

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6179211号
(P6179211)

(45) 発行日 平成29年8月16日(2017.8.16)

(24) 登録日 平成29年7月28日(2017.7.28)

(51) Int.Cl.	F I
B 3 2 B 27/20 (2006.01)	B 3 2 B 27/20 Z
B 3 2 B 27/36 (2006.01)	B 3 2 B 27/36
G 0 2 B 5/20 (2006.01)	G 0 2 B 5/20 1 0 1
G 0 2 F 1/1333 (2006.01)	G 0 2 F 1/1333 5 0 0
H 0 5 B 33/02 (2006.01)	H 0 5 B 33/02

請求項の数 10 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2013-126795 (P2013-126795)	(73) 特許権者 000006035 三菱ケミカル株式会社 東京都千代田区丸の内1-1-1
(22) 出願日 平成25年6月17日(2013.6.17)	(72) 発明者 木下 昇平 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜工場内
(65) 公開番号 特開2014-168943 (P2014-168943A)	(72) 発明者 山本 頼安 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜工場内
(43) 公開日 平成26年9月18日(2014.9.18)	審査官 春日 淳一
審査請求日 平成28年6月3日(2016.6.3)	
(31) 優先権主張番号 特願2013-21701 (P2013-21701)	
(32) 優先日 平成25年2月6日(2013.2.6)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	

(出願人による申告)平成22~26年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽エネルギー技術研究開発/太陽光発電システム次世代高性能技術の開発/超ハイガスバリア太陽電池部材の研究開発」に係る共同研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】透明基板用積層フィルム及びこれを用いたディスプレイパネル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材フィルムの表裏両側に硬化層を有する積層フィルムであり、
硬化層が、分子量が215~4000の範囲にある光重合性化合物(A)、光重合開始剤(B)及び微粒子(C)を含有する硬化性組成物を用いて形成され、かつ組成物全体に対して、少なくとも該微粒子(C)を50質量%以上含有し、
少なくとも一方向において、温度200で10分間加熱した際の積層フィルムの熱収縮率が、基材フィルムを同条件で加熱した際の熱収縮率の70%以下であり、かつ積層フィルムの全光線透過率が80%以上であり、
基材フィルムが、ポリエチレンテレフタレート樹脂を含有してなる2軸延伸フィルムであり、

基材フィルムの表裏両側に設けられた硬化層の厚み合計が、基材フィルムの厚みの20%以上、50%以下であることを特徴とする透明基板用積層フィルム。

【請求項2】

基材フィルムの厚みが、100μm未満である、請求項1記載の透明基板用積層フィルム。

【請求項3】

前記硬化性組成物が、組成物全体に対して、光重合性化合物(A)を9~45質量%及び光重合開始剤(B)を0.1~10質量%含有する、請求項1又は2記載の透明基板用積層フィルム。

【請求項 4】

前記硬化性組成物が、組成物全体に対して、光重合性化合物（A）を 9 ~ 44 質量%、光重合開始剤（B）を 0.1 ~ 10 質量% 及び微粒子（C）を 55 ~ 90 質量% 含有する、請求項 1 ~ 3 の何れか一項記載の透明基板用積層フィルム。

【請求項 5】

硬化層は、組成物全体に対して、光重合性化合物（A）を 9 ~ 44 質量%、光重合開始剤（B）を 0.1 ~ 10 質量% 及び微粒子（C）を 55 ~ 90 質量% 含有してなる硬化性組成物の溶液を基材フィルムに塗布・硬化して形成された硬化塗布層である、請求項 1 ~ 3 の何れか一項記載の透明基板用積層フィルム。

【請求項 6】

前記光重合性化合物（A）が、1 分子内に 2 個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する光重合性（メタ）アクリレートモノマー又はオリゴマーである、請求項 1 ~ 5 の何れか一項記載の透明基板用積層フィルム。

【請求項 7】

微粒子（C）が、二酸化珪素である請求項 1 ~ 6 の何れか一項記載の透明基板用積層フィルム。

【請求項 8】

少なくとも一方向において、温度 200 で 10 分間加熱した際の積層フィルムの熱収縮率が、基材フィルムを同条件で加熱した際の熱収縮率の 40% 以下である、請求項 1 ~ 7 の何れか一項記載の透明基板用積層フィルム。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 の何れかに記載の透明基板用積層フィルムを、液晶表示素子基板、カラーフィルター基板、有機 EL 表示基板、太陽電池基板及びタッチパネル基板の何れかの透明基板として用いたディスプレイパネル。

【請求項 10】

基材フィルムとしてポリエチレンテレフタレート樹脂を含有してなる 2 軸延伸フィルムを用い、

該基材フィルムの表裏両側に、分子量が 215 ~ 4000 の範囲にある光重合性化合物（A）、光重合開始剤（B）及び微粒子（C）を含有し、少なくとも該微粒子（C）を 50 質量% 以上含有する硬化性組成物を用いて硬化層を形成し、

該硬化層の厚み合計を、基材フィルムの厚みの 20% 以上、50% 以下とすることにより

少なくとも一方向において、温度 200 で 10 分間加熱した際の熱収縮率が、基材フィルムを同条件で加熱した際の熱収縮率の 70% 以下であり、かつ全光線透過率が 80% 以上である積層フィルムを得ることを特徴とする透明基板用積層フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、太陽電池、有機系太陽電池、フレキシブルディスプレイ、有機 EL 照明、タッチパネルなどの基板材料として用いることができる透明基板用積層フィルムに関する。詳しくは、高い透明性を備えると共に、例えば、回路形成や各種素子を該フィルムに配置する際などに加熱を行った時の寸法安定性に優れた透明基板用積層フィルムや、この透明基板用積層フィルムを透明基材として有するディスプレイパネルに関する。

