

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 6 月 8 日(08.06.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/094485 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) *H05B 33/02* (2006.01)
G09F 9/30 (2006.01) *H05B 33/04* (2006.01)
H01L 27/32 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/083718
- (22) 国際出願日: 2016 年 11 月 14 日(14.11.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-233317 2015 年 11 月 30 日(30.11.2015) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 橋本 弘昌(HASHIMOTO, Hiromasa); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 菊川 賢(KIKUKAWA, Masaru); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人酒井国際特許事務所(SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒

1000013 東京都千代田区霞が関 3 丁目 8 番 1 号
虎の門三井ビルディング Tokyo (JP).

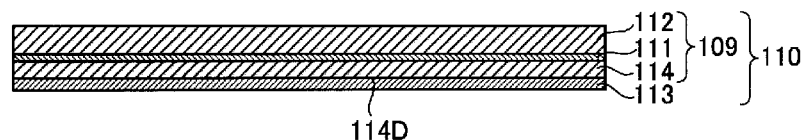
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MULTILAYER FILM, MANUFACTURING METHOD, CIRCULAR-POLARIZING PLATE, ANTIREFLECTIVE FILM, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 複層フィルム、製造方法、円偏光板、反射防止フィルム及び有機エレクトロルミネッセンス表示装置



(57) Abstract: The present invention is: a multilayer film for an organic electroluminescence display device, wherein the multilayer film is provided with a phase difference film and a barrier layer provided directly to the surface of the phase difference film, the phase difference film includes one or more layers of a resin A as layers directly in contact with the barrier layer, the resin A includes a crystalline polymer A having a melting point of 250°C or higher, the in-plane retardation R_e of the layers of the resin A measured at 23°C by light having a wavelength of 590 nm has a specific value, and the absolute value of the photoelastic coefficient thereof is $2.0 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ or less; a method for manufacturing the multilayer film; and an application for the multilayer film.

(57) 要約: 有機エレクトロルミネッセンス表示装置用の複層フィルムであって、位相差フィルム、及び前記位相差フィルムの表面に直接設けられたバリア層を備え、前記位相差フィルムは、前記バリア層に直接接する層として、1層以上の樹脂Aの層を含み、前記樹脂Aは、融点が250°C以上で結晶性の重合体Aを含み、前記樹脂Aの層は、23°Cにおける波長590nmの光で測定した面内レターデーション R_e が特定の値で、光弾性係数の絶対値が $2.0 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ 以下である複層フィルム; その製造方法; 並びにその用途。



WO 2017/094485 A1

明 細 書

発明の名称：

複層フィルム、製造方法、円偏光板、反射防止フィルム及び有機エレクトロルミネッセンス表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、複層フィルム、製造方法、円偏光板、反射防止フィルム及び有機エレクトロルミネッセンス表示装置に関する。

背景技術

[0002] 有機エレクトロルミネッセンス表示装置においては、その発光層及びその周辺の層の劣化を防止するため、それらを保護する構成要素を設けることが行われている。例えば、基板と、その上に形成された発光層とを有する装置の場合、発光層の上に封止材の層を設け、さらにその上に、水分や酸素等の透過を妨げるバリア層を設けることが知られている。

[0003] バリア層としては、バリア層形成のための基材との複層構造を有するものが知られている。即ち、基材と、この基材上に設けられたバリア層とを含むバリア積層体を調製し、これを、有機エレクトロルミネッセンス表示装置に組み込むことが行われている。従来、バリア積層体の基材としてはガラス基材を用いることが多かったが、近年では、基材として樹脂製の基材フィルムを用いることが提案されている（特許文献1～3参照）。

[0004] また、有機エレクトロルミネッセンス表示装置には、表示面における外光の反射を低減するため、円偏光板が設けられることがある。このような円偏光板としては、一般に、直線偏光子及び位相差フィルムである $1/4$ 波長板を組み合わせたフィルムが用いられる。この $1/4$ 波長板として、 $1/4$ 波長板と $1/2$ 波長板とを組み合わせた広帯域 $1/4$ 波長板が提案されている（特許文献4～9参照）。この広帯域 $1/4$ 波長板によれば、理想的に広い波長範囲の光で略 $1/4$ 波長のレターデーションを達成できるので、広い波長範囲において外光の反射を低減できる円偏光板を実現できる。さらに、特

許文献 10 のような遅相軸方向がフィルムの面内方向であって、そのフィルムの幅方向に、直交でもなく平行でもない斜め方向に存在する位相差フィルムの技術も知られている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開 2011-201043 号公報
特許文献2：特開 2009-190186 号公報
特許文献3：特開 2011-231269 号公報
特許文献4：特許第 4708787 号公報（対応外国公報：欧州特許出願公開第 1508823 号明細書）
特許文献5：特開平 05-100114 号公報
特許文献6：特開 2003-114325 号公報（対応外国公報：米国特許出願公開第 2003/067574 号明細書）
特許文献7：特開平 10-68816 号公報
特許文献8：特開平 11-183723 号公報
特許文献9：特開平 11-295526 号公報
特許文献10：特開 2012-25167 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] バリア積層体の基材として、ガラス基材に代えて樹脂製の基材フィルムを用いることにより、軽く、薄く、表示面が大きい有機エレクトロルミネッセンス表示装置を得ることができる。しかしながら、有機エレクトロルミネッセンス表示装置については、さらなる軽量化及び薄層化が求められている。加えて、有機エレクトロルミネッセンス表示装置として、従来の平面の表示面ではなく、曲面の表示面を有するものを構成する場合、装置の構成要素は、可撓性を有することが求められ、さらに、曲面において用いても光学的性質を損ねないことも求められる。

[0007] そのような要求に応えるための手段としては、有機エレクトロルミネッセンス表示装置に設けられる他の層とバリア層とを一体化させることが考えられる。即ち、従来用いられていた基材フィルムに代えて、従来より他の目的で有機エレクトロルミネッセンス表示装置に設けられているフィルムを用いてバリア層の形成を行い、より少ない構成要素で従来と同等の機能を有する積層構造物を得ることが考えられる。例えば、バリア層と、反射防止等の目的で有機エレクトロルミネッセンス表示装置に設けられる位相差フィルムとを備える複層フィルムを用いることが考えられる。

[0008] ところが、そのような複層フィルムを形成する場合、位相差フィルムが、バリア層の形成における温度等の条件により変性し易く、その結果、フィルム表面のシワ及び波打ち等の変形、フィルムのカール、バリア層と位相差フィルムとの密着性の不足、位相差フィルムの光学的性能の不足等の問題が生じることがあった。

[0009] 従って、本発明の目的は、薄型の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の構成要素として有用であり、表面の変形、カール等の不具合を起こさず、バリア層と位相差フィルムとの密着性が良好であり、且つ光学的性能を良好に発現しうる、複層フィルム、円偏光板及び反射防止フィルム、並びに当該複層フィルムの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は前記の課題を解決するべく検討した結果、位相差フィルムを構成する材料として特定のものを採用することにより、前記課題を解決しうることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、下記の通りである。

[0011] 〔1〕 有機エレクトロルミネッセンス表示装置用の複層フィルムであって、

位相差フィルム、及び前記位相差フィルムの表面に直接設けられたバリア層を備え、

前記位相差フィルムは、前記バリア層に直接接する層として、1層以上の

樹脂Aの層を含み、

前記樹脂Aは、融点が 250°C 以上で結晶性の重合体Aを含み、

前記樹脂Aの層は、 23°C における波長 590nm の光で測定した面内レターデーション R_e が 108nm 以上 168nm 以下で、光弾性係数の絶対値が $2.0 \times 10^{-11} \text{Pa}^{-1}$ 以下である、

複層フィルム。

〔2〕 前記重合体Aが、固有複屈折値が正の脂環式構造含有重合体であり、

前記樹脂Aの層の、 150°C で1時間加熱した場合のフィルム面内の熱寸法変化率の絶対値が1%以下である、〔1〕に記載の複層フィルム。

〔3〕 前記樹脂Aの層の複屈折 Δn が 0.0010 以上である、〔1〕又は〔2〕に記載の複層フィルム。

〔4〕 前記複層フィルムが長尺の形状を有し、

前記位相差フィルムが、前記樹脂Aの層として、 $1/4$ 波長板を含み、

前記位相差フィルムが、さらに $1/2$ 波長板を含み、

前記 $1/2$ 波長板の遅相軸および前記 $1/4$ 波長板の遅相軸が、いずれも、前記複層フィルムの長尺方向に対して斜め方向であり、

前記 $1/2$ 波長板の遅相軸と前記 $1/4$ 波長板の遅相軸との交差角が 55° 以上 65° 以下である、

〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の複層フィルム。

〔5〕 前記 $1/2$ 波長板の厚さ d_h 、及び前記 $1/4$ 波長板の厚さ d_q が、いずれも $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であり、且つこれらが $d_h \geq d_q$ の関係を満たす、〔4〕に記載の複層フィルム。

〔6〕 前記 $1/2$ 波長板および前記 $1/4$ 波長板がいずれも、1回以上の斜め延伸を施された延伸フィルムである、〔4〕又は〔5〕に記載の複層フィルム。

〔7〕 水蒸気透過率が、 $0.01\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{日})$ 以下である、〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載の複層フィルム。

〔８〕 前記バリア層が、無機バリア層を１層以上含む、〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載の複層フィルム。

〔９〕 〔４〕～〔８〕のいずれか１項に記載の複層フィルムの製造方法であって、

前記１／２波長板と前記１／４波長板とを接着剤を介して貼合し、これらを含む位相差フィルムを形成する工程、及び

前記位相差フィルムの、前記１／４波長板側の面に直接、前記バリア層を形成する工程、

を含む製造方法。

〔１０〕 〔１〕～〔８〕のいずれか１項に記載の複層フィルムと、前記複層フィルムの前記バリア層とは反対側の面に設けられた直線偏光子とを備える円偏光板。

〔１１〕 〔１０〕に記載の円偏光板を含む反射防止フィルムであって、前記直線偏光子、１／２波長板、前記樹脂Ａの層としての１／４波長板、及び前記バリア層をこの順に備え、

前記直線偏光子の偏光透過軸と、前記１／２波長板の遅相軸とがなす角度が、１０°以上２０°以下であるか、又は７０°以上８０°以下であり、

入射角０°での反射率 R_0 と方位角０°で入射角１０°での反射率 $R_{10(0deg)}$ との比 $R_0/R_{10(0deg)}$ および、入射角０°での反射率 R_0 と方位角１８０°で入射角１０°での反射率 $R_{10(180deg)}$ との比 $R_0/R_{10(180deg)}$ が、０．９５以上１．０５以下である、反射防止フィルム。

〔１２〕 〔１１〕に記載の反射防止フィルムを備える、有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

発明の効果

[0012] 本発明の複層フィルム、円偏光板及び反射防止フィルムは、薄型の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の構成要素として有用であり、表面の変形、カール等の不具合を起こさず、バリア層と位相差フィルムとの密着性が良好であり良好なバリア性能を発現でき、且つ光学的性能を良好に発現しうる

。さらに、入射角の違いによる反射率の違いが少ない反射防止機能を発現ことができ、その結果、表示面が曲面である表示装置において有用に用いうる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、本発明の複層フィルムの一例を概略的に示す断面図である。

[図2]図2は、図1に示す本発明の複層フィルムを製造するために、無機バリア層をCVDにより成膜する装置の一例を示す断面図である。

[図3]図3は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の一例を概略的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明について実施形態及び例示物を示して詳細に説明する。ただし、本発明は以下に示す実施形態及び例示物に限定されるものではなく、本発明の請求の範囲及びその均等の範囲を逸脱しない範囲において任意に変更して実施しうる。

[0015] 以下の説明において、フィルムの面内レターデーション R_e は、別に断らない限り、 $R_e = (n_x - n_y) \times d$ で表される値であり、フィルムの複屈折 Δn は、「 $\Delta n = n_x - n_y$ 」で表される値である。ここで、 n_x は、フィルムの厚み方向に垂直な方向（面内方向）であって最大の屈折率を与える方向の屈折率を表す。 n_y は、前記面内方向であって n_x の方向に直交する方向の屈折率を表す。 n_z は厚み方向の屈折率を表す。 d は、フィルムの厚みを表す。測定波長は、別に断らない限り、590nmである。

[0016] 以下の説明において、ある面の正面方向とは、別に断らない限り、当該面の法線方向を意味し、具体的には前記面の極角 0° 且つ方位角 0° の方向を指す。

[0017] 以下の説明において、構成要素の方向が「平行」、「垂直」及び「直交」とは、別に断らない限り、本発明の効果を損ねない範囲内、例えば $\pm 5^\circ$ 好ましくは $\pm 3^\circ$ 、より好ましくは $\pm 1^\circ$ の範囲内での誤差を含んでいてもよい。

[0018] 以下の説明において、「偏光板」、「 $1/4$ 波長板」及び「 $1/2$ 波長板」とは、別に断らない限り、剛直な部材だけでなく、例えば樹脂製のフィルムのように可撓性を有する部材も含む。

[0019] 以下の説明において、複数の層を備える部材における各層の光学軸（吸収軸、遅相軸等）がなす角度は、別に断らない限り、前記のフィルムを厚み方向から見たときの角度を表す。

[0020] 以下の説明において、フィルムの遅相軸とは、別に断らない限り、当該フィルムの面内における遅相軸を表す。

[0021] 以下の説明において、長尺のフィルムの「配向角」とは、別に断らない限り、そのフィルムの幅方向に対してそのフィルムの遅相軸がなす角度をいう。

以下の説明において、「長尺」のフィルムとは、幅に対して、5倍以上の長さを有するフィルムをいい、好ましくは10倍若しくはそれ以上の長さを有し、具体的にはロール状に巻き取られて保管又は運搬される程度の長さを有するフィルムをいう。幅に対する長さの割合の上限は、特に限定されないが、例えば100,000倍以下とする。

[0022] [1. 複層フィルムの概要]

本発明の複層フィルムは、位相差フィルム、及び前記位相差フィルムの表面に直接設けられたバリア層を備える。

図1は、本発明の複層フィルムの一例を概略的に示す断面図である。図1において、複層フィルム110は、位相差フィルム109と、その表面114Dに直接設けられたバリア層113を備える。この例において、位相差フィルム109は、樹脂Aの層としての $1/4$ 波長板114、任意の層である $1/2$ 波長板112、及びこれらの間に介在する接着剤層111を備えている。

[0023] [2. 樹脂Aの層]

位相差フィルムは、1層以上の樹脂Aの層を含む。

位相差フィルムにおいて、樹脂Aの層は、バリア層に直接接する層である

。即ち、位相差フィルムの、バリア層に接する側の面は、樹脂Aで構成されている。具体的には、位相差フィルムが1の層のみからなる場合、当該層は樹脂Aの層である。位相差フィルムが2以上の層からなる場合、それらのうちバリア層に接する側の面を構成する層は、樹脂Aの層である。位相差フィルムが2以上の層からなる場合において、バリア層に接する側の面を構成する層以外の1以上の層のそれぞれは、樹脂Aの層であってもよく、樹脂A以外の樹脂の層であってもよい。

[0024] 樹脂Aは、特定の融点を有する結晶性の重合体Aを含む。

重合体Aが「結晶性」であるとは、示差走査熱量計（DSC）で観測することができる融点を有する重合体であることをいう。重合体Aとして結晶性の重合体を用いることで、バリア層の形成時における位相差フィルムの変性を低減させることができ、その結果、表面の変形、カール等の不具合を起こさず、バリア層と位相差フィルムとの密着性が良好であり、且つ光学的性能を良好に発現しうる複層フィルムを得ることができる。なお、示差走査熱量計（DSC）で観測することができる融点がない場合は、「非結晶性」とあるという。

[0025] 結晶性の重合体としては、結晶性の脂環式構造含有重合体、及び、結晶性のポリスチレン系重合体（特開2011-118137号公報参照）などが挙げられる。中でも、透明性、低吸湿性、寸法安定性及び軽量性に優れることから、結晶性の脂環式構造含有重合体が好ましい。

[0026] 脂環式構造含有重合体とは、分子内に脂環式構造を有する重合体であって、環状オレフィンを単量体として用いた重合反応によって得られうる重合体又はその水素添加物をいう。脂環式構造含有重合体が有する脂環式構造としては、例えば、シクロアルカン構造及びシクロアルケン構造が挙げられる。これらの中でも、熱安定性などの特性に優れる樹脂Aの層が得られ易いことから、シクロアルカン構造が好ましい。1つの脂環式構造に含まれる炭素原子の数は、好ましくは4個以上、より好ましくは5個以上であり、好ましくは30個以下、より好ましくは20個以下、特に好ましくは15個以下であ

る。1つの脂環式構造に含まれる炭素原子の数が上記範囲内にあることで、機械的強度、耐熱性、及び成形性が高度にバランスされる。

[0027] 脂環式構造含有重合体において、全ての構造単位に対する脂環式構造を有する構造単位の割合は、好ましくは30重量%以上、より好ましくは50重量%以上、特に好ましくは70重量%以上である。脂環式構造含有重合体における脂環式構造を有する構造単位の割合を前記のように多くすることにより、耐熱性を高めることができる。

また、脂環式構造含有重合体において、脂環式構造を有する構造単位以外の残部は、格別な限定はなく、使用目的に応じて適宜選択しうる。

[0028] 結晶性の脂環式構造含有重合体等の重合体Aの融点 T_m は、250℃以上であり、好ましくは255℃以上、より好ましくは260℃以上であり、好ましくは290℃以下である。このような融点 T_m を有する重合体Aを用いることによって、成形性と耐熱性とのバランスに優れた樹脂Aの層を得ることができる。

[0029] 重合体Aの重量平均分子量(M_w)は、好ましくは1,000以上、より好ましくは2,000以上であり、好ましくは1,000,000以下、より好ましくは500,000以下である。このような重量平均分子量を有する重合体Aは、成形加工性と耐熱性とのバランスに優れる。特に、重合体Aが結晶性の脂環式構造含有重合体である場合、そのような傾向が顕著である。

