



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년05월22일
 (11) 등록번호 10-1981080
 (24) 등록일자 2019년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29C 55/12 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7014417
 (22) 출원일자(국제) 2012년02월17일
 심사청구일자 2017년01월18일
 (85) 번역문제출일자 2013년06월04일
 (65) 공개번호 10-2014-0003434
 (43) 공개일자 2014년01월09일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/053763
 (87) 국제공개번호 WO 2012/114988
 국제공개일자 2012년08월30일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2011-034235 2011년02월21일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 US05087526 A*
 (뒷면에 계속)
 전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자
도레이 카부시카가이샤
 일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2쵸메 1-1
 (72) 발명자
다카하시 켄타
 일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도
 레이 카부시카가이샤 시가 지교바 나이
호리에 마사토
 일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도
 레이 카부시카가이샤 시가 지교바 나이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
하영옥

심사관 : 박세영

(54) 발명의 명칭 **이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름**

(57) 요약

본 발명은 특히 플렉시블 디바이스용 기재 필름으로서 사용했을 때에 각종 공정에서의 치수 변화를 작게 할 수 있고, 컬이 작아 가공 적성이 우수한 기재 필름으로서 적합한 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 제공한다. 본 발명의 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은 적어도 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지를 사용하여 이루어지는 이축 배향 필름이고, 필름 길이 방향의 굴절률(nMD)과 폭 방향의 굴절률(nTD)의 평균 $((nMD+nTD)/2)$ 이 1.655~1.70이고, 필름 두께 방향의 굴절률(nZD)이 1.490~1.520인 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름이다.

(72) 발명자

히가시오지 타쿠지

일본국 시가켄 오즈시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도
레이 카부시키키가이샤 시가 지교바 나이

마치다 테츠야

일본국 시가켄 오즈시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도
레이 카부시키키가이샤 시가 지교바 나이

(56) 선행기술조사문헌

JP2000143837 A*

US5424121 A

JP2010225434 A

JP03137814 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지를 사용하여 이루어지는 이축 배향 필름이고, 필름 길이 방향의 굴절률(nMD)과 폭 방향의 굴절률(nTD)의 평균((nMD+nTD)/2)은 1.655~1.70이고, 필름 두께 방향의 굴절률(nZD)은 1.490~1.520이고, 상기 필름 길이 방향의 굴절률(nMD)과 상기 폭 방향의 굴절률(nTD), 상기 필름 두께 방향의 굴절률(nZD)로부터 구해지는 면배향계수(fn)/결정화도(Xc)는 0.45~0.65이고,

필름의 면배향계수(fn)는 0.1369~0.1709이고,

필름 길이 방향, 폭 방향, 및 두께 방향의 굴절률의 관계는 하기 식 1로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름.

$$\text{식1} \quad nZD \geq -0.8 \times ((nMD+nTD)/2) + 2.826$$

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

필름 길이 방향, 및 폭 방향 모두 150℃의 온도에 있어서의 열수축률은 0~0.5%인 것을 특징으로 하는 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

필름 길이 방향, 및 폭 방향 모두 50~150℃의 온도에 있어서의 열팽창계수는 0~25ppm/℃인 것을 특징으로 하는 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

미소 용해 피크(T-meta)는 180~200℃인 것을 특징으로 하는 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

결정화도(Xc)는 0.25~0.35인 것을 특징으로 하는 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

필름 헤이즈는 0~5%인 것을 특징으로 하는 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름.

청구항 9

제 1 항에 기재된 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 사용하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 플렉시블 디바이스 기재용 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열치수 안정성이 우수한 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 관한 것이다. 본 발명의 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은 플렉시블 디바이스용 기재 필름 등에 적합하게 사용할 수 있다. 본 발명의 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은 그것들 중에서도 특히 유기 EL(EL은 일렉트로루미네선스의 약칭) 디스플레이, 전자 페이퍼, 유기 EL 조명, 유기 태양 전지 및 색소 증감형 태양 전지의 기재 필름으로서 사용했을 때에 각종 공정에서의 치수 변화가 작고(열치수 안정성이 좋다), 컬(curl)이 작아 가공 적성이 우수한 기재 필름을 얻을 수 있다.

배경 기술

[0002] 최근, 각종 일렉트로 디바이스는 경량화·박막화나 형상의 자유도 등이 요구되는 용도가 있고, 플렉시블화가 주목받고 있다. 일렉트로 디바이스의 플렉시블화에 대해서는 종래 기재로서 사용되고 있었던 유리 대신에 플라스틱 필름이 이용되고 있지만, 열팽창이나 열수축이 원인이 되는 열치수 안정성이나 컬성이 큰 과제로 되고 있다.

[0003] 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은 그 우수한 열 특성, 치수 안정성, 기계 특성, 전기 특성, 내열성 및 표면 특성을 이용하여 자기 기록 재료, 포장 재료, 전기 절연 재료, 각종 사진 재료, 그래픽 아트 재료 또는 광학 표시 재료 등 많은 용도의 기재로서 널리 사용되고 있다. 그렇지만, 플렉시블 디바이스용 기재 필름에는 더욱 물성의 향상이 필요하다고 생각되고, 과거에도 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 특성을 높이기 위해서 폴리에틸렌 테레프탈레이트에 다른 열가소성 수지를 블렌딩하거나 하는 방법이 검토되어 있다(특허문헌 1 참조). 또한, 고농도로 입자를 첨가해서 저열팽창화를 향상시키는 방법이 검토되어 있다(특허문헌 2 참조). 또한, 열수축률을 저감하기 위해서 이완하고, 어닐링 처리를 하는 방법이 개시되어 있다(특허문헌 3 참조). 또한, 치수 안정성을 향상시키기 위해서는 예를 들면, 필름 구조 중의 강직 비정쇄(非晶鎖)의 비율을 증가시키는 것이 제안되어 있다(특허문헌 4, 특허문헌 5 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 2003-101166호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 2004-35720호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 평 3-67627호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 평 10-217410호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 2002-307550호 공보

발명의 내용

[0005] 그렇지만, 특허문헌 1에 기재된 기술에 관해서는 열가소성 수지를 블렌딩하여도 폴리에틸렌 테레프탈레이트가 배향하기 어려워 저열팽창화(이것은 열치수 안정성을 가리킨다)가 충분히 향상할 수 없다는 문제가 있다. 또한, 특허문헌 2에 기재된 기술에 관해서는 입자를 고농도로 첨가하면 연신성이 악화되고, 저열팽창화는 충분히 향상하지 않는다는 문제가 있다. 또한, 특허문헌 3에 기재된 기술은 열수축률의 저감이 목적이고, 고배향화에 의한 저열팽창화는 얻어지지 않는다. 또한, 특허문헌 4 및 5의 기술에 관해서는 구체적인 수단(제조 방법)으로서 이축 연신 후에 단계적으로 냉각하는 공정이나 필름 제막 후에 가압 처리를 행하는 공정이 기재되어 있지만, 모두 열결정화 또는 에이징 처리에 의해 강직 비정쇄를 증가시켜서 안정화하기 때문에 고배향화되지 않고 저열팽창화는 얻어지지 않는다. 이상과 같이 저열팽창화와 저열수축률을 양립시키는 것은 곤란했다.

[0006] 그래서 본 발명의 목적은 상기 문제를 해결하여 열치수 안정성이 우수한 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻는 것에 있고, 특히 플렉시블 디바이스용 기재 필름으로서 사용했을 때에 각종 공정에서의 치수 변화를 작게 할 수 있고, 컬이 작아 가공 적성이 우수한 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 제공하는 것

에 있다.

