



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0027063
(43) 공개일자 2023년02월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/08 (2006.01) B32B 27/26 (2006.01)
B32B 37/15 (2006.01) B32B 38/00 (2006.01)
B32B 7/022 (2019.01) B32B 7/023 (2019.01)
H05K 1/09 (2006.01) H10K 59/80 (2023.01)
- (52) CPC특허분류
B32B 27/08 (2021.01)
B32B 27/26 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7044810
(22) 출원일자(국제) 2022년06월03일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년12월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/021113
(87) 국제공개번호 WO 2021/261195
국제공개일자 2021년12월30일
- (30) 우선권주장
JP-P-2020-107837 2020년06월23일 일본(JP)

- (71) 출원인
린텍 가부시키키가이사
일본 도쿄도 이따바시꾸 혼조 23-23
- (72) 발명자
기노시타 히로키
일본 도쿄도 이따바시꾸 혼조 23-23 린텍 가부시
키키가이사 나이
나가나와 사토시
일본 도쿄도 이따바시꾸 혼조 23-23 린텍 가부시
키키가이사 나이
- (74) 대리인
특허법인코리아나

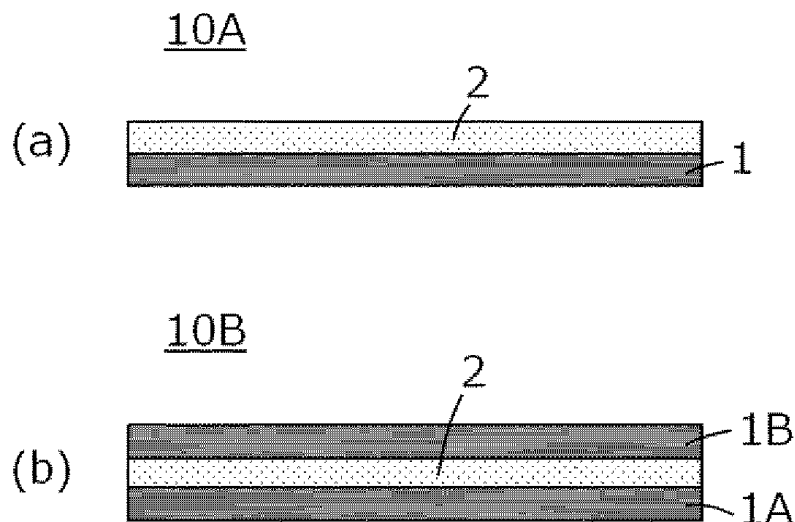
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 광학용 필름, 광학용 필름의 제조 방법, 투명 도전 필름, 및, 가스 배리어 필름

(57) 요약

얇고, 내열성이 우수하고, 투명 도전층이나 가스 배리어층 등의 기능층을 형성하기 쉬운, 광학용 필름을 제공한다. 공정 필름과 경화 수지층을 구비하고, 상기 경화 수지층은, 중합체 성분 (A) 및 경화성 단량체 (B) 를 함유하는 경화성 수지 조성물의 경화물로 이루어지는 층이며, [a] 25 ℃ 에서 280 ℃ 까지 승온 속도 3 ℃/초의 동적 점탄성 측정으로 얻어지는 특성치에 대해, (I) 손실 정점의 온도에 대한 변화를 나타내는 곡선에 있어서, 손실 정점 피크가 하나 이상 존재하고, 또한, 모든 손실 정점 피크의 피크 온도가 150 ℃ 이상, (II) 25 ℃ 에서 150 ℃ 로의 저장 탄성률의 감소 비율인 저장 탄성률 감소율이 40 % 이하, 또는, [b] 중합체 성분 (A) 의 유리 전이 온도가, 250 ℃ 이상이며, 상기 곡선에 있어서, 손실 정점 피크가 하나 이상 존재하고, 또한, 모든 손실 정점 피크의 피크 온도가 150 ℃ 이상인, 광학용 필름이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B32B 37/15 (2013.01)

B32B 38/0008 (2021.01)

B32B 7/022 (2022.08)

B32B 7/023 (2019.01)

H05K 1/09 (2019.01)

H10K 59/80 (2023.02)

B32B 2305/72 (2013.01)

B32B 2309/105 (2013.01)

B32B 2310/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

공정 필름과 경화 수지층을 구비하는 광학용 필름으로서,

상기 경화 수지층은, 중합체 성분 (A) 및 경화성 단량체 (B) 를 함유하는 경화성 수지 조성물의 경화물로 이루어지는 층이며, 25 ℃ 에서 280 ℃ 까지 승온 속도 3 ℃/초의 동적 점탄성 측정으로 얻어지는 특성에 대해, 이하의 (I) 및 (II) 를 만족하는, 광학용 필름.

(I) 손실 정점의 온도에 대한 변화를 나타내는 곡선에 있어서, 손실 정점 피크가 하나 이상 존재하고, 또한, 모든 손실 정점 피크의 피크 온도가 150 ℃ 이상이고,

(II) 이하의 식 (1) 에 의해 산출되는, 25 ℃ 에서 150 ℃ 로의 저장 탄성률의 감소 비율인 저장 탄성률 감소율이, 40 % 이하이다.

저장 탄성률 감소율 = (25 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률 - 150 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률) ÷ 25 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률 × 100 (%) · · · 식 (1)

청구항 2

공정 필름과 경화 수지층을 구비하는 광학용 필름으로서,

상기 경화 수지층은, 중합체 성분 (A) 및 경화성 단량체 (B) 를 함유하는 경화성 수지 조성물의 경화물로 이루어지는 층이며, 중합체 성분 (A) 의 유리 전이 온도가, 250 ℃ 이상이며, 25 ℃ 에서 280 ℃ 까지 승온 속도 3 ℃/초의 동적 점탄성 측정으로 얻어지는 손실 정점의 온도에 대한 변화를 나타내는 곡선에 있어서, 손실 정점 피크가 하나 이상 존재하고, 또한, 모든 손실 정점 피크의 피크 온도가 150 ℃ 이상인, 광학용 필름.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 경화 수지층의 두께가 20 μm 이하인, 광학용 필름.

청구항 4

공정 필름 상에, 중합체 성분 (A) 및 경화성 단량체 (B) 를 함유하는 경화성 수지 조성물로 이루어지는 경화성 수지층을 형성하는 제 1 공정,

상기 경화성 수지층에 에너지선 및 전자선 중 적어도 일방을 조사함으로써, 상기 경화성 수지층의 적어도 일부를 경화하는 제 2 공정, 및,

상기 제 2 공정의 개시 이후에, 상기 경화성 수지층을 150 ℃ 이상으로 가열하는 열처리를 실시함으로써, 경화 수지층을 얻는 제 3 공정을 포함하는, 광학용 필름의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 광학용 필름과, 당해 광학용 필름의 상기 경화 수지층 상에 형성된 투명 도전층을 갖는, 투명 도전 필름.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 광학용 필름과, 당해 광학용 필름의 상기 경화 수지층 상에 형성된 가스 배리어층을 갖는, 가스 배리어 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 광학용 필름, 광학용 필름의 제조 방법, 투명 도전 필름, 및, 가스 배리어 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 디스플레이, EL (일렉트로루미네선스) 디스플레이, EC (일렉트로크로믹) 디스플레이, 태양 전지, 전자 실드용의 전자 차폐막, 투명 터치 패널 등의 필름 센서 등에는, 기재 필름의 표면에 투명 도전층이 형성된 투명 도전 필름이 사용되고 있다.

[0003] 투명 도전 필름의 제조 과정에 있어서는, 금속 화합물의 스퍼터링 및 그 후의 어닐 처리 등의, 가열을 수반하는 가혹한 조건에서 가공이 실시되는 경우가 많다. 이 때문에, 투명 도전층이 형성되는 기재가 되는 광학용 필름에는 높은 내열성이 요구된다. 그래서, 폴리이미드 수지 등의 고내열성 수지 (예를 들어, 유리 전이 온도가 250 ℃ 이상인 수지) 를 사용하여 형성된 내열성을 갖는 광학용 필름을 사용함으로써, 이 문제를 해결하는 것을 생각할 수 있다.

[0004] 또, 기관 재료나 봉지 재료로서, 가스 배리어 필름이 널리 사용되고 있다. 가스 배리어 필름에는, 수증기나 산소 등의 투과를 억제할 수 있는 높은 가스 배리어성이 요구된다. 더불어, 예를 들어, 가스 배리어 필름이 접부되는 전자 디바이스 등의 접부 대상물의 시인성을 저해하지 않도록 투광성을 높이거나, 접부 대상물의 경량성이 손상되지 않도록 하거나 하는 것이 요구된다.

[0005] 상기 관점에서, 경화성 화합물을 포함하는 경화성 조성물을 지지체 상에 도포하고, 얻어진 도포층에 포함되는 경화성 화합물을 경화하여 얇은 경화 수지층을 형성함으로써 광학용 필름을 제작하고, 이 광학용 필름의 경화 수지층 상에 직접 또는 다른 층을 개재하여 무기막 등으로 이루어지는 가스 배리어층을 형성하는 것이 알려져 있다. 이하, 수증기나 산소의 투과를 억제하는 특성을 「가스 배리어성」, 가스 배리어성을 갖는 층을 가스 배리어층, 가스 배리어층을 갖는 필름을 「가스 배리어 필름」이라고 한다.

[0006] 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 폴리술폰계 수지 등의 수지와 경화성 단량체를 포함하는 경화성 수지 조성물을 사용하여, 공정 시트 상에 경화 수지층을 형성하는 것, 및, 이 경화 수지층 상에 가스 배리어층을 형성하는 것이 기재되어 있다. 이와 같은 제조 방법에 의해, 일방의 표면에 경화 수지층이 위치하고, 타방의 표면에 가스 배리어층이 위치하는 가스 배리어 필름이 얻어진다.

[0007] 최근에는, 투명 도전 필름이나 가스 배리어 필름의 투명성이나 유연성을 보다 향상시키거나, 이들을 더욱 경량화시키거나 하는 등의 목적으로, 광학용 필름을 보다 얇게 하는 것이 요구되게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2013/065812호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 종래의, 경화성 수지층을 구비한 광학용 필름에는, 이하와 같은 과제가 있었다.

[0010] 먼저, 상기 경화 수지층에는, 예를 들어, 폴리실라잔계의 가스 배리어층의 도공액이나, 투명 도전층용의 은나노 와이어의 분산액 등의 액체가 도공되었을 때에, 용제에 의해 데미지를 받지 않도록 하기 위해서 내용제성이 요구된다. 더불어, 광학용 필름이 고온에 노출되었을 때에, 저장 탄성률이 크게 저하되거나, 선팽창 계수가 커지거나 하는 것을 억제하여, 투명 도전층이나 가스 배리어층 등을 형성할 때의 열부하에 견딜 수 있는 것이 요구된다.

[0011] 이들 특성은, 투명성이나 경량화를 위해서 광학용 필름을 보다 얇게 할 필요성이 높아짐에 따라 강하게 요구되고 있어, 추가적인 개선이 필요해지고 있다.

[0012] 본 발명은, 상기 문제를 감안하여, 얇고, 내열성이 우수하고, 투명 도전층이나 가스 배리어층 등의 기능층을 형

성하기 쉬운, 광학용 필름 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다. 또, 본 발명은, 제조가 용이하고, 박형이며, 우수한 내열성을 구비하는, 투명 도전 필름 및 가스 배리어 필름을 제공하는 것을 다른 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하고자 예의 검토를 거듭한 결과, 공정 필름과 경화 수지층을 구비한 광학용 필름에 있어서, 상기 경화 수지층을 경화성 수지 조성물의 경화물로 이루어지는 층으로 하고, 상기 경화 수지층의 동적 점탄성 측정으로 얻어지는 측정 곡선에 있어서, 모든 손실 정점 피크의 피크 온도를 소정 온도 이상으로 하고, 나아가 소정의 물성을 구비한 것으로 함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하였다.
- [0014] 즉, 본 발명은, 이하의 [1] ~ [6] 을 제공하는 것이다.
- [0015] [1] 공정 필름과 경화 수지층을 구비하는 광학용 필름으로서, 상기 경화 수지층은, 중합체 성분 (A) 및 경화성 단량체 (B) 를 함유하는 경화성 수지 조성물의 경화물로 이루어지는 층이며, 25 ℃ 에서 280 ℃ 까지 승온 속도 3 ℃/초의 동적 점탄성 측정으로 얻어지는 특성에 대해, 이하의 (I) 및 (II) 를 만족하는, 광학용 필름.
- [0016] (I) 손실 정점의 온도에 대한 변화를 나타내는 곡선에 있어서, 손실 정점 피크가 하나 이상 존재하고, 또한, 모든 손실 정점 피크의 피크 온도가 150 ℃ 이상이고,
- [0017] (II) 이하의 식 (1) 에 의해 산출되는, 25 ℃ 에서 150 ℃ 로의 저장 탄성률의 감소 비율인 저장 탄성률 감소율이, 40 % 이하이다.
- [0018]
$$\text{저장 탄성률 감소율} = (25 \text{ ℃ 에 있어서의 저장 탄성률} - 150 \text{ ℃ 에 있어서의 저장 탄성률}) \div 25 \text{ ℃ 에 있어서의 저장 탄성률} \times 100 (\%) \cdots \text{식 (1)}$$
- [0019] [2] 공정 필름과 경화 수지층을 구비하는 광학용 필름으로서, 상기 경화 수지층은, 중합체 성분 (A) 및 경화성 단량체 (B) 를 함유하는 경화성 수지 조성물의 경화물로 이루어지는 층이며, 중합체 성분 (A) 의 유리 전이 온도가, 250 ℃ 이상이며, 25 ℃ 에서 280 ℃ 까지 승온 속도 3 ℃/초의 동적 점탄성 측정으로 얻어지는 손실 정점의 온도에 대한 변화를 나타내는 곡선에 있어서, 손실 정점 피크가 하나 이상 존재하고, 또한, 모든 손실 정점 피크의 피크 온도가 150 ℃ 이상인, 광학용 필름.
- [0020] [3] 상기 경화 수지층의 두께가 20 μm 이하인, 상기 [1] 또는 [2] 에 기재된 광학용 필름.
- [0021] [4] 공정 필름 상에, 중합체 성분 (A) 및 경화성 단량체 (B) 를 함유하는 경화성 수지 조성물로 이루어지는 경화성 수지층을 형성하는 제 1 공정,
- [0022] 상기 경화성 수지층에 에너지선 및 전자선 중 적어도 일방을 조사함으로써, 상기 경화성 수지층의 적어도 일부를 경화하는 제 2 공정, 및,
- [0023] 상기 제 2 공정의 개시 이후에, 상기 경화성 수지층을 150 ℃ 이상으로 가열하는 열처리를 실시함으로써, 경화 수지층을 얻는 제 3 공정을 포함하는, 광학용 필름의 제조 방법.
- [0024] [5] 상기 [1] ~ [3] 의 어느 하나에 기재된 광학용 필름과, 당해 광학용 필름의 상기 경화 수지층 상에 형성된 투명 도전층을 갖는, 투명 도전 필름.
- [0025] [6] 상기 [1] ~ [3] 의 어느 하나에 기재된 광학용 필름과, 당해 광학용 필름의 상기 경화 수지층 상에 형성된 가스 배리어층을 갖는, 가스 배리어 필름.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 의하면, 얇고, 내열성이 우수하고, 투명 도전층이나 가스 배리어층 등의 기능층을 형성하기 쉬운, 광학용 필름 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다. 또, 본 발명에 의하면, 제조가 용이하고, 박형으로 우수한 내열성을 구비하는, 투명 도전 필름 및 가스 배리어 필름을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1 은 본 발명의 실시형태에 관련된 광학용 필름의 구성예를 나타내는 단면 모식도이다.
- 도 2 는 본 발명의 실시형태에 관련된 투명 도전 필름 및 가스 배리어 필름의 구성예를 나타내는 단면 모식도이

다.

