

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-203986
(P2017-203986A)

(43) 公開日 平成29年11月16日(2017.11.16)

(51) Int.Cl.

G02B 5/30 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

F 1

G02B 5/30
C08J 5/18
C08J 5/18

テーマコード(参考)

2 H 1 4 9
4 F O 7 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2017-93947 (P2017-93947)
 (22) 出願日 平成29年5月10日 (2017.5.10)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-94596 (P2016-94596)
 (32) 優先日 平成28年5月10日 (2016.5.10)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目27番1号
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100124062
 弁理士 三上 敬史
 (72) 発明者 池内 淳一
 茨城県つくば市北原6番 住友化学株式会社内
 (72) 発明者 岸田 明子
 茨城県つくば市北原6番 住友化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光学フィルム及び光学フィルムを用いた光学部材

(57) 【要約】

【課題】黄色度を低下することのできる光学フィルムを提供する。

【解決手段】本発明に係る光学フィルムは、以下の(1)および(2)を満足する凹みについて、光学フィルムの片面及びその裏面の $10000 \mu\text{m}^2$ 当たりの個数の和が4個以下である光学フィルム。(1)凹みの深さが 200 nm 以上である。(2)凹みの 200 nm 以上の深さに存在する部分の直径が $0.7 \mu\text{m}$ 以上である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

以下の(1)及び(2)を満足する凹みについて、光学フィルムの片面及びその裏面の $10000\mu m^2$ 当たりの個数の和が4個以下である光学フィルム。

(1) 凹みの深さが200nm以上である。

(2) 凹みの200nm以上の深さに存在する部分の直径が0.7μm以上である。

【請求項 2】

以下の(1)及び(2)を満足する凹みについて、光学フィルムの片面及びその裏面の少なくとも一方の面において、 $10000\mu m^2$ 当たり0.1個以下である光学フィルム。
10

(1) 凹みの深さが200nm以上である。

(2) 凹みの200nm以上の深さに存在する部分の直径が0.7μm以上である。

【請求項 3】

屈折率が1.45～1.70である請求項1又は2記載の光学フィルム。

【請求項 4】

ポリイミド系高分子を含有する請求項1～3のいずれか1項記載の光学フィルム。

【請求項 5】

JIS K 7136：2000に準拠した全光線透過率が85%以上である請求項1～4のいずれか1項記載の光学フィルム。

【請求項 6】

請求項1～5のいずれか1項記載の光学フィルムを用いたフレキシブルデバイスの光学部材。
20

【請求項 7】

請求項1～5のいずれか1項記載の光学フィルムを用いたフレキシブルデバイスの前面板。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、光学フィルム及び該光学フィルムを用いた光学部材に関する。
30

【背景技術】**【0002】**

従来、太陽電池やディスプレイ等の各種表示部材の材料として、ガラスが用いられてきた。しかしながら、ガラスは、割れやすい、重いといった欠点があるとともに、近年のディスプレイの薄型化及び軽量化や、フレキシブル化に関して、充分な材質を有していなかった。そのため、ガラスに代わるフレキシブルデバイスの透明部材として、各種フィルムが検討されている（特許文献1）。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献1】特開2009-215412号公報
40

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

本発明者らは、ガラスに代わるフレキシブルデバイスの透明部材として、ポリイミドフィルムなどの透明樹脂フィルムを適用することを検討している。

【0005】

しかしながら、従来のポリイミド系樹脂フィルムでは黄色みがかってしまうことが多く、外観の観点でフレキシブルデバイスの前面板などの透明部材には適さない場合が多い。
50

【0006】

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、黄色度を低下することのできるフレキシブルデバイスの透明部材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

本発明に係る光学フィルムの一様態は、以下の(1)及び(2)を満足する凹みについて、光学フィルムの片面及びその裏面の $10000\mu\text{m}^2$ 当たりの個数の和が4個以下である光学フィルムである。

(1) 凹みの深さが 200nm 以上である。

(2) 凹みの 200nm 以上の深さに存在する部分の直径が $0.7\mu\text{m}$ 以上である。 10

【0008】

また、本発明に係る光学フィルムの別の様態は、以下の(1)及び(2)を満足する凹みについて、光学フィルムの片面及びその裏面の少なくとも一方の面において、 $1000\mu\text{m}^2$ 当たり 0.1 個以下である。

(1) 凹みの深さが 200nm 以上である。

(2) 凹みの 200nm 以上の深さに存在する部分の直径が $0.7\mu\text{m}$ 以上である。 10

【0009】

本発明によれば、黄色度を低減することができる。

【0010】

ここで、上記フィルムの屈折率が $1.45 \sim 1.70$ であると好ましい。 20

【0011】

また、上記フィルムは、ポリイミド系高分子を含有すると、フレキシブル性、韌性など前面板として好適な物性を得やすい傾向がある。

【0012】

また、上記フィルムは、JIS K 7136 : 2000に準拠した全光線透過率が85%以上であることが好ましい。

また、上記フィルムは、フレキシブルデバイスの前面板などの光学部材として用いることができる。

【発明の効果】**【0013】**

本発明によれば、黄色度が低い光学フィルムを提供することが可能となる。 30

【発明を実施するための形態】**【0014】**

本実施形態に係る光学フィルムは、光学フィルムの片面及びその裏面における、深さが 200nm 以上の部分の直径が $0.7\mu\text{m}$ 以上である凹みの個数の両面の和が、両面合計で $20000\mu\text{m}^2$ 当たり、4個以下である。凹みの個数の両面の和は、好ましくは1個以下、さらに好ましくは 0.5 個以下である。

