



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0005672  
(43) 공개일자 2020년01월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B32B 17/10 (2006.01) B32B 17/06 (2006.01)  
B32B 37/12 (2006.01) B32B 7/12 (2019.01)
- (52) CPC특허분류  
B32B 17/10018 (2013.01)  
B32B 17/064 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7038876(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2013년03월19일  
심사청구일자 없음
- (62) 원출원 특허 10-2014-7027703  
원출원일자(국제) 2013년03월19일  
심사청구일자 2018년03월15일
- (85) 번역문제출일자 2019년12월30일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/057843
- (87) 국제공개번호 WO 2013/150892  
국제공개일자 2013년10월10일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2012-083847 2012년04월02일 일본(JP)

- (71) 출원인  
넛토텐코 가부시키키가이샤  
일본국 오사카후 이바라키시 시모호츠미 1-1-2
- (72) 발명자  
무라시게 다케시  
일본국 오사카후 이바라키시 시모호츠미 1-1-2 넛  
토텐코 가부시키키가이샤 나이  
핫토리 다이스케  
일본국 오사카후 이바라키시 시모호츠미 1-1-2 넛  
토텐코 가부시키키가이샤 나이  
가메야마 다다유키  
일본국 오사카후 이바라키시 시모호츠미 1-1-2 넛  
토텐코 가부시키키가이샤 나이
- (74) 대리인  
특허법인코리아나

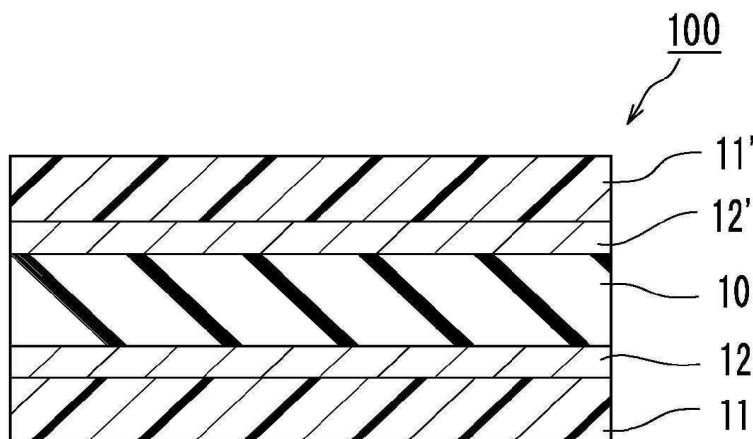
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 투명 시트 및 그 제조 방법

(57) 요약

컬의 발생이 방지되고, 외관이 우수하고, 유리의 크랙의 진전 및 파단이 방지되며, 또한 가요성이 우수한 투명 시트를 제공한다. 본 발명의 투명 시트는, 무기 유리와, 그 무기 유리의 편측 또는 양측에 접착층을 개재하여 첩합된 수지 필름을 구비하고, 그 무기 유리의 두께가 35 μm ~ 100 μm 이고, 그 접착층의 단층 두께가 10 μm 보다 크고 (무기 유리의 두께 × 0.3) μm 이하이고, 그 접착층의 25 °C 에 있어서의 탄성률이 1.2 GPa ~ 10 GPa 이고, 그 수지 필름의 총두께의 비율이 그 무기 유리의 두께에 대하여 0.9 ~ 4 이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B32B 37/12* (2013.01)

*B32B 7/12* (2019.01)

*B32B 2310/0831* (2013.01)

*B32B 2315/08* (2013.01)

*B32B 2457/12* (2013.01)

*B32B 2457/20* (2013.01)

*Y02E 10/50* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

무기 유리와,

상기 무기 유리의 편측 또는 양측에 접착층을 개재하여 첩합된 수지 필름을 구비하고,

상기 무기 유리의 두께가  $35 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$  이고,

상기 접착층의 단층 두께가  $10 \mu\text{m}$  보다 크고 또한 (무기 유리의 두께  $\times 0.3$ )  $\mu\text{m}$  이하이고,

상기 접착층의  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  에 있어서의 탄성률이  $1.2 \text{ GPa} \sim 10 \text{ GPa}$  이고,

상기 수지 필름의 총두께의 비율이 상기 무기 유리의 두께에 대하여  $0.9 \sim 4$  인, 투명 시트.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 수지 필름의  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  에 있어서의 탄성률이  $1.5 \text{ GPa} \sim 10 \text{ GPa}$  인, 투명 시트.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 수지 필름이 유리 전이 온도가  $150 \text{ }^\circ\text{C} \sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$  인 수지를 함유하는, 투명 시트.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지 필름이 열가소성 수지를 함유하는, 투명 시트.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 접착층이 자외선 경화성 수지에 의해 형성되는, 투명 시트.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

총두께가  $150 \mu\text{m}$  이하인, 투명 시트.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

표시 소자 또는 태양 전지의 기관으로서 사용되는, 투명 시트.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

표시 소자 또는 태양 전지의 방습 커버로서 사용되는, 투명 시트.

#### 청구항 9

무기 유리 또는 수지 필름 상에 접착층 형성용 수지 용액을 도포하여 도포층을 형성시키는 공정과,

상기 도포층을 개재하여 상기 무기 유리와 상기 수지 필름을 적층하고, 그 후, 도포층을 경화시켜 접착층을 형성하고, 상기 무기 유리와 상기 수지 필름을 접합하는 공정을 포함하는 투명 시트의 제조 방법으로서,

상기 무기 유리의 두께가 35  $\mu\text{m}$  ~ 100  $\mu\text{m}$  이고,

상기 접착층의 단층 두께가 10  $\mu\text{m}$  보다 크고 또한 (무기 유리의 두께  $\times$  0.3)  $\mu\text{m}$  이하이고,

상기 접착층의 25  $^{\circ}\text{C}$  에 있어서의 탄성률이 1.2 GPa ~ 10 GPa 이고,

상기 수지 필름의 총두께의 비율이 상기 무기 유리의 두께에 대하여 0.9 ~ 4 인, 투명 시트의 제조 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 투명 시트 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 최근 플랫 패널 디스플레이 (FPD : 예를 들어, 액정 표시 소자, 유기 EL 표시 소자) 와 같은 표시 소자 및 태양 전지는, 반송성, 수납성, 디자인성 등의 관점에서 경량·박형화가 진행되고 있으며, 또 가요성의 향상도 요구되고 있다. 또한, 생산성의 관점에서, 표시 소자 및 태양 전지의 부재에는 롤·투·롤 프로세스에 의해 연속 생산할 수 있는 높은 가요성이 요구되고 있다. 종래, 표시 소자 및 태양 전지에 사용되는 투명 기판에는, 대부분의 경우 유리 기판이 사용되었다. 유리 기판은, 투명성이나 내용제성, 가스 배리어성, 내열성이 우수하다. 그러나, 유리 기판을 구성하는 유리의 경량·박형화를 도모하고, 롤상으로 권취할 수 있을 정도의 가요성을 얻으면, 유리가 현저하게 취화되어, 핸들링이 곤란해지는 문제가 발생한다.

[0003] 박형 유리 기판의 핸들링성을 향상시키기 위해, 유리 표면에 수지층이 형성된 기판이 개시되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 1, 2). 또, 인용문헌 2 에 개시되는 바와 같이, 이와 같은 수지층을 구성하는 수지로는 강인한 열가소성 수지가 바람직하다. 그러나, 유리 표면에 수지 용액을 직접 도공하는 경우, 수지 용액을 건조시킬 때의 수지층의 수축에 의해 유리 기판에 쉼이 발생하기 쉽다는 문제가 있다. 한편, 유리 표면에 접착층을 개재하여 수지 필름을 접합 (貼合) 하는 방법이면, 쉼의 문제는 잘 발생하지 않는다. 그러나, 이와 같이 접합하는 경우, 접착층이 얇으면 유리 표면의 이물질 (예를 들어, 컬릿) 에 의한 외관 결점이 발생하기 쉽고, 접착층이 두꺼우면 수지층의 강인성이 유리에 잘 전해지지 않아, 수지층에 의한 유리의 보강 효과가 충분하지 않게 된다는 문제가 있다.

#### 선행기술문헌

##### 특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 제4332579호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2010-132526호

#### 발명의 내용

##### 해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기 종래의 과제를 해결하기 위하여 이루어진 것으로서, 그 목적으로 하는 바는, 쉼의 발생이 방지되고, 외관이 우수하고, 유리의 크랙의 진전 및 파단이 방지되며, 또한 가요성이 우수한 투명 시트를 제공하는 것에 있다.

