



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0169702  
(43) 공개일자 2024년12월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B05D 3/02* (2006.01) *B05D 7/24* (2006.01)  
*B32B 27/30* (2006.01) *C08J 7/046* (2020.01)  
*H10N 30/20* (2023.01) *H10N 30/30* (2023.01)  
*H10N 30/857* (2023.01)
- (52) CPC특허분류  
*B05D 3/02* (2013.01)  
*B05D 7/24* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7036859
- (22) 출원일자(국제) 2023년05월10일  
 심사청구일자 2024년11월05일
- (85) 번역문제출일자 2024년11월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/017501
- (87) 국제공개번호 WO 2023/219090  
 국제공개일자 2023년11월16일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2022-078219 2022년05월11일 일본(JP)

- (71) 출원인  
 가부시끼가이샤 구레하  
 일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 하마쵸 3쵸메 3반 2고
- (72) 발명자  
 이마지 마코토  
 일본 1038552 도쿄 추오쿠 니혼바시-하마쵸 3-3-2 구레하 코포레이션 씨/오  
 모토무라 모모에  
 일본 1038552 도쿄 추오쿠 니혼바시-하마쵸 3-3-2 구레하 코포레이션 씨/오
- (74) 대리인  
 특허법인코리아나

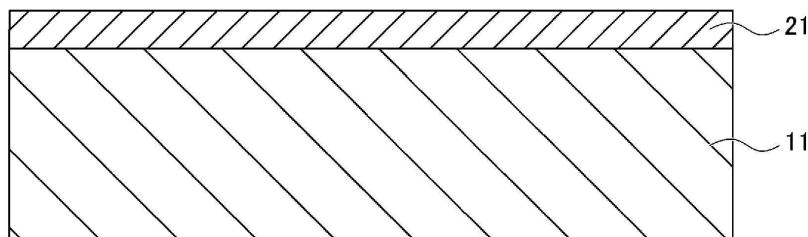
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 적층 압전 필름, 디바이스 및 적층 압전 필름의 제조방법

(57) 요약

열 안정성, 밀착성 및 투명성이 우수한 적층 압전 필름을 제공한다. 불소계 수지를 주성분으로 함유하는 압전 필름과, 상기 압전 필름의 적어도 한쪽 면에 적층된 열경화성 하드 코트층을 구비하며, 100℃에서 30분간 열처리했을 때의 열 수축률의 절대값이 종방향(MD) 및 횡방향(TD) 모두 1.0% 이하이고, ASTM D3359를 기초로 평가되는 상기 압전 필름과 상기 열경화성 하드 코트층의 밀착성이 4B 이상이고, L\*a\*b\* 표색계에서의 b\*가 -0.7 이상 0.7 이하인, 적층 압전 필름에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B32B 27/30* (2013.01)

*C08J 7/046* (2022.01)

*H10N 30/20* (2023.02)

*H10N 30/30* (2023.02)

*H10N 30/857* (2023.02)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

불소계 수지를 주성분으로 함유하는 압전 필름과, 상기 압전 필름의 적어도 한쪽 면에 적층된 열경화성 하드 코트층을 구비하며,

100℃에서 30분간 열처리했을 때의 열 수축률의 절대값이 종방향(MD) 및 횡방향(TD) 모두 1.0% 이하이고,

ASTM D3359를 기초로 평가되는 상기 압전 필름과 상기 열경화성 하드 코트층의 밀착성이 4B 이상이고,

$L^*a^*b^*$  표색계에서의  $b^*$ 가 -0.7 이상 0.7 이하인, 적층 압전 필름.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 열경화성 하드 코트층과는 반대 측의 상기 압전 필름의 면에 자외선 경화성 하드 코트층을 구비하는, 적층 압전 필름.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 적층 압전 필름의 압전 상수  $d_{33}$ 이 10 pC/N 이상인, 적층 압전 필름.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 전광선 투과율이 90% 이상인, 적층 압전 필름.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 열경화성 하드 코트층이 (메타)아크릴 수지, 에폭시 수지, 아미노 수지 및 우레탄 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 적층 압전 필름.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 기재된 적층 압전 필름을 구비하는 디바이스.

#### 청구항 7

종방향(MD) 및 횡방향(TD)의 적어도 한쪽의 열 수축률의 절대값이 2.0% 이상인 압전 필름의, 물 접촉각이 75° 이하인 적어도 한쪽 면에 열경화성 하드 코트제를 도포하는 도포 공정과,

상기 도포된 압전 필름을 110℃ 이상 140℃ 이하에서 15초간 이상 80분간 이하로 열처리하는 열처리 공정을 포함하는, 적층 압전 필름의 제조방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 열경화성 하드 코트층과는 반대 측의 압전 필름의 면에 자외선 경화성 하드 코트제를 도포하는 도포 공정과,

상기 도포된 압전 필름을 40℃ 이상 100℃ 이하에서 열처리하는 열처리 공정과,

상기 자외선 경화성 하드 코트제의 도포면에 자외선을 조사하는 자외선 경화 공정을 포함하는, 적층 압전 필름의 제조방법.

#### 청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 물 접촉각을 75° 이하로 하는 방법이 코로나 처리인, 적층 압전 필름의 제조방법.

### 발명의 설명

**기술분야**

[0001] 본 발명은 적층 압전 필름, 적층 압전 필름을 구비하는 디바이스 및 적층 압전 필름의 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 최근, 스마트 폰이나 태블릿 등의 전자 기기에 터치 센서가 도입되어, 직감적인 조작을 가능하게 하는 휴먼 머신 인터페이스로서 이용되고 있다. 터치 센서는 손가락이나 펜으로 터치된 2차원의 위치를 검출하기 위해 사용된다(예를 들어, 특허문헌 1 참조).

