

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-196809

(P2012-196809A)

(43) 公開日 平成24年10月18日(2012.10.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B29C 55/12 (2006.01)	B29C 55/12	4F071
C08J 5/18 (2006.01)	C08J 5/18 C F D	4F210
B29K 67/00 (2006.01)	B29K 67:00	
B29L 7/00 (2006.01)	B29L 7:00	

審査請求 未請求 請求項の数 24 O L (全 36 頁)

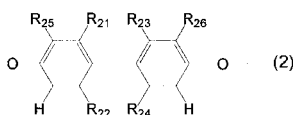
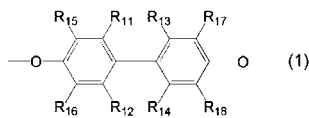
(21) 出願番号 特願2011-61203 (P2011-61203)
 (22) 出願日 平成23年3月18日 (2011.3.18)

(71) 出願人 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100083116
 弁理士 松浦 憲三
 (72) 発明者 油屋 吉宏
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
 富士フイルム株式会社内
 (72) 発明者 狩野 賢志
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
 富士フイルム株式会社内
 Fターム(参考) 4F071 AA45 AH19 BB08 BC01
 4F210 AA26 AA27 AE03 AG01 AH33
 AR06 AR12 AR20 QA02 QA03
 QC05 QC06 QC07 QD13 QD25
 QW05 QW07

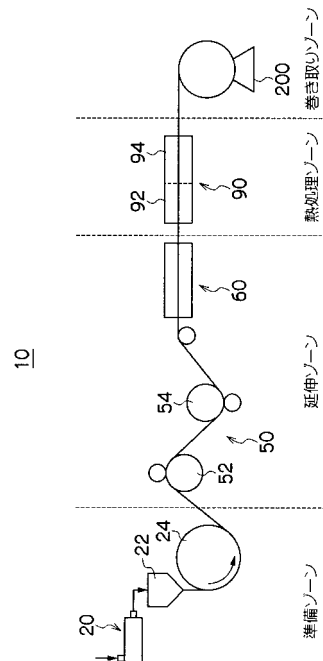
(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂フィルムの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐熱性ポリエステルフィルム製造方法の提供。
 【解決手段】一般式1と一般式2のポリエステルを(Tg - 20)以上(Tg + 35)以下で縦横に1.15倍以上1.30倍以下で二軸延伸する。熱処理は(Tg - 30)以上(Tg - 10)以下で横両端部の熱処理を行う第1の熱処理と、より温度が低くかつ(Tg - 50)以上(Tg - 30)以下で、横端部を把持しないで熱処理を行う第2の熱処理工程。



【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式(1)で表される構造および一般式(2)で表される構造を含有するポリエステル樹脂を準備する工程と、

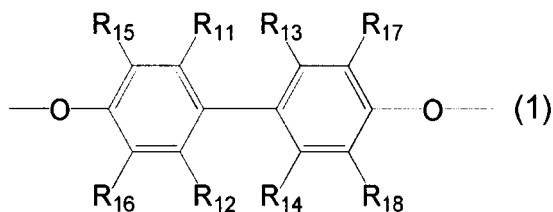
($T_g - 20$)以上($T_g + 35$)以下の温度範囲で前記ポリエステル樹脂を縦方向および横方向にそれぞれ1.15倍以上1.30倍以下で延伸する二軸延伸工程と、

前記延伸されたポリエステル樹脂を熱処理する熱処理工程を備え、

該熱処理工程が、($T_g - 30$)以上($T_g - 10$)以下の温度範囲で、前記延伸されたポリエステル樹脂の横方向の両端部を一定間隔で把持しながら熱処理を行う第1の熱処理工程と、前記第1の熱処理工程に引き続いて、前記第1の熱処理工程より温度が低く、かつ($T_g - 50$)以上($T_g - 30$)以下の温度範囲で、前記延伸されたポリエステル樹脂の横方向の端部を把持しないで熱処理を行う第2の熱処理工程とを備える、ポリエステル樹脂フィルムの製造方法。

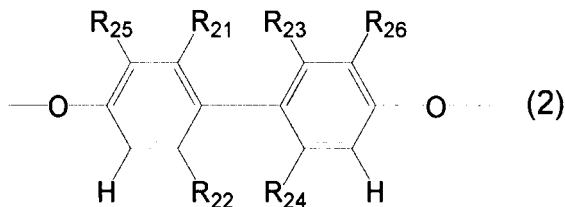
(T_g : ポリエステル樹脂のガラス転移温度)

【化 1】



(一般式(1)中、 $R_{11} \sim R_{14}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 $R_{15} \sim R_{18}$ はそれぞれ独立に置換基を表す。)

【化 2】



(一般式(2)中、 $R_{21} \sim R_{26}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、前記 $R_{21} \sim R_{26}$ のうち少なくとも一つは置換基を表す。)

【請求項 2】

前記一般式(1)において、前記 $R_{15} \sim R_{18}$ がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基である請求項1に記載のポリエステル樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 3】

前記一般式(1)において、前記 $R_{15} \sim R_{18}$ がそれぞれ独立にフッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基またはメトキシ基である請求項1に記載のポリエステル樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 4】

前記一般式(2)において、前記 $R_{21} \sim R_{26}$ がそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基である請求項1から3の何れか記載のポリエステル樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 5】

前記一般式(2)において、前記 $R_{21} \sim R_{26}$ がそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、臭素原子、塩素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基またはメトキシ基である請求項1から3の何れか記載のポリエステル樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 6】

下記一般式(3)で表される構造を含有する請求項1から5の何れか記載のポリエス

10

20

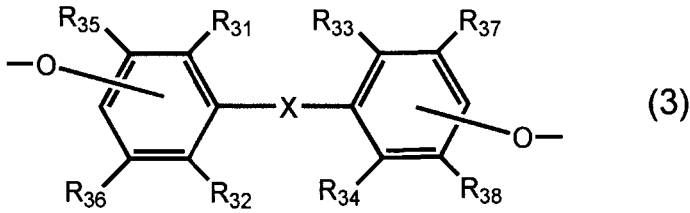
30

40

50

ル樹脂フィルムの製造方法。

【化 3】



(一般式(3)中、 $R^{31} \sim R^{38}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。Xは置換基を有していてもよく、環構造の一部でもよい連結基を表し、その場合は $R^{31} \sim R^{34}$ の少なくとも一つ結合して環構造を形成してもよい。)

10

【請求項 7】

下記式(A)を満たす請求項6に記載のポリエステル樹脂フィルムの製造方法。

$$0.2 \quad (a + b) / (a + b + c) \quad 0.9$$

(式(A)中、aはポリエステル樹脂における前記一般式(1)で表される構造の含有率(単位:モル%)を表し、bはポリエステル樹脂における前記一般式(2)で表される構造の含有率(単位:モル%)を表し、cはポリエステル樹脂における前記一般式(3)で表される構造の含有率(単位:モル%)を表す。)

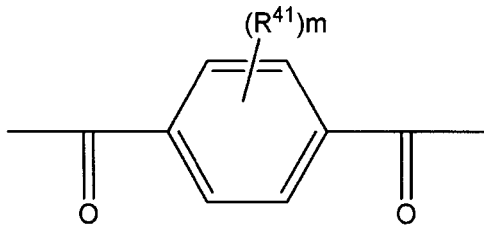
【請求項 8】

下記一般式(4)で表される構造を含有する請求項1から7の何れか記載のポリエステル樹脂フィルムの製造方法。

20

【化 4】

一般式(4)



30

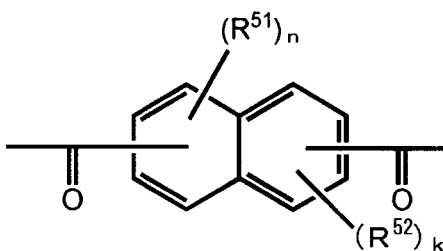
(一般式(4)中、 R^{41} はそれぞれ独立に置換基を表し、mは0~3の整数を表す。)

【請求項 9】

下記一般式(5)で表される構造を含有する請求項1から8の何れか記載のポリエステル樹脂フィルムの製造方法。

【化 5】

一般式(5)



40

(一般式(5)中、 R^{51} および R^{52} はそれぞれ独立に置換基を表し、nおよびkはそれぞれ独立に0~3の整数を表す。)

【請求項 10】

前記二軸延伸工程において、10Mpa以上80Mpaの張力で前記ポリエステル樹脂を縦方向および横方向に延伸する請求項1から9の何れか記載のポリエステル樹脂フィルムの製造方法。

50

【請求項 1 1】

前記二軸延伸工程において、 $(T_g + 10)$ 以上 $(T_g + 25)$ 以下の温度範囲で、 20 Mpa 以上 50 Mpa の張力で前記ポリエステル樹脂を縦方向および横方向にそれぞれ 1.20 倍以上 1.25 倍以下で延伸する請求項 1 から 1 0 の何れか記載のポリエステル樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 1 2】

前記二軸延伸工程において、前記ポリエステル樹脂を逐次的にまたは同時に縦方向および横方向に延伸する請求項 1 から 1 1 の何れか記載のポリエステル樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 1 3】

前記第 1 の熱処理工程において、前記延伸されたポリエステル樹脂の幅方向を、テンターを用いて把持する請求項 1 から 1 2 の何れか記載のポリエステル樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 1 4】

前記第 2 の熱処理工程において、前記延伸されたポリエステル樹脂をローラで支持することにより、前記延伸されたポリエステル樹脂の横方向の端部を把持しないで熱処理を行う請求項 1 から 1 3 の何れか記載のポリエステル樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 1 5】

前記第 2 の熱処理工程において、前記延伸されたポリエステル樹脂を空気浮上させることにより、前記延伸されたポリエステル樹脂の幅方向を把持しないで熱処理を行う請求項 1 から 1 4 の何れか記載のポリエステル樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 1 6】

前記ポリエステル樹脂を準備する工程において、前記ポリエステル樹脂を溶融製膜法および溶液流延法の何れかの方法で準備する請求項 1 から 1 5 の何れか記載のポリエステル樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 1 7】

前記熱処理工程を経たポリエステル樹脂フィルムが 30 ppm/K 以下の線熱膨張係数を有する請求項 1 から 1 6 の何れか記載のポリエステル樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 1 8】

前記熱処理工程を経たポリエステル樹脂フィルムが、 200 、 60 分で 30 ppm 以下の熱収縮率を有する請求項 1 7 に記載のポリエステル樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 1 9】

前記熱処理工程を経たポリエステル樹脂フィルムが 20 ppm/K 以下の線熱膨張係数と、 200 、 60 分で 20 ppm 以下の熱収縮率とを有する請求項 1 8 に記載のポリエステル樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 2 0】

前記熱処理工程において、延伸されたポリエステル樹脂の応力が実質的に一定となるまで前記第 1 の熱処理工程を行う請求項 1 から 1 9 の何れか記載のポリエステル樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 2 1】

請求項 1 ~ 2 0 のポリエステル樹脂フィルムの製造方法により製造されたポリエステル樹脂フィルムであって、 20 ppm/K 以下の線熱膨張係数と、 200 、 60 分で 20 ppm 以下の熱収縮率とを有し、可視光透過率が 90% 以上であるポリエステル樹脂フィルム。

【請求項 2 2】

ガスバリア層を有する請求項 2 1 に記載のポリエステル樹脂フィルム。

【請求項 2 3】

透明導電層を有する請求項 2 1 または 2 2 に記載のポリエステル樹脂フィルム。

【請求項 2 4】

請求項 2 1 から 2 3 の何れか記載のポリエステル樹脂フィルムを備える太陽電池。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はポリエステル樹脂フィルムの製造方法に関し、特に、二軸延伸および熱処理されたポリエステル樹脂フィルムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

無機ガラス材料は、透明性および耐熱性に優れ、かつ光学異方性も小さいことから、透明材料として広く使用されている。しかし、無機ガラスは成形しにくく、その比重が大きく、かつ脆いという性質を有する。そのため、成形されたガラス製品は重く、破損しやすい等の欠点を有している。

10

【0003】

このような欠点から、無機ガラス材料に代替する樹脂材料の開発が進められている。無機ガラス材料の代替を目的とした樹脂材料として、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート等が知られている。これらの樹脂材料は、軽量であり、力学特性に優れ、さらに加工性にも優れている。そのためこれらの樹脂材料はレンズやフィルムなどの様々な用途に使用されている。

【0004】

近年、ディスプレイ基板をガラスから樹脂へ代替することが検討されている。特に、ITO（酸化インジウムスズ）を形成できる樹脂基板が求められている。その理由は、樹脂基板を使用することにより、ディスプレイ基板を軽量化および薄膜化でき、またディスプレイ基板の耐衝撃性を上げることができるからである。ガラス基板を樹脂基板に代替するためには、樹脂基板には耐熱性が求められる（およそ150 から250）。また、樹脂基板を加熱しながらディスプレイ基板を製造する場合、特にITOを形成した後に樹脂基板をアニールする場合、寸法安定性の観点から樹脂基板には低い線熱膨張係数が求められている。

20

【0005】

耐熱性と低い線熱膨張係数を有する樹脂材料を実現するため、特許文献1は、芳香族ジオール（その中でも特にピフェール）とジカルボン酸のポリアリレート構造とを有する樹脂を用いた低い線熱膨張係数を有するフィルムを開示する。

30

【0006】

しかしながら、特許文献1に記載の製造方法では、二軸に延伸された樹脂を250の窒素雰囲気中で24時間の熱処理を行い、樹脂を熱緩和している。熱処理に多くの時間を費やしているので、製造適正が問題となっている。さらに、長時間の熱処理をフィルムに実施すると、製造適正の問題に加えて、フィルムが酸化されてしまい、透過率が低下してしまう可能性がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2007-254663号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は上述の前記課題を解決するためになされたもので、製造適正が改善されたポリエステル樹脂フィルムの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、3,3',5,5'-に少なくとも置換基を有する4,4'-ピフェノールを用い複数のピフェノールユニットを導入することによる併用効果に注目して、その製造条件について鋭意研究を重ねた結果、線熱膨張係数を低下することができ、かつ製造

50

適正を改善できるポリエステル樹脂フィルムの製造方法を見出し、本発明に至った。

【0010】

本発明のポリエステル樹脂フィルムの製造方法は、一般式(1)で表される構造および一般式(2)で表される構造を含有するポリエステル樹脂を準備する工程と、(Tg - 20)以上(Tg + 35)以下の温度範囲で前記ポリエステル樹脂を縦方向および横方向にそれぞれ1.15倍以上1.30倍以下で延伸する二軸延伸工程と、前記延伸されたポリエステル樹脂を熱処理する熱処理工程を備え、該熱処理工程が、(Tg - 30)以上(Tg - 10)以下の温度範囲で、前記延伸されたポリエステル樹脂の横方向の両端部を一定間隔で把持しながら熱処理を行う第1の熱処理工程と、前記第1の熱処理工程に引き続いて、前記第1の熱処理工程より温度が低く、かつ(Tg - 50)以上(Tg - 30)以下の温度範囲で、前記延伸されたポリエステル樹脂の横方向の端部を把持しないで熱処理を行う第2の熱処理工程とを備える。