도 3 은 광학용 필름의 제조 방법의 일례를 나타내는 공정도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 명세서에 있어서, 「XX ~ YY」라는 기재는, 「XX 이상 YY 이하」를 의미한다.
- [0029] 본 명세서에 있어서, 예를 들어, 「(메트)아크릴산」이란, 「아크릴산」과 「메타크릴산」의 쌍방을 나타내고, 다른 유사 용어도 동일하다.
- [0030] 이하, 본 발명의 실시형태에 관련된 각 광학용 필름에 대해 설명한다.
- [0031] 1. 광학용 필름
- [0032] 본 발명의 실시형태의 하나에 관련된 광학용 필름은, 공정 필름과 경화 수지층을 구비하고 있다. 그리고, 상기 경화 수지층은, 중합체 성분 (A) 및 경화성 단량체 (B) 를 함유하는 경화성 수지 조성물의 경화물로 이루어지는 층이며, 25 ℃ 에서 280 ℃ 까지 승온 속도 3 ℃/초의 동적 점탄성 측정으로 얻어지는 특성에 대해, 이하의 (I) 및 (II) 를 만족하는, 광학용 필름이다.
- [0033] (I) 손실 정점의 온도에 대한 변화를 나타내는 곡선에 있어서, 손실 정점 피크가 하나 이상 존재하고, 또한, 모든 손실 정점 피크의 피크 온도가 150 ℃ 이상인,
- [0034] (II) 이하의 식 (1) 에 의해 산출되는, 25 ℃ 에서 150 ℃ 로의 저장 탄성률의 감소 비율인 저장 탄성률 감소율이, 40 % 이하이다.
- [0035] 저장 탄성률 감소율 = (25 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률 - 150 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률) ÷ 25 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률 × 100 (%) . . . 식 (1)
- [0036] 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 이하의 사항을 알아냈다.
- [0037] (i) 경화 수지층을 중합체 성분 (A) 및 경화성 단량체 (B) 를 함유하는 경화성 수지 조성물의 경화물로 이루어지는 것으로 함으로써, 내용제성이나, 공정 필름으로부터의 박리성을 향상시키는 등의 효과를 얻을 수 있다.
(ii) 더불어, 25 ℃ 에서 280 ℃ 까지 승온 속도 3 ℃/초의 동적 점탄성 측정으로 얻어지는 특성에 대해, (I) 손실 정점의 온도 변화에 대한 변화를 나타내는 곡선에 있어서, 손실 정점 피크가 하나 이상 존재하고, 또한, 모든 손실 정점 피크의 피크 온도가 150 ℃ 이상이면, 경화 수지층의 고온시의 저장 탄성률 변화나 선팅창 계수를 작게 할 수 있다. 그리고, (II) 상기 식 (1) 에 의해 산출되는, 25 ℃ 에서 150 ℃ 로의 저장 탄성률의 감소 비율인 저장 탄성률 감소율이, 40 % 이하이면, 투명 도전층이나 가스 배리어층 등의 기능층을 형성할 때의 열부하에 견딜 수 있는 것이 된다. (iii) 추가로, 경화성 수지 조성물이 경화성 단량체를 포함하고 있음으로써, 공정 필름 박리 후에 쉼이 발생하는 것을 억제할 수 있고, 또, 공정 필름을 박리하기 쉬워진다.
- [0038] 본 발명의 실시형태의 다른 하나에 관련된 광학용 필름은, 공정 필름과 경화 수지층을 구비하고 있다. 그리고, 상기 경화 수지층은, 중합체 성분 (A) 및 경화성 단량체 (B) 를 함유하는 경화성 수지 조성물의 경화물로 이루어지는 층이며, 중합체 성분 (A) 의 유리 전이 온도가, 250 ℃ 이상이며, 25 ℃ 에서 280 ℃ 까지 승온 속도 3 ℃/초의 동적 점탄성 측정으로 얻어지는 손실 정점의 온도에 대한 변화를 나타내는 곡선에 있어서, 손실 정점 피크가 하나 이상 존재하고, 또한, 모든 손실 정점 피크의 피크 온도가 150 ℃ 이상이다.
- [0039] 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 이하의 사항을 알아냈다.
- [0040] 상기 (i) 및 (iii) 의 사항에 더해, (iv) 중합체 성분 (A) 의 유리 전이 온도가, 250 ℃ 이상이며, 25 ℃ 에서 280 ℃ 까지 승온 속도 3 ℃/초의 동적 점탄성 측정으로 얻어지는 손실 정점의 온도 변화에 대한 변화를 나타내는 곡선에 있어서, 손실 정점 피크가 하나 이상 존재하고, 또한, 모든 손실 정점 피크의 피크 온도가 150 ℃ 이상이면, 경화 수지층의 고온시의 저장 탄성률 변화나 선팅창 계수를 작게 할 수 있다.
- [0041] 또한, 상기 손실 정점 피크는, 25 ℃ 에서 280 ℃ 까지 승온 속도 3 ℃/초의 동적 점탄성 측정으로 얻어지는 손실 정점의 온도에 대한 변화를 나타내는 곡선을, 피팅용 함수를 가우스 함수로서 피크 분리함으로써 얻어진다.
그리고, 각 피크 정점의 온도를, 각각 피크 온도로 한다. 손실 정점 피크의 피크 온도는, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된다.
- [0042] 모든 손실 정점 피크의 피크 온도가 150 ℃ 이상임으로써, 150 ℃ 미만의 온도 영역에는 손실 정점의 피크가 존

재하지 않게 된다. 이 때문에, 예를 들어, 스퍼터링으로 투명 도전성 재료층을 형성할 때의 가열 온도나, 은나노 필러 등을 포함하는 투명 도전성 재료층을 어닐 처리할 때의 가열 온도나, 가스 배리어층을 형성하기 위한 가열 온도가 150 °C 정도에 이르러도, 광학용 필름이 가열에 의한 변형을 일으키기 어려워져, 용이하게 투명 도전층이나 가스 배리어층을 형성할 수 있게 된다. 그리고, 필요한 도전성이나 가스 배리어성이 확보된 투명 도전 필름이나 가스 배리어 필름을 얻기 쉬워진다. 이와 같은 관점에서, 모든 손실 정점 피크의 피크 온도가 200 °C 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0043] 상기 동적 점탄성 측정으로 얻어지는 손실 정점의 측정 곡선에 있어서, 광학용 필름의 모든 손실 정점 피크의 피크 온도를 150 °C 이상으로 하기 위한 방법으로는, 후술하는 광학용 필름의 제조 방법에 있어서, 제 3 공정을 실시하는 것을 들 수 있다.

[0044] 본 발명의 실시형태의 하나에 관련된 광학 필름에 있어서는, 상기 (II) 에 규정하는 바와 같이, 상기 식 (1) 에 의해 산출되는, 25 °C 에서 150 °C 로의 저장 탄성률의 감소 비율인 저장 탄성률 감소율이 40 % 이하이다. 상기 저장 탄성률 감소율은, 바람직하게는 35 % 이하이며, 보다 바람직하게는 30 % 이하이다. 저장 탄성률 감소율은, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된다.

[0045] 상기 저장 탄성률 감소율이 상기 범위의 값이면, 광학용 필름이, 투명 도전층이나 가스 배리어층 등의 기능층을 형성할 때의 열부하에 견딜 수 있는 것이 된다.

[0046] 저장 탄성률 감소율을 상기 범위로 하기 위한 방법으로는, 예를 들어, 중합체 성분 (A) 로서 후술하는 바와 같은, 유리 전이 온도가 높은 수지를 사용하는 것을 들 수 있다.

[0047] 이하, 이해를 용이하게 하기 위해, 적절히, 도면을 참조하거나 도면에 나타내는 부호를 사용하여 각 층이나 필름의 구성을 설명하거나 하지만, 본 발명은 도시한 양태로 제한되지는 않는다.

[0048] 본 발명의 실시형태에 관련된 광학용 필름의 구체적인 구성예를 도 1 에 나타낸다.

[0049] 도 1 (a) 에 나타내는 광학용 필름 (10A) 은, 경화 수지층 (2) 의 편면에 공정 필름 (1) 을 갖는 것이다. 후술하는 바와 같이, 경화 수지층 (2) 의 공정 필름 (1) 이 형성된 것과는 반대측의 면에 투명 도전층이나 가스 배리어층 등의 기능층이 형성되고, 투명 도전 필름이나 가스 배리어 필름으로서 사용된다.

[0050] 도 1 (b) 에 나타내는 광학용 필름 (10B) 은, 경화 수지층 (2) 의 양면에, 각각 공정 필름 (1A, 1B) 을 갖는 것이다. 투명 도전층이나 가스 배리어층 등의 기능층을 형성하는 경우에는, 공정 필름 (1A, 1B) 중 어느 것을 박리하여 제거한다. 그리고, 노출된 표면에 투명 도전층이나 가스 배리어층 등의 기능층이 형성된다.

[0051] 1-1. 경화 수지층

[0052] 본 발명의 실시형태에 관련된 광학용 필름이 갖는 경화 수지층은, 중합체 성분 (A) 및 경화성 단량체 (B) 를 함유하는 경화성 수지 조성물의 경화물로 이루어진다. 경화 수지층은, 단층이어도 되고, 적층된 복수의 층을 포함하고 있어도 된다.

[0053] [중합체 성분 (A)]

[0054] 중합체 성분 (A) 의 유리 전이 온도 (T_g) 는, 본 발명의 실시형태의 하나에 관련된 광학 필름에 있어서, 250 °C 이상이다. 중합체 성분 (A) 의 T_g 는, 바람직하게는 290 °C 이상, 보다 바람직하게는 320 °C 이상이다. 중합체 성분 (A) 의 T_g 가 250 °C 이상이면, 후술하는 경화성 단량체 (B) 와 함께 경화성 조성물을 조제하고, 이 경화성 조성물을 경화시켰을 때에 생기는 중합물의 영향에 의해, 내열성이 저하되는 것을 회피하기 쉬워진다. 그 결과, 경화 수지층의 고온시의 저장 탄성률 변화나 선팅창 계수를 작게 할 수 있고, 투명 도전층이나 가스 배리어층 등의 기능층을 형성할 때에, 막형성시의 가열이나 어닐 처리 등의 가열에 의해 경화 수지층이 영향을 받아 변형 등을 발생시키는 것을 방지하기 쉬워진다.

[0055] 여기서 T_g 는, 점탄성 측정 (주파수 11 Hz, 승온 속도 3 °C/분으로 0 ~ 250 °C 의 범위에서 인장 모드에 의한 측정) 에 의해 얻어지는, 손실 탄성률/저장 탄성률로 나타내는, 손실 정점 ($\tan \delta$) 의 최대점의 온도를 말한다.

[0056] 중합체 성분 (A) 의 중량 평균 분자량 (M_w) 은, 바람직하게는 100,000 이상, 보다 바람직하게는 200,000 이상, 또, 바람직하게는 1,000,000 이하, 보다 바람직하게는 800,000 이하, 더욱 바람직하게는 500,000 이하이다.

[0057] 또, 중합체 성분 (A) 의 분자량 분포 (M_w/M_n) 는, 바람직하게는, 1.0 ~ 5.0, 보다 바람직하게는, 2.0 ~ 4.5 의 범위이다. 중량 평균 분자량 (M_w) 및 분자량 분포 (M_w/M_n) 는, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 법

에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 값이다. M_w 를 100,000 이상으로 함으로써, 경화 수지층의 파단 신도를 크게 하기 쉬워진다.

- [0058] 중합체 성분 (A) 로는, 열가소성 수지가 바람직하고, 비정성 열가소성 수지가 보다 바람직하다. 비정성 열가소성 수지를 사용함으로써, 광학 등방성이 우수한 경화 수지층을 얻기 쉬워지고, 또, 투명성이 우수한 광학용 필름이 얻어지기 쉬워진다. 또, 비정성 열가소성 수지는 대체로 유기 용제에 잘 녹기 때문에, 후술하는 바와 같이, 용액 캐스트법을 이용하여, 효율적으로 경화 수지층을 형성할 수 있다.
- [0059] 여기서, 비정성 열가소성 수지란, 시차 주사 열량 측정에 있어서, 용점이 관측되지 않는 열가소성 수지를 말한다.
- [0060] 중합체 성분 (A) 는, 특히, 아세트산에틸이나 메틸에틸케톤 (MEK) 등의 저비점의 범용의 유기 용제에 가용인 것이 바람직하다. 범용의 유기 용제에 가용이면, 도공에 의해 경화 수지층을 형성하는 것이 용이해진다.
- [0061] 중합체 성분 (A) 로서, 특히 바람직한 것은, T_g 가 250 °C 이상인 비정성 열가소성 수지로서, 아세트산에틸이나 메틸에틸케톤 등의 저비점의 범용의 유기 용제에 가용인 것이다.
- [0062] 또 중합체 성분 (A) 로는, 내열성의 관점에서, 방향족 고리 구조 또는 지환식 구조 등의 고리 구조를 갖는 열가소성 수지가 바람직하고, 방향족 고리 구조를 갖는 열가소성 수지가 보다 바람직하다.
- [0063] 중합체 성분 (A) 의 구체예로는, 폴리아미드 수지, 및, T_g 가 250 °C 이상인 폴리아릴레이트 수지 등을 들 수 있다. 이들 수지는 대체로 T_g 가 높아 내열성이 우수하고 또, 비정성 열가소성 수지이기 때문에, 용액 캐스트법에 의한 도막 형성이 가능하다. 이들 중에서도, T_g 가 높아 내열성이 우수하고 또, 양호한 내열성을 나타내면서도 범용의 유기 용제에 가용인 것을 얻기 쉽다는 점에서 폴리아미드 수지가 바람직하다.
- [0064] 폴리아미드 수지로는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위이면 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 방향족 폴리아미드 수지, 방향족 (카르복실산 성분)-고리형 지방족 (디아민 성분) 폴리아미드 수지, 고리형 지방족 (카르복실산 성분)-방향족 (디아민 성분) 폴리아미드 수지, 고리형 지방족 폴리아미드 수지, 및 불소화 방향족 폴리아미드 수지 등을 사용할 수 있다. 특히, 분자 내에 플루오로를 갖는 폴리아미드 수지가 바람직하다.
- [0065] 구체적으로는, 방향족 디아민 화합물과 테트라카르복실산 2 무수물을 사용하여, 폴리아미드산에 대한 중합, 화학 이미드화 반응을 거쳐 얻어지는 폴리아미드 수지가 바람직하다.
- [0066] 방향족 디아민 화합물로는, 함께 사용되는 테트라카르복실산 2 무수물과의 반응에 의해, 공통의 용제 (예를 들어, N,N-디메틸아세트아미드 (DMAC)) 에 가용이고, 소정의 투명성을 갖는 폴리아미드를 부여하는 방향족 디아민 화합물이면, 임의의 방향족 디아민 화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐설파이드, 3,4'-디아미노디페닐설파이드, 4,4'-디아미노디페닐설파이드, 3,3'-디아미노디페닐설폰, 3,4'-디아미노디페닐설폰, 4,4'-디아미노디페닐설폰, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판, 2,2-비스(3-아미노페닐)프로판, 2-(3-아미노페닐)-2-(4-아미노페닐)프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 2,2-비스(3-아미노페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 2-(3-아미노페닐)-2-(4-아미노페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 3,3'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 3,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 비스 [4-(4-아미노페녹시)페닐] 설파이드, 비스 [3-(4-아미노페녹시)페닐] 설파이드, 비스 [4-(3-아미노페녹시)페닐] 설파이드, 비스 [3-(4-아미노페녹시)페닐] 설파이드, 비스 [3-(3-아미노페녹시)페닐] 설파이드, 비스 [3-(4-아미노페녹시)페닐] 설폰, 비스 [4-(4-아미노페닐)] 설폰, 비스 [3-(3-아미노페녹시)페닐] 설폰, 비스 [4-(3-아미노페닐)] 설폰, 비스 [4-(3-아미노페녹시)페닐] 에테르, 비스 [4-(4-아미노페녹시)페닐] 에테르, 비스 [3-(3-아미노페녹시)페닐] 에테르, 비스 [4-(3-아미노페녹시)페닐] 메탄, 비스 [4-(4-아미노페녹시)페닐] 메탄, 비스 [3-(3-아미노페녹시)페닐] 메탄, 비스 [3-(4-아미노페녹시)페닐] 메탄, 2,2-비스 [4-(3-아미노페녹시)페닐] 프로판, 2,2-비스 [4-(4-아미노페녹시)페닐] 프로판, 2,2-비스 [3-(3-아미노페녹시)페닐] 프로판, 2,2-비스 [4-(3-아미노페녹시)페닐] -1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 2,2-비스 [4-(4-아미노페녹시)페닐] -1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 2,2-비스 [3-(3-아미노페녹시)페닐] -1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 2,2-비스 [3-(4-아미노페녹시)페닐] -1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 1,3-비스 [4-(4-아미노-6-트리플루오로메틸페녹시)- α , α -디메틸벤질] 벤젠, 1,3-비스 [4-(4-아미노-6-플루오로메틸페녹시)- α , α -디메틸벤질] 벤젠, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-

비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐 등을 들 수 있다.

