(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4356378号
(P4356378)

(45)発行日　平成21年11月4日(2009.11.4)　(24)登録日　平成21年8月14日(2009.8.14)

(51)Int.Cl.		F I		
C08J 5/18	(2006.01)	C08J	5/18	CEY
C08J 5/04	(2006.01)	C08J	5/04	CEZ
C08L 101/00	(2006.01)	C08L	101/00	
C08K 3/40	(2006.01)	C08K	3/40	
C08K 7/14	(2006.01)	C08K	7/14	

請求項の数 1　(全 8 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2003-195291(P2003-195291)
(22)出願日　平成15年7月10日(2003.7.10)
(65)公開番号　特開2005-29667(P2005-29667A)
(43)公開日　平成17年2月3日(2005.2.3)
審査請求日　平成18年5月22日(2006.5.22)

(73)特許権者　000002141
住友ベークライト株式会社
東京都品川区東品川２丁目５番８号
(72)発明者　太田　賢
東京都品川区東品川２丁目５番８号　住友ベークライト株式会社内

審査官　大熊　幸治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】プラスチック複合シート及びそれを使用した表示素子

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）熱硬化性樹脂もしくは紫外線硬化性樹脂、（ｂ）粉体状の無機充填剤、（ｃ）繊維状の無機充填剤、を必須成分としたプラスチック複合シートであって、プラスチック複合シートの全重量１００重量％に対し粉体状と繊維状の無機充填材の合計量が６０～９５重量％を占め、なおかつ粉体状と繊維状の無機充填剤の重量比率が５／９５～９５／５であり、更に粉体状の無機充填剤が、融点３００～１０００℃のガラス状物質であるプラスチック複合シートであり、（ｂ）粉末状の無機充填剤が酸化珪素、酸化アルミ、酸化硼素を必須成分とし、酸化ナトリウムの含有量が１．０ｗｔ％未満であり、（ｃ）繊維状の無機充填剤が、ガラスクロス又はガラス不織布であるプラスチック複合透明シート。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は線膨張係数が小さく、高い表面平滑性を有し、透明性、耐熱性、耐溶剤性に優れたプラスチック複合シートに関するものである。このプラスチック複合シートは、例えば、液晶表示用基板、有機ＥＬ表示素子基板、カラーフィルター用基板、タッチパネル用基板、太陽電池基板などの光学シート、透明板、光学レンズ、光学素子、光導波路、ＬＥＤ封止材等に好適に用いることができる。
【０００２】
【従来の技術】

一般に、液晶表示素子用基板、カラーフィルター基板、有機ＥＬ表示素子用基板、太陽電池用基板等としては、ガラス板が多く用いられている。しかし、割れ易い、曲げられない、比重が大きく軽量化に不向き等の問題から、近年、ガラス板の代わりにプラスチック素材を用いる試みが数多く行われるようになってきた。例えば、特許文献１や特許文献２には、エポキシ樹脂、酸無水物系硬化剤及び硬化触媒を含むエポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化体や、熱可塑性樹脂からなる液晶表示素子用透明樹脂基板が記載されている。

しかしながら、従来のガラス代替用プラスチック材料は、線膨張係数が大きいため、例えばアクティブマトリックス表示素子基板に用いるとその製造工程において反りやアルミ配線の断線などの問題が生じ、適用が困難であり、問題であった。

更に、表示装置に用いられるプラスチックシートには表面平滑性が求められている。特に表示装置に用いる場合は基板上に直接半導体素子を書き込むこともあり最大表面粗さで２００ｎｍレベルでの平滑性が求められているが、表面性状の平滑なものを作成することが非常に困難であり、問題であった。

また各種プラスチック複合シートは剛性が高く反りやうねりが少ないことが必要である。剛性が低く容易にしなる場合、特にそれによって反りやうねりが大きい場合、表示素子等にするための加工が困難であり、このプラスチック複合シートを表示素子に適用することは多くの困難を伴う。この問題を解決するために既存のプラスチックシートの厚みを厚くすることが有効な対策であると推測しているが、この手法は重量増加の問題があり、よりよい解決方法が望まれている。