- [0007] 본 발명은 상기 목적을 달성하려고 하는 것이고, 다음 특징을 갖는 것이다.
- [0008] 본 발명의 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은 적어도 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지를 사용하여 이루어지는 이축 배향 필름이고, 필름 길이 방향(MD라고 하는 경우가 있다)의 굴절률(nMD)과 필름 폭 방향(TD라고 하는 경우가 있다)의 굴절률(nTD)의 평균((nMD+nTD)/2)이 1.655~1.70이고, 필름 두께 방향(ZD라고 하는 경우가 있다)의 굴절률(nZD)이 1.490~1.520이다.
- [0009] 본 발명의 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 바람직한 형태에 의하면 각 방향의 굴절률의 관계가 하기 식으로 나타내어지는 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름이다.
- [0010] 식1
$$nZD \geq -0.8 \times ((nMD+nTD)/2) + 2.826$$
- [0011] 본 발명의 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 바람직한 형태에 의하면 길이 방향·폭 방향 모두 150℃의 온도에 있어서의 열수축률이 0~0.5%이다.
- [0012] 본 발명의 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 바람직한 형태에 의하면 길이 방향·폭 방향 모두 50~150℃의 온도에 있어서의 열팽창계수가 0~25ppm/℃이다.
- [0013] 본 발명의 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 바람직한 형태에 의하면 미소 용해 피크(T-meta)가 180~200℃이다.
- [0014] 본 발명의 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 바람직한 형태에 의하면 필름 길이 방향의 굴절률(nMD)과 폭 방향의 굴절률(nTD), 필름 두께 방향의 굴절률(nZD)로부터 구해지는 면배향계수(fn)/결정화도(Xc)가 0.45~0.65이다.
- [0015] 본 발명의 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 바람직한 형태에 의하면 결정화도(Xc)가 0.25~0.35이다.
- [0016] 본 발명의 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 바람직한 형태에 의하면 필름 헤이즈가 0~5%이다. 또한, 상기 어느 하나에 기재된 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 사용해서 이루어지는 플렉시블 디바이스 기재용 필름이다.
- [0017] (발명의 효과)
- [0018] 본 발명에 의하면 열치수 안정성이 우수한 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻을 수 있다. 특히, 플렉시블 디바이스용 기재 필름으로서 사용했을 때에 각종 공정에서의 치수 변화를 작게 할 수 있고, 컬이 작아 가공 적성이 우수한 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명의 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은 특히 우수한 생산성, 기계 특성, 열치수 안정성, 전기 특성, 표면 특성 및 내열성을 부여할 수 있다는 관점에서 결정성 폴리에스테르인 폴리에틸렌 테레프탈레이트(이하, PET라고 하는 경우가 있다)가 주성분일 필요가 있다. 여기에서, 주성분이란 필름 조성 중 80질량% 이상을 말한다.
- [0020] 본 발명의 이축 배향 PET 필름은 필름 길이 방향의 굴절률(nMD)과 폭 방향의 굴절률(nTD)의 평균((nMD+nTD)/2)이 1.655~1.70인 것이 필요하다. 굴절률은 PET 필름 내의 분자 배향을 나타내는 파라미터로서 사용되고, 굴절률이 높을수록 그 방향으로 분자가 배향하고 있는 것을 나타낸다.
- [0021] 상기 필름 길이 방향의 굴절률(nMD)과 필름 폭 방향의 굴절률(nTD)의 평균((nMD+nTD)/2)이 1.655보다 작으면 PET 필름의 배향이 작고, 열팽창계수가 커져 열치수 안정성이나 컬성이 악화된다. 굴절률의 평균을 1.70보다 크게 하기 위해서는 필름의 연신 배율을 극도로 높일 필요가 있다. 그 결과, 필름 제막 시에 연신 과열이 빈발해서 생산성이 저하된다. 또한, 얻어진 이축 배향 PET 필름은 과단 신도가 매우 작기 때문에 과단하기 쉽고, 핸들링성이 저하하고, 가공성이 저하한다. 필름 길이 방향의 굴절률(nMD)과 폭 방향의 굴절률(nTD)의 평균((nMD+nTD)/2)은 제막 조건으로 제어하는 것이 가능하지만, 특히 연신 배율과 열처리 공정과 이완 어닐링 처리 공정(이완시키면서 어닐링 처리하는 공정)의 조건이 크게 영향을 준다. 예를 들면, 연신 배율을 높이고, 열처리 공정의 온도를 낮추고, 이완 어닐링의 이완율을 낮춤으로써 ((nMD+nTD)/2)는 증가한다. ((nMD+nTD)/2)는 보다

바람직하게는 1.657~1.680, 더욱 바람직하게는 1.662~1.665이다.

[0022] 본 발명의 이축 배향 PET 필름은 필름 두께 방향의 굴절률(nZD)이 1.490~1.520인 것이 필요하다. 상기 굴절률이 1.490보다 작으면 PET 필름의 분자쇄의 변형이 크고, 열수축률이 커져 열치수 안정성이나 컬성이 악화된다. 굴절률의 평균이 1.520보다 크면 배향 완화가 일어나고 있고, 열팽창계수가 커져 열치수 안정성이나 컬성이 악화된다. nZD는 제막 조건으로 제어하는 것이 가능하지만, 특히 열처리 공정과 이완 어닐링 처리 공정의 조건이 높게 영향을 준다. nZD를 높이기 위해서는 열처리 온도를 높게 하는 방법도 있지만, 열처리 온도를 높게 하면 배향 완화가 진행되고, ((nMD+nTD)/2)가 작아져 범위 밖으로 되기 쉽다. nZD를 높이기 위해서는 이완 어닐링 처리를 실시하는 것이 바람직하다. nZD는 특히 이완 어닐링 온도와 이완율이 영향을 준다. 이완 어닐링 온도가 높아지면 nZD는 커진다. 또한, 이완율을 크게 하면 nZD는 커진다. nZD는 보다 바람직하게는 1.495~1.515, 더욱 바람직하게는 1.498~1.505이다.

[0023] 본 발명의 이축 배향 PET 필름은 하기의 식을 충족시키는 것이 바람직하다.

[0024] 식1
$$nZD \geq -0.8 \times ((nMD+nTD)/2) + 2.826$$

[0025] 이 수식은 두께 방향의 굴절률인 nZD와 면 방향의 굴절률인 nMD, nTD의 관계를 나타낸 것이고, 통상은 연신에 의해 면 방향의 굴절률을 높이면 두께 방향의 nZD는 작아진다. 그러나, 면 배향을 높여서 nZD가 작아졌을 경우 분자쇄의 변형이 큰 것을 나타내고 있고, 열수축이 일어나기 쉬워 컬의 문제 등이 발생한다. 반대로 nZD를 높이기 위해서는 통상은 두께 방향으로 연신하는 것은 어렵고, 열에 의한 결정 성장시키는 방법으로 된다. 고안 없이 열처리를 행해 결정 성장시키면 면 배향이 완화되고, 그 분자쇄가 결정에 도입된다. 그 결과, 상기 수식에 있어서 nZD가 증가한 만큼 면 배향이 저하하고, 열치수 안정성이 악화되게 된다. 본 발명 필름에서는 하기에 기재되는 바와 같은 열처리·이완 어닐링 처리를 행함으로써 면 배향을 저하시키지 않고 nZD를 높이는 프로세스를 찾아내고, 그것에 의해 열치수 안정성과 컬성을 양립시키는 필름을 얻는 것이 가능해졌다. 열치수 안정성이란 플렉시블 디바이스의 제조 공정 등의 열에 의한 치수의 변형 어려움을 나타내고 있고, 변형량이 작을수록 양호하다. 이축 배향 PET 필름의 열팽창계수가 지나치게 크면 필름 상에 형성되는 플렉시블 디바이스층과의 열팽창의 차가 커지고, 플렉시블 디바이스층의 크랙나 핀홀의 원인이 되어 바람직하지 않다. 또한, 열수축률이 지나치게 커도 플렉시블 디바이스층을 필름 상에 정확하게 형성할 수 없고, 플렉시블 디바이스층의 기능 저하가 일어나 바람직하지 않다. 컬성이란 플렉시블 디바이스의 제조 공정 등의 열에 의해 필름이 휘거나 또는 크게 굴곡되거나 하는 것을 나타내고 있고, 열팽창계수와 열수축이 작을수록 휘어짐이나 굴곡이 저감된다. 이것은 열팽창이나 열수축이 크면 큰 변형이 국소적으로 일어나기 쉬워지기 때문에 컬성이 악화된다. 열팽창계수와 열수축 중 어느 한쪽이 작아도 한쪽이 크면 그 큰 팽창·수축의 변형의 영향으로 컬성은 악화된다. 컬성이 나쁜 이축 배향 PET는 공정에서의 반응이나 플렉시블 디바이스층의 형성이 곤란하게 되어 가공 적성이 떨어지게 된다.