##### 과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 투명 시트는, 무기 유리와, 그 무기 유리의 편측 또는 양측에 접착층을 개재하여 접합된 수지 필름을 구비하고, 그 무기 유리의 두께가 35  $\mu\text{m}$  ~ 100  $\mu\text{m}$  이고, 그 접착층의 단층 두께가 10  $\mu\text{m}$  보다 크고 또한 (무기 유리의 두께  $\times$  0.3)  $\mu\text{m}$  이하이고, 그 접착층의 25  $^{\circ}\text{C}$  에 있어서의 탄성률이 1.2 GPa ~ 10 GPa 이고, 그 수지 필

름의 총두께의 비율이 그 무기 유리의 두께에 대하여 0.9 ~ 4 이다.

- [0007] 바람직한 실시형태에 있어서는, 수지 필름의 25 °C 에 있어서의 탄성률이 1.5 GPa ~ 10 GPa 이다.
- [0008] 바람직한 실시형태에 있어서는, 유리 전이 온도가 150 °C ~ 350 °C 인 수지를 함유한다.
- [0009] 바람직한 실시형태에 있어서는, 상기 수지 필름이 열가소성 수지를 함유한다.
- [0010] 바람직한 실시형태에 있어서는, 상기 접착층이 자외선 경화성 수지에 의해 형성된다.
- [0011] 바람직한 실시형태에 있어서는, 본 발명의 투명 시트는 총두께가 150 μm 이하이다.
- [0012] 바람직한 실시형태에 있어서는, 본 발명의 투명 시트는 표시 소자 또는 태양 전지의 기관으로서 사용된다.
- [0013] 본 발명의 다른 국면에 의하면, 투명 시트의 제조 방법이 제공된다. 이 제조 방법은, 무기 유리 또는 수지 필름 상에 접착층 형성용 수지 용액을 도포하여 도포층을 형성시키는 공정과, 그 도포층을 개재하여 그 무기 유리와 그 수지 필름을 적층하고, 그 후, 도포층을 경화시켜 접착층을 형성하고, 그 무기 유리와 그 수지 필름을 접합하는 공정을 포함하는 투명 시트의 제조 방법으로서, 그 무기 유리의 두께가 35 μm ~ 100 μm 이고, 그 접착층의 단층 두께가 10 μm 보다 크고 또한 (무기 유리의 두께 × 0.3) μm 보다 작고, 그 접착층의 25 °C 에 있어서의 탄성률이 1.2 GPa ~ 10 GPa 이고, 그 수지 필름의 총두께의 비율이 그 무기 유리의 두께에 대하여 0.9 ~ 4 이다.

**발명의 효과**

- [0014] 본 발명에 의하면, 무기 유리의 편측 또는 양측에 특정 두께 수지 필름을 구비하고, 또한, 당해 무기 유리와 수지 필름 사이에 특정 두께 및 탄성률을 갖는 접착층을 구비함으로써, 무기 유리와 수지 필름을 접착층을 개재하여 접합한 경우에도, 외관이 우수하고, 유리의 크랙의 진전 및 파단이 방지되며, 또한 가요성이 우수한 투명 시트를 제공할 수 있다. 또, 본 발명의 투명 시트는, 무기 유리와 수지 필름을 접착층을 개재하여 접합함으로써 결의 발생이 방지된다.

**도면의 간단한 설명**

- [0015] 도 1 은 본 발명의 바람직한 실시형태에 의한 투명 시트의 개략 단면도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0016] A. 투명 시트의 전체 구성
- [0017] 도 1 은 본 발명의 바람직한 실시형태에 의한 투명 시트의 개략 단면도이다. 이 투명 시트 (100) 는, 무기 유리 (10) 와, 무기 유리 (10) 의 편측 또는 양측 (바람직하게는, 도시예와 같이 양측) 에 배치된 수지 필름 (11, 11') 을 구비하고, 무기 유리 (10) 와 수지 필름 (11, 11') 사이에 접착층 (12, 12') 을 구비한다. 도시하지 않지만, 상기 투명 시트는, 필요에 따라, 상기 수지 필름의 상기 무기 유리와는 반대측에 임의의 적절한 그 밖의 층을 구비할 수 있다. 상기 그 밖의 층으로는, 예를 들어, 투명 도전성층, 하드 코트층 등을 들 수 있다.
- [0018] 상기 투명 시트의 총두께는 바람직하게는 150 μm 이하이고, 더욱 바람직하게는 140 μm 이하이고, 특히 바람직하게는 80 μm ~ 135 μm 이다. 본 발명에 의하면, 상기와 같이 수지 필름을 가짐으로써, 무기 유리의 두께를 종래의 유리 기관보다 현격히 얇게 할 수 있다.
- [0019] 상기 무기 유리의 두께는 35 μm ~ 100 μm 이며, 바람직하게는 40 μm ~ 80 μm 이고, 더욱 바람직하게는 45 μm ~ 70 μm 이다. 본 발명에 있어서는, 무기 유리의 편측 또는 양측에 수지 필름을 가짐으로써, 무기 유리의 두께를 얇게 해도 내충격성이 우수한 투명 시트를 얻을 수 있다.
- [0020] 상기 수지 필름의 단막 두께는, 바람직하게는 16 μm ~ 400 μm 이고, 더욱 바람직하게는 20 μm ~ 200 μm 이고, 특히 바람직하게는 30 μm ~ 150 μm 이고, 가장 바람직하게는 30 μm ~ 80 μm 이다. 상기 수지 필름이 상기 무기 유리의 양측에 배치되는 경우, 각각의 수지 필름의 두께는 동일해도 되고 상이해도 된다. 바람직하게는, 각각의 수지 필름의 두께는 동일하다. 또한, 각각의 수지 필름은 동일한 수지 또는 동일한 특성을 갖는 수지로 구성되어도 되고, 상이한 수지로 구성되어도 된다. 바람직하게는, 각각의 수지 필름은 동일한 수지로 구성된다. 따라서, 가장 바람직하게는, 각각의 수지 필름은 동일한 수지로 동일한 두께가 되도록 구성된다. 이와 같은 구성이면, 가열 처리되어도, 무기 유리의 양면에 열응력이 균등하게 가해지기 때문에, 휨이

나 기복이 매우 발생하기 어려워진다.