更にプラスチック基板の場合、燃焼し易いという問題があり、難燃性を向上させる何らかの対策が必要であった。しかし特に透明基板の場合は有効な難燃化手法がなく、難燃性の機能を付与できないまま使用が進んでいたという有様であり、安全性という点で大きな問題であった。

【０００３】

【特許文献１】

特開平６－３３７４０８号公報

【特許文献２】

特開平７－１２０７４０号公報

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、低吸湿度であり且つ高い表面平滑性を有し、低線膨張係数で透明性、難燃性に優れ、透明板、光学レンズ、液晶表示素子用プラスチック基板、カラーフィルター用基板、有機ＥＬ表示素子用プラスチック基板、太陽電池基板、タッチパネル、光学素子、光導波路、ＬＥＤ封止材等に好適に用いられるプラスチック透明複合シートを提供することを目的とするものである。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、（ａ）熱硬化性樹脂もしくは紫外線硬化性樹脂、（ｂ）粉体状の無機充填剤、（ｃ）繊維状の無機充填剤、を必須成分としたプラスチック複合シートであって、プラスチック複合シートの全重量１００重量％に対し粉体状と繊維状の無機充填材の合計量が６０～９５重量％を占め、なおかつ粉体状と繊維状の無機充填剤の重量比率が５／９５～９５／５であり、更に粉体状の無機充填剤が、融点３００～１０００℃のガラス状物質であることを特徴とするプラスチック複合シートを利用することにより、熱膨張係数や平滑性や難燃性に優れたプラスチック複合シートを得られることを見出し、更にそれを用いて表示素子を作成することができることを見出し、本発明に至った。

【０００６】

すなわち本発明は

（１）（ａ）熱硬化性樹脂もしくは紫外線硬化性樹脂、（ｂ）粉体状の無機充填剤、（ｃ

）繊維状の無機充填剤、を必須成分としたプラスチック複合シートであって、プラスチック複合シートの全重量１００重量％に対し粉体状と繊維状の無機充填材の合計量が６０～９５重量％を占め、なおかつ粉体状と繊維状の無機充填剤の重量比率が５／９５～９５／５であり、更に粉体状の無機充填剤が、融点３００～１０００℃のガラス状物質であることを特徴とするプラスチック複合シート。
（２）前記（ａ）熱硬化性樹脂もしくは紫外線硬化性樹脂の硬化後の屈折率と、（ｂ）粉体状無機充填剤、及び（ｃ）繊維状無機充填剤の屈折率の差が０．０１以下である（１）のプラスチック複合シート。
（３）波長５５０ｎｍにおける光線透過率が６０％以上である（１）及び（２）の透明プラスチック複合シート。
（４）３０～１５０℃の平均線膨張係数が２５ｐｐｍ以下である（１）～（３）のプラスチック複合シート。
（５）前記透明樹脂（ａ）の硬化後のアッベ数が４５以上である（１）～（４）のプラスチック複合シート。
（６）基板表面の最大表面粗さが２００ｎｍ以下であることを特徴とした（１）～（５）のプラスチック複合シート。
（７）（ｂ）粉末状の無機充填剤が酸化珪素、酸化アルミ、酸化硼素を必須成分とし、酸化ナトリウムの含有量が１．０ｗｔ％未満であることを特徴とするガラスである、（１）～（６）のプラスチック複合シート。
（８）（１）～（７）のプラスチック複合シートを利用した表示素子。