さらに、本実施形態に係る光学フィルムは、深さが 200nm 以上の部分の直径が $0.7\mu\text{m}$ 以上である凹みが、光学フィルムの片面及びその裏面の少なくとも一方の面において、 $10000\mu\text{m}^2$ の面積当たり、 0.1 個以下であることが好ましい。ここで、光学フィルムの片面とは、後述する光学フィルムの製造時に基材と接していた面又はその裏面を意味する。 40

【0015】

上記部分の深さの上限は、 $2\mu\text{m}$ である。一方、上記部分の直径の上限は $30\mu\text{m}$ である。なお、上記部分の直径とは、光学フィルムの片面又はその裏面に垂直な方向から見た上記部分の外接円の直径のことである。

【0016】

光学フィルムの表面（光学フィルムの片面及びその裏面）の凹みの個数密度の評価方法は以下のとおりである。

光干渉膜厚計（（株）菱化システム社製 Micromap（MM557N - M100）

50

型)) を用いてポリイミド系高分子フィルム両面の凹凸の観察を行う。装置の設定値は以下のようにする。観察範囲は $467.96 \mu\text{m} \times 351.26 \mu\text{m}$ 、面内解像度は $0.73 \mu\text{m} / \text{pix}$ とした。画像は表面の平坦部分が $Z = 0$ となるようにし、Zレンジ - 1717.61 nm ~ 406.278 nm 、カットオフ値 $5 \mu\text{m}$ で、 680×480 ピクセルのピットマップファイルとなるようにして測定する。

```
<Optics Setup>
Wavelength: 530 white
Objective: X10
Body Tubes: 1X Body
Relay Lens: No Relay
Camera: SONY XC-ST30 1/3"
<Measurement Setup>
Field X: 640
Field Y: 480
Sampling X: 1
Sampling Y: 1
Mode: Wave
Z: -10 ~ 10 μm
```

【0017】

得られた凹凸に関する画像ファイルは画像処理ソフトウェア「Image J」を用いて以下の手順で解析し、凹みの数をカウントする。 20

(1) 8ピットグレースケールに変換する。

(2) Threshold 182で2値化する(各ピクセルにおいて、0 ~ 182は黒、183 ~ 256は白となるようにする)。

(3) (2)の処理で黒くなった箇所を凹みと定義し、AnalyzeParticlesでその数をカウントする。

(4) カウントされた凹みの数を下式によって $10000 \mu\text{m}^2$ あたりの個数密度に変換する。 25

$$(10000 \mu\text{m}^2 \text{あたりの凹みの数}) = ((3) \text{のカウント数}) \times 10000 \div 164375.6$$

上記(3)によりカウントされる凹みは、それぞれ 202 nm 以上の深さとなる部分を有し、当該部分の外接円の直径が $0.73 \mu\text{m}$ 以上となる凹みに対応する。 30

【0018】

フィルム表面が上記の形状であると、光学フィルムが同じ原料であっても、黄色度の変化がより抑制された光学フィルムを得ることができる。したがって、光学フィルムが、原料の性質、不純物、加工条件などによって黄色味を帯びやすいポリイミド系樹脂で構成された場合にも、黄色度を抑えた透明部材を得ることができる。

【0019】

上記の光学フィルムは、屈折率が通常、1.45 ~ 1.70 であり、好ましくは 1.50 ~ 1.66 である。 40

【0020】

上記の光学フィルムは、JIS K 7136 : 2000 に準拠した全光線透過率は、通常、85%以上であり、好ましくは 90% 以上である。

【0021】

上記の光学フィルムは、JIS K 7136 : 2000 に準拠した Haze が 1 以下であることができ、0.9 以下であることもできる。

【0022】

光学フィルムの厚さは、フレキシブルディスプレイの種類等に応じて適宜調整されるが、通常、 $10 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ であり、 $15 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $20 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。 50

【0023】

(フィルムの材質)

(透明樹脂)

上記光学フィルムは透明樹脂を含む。透明樹脂の例は、ポリイミド系高分子、トリアセチルセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、シクロオレフィンポリマー(COP)、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂などである。上述の透明樹脂の中でも、耐熱性、フレキシブル性、剛性に優れる点から、ポリイミド系高分子が好適である。

【0024】

(ポリイミド系高分子)

本明細書において、ポリイミドとは、イミド基を含む繰返し構造単位を含有する重合体であり、ポリアミドとは、アミド基を含む繰返し構造単位を含有する重合体である。ポリイミド系高分子とは、ポリイミド並びにイミド基及びアミド基の両方を含む繰返し構造単位を含有する重合体を示す。イミド基及びアミド基の両方を含む繰返し構造単位を含有する重合体の例としては、ポリアミドイミドが挙げられる。

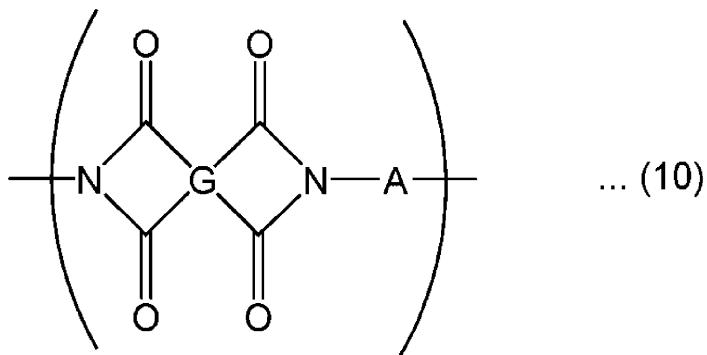
【0025】

本実施形態に係るポリイミド系高分子は、後述するテトラカルボン酸化合物とジアミン化合物とを主な原料として製造することができ、式(10)で表される繰り返し構造単位を有する。ここで、Gは4価の有機基であり、Aは2価の有機基である。G及び/又はAが異なる、2種類以上の式(10)で表される構造を含んでいてもよい。