[0026] 본 발명의 이축 배향 PET 필름은 길이 방향·폭 방향 모두 150℃의 온도에 있어서의 열수축률이 0~0.5%인 것이 바람직하다. 열수축률이 0% 미만인 경우 필름이 수축이 아닌 팽창하는 것을 나타내고, 각종 공정의 열 등에 의해 필름의 치수가 크게 변하고, 제품 수율이 악화되고, 또한 컬이나 디바이스층과의 박리 등의 문제가 일어나기 쉽다. 또한, 상기 열수축률이 0.5%보다 크면 각종 공정의 열 등에 의해 필름의 치수가 크게 변하고, 제품 수율이 악화되고, 또한 컬이나 디바이스층과의 박리 등의 문제가 일어나기 쉽다. 길이 방향·폭 방향 모두 150℃의 온도에 있어서의 열수축률은 보다 바람직하게는 0~0.3%이고, 더욱 바람직하게는 0~0.2%이다. 열수축률은 제막 조건으로 제어할 수 있지만 특히 열처리 조건과 어닐링 조건으로 제어할 수 있다. 본 발명에서는 제법을 고안하는 것에 의해 어닐링에 의한 배향 완화를 억제함으로써 열수축률을 0~0.5%로 할 수 있다. 또한, 열수축률은 분자쇄의 변형이 크면 커지고, nZD와 상관이 크다.

[0027] 본 발명의 이축 배향 PET 필름은 길이 방향·폭 방향 모두 50~150℃의 온도에 있어서의 열팽창계수가 0~25ppm/℃인 것이 바람직하다. 열팽창계수를 0ppm/℃ 미만으로 하기 위해서는 필름의 연신 배율을 극도로 높일 필요가 있다. 그 결과, 필름 제막 시에 연신 과열이 빈발해서 생산성이 저하된다. 또한, 얻어진 이축 배향 필름은 파단 신도가 매우 작기 때문에 파단하기 쉬워지고, 핸들링성이 저하되어 가공성이 저하한다. 한편, 상기 열팽창계수가 25ppm/℃보다 크면 각종 공정의 열 등에 의해 필름의 치수가 크게 변하고, 제품 수율이 악화되고, 또한 컬이나 디바이스층과의 박리, 디바이스층이 변형하여 갈라지는 등의 문제가 일어난다. 길이 방향·폭 방향 모두 50~150℃의 온도에 있어서의 열팽창계수는 보다 바람직하게는 0~22ppm/℃이고, 더욱 바람직하게는 0~20ppm/℃이다. 열팽창계수는 제막 조건으로 제어할 수 있지만 특히 열처리 조건과 어닐링 조건으로 제어할 수 있다. 본 발명에서는 제법을 고안하는 것에 의해 어닐링에 의한 배향 완화를 억제함으로써 열팽창계수를 0~25ppm/℃로 할 수 있다. 또한, 열팽창계수는 면 방향의 분자 배향이 강하면 작아지고, (nMD+nTD)/2와 상관이 크다.

- [0028] 본 발명의 이축 배향 PET 필름은 용점 바로 아래의 미소 용해 피크(T-meta)가 180~200℃인 것이 바람직하다. T-meta가 180℃ 미만에서는 열처리에 의한 구조 고정이 불충분해서 열수축률이 악화되기 쉽다. 또한, T-meta가 200℃보다 크면 배향 완화가 극도로 일어나 열팽창계수가 악화되기 쉽다. T-meta는 보다 바람직하게는 180~195℃이고, 더욱 바람직하게는 185~195℃이다. T-meta는 열고정 온도로 제어할 수 있다. T-meta는 제막기나 제막 속도에 의해 변동하지만 열고정 온도가 높을수록 높아진다.
- [0029] 본 발명의 이축 배향 PET 필름은 필름 길이 방향의 굴절률(nMD)과 폭 방향의 굴절률(nTD), 필름 두께 방향의 굴절률(nZD)로부터 구해지는 면배향계수(fn)를 결정화도(Xc)로 계산한 값(fn/Xc)이 0.45~0.65인 것이 바람직하다. PET 필름의 열팽창계수는 fn과 상관이 있지만, fn은 결정 영역과 비정(非晶) 영역을 합친 배향을 나타내고 있기 때문에 Xc에 의해 좌우된다. 그 때문에 Xc가 커짐으로써 fn이 외관상 큰 값을 나타내게 되고, 면배향계수로 열팽창계수를 일의적으로 정의하는 것은 곤란하다. 그래서, fn을 Xc로 계산함으로써 결정화도에 좌우되지 않는 배향 파라미터로 해서 폴리에스테르 필름의 열팽창계수를 일의적으로 정의하는 것이 가능해진다. 또한, fn/Xc의 값은 강직 비정량과 상관이 있고, fn/Xc가 커지면 강직 비정량이 증가한다. 여기에서, 강직 비정이란 유리전이 온도 이상의 온도 영역에 있어서도 움직이지 않는 비정이다. 본원 발명에 있어서 fn/Xc를 제어해 강직 비정량을 증가시켜 저열팽창계수화하는 것이 바람직하다.
- [0030] 상기 fn/Xc가 0.45 미만이면 PET 필름의 강직 비정량이 작고, 열팽창계수가 커지게 되어 열치수 안정성이나 컬성이 악화되는 경우가 있다. fn/Xc를 0.65보다 크게 하기 위해서는 필름의 연신 배율을 극도로 높일 필요가 있다. 그 결과, 필름 제막 시에 연신 과열이 빈발해서 생산성이 저하되는 경우가 있다. 또한, 열처리 온도를 극도로 저감시킬 필요가 있다. 그 결과, 충분한 열고정이 발생하지 않고, 열수축률이 커지고, 열치수 안정성이나 컬성이 악화되는 경우가 있다. fn/Xc는 보다 바람직하게는 0.50~0.65이고, 더욱 바람직하게는 0.55~0.65이다. fn/Xc를 상기 범위 내로 하기 위해서는 후술의 제막 조건 중에서도 특히 연신 배율, 열처리 조건과 이완 어닐링 조건을 제어할 필요가 있다. 예를 들면, 연신 배율을 높이면 fn/Xc는 커진다. 또한, 이완 어닐링의 이완율을 작게 하면 fn/Xc는 커진다. 연신 배율은 종연신, 횡연신 모두 3.5~5.5배가 바람직하고, 스팀터를 사용한 연신 후의 열고정 온도(이하, Ths라고 약칭하는 경우가 있다)는 180~195℃가 바람직하다. 열고정 온도가 195℃보다 큰 경우 이완 어닐링 공정의 이완율은 0.1~1%가 바람직하다.
- [0031] 본 발명의 이축 배향 PET 필름은 결정화도(Xc)가 0.25~0.35인 것이 바람직하다. 결정화도는 PET 필름의 결정성을 나타내는 파라미터로서 사용되고, 결정화도가 높을수록 필름 내의 결정 성분이 증가하고 있는 것을 나타낸다.
- [0032] 상기 결정화도(Xc)가 0.25 미만이면 열고정이 충분히 되어있지 않아 열수축이 커져 열치수 안정성이나 컬성이 악화되는 경우가 있다. 0.35보다 크면 결정이 성장하고 있기 때문에 면내 방향의 배향이 저하되어 충분한 저열팽창화를 달성할 수 없는 경우가 있다. 결정화도(Xc)는 보다 바람직하게는 0.25~0.32이고, 더욱 바람직하게는 0.27~0.30이다. 결정화도(Xc)를 상기 범위 내로 하기 위해서는 후술하는 제막 조건에서도 특히 열고정 온도(Ths)와 이완 어닐링 온도가 크게 영향을 준다. 예를 들면, 열고정 온도(Ths)를 높이면 결정화도(Xc)는 커진다. 또한, 이완율을 크게 하면 결정화도는 커진다. 열고정 온도(Ths)는 180~200℃가 바람직하고, 이완 어닐링 공정의 온도는 (Ths-5)~(Ths-15)℃가 바람직하다. 본 발명의 이축 배향 PET 필름은 헤이즈값이 0~5%인 것이 바람직하다. 헤이즈값이 5%보다 크면 투명성이 낮아 유기 EL이나 박막 태양 전지의 효율이 떨어지는 문제가 일어나기 쉽다. 헤이즈값은 보다 바람직하게는 0~3%이고, 더욱 바람직하게는 0~2%이다. 헤이즈값은 첨가 입자의 첨가 농도나 평균 분산 지름에 의해 제어할 수 있다.
- [0033] 상기한 바와 같은 본 발명의 이축 배향 PET 필름은 예를 들면 다음과 같이 해서 제조된다.
- [0034] 우선, PET를 준비한다. PET는 다음 중 어느 하나의 프로세스로 제조된다. 즉, (1) 테레프탈산과 에틸렌글리콜을 원료로 하고, 직접 에스테르화 반응에 의해 저분자량의 PET 또는 올리고머를 얻고, 또한 그 후의 3산화 안티몬이나 티타늄 화합물을 촉매로 사용한 중축합 반응에 의해 폴리머를 얻는 프로세스, 및 (2) 디메틸테레프탈레이트와 에틸렌글리콜을 원료로 하고, 에스테르 교환 반응에 의해 저분자량체를 얻고, 또한 그 후의 3산화 안티몬이나 티타늄 화합물을 촉매로 사용한 중축합 반응에 의해 폴리머를 얻는 프로세스이다.
- [0035] 여기서, 에스테르화는 무촉매라도 반응은 진행되지만, 에스테르 교환 반응에 있어서는 통상 망간, 칼슘, 마그네슘, 아연, 리튬 및 티타늄 등의 화합물을 촉매로 사용해 진행시키고, 또한 에스테르 교환 반응이 실질적으로 완결된 후에 상기 반응에 사용한 촉매를 불활성화할 목적으로 인 화합물을 첨가하는 경우도 있다.
- [0036] PET 필름의 표면에 이활(易滑)성, 내마모성 및 내스크래치성 등을 부여하기 위해서 무기 입자나 유기 입자, 예

