



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0006880
(43) 공개일자 2025년01월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29D 11/00 (2006.01) *G02B 5/30* (2022.01)
G02F 1/1335 (2019.01) *H05B 33/02* (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01) *H10K 50/10* (2023.01)
H10K 50/86 (2023.01) *H10K 59/10* (2023.01)
- (52) CPC특허분류
B29D 11/00644 (2013.01)
G02B 5/305 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7037217
- (22) 출원일자(국제) 2023년04월07일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년11월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/014366
- (87) 국제공개번호 WO 2023/218822
 국제공개일자 2023년11월16일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2022-077712 2022년05월10일 일본(JP)

- (71) 출원인
 닛토덴코 가부시키키가이샤
 일본국 오오사카후 이바라기시 시모호즈미 1-1-2
- (72) 발명자
 교지마 타다시
 일본 오오사카후 5678680 이바라기-시 시모호즈미 1-1-2 닛토덴코 가부시키키가이샤 내
- (74) 대리인
 특허법인 광장리앤코

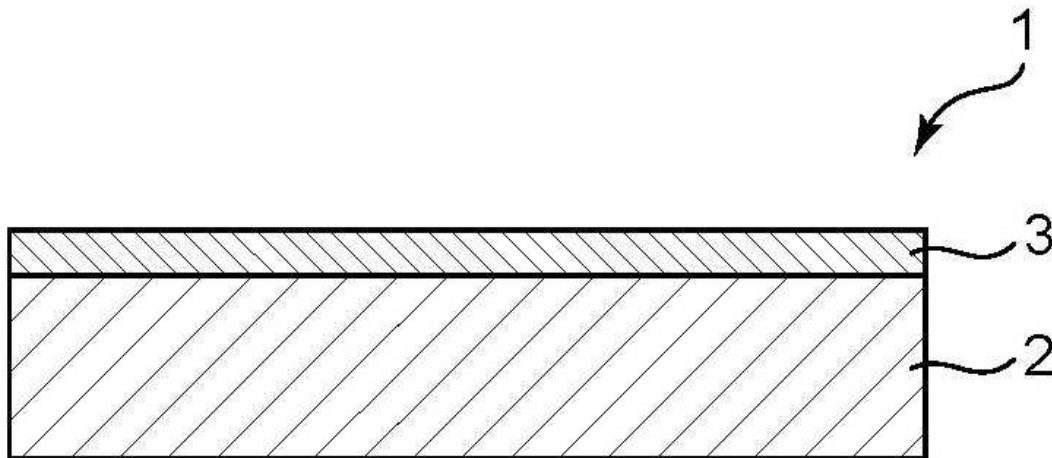
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **편광막의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은, 외관이 우수하고, 화상 표시 장치의 표시 특성의 향상에 기여할 수 있는 편광막을 제공한다. 본 발명의 실시형태에 따른 편광막의 제조 방법은, 요오드를 포함하고, 수분율이 15중량% 이하의 수지막을 제1 액에 접촉시키는 것을 포함하고, 상기 제1 액은, 붕산 및 요오드화물의 수용액이고, 상기 제1 액의 온도는 60℃ 이상이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G02F 1/1335 (2019.01)

H05B 33/02 (2013.01)

H05B 33/14 (2013.01)

H10K 50/10 (2023.02)

H10K 50/86 (2023.02)

H10K 59/10 (2023.02)

명세서

청구범위

청구항 1

요오드를 포함하고, 수분율이 15중량% 이하인 수지막을 제1 액에 접촉시키는 것을 포함하고, 상기 제1 액은 붕산 및 요오드화물의 수용액이고, 상기 제1 액의 온도는 60℃ 이상인, 편광막의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 액에 접촉시키는 상기 수지막의 단체 투과율은 44% 이상인, 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 액의 붕산 농도는 4중량% 이상인, 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 액의 요오드화물 농도는 2중량%~10중량%인, 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 액에 접촉시킨 상기 수지막을 제2 액에 접촉시키는 것을 포함하는, 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 제2 액은 물을 포함하는, 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 두께가 8 μ m 이하인 편광판을 얻는, 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 편광막의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 대표적인 화상 표시 장치인 액정 표시 장치에는, 그의 화상 형성 방식에 기인하여 액정 셀의 양측에 편광막이 배치되어 있다. 또한, 박형 디스플레이의 보급과 함께, 유기 일렉트로루미네센스(EL) 패널을 탑재한 디스플레이(OLED)나 양자 점 등의 무기 발광 재료를 이용한 표시 패널을 이용한 디스플레이(QLED)가 제안되고 있다. 이들 패널은 반사성이 높은 금속층을 가지고 있고, 외광 반사나 배경의 비침 등의 문제를 일으키기 쉽다. 따라서, 편광막과 $\lambda/4$ 판을 포함하는 원 편광판을 시인 측에 마련함으로써, 이러한 문제를 방지하는 것이 알려져 있다(예

컨대, 특허문헌 1 및 특허문헌 2).

선행기술문헌

특허문헌

- [0003] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 제2002-372622호
- (특허문헌 0002) 일본 특허공보 제3325560호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 상술한 바와 같이, 화상 표시 장치에 편광막을 탑재하였을 때, 편광막의 외관이 화상 표시 장치의 표시 특성에 영향을 미치는 경우가 있다. 예컨대, 편광막에 줄무늬가 발생하면, 화상 표시 장치에서도 그 줄무늬가 시인되는 경우가 있다.
- [0005] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여 이루어진 것으로, 그 주된 목적은 외관이 우수하고, 화상 표시 장치의 표시 특성의 향상에 기여할 수 있는 편광막을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0006] 1. 본 발명의 실시형태에 따른 편광막의 제조 방법은 요오드를 포함하고, 수분율이 15중량% 이하의 수지막을 제 1 액에 접촉시키는 것을 포함하고, 상기 제1 액은, 봉산 및 요오드화물의 수용액이고, 상기 제1 액의 온도는 60℃ 이상이다.
- [0007] 2. 상기 1에 기재된 제조 방법에 있어서, 상기 제1 액에 접촉시키는 상기 수지막의 단체 투과율은 44%이상이어도 된다.
- [0008] 3. 상기 1 또는 2에 기재된 제조 방법에 있어서, 상기 제1 액의 봉산 농도는 4중량% 이상이어도 된다.
- [0009] 4. 상기 1 내지 3 중 어느 것에 기재된 제조 방법에 있어서, 상기 제1 액의 요오드화물 농도는 2중량%~10중량% 이어도 된다.
- [0010] 5. 상기 1 내지 4 중 어느 것에 기재된 제조 방법은, 상기 제1 액에 접촉시킨 상기 수지막을 제2 액에 접촉시키는 것을 포함하여도 된다.
- [0011] 6. 상기 5에 기재된 제조 방법에 있어서, 상기 제2 액은 물을 포함하여도 된다.
- [0012] 7. 상기 1 내지 6 중 어느 것에 기재된 제조 방법에 있어서, 두께가 8 μ m 이하인 편광막을 얻어도 된다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명에 따르면, 외관이 우수한 편광막을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은, 본 발명의 하나의 실시형태에 따른 적층체의 개략의 구성을 나타내는 모식적인 단면도이다.
- 도 2는, 가열 롤을 이용한 건조의 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 3은, 본 발명의 하나의 실시형태에 따른 편광판의 개략의 구성을 나타내는 모식적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이들 실시형태에 한정되지 않는다.
- [0016] (용어 및 기호의 정의)
- [0017] 본 명세서에서의 용어 및 기호의 정의는 다음과 같다.

- [0018] (1) 굴절률(n_x, n_y, n_z)
- [0019] ' n_x '는 면내의 굴절률이 최대가 되는 방향(즉, 지상축 방향)의 굴절률이고, ' n_y '는 면내에서 지상축과 직교하는 방향(즉, 진상축 방향)의 굴절률이며, ' n_z '는 두께 방향의 굴절률이다.
- [0020] (2) 면내 위상차(Re)
- [0021] ' $Re(\lambda)$ '는, 23℃에서의 파장 λ nm의 광으로 측정된 면내 위상차이다. 예컨대, ' $Re(550)$ '은 23℃에서의 파장 550nm의 광으로 측정된 면내 위상차이다. $Re(\lambda)$ 는, 층(필름)의 두께를 d (nm)로 하였을 때, 식: $Re(\lambda)=(n_x-n_y)\times d$ 에 의하여 구하여진다.
- [0022] (3) 두께 방향의 위상차(Rth)
- [0023] ' $Rth(\lambda)$ '는, 23℃에서의 파장 λ nm의 광으로 측정된 두께 방향의 위상차이다. 예컨대, ' $Rth(550)$ '은 23℃에서의 파장 550nm의 광으로 측정된 두께 방향의 위상차이다. $Rth(\lambda)$ 는, 층(필름)의 두께를 d (nm)로 하였을 때, 식: $Rth(\lambda)=(n_x-n_z)\times d$ 에 의하여 구하여진다.
- [0024] (4) Nz 계수
- [0025] Nz 계수는, $Nz=Rth/Re$ 에 의하여 구하여진다.
- [0026] (5) 각도
- [0027] 본 명세서에서 각도를 언급할 때는, 당해 각도는 기준 방향에 대하여 시계 방향 및 반시계 방향 양쪽을 포함한다. 따라서, 예컨대 ' 45° '는 $\pm 45^\circ$ 를 의미한다.
- [0028] 본 발명의 하나의 실시형태에 따른 편광막의 제조 방법은 요오드를 포함하고, 소정의 수분율을 갖는 수지막을 제1 액에 접촉시키는 제1 공정을 포함하고, 제1 공정 후에, 수지막을 제2 액에 접촉시키는 제2 공정을 더 포함할 수 있다.
- [0029] A. 수지막의 제작 방법
- [0030] 상기 수지막은, 예컨대, 수지 기재 상에 수지층(대표적으로는, 폴리비닐알코올계 수지층)을 형성하여 얻어지는 적층체 또는 수지 필름(대표적으로는, 폴리비닐알코올계 수지 필름)을 연신 및 이색성 물질(대표적으로는 요오드)로 염색하고, 그 후, 건조함으로써 얻을 수 있다. 이하, 수지막의 제작 방법의 상세를 적층체를 이용하는 경우를 예로 설명한다.
- [0031] A-1. 적층체
- [0032] 도 1은, 본 발명의 하나의 실시형태에 따른 적층체의 개략적인 구성을 나타내는 모식적인 단면도이다. 적층체 (1)는 열가소성 수지 기재(예컨대, 장척상(長尺狀))(2)와 폴리비닐알코올(PVA)계 수지층(3)을 포함한다. 바람직하게는, 적층체(1)는, 열가소성 수지 기재(2) 상에 PVA계 수지와 할로겐화물을 포함하는 PVA계 수지층(3)을 형성하여 제작된다. 구체적으로는, 열가소성 수지 기재(2) 상에, PVA계 수지와 할로겐화물을 포함하는 도포액을 도포하고, 건조함으로써, PVA계 수지층(3)을 형성한다.
- [0033] 상기 열가소성 수지 기재의 두께는 바람직하게는 $20\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 이고, 보다 바람직하게는 $50\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 이다. $20\mu\text{m}$ 미만이면, PVA계 수지층의 형성이 곤란해질 우려가 있다. $300\mu\text{m}$ 를 초과하면, 예컨대, 후술하는 수중 연신에서, 열가소성 수지 기재가 물을 흡수하는데 시간을 필요로 함과 동시에, 연신에 과도한 부하를 요할 우려가 있다.
- [0034] 열가소성 수지 기재의 흡수율은, 바람직하게는 0.2% 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.3% 이상이다. 이러한 열가소성 수지 기재는 물을 흡수하고 물이 가소제와 같은 기능을 하여 가소화할 수 있다. 그 결과, 연신 응력을 대폭 저하시켜, 고배율로 연신할 수 있다. 한편, 열가소성 수지 기재의 흡수율은 바람직하게는 3.0% 이하이고, 보다 바람직하게는 1.0% 이하이다. 이러한 흡수율에 따르면, 제조 시에 열가소성 수지 기재의 치수 안정성이 현저히 저하되어, 얻어지는 편광막의 품질이 악화되는 등의 문제를 방지할 수 있다. 또한, 수중 연신 시에 열가소성 수지 기재가 파단되거나, PVA계 수지층이 박리되는 것을 방지할 수 있다. 열가소성 수지 기재의 흡수율은, 예컨대, 구성 재료에 변성기를 도입함으로써 조절할 수 있다. 또한, 흡수율은, JIS K 7209에 준하여 구하여지는 값이다.
- [0035] 열가소성 수지 기재의 유리 전이 온도(T_g)는 바람직하게는 120°C 이하이다. 이러한 열가소성 수지 기재를 이용함으로써, PVA계 수지층의 결정화를 억제하면서, 적층체의 연신성을 충분히 확보할 수 있다. 또한, 물에 의한