[0030] 重合体Aの分子量分布(M_w/M_n)は、好ましくは1.0以上、より好ましくは1.5以上であり、好ましくは4.0以下、より好ましくは3.5以下である。ここで、 M_n は数平均分子量を表す。このような分子量分布を有する重合体Aは、成形加工性に優れる。特に、重合体Aが結晶性の脂環式構造含有重合体である場合、そのような傾向が顕著である。

重合体Aの重量平均分子量(M_w)及び分子量分布(M_w/M_n)は、テトラヒドロフランを展開溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により、ポリスチレン換算値として測定しうる。

[0031] 重合体Aのガラス転移温度 T_g は、特に限定されないが、通常は 85°C 以上、通常 170°C 以下である。

[0032] 重合体Aとして結晶性の脂環式構造含有重合体を採用する場合、その具体例としては、下記の重合体(α)～重合体(δ)が挙げられる。これらの中でも、耐熱性に優れる樹脂Aの層が得られ易いことから、重合体(β)が好ましい。

重合体(α): 環状オレフィン単量体の開環重合体であって、結晶性を有するもの。

重合体(β): 重合体(α)の水素添加物であって、結晶性を有するもの。

重合体(γ): 環状オレフィン単量体の付加重合体であって、結晶性を有するもの。

重合体(δ): 重合体(γ)の水素添加物等であって、結晶性を有するもの。

[0033] 具体的には、脂環式構造含有重合体としては、ジシクロペンタジエンの開環重合体であって結晶性を有するもの、及び、ジシクロペンタジエンの開環重合体の水素添加物であって結晶性を有するものがより好ましく、ジシクロペンタジエンの開環重合体の水素添加物であって結晶性を有するものが特に好ましい。ここで、ジシクロペンタジエンの開環重合体とは、全構造単位に対するジシクロペンタジエン由来の構造単位の割合が、通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは100重量%の重合体をいう。

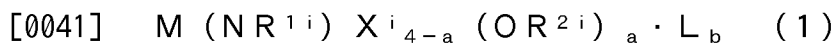
[0034] 以下、重合体(α)及び重合体(β)の製造方法を説明する。

重合体(α)及び重合体(β)の製造に用いる環状オレフィン単量体は、炭素原子で形成された環構造を有し、該環中に炭素－炭素二重結合を有する化合物である。環状オレフィン単量体の例としては、ノルボルネン系単量体等が挙げられる。また、重合体(α)が共重合体である場合には、環状オレフィン単量体として、単環の環状オレフィンを用いてもよい。

- [0035] ノルボルネン系単量体は、ノルボルネン環を含む単量体である。ノルボルネン系単量体としては、例えば、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン（慣用名：ノルボルネン）、5-エチリデン-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン（慣用名：エチリデンノルボルネン）及びその誘導体（例えば、環に置換基を有するもの）等の、2環式単量体；トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2, 5}] デカー-3, 7-ジエン（慣用名：ジシクロペンタジエン）及びその誘導体等の、3環式単量体；7, 8-ベンゾトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2, 5}] デカー-3-エン（慣用名：メタノテトラヒドロフルオレン：1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレンともいう）及びその誘導体、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカー-3-エン（慣用名：テトラシクロドデセン）、8-エチリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ドデセン及びその誘導体等の、4環式単量体；などが挙げられる。
- [0036] 前記の単量体において置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；プロパン-2-イリデン等のアルキリデン基；フェニル基等のアリール基；ヒドロキシ基；酸無水物基；カルボキシ基；メトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；などが挙げられる。また、前記の置換基は、1種類を単独で有していてもよく、2種類以上を任意の比率で有していてもよい。
- [0037] 単環の環状オレフィンとしては、例えば、シクロブテン、シクロペンテン、メチルシクロペンテン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン等の環状モノオレフィン；シクロヘキサジエン、メチルシクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチルシクロオクタジエン、フェニルシクロオクタジエン等の環状ジオレフィン；等が挙げられる。
- [0038] 環状オレフィン単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。環状オレフィン単量体を2種以上用いる場合、重合体（ α ）は、ブロック共重合体であってもよいし、ランダム共重合体であってもよい。

[0039] 環状オレフィン単量体には、エンド体及びエキソ体の立体異性体が存在するものがありうる。環状オレフィン単量体としては、エンド体及びエキソ体のいずれを用いてもよい。また、エンド体及びエキソ体のうち一方の異性体のみを単独で用いてもよく、エンド体及びエキソ体を任意の割合で含む異性体混合物を用いてもよい。中でも、脂環式構造含有重合体の結晶性が高まり、耐熱性により優れる樹脂Aの層が得られ易くなることから、一方の立体異性体の割合を高くすることが好ましい。例えば、エンド体又はエキソ体の割合が、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上である。また、合成が容易であることから、エンド体の割合が高いことが好ましい。

[0040] 重合体(α)の合成には、通常、開環重合触媒を用いる。開環重合触媒は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。このような重合体(α)の合成用の開環重合触媒としては、環状オレフィン単量体を開環重合させ、シンジオタクチック立体規則性を有する開環重合体を生成させうるものが好ましい。好ましい開環重合触媒としては、下記式(1)で示される金属化合物を含むものが挙げられる。



(式(1)において、

Mは、周期律表第6族の遷移金属原子からなる群より選択される金属原子を示し、

R^{1i} は、3位、4位及び5位の少なくとも1つの位置に置換基を有していてもよいフェニル基、又は、 $-CH_2R^{3i}$ (R^{3i} は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、及び、置換基を有していてもよいアリール基からなる群より選択される基を示す。)で表される基を示し、

R^{2i} は、置換基を有していてもよいアルキル基、及び、置換基を有していてもよいアリール基からなる群より選択される基を示し、

X^i は、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、及び、アルキルシリル基からなる群より選択さ

れる基を示し、

Lは、電子供与性の中性配位子を示し、

aは、0又は1の数を示し、

bは、0～2の整数を示す。）

[0042] 式(1)において、Mは、周期律表第6族の遷移金属原子からなる群より選択される金属原子を示す。このMとしては、クロム、モリブデン及びタングステンが好ましく、モリブデン及びタングステンがより好ましく、タングステンが特に好ましい。

[0043] 式(1)において、 R^{1i} は、3位、4位及び5位の少なくとも1つの位置に置換基を有していてもよいフェニル基、又は、 $-CH_2R^{3i}$ で表される基を示す。

R^{1i} の、3位、4位及び5位の少なくとも1つの位置に置換基を有していてもよいフェニル基の炭素原子数は、好ましくは6～20、より好ましくは6～15である。また、前記置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基；などが挙げられる。これらの置換基は、1種類を単独で有していてもよく、2種類以上を任意の比率で有していてもよい。さらに、 R^{1i} において、3位、4位及び5位の少なくとも2つの位置に存在する置換基が互いに結合し、環構造を形成していてもよい。

[0044] 3位、4位及び5位の少なくとも1つの位置に置換基を有していてもよいフェニル基としては、例えば、無置換フェニル基；4-メチルフェニル基、4-クロロフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-メトキシフェニル基等の一置換フェニル基；3,5-ジメチルフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメトキシフェニル基等の二置換フェニル基；3,4,5-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリクロロフェニル基等の三置換フェニル基；2-ナフチル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-2-ナフチ

ル基等の置換基を有していてもよい2-ナフチル基；等が挙げられる。

[0045] R^{1i} の、 $-CH_2R^{3i}$ で表される基において、 R^{3i} は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、及び、置換基を有していてもよいアリール基からなる群より選択される基を示す。

R^{3i} の、置換基を有していてもよいアルキル基の炭素原子数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～10である。このアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。さらに、前記置換基としては、例えば、フェニル基、4-メチルフェニル基等の置換基を有していてもよいフェニル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；等が挙げられる。これらの置換基は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

R^{3i} の、置換基を有していてもよいアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ベンジル基、ネオフィル基等が挙げられる。

[0046] R^{3i} の、置換基を有していてもよいアリール基の炭素原子数は、好ましくは6～20、より好ましくは6～15である。さらに、前記置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基；等が挙げられる。これらの置換基は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

R^{3i} の、置換基を有していてもよいアリール基としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、4-メチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基等が挙げられる。

[0047] これらの中でも、 R^{3i} で表される基としては、炭素原子数が1～20のアルキル基が好ましい。

[0048] 式(1)において、 R^{2i} は、置換基を有していてもよいアルキル基、及び、置換基を有していてもよいアリール基からなる群より選択される基を示す

。R²ⁱの、置換基を有していてもよいアルキル基、及び、置換基を有していてもよいアリール基としては、それぞれ、R³ⁱの、置換基を有していてもよいアルキル基、及び、置換基を有していてもよいアリール基として示した範囲から選択されるものを任意に用いる。

[0049] 式(1)において、Xⁱは、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、及び、アルキルシリル基からなる群より選択される基を示す。

Xⁱのハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

Xⁱの、置換基を有していてもよいアルキル基、及び、置換基を有していてもよいアリール基としては、それぞれ、R³ⁱの、置換基を有していてもよいアルキル基、及び、置換基を有していてもよいアリール基として示した範囲から選択されるものを任意に用いる。

Xⁱのアルキルシリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基等が挙げられる。

式(1)で示される金属化合物が1分子中に2以上のXⁱを有する場合、それらのXⁱは、互いに同じでもよく、異なってもよい。さらに、2以上のXⁱが互いに結合し、環構造を形成していてもよい。

[0050] 式(1)において、Lは、電子供与性の中性配位子を示す。

Lの電子供与性の中性配位子としては、例えば、周期律表第14族又は第15族の原子を含有する電子供与性化合物が挙げられる。その具体例としては、トリメチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、ルチジン等のアミン類；等が挙げられる。これらの中でも、エーテル類が好ましい。また、式(1)で示される金属化合物が1分子中に2以上のLを有する場合、それらのLは、互いに同じでもよく、異なってもよい。

- [0051] 式（１）で示される金属化合物としては、フェニルイミド基を有するタングステン化合物が好ましい。即ち、式（１）において、Mがタングステン原子であり、且つ、R¹ⁱがフェニル基である化合物が好ましい。さらに、その中でも、テトラクロロタングステンフェニルイミド（テトラヒドロフラン）錯体がより好ましい。
- [0052] 式（１）で示される金属化合物の製造方法は、特に限定されない。例えば、特開平５－３４５８１７号公報に記載されるように、第６族遷移金属のオキシハロゲン化物；３位、４位及び５位の少なくとも１つの位置に置換基を有していてもよいフェニルイソシアナート類又は一置換メチルイソシアナート類；電子供与性の中性配位子（L）；並びに、必要に応じて、アルコール類、金属アルコキシド及び金属アリアルオキシド；を混合することにより、式（１）で示される金属化合物を製造することができる。
- [0053] 前記の製造方法では、式（１）で示される金属化合物は、通常、反応液に含まれた状態で得られる。金属化合物の製造後、前記の反応液をそのまま開環重合反応の触媒液として用いてもよい。また、結晶化等の精製処理により、金属化合物を反応液から単離及び精製した後、得られた金属化合物を開環重合反応に供してもよい。
- [0054] 開環重合触媒は、式（１）で示される金属化合物を単独で用いてもよく、式（１）で示される金属化合物を他の成分と組み合わせて用いてもよい。例えば、式（１）で示される金属化合物と有機金属還元剤とを組み合わせて用いることで、重合活性を向上させることができる。
- [0055] 有機金属還元剤としては、例えば、炭素原子数１～２０の炭化水素基を有する周期律表第１族、第２族、第１２族、第１３族又は第１４族の有機金属化合物が挙げられる。このような有機金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、フェニルリチウム等の有機リチウム；ブチルエチルマグネシウム、ブチルオクチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、エチルマグネシウムクロリド、*n*-ブチルマグネシウムクロリド、アリルマグネシウムブロミド等の有機マグネシウム；ジメチル亜鉛、ジエチル亜

鉛、ジフェニル亜鉛等の有機亜鉛；トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムイソブトキシド、エチルアルミニウムジエトキシド、イソブチルアルミニウムジイソブトキシド等の有機アルミニウム；テトラメチルスズ、テトラ（*n*-ブチル）スズ、テトラフェニルスズ等の有機スズ；等が挙げられる。これらの中でも、有機アルミニウム又は有機スズが好ましい。また、有機金属還元剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0056] 開環重合反応は、通常、有機溶媒中で行われる。有機溶媒は、開環重合体及びその水素添加物を、所定の条件で溶解もしくは分散させることが可能であり、かつ、開環重合反応及び水素化反応を阻害しないものを用いる。このような有機溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ビスシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデン、シクロオクタン等の脂環族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン系脂肪族炭化水素溶媒；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン系芳香族炭化水素溶媒；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリル等の含窒素炭化水素溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒；これらを組み合わせた混合溶媒；等が挙げられる。これらの中でも、有機溶媒としては、芳香族炭化水素溶媒、脂肪族炭化水素溶媒、脂環族炭化水素溶媒、エーテル溶媒が好ましい。

[0057] 開環重合反応は、例えば、環状オレフィン単量体と、式（1）で示される金属化合物と、必要に応じて有機金属還元剤とを混合することにより、開始

させることができる。これらの成分を混合する順序は、特に限定されない。例えば、環状オレフィン単量体を含む溶液に、式（１）で示される金属化合物及び有機金属還元剤を含む溶液を混合してもよい。また、有機金属還元剤を含む溶液に、環状オレフィン単量体及び式（１）で示される金属化合物を含む溶液を混合してもよい。さらに、環状オレフィン単量体及び有機金属還元剤を含む溶液に、式（１）で示される金属化合物の溶液を混合してもよい。各成分を混合する際は、それぞれの成分の全量を一度に混合してもよいし、複数回に分けて混合してもよい。また、比較的長い時間（例えば１分以上）にわたって連続的に混合してもよい。

[0058] 開環重合反応の開始時における反応液中の環状オレフィン単量体の濃度は、好ましくは１重量％以上、より好ましくは２重量％以上、特に好ましくは３重量％以上であり、好ましくは５０重量％以下、より好ましくは４５重量％以下、特に好ましくは４０重量％以下である。環状オレフィン単量体の濃度を前記範囲の下限值以上により、生産性を高くできる。また、上限値以下により、開環重合反応後の反応液の粘度を低くできるので、その後の水素化反応を容易に行うことができる。

[0059] 開環重合反応に用いる式（１）で示される金属化合物の量は、「金属化合物：環状オレフィン単量体」のモル比が、所定の範囲の収まるように設定することが望ましい。具体的には、前記のモル比は、好ましくは１：１００～１：２，０００，０００、より好ましくは１：５００～１，０００，０００、特に好ましくは１：１，０００～１：５００，０００である。金属化合物の量を前記範囲の下限值以上により、十分な重合活性を得ることができる。また、上限値以下により、反応後に金属化合物を容易に除去できる。

[0060] 有機金属還元剤の量は、式（１）で示される金属化合物１モルに対して、好ましくは０．１モル以上、より好ましくは０．２モル以上、特に好ましくは０．５モル以上であり、好ましくは１００モル以下、より好ましくは５０モル以下、特に好ましくは２０モル以下である。有機金属還元剤の量を前記

範囲の下限值以上にすることにより、重合活性を十分に高くできる。また、上限値以下にすることにより、副反応の発生を抑制することができる。

[0061] 重合体 (α) の重合反応系は、活性調整剤を含んでいてもよい。活性調整剤を用いることで、開環重合触媒を安定化したり、開環重合反応の反応速度を調整したり、重合体の分子量分布を調整したりできる。

活性調整剤としては、官能基を有する有機化合物を用いる。このような活性調整剤としては、例えば、含酸素化合物、含窒素化合物、含リン有機化合物等が挙げられる。

[0062] 含酸素化合物としては、例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、アニソール、フラン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトン、ベンゾフェノン、シクロヘキサノンなどのケトン類；エチルアセテート等のエステル類；等が挙げられる。

含窒素化合物としては、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、キヌクリジン、N, N-ジエチルアニリン等のアミン類；ピリジン、2, 4-ルチジン、2, 6-ルチジン、2-tert-ブチルピリジン等のピリジン類；等が挙げられる。

含リン化合物としては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフェート、トリメチルホスフェート等のホスフィン類；トリフェニルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド類；等が挙げられる。

[0063] 活性調整剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率で組み合わせ用いてもよい。

重合体 (α) の重合反応系における活性調整剤の量は、式 (1) で示される金属化合物 100 モル% に対して、好ましくは 0.01 モル% ~ 100 モル% である。

[0064] 重合体 (α) の重合反応系は、重合体 (α) の分子量を調整するために、分子量調整剤を含んでいてもよい。分子量調整剤としては、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の α -オレフィン類；

スチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル、酢酸アリル、アリルアルコール、グリシジルメタクリレート等の酸素含有ビニル化合物；アリルクロライド等のハロゲン含有ビニル化合物；アクリルアミド等の窒素含有ビニル化合物；1，4－ペンタジエン、1，4－ヘキサジエン、1，5－ヘキサジエン、1，6－ヘプタジエン、2－メチル－1，4－ペンタジエン、2，5－ジメチル－1，5－ヘキサジエン等の非共役ジエン；1，3－ブタジエン、2－メチル－1，3－ブタジエン、2，3－ジメチル－1，3－ブタジエン、1，3－ペンタジエン、1，3－ヘキサジエン等の共役ジエン；等が挙げられる。

[0065] 分子量調整剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

重合体（ α ）を重合するための重合反応系における分子量調整剤の量は、目的とする分子量に応じて適切に決定しうる。分子量調整剤の具体的な量は、環状オレフィン単量体に対して、好ましくは0.1モル%～50モル%の範囲である。

[0066] 重合温度は、好ましくは -78°C 以上、より好ましくは -30°C 以上であり、好ましくは $+200^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは $+180^{\circ}\text{C}$ 以下である。