【背景技術】

【0002】

照明や表示部材、太陽電池、有機系太陽電池、フレキシブルディスプレイ、有機 EL 照明などで使用される基板や、フロントシート、バックシートなどには、透明性、軽量性、フレキシブル性のほか、高い耐熱性などの様々な性質が求められる。

【0003】

従来、有機 EL などの各種表示素子や、太陽電池などの基板材料として、ガラスが用い

10

20

30

40

50

られてきた。しかしながら、ガラスは、割れやすい、重い、薄型化困難などの欠点があったばかりか、近年のディスプレイの薄型化及び軽量化や、ディスプレイのフレキシブル化に関してガラスは十分な材質とはいえなかった。

そのため、ガラスに代わる代替材料として、薄型でかつ軽量の透明樹脂製のフィルム状基板が検討されている。

【0004】

このような用途において、フィルム状の樹脂製基板を用いる場合、フィルムには高い耐熱性が求められる。例えば、樹脂フィルム上にTFTなどの回路を形成する場合、回路形成時にパターンずれを起こさないために、TFTの熱処理温度である200前後での高い寸法安定性が樹脂フィルムには求められる。

しかし、従来の通常のポリエステルフィルムなどは、150以上（具体的には150～200）の高温雰囲気下における熱寸法安定性が不十分であった。

そのため、近年、ガスバリア加工用フィルムや、フレキシブルディスプレイ基板用フィルムとして、高い熱寸法安定性を有する樹脂フィルムが求められている。

【0005】

高温下における寸法安定性を樹脂フィルムに付与する手段としては、例えば特許文献1において、フィルム製造工程の最終手段として熱弛緩処理（「アニール処理」「ヒートセット処理」とも称される）を付加する方法が開示されている。

また、特許文献2及び3には、通常の工程によって製造したフィルムの表面に各種塗膜を形成する方法が開示されている。

【0006】

特許文献4には、ポリマー基板及び平坦化コーティング層を含むフィルムであって、かかるコーティング層の表面上に形成されたバリア層を有する複合フィルムについて開示されている。かかる複合フィルムは、ポリマー基板がヒートセット及び熱安定化されているので、高い寸法安定性を有する。

【0007】

さらに特許文献5には、平均線膨張係数が50ppm/K以下である層（A層）と、引張弾性率が1GPa以下である層（B層）とを備えた透明多層シートについて開示されている。より具体的には、B層/A層/B層の3層からなる透明多層シートなどが開示され、かかる多層シートは、全光線透過率が91%及び平均線膨張係数が43ppm/Kであって、透明性と寸法安定性に優れることが開示されている。

【0008】

また、特許文献6には、高温時の寸法安定性が高く、透明性の高いポリイミドやポリアミドなどが開示されている。これらは、流延法によって製膜していることから配向が殆ど存在しないため、加熱を行った際の収縮は発生しない。

【0009】

特許文献7には、環状オレフィン系重合体を有するフィルム（I）の両面に、特定の化合物で表面変性した酸化物粒子及び特定の構造を有する重合性不飽和基を含む硬化性組成物を用いて形成された粒子含有層（II）を有し、かかる粒子含有層（II）がフィルム（I）の膜厚100に対して、0.1～30の範囲で積層されてなる積層フィルムについて開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2008-265318号公報

【特許文献2】特開2001-277455号公報

【特許文献3】特許第2952769号

【特許文献4】特表2011-518055号公報

【特許文献5】特開2007-298732号公報

【特許文献6】特開昭61-141738号公報

10

20

30

40

50

【特許文献7】特開2010-23234号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

上記特許文献1に記載に記載されているように、従来タッチパネルなどの基材シートとして用いる透明樹脂フィルムは、高温（例えば200以上）での寸法安定性を高めるために、ヒートセット処理を施して製造するのが一般的であった。

そのため、製造工程が複雑になり、フィルム自体の製造コストが高くなってしまおうという課題を抱えていた。

【0012】

また、今後の使用環境下においては、太陽電池、有機系太陽電池、フレキシブルディスプレイ、有機EL照明、タッチパネルなどの基板材料として使用されるフィルムには、より簡易な製造工程によって製造することができるだけでなく、より耐熱性の高いフィルムの開発が求められる。

そこで本発明の目的は、従来技術の問題を鑑み、透明性及び高温（例えば200以上）における熱寸法安定性に優れる、新たな透明積層フィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、基材フィルムの表裏両側に硬化層を有する積層フィルムであり、硬化層が、分子量が215～4000の範囲にある光重合性化合物（A）、光重合開始剤（B）及び微粒子（C）を含有する硬化性組成物を用いて形成され、かつ組成物全体に対して、少なくとも該微粒子（C）を50質量%以上含有し、少なくとも一方向において、温度200で10分間加熱した際の積層フィルムの熱収縮率が、基材フィルムを同条件で加熱した際の熱収縮率の70%以下であり、かつ積層フィルムの全光線透過率が80%以上であり、基材フィルムが、ポリエチレンテレフタレート樹脂を含有してなる2軸延伸フィルムであり、基材フィルムの表裏両側に設けられた硬化層の厚み合計が、基材フィルムの厚みの20%以上、50%以下であることを特徴とする透明基板用積層フィルム及び製造方法を提案する。