열가소성 수지 기재의 가소화와 수증 연신을 양호하게 행하는 것을 고려하면, Tg는, 보다 바람직하게는 100℃ 이하이고, 더욱 바람직하게는 90℃ 이하이다. 한편, 열가소성 수지 기재의 Tg는 바람직하게는 60℃ 이상이다. 이러한 Tg에 의하면, 상기 도포액을 도포·건조할 때에 열가소성 수지 기재가 변형(예컨대, 요철이나 늘어짐, 주름 등의 발생)하는 등의 문제를 방지하여, 양호하게 적층체를 제작할 수 있다. 또한, 상기 수지층의 연신을 적절한 온도(예컨대, 60℃ 정도)에서 양호하게 행할 수 있다. 열가소성 수지 기재의 Tg는, 예컨대 구성 재료에 변성기를 도입하는, 결정화 재료를 이용하여 가열함으로써 조정할 수 있다. 또한, 유리 전이 온도(Tg)는, JIS K 7121에 준하여 구하여지는 값이다.

[0036] 열가소성 수지 기재의 구성 재료로서는, 임의의 적절한 열가소성 수지가 채용될 수 있다. 열가소성 수지로서는, 예컨대, 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지 등의 에스테르계 수지, 노보넨계 수지 등의 시클로올레핀계 수지, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 이들의 공중합체 수지를 들 수 있다. 이들 중에서도, 바람직하게는 노보넨계 수지, 비정질의 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지이다.

[0037] 하나의 실시형태에서는, 비정질의(결정화되지 않은) 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지가 바람직하게 이용된다. 그 중에서도, 비정성의(결정화하기 어려운) 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지가 특히 바람직하게 이용된다. 비정성의 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지의 구체예로서는, 디카복실산으로서 이소프탈산 및/또는 시클로헥산디카복실산을 더 포함하는 공중합체나, 글리콜로서 시클로헥산디메탄올이나 디에틸렌글리콜을 더 포함하는 공중합체를 들 수 있다.

[0038] 다른 실시형태에서는, 이소프탈산 유닛을 갖는 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지가 바람직하게 이용된다. 연신성이 지극히 우수함과 더불어, 연신 시의 결정화가 억제될 수 있기 때문이다. 이것은 이소프탈산 유닛을 도입함으로써 주쇄에 큰 굴곡을 부여하는 것에 의한 것으로 생각된다. 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지는 테레프탈산 유닛 및 에틸렌글리콜 유닛을 갖는다. 이소프탈산 유닛의 함유 비율은, 전체 반복 단위의 합계에 대하여, 바람직하게는 0.1mol% 이상이고, 보다 바람직하게는 1.0mol% 이상이다. 연신성이 지극히 우수한 열가소성 수지 기재가 얻어지기 때문이다. 한편, 이소프탈산 유닛의 함유 비율은, 전체 반복 단위의 합계에 대하여, 바람직하게는 20mol% 이하이고, 보다 바람직하게는 10mol% 이하이다. 후술하는 건조에서 결정화도를 양호하게 증가시킬 수 있기 때문이다.

[0039] 열가소성 수지 기재는, 미리(예컨대, PVA계 수지층을 형성하기 전에) 연신되어 있어도 된다. 하나의 실시형태에서는, 장척상의 열가소성 수지 기재의 횡방향으로 연신되어 있다. 횡방향은 바람직하게는 후술하는 적층체의 연신 방향에 직교하는 방향이다. 또한, 본 명세서에서, '직교'란, 실질적으로 직교하는 경우도 포함한다. 여기서, '실질적으로 직교'란, 90° ± 5.0° 인 경우를 포함하고, 바람직하게는 90° ± 3.0°, 더욱 바람직하게는 90° ± 1.0° 이다. 열가소성 수지 기재의 연신 온도는, 열가소성 수지 기재의 유리 전이 온도(Tg)에 대하여, 바람직하게는 Tg-10℃ ~ Tg+50℃이다. 열가소성 수지 기재의 연신 배율은, 바람직하게는 1.5배 ~ 3.0배이다. 열가소성 수지 기재의 연신 방법으로서, 임의의 적절한 방법이 채용될 수 있다. 구체적으로는, 고정단 연신이어도 되고, 자유단 연신이어도 된다. 연신 방식은 건식이어도 되고, 습식이어도 된다. 연신은 1단계로 행하여도 되고, 다단계로 행하여도 된다. 다단계로 행하는 경우, 상기 연신 배율은, 각 단계의 연신 배율의 곱이다.

[0040] 상기 도포액은, 대표적으로는, PVA계 수지와 할로겐화물을 용매에 용해시킨 용액이다. 용매로서는, 예컨대, 물, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 각종 글리콜류, 트리메틸올프로판 등의 다가 알코올류, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민 등의 아민류를 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있다. 이들 중에서도, 바람직하게는 물이다. 도포액에서의 PVA계 수지의 함유량은, 용매 100중량부에 대하여, 바람직하게는 3중량부 ~ 20중량부이다. 이러한 범위에 따르면, 열가소성 수지 기재에 밀착된 균일한 도포막을 형성할 수 있다. 도포액에서의 할로겐화물의 함유량은, PVA계 수지 100중량부에 대하여, 바람직하게는 5중량부 ~ 20중량부이다.

[0041] 상기 PVA계 수지로서는, 예컨대 폴리비닐알코올, 에틸렌-비닐알코올 공중합체를 들 수 있다. 폴리비닐알코올은 폴리비닐알세테이트를 비누화함으로써 얻어진다. 에틸렌-비닐알코올 공중합체는 에틸렌-비닐알세테이트 공중합체를 비누화함으로써 얻어진다. PVA계 수지의 비누화도는 통상적으로 85mol% ~ 100mol%이고, 바람직하게는 95.0mol% ~ 99.95mol%이며, 보다 바람직하게는 99.0mol% ~ 99.93mol%이다. 이러한 비누화도의 PVA계 수지를 이용함으로써, 내구성이 우수한 편광막을 얻을 수 있다. 비누화도가 과도하게 높은 경우에는 겔화가 되버릴 우려가 있다. 또한, 비누화도는 JIS K 6726-1994에 준하여 구할 수 있다.

[0042] PVA계 수지의 평균 중합도는 통상적으로 1000 ~ 10000이고, 바람직하게는 1200 ~ 4500이며, 보다 바람직하게는 1500 ~ 4300이다. 또한, 평균 중합도는 JIS K 6726-1994에 준하여 구할 수 있다.