를 들면 클레이(clay), 마이카(mica), 산화 티타늄, 탄산 칼슘, 카올린, 탈크, 습식 실리카, 건식 실리카, 콜로이드형 실리카, 인산 칼슘, 황산 바륨, 산화 알루미늄 및 지르코니아 등의 무기 입자, 아크릴산류, 스티렌계 수지, 열경화 수지, 실리콘 및 이미드계 화합물 등을 구성 성분으로 하는 유기 입자, 및 PET 중합 반응 시에 첨가하는 촉매 등에 의해 석출되는 입자(소위 내부 입자) 등을 첨가하는 것도 바람직한 형태이다.

[0037] 본 발명의 이축 배향 PET 필름의 구성 성분이 되는 PET에 불활성 입자를 함유시키는 경우에는 에틸렌글리콜에 불활성 입자를 소정 비율로 슬러리의 형태로 분산시키고, 이 에틸렌글리콜을 중합 시에 첨가하는 방법이 바람직하다. 불활성 입자를 첨가할 때에는, 예를 들면 불활성 입자의 합성 시에 얻어지는 워터 졸이나 알코올 졸 상태의 입자를 일단 건조시키지 않고 첨가하면 입자의 분산성이 좋다. 또한, 불활성 입자의 워터 슬러리를 직접 PET 펠릿과 혼합하고, 벤트식 이축 혼련 압출기를 사용하여 PET에 반죽해 넣는 방법도 유효하다. 불활성 입자의 함유량을 조절하는 방법으로서 상기 방법으로 고농도의 불활성 입자의 마스터 펠릿을 만들어 두고, 그것을 제막 시에 불활성 입자를 실질적으로 함유하지 않는 PET로 희석해서 불활성 입자의 함유량을 조절하는 방법이 유효하다.

[0038] 이어서, 얻어진 상기 펠릿과 원료 PET 칩을 180℃의 온도에서 3시간 이상 감압 건조한 후, 고유 점도가 저하지 않도록 질소 기류 하 또는 감압 하에서 270~320℃의 온도로 가열된 압출기에 필름 조성으로 되도록 공급하고, 슬릿 형상의 다이로부터 압출하고, 캐스팅롤 상에서 냉각해서 미연신 필름을 얻는다. 이 때, 이물이나 변질 폴리머를 제거하기 위해서 각종 필터, 예를 들면 소결 금속, 다공성 세라믹, 모래 및 철망 등의 소재로 이루어지는 필터를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 필요에 따라 정량 공급성을 향상시키기 위해서 기어 펌프를 설치해도 좋다. 필름을 적층하는 경우에는 2대 이상의 압출기 및 매니폴드 또는 합류 블록을 사용하여 복수의 다른 폴리머를 용융 적층한다. 원료 PET 칩은 필름IV가 바람직한 범위가 되도록 0.5~1.5dl/g인 것이 바람직하다.

[0039] 또한, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내이면 각종 첨가제, 예를 들면 상용화제, 가소제, 내후제, 산화방지제, 열안정제, 활제, 대전 방지제, 증백제, 착색제, 도전제, 자외선 흡수제, 난연제, 난연조제, 안료 및 염료 등이 첨가되어도 된다.

[0040] 이어서, 상기와 같이 해서 형성된 시트 형상물을 이축 연신한다. 길이 방향과 폭 방향의 이축으로 연신하고, 열처리한다.

[0041] 연신 형식으로서 길 방향으로 연신한 후에 폭 방향으로 연신을 행하는 등의 축차 이축 연신법이나, 동시 이축 텐터 등을 사용해서 길이 방향과 폭 방향을 동시에 연신하는 동시 이축 연신법, 또한 축차 이축 연신법과 동시 이축 연신법을 조합시킨 방법 등이 예시된다. 연신 공정 후의 열처리는 열팽창계수나 열축축율을 본 발명의 범위로 제어하기 위해서는 과도한 열처리에 의한 분자쇄 배향의 완화를 일으키지 않고, 효과적으로 열처리를 실시하는 것이 바람직하다.

[0042] 미연신 필름을 수 개의 롤이 배치된 종연신기를 이용하여 롤의 둘레속도 차를 이용해서 종방향으로 연신(MD 연신)하고, 이어서 스텐터에 의해 횡연신을 행한다(TD 연신)고 하는 이축 연신 방법에 대해서 더욱 자세하게 설명한다.

[0043] 우선, 미연신 필름을 MD 연신한다. 연신 온도는 바람직하게는 (Tg)~(Tg+40)℃의 범위, 보다 바람직하게는 (Tg+5)~(Tg+30)℃의 범위, 더욱 바람직하게는 (Tg+10)~(Tg+20)℃의 범위에 있는 가열 롤군으로 가열하고, 길이 방향으로 바람직하게는 3.0~6.0배, 보다 바람직하게는 3.0~5.5배, 보다 바람직하게는 3.5~5.5배, 더욱 바람직하게는 3.8~4.5배로 연신하고, 연신 후 20~50℃ 온도의 냉각 롤군으로 냉각하는 것이 바람직하다.

[0044] 이어서, 스텐터를 사용하여 폭 방향으로 연신한다. 우선, 연신 전에 예열 존을 설치하고, MD 연신 후의 필름의 냉결정화 온도보다 고온으로 필름을 예열하여 결정화를 촉진시키는 것이 바람직하다. 예열 온도는 바람직하게는 (MD 연신 후의 필름의 냉결정화 온도+2)~(MD 연신 후의 필름의 냉결정화 온도+10)이다. 본원 발명에 있어서는 횡연신(TD 연신) 전의 예열 공정에서 미결정을 다수 형성시켜 연결점으로 시킴으로써 소정의 열팽창계수가 얻어지는 관점에서 바람직한 형태이다. 구체적인 예열 온도로서는 90℃~110℃가 바람직하고, 보다 바람직하게는 95℃~100℃이다. 이어서, 연신 온도는 예열 온도 이하인 것이 바람직하고, 바람직하게는 (예열 온도)~(예열 온도-20)℃의 범위이고, 더욱 바람직하게는 (예열 온도-5)~(예열 온도-15)℃의 범위이다. 연신 배율은 바람직하게는 3.0~6.0배이고, 보다 바람직하게는 3.5~5.5배이고, 더욱 바람직하게는 3.8~4.5배다.

[0045] 이어서, 이 연신 필름을 긴장 하 또는 폭 방향으로 이완하면서 열고정 처리한다. 열고정 온도(Ths)는 바람직하게는 180~200℃이고, 보다 바람직하게는 180~195℃이고, 더욱 바람직하게는 185~195℃의 온도에서 열고정 처리

한다. Ths가 180℃보다 지나치게 낮으면 구조 고정이 불충분하고, nZD가 작아져 열수축률이 커진다. Ths가 200℃보다 지나치게 높으면 과도한 배향 완화가 일어나고, $(nMD+nTD)/2$ 가 작아져 열팽창계수가 악화된다. 열고정 시간은 0.5~10초의 범위로 행하는 것이 바람직하다. 열고정 처리에서의 이완율(이하, Rxhs라고 약칭하는 경우가 있다)은 이어서 행하는 이완 어닐링 처리의 이완율(이하, Rxa라고 약칭하는 경우가 있다)의 3배 이내가 바람직하다. 이완율이란 처리 전의 폭을 기준으로 해서 처리 후의 폭과의 차에 대한 비율의 값이고, 예를 들면 이완율 2%는 처리 전이 100mm인 경우 2%인 2mm를 이완해서 처리 후는 98mm가 되는 것을 나타낸다. Rxa에 대한 Rxhs가 3배를 초과하면 배향 완화가 지나치게 진행해서 열팽창계수가 악화된다. Rxhs는 0.1~9%인 것이 바람직하다.

