

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-264620

(P2004-264620A)

(43) 公開日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 2 B 5/30

G 1 1 B 7/135

F I

G 0 2 B 5/30

G 1 1 B 7/135

A

テーマコード (参考)

2 H 0 4 9

5 D 7 8 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2003-55115 (P2003-55115)

(22) 出願日 平成15年3月3日(2003.3.3)

(特許庁注：以下のものは登録商標)

レーザーディスク

(71) 出願人 000004178

J S R 株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(74) 代理人 100085224

弁理士 白井 重隆

(72) 発明者 牛野 卓浩

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ

エイエスアル株式会社内

(72) 発明者 関口 正之

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ

エイエスアル株式会社内

(72) 発明者 廣野 達也

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ

エイエスアル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層波長板

(57) 【要約】

【課題】 熱や湿度などに対して安定であり、波長の異なる複数のレーザー光に対して有効であり、光学情報記録・再生装置用波長板として使用可能な広帯域波長板（位相差板）を提供する。

【解決手段】 波長が550nmの光に対する位相差が5～5,000nmの範囲にある環状オレフィン系樹脂フィルムと水晶などの異方性結晶板とが互いに接着された積層波長板。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

環状オレフィン系樹脂フィルムと光学的異方性を有する透明結晶板とが互いに接着されてなる積層波長板において、環状オレフィン系樹脂フィルムの光軸と光学的異方性を有する透明結晶板の光軸とのなす角が、 $0 \sim 90$ 度の範囲にあることを特徴とする積層波長板。

【請求項 2】

波長が $400 \sim 800 \text{ nm}$ の範囲にある任意の波長の光に対して、下記式 (a) の値が、
 $(0.2 \sim 0.3) + X$ または $(0.40 \sim 0.55) + Y$
 (式中、 X は 0 または 0.5 の整数倍の数、 Y は 0 または 1 以上の整数である。)

となる環状オレフィン系樹脂フィルムを用いることを特徴とする請求項 1 に記載の積層波長板。 10

$R_e(\lambda) / \lambda \quad \dots \text{式 (a)}$

(式中、 $R_e(\lambda)$ は波長 λ の光に対する nm で表された位相差値である。)

【請求項 3】

$400 \sim 800 \text{ nm}$ の範囲で波長の異なる複数の光に対して、各光の波長における上記式 (a) の値が、それぞれ独立して、

$(0.2 \sim 0.3) + X$ または $(0.40 \sim 0.55) + Y$

(式中、 X は 0 または 0.5 の整数倍の数、 Y は 0 または 1 以上の整数である。)

となることを特徴とする請求項 1 または 2 いずれか 1 項に記載の積層波長板。

【請求項 4】 20

光学的異方性を有する透明結晶板が水晶である請求項 1 ～ 3 いずれか 1 項に記載の積層波長板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光学情報記録・再生装置などに使用可能な波長板に関し、さらに詳しくは、透過光に位相差を与える環状オレフィン系樹脂フィルムと光学的異方性を有する透明結晶板とが互いに接着されてなる積層波長板であって、広い波長範囲において長期にわたり良好な偏光特性を示す波長板に関する。

【0002】 30

【従来の技術】

光ディスク装置は、非接触、単位体積あたりの情報量の多さ、高速アクセス性、低コストなどから近年大きく伸長している光学情報記録・再生装置であり、これらの特徴を生かし、各種の記録媒体が開発されている。例えば、あらかじめ記録された情報を音や画像あるいはコンピューター用プログラムなどとして再生するコンパクトディスク (CD)、レーザーディスク (LD)、CD-ROM、DVD-ROM など、レーザーによって情報を 1 回だけ書き込み係る情報を再生できる CD-R や DVD-R、情報の記録再生が繰り返しできる光磁気ディスク (MO) や DVD-RAM、DVD-RW などが開発されている。

【0003】 40

このような光学情報記録・再生装置での情報の記録および／または再生を行うための光学系装置としては、レーザー光源から光検出器にいたる光路の途中位置に偏光ビームスプリッター (PBS) および $1/4$ 波長板 (QWP) (以下「 $1/4$ 波長板」ともいう) が配置された光ピックアップ装置が知られている。

ここで、 $1/4$ 波長板とは、特定波長の直交する 2 つの偏光成分の間に $\lambda/4$ の光路差 (したがって、 $\pi/2$ の位相差) を与えるものである。上記光ピックアップ装置においては、レーザー光源から直線偏光 (S 波) が照射され、PBS を通り、 $1/4$ 波長板を通ることで直線偏光が円偏光となり、集光レンズにより光学記録媒体に照射される。光学記録媒体から反射された戻り光は、再び同じ経路をたどり、 $1/4$ 波長板を通ることで円偏光が 90 度方位を変換されて直線偏光 (P 波) となり、PBS を通過し、光検出器に導かれるように構成されている。

また、書き換え型光磁気ディスク装置として、レーザー光源からの照射光が、偏光子、PBSを通り光磁気ディスクに照射され、光磁気ディスクで反射された戻り光が、再びPBSを通り、光検出器にいたる光路の途中位置に $1/2\lambda$ 波長板（以下「 $1/2$ 波長板」という）が配置されたものも知られている。

ここで、 $1/2$ 波長板とは、特定波長の直交する2つの偏光成分の間に $\lambda/2$ の光路差（したがって、 π の位相差）を与えるものである。

【0004】

このような波長板としては、複屈折性を備える雲母、石英、水晶、方解石、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 などの光学的異方性を有する結晶板から形成される波長板、ガラス基板などの下地基板に対して斜め方向から無機材料を蒸着することにより得られる下地基板の表面に複屈折膜を有する波長板、複屈折性を有するLB（Langmuir-Blodgett）膜を有する波長板など無機系のものが従来使用されている。

また、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルブチラール（PVB）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレン（PP）、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アクリル樹脂などの透明樹脂フィルムを延伸し透過光に位相差を与える機能を付与したフィルム（以下、「位相差フィルム」という。）を、平坦性、定形性維持のためガラス基板に接着したり、2枚のガラス基板で挟持したりした波長板も使用されている。

【0005】

ところで、最近、高密度の情報記録媒体としてDVDが急速に普及しつつあり、一方、既に市場にはCD、CD-ROM、CD-Rといった再生専用光ディスクが広く普及していることから、これら多種の光ディスクに対する記録および再生機能が強く要求されており、また、装置の応用分野の拡大に伴い光ディスク装置の小型化、低価格化が求められていることから、複数の読み書き用のレーザーに対応するための広帯域波長板（位相差板）の使用が提案されている（特許文献1、特許文献2）。

しかしながら、これらに開示されている広帯域波長板（位相差板）は、複数枚の位相差フィルムをフィルムどうしで積層しただけの構造であるため、ガラス基板などの支持体に接着固定して使用しても、デバイス組立時や使用時の熱や湿度などの影響により、支持体に接着された位相差フィルム（1）とこの位相差フィルム（1）の上に積層された位相差フィルム（2）との界面などにおいて積層する際に調整した積層角度（2枚の位相差フィルムの光軸角度）にずれが生じたり、あるいは位相差（レターデーション）が徐々に変化したりしてしまい、初期に有していた良好な特性が無視できないほどに変化してしまうという問題が生じることがあった。

また、位相差フィルムを無機の単結晶板である水晶に接着して光学特性を最適化することも試みられている（特許文献3）。

しかしながら、ここに開示されている波長板では、波長板に対して斜め方向から特定波長の光が入射した場合の透過光の位相差が入射角度に依存しないことを謳っているものの、広い波長範囲の光に対しては、任意の位相差特性を付与することは出来ないという課題があった。

【0006】

【特許文献1】

特開2001-101700号公報

【特許文献2】

特開2001-208913号公報

【特許文献3】

特開2002-116321号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、熱や湿度などに対して安定であり、波長の異なる複数のレーザー光に対して有効であり、光学情報記録・再生装置用波長

10

20

30

40

50

板として使用可能な広帯域波長板（位相差板）を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の位相差を有する環状オレフィン系樹脂フィルムと光学的異方性を有する透明結晶板を特定の光軸角度で接着することにより、熱や湿度などに対して安定であり、かつ波長の異なる複数の光に対して有効であって、光学情報記録・再生装置用波長板として使用可能な広帯域波長板（位相差板）を得られることを見出し、本発明の完成に至った。

また、特に、光学的異方性を有する透明結晶板として水晶を使用することで、光学特性に優れ、耐熱性や位相差の安定性に特に優れた広帯域波長板（位相差板）を得られることを見出し、本発明の完成に至った。

10

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明について、以下に詳細に説明する。

本発明において、積層波長板に使用するフィルムは、環状オレフィン系樹脂を含む材料からなる透明樹脂フィルムであり、好ましくは延伸して得られるフィルムである。係るフィルムを用いることで、得られる積層波長板が、耐熱性や位相差の安定性の面で特に優れたものとなるので好ましい。また、積層波長板に使用する光学的異方性を有する透明結晶板としては、特に限定されるものではなく上記公知のものが使用できるが、水晶を用いることで得られる積層波長板が耐熱性や位相差の安定性の面で特に優れたものとなるので好ましい。

20

【0010】

本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂としては、次のような（共）重合体が挙げられる。

▲1▼下記一般式（1）で表される特定単量体の開環重合体。

▲2▼下記一般式（1）で表される特定単量体と共重合性単量体との開環共重合体。

▲3▼上記▲1▼または▲2▼の開環（共）重合体の水素添加（共）重合体。

▲4▼上記▲1▼または▲2▼の開環（共）重合体をフリーデルクラフト反応により環化したのち、水素添加した（共）重合体。

▲5▼下記一般式（1）で表される特定単量体と不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体。

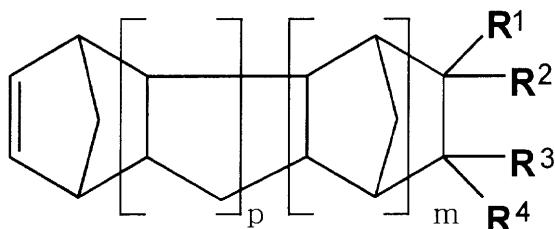
30

▲6▼下記一般式（1）で表される特定単量体、ビニル系環状炭化水素系単量体およびシクロペンタジエン系単量体から選ばれる1種以上の単量体の付加型（共）重合体およびその水素添加（共）重合体。

