

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年7月26日(26.07.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/134976 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 5/18 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01) *G09F 9/00* (2006.01)

株式会社内 Ibaraki (JP). 桜井 孝至(SAKURAI Takashi); 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 番 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/001973

(22) 国際出願日: 2017年1月20日(20.01.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).

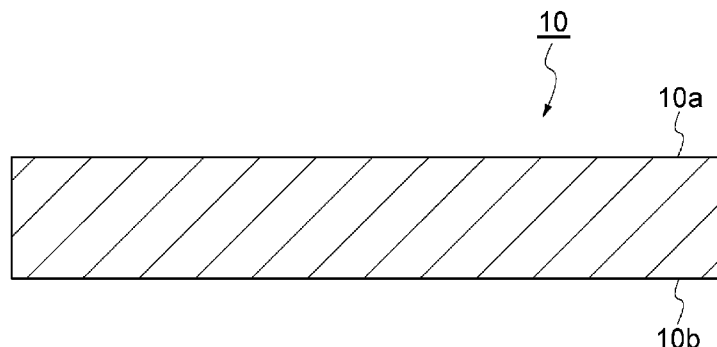
(72) 発明者: 安井 未央(YASUI Mio); 〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学株式会社内 Ehime (JP). 野殿 光紀(NODONO Mitsunori); 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 番 住友化学

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,

(54) Title: RESIN FILM, LAYERED PRODUCT, OPTICAL MEMBER, DISPLAY MEMBER, AND FRONT PANEL

(54) 発明の名称: 樹脂フィルム、積層体、光学部材、表示部材及び前面板



(57) Abstract: A resin film 10 comprising a polyimide-based polymer is disclosed. When examined by a light irradiation test in which the resin film 10 is irradiated with given light from the main surface 10a side, the resin film satisfies the following requirements: (i) the resin film after the light irradiation test has a transmittance for 550-nm light of 85% or higher; and (ii) the resin film before the light irradiation test has a yellowness of 5 or less and the resin film has a difference in yellowness before and after the light irradiation test of less than 2.5.

(57) 要約: ポリイミド系高分子を含有する樹脂フィルム 10 が開示される。樹脂フィルム 10 に主面 10 a 側から所定の光を照射する光照射試験を行ったときに、樹脂フィルムが以下の条件: (i) 光照射試験後の当該樹脂フィルムが、550 nm の光に対する 85% 以上の透過率を有する、及び、(ii) 光照射試験前の当該樹脂フィルムが 5 以下の黄色度を有し、当該樹脂フィルムの光照射試験前後での黄色度の差が 2.5 未満である、を満たす。

RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

樹脂フィルム、積層体、光学部材、表示部材及び前面板

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂フィルム、積層体、光学部材、表示部材及び前面板に関する。

背景技術

[0002] 従来、太陽電池又はディスプレイ等の各種表示装置を構成する表示部材の基材、光学部材の基材及び前面板の材料として、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った。また、近年のディスプレイの薄型化、軽量化及びフレキシブル化に際して、ガラス基材又はガラス前面板は、十分な材質特性を有していなかった。そのため、ガラスに代わる材料又は基材として、アクリル系樹脂、及び樹脂に耐擦傷性を付与した積層体が検討されている。ポリイミド及びシリカを含むハイブリッドフィルムのような有機材料と無機材料の複合材料も検討されている（例えば、特許文献1、2参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2008-163309号公報

特許文献2：米国特許第8207256号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明者らの知見によれば、ポリイミド系高分子を含有する樹脂フィルムは、高い透明性を有しながら、優れた屈曲性を達成することができる。しかし、ポリイミド系高分子を含有する樹脂フィルムは、屈曲時にコントラスト及び色相の変化を生じることがあり、この点で更に改善が必要であった。フレキシブルデバイスの表示部材の基材、光学部材の基材及び／又は前面板の

用途に適用される樹脂フィルムには、屈曲時の良好な視認性を有することが求められる。

[0005] そこで、本発明の主な目的は、ポリイミド系高分子を含有し、かつ高い透明性を有する樹脂フィルムに関して、屈曲時の視認性を改善することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一態様に係る樹脂フィルムは、ポリイミド系高分子を含有する。この樹脂フィルムから5 cmの距離に設けられた出力40 Wの光源によって、当該樹脂フィルムに当該樹脂フィルムの一方の主面側から313 nmの光を24時間照射する光照射試験を行ったときに、当該樹脂フィルムが以下の条件を満たす。

(i) 光照射試験後の当該樹脂フィルムが、550 nmの光に対する85%以上の透過率を有する、及び、

(ii) 光照射試験前の樹脂フィルムが5以下の黄色度を有し、当該樹脂フィルムの光照射試験前後での黄色度の差が2.5未満である

[0007] これら条件(i)及び(ii)を満たす樹脂フィルムは、屈曲時にコントラスト又は色相の変化を生じ難く、良好な視認性を維持することができる。

[0008] 本発明は、上記樹脂フィルムと、該樹脂フィルムの少なくとも一方の面側に設けられた機能層とを有する積層体を提供する。機能層は、紫外線吸収、粘着性、及び表面に高硬度を発現する機能からなる群から選択される少なくとも1種の機能を有する層であってもよい。

[0009] 上記積層体は、樹脂フィルムと機能層との間に設けられたプライマー層を更に有していてもよい。

[0010] 本発明の一態様に係る光学部材又は表示部材の基材、及び前面板は、上記樹脂フィルム又は積層体を有する。これらは、フレキシブルデバイスに適用されたときに、屈曲時の優れた視認性に寄与することができる。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、ポリイミド系高分子を含有する透明樹脂フィルムに関し

て、屈曲時の視認性を改善することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]樹脂フィルムの一実施形態を示す断面図である。

[図2]積層体の一実施形態を示す断面図である。

[図3]積層体の一実施形態を示す断面図である。

[図4]表示装置の一実施形態を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではない。各図において、同一又は対応する要素には同一符号を付し、重複する説明は省略することがある。

[0014] [樹脂フィルム]

図1は、樹脂フィルムの一実施形態を示す断面図である。図1に示す樹脂フィルム10は、ポリイミド系高分子を含有し、対向する一对の主面10a及び10bを有する。

[0015] 樹脂フィルム10から5cmの距離に設けられた出力40Wの光源によって、樹脂フィルム10に主面10a側から313nmの光を24時間照射する光照射試験を行ったときに、樹脂フィルム10が以下の条件：

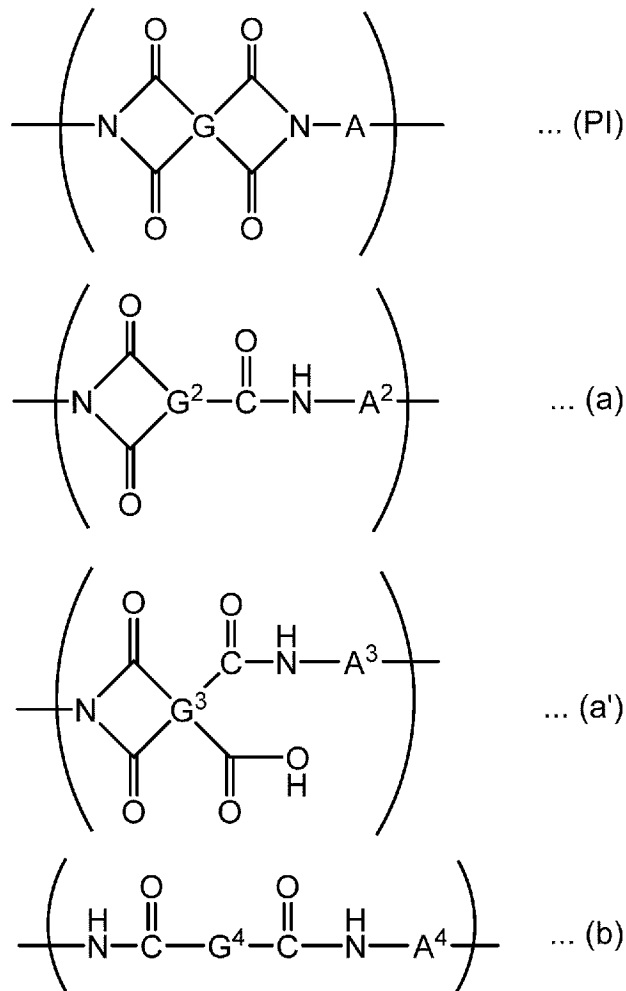
(i) 光照射試験後の樹脂フィルムが、550nmの光に対する85%以上の透過率を有する、及び、

(ii) 光照射試験前の樹脂フィルムが5以下の黄色度(YI値)を有し、樹脂フィルムの光照射試験前後での黄色度の差が2.5未満である、を満たす。これら条件(i)及び(ii)を満たす樹脂フィルムは、屈曲時にコントラスト又は色相の変化を生じ難く、良好な視認性を維持することができる。

[0016] 条件(i)及び(ii)を満たす樹脂フィルムは、例えば、高い透明性を有するポリイミド系高分子を使用するとともに、紫外線吸収剤を樹脂フィルム中に含ませることにより、容易に得ることができる。高い透明性を有するポリイミド系高分子、及び紫外線吸収剤の具体例に関しては、後述される。