重合時間は、反応規模に依存しうる。具体的な重合時間は、好ましくは1分間から1000時間の範囲である。

[0067] 上述した製造方法により、重合体（ α ）が得られる。この重合体（ α ）を水素化することにより、重合体（ β ）を製造することができる。

重合体（ α ）の水素化は、例えば、常法に従って水素化触媒の存在下で、重合体（ α ）を含む反応系内に水素を供給することによって行うことができる。この水素化反応において、反応条件を適切に設定すれば、通常、水素化反応により水素添加物のタクチシティーが変化することはない。

[0068] 水素化触媒としては、オレフィン化合物の水素化触媒として公知の均一系触媒及び不均一触媒を用いる。

均一系触媒としては、例えば、酢酸コバルト／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリイソブチルアルミニウム、チタノセンジクロリド／*n*-ブチルリチウム、ジルコノセンジクロリド／*sec*-ブチルリチウム、テトラブトキシチタネート／ジメチルマグネシウム等の、遷移金属化合物とアルカリ金属化合物の組み合わせからなる触媒；ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、クロロヒドリドカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロヒドリドカルボニルビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ルテニウム、ビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリジニルテニウム（IV）ジクロリド、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム等の貴金属錯体触媒；等が挙げられる。

不均一触媒としては、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム等の金属触媒；ニッケル／シリカ、ニッケル／ケイソウ土、ニッケル／アルミナ、パラジウム／カーボン、パラジウム／シリカ、パラジウム／ケイソウ土、パラジウム／アルミナ等の、前記金属をカーボン、シリカ、ケイソウ土、アルミナ、酸化チタンなどの担体に担持させてなる固体触媒が挙げられる。

水素化触媒は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0069] 水素化反応は、通常、不活性有機溶媒中で行われる。不活性有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒；ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒；シクロヘキサン、デカヒドロナフタレンなどの脂環族炭化水素溶媒；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル溶媒；等が挙げられる。不活性有機溶媒は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。また、不活性有機溶媒は、開環重合反応に用いた有機溶媒と同じものであってもよいし、異なるものであってもよい。さらに、開環重合反応の反応液に水素化触媒を混合して、水素化反応を行ってもよい。

[0070] 水素化反応の反応条件は、通常、用いる水素化触媒によっても異なる。

水素化反応の反応温度は、好ましくは -20°C 以上、より好ましくは -10°C 以上、特に好ましくは 0°C 以上であり、好ましくは $+250^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは $+220^{\circ}\text{C}$ 以下、特に好ましくは $+200^{\circ}\text{C}$ 以下である。反応温度を前記範囲の下限値以上にするにより、反応速度を速くできる。また、上限値以下にするにより、副反応の発生を抑制できる。

[0071] 水素圧力は、好ましくは 0.01 MPa 以上、より好ましくは 0.05 MPa 以上、特に好ましくは 0.1 MPa 以上であり、好ましくは 20 MPa 以下、より好ましくは 15 MPa 以下、特に好ましくは 10 MPa 以下である。水素圧力を前記範囲の下限値以上にするにより、反応速度を速くできる。また、上限値以下にするにより、高耐圧反応装置等の特別な装置が不要となり、設備コストを抑制できる。

[0072] 水素化反応の反応時間は、所望の水素添加率が達成される任意の時間に設定してもよく、好ましくは 0.1 時間 ~ 10 時間である。

水素化反応後は、通常、常法に従って、重合体 (α) の水素添加物である重合体 (β) を回収する。

[0073] 水素化反応における水素添加率（水素化された主鎖二重結合の割合）は、好ましくは 98% 以上、より好ましくは 99% 以上である。水素添加率が高くなるほど、脂環式構造含有重合体の耐熱性を良好にできる。

ここで、重合体の水素添加率は、オルトジクロロベンゼン- d_4 を溶媒として、 145°C で、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により測定しうる。

[0074] 次に、重合体 (γ) 及び重合体 (δ) の製造方法を説明する。

重合体 (γ) 及び (δ) の製造に用いる環状オレフィン単量体としては、重合体 (α) 及び重合体 (β) の製造に用いる環状オレフィン単量体として示した範囲から選択されるものを任意に用いる。また、環状オレフィン単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0075] 重合体 (γ) の製造においては、単量体として、環状オレフィン単量体に組み合わせて、環状オレフィン単量体と共重合可能な任意の単量体を用いる。

る。任意の単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン等の炭素原子数2~20の α -オレフィン；スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香環ビニル化合物；1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン等の非共役ジエン；等が挙げられる。これらの中でも、 α -オレフィンが好ましく、エチレンがより好ましい。また、任意の単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0076] 環状オレフィン単量体と任意の単量体との量の割合は、重量比（環状オレフィン単量体：任意の単量体）で、好ましくは30：70~99：1、より好ましくは50：50~97：3、特に好ましくは70：30~95：5である。

[0077] 環状オレフィン単量体を2種以上用いる場合、及び、環状オレフィン単量体と任意の単量体を組み合わせて用いる場合は、重合体（ γ ）は、ブロック共重合体であってもよく、ランダム共重合体であってもよい。

[0078] 重合体（ γ ）の合成には、通常、付加重合触媒を用いる。このような付加重合触媒としては、例えば、バナジウム化合物及び有機アルミニウム化合物から形成されるバナジウム系触媒、チタン化合物及び有機アルミニウム化合物から形成されるチタン系触媒、ジルコニウム錯体及びアルミノオキサンから形成されるジルコニウム系触媒等が挙げられる。また、付加重合触媒は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0079] 付加重合触媒の量は、単量体1モルに対して、好ましくは0.000001モル以上、より好ましくは0.00001モル以上であり、好ましくは0.1モル以下、より好ましくは0.01モル以下である。

[0080] 環状オレフィン単量体の付加重合は、通常、有機溶媒中で行われる。有機溶媒としては、環状オレフィン単量体の開環重合に用いる有機溶媒として示した範囲から選択されるものを任意に用いる。また、有機溶媒は、1種

類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0081] 重合体 (γ) を製造するための重合における重合温度は、好ましくは -50°C 以上、より好ましくは -30°C 以上、特に好ましくは -20°C 以上であり、好ましくは 250°C 以下、より好ましくは 200°C 以下、特に好ましくは 150°C 以下である。また、重合時間は、好ましくは30分以上、より好ましくは1時間以上であり、好ましくは20時間以下、より好ましくは10時間以下である。

[0082] 上述した製造方法により、重合体 (γ) が得られる。この重合体 (γ) を水素化することにより、重合体 (δ) を製造することができる。

重合体 (γ) の水素化は、重合体 (α) を水素化する方法として先に示したものと同様の方法により、行いうる。

[0083] 結晶性の脂環式構造含有重合体は、シンジオタクチック構造を有することが好ましく、そのシンジオタクチック立体規則性の度合いが高いことがより好ましい。これにより、脂環式構造含有重合体の結晶性を高めることができるので、引張弾性率を特に大きくできる。脂環式構造含有重合体のシンジオタクチック立体規則性の度合いは、脂環式構造含有重合体のラセモ・ダイアッドの割合によって表しうる。脂環式構造含有重合体の具体的なラセモ・ダイアッドの割合は、好ましくは51%以上、より好ましくは60%以上、特に好ましくは70%以上である。

[0084] ラセモ・ダイアッドの割合は、 ^{13}C -NMRスペクトル分析により、測定しうる。具体的には、下記の方法により測定しうる。

オルトジクロロベンゼン- d^4 を溶媒として、 200°C で、*inverse-gated decoupling*法を適用して、重合体試料の ^{13}C -NMR測定を行う。この ^{13}C -NMR測定の結果から、オルトジクロロベンゼン- d^4 の127.5 ppmのピークを基準シフトとして、メソ・ダイアッド由来の43.35 ppmのシグナルと、ラセモ・ダイアッド由来の43.43 ppmのシグナルの強度比に基づいて、重合体試料のラセモ・ダイアッド

の割合を求めうる。

[0085] 樹脂Aにおける重合体Aの割合は、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上、特に好ましくは90重量%以上である。重合体Aの割合を前記範囲の下限值以上にするにより、樹脂Aの層の耐熱性及び引張弾性率を高めることができる。

[0086] 樹脂Aの層に含まれる重合体Aは、樹脂Aの層を製造するよりも前においては結晶化が進行していなくてもよいが、樹脂Aの層が製造された後においては結晶化が十分に進行していることが好ましい。樹脂Aの層に含まれる重合体Aの具体的な結晶化度の範囲は、好ましくは10%以上、より好ましくは15%以上、特に好ましくは20%以上である。結晶化度を前記範囲の下限值以上にするにより、樹脂Aの層に高い耐熱性、耐薬品性及び引張弾性率等の好ましい性質を付与することができる。前記の結晶化度の上限に特に制限は無いが、樹脂Aの層の透明性の観点から、好ましくは70%以下、より好ましくは60%以下、特に好ましくは50%以下である。重合体の結晶化度は、X線回折法によって測定しうる。

[0087] 樹脂Aの層の材料としての樹脂は、上述した重合体に組み合わせて、任意の成分を含みうる。任意の成分としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤等の酸化防止剤；ヒンダードアミン系光安定剤等の光安定剤；石油系ワックス、フィッシュアトロプシュワックス、ポリアルキレンワックス等のワックス；ソルビトール系化合物、有機リン酸の金属塩、有機カルボン酸の金属塩、カオリン及びタルク等の核剤；ジアミノスチルベン誘導体、クマリン誘導体、アゾール系誘導体（例えば、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、及びベンゾチアゾール誘導体）、カルバゾール誘導体、ピリジン誘導体、ナフタル酸誘導体、及びイミダゾロン誘導体等の蛍光増白剤；ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤等の紫外線吸収剤；タルク、シリカ、炭酸カルシウム、ガラス繊維等の無機充填材；着色剤；難燃剤；難燃助剤；帯電防止剤；可塑剤

；近赤外線吸収剤；滑剤；フィラー；などが挙げられる。また、任意の成分は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0088] 重合体Aは、好ましくは、固有複屈折値が正の脂環式構造含有重合体である。固有複屈折値が正の樹脂とは、延伸方向の屈折率がそれに直交する方向の屈折率よりも大きくなる樹脂を意味する。固有複屈折値は、誘電率分布から計算しうる。重合体Aとして、固有複屈折値が正の脂環式構造含有重合体を採用することにより、配向規制力の高さ、強度の高さ、コストの低さ、低い熱寸法変化率等の良好な特性を備えた樹脂Aの層を、容易に得ることができる。

[0089] 樹脂Aの層の光弾性係数の絶対値は、 $2.0 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ 以下、より好ましくは $1.0 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ 以下、特に好ましくは $6.0 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以下である。光弾性係数とは、応力を受けたときに生じる複屈折の応力依存性を示す値であり、屈折率の差 Δn が、応力 σ と光弾性係数 C の積（ $\Delta n = C \cdot \sigma$ ）で求められる関係を有する。光弾性係数の絶対値が、前記上限以下であることにより、衝撃を与えたり、曲面の表示面を有する表示装置に適させるために変形させたりした場合であっても、良好な光学性能を発揮することができる。光弾性係数の測定は、温度 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $60 \pm 5\%$ の条件下で、光弾性定数測定装置（ユニオプト社製 PHEL-20A）を用いて測定することができる。また、フィルムに $50 \sim 150 \text{ g}$ の範囲で荷重を加えながら、フィルム面内のレターデーションをレターデーション測定装置（王子計測機器社製、「KOBRA-21ADH」）を用いて測定し、これをフィルムの厚みで割って複屈折値 Δn を求め、荷重を変えながら Δn を求め、荷重- Δn 曲線を作成し、その傾きを光弾性係数とすることもできる。樹脂Aの層の光弾性係数の下限値は、特に限定されないが、例えば $0.5 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以上としうる。

[0090] 樹脂Aの層は、加熱した場合のフィルム面内の熱寸法変化率の絶対値が特定の小さい値であることが好ましい。具体的には、 150°C で1時間加熱し

た場合のフィルム面内の熱寸法変化率の絶対値が、好ましくは1%以下、より好ましくは0.5%以下、さらにより好ましくは0.1%以下である。熱寸法変化率の絶対値の下限は、特に限定されないが、理想的には0%とする。樹脂Aの層は、通常、高温環境下において収縮するので、前記の熱寸法変化率は通常は負の値となる。このような低い熱寸法変化率の絶対値を有することにより、バリア層の形成による不具合の発生が抑制され、高品質な複層フィルムを容易に製造することができる。また、複層フィルムを、有機エレクトロルミネッセンス表示装置の構成要素として用いた場合、高い耐久性と優れた光学的性能を発揮することができる。

[0091] 樹脂Aの層等のフィルムの熱寸法変化率は、下記の方法により測定しうる。

室温23℃の環境下で、フィルムを150mm×150mmの大きさの正方形に切り出し、試料フィルムとする。この試料フィルムを、150℃のオーブン内で60分間加熱し、23℃（室温）まで冷却した後、試料フィルムの四辺の長さ及び2本の対角線の長さを測定する。

測定された四辺それぞれの長さを基に、下記式（I）に基づいて、試料フィルムの熱寸法変化率を算出する。式（I）において、 L_A は、加熱後の試料フィルムの辺の長さを示す。

$$\text{熱寸法変化率 (\%)} = [(L_A - 150) / 150] \times 100 \quad (I)$$

また、測定された2本の対角線の長さを基に、下記式（II）に基づいて、試料フィルムの熱寸法変化率を算出する。式（II）において、 L_D は、加熱後の試料フィルムの対角線の長さを示す。

$$\text{熱寸法変化率 (\%)} = [(L_D - 212.13) / 212.13] \times 100 \quad (II)$$

そして、得られた6つの熱寸法変化率の計算値の中で絶対値が最大になる値を、フィルムの熱寸法変化率として採用する。このような測定により得られる熱寸法変化率は、実質的に、面内の全ての方向において測定した熱寸法変化率の最大値となりうる。

[0092] 樹脂Aの層の複屈折 Δn は、好ましくは0.0010以上、より好ましくは0.003以上である。複屈折 Δn の上限は、特に限定されないが、通常0.1以下である。樹脂Aの層の複屈折が、前記下限値以上であることにより、所望の光学的性能を有しながら薄い複層フィルムを得ることができる。

[0093] [3. 位相差フィルムの層構成]

本発明の複層フィルムは、長尺の形状を有するフィルムとして形成されることが、製造の効率の点から好ましい。具体的には、本発明の複層フィルムは、長尺の形状を有するフィルムとして形成され、これを必要に応じて表示装置の形状に適合する形状に切断して用いる。そのような複層フィルムを製造する観点から、複層フィルムの製造に用いる位相差フィルムも、長尺の形状を有するフィルムであることが好ましい。

[0094] 位相差フィルムは、樹脂Aの層のみからなってもよく、樹脂Aの層に加えて、任意の層を備えてもよい。好ましい態様において、位相差フィルムは、位相差を有する層として、樹脂Aの層である $1/4$ 波長板のみを含むか、又は、樹脂Aの層として $1/4$ 波長板を含み、さらに $1/2$ 波長板を含む。以下の説明においては、前者を「1枚型」、後者を「2枚型」という場合がある。位相差フィルムの厚さは、通常、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、通常、好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下である。2枚型の位相差フィルムにおいて、 $1/2$ 波長板は、樹脂Aの層であっても、樹脂A以外の材料からなる層であってもよい。任意の層を構成する材料としては、光学フィルムの材料として知られた材料を適宜選択して用いる。2枚型の位相差フィルムの厚さは、 $1/4$ 波長板と $1/2$ 波長板の厚さの合計をいう。光学的性質及び1枚型または2枚型の位相差フィルムの機械的な補強の能力の観点からは、脂環式構造含有重合体を含む樹脂が好ましい。脂環式構造含有重合体を含む樹脂としては、市販品（例えば日本ゼオン社製、商品名「ゼオノア」；JSR社製、商品名「アートン」；三井化学社製、商品名「アペル」；Topas Advanced Polymers社製、商品名「TOPAS」）を

用いうる。2枚型の位相差フィルムにおける1/2波長板の光弾性係数及び複屈折の好ましい範囲は、樹脂Aの層について上に述べた光弾性係数及び複屈折の範囲と同様としうる。

[0095] 位相差フィルムを構成する1/4波長板は、波長590nmの光で測定した面内レターデーション R_e が108nm以上、好ましくは116nm以上であり、且つ168nm以下、好ましくは156nm以下の層としうる。また、位相差フィルムが1/2波長板を含む場合、1/2波長板は、波長590nmの光で測定した面内レターデーション R_e が240nm以上、好ましくは250nm以上であり、且つ300nm以下、好ましくは280nm以下、より好ましくは270nm以下の層としうる。このような1/4波長板及び1/2波長板を含み、且つ位相差フィルム全体として1/4波長板として機能しうるよう、これらを構成することにより、広範囲の波長帯域において1/4波長板として機能する位相差フィルムを得ることができる。本発明においては、位相差フィルムそれ自体も、1/4波長板として機能しうるものであるが、以下の、1/2波長板と1/4波長板とを組み合わせた位相差フィルムに関する説明においては、文脈上明らかな場合は、位相差フィルムを構成する1/4波長板を、単に「1/4波長板」と称する。

[0096] 2枚型の位相差フィルムにおいて、1/2波長板の遅相軸および1/4波長板の遅相軸は、いずれも、複層フィルムの長尺方向に対して斜め方向であることが好ましい。長尺の容易に入手しうる長尺の直線偏光子の多くは、その幅手方向に透過軸を有する。このような直線偏光子と、そのような1/2波長板及び1/4波長板を備える位相差フィルムを組み合わせることで採用することにより、広範囲の波長帯域において理想的な1/4波長板として機能する位相差フィルムを、特に容易に製造することができる。

[0097] 2枚型の位相差フィルムにおいて、1/2波長板の遅相軸と1/4波長板の遅相軸との交差角は、好ましくは55°以上、より好ましくは56°以上、さらにより好ましくは57°以上であり、好ましくは65°以下、より好ましくは64°以下、さらにより好ましくは63°以下である。交差角をこ

