



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월11일
 (11) 등록번호 10-1307036
 (24) 등록일자 2013년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) *B29C 55/06* (2006.01)
C08L 67/03 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7023854
 (22) 출원일자(국제) 2006년03월16일
 심사청구일자 2011년03월16일

(85) 번역문제출일자 2007년10월17일
 (65) 공개번호 10-2007-0116117
 (43) 공개일자 2007년12월06일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2006/000946
 (87) 국제공개번호 WO 2006/097733
 국제공개일자 2006년09월21일

(30) 우선권주장
 0505517.3 2005년03월17일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌
 US05942320 A*
 WO2003087247 A1*
 US5178962 A
 US5942089 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 듀폰 데이진 필름즈 유.에스. 리미티드 파트너쉽
 미국 델라웨어 (우편번호 19805) 윌밍턴 피.오.
 박스 2915 센터 로드 974 체스트넛 런 플라자 728

(72) 발명자
 맥도날드, 윌리엄, 알레스데어
 영국 티에스14 8제이엑스 귀스보로 판데일 드라이
 브 116

플라시도, 프랭크
 영국 렌프루셔 피에이1 2비이 페이즐리 유니버시
 티 오브 페이즐리

이브슨, 로버트, 윌리엄
 영국 티에스15 9유제트 클리블랜드 암 워델 클로
 즈 11

(74) 대리인
 김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 박성웅

(54) 발명의 명칭 **광전자 및 전자 소자에 사용하기에 적합한 복합 필름**

(57) 요약

(i) 중합체 기재층을 형성하는 단계; (ii) 기재층을 하나 이상의 방향으로 스트레칭하는 단계; (iii) 기재층 중합체의 유리 전이 온도보다 높지만 그의 용융 온도보다 낮은 온도에서 필름 폭 1 m 당 약 19 내지 약 75 kg 범위의 장력으로 치수 제약 하에서 열고정하는 단계; (iv) 기재층 중합체의 유리 전이 온도보다 높지만 그의 용융 온도보다 낮은 온도에서 필름을 열안정화시키는 단계; (v) 평탄화 코팅 조성물을 코팅된 기재의 표면이 0.6 nm 미만의 Ra 값 및/또는 0.8 nm 미만의 Rq값을 나타내도록 적용하는 단계; (vi) 고에너지 증착에 의해 2 내지 1000 nm 두께의 무기 배리어층을 제공하는 단계; 및 임의로, (vii) 상기 중합체 기재층, 상기 평탄화 코팅층 및 상기 무기 배리어층을 포함하는 복합 필름을 전자 또는 광전자 소자에 기재로 제공하는 단계를 포함하는 복합 필름의 제조 방법 및 전자 또는 광전자 소자 제조 방법, 및 상기 복합 필름 및 상기 전자 또는 광전자 소자가 제공된다.

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

- (i) 중합체 기재층을 형성하는 단계;
- (ii) 기재층을 하나 이상의 방향으로 스트레칭하는 단계;
- (iii) 기재층 중합체의 유리 전이 온도보다 높지만 그의 용융 온도보다 낮은 온도에서 필름 폭 1 m 당 19 내지 75 kg 범위의 장력으로 치수 제약 하에서 열고정하는 단계;
- (iv) 기재층 중합체의 유리 전이 온도보다 높지만 그의 용융 온도보다 낮은 온도에서 필름을 열안정화시키는 단계;
- (v) 평탄화 코팅 조성물을 코팅된 기재의 표면이 0.7 nm 미만의 Ra 값 또는 0.9 nm 미만의 Rq값 중 하나 이상의 값을 나타내도록 적용하는 단계;
- (vi) 마이크로파에 의해 활성화되는 반응성 마그네트론 스퍼터링에 의해 2 내지 1000 nm 두께의 무기 배리어층을 적용하는 단계; 및
- (vii) 상기 중합체 기재층, 상기 평탄화 코팅층 및 상기 무기 배리어층을 포함하는 복합 필름을 전자 또는 광전자 소자에 기재로 제공하는 단계를 포함하며, 여기서, 배리어층의 침착 전에 평탄화된 기재를 마이크로파에 의해 활성화된 플라즈마 사전 처리하는, 전자 또는 광전자 소자인 소자의 제조 방법.

청구항 26

제 25 항에 있어서, 배리어층 적용 단계의 스퍼터링이 펄스화 DC 스퍼터링인, 소자의 제조 방법.

청구항 27

제 25 항에 있어서, 무기 배리어층 표면의 적어도 일부에 도전성 물질을 적용함으로써 전극층을 제공하는 것을 더 포함하는, 소자의 제조 방법.

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유연성 전자 및 광전자 소자, 특히 전기발광(EL) 디스플레이 소자, 특히 유기 발광 디스플레이(OLED) 소자에서 기재로 사용하기에 적합한 코팅된 중합체 기재에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 코팅된 중합체 기재의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전기발광(EL) 디스플레이는 우수한 가시도(높은 밝기, 높은 명암대비, 매우 신속한 응답 속도 및 넓은 시야각을 포함함), 극도로 얇은 프로파일 및 매우 낮은 전력 소비를 특징으로 하는 자체 발광 디스플레이 방식이다. 음극선관(CRT), 형광 및 플라즈마 디스플레이처럼 EL 디스플레이 소자는 그 자체가 발광한다. 액정 디스플레이(LCD)와 달리, 후면 조명이 필요 없다. EL의 응답 속도는 LCD의 응답 속도의 1000 배만큼 빠를 수 있어서, 이 방식은 움직이는 영상과 함께 이용하기에 특히 매우 적합하다. EL 디스플레이는 항공기 또는 선박 제어 장치, 자동차 오디오 장비, 계산기, 이동 전화, 휴대용 컴퓨터, 계장(instrumentation), 공장 모니터 및 전자 의료 장비를 포함하여 다양한 용도에 이용될 수 있다. EL 디스플레이의 다른 주요한 용도는 광원으로 이용하는 것이고, 특히 낮은 주변 빛 조건에서의 관독이 더 쉬워지도록 하기 위해 소형 LCD 패널의 후면 조명으로서 이용하는 것이다.

- [0003] EL 디스플레이는 각 플레이트가 예정된 패턴으로 도전성 요소를 포함하는 2 개의 플레이트, 즉 전극 사이에 인광 또는 다른 전기발광 물질의 얇은 필름을 삽입시킴으로써 작동하여, 디스플레이 상에 어드레스 가능 화소를 형성한다. 전극은 전기발광 물질 상에 또는 별도의 지지체 상에 코팅으로서 형성된다. 각 전극이 빛을 투과시키기 위한 것인 경우에는, 전극은 예를 들어 투명 도전성 금속 산화물을 이용해서 반투명(translucent) 또는 투명 코팅으로서 형성된다. 마찬가지로, 각 지지체는 필요에 따라서 반투명할 수 있거나 또는 투명할 수 있다. 일반적으로, 적어도 애노드는 투명하다. 지지체는 일반적으로 전극의 베이스로서 및 절연층으로서 기능한다. 또한, 기체는 사용, 보관 및 수송시 화학적 및 물리적 손상에 대한 보호를 제공한다. 유리 뿐만 아니라 중합체 필름이 절연 지지체로 사용되어 왔다.
- [0004] EL 디스플레이 소자는 다양한 캐소드 물질을 이용하여 왔다. 초기 연구는 알칼리 금속을 이용하였다. 다른 캐소드 물질은 청동과 같은 금속 및 도전성 금속 산화물(예: 인듐 주석 산화물)의 조합을 포함한다. 또한, 인듐, 은, 주석, 납, 마그네슘, 망간 및 알루미늄과 같은 다양한 단일 금속 캐소드도 사용되어 왔다.
- [0005] EL 구조에 있어서 비교적 최근의 발견들은 유기 발광 매체가 애노드와 캐소드를 분리시키는 2 개의 매우 얇은 층(합한 두께가 < 1.0 μm)으로 이루어진 소자를 포함한다. 예를 들어, US 4720432에 기재된 것들이 OLED 소자를 대표한다.
- [0006] 전류가 도전성 요소를 통해서 통과할 때, 전기발광 물질이 발광한다. 발광 기술인 EL 디스플레이는 LCD 디스플레이처럼 광원을 셔터링(shuttering)하는 것이 아니라 모든 빛 조건에서 높은 가시도를 갖는 것이 중요한 용도에서 가장 유용하다.
- [0007] 매우 높은 순도를 갖는 3 원색을 생성할 수 있는 새로운 유기 전기발광 물질의 개발로 균일한 수준의 밝기 및 영속성을 갖는 전색 디스플레이가 가능해졌다. 이러한 특성을 갖는 중합체 및 다른 유기 물질은 용매에 용해되어, 용액으로부터 가공될 수 있어서, 전자 소자의 프린팅을 가능하게 한다. 도전성 중합체 물질은 공액 중합체 및 수지상 중합체를 포함한다. 또한, 비중합체(일반적으로, "작은 분자"라고도 부름) 유기 물질도 OLED와 같은 EL 디스플레이 소자에 사용하기 위해 개발되었고, 이들은 전형적으로 전이 금속(들)을 더 포함한다. 도전성 공액 중합체가 특히 관심을 끄는 것이다. 본원에서 사용되는 "공액 도전성 중합체"라는 용어는 그의 골격을 따라서 π -전자 비편재화를 갖는 중합체를 의미한다. 이러한 유형의 중합체는 더블유. 제이. 피스트(W.J. Feast)의 문헌(Polymer, Vol. 37(22), 5017-5047, 1996)에서 자세히 조사되어 있다. 바람직한 한 실시태양에서, 공액 도전성 중합체는 다음으로부터 선택된다: (i) 탄화수소 공액 중합체, 예를 들어 폴리아세틸렌, 폴리페닐렌 및 폴리(p-페닐렌 비닐렌), (ii) 주사슬에 헤테로 원자를 갖는 공액 헤테로시클릭 중합체, 예를 들어 폴리티오펜, 폴리피롤 및 폴리아닐린, 및 (iii) 2 개 이상, 바람직하게는 3 개 이상, 바람직하게는 4 개 이상, 바람직하게는 5 개 이상, 더 바람직하게는 6 개 이상의 반복 서브유닛을 함유하는 공액 올리고머, 예를 들어 올리고티오펜, 올리고피롤, 올리고아닐린, 올리고페닐렌 및 올리고(페닐렌 비닐렌).
- [0008] EL 소자에 사용하는 것 이외에, 이러한 도전성 중합체 및 다른 유기 물질은 광기전력 전지 및 반도체 소자(예를 들면, 일반적으로 유기 전계 효과 트랜지스터, 박막 트랜지스터 및 집적 회로)를 포함하여 다양한 다른 전자 및 광전자 소자에 사용하는 것도 제안되어 왔다.
- [0009] 본 발명은 EL 소자(특히, OLED), 광기전력 전지 및 반도체 소자(예를 들어, 일반적으로 유기 전계 효과 트랜지스터, 박막 트랜지스터 및 집적회로)를 포함해서, 전형적으로 도전성 중합체를 포함하는 전자 또는 광전자 소자의 절연 지지 기체에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 광전자 소자, 특히 EL 소자(특히, OLED) 또는 광기전력 소자, 특히 EL 소자(특히, OLED)의 기체에 관한 것이다.
- [0010] 기체는 투명, 반투명 또는 불투명할 수 있지만, 전형적으로는 투명할 수 있다. 기체는 광학 투명도, 평탄도 및 최소 복굴절에 관한 엄격한 규격을 충족시킬 것이 통상적으로 요구된다. 전형적으로, 0.7% 미만의 탁도와 함께 400 - 800 nm에서의 총 빛 투과율(TLT)이 85 %인 것이 디스플레이 용도에 바람직하다. 전극 도전성 코팅과 같은 후속해서 적용되는 코팅의 완전성을 보장하기 위해서는 표면 평활도 및 평탄도가 필요하다. 또한, 기체는 양호한 배리어 성질, 즉 기체 및 용매 침투에 대해 높은 저항성을 가져야 한다. 유연성, 내충격성, 경도 및 내금형성과 같은 기계적 성질도 중요한 고려 사항이다.
- [0011] 이전에는 광학 품질 유리 또는 석영이 전자 디스플레이 용도에서 기체로 사용되었다. 이들 물질은 광학적 및 평탄도 요건을 충족시킬 수 있고, 양호한 내열·내화학성 및 배리어 성질을 갖는다. 그러나, 이들 물질은 요망되는 기계적 성질 중 일부, 가장 현저하게는 저밀도, 유연성 및 내충격성을 갖지 못한다. 플라스틱 물질이 그들의 더 바람직한 기계적 성질 때문에 유리 또는 석영 시트의 대체물로 제안되어 왔다. 플라스틱 기체는 더 큰

유연성 및 개선된 내충격성을 가지고, 동일 두께의 유리 또는 석영보다 중량이 더 가볍다. 추가로, 유연성 플라스틱 기재는 릴-투-릴(reel-to-reel) 방법으로 그 기재 상에 전자 소자, 예를 들어 상기한 도전성 중합체를 사용하는 전자 소자의 프린팅을 허용할 것이고, 이것은 비용을 감소시키고, 굴곡된 표면을 갖는 소자의 제조를 허용할 것이다.