- [0043] 상기 할로겐화물로서는, 임의의 적절한 할로겐화물이 채용될 수 있다. 예컨대, 요오드화 칼륨, 요오드화 나트륨, 요오드화 리튬 등의 요오드화물, 염화 나트륨 등의 염화물을 들 수 있다. 이들 중에서도 바람직하게는 요오드화 칼륨이다. 할로겐화물을 이용함으로써, 우수한 광학 특성을 갖는 편광막을 얻을 수 있다. 구체적으로는, 후술하는 공중 보조 연신 후의 PVA계 수지의 결정화가 촉진되고, 그 후의 습식 처리(예컨대, 후술하는 염색, 수중 연신)에서 폴리비닐알코올 분자의 배향의 교란 및 배향성의 저하가 억제되어, 우수한 광학 특성을 갖는 편광막을 얻을 수 있다.
- [0044] 도포액의 조제에 있어서, PVA계 수지 100중량부에 대하여, 할로겐화물을 5중량부~20중량부 배합하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10중량부~15중량부이다. 구체적으로는, 얻어지는 PVA계 수지층에서의 할로겐화물의 함유량은, PVA계 수지 100중량부에 대하여, 바람직하게는 5중량부~20중량부이고, 보다 바람직하게는 10중량부~15중량부이다. PVA계 수지에 대한 할로겐화물의 양이 많으면, 예컨대, 할로겐화물이 블리드 아웃되어, 얻어지는 편광막이 백탁되는 경우가 있다.
- [0045] 도포액에 첨가제를 배합하여도 된다. 첨가제로서는, 예컨대, 가소제, 계면활성제를 들 수 있다. 가소제로서는, 예컨대, 에틸렌글리콜이나 글리세린 등의 다가 알코올을 들 수 있다. 계면활성제로서는, 예컨대, 비이온 계면활성제를 들 수 있다. 이들은, 예컨대, 얻어지는 PVA계 수지층의 균일성이나 염색성, 연신성을 향상시키는 목적으로 사용된다.
- [0046] 상기 도포액의 도포 방법으로서, 예컨대, 롤 코트법, 스핀 코트법, 와이어 바 코트법, 딥 코트법, 다이 코트법, 커튼 코트법, 스프레이 코트법, 나이프 코트법(폼마 코트법 등)을 들 수 있다. 도포액의 도포·건조 온도는, 바람직하게는 50℃ 이상이다.
- [0047] 상기 PVA계 수지층의 두께는, 바람직하게는 3 μ m~40 μ m이고, 더욱 바람직하게는 3 μ m~20 μ m이다.
- [0048] PVA계 수지층을 형성하기 전에, 열가소성 수지 기재에 표면 처리(예컨대, 코로나 처리 등)를 실시하여도 되고, 열가소성 수지 기재 위에 이(易) 접촉층을 형성하여도 된다. 이러한 처리를 행함으로써 열가소성 수지 기재와 PVA계 수지층의 밀착성을 향상시킬 수 있다.
- [0049] A-2. 연신
- [0050] 상기 연신은, 상기 적층체를 건식 연신(공중 보조 연신)한 후에, 수중 연신함으로써 행하는 것이 바람직하다. 보조 연신에 의하여, 상기 열가소성 수지 기재의 결정화를 억제하면서 연신할 수 있고, 봉산 수중 연신에서 열가소성 수지 기재의 과도한 결정화에 의하여 연신성이 저하된다는 문제를 해결하고, 적층체를 보다 고배율로 연신할 수 있다. 또한, 열가소성 수지 기재를 이용하는 경우, 상기 도포 온도가 낮게 설정될 수 있다는 점에서, PVA계 수지의 결정화가 상대적으로 낮아져 충분한 광학 특성을 얻을 수 없다는 문제가 생길 수 있다. 이에 대하여, 보조 연신을 도입함으로써, 열가소성 수지를 이용하는 경우에도, PVA계 수지의 결정성을 높일 수 있다. 또한, PVA계 수지의 배향성을 사전에 높임으로써, 후의 습식 처리 시에, PVA계 수지의 배향성의 저하나 용해 등의 문제를 방지할 수 있다. 이와 같이 하여, 우수한 광학 특성을 갖는 편광막을 얻을 수 있다.
- [0051] 공중 보조 연신의 방법은 고정단 연신(예컨대, 텐터 연신기를 이용하여 연신하는 방법)이어도 되고, 자유단 연신(예컨대, 주속(周速)이 다른 롤 사이에 적층체를 통하여 일축 연신하는 방법)이어도 된다. 바람직하게는, 자유단 연신이 채용된다. 예컨대, 상기 적층체를 그의 긴 방향으로 반송하면서, 가열 롤 간의 주속 차에 의하여 연신하는 가열 롤 연신이 채용된다. 하나의 실시형태에서는, 공중 보조 연신은 열 공간(존(zone))에서의 존 연신 공정과 가열 롤 연신 공정을 포함한다. 존 연신 공정과 가열 롤 연신 공정의 순서는 한정되지 않지만, 예컨대, 존 연신 공정 및 가열 롤 연신 공정이 이 순서대로 행하여진다. 다른 실시형태에서는, 텐터 연신기에서, 필름 단부를 파지하고, 텐터 사이의 거리를 흐름 방향으로 확장함으로써 연신된다(텐터 사이의 거리의 확장이 연신 배율이 됨). 이 때, 폭 방향(흐름 방향에 대하여 수직 방향)의 텐터의 거리는 바람직하게는 흐름 방향의 연신 배율에 대하여 자유단 연신에 보다 가까워지도록 설정된다. 자유단 연신의 경우, 폭 방향의 수축률은 식: 폭 방향의 수축률=(1/연신 배율)^{1/2}로 계산된다.
- [0052] 공중 보조 연신의 연신 배율은, 바람직하게는 2.0배~3.5배이다. 공중 보조 연신은 1단계로 행하여도 되고, 다단계로 행하여도 된다. 다단계로 행하는 경우, 연신 배율은 각 단계의 연신 배율의 곱이다. 공중 보조 연신에서의 연신 방향은, 바람직하게는, 후술하는 수중 연신의 연신 방향과 대략 동일하다.
- [0053] 공중 보조 연신의 연신 온도는, 예컨대, 이용하는 열가소성 수지 기재, 연신 방식 등에 따라, 임의의 적절한 값으로 설정된다. 연신 온도는, 바람직하게는 열가소성 수지 기재의 유리 전이 온도(Tg) 이상이고, 보다 바람직하

게는 $T_g+10^\circ\text{C}$ 이상이며, 더욱 바람직하게는 $T_g+15^\circ\text{C}$ 이상이다. 한편, 연신 온도의 상한은, 바람직하게는 170°C 이다. 이러한 온도에서 연신함으로써, PVA계 수지의 결정화가 급속히 진행되는 것을 억제하여, 당해 결정화에 따른 문제(예컨대, 연신에 따른 PVA계 수지층의 배향을 방해하는 것)를 억제할 수 있다.

- [0054] 상기 수중 연신은 대표적으로는, 적층체를 연신욕에 침지시켜 행한다. 수중 연신에 따르면, 상기 열가소성 수지 기재나 PVA계 수지층의 유리 전이 온도(대표적으로는, 80°C 정도)보다도 낮은 온도에서 연신할 수 있고, PVA계 수지층을, 그의 결정화를 억제하면서, 고배율로 연신할 수 있다. 그 결과, 우수한 광학 특성을 갖는 편광막을 얻을 수 있다.
- [0055] 수중 연신의 방법은, 고정단 연신이어도 되고, 자유단 연신(예컨대, 주속이 다른 롤 사이에 적층체를 통하여 1축 연신하는 방법)이어도 된다. 바람직하게는, 자유단 연신이 채용된다. 적층체의 연신은, 1단계로 행하여도 되고, 다단계로 행하여도 된다. 다단계로 행하는 경우, 후술하는 적층체의 연신 배율은 각 단계의 연신 배율의 곱이다.
- [0056] 수중 연신은 바람직하게는 적층체를 봉산 수용액 중에 침지시켜 행한다(봉산 수중 연신). 연신욕으로서 봉산 수용액을 이용함으로써, PVA계 수지층에 연신 시에 걸리는 장력에 견디는 강성과, 물에 용해되지 않는 내수성을 부여할 수 있다. 구체적으로는, 봉산은 수용액 중에서 테트라히드록시 봉산 음이온을 생성하여 PVA계 수지와 수소 결합에 의하여 가교할 수 있다. 그 결과, PVA계 수지층에 강성과 내수성을 부여하여 양호하게 연신할 수 있고, 우수한 광학 특성을 갖는 편광막을 얻을 수 있다.
- [0057] 상기 봉산 수용액은, 바람직하게는 용매인 물에 봉산 및/또는 봉산염을 용해시킴으로써 얻어진다. 봉산 농도는 물 100중량부에 대하여, 바람직하게는 1중량부~10중량부이고, 보다 바람직하게는 2.5중량부~6중량부이며, 더욱 바람직하게는 3중량부~5중량부이다. 봉산 농도를 1중량부 이상으로 함으로써, PVA계 수지층의 용해를 효과적으로 억제할 수 있고, 보다 고품질의 편광막을 제조할 수 있다. 또한, 봉산 또는 봉산염 이외에, 봉사 등의 봉소 화합물, 글리옥살, 글루탈알데히드 등을 용매에 용해하여 얻어진 수용액도 이용할 수 있다.
- [0058] 바람직하게는, 상기 연신욕(봉산 수용액)에 요오드화물을 배합한다. 요오드화물을 배합함으로써, PVA계 수지층에 흡착시킨 요오드의 용출을 억제할 수 있다. 요오드화물로서는, 예컨대, 요오드화 칼륨, 요오드화 리튬, 요오드화 나트륨, 요오드화 아연, 요오드화 알루미늄, 요오드화 납, 요오드화 구리, 요오드화 바륨, 요오드화 칼슘, 요오드화 주석, 요오드화 티탄을 들 수 있다. 요오드화물의 농도는, 물 100중량부에 대하여, 바람직하게는 0.05중량부~15중량부이고, 보다 바람직하게는 0.5중량부~8중량부이다.
- [0059] 연신 온도(연신욕의 액온)는, 바람직하게는 40°C 이상이고, 보다 바람직하게는 60°C 이상이다. 이러한 온도이면, PVA계 수지층의 용해를 억제하면서 고배율로 연신할 수 있다. 구체적으로는, 상술한 바와 같이, 열가소성 수지 기재의 유리 전이 온도(T_g)는, PVA계 수지층의 형성과의 관계로, 바람직하게는 60°C 이상이다. 이 경우, 연신 온도가 40°C 를 밑돌면, 물에 의한 열가소성 수지 기재의 가소화를 고려하여도 양호하게 연신하지 못할 우려가 있다. 한편, 연신 온도는, 예컨대 70°C 이하이고, 바람직하게는 67°C 이하이며, 보다 바람직하게는 65°C 이하이다. 연신 온도가 고온이 될수록, PVA계 수지층의 용해성이 높아져, 우수한 광학 특성을 얻지 못할 우려가 있다. 적층체의 연신욕으로의 침지 시간은, 바람직하게는 15초~5분이다.
- [0060] 수중 연신에 따른 연신 배율은 바람직하게는 1.5배 이상이고, 보다 바람직하게는 3.0배 이상이다. 적층체의 총 연신 배율(공중 보조 연신과 수중 연신을 조합한 연신 배율)은, 적층체의 원래 길이에 대하여, 바람직하게는 5.0배 이상이고, 보다 바람직하게는 5.5배 이상이며, 더욱 바람직하게는 6.0배 이상이다. 이러한 높은 연신 배율을 달성함으로써 광학 특성이 지극히 우수한 편광막을 제조할 수 있다. 이러한 높은 연신 배율은, 수중 연신 방식(봉산 수중 연신)을 채용함으로써 달성할 수 있다.
- [0061] A-3. 염색
- [0062] 상기 염색은, 대표적으로는, PVA계 수지층에 요오드를 흡착시킴으로써 행한다. 요오드의 흡착 방법로서는, 예컨대, 요오드를 포함하는 염색액에 PVA계 수지층(적층체)을 침지시키는 방법, PVA계 수지층에 당해 염색액을 도공하는 방법, 당해 염색액을 PVA계 수지층에 분무하는 방법을 들 수 있다. 바람직하게는, 염색액(염색욕)에 적층체를 침지시키는 방법이다. 요오드가 양호하게 흡착될 수 있기 때문이다.
- [0063] 상기 염색액은 바람직하게는 요오드 수용액이다. 요오드의 배합량은 물 100중량부에 대하여, 바람직하게는 0.05중량부~0.5중량부이다. 요오드의 물에 대한 용해도를 높이기 위하여, 요오드 수용액에 요오드화물을 배합하는 것이 바람직하다. 요오드화물의 구체예로서는 상술한 바와 같다. 바람직하게는 요오드화 칼륨이 이용된다. 요오드화물의 배합량은 물 100중량부에 대하여, 바람직하게는 0.1중량부~10중량부이고, 보다 바람직하게는 0.3중량

부~5중량부이다. 염색액의 염색 시의 액온은, PVA계 수지의 용해를 억제하기 때문에, 바람직하게는 20℃~50℃이다. 염색액에 PVA계 수지층을 침지시키는 경우, 침지 시간은, PVA계 수지층의 투과율을 확보하기 위하여, 바람직하게는 5초~5분이고, 보다 바람직하게는 30초~90초이다.