また、本実施形態に係るポリイミド系高分子は、得られるポリイミド系高分子フィルムの各種物性を損なわない範囲で、式(11)～式(13)で表される構造を含んでいてもよい。

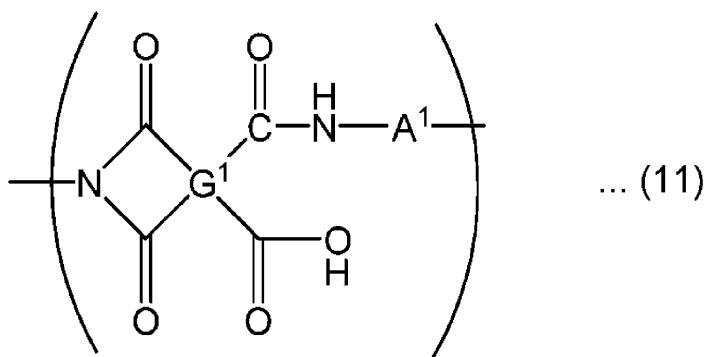
【0026】

【化1】



... (10)

【化2】



... (11)

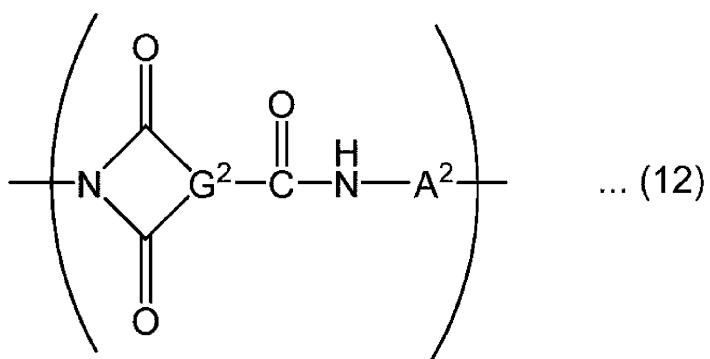
10

20

30

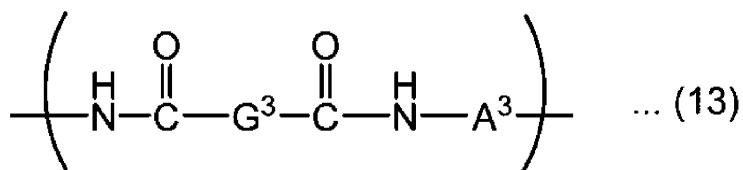
40

【化3】



10

【化4】



【0027】

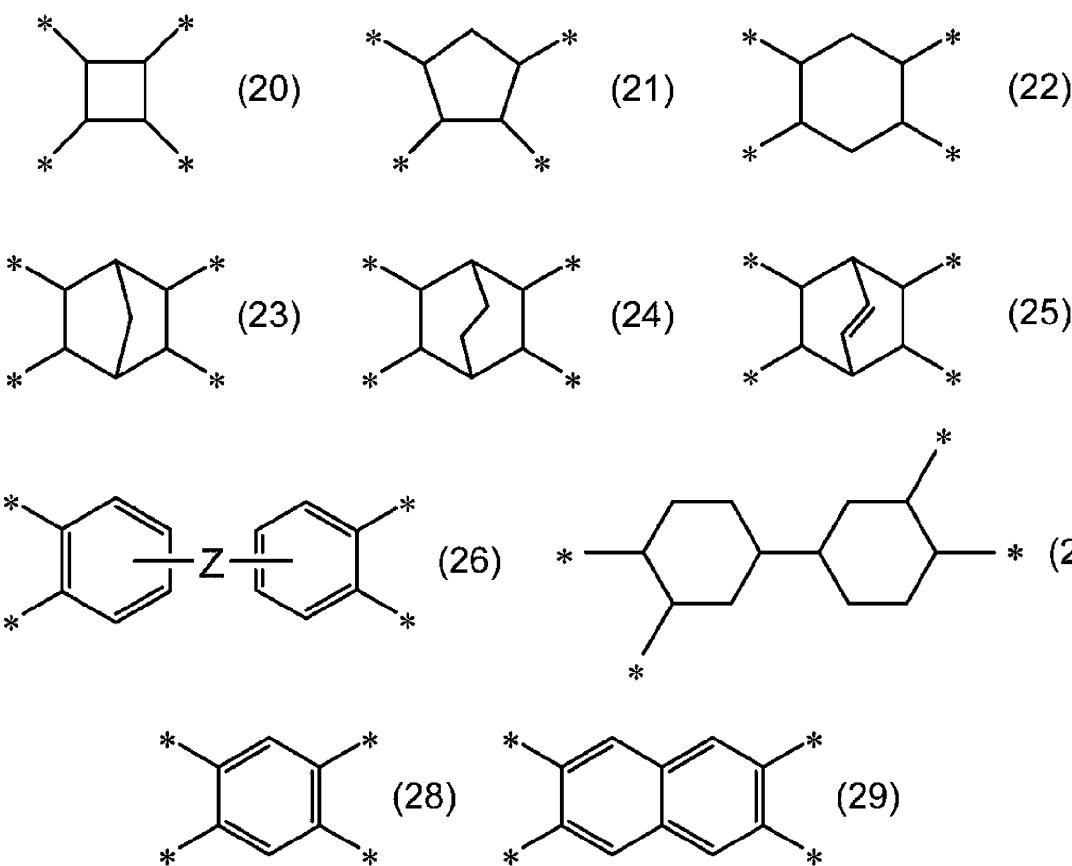
G 及び G¹ は 4 倍の有機基であり、好ましくは炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基又はフッ素置換された炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数 4 ~ 40 の有機基であり、式(20) ~ 式(29)で表される基並びに 4 倍の炭素数 6 以下の鎖式炭化水素基が例示される。式中の * は結合手を表し、Z は、単結合、-O-、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-Ar-、-SO₂-、-CO-、-O-Ar-O-、-Ar-O-Ar-、-Ar-CH₂-Ar-、-Ar-C(CH₃)₂-Ar- 又は -Ar-SO₂-Ar- を表す。Ar はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基を表し、具体例としてはフェニレン基、ナフチレン基、フルオレン環を有する基が挙げられる。得られるフィルムの黄色度を抑制しやすいことから、なかでも、式(20) ~ 式(27)で表される基が好ましい。

