



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년11월05일
(11) 등록번호 10-0773283
(24) 등록일자 2007년10월30일

(51) Int. Cl.

G02B 5/30 (2006.01) G02F 1/13363 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7018943

(22) 출원일자 2005년10월05일

심사청구일자 2005년10월05일

번역문제출일자 2005년10월05일

(65) 공개번호 10-2006-0008316

공개일자 2006년01월26일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/006232

국제출원일자 2004년04월28일

(87) 국제공개번호 WO 2004/097470

국제공개일자 2004년11월11일

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00127346 2003년05월02일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP12190385 A

JP15057415 A

전체 청구항 수 : 총 13 항

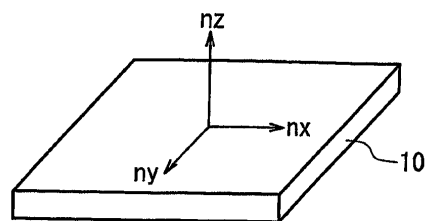
심사관 : 정성용

(54) 광학 필름, 그 제조방법 및 그것을 사용한 화상표시장치

(57) 요약

기재와 복굴절층의 적층체를 포함하고, 상기 기재와 복굴절층의 밀착성이 우수한 광학 필름을 제공한다. 기재 상에 복굴절층의 형성재료를 도공하여 도공막을 형성하고, 상기 기재를 연신 또는 수축시키고, 그에 수반하여 상기 도공막을 연신 또는 수축시키고, 상기 도공막을 형성하는 상기 형성재료를 고화함으로써, 상기 기재 상에 복굴절층을 형성한다. 상기 형성재료는 용제에 분산 또는 용해시킨 용액으로서 도공하고, 상기 용제로서 상기 기재에 대하여 용해성을 나타내는 용제를 사용하고, 상기 도공 공정에 있어서, 상기 기재 내부의 일부에 상기 용제를 침투시킴으로써, 기재와 복굴절층의 밀착성이 우수한 광학 필름을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

기재와 복굴절층을 포함하는 광학 필름의 제조방법으로서,
 기재 상에 복굴절층의 형성재료를 도공(塗工)하는 도공 공정, 및
 상기 기재 상에 형성된 도공막을 고화하여, 상기 기재 상에 복굴절층을 형성하는 공정을 가지며,
 상기 도공 공정에 있어서, 상기 형성재료를 용제에 분산 또는 용해시킨 형성재료액을 상기 기재에 도공하고,
 상기 용제로서 상기 기재에 대하여 용해성을 나타내는 용제를 사용하며,
 상기 복굴절층의 두께(D(a))에 대하여, 상기 기재에 있어서의 상기 용제가 침투한 부분의 두께(D(y))가 $D(y) > D(a) \times 0.01$ 을 만족하는, 광학 필름의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 추가로 상기 기재를 연신 또는 수축시키고, 그에 수반하여 상기 기재 상의 상기 도공막 또는 고화 후의 상기 복굴절층을 연신 또는 수축시키는 공정을 포함하는, 광학 필름의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
 상기 기재는 투명 폴리머제 기재인, 광학 필름의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
 상기 기재의 재료는 트리아세틸셀룰로오스를 포함하고, 상기 용제는 아세트산에틸, 시클로헥사논, 시클로펜타논 및 아세톤으로 이루어지는 군에서 선택된 하나 이상의 용제를 함유하는, 광학 필름의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
 상기 기재의 재료는 이소부텐·N-메틸말레이미드 공중합체 및 아크릴로니트릴·스티렌 공중합체 중 하나 이상을 함유하고, 상기 용제는 아세트산에틸, 메틸이소부틸케톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논 및 아세톤으로 이루어지는 군에서 선택된 하나 이상의 용제를 함유하는, 광학 필름의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
 상기 복굴절층의 형성재료는 비액정 폴리머를 함유하는, 광학 필름의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
 상기 비액정 폴리머는 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에스테르, 폴리아릴에테르케톤, 폴리에테르케톤, 폴리아미드이미드 및 폴리에스테르이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 일종 이상의 폴리머인, 광학 필름의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항에 기재된 광학 필름의 제조방법에 의해 제조되며, 기재와 상기 기재 상에 직접 적층된 복굴절층을 포함

하는, 광학 필름.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 복굴절층과 상기 기재는 이하에 나타내는 (Ⅰ)~(Ⅲ)

$$\Delta n(a) > \Delta n(b) \times 10 \quad \cdots (Ⅰ)$$

$$1 < (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \quad \cdots (Ⅱ)$$

$$0.0005 \leq \Delta n(a) \leq 0.5 \quad \cdots (Ⅲ)$$

의 모든 조건을 만족하며,

상기 조건 (Ⅰ)~(Ⅲ) 중, $\Delta n(a)$ 는 상기 복굴절층의 복굴절률이고, $\Delta n(b)$ 는 상기 기재의 복굴절률로서, 각각 하기 수식으로 표시되고,

$$\Delta n(a) = [(n_x + n_y) / 2] - n_z$$

$$\Delta n(b) = [(n_{x'} + n_{y'}) / 2] - n_{z'}$$

상기 수식 및 상기 조건 (Ⅱ) 에 있어서, n_x , n_y 및 n_z 는 각각 상기 복굴절층에 있어서의 X 축, Y 축 및 Z 축 방향의 굴절률을 나타내고, $n_{x'}$, $n_{y'}$ 및 $n_{z'}$ 는 상기 기재에 있어서의 X 축, Y 축 및 Z 축 방향의 굴절률을 나타내고, 상기 X 축 방향이란, 상기 복굴절층 및 상기 기재의 면내에 있어서 최대의 굴절률을 나타내는 축 방향이고, Y 축 방향은 상기 면내에 있어서 상기 X 축에 대하여 수직인 축 방향이고, Z 축 방향은 상기 X 축 및 Y 축에 수직인 두께방향을 나타내는, 광학 필름.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 9 항에 있어서,

추가로 편광자를 포함하는, 광학 필름.

청구항 13

액정 셀 및 제 9 항에 기재된 광학 필름을 포함하고, 상기 액정 셀의 적어도 일방의 표면에 상기 광학 필름이 배치된, 액정 패널.

청구항 14

제 13 항에 기재된 액정 패널을 포함하는, 액정표시장치.

청구항 15

제 9 항에 기재된 광학 필름을 포함하는, 화상표시장치.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 광학 필름, 그 제조방법 및 그것을 사용한 각종 화상표시장치에 관한 것이다.

배경기술

<2> 종래, 각종 액정표시장치에는 광학보상을 목적으로 각종 위상차판이 사용되고 있다. 상기 위상차판으로는 예를 들어, 광학적 2 축성 위상차판을 들 수 있고, 이들은 주로 롤간 인장 연신법, 롤간 압축 연신법, 텐터 가로 1 축 연신법 등의 각종 폴리머 필름 연신법 등 (예를 들어, 일본 공개특허공보 평3-33719호 참조) 이나, 2

축 연신에 의해 이방성을 갖게 하는 방법 등에 의해 제작할 수 있다 (예를 들어, 일본 공개특허공보 평3-24502호 참조). 또한, 이 밖에도 정의 광학 이방성을 나타내는 1 축 연신 폴리머 필름과, 면내 위상차가 작은 부의 광학 이방성을 나타내는 2 축 연신 폴리머 필름을 병용한 위상차판이나 (예를 들어, 일본 공개특허공보 평4-194820호 참조), 전술한 바와 같은 연신방법이 아니라, 예를 들어 폴리이미드 자체의 성질에 의해, 기관 상에서 폴리이미드를 필름화함으로써, 부의 1 축성이 부여된 위상차판도 있다 (예를 들어, 일본 특허공표공보 평8-511812호 참조).

<3> 전술한 바와 같은 필름 연신기술 등에 의하면, 형성되는 연신 필름에 예를 들어, $n_x > n_y > n_z$ 라는 부의 2 축성 광학 특성을 부여할 수 있다. 여기서, n_x , n_y , n_z 란, 상기 연신 필름에 있어서의 X 축, Y 축 및 Z 축 방향의 굴절률을 각각 나타내고, 상기 X 축 방향이란, 상기 필름면내에 있어서 최대의 굴절률을 나타내는 축 방향이고, Y 축 방향은 상기 면내에 있어서 상기 X 축에 대하여 수직인 축 방향이고, Z 축 방향은 상기 X 축 및 Y 축에 수직인 두께방향을 나타낸다. 이러한 광학 특성을 나타내는 위상차 필름은 예를 들어, 액정표시장치의 액정 셀과 편광자 사이에 배치하면, 상기 액정표시장치의 표시 특성을 광시야각화할 수 있기 때문에, 상기 액정 셀의 시각보상 필름으로서 유용하다.

발명의 상세한 설명

<4> 이러한 광학 특성을 나타내는 위상차 필름은 강도나 취급성 등의 점에서, 예를 들어 기관 상에 형성되고, 상기 기관과 적층한 상태에서 사용되는 경우가 있다. 그러나, 이러한 적층형 위상차 필름에는, 이하에 나타내는 바와 같은 문제가 있다. 즉, 상기 적층 위상차 필름은 기재 상에 복굴절층이 형성되어 있지만, 상기 기재와 복굴절층의 밀착성이 충분하지 않은 경우가 많아, 예를 들어 가열조건, 가습조건, 가냉조건 하 등에 있어서는, 상기 기재로부터 복굴절층이 박리될 우려가 있다. 이 때문에, 액정표시장치 등의 화상표시장치에 상기 적층 위상차 필름을 장착한 경우에, 상기 양자의 박리에 의해 광학 뒤틀림이 생기고, 표시 품질이 저하된다는 문제가 있다.

<5> 그래서, 본 발명은 상기 기재와 복굴절층의 밀착성이 우수한 광학 필름의 제공을 목적으로 한다.

<6> 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 광학 필름의 제조방법은, 기재와 복굴절층을 포함하는 광학 필름의 제조 방법으로서, 기재 상에 복굴절층의 형성재료를 도공하는 도공 공정과, 상기 기재 상에 형성된 도공막을 고화하여, 상기 기재 상에 복굴절층을 형성하는 공정을 가지며, 상기 도공 공정에 있어서, 상기 형성재료를 용제에 분산 또는 용해시킨 형성재료액을 상기 기재에 도공하고, 상기 용제로서 상기 기재에 대하여 용해성을 나타내는 용제를 사용하는 방법이다.

<7> 이와 같이, 상기 기재에 대하여 용해성을 나타내는 용제를 사용하여, 상기 복굴절층 형성재료의 도공액을 조제하면, 상기 기재의 표면으로의 상기 용액의 도공에 의해, 상기 기재에 그 표면으로부터 상기 용액 중의 용제가 침투한다. 이와 같이 기재의 일부에 상기 용제가 침투함으로써, 상기 기재와 상기 기재 상에 형성되는 복굴절층의 밀착성이 향상되는 것이다. 이러한 방법에 의해, 상기 양자의 밀착성을 향상할 수 있음은, 본 발명의 발명자들이 처음으로 발견한 것이다. 상기 용제의 침투에 의해 상기 기재와 상기 복굴절층의 밀착성이 향상되는 것은, 아마도 이하와 같은 이유에 의한 것으로 추측된다. 즉, (1) 기재 표면이 용제에 의해 부분적으로 용해되어 거칠어지기 때문에, 복굴절층과의 접촉면적이 커지고, 밀착성이 향상된다, (2) 기재가 용해됨으로써 기재의 분자배열이 변하고, 복굴절층과의 밀착성이 향상된다, (3) 기재 표면이 용제에 의해 용해되고, 기재와 복굴절층 사이에 상용층 (기재 성분, 용제 및 복굴절층의 형성재료가 혼합된 층) 이 형성되어, 밀착성이 향상되는 것과 같은 이유가 고려된다. 이와 같이 기재와 복굴절층의 밀착성이 우수하기 때문에, 본 발명에 의해 제조된 광학 필름을, 예를 들어 액정표시장치 등의 각종 화상표시장치에 사용하였을 때에, 종래와는 달리 광학 뒤틀림이 방지되고, 시인성이 양호하다는 효과를 나타내는 것이다.

<8> 다음으로, 본 발명의 광학 필름은 기재와 복굴절층의 적층체를 포함하고, 상기 본 발명의 제조방법에 의해 제조할 수 있다. 이러한 광학 필름은 상기 기재와 상기 복굴절층의 밀착성도 우수한 점에서, 예를 들어 액정표시장치에 사용하였을 때에, 광학 뒤틀림이 방지되고, 시인성이 향상되는 것과 같은 효과를 나타낸다. 이 때문에, 액정표시장치, 자발광형 표시장치를 비롯한 각종 화상표시장치에 유용하다.

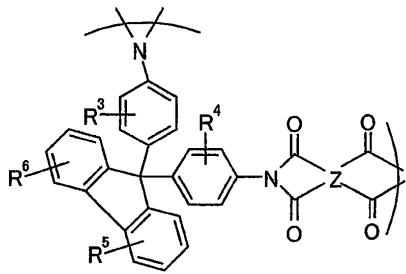
산업상 이용 가능성

<218> 이상과 같이, 본 발명의 광학 필름의 제조방법에 의하면, 기재와 복굴절층의 밀착성이 우수한 광학 필름을 얻을 수 있다. 이러한 광학 필름이면, 예를 들어 액정표시장치에 적용하였을 때에 광학 뒤틀림이 없고, 시인성이

양호하다는 효과를 나타내기 때문에 유용하다.