のような特定の範囲とすることにより、広範囲の波長帯域において理想的な $1/4$ 波長板として機能する位相差フィルムを、特に容易に製造することができる。

[0098] 2枚型の位相差フィルムにおいて、 $1/2$ 波長板の厚さ d_h 、及び前記 $1/4$ 波長板の厚さ d_q の値、及びこれらの関係は、所望の機械的性質及び光学の性質が得られるよう適宜調整しうる。 d_h 及び d_q は、いずれも $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であり、且つこれらが $d_h \geq d_q$ の関係を満たすことが好ましい。位相差フィルムの d_h 及び d_q をこのような範囲とすることにより、所望の光学の性質を有しながら、且つ薄い複層フィルムを、容易に形成することができる。具体的には、 $1/4$ 波長板の表面にバリア層を形成する際、 $1/2$ 波長板が $1/4$ 波長板を補強する層としての機能をも発現することができ、それにより高品質な複層フィルムの容易な形成が可能となる。

位相差フィルムの全体としての全光線透過率は、好ましくは 85% 以上、より好ましくは 92% 以上である。上限は理想的には 100% である。ここで、全光線透過率は、JIS K 7361-1997 に準拠して測定しうる。

[0099] 位相差フィルムは、ヘイズが小さいことが好ましい。具体的には、位相差フィルム全体としてのヘイズが、通常 10% 以下、好ましくは 5% 以下、より好ましくは 1% 以下である。下限値は理想的にはゼロであるが、通常は 0.1% 以上である。ここで、ヘイズは、JIS K 7361-1997 に準拠して測定しうる。

[0100] 位相差フィルムは、JIS 鉛筆硬度で、B またはそれ以上の硬さを有することが好ましい。この JIS 鉛筆硬度の制御は、例えば、基材の材料及び厚みを調節することにより行うことができる。なお、JIS 鉛筆硬度は、JIS K 5600-5-4 に準拠して、各種硬度の鉛筆を 45° 傾けて、上から 500g 重の荷重をかけてフィルム表面を引っ掻き、傷が付きはじめる鉛筆の硬さである。

[0101] [4. 位相差フィルムの製造方法]

位相差フィルムは、任意の製造方法により製造しうる。位相差フィルムが、樹脂Aの層のみからなる場合は、以下に説明する樹脂Aの製造方法により製造しうる。位相差フィルムが、樹脂Aの層及び任意の層を含む場合、これらの層を別々に調製し、貼合することにより、位相差フィルムを製造しうる。例えば、2枚型の位相差フィルムの場合、1/2波長板及び1/4波長板を別々に調製し、これらを貼合することにより、これらを含む位相差フィルムを製造しうる。

[0102] 位相差フィルムを構成する層の貼合は、それらの間に接着剤層を介在させることにより達成しうる。接着剤層の材料である接着剤は、狭義の接着剤（23℃における剪断貯蔵弾性率が1～500MPaであり、常温で粘着性を示さない、いわゆるホットメルト型の接着剤）のみならず、23℃における剪断貯蔵弾性率が1MPa未満である粘着剤をも包含する。具体的には、基板あるいは透明樹脂層に近い屈折率を有し、且つ透明であるものを適宜用いることができる。より具体的には、アクリル系接着剤あるいは粘着剤が挙げられる。接着剤層の厚みは、5～100μmであることが好ましい。

[0103] 1/2波長板及び1/4波長板は、いずれも、1回以上の斜め延伸を施された延伸フィルムであることが好ましい。即ち、1/2波長板及び1/4波長板は、1回以上の斜め延伸を含む製造方法により製造されたものであることが好ましい。かかる製造方法により、所望の光学的性質を有する複層フィルムを容易に製造することができる。そして、これらを貼合することにより、1/2波長板及び1/4波長板を含む位相差フィルムを製造することができる。

[0104] 2枚型の位相差フィルムの製造方法に用いる1/2波長板及び1/4波長板は、それぞれ、長尺のフィルムとして製造することが好ましい。これらを長尺のフィルムとして製造し、これらを、互いの長手方向を平行にして、適切な接着剤の層を介してロールツーロールで貼合することにより、長尺の位相差フィルムを効率的に製造することができ、これを用いて複層フィルムを効率的に製造することができる。

[0105] 〔5. 樹脂Aの層としての1／4波長板の製造方法〕

以下において、樹脂Aの層としての1／4波長板の製造方法の例を具体的に説明する。この製造方法により得られた1／4波長板は、1枚型の位相差フィルム、又は2枚型の位相差フィルムの構成要素として用いる。この例における1／4波長板の製造方法は、以下の工程(i)～(iii)を含む製造方法である。

工程(i)：樹脂Aからなる樹脂フィルムとしての延伸前フィルムを用意する工程。

工程(ii)：延伸前フィルムを延伸して延伸フィルムを得る工程。

工程(iii)：延伸フィルムを平坦に維持しながら延伸フィルムの緊張を緩和させて1／4波長板を得る工程。

また、この例における製造方法は、

工程(iv)：延伸フィルムを得た後、当該延伸フィルムの緊張を緩和させる前に、延伸フィルムに含まれる重合体Aの結晶化を促進する工程をさらに含むことが好ましい。

[0106] 〔5. 1. 工程(i)〕

工程(i)は、射出成形法、押出成形法、プレス成形法、インフレーション成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法、注型成形法、圧縮成形法等の樹脂成型法によって樹脂Aをフィルム状に成形することにより行いうる。これらの中でも、長尺の延伸前フィルムを効率的に製造でき、且つ厚みの制御が容易であることから、押出成形法が好ましい。

[0107] 押出成形法によって延伸前フィルムを製造する場合、その押出成形法における製造条件は、好ましくは下記の通りである。シリンダー温度（熔融樹脂温度）は、好ましくは T_m 以上、より好ましくは $T_m + 20^\circ\text{C}$ 以上であり、好ましくは $T_m + 100^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $T_m + 50^\circ\text{C}$ 以下である。また、キャストロール温度は、好ましくは $T_g - 50^\circ\text{C}$ 以上であり、好ましくは $T_g + 70^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $T_g + 40^\circ\text{C}$ 以下である。さらに、冷却ロール温度は、好ましくは $T_g - 70^\circ\text{C}$ 以上、より好ましくは $T_g - 5$

0℃以上であり、好ましくは $T_g + 60^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $T_g + 30^\circ\text{C}$ 以下である。このような条件で延伸前フィルムを製造することにより、厚さ $1\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ といった所望の厚さの延伸前フィルムを容易に製造できる。ここで、「 T_m 」は重合体Aの融点を表し、「 T_g 」は重合体Aのガラス転移温度を表す。

[0108] 工程(i)により製造する延伸前フィルムは、好ましくは、長尺のフィルムである。長尺のフィルムをさらなる工程に用いることにより、効率的な製造を行うことができる。

[0109] [5. 2. 工程(ii)]

工程(ii)において、延伸の方向は、位相差フィルムに求められる所望の配向方向に応じて適宜設定しうる。

[0110] 延伸方法に格別な制限は無く、任意の延伸方法を用いる。延伸方法の例としては、延伸前フィルムを長手方向に一軸延伸する方法（縦一軸延伸法）、延伸前フィルムを幅方向に一軸延伸する方法（横一軸延伸法）等の、一軸延伸法；延伸前フィルムを長手方向に延伸すると同時に幅方向に延伸する同時二軸延伸法、延伸前フィルムを長手方向及び幅方向の一方に延伸した後で他方に延伸する逐次二軸延伸法などの二軸延伸法；延伸前フィルムを幅方向に平行でもなく垂直でもない斜め方向に延伸する方法（斜め延伸法）；及びこれらの組み合わせが挙げられる。特に、上に述べた通り、1回以上の斜め延伸を含む延伸が好ましい。

[0111] 前記の縦一軸延伸法としては、例えば、ロール間の周速の差を利用した延伸方法などが挙げられる。

また、前記の横一軸延伸法としては、例えば、テンター延伸機を用いた延伸方法などが挙げられる。

さらに、前記の同時二軸延伸法としては、例えば、ガイドレールに沿って移動可能に設けられ且つ延伸前フィルムを固定しうる複数のクリップを備えたテンター延伸機を用いて、クリップの間隔を開いて延伸前フィルムを長手方向に延伸すると同時に、ガイドレールの広がり角度により延伸前フィルム

を幅方向に延伸する延伸方法などが挙げられる。

また、前記の逐次二軸延伸法としては、例えば、ロール間の周速の差を利用して延伸前フィルムを長手方向に延伸した後で、その延伸前フィルムの両端部をクリップで把持してテンター延伸機により幅方向に延伸する延伸方法などが挙げられる。

さらに、前記の斜め延伸法としては、例えば、延伸前フィルムに対して長手方向又は幅方向に左右異なる速度の送り力、引張り力又は引取り力を付加しうるテンター延伸機を用いて延伸前フィルムを斜め方向に連続的に延伸する延伸方法などが挙げられる。

[0112] 延伸前フィルムを延伸する場合の延伸温度は、好ましくは ($T_g - 30^\circ\text{C}$) 以上、より好ましくは ($T_g - 20^\circ\text{C}$) 以上、特に好ましくは ($T_g - 10^\circ\text{C}$) 以上であり、好ましくは ($T_g + 60^\circ\text{C}$) 以下、より好ましくは ($T_g + 50^\circ\text{C}$) 以下、特に好ましくは ($T_g + 40^\circ\text{C}$) 以下である。ここで、「 T_g 」は重合体Aのガラス転移温度を表す。このような温度範囲で延伸を行うことにより、延伸フィルムに含まれる重合体分子を適切に配向させることができる。

[0113] 延伸前フィルムを延伸する場合の延伸倍率は、 $1/4$ 波長板としての性質が発現するよう適宜調整しうる。延伸倍率は、好ましくは 1.1 倍以上、より好ましくは 1.2 倍以上、特に好ましくは 1.5 倍以上であり、好ましくは 20 倍以下、より好ましくは 10 倍以下、特に好ましくは 5 倍以下である。ここで、例えば二軸延伸法のように異なる複数の方向に延伸を行う場合、前記の延伸倍率は、各延伸方向における延伸倍率の積で表される総延伸倍率のことを示す。延伸倍率を前記範囲の上限値以下にすることにより、フィルムが破断する可能性を小さくできるので、 $1/4$ 波長板の製造を容易に行うことができる。

[0114] [5. 3. 工程 (i v)]

工程 (i i i) の後、工程 (i v) の結晶化促進工程を行うことが好ましい。結晶化を促進することにより、本発明の複層フィルムを構成するための

所望の性質を有する位相差フィルムを得ることができる。

[0115] 結晶化の促進は、延伸フィルムを所定の温度に調整することで行いうる。結晶化を促進する際の温度範囲は、重合体Aのガラス転移温度 T_g 以上、重合体Aの融点 T_m 以下の温度範囲において任意に設定しうる。中でも、前記の温度範囲は、結晶化の速度が大きくなるように設定することが好ましく、具体的には、好ましくは $T_g + 20^\circ\text{C}$ 以上、より好ましくは $T_g + 30^\circ\text{C}$ 以上であり、好ましくは $T_m - 20^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $T_m - 40^\circ\text{C}$ 以下である。結晶化を促進する際の温度を前記範囲の下限值以上にするにより結晶化を効果的に促進でき、また、上限値以下にすることにより1/4波長板の白濁を抑制できる。

[0116] 延伸フィルムを前記のような温度にする場合、通常、延伸フィルムの加熱を行う。この際に用いる加熱装置としては、延伸フィルムの雰囲気温度を上昇させる加熱装置が好ましい。好適な加熱装置の具体例を挙げると、オーブン及び加熱炉が挙げられる。そのような加熱装置による加熱では、延伸フィルムとの接触が不要であるため、均一な加熱を行うことができる。

[0117] 結晶化の促進は、延伸フィルムの形状を保持して緊張させた状態で行うことが好ましい。これにより、結晶化の促進時における延伸フィルムの熱収縮による変形を抑制できるので、延伸フィルムの平滑性を損なうことなく当該延伸フィルム中の重合体の結晶化を促進できる。ここで、延伸フィルムを緊張させた状態とは、延伸フィルムに張力がかかった状態をいう。ただし、この延伸フィルムを緊張させた状態には、延伸フィルムが実質的に延伸される状態を含まない。また、実質的に延伸されるとは、延伸フィルムのいずれかの方向への延伸倍率が通常1.1倍以上になることをいう。

[0118] 延伸フィルムを保持する場合、適切な保持具によって延伸フィルムを保持する。保持具は、延伸フィルムを連続的に保持しうるものでもよく、間隔を空けて間欠的に保持しうるものでもよい。例えば、所定の間隔で配列された保持具によって延伸フィルムを間欠的に保持してもよい。

[0119] 延伸フィルムは、例えば当該延伸フィルムの二辺以上で保持されることに

よって、緊張した状態にされうる。これにより、保持されて緊張した状態となった領域において延伸フィルムの熱収縮による変形が妨げられる。延伸フィルムの広い面積において変形を妨げるためには、延伸フィルムは、対向する二辺を含む辺で保持されて、その保持された辺の間の領域を緊張した状態にされることが好ましい。例えば、矩形の枚葉の延伸フィルムでは、その延伸フィルムの対向する二辺（例えば、長辺同士、又は、短辺同士）で保持されて、前記二辺の間の領域を緊張した状態にされることで、その枚葉の延伸フィルムの全面において変形が妨げられる。また、例えば、長尺の延伸フィルムでは、その延伸フィルムの幅方向の端部にある二辺（即ち、長辺）で保持されて前記二辺の間の領域を緊張した状態にされることで、その長尺の延伸フィルムの全面において変形が妨げられる。このように変形を妨げられた延伸フィルムは、熱収縮によってフィルム内に応力が生じても、シワ等の変形の発生が抑制される。この際、例えば延伸方向（二軸延伸の場合は延伸倍率が大きい方向）と直交する二辺を含む辺で延伸フィルムが保持されることにより延伸方向に張力が与えられて延伸フィルムが緊張させられると、変形が特に効果的に抑制される。

[0120] 結晶化の促進による変形を効果的に抑制するためには、より多くの辺で延伸フィルムが保持されることが好ましい。よって、例えば、枚葉の延伸フィルムは、その全ての辺で保持されることが好ましい。具体例を挙げると、矩形の枚葉の延伸フィルムは、四辺で保持されることが好ましい。

[0121] 延伸フィルムを辺で保持しうる保持具としては、延伸フィルムの辺以外の部分では延伸フィルムと接触しないものが好ましい。このような保持具を用いることにより、より平滑性に優れる $1/4$ 波長板を得ることができる。

[0122] また、保持具としては、保持具同士の相対的な位置を結晶化促進工程においては固定しうるものが好ましい。このような保持具は、結晶化促進工程において保持具同士の位置が相対的に移動しないので、延伸フィルムの実質的な延伸及び収縮を抑制しやすい。

[0123] 好適な保持具としては、例えば、矩形の延伸フィルム用の保持具として、

型枠に所定間隔で設けられ延伸フィルムの辺を把持しうるクリップ等の把持子が挙げられる。また、例えば、長尺の延伸フィルムの幅方向の端部にある二辺を保持するための保持具としては、テンター延伸機に設けられ延伸フィルムの辺を把持しうる把持子が挙げられる。

[0124] 長尺の延伸フィルムは、その延伸フィルムの長手方向の端部にある辺（即ち、短辺）で保持されてもよいが、前記の辺で保持される代わりに、延伸フィルムが結晶化の促進のために所定の温度に調整される処理領域の長手方向の両側で保持されてもよい。例えば、延伸フィルムの処理領域の長手方向の両側に、延伸フィルムを熱収縮しないように保持して緊張させた状態にしうる保持装置を設けてもよい。このような保持装置としては、例えば、2つのロールの組み合わせ、押出機と引き取りロールとの組み合わせ、などが挙げられる。これらの組み合わせによって延伸フィルムに搬送張力等の張力を加えることで、結晶化の促進が行われる処理領域において当該延伸フィルムの熱収縮を抑制できる。そのため、前記の組み合わせを保持装置として用いれば、延伸フィルムを長手方向に搬送しながら当該延伸フィルムを保持できるので、1/4波長板の効率的な製造ができる。

[0125] また、結晶化促進化工程により、高温環境下における寸法変化の原因となり得るフィルム内の応力が解消されている。このために、熱膨張が小さく、熱寸法変化率が小さい1/4波長板の製造ができる。

[0126] 延伸フィルムを結晶化の促進のための所定の温度に維持する処理時間は、好ましくは1秒以上、より好ましくは5秒以上であり、好ましくは30分以下、より好ましくは10分以下である。処理時間を前記範囲の下限值以上にするにより、延伸フィルムが含む重合体の結晶化を十分に進行させて、1/4波長板の耐熱性を効果的に高めることができる。また、処理時間を前記範囲の上限値以下にするにより、1/4波長板の白濁を抑制できる。

[0127] [5. 4. 工程 (i i i)]

工程 (i i) の後、必要に応じて工程 (i v) を行った後で、延伸フィルムから残留応力を除去するために、工程 (i i i) を行う。

- [0128] 延伸フィルムの緊張の緩和、とは、延伸又は結晶化促進のために延伸機又は保持装置によって保持されて緊張した状態から延伸フィルムを解放することをいい、延伸フィルムが緊張していなければ延伸フィルムが保持装置で保持されていてもよい。このように緊張が緩和されると、延伸フィルムは熱収縮を生じうる状態となる。緩和工程では、延伸フィルムに熱収縮を生じさせることによって、 $1/4$ 波長板に加熱時において生じうる応力を解消している。そのため、 $1/4$ 波長板の高温環境下での熱収縮を小さくできるので、高温環境下での寸法安定性に優れる $1/4$ 波長板が得られる。
- [0129] 延伸フィルムの緊張の緩和は、一時に行ってもよく、時間をかけて連続的又は段階的に行ってもよい。ただし、得られる $1/4$ 波長板の波打ち及びシワ等の変形の発生を抑制するためには、緊張の緩和は、連続的又は段階的に行うことが好ましい。
- [0130] 前記の延伸フィルムの緊張の緩和は、延伸フィルムを平坦に維持しながら行う。ここで延伸フィルムを平坦に維持する、とは、延伸フィルムに波打ち及びシワといった変形を生じないように延伸フィルムを平面形状に保つことをいう。これにより、得られる $1/4$ 波長板の波打ち及びシワ等の変形の発生を抑制できる。
- [0131] 緊張の緩和の際の延伸フィルムの処理温度は、重合体Aのガラス転移温度 T_g 以上、重合体Aの融点 T_m 以下の温度範囲において設定しうる。具体的な処理温度は、好ましくは $T_g + 20^\circ\text{C}$ 以上、より好ましくは $T_g + 30^\circ\text{C}$ 以上であり、好ましくは $T_m - 20^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $T_m - 40^\circ\text{C}$ 以下である。また、結晶化促進工程から冷却を経ずに引き続いて緩和工程を行う場合には、緩和工程における延伸フィルムの処理温度は、結晶化促進工程での温度と同じであることが好ましい。これにより、緩和工程における延伸フィルムの温度ムラを抑制したり、 $1/4$ 波長板の生産性を高めたりできる。
- [0132] 緩和工程において、延伸フィルムを前記の温度範囲に維持する処理時間は、好ましくは1秒以上、より好ましくは5秒以上であり、好ましくは10分

