 있어도 좋다.
- [0133] [제4 실시형태]
- [0134] 이하, 도 4를 이용하여, 제4 실시형태에 따른 표시 장치를 설명한다.
- [0135] 도 4는 본 실시형태의 적층 필름의 적용예인 표시 장치의 일례를 나타내는 개략 단면도이다. 본 실시형태의 표시 장치(100)는, 유기 EL 장치(50)와, 터치 센서(70)와, 전면판(90)을 갖는다. 이들은 통상, 케이스에 수용되어 있다. 유기 EL 장치(50)와 터치 센서(70) 사이 및 터치 센서(70)와 전면판(90)은, 예컨대 광학 접착제(Optical Clear Adhesive, OCA)로 접착되어 있다.
- [0136] 유기 EL 장치(50)는, 유기 EL 소자(51)와, 제1 기판(55)과, 제2 기판(56)과, 밀봉재(59)를 가지고 있다.
- [0137] 유기 EL 소자(51)는, 한쌍의 전극[제1 전극(52) 및 제2 전극(53)]과, 발광층(54)을 가지고 있다. 발광층(54)은, 제1 전극(52)과 제2 전극(53) 사이에 배치되어 있다.
- [0138] 제1 전극(52)은, 광 투과성을 갖는 도전성 재료에 의해 형성되어 있다. 제2 전극(53)도, 광 투과성을 가지고 있어도 좋다. 제1 전극(52) 및 제2 전극(53)으로서는, 공지의 재료를 채용할 수 있다.
- [0139] 발광층(54)은, 유기 EL 소자를 구성하는 공지의 발광 재료에 의해 형성할 수 있다. 발광 재료는, 저분자 화합물과 고분자 화합물 중 어느 것이어도 좋다.
- [0140] 제1 전극(52)과 제2 전극(53) 사이에 전력이 공급되면, 발광층(54)에 캐리어(전자 및 정공)가 공급되어, 발광층(54)에 광이 생긴다. 발광층(54)에서 생긴 광은, 제1 전극(52) 및 제1 기판(55)을 통해 유기 EL 장치(50)의 외부에 사출된다.
- [0141] 제1 기판(55)은, 광 투과성을 갖는 재료로 형성된다. 제2 기판(56)은, 광 투과성을 가지고 있어도 좋다. 제1 기판(55)과 제2 기판(56)은, 유기 EL 소자의 주위를 둘러싸도록 배치되어 있는 밀봉재(59)에 의해 접합되어 있다. 제1 기판(55), 제2 기판(56) 및 밀봉재(59)가, 유기 EL 소자를 내부에 밀봉하는 밀봉 구조를 형성하고 있다. 제1 기판(55) 및/또는 제2 기판(56)은, 가스 배리어재인 경우가 많다.
- [0142] 제1 기판(55) 및 제2 기판(56) 중 어느 한쪽 또는 양쪽의 형성 재료로서, 유리와 같은 무기 재료, 또는 아크릴계 수지와 같은 공지의 투명 수지를 이용할 수 있다. 이들 부재로서, 전술한 본 실시형태에 따른 적층 필름을 채용할 수도 있다.
- [0143] 본 실시형태에 따른 적층 필름을 채용할 수 있는 제1 기판(55) 및 제2 기판(56)은, 본 실시형태에 있어서의 표시 부재 또는 가스 배리어재에 해당한다. 이러한 제1 기판(55) 및 제2 기판(56)을 갖는 유기 EL 장치(50)는, 본 실시형태에 따른 적층 필름을 채용하기 때문에, 굴곡성이 우수하다.
- [0144] 터치 센서(70)는, 기판(71)(터치 센서 기재)과, 기판(71) 상에 형성된 검출 소자를 갖는 소자층(72)을 가지고 있다.
- [0145] 기판(71)은, 광 투과성을 갖는 재료에 의해 형성된다. 기판(71)으로서, 유리와 같은 무기 재료, 또는 아크릴계 수지와 같은 공지의 투명 수지를 이용할 수 있다. 기판(71)으로서, 전술한 본 실시형태에 따른 적층 필름을 채용할 수도 있다.