【0011】

【化1】

一般式（1）



40

【0012】

〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の炭化水素基、またはその他の1価の有機基であり、それぞれ同一または異なってもよい。 R^1 と R^2 または R^3 と R^4 は、一体化して2価の炭化水素基を形成しても良く、 R^1 または R^2 と R^3 または R^4 とは互いに結合して、単環または多環構造を形成してもよい。m

50

は0または正の整数であり、pは0または正の整数である。]

【0013】

<特定単量体>

上記特定単量体の具体例としては、次のような化合物が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5-エチリデンビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5-フェニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5-エトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5-フェノキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5-シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5-フルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5-フルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5-ペンタフルオロエチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5, 5-ジフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5, 6-ジフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5, 5-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5, 6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5-メチル-5-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5, 5, 6-トリフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5, 5, 6-トリス(フルオロメチル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5, 5, 6, 6-テトラフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5, 5, 6, 6-テトラキス(トリフルオロメチル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5, 5-ジフルオロ-6, 6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5, 6-ジフルオロ-5, 6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5, 5, 6-トリフルオロ-5-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5-フルオロ-5-ペンタフルオロエチル-6, 6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5, 6-ジフルオロ-5-ヘプタフルオロ-*isopropyl*-6-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5-クロロ-5, 6, 6-トリフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5, 6-ジクロロ-5, 6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメトキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5, 5, 6-トリフルオロ-6-ヘプタフルオロプロポキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 トリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] -8-デセン、
 トリシクロ [6. 2. 1. 0², 7] -3-ウンデセン、

【0014】

テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] -3-ドデセン、

10

20

30

40

50

- 8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ドデセン、
 8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ドデセン、
 8-エチリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ドデセン、
 8-フェニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ドデセン、
 8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ドデ
 セン、
 8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ドデ
 セン、
 8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3
 -ドデセン、 10
 8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3
 -ドデセン、
 8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-
 ドデセン、
 8-フェノキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ド
 デセン、
 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰
] - 3-ドデセン、
 8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰
] - 3-ドデセン、 20
 8-メチル-8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷
 , 1⁰] - 3-ドデセン、
 8-メチル-8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷
 , 1⁰] - 3-ドデセン、
 8-メチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷,
 1⁰] - 3-ドデセン、
 8-メチル-8-フェノキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰
] - 3-ドデセン、
 8-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ドデセン、
 8-フルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ドデセン 30
 、
 8-ジフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ドデセ
 ン、
 8-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ドデ
 セン、
 8-ペンタフルオロエチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ド
 デセン、
 8, 8-ジフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ドデセン
 、
 8, 9-ジフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ドデセン 40
 、
 8, 8-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰
] - 3-ドデセン、
 8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰
] - 3-ドデセン、
 8-メチル-8-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰
] - 3-ドデセン、
 8, 8, 9-トリフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ド
 デセン、
 8, 8, 9-トリス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷ 50

10] - 3 - ドデセン、
 8, 8, 9, 9 - テトラフルオロテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^2 , 5 . 1^7 , 10] -
 3 - ドデセン、
 8, 8, 9, 9 - テトラキス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^2 ,
 5 . 1^7 , 10] - 3 - ドデセン、
 8, 8 - ジフルオロ - 9, 9 - ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 .
 1^2 , 5 . 1^7 , 10] - 3 - ドデセン、
 8, 9 - ジフルオロ - 8, 9 - ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 .
 1^2 , 5 . 1^7 , 10] - 3 - ドデセン、
 8, 8, 9 - トリフルオロ - 9 - トリフルオロメチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^2 , 10
 5 . 1^7 , 10] - 3 - ドデセン、
 8, 8, 9 - トリフルオロ - 9 - トリフルオロメトキシテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^2
 5 . 1^7 , 10] - 3 - ドデセン、
 8, 8, 9 - トリフルオロ - 9 - ペンタフルオロプロポキシテトラシクロ [4 . 4 . 0 .
 1^2 , 5 . 1^7 , 10] - 3 - ドデセン、
 8 - フルオロ - 8 - ペンタフルオロエチル - 9, 9 - ビス (トリフルオロメチル) テトラ
 シクロ [4 . 4 . 0 . 1^2 , 5 . 1^7 , 10] - 3 - ドデセン、
 8, 9 - ジフルオロ - 8 - ヘプタフルオロ i s o - プロピル - 9 - トリフルオロメチルテ
 トラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^2 , 5 . 1^7 , 10] - 3 - ドデセン、
 8 - クロロ - 8, 9, 9 - トリフルオロテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^2 , 5 . 1^7 , 10] - 20
 10] - 3 - ドデセン、
 8, 9 - ジクロロ - 8, 9 - ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^2
 5 . 1^7 , 10] - 3 - ドデセン、
 8 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロエトキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^2
 5 . 1^7 , 10] - 3 - ドデセン、
 8 - メチル - 8 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロエトキシカルボニル) テトラシクロ [4 .
 4 . 0 . 1^2 , 5 . 1^7 , 10] - 3 - ドデセン、
 などを挙げることができる。

これらは、1 種単独で、または 2 種以上を併用することができる。

【0015】

特定単量体のうち好ましいのは、上記一般式 (1) 中、 R^1 および R^3 が水素原子または
 炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、さらに好ましくは水素原子または炭素数 1 ~ 4 の炭化水素
 基、特に好ましくは水素原子または炭素数 1 ~ 2 の炭化水素基であり、 R^2 および R^4 が
 水素原子または一価の有機基であって、 R^2 および R^4 の少なくとも一つは水素原子およ
 び炭化水素基以外の極性を有する極性基を示であり、m は 0 ~ 3 の整数、p は 0 ~ 3 の整
 数であり、より好ましくは $m + p = 0 \sim 4$ 、さらに好ましくは 0 ~ 2、特に好ましくは m
 $= 1$ 、 $p = 0$ であるものである。

上記特定単量体の極性基としては、ハロゲン、カルボキシ基、水酸基、アルコキシカル
 ボニル基、アリロキシカルボニル基、アミノ基、アミド基、シアノ基、アシル基、シリル
 基、アルコキシシリル基、アリロキシシリル基などが挙げられる。これらの中では、カル
 ボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリロキシカルボニル基が好ましく、特にアルコ
 キシカルボニル基が好ましい。

また、これら極性基は、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、あるいは酸素原子、窒素原子、
 イオウ原子を含む連結基を介して結合していてもよい。

【0016】

特定単量体のうち、特に、 R^2 よび R^4 の少なくとも一つが式 - (CH_2) $_n$ COOR で
 表される極性基である単量体は、得られる環状オレフィン系樹脂が高いガラス転移温度と
 低い吸湿性、各種材料との優れた密着性を有するものとなる点で好ましい。上記の特定の
 極性基にかかる式において、R は、通常、炭素原子数 1 ~ 12、好ましくは 1 ~ 4、さら
 に好ましくは 1 ~ 2 の炭化水素基であり、アルキル基であることが特に好ましい。また、

30

40

50

nは、通常、0～5であるが、nの値が小さいものほど、得られる環状ポリオレフィン系樹脂のガラス転移温度が高くなるので好ましく、さらにnが0である特定単量体は、その合成が容易である点で、また、得られる環状オレフィン系樹脂がガラス転移温度の高いものとなる点で好ましい。

【0017】

さらに、特定単量体は、上記一般式(1)において R^1 または R^2 の少なくとも1つがアルキル基であることが好ましく、炭素数1～4のアルキル基、さらに好ましくは1～2のアルキル基、特にメチル基であることが好ましく、特にこのアルキル基が上記の式 $-(CH_2)_nCOOR$ で表される特定の極性基が結合した炭素原子と同一の炭素原子に結合されていることが好ましい。また、一般式(1)において $p=0$ 、 $m=1$ である特定単量体は、ガラス転移温度の高い環状オレフィン系樹脂が得られる点で好ましい。

これらのうち、得られる環状オレフィン系樹脂の耐熱性の面と、該環状オレフィン系樹脂を含む材料からなる透明樹脂フィルムを貼り合わせて本発明の波長板として使用するときの、貼り合わせ前後における位相差の変化ならびに長期に使用した場合の熱および湿度による位相差や収差などへの影響を極力抑えられる点から、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンが好ましい。

【0018】

<共重合性単量体>

共重合性単量体の具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどのシクロオレフィンを挙げるができる。シクロオレフィンの炭素数としては、4～20が好ましく、さらに好ましいのは5～12である。これらは、1種単独で、または2種以上を併用することができる。

特定単量体/共重合性単量体の好ましい使用範囲は、重量比で100/0～50/50であり、さらに好ましくは100/0～60/40である。

【0019】

<開環重合触媒>

本発明において、▲1▼特定単量体の開環重合体、および▲2▼特定単量体と共重合性単量体との開環共重合体を得るための開環重合反応は、メタセシス触媒の存在下に行われる。

このメタセシス触媒は、(a)W、MoおよびReの化合物から選ばれた少なくとも1種と、(b)デミングの周期律表I A族元素(例えば、Li、Na、Kなど)、II A族元素(例えば、Mg、Caなど)、II B族元素(例えば、Zn、Cd、Hgなど)、III A族元素(例えば、B、Alなど)、IV A族元素(例えば、Si、Sn、Pbなど)、あるいはIV B族元素(例えば、Ti、Zrなど)の化合物であって、少なくとも1つの該元素-炭素結合あるいは該元素-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種との組合せからなる触媒である。また、この場合に触媒の活性を高めるために、後述の(c)添加剤が添加されたものであってもよい。

【0020】

(a)成分として適当なW、MoあるいはReの化合物の代表例としては、 WCl_6 、 $MoCl_5$ 、 $ReOCl_3$ などの特開平1-132626号公報第8頁左下欄第6行～第8頁右上欄第17行に記載の化合物を挙げるができる。

(b)成分の具体例としては、 $n-C_4H_9Li$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $(C_2H_5)_1.5AlCl_{1.5}$ 、 $(C_2H_5)AlCl_{1.2}$ 、メチルアルモキサン、 LiH などの特開平1-132626号公報第8頁右上欄第18行～第8頁右下欄第3行に記載の化合物を挙げるができる。