[0064] 염색 조건(농도, 액온, 침지 시간)은, 예컨대, 얻어지는 수지막의 단체 투과율이 42% 이상이고, 편광도가 85% 이상이 되도록 설정할 수 있다. 이러한 염색 조건으로서는, 예컨대, 염색액인 요오드 수용액에서 요오드 및 요오드화 칼륨의 함유량의 비를 1:5~1:20으로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1:5~1:10이다.

[0065] 봉산을 함유하는 처리욕에 적층체를 침지시키는 처리(예컨대, 후술하는 불용화 처리) 후에 연속하여 염색을 행하는 경우, 봉산이 염색욕에 혼입되어 염색욕의 봉산 농도가 변화하고 염색성이 불안정해지는 경우가 있다. 이러한 염색성의 불안정화를 억제하기 위하여, 염색욕의 봉산 농도는 물 100중량부에 대하여, 바람직하게는 4중량부 이하, 보다 바람직하게는 2중량부 이하가 되도록 조정된다. 한편으로, 염색욕의 봉산 농도는 물 100중량부에 대하여 바람직하게는 0.1중량부 이상이고, 보다 바람직하게는 0.2중량부 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.5중량부 이상이다. 하나의 실시형태에서는, 미리 봉산을 포함하는 염색욕을 이용하여 염색한다. 이러한 형태에 따르면, 봉산이 염색욕에 혼입한 경우의 봉산 농도의 변화의 비율을 저감할 수 있다. 미리 염색욕에 배합하는 봉산의 배합량(상기 처리욕에서 유래하지 않는 봉산의 함유량)은, 물 100중량부에 대하여, 바람직하게는 0.1중량부~2중량부이고, 보다 바람직하게는 0.5중량부~1.5중량부이다.

[0066] A-4. 기타 처리

[0067] 필요에 따라, 상기 공중 보조 연신 후, 수중 연신 및 염색 전에 불용화 처리를 행한다. 불용화 처리는, 대표적으로는, 봉산 수용액에 PVA계 수지층을 침지시킴으로써 행한다. 불용화 처리를 실시함으로써, PVA계 수지층에 내수성을 부여하고, 물에 침지하였을 때의 PVA의 배향 저하를 방지할 수 있다. 불용화 처리에서의 봉산 수용액의 농도는, 물 100중량부에 대하여, 바람직하게는 1중량부~4중량부이다. 불용화 처리의 온도(봉산 수용액의 액온)는, 바람직하게는 20℃~50℃이다.

[0068] 필요에 따라, 염색 후, 수중 연신 전에 가교 처리를 행한다. 가교 처리는 대표적으로는, 봉산 수용액에 PVA계 수지층을 침지시킴으로써 행한다. 가교 처리를 실시함으로써, PVA계 수지층에 내수성을 부여하고, 후의 수중 연신에서 PVA의 배향 저하를 방지할 수 있다. 가교 처리에서의 봉산 수용액의 농도는, 물 100중량부에 대하여, 바람직하게는 1중량부~5중량부이다. 봉산 수용액에 요오드화물을 배합하는 것이 바람직하다. 요오드화물을 배합함으로써, PVA계 수지층에 흡착시킨 요오드의 용출을 억제할 수 있다. 요오드화물의 구체예는, 상술한 바와 같다. 요오드화물의 배합량은 물 100중량부에 대하여, 바람직하게는 1중량부~5중량부이다. 가교 처리의 온도(봉산 수용액의 액온)는 바람직하게는 20℃~50℃이다.

[0069] 바람직하게는, 수중 연신 후, 후술하는 건조 전에 세정을 행한다. 세정은, 대표적으로는, 요오드화 칼륨 수용액에 PVA계 수지층을 침지시킴으로써 행한다.

[0070] A-5. 건조

[0071] 상기 건조는 임의의 적절한 방식 및 조건에서 행할 수 있다. 구체적으로는, 존 전체를 가열하는 것(존 가열 방식)에 의하여 행하여도 되고, 반송 물을 가열하는 것(가열 물 방식)에 의하여 행하여도 된다. 바람직하게는 가열 물 방식을 채용하고, 보다 바람직하게는 그 양쪽을 다 채용한다. 가열 물을 이용함으로써 효율적으로 적층체의 가열 길을 억제하여, 품질이 우수한 편광막을 제조할 수 있다. 구체적으로는, 가열 물에 적층체를 맞춘 상태에서 건조함으로써, 상기 열가소성 수지 기재의 결정화를 효율적으로 촉진시켜 결정화도를 증가시킬 수 있고, 비교적 낮은 건조 온도라도 열가소성 수지 기재의 결정화도를 양호하게 증가시킬 수 있다. 그 결과, 열가소성 수지 기재는, 그 강성이 증가하여, 건조에 의한 PVA계 수지층의 수축에 견딜 수 있는 상태가 되고, 쉼이 억제된다. 또한, 가열 물을 이용함으로써 적층체를 평탄한 상태로 유지하면서 건조할 수 있으므로, 쉼 뿐만 아니라 주름의 발생도 억제할 수 있다.

[0072] 건조에 의하여, 적층체를 폭 방향으로 수축시키고, 광학 특성을 향상시킬 수 있다. PVA 및 PVA/요오드 배위 화합물의 배향성을 효과적으로 높일 수 있기 때문이다. 건조에 의한 적층체의 폭 방향의 수축률은, 바람직하게는 1%~10%이고, 보다 바람직하게는 2%~8%이며, 더욱 바람직하게는 4%~6%이다. 가열 물을 이용함으로써 적층체를 반송하면서 연속적으로 폭 방향으로 수축시킬 수 있어, 높은 생산성을 실현할 수 있다.

[0073] 도 2는, 가열 물을 이용한 건조의 일례를 나타내는 개략도이다. 도시에에서는, 소정의 온도로 가열된 반송 롤(R1~R6)과 가이드 롤(G1~G4)에 의하여 적층체(200)를 반송하면서 건조시킨다. 도시에에서는, PVA 수지층의 면과 열가소성 수지 기재의 면을 교대로 연속 가열하도록 반송 롤(R1~R6)이 배치되어 있지만, 예컨대, 적층체

(200)의 한쪽 면(예컨대 열가소성 수지 기재면)만을 연속적으로 가열하도록 반송 롤(R1~R6)을 배치하여도 된다.

[0074] 반송 롤의 가열 온도(가열 롤의 온도), 가열 롤의 수, 가열 롤과의 접촉 시간 등을 조정함으로써, 건조 조건을 제어할 수 있다. 가열 롤의 온도는, 바람직하게는 60℃~120℃이고, 보다 바람직하게는 65℃~100℃이며, 더욱 바람직하게는 70℃~80℃이다. 이러한 온도에 따르면, 열가소성 수지의 결정화도를 증가시켜 쉘을 억제할 수 있음과 함께, 적층체에 지극히 우수한 내구성을 부여할 수 있다. 또한, 가열 롤의 온도는 접촉식 온도계에 의하여 측정할 수 있다. 도시에에서는, 6개의 반송 롤이 마련되어 있지만, 반송 롤은 복수개이면 특별히 제한은 없다. 반송 롤은 통상적으로 2개~40개, 바람직하게는 4개~30개 마련된다. 적층체와 가열 롤의 접촉 시간(총 접촉 시간)은, 바람직하게는 1초~300초이고, 보다 바람직하게는 1~20초이며, 더욱 바람직하게는 1~10초이다.

[0075] 가열 롤은 가열로(예컨대, 오븐) 내에 마련하여도 되고, 통상적인 제조 라인(실온 환경 하)에 마련하여도 된다. 바람직하게는, 송풍 수단을 구비하는 가열로 내에 마련된다. 가열 롤에 의한 건조와 열풍 건조를 병용함으로써, 가열 롤 사이에서의 급격한 온도 변화를 억제할 수 있고 폭 방향의 수축을 용이하게 제어할 수 있다. 열풍 건조의 온도는 바람직하게는 30℃~100℃이다. 또한, 열풍 건조 시간은 바람직하게는 1초~300초이다. 열풍의 풍속은 바람직하게는 10m/s~30m/s 정도이다. 또한, 당해 풍속은 가열로 내에서의 풍속이고, 미니베인형 디지털 풍속계에 의하여 측정할 수 있다.

[0076] A-6. 수지막

[0077] 후술하는 제1 공정에 제공되는 수지막의 수분율은, 예컨대 15중량% 이하이고, 바람직하게는 12중량% 이하이며, 보다 바람직하게는 9중량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 6중량% 이하이다. 한편, 수지막의 수분율은, 예컨대 3중량% 이상이다. 상기 건조를 거친 수지막은 이러한 수분율을 만족할 수 있다.

[0078] 후술하는 제1 공정에 제공되는 수지막은 바람직하게는, 파장 380nm~780nm의 어느 파장에서 흡수 이색성을 나타낸다. 수지막의 단체 투과율(Ts)은, 예컨대 42% 이상이고, 바람직하게는 44% 이상이다. 투과율이 높아질수록 줄무늬가 시인되기 쉬운 경향이 있다. 한편, 수지막의 단체 투과율(Ts)은 예컨대 49% 이하이다.

[0079] 후술하는 제1 공정에 제공되는 수지막의 편광도(P)는, 예컨대 85% 이상이고, 바람직하게는 90% 이상이며, 보다 바람직하게는 95% 이상이고, 더욱 바람직하게는 98% 이상이다. 한편, 수지막의 편광도는 예컨대 99.996% 이하이다.

[0080] 상기 단체 투과율은, 대표적으로는, 자외 가시 분광 광도계를 이용하여 측정하고, 시감도 보정을 행한 Y값이다. 상기 편광도는, 대표적으로는, 자외 가시 분광 광도계를 이용하여 측정하고, 시감도 보정을 행한 평행 투과율 Tp 및 직교 투과율 Tc에 기초하여 하기 식에 의하여 구하여진다.