도면의 간단한 설명

- <9> 도 1 은 본 발명에 있어서의 복굴절층의 광축방향을 나타내는 사시도이다.
- <10> 도 2 는 본 발명의 광학 필름의 일례의 단면도이다.
- <11> 도 3 은 본 발명의 광학 필름의 기타 일례의 단면도이다.
- <12> 도 4 는 본 발명의 액정 패널의 일례를 나타내는 단면도이다.
- <13> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- <14> 본 발명의 광학 필름의 제조방법은, 전술한 바와 같이, 기재 상에 복굴절층의 형성재료를 도공하는 도공 공정과, 상기 기재 상에 형성된 도공막을 고화하여, 상기 기재 상에 복굴절층을 형성하는 공정을 가지며, 상기 도공 공정에 있어서, 상기 형성재료를 용제에 분산 또는 용해시킨 형성재료액을 상기 기재에 도공하고, 상기 용제로서 상기 기재에 대하여 용해성을 나타내는 용제를 사용하는 방법이다.
- <15> 본 발명의 제조방법은, 추가로 상기 기재를 연신 또는 수축시키고, 그에 수반하여 상기 기재 상의 상기 도공막 또는 고화 후의 상기 복굴절층을 연신 또는 수축시키는 공정을 포함해도 된다.
- <16> 본 발명에 있어서, 「상기 기재를 연신하고, 그에 수반하여 상기 도공막 또는 고화 후의 상기 복굴절층을 연신시킨다」란, 상기 기재만을 연신하고, 그 기재의 연신에 의해 기재 상의 상기 도공막 또는 상기 복굴절층이 연신되는 경우뿐만 아니라, 상기 기재와 상기 도공막 또는 상기 복굴절층의 적층체를 함께 연신하는 것도 포함한다. 또한, 상기 연신 또는 수축 공정은 상기 도공막을 고화하는 공정과 동시에 행해도 되고, 상기 고화 공정 후에 상기 복굴절층에 대하여 행해도 된다.
- <17> 상기 복굴절층의 형성재료로는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 비액정성 재료, 특히 비액정성 폴리머인 것이 바람직하다. 이러한 비액정성 재료를 사용하면, 예를 들어 액정성 재료와는 달리, 기재의 배향성에 관계없이, 그 자체의 성질에 의해 광학적으로 부인 1 축성 ($n_x > n_z$), ($n_y > n_z$) 을 나타내는 막을 형성할 수 있다. 이 때문에, 상기 기판은 배향 기판에 한정되지 않고, 예를 들어 미배향 기판이어도 된다. 요컨대, 액정 재료를 사용하는 경우와 같이, 복굴절을 부여하기 위해, 그 표면에 배향막을 형성하거나, 적층할 필요가 없다.
- <18> 상기 비액정성 폴리머로는, 예를 들어 내열성, 내약품성, 투명성이 우수하고, 강성도 풍부한 점에서, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에스테르, 폴리아릴에테르케톤, 폴리에테르케톤, 폴리아미드이미드, 폴리에스테르이미드 등의 폴리머가 바람직하다. 이들 폴리머는 어느 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 예를 들어 폴리아릴에테르케톤과 폴리아미드의 혼합물과 같이, 상이한 관능기를 갖는 2 종 이상의 혼합물로서 사용해도 된다. 이러한 폴리머 중에서도, 높은 복굴절성이 얻어지는 점에서 폴리이미드 등이 바람직하다.
- <19> 상기 폴리머의 분자량은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 중량평균분자량 (M_w) 이 10,000~400,000 의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30,000~400,000 의 범위이고, 특히 바람직하게는 50,000~200,000 의 범위이다. 상기 중량평균분자량은, 예를 들어 표준시료로서 폴리에틸렌옥사이드, 용매로서 DMF (N,N-디메틸포름아미드) 를 사용하여, 겔·투과형·크로마토그래프 (GPC) 법으로 측정할 수 있다. 분자량의 증가에 따라, 복굴절 Δn 이나 후술하는 도공액에 있어서의 점도가 상승하는 점에서, 높은 Δn 을 얻기 위해 30,000 이상인 것이 바람직하고, 또한 도공이 용이한 점도가 되는 점에서 50,000~200,000 의 범위가 바람직하다.
- <20> 상기 폴리이미드로는, 예를 들어 면내 배향성이 높고, 유기 용제에 가용성인 폴리이미드가 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 일본 특허공표공보 2000-511296호에 개시된 9,9-비스(아미노아릴)플루오렌과 방향족 테트라카르복실산이무수물의 축합중합 생성물, 구체적으로는 하기 식 (1) 에 나타내는 반복단위를 하나 이상 포함하는 폴리머를 사용할 수 있다.



(1)

<21>

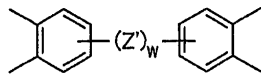
<22>

상기 식 (1) 중, $R^3 \sim R^6$ 은 수소, 할로젠, 페닐기, 1~4 개의 할로젠원자 또는 $C_{1\sim 10}$ 알킬기로 치환된 페닐기, 및 $C_{1\sim 10}$ 알킬기로 이루어지는 군에서 각각 독립적으로 선택되는 적어도 1 종류의 치환기이다.

바람직하게는, $R^3 \sim R^6$ 은 할로젠, 페닐기, 1~4 개의 할로젠원자 또는 $C_{1\sim 10}$ 알킬기로 치환된 페닐기, 및 $C_{1\sim 10}$ 알킬기로 이루어지는 군에서 각각 독립적으로 선택되는 적어도 1 종류의 치환기이다.

<23>

상기 식 (1) 중, Z 는 예를 들어, $C_{6\sim 20}$ 의 4가 방향족기이고, 바람직하게는 피로멜리트기, 다환식 방향족기, 다환식 방향족기의 유도체, 또는 하기 식 (2) 로 표시되는 기이다.



(2)

<24>

<25>

상기 식 (2) 중, Z' 는 예를 들어, 공유결합, $C(R^7)_2$ 기, CO 기, O 원자, S 원자, SO_2 기, $Si(C_2H_5)_2$ 기, 또는 NR^8 기이고, 복수의 경우, 각각 동일하거나 또는 상이하다. 또한, w 는 1 에서 10 까지의 정수를 나타낸다.

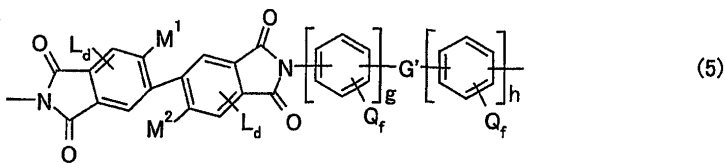
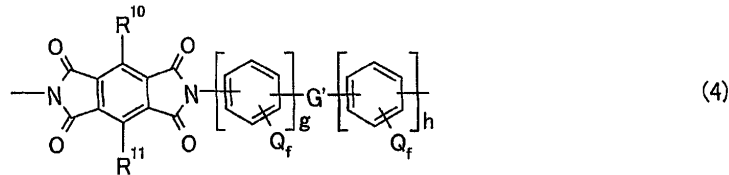
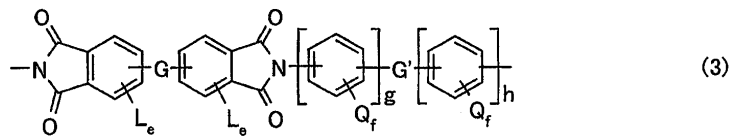
R^7 은 각각 독립적으로 수소 또는 $C(R^9)_3$ 이다. R^8 은 수소, 탄소원자수 1~ 약 20 의 알킬기, 또는 $C_{6\sim 20}$ 아릴기이고, 복수의 경우, 각각 동일하거나 또는 상이하다. R^9 는 각각 독립적으로 수소, 불소, 또는 염소이다.

<26>

상기 다환식 방향족기로는, 예를 들어 나프탈렌, 플루오렌, 벤조플루오렌 또는 안트라센으로부터 유도되는 4가의 기를 들 수 있다. 또한, 상기 다환식 방향족기의 치환 유도체로는, 예를 들어 $C_{1\sim 10}$ 의 알킬기, 그 불소화 유도체 및 F 나 Cl 등의 할로젠으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 기로 치환된 상기 다환식 방향족기를 들 수 있다.

<27>

이 밖에도, 예를 들어 일본 특허공표공보 평8-511812호에 기재된, 반복단위가 하기 일반식 (3) 또는 (4) 로 표시되는 호모폴리머나, 반복단위가 하기 일반식 (5) 로 표시되는 폴리이미드 등을 들 수 있다. 또한, 하기 식 (5) 의 폴리이미드는 하기 식 (3) 의 호모폴리머의 바람직한 형태이다.



<28>

<29>

<30>

상기 일반식 (3)~(5) 중, G 및 G' 는 예를 들어, 공유결합, CH₂ 기, C(CH₃)₂ 기, C(CF₃)₂ 기, C(CX₃)₂ 기 (여기서, X 는 할로젠이다), CO 기, O 원자, S 원자, SO₂ 기, Si(CH₂CH₃)₂ 기 및 N(CH₃) 기로 이루어지는 군에서 각각 독립적으로 선택되는 기를 나타내고, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

<31>

상기 식 (3) 및 식 (5) 중, L 은 치환기이고, d 및 e 는 그 치환수를 나타낸다. L 은, 예를 들어 할로젠, C_{1~3} 알킬기, C_{1~3} 할로젠화 알킬기, 페닐기 또는 치환 페닐기이고, 복수의 경우, 각각 동일하거나 또는 상이하다. 상기 치환 페닐기로는, 예를 들어 할로젠, C_{1~3} 알킬기 및 C_{1~3} 할로젠화 알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 치환기를 갖는 치환 페닐기를 들 수 있다. 또한, 상기 할로젠으로는 예를 들어, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 들 수 있다. d 는 0 에서 2 까지의 정수이고, e 는 0 에서 3 까지의 정수이다.

<32>

상기 식 (3)~(5) 중, Q 는 치환기이고, f 는 그 치환수를 나타낸다. Q 로는, 예를 들어 수소, 할로젠, 알킬기, 치환 알킬기, 니트로기, 시아노기, 티오알킬기, 알콕시기, 아릴기, 치환 아릴기, 알킬에스테르기 및 치환 알킬에스테르기로 이루어지는 군에서 선택되는 원자 또는 기이고, Q 가 복수인 경우, 각각 동일하거나 또는 상이하다. 상기 할로젠으로는, 예를 들어 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 들 수 있다. 상기 치환 알킬기로는, 예를 들어 할로젠화 알킬기를 들 수 있다. 또한, 상기 치환 아릴기로는, 예를 들어 할로젠화 아릴기를 들 수 있다. f 는 0 에서 4 까지의 정수이고, g 및 h 는 각각 0 에서 3 및 1 에서 3 까지의 정수이다. 또한, g 및 h 는 1 보다 큰 것이 바람직하다.

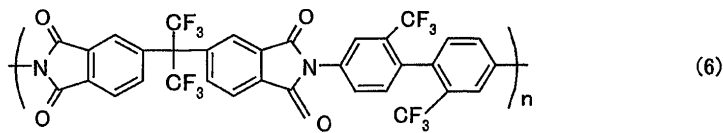
<33>

상기 식 (4) 중, R¹⁰ 및 R¹¹ 은 수소, 할로젠, 페닐기, 치환 페닐기, 알킬기 및 치환 알킬기로 이루어지는 군에서 각각 독립적으로 선택되는 기이다. 그 중에서도, R¹⁰ 및 R¹¹ 은 각각 독립적으로 할로젠화 알킬기인 것이 바람직하다.

<34>

상기 식 (5) 중, M¹ 및 M² 는 동일하거나 또는 상이하고, 예를 들어 할로젠, C_{1~3} 알킬기, C_{1~3} 할로젠화 알킬기, 페닐기, 또는 치환 페닐기이다. 상기 할로젠으로는, 예를 들어 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 들 수 있다. 또한, 상기 치환 페닐기로는, 예를 들어 할로젠, C_{1~3} 알킬기 및 C_{1~3} 할로젠화 알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 치환기를 갖는 치환 페닐기를 들 수 있다.

<35> 상기 식 (3) 에 나타내는 폴리이미드의 구체예로는, 예를 들어 하기 식 (6) 으로 표시되는 것 등을 들 수 있다.



<36>

<37> 또한, 상기 폴리이미드로는, 예를 들어 전술한 바와 같은 골격 (반복단위) 이외의 산이무수물이나 디아민을 적절히 공중합시킨 코폴리머를 들 수 있다.

<38> 상기 산이무수물로는, 예를 들어 방향족 테트라카르복시산이무수물을 들 수 있다. 상기 방향족 테트라카르복시산이무수물로는, 예를 들어 피로멜리트산이무수물, 벤조페논테트라카르복시산이무수물, 나프탈렌테트라카르복시산이무수물, 복소환식 방향족 테트라카르복시산이무수물, 2,2'-치환 비페닐테트라카르복시산이무수물 등을 들 수 있다.

<39> 상기 피로멜리트산 이무수물로는, 예를 들어 피로멜리트산이무수물, 3,6-디페닐피로멜리트산이무수물, 3,6-비스(트리플루오로메틸)피로멜리트산이무수물, 3,6-디브로모피로멜리트산이무수물, 3,6-디클로로피로멜리트산이무수물 등을 들 수 있다. 상기 벤조페논테트라카르복시산이무수물로는, 예를 들어 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복시산이무수물, 2,3,3',4'-벤조페논테트라카르복시산이무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르복시산이무수물 등을 들 수 있다. 상기 나프탈렌테트라카르복시산이무수물로는, 예를 들어 2,3,6,7-나프탈렌-테트라카르복시산이무수물, 1,2,5,6-나프탈렌-테트라카르복시산이무수물, 2,6-디클로로-나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복시산이무수물 등을 들 수 있다. 상기 복소환식 방향족 테트라카르복시산이무수물로는, 예를 들어 티오펜-2,3,4,5-테트라카르복시산이무수물, 피라진-2,3,5,6-테트라카르복시산이무수물, 피리딘-2,3,5,6-테트라카르복시산이무수물 등을 들 수 있다. 상기 2,2'-치환 비페닐테트라카르복시산이무수물로는, 예를 들어 2,2'-디브로모-4,4',5,5'-비페닐테트라카르복시산이무수물, 2,2'-디클로로-4,4',5,5'-비페닐테트라카르복시산이무수물, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4',5,5'-비페닐테트라카르복시산이무수물 등을 들 수 있다.

<40> 또한, 상기 방향족 테트라카르복시산이무수물의 기타 예로는, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복시산이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄이무수물, 비스(2,5,6-트리플루오로-3,4-디카르복시페닐)메탄이무수물, 2,2'-비스(3,4-디카르복시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판이무수물, 4,4'-(3,4-디카르복시페닐)-2,2'-디페닐프로판이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르이무수물, 4,4'-옥시디프탈산이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰산이무수물, (3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복시산이무수물), 4,4'-[4,4'-이소프로필리덴-디(p-페닐렌옥시)]비스(프탈산무수물), N,N-(3,4-디카르복시페닐)-N-메틸아민이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)디에틸실란이무수물 등을 들 수 있다.

<41> 이들 중에서도, 상기 방향족 테트라카르복시산이무수물로는, 2,2'-치환 비페닐테트라카르복시산이무수물이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2,2'-비스(트리할로메틸)-4,4',5,5'-비페닐테트라카르복시산이무수물이고, 더욱 바람직하게는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4',5,5'-비페닐테트라카르복시산이무수물이다.

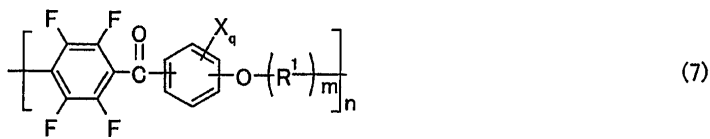
<42> 상기 디아민으로는, 예를 들어 방향족 디아민을 들 수 있고, 구체예로는 벤젠디아민, 디아미노벤조페논, 나프탈렌디아민, 복소환식 방향족 디아민 및 기타 방향족 디아민을 들 수 있다.

