



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I674199 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：104136989

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 10 日

(51)Int. Cl. : **B32B7/02 (2019.01)** **B32B27/34 (2006.01)**
B32B27/18 (2006.01) **C08L79/08 (2006.01)**
C08K3/36 (2006.01) **C08J5/18 (2006.01)**
G09F9/00 (2006.01)

(30)優先權：2014/11/10 日本 2014-228099
2014/11/10 日本 2014-228100
2015/07/22 日本 2015-145176

(71)申請人：日商住友化學股份有限公司(日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(JP)

日本

(72)發明人：岡本敏 OKAMOTO, SATOSHI (JP)；野殿光紀 NODONO, MITSUNORI (JP)；桜井孝至 SAKURAI, TAKASHI (JP)；池内淳一 IKEUCHI, JUNICHI (JP)；安井未央 YASUI, MIO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 200631783 TW 201124456A1
US 2011/0111333A1

審查人員：謝緯杰

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：4 共 51 頁

(54)名稱

積層膜、前面板及積層膜的製造方法

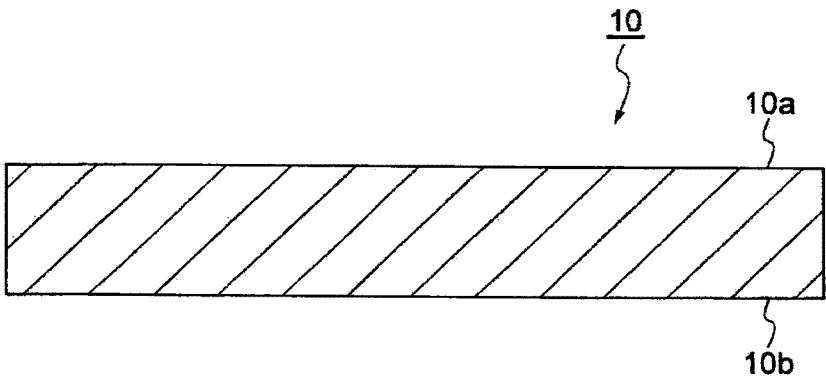
(57)摘要

本發明揭示一種積層膜，其係具備：含有聚醯亞胺系高分子之樹脂膜以及設置於樹脂膜的至少一個主面側之功能層。本發明亦揭示一種樹脂膜，其係含有聚醯亞胺系高分子及含矽原子之矽材料，且於至少一個主面之矽原子與氮原子之原子數比 Si/N 為 8 以上。

The present invention discloses a laminated film which comprises a resin film containing polyimide-based polymer and a function layer laminated on at least one main surface of the resin film. The present invention discloses a resin film which comprises polyimide-based polymer and silicon material containing silicon atoms, and the atomic ratio of silicon atom to nitrogen atom in at least one main surface is 8 or more.

指定代表圖：

符號簡單說明：
10 . . . 樹脂膜
10a、10b . . . 樹脂
膜之一對主面



第1圖

專利文獻 2：美國專利第 8207256 號說明書

【發明內容】

(發明欲解決之課題)

【0004】 具有習知的丙烯酸系樹脂作為基材，並具有設置於基材上的功能層之積層膜，就使用作為可撓性裝置的顯示構件或前面板之彎曲性之點而言，並非必然充分。

【0005】 於是，本發明之一目的為提供一種彎曲性優異之積層膜。

【0006】 而且，為了將積層膜使用作為可撓性裝置之顯示構件或前面板，亦要求於彎曲時具有良好的辨視性。然而，即便是具有優異彎曲性之積層膜，也會於彎曲時產生對比及色相之變化。

【0007】 因此，本發明之另一目的為針對具有功能層之積層膜改善其彎曲時之辨視性。

【0008】 為了將含有聚醯亞胺系高分子以及氧化矽之複合膜使用作為可撓性構件，一般而言，係需於複合膜上形成具有光學調整功能及黏著功能等各式功能之功能層。然而，於複合膜上形成功能層時，功能層與複合膜之間的密接性有並非必然充分之情形。

【0009】 因此，本發明之又一其他目的為提供一種與各種功能層的密接性優異之樹脂膜，以及使用該樹脂膜之積層膜。

【0010】 根據本發明，亦可提供一種使用積層膜之

光學構件、顯示構件以及可撓性裝置用前面板。

(解決課題之手段)

【0011】 本發明之一態樣之積層膜係具備：含有聚醯亞胺系高分子之樹脂膜(樹脂基材)，以及設置於該樹脂膜之至少一個主面側之功能層。

【0012】 於本發明之一態樣之積層膜，前述矽材料可為氧化矽粒子。

【0013】 藉由從距離一態樣之積層膜的 5cm 處設置之輸出為 40W 的光源，對該積層膜從功能層側照射 24 小時 313nm 的光之光照射試驗時，該積層膜可滿足下列條件：

(i)光照射試驗後之該積層膜係對 550nm 之光具有 85% 以上的穿透率，以及

(ii)光照射試驗前之該積層膜具有 5 以下的黃色度，且該積層膜在光照射試驗前後之黃色度的差未達 2.5。

光照射試驗後之該樹脂膜可具有 1.0%以下之霧度。

【0014】 於本發明之一態樣之積層膜，前述功能層可為具有選自紫外線吸收、表面硬度、黏著性、色相調整及折射率調整所成群組中的至少 1 種功能之層。

【0015】 於本發明之一態樣之積層膜，前述功能層可為具有紫外線吸收及表面硬度中之至少一種功能的層。

【0016】 於本發明之一態樣之樹脂膜，係含有包含聚醯亞胺系高分子及矽原子之矽材料。於該樹脂膜之至少一個主面，矽原子與氮原子之原子數比 Si/N 可為 8 以上。前述矽材料可為氧化矽粒子。

【0017】 於本發明之一態樣之積層膜，係具備本發明之一態樣之樹脂膜，以及設置於該樹脂膜之 Si/N 為 8 以上的主面側之功能層。

【0018】 於本發明之一態樣之積層膜，係可於前述樹脂膜與前述功能層之間設置底塗層。前述底塗層可含有矽烷偶合劑。前述矽烷偶合劑可具有選自甲基丙烯酸基、丙烯酸基以及胺基所成群組中之至少 1 種取代基。

【0019】 本發明之一態樣之光學構件，係具備本發明之積層膜。本發明之一態樣之顯示構件，係具備本發明之積層膜。本發明之一態樣之前面板，係具備本發明之積層膜。

[發明之效果]

【0020】 根據本發明，可提供一種彎曲性優異之積層膜。本發明之積層膜，可具有適用於可撓性裝置之光學構件、顯示構件或前面板時所要求之透明性、耐紫外線特性以及表面硬度等功能。根據本發明，可提供一種於彎曲時之辨視性為優異之積層膜。

【0021】 根據本發明，可提供一種與各種功能層之密接性優異之樹脂膜、使用該樹脂膜之積層膜及積層膜之製造方法。本發明可進一步提供使用積層膜之光學構件、顯示構件以及前面板。由本發明所得到之樹脂膜可具有優異之透明性及彎曲性。

【圖式簡單說明】

【0022】

5

第 1 圖表示第一實施形態的樹脂膜之示意剖面圖。

第 2 圖表示第二實施形態的積層膜之示意剖面圖。

第 3 圖表示第三實施形態的積層膜之示意剖面圖。

第 4 圖表示顯示裝置之一例之示意剖面圖。

【實施方式】

【0023】 以下，詳細說明本發明之實施形態進行。惟，本發明並不限定於以下之實施形態。

【0024】

[第一實施形態]

第 1 圖表示本實施形態的樹脂膜之示意剖面圖。本實施形態之樹脂膜 10 含有聚醯亞胺系高分子，且具有一對相對向之主面 10a、10b。

【0025】 樹脂膜 10 中含有之聚醯亞胺系高分子可為聚醯亞胺。聚醯亞胺係例如以二胺類和四羧酸二酐作為初始原料，藉由聚縮而得到之縮和型聚醯亞胺。作為聚醯亞胺系高分子，可選擇可溶於為了形成樹脂膜所使用之溶劑中者。

【0026】 二胺類係沒有特別限制，可使用在聚醯亞胺之合成中通常使用之芳香族二胺類、脂環式二胺類、脂肪族二胺類等。二胺類可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0027】 四羧酸二酐係可使用芳香族四羧酸二酐、脂環式四羧酸二酐、非環式脂肪族四羧酸二酐等，而無特別限制。四羧酸二酐可單獨使用，亦可併用 2 種以上。亦可使用選自酸氯化物等四羧酸化合物類似物之四羧酸化合

物作為初始原料來取代四羧酸二酐。

【0028】 二胺類及四羧酸化合物(四羧酸二酐)中之至少一者，可具有 1 個或複數個選自氟系取代基、羥基、砜基、羰基、雜環以及碳數為 1 至 10 之長鏈烷基所成群組中之至少 1 種官能基。其中，由透明性之觀點來看，二胺類及四羧酸化合物(四羧酸二酐)可具有作為官能基導入之氟系取代基。氟系取代基只要係含有氟原子之基即可，其具體例為氟基(氟原子，-F)以及三氟甲基。

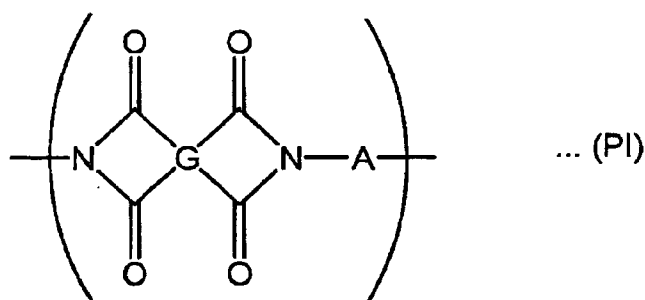
【0029】 由對溶劑之溶解性、形成有樹脂膜 10 時之透明性及彎曲性之觀點來看，可使用脂環式四羧酸化合物(脂環式四羧酸二酐等)或芳香族四羧酸化合物(芳香族四羧酸二酐等)作為四羧酸化合物。由樹脂膜之透明性以及抑制著色之觀點來看，可使用具有氟系取代基之脂環式四羧酸化合物或芳香族四羧酸化合物作為四羧酸二酐。