【０００７】
【発明の実施の形態】
以下、本発明を詳細に説明する。
本発明中の（ａ）における熱硬化性樹脂とは、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂等、熱によって三次元架橋し硬化する樹脂一般を示す。これらは単独でも混合しても良い。また用いる樹脂が硬化剤及び硬化促進剤を必要とする場合はそれを併用することができる。熱硬化性樹脂として最も好適に使用されるものはエポキシ樹脂である。このとき硬化剤としてアミン系、特にジシアンジアミドと芳香族アミン、テトラメチレンヘキサミン及びフェノールノボラック系硬化剤や酸無水物系硬化剤が使用される。硬化促進剤としては、トリフェニルホスフィン等の有機燐系や、イミダゾール系の窒素系の硬化促進剤が好適に使用される。

【０００８】
本発明中の（ａ）における紫外線硬化性樹脂とは、アクリレート樹脂、エポキシアクリレート樹脂等の、紫外線により三次元架橋し硬化する樹脂一般を示す。これらは単独でも混合しても良い。このとき重合開始剤として紫外線照射によりラジカルを発生させうる物質、例えばアリールアルキルケトンや、紫外線照射によってカチオンを発生させうる物質、例えばアリールジアゾニウム塩などを配合することが望ましい。なおカチオン型重合開始剤を使用する場合はエポキシ樹脂を反応させることも可能であるので、そういった樹脂系も紫外線硬化性樹脂に分類することができる。なお紫外線硬化性樹脂は、一般に電子線の照射や単なる加熱によっても硬化することができるため、紫外線硬化性樹脂を硬化させる手段に関しては紫外線照射、電子線照射、加熱のいずれかあるいはこれらの併用としても問題はない。

【０００９】
表示素子用のプラスチック複合シートは、用途によっては透明である事が望ましい。そのとき使用される透明の熱硬化性樹脂や透明の紫外線硬化性樹脂（以後透明樹脂と略す）とは、完全硬化したときでも可視光線の透過性を有する樹脂を示す。本発明の透明樹脂の透明性は、厚さ５０～１００ミクロンのシートに成形した際の５５０ｎｍでの光線透過率が８０％以上のものが好ましく、より好ましくは８５％以上、最も好ましくは９０％以上であるものを指す。表示素子用基板として用いる場合には、８５％以上が好ましい。これら樹脂は、単独で用いても２種以上を併用してもよい。

【００１０】
本発明で用いる（ｂ）粉体状の無機充填剤とは、粒子状の無機質の充填剤であり、その融点が３００～１０００℃であるガラス状物質を指す。なお融点はＤＳＣで測定したものを示す。ガラス状物質とは常温で結晶化せず非晶質即ちガラス状態になっている物質一般を示す。例えばガラスパウダー、ガラスビーズ、ガラスフリット粉末等である。中でも線膨張率が低く透明性にも優れたガラスパウダーもしくはガラスフリットが好適に使用される。融点が３００～１０００℃であるガラス状物質を配合することにより、外部から加熱され燃焼に至った場合、ガラス状物質は容易に溶融しガラス被膜をプラスチック複合シートの燃焼表面に形成する。それ故、自己消火性が発現し、燃焼時間が短くなり、難燃化されることが判明した。粒径や比表面積や形状については特に限定はしない。しかし粒径に関しては、粒径が大きすぎるとプラスチック複合シートの表面の平滑性が損なわれる傾向にあるため、最大径１００ミクロンよりも小さいことが望ましく、さらには２０ミクロン以下がより望ましい。また比表面積については余り大きいと凝集しやすく樹脂への分散性が低減するため、３０m^2／ｇより小さいことが望ましい。さらには形状に関しては、球状、破砕状、鱗片状、何れに関しても問題はない。またガラスパウダーもしくはガラスフリットの場合、その組成は酸化珪素／酸化アルミニウム／酸化硼素を必須成分とし、酸化ナトリウムの含有率が１％以下で有ることが望ましい。酸化珪素はガラスの主原料であるから当然必須である。酸化アルミニウムは耐水性向上に有効でありこれも配合されていることが望ましい。酸化硼素は融点を下げる効果があるため、融点を３００～１０００℃という比較的低融点に制御するためには必要である。酸化ナトリウムは酸化硼素と同じくガラスの融点を下げる機能を有するが、加水分解してナトリウムイオンを発生させることにより表示素子の信頼性を低下せしめるため、添加量が１．０重量％未満であることが望ましい。