- [0021] 상기 수지 필름의 총두께의 비율은 상기 무기 유리의 두께에 대하여 0.9 ~ 4 이며, 바람직하게는 0.9 ~ 3 이고, 더욱 바람직하게는 0.9 ~ 2.2 이다. 상기 수지 필름의 총두께의 비율이 이와 같은 범위이면, 굴곡성이 우수한 투명 시트를 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 투명 시트가 상기 무기 유리의 양측에 수지 필름을 구비하는 경우, 본 명세서에 있어서 「수지 필름의 총두께」란 각각의 수지 필름의 두께의 합을 의미한다.
- [0022] 상기 접착층의 단층 두께의 하한은 10  $\mu\text{m}$  보다 크며, 바람직하게는 11  $\mu\text{m}$  보다 크다. 상기 접착층의 단층 두께의 상한은 (무기 유리의 두께  $\times$  0.3)  $\mu\text{m}$  이하이며, 바람직하게는 (무기 유리의 두께  $\times$  0.25)  $\mu\text{m}$  보다 작다. 상기 접착층의 단층 두께가 이와 같은 범위이면, 상기 무기 유리와 수지 필름을 양호하게 밀착시킬 수 있다. 또, 외관이 우수하고, 또한 무기 유리가 양호하게 보강되어 내충격성이 우수한 투명 시트를 얻을 수 있다. 바람직한 실시형태에 있어서는, 상기 접착층의 단층 두께는 10  $\mu\text{m}$  보다 크고 20  $\mu\text{m}$  이하이다. 더욱 바람직한 실시형태에 있어서는, 상기 접착층의 단층 두께는 10  $\mu\text{m}$  보다 크고 15  $\mu\text{m}$  이하이다.
- [0023] 상기 투명 시트에 크랙을 형성하고 굴곡시켰을 때의 파단 직경은, 바람직하게는 50 mm 이하이고, 더욱 바람직하게는 40 mm 이하이고, 특히 바람직하게는 30 mm 이하이다.
- [0024] 무기 유리의 편측에만 수지 필름을 구비하고, 사이즈가 폭 30 mm  $\times$  길이 125 mm 인 투명 시트의 곡률 반경은, 바람직하게는 1000 mm 이상이고, 더욱 바람직하게는 2000 mm 이상이다. 본 발명의 투명 시트는, 무기 유리와 수지 필름을 접착층을 개재하여 첩합함으로써 길이 억제된다.
- [0025] 상기 투명 시트의 파장 550 nm 에 있어서의 광 투과율은, 바람직하게는 80 % 이상이고, 더욱 바람직하게는 85 % 이상이다. 바람직하게는, 상기 투명 시트는, 180  $^{\circ}\text{C}$  에서 2 시간의 가열 처리를 실시한 후의 광 투과율의 감소율이 5 % 이내이다. 이와 같은 감소율이면, 예를 들어, 표시 소자 및 태양 전지의 제조 프로세스에 있어서 필요한 가열 처리를 실시해도, 실용상 허용 가능한 광 투과율을 확보할 수 있기 때문이다.
- [0026] 상기 투명 시트는, 그 선팽창 계수가 바람직하게는 15 ppm/ $^{\circ}\text{C}$  이하이고, 더욱 바람직하게는 10 ppm/ $^{\circ}\text{C}$  이하이고, 특히 바람직하게는 1 ppm/ $^{\circ}\text{C}$  ~ 10 ppm/ $^{\circ}\text{C}$  이다. 상기 투명 시트는, 상기 무기 유리를 구비함으로써, 우수한 치수 안정성 (예를 들어, 상기와 같은 범위의 선팽창 계수) 을 나타낸다.
- [0027] B. 무기 유리
- [0028] 본 발명의 투명 시트에 사용되는 무기 유리는, 관상의 것이면 임의의 적절한 것이 채용될 수 있다. 상기 무기 유리는, 조성에 따른 분류에 의하면, 예를 들어, 소다 석회 유리, 봉산 유리, 알루미늄노규산 유리, 석영 유리 등을 들 수 있다. 또, 알칼리 성분에 따른 분류에 의하면, 무알칼리 유리, 저알칼리 유리를 들 수 있다. 상기 무기 유리의 알칼리 금속 성분 (예를 들어,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ) 의 함유량은, 바람직하게는 15 중량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 10 중량% 이하이다.
- [0029] 상기 무기 유리의 파장 550 nm 에 있어서의 광 투과율은, 바람직하게는 85 % 이상이다. 상기 무기 유리의 파장 550 nm 에 있어서의 굴절률은, 바람직하게는 1.4 ~ 1.65 이다.
- [0030] 상기 무기 유리의 밀도는, 바람직하게는 2.3 g/ $\text{cm}^3$  ~ 3.0 g/ $\text{cm}^3$  이고, 더욱 바람직하게는 2.3 g/ $\text{cm}^3$  ~ 2.7 g/ $\text{cm}^3$  이다. 상기 범위의 무기 유리이면, 경량의 투명 시트가 얻어진다.
- [0031] 상기 무기 유리의 성형 방법은, 임의의 적절한 방법이 채용될 수 있다. 대표적으로는, 상기 무기 유리는, 실리카나 알루미늄 등의 주원료와, 망초나 산화안티몬 등의 소포제와, 카본 등의 환원제를 함유하는 혼합물을 1400  $^{\circ}\text{C}$  ~ 1600  $^{\circ}\text{C}$  의 온도에서 용융시키고, 박판상으로 성형한 후, 냉각시켜 제조된다. 상기 무기 유리의 박판 성형 방법으로는, 예를 들어, 슬롯 다운 드로우법, 퓨전법, 플로트법 등을 들 수 있다. 이들 방법에 의해 관상으로 성형된 무기 유리는, 박판화하거나 평활성을 높이거나 하기 위해, 필요에 따라 불산 등의 용제에 의해 화학 연마되어도 된다.
- [0032] 상기 무기 유리는 시판되는 것을 그대로 사용해도 되고, 혹은 시판되는 무기 유리를 원하는 두께가 되도록 연마하여 사용해도 된다. 시판되는 무기 유리로는, 예를 들어, 코닝사 제조의 「7059」, 「1737」 또는 「EAGLE2000」, 아사히 유리사 제조의 「AN100」, NH 테크노 글래스사 제조의 「NA-35」, 닷폰 전기 유리사 제조의 「OA-10」, 쇼트사 제조의 「D263」 또는 「AF45」 등을 들 수 있다.
- [0033] C. 수지 필름
- [0034] 상기 수지 필름의 25  $^{\circ}\text{C}$  에 있어서의 탄성률은, 바람직하게는 1.5 GPa ~ 10 GPa 이고, 더욱 바람직하게는 1.7 GPa

~ 8 GPa 이고, 특히 바람직하게는 1.9 GPa ~ 6 GPa 이다. 상기 수지 필름의 탄성률이 이와 같은 범위이면, 무기 유리를 얇게 한 경우에도, 당해 수지 필름이 변형시의 결합에 대한 인열 방향의 국소적인 응력을 완화시키므로, 무기 유리로의 크랙이나 파단이 잘 발생하지 않게 된다.

[0035] 상기 수지 필름의 25 °C 에 있어서의 파괴 인성값은  $1.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2} \sim 10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  이며, 바람직하게는  $2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2} \sim 6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  이고, 더욱 바람직하게는  $2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2} \sim 5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  이다. 파괴 인성값이 이와 같은 범위이면, 수지 필름은 충분한 인성을 가지므로, 상기 무기 유리를 보강하여 무기 유리의 크랙의 진전 및 파단을 방지하고, 굴곡성이 우수한 투명 시트를 얻을 수 있다. 또, 설령 무기 유리가 투명 시트 내부에서 파단된 경우에 있어서도, 수지 필름은 잘 파단되지 않으므로, 수지 필름에 의해 무기 유리의 비산이 방지되고, 또한 투명 시트의 형상이 유지되기 때문에, 표시 소자 및 태양 전지의 제조 공정에 있어서의 시설의 오염을 방지할 수 있고, 수율을 향상시킬 수 있다.

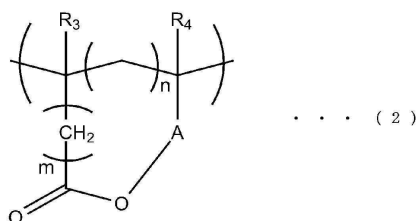
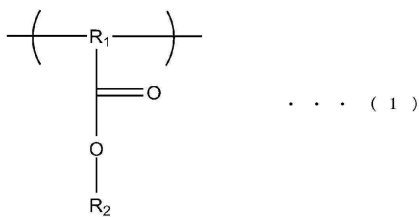
[0036] 상기 수지 필름의 파장 550 nm 에 있어서의 광 투과율은, 바람직하게는 80 % 이상이다. 상기 수지 필름의 파장 550 nm 에 있어서의 굴절률은, 바람직하게는 1.3 ~ 1.7 이다.

[0037] 상기 수지 필름을 구성하는 재료는, 본 발명의 효과가 얻어지는 한에 있어서, 임의의 적절한 수지가 채용될 수 있다. 상기 수지로는, 예를 들어, 열가소성 수지, 열 또는 활성 에너지선에 의해 경화되는 경화성 수지 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 열가소성 수지이다. 상기 수지의 구체예로는, 폴리에테르술폰계 수지 ; 폴리카보네이트계 수지 ; 아크릴계 수지 ; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지 ; 폴리올레핀계 수지 ; 노르보르넨계 수지 등의 시클로올레핀계 수지 ; 폴리이미드계 수지 ; 폴리아미드계 수지 ; 폴리이미드아미드계 수지 ; 폴리아릴레이트계 수지 ; 폴리술폰계 수지 ; 폴리에테르이미드계 수지 등을 들 수 있다.

[0038] 상기 수지 필름에 함유되는 수지의 유리 전이 온도는, 바람직하게는 150 °C ~ 350 °C 이고, 더욱 바람직하게는 180 °C ~ 320 °C 이고, 특히 바람직하게는 210 °C ~ 290 °C 이다. 상기 수지 필름에 함유되는 수지의 유리 전이 온도가 이와 같은 범위이면, 내열성이 우수한 투명 시트를 얻을 수 있다.

[0039] 상기 수지 필름은, 바람직하게는 하기 일반식 (1) 및/또는 (2) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 열가소성 수지 (A) 를 함유한다. 열가소성 수지 (A) 를 함유하는 수지 필름은, 상기 접착층과의 밀착성이 우수하고, 또한 인성도 우수하다. 이와 같은 수지 필름을 사용함으로써, 절단시에 크랙이 잘 진전되지 않는 투명 시트를 얻을 수 있다. 또, 접착층과의 밀착성이 우수한 열가소성 수지 (A) 를 함유하는 수지 필름은, 무기 유리에 강력하게 구속되어, 치수 변동이 작아진다. 그 결과, 열가소성 수지 (A) 를 함유하는 수지 필름을 구비하는 투명 시트는, 우수한 치수 안정성을 나타낸다.