[0067] 이들 방향족 디아민 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상의 방향족 디아민 화합물을 사용해도 된다. 그리고, 투명성이나 내열성의 관점에서, 바람직한 방향족 디아민 화합물로는, 2,2-비스(4-아미노페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 2,2-비스(3-아미노페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 2-(3-아미노페닐)-2-(4-아미노페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 2,2-비스[3-(3-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 2,2-비스[3-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-트리플루오로메틸페녹시)- α , α -디메틸벤질]벤젠, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐 등의 플루오로기를 갖는 방향족 디아민 화합물을 들 수 있고, 사용하는 방향족 디아민 화합물의 적어도 1 종류는 플루오로기를 갖는 방향족 디아민 화합물인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐이다. 플루오로기를 갖는 방향족 디아민 화합물을 사용함으로써, 투명성, 내열성, 용제에 대한 가용성을 얻는 것이 용이해진다.

[0068] 테트라카르복실산 2 무수물로는, 상기 방향족 디아민 화합물과 마찬가지로, 공통의 용매 (예를 들어, N,N-디메틸아세트아미드 (DMAC)) 에 가용이고 소정의 투명성을 갖는 폴리이미드를 부여하는 테트라카르복실산 2 무수물이면, 임의의 것을 사용할 수 있고, 구체적으로는, 4,4'-(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2,2-디일)디프탈산 2 무수물, 피로멜리트산 2 무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 2 무수물, 1,4-하이드로퀴논디벤조에이트-3,3',4,4'-테트라카르복실산 2 무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물, 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실산 2 무수물 등이 예시된다. 이들 테트라카르복실산 2 무수물은 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상의 테트라카르복실산 2 무수물을 사용해도 된다. 그리고, 투명성, 내열성 및 용제에 대한 가용성의 관점에서, 4,4'-(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2,2-디일)디프탈산 2 무수물 등, 적어도 1 종류의 플루오로기를 갖는 테트라카르복실산 2 무수물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0069] 폴리아미드산에 대한 중합은, 생성되는 폴리아미드산이 가용인 용제에 대한 용해하에서, 상기 방향족 디아민 화합물 및 테트라카르복실산 2 무수물을 반응시킴으로써 실시할 수 있다. 폴리아미드산에 대한 중합에 사용하는 용제로는, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘, 디메틸술폭사이드 등의 용제를 사용할 수 있다.

[0070] 폴리아미드산에 대한 중합 반응은, 교반 장치를 구비한 반응 용기로 교반하면서 실시하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 용제에 소정량의 방향족 디아민 화합물을 용해시키고, 교반하면서 테트라카르복실산 2 무수물을 투입하고 반응을 실시하여 폴리아미드산을 얻는 방법, 테트라카르복실산 2 무수물을 용제에 용해시키고, 교반하면서 방향족 디아민 화합물을 투입하고 반응을 실시하여 폴리아미드산을 얻는 방법, 방향족 디아민 화합물과 테트라카르복실산 2 무수물을 교대로 투입하고 반응시켜 폴리아미드산을 얻는 방법 등을 들 수 있다.

[0071] 폴리아미드산에 대한 중합 반응의 온도에 대해서는 특별히 제약은 없지만, 0 ~ 70 °C 의 온도에서 실시하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 ~ 60 °C 이고, 더욱 바람직하게는 20 ~ 50 °C 이다. 중합 반응을 상기 범위 내에서 실시함으로써, 착색이 적고 투명성이 우수한 고분자량의 폴리아미드산을 얻는 것이 가능해진다.

[0072] 또, 폴리아미드산에 대한 중합에 사용하는 방향족 디아민 화합물과 테트라카르복실산 2 무수물은 대체로 당물량을 사용하지만, 얻어지는 폴리아미드산의 중합도를 컨트롤하기 위해서, 테트라카르복실산 2 무수물의 몰량/방향족 디아민 화합물의 몰량 (몰 비율) 을 0.95 ~ 1.05 의 범위에서 변화시키는 것도 가능하다. 그리고, 테트라카르복실산 2 무수물과 방향족 디아민 화합물의 몰 비율은, 1.001 ~ 1.02 의 범위인 것이 바람직하고, 1.001 ~ 1.01 인 것이 보다 바람직하다. 이와 같이 테트라카르복실산 2 무수물을 방향족 디아민 화합물에 대해 약간 과잉으로 함으로써, 얻어지는 폴리아미드산의 중합도를 안정시킬 수 있음과 함께, 테트라카르복실산 2 무수물 유래의 유닛을 폴리머의 말단에 배치할 수 있고, 그 결과, 착색이 적고 투명성이 우수한 폴리이미드를 부여하는 것이 가능해진다.

[0073] 생성되는 폴리아미드산 용액의 농도는, 용액의 점도를 적정하게 유지하고, 그 후의 공정에서의 취급이 용이해지도록, 적절한 농도 (예를 들어, 10 ~ 30 질량% 정도) 로 조정하는 것이 바람직하다.

[0074] 얻어진 폴리아미드산 용액에 이미드화제를 첨가하여 화학 이미드화 반응을 실시한다. 이미드화제로는, 무수

아세트산, 무수 프로피온산, 무수 숙신산, 무수 프탈산, 무수 벤조산 등의 카르복실산 무수물을 사용할 수 있고, 비용이나 반응 후의 제거 용이성의 관점에서 무수 아세트산을 사용하는 것이 바람직하다. 사용하는 이미드화제의 당량은 화학 이미드화 반응을 실시하는 폴리아미드산의 아미드 결합의 당량 이상이고, 아미드 결합의 당량의 1.1 ~ 5 배인 것이 바람직하고, 1.5 ~ 4 배인 것이 보다 바람직하다. 이와 같이 아미드 결합에 대해 약간 과잉의 이미드화제를 사용함으로써, 비교적 저온에서도 효율적으로 이미드화 반응을 실시할 수 있다.

[0075] 화학 이미드화 반응에는, 이미드화 촉진제로서, 피리딘, 피콜린, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 트리메틸아민, 트리에틸아민 등의 지방족, 방향족 또는 복소 고리형 제 3 급 아민류를 사용할 수 있다. 이와 같은 아민류를 사용함으로써, 저온에서 효율적으로 이미드화 반응을 실시할 수 있고, 그 결과 이미드화 반응시의 착색을 억제하는 것이 가능해져, 보다 투명한 폴리아미드를 얻기 쉬워진다.

[0076] 화학 이미드화 반응 온도에 대해서는 특별히 제약은 없지만, 10 ℃ 이상 50 ℃ 미만에서 실시하는 것이 바람직하고, 15 ℃ 이상 45 ℃ 미만에서 실시하는 것이 보다 바람직하다. 10 ℃ 이상 50 ℃ 미만의 온도에서 화학 이미드화 반응을 실시함으로써, 이미드화 반응시의 착색이 억제되어, 투명성이 우수한 폴리아미드를 얻을 수 있다.

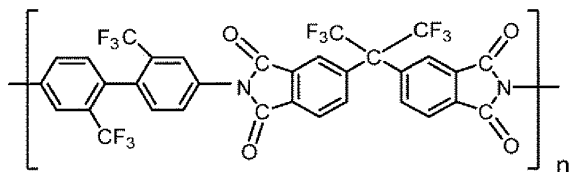
[0077] 이 후, 필요에 따라, 화학 이미드화 반응에 의해 얻어진 폴리아미드 용액에, 폴리아미드의 분용매를 첨가하여 폴리아미드를 석출시켜 분체를 형성시키는 분체화, 건조를 실시한다.

[0078] 폴리아미드 수지로는, 벤젠이나 메틸에틸케톤 등의 저비점의 유기 용제에 가능한 것이 바람직하다. 특히, 메틸에틸케톤에 가용인 것이 바람직하다. 메틸에틸케톤에 가용이면, 도포·건조에 의해 용이하게 경화성 수지 조성물의 층을 형성할 수 있다.

[0079] 플루오로기를 포함하는 폴리아미드 수지는, 메틸에틸케톤 등의 비점이 낮은 범용의 유기 용제에 용해되기 쉬워져, 도포법으로 경화 수지층을 형성하기 쉬워진다는 관점에서, 특히 바람직하다.

[0080] 플루오로기를 갖는 폴리아미드 수지로는, 분자 내에 플루오로기를 갖는 방향족 폴리아미드 수지가 바람직하고, 분자 내에 이하의 화학식으로 나타내는 골격을 갖는 것이 바람직하다.

[0081] [화학식 1]



[0082] 상기 화학식으로 나타내는 골격을 갖는 폴리아미드 수지는, 상기 골격의 강직성이 높음으로써, 300 ℃ 를 초과하는 매우 높은 Tg 를 갖고 있다. 이 때문에, 경화 수지층의 내열성을 크게 향상시킬 수 있다. 또, 상기 골격은 직선적이고 비교적 유연성이 높아, 경화 수지층의 파단 신도를 높이기 쉬워진다. 또한, 상기 골격을 갖는 폴리아미드 수지는, 플루오로기를 가짐으로써, 메틸에틸케톤 등의 저비점의 범용 유기 용제에 용해될 수 있다. 따라서, 용액 캐스트법을 사용해서 도공을 실시하여, 도막으로서 경화 수지층을 형성할 수 있고, 또, 건조에 의한 용제 제거도 용이하다. 상기 화학식으로 나타내는 골격을 갖는 폴리아미드 수지는, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐과, 4,4'-(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2,2-디일)디프탈산 2 무수물을 사용하여, 상기 서술한 폴리아미드산의 중합 및 이미드화 반응에 의해 얻을 수 있다.

[0084] 폴리아릴레이트 수지는, 방향족 디올과 방향족 디카르복실산 또는 그 클로라이드의 반응에 의해 얻어지는 고분자 화합물로 이루어지는 수지이다. 폴리아릴레이트 수지도, 비교적 높은 Tg 를 갖고 있어, 신장 특성도 비교적 양호하다. 폴리아릴레이트 수지로는, 특별히 한정되지 않고, 공지된 것을 사용할 수 있다.

[0085] 방향족 디올로는, 예를 들어, 비스(4-하이드록시페닐)메탄 [비스페놀 F], 비스(3-메틸-4-하이드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4'-하이드록시페닐)에탄, 1,1-비스(3'-메틸-4'-하이드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4'-하이드록시페닐)프로판 [비스페놀 A], 2,2-비스(3'-메틸-4'-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4'-하이드록시페닐)부탄, 2,2-비스(4'-하이드록시페닐)옥탄 등의 비스(하이드록시페닐)알칸류; 1,1-비스(4'-하이드록시페닐)시클로헥탄, 1,1-비스(4'-하이드록시페닐)시클로헥산 [비스페놀 Z], 1,1-비스(4'-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 등의 비스(하이드록시페닐)시클로알칸류; ; 비스(4-하이드록시페닐)페닐메탄,

비스(3-메틸-4-하이드록시페닐)페닐메탄, 비스(2,6-디메틸-4-하이드록시페닐)페닐메탄, 비스(2,3,6-트리메틸-4-하이드록시페닐)페닐메탄, 비스(3-*t*-부틸-4-하이드록시페닐)페닐메탄, 비스(3-페닐-4-하이드록시페닐)페닐메탄, 비스(3-플루오로-4-하이드록시페닐)페닐메탄, 비스(3-브로모-4-하이드록시페닐)페닐메탄, 비스(4-하이드록시페닐)-4-플루오로페닐메탄, 비스(3-플루오로-4-하이드록시페닐)-4-플루오로페닐메탄, 비스(4-하이드록시페닐)-4-클로로페닐메탄, 비스(4-하이드록시페닐)-4-브로모페닐메탄, 비스(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)-4-플루오로페닐메탄, 1,1-비스(4'-하이드록시페닐)-1-페닐에탄 [비스페놀 P], 1,1-비스(3'-메틸-4'-하이드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,1-비스(3'-*t*-부틸-4'-하이드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,1-비스(3'-페닐-4'-하이드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,1-비스(4'-하이드록시페닐)-1-(4'-니트로페닐)에탄, 1,1-비스(3'-브로모-4'-하이드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,1-비스(4'-하이드록시페닐)-1-페닐프로판, 비스(4-하이드록시페닐)디페닐메탄, 비스(4-하이드록시페닐)디벤질메탄 등의 비스(하이드록시페닐)페닐알칸류; 비스(4-하이드록시페닐)에테르, 비스(3-메틸-4-하이드록시페닐)에테르 등의 비스(하이드록시페닐)에테르류; 비스(4-하이드록시페닐)케톤, 비스(3-메틸-4-하이드록시페닐)케톤 등의 비스(하이드록시페닐)케톤류; 비스(4-하이드록시페닐)술폰, 비스(3-메틸-4-하이드록시페닐)술폰 등의 비스(하이드록시페닐)술폰류; 비스(4-하이드록시페닐)술폰사이드, 비스(3-메틸-4-하이드록시페닐)술폰사이드 등의 비스(하이드록시페닐)술폰사이드류; 비스(4-하이드록시페닐)술폰 [비스페놀 S], 비스(3-메틸-4-하이드록시페닐)술폰 등의 비스(하이드록시페닐)술폰류; 9,9-비스(4'-하이드록시페닐)플루오렌, 9,9-비스(3'-메틸-4'-하이드록시페닐)플루오렌 등의 비스(하이드록시페닐)플루오렌류; 등을 들 수 있다.

[0086] 방향족 디카르복실산 또는 그 클로라이드로는, 예를 들어, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 4,4'-비페닐디카르복실산, 디페녹시에탄디카르복실산, 디페닐에테르 4,4'-디카르복실산, 4,4'-디페닐술폰디카르복실산, 1,5-나프탈렌디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 및 그들의 클로라이드 등을 들 수 있다. 또, 사용하는 폴리아릴레이트계 수지는, 변성 폴리아릴레이트계 수지여도 된다. 이들 중에서도, 폴리아릴레이트계 수지로는, 2,2-비스(4'-하이드록시페닐)프로판과 이소프탈산의 반응에 의해 얻어지는 고분자 화합물로 이루어지는 수지가 바람직하다.