【発明の効果】

【0014】

本発明が提案する透明基板用積層フィルムは、特定の分子量を有する光重合性化合物と高濃度の微粒子とを含む光硬化性組成物を用いて形成された硬化層を基材フィルムの表裏両側に設けたことにより、透明性及び高温（例えば200以上）における熱寸法安定性に優れるという性質を有する。

【0015】

また本発明が提案する透明基板用積層フィルムは、基材フィルムの表裏両側に設けられた硬化層が、基材フィルムが高温時に収縮しようとする応力に耐えることができるので、透明性を維持しつつ、加熱処理による寸法変化（熱寸法安定性）が少ないという利点がある。

よって、本発明が提案する透明基板用積層フィルムは、液晶表示素子基板、カラーフィルター基板、有機EL表示基板、太陽電池基板及びタッチパネル基板に好適に使用することができる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

次に、本発明の実施形態の一例について説明する。但し、本発明が下記実施形態に限定されるものではない。

【0017】

<透明基板用積層フィルム>

本発明の実施形態の一例に係る透明基板用積層フィルム（以下、「本積層フィルム」と称する。）は、基材フィルムの表裏両側に硬化層を有する透明積層フィルムである。

10

20

30

40

50

【0018】

本積層フィルムは、基材フィルムの表裏両側に所定の硬化層を有するため、高温領域における基材フィルムの収縮応力に当該硬化層が対抗して収縮を緩和することができる。そのため、高温時の収縮に対する本積層フィルムの寸法安定性を向上させることができる。

本積層フィルムは、基材フィルムの表裏両面に硬化層を直接重ねて積層してもよいし、また、基材フィルムと当該硬化層との間に他の層が介在させてもよい。例えば、基材フィルムと当該硬化層との間にアンカーコート層などを介在させることができる。

【0019】

<硬化層>

硬化層は、少なくとも、光重合性化合物(A)、微粒子(B)及び光重合開始剤(C)を含有する硬化性組成物を用いて形成された層であり、光重合性化合物(A)の分子量が215~4000の範囲にあって、かつ組成物全体に対して、微粒子(B)の含有量は50質量%以上である。

なお、本積層フィルムの「硬化層」は、基材フィルムの表裏両側に、硬化性組成物を塗布し、“硬化”させて形成するのが通常であるため、“硬化層”という名称とした。但し、硬化層の形成方法をそのような方法に限定するものではない。

【0020】

本発明は、硬化性組成物において、特定分子量の光重合性化合物(A)が微粒子(B)を効果的に分散させ、形成された硬化層が基材フィルムの高温時の収縮を抑え込むことで、熱寸法安定性に優れた透明な積層フィルムを得ることが可能となる。

本発明者らは、この際に、使用する光重合性化合物の分子量を選択することで、微粒子同士が凝集してしまうことなく、微粒子を高濃度で分散でき、硬化層が基材フィルムの高温時の収縮を抑え込むとともに、塗膜のひび割れ、白化を防ぐことを見出した。かかる観点から、光重合性化合物(A)の分子量は、215~4000の範囲にあることを要し、250~3000の範囲にあることがより好ましく、300~2000の範囲にあることが更に好ましい。このような分子量範囲の光重合性化合物(A)を用いることで、分子量が低すぎて、乾燥工程などでモノマーが無機微粒子へ吸着されてしまうなどの虞がなく、また分子量が高すぎて、硬化性樹脂組成物の粘度が過度に大きくなり、微粒子の分散が抑制され、微粒子同士が凝集してしまうなどの問題がなく、結果として、硬化層が基材フィルムの高温時の収縮を効果的に抑え込むことができる。なお、本明細書において、光重合性化合物(A)の分子量が1500を超える場合には、重量平均分子量(Mw)としての分子量を表すものとする。

【0021】

<硬化性組成物>

(光重合性化合物(A))

上記光重合性化合物(A)としては、分子量が215~4000の範囲にある重合性不飽和結合を有する化合物、具体的にはエチレン性不飽和結合を有するモノマー又はオリゴマーを挙げることができ、より具体的には、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート、ポリカーボネート(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレートモノマー又はオリゴマーのほか、単官能或いは多官能の(メタ)アクリレートモノマー又はオリゴマーなどを挙げることができる。これらは、1種類又は2種類以上を組み合わせる使用することができる。なお、本明細書において、モノマーとは、重合性官能基を有する構造単位の繰り返しがないものを表し、オリゴマーとは、重合性官能基を有する構造単位の繰り返し数が2以上であって、かつ末端に重合性官能基を有するものを表す。

【0022】

上記単官能又は多官能の(メタ)アクリレートモノマーとしては、例えば、(メトキシ又はノニルフェノキシ)ポリエチレングリコールアクリレート、(メトキシ又はノニルフェノキシ)ポリプロピレングリコールアクリレート等の単官能モノマーや、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート

10

20

30

40

50

、 1, 9 - ノナンジオールジアクリレート、 1, 10 - デカンジオールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、2, 2 - ビス(4 - (メタ)アクリロイルオキシポリエチレンオキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - (メタ)アクリロイルオキシポリプロピレンオキシフェニル)プロパン等の2官能モノマーや、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリス(2 - ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、プロポキシ化グリセリルトリ(メタ)アクリレート等の3官能アクリレートモノマーや、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等の4官能アクリレートモノマーや、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート等の5官能モノマーや、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の6官能アクリレートモノマーなどを挙げる事ができる。なお、これらは1種又は2種以上組み合わせ使用することができる。

10

【0023】

これらの中でも、1分子内に2個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する多官能アクリレートモノマーを使用することが好ましい。これらの官能基を2個以上有することにより、分子の対称性が高くなり、その結果、分子の双極子モーメントが低下し、微粒子(特に無機微粒子)同士の凝集を抑制することが可能となる。

20

【0024】

上記他にも、例えば、硬化層の硬化性、吸水性及び硬度などの物性を調整するために、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等のポリマー成分を、上記硬化性組成物に対して任意で添加することができる。なお、これらは1種又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

【0025】

(光重合開始剤(B))

上記光重合開始剤(B)としては、例えば、ベンゾイン系、アセトフェノン系、チオキサントン系、フォスフィンオキシド系及びパーオキシド系等を挙げる事ができる。

上記の光重合開始剤の具体例としては、例えば、ベンゾフェノン、4, 4 - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2, 4, 6 - トリメチルベンゾフェン、メチルオルトベンゾイルベンゾエイト、4 - フェニルベンゾフェノン、t - ブチルアントラキノン、2 - エチルアントラキノン、ジエトキシアセトフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン2 - ヒドロキシ - 1 - {4 - [4 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロピオニル) - ベンジル]フェニル} - 2 - メチル - プロパン - 1 - オン、ベンジルジメチルケタール、1 - ヒドロキシシクロヘキシル - フェニルケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2 - メチル - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルホリノ - 1 - プロパノン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタノン - 1、ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキシド、メチルベンゾイルホルメート等を例示することができる。これらは1種を単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

30

40

【0026】

(微粒子(C))

上記微粒子(C)としては、例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、ソーダガラス、ダイヤモンド等の透明性を有する無機微粒子を挙げる事ができる。これらの中でも、塗工適性及び価格等の点から、酸化ケイ素微粒子が好ましい。

50

酸化ケイ素微粒子は、表面修飾されたものが多数開発されており、表面収縮されたものを用いることで、硬化性組成物中での分散性が向上し、均一な硬化膜を形成することができる。酸化ケイ素微粒子の具体例としては、乾燥された粉末状の酸化ケイ素微粒子、有機溶媒に分散されたコロイダルシリカ（シリカゾル）等を挙げることができる。これらの中でも、分散性の点で、有機溶媒に分散されたコロイダルシリカ（シリカゾル）を用いるのが好ましい。

分散性を向上させる目的であれば、透明性、耐溶剤性、耐液晶性、耐熱性等の特性を極端に損なうことのない範囲で、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤等によって表面処理された酸化ケイ素微粒子や、表面に対して易分散処理をされた酸化ケイ素微粒子であってもよい。

10

【0027】

上記微粒子として、平均粒径が1nm～200nmの範囲にあるものを使用することが好ましく、中でも平均粒子径が1nm以上或いは10nm以下、その中でも4nm以上或いは50nm以下の範囲にある微粒子を用いるのが特に好ましい。平均粒子径が、かかる範囲にある微粒子を使用することで、ミー散乱現象によって入射する光に対して散乱現象を起こすことがなく、フィルムの透明性を確保することができる。

ここで「平均粒径」とは、数平均粒子径の意味であり、微粒子の形状が球状の場合には、「測定粒子の円相当径の総和/測定粒子の数」で算出することができ、また、微粒子の形状が球状でない場合には、「短径と長径の総和/測定粒子の数」で算出することができる。

20

また、2種類以上の微粒子を含有する場合には、それら混合粒子の平均粒径が前記の「平均粒径」となる。

【0028】

硬化層に入射する屈折光の量を低減させるためには、微粒子の屈折率が1.6未満であることが好ましい。

中でも、透明性向上の観点から、硬化性組成物を重合・硬化した後の反応物である樹脂、特に主成分をなす樹脂と微粒子（フィラー）との屈折率差が0.2未満である微粒子を用いるのが好ましい。

【0029】

（添加剤等）

上記の硬化性組成物は、上記以外の成分として、上記例示以外の他の光硬化性のオリゴマー・モノマーや光開始剤、増感剤、架橋剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、充填材、熱可塑性樹脂等を、硬化性や透明性、吸水性等の物性に支障とならない範囲で含有することができる。

30

【0030】

（溶剤）

また上記硬化性組成物は、必要によって溶剤を添加して使用することができる。すなわち、上記硬化性組成物を含む溶液として使用することができ、この溶液を基材フィルムに塗布・硬化して硬化層を硬化塗布層として形成することができる。後述する種々のコーティング方式に応じて、溶剤の種類や添加量は適宜選択することができる。

40

【0031】

上記溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、トルエン、キシレン等の芳香族類、さらにシクロヘキサノン、イソプロパノール等を例示することができる。