添加剤である(c)成分の代表例としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類などが好適に用いることができるが、さらに特開平1-132626号公報第8頁右下欄第16行～第9頁左上欄第17行に示される化合物を使用することができる。

【0021】

メタセシス触媒の使用量としては、上記(a)成分と特定単量体とのモル比で「(a)成

分：特定単量体」が、通常、1：500～1：50，000となる範囲、好ましくは1：1，000～1：10，000となる範囲とされる。

(a)成分と(b)成分との割合は、金属原子比で(a)：(b)が1：1～1：50、好ましくは1：2～1：30の範囲とされる。

(a)成分と(c)成分との割合は、モル比で(c)：(a)が0.005：1～15：1、好ましくは0.05：1～7：1の範囲とされる。

【0022】

<重合反応用溶媒>

開環重合反応において用いられる溶媒（分子量調節剤溶液を構成する溶媒、特定単量体および／またはメタセシス触媒の溶媒）としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、10
オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素、クロロブタン、ブromoヘキサン、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジブromid、クロロベンゼン、クロロホルム、テトラクロロエチレンなどの、ハロゲン化アルカン、ハロゲン化アリアルなどの化合物、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i s o-ブチル、プロピオン酸メチル、ジメトキシエタンなどの飽和カルボン酸エステル類、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類などを挙げることができ、これらは単独であるいは混合して用いることができる。これらのうち、芳香族炭化水素が好ましい。

溶媒の使用量としては、「溶媒：特定単量体（重量比）」が、通常、1：1～10：1となる量とされ、好ましくは1：1～5：1となる量とされる。 20

【0023】

<分子量調節剤>

得られる開環（共）重合体の分子量の調節は、重合温度、触媒の種類、溶媒の種類によっても行うことができるが、本発明においては、分子量調節剤を反応系に共存させることにより調節する。

ここに、好適な分子量調節剤としては、例えばエチレン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどのα-オレフィン類およびスチレンを挙げることができ、これらのうち、1-ブテン、1-ヘキセンが特に好ましい。 30

これらの分子量調節剤は、単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。

分子量調節剤の使用量としては、開環重合反応に供される特定単量体1モルに対して0.005～0.6モル、好ましくは0.02～0.5モルとされる。

【0024】

▲2▼開環共重合体を得るには、開環重合工程において、特定単量体と共重合性単量体とを開環共重合させてもよいが、さらに、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどの共役ジエン化合物、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-非共役ジエン共重合体、ポリノルボルネンなどの主鎖に炭素-炭素間二重結合を2つ以上含む不飽和炭化水素系ポリマーなどの存在下に特定単量体を開環重合させてもよい。

【0025】

以上のようにして得られる開環（共）重合体はそのままでも用いることが可能であるが、分子中のオレフィン性不飽和結合をさらに水素添加して得られた▲3▼水素添加（共）重合体が、熱や光により着色しにくく耐久性に優れるため好ましい。 40

<水素添加触媒>

水素添加反応は、通常の方法、すなわち開環重合体の溶液に水素添加触媒を添加し、これに常圧～300気圧、好ましくは3～200気圧の水素ガスを0～200℃、好ましくは20～180℃で作用させることによって行われる。

水素添加触媒としては、通常のアレフィン性化合物の水素添加反応に用いられるものを使用することができる。この水素添加触媒としては、不均一系触媒および均一系触媒が挙げられる。 50

【0026】

不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属触媒物質を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒を挙げることができる。また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル／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／トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト／*n*-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド／ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロヒドロカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウムなどを挙げることができる。触媒の形態は、粉末でも粒状でもよい。

10

【0027】

これらの水素添加触媒は、開環（共）重合体：水素添加触媒（重量比）が、 $1 : 1 \times 10^{-6} \sim 1 : 2$ となる割合で使用するとされる。

水素添加（共）重合体の水素添加率は、500MHz、 ^1H -NMRで測定した値が50%以上、好ましくは90%以上、さらに好ましくは98%以上、最も好ましくは99%以上である。水素添加率が高いほど、熱や光に対する安定性が優れたものとなり、本発明の波長板として使用した場合に長期にわたって安定した特性を得ることができる。

なお、本発明でいう水素添加とは、開環重合により生成する主鎖中の不飽和結合等分子中のオレフィン性不飽和結合への水素添加の意味であり、開環（共）重合体中に芳香族基が存在する場合、係る芳香族基への水素添加を意味するものではない。係る芳香族基は、位相差値の制御や位相差値の波長依存性の制御等光学特性の点、あるいは耐熱性や吸湿性の制御の点で、水素添加されない方が好ましい場合もある。

20

【0028】

上記のようにして得られた開環（共）重合体には、公知の酸化防止剤、例えば2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-ジオキシ-3,3'-ジ-*t*-ブチル-5,5'-ジメチルジフェニルメタン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン；紫外線吸収剤、例えば2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなどを添加することによって安定化することができる。また、加工性を向上させる目的で、滑剤などの添加剤を添加することもできる。

30

【0029】

本発明の環状オレフィン系樹脂として使用される水素添加（共）重合体は、該水素添加（共）重合体中に含まれるゲル含有量が5重量%以下であることが好ましく、さらに1重量%以下であることが特に好ましい。ゲル含量が5重量%を超えると、係る樹脂から得られるフィルムの平滑性に問題が生じたり、延伸して位相差フィルムとした際に、位相差ムラや輝点を発生するなどの光学的な欠陥の原因となったりすることがある。

【0030】

また、本発明の環状オレフィン系樹脂として、▲4▼上記▲1▼または▲2▼の開環（共）重合体をフリーデルクラフト反応により環化したのち、水素添加した（共）重合体も使用できる。

40

＜フリーデルクラフト反応による環化＞

▲1▼または▲2▼の開環（共）重合体をフリーデルクラフト反応により環化する方法は特に限定されるものではないが、特開昭50-154399号公報に記載の酸性化合物を用いた公知の方法が採用できる。酸性化合物としては、具体的には、 AlCl_3 、 BF_3 、 FeCl_3 、 Al_2O_3 、 HCl 、 CH_3COOH などのルイス酸やブレンステッド酸などが用いられる。

環化された開環（共）重合体は、▲1▼または▲2▼の開環（共）重合体と同様に水素添加できる。

【0031】

さらに、本発明の環状オレフィン系樹脂として、▲5▼上記特定単量体と不飽和二重結合

50

含有化合物との飽和共重合体も使用できる。

＜不飽和二重結合含有化合物＞

不飽和二重結合含有化合物としては、例えばエチレン、プロピレン、ブテンなど、好ましくは炭素数 2 ～ 12、さらに好ましくは炭素数 2 ～ 8 のオレフィン系化合物を挙げることができる。

特定単量体／不飽和二重結合含有化合物の好ましい使用範囲は、重量比で 90 / 10 ～ 40 / 60 であり、さらに好ましくは 85 / 15 ～ 50 / 50 である。

【0032】

本発明において、▲5▼特定単量体と不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体を得るには、通常の付加重合法を使用できる。

10

＜付加重合触媒＞

上記▲5▼飽和共重合体を合成するための触媒としては、チタン化合物、ジルコニウム化合物およびバナジウム化合物から選ばれた少なくとも一種と、助触媒としての有機アルミニウム化合物とが用いられる。

ここで、チタン化合物としては、四塩化チタン、三塩化チタンなどを、またジルコニウム化合物としてはビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドなどを挙げることができる。

【0033】

さらに、バナジウム化合物としては、一般式

$VO(OR)_aX_b$ 、または $V(OR)_cX_d$

20

〔ただし、R は炭化水素基、X はハロゲン原子であって、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq (a+b) \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq (c+d) \leq 4$ である。〕

で表されるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与付加物が用いられる。

上記電子供与体としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物、アルコキシシランなどの含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアナートなどの含窒素電子供与体などが挙げられる。

【0034】

さらに、助触媒としての有機アルミニウム化合物としては、少なくとも 1 つのアルミニウム－炭素結合あるいはアルミニウム－水素結合を有するものから選ばれた少なくとも一種が用いられる。

30

上記において、例えばバナジウム化合物を用いる場合におけるバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物の比率は、バナジウム原子に対するアルミニウム原子の比（Al / V）が 2 以上であり、好ましくは 2 ～ 50、特に好ましくは 3 ～ 20 の範囲である。

【0035】

付加重合に使用される重合反応用溶媒は、開環重合反応に用いられる溶媒と同じものを使用することができる。また、得られる▲5▼飽和共重合体の分子量の調節は、通常、水素を用いて行われる。

【0036】

さらに、本発明の環状オレフィン系樹脂として、▲6▼上記特定単量体、ビニル系環状炭化水素系単量体およびシクロペンタジエン系単量体から選ばれる 1 種以上の単量体の付加型（共）重合体およびその水素添加（共）重合体も使用できる。

40

＜ビニル系環状炭化水素系単量体＞

ビニル系環状炭化水素系単量体としては、例えば、4－ビニルシクロペンテン、2－メチル－4－イソプロペニルシクロペンテンなどのビニルシクロペンテン系単量体、4－ビニルシクロペンタン、4－イソプロペニルシクロペンタンなどのビニルシクロペンタン系単量体などのビニル化 5 員環炭化水素系単量体、4－ビニルシクロヘキセン、4－イソプロペニルシクロヘキセン、1－メチル－4－イソプロペニルシクロヘキセン、2－メチル－4－ビニルシクロヘキセン、2－メチル－4－イソプロペニルシクロヘキセンなどのビニルシクロヘキセン系単量体、4－ビニルシクロヘキサン、2－メチル－4－イソプロペニ

50

ルシクロヘキサンなどのビニルシクロヘキサン系単量体、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、4-フェニルスチレン、p-メトキシスチレンなどのスチレン系単量体、d-テルペン、1-テルペン、ジテルペン、d-リモネン、1-リモネン、ジペンテンなどのテルペン系単量体、4-ビニルシクロヘプテン、4-イソプロペニルシクロヘプテンなどのビニルシクロヘプテン系単量体、4-ビニルシクロヘプタン、4-イソプロペニルシクロヘプタンなどのビニルシクロヘプタン系単量体などが挙げられる。好ましくは、スチレン、 α -メチルスチレンである。これらは、1種単独で、または2種以上を併用することができる。