[0087] 중합체 성분 (A) 는 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또, 중합체 성분 (A) 로서 Tg 가 250 ℃ 이상인 중합체 성분 (A') 와 Tg 가 250 ℃ 미만인 중합체 성분 (A'') 를 조합하여 사용해도 된다. 중합체 성분 (A'') 로는, 예를 들어, 폴리아미드 수지, Tg 가 250 ℃ 미만인 폴리아릴레이트 수지를 들 수 있고, 폴리아미드 수지가 바람직하다.

[0088] 폴리아미드 수지로는, 유기 용제에 가용인 것이 바람직하고, 고무 변성 폴리아미드 수지가 바람직하다. 고무 변성 폴리아미드 수지로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2004-035638호에 기재된 것을 사용할 수 있다.

[0089] 중합체 성분 (A) 및 중합체 성분 (A'') 로는, 단일 종류의 폴리아미드 수지를 사용한 것, 종류가 상이한 폴리아미드 수지를 복수 사용한 것, 및, 폴리아미드 수지에 폴리아미드 수지 및 폴리아릴레이트 수지 중 적어도 일방을 첨가한 것이, 신장 특성을 조정할 수 있는 관점, 및, 내용제성의 관점에서 바람직하다.

[0090] 폴리아미드 수지에 폴리아미드 수지나 Tg 가 250 ℃ 미만인 폴리아릴레이트 수지를 첨가하는 경우, 첨가하는 수지의 양은, Tg 를 높게 유지하면서, 적당히 유연성을 부여하는 관점에서, 폴리아미드 수지 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 100 질량부 이하, 보다 바람직하게는 70 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 50 질량부 이하, 보다 더욱 바람직하게는 30 질량부 이하이고, 또, 바람직하게는 1 질량부 이상, 보다 바람직하게는 3 질량부 이상이다.

[0091] [경화성 단량체 (B)]

[0092] 경화성 단량체 (B) 는, 중합성 불포화 결합을 갖는 단량체로서, 중합 반응, 또는, 중합 반응에 관여할 수 있는 단량체이다. 경화성 단량체 (B) 를 사용함으로써, 경화 수지층을 도포 건조에 의해 얻는 경우의 건조 효율이 향상되고, 또, 경화 수지층을 공정 필름으로부터 용이하게 박리하기 쉬워진다. 또한, 내용제성이 우수한 광학용 필름을 얻을 수 있다.

[0093] 경화 수지층을, 상기 서술한 중합체 성분 (A) 와 상기 경화성 단량체 (B) 를 함유하는 경화성 수지 조성물의 경화물로 이루어지는 층으로 함으로써, 내열성이 우수하고, 얇은 경화 수지층을 형성하는 것이 용이해진다. 또, 이와 같은 재료를 사용하면, 광학용 필름의 기재로서 일반적으로 사용되는 폴리에스테르계 필름과 같은, 이방성의 분자 배향을 갖는 재료에 기인한 광학 상의 문제가 발생하지 않는다.

[0094] 경화성 단량체 (B) 의 분자량은, 통상, 3,000 이하, 바람직하게는 200 ~ 2,000, 보다 바람직하게는 200 ~

1,000 이다. 경화성 단량체 (B) 의 분자량이 이와 같은 범위에 있으면, 경화성 수지 조성물의 도막을 형성할 때, 후술하는 스킨링 현상을 보다 효율적으로 억제할 수 있다.

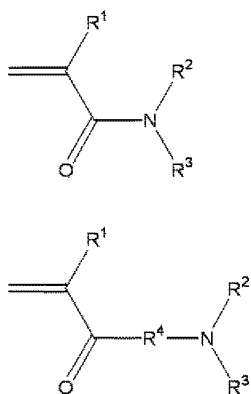
[0095] 경화성 단량체 (B) 로는, 단관능의 (메트)아크릴산 유도체, 및, 다관능의 (메트)아크릴산 유도체를 들 수 있다.

내열성 및 내용제성이 보다 우수한 경화 수지층이 얻어지는 점에서, 다관능의 (메트)아크릴산 유도체가 바람직하다. 다관능의 (메트)아크릴산 유도체로는, 중합체 성분 (A) 와 섞이기 쉽고, 또한, 중합물의 경화 수축이 일어나기 어렵워 경화물의 켄을 억제할 수 있다는 관점에서, 2 관능 (메트)아크릴산 유도체가 바람직하다.

[0096] 단관능의 (메트)아크릴산 유도체로는, 특별히 한정되지 않고, 공지된 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 질소 원자를 갖는 단관능의 (메트)아크릴산 유도체, 지환식 구조를 갖는 단관능의 (메트)아크릴산 유도체, 폴리에테르 구조를 갖는 단관능의 (메트)아크릴산 유도체 등을 들 수 있다.

[0097] 질소 원자를 갖는 단관능의 (메트)아크릴산 유도체로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0098] [화학식 2]



[0099]

식 중, R^1 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타내고, R^2 및 R^3 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 12 의 유기기를 나타내고, R^2 와 R^3 은, 결합하여 고리 구조를 형성해도 되고, R^4 는, 2 개의 유기기를 나타낸다.

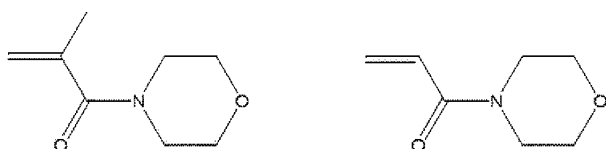
[0101] R^1 로 나타내는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기 등을 들 수 있고, 메틸기가 바람직하다.

[0102] R^2 및 R^3 으로 나타내는 탄소수 1 ~ 12 의 유기기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기 ; 시클로헥틸기, 시클로헥실기 등의, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기 ; 페닐기, 비페닐기, 나프틸기 등의, 탄소수 6 ~ 12 의 방향족기 ; 를 들 수 있다. 이들 기는, 임의의 위치에 치환기를 가지고 있어도 된다. 또, R^2 와 R^3 이 하나가 되어 고리를 형성해도 되고, 그 고리는, 골격 중에 추가로 질소 원자나 산소 원자를 가지고 있어도 된다.

[0103] R^4 로 나타내는 2 개의 유기기로는, $-(CH_2)_m-$, $-NH-(CH_2)_m-$ 로 나타내는 기를 들 수 있다. 여기서, m 은, 1 ~ 10 의 정수이다.

[0104] 이들 중에서도, 질소 원자를 갖는 단관능의 (메트)아크릴산 유도체로는, 하기 식으로 나타내는 (메트)아크릴로 일모르폴린을 바람직한 것으로서 들 수 있다.

[0105] [화학식 3]



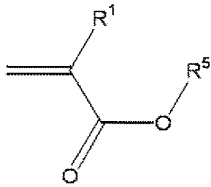
[0106]

[0107] 질소 원자를 갖는 단관능의 (메트)아크릴산 유도체를, 경화성 단량체 (B) 로서 사용함으로써, 보다 내열성이 우

수한 경화 수지층을 형성할 수 있다.

[0108] 지환식 구조를 갖는 단관능의 (메트)아크릴산 유도체로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0109] [화학식 4]



[0110]

[0111] 식 중, R^1 은 상기와 동일한 의미를 나타내고, R^5 는 지환식 구조를 갖는 기이다.

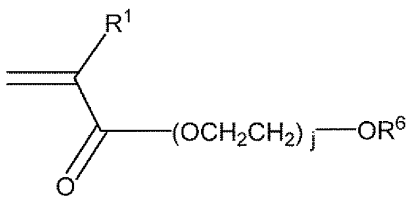
[0112] R^5 로 나타내는 지환식 구조를 갖는 기로는, 시클로헥실기, 이소보르닐기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 트리시클로데카닐기 등을 들 수 있다.

[0113] 지환식 구조를 갖는 단관능의 (메트)아크릴산 유도체의 구체예로는, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 1-아다만틸(메트)아크릴레이트, 2-아다만틸(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0114] 지환식 구조를 갖는 단관능의 (메트)아크릴산 유도체를, 경화성 단량체 (B) 로서 사용함으로써, 보다 광학 특성이 우수한 경화 수지층을 형성할 수 있다.

[0115] 폴리에테르 구조를 갖는 단관능의 (메트)아크릴산 유도체로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0116] [화학식 5]



[0117]

[0118] 식 중, R^1 은 상기와 동일한 의미를 나타내고, R^6 은 탄소수 1 ~ 12 의 유기기를 나타낸다. R^6 으로 나타내는 탄소수 1 ~ 12 의 유기기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기 ; 시클로헥실기 등의, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기 ; 페닐기, 비페닐기, 나프틸기 등의, 탄소수 6 ~ 12 의 방향족기 ; 등을 들 수 있다. j 는, 2 ~ 20 의 정수를 나타낸다.

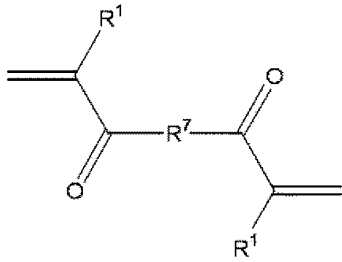
[0119] 폴리에테르 구조를 갖는 단관능의 (메트)아크릴산 유도체의 구체예로는, 에톡시화 α -페닐페놀(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0120] 폴리에테르 구조를 갖는 단관능의 (메트)아크릴산 유도체를, 경화성 단량체 (B) 로서 사용함으로써, 인성이 우수한 경화 수지층을 형성할 수 있다.

[0121] 다관능의 (메트)아크릴산 유도체로는, 특별히 한정되지 않고, 공지된 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 2 ~ 6 관능의 (메트)아크릴산 유도체를 들 수 있고, 상기 서술한 바와 같이 2 관능의 (메트)아크릴산 유도체가 바람직하다.

[0122] 2 관능의 (메트)아크릴산 유도체로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

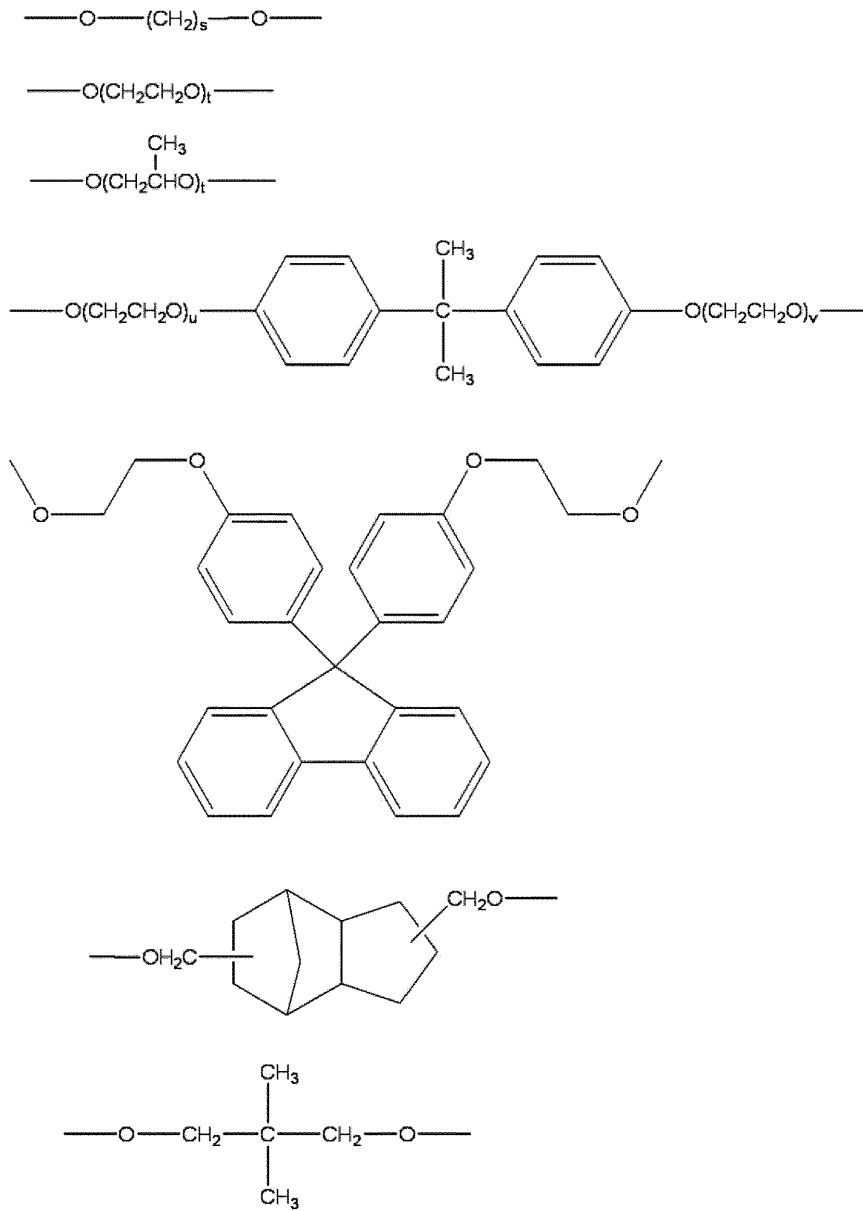
[0123] [화학식 6]



[0124]

[0125] 식 중, R^1 은, 상기의 것과 동일한 의미를 나타내고, R^7 은, 2 개의 유기기를 나타낸다. R^7 로 나타내는 2 개의 유기기로는, 하기 식으로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0126] [화학식 7]



[0127]

[0128] (식 중, s 는 1 ~ 20 의 정수를 나타내고, t 는, 1 ~ 30 의 정수를 나타내고, u 와 v 는, 각각 독립적으로, 1 ~ 30 의 정수를 나타내고, 양말단의 「-」 은, 결합손을 나타낸다.)

[0129] 상기 식으로 나타내는 2 관능의 (메트)아크릴산 유도체의 구체예로는, 트리시클로데칸디메탄올디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 프로폭시화 에톡시화 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 에톡시

화 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 1,10-데칸디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 9,9-비스[4-(2-아크릴로일옥시에톡시)페닐]플루오렌 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 내열성 및 인성의 관점에서, 트리스클로데칸디메탄올디(메트)아크릴레이트 등의, 상기 식에 있어서, R^7 로 나타내는 2개의 유기기가 트리스클로데칸 골격을 갖는 것, 프로폭시화 에톡시화 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 에톡시화 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트 등의, 상기 식에 있어서, R^7 로 나타내는 2개의 유기기가 비스페놀 골격을 갖는 것, 9,9-비스[4-(2-아크릴로일옥시에톡시)페닐]플루오렌 등의, 상기 식에 있어서, R^7 로 나타내는 2개의 유기기가 9,9-비스페닐플루오렌 골격을 갖는 것이 바람직하다.

[0130] 또, 이들 이외의 2관능의 (메트)아크릴산 유도체로는, 네오펜틸글리콜아디페이트디(메트)아크릴레이트, 하이드록시피발산네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디시클로펜테닐디(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 인산디(메트)아크릴레이트, 디(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 알릴화시클로헥실디(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0131] 3관능의 (메트)아크릴산 유도체로는, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 프로피온산 변성 디펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트 등을 들 수 있다.

[0132] 4관능의 (메트)아크릴산 유도체로는, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0133] 5관능의 (메트)아크릴산 유도체로는, 프로피온산 변성 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0134] 6관능의 (메트)아크릴산 유도체로는, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0135] 경화성 단량체 (B)로서, 고리화 중합성 모노머를 사용해도 된다. 고리화 중합성 모노머란, 고리화되면서 라디칼 중합되는 성질을 갖는 모노머이다. 고리화 중합성 모노머로는, 비공액 디엔류를 들 수 있으며, 예를 들어, α -알릴옥시메틸아크릴산계 모노머를 사용할 수 있고, 2-알릴옥시메틸아크릴산의 탄소수 1 ~ 4의 알킬에스테르, 2-(알릴옥시메틸)아크릴산시클로헥실이 바람직하고, 2-알릴옥시메틸아크릴산의 탄소수 1 ~ 4의 알킬에스테르가 보다 바람직하고, 2-(알릴옥시메틸)아크릴산메틸이 더욱 바람직하다.