間以下である。処理時間を前記範囲の下限值以上にするにより、 $1/4$ 波長板の高温環境下での寸法安定性を効果的に高めることができる。また、上限値以下にするにより、 $1/4$ 波長板の高温環境下での寸法安定性を効果的に高めることができ、また、緩和工程における結晶化の進行による $1/4$ 波長板の白濁を抑制することができる。

[0133] 緩和工程において枚葉の延伸フィルムの緊張を緩和する場合、例えば、その延伸フィルムの四辺を保持しながら、保持部分の間隔を連続的又は段階的に狭める方法を採用しうる。この場合、延伸フィルムの四辺において保持部分の間隔を同時に狭めてもよい。また、一部の辺において保持部分の間隔を狭めた後で、別の一部の辺の保持部分の間隔を狭めてもよい。さらに、一部の辺の保持部分の間隔を狭めないで維持してもよい。また、一部の辺の保持部分の間隔は連続的又は段階的に狭め、別の一部の辺の保持部分の間隔を一時に狭めてもよい。

[0134] また、前記のような緩和工程において長尺の延伸フィルムの緊張を緩和する場合、例えば、テンター延伸機を用いて、クリップを案内しうるガイドレールの間隔を延伸フィルムの搬送方向において狭めたり、隣り合うクリップの間隔を狭めたりする方法を採用しうる。

[0135] 前記のように、延伸フィルムを保持した状態で保持部分の間隔を狭めることで延伸フィルムの緊張の緩和を行う場合、間隔を狭める程度は、延伸フィルムに残留していた応力の大きさに応じて設定しうる。緩和工程において保持間隔を狭める具体的な程度は、緩和工程での処理温度において延伸フィルムに緊張を与えない状態での熱収縮率を S （％）とした場合に、好ましくは $0.1S$ 以上、より好ましくは $0.5S$ 以上、特に好ましくは $0.7S$ 以上であり、好ましくは $1.2S$ 以下、より好ましくは $1.0S$ 以下、特に好ましくは $0.95S$ 以下である。また、例えば直交する2方向で熱収縮率 S が異なる場合のように、前記熱収縮率 S に異方性がある場合は、各々の方向について前記範囲内で保持間隔を狭める程度を定めうる。このような範囲にすることで、 $1/4$ 波長板の残留応力を十分に除去し、かつ平坦性を維持させ

ることができる。

[0136] 前記の熱収縮率 S は、下記の方法により測定しうる。

室温 23°C の環境下で、延伸フィルムを $150\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ の大きさの正方形に切り出し、試料フィルムとする。この試料フィルムを、緩和工程の処理温度と同じ温度に設定したオーブン内で 60 分間加熱し、 23°C （室温）まで冷却した後、試料フィルムの熱収縮率 S を求めたい方向に平行な二辺の長さを測定する。

測定された二辺それぞれの長さを基に、下記式（A）に基づいて、試料フィルムの熱収縮率 S を算出する。式（A）において、 L_1 は、加熱後の試料フィルムの測定した二辺の一方の辺の長さを示し、 L_2 はもう一方の辺の長さを示す。

$$\text{熱収縮率 } S (\%) = [(300 - L_1 - L_2) / 300] \times 100 \quad (\text{A})$$

[0137] [6. 位相差フィルムの、他の層の製造方法]

位相差フィルムを構成する層のうち、樹脂 A の層以外の層は、既知の方法等の任意の方法により製造しうる。例えば、 $1/2$ 波長板は、脂環式構造含有重合体を含む樹脂のフィルムを、所望の位相差が発現するよう延伸することにより製造しうる。

[0138] [7. バリア層]

本発明の複層フィルムにおいて、バリア層は、前記位相差フィルムの表面の、樹脂 A の層上に直接設けられた層である。

[0139] バリア層は、有機材料を含む有機バリア層であってもよく、無機材料を含む無機バリア層であってもよく、これらを組み合わせたバリア層であってもよい。また、バリア層は、1 層のみを備える単層構造の層であってもよく、2 層以上を備える複層構造の層であってもよい。例えば、有機バリア層及び無機バリア層を厚み方向において交互に備える複層構造の層としうる。

本願においては、バリア層は、無機バリア層を 1 層以上含む層であることが好ましい。具体的には、1 層の無機バリア層のみからなるか、2 層以上の無機バリア層からなるか、又は、無機バリア層と有機バリア層との組み合わせ

せであることが好ましい。一般的に、無機バリア層を1層以上含むことにより、良好なバリア性能を発現することができる一方、バリア層の形成の際の条件により樹脂製のフィルムを変形させる可能性があるところ、本願においては、位相差フィルムとして上に述べた特定のものを採用することにより、そのような変形を低減させることができる。

[0140] 有機バリア層に含まれる有機材料としては、例えば、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、塩化ビニリデン等の、ガスバリア性重合体を含む樹脂が挙げられる。また、これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0141] このような有機バリア層は、例えば、ガスバリア性重合体及び溶媒を含む樹脂溶液を位相差フィルム上に塗布し、乾燥させる方法により、形成しうる。また、有機バリア層は、例えば、ガスバリア性重合体の単量体を含む膜を位相差フィルム上に形成し、この膜において単量体を重合させる方法により、形成しうる。

[0142] 無機バリア層に含まれる無機材料としては、例えば、無機酸化物が挙げられる。この無機酸化物としては、例えば、金属酸化物、非金属酸化物、亜金属酸化物等が挙げられる。その具体例を挙げると、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化カルシウム、酸化カドミウム、酸化銀、酸化金、酸化クロム、酸化珪素、酸化コバルト、酸化ジルコニウム、酸化錫、酸化チタン、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、酸化白金、酸化パラジウム、酸化ビスマス、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化バリウム等が挙げられ、中でも酸化珪素が特に好ましい。また、これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。さらに、無機材料としては、前記の無機酸化物に組み合わせて、例えば、金属、非金属、亜金属単体及びそれらの水酸化物；並びに、可撓性を向上させるための炭素又はフッ素；などの配合剤を用いてもよい。

[0143] 無機バリア層は、例えば、無機酸化物を基材フィルム上に蒸着する方法に

より、形成しうる。蒸着方法としては、例えば、真空蒸着法、真空スパッタ法、イオンプレーティング法、CVD法等の方法を用いる。

[0144] 無機バリア層の形成方法のより具体的な例を、それを行う装置の例を参照して説明する。図2は、図1に示す本発明の複層フィルムを製造するために、無機バリア層をCVDにより成膜する装置の一例を示す断面図である。図2において、成膜装置200は、フィルム巻き取り式のプラズマCVD装置であり、長尺の位相差フィルム109のロール体201から繰り出される位相差フィルム109に、CVDにて無機バリア層を連続的に成膜して複層フィルム110とし、これをロール体202として巻き取る一連の操作を行なう。

[0145] 成膜装置200は、ガイドロール211、キャンロール212、及びガイドロール213を有し、これにより、繰り出された位相差フィルム109を矢印A21で示される向きに導き、製造工程に供することができる。ガイドロール211、キャンロール212、及びガイドロール213の位置及びこれらが位相差フィルム109に賦与する張力を適宜調整することにより、位相差フィルム109は、キャンロール212により導かれる間、キャンロール212に密着した状態とされる。

[0146] キャンロール212は、矢印A22で示す方向に回転し、その上の位相差フィルム109は、反応管221に近づいた状態で搬送される。その際、電源223から電極222に電力を印加し、一方、キャンロール212を適切な接地装置（不図示）により接地し、かつガス導入口224から矢印A23の方向に無機バリア層の材料のガスを導入する。これにより、位相差フィルム109の面上に無機バリア層を連続的に形成することができる。かかる一連の操作は、真空槽290で囲繞された空間内で行なわれる。真空槽290内の圧力は、真空排気装置230を操作することにより減圧し、CVDに適した圧力に調整しうる。

[0147] 一般に、基材フィルムにこのような工程により無機バリア層を形成する場合において、かかる形成を高出力で実施すると、キャンロールからの基材フ

ィルムの浮きが発生し易く、良好な無機バリア層の連続的な形成が困難である。また、特に基材フィルムとして、膜厚の薄いものを用いた場合、基材フィルムの変形を伴わずに高出力の無機バリア層形成を高速で行うことが特に困難である。ここで、位相差フィルムとして、樹脂Aの層である $1/4$ 波長板と、追加の層としての $1/2$ 波長板とを組み合わせたものを採用することにより、樹脂Aの耐熱性と、それを補強する追加の層の機械的強度のために、位相差フィルムを、無機バリア層の連続的な形成の基材として用いることが可能となる。その結果、従来の位相差フィルムとバリア積層体との組み合わせよりも少ない構成要素で、同等の機能及び品質を有する複層フィルムを、容易に製造することができる。

[0148] バリア層全体の厚みは、好ましくは 1 nm 以上、より好ましくは 5 nm 以上、特に好ましくは 10 nm 以上であり、好ましくは $30\text{ }\mu\text{ m}$ 以下、より好ましくは $10\text{ }\mu\text{ m}$ 以下、特に好ましくは $5\text{ }\mu\text{ m}$ 以下である。バリア層の厚みを前記範囲の下限值以上にするにより、バリア層のガスバリア性能を高めることができ、また、上限値以下にするにより、バリア層の厚みを薄くできる。

バリア層として、有機バリア層及び無機バリア層を組み合わせる場合、有機バリア層および無機バリア層の厚みは特に限定されないが、各バリア層の厚みは、 $5\text{ nm}\sim 1000\text{ nm}$ が好ましく、より好ましくは $10\text{ nm}\sim 1000\text{ nm}$ であり、特に好ましくは $10\text{ nm}\sim 200\text{ nm}$ である。各バリア層の厚みを前記範囲の下限值以上にするにより、膜が島状に分布することを抑制して、水蒸気バリア性を向上させることができる。また、上限値以下にするにより、曲げ応力によるクラックを抑制して、これによっても水蒸気バリア性を向上させることができる。特に、有機バリア層の厚みを前記範囲の下限值以上にするにより、厚みの均一性を容易に高めることができるので、無機バリア層の構造欠陥を効率よく有機バリア層で埋めることができ、バリア性の向上を得やすい。また、有機バリア層の厚みを前記範囲の上限値以下にするにより、曲げ等の外力により有機バリア層にク

ラックが発生することを抑制できるので、バリア性の低下を抑制できる。

[0149] 〔 8. 複層フィルムの製造方法 〕

本発明の複層フィルムの製造方法は、特に限定されず、既知の技術を組み合わせた製造方法により適宜製造しうる。

本発明の複層フィルムにおいて、位相差フィルムが樹脂 A の層として $1/4$ 波長板を含み、さらに $1/2$ 波長板を含む場合、かかる複層フィルムは、好ましくは以下の工程 (a) 及び (b) を含む製造方法により製造しうる。

工程 (a) : $1/2$ 波長板と $1/4$ 波長板とを、接着剤を介して貼合し、これらを含む位相差フィルムを形成する工程。

工程 (b) : 位相差フィルムの、 $1/4$ 波長板側の面に直接、バリア層を形成する工程。

[0150] 工程 (a) の具体的な操作、及び工程 (a) において用いる接着剤としては、例えば上に述べたものを用いうる。また、工程 (b) は、例えば、上に述べたバリア層の形成方法により行いうる。

[0151] 〔 9. 複層フィルムの物性 〕

本発明の複層フィルムは、その水蒸気透過率が低いことが好ましい。具体的には、水蒸気透過率は、好ましくは $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{日})$ 以下、より好ましくは $0.005 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{日})$ 以下、さらにより好ましくは $0.003 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{日})$ 以下である。水蒸気透過率の下限は特に限定されないが、理想的には $0 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{日})$ である。低い水蒸気透過率を有することにより、有機エレクトロルミネッセンス表示装置における発光層等の層の劣化を効果的に抑制することができ、表示装置のダークスポットの発生を抑制することができる。そのような低い水蒸気透過率は、バリア層等の、複層フィルムを構成する層の材料を適宜選択することにより達成しうる。水蒸気透過率は、水蒸気透過度測定装置（製品名：「PERMATRAN-W」、MOCON社製）を用い、JIS K 7129 B-1992 に準じて温度 40°C 、 $90\% \text{RH}$ の条件にて測定しうる。

[0152] 本発明の複層フィルムの面内レターデーション R_e は、 23°C における波

長590nmの光で測定した値として、好ましくは140nm以上、より好ましくは145nm以上であり、一方好ましくは155nm以下、より好ましくは150nm以下である。また、23℃における波長450nmの光で測定した値として、好ましくは108nm以上、より好ましくは110nm以上であり、一方好ましくは115nm以下、より好ましくは113nm以下である。さらに、23℃における波長650nmの光で測定した値として、好ましくは158nm以上、より好ましくは160nm以上であり、一方好ましくは168nm以下、より好ましくは165nm以下である。本発明の複層フィルムが、かかる面内レターデーション R_e を有することにより、有機エレクトロルミネッセンス表示装置において、反射防止等の機能を良好に発現することができる。

[0153] 〔10. 複層フィルムの用途〕

本発明の複層フィルムは、有機エレクトロルミネッセンス表示装置用の複層フィルムである。具体的には、複層フィルムのバリア能と、光学的性質を生かした各種の用途に用いる。好ましい用途の例としては、以下に述べる円偏光板及び反射防止フィルムとしての用途が挙げられる。

[0154] 〔11. 円偏光板〕

本発明の円偏光板は、前記本発明の複層フィルムと、複層フィルムのバリア層とは反対側の面に設けられた直線偏光子とを備える。

[0155] 直線偏光子としては、有機エレクトロルミネッセンス表示装置、液晶表示装置、及びその他の光学装置等の装置に用いられている既知の偏光子を用いる。直線偏光子の例としては、ポリビニルアルコールフィルムにヨウ素又は二色性染料を吸着させた後、ホウ酸浴中で一軸延伸することによって得られるもの、及びポリビニルアルコールフィルムにヨウ素又は二色性染料を吸着させ延伸しさらに分子鎖中のポリビニルアルコール単位の一部をポリビニレン単位に変性することによって得られるものが挙げられる。直線偏光子の他の例としては、グリッド偏光子、多層偏光子、コレステリック液晶偏光子などの偏光を反射光と透過光に分離する機能を有する偏光子が挙げられる。

これらのうちポリビニルアルコールを含有する偏光子が好ましい。また、直線偏光子としては、市販の製品（例えばサンリッツ社製、商品名「HLC2-5618S」、「LLC2-9218S」、「HLC2-2518」、日東電工社製、商品名「TEG1465DU」、「SEG1423DU」、「SEG5425DU」等）を用いる。

[0156] 本発明に用いる偏光子に自然光を入射させると一方の偏光だけが透過する。本発明に用いる偏光子の偏光度は特に限定されないが、好ましくは98%以上、より好ましくは99%以上である。偏光子の平均厚みは好ましくは5〜80 μ mである。

[0157] 本発明の円偏光板は、長尺の複層フィルムと、長尺の直線偏光子とを、互いの長手方向を平行にして、ロールツーロールで貼合して製造することが好ましい。ロールツーロールでの貼合とは、長尺のフィルムのロールからフィルムを繰り出し、これを搬送し、搬送ライン上で他のフィルムとの貼合の工程を行い、さらに得られた貼合物を巻き取りロールとする態様の貼合をいう。例えば、直線偏光子と複層フィルムとを貼合する場合、長尺の複層フィルムのロールから複層フィルムを繰り出し、これを搬送し、搬送ライン上で直線偏光子との貼合の工程を行い、得られた貼合物を巻き取りロールとすることにより、ロールツーロールでの貼合を行いうる。この場合において、直線偏光子も、ロールから繰り出して貼合の工程に供給しうる。複層フィルムと貼合する直線偏光子としては、予め偏光子保護フィルムと貼合された複層構造の状態のものをいい、これを貼合してもよい。

本発明の円偏光板においては、直線偏光子の複層フィルムが貼合されていない面に、別の偏光子保護フィルムが貼合されていることが好ましい。本発明の複層フィルムと偏光子保護フィルムの剛性はともに300kPa・m以下で、かつ湾曲性が10mm以上50mm以下であるものが好ましい。ここで剛性とはフィルムの引張り弾性率（Pa）とフィルム厚み（m）との積として算出される値である。直線偏光子両面の保護フィルム（即ち、直線偏光子の一方の面側に設けられた本発明の複層フィルムと、その反対側の偏光子

保護フィルム)の剛性の差が $20 \sim 200 \text{ kPa} \cdot \text{m}$ であることがより好ましい。本発明の複層フィルムと組み合わせて用いる偏光子保護フィルムの例としては、日本ゼオン社製；ゼオノアフィルム、コニカミノルタ社製；液晶偏光板用TACフィルム、富士フィルム社製；フジタックなどを用いる。単層フィルムでも多層フィルムでもよい。本発明の複層フィルムが、湾曲性を有することで偏光子の両面に保護フィルムを有する可撓性のある偏光板となり、曲面を有する表示装置とすることができる。曲面を有する表示装置は、例えば、加飾性・デザイン性に優れ、また液晶表示装置がスマートフォンなどの携帯デバイスである場合、掌でしっかり持つことができる。