【0037】

10

<シクロペンタジエン系単量体>

本発明の▲6▼付加型(共)重合体の単量体に使用されるシクロペンタジエン系単量体としては、例えばシクロペンタジエン、1-メチルシクロペンタジエン、2-メチルシクロペンタジエン、2-エチルシクロペンタジエン、5-メチルシクロペンタジエン、5,5-メチルシクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンなどが挙げられる。これらのうち、好ましくはシクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンである。これらは、1種単独で、または2種以上を併用することができる。

【0038】

上記特定単量体、ビニル系環状炭化水素系単量体およびシクロペンタジエン系単量体から選ばれる1種以上の単量体の付加型(共)重合体は、上記▲5▼特定単量体と不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体と同様の付加重合法で得ることができる。

20

また、上記付加型(共)重合体の水素添加(共)重合体は、上記▲3▼開環(共)重合体の水素添加(共)重合体と同様の水添法で得ることができる。

【0039】

本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂の好ましい分子量は、固有粘度 $[\eta]_{inh}$ で0.2~5 dl/g、さらに好ましくは0.3~3 dl/g、特に好ましくは0.4~1 dl/gであり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)は8,000~300,000、さらに好ましくは10,000~100,000、特に好ましくは12,000~80,000であり、重量平均分子量(M_w)は20,000~500,000、さらに好ましくは30,000~350,000、特に好ましくは40,000~250,000の範囲のものが好適である。

30

固有粘度 $[\eta]_{inh}$ または重量平均分子量が上記範囲にあることによって、環状オレフィン系樹脂の成形加工性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、機械的特性と、本発明の波長板として使用したときの位相差の安定性とのバランスが良好となる。

上記のごとく得られる開環重合体または水添物の23℃における飽和吸水率は、好ましくは0.05~2重量%、さらに好ましくは0.1~1重量%の範囲にある。飽和吸水率がこの範囲内であると、位相差が均一であり、得られる環状オレフィン系樹脂フィルムと異方性結晶板などとの密着性が優れ、使用途中で剥離などが発生せず、また、酸化防止剤などとの相溶性にも優れ、多量に添加することも可能となる。なお、上記の飽和吸水率はASTM D570に従い、23℃水中で1週間浸漬して増加重量を測定することにより得られる値である。

40

飽和吸水率が0.05重量%未満であると、異方性結晶板などとの密着性が乏しくなり、剥離を生じやすくなり、一方、2重量%を超えると、環状オレフィン系樹脂フィルムが吸水により寸法変化を起こしやすくなる。

【0040】

本発明においては、光弾性係数(C_p)が0~100($\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$)であり、かつ応力光学係数(C_R)が1500~4000($\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$)であるような環状オレフィン系樹脂が好適に使用される。

光弾性係数(C_p)および応力光学係数(C_R)については、種々の文献(Polymer

50

r Journal, Vol. 27, No. 9 pp 943-950 (1995), 日本レオロジー学会誌, Vol. 19, No. 2, pp 93-97 (1991), 光弾性実験法, 日刊工業新聞社, 昭和50年第7版)に記載されており、前者がポリマーのガラス状態での応力による位相差の発生程度を表すのに対し、後者は流動状態での応力による位相差の発生程度を表す。

光弾性係数 (C_P) が大きいことは、ポリマーをガラス状態下で使用した場合に外的因子または自らの凍結した歪みから発生した歪みから発生する応力などにおいて敏感に位相差を発生しやすくなってしまうことを表し、例えば本発明のように、積層した際の貼り合わせ時の残留歪みや、温度変化や湿度変化などにもなる材料の収縮により発生する微小な応力によって不必要な位相差変化を発生しやすいことを意味する。このことから、できるだけ光弾性係数 (C_P) は小さい程よい。 10

一方、応力光学係数 (C_R) が大きいことは、環状オレフィン系樹脂フィルムに位相差の発現性を付与する際に少ない延伸倍率で所望の位相差を得られるようになったり、大きな位相差を付与する位相差フィルムを得やすくなったり、同じ位相差を所望の場合には応力光学係数 (C_R) が小さいものと比べてフィルムを薄肉化できるという大きなメリットがある。

以上のような見知から、光弾性係数 (C_P) は、通常、 $0 \sim 100 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ 、好ましくは $0 \sim 80 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ 、さらに好ましくは $0 \sim 50 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ 、より好ましくは $0 \sim 30 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ 、特に好ましくは $0 \sim 20 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ である。光弾性係数が $100 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ を超えた場合には、本発明で用いられる積層位波長板においては、貼り合わせ時に発生する応力、使用する際の環境変化などによって発生する位相差変化によって最適貼り合わせ光軸角度の許容誤差範囲からのずれが発生してしまい、波長板として使用したときに透過光量が低下してしまうため好ましくない。 20

また、応力光学係数 (C_R) としては、好ましくは $1, 500 \sim 4, 000 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ 、さらに好ましくは $1, 700 \sim 4, 000 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ 、特に好ましくは $2, 000 \sim 4, 000 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ のものが好適に使用される。応力光学係数 (C_R) が $1, 500 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ 未満では所望の位相差を発現させる際の延伸時に位相差ムラが発生しやすくなり、一方、 $4, 000 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ を超える場合には延伸時の延伸倍率コントロールがしにくくなる問題が発生することがある。 30

【0041】

本発明に使用される環状オレフィン系樹脂の水蒸気透過度は、 40°C 、 $90\% \text{ RH}$ の条件下で $25 \mu\text{m}$ 厚のフィルムとしたときに、通常、 $1 \sim 400 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ であり、好ましくは $5 \sim 350 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ であり、さらに好ましくは $10 \sim 300 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ である。水蒸気透過度を本範囲とすることで、異方性結晶板と位相差フィルムとの貼り合わせに使用した粘着剤や接着剤の含有水分や波長板が使用される環境の湿度による特性変化を低減・回避することができることから好ましい。

【0042】

本発明に使用される環状オレフィン系樹脂は、上記のような▲1▼、▲2▼開環(共)重合体、▲3▼、▲4▼水素添加(共)重合体、▲5▼飽和共重合体、または▲6▼付加型(共)重合体およびその水素添加(共)重合体より構成されるが、これに公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加してさらに安定化することができる。また、加工性を向上させるために、滑剤などの従来の樹脂加工において用いられる添加剤を添加することもできる。 40

【0043】

本発明に使用される環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度 (T_g) としては、好ましくは $110 \sim 350^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $115 \sim 250^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $120 \sim 200^\circ\text{C}$ である。 T_g が 110°C 未満の場合は、光源やその隣接部品からの熱により、波長板としたときの特性変化が大きくなり好ましくない。一方、 T_g が 350°C を超えると、延 50

伸加工などで T_g 近辺まで加熱して加工する場合に樹脂が熱劣化する可能性が高くなり好ましくない。

【0044】

本発明の波長板に用いられる環状オレフィン系樹脂フィルムは、上記の環状オレフィン系樹脂を溶融成形法あるいは溶液流延法（溶剤キャスト法）などによりフィルムもしくはシートとすることで得ることができる。このうち、膜厚の均一性および表面平滑性が良好になる点から溶剤キャスト法が好ましい。

溶剤キャスト法により環状オレフィン系樹脂フィルムを得る方法としては、特に限定されるものではなく、公知の方法を適用すればよいが、例えば、本発明の環状オレフィン系樹脂を溶媒に溶解または分散させて適度の濃度の液にし、適当なキャリアー上に注ぐかまたは塗布し、これを乾燥した後、キャリアーから剥離させる方法が挙げられる。 10

【0045】

以下に、溶剤キャスト法により環状オレフィン系樹脂フィルムを得る方法の諸条件を例示するが、本発明に係る諸条件に限定されるものではない。

環状オレフィン系樹脂を溶媒に溶解または分散させる際には、該樹脂の濃度を、通常は 0.1～90 重量%、好ましくは 1～50 重量%、さらに好ましくは 10～35 重量%にする。該樹脂の濃度を上記未満にすると、フィルムの厚みを確保することが困難になる、また、溶媒蒸発にともなう発泡などによりフィルムの表面平滑性が得にくくなるなどの問題が生じる。一方、上記を超えた濃度になると、溶液粘度が高くなりすぎて得られる環状オレフィン系樹脂フィルムの厚みの均一性や表面平滑性に問題が生じることがあり好ましくない。 20

なお、室温での上記溶液の粘度は、通常は 1～1,000,000 mP・s、好ましくは 10～100,000 mP・s、さらに好ましくは 100～50,000 mP・s、特に好ましくは 1,000～40,000 mP・s とされる。

【0046】

使用する溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、1-メトキシ-2-プロパノールなどのセロソルブ系溶媒、ジASETONアルコール、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン系溶媒、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル系溶媒、シクロヘキサノン、エチルシクロヘキサノン、1,2-ジメチルシクロヘキサンなどのシクロオレフィン系溶媒、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール、塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン含有溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、1-ペンタノール、1-ブタノールなどのアルコール系溶媒を挙げることができる。 30

【0047】

また、上記以外でも、SP値（溶解度パラメーター）が、通常、 $10 \sim 30$ ($\text{MPa}^{1/2}$)、好ましくは $10 \sim 25$ ($\text{MPa}^{1/2}$)、さらに好ましくは $15 \sim 25$ ($\text{MPa}^{1/2}$)、特に好ましくは $15 \sim 20$ ($\text{MPa}^{1/2}$) の範囲の溶媒を使用することにより、表面均一性と光学特性の良好な環状オレフィン系樹脂フィルムを得ることができる。上記溶媒は、単独でもしくは複数を混合して使用することができる。その場合には、混合系としたときの SP 値の範囲を上記範囲内とすることが好ましい。このとき、混合系での SP 値の値は、重量比で予測することができ、例えば二種の混合ではそれぞれの重量分率を W_1 , W_2 、SP 値を SP_1 , SP_2 とすると混合系の SP 値は下記式： 40

$$SP \text{ 値} = W_1 \cdot SP_1 + W_2 \cdot SP_2$$

により計算した値として求めることができる。

【0048】

環状オレフィン系樹脂フィルムを溶剤キャスト法により製造する方法としては、上記溶液をダイスやコーターを使用して金属ドラム、スチールベルト、ポリエチレンテレフタレート (PET) やポリエチレンナフタレート (PEN) などのポリエステルフィルム、ポリテトラフルオロエチレン（商品名；テフロン）ベルトなどの基材の上に塗布し、その後、 50