- [0146] 소자층(72)에는, 반도체 소자, 배선, 저항 등으로 구성되는 공지의 검출 소자가 형성되어 있다. 검출 소자의 구성으로서는, 매트릭스 스위치, 저항막 방식, 정전 용량식 등, 공지의 검출 방식을 실현하는 구성을 채용할 수 있다.
- [0147] 본 실시형태에 따른 적층 필름을 채용할 수 있는 기관(71)은, 본 실시형태에 있어서의 광학 부재에 해당한다. 이러한 기관(71)을 갖는 터치 센서(70)는, 본 실시형태에 따른 적층 필름을 채용하기 때문에, 굴곡성이 우수하다.
- [0148] 전면판(90)은, 광 투과성을 갖는 재료로 형성된다. 전면판(90)은 표시 장치의 표시 화면측의 최표층에 위치하고, 표시 장치를 보호하는 보호 부재로서 기능한다. 전면판은, 윈도우 필름이라고 칭해지는 경우도 있다. 전면판(90)으로서는, 유리와 같은 무기 재료, 또는 아크릴계 수지와 같은 공지의 투명 수지를 이용할 수 있다. 전면판(90)으로서, 전술한 본 실시형태에 따른 적층 필름을 채용할 수도 있다. 전면판(90)으로서 적층 필름을 채용하는 경우, 통상, 기능층이 표시 장치의 외측에 위치하는 방향으로 적층 필름이 배치된다.
- [0149] 본 실시형태에 따른 적층 필름을 채용할 수 있는 전면판(90)은, 본 실시형태에 있어서의 광학 부재에 해당한다. 이러한 전면판(90)은, 본 실시형태에 따른 적층 필름을 채용하기 때문에, 굴곡성이 우수하다.
- [0150] 표시 장치(100)가, 유기 EL 장치(50), 터치 센서(70) 및 전면판(90)에서 선택되는 하나 이상의 구성 부재로서, 본 실시형태에 따른 적층 필름을 채용하면, 전체로서 우수한 굴곡성을 가질 수 있다. 즉, 표시 장치(100)는, 플렉시블 디바이스일 수 있다.
- [0151] 본 실시형태에 따른 적층 필름을 적용 가능한 장치(플렉시블 디바이스)는, 상기 표시 장치에 한정되지 않는다. 예컨대, 광전 변환 소자가 형성된 기관과, 기관 표면에 마련된 전면판을 갖는 태양 전지에도 채용 가능하다. 이 경우, 태양 전지의 기관 또는 전면판으로서, 본 실시형태에 따른 적층 필름을 채용하면, 태양 전지가 전체로서 우수한 굴곡성을 가질 수 있다.
- [0152] **실시예**
- [0153] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되지 않는다.
- [0154] -검토 1-
- [0155] 실시예 1
- [0156] 공지 문헌(예컨대, United States Patent; Patent No. US8,207,256B2)에 준거하여, 폴리아미드와 실리카 입자를 함유하는 수지 필름(실리카 입자 함유량 60 질량%)을 이하와 같이 제작하였다.
- [0157] 질소 치환한 중합조에, (1) 식의 산무수물, (2) 식 및 (3) 식의 디아민, 촉매, 용매(γ -부티로락톤 및 디메틸아세트아미드)를 넣었다. 함유량은, (1) 식의 산무수물 75.0 g, (2) 식의 디아민 36.5 g, (3) 식의 디아민 76.4 g, 촉매 1.5 g, γ -부티로락톤 438.4 g, 디메틸아세트아미드 313.1 g으로 하였다. (2) 식의 디아민과 (3) 식의 디아민의 몰비는 3:7, 디아민 합계와 산무수물의 몰비는, 1.00:1.02였다.