【0030】 二胺類者，可將芳香族二胺、脂環式二胺、脂肪族二胺單獨使用，亦可將 2 種以上併用。由對溶劑之溶解性、形成有樹脂膜 10 時之透明性及彎曲性之觀點來看，可使用脂環式二胺或芳香族二胺作為二胺類。由樹脂膜之透明性以及抑制著色之觀點來看，可使用具有氟系取代基之脂環式二胺或芳香族二胺作為二胺類。

【0031】 若使用聚醯亞胺系高分子，則容易得到具有特別優異之彎曲性、高光穿透率(例如：對 550nm 之光為 85%以上或 88%以上)以及低黃色度(YI 值，例如為 5 以下或 3 以下)、低霧度(例如為 1.5%以下或 1.0%以下)之樹脂膜。

【0032】 上述聚醯亞胺可具有下述(PI)式所示之重複構造單元。此處，G 為 4 價之有機基，A 為 2 價之有機基。

【0033】

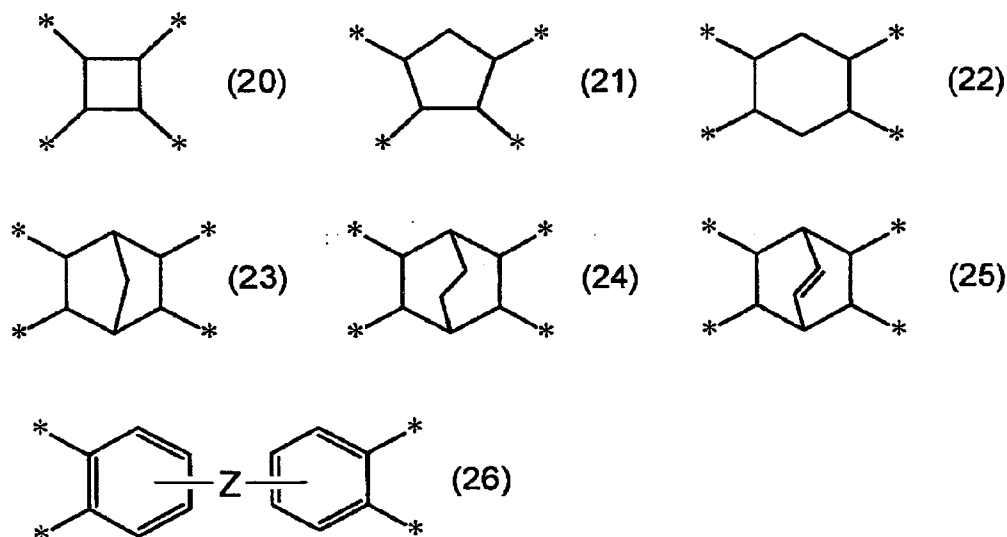


【0034】 作為 G 可列舉選自非環式脂肪族基、環式脂肪族基以及芳香族基所成群組中之 4 價有機基。G 亦可為環式脂肪族基或芳香族基。芳香族基可列舉：單環式芳香族基、縮合多環式芳香族基以及具有 2 個以上芳香族環且該等芳香族環為直接或以鍵結基相互鍵結之非縮合多環式芳香族基等。由樹脂膜之透明性以及抑制著色之觀點來看，G 可為環式脂肪族基，亦可為具有氟取代基之環式脂肪族基、單環式芳香族基、縮合多環式芳香族基或非縮合多環式芳香族基。更具體而言，可列舉：飽和或不飽和環烷基、飽和或不飽和雜環烷基、芳基、雜芳基、芳基烷基、烷基芳基、雜烷基芳基以及具有該等中之任意 2 個基(亦可為相同)且該等為直接或以鍵結基相互鍵結之基。鍵結基可列舉：-O-、碳數 1 至 10 之伸烷基、-SO₂-、-CO-或-CO-NR-(R 表示甲基、乙基、丙基等碳數 1 至 3 之烷基或氫原子)。G 之碳數通常為 2 至 32，亦可為 2 至 27、5 至 10、6 至 8 或

3 至 8。G 為環式脂肪族基或芳香族基時，部分碳原子可被雜原子取代。G 之例為飽和或不飽和環烷基、飽和或不飽和雜環烷基，該等可具有 3 至 8 的碳原子。雜原子之例包含 O、N 以及 S。

【0035】 具體而言，G 可為以下述之式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)或式(26)所示之基。式中之 * 表示鍵結處。Z 表示單鍵、-O-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-Ar-O-Ar-、-Ar-CH₂-Ar-、-Ar-C(CH₃)₂-Ar- 或 -Ar-SO₂-Ar-。Ar 表示碳數 6 至 20 之芳基，其例為伸苯基(苯環)。該等基中之至少 1 個氫原子可被氟系取代基取代。

【0036】



【0037】 作為 A，可列舉選自非環式脂肪族基、環式脂肪族基及芳香族基所成群組中之 2 價有機基。A 所示之 2 價有機基可為環式脂肪族基或芳香族基。芳香族基可列舉：單環式芳香族基、縮合多環式芳香族基以及具有 2 個以上芳香族環且該等為直接或以鍵結基相互鍵結之非縮合

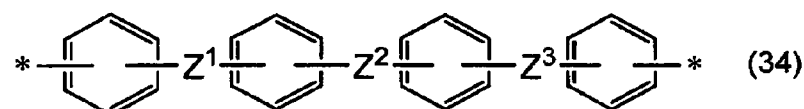
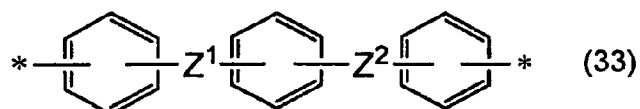
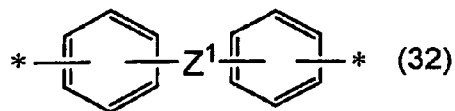
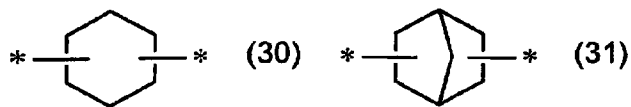
多環式芳香族基。由樹脂膜之透明性及抑制著色之觀點來看，A 之至少一部分可導入氟系取代基。

【0038】 更具體而言，A 可列舉：飽和或不飽和環烷基、飽和或不飽和雜環烷基、芳基、雜芳基、芳基烷基、烷基芳基、雜烷基芳基以及具有該等中之任意 2 個基(亦可為相同)且該等為直接或以鍵結基相互鍵結之基。雜原子可列舉 O、N 以及 S。鍵結基可列舉：-O-、碳數 1 至 10 之伸烷基、-SO₂-、-CO-以及 -CO-NR-(R 表示甲基、乙基、丙基等碳數 1 至 3 之烷基或氫原子)。

A 所示之 2 價有機基之碳數通常為 2 至 40，亦可為 5 至 32、12 至 28 或 24 至 27。

【0039】 具體而言，A 可為以下述之式(30)、式(31)、式(32)、式(33)或式(34)所示之基。式中之 * 表示鍵結處。Z¹、Z² 及 Z³ 可各自獨立地表示單鍵、-O-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-SO₂-、-CO-或 -CO-NR-(R 表示甲基、乙基、丙基等碳數 1 至 3 之烷基或氫原子)。於下述之基中，Z¹ 與 Z² 以及 Z² 與 Z³ 各自較佳為相對於各環為於間位或對位。又，Z¹ 與末端之單鍵、Z² 與末端之單鍵及 Z³ 與末端之單鍵較佳為於間位或對位。一個實例係 Z¹ 及 Z³ 為 -O-，且 Z² 為 -CH₂-、-C(CH₃)₂-或 -SO₂-。該等基中之至少 1 個氫原子可被氟系取代基取代。

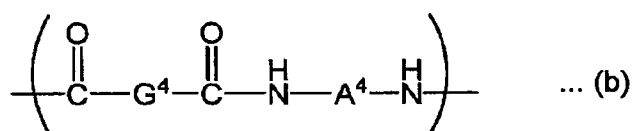
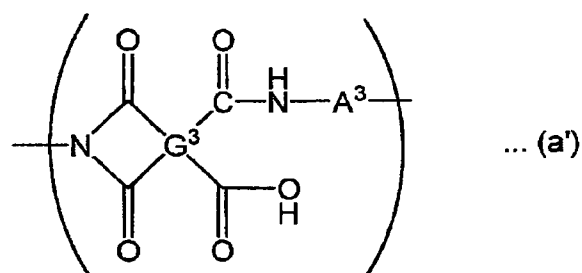
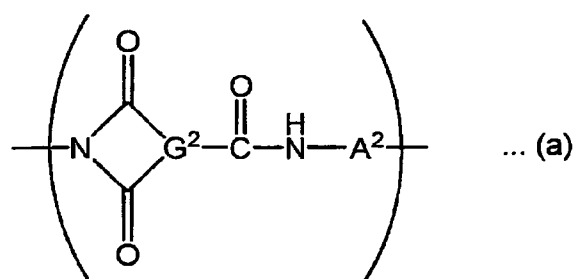
【0040】



【0041】 A 或 G 之至少一者中，至少 1 個氫原子可被至少 1 種選自氟基及三氟甲基等含氟原子之氟系取代基、羥基、碘基、碳數 1 至 10 之烷基等所成群組中的官能基取代。A 及 G 各自為環式脂肪族基或芳香族基時，上述 A 或 G 之至少一者可具有氟系取代基，亦可為 A 及 G 二者皆具有氟系取代基。

【0042】 聚醯亞胺系高分子可為含有至少 1 種式 (PI)、式 (a)、式 (a') 或式 (b) 所示之重複構造單元之聚合物。式 (a) 中之 G^2 表示 3 價有機基， A^2 表示 2 價有機基。式 (a') 中之 G^3 表示 4 價有機基， A^3 表示 2 價有機基。式 (b) 中之 G^4 及 A^4 各自表示 2 價有機基。

