



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년05월30일
(11) 등록번호 10-2814673
(24) 등록일자 2025년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 5/30 (2022.01) G02B 1/04 (2006.01)
G02B 1/14 (2015.01) G02F 1/1335 (2019.01)
(52) CPC특허분류
G02B 5/30 (2022.01)
G02B 1/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0124233
(22) 출원일자 2019년10월08일
심사청구일자 2022년08월22일
(65) 공개번호 10-2020-0042407
(43) 공개일자 2020년04월23일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-194408 2018년10월15일 일본(JP)
JP-P-2019-115119 2019년06월21일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120025428 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 9 항

(73) 특허권자
닛토덴코 가부시키키가이샤
일본국 오오사카후 이바라기시 시모호즈미 1-1-2
(72) 발명자
고토 슈사쿠
일본 오오사카후 567-8680 이바라기-시 시모호즈미 1-1-2 닛토덴코 가부시키키가이샤 내
야기누마 히로노리
일본 오오사카후 567-8680 이바라기-시 시모호즈미 1-1-2 닛토덴코 가부시키키가이샤 내
(74) 대리인
특허법인 광장리앤코

심사관 : 장혜정

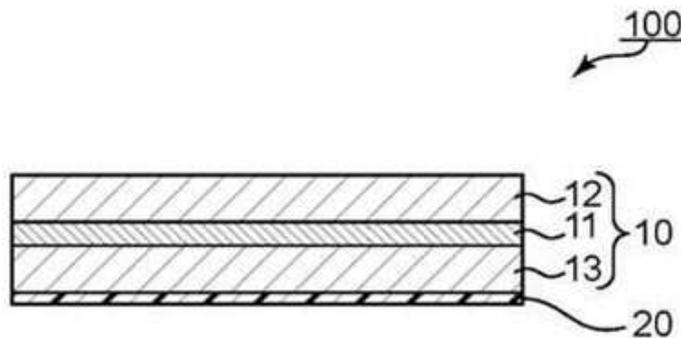
(54) 발명의 명칭 위상차층 부착 편광판 및 이를 이용한 화상 표시 장치

(57) 요약

박형이고, 취급성이 우수하며, 또한 광학 특성이 우수한 위상차층 부착 편광판을 제공한다.

본 발명의 위상차층 부착 편광판은 편광막과 편광막의 적어도 한쪽측에 보호층을 포함하는 편광판과, 위상차층을 가진다. 편광막은 이색성 물질을 포함하는 폴리비닐알코올계 수지 필름으로 구성되고, 그의 두께가 8μm 이하이며, 단체 투과율이 43.5% 이상이고, 편광도가 99.940% 이상이다. 위상차층은 액정 화합물의 배향 고화층이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G02B 1/14 (2020.05)

G02F 1/1335 (2019.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130066529 A*

KR1020150018423 A*

KR1020160129063 A*

KR1020170118805 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

이색성(二色性) 물질을 포함하는 폴리비닐알코올계 수지 필름으로 구성되며, 그의 두께가 8 μ m 이하이고, 단체 투과율이 43.5% 이상이며, 편광도가 99.940% 이상인 편광막과 상기 편광막의 적어도 한쪽측에 보호층을 포함하는 편광판과,

액정 화합물의 배향 고화층인 위상차층

을 갖는 위상차층 부착 편광판의 제조 방법으로서,

장척상의 열가소성 수지 기재의 편측에 요오드화물 또는 염화나트륨과 폴리비닐알코올계 수지를 포함하는 폴리비닐알코올계 수지층을 형성하여 적층체로 하는 것, 및 상기 적층체에, 공중 보조 연신 처리와, 염색 처리와, 수중 연신 처리와, 길이 방향으로 반송하면서 가열로 내에서 가열 물을 이용하여 상기 가열 물과의 총 접촉 시간이 1~20초가 되도록 가열함으로써 폭 방향으로 2%~10% 수축시키는 건조 수축 처리를, 이 순서대로 실시하는 것을 포함하는 제작 방법에 의해 상기 편광막을 제작하는 것을 포함하는,

위상차층 부착 편광판의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

층 두께가 60 μ m 이하인 위상차층 부착 편광판의 제조 방법인, 위상차층 부착 편광판의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 위상차층이 액정 화합물의 배향 고화층의 단일층이고,

상기 위상차층의 Re(550)이 100nm~190nm이며,

상기 위상차층의 지상측과 상기 편광막의 흡수축이 이루는 각도가 40° ~50° 인, 위상차층 부착 편광판의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 위상차층이 제1 액정 화합물의 배향 고화층과 제2 액정 화합물의 배향 고화층과의 적층 구조를 갖고,

상기 제1 액정 화합물의 배향 고화층의 Re(550)이 200nm~300nm이고, 그의 지상측과 상기 편광막의 흡수축이 이루는 각도가 10° ~20° 이며,

상기 제2 액정 화합물의 배향 고화층의 Re(550)이 100nm~190nm이고, 그의 지상측과 상기 편광막의 흡수축이 이루는 각도가 70° ~80° 인, 위상차층 부착 편광판의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 편광막의 50cm²의 영역 내에서의 단체 투과율의 최대치와 최소치와의 차가 0.15% 이하인, 위상차층 부착 편광판의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 편광막의 폭이 1000mm 이상이고, 폭 방향에 따른 위치에서의 단체 투과율의 최대치와 최소치와의 차가 0.3% 이하인, 위상차층 부착 편광판의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 편광막의 단체 투과율이 44.0% 이하이고, 편광도가 99.990% 이하인, 위상차층 부착 편광판의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 위상차층 부착 편광판이, 상기 위상차층의 외측에 다른 위상차층을 더 갖는 위상차층 부착 편광판으로서, 상기 위상차층의 외측에 상기 다른 위상차층을 마련하는 것을 포함하고,

상기 다른 위상차층의 굴절률 특성이 $n_z > n_x = n_y$ 의 관계를 나타내는, 위상차층 부착 편광판의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 위상차층 부착 편광판이, 상기 위상차층의 외측에 도전층 또는 도전층 부착 등방성 기재를 더 갖는 위상차층 부착 편광판으로서,

상기 위상차층의 외측에 상기 도전층 또는 상기 도전층 부착 등방성 기재를 마련하는 것을 포함하는, 위상차층 부착 편광판의 제조 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 위상차층 부착 편광판 및 이를 이용한 화상 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 액정 표시 장치 및 일렉트로루미네센스(EL) 표시 장치(예컨대, 유기 EL 표시 장치, 무기 EL 표시 장치)로 대표되는 화상 표시 장치가 급속하게 보급되고 있다. 화상 표시 장치에는 대표적으로는 편광판 및 위상차판이 이용되고 있다. 실용적으로는, 편광판과 위상차판을 일체화한 위상차층 부착 편광판이 널리 이용되고 있는 바(예컨대, 특허문헌 1), 최근 화상 표시 장치의 박형화에 대한 요구가 강해짐에 따라, 위상차층 부착 편광판에 대해서도 박형화의 요구가 강해지고 있다. 또한, 최근 만곡한 화상 표시 장치 및/또는 굴곡 또는 절곡 가능한 화상 표시 장치에 대한 요구가 높아지고 있는 바, 편광판 및 위상차층 부착 편광판에 대해서도 가일층의 박형화 및 가일층의 유연화가 요구되고 있다. 위상차층 부착 편광판의 박형화를 목적으로 하여, 두께에 대한 기여가 큰 편광막의 보호층 및 위상차 필름의 박형화가 진행되고 있다. 그러나, 보호층 및 위상차 필름을 박형화하면, 편광막 수축의 영향이 상대적으로 커지게 되어, 화상 표시 장치의 휘어짐 및 위상차층 부착 편광판의 조작성의 저하라고 하는 문제가 생긴다.

[0003] 상기와 같은 문제를 해결하기 위해서는, 편광막도 함께 박형화하는 것이 필요하다. 그러나, 편광막의 두께를 단지 얇게 하면, 광학 특성이 저하되어 버린다. 보다 구체적으로는, 트레이드 오프(trade off)의 관계에 있는 편

광도와 단체 투과율의 한쪽 또는 양쪽이, 실용적으로 허용 불가능한 정도까지 저하되어 버린다. 그 결과, 위상차층 부착 편광판의 광학 특성도 또한 불충분하게 되어 버린다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허공보 제3325560호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기 종래의 과제를 해결하기 위하여 이루어진 것으로, 그 주된 목적은 박형이고, 취급성이 우수하며, 또한 광학 특성이 우수한 위상차층 부착 편광판을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 위상차층 부착 편광판은, 편광막과 해당 편광막의 적어도 한쪽측에 보호층을 포함하는 편광판과, 위상차층을 가진다. 해당 편광막은 이색성 물질을 포함하는 폴리비닐알코올계 수지 필름으로 구성되고, 그의 두께가 8 μ m 이하이며, 단체 투과율이 43.5% 이상이고, 편광도가 99.940% 이상이다. 해당 위상차층은 액정 화합물의 배향 고화층이다.

[0007] 하나의 실시 형태에서는, 상기 위상차층 부착 편광판은 단위 중량이 6.5mg/cm² 이하이다.

[0008] 하나의 실시 형태에서는, 상기 위상차층 부착 편광판은 총 두께가 60 μ m 이하이다.

[0009] 하나의 실시 형태에서는, 상기 위상차층은 액정 화합물의 배향 고화층의 단일층이고, 해당 위상차층의 Re(550)은 100nm~190nm이며, 해당 위상차층의 지상축과 상기 편광막의 흡수축이 이루는 각도는 40°~50°이다.

[0010] 하나의 실시 형태에서는, 상기 위상차층은 제1 액정 화합물의 배향 고화층과 제2 액정 화합물의 배향 고화층과의 적층 구조를 가지고; 해당 제1 액정 화합물의 배향 고화층의 Re(550)은 200nm~300nm이고, 그의 지상축과 상기 편광막의 흡수축이 이루는 각도는 10°~20°이며; 해당 제2 액정 화합물의 배향 고화층의 Re(550)은 100nm~190nm이고, 그의 지상축과 해당 편광막의 흡수축이 이루는 각도는 70°~80°이다.

[0011] 하나의 실시 형태에서는, 상기 편광막의 50cm²의 영역 내에서의 단체 투과율의 최대치와 최소치와의 차가 0.15% 이하이다.

[0012] 하나의 실시 형태에서는, 상기 위상차층 부착 편광판은 폭이 1000mm 이상이고, 상기 편광막의 폭 방향에 따른 위치에서의 단체 투과율의 최대치와 최소치와의 차는 0.3% 이하이다.

[0013] 하나의 실시 형태에서는, 상기 편광막의 단체 투과율은 44.0% 이하이고, 편광도는 99.990% 이하이다.

[0014] 하나의 실시 형태에서는, 상기 위상차층 부착 편광판은 상기 위상차층의 외측에 다른 위상차층을 더 갖고, 해당 다른 위상차층의 굴절률 특성은 $n_z > n_x = n_y$ 의 관계를 나타낸다.

[0015] 하나의 실시 형태에서는, 상기 위상차층 부착 편광판은 상기 위상차층의 외측에 도전층 또는 도전층 부착 등방성 기재를 더 가진다.

[0016] 본 발명의 다른 국면에 따르면, 화상 표시 장치가 제공된다. 이 화상 표시 장치는 상기의 위상차층 부착 편광판을 구비한다.

[0017] 하나의 실시 형태에서는, 상기 화상 표시 장치는 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치 또는 무기 일렉트로루미네센스 표시 장치이다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따르면, 폴리비닐알코올(PVA)계 수지로 할로겐화물(대표적으로는, 요오드화 칼륨)의 첨가, 공중 보조연신 및 수중 연신을 포함하는 2단 연신 및 가열 롤에 의한 건조 및 수축을 조합하여 채용함으로써, 박형이면서

극히 우수한 광학 특성을 갖는 편광막을 얻을 수 있다. 이와 같은 편광막을 이용함으로써, 박형이고, 취급성이 우수하며, 또한 광학 특성이 우수한 위상차층 부착 편광판을 실현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명의 하나의 실시 형태에 따른 위상차층 부착 편광판의 개략 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 다른 실시 형태에 따른 위상차층 부착 편광판의 개략 단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 또 다른 실시 형태에 따른 위상차층 부착 편광판의 개략 단면도이다.
- 도 4는 본 발명의 위상차층 부착 편광판에 이용되는 편광막의 제조 방법에서의 가열 롤을 이용한 건조 수축 처리의 일례를 나타내는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이들 실시 형태에는 한정되지 않는다.
- [0021] (용어 및 기호의 정의)
- [0022] 본 명세서에 있어서의 용어 및 기호의 정의는 하기와 같다.
- [0023] (1) 굴절률(n_x , n_y , n_z)
- [0024] ' n_x '는 면내의 굴절률이 최대가 되는 방향(즉, 지상축 방향)의 굴절률이고, ' n_y '는 면내에서 지상축과 직교하는 방향(즉, 진상축 방향)의 굴절률이며, ' n_z '는 두께 방향의 굴절률이다.
- [0025] (2) 면내 위상차(Re)
- [0026] ' $Re(\lambda)$ '는 23℃에서 파장 λ nm의 광으로 측정된 면내 위상차이다. 예컨대, ' $Re(550)$ '은 23℃에서 파장 550nm의 광으로 측정된 면내 위상차이다. $Re(\lambda)$ 는 층(필름)의 두께를 d (nm)로 하였을 때, 식: $Re(\lambda)=(n_x-n_y)\times d$ 에 의해 구할 수 있다.
- [0027] (3) 두께 방향의 위상차(Rth)
- [0028] ' $Rth(\lambda)$ '는 23℃에서 파장 λ nm의 광으로 측정된 두께 방향의 위상차이다. 예컨대, ' $Rth(550)$ '은 23℃에서 파장 550nm의 광으로 측정된 두께 방향의 위상차이다. $Rth(\lambda)$ 는 층(필름)의 두께를 d (nm)로 하였을 때, 식: $Rth(\lambda)=(n_x-n_z)\times d$ 에 의해 구할 수 있다.
- [0029] (4) Nz 계수
- [0030] Nz 계수는 $Nz=Rth/Re$ 에 의해 구할 수 있다.
- [0031] (5) 각도
- [0032] 본 명세서에 있어서 각도를 언급할 때에는, 당해 각도는 기준 방향에 대하여 시계 방향 및 반시계 방향, 양쪽을 포함한다. 따라서, 예컨대 '45°'는 $\pm 45^\circ$ 를 의미한다.
- [0033] A. 위상차층 부착 편광판의 전체 구성
- [0034] 도 1은 본 발명의 하나의 실시 형태에 따른 위상차층 부착 편광판의 개략 단면도이다. 본 실시 형태의 위상차층 부착 편광판(100)은 편광판(10)과 위상차층(20)을 가진다. 편광판(10)은 편광막(11)과, 편광막(11)의 한쪽측에 배치된 제1 보호층(12)과, 편광막(11)의 다른 한쪽측에 배치된 제2 보호층(13)을 포함한다. 목적에 따라, 제1 보호층(12) 및 제2 보호층(13)의 한쪽은 생략되어도 된다. 예컨대, 위상차층(20)이 편광막(11)의 보호층으로서도 기능할 수 있는 경우에는, 제2 보호층(13)은 생략되어도 된다. 본 발명의 실시 형태에서는, 편광막은 이색성 물질을 포함하는 폴리비닐알코올계 수지 필름으로 구성된다. 편광막의 두께는 8 μ m 이하이고, 단체 투과율이 43.5% 이상이며, 편광도가 99.940% 이상이다.
- [0035] 도 2에 나타내는 바와 같이, 다른 실시 형태에 따른 위상차층 부착 편광판(101)에 있어서는, 다른 위상차층(50) 및/또는 도전층 또는 도전층 부착 등방성 기재(60)가 설치되어도 된다. 다른 위상차층(50) 및 도전층 또는 도전층 부착 등방성 기재(60)는 대표적으로는 위상차층(20)의 외측(편광판(10)과 반대측)에 설치된다. 다른 위상차층은 대표적으로는 굴절률 특성이 $n_z > n_x = n_y$ 의 관계를 나타낸다. 다른 위상차층(50) 및 도전층 또는 도전층 부착 등방성 기재(60)는 대표적으로는 위상차층(20)측부터 이 순서대로 설치된다. 다른 위상차층(50) 및 도전층 또는

도전층 부착 등방성 기재(60)는 대표적으로는 필요에 따라 설치되는 임의의 층이고, 어느 한쪽 또는 양쪽이 생략되어도 된다. 또한, 편의상 위상차층(20)을 제1 위상차층으로 칭하고, 다른 위상차층(50)을 제2 위상차층으로 칭하는 경우가 있다. 또한, 도전층 또는 도전층 부착 등방성 기재가 설치되는 경우, 위상차층 부착 편광판은 화상 표시 셀(예컨대, 유기 EL 셀)과 편광판과의 사이에 터치 센서가 내장된, 이른바 이너 터치 패널형 입력 표시 장치에 적용될 수 있다.