화학식 5



[0158]

- [0159] 중합조 내의 혼합물을 교반하여 원료를 용매에 용해시킨 후, 혼합물을 100℃까지 승온시키고, 그 후, 200℃까지

승온시켜, 4시간 보온하여, 폴리에미드를 중합하였다. 이 가열 중에, 액 중의 물을 제거하였다. 그 후, 정제 및 건조에 의해, 폴리에미드를 얻었다.

[0160] 다음에, 농도 20 질량%로 조정된 폴리에미드의 γ -부티로락톤 용액, γ -부티로락톤에 고형분 농도 30 질량%의 실리카 입자를 분산한 분산액 및 아미노기를 갖는 알콕시실란의 디메틸아세트아미드 용액을 혼합하여, 30분간 교반하였다.

[0161] 여기서, 실리카 입자와 폴리에미드의 질량비를 60:40, 아미노기를 갖는 알콕시실란의 양을 실리카 입자 및 폴리에미드의 합계 100 질량부에 대하여 1.67 질량부로 하였다.

[0162] 혼합 용액을, 유리 기판에 도포하고, 50℃에서 30분, 140℃에서 10분 가열하여 용매를 건조하였다. 그 후, 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 금속 프레임을 부착하여 210℃에서 1시간 가열함으로써, 두께 80 μm 의 수지 필름을 얻었다.

[0163] 얻어진 수지 필름의 한쪽의 면에, 2액 경화형의 프라이머(상품명: 아라코트 2510, 아라카와카가쿠교사 제조)를 도포하여 도포막을 형성하고, 그 도포막을 건조 및 경화시켜, 두께 1 μm 의 프라이머층을 형성하였다.

[0164] 이어서, 프라이머층 위에, 기능층 형성용의 용액을 도포하여 도포막을 형성하고, 그 도포막을 건조 및 경화시켜, 두께 10 μm 의 기능층(표면 경도 및 자외선 흡수의 기능을 갖는 층)을 형성하여, 실시예 1의 적층 필름을 얻었다. 기능층 형성용의 용액은, 4관능 아크릴레이트(상품명: A-TMMT, 신나카무라카가쿠사 제조) 47.5 질량부, 3관능 아크릴레이트(상품명: A-TMPT, 신나카무라카가쿠사 제조) 47.5 질량부, 반응성 우레탄 폴리머(상품명: 8BR-600, 다이세이과인케미컬사 제조, 40 질량%품) 12.5 질량부, 트리아진계 자외선 흡수제(TINUVIN(등록 상표) 479, BASF사 제조) 3 질량부, 광중합 개시제(IRGACURE(등록 상표) 184, 치바스페셜티케미컬즈사 제조) 8 질량부, 레벨링제(상품명: BYK-350, 빅케미재팬사 제조) 0.6 질량부 및 메틸에틸케톤 107 질량부를 혼합하여, 교반함으로써 조제하였다.

[0165] 비교예 1

[0166] 두께 120 μm 의 폴리메타크릴산메틸(PMMA)로 이루어지는 기재(PMMA 필름)의 한쪽의 주면 상에, 실시예 1과 동일하게 하여 두께 10 μm 의 기능층을 형성하여, 비교예 1의 적층 필름을 얻었다.

[0167] (평가) 연필 경도의 측정

[0168] 실시예 1 및 비교예 1의 적층 필름의, 기능층측의 표면의 연필 경도를, JIS K5600-5-4에 준거하여 측정하였다. 연필 경도의 측정에 있어서의 하중은 1 kg으로 하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0169] 굴곡성의 평가

[0170] 실시예 1 및 비교예 1의 적층 필름을 1 cm×8 cm의 사이즈로 절단하였다. 절단 후의 적층 필름의 기능층의 면을 내측으로 하여 반경(r)=1 mm의 물에 감아, 적층 필름에 있어서의 균열의 유무를 확인하였다. 이하의 기준으로 굴곡성을 판정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0171] A: 균열이 가지 않고, 양호한 외관을 유지하였다.

[0172] C: 균열이 5개 이상 생겼다.