[0012] 중합체 물질의 불리한 점은 더 낮은 내화학적 및 열등한 배리어 성질이다. 광전자 소자에서 기재의 수증기 투과율은 바람직하게는 10^{-6} g/m²/일 미만이어야 하고, 산소 투과율은 바람직하게는 10^{-5} mL/m²/일 미만이어야 한다. 중합체 기재는 이러한 매우 지나친 요구를 하는 요건을 충족시킬 수 없다. 전형적으로, 중합체 필름의 배리어 성질을 개선하는 코팅이 승온에서 스퍼터링 방법으로 적용된다. 배리어층은 유기 또는 무기 층일 수 있고, 그 위에 침착된 층에 대해 양호한 친화성을 나타내어야 하고, 평활한 표면을 형성할 수 있어야 한다. 배리어층을 형성하는 데 사용하기에 적합한 물질은 예를 들어 US-6,198,217에 기재되어 있다. 전형적인 유기 배리어층은 광경화형 단량체 또는 올리고머, 또는 열가소성 수지를 포함한다. 광경화형 단량체 또는 올리고머는 낮은 휘발성 및 높은 용융점을 가져야 한다. 이러한 단량체의 예는 트리메틸올 아크릴레이트, 예를 들어 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 및 기타 등등; 장쇄 아크릴레이트, 예를 들어 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트 및 기타 등등; 및 시클로헥실 아크릴레이트, 예를 들어 디시클로펜테닐옥시에틸 아크릴레이트, 디시클로펜테닐옥시 아크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트 및 기타 등등을 포함한다. 이러한 올리고머의 예는 아크릴레이트 올리고머, 에폭시 아크릴레이트 올리고머, 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 에테르 아크릴레이트 올리고머 및 기타 등등을 포함한다. 광개시제, 예를 들어 벤조인 에테르, 벤조페논, 아세토페논, 케탈 및 기타 등등이 수지를 경화시키는 데 사용될 수 있다. 적합한 열가소성 수지의 예는 폴리에틸렌, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 기타 등등을 포함한다. 이들 유기 물질은 전형적으로 진공 침착에 의해 적용된다. 전형적인 무기 배리어층은 낮은 수분 침투성을 나타내고 수분에 대해 안정한 물질로 제조된다. 예로는 산화물, 예를 들어 SiO₂, SiO, GeO, Al₂O₃, ZrO₂ 및 기타 등등, 질화물, 예를 들어 TiN, Si₃N₄ 및 기타 등등, 및 금속, 예를 들어 Al, Ag, Au, Pt, Ni 및 기타 등등을 포함한다. 무기 물질은 통상적으로 표준 조건 하에서 진공 침착, 스퍼터링 및 기타 등등과 같은 증기상 기술을 이용해서 적용된다. 배리어층 그 자체는 1 개 이상의 분리된 층들을 포함할 수 있고, 1 개 이상의 유기층(들) 및 1 개 이상의 무기층(들)을 포함할 수 있다. 배리어 성질을 증가시키기 위해 번갈아 존재하는 무기층 및 유기층의 다층 배열이 이용되어 왔지만, 이 방법은 복잡하고 비용이 많이 든다.

[0013] 중합체 기재의 추가의 불리한 점은 그것이 디스플레이 소자 제조 동안 가공 조건, 특히 승온 하에 있을 때 킨(curl)과 같은 허용될 수 없는 치수 왜곡을 겪는 경향이 있다는 점이다. 배리어층을 침착시키는 데 이용되는 고온 기술(예: 스퍼터링) 동안에 양호한 고온 치수 안정성을 나타내는 중합체 기재의 예는 WO-03/22575-A에 기재된 열안정화된 폴리(에틸렌 나프탈레이트)(PEN) 필름이다.

[0014] 배리어층의 완전성을 보장하고 그 안에 결함 또는 "핀 홀"을 방지하기 위해서는, 중합체 기재의 표면이 양호한 평활도를 나타내어야 한다. 배리어층의 핀 홀은 어떠한 것이든 수증기 및 산소 분자의 통과를 위한 통로를 제공한다. 중합체 기재의 표면 평활도는 종종 통상의 유리 기재보다 열등하다. 중합체 기재의 표면 평활도를 개선하기 위해, 평탄화 코팅층이 예를 들어 WO 03/87247-A에서 제안되었다.

[0015] 더 큰 유연성 및 개선된 내충격성을 가지고 동일 두께의 유리 또는 석영 시트보다 더 가벼운 중량을 갖는 배리어 코팅 중합체 물질을 포함하는 전자 디스플레이 소자를 제조하는 것이 가능하다. 그러나, 배리어 성질의 개선이 요망된다.

발명의 상세한 설명

[0016] 본 발명의 목적은 EL 소자(특히, OLED), 광기전력 전지 및 반도체 소자(예를 들어, 일반적으로 유기 전계 효과 트랜지스터, 박막 트랜지스터 및 집적 회로)를 포함하는 전자 또는 광전자 소자 (특히, 도전성 중합체를 포함하는 것) 제조시 기재, 특히 유연성 기재로서 사용하기에 적합한 개선된 배리어 성질을 갖는 필름, 특히 양호한 표면 평활도, 양호한 고온 치수 안정성 및 높은 광학 투명도를 갖는 필름을 제공하는 것이다.

[0017] 본 발명에 따르면, 중합체 기재, 평탄화 코팅층 및 무기 배리어층을 포함하고 전극층을 더 포함하며, 상기 배리어층이 2 내지 1000 nm의 두께를 가지고 고에너지 증착에 의해 배리어층을 적용함으로써 얻을 수 있는 것인, 복합 필름이 제공된다.

[0018] 고에너지 침착 방법은 바람직하게는 플라즈마 증진 증착, 바람직하게는 플라즈마 증진 스퍼터링, 바람직하게는

플라즈마 증진 마그네트론 스퍼터링, 바람직하게는 플라즈마 증진 반응성 마그네트론 스퍼터링, 바람직하게는 플라즈마 증진 펄스화 DC 반응성 마그네트론 스퍼터링이다. 바람직하게는, 상기 플라즈마 증진 증착 또는 스퍼터링은 마이크로파에 의해 활성화된다.

- [0019] 본원에서 사용되는 광전자 소자는 바람직하게는 EL 소자(특히, OLED) 및 광기전력 소자, 특히 EL 소자(특히, OLED)를 의미한다. 본원에서 사용되는 전자 소자라는 용어는 광전자 소자를 배제하고, 바람직하게는 반도체 소자, 예를 들어 일반적으로 유기 전계 효과 트랜지스터, 박막 트랜지스터 및 집적 회로, 특히 유기 전계 효과 트랜지스터를 의미한다.
- [0020] 평탄화 코팅층은 중합체 기재와 무기 배리어층 사이에 배치되고, 따라서 층 순서는 중합체 기재/평탄화 코팅층/무기 배리어층이다.
- [0021] 바람직한 한 실시태양에서, 기재는 폴리에스테르 필름, 예를 들어 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 또는 폴리(에틸렌 나프탈레이트)(PEN), 바람직하게는 PEN, 및 바람직하게는 열안정화된 열고정 배향 폴리에스테르 필름이다.
- [0022] 특히 바람직한 한 실시태양에서, 기재는 W0-03/22575-A에 기재되어 있고, 이 문헌의 이러한 기재에 대한 기재 내용은 본원에 참고로 포함된다. 따라서, 기재는 바람직하게는 폴리(에틸렌 나프탈레이트)를 포함하는 열안정화된 열고정 배향 필름이다. 바람직하게는, 상기 기재는 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위 내에서 선형 열팽창 계수(CLTE)가 $40 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 미만, 바람직하게는 $30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 미만, 더 바람직하게는 $25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 미만, 더 바람직하게는 $20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 미만이다. 한 실시태양에서, 상기 기재는 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $+120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위 내에서 선형 열팽창 계수(CLTE)가 $40 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 미만, 바람직하게는 $30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 미만, 더 바람직하게는 $25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 미만, 더 바람직하게는 $20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 미만이다.
- [0023] PET 기재의 경우, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위 내에서 선형 열팽창 계수(CLTE)는 바람직하게는 $40 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 미만, 바람직하게는 $30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 미만, 더 바람직하게는 $25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 미만, 더 바람직하게는 $20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 미만이다.
- [0024] 바람직하게는, 기재(특히, PEN 기재)는 본원에서 정의된 바와 같이 측정된 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분 후의 수축률이 1% 미만, 바람직하게는 0.75% 미만, 바람직하게는 0.5% 미만, 바람직하게는 0.25% 미만, 더 바람직하게는 0.1% 미만이다. 한 실시태양에서, 기재(특히, PEN 기재)는 본원에서 정의된 바와 같이 측정된 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분 후의 수축률이 0.5% 미만, 바람직하게는 0.25% 미만, 바람직하게는 0.1% 미만, 더 바람직하게는 0.05% 이하이다. 한 실시태양에서, 기재(특히, PEN 기재)는 본원에서 정의된 바와 같이 측정된 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분 후의 수축률이 0.5% 미만, 바람직하게는 0.25% 미만, 바람직하게는 0.1% 미만, 더 바람직하게는 0.05% 이하이다.
- [0025] 바람직하게는, 기재는 필름을 8°C 에서 200°C 로 가열한 후 8°C 로 냉각하는 처리 전후에 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 측정된 잔류 치수 변화 ΔL_r 이 원래 치수의 0.75% 미만, 바람직하게는 0.5% 미만, 바람직하게는 0.25% 미만, 더 바람직하게는 0.1% 미만이다.
- [0026] 특히 바람직한 한 실시태양에서, 기재는 230°C 에서 30 분 후에 상기한 수축률 특성을 가지고 바람직하게는 상기한 잔류 치수 변화 ΔL_r 특성을 갖는 폴리(에틸렌 나프탈레이트)를 포함하는 열안정화된 열고정 배향 필름이다. 바람직한 PEN 기재 및 그들의 제조를 아래에서 더 상세히 기술하지만, 일반적인 원리는 PET 기재와 같은 다른 기재에도 또한 적용될 수 있다.
- [0027] 기재는 자기 지지형이고, 이것은 지지 베이스 부재 하에 독립적으로 존재할 수 있음을 의미한다. 기재의 두께는 바람직하게는 약 12 내지 $300\text{ }\mu\text{m}$, 더 바람직하게는 약 25 내지 $250\text{ }\mu\text{m}$, 더 바람직하게는 약 50 내지 $250\text{ }\mu\text{m}$ 이다.
- [0028] PEN 폴리에스테르는 통상의 방법에 의해 합성할 수 있다. 전형적인 방법은 직접 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응을 행한 후에 중축합하는 것을 포함한다. 따라서, PEN 폴리에스테르는 2,5-, 2,6- 또는 2,7-나프탈렌디카르복실산, 바람직하게는 2,6-나프탈렌디카르복실산, 또는 그의 저급 알킬(6 개 이하의 탄소 원자) 디에스테르를 에틸렌 글리콜과 축합함으로써 얻을 수 있다. 전형적으로, 중축합은 고상 중합 단계를 포함한다. 고상 중합은 유동층, 예를 들어 질소로 유동화된 유동층 상에서, 또는 진공 유동층 상에서 회전 진공 건조기를 이용해서 수행할 수 있다. 적합한 고상 중합 기술은 예를 들어 EP-A-0419400에 기재되어 있고, 그의 기재 내용은 본

원에 참고로 포함된다.