- [0017] 光照射試験後の樹脂フィルム10の550nmの光に対する透過率は、90%以上であることが好ましく、また通常100%以下であり、95%以下であってもよい。光照射試験後の樹脂フィルム10のヘイズは、0.9以下であることが好ましく、また0.1以上であってもよい。光照射試験前の樹脂フィルム10が、550nmの光に対する85%以上の透過率を有していてもよい。樹脂フィルムの所定の波長の光に対する透過率は、樹脂フィルムに入射した所定の波長の光の強度に対する、樹脂フィルムを透過した同波長の光の強度の比率を意味する。ヘイズは、JIS K 7105:1981に準拠して測定することができる。透過率、及びヘイズの測定方法の詳細は、後述の実施例において説明される。
- [0018] 光照射試験前の樹脂フィルム10の黄色度は、4以下であることが好ましく、3以下であることがより好ましく、0.5以上であってもよい。光照射試験前の黄色度が Y_{I_0} で、光照射後の黄色度が Y_{I_1} であるとき、樹脂フィルムの光照射試験前後での黄色度の差 ΔY_I は、式「 $\Delta Y_I = Y_{I_1} - Y_{I_0}$ 」によって計算される。 ΔY_I は、2.3以下であることが好ましく、2.0以下であることがより好ましく、また0.1以上であってもよい。黄色度の測定方法の詳細は、後述の実施例において説明される。
- [0019] 樹脂フィルム10は、ポリイミド系高分子を含む。本明細書において、ポリイミド系高分子とは、式(P1)、式(a)、式(a')又は式(b)で表される繰り返し構造単位を少なくとも1種以上有する重合体を意味する。式(P1)で表される繰り返し構造単位が、ポリイミド系高分子の主な構造単位であると、フィルムの強度及び透明性の観点で好ましい。式(P1)で表される繰り返し構造単位は、ポリイミド系高分子の全繰り返し構造単位に対し、好ましくは40モル%以上であり、より好ましくは50モル%以上であり、さらに好ましくは70モル%以上であり、殊更好ましくは90モル%以上であり、殊更さらに好ましくは98モル%である。
- [0020]

[化1]



[0021] 式 (PI) 中のGは4価の有機基を表し、Aは2価の有機基を表す。式 (a) 中のG²は3価の有機基を表し、A²は2価の有機基を表す。式 (a') 中のG³は4価の有機基を表し、A³は2価の有機基を表す。式 (b) 中のG⁴及びA⁴は、それぞれ2価の有機基を表す。

[0022] 式 (PI) 中、Gで表される4価の有機基の有機基（以下、Gの有機基ということがある）としては、非環式脂肪族基、環式脂肪族基及び芳香族基からなる群から選ばれる基が挙げられる。Gの有機基は、樹脂フィルム10の透明性及び屈曲性の観点から、4価の環式脂肪族基又は4価の芳香族基であることが好ましい。芳香族基としては、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基及び2以上の芳香族環を有しそれらが直接又は結合基により相互に連結された非縮合多環式芳香族基等が挙げられる。樹脂フィルムの透明性及び着色

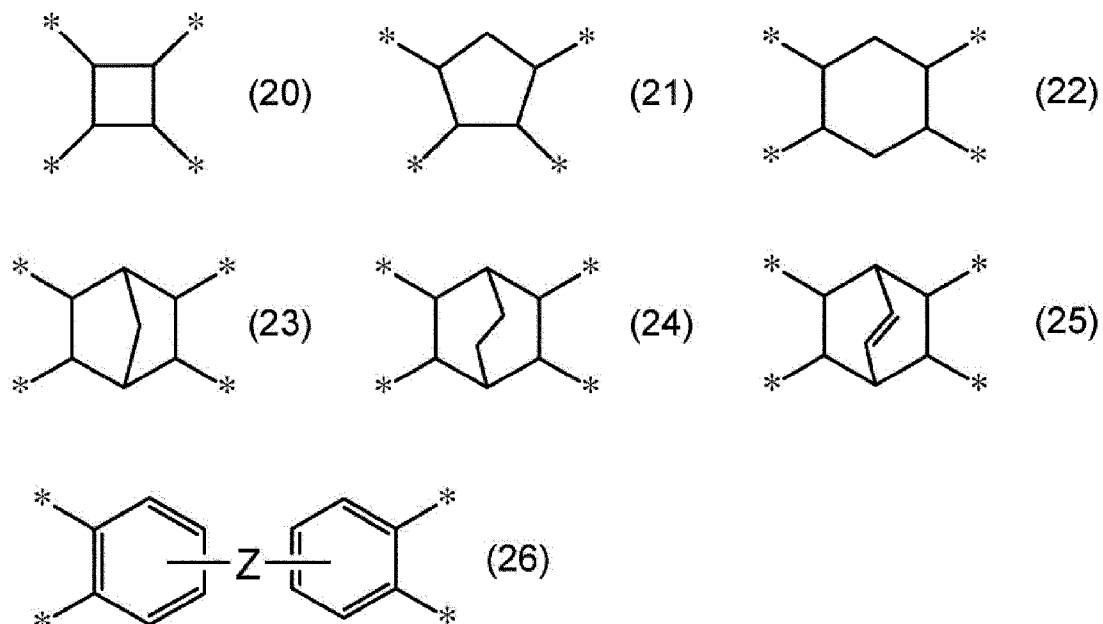
の抑制の観点から、Gの有機基は、環式脂肪族基、フッ素系置換基を有する環式脂肪族基、フッ素系置換基を有する単環式芳香族基、フッ素系置換基を有する縮合多環式芳香族基又はフッ素系置換基を有する非縮合多環式芳香族基であることが好ましい。本明細書においてフッ素系置換基とは、フッ素原子を含む基を意味する。フッ素系置換基は、好ましくはフルオロ基（フッ素原子， $-F$ ）及びパーフルオロアルキル基であり、さらに好ましくはフルオロ基及びトリフルオロメチル基である。

[0023] より具体的には、Gの有機基は、例えば、飽和又は不飽和シクロアルキル基、飽和又は不飽和ヘテロシクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、ヘテロアルキルアリール基、及びこれらのうちの任意の2つの基（同一でもよい）を有しこれらが直接又は結合基により相互に連結された基から選ばれる。結合基としては、 $-O-$ 、炭素数1～10のアルキレン基、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 又は $-CO-NR-$ （Rは、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～3のアルキル基又は水素原子を表す）が挙げられる。

[0024] Gで表される4価の有機基の炭素数は、通常2～32であり、好ましくは4～15であり、より好ましくは5～10であり、さらに好ましくは6～8である。Gの有機基が環式脂肪族基又は芳香族基である場合、これらの基を構成する炭素原子のうちの少なくとも1つは、ヘテロ原子で置き換えられていてもよい。ヘテロ原子としては、O、N又はSが挙げられる。

[0025] Gの具体例としては、以下の式（20）、式（21）、式（22）、式（23）、式（24）、式（25）又は式（26）で表される基が挙げられる。式中の*は結合手を示す。式（26）中のZは、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-Ar-O-Ar-$ 、 $-Ar-CH_2-Ar-$ 、 $-Ar-C(CH_3)_2-Ar-$ 又は $-Ar-SO_2-Ar-$ を表す。Arは、炭素数6～20のアリール基で表し、例えばフェニレン基であってもよい。これらの基の水素原子のうち少なくとも1つが、フッ素系置換基で置換されていてもよい。

[0026] [化2]



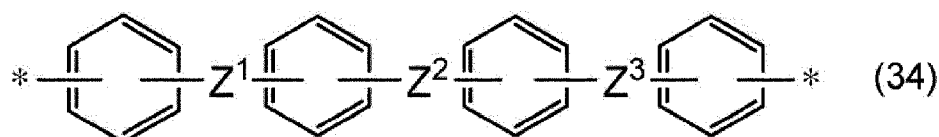
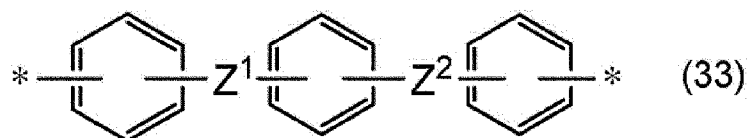
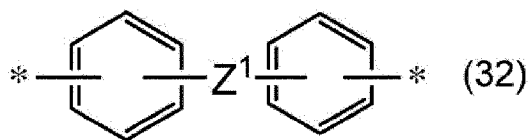
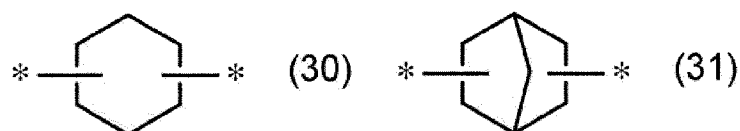
[0027] 式 (P I) 中、A で表される 2 価の有機基の有機基（以下、A の有機基と
いうことがある）としては、非環式脂肪族基、環式脂肪族基及び芳香族基か
らなる群から選択される基が挙げられる。A で表される 2 価の有機基は、2
価の環式脂肪族基及び 2 価の芳香族基から選ばれることが好ましい。芳香族
基としては、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、及び 2 以上の芳香族環
を有しそれらが直接又は結合基により相互に連結された非縮合多環式芳香族
基が挙げられる。樹脂フィルムの透明性及び着色の抑制の観点から、A の有
機基には、フッ素系置換基が導入されていることが好ましい。

[0028] より具体的には、A の有機基は、例えば、飽和又は不飽和シクロアルキル
基、飽和又は不飽和ヘテロシクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール
基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、ヘテロアルキルアリール基
、及びこれらの内の任意の 2 つの基（同一でもよい）を有しそれらが直接又
は結合基により相互に連結された基から選ばれる。ヘテロ原子としては、O
、N 又は S が挙げられ、結合基としては、 $-O-$ 、炭素数 1 ～ 10 のアルキ
レン基、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 又は $-CO-NR-$ （R はメチル基、エチル基
、プロピル基等の炭素数 1 ～ 3 のアルキル基又は水素原子を含む）が挙げら
れる。