20

30

【0028】

【化5】



【0029】

G^2 は 3 倍の有機基であり、好ましくは炭化水素基又はフッ素置換された炭化水素基で置換されていてもよい有機基であり、式(20)～式(29)で表される基の結合手のいずれか 1 つが水素原子に置き換わった基並びに 3 倍の炭素数 6 以下の鎖式炭化水素基が例示される。

【0030】

G^3 は 2 倍の有機基であり、好ましくは炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基又はフッ素置換された炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数 4 ~ 40 の有機基であり、式(20)～式(29)で表される基の結合手のうち、隣接しない 2 つが水素原子に置き換わった基及び炭素数 6 以下の鎖式炭化水素基が例示される。

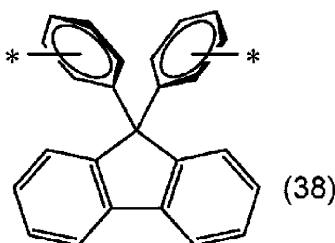
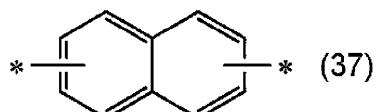
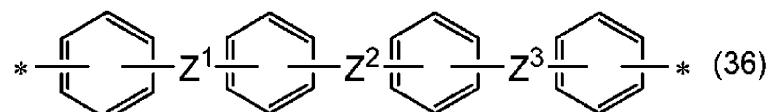
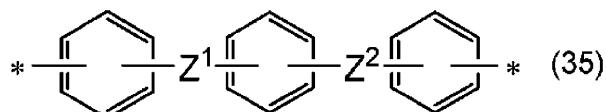
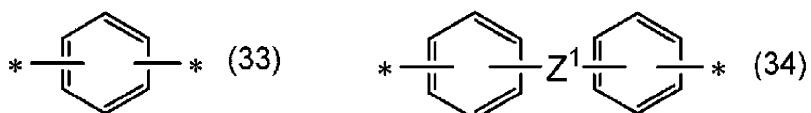
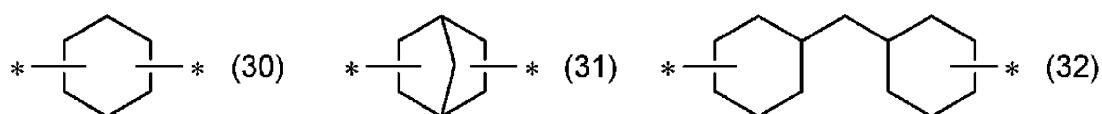
【0031】

A 、 A^1 、 A^2 、 A^3 はいずれも 2 倍の有機基であり、好ましくは炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基又はフッ素置換された炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数 4 ~ 40 の有機基であり、式(30)～式(38)で表される基；それらがメチル基、フルオロ基、クロロ基もしくはトリフルオロメチル基で置換された基並びに炭素数 6 以下の鎖式炭化水素基が例示される。

式中の * は結合手を表し、 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 は、互いに独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ を表す。1 つの例は、 Z^1 及び Z^3 が $-O-$ であり、かつ、 Z^2 が $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 又は $-SO_2-$ である。 Z^1 と Z^2 、及び、 Z^2 と Z^3 は、それぞれ、各環に対してメタ位又はパラ位であることが好ましい。

【0032】

【化6】



10

20

30

40

50

【0033】

本実施形態に係るポリアミドは、式(13)で表される繰り返し構造単位を主とする重合体である。好ましい例及び具体例は、ポリイミド系高分子におけるG³及びA³と同じである。G³及び/又はA³が異なる、2種類以上の式(13)で表される構造を含んでいてもよい。

【0034】

ポリイミド系高分子は、例えば、ジアミンとテトラカルボン酸化合物(テトラカルボン酸二無水物等)との重縮合によって得られ、例えば特開2006-199945号公報又は特開2008-163107号公報に記載されている方法にしたがって合成することができる。ポリイミドの市販品としては、三菱瓦斯化学(株)製ネオブリムなどを挙げることができる。

【0035】

ポリイミドの合成に用いられるテトラカルボン酸化合物としては、芳香族テトラカルボン酸二無水物等の芳香族テトラカルボン酸化合物及び脂肪族テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸化合物が挙げられる。テトラカルボン酸化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。テトラカルボン酸化合物は、二無水物の他、酸クロライド化合物等のテトラカルボン酸化合物類縁体であってもよい。

【0036】

芳香族テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物、1,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(2,3-

-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、4,4'-(*p*-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物、4,4'-(*m*-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物及び2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物が挙げられ、好ましくは4,4'-(オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物、1,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、4,4'-(*p*-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物及び4,4'-(*m*-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