- [0029] 한 실시태양에서, PEN은 촉매 잔분, 바람직하지 않은 무기 침착물 및 중합체 제조의 다른 부산물과 같은 오염물의 수준이 감소된 중합체 물질을 제공하는 게르마늄 촉매를 사용해서 제조한다. "더 깨끗한" 중합체 조성물은 개선된 광학 투명도 및 표면 평활도를 촉진한다.
- [0030] 기재 제조에 사용되는 PEN은 PET-등가의 고유 점도(IV; 본원에 기재된 바와 같이 측정함)가 적합하게는 0.5 - 1.5, 바람직하게는 0.7 - 1.5, 특히 0.79 - 1.0이다. 0.5 미만의 IV는 기계적 성질과 같은 요망되는 성질이 결여된 중합체 필름이 생성되는 결과를 초래하고, 한편 1.5 초과인 IV는 달성하기가 어렵고 원료 물질의 가공 어려움에 이르게 될 가능성이 높을 것이다.
- [0031] 기재의 생성은 당업계에 잘 알려진 통상의 기술에 의해 실행할 수 있다. 편리하게는, 기재의 생성은 하기하는 절차에 따라서 압출에 의해 실행한다. 일반적으로 말하자면, 이 방법은 용융된 중합체의 층을 압출하는 단계, 압출물을 급냉하는 단계 및 급냉된 압출물을 하나 이상의 방향으로 배향하는 단계를 포함한다.
- [0032] 기재는 일축 배향될 수 있지만, 바람직하게는 이축 배향된다. 배향은 배향 필름을 제조하기 위한 당업계에 공지된 어떠한 방법으로도, 예를 들어 관형 또는 평판 필름 방법에 의해 실행할 수 있다. 이축 배향은 필름의 평면에서 서로 수직인 두 방향으로 연신시켜서 기계적 및 물리적 성질의 만족스러운 조합을 얻음으로써 실행된다.
- [0033] 관형 방법에서, 동시 이축 배향은 열가소성 폴리에스테르 관을 압출하고, 이어서 급냉하고, 재가열하고, 이어서 횡단 방향 배향을 유발하도록 내부 기체 압력에 의해 팽창시키고, 종방향 배향을 유발하는 속도로 퇴축시킴으로써 실행할 수 있다.
- [0034] 바람직한 평판 필름 방법에서는, 기재를 생성하는 폴리에스테르를 슬롯 다이를 통해 압출하고, 폴리에스테르가 비결정성 상태로 급냉되는 것을 보장하기 위해 차가운 캐스팅 드럼 상에서 신속하게 급냉한다. 이어서, 급냉된 압출물을 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 높은 온도에서 하나 이상의 방향으로 스트레칭함으로써 배향을 실행한다. 순차 배향은 급냉된 평판 압출물을 먼저 한 방향으로, 보통은 종방향으로, 즉 필름 스트레칭 기계를 통해 전방향으로 스트레칭한 후 횡방향으로 스트레칭함으로써 실행할 수 있다. 압출물의 전방향 스트레칭은 편리하게는 한 조의 회전 롤 위에서 또는 2 쌍의 닙 롤 사이에서 실행하고, 이어서 스텐터 장치에서 횡단방향 스트레칭을 실행한다. 별법으로, 배향은 동시 스트레칭을 이용해서 압출된 필름에 발생시킬 수 있다. 이 경우에는, 필름이 스텐터 오븐에서 이 방법의 본질적으로 동일한 단계에서 종방향 및 횡단 방향으로 스트레칭된다. 순차 및 동시 스트레칭의 두 경로에 있어서, 스트레칭 정도는 부분적으로는 폴리에스테르의 성질에 의해 결정된다. 그러나, PEN 필름은 통상적으로는 배향된 필름의 치수가 각 스트레칭 방향에서 원래 치수의 2 내지 5.5 배, 바람직하게는 2.5 내지 5 배가 되도록 스트레칭된다. 전형적으로, PEN 필름의 스트레칭은 70 내지 160 °C, 전형적으로는 70 내지 155 °C 범위의 온도에서 실행한다. 오직 한 방향으로의 배향이 요구되는 경우에는 더 큰 연신비(예를 들어, 약 8배 이하)가 이용될 수 있다. 예를 들어, 기계 방향 및 횡단 방향의 스트레칭 조건을 조절하여 달성될 수 있는 균형잡힌 성질을 갖는 필름을 얻는 것이 요망된다.
- [0035] 스트레칭된 필름은 GB-A-838708에 기재된 바와 같이, 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 높고 그의 용융 온도보다 낮은 온도에서 치수 제약 하에서 열고정하여 폴리에스테르의 결정화를 유발함으로써 치수 안정화된다. 치수 제약의 장력은 일반적으로 필름 폭 1 m 당 약 19 내지 약 75 kg, 바람직하게는 약 45 내지 약 50 kg의 범위이고, 약 2.6 m 폭을 갖는 필름의 경우 장력은 약 50 내지 약 190 kg의 범위, 바람직하게는 120 내지 130 kg의 범위이다. 실제 열고정 온도 및 시간은 필름의 구성에 의존해서 달라지지만, 필름의 인열 저항 성질을 실질적으로 열화시키지 않도록 선택하여야 한다. 이러한 구속 내에서는, 약 135 내지 250 °C의 열고정 온도가 일반적으로 바람직하고, 더 바람직하게는 열고정 온도는 235 내지 240 °C이다. 가열 기간은 사용 온도에 의존하지만, 전형적으로 5 내지 40 초, 바람직하게는 8 내지 30 초의 범위이다.
- [0036] 이어서, 필름의 고유 수축률의 대부분이 일어나는 것(이완)을 허용함으로써 매우 낮은 잔류 수축률을 갖고 결과적으로 높은 치수 안정성을 갖는 필름을 생성하기 위해, 필름을 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 높지만 그의 용융점보다 낮은 온도에서 최소 물리적 제약 하에서 가열함으로써 필름을 추가로 열안정화시킨다. 추가의 열안정화 단계 동안에 일어나는 필름 수축 또는 이완은 승온에서 필름이 겪는 선 장력을 조절함으로써 또는 선 속도를 조절함으로써 실행한다. 필름이 겪는 장력은 낮은 장력이고, 전형적으로 필름 폭 1 m 당 5 kg 미만, 바람직하게는 3.5 kg 미만, 더 바람직하게는 1 내지 약 2.5 kg의 범위이고, 전형적으로 1.5 내지 2 kg의 범위이다. 필름 속도를 조절하는 이완 공정에 있어서, 필름 속도의 감소(및 따라서 이완 변형률)은 전형적으로 0 내지 2.5 %의 범위, 바람직하게는 0.5 내지 2.0 %의 범위이다. 열안정화 단계 동안에는 필름의 횡단 방향 치수

의 증가는 없다. 열안정화 단계 동안 사용되는 온도는 최종 필름의 성질의 원하는 조합에 의존해서 달라질 수 있고, 온도가 높을수록 더 좋은, 즉 더 낮은 잔류 수축률 성질을 제공한다. 135 내지 250 °C의 온도가 일반적으로 요망되고, 바람직하게는 190 내지 250 °C, 더 바람직하게는 200 내지 230 °C, 더 바람직하게는 215 °C 이상, 전형적으로는 215 내지 230 °C의 온도가 사용된다. 가열 기간은 사용 온도에 의존하지만, 전형적으로는 10 내지 40 초의 범위이고, 바람직하게는 20 내지 30 초의 기간이다. 이 열안정화 공정은 편평 및 수직 형태, 및 별도 공정 단계인 "오프 라인" 또는 필름 제조 공정의 연속인 "인 라인"을 포함하는 다양한 방법에 의해 수행할 수 있다. 한 실시태양에서, 열안정화는 "오프 라인"으로 수행한다.

[0037] 기재는 1 개 이상의 분리된 층들을 포함할 수 있다. 각 층의 조성은 동일 또는 상이할 수 있다. 예를 들어, 기재는 1 개, 2 개, 3 개, 4 개 또는 5 개 또는 그 이상의 층을 포함할 수 있고, 전형적인 다층 구조는 AB, ABA, ABC, ABAB, ABABA 또는 ABCBA형일 수 있다. 바람직하게는, 기재는 오직 1 개의 층을 포함한다. 기재가 1 개 초과인 층을 포함하는 경우, 기재의 제조는 당업계에 잘 알려진 통상의 기술에 따라서 공압출, 적층 또는 캐스팅에 의해 실행하는 것이 편리하다.

[0038] 편리하게는, 기재는 중합체 필름의 제조에 통상적으로 사용되는 어떠한 첨가제라도 함유할 수 있다. 따라서, 가교제, 염료, 안료, 보이딩제(voiding agent), 윤활제, 향산화제, 라디칼 스캐빈저, UV 흡수제, 열안정화제, 난연제, 블로킹방지제, 표면활성제, 슬립 조제, 광학 증백제, 광택 향상제, 프로디그레이던트(prodegradent), 점도 개질제 및 분산 안정화제와 같은 작용제를 적당하게 혼입할 수 있다. 기재의 성분들은 통상의 방식으로 함께 혼합할 수 있다.

[0039] 바람직한 한 실시태양에서, 본원에 기재된 필름은 광학적으로 투명하고, 바람직하게는 표준 ASTM D 1003에 따라 측정된 산란된 가시광선의 백분율(%) (탁도)가 < 3.5 %, 바람직하게는 < 2 %, 더 바람직하게는 < 1.5 %, 더 바람직하게는 ≤ 1 %, 특히 0.7 % 미만이다. 한 실시태양에서, 탁도는 0.6 내지 1.0 %의 범위이다. 바람직하게는, 표준 ASTM D 1003에 따라서 측정된 400 - 800 nm 범위에서의 총 빛 투과율 (TLT)이 75 % 이상, 바람직하게는 80 % 이상, 더 바람직하게는 85 % 이상이다. 이 실시태양에서는, 전형적으로 충전제가 극소량으로, 일반적으로는 주어진 층의 0.5 중량%를 초과하지 않는 양으로, 바람직하게는 주어진 층의 0.2 중량% 미만으로 존재한다.

[0040] 다른 실시태양에서, 기재는 불투명하고 고도로 충전되며, 바람직하게는 0.1 내지 2.0의 범위, 더 바람직하게는 0.2 내지 1.5의 범위, 더 바람직하게는 0.25 내지 1.25의 범위, 더 바람직하게는 0.35 내지 0.75의 범위, 특히 0.45 내지 0.65의 범위의 투과 광학 밀도(TOD)(사쿠라 덴시토미터(Sakura Densitometer), 타입 PDA 65; 투과 모드)를 나타낸다. 유효량의 불투명화제를 중합체 블렌드에 혼입함으로써 필름을 불투명하게 만드는 것이 편리하다. 적합한 불투명화제는 비상용성 수지 충전제, 미립자 무기 충전제, 또는 이러한 충전제 2 종 이상의 혼합물을 포함한다. 바람직한 미립자 무기 충전제는 이산화티탄 및 실리카를 포함한다. 적합한 비상용성 수지는 폴리아미드 및 올레핀 중합체, 특히 분자에 6 개 이하의 탄소 원자를 함유하는 모노-알파-올레핀의 단일중합체 또는 공중합체를 포함한다. 주어진 한 층에 존재하는 충전제의 양은 층의 중합체의 중량을 기준으로 하여 바람직하게는 1 중량% 내지 30 중량%, 더 바람직하게는 3 중량% 내지 20 중량%, 특히 4 중량% 내지 15 중량%, 특히 5 중량% 내지 10 중량%의 범위이다.

[0041] 기재에 평탄화 코팅 조성물을 적용하기 전에, 코팅의 접착을 촉진하기 위해 기재를 사전 처리하는 것이 바람직할 수 있다. 불꽃 처리, 코로나 방전, 및/또는 수지 코팅과 같은 당업계 숙련자에게 알려진 다양한 접착 촉진 기술을 이용할 수 있다.

[0042] 바람직한 한 실시태양에서는, 평탄화 코팅 조성물에 대한 기재의 접착을 개선하기 위해 기재에 프라이머층을 코팅한다. 프라이머층은 폴리에스테르 및 아크릴 수지를 포함해서 당업계에 알려진 적합한 접착 촉진 중합체 조성물 중 어느 것이라도 될 수 있다. 또한, 프라이머 조성물은 폴리에스테르 수지와 아크릴 수지의 혼합물일 수도 있다. 아크릴 수지는 임의로 옥사졸린기 및 폴리알킬렌 옥시드 사슬을 포함할 수 있다. 프라이머 조성물의 중합체(들)는 바람직하게는 수용성 또는 수분산성이다.

[0043] 폴리에스테르 프라이머 성분은 이하의 디카르복실산 및 디올로부터 얻어지는 것들을 포함한다. 적합한 디산(diacid)은 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 무수 프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 아디프산, 세바신산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 이랑체 산 및 5-소듐 술폰이소프탈산을 포함한다. 둘 이상의 디카르복실산 성분을 사용하는 코폴리에스테르가 바람직하다. 폴리에스테르는 미량의 불포화 디산 성분, 예를 들어 말레산 또는 이타콘산, 또는 소량의 히드록시카르복실산 성분, 예를 들어 p-히드록시벤조산을 임의로 함유할 수 있다. 적합한 디올은 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜,

1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디메틸올, 크실렌 글리콜, 디메틸올프로판, 폴리(에틸렌 옥시드) 글리콜, 및 폴리(테트라메틸렌 옥시드) 글리콜을 포함한다. 폴리에스테르의 유리 전이점은 바람직하게는 40 내지 100 °C, 더 바람직하게는 60 내지 80 °C이다. 적합한 폴리에스테르는 상대적으로 미량인 하나 이상의 다른 디카르복실산 공단량체, 특히 방향족 디산, 예를 들어 이소프탈산 및 소듐 술폰이소프탈산, 및 임의로, 상대적으로 미량인 하나 이상의 에틸렌 글리콜 이외의 다른 글리콜, 예를 들어 디에틸렌 글리콜을 갖는 PET 또는 PEN의 코폴리에스테르를 포함한다.

[0044] 한 실시태양에서, 프라이머층은 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 중합체 수지를 포함한다. 아크릴 수지는 하나 이상의 다른 공단량체를 포함할 수 있다. 적합한 공단량체는 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트(여기서, 알킬기는 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 2-에틸헥실, 시클로헥실 또는 기타 등등); 히드록시 함유 단량체, 예를 들어 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 및 2-히드록시프로필 메타크릴레이트; 에폭시기 함유 단량체, 예를 들어 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트 및 알릴 글리시딜 에테르; 카르복실기 또는 그의 염 함유 단량체, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 스티렌술폰산 및 그의 염(나트륨염, 칼륨염, 암모늄염, 사차 아민염 또는 기타 등등); 아마이드기 함유 단량체, 예를 들어 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-알킬아크릴아미드, N-알킬메타크릴아미드, N,N-디알킬아크릴아미드, N,N-디알킬 메타크릴레이트(여기서, 알킬기는 바람직하게는 상기한 것들로부터 선택됨), N-알콕시아크릴아미드, N-알콕시메타크릴아미드, N,N-디알콕시아크릴아미드, N,N-디알콕시메타크릴아미드(알콕시기는 바람직하게는 메톡시, 에톡시, 부톡시, 이소부톡시 또는 기타 등등임), 아크릴로일모르폴린, N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-페닐아크릴아미드, 및 N-페닐메타크릴아미드; 산 무수물, 예를 들어 무수 말레산 및 무수 이타콘산; 비닐 이소시아네이트, 알릴 이소시아네이트, 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르, 비닐트리알콕실란, 모노알킬 말레에이트, 모노알킬 푸마레이트, 모노알킬 이타코네이트, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 비닐리텐 클로라이드, 에틸렌, 프로필렌, 비닐 클로라이드, 비닐 아세테이트 및 부타디엔을 포함한다. 바람직한 한 실시태양에서는, 아크릴 수지가 옥사졸린기 및 폴리알킬렌 옥시드 사슬을 함유하는 하나 이상의 단량체(들)와 공중합된다.