[0046] 그 후, 바람직하게는 35℃ 이하, 보다 바람직하게는 25℃ 이하의 온도에서 냉각 후 필름 에지를 제거해 코어 상에 권취한다. 또한, 열치수 안정성을 높이기 위해서 권취된 이축 연신 PET 필름은 바람직하게는 일정한 온도 조건 하에서 장력을 걸어서 반송되고, 분자 구조의 변형을 제거해 열수축률을 저감시키기 위해서 이완 어닐링 처리를 행한다. 이완 어닐링 처리 온도(이하, Ta라고 약칭하는 경우가 있다)는 열고정 온도(Ths)보다 낮은 것이 바람직하고, $(Ths-5) \sim (Ths-15)^\circ C$ 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 $(Ths-7) \sim (Ths-12)^\circ C$ 이다. Ta가 $(Ths-5)^\circ C$ 보다 높으면 열고정 처리에 의해 고정된 구조가 재차 완화되기 쉽고, 열팽창계수가 악화되기 쉽다. Ta가 $(Ths-15)^\circ C$ 보다 낮으면 어닐링 처리에 의한 분자 구조의 변형 제거가 불완전하게 되어 열수축을 저감할 수 없다. 이완 어닐링 처리 시간은 1~120초가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~90초이고, 더욱 바람직하게는 20~60초이다. 이완 어닐링 처리에서의 이완율(Rxa)은 바람직하게는 0.1~3%이고, 보다 바람직하게는 0.1~1%이다. Rxa가 0.1%보다 작으면 이완의 효과가 나타나지 않고, 분자 구조의 변형 제거가 불완전하게 되어 열수축을 저감할 수 없다. Rxa가 3%보다 크면 배향 완화가 지나치게 진행해서 열팽창계수가 악화된다. 필름을 속도 10~300m/min으로 반송하면서 어닐링 처리하여 본 발명의 이축 연신 PET 필름을 얻을 수 있다.

[0047] 본 발명에 있어서는 동시 이축 텐터를 이용한 경우 열고정 후에 이완 어닐링 처리를 행해도 된다.

[0048] 본 발명에 있어서는 PET 필름이나 그 PET 필름 롤에 필요에 따라 성형, 표면 처리, 라미네이트, 코팅, 인쇄, 엠보스 가공 및 에칭 등의 임의의 가공을 행해도 된다.

[0049] (물성의 측정 방법 및 효과의 평가 방법)

[0050] 본 발명에 있어서는 특성값의 측정 방법 및 효과의 평가 방법은 다음과 같다.

[0051] (1) 굴절률

[0052] JIS-K7142(2008년)에 따라서 하기 측정기를 사용해서 측정했다.

[0053] 또한, 본 발명에서 있어서 필름의 nMD, nTD를 구할 때에 필름의 길이 방향, 폭 방향이 기지인 경우는 그것에 근거해 이하의 방법으로 구한다. 한편, 필름의 길이 방향, 폭 방향이 기지가 아닐 경우이고, 필름의 형상이 대략 장방향일 경우는 장변 방향을 길이 방향, 그 직교 방향을 폭 방향으로 간주해서 이하의 방법으로 구해도 된다(필름의 형상이 대략 정방향인 경우는 각 변에 평행한 방향 중 어느 것을 길이 방향, 폭 방향으로 간주해도 된다). 굴절률 이외의 필름의 길이 방향, 폭 방향에 관해 (2) 이하도 마찬가지이다.

[0054] · 장치: 아베굴절계 4T(가부시키가이샤 아타고사제)

[0055] · 광원: 나트륨 D선

[0056] · 측정 온도: 25℃

[0057] · 측정 습도: 65%RH

[0058] · 마운트 액: 요오드화메틸렌, 황요오드화메틸렌

[0059] nMD; 필름 길이 방향의 굴절률

[0060] nTD; 필름 폭 방향의 굴절률

[0061] nZD; 필름 두께 방향의 굴절률

[0062] 길이 방향과 폭 방향의 평균 굴절률= $((nMD+nTD)/2)$.

[0063] 면배향계수(f_n)= $((nMD+nTD)/2)-nZD$.

[0064] (2) 열팽창계수

- [0065] JIS K7197(1991년)에 준거하고, 하기의 조건으로 시료수 3에서 필름의 길이 방향 및 폭 방향 각각에 대해서 측정을 하고, 평균값을 취하고, 길이 방향과 폭 방향의 열팽창계수로 했다.
- [0066] · 측정 장치: 세이코 인스트루먼트사제 "TMA/SS6000"
- [0067] · 시료 사이즈: 폭 4mm, 길이 20mm
- [0068] · 온도 조건: 5℃/min으로 30℃에서부터 175℃로 승온하고, 10분간 유지
- [0069] · 또한 5℃/min으로 175℃에서부터 40℃까지 강온하고, 20분 유지
- [0070] · 하중 조건: 29.4mN 일정
- [0071] 여기에서, 열팽창계수의 측정 범위 온도는 강온 시의 150℃부터 50℃이다.
- [0072] 열팽창계수는 하기 식으로부터 산출했다.
- [0073] 열팽창계수[ppm/℃] = $10^6 \times \{ (150^\circ\text{C 시의 치수}(\text{mm}) - 50^\circ\text{C 시의 치수}(\text{mm})) / 20(\text{mm}) \} / (150^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C})$.
- [0074] (3) 150℃의 온도의 열수축률
- [0075] 하기 장치 및 조건으로 열수축률 측정을 행했다.
- [0076] · 측정 장치: 만능투영기
- [0077] · 자료 사이즈: 시험 길이 150m×폭 10mm
- [0078] · 열처리 장치: 기어(geer) 오븐
- [0079] · 열처리 조건: 150℃, 30분
- [0080] · 산출 방법
- [0081] 열처리 전에 샘플에 100mm의 간격으로 표선을 도시하고, 상기 조건(추 3g, 150℃, 30분)으로 열처리를 행하고, 열처리 후의 표선 간 거리를 측정하고, 가열 전후의 표선 간 거리의 변화로부터 열수축률을 산출하고, 열치수 안정성의 지표로 했다. 측정은 각 필름 모두 길이 방향 및 폭 방향으로 5 샘플 실시해서 평균값으로 평가를 행했다.
- [0082] (4) 용점(Tm), 용점 바로 아래의 미소 용해 피크(T-meta), 결정화도(Xc)
- [0083] JIS K7121-1987에 따라서 시차주사 열량계로서 세이코 인스트루먼트사제 DSC(RDC 220), 데이터 해석 장치로서 같은 회사제 디스크 스테이션(SSC/5200)을 사용하고, 시료 5mg을 알루미늄제 받침 접시 상에서 25℃에서부터 300℃까지 승온 속도 20℃/분으로 승온시켰다. 그때, 관측되는 용해의 흡열 피크의 피크의 열량을 결정 용해 열량, 흡열 피크 온도를 용점(Tm), Tm보다 저온측이고 Tm 근방에 있는(150℃ 이상 Tm 이하) 미소 흡열 피크를 Tmeta로 했다. (또한, Tmeta는 열고정 온도에 대응하는 열 이력 때문에 DSC의 퍼스트런(first run)에서 관측되고, 한번 Tm 이상으로 승온해 열이력을 지운 세컨드 런(second run)에서는 관측되지 않는 것으로부터 확인할 수 있다)
- [0084] 결정화도(Xc)는 결정 용해 열량(ΔHm)과 냉결정화 열량(ΔHc)을 사용하여 하기 식으로부터 산출했다.
- [0085] $Xc = (\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m^0$
- [0086] 여기에서, ΔHm⁰(완전 결정 PET의 용해 열량)은 140.10J/g.
- [0087] (5) 유리전이온도(Tg)
- [0088] 하기 장치 및 조건으로 비열 측정을 행하고, JIS K7121(1987년)에 따라서 결정한다.
- [0089] · 장치: TA Instrument사제 온도 변조 DSC
- [0090] · 측정 조건
- [0091] · 가열 온도: 270~570K(RCS 냉각법)