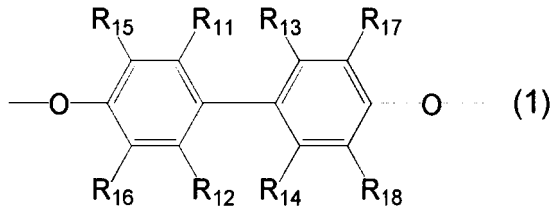
10

【0011】

(Tg: ポリエステル樹脂のガラス転移温度)

【0012】

【化1】



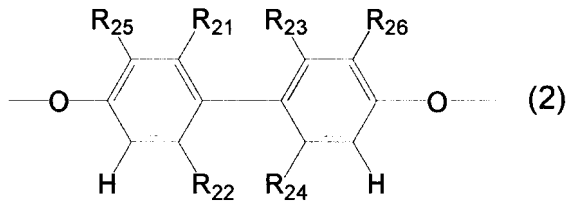
20

【0013】

(一般式(1)中、R₁₁ ~ R₁₄はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R₁₅ ~ R₁₈はそれぞれ独立に置換基を表す。)

【0014】

【化2】



30

【0015】

(一般式(2)中、R₂₁ ~ R₂₆はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、前記R₂₁ ~ R₂₆のうち少なくとも一つは置換基を表す。)

一般式(1)で表される構造および一般式(2)で表される構造を含有するポリエステル樹脂を使用した。その結果、(Tg - 20)以上(Tg + 35)以下の温度範囲で縦方向および横方向にそれぞれ1.15倍以上1.30倍以下の低い延伸倍率でポリエステル樹脂を二軸延伸することで、分子鎖を二次元に容易に配向制御することができる。分子鎖を二次元に配向制御することにより、ポリエステル樹脂フィルムの線熱膨張係数を小さくできる。また、延伸倍率が小さいので、ポリエステル樹脂に残留する応力は小さくなる。応力を除去するための熱処理(熱緩和)時間を短くできる。

40

【0016】

延伸されたポリエステル樹脂に、第1の熱処理工程これに続く第2の熱処理工程を含む熱処理工程で、熱緩和処理を行う。第1の熱処理工程では、(Tg - 30)以上(Tg - 10)以下の温度範囲で、前記延伸されたポリエステル樹脂の横方向の両端部を一定間隔で把持しながら熱処理を行う。これにより、ポリエステル樹脂が収縮するのを防止することができる。第2の熱処理工程では、(Tg - 50)以上(Tg - 30)未満の温度範囲で、前記延伸されたポリエステル樹脂の横方向の端部を把持しないで熱処理を行

50

う。これにより、残留応力を小さくすることができる。端部を把持しながら熱処理した後、把持しないで熱処理を行うことにより、残留応力を緩和させる。2段階の熱処理を行うことにより、ポリエステル樹脂フィルムの熱収縮率を小さくできる。

【0017】

熱処理時間を短くできるので、酸化によるポリエステル樹脂フィルムの着色や表面の荒れ、ポリエステル樹脂フィルムのカール等を防止できる。

【0018】

本発明のポリエステル樹脂フィルムの製造方法は、好ましくは、前記一般式(1)において、前記 $R^{15} \sim R^{18}$ がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基である。

10

【0019】

本発明のポリエステル樹脂フィルムの製造方法は、好ましくは、前記一般式(1)において、前記 $R^{15} \sim R^{18}$ がそれぞれ独立にフッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基またはメトキシ基である。

【0020】

本発明のポリエステル樹脂フィルムの製造方法は、好ましくは、前記一般式(2)において、前記 $R^{21} \sim R^{26}$ がそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基である。

【0021】

本発明のポリエステル樹脂フィルムの製造方法は、好ましくは、前記一般式(2)において、前記 $R^{21} \sim R^{26}$ がそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、臭素原子、塩素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基またはメトキシ基である。

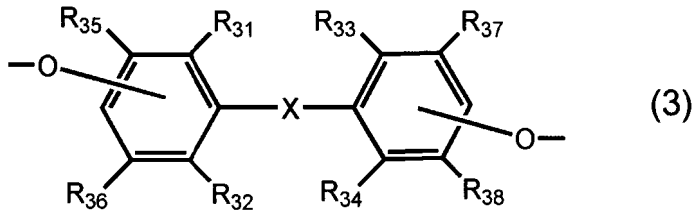
20

【0022】

本発明のポリエステル樹脂フィルムの製造方法は、好ましくは、下記一般式(3)で表される構造を含有する。

【0023】

【化3】



30

【0024】

(一般式(3)中、 $R^{31} \sim R^{38}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。Xは置換基を有していてもよく、環構造の一部でもよい連結基を表し、その場合は $R^{31} \sim R^{34}$ の少なくとも一つ結合して環構造を形成してもよい。)

本発明のポリエステル樹脂フィルムの製造方法は、好ましくは、下記式(A)を満たす。

【0025】

$$0.2 \leq (a + b) / (a + b + c) \leq 0.9$$

40

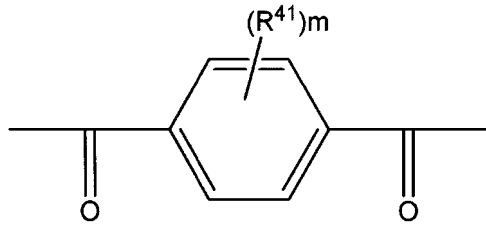
(式(A)中、aはポリエステル樹脂における前記一般式(1)で表される構造の含有率(単位:モル%)を表し、bはポリエステル樹脂における前記一般式(2)で表される構造の含有率(単位:モル%)を表し、cはポリエステル樹脂における前記一般式(3)で表される構造の含有率(単位:モル%)を表す。)

本発明のポリエステル樹脂フィルムの製造方法は、好ましくは、下記一般式(4)で表される構造を含有する。

【0026】

【化 4】

一般式 (4)



【 0 0 2 7 】

10

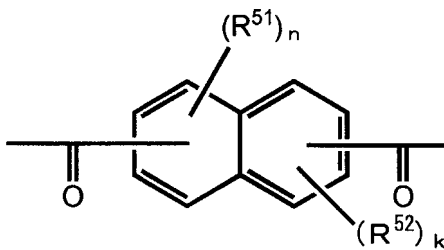
(一般式 (4) 中、 R^{41} はそれぞれ独立に置換基を表し、 m は 0 ~ 3 の整数を表す。)

本発明のポリエステル樹脂フィルムの製造方法は、好ましくは、下記一般式 (5) で表される構造を含有する。

【 0 0 2 8 】

【化 5】

一般式 (5)



20

【 0 0 2 9 】

(一般式 (5) 中、 R^{51} および R^{52} はそれぞれ独立に置換基を表し、 n および k はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表す。)

本発明のポリエステル樹脂フィルムの製造方法は、好ましくは、前記二軸延伸工程において、10 Mpa 以上 80 Mpa の張力で前記ポリエステル樹脂を縦方向および横方向に延伸する。

30

【 0 0 3 0 】

本発明のポリエステル樹脂フィルムの製造方法は、好ましくは、前記二軸延伸工程において、 $(Tg + 10)$ 以上 $(Tg + 25)$ 以下の温度範囲で、20 Mpa 以上 50 Mpa の張力で前記ポリエステル樹脂を縦方向および横方向にそれぞれ 1.20 倍以上 1.25 倍以下で延伸する。

【 0 0 3 1 】

本発明のポリエステル樹脂フィルムの製造方法は、好ましくは、前記二軸延伸工程において、前記ポリエステル樹脂を逐次的にまたは同時に縦方向および横方向に延伸する。

【 0 0 3 2 】

本発明のポリエステル樹脂フィルムの製造方法は、好ましくは、前記第 1 の熱処理工程において、前記延伸されたポリエステル樹脂の幅方向を、テンターを用いて把持する。

40

【 0 0 3 3 】

本発明のポリエステル樹脂フィルムの製造方法は、好ましくは、前記第 2 の熱処理工程において、前記延伸されたポリエステル樹脂をローラで支持することにより、前記延伸されたポリエステル樹脂の横方向の端部を把持しないで熱処理を行う。

【 0 0 3 4 】

本発明のポリエステル樹脂フィルムの製造方法は、好ましくは、前記第 2 の熱処理工程において、前記延伸されたポリエステル樹脂を空気浮上させることにより、前記延伸されたポリエステル樹脂の幅方向を把持しないで熱処理を行う。

【 0 0 3 5 】

50

本発明のポリエステル樹脂フィルムの製造方法は、好ましくは、前記ポリエステル樹脂を準備する工程において、熔融製膜法および溶液流延法の何れかの方法で前記ポリエステル樹脂を準備する。

【0036】

本発明のポリエステル樹脂フィルムの製造方法は、好ましくは、前記熱処理工程を経たポリエステル樹脂フィルムが30 ppm / K以下の線熱膨張係数を有する。

【0037】

本発明のポリエステル樹脂フィルムの製造方法は、好ましくは、200、60分で30 ppm以下の熱収縮率を有する。

【0038】

本発明のポリエステル樹脂フィルムの製造方法は、好ましくは、前記熱処理工程を経たポリエステル樹脂フィルムが20 ppm / K以下の線熱膨張係数と、200、60分で20 ppm以下の熱収縮率とを有する。

【0039】

本発明のポリエステル樹脂フィルムの製造方法は、好ましくは、前記熱処理工程において、延伸されたポリエステル樹脂の応力が実質的に一定となるまで前記第1の熱処理工程を行う。

【0040】

本発明のポリエステル樹脂フィルムは、前記ポリエステル樹脂フィルムの製造方法により製造されたポリエステル樹脂フィルムであって、20 ppm / K以下の線熱膨張係数と、200、60分で20 ppm以下の熱収縮率とを有し、可視光透過率が90%以上である。

【0041】

本発明のポリエステル樹脂フィルムは、好ましくは、ガスバリア層を有する。

【0042】

本発明のポリエステル樹脂フィルムは、好ましくは、透明導電層を有する。

【0043】

本発明の太陽電池は、前記ポリエステル樹脂フィルムを備える。

【発明の効果】

【0044】

本発明によれば、ポリエステル樹脂フィルムの製造方法の製造適正を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】製造ラインの一例を示す構成図。

【図2】溶液流延法を実施するための装置の一例を示す構成図。

【図3】同時延伸するための装置の一例を示す構成図。

【図4】熱処理装置の一例を示す構成図。

【図5】実施例の条件と結果を示す表図。

【発明を実施するための形態】

【0046】

以下添付図面に従って本発明の好ましい実施の形態について説明する。本発明は以下の好ましい実施の形態により説明されるが、本発明の範囲を逸脱することなく、多くの手法により変更を行うことができ、本実施の形態以外の他の実施の形態を利用することができる。したがって、本発明の範囲内における全ての変更が特許請求の範囲に含まれる。

【0047】

[ポリエステル樹脂]

ポリエステル樹脂は、一般式(1)で表される構造および一般式(2)で表される構造を含有する。

【0048】

10

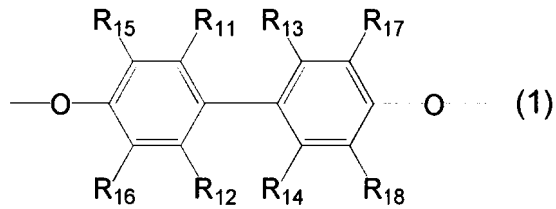
20

30

40

50

【化1】



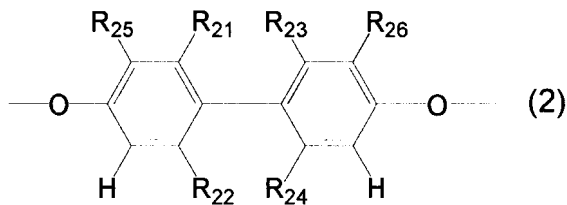
【0049】

(一般式(1)中、 $R_{11} \sim R_{14}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 $R_{15} \sim R_{18}$ はそれぞれ独立に置換基を表す。)

10

【0050】

【化2】



【0051】

(一般式(2)中、 $R_{21} \sim R_{26}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、前記 $R_{21} \sim R_{26}$ のうち少なくとも一つは置換基を表す。)

20

一般式(1)で表される構造と一般式(2)で表される構造とを含有するので、小さい延伸倍率の二軸延伸で分子鎖を配向制御できる。その結果、ポリエステル樹脂の線熱膨張係数を小さくできる。

【0052】

ポリエステル樹脂中は、主鎖にエステル結合を含有する。一般式(1)で表される構造および一般式(2)で表される構造などの芳香族ジオール由来の構造に加えて、多価カルボン酸(好ましくはジカルボン酸)由来の構造を有しており、両者がエステル結合によって連結された構造を有する。

【0053】

以下、樹脂の構造と機能の関係について、その他有していることが好ましい構造と併せて一般式(1)から順に説明する。

30

【0054】

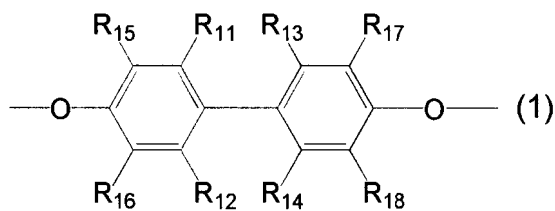
[芳香族ジオール由来の構造]

(一般式(1)で表される構造)

【0055】

【化8】

一般式(1)



40

【0056】

前記一般式(1)中、 $R^{11} \sim R^{14}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 $R^{15} \sim R^{18}$ はそれぞれ独立に置換基を表す。

【0057】

前記一般式(1)中、 $R^{15} \sim R^{18}$ で表される好ましい置換基としては、アルキル基(炭

50

素数 1 ~ 10 が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基など)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など)、アリール基(炭素数 6 ~ 20 が好ましく、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基など)、アルコキシ基(炭素数 1 ~ 10 が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基など)、アシル基(炭素数 2 ~ 10 が好ましく、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基など)、アシルアミノ基(炭素数 1 ~ 10 が好ましく、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基など)、ニトロ基、シアノ基およびこれらを組み合わせた基などが挙げられる。

【0058】

前記 $R^{15} \sim R^{18}$ は、より好ましくはアルキル基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基であり、特に好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基であり、より特に好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、フェニル基またはメトキシ基であり、さらに特に好ましくはフッ素原子、塩素原子、メチル基、エチル基、フェニル基またはメトキシ基である。有機溶媒への溶解性、溶融製膜性と耐熱性のバランスのとれた Tg の範囲への調節、線熱膨張係数および透明性を全て満足するという観点から、メチル基が好ましい。