<43> 상기 벤젠디아민으로는, 예를 들어 o-, m- 및 p-페닐렌디아민, 2,4-디아미노톨루엔, 1,4-디아미노-2-메톡시벤젠, 1,4-디아미노-2-페닐벤젠 및 1,3-디아미노-4-클로로벤젠과 같은 벤젠디아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 디아민 등을 들 수 있다. 상기 디아미노벤조페논의 예로는, 2,2'-디아미노벤조페논 및 3,3'-디아미노벤조페논 등을 들 수 있다. 상기 나프탈렌디아민으로는, 예를 들어 1,8-디아미노나프탈렌 및 1,5-디아미노나프탈렌 등을 들 수 있다. 상기 복소환식 방향족 디아민의 예로는, 2,6-디아미노피리딘, 2,4-디아미노피리딘 및 2,4-디아미노-S-트리아진 등을 들 수 있다.

<44> 또한, 상기 방향족 디아민으로는, 이들 외에 4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-(9-플루오렌리덴)-디아닐린, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노디페닐메탄, 2,2'-디클로로-4,4'-디아미노비페닐, 2,2',5,5'-테트라클로로벤지딘, 2,2'-비스(4-아미노페녹시)프로판, 2,2'-비스(4-아미노페닐)프로판, 2,2'-비스(4-아미노페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스

(3-아미노페녹시)비페닐, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 4,4'-디아미노디페닐티오에테르, 4,4'-디아미노디페닐술폰 등을 들 수 있다.

<45> 상기 복굴절층의 형성재료인 상기 폴리에테르케톤으로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2001-49110호에 기재된 하기 일반식 (7) 로 표시되는 폴리아릴에테르케톤을 들 수 있다.

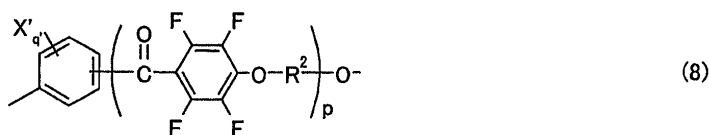


<46>
<47> 상기 식 (7) 중, X 는 치환기를 나타내고, q 는 그 치환수를 나타낸다. X 는, 예를 들어 할로겐원자, 저급 알킬기, 할로겐화 알킬기, 저급 알콕시기, 또는 할로겐화 알콕시기이고, X 가 복수인 경우, 각각 동일하거나 또는 상이하다.

<48> 상기 할로겐원자로는, 예를 들어 불소원자, 브롬원자, 염소원자 및 요오드원자를 들 수 있고, 이들 중에서도 불소원자가 바람직하다. 상기 저급 알킬기로는, 예를 들어 C_{1~6} 의 직쇄 또는 분기쇄를 갖는 저급 알킬기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 C_{1~4} 의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기이다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기 및 tert-부틸기가 바람직하고, 특히 바람직하게는 메틸기 및 에틸기이다. 상기 할로겐화 알킬기로는, 예를 들어 트리플루오로메틸기 등의 상기 저급 알킬기의 할로겐화물을 들 수 있다. 상기 저급 알콕시기로는, 예를 들어 C_{1~6} 의 직쇄 또는 분기쇄의 알콕시기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 C_{1~4} 의 직쇄 또는 분기쇄의 알콕시기이다. 구체적으로는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기, 이소부톡시기, sec-부톡시기 및 tert-부톡시기가 더욱 바람직하고, 특히 바람직하게는 메톡시기 및 에톡시기이다. 상기 할로겐화 알콕시기로는, 예를 들어 트리플루오로메톡시기 등의 상기 저급 알콕시기의 할로겐화물을 들 수 있다.

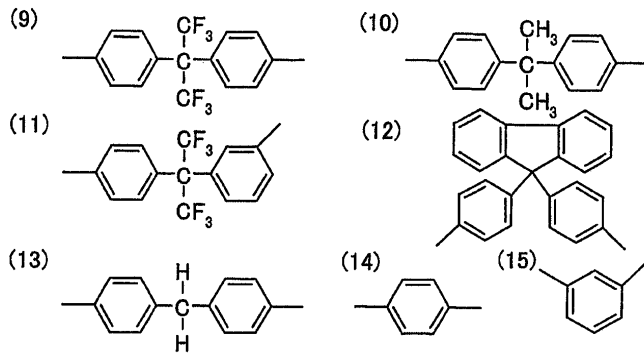
<49> 상기 식 (7) 중, q 는 0 에서 4 까지의 정수이다. 상기 식 (7) 에 있어서는, q=0 이고, 또한 벤젠환의 양단에 결합한 카르보닐기와 에테르의 산소원자가 서로 파라위(位)에 존재하는 것이 바람직하다.

<50> 또한, 상기 식 (7) 중, R¹ 은 하기 식 (8) 로 표시되는 기이고, m 은 0 또는 1 의 정수이다.



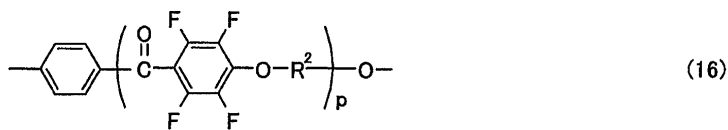
<51>
<52> 상기 식 (8) 중, X' 는 치환기를 나타내고, 예를 들어 상기 식 (7) 에 있어서는 X 와 동일하다. 상기 식 (8) 에 있어서, X' 가 복수인 경우, 각각 동일하거나 또는 상이하다. q' 는 상기 X' 의 치환수를 나타내고, 0 에서 4 까지의 정수이고, q'=0 이 바람직하다. 또한, p 는 0 또는 1 의 정수이다.

<53> 상기 식 (8) 중, R² 는 2개의 방향족기를 나타낸다. 이 2개의 방향족 기로는, 예를 들어 o-, m- 또는 p-페닐렌기, 또는 나프탈렌, 비페닐, 안트라센, o-, m- 또는 p-테르페닐, 페난트렌, 디벤조푸란, 비페닐에테르, 또는 비페닐술폰으로부터 유도되는 2개의 기 등을 들 수 있다. 이들 2개의 방향족 기에 있어서, 방향족에 직접 결합하고 있는 수소가 할로겐원자, 저급 알킬기 또는 저급 알콕시기로 치환되어도 된다. 이들 중에서도, 상기 R² 로는 하기 식 (9)~(15) 로 이루어지는 군에서 선택되는 방향족기가 바람직하다.



<54>

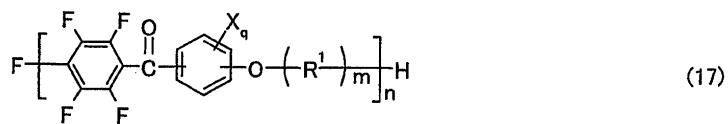
<55> 상기 식 (7) 중, 상기 R^1 로는 하기 식 (16) 으로 표시되는 기가 바람직하고, 하기 식 (16) 에 있어서, R^2 및 p 는 상기 식 (8) 과 동일하다.



<56>

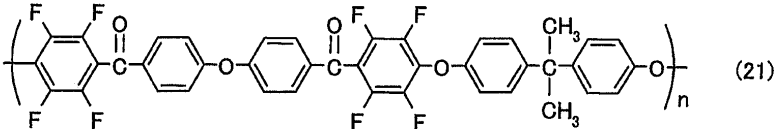
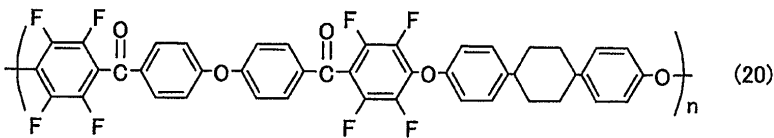
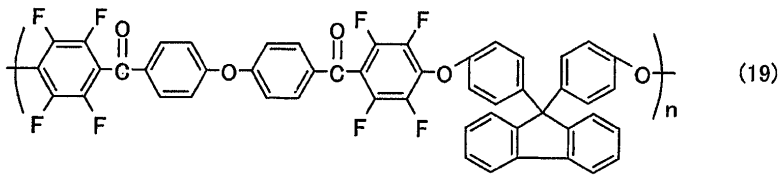
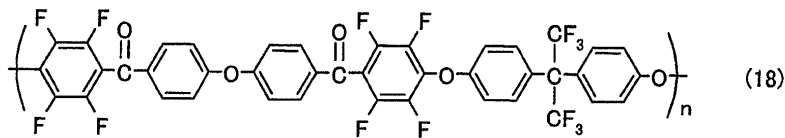
<57> 또한, 상기 식 (7) 중, n 은 중합도를 나타내고, 예를 들어 2~5000 의 범위이고, 바람직하게는 5~500 의 범위이다. 또한, 그 중합은 동일한 구조의 반복단위로 이루어지는 것이어도 되며, 상이한 구조의 반복단위로 이루어지는 것이어도 된다. 후자의 경우에는, 반복단위의 중합형태는 블록 중합이어도 되고, 랜덤 중합이어도 된다.

<58> 또한, 상기 식 (7) 로 표시되는 폴리아릴에테르케톤의 말단은 p-테트라플루오로벤조일렌기측이 불소이고, 옥시알킬렌기측이 수소원자인 것이 바람직하고, 이러한 폴리아릴에테르케톤은 하기 일반식 (17) 로 나타낼 수 있다. 또한, 하기 식에 있어서, n 은 상기 식 (7) 과 동일한 중합도를 나타낸다.



<59>

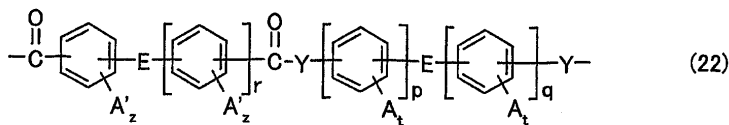
<60> 상기 식 (7) 로 표시되는 폴리아릴에테르케톤의 구체예로는, 하기 식 (18)~(21) 로 표시되는 것 등을 들 수 있고, 하기 각 식에 있어서, n 은 상기 식 (7) 과 동일한 중합도를 나타낸다.



<61>

<62>

또한, 이들 외에, 상기 복굴절층의 형성재료인 상기 폴리아미드 또는 폴리에스테르로는, 예를 들어 일본 특허공 표공보 평10-508048호에 기재되는 폴리아미드나 폴리에스테르를 들 수 있고, 이들의 반복단위는 예를 들어, 하기 일반식 (22) 로 나타낼 수 있다.



<63>

<64>

상기 식 (22) 중, Y 는 O 또는 NH 이다. 또한, E 는 예를 들어, 공유결합, C₂ 알킬렌기, 할로젠화 C₂ 알킬렌기, CH₂ 기, C(CX₃)₂ 기 (여기서, X 는 할로젠 또는 수소이다), CO 기, O 원자, S 원자, SO₂ 기, Si(R)₂ 기 및 N(R) 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 기이고, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 상기 E 에 있어서, R 은 C₁₋₃ 알킬기 및 C₁₋₃ 할로젠화 알킬기의 적어도 1 종류이고, 카르보닐 관능기 또는 Y 기에 대하여 메타위 또는 파라위에 있다.

<65>

또한, 상기 식 (22) 중, A 및 A' 는 치환기이고, t 및 z 는 각각의 치환수를 나타낸다. 또한, p 는 0 에서 3 까지의 정수이고, q 는 1 에서 3 까지의 정수이고, r 은 0 에서 3 까지의 정수이다.

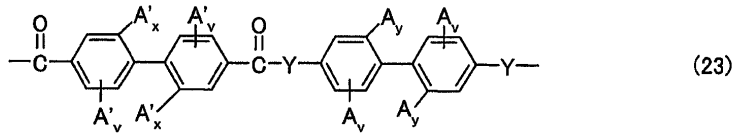
<66>

상기 A 는, 예를 들어 수소, 할로젠, C₁₋₃ 알킬기, C₁₋₃ 할로젠화 알킬기, OR (여기서, R 은 상기 정의된 것이다) 로 표시되는 알콕시기, 아릴기, 할로젠화 등에 의한 치환 아릴기, C₁₋₉ 알콕시카르보닐기, C₁₋₉ 알킬카르보닐옥시기, C₁₋₁₂ 아릴옥시카르보닐기, C₁₋₁₂ 아릴카르보닐옥시기 및 그 치환 유도체, C₁₋₁₂ 아릴카르바모일기, 그리고 C₁₋₁₂ 아릴카르보닐아미노기 및 그 치환 유도체로 이루어지는 군에서 선택되고, 복수의 경우, 각각 동일하거나 또는 상이하다. 상기 A' 는, 예를 들어 할로젠, C₁₋₃ 알킬기, C₁₋₃ 할로젠화 알킬기, 페닐기 및 치환 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되고, 복수의 경우, 각각 동일하거나 또는 상이하다. 상기 치환 페닐기의 페닐환 상의 치환기로는, 예를 들어 할로젠, C₁₋₃ 알킬기, C₁₋₃ 할로젠화 알킬기 및 이들의 조합을 들 수 있다.

상기 t 는 0 에서 4 까지의 정수이고, 상기 z 는 0 에서 3 까지의 정수이다.

<67>

상기 식 (22) 로 표시되는 폴리아미드 또는 폴리에스테르의 반복단위 중에서도, 하기 일반식 (23) 으로 표시되는 것이 바람직하다.



<68>

<69>

상기 식 (23) 중, A, A' 및 Y 는 상기 식 (22) 에서 정의한 것이고, v 는 0 에서 3 의 정수, 바람직하게는 0 에서 2 의 정수이다. x 및 y 는 각각 0 또는 1 이지만, 모두 0 인 경우는 없다.

<70>

한편, 상기 기재는 상기 복굴절층과의 적층체로서 사용하는 점에서, 투명 폴리머제 기재인 것이 바람직하다.

상기 투명 폴리머는 특별히 제한되지 않지만, 후술하는 연신처리나 수축처리에 적합한 점에서, 열가소성 수지가 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 트리아세틸셀룰로오스 (TAC) 등의 아세테이트 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리에테르술폰 수지, 폴리술폰 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리아미드 수지, 폴리이미드 수지, 폴리올레핀 수지, 아크릴 수지, 폴리노르보르넨 수지, 셀룰로오스 수지, 폴리알릴레이트 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리비닐알코올 수지, 폴리염화비닐 수지, 폴리염화비닐리덴 수지, 폴리아크릴 수지나, 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 또한, 액정 폴리머 등도 사용할 수 있다. 또한, 예를 들어 일본 공개특허공보 평2001-343529호 (WO 01/37007호) 에 기재되어 있는 바와 같은 측쇄에 치환 이미드기 또는 비치환 이미드기를 갖는 열가소성 수지와, 측쇄에 치환 페닐기 또는 비치환 페닐기와 니트릴기를 갖는 열가소성 수지의 혼합물 등도 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 이소부텐과 N-메테렌말레이미드로 이루어지는 교대 공중합체와, 아크릴로니트릴·스티렌 공중합체를 갖는 수지 조성물 등이다. 이들 형성재료 중에서도, 예를 들어 투명 필름을 형성하였을 때의 복굴절률을 상대적으로 한층 더 낮게 설정할 수 있는 재료가 바람직하고, 구체적으로는 전술한 측쇄에 치환 이미드기 또는 비치환 이미드기를 갖는 열가소성 수지와, 측쇄에 치환 페닐기 또는 비치환 페닐기와 니트릴기를 갖는 열가소성 수지의 혼합물이 바람직하다.