[0045] 옥사졸린기 함유 단량체는 2-비닐-2-옥사졸린, 2-비닐-4-메틸-2-옥사졸린, 2-비닐-5-메틸-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-4-메틸-2-옥사졸린 및 2-이소프로페닐-5-메틸-2-옥사졸린을 포함한다. 하나 이상의 공단량체가 사용될 수 있다. 2-이소프로페닐-2-옥사졸린이 바람직하다.

[0046] 폴리알킬렌 옥시드 사슬을 함유하는 단량체는 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르 부분에 폴리알킬렌 옥시드를 첨가함으로써 얻어지는 단량체를 포함한다. 폴리알킬렌 옥시드 사슬은 폴리메틸렌 옥시드, 폴리에틸렌 옥시드, 폴리프로필렌 옥시드 및 폴리부틸렌 옥시드를 포함한다. 폴리알킬렌 옥시드 사슬의 반복 단위는 3 내지 100 개인 것이 바람직하다.

[0047] 프라이머 조성물이 폴리에스테르 및 아크릴 성분, 특히 옥사졸린기 및 폴리알킬렌 옥시드 사슬을 포함하는 아크릴 수지의 혼합물을 포함하는 경우, 폴리에스테르의 함량은 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 50 내지 90 중량%이고, 아크릴 수지의 함량은 5 내지 90 중량%, 바람직하게는 10 내지 50 중량%인 것이 바람직하다.

[0048] 다른 적합한 아크릴 수지는 다음을 포함한다:

[0049] (i) (a) EP-A-0429179(이 문헌의 게재 내용은 본원에 참고로 포함됨)에 기재된 바와 같은, 35 내지 40 mole% 알킬 아크릴레이트, (b) 35 내지 40 mole%의 알킬 메타크릴레이트, (c) 10 내지 15 mole%의, 유리 카르복실기, 예를 들어 이타콘산을 함유하는 공단량체, 및 (d) 15 내지 20 mole%의, 방향족 술폰산 및/또는 그의 염, 예를 들어 p-스티렌 술폰산의 공중합체, 예를 들어 37.5/37.5/10/15 mole%의 비의 에틸 아크릴레이트/메틸 메타크릴레이트/이타콘산/p-스티렌 술폰산 및/또는 그의 염을 포함하는 공중합체; 및

[0050] (ii) EP-A-0408197(이 문헌의 게재 내용은 본원에 참고로 포함됨)에 기재된 바와 같은, 아크릴 및/또는 메타크릴 중합체 수지, 예를 들어 약 35 내지 60 mole%의 에틸 아크릴레이트, 약 30 내지 55 mole%의 메틸 메타크릴레이트 및 약 2 내지 20 mole%의 메타크릴아미드를 포함하는 중합체.

[0051] 프라이머 또는 접착성 층은 또한 기재에 대한 접착을 개선하고 또한 내부 가교를 일으킬 수 있어야 하는 가교제를 포함할 수 있다. 적합한 가교제는 멜라민과 포름알데히드의 임의로 알콕실화된 축합 생성물을 포함한다. 또한, 프라이머 또는 접착성 층은 가교제의 가교를 촉진하기 위해 가교 촉매, 예를 들어 황산암모늄을 포함할 수 있다. 다른 적합한 가교제 및 촉매는 EP-A-0429179에 기재되어 있고, 이 문헌의 게재 내용은 본원에 참고로

포함된다.

- [0052] 또한, 프라이머 코팅은 필름의 취급을 돕기 위해, 특히 평탄화 코팅 조성물이 오프 라인으로 적용되는 경우에, 미량의 한 가지 유형 이상의 충전제 입자를 함유할 수 있다. 한 실시태양에서, 충전제는 실리카 및/또는 실리카와 티타니아의 복합 무기 입자를 포함할 수 있다. 미세 입자의 평균 입자 직경은 바람직하게는 40 내지 120 nm의 범위이다. 프라이머 코팅은 본원에 기재된 기재의 광학 품질에 해를 끼치지 않아야 한다.
- [0053] 프라이머층은 필름 표면의 취급 및 슬립 성질을 개선하기 위해 지방족 왁스를 임의로 함유할 수 있다. 지방족 왁스의 함량은 이러한 개선을 얻기 위해서는 바람직하게는 0.5 중량% 이상이고, 바람직하게는 0.5 내지 30 중량%, 더 바람직하게는 1 내지 10 중량%이다. 함량이 30 중량%를 초과하는 것은 바람직하지 않으며, 그 이유는 폴리에스테르 필름 기재 및 후속해서 적용되는 층에 대한 프라이머층의 접착이 저하될 수 있기 때문이다. 적합한 지방족 왁스는 식물성 왁스, 예를 들면 카르나우바 왁스, 칸델릴라 왁스, 라이스 왁스(rice wax), 목랍(Japan tallow), 호호바 오일, 팜 왁스, 로진 변성 왁스, 오리큐리 왁스(oricury wax), 사탕수수 왁스, 에스파트로 왁스, 및 나무 껍질 왁스(bark wax); 동물성 왁스, 예를 들어 밀랍, 라놀린, 스퍼마세티(spermaceti), 곤충 왁스 및 셀락 왁스; 광물 왁스, 예를 들어 몬탄 왁스, 오조케리트 및 세레신 왁스; 석유 왁스, 예를 들어 파라핀 왁스, 미세결정성 왁스; 바셀린, 및 합성 탄화수소 왁스, 예를 들어 피셔-트로프쉬(Fischer-Tropsch) 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 폴리에틸렌 옥시드 왁스, 폴리프로필렌 왁스 및 폴리프로필렌 옥시드 왁스를 포함한다. 카르나우바 왁스, 파라핀 왁스 및 폴리에틸렌 왁스가 바람직하다. 왁스를 수분산물로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0054] 또한, 프라이머 코팅은 당업계에 알려진 바와 같은 대전방지제 및/또는 습윤제를 포함할 수 있다.
- [0055] 추가의 적합한 프라이머는 US-3,443,950에 기재되어 있고, 이 문헌의 기재 내용은 본원에 참고로 포함된다.
- [0056] 기재 상에 프라이머층 코팅은 인 라인 또는 오프 라인으로 수행할 수 있지만, 바람직하게는 "인 라인"으로 수행하고, 바람직하게는 이축 스트레칭 작업의 전방향 스트레치와 측방향 스트레치 사이에 수행한다.
- [0057] 이어서, 임의로 프라이머 처리된 기재에 평탄화 조성물을 코팅한다. 본원에서 사용되는 "평탄화 코팅 조성물"이라는 용어는 기재에 적용되었을 때 기재의 표면 평활도를 증가시키는, 바람직하게는 본원에서 측정된 Ra 값이 0.7 nm 미만, 바람직하게는 0.6 nm 미만, 바람직하게는 0.5 nm 미만, 바람직하게는 0.4 nm 미만, 바람직하게는 0.3 nm 미만, 이상적으로는 0.25 nm 미만이 되도록, 바람직하게는 본원에서 측정되는 Rq 값이 0.9 nm 미만, 바람직하게는 0.8 nm 미만, 바람직하게는 0.75 nm 미만, 바람직하게는 0.65 nm 미만, 바람직하게는 0.6 nm 미만, 바람직하게는 0.50 nm 미만, 바람직하게는 0.45 nm 이하, 바람직하게는 0.35 nm 미만, 이상적으로는 0.3 nm 미만이 되도록 표면 평활도가 개선되게 하는 중합체 코팅 조성물을 의미한다.
- [0058] 바람직한 한 실시태양에서, 평탄화 코팅 조성물은 폴리실록산, 바람직하게는 WO-03-87247-A에 기재된 폴리실록산이고; (a) 약 10 내지 70 중량%의 실리카 및 약 90 내지 30 중량%의 화학식 $RSi(OH)_3$ (여기서, R은 메틸 및 약 40% 이하의, 비닐, 페닐, 감마-글리시독시프로필 및 감마-메타크릴옥시프로필로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기로부터 선택됨)의 부분 중합된 유기 실란올을 포함하는 고형물 약 5 내지 50 중량%, 및 (b) 약 10 내지 90 중량% 물 및 약 90 내지 10 중량% 저급 지방족 알콜을 포함하는 용매 약 95 내지 50 중량%을 포함하는 조성물로부터 유래되는 폴리실록산을 포함하고, 여기서 코팅 조성물은 pH가 약 3.0 내지 약 8.0, 바람직하게는 약 3.0 내지 약 6.5이다.
- [0059] 바람직한 폴리실록산 평탄화 코팅 조성물은 하기하는 바람직한 침착 기술에 따라서 배리어층, 특히 이산화규소 배리어층이 적용될 때 특히 유효한 배리어 성질을 나타내는 표면을 제공한다.
- [0060] 바람직하게는, 코팅 조성물의 pH는 6.2 미만, 바람직하게는 약 6.0 이하이다. 바람직하게는, 코팅 조성물의 pH는 3.5 이상, 바람직하게는 4.0 이상이다. 한 실시태양에서, 코팅 조성물의 pH는 약 4.0 내지 약 5.0, 바람직하게는 약 4.1 내지 약 4.8, 바람직하게는 약 4.3 내지 약 4.5의 범위이다. 코팅 용액의 pH는 산성 또는 염기성 용액 첨가를 포함하는 당업계 숙련자에게 잘 알려진 기술에 따라서 조정할 수 있다. 예를 들어, pH 조정을 위한 적합한 산은 염산 및 아세트산을 포함하고, 적합한 염기는 수산화나트륨을 포함한다.
- [0061] 코팅 조성물의 실리카 성분은 예를 들어 테트라에틸 오르토실리케이트를 가수분해하여 폴리규산을 생성함으로써 얻을 수 있다. 가수분해는 통상의 방법을 이용하여, 예를 들어 지방족 알콜 및 산을 첨가하여 수행할 수 있다. 별법으로, 본 발명의 코팅 조성물에 사용되는 실리카는 콜로이드성 실리카일 수 있다. 콜로이드성 실리카는 일반적으로 약 5 - 25 nm, 바람직하게는 약 7 - 15 nm의 입자 크기를 가져야 한다. 본 발명에 이용될 수 있는 전

형적인 콜로이드성 실리카는 "루독스(Ludox) SM", "루독스 HS-30" 및 "루독스 LS" 분산물(그레이스 데이비슨(Grace Davison))로서 상업적으로 입수가 가능한 것들을 포함한다.