【0032】

これら溶剤の使用量は、特に制限されるものではない。通常、硬化性組成物の固形分全体量100質量部に対して0～300質量部である。

【0033】

（混合割合）

上記硬化性組成物中に含まれる上記光重合性化合物（A）の含有量としては、硬化性組

50

成物全体に対して、9～45質量%とすることが好ましく、15～45質量%とすることがより好ましく、19～40質量%とすることが最も好ましい。光重合性(メタ)アクリレートモノマーの含有量が少ないと、微粒子の分散が困難になるため、微粒子同士の凝集が発生し、透明性が著しく悪化する。また、光重合性化合物(A)の含有量が多すぎないことで、フィルム全体の熱寸法安定性に対する微粒子の寄与が半減し、微粒子が有する優れた熱寸法安定性が発揮できなくなってしまう虞がない。

【0034】

また上記硬化性組成物中に含まれる上記光重合開始剤(B)の含有量としては、硬化性組成物全体に対して、0.1質量%～10質量%とすることが好ましく、0.5質量%～5質量%とすることがより好ましい。このような範囲とすることによって、硬化反応を確実に効率よく進めることが可能となる。

10

【0035】

さらに上記硬化性組成物中に含まれる微粒子(C)の含有量としては、硬化性組成物全体に対して、50質量%以上とすることを要し、60質量%～90質量%とすることが好ましく、70質量%～80質量%とすることがより好ましい。このような範囲とすることによって、微粒子の分散が可能な範囲で透明性を維持しつつ、優れた熱寸法安定性を最大限に発揮することが可能となる。

【0036】

上記硬化性組成物中に含まれる、上記(A)、(B)及び(C)の混合割合としては、光重合性化合物(A)を9～44質量%、光重合開始剤(B)を0.1～10質量%及び微粒子(C)を55～90質量%の混合割合とするのが好ましく、光重合性化合物(A)を15～39質量%、光重合開始剤(B)を0.5～5質量%及び微粒子(C)を60～84質量%とするのがより好ましく、光重合性化合物(A)を19～29質量%、光重合開始剤(B)を0.5～5質量%及び微粒子(C)を70～80質量%とするのが最も好ましい。このような混合割合とすることで、微粒子が有する優れた熱寸法安定性を最大限に発揮しつつ、透明性、生産性を備えた積層フィルムを効率よく安定的に供給することが可能となる。

20

【0037】

(硬化層の厚み)

基材フィルムの表裏両側に設けられた硬化層の厚み合計は、基材フィルムの厚みの8%以上であることが好ましく、基材フィルムの厚みの10%以上であることがより好ましく、特に15%以上或いは50%以下であることがより一層好ましく、中でも特に20%以上或いは45%以下であることがさらに好ましい。

30

硬化層が薄いと、積層フィルム全体としての剛性が小さくなり、高温時の基材フィルムの収縮を抑制することが困難になる。一方、硬化層が過剰に厚いと、ひびや割れが発生しやすくなり好ましくない。

【0038】

<基材フィルム>

本積層フィルムに用いる基材フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、透明ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、環状オレフィンホモポリマー、環状オレフィンコポリマー等の環状オレフィン系樹脂などからなるフィルムを挙げることができる。これらは一種類または二種類以上の樹脂を組み合わせることで含有するフィルムを使用することができる。

40

【0039】

なお、上記の透明ポリイミド樹脂として、ポリイミド樹脂の主鎖にヘキサフルオロイソプロピリデン結合を導入したものや、ポリイミド中の水素をフッ素に置換したフッ素化ポリイミドの他、ポリイミド樹脂の構造中に含まれる環状不飽和有機化合物を水添した脂環式ポリイミドなどを挙げることができる。例えば特開昭61-141738号公報、特開2000-292635号公報等に記載されたものを使用することもできる。

50

【0040】

本積層フィルムは、温度200で10分間加熱した際の熱収縮率が基材フィルムよりも低い(70%以下)という性質を有する。すなわち、同条件での熱収縮率が高い基材フィルムを使用した際に、特に顕著な効果を発揮することができる。このような観点からすると、上記基材フィルムとしては、温度200で10分間加熱した際の収縮率が比較的高い、ポリエチレンテレフタレート樹脂からなる二軸延伸フィルムを使用するのが好ましい。

【0041】

(ヒートセット処理)

本積層フィルムは、基材フィルムの表裏両側に所定の硬化層を設けることにより、基材フィルムに対してヒートセット処理を行わなくても、透明性及び高温(例えば200以上)における熱寸法安定性に優れた透明積層フィルムを得ることができる。しかしながら、収縮を緩和するためのヒートセット処理がなされたフィルムを使用することも可能である。

基材フィルム上に硬化性組成物を塗布する前に、予め基材フィルムにヒートセット処理を施すことにより、基材フィルム及び本積層フィルムの寸法安定性をさらに向上させることができる。

中でも、収縮を緩和するためのヒートセット処理がなされた2軸延伸ポリエステルフィルムは、基材フィルムとして好ましい一例である。

【0042】

基材フィルムのヒートセット処理は、該基材フィルムのガラス転移温度を T_g とした際、 $T_g \sim T_g + 100$ の温度で0.1~180分間、該基材フィルムを加熱処理するのが好ましい。

【0043】

ヒートセット処理の具体的手法は、必要な温度、時間を維持できる方法であれば特に限定されない。例えば、必要な温度に設定したオープンや恒温室で保管する方法、熱風を吹き付ける方法、赤外線ヒーターで加熱する方法、ランプで光を照射する方法、熱ロールや熱板と接触させて直接的に熱を付与する方法、マイクロ波を照射する方法などが使用できる。また、取扱が容易な大きさにフィルムを切断してから加熱処理しても、フィルムロールのまま加熱処理してもよい。さらに、必要な時間と温度を得ることができる限りにおいては、コーター、スリッター等のフィルム製造装置の一部分に加熱装置を組み込み、製造過程で加熱を行うこともできる。