[0029] Aで表される2価の有機基の炭素数は、通常2～40であり、好ましくは5～32であり、より好ましくは12～28であり、さらに好ましくは24～27である。

[0030] Aの具体例としては、以下の式(30)、式(31)、式(32)、式(33)又は式(34)で表される基が挙げられる。式中の*は結合手を示す。Z¹～Z³は、それぞれ独立して、単結合、—O—、—CH₂—、—C(CH₃)₂—、—SO₂—、—CO—又は—CO—NR—(Rはメチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～3のアルキル基又は水素原子を表す)を表す。下記の基において、Z¹とZ²、及び、Z²とZ³は、それぞれ、各環に対してメタ位又はパラ位にあることが好ましい。Z¹と末端の単結合、Z²と末端の単結合及び、Z³と末端の単結合とは、それぞれメタ位又はパラ位にあることが好ましい。Aの1つの例において、Z¹及びZ³が—O—であり、かつ、Z²が—CH₂—、—C(CH₃)₂—又は—SO₂—である。これらの基の水素原子の1つ又は2つ以上が、フッ素系置換基で置換されていてもよい。

[0031] [化3]



[0032] A及びGの少なくとも一方を構成する水素原子のうちの少なくとも1つの

水素原子が、フッ素系置換基、水酸基、スルホン基及び炭素数1～10のアルキル基等からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基で置換されていてもよい。上記Aの有機基及びGの有機基がそれぞれ環式脂肪族基又は芳香族基である場合に、A及びGの少なくとも一方がフッ素系置換基を有することが好ましく、A及びGの両方がフッ素系置換基を有することがより好ましい。

[0033] 式(a)中の G^2 は、3価の有機基である。この有機基は、3価の基である点以外は、式(P1)中のGの有機基と同様の基から選択することができる。 G^2 の例としては、Gの具体例として挙げられた式(20)～式(26)で表される基の4つの結合手のうち、いずれか1つが水素原子に置き換わった基を挙げることができる。式(a)中の A^2 は、式(P1)中のAと同様の基から選択することができる。

[0034] 式(a')中の G^3 は、式(P1)中のGの有機基と同様の基から選択することができる。式(a')中の A^3 は、式(P1)中のAと同様の基から選択することができる。

[0035] 式(b)中の G^4 は、2価の有機基である。この有機基は、2価の基である点以外は、式(P1)中のGの有機基と同様の基から選択することができる。 G^4 の例としては、Gの具体例として挙げられた式(20)～式(26)で表される基の4つの結合手のうち、いずれか2つが水素原子に置き換わった基を挙げることができる。式(b)中の A^4 は、式(P1)中のAと同様の基から選択することができる。

[0036] 樹脂フィルム10に含まれるポリイミド系高分子は、ジアミン類と、テトラカルボン酸化合物(酸クロライド化合物及びテトラカルボン酸二無水物などのテトラカルボン酸化合物類縁体を含む)又はトリカルボン酸化合物(酸クロライド化合物及びトリカルボン酸無水物などのトリカルボン酸化合物類縁体を含む)の少なくとも1種類とを重縮合することにより得られる縮合型高分子であってもよい。さらにジカルボン酸化合物(酸クロライド化合物などの類縁体を含む)を重縮合させてもよい。式(P1)又は式(a')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（a）で表される繰り返し構造単位は、通常、ジアミン類及びトリカルボン酸化合物から誘導される。式（b）で表される繰り返し構造単位は、通常、ジアミン類及びジカルボン酸化合物から誘導される。

[0037] 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化合物、脂環式テトラカルボン酸化合物及び非環式脂肪族テトラカルボン酸化合物等が挙げられる。これらは、2種以上併用してもよい。テトラカルボン酸化合物は、テトラカルボン酸二無水物であることが好ましく、テトラカルボン酸二無水物としては、芳香族テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物、非環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

[0038] ポリイミド系高分子の溶媒に対する溶解性、並びに樹脂フィルム10を形成した場合の透明性及び屈曲性の観点から、テトラカルボン酸化合物は、脂環式テトラカルボン化合物及び芳香族テトラカルボン酸化合物から選ばれることが好ましい。樹脂フィルムの透明性及び着色の抑制の観点から、テトラカルボン酸化合物は、フッ素系置換基を有する脂環式テトラカルボン酸化合物及びフッ素系置換基を有する芳香族テトラカルボン酸化合物から選ばれることが好ましく、フッ素系置換基を有する脂環式テトラカルボン酸化合物であることがさらに好ましい。

[0039] トリカルボン酸化合物としては、芳香族トリカルボン酸、脂環式トリカルボン酸、非環式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る。トリカルボン酸化合物は、好ましくは芳香族トリカルボン酸、脂環式トリカルボン酸、非環式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から選ばれる。トリカルボン酸化合物は、2種以上併用してもよい。

[0040] ポリイミド系高分子の溶媒に対する溶解性、並びに樹脂フィルム10を形成した場合の透明性及び屈曲性の観点から、トリカルボン酸化合物は、脂環式トリカルボン酸化合物及び芳香族トリカルボン酸化合物から選ばれることが好ましい。樹脂フィルムの透明性及び着色の抑制の観点から、トリカルボ

ン酸化合物は、フッ素系置換基を有する脂環式トリカルボン酸化合物及びフッ素系置換基を有する芳香族トリカルボン酸化合物から選ばれることが好ましい。

[0041] ジカルボン酸化合物としては、芳香族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、非環式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る。ジカルボン酸化合物は、好ましくは芳香族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、非環式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から選ばれる。ジカルボン酸化合物は、2種以上併用してもよい。

[0042] ポリイミド系高分子の溶媒に対する溶解性、並びに樹脂フィルム10を形成した場合の透明性及び屈曲性の観点から、ジカルボン酸化合物は、脂環式ジカルボン酸化合物及び芳香族ジカルボン酸化合物から選ばれることが好ましい。樹脂フィルムの透明性、及び着色の抑制の観点から、ジカルボン酸化合物は、フッ素系置換基を有する脂環式ジカルボン酸化合物及びフッ素系置換基を有する芳香族ジカルボン酸化合物から選ばれることが好ましい。

[0043] ジアミン類として、芳香族ジアミン、脂環式ジアミン及び脂肪族ジアミン等が挙げられる。これらは2種以上併用してもよい。ポリイミド系高分子の溶媒に対する溶解性、並びに樹脂フィルム10を形成した場合の透明性及び屈曲性の観点から、ジアミン類は、脂環式ジアミン及びフッ素系置換基を有する芳香族ジアミンから選ばれることが好ましい。

[0044] このようなポリイミド系高分子を使用すれば、特に優れた屈曲性を有し、高い光透過率（例えば、550nmの光に対して85%以上、好ましくは88%以上）、低い黄色度（YI値、例えば5以下、好ましくは3以下）、及び低いヘイズ（例えば1.5%以下、好ましくは1.0%以下）を有する樹脂フィルムが得られ易い。

[0045] ポリイミド系高分子は、異なる複数の種類の上記の繰り返し構造単位を含む共重合体でもよい。ポリイミド系高分子の重量平均分子量は、通常10,000～500,000である。ポリイミド系高分子の重量平均分子量は、

好ましくは、50,000～500,000であり、より好ましくは70,000～400,000である。重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で測定した標準ポリスチレン換算分子量である。ポリイミド系高分子の重量平均分子量が大きいと高い屈曲性を得られやすい傾向があるが、ポリイミド系高分子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。

[0046] ポリイミド系高分子は、上述のフッ素系置換基等によって導入できるフッ素原子等のハロゲン原子を含んでいてもよい。ポリイミド系高分子がハロゲン原子を含むことにより、樹脂フィルムの弾性率を向上させ且つ黄色度を低減させることができる。これにより、樹脂フィルムに発生するキズ及びシワ等が抑制され、且つ、樹脂フィルムの透明性を向上させることができる。ハロゲン原子は好ましくは、フッ素原子である。ポリイミド系高分子におけるハロゲン原子の含有量は、ポリイミド系高分子の質量を基準として、1～40質量%であることが好ましく、1～30質量%であることがより好ましい。

[0047] 樹脂フィルム10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。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。ポリイミド系高分子と適切に組み合わせることのできる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。

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。

[0048] 紫外線吸収剤の配合量は、樹脂フィルム10が上述の条件（i）及び（i

i) を満たすような量であればよい。具体的には、紫外線吸収剤の量は、樹脂フィルム全体の質量に対して、通常1質量%以上であり、2質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることが好ましく、通常10質量%以下であり、8質量%以下であることが好ましく、6質量%以下であることが好ましい。

[0049] 樹脂フィルム10は、無機粒子等の無機材料を更に含有していてもよい。無機材料は、ケイ素原子を含むケイ素材料が好ましい。樹脂フィルム10がケイ素材料等の無機材料を含有することで、屈曲性の点で特に優れた効果が得られる。

[0050] ケイ素原子を含むケイ素材料としては、シリカ粒子、オルトケイ酸テトラエチル（TEOS）等の4級アルコキシシラン、シルセスキオキサン誘導体等のケイ素化合物等が挙げられる。これらのケイ素材料の中でも、樹脂フィルム10の透明性及び屈曲性の観点から、シリカ粒子が好ましい。

[0051] シリカ粒子の平均一次粒子径は、通常、100nm以下である。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。

[0052] 樹脂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。シリカ粒子の一次粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）による定方向径とすることができる。平均一次粒子径は、TEM観察により一次粒子径を10点測定し、それらの平均値として求めることができる。樹脂フィルムを形成する前のシリカ粒子の粒子分布は、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。