- [0092] · 온도 교정: 고순도 인듐 및 주석의 용접
- [0093] · 온도 변조 진폭: $\pm 1K$
- [0094] · 온도 변조 주기: 60초
- [0095] · 승온 속도: 2K/분
- [0096] · 시료 중량: 5mg
- [0097] · 시료 용기: 알루미늄제 개방형 용기(22mg)
- [0098] · 참조 용기: 알루미늄제 개방형 용기(18mg)
- [0099] 유리전이온도는 하기 식에 의해 산출한다.
- [0100] 유리전이온도=(외삽 유리전이 개시 온도+외삽 유리전이 종료 온도)/2.
- [0101] (6) 필름의 헤이즈값
- [0102] 필름으로부터 10cm×10cm의 시료를 잘라내고, JIS K7105(1985년)에 근거하고, 전자동 직독 헤이즈 컴퓨터 HGM-2DP[스가시켄키(주)제]를 사용해서 측정했다. 이것을 무작위로 10점 반복해서 측정하고, 그 평균값을 상기 필름의 헤이즈값으로 했다.
- [0103] (7) 열치수 안정성
- [0104] 본 발명의 이축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 폭 100mm×길이 100mm로 잘라내고, 유기 플렉시블 디바이스를 상정하여 하기의 투명 도전층-유기 EL층을 형성하고, 그때의 표면 저항률이나 치수 변화로부터 열치수 안정성을 평가했다.
- [0105] · (투명 도전층)
- [0106] 플라즈마의 방전 전에 챔버 내를 5×10^{-4} Pa까지 배기한 후 챔버 내에 아르곤과 산소를 도입해서 압력을 0.3Pa(산소 분압은 3.7mPa)로 하고, 타겟으로서 산화 주석을 36질량% 함유한 산화인듐(스미토모킨조쿠코우잔사제, 밀도 6.9g/cm³)으로 사용하고, 2W/cm²의 전력 밀도로 전력을 인가해서 직류 마그네트론 스퍼터링법에 의해 막두께 250nm의 ITO로 이루어지는 투명 도전층을 형성했다. 투명 도전층은 이축 방향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 열팽창이 크면 크랙이 생겨 표면 저항률이 저하한다. 하기의 기준을 따라서 평가했다. 평가 C가 불합격이다.
- [0107] AA: 표면 저항률이 30Ω/□ 미만으로 문제없는 투명 도전층이 형성되었다
- [0108] A: 표면 저항률이 30Ω/□ 이상, 50Ω/□ 미만으로 크랙을 포함하는 투명 도전층이 형성되었다
- [0109] B: 표면 저항률이 50Ω/□ 이상, 100Ω/□ 미만으로 크랙이 많은 투명 도전층이 형성되었다
- [0110] C: 표면 저항률이 100Ω/□ 이상이거나, 필름의 길이나 폭 줄어들음으로 투명 도전층을 형성할 수 없었다
- [0111] · (정공 수송층)
- [0112] 폴리에틸렌디옥시티오펜·폴리스티렌술포네이트(PEDOT/PSS, Bayer사제 Bytron P AI 4083)를 순수 65%, 메탄올 5%로 희석한 용액을 정공 수송층 형성용 도포액으로 해서 투명 도전층 상 전체 면(단, 양단의 10mm는 제외한다)에 엑스트루전 도포기를 사용해 건조 후의 두께가 30nm이 되도록 도포했다. 도포 후, 150℃의 온도로 1시간의 건조·가열 처리를 행하여 정공 수송층을 형성했다.
- [0113] · (발광층)
- [0114] 정공 수송층 상에 폴리(N-비닐)카르바졸, 도판트 이리듐 착체 염료[Ir(ppy)₃]를 각각 1질량%, 0.1질량% 포함하는 톨루엔 용액을 엑스트루전 도포법에 의해 제막했다. 120℃의 온도로 1시간 진공 건조하여 막두께 약 50nm의 발광층으로 했다.
- [0115] · (전자 수송층)
- [0116] 발광층 상에 0.5질량%의 전자 수송 재료 트리스(8-히드록시퀴놀린)알루미늄 [Alq₃]을 함유하는 1-부탄올 용액을 마찬가지로 엑스트루전 도포법에 의해 제막했다. 60℃의 온도로 1시간 진공 건조하여 막두께 약 15nm의 전자 수송층으로 했다. 측정 장치에는 만능 투영기를 사용했다. 열치수 안정성을 다음 기준을 따라서 평가했다. 평가 C

가 불합격이다.

- [0117] AA: 길이, 폭 방향 모두 변형량이 200 μ m 미만으로 문제 없이 유기 EL층이 형성되고, 유기 EL층이 문제 없이 발광했다.
- [0118] A: 길이, 폭 방향의 적어도 한쪽의 변형량이 200 μ m 이상, 500 μ m 미만으로 유기 EL층이 형성되고, 유기 EL층에 일부 결함이 보였다.
- [0119] B: 길이, 폭 방향의 적어도 한쪽의 변형량이 500 μ m 이상, 또는 주름의 발생이나 유기 EL층의 도포 불균일이 일어나고, 유기 EL층의 발광에 불균일이나 결함이 보였다.
- [0120] C: 필름의 주름, 겹이나 폭 줄어듦 등으로 유기 EL층을 형성할 수 없었다.
- [0121] (8) 컬성
- [0122] 필름으로부터 10cm×10cm의 시료를 잘라내어 온도 150℃에서 30분간 오븐에 두었다. 그 후, 온도 23℃, 65%RH의 조건으로 30분 방치하고 나서 4모서리의 컬 상태를 관측하고, 4모서리의 휨량(mm)의 평균값을 구하고, 하기의 기준을 따라서 평가했다. 컬은 열팽창계수와 열축축률의 양쪽이 작을수록 양호하게 된다. 평가 C가 불합격이다.
- [0123] AA: 휨량이 2.5mm 미만이다.
- [0124] A: 휨량이 2.5mm 이상, 5mm 미만이다.
- [0125] B: 휨량이 5mm 이상, 10mm 미만이다.
- [0126] C: 휨량이 10mm 이상이다.
- [0127] 실시예
- [0128] 본 발명의 실시형태를 실시예에 근거해서 설명한다.
- [0129] (참고예 1)
- [0130] 테레프탈산 디메틸 194질량부와 에틸렌글리콜 124질량부를 에스테르 교환 반응 장치에 주입하고, 내용물을 140℃의 온도로 가열해서 용해했다. 그 후, 내용물을 교반하면서 아세트산 마그네슘 4수화물 0.3질량부 및 3산화안티몬 0.05질량부를 첨가하고, 이것에 140~230℃의 온도로 메탄올을 유출(留出)하면서 에스테르 교환 반응을 행했다. 이어서, 인산 트리메틸의 5질량% 에틸렌글리콜 용액을 1질량부(인산 트리메틸로서 0.05질량부) 첨가했다. 인산 트리메틸의 에틸렌글리콜 용액을 첨가하면 반응 내용물의 온도가 저하된다. 그래서, 잉여의 에틸렌글리콜을 유출시키면서 반응 내용물의 온도가 230℃의 온도로 복귀할 때까지 교반을 계속했다. 이와 같이 해서, 에스테르 교환 반응 장치 내의 반응 내용물의 온도가 230℃의 온도에 도달한 후 반응 내용물을 중합 장치로 이행했다. 이행 후 반응계를 230℃의 온도로부터 290℃의 온도까지 서서히 승온시킴과 아울러 압력을 0.1kPa까지 내렸다. 최종 온도, 최종 압력 도달까지의 시간은 모두 60분으로 했다. 최종 온도, 최종 압력에 도달한 후 2시간(중합을 시작하고 3시간) 반응시킨 결과, 중합 장치의 교반 토크가 소정의 값(중합 장치의 사양에 따라 구체적인 값은 다르지만, 본 중합 장치에 있어서 고유 점도 0.65의 폴리에틸렌 테레프탈레이트가 나타내는 값을 소정의 값이라고 했다)을 나타냈다. 그래서, 반응계를 질소 퍼지하고 상압으로 되돌려서 중축합 반응을 정지하고, 냉수에 스트랜드 형상으로 토출하고, 즉시 컷팅해서 고유 점도 0.65의 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 PET 펠릿($X_{0.65}$)을 얻었다.
- [0131] (실시예 1)
- [0132] 280℃의 온도로 가열된 압출기에 참고예 1에서 얻어진 고유 점도 0.65의 PET 펠릿($X_{0.65}$)을 180℃의 온도로 3시간 감압 건조한 후에 공급하고, 질소 분위기 하 T다이 구금에 도입했다. 이어서, T다이 구금 내로부터 시트 형상으로 압출해서 용융 단층 시트로 하고, 표면 온도 25℃로 유지된 드럼 상에 정전 인가법으로 밀착 냉각 고화 시켜서 미연신 단층 필름을 얻었다.
- [0133] 이어서, 얻어진 미연신 단층 필름을 가열한 물군으로 예열한 후 88℃의 온도로 4.3배 MD 연신을 행하고, 25℃ 온도의 물군으로 냉각해서 1축 연신 필름을 얻었다. 얻어진 1축 연신 필름의 양단을 클립으로 파지하면서 텐터 내의 95℃ 온도의 예열 존으로 유도하고, 계속해서 연속적으로 90℃ 온도의 가열 존에서 길이 방향에 직각인 폭 방향(TD 방향)으로 4.3배 연신했다. 또한, 계속해서 텐터 내의 열처리 존에서 190℃의 온도로 5초간의 열처리를 실시하고, 또한 190℃의 온도로 2% 폭 방향으로 이완 처리를 행했다. 이어서, 25℃로 균일하게 냉각 후 필름에

지를 제거하고, 코어 상에 권취해서 두께 100 μ m의 이축 연신 필름을 얻었다.