【0044】

(基材フィルムの厚み)

基材フィルムの厚みは、 $1 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以上或いは $100 \mu\text{m}$ 未満であることがより好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以上 $75 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下とすることが最も好ましい。このような範囲とすることで、光線透過率の向上、ハンドリング性能が高いなどの利点を得ることができる。

【0045】

<本積層フィルムの物性>

次に、本積層フィルムが備えることができる各種物性について説明する。

【0046】

(全光線透過率)

本積層フィルムは、全光線透過率が80%以上であることが好ましく、85%以上であることがさらに好ましい。本積層フィルムがかかる範囲の全光線透過率を有することで、照明やディスプレイ等では光の減衰を抑えることができ、より明るくなる。また、太陽電池部材としてはより多くの光を取り込めるなどの利点を得ることができる。なお、硬化層における樹脂の種類、微粒子の種類と粒径、微粒子の含有量などを調整することで、該光線透過率を調整することができる。

【0047】

(熱収縮率)

本積層フィルムは、200 で10分間加熱した際の縦方向(MD方向)及び横方向(TD方向)のいずれか一方向の収縮率が、同条件で測定される基材フィルムの熱収縮率の70%以下であることを要する。

本積層フィルムがかかる範囲の収縮率を有することで、回路や素子を形成する際の寸法ズレを少なくし、また無機バリア層を積層させる際にもより高いバリア性を得られる利点を有する。

特に二軸延伸フィルムなどでは、製膜工程中に横方向の施緩処理によって収縮率を低減することが可能であるが、縦方向の施緩処理は別工程が必要である場合が多く、一般的に縦方向の収縮率が相対的に大きくなる。そのため、本発明では特に縦方向の収縮率を低減させることが好ましい。

10

【0048】

<本積層フィルムの製造方法>

本積層フィルムは、基材フィルムの表裏両側に、硬化性組成物を塗布して硬化させて硬化層を形成することにより製造することができる。

【0049】

硬化性組成物などを塗工する方法としては、例えば、パーコーター塗工、メイヤーバー塗工、エアナイフ塗工、グラビア塗工、リバースグラビア塗工、オフセット印刷、フレキシソ印刷、スクリーン印刷、ディップコートなどによって、硬化性組成物を基材フィルムに塗工する方法を挙げることができる。また、ガラスやポリエステルフィルム上で硬化層を成型した後、成型した硬化層を基材フィルムに転写させる方法も有効である。

20

【0050】

以上のように硬化性組成物を基材フィルムに塗工した後、該硬化性組成物を硬化(架橋)させる方法としては、熱硬化、紫外線硬化、電子線硬化等の方法を単独又は組み合わせで用いることができる。中でも、短時間かつ比較的容易に硬化達成可能なことから、紫外線硬化による方法を用いることが好ましい。

紫外線により硬化させる場合、光源としてキセノンランプ、高圧水銀灯、メタルハライドランプを有する紫外線照射装置が使用され、必要に応じて光量、光源の配置などが調整される。

また高圧水銀灯を使用する場合、80~160W/cmの光量を有したランプ1灯に対して搬送速度5~60m/分で硬化させるのが好ましい。

30

一方、電子線により硬化させる場合、100~500eVのエネルギーを有する電子線加速装置の使用が好ましい。

【0051】

また、本積層フィルムは、ガスバリアフィルムの基材として使用することができ、ガスバリア加工を施してバリアフィルム(「本バリアフィルム」と称する)として使用することができる。

従来、ポリエステルフィルムをガスバリア加工用フィルムとして用いた場合、ガスバリア層にひびが入ったり、シワが生じたりして、ガスバリア性を含む機能を十分に発現することができないなどの問題があった。これに対し、本バリアフィルムはこのような問題が無い点で優れている。

40

【0052】

本バリアフィルムは、有機ELなどの有機半導体デバイスや、液晶表示素子、太陽電池などガスバリア性が求められる基板用途に好適に用いられる。

【0053】

なお、ガスバリア加工は、金属酸化物などの無機物質や有機物などのガスバリア性の高い材料からなるガスバリア層を、本積層フィルムの少なくとも片面に形成する加工方法である。

この際、ガスバリア性の高い材料としては、例えば、珪素、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、錫、ニッケル、チタン、或いはこれらの酸化物、炭化物、窒化物、酸化炭化物

50

、光硬化剤 A (B A S F 製、商品名「 I R G A C U R E 1 2 7 」) 0 . 6 質量 %、光硬化剤 B (B A S F 製、商品名「 I R G A C U R E 1 8 4 」) 0 . 1 質量 % を、溶剤 (プロピレングリコールモノメチルエーテル及びエチルメチルケトン) にて均一に希釈し、硬化層形成用の硬化性樹脂組成物 (塗料 A) を得た。

【 0 0 6 0 】

(透明基板用積層フィルム 1 の作製)