[0036] 본 발명의 실시 형태에서는, 제1 위상차층(20)은 액정 화합물의 배향 고화층이다. 제1 위상차층(20)은 도 1 및 도 2에 나타내는 바와 같은 배향 고화층의 단일층이어도 되고, 도 3에 나타내는 바와 같은 제1 배향 고화층(21)과 제2 배향 고화층(22)과의 적층 구조를 갖고 있어도 된다.

[0037] 상기의 실시 형태는 적절히 조합하여도 되고, 상기의 실시 형태에 있어서의 구성 요소에 당업계에서 자명한 개변을 추가하여도 된다. 예컨대, 도 3의 위상차층 부착 편광판(102)에 제2 위상차층(50) 및/또는 도전층 또는 도전층 부착 등방성 기재(60)가 설치되어도 된다. 또한, 예컨대 제2 위상차층(50)의 외측에 도전층 부착 등방성 기재(60)를 설치하는 구성을 광학적으로 등가의 구성(예컨대, 제2 위상차층과 도전층과의 적층체)으로 치환하여도 된다.

[0038] 본 발명의 실시 형태에 따른 위상차층 부착 편광판은 그 외의 위상차층을 더 포함하여도 된다. 그 외의 위상차층의 광학적 특성(예컨대, 굴절률 특성, 면내 위상차, Nz 계수, 광탄성 계수), 두께, 배치 위치 등은 목적에 따라 적절하게 설정될 수 있다.

[0039] 본 발명의 위상차층 부착 편광판은 매엽(枚葉)상이어도 되고 장척상이어도 된다. 본 명세서에 있어서, '장척상'이란, 폭에 대하여 길이가 충분히 긴 세장(細長) 형상을 의미하고, 예컨대 폭에 대하여 길이가 10배 이상, 바람직하게는 20배 이상의 세장 형상을 포함한다. 장척상의 위상차층 부착 편광판은 롤상으로 권회 가능하다.

[0040] 실용적으로는 위상차층의 편광판과 반대측에는 점착제층(도시하지 않음)이 설치되고, 위상차층 부착 편광판은 화상 표시 셀에 첨부(貼付) 가능하게 되어 있다. 또한, 점착제층의 표면에는 위상차층 부착 편광판이 사용에 제공될 때까지 박리 필름이 가착되어 있는 것이 바람직하다. 박리 필름을 가착함으로써, 점착제층을 보호함과 함께 롤 형성이 가능하게 된다.

[0041] 위상차층 부착 편광판의 총 두께는 바람직하게는 60 μ m 이하이고, 보다 바람직하게는 55 μ m 이하이며, 더욱 바람직하게는 50 μ m 이하이고, 특히 바람직하게는 40 μ m 이하이다. 총 두께의 하한은 예컨대 28 μ m일 수 있다. 본 발명의 실시 형태에 따르면, 이와 같이 극히 얇은 위상차층 부착 편광판을 실현할 수 있다. 이와 같은 위상차층 부착 편광판은 극히 우수한 가요성 및 절곡 내구성을 가질 수 있다. 이와 같은 위상차층 부착 편광판은 만곡한 화상 표시 장치 및/또는 굴곡 또는 절곡 가능한 화상 표시 장치에 특히 바람직하게 적용될 수 있다. 또한, 위상차층 부착 편광판의 총 두께란, 편광판을 패널이나 유리 등의 외부 피착체와 밀착시키기 위한 점착제층을 제외하고, 위상차층 부착 편광판을 구성하는 모든 층의 두께의 합계를 말한다(즉, 위상차층 부착 편광판의 총 두께는 위상차층 부착 편광판을 화상 표시 셀 등의 인접 부재에 첨부하기 위한 점착제층 및 그의 표면에 가착될 수 있는 박리 필름의 두께를 포함하지 않는다).

[0042] 본 발명의 실시 형태에 따른 위상차층 부착 편광판의 단위 중량은 예컨대 6.5mg/cm² 이하이고, 바람직하게는 2.0mg/cm²~6.0mg/cm²이며, 보다 바람직하게는 3.0mg/cm²~5.5mg/cm², 더욱 바람직하게는 3.5mg/cm²~5.0mg/cm²이다. 표시 패널이 박형인 경우, 위상차층 부착 편광판의 중량에 의해 패널이 미소하게 변형하고, 표시 불량 발생 우려가 있는 바, 6.5mg/cm² 이하의 단위 중량을 갖는 위상차층 부착 편광판에 의하면, 이와 같은 패널의 변형을 방지할 수 있다. 또한, 상기 단위 중량을 갖는 위상차층 부착 편광판은 박형화한 경우이어도 취급성이 양호하고, 또한 극히 우수한 가요성 및 절곡 내구성을 발휘할 수 있다.

[0043] 이하, 위상차층 부착 편광판의 구성 요소에 대하여 보다 상세하게 설명한다.

[0044] B. 편광판

[0045] B-1. 편광막

[0046] 편광막(11)은 상기와 같이 두께가 8 μ m 이하이고, 단체 투과율이 43.5% 이상이며, 편광도가 99.940% 이상이다. 일반적으로, 단체 투과율과 편광도는 서로 트레이드 오프의 관계에 있고, 단체 투과율을 높이면 편광도가 저하될 수 있으며, 편광도를 높이면 단체 투과율이 저하될 수 있다. 이 때문에, 종래 단체 투과율 43.5% 이상, 또한 편광도 99.940% 이상의 광학 특성을 만족하는 박형의 편광막을 실제 사용에 제공하는 것은 곤란하였다. 단체 투과율이 43.5% 이상이고, 또한 편광도가 99.940% 이상이라는 우수한 광학 특성을 가짐과 함께 광학 특성의 변동

(불균일)이 억제된 박형의 편광막을 이용하는 것이 본 발명의 특징의 하나이다.

[0047] 편광막의 두께는 바람직하게는 1 μ m~8 μ m이고, 보다 바람직하게는 1 μ m~7 μ m이며, 더욱 바람직하게는 2 μ m~5 μ m이다.

[0048] 편광막은 바람직하게는 파장 380nm~780nm의 어느 파장에서 흡수 이색성을 나타낸다. 편광막의 단체 투과율은 바람직하게는 44.0% 이하이다. 편광막의 편광도는 바람직하게는 99.950% 이상이고, 보다 바람직하게는 99.960% 이상이다. 한편, 편광도는 바람직하게는 99.990% 이하이다. 상기 단체 투과율은 대표적으로는 자외선/가시광선 분광광도계를 이용하여 측정하고, 시감도 보정을 수행한 Y값이다. 상기 편광도는 대표적으로는 자외선/가시광선 분광광도계를 이용하여 측정하고 시감도 보정을 수행한 평행 투과율 Tp 및 직교 투과율 Tc에 기초하여, 하기 식에 의해 구할 수 있다.

[0049]
$$\text{편광도}(\%) = \{(T_p - T_c) / (T_p + T_c)\}^{1/2} \times 100$$

[0050] 하나의 실시 형태에서는, 8 μ m 이하의 박형의 편광막의 투과율은 대표적으로는 편광막(표면의 굴절률: 1.53)과 보호 필름(굴절률: 1.50)과의 적층체를 측정 대상으로 하여, 자외선/가시광선 분광광도계를 이용하여 측정된다. 편광막의 표면의 굴절률 및/또는 보호 필름의 공기 계면에 접하는 표면의 굴절률에 따라서, 각 층의 계면에서의 반사율이 변화하고, 그 결과 투과율의 측정값이 변화하는 경우가 있다. 따라서, 예컨대 굴절률이 1.50이 아닌 보호 필름을 이용하는 경우, 보호 필름의 공기 계면에 접하는 표면의 굴절률에 따라서 투과율의 측정값을 보정하여도 된다. 구체적으로는, 투과율의 보정값 C는 보호 필름과 공기층과의 계면에서의 투과축에 평행한 편광의 반사율 R₁(투과축 반사율)을 이용하여 이하의 식으로 나타낸다.

[0051]
$$C = R_1 - R_0$$

[0052]
$$R_0 = ((1.50 - 1)^2 / (1.50 + 1)^2) \times (T_1 / 100)$$

[0053]
$$R_1 = ((n_1 - 1)^2 / (n_1 + 1)^2) \times (T_1 / 100)$$

[0054] 여기에서, R₀은 굴절률이 1.50인 보호 필름을 이용한 경우의 투과축 반사율이고, n₁은 사용하는 보호 필름의 굴절률이며, T₁은 편광막의 투과율이다. 예컨대, 표면 굴절률이 1.53인 기재(시클로올레핀계 필름, 하드코트층 부착 필름 등)를 보호 필름으로서 이용하는 경우, 보정량 C는 약 0.2%가 된다. 이 경우, 측정에 의해 얻어진 투과율에 0.2%를 가산함으로써, 표면 굴절률이 1.50인 보호 필름을 이용한 경우의 투과율로 환산하는 것이 가능하다. 또한, 상기 식에 기초한 계산에 의하면, 편광막의 투과율 T₁을 2% 변화시켰을 때의 보정값 C의 변화량은 0.03% 이하이고, 편광막의 투과율이 보정값 C의 값에 미치는 영향은 한정적이다. 또한, 보호 필름이 표면 반사 이외의 흡수를 갖는 경우는, 흡수량에 따라서 적절한 보정을 수행할 수 있다.

[0055] 하나의 실시 형태에서는, 위상차층 부착 편광판은 폭이 1000mm 이상이고, 따라서 편광막의 폭도 1000mm 이상이다. 이 경우, 편광막의 폭 방향에 따른 위치에서의 단체 투과율의 최대치와 최소치와의 차(D1)는 바람직하게는 0.3% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.25% 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.2% 이하이다. D1은 작으면 작을수록 바람직하고, D1의 하한은 예컨대 0.01%일 수 있다. D1이 상기의 범위 내이면, 우수한 광학 특성을 갖는 위상차층 부착 편광판을 공업적으로 생산할 수 있다. 다른 실시 형태에서는, 편광막은 50cm²의 영역 내에서의 단체 투과율의 최대치와 최소치와의 차(D2)가 바람직하게는 0.15% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.1% 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.08% 이하이다. D2는 작으면 작을수록 바람직하고, D2의 하한은 예컨대 0.01%일 수 있다. D2가 상기의 범위 내이면, 위상차층 부착 편광판을 화상 표시 장치에 이용하였을 때에 표시 화면에서의 휘도의 변동을 억제할 수 있다.

[0056] 편광막으로서의 임의의 적절한 편광막이 채용될 수 있다. 편광막은 대표적으로는 2층 이상의 적층체를 이용하여 제작될 수 있다.

[0057] 적층체를 이용하여 얻어지는 편광막의 구체예로서는, 수지 기재와 당해 수지 기재에 도포 형성된 PVA계 수지층과의 적층체를 이용하여 얻어지는 편광막을 들 수 있다. 수지 기재와 당해 수지 기재에 도포 형성된 PVA계 수지층과의 적층체를 이용하여 얻어지는 편광막은, 예컨대 PVA계 수지 용액을 수지 기재에 도포하고, 건조시켜서 수지 기재 상에 PVA계 수지층을 형성하여, 수지 기재와 PVA계 수지층과의 적층체를 얻는 것; 당해 적층체를 연신 및 염색하여 PVA계 수지층을 편광막으로 하는 것;에 의해 제작될 수 있다. 본 실시 형태에서는, 연신은 대표적

으로는 적층체를 봉산 수용액 중에 침지시켜서 연신하는 것을 포함한다. 또한, 연신은 필요에 따라 봉산 수용액 중에서의 연신 전에 적층체를 고온(예컨대, 95℃ 이상)에서 공중 연신하는 것을 더 포함할 수 있다. 얻어진 수지 기재/편광막의 적층체는 그대로 이용하여도 되고(즉, 수지 기재를 편광막의 보호층으로 하여도 되고), 수지 기재/편광막의 적층체로부터 수지 기재를 박리하고, 당해 박리면에 목적에 따른 임의의 적절한 보호층을 적층하여 이용하여도 된다. 이와 같은 편광막의 제조 방법의 상세한 사항은, 예컨대 일본 공개특허공보 제2012-73580호에 기재되어 있다. 당해 공보는 그 전체의 기재가 본 명세서에 참고로서 인용된다.