- [0134] 그리고, 온도 180 $^{\circ}$ C에서 필름 속도 30m/min으로 30초간 반송하면서 이완율 1%로 이완 어닐링 처리해 이축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다.
- [0135] 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, 표에 나타내는 바와 같이 열치수 안정성, 컬성이 상당히 우수한 특성을 갖고 있었다.
- [0136] (실시에 2)
- [0137] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, 열처리 온도(Ths라고 하는 경우가 있다)와 어닐링 온도(Ta라고 하는 경우가 있다)가 다소 높기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 (nMD+nTD/2)가 작아지고 열치수 안정성이 우수한 특성을 갖고 있었다.
- [0138] (실시에 3)
- [0139] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, Ths가 다소 높기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 (nMD+nTD/2)가 작아지고 열치수 안정성이 우수한 특성을 갖고 있었다.
- [0140] (실시에 4)
- [0141] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, Ths가 다소 낮기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 nZD가 작아지고 컬성이 우수한 특성을 갖고 있었다.
- [0142] (실시에 5)
- [0143] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, Ths와 Ta가 다소 낮기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 nZD가 작아지고 컬성이 우수한 특성을 갖고 있었다.
- [0144] (실시에 6)
- [0145] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, 이완율(Rxa라고 하는 경우가 있다)이 다소 크기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 (nMD+nTD/2)가 작아지고 열치수 안정성이 우수한 특성을 갖고 있었다.
- [0146] (실시에 7)
- [0147] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, Rxa가 다소 크고, Ths와 Ta가 다소 높기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 (nMD+nTD/2)가 작아지고 다소 열치수 안정성이 떨어지는 특성을 갖고 있었다.
- [0148] (실시에 8)
- [0149] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, Rxa가 다소 크고, Ths가 다소 높기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 (nMD+nTD/2)가 작아지고 다소 열치수 안정성이 떨어지는 특성을 갖고 있었다.
- [0150] (실시에 9)
- [0151] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로

지의 방법으로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, R_{xa} 가 다소 크고, T_{hs} 가 다소 낮기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 $(nMD+nTD/2)$ 가 작아지고 열치수 안정성이 우수한 특성을 갖고 있었다.

[0152] (실시예 10)

[0153] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, R_{xa} 가 다소 크고, T_{hs} 와 T_a 가 다소 낮기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 $(nMD+nTD/2)$ 가 작아지고 열치수 안정성이 우수한 특성을 갖고 있었다.

[0154] (실시예 11)

[0155] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, R_{xa} 가 다소 작기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 nZD 가 작아지고 컬성이 우수한 특성을 갖고 있었다.

[0156] (실시예 12)

[0157] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, R_{xa} 가 다소 작지만, T_a 가 다소 높기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 열치수 안정성, 컬성에 상당히 우수한 특성을 갖고 있었다.

[0158] (실시예 13)

[0159] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, R_{xa} 가 다소 작고, T_a 가 다소 낮기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 nZD 가 작아지고 컬성이 우수한 특성을 갖고 있었다.

[0160] (실시예 14)

[0161] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, R_{xa} 가 다소 작고, T_{hs} 가 다소 높기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 $(nMD+nTD/2)$ 가 작아지고 열치수 안정성이 우수한 특성을 갖고 있었다.

[0162] (실시예 15)

[0163] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, R_{xa} 가 다소 작고, T_{hs} 가 다소 높기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 $(nMD+nTD/2)$ 가 작아지고 열치수 안정성이 우수한 특성을 갖고 있었다.

[0164] (실시예 16)

[0165] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, R_{xa} 가 다소 작고, T_{hs} 가 다소 높기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 $(nMD+nTD/2)$ 가 작아지고 열치수 안정성이 우수한 특성을 갖고 있었다.

[0166] (실시예 17)

[0167] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, R_{xa} 가 다소 작고, T_{hs} 가 다소 낮기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 nZD 가 작아지고 다소 컬성이 떨어지는 특성을 갖고 있었다.

- [0168] (실시예 18)
- [0169] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, R_{xa} 가 다소 작고, T_{hs} 가 다소 낮기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 nZD 가 작아지고 다소 컬성이 떨어지는 특성을 갖고 있었다.
- [0170] (실시예 19)
- [0171] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, R_{xa} 가 다소 작고, T_{hs} 와 T_a 가 다소 낮기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 nZD 가 작아지고 다소 컬성이 떨어지는 특성을 갖고 있었다.
- [0172] (실시예 20)
- [0173] 횡연신 전의 열처리 온도를 90℃로 한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, 횡연신 전의 미결정의 형성이 적어 결정점 효과가 작아지고, 표에 나타내는 바와 같이 $(nMD+nTD/2)$ 가 작아지고 열치수 안정성이 우수한 특성을 갖고 있었다.
- [0174] (실시예 21)
- [0175] 종연신 배율을 3.1배, 횡연신 배율을 3.8배로 하고, 횡연신 전의 열처리 온도를 100℃로 한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, 연신 배율이 낮기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 $(nMD+nTD/2)$ 가 작아지고 다소 열치수 안정성이 떨어지는 특성을 갖고 있었다.
- [0176] (비교예 1)
- [0177] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, R_{xa} 가 제로이기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 nZD 가 범위 밖으로 되고 컬성이 떨어지는 특성을 갖고 있었다.
- [0178] (비교예 2)
- [0179] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, R_{xa} 가 제로이기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 nZD 가 범위 밖으로 되고 컬성이 떨어지는 특성을 갖고 있었다.
- [0180] (비교예 3)
- [0181] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, R_{xa} 가 제로이기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 nZD 가 범위 밖으로 되고 컬성이 떨어지는 특성을 갖고 있었다.
- [0182] (비교예 4)
- [0183] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, R_{xa} 가 제로이기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 nZD 가 범위 밖으로 되고 컬성이 떨어지는 특성을 갖고 있었다.
- [0184] (비교예 5)
- [0185] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레

이트 필름을 평가한 결과, Rxa가 제로이기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 nZD가 범위 밖으로 되고 컬성이 떨어지는 특성을 갖고 있었다.

[0186] (비교예 6)

[0187] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, Rxa가 제로이기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 nZD가 범위 밖으로 되고 컬성이 떨어지는 특성을 갖고 있었다.

[0188] (비교예 7)

[0189] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, Rxa가 제로이기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 nZD가 범위 밖으로 되고 컬성이 떨어지는 특성을 갖고 있었다.

[0190] (비교예 8)

[0191] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, Rxa가 제로이기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 nZD가 범위 밖으로 되고 컬성이 떨어지는 특성을 갖고 있었다.

[0192] (비교예 9)

[0193] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, Rxa가 제로이기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 nZD가 범위 밖으로 되고 컬성이 떨어지는 특성을 갖고 있었다.

[0194] (비교예 10)

[0195] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, Ta가 지나치게 높기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 $(nMD+nTD)/2$ 가 범위 밖으로 되고 열치수 안정성이 떨어지는 특성을 갖고 있었다.

[0196] (비교예 11)

[0197] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, Ths가 지나치게 높기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 $(nMD+nTD)/2$, nZD가 범위 밖으로 되고 열치수 안정성이 떨어지는 특성을 갖고 있었다.