- [0062] 유기 실란올 성분은 화학식 $\text{RSi}(\text{OH})_3$ 를 갖는다. R기의 약 60% 이상, 바람직하게는 이들 기의 약 80% 내지 100%는 메틸이다. R기의 약 40% 이하는 비닐, 페닐, 감마-글리시독시프로필 및 감마-메타크릴옥시프로필로부터 선택되는 고급 알킬 또는 아릴일 수 있다.
- [0063] 실리카 및 부분 중합된 유기 실란올을 포함하는 코팅 조성물의 고형물의 함은 전체 코팅 조성물의 약 5 내지 50 중량%를 구성한다. 이 고형물 중, 실리카가 약 10 내지 70 중량%, 바람직하게는 약 20 내지 60 중량%를 구성하고, 상보적인 나머지가 유기 실록산올을 포함하여야 한다. 본원에서 유기 실록산올의 중량%는 $\text{RSiO}_{1.5}$ 로서 계산한다.
- [0064] 코팅 조성물의 용매 성분은 일반적으로 물 및 하나 이상의 저급 지방족 알콜의 혼합물을 포함한다. 물은 일반적으로 용매의 약 10 내지 90 중량%를 구성하고, 한편 저급 지방족 알콜이 상보적으로 약 90 내지 10 중량%를 구성한다. 지방족 알콜은 일반적으로 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 것, 예를 들어 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, sec-부탄올 및 tert-부탄올이다.
- [0065] 염기성 용매 성분인 물 및 알콜 이외에도, 조성물의 용매 부분은 약 10 중량% 이하의 상용성 극성 용매, 예를 들어 아세톤, 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸에테르 및 디에틸렌 글리콜 모노에틸에테르를 더 포함할 수 있다.
- [0066] 코팅 조성물에 존재할 수 있는 추가 성분들은 경화 촉매를 포함한다. 이들은 바람직하게는 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.01% 내지 0.1%, 특히 약 0.01 내지 0.3 중량%의 농도로 존재한다. 코팅 조성물에 사용될 수 있는 경화 촉매는 폭넓게 다양할 수 있다. 대표적인 촉매는 카르복실산의 알칼리 금속염, 예를 들어 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 포름산나트륨 및 포름산칼륨을 포함한다. 사용될 수 있는 다른 대표적인 경화 촉매는 사차 암모늄 카르복실레이트, 예를 들어 벤질트리메틸암모늄 아세테이트를 포함한다.
- [0067] 다른 적합한 코팅 조성물은 US-5069942 및 US-5415942에 기재되어 있고, 이들의 기재 내용은 본원에 참고로 포함된다. 이 문헌에 기재된 조성물은 감소된 알칼리 금속 양이온 함량을 가지고(알칼리 금속은 실리카 히드로졸을 안정화시키는 데 사용됨), 그 중에서도 특히 중합체 기재에 대한 개선된 접착을 나타낸다.
- [0068] 조성물은 사용되는 특별한 출발 물질에 따라, 폭넓고 다양한 기술에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어, 사전 가수분해된 폴리규산의 존재 하에서 오르가노트리알콕시실란을 가수분해할 수 있다. 별법으로, 오르가노트리알콕시실란을 사전 가수분해한 후 폴리규산의 용액에 첨가할 수 있고, 이렇게 함으로써 종종 특히 신속한 경화 시간을 얻게 된다. 이들 조성물 제조에 있어서 또 다른 별법은 오르가노트리알콕시실란 및 테트라에틸 오르토실리케이트를 함께 동시 가수분해하는 것이다.
- [0069] 콜로이드성 실리카가 코팅 조성물의 실리카 공급원으로서 사용되면, 유기 실란올은 오르가노트리알콕시실란의 사전 가수분해를 통해서 또는 산성화된 콜로이드성 실리카 분산물의 존재 하에서 오르가노트리알콕시실란을 가수분해함으로써 실리카와 합칠 수 있다. 조성물에 요구되는 성분들을 제조하고 합치는 다른 방법들은 개별 성분들의 취급에 있어서 숙련된 자들에게 명백할 것이다.
- [0070] 코팅 조성물은 연속 절차 뿐만 아니라 딥 코팅 절차를 포함해서 통상의 코팅 기술을 이용해서 적용할 수 있다. 코팅은 일반적으로 약 1 내지 약 20 μm , 바람직하게는 약 1.5 내지 10 μm , 바람직하게는 약 2 내지 10 μm , 특히 약 3 내지 약 10 μm 의 건조 두께로 적용한다. 코팅 조성물은 필름 제조와 별개인 공정 단계로서 "오프 라인"으로 또는 필름 제조 공정의 연속으로서 "인 라인"으로 적용할 수 있다. 코팅된 필름의 표면 평활도를 개선하기 위해서는, 분진 입자 및 기타 등등으로부터의 오염을 피하는 것이 요망되고, 따라서 코팅은 분진이 없는 환경에서 오프 라인으로 수행하는 것이 바람직하다.
- [0071] 코팅 조성물은 기재에 적용 후 약 20 내지 약 200 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 약 20 내지 약 150 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 경화시킬 수 있다. 20 $^{\circ}\text{C}$ 의 주변 온도는 수 일의 경화 시간을 요구하지만, 150 $^{\circ}\text{C}$ 의 승온은 몇 초 이내에 코팅을 경화시킬 것이다.
- [0072] 일단 기재층이 평탄화되면, 무기 배리어층을 적용한다. 한 양상으로서, 본 발명은 본원에 기재된 배리어 성질의 개선을 달성하기 위해 평탄화된 기재 및 하기 방식으로 적용된 무기 배리어층의 조합에 관한 것이다. 배리어층은 두께가 바람직하게는 약 2 내지 약 750 nm, 바람직하게는 약 2 내지 약 500 nm, 바람직하게는 약 10 내지 약 400 nm이고, 한 실시태양에서는, 두께가 약 2 내지 약 300 nm, 바람직하게는 10 내지 약 200 nm이다. 배

리어층 형성에 적합한 물질은 낮은 수분 침투도를 나타내고 수분에 대해 안정한 무기 물질이다. 예로는 산화물, 예를 들어 SiO₂, SiO, GeO, Al₂O₃, ZrO₂ 및 기타 등등, 질화물, 예를 들어 TiN, Si₃N₄ 및 기타 등등, 및 금속, 예를 들어 Al, Ag, Au, Pt, Ni 및 기타 등등을 포함한다. 바람직한 한 실시태양에서, 배리어층은 이산화규소, ZrO₂ 또는 Si₃N₄, 바람직하게는 이산화규소를 포함한다. 배리어층은 동일 또는 상이한, 바람직하게는 동일한 무기 물질의 2 개 이상의 분리된 층을 포함할 수 있고, 이들은 연속 단계로 적용한다. 바람직하게는 배리어층은 1 층의 무기 물질을 포함한다.

[0073] 개선된 배리어 성질이 계 내로의 에너지 입력이 통상의 기술에서보다 더 높은 증착 기술을 이용해서 배리어 물질을 적용함으로써 제공된다는 것을 발견하였다. 적합한 방법, 예를 들어 플라즈마 증진 증착 기술, 예를 들어 플라즈마 증진 전자빔 기술, 및 플라즈마 증진 스퍼터링 기술을 포함한다. 스퍼터링 기술이 바람직하다. 바람직한 더 높은 에너지 기술은 무기 배리어 물질의 형태를 변화시켜 더 치밀하게 채워진 층을 제공함으로써 밀도 증가를 일으킬 수 있는 것으로 믿어진다. 본 발명자들은 사용되는 기술이 기체 상에 침착된 배리어 물질의 주상(columnar) 성장 패턴을 방지할 수 있다고 믿는다. 주상 성장 패턴은 코팅된 배리어 물질의 나노 규모 간격을 통한 증기 확산을 허용할 수 있고, 따라서 배리어 성질을 감소시킨다.

[0074] 스퍼터링은 박막 코팅의 침착을 위한 잘 알려진 기술이고, 많은 변형을 갖는다. 그의 기본형에서는, 원하는 박막의 화학적 구성 중의 하나 이상의 원소를 함유하는 고체 표적에 스퍼터링 기체(보통은 아르곤과 같은 불활성 기체)의 강력한 이온으로 충격을 준다. 이들 강력한 이온은 표적 표면의 적어도 일부로부터 원자를 물리적으로 제거할 수 있다. 표적은 보통은 챔버 안에 함유되는데, 처음에는 공기 및 수증기를 제거하기 위해 초기 압력으로 배기되며, 이어서 불활성 기체로 작동 압력까지 재충전한다. 표적으로부터 제거된(스퍼터링된) 원자는 챔버의 감소된 압력에서 다른 기체 원자/분자와의 충돌을 통한 지나치게 많은 에너지 손실 없이 수 cm 이상의 거리를 자유로이 이동한다. 스퍼터링된 원자의 적어도 일부가 기체에 도달하고, 여기서 그들 중 적어도 일부가 접착해서 박막 코팅을 생성한다. 이 공정은 원하는 두께의 박막 코팅이 얻어질 때까지 계속한다. 침착 속도를 증가시키거나 또는 균일성을 보장하기 위해 다수의 표적 및 다수의 전원 공급기를 이용할 수 있다.

[0075] 마그네트론 스퍼터링 방법에서는, 스퍼터링 기체의 이온화 수준을 증가시키는 방식으로 표적 뒤쪽에 자기장을 생성한다. 이렇게 함으로써 표적으로부터의 원자 제거 속도가 크게 증가하게 되고, 따라서 주어진 코팅 두께를 얻는 데 필요한 시간이 감소하게 된다. 폭넓은 범위의 작동 압력에서의 공정의 안정성 증가를 포함하여 많은 다른 이점이 있다. 침착 속도를 증가시키거나 또는 균일성을 보장하기 위해 다수의 마그네트론을 사용할 수 있다.

[0076] 반응성 스퍼터링 방법에서는, 스퍼터링 기체에 추가하여 또는 스퍼터링 기체 대신에 산소 및/또는 질소와 같은 반응성 기체를 도입한다. 반응성 기체가 스퍼터링된 원자와 결합하여 기체 상에 산화물 또는 질화물 또는 산질화물 층과 같은 화합물 박막을 형성한다. 그의 가장 흔한 실시태양에서는, 고체 원소 표적을 스퍼터링 기체 및 반응성 기체와 함께 사용한다(예를 들어, 고체 알루미늄 표적은 산소 존재 하에서 아르곤에 의해 스퍼터링되어 산화알루미늄을 형성하고, 여기서 알루미늄 대 산소 비는 통상의 화학양론적 비를 가질 수 있거나 또는 갖지 않을 수 있다).

[0077] DC(직류) 스퍼터링 방법에서는, 직류 전원 공급기가 사용된다. 대체 전원 공급기는 수 kHz 주파수의 교류(AC) 및 무선 주파수(RF) 전원 공급기이다. 고성능 DC 전원 공급기가 대체 전원 공급기보다 실질적으로 저렴하고, DC 스퍼터링이 금속 박막의 침착에 특히 적합하다.

[0078] 펄스화 DC 스퍼터링 방법에서는, DC 전원 공급기가 펄스화된다(단극형 또는 쌍극형). 이 방법은 고속으로 스퍼터링되지 않는 표적 부분에 산화물이 형성됨으로 인해서 일어나는 반응성 마그네트론 스퍼터링의 어떠한 문제도 없다. 이 침착물은 유전 캐패시터로서 작용하며, DC 전원 공급기 및 스퍼터링 기체 이온에 의해 충전된다. 결국, 유전 파괴가 발생하고, 이로 인해 매우 크게 편재화된 전류가 전원 공급기로부터 흘러 나오게 되며, 또한 표적 표면으로부터 기체 상으로 소적 또는 미립자가 분출된다. 이것은 전원 공급기 및 코팅의 품질에 해를 끼친다. 전원 공급기의 펄스화는 표적 산화물 상의 전하 축적을 소산시킴으로써 이러한 효과를 감소시키는 것이 가능하고, 스퍼터링 기체 이온 및 스퍼터링된 원자의 평균 에너지를 증가시키는 추가의 이점을 갖는다.

[0079] 마이크로파에 의해 활성화되는(또는 마이크로파를 이용한) 스퍼터링 방법에서는, 배리어층 침착 동안 스퍼터링 챔버에서 반응성 기체의 활성화 및/또는 스퍼터링된 원자의 침착 전에 기체의 플라즈마 사전 처리 실행에 마이크로파 플라즈마 공급원을 이용한다. 플라즈마가 다른 경우에서 반응성인 기체보다 더 반응성이고 원하는 화합물 박막을 더 쉽게 형성하기 때문에, 마이크로파 활성화가 반응성 스퍼터링에 특히 유리하다. 다수의 마이크로

과 공급원을 사용할 수 있다.

- [0080] 따라서, 본원에 기재된 방법은 스퍼터링 챔버 내에 플라즈마 환경을 생성하는 것을 포함한다. 본원에서 사용되는 "플라즈마"라는 용어는 생성된 전하가 없고 양이온 및 음이온의 수가 동일한 고온의 이온화된 기체 분위기(또한, 이것은 일부 이온화되지 않은 분자 또는 원자를 포함할 수 있음)를 의미한다.
- [0081] 단일의 플라즈마 공급원 또는 다수의 플라즈마 공급원을 이용할 수 있고, 다수의 공급원을 이용하는 경우에, 그들은 순차적으로 또는 동시에 이용할 수 있다. 다수의 공급원들은 동일 또는 상이할 수 있다. 바람직한 한 실시태양에서는, 플라즈마가 전형적으로 장치 내에 공간적으로 떨어져서 위치하는 다수의 공급원, 예를 들어 마이크로파 및 마그네트론 플라즈마 공급원으로부터 발생된다.
- [0082] 본원에서 사용되는 "고에너지 증착 기술"은 계 내로의 에너지 유입이 통상의 스퍼터링 기술에서보다 더 높은 마그네트론 스퍼터링, 반응성 마그네트론 스퍼터링 및 펄스화 DC 반응성 마그네트론 스퍼터링과 같은 방법들을 의미한다. 이러한 방법들이 플라즈마 증진(아래에서 정의됨) 없이 수행될 때 그들은 본원에 기재된 바람직한 평탄화층 및 배리어층의 경우에 특히 유용하다.
- [0083] 본 발명의 바람직한 방법은 플라즈마 증진 방법이다. 본원에서 사용되는 "플라즈마 증진" 방법은 (i) 배리어층 침착 동안(통상의 스퍼터링 또는 마그네트론 스퍼터링 방법과 같은 통상의 증착 환경에 비해) 추가의 플라즈마 공급원이 있고, 배리어층 침착 동안 2 개 이상의 플라즈마 공급원이 사용되는 공정(예를 들어, 마이크로파 활성화 마그네트론 스퍼터링 또는 마이크로파 활성화 반응성 마그네트론 스퍼터링)을 포함하고/하거나; (ii) 배리어층 침착 전에 기재의 플라즈마 사전 처리를 실행하는 데 플라즈마 공급원(예를 들어, 마이크로파 공급원)이 사용되는 방법을 의미한다.
- [0084] 바람직하게는, 본 발명의 방법은 무기 배리어 코팅 침착 전에 평탄화된 기재의 플라즈마 사전 처리를 실행하는 단계를 포함하고, 바람직하게는 배리어층 침착 동안에 상기한 추가의 플라즈마 공급원을 더 포함한다. 한 실시태양에서, 플라즈마 사전 처리는 스퍼터링 기체(바람직하게는, 아르곤 또는 아르곤 및 산소, 바람직하게는 아르곤 및 산소)에서 약 2 내지 8 분 동안, 바람직하게는 약 5 분 동안 실행한다. 바람직하게는, 플라즈마 사전 처리는 전형적으로 또 다른 플라즈마 공급원 없이 마이크로파에 의해 활성화되며, 즉 마이크로파 플라즈마 공급원을 사용해서 실행된다.
- [0085] 본 발명에서 바람직한 스퍼터링 방법은 펄스화 DC 반응성 마그네트론 스퍼터링이고, 바람직하게는 마이크로파에 의해 활성화되는 펄스화 DC 반응성 마그네트론 스퍼터링이다.
- [0086] 스퍼터링 방법에서, 초기 압력은 바람직하게는 10^{-6} torr 이하이다. 작동 압력은 바람직하게는 2 내지 5 millitorr의 범위이다. 스퍼터링 기체는 바람직하게는 아르곤이다. 반응성 기체는 바람직하게는 산소이다. 규소 또는 다른 경미하게 도핑된 규소 표적을 포함해서 스퍼터링 분야에서 통상적인 어떠한 표적이라도 사용할 수 있고, 전형적으로는 붕소 도핑된 규소 표적을 사용할 수 있다. 바람직하게는, DC 전력은 약 2 내지 약 6 kW의 범위(대략적인 크기가 38 x 13 cm인 직사각형 표적의 경우)이다. 바람직하게는, 마이크로파 전력은 약 1 내지 약 3 kW의 범위이다.
- [0087] 배리어층을 포함하는 복합 필름은 바람직하게는 10^{-2} g/m²/일 미만, 더 바람직하게는 10^{-3} g/m²/일 미만, 더 바람직하게는 10^{-4} g/m²/일 미만, 더 바람직하게는 10^{-5} g/m²/일 미만, 가장 바람직하게는 10^{-6} g/m²/일 미만의 수증기 투과율(WVTR) 및/또는 10^{-3} mL/m²/일 미만, 더 바람직하게는 10^{-4} mL/m²/일 미만, 가장 바람직하게는 10^{-5} mL/m²/일 미만의 산소 투과율(OTR)을 나타낸다. 원하는 WVTR 및/또는 OTR을 달성하기 위해 스퍼터링 방법의 매개 변수들을 조절할 수 있다.
- [0088] 중합체 기재, 평탄화 코팅층 및 무기 배리어층을 포함하는 복합 필름은 바람직하게는 예외적으로 낮은 수축률을 나타낸다. 바람직한 한 실시태양에서, 복합 필름의 수축률은 본원에 정의된 바와 같이 측정될 때 150 °C에서 30 분 후에 0.01 % 이하, 바람직하게는 0.005 % 이하, 바람직하게는 0.0025 % 이하이다.
- [0089] 한 실시태양에서, 본 발명의 복합 필름은 본원에 기재된 바와 같이 기재층 및 그의 양쪽 표면 상의 평탄화 코팅층을 포함한다. 이러한 유형의 대칭형 필름은 후속 가공 동안에 필름 결을 최소화하거나 또는 방지하는 치수적으로 안정한 필름을 제공함에 있어서 특히 유용하다. 이 실시태양에서는, 배리어층이 코팅된 기재의 한쪽 표면 또는 양쪽 표면에, 바람직하게는 양쪽 표면에 제공될 수 있다.