[0058] 편광막의 제조 방법은 대표적으로는 장척상의 열가소성 수지 기재의 편측에 할로겐화물과 폴리비닐알코올계 수지를 포함하는 폴리비닐알코올계 수지층을 형성하여 적층체로 하는 것 및 상기 적층체에, 공중 보조 연신 처리와, 염색 처리와, 수중 연신 처리와, 길이 방향으로 반송하면서 가열함으로써 폭 방향으로 2% 이상 수축시키는 건조 수축 처리를, 이 순서대로 실시하는 것을 포함한다. 이에 따라, 두께가 8 μ m 이하이고, 단체 투과율이 43.5% 이상이며, 편광도가 99.940% 이상인, 우수한 광학 특성을 가짐과 함께 광학 특성의 변동이 억제된 편광막이 제공될 수 있다. 즉, 보조 연신을 도입함으로써, 열가소성 수지 상에 PVA를 도포하는 경우에도, PVA의 결정성을 높이는 것이 가능하게 되어, 높은 광학 특성을 달성하는 것이 가능하게 된다. 또한, 동시에 PVA의 배향성을 사전에 높임으로써, 이후의 염색 공정이나 연신 공정에서 물에 침지되었을 때 PVA의 배향성의 저하나 용해 등의 문제를 방지할 수 있어, 높은 광학 특성을 달성하는 것이 가능하게 된다. 또한, PVA계 수지층을 액체에 침지한 경우에 있어서, PVA계 수지층이 할로겐화물을 포함하지 않는 경우에 비하여, 폴리비닐알코올 분자의 배향의 흐트러짐, 및 배향성의 저하가 억제될 수 있다. 이에 따라, 염색 처리 및 수중 연신 처리 등, 적층체를 액체에 침지하여 수행하는 처리 공정을 거쳐 얻어지는 편광막의 광학 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 건조 수축 처리에 의해 적층체를 폭 방향으로 수축시킴으로써, 광학 특성을 향상시킬 수 있다.

[0059] B-2. 보호층

[0060] 제1 보호층(12) 및 제2 보호층(13)은 각각 편광막의 보호층으로서 사용할 수 있는 임의의 적절한 필름으로 형성된다. 당해 필름의 주성분이 되는 재료의 구체예로서는, 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 등의 셀룰로오스계 수지나, 폴리에스테르계, 폴리비닐알코올계, 폴리카보네이트계, 폴리아미드계, 폴리이미드계, 폴리에테르설폰계, 폴리설폰계, 폴리스티렌계, 폴리노보넨계, 폴리올레핀계, (메트)아크릴계, 아세테이트계 등의 투명 수지 등을 들 수 있다. 또한, (메트)아크릴계, 우레탄계, (메트)아크릴우레탄계, 에폭시계, 실리콘계 등의 열경화형 수지 또는 자외선 경화형 수지 등도 들 수 있다. 이 외에도, 예컨대 실록산계 폴리머 등의 유리질계 폴리머도 들 수 있다. 또한, 일본 공개특허공보 제2001-343529호(W001/37007)에 기재된 폴리머 필름도 사용할 수 있다. 이 필름의 재료로서는, 예컨대 측쇄에 치환 또는 비치환의 이미드기를 갖는 열가소성 수지와, 측쇄에 치환 또는 비치환의 페닐기 및 니트릴기를 갖는 열가소성 수지를 함유하는 수지 조성물이 사용될 수 있고, 예컨대 이소부텐과 N-메틸말레이미드로 이루어지는 교차 공중합체와, 아크릴로니트릴·스티렌 공중합체를 갖는 수지 조성물을 들 수 있다. 당해 폴리머 필름은, 예컨대 상기 수지 조성물의 압출 성형물일 수 있다.

[0061] 본 발명의 위상차층 부착 편광판은, 후술하는 바와 같이 대표적으로는 화상 표시 장치의 시인층에 배치되고, 제1 보호층(12)은 대표적으로는 그의 시인층에 배치된다. 따라서, 제1 보호층(12)에는 필요에 따라 하드코트 처리, 반사 방지 처리, 스티킹 방지 처리, 안티글레어 처리 등의 표면 처리가 실시되어 있어도 된다. 또한/또는, 제1 보호층(12)에는 필요에 따라 편광 선글라스를 통하여 시인하는 경우의 시인성을 개선하는 처리(대표적으로는 (타)원편광 기능을 부여하는 것, 초고위상차를 부여하는 것)가 실시되어 있어도 된다. 이와 같은 처리를 실시함으로써, 편광 선글라스 등의 편광 렌즈를 통하여 표시 화면을 시인한 경우에도 우수한 시인성을 실현할 수 있다. 따라서, 위상차층 부착 편광판은 옥외에서 이용될 수 있는 화상 표시 장치에도 바람직하게 적용될 수 있다.

[0062] 제1 보호층의 두께는 바람직하게는 5 μ m~80 μ m, 보다 바람직하게는 10 μ m~40 μ m, 더욱 바람직하게는 10 μ m~30 μ m이다. 또한, 표면 처리가 실시되어 있는 경우, 외측 보호층의 두께는 표면 처리층의 두께를 포함한 두께이다.

[0063] 제2 보호층(13)은, 하나의 실시 형태에서는, 광학적으로 등방성인 것이 바람직하다. 본 명세서에서 '광학적으로 등방성이다'란, 면내 위상차 Re(550)이 0nm~10nm이고, 두께 방향의 위상차 Rth(550)이 -10nm~+10nm인 것을 말한다. 제2 보호층(13)은, 하나의 실시 형태에서는, 임의의 적절한 위상차 값을 갖는 위상차층일 수 있다. 이 경우, 위상차층의 면내 위상차 Re(550)은 예컨대 110nm~150nm이다. 제2 보호층의 두께는 바람직하게는 5 μ m~80 μ m, 보다 바람직하게는 10 μ m~40 μ m, 더욱 바람직하게는 10 μ m~30 μ m이다. 박형화 및 경량화의 관점에서는 바람직하게는 제2 보호층은 생략될 수 있다.

[0064] B-3. 편광막의 제조 방법

- [0065] 편광막은, 예컨대 장척상의 열가소성 수지 기재의 편측에 할로겐화물과 폴리비닐알코올계 수지(PVA계 수지)를 포함하는 폴리비닐알코올계 수지층(PVA계 수지층)을 형성하여 적층체로 하는 것, 및 적층체에, 공중 보조 연신 처리와, 염색 처리와, 수중 연신 처리와, 길이 방향으로 반송하면서 가열함으로써 폭 방향으로 2% 이상 수축시키는 건조 수축 처리를, 이 순서대로 실시하는 것을 포함하는 방법에 의해 제작될 수 있다. PVA계 수지층에서의 할로겐화물의 함유량은 바람직하게는 PVA계 수지 100중량부에 대하여 5중량부~20중량부이다. 건조 수축 처리는 가열 물을 이용하여 처리하는 것이 바람직하고, 가열 물의 온도는 바람직하게는 60℃~120℃이다. 건조 수축 처리에 의한 적층체의 폭 방향의 수축률은 바람직하게는 2% 이상이다. 이와 같은 제조 방법에 의하면, 상기 B-1 항목에서 설명한 편광막을 얻을 수 있다. 특히 할로겐화물을 포함하는 PVA계 수지층을 포함하는 적층체를 제작하고, 상기 적층체의 연신을 공중 보조 연신 및 수중 연신을 포함하는 다단계 연신으로 하며, 연신 후의 적층체를 가열 물로 가열함으로써 우수한 광학 특성(대표적으로는 단체 투과율 및 편광도)을 가짐과 함께, 광학 특성의 변동이 억제된 편광막을 얻을 수 있다. 구체적으로는 건조 수축 처리 공정에서 가열 물을 이용함으로써, 적층체를 반송하면서 적층체 전체에 걸쳐 균일하게 수축할 수 있다. 이에 따라 얻어지는 편광막의 광학 특성을 높일 수 있을 뿐만 아니라, 광학 특성이 우수한 편광막을 안정적으로 생산할 수 있고, 편광막의 광학 특성(특히, 단체 투과율)의 변동을 억제할 수 있다.
- [0066] B-3-1. 적층체의 제작
- [0067] 열가소성 수지 기재와 PVA계 수지층과의 적층체를 제작하는 방법으로서의 임의의 적절한 방법이 채용될 수 있다. 바람직하게는, 열가소성 수지 기재의 표면에, 할로겐화물과 PVA계 수지를 포함하는 도포액을 도포하고, 건조함으로써, 열가소성 수지 기재 상에 PVA계 수지층을 형성한다. 상기와 같이, PVA계 수지층에서의 할로겐화물의 함유량은 바람직하게는 PVA계 수지 100중량부에 대하여 5중량부~20중량부이다.
- [0068] 도포액의 도포 방법으로서의 임의의 적절한 방법을 채용할 수 있다. 예컨대, 롤 코트법, 스핀 코트법, 와이어 바 코트법, 딥 코트법, 다이 코트법, 커튼 코트법, 스프레이 코트법, 나이프 코트법(콤마 코트법(comma coat) 등) 등을 들 수 있다. 상기 도포액의 도포·건조 온도는 바람직하게는 50℃ 이상이다.
- [0069] PVA계 수지층의 두께는 바람직하게는 3 μ m~40 μ m, 더욱 바람직하게는 3 μ m~20 μ m이다.
- [0070] PVA계 수지층을 형성하기 전에, 열가소성 수지 기재에 표면 처리(예컨대, 코로나 처리 등)를 실시하여도 되고, 열가소성 수지 기재 상에 이접착층(易接着層)을 형성하여도 된다. 이와 같은 처리를 수행함으로써, 열가소성 수지 기재와 PVA계 수지층과의 밀착성을 향상시킬 수 있다.
- [0071] B-3-1-1. 열가소성 수지 기재
- [0072] 열가소성 수지 기재의 두께는 바람직하게는 20 μ m~300 μ m, 보다 바람직하게는 50 μ m~200 μ m이다. 20 μ m 미만이면, PVA계 수지층의 형성이 곤란해질 우려가 있다. 300 μ m를 초과하면 예컨대 후술하는 수중 연신 처리에 있어서, 열가소성 수지 기재가 물을 흡수하는 데에 장시간을 필요로 함과 함께, 연신에 과도한 부하를 필요로 할 우려가 있다.
- [0073] 열가소성 수지 기재는 바람직하게는 그의 흡수율이 0.2% 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.3% 이상이다. 열가소성 수지 기재는 물을 흡수하고, 물이 가소제적인 역할을 하여 가소화할 수 있다. 그 결과, 연신 응력을 대폭으로 저하시킬 수 있어, 고배율로 연신할 수 있다. 한편, 열가소성 수지 기재의 흡수율은 바람직하게는 3.0% 이하, 더욱 바람직하게는 1.0% 이하이다. 이와 같은 열가소성 수지 기재를 이용함으로써 제조 시에 열가소성 수지 기재의 치수 안정성이 현저하게 저하하여, 얻어지는 편광막의 외관이 악화되는 등의 문제를 방지할 수 있다. 또한, 수중 연신 시에 기재가 파단하거나, 열가소성 수지 기재로부터 PVA계 수지층이 박리하거나 하는 것을 방지할 수 있다. 또한, 열가소성 수지 기재의 흡수율은, 예컨대 구성 재료에 변성기를 도입함으로써 조정할 수 있다. 흡수율은 JIS K 7209에 준하여 구해지는 값이다.
- [0074] 열가소성 수지 기재의 유리 전이 온도(Tg)는 바람직하게는 120℃ 이하이다. 이와 같은 열가소성 수지 기재를 이용함으로써, PVA계 수지층의 결정화를 억제하면서, 적층체의 연신성을 충분히 확보할 수 있다. 또한, 물에 의한 열가소성 수지 기재의 가소화와, 수중 연신을 양호하게 수행하는 것을 고려하면, 100℃ 이하, 나아가 90℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 한편, 열가소성 수지 기재의 유리 전이 온도는 바람직하게는 60℃ 이상이다. 이와 같은 열가소성 수지 기재를 이용함으로써, 상기 PVA계 수지를 포함하는 도포액을 도포·건조할 때에, 열가소성 수지 기재가 변형(예컨대, 요철이나 처짐, 주름 등의 발생)하는 등 문제를 방지하여 양호하게 적층체를 제작할 수 있다. 또한, PVA계 수지층의 연신을 바람직한 온도(예컨대, 60℃ 정도)에서 양호하게 수행할 수 있다. 또한, 열가소성 수지 기재의 유리 전이 온도는, 예컨대 구성 재료에 변성기를 도입하는, 결정화 재료를 이용하여 가열함

으로써 조정할 수 있다. 유리 전이 온도(Tg)는 JIS K 7121에 준하여 구해지는 값이다.

