



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년11월07일  
(11) 등록번호 10-0774235  
(24) 등록일자 2007년11월01일

(51) Int. Cl.

G02B 5/30 (2006.01) G02F 1/1363 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7013679

(22) 출원일자 2005년07월25일

심사청구일자 2005년07월25일

번역문제출일자 2005년07월25일

(65) 공개번호 10-2005-0100640

공개일자 2005년10월19일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/000669

국제출원일자 2004년01월26일

(87) 국제공개번호 WO 2004/070440

국제공개일자 2004년08월19일

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00027412 2003년02월04일 일본(JP)

JP-P-2003-00352742 2003년10월10일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP15014928 A

JP15029037 A

KR1020010113559A

전체 청구항 수 : 총 11 항

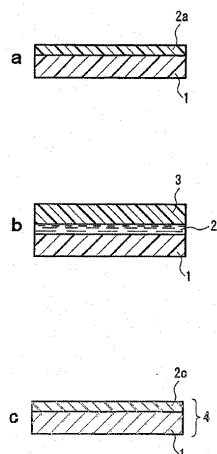
심사관 : 정성용

(54) 위상차판의 제조방법

(57) 요약

박형이고 외관 결점이 없으며 고기능인 위상차판을 제조할 수 있는 제조방법을 제공한다. 우선, 도 1a 에 나타내는 바와 같이, 투명 기재 (1) 상에 액정성 화합물 용액을 도포하여 건조시키거나 또는 용융한 액정성 화합물을 도포함으로써, 액정성 화합물 함유층 (2a) 을 형성시킨다. 그리고, 도 1b 에 나타내는 바와 같이, 액정성 화합물 함유층 (2a) 을 액정화 또는 액화시켜 용융한 층 (2b) 으로 하고, 그 위에 배향 기관 (3) 을 접촉시켜 상기 액정성 화합물을 특정 방향으로 배향시킨다. 그리고, 상기 액정성 화합물을 특정 방향으로 배향시킨 후, 도 1c 에 나타내는 바와 같이, 용융한 액정성 화합물 함유층 (2b) 을 고체화시켜 배향 기관 (3) 을 제거하여, 투명 기재 (1) 와 광학적 이방성층 (2c) 으로 이루어지는 위상차판 (4) 을 제조한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**츠지우치 나오키**

일본 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1쵸메 1-2  
넛토텐코가부시킴이샤 나이

**미야자키 준조우**

일본 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1쵸메 1-2  
넛토텐코가부시킴이샤 나이

**마츠나가 다쿠야**

일본 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1쵸메 1-2  
넛토텐코가부시킴이샤 나이

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

투명 기재 상에 광학적 이방성층이 형성된 위상차판의 제조방법으로서,

- (1) 액정 배향능을 갖지 않는 상기 투명 기재 상에 액정성 화합물 함유층을 형성하는 공정;
- (2) 상기 액정성 화합물 함유층에 액정 배향능을 갖는 배향 기판을 접촉시켜 상기 액정성 화합물 함유층의 액정성 화합물을 배향시키는 공정;
- (3) 상기 액정성 화합물 함유층의 액정성 화합물의 배향 상태를 고정화하여 광학적 이방성층을 형성하는 공정; 및
- (4) 상기 배향 기판을 제거하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 위상차판의 제조방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 투명 기재의 한면 또는 양면은 광학적으로 등방인 층으로 코팅되어 있고, 상기 공정 (1) 에서, 상기 광학적으로 등방인 층 상에 상기 액정성 화합물 함유층을 형성하는, 위상차판의 제조방법.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 액정성 화합물은 액정 프리 폴리머 및 액정 모노머 중 하나 이상을 포함하고, 상기 공정 (3) 에서, 상기 배향 상태의 고정화가 상기 액정성 화합물을 광중합하는 방법으로 실시되는, 위상차판의 제조방법.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 액정성 화합물은 액정 폴리머이고, 상기 공정 (3) 에서, 상기 배향 상태의 고정화가 상기 액정성 화합물 함유층을 그 액정 온도 미만으로 냉각시키는 방법으로 실시되는, 위상차판의 제조방법.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 공정 (1) 에서, 상기 투명 기재 상에 상기 액정성 화합물 함유층을 형성하는 방법이, 상기 액정성 화합물 용액을 상기 투명 기재에 도포하여 건조시키는 방법 또는 상기 액정성 화합물의 용융액을 상기 투명 기재에 도포하는 방법인, 위상차판의 제조방법.

### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 공정 (2) 에서, 상기 액정성 화합물 함유층을 그 액정 온도 이상으로 가열하고, 이 상태에서 상기 배향 기판을 접촉시키거나 상기 액정성 화합물 함유층을 상기 배향 기판에 접촉시키며, 이 상태에서 상기 액정 온도 이상으로 가열하는, 위상차판의 제조방법.

### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 투명 기재는 광학적 이방성을 갖는, 위상차판의 제조방법.

### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 투명 기재는 띠 형상의 투명 기재이고, 상기 투명 기재를 연속적으로 송출시키면서 상기 공정 (1) ~ (4)

를 연속적으로 실시하는, 위상차판의 제조방법.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 배향 기관은 띠 형상의 배향 기관이고, 상기 배향 기관을 연속적으로 송출시키면서 상기 공정 (2) ~ (4)를 연속적으로 실시하는, 위상차판의 제조방법.

#### 청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 투명 기재 및 상기 배향 기관 중 하나 이상을 롤러를 사용하여 송출시키는, 위상차판의 제조방법.

#### 청구항 11

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 위상차판의 권취 공정 (5) 을 추가로 포함하는, 위상차판의 제조방법.

#### 청구항 12

삭제

#### 청구항 13

삭제

#### 청구항 14

삭제

#### 청구항 15

삭제

#### 청구항 16

삭제

#### 청구항 17

삭제

#### 청구항 18

삭제

### 명 세 서

#### <1> 기술분야

<2> 본 발명은 화상표시장치, 예를 들어 액정표시장치 (LCD) 등에 바람직하게 사용되는 위상차판의 제조방법에 관한 것이다.

#### <3> 배경기술

<4> 위상차판은 광학 보상에 의해 액정표시장치 등의 화상표시장치의 콘트라스트의 향상이나 시야각 범위의 확대를 실현시키는 중요한 부재이다. 위상차판에는 고분자 필름을 연신하여 광학적 이방성을 부여한 것이나, 유리나 고분자 필름 등의 기재 상에 액정성 화합물을 함유하는 광학적 이방성층을 도공한 것이 있다. 특히, 후자는 최근의 액정표시장치의 박형화 등에 따라 주목되고 있다.

<5> 위상차판의 제조에 있어서, 액정성 화합물을 포함하는 광학적 이방성층을 형성하기 위해서는, 상기 액정성 화합

물의 분자 전체 또는 액정성을 나타내는 메소겐부의 배향 방향을 일정한 방향 또는 연속적으로 변화하도록 규칙적으로 배향시킬 필요가 있다. 이를 위한 방법으로서, 예를 들어 기재 상에 배향막을 형성하고, 추가로 그 위에 액정성 화합물을 도공하는 방법 (이하, 「배향막 형성법」이라고도 하고, 예를 들어 일본국 공개특허공보 제2002-14233호, 미국특허 제6215539호 명세서 및 미국특허 제6300991호 명세서 참조) 이 있다. 또한, 별도로 준비한 배향 기관 상에 액정성 화합물을 도공하여 광학적 이방성층을 형성한 후, 이 광학적 이방성층을 기재 상에 전사하는 방법 (이하, 「전사법」이라고도 하고, 예를 들어 일본특허 제2631015호 참조) 도 있다.

<6> 상기 배향막 형성법의 개요는, 예를 들어 이하와 같다. 즉, 우선, 투명 기재를 준비하고, 다음으로 그 위에 배향막 형성용 액을 도공하여 평활한 막을 형성한다. 추가로 그 막에 러빙 처리 등을 실시하여 액정 배향능을 부여하여 배향막으로 한다. 다음으로, 그 배향막 상에 액정성 화합물 용액을 도포하여 건조시키거나, 또는 액정성 화합물의 용융액을 도공하여 상기 액정성 화합물을 배향시킨다. 그리고, 필요에 따라 상기 액정성 화합물을 중합시키고, 추가로 냉각하여 고체화시키고, 광학적 이방성층을 형성하여 위상차판을 제조한다.

또한, 투명 기재 상에 배향막을 형성한 것을 추가로 1 장 더 준비하고, 상기 액정성 화합물을 2 장의 기재의 배향막 형성면 사이에 두어 배향시키는 방법도 있다 (예를 들어, 일본국 공개특허공보 평9-281480호 참조).

또한, 투명 기재 상에 배향막을 형성하는 대신 직접 러빙 처리를 실시하는 방법도 있다 (예를 들어, 일본국 공개특허공보 평9-281481호 참조).

<7> 또, 상기 전사법의 개요는, 예를 들어 이하와 같다. 즉, 우선 광학적 이방성을 갖는 배향 기관, 예를 들어 일축 연신 고분자 필름 등을 준비한다. 다음으로, 그 위에 액정성 화합물 용액을 도포하여 건조시키거나, 또는 액정성 화합물의 용융액을 도공하여 상기 액정성 화합물을 배향시킨다. 그리고, 필요에 따라 상기 액정성 화합물을 중합시키고, 추가로 냉각하여 고체화시킴으로써 배향 상태를 고정화하여 광학적 이방성층을 형성한다. 한편, 기재를 준비하고, 그 위에 접착제나 접착제를 도포한다. 상기 기재로는, 예를 들어 광학적으로 등방인 투명 필름이나, 상기 액정성 화합물의 배향 방향과 다른 광축을 갖는 광학적 이방성 필름 등이 사용된다. 그리고, 상기 광학적 이방성층과 상기 접착제 등을 접착시킨 후, 상기 배향 기관을 제거하여 전사를 완료시킴으로써 위상차판을 제조한다.

<8> 그러나, 상기 배향막 형성법에서는 배향막이, 상기 전사법에서는 접착제 등이 위상차판에 그대로 남는다. 이들은 위상차판의 광학적 기능의 관점에서는 불필요하고, 박형화를 위해서는 가능한 한 생략시키는 것이 바람직하다. 또, 상기 배향막 형성법은 배향막과 상기 광학적 이방성층의 밀착성이 약한 경우가 있다. 일본국 공개특허공보 평9-152509호에서는, 투명 기재 상에 언더코팅 처리 (젤라틴 등) 를 실시한 후, 변성 PVA 배향막을 형성하면 액정층과의 밀착이 양호해진다는 것이 개시되어 있지만, 여기에서는 젤라틴 등을 도포하는 만큼 더욱 위상차판의 두께가 증가하여 제조공정이 번잡해질 수도 있다.

<9> 또한, 상기 배향막 형성법은 상기 러빙 처리 등을 실시했을 때, 배향막 표면에 흠집이 남을 우려가 있다. 그리고, 배향막이 위상차판에 그대로 남기 때문에, 배향막 표면에 흠집이 존재한 경우에는, 그것이 그대로 위상차판의 외관 결점이 되어 버린다. 또한, 러빙 처리했을 때 배향막 표면에 이물 등이 고정되어, 그것이 배향막과 함께 위상차판 내부에 남아 버릴 우려도 있다. 투명 기재 상에 배향막을 형성하지 않고 직접 러빙 처리하는 방법도 동일한 결점을 갖는다. 또, 상기 전사법은 접착제 등을 도포했을 때, 그 표면에 이물 등이 접착되고, 그것이 원인이 되어 광학적 이방성층이 파괴되거나 일부가 전사되지 않을 우려가 있다.

## <10> 발명의 개시

<11> 따라서, 본 발명은, 박형이고 외관 결점이 없으며 고기능인 위상차판을 제조할 수 있는 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<12> 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명의 제조방법은, 투명 기재 상에 광학적 이방성층이 형성된 위상차판의 제조방법으로서, 하기 (1) ~ (4) 의 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

<13> (1) 액정 배향능을 갖지 않는 상기 투명 기재 상에 액정성 화합물 함유층을 형성하는 공정.

<14> (2) 상기 액정성 화합물 함유층에 액정 배향능을 갖는 배향 기관을 접촉시켜 상기 층의 액정성 화합물을 배향시키는 공정.

<15> (3) 상기 층의 액정성 화합물의 상기 배향 상태를 고정화하여 광학적 이방성층을 형성하는 공정.

<16> (4) 상기 배향 기관을 제거하는 공정.