10

【0059】

[3] 前記一般式(1)において、前記 $R^{15} \sim R^{18}$ がそれぞれ独立であることを特徴とする[1]に記載のポリエステル樹脂。

【0060】

また、前記 $R^{15} \sim R^{18}$ はそれぞれ独立に異なる置換基であっても、全て同一の置換基であってもよいが、 $R^{15} \sim R^{18}$ が全て同一の置換基であることが高 Tg 化の観点から好ましい。

20

【0061】

前記一般式(1)において、前記 $R^{11} \sim R^{14}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。前記 $R^{11} \sim R^{14}$ が表す置換基の好ましい例としては、前記 $R^{15} \sim R^{18}$ で表される置換基の好ましい例と同様のものを挙げることができる。前記 $R^{11} \sim R^{14}$ は、より好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基であり、特に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基であり、より特に好ましくは水素原子、フッ素原子、塩素原子またはメチル基である。有機溶媒への溶解性、溶融製膜性と耐熱性のバランスのとれた Tg の範囲への調節、線熱膨張係数および透明性を全て満足するという観点から、前記 $R^{11} \sim R^{14}$ は水素原子またはメチル基であることが好ましい。

30

【0062】

前記一般式(1)中、 $R^{11} \sim R^{14}$ の少なくとも1つがアルキル基である場合は、そのうちの2つがアルキル基(好ましくはメチル基)であり、残りの2つが水素原子であることが好ましい。また、その場合、2つの置換基の位置は、 R^{11} と R^{14} の2ヶ所、または、 R^{12} と R^{13} の2ヶ所であることが好ましい。一方、 $R^{11} \sim R^{14}$ の少なくとも1つがハロゲン原子である場合は、全て同一のハロゲン原子(好ましくは、フッ素原子または塩素原子)であることが好ましい。

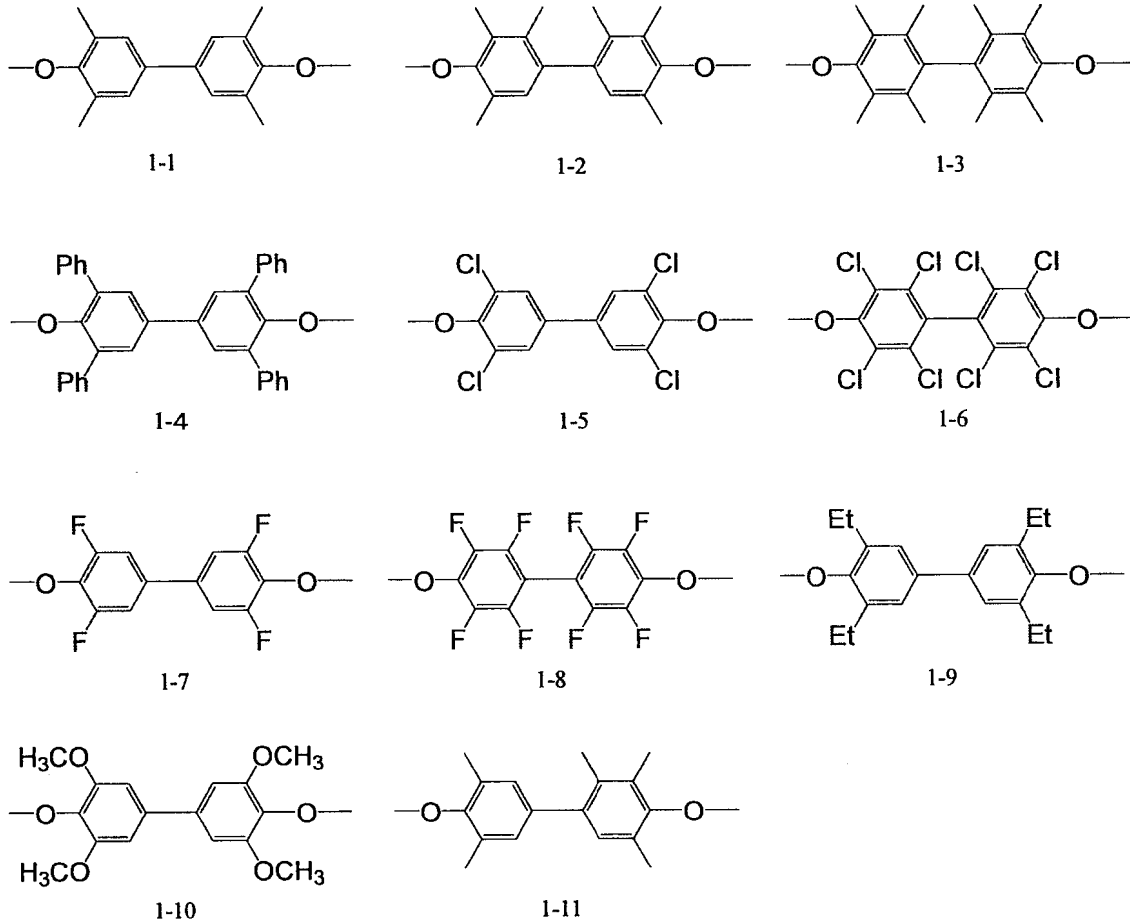
40

【0063】

以下に一般式(1)の具体例を示すが、本発明で用いることができる一般式(1)で表される構造はこれらに限定されるものではない。

【0064】

【化 9】



10

20

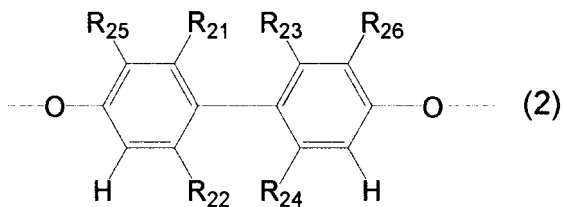
【 0 0 6 5 】

(一般式(2)で表される構造)

本実施形態のポリエステル樹脂フィルムは、一般式(2)で表される構造を含有する。

【 0 0 6 6 】

【化 1 0】



30

【 0 0 6 7 】

(一般式(2)中、 $R^{21} \sim R^{26}$ は水素原子または置換基を表し、前記 $R^{21} \sim R^{26}$ のうち少なくとも一つは置換基を表す。)

40

前記 $R^{21} \sim R^{26}$ が表す置換基の好ましい例としては、前記一般式(1)における前記 $R^{15} \sim R^{18}$ で表される置換基の好ましい例と同様のものを挙げることができる。

【 0 0 6 8 】

前記 $R^{21} \sim R^{26}$ は、より好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基であり、特に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基であり、より特に好ましくは水素原子、フッ素原子、臭素原子、塩素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基またはメトキシ基であり、さらに好ましくは水素原子、メチル基またはフェニル基である。

【 0 0 6 9 】

前記一般式(2)中、 $R^{21} \sim R^{26}$ のうち、2つが置換基であり、残りの4つが水素原子

50

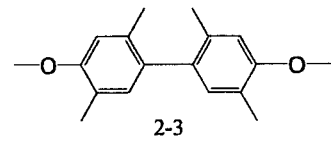
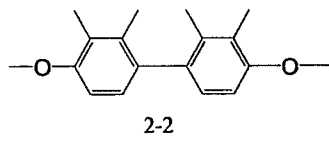
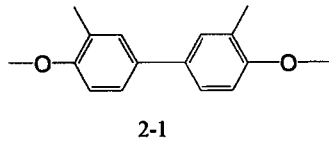
であることが好ましい。また、その場合、2つの置換基の位置は、 R^{21} と R^{24} の2ヶ所、または、 R^{25} と R^{26} の2ヶ所であることが好ましい。

【0070】

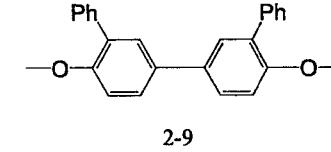
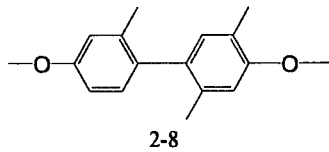
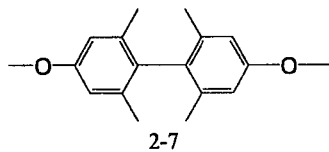
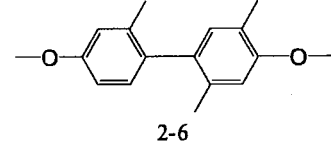
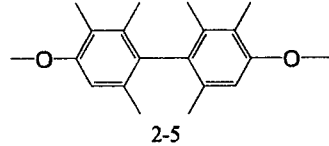
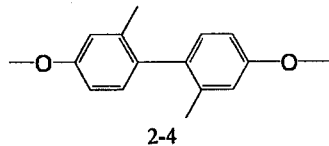
以下に一般式(2)で表される構造の具体例を示すが、本発明で用いることができる一般式(2)で表される構造はこれらに限定されるものではない。

【0071】

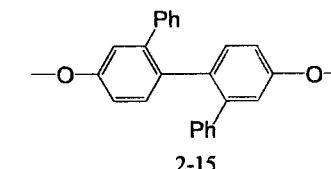
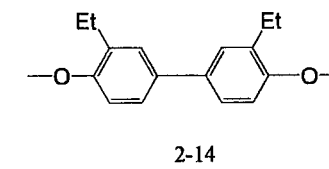
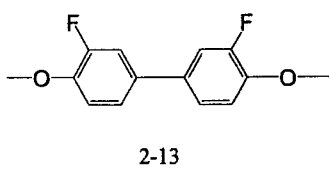
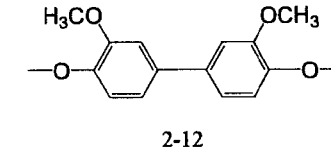
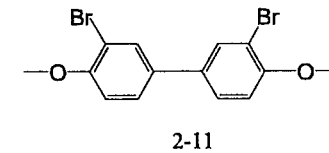
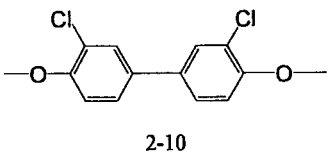
【化11】



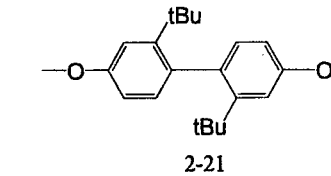
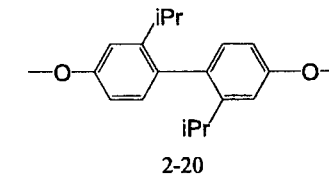
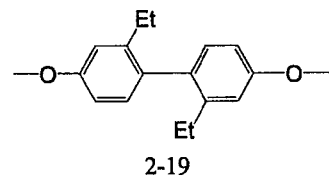
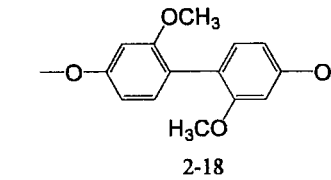
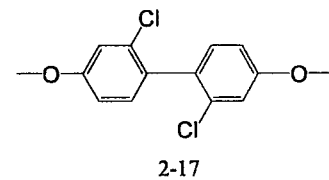
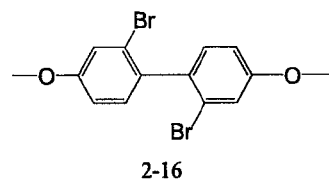
10



20



30



40

【0072】

(一般式(3)で表される構造)

本実施形態の樹脂は、芳香族ジオール由来の構造として、前記一般式(1)で表される構造および前記一般式(2)で表される構造などのビスフェノール由来の構造の他に、その他の芳香族ジオール由来の構造を有していてもよい。

【0073】

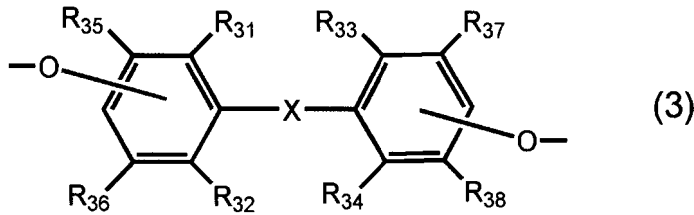
本実施形態の樹脂が有していてもよい前記その他の芳香族ジオール由来の構造としては

50

、ビスフェノール類由来の構造を挙げることができ、本発明のポリエステル樹脂は、下記一般式(3)で表される構造を含有することが好ましい。

【0074】

【化12】



10

【0075】

一般式(3)中、 $R^{31} \sim R^{38}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。Xは置換基を有していてもよく、環構造の一部でもよい連結基を表し、その場合は $R^{31} \sim R^{34}$ の少なくとも一つと結合して環構造を形成してもよい。

【0076】

本実施形態のポリエステル樹脂は、前記一般式(1)および(2)で表される直線構造の成分に加え、前記一般式(3)で表される構造を有することが、熔融製膜性と低線熱膨張係数を両立しつつ、さらに延伸性、特に破断伸度を改善する観点から好ましい。

【0077】

一般式(3)中の好ましい $R^{31} \sim R^{38}$ としては、水素原子、アルキル基(炭素数1~10が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基など)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など)、アリール基(炭素数6~20が好ましく、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基など)、アルコキシ基(炭素数1~10が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基など)、アシル基(炭素数2~10が好ましく、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基など)、アシルアミノ基(炭素数1~10が好ましく、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基など)、ニトロ基、シアノ基などが挙げられる。より好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基であり、特に好ましくは、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子である。

20

【0078】

また、一般式(3)中、Xは2価の連結基を表す。前記Xの例としては、アルキレン基、アルキリデン基、パーフルオロアルキリデン基、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、スルホニル基、 $-NR'$ (R' は水素原子または炭素数1~6のアルキル基)、 $-CO-NH-$ が挙げられる。また、Xは環構造の一部でもよく、すなわちX自体が環を含む連結基であってもよく、前記Xが $R^{31} \sim R^{34}$ のうち少なくとも一つととともにXの両側に連結しているベンゼン環の一方および/または両方と融合環を作ってもよいことを意味する。X自体が環を含む連結基の例としては、フルオレン環、インダンジオン環、インダノン環、インデン環、インダン環、テトラロン環、アントロン環、シクロヘキサン環、シクロペンタン環、クロマン環、2,3-ジヒドロベンゾフラン環、インドリン環、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロフラン環、ジオキサン環等が挙げられる。その中でXとして好ましくはアルキリデン基、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、アミノ基、スルホニル基であり、特に好ましくは、イソプロピリデン、酸素原子である。

30

40

【0079】

さらに前記一般式(3)で表される構造は、比較的屈曲が可能な構造である(屈曲成分)ことがより好ましく、すなわち、前記Xは、ベンゼン環-X-ベンゼン環の構造において、X自体が環を含まないことが好ましく、特にp-フェニレン基のような前記一般式(3)で表される構造が直線成分(ターフェニレン直線構造)となってしまう方が、熔融製膜性と低線熱膨張係数を両立しつつ、さらに延伸性、特に破断伸度を改善する観点から好ましい。