[0003] 또한 최근에는, 입력 정보를 늘리고, 조작성을 향상시킬 목적으로 압압력을 검지하는 터치 센서가 개발되고 있다. 압압력을 검지하는 방법으로서, 예를 들어 케이스가 일그러졌을 때의 정전 용량의 변화나 감압 고무를 사용한 저항값의 변화 등으로 검출하는 방법이나 압전 재료의 전하의 변화를 검출하는 방법 등이 있다. 압압력(Z 좌표)을 검출할 수 있는 터치 패널의 압전 필름으로서, 예를 들어 폴리불화비닐리덴이나 폴리불화비닐리덴-사불화에틸렌 공중합체를 함유하는 압전체가 알려져 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 제(평)5-324203호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 이러한 압전 필름에는, 터치 패널의 배면에 있는 디스플레이의 시인성을 유지하기 위해 투명성이 요구된다. 또한, 내찰상성을 부여하기 위해 하드 코트층을 압전 필름에 적층하는 경우가 있으나, 압전 필름과 하드 코트층의 밀착성이 낮으면 이들이 박리될 우려가 있기 때문에, 밀착성도 겸비하고 있을 필요가 있다.

[0006] 또한, 압전 필름을 사용한 센서는 필름 표면의 소정의 위치에 정밀하게 전극을 형성할 필요가 있다. 전극의 형성에는 가열을 수반하는 경우가 많아, 열 수축률이 높은 압전 필름에서는 가열을 수반하는 처리에 있어서 열 수축에 의한 전극 위치의 어긋남이나 외관에 불량 발생하지 않는 열 안정성도 요구된다.

[0007] 본 발명은 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 열 안정성, 밀착성 및 투명성이 우수한 적층 압전 필름, 적층 압전 필름을 구비하는 디바이스, 및 적층 압전 필름의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 본 발명자는 불소계 수지를 주성분으로 함유하는 압전 필름의 적어도 한쪽 면에 적층된 열경화성 하드 코트층을 구비하고, 소정의 열 수축률, 밀착성, 및  $b^*$ 의 각각이 특정의 범위를 만족하는 적층 압전 필름에 의해 상기 과제가 해결된다는 것을 밝혀내고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 구체적으로는, 본 발명은 이하의 것에 관한 것이다.

[0009] 본 발명은 불소계 수지를 주성분으로 함유하는 압전 필름과, 상기 압전 필름의 적어도 한쪽 면에 적층된 열경화성 하드 코트층을 구비하며, 100℃에서 30분간 열처리했을 때의 열 수축률의 절대값이 종방향(MD) 및 횡방향(TD) 모두 1.0% 이하이고, ASTM D3359를 기초로 평가되는 상기 압전 필름과 상기 열경화성 하드 코트층의 밀착성이 4B 이상이고,  $L^*a^*b^*$  표색계에서의  $b^*$ 가 -0.7 이상 0.7 이하인, 적층 압전 필름에 관한 것이다.

[0010] 상기 적층 압전 필름은 상기 열경화성 하드 코트층과는 반대 측의 상기 압전 필름의 면에 자외선 경화성 하드 코트층을 구비하는 것이 바람직하다.

[0011] 상기 적층 압전 필름의 압전 상수  $d_{33}$ 이 10 pC/N 이상인 것이 바람직하다.

[0012] 상기 적층 압전 필름의 전광선 투과율은 90% 이상인 것이 바람직하다.

[0013] 상기 열경화성 하드 코트층은 (메타)아크릴 수지, 에폭시 수지, 아미노 수지 및 우레탄 수지로 이루어진 군으로

부터 선택되는 적어도 1종의 경화물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 적층 압전 필름을 구비하는 디바이스에 관한 것이다.

[0015] 추가로, 본 발명은 종방향(MD) 및 횡방향(TD)의 적어도 한쪽의 열 수축률의 절대값이 2.0% 이상인 압전 필름의, 물 접촉각이 75° 이하인 적어도 한쪽 면에 열경화성 하드 코트제를 도포하는 도포 공정과, 상기 도포된 압전 필름을 110℃ 이상 140℃ 이하에서 15초간 이상 80분간 이하로 열처리하는 열처리 공정을 포함하는, 적층 압전 필름의 제조방법에 관한 것이다.

[0016] 상기 제조방법은 열경화성 하드 코트층과는 반대 측의 압전 필름의 면에 자외선 경화성 하드 코트제를 도포하는 도포 공정과, 상기 도포된 압전 필름을 40℃ 이상 100℃ 이하에서 열처리하는 열처리 공정과, 상기 자외선 경화성 하드 코트제의 도포면에 자외선을 조사하는 자외선 경화 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0017] 상기 압전 필름의 면의 물 접촉각을 75° 이하로 하는 방법으로서 코로나 처리가 바람직하다.

### 발명의 효과

[0018] 본 발명에 따르면, 열 안정성, 밀착성 및 투과성이 우수한 적층 압전 필름, 적층 압전 필름을 구비하는 디바이스 및 적층 압전 필름의 제조방법을 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 적층 압전 필름의 일 실시형태인 적층 압전 필름(1)을 모식적으로 나타내는 단면도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명의 실시형태(이하, 「본 실시형태」라고 한다)에 대하여 도면을 참조하면서 상세히 설명하지만, 본 발명이 이로 한정되는 것은 아니며, 그의 요지를 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능하다.