【0043】



【0044】 式(a)中之 G^2 除了為 3 價基之點以外，亦可為選自與式(PI)中之 G 相同之基者。例如 G^2 可為作為 G 之具體例所例示之式(20)至式(26)所示之基中的 4 個鍵結處中之任 1 處經氫原子取代之基。式(a)中之 A^2 可為選自與式(PI)中之 A 相同之基者。

【0045】 式(a')中之 G^3 可為選自與式(PI)中之 G 相同之基者。式(a')中之 A^3 可為選自與式(PI)中之 A 相同之基者。

【0046】 式(b)中之 G^4 除了為 2 價基之點以外，亦可為選自與式(PI)中之 G 相同之基者。例如 G^4 可為作為 G 之具體例所例示之式(20)至式(26)所示之基中之 4 個鍵結處中任 2 處經氫原子取代之基。式(b)中之 A^4 可為選自與式(PI) 中

中之 A 相同之基者。

【0047】 為含有至少 1 種以式(PI)、式(a)、式(a')或式(b)所示之重複構造單元的聚合物之聚醯亞胺系高分子，可為使二胺類與四羧酸化合物或三羧酸化合物(包含酸氯化物及三羧酸酐等三羧酸化合物類似物)之至少一種進行聚縮，藉此而得到之縮合型高分子。作為初始原料，除了該等之外，亦會進一步使用二羧酸化合物(包含酸氯化物等類似物)之情形。式(a')所示之重複構造單元，通常為衍生自二胺類及四羧酸化合物。式(a)所示之重複構造單元，通常為衍生自二胺類及三羧酸化合物。式(b)所示之重複構造單元，通常為衍生自二胺類及二羧酸化合物。二胺類及四羧酸化合物之具體例係如上述。

【0048】 作為三羧酸化合物，可列舉：芳香族三羧酸、脂環式三羧酸、非環式脂肪族三羧酸及該等之類似的酸氯化物、酸酐等。三羧酸化合物亦可為芳香族三羧酸、脂環式三羧酸、非環式脂肪族三羧酸或該等之類似化合物的酸氯化物。三羧酸化合物可併用 2 種以上。

【0049】 由對溶劑之溶解性、形成有樹脂膜 10 時之透明型及彎曲性之觀點來看，三羧酸化合物可選自脂環式三羧酸化合物及芳香族三羧酸化合物。由樹脂膜之透明性及抑制著色之觀點來看，三羧酸化合物可包含具有氟系取代基之脂環式三羧酸化合物及具有氟系取代基之芳香族三羧酸化合物。

【0050】 作為二羧酸化合物，可列舉：芳香族二羧

酸、脂環式二羧酸、非環式脂肪族二羧酸及該等之類似的酸氯化物、酸酐等。二羧酸化合物亦可為芳香族二羧酸、脂環式二羧酸、非環式脂肪族二羧酸或該等之類似化合物之酸氯化物。二羧酸化合物可併用 2 種以上。

【0051】 由對溶劑之溶解性、形成有樹脂膜 10 時之透明型及彎曲性之觀點來看，二羧酸化合物可選自脂環式二羧酸化合物及芳香族二羧酸化合物。由樹脂膜之透明性及抑制著色之觀點來看，二羧酸化合物可選自具有氟系取代基之脂環式二羧酸化合物及具有氟系取代基之芳香族二羧酸化合物。

【0052】 聚醯亞胺系高分子可為含有不同種類之複數個上述重複單元之聚合物。聚醯亞胺系高分子之重量平均分子量通常為 10,000 至 500,000。聚醯亞胺系高分子之重量平均分子量亦可為 50,000 至 500,000、100,000 至 500,000 或 70,000 至 400,000。重量平均分子量係以 GPC 測定之標準聚苯乙烯換算分子量。聚醯亞胺系高分子之重量平均分子量較大者，有容易得到高彎曲性之傾向，聚醯亞胺系高分子之重量平均分子量過大時，有清漆之黏度變高、加工性降低之傾向。

【0053】 聚醯亞胺系高分子可包含藉由上述之氟系取代基等而導入之氟原子等鹵素原子。聚醯亞胺系高分子藉由包含鹵素原子，可提升樹脂膜之彈性模數且減低黃色度。據此，可抑制於樹脂膜產生損傷及皺褶等，並且可提升樹脂膜之透明性。例如藉由使用具有氟基或三氟甲基等

氟系取代基之化合物作為二胺類或四羧酸二酐之至少一者，而可導入氟原子至聚醯亞胺(聚醯亞胺系高分子)之分子內。聚醯亞胺中之鹵素原子(或氟原子)之含量，以聚醯亞胺系高分子之質量為基準，可為 1 質量%至 40 質量%、或 1 質量%至 30 質量%。

【0054】 樹脂膜 10 可進一步含有無機粒子等無機材料。無機材料可為含矽原子之矽材料。樹脂膜 10 係藉由含有矽材料等無機材料，而得到就彎曲性之點而言為特別優異之效果。

【0055】 作為含矽原子之矽材料，可列舉：氧化矽粒子、四乙氧基矽烷(Tetraethyl orthosilicate, TEOS)等 4 級烷氧基矽烷等矽化合物等。由樹脂膜 10 之透明性及彎曲性之觀點來看，矽材料可為氧化矽粒子。

【0056】 氧化矽粒子之平均一次粒徑可為 10nm 至 100nm 或 20nm 至 80nm。氧化矽粒子之平均一次粒徑為 100nm 以下時，有提升透明性之傾向。氧化矽之平均一次粒徑為 10nm 以上時，有提升樹脂膜之強度之傾向，以及由於氧化矽之凝集力減弱而變得容易處理之傾向。

【0057】 樹脂膜中之氧化矽粒子之(平均)一次粒徑可藉由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察而求得。形成樹脂膜前之氧化矽粒子的粒子分布，可藉由市售之雷射繞射式粒度分布儀求得。

【0058】 於樹脂膜 10 中，聚醯亞胺與無機材料(矽材料)之調配比，以質量比而言，可為 1：9 至 10：0 或 1：9

至 9 : 1，亦可為 3 : 7 至 10 : 0 或 3 : 7 至 8 : 2。此調配比又可為 3 : 7 至 8 : 2 或 3 : 7 至 7 : 3。相對於聚醯亞胺及無機材料之合計質量，無機材料之比例通常為 20 質量%以上，亦可為 30 質量%以上。此比例通常為 90 質量%以下，亦可為 70 質量%以下。聚醯亞胺與無機材料(矽材料)之調配比為上述範圍時，有提升樹脂膜之透明性及機械強度之傾向。

【0059】 樹脂膜 10，可在不明顯損及透明性及彎曲性之範圍內，進一步含有聚醯亞胺及無機材料(矽材料)以外之成分。作為聚醯亞胺與無機材料(矽材料)以外之成分，可列舉例如：抗氧化劑、離型劑、安定劑、上藍劑、難燃劑、潤滑劑以及調平劑。相對於樹脂膜 10 之質量，聚醯亞胺及無機材料之合計比例係可為超過 0%且 20 質量%以下，亦可為超過 0%且 10 質量%以下。

【0060】 樹脂膜 10 為含有聚醯亞胺及矽材料時，於至少 1 個主面 10a 中之矽原子相對於氮原子之原子數比 Si/N 可為 8 以上。此原子數比 Si/N 係藉由 X 射線光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)評估主面 10a 之組成，再由依此所得之矽原子存在量與氮原子存在量而算出之值。

【0061】 藉由樹脂膜 10 之主面 10a 中之 Si/N 為 8 以上，可得到與後述之功能層 20 之充分密接性。由密接性之觀點來看，Si/N 可為 9 以上，或 10 以上。Si/N 通常為 50 以下，亦可為 40 以下。

【0062】 樹脂膜 10 的厚度可視積層膜 30 所適用之可撓性裝置適宜地調整，而可為 $10\ \mu\text{m}$ 至 $500\ \mu\text{m}$ 、 $15\ \mu\text{m}$ 至 $200\ \mu\text{m}$ 或 $20\ \mu\text{m}$ 至 $100\ \mu\text{m}$ 。如此構成之樹脂膜 10，可具有特別優異之彎曲性。

【0063】 接著，說明本實施形態樹脂膜 10 之製造方法之一例。

將可溶於習知之聚醯亞胺的合成方法中所使用的聚合溶劑之聚醯亞胺溶解於溶劑中，調製聚醯亞胺清漆。溶劑係只要為溶解聚醯亞胺脂之溶劑即可，例如可為：N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基亞砜(DMSO)、 γ -丁內酯(GBL)或該等之組合(混合溶劑)。

【0064】 製造含有無機材料(矽材料)之樹脂膜時，係接著於聚醯亞胺系高分子清漆中添加無機材料，藉由習知之攪拌法進行攪拌及混合，而調製出矽材料均勻地分散之分散液。

【0065】 於聚醯亞胺系高分子清漆或分散液中之聚醯亞胺與無機材料之調配比，以質量比而言，可為 1：9 至 9：1 或 3：7 至 8：2。

【0066】 聚醯亞胺系高分子清漆或分散液可更含有添加劑。添加劑係例如選自抗氧化劑、離型劑、安定劑、上藍劑、難燃劑、潤滑劑以及調平劑。聚醯亞胺系高分子清漆或分散液可含有有助於形成無機粒子(氧化矽粒子等)彼此之鍵結之具有 1 個或 2 個以上金屬烷氧基之烷氧基矽烷等化合物。藉由使用含有如此化合物之分散液，可維持

樹脂膜之透明性等光學特性，且使無機粒子之調配比例變大。如此之化合物之例，係有具有胺基之烷氧基矽烷。

【0067】 接著，將上述之分散液藉由例如習知之卷對卷(roll-to-roll)和批式(batch)方式塗佈於基材上而形成塗膜。將該塗膜乾燥而形成膜。之後，藉由從基材上剝離膜而得到樹脂膜 10。基材例如可為：聚對酞酸乙二酯(PET)基材、SUS 帶或玻璃基材。

【0068】 為了塗膜之乾燥及/或烘烤，可加熱塗膜。塗膜可於溫度 50℃ 至 350℃，在適宜、惰性氣體環境或減壓之條件下進行加熱。藉由加熱塗膜可使溶劑蒸發。可藉由包含將塗膜以 50 至 150℃ 進行乾燥，以及將乾燥後之塗膜以 180 至 350℃ 進行烘烤之方法，而形成樹脂膜。