<17> 상기 기술한 바와 같이, 본 발명의 제조방법에 의하면, 종래 기술과 달리 상기 투명 기재 상에 배향막, 접착제,

러빙의 흡집 등을 남기지 않고 완료되기 때문에, 박형이고 외관 결점이 없으며 고기능인 위상차판을 제조할 수 있다. 또, 상기 투명 기재 상에 액정성 화합물을 함유하는 광학적 이방성층을 적층할 때, 배향막을 개재시키지 않고 적층할 수 있기 때문에, 배향막과 상기 광학적 이방성층의 밀착성이 약한 것에 기인하는 문제가 없다.

<18> **도면의 간단한 설명**

<19> 도 1 은 본 발명의 제조방법의 일례를 나타내는 공정도이다.

<20> 도 2 는 본 발명의 제조방법을 실시하기 위한 장치의 일례를 나타내는 모식도이다.

<21> 도 3 은 실시예 5 의 위상차판의 위상차 특성을 나타내는 그래프이다.

<22> 도 4 는 실시예 6 의 위상차판의 위상차 특성을 나타내는 그래프이다.

<23> 도 5 는 실시예 8 의 위상차판의 위상차 특성을 나타내는 그래프이다.

<24> **발명을 실시하기 위한 최선의 형태**

<25> 다음으로, 본 발명의 실시형태에 대하여 설명한다.

<26> 상기 투명 기재의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 위상차판의 박형화를 위해 가능한 한 얇은 것이 바람직하고, 예를 들어 20 ~ 120  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 20 ~ 80  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 20 ~ 40  $\mu\text{m}$  이다.

<27> 상기 투명 기재에 있어서 「투명」이란, 위상차판에 적용할 수 있을 정도의 광 투과율을 갖고 있는 것을 의미한다. 상기 광 투과율은 실용에 적합한 범위라면 특별히 한정되지 않지만, 높을수록 위상차판의 기능의 관점에서 유리하며, 이상적으로는 100 % 이다.

<28> 또, 상기 투명 기재는 광학적으로 등방이어도 되지만, 위상차판이 탑재되는 액정표시장치에 요구되는 기능 등에 따라서는, 상기 투명 기재가 광학적 이방성을 갖는 것이 바람직하다. 이 경우의 광학적 이방성으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 정 또는 부의 A-Plate 위상차 특성을 나타내는 광학적 이방성, 정 또는 부의 C-Plate 위상차 특성을 나타내는 광학적 이방성, 정 또는 부의 O-Plate 위상차 특성을 나타내는 광학적 이방성, 다른 방향으로 굴절률 이방성을 갖는 (즉, 광축을 2 개 갖는) 이축성의 광학적 이방성 등이 가능하다. 또한, A-plate, C-plate 및 O-plate 란, 모두 소위 일축성의 광학적 이방성을 갖는 층을 말한다. 상기 A-plate 는 광축이 그 면내 방향에 존재하고, 그 광학 특성의 조건이 하기 식 (I) 을 만족시키는 경우에는 정 (Positive) 의 A-plate, 하기 식 (II) 를 만족시키는 경우에는 부 (Negative) 의 A-plate 라고 한다.

<29> 
$$n_x > n_y = n_z \quad (\text{I})$$

<30> 
$$n_x < n_y = n_z \quad (\text{II})$$

<31> 또, 상기 C-plate 는 광축이 Z 축 방향, 즉 두께 방향에 존재하고, 그 광학 특성의 조건이 하기 식 (III) 을 만족시키는 경우에는 정 (Positive) 의 C-plate, 하기 식 (IV) 를 만족시키는 경우에는 부 (Negative) 의 C-plate 라고 한다.

<32> 
$$n_x = n_y < n_z \quad (\text{III})$$

<33> 
$$n_x = n_y > n_z \quad (\text{IV})$$

<34> 상기 식 (I) ~ (IV) 에 있어서,  $n_x$ ,  $n_y$  및  $n_z$  는 상기 층에 있어서의 X 축, Y 축 및 Z 축 방향의 굴절률을 나타낸다. 단, 상기 X 축 및 Y 축 중 어느 일방은 상기 층의 면내에서 최대의 굴절률을 나타내는 축 방향이고, 타방은 그 축에 수직하는 상기 면내의 축 방향이다. Z 축은 상기 X 축 및 Y 축에 수직하는 두께 방향을 나타낸다. 그리고, 상기 O-plate 에서는, 광축 방향은 면내 방향 및 Z 축 방향 (면내 방향에 수직하는 두께 방향) 에서 볼 때 기울어져 있다. 광학적 이방성을 부여하는 수단도 특별히 한정되지 않아 공지된 방법을 적당히 적용하면 되지만, 예를 들어 광학적으로 등방인 투명 필름을 연신 처리 등을 하여 광학적 이방성을 부여하여, 상기 투명 기재로 할 수 있다. 또, 예를 들어 시판되는 고분자 필름 등이며 광학적 이방성을 갖는 것을 구입하여, 그대로 상기 투명 기재로서 사용해도 된다.

<35> 상기 투명 기재의 재질은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 유리나 고분자 필름 등을 사용할 수 있다. 상기 고분자 필름에 사용할 수 있는 폴리머는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르계 폴리머, 디아세틸셀룰로오스, 트리아세틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스계 폴

리머, 폴리메틸메타크릴레이트 등의 아크릴계 폴리머, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴·스티렌 공중합체 (AS 수지) 등의 스티렌계 폴리머, 비스페놀 A·탄산 공중합체 등의 폴리카보네이트계 폴리머, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌·프로필렌 공중합체 등의 직쇄 또는 분지상 폴리올레핀, 폴리노르보르넨 등의 시클로 구조를 포함하는 폴리올레핀, 염화비닐계 폴리머, 나일론, 방향족 폴리아미드 등의 아미드계 폴리머, 이미드계 폴리머, 술폰계 폴리머, 폴리에테르술폰계 폴리머, 폴리에테르에테르케톤계 폴리머, 폴리페닐렌술폰계 폴리머, 비닐알코올계 폴리머, 염화비닐리덴계 폴리머, 비닐부티랄계 폴리머, 아릴레이트계 폴리머, 폴리옥시메틸렌계 폴리머 및 에폭시계 폴리머가 바람직하고, 이들은 단독으로 사용해도 되고 2 종류 이상 병용해도 된다. 상기 폴리머 중에서 보다 바람직한 것은 트리아세틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스계 폴리머, 비스페놀 A·탄산 공중합체 등의 폴리카보네이트계 폴리머, 폴리노르보르넨 등의 시클로 구조를 포함하는 폴리올레핀, 방향족 폴리아미드 등의 아미드계 폴리머 및 이미드계 폴리머이고, 특히 바람직한 것은 셀룰로오스계 폴리머이다.

<36> 또, 상기 투명 기재의 재질로는, 일본국 공개특허공보 제2001-343529호 (W001/37007) 에 기재된 폴리머 필름도 들 수 있다. 이 폴리머 재료로는, 예를 들어 측쇄에 치환 또는 비치환의 이미드기를 갖는 열가소성 수지, 및 측쇄에 치환 또는 비치환의 페닐기 및 시아노기를 갖는 열가소성 수지를 함유하는 수지 조성물을 사용할 수 있으며, 예를 들어 이소부텐과 N-메틸말레이미드로 이루어지는 교호 (交互) 공중합체, 및 아크릴로니트릴·스티렌 공중합체를 갖는 수지 조성물을 들 수 있다. 또한, 상기 폴리머 필름은, 예를 들어 상기 수지 조성물의 압출 성형물이어도 된다.

<37> 또한, 상기 투명 기재는 액정성 화합물과의 밀착성을 높이기 위해, 표면에 코로나 방전 처리, 자외선 오존 처리, 비누화 처리 등을 실시한 것이어도 된다. 또, 상기 투명 기재는 그 한면 또는 양면이 광학적으로 등방인 층으로 코팅되어 있어도 된다. 특히, 상기 투명 기재로서 광학적 이방성을 갖는 고분자 필름 등을 사용하는 경우에는 상기 고분자 필름 자체가 액정 배향능을 가질 가능성이 있기 때문에, 그 액정 배향능을 없애는 목적 등을 위해, 상기 광학적으로 등방인 층으로 코팅해도 된다. 또, 상기 투명 기재가 광학적으로 등방이라 하더라도, 그 한면 또는 양면에 광학적으로 등방인 층을 코팅해도 된다. 상기 광학적으로 등방인 층의 두께는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 0.05 ~ 10  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 0.1 ~ 5  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 0.5 ~ 2  $\mu\text{m}$  이다. 상기 광학적으로 등방인 층의 재질도 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 수지층 등을 사용할 수 있고, 수지로는, 예를 들어 상기 고분자 필름의 재질로서 열거한 폴리머와 동일한 것을 적당히 선택하여 사용할 수 있다. 경우에 따라 이 수지층 등을 코팅함으로써, 액정성 화합물을 함유하는 상기 광학적 이방성층과 상기 투명 기재의 밀착성을 높일 수도 있다. 상기 광학적으로 등방인 층을 코팅하는 방법도 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 스핀 코팅법, 롤 코팅법, 플로우 코팅법, 프린트법, 딥코팅법, 유연 제막법, 바코팅법, 그라비아 인쇄법 등을 적당히 사용할 수 있다. 이 때, 예를 들어 상기 폴리머 등을 용액 또는 분산액의 형태로 사용해도 되며, 상기 고분자 필름 등을 침식시키기 어렵다는 관점에서는, 예를 들어 물분산액이 바람직하지만, 메틸에틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥산 등의 케톤, 아세트산에틸 등의 에스테르, 톨루엔 등의 탄화수소 등의 용매를 사용한 용액이어도 된다.

<38> 또, 상기 액정성 화합물을 포함하는 광학적 이방성층의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 위상차판의 박형화를 위해 가능한 한 얇은 것이 바람직하고, 예를 들어 0.5 ~ 10  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 1 ~ 10  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 2 ~ 8  $\mu\text{m}$  이다. 상기 광학적 이방성층에 있어서의 액정성 화합물의 배향 방향도 특별히 한정되지 않아, 최적의 광학 보상을 획득할 수 있도록 적당히 설정하면 되지만, 예를 들어 소위 호모지니어스 틸트 배향, 하이브리드 배향, 카이랄 네마틱 배향, 호모지니어스 수평 배향, 호메�트로픽 배향 등이 바람직하다.

<39> 상기 액정성 화합물은 특별히 한정되지 않아 액정 모노머여도 되고 중합물이어도 되는데, 예를 들어 막대 형상 액정성 화합물, 평판 형상 액정성 화합물 및 이들 중합물 등을 사용할 수 있으며, 단독으로 사용해도 되고 2 종류 이상을 병용해도 된다. 또, 중합물의 경우에는 액정 폴리머여도 되고 액정 프리폴리머여도 되며, 호모폴리머여도 되고 헤테로폴리머 (공중합체) 여도 된다. 상기 액정성 화합물은, 예를 들어 아조메틴류, 아족시류, 시아노비페닐류, 시아노페닐에스테르류, 벤조산에스테르류, 시클로헥산카복실산페닐에스테르류, 시아노페닐시클로헥산류, 시아노 치환 페닐피리미딘류, 알콕시 치환 페닐피리미딘류, 페닐디옥산류, 톨란류, 알케닐시클로헥실벤조니트릴류 등의 액정성 화합물 및 이들의 중합물이 바람직하다. 또, 상기 액정성 화합물은 액정 프리폴리머 및 액정 모노머 중 하나 이상을 포함하는 것이, 배향 온도가 낮고 가공이 용이하다는 이유에서 바람직하다. 또한, 상기 액정성 화합물 함유층이 액정 상태를 나타내는 온도범위 (액정 온도범위) 는, 상기 액정성 화합물의 종류 등에 의해 적당히 결정된다. 상기 액정 온도범위는 특별히 한정되지 않지만, 위상차판의 제조 및 사용상 등의 관점에서, 특히 제조공정에서의 상기 투명 기재의 열에 의한 변형 등을 고려하면, 너무 지나치게 높지 않은 것이 바람직하다. 상기 액정 온도범위는, 예를 들어 20 ~ 150  $^{\circ}\text{C}$ , 바람직하게는 20 ~

120 ℃, 특히 바람직하게는 20 ~ 80 ℃ 이다. 또한, 상기 액정성 화합물 함유층은 위상차판의 기능을 저해하지 않는 범위 내에서, 액정성 화합물 이외의 물질, 예를 들어 광중합 개시제, 레벨링제, 점도 조정제 등을 적당히 함유하고 있어도 된다.