[0081]
$$\text{편광도}(\%) = \left\{ \frac{T_p - T_c}{T_p + T_c} \right\}^{1/2} \times 100$$

[0082] 후술하는 제1 공정에 제공되는 수지막의 배향성(PVA의 배향성)은, 예컨대 0.20 이상이고, 바람직하게는 0.25 이상이며, 보다 바람직하게는 0.30 이상이다. 한편, 수지막의 배향성(PVA의 배향성)은, 예컨대 0.40 이하이다.

[0083] 상기 배향성은 예컨대, 푸리에 변환 적외 분광 분석 장치(예컨대, 퍼킨엘머사 제조의 형식 'Frontier FT-IR')를 이용하여, ATR법으로, 수지막(편광막)의 스펙트럼을 측정하고, 얻어진 스펙트럼 결과로부터 PVA의 배향성을 산출함으로써 얻을 수 있다. 구체적으로는, 수지막(편광막)에 대하여 편광 입사 0° 및 90°에 대하여 스펙트럼을 측정하고, -OH로부터 유래하는 2940cm⁻¹ 및 3300cm⁻¹의 피크 강도비 a (I₂₉₄₀/I₃₃₃₀)를 산출한다. 그리고, 이색비로서, 강도비 a(입사각 0° 일 때)와 강도비 a(입사각 90° 일 때)의 비 b(a_{0°}/a_{90°})를 산출하고, 배향성의 지표로서, c=(1-b)/[(2b+1)×(-2)]를 산출함으로써 얻을 수 있다. 여기서, c의 값이 높을수록 PVA의 배향성이 높다고 할 수 있다.

[0084] 후술하는 제1 공정에 제공되는 수지막의 두께는, 예컨대 12μm 이하이고, 바람직하게는 8μm 이하이며, 6μm 이하이어도 된다. 후술하는 제1 공정에 따르면, 이러한 두께의 수지막에 대하여 효과적으로 줄무늬를 소실시킬 수 있다. 한편, 수지막의 두께는 바람직하게는 1μm 이상이고, 보다 바람직하게는 2μm 이상이다.

[0085] B-1. 제1 공정

[0086] 상술한 바와 같이, 제1 공정에서는, 상기 수지막을 제1 액에 접촉시킨다. 바람직하게는 수지막을 제1 액에 침지시킨다. 수지막을 제1 액에 침지시킬 때, 수지막의 편측은 임의의 적절한 지지 기재로 지지(보호)되어 있어도

된다. 하나의 실시형태에서는, 지지 기재로서 상기 수지 기재를 이용한다. 구체적으로는, 수지막으로부터 수지 기재를 박리시키지 않고(상기 적층체의 상태에서), 수지막을 제1 액에 침지시킨다. 다른 실시형태에서는, 지지 기재로서 후술하는 보호층을 이용한다. 예컨대, 상기 적층체의 수지막 표면에 보호층을 적층한 후, 수지막으로부터 수지 기재를 박리하여 보호층과 수지막의 적층물을 제작하고, 이 적층물을 제1 액에 침지시킨다. 제1 액에 침지시킬 때, 수지막은 장척상(枚狀)이어도 되고, 매엽상(枚葉狀)이어도 된다.

[0087] 제1 액에 접촉시킴으로써, 외관이 우수한 편광막을 얻을 수 있다. 구체적으로는, 제1 액에 접촉시킴으로써 수지막의 배향성(PVA의 배향성)이 저하되고, 원래 수지막에 포함되는 성분(예컨대, 붕산 이온, 요오드 이온)이 수지막을 출입하여 수지막에 생긴 줄무늬를 소실시킬 수 있다. 제1 액의 접촉 전후에서의 수지막의 배향성(PVA의 배향성)의 차는, 예컨대 0.05~0.2이다. 제1 액의 접촉 후의 수지막의 배향성(PVA의 배향성)은, 예컨대 0.10~0.30이다.

[0088] 제1 액에 접촉시킴으로써, 수지막의 단체 투과율(Ts)은 상승할 수 있다. 제1 액의 접촉 전후에서의 수지막의 단체 투과율(Ts)의 차는, 바람직하게는 1.5% 이상이고, 보다 바람직하게는 3% 이상이며, 5% 이상이어도 되고, 7% 이상이어도 된다. 한편, 제1 액의 접촉 전후에서의 수지막의 단체 투과율(Ts)의 차는, 바람직하게는 10% 이하이다. 제1 액의 접촉 후의 수지막의 단체 투과율(Ts)은, 예컨대 45% 이상이고, 바람직하게는 47% 이상이다. 한편, 제1 액의 접촉 후의 수지막의 단체 투과율(Ts)은, 바람직하게는 55% 이하이다.

[0089] 제1 액에 접촉시킴으로써 수지막의 편광도(P)는 저하할 수 있다. 제1 액의 접촉 전후에서의 수지막의 편광도(P)의 차는, 예컨대 10%~20%이다. 제1 액의 접촉 후의 수지막의 편광도(P)는, 예컨대 65%~97%이다.

[0090] 수지막에 접촉시킬 때의 제1 액의 온도는, 예컨대 60℃ 이상이고, 65℃ 이상이어도 되며, 70℃ 이상이어도 되고, 75℃ 이상이어도 된다. 이러한 온도의 제1 액을 이용함으로써, 예컨대, 상기 수지막의 배향성(PVA의 배향성)을 저하시킬 수 있다. 한편, 제1액의 온도는, 예컨대 90℃ 이하이고, 바람직하게는 85℃ 이하이다.

[0091] 제1 액으로의 침지 시간(접촉 시간)은, 예컨대 상기 제1 액의 온도, 수지막의 두께, 제1 액에 포함되는 성분의 농도 등에 따라 설정된다. 제1 액으로의 침지 시간은, 예컨대 1분~60분이고, 바람직하게는 2분~30분이다.

[0092] 제1 액으로서 붕산 수용액을 바람직하게 이용된다. 붕산 수용액을 이용함으로써, 수지막의 배향성(PVA의 배향성)을 양호하게 저하시킬 수 있다. 예컨대, 제1 액의 온도를 높게(예컨대, 60℃ 이상으로) 하여도, 제1 액에 수지막을 용해시키지 않고 PVA의 배향성을 저하시켜(PVA 사슬을 느슨하게 하여), 붕산 이온의 출입에 의하여 PVA를 재가교하여 균일화할 수 있다. 붕산 수용액의 농도는 바람직하게는 4중량% 이상이고, 4중량% 이상이어도 된다. 한편, 붕산의 용해도의 관점에서, 붕산 수용액의 농도는 예컨대 7중량% 이하이다.

[0093] 제1 액은, 요오드화 칼륨 등의 요오드화물을 포함하는 것이 바람직하다. 요오드화물을 포함함으로써, 원래 수지막에 포함되는 성분의 출입이 촉진될 수 있다. 제1 액에서의 요오드화물의 농도는, 바람직하게는 2중량% 이상이다. 한편, 제1 액에서의 요오드화물의 농도는, 바람직하게는 10중량% 이하이다. 이러한 농도에 따르면, 원래 수지막에 포함되는 성분의 출입보다도 수지막으로의 염색이 우선되는 것을 방지할 수 있다.

[0094] B-2. 제2 공정

[0095] 상술한 바와 같이, 제2 공정에서는, 상기 수지막을 제2 액에 접촉시킨다. 대표적으로는 수지막을 제2 액에 침지시킨다. 상기 제1 공정과 마찬가지로, 수지막을 제2 액에 침지시킬 때, 수지막의 편축은, 임의의 적절한 지지 기재로 지지(보호)되어 있는 것이 바람직하다. 그의 상세 사항은 상술한 바와 같다. 제2 액에 접촉시킴으로써 수지막은 세정될 수 있다(예컨대, 붕산 세정). 또한, 제2 액에 접촉시킴으로써 얻어지는 편광막의 색상을 조정할 수 있다.

[0096] 제2 액에 접촉시킴으로써, 수지막의 단체 투과율(Ts)은 저하할 수 있다. 하나의 실시형태에서는, 얻어지는 편광막의 소망하는 광학 특성(예컨대, 단체 투과율, 편광도)에 따라, 제2 액에 의한 처리 조건을 조정한다. 제2 액의 접촉 전후에서의 수지막의 단체 투과율(Ts)의 차는, 예컨대 0.1%~10%이다. 또한, 제2 액 접촉 후의 수지막의 단체 투과율(Ts)은, 후술하는 편광막의 단체 투과율(Ts)에 상당한다.

[0097] 제2 액에 접촉시킴으로써, 수지막의 편광도(P)는 상승할 수 있다. 제2 액의 접촉 전후에서의 수지막의 편광도(P)의 차는, 예컨대 0.1%~20%이다. 또한, 제2 액 접촉 후의 수지막의 편광도(P)는, 후술하는 편광막의 편광도(P)에 상당한다.

[0098] 제2 액에 접촉시킴으로써 수지막의 배향성(PVA의 배향성)은 상승할 수 있다. 제2 액의 접촉 전후에서의 수지막의 배향성(PVA의 배향성)의 차는, 예컨대 0.01~0.10이다. 제2 액의 접촉 후의 수지막의 배향성(PVA의 배향성)

은, 예컨대 0.15~0.35이다.