[0053] 樹脂フィルム10において、ポリイミド系高分子と無機材料との配合比は、両者の合計を10として、質量比で、1：9～10：0であることが好ましく、3：7～10：0であることがより好ましく、3：7～8：2であることがさらに好ましく、3：7～7：3であることがよりさらに好ましい。ポリイミド系高分子及び無機材料の合計質量に対する無機材料の割合は、通常20質量%以上であり、30質量%以上であることが好ましく、通常90

質量%以下であり、70質量%以下であることが好ましい。ポリイミド系高分子と無機材料の配合比が上記の範囲内であると、樹脂フィルムの透明性及び機械的強度が向上する傾向がある。

[0054] 樹脂フィルム10は、透明性及び屈曲性を著しく損なわない範囲で、その他の成分を更に含有していてもよい。その他の成分としては、例えば、酸化防止剤、離型剤、安定剤、ブルーイング剤等の着色剤、難燃剤、滑剤及びレベリング剤が挙げられる。ポリイミド系高分子及び無機材料以外の成分の割合は、樹脂フィルム10の質量に対して、0%を超えて20質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0%を超えて10質量%以下である。

[0055] 樹脂フィルム10がポリイミド系高分子及びケイ素材料を含有するとき、少なくとも一方の主面10aにおける、窒素原子に対するケイ素原子の原子数比である Si/N が8以上であることが好ましい。この原子数比 Si/N は、X線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy、XPS)によって、主面10aの組成を評価し、これによって得られたケイ素原子の存在量と窒素原子の存在量から算出される値である。

[0056] 樹脂フィルム10の主面10aにおける Si/N が8以上であることにより、後述する機能層20との十分な密着性が得られる。密着性の観点から、 Si/N は、9以上であることがより好ましく、又は10以上であることがさらに好ましく、50以下であることが好ましく、40以下であることがより好ましい。

[0057] 樹脂フィルム10の厚さは、積層体30が適用されるフレキシブルデバイスに応じて適宜調整されるが、10~500 μm であることが好ましく、15~200 μm であることがより好ましく、20~100 μm であることがさらに好ましい。このような構成の樹脂フィルム10は、特に優れた屈曲性を有する。

[0058] 次に、本実施形態の樹脂フィルム10の製造方法の一例を説明する。樹脂フィルムの製造に使用されるポリイミド系高分子ワニス、公知のポリイミ

ド系高分子の合成手法で重合された溶媒に可溶なポリイミド系高分子を溶媒に溶解して調製される。溶媒は、ポリイミド系高分子を溶解する溶媒であればよく、例えば、ジメチルアセトアミド（DMA C）、ジメチルホルムアミド（DM F）、ジメチルスルホキシド（DMS O）、 γ -ブチロラクトン（GB L）、及びそれらの混合溶媒が挙げられる。

[0059] 無機材料を含有する樹脂フィルムを製造する場合、ポリイミド系高分子ワニスに、無機材料を添加し、公知の攪拌法により攪拌及び混合して、無機材料が均一に分散された分散液を調製する。紫外線吸収剤を配合する場合は、この分散液に紫外線吸収剤を加えることができる。

[0060] ポリイミド系高分子ワニス又は分散液は、添加剤を更に含んでもよい。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、離型剤、安定剤、ブルーイング剤などの着色剤、難燃剤、滑剤、増粘剤及びレベリング剤が挙げられる。ポリイミド系高分子ワニス又は分散液は、無機粒子同士の結合に寄与する、金属アルコキシド基を1個又は2個以上有するアルコキシシランなどの化合物を含んでもよい。このような化合物の例としては、アミノ基を有するアルコキシシランが挙げられる。このような化合物を含むポリイミド系高分子ワニス又は分散液を用いることで、樹脂フィルムの透明性等の光学特性を維持しながら、無機粒子の配合割合を大きくすることができる。

[0061] ポリイミド系高分子ワニス又は分散液は、さらに水を含んでもよい。水の含有量は、ポリイミド系高分子ワニス又は分散液の質量に対して、通常、0.1～10質量%である。

[0062] 樹脂フィルムは、適宜の公知の方法で製造することができる。製造方法の例としては、次の方法が挙げられる。上記のポリイミド系高分子ワニス又は分散液を、公知のロール・ツー・ロールやバッチ方式により基材に塗布して塗膜を形成する。その塗膜を乾燥して、フィルムを形成する。その後、基材からフィルムを剥離することによって、樹脂フィルム10が得られる。基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）基材、ステンレス鋼（SUS）ベルト又はガラス基材等が挙げられる。

[0063] 塗膜の乾燥、及び／又はベーキングのために、塗膜を加熱してもよい。塗膜の加熱温度は、通常50～350℃である。塗膜の加熱は、不活性雰囲気下又は減圧下で行ってもよい。塗膜の加熱により溶媒を蒸発させ、除去することができる。樹脂フィルムは、塗膜を50～150℃で乾燥する工程と、乾燥後の塗膜を180～350℃でベーキングする工程とを含む方法により、形成されてもよい。

[0064] 次いで、樹脂フィルムの少なくとも一方の主面に、表面処理を施してもよい。表面処理は、好ましくはUVオゾン処理である。UVオゾン処理により、Si/Nを容易に8以上とすることができる。ただし、Si/Nを8以上とする方法は、UVオゾン処理に限られない。樹脂フィルム10の主面10a及び／又は10bには、後述する機能層との密着性を向上するために、プラズマ処理又はコロナ放電処理のような表面処理が施されていてもよい。

[0065] UVオゾン処理は、200nm以下の波長を含む公知の紫外光源を用いて行うことができる。紫外光源の例として、低圧水銀ランプが挙げられる。紫外光源としては、紫外光源を備えた各種市販装置を用いてもよい。市販装置としては、例えば、テクノビジョン社製の紫外線（UV）オゾン洗浄装置UV-208が挙げられる。

[0066] このようにして得られる本実施形態の樹脂フィルム10は、屈曲性に優れる。また、少なくとも一方の主面10aにおいて、ケイ素原子と窒素原子との原子数比であるSi/Nを8以上としたときに、後述する機能層20との優れた密着性が得られる。

[0067] [積層体]

図2は、積層体の一実施形態を示す断面図である。図2に示す積層体30は、樹脂フィルム10と、樹脂フィルム10の一方の主面10aに積層された機能層20とを有する積層体である。

[0068] 機能層20は、積層体30をフレキシブルデバイスの光学部材若しくは表示部材の基材、又は前面板として用いるときに、積層体30にさらに機能（性能）を付与するための層であり得る。ここで、本明細書において、光学部

材とは、表示装置におけるタッチセンサー等のセンサー部又は信号発信部を、表示部材は表示装置における有機EL装置又は液晶表示装置等の画像表示部を、それぞれ意味する。

[0069] 機能層20は、紫外線吸収、表面に高硬度を発現する機能、粘着性、色相調整、及び屈折率調整からなる群から選択される少なくとも1種の機能を有する層であることが好ましい。

[0070] 機能層20としての、紫外線吸収の機能を有する層（紫外線吸収層）は、例えば、紫外線硬化型の透明樹脂、電子線硬化型の透明樹脂、及び熱硬化型の透明樹脂から選ばれる主材と、この主材に分散した紫外線吸収剤とから構成される。機能層20として紫外線吸収層を設けることにより、光照射による黄色度の変化を容易に抑制することができる。

[0071] 紫外線吸収層の主材としての紫外線硬化型、電子線硬化型、又は熱硬化型の透明樹脂は、特に限定されないが、例えば、ポリ（メタ）アクリレートであってもよい。紫外線吸収剤は、樹脂フィルム10に含まれ得る紫外線吸収剤として例示されたものと同様の化合物から選択することができる。

[0072] 紫外線吸収層は、400nm以下の波長の光（例えば波長313nmの光）を95%以上吸収する層であってもよい。言い換えると、紫外線吸収層は、400nm以下の波長の光（例えば波長313nmの光）の透過率が5%未満である層であってもよい。紫外線吸収層は、このような透過率が得られる濃度の紫外線吸収剤を含むことができる。光照射による積層体の黄色度の増大を抑制する観点から、紫外線吸収層（機能層20）における紫外線吸収剤の含有量の割合は、紫外線吸収層の質量を基準として、通常1質量%以上であり、好ましくは3質量%以上であり、通常10質量%以下であり、好ましくは8質量%以下である。

[0073] 機能層20としての、表面に高硬度を発現する機能を有する層（ハードコート層）は、例えば、樹脂フィルムの表面の鉛筆硬度よりも高い鉛筆硬度を有する表面を積層体に与える層である。このハードコート層は、特に限定されないが、ポリ（メタ）アクリレート類に代表される、紫外線硬化型、電子

線硬化型又は熱硬化型の樹脂を含む。ハードコート層は、光重合開始剤、有機溶媒を含んでもよい。ポリ（メタ）アクリレート類は、例えば、ポリウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、及び他の多官能ポリ（メタ）アクリレートから選ばれる１種以上の（メタ）アクリレート類から形成されるポリ（メタ）アクリレートである。ハードコート層は、上記成分の他に、シリカ、アルミナ、ポリオルガノシロキサン等の無機酸化物を含んでもよい。

[0074] 機能層２０としての、粘着性の機能を有する層（粘着層）は、積層体３０を他の部材に接着させる機能を有する。粘着層の形成材料としては、例えば、熱硬化性樹脂組成物又は光硬化性樹脂組成物が挙げられる。