[0158] 〔12. 反射防止フィルム〕

本発明の反射防止フィルムは、前記本発明の円偏光板を含む。本発明の反射防止フィルムは、円偏光板に加えて、偏光子保護フィルム等の任意の構成要素を含んでもよいが、円偏光板のみからなってもよい。

[0159] 本発明の反射防止フィルムは、直線偏光子、 $1/2$ 波長板、樹脂Aの層としての $1/4$ 波長板、及びバリア層をこの順に備える。さらに、本発明の反射防止フィルムにおいて、直線偏光子の偏光透過軸と、 $1/2$ 波長板の遅相軸とがなす角度は、 10° 以上 20° 以下であるか、又は 70° 以上 80° 以下である。このような角度関係を有する反射防止フィルムを、有機エレクトロルミネッセンス表示装置の表示面に設けることにより、表示面におけるぎらつき及び外光の写り込みを効果的に抑制することができる。

[0160] 本発明にかかるある製品又はその構成要素（位相差フィルム、複層フィルム、円偏光板、反射防止フィルム及び表示装置等）において、面内の光学軸（遅相軸、透過軸、透過軸等）の方向及び幾何学的方向（フィルムの長手方向及び幅手方向等）の角度関係は、ある方向のシフトを正、他の方向のシフトを負として規定され、当該正及び負の方向は、当該製品内の構成要素において共通に規定される。例えば、ある円偏光板において、「直線偏光子の透過軸の方向に対する $1/2$ 波長板の遅相軸の方向が 15° であり直線偏光子の透過軸の方向に対する $1/4$ 波長板の遅相軸の方向が 75° である」とは

、下記の2通りの場合を表す：

- ・当該円偏光板を、そのある一方の面から観察すると、 $1/2$ 波長板の遅相軸の方向が、直線偏光子の透過軸の方向から時計周りに 15° シフトし、且つ $1/4$ 波長板の遅相軸の方向が、直線偏光子の透過軸の方向から時計周りに 75° シフトしている。

- ・当該円偏光板を、そのある一方の面から観察すると、 $1/2$ 波長板の遅相軸の方向が、直線偏光子の透過軸の方向から反時計周りに 15° シフトし、且つ $1/4$ 波長板の遅相軸の方向が、直線偏光子の透過軸の方向から反時計周りに 75° シフトしている。

[0161] 本発明の反射防止フィルムの好ましい例としては、以下の例（A）及び例（B）が挙げられる。例（A）又は例（B）の構成を採用することにより、有機エレクトロルミネッセンス表示装置の表示面におけるぎらつき及び外光の写り込みを、さらに効果的に抑制することができる。

例（A）：直線偏光子の透過軸の方向に対する $1/2$ 波長板の遅相軸の方向が略 15° であり直線偏光子の透過軸の方向に対する $1/4$ 波長板の遅相軸の方向が略 75° である。

例（B）：直線偏光子の透過軸の方向に対する $1/2$ 波長板の遅相軸の方向が略 75° であり直線偏光子の透過軸の方向に対する $1/4$ 波長板の遅相軸の方向が略 15° である。

[0162] 本願において「略 15° 」とは、 15° 又はそれに近い角度であり、好ましくは $10^\circ \sim 20^\circ$ 、より好ましくは $11^\circ \sim 19^\circ$ 、さらにより好ましくは $12^\circ \sim 18^\circ$ である。一方、「略 75° 」とは、 75° 又はそれに近い角度であり、好ましくは $70^\circ \sim 80^\circ$ 、より好ましくは $71^\circ \sim 79^\circ$ 、さらにより好ましくは $72^\circ \sim 78^\circ$ である。

[0163] 本発明の反射防止フィルムは、入射角 0° での反射率 R_0 と方位角 0° における入射角 10° での反射率 $R_{10(0deg)}$ との比 $R_0/R_{10(0deg)}$ 、および方位角 180° における入射角 10° での反射率 $R_{10(180deg)}$ との比 $R_0/R_{10(180deg)}$ が、いずれも 0.95 以上である。反射率 R_0 、反射率 $R_{10(0deg)}$

g)、及び反射率 $R_{10(180deg)}$ の測定は、分光光度計V7200と絶対反射率ユニットVAP7020(日本分光株式会社製)とを用いて測定しうる。このような反射率の比率を有することにより、正面方向及び方位角 0° 、 180° における斜め方向の両方において均一性の高い反射防止効果が得られ、特に曲面を有する表示装置において優れた効果が得られる。このような反射率の比率を有する反射防止フィルムは、反射防止フィルムを構成する各部材の厚さを薄くすること、および、可撓性を有する部材を選定することにより得られる。反射率 $R_{10(0deg)}$ 及び反射率 $R_{10(180deg)}$ の測定の方角の基準(方位角 0°)となる方向は、フィルム面内の任意の方向としうる。即ち、ある反射防止フィルム面内のいずれか一の方角を方位角の基準とした場合において、 R_0 、 $R_{10(0deg)}$ 及び $R_{10(180deg)}$ が前記要件を満たす場合、当該反射防止フィルムは、この反射率に関する要件を満たすものとしうる。特に、直線偏光子の吸収軸の方向を基準とした場合に当該要件を満たすことが好ましい。

[0164] [13. 有機エレクトロルミネッセンス表示装置]

本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置は、前記本発明の反射防止フィルムを備える。

図3は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の一例を概略的に示す断面図である。図3において、有機エレクトロルミネッセンス表示装置10は、基板131と、基板131上に形成された発光素子132と、発光素子132を封止する封止材層133とを備える。発光素子132は、通電のための電極、通電されることにより発光しうる発光材料を含む発光層、及びその他の構成要素(いずれも不図示)を備える。封止材層133の上面133Uに、本発明の反射防止フィルム100が設けられる。反射防止フィルム100は、図1において示した本発明の複層フィルム110と、その上側(1/2波長板112側)の面に設けられた直線偏光子121とを含む。反射防止フィルム100は、その下側(バリア層113側)の面113Dにおいて、封止材層133に接している。有機エレクトロルミネッセンス表示

装置 10 はさらに、反射防止フィルム 100 の上側の面に、直線偏光子 121 を保護する保護フィルム 134 を有する。有機エレクトロルミネッセンス表示装置 10 においては、保護フィルム 134 の上側の面 134U が、装置内から装置外へ光が出光する出光面となる。バリア層 113 と封止材層 133 は、例えば封止材層 133 に粘着性がある場合は、接着剤層等を介さず直接貼合することもできるが、必要に応じて、これらの間に介在しこれらを接着する接着剤層がさらに設けられていてもよい。また、直線偏光子 121 と保護フィルム 134 との間にも、必要に応じてこれらを接着する接着剤層がさらに設けられていてもよい。接着剤層は、特に限定されず、例えば 1/4 波長板 114 と 1/2 波長板 112 との間に介在する接着剤層 111 と同様のものとする。

[0165] 有機エレクトロルミネッセンス表示装置 10 において、装置外部から表示面 134U に入射した外光の一部は、発光素子 132 等の、装置内の構成要素において反射され、表示面 134U から出光しうる。そのような反射光は、観察者により、ぎらつき又は外光の写り込みとして認識される。本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置 10 は、反射防止フィルム 100 を備えることにより、かかるぎらつき又は外光の写り込みを抑制することができる。具体的には、装置外部から入射した光は、その一部の直線偏光のみが偏光板を通過し、次にそれが位相差フィルムを通過することにより円偏光となる。円偏光は、表示装置内の光を反射する構成要素により反射され、再び位相差フィルムを通過することにより、入射した直線偏光の偏光軸と並行でない方向に偏光軸を有する直線偏光となる。この結果、装置外部へ出光する反射光が少なくなり、反射防止の機能が達成される。

実施例

[0166] 以下、実施例を示して本発明について具体的に説明する。ただし、本発明は以下に示す実施例に限定されるものではなく、本発明の請求の範囲及びその均等の範囲を逸脱しない範囲において任意に変更して実施しうる。

[0167] 以下の説明において、量を表す「%」及び「部」は、別に断らない限り重

量基準である。また、以下に説明する操作は、別に断らない限り、常温常圧大気中において行った。

以下の操作において、フィルムを巻き取りロールを形成する際には、必要に応じて、巻き取り対象のフィルムを、マスキングフィルム（例えばトレデガー社製、F F 1 0 2 5）と貼り合わせ、表面を保護した状態で巻き取りを行った。そしてそのフィルムの使用にあたっては、操作の適当な段階において、マスキングフィルムは剥離した。

また、以下の説明において、「s c c m」は気体の流量の単位であり、1分間あたりに流れる気体の量を、その気体が25℃、1 a t mである場合の体積（c m³）で示す。

[0168] 〔評価方法〕

（光弾性係数）

光弾性係数の測定は、フィルムに50～150 gの範囲で荷重を加えながら、フィルム面内のレターデーションをレターデーション測定装置（王子計測機器社製、「K O B R A - 2 1 A D H」）を用いて測定し、これをフィルムの厚みで割って複屈折値 Δn を求め、荷重を変えながら Δn を求め、荷重- Δn 曲線を作成し、その傾きから光弾性係数を求めた。

[0169] （熱寸法変化率）

室温23℃の環境下で、フィルムを150 mm×150 mmの大きさの正方形に切り出し、試料フィルムとした。この試料フィルムを、150℃のオーブン内で60分間加熱し、23℃（室温）まで冷却した後、試料フィルムの四辺の長さ及び2本の対角線の長さを測定した。

測定された四辺それぞれの長さを基に、下記式（I）に基づいて、試料フィルムの熱寸法変化率を算出した。式（I）において、L Aは、加熱後の試料フィルムの辺の長さを示す。

$$\text{熱寸法変化率 (\%)} = [(L A - 150) / 150] \times 100 \quad (I)$$

また、測定された2本の対角線の長さを基に、下記式（II）に基づいて、試料フィルムの熱寸法変化率を算出した。式（II）において、L Dは、

加熱後の試料フィルムの対角線の長さを示す。

$$\text{熱寸法変化率 (\%)} = [(LD - 212.13) / 212.13] \times 100 \quad (11)$$

そして、得られた6つの熱寸法変化率の計算値の中で絶対値が最大になる値を、フィルムの熱寸法変化率として採用した。

[0170] (複層フィルムの水蒸気透過率)

水蒸気透過度測定装置（製品名：「PERMATRAN-W」、MOCON社製）を用い、JIS K 7129 B-1992に準じて温度40℃、90%RHの条件にて水蒸気透過率を測定した。この測定器の検出限界値は0.01 g / (m²・日)である。

[0171] (複層フィルムの面状)

実施例及び比較例で得られた複層フィルムの面状を目視で観察し、下記の評価基準に従って評価した。

良：フィルム面が平坦又は単純なカールのみで、シワ及び波打ちなどの変形がない。

不良：フィルム面にシワ及び波打ちなどの変形を生じている。

[0172] (複層フィルムのカール量)

実施例及び比較例で得られた複層フィルムを切断し、5 cm × 5 cmの矩形のサンプルを得た。このサンプルを平らなステージ上に、バリア層側を下にして載置した。ステージから浮き上がった複層フィルムの4隅の角の、ステージからの高さを測定した。測定された高さの測定値の平均を、カール量とした。サンプルが丸まってしまった場合、高さを測定することができないので、単に「不良」と評価した。

[0173] (複層フィルムにおけるバリア層と1/4波長板との密着性)

得られた複層フィルムのバリア層について、JIS K 5400に準じて、1 mm角100個の碁盤目試験を行い、セロハンテープ（JIS Z 1522に規定されるもの）によりバリア層の剥離状態を確認した。この際、バリア層側に貼り付けたセロハンテープを剥離した時に、バリア層が樹脂フィ

ルムから剥がれなかった基盤目の数を数えた。バリア層が1/4波長板から剥がれなかった基盤目の数が多いほど、バリア層と1/4波長板との密着性に優れることを示す。

[0174] [製造例1：原反フィルムAの製造]

(P1-1. ジシクロペンタジエンの開環重合体の水素添加物の製造工程)

金属製の耐圧反応器を、十分に乾燥した後、窒素置換した。この金属製耐圧反応器に、シクロヘキサン154.5部、ジシクロペンタジエン（エンド体含有率99%以上）の濃度70%シクロヘキサン溶液42.8部（ジシクロペンタジエンの量として30部）、及び1-ヘキセン1.9部を入れ、53℃に加温した。

[0175] テトラクロロタンゲストフェニルイミド（テトラヒドロフラン）錯体0.014部を0.70部のトルエンに溶解した溶液を用意した。この溶液に、濃度19%のジエチルアルミニウムエトキシド/n-ヘキサン溶液0.061部を加えて10分間攪拌して、触媒溶液を調製した。

この触媒溶液を耐圧反応器に加えて、開環重合反応を開始した。その後、温度を53℃に保ち4時間反応させて、ジシクロペンタジエンの開環重合体の溶液を得た。

得られたジシクロペンタジエンの開環重合体の数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）は、それぞれ、8,750および28,100であり、これらから求められる分子量分布（ M_w/M_n ）は3.21であった。

[0176] 得られたジシクロペンタジエンの開環重合体の溶液200部に、停止剤として1,2-エタンジオール0.037部を加えて、60℃に加温し、1時間攪拌して重合反応を停止させた。ここに、ハイドロタルサイト様化合物（協和化学工業社製「キョーワード（登録商標）2000」）を1部加えて、60℃に加温し、1時間攪拌した。その後、濾過助剤（昭和化学工業社製「ラヂオライト（登録商標）#1500」）を0.4部加え、PPブリーツカートリッジフィルター（ADVANTEC東洋社製「TCP-HX」）を用

いて吸着剤と溶液を濾別した。

[0177] 濾過後のジシクロペンタジエンの開環重合体の溶液200部（重合体量30部）に、シクロヘキサン100部を加え、クロロヒドリドカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム0.0043部を添加して、水素圧6MPa、180℃で4時間水素化反応を行なった。これにより、ジシクロペンタジエンの開環重合体の水素添加物を含む反応液が得られた。この反応液においては、水素添加物が析出しており、その結果反応液はスラリー溶液となっていた。

[0178] 前記の反応液に含まれる水素添加物と溶液とを、遠心分離器を用いて分離し、60℃で24時間減圧乾燥して、結晶性を有するジシクロペンタジエンの開環重合体の水素添加物28.5部を得た。この水素添加物の水素添加率は99%以上、ガラス転移温度 T_g は93℃、融点（ T_m ）は262℃、ラセモ・ダイアッドの割合は89%であった。

[0179] （P1-2. 原反フィルムAの製造工程）

（P1-1）で得られたジシクロペンタジエンの開環重合体の水素添加物100部に、酸化防止剤（テトラキス〔メチレン-3-（3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン；BAS Fジャパン社製「イルガノックス（登録商標）1010」）1.1部を混合して、フィルムの材料となる結晶性樹脂を得た。

[0180] 前記の結晶性樹脂を、内径3mmφのダイ穴を4つ備えた二軸押出機（東芝機械社製「TEM-37B」）に投入した。前記の二軸押出機によって、結晶性樹脂を熱溶融押出成形によりストランド状の成形体に成形した。この成形体をストランドカッターにて細断して、結晶性樹脂のペレットを得た。前記の二軸押出機の運転条件を、以下に示す。

- ・ バレル設定温度：270℃～280℃
- ・ ダイ設定温度：250℃
- ・ スクリュー回転数：145rpm
- ・ フィーダー回転数：50rpm

[0181] 引き続き、得られたペレットを、Tダイを備える熱溶融押出しフィルム成形機に供給した。このフィルム成形機を用いて、結晶性樹脂を、26.45 m／分の速度でロールに巻き取る方法にて成形した。これにより、長尺の原反フィルムA（厚み70 μ m、幅750 mm）を製造した。前記のフィルム成形機の運転条件を、以下に示す。

- ・バレル温度設定：280℃～290℃

- ・ダイ温度：270℃

- ・スクリー回転数：30 rpm

[0182] [製造例2：原反フィルムBの製造]

熱可塑性ノルボルネン樹脂のペレット（日本ゼオン株式会社製。ガラス転移温度126℃）を100℃で5時間乾燥させた。乾燥させたペレットを押出機に供給し、押出機内で溶融させた。そして、溶融した樹脂を、ポリマーパイプ及びポリマーフィルターを通し、Tダイからキャストイングドラム上にシート状に押し出し、冷却して、厚み80 μ m、幅1350 mmの原反フィルムBを得た。この原反フィルムBを巻き取り、フィルムロールを得た。

[0183] [製造例3：1／4波長板A1の製造]

（P3－1．延伸工程）

製造例1で製造した原反フィルムAを、ロールから引き出し、テンター延伸機に供給した。延伸機のクリップでフィルムの幅方向の端部の二辺を把持し、延伸倍率1.8倍、延伸温度130℃、延伸速度5 m／分で、幅方向に対する配向角が45°になるように斜め方向に一軸延伸処理を施した。

[0184] （P3－2．結晶化促進工程）

（P3－1）の一軸延伸処理後、延伸機のクリップで、延伸終了時点のフィルムの幅寸法を保持したままフィルムを搬送し、それによりフィルムが緊張した状態を保った。この状態で、200℃で30秒間、オーブン内でフィルムを加熱処理し、これにより、フィルムに含まれるジシクロペンタジエンの開環重合体の水素添加物の結晶化を促進する結晶化促進工程を行った。加熱処理後のフィルムを巻き取り、ロール状の1／4波長板A1を得た。この

1/4波長板A1の厚みは $35\mu\text{m}$ 、幅方向に対する配向角は 45° 、面内レターデーション R_e は 136nm 、 23°C における光弾性係数は $4 \times 10^{-12}\text{Pa}^{-1}$ で、複屈折 Δn は 0.0039 で、結晶化度は 21% であった。また、1/4波長板A1の温度 150°C での熱寸法変化率は 0.4% 、融点は 262°C で、吸水率は 0.009% であった。