[0040] [화학식 1]



[0041] [0042] 식 (1) 중, R<sub>1</sub> 은 탄소수 6 ~ 24 의 치환 혹은 비치환의 방향족 탄화수소기, 탄소수 4 ~ 14 의 치환식 탄화수소기 또는 탄소수 1 ~ 8 의 직사슬형 혹은 분기형의 지방족 탄화수소기이고, 바람직하게는 탄소수 6 ~ 20 의 치환 혹은 비치환의 방향족 탄화수소기, 탄소수 4 ~ 12 의 치환식 탄화수소기 또는 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬형 혹은 분기형의 지방족 탄화수소기이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 6 ~ 18 의 치환 혹은 비치환의 방향족 탄화

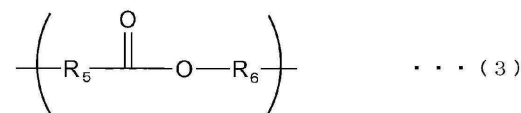
수소기, 탄소수 5 ~ 10 의 지환식 탄화수소기 또는 탄소수 1 ~ 4 의 직사슬형 혹은 분기형의 지방족 탄화수소기이다. R<sub>2</sub> 는 탄소수 6 ~ 24 의 치환 혹은 비치환의 방향족 탄화수소기, 탄소수 1 ~ 8 의 직사슬형 혹은 분기형의 지방족 탄화수소기, 탄소수 5 ~ 12 의 지환식 탄화수소기 또는 수소 원자이고, 바람직하게는 탄소수 6 ~ 20 의 치환 혹은 비치환의 방향족 탄화수소기, 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬형 혹은 분기형의 지방족 탄화수소기, 탄소수 5 ~ 10 의 지환식 탄화수소기 또는 수소 원자이다. 식 (2) 중, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 8 의 직사슬형 혹은 분기형의 지방족 탄화수소기, 수소 원자 또는 탄소수 5 ~ 12 의 지환식 탄화수소기이고, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 혹은 분기형의 지방족 탄화수소기, 수소 원자 또는 탄소수 5 ~ 10 의 지환식 탄화수소기이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 ~ 4 의 직사슬형 혹은 분기형의 지방족 탄화수소기, 수소 원자 또는 탄소수 5 ~ 8 의 지환식 탄화수소기이다. A 는 카르보닐기 또는 탄소수 1 ~ 8 의 직사슬형 혹은 분기형의 지방족 탄화수소기이고, 바람직하게는 카르보닐기 또는 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬형 혹은 분기형의 지방족 탄화수소기이고, 더욱 바람직하게는 카르보닐기 또는 탄소수 1 ~ 4 의 직사슬형 혹은 분기형의 지방족 탄화수소기이다. m 은 0 ~ 8 의 정수 ( 整數 ) 를 나타내며, 바람직하게는 0 ~ 6 의 정수를 나타내고, 더욱 바람직하게는 0 ~ 3 의 정수를 나타낸다. n 은 0 ~ 4 의 정수를 나타내며, 바람직하게는 0 ~ 2 의 정수를 나타낸다.

[0043] 상기 열가소성 수지 (A) 의 중합도는, 바람직하게는 10 ~ 6000 이고, 더욱 바람직하게는 20 ~ 5000 이고, 특히 바람직하게는 50 ~ 4000 이다.

[0044] 상기 열가소성 수지 (A) 의 구체예로는, 예를 들어, 스티렌-무수 말레산 코폴리머, 에스테르기 함유 시클로올레핀 폴리머를 들 수 있다. 이들 열가소성 수지는 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0045] 상기 수지 필름은, 바람직하게는, 1 개 이상의 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 반복 단위를 갖는 열가소성 수지 (B) 를 함유한다. 열가소성 수지 (B) 를 함유하는 수지 필름은, 상기 접착층과의 밀착성이 우수하고, 또한 인성도 우수하다. 이와 같은 수지 필름을 사용함으로써, 절단시에 크랙이 잘 진전되지 않는 투명 시트를 얻을 수 있다. 또, 접착층과의 밀착성이 우수한 열가소성 수지 (B) 를 함유하는 수지 필름은, 무기 유리에 강력하게 구속되어, 치수 변동이 작아진다. 그 결과, 열가소성 수지 (B) 를 함유하는 수지 필름을 구비하는 투명 시트는, 우수한 치수 안정성을 나타낸다.

[0046] [화학식 2]



[0047] 식 (3) 중, R<sub>5</sub> 는 탄소수 6 ~ 24 의 치환 혹은 비치환의 방향족 탄화수소기, 탄소수 1 ~ 8 의 직사슬형 혹은 분기형의 지방족 탄화수소기, 탄소수 4 ~ 14 의 지환식 탄화수소기 또는 산소 원자이고, 바람직하게는 탄소수 6 ~ 20 의 치환 혹은 비치환의 방향족 탄화수소기, 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬형 혹은 분기형의 지방족 탄화수소기, 탄소수 4 ~ 12 의 지환식 탄화수소기 또는 산소 원자이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 6 ~ 18 의 치환 혹은 비치환의 방향족 탄화수소기, 탄소수 1 ~ 4 의 직사슬형 혹은 분기형의 지방족 탄화수소기, 탄소수 5 ~ 10 의 지환식 탄화수소기 또는 산소 원자이다. R<sub>6</sub> 은 탄소수 6 ~ 24 의 치환 혹은 비치환의 방향족 탄화수소기, 탄소수 1 ~ 8 의 직사슬형 혹은 분기형의 지방족 탄화수소기, 탄소수 5 ~ 12 의 지환식 탄화수소기 또는 수소 원자이고, 바람직하게는 탄소수 6 ~ 20 의 치환 혹은 비치환의 방향족 탄화수소기, 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬형 혹은 분기형의 지방족 탄화수소기, 탄소수 5 ~ 10 의 지환식 탄화수소기 또는 수소 원자이다.

[0049] 상기 열가소성 수지 (B) 의 중합도는, 바람직하게는 10 ~ 6000 이고, 더욱 바람직하게는 20 ~ 5000 이고, 특히 바람직하게는 50 ~ 4000 이다.

[0050] 상기 열가소성 수지 (B) 의 구체예로는, 예를 들어, 폴리아릴레이트, 폴리에스테르, 폴리카보네이트를 들 수 있다. 이들 열가소성 수지는 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0051] 상기 수지 필름은, 바람직하게는, 말단에 수산기를 갖는 열가소성 수지 (C) 를 갖는다. 열가소성 수지 (C) 의 구체예로는, 폴리이미드, 폴리이미드아미드, 폴리에테르술폰, 폴리에테르이미드, 폴리술폰, 폴리아릴레이트, 폴리카보네이트 등을 말단 수산기 변성시킨 열가소성 수지를 들 수 있다. 이들 열가소성 수지는 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 이와 같은 열가소성 수지를 사용하면, 인성이 우수한 수지 필

를 얻을 수 있다. 그 결과, 절단시에 크랙이 잘 진전되지 않는 투명 시트를 얻을 수 있다. 또한, 상기 말단 수산기 변성은 임의의 적절한 방법이 사용될 수 있다.

[0052] 상기 열가소성 수지 (C) 의 중합도는, 바람직하게는 90 ~ 6200 이고, 더욱 바람직하게는 130 ~ 4900 이고, 특히 바람직하게는 150 ~ 3700 이다.

[0053] 상기 열가소성 수지 (C) 의 중량 평균 분자량은, 폴리에틸렌옥사이드 환산으로, 바람직하게는  $2.0 \times 10^4 \sim 150 \times 10^4$  이고, 더욱 바람직하게는  $3 \times 10^4 \sim 120 \times 10^4$  이고, 특히 바람직하게는  $3.5 \times 10^4 \sim 90 \times 10^4$  이다. 상기 열가소성 수지 (C) 의 중량 평균 분자량이  $2.0 \times 10^4$  미만이면, 상기 수지 필름의 인성이 부족하여, 무기 유리를 보강한다는 효과가 불충분해질 우려가 있으며,  $150 \times 10^4$  를 초과하면 지나치게 고점도로 되기 때문에 핸들링성이 나빠질 우려가 있다.

[0054] 상기 수산기는, 바람직하게는 페놀성 수산기이다.

[0055] 상기 수산기의 함유량은, 열가소성 수지 (C) 100 중합도당, 바람직하게는 0.3 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 2.0 이다. 수산기의 함유량이 이와 같은 범위이면, 에폭시기 말단 커플링제와의 반응성이 우수한 열가소성 수지를 얻을 수 있다.