- [0075] 열가소성 수지 기재의 구성 재료로서는, 임의의 적절한 열가소성 수지가 채용될 수 있다. 열가소성 수지로서는, 예컨대 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지 등의 에스테르계 수지, 노보넨계 수지 등의 시클로올레핀계 수지, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 이들의 공중합체 수지 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 바람직하게는 노보넨계 수지, 비정질의 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지이다.
- [0076] 하나의 실시 형태에서는, 비정질의 (결정화되어 있지 않은) 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지가 바람직하게 이용된다. 그 중에서도, 비정성의 (결정화되기 어려운) 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지가 특히 바람직하게 이용된다. 비정성의 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지의 구체예로서는, 디카복실산으로서 이소프탈산 및/또는 시클로헥산디카복실산을 더 포함하는 공중합체나, 글리콜로서 시클로헥산디메탄올이나 디에틸렌글리콜을 더 포함하는 공중합체를 들 수 있다.
- [0077] 바람직한 실시 형태에서는, 열가소성 수지 기재는 이소프탈산 유닛을 갖는 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지로 구성된다. 이와 같은 열가소성 수지 기재는 연신성이 극히 우수함과 함께, 연신 시의 결정화가 억제될 수 있기 때문이다. 이것은 이소프탈산 유닛을 도입함으로써 주쇄에 큰 굴곡을 부여하는 것에 의한 것으로 생각된다. 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지는 테레프탈산 유닛 및 에틸렌글리콜 유닛을 가진다. 이소프탈산 유닛의 함유 비율은 전 반복 단위의 합계에 대하여 바람직하게는 0.1몰% 이상, 더욱 바람직하게는 1.0몰% 이상이다. 연신성이 극히 우수한 열가소성 수지 기재를 얻을 수 있기 때문이다. 한편, 이소프탈산 유닛의 함유 비율은 전 반복 단위의 합계에 대하여 바람직하게는 20몰% 이하, 보다 바람직하게는 10몰% 이하이다. 이와 같은 함유 비율로 설정함으로써 후술하는 건조 수축 처리에 있어서 결정화도를 양호하게 증가시킬 수 있다.
- [0078] 열가소성 수지 기재는 사전에(PVA계 수지층을 형성하기 전) 연신되어 있어도 된다. 하나의 실시 형태에서는, 장척상의 열가소성 수지 기재의 횡방향으로 연신되어 있다. 횡방향은 바람직하게는 후술하는 적층체의 연신 방향에 직교하는 방향이다. 또한, 본 명세서에 있어서 '직교'란, 실질적으로 직교하는 경우도 포함한다. 여기에서, '실질적으로 직교'란, $90^{\circ} \pm 5.0^{\circ}$ 인 경우를 포함하고, 바람직하게는 $90^{\circ} \pm 3.0^{\circ}$, 더욱 바람직하게는 $90^{\circ} \pm 1.0^{\circ}$ 이다.
- [0079] 열가소성 수지 기재의 연신 온도는 유리 전이 온도(Tg)에 대하여 바람직하게는 $Tg-10^{\circ}C \sim Tg+50^{\circ}C$ 이다. 열가소성 수지 기재의 연신 배율은 바람직하게는 1.5배~3.0배이다.
- [0080] 열가소성 수지 기재의 연신 방법으로서는 임의의 적절한 방법이 채용될 수 있다. 구체적으로는 고정단 연신이어도 되고, 자유단 연신이어도 된다. 연신 방식은 건식이어도 되고, 습식이어도 된다. 열가소성 수지 기재의 연신은 1 단계로 수행하여도 되고, 다단계로 수행하여도 된다. 다단계로 수행하는 경우, 상술한 연신 배율은 각 단계의 연신 배율의 곱이다.
- [0081] B-3-1-2. 도포액
- [0082] 도포액은 상기와 같이 할로겐화물과 PVA계 수지를 포함한다. 상기 도포액은 대표적으로는 상기 할로겐화물 및 상기 PVA계 수지를 용매에 용해시킨 용액이다. 용매로서는 예컨대 물, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 각종 글리콜류, 트리메틸올프로판 등의 다가 알코올류, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민 등의 아민류를 들 수 있다. 이들은 단독으로, 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있다. 이들 중에서도 바람직하게는 물이다. 용액의 PVA계 수지 농도는 용매 100중량부에 대하여 바람직하게는 3중량부~20중량부이다. 이와 같은 수지 농도이면, 열가소성 수지 기재에 밀착한 균일한 도포막을 형성할 수 있다. 도포액에서의 할로겐화물의 함유량은 바람직하게는 PVA계 수지 100중량부에 대하여 5중량부~20중량부이다.
- [0083] 도포액에, 첨가제를 배합하여도 된다. 첨가제로서는 예컨대, 가소제, 계면활성제 등을 들 수 있다. 가소제로서는 예컨대 에틸렌글리콜이나 글리세린 등의 다가 알코올을 들 수 있다. 계면활성제로서는 예컨대 비이온 계면활성제를 들 수 있다. 이들은 얻어지는 PVA계 수지층의 균일성이나 염색성, 연신성을 보다 한층 향상시킬 목적으로 사용될 수 있다.
- [0084] 상기 PVA계 수지로서는 임의의 적절한 수지가 채용될 수 있다. 예컨대 폴리비닐알코올 및 에틸렌-비닐알코올 공중합체를 들 수 있다. 폴리비닐알코올은 폴리초산비닐을 비누화함으로써 얻어진다. 에틸렌-비닐알코올 공중합체는 에틸렌-초산비닐 공중합체를 비누화함으로써 얻어진다. PVA계 수지의 비누화도는 통상적으로 85몰%~100몰%이고, 바람직하게는 95.0몰%~99.95몰%, 더욱 바람직하게는 99.0몰%~99.93몰%이다. 비누화도는 JIS K 6726-1994에 준하여 구할 수 있다. 이와 같은 비누화도의 PVA계 수지를 이용함으로써 내구성이 우수한 편광막을 얻을

수 있다. 비누화도가 지나치게 높은 경우에는 겔화가 되어 버릴 우려가 있다.

- [0085] PVA계 수지의 평균 중합도는 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있다. 평균 중합도는 통상적으로 1000~10000이고, 바람직하게는 1200~4500, 더욱 바람직하게는 1500~4300이다. 또한, 평균 중합도는 JIS K 6726-1994에 준하여 구할 수 있다.
- [0086] 상기 할로겐화물로서는 임의의 적절한 할로겐화물이 채용될 수 있다. 예컨대 요오드화물 및 염화나트륨을 들 수 있다. 요오드화물로서는 예컨대 요오드화 칼륨, 요오드화 나트륨 및 요오드화 리튬을 들 수 있다. 이들 중에서도 바람직하게는 요오드화 칼륨이다.
- [0087] 도포액에 있어서의 할로겐화물의 양은 바람직하게는 PVA계 수지 100중량부에 대하여 5중량부~20중량부이고, 보다 바람직하게는 PVA계 수지 100중량부에 대하여 10중량부~15중량부이다. PVA계 수지 100중량부에 대한 할로겐화물의 양이 20중량부를 초과하면, 할로겐화물이 브리드 아웃하여 최종적으로 얻어지는 편광막이 백탁하는 경우가 있다.
- [0088] 일반적으로 PVA계 수지층이 연신됨으로써, PVA계 수지 층의 폴리비닐알코올 분자의 배향성이 높아지지만, 연신 후의 PVA계 수지층을 물을 포함하는 액체에 침지하면, 폴리비닐알코올 분자의 배향이 흐트러져, 배향성이 저하하는 경우가 있다. 특히, 열가소성 수지 기재와 PVA계 수지층과의 적층체를 봉산 수증 연신하는 경우에 있어서, 열가소성 수지 기재의 연신을 안정시키기 위하여 비교적 높은 온도에서 상기 적층체를 봉산 수증에서 연신하는 경우, 상기 배향도 저하의 경향이 현저하다. 예컨대 PVA 필름 단체의 봉산 수증에서의 연신이 60℃에서 수행되는 것이 일반적인 것에 비해, A-PET(열가소성 수지 기재)와 PVA계 수지층과의 적층체의 연신은 70℃ 전후 온도라고 하는 높은 온도에서 수행되고, 이 경우 연신 초기 PVA의 배향성이 수증 연신에 의해 오르기 전 단계에서 저하될 수 있다. 이에 대하여, 할로겐화물을 포함하는 PVA계 수지층과 열가소성 수지 기재와의 적층체를 제작하고, 적층체를 봉산 수증에서 연신하기 전에 공기 중에서 고온 연신(보조 연신)함으로써, 보조 연신 후의 적층체의 PVA계 수지층 층의 PVA계 수지의 결정화가 촉진될 수 있다. 그 결과, PVA계 수지층을 액체에 침지한 경우에 있어서, PVA계 수지층이 할로겐화물을 포함하지 않는 경우에 비하여, 폴리비닐알코올 분자의 배향의 흐트러짐, 및 배향성의 저하가 억제될 수 있다. 이에 따라, 염색 처리 및 수증 연신 처리 등, 적층체를 액체에 침지하여 수행하는 처리 공정을 거쳐 얻어지는 편광막의 광학 특성을 향상할 수 있다.
- [0089] B-3-2. 공중 보조 연신 처리
- [0090] 특히, 높은 광학 특성을 얻기 위해서는, 건식 연신(보조 연신)과 봉산 수증 연신을 조합한, 2단 연신의 방법이 선택된다. 2단 연신과 같이 보조 연신을 도입함으로써, 열가소성 수지 기재의 결정화를 억제하면서 연신할 수 있고, 이후의 봉산 수증 연신에 있어서 열가소성 수지 기재의 과도한 결정화에 의해 연신성이 저하된다는 문제를 해결하여, 적층체를 보다 고배율로 연신할 수 있다. 나아가, 열가소성 수지 기재 상에 PVA계 수지를 도포하는 경우, 열가소성 수지 기재의 유리 전이 온도의 영향을 억제하기 위해서, 통상의 금속 드럼 상에 PVA계 수지를 도포하는 경우와 비교하여 도포 온도를 낮출 필요가 있고, 그 결과, PVA계 수지의 결정화가 상대적으로 낮아지게 되어, 충분한 광학 특성을 얻을 수 없다는 문제가 발생할 수 있다. 이에 대하여 보조 연신을 도입함으로써, 열가소성 수지 상에 PVA계 수지를 도포하는 경우에도 PVA계 수지의 결정성을 높이는 것이 가능하게 되어, 높은 광학 특성을 달성하는 것이 가능하게 된다. 또한, 동시에 PVA계 수지의 배향성을 사전에 높임으로써, 이후의 염색 공정이나 연신 공정에서 물에 침지되었을 때에 PVA계 수지의 배향성의 저하나 용해 등의 문제를 방지할 수 있어, 높은 광학 특성을 달성하는 것이 가능하게 된다.
- [0091] 공중 보조 연신의 연신 방법은 고정단 연신(예컨대, 텐터 연신기를 이용하여 연신하는 방법)이어도 되고, 자유단 연신(예컨대, 원주속도가 상이한 롤 사이에 적층체를 통과시켜 1축 연신하는 방법)이어도 되지만, 높은 광학 특성을 얻기 위해서는 자유단 연신이 적극적으로 채용될 수 있다. 하나의 실시 형태에서는, 공중 연신 처리는 상기 적층체를 그의 길이 방향으로 반송하면서, 가열 롤 사이의 원주속도차에 의해 연신하는 가열 롤 연신 공정을 포함한다. 공중 연신 처리는, 대표적으로는 존(zone) 연신 공정과 가열 롤 연신 공정을 포함한다. 또한, 존 연신 공정과 가열 롤 연신 공정의 순서는 한정되지 않고, 존 연신 공정이 먼저 수행되어도 되고, 가열 롤 연신 공정이 먼저 수행되어도 된다. 존 연신 공정은 생략되어도 된다. 하나의 실시 형태에서는, 존 연신 공정 및 가열 롤 연신 공정이 이 순서대로 수행된다. 또한, 다른 실시 형태에서는 텐터 연신기에 있어서 필름 단부를 파지하고, 텐터 사이의 거리를 흐름 방향으로 확장함으로써 연신된다(텐터 사이의 거리의 확장이 연신 배율이 된다). 이 때 폭 방향(흐름 방향에 대하여 수직 방향)의 텐터의 거리는 임의로 가까워지도록 설정된다. 바람직하게는 흐름 방향의 연신 배율에 대하여, 자유단 연신에 의해 가까워지도록 설정될 수 있다. 자유단 연신의 경우,

폭 방향의 수축률=(1/연신 배율)^{1/2}로 계산된다.

- [0092] 공중 보조 연신은 1 단계로 수행하여도 되고, 다단계로 수행하여도 된다. 다단계로 수행하는 경우, 연신 배율은 각 단계의 연신 배율의 곱이다. 공중 보조 연신에서의 연신 방향은 바람직하게는 수중 연신의 연신 방향과 거의 동일하다.
- [0093] 공중 보조 연신에서의 연신 배율은 바람직하게는 2.0배~3.5배이다. 공중 보조 연신과 수중 연신을 조합한 경우의 최대 연신 배율은 적층체의 원래 길이에 대하여 바람직하게는 5.0배 이상, 보다 바람직하게는 5.5배 이상, 더욱 바람직하게는 6.0배 이상이다. 본 명세서에 있어서, '최대 연신 배율'이란, 적층체가 파단하기 직전의 연신 배율을 말하며, 별도로 적층체가 파단하는 연신 배율을 확인하여 그 값보다 0.2 낮은 값을 말한다.
- [0094] 공중 보조 연신의 연신 온도는 열가소성 수지 기재의 형성 재료, 연신 방식 등에 따라서 임의의 적절한 값으로 설정할 수 있다. 연신 온도는 바람직하게는 열가소성 수지 기재의 유리 전이 온도(Tg) 이상이고, 더욱 바람직하게는 열가소성 수지 기재의 유리 전이 온도(Tg)+10℃ 이상, 특히 바람직하게는 Tg+15℃ 이상이다. 한편, 연신 온도의 상한은 바람직하게는 170℃이다. 이와 같은 온도에서 연신함으로써 PVA계 수지의 결정화가 급속히 진행되는 것을 억제하여, 당해 결정화에 의한 문제(예컨대, 연신에 의한 PVA계 수지층의 배향을 방해)를 억제할 수 있다. 공중 보조 연신 후의 PVA계 수지의 결정화 지수는 바람직하게는 1.3~1.8이고, 보다 바람직하게는 1.4~1.7이다. PVA계 수지의 결정화 지수는 푸리에 변환 적외선 분광광도계를 이용하여 ATR법에 의해 측정할 수 있다. 구체적으로는 편광을 측정광으로서 측정을 실시하고, 얻어진 스펙트럼의 1141cm⁻¹ 및 1440cm⁻¹의 강도를 이용하여, 하기 식에 따라서 결정화 지수를 산출한다.
- [0095] 결정화 지수=(I_C/I_R)
- [0096] 다만,
- [0097] I_C: 측정광을 입사하여 측정하였을 때의 1141cm⁻¹의 강도
- [0098] I_R: 측정광을 입사하여 측정하였을 때의 1440cm⁻¹의 강도
- [0099] 이다.
- [0100] B-3-3. 불용화 처리
- [0101] 필요에 따라 공중 보조 연신 처리 후, 수중 연신 처리나 염색 처리 전에 불용화 처리를 실시한다. 상기 불용화 처리는 대표적으로는 봉산 수용액에 PVA계 수지층을 침지함으로써 수행한다. 불용화 처리를 실시함으로써 PVA계 수지층에 내수성을 부여하고, 물에 침지하였을 때의 PVA의 배향 저하를 방지할 수 있다. 당해 봉산 수용액의 농도는 물 100중량부에 대하여 바람직하게는 1중량부~4중량부이다. 불용화액(봉산 수용액)의 액체 온도는 바람직하게는 20℃~50℃이다.
- [0102] B-3-4. 염색 처리
- [0103] 상기 염색 처리는 대표적으로는 PVA계 수지층을 이색성 물질(대표적으로는 요오드)로 염색함으로써 수행한다. 구체적으로는 PVA계 수지층에 요오드를 흡착시킴으로써 수행한다. 당해 흡착 방법으로는 예컨대 요오드를 포함하는 염색액에 PVA계 수지층(적층체)을 침지시키는 방법, PVA계 수지층에 당해 염색액을 도공하는 방법, 당해 염색액을 PVA계 수지층에 분무하는 방법 등을 들 수 있다. 바람직하게는 염색액(염색욕)에 적층체를 침지시키는 방법이다. 요오드가 양호하게 흡착할 수 있기 때문이다.
- [0104] 상기 염색액은 바람직하게는 요오드 수용액이다. 요오드의 배합량은 물 100중량부에 대하여 바람직하게는 0.05중량부~0.5중량부이다. 요오드의 물에 대한 용해도를 높이기 위하여, 요오드 수용액에 요오드화물을 배합하는 것이 바람직하다. 요오드화물로서는 예컨대 요오드화 칼륨, 요오드화 리튬, 요오드화 나트륨, 요오드화 아연, 요오드화 알루미늄, 요오드화 납, 요오드화 구리, 요오드화 바륨, 요오드화 칼슘, 요오드화 주석, 요오드화 티탄 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 바람직하게는 요오드화 칼륨이다. 요오드화물의 배합량은 물 100중량부에 대하여 바람직하게는 0.1중량부~10중량부, 보다 바람직하게는 0.3중량부~5중량부이다. 염색액의 염색 시의 액체 온도는 PVA계 수지의 용해를 억제하기 위하여 바람직하게는 20℃~50℃이다. 염색액에 PVA계 수지층을 침지시키는 경우, 침지 시간은 PVA계 수지층의 투과율을 확보하기 위하여 바람직하게는 5초~5분이고, 보다 바람직하게는 30초~90초이다.