[0173] 광학 특성 황색도(YI값)

[0174] 실시예 1 및 비교예 1의 적층 필름의 황색도(Yellow Index: YI값)를, 니혼분코사 제조의 자외 가시 근적외 분광 광도계 V-670에 의해 측정하였다. 샘플이 없는 상태로 백그라운드 측정을 행한 후, 적층 필름을 샘플 홀더에 셋트하여, 300 nm~800 nm의 광에 대한 투과율 측정을 행하고, 3자극값(X, Y, Z)을 구하였다. YI값을, 하기의 식에 기초하여 산출하였다.

[0175]
$$YI\text{값} = 100 \times (1.28X - 1.06Z) / Y$$

[0176] 이하의 기준으로 광학 특성을 판정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0177] A: YI값이 3 미만

[0178] C: YI값이 3 이상

[0179] 투과율

- [0180] 니혼분코사 제조의 자외 가시 근적외 분광 광도계 V-670을 이용하여, 300 nm~800 nm의 광에 대한 투과율을 측정하였다. 이하의 기준으로 투과율을 판정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0181] A: 550 nm의 파장의 광에 대한 투과율이 90% 이상
- [0182] C: 550 nm의 파장의 광에 대한 투과율이 90% 미만
- [0183] 헤이즈
- [0184] 스가시켄키사 제조의 전자동 직독 헤이즈 컴퓨터 HGM-2DP에 의해, 적층 필름을 샘플 홀더에 셋트하여, 적층 필름의 헤이즈를 측정하였다. 이하의 기준으로 헤이즈를 판정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0185] A: 헤이즈(%)가 1.0% 미만
- [0186] C: 헤이즈(%)가 1.0% 이상
- [0187] 자외선 열화 가속 시험(QUV 시험, 광 조사 시험)
- [0188] 적층 필름을, Atras사 제조의 UVCON을 이용한 QUV 시험에 제공하였다. 광원은 UV-B 313 nm, 출력은 40 W이며, 샘플(적층 필름)과 광원의 거리를 5 cm로 설정하였다. 적층 필름에 대하여, 기능층측으로부터 자외선을 24시간 조사하였다.
- [0189] 자외선 조사 후, 전술한 바와 같이 광학 특성(YI값, 투과율)을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	연필 경도	굴곡성	광학 특성			QUV 시험	
			YI 값	헤이즈	투과율	YI 값	투과율
실시예 1	3H	A	A	A	A	A	A
비교예 1	3H	C	A	A	A	A	A

[0190]

- [0191] 표 1의 결과로부터, 실시예 1의 적층 필름은, 굴곡성이 우수하다. 덧붙여, 실시예 1의 적층 필름은 내자외선 특성 및 표면 경도 등의 기능성을 가지고 있고, 플렉시블 디바이스의 광학 부재, 표시 부재 및 전면판에 이용할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0192] -검토 2-

[0193] 실시예 2

- [0194] 실시예 1과 동일한 폴리이미드를 이용하여, 농도 20 질량%로 조정된 폴리이미드의 γ 부티로락톤 용액을 조제하였다. 이 용액과, γ 부티로락톤에 고형분 농도 30 질량%의 실리카 입자를 분산한 용액과, 아미노기를 갖는 알콕시실란의 디메틸아세트아미드 용액과, 물을 혼합하여, 30분간 교반하였다.

- [0195] 여기서, 실리카 입자와 폴리이미드의 질량비를 60:40, 아미노기를 갖는 알콕시실란의 양을 실리카 입자 및 폴리이미드의 합계 100 질량부에 대하여 1.67 질량부, 물의 양을 실리카 및 폴리이미드의 합계 100 질량부에 대하여 10 질량부로 하였다.

- [0196] 얻어진 혼합 용액을 이용하여, 실시예 1과 동일하게 하여, 수지 필름, 프라이머층 및 기능층을 가지며 이들이 이 순서로 적층된 적층 필름을 얻었다. 단, 기능층의 두께는 6 μ m로 변경하였다.