厚さ 5 0 μ m の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (三菱樹脂株式会社製、商品名「 ダイアホイル T 6 0 0 E 5 0 」、下記記載の測定方法に準拠した熱収縮率 : M D 方向 = 1 . 5 1 %、T D 方向 = 0 . 3 1) の片面に、上記で調製した塗料 A を、硬化後の厚みが 1 0 μ m になるようにワイヤーバーコーターを用いて塗布した後、溶剤を乾燥、除去した。さらにフィルムの端部を固定した状態でベルトコンベア装置に入れ、窒素雰囲気下で塗布面に高圧水銀ランプ (1 6 0 W / c m) を照射して、片面に光硬化性の硬化層を有するフィルムを得た。前記フィルムの当該硬化層が形成されていない面に対し、上記同様に塗料 A を塗布して硬化を行うことにより、両面に硬化層が形成された透明基板用積層フィルム 1 を得た。

10

【 0 0 6 1 】

(塗膜の外観)

透明基板用積層フィルム 1 を目視で観察し、ひび割れや白化の有無を以下の基準で評価した。

：全体が透明でひびや白化などが全く確認されない

：ひび、白化のいずれかが確認される

× : ひび、白化の両方が確認される。

20

【 0 0 6 2 】

(熱収縮率の測定方法)

得られたフィルムから縦方向及び横方向からそれぞれ長さ 1 4 0 m m \times 幅 1 0 m m の短冊状にフィルムを切り出し、その中間に長さ 1 0 0 m m 間隔の標線を記入した試験片を、2 0 0 に設定した恒温槽内で 1 0 分間無荷重の状態では懸垂し、取り出した後、室温で、1 5 分以上放冷し、恒温槽に入れる前後の標線間の長さから熱収縮率を % 値で求めた。なお、測定は各 5 回行い、その平均値を算出し、少数第三位を四捨五入した値を記載した。なお、熱収縮率は、フィルムの長手方向である縦方向 (M D 方向) と、これに直交する横方向 (T D 方向) の両方について測定した。得られた熱収縮率を表 1 に示す。

30

【 0 0 6 3 】

(全光線透過率の測定方法)

得られたフィルムの全光線透過率は、以下の装置を用い、J I S K 7 1 0 5 に準拠する方法にて測定した。

反射・透過率計 : 株式会社村上色彩技術研究所「 H R - 1 0 0 」

【 0 0 6 4 】

[参考例 1]

(透明基板用積層フィルム 2 の作製)

片面の硬化後の厚みが 6 μ m になるように塗布した以外は実施例 1 と同様にして、両面に硬化層が形成された透明積層フィルム 2 を得た。熱収縮率及び全光線透過率の値は表 1 に示す。

40

【 0 0 6 5 】

[実施例 3]

(硬化性樹脂組成物 2 の調製)

分子量が 5 3 7 の光硬化性 3 官能アクリレートモノマー (新中村化学工業株式会社製、商品名「 A - 9 3 0 0 - 1 C L 」) 2 2 . 1 質量 %、シリカ微粒子 (株式会社アドマテックス製、商品名「 Y A 0 1 0 C - S M 1 」) 7 7 . 2 質量 %、光硬化剤 A (B A S F 製、商品名「 I R G A C U R E 1 2 7 」) 0 . 6 質量 %、光硬化剤 B (B A S F 製、商品名「 I R G A C U R E 1 8 4 」) 0 . 1 質量 % を、溶剤 (プロピレングリコールモノメチルエ

50

ーテル及びエチルメチルケトン)にて均一に希釈し、硬化層形成用の硬化性樹脂組成物(塗料B)を得た。

【0066】

(透明基板用積層フィルム3の作製)

塗料Bを塗布した以外は実施例1と同様にして、両面に硬化層が形成された透明基板用積層フィルム3を得た。熱収縮率及び全光線透過率の値は表1に示す。

【0067】

[参考例2]

(透明基板用積層フィルム4の作製)

片面の硬化後の厚みが6 μ mになるように塗布した以外は実施例3と同様にして、両面に硬化層が形成された透明基板用積層フィルム4を得た。熱収縮率及び全光線透過率の値は表1に示す。

10

【0068】

[実施例5]

(硬化性樹脂組成物3の調製)

重量平均分子量(Mw)が1500の光硬化性多官能アクリレートオリゴマー(日本合成化学工業株式会社製、商品名「UV-7640B」)22.1質量%、シリカ微粒子(株式会社アドマテックス製、商品名「YA010C-SM1」)77.2質量%、光硬化剤A(BASF製、商品名「IRGACURE127」)0.6質量%、光硬化剤B(BASF製、商品名「IRGACURE184」)0.1質量%を、溶剤(プロピレングリコールモノメチルエーテル及びエチルメチルケトン)にて均一に希釈し、硬化層形成用の硬化性樹脂組成物(塗料C)を得た。

20

【0069】

(透明基板用積層フィルム5の作製)

塗料Cを塗布した以外は実施例1と同様にして、両面に硬化層が形成された透明基板用積層フィルム5を得た。熱収縮率及び全光線透過率の値は表1に示す。

【0070】

[比較例1]

(硬化性樹脂組成物4の調製)

分子量が192の光硬化性単官能アクリレートモノマー(第一工業製薬株式会社製、商品名「PHE」)22.1質量%、シリカ微粒子(株式会社アドマテックス製、商品名「YA010C-SM1」)77.2質量%、光硬化剤A(BASF製、商品名「IRGACURE127」)0.6質量%、光硬化剤B(BASF製、商品名「IRGACURE184」)0.1質量%を、溶剤(プロピレングリコールモノメチルエーテル及びエチルメチルケトン)にて均一に希釈し、硬化層形成用の硬化性樹脂組成物(塗料D)を得た。