<40> 상기 배향 기관도 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 고분자 필름을 연신한 것이나, 트리아세틸셀룰로오스 필름 등에 직접 러빙 처리를 실시한 것이나, 기재 상에 액정 배향능을 갖는 배향막을 형성한 것 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 상기 배향막도 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 러빙 처리에 의해 액정 배향능을 부여한 것이어도 되고, 배향막의 종류에 따라서는, 러빙 처리에 의하지 않고 광조사 등에 의해 액정 배향능을 부여한 것이어도 된다. 또, 고분자 필름 상에 배향막 형성 용액을 도포하여 배향 기관을 제조하는 경우에는, 상기 액 중의 용매에 의해 고분자 필름이 침식되지 않도록 상기 용매 및 상기 고분자 필름을 적당히 선택하는 것이 바람직하다.

<41> 상기 액정성 화합물의 배향 방향은 상기 배향 기관 및 상기 투명 기재의 표면 상태 그리고 상기 액정성 화합물의 종류에 따라 제어하는 것이 가능하며, 이 제어는 상기 종래법과 동일한 법칙에 따라 실시할 수 있다. 예를 들어 액정 배향능을 갖지 않는 투명 기재에 임의의 종류의 네마틱 액정성 화합물을 도포하고, 일축 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 배향 기관에 사용하여 배향시키면, 연신 방향을 따라 배향된 호모지니어스 배향(호모지니어스 수평 배향) 등의 배향 상태가 획득된다.

<42> 상기 배향 기관은 액정 틸트 배향능을 갖는 것이, 예를 들어 상기 0-plate 등의 특성을 갖는 소위 틸트각을 갖는 광학적 이방성층을 획득하고자 하는 경우에는 바람직하다. 액정 틸트 배향능을 갖는 배향 기관으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 사방 증착막, 광 배향막, 또는 러빙막 등을 포함하는 배향 기관을 들 수 있다. 이들 막은 예를 들어 적당히 유리나 고분자 필름 등의 기재 상에 형성하여 상기 액정 틸트 배향능을 갖는 배향 기관으로 할 수 있다. 상기 배향 기관 중에서도 광 배향막 또는 러빙막을 포함하는 배향 기관이, 예를 들어 상기 기재에 데미지를 주는 고온 프로세스를 사용하지 않고 제조할 수 있다는 등의 이유에서 바람직하다. 상기 액정 틸트 배향능을 갖는 배향 기관의 재질도 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 장쇄 알킬폴리이미드 또는 폴리실록산을 함유하는 배향 기관이 바람직하다. 이들은, 예를 들어 상기 기재 상에 장쇄 알킬폴리이미드의 러빙막 또는 폴리실록산의 러빙막을 형성한 것이어도 되고, 상기 기재 자체가 장쇄 알킬폴리이미드에 의해 형성되고, 그것을 러빙하여 배향 기관으로 한 것이어도 된다. 이들 액정 틸트 배향능을 갖는 배향 기관의 제조방법도 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 종래 방법을 적당히 응용하면 된다. 예를 들어, 사방 증착막에 관해서는 일본국 공개특허공보 평5-11252호 등에, 폴리실록산의 러빙막에 관해서는 일본국 공개특허공보 평5-53016호 등에 기재되어 있다.

<43> 본 발명의 제조방법의 일례를 도 1의 공정도에 기초하여 설명한다. 즉, 우선 도 1a에 나타내는 바와 같이, 투명 기재 (1) 상에 광학적 이방성층의 전구체가 되는 액정성 화합물 함유층 (2a)을 형성한다. 이 형성 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 상기 액정성 화합물 용액을 투명 기재 (1)에 도포하여 건조시키는 방법, 또는 상기 액정성 화합물의 용융액을 투명 기재 (1)에 도포하는 방법이 바람직하다. 또한, 본 발명에서 액정성 화합물에 대하여 「용융」이란, 액정 상태 또는 액화 상태인 것을 말한다.

<44> 또, 투명 기재 (1)의 한면 또는 양면이 광학적으로 등방인 층으로 코팅되어 있는 경우에는, 상기 광학적으로 등방인 층 상에 액정성 화합물 함유층 (2a)을 형성하는 것이 바람직하다.

<45> 상기 액정성 화합물이 액정 프리폴리머 또는 액정 모노머를 포함하고, 이것을 나중에 광중합시키는 경우에는, 이것에 광중합 개시제를 첨가해 두는 것이 보다 바람직하다. 상기 광중합 개시제는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 치바스페셜티 케미컬사 제조 Irgacure907, Irgacure369, Irgacure184 (모두 상품명) 또는 이들 혼합물 등이 바람직하다. 상기 광중합 개시제의 첨가량도 특별히 한정되지 않지만, 액정 프리폴리머 및 액정 모노머에 대하여, 예를 들어 0.1 ~ 5 중량%, 바람직하게는 0.1 ~ 1 중량% 이다. 또한, 상기 액정성 화합물 용액에 있어서, 용매는 상기 액정성 화합물을 용해시킬 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않지만, 투명 기재 (1) 상에 상기 용액을 직접 도포하는 경우에는, 투명 기재 (1)를 침식시키기 어려운 것이 바람직하다. 상기 용매로는, 예를 들어 메틸에틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논 등의 케톤이나, 아세트산에틸 등의 에스테르나, 톨루엔 등의 탄화수소를 사용할 수 있다.

<46> 상기 액정성 화합물 용액 또는 용융액을 도포하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 스핀 코트법, 롤 코트법, 플로우 코트법, 프린트법, 딥코트법, 유연 제막법, 바코트법, 그라비아 인쇄법 등이 바람직하다.

<47> 다음으로, 액정성 화합물 함유층 (2a)에 배향 기관을 접착시켜 상기 층의 액정성 화합물을 배향시킨다. 이

공정에 있어서, 액정성 화합물 함유층 (2a) 을 그 액정 온도 이상으로 가열하고, 이 상태에서 상기 배향 기판을 접촉시키거나 또는 액정성 화합물 함유층 (2a) 을 상기 배향 기판에 접촉시키고, 이 상태에서 상기 액정 온도 이상으로 가열하는 것이 바람직하다. 즉, 예를 들어 도 1b 에 나타내는 바와 같이, 액정성 화합물 함유층 (2a) 을 그 액정 온도 이상으로 가열하여 액정 상태 또는 액화 상태의 층 (2b) 으로 하고, 이 상태에서 상기 층 상에 배향 기판 (3) 을 접촉시켜 상기 층의 액정성 화합물을 배향시킨다. 또는, 예를 들어 액정성 화합물 함유층 (2a) 을 배향 기판 (3) 에 접촉시키고, 이 상태에서 상기 액정 온도 이상으로 가열하여 액정 상태 또는 액화 상태의 층 (2b) 으로 해도 된다. 액정 온도범위에 대해서는 상기와 같다. 또한, 도 1a 에서는, 액정성 화합물 함유층 (2a) 을 고체로서 형성하는 경우를 나타냈지만, 이에 한정되지 않고, 처음부터 상기 층을 액정 상태 또는 액화 상태로 형성하면 후에 가열하는 공정을 생략할 수 있기 때문에 바람직하다. 예를 들어, 상기 액정성 화합물의 용융액을 도포한 후에 바로 배향 기판을 접촉시키거나, 또는 상기 액정성 화합물 용액을 도포하고, 상기 액정 온도 이상의 온도에서 건조시킨 후에 바로 배향 기판을 접촉시키면 된다.

<48> 배향 기판 (3) 을 액정성 화합물 함유층 (2b) 에 접촉시키는 시간은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 10 ~ 120 초, 바람직하게는 30 ~ 60 초이다. 배향 기판 (3) 의 접촉 방향도 특별히 한정되지 않으며, 목적에 따라 적당히 설정하면 된다. 예를 들어, 투명 기재 (1) 및 배향 기판 (3) 이 모두 일축 연신 고분자 필름이고, 상기 액정성 화합물이 네마틱 액정성 화합물인 경우, 적절한 광학 보상 기능을 획득하기 위해, 투명 기재 (1) 와 배향 기판 (3) 의 광축을 적당한 각도로 교차시키는 것이 바람직하다.

<49> 그리고, 상기 액정성 화합물 함유층에 있어서의 액정성 화합물의 상기 배향 상태를 고정화하여 광학적 이방성층을 형성한다. 상기 액정성 화합물이 액정 프리폴리머 및 액정 모노머 중 하나 이상을 함유하는 경우, 상기 배향 상태의 고정화는 상기 액정성 화합물을 광중합하는 방법으로 실시되는 것이 바람직하다. 이 경우의 조사광은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 자외선이 바람직하고, 상기자외선의 파장이 보다 바람직하게는 200 ~ 400 nm 이다. 상기 조사광의 광 강도, 조사 시간 및 적산 광량은 상기 배향 상태의 고정화가 충분히 실시되는 정도라면 특별히 한정되지 않는다. 또, 상기 조사광의 조사 방향도 상기 액정성 화합물 함유층에 대한 조사를 방해하지 않는 한 특별히 한정되지 않아, 투명 기재측이나 배향 기판측 어느 쪽으로부터 조사해도 된다.

<50> 또, 상기 액정성 화합물이 액정 폴리머인 경우, 상기 배향 상태의 고정화는 상기 액정성 화합물 함유층을 그 액정 온도 미만으로 냉각시키는 방법으로 실시되는 것이 바람직하다. 냉각 방법은 특별히 한정되지 않아 단지 실온 조건 하에서 방치해도 되고, 적절한 냉각기를 사용해서 급랭시켜도 된다.

<51> 그리고, 도 1c 에 나타내는 바와 같이, 배향 기판 (3) 을 제거하여 투명 기재 (1) 와 광학적 이방성층 (2c) 으로 이루어지는 위상차판 (4) 를 제조한다.

<52> 이상과 같이 하여 본 발명의 제조방법을 실시할 수 있지만, 이것은 본 발명의 일 실시형태에 지나지 않아 본 발명의 주지를 이탈하지 않는 범위 내에서 모든 변경이 가능하며, 예를 들어 상기 공정 (1) ~ (4) 이외의 공정을 적당히 포함하고 있어도 된다.

<53> 또한, 상기 액정성 화합물을 광중합하는 경우, 종래법에서는 질소 퍼지 분위기 하 등의 환경에서 실시하는 경우가 많았다. 이것은, 광중합 대부분이 소위 라디칼 중합이며, 대기 중의 산소에 의해 중합 (경화) 이 저해되어 광학적 이방성층의 경도나 내구성 등이 불충분해지는 경우가 있기 때문이다. 그러나, 본 발명의 제조방법으로 광중합을 실시하는 경우, 상기 액정성 화합물 함유층이 상기 투명 기재 및 상기 배향 기판 사이에 협지된 상태에서 광조사하면, 필연적으로 상기 액정성 화합물이 대기와 접촉하기 어려운 상태에서 광중합하게 된다. 이와 같이 하면, 질소 퍼지 등을 실시하지 않더라도 경도나 내구성 등이 충분한 위상차판을 획득하기 쉬워지기 때문에, 위상차판의 제조 효율이 더욱 향상된다는 이점도 있다.

<54> 다음으로, 본 발명의 제조방법의 또 다른 실시형태에 대하여 설명한다. 단, 이것도 예시에 지나지 않아, 본 발명은 이 실시형태에 한정되지는 않는다.

<55> 본 발명의 제조방법은 산업적 스케일에서의 제조에 있어서 한층 더 제조 효율을 향상시키고자 하는 등의 관점에서, 상기 투명 기재가 띠 형상의 투명 기재이고, 이것을 연속적으로 송출시키면서 상기 공정 (1) ~ (4) 를 연속적으로 실시하는 것이 바람직하다. 그리고, 상기 배향 기판이 띠 형상의 배향 기판이고, 이것을 연속적으로 송출시키면서 상기 공정 (2) ~ (4) 를 연속적으로 실시하는 것이 바람직하다. 이 때, 상기 투명 기재 및 상기 배향 기판 중 하나 이상을 롤러를 사용하여 송출시키는 것이 보다 바람직하다. 그리고, 상기 위상차판을 권취하는 공정 (5) 을 추가로 포함하는 것이 보다 바람직하다. 이러한 제조방법의 구체적인 실시방

법은 특별히 한정되지 않아, 종래 공지된 소위 롤 투 롤 (roll-to-roll) 프로세스 등을 적당히 응용하여 실시할 수 있는데, 예를 들어 이하에 설명하는 것과 같은 방법이 있다.