[0136] 또, 디메틸-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디에틸-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(n-프로필)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(i-프로필)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(n-부틸)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(n-헥실)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디시클로헥실-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트 등의 고리화 중합성 모노머를 사용할 수도 있다.

[0137] 경화성 단량체 (B)는 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0138] 경화성 단량체 (B)로는, 다관능 (메트)아크릴산 유도체와, 고리화 중합성 모노머가 포함되는 것이 보다 바람직하다. 이들을 병용함으로써, 경화 수지층의 내열성을 적당히 조정하면서, 경화 수지층의 파단 신도를 소정의 범위로 조정하기 쉬워진다.

[0139] 경화성 단량체 (B)가 다관능 (메트)아크릴산 유도체를 포함하는 경우, 그 함유량은, 경화성 단량체 (B)의 전체량 중, 40 질량% 이상이 바람직하고, 50 ~ 100 질량%가 보다 바람직하다.

[0140] [경화성 수지 조성물]

[0141] 본 발명의 실시형태에 관련된 경화 수지층을 형성하는 데에 사용하는 경화성 수지 조성물은, 중합체 성분 (A), 경화성 단량체 (B), 및 원하는 바에 따라, 후술하는 중합 개시제나 그 밖의 성분을 혼합하고, 적당한 용제에 용해 또는 분산시킴으로써 조제할 수 있다.

[0142] 경화성 수지 조성물 중의, 중합체 성분 (A)와 경화성 단량체 (B)의 합계 함유량은, 용제를 제외한 경화성 수지 조성물 전체의 질량에 대해, 바람직하게는 40 ~ 99.5 질량%, 보다 바람직하게는 60 ~ 99 질량%, 더욱 바람직하게는 80 ~ 98 질량%이다.

[0143] 경화성 수지 조성물 중의, 중합체 성분 (A)와 경화성 단량체 (B)의 함유량은, 중합체 성분 (A)와 경화성 단량체 (B)의 질량비로, 바람직하게는, 중합체 성분 (A) : 경화성 단량체 (B) = 30 : 70 ~ 90 : 10, 보다 바람

직하계는 35 : 65 ~ 80 : 20 이다.

- [0144] 경화성 수지 조성물에 있어서, 중합체 성분 (A) : 경화성 단량체 (B) 의 질량비가 이와 같은 범위에 있음으로써, 얻어지는 경화 수지층의 유연성이 보다 향상되기 쉽고, 경화 수지층의 내용제성이나, 공정 필름으로부터의 박리성도 유지되기 쉬운 경향이 있다.
- [0145] 또, 경화성 수지 조성물 중의 경화성 단량체 (B) 의 함유량이 상기 범위이면, 예를 들어, 경화 수지층을 용액 캐스트법 등에 의해 얻는 경우, 효율적으로 용제를 제거할 수 있기 때문에, 건조 공정의 장시간화로 인한 쉼이나 굴곡 등의 변형의 문제가 해소된다.
- [0146] 중합체 성분 (A) 로서, 상기 서술한 폴리이미드 수지와, 폴리아미드 수지 혹은 폴리아릴레이트 수지와의 조합 등의, 용제 가용성이 상이한 복수의 수지를 조합하여 사용하는 경우에는, 먼저, 각각에 적합한 용제에 수지를 용해시킨 다음, 수지를 용해시킨 저비점의 유기 용제에, 다른 수지를 용해시킨 용액을 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0147] 경화성 수지 조성물에는, 원하는 바에 따라 중합 개시제를 함유시킬 수 있다. 중합 개시제는, 경화 반응을 개시시키는 것이면, 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 광중합 개시제를 들 수 있다.
- [0148] 광중합 개시제로는, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 1-하이드록시-시클로헥실-페닐케톤, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 2-하이드록시-1-[4-[4-(2-하이드록시-2-메틸-프로피오닐)-벤질]페닐]-2-메틸-프로판-1-온, 2-메틸-1-(4-메틸티오펜)-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1,2-(디메틸아미노)-2-[(4-메틸페닐)메틸]-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부타논 등의 알킬페논계 광중합 개시제 ; 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 에틸(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스피네이트, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-펜틸포스핀옥사이드 등의 인계 광중합 개시제 ; 비스(n^5 -2,4-시클로펜타디엔-1-일)-비스[2,6-디플루오로-3-(1H-피롤-1-일)-페닐]티타늄 등의 티타노센계 광중합 개시제 ; 1,2-옥탄디온-1-[4-(페닐티오)-2-(0-벤조일옥심)], 에탄논-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심) 등의 옥시메스테르계 광중합 개시제 ; 벤조페논, p-클로로벤조페논, 벤조일벤조산, o-벤조일벤조산메틸, 4-메틸벤조페논, 4-페닐벤조페논, 하이드록시벤조페논, 아크릴화벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸-디페닐술폰아이드, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-(13-아크릴로일-1,4,7,10,13-펜타옥사트리데실)-벤조페논 등의 벤조페논계 광중합 개시제 ; 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 3-메틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 1-클로로-4-프로폭시티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 4-이소프로필티오크산톤 등의 티오크산톤계 광중합 개시제 ; 등을 들 수 있다.
- [0149] 상기 광중합 개시제 중에서도, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 에틸(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스피네이트, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-펜틸포스핀옥사이드 등의 인계 광중합 개시제가 바람직하다.
- [0150] 중합체 성분 (A) 가 방향족 고리를 갖는 열 가소성 수지인 경우, 중합체 성분 (A) 가 자외선을 흡수하는 결과, 경화 반응이 일어나기 어려운 경우가 있다. 그러나, 상기 인계 광중합 개시제를 사용함으로써, 상기 중합체 성분 (A) 에 흡수되지 않는 파장의 광을 이용하여 경화 반응을 효율적으로 진행시킬 수 있다.
- [0151] 중합 개시제는 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0152] 중합 개시제의 함유량은, 경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 0.05 ~ 15 질량% 가 바람직하고, 0.05 ~ 10 질량% 가 보다 바람직하고, 0.05 ~ 5 질량% 가 더욱 바람직하다.
- [0153] 또, 경화성 수지 조성물은, 중합체 성분 (A), 경화성 단량체 (B), 및 중합 개시제에 더해, 트리아이소프로판올아민이나, 4,4'-디에틸아미노벤조페논 등의 광중합 개시 보조제를 함유하고 있어도 된다.
- [0154] 경화성 수지 조성물의 조제에 사용하는 용제로는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, n-헥산, n-헵탄 등의 지방족 탄화수소계 용매 ; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소계 용매 ; 디클로로메탄, 염화에틸렌, 클로로포름, 사염화탄소, 1,2-디클로로에탄, 모노클로로벤젠 등의 할로겐화탄화수소계 용매 ; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 알코올계 용매 ; 아세톤, 메틸에틸케톤, 2-펜타논, 이소프로판, 시클로헥사논 등의 케톤계 용매 ; 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르계 용매 ; 에틸셀로솔브 등의 셀로솔브계 용매 ; 1,3-디옥솔란 등의 에테르계 용매 ; 등을 들 수 있다.

- [0155] 경화성 수지 조성물 중의 용제의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 중합체 성분 (A) 1 g 에 대해, 통상, 0.1 ~ 1,000 g, 바람직하게는, 1 ~ 100 g 이다. 용제의 양을 적절히 조절함으로써, 경화성 수지 조성물의 점도를 적절한 것으로 조절할 수 있다.
- [0156] 또, 경화성 수지 조성물은, 본 발명의 목적, 효과를 저해하지 않는 범위 내에서, 가소제, 산화 방지제, 자외선 흡수제 등의, 공지된 첨가제를 추가로 함유하고 있어도 된다.
- [0157] 경화성 수지 조성물을 경화시키는 방법은, 사용하는 중합 개시제나 경화성 단량체의 종류에 따라 적절히 결정할 수 있다. 자세한 것은, 후술하는 광학용 필름의 제조 방법의 항에서 설명한다.
- [0158] [경화 수지층의 성상 등]
- [0159] 경화 수지층은, 상기 서술한 바와 같이, 25 ℃ 에서 280 ℃ 까지 승온 속도 3 ℃/초의 동적 점탄성 측정으로 얻어지는 손실 정점의 온도에 대한 변화를 나타내는 곡선에 있어서, 손실 정점 피크가 하나 이상 존재하고, 또한, 모든 손실 정점 피크의 피크 온도가 150 ℃ 이상이다. 또, 본 발명의 실시형태의 하나에 관련된 광학용 필름의 경화 수지층은, 상기 서술한 바와 같이, 저장 탄성률 감소율이 40 % 이하이다. 경화 수지층은, 이들 특성에 더해, 이하의 성상 등을 구비하고 있다.
- [0160] 경화 수지층의 두께는, 바람직하게는 20 μm 이하, 보다 바람직하게는 15 μm 이하, 더욱 바람직하게는 12 μm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 10 μm 이하이다. 경화 수지층의 두께의 하한으로 특별히 제한은 없지만, 통상, 0.1 μm 이상, 바람직하게는 0.2 μm 이상이다.
- [0161] 또한, 경화 수지층이 적층된 복수의 층을 포함하는 경우, 상기 경화 수지층의 두께는, 복수의 층을 포함하는 전체의 두께이다.
- [0162] 경화 수지층의 두께가 20 μm 이하이면, 얇고 경량인 광학용 필름을 얻기 쉽고, 취급성이 우수한 광학용 필름으로 할 수 있다.
- [0163] 또, 경화 수지층이 얇기 때문에, 투명성이 높고, 게다가 박형이며 경량인 투명 도전 필름이나 가스 배리어 필름을 얻을 수 있다. 따라서, 박형화가 요구되는 유기 EL 디스플레이 등의 용도에 있어서, 투명 도전 필름이나 가스 배리어 필름이 적용 디바이스 전체의 두께의 증대 요인이 되지 않기 때문에 바람직하다. 또, 박형의 투명 도전 필름이나 가스 배리어 필름이면, 투명 도전 필름이나 가스 배리어 필름의 실장 후의 플렉시블성 및 굴곡 내성을 향상시킬 수 있다.
- [0164] 본 발명의 실시형태에 관련된 광학용 필름이 갖는 경화 수지층의, 150 ℃ 승온에 의한 열변형률의 절대치는, 바람직하게는 1.2 % 이하, 보다 바람직하게는 1.1 % 이하, 더욱 바람직하게는 1.0 % 이하이다. 경화 수지층의 150 ℃ 승온에 의한 열변형률의 절대치를 상기 수치 범위로 함으로써, 경화 수지층이 양호한 내열성을 나타내기 쉬워져, 도전성 재료층을 가열하여 투명 도전층을 형성하는 경우나 가스 배리어층을 형성하는 경우에, 가열에 의한 경화 수지층의 변형 등에 의해, 투명 도전층의 성능이나 가스 배리어층의 성능이 저하되는 것을 억제하기 쉬워진다.
- [0165] 특히, 스퍼터링, 증착, 도공 등에 의해, 경화 수지층 상에 도전성 재료층을 형성하고, 나아가 도전성 재료층을 가열하여 투명 도전층을 형성하거나, 가스 배리어층 형성용의 도공액을 도공하여 가열을 실시함으로써 가스 배리어층을 형성하거나 하는 등 하여, 경화 수지층 형성 후에 가열을 수반하는 공정을 거쳐 투명 도전 필름이나 가스 배리어 필름이 제작되어도, 경화 수지층의 내열성이 높기 때문에, 경화 수지층의 변형 등에 의해, 투명 도전층이나 가스 배리어층을 형성하기 어려워지는 것을 회피할 수 있다. 또, 투명 도전층이 충분한 전기 특성을 발휘할 수 없게 되거나, 가스 배리어층이 충분한 가스 배리어성을 발휘할 수 없게 되거나 하는 것을 회피할 수 있다. 동일한 관점에서, 경화 수지층의 150 ℃ 승온에 의한 열변형률의 절대치는, 0.8 % 이하인 것이 바람직하다.
- [0166] 경화 수지층의 열변형률은, 이하의 방법에 의해 측정되는 특성치이다. 또한, 경화 수지층의 두께를 20 μm 로 조정하여 측정을 실시하는 이유는, 경화 수지층이 얇아, 열기계 분석 장치의 지그에 장착했을 때에, 경화 수지층이 신장되어 버린다는 문제를 회피하기 위해서이다.
- [0167] 공정 필름을 박리 제거한 경화 수지층을, 4 장 적층하여 20 μm 의 두께의 적층체로 한다. 다음으로, 5 mm $\times$ 30 mm 의 시험편으로 재단하고, 열기계 분석 장치 (넷치·제팬 주식회사 제조 TMA4000SE) 를 사용하여, 척간 거리 20 mm 로 설정하여 상기 경화 수지층의 적층체를 파지한다. 이어서, 상기 경화 수지층의 적층체를 25 ℃ 에서 5 ℃/min 로 150 ℃ 까지 승온시킨 후에 5 ℃/min 로 25 ℃ 까지 냉각한다. 그리고, 가열 전후의

장척 방향의 변위의 변화율 (척간 거리 20 mm 에 대한 변위량의 비율을 백분율로 나타낸 값) 을 경화 수지층의 열변형률로 한다. 경화 수지층의 적층체가 수축하는 경우를 부의 값, 신장했을 경우를 정의 값으로 한다.

[0168] 상기 경화 수지층은 내용제성도 우수하다. 내용제성이 우수한 점에서, 예를 들어, 경화 수지층 표면에 다른 층을 형성할 때에 유기 용제를 사용하는 경우에도, 경화 수지층 표면이 거의 용해되지 않는다. 따라서, 예를 들어, 경화 수지층 표면에, 유기 용제를 포함하는 수지 용액을 사용하여, 도포법에 의해 투명 도전층을 형성하는 경우나, 폴리실라잔계의 가스 배리어층의 도공액을 사용하여 가스 배리어층을 형성하는 경우에도, 경화 수지층의 성분이 투명 도전층이나 가스 배리어층에 혼입되기 어렵다. 이 때문에, 투명 도전층의 전기 특성이나 가스 배리어층의 가스 배리어성이 저하되기 어렵다.

[0169] 이와 같은 관점에서, 상기 경화 수지층의 겔분율은 94 % 이상이 바람직하고, 97 % 이상이 보다 바람직하다. 겔분율이 94 % 이상인 경화 수지층은, 경화 후에 있어서의 경화성 단량체 (B) 의 잔존량이 적고, 상기 서술한 요건 (I) 을 만족하는 경화 수지층이 얻어지기 쉽다.

[0170] 여기서, 겔분율이란, 100 mm × 100 mm 로 컷한 경화 수지층을, 미리 질량을 측정된 150 mm × 150 mm 의 나일론 메시 (#120) 로 싸고, 톨루엔 (100 mL) 중에 3 일간 침지하고, 꺼내어 120 °C 에서 1 시간 건조시키고, 이어서, 23 °C 상대습도 50 % 의 조건하에 3 시간 방치하여 조습을 실시한 후, 그 질량을 측정하여, 이하의 식 (2) 에 의해 얻어지는 것이다.

[0171] 겔분율 (%) = [(침지 후의 잔존 수지의 질량)/(침지 전의 수지의 질량)] × 100 · · · 식 (2)

[0172] 경화 수지층은, 투명 도전층이나 가스 배리어층 등의 기능층과의 층간 밀착성이 우수하다. 즉, 상기 경화 수지층 상에 앵커코트층을 형성하지 않고 투명 도전층이나 가스 배리어층 등의 기능층을 형성할 수 있다.