[0075] 粘着層は、重合性官能基を有する成分を含む樹脂組成物から構成されていてもよい。この場合、積層体３０を他の部材に密着させた後に粘着層を構成する樹脂組成物をさらに重合させることにより、強固な接着を実現することができる。樹脂フィルム１０と粘着層との接着強度は、 0.1 N/cm 以上が好ましく、 0.5 N/cm 以上がより好ましい。

[0076] 粘着層は、熱硬化性樹脂組成物又は光硬化性樹脂組成物を材料として含んでもよい。この場合、事後的にエネルギーを供給することで樹脂組成物を高分子化し硬化させることができる。

[0077] 粘着層は、感圧型接着剤（Pressure Sensitive Adhesive、PSA）と呼ばれる、押圧により対象物に貼着される層であってもよい。感圧型接着剤は、「常温で粘着性を有し、軽い圧力で被着材に接着する物質」（JIS K 6800）である粘着剤であってもよく、「特定成分を保護被膜（マイクロカプセル）に内容し、適当な手段（圧力、熱等）によって被膜を破壊するまでは安定性を保持できる接着剤」（JIS K 6800）であるカプセル型接着剤であってもよい。

[0078] 機能層２０としての、色相調整の機能を有する層（色相調整層）は、積層体３０を目的の色相に調整することができる層である。色相調整層は、例えば、樹脂及び着色剤を含有する層であってもよい。着色剤としては、例えば

、酸化チタン、酸化亜鉛、弁柄、チタニウムオキサイド系焼成顔料、群青、アルミン酸コバルト及びカーボンブラック等の無機顔料；アゾ系化合物、キナクリドン系化合物、アンスラキノン系化合物、ペリレン系化合物、イソインドリノン系化合物、フタロシアニン系化合物、キノフタロン系化合物、スレン系化合物及びジケトピロロピロール系化合物等の有機顔料；硫酸バリウム及び炭酸カルシウム等の体質顔料；塩基性染料、酸性染料及び媒染染料等の染料を挙げることができる。

[0079] 機能層 20 としての、屈折率調整の機能を有する層（屈折率調整層）は、樹脂フィルム 10 とは異なる屈折率を有し、積層体に所定の屈折率を付与することができる層である。屈折率調整層は、例えば、適宜選択された樹脂、必要に応じてさらに顔料を含有する樹脂層であってもよいし、金属の薄膜であってもよい。

[0080] 屈折率を調整する顔料としては、例えば、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化錫、酸化チタン、酸化ジルコニウム及び酸化タンタルが挙げられる。顔料の平均粒子径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。顔料の平均粒子径を $0.1\ \mu\text{m}$ 以下とすることにより、屈折率調整層を透過する光の乱反射を防止し、透明度の低下を防止することができる。

[0081] 屈折率調整層に用いられる金属としては、例えば、酸化チタン、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ケイ素、酸化インジウム、酸窒化チタン、窒化チタン、酸窒化ケイ素、窒化ケイ素等の金属酸化物又は金属窒化物が挙げられる。

[0082] 機能層 20 は、積層体 30 の用途に応じて、上記の機能を適宜有する。機能層 20 は、単層であっても、複数の層であってもよい。各層が 1 つの機能又は 2 つ以上の機能を有していてもよい。

[0083] 機能層 20 は、表面に高硬度を発現する機能及び紫外線吸収の機能を有することが好ましい。この場合の機能層 20 は、「表面に高硬度を発現する機能及び紫外線吸収の機能を有する単層」、「表面に高硬度を発現する機能を有する層と紫外線吸収を有する層とを含む多層」、又は、「表面に高硬度を

発現する機能及び紫外線吸収の機能を有する単層と表面に高硬度を発現する機能を有する層とを含む多層」を含むことが好ましい。

[0084] 機能層20の厚さは、積層体30が適用されるフレキシブルデバイスに応じて適宜調整されるが、1～100 μ mであることが好ましく、2～80 μ mであることがより好ましい。機能層20は、典型的には、樹脂フィルム10よりも薄い。

[0085] 積層体30は、樹脂フィルム10の主面10a上に機能層20を形成することで、得ることができる。機能層20は、公知のロール・ツー・ロールやバッチ方式により、形成することができる。

[0086] 機能層20としての紫外線吸収層は、例えば、樹脂フィルム10の主面10aに、紫外線吸収剤と、紫外線吸収剤が分散される樹脂などの主材とを含む分散液を塗布して塗膜を形成し、その塗膜を乾燥及び硬化させることにより、形成することができる。

[0087] 機能層20としてのハードコート層は、例えば、樹脂フィルム10の主面10aに、ハードコート層を形成する樹脂を含む溶液を塗布して塗膜を形成し、その塗膜を乾燥及び硬化させることにより、形成することができる。

[0088] 機能層20としての粘着層は、例えば、樹脂フィルム10の主面10aに、粘着層を形成する粘着剤を含む溶液を塗布して塗膜を形成し、その塗膜を乾燥及び硬化させることにより、形成することができる。

[0089] 機能層20としての色相調整層は、例えば、樹脂フィルム10の主面10aに、色相調整層を形成する顔料等と、顔料等が分散される樹脂などの主材とを含む分散液を塗布して塗膜を形成し、その塗膜を乾燥及び硬化させることにより、形成することができる。

[0090] 機能層20としての屈折率調整層は、例えば、樹脂フィルム10の主面10aに、屈折率調整層を形成する無機粒子等と、無機粒子等が分散される樹脂等の主材とを含む分散液を塗布して塗膜を形成し、その塗膜を乾燥及び硬化させることにより、形成することができる。

[0091] 機能層20としての、表面に高硬度を発現する機能及び紫外線吸収の機能

を有する単層は、樹脂フィルム10の主面10aに、紫外線吸収剤と、紫外線吸収剤が分散される樹脂等の主材と、ハードコート層を形成する樹脂とを含む分散液を塗布して塗膜を形成し、その塗膜を乾燥及び硬化させることにより、形成することができる。主材となる樹脂とハードコート層を形成する樹脂とは、同じであってもよい。

[0092] 表面に高硬度を発現する機能を有する層と紫外線吸収を有する層とを含む多層の機能層は、次の方法で形成することができる。

樹脂フィルム10の主面10aに、紫外線吸収剤と、紫外線吸収剤が分散される樹脂などの主材とを含む分散液を塗布して塗膜を形成し、その塗膜を乾燥及び硬化させることにより、紫外線吸収層を形成する。次いで、その紫外線吸収層に、ハードコート層を形成する樹脂を含む溶液を塗布して塗膜を形成し、その塗膜を乾燥及び硬化させることにより、ハードコート層を形成してもよい。この方法により、表面に高硬度を発現する機能を有する層と紫外線吸収を有する層とを含む多層の機能層が形成される。

[0093] 表面に高硬度を発現する機能及び紫外線吸収の機能を有する単層と表面に高硬度を発現する機能を有する層とを含む多層は、次の方法で形成することができる。

樹脂フィルム10の主面10aに、紫外線吸収剤と、紫外線吸収剤が分散される樹脂などの主材と、ハードコート層を形成する樹脂とを含む分散液を塗布して塗膜を形成し、その塗膜を乾燥及び硬化させて、表面に高硬度を発現する機能及び紫外線吸収の機能を有する単層を形成し、さらに、その単層上に、ハードコート層を形成する樹脂を含む溶液を塗布して塗膜を形成し、その塗膜を乾燥及び硬化させることにより、ハードコート層を形成してもよい。この方法により、表面に高硬度を発現する機能及び紫外線吸収の機能を有する層と表面に高硬度を発現する機能を有する層とを含む多層の機能層が形成される。

[0094] このようにして得られる本実施形態の積層体30は、屈曲性に優れる。積層体30は、フレキシブルデバイスの光学部材若しくは表示部材の基材、又

は前面板に適用する場合に要求される透明性、耐紫外線特性、及び表面に高硬度を発現する機能等の機能性を有することができる。積層体30は、樹脂フィルム10の主面10aにおける S_i/N が8以上である場合、樹脂フィルム10と機能層20との密着性も優れている。

[0095] 図3も、積層体の一実施形態を示す断面図である。図3に示す積層体30は、図2の積層体と同様の樹脂フィルム10及び機能層20に加えて、樹脂フィルム10と機能層20との間に設けられたプライマー層25を更に有している。プライマー層25は、樹脂フィルム10の一方の主面10aに積層されている。機能層20は、プライマー層25の樹脂フィルム10と接する主面とは反対側の主面25aに積層されている。

[0096] プライマー層25は、プライマー剤から形成された層であり、樹脂フィルム10及び機能層20との密着性を高めることのできる材料を含んでいることが好ましい。プライマー層25に含まれる化合物が、樹脂フィルム10に含まれるポリイミド系高分子又はケイ素材料等と、界面において化学結合していてもよい。

[0097] プライマー剤として、例えば、紫外線硬化型、熱硬化型又は2液硬化型のエポキシ系化合物のプライマー剤が挙げられる。プライマー剤は、ポリアミク酸であってもよい。これらプライマー剤は、樹脂フィルム10及び機能層20との密着性を高めるために好適である。

[0098] プライマー剤は、シランカップリング剤を含んでいてもよい。シランカップリング剤は、縮合反応により樹脂フィルム10に含まれるケイ素材料と化学結合してもよい。シランカップリング剤は、特に樹脂フィルム10に含まれるケイ素材料の配合比が高い場合に好適に用いることができる。

[0099] シランカップリング剤としては、ケイ素原子と、該ケイ素原子に共有結合した1〜3個のアルコキシ基とを有するアルコキシシリル基を有する化合物が挙げられる。ケイ素原子にアルコキシ基が2個以上共有結合している構造を含む化合物が好ましく、ケイ素原子にアルコキシ基が3個共有結合している構造を含む化合物がより好ましい。上記アルコキシ基として、例えば、メ

トキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等が挙げられる。なかでも、メトキシ基及びエトキシ基がケイ素材料との反応性を高めることができるため好ましい。

[0100] シランカップリング剤は、樹脂フィルム10及び機能層20との親和性の高い置換基を有することが好ましい。樹脂フィルム10に含まれるポリイミド系高分子との親和性の観点から、シランカップリング剤の置換基は、エポキシ基、アミノ基、ウレイド基又はイソシアネート基であることが好ましい。機能層20が(メタ)アクリレート類を含む場合、プライマー層25に用いるシランカップリング剤が、エポキシ基、メタクリル基、アクリル基、アミノ基又はスチリル基を有していると、親和性が高まるので好ましい。これらのなかでも、メタクリル基、アクリル基、及びアミノ基から選ばれる置換基を有するシランカップリング剤は、樹脂フィルム10及び機能層20との親和性に優れる傾向を示すため好ましい。

[0101] プライマー層25の厚さは、機能層20に応じて適宜調整されるが、0.01nm~20 μ mであることが好ましい。エポキシ系化合物のプライマー剤を用いる場合には、プライマー層25の厚さは0.01 μ m~20 μ mであることが好ましく、0.1 μ m~10 μ mであることがより好ましい。シランカップリング剤を用いる場合には、プライマー層25の厚さは0.1nm~1 μ mであることが好ましく、0.5nm~0.1 μ mであることがより好ましい。

[0102] 図3の積層体30は、例えば、樹脂フィルム10の主面10aに、プライマー剤を溶解した溶液を塗布して塗膜を形成し、形成された塗膜を乾燥及び硬化してプライマー層を形成することを含む方法により、製造することができる。その他の部材の形成方法は、図2の積層体30と同様である。プライマー層25は、機能層20と同時に硬化させてもよいし、機能層20を形成する前に別途硬化させてもよい。

[0103] 本実施形態の樹脂フィルム及び積層体は、高い透明性を有するとともに、屈曲時に優れた視認性を維持することができる。また、樹脂フィルム及び積

層体は、優れた屈曲性も有することができる。樹脂フィルムと機能層との間に、プライマー層が設けられている場合、樹脂フィルムと機能層の密着性は高くなる。樹脂フィルム及び積層体は、フレキシブルデバイスの光学部材若しくは表示部材の基材、又は前面板に適用する場合に要求される透明性、耐紫外線特性、及び表面に高硬度を発現する機能等の機能性を有することができる。

[0104] 樹脂フィルム及び積層体の構成は、適宜変形が可能である。例えば、樹脂フィルムの両側に機能層をそれぞれ設けることができる。この場合、それぞれの機能層と樹脂フィルムとの間に、プライマー層を設けてもよい。

[0105] 〔表示装置（フレキシブルデバイス）〕

図4は、表示装置の一実施形態を示す断面図である。図4に示す表示装置100は、有機EL装置50と、タッチセンサー70と、前面板90と、を有する。これらは通常、筐体に收容されている。有機EL装置50とタッチセンサー70との間、及びタッチセンサー70と前面板90との間は、たとえば不図示の光学接着剤（Optical Clear Adhesive）で接着されている。

[0106] 有機EL装置50は、有機EL素子51と、第1の基板55と、第2の基板56と、封止材59とを有する表示部材である。

[0107] 有機EL素子51は、一对の電極（第1電極52及び第2電極53）と、発光層54とを有している。発光層54は、第1電極52と第2電極53との間に配置されている。

[0108] 第1電極52は、光透過性を有する導電性材料によって形成されている。第2電極53も、光透過性を有していてもよい。第1電極52及び第2電極53としては、公知の材料を採用することができる。

[0109] 発光層54は、有機EL素子を構成する公知の発光材料によって形成することができる。発光材料は、低分子化合物と高分子化合物のいずれでもよい。

[0110] 第1電極52と第2電極53との間に電力が供給されると、発光層54にキャリア（電子及び正孔）が供給され、発光層54に光が生じる。発光層5

4で生じた光は、第1電極52及び第1の基板55を介して有機EL装置50の外部に射出される。

[0111] 第1の基板55は、光透過性を有する材料から形成される。第2の基板56は、光透過性を有していてもよい。第1の基板55と第2の基板56とは、有機EL素子の周囲を取り囲むように配置されている封止材59によって貼り合わされている。第1の基板55、第2の基板56及び封止材59が、有機EL素子を内部に封止する封止構造を形成している。第1の基板55及び／又は第2の基板56は、ガスバリア材であることが多い。

[0112] 第1の基板55及び第2の基板56のいずれか一方又は両方の形成材料として、ガラスのような無機材料、又はアクリル系樹脂のような公知の透明樹脂を用いることができる。これら部材として、上述した本実施形態に係る樹脂フィルム又は積層体を採用することもできる。

[0113] 本実施形態に係る積層体を採用し得る第1の基板55及び第2の基板56は、本実施形態における表示部材の基材又はガスバリア材に該当する。このような第1の基板55及び第2の基板56を有する有機EL装置50は、本実施形態に係る樹脂フィルム又は積層体を採用するため、屈曲性に優れる。

[0114] タッチセンサー70は、タッチセンサー基材71と、タッチセンサー基材71上に形成された検出素子を有する素子層72と、を有する光学部材である。

[0115] タッチセンサー基材71は、光透過性を有する材料によって形成される。タッチセンサー基材71として、ガラス等の無機材料、又はアクリル系樹脂等の公知の透明樹脂を用いることができる。タッチセンサー基材71として、上述した本実施形態に係る樹脂フィルム又は積層体を採用することもできる。

[0116] 素子層72には、半導体素子、配線、抵抗等から構成される公知の検出素子が形成されている。検出素子の構成としては、マトリクススイッチ、抵抗膜方式、静電容量式など、公知の検出方式を実現する構成を採用することができる。

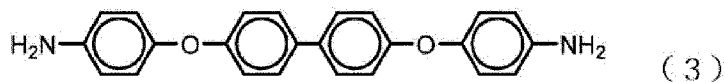
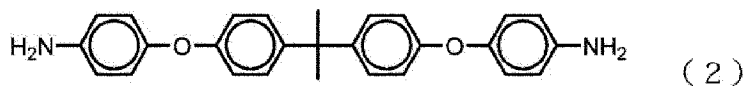
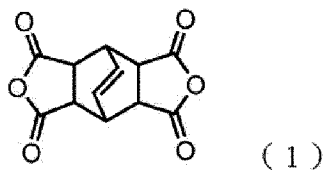
- [0117] 本実施形態に係る積層体を採用し得るタッチセンサー基材 71 は、本実施形態における光学部材に該当する。このようなタッチセンサー基材 71 を有するタッチセンサー 70 は、本実施形態に係る樹脂フィルム又は積層体を採用するため、屈曲性に優れる。
- [0118] 前面板 90 は、光透過性を有する材料から形成される。前面板 90 は表示装置の表示画面側の最表層に位置し、表示装置を保護する保護部材として機能する。前面板は、ウィンドウフィルムと称されることもある。前面板 90 としては、ガラス等の無機材料、又はアクリル系樹脂等の公知の透明樹脂を用いることができる。前面板 90 として、上述した本実施形態に係る樹脂フィルム又は積層体を採用することもできる。前面板 90 として積層体を採用する場合、通常、機能層が表示装置の外側に位置する向きで積層体が配置される。
- [0119] 本実施形態に係る樹脂フィルム又は積層体を採用し得る前面板 90 は、本実施形態に係る樹脂フィルム又は積層体を採用するため、屈曲性に優れる。
- [0120] 表示装置 100 が、有機 EL 装置 50、タッチセンサー 70 及び前面板 90 から選ばれる 1 つ以上の構成部材として、本実施形態に係る樹脂フィルム又は積層体を採用すると、全体として優れた屈曲性を有することができる。すなわち、表示装置 100 は、フレキシブルデバイスであることができる。
- [0121] 本実施形態に係る樹脂フィルム及び積層体を適用可能な装置（フレキシブルデバイス）は、上記表示装置に限らない。例えば、光電変換素子が形成された基板と、基板表面に設けられた前面板とを有する太陽電池にも採用可能である。この場合、太陽電池の基板又は前面板として、本実施形態に係る樹脂フィルム又は積層体を採用すると、太陽電池が全体として優れた屈曲性を有することができる。

実施例

- [0122] 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。
- [0123] [実施例 1]

窒素置換した重合槽に、式（１）で表される化合物、式（２）で表される化合物、式（３）で表される化合物、触媒及び溶媒（ γ ブチロラクトン及びジメチルアセトアミド）を仕込んだ。仕込み量は、式（１）で表される化合物 75.0 g、式（２）で表される化合物 36.5 g、式（３）で表される化合物 76.4 g、触媒 1.5 g、 γ ブチロラクトン 438.4 g、ジメチルアセトアミド 313.1 g とした。式（２）で表される化合物と式（３）で表される化合物とのモル比は 3 : 7、式（２）で表される化合物及び式（３）で表される化合物の合計と式（１）で表される化合物とのモル比は、1.00 : 1.02 であった。

[0124] [化4]



[0125] 重合槽内の混合物を攪拌して原料を溶媒に溶解させた後、混合物を 100℃まで昇温し、その後、200℃まで昇温し、4時間保温して、ポリイミドを重合した。この加熱中に、液中の水を除去した。その後、精製及び乾燥により、ポリイミドを得た。