<56> 도 2 에 상기 본 발명의 제조방법을 실시하기 위한 장치의 일례의 개략도를 나타낸다. 단, 본 도면은 예시에 지나지 않아 본 발명을 전혀 한정하지 않는다. 도시하는 바와 같이, 이 장치는 롤러 (5 ~ 12), 투명 기재 공급롤 (13), 액정성 화합물 용액 도포장치 (14), 건조 장치 (15), 배향 기관 공급롤 (16), 가열 장치 (17), 액정 배향 고정화 장치 (18), 배향기관 권취장치 (19) 및 위상차판 권취장치 (20) 를 주요 구성 요소로 한다. 롤러 (5 ~ 12) 중, 5, 9 및 10 은 가이드 롤, 6 은 도포 롤, 7 및 8 은 대향하는 한 쌍의 라미네이터 롤이고, 11 및 12 는 대향하는 한 쌍의 롤러이다. 롤러 (5 ~ 12) 의 재질은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 스테인리스 등의 금속, 고무, 실리콘 등을 적당히 사용할 수 있다. 롤러 (5 ~ 12) 의 표면은 가능한 한 평활한 것이 바람직하고, 또 필요에 따라 롤러 (5 ~ 12) 를 온도제어장치에 접속하여 온도를 가변으로 해도 된다. 액정성 화합물 용액 도포장치 (14) 는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 코터 등의 도포 수단을 구비하는 장치를 사용할 수 있다. 상기 코터도 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 사용하는 액정성 화합물 용액의 물성 등을 고려하여, 그라비아, 와이어 바, 다이 등의 코터를 적당히 사용할 수 있다. 액정 배향 고정화 장치 (18) 는, 예를 들어 사용하는 액정성 화합물의 종류에 따라 냉각 장치 또는 광조사 장치 등을 적당히 사용할 수 있다. 액정성 화합물의 종류와 배향 상태 고정화 방법의 관계에 대해서는 상기한 바와 같다. 상기 광조사 장치의 광원은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 공지된 자외선 램프 등을 적당히 사용할 수 있다. 투명 기재 공급롤 (13) 및 배향 기관 공급롤 (16) 은, 각각 띠 형상의 투명 기재 (21) 및 띠 형상의 배향 기관 (22) 이 롤 형상에 권취되어, 롤러 (5 ~ 12) 에 의해 투명 기재 (21) 및 배향 기관 (22) 을 연속적으로 송출시킬 수 있도록 배치되어 있다. 도면의 화살표는 투명 기재 (21) 및 배향 기관 (22) 이 송출되는 방향을 나타낸다.

<57> 도 2 의 장치를 사용한 위상차판의 제조방법은, 예를 들어 이하와 같이 하여 실시할 수 있다. 즉, 우선 투명 기재 공급롤 (13) 로부터 투명 기재 (21) 를 송출시키고, 송출된 투명 기재 (21) 는 가이드 롤 (5) 을 거쳐 도포 롤 (6) 과 액정성 화합물 용액 도포장치 (14) 사이를 통과한다. 그리고, 여기에서, 액정성 화합물 용액 도포장치 (14) 에 의해 투명 기재 (21) 상면에 액정성 화합물 용액을 도포한다. 또한, 도포한 액정성 화합물 용액을 건조 장치 (15) 에 의해 건조시켜 투명 기재 (21) 상면에 액정성 화합물 함유층을 형성한다. 이것과, 배향 기관 공급롤 (16) 로부터 송출된 배향 기관 (22) 을 라미네이터 롤 (7 및 8) 의 사이에 두어, 투명 기재 (21) 상면 (상기 액정성 화합물 함유층 도포면) 과 배향 기관 (22) 을 밀착시킨다. 이 때의 상기 액정성 화합물 함유층의 상태는 특별히 한정되지 않지만, 액화 상태 (등방 상태) 또는 액정 상태가 배향 기관 (22) 과 밀착시키기 쉬워 바람직하다. 상기 액정성 화합물 함유층을 형성한 후, 배향 기관 (22) 과의 밀착성을 더욱 높이기 위해 점성을 제어해도 되며, 이 제어 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 적외선 히터 (미도시) 를 사용하는 방법이나 온풍을 맞게 하는 방법 등의 공지된 방법을 적당히 사용할 수 있다. 다음으로, 상기 액정성 화합물 함유층을 사이에 두고 배향 기관 (22) 을 밀착시킨 투명 기재 (21) 를 더욱 송출시켜 가열 장치 (17) 내부를 통과시키고, 여기에서 가열하여 상기 액정성 화합물 함유층을 액화시키며, 더욱 송출시켜 액정 배향 고정화 장치 (18) 내부를 통과시킨다. 가열 장치 (17) 내부에서의 가열 온도는 특별히 한정되지 않아, 상기 액정성 화합물의 종류 등에 따라 적당히 선택하면 된다. 이 동안에 상기 액정성 화합물을 배향시키고, 또한 액정 배향 고정화 장치 (18) 내부에서 그 배향 상태를 고정화시켜서 광학적 이방성층을 형성시킨다. 배향 상태 고정화 방법은, 상기한 바와 같이 액정성 화합물의 종류에 따라 달라, 액정 폴리머 (비광반응성 화합물) 인 경우에는, 냉각에 의해 상기 액정성 화합물의 배향 상태를 유지한 채 고체화 (유리화) 시키는 방법을 사용할 수 있다. 이 냉각 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 냉풍 등에 의해 급랭시키는 방법이나, 단지 실온 환경 하에서 노출시키는 방법 등이 있다. 액정 모노머 또는 액정 프리폴리머 (광반응성 화합물) 인 경우에는, 광중합 (광경화) 에 의해 상태를 고정화시킬 수 있다. 광의 조사량은 특별히 한정되지 않아, 상기 액정성 화합물을 충분히 경화시킬 수 있는 양이면 된다. 또한, 이 광중합은 상기 기술한 바와 같이, 질소 퍼지 등을 실시하지 않더라도 경도나 내구성 등이 충분한 위상차판이 획득되기 쉽기 때문에 효율적이다. 그리고, 상기 광학적 이방성층이 형성된 투명 기재 (21) 가 액정 배향 고정화 장치 (18) 를 통과한 후, 이것을 더욱 송출시켜 가이드 롤 (9), 이어서 가이드 롤 (10) 을 경유하여 롤러 (11 및 12) 사이를 통과시킨다. 이 통과시에 배향기관 권취장치 (19) 에 의해 투명 기재 (21) 로부터 배향 기관 (22) 을 박리 제거하여 목적하는 위상차판 (23) 으로 하고, 그것을 추가로 위상차판 권취장치 (20) 에 의해 권취한다. 이상과 같이 하여, 도 2 의 장치를 사용한 위상차판의 제조방법을 실시할 수 있다.

<58> 상기 실시형태에 의하면, 투명 기재를 송출시키는 공정으로부터 완성된 위상차판의 권취 공정까지를 일관해서 연속적으로 실시함으로써, 위상차판의 제조 효율이 높아 대량 생산이 가능하다. 또한, 각 공정을 별개로 비

연속적으로 실시하는 경우와 비교하면, 제조 도중의 물품의 보존이나 작업 공정의 증가에 따른 주름의 발생이나 먼지의 부착을 방지하기 쉽다는 이점도 있다.

<59> 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 위상차판은, 박형이고 외관 결점이 없으며 고기능이다. 그 사용 방법은 특별히 한정되지 않아, 각종 광학 소자나 액정표시소자 등에 널리 사용할 수 있다.

<60> 본 발명의 광학 소자는 본 발명의 위상차판과 편광자를 포함하는 광학 소자로서, 추가로 투명 보호필름을 포함하며, 상기 투명 보호필름이 상기 위상차판과 상기 편광자 사이에 배치되어 있는 것이 바람직하다. 예를 들어, 편광자에 투명 보호필름이 적층된 편광판에 추가로 본 발명의 위상차판을 적층시켜 본 발명의 광학 소자로 할 수 있다. 또, 본 발명의 광학 소자는 이들 편광자나 투명 보호필름 이외의 임의의 구성 요소를 적당히 포함하고 있어도 된다. 이하에서, 본 발명의 광학 소자의 각 구성 요소에 대하여 더욱 구체적으로 설명한다.

<61> 상기 편광자로는 특별히 한정되지 않지만, 연신 필름이 양호한 광학 특성을 획득하기 쉽기 때문에 바람직하다. 예를 들어, 종래 공지된 방법에 따라, 각종 필름에 요오드나 2 색성 염료 등의 2 색성 물질을 흡착시켜 염색하고, 가교, 연신, 건조시켜 조제한 것 등을 사용할 수 있다. 이 중에서도, 자연광을 입사시키면 직선 편광을 투과시키는 필름이 바람직하고, 광 투과율이나 편광도가 우수한 것이 바람직하다. 상기 2 색성 물질을 흡착시키는 각종 필름으로는, 예를 들어 폴리비닐알코올(PVA) 계 필름, 부분 포르말화 PVA 계 필름, 에틸렌·아세트산비닐 공중합체계 부분 비누화 필름, 셀룰로오스계 필름 등의 친수성 고분자 필름 등을 들 수 있으며, 이들 외에도, 예를 들어 PVA의 탈수 처리물이나 폴리염화비닐의 탈염산 처리물 등의 폴리엔 배향 필름 등도 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 폴리비닐알코올계 편광 필름이 양호한 광학 특성을 획득하기 쉽기 때문에 바람직하다. 또, 상기 편광자의 두께는, 예를 들어 1 ~ 80  $\mu\text{m}$ 의 범위이지만, 이것에 한정되지는 않는다.

<62> 상기 투명 보호필름으로는 특별히 한정되지 않아 종래 공지된 투명 필름을 사용할 수 있는데, 예를 들어 투명성, 기계적 강도, 열 안정성, 수분 차단성, 등방성 등이 우수한 것이 바람직하다. 이러한 투명 보호필름의 재질의 구체예로는, 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르계 폴리머, 디아세틸셀룰로오스, 트리아세틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스계 폴리머, 폴리메틸메타크릴레이트 등의 아크릴계 폴리머, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴·스티렌 공중합체(AS 수지) 등의 스티렌계 폴리머, 비스페놀 A·탄산 공중합체 등의 폴리카보네이트계 폴리머, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌·프로필렌 공중합체 등의 직쇄 또는 분지상 폴리올레핀, 폴리노르보르넨 등의 시클로 구조를 포함하는 폴리올레핀, 염화비닐계 폴리머, 나일론, 방향족 폴리아미드 등의 아미드계 폴리머, 이미드계 폴리머, 술폰계 폴리머, 폴리에테르술폰계 폴리머, 폴리에테르에테르케톤계 폴리머, 폴리페닐렌술폰계 폴리머, 비닐알코올계 폴리머, 염화비닐리덴계 폴리머, 비닐부티랄계 폴리머, 알릴레이트계 폴리머, 폴리옥시메틸렌계 폴리머 및 에폭시계 폴리머 등을 들 수 있으며, 또한, 아크릴계, 우레탄계, 아크릴우레탄계, 에폭시계, 실리콘계 등의 열경화형 수지 또는 자외선 경화형 수지 등도 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 2 종류 이상 병용해도 된다. 이 중에서도, 편광 특성이나 내구성의 점에서, 표면을 알칼리 등으로 비누화 처리한 TAC 필름이 바람직하다. 이 밖에, 상기 일본국 공개특허공보 제2001-343529호(WO01/37007)에 기재된 폴리머 필름 등도 바람직하게 사용할 수 있다.

<63> 또, 상기 투명 보호필름은, 예를 들어 착색이 없는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 필름 두께 방향의 위상차값(Rth)이 -90 nm ~ +75 nm의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 -80 nm ~ +60 nm이며, 특히 바람직하게는 -70 nm ~ +45 nm의 범위이다. 상기 위상차값이 -90 nm ~ +75 nm의 범위이면, 보호 필름에 기인하는 착색(광학적인 착색)을 충분히 해소할 수 있다. 단, 이 경우의 Rth는 하기 식(V)로 나타나는 것으로 한다. 또한, 하기 식에 있어서, nx, ny 및 nz의 정의는 상기 식(I) ~ (IV)와 동일하며, d는 상기 투명 보호필름의 막 두께를 나타낸다.

<64> 
$$R_{th} = [\{(nx + ny)/2\} - nz] \cdot d \quad (V)$$

<65> 상기 투명 보호필름의 두께는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 위상차나 보호 강도 등에 따라 적당히 결정할 수 있지만, 통상적으로 500  $\mu\text{m}$  이하이고, 바람직하게는 5 ~ 300  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 5 ~ 150  $\mu\text{m}$ 의 범위이다.

<66> 상기 투명 보호필름은, 예를 들어 편광자에 상기 각종 투명 수지를 도포하는 방법, 상기 편광자에 상기 투명 수지계 필름을 적층하는 방법 등의 종래 공지된 방법에 따라 적절히 형성할 수 있으며, 또한 시판품을 사용할 수도 있다. 또, 본 발명의 위상차판에 있어서의 투명 기재가 상기 투명 보호필름을 겸해도 된다.