- [0105] 염색 조건(농도, 액체 온도, 침지 시간)은 최종적으로 얻어지는 편광막의 단체 투과율이 43.5% 이상이고, 또한 편광도가 99.940% 이상이 되도록 설정할 수 있다. 이와 같은 염색 조건으로서는 바람직하게는 염색액으로서 요오드 수용액을 이용하여, 요오드 수용액에서의 요오드 및 요오드화 칼륨의 함유량의 비를 1:5~1:20으로 한다. 요오드 수용액에서의 요오드 및 요오드화 칼륨의 함유량의 비는 바람직하게는 1:5~1:10이다. 이에 따라, 상기와 같은 광학 특성을 가진 편광막을 얻을 수 있다.
- [0106] 봉산을 함유하는 처리욕에 적층체를 침지하는 처리(대표적으로는 불용화 처리) 후에 연속하여 염색 처리를 수행하는 경우, 당해 처리욕에 포함되는 봉산이 염색욕에 혼입됨으로써 염색욕의 봉산 농도가 경시적으로 변화하고, 그 결과 염색성이 불안정하게 되는 경우가 있다. 상기와 같은 염색성의 불안정화를 억제하기 위하여, 염색욕의 봉산 농도의 상한은 물 100중량부에 대하여 바람직하게는 4중량부, 보다 바람직하게는 2중량부가 되도록 조정된다. 한편으로, 염색욕의 봉산 농도의 하한은 물 100중량부에 대하여 바람직하게는 0.1중량부이고, 보다 바람직하게는 0.2중량부이며, 더욱 바람직하게는 0.5중량부이다. 하나의 실시 형태에서는, 사전에 봉산이 배합된 염색욕을 이용하여 염색 처리를 수행한다. 이에 따라, 상기 처리욕의 봉산이 염색욕에 혼입된 경우의 봉산 농도의 변화의 비율을 저감할 수 있다. 사전에 염색욕에 배합되는 봉산의 배합량(즉, 상기 처리욕에서 유래하지 않는 봉산의 함유량)은 물 100중량부에 대하여 바람직하게는 0.1중량부~2중량부이고, 보다 바람직하게는 0.5중량부~1.5중량부이다.
- [0107] B-3-5. 가교 처리
- [0108] 필요에 따라, 염색 처리 후, 수중 연신 처리 전에 가교 처리를 실시한다. 상기 가교 처리는 대표적으로는 봉산 수용액에 PVA계 수지층을 침지시킴으로써 수행한다. 가교 처리를 실시함으로써, PVA계 수지층에 내수성을 부여하고, 이후의 수중 연신에서 고온의 수중에 침지하였을 때의 PVA의 배향 저하를 방지할 수 있다. 당해 봉산 수용액의 농도는 물 100중량부에 대하여 바람직하게는 1중량부~5중량부이다. 또한, 상기 염색 처리 후에 가교 처리를 수행하는 경우, 또한 요오드화물을 배합하는 것이 바람직하다. 요오드화물을 배합함으로써, PVA계 수지층에 흡착시킨 요오드의 용출을 억제할 수 있다. 요오드화물의 배합량은 물 100중량부에 대하여 바람직하게는 1중량부~5중량부이다. 요오드화물의 구체에는 상술한 바와 같다. 가교욕(봉산 수용액)의 액체 온도는 바람직하게는 20℃~50℃이다.
- [0109] B-3-6. 수중 연신 처리
- [0110] 수중 연신 처리는 적층체를 연신욕에 침지시켜서 수행한다. 수중 연신 처리에 따르면, 상기 열가소성 수지 기재나 PVA계 수지층의 유리 전이 온도(대표적으로는 80℃ 정도)보다도 낮은 온도에서 연신할 수 있고, PVA계 수지층을 그 결정화를 억제하면서 고배율로 연신할 수 있다. 그 결과, 우수한 광학 특성을 갖는 편광막을 제조할 수 있다.
- [0111] 적층체의 연신 방법은 임의의 적절한 방법을 채용할 수 있다. 구체적으로는 고정단 연신이어도 되고, 자유단 연신(예컨대, 원주속도가 상이한 롤 사이에 적층체를 통해 1축 연신하는 방법)이어도 된다. 바람직하게는 자유단 연신이 선택된다. 적층체의 연신은 1 단계로 수행하여도 되고, 다단계로 수행하여도 된다. 다단계로 수행하는 경우, 후술하는 적층체의 연신 배율(최대 연신 배율)은 각 단계의 연신 배율의 곱이다.
- [0112] 수중 연신은 바람직하게는 봉산 수용액 중에 적층체를 침지시켜서 수행한다(봉산 수중 연신). 연신욕으로서 봉산 수용액을 이용함으로써, PVA계 수지층에 연신 시에 걸리는 장력을 견디는 강성과, 물에 용해되지 않는 내수성을 부여할 수 있다. 구체적으로는, 봉산은 수용액 중에서 테트라히드록시봉산 음이온을 생성하여 PVA계 수지와 수소 결합에 의해 가교될 수 있다. 그 결과, PVA계 수지층에 강성과 내수성을 부여하여 양호하게 연신할 수 있고, 우수한 광학 특성을 가진 편광막을 제조할 수 있다.
- [0113] 상기 봉산 수용액은 바람직하게는 용매인 물에 봉산 및/또는 봉산염을 용해시킴으로써 얻어진다. 봉산 농도는 물 100중량부에 대하여 바람직하게는 1중량부~10중량부이고, 보다 바람직하게는 2.5중량부~6중량부이며, 특히 바람직하게는 3중량부~5중량부이다. 봉산 농도를 1중량부 이상으로 함으로써, PVA계 수지층의 용해를 효과적으로 억제할 수 있고, 보다 고 특성의 편광막을 제조할 수 있다. 또한, 봉산 또는 봉산염 이외에 붕사 등의 붕소 화합물, 글리옥살, 글루타르알데히드 등을 용매에 용해시켜 얻어진 수용액도 이용할 수 있다.
- [0114] 바람직하게는, 상기 연신욕(봉산 수용액)에 요오드화물을 배합한다. 요오드화물을 배합함으로써, PVA계 수지층에 흡착시킨 요오드의 용출을 억제할 수 있다. 요오드화물의 구체에는 상술한 바와 같다. 요오드화물의 농도는 물 100중량부에 대하여 바람직하게는 0.05중량부~15중량부, 보다 바람직하게는 0.5중량부~8중량부이다.

- [0115] 연신 온도(연신속의 액체 온도)는 바람직하게는 40℃~85℃, 보다 바람직하게는 60℃~75℃이다. 이와 같은 온도이면, PVA계 수지층의 용해를 억제하면서 고배율로 연신할 수 있다. 구체적으로는, 상술한 바와 같이, 열가소성 수지 기재의 유리 전이 온도(Tg)는 PVA계 수지층의 형성과의 관계에서 바람직하게는 60℃ 이상이다. 이 경우, 연신 온도가 40℃를 하회하면, 물에 의한 열가소성 수지 기재의 가소화를 고려하여도, 양호하게 연신할 수 없을 우려가 있다. 한편, 연신속의 온도가 고온이 될수록, PVA계 수지층의 용해성이 높아져서, 우수한 광학 특성을 얻을 수 없을 우려가 있다. 적층체의 연신속에 대한 침지 시간은 바람직하게는 15초~5분이다.
- [0116] 수중 연신에 의한 연신 배율은 바람직하게는 1.5배 이상, 보다 바람직하게는 3.0배 이상이다. 적층체의 총 연신 배율은 적층체의 원래 길이에 대하여 바람직하게는 5.0배 이상이고, 더욱 바람직하게는 5.5배 이상이다. 이와 같은 높은 연신 배율을 달성함으로써 광학 특성이 극히 우수한 편광막을 제조할 수 있다. 이와 같은 높은 연신 배율은 수중 연신 방식(봉산 수중 연신)을 채용함으로써 달성될 수 있다.
- [0117] B-3-7. 건조 수축 처리
- [0118] 상기 건조 수축 처리는 존 전체를 가열하여 수행하는 존 가열에 의해 수행하여도 되고, 반송 롤을 가열(이른바 가열 롤을 이용)함으로써 수행(가열 롤 건조 방식)할 수도 있다. 바람직하게는 그의 양쪽을 이용한다. 가열 롤을 이용하여 건조시킴으로써, 효율적으로 적층체의 가열 킬을 억제하여, 외관이 우수한 편광막을 제조할 수 있다. 구체적으로는, 가열 롤에 적층체를 따르게 한 상태에서 건조함으로써, 상기 열가소성 수지 기재의 결정화를 효율적으로 촉진시켜서 결정화도를 증가시킬 수 있고, 비교적 낮은 건조 온도에서도 열가소성 수지 기재의 결정화도를 양호하게 증가시킬 수 있다. 그 결과, 열가소성 수지 기재는 그의 강성이 증가하여 건조에 의한 PVA계 수지층의 수축에 견딜 수 있는 상태가 되어 킬이 억제된다. 또한, 가열 롤을 이용함으로써, 적층체를 평평한 상태로 유지하면서 건조할 수 있으므로, 킬 뿐만 아니라 주름의 발생도 억제할 수 있다. 이 때, 적층체는 건조 수축 처리에 의해 폭 방향으로 수축시킴으로써 광학 특성을 향상시킬 수 있다. PVA 및 PVA/요오드 착체의 배향성을 효과적으로 높일 수 있기 때문이다. 건조 수축 처리에 의한 적층체의 폭 방향의 수축률은 바람직하게는 1%~10%이고, 보다 바람직하게는 2%~8%이며, 특히 바람직하게는 4%~6%이다. 가열 롤을 이용함으로써 적층체를 반송하면서 연속적으로 폭 방향으로 수축시킬 수 있으며, 높은 생산성을 실현할 수 있다.
- [0119] 도 4는 건조 수축 처리의 일례를 나타내는 개략도이다. 건조 수축 처리에서는, 소정의 온도로 가열된 반송 롤(R1~R6)과 가이드 롤(G1~G4)에 의해 적층체(200)를 반송하면서 건조시킨다. 도시에에서는, PVA 수지층의 면과 열가소성 수지 기재의 면을 교대로 연속 가열하도록 반송 롤(R1~R6)이 배치되어 있지만, 예컨대 적층체(200)의 한쪽의 면(예컨대, 열가소성 수지 기재 면)만을 연속적으로 가열하도록 반송 롤(R1~R6)을 배치하여도 된다.
- [0120] 반송 롤의 가열 온도(가열 롤의 온도), 가열 롤의 수, 가열 롤과의 접촉 시간 등을 조정함으로써 건조 조건을 제어할 수 있다. 가열 롤의 온도는 바람직하게는 60℃~120℃이고, 더욱 바람직하게는 65℃~100℃이며, 특히 바람직하게는 70℃~80℃이다. 열가소성 수지의 결정화도를 양호하게 증가시켜, 킬을 양호하게 억제할 수 있는 것과 함께, 내구성이 극히 우수한 광학 적층체를 제조할 수 있다. 또한, 가열 롤의 온도는 접촉식 온도계에 의해 측정할 수 있다. 도시에에서는 6개의 반송 롤이 설치되어 있지만, 반송 롤은 복수개이면 특별히 제한은 없다. 반송 롤은 통상적으로 2개~40개, 바람직하게는 4개~30개 설치된다. 적층체와 가열 롤의 접촉 시간(총 접촉 시간)은 바람직하게는 1초~300초이고, 보다 바람직하게는 1~20초이며, 더욱 바람직하게는 1~10초이다.
- [0121] 가열 롤은 가열로(예컨대, 오븐) 내에 설치하여도 되고, 통상의 제조 라인(실은 환경 하)에 설치하여도 된다. 바람직하게는, 송풍 수단을 구비하는 가열로 내에 설치된다. 가열 롤에 의한 건조와 열풍 건조를 병용함으로써, 가열 롤 사이에서의 급격한 온도 변화를 억제할 수 있고, 폭 방향의 수축을 용이하게 제어할 수 있다. 열풍 건조의 온도는 바람직하게는 30℃~100℃이다. 또한, 열풍 건조 시간은 바람직하게는 1초~300초이다. 열풍의 풍속은 바람직하게는 10m/s~30m/s 정도이다. 또한, 당해 풍속은 가열로 내에서의 풍속이고, 미니벤형 디지털 풍속계에 의해 측정할 수 있다.
- [0122] B-3-8. 그 외의 처리
- [0123] 바람직하게는, 수중 연신 처리 후, 건조 수축 처리 전에 세정 처리를 실시한다. 상기 세정 처리는 대표적으로는 요오드화 칼륨 수용액에 PVA계 수지층을 침지시킴으로써 수행한다.
- [0124] C. 제1 위상차층
- [0125] 제1 위상차층(20)은 상기와 같이 액정 화합물의 배향 고화층이다. 액정 화합물을 이용함으로써 얻어지는 위상차층의 nx와 ny와의 차를 비액정 재료에 비하여 각별히 크게 할 수 있기 때문에, 소망하는 면내 위상차를 얻기 위

한 위상차층의 두께를 각별히 작게 할 수 있다. 그 결과, 위상차층 부착 편광판의 가일층의 박형화 및 경량화를 실현할 수 있다. 본 명세서에 있어서 '배향 고화층'이란 액정 화합물이 층 내에서 소정의 방향으로 배향하고, 그의 배향 상태가 고정되어 있는 층을 말한다. 또한, '배향 고화층'은 후술하는 바와 같이 액정 모노머를 경화시켜서 얻어지는 배향 경화층을 포함하는 개념이다. 본 실시 형태에서는, 대표적으로는 봉상의 액정 화합물이 제1 위상차층의 지상층 방향으로 나열한 상태로 배향하고 있다(호모지니어스 배향).