- [0090] 따라서, 본 발명은
- [0091] (i) 중합체 기재층을 형성하는 단계;
- [0092] (ii) 기재층을 하나 이상의 방향으로 스트레칭하는 단계;
- [0093] (iii) 기재층 중합체의 유리 전이 온도보다 높지만 그의 용융 온도보다 낮은 온도에서 필름 폭 1 m 당 약 19 내지 약 75 kg 범위의 장력으로 치수 제약 하에서 열고정하는 단계;
- [0094] (iv) 기재층 중합체의 유리 전이 온도보다 높지만 그의 용융 온도보다 낮은 온도에서 필름을 열안정화시키는 단계;
- [0095] (v) 평탄화 코팅 조성물을 바람직하게는 Ra 값 및/또는 Rq값이 상기한 바와 같은 임계값을 만족시키도록 적용하는 단계; 및
- [0096] (vi) 고에너지 증착, 바람직하게는 플라즈마 증진 증착, 바람직하게는 플라즈마 증진 스퍼터링, 바람직하게는 플라즈마 증진 마그네트론 스퍼터링, 바람직하게는 플라즈마 증진 반응성 마그네트론 스퍼터링, 바람직하게는 플라즈마 증진 펄스화 DC 반응성 마그네트론 스퍼터링에 의해, 바람직하게는 마이크로파에 의해 활성화되는 상기 플라즈마 증진 증착 또는 스퍼터링에 의해, 2 내지 1000 nm 두께의 무기 배리어층을 적용하는 단계
- [0097] 를 포함하는, 복합 필름, 특히 전자 또는 광전자 소자(특히, 소자가 도전성 중합체를 포함하는 경우)에서 기제로 사용하기에 적합한 복합 필름의 제조 방법을 제공한다.
- [0098] 일단 배리어층이 침착되면, 전극 및 전기발광 물질(예: 도전성 중합체)을 포함하는 후속 층들은 당업계에 알려진 통상의 제조 기술에 따라서 적용할 수 있다. 전극은 당업계에 알려진 어떠한 적합한 전극이라도 될 수 있고, 예를 들어 본원에 언급된 것들로부터 선택되는 전극일 수 있다. 한 실시태양에서, 전극은 도전성 금속 산화물, 바람직하게는 인듐 주석 산화물이다.
- [0099] 본 발명의 추가의 한 양상에 따르면, 본원에 기재된 기재층 및 그의 표면 상의 본원에 기재된 평탄화 코팅층 및 코팅층의 표면 상의 본원에 기재된 배리어층을 포함하고, 임의로 배리어층의 표면의 적어도 일부에 전극층을 더 포함하고, 임의로 전기발광 물질(예: 도전성 중합체)의 층을 더 포함하는 복합 필름이 제공된다. 본 발명의 이러한 양상의 한 실시태양에서, 복합 필름은 상기 기재층 및 그의 양쪽 표면 상의 상기 평탄화 코팅층 및 상기 코팅된 기재의 양쪽 표면 상의 배리어층을 포함한다.
- [0100] 본 발명의 추가의 한 양상에 따르면,
- [0101] (i) 중합체 기재층을 형성하는 단계;
- [0102] (ii) 기재층을 하나 이상의 방향으로 스트레칭하는 단계;
- [0103] (iii) 기재층 중합체의 유리 전이 온도보다 높지만 그의 용융 온도보다 낮은 온도에서 필름 폭 1 m 당 약 19 내지 약 75 kg 범위의 장력으로 치수 제약 하에서 열고정하는 단계;
- [0104] (iv) 기재층 중합체의 유리 전이 온도보다 높지만 그의 용융 온도보다 낮은 온도에서 필름을 열안정화시키는 단계;
- [0105] (v) 평탄화 코팅 조성물을 바람직하게는 Ra 값 및/또는 Rq값이 상기한 바와 같은 임계값을 만족시키도록 적용하는 단계;
- [0106] (vi) 고에너지 증착, 바람직하게는 플라즈마 증진 증착, 바람직하게는 플라즈마 증진 스퍼터링, 바람직하게는 플라즈마 증진 마그네트론 스퍼터링, 바람직하게는 플라즈마 증진 반응성 마그네트론 스퍼터링, 바람직하게는 플라즈마 증진 펄스화 DC 반응성 마그네트론 스퍼터링에 의해, 바람직하게는 마이크로파에 의해 활성화되는 상기 플라즈마 증진 증착 또는 스퍼터링에 의해, 2 내지 1000 nm 두께의 무기 배리어층을 적용하는 단계; 및
- [0107] (vii) 상기 중합체 기재층, 상기 평탄화 코팅층 및 상기 무기 배리어층을 포함하는 복합 필름을 전자 또는 광전자 소자의 기제로 제공하는 단계
- [0108] 를 포함하는, 전자 또는 광전자 소자(특히, 도전성 중합체를 함유하는 소자)의 제조 방법을 제공한다.
- [0109] 본원에 기재된 복합 필름 및 전자 또는 광전자 소자의 제조 방법은 도전성 물질을 포함하는 전극층을 제공하는 것을 더 포함할 수 있고, 전형적으로 이것은 도전성 물질을 배리어층의 적어도 일부 상에 적용함으로써 수행된다. 본원에 기재된 제조 방법의 추가의 한 단계는 전기발광 물질(예: 도전성 중합체)의 층을 제공하는 단계이

다.

- [0110] 본 발명의 추가의 한 양상에 따르면, 본원에 기재된 복합 필름을 포함하는 전자 또는 광전자 소자를 제공한다. 전형적으로, 전자 및 광전자 소자는 1 개 이상의 전기발광 물질층(들), 2 개 이상의 전극 및 1 개 이상의 기재층을 더 포함한다.
- [0111] 본 발명의 한 실시태양에서, 전기발광 디스플레이 소자, 특히 유기 발광 디스플레이(OLED) 소자라는 용어는 각 층이 전극을 포함하는 2 개의 층 사이에 배치된 발광형 전기발광 물질(특히 도전성 중합체 물질)의 층을 포함하고, 생성된 복합 구조체가 2 개의 기재(또는 지지체 또는 커버)층 사이에 배치되는 디스플레이 소자를 의미한다.
- [0112] 본 발명의 한 실시태양에서, 광기전력 전지라는 용어는 각 층이 전극을 포함하는 2 개의 층 사이에 배치되는 도전성 중합체 물질의 층을 포함하고, 생성된 복합 구조체가 2 개의 기재(또는 지지체 또는 커버)층 사이에 배치되는 소자를 의미한다.
- [0113] 본 발명의 한 실시태양에서, 트랜지스터라는 용어는 1 개 이상의 도전성 중합체층, 게이트(gate) 전극, 소스(source) 전극 및 드레인(drain) 전극 및 1 개 이상의 기재층을 포함하는 소자를 의미한다.
- [0114] 다음 시험 방법을 이용해서 중합체 필름의 몇몇 성질을 결정할 수 있다.
- [0115] (i) 필름의 투명도는 ASTM D-1003-61에 따라서 가드너(Gardner) XL 211 탁도 분석기를 이용해서 필름의 총 두께를 통한 총 휘도 투과율(TLT) 및 탁도(산란된 투과 가시광선의 백분율(%))를 측정함으로써 평가할 수 있다.
- [0116] (ii) 필름의 투과 광학 밀도(TOD)는 투과 모드로 맥베드 덴시토미터(Macbeth Densitometer) TR 927 (덴트 앤드 우즈 엘티디 (Dent & Woods Ltd), 영국 배싱스토크)을 이용해서 측정할 수 있다.
- [0117] (iii) 치수 안정성은 (a) 선형 열 팽창 계수(CLTE) 또는 (b) 온도 주기법으로 평가할 수 있고, 여기서는 필름을 주어진 온도로 가열하고 이어서 그 필름을 냉각시킨 후 주어진 한 축을 따라서 일어나는 길이의 잔류 변화를 측정한다.
- [0118] 두 측정 방법은 온도, 변위, 힘, 고유 변형(eigendeformation), 기저선 및 퍼니스(furnace) 온도 정렬에 대해 공지된 절차에 따라서 검정 및 검사하는 열기계 분석기(Thermomechanical Analyser) PE-TMA-7 (퍼킨 엘머 (Perkin Elmer))을 이용하여 수행한다. 필름을 신장(extention) 분석 클램프를 이용해서 시험한다. 매우 낮은 팽창계수를 갖는 시료(석영)를 이용하여 신장 클램프에 요구되는 기저선을 얻고, CLTE 값이 잘 알려진 표준 물질, 예를 들어 순수한 알루미늄 호일을 이용해서 CLTE 정밀도 및 정확도(스캔 후 기저선 차감에 따라 달라짐)를 평가한다. 원래의 필름 샘플 내에서 공지된 배향축들로부터 선택된 시료를 약 12 mm의 클램프 간격을 이용하여 시스템 내에 탑재하고, 5 mm 폭에 대해 75 mN의 힘을 적용한다. 적용된 힘을 필름 두께 변화에 대해, 즉 일관된 장력을 보장하기 위해 조정하고, 필름은 분석 축을 따라서 구부러지지 않는다. 시료 길이를 23 °C 온도에서 측정되는 길이로 정규화한다.
- [0119] CLTE 시험 방법 (a)에서는, 시료를 8 °C로 냉각하고, 안정화한 후, 5 °C/분으로 8 °C에서부터 +240 °C까지 가열한다. CLTE 값 (α)은 다음 식으로부터 유도된다.
- [0120]
$$\alpha = \Delta L / (L \times (T_2 - T_1))$$
- [0121] 여기서, ΔL은 온도 범위 (T₂ - T₁)에 걸쳐 측정된 시료의 길이 변화이고, L은 23 °C에서의 원래 시료 길이이다. CLTE 값은 T_g 온도 (PEN의 경우 120 °C)까지는 신뢰할 수 있는 것으로 여겨진다.
- [0122] 데이터를 23 °C로 정규화된 온도에 따른 시료 길이 변화율 (%)의 함수로서 플롯팅할 수 있다.
- [0123] 온도 주기 시험 방법 (b)에서는, 방법 (a)에서의 절차와 유사한 절차를 이용하고, 여기서는 온도를 8 °C와 몇 개의 승온 사이에서 순환시킨다. 따라서, 필름 샘플을 8 °C에서부터 140 °C, 160 °C, 180 °C 또는 200 °C로 가열한 후, 8 °C로 냉각시킨다. 이 열 처리 전 및 후에 25 °C에서 횡단 방향 및 기계 방향 각각의 길이를 측정하고, 길이 변화율 ΔL_r를 원래 길이에 대한 백분율로 계산한다.
- [0124] (iv) 고유 점도 (IV)
- [0125] IV는 다음 절차를 따라서 용융 점도계로 측정한다. 기지의 온도 및 압력의 검정된 다이를 통한 사전 건조된 압출물의 유속을 컴퓨터에 연결된 변환기로 측정한다. 컴퓨터 프로그램이 용융 점도 값(log₁₀ 점도) 및 등가의 IV

(equivalent IV)를 실험적으로 결정된 회귀 방정식으로부터 계산한다. 컴퓨터는 시간(분)에 대한 IV의 플롯을 작도하고 분해 속도를 계산한다. 그래프를 시간이 0 분일 때로 외삽하면 초기 IV 및 등가의 용융 점도가 얻어진다. 다이 오리피스 직경은 0.020 inch이고, IV가 0.80 이하인 경우 용융 온도는 284 °C이고, IV > 0.80인 경우 용융 온도는 295 °C이다.