【0080】

50

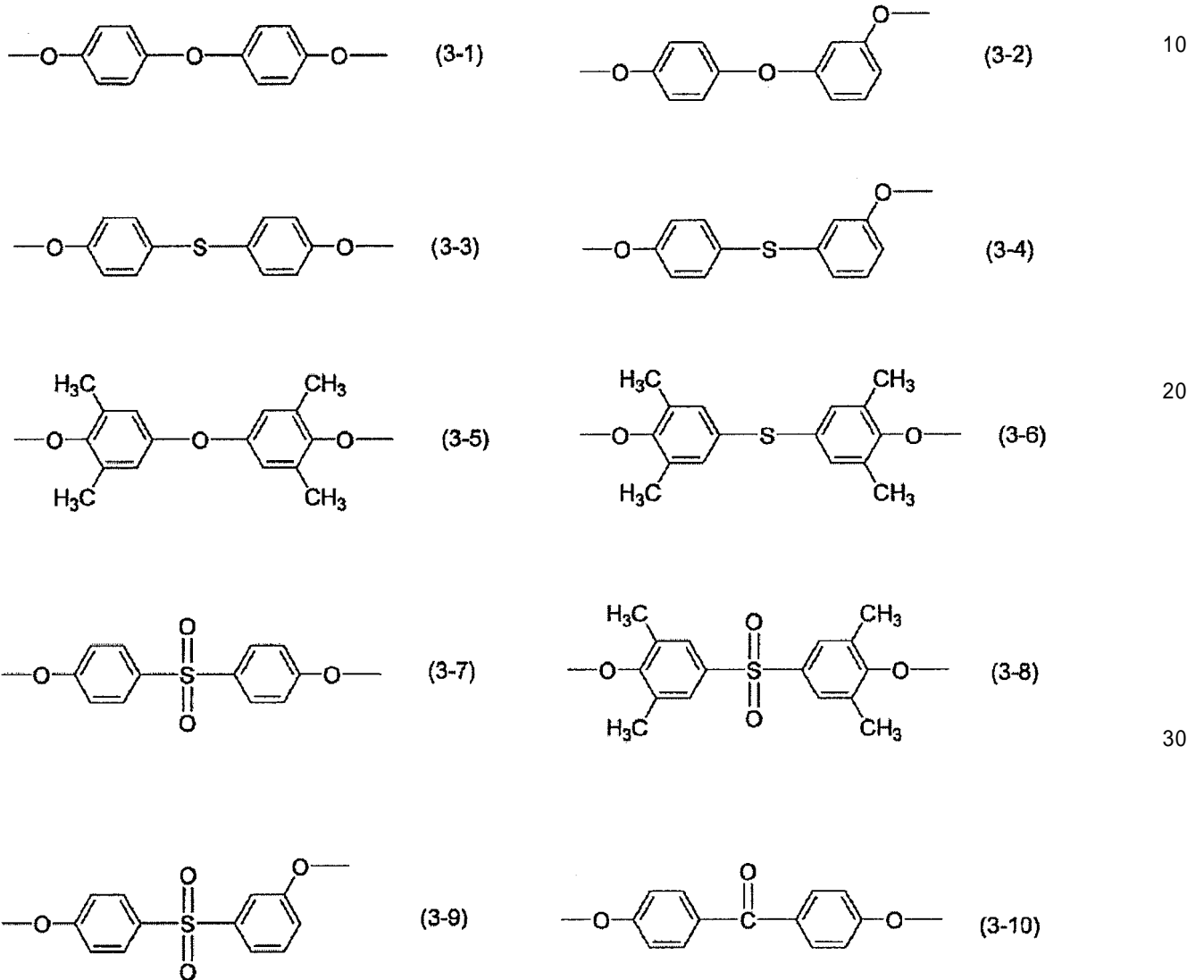
一般式(3)中、2つの酸素原子連結基の結合位置はベンゼン環のどこでもよい。その中でも、2つの酸素原子連結基の結合位置はベンゼン環の4位と4'位であることが好ましい。

【0081】

以下に一般式(3)で表される構造の具体例を示すが、本発明で用いることができる一般式(3)で表される構造はこれらに限定されるものではない。

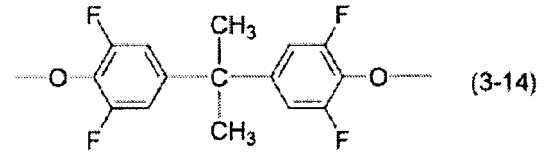
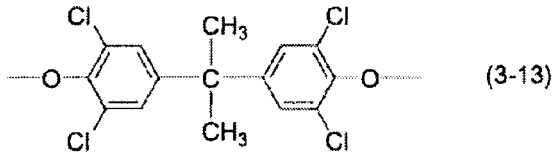
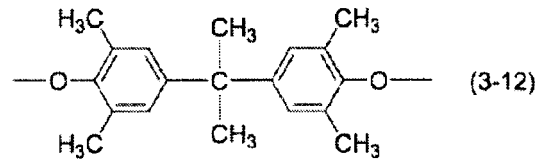
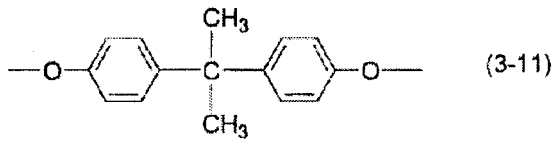
【0082】

【化13】

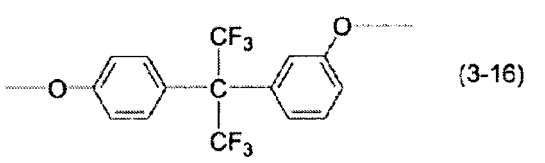
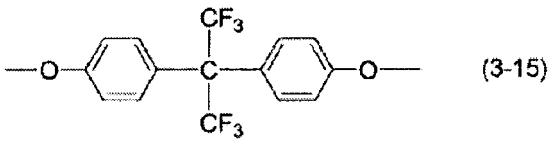


【0083】

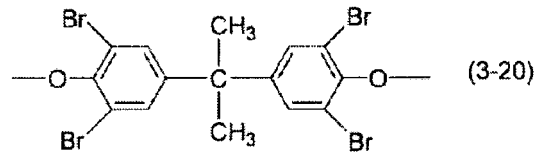
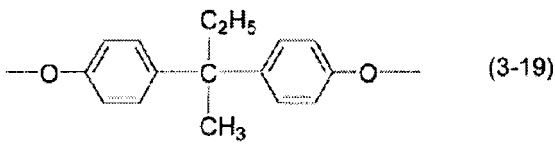
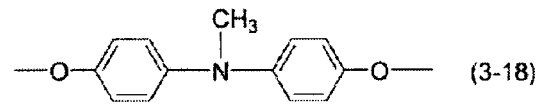
【化 1 4】



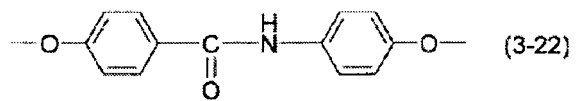
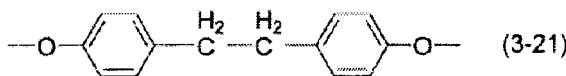
10



20

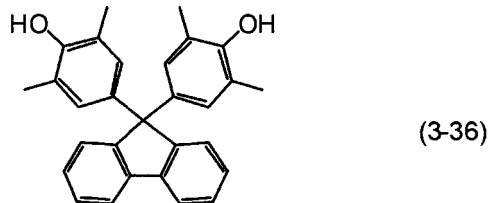
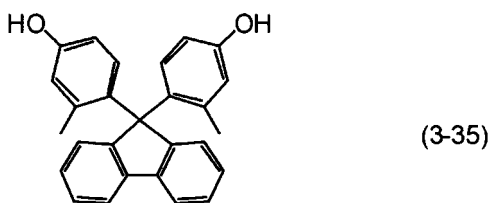
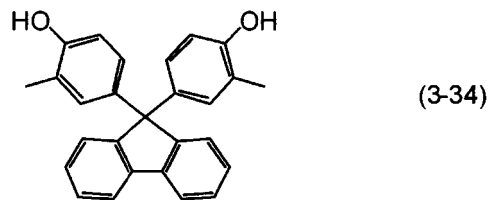
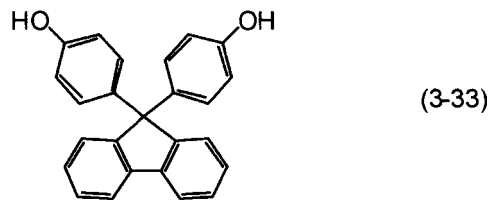
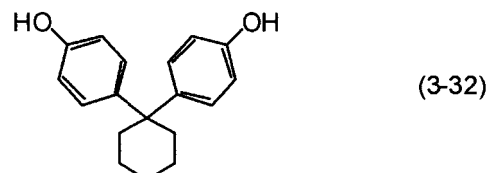
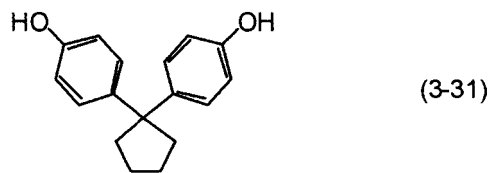
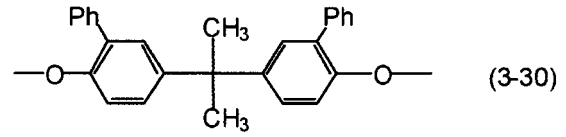
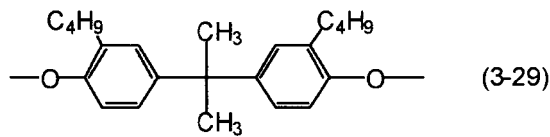
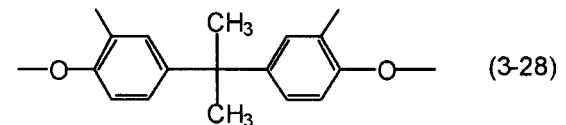
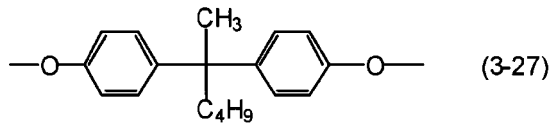
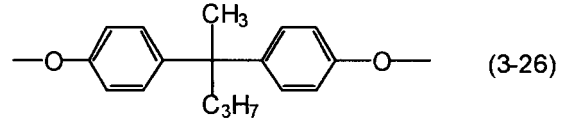
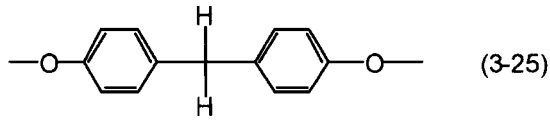
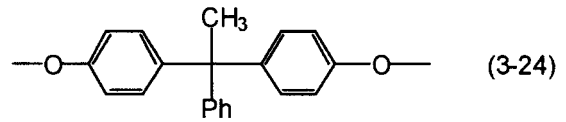
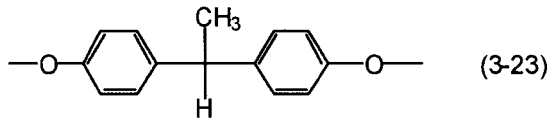


30



【 0 0 8 4】

【化 1 5】



【 0 0 8 5】

[2 価カルボン酸由来の構造]

(一般式 (4) で表される構造)

本実施形態のポリエステル樹脂は、芳香族ジオールと、2価カルボン酸がエステル結合により連結していることが好ましい。前記2価カルボン酸としては特に制限はないが、本発明の樹脂は少なくとも下記一般式(4)で表される構造を含有することが、線熱膨張係数を低下させる観点から好ましい。

【 0 0 8 6】

10

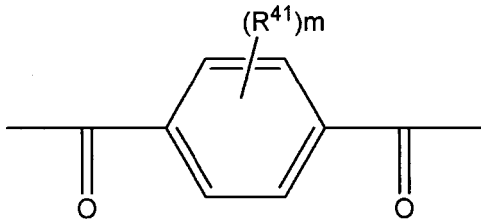
20

30

40

【化 1 6】

一般式 (4)



【0087】

10

(一般式(4)中、 R^{41} はそれぞれ独立に置換基を表し、 m は0~3の整数を表す。)

前記 R^{41} で表される好ましい置換基の範囲は、上記 R^{11} ~ R^{18} で表される好ましい置換基と同様である。

【0088】

前記 m は0~3の整数を表し、0~2であることが好ましく、0または1であることがより好ましく、0であることが特に好ましい。

【0089】

本実施形態のポリエステル樹脂は、その他の2価カルボン酸由来の構造として、前記一般式(4)で表される構造に加えて、下記一般式(5)で表される構造および/または下記一般式(6)で表される構造も有していることが好ましく、下記一般式(5)で表される構造と下記一般式(6)で表される構造の何れか一方を有していることが好ましい。

20

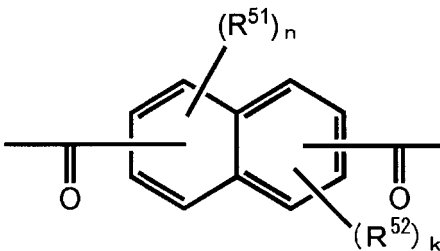
【0090】

(一般式(5)で表される構造)

本実施形態のポリエステル樹脂は、下記一般式(5)で表される構造を含有することが、 T_g を高める方向に微調整し、より溶融製膜性を良好にする観点から好ましい。

【0091】

【化 1 7】



30

【0092】

(一般式(5)中、 R^{51} および R^{52} はそれぞれ独立に置換基を表し、 n および k はそれぞれ独立に0~3の整数を表す。)

また、一般式(5)中の R^{51} および R^{52} が表す好ましい置換基としては、アルキル基(炭素数1~10が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基など)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など)、アリール基(炭素数6~20が好ましく、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基など)、アルコキシ基(炭素数1~10が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基など)、アシル基(炭素数2~10が好ましく、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基など)、アシルアミノ基(炭素数1~10が好ましく、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基など)、ニトロ基、シアノ基などが挙げられる。より好ましくはアルキル基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基であり、特に好ましくは、アルキル基、ハロゲン原子である。

40

【0093】

一般式(5)において、カルボニル基が連結する位置は、ナフタレン環のどの炭素でもよく、一つの環に二つのカルボニル基が連結していてもよい。カルボニル基の連結位置と

50

して好ましくは、2位または3位に一つと、6位または7位とに一つ結合することが好ましく、2位と6位とに一つずつ結合することがさらに好ましい。

【0094】

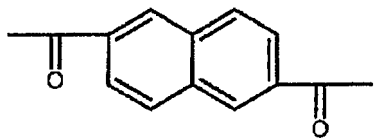
また、nおよびkはそれぞれ独立に0～3の整数を表し、nとしては0～2の整数が好ましく、kとしては0～2の整数が好ましい。