- <67> 또, 상기 투명 보호필름은 추가로, 예를 들어 하드코트 처리, 반사 방지 처리, 스티킹의 방지나 확산, 안티글레이어 등을 목적으로 한 처리 등이 실시된 것이어도 된다. 상기 하드코트 처리란, 표면에 흠집이 나는 것을 방지하는 것 등을 목적으로 하고, 예를 들어 상기 투명 보호필름의 표면에 경화형 수지로 구성되는 경도나 미끄러짐성이 우수한 경화 피막을 형성하는 처리이다. 상기 경화형 수지로는, 예를 들어 실리콘계, 우레탄계, 아크릴계, 에폭시계 등의 자외선 경화형 수지 등을 사용할 수 있으며, 상기 처리는 종래 공지된 방법에 따라 실시할 수 있다. 스티킹의 방지는 인접하는 층과의 밀착 방지를 목적으로 한다. 상기 반사 방지 처리란 편광판 표면에서의 외광의 반사 방지를 목적으로 하고, 종래 공지된 반사 방지층 등의 형성에 따라 실시할 수 있다.
- <68> 상기 안티글레이어 처리란 외광이 반사되는 것으로 인한 투과광의 시인 방해를 방지하는 것 등을 목적으로 하고, 예를 들어 종래 공지된 방법에 따라 상기 투명 보호 필름의 표면에 미세한 요철 구조를 형성함으로써 실시할 수 있다. 이러한 요철 구조의 형성 방법으로는, 예를 들어 샌드블라스트법이나 엠보싱 가공 등에 의한 조면화 방식이나, 상기 기술한 바와 같은 투명 수지에 투명 미립자를 배합하여 상기 투명 보호필름을 형성하는 방식을 들 수 있다.
- <69> 상기 투명 미립자로는, 예를 들어 실리카, 알루미늄, 이산화티탄, 지르코니아, 산화주석, 산화인듐, 산화카드뮴, 산화안티몬 등을 들 수 있으며, 이 밖에도 도전성을 갖는 무기계 미립자나, 가교 또는 미가교의 폴리머 입상물 등으로 구성되는 유기계 미립자 등을 사용할 수도 있다. 상기 투명 미립자의 평균 입경은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어  $0.5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$  의 범위이다. 또, 상기 투명 미립자의 배합 비율은 특별히 한정되지 않고, 일반적으로 상기 기술한 바와 같은 투명 수지 100 질량부 당 2 ~ 70 질량부의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 ~ 50 질량부의 범위이다.
- <70> 상기 투명 미립자를 배합한 안티글레이어층은, 예를 들어 투명 보호필름 그 자체로서 사용할 수도 있고, 또 투명 보호필름 표면에 도공층 등으로서 형성되어도 된다. 또한, 상기 안티글레이어층은 투과광을 확산시켜 시각을 확대하기 위한 확산층 (시각 보상기능 등) 을 겸하는 것이어도 된다.
- <71> 또한, 상기 반사 방지층, 스티킹 방지층, 확산층, 안티글레이어층 등은 상기 투명 보호필름과는 별개로, 예를 들어 이들 층을 형성한 시트 등으로 구성되는 광학층으로서 편광판에 적층해도 된다.
- <72> 또, 상기 편광판은 추가로 그 밖의 광학층, 예를 들어 반사판, 반투과 반사판, 휘도 향상 필름 등, 액정표시장치 등의 형성에 사용되는 종래 공지된 각종 광학층을 포함하고 있어도 된다. 이들 광학층은 1 종류여도 되고, 2 종류 이상을 병용해도 되며, 또 1 층이어도 되고, 2 층 이상을 적층해도 된다. 이하에, 이러한 일체형 편광판에 대하여 설명한다.
- <73> 우선, 반사형 편광판 또는 반투과 반사형 편광판의 일례에 대하여 설명한다. 상기 반사형 편광판은 상기 편광자 및 투명 보호필름에 추가로 반사판이 적층되어 있고, 상기 반투과 반사형 편광판은 상기 편광자 및 투명 보호필름에 추가로 반투과 반사판이 각각 적층되어 있다.
- <74> 상기 반사형 편광판은, 예를 들어 액정 셀의 뒤쪽에 배치되어, 시인측 (표시측) 으로부터의 입사광을 반사시켜 표시하는 타입의 액정표시장치 (반사형 액정표시장치) 등에 사용할 수 있다. 이러한 반사형 편광판은, 예를 들어 백라이트 등의 광원의 내장을 생략할 수 있기 때문에, 액정표시장치의 박형화를 가능하게 하는 등의 이점을 갖는다.
- <75> 상기 반사형 편광판은, 예를 들어 탄성물을 나타내는 편광판의 한면에 금속 등으로 구성되는 반사판을 형성하는 방법 등, 종래 공지된 방법에 따라 제작할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 상기 편광판에서의 투명 보호필름의 한면 (노출면) 을 필요에 따라 매트 처리하고, 상기 면에 알루미늄 등의 반사성 금속으로 이루어지는 금속박이나 증착막을 반사판으로서 형성한 반사형 편광판 등을 들 수 있다.
- <76> 또, 상기한 바와 같이 각종 투명 수지에 미립자를 함유시켜 표면을 미세 요철 구조로 한 투명 보호필름 상에, 그 미세 요철 구조를 반영시킨 반사판을 형성시킨 반사형 편광판 등도 들 수 있다. 이 표면이 미세 요철 구조인 반사판은, 예를 들어 입사광을 난반사에 의해 확산시켜 지향성이나 번쩍거림을 방지하고, 명암의 편차를 억제할 수 있다는 이점을 갖는다. 이러한 반사판은, 예를 들어 상기 투명 보호필름의 요철 표면에 진공증착 방식, 이온플레이팅 방식, 스퍼터링 방식 등의 증착 방식이나 도금 방식 등 종래 공지된 방법에 따라 직접 상기 금속박이나 금속 증착막으로서 형성할 수 있다.
- <77> 또, 상기한 바와 같이 편광판의 투명 보호필름에 상기 반사판을 직접 형성하는 방식을 대신하여, 반사판으로서,

상기 투명 보호필름과 같은 적당한 필름에 반사층을 형성한 반사 시트 등을 사용해도 된다. 상기 반사판에 있어서의 상기 반사층은 통상적으로 금속으로 구성되기 때문에, 예를 들어 산화에 의한 반사율의 저하 방지, 나아가서는 초기 반사율의 장기 지속이나, 투명 보호필름의 별도의 형성을 회피한다는 점 등으로부터, 이 사용 형태는 상기 반사층의 반사면이 상기 필름이나 편광판 등으로 피복된 상태인 것이 바람직하다.

<78> 한편, 상기 반투과형 편광판은, 상기 반사형 편광판에 있어서 반사판을 대신하여 반투과형 반사판을 갖는 것이다. 상기 반투과형 반사판으로는, 예를 들어 반사층에서 광을 반사시키고, 또한 광을 투과시키는 하프 미러 등을 들 수 있다.

<79> 상기 반투과형 편광판은, 예를 들어 액정 셀의 뒤쪽에 형성되어, 액정표시장치 등을 비교적 밝은 분위기에서 사용하는 경우에는 시인측(표시측)으로부터의 입사광을 반사시켜 화상을 표시하고, 비교적 어두운 분위기에서는 반투과형 편광판의 백사이드에 내장되어 있는 백라이트 등의 내장 광원을 사용하여 화상을 표시하는 타입의 액정표시장치 등에 사용할 수 있다. 즉, 상기 반투과형 편광판은 밝은 분위기 하에서는 백라이트 등의 광원에 사용하는 에너지를 절약할 수 있으며, 한편 비교적 어두운 분위기 하에서도, 상기 내장 광원을 이용하여 사용할 수 있는 타입의 액정표시장치 등의 형성에 유용하다.

<80> 다음으로, 상기 편광자 및 투명 보호필름에 추가로 휘도 향상 필름이 적층된 편광판의 일례를 설명한다.

<81> 상기 휘도 향상 필름으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 유전체의 다층 박막이나 굴절률 이방성이 상이한 박막 필름의 다층 적층체와 같은, 소정 편광축의 직선 편광을 투과하고, 다른 광은 반사시키는 특성을 나타내는 것 등을 사용할 수 있다. 이러한 휘도 향상 필름으로는, 예를 들어 3M 사 제조의 상품명 「D-BEF」 등을 들 수 있다. 또, 콜레스테릭 액정층, 특히 콜레스테릭 액정 폴리머의 배향 필름이나, 그 배향 액정층을 필름 기재 상에 지지한 것 등을 사용할 수 있다. 이들은 좌우 일방의 원 편광을 반사시키고, 다른 광은 투과하는 특성을 나타내는 것이며, 예를 들어 닛토덴코사 제조의 상품명 「PCF350」, Merck 사 제조의 상품명 「Transmax」 등을 들 수 있다.

<82> 본 발명의 광학 소자는 각 구성 요소(위상차판, 편광자, 투명 보호필름 등)를 단순히 적층시키기만 한 것이어도 되는데, 예를 들어 접착층을 추가로 포함하여, 상기 구성 요소의 전부 또는 일부가 상기 접착층을 사이에 두고 적층되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 광학 소자의 제조방법은 특별히 한정되지 않아 종래 공지된 방법에 따라 제조할 수 있는데, 예를 들어 각 구성 요소에 접착제나 접착체 등을 도포하여 접착층을 형성하고, 이것을 사이에 두고 상기 각 구성 요소끼리 접착시키는 방법 등에 따라 제조할 수 있다. 예를 들어, 우선 본 발명의 위상차판, 및 투명 보호필름이 접착된 편광자를 준비하고, 다음으로 상기 위상차판 또는 상기 투명 보호필름 중 어느 하나의 면에 접착제를 도포하며, 추가로 상기 투명 보호필름 상에 상기 위상차판을 부착하여 목적하는 광학 소자를 제조할 수 있다. 상기 접착제나 접착체 등의 종류는 특별히 한정되지 않아, 상기 각 구성 요소의 재질 등에 따라 적당히 결정할 수 있는데, 예를 들어 아크릴계, 비닐알코올계, 실리콘계, 폴리에스테르계, 폴리우레탄계, 폴리에테르계 등의 폴리머계 접착제나 고무계 접착체 등을 들 수 있다. 또한, 본 발명에서는 「접착제」와 「점착제」로 명확하게 구분되어 있지 않지만, 접착제 중에서 피접착물 끼리의 박리나 재접착이 비교적 용이한 것을 「점착제」라고 한다. 상기한 바와 같은 점착제나 접착체 등은, 예를 들어 습도나 열의 영향에 의해서도 잘 박리되지 않고, 광 투과율이나 편광도도 우수하다. 구체적으로는, 상기 편광자가 PVA 계 필름인 경우, 예를 들어 접착 처리의 안정성 등의 점에서, PVA 계 접착제가 바람직하다. 이들 접착제나 점착제는, 예를 들어 그대로 편광자나 투명 보호필름의 표면에 도포해도 되고, 상기 점착제나 점착체로 구성된 테이프나 시트와 같은 층을 상기 표면에 배치해도 된다. 또, 예를 들어 수용액으로서 조제한 경우, 필요에 따라 다른 첨가제나, 산 등의 촉매를 배합해도 된다. 또한, 상기 점착제를 도포하는 경우에는, 예를 들어 상기 점착제 수용액에 추가로 다른 첨가제나, 산 등의 촉매를 배합해도 된다. 이러한 점착층의 두께는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 1 nm ~ 500 nm 이고, 바람직하게는 10 nm ~ 300 nm 이며, 보다 바람직하게는 20 nm ~ 100 nm 이다.

<83> 이상과 같은 본 발명의 광학 소자를 형성하는 편광자, 투명 보호필름, 광학층, 점착제층 등의 각 층은, 예를 들어 살리실산 에스테르계 화합물, 벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물, 니켈 착염계 화합물 등의 자외선 흡수제로 적당히 처리함으로써 자외선 흡수능을 갖게 한 것이어도 된다.

<84> 본 발명의 광학 소자는, 예를 들어 액정표시장치 등의 제조과정에 있어서, 액정 셀 표면 등에 각 구성 요소를 순차적으로 별개로 적층하는 방식에 의해서도 제조할 수 있다. 그러나, 미리 상기 각 구성 요소를 적층하여 본 발명의 광학 소자로 한 후에 액정표시장치 등의 제조에 제공하는 편이, 예를 들어 품질의 안정성이나 조립 작업성 등이 우수하며, 액정표시장치 등의 제조 효율을 향상시킬 수 있다는 이점이 있기 때문에 바람직하다.