- [0126] (v) 수축률
- [0127] 주어진 온도에서의 수축률은 샘플을 가열된 오븐에 주어진 시간 동안 뚫으로써 측정한다. 수축률(%)은 가열 전후의 주어진 한 방향에서의 필름의 치수 변화율(%)로 계산한다.
- [0128] (vi) 표면 평활도
- [0129] 표면 평활도는 당업계에 잘 알려진 통상의 비접촉식 백색광 위상 변이 간섭법 기술을 이용해서 측정한다. 사용되는 기기는 파장 604 nm의 광원을 사용하는 와이코(Wyko) NT3300 표면 프로파일러(surface profiler)이다. 와이코 표면 프로파일러 기술 참조 매뉴얼(비코 프로세스 메트롤로지(Veeco Process Metrology), 미국 아리조나, 1998년 6월, 여기에 게재된 내용은 본원에 참고로 포함됨)을 참고로 할 때, 그 기술을 이용하여 얻을 수 있는 특징적인 데이터는 다음을 포함한다:
- [0130] 평균화 매개 변수 - 평균 거칠기(Ra): 평균 표면으로부터 측정되는, 평가 영역 내의 측정된 높이 편차들의 절대값의 산술 평균.
- [0131] 평균화 매개 변수 - 제곱근 평균 제곱 거칠기(Rq): 평균 표면으로부터 측정되는, 평가 영역 내의 측정된 높이 편차들의 제곱근 평균 제곱 평균.
- [0132] 극값 매개 변수 - 최대 프로파일 피크 높이(Rp): 평균 표면으로부터 측정되는, 평가 영역 내의 최고 피크의 높이.
- [0133] 평균화된 극값 매개 변수 - 평균 최대 프로파일 피크 높이(Rpm): 평가 영역 내의 최고 10 개의 피크의 산술 평균값.
- [0134] 극단 피크 높이 분포: 200 nm 초과 높이의 Rp 값들의 수 분포.
- [0135] 표면적 지수 : 표면의 상대 편평도의 측정값
- [0136] 거칠기 매개 변수 및 피크 높이는 통상의 기술에 따라서 샘플 표면적의 평균 레벨, 또는 "평균 표면"을 기준으로 하여 측정한다. (중합체 필름 표면은 완전히 편평할 수는 없고, 종종 그의 표면을 가로질러서 온화한 기복을 갖는다. 평균 표면은 기복 및 표면 높이 출발점을 통해 중앙에 있는 평면으로서, 평균 표면 위아래의 부피가 동일하도록 프로파일을 나눈다).
- [0137] 표면 프로파일 분석은 단일 측정으로 스캐닝되는 면적인 표면 프로파일러 기기의 "시야각"(field of view) 내의 필름 표면의 분리된 영역들을 스캐닝함으로써 수행한다. 필름 샘플은 분리된 시야각을 이용하거나 또는 어레이를 형성하는 연속 시야각을 스캐닝함으로써 분석할 수 있다. 여기서 수행되는 분석은 와이코 NT3300 표면 프로파일러의 전해상도를 이용하고, 여기서 각 시야각은 480 x 736 화소를 포함한다.
- [0138] Ra 및 Rq 측정의 경우에는, 50X 배율을 갖는 대물 렌즈를 이용하여 해상도를 증진시킨다. 이렇게 하여 얻은 시야각은 90 μm x 120 μm의 치수를 가지고, 화소 크기가 0.163 μm이다.
- [0139] Rp 및 Rpm 측정의 경우에는, 10X 배율을 갖는 대물 렌즈를 "0.5X 시야각 멀티플라이어(multiplier)"와 함께 이용하여 총 배율 5X를 제공함으로써 시야각을 통상적으로 증가시킨다. 이렇게 하여 얻은 시야각은 0.9 mm x 1.2 mm의 치수를 가지고, 화소 크기가 1.63 μm이다. 바람직하게는, Rp는 100 nm 미만, 바람직하게는 60 nm 미만, 더 바람직하게는 50 nm 미만, 더 바람직하게는 40 nm 미만, 더 바람직하게는 30 nm 미만, 더 바람직하게는 20 nm 미만이다.
- [0140] 여기서 Ra 및 Rp 측정의 경우에는, 표면적의 동일 부분에 대한 5 회 연속 스캔의 결과를 합해서 평균값을 제공한다. Rp에 관해서 아래에서 제시된 데이터는 100회 측정으로부터 얻은 평균값이다. 측정은 10%의 변조 임계값(신호:노이즈 비)을 이용하여 수행하고, 즉, 임계값 미만의 데이터 점들은 나쁜 데이터인 것으로 확인된다.
- [0141] 또한, 200 nm 초과 높이를 갖는 극단 피크가 존재하는 경우에 대해서는 표면 토포그래피도 분석할 수 있다. 이 분석에서는, 총 면적 5 cm²에 대해서 1.63 μm의 화소 크기를 갖는 일련의 Rp 측정값들을 취한다. 그 결과는

데이터 점들에 예정된 범위의 피크 높이가 지정되는 히스토그램 형태로 제공될 수 있고, 예를 들어, 여기서 히스토그램은 채널 폭 25 nm의 x 축을 따라서 동일 간격의 채널을 갖는다. 히스토그램은 피크 높이(x 축)에 대한 피크 수(y 축)의 그래프 형태로 제공할 수 있다. Rp 값들로부터 결정되는 면적 5 cm² 당 300 내지 600 nm 범위의 표면 피크의 수를 계산할 수 있고, N(300-600)이라고 표시한다. 본 발명에 따르는 평탄화 코팅의 사용으로 인해 바람직하게는 N(300-600)의 감소가 초래되고, 따라서 평탄화 코팅 적용 전후의 N(300-600)의 비인 감소율 F가 5 이상, 바람직하게는 15 이상, 더 바람직하게는 30 이상이다. 바람직하게는, 평탄화 필름(코팅 후)의 N(300-600) 값은 면적 5 cm² 당 피크가 50 개 미만, 바람직하게는 35 개 미만, 바람직하게는 20 개 미만, 바람직하게는 10 개 미만, 바람직하게는 5 개 미만이다.

[0142] 표면적 지수는 다음과 같이 "3-차원 표면적" 및 "측면 표면적"으로부터 계산한다. 샘플 면적의 "3-차원(3-D) 표면적"은 피크 및 밸리(valley)를 포함하는 총 노출 3-D 표면적이다. "측면 표면적"은 측면 방향에서 측정된 표면적이다. 3-D 표면적을 계산하기 위해서는, 표면 높이를 갖는 4 개의 화소를 이용해서 X, Y 및 Z 치수를 갖는 중앙에 위치하는 하나의 화소를 생성한다. 이어서, 이렇게 하여 얻은 4 개의 삼각형 면적들을 이용하여 대략적인 체적을 생성한다. 이 4-화소 윈도우가 전체 데이터 세트를 통해 움직인다. 측면 표면적은 시야각의 화소 수에 각 화소의 XYZ 크기를 곱함으로써 계산한다. 표면적 지수는 3-D 표면적을 측면적으로 나눔으로써 계산하고, 한 표면의 상대 편평도의 측정값이다. 1에 매우 가까운 지수는 측면적(XY)이 총 3-D 면적(XYZ)에 매우 가까운 매우 편평한 표면임을 기술한다.

[0143] 본원에서 "PV₉₅"라고 부르는 피크-대-밸리 값은 평균 표면 평면을 기준으로 한 표면 높이의 함수로서 양의 표면 높이 및 음의 표면 높이의 빈도 분포로부터 얻을 수 있다. PV₉₅ 값은 최고 2.5% 및 최저 2.5% 데이터 점들을 생략함으로써 분포 곡선에서 피크-대-밸리 표면 높이 데이터의 95%를 포위하는 피크-대-밸리 높이 차이이다. PV₉₅ 매개 변수는 표면 높이의 전체 피크-대-밸리 산포의 통계적으로 유의한 측정값을 제공한다.

[0144] (vii) 복합 필름의 침투도, 및 수증기 투과율(g/m²/일) 및/또는 산소 투과율(mL/m²/일)은 WO-02/079757-A에 기재된(또한 지. 니사토(G. Nisato), 엠 쿠일더(M. Kuilder), 피. 보우텐(P. Bouten), 엘 모로(L. Moro), 오. 필립스(O. Philips) 및 엔. 루더포드(N. Rutherford)에 의해 추가로 논의됨(Society For Information Display, Digest of Technical Papers, 2003,550-553)) 칼슘 분해 시험을 이용하여 측정한다. 도 1 및 도 2는 시험 셀 형태를 나타낸다. 도 2는 도 1의 선 II-II를 따라서 절단된 횡단면도이다.

[0145] 시험 기재를 약 13 x 13 cm의 정사각형으로 자르고, 120 °C에서 1 시간 동안 가열하여 잔류 수분을 제거한다. 얇은 칼슘층(2) (100 nm)을 산소 및 물이 없는 환경에서 기재의 중앙에 4 개의 20 x 15 mm 영역의 패턴으로 배치한다. 유리 시트 또는 덮개 (3)을 실질적으로 기밀성인 밀봉재(4)에 의해 기재에 그의 가장자리를 따라서 상호 연결하여 폐쇄된 상자를 형성한다. 밀봉재는 예를 들어 접착제 또는 땀납 금속일 수 있다. 칼슘층은 처음에는 고반사성 금속 거울이다. 이어서, 구조물을 노화 조건을 가속화하는 60 °C 및 90% 상대 습도의 내습 시험기에 둔다. 시험 동안, 상자 안으로 침투하는 물 또는 산소가 칼슘과 반응해서 산화칼슘 또는 수산화칼슘을 생성한다. 칼슘 금속의 초기 층이 분해해서 점증적으로 투명해지는 칼슘염층이 된다. 층의 투명성 또는 투과율은 상자 안으로 확산되는 물 또는 산소의 양의 지시자이다. 규칙적인 간격으로 시험 셀의 사진을 찍어서 샘플의 변화를 추적한다. 사진의 자동 영상 분석은 칼슘층의 광학 투과율의 분포를 생성한다. 텐시토미터(예: X-라이트 모델 360)를 사용해서 광학 밀도를 측정한다. 칼슘-칼슘염 스택(stack)의 투과율에 대한 광학적 모델링은 셀에서 산화칼슘 두께의 분포를 결정할 수 있게 한다. 이어서, 후자를 시간의 함수로서 흡수된 물의 양과 관련시킴으로써, 캡슐화제의 유효 침투 속도를 얻는다. 시험 데이터는 시간 (x 축) 대 원래 값에 대한 백분율 (y 축)로 표현되는 광학 투과율 그래프로 보고할 수 있다. 편리하게는, 배리어 성질은 광학 투과율이 원래 값의 50%로 떨어지는 데 걸리는 시간으로 표현할 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 필름은 광학 투과율이 원래 값(즉, t = 0 시간에서의 값)의 50%로 떨어지는 데 걸리는 유효 수명이 100 시간 이상, 바람직하게는 250 시간 이상, 바람직하게는 500 시간 이상, 더 바람직하게는 1000 시간 이상임을 특히 10⁻³ g/m²/일 미만의 수증기 투과율 (WVTR)과 함께 나타낸다.

[0146] (viii) 상이한 기재 상의 무기층의 밀도를 펄커, 에이치. 케이.(Pulker, H.K.) 및 쉬리크덜, 에스.(Schlichtherle, S.)의 방법("금속 산화물 필름의 밀도 관련 성질", Proc SPIE 5250, Advances in Optical Thin Films, p 1-11 (2004))에 따라서 굴절률 측정값으로부터 계산할 수 있고, 여기서는 넓은 범위의 상이하게 제조된 SiO₂ 샘플들에 대해서, 밀도(ρ) 및 측정된 굴절률 (n)을 다음 관계식으로 나타낸다:

$$\rho = \frac{n^2 - 1}{\frac{\alpha}{M}(4\pi + bn^2 - b)}$$

[0147]

[0148] 상기 식에서, 실리카 기반 물질의 경우, $\alpha/M = 0.0364 \text{ cm}^2/\text{g}$, $b = 1.3$.