[0185] [製造例4：1/4波長板A2の製造]

(P3-1)における延伸条件を変更し、延伸倍率を 2.0 倍とし、延伸方向を、幅方向に対する配向角が 15° になるような斜め方向とした（延伸温度は 130°C で変更なし、延伸速度は $5\text{m}/\text{分}$ で変更なし）以外は、製造例3と同様にして1/4波長板A2を得た。

この1/4波長板A2の厚みは $30\mu\text{m}$ 、幅方向に対する配向角は 15° 、面内レターデーション R_e は 141nm 、 23°C における光弾性係数は $4 \times 10^{-12}\text{Pa}^{-1}$ で、複屈折 Δn は 0.0047 で、結晶化度は 20% であった。また、1/4波長板A2の温度 150°C での熱寸法変化率は 0.3% 、融点は 262°C で、吸水率は 0.009% であった。

[0186] [製造例5：1/2波長板B1の製造]

製造例2で製造した原反フィルムBを、ロールから引き出し、テンター延伸機に供給した。そして、延伸倍率 1.5 倍、延伸温度 140°C 、延伸速度 $10\text{m}/\text{分}$ で、幅方向に対する配向角が 45° になるように斜め方向に一軸延伸処理を施し、ロール状に巻き取り、中間フィルムを得た。得られた中間フィルムの配向角は幅方向に対して 45° であり、面内レターデーションは 190nm であった。

次いで、得られた中間フィルムをロールから引き出し、さらに自由縦一軸延伸を施した。この延伸において、延伸方向はフィルム長手方向、延伸倍率は 1.45 倍、延伸温度は 122°C とした。延伸されたフィルムを巻き取り、ロール状の1/2波長板B1を得た。

この1/2波長板B1の厚みは $50\mu\text{m}$ 、幅方向に対する配向角は 75° 、面内レターデーション R_e は 260nm 、 23°C における光弾性係数は 6

$\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ で、複屈折 Δn は0.0054であった。また、1/2波長板B1の温度150℃での熱寸法変化率は全面シワとなったため測定できず、融点は観測できず、 T_g は126℃で、吸水率は0.009%であった。

[0187] 〔製造例6：1/4波長板B2の製造〕

製造例2で製造した原反フィルムBを、ロールから引き出し、テンター延伸機に供給した。そして、延伸倍率1.25倍、延伸温度135℃、延伸速度10m/分で、幅方向に対する配向角が45°になるように斜め方向に一軸延伸処理を施し、ロール状に巻き取り、中間フィルムを得た。得られた中間フィルムの配向角は幅方向に対して45°であり、面内レターデーションは140nmであった。

次いで、得られた中間フィルムをロールから引き出し、さらに自由縦一軸延伸を施した。この延伸において、延伸方向はフィルム長手方向、延伸倍率は1.40倍、延伸温度は133℃とした。延伸されたフィルムを巻き取り、ロール状の1/4波長板B2を得た。

この1/4波長板B2の厚みは40 μm 、幅方向に対する配向角は75°、面内レターデーション R_e は130nm、23℃における光弾性係数は $6 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ で、複屈折 Δn は0.0033であった。また、1/4波長板B2の温度150℃での熱寸法変化率は全面シワとなったため測定できず、融点は観測できず（つまり、非晶性であり）、 T_g は126℃で、吸水率は0.009%であった。

[0188] 〔製造例7：1/2波長板B3の製造〕

製造例2で製造した原反フィルムBを、ロールから引き出し、テンター延伸機に供給した。そして、延伸倍率1.50倍、延伸温度142℃、延伸速度10m/分で、幅方向に対する配向角が15°になるように斜め方向に一軸延伸処理を施し、ロール状に巻き取り、1/2波長板B3を得た。

この1/2波長板B3の厚みは22 μm 、幅方向に対する配向角は15°、面内レターデーション R_e は260nm、23℃における光弾性係数は $6 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ で、複屈折 Δn は0.0118であった。また、1/2波長

板 B 3 の温度 150℃での熱寸法変化率は全面シワとなったため測定できず、融点は観測できず、 T_g は 126℃で、吸水率は 0.009%であった。

[0189] 〔製造例 8：1/4 波長板 B 4 の製造〕

製造例 2 で製造した原反フィルム B を、ロールから引き出し、テンター延伸機に供給した。そして、延伸倍率 1.50 倍、延伸温度 144℃、延伸速度 10 m/分で、幅方向に対する配向角が 45° になるように斜め方向に一軸延伸処理を施し、ロール状に巻き取り、1/4 波長板 B 4 を得た。

この 1/4 波長板 B 4 の厚みは 47 μm 、幅方向に対する配向角は 45°、面内レターデーション R_e は 140 nm、23℃における光弾性係数は $6 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ で、複屈折 Δn は 0.0030 であった。また、1/4 波長板 B 4 の温度 150℃での熱寸法変化率は全面シワとなったため測定できず、融点は観測できず、 T_g は 126℃で、吸水率は 0.009%であった。

[0190] 〔製造例 9：原反フィルム C の製造工程〕

熱溶融押出しフィルム成形機による成形の条件を変更した他は、製造例 1 における原反フィルム A の製造工程と同様にして、長尺の原反フィルム C（厚み 35 μm 、幅 750 mm）を製造した。

[0191] 〔製造例 10：1/4 波長板 A 3 の製造〕

（P10-1. 延伸工程）

製造例 9 で製造した原反フィルム C を、ロールから引き出し、テンター延伸機に供給した。延伸機のクリップでフィルムの幅方向の端部の二辺を把持し、延伸倍率 2.5 倍、延伸温度 110℃、延伸速度 5 m/分で、幅方向に対する配向角が 15° になるように斜め方向に一軸延伸処理を施した。

[0192] （P10-2. 結晶化促進工程）

（P10-1）の一軸延伸処理後、延伸機のクリップで、延伸終了時点のフィルムの幅寸法を保持したままフィルムを搬送し、それによりフィルムが緊張した状態を保った。この状態で、200℃で 30 秒間、オーブン内でフィルムを加熱処理し、これにより、フィルムに含まれるジシクロペンタジエンの開環重合体の水素添加物の結晶化を促進する結晶化促進工程を行った。

加熱処理後のフィルムを巻き取り、ロール状の1/4波長板A3を得た。この1/4波長板A3の厚みは13 μm 、幅方向に対する配向角は15°、面内レターデーション R_e は145 nm、23°Cにおける光弾性係数は $4 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ で、複屈折 Δn は0.011で、結晶化度は25%であった。また、1/4波長板A3の温度150°Cでの熱寸法変化率は0.6%、融点は262°Cで、吸水率は0.009%であった。

[0193] 〔実施例1〕

(1-1. 位相差フィルム)

製造例3で製造した1/4波長板A1をロールから引き出し、これを1/4波長板として用いた。一方、製造例5で得た1/2波長板B1をロールから引き出し、これを1/2波長板として用いた。これらを、互いの長手方向を平行にして、接着剤層（日東電工製「CS9621」）を介して貼合した。貼合に際し、1/4波長板A1は反転させた状態（即ち、幅方向に対する配向角を45°から135°に変更）で用いた。かかる反転により、1/4波長板の遅相軸と1/2波長板の遅相軸とがなす角が、厚み方向から見て60°となる向きとなった。これにより、位相差フィルム（1-1）を得た。

[0194] (1-2. 複層フィルム)

位相差フィルム（1-1）の1/4波長板側の表面に、CVD法によりバリア層を成膜した。成膜の操作は、図2に概略的に示す成膜装置（フィルム巻き取り式プラズマCVD装置）を用いて行った。成膜の条件は、テトラメチルシラン（TMS）流量10 sccm、酸素（O₂）流量100 sccm、出力0.8 kW、全圧5 Pa、フィルム搬送速度0.5 m/minとし、RFプラズマ放電させて成膜を行った。その結果、SiO_xからなる厚さ300 nmのバリア層を成膜し、（1/2波長板）／（粘着剤層）／（1/4波長板）／（バリア層）の層構成を有する複層フィルム（1-2）を得た。

[0195] (1-3. 複層フィルムの評価)

得られた複層フィルムの面状及びカール量、並びに得られた複層フィルムにおけるバリア層と1/4波長板との密着性を評価した。

[0196] (1-4. 円偏光板の製造及び評価)

直線偏光子として、偏光フィルム（サンリッツ社製「HLC2-5618S」、厚さ $180\mu\text{m}$ 、幅方向に対して 0° の方向に偏光透過軸を有する長尺の偏光子、以下の他の実施例及び比較例においても同じ）を用意した。これを切断し、長辺方向に対して 60° の方向に偏光透過軸を有するA4サイズの矩形の直線偏光子を得た。

(1-2)で得た複層フィルム(1-2)を切断し、A4サイズの矩形のフィルムを得た。切断は、複層フィルム(1-2)の幅方向が、矩形のフィルムの長辺方向となるよう行った。この矩形のフィルムの $1/2$ 波長板側の面と、矩形の直線偏光子とを、粘着剤（日東電工製「CS9621」）の層を介して貼合した。これにより、（直線偏光子）／（粘着剤層）／（ $1/2$ 波長板）／（粘着剤層）／（ $1/4$ 波長板）／（バリア層）の層構成を有する円偏光板を得た。得られた円偏光板において、直線偏光子の偏光透過軸と $1/2$ 波長板の遅相軸とがなす角度は 15° であり、直線偏光子の偏光透過軸と $1/4$ 波長板の遅相軸とがなす角度は 75° であった。

得られた円偏光板について、入射角 0° における反射率 R_0 、並びに方位角 0° および方位角 180° における入射角 10° における反射率 $R_{10(0deg)}$ および反射率 $R_{10(180deg)}$ は、以下のように測定した。

円偏光板を適当な大きさに裁断し、円偏光板のバリア層の面と、反射板（商品名「メタルミーTS50」、東レ社製、アルミニウム蒸着PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム）の反射面とを貼合した。貼合は粘着剤層（日東電工製、商品名「CS9621」）を介して行った。これにより、（円偏光板）／（粘着剤層）／（反射板）の層構成を有する評価用積層体を得た。得られた評価用積層体について、円偏光板に入射した光の反射率を測定した。測定には、分光光度計V7200と絶対反射率ユニットVAP7020（日本分光株式会社製）とを用いた。測定に際して、方位角は、円偏光板から評価用積層体を観察した場合において、直線偏光子の偏光吸収軸の方向を基準とし、方位角 0° での入射角 0° における反射率、および方位角 1

80°での入射角10°における反射率を測定した。その結果を表1に示す。

[0197] (1-5. 有機エレクトロルミネッセンス表示装置)

市販のOLEDスマートフォン(LGエレクトロニクス社製、商品名「G Flex LGL23」)を分解して、(1-4)で得た円偏光板を実装し、円偏光板を含む有機エレクトロルミネッセンス表示装置を得た。この表示装置の黒表示時及び白表示時の輝度を測定したところ、それぞれ5.1 cd/m²及び300 cd/m²であった。

晴れた日の外光下において、この表示装置を黒表示した状態で、表示面を正面方向から目視したところ、表示面の外光の反射は無く、表示面は黒色であった。さらに、表示面を斜め方向(極角45°、全方位)から目視したところ、方位角による反射率及び色味の変化は見られなかった。

[0198] [実施例2]

(2-1. 位相差フィルム)

製造例4で製造した1/4波長板A2をロールから引き出し、これを1/4波長板として用いた。一方、製造例5で得た1/2波長板B1をロールから引き出し、これを1/2波長板として用いた。これらを、互いの長手方向を平行にして、接着剤層(日東電工製「CS9621」)を介して貼合した。貼合に際し、これらの表裏の関係は、1/4波長板の遅相軸と1/2波長板の遅相軸とがなす角が、厚み方向から見て60°となる向きとした。これにより、位相差フィルム(11-1)を得た。

[0199] (2-2. 複層フィルムの製造及び評価)

位相差フィルム(1-1)に代えて、位相差フィルム(11-1)を用いた他は、実施例1の(1-2)~(1-3)と同様にして、SiO_xからなる厚さ300nmのバリア層を成膜し、(1/2波長板)/(粘着剤層)/(1/4波長板)/(バリア層)の層構成を有する複層フィルム(11-2)を得て評価した。

[0200] (2-3. 円偏光板の製造及び評価)

直線偏光子として、偏光フィルムを用意した。

この偏光フィルムと、複層フィルム（ $11-2$ ）とを、互いの長手方向を平行にして、粘着剤（日東電工製「CS9621」）の層を介して貼合した。貼合物を切断して、短辺方向に対して 0° の方向に偏光透過軸を有するA4サイズの矩形の形状とした。これにより、（直線偏光子）／（粘着剤層）／（ $1/2$ 波長板）／（粘着剤層）／（ $1/4$ 波長板）／（バリア層）の層構成を有する円偏光板を得た。得られた円偏光板において、直線偏光子の偏光透過軸と $1/2$ 波長板の遅相軸とがなす角度は 15° であり、直線偏光子の偏光透過軸と $1/4$ 波長板の遅相軸とがなす角度は 75° であった。

得られた円偏光板について、入射角 0° における反射率 R_0 、並びに方位角 0° および方位角 180° における入射角 10° における反射率 $R_{10(0deg)}$ および反射率 $R_{10(180deg)}$ を実施例1と同様にして測定した。その結果を表1に示す。

[0201] 〔実施例3〕

（3-1．複層フィルムの製造及び評価）

位相差フィルム（ $1-1$ ）に代えて、製造例3で製造した $1/4$ 波長板A1をそのまま用いた他は、実施例1の（ $1-2$ ）～（ $1-3$ ）と同様にして、 SiO_x からなる厚さ 300nm のバリア層を成膜し、（ $1/4$ 波長板）／（バリア層）の層構成を有する複層フィルム（ $111-2$ ）を得て評価した。

[0202] （3-2．円偏光板の製造及び評価）

直線偏光子として、偏光フィルムを用意した。

この偏光フィルムと、複層フィルム（ $111-2$ ）とを、互いの長手方向を平行にして、粘着剤（日東電工製「CS9621」）の層を介して貼合した。貼合物を切断して、短辺方向に対して 0° の方向に偏光透過軸を有するA4サイズの矩形の形状とした。これにより、（直線偏光子）／（粘着剤層）／（ $1/4$ 波長板）／（バリア層）の層構成を有する円偏光板を得た。得られた円偏光板において、直線偏光子の偏光透過軸と $1/4$ 波長板の遅相軸

とがなす角度は 45° であった。

得られた円偏光板について、入射角 0° における反射率 R_0 、並びに方位角 0° および方位角 180° における入射角 10° における反射率 $R_{10(0deg)}$ および反射率 $R_{10(180deg)}$ を実施例1と同様にして測定した。その結果を表1に示す。

[0203] 〔実施例4〕

（4-1. 複層フィルムの製造及び評価）

製造例4で製造した $1/4$ 波長板A2に代えて、製造例10で製造した $1/4$ 波長板A3を用いた他は、実施例2と同様にして、（ $1/2$ 波長板）／（粘着剤層）／（ $1/4$ 波長板）／（バリア層）の層構成を有する複層フィルム（1V-2）、及び（直線偏光子）／（粘着剤層）／（ $1/2$ 波長板）／（粘着剤層）／（ $1/4$ 波長板）／（バリア層）の層構成を有する円偏光板を得て評価した。結果を表1に示す。

[0204] 〔比較例1〕

（C1-1. 位相差フィルム）

製造例6で製造した $1/4$ 波長板B2をロールから引き出し、これを $1/4$ 波長板として用いた。一方、製造例7で得た $1/2$ 波長板B3をロールから引き出し、これを $1/2$ 波長板として用いた。これらを、互いの長手方向を平行にして、接着剤層（日東電工製「CS9621」）を介して貼合した。貼合に際し、これらの表裏の関係は、 $1/4$ 波長板の遅相軸と $1/2$ 波長板の遅相軸とがなす角が、厚み方向から見て 60° となる向きとした。これにより、位相差フィルム（C1-1）を得た。

[0205] （C1-2. 複層フィルムの製造及び評価）

位相差フィルム（1-1）に代えて、位相差フィルム（C1-1）を用いた他は、実施例1の（1-2）～（1-3）と同様にして、 SiO_x からなる厚さ 300nm のバリア層を成膜し、（ $1/2$ 波長板）／（粘着剤層）／（ $1/4$ 波長板）／（バリア層）の層構成を有する複層フィルム（C1-2）を得て評価した。

[0206] (C 1-3. 円偏光板の製造及び評価)

直線偏光子として、偏光フィルムを用意した。

この偏光フィルムと、複層フィルム (C 1-2) とを、互いの長手方向を平行にして、粘着剤 (日東電工製「CS9621」) の層を介して貼合した。貼合物を切断して、短辺方向に対して 0° の方向に偏光透過軸を有する A4 サイズの矩形の形状とした。これにより、(直線偏光子) / (粘着剤層) / (1/2 波長板) / (粘着剤層) / (1/4 波長板) / (バリア層) の層構成を有する円偏光板を得た。得られた円偏光板において、直線偏光子の偏光透過軸と 1/2 波長板の遅相軸とがなす角度は 75° であり、直線偏光子の偏光透過軸と 1/4 波長板の遅相軸とがなす角度は 15° であった。

得られた円偏光板について、入射角 0° における反射率 R_0 、並びに方位角 0° および方位角 180° における入射角 10° における反射率 $R_{10(0deg)}$ および反射率 $R_{10(180deg)}$ を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

[0207] [比較例 2]

(C 2-1. 複層フィルムの製造及び評価)

位相差フィルム (1-1) に代えて、製造例 8 で製造した 1/4 波長板 B4 をそのまま用いた他は、実施例 1 の (1-2) ~ (1-3) と同様にして、 SiO_x からなる厚さ 300 nm のバリア層を成膜し、(1/4 波長板) / (バリア層) の層構成を有する複層フィルム (C 11-2) を得て評価した。

[0208] (C 2-2. 円偏光板の製造及び評価)