- [0126] 액정 화합물로서는, 예컨대 액정상이 네마틱상인 액정 화합물(네마틱 액정)을 들 수 있다. 이와 같은 액정 화합물로서, 예컨대 액정 폴리머나 액정 모노머가 사용 가능하다. 액정 화합물의 액정성의 발현 기구는 리�트로픽이어도 서모트로픽이어도 어느 것이어도 된다. 액정 폴리머 및 액정 모노머는 각각 단독으로 이용하여도 되고, 조합하여도 된다.
- [0127] 액정 화합물이 액정 모노머인 경우, 당해 액정 모노머는 중합성 모노머 및 가교성 모노머인 것이 바람직하다. 액정 모노머를 중합 또는 가교(즉, 경화)시킴으로써, 액정 모노머의 배향 상태를 고정할 수 있기 때문이다. 액정 모노머를 배향시킨 후에, 예컨대 액정 모노머끼리를 중합 또는 가교시키면, 그에 따라서 상기 배향 상태를 고정할 수 있다. 여기에서, 중합에 의해 폴리머가 형성되고, 가교에 의해 3차원 망목 구조가 형성되게 되지만, 이들은 비액정성이다. 따라서, 형성된 제1 위상차층은, 예컨대 액정성 화합물에 특유의 온도 변화에 따른 액정상, 유리상, 결정상으로의 전이가 일어나지는 않는다. 그 결과, 제1 위상차층은 온도 변화에 영향을 받지 않는, 극히 안정성이 우수한 위상차층이 된다.
- [0128] 액정 모노머가 액정성을 나타내는 온도 범위는 그 종류에 따라서 상이하다. 구체적으로는, 당해 온도 범위는 바람직하게는 40℃~120℃이고, 더욱 바람직하게는 50℃~100℃이며, 가장 바람직하게는 60℃~90℃이다.
- [0129] 상기 액정 모노머로서는 임의의 적절한 액정 모노머가 채용될 수 있다. 예컨대, 일본 특허출원공표 2002-533742(WO00/37585), EP358208(US5211877), EP66137(US4388453), WO93/22397, EP0261712, DE19504224, DE4408171 및 GB2280445 등에 기재된 중합성 메소겐 화합물 등을 사용할 수 있다. 이와 같은 중합성 메소겐 화합물의 구체예로서는, 예컨대 BASF사의 상품명 LC242, Merck사의 상품명 E7, Wacker-Chem사의 상품명 LC-Sillicon-CC3767를 들 수 있다. 액정 모노머로서는, 예컨대 네마틱성 액정 모노머가 바람직하다.
- [0130] 액정 화합물의 배향 고화층은 소정의 기재의 표면에 배향 처리를 실시하고, 당해 표면에 액정 화합물을 포함하는 도공액을 도공하여 당해 액정 화합물을 상기 배향 처리에 대응하는 방향으로 배향시켜, 당해 배향 상태를 고정함으로써 형성될 수 있다. 하나의 실시 형태에서는, 기재는 임의의 적절한 수지 필름이고, 당해 기재 상에 형성된 배향 고화층은 편광판(10)의 표면에 전사될 수 있다. 다른 실시 형태에서는, 기재는 제2 보호층(13)일 수 있다. 이 경우에는 전사 공정이 생략되고, 배향 고화층(제1 위상차층)의 형성으로부터 연속하여 롤 투 롤에 의해 적층이 수행될 수 있기 때문에, 생산성이 더욱 향상된다.
- [0131] 상기 배향 처리로서는, 임의의 적절한 배향 처리가 채용될 수 있다. 구체적으로는, 기계적인 배향 처리, 물리적인 배향 처리, 화학적인 배향 처리를 들 수 있다. 기계적인 배향 처리의 구체예로서는, 러빙 처리, 연신 처리를 들 수 있다. 물리적인 배향 처리의 구체예로서는, 자장 배향 처리, 전장 배향 처리를 들 수 있다. 화학적인 배향 처리의 구체예로서는, 사방 증착법, 광배향 처리를 들 수 있다. 각종 배향 처리의 처리 조건은 목적에 따라 임의의 적절한 조건이 채용될 수 있다.
- [0132] 액정 화합물의 배향은 액정 화합물의 종류에 따라서 액정상을 나타내는 온도에서 처리함으로써 수행된다. 이와 같은 온도 처리를 수행함으로써, 액정 화합물이 액정 상태를 취하고, 기재 표면의 배향 처리 방향에 따라서 당해 액정 화합물이 배향한다.
- [0133] 배향 상태의 고정은 하나의 실시 형태에서는, 상기와 같이 배향된 액정 화합물을 냉각함으로써 수행된다. 액정 화합물이 중합성 모노머 또는 가교성 모노머인 경우에는, 배향 상태의 고정은 상기와 같이 배향한 액정 화합물에 중합 처리 또는 가교 처리를 실시함으로써 수행된다.
- [0134] 액정 화합물의 구체예 및 배향 고화층의 형성 방법의 상세한 사항은 일본 공개특허공보 제2006-163343호에 기재되어 있다. 당해 공보의 기재는 본 명세서에 참고로서 원용된다.
- [0135] 배향 고화층의 다른 예로서는, 디스코틱 액정 화합물이 수직 배향, 하이브리드 배향 및 경사 배향 중 어느 상태로 배향하고 있는 형태를 들 수 있다. 디스코틱 액정 화합물은 대표적으로는 디스코틱 액정 화합물의 원반면이 제1 위상차층의 필름면에 대하여 실질적으로 수직으로 배향하고 있다. 디스코틱 액정 화합물이 실질적으로 수직이란, 필름면과 디스코틱 액정 화합물의 원반면이 이루는 각도의 평균값이 바람직하게는 70°~90°이고, 보다 바람직하게는 80°~90°이며, 더욱 바람직하게는 85°~90°인 것을 의미한다. 디스코틱 액정

화합물이란, 일반적으로는 벤젠, 1,3,5-트리아진, 칼릭스아렌 등과 같은 환상 모핵을 분자의 중심에 배치하고, 직쇄의 알킬기, 알콕시기, 치환벤조일옥시기 등이 그의 측쇄로서 방사상으로 치환된 원반상의 분자 구조를 갖는 액정 화합물을 말한다. 디스코틱 액정의 대표예로서는 C. Destrade 들의 연구 보고, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 71권, 111페이지(1981년)에 기재되어 있는, 벤젠 유도체, 트리페닐렌 유도체, 트룩센 유도체, 프탈로시아닌 유도체나, B. Kohne 들의 연구 보고, Angew. Chem. 96권, 70페이지(1984년)에 기재되어 있는 시클로hex산 유도체 및, J. M. Lehn 들의 연구 보고, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1794페이지(1985년), J. Zhang 들의 연구 보고, J. Am. Chem. Soc. 116권, 2655페이지(1994년)에 기재되어 있는 아자크라운계나 페닐아세틸렌계의 매크로 사이클을 들 수 있다. 디스코틱 액정 화합물의 또 다른 구체예로서는, 예컨대 일본 공개특허공보 제2006-133652호, 일본 공개특허공보 제2007-108732호, 일본 공개특허공보 제2010-244038호에 기재된 화합물을 들 수 있다. 상기 문헌 및 공보의 기재는 본 명세서에 참고로서 인용된다.

- [0136] 하나의 실시 형태에서는, 제1 위상차층(20)은 도 1 및 도 2에 나타내는 바와 같이 액정 화합물의 배향 고화층의 단일층이다. 제1 위상차층(20)이 액정 화합물의 배향 고화층의 단일층으로 구성되는 경우, 그의 두께는 바람직하게는 0.5 μ m~7 μ m이고, 보다 바람직하게는 1 μ m~5 μ m이다. 액정 화합물을 이용함으로써, 수지 필름보다도 각별히 얇은 두께로 수지 필름과 동등한 면내 위상차를 실현할 수 있다.
- [0137] 제1 위상차층은 대표적으로는 굴절률 특성이 $n_x > n_y = n_z$ 의 관계를 나타낸다. 제1 위상차층은 대표적으로는 편광판에 반사 방지 특성을 부여하기 위하여 설치되고, 제1 위상차층이 배향 고화층의 단일층인 경우에는 $\lambda/4$ 판으로서 기능할 수 있다. 이 경우, 제1 위상차층의 면내 위상차 $Re(550)$ 은 바람직하게는 100nm~190nm, 보다 바람직하게는 110nm~170nm, 더욱 바람직하게는 130nm~160nm이다. 또한, 여기에서 ' $n_y = n_z$ '는 n_y 와 n_z 가 완전히 동일한 경우뿐만 아니라, 실질적으로 동일한 경우를 포함한다. 따라서, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서, $n_y > n_z$ 또는 $n_y < n_z$ 가 되는 경우가 있을 수 있다.
- [0138] 제1 위상차층의 N_z 계수는 바람직하게는 0.9~1.5이고, 보다 바람직하게는 0.9~1.3이다. 이와 같은 관계를 충족함으로써 얻어지는 위상차층 부착 편광판을 화상 표시 장치에 이용한 경우에 매우 우수한 반사 색상을 달성할 수 있다.
- [0139] 제1 위상차층은 위상차 값이 측정광의 파장에 따라서 커지는 역분산 파장 특성을 나타내어도 되고, 위상차 값이 측정광의 파장에 따라서 작아지는 정(正)의 파장 분산 특성을 나타내어도 되며, 위상차 값이 측정광의 파장에 의해서도 거의 변화하지 않는 플랫폼한 파장 분산 특성을 나타내어도 된다. 하나의 실시 형태에서는, 제1 위상차층은 역분산 파장 특성을 나타낸다. 이 경우, 위상차층의 $Re(450)/Re(550)$ 은 바람직하게는 0.8 이상, 1 미만이고, 보다 바람직하게는 0.8 이상, 0.95 이하이다. 이와 같은 구성이면, 매우 우수한 반사 방지 특성을 실현할 수 있다.
- [0140] 제1 위상차층(20)의 지상축과 편광막(11)의 흡수축이 이루는 각도(θ)는 바람직하게는 40° ~50° 이고, 보다 바람직하게는 42° ~48° 이며, 더욱 바람직하게는 약 45° 이다. 각도(θ)가 이와 같은 범위이면, 상기과 같이 제1 위상차층을 $\lambda/4$ 판으로 함으로써 매우 우수한 원편광 특성(결과로서, 매우 우수한 반사 방지 특성)을 갖는 위상차층 부착 편광판을 얻을 수 있다.
- [0141] 다른 실시 형태에서는, 제1 위상차층(20)은 도 3에 나타내는 바와 같이 제1 배향 고화층(21)과 제2 배향 고화층(22)과의 적층 구조를 가질 수 있다. 이 경우, 제1 배향 고화층(21) 및 제2 배향 고화층(22) 중 어느 한쪽이 $\lambda/4$ 판으로서 기능하고, 다른 쪽이 $\lambda/2$ 판으로서 기능할 수 있다. 따라서, 제1 배향 고화층(21) 및 제2 배향 고화층(22)의 두께는 $\lambda/4$ 판 또는 $\lambda/2$ 판의 소망하는 면내 위상차를 얻을 수 있도록 조정될 수 있다. 예컨대, 제1 배향 고화층(21)이 $\lambda/2$ 판으로서 기능하고, 제2 배향 고화층(22)이 $\lambda/4$ 판으로서 기능하는 경우, 제1 배향 고화층(21)의 두께는 예컨대 2.0 μ m~3.0 μ m이고, 제2 배향 고화층(22)의 두께는 예컨대 1.0 μ m~2.0 μ m이다. 이 경우, 제1 배향 고화층의 면내 위상차 $Re(550)$ 은 바람직하게는 200nm~300nm이고, 보다 바람직하게는 230nm~290nm이며, 더욱 바람직하게는 250nm~280nm이다. 제2 배향 고화층의 면내 위상차 $Re(550)$ 은 단일층의 배향 고화층에 관하여 상기에서 설명한 바와 같다. 제1 배향 고화층의 지상축과 편광막의 흡수축이 이루는 각도는 바람직하게는 10° ~20° 이고, 보다 바람직하게는 12° ~18° 이며, 더욱 바람직하게는 약 15° 이다. 제2 배향 고화층의 지상축과 편광막의 흡수축이 이루는 각도는 바람직하게는 70° ~80° 이고, 보다 바람직하게는 72° ~78° 이며, 더욱 바람직하게는 약 75° 이다. 이와 같은 구성이면, 이상적인 역파장 분산 특성에 가까운 특성을 얻는 것이 가능하고, 결과로서 매우 우수한 반사 방지 특성을 실현할 수 있다. 제1 배향 고화층 및 제2 배향 고화층을 구성하는 액정 화합물, 제1 배향 고화층 및 제2 배향 고화층의 형성 방법, 광학 특성 등에 대해서는 단일층의 배향 고화층에 관하여 상기에서 설명한 바와 같다.

[0142] D. 제2 위상차층

[0143] 제2 위상차층은 상기와 같이 굴절률 특성이 $n_z > n_x = n_y$ 의 관계를 나타내는, 이른바 포지티브 C 플레이트일 수 있다. 제2 위상차층으로서 포지티브 C 플레이트를 이용함으로써, 경사 방향의 반사를 양호하게 방지할 수 있고, 반사 방지 기능의 광시야각화가 가능하게 된다. 이 경우, 제2 위상차층의 두께 방향의 위상차 $R_{th}(550)$ 은 바람직하게는 $-50\text{nm} \sim -300\text{nm}$, 보다 바람직하게는 $-70\text{nm} \sim -250\text{nm}$, 더욱 바람직하게는 $-90\text{nm} \sim -200\text{nm}$, 특히 바람직하게는 $-100\text{nm} \sim -180\text{nm}$ 이다. 여기에서, ' $n_x = n_y$ '는 n_x 와 n_y 가 엄밀히 동일한 경우뿐만 아니라, n_x 와 n_y 가 실질적으로 동일한 경우도 포함한다. 즉, 제2 위상차층의 면내 위상차 $R_e(550)$ 은 10nm 미만일 수 있다.

[0144] $n_z > n_x = n_y$ 의 굴절률 특성을 갖는 제2 위상차층은 임의의 적절한 재료로 형성될 수 있다. 제2 위상차층은 바람직하게는 호메오트로픽 배향으로 고정된 액정 재료를 포함하는 필름으로 이루어진다. 호메오트로픽 배향시킬 수 있는 액정 재료(액정 화합물)는 액정 모노머이어도 액정 폴리머이어도 된다. 당해 액정 화합물 및 당해 위상차층의 형성 방법의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 제2002-333642호의 [0020]~[0028]에 기재된 액정 화합물 및 당해 위상차층의 형성 방법을 들 수 있다. 이 경우, 제2 위상차층의 두께는 바람직하게는 $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 이고, 보다 바람직하게는 $0.5\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ 이며, 더욱 바람직하게는 $0.5\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 이다.

[0145] E. 도전층 또는 도전층 부착 등방성 기재

[0146] 도전층은 임의의 적절한 성막 방법(예컨대, 진공 증착법, 스퍼터링법, CVD법, 이온플레이팅법, 스프레이법 등)에 의해, 임의의 적절한 기재 상에 금속 산화물 막을 성막하여 형성될 수 있다. 금속 산화물로서는, 예컨대 산화 인듐, 산화 주석, 산화 아연, 인듐-주석 복합 산화물, 주석-안티몬 복합 산화물, 아연-알루미늄 복합 산화물, 인듐-아연 복합 산화물을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는, 인듐-주석 복합 산화물(ITO)이다.

[0147] 도전층이 금속 산화물을 포함하는 경우, 해당 도전층의 두께는 바람직하게는 50nm 이하이고, 보다 바람직하게는 35nm 이하이다. 도전층의 두께의 하한은 바람직하게는 10nm 이다.

[0148] 도전층은, 상기 기재로부터 제1 위상차층(또는, 존재하는 경우에는 제2 위상차층)에 전사되어 도전층 단독으로 위상차층 부착 편광판의 구성층으로 되어도 되고, 기재와의 적층체(도전층 부착 기재)로서 제1 위상차층(또는, 존재하는 경우에는 제2 위상차층)에 적층되어도 된다. 바람직하게는, 상기 기재는 광학적으로 등방성이고, 따라서 도전층은 도전층 부착 등방성 기재로서 위상차층 부착 편광판에 이용될 수 있다.