[0021] 또한, 본 명세서에서 「적층」이란, 각층이 차례로 적층되어 있으면 무방하며, 각층 사이에 다른 층이 적층되어 있어도 된다.

[0022] 《적층 압전 필름》

[0023] 본 발명의 실시형태에 관한 적층 압전 필름은 불소계 수지를 주성분으로 함유하는 압전 필름과, 압전 필름의 적어도 한쪽 면에 적층된 열경화성 하드 코트층을 구비하며, 100℃에서 30분간 열처리했을 때의 열 수축률의 절대값이 종방향(MD) 및 횡방향(TD) 모두 1.0% 이하이고, ASTM D3359를 기초로 평가되는 압전 필름과 열경화성 하드 코트층의 밀착성이 4B 이상이고,  $L^*a^*b^*$  표색계에서의  $b^*$ 가 -0.7 이상 0.7 이하이다.

[0024] <적층 압전 필름의 특성>

[0025] 적층 압전 필름은 100℃에서 30분간 열처리했을 때의 열 수축률의 절대값이 종방향(MD) 및 횡방향(TD) 모두 1.0% 이하이고, ASTM D3359를 기초로 평가되는 압전 필름과 열경화성 하드 코트층의 밀착성이 4B 이상이고,  $L^*a^*b^*$  표색계에서의  $b^*$ 가 -0.7 이상 0.7 이하이다.

[0026] 적층 압전 필름의 상기 열 수축률의 절대값은 우수한 열 안정성을 얻기 쉽기 때문에, 종방향(MD) 및 횡방향(TD) 모두 0.5% 이하인 것이 바람직하다. 하한값은 특별히 한정되지 않는다.

[0027] 본 명세서에서, 상기 열 수축률은 후술하는 실시예에 기재된 방법으로 측정되는 값이다.

[0028] 본 명세서에서, 상기 밀착성은 후술하는 실시예에 기재된 방법으로 평가된다.

[0029] 적층 압전 필름의  $b^*$ 는 우수한 투명성을 얻기 쉽기 때문에, 바람직하게는 -0.5 이상 0.5 이하, 보다 바람직하게는 -0.3 이상 0.3 이하이다.

[0030] 본 명세서에서,  $b^*$ 는 JIS Z 8722에 준거하여 측정된다.

[0031] 적층 압전 필름의 전광선 투과율은 우수한 투명성을 얻기 쉽기 때문에, 85% 이상이 바람직하고, 90% 이상이 보다 바람직하다. 전광선 투과율의 상한은 특별히 한정되지 않는다.

[0032] 본 명세서에서, 전광선 투과율은 JIS K 7361-1에 준거하여 측정된다.