10

20

30

【0037】

脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、環式又は非環式の脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物とは、脂環式炭化水素構造を有するテトラカルボン酸二無水物であり、その具体例としては、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブantanテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物等のシクロアルカンテトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシリ3,3'-4,4'-テトラカルボン酸二無水物及びこれらの位置異性体が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。非環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、1,2,3,4-ブantanテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-ペンantanテトラカルボン酸二無水物等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

30

【0038】

テトラカルボン酸二無水物の中でも、高透明性及び低着色性の観点から、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物及び4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物が好ましい。

40

【0039】

なお、本実施形態に係るポリイミド系高分子は、得られるポリイミド系高分子フィルムの各種物性を損なわない範囲で、上記のポリイミド合成に用いられるテトラカルボン酸の無水物に加えて、テトラカルボン酸、トリカルボン酸及びジカルボン酸並びにそれらの無水物及び誘導体を更に反応させたものであってもよい。

50

【0040】

トリカルボン酸化合物としては、芳香族トリカルボン酸、脂肪族トリカルボン酸及びそれらの類縁の酸クロライド化合物、酸無水物等が挙げられ、2種以上を併用してもよい。具体例としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸の無水物；2,3,6-ナフタレントリカルボン酸-2,3-無水物；フタル酸無水物と安息香酸とが単結合、-O-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-SO₂-もしくはフェニレン基で連結された化合物が挙げられる。

【0041】

ジカルボン酸化合物としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸及びそれらの類縁の酸クロライド化合物、酸無水物等が挙げられ、2種以上を併用してもよい。

具体例としては、テレフタル酸；イソフタル酸；ナフタレンジカルボン酸；4,4'-ビフェニルジカルボン酸；3,3'-ビフェニルジカルボン酸；炭素数8以下である鎖式炭化水素、のジカルボン酸化合物及び2つの安息香酸が単結合、-O-、-CH₂-、-C(C_H₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-SO₂-もしくはフェニレン基で連結された化合物が挙げられる。

【0042】

ポリイミドの合成に用いられるジアミンとしては、脂肪族ジアミン、芳香族ジアミン又はそれらの混合物でもよい。なお、本実施形態において「芳香族ジアミン」とは、アミノ基が芳香環に直接結合しているジアミンを表し、その構造の一部に脂肪族基又はその他の置換基を含んでいてもよい。芳香環は単環でも縮合環でもよく、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環及びフルオレン環等が例示されるが、これらに限定されるわけではない。これらの中でも、好ましくはベンゼン環である。また「脂肪族ジアミン」とは、アミノ基が脂肪族基に直接結合しているジアミンを表し、その構造の一部に芳香環やその他の置換基を含んでいてもよい。

10

【0043】

脂肪族ジアミンとしては、例えば、ヘキサメチレンジアミン等の非環式脂肪族ジアミン及び1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ノルボルナンジアミン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン等の環式脂肪族ジアミン等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

20

【0044】

芳香族ジアミンとしては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,4-トルエンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン等の、芳香環を1つ有する芳香族ジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ジメチルベンジン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アミノ-3-フルオロフェニル)フルオレン等の、芳香環を2つ以上有する芳香族ジアミンが挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

30

【0045】

上記ジアミンの中でも、高透明性及び低着色性の観点からは、ビフェニル構造を有する芳香族ジアミンからなる群から選ばれる1種以上を用いることが好ましい。2,2'-ジメチルベンジン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル及び4,4'-ジアミノジフェニルエーテルからなる群から選ばれる1種以上を用いることがさらに好ましく、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジンが含まれることがよりさらに好ましい。

40

50

【0046】

式(10)、式(11)～式(13)で表される繰り返し構造単位を少なくとも1種含む重合体であるポリイミド系高分子及びポリアミドは、ジアミンと、テトラカルボン酸化合物(酸クロライド化合物、テトラカルボン酸二無水物等のテトラカルボン酸化合物類縁体)、トリカルボン酸化合物(酸クロライド化合物、トリカルボン酸無水物等のトリカルボン酸化合物類縁体)及びジカルボン酸化合物(酸クロライド化合物等のジカルボン酸化合物類縁体)からなる群に含まれる少なくとも1種類の化合物との重縮合生成物である縮合型高分子である。出発原料としては、これらに加えて、さらにジカルボン酸化合物(酸クロライド化合物等の類縁体を含む)を用いることもある。式(11)で表される繰り返し構造単位は、通常、ジアミン類及びテトラカルボン酸化合物から誘導される。式(12)で表される繰り返し構造単位は、通常、ジアミン及びトリカルボン酸化合物から誘導される。式(13)で表される繰り返し構造単位は、通常、ジアミン及びジカルボン酸化合物から誘導される。ジアミン及びテトラカルボン酸化合物の具体例は、上述のとおりである。

10

【0047】

本実施形態に係るポリイミド系高分子及びポリアミドにおいて、その標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、10,000～500,000であり、好ましくは50,000～500,000であり、さらに好ましくは100,000～400,000である。ポリイミド系高分子及びポリアミドの重量平均分子量が過度に小さいと、フィルム化した際の耐屈曲性が低下する傾向がある。ポリイミド系高分子及びポリアミドの重量平均分子量が大きいほどフィルム化した際に高い耐屈曲性を発現しやすい傾向があるが、ポリイミド系高分子及びポリアミドの重量平均分子量が大きすぎると、ワニスの粘度が高くなり、加工性が低下する傾向がある。

20

【0048】

ポリイミド系高分子及びポリアミドは、含フッ素置換基を含むことにより、フィルム化した際の弾性率が向上するとともに、YI値が低減される傾向がある。フィルムの弾性率が高いと、キズ及びシワ等の発生が抑制される傾向がある。フィルムの透明性の観点から、ポリイミド系高分子及びポリアミドは、含フッ素置換基を有することが好ましい。含フッ素置換基の具体例としては、フルオロ基及びトリフルオロメチル基が挙げられる。