[0056] 상기 수지 필름이 열가소성 수지 (C) 를 함유하는 경우, 상기 수지 필름은, 바람직하게는 이미다졸류, 에폭시류 및/또는 옥세탄류를 추가로 함유한다. 상기 이미다졸류의 함유량으로는, 열가소성 수지 (C) 에 대하여, 바람직하게는 0.5 중량% ~ 5 중량%, 더욱 바람직하게는 1 중량% ~ 4 중량% 이다. 상기 에폭시류의 함유량으로는, 열가소성 수지 (C) 에 대하여, 바람직하게는 1 중량% ~ 15 중량%, 더욱 바람직하게는 3 중량% ~ 10 중량% 이다. 상기 옥세탄류의 함유량으로는, 열가소성 수지 (C) 에 대하여, 바람직하게는 0.5 중량% ~ 10 중량%, 더욱 바람직하게는 1 중량% ~ 5 중량% 이다.

[0057] 상기 이미다졸류로는, 예를 들어, 2-메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 에폭시이미다졸 어덕트, 2,3-디하이드로-1H-피롤로[1,2-a]벤즈이미다졸, 1-도데실-2-메틸-3-벤질이미다졸륨클로라이드, 2-페닐-4,5-디하이드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-하이드록시메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸륨트리멜리테이트, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸륨트리멜리테이트, 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-운데실이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진 등을 들 수 있다.

[0058] 상기 에폭시류로는, 분자 중에 에폭시기를 갖는 것이면 임의의 적절한 것을 사용할 수 있다. 상기 에폭시류로는, 예를 들어, 비스페놀 A 형, 비스페놀 F 형, 비스페놀 S 형 및 이들의 수첨가물 등의 비스페놀형 ; 페놀노볼락형이나 크레졸 노볼락형 등의 노볼락형 ; 트리글리시딜이소시아누레이트형이나 히단토인형 등의 함질소고리형 ; 지환식형 ; 지방족형 ; 나프탈렌형, 비페닐형 등의 방향족형 ; 글리시딜에테르형, 글리시딜아민형, 글리시딜에스테르형 등의 글리시딜형 ; 디시클로펜타디엔형 등의 디시클로형 ; 에스테르형 ; 에테르에스테르형 ; 및 이들의 변성형 등의 에폭시계 수지를 들 수 있다. 이들 에폭시계 수지는 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 바람직하게는, 상기 에폭시류는, 비스페놀 A 형 에폭시계 수지, 지환식형 에폭시계 수지, 함질소 고리형 에폭시계 수지 또는 글리시딜형 에폭시계 수지이다.

[0059] 상기 옥세탄류는, 바람직하게는 하기 일반식 (4), (5) 또는 (6) 으로 나타내는 화합물이다.

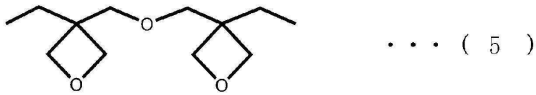
[0060] [화학식 3]



[0061]

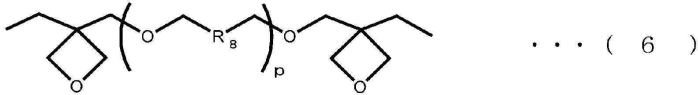
[0062] 상기 식 (4) 중, R<sub>7</sub> 은 수소 원자, 지환식 탄화수소기, 페닐기, 나프틸기 또는 탄소수 1 ~ 10 의 지방족 탄화수소기를 나타낸다.

[0063] [화학식 4]



[0064]

[0065] [화학식 5]



[0066]

[0067] 상기 식 (6) 중, R<sub>8</sub> 은 지환식 탄화수소기, 페닐기, 나프틸기 또는 탄소수 1 ~ 10 의 지방족 탄화수소기를 나타낸다. p 는 1 에서 5 까지의 정수를 나타낸다.

[0068] 상기 옥세탄류로는, 예를 들어, 3-에틸-3-하이드록시메틸옥세탄 (옥세탄알코올), 2-에틸헥실옥세탄, 자일릴렌비스옥세탄, 3-에틸-3(((3-에틸옥세탄-3-일)메톡시)메틸)옥세탄 등을 들 수 있다.

[0069] 상기 열가소성 수지 (A), 상기 열가소성 수지 (B) 및 상기 열가소성 수지 (C) 는 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0070] 상기 수지 필름은 단층체여도 되고 다층체여도 된다. 일 실시형태에 있어서는, 상기 수지 필름은, 상기 열가소성 수지 (A) 를 함유하는 층과 상기 일반식 (1) 및 (2) 로 나타내는 반복 단위를 갖지 않는 열가소성 수지를 함유하는 층을 갖는 다층체이다. 다른 실시형태에 있어서는, 상기 수지 필름은, 상기 열가소성 수지 (B) 를 함유하는 층과 상기 일반식 (3) 으로 나타내는 반복 단위를 갖지 않는 열가소성 수지를 함유하는 층을 갖는 다층체이다. 수지 필름이 이들과 같은 다층체이면, 기계적 강도 및 내열성이 우수한 투명 시트를 얻을 수 있다.

[0071] 상기 수지 필름은 내약품성을 갖는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 표시 소자 및 태양 전지 제조시의 세정 공정, 레지스트 박리 공정 등에 사용되는 용제에 대하여, 내약품성을 갖는 것이 바람직하다. 표시 소자 제조시의 세정 공정 등에 사용되는 용제로는, 이소프로필알코올, 아세톤, 디메틸설폭사이드 (DMSO), N-메틸피롤리돈 (NMP) 등을 들 수 있다.

[0072] 상기 수지 필름은, 목적에 따라 임의의 적절한 첨가제를 추가로 함유할 수 있다. 상기 첨가제로는, 예를 들어, 희석제, 노화 방지제, 변성제, 계면 활성제, 염료, 안료, 변색 방지제, 자외선 흡수제, 유연제, 안정제, 가소제, 소포제, 보강제 등을 들 수 있다. 상기 수지 필름에 함유되는 첨가제의 종류, 수 및 양은, 목적에 따라 적절히 설정될 수 있다.

[0073] D. 접착층

[0074] 상기 접착층의 25 °C 에 있어서의 탄성률은 1.2 GPa ~ 10 GPa 이며, 더욱 바람직하게는 1.5 GPa ~ 8 GPa 이고, 특히 바람직하게는 2 GPa ~ 5 GPa 이다. 상기 접착층의 탄성률이 이와 같은 범위이면, 무기 유리가 양호하게 보강되어 굴곡성 및 내충격성이 우수한 투명 시트를 얻을 수 있다.

[0075] 상기 접착층을 구성하는 재료로는, 상기 탄성률을 갖는 접착층을 형성할 수 있는 한, 임의의 적절한 수지를 채용할 수 있다. 상기 접착층을 구성하는 재료로는, 예를 들어, 열경화성 수지, 활성 에너지선 경화성 수지 등을 들 수 있다. 바람직하게는 활성 에너지선 경화성 수지이고, 특히 바람직하게는 자외선 경화성 수지이다. 활성 에너지선 경화성 수지를 사용하면, 가열하지 않고 접착층을 경화시킬 수 있으므로, 수지 필름의 팽창을 방지하여 표면 평활성이 우수한 투명 시트를 얻을 수 있다.

[0076] 상기 접착층에 커플링제를 첨가해도 된다. 상기 접착층은, 커플링제를 첨가함으로써, 무기 유리 및/또는 수지층과의 접착성을 향상시킬 수 있다.

[0077] 상기 접착층을 구성하는 수지의 구체예로는, 예를 들어, 에폭시계, 글리시딜기 또는 옥세타닐기 등을 갖는 고리형 에테르류, 실리콘계 수지, 아크릴계 수지 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0078] E. 그 밖의 층

[0079] 상기 투명 시트는, 필요에 따라, 상기 수지 필름의 상기 무기 유리와는 반대측에 임의의 적절한 다른 층을 구비

할 수 있다. 상기 다른 층으로는, 예를 들어, 투명 도전성층, 하드 코트층 등을 들 수 있다.

[0080] 상기 투명 도전성층은, 상기 투명 시트를 표시 소자 및 태양 전지의 기관으로서 사용할 때에 전극 또는 전자과실드로서 기능할 수 있다.

[0081] 상기 투명 도전성층에 사용될 수 있는 재료로는, 예를 들어, 구리, 은 등의 금속 ; 인듐주석 산화물 (ITO), 인듐아연 산화물 (IZO) 등의 금속 산화물 ; 폴리티오펜, 폴리아닐린 등의 도전성 고분자 ; 카본 나노 튜브를 함유하는 조성물 등을 들 수 있다.

[0082] 상기 하드 코트층은, 상기 투명 시트에 내약품성, 내찰상성 및 표면 평활성을 부여시키는 기능을 갖는다.