【００１１】
本発明で用いる（ｃ）繊維状の無機充填剤とは、アスペクト比が２０以上の無機充填剤か、あるいはそれを編んで布にしたものや、不織布にしたものを含む。例えばガラス繊維、ガラスクロス、ガラス不織布、ガラスビーズ、ガラスパウダー、ミルドガラス、紙、カーボン繊維、金属繊維などがあげられ、中でも線膨張係数の低減効果や透明性が高いことから、ガラス繊維、ガラスクロス、ガラス不織布が好ましく、ガラスクロスが最も好ましい。繊維の厚みは特に限定されるものではないが、３０～３００μｍであることが好ましい。ガラスの種類としては、Ｅガラス、Ｃガラス、Ａガラス、Ｓガラス、Ｄガラス、ＮＥガラス、Ｔガラスなどがあげられ、中でもアルカリ金属が少ないＥガラス、Ｓガラス、Ｔガラス、ＮＥガラスが好ましい。ガラスフィラー（ｂ）の屈折率は特に制限されないが、透明樹脂（ａ）の架橋後の屈折率と近い値を示し、透明複合シートが優れた透明性を示す程度である必要がある。

【００１２】
本発明において、プラスチック複合シートの全重量１００重量％に対し粉体状と繊維状の無機充填材の合計量が６０～９５重量％を占める必要がある。無機充填剤の合計の配合量が６０重量％未満である場合、剛直性が低下しシートに反りうねりが生じる。また難燃性も低下する。配合量が９５重量％より大きければ、粉体状もしくは繊維状の無機充填剤がマトリックス樹脂たる熱硬化性樹脂もしくは紫外線硬化性樹脂に均一に分散することができず、基板の内部で無機充填剤配合比率が不均一になり、プラスチック複合シートが大幅に反ったりゆがんだりする上、極めて脆くなり実用に値しない。

【００１３】
本発明において、粉体状と繊維状の無機充填剤の重量比率が５／９５～９５／５である事が必要である。重量比率が５／９５よりも小さい場合、プラスチック複合シートの剛性は不十分であり反りやうねりが生じやすいうえ、難燃性も低下する。一方、重量比率が９５／５よりも大きい場合、線膨張係数が低下する。

【００１４】
（ａ）樹脂の硬化後の屈折率と（ｂ）、粉体状無機充填剤及び（ｃ）繊維状無機充填剤と

の屈折率の差は、優れた透明性を維持するため０.０１以下であることが好ましく、０.００５以下がより好ましい。屈折率差が０.０１より大きい場合には、得られる複合体組成物の透明性が劣る傾向がある。

【００１５】

本発明の透明複合体樹脂における、（ａ）樹脂のアッベ数が４５以上であることが、優れた透明性を維持するために望ましい。アッベ数とは屈折率の波長依存性を示すパラメータであり、この数値が大きければ大きいほど屈折率の波長依存性が小さい。ガラスのような無機材料に関してはアッベ数が比較的大きく、プラスチックのような有機材料に関しては比較的小さい。透明複合体基板においてどの波長域でも透明性を維持するには、透明樹脂とガラスフィラーの屈折率の波長依存性をできるだけ合致させる必要がある。アッベ数が４５未満である透明樹脂を用いた場合、透明複合体樹脂の透明性が劣る可能性がある。

【００１６】

本発明においては、無機充填剤と樹脂とが密着しているほど、本発明の複合体組成物の透明性が良くなるため、無機充填剤表面をシランカップリング剤などの公知の表面処理剤で処理することが好ましい。シランカップリング剤としては、エポキシシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アミノシランカップリング剤及びシリコーンオイル型カップリング剤等が挙げられ、これらを単独で用いても数種複合して用いてもよい。