【0095】

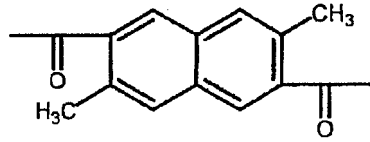
以下に一般式(5)で表される構造の具体例を示すが、本発明で用いることができる一般式(5)で表される構造はこれらに限定されるものではない。

【0096】

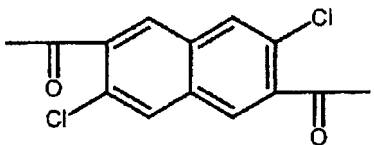
【化18】



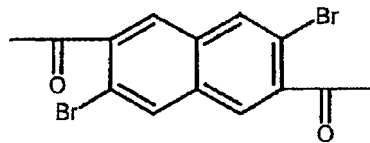
(5-1)



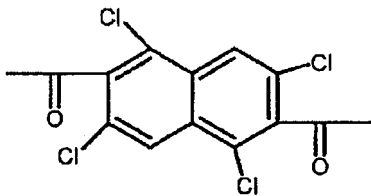
(5-2)



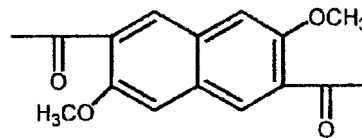
(5-3)



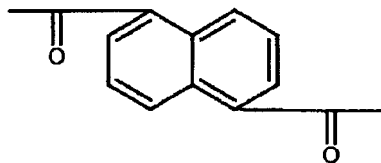
(5-4)



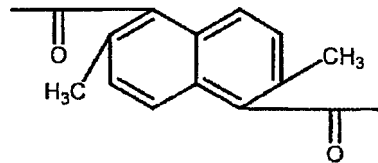
(5-5)



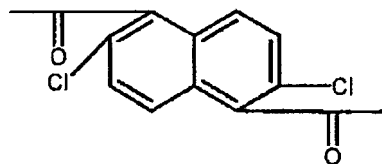
(5-6)



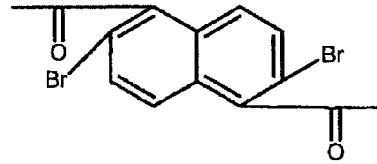
(5-7)



(5-8)



(5-9)



(5-10)

【0097】

(一般式(6)で表される構造)

本実施形態のポリエステル樹脂は、一般式(6)で表される構造を含有することが好ましい。

【0098】

10

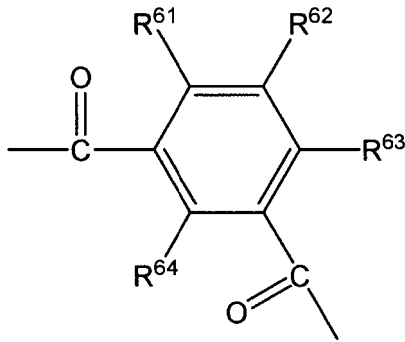
20

30

40

【化 19】

一般式 (6)



10

【0099】

前記一般式(6)中、 $R^{61} \sim R^{64}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。

前記 $R^{61} \sim R^{64}$ で表される好ましい置換基は、上記 $R^{11} \sim R^{18}$ で表される好ましい置換基と同様である。前記 $R^{61} \sim R^{64}$ は水素原子であることが好ましい。

【0100】

(その他の構造)

本実施形態のポリエステル樹脂は、芳香族ジオールまたは2価カルボン酸由来の構造として、本発明の趣旨に反しない限りにおいて前記一般式(1)～前記一般式(6)で表される構造以外の構造を有していてもよい。なお、本明細書中、前記芳香族ジオール由来の構造とは、例えば前記一般式(1)で表される構造、前記一般式(2)で表される構造、前記一般式(3)で表される構造などを含む。本明細書中、前記ジカルボン酸由来の構造とは、例えば前記一般式(4)で表される構造、前記一般式(5)で表される構造および前記一般式(6)で表される構造などを含む。

20

【0101】

また、本実施形態の樹脂中には、エステル結合以外に、エーテル結合、カーボネート結合、スルホン結合、ケトン結合、イミド結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合を単種もしくは複数種含有していてもよい。これらの結合を形成するその他の構造としては、本発明の趣旨に反しない限りにおいて、ポリエステル樹脂に含有させることができることが知られている公知の構造を挙げることができる。

30

【0102】

(樹脂中の各構造の割合)

本実施形態のポリエステル樹脂は、芳香族ジオール成分が下記式(A)を満たすことが、線熱膨張係数を下げる観点から好ましい。

【0103】

$$0.2 \leq (a + b) / (a + b + c) \leq 0.9 \quad \dots (A)$$

(式(A)中、aはポリエステル樹脂における前記一般式(1)で表される構造の含有率(単位:モル%)を表し、bはポリエステル樹脂における前記一般式(2)で表される構造の含有率(単位:モル%)を表し、cはポリエステル樹脂における前記一般式(3)で表される構造の含有率(単位:モル%)を表す。)

40

特に前記Xがジメチル置換の炭素原子である場合には、 $(a + b) / (a + b + c) \geq 0.2$ とすることで線熱膨張係数を低くすることができる傾向にあり、好ましい。 $(a + b) / (a + b + c)$ の下限値は0.4以上であることがより好ましく、0.5以上であることが特に好ましい。

【0104】

また、 $(a + b) / (a + b + c)$ の上限値は透明性・延伸性の観点から0.9以下であることが好ましく、0.8以下であることがより好ましく、0.75以下であることが特に好ましい。

【0105】

50

一方、本実施形態のポリエステル樹脂は、ピフェノール由来の構造と一般式(4)、(5)で表される構造(好ましくはテレフタル酸由来の構造)が以下の式(B)を満たすことも線熱膨張係数を下げる観点から好ましいという知見が経験的に得られた。

【0106】

$$A + B + 0.5 \times D + 0.5 \times E \quad 80 \quad \dots (B)$$

(式(B)中、Aはポリエステル樹脂中に含まれる全ての芳香族ジオール由来の構造に対する前記一般式(1)で表される芳香族ジオール由来の構造の含有率(単位:モル%)を表し、Bはポリエステル樹脂中に含まれる全ての芳香族ジオール由来の構造に対する前記一般式(2)で表される芳香族ジオール由来の構造の含有率(単位:モル%)を表し、Dはポリエステル樹脂中に含まれる全てのジカルボン酸由来の構造に対する前記一般式(4)で表されるジカルボン酸由来の構造の含有率(単位:モル%)を表し、Eはポリエステル樹脂中に含まれる全てのジカルボン酸由来の構造に対する前記一般式(5)で表されるジカルボン酸由来の構造のうち2位と6位に連結位置を持つものの含有率(単位:モル%)を表す。)

以下、前記式(B)の左辺、すなわち $A + B + 0.5 \times D + 0.5 \times E$ の値を直線成分量とも言う。

【0107】

前記直線成分量の式(B)の数式的な意味は、一軸延伸して得られたフィルムの線熱膨張係数と関係がある。

【0108】

前記直線成分量、すなわち前記式(B)の左辺の値は、80~120であることがより好ましく、90~120であることが特に好ましい。

【0109】

本実施形態のポリエステル樹脂は、前記一般式(4)で表される構造(好ましくはテレフタル酸由来の構造)の重量が前記一般式(6)で表される構造(好ましくはイソフタル酸由来の構造)の重量よりも大きいことが好ましい。

【0110】

前記一般式(4)で表される構造と前記一般式(6)で表される構造の重量比は、55:45~85:15であることが好ましく、55:45~75:25であることがより好ましく、60:40~75:25であることが特に好ましい。前記一般式(4)で表される構造と前記一般式(6)で表される構造の重量比が55:45~85:15であると、線熱膨張係数が低くなるため、好ましい。

【0111】

特に、前記一般式(4)で表される構造と前記一般式(6)で表される構造の重量比が55:45以上であれば線熱膨張係数が小さくなり好ましく、85:15以下であれば熔融温度が高くなり過ぎず、熔融が容易となり、熔融後に得られるフィルムは白濁しにくくなるため好ましい。

【0112】

一方、本実施形態のポリエステル樹脂は、前記一般式(4)で表される構造の重量が前記一般式(6)で表される構造の重量と等しいまたは小さい場合は、前記一般式(1)で表される構造と前記一般式(2)で表される構造の含有率の合計が高いことも好ましい。

【0113】

(樹脂の製造方法)

本実施形態の樹脂は、一般にモノマーとしてピフェノール誘導体、ジカルボン酸および/またはその誘導体を用いて合成することができる。また、好ましくは、ビスフェノール誘導体などを用いて共重合体として合成してもよい。

【0114】

置換基を有するピフェノール誘導体の一般的合成法として、Macromolecules誌、1996、29、3727-3735頁、繊維化学雑誌、第84巻、第2号(1963)143-145頁に記載の方法を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 5 】

ジカルボン酸誘導体は、ジアルキルナフタレンに置換基を導入し、アルキル基を酸化する方法に類似の方法で合成することができる。ジアルキルナフタレンに置換基を導入する一般的方法としては、Journal of Organic Chemistry誌、2003年、68 (22)、8373-8378 頁 ; Heteroatom Chemistry誌、2001年、12(4)、287-292頁 ; Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1 : Organic and Bio-Organic Chemistry、1981年、(3) 746-750頁 ; Journal of the Chemical Society [Section] D : Chemical Communications、(24)、1487頁、1969年に記載の方法を挙げることができる。

【 0 1 1 6 】

ナフタレンに置換したアルキル基を酸化する一般的方法としては、Journal of organic Chemistry, 50(22), 4211-4218頁、1985年に記載の方法を挙げることができる。

10

【 0 1 1 7 】

上記モノマーを用いたポリアリレート的一般的合成法として、新高分子実験学3 高分子の合成・反応(2)、共立出版(87項~95項)に記載の方法を挙げることができる。

【 0 1 1 8 】

また、合成時に各モノマー成分を添加する順番については特に制限はなく、全てのモノマー成分を同時に添加しても、ピフェノールとビスフェノールのみを先に重合させた後でジカルボン酸誘導体を重合させてもよい。

【 0 1 1 9 】

また二価カルボン酸ハライドと二価フェノールを有機溶剤中にて反応させる溶液重合、二価のカルボン酸と二価のフェノールをジアリルカーボネートもしくは無水酢酸の存在下で反応させる溶融重縮合により合成してもよい。

20

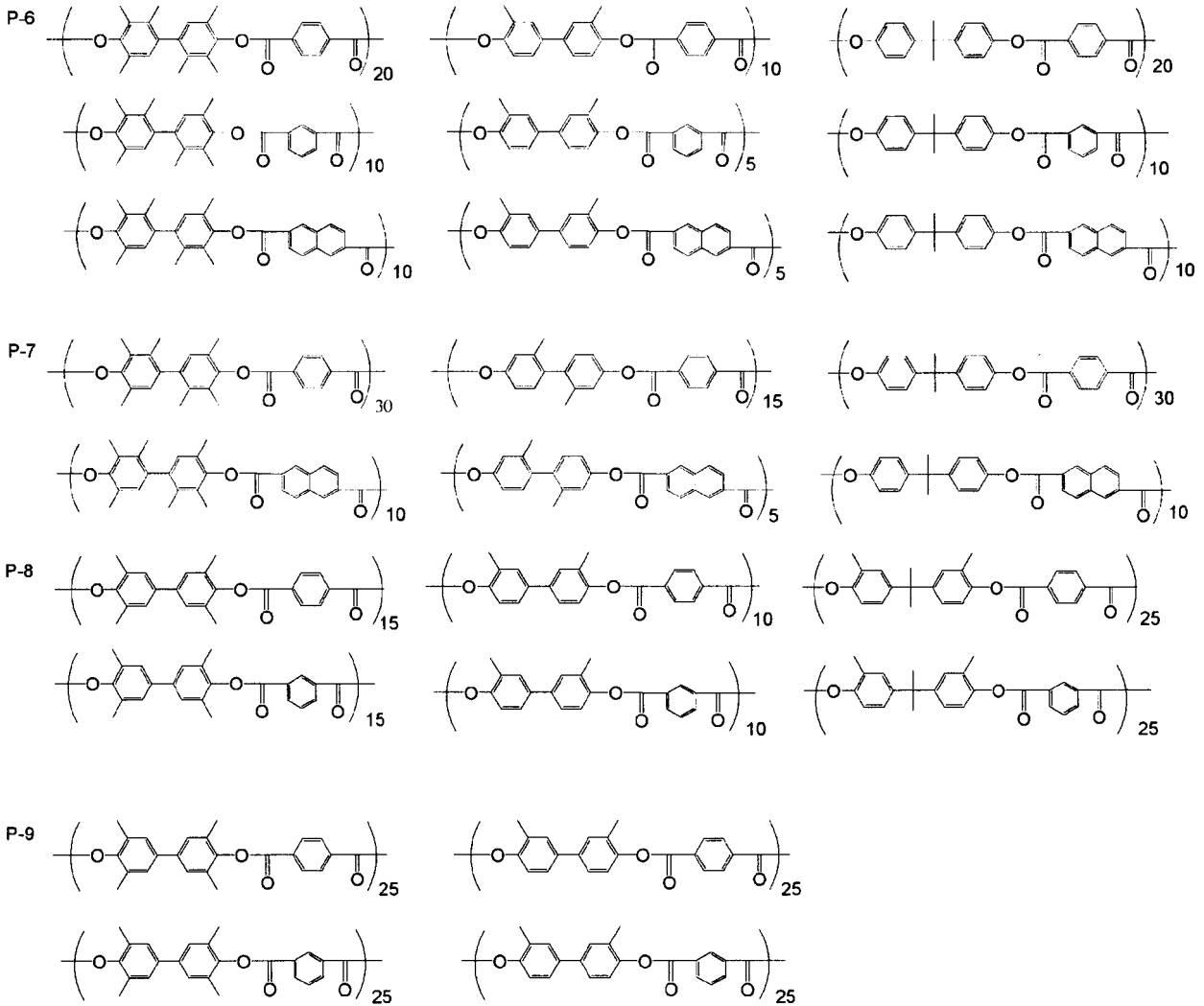
【 0 1 2 0 】

(樹脂の具体例)

以下に本発明のポリエステル樹脂の具体例を示すが、本発明で用いることができるポリエステル樹脂はこれらに限定されるものではない。なお、P - 1 ~ P - 9 中、カッコ右下の数字はポリエステル樹脂中の各構造のモル%を表す。

【 0 1 2 1 】

【化 2 1】



10

20

【 0 1 2 3 】

(樹脂の特性)

本実施の形態のポリエステル樹脂は共重合体である。その重合形式はランダム十号であっても、ブロック共重合であっても、その他の重合形式であってもよい。

【 0 1 2 4 】

本実施の形態のポリエステル樹脂は、170 ~ 270 のガラス転移温度 (Tg) を有し、好ましくは180 ~ 260 のガラス転移温度を有し、より好ましくは190 ~ 260 のガラス転移温度を有する。