[0149] 광학적으로 등방성인 기재(등방성 기재)로서는, 임의의 적절한 등방성 기재를 채용할 수 있다. 등방성 기재를 구성하는 재료로서는, 예컨대 노보넬계 수지나 올레핀계 수지 등의 공역계를 갖지 않는 수지를 주 골격으로 하고 있는 재료, 락톤 환이나 글루타라이미드 환 등의 환상 구조를 아크릴계 수지의 주쇄 중에 갖는 재료 등을 들 수 있다. 이와 같은 재료를 이용하면, 등방성 기재를 형성하였을 때에, 분자쇄의 배향에 수반하는 위상차의 발현을 작게 억제할 수 있다. 등방성 기재의 두께는, 바람직하게는 $50\mu\text{m}$ 이하이고, 보다 바람직하게는 $35\mu\text{m}$ 이하이다. 등방성 기재의 두께의 하한은 예컨대 $20\mu\text{m}$ 이다.

[0150] 상기 도전층 및/또는 상기 도전층 부착 등방성 기재의 도전층은 필요에 따라 패턴화될 수 있다. 패턴화에 의해, 도통부와 절연부가 형성될 수 있다. 결과로서 전극이 형성될 수 있다. 전극은 터치 패널에 대한 접촉을 감지하는 터치 센서 전극으로서 기능할 수 있다. 패턴링 방법으로서, 임의의 적절한 방법을 채용할 수 있다. 패턴링 방법의 구체예로서는 습식 에칭법, 스크린 인쇄법을 들 수 있다.

[0151] F. 화상 표시 장치

[0152] 상기 A 항목으로부터 E 항목에 기재된 위상차층 부착 편광판은, 화상 표시 장치에 적용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 그와 같은 위상차층 부착 편광판을 이용한 화상 표시 장치를 포함한다. 화상 표시 장치의 대표예로서는, 액정 표시 장치, 일렉트로루미네센스(EL) 표시 장치(예컨대, 유기 EL 표시 장치, 무기 EL 표시 장치)를 들 수 있다. 본 발명의 실시 형태에 따른 화상 표시 장치는, 그의 시인측에 상기 A 항목으로부터 E 항목에 기재된 위상차층 부착 편광판을 구비한다. 위상차층 부착 편광판은 위상차층이 화상 표시 셀(예컨대, 액정 셀, 유기 EL 셀, 무기 EL 셀)측이 되도록(편광막이 시인측이 되도록) 적층되어 있다. 하나의 실시 형태에서는, 화상 표시 장치는 만곡한 형상(실질적으로는, 만곡한 표시 화면)을 갖고/갖거나 굴곡 혹은 절곡 가능하다. 이와 같은 화상 표시 장치에서는, 본 발명의 위상차층 부착 편광판의 효과가 현저하게 된다.

[0153] [실시예]

[0154] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 각 특성의 측정 방법은 이하와 같다. 또한, 특별히 명기하지 않는 한, 실시예 및 비교예에서의 '부' 및 '%'는

중량 기준이다.

[0155]

(1) 두께

[0156]

10 μ m 이하의 두께는 간섭 막 두께 측정계(오오즈카덴시사 제조, 제품명 'MCPD-3000')를 이용하여 측정하였다. 10 μ m를 초과하는 두께는 디지털마이크로미터(안리츠사 제조, 제품명 'KC-351C')를 이용하여 측정하였다.

[0157]

(2) 단체 투과율 및 편광도

[0158]

실시에 및 비교예에 이용한 편광막/보호층의 적층체(편광판)에 대하여, 자외선/가시광선 분광광도계(니혼분코사 제조 V-7100)를 이용하여 측정된 단체 투과율 Ts, 평행 투과율 Tp, 직교 투과율 Tc를 각각, 편광막의 Ts, Tp 및 Tc로 하였다. 이들 Ts, Tp 및 Tc는 JIS Z8701의 2도 시야(C 광원)에 의해 측정하여 시감도 보정을 수행한 Y 값이다. 또한, 보호층의 굴절률은 1.50이고, 편광막의 보호층과는 반대측의 표면의 굴절률은 1.53이었다.

[0159]

얻어진 Tp 및 Tc로부터 하기 식에 의해 편광도 P를 구하였다.

[0160]

$$\text{편광도 } P(\%) = \left\{ \frac{(T_p - T_c)}{(T_p + T_c)} \right\}^{1/2} \times 100$$

[0161]

또한, 분광광도계는 오오즈카덴시사 제조 LPF-200 등으로도 동등한 측정을 하는 것이 가능하다. 일례로서 하기 실시예와 동일한 구성의 편광판의 샘플 1~샘플 3에 대하여, V-7100 및 LPF-200을 이용한 측정에 의해 얻어지는 단체 투과율 Ts 및 편광도 P의 측정값을 표 1에 나타낸다. 표 1에 나타내는 바와 같이, V-7100의 단체 투과율의 측정값과 LPF-200의 단체 투과율의 측정값과의 차는 0.1% 이하이고, 어떤 분광광도계를 이용한 경우이더라도 동등한 측정 결과를 얻을 수 있는 것을 알 수 있다.

[0162]

[표 1]

	샘플 1		샘플 2		샘플 3	
	Ts(%)	P(%)	Ts(%)	P(%)	Ts(%)	P(%)
LPF-200	41.82	99.997	43.27	99.991	44.82	98.669
V-7100	41.84	99.996	43.23	99.99	44.75	98.662

[0163]

[0164]

또한, 예컨대 안티글레어(AG)의 표면 처리나 확산 성능을 갖는 점착제를 구비하는 편광판을 측정 대상으로 하는 경우, 분광광도계에 의존하여 상이한 측정 결과를 얻을 수 있지만, 이 경우 동일한 편광판을 각각의 분광광도계로 측정하였을 때의 측정값에 기초하여 수치 환산을 수행함으로써, 분광광도계에 의존하는 측정값의 차를 보상하는 것이 가능하다.

[0165]

(3) 장척상의 편광막의 광학 특성의 변동

[0166]

실시에 및 비교예에 이용한 편광판으로부터, 폭 방향에 따라 등간격으로 5개소의 각 위치에서 측정 샘플을 절취하고, 다섯 개의 각 측정 샘플의 중앙 부분의 단체 투과율을 상기 (2)와 동일하게 하여 측정하였다. 이어서, 각 측정 위치에서 측정된 단체 투과율 중의 최대치와 최소치와의 차를 산출하고, 이 값을 장척상의 편광막의 광학 특성의 변동으로 하였다.

[0167]

(4) 매엽상의 편광막의 광학 특성의 변동

[0168]

실시에 및 비교예에 이용한 편광판으로부터 100mm×100mm의 측정 샘플을 절취하여, 매엽상의 편광판(50cm²)의 광학 특성의 변동을 구하였다. 구체적으로는 측정 샘플의 네 변의 각 변의 중점으로부터 내측에 약 1.5cm~2.0cm 부근의 위치 및 중앙 부분의 합계 5개소의 단체 투과율을 상기 (2)와 동일하게 하여 측정하였다. 이어서, 각 측정 위치에서 측정된 단체 투과율 중의 최대치와 최소치와의 차를 산출하고, 이 값을 매엽상의 편광막의 광학 특성의 변동으로 하였다.

[0169]

(5) 휘어짐

[0170]

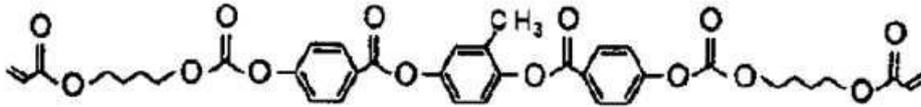
실시에 및 비교예에서 얻어진 위상차층 부착 편광판을 110mm×60mm 사이즈로 절취하였다. 이 때, 편광막의 흡수축 방향이 장변 방향이 되도록 절취하였다. 절취한 위상차층 부착 편광판을, 120mm×70mm 사이즈, 두께 0.2mm의 유리판에 점착제를 개재하여 첩합(貼合)하여, 시험 샘플로 하였다. 시험 샘플을 85℃로 유지된 가열 오븐에 24시간 투입하고, 꺼낸 후의 휘어짐량을 측정하였다. 유리판을 아래로 하여 시험 샘플을 평면 상에 정지(靜置)하였을 때에, 당해 평면으로부터 가장 높은 부분의 높이를 휘어짐량으로 하였다.

- [0171] (6) 단위 중량
- [0172] 실시예 및 비교예에서 얻어진 위상차층 부착 편광판을 소정의 사이즈로 절취하고, 중량(mg)을 면적(cm²)으로 나눈으로써, 위상차층 부착 편광판의 단위 면적당의 중량(단위 중량)을 산출하였다.
- [0173] (6) 내절곡성
- [0174] 실시예 및 비교예에서 얻어진 위상차층 부착 편광판을 50mm×100mm 사이즈로 절취하였다. 이 때, 편광막의 흡수축 방향이 단면 방향이 되도록 절취하였다. 항온 항습 챔버 부착 내절 시험기(YU ASA사 제조, CL09 type-D01)를 이용하여, 20℃ 50% RH의 조건 하에서 절취한 위상차층 부착 편광판을 절곡 시험에 제공하였다. 구체적으로는, 위상차층 부착 편광판을, 위상차층 측이 외측이 되도록, 흡수축 방향에 평행한 방향으로 반복 절곡하고, 표시 불량이 되는 크랙, 박리나 필름의 파단 등이 발생하기까지의 절곡 횟수를 측정하여, 이하의 기준으로 평가하였다(절곡 직경: 2mmφ).
- [0175] <평가 기준>
- [0176] 1만회 미만: 불량
- [0177] 1만회 이상 3만회 미만: 양호
- [0178] 3만회 이상: 우수
- [0179] [실시예 1]
- [0180] 1. 편광막의 제작
- [0181] 열가소성 수지 기재로서 장척상이고 흡수율 0.75%, Tg 약 75℃인 비정질의 이소프탈 공중합 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(두께: 100μm)을 이용하였다. 수지 기재의 편면에 코로나 처리를 실시하였다.
- [0182] 폴리비닐알코올(중합도 4200, 비누화도 99.2몰%) 및 아세토아세틸 변성 PVA(니혼합성화학공업사 제조, 상품명 '고세하이머 Z410')를 9:1로 혼합한 PVA계 수지 100중량부에 요오드화 칼륨 13중량부를 첨가한 것을 물에 녹여서 PVA 수용액(도포액)을 조제하였다.
- [0183] 수지 기재의 코로나 처리면에 상기 PVA 수용액을 도포하여 60℃에서 건조함으로써, 두께 13μm의 PVA계 수지층을 형성하여 적층체를 제작하였다.
- [0184] 얻어진 적층체를, 130℃의 오븐 내에서 원주속도가 상이한 롤 사이에서 종방향(길이 방향)으로 2.4배로 자유단 1축 연신하였다(공중 보조 연신 처리).
- [0185] 이어서, 적층체를 액체 온도 40℃의 불용화욕(물 100중량부에 대하여 붕산을 4중량부 배합하여 얻어진 붕산 수용액)에 30초간 침지시켰다(불용화 처리).
- [0186] 이어서, 액체 온도 30℃의 염색욕(물 100중량부에 대하여 요오드와 요오드화 칼륨을 1:7의 중량비로 배합하여 얻어진 요오드 수용액)에 최종적으로 얻어지는 편광막의 단체 투과율(Ts)이 43.5% 이상이 되도록 농도를 조정하면서 60초간 침지시켰다(염색 처리).
- [0187] 이어서, 액체 온도 40℃의 가교욕(물 100중량부에 대하여 요오드화 칼륨을 3중량부 배합하고, 붕산을 5중량부 배합하여 얻어진 붕산 수용액)에 30초간 침지시켰다(가교 처리).
- [0188] 그 후, 적층체를 액체 온도 70℃의 붕산 수용액(붕산 농도 4.0중량%)에 침지시키면서 원주속도가 상이한 롤 사이에서 종방향(길이 방향)으로 총 연신 배율이 5.5배가 되도록 1축 연신을 수행하였다(수중 연신 처리).
- [0189] 그 후, 적층체를 액체 온도 20℃의 세정욕(물 100중량부에 대하여 요오드화 칼륨을 4중량부 배합하여 얻어진 수용액)에 침지시켰다(세정 처리).
- [0190] 그 후, 90℃로 유지된 오븐 중에서 건조하면서 표면 온도가 75℃로 유지된 SUS제의 가열 물에 약 2초 접촉시켰다(건조 수축 처리). 건조 수축 처리에 의한 적층체의 폭 방향의 수축률은 5.2%이었다.
- [0191] 이렇게 하여, 수지 기재 상에 두께 5μm의 편광막을 형성하였다.
- [0192] 2. 편광판의 제작
- [0193] 상기에서 얻어진 편광막의 표면(수지 기재와는 반대측 면)에, 보호층으로서 아크릴계 필름(표면 굴절률 1.50,

40 μ m)을 자외선 경화형 접착제를 개재하여 첩합하였다. 구체적으로는, 경화형 접착제의 총 두께가 1.0 μ m가 되도록 도공하고, 롤기를 사용하여 첩합하였다. 그 후, UV 광선을 보호층측으로부터 조사하여 접착제를 경화시켰다. 이어서, 양 단부를 슬릿한 후에 수지 기재를 박리하고, 보호층/편광막의 구성을 갖는 장척상의 편광판(폭: 1300mm)을 얻었다. 편광판(실질적으로는, 편광막)의 단체 투과율은 43.76%이고, 편광도는 99.980%이었다. 또한, 장척상의 편광막의 광학 특성의 변동은 0.14%이고, 매엽상의 편광막의 광학 특성의 변동은 0.06%이었다.

[0194] 3. 위상차층을 구성하는 제1 배향 고화층 및 제2 배향 고화층의 제작

[0195] 네마틱 액정상을 나타내는 중합성 액정(BASF사 제조: 상품명 'Paliocolor LC242', 하기 식으로 나타냄) 10g과, 당해 중합성 액정 화합물에 대한 광중합 개시제(BASF사 제조: 상품명 '이르가큐어 907') 3g을 톨루엔 40g에 용해하여 액정 조성물(도공액)을 조제하였다.



[0196]

[0197] 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름(두께 38 μ m) 표면을 러빙포(rubbing cloth)를 이용하여 러빙하고, 배향 처리를 실시하였다. 배향 처리의 방향은 편광판에 첩합할 때 편광막의 흡수축의 방향에 대하여 시인측에서 보아 15° 방향이 되도록 하였다. 이 배향 처리 표면에 상기 액정 도공액을 바코터에 의해 도공하고, 90℃에서 2분간 가열 건조함으로써 액정 화합물을 배향시켰다. 이렇게 하여 형성된 액정층에, 메탈할라이드 램프를 이용하여 1mJ/cm²의 광을 조사하고, 당해 액정층을 경화시킴으로써 PET 필름 상에 액정 배향 고화층 A를 형성하였다. 액정 배향 고화층 A의 두께는 2.5 μ m, 면내 위상차 Re(550)은 270nm이었다. 또한, 액정 배향 고화층 A는 nx>ny=nz의 굴절률 분포를 가지고 있었다.