【００１７】

本発明におけるプラスチック複合シートの成形方法には制限がなく、例えば、エポキシ樹脂とガラスフィラーとを直接混合し、必要な型に注型したのち架橋させる方法、エポキシ樹脂を溶剤に溶解し、ガラスフィラーを分散させ、キャストした後、架橋させる方法、エポキシ樹脂をガラスクロスやガラス不織布に含浸させたのち架橋させる方法などが挙げられる。あるいは上記の方法で製造した後、表面に平滑化コーティングを施すことによって、表面の平滑性を向上させる処理を行っても問題ない。

【００１８】

本発明におけるプラスチック複合シートの最大表面粗さ（ＰＶ値）は１０００ｎｍ以下であることが好ましく、より好ましくは５００ｎｍ以下、さらに好ましくは２００ｎｍ以下である。透明複合シートがこれより粗い場合は、シートに接触している液晶部分に厚みムラを生じ、表示不良の問題が起こりうる。

【００１９】

本発明のプラスチック透明シートを、透明板、光学レンズ、液晶表示素子用プラスチック基板、カラーフィルター用基板、有機ＥＬ表示素子用プラスチック基板、太陽電池基板、タッチパネル、光学素子、光導波路、ＬＥＤ封止材等の透明シートとして用いる場合は、５０～１００μｍの厚みの基板に成形した場合に波長５５０ｎｍの光線透過率が６０％以上であることが好ましく、さらに好ましくは、８５％以上である。波長５５０ｎｍの光線透過率が６０％以下の場合は、光を利用する効率が低下するので、光効率が重要な用途には好ましくない。

【００２０】

本発明のプラスチック複合シートを、透明板、光学レンズ、液晶表示素子用プラスチック基板、カラーフィルター用基板、有機ＥＬ表示素子用プラスチック基板、太陽電池基板、タッチパネル、光学素子、光導波路、ＬＥＤ封止材等として用いる場合は、３０～１５０℃の平均線膨張係数が２５ｐｐｍ以下であることが好ましい。例えば、この複合体組成物をアクティブマトリックス表示素子基板に用いた場合、この上限値を越えると、その製造工程において反りやアルミ配線の断線などの問題が生じる恐れがある。

【００２１】

本発明の透明複合シートは、平滑性を向上させるために両面に樹脂のコート層を設けても良い。コートする樹脂としては、優れた透明性、耐熱性、耐薬品性を有していることが好ましく、具体的には多官能アクリレートやエポキシ樹脂などをあげることができる。コートする樹脂の厚みとしては、０．１～５０μｍが好ましく、０．５～３０μｍがより好ましい。