【0069】 接著，可於樹脂膜之至少一個主面施行表面處理。表面處理可為 UV 臭氧處理。藉由 UV 臭氧處理，Si/N 可容易地成為 8 以上。惟，使 Si/N 成為 8 以上之方法，並不限定於 UV 臭氧處理。為了提升與後述之功能層之密接性，可於樹脂膜 10 之主面 10a 及/或 10b 施行電漿處理或電暈放電處理等表面處理。

【0070】 UV 臭氧處理，可使用含 200nm 以下波長之習知的紫外線光源進行處理。作為紫外線光源之例，可列舉低壓水銀燈。作為紫外線光源，可使用具備紫外線光源之各種市售裝置。市售裝置可舉例如：TECHNOVISION 公司製的紫外線(UV)臭氧洗淨裝置 UV-208。

【0071】 以上述方式得到之本實施形態的樹脂膜 10

係彎曲性優異。而且，於至少一個主面 10a，矽原子與氮原子之原子數比 Si/N 成為 8 以上時，可得到與後述之功能層 20 為優異之密接性。

【0072】

[第二實施形態]

以下，參照第 2 圖，說明第二實施形態之積層膜。

第 2 圖為表示本實施形態積層膜之示意剖面圖。於第 2 圖中，與第 1 圖所示之第一實施形態之樹脂膜相同之構成要件，係賦予相同符號，且省略其說明。

本實施形態之積層膜 30 係示意性地由樹脂膜 10 及積層於樹脂膜 10 之一主面 10a 的功能層 20 構成。

【0073】 功能層 20，係在將積層膜 30 使用作為可撓性裝置之光學構件、顯示構件或前面板時，用以賦予積層膜 30 功能(性能)之層。功能層 20，係可具有至少一種選自紫外線吸收、表面硬度、黏著性、色相調整及折射率調整所成群組中的功能之層。

【0074】 作為功能層 20 之具有紫外線吸收功能之層(紫外線吸收層)，係例如由選自紫外線硬化型之透明樹脂、電子射線硬化型之透明樹脂及熱硬化型之透明樹脂中之主材料，與分散於主材料中之紫外線吸收劑所構成。藉由設置功能層 20 作為紫外線吸收層，可容易地抑制光照射所造成之黃色度變化。

【0075】 作為紫外線吸收層主材料的紫外線硬化型、電子射線硬化型或熱硬化型之透明樹脂係無特別限

制，例如可為聚(甲基)丙烯酸酯。

紫外線吸收劑，係例如可含有至少一種選自二苯甲酮系化合物、水楊酸酯系化合物、苯並三唑系化合物以及三吡系化合物所成群組之化合物。

本說明書中，所謂「系化合物」係指附有該「系化合物」之衍生物。例如，「二苯甲酮系化合物」係指具有作為主體骨架之二苯甲酮、以及與二苯甲酮鍵結之取代基之化合物。其他的「系化合物」所指亦相同。

【0076】 紫外線吸收層可為吸收 95%以上 400nm 以下波長之光(例如波長 313nm 之光)之層。換言之，紫外線吸收層可為 400nm 以下波長之光(例如波長 313nm 之光)之穿透率未達 5%之層。紫外線吸收層係可含有可達到如此穿透率之濃度的紫外線吸收劑。由抑制光照射所造成之積層膜之黃色度增大之觀點來看，以紫外線吸收層之質量為基準，紫外線吸收層(功能層 20)之紫外線吸收劑之比例通常為 1 質量%以上，亦可為 3 質量%以上。該比例通常為 10 質量%以下，亦可為 8 質量%以下。

【0077】 作為功能層 20 之具有表面硬度的功能(於表面展現高硬度的功能)之層(硬塗層)，係例如賦予積層膜具有比樹脂膜表面之鉛筆硬度更高的鉛筆硬度之表面的層。硬塗層表面之鉛筆硬度，例如可為 2H 以上。此硬塗層係無特別限制，包含以聚(甲基)丙烯酸酯類為代表之紫外線硬化型、電子射線硬化型或熱硬化型之樹脂。硬塗層可含有光聚合起始劑、有機溶劑。聚(甲基)丙烯酸酯類，

係例如由 1 種以上選自聚胺酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸環氧酯以及其他之多官能聚(甲基)丙烯酸酯之(甲基)丙烯酸酯所形成，且為含有來自該等單體之單體單元的聚(甲基)丙烯酸酯。硬塗層係除了上述成分之外，亦可含有氧化矽、氧化鋁、聚有機矽氧烷等無機氧化物。

【0078】 作為功能層 20 之具有黏著性之功能層(黏著層)，係具有使積層膜 30 接著於其他構件之功能。作為黏著層之形成材料，可使用通常已知者。例如，可使用熱硬化性樹脂組成物或光硬化性樹脂組成物。

【0079】 黏著層，可為由包含有聚合性官能基的成分之樹脂組成物所構成。此時，在積層膜 30 與其他構件密接後，將構成黏著層之樹脂組成物進一步聚合，藉此可實現牢固的接著。樹脂膜 10 與黏著層之接著強度可為 0.1 N/cm 以上或 0.5 N/cm 以上。

【0080】 黏著劑層可含有熱硬化性樹脂組成物或光硬化性組成物作為材料。此時，可藉由事後供給能量而使樹脂組成物高分子化且硬化。

【0081】 黏著劑層被稱為感壓型接著劑(Pressure Sensitive Adhesive, PSA)，係可藉由按壓而貼附於對象物之層。感壓型接著劑可為「於常溫具有黏著性，且以輕微的壓力而接著於被著物之物質」(JIS K6800)之黏著劑，亦可為「將特定成分裝於保護覆膜(微膠囊)中，在藉由適當的手段(壓力、熱等)破壞覆膜前可保持安定性之接著劑」(JIS K6800)之膠囊型接著劑。

【0082】 作為功能層 20 之具有色相調整之功能層 (色相調整層)，係可將積層膜 30 調整為目標色相之層。色相調整層，係例如含有樹脂及著色劑之層。該著色劑可列舉例如：氧化鈦、氧化鋅、紅色氧化鐵、氧化鈦系煨燒顏料、群青、鋁酸鈷及碳黑等無機顏料；偶氮系化合物、噻吡酮系化合物、蔥醌系化合物、茈系化合物、異吲哚啉酮系化合物、酞青素系化合物、噻啉酮系化合物、還原(threne)系化合物和二酮吡咯并吡咯系化合物等有機顏料；硫酸鋇和碳酸鈣等填充顏料；鹼性染料、酸性染料及媒染染料等染料。

【0083】 作為功能層 20 之具有折射率調整之功能層 (折射率調整層)，係具有與樹脂膜 10 不同之折射率，而可賦予積層膜預定之折射率之層。折射率調整層，例如可為含有經適宜選擇之樹脂及視情形而進一步含有顏料之樹脂層，亦可為金屬薄膜。

【0084】 作為調整折射率之顏料，可列舉例如：氧化矽、氧化鋁、氧化銻、氧化錫、氧化鈦、氧化鋯及氧化鋇。顏料之平均粒徑可為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下。藉由使顏料之平均粒徑成為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下，可防止穿透折射率調整層之光之漫射，且可防止透明度之降低。

【0085】 作為折射率調整層使用之金屬，可列舉例如：氧化鈦、氧化鋇、氧化鋯、氧化鋅、氧化錫、氧化矽、氧化銻、氮氧化鈦、氮化鈦、氮氧化矽、氮化矽等金屬氧化物或金屬氮化物。

【0086】 功能層 20 係根據積層膜 30 之用途而適宜地具有上述之功能。功能層 20 可為單層，亦可為複數層。各層可具有 1 種功能或 2 種以上之功能。

【0087】 功能層 20 可具有表面硬度及紫外線吸收之功能。此時之功能層 20，可包含「具有表面硬度及紫外線吸收功能之單層」、「包含具有表面硬度之層與具有紫外線吸收功能之層的多層」或「包含具有表面硬度及紫外線吸收功能之單層與具有表面硬度之層的多層」。

【0088】 功能層 20 的厚度，係依積層膜 30 所適用之可撓性裝置而適宜地調整，例如可為 $1\ \mu\text{m}$ 至 $100\ \mu\text{m}$ 或 $2\ \mu\text{m}$ 至 $80\ \mu\text{m}$ 。功能層 20 於通常情況下，係較樹脂膜 10 薄。

【0089】 積層膜 30 係可藉由於樹脂膜 10 之主面 10a 上形成功能層 20 而得到。功能層 20 可藉由習知的卷對卷或批式方式形成。

【0090】 作為功能層 20 之紫外線吸收層，例如可藉由下述方法而形成：於樹脂膜 10 之主面 10a 塗佈包含紫外線吸收劑與分散紫外線吸收劑之樹脂等主材料的分散液而形成塗膜，並使該塗膜乾燥及硬化之方法。

【0091】 作為功能層 20 之硬塗層者，例如可藉由下述方法而形成：於樹脂膜 10 之主面 10a 塗佈包含形成硬塗層之樹脂的溶液而形成塗膜，並使該塗膜乾燥及硬化之方法而形成硬塗層。

【0092】 作為功能層 20 之黏著層者，例如可藉由下

述方法而形成：於樹脂膜 10 之主面 10a 塗佈包含形成黏著層之黏著劑的溶液而形成塗膜，並使該塗膜乾燥及硬化之方法。

【0093】 作為功能層 20 之色相調整層，例如可藉由下述方法而形成：於樹脂膜 10 之主面 10a 塗佈包含形成色相調整層之顏料等與分散顏料之樹脂等主材料的分散液而形成塗膜，並使該塗膜乾燥及硬化之方法。

【0094】 作為功能層 20 之折射率調整層，例如可藉由下述方法而形成：於樹脂膜 10 之主面 10a 塗佈包含形成折射率調整層之無機粒子等與分散無機粒子之樹脂等主材料的分散液而形成塗膜，並使該塗膜乾燥及硬化之方法。