- <85> 본 발명의 광학 소자는, 예를 들어 액정 셀 등의 다른 부재에 대한 적층이 용이해진다는 점에서, 그 외측의 한 면 또는 양면에 상기한 바와 같은 점착제층이나 점착제층을 추가로 갖고 있는 것이 바람직하다. 상기 점착제층 등은, 예를 들어 단층체이어도 되고, 적층체이어도 된다. 상기 적층체로는, 예를 들어 상이한 조성이나 상이한 종류의 단일층을 조합한 적층체를 사용할 수도 있다. 또, 상기 광학 소자의 양면에 배치하는 경우에는, 예를 들어 각각 동일한 점착제층이어어도 되고, 상이한 조성이나 상이한 종류의 점착제층이어어도 된다.
- 이와 같이 상기 광학 소자에 형성한 점착제층 등의 표면이 노출되는 경우에는, 상기 점착층 등을 실용에 제 공하기까지, 오염 방지 등을 목적으로 하여 세퍼레이터에 의해 상기 표면을 커버하는 것이 바람직하다. 이 세퍼레이터는 적당한 필름에, 필요에 따라 실리콘계, 장쇄 알킬계, 불소계, 황화 폴리브덴 등의 박리제에 의한 박리 코트를 형성하는 방법 등에 따라 형성할 수 있다. 상기 필름의 재질은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 상기 투명 보호필름과 동일한 것을 사용할 수 있다.
- <86> 본 발명의 광학 소자의 사용 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 액정 셀 표면에 배치하는 등, 각종 화상 표시장치에 대한 사용에 적합하다.
- <87> 다음으로, 본 발명의 화상표시장치에 대하여 설명한다. 본 발명의 화상표시장치는, 본 발명의 위상차판 또는 상기 본 발명의 광학 소자를 포함하는 화상표시장치이다. 이 이외에는, 본 발명의 화상표시장치는 특별히 한정되지 않아, 그 제조방법, 구조, 사용 방법 등은 임의이며, 종래 공지된 형태를 적당히 적용할 수 있다.
- <88> 본 발명의 화상표시장치의 종류는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 액정표시장치가 바람직하다. 예를 들어, 본 발명의 위상차판이나 광학 소자를 액정 셀의 한쪽 또는 양쪽에 배치하여 액정 패널로 하고, 반사형이나 반투과형 또는 투과·반사 양용형 등의 액정표시장치에 사용할 수 있다. 상기 액정표시장치를 형성하는 상기 액정 셀의 종류는 임의로 선택할 수 있으며, 예를 들어 박막 트랜지스터형으로 대표되는 액티브 매트릭스 구동형, 트위스트 네마틱형이나 슈퍼 트위스트 네마틱형으로 대표되는 단순 매트릭스 구동형 등, 여러 가지 타입의 액정 셀을 사용할 수 있다.
- <89> 상기 액정 셀은 통상적으로 대향하는 액정 셀 기관의 틈새에 액정이 주입된 구조로서, 상기 액정 셀 기관으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 유리 기관이나 플라스틱 기관을 사용할 수 있다. 또한, 상기 플라스틱 기관의 재질로는 특별히 한정되지 않아, 종래 공지된 재료를 들 수 있다.
- <90> 또, 본 발명의 광학 소자는 액정 셀의 한면에 형성해도 되고 양면에 형성해도 되며, 액정 셀의 양면에 상기 광학 소자 등의 부재를 형성하는 경우, 이들은 동일한 종류의 것이어도 되고, 상이해도 된다. 또한, 액정표시장치의 형성시에는, 예를 들어 프리즘 어레이 시트나 렌즈 어레이 시트, 광 확산판이나 백라이트 등의 적당한 부품을 적당한 위치에 1 층 또는 2 층 이상 배치할 수 있다.
- <91> 본 발명의 액정표시장치에 있어서의 액정 패널의 구조는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 액정 셀, 본 발명의 위상차판, 편광자 및 투명 보호필름을 포함하며, 상기 액정 셀의 일방의 면에 상기 위상차판, 상기 편광자 및 상기 투명 보호필름이 이 순서로 적층되어 있는 것이 바람직하다. 또, 상기 본 발명의 위상차판의 배치는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 상기 광학적 이방성층이 상기 액정 셀을 향하고 있고, 상기 투명 기재층이 상기 편광자를 향하고 있는 배치를 들 수 있다.
- <92> 본 발명의 액정표시장치가 추가로 광원을 포함하는 경우, 그 광원은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 광의 에너지를 유효하게 사용할 수 있다는 점에서, 예를 들어 편광을 출사하는 평면 광원인 것이 바람직하다.
- <93> 또한, 본 발명의 화상표시장치는 상기 기술한 바와 같은 액정표시장치에 한정되지는 않고, 예를 들어 유기 일렉트로루미네선스 (EL) 디스플레이, 플라즈마 디스플레이 (PD), FED (전계 방출 디스플레이 : Field Emission Display) 등의 자발광형 표시장치이어도 된다. 자발광형 플랫 디스플레이에 사용하는 경우에는, 예를 들어 본 발명의 위상차판의 광학적 이방성층의 면내 위상차 값을  $\lambda/4$  로 함으로써 원 편광을 획득할 수 있기 때문에, 반사 방지 필터로서 이용할 수 있다.
- <94> 이하에, 본 발명의 일렉트로루미네선스 (EL) 표시장치에 대하여 설명한다. 본 발명의 EL 표시장치는, 본 발명의 위상차판 또는 광학 소자를 갖는 표시장치로, 이 EL 표시장치는 유기 EL 표시장치 및 무기 EL 표시장치 중 어느 것이어도 된다.
- <95> 최근 EL 표시장치에 있어서도, 흑 표시 상태에 있을 때의 전극으로부터의 반사 방지로서, 예를 들어 편광자나

편광판 등의 광학 필름을  $\lambda/4$  판과 함께 사용하는 것이 제안되고 있다. 본 발명의 위상차판이나 광학 소자는 특히, EL 층으로부터 직선 편광, 원 편광 또는 타원 편광 중 어느 하나의 편광이 발광되어 있는 경우, 또는 정면 방향으로 자연광을 발광하고 있다 하더라도 경사 방향의 출사광이 부분 편광되어 있는 경우 등에 매우 유용하다.

<96> 우선, 일반적인 유기 EL 표시장치에 대하여 설명한다. 상기 유기 EL 표시장치는, 일반적으로 투명 기판 상에 투명 전극(양극), 유기 발광층 및 금속 전극(음극)이 이 순서로 적층된 발광체(유기 EL 발광체)를 포함한다. 상기 유기 발광층은 여러 가지 유기 박막의 적층체로서, 예를 들어 트리페닐아민 유도체 등으로 이루어지는 정공 주입층과 안트라센 등의 형광성 유기 고체로 이루어지는 발광층의 적층체 또는 이러한 발광층과 페릴렌 유도체 등으로 이루어지는 전자 주입층의 적층체나, 또 상기 정공 주입층, 발광층, 및 전자 주입층의 적층체 등, 여러 가지 조합을 들 수 있다.

<97> 이러한 유기 EL 표시장치의 발광 원리는 이하와 같다. 즉, 상기 양극과 음극에 전압을 인가함으로써, 상기 유기 발광층에 정공과 전자가 주입되고, 상기 정공과 전자가 재결합됨으로써 에너지가 발생한다. 그리고, 이 에너지에 의해 형광 물질이 여기되고, 상기 형광 물질이 기저 상태로 되돌아갈 때 광을 방산한다는 원리로 발광한다. 상기 정공과 전자의 재결합이라는 메카니즘은 일반적인 다이오드와 동일하고, 전류와 발광 강도는 인가 전압에 대해 정류성을 동반하는 강한 비선형성을 나타낸다.

<98> 상기 유기 EL 표시장치에 있어서는 상기 유기 발광층에서의 발광을 취출하기 위해, 적어도 일방의 전극이 투명해야 하기 때문에, 통상적으로 산화인듐주석(ITO) 등의 투명 도전체로 형성된 투명 전극이 양극으로서 사용된다. 한편, 전자 주입을 용이하게 하여 발광 효율을 높이려면, 음극에 일함수가 작은 물질을 사용하는 것이 중요하여, 통상적으로 Mg-Ag, Al-Li 등의 금속 전극이 사용된다.

<99> 이러한 구성의 유기 EL 장치에 있어서, 상기 유기 발광층은, 예를 들어 두께 10 nm 정도의 매우 얇은 막으로 형성되는 것이 바람직하다. 이것은 상기 유기 발광층에 있어서도, 투명 전극과 동일하게 광을 거의 완전하게 투과시키기 위해서이다. 그 결과, 비발광시에 투명 기판의 표면으로부터 입사되고, 상기 투명 전극과 유기 발광층을 투과하여 상기 금속 전극에서 반사된 광이, 다시 투명 기판의 표면층으로 나간다. 이 때문에, 외부로부터 시인했을 때, 유기 EL 표시장치의 표시면이 경면과 같이 보인다.

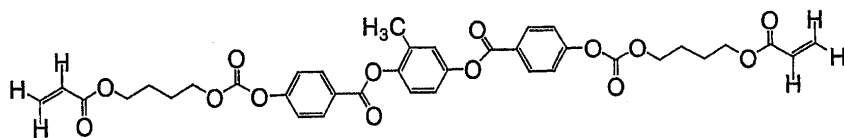
<100> 본 발명의 유기 EL 표시장치는, 예를 들어 상기 투명 전극의 표면에 본 발명의 위상차판 또는 광학 소자가 배치되는 것이 바람직하다. 이 구성을 가짐으로써, 외계의 반사를 억제하여 시인성의 향상이 가능하다는 등의 효과를 나타내는 유기 EL 표시장치가 된다. 예를 들어, 상기 위상차판 및 편광판을 포함하는 본 발명의 광학 소자는 외부로부터 입사되어 상기 금속 전극에서 반사되어 온 광을 편광시키는 작용을 갖기 때문에, 그 편광 작용에 의해 상기 금속 전극의 경면을 외부로부터 시인시키지 않는 등의 효과가 있다. 특히, 본 발명의 위상차판이  $1/4$  파장판이고, 또한 상기 편광판과 상기 위상차판의 편광 방향이 이루는 각을  $\pi/4$  로 조정하면, 상기 금속 전극의 경면을 완전히 차폐할 수 있다. 즉, 이 유기 EL 표시 장치에 입사되는 외부광은, 상기 편광판에 의해 직선 편광 성분만이 투과된다. 이 직선 편광은 상기 위상차판에 의해 일반적으로 타원 편광이 되지만, 특히 상기 위상차판이  $1/4$  파장판이고, 게다가 상기 각이  $\pi/4$  인 경우에는 원 편광이 된다.

<101> 이 원 편광은, 예를 들어 투명 기판, 투명 전극, 유기 박막을 투과하고, 금속 전극에서 반사되어 다시 유기 박막, 투명 전극, 투명 기판을 투과하며, 위상차판에서 다시 직선 편광이 된다. 그리고, 이 직선 편광은 상기 편광판의 편광 방향과 직교하고 있기 때문에, 상기 편광판을 투과할 수 없으며, 그 결과 상기한 바와 같이, 금속 전극의 경면을 완전히 차폐할 수 있다.

<102> 다음으로, 본 발명의 실시예에 대하여 설명한다. 그러나, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되지 않는다.

<103> (실시예 1)

<104> 이하와 같이 하여 위상차판을 제조하였다. 즉, 우선 하기 화학식 (1)로 나타나는 자외선 중합성 네마틱 액정성 화합물(BASF 사 제조 Paliocolor LC242 (상품명)) 1 g 과 광중합 개시제(치바스페셀티 케미컬사 제조 Irgacure907 (상품명)) 0.05 g 과 톨루엔을 첨가하고, 10 분간 교반하여 고형물을 완전히 용해시켜 액정성 화합물 용액("도공액 A"라고 함)을 조제하였다. 이 때, 톨루엔의 첨가량은 용질의 농도가 20 중량%가 되도록 조정하였다. 한편, 표면이 비누화 처리된 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 필름을 준비하고, 이것을 투명 기재로 하였다. 또한, 다른 1 장의 TAC 필름(후지샤신필름 주식회사 제조)을 준비하고, 이 한면을 러빙 처리하여 배향 기판으로 하였다.



(1)

<105>

<106>

상기 투명 기재 상에, 상기 도공액 A 를 바코터에 의해 도포하고, 이것을 120 ℃ 에서 2 분간 가열 건조시켜 액정성 화합물 함유층을 형성하였다. 이것을 실온으로 냉각시키고, 이 온도에서 상기 액정성 화합물 함유층 표면에 상기 배향 기관의 러빙면을 밀착시켰다. 이 밀착 상태를 유지한 채 150 ℃ 에서 2 분간 가열하고, 그 후에 실온 환경 하에서 방랭하고, 상기 액정성 화합물 함유층의 온도가 약 40 ℃ 가 될 때까지 냉각시켰다. 또한, 상기 액정성 화합물 함유층에 자외선을 적산 광량으로 200 mJ/cm<sup>2</sup> 조사하고, 상기 액정성 화합물을 중합시켜 광학적 이방성층을 형성하였다. 그리고, 상기 배향 기관을 박리 제거하여 목적하는 위상차판을 제조하였다.