- [0033] 적층 압전 필름의 헤이즈값은 우수한 투명성을 얻기 쉽기 때문에, 2.0% 이하가 바람직하고, 1.2% 이하가 보다 바람직하고, 0.8% 이하가 더욱 바람직하다. 헤이즈값의 하한은 특별히 한정되지 않는다.
- [0034] 본 명세서에서, 헤이즈값은 JIS K 7136에 준거하여 측정된다.
- [0035] 적층 압전 필름의 두께는 10  $\mu\text{m}$  이상 200  $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 20  $\mu\text{m}$  이상 100  $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하고, 30  $\mu\text{m}$  이상 80  $\mu\text{m}$  이하가 더욱 바람직하다. 10  $\mu\text{m}$  이상이면, 기계적 강도가 충분하게 되기 쉽다. 또한, 200  $\mu\text{m}$  이하이면, 투명성이 충분하게 되기 쉽고, 광학 용도로 사용하기 쉽다.
- [0036] 다음으로, 도면을 참조하면서 적층 압전 필름의 각층에 대하여 설명한다.
- [0037] 도 1은 적층 압전 필름의 일 실시형태인 적층 압전 필름(1)을 모식적으로 나타내는 단면도이다. 적층 압전 필름(1)은 압전 필름(11)의 한쪽 면에 열경화성 하드 코트층(21)이 적층되어 있다.
- [0038] <압전 필름>
- [0039] 압전 필름(11)은 압전성(가해진 힘을 전압으로 변환하는 성질, 또는 가해진 전압을 힘으로 변환하는 성질)을 갖는 필름(박막)이며, 불소계 수지를 주성분으로 함유한다. 불소계 수지를 주성분으로 함유함으로써, 폴리젯산 등을 주성분으로 함유하는 압전 필름에 비해 양호한 압전성이나 투명성이 얻어진다. 본 명세서에서 불소계 수지를 주성분으로 함유한다고 함은, 압전 필름의 질량에 대하여, 불소계 수지의 구성 성분의 질량이 50 질량% 이상 포함되어 있는 것을 의미한다.
- [0040] 압전 필름(11)을 형성하는 재료는 고분자 화합물이며, 구체적으로는 일반적으로 열 풀링 처리로 불리는 분극 처리에 의해 분자 쌍극자를 분극시킴으로써 압전성을 발현하는 분극화 극성 고분자 화합물이나, 키랄인 고분자 화합물을 연신 처리함으로써 압전성을 발현하는 연신 키랄 고분자 화합물 등을 들 수 있다. 분극화 극성 고분자 화합물로서는, 불소계 수지; 시안화 비닐리덴계 중합체; 아세트산 비닐계 중합체; 나일론 9, 나일론 11 등의 홀수 나일론; 폴리우레아 등을 들 수 있다. 연신 키랄 고분자 화합물로서는, 폴리젯산 등의 헬리컬 키랄 고분자 화합물; 폴리하이드록시부티레이트 등의 폴리하이드록시카복실산; 셀룰로오스계 유도체 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 압전 필름(11)은 불소계 수지를 주성분으로 함유하는 고분자 화합물인데, 고분자 화합물은 불소계 수지인 것이 바람직하다.
- [0041] 불소계 수지로서는, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 불화비닐리덴계 공중합체(예를 들어, 불화비닐리덴/트리플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴/트리플루오로에틸렌/클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 헥사플루오로프로필렌/불화비닐리덴 공중합체, 퍼플루오로 비닐 에테르/불화비닐리덴 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/불화비닐리덴 공중합체, 헥사플루오로프로필렌 옥사이드/불화비닐리덴 공중합체, 헥사플루오로프로필렌 옥사이드/테트라플루오로에틸렌/불화비닐리덴 공중합체, 헥사플루오로프로필렌/테트라플루오로에틸렌/불화비닐리덴 공중합체); 테트라플루오로에틸렌계 중합체; 클로로트리플루오로에틸렌계 중합체 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 그 중에서도, 얻어지는 압전성의 높이, 내후성, 내열성 등의 관점에서, 폴리불화비닐리덴 및/또는 불화비닐리덴계 공중합체가 보다 바람직하다.
- [0042] 압전성이 높아져 검출 감도가 높아지기 때문에, 적층 압전 필름(11)의 압전 상수  $d_{33}$ 은 10 pC/N 이상인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 12 pC/N 이상, 더욱 바람직하게는 15 pC/N 이상이다. 또한, 본 명세서에서, 압전 상수  $d_{33}$ 은 후술하는 실시예에 기재된 방법으로 측정되는 값이다.
- [0043] 압전 필름(11)의 두께는 10  $\mu\text{m}$  이상 200  $\mu\text{m}$  이하가 바람직하며, 20  $\mu\text{m}$  이상 100  $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하고, 30  $\mu\text{m}$  이상 80  $\mu\text{m}$  이하가 더욱 바람직하다. 10  $\mu\text{m}$  이상이면, 기계적 강도가 충분하게 되기 쉽다. 또한, 200  $\mu\text{m}$  이하이면, 투명성이 충분하게 되기 쉽고, 광학 용도로 사용하기 쉽다.
- [0044] <열경화성 하드 코트층>
- [0045] 적층 압전 필름(1)은 압전 필름(11)의 한쪽 면에 적층된 열경화성 하드 코트층(21)을 구비한다.
- [0046] 열경화성 하드 코트층(21)을 설치함으로써, 적층 압전 필름(1)에 발생하는 흠집을 억제할 수 있음과 동시에, 적층 압전 필름(1)의 투명성을 향상시킬 수 있다.
- [0047] 열경화성 하드 코트층은 열경화성 수지 조성물을 경화시켜 얻어지는 열경화성 수지의 층이다. 열경화성 수지로서는, (메타)아크릴 수지, 에폭시 수지, 아미노 수지, 우레탄 수지 등의 유기계 열경화성 수지, 실리콘 수지 등의 무기계 열경화성 수지를 들 수 있다. 그 중에서도, 비교적 저온에서 경화하기 쉽고, 압전 필름과의 밀착성

이 양호하게 되기 쉽기 때문에, 유기계 열경화성 수지가 바람직하며, (메타)아크릴 수지, 에폭시 수지, 아미노 수지, 우레탄 수지를 포함하는 것이 보다 바람직하고, (메타)아크릴 수지를 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

[0048] 열경화성 수지 조성물은 도막의 강도를 높이는 것, 굴절률을 조정하는 것, 적층 압전 필름의 투명성을 높이는 것 등의 관점에서, 미립자(유기 미립자 및/또는 무기 미립자)를 포함할 수도 있다. 유기 미립자로서는, 예를 들어 유기 규소 미립자, 가교 아크릴 미립자 및 가교 폴리스티렌 미립자 등을 들 수 있다. 무기 미립자로서는, 예를 들어 합성 실리카 입자, 탈크 입자, 규조토 입자, 탄산 칼슘 입자, 장석 입자, 석영 입자, 산화알루미늄 미립자, 산화지르코늄 미립자, 산화티탄 미립자 및 산화철 미립자 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0049] 열경화성 하드 코트층이 너무 얇으면, 열경화성 하드 코트층이 압전 필름 표면의 미세한 요철 형상을 충분히 덮을 수 없기 때문에, 압전 필름의 헤이즈를 저감하는 효과가 충분히 얻어지지 않을 우려가 있다. 한편, 열경화성 하드 코트층이 너무 두꺼우면, 압전 필름에 외부로부터의 응력이 충분히 전달되지 않으므로, 적층 압전 필름의 압전성이 불충분하게 되는 경우가 있다. 따라서, 열경화성 하드 코트층의 두께는 압전 필름의 헤이즈를 저감하는 관점에서, 0.05  $\mu\text{m}$  이상이 바람직하고, 0.1  $\mu\text{m}$  이상이 보다 바람직하고, 0.5  $\mu\text{m}$  이상이 더욱 바람직하다. 또한, 열경화성 하드 코트층의 두께는 압전 필름의 압전 특성을 충분히 발현할 수 있는 적층 압전 필름을 얻는 관점에서, 3.0  $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 2.0  $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하고, 1.5  $\mu\text{m}$  이하가 더욱 바람직하다. 열경화성 하드 코트층의 두께가 상기 범위임으로써, 적층 압전 필름에서 용도에 부합하는 충분한 압전성과 투명성을 양립하기 쉽다.