【 0 1 2 5 】

本実施の形態のポリエステル樹脂が上述の温度範囲のガラス転移温度を有するので、このポリエステル樹脂から成るフィルムは高い透明性を有する。また、本実施形態のポリエステル樹脂のガラス転移温度が170 以上である。したがって、この樹脂を利用した樹脂基板の上に高温プロセスでITOを積層した場合でも、樹脂基板の寸法安定性を高めることができる。

40

【 0 1 2 6 】

(溶解性)

本実施の形態のポリエステル樹脂は塩化メチレン、クロロホルム、テトラヒドロフラン等の溶媒に可溶であることが好ましい。特に、沸点の低い塩化メチレンに溶解することが好ましい。

【 0 1 2 7 】

[ポリエステル樹脂フィルムの製造方法]

50

図1は、ポリエステル樹脂フィルムの製造ラインの一例を示している。図1に示すように製造ライン10は主として、延伸前のポリエステル樹脂を準備する準備ゾーンと、ポリエステル樹脂を二軸に延伸する延伸ゾーンと、二軸延伸されたポリエステル樹脂に熱処理を行う熱処理ゾーンと、ポリエステル樹脂フィルムを巻き取る巻き取りゾーンとで構成される。

【0128】

(ポリエステル樹脂の準備工程)

溶融製膜法または溶液流延法を用いてポリエステル樹脂が準備される。図1の準備ゾーンは、溶融製膜法によるポリエステル樹脂の準備を示す。

【0129】

最初に、本実施の形態のポリエステル樹脂を含む樹脂組成物がペレットの形で準備される。この樹脂組成物には、着色防止剤などの安定化剤、その他の添加物を含ませることができる。

【0130】

ペレット形状の樹脂組成物が溶融押出機20に投入される。溶融押出機20として、公知の溶融押出機を使用することができる。特に、二軸押出機であることが好ましい。溶融押出機20内における樹脂組成物の温度は、250 ~ 350 であることが好ましく、260 ~ 350 であることがより好ましく、270 ~ 340 であることが特に好ましい。溶融混練の時間について特に制限はない。

【0131】

次に、溶融押出機20で溶融混練された樹脂組成物がダイ22に供給される。ダイ22として、特に制限はなく公知のダイを用いることができ、Tダイ、ハンガーコートダイなどを用いることができる。特に、ハンガーコートダイを用いることが好ましい。

【0132】

ダイ22から吐出されたフィルム状の溶融樹脂組成物がキャストイングドラム24上に供給される。キャストイングドラム24上で溶融樹脂組成物が冷却固化される。冷却固化する方法として、キャストイングドラム24の対向する位置にタッチロールを配置するタッチロール方式、複数のキャストイングドラムを配置する多段方式等を採用することができる。

【0133】

準備ゾーンにおいて、溶融製膜法に代えて溶液流延法を採用することができる。図2は溶液流延法によるポリエステル樹脂の準備を示す。製造ラインは主として、ストックタンク30、流延ダイ31、回転ローラ32, 33に掛け渡されて流延膜を支持する流延バンド34、流延バンド34から流延膜を剥ぎ取る剥取ローラ35を備える。

【0134】

本実施の形態のポリエステル樹脂を含む樹脂組成物が溶媒に溶解され、ドープが準備される。ストックタンク30にドープが導入され、攪拌機36により攪拌される。ドープがポンプ37および濾過装置38を介して流延ダイ31に供給される。ドープが流延ダイ31から流延バンド34上に供給される。流延バンド34上に流延膜が形成される。流延膜を流延バンド34により移動しながら、流延膜を乾燥風等により乾燥させる。所定濃度以下まで溶媒が除去された後、剥取ローラ35により流延膜が流延バンド34から剥ぎ取られる。溶液流延法について、上述の装置に限定されず、例えば、流延バンド34に代えて流延ドラムを使用することができる。

【0135】

(ポリエステル樹脂の延伸工程)

製造ライン10の延伸ゾーンには、縦延伸装置50と横延伸装置60とが、フィルムの搬送方向の上流側から下流側に向けて、この順で配置される。縦延伸装置50は二つのニップロール52、54を備える。下流側のニップロール54は、上流側のニップロール52よりも早い搬送速度でポリエステル樹脂を搬送する。これによって、ポリエステル樹脂が縦方向に延伸される。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 6 】

本実施の形態では、ポリエステル樹脂は、縦延伸装置 5 0 で、($T_g - 20$) 以上 ($T_g + 35$) 以下の温度範囲で縦方向に 1 . 1 5 倍以上 1 . 3 0 倍以下で延伸される。本実施の形態のポリエステル樹脂を使用することにより、1 . 1 5 倍以上 1 . 3 0 倍以下の低い延伸倍率で、分子鎖を一方向 (縦方向) に容易に配向できる。このとき、ポリエステル樹脂は、1 0 M p a 以上 8 0 M p a の張力で縦延伸される。

【 0 1 3 7 】

縦延伸の温度範囲は ($T_g + 10$) 以上 ($T_g + 25$) 以下であることが好ましく、縦延伸の倍率は 1 . 2 0 倍以上 1 . 2 5 倍以下であることが好ましく、縦延伸の張力は 2 0 M p a 以上 5 0 M p a 以下であることが好ましい。

10

【 0 1 3 8 】

延伸倍率は、延伸倍率は元のフィルムの大きさに対する延伸後のフィルムの大きさで定義される。

【 0 1 3 9 】

縦延伸されたポリエステル樹脂は、横延伸装置 6 0 により横方向 (搬送方向と直交する方向) に延伸される。横延伸装置 6 0 としてテンター装置を好適に用いることができる。例えば、縦延伸されたポリエステル樹脂の幅方向の両端部がクリップで把持され、クリップの移動によりポリエステル樹脂が横方向に延伸される。

【 0 1 4 0 】

本実施の形態では、ポリエステル樹脂は、横延伸装置 6 0 で、($T_g - 20$) 以上 ($T_g + 35$) 以下の温度範囲で縦方向に 1 . 1 5 倍以上 1 . 3 0 倍以下で延伸される。本実施の形態のポリエステル樹脂を使用することにより、1 . 1 5 倍以上 1 . 3 0 倍以下の低い延伸倍率で、分子鎖を一方向 (横方向) に容易に配向できる。このとき、ポリエステル樹脂は 1 0 M p a 以上 8 0 M p a の張力で横延伸される。

20

【 0 1 4 1 】

横延伸の温度範囲は ($T_g + 10$) 以上 ($T_g + 25$) 以下であることが好ましく、横延伸の倍率は 1 . 2 0 倍以上 1 . 2 5 倍以下であることが好ましく、横延伸の張力は 2 0 M p a 以上 5 0 M p a 以下であることが好ましい。

【 0 1 4 2 】

延伸倍率は、上述と同様にして算出される。

30

【 0 1 4 3 】

ポリエステル樹脂を二軸延伸することにより、分子鎖が縦方向および横方向の二方向に配向される。低い延伸倍率で延伸するので、ポリエステル樹脂に残留する応力を小さくできる。結果的に、残留応力を除去するための熱処理時間を短くすることができる。

【 0 1 4 4 】

図 1 の延伸ゾーンでは、ポリエステル樹脂の縦延伸と横延伸とを逐次的に行った。これに限定されず、縦延伸と横延伸とを同時に行うことができる。

【 0 1 4 5 】

図 3 は同時二軸延伸を行うテンター装置 7 0 の平面図である。同図に示すテンター装置 7 0 は、ポリエステル樹脂に搬送しながら、その縦方向および横方向に同時に延伸する装置である。テンター装置 7 0 は、二本のレール 7 1、7 2 と無端チェーン 7 3、7 4 とを備えている。二本のレール 7 1、7 2 は、ポリエステル樹脂を挟んで両側に配置されている。二本のレール 7 1、7 2 の間隔は、搬送方向の上流側から下流側に向かって、広くなるように配置される。

40

【 0 1 4 6 】

無端チェーン 7 3、7 4 はそれぞれ、上流側の原動スプロケット 7 5、7 6 と、下流側の従動スプロケット 7 7、7 8 との間に掛け渡される。無端チェーン 7 3、7 4 は二本のレール 7 1、7 2 に案内される。原動スプロケット 7 5、7 6 を駆動することによって、無端チェーン 7 3、7 4 が二本のレール 7 1、7 2 に案内されながら周回走行する。

【 0 1 4 7 】

50

無端チェーン73、74には、多数のクリップ80、80... が所定ピッチで多数取り付けられる。クリップ80によってポリエステル樹脂の側縁部が把持される。クリップ80は無端チェーン73、74とともに移動する。クリップ80のピッチ（搬送方向におけるクリップ80、80同士の間隔）は、クリップ80が移動することによって変化する。下流側での間隔は上流側での間隔よりも広がっている。また、二本のルール71、72同士の間隔について、下流側での間隔は上流側での間隔よりも広がっている。

【0148】

クリップ80によってポリエステル樹脂の側縁部を把持した状態で、無端チェーン73、74を駆動させる。これにより、ポリエステル樹脂が縦方向と横方向とに同時に延伸される。

10

【0149】

テンター装置70において、(Tg - 20)以上(Tg + 35)以下の温度範囲で縦方向および横方向に同時に1.15倍以上1.30倍以下で延伸される。このとき、ポリエステル樹脂は、10Mpa以上80Mpaの張力で縦延伸される。

【0150】

同時延伸の温度範囲は(Tg + 10)以上(Tg + 25)以下であることが好ましく、同時延伸の倍率は1.20倍以上1.25倍以下であることが好ましく、同時延伸の張力は20Mpa以上50Mpa以下であることが好ましい。同時延伸の倍率は上述と同様にして算出される。

【0151】

本実施形態のポリエステル樹脂は、Tg付近の延伸により分子鎖が理想的に並ぶ構造となっている。それにより、上記の温度領域で且つ、小さい延伸倍率で分子鎖を配向させることができる。

20

【0152】

(ポリエステル樹脂の熱処理工程)

製造ライン10の熱処理ゾーンに、熱処理装置90が配置される。熱処理装置90は、第1の熱処理領域92と第2の熱処理領域94とを少なくとも含んでいる。第1の熱処理領域92では、(Tg - 30)以上(Tg - 10)以下の温度範囲でポリエステル樹脂の横方向の両端部を一定間隔で把持しながら、ポリエステル樹脂に熱処理を施す。

【0153】

ポリエステル樹脂の横方向の両端部を一定間隔で把持しているので、ポリエステル樹脂が急激に収縮するのを防止することができる。ポリエステル樹脂の応力がほぼ一定の状態となるまで、第1の熱処理領域92でポリエステル樹脂に熱処理が施される。(Tg - 30)以上(Tg - 10)以下の温度範囲とするのは、Tg以上だと分子鎖が急激に戻り、破断してしまう可能性がためである。

30

【0154】

ここで、「応力がほぼ一定」というのは、残留応力のバラツキが所定の範囲であることを意味する。具体的には、第1の熱処理領域末端部でポリエステル樹脂のサンプルを採取し、幅方向に小型サンプルを切り出して、熱収縮率を測定し所定の範囲にあれば、応力がほぼ一定とみなすことができる。

40

【0155】

次に、第2の熱処理領域94では、第1の熱処理領域92の熱処理温度より低く、かつ(Tg - 50)以上(Tg - 30)以下の温度範囲でポリエステル樹脂の横方向の端部を把持しない状態で、ポリエステル樹脂に熱処理が施される。第1の熱処理領域92でポリエステル樹脂の応力がほぼ一定の状態となるまで熱処理が施されているしたがって、第2の熱処理領域94で、ポリエステル樹脂の横方向の端部を把持しない状態でポリエステル樹脂に熱処理を施しても、ポリエステル樹脂はほとんど収縮しない。第2の熱処理領域94の熱処理温度が、第1の熱処理領域92の熱処理温度より低く、かつポリエステル樹脂の横方向の端部を把持しないので、ポリエステル樹脂をカールすることなく、熱処理できる。

50

【 0 1 5 6 】

第 1 熱処理温度を第 2 熱処理温度より高くすることにより、フィルムがカールするのを防止することができる。また、第 2 熱処理で端部を把持しないことにより、残留応力を取り除くことができる。

【 0 1 5 7 】

熱処理ゾーンでの、熱処理時間は 1 分 ~ 1 2 0 分であり、好ましくは 3 分 ~ 6 0 分であり、特に好ましくは、3 分 ~ 2 0 分である。

【 0 1 5 8 】

図 4 は熱処理装置 9 0 の平面図である。同図に示す熱処理装置 9 0 は、ポリエステル樹脂に搬送しながら、ポリエステル樹脂に熱処理を行う装置である。第 1 の熱処理領域 9 2 には、二本のレール 9 5、9 6 と無端チェーン 9 7、9 8 とが配置される。二本のレール 9 5、9 6 は、ポリエステル樹脂を挟んで両側に配置されている。二本のレール 9 5、9 6 の間隔は、搬送方向の上流側から下流側に向かって、一定間隔となるよう配置される。ここで一定間隔とは、二本のレール 9 5、9 6 間の最も長い間隔と二本のレール 9 5、9 6 間の最も短い間隔との比（最も長い間隔 / 最も短い間隔）が 1 ~ 1 . 1 であることを意味する。したがって、一定間隔とは、二本のレール 9 5、9 6 の間隔が全ての区間において同一であることを意味しないが、より好ましくは一定である。

【 0 1 5 9 】

無端チェーン 9 7、9 8 はそれぞれ、上流側の原動スプロケット 9 9、1 0 0 と、下流側の従動スプロケット 1 0 1、1 0 2 との間に掛け渡される。無端チェーン 9 7、9 8 は二本のレール 9 5、9 6 に案内される。原動スプロケット 9 9、1 0 0 を駆動することによって、無端チェーン 9 7、9 8 が二本のレール 9 5、9 6 に案内されながら周回走行する。

【 0 1 6 0 】

無端チェーン 9 7、9 8 には、多数のクリップ 1 0 3、1 0 3 ... が所定ピッチで多数取り付けられる。クリップ 1 0 3 によってポリエステル樹脂の側縁部が把持される。クリップ 1 0 3 は無端チェーン 9 7、9 8 とともに移動する。クリップ 1 0 3 のピッチ（搬送方向におけるクリップ 1 0 3、1 0 3 同士の間隔）は、実質的に一定である。

【 0 1 6 1 】

クリップ 1 0 3 によってポリエステル樹脂の側縁部を把持した状態で、無端チェーン 9 7、9 8 を駆動させる。これにより、ポリエステル樹脂の幅方向の両端部が把持された状態で熱処理が施される。

【 0 1 6 2 】

第 2 の熱処理領域 9 4 にはガイドローラ 1 0 4 が設けられる。クリップ 1 0 3 による両端部の把持が解除され、ポリエステル樹脂はガイドローラ 1 0 4 に支持されながら搬送される。ポリエステル樹脂の端部を把持しない状態、いわゆるフリー状態で、ポリエステル樹脂が熱処理される。