<107>

(실시예 2)

<108>

이하와 같이 하여 위상차판을 제조하였다. 즉, 우선 실시예 1 과 동일하게 하여 도공액 A 를 조제하였다. 한편, 수분산형 폴리에스테르 수지 (토요보우 주식회사 제조, 상품명 MD-1245) 의 2 중량% 수용액을 조제하였다 ("도공액 B" 라고 함). 또한, 표면이 비누화 처리된 트리아세틸셀룰로오스 (TAC) 필름을 준비하고, 그 한면에 상기 도공액 B 를 바코터에 의해 도포하고, 120 ℃ 에서 3 분간 가열 건조시켜 광학적으로 등방인 폴리에스테르 수지층을 형성하여 투명 기재로 하였다. 그리고, 다른 1장의 TAC 필름 (후지샤신필름 주식회사 제조) 을 준비하고, 이 한면을 러빙 처리하여 배향 기관으로 하였다.

<109>

다음으로, 상기 투명 기재인 폴리에스테르 수지층 상에 상기 도공액 A 를 바코터에 의해 도포하고, 이것을 120 ℃ 에서 2 분간 가열 건조시켜 화합물 함유층을 형성하였다. 이것을 실온으로 냉각시키고, 그 온도에서 상기 액정성 화합물 함유층 표면에 상기 배향 기관의 러빙면을 밀착시켰다. 이 밀착 상태를 유지한 채 120 ℃ 에서 30 초간 가열하고, 그 후에 실온 환경 하에서 방랭하고, 상기 액정성 화합물 함유층의 온도가 약 40 ℃ 가 될 때까지 냉각시켰다. 또한, 상기 액정성 화합물 함유층에 자외선을 적산 광량으로 200 mJ/cm<sup>2</sup> 조사하고, 상기 액정성 화합물을 중합시켜 광학적 이방성층을 형성하였다. 그리고, 상기 배향 기관을 박리 제거하여 목적하는 위상차판을 제조하였다.

<110>

(실시예 3)

<111>

투명 기재로서 TAC 필름을 대신하여 유리판을 사용하는 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 위상차판을 제조하였다.

<112>

(실시예 4)

<113>

배향 기관으로서 러빙 처리한 TAC 필름을 대신하여 일축 연신된 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 필름을 사용하는 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 위상차판을 제조하였다.

<114>

(비교예 1)

<115>

이하와 같이 하여 위상차판을 제조하였다. 즉, 우선 실시예 1 및 2 와 동일하게 하여 도공액 A 를 조제하였다. 한편, 실시예 2 와 동일하게 하여 도공액 B 를 조제하였다. 또한, 유리 기판을 준비하고, 그 위에 상기 도공액 B 를 바코터에 의해 도포하고, 120 ℃ 에서 3 분간 건조시켰다. 또한, 그 위에 상기 도공액 A 를 바코터에 의해 도포하고, 이것을 120 ℃ 에서 2 분간 가열 건조시켜 액정성 화합물 함유층을 형성하였다. 그리고, 이것을 방랭하고, 상기 액정성 화합물 함유층에 자외선을 적산 광량으로 200 mJ/cm<sup>2</sup> 조사하고, 상기 액정성 화합물을 중합시켜 목적하는 위상차판을 제조하였다.

<116>

(액정 배향성의 평가)

<117>

실시예 1 ~ 4 및 비교예 1 의 각 위상차판에 대하여, 이하와 같이 하여 액정성 화합물의 배향 상태를 평가하였다. 즉, 우선 2 장의 편광판을 준비하고, 이들 사이에 평가 대상이 되는 위상차판을 두었다. 이 때, 상기 2 장의 편광판의 편광축이 서로 직교하도록 하였다. 다음으로, 일방의 편광판측으로부터 광을 조사하여, 그 광이 반대측으로부터 투과되는지 여부를 확인하였다. 또한, 상기 편광축을 직교 상태로 유지한 채 위상

차판만을 회전시켜 여러 각도에서 동일하게 광 투과성을 확인함으로써, 상기 액정성 화합물의 배향 상태를 평가하였다.

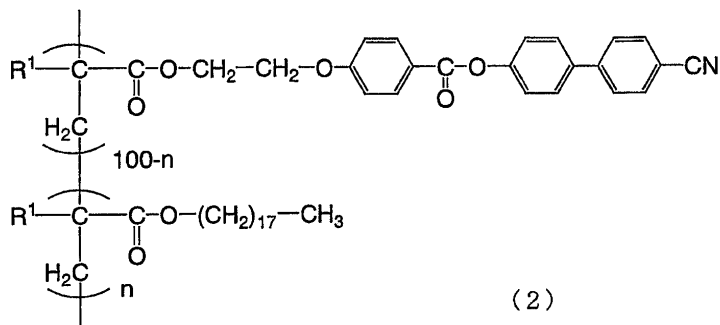
- <118> 상기 평가에 의하면, 실시예 1 ~ 4 의 각 위상차판은, 그 배향축이 상기 2 장의 편광판 중 어느 하나의 편광축과 45° 의 각도를 이룰 때, 광이 투과된다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 상기 배향축이 상기 어느 하나의 편광축과 평행 또는 직교할 때, 광이 투과되지 않는다는 것이 확인되었다. 단, 상기 「배향축」이란, 각 위상차판으로부터 상기 배향 기관을 박리 제거하기 전에, 실시예 1 ~ 3 에서는 상기 배향 기관의 러빙축이, 실시예 4 에서는 상기 배향 기관의 연신축이 존재하는 방향과 평행한 축을 말하는 것으로 한다.
- <119> 이 평가에 의해, 실시예 1 ~ 4 의 각 위상차판은 상기 액정성 화합물이 모두 상기 배향축에 대해 평행하게 배향되어 있다는 것을 알 수 있었다.
- <120> 이에 대해, 비교예 1 의 위상차판은, 상기 평가에 의하면, 어느 방향에서도 광이 투과되어 소광(消光)되지 않았다. 또한, 비교예 1 의 위상차판을 육안으로 확인한 결과, 백탁되어 있었다. 이들 결과로부터, 비교예 1 의 위상차판에서는, 상기 액정성 화합물이 규칙적으로 배향되어 있지 않다는 것을 알 수 있었다.
- <121> (실시예 5)
- <122> 이하와 같이 하여, 롤 투 롤법을 이용한 본 발명의 제조방법에 의해 위상차판을 제조하였다.
- <123> 우선, 이하와 같이 하여 액정성 화합물을 포함하는 도공액을 조제하였다. 즉, 우선 상기 화학식 (1) 로 나타낸 자외선 중합성 네마틱 액정성 화합물 1 kg 과 광 개시제 (치바스페셜티 케미컬사 제조 Irgacure907 (상품명)) 50 g 에 톨루엔을 첨가하고 용해시켜 용액을 조제하였다. 이 때, 톨루엔의 양은 용질의 농도가 20 중량% 가 되도록 하였다. 이것을 다시 60 분간 교반하여 용질을 충분히 용해시키고, 추가로 필터 직경 2.5 μm 인 여과 필터 (닛폰폴사 제조) 로 여과하여 목적하는 도공액을 획득하였다.
- <124> 한편, 투명 기재를 준비하였다. 즉, 우선 폭 300 mm, 길이 300 m 의 트리아세틸셀룰로오스 필름을 준비하고, 이것을 비누화 처리한 후, 폴리에스테르계 수지 (토요보우 주식회사 제조의 바이로날 MD-1245 (상품명)) 를 코팅하고, 추가로 이것을 권취하여 롤 원반(原反)에 의해 목적하는 투명 기재를 획득하였다.
- <125> 또한, 배향 기관을 준비하였다. 즉, 폭 300 mm, 길이 300 m 인 트리아세틸셀룰로오스 필름의 표면을 러빙 처리하고, 이것을 권취하여 롤 원반에 의해 목적하는 배향 기관을 획득하였다.
- <126> 그리고, 도 2 에 나타내는 구조의 장치를 조립하여, 이것과 상기 도공액, 투명 기재 및 배향 기관을 사용하여 목적하는 위상차판을 제조하였다. 제조 공정의 개략은 상기한 바와 같지만, 구체적인 조건을 이하에 나타낸다. 즉, 우선 투명 기재 (21) 및 배향 기관 (22) 의 송출의 라인 속도는 4 m/분이었다. 액정성 화합물 용액으로는 상기 도공액을 사용하고, 액정성 화합물 용액 도포장치 (14) 에는 마이크로 그라비아 코터를 사용하고, 와이어 바 #10 에 의해 도포 두께를 제어하였다. 건조 장치 (15) 에 의한 건조 온도는 100 °C 이고, 투명 기재 (21) 의 한 점이 건조 장치 (15) 내로 들어가고 나서 나올 때까지의 시간은 1 분간이었다. 가열 장치 (17) 에 의한 가열 온도는 150 °C 이고, 투명 기재 (21) 및 배향 기관 (22) 의 한 점이 가열 장치 (17) 로 들어가고 나서 나올 때까지의 시간은 30 초간이었다. 액정 배향 고정화 장치 (18) 에는 출력 120 W/cm 의 고압 수은램프를 사용하고, 조사량 600 mJ/cm<sup>2</sup> 로 자외선을 조사하였다.
- <127> 최종적으로 획득된 위상차판 (23) 은 백탁 등이 없고 투명하여 광 투과성이 우수하였다. 이것을 실시예 1 ~ 4 및 비교예와 동일하게 편광 현미경을 사용하여 액정 배향성을 평가한 결과, 실시예 1 ~ 4 와 동일한 특성이 관측되었다. 즉, 본 실시예의 위상차판은 일축 배향성의 광학 이방성을 갖는다는 것을 확인하였다. 또한, 분광 엘립소미터 (니혼분코사 제조, M-220 형 (상품명)) 에 의해 위상차를 측정하였다. 도 3 에 그 결과를 나타낸다. 도시하는 바와 같이, 본 실시예의 위상차판의 위상차 특성은 좌우 대칭인 것을 알 수 있었다. 또한, 위상차 측정의 방법은, 상기 분광 엘립소미터의 통상의 사용 방법에 따랐다.
- <128> (실시예 6)
- <129> 이하와 같이 하여 틸트각을 갖는 위상차판을 제조하였다. 즉, 우선 실시예 1 과 동일하게 하여 도공액 A 를 조제하였다. 한편, 실시예 2 와 동일하게 하여 도공액 B 를 조제하였다. 또한, 표면이 비누화 처리된 트리아세틸셀룰로오스 (TAC) 필름을 준비하고, 그 한면에 상기 도공액 B 를 바코터에 의해 도포하고, 120 °C 에서 2 분간 가열 건조시켜 광학적으로 등방인 폴리에스테르 수지층을 형성하여 투명 기재로 하였다. 그리고, 이 투명 기재인 폴리에스테르 수지층 상에 상기 도공액 A 를 도포하고, 120 °C 에서 2 분간 가열 건조시켜 액정성 화합물 함유층을 형성하였다. 한편, 이접착성 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 준비하고, 그 한면에 폴

리실록산계 화합물의 용액 (콜코트사 제조, 상품명 콜코트 P) 을 도포하였다. 이것을 120 °C 에서 1 분간 가열 건조시켜 폴리실록산층을 형성하고, 또한 그 표면을 러빙하여 배향막으로 하여, 액정 틸트 배향능을 갖는 배향 기판을 획득하였다. 그리고, 상기 액정성 화합물 함유층과 상기 배향막의 러빙면을 밀착시키고, 그 상태를 유지한 채 120 °C 에서 2 분간 가열하였다. 그 후, 실온 환경 하에서 방랭하고, 상기 액정성 화합물 함유층의 온도가 약 40 °C 가 될 때까지 냉각시키고, 자외선을 적산 광량으로 200 mJ/cm<sup>2</sup> 조사하여 상기 액정성 화합물을 중합시켜 광학적 이방성층을 형성하였다. 그리고, 상기 배향 기판을 박리하여 목적하는 위상차판을 획득하였다.

<130> 획득된 위상차판은 백택 등이 없고 투명하여 광 투과성이 우수하였다. 이것을 실시예 5 와 동일한 방법으로 위상차를 측정하였다. 도 4 에 그 결과를 나타낸다. 본 도면대로, 본 실시예의 위상차판은 좌우 비대칭인 위상차 특성을 나타낸다는 점에서, 틸트각을 갖는 위상차판이라는 것을 알 수 있었다.