<71>

상기 기재는, 예를 들어 단층체여도 되고, 2 층 이상의 적층체여도 된다. 또한, 상기 기재가 적층체인 경우에는, 예를 들어 강도, 내열성, 복굴절층의 추가적인 밀착성의 향상 등, 각종 목적에 따라 동종 폴리머층으로 구성되어도 되고, 이종 폴리머층의 적층체여도 된다.

<72>

전술한 바와 같이, 상기 비액정 폴리머로부터 형성되는 복굴절층은 상기 폴리머의 성질에 의해 광학적 1 축성을 나타내기 때문에, 그 형성에 있어서 기재의 배향성을 이용할 필요가 없다. 이 때문에, 상기 기재로는, 배향성 기재, 비배향성 기재 양방을 사용할 수 있다. 또한, 예를 들어 복굴절에 의한 위상차를 발생시키는 것이어도 되고, 복굴절에 의한 위상차를 발생시키지 않는 것이어도 된다. 상기 복굴절에 의한 위상차를 발생시키는 기재로는, 예를 들어 연신 필름 등을 들 수 있고, 두께방향의 굴절률이 제어된 것 등도 사용할 수 있다.

상기 굴절률의 제어는, 예를 들어 폴리머 필름을 열수축성 필름과 접착하고, 다시 가열연신하는 방법 등에 의해 행할 수 있다.

<73>

상기 기재가 복굴절에 의한 위상차를 나타내는 경우, 예를 들어 기재의 복굴절 $\Delta n(b)$ 과, 상기 기재 상에 형성되는 복굴절층의 복굴절 $\Delta n(a)$ 이 후술하는 하기 조건 (II) 의 관계를 만족하는 것이 바람직하다.

<74>

$$\Delta n(a) > \Delta n(b) \times 10 \quad \cdots (II)$$

<75>

또한, 상기 기재는 예를 들어, 유리전이점 (T_g) 이 낮은 기재, 탄성률이 높은 기재, 복굴절층과의 선팽창이 동등 또는 그것보다 큰 기재, 열전달율이 높은 기재, 애스펙트비가 높은 기재, 두께가 얇은 기재 등이 바람직하다.

<76>

본 발명의 광학 필름의 제조방법은, 예를 들어 이하에 나타내는 바와 같이 하여 행할 수 있다.

<77>

우선, 상기 복굴절층의 형성재료를 용제에 분산 또는 용해시켜, 형성재료액 (도공액) 을 조제한다.

<78>

본 발명에 있어서, 상기 용제는 다음의 도공막 형성 공정에 있어서, 상기 기재 내부에 상기 용제가 침투할 필요가 있기 때문에, 전술한 바와 같이 기재에 대하여 용해성을 나타내는 것을 선택할 필요가 있다. 이 용제의 종류는 상기 기재의 종류 (기재의 형성재료의 종류) 에 따라 적절히 결정하면 특별히 제한되지 않고, 그 외에는 상기 복굴절층 형성재료를 용해·분산할 수 있으면 된다.

<79>

상기 용제로는, 예를 들어 클로로포름, 디클로로메탄, 사염화탄소, 디클로로에탄, 테트라클로로에탄, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 클로로벤젠, 오르토디클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소류; 페놀, 파라클로로페놀 등의 페놀류; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메톡시벤젠, 1,2-디메톡시벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 아세톤, 메

틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈 등의 케톤계 용매; 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르계 용매; t-부틸알코올, 글리세린, 에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 2-메틸-2,4-펜탄디올과 같은 알코올계 용매; 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드와 같은 아미드계 용매; 아세토니트릴, 부티로니트릴과 같은 니트릴계 용매; 디에틸에테르, 디부틸에테르, 테트라히드로푸란과 같은 에테르계 용매; 또는 이황화탄소, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브 등을 들 수 있다. 이들 용매는 1 종류여도 되고, 2 종류 이상을 병용해도 된다.

<80> 구체적인 기재와 용제의 조합으로는, 예를 들어 이하와 같은 조합을 들 수 있다. 상기 기재의 투명 폴리머가 TAC 인 경우, 용제로는 예를 들어, 아세트산에틸, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 아세톤 등을 사용할 수 있다. 또한, 기재의 투명 폴리머가 이소부텐·N-메테렌말레이미드 공중합체 및 아크릴로니트릴·스티렌 공중합체의 적어도 일방인 경우, 용제로는 예를 들어, 메틸이소부틸케톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 아세톤 등을 사용할 수 있다.

<81> 상기 도공액에 있어서의 복굴절층 형성재료의 농도는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 도공이 용이한 점도가 되는 점에서, 용매 100중량부에 대하여, 예를 들어 상기 형성재료 5~50중량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~40중량부이다. 구체적으로, 상기 형성재료가 비액정성 폴리머인 경우, 상기 폴리머의 첨가량은 용매 100중량부에 대하여, 예를 들어 상기 형성재료 5~50중량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~40중량부이다.

<82> 상기 도공액은 예를 들어, 필요에 따라 추가로 안정제, 가소제, 금속류 등의 각종 첨가제를 배합해도 된다.

<83> 또한, 상기 도공액은 예를 들어, 상기 형성재료의 배향성 등이 현저히 저하되지 않는 범위에서, 상이한 다른 수지를 함유해도 된다. 상기 다른 수지로는, 예를 들어 각종 범용 수지, 엔지니어링 플라스틱, 열가소성 수지, 열경화성 수지 등을 들 수 있다.

<84> 상기 범용 수지로는, 예를 들어 폴리에틸렌 (PE), 폴리프로필렌 (PP), 폴리스티렌 (PS), 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA), ABS 수지 및 AS 수지 등을 들 수 있다. 상기 엔지니어링 플라스틱으로는, 예를 들어 폴리아세테이트 (POM), 폴리카보네이트 (PC), 폴리아미드 (PA: 나일론), 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 및 폴리부틸렌테레프탈레이트 (PBT) 등을 들 수 있다. 상기 열가소성 수지로는, 예를 들어 폴리페닐렌술피드 (PPS), 폴리에테르술폰 (PES), 폴리케톤 (PK), 폴리이미드 (PI), 폴리시클로헥산디메탄올테레프탈레이트 (PCT), 폴리알릴레이트 (PAR) 및 액정 폴리머 (LCP) 등을 들 수 있다. 상기 열경화성 수지로는, 예를 들어 에폭시 수지, 페놀노블락 수지 등을 들 수 있다.

<85> 이와 같이, 상기 다른 수지 등을 상기 도공액에 배합하는 경우, 그 배합량은 예를 들어 상기 폴리머 재료에 대하여, 예를 들어 0~50중량% 이고, 바람직하게는 0~30중량% 이다.

<86> 다음으로, 조제한 상기 도공액을 기재 표면에 도공하여, 상기 형성재료의 도공막을 형성한다. 이 때, 상기 도공액 중의 상기 용제가 상기 기재 표면으로부터 내부로 침투하는 것이다. 이와 같이 용제가 침투함으로써, 상기 기재의 상기 용제 침투 부위는 상기 도공 전과는 다른 상태로 되어 있다. 이 상기 용제가 침투한 부위를 이하, 상기 기재에 있어서의 「용제 침투층」이라 한다.

<87> 상기 용제 침투층의 두께는 상기 기재와 용제의 조합 등에 따라 달라지는데, 예를 들어 상기 복굴절층의 두께 (D(a)) 에 대하여, 상기 기재에 있어서의 상기 용제 침투층의 두께 (D(y)) 가 $D(y) > D(a) \times 0.01$ 인 것이 바람직하다. 「 $D(y) > D(a) \times 0.01$ 」이면, 상기 기재와 상기 복굴절층 사이에 충분한 밀착성이 얻어지기 때문이다.

또한, 예를 들어 기재의 내구성도 충분히 유지할 수 있는 점에서, 보다 바람직하게는 $D(a) \times 0.5 > D(y) > D(a) \times 0.01$ 이다. 더욱 바람직하게는 $D(a) \times 0.3 > D(y) > D(a) \times 0.01$ 이다. 구체적으로는, 예를 들어 복굴절층이 $6\mu\text{m}$ 인 경우에, 상기 용제 침투층은 $0.06 \sim 3\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $0.06 \sim 1.8\mu\text{m}$ 이다. 또한, 이 용제 침투층의 두께는 완전히 균일하지 않아도 되고, 불균일해도 된다.

<88> 상기 도공의 도공방법으로는, 예를 들어 스핀코트법, 롤코트법, 플로우코트법, 프린트법, 딥코트법, 유연 막형성법, 바코트법, 그라비아 인쇄법 등을 들 수 있다. 또한, 도공에 있어서는, 필요에 따라 폴리머층의 중첩 방식도 채용할 수 있다.

<89> 상기 기재의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 도공막의 형성 후, 후술하는 바와 같이 연신처리를 실시하는 경우에는, 예를 들어 $10 \sim 200\mu\text{m}$ 의 범위이고, 바람직하게는 $20 \sim 150\mu\text{m}$ 의 범위이고, 특히 바람직하게는 $30 \sim 100\mu\text{m}$

의 범위이다.

- <90> 계속해서, 상기 기재 상의 도공막을 고화시키고, 복굴절을 발현시켜, 복굴절층을 형성한다. 고화는 도공막의 건조에 의해 행할 수 있다. 요컨대, 이와 같이 기재 상의 도공막을 고화시키면, 전술한 바와 같이 폴리이미드 등의 비액정 폴리머는 그 성질상, 상기 기관의 배향의 유무에 상관없이, $n_x > n_z$, $n_y > n_z$ 의 광학 특성을 나타내기 때문에, 상기 폴리머로부터 형성된 상기 복굴절층은 광학적으로 부인 1 축성을 나타내는 것이다.
- <91> 상기 건조방법으로는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 자연건조나 가열건조를 들 수 있다. 그 조건도, 예를 들어 상기 복굴절층 형성재료의 종류나, 상기 용매의 종류 등에 따라 적절히 결정할 수 있지만, 예를 들어 온도는 통상 $40^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 이고, 바람직하게는 $50^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 이고, 더욱 바람직하게는 $60^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 이다. 또한, 도공막의 건조는 일정 온도에서 행해도 되고, 단계적으로 온도를 상승 또는 하강시키면서 행해도 된다. 건조시간도 특별히 제한되지 않지만, 통상 10 초 \sim 30 분, 바람직하게는 30 초 \sim 25 분, 더욱 바람직하게는 1 분 \sim 20 분 이하이다.
- <92> 상기 기재 상에 형성되는 복굴절층의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$ 의 범위이고, 바람직하게는 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 의 범위이고, 보다 바람직하게는 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 의 범위이다.
- <93> 상기 가열처리 후에 있어서, 상기 도공막 중에 잔존하는 상기 폴리머 용액의 용매는 그 양에 비례하여 광학 필름의 광학 특성을 시간이 경과함에 따라 변화시킬 우려가 있기 때문에, 그 잔존량은 예를 들어 5% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2% 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.2% 이하이다.
- <94> 또한, 본 발명에 있어서는, 전술한 바와 같이 추가로 상기 복굴절층에 연신처리를 실시해도 된다. 이 연신처리에 의해, 본 발명의 광학 필름의 광학 특성을 더욱 변화시킬 수 있다.
- <95> 구체적으로는, 상기 기재 상에 상기 광학적 1 축성 복굴절층을 형성한 후, 추가로 상기 기재에 연신처리를 실시하고, 상기 기재의 연신에 수반하여, 상기 기재 상의 상기 복굴절층을 연신시킨다. 이와 같이 상기 복굴절층을 면내의 한 방향으로 연신함으로써, 전술한 바와 같이 광학적 1 축성을 나타내는 복굴절층은 더욱 면내에 있어서 굴절차를 발현하여, 광학적 2 축성 ($n_x > n_y > n_z$)을 나타내게 되는 것이다.
- <96> 상기 복굴절층의 연신은 이 방법에는 제한되지 않고, 예를 들어 상기 기재와 상기 복굴절층의 적층체를 모두 인장함으로써 행할 수 있는데, 이하의 이유로 인해, 상기 기재만을 직접 연신하는 것이 바람직하다. 상기 기재만을 연신한 경우, 이 연신에 의해 상기 기재에 발생하는 장력에 의해, 상기 기재 상의 상기 복굴절층이 간접적으로 연신된다. 그리고, 적층체를 연신하는 것보다 단층체를 연신하는 쪽이 통상 균일한 연신이 되기 때문에, 전술한 바와 같이 기재만을 균일하게 연신하면, 이에 수반하여 상기 기재 상의 상기 복굴절층도 균일하게 연신할 수 있기 때문이다.
- <97> 상기 연신방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 길이방향으로 1 축 연신하는 자유단 종연신, 기재의 길이 방향을 고정된 상태에서 폭방향으로 1 축 연신하는 고정단 횡연신, 길이방향 및 폭방향 양방향으로 연신을 행하는 축차 또는 동시 2 축 연신 등의 방법을 들 수 있다.
- <98> 상기 연신의 조건으로는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 상기 기재나 상기 복굴절층의 형성재료의 종류 등에 따라 적절히 결정할 수 있다. 구체예로는, 연신배율은 1 배보다 크고 5 배 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 배보다 크고 4 배 이하이고, 특히 바람직하게는 1 배보다 크고 3 배 이하이다.
- <99> 한편, 전술한 바와 같이 연신처리를 실시하는 것이 아니고, 상기 기재의 수축을 이용하여, 부의 2 축성을 나타내는 복굴절층을 기재 상에 형성할 수도 있다.
- <100> 구체적으로는, 면내에 있어서 한 방향으로 수축성을 나타내는 기재 상에, 직접 상기 광학적 1 축성 복굴절층을 형성하고, 상기 기재의 수축에 수반하여 상기 복굴절층을 수축시키는 방법이다. 이 방법에 의하면, 전술한 바와 같이 기재 상에 형성된 상기 복굴절층이 상기 기재의 수축에 수반하여 면방향에 있어서 동일하게 수축한다. 이 때문에, 상기 복굴절층은 더욱 면내에 있어서 굴절차가 생겨, 광학적 2 축성 ($n_x > n_y > n_z$)을 나타내게 되는 것이다.
- <101> 상기 기관의 수축성은 예를 들어, 형성재료의 도공에 앞서, 미리 기재의 일단을 고정하고, 면내의 어느 한 방향에 있어서 연신함으로써 부여할 수 있다. 이와 같이, 미리 연신해 둬으로써, 상기 연신방향과 반대방향으로 수축력이 발생한다. 이 기재의 면내의 수축차를 이용하여, 복굴절층에 면내의 굴절차(면내 위상차)를 부여하는 것이다. 구체적인 조건을 이하에 나타낸다.