[0050] <자외선 경화성 하드 코트층>

[0051] 본 발명의 다른 실시형태에 관한 적층 압전 필름은 상술한 적층 압전 필름에 있어서, 압전 필름의 한쪽 면에 열경화성 하드 코트층이 적층되고, 또 다른 한쪽 면에 자외선 경화성 하드 코트층이 적층된다. 이로써 압전 필름의 양면의 하드 코트층에 의해 압전 필름의 표면의 미세한 요철 형상을 덮어, 더욱 헤이즈를 저감할 수 있다. 또한, 하드 코트층이 열 수축을 억제하기 때문에, 치수 안정성이 높아진다.

[0052] 자외선 경화성 하드 코트층은 자외선 경화형 수지의 층이다. 자외선 경화형 수지로서는, 폴리에스테르계, (메타)아크릴계, 우레탄계, 아미드계, 실리콘계, 에폭시계 등의 각종의 것을 들 수 있으며, 자외선 경화형의 모노머, 올리고머, 폴리머 등이 포함된다. 또한, 자외선 경화형 수지에는 자외선 중합 개시제가 배합되어 있다. 충분한 투명성 및 재료 종류의 풍부함, 및 원료 가격 저감의 관점에서, (메타)아크릴 수지가 바람직하다.

[0053] 자외선 경화성 하드 코트층의 두께는 내찰상성 또는 투명성의 관점에서, 0.3  $\mu\text{m}$  이상이 바람직하고, 0.5  $\mu\text{m}$  이상이 더욱 바람직하다. 또한, 자외선 경화성 하드 코트층의 두께는 압전 특성의 관점에서, 5  $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 3  $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하고, 2  $\mu\text{m}$  이하가 더욱 바람직하다. 자외선 경화성 하드 코트층의 두께가 상기 범위임으로써, 헤이즈를 저감하면서, 내찰상성이 충분한 것으로 하고, 또한 높은 압전 특성이 나타난다.

[0054] 이상, 본 발명의 적합한 실시형태를 설명하였지만, 본 발명이 상술한 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 적층 압전 필름(1)에는 그의 기능이 크게 손상되지 않는 범위에서, 상술한 층 이외에 임의의 위치에 임의의 층을 설치할 수도 있다.

[0055] <적층 압전 필름의 용도>

[0056] 본 발명에 관한 적층 압전 필름은 정전 용량 방식, 저항막 방식 등의 터치 패널을 포함하는 압전 패널, 압력 센서, 햅틱 디바이스용 액추에이터, 압전 진동 발전 장치 및 평면 스피커 등의 디바이스에 적합하게 사용된다.

[0057] 상기 압전 패널은 상기 적층 압전 필름 밑에 액정 디스플레이(LCD) 등의 일반적인 표시 패널 유닛을 추가로 구비한다.

[0058] 상기 디바이스는 휴대 전화, 스마트 폰, 휴대 정보 단말, 태블릿 PC, 노트북 컴퓨터, FA 기기, OA 기기, 의료 기기, 카 내비게이션 시스템 등에 적합하게 사용된다.

[0059] 《적층 압전 필름의 제조방법》

[0060] 본 발명에 관한 적층 압전 필름은 종방향(MD) 및 횡방향(TD)의 적어도 한쪽의 열 수축률의 절대값이 2.0% 이상인 압전 필름의, 물 접촉각이 75° 이하인 적어도 한쪽 면에 열경화성 하드 코트층을 도포하는 도포 공정(도포 공정 A), 상기 도포된 압전 필름을 110°C 이상 140°C 이하에서 15초간 이상 80분간 이하로 열처리하는 열처리

공정(열처리 공정 A)을 포함하는 방법 등에 의해 제조할 수 있다.