【００２２】
本発明の透明複合シートは、必要に応じて透明電極層を設けても良い。
また、本発明の透明複合シート中には、必要に応じて、透明性、耐溶剤性、耐熱性等の特性を損なわない範囲で、少量の酸化防止剤、紫外線吸収剤、染顔料、他の無機フィラー等の充填剤等を含んでいても良い。
【００２３】
【実施例】
以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。
【００２４】
粉体状無機充填剤▲１▼：ガラスフリット試作品（融点７９０℃、平均粒子径１０μｍ、破砕状）
粉体状無機充填剤▲２▼：ガラスフリット試作品（融点６１０℃、平均粒子径７μｍ、破砕状）
粉体状無機充填剤▲３▼：シリカ（融点１２００℃、平均粒子径０．５μｍ、球状）
【００２５】
（実施例及び比較例）
脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製ＥＨＰＥ３１５０）８０重量部、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業製エピクロンＥＸＡ１５１４）２０重量部、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸（新日本理化製リカシッドＭＨ－７００）７５重量部、テトラフェニルホスホニウムブロマイド（北興化学工業製ＴＰＰ－ＰＢ）０．５重量部の割合で配合した未架橋の樹脂１００重量部、１，３ジオキソラン６５重量部と混合してワニスとした。このワニスに粉体状無機充填剤▲１▼～▲３▼のいずれかを表１に示す割合で添加、混合し、各々Ｎワニスを得た。これを、厚さ４０～８０μｍのＮＥガラス系ガラスクロスに含侵し、１４０℃で３分間乾燥した後離型処理したガラス板に挟み込み、真空プレス機を用いて３０ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧力でプレスしながら２００℃で２時間硬化させ、厚さ０．１ｍｍの透明プラスチック複合シートを得た。
【００２６】
以上のようにして作製したプラスチック複合シートについて、下記に示す評価方法により、各種特性を測定した。
▲１▼表面粗さ（ＰＶ値）
ＺＹＧＯ社製干渉計を用いて透明複合シートの最大表面粗さ（ＰＶ値）を測定した。
▲２▼線膨張係数
セイコー電子（株）製ＴＭＡ／ＳＳ１２０Ｃ型熱応力歪測定装置を用いて、窒素雰囲気下、１分間に５℃の割合で温度を３０℃から４００℃まで上昇させて２０分間保持し、３０℃～１５０℃の時の値を測定して求めた。荷重を５ｇにし、引張モードで測定を行った。測定は、独自に設計した石英引張チャック（材質：石英，線膨張係数０．５ppm）を用いた。一般に使われているインコネル製のチャックは、それ自体の線膨張が高いことやサンプルの支持形態に不具合があり、１００μｍを超える厚いシートに適用すると線膨張係数が圧縮モードで測定した結果よりも大きくなったり、測定ばらつきが大きくなる問題があった。したがって、石英引張チャックを独自に設計し、それを用いて線膨張係数を測定することにした。この引張チャックを用いることにより、圧縮モードで測定した場合とほぼ同様の値で測定できることを確認している。
▲３▼光線透過率
分光光度計Ｕ３２００（日立製作所製）で５５０ｎｍの光線透過率を測定した。
▲４▼難燃性
厚み１００μｍで５ｃｍ四方の基板のコーナー部にガスバーナーで着火し、自然に消えるならば○、完全に燃え尽きるまで燃えるならば×として判定した。
▲５▼反り
厚さ１００μｍのプラスチック複合シートを切り出して長さ１０ｃｍ、幅２ｃｍの短冊に

する。一端を押さえて多端がどれくらい上に持ち上がるかを定規で計測した。
以上の結果を表１に示す。

【００２７】

【表１】

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
ワニス配合	樹脂(重量部)	100	100	100	100	100	100	100
	1,3ジオキソラン(重量部)	65	65	65	65	65	65	65
	粉体状無機充填剤① (重量部)	200	25	200				
	粉体状無機充填剤② (重量部)				50	200		
	粉体状無機充填剤③ (重量部)							50
繊維状無機充填剤								
	ガラスクロスの厚み(μm)	80	80	40	80	ー	80	80
プラスチック複合シート	粉体状無機充填剤の配合量(wt%)	22	10	52	13	33	0	13
	繊維状無機充填剤の配合量(wt%)	67	55	22	61	0	56	61
	粉体状＋繊維状 の配合量(wt%)	89	65	74	74	33	56	74
	粉体状／繊維状の比率(合計100として)	25/75	15/85	70/30	18/82	100/0	0/100	18/82
評価結果	最大表面粗さ(nm)	780	1130	190	1080	90	1920	1150
	線膨張係数(ppm)	17	19	27	18	56	19	18
	光線透過率(%)	65	70	61	79	80	85	19
	難燃性	○	○	○	○	×	×	×
	反り(mm)	0	0.4	0.2	0.1	0.3	1.6	0.5

【００２８】

【発明の効果】

本発明により得られるプラスチック複合シートは、表示素子各種に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G02F 1/1333 (2006.01) G02F 1/1333 500

(56)参考文献 特開２００１－２７０９６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２５８４３９（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２６１３６７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－２４８７７１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－０７８７８７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－０６５５２９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B29B 11/16
B29B 15/08- 15/14
C08J 5/00- 5/24
C08L 1/00-101/16
C08K 3/00- 13/08