- <102> 연신 전의 상기 기재의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 10~200 μ m의 범위이고, 바람직하게는 20~150 μ m의 범위이고, 특히 바람직하게는 30~100 μ m의 범위이다. 그리고, 연신배율에 관해서는, 상기 연신 후의 기재 상에 형성되는 복굴절층이 광학적 2축성($n_x n_y > n_z$)을 나타내는 범위이면 특별히 한정되지 않는다.
- <103> 기재에 수축성을 부여하는 방법으로는, 이것에는 한정되지 않고, 예를 들어 기재를 고정하지 않고 건조시킴으로써, 전체 방위에 수축성을 갖게 해도 된다. 또한, ① 적어도 한 방향 상 고정하고, 그 이외에 수축 제어하는 방법, ② 라인 상에서 연속제조할 때에 텐터 고정으로 수축 제어하는 방법, ③ 사전에 기재를 팽창시켜 건조에 의해 수축물을 올리는 방법, ④ 기재에 건조 공정전에 연신을 행하여, 경화 수축시키는 방법, ⑤ 기재에 건조 공정 중 또는 공정 후에 연신을 행하는 방법 등을 들 수 있다.
- <104> 다음으로, 전술한 바와 동일하게 하여, 상기 수축성을 갖는 기재 상에 복굴절층을 형성한다. 그리고, 상기 기재에 가열처리를 실시함으로써, 상기 기재를 수축시킨다. 이 기재의 수축에 수반하여 기재 상의 상기 복굴절층이 수축하고, 이것에 의해 복굴절층이 부의 2축성을 나타내게 되는 것이다. 상기 가열처리의 조건으로는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 상기 기재의 재료의 종류 등에 의해 적절히 결정할 수 있는데, 예를 들어 가열온도는 25~300℃의 범위이고, 바람직하게는 50~200℃의 범위이고, 특히 바람직하게는 60~180℃의 범위이다.
- <105> 또한, 이와 같이 추가로 기재의 연신 공정 또는 수축 공정을 행하는 경우에는, 이 연신 공정 또는 수축 공정에 있어서, 상기 도공막의 고화 공정을 동시에 행해도 된다. 요컨대, 연신 공정 또는 수축 공정을 전술한 바와 같은 고화 공정 후에, 형성된 복굴절층에 대하여 행해도 되고, 도공막에 대하여 행하여, 고화 공정을 겸해도 된다.
- <106> 본 발명의 제조방법에 의해 제조되는 광학 필름은 전술한 바와 같은 광학적으로 1축성을 나타내는 광학 필름이나 2축성을 나타내는 광학 필름에는 한정되지 않고, 기재에 용해성을 나타내는 용제를 사용하는 방법을 채용하는 한, 이들 외에 형성재료가 경사배향된 광학 필름 등이어도 된다.
- <107> 이상과 같은 제조방법에 의해 제조되는 본 발명의 광학 필름은 기재 상에 복굴절층이 직접 형성되어 있고, 전술한 바와 같이 상기 기재에 상기 용제가 침투하여 용제 침투층이 형성됨으로써, 상기 기재와 복굴절층의 밀착성이 우수한 필름으로 되어 있다. 이 때문에, 화상표시장치 등에 적용하였을 때에, 예를 들어 광시야각으로 우수한 콘트라스트를 나타낼 뿐만 아니라, 광학 뒤틀림이 억제되고, 표시 품질이 향상된다는 효과를 나타내는 것이다.
- <108> 본 발명의 광학 필름은, 전술한 바와 같이 복굴절층이 형성되어 있는 기재의 표면측에 상기 용제 침투층이 형성되어 있다. 이 용제 침투층은, 예를 들어 육안 또는 SEM(주사형 전자현미경), TEM(투과형 전자현미경) 등에 의해 확인할 수 있다. 예를 들어, 상기 SEM 등으로 확인하였을 때에, 용제가 침투하지 않은 기재 부분(L)과, 용제가 침투한 기재 부분(즉 용제 침투층: M)과, 복굴절층(N) 사이에서 각각 계면을 확인할 수 있기 때문에, 상기 기재 부분(L)과 복굴절층(N) 사이의 층이 용제 침투층(M)임을 알 수 있다. 또한, 통상 계면의 확인은 전술한 바와 같이 육안에 의해 행할 수 있는데, 육안에 의한 계면의 확인이 불명확한 경우에는 단면 IR로 판정할 수도 있다.
- <109> 본 발명의 광학 필름은, 상기 복굴절층과 상기 기재가 이하에 나타내는(I)~(III)의 모든 조건을 만족하는 것이 바람직하다.
- <110> $\Delta n(a) > \Delta n(b) \times 10 \quad \cdots (I)$
- <111> $1 < (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \quad \cdots (II)$
- <112> $0.0005 \leq \Delta n(a) \leq 0.5 \quad \cdots (III)$
- <113> 상기 조건(I)~(III) 중, $\Delta n(a)$ 은 상기 복굴절층(a)의 복굴절률이고, $\Delta n(b)$ 는 상기 기재의 복굴절률로서, 각각 하기 수식으로 표시되고, 하기 수식 및 상기 조건(II)에 있어서, n_x , n_y 및 n_z 는 각각 상기 복굴절층(a)에 있어서의 X축, Y축 및 Z축 방향의 굴절률을 나타내고, n_x' , n_y' 및 n_z' 는 상기 기재에 있어서의 X축, Y축 및 Z축 방향의 굴절률을 나타내고, 상기 X축이란, 상기 복굴절층(a) 및 상기 기재의 면내에 있어서 최대의 굴절률을 나타내는 축 방향이고, Y축은 상기 면내에 있어서 상기 X축에 대하여 수직인 축 방향이고, Z축은 상기 X축 및 Y축에 수직인 두께방향을 나타낸다.
- <114> $\Delta n(a) = [(n_x + n_y) / 2] - n_z$

- <115> $\Delta n(b) = [(n_x' + n_y')/2] - n_z'$
- <116> 도 1의 개략도에, 일례로서 복굴절층(10)에 있어서의 굴절률(n_x , n_y , n_z)의 광축방향을 화살표로 나타낸다. 굴절률(n_x , n_y , n_z)은 전술한 바와 같다.
- <117> 본 발명의 광학 필름에 있어서는, 통상 상기 복굴절층에서 광학보상이 행해지기 때문에, 상기 기재의 복굴절이 광학보상을 방해하지 않도록, 상기 조건(I)을 구비하는 것이 바람직하다. 또한, 시각보상이나 표시 특성이 우수한 광학 필름이 되는 점에서, 상기 $\Delta n(a)$ 와 $\Delta n(b)$ 의 관계는, 예를 들어 $\Delta n(a) > \Delta n(b) \times 15$ 인 것이 보다 바람직하고, 특히 바람직하게는 $\Delta n(a) > \Delta n(b) \times 20$ 이다.
- <118> 상기 조건(I)은, 예를 들어 본 발명의 제조방법에 있어서, 기재의 종류와 복굴절층의 형성재료를 선택하는 것 등에 의해 만족할 수 있다. 상기 선택방법으로는, 예를 들어 형성되는 복굴절층의 복굴절률이 상대적으로 한층 더 높아지는 복굴절층 형성재료를 선택하고, 한편 필름화하였을 때의 복굴절률이 한층 더 낮은 재료로 구성되는 기재를 선택하는 것이 바람직하다.
- <119> 본 발명의 광학 필름에 있어서, 상기 복굴절층은 상기 조건(II)을 만족하는 것이 바람직하다. 본 발명의 광학 필름이 $1 < (n_x - n_z)/(n_x - n_y)$ 를 만족하면, 두께방향에 있어서의 복굴절률이 필름면내의 복굴절률보다 커지기 때문에, 예를 들어 액정 셀의 광학보상이 우수한 것이 된다. 또한, 바람직하게는 $1 < (n_x - n_z)/(n_x - n_y) \leq 100$ 의 범위이다. 상기 값이 100 이하이면, 예를 들어 본 발명의 광학 필름을 액정표시장치에 사용한 경우에 충분한 콘트라스트비를 얻을 수 있고, 시야각 특성이 한층 더 우수하기 때문이다. 또한, 상기 $(n_x - n_z)/(n_x - n_y)$ 의 값은 광학보상이 우수한 점에서, 예를 들어 $1 < (n_x - n_z)/(n_x - n_y) \leq 80$ 의 범위가 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 $1 \leq (n_x - n_z)/(n_x - n_y) \leq 50$ 이다. 또한, 수직배향(VA)모드의 액정표시장치에 사용하는 경우에는 $1 \leq (n_x - n_z)/(n_x - n_y) \leq 30$ 인 것이 특히 바람직하다.
- <120> 본 발명에 있어서, 상기 복굴절층(a)은 상기 조건(III)을 만족하는 것이 바람직하다. 상기 $\Delta n(a)$ 가 0.0005 이상이면 광학 필름을 더욱 박형화할 수 있고, 0.5 이하이면 광학 필름의 위상차 제어가 한층 더 용이하게 되기 때문이다. 상기 굴절률은 보다 바람직하게는 $0.005 \leq \Delta n(a) \leq 0.2$ 이고, 특히 바람직하게는 $0.02 \leq \Delta n(a) \leq 0.15$ 이다.
- <121> 본 발명에 있어서, 상기 복굴절층의 두께는 특별히 한정되지 않고, 액정표시장치의 박형화를 도모하고, 또한 시각보상 기능이 우수하고, 또한 위상차가 균일한 광학 필름을 제공할 수 있는 점에서, 전술한 바와 같은 범위이다. 또한, 기재의 두께도 사용 목적 등에 따라 적절히 결정할 수 있지만, 예를 들어 강도나 박층화 등의 점에서 전술한 바와 같다.
- <122> 상기 복굴절층은, 예를 들어 상기 기재의 편면 또는 양면에 적층되어도 되고, 그 적층수는 1층이어도 되고 2층 이상이어도 된다.
- <123> 본 발명의 광학 필름은, 추가로 최외층으로서 점착제층을 갖는 것이 바람직하다. 이로써, 본 발명의 광학 필름과, 다른 광학층이나 액정 셀 등의 다른 부재와의 접착이 용이하게 됨과 함께, 본 발명의 광학 필름의 박리를 방지할 수 있기 때문이다. 상기 점착제층은 광학 필름의 일방의 최외층이어도 되고, 양방의 최외층으로서 적층되어도 된다. 또한, 양면에 배치하는 경우, 예를 들어 각각 동일한 점착제층이어도 되고, 상이한 조성이나 상이한 종류의 점착제층이어도 된다.
- <124> 상기 점착제층의 두께는, 예를 들어 광학 필름의 구성 등에 따라 적절히 결정할 수 있고, 일반적으로는 1~500 nm이다.
- <125> 상기 점착제층의 재료로는, 예를 들어 광학적 투명성이 우수하고, 적절한 습윤성, 응집성이나 점착성 등의 점착 특성을 나타내는 것이 바람직하다. 구체적인 예로는, 아크릴계, 비닐알코올계, 실리콘계, 폴리에스테르계, 폴리아미드계, 폴리에테르계 등의 폴리머, 합성 고무 등을 적절히 베이스 재료로서 조제한 점착제를 들 수 있다.
- <126> 상기 재료는 특히 흡습률이 낮고, 내열성이 우수한 재료가 바람직하다. 이러한 성질이면, 예를 들어 액정표시장치에 사용한 경우에, 흡습에 의한 발포나 박리의 방지, 열팽창차 등에 의한 광학 특성의 저하나, 액정 셀의 휨 방지, 나아가서는 고품질이고 내구성이 우수한 액정표시장치를 형성할 수 있다. 또한, 미립자를 함유시

킨 광확산성을 나타내는 점착층 등이어도 된다.

- <127> 상기 점착제층의 형성은, 예를 들어 각종 점착재료의 용액 또는 용융액을 유연이나 도공 등의 전개방식에 의해 필름 표면에 직접 첨가하여 층을 형성하는 방식이나, 동일하게 하여 후술하는 세퍼레이터 상에 점착제층을 형성시키고, 그것을 필름 표면에 이착하는 방식 등에 의해 행할 수 있다.
- <128> 상기 점착제층의 점착 특성의 제어는, 예를 들어 상기 베이스 재료의 조성이나 분자량, 가교방식, 가교성 관능기의 함유 비율, 가교제의 배합 비율 등에 따라, 그 가교도나 분자량을 조절하는 것과 같은, 종래 공지된 방법을 취할 수 있다.
- <129> 이와 같이 광학 필름의 최외층으로서 형성한 점착제층의 표면이 노출되는 경우에는, 상기 점착제층을 실용에 제공하기까지의 동안, 오염 방지 등을 목적으로, 세퍼레이터에 의해 상기 표면을 커버하는 것이 바람직하다. 이 세퍼레이터는 상기 투명 보호 필름 등과 같은 적당한 필름에, 필요에 따라 실리콘계, 장쇄 알킬계, 불소계, 황화몰리브덴 등의 박리제에 의한 박리 코트를 1 층 이상 형성하는 방법 등에 의해 형성할 수 있다.
- <130> 본 발명의 광학 필름은 광학보상용 부재로서, 특히 시각보상 부재로서 유용하다. 본 발명의 광학 필름은, 전술한 바와 같이 상기 기재와 상기 복굴절층의 적층체 (이하, 「적층 복굴절 필름」이라고도 한다) 만으로 구성되어도 되고, 이 적층 복굴절 필름 외에, 그 목적이나 필요에 따라 다른 광학 부재를 추가로 포함하고 있어도 된다. 상기 다른 광학부재로는 특별히 제한되지 않고, 편광 필름 (편광자) 을 비롯한 각종 부재를 들 수 있다.
- <131> 본 발명의 광학 필름의 일례로는, 상기 적층 복굴절 필름 외에, 추가로 편광자를 포함하는 적층 편광판을 들 수 있다.
- <132> 이러한 광학 필름 (적층 편광판) 의 구성은 적층 복굴절 필름을 포함하고 있으면 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 도 2 또는 도 3 에 나타내는 바와 같은 것을 예시할 수 있다. 도 2 및 도 3 은 각각 본 발명의 광학 필름의 예를 나타내는 단면도이고, 양 도면에 있어서 동일 부분에는 동일 부호를 부여하고 있다. 또한, 본 발명의 광학 필름은 이하의 구성에 한정되는 것이 아니라, 추가로 다른 광학부재 등을 포함하고 있어도 된다.
- <133> 도 2 에 나타내는 광학 필름 (적층 편광판) (20) 은 상기 적층 복굴절 필름 (기재와 상기 복굴절층의 적층체) (1), 편광자 (2) 및 2 개의 투명 보호층 (3) 을 갖고, 편광자 (2) 의 양면에 투명 보호층 (3) 이 각각 적층되어 있고, 일방의 투명 보호층 (3) 에 추가로 적층 복굴절 필름 (1) 이 적층되어 있다. 또한, 적층 복굴절 필름 (1) 은 전술한 바와 같이 복굴절층과 기재의 적층체이기 때문에, 어느 쪽의 표면이 투명 보호층 (3) 에 면해도 된다.
- <134> 또한, 투명 보호층은 동일 도면에 나타내는 바와 같이 편광자의 양측에 적층해도 되고, 어느 일방의 면에만 적층해도 된다. 또한, 양면에 적층하는 경우에는, 예를 들어 동일한 종류의 투명 보호층을 사용해도 되고, 상이한 종류의 투명 보호층을 사용해도 된다.
- <135> 한편, 도 3 에 나타내는 광학 필름 (적층 편광판) (30) 은 상기 적층 복굴절 필름 (기재와 상기 복굴절층의 적층체) (1), 편광자 (2) 및 투명 보호층 (3) 을 갖고, 편광자 (2) 의 양면에 상기 적층 복굴절 필름 (1) 및 투명 보호층 (3) 이 각각 적층되어 있다.
- <136> 그리고, 적층 복굴절 필름 (1) 은 전술한 바와 같이 복굴절층과 기재의 적층체이기 때문에, 어느 쪽의 표면이 편광자에 면해 있어도 되는데, 예를 들어 이하와 같은 이유로부터, 적층 복굴절 필름 (1) 의 기재측이 편광자 (2) 에 면하도록 배치하는 것이 바람직하다. 이러한 구성이면, 적층 복굴절 필름 (1) 의 기재를 적층 편광판 (30) 에 있어서의 투명 보호층으로서 겸용할 수 있기 때문이다. 즉, 편광자의 양면에 투명 보호층을 적층하는 대신, 상기 편광자의 일방의 면에는 투명 보호층을 적층하고, 타방의 면에는 상기 기재가 면하도록 적층 복굴절 필름을 적층함으로써, 상기 기재가 편광자의 타방의 투명 보호층의 역할도 하는 것이다. 이 때문에, 한층 더 박형화된 편광판을 얻을 수 있다.
- <137> 상기 편광자로는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 종래 공지된 방법에 의해, 각종 필름에 요오드나 2 색성 염료 등의 2 색성 물질을 흡착시켜 염색하고, 가교, 연신, 건조시킴으로써 조제한 것 등을 사용할 수 있다. 이 중에서도, 자연광을 입사시키면 직선편광을 투과하는 필름이 바람직하고, 광투과율이나 편광도가 우수한 것이 바람직하다. 상기 2 색성 물질을 흡착시키는 각종 필름으로는, 예를 들어 폴리비닐알코올 (PVA) 계 필름, 부분 포르말화 PVA 계 필름, 에틸렌·아세트산비닐 공중합체계 부분 비누화 필름, 셀룰로오스계 필름 등의 친수성 고분자 필름 등을 들 수 있고, 이들 외에도, 예를 들어 PVA 의 탈수 처리물이나 폴리염화비닐의 탈염