【0095】 作為功能層 20 之具有表面硬度及紫外線吸收功能之單層，可藉由下述方法而形成：於樹脂膜 10 之主面 10a 塗佈包含紫外線吸收劑、分散紫外線吸收劑之樹脂等主材料及形成硬塗層之樹脂的分散液而形成塗膜，並使該塗膜乾燥及硬化之方法。主材料之樹脂與形成硬塗層之樹脂可為相同。

【0096】 藉由於樹脂膜 10 之主面 10a 塗佈包含紫外線吸收劑與分散紫外線吸收劑之樹脂等主材料的分散液而形成塗膜，並使該塗膜乾燥及硬化，形成紫外線吸收層，接著，藉由於該紫外線吸收層塗佈含有形成硬塗層之樹脂的溶液而形成塗膜，並使該塗膜乾燥及硬化，可形成硬塗層。藉此方法，形成包含具有表面硬度之層與具有紫外線吸收之層的多層功能層。

【0097】 藉由於樹脂膜 10 之主面 10a 塗佈包含紫外線吸收劑、分散紫外線吸收劑之樹脂等主材料、以及形成硬塗層之樹脂的分散液而形成塗膜，並使該塗膜乾燥及硬化，而形成具有表面硬度及紫外線吸收功能之單層，進一步，藉由於該單層上塗佈含有形成硬塗層之樹脂的溶液而形成塗膜，並使該塗膜乾燥及硬化，而可形成硬塗層。藉此方法，而形成包含具有表面硬度及紫外線吸收功能之層與具有表面硬度之層的多層功能層。

【0098】 如此所得之本實施形態的積層膜 30 係彎曲性優異。積層膜 30 可具有適用於可撓性裝置之光學構件、顯示構件或前面板時所要求之透明性、耐紫外線特性及表面硬度等功能性。樹脂膜 10 之主面 10a 的 Si/N 為 8 以上時，樹脂膜 10 與功能層 20 之密接性亦優異。

【0099】 藉由設置於距離積層膜 30 的 5cm 處、輸出為 40W 的光源，對積層膜 30 由功能層 20 側進行 24 小時照射 313nm 的光之光照射試驗時，積層膜 30 可滿足以下之條件：

(i)光照射試驗後之積層膜係具有對於 550nm 之光有 85%以上的穿透率，及 1.0%以下之霧度，以及

(ii)光照射試驗前之積層膜具有 5 以下的黃色度，且該積層膜於光照射試驗前後之黃色度的差為未達 2.5。

滿足該等條件(i)及(ii)之積層膜，係於彎曲時不易產生對比或色相之變化，且可維持良好的辨視性。

【0100】 例如，將具有紫外線吸收功能之層設為功

能層 20，進一步使用對 550nm 之光有 85%以上穿透率及具有 1.0%以下霧度者作為樹脂膜 10 及功能層 20 時，可容易地得到滿足條件(i)及(ii)之積層膜。

【0101】 光照射試驗後之積層膜對 550nm 之光之穿透率，可為 90%以上，亦可為 100%以下或 95%以下。光照射試驗後之積層膜的霧度，可為 0.9 以下或 0.1 以上。光照射試驗前之積層膜，可具有對 550nm 光為 85%以上的穿透率及 1.0 以下之霧度值。穿透率及霧度之詳細測定方法係於後述之實施例中說明。

【0102】 光照射試驗前之積層膜的黃色度可為 4 以下、3 以下，亦可為 0.5 以上。將光照射試驗前之黃色度設為 YI_0 、光照射後之黃色度設為 YI_1 時，積層膜之於光照射試驗前後之黃色度差 ΔYI 係依據式： $\Delta YI = YI_1 - YI_0$ 而計算出。 ΔYI 較佳為 2.2 以下，可為 2.0 以下，亦可為 0.1 以上。黃色度之詳細測定方法係於後述之實施例中說明。

【0103】 於本實施形態中係例示於樹脂膜 10 之一主面 10a 積層功能層 20 之構成，惟本發明並不限定於此例示。例如，亦可於樹脂膜之兩面積層功能層。

【0104】 本實施形態之積層膜 30，係例如使用作為可撓性裝置之光學構件、顯示構件或前面板。

【0105】

[第三實施形態]

以下，參照第 3 圖，說明第三實施形態之積層膜。

第 3 圖為表示本實施形態積層膜之示意剖面圖。於第

3 圖中，與第 2 圖所示之第二實施形態之積層膜相同或對應之構成要件，係賦予相同符號，且省略其說明。本實施形態之積層膜 30 係由樹脂膜 10、設於樹脂膜 10 之一主面 10a 側之功能層 20 以及設置於樹脂膜 10 與功能層 20 之間的底塗層 25 而示意地構成。底塗層 25 係積層於樹脂膜 10 之一主面 10a。功能層 20 係積層於與底塗層 25 與樹脂膜 10 相接之主面為相反側之主面(以下，稱為「一個主面」)25a 上。

【0106】 底塗層 25 係由底塗劑所形成之層，較佳為包含可提高樹脂膜 10 及功能層 20 間之密接性之材料。於底塗層 25 所含有之化合物，可為於界面與樹脂膜 10 所含之聚醯亞胺系高分子或矽材料等進行化學鍵結者。

【0107】 作為底塗劑，例如有紫外線硬化型、熱硬化型或 2 液硬化型之環氧系化合物之底塗劑。底塗劑可為聚醯胺酸。為了提高樹脂膜 10 及功能層 20 間之密接性，係以該等為較佳。

【0108】 底塗劑可含有矽烷偶合劑。矽烷偶合劑可藉由縮合反應與樹脂膜 10 所含有之矽材料進行化學鍵結。矽烷偶合劑尤其是於樹脂膜 10 所含有之矽材料調配比高時為特別有用。

【0109】 矽烷偶合劑，係含有矽原子，以及具有與該矽原子共價鍵結之 1 至 3 個烷氧基的烷氧矽基之化合物。矽烷偶合劑，可為含有於矽原子共價鍵結有 2 個以上烷氧基之構造的化合物，或含有於矽原子共價鍵結有 3 個

烷氧基之構造的化合物。上述烷氧基可列舉例如：甲氧基、乙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基等。該等之中，甲氧基以及乙氧基可提升與矽材料之反應性。

【0110】 矽烷偶合劑，可具有與樹脂膜 10 及功能層 20 之親和性高之取代基。由與樹脂膜 10 所含有之聚醯亞胺系高分子的親和性之觀點來看，矽烷偶合劑之取代基可為乙氧基、胺基、脲基或異氰酸酯基。當功能層 20 含有(甲基)丙烯酸酯類時，於底塗層 25 所使用之矽烷偶合劑若具有乙氧基、甲基丙烯酸基、丙烯酸基、胺基或苯乙烯基時，有提高親和性之傾向。該等之中，具有選自甲基丙烯酸基、丙烯酸基及胺基之取代基的矽烷偶合劑，係呈與樹脂膜 10 及功能層 20 間的親和性優異之傾向。

【0111】 底塗層 25 之厚度，係視功能層 20 而適宜地調整，惟可為 0.01nm 至 20 μ m。使用環氧系化合物之底塗劑時，底塗層 25 之厚度可為 0.01 μ m 至 20 μ m，或 0.1 μ m 至 10 μ m。使用矽烷偶合劑時，底塗層 25 之厚度可為 0.1nm 至 1 μ m、或 0.5nm 至 0.1 μ m。

【0112】 接著，說明本實施形態之第 3 圖的積層膜 30 之製造方法。

首先，與第一實施形態進行相同操作而製作樹脂膜 10。接著，藉由習知之輥對輥或批式方式，將溶解有底塗劑之溶液塗佈於樹脂膜 10 之一主面 10a，形成第 1 塗膜。第 1 塗膜視需要可使其稍微硬化。

【0113】 接著，與第一實施形態進行相同操作，將

功能層 20 之原料塗佈於第 1 塗膜上，形成第 2 塗膜。藉由同時、或個別地使第 1 塗膜與第 2 塗膜硬化，形成底塗層 25 與功能層 20，得到積層膜 30。

【0114】 如此施作而得到之本實施形態的積層膜 30 係彎曲性優異。由於在樹脂膜 10 與功能層 20 間設置底塗層 25，因此樹脂膜 10 與功能層 20 之密接性高。積層膜 30 可具有適用於可撓性裝置之光學構件、顯示構件及前面板時所要求之透明性、耐紫外線特性及表面硬度等功能性。

【0115】 本實施形態係例示於樹脂膜 10 之一主面 10a 側設置功能層 20，並於樹脂膜 10 與功能層 20 之間設置底塗層 25 之情形，惟本發明並不限定於此例示。亦可於樹脂膜之兩側，經由底塗層積層功能層。

【0116】

[第四實施形態]

以下，使用第 4 圖，說明第四實施形態之顯示裝置。

第 4 圖表示本實施形態之積層膜的適用例之顯示裝置之一例的示意剖面圖。本實施形態之顯示裝置 100 係具有有機 EL 裝置 50、觸感測器 70 以及前面板 90。該等一般係容納於殼體中。有機 EL 裝置 50 與觸感測器 70 之間，以及觸感測器與前面板 90，係例如以光學接著劑 (Optical Clear Adhesive, OCA) 接著。

【0117】 有機裝置 50 係具有有機 EL 元件 51、第 1 基板 55、第 2 基板 56 以及密封材料 59。

【0118】 有機 EL 元件 51 係具有一對電極 (第 1 電極

52 及第 2 電極 53)以及發光層 54。發光層 54 係配置於第 1 電極 52 與第 2 電極 53 之間。

【0119】 第 1 電極 52 係由具有光穿透性之導電性材料所形成。第 2 電極 53 亦可具有光穿透性。第 1 電極 52 及第 2 電極 53 可採用習知之材料。

【0120】 發光層 54，可由構成有機 EL 元件之習知的發光材料所形成。發光材料可為低分子化合物與高分子化合物之任一者。

【0121】 若於第 1 電極 52 與第 2 電極 53 之間供給電力，則將供給載體(電子及電洞)至發光層 54，而於發光層 54 產生光。發光層 54 所產生之光係經由第 1 電極 52 及第 1 基板 55 而發射至有機 EL 裝置 50 之外部。