[0198] (비교예 12)

[0199] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, Ths가 지나치게 낮기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 nZD가 범위 밖으로 되고 컬성이 떨어지는 특성을 갖고 있었다.

[0200] (비교예 13)

[0201] 표 1에 나타내는 바와 같이 열고정 처리 조건과 이완 어닐링 처리 조건을 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 얻어진 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 평가한 결과, Ta가 지나치게 낮기 때문에 표에 나타내는 바와 같이 nZD가 범위 밖으로 되고 컬성이 떨어지는 특성을 갖고 있었다.

[0202] 상기 실시예 1~19와 비교예 1~13의 제막 조건, 필름 물성, 평가를 표 1에 정리했다.

[표 1-1]

시료명	제1열 조건			제2열 조건			시온	nZD	fn	T-meta [°C]	M _D [ppm/°C]	TD	150°C 열수 [%]	TD	결정도 (X _c) ^a /fn ^b /X _c		
	T _{ms} [°C]	R _h [%]	R _h s [%]	T _a [°C]	R _x [%]	R _x a [%]											
시료 1	190	2	2	180	1	1	1,6829	1,4957	1,4997	1,4997	190	17	17	0.2	0.2	0.29	0.57
시료 2	200	2	2	195	1	1	1,6883	1,4993	1,5050	1,4993	200	23	23	0.0	0.0	0.32	0.47
시료 3	200	2	2	195	1	1	1,6846	1,4975	1,5027	1,4975	200	20	20	0.1	0.1	0.32	0.41
시료 4	180	2	2	175	1	1	1,6844	1,4938	1,4929	1,4938	180	14	14	0.4	0.4	0.29	0.59
시료 5	180	2	2	190	3	3	1,6583	1,4993	1,5090	1,4993	180	23	23	0.5	0.5	0.28	0.60
시료 6	200	2	2	195	3	3	1,6568	1,5006	1,5190	1,5006	200	25	25	0.0	0.0	0.32	0.47
시료 7	200	2	2	185	3	3	1,6575	1,5006	1,5151	1,5006	200	24	24	0.0	0.0	0.33	0.44
시료 8	180	2	2	175	3	3	1,6598	1,4987	1,5037	1,4987	180	22	22	0.1	0.1	0.32	0.48
시료 9	180	2	2	165	3	3	1,6598	1,4981	1,4997	1,4981	180	21	21	0.2	0.2	0.32	0.50
시료 10	190	2	2	180	0.1	0.1	1,6629	1,4957	1,4996	1,4957	190	17	17	0.4	0.4	0.29	0.57
시료 11	190	2	2	185	0.1	0.1	1,6629	1,4957	1,4973	1,4957	190	17	17	0.3	0.3	0.30	0.57
시료 12	190	2	2	175	0.1	0.1	1,6629	1,4975	1,4943	1,4973	190	17	17	0.5	0.5	0.30	0.51
시료 13	200	2	2	195	0.1	0.1	1,6606	1,4975	1,5037	1,4975	200	20	20	0.1	0.1	0.31	0.51
시료 14	200	2	2	190	0.1	0.1	1,6606	1,4975	1,4973	1,4973	200	20	20	0.2	0.2	0.31	0.52
시료 15	200	2	2	185	0.1	0.1	1,6606	1,4975	1,4973	1,4973	200	20	20	0.3	0.3	0.31	0.52
시료 16	200	2	2	185	0.1	0.1	1,6652	1,4938	1,4924	1,4938	180	14	14	0.7	0.7	0.29	0.60
시료 17	180	2	2	170	0.1	0.1	1,6652	1,4938	1,4916	1,4938	180	14	14	0.8	0.8	0.29	0.60
시료 18	180	2	2	170	0.1	0.1	1,6652	1,4938	1,4916	1,4938	180	14	14	0.9	0.9	0.29	0.60
시료 19	180	2	2	185	0.1	0.1	1,6610	1,4972	1,4932	1,4972	180	14	14	0.1	0.1	0.33	0.60
시료 20	190	2	2	180	0.1	0.1	1,6610	1,4972	1,5022	1,4972	190	20	20	0.1	0.1	0.33	0.60
시료 21	190	2	2	180	0.1	0.1	1,6629	1,4957	1,4997	1,4957	190	17	17	0.0	0.0	0.30	0.55
시료 22	190	2	2	180	0	0	1,6629	1,4957	1,4997	1,4957	190	17	17	1.7	1.7	0.30	0.58
시료 23	190	2	2	175	0	0	1,6629	1,4957	1,4855	1,4957	190	17	17	2.3	2.3	0.30	0.58
시료 24	200	2	2	195	0	0	1,6606	1,4975	1,4899	1,4975	200	20	20	1.0	1.0	0.33	0.52
시료 5	200	2	2	190	0	0	1,6606	1,4975	1,4888	1,4975	200	20	20	1.3	1.3	0.33	0.52
시료 6	200	2	2	185	0	0	1,6606	1,4975	1,4872	1,4975	200	20	20	1.7	1.7	0.33	0.52
시료 7	180	2	2	175	0	0	1,6652	1,4938	1,4839	1,4938	180	14	14	2.7	2.7	0.30	0.60
시료 8	180	2	2	170	0	0	1,6652	1,4938	1,4839	1,4938	180	14	14	3.0	3.0	0.30	0.60
시료 9	180	2	2	165	0	0	1,6652	1,4938	1,4817	1,4938	180	14	14	3.2	3.2	0.30	0.60
시료 10	200	2	2	200	0.1	0.1	1,6540	1,5028	1,5084	1,5028	200	26	26	0.0	0.0	0.36	0.41
시료 11	205	2	2	195	0.1	0.1	1,6532	1,5034	1,5096	1,5034	205	27	27	0.0	0.0	0.36	0.40
시료 12	175	2	2	165	0.1	0.1	1,6606	1,4975	1,4897	1,4975	175	20	20	1.1	1.1	0.33	0.52
시료 13	180	2	2	180	0.1	0.1	1,6598	1,4981	1,4888	1,4981	180	21	21	1.3	1.3	0.33	0.51

[표 1-1]

[0203]

[0204]

[0205] [표 1-2]

	평가			컬성		
	열치수 안정성 표면 저항률 [Ω/\square]	평가	변형량 [μm]	평가	휨량 [mm]	평가
실시예 1	28	AA	196	AA	1.5	AA
실시예 2	45	A	39	AA	3.3	A
실시예 3	32	A	98	AA	2.2	AA
실시예 4	25	AA	392	A	2.3	AA
실시예 5	25	AA	490	A	2.7	A
실시예 6	45	A	39	AA	3.3	A
실시예 7	80	B	10	AA	4.2	A
실시예 8	60	B	20	AA	3.7	A
실시예 9	40	A	98	AA	3.3	A
실시예 10	35	A	196	AA	3.7	A
실시예 11	28	AA	392	A	3.4	A
실시예 12	28	AA	294	A	2.4	AA
실시예 13	28	AA	490	A	4.4	A
실시예 14	32	A	98	AA	2.2	AA
실시예 15	32	A	196	AA	3.2	A
실시예 16	32	A	294	A	4.1	A
실시예 17	25	AA	686	B	4.6	A
실시예 18	25	AA	784	B	5.6	B
실시예 19	25	AA	882	B	6.6	B
실시예 20	32	A	98	AA	2.2	A
실시예 21	80	B	29	AA	4.4	A
비교예 1	형성불가	C	형성불가	C	19	C
비교예 2	형성불가	C	형성불가	C	16	C
비교예 3	형성불가	C	형성불가	C	22	C
비교예 4	32	A	형성불가	C	11	C
비교예 5	32	A	형성불가	C	14	C
비교예 6	형성불가	C	형성불가	C	18	C
비교예 7	형성불가	C	형성불가	C	24	C
비교예 8	형성불가	C	형성불가	C	27	C
비교예 9	형성불가	C	형성불가	C	29	C
비교예 10	105	C	34	AA	5.0	B
비교예 11	150	C	29	AA	5.5	B
비교예 12	32	A	형성불가	C	12	C
비교예 13	35	A	형성불가	C	14	C

[0206]

[0207] <산업상의 이용 가능성>

[0208]

본 발명의 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은 열치수 안정성, 컬성이 우수한 플렉시블 디바이스용 기재 필름에 적용할 수 있다. 그 때문에 유기 EL 디스플레이, 전자 페이퍼, 유기 EL 조명, 유기 태양 전지 및 색소 증감형 태양 전지 등을 얻기 위해서 이용될 가능성이 있다.