溶剤を乾燥して基材よりフィルムを剥離する方法が一般に挙げられる。また、スプレー、ハケ、ロールスピンコート、デッピングなどで溶液を基材に塗布し、その後、溶剤を乾燥して基材よりフィルムを剥離することにより製造することもできる。なお、繰り返し塗布することで厚みや表面平滑性などを制御してもよい。

【0049】

上記溶剤キャスト法の乾燥工程については、特に制限はなく一般的に用いられる方法、例えば多数のローラーを介して乾燥炉中を通過させる方法などで実施できるが、乾燥工程において溶媒の蒸発に伴い気泡が発生すると、フィルムの特性を著しく低下させるので、これを避けるために、乾燥工程を2段以上の複数工程とし、各工程での温度あるいは風量を制御することが好ましい。

10

【0050】

また、環状オレフィン系樹脂フィルム中の残留溶媒量は、通常は10重量%以下、好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは1重量%以下、特に好ましくは0.5重量%以下である。ここで、残留溶媒量が10重量%を超えると、実際に使用したときに経時による寸法変化が大きくなり好ましくない。また、残留溶媒によりTgが低くなり、耐熱性も低下することから好ましくない。

【0051】

なお、後述する延伸工程を好適に行うためには、上記残留溶媒量を上記範囲内で適宜調節する必要がある場合がある。具体的には、延伸配向時の位相差を安定して均一に発現させるために、残留溶媒量を通常は10~0.1重量%、好ましくは5~0.1重量%、さら

20

に好ましくは1~0.1重量%にすることがある。
溶媒を微量残留させることで、延伸加工が容易になる、あるいは位相差の制御が容易になる場合がある。

【0052】

本発明の環状オレフィン系樹脂フィルムの厚さは、通常は0.1~500 μ m、好ましくは0.1~300 μ m、さらに好ましくは1~300 μ mである。0.1 μ m未満の厚みの場合実質的にハンドリングが困難となる。一方、500 μ mを超える場合、ロール状に巻き取ることが困難になるとともに、光の高透過度が要求される本発明の波長板としては、透過率が低下することがあるので好ましくない。

【0053】

本発明の環状オレフィン系樹脂フィルムの厚み分布は、通常は平均値に対して $\pm 20\%$ 以内、好ましくは $\pm 10\%$ 以内、さらに好ましくは $\pm 5\%$ 以内、特に好ましくは $\pm 3\%$ 以内である。また、1cmあたりの厚みの変動は、通常は10%以下、好ましくは5%以下、さらに好ましくは1%以下、特に好ましくは0.5%以下であることが望ましい。かかる厚み制御を実施することにより、延伸配向した際の位相差ムラを防ぐことができ、また、積層波長板とした時に収差特性が良好となることから好ましい。

30

【0054】

本発明の積層波長板には、上記方法によって得た環状オレフィン系樹脂フィルムを延伸加工して製造されたフィルムが好適に使用される。具体的には、公知の一軸延伸法あるいは二軸延伸法により製造することができる。すなわち、テンター法による横一軸延伸法、ロール間圧縮延伸法、周遠の異なるロールを利用する縦一軸延伸法など、あるいは横一軸と縦一軸を組合わせた二軸延伸法、インフレーション法による延伸法などを用いることができる。

40

【0055】

一軸延伸法の場合、延伸速度は、通常、1~5,000%/分であり、好ましくは50~1,000%/分であり、さらに好ましくは100~1,000%/分であり、特に好ましくは100~500%/分である。

二軸延伸法の場合、同時2方向に延伸を行う場合や一軸延伸後に最初の延伸方向と異なる方向に延伸処理する場合がある。これらの場合、2つの延伸軸の交わり角度は、通常は120~60度の範囲である。また、延伸速度は各延伸方向で同じであってもよく、異なっ

50

ていてもよく、通常は1～5，000%/分であり、好ましくは50～1，000%/分であり、さらに好ましくは100～1，000%/分であり、特に好ましくは100～500%/分である。

【0056】

延伸加工温度は、特に限定されるものではないが、本発明の環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度（ T_g ）を基準として、通常は $T_g \pm 30^\circ\text{C}$ 、好ましくは $T_g \pm 10^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $T_g - 5 \sim T_g + 10^\circ\text{C}$ の範囲である。上記範囲内とすることで、位相差ムラの発生を抑えることが可能となり、また、屈折率楕円体の制御が容易になることから好ましい。

【0057】

延伸倍率は、所望する特性により決定されるため特に限定はされないが、通常は1.01～10倍、好ましくは1.1～5倍、さらに好ましくは1.1～3倍である。延伸倍率が10倍を超える場合、位相差の制御が困難になる場合がある。

【0058】

延伸したフィルムは、そのまま冷却してもよいが、 $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g$ の温度雰囲気下に少なくとも10秒以上、好ましくは30秒～60分、さらに好ましくは1分～60分静置されることが好ましい。これにより、位相差特性の経時変化が少なく安定したフィルムが得られる。

【0059】

また、本発明の環状オレフィン系樹脂フィルムの線膨張係数は、温度 20°C から 100°C の範囲において好ましくは 1×10^{-4} （ $1/^\circ\text{C}$ ）以下であり、さらに好ましくは 9×10^{-5} （ $1/^\circ\text{C}$ ）以下であり、特に好ましくは 8×10^{-5} （ $1/^\circ\text{C}$ ）であり、最も好ましくは 7×10^{-5} （ $1/^\circ\text{C}$ ）である。また、延伸した場合には、延伸方向とそれに垂直方向の線膨張係数差が好ましくは 5×10^{-5} （ $1/^\circ\text{C}$ ）以下であり、さらに好ましくは 3×10^{-5} （ $1/^\circ\text{C}$ ）以下であり、特に好ましくは 1×10^{-5} （ $1/^\circ\text{C}$ ）以下である。線膨張係数を上記範囲内とすることで、本発明の環状オレフィン系樹脂フィルムを積層して本発明の波長板としたときに、使用時の温度および湿度などの影響からなる応力変化が及ぼす位相差の変化が抑えられ、本発明の波長板として使用したときに長期の特性の安定が得ることができる。

【0060】

上記のようにして延伸したフィルムは、延伸により分子が配向して透過光に位相差を与えるようになるが、この位相差は、延伸前のフィルムの位相差と延伸倍率、延伸温度、延伸配向後のフィルムの厚さにより制御することができる。ここで、位相差は複屈折光の屈折率差（ Δn ）と厚さ（ d ）の積（ $\Delta n d$ ）で定義される。

延伸前のフィルムが一定の厚さの場合、延伸倍率が大きいフィルムほど位相差の絶対値が大きくなる傾向があるので、延伸倍率を変更することによって所望の位相差を有する位相差フィルムを得ることができる。

【0061】

本発明に用いられる環状オレフィン系樹脂フィルムの位相差は、波長が $400 \sim 800 \text{ nm}$ の範囲にある任意の波長の光に対して、下記式（a）の値が、通常（ $0.2 \sim 0.3$ ）
+ X、好ましくは（ $0.22 \sim 0.28$ ）+ X、さらに好ましくは（ $0.24 \sim 0.26$ ）+ Xとなるか、または、通常（ $0.40 \sim 0.55$ ）+ Y、好ましくは（ $0.43 \sim 0.55$ ）+ Y、さらに好ましくは（ $0.45 \sim 0.55$ ）+ Yとなるような値であることが、本発明の積層波長板の位相差を制御しやすくなるので好ましい。なお、上記 X は 0 または 0.5 の整数倍の数であり、Y は 0 または 1 以上の整数であるが、フィルム製造の容易さの観点から、X は 0 または 0.5、Y は 0 または 1 であることが好ましい。

$\text{Re}(\lambda)/\lambda \cdots \text{式 (a)}$

[式中、 $\text{Re}(\lambda)$ は波長 λ の光に対する nm で表された位相差値である。]

【0062】

本発明に用いられる環状オレフィン系樹脂フィルムは、位相差の波長依存性が小さいこと

10

20

30

40

50

が好ましい。具体的には、波長が550nmの光における位相差（Re550）と波長が800nmにおける位相差（Re800）の比の値（Re800／Re550）が、好ましくは0.85～1.10、さらに好ましくは0.90～1.05、特に好ましくは0.95～1.00である。位相差の波長依存性が上記範囲外である場合、波長の異なる単色光に対して同一の偏光特性、すなわち1／4波長板としての機能もしくは1／2波長板としての機能を十分に発現しないことがある。

【0063】

本発明に用いられる光学的異方性を有する結晶板としては、雲母、石英、水晶、方解石、LiNbO₃、LiTaO₃などの単結晶を加工して板状としたものが好適である。なかでも加工性、加工コストなどの面から水晶が好ましく用いられ、特に人工水晶が好ましく用いられる。また、水晶を加工する際の切り出し面は特に限定されるものではなく、水晶の光軸（Z軸）を回転軸として任意の角度で切り出したものを目的に応じて用いて良い。具体的にはATカット板、BTカット板、FCカット板、ITカット板、LCカット板、SCカット板、RTカット板などの板が好ましく用いられる。

【0064】

発明に用いられる光学的異方性を有する結晶板の厚みは、所望する特性や原料の特性により適宜選択され限定されるものではないが、通常10～2,000μmである。また、光学的異方性を有する結晶板の位相差は、通常50～10000nmである。

【0065】

本発明の積層波長板は、上記の環状オレフィン系樹脂フィルムと光学的異方性を有する結晶板のそれぞれの光軸のなす角が、通常0～90度の範囲、好ましくは1～89度、さらに好ましくは2～88度となるように積層したものである。それにより、広範囲にわたる特定の光に対する位相差を任意に制御でき、広い波長域にわたり所定の位相差を示し、さらに熱や湿度などの環境条件に対して特性変化が極めて小さい本発明の波長板を得ることができる。