[0197] 실시예 3

- [0198] 390℃의 유리 전이 온도를 갖는 폴리이미드(미즈비시가스카카쿠사 제조 「네오프럼」)를 준비하였다. 이 폴리이미드의 농도 20 질량%의 γ 부티로락톤 용액, γ 부티로락톤에 고형분 농도 30 질량%의 실리카 입자를 분산한 분산액, 아미노기를 갖는 알콕시실란의 디메틸아세트아미드 용액 및 물을 혼합하여, 30분간 교반하여 혼합 용액을 얻었다. 실리카 입자와 폴리이미드의 질량비가 55:45이며, 아미노기를 갖는 알콕시실란의 양이 실리카 입자 및 폴리이미드의 합계 100 질량부에 대하여 1.67 질량부이며, 물의 양이 실리카 입자 및 폴리이미드의 합계 100 질량부에 대하여 10 질량부였다. 이 혼합 용액을 이용하여, 실시예 1과 동일하게 하여, 수지 필름, 프라이머층 및 기능층(두께 10 μ m)을 가지며 이들이 이 순서로 적층된 실시예 3의 적층 필름을 얻었다.

- [0199] 비교예 2
- [0200] 프라이머층 및 기능층을 형성하기 전의 실시예 2의 수지 필름을, 비교예 2의 필름으로서 평가하였다.
- [0201] (평가) 광학 특성
- [0202] 실시예 2 및 비교예 2의 필름을, 검토 1과 동일한 QUV 시험(광 조사 시험)에 제공하였다. 시험 전후의 필름에 대해서, 검토 1과 동일하게 투과율, YI값 및 헤이즈를 측정하였다. 시험 전후에서의 YI값의 차(Δ YI)도 구하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0203] 시인성
- [0204] 광 조사 시험 전의 필름을 굴곡시켜, 그때의 콘트라스트 및 색상 등의 외관의 상태를 확인하여, 이하의 기준으로 시인성을 판정하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0205] A: 콘트라스트 및 색상의 변화가 보이지 않았다.
- [0206] C: 콘트라스트 및 색상의 변화 등의 외관 변화가 보였다.

표 2

	광 조사 시험 전			광 조사 시험 후			시인성
	투과율 [%]	YI 값	헤이즈 [%]	투과율	Δ YI	헤이즈 [%]	
실시예 2	92.7	2.3	0.9	92.0	0.8	0.9	A
실시예 3	90.1	1.4	0.8	89.6	0.5	0.8	A
비교예 2	90.4	1.9	0.7	84.3	11.7	1.0	C

- [0207]
- [0208] 표 2에 나타내는 바와 같이, 광 조사 시험에 제공된 실시예 2의 적층 필름은, 전술한 조건 (i) 및 (ii)를 만족시키고 있으며, 이 적층 필름은, 굴곡 시에 높은 시인성을 갖는 것이 확인되었다.
- [0209] -검토 3-
- [0210] 실시예 4
- [0211] 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리이미드와 실리카 입자를 함유하는 두께 75 μ m의 수지 필름(실리카 입자 함유량 60 질량%)을 제작하였다.
- [0212] 수지 필름의 한쪽의 주면에 UV 오존 처리를 실시하였다. UV 오존 처리는, 테크노비전사 제조의 자외선(UV) 오존 세정 장치 UV-208을 이용하여 15분간 실시하였다.
- [0213] 이어서, 수지 필름의 UV 오존 처리가 실시된 주면에, 아미노기를 갖는 실란 커플링제(3-아미노프로필트리에톡시실란, 상품명: Z6011, 도오레·다우코닝사 제조)를 도포하여, 프라이머층을 형성하였다.
- [0214] 이어서, 프라이머층 위에, 기능층 형성용의 용액을 도포하여 도포막을 형성하고, 그 도포막을 건조 및 경화시켜, 두께 5 μ m의 기능층(표면 경도 및 자외선 흡수의 기능을 갖는 층)을 형성하여, 실시예 3의 적층 필름을 얻었다. 기능층 형성용의 용액은, 4관능 아크릴레이트(상품명: A-TMMT, 신나카무라카가쿠사 제조) 47.5 질량부, 3관능 아크릴레이트(상품명: A-TMPT, 신나카무라카가쿠사 제조) 47.5 질량부, 반응성 우레탄 폴리머(상품명: 8BR-600, 다이세이파인케미컬사 제조, 40 질량%품) 12.5 질량부, 트리아진계 자외선 흡수제(TINUVIN(등록 상표) 479, BASF사 제조) 3 질량부, 광 중합 개시제(IRGACURE(등록 상표) 184, 치바스페셜티 케미컬즈사 제조) 8 질량부, 레벨링제(상품명: BYK-350, 빅케미재팬사 제조) 0.6 질량부 및 메틸에틸케톤 107 질량부를 혼합하고, 교반하여 조제하였다.
- [0215] 참고예
- [0216] 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리이미드와 실리카 입자를 함유하는 두께 75 μ m의 수지 필름(실리카 입자 함유량 60 질량%)을 제작하였다.
- [0217] 이어서, 수지 필름의 한쪽의 주면에, 아미노기를 갖는 실란 커플링제(3-아미노프로필트리에톡시실란, 상품명: Z6011, 도오레·다우코닝사 제조)를 도포하여, 프라이머층을 형성하였다.