【 0 1 6 3 】

図 4 の第 2 の熱処理領域 9 4 では、ガイドローラ 1 0 4 によるポリエステル樹脂の搬送を示した。ガイドローラ 1 0 4 による搬送に代えて、エア浮上による搬送を行うことができる。例えば、複数の噴射口から気体を噴射してポリエステル樹脂を噴射面から浮上させるパーを第 2 の熱処理領域 9 4 に配置することで、エア浮上搬送を実施できる。

【 0 1 6 4 】

熱処理ゾーンで、延伸されたポリエステル樹脂に上述の 2 段回の熱処理を行うことにより、ポリエステル樹脂フィルムの熱収縮率を小さくすることができる。これは固定アニールで極限まで減らした残留応力を完全に取り除くためである。

【 0 1 6 5 】

本実施の形態では、延伸工程と熱処理工程とを別の装置で実施した例を説明した。しかしこれに限定されず、例えば、テンター装置で横延伸、または同時二軸延伸した後、テンター装置内でポリエステル樹脂を一定間隔に保持することで、テンター装置内で第 1 の熱

10

20

30

40

50

処理をポリエステル樹脂に施すことができる。

【0166】

(巻き取り工程)

熱処理が施されたポリエステル樹脂フィルムが、巻き取り機200によりフィルムロールに巻き取られる。

【0167】

(フィルムの特性)

二軸延伸により分子鎖を配向することにより、ポリエステル樹脂フィルムの線熱膨張係数を30ppm/K以下とすることが可能となる。ポリエステル樹脂フィルムの線熱膨張係数は20ppm/K以下であることが好ましい。ポリエステル樹脂フィルムの線熱膨張係数を30ppm/K以下である場合、フィルム上に無機薄膜を積層した場合、加熱時に膨張率の差によるクラックの発生、フィルムのソリを制御することができる。

10

【0168】

二軸延伸されたポリエステル樹脂に2段回の熱処理を行うことにより、ポリエステル樹脂フィルムの熱収縮率を200、60分で30ppm以下とすることが可能となる。ポリエステル樹脂フィルムの熱収縮率は200、60分で20ppm以下であることが好ましい。熱収縮率が200、60分で30ppm以下である場合、上部電極のクラックを防止することができる。

【0169】

(機能層)

本実施形態のポリエステル樹脂フィルムの表面には、用途に応じて他の層を形成してもよい。また他の部品との密着性を高める目的で、フィルム表面上にケン化、コロナ処理、火炎処理、グロー放電処理等の処理を行ってもよい。さらに、フィルム表面にアンカー層を設けてもよい。

20

【0170】

- ガスバリア層 -

本実施形態のポリエステル樹脂フィルムは、ガス透過性を抑制するために、少なくとも片面にガスバリア層を積層することもできる。好ましいガスバリア層としては、例えば、珪素、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、ジルコニウム、チタン、イットリウムおよびタンタルからなる群から選ばれる1種または2種以上の金属を主成分とする金属酸化物、珪素、アルミニウム、ホウ素の金属窒化物またはこれらの混合物で形成された膜を挙げることができる。この中でも、ガスバリア性、透明性、表面平滑性、屈曲性、膜応力、コスト等の点から珪素原子数に対する酸素原子数の割合が1.5~2.0の珪素酸化物を主成分とする金属酸化物で形成された膜が良好である。これら無機化合物からなるガスバリア層は、例えば、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法、Cat-CVD法等の気相中より材料を堆積させて膜形成する気相堆積法により作製できる。中でも、特に優れたガスバリア性が得られるスパッタリング法およびCat-CVD法が好ましい。またガスバリア層を設けている間に50~250に昇温してもよい。

30

【0171】

前記ガスバリア層の厚みは、10~300nmであることが好ましく、30~200nmであることがさらに好ましい。

40

【0172】

前記ガスバリア層は、後述する透明導電層と同じ側、反対側いずれに設けてもよい。

【0173】

本実施形態のポリエステル樹脂フィルムのガスバリア性能は、40、相対湿度90%で測定した水蒸気透過度が0~5g/m²・dayであることが好ましく、0~3g/m²・dayであることがより好ましく、0~2g/m²・dayであることがさらに好ましい。また、40、相対湿度90%で測定した酸素透過度は、0~1ml/m²・day・atm(0~1×10⁵ml/m²・day・Pa)であることが好ましく、0~0.7

50

$\text{ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ($0 \sim 0.7 \times 10^5 \text{ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{Pa}$) であることがより好ましく、 $0 \sim 0.5 \text{ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ($0 \sim 0.5 \times 10^5 \text{ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{Pa}$) であることがさらに好ましい。ガスバリア性能が前記範囲内であれば、例えば有機EL表示装置や液晶表示装置に用いた場合、水蒸気および酸素によるEL素子の劣化を実質的になくすることができるため好ましい。

【0174】

ガスバリア性能を向上させる目的で、ガスバリア層と隣接して欠陥補償層を形成することが好ましい。欠陥補償層としては、例えば、(1)米国特許第6171663号明細書、特開2003-94572号公報記載のようにゾルゲル法を用いて作製した無機酸化物層、(2)米国特許第6413645号明細書に記載の有機物層を用いることができる。これらの欠陥補償層は、真空下で蒸着後、紫外線または電子線で硬化させる方法、または塗布した後、加熱、電子線、紫外線等で硬化させることにより作製することができる。欠陥補償層を塗布方式で作製する場合には、従来の種々の塗布方法、例えば、スプレーコート、スピコート、パーコート等の方法を用いることができる。

10

【0175】

本実施形態のポリエステル樹脂フィルムには、耐薬品性付与を目的として無機バリア層、有機バリア層、有機-無機ハイブリッドバリア層などを設けてもよい。

【0176】

- 透明導電層 -

本発明のフィルムの少なくとも片面側には、透明導電層を積層してもよい。透明導電層としては、公知の金属膜、金属酸化物膜等を適用できる。中でも、透明性、導電性、機械的特性に優れた金属酸化物膜を透明導電層とすることが好ましい。金属酸化物膜は、例えば、不純物としてスズ、テルル、カドミウム、モリブデン、タングステン、フッ素、亜鉛、ゲルマニウム等を添加した酸化インジウム、酸化カドミウムまたは酸化スズの金属酸化物膜；不純物としてアルミニウムを添加した酸化亜鉛、酸化チタン等の金属酸化物膜が挙げられる。中でも酸化スズから主としてなり、酸化亜鉛を2～15質量%含有した酸化インジウムの薄膜が、透明性、導電性が優れており、好ましく用いられる。

20

【0177】

これら透明導電層の成膜方法は、目的の薄膜を形成できる方法であれば、いかなる方法でもよい。例えば、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法、Cat-CVD法等の気相中より材料を堆積させて膜形成する気相堆積法などが適しており、特許第3400324号公報、特開2002-322561号公報、特開2002-361774号公報記載の方法で成膜することができる。中でも、特に優れた導電性・透明性が得られるという観点から、スパッタリング法が好ましい。

30

【0178】

スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、またはプラズマCVD法の好ましい真空度は $0.133 \text{mPa} \sim 6.65 \text{Pa}$ 、好ましくは $0.665 \text{mPa} \sim 1.33 \text{Pa}$ である。透明導電層を形成する前に、プラズマ処理(逆スパッタ)、またはコロナ処理のように基材フィルムに表面処理を加えることが好ましい。また透明導電層を設けている間に $50 \sim 200$ に昇温してもよい。

40

【0179】

このようにして得られた透明導電層の膜厚は、 $20 \sim 500 \text{nm}$ であることが好ましく、 $50 \sim 300 \text{nm}$ であることがさらに好ましい。

【0180】

透明導電層の 25 、相対湿度60%で測定した表面電気抵抗は、 $0.1 \sim 200$ / であることが好ましく、 $0.1 \sim 100$ / であることがより好ましく。 $0.5 \sim 60$ / であることがさらに好ましい。また、透明導電層の光透過性は、80%以上であることが好ましく、83%以上であることがより好ましく、85%以上であることがさらに好ましい。

【0181】

50

〔画像表示装置〕

以上説明した本実施形態のポリエステル樹脂フィルムは、画像表示装置に用いることができる。ここで、画像表示装置の種類は特に限定されず、従来知られているものを挙げるができる。また、本実施形態のポリエステル樹脂フィルムを基板として用いて表示品質に優れたフラットパネルディスプレイを作製することができる。前記フラットパネルディスプレイとしては液晶表示装置、プラズマディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンス(EL)、無機エレクトロルミネッセンス、蛍光表示管、発光ダイオード、電界放出型などが挙げられ、これら以外にも従来ガラス基板が用いられてきたディスプレイ方式のガラス基板に代わる基板として用いることができる。さらに、本実施形態のポリエステル樹脂フィルムは、フラットパネルディスプレイ以外にも太陽電池、タッチパネルなどの用途にも応用が可能である。タッチパネルは、例えば、特開平5-127822号公報、特開2002-48913号公報等に記載のものに応用することができる。

10

【0182】

また、本実施形態のポリエステル樹脂フィルムに薄膜トランジスタTFTを作製することができる。TFTは、特開平11-102867号公報、特表平10-512104号公報、特開2001-68681号公報に開示されている公知の方法で作製することができる。さらに、これらの基板はカラー表示のためのカラーフィルターを有していてもよい。カラーフィルターは、いかなる方法を用いて作製してもよいが、フォトリソグラフィ手法を用いて作製することが好ましい。

20

【0183】

本発明で作製するTFTはアモルファスシリコンTFTでもよく、多結晶シリコンTFTでもよい。アモルファスシリコンの多結晶化にはレーザー照射によるアニール法が好ましく用いられる。

【0184】

TFTの半導体層のシリコンを製膜する方法として、スパッタリング法、プラズマCVD法、ICP-CVD法、Cat-CVD法などが挙げられるが、スパッタリング法が好ましい。スパッタリング法で作製することでシリコン薄膜中の水素濃度を低減することができ、多結晶化のためのレーザー照射によるシリコン層の剥がれを防ぐことができる。

【0185】

本実施形態のポリエステル樹脂フィルム上にTFT作製に必要な真性シリコン薄膜、不純物シリコン薄膜、窒化ケイ素薄膜、酸化ケイ素薄膜などはプラズマCVDで製膜できるが、その際の基板温度は250以下であることが好ましい。

30

【0186】

画素電極にはITO、IZOをスパッタ法にて作製することができる。抵抗率を下げるための熱処理温度は250以下であることが好ましい。

【0187】

本発明で作製するTFTの構造はチャネルエッチング型、エッチングストッパ型、トップゲート型、ボトムゲート型など何れの構造であってもよい。

【0188】

本実施形態のポリエステル樹脂フィルムを基板として液晶表示装置用途などで使用する場合、光学的均一性を達成するために、フィルムを構成する樹脂組成物は非晶性ポリマーであることが好ましい。さらに、レタレーション(Re)、およびその波長分散を制御する目的で、固有複屈折の符号が異なる樹脂を組み合わせたり、波長分散の大きい(あるいは小さい)樹脂を組み合わせたりすることができる。

40

【0189】

本実施形態のポリエステル樹脂フィルムは、レタレーション(Re)を制御し、ガス透過性や力学特性を改善する観点からは、異種樹脂組成物を組み合わせる積層等することが好ましい。異種樹脂組成物の好ましい組み合わせは特に制限はなく、前記した何れの樹脂組成物も使用可能である。

【0190】

50

反射型液晶表示装置は、下から順に、下基板、反射電極、下配向膜、液晶層、上配向膜、透明電極、上基板、 / 4板、および偏光膜の構成を一般に有している。このうち本発明のフィルムは、透明電極および / または上基板として用いることができる。カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を反射電極と下配向膜との間、または上配向膜と透明電極との間に形成することが好ましい。

【0191】

透過型液晶表示装置は、下から順に、バックライト、偏光板、 / 4板、下透明電極、下配向膜、液晶層、上配向膜、上透明電極、上基板、 / 4板、および偏光膜の構成を一般に有している。このうち本発明のフィルムは上透明電極および / または上基板として用いることができる。カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を下透明電極と下配向膜との間、または上配向膜と透明電極との間に設けることが好ましい。

10

【0192】

液晶層（液晶セル）の種類は特に限定されないが、TN（Twisted Nematic）、IPS(In-Plane Switching)、FLC（Ferroelectric Liquid Crystal）、AFLC（Anti-ferroelectric Liquid Crystal）、OCB（Optically Compensated Bend）、STN（Super Twisted Nematic）、VA（Vertically Aligned）、およびHAN（Hybrid Aligned Nematic）のような様々な表示モードが提案されている。また、前記表示モードを配向分割した表示モードも提案されている。本発明のフィルムは、表示モードの液晶表示装置に用いることも有効である。また、透過型、反射型、半透過型の何れの液晶表示装置に用いても有効である。

20

【0193】

液晶セルおよび液晶表示装置については、特開平2-176625号公報、特公平7-69536号公報、MVA（SID97, Digest of tech. Papers（予稿集）28（1997）845）、SID99, Digest of tech. Papers（予稿集）30（1999）206）、特開平11-258605号公報、SURVIVAL（月刊ディスプレイ、第6巻、第3号（1999）14）、PVA（Asia Display 98, Proc. of the-18th-Inter. Display res. Conf.（予稿集）（1998）383）、Para-A（LCD/PDP International 99）、DDVA（SID98, Digest of tech. Papers（予稿集）29（1998）838）、EOC（SID98, Digest of tech. Papers（予稿集）29（1998）319）、PSHA（SID98, Digest of tech. Papers（予稿集）29（1998）1081）、RFFMH（Asia Display 98, Proc. of the-18th-Inter. Display res. Conf.（予稿集）（1998）375）、HMD（SID98, Digest of tech. Papers（予稿集）29（1998）702）、特開平10-123478号公報、国際公開第98/48320号パンフレット、特許第3022477号公報、および国際公開第00/65384号パンフレット等に記載されている。

30

【0194】

本実施形態のポリエステル樹脂フィルムは、有機EL表示用途に好適に使用できる。有機EL表示装置の具体的な層構成としては、陽極 / 発光層 / 透明陰極、陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 透明陰極、陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 透明陰極、陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 透明陰極、陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 透明陰極、陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 透明陰極等が挙げられる。本実施形態のポリエステル樹脂フィルムを使用できる有機EL表示装置は、前記陽極と前記陰極との間に直流（必要に応じて交流成分を含んでもよい）電圧（通常2～40V）、または直流電流を印加することにより、発光を得ることができる。これら発光素子の駆動については、例えば、特開平2-148687号、同6-301355号、同5-29080号、同7-134558号、同8-234685号、同8-241047号等の各公報、米国特許5828429号、同6023308号の各明細書、日本特許第27846