【0066】

本発明の積層波長板に使用される、上記の環状オレフィン系樹脂フィルムの位相差をα、異方性結晶板の位相差をβとすると、それぞれの位相差の比（β／α）は、好ましくは0.01～100、さらに好ましくは0.1～10、特に好ましくは0.5～8である。上記位相差の比を本範囲とすることで、位相差の制御を簡易にかつ精密に行うことができる。

【0067】

本発明の積層波長板が、波長が400～800nmにある波長の異なる複数の光において1／4波長板として機能するためには、下記式（a）で表される値が対応する光の波長において、（0.20～0.30）＋Xであることが必要であり、好ましくは（0.22～0.28）＋X、さらに好ましくは（0.24～0.26）＋Xである。なお、上記Xは0または0.5の整数倍の数を表すが、X＝0の場合が製造しやすいので好ましい。

$Re(\lambda) / \lambda$ 式（a）

[式中、Re（λ）は波長λの光に対するnmで表された位相差値である。]

上記式（a）の値を表す式（0.20～0.30）＋Xの（ ）内の値は、0.25に近い方が入射直線偏光に対する出射偏光が円偏光に近くなり好ましく、0.20よりも低い値、もしくは0.30を超えた値であると、1／4波長板としての機能が低下して出射光が円偏光から大きくずれた楕円偏光になり、光学情報記録再生装置に使用したときの読みとり精度が悪くなるために好ましくない。

本発明の積層波長板が、波長が400～800nmにある波長の異なる複数のレーザー光において1／4波長板として機能するためには、下記式（a）で表される値が対応するレーザー光の波長において、（0.20～0.30）＋Xであることが必要であり、好ましくは（0.22～0.28）＋X、さらに好ましくは（0.24～0.26）＋Xである。なお、上記Xは0または0.5の整数倍の数を表すが、X＝0の場合が製造しやすいので好ましい。

$\text{Re}(\lambda) / \lambda$ 式 (a)

[式中、 $\text{Re}(\lambda)$ は波長 λ の光に対する nm で表された位相差値である。]

上記式 (a) の値を表す式 $(0.20 \sim 0.30) + X$ の () 内の値は、0.25 に近い方が入射直線偏光に対する出射偏光が円偏光に近くなり好ましく、0.20 よりも低い値、もしくは 0.30 を超えた値であると、 $1/4$ 波長板としての機能が低下して出射光が円偏光から大きくずれた楕円偏光になり、光学情報記録再生装置に使用したときの読みとり精度が悪くなるために好ましくない。

【0068】

また、本発明の積層波長板が、波長が $400 \sim 800 \text{ nm}$ にある波長の異なる複数の光において $1/2$ 波長板として機能するためには、本発明の波長板は、下記式 (a) で表される値が対応する光の波長において、 $(0.40 \sim 0.55) + Y$ であることが必要であり、好ましくは $(0.43 \sim 0.55) + Y$ 、さらに好ましくは $(0.45 \sim 0.55) + Y$ である。なお、上記 Y は 0 または 1 以上の整数を表すが、 $Y = 0$ の場合が製造しやすいので好ましい。

上記式 (a) の値を表す式 $(0.40 \sim 0.55) + Y$ の () 内の値は、0.5 に近い方が入射直線偏光に対する出射直線偏光の変換効率が高くなるため好ましく、0.4 よりも低い値、もしくは 0.55 を超えた値であると、出射光の変換効率が低下する。

【0069】

さらに、本発明の積層波長板においては、波長が $400 \sim 800 \text{ nm}$ にある波長の異なる複数の光において、ある波長の光に対しては $1/4$ 波長板として、また、他の波長の光に対しては $1/2$ 波長板として機能するように設計できる。係る複合波長板機能を得るためには、用いる環状オレフィン系樹脂フィルムおよび光学的異方性を有する透明結晶板の位相差と貼合する際のそれぞれの光軸のなす角度を調整する。

【0070】

本発明の積層波長板は、環状オレフィン系樹脂フィルムと光学的異方性を有する透明結晶板を接着して得られるが、その積層枚数は特に制限されるものではない。ただし、積層枚数が多すぎると積層板の接着工程が増え、製造コストもかさむため、積層枚数としては $2 \sim 15$ 枚が好ましく、さらに好ましくは $2 \sim 10$ 枚、特に好ましくは $2 \sim 5$ 枚である。

また、光を入射する方向は特に制限されず、何れの面から入射する場合にも求める光学特性を有する積層波長板を設計することが出来る。

なお、本発明の積層波長板の両面または片面には透明基材をさらに積層してもよい。この場合、透明基材としては有機材料および／または無機材料からなるものが使用できるが、無機材料からなる場合が好ましく、複屈折が実質的になく透明性に優れているなどの光学特性と波長板としての長期安定性の面からガラスが特に好ましい。

さらに、本発明の積層波長板は、さらに別の本発明の積層波長板と接着して用いることも可能である。

【0071】

本発明において、環状オレフィン系樹脂フィルムを異方性結晶板や透明基材に接着固定するための粘着剤や接着剤としては、光学用のものであれば公知のものが使用でき、具体的には天然ゴム系、合成ゴム系、酢酸ビニル／塩化ビニルコポリマー系、ポリビニルエーテル系、アクリル系、変性ポリオレフィン系の粘着剤、およびこれらにイソシアナートなどの硬化剤を添加した硬化型粘着剤、ポリウレタン系樹脂溶液とポリイソシアナート系樹脂溶液を混合するドライミネート用接着剤、合成ゴム系接着剤、エポキシ系接着剤、アクリル系接着剤などが挙げられる。また、形態で分類するならば、溶剤型、水分散型、無溶剤型何れでもよく、硬化方法で分類するならば、2液混合熱硬化型、1液熱硬化型、溶媒乾燥型、紫外線などの放射線硬化型など、公知のものが挙げられる。これらの中で、アクリル系の紫外線硬化型の接着剤が好ましく、特に無溶剤型のものは位相差ムラが生じにくく好ましい。

【0072】

本発明の積層波長板もしくはその上に積層された透明基材の片面または両面には、反射防

止処理が施されていてもよい。反射防止能を付与するために反射防止膜を形成する方法としては、例えば、蒸着やスパッタにより金属酸化物の透明皮膜を設ける公知の方法が挙げられる。このようにして設けられる反射防止層は、係る金属酸化物の多層膜となっていることが、広い波長領域にわたって低い反射率を得られるので好ましい。

また、フッ素系共重合体などの屈折率が位相差フィルムもしくは透明基材よりも低い透明有機材料を有機溶媒に溶解し、その溶液をバーコーター、スピンコーターあるいはグラビアコーターなどを用いて、波長板またはもしくはその上に積層された透明基材の上に塗布し、加熱・乾燥（硬化）させることにより反射防止層を設ける方法も挙げられる。なお、この場合、係る反射防止層と位相差フィルムもしくは透明基材との間に、位相差フィルムもしくは透明基材よりも屈折率の高い透明材料層を設けておくと、反射率をより低減できる。

10

【0073】

また、本発明の積層波長板の好ましい面内収差は、 $30\text{ (m}\lambda\text{)}$ 以内、さらに好ましくは $20\text{ (m}\lambda\text{)}$ 以内、特に好ましくは $10\text{ (m}\lambda\text{)}$ 以内、最も好ましくは $5\text{ (m}\lambda\text{)}$ 以内であり、波長板の面内収差を上記範囲内とすることで、良好な S/N や許容されるジッター範囲となるために好ましい。ここで、 λ は透過光の波長である。

【0074】

また、本発明の積層波長板中の異物数としては、可能な限り少ない方がよく、平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上のものが、通常、 $10\text{ (個/mm}^2\text{)}$ 以下、好ましくは $5\text{ (個/mm}^2\text{)}$ 以下、さらに好ましくは $1\text{ (個/mm}^2\text{)}$ 以下である。 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の異物が波長板中に $10\text{ (個/mm}^2\text{)}$ を超えた数だけ存在すると、ノイズ信号が多くなり S/N 比が小さくなり好ましくない。ここで、波長板中の異物とは、光の透過を低下させるものやその異物の存在により光の進行方向を大きく変えるものが含まれる。前者の例としては塵や埃、樹脂の焼けや金属粉末、鉱物などの粉末などが挙げられ、後者の例としては他樹脂のコンタミや屈折率が異なる透明物質などが挙げられる。

20

【0075】

なお、本発明の積層波長板は、ノイズの低減などの必要に応じて所望する波長以外の光の透過を遮断もしくは低下させるために、公知の着色剤などを用いた着色が施されたものであっても良い。

【0076】

本発明の積層波長板は、広帯域波長板（位相差板）であるだけでなく、位相差フィルムが光学的異方性を有する透明結晶板や透明基材に直接接着固定されているため、その特性が熱や湿度などの環境により殆ど変化することがなく、長期にわたり安定した性能を発揮することができる。したがって、係る波長板を使用すると、安価で長期信頼性に優れ、複数の波長に対応した光学系に適応しうる高性能の光学情報記録・再生装置を製造することができる。

30

【0077】

なお、本発明の積層波長板を使用した光学情報記録・再生装置は、複数の波長に対応することができるため、 $CD-ROM$ 、 $CD-R$ 、 $DVD-ROM$ 、 $DVD-RAM$ 、 MO などの各種方式に対応した設計をすることができる。すなわち、音声、画像あるいはコンピューター用プログラムなど情報の記録・再生に関して、1台で再生専用記録媒体、追記型記録媒体、および書き換え可能型記録媒体のいずれにも適用できるように設計することができる。係る光学情報記録・再生装置は、 OA 機器、音響記録・再生装置、画像記録・再生装置、コンピューター用データ記録・再生装置、ゲーム機などに用いることができる。

40

【0078】

【実施例】

以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例中の部および％は、特に断らない限り重量部および重量％である。また、実施例中の各種の測定は、次のとおりである。

【0079】

50

固有粘度 ($[\eta]$ i n h)

溶媒にクロロホルムまたはシクロヘキサンを使用し、 0.5 g/dl の重合体濃度で 30°C の条件下、ウペローデ粘度計にて測定した。

ゲル含有量

25°C の温度で、水素添加 (共) 重合体 50 g を 1% 濃度になるようにクロロホルムに溶解し、この溶液をあらかじめ重量を測定してある孔径 $0.5 \mu\text{m}$ のメンブランフィルター〔アドバンテック東洋 (株)〕を用いてろ過し、ろ過後のフィルターを乾燥後、その重量の増加量からゲル含有量を算出した。