- [0218] 이어서, 프라이머층 위에 실시예 3과 동일한 기능층을 형성하여, 참고예의 적층 필름을 얻었다.
- [0219] 수지 필름의 표면 조성의 평가
- [0220] 실시예 3의 수지 필름에 있어서의 UV 오존 처리가 실시된 면 및 참고예의 수지 필름의 한쪽의 주면을, X선 광전자 분광(XPS)법에 따라 평가하였다.
- [0221] X선 광전자 분광법에는, X선 광전자 분광 장치(상품명: Quantera SXM, ULVAC PHI사 제조)를 이용하였다. X선은, AlK α (1486.6 eV), 100 μ m 직경으로 하였다. 대전 보정을 위해, 전자총 1 eV, Ar 이온총 10 eV를 이용하였다. 광전자 취출각을, 75° 로 하였다.
- [0222] 장치 부속의 해석 소프트웨어: Multipak V8.2C를 이용하여, 얻어진 XPS 스펙트럼으로부터 각 원소의 피크 면적을 구하고, 그 피크 면적으로부터 필름 표면에 있어서의 각 원소의 양을 atom% 단위로 산출하였다. 또한, Si2p 피크 및 N1s 피크로부터, 규소 원자의 질소 원자에 대한 원자수비(Si/N)를 산출하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0223] 헤이즈
- [0224] 적층 필름의 헤이즈(%)를 검토 1과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 3

	C1s	N1s	O1s	Si2p	Si/N
실시예 4	22	2.3	56	19	8.3
참고예	50	2.0	35	13	6.5

[0225] (단위 : a t m %)

표 4

	헤이즈
실시예 4	A
참고예	A

- [0226]
- [0227] 표 3에 나타내는 바와 같이, 실시예 4의 수지 필름에 있어서의 UV 오존 처리가 실시된 면에서는, 규소 원자와 질소 원자의 비인 Si/N은 8.3이었다. 한편, 참고예의 수지 필름의 한쪽의 면에서는, Si/N이 6.5인 것을 알 수 있었다.
- [0228] 기능층의 밀착성의 평가
- [0229] 실시예 및 참고예의 적층 필름에 있어서의 기능층의 밀착성을, JIS-K5600-5-6에 준거한 크로스 해칭 시험에 의해 평가하였다. 2 mm 간격으로 10×10의 격자 모양으로 상처를 내어, 스카치 테이프(등록 상표, 니치반 제조)를 접착하고, 면에 대하여 60°의 방향으로 스카치 테이프를 잡아뜯은 후에 남아 있는 격자의 수를 세었다. 이하의 기준으로 밀착성을 판정하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0230] A: 남아 있는 격자의 수가 100
- [0231] C: 남아 있는 격자의 수가 99 이하