[0083] 상기 하드 코트층을 구성하는 재료로는, 임의의 적절한 것을 채용할 수 있다. 상기 하드 코트층을 구성하는 재료로는, 예를 들어, 에폭시계 수지, 아크릴계 수지, 실리콘계 수지 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는, 내열성이 우수한 에폭시계 수지이다. 상기 하드 코트층은 이들 수지를 열 또는 활성 에너지선에 의해 경화시켜 얻을 수 있다.

[0084] F. 투명 시트의 제조 방법

[0085] 본 발명의 투명 시트의 제조 방법으로는, 예를 들어, 무기 유리와 수지 필름을 접착층 형성용 수지 용액을 함유하는 도포층을 개재하여 적층하고, 그 후, 도포층을 경화시켜 접착층을 형성하고, 무기 유리와 수지 필름을 접합하는 방법을 들 수 있다.

[0086] (도포층의 형성)

[0087] 이 제조 방법에 있어서는, 먼저, 무기 유리 또는 수지 필름 상에 접착층 형성용 수지 용액을 도포하여 도포층을 형성시킨다. 무기 유리로는, 상기 A 항 및 B 항에서 설명한 무기 유리가 사용될 수 있다. 수지 필름으로는, 상기 A 항 및 C 항에서 설명한 수지 필름이 사용될 수 있다. 접착층 형성용 수지 용액에 함유되는 수지로는, 상기 D 항에서 설명한 수지가 사용될 수 있다. 접착층 형성용 수지 용액은 임의의 적절한 용매를 함유하고 있어도 된다. 당해 용매로는, 예를 들어, 메틸에틸케톤, 시클로헥산, 톨루엔 등을 들 수 있다.

또, 접착층 형성용 수지 용액은 중합 개시제, 경화제, 커플링제, 광 증감제 등의 임의의 적절한 첨가제를 함유할 수 있다.

[0088] 상기 무기 유리 및 수지 필름으로서, 접착 용이 처리를 실시한 무기 유리 및 수지 필름을 사용해도 된다. 접착 용이 처리를 실시함으로써, 접착층에 대한 접착력을 높일 수 있다. 접착 용이 처리로는, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등의 비접촉식의 표면 처리 ; 커플링제 처리 등을 들 수 있다.

[0089] 상기 커플링 처리의 방법으로는, 임의의 적절한 방법이 채용될 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 상기 커플링제의 용액을 상기 무기 유리 또는 수지 필름의 표면에 도공한 후, 열처리하는 방법을 들 수 있다.

[0090] 커플링제로는, 예를 들어, 아미노계 커플링제, 에폭시계 커플링제, 이소시아네이트계 커플링제, 비닐계 커플링제, 메르캅토계 커플링제, (메트)아크릴옥시계 커플링제 등을 들 수 있다. 수지 필름이 에스테르 결합을 갖는 수지를 함유하는 경우, 에폭시계 커플링제, 아미노계 커플링제 및/또는 이소시아네이트계 커플링제가 바람직하게 사용된다. 수지 필름이 수산기를 갖는 수지를 함유하는 경우, 에폭시계 커플링제가 바람직하게 사용된다.

[0091] 상기 아미노계 커플링제는, 바람직하게는 아미노기를 갖는 알콕시실란 또는 아미노기를 갖는 할로젠화 실란이다. 특히 바람직하게는 아미노기를 갖는 알콕시실란이다.

[0092] 상기 아미노기를 갖는 알콕시실란의 구체예로는, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-아미노프로필디메틸메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-아미노프로필디메틸메톡시실란, 6-아미노헥실트리메톡시실란, 6-아미노헥실트리에톡시실란, 11-아미노운데실트리메톡시실란, 11-아미노운데실트리에톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸-부틸리덴)프로필아민을 들 수 있다.

[0093] 상기 아미노기를 갖는 할로젠화 실란의 구체예로는, 3-아미노프로필트리클로로실란, 3-아미노프로필메틸디클로로실란, 3-아미노프로필디메틸클로로실란, 6-아미노헥실트리클로로실란, 11-아미노운데실트리클로로실란을 들 수 있다.

[0094] 상기 에폭시계 커플링제의 구체예로는, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리

메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란을 들 수 있다.

- [0095] 상기 이소시아네이트계 커플링제의 구체예로는, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란을 들 수 있다.
- [0096] 상기 커플링제의 용액을 조제할 때에 사용하는 용매로는, 커플링제와 반응하지 않는 용매이면 임의의 적절한 용매를 사용할 수 있다. 그 용매로는, 예를 들어, 헥산, 헥사데칸 등의 지방족 탄화수소계 용매 ; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족계 용매 ; 염화메틸렌, 1,1,2-트리클로로에탄 등의 할로젠 탄화수소계 용매 ; 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산 등의 에테르계 용매 ; 메탄올, 프로판올 등의 알코올계 용매 ; 아세톤, 2-부타논 등의 케톤계 용매 및 물을 들 수 있다.
- [0097] 상기 커플링 처리시의 열처리 방법은, 임의의 적절한 열처리 방법이 채용될 수 있다. 대표적으로는, 열처리 온도는 50 ℃ ~ 150 ℃ 이며, 열처리 시간은 1 분 ~ 10 분이다. 열처리에 의해, 커플링제와 상기 무기 유리 표면을 화학 결합에 의해 결합시킬 수 있다.
- [0098] 또, 상기 수지 필름으로서, 어닐 처리를 실시한 수지 필름을 사용해도 된다. 어닐 처리를 실시함으로써 잔존 용매나 미반응의 모노머 성분 등의 불순물을 효율적으로 제거할 수 있다. 상기 어닐 처리의 온도는, 바람직하게는 100 ℃ ~ 200 ℃ 이다. 또, 상기 어닐 처리의 처리 시간은, 바람직하게는 5 분 ~ 20 분이다.
- [0099] 상기 도포층의 두께의 하한은, 바람직하게는 10 μm 보다 크고, 더욱 바람직하게는 11 μm 보다 크다. 상기 도포층의 두께의 상한은 (무기 유리의 두께 × 0.5) μm 보다 작고, (무기 유리의 두께 × 0.4) μm 보다 작다. 상기 도포층의 두께는, 접착층 형성용 수지 용액에 함유되는 용매의 양을 고려하여 원하는 접착층 두께보다 두껍게 설정될 수 있다.
- [0100] (무기 유리와 수지 필름의 접합)
- [0101] 도포층을 형성한 후, 당해 도포층을 개재하여 무기 유리와 수지 필름을 적층하고, 그 후, 도포층을 경화시켜, 상기 무기 유리와 수지 필름을 접합한다. 수지 필름은, 미리 임의의 적절한 기재 상에 형성해 두고, 이것을 무기 유리 상에 전사하여 적층해도 된다. 또한, 무기 유리와 수지 필름을 적층하는 타이밍은 상기 도포층의 형성과 거의 동시여도 된다. 즉, 무기 유리와 수지 필름 사이에 접착층 형성용 수지 용액을 공급하면서, 무기 유리와 수지 필름을 적층해도 된다.
- [0102] 상기 도포층의 경화 방법으로는, 예를 들어, 열경화법, 활성 에너지선 경화법을 들 수 있다. 바람직하게는 활성 에너지선 경화법이 사용되고, 보다 바람직하게는 자외선 경화법이 사용된다. 활성 에너지선에 의해 도포층을 경화시키면, 경화에 가열을 필요로 하지 않으므로, 수지 필름의 팽창을 억제하여, 수지 필름면의 평활성이 우수한 투명 시트를 얻을 수 있다.
- [0103] 상기 자외선 경화법에 있어서의 상기 자외광 조사의 조사 조건은, 대표적으로는, 조사 적산 광량이 100 mJ/cm<sup>2</sup> ~ 2000 mJ/cm<sup>2</sup> 이고, 조사 시간이 5 분 ~ 30 분이다. 또한, 상기 무기 유리 또는 수지 필름의 표면에 접착층 형성용 수지 용액을 도포하여 도포층을 형성한 후, 무기 유리와 수지 필름을 적층시키기 전에 도포층을 반경화시켜도 된다. 반경화는, 예를 들어, 1 mJ/cm<sup>2</sup> ~ 10 mJ/cm<sup>2</sup> 의 자외광을 1 초 ~ 60 초간 조사시켜 실시할 수 있다.
- [0104] 상기 열경화법에 있어서의 상기 가열 처리의 조건은, 대표적으로는, 가열 온도가 100 ℃ ~ 200 ℃ 이고, 가열 시간이 5 분 ~ 30 분이다.
- [0105] G. 용도
- [0106] 본 발명의 투명 시트는, 표시 소자 또는 태양 전지의 기관으로서 바람직하게 사용될 수 있다. 또, 본 발명의 투명 시트는, 표시 소자 또는 태양 전지의 기관의 방습 시트로서 바람직하게 사용될 수 있다. 표시 소자로는, 예를 들어, 액정 디스플레이, 플라즈마 디스플레이, 유기 EL 디스플레이 등을 들 수 있다.
- [0107] 실시예
- [0108] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 조금도 한정되는 것은 아니다. 또한, 두께는 안리츠사 제조의 디지털 마이크로미터 「KC-351C 형」을 사용하여 측정하였다.
- [0109] [실시예 1]
- [0110] 폴리아릴레이트 (U-폴리머 U-100, 유니티카사 제조), 트리클로로에탄 및 레벨링제 (BYK-302 빅 케미사 제조) 를 중량비 (폴리아릴레이트 : 트리클로로에탄 : 레벨링제) 15 : 85 : 0.01 로 혼합하여, 캐스팅 용액 (A) 를 얻었

다.