30

【0049】

ポリイミド系高分子及びポリアミドにおけるフッ素原子の含有量は、ポリイミド系高分子又はポリアミドの質量を基準として、好ましくは1質量%以上40質量%以下であり、さらに好ましくは5質量%以上40質量%以下である。

【0050】

(無機粒子)

本実施形態に係る光学フィルムは、前記のポリイミド系高分子及び/又はポリアミドに加えて、無機粒子等の無機材料を更に含有していてもよい。

【0051】

無機材料として好ましくは、シリカ粒子、オルトケイ酸テトラエチル(TEOS)等の4級アルコキシラン等のケイ素化合物が挙げられ、ワニス安定性の観点から、シリカ粒子が好ましい。

40

【0052】

シリカ粒子の平均一次粒子径は、好ましくは10～100nm、さらに好ましくは20～80nmである。シリカ粒子の平均一次粒子径が100nm以下であると透明性が向上する傾向がある。シリカ粒子の平均一次粒子径が10nm以上であると、シリカ粒子の凝集力が弱まるために取り扱い易くなる傾向がある。

【0053】

本実施形態に係るシリカ微粒子は、有機溶剤等にシリカ粒子を分散させたシリカゾルであっても、気相法で製造したシリカ微粒子粉末を用いてもよいが、ハンドリングが容易であることからシリカゾルであることが好ましい。

50

【0054】

光学フィルム中のシリカ粒子の平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）による観察で求めることができる。光学フィルムを形成する前のシリカ粒子の粒度分布は、市販のレーザー回折式粒度分布計により求めることができる。

【0055】

本実施形態に係る光学フィルムにおいて、無機材料の含有率は、光学フィルムの総質量に対して、0質量%以上90質量%以下であり、好ましくは10質量%以上60質量%以下であり、さらに好ましくは20質量%以上50質量%以下である。ポリイミド系高分子及びポリアミドとケイ素材料などの無機材料との配合比が上記の範囲内であると、光学フィルムの透明性及び機械的強度を両立させやすい傾向がある。

10

【0056】

(紫外線吸収剤)

光学フィルムは、1種又は2種以上の紫外線吸収剤を含有していてもよい。適切な紫外線吸収剤を配合することによって、下層の部材を紫外線のダメージから保護することが可能となる。紫外線吸収剤は、樹脂材料の分野で紫外線吸収剤として通常用いられているものから、適宜選択することができる。紫外線吸収剤は、400nm以下の波長の光を吸収する化合物を含んでいてもよい。紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系化合物、サリシレート系化合物、ベンゾトリニアゾール系化合物、及びトリアジン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。このような紫外線吸収剤を含む樹脂は、黄色みを帯びやすく、本発明の効果を奏しやすい傾向がある。

20

なお、本明細書において、「系化合物」とは、当該「系化合物」が付される化合物の誘導体を指す。例えば、「ベンゾフェノン系化合物」とは、母体骨格としてのベンゾフェノンと、ベンゾフェノンに結合している置換基とを有する化合物を指す。

【0057】

(他の添加剤)

光学フィルムは、透明性及び屈曲性を損なわない範囲で、更に他の添加剤を含有していてもよい。他の成分としては、例えば、酸化防止剤、離型剤、安定剤、ブルーイング剤、難燃剤、滑剤、増粘剤及びレベリング剤等が挙げられる。

【0058】

樹脂成分及び無機材料以外の成分は、光学フィルムの質量に対して、0%以上20質量%以下であることが好ましい。さらに好ましくは0%超10質量%以下である。

30

【0059】

このような光学フィルムによれば、JIS K 7373:2006に準拠した黄色度YIを十分低くすることができる。たとえば、黄色度YIを2.0以下とすることができる。

【0060】

(製造方法)

次に、透明樹脂がポリイミド系高分子の場合を例に、本実施形態の光学フィルムの製造方法の一例を説明する。

【0061】

本実施形態に係る紫外線吸収フィルムの作成に用いるワニスは、例えば、前記テトラカルボン酸化合物、前記ジアミン及び前記のその他の原料から選択して反応させて得られる、ポリイミド系高分子及び/又はポリアミドの反応液、前記溶媒並びに必要に応じて用いられる前記紫外線吸収剤及び前記その他添加剤を混合、攪拌することにより調製することができる。ポリイミド系高分子等の反応液に変えて、購入したポリイミド系高分子等の溶液や、購入した固体のポリイミド系高分子等の溶液を用いてもよい。

40

【0062】

次いで、公知のロール・ツー・ロールやバッチ方式により、樹脂基材、SUSベルト、又はガラス基材上に、上記のワニスを塗布して塗膜を形成し、その塗膜を乾燥して、基材から剥離することによって、フィルムを得る。剥離後に更にフィルムの乾燥を行ってもよ

50

い。

【0063】

塗膜の乾燥は、温度50～350にて、適宜、空気中、不活性雰囲気あるいは減圧の条件下に溶媒を蒸発させることにより行う。

【0064】

ここで、上述の光学フィルムを得るために、ワニス塗布前の基材の表面粗さを低く制御することが重要である。具体的には、ISO25178に規定される基材の表面の算術平均高さSaが、1nm以上20nm以下であることが好ましく、2nm以上10nm以下であることがより好ましい。