[0126] 次に、濃度 20 質量％に調整したポリイミドの γ ブチロラクトン溶液、 γ 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、アミノ基を有するアルコキシシランのジメチルアセトアミド溶液、トリアジン系紫外線吸収剤（T I N U V I N（登録商標）479、B A S F 社製）、及び、水を混合し、30分間攪拌した。これらの攪拌は、米国特許番号 U S 8, 207, 256 B 2 に記載の方法に準拠して行った。

[0127] ここで、シリカ粒子とポリイミドの質量比を 60 : 40、アミノ基を有す

るアルコキシシランの量をシリカ粒子及びポリイミドの合計100質量部に対して1.67質量部、トリアジン系紫外線吸収剤の量をシリカ粒子及びポリイミドの合計100質量部に対して3質量部、水の量をシリカ粒子及びポリイミドの合計100質量部に対して10質量部とした。

[0128] 混合溶液を、ガラス基板に塗布し、50℃で30分、140℃で10分加熱して乾燥した。その後、フィルムをガラス基板から剥離し、金枠を取り付けて210℃で1時間加熱することで、厚み80 μ mの樹脂フィルムを得た。この樹脂フィルムにおけるシリカ粒子の含有量は60質量%である。

[0129] [実施例2（積層体）]

実施例1で作製した樹脂フィルムの一方向の面に、プライマー層として、2液硬化型のプライマー（商品名：アラコートAP2510、荒川化学工業社製）を塗布して塗膜を形成し、その塗膜を乾燥及び硬化させて、厚さ1 μ mのプライマー層を形成した。

[0130] 次いで、プライマー層の上に、4官能アクリレート（商品名：A-TMMT、新中村化学社製）47.5質量部、3官能アクリレート（商品名：A-TMPT、新中村化学社製）47.5質量部、反応性ウレタンポリマー（商品名：8BR-600、大成ファインケミカル社製、40質量%品）12.5質量部、トリアジン系紫外線吸収剤（TINUVIN（登録商標）479、BASF社製）3質量部、光重合開始剤（IRGACURE（登録商標）184、チバスペシャリティケミカルズ社製）8質量部、レベリング剤（商品名：BYK-350、ビックケミージャパン社製）0.6質量部、及びメチルエチルケトン107質量部を混合して調製した溶液を塗布して塗膜を形成した。その塗膜を乾燥及び硬化させて、厚さ10 μ mの「表面に高硬度を発現する機能及び紫外線吸収の機能を有する機能層」としての機能層を形成し、実施例2の積層体を得た。

[0131] [比較例1]

樹脂フィルムを形成するための混合溶液に、トリアジン系紫外線吸収剤を加えなかったこと以外は、実施例1と同様にして、厚み80 μ mの樹脂フィ

ルムを得た。

[0132] [比較例 2]

390℃のガラス転移温度を有するポリイミド（三菱ガス化学社製「ネオプリム」）を準備した。このポリイミドの濃度20質量%のγブチロラクトン溶液、γ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、アミノ基を有するアルコキシシランのジメチルアセトアミド溶液、及び、水を混合し、30分間攪拌して混合溶液を得た。シリカ粒子とポリイミドの質量比が55：45で、アミノ基を有するアルコキシシランの量がシリカ粒子及びポリイミドの合計100質量部に対して1.67質量部で、水の量がシリカ粒子及びポリイミドの合計100質量部に対して10質量部であった。この混合溶液を用いて、実施例1と同様にして厚み80μmの樹脂フィルムを得た。

[0133] (評価)

1) 光学特性（黄色度（YI値））

実施例及び比較例の樹脂フィルムのそれぞれの黄色度（Yellow Index：YI値）を、日本分光社製の紫外可視近赤外分光光度計V-670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、樹脂フィルムをサンプルホルダーにセットして、300nm～800nm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。YI値を、下記の式に基づいて算出した。

$$YI = 100 \times (1.2769X - 1.0592Z) / Y$$

[0134] 2) 透過率

日本分光社製の紫外可視近赤外分光光度計V-670を用い、300nm～800nmの光に対する透過率を測定し、550nmの波長の光に対する透過率を算出した。

[0135] 3) ヘイズ

スガ試験機社製の全自動直読ヘイズコンピューターHGM-2DPにより、実施例及び比較例の樹脂フィルムをサンプルホルダーにセットして、樹脂

フィルムのヘイズを測定した。

[0136] 4) 光照射試験

実施例及び比較例の樹脂フィルムを、A t r a s 社製のU V C O Nを用いた光照射試験に供した。光源はU V - B 313nm、出力は40Wであり、樹脂フィルムと光源との距離を5cmに設定した。樹脂フィルムに対して、紫外線を24時間照射した。紫外線照射後、上述のように光学特性（YI値、透過率）を評価した。

[0137] 5) 視認性

光照射試験前のフィルムを屈曲させ、そのときのコントラスト及び色相等の外観の状態を確認し、以下の基準で視認性を判定した。

A：コントラスト及び色相の変化が認められない。

C：コントラスト及び色相の変化などの外観変化が認められた。

[0138] [表1]

	光照射試験前			光照射試験後			視認性
	透過率 [%]	YI 値	ヘイズ [%]	透過率	Δ YI	ヘイズ [%]	
実施例 1	86.9	2.7	0.8	86.3	2.3	0.8	A
実施例 2 (積層フィルム)	—	—	—	—	—	—	A
比較例 1	90.4	1.9	0.7	84.3	11.7	1.0	C
比較例 2	91.1	1.0	0.8	88.6	4.7	0.9	C

[0139] 表 1 に評価結果を示す。光照射試験に供された実施例の樹脂フィルムは、上述の条件 (i) 及び (ii) を満たしており、この樹脂フィルム及びこれを有する積層体は、屈曲時に高い視認性を有することが確認された。

符号の説明

[0140] 10…樹脂フィルム、20…機能層、25…プライマー層、30…積層体（積層体）、50…有機EL装置、70…タッチセンサー、90…前面板、100…表示装置。

請求の範囲

- [請求項1] ポリイミド系高分子を含有する樹脂フィルムであって、
 当該樹脂フィルムから5 c mの距離に設けられた出力4 0 Wの光源
 によって、樹脂フィルムの一方向の面から樹脂フィルムに3 1 3 n mの
 光を2 4 時間照射する光照射試験を行ったときに、当該樹脂フィルム
 が以下の条件：
 （ i ） 光照射試験後の当該樹脂フィルムが、5 5 0 n mの光に対する
 8 5 %以上の透過率を有する、及び、
 （ i i ） 光照射試験前の当該樹脂フィルムが5 以下の黄色度を有し、
 当該樹脂フィルムの光照射試験前後での黄色度の差が2 . 5 未満であ
 る、
 を満たす樹脂フィルム。
- [請求項2] 光照射試験後の当該樹脂フィルムが1 . 0 %以下のヘイズを有する
 請求項1 に記載の樹脂フィルム。
- [請求項3] 当該樹脂フィルムが、紫外線吸収剤を更に含有する請求項1 又は2
 に記載の樹脂フィルム。
- [請求項4] 請求項1 ～3 のいずれか一項に記載の樹脂フィルムと、該樹脂フィ
 ルムの少なくとも一方の面側に設けられた機能層と、を有する積層体
 。
- [請求項5] 機能層が、紫外線吸収、粘着性、及び表面に高硬度を発現する機能
 からなる群から選択される少なくとも1 種の機能を有する層である請
 求項4 に記載の積層体。
- [請求項6] 前記樹脂フィルムと前記機能層との間に設けられたプライマー層を
 更に有する請求項4 又は5 に記載の積層体。
- [請求項7] 請求項1 ～3 のいずれか一項に記載の樹脂フィルムを有する光学部
 材。
- [請求項8] 請求項4 ～6 のいずれか一項に記載の積層体を有する光学部材。
- [請求項9] 請求項1 ～3 のいずれか一項に記載の樹脂フィルムを有する表示部