- [0099] 수지막에 접촉시킬 때의 제2 액의 온도는, 대표적으로는 상온으로 설정된다. 예컨대, 15℃~40℃이다. 제2 액으로의 침지 시간(접촉 시간)은, 예컨대 1초~1분이다.
- [0100] 제2 액은, 대표적으로는 수성 용매(바람직하게는 물)를 포함한다. 제2 액은, 요오드화 칼륨 등의 요오드화물을 포함하고 있어도 된다. 요오드화물을 포함함으로써 얻어지는 편광막의 청색빛이 억제될 수 있다. 요오드화물 제2 액에서의 요오드화물의 농도는, 예컨대 2중량%~10중량%이다.
- [0101] B-3. 기타 공정
- [0102] 상기 제2 공정을 거친 수지막(편광막)은 건조될 수 있다. 건조 온도는, 예컨대 30℃~60℃이다. 건조 시간은 예컨대 15초~3분이다.
- [0103] C. 편광막
- [0104] 본 발명의 실시형태에 따른 제조 방법에 의하여 얻어지는 편광막은, 파장 380nm~780nm의 어느 파장에서 흡수 이색성을 나타낼 수 있다. 편광막의 단체 투과율(Ts)은 바람직하게는 42% 이상이고, 44% 이상이어도 되며, 46% 이상이어도 된다. 이러한 투과율에 따르면, 탑재되는 화상 표시 장치의 소비 전력의 삭감에 기여할 수 있다. 본 발명의 실시형태에 따른 제조 방법에 의하면, 높은 투과율과 우수한 외관을 겸비한 편광막을 얻을 수 있다. 한편, 편광막의 단체 투과율(Ts)은, 예컨대 55% 이하이고, 50% 이하이어도 되며, 48% 이하이어도 된다.
- [0105] 편광막의 편광도(P)는 예컨대 70% 이상이고 바람직하게는 75% 이상이며, 보다 바람직하게는 85% 이상이다. 한편, 편광막의 편광도는 예컨대 98% 이하이다.
- [0106] 편광막의 배향성(PVA의 배향성)은 바람직하게는 0.20 이상이고, 보다 바람직하게는 0.25 이상이다. 한편, 수지막의 배향성(PVA의 배향성)은, 예컨대 0.35 이하이다.
- [0107] 편광막의 두께는, 예컨대 12 μ m 이하이고, 바람직하게는 8 μ m 이하이며, 6 μ m 이하이어도 된다. 한편, 편광막의 두께는 바람직하게는 1 μ m 이상이고, 보다 바람직하게는 2 μ m 이상이다.
- [0108] D. 편광판
- [0109] 본 발명의 하나의 실시형태에 따른 편광판은, 상기 편광막과 이 편광막의 적어도 한쪽에 배치되는 보호층 또는 위상차층을 갖는다.
- [0110] 도 3은, 본 발명의 하나의 실시형태에 따른 편광판의 개략적인 구성을 나타내는 모식적인 단면도이다. 편광판(위상차층 부착 편광판)(100)은, 서로 대향하는 제1 주면(10a) 및 제2 주면(10b)을 포함하는 편광막(10)과, 편광막(10)의 제1 주면(10a) 측(예컨대, 시인 측)에 배치되는 보호층(20)과, 편광막(10)의 제2 주면(10b) 측에 배치되는 위상차층(30) 및 점착제층(40)을 포함한다. 위상차층(30)은 단일층이어도 되고, 2층 이상이 적층된 적층 구조를 가지고 있어도 된다. 또한, 편광막(10)과 위상차층(30) 사이에 제2 보호층이 배치되어 있어도 된다.
- [0111] 도시하지 않았으나, 편광판은 다른 기능층을 더 포함하고 있어도 된다. 편광판이 가질 수 있는 기능층의 종류, 특성, 수, 조합, 배치 등은 목적에 따라 적절히 설정될 수 있다. 예컨대, 편광판은 도전층 또는 도전층 부착 등방성 기재를 더 포함하고 있어도 된다. 도전층 또는 도전층 부착 등방성 기재를 포함하는 편광판(위상차층 부착 편광판)은, 예컨대, 화상 표시 패널 내부에 터치 센서가 내장된, 이른바 이너 터치 패널형 입력 표시 장치에 적용된다. 다른 예로서는, 편광판은 다른 위상차층을 더 포함하고 있어도 된다. 다른 위상차층의 광학적 특성(예컨대, 굴절률 특성, 면내 위상차, Nz 계수, 광탄성 계수), 두께, 배치 등은 목적에 따라 적절히 설정될 수 있다. 구체예로서, 편광막(10)의 시인 측에는, 편광 선글라스를 통하여 시인하는 경우의 시인성을 개선하는 그 외의 위상차층(대표적으로는, (타)원 편광 기능을 부여하는 층, 초고위상차를 부여하는 층)이 마련되어 있어도 된다. 이러한 층을 포함함으로써, 편광 선글라스 등의 편광 렌즈를 통하여 표시 화면을 시인한 경우에도 우수한 시인성을 실현할 수 있다. 따라서, 얻어지는 편광판(위상차층 부착 편광판)은 옥외에서 이용될 수 있는 화상 표시 장치에도 적합하게 적용될 수 있다.
- [0112] 편광판을 구성하는 각 부재는 임의의 적절한 점착층(도시하지 않음)을 개재하여 적층될 수 있다. 점착층의 구체예로서는, 점착제층, 점착제층을 들 수 있다. 구체적으로는, 위상차층(30)은 점착제층을 개재하여(바람직하게는 활성 에너지선 경화형 점착제를 이용하여) 편광막(10) 또는 제2 보호층에 첩합되어도 되고, 점착제층을 개재하여 편광막(10) 또는 제2 보호층에 첩합되어도 된다. 위상차층(30)이 2층 이상의 적층 구조를 갖는 경우, 각각의 위상차층은, 예컨대 점착제층을 개재하여(바람직하게는, 활성 에너지선 경화형 점착제를 이용하여) 첩합된다.

- [0113] 도시하지 않았으나, 점착제층(40)의 표면에는 실용적으로는, 박리 라이너가 첩합된다. 박리 라이너는 편광판이 사용에 제공될 때까지 가착될 수 있다. 박리 라이너를 이용함으로써 예컨대 점착제층(40)을 보호함과 함께, 편광판의 롤 형성이 가능해진다.
- [0114] 편광판은 장척상이어도 되고, 매엽상이어도 된다. 본 명세서에서, '장척상'이란, 폭에 대하여 길이가 충분히 긴 세장 형상을 말하고, 예컨대, 폭에 대하여 길이가 10배 이상, 바람직하게는 20배 이상의 세장 형상을 말한다. 장척상의 편광판은 롤 형상으로 권회 가능하다.
- [0115] D-1. 보호층
- [0116] 상기 보호층은 편광막의 보호층으로서 사용할 수 있는 임의의 적절한 필름으로 형성될 수 있다. 당해 필름의 주 성분이 되는 재료의 구체예로서는, 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 등의 셀룰로오스계 수지나, 폴리에스테르계, 폴리비닐알코올계, 폴리카보네이트계, 폴리아미드계, 폴리이미드계, 폴리에테르설폰계, 폴리설폰계, 폴리스티렌계, 폴리노보넨 등의 시클로올레핀계, 폴리올레핀계, (메트)아크릴계, 아세테이트계 등의 투명 수지를 들 수 있다.
- [0117] 상기 편광판은 대표적으로는, 화상 표시 장치의 시인 측에 배치된다. 따라서 보호층(20)에는 필요에 따라 하드 코트(HC) 처리, 반사 방지 처리, 스티킹 방지 처리, 안티글레어 처리 등의 표면 처리가 실시되어 있어도 된다.
- [0118] 보호층의 두께는, 바람직하게는 $5\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $10\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$, 더욱 바람직하게는 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 이다. 또한, 상기 표면 처리가 실시되어 있는 경우, 보호층의 두께는 표면 처리층의 두께를 포함한 두께이다.
- [0119] 편광막(10)과 위상차층(30) 사이에 배치되는 제2 보호층은 하나의 실시형태에서는, 광학적으로 등방성인 것이 바람직하다. 본 명세서에서 '광학적으로 등방성'이란, 면내 위상차 $\text{Re}(550)$ 가 $0\text{nm}\sim 10\text{nm}$ 이고 두께 방향의 위상차 $\text{Rth}(550)$ 가 $-10\text{nm}\sim +10\text{nm}$ 인 것을 말한다.
- [0120] 하나의 실시형태에서는, 상기 수지 기재를 편광막의 보호층으로서 그대로 이용할 수 있다. 이러한 형태에 따르면, 제조 공정을 줄일 수 있다.
- [0121] D-2. 위상차층
- [0122] 위상차층(30)은 상술한 바와 같이 단일층이어도 되고, 적층 구조(예컨대, 2층 구조)를 가지고 있어도 된다.
- [0123] 위상차층(30)은 용도 등에 따라 임의의 적절한 광학적 특성을 가질 수 있다. 하나의 실시형태에서는, 위상차층(30)은 $\lambda/4$ 판으로서 기능할 수 있는 제1 위상차층을 포함한다. 제1 위상차층은 대표적으로는, 굴절률 특성이 $n_x > n_y = n_z$ 의 관계를 나타낸다. 위상차층의 면내 위상차 $\text{Re}(550)$ 는 바람직하게는 $100\text{nm}\sim 190\text{nm}$ 이고, 보다 바람직하게는 $110\text{nm}\sim 170\text{nm}$ 이며, 더욱 바람직하게는 $120\text{nm}\sim 160\text{nm}$ 이다. 또한, 여기서 ' $n_y = n_z$ '는 n_y 와 n_z 가 완전히 동일한 경우뿐만 아니라 실질적으로 동일한 경우를 포함한다. 따라서, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서 $n_y > n_z$ 또는 $n_y < n_z$ 가 되는 경우가 있을 수 있다.
- [0124] 상기 제1 위상차층의 N_z 계수는 바람직하게는 $0.9\sim 1.5$ 이고, 보다 바람직하게는 $0.9\sim 1.3$ 이다. 제1 위상차층은, 위상차값이 측정광의 파장에 따라 커지는 역분산 파장 특성을 나타내어도 된다. 이 경우, 위상차층의 $\text{Re}(450)/\text{Re}(550)$ 은, 바람직하게는 0.8 이상 1 미만이고, 보다 바람직하게는 0.8 이상 0.95 이하이다.
- [0125] 위상차층(30)은, 소망하는 특성을 만족할 수 있는 한에서, 임의의 적절한 재료로 구성될 수 있다. 구체적으로는, 위상차층은 수지 필름(연신 필름)이어도 되고, 액정 화합물의 배향 고화층이어도 되며, 이들의 조합이어도 된다.
- [0126] D-3. 점착제층
- [0127] 점착제층(40)으로서는, 임의의 적절한 구성이 채용될 수 있다. 구체예로서는 아크릴계 점착제, 고무계 점착제, 실리콘계 점착제, 폴리에스테르계 점착제, 우레탄계 점착제, 에폭시계 점착제, 및 폴리에테르계 점착제를 들 수 있다. 점착제의 베이스 수지를 형성하는 모노머의 종류, 수, 조합 및 배합비, 및 가교제의 배합량, 반응 온도, 반응 시간 등을 조정함으로써 목적에 따른 소망하는 특성을 갖는 점착제를 조제할 수 있다. 점착제의 베이스 수지는 단독으로 이용하여도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용하여도 된다. 베이스 수지는 바람직하게는 아크릴 수지이다(구체적으로는, 점착제층은 바람직하게는 아크릴계 점착제로 구성된다). 점착제층(40)의 두께는, 예컨대 $10\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 이다.
- [0128] D-4. 편광판의 제작