【0065】

また、上述の光学フィルムを得るために、ワニスを乾燥させる工程の初期に、40～70の温度で加熱することが好ましい。アプリケータやダイが塗工時に液面に接触するときにワニス表面に微小な凹凸を生じることがあるが、40～70の温度の熱処理を加えることによってワニス表面の微小な凹凸が緩和し、乾燥後に得られる光学フィルムの自由表面（基材とは反対の面）に不要な凹みが生じることを抑制することができる。

基材乾燥時の基材の振動や気流なども自由表面形状が荒れる要因になるため、振動や気流を抑えることが好ましい。

乾燥工程中、ワニスの内部に対流が生じ、結果として自由表面の凹みを発生することがある。対流を抑制することが自由表面の凹凸を抑えるのに好ましい。対流を抑制するためには、乾燥中の基材、環境の温度勾配がないようにすることが好ましく、溶媒が緩やかに乾燥するように風量を低く設定することも好ましい。

【0066】

基材の表面粗さが十分に低いと、乾燥後の光学フィルムにおいて、基材と接した基材表面側の凹みの個数密度を減らせるのみならず、乾燥後の光学フィルムの自由表面（基材と接した面と反対の面）の凹みの個数密度も減らすことができる。また、ワニスの対流は自由表面の凹凸の原因となるが、基材の表面粗さや異物なども対流に影響するため、自由表面の凹みの個数密度も、乾燥過程において、基材面側の表面粗さの影響を受けると考えられる。

【0067】

基材は製膜した光学フィルムと適度な密着性を持つことが好ましい。密着性が低すぎると、乾燥中に剥離してしまい、折れなどの原因になることがある。一方、密着性が高すぎると、製膜後に剥離できない場合がある。基材の表面粗さは密着性に影響するため、材質と表面粗さを適切に選択することが好ましい。

【0068】

密着性が高すぎる場合、基材へ塗布する前のワニスに剥離剤を添加してもよいが、剥離剤を添加すると、光学フィルムの光学物性に悪影響を与える場合がある。

【0069】

樹脂基材の例としては、PET、PEN、ポリイミド、ポリアミドイミドなどが挙げられる。

耐熱性に優れた樹脂が好ましい。ポリイミド系高分子フィルムの場合、PET基材がフィルムとの密着性及びコストの観点で好ましい。

【0070】

フレキシブルデバイスの光学部材として用いる場合には、光学フィルムのYIは、外観、省エネ等の観点で重要なパラメータである。特に前面板に用いる場合には、デバイスの外観に直接影響するので重要である。なかでも、画像表示装置の前面板に用いる場合は、視認性に大きく影響するので、本発明の光学フィルムを好適に用いることができる。

【0071】

YIには、例えば、フィルムの膜厚、樹脂の種類、添加剤の種類や量などが影響することがある。特にポリイミド系高分子を含むフィルムにおいては、乾燥温度、紫外線吸収剤の種類や添加量などがYIに影響しやすい傾向がある。乾燥温度が高い場合にYIが高く

10

20

30

40

50

なりやすい傾向があり、特に 220 を越えると YI が高くなりやすい傾向がある。一方、乾燥温度が低いと溶媒を除きにくい傾向があり、特に 190 より低いと、残溶媒量が大きくなる場合がある。

【0072】

(用途)

このような光学フィルムは、低い黄色度 YI を有するので、フレキシブルデバイスの前面板などの光学部材として好適に使用することができる。

【0073】

フレキシブルデバイスの例としては、画像表示装置（フレキシブルディスプレイ、電子ペーパーなど）、太陽電池などが挙げられる。フレキシブルディスプレイは、たとえば、装置表面側から順に、前面板／偏光板保護フィルム／偏光板／偏光板保護フィルム／タッチセンサーフィルム／有機EL素子層／ TFT 基板という構成が挙げられ、構成の装置表面、その裏面及び各層間に、ハードコート層、粘着層、接着層、位相差層などを含んでもよい。かかるフレキシブルディスプレイは、タブレット PC、スマートフォン、携帯ゲーム機などの画像表示部として用いることができる。10

【0074】

また、この光学フィルムの表面に、紫外線吸収層、ハードコート層、粘着層、色相調整層、屈折率調整層などの種々の機能層を付加した積層体とすることもできる。

【実施例】

【0075】

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。20

【0076】

(実施例 1)

(ワニス 1 の処方)

390 のガラス転移温度を有するポリイミド系高分子（三菱ガス化学（株）製「ネオプリム C - 6A20 - G」）を準備した。このポリイミド系高分子の濃度 22 質量 % のブチロラクトン溶液（溶液粘度 108.5 Pa·s）、ブチロラクトンに固形分濃度 30 質量 % のシリカ粒子を分散した分散液、及び、アミノ基を有するアルコキシランのジメチルアセトアミド溶液を混合し、30 分間攪拌して混合溶液であるワニス 1 を得た。シリカ粒子とポリイミド系高分子の質量比が 30 : 70 で、アミノ基を有するアルコキシランの量がシリカ粒子及びポリイミド系高分子の合計 100 質量部に対して 1.67 質量部であった。30

【0077】

(製膜)

上記方法にて作製したワニス 1 を基材としての PET フィルム（東洋紡（株）製 A4100：表面の算術平均高さ $S_a = 4.2 \text{ nm}$ ）にキャスト製膜し、50° で 30 分、140° で 10 分熱処理してポリイミド系高分子フィルムを得た。得られたポリイミド系高分子フィルムを PET フィルムから剥離し、さらに窒素下 210° で 1 時間熱処理した。得られたポリイミド系高分子フィルムの厚みは 50 μm 、屈折率は 1.57 であった。40

【0078】

(実施例 2)