산 처리물 등의 폴리엔 배향 필름 등도 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 바람직하게는 PVA 계 필름이다. 또한, 상기 편광 필름의 두께는 통상 1~80 μ m 의 범위이지만, 이것에는 한정되지 않는다.

<138> 상기 보호층으로는 특별히 제한되지 않고, 종래 공지의 투명 필름을 사용할 수 있는데, 예를 들어 투명성, 기계적 강도, 열안정성, 수분차단성, 등방성 등이 우수한 것이 바람직하다. 이러한 투명 보호층의 재질의 구체 예로는, 트리아세틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스계 수지나, 폴리에스테르계, 폴리카보네이트계, 폴리아미드계, 폴리이미드계, 폴리에테르술폰계, 폴리술폰계, 폴리스티렌계, 폴리노르보르넨계, 폴리올레핀계, 아크릴계, 아세테이트계 등의 투명 수지 등을 들 수 있다. 또한, 상기 아크릴계, 우레탄계, 아크릴우레탄계, 에폭시계, 실리콘계 등의 열경화형 수지 또는 자외선 경화형 수지 등도 들 수 있다. 이 중에서도, 편광 특성이나 내구성 면에서, 표면을 알칼리 등으로 비누화 처리한 TAC 필름이 바람직하다.

<139> 또한, 상기 보호층으로는, 일본 공개특허공보 2001-343529호 (W001/37007) 에 기재된 폴리머 필름을 들 수 있다. 이 폴리머 재료로는, 예를 들어 측쇄에 치환 또는 비치환 이미드기를 갖는 열가소성 수지와, 측쇄에 치환 또는 비치환 페닐기 및 니트릴기를 갖는 열가소성 수지를 함유하는 수지 조성물을 사용할 수 있고, 예를 들어 이소부텐과 N-메테렌말레이미드로 이루어지는 교대 공중합체와, 아크릴로니트릴·스티렌 공중합체를 갖는 수지 조성물을 들 수 있다. 또한, 상기 폴리머 필름은, 예를 들어 상기 수지 조성물의 압출 성형물이어도 된다.

<140> 또한, 상기 보호층은 예를 들어, 착색되지 않는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 하기 식으로 표시되는 필름 두께방향의 위상차값 (Rth) 이 -90nm~+75nm 의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 -80nm~+60nm 이고, 특히 바람직하게는 -70nm~+45nm 의 범위이다. 상기 위상차값이 -90nm~+75nm 의 범위이면, 충분히 보호 필름에 기인하는 편광판의 착색 (광학적인 착색) 을 해소할 수 있다. 또한, 하기 식에 있어서 nx, ny, nz 는 전술한 바와 동일하고, d 는 그 막두께를 나타낸다.

<141>
$$Rth = \{ (nx + ny) / 2 - nz \} \cdot d$$

<142> 또한, 상기 투명 보호층은 추가로 광학보상 기능을 갖는 것이어도 된다. 이와 같이 광학보상 기능을 갖는 투명 보호층으로는, 예를 들어 액정 셀에 있어서의 위상차에 기초하는 시인각의 변화가 원인인, 착색 등의 방지나, 양호한 시인의 시야각의 확대 등을 목적으로 한 공지된 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 전술한 투명 수지를 1 축 연신 또는 2 축 연신한 각종 연신 필름이나, 액정 폴리머 등의 배향 필름, 투명 기재 상에 액정 폴리머 등의 배향층을 배치한 적층체 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 양호한 시인이 넓은 시야각을 달성할 수 있는 점에서, 상기 액정 폴리머의 배향 필름이 바람직하고, 특히 디스크오틱계나 네마틱계의 액정 폴리머의 경사배향층으로 구성되는 광학보상층을, 전술한 트리아세틸셀룰로오스 필름 등으로 지지한 광학보상 위상차판이 바람직하다. 이러한 광학보상 위상차판으로는, 예를 들어 후지사진필름 주식회사 제조 「WV 필름」 등의 시판품을 들 수 있다. 또한, 상기 광학보상 위상차판은 상기 위상차 필름이나 트리아세틸셀룰로오스 필름 등의 필름 지지체를 2 층 이상 적층시킴으로써, 위상차 등의 광학 특성을 제어한 것 등이어도 된다.

<143> 상기 투명 보호층의 두께는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 위상차나 보호강도 등에 따라 적절히 결정할 수 있는데, 통상 500 μ m 이하이고, 바람직하게는 5~300 μ m, 보다 바람직하게는 5~150 μ m 의 범위이다.

<144> 상기 투명 보호층은, 예를 들어 편광 필름에 상기 각종 투명 수지를 도포하는 방법, 상기 편광 필름에 상기 투명 수지계 필름이나 상기 광학보상 위상차판 등을 적층하는 방법 등의 종래 공지된 방법에 의해 적절히 형성할 수 있고, 또한 시판품을 사용할 수도 있다.

<145> 또한, 상기 투명 보호층은 추가로, 예를 들어 하드코트 처리, 반사방지 처리, 스티킹의 방지나 확산, 안티글레이 등을 목적으로 한 처리 등이 실시된 것이어도 된다. 상기 하드코트 처리란, 편광판 표면의 스크래치 방지 등을 목적으로 하여, 예를 들어 상기 투명 보호층의 표면에 경화형 수지로 구성되는, 경도나 미끄럼성이 우수한 경화 피막을 형성하는 처리이다. 상기 경화형 수지로는, 예를 들어 실리콘계, 우레탄계, 아크릴계, 에폭시계 등의 자외선 경화형 수지 등을 사용할 수 있고, 상기 처리는 종래 공지된 방법에 의해 행할 수 있다. 스티킹의 방지는 인접하는 층과의 밀착방지를 목적으로 한다. 상기 반사방지 처리는, 편광판 표면에서의 외광의 반사방지를 목적으로 하여, 종래 공지의 반사방지층 등의 형성에 의해 행할 수 있다.

<146> 상기 안티글레이 처리는, 편광판 표면에 있어서 외광이 반사하는 것에 의한, 편광판 투과광의 시인 방해 방지하는 것 등을 목적으로 하여, 예를 들어 종래 공지된 방법에 의해, 상기 투명 보호층의 표면에 미세한 요철구조를 형성함으로써 행할 수 있다. 이러한 요철구조의 형성방법으로는, 예를 들어 샌드블라스트법이나 엠보싱 가공 등에 의한 조면화 방식이나, 전술한 바와 같은 투명 수지에 투명 미립자를 배합하여 상기 투명 보호층을

형성하는 방식 등을 들 수 있다.

- <147> 상기 투명 미립자로는, 예를 들어 실리카, 알루미나, 티타니아, 지르코니아, 산화주석, 산화인듐, 산화카드뮴, 산화안티몬 등을 들 수 있고, 이 밖에도 도전성을 갖는 무기계 미립자나, 가교 또는 미가교 폴리머 입상물 등으로 구성되는 유기계 미립자 등을 사용할 수도 있다. 상기 투명 미립자의 평균입경은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 0.5~20 μ m 의 범위이다. 또한, 상기 투명 미립자의 배합 비율은 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로 전술한 바와 같은 투명 수지 100중량부 당 2~70중량부의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~50중량부의 범위이다.
- <148> 상기 투명 미립자를 배합한 안티글레이층은, 예를 들어 투명 보호층 그 자체로서 사용할 수도 있고, 또한 투명 보호층 표면에 도공층 등으로서 형성되어도 된다. 또한, 상기 안티글레이층은 편광판 투과광을 확산하여 시각을 확대하기 위한 확산층(시각보상 기능 등)을 겸하는 것이어도 된다.
- <149> 또한, 상기 반사방지층, 스티킹 방지층, 확산층, 안티글레이층 등은 상기 투명 보호층과는 별개로, 예를 들어 이들 층을 형성한 시트 등으로 구성되는 광학층으로서 편광판에 적층해도 된다.
- <150> 각 구성물끼리(적층 복굴절 필름, 편광자, 투명 보호층 등)의 적층방법은 특별히 제한되지 않고, 종래 공지된 방법에 의해 행할 수 있다. 일반적으로는, 전술한 바와 동일한 점착제나 접착제 등을 사용할 수 있고, 그 종류는 상기 각 구성물의 재질 등에 따라 적절히 결정할 수 있다. 상기 점착제로는, 예를 들어 아크릴계, 비닐알코올계, 실리콘계, 폴리에스테르계, 폴리우레탄계, 폴리에테르계 등의 폴리머계 점착제나, 고무계 점착제 등을 들 수 있다. 또한, 글루탈알데히드, 멜라민, 옥살산 등의 비닐알코올계 폴리머의 수용성 가교제 등으로 구성되는 점착제 등도 사용할 수 있다. 전술한 바와 같은 점착제, 점착제는 예를 들어, 습도나 열의 영향에 의해서도 박리되기 어렵고, 광투과율이나 편광도도 우수하다. 구체적으로는, 상기 편광자가 PVA 계 필름인 경우, 예를 들어 점착처리의 안정성 등의 점에서, PVA 계 점착제가 바람직하다. 이들 점착제나 점착제는, 예를 들어 그대로 편광자나 투명 보호층의 표면에 도포해도 되고, 상기 점착제나 점착제로 구성된 테이프나 시트와 같은 층을 상기 표면에 배치해도 된다. 또한, 예를 들어 수용액으로서 조제한 경우, 필요에 따라 다른 첨가제나, 산 등의 촉매를 배합해도 된다. 또한, 상기 점착제를 도포하는 경우에는, 예를 들어 상기 점착제 수용액에 추가로 다른 첨가제나, 산 등의 촉매를 배합해도 된다. 이러한 점착층의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 1~500nm 이고, 바람직하게는 10~300nm 이고, 보다 바람직하게는 20~100nm 이다. 점착방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 아크릴계 폴리머나 비닐알코올계 폴리머 등의 점착제 등을 사용한 종래 공지된 방법을 채용할 수 있다. 또한, 습도나 열 등에 의해서도 박리되기 어렵고, 광투과율이나 편광도가 우수한 편광판을 형성할 수 있는 점에서, 추가로 글루탈알데히드, 멜라민, 옥살산 등의 PVA 계 폴리머의 수용성 가교제를 함유하는 점착제가 바람직하다. 이들 점착제는, 예를 들어 그 수용액을 상기 각 구성물 표면에 도공하여, 건조시키는 것 등에 의해 사용할 수 있다. 상기 수용액에는 예를 들어, 필요에 따라 다른 첨가제나, 산 등의 촉매도 배합할 수 있다. 이들 중에서도, 상기 점착제로는 PVA 필름과의 접착성이 우수한 점에서, PVA 계 점착제가 바람직하다.
- <151> 또한, 본 발명의 광학 필름은, 전술한 바와 같은 편광자에 한정되지 않고, 예를 들어 편광판, 다른 복굴절 필름, 각종 위상차판, 확산제어 필름, 휘도향상 필름, 액정 필름, 광산란 필름, 회절 필름, 반사판, 반투과 반사판 등, 화상표시장치의 형성에 사용되는 종래 공지의 각종 광학층을 포함해도 된다. 이들 광학층은 1 종류여도 되고, 2 종류 이상을 병용해도 되고, 또한 1 층이어도 되고, 2 층 이상을 적층해도 된다.
- <152> 상기 위상차판으로는, 예를 들어 폴리머 필름을 1 축 연신 또는 2 축 연신한 것, Z 축 배향처리한 것, 액정성 고분자의 도공막 등을 들 수 있다. 상기 확산제어 필름으로는, 예를 들어 확산, 산란, 굴절을 이용한 필름을 들 수 있고, 이들은 예를 들어, 시야각의 제어나, 해상도에 관계하는 번쩍거림이나 산란광의 제어 등에 사용할 수 있다. 상기 휘도향상 필름으로는, 예를 들어 콜레스테릭 액정의 선택반사와 1/4 파장판($\lambda/4$ 판)을 사용한 휘도향상 필름이나, 편광방향에 의한 이방성 산란을 이용한 산란 필름 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 광학 필름은 예를 들어, 와이어그리드형 편광자를 포함해도 된다.
- <153> 본 발명의 광학 필름이 상기 기재와 복굴절층의 적층체(적층 복굴절 필름) 외에 추가로 편광자를 포함하는 상기 적층 편광판인 경우, 예를 들어 전술한 바와 같은 광학층을 추가로 구비한 광학보상 기능을 갖는 일체형 편광판으로서 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 일체형 편광판은, 예를 들어 액정 셀 표면에 배치하는 등, 각종 화상표시장치에의 사용에 적합하다.
- <154> 이하에, 이러한 일체형 편광판에 대하여 설명한다.