- [0111] 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 표면에 캐스팅 용액 (A) 를 도공하고, 110 °C 에서 10 분간 건조시킨 후, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 박리하여, 25 μm 의 수지 필름 (I) 을 얻었다. 그 후, 얻어진 수지 필름 (I) 을 150 °C 에서 10 분간의 어닐 처리를 실시하였다.
- [0112] 에폭시계 수지 (셀록사이드 2021P, 다이셀 화학 공업사 제조), 옥세탄계 수지 (아론 옥세탄 OXT-221, 토아 합성사 제조), 중합 개시제 (아데카 옵토머 SP-170, ADEKA 사 제조) 및 메틸에틸케톤을 중량비 (에폭시계 수지 : 옥세탄계 수지 : 중합 개시제 : 메틸에틸케톤) 90 : 10 : 3 : 100 의 비율로 혼합하여 얻어진 혼합 용액 (접착층 형성용 수지 용액) 을 상기 수지 필름 (I) 에 도공하고, 40 °C 에서 1 분간 건조시켜, 상기 수지 필름 (I) 상에 두께 11 μm 의 도포층을 형성하였다.
- [0113] 별도로 두께 50 μm, 세로 10 cm × 가로 4 cm 의 무기 유리 (D263, 쇼트사 제조) 의 편면 표면을 메틸에틸케톤으로 세정 후, 코로나 처리를 실시하고, 계속해서 에폭시기 말단 커플링제 (KBM-403 신에츠 화학 공업사 제조) 를 도공하고, 110 °C 에서 5 분간 열처리하였다. 이와 같이 커플링 처리된 상기 무기 유리의 표면에 상기 수지 필름 (I) 을 상기 도포층측으로부터 접촉 (貼着) 하고, 고압 수은 램프에 의해 자외광을 조사 (과장 : 365 nm, 강도 : 1000 mJ/cm<sup>2</sup> 이상) 함으로써 도포층을 경화시켜 접착층 (두께 : 11 μm) 을 형성하고, 추가로 150 °C 에서 15 분간 열처리하였다. 동일한 처리를 무기 유리의 다른 일방의 표면에도 실시하여, 총두께 122 μm 의 투명 시트 (수지 필름/접착층/무기 유리/접착층/수지 필름) 를 얻었다.
- [0114] 또한, 무기 유리에 부착된 수지 필름 (I) 은, 각각 세로 10 cm × 가로 3 cm 의 크기로 하고, 상기 무기 유리의 세로 10 cm × 가로 1 cm 부분은 노출시켰다.
- [0115] [실시에 2]
- [0116] 에폭시계 수지 (셀록사이드 2021P, 다이셀 화학 공업사 제조), 옥세탄계 수지 (아론 옥세탄 OXT-221, 토아 합성사 제조), 광 카티온 중합 개시제 (아데카 옵토머 SP-170, ADEKA 사 제조) 및 메틸에틸케톤을 중량비 (에폭시계 수지 : 옥세탄계 수지 : 광 카티온 중합 개시제 : 메틸에틸케톤) 90 : 10 : 3 : 100 의 비율로 혼합하여 얻어진 혼합 용액 (접착층 형성용 수지 용액) 을 두께 25 μm 의 폴리에틸렌나프탈레이트 필름 (테오넥스 Q51DW, 테이진 듀폰 필름사 제조) 에 도공한 후, 40 °C 에서 1 분간 건조시켜, 상기 폴리에틸렌나프탈레이트 필름 상에 두께 11 μm 의 도포층을 형성하였다. 다음으로, 도포층의 폴리에틸렌나프탈레이트 필름과는 반대측에 자외광을 조사 (5 mJ/cm<sup>2</sup> 이하) 하여, 도포층을 반경화 상태로 하였다.
- [0117] 별도로 두께 50 μm, 세로 10 cm × 가로 4 cm 의 무기 유리 (D263, 쇼트사 제조) 의 편면 표면을 메틸에틸케톤으로 세정 후, 코로나 처리를 실시하고, 계속해서 에폭시기 말단 커플링제 (KBM-403, 신에츠 화학 공업사 제조) 를 도공하고, 110 °C 에서 5 분간 열처리하였다. 이와 같이 커플링 처리된 상기 무기 유리의 표면에 상기 폴리에틸렌나프탈레이트 필름을 상기 도포층측으로부터 접촉하고, 150 °C 에서 15 분간 열처리함으로써 도포층을 경화시켜 접착층 (두께 : 11 μm) 을 형성시켰다. 동일한 처리를 무기 유리의 다른 일방의 표면에도 실시하여, 총두께 122 μm 의 투명 시트 (수지 필름/접착층/무기 유리/접착층/수지 필름) 를 얻었다.
- [0118] 또한, 무기 유리에 부착된 수지 필름 (폴리에틸렌나프탈레이트 필름) 은, 각각 세로 10 cm × 가로 3 cm 의 크기로 하고, 상기 무기 유리의 세로 10 cm × 가로 1 cm 부분은 노출시켰다.
- [0119] [실시에 3]
- [0120] 접착층의 두께를 15 μm 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 총두께 130 μm 의 투명 시트 (수지 필름 (25 μm)/접착층 (15 μm)/무기 유리 (50 μm)/접착층 (15 μm)/수지 필름 (25 μm)) 를 얻었다.
- [0121] [실시에 4]
- [0122] 10 °C 에서 메틸에틸케톤 100 ml 중의 4,4'-헥사플루오로이소프로필리덴디페놀 (23.53 g, 0.07 몰), 4,4'-(2-노르보르닐리덴)비스페놀 (8.4 g, 0.03 몰) 및 트리에틸아민 (22.3 g, 0.22 몰) 의 교반 혼합물에 메틸에틸케톤 60 ml 중의 염화테레프탈로일 (19.29 g, 0.095 몰) 과 염화이소프탈로일 (1.02 g, 0.005 몰) 의 용액을 첨가하였다. 첨가 후에 온도를 실온까지 상승시키고, 용액을 4 시간 질소하에서 교반하고, 그 동안에 염산트리에틸아민이 젤라틴 형태로 침강되어, 용액은 점성을 가지게 되었다. 그 후, 용액을 톨루엔 160 ml 로 희석시키고, 희석산 (2 % 의 산 200 ml) 으로 세정하고 그 후 물 200 ml 로 3 회 세정하였다. 그 후 용액을 강하게 교반하여 에탄올 중에 주입하고, 비즈형의 수지를 침전시키고, 이것을 수집하여 50 °C 에서 건조시켰다.

이 수지의 유리 전이 온도를 시차 주사 열량 측정법으로 측정하니 270 °C 였다.