[0173] 경화 수지층은 무색 투명한 것이 바람직하다. 경화 수지층이 무색 투명함으로써, 본 발명의 실시형태에 관련된 광학용 필름을 광학 용도에 바람직하게 사용할 수 있다. 구체적으로는, 본 발명의 실시형태에 관련된 광학용 필름의 전광선 투과율이, 85 % 이상인 것이 바람직하고, 90 % 이상인 것이 보다 바람직하다. 전광선 투과율은, 실시예에 기재된 방법으로 측정되는 특성치이다.

[0174] 경화 수지층은, 복굴절률이 낮고 광학 등방성이 우수하다. 경화 수지층의 면내의 위상차는, 통상, 20 nm 이하이며, 15 nm 이하가 바람직하다. 두께 방향의 위상차는, 통상, -500 nm 이하이며, -450 nm 이하가 바람직하다. 또, 면내의 위상차를 경화 수지층의 두께로 나눈 값 (복굴절률) 은, 통상, 100×10^{-5} 이하이며, 바람직하게는 20×10^{-5} 이하이다.

[0175] 경화 수지층의 면내의 위상차, 두께 방향의 위상차, 복굴절률이 상기 범위 내이면, 복굴절률이 낮고 광학 등방성이 우수한 광학용 필름이 얻어지고, 이 광학용 필름을 사용하여 제작되는 투명 도전 필름이나 가스 배리어 필름을 광학 용도에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0176] 경화 수지층의 파단 신도는, 바람직하게는 2.5 % 이상, 보다 바람직하게는 2.6 % 이상, 더욱 바람직하게는, 2.7 % 이상이다. 경화 수지층의 파단 신도가 2.5 % 이상이면, 광학용 필름의 파단 신도를 2 % 이상 정도로 조정하기 쉬워져, 결과적으로, 유연성이 우수한 광학용 필름이 얻어지기 쉽다. 파단 신도는, JIS K 7127 : 1999 에 따라서 측정할 수 있다.

[0177] 1-2. 공정 필름

[0178] 공정 필름은, 광학용 필름이나, 후술하는 투명 도전 필름 및 가스 배리어 필름을 보존, 운반하거나 할 때에, 경화 수지층이나 후술하는 그 밖의 임의로 형성되는 층을 보호하는 역할을 갖고, 소정의 공정에 있어서 박리되는 것이다.

[0179] 공정 필름은, 예를 들어, 기재층을 갖는다. 공정 필름은, 기재층 이외의 다른 층이 형성되어 있어도 되고, 다른 층으로서 박리층이 형성되어 있어도 된다. 경화 수지층은, 경화성 단량체 (B) 를 포함하는 경화성 수지 조성물의 경화물이기 때문에, 공정 필름에 박리층이 형성되어 있지 않아도, 공정 필름으로부터의 박리가 용이하다.

[0180] 광학용 필름이 공정 필름을 가짐으로써, 경화 수지층을 보호하면서 핸들링성이 높은 광학용 필름으로 할 수 있다. 광학용 필름은, 상기 서술한 도 1 (a) 에 나타내는 바와 같이, 경화 수지층의 편면에 공정 필름을 가지고 있어도 되고, 상기 서술한 도 1 (b) 에 나타내는 바와 같이, 경화 수지층의 양면에 공정 필름을 가지고 있어도 된다. 후자의 경우에는, 2 종류의 공정 필름을 사용하여, 먼저 박리되는 공정 필름을 타방의 공정 필름

보다 박리되기 쉽게 해두는 것이 바람직하다.

- [0181] 공정 필름은, 시트상 또는 필름상의 것이 바람직하다. 여기서, 시트상 또는 필름상이란, 장척의 것에 한정되지 않고, 단척의 평판상의 것도 포함된다.
- [0182] 공정 필름의 기재층으로는, 글라신지, 코트지, 상질지 등의 종이 기재 ; 이들 종이 기재에 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 열가소성 수지를 라미네이트한 라미네이트지 ; 상기 종이 기재에, 셀룰로오스, 전분, 폴리비닐알코올, 아크릴-스티렌 수지 등으로 필링 처리를 실시한 것 ; 혹은 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르 필름이나 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 필름 등의 플라스틱 필름 ; 유리 등을 들 수 있다.
- [0183] 박리층은, 실리콘계 박리제, 불소계 박리제, 알키드계 박리제, 올레핀계 박리제 등, 종래 공지된 박리제를 사용하여 형성할 수 있다.
- [0184] 박리층의 두께는, 특별히 제한되지 않지만, 통상, $0.02 \sim 2.0 \mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $0.05 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 이다.
- [0185] 공정 필름의 두께는, 취급 용이성 면에서, 바람직하게는 $1 \sim 500 \mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 이다.
- [0186] 공정 필름의, 경화 수지층이 형성되는 표면의 평균 표면 조도 (산술 평균 조도 R_a) 는, 바람직하게는 10 nm 이하, 보다 바람직하게는 8.0 nm 이하, 더욱 바람직하게는 5.0 nm 이하이다. 또, 공정 필름의 기재층의 경화 수지층이 형성되는 표면의 최대 표면 조도 (최대 단면 높이 R_t) 는, 바람직하게는 100 nm 이하, 보다 바람직하게는 70 nm 이하, 더욱 바람직하게는 50 nm 이하이다. 평균 표면 조도와 최대 표면 조도의 하한으로 특별히 제한은 없지만, 통상, 평균 표면 조도는 0.3 nm 이상이며, 최대 표면 조도는 10 nm 이상이다.
- [0187] 공정 필름의 기재층의 경화 수지층이 형성되는 표면의, 평균 표면 조도를 10 nm 이하로 하고, 최대 표면 조도를 100 nm 이하로 함으로써, 경화 수지층의 헤이즈가 상승되는 것을 억제할 수 있다.
- [0188] 또한, 본 명세서에 있어서, 「최대 표면 조도」는 최대 단면 높이 R_t 를, 또, 「평균 표면 조도」는 산술 평균 조도 R_a 를 각각 의미한다. 모두, $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 의 측정 면적으로, 광 간섭법에 의해 얻어지는 값이다.
- [0189] 1-3. 그 밖의 층
- [0190] 공정 필름은, 예를 들어, 접착 용이층, 대전 방지층 등의 박리층 이외의 층을 가지고 있어도 된다.
- [0191] 광학용 필름을 구성하는 층 가운데, 소정의 공정에 있어서 공정 필름으로부터 박리되는 부분 (분리층) 은, 경화 수지층을 포함하고 있다. 경화 수지층은, 공정 필름에 다른 층을 개재하지 않고 적층되어 있기 때문에, 경화 수지층은 분리층의 일방의 최표면에 위치한다. 분리층의 타방의 표면측에는, 경화 수지층 이외의 접착 용이층, 대전 방지층 등이 형성되어 있어도 되지만, 분리층은, 공정 필름 제거 후의 투명 도전 필름이나 가스 배리어 필름을 구성하는 층이기 때문에, 얇은 것이 바람직하고, 경화 수지층 이외의 층의 수나 두께는 최소한으로 하는 것이 바람직하다.
- [0192] 2. 투명 도전 필름
- [0193] 본 발명의 실시형태에 관련된 투명 도전 필름은, 상기 광학 필름의 경화 수지층 상에 투명 도전층을 갖는다. 바꾸어 말하면, 상기 투명 도전 필름은, 공정 필름과 경화 수지층과 투명 도전층을 이 순서로 구비하고 있다. 투명 도전 필름을 실제로 사용할 때, 투명 도전 필름으로부터 공정 필름을 박리하고, 디스플레이나 태양 전지 패널에 장착하거나, 터치 패널용 터치 센서의 기재에 첨부하거나 하여 사용한다. 투명 도전 필름의 피적용부에 대한 적용 방법은, 예를 들어, 후술하는 바와 같이 투명 도전 필름이 접착제층을 갖는 경우에는, 접착제층에 의해 피적용부에 첨부하면 되고, 첨부 후, 공정 필름을 박리 제거한다.
- [0194] 본 발명의 실시형태에 관련된 투명 도전 필름의 구체적인 구성예를 도 2 (a) 및 도 2 (b) 에 나타낸다.
- [0195] 도 2 (a) 에 나타내는 투명 도전 필름 (20) 은, 경화 수지층 (2) 의 편면에, 투명 도전층 (3) 을 갖고, 경화 수지층 (2) 의, 투명 도전층 (3) 과는 반대측의 면에, 공정 필름 (1) 을 갖는 것이다.
- [0196] 투명 도전층 (3) 은, 예를 들어, 경화 수지층 (2) 의 표면 전체를 덮도록 형성된다. 또, 투명 도전층 (3) 은, 에칭 등의 적절한 방법에 의해, 원하는 형상으로 패터닝할 수 있다. 도 2 (b) 에 나타내는 투명 도전 필름 (21) 은, 경화 수지층 (2) 의 편면에, 패턴 형성된 투명 도전층 (31) 을 가지고 있다. 또한, 선택적으로 경화 수지층 (2) 상에 투명 도전성 재료를 배치함으로써, 에칭 등의 공정을 거치는 경우없이, 원하는 패턴 형상을 갖는 투명 도전층 (31) 을 경화 수지층 (2) 상에 형성해도 된다.

- [0197] 도 2 (a), 도 2 (b) 에 나타내는 상태에 있는 투명 도전 필름으로부터 공정 필름 (1) 을 박리 제거하면, 취급성이 저하되기 쉬워지는 점에서, 투명 도전 필름을 피착체 등의 피적용부에 적용한 후, 공정 필름 (1) 을 박리 제거하는 것이 바람직하다.
- [0198] 투명 도전 필름의 두께는, 목적으로 하는 용도 등에 따라 적절히 결정할 수 있다. 본 발명의 실시형태에 관련된 투명 도전 필름의 실질적인 두께는, 취급성의 관점에서, 바람직하게는 0.3 ~ 50 μm , 보다 바람직하게는 0.5 ~ 25 μm , 보다 바람직하게는 0.7 ~ 12 μm 이다.
- [0199] 또한, 「실질적인 두께」란, 사용 상태에 있어서의 두께를 말한다. 즉, 상기 투명 도전 필름은 공정 필름을 가지고 있지만, 사용시에 제거되는 부분 (공정 필름 등) 의 두께는, 「실질적인 두께」에는 포함되지 않는다.
- [0200] 본 명세서에 있어서, 투명 도전 필름에 있어서의 「투명」이란, 450 nm 의 파장에 있어서의 광선 투과율이 80 % 이상인 것을 말한다.
- [0201] 투명 도전층을 구성하는 도전성 재료로는, 금속, 합금, 금속 산화물, 전기 전도성 화합물, 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 안티몬을 도프한 산화주석 (ATO) ; 불소를 도프한 산화주석 (FTO) ; 산화주석, 게르마늄을 도프한 산화아연 (GZO), 산화아연, 산화인듐, 산화인듐주석 (ITO), 산화아연인듐 (IZO) 등의 반도체성 금속 산화물 ; 금, 은, 크롬, 니켈 등의 금속 ; 이들 금속과 도전성 금속 산화물의 혼합물 ; 요오드화구리, 황화구리 등의 무기 도전성 물질 ; 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤 등의 유기 도전성 재료 ; 등을 들 수 있다. 은 등의 금속은, 나노 필러, 나노 로드, 나노 파이버 등의 입자상의 상태의 것이 집합됨으로써, 투명 도전층을 구성하고 있어도 된다.
- [0202] 투명 도전층의 형성 방법에는 특별히 제한은 없다. 예를 들어, 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 열 CVD 법, 플라즈마 CVD 법 등을 들 수 있다.
- [0203] 또, 예를 들어, 입자상의 금속을 포함하는 도포 재료를 광학용 필름에 도포함으로써, 도막으로부터 투명 도전층을 얻어도 된다. 보다 구체적으로는, 상기한 바와 같은 PVD 법이나 CVD 법에 의해, 혹은, 도포 재료를 도포 건조시킴으로써 도전성 재료층을 형성하고, 나아가 전기로 등을 사용하여 상기 도전성 재료층을 140 $^{\circ}\text{C}$ 이상으로 가열하여 도전성 재료를 결정화시킴으로써, 투명 도전층을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0204] 이와 같은 증착이나 스퍼터링, 도포 후의 가열 처리를 실시할 때의 가열에 의해, 내열성이 낮은 경화 수지층을 사용하고 있는 경우에는, 경화 수지층에 변형을 일으킬 우려가 있다. 경화 수지층의 변형은, 투명 도전 필름의 투명 도전층의 도전성에 악영향을 미칠 가능성이 있다. 그러나, 본 발명의 실시형태에 관련된 투명 도전 필름의 경화 수지층에 있어서는, 내열성이 우수하기 때문에, 이와 같은 공정에 있어서의 가열에 의해서도 변형을 일으키기 어렵다. 따라서, 경화 수지층의 변형에 기인하는 투명 도전 필름의 도전성의 저하도 회피할 수 있다.
- [0205] 투명 도전 필름을 얻은 후, 투명 도전층 상에, 접착제층을 형성해도 된다.
- [0206] 투명 도전층의 두께는 그 용도 등에 따라 적절히 선택하면 된다. 통상 10 nm 에서 50 μm , 바람직하게는 20 nm 에서 20 μm 이다.
- [0207] 본 발명의 실시형태에 관련된 투명 도전 필름은, 도 2 (a), 도 2 (b) 에 나타내는 구성을 가지는 것으로 한정되지 않고, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서, 또 다른 층을 1 층 또는 2 층 이상 함유하는 것이어도 된다.
- [0208] 다른 층으로는, 예를 들어, 접착제층, 충격 흡수층, 하드 코트층, 굴절률 조정층 (인덱스 · 매칭층) 등을 들 수 있다. 또, 다른 층의 배치 위치는 특별히 한정되지 않는다.
- [0209] 접착제층은, 투명 도전 필름을 피착체에 첨부하는 경우에 사용되는 층이다. 접착제층을 형성하는 재료로는, 특별히 한정되지 않고, 아크릴계, 실리콘계, 고무계 등의 공지된 접착제 또는 점착제, 히트시일제 등을 사용할 수도 있다. 투명 도전 필름에 있어서, 경화 수지층의, 공정 필름과 대향하는 표면과는 반대의 측에 접착제층이 형성되어 있는 경우, 접착제층에 의해 투명 도전 필름을 피착체에 첨부한 후, 공정 필름을 박리함으로써, 경화 수지층 및 투명 도전층을 갖는 얇은 피막을 피착체 상에 용이하게 형성할 수 있다. 본 발명의 실시형태에 관련된 투명 도전 필름에서는, 공정 필름이 유연하기 때문에, 이와 같은 첨부를 용이하게 실시할 수 있고, 또, 공정 필름의 박리도 용이하다. 투명 도전 필름은, 접착제층의 경화 수지층에 대향하는 것과 반대의 측에, 접착제층을 보호하기 위한 박리 필름을 가지고 있어도 된다. 이 구성을 채용하면, 투명 도전 필름은 양

층의 최표층에 공정 필름과 박리 필름을 갖게 되어, 취급이 용이하다.

[0210] 3. 가스 배리어 필름

[0211] 가스 배리어 필름은, 가스 배리어층과 경화 수지층을 포함한다. 상기 가스 배리어 필름은, 공정 필름과, 경화 수지층과, 가스 배리어층을 이 순서로 구비하고 있다. 가스 배리어 필름은, 가스 배리어층을 2 층 이상 구비하고 있어도 된다.

[0212] 본 발명의 실시형태에 관련된 가스 배리어 필름의 구체적인 구성예를 도 2 (c) 에 나타낸다.

[0213] 도 2 (c) 에 나타내는 가스 배리어 필름 (22) 은, 경화 수지층 (2) 의 편면에, 가스 배리어층 (4) 을 갖고, 경화 수지층 (2) 의, 가스 배리어층 (4) 과는 반대측의 면에, 공정 필름 (1) 을 갖는 것이다.