- <155> 우선, 반사형 편광판 또는 반투과 반사형 편광판의 일례에 대하여 설명한다. 상기 반사형 편광판은 상기 적층 편광판에 추가로 반사판이, 상기 반투과 반사형 편광판은 상기 적층 편광판에 추가로 반투과 반사판이 각각 적층되어 있다.
- <156> 상기 반사형 편광판은 통상 액정 셀의 뒤쪽에 배치되고, 시인측 (표시측) 으로부터의 입사광을 반사시켜 표시하는 타입의 액정표시장치 (반사형 액정표시장치) 등에 사용할 수 있다. 이러한 반사형 편광판은, 예를 들어 백라이트 등의 광원의 내장을 생략할 수 있기 때문에, 액정표시장치의 박형화를 가능하게 하는 등의 이점을 갖는다.
- <157> 상기 반사형 편광판은, 예를 들어 상기 탄성물을 나타내는 편광판의 편면에 금속 등으로 구성되는 반사판을 형성하는 방법 등, 종래 공지된 방법에 의해 제작할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 상기 편광판에 있어서의 투명 보호층의 편면 (노출면) 을 필요에 따라 매트 처리하고, 상기 면에 알루미늄 등의 반사성 금속으로 이루어지는 금속박이나 증착막을 반사판으로서 형성한 반사형 편광판 등을 들 수 있다.
- <158> 또한, 전술한 바와 같이 각종 투명 수지에 미립자를 함유시켜 표면을 미세 요철구조로 한 투명 보호층 위에, 그 미세 요철구조를 반영시킨 반사판을 형성한 반사형 편광판 등도 들 수 있다. 그 표면이 미세 요철구조인 반사판은, 예를 들어 입사광을 난반사에 의해 확산시켜, 지향성이나 번쩍거리는 돋보임을 방지하고, 명암의 얼룩을 억제할 수 있다는 이점을 갖는다. 이러한 반사판은, 예를 들어 상기 투명 보호층의 요철 표면에 진공증착 방식, 이온 플레이팅 방식, 스퍼터링 방식 등의 증착방식이나 도금방식 등, 종래 공지된 방법에 의해 직접 상기 금속박이나 금속 증착막으로서 형성할 수 있다.
- <159> 또한, 전술한 바와 같이 편광판의 투명 보호층에 상기 반사판을 직접 형성하는 방식 대신, 반사판으로서 상기 투명 보호 필름과 같은 적당한 필름에 반사층을 형성한 반사 시트 등을 사용해도 된다. 상기 반사판에 있어서의 상기 반사층은 통상 금속으로 구성되기 때문에, 예를 들어 산화에 의한 반사율의 저하 방지, 나아가서는 초기 반사율의 장기 지속이나, 투명 보호층의 별도 형성을 회피하는 점 등에서, 그 사용형태는 상기 반사층의 반사면이 상기 필름이나 편광판 등으로 피복된 상태인 것이 바람직하다.
- <160> 한편, 상기 반투과형 편광판은 상기 반사형 편광판에 있어서, 반사판 대신 반투과형 반사판을 갖는 것이다. 상기 반투과형 반사판으로는, 예를 들어 반사층에서 광을 반사하고, 또한 광을 투과하는 하프 미러 등을 들 수 있다.
- <161> 상기 반투과형 편광판은, 통상 액정 셀의 뒤쪽에 형성되고, 액정표시장치 등을 비교적 밝은 분위기에서 사용하는 경우에는, 시인측 (표시측) 으로부터의 입사광을 반사하여 화상을 표시하고, 비교적 어두운 분위기에 있어서는, 반투과형 편광판의 백사이드에 내장되어 있는 백라이트 등의 내장 광원을 사용하여 화상을 표시하는 타입의 액정표시장치 등에 사용할 수 있다. 즉, 상기 반투과형 편광판은, 밝은 분위기 하에서는 백라이트 등의 광원 사용의 에너지를 절약할 수 있고, 한편 비교적 어두운 분위기 하에 있어서도, 상기 내장 광원을 사용할 수 있는 타입의 액정표시장치 등의 형성에 유용하다.
- <162> 다음으로, 추가로 휘도향상 필름이 적층된 일체형 편광판의 일례를 설명한다.
- <163> 상기 휘도향상 필름으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 유전체의 다층 박막이나, 굴절률 이방성이 상이한 박막 필름의 다층 적층체와 같은, 소정 편광축의 직선편광을 투과하고, 다른 광은 반사하는 특성을 나타내는 것 등을 사용할 수 있다. 이러한 휘도향상 필름으로는, 예를 들어 3M 사 제조의 상품명 「D-BEF」 등을 들 수 있다. 또한, 콜레스테릭 액정층, 특히 콜레스테릭 액정 폴리머의 배향 필름이나, 그 배향 액정층을 필름 기재 상에 지지한 것 등을 사용할 수 있다. 이들은, 좌우 일방의 원편광을 반사하고, 다른 광은 투과하는 특성을 나타내는 것으로, 예를 들어 넛토텐코사 제조의 상품명 「PCF350」, Merck 사 제조의 상품명 「Transmax」 등을 들 수 있다.
- <164> 이상과 같은 각종 일체형 편광판은, 예를 들어, 상기 기재와 복굴절층의 적층체 (적층 복굴절 필름) 와 편광판 외에, 2 층 이상의 광학층을 포함하고 있어도 된다.
- <165> 이와 같이 2 층 이상의 광학층을 적층하는 경우, 예를 들어 액정표시장치 등의 제조과정에 있어서, 순차적으로 별개로 적층하는 방식에 의해서도 형성할 수 있지만, 미리 적층한 광학부재로서 사용하면, 예를 들어 품질의 안정성이나 조립 작업성 등이 우수하고, 액정표시장치 등의 제조 효율을 향상시킬 수 있다는 이점이 있다. 또한, 적층에는 전술한 바와 동일하게, 점착층 등의 각종 접착수단을 사용할 수 있다.
- <166> 본 발명의 광학 필름에 있어서의 구성물 (적층 복굴절 필름, 기타 광학층) 은, 예를 들어 살리실산에스테르계

화합물, 벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물, 니켈착염계 화합물 등의 자외선 흡수제로 적절히 처리함으로써 자외선 흡수능을 갖게 해도 된다.

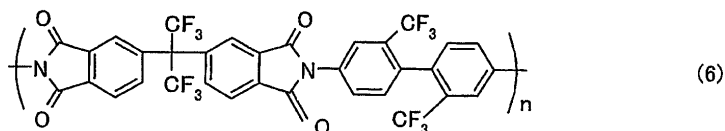
- <167> 본 발명의 광학 필름은 전술한 바와 같이, 액정표시장치 등의 각종 장치의 형성에 사용하는 것이 바람직하고, 예를 들어 본 발명의 광학 필름을 액정 셀의 편측 또는 양측에 배치하여 액정 패널로 하여, 반사형이나 반투과형, 또는 투과·반사 양용형 등의 액정표시장치에 사용할 수 있다.
- <168> 액정표시장치를 형성하는 상기 액정 셀의 종류는 임의로 선택할 수 있고, 예를 들어, 박막 트랜지스터형으로 대표되는 액티브 매트릭스 구동형인 것, 트위스트 네마틱형이나 슈퍼 트위스트 네마틱형으로 대표되는 단순 매트릭스 구동형인 것 등, 각종 타입의 액정 셀을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 STN (Super Twisted Nematic) 셀, TN (Twisted Nematic) 셀, IPS (In-Plan Switching) 셀, VA (Vertical Nematic) 셀, OCB (Optically Aligned Birefringence) 셀, HAN (Hybrid Aligned Nematic) 셀, ASM (Axially Symmetric Aligned Microcell) 셀, 강유전·반강유전 셀 및 이들에 규칙적인 배향 분할을 행한 것, 랜덤한 배향 분할을 행한 것 등, 각종 셀에 적용할 수 있다. 이들 중에서도, 본 발명의 광학 필름이나 편광판은, 특히 VA (수직 배향; Vertical Aligned) 셀의 광학보상이 매우 우수하므로, VA 모드의 액정표시장치용 시각보상 필름으로서 매우 유용하다.
- <169> 또한, 상기 액정 셀은 통상, 대향하는 액정 셀 기관의 틈에 액정이 주입된 구조로서, 상기 액정 셀 기관으로는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 유리 기관이나 플라스틱 기관을 사용할 수 있다. 또한, 상기 플라스틱 기관의 재질로는 특별히 제한되지 않고, 종래 공지의 재료를 들 수 있다.
- <170> 또한, 액정 셀의 양면에 편광판이나 광학부재를 형성하는 경우, 이들은 동일한 종류의 것이어도 되고, 상이해도 된다. 또한, 액정표시장치의 형성에 있어서는, 예를 들어 프리즘 어레이 시트나 렌즈 어레이 시트, 광확산판이나 백라이트 등의 적당한 부품을 적당한 위치에 1 층 또는 2 층 이상 배치할 수 있다.
- <171> 또한, 본 발명의 액정표시장치는 액정 패널을 포함하고, 상기 액정 패널로서 본 발명의 액정 패널을 사용하는 것 이외에는 특별히 제한되지 않는다. 광원을 포함하는 경우, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 광의 에너지를 유효하게 사용할 수 있는 점에서, 예를 들어 편광을 출사하는 평면 광원인 것이 바람직하다.
- <172> 도 4의 단면도에, 본 발명의 액정 패널의 일례를 나타낸다. 도시한 바와 같이, 액정 패널 (40) 은 액정 셀 (21), 적층 복굴절 필름 (1), 편광자 (2) 및 투명 보호층 (3) 을 갖고 있고, 액정 셀 (21) 의 일방의 면에 적층 복굴절 필름 (1) 이 적층되어 있고, 적층 복굴절 필름 (1) 의 타방의 면에 편광자 (2) 및 투명 보호층 (3) 이 이 순서로 적층되어 있다. 상기 액정 셀은 2 장의 액정 셀 기관 사이에 액정이 유지된 구성으로 되어 있다 (도시하지 않음). 또한, 적층 복굴절 필름 (1) 은 전술한 바와 같이, 기재와 복굴절층의 적층체로서, 상기 복굴절층측이 액정 셀 (21) 에 면하고 있고, 기재측이 편광자 (2) 에 면하고 있다.
- <173> 본 발명의 액정표시장치는, 시인측에 예를 들어, 추가로 확산판, 안티글레어층, 반사방지막, 보호층이나 보호판을 배치하거나, 또는 액정 패널에 있어서의 액정 셀과 편광판 사이에 보상용 위상차판 등을 적절히 배치할 수도 있다.
- <174> 또한, 본 발명의 광학 필름은, 전술한 바와 같은 액정표시장치에는 한정되지 않고, 예를 들어 유기 일렉트로루미네선스 (EL) 디스플레이, PDP, FED 등의 자발광형 화상표시장치에도 사용할 수 있다. 자발광형 플랫폼 디스플레이에 사용하는 경우에는, 예를 들어 본 발명의 광학 필름에 있어서의 복굴절층의 면내 위상차값 $\Delta n d$ 을 $\lambda/4$ 로 함으로써 원편광을 얻을 수 있기 때문에, 반사방지 필터로서 이용할 수 있다.
- <175> 이하에, 본 발명의 광학 필름을 구비하는 EL 표시장치에 대하여 설명한다. 본 발명의 EL 표시장치는 본 발명의 광학 필름을 갖는 표시장치로서, 이 EL 장치는 유기 EL 및 무기 EL 어느 것이어도 된다.
- <176> 최근, EL 표시장치에 있어서도, 흑상태에 있어서의 전극으로부터의 반사방지를, 예를 들어 편광자나 편광판 등의 광학 필름을 $\lambda/4$ 판과 함께 사용하는 것이 제안되어 있다. 본 발명의 광학 필름은, 특히 EL 층으로부터 직선편광, 원편광 또는 타원편광 중 어느 한 편광이 발광되어 있는 경우, 또는 정면방향으로 자연광을 발광하고 있더라도, 경사방향의 출사광이 부분 편광되어 있는 경우 등에 매우 유용하다.
- <177> 우선 여기서, 일반적인 유기 EL 표시장치에 대하여 설명한다. 상기 유기 EL 표시장치는 일반적으로 투명 기관 상에 투명 전극, 유기 발광층 및 금속 전극이 이 순서로 적층된 발광체 (유기 EL 발광체) 를 갖고 있다. 상기 유기 발광층은 각종 유기 박막의 적층체로서, 예를 들어 트리페닐아민 유도체 등으로 이루어지는 정공 주입층과 안트라센 등의 형광성 유기 고체로 이루어지는 발광층과의 적층체나, 이러한 발광층과 페릴렌 유도체 등

으로 이루어지는 전자 주입층과의 적층체나, 또한 상기 정공 주입층과 발광층과 전자 주입층의 적층체 등, 각종 조합을 들 수 있다.