- [0061] 상기와 같이, 압전 필름에서는, 내찰상성을 향상시키기 위해 하드 코트층을 적층한다. 또한, 열 수축에 의한 외관 불량 발생을 방지하기 위해, 가열을 수반하는 처리 전에 압전 필름을 가열하는 예비 가열 처리가 수행되는데, 이는 비용 상승으로 이어져, 재료비나 가공비가 고가인 압전 필름에서는 특히 문제가 된다.
- [0062] 이러한 문제에 대하여, 본 발명자는 압전 필름의 예비 가열 처리를 하지 않고, 상기 압전 필름에 하드 코트층을 형성하는 검토를 진행시킨 바, 물 접촉각이 75° 이하인 압전 필름의 면에 열경화성 하드 코트층을 도포하고, 소정의 온도 및 시간으로 열처리함으로써, 예비 가열 처리하지 않고 하드 코트층 형성 처리를 수행할 수 있어, 저비용으로 열 안정성, 밀착성 및 투명성이 우수한 적층 압전 필름을 제공할 수 있다는 것을 밝혀냈다.
- [0063] (도포 공정 A)
- [0064] 열경화성 하드 코트층을 도포하는 압전 필름의 면은 물 접촉각이 75° 이하이다. 이러한 압전 필름의 면에 열경화성 하드 코트층을 형성함으로써, 열경화성 하드 코트층과 압전 필름의 밀착성을 개선할 수 있다.
- [0065] 또한, 본 명세서에서, 물 접촉각이란, 접촉각계 FACE CA-V(교와카이멘카가쿠 가부시키가이샤(Kyowa Interface Science Co., Ltd) 제품)를 이용하여, 표면에 순수 액적(2.0 μL)을 적하하고, 적하 3초 후의 접촉각을 10회 측정하여, 이를 산술 평균한 값이다.
- [0066] 물 접촉각을 75° 이하로 하는 방법으로서, 열경화성 하드 코트층을 도포하는 압전 필름의 면에 코로나 처리나 플라즈마 처리, 화염 처리, 자외선 조사 처리 등의 표면 개질 처리를 수행하는 방법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 양호한 밀착성이 얻어지기 쉽기 때문에, 코로나 처리가 바람직하다.
- [0067] 열경화성 하드 코트층으로서, 상술한 열경화성 수지 조성물을 들 수 있다.
- [0068] 열경화성 하드 코트층을 도포하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 공지된 방법에 의해 수행할 수 있다. 도포 방법으로서, 예를 들어 익스트루전 노즐법, 블레이드법, 나이프법, 바 코팅법, 키스 코팅법, 키스 리버스법, 그라비아 롤법, 딥법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 커튼법 및 스퀴즈법 등을 들 수 있다.
- [0069] (열처리 공정 A)
- [0070] 도포 공정 A 후에, 도포된 압전 필름을 110℃ 이상 140℃ 이하에서 15초간 이상 80분간 이하로 열처리하는 열처리 공정 A가 수행된다. 이에 따라, 압전 필름의 예비 가열 처리를 수행하지 않고 열경화성 하드 코트층의 형성 처리를 수행할 수 있다.
- [0071] 도포된 압전 필름의 열처리 온도는 110℃ 이상 140℃ 이하가 바람직하며, 120℃ 이상 130℃ 이하가 보다 바람직하다. 또한, 열처리 시간은 15초간 이상 80분간 이하가 바람직하며, 1분간 이상 40분간 이하가 보다 바람직하다. 열처리 온도나 열처리 시간이 하한 초과이면, 양호한 열 안정성을 얻기 쉽다. 또한, 열처리 시간이나 열처리 시간이 상한 이하이면, 압전 필름의 열화가 발생하기 어렵다. 그 때문에, 헤이즈값, 전광선 투과율, b\* 등의 광학 특성이나, 압전성이 악화되기 어렵다.
- [0072] (자외선 경화성 하드 코트층 형성 공정)
- [0073] 열처리 공정 A 후에, 임의로 자외선 경화성 하드 코트층을 형성하기 위한 공정을 실시할 수 있다. 자외선 경화성 하드 코트층 형성 공정에서는, 편면에 열경화성 하드 코트층이 형성된 압전 필름의, 열경화성 하드 코트층이 형성되어 있지 않은 면에 자외선 경화성 하드 코트층을 도포한다(도포 공정 B). 도포된 압전 필름을 열처리하고(열처리 공정 B), 그 후 자외선을 조사한다(자외선 경화 공정).
- [0074] 도포 공정 B에서, 자외선 경화성 하드 코트층을 도포하는 압전 필름의 면은 열경화성 하드 코트층 도포면과 동일한 처리가 실시될 수도 있다. 자외선 경화성 하드 코트층으로서 상술한 아크릴 수지를 들 수 있다. 또한, 도포 방법은 열경화성 하드 코트층에 대하여 설명한 것과 동일한 방법을 이용할 수 있으며, 열경화성 하드 코트층을 도포하는 방법과 동일한 방법일 수도 있고, 상이한 방법일 수도 있다.
- [0075] 이어서, 열처리 공정 B에서, 자외선 경화성 하드 코트층이 도포된 압전 필름을 열처리한다. 이 때의 온도는 압전 필름의 열화가 발생하기 어렵다는 관점에서, 상술한 열처리 공정 A의 온도보다 낮은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 40℃ 이상 100℃ 이하가 바람직하다. 또한, 열처리의 시간은 1분간 이상 60분간 이하가 바람직하다.
- [0076] 그 후, 자외선 경화 공정에서, 도포면에 자외선을 조사하여 자외선 경화성 하드 코트층을 형성한다. 자외선의

조사량은 자외선 경화성 하드 코트제의 도포 두께에 따라 다르지만, 예를 들어 적산 광량으로 100 mJ/cm<sup>2</sup> 이상 800 mJ/cm<sup>2</sup> 이하가 바람직하다. 자외선의 강도는 특별히 한정되지 않으나, 하드 코트층의 내찰상성의 관점에서, 200 mW/cm<sup>2</sup> 이상 500 mW/cm<sup>2</sup> 이하가 바람직하다.

[0077] 실시예

[0078] 이하에 실시예 및 비교예를 나타내 본 발명을 더욱 설명하지만, 본 발명이 본 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0079] 본 발명의 적층 압전 필름에서의 특성은 이하의 방법에 의해 측정하고, 결과를 표 1에 나타냈다.

[0080] (열경화성 하드 코트층의 두께)

[0081] 실시예 및 비교예의 적층 압전 필름의 각각을 에폭시 수지에 포매하고, 적층 압전 필름의 단면이 노출되도록 에폭시 수지 덩어리를 절단했다. 노출된 적층 압전 필름의 단면을 주사형 전자 현미경(「SU3800」, 가부시키가이샤 히타치하이테크(Hitachi High-Tech Corporation) 제품)을 이용하여 가속 전압 3.0 kV, 배율 50,000배의 조건으로 관찰하여, 적층 압전 필름 중의 열경화성 하드 코트층의 두께를 측정했다.

[0082] 또한, 2개소의 두께를 측정하고, 그의 산술 평균값을 각 열경화성 하드 코트층의 두께로 했다. 또한, 상기 관찰 조건에서, 각 열경화성 하드 코트층의 계면은 거의 매끄러운 선으로서 관찰되었으며, 두께의 측정에서는 당해 선 사이의 거리를 측정했다.