[0214] 도 2 (c) 에 나타내는 상태에 있는 가스 배리어 필름 (22) 으로부터 공정 필름 (1) 을 박리 제거하면, 취급성이 저하되기 쉬워지는 점에서, 가스 배리어 필름 (22) 을 피착체 등의 피적용부에 적용한 후, 공정 필름 (1) 을 박리 제거하는 것이 바람직하다.

[0215] 가스 배리어층과 경화 수지층은 직접 적층하고 있어도 되고, 양자간에 다른 층을 개재하여 적층되어 있어도 된다. 가스 배리어 필름이 갖는 다른 층으로는, 접착제층, 충격 흡수층 등을 들 수 있다.

[0216] 경화 수지층과 가스 배리어층이 복수 세트 적층되어 있어도 된다. 이 경우의 복수 세트의 적어도 어느 1 세트의 경화 수지층과 가스 배리어층의 사이에 다른 층이 존재하고 있어도 된다.

[0217] 가스 배리어 필름의, 40 ℃, 상대습도 90 % 분위기 하에서의 수증기 투과율은, 통상, 1.0×10^{-2} g/m²/day 이하, 바람직하게는 8.0×10^{-3} g/m²/day 이하, 보다 바람직하게는 6.0×10^{-3} g/m²/day 이하이다.

[0218] 본 발명의 실시형태에 관련된 가스 배리어 필름에 있어서의 가스 배리어층은, 가스 배리어성을 가지고 있는 한, 재질 등은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 무기막으로 이루어지는 가스 배리어층, 가스 배리어성 수지를 포함하는 가스 배리어층, 고분자 화합물을 포함하는 층에 개질 처리를 실시하여 얻어지는 가스 배리어층 등을 들 수 있다.

[0219] 이들 중에서도, 얇고, 가스 배리어성 및 내용제성이 우수한 층을 효율적으로 형성할 수 있는 점에서, 가스 배리어층은, 무기막으로 이루어지는 가스 배리어층, 및 고분자 화합물을 포함하는 층에 개질 처리를 실시하여 얻어지는 가스 배리어층이 바람직하다.

[0220] 상기 무기막으로는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 무기 증착막을 들 수 있다.

[0221] 무기 증착막으로는, 무기 화합물이나 금속의 증착막을 들 수 있다.

[0222] 무기 화합물의 증착막의 원료로는, 산화규소, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화아연, 산화인듐, 산화주석 등의 무기 산화물 ; 질화규소, 질화알루미늄, 질화티탄 등의 무기 질화물 ; 무기 탄화물 ; 무기 황화물 ; 산화질화규소 등의 무기 산화질화물 ; 무기 산화탄화물 ; 무기 질화탄화물 ; 무기 산화질화탄화물 등을 들 수 있다.

[0223] 금속의 증착막의 원료로는, 알루미늄, 마그네슘, 아연, 및 주석 등을 들 수 있다.

[0224] 이들은, 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0225] 무기 증착막의 두께는, 통상, 10 ~ 2,000 nm 정도의 범위이다.

[0226] 무기 증착막을 형성하는 방법으로는, 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법 등의 PVD (물리적 증착) 법이나, 열 CVD (화학적 증착) 법, 플라즈마 CVD 법, 광 CVD 법 등의 CVD 법을 들 수 있다. 이와 같은 증착이나 스퍼터링을 실시할 때의 가열에 의해, 내열성이 낮은 경화 수지층을 사용하고 있는 경우에는, 경화 수지층에 변형을 일으킬 우려가 있다. 경화 수지층의 변형은, 가스 배리어 필름의 가스 배리어층의 가스 배리어성에 악영향을 미칠 가능성이 있다. 그러나, 본 발명의 실시형태에 관련된 가스 배리어 필름의 경화 수지층에 있어서는, 내열성이 우수하기 때문에, 증착이나 스퍼터링의 가열에 의해서도 변형을 일으키기 어렵다. 따라서, 경화 수지층의 변형에 기인하는 가스 배리어 필름의 가스 배리어성의 저하도 회피할 수 있다.

[0227] 고분자 화합물을 포함하는 층 (이하, 「고분자층」이라고 하는 경우가 있다) 에 개질 처리를 실시하여 얻어지는 가스 배리어층에 있어서, 사용하는 고분자 화합물로는, 규소 함유 고분자 화합물이 바람직하다. 규소 함유 고분자 화합물로는, 폴리실라잔계 화합물, 폴리카르보실란계 화합물, 폴리실란계 화합물, 및 폴리 오르가노실록

산계 화합물 등을 들 수 있다.

- [0228] 이들 중에서도, 우수한 가스 배리어성을 갖는 가스 배리어층을 형성할 수 있는 관점에서, 폴리실라잔계 화합물이 바람직하다. 폴리실라잔계 화합물로는, 무기 폴리실라잔이나 유기 폴리실라잔을 들 수 있다. 무기 폴리실라잔으로는 퍼하이드로폴리실라잔 등을 들 수 있고, 유기 폴리실라잔으로는 퍼하이드로폴리실라잔의 수소의 일부 또는 전부가 알킬기 등의 유기기로 치환된 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 입수 용이성, 및 우수한 가스 배리어성을 갖는 가스 배리어층을 형성할 수 있는 관점에서, 무기 폴리실라잔이 보다 바람직하다.
- [0229] 또, 폴리실라잔계 화합물은, 유리 코팅재 등으로서 시판되고 있는 시판품을 그대로 사용할 수도 있다.
- [0230] 폴리실라잔계 화합물은, 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0231] 고분자층은, 상기 서술한 고분자 화합물 외에, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 다른 성분을 포함하고 있어도 된다. 다른 성분으로는, 경화제, 다른 고분자, 노화 방지제, 광 안정제, 난연제 등을 들 수 있다.
- [0232] 고분자층을 형성하는 방법으로는, 예를 들어, 고분자 화합물의 적어도 1 종, 원하는 바에 따라 다른 성분, 및 용제 등을 함유하는 층 형성용 용액을, 스핀 코터, 나이프 코터, 그라비아 코터 등을 사용하여, 수지층 또는 원하는 바에 따라 수지층 상에 형성된 프라이머층 상에 도포하고, 얻어진 도막을 적절히 건조시켜 형성하는 방법을 들 수 있다.
- [0233] 얻어진 도막을 건조시키거나, 가스 배리어 필름의 가스 배리어성을 향상시키기 위해, 도막을 가열하거나 하는 것이 바람직하다. 가열, 건조 방법으로는, 열풍 건조, 열물 건조, 적외선 조사 등, 종래 공지된 건조 방법을 채용할 수 있다. 가열 온도는, 통상, 80 ~ 150 °C 이며, 가열 시간은, 통상, 수십 초에서 수십 분이다.
- [0234] 가스 배리어 필름의 가스 배리어층을 형성할 때에, 예를 들어, 상기 서술한 바와 같은 폴리실라잔계 화합물을 사용하는 경우에는, 도공 후의 가열에 의해 폴리실라잔의 전화 반응이 일어나 가스 배리어성이 우수한 도막이 된다.
- [0235] 한편, 이와 같은 도막을 형성할 때의 가열에 의해, 내열성이 낮은 경화 수지층을 사용하고 있는 경우에는, 경화 수지층에 변형을 일으킬 우려가 있다. 경화 수지층의 변형은, 가스 배리어 필름의 가스 배리어층의 가스 배리어성에 악영향을 미칠 가능성이 있다. 그러나, 본 발명의 실시형태에 관련된 가스 배리어 필름의 수지층에 있어서는, 내열성이 우수하기 때문에, 도공시 및 도공 후의 가열에 의해서도 변형을 일으키기 어렵다. 따라서, 경화 수지층의 변형에 기인하는 가스 배리어 필름의 가스 배리어성의 저하도 회피할 수 있다.
- [0236] 고분자층의 두께는, 통상, 20 ~ 1,000 nm, 바람직하게는 30 ~ 800 nm, 보다 바람직하게는 40 ~ 400 nm 이다.
- [0237] 고분자층의 두께가 나노 오더여도, 후술하는 바와 같이 개질 처리를 실시함으로써, 충분한 가스 배리어 성능을 갖는 가스 배리어 필름을 얻을 수 있다.
- [0238] 개질 처리로는, 이온 주입, 진공 자외광 조사 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 높은 가스 배리어 성능이 얻어지는 점에서, 이온 주입이 바람직하다. 이온 주입에 있어서, 고분자층에 주입되는 이온의 주입량은, 형성하는 가스 배리어 필름의 사용 목적 (필요한 가스 배리어성, 투명성 등) 등에 맞추어 적절히 결정하면 된다.
- [0239] 주입되는 이온으로는, 아르곤, 헬륨, 네온, 크립톤, 크세논 등의 희가스의 이온 ; 플루오로카본, 수소, 질소, 산소, 이산화탄소, 염소, 불소, 황 등의 이온 ; 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산 등의 알칸계 가스류의 이온 ; 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜텐 등의 알켄계 가스류의 이온 ; 펜타디엔, 부타디엔 등의 알카디엔계 가스류의 이온 ; 아세틸렌, 메틸아세틸렌 등의 알킨계 가스류의 이온 ; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 인텐, 나프탈렌, 페난트렌 등의 방향족 탄화수소계 가스류의 이온 ; 시클로프로판, 시클로헥산 등의 시클로알칸계 가스류의 이온 ; 시클로펜텐, 시클로헥센 등의 시클로알켄계 가스류의 이온 ; 금, 은, 구리, 백금, 니켈, 팔라듐, 크롬, 티탄, 몰리브덴, 니오브, 탄탈, 텅스텐, 알루미늄 등의 도전성 금속의 이온 ; 실란 (SiH₄) 또는 유기 규소 화합물의 이온 ; 등을 들 수 있다.
- [0240] 이들 이온은, 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0241] 그 중에서도, 보다 간편하게 주입할 수 있고, 특히 우수한 가스 배리어성을 갖는 가스 배리어층이 얻어지는 점에서, 수소, 질소, 산소, 아르곤, 헬륨, 네온, 크세논, 및 크립톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 이온이 바람직하다.

- [0242] 이온을 주입하는 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 전계에 의해 가속된 이온 (이온빔) 을 조사하는 방법, 플라즈마 중의 이온을 주입하는 방법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 간편하게 가스 배리어성의 필름이 얻어지는 점에서, 후자의 플라즈마 이온을 주입하는 방법이 바람직하다.
- [0243] 플라즈마 이온 주입하는 이온종으로는, 주입되는 이온으로서 예시한 상기 각 이온과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0244] 이온이 주입되는 부분의 두께는, 이온의 종류나 인가 전압, 처리 시간 등의 주입 조건에 의해 제어할 수 있고, 고분자층의 두께, 가스 배리어 필름의 사용 목적 등에 따라 결정하면 되는데, 통상, 5 ~ 1,000 nm 이다.
- [0245] 이온이 주입된 것은, X 선 광전자 분광 분석 (XPS) 을 사용하여 고분자층의 표면으로부터 10 nm 부근의 원소 분석 측정을 실시함으로써 확인할 수 있다.
- [0246] 4. 광학용 필름의 제조 방법
- [0247] 본 발명의 실시형태에 관련된 광학용 필름의 제조 방법은, 공정 필름을 사용하여, 이하의 제 1 공정, 제 2 공정, 및, 제 3 공정을 갖고, 이와 같은 제조 방법에 의해, 본 발명의 실시형태에 관련된 각 광학용 필름을 용이하게 제조할 수 있다. 제 1 ~ 제 3 공정을 포함하는 제조 방법으로 함으로써, 얇고, 내열성이 우수하고, 투명 도전층이나 가스 배리어층 등의 기능층을 형성하기 쉬운, 광학용 필름을 제조할 수 있다. 또, 공정 필름을 사용함으로써, 광학용 필름을 효율적으로, 또한, 용이하게 제조할 수 있다.
- [0248] · 제 1 공정 : 공정 필름 상에, 중합체 성분 (A) 및 경화성 단량체 (B) 를 함유하는 경화성 수지 조성물을 사용하여 경화성 수지층을 형성한다.
- [0249] · 제 2 공정 : 제 1 공정에서 얻어진 경화성 수지층에 에너지선 및 전자선 중 적어도 일방을 조사함으로써, 상기 경화성 수지층의 적어도 일부를 경화한다.
- [0250] · 제 3 공정 : 제 2 공정의 개시 이후에, 상기 경화성 수지층을 150 ℃ 이상으로 가열하는 열처리를 실시함으로써, 경화 수지층을 얻는다.
- [0251] 도 3 은, 본 발명의 실시형태에 관련된 광학용 필름의 제조 공정의 일례를 나타내는 공정도이다. 구체적으로는, 도 3 (a) 는 경화성 수지층을 형성하기 전의 상태, 도 3 (b) 는 상기 제 1 공정을 실시한 후의 상태, 도 3 (c) 는 상기 제 2 공정을 실시한 후의 상태, 도 3 (d) 는 상기 제 3 공정을 실시한 후의 상태에 각각 대응하는 단면 모식도이다.
- [0252] (제 1 공정)
- [0253] 먼저, 공정 필름 (도 3 (a) 의 부호 1) 의 표면에, 중합체 성분 (A) 및 경화성 단량체 (B) 를 함유하는 경화성 수지 조성물을 사용하여 경화성 수지층 (도 3 (b) 의 부호 2a) 을 형성한다. 경화성 수지층의 형성 방법은, 도공에 의한 것이 바람직하다.
- [0254] 경화성 수지 조성물을 공정 필름 상에 도공하는 방법은, 특별히 제한되지 않고, 스핀 코트법, 스프레이 코트법, 바 코트법, 나이프 코트법, 롤 코트법, 블레이드 코트법, 다이 코트 법, 그라비아 코트법 등의 공지된 도포 방법을 이용할 수 있다. 경화성 수지 조성물을 공정 필름의, 경화 수지층이 형성되는 표면에 도포함으로써, 균일한 도막을 얻는 것이 용이하다.
- [0255] 얻어진 도막을 건조시키는 방법은 특별히 제한되지 않고, 열풍 건조, 열물 건조, 적외선 조사 등, 종래 공지된 건조 방법을 이용할 수 있다. 경화성 단량체 (B) 를 사용하지 않고, 중합체 성분 (A) 를 단독으로 용제에 녹여 수지층을 형성하면, 수지층의 표면이 먼저 건조되어 수지층 내부에 용제가 잔류하는 현상 (이른바 「스키닝」) 이 발생하기 쉽다. 상기과 같이, 본 발명의 실시형태에 관련된 경화 수지층은, 형성하기 위해서 사용하는 경화성 수지 조성물에 포함되는 중합체 성분 (A) 의 Tg 가 높은 것이 바람직하다. 중합체 성분 (A) 의 Tg 가 높은 경우, 상기 스키닝 현상이 특히 발생하기 쉽다. 그러나, 상기 경화성 수지 조성물이 경화성 단량체 (B) 를 함유하고 있음으로써, 용액 캐스트법을 이용하여 얻어진 도막을 건조시키는 경우, 수지 조성물의 유동성이 유지되어, 수지층의 내부에 이르기까지 용제를 효율적으로 제거할 수 있다.
- [0256] 도막의 건조 온도는, 통상, 30 ~ 150 ℃, 바람직하게는 50 ~ 100 ℃ 이다.
- [0257] 건조 도막 (경화성 수지층) 의 두께는, 특별히 제한되지 않지만, 경화시킨 후의 두께와 거의 차이는 없는 점에서, 상기 서술한 경화성 수지층의 두께와 동일하게 하면 된다.
- [0258] (제 2 공정)