- <178> 그리고, 이러한 유기 EL 표시장치는 상기 양극과 음극에 전압을 인가함으로써, 상기 유기 발광층에 정공과 전자가 주입되어, 상기 정공과 전자가 재결합함으로써 생기는 에너지가 형광물질을 여기하고, 여기된 형광물질이 기저상태로 되돌아갈 때에 광을 방사한다는 원리로 발광한다. 상기 정공과 전자의 재결합이라는 메카니즘은 일반적인 다이오드와 동일하고, 전류와 발광강도는 인가전압에 대하여 정류성을 수반하는 강한 비선형성을 나타낸다.
- <179> 상기 유기 EL 표시장치에 있어서는, 상기 유기 발광층에서의 발광을 취출하기 위해, 적어도 일방의 전극이 투명한 필요가 있기 때문에, 통상 산화인듐주석 (ITO) 등의 투명 도전체로 형성된 투명 전극이 양극으로서 사용된다. 한편, 전자 주입을 쉽게 하고 발광 효율을 올리기 위해서는, 음극에 일함수가 작은 물질을 사용하는 것이 중요하고, 통상 Mg-Ag, Al-Li 등의 금속 전극이 사용된다.
- <180> 이러한 구성의 유기 EL 표시장치에 있어서, 상기 유기 발광층은, 예를 들어 두께 10nm 정도의 매우 얇은 막으로 형성되는 것이 바람직하다. 이것은, 상기 유기 발광층에 있어서도, 투명 전극과 마찬가지로 광을 거의 완전히 투과시키기 때문이다. 그 결과, 비발광시에 상기 투명 기관의 표면으로부터 입사하여, 상기 투명 전극과 유기 발광층을 투과하여 상기 금속 전극에서 반사한 광이 다시 상기 투명 기관의 표면층으로 나간다. 이 때문에, 외부로부터 시인하였을 때에, 유기 EL 표시장치의 표시면이 경면과 같이 보이는 것이다.
- <181> 본 발명의 유기 EL 표시장치는, 예를 들어 상기 유기 발광층의 표면층에 투명 전극을 구비하고, 상기 유기 발광층의 이면층에 금속 전극을 구비한 상기 유기 EL 발광체를 포함하는 유기 EL 표시장치에 있어서, 상기 투명 전극의 표면에본 발명의 광학 필름이 배치되는 것이 바람직하고, 추가로 $\lambda/4$ 판을 편광판과 EL 소자 사이에 배치하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 본 발명의 광학 필름을 배치함으로써, 외계의 반사를 억제하여, 시인성 향상이 가능하다는 효과를 나타내는 유기 EL 표시장치가 된다. 또한, 상기 투명 전극과 광학 필름 사이에, 추가로 위상차판이 배치되는 것이 바람직하다.
- <182> 상기 위상차판 및 광학 필름 (적층 편광판 등) 은, 예를 들어 외부로부터 입사하여 상기 금속 전극에서 반사해 온 광을 편광하는 작용을 갖기 때문에, 그 편광작용에 의해 상기 금속 전극의 경면을 외부로부터 시인시키지 않는다는 효과가 있다. 특히, 위상차판으로서 $1/4$ 파장판을 사용하고, 또한 상기 편광판과 상기 위상차판의 편광방향이 이루는 각을 $\pi/4$ 로 조정하면, 상기 금속 전극의 경면을 완전히 차폐할 수 있다. 즉, 이 유기 EL 표시장치에 입사하는 외부광은 상기 편광판에 의해 직선편광 성분만이 투과한다. 이 직선편광은 상기 위상차판에 의해 일반적으로 타원편광이 되지만, 특히 상기 위상차판이 $1/4$ 파장판이고, 게다가 상기 각이 $\pi/4$ 인 경우에는 원편광이 된다.
- <183> 이 원편광은, 예를 들어 투명 기관, 투명 전극, 유기박막을 투과하여, 금속 전극에서 반사하고, 다시 유기박막, 투명 전극, 투명 기관을 투과하여, 상기 위상차판에서 다시 직선편광이 된다. 그리고, 이 직선편광은 상기 편광판의 편광방향과 직교하고 있기 때문에, 상기 편광판을 투과할 수 없고, 그 결과 전술한 바와 같이, 금속 전극의 경면을 완전히 차폐할 수 있는 것이다.
- <184> 실시예
- <185> 이하, 실시예 및 비교예를 사용하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것이 아니다. 또한, 광학 필름의 특성은 이하의 방법으로 평가하였다.
- <186> (위상차값 $\Delta n d$)
- <187> 위상차계 (오우지계측기기사 제조, 상품명 KOBRA21ADH) 를 사용하여 측정하였다.
- <188> (굴절률 측정)
- <189> 오우지계측기기사 제조의 상품명 KOBRA21ADH 를 사용하여, 590nm 에 있어서의 굴절률을 측정하였다.
- <190> (막두께 측정)
- <191> 안리츠 제조 상품명 디지털 마이크로미터 K-351C 형을 사용하여 측정하였다.
- <192> (실시예 1)
- <193> 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판이무수물과, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페

닐로부터 합성된 하기 식으로 표시되는 중량평균분자량 (Mw) 110,000 의 폴리이미드를 아세트산에틸에 용해시켜, 20중량% 의 폴리이미드 용액을 조제하였다. 또한, 폴리이미드의 조제 등은 문헌 (F. Li et al. Polymer 40 (1999) 4571-4583) 의 방법을 참조하였다. 한편, 두께 80 μ m 의 트리아세틸셀룰로오스 (TAC) 필름을 고정단 황연신에 의해 175℃ 에서 1.3 배로 황연신하여, 두께 78 μ m 의 연신 TAC 필름을 제작하였다. 그리고, 이 연신 TAC 필름 상에 상기 폴리이미드 용액을 도공하고, 이것을 150℃ 에서 10 분간 열처리하였다.

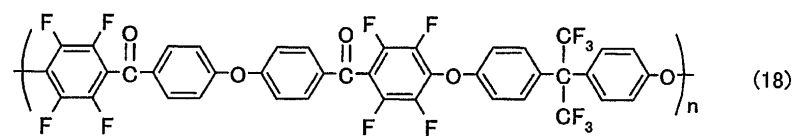
그 결과, 완전 투명하고 평활한 두께 78 μ m, $\Delta n(b)$ 약 0.0006 의 연신 TAC 필름 (기재 (b)) 위에 두께 6 μ m, $\Delta n(a)$ 약 0.045 의 폴리이미드 필름 (복굴절층 (a)) 이 적층된 광학 필름이 얻어졌다. 이 광학 필름은 $n_x > n_y > n_z$ 의 광학 특성을 갖는 복굴절층을 갖는 광학 필름이었다.



<194>

<195> (실시예 2)

<196> 하기 식 (18) 로 표시되는 중량평균분자량 (Mw) 110,000 의 폴리에테르케톤 (상품명 폴리아릴에테르케톤 A, 일본촉매사 제조) 을 메틸이소부틸케톤에 용해시켜, 20중량% 의 니스를 조제하였다. 이 니스를 실시예 1 과 동일한 연신 TAC 필름 상에 도공하고, 이것을 150℃ 에서 20 분간 건조시켰다. 그 결과, 완전 투명하고 평활한 두께 78 μ m, $\Delta n(b)$ 약 0.0006 의 연신 TAC 필름 (투명 필름 (b)) 위에 두께 4 μ m, $\Delta n(a)$ 약 0.038 의 폴리에테르케톤 필름 (복굴절층 (a)) 이 적층된 광학 필름이 얻어졌다. 이 광학 필름은 $n_x > n_y > n_z$ 의 광학 특성을 갖는 복굴절층을 갖는 광학 필름이었다.



<197>

<198> (실시예 3)

<199> 4,4'-비스(3,4-디카르복시페닐)-2,2-디페닐프로판이무수물과, 2,2'-디클로로-4,4'-디아미노비페닐로부터 합성된 폴리이미드 (Mw: 30,000) 를 시클로펜타논에 용해시켜, 20중량% 폴리이미드 용액을 조제하였다. 이 용액을 두께 80 μ m 의 미연신 TAC 필름 상에 도포하고, 130℃ 에서 5 분 건조시킨 후, 150℃ 에서 세로 1 축 연신에 의해 1.1 배로 연신을 행하였다. 그 결과, 완전 투명하고 평활한 두께 78 μ m, $\Delta n(b)$ 약 0.0006 의 TAC 필름 (투명 필름 (b)) 위에 두께 5 μ m, $\Delta n(a)$ 약 0.025 의 폴리이미드 필름 (복굴절층 (a)) 이 적층된 광학 필름이 얻어졌다. 이 광학 필름은 $n_x > n_y > n_z$ 의 광학 특성을 갖는 복굴절층을 갖는 광학 필름이었다.

<200> (실시예 4)

<201> 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판이무수물과, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐로부터 합성된 폴리이미드 (Mw: 100,000) 를 DMac (디메틸아세트아미드) 에 용해시켜, 20중량% 폴리이미드 용액을 조제하였다. 이 용액을 두께 80 μ m 의 미연신 TAC 필름 상에 도포하고, 150℃ 에서 5 분 건조시킨 후, 150℃ 에서 세로 1 축 연신에 의해 1.1 배로 연신을 행하였다. 그 결과, 완전 투명하고 평활한 두께 78 μ m, $\Delta n(b)$ 약 0.0006 의 TAC 필름 (투명 필름 (b)) 위에 두께 6 μ m, $\Delta n(a)$ 약 0.039 의 폴리이미드 필름 (복굴절층 (a)) 이 적층된 광학 필름이 얻어졌다. 이 광학 필름은 $n_x > n_y > n_z$ 의 광학 특성을 갖는 복굴절층을 갖는 광학 필름이었다.

<202> (실시예 5)

<203> 이소부텐 및 N-메테렌말레이미드로 이루어지는 교대 공중합체 (N-메테렌말레이미드 함량 50몰%) 75중량부와, 아크릴로니트릴의 함량이 28중량% 인 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체 25중량부를 염화메틸렌에 용해시켜, 고형분 농도 15중량% 의 폴리머 용액을 얻었다. 이 폴리머 용액을 유리판 상에 배치한 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 필름 상에 유연하고, 실온에서 60 분 방치하였다. 상기 PET 필름 상에 형성된 폴리머 필름을 떼어내고, 이것을 100℃ 에서 10 분, 140℃ 에서 10 분, 다시 160℃ 에서 30 분 건조시킴으로써 투명 필름 (b) 을 얻었다. 이 필름의 면내 위상차값 $\Delta n_d = (n_x - n_y) \cdot d$ 는 1nm, 두께방향의 위상차값 $R_{th} = (n_x - n_z) \cdot d$ 는 2nm

였다.

- <204> 이렇게 하여 얻은 투명 필름 (b) 상에 실시예 1 과 동일한 폴리이미드 용액을 도포하고, 100℃ 에서 5 분 건조시킨 후, 130℃ 에서 1.1 배 세로 1 축 연신을 하였다. 그 결과, 완전 투명하고 평활한 두께 40 μ m, $\Delta n(b)$ 약 0.001 의 혼합수지 필름 (투명 필름 (b)) 위에 두께 6 μ m, $\Delta n(a)$ 약 0.035 의 폴리이미드 필름 (복굴절층 (a)) 이 적층된 광학 필름이 얻어졌다. 이 광학 필름은 $n_x > n_y > n_z$ 의 광학 특성을 갖는 복굴절층을 갖는 광학 필름이었다.
- <205> (실시예 6)
- <206> 실시예 1 과 동일한 폴리이미드를 메틸이소부틸케톤에 용해시켜, 25중량% 의 폴리이미드 용액을 조제하였다. 이 용액을 실시예 5 와 동일한 투명 필름 (b) 상에 도공하고, 135℃ 에서 5 분간 건조시킨 후, 세로 1 축 연신에 의해 1.1 배로 연신을 행하였다. 그 결과, 완전 투명하고 평활한 두께 40 μ m, $\Delta n(b)$ 약 0.0006 의 투명 필름 (b) 위에 두께 10 μ m, $\Delta n(a)$ 약 0.027 의 폴리이미드 필름 (복굴절층 (a)) 이 적층된 광학 필름이 얻어졌다. 이 광학 필름은 $n_x > n_y > n_z$ 의 광학 특성을 갖는 복굴절층을 갖는 광학 필름이었다.
- <207> (비교예 1)
- <208> 두께 75 μ m 의 PET 필름을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 기재의 연신 및 복굴절층의 형성을 행하였다. 그 결과, 완전 투명하고 평활한 두께 75 μ m, $\Delta n(b)$ 약 0.0006 의 연신 PET 필름 (기재 (b)) 위에 두께 6 μ m, $\Delta n(a)$ 약 0.045 의 폴리이미드 필름 (복굴절층 (a)) 이 적층된 광학 필름이 얻어졌다. 이 광학 필름은 $n_x > n_y > n_z$ 의 광학 특성을 갖는 복굴절층을 갖는 광학 필름이었다.
- <209> 이렇게 하여 얻어진 실시예 1~6 및 비교예 1 의 광학 필름에 대하여, 각각의 복굴절층에 있어서의 면내 위상차 (Δn_d), 두께방향 위상차 (R_{th}) 및 하기 식으로 표시되는 N_z 를 측정하였다.
- <210> $\Delta n_d = (n_x - n_y) \times d$
- <211> $R_{th} = (n_x - n_z) \times d$
- <212> $N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$
- <213> 상기 각 광학 필름은 SEM (상품명 HF2000, 히타치제작소사 제조) 에 의해 그 단면을 관찰하여, 용제 침투층의 두께 $D(y)$ 를 측정하였다.
- <214> 또한, 상기 각 광학 필름에 있어서의 기재와 복굴절층의 밀착성은 밀착성을 평가하는 시험으로서 JIS K 5400 8.5.1 의 규정에 기초하여, 기판 눈금(目) 시험을 행하고, 상기 규정에 기초하여 평가하였다. 상기 규정에 의한 0 점~10 점 (2 점씩) 의 평가에 대하여, 10 점을 ○, 8 점 또는 6 점을 △, 6 점 미만을 × 로 하였다.
- <215> 이들의 결과를 하기 표 1 에 모두 나타낸다. 또한, 각 실시예 및 비교예에서 사용한 도공액의 점도도 함께 나타낸다.

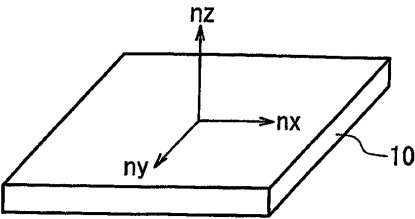
표 1

	MW	용액점도 (P.S)	Δb	Δa	Δnd (nm)	Rth (nm)	Nz (nm)	밀착성	D(a) (nm)	D(y) (nm)
실시예 1	110,000	4	0.0006	0.045	135	270	2.0	10점 ○	6	0.06
실시예 2	110,000	4	0.0006	0.038	100	150	1.5	10점 ○	4	0.04
실시예 3	30,000	7	0.0006	0.025	50	125	2.5	10점 ○	5	0.05
실시예 4	100,000	1	0.0006	0.039	100	235	2.4	10점 ○	6	0.60
실시예 5	110,000	8	0.001	0.035	80	210	2.6	10점 ○	6	2.4
실시예 6	110,000	4	0.0006	0.027	60	270	2.3	10점 ○	10	5.0
비교예 1	110,000	4	0.0006	0.045	30	270	2.0	0점 ×	6	0

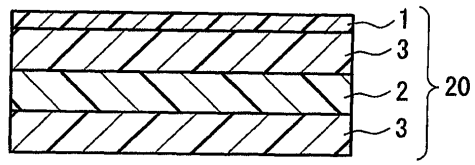
상기 표 1 에 나타내는 바와 같이, 각 실시예의 광학 필름은 모두 용제 침투층이 확인되고, 또한 기재와 복굴절층의 밀착성도 우수하였다. 이에 대하여, 비교예의 광학 필름은 용제 침투층이 확인되지 않고, 상기 양자의 밀착성도 열등하였다.

도면

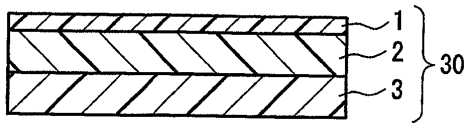
도면1



도면2



도면3



도면4