- [0129] 편광판은, 대표적으로는, 상기 제1 공정 및 제2 공정을 거쳐 얻어진 편광막에, 위상차층 등의 각종 층을 적층함으로써 얻을 수 있다.
- [0130] [실시예]
- [0131] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다. 또한, 두께 및 수지막의 수분율은 하기의 측정 방법에 따라 측정된 값이다. 또한, 특별히 명기하지 않는 한, 실시예 및 비교예에서의 '부' 및 '%'는 중량 기준이다.
- [0132] 1. 두께
- [0133] 10 μ m 이하의 두께는, 주사형 전자 현미경(닛폰덴시사 제조, 제품명 'JSM-7100F')을 이용하여 측정하였다. 10 μ m를 초과하는 두께는 디지털 마이크로미터(안리츠사 제조, 제품명 'KC-351C')를 이용하여 측정하였다.
- [0134] 2. 수지막의 수분율
- [0135] 수지막 단체(수지 기재로부터 박리한 상태의 수지막)를 120 $^{\circ}$ C, 2시간의 조건에서 건조하고, 건조 전후의 중량 변화량을 측정함으로써 수지막에 포함되는 수분량을 구하고, 수분율을 산출하였다.
- [0136] [실시예 1]
- [0137] (수지막의 제작)
- [0138] 열가소성 수지 기재로서, 장척상이고, 흡수율 0.75%, Tg 약 75 $^{\circ}$ C인, 비정질의 이소프탈 공중합 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(두께: 100 μ m)을 이용하였다. 수지 기재의 한쪽 면에 코로나 처리를 실시하였다.
- [0139] 폴리비닐알코올(중합도 4200, 비누화도 99.2mol%) 및 아세트아세틸 변성 PVA(니혼고세이가가쿠고교사 제조, 상품명 '고세 파이버 Z410')를 9:1로 혼합한 PVA계 수지 100중량부에 요오드화 칼륨 13중량부를 첨가하여 PVA 수용액(도포액)을 조제하였다.
- [0140] 수지 기재의 코로나 처리면에 상기 PVA 수용액을 도포하여 60 $^{\circ}$ C에서 건조함으로써, 두께 13 μ m의 PVA계 수지층을 형성하여, 적층체를 제작하였다.
- [0141] 얻어진 적층체를 130 $^{\circ}$ C의 오븐 내에서 주속이 다른 롤 사이에서 종방향(긴 방향)으로 2.4배로 자유단 일축 연신하였다(공중 보조 연신).
- [0142] 이어서, 적층체를 액온 40 $^{\circ}$ C의 불용화욕(물 100중량부에 대하여, 붕산을 4중량부 배합하여 얻어진 붕산 수용액)에 30초간 침지시켰다(불용화 처리).
- [0143] 이어서, 액온 30 $^{\circ}$ C의 염색욕(물 100중량부에 대하여 요오드와 요오드화 칼륨을 1:7의 중량비로 배합하여 얻어진 요오드 수용액)에 얻어지는 수지막의 단체 투과율(Ts)이 43% 이상이 되도록 농도를 조정하면서 60초간 침지시켰다(염색).
- [0144] 이어서, 액온 40 $^{\circ}$ C의 가교욕(물 100중량부에 대하여 요오드화 칼륨을 3중량부 배합하고, 붕산을 5중량부 배합하여 얻어진 붕산 수용액)에 30초간 침지시켰다(가교 처리).
- [0145] 그 후, 적층체를 액온 64 $^{\circ}$ C의 붕산 수용액(붕산 농도 4.0중량%)에 침지시키면서, 주속이 다른 롤 사이에서 종방향(긴 방향)으로 총 연신 배율이 5.5배가 되도록 1축 연신을 행하였다(수중 연신).
- [0146] 그 후, 적층체를 액온 20 $^{\circ}$ C의 세정욕(물 100중량부에 대하여 요오드화 칼륨을 4중량부 배합하여 얻어진 수용액)에 침지시켰다(세정).
- [0147] 그 후, 90 $^{\circ}$ C로 유지된 오븐 속에서 건조하면서, 표면 온도가 75 $^{\circ}$ C로 유지된 SUS제의 가열 롤에 약 2초 접촉시켰다(건조). 건조 수축 처리에 따른 적층체의 폭 방향의 수축률은 5.2%이었다.
- [0148] 이와 같이 하여, 수지 기재 상에 두께 5.5 μ m, 수분율 4.4%의 수지막을 형성하였다.
- [0149] 이어서, 얻어진 수지막의 한쪽 면(수지 기재가 배치되어 있지 않은 면)에, 자외선 경화형 접착제를 개재하여, 두께 27 μ m의 HC-시클로올레핀계 수지(COP) 필름을 첩합시킨 후에 수지막으로부터 수지 기재를 박리하여, HC-COP 필름과 수지막의 적층물을 얻었다. 또한, HC-COP 필름은, 시클로올레핀계 수지(COP) 필름(두께 25 μ m)에 HC층(두께 2 μ m)이 형성된 필름이고, COP 필름이 수지막 측이 되도록 하여 첩합하였다.
- [0150] 얻어진 적층물을 붕산 농도가 4%, 요오드화 칼륨 농도가 10%에서 70 $^{\circ}$ C의 제1 액(수용액)에 45분간 침지시켰다.

그 후, 상온에서 농도 2%의 요오드화 칼륨 수용액(제2 액)에 15초간 침지시킨 후, 60℃에서 1분간 건조함으로써, HC-COP 필름과 편광막을 포함하는 편광판을 얻었다.

- [0151] [실시예 2]
- [0152] 제1 액으로서 붕산 농도가 4%, 요오드화 칼륨 농도가 5%에서 70℃의 수용액을 이용한 것, 제1 액으로의 침지 시간을 40분으로 한 것, 및, 제2 액으로서 물을 이용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 HC-COP 필름과 편광막을 포함하는 편광판을 얻었다.
- [0153] [실시예 3]
- [0154] 제1 액으로서 붕산 농도가 4%, 요오드화 칼륨 농도가 2%에서 66℃의 수용액을 이용한 것, 제1 액으로의 침지 시간을 30분으로 한 것, 및, 제2 액으로서 물을 이용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 HC-COP 필름과 편광막을 포함하는 편광판을 얻었다.
- [0155] [실시예 4]
- [0156] 제1 액으로서 붕산 농도가 4%, 요오드화 칼륨 농도가 2%에서 66℃의 수용액을 이용한 것, 제1 액으로의 침지 시간을 45분으로 한 것, 및, 제2 액으로서 물을 이용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 HC-COP 필름과 편광막을 포함하는 편광판을 얻었다.
- [0157] [실시예 5]
- [0158] 제1 액으로서 붕산 농도가 4%, 요오드화 칼륨 농도가 2%에서 60℃의 수용액을 이용한 것, 제1 액으로의 침지 시간을 40분으로 한 것, 및, 제2 액으로서 물을 이용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, HC-COP 필름과 편광막을 포함하는 편광판을 얻었다.
- [0159] [실시예 6]
- [0160] 제1 액으로서 붕산 농도가 6%, 요오드화 칼륨 농도가 10%에서 80℃의 수용액을 이용한 것, 및, 제1 액으로의 침지 시간을 20분으로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, HC-COP 필름과 편광막을 포함하는 편광판을 얻었다.
- [0161] [실시예 7]
- [0162] 제1 액으로서 붕산 농도가 6%, 요오드화 칼륨 농도가 5%에서 80℃의 수용액을 이용한 것, 및, 제1 액으로의 침지 시간을 20분으로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, HC-COP 필름과 편광막을 포함하는 편광판을 얻었다.
- [0163] [실시예 8]
- [0164] 제1 액으로서 붕산 농도가 6%, 요오드화 칼륨 농도가 2%에서 80℃의 수용액을 이용한 것, 및, 제1 액으로의 침지 시간을 20분으로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, HC-COP 필름과 편광막을 포함하는 편광판을 얻었다.
- [0165] [비교예 1]
- [0166] 제1 액 및 제2 액을 이용한 처리를 행하지 않은 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 HC-COP 필름과 편광막을 포함하는 편광판을 얻었다.
- [0167] [비교예 2]
- [0168] 제1 액으로서 50℃의 물을 이용한 것, 제1 액으로의 침지 시간을 10분으로 한 것, 및, 제2 액을 이용한 처리를 행하지 않은 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, HC-COP 필름과 편광막을 포함하는 편광판을 얻었다.
- [0169] [비교예 3]
- [0170] 제1 액으로서 붕산 농도가 2%에서 70℃의 수용액(요오드화 칼륨을 포함하지 않음)을 이용한 것, 및, 제1 액으로의 침지 시간을 5분으로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, HC-COP 필름과 편광막을 포함하는 편광판을 얻었다.
- [0171] [비교예 4]
- [0172] 제1 액으로서 붕산 농도가 5%에서 70℃의 수용액(요오드화 칼륨을 포함하지 않음)을 이용한 것, 및, 제1 액으로

의 침지 시간을 5분으로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, HC-COP 필름과 편광막을 포함하는 편광판을 얻었다.

[0173] [비교예 5]

[0174] 제1 액으로서 봉산 농도가 8%에서 70℃의 수용액(요오드화 칼륨을 포함하지 않음)을 이용한 것, 및, 제1 액으로의 침지 시간을 15분으로 한 것 이외는 실시예1과 마찬가지로 하여, HC-COP 필름과 편광막을 포함하는 편광판을 얻었다.

[0175] [비교예 6]

[0176] 염색 조건을 조정한 것 이외는 비교예 1과 마찬가지로 하여, HC-COP 필름과 편광막을 포함하는 편광판을 얻었다.

[0177] 실시예 및 비교예에 대하여 하기의 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 1에 정리한다.

[0178] <평가>

[0179] · 단체 투과율 및 편광도

[0180] 편광막(편광막/HC-COP 필름)에 대하여, 자외 가시 분광 광도계(니혼분코사 제조, V-7100)를 이용하여 측정된 단체 투과율 T_s , 평행 투과율 T_p , 직교 투과율 T_c 를 각각 편광막의 T_s , T_p 및 T_c 로 하였다. 이들 T_s , T_p 및 T_c 는, JIS Z8701의 2도 시야(C 광원)에 의하여 측정하여 시감도 보정을 행한 Y값이다.

[0181] 얻어진 T_p 및 T_c 로부터, 하기 식에 의하여 편광도 P를 구하였다.

[0182] 편광도 $P(\%) = \{(T_p - T_c) / (T_p + T_c)\}^{1/2} \times 100$

[0183] · 색상(a 및 b)

[0184] 편광막(편광막/HC-COP 필름)에 대하여, 자외 가시 분광 광도계(니혼분코사 제조, V-7100)를 이용하여 단체 색상을 측정하였다.