【0080】水素化率

水素添加単独重合体の場合には、 500 MHz 、 $^1\text{H-NMR}$ を測定し、エステル基のメチル水素とオレフィン系水素のそれぞれの吸収強度の比、またはパラフィン系水素とオレフィン系水素のそれぞれの吸収強度の比から水素化率を測定した。また、水素添加共重合体の場合には、重合後の共重合体の $^1\text{H-NMR}$ 吸収と水素化後の水素添加共重合体のそれを比較して算出した。

ガラス転移温度

走査熱量計 (DSC) により、チッ素雰囲気下において、 10°C/分 の昇温速度で測定した。

【0081】膜の厚み

キーエンス (株) 製、レーザーフォーカス変位計、LT-8010 を用い、測定した。

位相差

王子計測機器 (株) 製、KOBRA-21ADH を用い、波長 480 、 550 、 590 、 630 、 750 nm で測定し、当該波長以外の部分については上記波長での位相差を用いてコーシー (Cauchy) の分散式を用いて算出した。

【0082】

<合成例 1>

8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ $[4.4.0.1^2.5.1^7.1^0]$ -3-ードデセン (特定単量体) 250 部と、1-ヘキセン (分子量調節剤) 27 部と、トルエン (開環重合反応用溶媒) 750 部とを窒素置換した反応容器に仕込み、この溶液を 60°C に加熱した。次いで、反応容器内の溶液に、重合触媒としてトリエチルアルミニウム (1.5 mol/l) のトルエン溶液 0.62 部と、 t -ブタノールおよびメタノールで変性した六塩化タングステン (t -ブタノール:メタノール:タングステン = $0.35 \text{ mol}:0.3 \text{ mol}:1 \text{ mol}$) のトルエン溶液 (濃度 0.05 mol/l) 3.7 部とを添加し、この系を 80°C で 3 時間加熱攪拌することにより開環重合反応させて開環重合体溶液を得た。この重合反応における重合転化率は 97% であり、得られた開環重合体について、 30°C のクロロホルム中で測定した固有粘度 (η_{inh}) は 0.62 dl/g であった。

このようにして得られた開環重合体溶液 $4,000$ 部をオートクレーブに仕込み、この開環重合体溶液に、 $\text{RuHCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ 0.48 部を添加し、水素ガス圧 100 kg/cm^2 、反応温度 165°C の条件下で、 3 時間加熱攪拌して水素添加反応を行った。

得られた反応溶液 (水素添加重合体溶液) を冷却した後、水素ガスを放圧した。この反応溶液を大量のメタノール中に注いで凝固物を分離回収し、これを乾燥して、水素添加重合体を得た。これを樹脂 A とする。

このようにして得られた水素添加重合体について $^1\text{H-NMR}$ を用いて水素添加率を測定したところ 99.9% であった。また、当該樹脂について DSC 法によりガラス転移温度 (T_g) を測定したところ 165°C であった。また、当該樹脂について、GPC 法 (溶媒:テトラヒドロフラン) により、ポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) および重量平均分子量 (M_w) を測定したところ、数平均分子量 (M_n) は $42,000$ 、重量平均分

10

20

30

40

50

子量 (M_w) は 180,000、分子量分布 (M_w/M_n) は 4.29 であった。また、当該樹脂について、23℃における飽和吸水率を測定したところ 0.3% であった。また、SP 値を測定したところ、19 ($\text{MPa}^{1/2}$) であった。また、当該樹脂について、30℃のクロロホルム中で固有粘度 (η_{inh}) を測定したところ 0.67 dl/g であった。また、ゲル含有量は 0.4% であった。

【0083】

<合成例 2>

特定単量体として 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1².5.1⁷.1⁰] -3-ドデセン 225 部とビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン 25 部とを使用し 1-ヘキセン (分子量調節剤) の添加量を 43 部としたこと以外は、合成例 1 と同様にして水素添加重合体を得た。得られた水素添加重合体〔以下樹脂 B という。〕の水素添加率は 99.9% であった。

【0084】

<合成例 3>

特定単量体として 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1².5.1⁷.1⁰] -3-ドデセン 215 部と、ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン 35 部とを使用し 1-ヘキセン (分子量調節剤) の添加量を 18 部としたこと以外は、合成例 1 と同様にして水素添加重合体を得た。得られた水素添加重合体〔以下樹脂 C という。〕の水素添加率は 99.9% であった。

【0085】

<フィルム製造例 1>

合成例 1 で得られた樹脂 A をトルエンに 30% 濃度 (室温での溶液粘度は 30,000 mPa·s) になるように溶解し、井上金属工業製 INVE X ラボコーターを用い、アクリル酸系で親水化 (易接着) の表面処理した厚さ 100 μm の PET フィルム (東レ (株) 製、ルミラー U94) に、乾燥後のフィルム厚みが 100 μm になるように塗布し、これを 50℃ で一次乾燥の後、90℃ で二次乾燥を行った。

PET フィルムより剥がした樹脂フィルム A を得た。得られたフィルムの残留溶媒量は、0.5% であった。

このフィルムを次の方法により光弾性係数 (C_p) および応力光学係数 (C_R) を求めた。具体的には、光弾性係数 (C_p) は短冊状のフィルムサンプルに室温 (25℃) で数種類の一定荷重を加え、発生する位相差とそのときサンプルが受けた応力とから計算した。応力光学係数 (C_R) については、フィルム状サンプルを用いて Tg 以上に数種類の一定荷重をかけて数パーセント伸びた状態でゆっくりと冷やして室温まで戻した後に発生した位相差を測定してかけた応力とから計算した。結果は、それぞれ $C_p = 4 (\times 10^{-12} \text{ pa}^{-1})$, $C_R = 1,750 (\times 10^{-12} \text{ pa}^{-1})$ であった。

この樹脂フィルム A をテンター内で、Tg + 5℃ である 170℃ に加熱し、延伸速度 400%/分、延伸倍率を 1.3 倍として延伸した後、110℃ の雰囲気下で約 2 分間この状態を保持しながら冷却し、室温へとさらに冷却して取り出したところ、波長 550 nm で 135 nm の位相差を持つ 90 μm 厚みの位相差フィルム A-1 を得ることができた。

また、上記の延伸方法において延伸倍率を 1.7 倍とし、波長 550 nm で 275 nm の位相差を持つ 85 μm 厚みの位相差フィルム A-2 を得ることができた。

さらに、上記の延伸方法において延伸倍率を 2.8 倍とし、波長 550 nm で 398 nm の位相差を持つ 72 μm 厚みの位相差フィルム A-3 を得ることができた。

樹脂フィルム A の特性値を表 1 に示した。

【0086】

<フィルム製造例 2>

合成例 2 で得られた樹脂 B を使用し、フィルム製造例 1 と同様にして樹脂フィルム B を得た。得られた樹脂フィルム B の残留溶媒量は、0.5% であり、光弾性係数 (C_p) および応力光学係数 (C_R) はそれぞれ $C_p = 6 (\times 10^{-12} \text{ pa}^{-1})$, $C_R = 2,000 (\times 10^{-12} \text{ pa}^{-1})$ であった。また、樹脂フィルム B を用いて、延伸条件を延伸

倍率 1.15 倍、加熱温度 145℃としたこと以外は、フィルム製造例 1 と同様にして位相差フィルム B-1 を得た。この位相差フィルム B-1 の位相差は波長 550 nm で 135 nm であり、厚みは 93 μm であった。

また、延伸倍率を 1.3 倍にして、位相差が波長 550 nm で 275 nm であり、フィルム厚み 88.5 μm の位相差フィルム B-2 を得ることができた。

さらに、延伸倍率を 1.65 倍にして、位相差が波長 550 nm で 398 nm であり、フィルム厚み 86 μm の位相差フィルム B-3 を得ることができた。

樹脂フィルム B の特性値を表 1 に示した。

【0087】

<フィルム製造例 3>

合成例 3 で得られた樹脂 C を使用し、フィルム製造例 1 と同様にして樹脂フィルム C を得た。この得られた樹脂フィルム C の残留溶媒量は、0.5% であり、光弾性係数 (C_p) および応力光学係数 (C_R) はそれぞれ $C_p = 9 (\times 10^{-12} \text{ pa}^{-1})$, $C_R = 2,350 (\times 10^{-12} \text{ pa}^{-1})$ であった。また、樹脂フィルム C を用いて、延伸条件を延伸倍率 1.1 倍、加熱温度 130℃とした以外は、フィルム製造例 1 と同様にして位相差フィルム C-1 を得た。この位相差フィルム C-1 の位相差は波長 550 nm で 135 nm であり、厚みは 95 μm であった。

また、延伸倍率を 1.2 倍にして、位相差が波長 550 nm で 275 nm であり、フィルム厚み 89.5 μm の位相差フィルム C-2 を得ることができた。

さらに、延伸倍率を 1.4 倍にして、位相差が波長 550 nm で 398 nm であり、フィルム厚み 87 μm の位相差フィルム C-3 を得ることができた。

樹脂フィルム C の特性値を表 1 に示した。

【0088】

【表 1】

	Tg (℃)	C_p, C_R ($\times 10^{-12} \text{ pa}^{-1}$)	厚み (μm)	残溶媒量 (%)	全光線 透過率 (%)	550nmにおける 位相差(nm)
樹脂フィルムA	165	4, 1,750	100	0.5	93	6.8
樹脂フィルムB	140	6, 2,000	100	0.5	93	6.8
樹脂フィルムC	125	9, 2,350	100	0.5	93	6.8

【0089】

<水晶>

所定の位相差となるように面内に光軸を持つ水晶のカット板を作成し、位相差フィルムとの貼り合わせに用いた。

水晶の特性値を表 2 に示した。

【0090】

【表 2】

10

20

30

40

	全光線 透過率 (%)	550nmにおける 位相差(nm)
水晶A	93	237
水晶B	93	285
水晶C	93	949
水晶D	93	854
水晶E	93	380