【0122】 第 1 基板 55 係由具有光穿透性之材料所形成。第 2 基板 56 亦可具有光穿透性。所謂第 1 基板 55 與第 2 基板 56，係藉由以包圍有機 EL 元件周圍之方式配置之密封材料 59 而貼合。第 1 基板 55、第 2 基板 56 及密封材料 59 係形成將有機 EL 元件密封於內部之密封構造。第 1 基板 55 及/或第 2 基板 56 大多為阻氣材料。

【0123】 第 1 基板 55 及第 2 基板 56 中之任一者或二者之形成材料，可使用如玻璃之無機材料，或如丙烯酸系樹脂等習知的透明樹脂。該等構件亦可採用上述之本實施形態之積層膜。

【0124】 採用本實施形態所述之積層膜而得到之第 1 基板 55 及第 2 基板 56，係相當於本實施形態中之顯示構

件或阻氣材料。具有如此之第 1 基板 55 及第 2 基板 56 之有機 EL 裝置 50，因係採用本實施形態之積層膜，故彎曲性優異。

【0125】 觸感測器 70，係具有基板 71(觸感測器基材)以及形成於基板 71 之具有檢測元件之元件層 72。

【0126】 基板 71 係由具有光穿透性之材料所形成。作為基板 71，可使用如玻璃之無機材料、或如丙烯酸系樹脂之習知的透明樹脂。基板 71 亦可採用上述之本實施形態之積層膜。

【0127】 元件層 72 中，係形成有由半導體元件、接線、電阻等所構成之習知的檢測元件。作為檢測元件，係可採用矩陣開關、電阻膜型、靜電電容式等實現習知之檢測方式之構成。

【0128】 採用本實施形態之積層膜而得之積板 71，係相當於本實施形態之光學構件。具有如此之基板 71 之觸感測器 70，因係採用本實施形態之積層膜，故彎曲性優異。

【0129】 前面板 90 係由具有光穿透性之材料所形成。前面板 90 係位於顯示裝置之顯示畫面側的最表層，其功能係作為保護顯示裝置之保護構件。前面板亦稱為隔熱膜(window film)。作為前面板 90，可使用如玻璃之無機材料、或如丙烯酸系樹脂之習知的透明樹脂。作為前面板 90，亦可採用上述之本實施形態之積層膜。採用積層膜作為前面板 90 時，一般而言，積層膜係以使功能層位於顯示裝置外側之方式配置。

【0130】 採用本實施形態之積層膜而得到之前面板 90，相當於本實施形態中之光學構件。如此之前面板 90，因係採用本實施形態之積層膜，故彎曲性優異。

【0131】 顯示裝置 100，當採用本實施形態之積層膜作為 1 個以上選自有機 EL 裝置 50、觸感測器 70 以及前面板 90 之構成構件時，就整體而言係可具有優異之彎曲性。亦即，顯示裝置 100 可為可撓性裝置。

【0132】 本實施形態之積層膜可適用之裝置(可撓性裝置)係不限於上述顯示裝置。例如，於具有形成光電轉換元件之基板、與設置在基板表面之前面板之太陽能電池亦可採用。此時，採用本實施形態之積層膜作為太陽能電池之基板或前面板時，就太陽能電池整體而言，可具有優異之彎曲性。

[實施例]

【0133】 以下，藉由實施例及比較例進一步說明本發明，惟本發明並不限定於以下之實施例。

【0134】

檢討 1

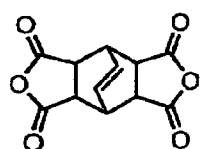
實施例 1

根據習知文獻(例如，美國專利：專利字號 No. US8,207,256B2)，以下述之方式製作含有聚醯亞胺與氧化矽粒子之樹脂膜(氧化矽粒子含量為 60 質量%)。

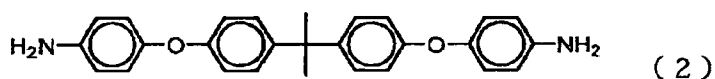
於氮氣置換後之聚合槽中，裝填(1)式之酸酐、(2)式及(3)式之二胺、觸媒、溶劑(γ 丁內酯及二甲基乙醯胺)。裝

填量為(1)式之酸酐 75.0g、(2)式之二胺 36.5g、(3)式之二胺 76.4g、觸媒 1.5g、 γ 丁內酯 438.4g、二甲基乙醯胺 313.1g。
(2)式之二胺與(3)式之二胺的莫耳比為 3：7，二胺合計與酸酐之莫耳比為 1.00：1.02。

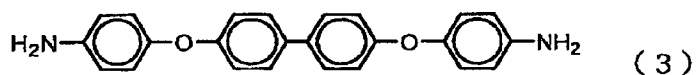
【0135】



(1)



(2)



(3)

【0136】 攪拌聚合槽內之混合物，使原料溶解於溶劑之後，將混合物升溫至 100℃，之後，再升溫至 200℃ 並保溫 4 小時，進行聚醯亞胺聚合。於此加熱中去除溶液中的水。之後，藉由精製及乾燥而得到聚醯亞胺。

【0137】 接著，將調整為濃度 20 質量%之聚醯亞胺的 γ 丁內酯溶液、於 γ 丁內酯中分散有固形分濃度 30 質量%之氧化矽粒子的分散液以及具有胺基之烷氧基矽烷的二甲基乙醯胺溶液進行混合並攪拌 30 分鐘。

【0138】 此處，將氧化矽粒子與聚醯亞胺的質量比設為 60：40，相對於氧化矽粒子及聚醯亞胺合計 100 質量份，將具有胺基之烷氧基矽烷的量設為 1.67 質量份。

【0139】 將混合溶液塗佈於玻璃基板，以 50℃ 30 分鐘、140℃ 10 分鐘加熱而使溶劑乾燥。之後，自玻璃基板剝離膜體，裝上金屬框架再以 210℃ 進行加熱 1 小時，得

到厚度 $80\ \mu\text{m}$ 之樹脂膜。

【0140】 將 2 液硬化型之底塗劑(商品名：ARACOAT AP2510，荒川化學工業公司製)塗佈於所得到之樹脂膜的一面而形成塗膜，使該塗膜乾燥及硬化而形成厚度 $1\ \mu\text{m}$ 之底塗層。

接著，將功能層形成用溶液塗佈於底塗層之上而形成塗膜，使該塗膜乾燥及硬化而形成厚度 $10\ \mu\text{m}$ 之功能層(具有表面硬度及紫外線吸收功能之層)，進而得到實施例 1 之積層膜。功能層形成用之溶液，係將 4 官能丙烯酸酯(商品名：A-TMMT，新中村化學公司製)47.5 質量份、3 官能丙烯酸酯(商品名：A-TMPT，新中村化學公司製)47.5 質量份、反應性聚胺酯聚合物(商品名：8BR-600，大成精細化工公司製，40 質量%品項)12.5 質量份、三吡系紫外線吸收劑(TINUVIN(註冊商標)479，BASF 公司製)3 質量份、光聚合起始劑(IRGACURE(註冊商標)184，Ciba Specialty Chemical 公司製)8 質量份、調平劑(商品名：BYK-350，BYK-Chemie Japan 公司製)0.6 質量份以及甲基乙基酮 107 質量份進行混合、攪拌而調製。

【0141】

比較例 1

於厚度為 $120\ \mu\text{m}$ 之包含聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)之基材(PMMA 膜)的一個主面上，與實施例 1 以相同方式形成厚度 $10\ \mu\text{m}$ 之功能層，得到比較例 1 之積層膜。

【0142】

(評估)鉛筆硬度之測定

實施例 1 及比較例 1 之積層膜的功能層側之表面鉛筆硬度，係根據 JIS K5600-5-4 進行測定。鉛筆硬度測定中之載重係設為 1kg。結果示於表 1。

【0143】

彎曲性之評估

將實施例 1 及比較例 1 之積層膜裁切成 1cm×8cm 之大小。將裁切後之積層膜的功能層之面作為內側而捲附於半徑 $r = 1\text{mm}$ 之輥，並確認於積層膜有無裂縫。使用以下之基準進行彎曲性之判定。結果示於表 1。

A：沒有產生裂縫，維持良好的外觀。

C：產生 5 個以上的裂縫。

【0144】

光學特性黃色度(YI 值)

藉由日本分光公司製的紫外光-可見光-近紅外光分光光度計 V-670 進行實施例 1 及比較例 1 之積層膜的黃色度 (Yellow Index：YI 值)測定。在沒有試樣之狀態下進行背景值測定後，將積層膜裝置於試樣架，進行其對 300nm 至 800nm 的光之穿透率測定，求得三激值(X、Y、Z)。YI 值係基於下述式算出。

$$\text{YI 值} = 100 \times (1.28X - 1.06Z) / Y$$

以以下之基準判定光學特性。結果示於表 1。

A：YI 值未達 3。

C：YI 值為 3 以上。

【0145】**穿透率**

使用日本分光公司製之紫外光-可見光-近紅外光分光光度計 V-670，測定對 300nm 至 800nm 之光的穿透率。使用以下之基準判定穿透率。結果示於表 1。

A：對 550nm 波長之光的穿透率為 90%以上。

C：對 550nm 波長之光的穿透率未達 90%。

【0146】**霧度**

以 Suga 試驗機公司製的全自動直讀式霧度電腦 HGM-2DP，將積層膜裝置於試樣架，而測定積層膜之霧度。使用以下之基準判定霧度。結果示於表 1。

A：霧度(%)未達 1%。

C：霧度(%)為 1%以上。

【0147】**紫外線劣化加速試驗(QUV 試驗、光照射試驗)**

將積層膜供給至使用 Atras 公司製的 UVCON 進行之 QUV 試驗。光源為 UV-B 313nm、輸出為 40W，並將試樣(積層膜)與光源間之距離設定為 5cm。對於積層膜，自功能側照射紫外線 24 小時。

照射紫外線後，以上述方式評估光學特性(YI 值、穿透率)。結果示於表 1。

【0148】 [表 1]

	鉛筆硬度	彎曲性	光學特性			QUV試驗	
			YI值	霧度	穿透率	YI值	穿透率
實施例1	3H	A	A	A	A	A	A
比較例1	3H	C	A	A	A	A	A