[0185] · 외관 1

[0186] 얻어진 편광판을 이용하여 평가용 적층체를 제작하였다. 구체적으로는, 하기의 위상차층을 편광판의 편광막 측에 아크릴계 접착제층(15 μ m)을 개재하여 접합한 후, 위상차층에 아크릴계 접착제층(15 μ m)을 개재하여 반사 시트(도레이 필름 가공사 제조, '세라필 DMS-X42')를 접합하여 평가용 적층체를 얻었다. 또한, 반사 시트의 분광 측정계(코니카 미놀타사 제조, 'CM-2600d')에 의하여 SCI 모드에서 측정된 반사율은 88%이었다.

[0187] 얻어진 평가용 적층체를 편광판 측에서 보았을 때의 외관(줄무늬의 유무)을, 육안으로 관찰하였다.

[0188] (평가 기준)

[0189] 양호: 줄무늬가 확인되지 않음

[0190] 불량: 줄무늬가 확인됨

[0191] (위상차층을 구성하는 연신 필름의 제작)

[0192] 교반 날개 및 100℃로 제어된 환류 냉각기를 구비한 중형 반응기 2기로 구성되는 배치 중합 장치를 이용하여 중합을 행하였다. 비스[9-(2-페녹시카보닐에틸)플루오렌-9-일]메탄 29.60질량부(0.046mol), 이소소르비드(ISB) 29.21질량부(0.200mol), 스피로글리콜(SPG) 42.28질량부(0.139mol), 디페닐카보네이트(DPC) 63.77질량부(0.298mol) 및 촉매로서 아세트산 칼슘 1수화물 1.19×10^{-2} 질량부(6.78×10^{-5} mol)를 투입하였다. 반응기 내를 감압 질소 치환한 후, 열매로 가운을 행하고, 내온이 100℃가 된 시점에서 교반을 개시하였다. 승온 개시 40분 후에 내온을 220℃에 도달시키고, 이 온도를 유지(保持)하도록 제어하는 동시에 감압을 개시하고, 220℃에 도달하고 나서 90분에서 13.3kPa로 하였다. 중합 반응과 함께 부생하는 페놀 증기를 100℃의 환류 냉각기로 유도하고, 페놀 증기 중에 약간량 포함되는 모노머 성분을 반응기로 되돌리고, 응축하지 않은 페놀 증기는 45℃의 응축기로 유도하여 회수하였다. 제1 반응기에 질소를 도입하여 일단 대기압까지 복압시킨 후, 제1 반응기 내의 올리고머화된 반응액을 제2 반응기로 옮겼다. 이어서, 제2 반응기 내의 승온 및 감압을 개시하여, 50분에 내온 240℃, 압력 0.2kPa로 하였다. 그 후, 소정의 교반 동력이 될 때까지 중합을 진행시켰다. 소정 동력에 도달한 시점에서 반응기에 질소를 도입하여 복압하고, 생성된 폴리에스테르카보네이트계 수지를 수증으로 압출하고, 스트랜드를

절단하여 펠릿을 얻었다.

[0193] 얻어진 폴리에스테르카보네이트계 수지(펠릿)를 80℃에서 5시간 진공 건조한 후, 단축 압출기(도시바 기계사 제조, 실린더 설정 온도: 250℃), T다이(폭 200mm, 설정 온도: 250℃), 냉각 롤(설정 온도: 120~130℃) 및 권취기를 구비한 필름 제막 장치를 이용하여 두께 135 μ m의 장척상의 수지 필름을 제작하였다. 얻어진 장척상의 수지 필름을 폭 방향으로, 연신 온도 143℃, 연신 배율 2.8배로 연신하여 두께 47 μ m의 연신 필름을 얻었다. 얻어진 연신 필름의 Re(550)는 143nm이고, Re(450)/Re(550)은 0.86이며, Nz 계수는 1.12이었다.

[0194] 상기에서 얻어진 연신 필름에 자외선 경화형 접착제(경화 후의 두께: 1.0 μ m)를 개재하여, $n_z > n_x = n_y$ 의 굴절률 특성을 나타내는 필름(다이넛폰인사즈가부시키가이샤 제조, 'MCP-N(100)', Rth(550):-135nm)을 접합하여 위상차층을 구성하는 적층 필름을 얻었다.

[0195] · 외관 2

[0196] LED 백라이트(Altek 제조, 탑콘테크노하우스 제조 'SR-UL1R'에 의하여 측정각 1.0deg에서 높이 50cm의 조건으로 측정된 휘도는 7200cd)를 점등시킨 상태로, 그 위에 제1 편광판(Nitto 제조, 'SEG1224DUHC', 투과율 43%), 얻어진 편광판 및 제2 편광판(Nitto 제조, 'SEG1224DUHC', 투과율 43%)을 이 순서대로 배치시켜 제2 편광판 위에서 보았을 때의 외관(줄무늬의 유무)을 육안으로 관찰하였다. 3장의 편광판은, 인접하는 편광판의 흡수축 방향이 직교하도록 배치시켰다(3장 크로스법). 또한, 제1 편광판 및 제2 편광판은 유리판에 접합한 상태로 배치시켰다.

[0197] (평가 기준)

[0198] 양호: 줄무늬는 확인되지 않음

[0199] 불량: 줄무늬가 확인됨

[0200] [표 1]

	제1 액				제2 액	편광막					
	봉산	KI	온도	시간		T s	P	a	b	외관 1	외관 2
	(wt%)	(wt%)	(℃)	(分)		(%)	(%)				
실시예 1	4	10	70	45	KI2%	45.0	96.9	-0.5	0.1	양호	양호
실시예 2	4	5	70	40	물	48.6	85.6	0.6	-10.6	양호	양호
실시예 3	4	2	66	30	물	46.2	93.2	0.9	-7.0	양호	양호
실시예 4	4	2	66	45	물	48.3	87.2	0.7	-9.9	양호	양호
실시예 5	4	2	60	40	물	45.9	94.2	1.3	-6.9	양호	양호
실시예 6	6	10	80	20	KI2%	44.7	96.8	-0.6	0.4	양호	양호
실시예 7	6	5	80	20	KI2%	47.6	86.9	-0.9	-0.8	양호	양호
실시예 8	6	2	80	20	KI2%	45.5	95.7	-0.8	-0.2	양호	양호
비교예 1	-	-	-	-	-	45.0	98.1	-0.3	0.5	양호	불량
비교예 2	-	-	50	10	물	44.8	98.0	-0.4	0.3	불량	불량
비교예 3	2	-	70	2	물	54.7	64.9	-3.2	-11.1	불량	불량
비교예 4	5	-	70	5	물	49.0	83.1	-0.6	-9.2	양호	불량
비교예 5	8	-	70	15	물	50.5	79.1	-0.6	-10.5	양호	불량
비교예 6	-	-	-	-	-	48.4	86.7	0.2	0.8	불량	불량

[0201] 비교예에서는 편광막의 흡수축 방향(연신 방향)을 따라 줄무늬가 시인되었으나, 실시예에서는 줄무늬는 시인되

지 않았다. 또한, 붕산을 포함하지 않는 제1 액을 이용한 비교예 2에서는 가교가 약한 부분으로부터 요오드가 빠져, 보다 줄무늬가 시인되도록 되었다고 생각할 수 있다. 또한, 붕산이 적고 온도가 높은 제1 액을 이용한 비교예 3에서는, 가교가 약한 부분이 용해되어, 보다 줄무늬가 시인되도록 되었다고 생각할 수 있다.

산업상 이용가능성

[0203] 산업상의 이용 가능성

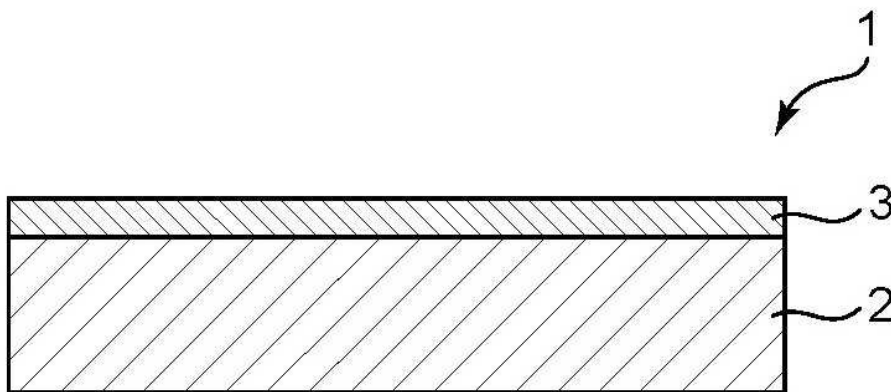
[0204] 본 발명의 실시형태에 따른 편광막은, 예컨대, 액정 표시 장치, 유기 EL 표시 장치, 무기 EL 표시 장치 등의 화상 표시 장치에 적합하게 이용된다.

부호의 설명

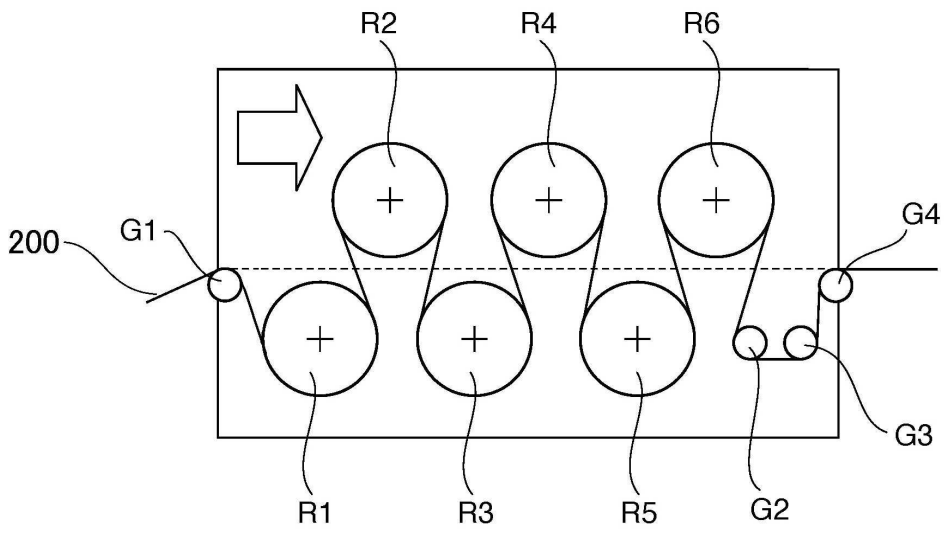
- [0205] 1: 적층체
- 2: 열가소성 수지 기재
- 3: 폴리비닐알코올(PVA)계 수지층
- 10: 편광막
- 20: 보호층
- 30: 위상차층
- 40: 점착제층
- 100: 편광판

도면

도면1



도면2



도면3