材。

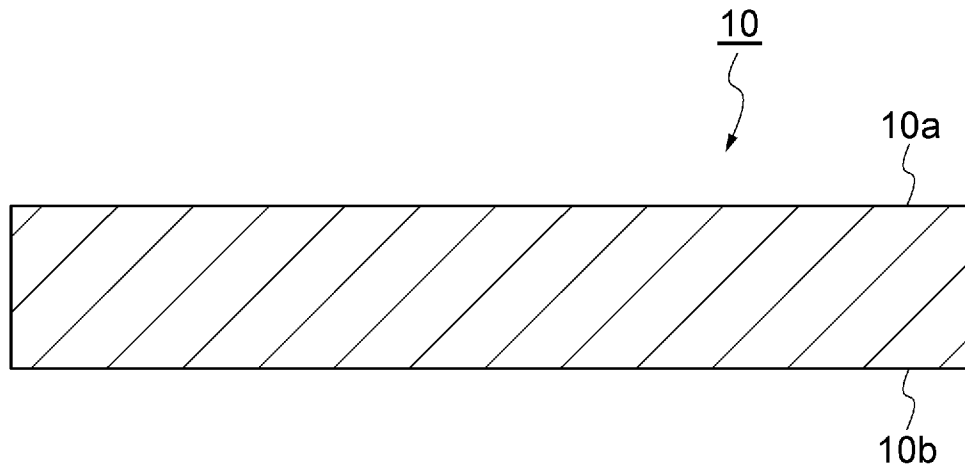
[請求項10] 請求項4～6のいずれか一項に記載の積層体を有する表示部材。

[請求項11] 請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂フィルムを有する前面板

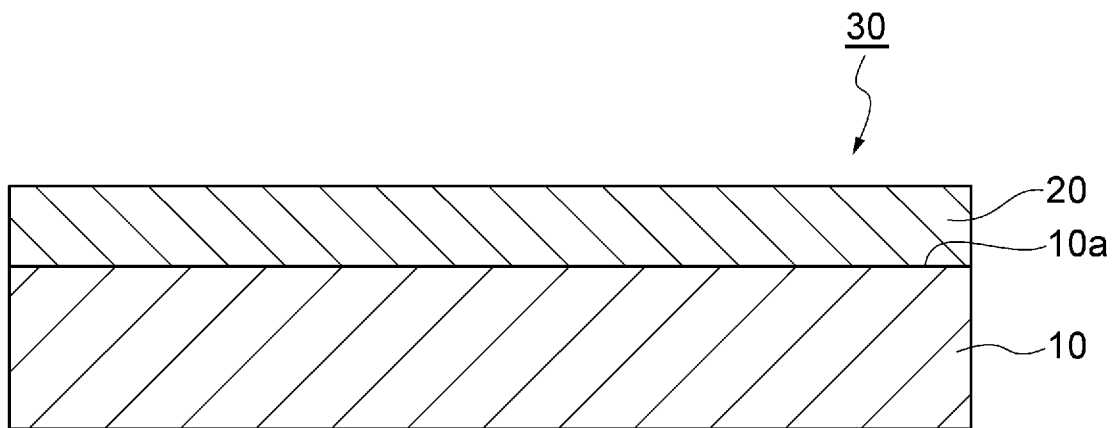
。

[請求項12] 請求項4～6のいずれか一項に記載の積層体を有する前面板。

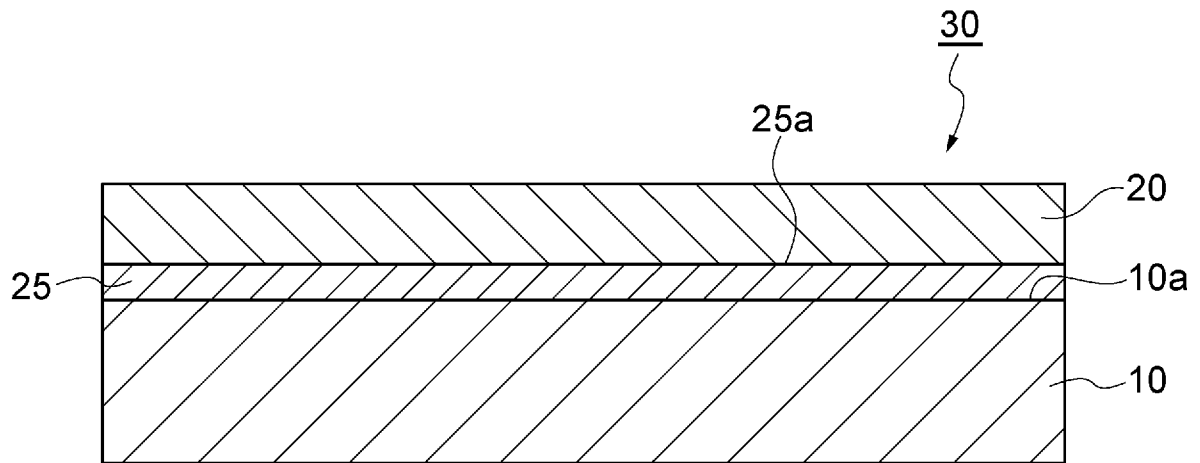
[図1]



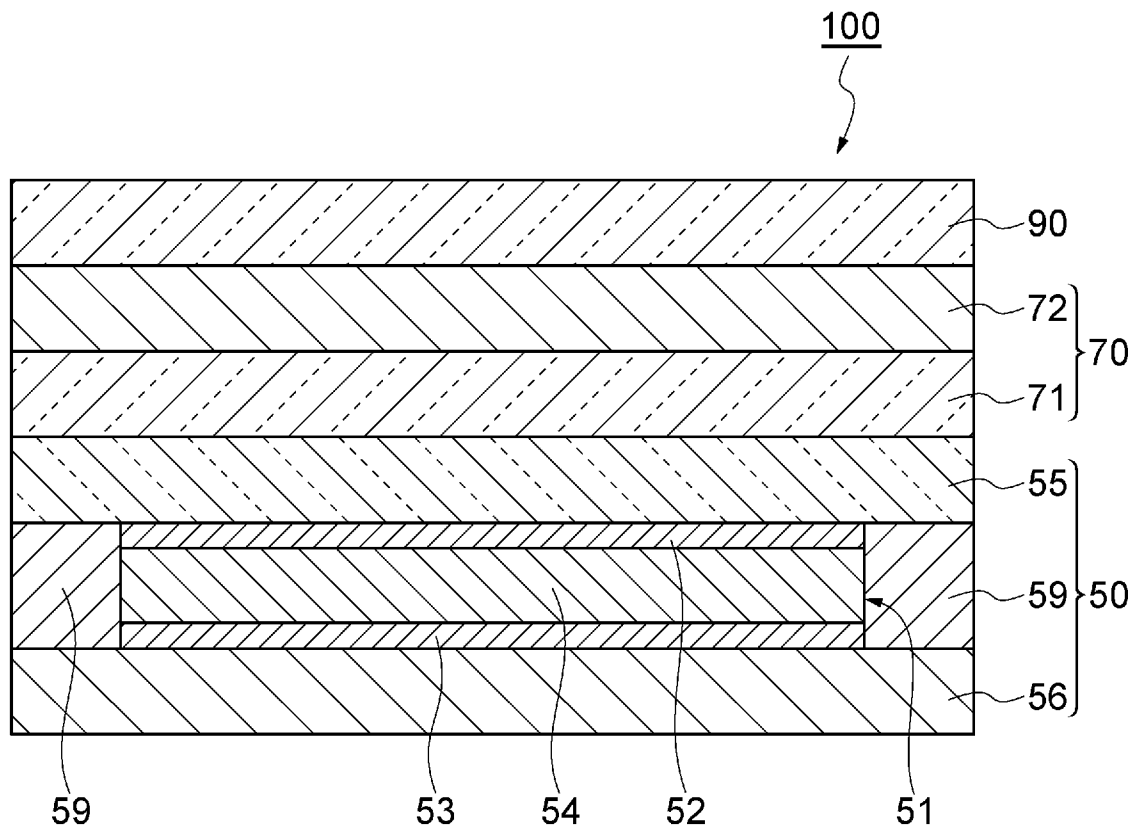
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/001973

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/18(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J5/18, C08L, C08K, C08G73/00-26, C08G77/00-62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	WO 2017/014279 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 26 January 2017 (26.01.2017), claims (Family: none)	1-12
X	JP 2016-125063 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 11 July 2016 (11.07.2016), claims; paragraphs [0018], [0019], [0029], [0060]; examples; table 1 & US 2016/0194448 A1 claims; examples; table 1 & EP 3045490 A1 & KR 10-2016-0083738 A & CN 105754127 A	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 April 2017 (06.04.17)

Date of mailing of the international search report
18 April 2017 (18.04.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/001973

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/076243 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 19 May 2016 (19.05.2016), claims; paragraphs [0031], [0059], [0073] to [0076], [0098] to [0104]; examples & JP 2016-93992 A & TW 201622981 A	1-12
A	CN 103897391 A (ZHONGYUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 02 July 2014 (02.07.2014), entire text (Family: none)	1-12
A	US 2011/0130495 A1 (Industrial Technology Research Institute), 02 June 2011 (02.06.2011), entire text & TW 201124456 A & CN 102181151 A	1-12
A	JP 2008-163309 A (Industrial Technology Research Institute), 17 July 2008 (17.07.2008), entire text & US 2008/0161473 A1 & TW 200827406 A	1-12
A	JP 2005-68347 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 17 March 2005 (17.03.2005), entire text & US 2005/0048297 A1 & KR 10-2005-0022377 A & CN 1592540 A	1-12
A	JP 2005-187768 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 14 July 2005 (14.07.2005), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2009-215412 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 24 September 2009 (24.09.2009), entire text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J5/18(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J5/18, C08L, C08K, C08G73/00-26, C08G77/00-62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
E, X	WO 2017/014279 A1（住友化学株式会社）2017.01.26, 請求の範囲（ファミリーなし）	1-12
X	JP 2016-125063 A（三星電子株式会社）2016.07.11, 特許請求の範囲、【0018】、【0019】、【0029】、【0060】、 実施例、表1 & US 2016/0194448 A1, クレーム, 実施例, 表1 & EP 3045490 A1 & KR 10-2016-0083738 A & CN 105754127 A	1-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.04.2017

国際調査報告の発送日

18.04.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

芦原 ゆりか

4 F

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2016/076243 A1 (住友化学株式会社) 2016.05.19, 請求の範囲、 [0031]、[0059]、[0073]～[0076]、[0098]～[0104]、実施例 & JP 2016-93992 A & TW 201622981 A	1-12
A	CN 103897391 A (ZHONGYUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 2014.07.02, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	US 2011/0130495 A1 (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 2011.06.02, 全文 & TW 201124456 A & CN 102181151 A	1-12
A	JP 2008-163309 A (財団法人工業技術研究院) 2008.07.17, 全文 & US 2008/0161473 A1 & TW 200827406 A	1-12
A	JP 2005-68347 A (三井化学株式会社) 2005.03.17, 全文 & US 2005/0048297 A1 & KR 10-2005-0022377 A & CN 1592540 A	1-12
A	JP 2005-187768 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2005.07.14, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2009-215412 A (新日本理化株式会社) 2009.09.24, 全文 (ファミリーなし)	1-12