표 5

	밀착성의 평가
실시예 4	A
참고예	C

- [0232]
- [0233] 표 5의 결과로부터, 실시예 4의 적층 필름은, 기능층의 밀착성이 높고, 참고예의 적층 필름은, 기능층의 밀착성

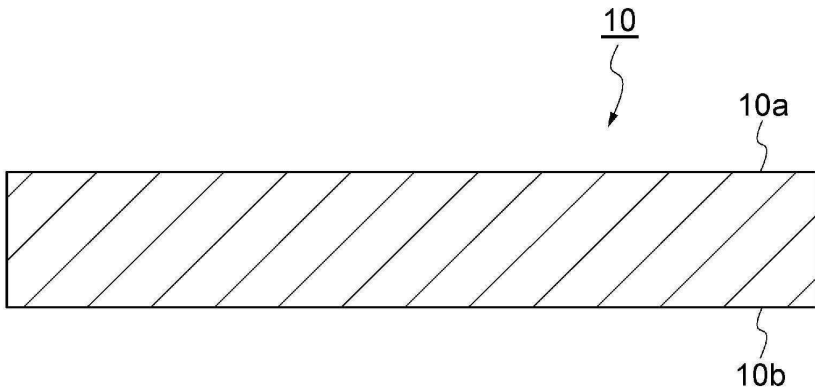
이 낮은 것을 알 수 있었다.

부호의 설명

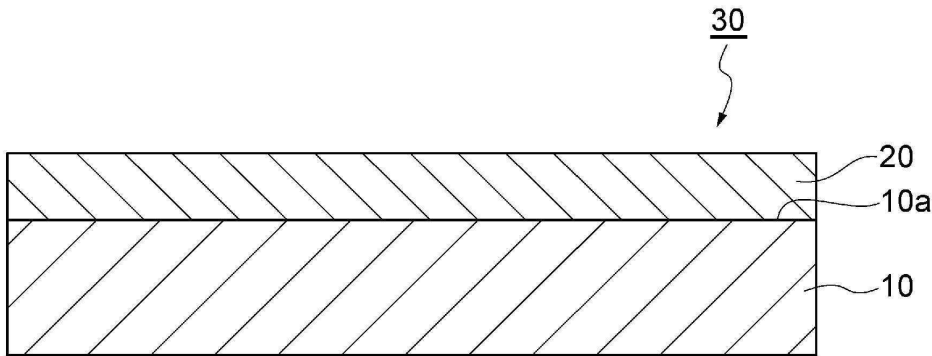
10...수지 필름, 20...기능층, 25...프라이머층, 30...적층 필름, 50...유기 EL장치, 70...터치 센서, 90...전면판, 100...표시 장치.

도면

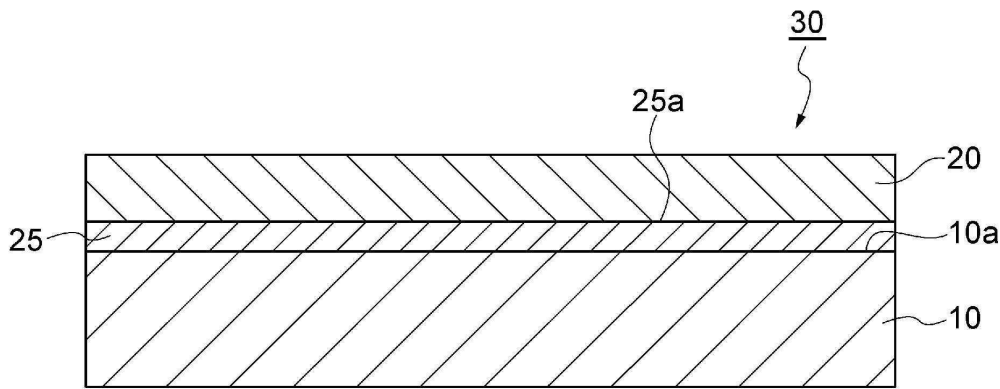
도면1



도면2



도면3



도면4