【0149】 由表 1 之結果可知，實施例 1 之積層膜係彎曲性優異。此外，亦可知實施例 1 之積層膜係具有耐紫外線特性及表面硬度等功能性，可用於可撓性裝置之光學構件、顯示構件及前面板。

【0150】

檢討 2

實施例 2

使用與實施例 1 相同的聚醯亞胺，調製將濃度調整為 20 質量%之聚醯亞胺的 γ 丁內酯溶液。將此溶液、與分散有固形份濃度 30 質量%之氧化矽粒子之 γ 丁內酯的溶液、具有胺基之烷氧基矽烷的二甲基乙醯胺溶液以及水進行混合，並攪拌 30 分鐘。

【0151】 此處，係將氧化矽粒子與聚醯亞胺的質量比設為 60：40；相對於氧化矽粒子及聚醯亞胺合計 100 質量份，係將具有胺基之烷氧基矽烷的量設為 1.67 質量份；相對於氧化矽及聚醯亞胺合計 100 質量份，係將水量設為 10 質量份。

【0152】 使用所得之混合溶液，與實施例 1 進行相同操作，得到依序積層有樹脂膜、底塗層及功能層之積層膜。惟，功能層的厚度係變更為 6 μ m。

【0153】

實施例 3

準備具有 390°C 的玻璃轉移溫度之聚醯亞胺(三菱 GAS 化學公司製「Neopulim」)。將此聚醯亞胺濃度為 20 質量%之 γ 丁內酯溶液、於 γ 丁內酯中分散有固形份濃度 30 質量%之氧化矽粒子的分散液、具有胺基之烷氧基矽烷的二甲基乙醯胺溶液以及水進行混合，並攪拌 30 分鐘而得到混合溶液。氧化矽粒子與聚醯亞胺的質量比為 55:45，相對於氧化矽粒子以及聚醯亞胺之合計 100 質量份，具有胺基之烷氧基矽烷的量為 1.67 質量份；相對於氧化矽粒子以及聚醯亞胺之合計 100 質量份，水的量為 10 質量份。使用此種混合溶液，與實施例 1 進行相同操作，得到依序積層有樹脂膜、底塗層以及功能層(厚度 10 μ m)之實施例 3 的積層膜。

【0154】

比較例 2

將形成底塗層及功能層之前的實施例 2 的樹脂膜作為比較例 2 之膜，並進行評估。

【0155】

(評估)光學特性

將實施例 2 及比較例 2 之膜供給至與檢討 1 相同的 QUV 試驗(光照射試驗)。對於試驗前後之膜，與檢討 1 以相同方式測定穿透率、YI 值以及霧度。亦求取試驗前後 YI 值之差 Δ YI。結果示於表 2。

【0156】

辨視性

使光照射試驗前之膜彎曲，確認此時之對比及色相等外觀狀態，並以以下之基準判定辨視性。結果示於表 2。

A：沒有觀察到對比及色相變化。

C：確認到對比及色相變化等外觀變化。

【0157】 [表 2]

	光照射試驗前			光照射試驗後			辨識性
	穿透率[%]	YI 值	霧度 [%]	穿透率	Δ YI	霧度 [%]	
實施例 2	92.7	2.3	0.9	92.0	0.8	0.9	A
實施例 3	90.1	1.4	0.8	89.6	0.5	0.8	A
比較例 2	90.4	1.9	0.7	84.3	11.7	1.0	C

【0158】 如表 2 所示，供給至光照射試驗之實施例 2 的積層膜係滿足上述之條件(i)及(ii)，並且確認到此積層膜於彎曲時具有高辨視性。

【0159】

檢討 3

實施例 4

與實施例 1 進行相同操作，製作含有聚醯亞胺與氧化矽粒子之厚度為 75 μ m 的樹脂膜(氧化矽粒子含量為 60 質量%)。

於樹脂膜的一個主面施予 UV 臭氧處理。UV 臭氧處理

5

係使用 TECHNOVISION 公司製的紫外線(UV)臭氧洗淨裝置 UV-208 實施 15 分鐘。

接著，於樹脂膜之經施予 UV 臭氧處理的表面塗佈具有胺基之矽烷偶合劑(3-胺基丙基三乙氧基矽烷，商品名：Z6011，Dow Corning Toray 公司製)而形成底塗層。

接著，於底塗層之上塗佈功能層形成用溶液而形成塗膜，並使該塗膜乾燥及硬化而形成厚度 $5\mu\text{m}$ 之功能層(具有表面硬度及紫外線吸收功能之層)，進而得到實施例 4 之積層膜。功能層形成用之溶液，係將 4 官能丙烯酸酯(商品名：A-TMMT，新中村化學公司製)47.5 質量份、3 官能丙烯酸酯(商品名：A-TMPT，新中村化學公司製)47.5 質量份、反應性胺酯聚合物(商品名：8BR-600，大成精細化工公司製，40 質量%品項)12.5 質量份、三吡系紫外線吸收劑(TINUVIN(註冊商標)479，BASF 公司製)3 質量份、光聚合起始劑(IRGACURE(註冊商標)184，Ciba Specialty Chemical 公司製)8 質量份、調平劑(商品名：BYK-350，BYK-Chemie Japan 公司製)0.6 質量份以及甲基乙基酮 107 質量份進行混合、攪拌而調製。

【0160】

參考例

與實施例 1 進行相同操作，製作含有聚醯亞胺與氧化矽粒子之厚度為 $75\mu\text{m}$ 的樹脂膜(氧化矽粒子含量為 60 質量%)。

接著，於樹脂膜之一個主面塗佈具有胺基之矽烷偶合

劑(3-胺基丙基三乙氧基矽烷，商品名：Z6011，Dow Corning Toray 公司製)而形成底塗層。

接著，於底塗層之上形成與實施例 4 相同的功能層而得到參考例之積層膜。

【0161】

樹脂膜之表面組成的評估

藉由 X 射線光電子分光(XPS)法，評估實施例 4 之樹脂膜中的經 UV 臭氧處理之面，以及參考例之樹脂膜的一個主面。

X 射線光電子分光法係使用 X 射線光電子分光裝置(商品名：Quantera SXM，ULVAC PHI 公司製)。X 射線係 AlK α (1486.6eV)，直徑為 100 μ m。為了校正電荷，係使用電子槍 1 eV、Ar 離子槍 10 eV。光電子射出角係設為 75°。

使用裝置所附之解析軟體：Multipak V8.2C，由所得之 XPS 光譜計算各元素之峰值面積，再由該峰值面積以 atom% 為單位算出於膜表面之各元素的量。進一步，由 Si2p 峰值及 N1s 峰值算出矽原子對氮原子之原子數比(Si/N)。結果示於表 3。

【0162】

霧度

積層膜之霧度(%)係與檢討 1 以相同的方法進行評估。結果示於表 4。

【0163】 [表 3]

	C1s	N1s	O1s	Si2p	Si/N
實施例4	22	2.3	56	19	8.3
參考例	50	2.0	35	13	6.5

(單位：atom%)

【0164】 [表 4]

	霧度
實施例4	A
參考例	A

【0165】 如表 3 所示，於實施例 4 的樹脂膜之經施予 UV 臭氧處理的面，其矽原子與氮原子之比 Si/N 為 8.3。另一方面，亦可知參考例的樹脂膜之一個主面的 Si/N 為 6.5。

【0166】

功能層之密接性的評估

於實施例及參考例之積層膜中的功能層之密接性，係根據 JIS-K5600-5-6 並藉由交叉線試驗進行評估。以 2mm 之間隔於功能層劃入 10×10 的棋盤格狀傷痕後，貼附 Cellotape (註冊商標，NICHIBAN 製)，再朝相對於面為 60° 之方向剝離 Cellotape 後，計數殘留之棋盤格的數目。使用以下之基準進行密接性判定。結果示於表 5。

A：殘留之棋盤格的數目為 100。

C：殘留之棋盤格的數目為 99 以下。

【0167】 [表 5]

	密接性之評估
實施例 4	A
參考例	C

【0168】 由表 5 之結果可知，實施例 4 之積層膜之功能層的密接性較高，而參考例之積層膜係功能層之密接性較低。

【符號說明】

【0169】

10	樹脂膜	10a、10b	樹脂膜之一對主面
20	功能層	25	底塗層
25a	底塗層之一個主面		
30	積層膜	50	有機 EL 裝置
51	有機 EL 元件	52	第 1 電極
53	第 2 電極	54	發光層
55	第 1 基板	56	第 2 基板
59	密封材料	70	觸感測器
71	觸感測器基材	72	元件層
90	前面板	100	顯示裝置

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

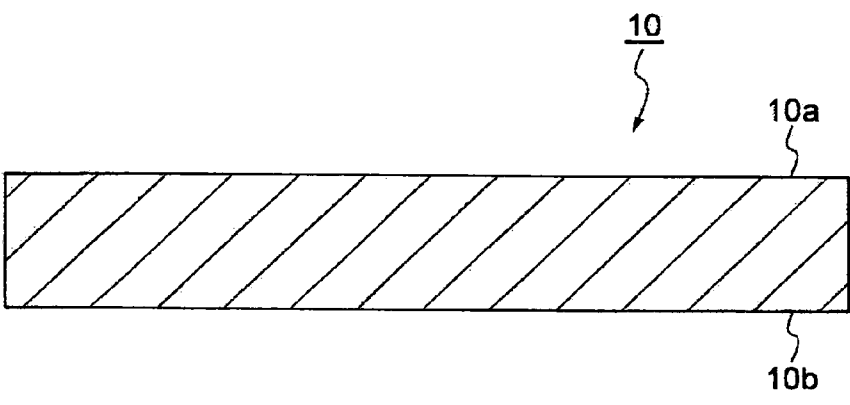
10 樹脂膜

10a、10b 樹脂膜之一對主面

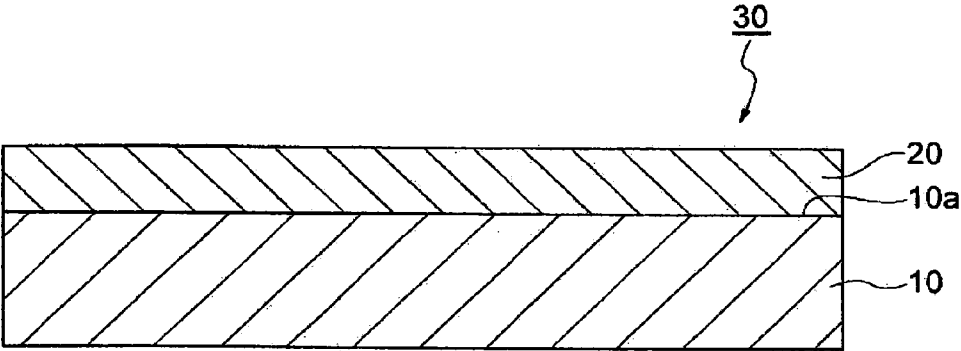
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案無代表化學式