40

50

15号公報等に記載の方法を利用することができる。

【0195】

有機EL表示装置のフルカラー表示方式としては、カラーフィルター方式、3色独立発光方式、色変換方式など何れの方式を用いてもよい。

【0196】

[実施例]

以下、実施例を挙げ、本発明をより詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0197】

(ポリマーの合成)

攪拌装置を備えた合成タンクに、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビスヒドロキシビフェニル 1.056 t、3,3'-ジメチル-4,4'-ビスヒドロキシビフェニル 0.468 t、ビスフェノールA 0.996 t、ヒドロサルファイトナトリウム 36 Kg、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロライド 160 Kg、塩化メチレン 39 m³、および水 45 m³を添加し、窒素気流下攪拌し溶解した。該溶液中に、テレフタル酸クロライド 1.78 t、2,6-ナフタレンジカルボン酸クロライド 0.536 tを塩化メチレン 18 m³に溶解した溶液を添加した。

【0198】

さらに2 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液 11.4 m³および水 3 m³の混合液を15~20で1時間掛けて滴下した。滴下終了後3時間攪拌した後、反応液を別の合成タンクに移し、酢酸 0.18 m³および酢酸エチル 180 m³をゆっくり添加した。得られたポリマー粉体を濾取したのち、酢酸エチル 100 m³、水 100 m³、メタノール 100 m³で順次洗浄し乾燥することにより、ポリエステル樹脂 3.64 t得た。

【0199】

GPC (THF溶媒; ポリスチレン換算 (東ソー(株)製、HLC-8120GPC)による測定の結果、重量平均分子量は105000であった。また得られたポリマーを塩化メチレンに溶解し、ガラス板上に流延後、乾燥して得られた厚さ100 μmのフィルムについてTMA 8310 (理学電気株式会社製、Thermo Plusシリーズ)を用いてガラス転移温度を測定したところ260であった。

【0200】

(製膜・熱処理)

合成したポリマーを、350に設定した混練機を用いて10分間混練し、ヌードル状に押し出した後、直径3 mm、長さ5 mmの円柱状ペレットに成形した。得られたペレットを、110で、真空乾燥機で乾燥し、含水率を0.1%以下とした。

【0201】

上記で製作したペレット状の樹脂組成物を280 (入口温度)から330 (出口温度)に調整した溶融押出機に投入し、300で溶融した後、ハンガーダイを通して120に設定したキャストドラム上に溶融押し出した。キャストドラム上で冷却固化し、膜厚100 μmとなったフィルムを剥ぎ取り延伸処理のため延伸ゾーンに連続搬送した。延伸ゾーンに搬入されたフィルムの両端をクリップで把持し、走行するにつれ両端のクリップ間距離と隣り合うクリップの間隔を徐々に開き、設定の延伸倍率になるまで縦横の同時延伸を行った。

【0202】

延伸処理を行ったフィルムは、さらに熱処理ゾーンに連続搬送した。熱処理ゾーン前半部 (第1の熱処理領域)では、再度フィルムの両端部をクリップで把持し、両端のクリップ間距離をほぼ一定にしながら熱処理を行った。さらに熱処理ゾーン後半部 (第2の熱処理領域)では、ガイドローラで、両端部に張力の掛からない状態で搬送した。熱処理ゾーンの滞留時間は約15分であった。熱処理の終わったフィルムは巻き取りゾーンにて約10

10

20

30

40

50

m / m i n の速度で巻き取った。

【 0 2 0 3 】

試験 1 ~ 3 3 について、延伸ゾーンおよび熱処理ゾーンの温度等の条件を図 5 のように変更してポリエステル樹脂フィルムを作製した。

【 0 2 0 4 】

< ガラス転移温度 (T g) >

示差走査熱量計 (D S C 6 2 0 0 、 セイコー (株) 製) を用いて、窒素中、昇温温度 1 0 / 分の条件でフィルム試料の T g を測定した。T g は 2 6 0 であった。

【 0 2 0 5 】

< 線熱膨張係数 >

フィルムサンプル (1 9 m m × 5 m m) を作製し、T M A (理学電機 (株) 製、T M A 8 3 1 0) を用いて測定した。測定速度は、3 / 分とした。測定は 3 サンプルを行い、その平均値を用いた。測定は 2 5 から 3 0 0 の温度範囲で行い、線熱膨張係数は昇温時の 2 5 ~ 2 0 0 の範囲で計算した。

【 0 2 0 6 】

< 熱収縮率 >

フィルムサンプル (1 9 m m × 5 m m) を作製し、T M A (理学電機 (株) 製、T M A 8 3 1 0) を用いて測定した。測定速度は、3 / 分とした。測定は 3 サンプルを行い、その平均値を用いた。測定は 2 5 から 2 0 0 へ昇温させ、2 0 0 で 6 0 分間ホールドし、その間に起こる収縮量を計算した。

【 0 2 0 7 】

< 割れ等 >

フィルムサンプルを目視で割れ等の有無を判断した。割れとは、フィルムに日々が入った状態を、カールとは、切り出したフィルムを水平台に置いた際、その全面が水平台に接していない、もしくは接していない面が生じてしまう状態を意味する。

【 0 2 0 8 】

< 評価 >

線熱膨張係数が 2 0 p p m / K 以下を とし、3 0 p p m / K 以下を とし、3 0 p p m / K より大きいものを × とした。熱収縮率が 2 0 0 、6 0 分で 2 0 p p m 以下を とし、3 0 p p m 以下を とし、3 0 p p m より大きいものを × とした。割れ等が発生せず、線膨張係数が で熱収縮率が の場合、評価を とした。割れ等が発生せず、線膨張係数が で熱収縮率が の場合、評価を とした。割れ等が発生せず、線膨張係数が で熱収縮率が の場合、評価を とした。割れ等の発生、線膨張係数が ×、熱収縮率が × の何れかである場合、評価を × とした。

【 0 2 0 9 】

< 評価結果 >

試験 1 ~ 3 3 について、得られた結果を図 5 の表に記載した。試験 1 ~ 1 2 について、延伸温度が (T g - 2 0) 以上 (T g + 3 5) 以下の温度範囲であり、延伸倍率が 1 . 1 5 ~ 1 . 3 倍の範囲であり、張力が 1 0 ~ 8 0 M p a の範囲であり、第 1 の熱処理温度が (T g - 3 0) 以上 (T g - 1 0) 以下の温度範囲であり、第 2 の熱処理温度が (T g - 5 0) 以上 (T g - 3 0) 以下の温度範囲を満たすので、以上の評価が得られた。特に、延伸温度が (T g + 1 0) 以上 (T g + 2 5) 以下の温度範囲であり、延伸倍率が 1 . 2 0 ~ 1 . 2 5 倍の範囲であり、張力が 2 0 ~ 5 0 M p a の範囲である試験 1 ~ 4 について、 の評価が得られた。

【 0 2 1 0 】

試験 1 3、及び 1 4 は、延伸倍率が 1 . 3 0 を超えるため、熱収縮率が 3 0 (p p m) を超え、× の評価であった。試験 1 5 は、張力が 8 0 M p a を超えるため、熱収縮率が 3 0 (p p m) を超え、× の評価であった。試験 1 6 は、張力が 1 0 M p a より小さいため、線熱膨張係数が 3 0 (p p m / K) を超え、× の評価であった。試験 1 7 は、延伸温度が (T g - 2 0) より低く、かつ張力が 8 0 M p a を超えるため、熱収縮率が 3 0 (p

10

20

30

40

50

ppm) を超え、× の評価であった。試験 18 は、延伸温度が ($T_g - 20$) より低く、かつ延伸倍率が 1.15 より小さいため、熱収縮率が 30 (ppm) を超え、× の評価であった。試験 19 と 20 とは、延伸倍率が 1.15 より小さいため、線熱膨張係数が 30 (ppm/K) を超え、× の評価であった。

【0211】

試験 21 ~ 33 について、延伸温度を 270、延伸倍率 1.25 倍、張力を 50 MPa とし、第 1 熱処理温度と第 2 熱処理温度とを変化させた。試験 21 ~ 27 について、第 2 熱処理温度を第 1 熱処理温度より低くし、第 1 熱処理温度を ($T_g - 30$) 以上 ($T_g - 10$) 以下の温度範囲とし、第 2 熱処理温度を ($T_g - 50$) 以上 ($T_g - 30$) 以下としたので、以上の評価が得られた。

10

【0212】

試験 28、29 について、第 1 熱処理温度と第 2 熱処理温度とが同じであるため、カールが発生し、× の評価であった。試験 30 ~ 32 について、第 2 熱処理温度が第 1 熱処理温度より高いため、カールが発生し、× の評価であった。試験 33 について、第 1 熱処理温度が ($T_g - 10$) を超えるため、割れが発生し、× の評価であった。

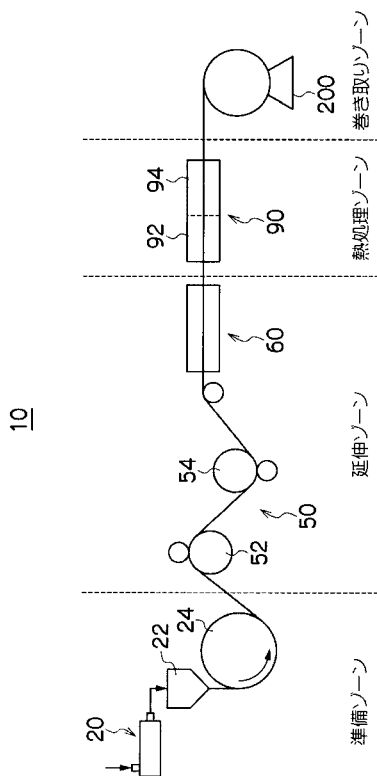
【符号の説明】

【0213】

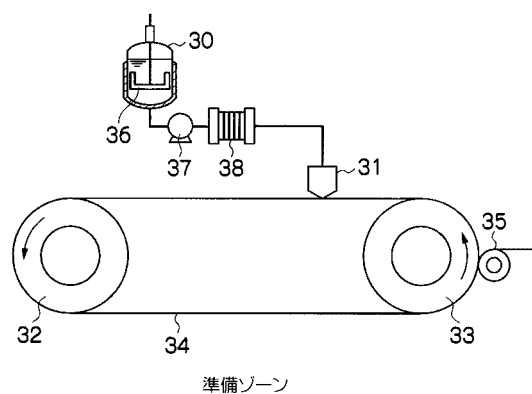
10 ... 製造ライン、20 ... 溶融押出機、22 ... ダイ、24 ... キャスティングドラム、50 ... 縦延伸装置、60 ... 横延伸装置、90 ... 熱処理装置、92 ... 第 1 の熱処理領域、94 ... 第 2 の熱処理領域

20

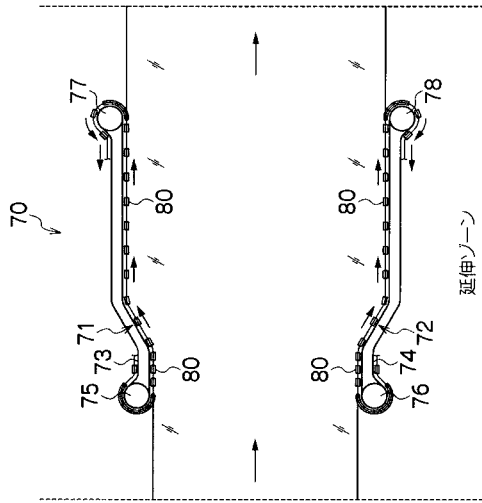
【図 1】



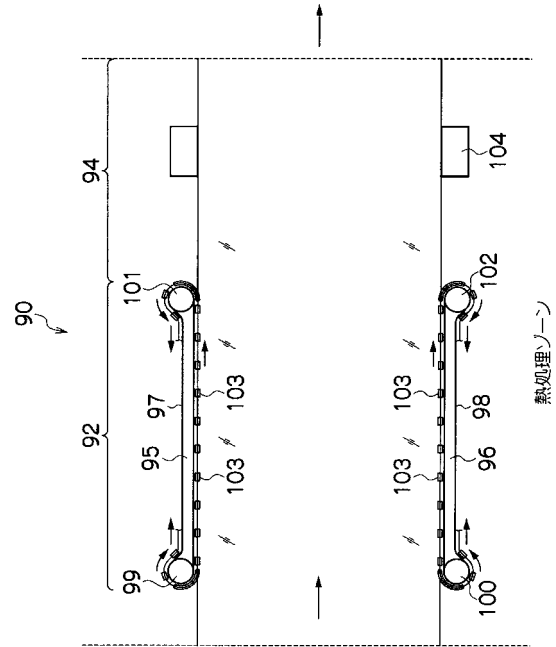
【図 2】



【図3】



【図4】



【図5】

試験	延伸温度 (°C)	対Tg	延伸倍率 (%)	張力 (Mpa)	第1熱処理 の温度(°C)	第2熱処理 の温度(°C)	繰返し係数 (PPM/K)	熱収縮率 (ppm)	割れ等	評価
1	270	+10	25	50	240	210	◎	◎	無	◎
2	280	+20	25	30	240	210	◎	◎	無	◎
3	285	+25	25	20	240	210	◎	◎	無	◎
4	280	+20	20	20	240	210	◎	◎	無	◎
5	260	0	30	70	240	210	◎	○	無	○
6	280	+20	30	40	240	210	◎	○	無	○
7	295	+35	30	10	240	210	○	○	無	○
8	240	-20	25	80	240	210	◎	○	無	○
9	250	-10	20	60	240	210	◎	○	無	○
10	285	+25	25	10	240	210	◎	○	無	○
11	240	-20	15	50	240	210	◎	○	無	○
12	280/260	+20	15	10	240	210	○	◎	無	○
13	295	0	35	80	240	210	◎	×	無	×
14	240	+35	35	20	240	210	○	×	無	×
15	290	-20	30	100	240	210	◎	×	無	×
16	220	+30	20	5	240	210	×	◎	無	×
17	220	-40	15	90	240	210	◎	×	無	×
18	260	-40	10	80	240	210	○	×	無	×
19	270	0	10	30	240	210	×	○	無	×
20	270	+10	10	20	240	210	×	○	無	×
21	270	10	25	50	240	210	◎	◎	無	◎
22	270	10	25	50	230	210	◎	◎	無	◎
23	270	10	25	50	250	210	○	◎	無	○
24	270	10	25	50	250	220	○	◎	無	○
25	270	10	25	50	240	220	◎	◎	無	◎
26	270	10	25	50	230	220	◎	◎	無	◎
27	270	10	25	50	240	230	◎	◎	無	○
28	270	10	25	50	230	230	◎	○	カール	×
29	270	10	25	50	240	240	○	○	カール	×
30	270	10	25	50	230	240			カール	×
31	270	10	25	50	240	250			カール	×
32	270	10	25	50	230	250			カール	×
33	270	10	25	50	260	230			割れ	×