[0198] 도공 두께를 변경한 것, 및 배향 처리 방향을 편광막의 흡수축의 방향에 대하여 시인측에서 보아 75° 방향이 되도록 한 것 이외에는 상기와 동일하게 하여 PET 필름 상에 액정 배향 고화층 B를 형성하였다. 액정 배향 고화층 B의 두께는 1.5 μ m, 면내 위상차 Re(550)은 140nm이었다. 또한, 액정 배향 고화층 B는 nx>ny=nz의 굴절률 분포를 갖고 있었다.

[0199] 4. 위상차층 부착 편광판의 제작

[0200] 상기 2.에서 얻어진 편광판의 편광막 표면에, 상기 3.에서 얻어진 액정 배향 고화층 A 및 액정 배향 고화층 B를 이 순서대로 전사하였다. 이 때, 편광막의 흡수축과 배향 고화층 A의 지상축이 이루는 각도가 15°, 편광막의 흡수축과 배향 고화층 B의 지상축이 이루는 각도가 75°가 되도록 하여 전사(첩합)를 수행하였다. 또한, 각각의 전사(첩합)는 상기 2.에서 이용한 자외선 경화형 접착제(두께 1.0 μ m)를 개재하여 수행하였다. 이렇게 하여, 보호층/접착층/편광막/접착층/위상차층(제1 배향 고화층/접착층/제2 배향 고화층)의 구성을 갖는 위상차층 부착 편광판을 얻었다. 얻어진 위상차층 부착 편광판의 총 두께는 52 μ m이었다. 얻어진 위상차층 부착 편광판을 상기 (5)~(7)의 평가에 제공하였다. 휘어짐량은 1.8mm이었다.

[0201] [실시에 2]

[0202] 보호층으로서 두께 20 μ m의 아크릴계 필름을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 위상차층 부착 편광판을 제작하였다. 얻어진 위상차층 부착 편광판의 총 두께는 32 μ m이었다. 얻어진 위상차층 부착 편광판을 실시예 1과 동일한 평가에 제공하였다. 휘어짐량은 1.5mm이었다.

[0203] [실시에 3]

[0204] 보호층으로서 두께 25 μ m의 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 필름을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 위상차층 부착 편광판을 제작하였다. 얻어진 위상차층 부착 편광판의 총 두께는 37 μ m이었다. 얻어진 위상차층 부착 편광판을 실시예 1과 동일한 평가에 제공하였다. 휘어짐량은 1.3mm이었다.

[0205] [비교예 1]

[0206] 1. 편광자의 제작

[0207] 평균 중합도가 2,400, 비누화도가 99.9몰%, 두께가 30 μ m인 폴리비닐알코올계 수지 필름을 준비하였다. 폴리비닐알코올 필름을 원주속도비가 상이한 물 사이에서 20℃의 팽윤욕(수욕) 중에 30초간 침지하여 팽윤하면서 반송

방향으로 2.4배로 연신하고(팽윤 공정), 이어서, 30℃의 염색욕(요오드 농도가 0.03중량%, 요오드화 칼륨 농도가 0.3중량%인 수용액) 중에서 최종 연신 후의 단체 투과율이 소망하는 값이 되도록 침지하여 염색하면서 원래의 폴리비닐알코올 필름(반송 방향으로 완전히 연신하지 않는 폴리비닐알코올 필름)을 기준으로 하여 반송 방향으로 3.7배로 연신하였다(염색 공정). 이 때의 침지 시간은 약 60초이었다. 이어서, 염색한 폴리비닐알코올 필름을 40℃의 가교욕(붕산 농도가 3.0중량%, 요오드화 칼륨 농도가 3.0중량%인 수용액) 중에서 침지하면서 원래의 폴리비닐알코올 필름을 기준으로 하여 반송 방향으로 4.2배까지 연신하였다(가교 공정). 또한, 얻어진 폴리비닐알코올 필름을 64℃의 연신욕(붕산 농도가 4.0중량%, 요오드화 칼륨 농도가 5.0중량%인 수용액) 중에서 50초간 침지하여 원래의 폴리비닐알코올 필름을 기준으로 하여 반송 방향으로 6.0배까지 연신한(연신 공정) 후, 20℃의 세정욕(요오드화 칼륨 농도가 3.0중량%인 수용액) 중에서 5초간 침지하였다(세정 공정). 세정한 폴리비닐알코올 필름을 30℃에서 2분간 건조하여 편광자(두께 12 μ m)를 제작하였다.

[0208] 2. 편광판의 제작

[0209] 접착제로서 아세토아세틸기를 함유하는 폴리비닐알코올 수지(평균 중합도가 1,200, 비누화도가 98.5몰%, 아세토아세틸화도가 5몰%)와 메틸올멜라민을 중량비 3:1로 함유하는 수용액을 이용하였다. 이 접착제를 이용하여, 상기에서 얻어진 편광자의 한쪽의 면에 두께가 25 μ m인 하드코트층 부착 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 필름을, 편광자의 다른 쪽의 면에 두께가 25 μ m인 TAC 필름을 롤 접합기로 접합한 후, 오븐 내에서 가열 건조(온도가 60℃, 시간이 5분간)시켜, 보호층(1)(두께 25 μ m)/접착층/편광자/접착층/보호층(2)(두께 25 μ m)의 구성을 갖는 편광판을 제작하였다.

[0210] 3. 위상차층 부착 편광판의 제작

[0211] 상기 2.에서 얻어진 편광판의 보호층(2)의 표면에 실시예 1과 동일하게 하여 액정 배향 고화층 A 및 액정 배향 고화층 B를 이 순서대로 전사하여, 보호층(1)/접착층/편광자/접착층/보호층(2)/접착층/위상차층(제1 배향 고화층/접착층/제2 배향 고화층)의 구성을 갖는 위상차층 부착 편광판을 제작하였다. 얻어진 위상차층 부착 편광판의 총 두께는 68 μ m이었다. 얻어진 위상차층 부착 편광판을 실시예 1과 동일한 평가에 제공하였다. 휘어짐량은 4.2mm이었다.

[0212] [비교예 2]

[0213] PVA 수용액(도포액)에 요오드화 칼륨을 첨가하지 않은 것, 공중 보조 연신 처리에서의 연신 배율을 1.8배로 한 것, 및 건조 수축 처리에서 가열 물을 이용하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 편광막 및 편광판을 제작하였다. 편광판(실질적으로는, 편광막)의 단체 투과율은 43.13%이고, 편광도는 99.881%이었다. 이 편광판을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 위상차층 부착 편광판을 제작하였다.

[0214] [비교예 3]

[0215] 1. 편광판의 제작

[0216] 보호층으로서 두께 25 μ m의 TAC 필름을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 보호층/편광막의 구성을 갖는 장척상의 편광판(폭: 1300mm)을 얻었다.

[0217] 2. 위상차층을 구성하는 위상차 필름의 제작

[0218] 2-1. 폴리에스테르카보네이트계 수지의 중합

[0219] 교반날개 및 100℃로 제어된 환류 냉각기를 구비한 중형 반응기 2기로 이루어지는 배치 중합 장치를 이용하여 중합을 수행하였다. 비스[9-(2-페녹시카보닐에틸)플루오렌-9-일]메탄 29.60질량부(0.046mol), 이소소르비드(ISB) 29.21질량부(0.200mol), 스피로글리콜(SPG) 42.28질량부(0.139mol), 디페닐카보네이트(DPC) 63.77질량부(0.298mol) 및 촉매로서 초산 칼슘 1수화물 1.19×10^{-2} 질량부(6.78×10^{-5} mol)를 투입하였다. 반응기 내를 감압 질소 치환한 후, 열매(熱媒)로 가운을 수행하고, 내부 온도가 100℃가 된 시점에서 교반을 개시하였다. 승온 개시 40분 후에 내부 온도를 220℃에 도달시키고, 이 온도를 유지하도록 제어함과 동시에 감압을 개시하고, 220℃에 도달하고 나서 90분에서 13.3kPa로 하였다. 중합 반응과 함께 부생(副生)하는 페놀 증기를 100℃의 환류 냉각기로 이끌고, 페놀 증기 중에 약간 양이 포함되는 모노머 성분을 반응기로 되돌리고, 응축하지 않은 페놀 증기는 45℃의 응축기로 이끌어 회수하였다. 제1 반응기에 질소를 도입하여 일단 대기압까지 복압시킨 후, 제1 반응기 내의 올리고머화된 반응액을 제2 반응기로 옮겼다. 이어서, 제2 반응기 내의 승온 및 감압을 개시하여 50분에서 내부 온도 240℃, 압력 0.2kPa로 하였다. 그 후, 소정의 교반 동력이 될 때까지 중합을 진행시켰다. 소

정 동력에 도달한 시점에서 반응기에 질소를 도입하여 복압하고, 생성된 폴리에스테르카보네이트계 수지를 수중에 압출하고, 스트랜드를 컷팅하여 펠릿을 얻었다.

[0220] 2-2. 위상차 필름의 제작

[0221] 얻어진 폴리에스테르카보네이트계 수지(펠릿)를 80℃에서 5시간 진공 건조를 한 후, 단축 압출기(도시바기계사 제조, 실린더 설정 온도: 250℃), T다이(폭 200mm, 설정 온도: 250℃), 냉각 롤(설정 온도: 120~130℃) 및 권취기를 구비한 필름 제막 장치를 이용하여, 두께 135 μ m의 장척상의 수지 필름을 제작하였다. 얻어진 장척상의 수지 필름을, 폭 방향으로 연신 온도 133℃, 연신 배율 2.8배로 연신하여, 두께 53 μ m의 위상차 필름을 얻었다. 얻어진 위상차 필름의 Re(550)은 141nm이고, Re(450)/Re(550)은 0.82이며, Nz 계수는 1.12이었다.

[0222] 3. 위상차층 부착 편광판의 제작

[0223] 상기 1.에서 얻어진 편광판의 편광막 표면에, 상기 2.에서 얻어진 위상차 필름을 아크릴계 접착제(두께 5 μ m)를 개재하여 접합하였다. 이 때, 편광막의 흡수축과 위상차 필름의 지상축이 45°의 각도를 이루도록 하여 접합하였다. 이렇게 하여, 보호층/접착층/편광막/접착제층/위상차층의 구성을 갖는 위상차층 부착 편광판을 얻었다. 얻어진 위상차층 부착 편광판의 총 두께는 89 μ m이었다. 얻어진 위상차층 부착 편광판을 상기 (6) 및 (7)의 평가에 제공하였다.

[0224] 실시예 1~3, 비교예 1 및 3에서 얻어진 위상차층 부착 편광판의 구성 및 각 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0225] [표 2]

	편광막두께 (μ m)	보호층 형성재료/ 두께 (μ m)	위상차층	총 두께 (μ m)	단위 중량 (mg/cm ²)	휘어짐량 (mm)	내절곡성
실시예 1	5	아크릴/ 40	LC 배향 고화층	52	6.08	1.8	양호
실시예 2	5	아크릴/ 20	LC 배향 고화층	32	3.85	1.5	우수
실시예 3	5	TAC/ 25	LC 배향 고화층	37	4.90	1.3	우수
비교예 1	12	TAC2층/ 25+25	LC 배향 고화층	68	8.63	4.2	불량
비교예 3	5	TAC/ 25	폴리에스테르카 보네이트 필름	89	10.61	N/D	불량

[0226]

[0227] [평가]

[0228] 표 2 및 실시예 1과 비교예 2와의 비교로부터 분명하듯이, 본 발명의 실시예의 위상차층 부착 편광판은 박형이고, 가열 시험 후의 휘어짐이 억제되며, 또한 광학 특성이 우수하다. 또한, 위상차층 부착 편광판의 단위 면적당의 중량이 소정의 값 이하인 것에 의해, 내절곡성이 향상하는 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[0229] 본 발명의 위상차층 부착 편광판은 액정 표시 장치, 유기 EL 표시 장치 및 무기 EL 표시 장치용의 원편광판으로서 바람직하게 이용된다.

부호의 설명

- [0230] 10: 편광판
- 11: 편광막
- 12: 제1 보호층
- 13: 제2 보호층

20: 위상차층

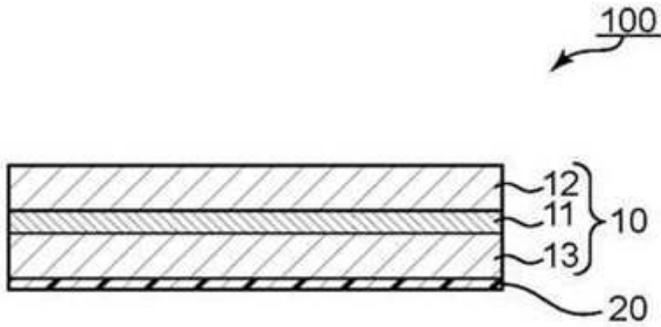
100: 위상차층 부착 편광판

101: 위상차층 부착 편광판

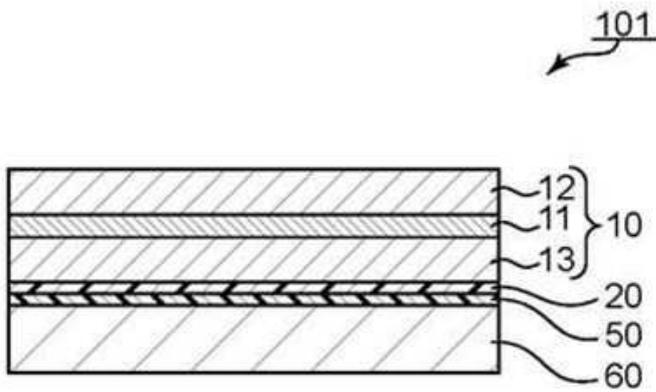
102: 위상차층 부착 편광판

도면

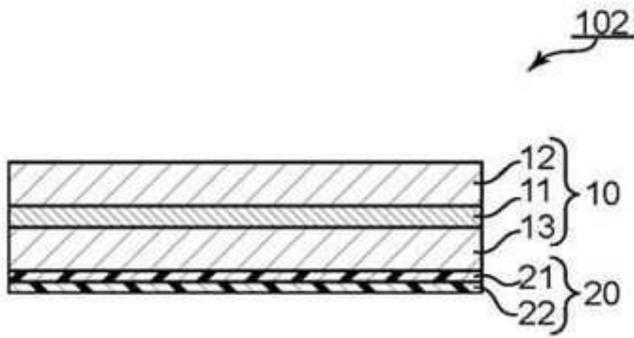
도면1



도면2



도면3



도면4