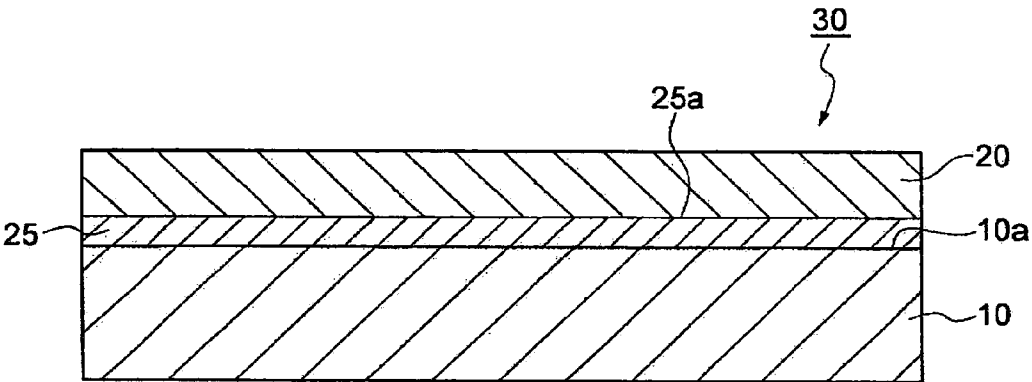
圖式



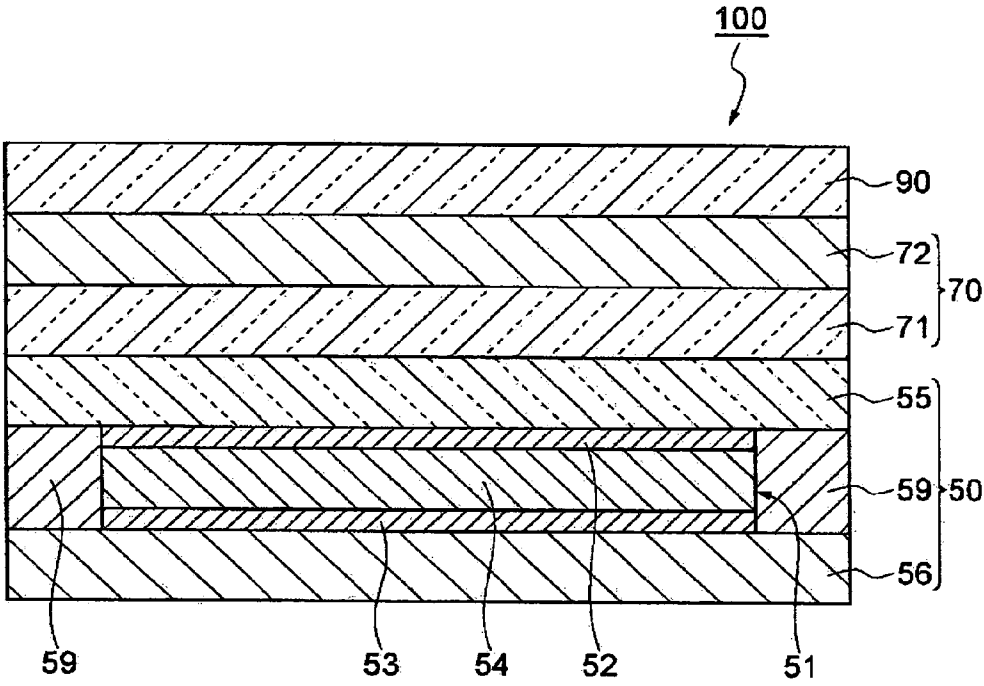
第1圖



第2圖



第3圖



第4圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

積層膜、前面板及積層膜的製造方法

LAMINATED FILM, FRONT PANEL, AND METHOD FOR
MANUFACTURING LAMINATED FILM

【技術領域】

【0001】 本發明係關於樹脂膜、積層膜、光學構件、顯示構件、前面板及積層膜之製造方法。

【先前技術】

【0002】 以往，係使用玻璃作為太陽能電池或顯示器等各種顯示構件之基體材料。然而，玻璃有容易破裂、沉重之缺點，且在近年來顯示器的薄型化、輕量化以及可撓化時，並非必然具有充分的材質特性。因此，係檢討將丙烯酸系樹脂以及賦予樹脂耐摩擦性之積層膜作為取代玻璃之材料。此外，亦檢討如含聚醯亞胺以及氧化矽之複合膜等有機材料與無機材料之複合材料(例如，參照專利文獻 1、2)。

先前技術文獻

專利文獻

【0003】

專利文獻 1：日本特開 2008-163309 號公報

發明摘要

※ 申請案號：104136989

※ 申請日：104年11月10日

※ I P C 分類：

B32B 7/02 (2019.01)
B32B 27/34 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
G09F 9/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

積層膜、前面板及積層膜的製造方法

LAMINATED FILM, FRONT PANEL, AND METHOD FOR
MANUFACTURING LAMINATED FILM

【中文】

本發明揭示一種積層膜，其係具備：含有聚醯亞胺系高分子之樹脂膜以及設置於樹脂膜的至少一個主面側之功能層。本發明亦揭示一種樹脂膜，其係含有聚醯亞胺系高分子及含矽原子之矽材料，且於至少一個主面之矽原子與氮原子之原子數比 Si/N 為 8 以上。

【英文】

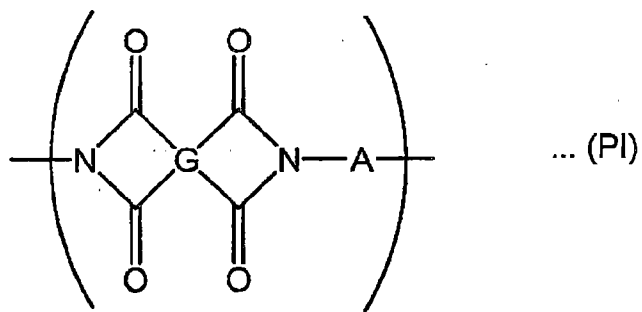
The present invention discloses a laminated film which comprises a resin film containing polyimide-based polymer and a function layer laminated on at least one main surface of the resin film. The present invention discloses a resin film which comprises polyimide-based polymer and silicon material containing silicon atoms, and the atomic ratio of silicon atom to nitrogen atom in at least one main surface is 8 or more.

申請專利範圍

1. 一種可撓性裝置用積層膜，係使用作為可撓性裝置之前面板，且具備：
 - 含有聚醯亞胺系高分子之樹脂膜，以及
 - 設置於該樹脂膜之至少一主面側之功能層，其中，
 - 藉由於距離該積層膜 5cm 處設置之輸出為 40W 之光源，進行從前述功能層側對該積層膜照射 24 小時 313nm 之光的光照射試驗時，該積層膜係滿足下列條件：
 - (i)光照射試驗後之該積層膜係對 550nm 之光具有 85%以上的穿透率，以及
 - (ii)光照射試驗前之該積層膜具有 5 以下之黃色度，且該積層膜於光照射試驗前後的黃色度的差未達 2.5。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之可撓性裝置用積層膜，其中，前述樹脂膜係進一步含有含矽原子之矽材料。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之可撓性裝置用積層膜，其中，前述矽材料為氧化矽粒子。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之可撓性裝置用積層膜，其中，光照射試驗後之該積層膜具有 1.0%以下的霧度。
5. 如申請專利範圍第 2 項所述之可撓性裝置用積層膜，前述樹脂膜之於至少一主面中的矽原子與氮原子之原子數比 Si/N 為 8 以上，在前述樹脂膜的 Si/N 為 8 以上之主面側設有前述功能層。
6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項所述之可撓性裝置

用積層膜，其中，前述功能層係具有選自紫外線吸收、表面硬度、黏著性、色相調整及折射率調整所成群組中的至少 1 種功能之層。

7. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項所述之可撓性裝置用積層膜，其中，前述功能層係具有紫外線吸收及表面硬度中之至少 1 種功能的層。
8. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項所述之可撓性裝置用積層膜，其進一步具備設置於前述樹脂膜與前述功能層之間之底塗層。
9. 如申請專利範圍第 8 項所述之可撓性裝置用積層膜，其中，前述底塗層係含有矽烷偶合劑。
10. 如申請專利範圍第 9 項所述之可撓性裝置用積層膜，其中，前述矽烷偶合劑係具有選自甲基丙烯酸基、丙烯酸基以及胺基所成群組之至少 1 種取代基。
11. 如申請專利範圍第 1 至 5 項所述之可撓性裝置用積層膜，其中，前述功能層係包含聚(甲基)丙烯酸酯，且為具有表面硬度的功能之層。
12. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項所述之可撓性裝置用積層膜，其中，前述聚醯亞胺系高分子為具有下述(PI)式所示之重複構造單元的聚醯亞胺，



式中，G 為 4 價之有機基，A 為 2 價之有機基。

13. 一種可撓性裝置用積層膜之製造方法，係製造如申請專利範圍第 5 項所述之可撓性裝置用積層膜之方法，其係具有：

於含有聚醯亞胺系高分子與含矽原子之矽材料的樹脂膜之至少一個主面，施予 UV 臭氧處理之步驟；以及

於前述樹脂膜之經施予前述 UV 臭氧處理之主面側設置功能層之步驟。

14. 一種可撓性裝置之前面板，其係具備申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項所述之可撓性裝置用積層膜。