- [0259] 제 2 공정에 있어서는, 제 1 공정에서 얻어진 경화성 수지층에 에너지선 및 전자선 중 적어도 일방을 조사함으로써, 상기 경화성 수지층의 적어도 일부를 경화시킨다. 이로써, 도 3 (a) 의 경화성 수지층 (2a) 은, 도 3 (b) 에 나타내는, 에너지선 또는 전자선 조사 후의 경화성 수지층 (2b) 이 된다.
- [0260] 에너지선이나 전자선은 경화성 수지층의 전체면에 조사하는 것이 바람직하다.
- [0261] 에너지선은, 고압 수은 램프, 무전극 램프, 크세논 램프 등을 사용하여 조사할 수 있다.
- [0262] 에너지선의 파장은, 200 ~ 400 nm 가 바람직하고, 350 ~ 400 nm 가 보다 바람직하다. 조사량은, 통상, 조도 50 ~ 1,000 mW/cm², 광량 50 ~ 5,000 mJ/cm², 바람직하게는 1,000 ~ 5,000 mJ/cm² 의 범위이다. 조사 시간은, 통상, 0.1 ~ 1,000 초, 바람직하게는 1 ~ 500 초, 더욱 바람직하게는 10 ~ 100 초이다. 광조사 공정의 열부하를 고려하여 전술한 광량을 만족시키기 위해, 복수회 조사해도 상관없다.
- [0263] 이 경우, 에너지선 조사에 의한 중합체 성분 (A) 의 열화나, 경화 수지층의 착색을 방지하기 위해서, 경화 반응에 불필요한 파장의 광을 흡수하는 필터를 개재하여, 에너지선을 경화성 수지 조성물에 조사해도 된다. 이 방법에 의하면, 경화 반응에 불필요하고, 또한, 중합체 성분 (A) 를 열화시키는 파장의 광이 필터에 흡수되기 때문에, 중합체 성분 (A) 의 열화가 억제되어, 무색 투명의 경화 수지층이 얻어지기 쉬워진다.
- [0264] 필터로는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 등의 수지 필름을 이용할 수 있다. 수지 필름을 이용하는 경우, 제 1 공정과 제 2 공정의 사이에, 경화성 수지층 상에, 제 1 공정에서 사용한 공정 필름과는 별도로 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 등의 수지 필름을 적층시키는 공정을 마련하는 것이 바람직하다. 또한, 수지 필름은, 통상, 제 2 공정 이후에 박리된다. 상기 수지 필름도 또한, 공정 필름으로 간주할 수 있고, 제 1 공정에서 사용한 공정 필름과, 수지 필름 (제 2 공정 필름) 으로 경화 수지층이 협지됨으로써, 도 1 (b) 에 나타내는 구성의 광학용 필름 (10B) 을 얻을 수 있다.
- [0265] 또, 경화성 수지층에 전자선을 조사함으로써, 경화성 수지층을 경화시킬 수도 있다. 전자선을 조사하는 경우에는, 통상, 광중합 개시제를 이용하지 않아도, 경화성 수지층을 경화시킬 수 있다. 전자선을 조사하는 경우에는, 전자선 가속기 등을 사용할 수 있다. 조사량은, 통상 10 ~ 1,000 krad 의 범위이다. 조사 시간은, 통상, 0.1 ~ 1,000 초, 바람직하게는 1 ~ 500 초, 더욱 바람직하게는 10 ~ 100 초이다.
- [0266] 경화성 수지층의 경화는, 필요에 따라 질소 가스 등의 불활성 가스 분위기 하에서 실시해도 된다. 불활성 가스 분위기 하에서 경화를 실시함으로써, 산소나 수분 등이 경화를 방해하는 것을 회피하기 쉬워진다.
- [0267] (제 3 공정)
- [0268] 제 3 공정에 있어서는, 상기 제 2 공정의 개시 이후에, 경화성 수지층을 150 ℃ 이상으로 가열하는 열처리를 실시하여 경화 수지층 (도 3 (d) 의 부호 2) 을 얻는다.
- [0269] 제 3 공정을 거침으로써, 경화성 수지층의 경화가 실질적으로 완료되고, 경화 수지층이 된다.
- [0270] 제 3 공정에 있어서, 열처리의 온도는, 보다 경화를 촉진시키는 관점에서, 바람직하게는 160 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 170 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 180 ℃ 이상이다. 또, 얻어지는 경화 수지층의 변질을 억제하는 관점에서, 바람직하게는 210 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 200 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 190 ℃ 이하이다.
- [0271] 열처리의 시간은, 사용하는 경화성 수지 조성물의 종류나 열처리 온도에 따라라도 상이하지만, 경화를 충분히 진행하는 관점에서, 바람직하게는 30 분 이상, 보다 바람직하게는 45 분 이상, 더욱 바람직하게는 1 시간 이상이다. 또, 생산성의 관점에서, 바람직하게는 3 시간 이하, 보다 바람직하게는 2.5 시간 이하, 더욱 바람직하게는 2 시간 이하이다.
- [0272] 열처리는, 상기 제 2 공정 개시 이후에 개시하면 되고, 예를 들어, 상기 제 2 공정 완료 후에 실시하거나, 상기 제 2 공정 개시로부터 일정시간 경과 후에 제 2 공정과 병행하여 실시하거나 할 수 있다.
- [0273] 열처리의 방법으로 특별한 제한은 없이 각종 방법을 이용할 수 있고, 예를 들어, 가열 오븐이나 오토클레이브를 사용하여, 대기 중 혹은 불활성 가스 분위기 중에서 경화성 수지층을 가열함으로써 열처리를 실시할 수 있다.
- [0274] 실시예
- [0275] 다음으로, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은, 이들 예에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다.

- [0276] 각 실시예 및 비교예의, 경화 수지층 및 광학용 필름의 물성값의 측정과 평가는 이하의 순서로 실시했다.
- [0277] <손실 정점의 피크 온도, 및, 저장 탄성률 감소율>
- [0278] 공정 필름에 상당하는 경화 수지층의 양측의 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 필름을 박리 제거한 경화 수지층을, 8 장 적층하여 40 μm 의 두께의 적층체로 하였다. 다음으로, 5 mm $\times$ 30 mm 의 시험편으로 재단하고, 열기계 분석 장치 (넷치·재팬 주식회사 제조 DMA242) 를 사용하여, 척간 거리 15 mm 로 설정하여 상기 경화 수지층의 적층체를 파지했다. 이어서, 상기 경화 수지층의 적층체를 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 280 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온시켜 저장 탄성률 및 손실 탄성률을 측정하였다. 그리고, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 280 $^{\circ}\text{C}$ 까지의 온도 범위에 있어서, 손실 정점 (손실 탄성률/저장 탄성률) 곡선을 작성하고, 그 곡선을, 피팅 함수를 가우스 함수로 하여 피크 분리하고, 각 피크 정점의 온도를 손실 정점 피크 온도로 하였다.
- [0279] 또, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 150 $^{\circ}\text{C}$ 로의 저장 탄성률의 감소 비율을 이하의 식 (1) 에 의해 산출하고, 저장 탄성률 감소율로 하였다.
- [0280] 저장 탄성률 감소율 = (25 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 저장 탄성률 - 150 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 저장 탄성률) $\div$ 25 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 저장 탄성률 $\times$ 100 (%) $\cdots$ 식 (1)
- [0281] <전광선 투과율>
- [0282] 광학용 필름의 광학 특성으로서, 이하의 순서로 전광선 투과율을 측정하였다.
- [0283] 공정 필름에 상당하는 경화 수지층의 양측의 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 필름을 박리 제거한 경화 수지층을 시험편으로 하고, 헤이즈미터 (닛폰 전색공업 주식회사 제조, NDH5000) 를 사용하여, 시험편을 투과한 백색광선의 투과율을 측정하고, 전광선 투과율 (%) 로 하였다.
- [0284] [실시예 1]
- [0285] 경화 수지층을 형성하기 위한 경화성 수지 조성물 E1 을 이하의 순서로 조제하였다.
- [0286] 중합체 성분 (A) 로서, 폴리아미드 수지 (PI) 의 펠릿 (카와무라 산업 주식회사 제조, 제품명 KPI-MX300F, Tg = 354 $^{\circ}\text{C}$, 중량 평균 분자량 28 만) 100 질량부를 메틸에틸케톤 (MEK) 에 용해하여, PI 의 15 질량% 용액을 조제하였다. 이어서, 이 용액에, 경화성 단량체 (B) 로서, 트리스클로데칸디메탄올디아크릴레이트 (신나카무라 화학공업 주식회사 제조, A-DCP) 122 질량부, 및 중합 개시제로서, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드 (BASF 사 제조, Irgacure819) 5 질량부를 첨가, 혼합하여, 경화성 수지 조성물 E1 을 조제하였다. 또한, 본 실시예 및 다른 실험예에 있어서 사용한 경화성 단량체 (B) 및 중합 개시제는 용제를 포함하지 않고, 모두 고형분 100 % 의 원료이다.
- [0287] 다음으로, 제 1 공정 필름으로서, 편면에 접착 용이층을 갖는 제 1 PET 필름 (토요보 주식회사 제조, 코스모샤인 PET100A-4160, 두께 100 μm) 을 사용하고, 이 PET 필름의 접착 용이층면과는 반대의 면에, 경화성 수지 조성물 E1 을 도포하고, 도막을 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3 분간 가열하여 건조시켰다.
- [0288] 또한, 이 건조된 도막 상에, 제 2 공정 필름으로서, 편면에 접착 용이층을 갖는 제 2 PET 필름 (토요보 주식회사 제조, 코스모샤인 PET50A-4160, 두께 50 μm) 을, 상기 접착 용이면과는 반대의 면이 대향하도록 적층하였다. 그리고, 벨트 컨베이어식 자외선 조사 장치 (아이그래픽스 주식회사 제조, 제품명 : ECS-401GX) 를 사용하여, 고압 수은 램프 (아이그래픽스 주식회사 제조, 제품명 : H04-L41) 로, 자외선 램프 높이 100 mm, 자외선 램프 출력 3 kW, 광선 파장 365 nm 의 조도가 400 mW/cm², 광량이 800 mJ/cm² (주식회사 오크 제작소 제조, 자외선 광량계 UV-351 로 측정) 의 조건으로, 제 2 PET 필름을 개재하여 자외선 조사하여 경화 반응을 실시하고, 두께 5 μm 의 경화 수지층을 형성하였다.
- [0289] 또한, 이 경화 수지층에 대해 가열 오븐을 사용하여, 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 가열하여 열처리를 실시함으로써, 광학용 필름을 얻었다.
- [0290] [비교예 1]
- [0291] 경화 수지층에 대해 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 가열하는 열처리를 실시하지 않는 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 광학용 필름을 얻었다.
- [0292] [비교예 2]

[0293] 폴리이미드 수지 (PI) 의 펠릿 대신에, 폴리술폰계 수지의 펠릿 (BASF 사 제조, ULTRASON S3010, $T_g = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 광학용 필름을 얻었다.

[0294] 실시예 및 비교예의 측정 결과를 표 1 에 나타낸다. 또한, 표 1 의 열처리의 란에 있어서, 「Y」 는 열처리를 실시한 것을 나타내고, 「N」 은 열처리를 실시하지 않은 것을 나타낸다.

표 1

				단위	실시예 1	비교예 1	비교예 2
열처리		180℃ 에서 1 시간 가열		—	Y	N	Y
측정 항목 및 측정 방법	DMA	손실 정점 피크 온도	제 1 피크	℃	250	250	162
			제 2 피크		—	190	—
			제 3 피크		—	130	—
		저장 탄성률 감소율		%	25	62	66
	전광선 투과율		—	%	91.1	91.1	91.0

※ 표 1 중의 약호의 의미

DMA : 동적 점탄성 측정

[0295]

[0296] 표 1 로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 의 광학용 필름에 있어서는, 피크 온도가 250 ℃ 인 손실 정점 피크만이 관찰된다. 요컨대, 실시예 1 의 광학용 필름은, 손실 정점의 피크를 하나 이상 갖고, 또한, 모든 손실 정점 피크의 피크 온도가 150 ℃ 이상이다. 이 때문에, 실시예 1 의 광학용 필름은, 저장 탄성률 감소율이 작은 것으로 할 수 있다.

[0297] 한편, 비교예 1 의 필름에 있어서는, 피크 온도가 각각, 130 ℃, 190 ℃, 및, 250 ℃ 인 손실 정점 피크가 관찰된다. 요컨대, 비교예 1 의 필름은, 손실 정점의 피크를 하나 이상 갖지만, 모든 손실 정점 피크의 피크 온도가 150 ℃ 이상은 아니다. 이 때문에, 실시예 1 의 광학용 필름에 비해, 저장 탄성률 감소율이 크다. 따라서, 비교예 1 의 필름은, 열에 의한 변형의 정도가 크고, 투명 도전층이나 가스 배리어층 등의 가열을 수반하는 형성 공정이 필요한 기능층의 형성에 사용하는 데에, 개선의 여지가 있는 것을 이해할 수 있다.

[0298] 또, 비교예 2 에서는, 중합체 성분 (A) 로서 T_g 가 180 ℃ 인 폴리술폰계 수지를 사용한 결과, 실시예 1 의 광학용 필름에 비해, 저장 탄성률 감소율이 커졌다. 따라서, 비교예 2 의 필름은 열에 의한 변형의 정도가 커, 투명 도전층이나 가스 배리어층 등의 가열을 수반하는 형성 공정이 필요한 기능층의 형성에 사용하는 데에, 개선의 여지가 있는 것을 이해할 수 있다.

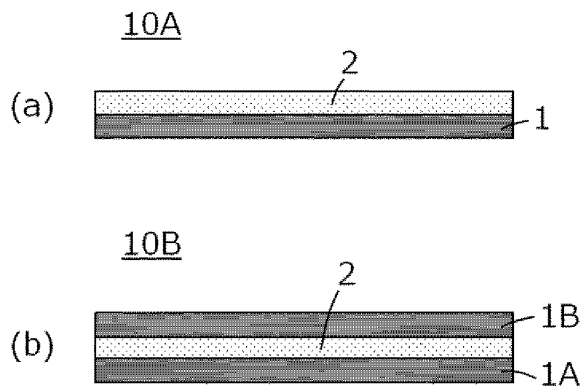
부호의 설명

[0299]

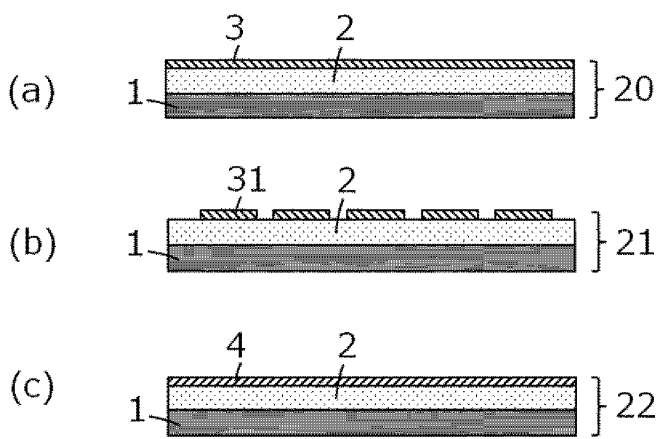
- 1, 1A, 1B : 공정 필름
- 2 : 경화 수지층
- 2a : 경화성 수지층
- 2b : 에너지선 또는 전자선 조사 후의 경화성 수지층
- 3 : 투명 도전층
- 4 : 가스 배리어층
- 10A, 10B : 광학용 필름
- 20 : 투명 도전 필름
- 21 : 투명 도전층이 패터닝된 투명 도전 필름
- 22 : 가스 배리어 필름
- 31 : 패터닝된 투명 도전층

도면

도면1



도면2



도면3