10

【0091】

<実施例1>

上記位相差フィルムA-3および水晶Aを、各々の光軸がA-3の光軸を基準にして+88度になるように、厚さ10 μ mのアクリル系接着剤を用いて積層して波長板Aを得た。この波長板Aに、偏光の振動面がA-3の光軸を基準にして+45°の角度をなす直線偏光をA-3側から入射したときの「Re(λ)/ λ 」(Re(λ)は波長 λ の光に対するnmで表された位相差値)を測定した。結果、400~800nmの波長領域の光に対して0.24~0.26の間であった。ここで、波長板A中の10 μ m以上の異物数は10個以下であることを顕微鏡により確認した。

20

位相差フィルムの光軸、水晶の光軸および入射偏光の振動面の相互の角度関係を図1に示す。なお、角度の定義は入射光側から見て時計回り方向を正の角度、反時計回り方向を負の角度とした。

【0092】

<実施例2>

上記位相差フィルムB-2および水晶B、各々の光軸がB-2の光軸を基準にして+43度になるように、厚さ10 μ mのアクリル系接着剤を用いて積層して波長板Bを得た。この波長板Bに、偏光の振動面がB-2の光軸を基準にして+45°の角度をなす直線偏光をB-2側から入射したときの「Re(λ)/ λ 」は、400~800nmの波長領域の光に対して0.4~0.55の間であった。ここで、波長板B中の10 μ m以上の異物数は10個以下であることを顕微鏡により確認した。

30

なお、角度の定義は入射光側から見て時計回り方向を正の角度、反時計回り方向を負の角度とした。

【0093】

<実施例3>

上記位相差フィルムC-1および水晶Cを、各々の光軸がC-1の光軸を基準にして+2度になるように、厚さ10 μ mのアクリル系接着剤を用いて積層して波長板Cを得た。この波長板Cに、偏光の振動面がC-1の光軸を基準にして+45°の角度をなす直線偏光をC-1側から入射したときの「Re(λ)/ λ 」は、405nmおよび650nmの波長の光に対して0.4~0.55、785nmの波長の光に対して0.24~0.26の間であった。ここで、波長板C中の10 μ m以上の異物数は10個以下であることを顕微鏡により確認した。

40

なお、角度の定義は入射光側から見て時計回り方向を正の角度、反時計回り方向を負の角度とした。

【0094】

<実施例4>

上記位相差フィルムA-2および水晶Dを、各々の光軸がA-2の光軸を基準にして+58度になるように、厚さ10 μ mのアクリル系接着剤を用いて積層して波長板Dを得た。

50

この波長板 D に、偏光の振動面が A-2 の光軸を基準にして +75° の角度をなす直線偏光を A-2 側から入射したときの「 $Re(\lambda)/\lambda$ 」は、405 nm および 650 nm の波長の光に対して 0.24~0.26、785 nm の波長の光に対して 0.4~0.55 の間であった。ここで、波長板 D 中の 10 μ m 以上の異物数は 10 個以下であることを顕微鏡により確認した。

なお、角度の定義は入射光側から見て時計回り方向を正の角度、反時計回り方向を負の角度とした。

【0095】

<実施例 5>

上記位相差フィルム B-1 および水晶 E を、各々の光軸が B-1 の光軸を基準にして +2 10 度になるように、厚さ 10 μ m のアクリル系接着剤を用いて積層して波長板 E を得た。この波長板 E に、偏光の振動面が B-1 の光軸を基準にして +45° の角度をなす直線偏光を B-1 側から入射したときの「 $Re(\lambda)/\lambda$ 」は、650 nm の波長の光に対して 0.24~0.26、405 nm および 785 nm の波長の光に対して 0.4~0.55 の間であった。ここで、波長板 E 中の 10 μ m 以上の異物数は 10 個以下であることを顕微鏡により確認した。

なお、角度の定義は入射光側から見て時計回り方向を正の角度、反時計回り方向を負の角度とした。

【0096】

<実施例 6>

波長板 E のフィルム (B-1) 面に屈折率 1.52、厚さ 0.2 mm のガラス板を積層して波長板 F を得た。この波長板 F に、偏光の振動面が B-1 の光軸を基準にして +45° 20 の角度をなす直線偏光を B-1 側から入射したときの「 $Re(\lambda)/\lambda$ 」は、650 nm の波長の光に対して 0.24~0.26、405 nm および 785 nm の波長の光に対して 0.4~0.55 の間であった。ここで、波長板 F 中の 10 μ m 以上の異物数は 10 個以下であることを顕微鏡により確認した。

なお、角度の定義は入射光側から見て時計回り方向を正の角度、反時計回り方向を負の角度とした。

【0097】

<実施例 7>

波長板 A、B、C、D、E、F を、温度 90℃、湿度 90% RH の環境下に 3,000 時間放置し、「 $Re(\lambda)/\lambda$ 」の変化を 405 nm、650 nm および 785 nm の波長の光で調べた。結果は、3,000 時間後でも初期特性に対して変化率はいずれも 1% 以内であり、良好な安定性を示すことが分かった。

【0098】

<比較例 1>

上記位相差フィルム A-1、A-2、A-3、B-1、B-2、B-3、C-1、C-2、C-3 の「 $Re(\lambda)/\lambda$ 」を波長 400~800 nm の光で測定したところ、550 nm を基準にして短波長側、長波長側にずれるに従って 0.24~0.26 からのずれが大きくなった。 40

【0099】

<比較例 2>

上記水晶 A、B、C、D、E の「 $Re(\lambda)/\lambda$ 」を波長 400~800 nm の光で測定したところ、550 nm を基準にして短波長側にむかうと値が大きくなり、長波長側にむかうと値が小さくなった。結局 550 nm を基準にすると「 $Re(\lambda)/\lambda$ 」のずれは水晶 A、B、C、D、E いずれも 0.1 の幅におさまらなかった。

【0100】

<比較例 3>

上記位相差フィルム A-1 および A-2 を、各々の光軸が A-1 の光軸を基準にして +6 0 度になるように、厚さ 10 μ m のアクリル系接着剤を用いて積層して波長板 G を得た。 50

この波長板 G の「 $\text{Re}(\lambda)/\lambda$ 」を測定したところ、波長 400～800 nm の光に対して 0.24～0.26 の間であったものの、実施例 4 と同様にして温度 90℃、湿度 90% の環境下に 3,000 時間放置し、「 $\text{Re}(\lambda)/\lambda$ 」の変化を調べたところ、3,000 時間後の変化率は初期特性に対して最大 8% であった。

なお、角度の定義は入射光側から見て時計回り方向を正の角度、反時計回り方向を負の角度とした。

【0101】

<比較例 4>

水晶 A および水晶 B を、厚さ 10 μm のアクリル系接着剤を用いて積層して波長板を得ようとしたが、各々の光軸角度を何度に設定しても、波長 400～800 nm の光に対して「 $\text{Re}(\lambda)/\lambda$ 」は 0.24～0.26 にならなかった。また、各々の光軸角度を何度に設定しても、波長 400～800 nm の光に対して「 $\text{Re}(\lambda)/\lambda$ 」は 0.4～0.55 にならなかった。

【0102】

<比較例 5>

上記波長板 G を実施例 1 で使用したガラス板の片面に厚さ 10 μm のアクリル系接着剤を用いて積層し、波長板 H を得た。この波長板 E の「 $\text{Re}(\lambda)/\lambda$ 」を測定したところ、波長 400～800 nm の光に対して 0.24～0.26 の間であったものの、実施例 4 と同様にして温度 90℃、湿度 90% の環境下に 3,000 時間放置し、「 $\text{Re}(\lambda)/\lambda$ 」の変化を調べたところ、3,000 時間後の変化率は初期特性に対して最大 3% であった。

【0103】

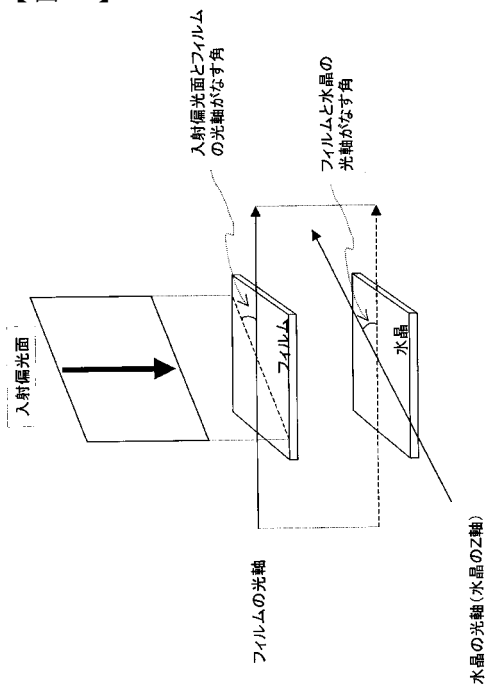
【発明の効果】

本発明の積層波長板は、環状オレフィン系樹脂からなる位相差フィルム（透過光に位相差を与える樹脂フィルム）と、異方性結晶板を組み合わせたものであり、任意の波長の光に対して特徴的な光学特性を付与することが可能であるだけでなく、長期にわたって初期特性を維持できる耐久性に優れた積層波長板である。特に、無機の単結晶板として水晶を用いた場合、良好な光学特性を持つ積層波長板が得られ、かつ環状オレフィン系樹脂自身が高耐熱性、低吸湿性、各種材料との高い密着性、および位相差の安定性に優れるため、より耐久性の高い波長板が得られる。このため、本発明の積層波長板を使用すると、長期にわたり高性能の光学情報記録再生装置を安価に製造することができる。本発明の積層波長板を使用した光学情報記録再生装置は、前述のように音声、画像の記録に関して、再生専用記録媒体、追記型記録媒体、および書き換え可能型記録媒体のいずれにも適用でき、CD-ROM、CD-R、書き換え可能 DVD などの記録装置およびそれらを用いた OA 機器、CD などの音響再生装置、DVD などの画像再生装置およびそれらを用いた AV 機器、上記の CD、DVD などを用いたゲーム機などに用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】位相差フィルムの光軸、水晶の光軸および入射偏光の振動面の相互の角度関係を示す図である。

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H049 BA06 BA07 BA42 BB03 BB48 BB51 BC10 BC25
5D789 AA32 JA31