<131> (실시예 7)

<132> 이하와 같이 하여 틸트각을 갖는 위상차판을 제조하였다. 즉, 우선 하기 화학식 (2) 로 나타낸 액정성 공중합 화합물 20 중량부를 디클로로에탄 80 중량부에 용해시켜 액정성 화합물 용액을 획득하였다. 단, 화학식 (2) 중, n 및 100-n 은 각각 모노머 유닛의 비율 (몰%) 을 나타내어  $0 \leq n \leq 100$  이고, 본 실시예의 경우에는 n 은 18 이다. 또, 화학식 (2) 중, R<sup>1</sup> 은 본 실시예에서는 수소 원자이다. 또한, 이 액정성 공중합 화합물의 중량 평균분자량은 5000 이었다.



<133>

<134> 이 용액을 상기 도공액 A 를 대신하여 사용하는 것과 자외선을 조사하지 않은 것 이외에는, 실시예 6 와 동일하게 하여 위상차판을 제조하였다. 획득된 위상차판은 백택 등이 없고 투명하여 광 투과성이 우수하였다. 또한, 이것을 실시예 5 및 6 과 동일한 방법으로 위상차를 측정 한 결과, 좌우 비대칭인 위상차 특성을 나타내어, 틸트각을 갖는 위상차판이라는 것을 알 수 있었다.

<135> (실시예 8)

<136> 이하와 같이 하여 위상차판을 제조하였다. 즉, 우선 아크릴계 액정성 화합물 (Vantico 사 제조, CB483 (상품명)) 을 톨루엔에 용해시켜, 30 중량% 농도의 액정성 화합물 용액을 획득하였다. 다음으로, 실시예 6 과 동일하게 하여 투명 기재를 제작하고, 그 폴리에스테르층 상에 상기 액정성 화합물 용액을 도포하고, 120 °C 에서 2 분간 가열 건조시켜 액정성 화합물 함유층을 형성하였다. 한편, 유리판의 한면에 광 배향막 형성 용액 (Vantico사 제조, LPPF301 (상품명)) 을 도포하고, 150 °C 에서 10 분간 가열 건조시키고, 추가로 경사 방향에서 편광 자외선을 조사하여 배향막을 형성하여, 액정 틸트 배향능을 갖는 배향 기판을 획득하였다. 그리고, 상기 투명 기재 및 상기 배향 기판을 상기 액정성 화합물 함유층과 상기 배향막이 밀착되도록 부착하고, 그 상태를 유지한 채 120 °C 에서 2 분간 가열하였다. 그 후, 실온 환경 하에서 방랭하고, 상기 액정성 화합물 함유층의 온도가 약 40 °C 가 될 때까지 냉각시키고, 자외선을 적산 광량으로 200 mJ/cm<sup>2</sup> 조사하고 상기 액정성 화합물을 중합시켜 광학적 이방성층을 형성하였다. 그리고, 상기 배향 기판을 박리하여 목적하는 위상차판을 획득하였다.

<137> 획득된 위상차판은 백택 등이 없고 투명하여 광 투과성이 우수하였다. 이것을 실시예 5 ~ 7 과 동일한 방법으로 위상차를 측정하였다. 도 5 에 그 결과를 나타낸다. 본 도면대로, 본 실시예의 위상차판은 좌우 비대칭인 위상차 특성을 나타낸다는 점에서, 틸트각을 갖는 위상차판이라는 것을 알 수 있었다.

<138> (비교예 2)

<139> 이하와 같이 하여 위상차판을 제조하였다. 즉, 우선 유리판의 한면에 광 배향막 형성 용액 (Vantico 사 제

조, LPPF301 (상품명)) 을 도포하고, 150 °C 에서 10 분간 가열 건조시키고, 추가로 경사 방향으로부터 편광 자외선을 조사하여 액정 틸트 배향능을 갖는 배향막을 형성하여 투명 기재를 제작하였다. 다음으로, 액정성 화합물 용액을 실시예 8 과 동일하게 하여 조제하고, 이것을 상기 배향막 상에 도포하고, 120 °C 에서 2 분간 건조시켰다. 그 후, 실온 환경 하에서 방랭하고, 상기 액정성 화합물 함유층의 온도가 약 40 °C 가 될 때까지 냉각시켰다. 그리고, 질소 퍼지 분위기 하에서 자외선을 적산 광량으로 200 mJ/cm<sup>2</sup> 조사하고, 상기 액정성 화합물을 중합시켜 광학적 이방성층을 형성하여 목적하는 위상차판을 획득하였다. 이 위상차판은 틸트각을 갖는 위상차판이었다.

<140> (비교예 3)

<141> 자외선의 조사를 질소 퍼지 분위기 하에서 실시하는 대신 대기 중에서 실시하는 것 이외에는, 비교예 2 와 동일하게 하여 위상차판을 제조하였다. 이 위상차판은 틸트각을 갖는 위상차판이었다.

<142> (경도 시험 및 바둑판눈금 박리 시험)

<143> 실시예 8, 비교예 2 및 비교예 3 의 위상차판을 사용하여 광학적 이방성층의 경도 시험 및 바둑판눈금 박리 시험을 실시하였다. 경도 시험은 NEC 주식회사 제조의 기기 MHA-400 (상품명) 을 사용하고, JIS-K5401 에 따라 실시하였다. 바둑판눈 박리 시험은 점착 테이프 (닛토텐코 주식회사 제조, No. 720 (상품명)) 를 각 위상차판의 광학적 이방성층에 밀착시켜 박리시키고, 광학적 이방성층의 박리 상태를 관찰함으로써 실시하였다.

<144> 경도 시험의 결과, 액정성 화합물 함유층에 질소 퍼지 분위기 하에서 자외선을 조사한 비교예 2 의 위상차판에서는, 광학적 이방성층의 인입 경도가 0.50 GPa 였다. 이것은 연필 경도로 B 에 상당한다. 이에 대해, 대기 중에서 자외선을 조사한 비교예 3 의 위상차판에서는, 광학적 이방성층의 인입 경도가 0.20 GPa (연필 경도로 4B 에 상당) 로 불충분하였다. 그리고, 실시예 8 의 위상차판에서는, 액정성 화합물 함유층에 대해 질소 퍼지하지 않고 대기 중에서 자외선을 조사했음에도 불구하고, 비교예 2 의 위상차판과 동일하게 광학적 이방성층의 인입 경도가 0.50 GPa 이었다.

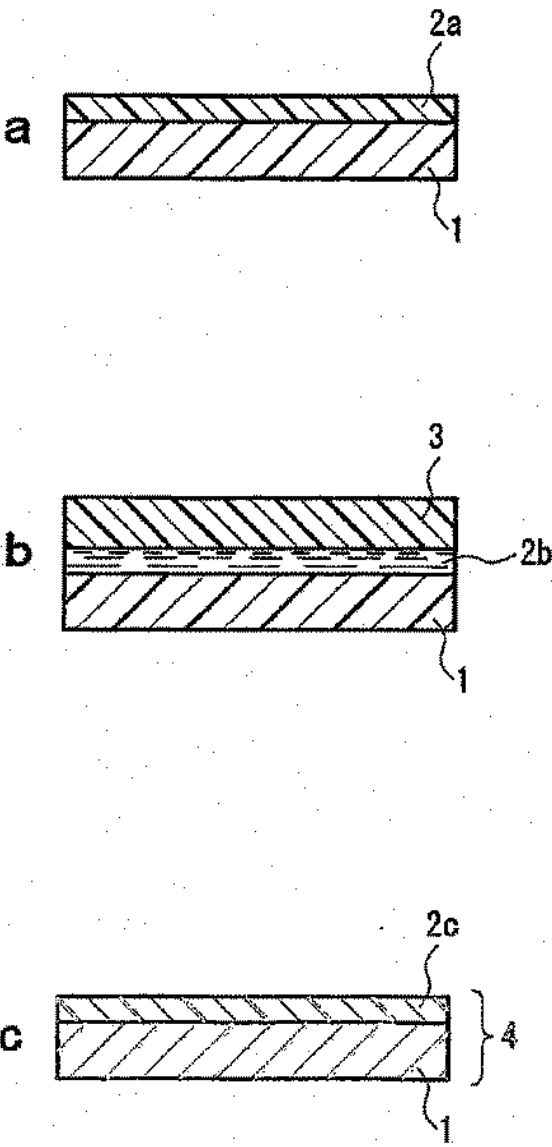
<145> 바둑판눈 박리 시험에서는, 실시예 8 의 위상차판은 광학적 이방성층이 거의 박리되지 않아 양호한 결과를 나타냈음에 반해, 비교예 2 및 3 에서는 광학적 이방성층의 대부분이 박리되어 불충분한 결과였다. 즉, 실시예 8 의 위상차판은, 배향막 상에 광학적 이방성층을 형성한 비교예 2 및 3 보다도 투명 기재와 광학적 이방성층의 밀착성이 양호했다.

<146> 산업상이용가능성

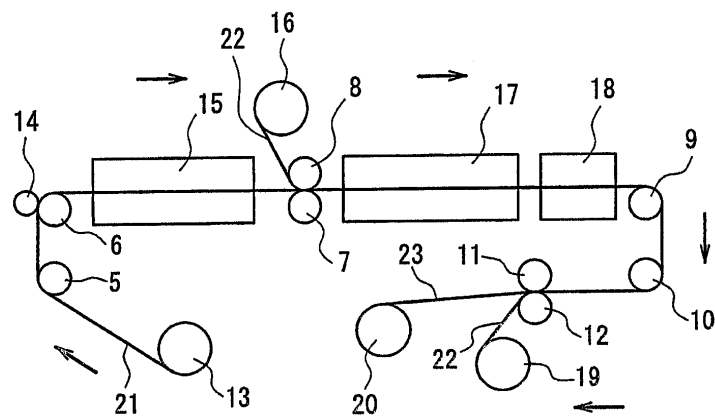
<147> 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 의하면, 박형이고 외관 결점이 없으며 고기능인 위상차판을 제조할 수 있다. 본 발명의 제조방법은, 액정성 화합물을 함유하는 광학적 이방성층을 배향막이나 접착제를 개재시키지 않고 기재 상에 적층시킬 수 있기 때문에, 위상차판의 광학적 기능 및 박형화를 위해 유리하고, 또한 러빙 처리한 배향막 등이 위상차판에 남지 않아, 러빙 처리에 기인하는 외관 결점이 없다. 또한, 배향막과 상기 광학적 이방성층의 밀착성이 약한 것에 기인하는 문제도 없다. 또한, 본 발명의 제조방법으로 액정성 화합물을 광중합시키는 경우, 질소 퍼지 등을 실시하지 않더라도 경도나 내구성 등이 충분한 위상차판을 획득하기 쉽기 때문에, 위상차판의 제조 효율이 더욱 향상된다는 이점도 있다. 그리고, 소위 롤 투 롤 프로세스를 응용하면 한층 더 제조 효율이 향상된다. 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 위상차판은 각종 광학 소자나 화상표시장치 등에 널리 사용할 수 있으며, 특히 액정디스플레이의 박형화 등에 크게 기여할 수 있다.

도면

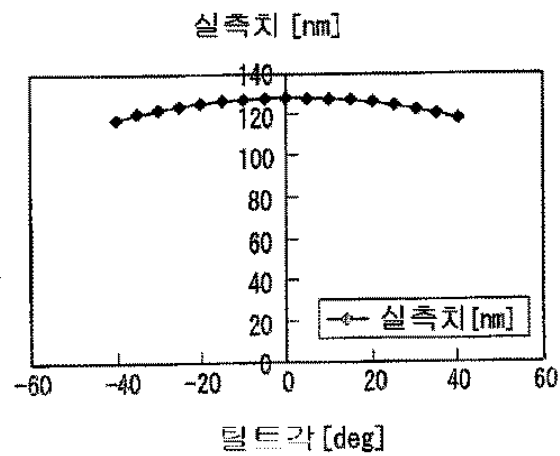
도면1



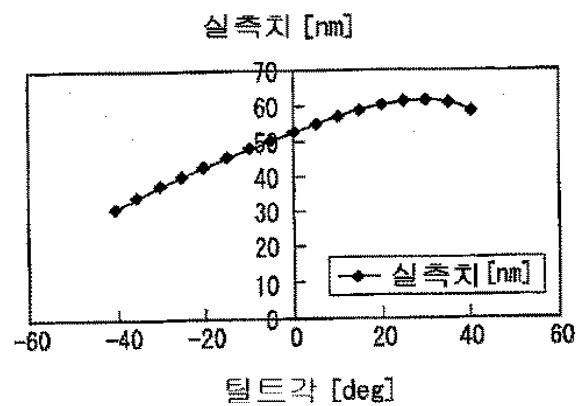
도면2



도면3



도면4



도면5