30

【0071】

(積層フィルム1の作製)

塗料Dを塗布した以外は実施例1と同様にして、両面に硬化層が形成された積層フィルム1を得た。得られたフィルムは溶剤乾燥後にひび割れ、及び白化が発生した。

【0072】

[比較例2]

(硬化性樹脂組成物5の調製)

分子量が204の光硬化性単官能アクリレートモノマー(日立化成工業株式会社製、商品名「FA-511AS」)22.1質量%、シリカ微粒子(株式会社アドマテックス製、商品名「YA010C-SM1」)77.2質量%、光硬化剤A(BASF製、商品名「IRGACURE127」)0.6質量%、光硬化剤B(BASF製、商品名「IRGACURE184」)0.1質量%を、溶剤(プロピレングリコールモノメチルエーテル及びエチルメチルケトン)にて均一に希釈し、硬化層形成用の硬化性樹脂組成物(塗料E)を得た。

40

【0073】

50

(積層フィルム2の作製)

塗料Eを塗布した以外は実施例1と同様にして、両面に硬化層が形成された積層フィルム2を得た。得られたフィルムは溶剤乾燥後にひび割れ、及び白化が発生した。

【0074】

[比較例3]

(硬化性樹脂組成物6の調製)

重量平均分子量(Mw)が5000の光硬化性2官能アクリレートオリゴマー(日本合成化学工業株式会社製、商品名「UV-3310B」、)22.1質量%、シリカ微粒子(株式会社アドマテックス製、商品名「YA010C-SM1」)77.2質量%、光硬化剤A(BASF製、商品名「IRGACURE127」)0.6質量%、光硬化剤B(BASF製、商品名「IRGACURE184」)0.1質量%を、溶剤(プロピレングリコールモノメチルエーテル及びエチルメチルケトン)にて均一に希釈し、硬化層形成用の硬化性樹脂組成物(塗料F)を得た。

10

【0075】

(積層フィルム3の作製)

塗料Fを塗布した以外は実施例1と同様にして、両面に硬化層が形成された積層フィルム3を得た。得られたフィルムは溶剤乾燥後にひび割れ、及び白化が発生した。

【0076】

[比較例4]

(硬化性樹脂組成物7の調製)

重量平均分子量(Mw)が14000の光硬化性多官能アクリレートオリゴマー(新村化学工業株式会社製、商品名「バナレジンGH-1203」、)26.1質量%、シリカ微粒子(株式会社アドマテックス製、商品名「YA010C-SM1」)73.1質量%、光硬化剤A(BASF製、商品名「IRGACURE127」)0.7質量%、光硬化剤B(BASF製、商品名「IRGACURE184」)0.1質量%を、溶剤(プロピレングリコールモノメチルエーテル及びエチルメチルケトン)にて均一に希釈し、硬化層形成用の硬化性樹脂組成物(塗料G)を得た。

20

【0077】

(積層フィルム4の作製)

塗料Gを塗布した以外は実施例1と同様にして、両面に硬化層が形成された積層フィルム4を得た。得られたフィルムは溶剤乾燥後にひび割れ、及び白化が発生した。

30

【0078】

【表1】

材料	分子量	官能基数	実施例1	参考例1	実施例3	参考例2	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
A-DPH	578	6	4.4	4.4							
A-HD-N	226	2	17.7	17.7							
A-9300-ICL	537	3			22.1	22.1					
UV-7640B	1500	6以上					22.1				
FA-511AS	204	1						22.1			
PHE	192	1							22.1		
UV-3310B	5000	2								22.1	
GH-1203	14000	6以上									26.1
無機微粒子			77.2	77.2	77.2	77.2	77.2	77.2	77.2	77.2	73.1
光重合開始剤			0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8
基材厚み[μm]			50	50	50	50	50	50	50	50	50
コート層合計厚み[μm]			20	6	20	6	20	20	20	20	20
コート層/基材[%]			40	12	40	12	40	40	40	40	40
塗膜の外観			○	○	○	○	○	×	×	×	×
200°C10min収縮率[%]	縦方向		0.36	0.98	0.47	0.8	0.30	-	-	-	-
	横方向		0.28	0.49	0.31	0.28	0.31	-	-	-	-
縦方向の積層フィルム収縮率/基材収縮率			24%	65%	31%	53%	20%	-	-	-	-
全光線透過率			93.7%	94.2%	92.4%	92.5%	92.5%	-	-	-	-

40

【0079】

(考察)

上記実施例及び比較例の結果から、光重合性化合物(A)の分子量が215~4000

50

であることによって、無機微粒子の凝集、分離を抑制し、ひび割れ、及び白化の発生を生じずに高温時の寸法安定性の高い積層フィルムが得られることがわかった。

さらに、硬化層を所定の厚み以上に基材フィルムに配することによって、熱寸法安定性をさらに向上することが可能であることがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0080】

本発明の透明基板用積層フィルムは、高温での寸法安定性が要求される用途、特に、液晶表示素子基板、カラーフィルター基板、有機EL表示基板、太陽電池基板及びタッチパネル基板として好適に使用することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2005/064367(WO, A1)

特開2011-238355(JP, A)

特開2010-023234(JP, A)

特開2009-166322(JP, A)

特開2007-193271(JP, A)

特開2008-073999(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00~43/00

G02B 5/20

G02F1/1333

H05B33/14, 33/02