[0083] (열 수축률)

[0084] JIS K 7133에 준거한 시험법으로, 적층 압전 필름을 120 mm×120 mm의 치수로 잘라내고, 잘라낸 시험편에 종방향 및 횡방향으로 표시한 2개의 표선의 시험 전의 표선간 거리(L0 및 T0)를 측정했다. 또한, 하드 코트제 도공시의 필름의 흐름 방향을 종방향으로 하고, 그의 직각 방향을 횡방향으로 했다.

[0085] 이어서, 소정의 온도(100℃)로 가열한 열풍 건조로에서 규정 시간(30분간) 가열 후, 적어도 30분간, 상온하에서 상태 조절하고, 종방향 및 횡방향의 표선간 거리(L 및 T)를 재차 측정하여, 하기 식 (1) 및 (2)로 상기 시험편에 대하여 종방향 및 횡방향의 표선간 거리의 변화(ΔL 및 ΔT)를 산출했다.

[0086] 
$$\Delta L = [(L - L_0) / L_0] \times 100(\%) \quad (1)$$

[0087] 
$$\Delta T = [(T - T_0) / T_0] \times 100(\%) \quad (2)$$

[0088] 그리고, 상기 종방향의 표선간 거리의 변화(ΔL)를 필름의 종방향의 열 수축률로 하고, 상기 횡방향의 표선간 거리의 변화(ΔT)를 필름의 횡방향의 열 수축률로 했다. 표 중의 「MD」는 종방향의 열 수축률을, 「TD」는 횡방향의 열 수축률을 각각 나타낸다.

[0089] (밀착성)

[0090] 각 적층 압전 필름의 밀착성에 대하여 크로스컷법을 이용하여 평가했다. 각 적층 압전 필름의 열경화성 하드 코트층에서, 1 mm 간격의 라인을 중형 11개씩 커터로 긁고, 100개의 바둑판 눈을 제작한 후, 테이프(니치반 가부시키가이샤(NICHIBAN CO., LTD.) 제품의 셀로테이프(등록 상표), 점착력 4.01 N/10 mm)를 붙이고 박리함으로써, 적층 압전 필름으로부터 박리한 열경화성 하드 코트층의 비율을 ASTM D3359를 기초로, 이하의 평가 기준으로 평가했다.

[0091] 0B: 65% 이상 박리

[0092] 1B: 35% 이상, 65% 미만 박리

[0093] 2B: 15% 이상, 35% 미만 박리

[0094] 3B: 5% 이상, 15% 미만 박리

[0095] 4B: 5% 미만 박리

[0096] 5B: 박리 없음

[0097] (헤이즈값)

[0098] 실시예 및 비교예의 적층 압전 필름의 각각의 헤이즈값을 헤이즈미터(「NDH7000SP II」, 닛폰덴쇼쿠코교 가부시

키가이샤(NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.) 제품을 이용하여, JIS K 7136에 기재된 방법을 기초로 측정했다.

- [0099] (전광선 투과율)
- [0100] 실시예 및 비교예의 적층 압전 필름의 각각의 전광선 투과율을 헤이즈미터(「NDH7000SP II」, 닛폰덴쇼쿠코교 가부시키키가이샤 제품)를 이용하여, JIS K 7361-1에 기재된 방법을 기초로 측정했다.
- [0101] (b 값)
- [0102] 실시예 및 비교예의 적층 압전 필름의 각각의  $L^*a^*b^*$  표색계에서의  $b^*$  값을 분광 색채계(「SD7000」, 닛폰덴쇼쿠코교 가부시키키가이샤 제품)를 이용하여, JIS K 8722에 준거하는 방법에 의해 측정했다.
- [0103] (압전 상수  $d_{33}$  값)
- [0104] 실시예 및 비교예에서의 적층 압전 필름의 각각의 압전 상수  $d_{33}$ 을 압전 상수 측정 장치(「피에조미터 시스템 PM300」, PIEZOTEST사 제품)를 이용하여, 0.2 N으로 샘플을 클립하고, 0.15 N, 110 Hz의 힘을 가했을 때의 발생 전하를 읽어냈다. 압전 상수  $d_{33}$ 의 실측값은 측정되는 필름의 표리에 따라 플러스의 값 또는 마이너스의 값 이 되는데, 본 명세서 중에서는 절대값을 기재했다.
- [0105] [실시예 1]
- [0106] 인히런트 점도(inherent viscosity)가 1.1 dl/g인 폴리불화비닐리덴(가부시키키가이샤 구레하(KUREHA CORPORATION) 제품)으로부터 성형된 수지 필름(두께 120  $\mu\text{m}$ )을 연신 배율이 4.2배가 되도록 일축 연신했다. 연신 후, 필름을 그라운드 전극과 침상 전극의 사이에 직류 전압을 0 kV부터 12.0 kV로 증가시키면서 인가함으로써 분극 처리를 수행하여, 압전 필름을 얻었다. 이 압전 필름을 100℃에서 30분간 열처리했을 때의 열 수축률은 종방향(MD)이 -5.3%, 횡방향(TD)이 1.5%였다. 또한, 압전 필름의 압전 상수  $d_{33}$ 은 16.0 pC/N이었으며, 표면의 물 접촉각은 80° 였다.
- [0107] 물 접촉각이 70° 가 될 때까지 압전 필름의 한쪽 면에 코로나 처리를 실시했다.
- [0108] 코로나 처리를 실시한 압전 필름의 면에, 아크릴레이트 DA105(아라카와카가쿠코교 가부시키키가이샤(Arakawa Chemical Industries, Ltd.) 제품) 10 질량부와 경화제로서 이소시아네이트 CL102H(아라카와카가쿠코교 가부시키키가이샤 제품) 4질량부를 배합하고, 메틸 에틸 케톤(MEK)으로 희석한 열경화성 하드 코트제를 도포하고, TD 방향의 필름 단부를 고정한 채로 130℃에서 40초간 열처리함으로써, 표 1에 기재된 열경화성 하드 코트층의 두께를 갖는 적층 압전 필름을 얻었다.
- [0109] [실시예 2, 3 및 4]
- [0110] 열처리 시간을 표 1에 기재된 시간으로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 적층 압전 필름을 얻었다.
- [0111] [실시예 5]
- [0112] 실시예 1에서 얻어진 적층 압전 필름의 열경화성 하드 코트층과는 반대 측의 압전 필름의 면에 자외선 경화성 하드 코트제 BS CH271(아라카와카가쿠코교 가부시키키가이샤 제품)을 도포하고, 80℃에서 2분간 열처리하고, 400  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 적산 광량으로 자외선을 조사함으로써 두께가 1.0  $\mu\text{m}$ 인 자외선 경화성 하드 코트층을 갖는 적층 압전 필름을 얻었다.
- [0113] [실시예 6]
- [0114] 열처리 온도를 표 1에 기재된 온도로 변경한 것 이외는, 실시예 5와 동일하게 하여 적층 압전 필름을 얻었다.
- [0115] [실시예 7]
- [0116] 열처리 온도 및 시간을 표 1에 기재된 온도 및 시간으로 변경한 것 이외는, 실시예 5와 동일하게 하여 적층 압전 필름을 얻었다.
- [0117] [비교예 1 및 2]
- [0118] 열처리 시간을 표 1에 기재된 시간으로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 적층 압전 필름을 얻었다.