直線偏光子として、偏光フィルムを用意した。

この偏光フィルムと、複層フィルム (C 11-2) とを、互いの長手方向を平行にして、粘着剤 (日東電工製「CS9621」) の層を介して貼合した。貼合物を切断して、短辺方向に対して 0° の方向に偏光透過軸を有する A4 サイズの矩形の形状とした。これにより、(直線偏光子) / (粘着剤層) / (1/4 波長板) / (バリア層) の層構成を有する円偏光板を得た。得

られた円偏光板において、直線偏光子の偏光透過軸と $1/4$ 波長板の遅相軸とがなす角度は 45° であった。

得られた円偏光板について、入射角 0° における反射率 R_0 、並びに方位角 0° および方位角 180° における入射角 10° における反射率 $R_{10(0deg)}$ および反射率 $R_{10(180deg)}$ を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

[0209] 実施例及び比較例における結果を、表 1 及び表 2 に示す。

[0210]

[表1]

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3
	2枚型	2枚型	1枚型
1 / 4 波長板	A1	A2	A1
Re (nm)	136	141	136
厚さ dq (μm)	35	30	35
融点 (°C)	262	262	262
Tg (°C)	93	93	93
光弾性係数 Pa ⁻¹	4 × 10 ⁻¹²	4 × 10 ⁻¹²	4 × 10 ⁻¹²
熱寸法変化率 (%)	0.4	0.3	0.4
複屈折値 Δn	0.0039	0.0047	0.0039
延伸	斜め	斜め	斜め
配向角 (°)	135	15	45
1 / 2 波長板	B1	B1	—
Re (nm)	260	260	—
厚さ dh (μm)	50	50	—
融点 (°C)	—	—	—
Tg (°C)	126	126	—
光弾性係数 Pa ⁻¹	6 × 10 ⁻¹²	6 × 10 ⁻¹²	—
熱寸法変化率 (%)	全面シワ	全面シワ	—
複屈折値 Δn	0.0054	0.0054	—
延伸	斜め⇒縦	斜め⇒縦	—
配向角 (°)	75	75	—
水蒸気透過率 (g/(m ² ・日))	検出限界 以下	検出限界 以下	検出限界 以下
面状	良	良	良
カール量 (mm)	12	18	32
密着性	100/100	100/100	100/100
入射角 0° 反射率 R ₀	4.68	4.23	4.55
方位角 0° : 入射角 10° 反 射率 R _{10(0deg)}	4.67	4.21	5.21
方位角 180° : 入射角 10° 反射率 R _{10(180deg)}	4.67	4.22	5.34

[0211]

[表2]

表 2

	実施例 4	比較例1	比較例2
	2枚型	2枚型	1枚型
1 / 4 波長板	A3	B2	B4
Re (nm)	145	130	140
厚さ dq (μm)	13	40	47
融点 (°C)	262	—	—
Tg (°C)	93	126	126
光弾性係数 Pa ⁻¹	4×10 ⁻¹²	6×10 ⁻¹²	6×10 ⁻¹²
熱寸法変化率 (%)	0.6	全面シワ	全面シワ
複屈折値 Δn	0.011	0.0032	0.0030
延伸	斜め	斜め⇒縦	斜め
配向角 (°)	15	75	45
1 / 2 波長板	B1	B3	—
Re (nm)	260	260	—
厚さ dh (μm)	50	22	—
融点 (°C)	—	—	—
Tg (°C)	126	126	—
光弾性係数 Pa ⁻¹	6×10 ⁻¹²	6×10 ⁻¹²	—
熱寸法変化率 (%)	全面シワ	全面シワ	—
複屈折値 Δn	0.0054	0.0118	—
延伸	斜め⇒縦	斜め	—
配向角 (°)	75	15	—
水蒸気透過率 (g/(m ² ・日))	検 出 限 界 以下	検出限界 以下	検出限界 以下
面状	良	不良	不良
カール量 (mm)	20	不良	不良
密着性	100/100	30/100	54/100
入射角 0° 反射率 R ₀	4.32	6.84	7.47
方位角 0° : 入射角 10° 反 射率 R _{10(0deg)}	5.11	8.56	9.72
方位角 180° : 入射角 10° 反射率 R _{10(180deg)}	4.89	7.44	8.45

[0212] 表 1 及び表 2 に示す結果より、位相差フィルムにおいて本願に規定する特定の樹脂 A の層を含む複層フィルムを用いた実施例においては、水蒸気透過

率が良好であり、入射角 0° 反射率 R_0 及び入射角 10° 反射率 R_{10} の両方において優れることに加えて、フィルム面状、カール量、密着性等においても優れ、その結果、光学的な品質が高く且つ容易に製造しうる複層フィルムが得られたことが分かる。

符号の説明

[0213] 10 : 有機エレクトロルミネッセンス表示装置

109 : 位相差フィルム

110 : 複層フィルム

100 : 反射防止フィルム

110 : 複層フィルム

111 : 接着剤層

112 : $1/2$ 波長板

113 : バリア層

113D : 反射防止フィルムの下側の面

114 : $1/4$ 波長板

114D : 位相差フィルム表面

121 : 直線偏光子

131 : 基板

132 : 発光素子

133 : 封止材層

133U : 封止材層の上面

134 : 保護フィルム

134U : 保護フィルムの上側の面

200 : 成膜装置

201 : 位相差フィルムのロール体

202 : 複層フィルムのロール体

211 : ガイドロール

212 : キャンロール

2 1 3 : ガイドロール

2 2 1 : 反応管

2 2 3 : 電源

2 2 2 : 電極

2 2 4 : ガス導入口

2 3 0 : 真空排気装置

2 9 0 : 真空槽

請求の範囲

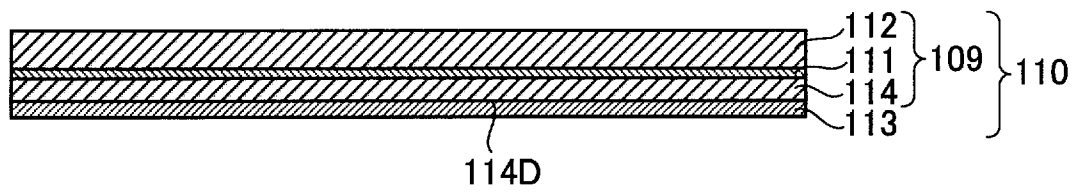
- [請求項1] 有機エレクトロルミネッセンス表示装置用の複層フィルムであって、
- 、
- 位相差フィルム、及び前記位相差フィルムの表面に直接設けられたバリア層を備え、
- 前記位相差フィルムは、前記バリア層に直接接する層として、1層以上の樹脂Aの層を含み、
- 前記樹脂Aは、融点が 250°C 以上で結晶性の重合体Aを含み、
- 前記樹脂Aの層は、 23°C における波長 590nm の光で測定した面内レターデーション R_e が 108nm 以上 168nm 以下で、光弾性係数の絶対値が $2.0 \times 10^{-11} \text{Pa}^{-1}$ 以下である、
- 複層フィルム。
- [請求項2] 前記重合体Aが、固有複屈折値が正の脂環式構造含有重合体であり、
- 、
- 前記樹脂Aの層の、 150°C で1時間加熱した場合のフィルム面内の熱寸法変化率の絶対値が1%以下である、請求項1に記載の複層フィルム。
- [請求項3] 前記樹脂Aの層の複屈折 Δn が 0.0010 以上である、請求項1又は2に記載の複層フィルム。
- [請求項4] 前記複層フィルムが長尺の形状を有し、
- 前記位相差フィルムが、前記樹脂Aの層として、 $1/4$ 波長板を含み、
- 前記位相差フィルムが、さらに $1/2$ 波長板を含み、
- 前記 $1/2$ 波長板の遅相軸および前記 $1/4$ 波長板の遅相軸が、いずれも、前記複層フィルムの長尺方向に対して斜め方向であり、
- 前記 $1/2$ 波長板の遅相軸と前記 $1/4$ 波長板の遅相軸との交差角が 55° 以上 65° 以下である、
- 請求項1～3のいずれか1項に記載の複層フィルム。

- [請求項5] 前記 1 / 2 波長板の厚さ d_h 、及び前記 1 / 4 波長板の厚さ d_q が、いずれも $10\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、且つこれらが $d_h \geq d_q$ の関係を満たす、請求項 4 に記載の複層フィルム。
- [請求項6] 前記 1 / 2 波長板および前記 1 / 4 波長板がいずれも、1 回以上の斜め延伸を施された延伸フィルムである、請求項 4 又は 5 に記載の複層フィルム。
- [請求項7] 水蒸気透過率が、 $0.01\ \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{日})$ 以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の複層フィルム。
- [請求項8] 前記バリア層が、無機バリア層を 1 層以上含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の複層フィルム。
- [請求項9] 請求項 4 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の複層フィルムの製造方法であって、
前記 1 / 2 波長板と前記 1 / 4 波長板とを接着剤を介して貼合し、これらを含む位相差フィルムを形成する工程、及び
前記位相差フィルムの、前記 1 / 4 波長板側の面に直接、前記バリア層を形成する工程、
を含む製造方法。
- [請求項10] 請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の複層フィルムと、
前記複層フィルムの前記バリア層とは反対側の面に設けられた直線偏光子とを備える円偏光板。
- [請求項11] 請求項 10 に記載の円偏光板を含む反射防止フィルムであって、
前記直線偏光子、1 / 2 波長板、前記樹脂 A の層としての 1 / 4 波長板、及び前記バリア層をこの順に備え、
前記直線偏光子の偏光透過軸と、前記 1 / 2 波長板の遅相軸とがなす角度が、 10° 以上 20° 以下であるか、又は 70° 以上 80° 以下であり、
入射角 0° での反射率 R_0 と方位角 0° で入射角 10° での反射率 $R_{10(0deg)}$ との比 $R_0/R_{10(0deg)}$ および、入射角 0° での反射率

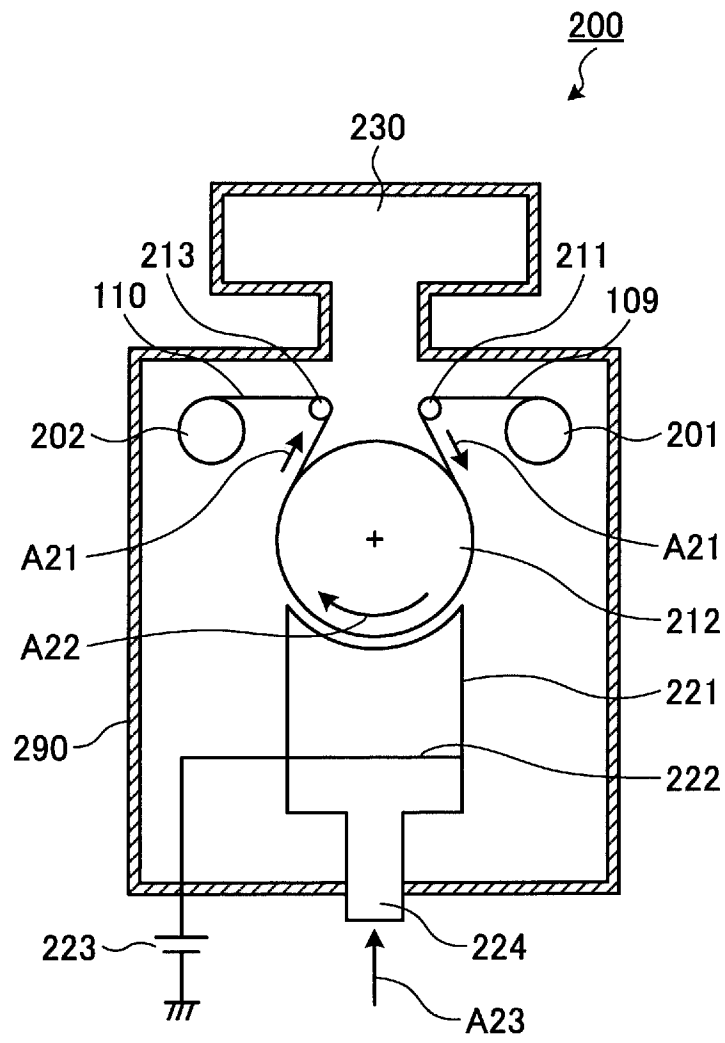
R_0 と方位角 180° で入射角 10° での反射率 $R_{10(180deg)}$ との比 $R_0/R_{10(180deg)}$ が、 0.95 以上 1.05 以下である、反射防止フィルム。

[請求項12] 請求項11に記載の反射防止フィルムを備える、有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

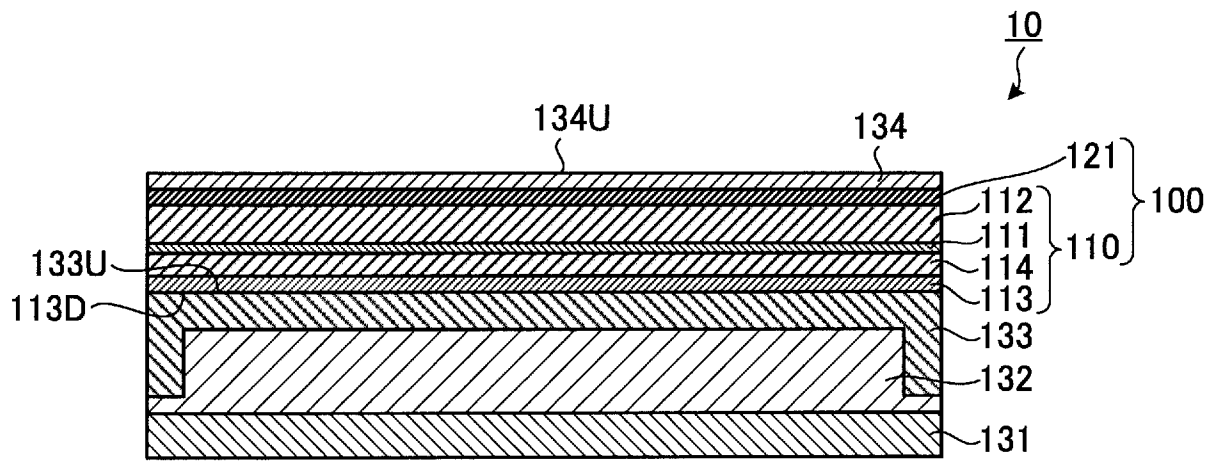
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/30, B32B7/02, G09F9/30, H01L27/32, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/04, H05B33/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-181561 A (Teijin Ltd.), 19 August 2010 (19.08.2010), paragraphs [0039], [0110] to [0111], [0124], [0127] to [0128], [0141], [0143], [0151]; table 3 & US 2011/0224342 A1 paragraphs [0131], [0168], [0208]; table 6 & WO 2010/035911 A1 & EP 2330148 A1 & CN 102164993 A & TW 201030090 A & KR 10-2011-0079611 A	1-12
Y	JP 2009-190186 A (Gunze Ltd.), 27 August 2009 (27.08.2009), paragraphs [0002], [0031] to [0032], [0048] to [0052]; fig. 1a (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 February 2017 (02.02.17)

Date of mailing of the international search report
14 February 2017 (14.02.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083718

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-194067 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 July 2002 (10.07.2002), paragraphs [0007], [0056], [0058] (Family: none)	2
Y	JP 4708787 B2 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 22 June 2011 (22.06.2011), page 10, line 35 to page 11, line 44; page 12, lines 27 to 44; page 13, lines 36 to 41; fig. 5, 7 & US 2005/0249890 A1 paragraphs [0102] to [0111], [0119] to [0123], [0133]; fig. 5, 7 & WO 2003/102639 A1 & EP 1508823 A1	4-6, 9-12
Y	JP 2003-114325 A (Nitto Denko Corp.), 18 April 2003 (18.04.2003), paragraph [0014] & US 2003/0067574 A1 paragraph [0021] & US 2004/0212767 A1 & TW 594228 B & KR 10-2003-0029472 A & KR 10-2007-0052254 A	5
Y	JP 2012-99392 A (Canon Inc.), 24 May 2012 (24.05.2012), paragraphs [0017] to [0020], [0024], [0026]; fig. 2 (Family: none)	11-12
A	JP 2010-197776 A (Toray Industries, Inc.), 09 September 2010 (09.09.2010), paragraph [0014] (Family: none)	2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i,
H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02B5/30, B32B7/02, G09F9/30, H01L27/32, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/04, H05B33/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-181561 A (帝人株式会社) 2010.08.19, [0039]、 [0110]-[0111]、[0124]、[0127]-[0128]、[0141]、[0143]、[0151] 表 3 & US 2011/0224342 A1, [0131]、[0168]、[0208]、表 6 & WO 2010/035911 A1 & EP 2330148 A1 & CN 102164993 A & TW 201030090 A & KR 10-2011-0079611 A	1-12
Y	JP 2009-190186 A (グンゼ株式会社) 2009.08.27, [0002]、 [0031]-[0032]、[0048]-[0052]、図 1a (ファミリーなし)	1-12

☑ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

02.02.2017

国際調査報告の発送日

14.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小西 隆

20

6005

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2002-194067 A (日本ゼオン株式会社) 2002.07.10, [0007]、 [0056]、[0058] (ファミリーなし)	2
Y	JP 4708787 B2 (日本ゼオン株式会社) 2011.06.22, 第10頁第35行 -第11頁第44行、第12頁第27行-第44行、第13頁第36行-第41 行、図5、図7 & US 2005/0249890 A1, [0102]-[0111]、[0119]-[0123]、[0133]、 図5、図7 & WO 2003/102639 A1 & EP 1508823 A1	4-6, 9-12
Y	JP 2003-114325 A (日東電工株式会社) 2003.04.18, [0014] & US 2003/0067574 A1, [0021] & US 2004/0212767 A1 & TW 594228 B & KR 10-2003-0029472 A & KR 10-2007-0052254 A	5
Y	JP 2012-99392 A (キヤノン株式会社) 2012.05.24, [0017]-[0020]、 [0024]、[0026]、図2 (ファミリーなし)	11-12
A	JP 2010-197776 A (東レ株式会社) 2010.09.09, [0014] (ファミリ ーなし)	2