実施例 1 と同様の処方で、製造日の異なるネオプリム溶液（濃度 22.3 質量 %、溶液粘度 89.8 Pa·s）を用いてワニス 2 を調整し、作製したワニス 2 を基材としての PET フィルム（東洋紡（株）製 A4100：表面の算術平均高さ $S_a = 4.2 \text{ nm}$ ）にキャスト製膜し、50° で 30 分、140° で 10 分熱処理してポリイミド系高分子フィルムを得た。得られたポリイミド系高分子フィルムを PET フィルムから剥離し、さらに窒素下 210° で 1 時間熱処理した。得られたポリイミド系高分子フィルムの厚みは 50 μm 、屈折率は 1.57 であった。

得られたポリイミド系高分子フィルムは、ポリイミドの若干の色味の違いにより、YI

10

20

30

40

50

が実施例 1 とはことなる結果となった。

【0079】

(比較例 1)

実施例 1 と同じワニスを用い、基材としての P E T フィルムを東洋紡（株）製 E 5 0 0 1（表面の算術平均高さ S a = 2 1 . 2 n m ）に変更した以外は実施例 1 と同様にしてポリイミド系高分子フィルムを得た。

【0080】

(比較例 2)

実施例 2 と同じワニスを用い、基材としての P E T フィルムを東洋紡（株）製 E 5 0 0 1（表面の算術平均高さ S a = 2 1 . 2 n m ）に変更した以外は実施例 2 と同様にしてポリイミド系高分子フィルムを得た。 10

【0081】

(ポリイミド系高分子フィルムの Y I の評価)

実施例のフィルムの黄色度（Y e l l o w I n d e x : Y I ）を、 J I S K 7 3 7 3 : 2 0 0 6 に準拠して日本分光（株）製の紫外可視近赤外分光光度計 V - 6 7 0 によって測定した。サンプルがない状態でバックグラウンド測定を行った後、フィルムをサンプルホルダーにセットして、 3 0 0 n m ~ 8 0 0 n m の光に対する透過率測定を行い、 3 刺激値（X、Y、Z）を求めた。Y I を、下記の式に基づいて算出した。

$$Y I = 1 0 0 \times (1 . 2 7 6 9 X - 1 . 0 5 9 2 Z) / Y$$

【0082】

(ポリイミド系高分子フィルムの全光線透過率 T r の評価)

フィルムの全光線透過率は、 J I S K 7 1 3 6 : 2 0 0 0 に準拠して、スガ試験機（株）製の全自动直読ヘーベズコンピューター H G M - 2 D P により測定した。 20

【0083】

(ポリイミド系高分子フィルムの表面の凹みの個数密度の評価)

前記のとおり、光干渉膜厚計（（株）菱化システム社製 M i c r o m a p (M M 5 5 7 N - M 1 0 0 型) ）を用いてポリイミド系高分子フィルム両面の観察を行った。 30

【0084】

得られた凹凸に関する画像ファイルは画像処理ソフトウェア「 I m a g e J 」を用いて前記の手順で解析し、 2 0 2 n m 以上の深さとなる部分の直径が 0 . 7 3 μ m 以上となる凹みの数をカウントした。 30

【0085】

(P E T フィルムの表面の算術平均高さ S a の評価)

上述の光干渉膜厚計（（株）菱化システム社製 M i c r o m a p (M M 5 5 7 N - M 1 0 0 型) ）を用い、ポリイミド系高分子フィルムと同様の条件で表面の凹凸の観察を行い、得られたデータに基づいて表面の算術平均高さ（ S a ）を求めた。 40

【0086】

これらの結果を表 1 に示す。ワニス 1 及びワニス 2 ともに、凹み個数を少なくして作製したフィルムの方が、Y I は低い数値であった。

【0087】

(実施例 3)

ポリイミド（河村産業（株）製 K P I - M X 3 0 0 F (1 0 0) ）を準備した。このポリイミドを N , N - ジメチルアセトアミド及び - ブチロラクトンの 9 : 1 の混合溶媒に溶解し、さらに U V 吸収剤として住化ケムテックス（株）製 S u m i s o r b 3 5 0 をポリイミド 1 0 0 質量部に対して 0 . 8 質量部添加し、ワニス 3 (ポリイミドの濃度 1 7 質量 %) を調製した。このワニスを、基材としての P E T フィルム（東洋紡（株） A 4 1 0 0 : 表面の算術平均高さ S a = 4 . 2 n m ）にキャスト製膜し、 5 0 から 7 0 で 6 0 分熱処理した。形成された透明樹脂フィルムを P E T フィルム剥離し、剥離した透明樹脂フィルムを、大気雰囲気下、 2 0 0 、 4 0 分の条件で加熱して乾燥させた。フィルムの厚みは 7 9 μ m 、屈折率は 1 . 5 6 であった。 50

【0088】

【表1】

	ワニス	PET基材	PET基材の表面のSa [nm]	凹み個数密度(自由表面側) [1/10000 μm ²]	凹み個数密度(基材表面側) [1/10000 μm ²]	YI [-]	全光線透過率 [%]
実施例1	ワニス1	東洋紡A4100	4.2	<0.1	<0.1	1.9	92.3
比較例1	ワニス1	東洋紡E5001	21.2	0.2	5.2	2.4	92.3
実施例2	ワニス2	東洋紡A4100	4.2	<0.1	0.4	1.3	92.3
比較例2	ワニス2	東洋紡E5001	21.2	0.7	3.9	1.7	92.5
実施例3	ワニス3	東洋紡A4100	4.2	<0.1	<0.1	2.0	92.0

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H149 AA01 AB06 FA12Z FA15Z FA42Z FD03 FD09 FD48
4F071 AA09 AA14 AA33 AA45 AA46 AA50 AA60 AF30Y AF31Y AF34Y
AH19 BC08 BC10 BC13