- [0123] 얻어진 수지, 시클로펜타논 및 레벨링제 (BYK-302 빅 케미사 제조) 를 중량비 (수지 : 시클로펜타논 : 레벨링제) 10 : 90 : 0.01 로 혼합하여, 캐스팅 용액 (C) 를 얻었다.
- [0124] 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 표면에 캐스팅 용액 (C) 를 도공하고, 110 °C 에서 10 분간 건조시킨 후, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 박리하여, 30 μm 의 수지 필름 (II) 를 얻었다. 그 후, 얻어진 수지 필름 (II) 를 150 °C 에서 10 분간의 어닐 처리를 실시하였다.
- [0125] 수지 필름 (I) 대신에 수지 필름 (II) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 총두께 132 μm 의 투명 시트 (수지 필름 (30 μm)/접착층 (11 μm)/무기 유리 (50 μm)/접착층 (11 μm)/수지 필름 (30 μm)) 를 얻었다.
- [0126] [실시예 5]
- [0127] 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 표면에 상기 캐스팅 용액 (C) 를 도공하고, 110 °C 에서 10 분간 건조시킨 후, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 박리하여, 45 μm 의 수지 필름 (III) 을 얻었다. 그 후, 얻어진 수지 필름 (III) 을 150 °C 에서 10 분간의 어닐 처리를 실시하였다.
- [0128] 수지 필름 (I) 대신에 수지 필름 (III) 을 사용하고, 그 수지 필름 (III) 을 무기 유리의 편측에만 접합한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 총두께 106 μm 의 투명 시트 (수지 필름 (45 μm)/접착층 (11 μm)/무기 유리 (50 μm)) 를 얻었다.
- [0129] [비교예 1]
- [0130] 수지 필름으로서, 실시예 1 에서 제조한 수지 필름 (I) 을 사용하였다.
- [0131] 고무 입자 분산 에폭시 수지 (카네에이스 MX951, 카네카사 제조) 100 중량부 (고형분) 와 광 카티온 중합 개시제 (아데카 옵토머 SP-170, ADEKA 사 제조) 3 중량부를 혼합하여 얻어진 혼합 용액 (접착층 형성용 수지 용액) 을 상기 수지 필름 (I) 에 도공하고, 40 °C 에서 1 분간 건조시켜, 상기 수지 필름 (I) 상에 두께 15 μm 의 도포층을 형성하였다.
- [0132] 별도로 두께 50 μm, 세로 10 cm × 가로 4 cm 의 무기 유리 (D263, 쇼트사 제조) 의 편면 표면을 메틸에틸케톤으로 세정 후, 코로나 처리를 실시하고, 계속해서 에폭시기 말단 커플링제 (KBM-403 신에즈 화학 공업사 제조) 를 도공하고, 110 °C 에서 5 분간 열처리하였다. 이와 같이 커플링 처리된 상기 무기 유리의 표면에 상기 수지 필름 (I) 을 상기 도포층측으로부터 접착하고, 고압 수은 램프에 의해 자외광을 조사 (파장 : 365 nm, 강도 : 1000 mJ/cm<sup>2</sup> 이상) 함으로써 도포층을 경화시켜 접착층 (두께 : 15 μm) 을 형성하고, 추가로 150 °C 에서 15 분간 열처리하였다. 동일한 처리를 무기 유리의 다른 일방의 표면에도 실시하여, 총두께 130 μm 의 투명 시트 (수지 필름/접착층/무기 유리/접착층/수지 필름) 를 얻었다.
- [0133] 또한, 무기 유리에 접착된 수지 필름 (I) 은, 각각 세로 10 cm × 가로 3 cm 의 크기로 하고, 상기 무기 유리의 세로 10 cm × 가로 1 cm 부분은 노출시켰다.
- [0134] [비교예 2]
- [0135] 접착층의 두께를 30 μm 로 한 것 이외에는, 비교예 1 과 동일하게 하여, 총두께 160 μm 의 투명 시트 (수지 필름 (25 μm)/접착층 (30 μm)/무기 유리 (50 μm)/접착층 (30 μm)/수지 필름 (25 μm)) 를 얻었다.
- [0136] [비교예 3]
- [0137] 접착층의 두께를 5 μm 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 총두께 110 μm 의 투명 시트 (수지 필름 (25 μm)/접착층 (5 μm)/무기 유리 (50 μm)/접착층 (5 μm)/수지 필름 (25 μm)) 를 얻었다.
- [0138] [비교예 4]
- [0139] 접착층의 두께를 30 μm 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 총두께 160 μm 의 투명 시트 (수지 필름 (25 μm)/접착층 (30 μm)/무기 유리 (50 μm)/접착층 (30 μm)/수지 필름 (25 μm)) 를 얻었다.
- [0140] [비교예 5]
- [0141] 두께 50 μm, 세로 10 cm × 가로 4 cm 의 무기 유리 (D263, 쇼트사 제조) 의 편면 표면을 메틸에틸케톤으로 세정 후, 코로나 처리를 실시하고, 계속해서 에폭시기 말단 커플링제 (KBM-403 신에즈 화학 공업사 제조) 를 도공

하고, 110 °C 에서 5 분간 열처리하였다. 이와 같이 커플링 처리된 상기 무기 유리의 표면에 상기 캐스팅 용액 (C) 를 도공하고, 110 °C 에서 10 분간 건조시켜 두께 45 μm 의 수지층을 형성하여, 총두께 95 μm 의 투명 시트 (수지층 (45 μm)/무기 유리 (50 μm)) 를 얻었다.

[0142] <평가>

[0143] 상기에서 얻어진 투명 시트를 하기 방법으로 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0144] (1) 파단 직경

[0145] (a) 실시예 및 비교예에서 얻어진 투명 시트를 평가용 시료로서 준비하였다.

[0146] (b) 무기 유리 노출 부분의 종변 (縱邊) 단부의 중앙에 5 mm 이하의 크랙을 형성하였다.

[0147] (c) 평가용 시료의 종변을 굴곡시켜, 크랙이 무기 유리 노출 부분을 진전하고, 또한 수지 등의 적층 영역에 있어서 1 cm 진전한 시점에서의 종변을 원주로 하는 원의 직경을 파단 직경으로 하였다. 또한, 무기 유리의 편측에 수지 필름을 구비하는 투명 시트 (실시예 5) 는, 수지 필름측이 불록해지도록 (수지 필름측이 외측이 되도록) 굴곡시켰다.

[0148] (2) 외관

[0149] 20 W 의 형광등하에서 투명 시트로부터 30 cm 떨어진 장소에서 육안으로 결점 (이물질에 의한 국소적인 두께 불균일) 을 확인하였다. 10 cm<sup>2</sup> 당의 결점수가 3 개 이하인 경우에는 ○, 4 개 이상인 경우에는 × 로 하였다.

[0150] 실시예 및 비교예에서 얻어진 투명 시트를 구성하는 접착층 및 수지 필름의 탄성률을 이하의 방법으로 평가하였다.

[0151] (3) 탄성률

[0152] 두께 50 μm, 폭 2 cm, 길이 15 cm 의 단책상 (短冊狀) 수지 샘플을 제조하고, 오토그래프 (시마즈 제작소사 제조, AG-I) 를 사용하여, 25 °C 에 있어서의 단책상 수지 샘플의 길이 방향의 연신율과 응력으로부터 탄성률을 측정하였다. 시험 조건은, 척 간 거리를 10 cm, 인장 속도를 10 mm/min 으로 하였다.

표 1

	유리의 두께 (μm)	수지 필름		접착층		외관	파단 직경 (cm)	
		두께		탄성률 (GPa)	두께 (μm)			탄성률 (GPa)
		단막(μm)	총두께(μm)					
실시예 1	50	25	50	5	11	2.1	○	2.3
실시예 2	50	25	50	6	11	2.1	○	2.3
실시예 3	50	25	50	5	15	2.1	○	3
실시예 4	50	30	60	2.5	11	2.1	○	2.5
실시예 5	50	45	45	2.5	11	2.1	○	2.5
비교예 1	50	25	50	5	15	1.0	○	4
비교예 2	50	25	50	5	30	1.0	○	7
비교예 3	50	25	50	5	5	2.1	×	2.3
비교예 4	50	25	50	5	30	2.1	○	5

[0153]

[0154] 표 1 로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 의하면, 무기 유리의 편측 또는 양측에 특정 두께 수지 필름을 구비하고, 또한, 당해 무기 유리와 수지 필름 사이에 특정 두께 및 탄성률을 갖는 접착층을 구비함으로써, 무기 유리와 수지 필름을 접착층을 개재하여 첩합한 경우에도, 외관이 우수하고, 유리의 크랙의 진전 및 파단이 방지되며, 또한 가요성이 우수한 투명 시트를 제공할 수 있다.

[0155] 또, 본 발명의 투명 시트는, 무기 유리의 양측에 수지 필름을 구비하는 경우는 물론, 실시예 5 와 같이 무기 유리의 편측에 수지 필름을 구비하는 경우에도, 결의 발생이 없었다. 한편, 비교예 5 와 같이, 무기 유리의 편측에 수지 용액을 직접 도공하는 경우에는, 수지층이 건조될 때에 수축되어, 큰 결이 발생하였다.

[0156] 산업상 이용가능성

[0157] 본 발명의 투명 시트는, 액정 디스플레이, 유기 EL 디스플레이, 플라즈마 디스플레이 등의 표시 소자 및 태양

전지에 널리 사용될 수 있다.

**부호의 설명**

- [0158] 10 : 무기 유리
- 11, 11' : 수지 필름
- 12, 12' : 접착층

**도면**

**도면1**