[0149] 굴절률은 다음과 같이 광도 계측 측정값으로부터 얻는다. UV-Vis-IR 분광광도계 (히다치(Hitachi) U-3501)를 이용해서 350 nm 내지 850 nm의 파장 범위에서 복합 필름 샘플에 대한 투과율 데이터를 수집한다. 분광 타원 분석기(조빈 이본(Jobin Yvon) UV)를 이용해서 55° 및 70° 입사각에서 350 nm 내지 850 nm의 파장 범위에 대해 타원 분석 매개 변수 ψ (싸이) 및 Δ (델타)를 측정한다. 중합체 기재, 평탄화된 중합체 기재, 및 평탄화된 기재 및 무기 배리어층을 포함하는 복합 필름에 대해 투과율, 싸이 및 델타를 측정한다. 이들 데이터로부터 개별 층의 굴절률 (n)은 조합된 투과율 및 타원 분석 데이터에 대한 이론적 모델의 최소 자승 피팅(fitting)에 관한 표준 방법으로 결정한다. 예를 들어, 실리카와 같은 투명 필름의 경우, 층의 굴절률 (n)은 표준 카우치(Cauchy) 모델로 피팅할 수 있고, 여기서는 n 의 파장 의존도가 다음과 같은 형태의 식의 $n(\lambda)$ (여기서, λ 는 파장임)로 나타내어진다.

$$n(\lambda) = a + 10^6 \frac{b}{\lambda^2} + 10^{12} \frac{c}{\lambda^4}, \quad [\lambda] = [nm]$$

[0150]

[0151] 여기서, a , b , c 는 조정할 수 있는 매개 변수이다. a , b 및 c 의 초기 시행값을 이용해서, 잘 알려진 식(참조: 예를 들어, 에이치.에이. 맥레오드(H.A. MacLeod), "박막 광학 필터", 제3판, 2001, Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing)을 이용해서 투과율, 싸이 및 델타를 $n(\lambda)$ 로부터 계산할 수 있다. 이어서, 매개 변수 a , b 및 c 를 최적화하여 레벤버그-마르퀴르트(Levenberg-Marquardt) 최소 자승 루틴(routine)을 이용하여 조합한 타원 분석 및 투과율 실험 데이터에 대한 계산된 데이터의 최선의 피트를 얻을 수 있다. 한 실시태양에서, 무기 배리어층은 2.4 g/cm^2 이상의 밀도를 갖는다.

[0152] 본 발명을 다음 실시예로 더 예시한다. 실시예는 예시 목적만을 위한 것이고, 상기한 본 발명을 제한하려는 의도는 없음을 인식할 것이다. 본 발명의 범위에서 벗어남이 없이 세부 사항을 변경할 수 있다.

실시예

[0153] 베이스 필름 1(비코팅 기재의 제조)

[0154] 표준 에스테르 교환 반응으로 210 ppm의 아세트산망간 사수화물 촉매 존재 하에서 디메틸 나프탈레이트를 에틸렌 글리콜과 반응시켜서 비스-(2-히드록시에틸)나프탈레이트 및 그의 저급 올리고머를 얻었다. 에스테르 교환 반응이 완결되었을 때, 0.025 중량%의 인산 안정화제를 첨가한 후, 0.036 중량%의 삼산화안티몬 중축합 촉매를 첨가하였다. 표준 배치 중축합 반응을 수행하였다.

[0155] 중합체 조성물을 압출하고 뜨거운 회전 폴리싱(polishing)된 드럼 상에 캐스팅하였다. 이어서, 필름을 전방향 연신 유닛에 공급하고, 여기서 그것을 일련의 온도 조절 롤러 위에서 압출 방향으로 그의 원래 치수의 약 3.1 배로 스트레칭하였다. 연신 온도는 약 145 °C이었다. 이어서, 필름을 145 °C 온도의 스펀더 오븐 안으로 통과시키고, 여기서 필름을 옆방향으로 그의 원래 치수의 약 3.5 배로 스트레칭하였다. 이어서, 이축 스트레칭된 필름을 통상의 수단으로 약 240 °C 이하의 온도에서 열고정한 후, 냉각시키고 릴에 감았다. 총 필름 두께는 125 μm 이었다. 이어서, 열고정된 이축 스트레칭된 필름을 풀어서, 일련의 4 개의 부유 오븐을 통해서 통과시키고 웹의 수송을 조절하면서 그와 상용성 있는 최소 선 장력을 적용함으로써 이완하도록 두었다. 이어서, 열안정화된 필름을 감았다. 4 개의 오븐 각각은 횡단 방향으로 3 개의 조절된 온도 대역(왼쪽, 중앙 및 오른쪽)을 가졌다.

[0156]		왼쪽	중앙	오른쪽
[0157]	오븐 1	200	213	200
[0158]	오븐 2	200	213	200
[0159]	오븐 3	200	213	200

[0160] 오븐 4 195 213 195

[0161] 열안정화 단계 동안 필름의 선 속도는 15 m/분이었다. 필름(원래 롤 폭 1360 mm)에 사용된 장력은 24 - 25 N 이었다.

[0162] 베이스 필름 2 (프라이머 처리된 기재의 제조)

[0163] 전방향 스트레칭 단계와 옆방향 스트레칭 단계 사이에 기재 상에 수성 프라이머 코팅 조성물을 코팅하여 50 nm 의 코트 두께를 제공하였다는 점을 제외하고는 베이스 필름 1의 절차를 따라서 수행하였다. 프라이머 코팅은 다음과 같은 고형물 함량을 가졌다:

[0164] (i) 67%의 코폴리에스테르 에멀전(여기서, 코폴리에스테르의 산성 성분은 65 mol%의 2,6-나프탈렌디카르복실산, 30 mol%의 이소프탈산 및 5 mol%의 5-소듐 술폰이소프탈산을 포함하고, 글리콜 성분은 90 mol%의 에틸렌 글리콜 및 10 mol%의 디에틸렌 글리콜을 포함함; Tg = 80 °C; 평균 분자량 = 13,000; JP-A-116487/1994의 실시예 1에 기재된 방법에 따라서 제조함);

[0165] (ii) 20%의 아크릴 수지 수분산물(30 mol%의 메틸 메타크릴레이트, 30 mol%의 2-이소프로페닐-2-옥사졸린, 10 mol%의 폴리에틸렌 옥사이드(n = 10) 메타크릴레이트 및 30 mol%의 아크릴아미드를 포함함; Tg = 50 °C; JP-A-37167/1988의 제조에 1 내지 3에 기재된 방법에 따라 제조함);

[0166] (iii) 3% 불활성 입자(실리카 및 SiO₂-TiO₂; 평균 입자 직경 40 - 120 nm 범위);

[0167] (iv) 5% 카르나우바 왁스;

[0168] (v) 5% 폴리옥시에틸렌(n=7) 라우릴 에테르

[0169] 베이스 필름 3(평탄화된 프라이머 처리 기재의 제조)

[0170] 베이스 필름 2의 절차에 따라서 수행한 후, 얻은 필름에 다음과 같이 얻은 제 2 (평탄화) 코팅 조성물을 오프라인으로 코팅하였다.

[0171] (i) 517 cm³의 메틸트리메톡시실란(오시 스페셜티티즈(OSi Specialities)로부터 얻음)을 실온에서 1034 cm³의 탈염수에 첨가하고 24 시간 동안 교반하였다.

[0172] (ii) 54 cm³의 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란(알드리치 케미칼 컴파니로부터 얻음)을 실온에서 108 cm³의 탈염수에 첨가하고 24 시간 동안 교반하였다.

[0173] (iii) 53 cm³의 10% 수성 아세트산(알드리치 케미칼 컴파니)을 700 cm³의 루독스 LS 콜로이드성 실리카 (12 nm)에 첨가하였다. 여기에 162 cm³의 가수분해된 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란/물 혼합물 및 1551 cm³의 가수분해된 메틸트리메톡시실란/물 혼합물을 첨가하였다. 이 혼합물을 코팅 전 12 시간 동안 교반하였다. 조성물의 최종 pH는 6.05이었다. 코팅을 130 °C에서 1 분 동안 경화시켰다. 평탄화 코팅의 두께는 2.8 μm ± 0.2 μm 이었다.

[0174] 베이스 필름 3의 표면 거칠기 매개 변수를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0175]

표면 거칠기	
	베이스 필름 3
Ra (nm)	0.47
Rq (nm)	0.62
피크:밸리 값 PV ₉₅ (nm)	2.28
표면적 지수	1.000003
Rp(표준 편차)	17.7 (8.2)

[0176] 베이스 필름 4

[0177] 베이스 필름 2의 절차에 따라서 수행한 후, 얻은 필름에 오프 라인으로 UV 경화된 부틸 아크릴레이트를 포함하는 평탄화 하드코트 층을 $4.0 \mu\text{m} \pm 0.2 \mu\text{m}$ 두께로 코팅하였다.

[0178] 베이스 필름 5, 6 및 7

[0179] 수성 프라이머 코팅 조성물이 다음 고형물 조성을 갖는다는 점을 제외하고는 베이스 필름 2의 절차를 따라서 수행하였다.

[0180] (i) 아크릴 중합체(AC201(등록상표); 롬 앤드 하스(Rohm and Haas));

[0181] (ii) 질산암모늄;

[0182] (iii) 콜로이드성 실리카; 및

[0183] (iv) 계면활성제/에멀전화제(지방 에스테르: $\text{RCO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$)

[0184] 이어서, 얻은 필름에 오프 라인으로 베이스 필름 4 제조에 사용된 것과 동일한 제 2 (평탄화) 코팅 조성물을 $1.9 \mu\text{m} \pm 0.2 \mu\text{m}$ (베이스 필름 5), $2.5 \mu\text{m} \pm 0.2 \mu\text{m}$ (베이스 필름 6), $4.5 \mu\text{m} \pm 0.2 \mu\text{m}$ (베이스 필름 7)의 두께로 코팅하였다.

[0185] 이어서, 베이스 필름 1 내지 7에 하기 방법에 따라서 100 nm 두께의 이산화규소 배리어층을 코팅하여 복합 필름을 생성하고, 이들을 아래에서는 각각 참조예 1, 참조예 2, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4 및 실시예 5라고 칭하였다.

[0186] 각 베이스 필름을 스테인리스 스틸 챔버에 넣고, 10^{-6} torr 미만의 압력으로 배기시키고, 3 millitorr의 압력에서 아르곤 기체로 5 분간 플라즈마 사전 처리하여 배리어층을 적용하였다. 마이크로파를 이용한 펄스화 DC 반응성 마그네트론 스퍼터링을 이용해서 규소의 스퍼터링된 표적 및 산소 풍부 마이크로파 플라즈마 앞으로 반복해서 통과하는 회전 드럼의 주변에 지탱된 중합체 기재 상에 SiO_2 박막 코팅을 침착시켰다. 침착된 필름의 화학 양론 및 그의 기계적 및 광학적 성질을 최적화하고, 공정 매개변수를 조절하여 컨시스턴시를 보장하였다. 바람직한 공정 매개 변수는 다음과 같다:

[0187] (i) 초기 압력 : 10^{-6} torr 이하

[0188] (ii) 작동 압력 : 3 millitorr

[0189] (ii) 스퍼터링 기체 : 아르곤

[0190] (iii) 반응성 기체 : 산소

[0191] (iv) 표적 : 붕소 도핑된 규소 표적(대략적인 크기가 38 x 13 cm인 직사각형 표적; 에스씨아이 엔지니어링 머티리얼즈(SCI Engineering Materials)(미국 오하이오주 콜롬부스)에서 제조)

[0192] (v) DC 전력 : 4.5 kW

[0193] (vi) 마이크로파 전력 : 2.5 kW

[0194] 실시예의 배리어 성질을 본원에 기재된 칼슘 침투도 시험으로 시험하고, 그 결과(표 2 참조)를 광학 투과율이 원래 값($t = 0$ 일 때의 값)의 50%로 떨어지는 데 걸리는 유효 수명(시간)으로 보고하였다.

표 2

배리어 성질	
필름 샘플	유효 수명 (시간)
참조예 1	16
참조예 2	16
실시예 1	>1000
실시예 2	48
실시예 3	>1000
실시예 4	>1000
실시예 5	>1000

[0196]

[0197]

실시예 1, 3, 4 및 4의 복합 필름은 배리어층이 비평탄화 기재 상에 직접 적용된(참조예 1의 경우에는 프라이머 처리되지 않은 표면 상에 적용되고, 참조예 2의 경우에는 프라이머 처리된 표면 상에 적용됨) 참조예 1 또는 2의 필름의 배리어 성질보다 유의하게 더 큰 우수한 배리어 성질을 나타내었다. 또한, 실시예 1, 3, 4 및 5의 복합 필름은 실시예 2의 필름에 비해 놀라운 정도로 우월한 배리어 성질을 나타내었다.

[0198]

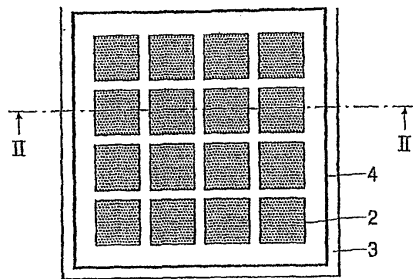
이 데이터로부터 본원에서 정의된 바와 같이 적용된 이산화규소층이 평탄화층과 함께 사용될 때 효과적인 배리어층을 제공한다는 것을 알 수 있다. 또한, 이 데이터로부터 이산화규소층이 본원에 기재된 바람직한 평탄화층과 함께 사용될 때 놀라운 정도로 효과적인 배리어 성능을 제공한다는 것을 알 수 있다.

[0199]

무기 배리어층으로서 Al_2O_3 , AlN, ZrO_2 또는 Si_3N_4 을 이용하여 실시예 1을 반복한 결과, 양호한 배리어 성질을 나타냄을 관찰하였다.

도면

도면1



도면2