또한, 비교예 2의 적층 압전 필름은 주름 등의 필름의 외관 불량으로 인해, 열 수축률 및 압전 상수  $d_{33}$ 의 평가를 할 수 없었다.

[0119] [비교예 3 및 4]

[0120] 열처리 온도 및 시간을 표 1에 기재된 온도 및 시간으로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 적층 압전 필름을 얻었다. 아울러, 비교예 3의 적층 압전 필름은 주름 등의 필름의 외관 불량으로 인해, 열 수축률 및 압전 상수  $d_{33}$ 의 평가를 할 수 없었다.

[0121] [비교예 5]

[0122] 압전 필름에 코로나 처리를 실시하지 않은 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 적층 압전 필름을 얻었다.

[0123] [비교예 6]

[0124] 아크릴계의 열경화성 하드 코트제를 비정질 실리카 함유 자외선 경화성 수지 조성물로 변경하고, 열처리 후에 UV 조사 장치 CSOT-40(가부시킴이샤 GS유아사 코포레이션(GS Yuasa Corporation) 제품)을 이용하여  $400 \text{ mJ/cm}^2$ 의 적산 광량으로 UV를 조사한 것 이외는, 실시예 2와 동일하게 하여 적층 압전 필름을 얻었다. 얻어진 적층 압전 필름의 하드 코트층이 미경화였기 때문에, 열 수축률 및 광학 특성(헤이즈값, 전광선 투과율,  $b^*$ 값)은 측정하지 않았다.

표 1

	물 접촉각	온도	시간	코트층 두께	열 수축률		밀착성	헤이즈값	전광선 투과율	$b^*$	$d_{33}$
	(°)	(°C)		( $\mu\text{m}$ )	MD(%)	TD(%)		(%)	(%)		(pC/N)
실시예 1	70	130	40 초	1.0	-0.76	0.23	5B	1.3	92.4	0.2	15.1
실시예 2	70	130	15 분	1.0	-0.29	0.12	5B	1.4	92.0	0.3	13.6
실시예 3	70	130	30 분	1.0	-0.06	0.10	5B	1.4	91.8	0.3	12.3
실시예 4	70	130	60 분	1.0	-0.40	0.15	5B	1.4	91.6	0.4	12.1
실시예 5	70	130	40 초	1.0	-0.40	0.08	5B	0.3	91.9	0.1	15.0
실시예 6	70	140	40 초	1.0	-0.26	0.06	5B	0.3	91.7	0.1	14.8
실시예 7	70	120	2 분	1.0	-0.45	0.12	5B	0.3	91.9	0.2	16.0
비교예 1	70	130	10 초	1.0	4.9	1.2	5B	1.8	93.3	0.2	16.0
비교예 2	70	130	180 분	1.0	-	-	5B	1.5	90.8	0.8	-
비교예 3	70	160	60 분	1.0	-	-	5B	4.9	88.9	3.3	-
비교예 4	70	100	2 분	1.0	2.6	0.7	5B	1.6	93.9	0.1	16.5
비교예 5	80	130	40 초	1.0	-0.76	0.23	3B	2.0	91.5	-0.1	14.2
비교예 6	70	130	40 초	1.0	-	-	0B	-	-	-	14.5

[0125]

[0126] 표 1에 나타나는 바와 같이, 실시예에서, 열 수축률이 낮고, 밀착성이 양호하고, 명도가 높았다. 따라서, 본 발명에 의해 열 안정성, 밀착성 및 투명성이 우수한 적층 압전 필름을 얻을 수 있다는 것이 확인되었다.

**부호의 설명**

[0127] 1: 적층 압전 필름

11: 압전 필름

21: 열경화성 하드 코트층

도면

도면1

