



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0085109
(43) 공개일자 2015년07월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 5/30 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
G02B 1/11 (2015.01) *G02B 27/28* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G02B 5/3083 (2013.01)
C08J 5/18 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7017563(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2011년12월06일
 심사청구일자 空
- (62) 원출원 특허 10-2013-7017738
 원출원일자(국제) 2011년12월06일
 심사청구일자 2013년07월05일
- (85) 번역문제출일자 2015년06월30일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/078149
- (87) 국제공개번호 WO 2012/077663
 국제공개일자 2012년06월14일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2010-271860 2010년12월06일 일본(JP)
- (71) 출원인
닛토렌코 가부시키가이샤
 일본국 오사카후 이바라키시 시모호쓰미 1-1-2
- (72) 발명자
무라카미 나오
 일본 오사카 이바라키-시 시모호쓰미 1-1-2 낫토
 렌코 가부시키가이샤내
- (74) 대리인
시미즈 타카시
 일본 오사카 이바라키-시 시모호쓰미 1-1-2 낫토
 렌코 가부시키가이샤내

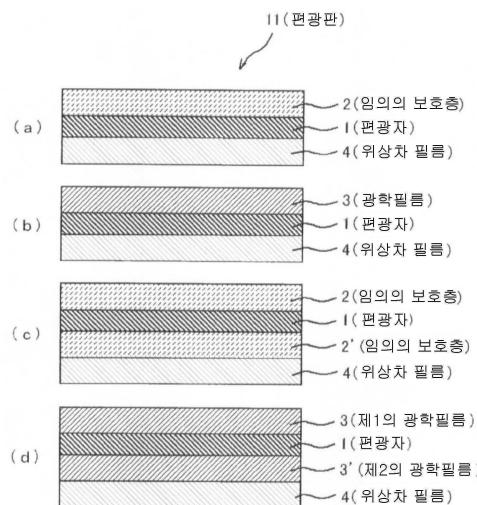
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 위상차 필름, 편광판, 및 표시패널장치

(57) 요 약

연신된 고분자 필름을 포함하는 위상차 필름이며, 아래 식 (1) 내지 (3) :

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1

$0.70 < Re_{[450]} / Re_{[550]} < 0.97 \dots \dots \dots (1)$

$1.5 \times 10^{-3} \Delta n < 6 \times 10^{-3} \dots \dots \dots (2)$

$1.13 < NZ < 1.50 \dots \dots \dots (3)$

(식중, $Re_{[450]}$ 및 $Re_{[550]}$ 은, 각각, 23°C 에 있어서의 파장 450nm 및 550nm 의 빛으로 측정한 위상차 필름의 면내의 위상차 값이며,

Δn 은 위상차 필름의 지상축방향, 진상축방향의 굴절률을, 각각 nx , ny 로 했을 때의 $nx - ny$ 인 면내 복굴절이며,

NZ 는 nz 를 위상차 필름의 두께 방향의 굴절률로 했을 때의, 두께 방향 복굴절인 $nx - nz$ 와 면내 복굴절인 $nx - ny$ 와의 비율이다.)을 만족시키는 위상차 필름.

(52) CPC특허분류

G02B 1/11 (2013.01)

G02B 27/286 (2013.01)

G02B 5/3025 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

연신된 고분자 필름을 포함하는 위상차 필름에 있어서,

아래 식(1) 내지 (3) :

$$0.70 < Re [450] / Re [550] < 0.97 \dots (1)$$

$$1.5 \times 10^{-3} < \Delta n < 6 \times 10^{-3} \dots (2)$$

$$1.13 < NZ < 1.50 \dots (3)$$

(식중, $Re [450]$ 및 $Re [550]$ 은, 각각, 23°C 에 있어서의 파장 450nm 및 550nm 의 빛으로 측정한 위상차 필름의 면내의 위상차 값이며,

Δn 은 위상차 필름의 지상축방향, 진상축방향의 굴절률을, 각각 nx , ny 로 했을 때의 $nx - ny$ 인 면내 복굴절이며,

NZ 는 nz 를 위상차 필름의 두께 방향의 굴절률로 했을 때의, 두께 방향 복굴절인 $nx - nz$ 와 면내 복굴절인 $nx - ny$ 와의 비율이다.)을 만족시키는 위상차 필름.

청구항 2

제 1항에 있어서,

23°C 에 있어서의 파장 550nm 의 빛으로 측정한 위상차 필름의 광탄성계수의 절대치(m^2/N)가, 50×10^{-12} 이하가 되는 위상차 필름.

청구항 3

제 1항에 있어서,

23°C 에 있어서의 파장 550nm 의 빛으로 측정한 위상차 필름의 광탄성계수의 절대치(m^2/N)가, $10 \times 10^{-12} \sim 45 \times 10^{-12}$ 가 되는 위상차 필름.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고분자 필름은,

지방족성 폴리머이며, 그리고 연신 배향성을 가지는 메인 체인과, $260\text{~}380\text{nm}$ 에서 흡수단을 가지는 유닛을 사이드 체인에 가지며,

그리고, 메인 체인이 연신하는 방향에 대해서 상기 사이드 체인의 면이 교차 하고 있는 고분자양체를 주성분으로 하는 고분자 필름이 되는 위상차 필름.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 기재된 위상차 필름과 편광자를 구비하는 편광판.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 편광판은, 원편광판이 되는 편광판.

청구항 7

제 5항 또는 제 6항에 기재된 편광판을 구비하는 표시패널장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 연신된 고분자 필름을 포함하는 위상차 필름에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 디스플레이의 보급이 진행됨에 따라, 그것들에 이용되는 광학 필름에도, 여러가지 요구 기능이 증가하고 있다. 그 때문에, 신규 재료나 신규 프로세스에서의 필름 개발이 요구되고 있다.

[0003] 필름의 성능과는 별도로, 디스플레이의 대형화·박형화나 생산량의 증대에 대응하기 위해서, 광폭이면서 박형의 필름을 대량으로 생산할 필요가 있다. 이와 같은 박층의 필름을 생산하려면, 주행성의 면이나 가공성, 제품 신뢰성의 면에서, 필름의 강도는 중요한 설계 파라미터(parameter)가 되고 있다.

[0004] 주행성의 면에서는, 대량생산을 위해서, 길이가 긴 필름을 연속 생산하기 위해, 여러가지 롤에 접촉하면서 롤 반송하는 것이 통례이다. 그 때, 필름에 접하고 주름잡힘(crinkling)이 생겼을 때에, 폭방향으로 힘이 가해지므로, 긴 방향으로 필름이 찢어진다고 하는 문제가 있다. 또한, 필름이 롤에 따라 반송될 때, 그 곡률이 크면 필름이 폭방향으로 찢어진다. 개다가, 필름 단면의 슬릿 가공후에, 또는 단면에 충격이 가해진 경우에는 동일하게 필름이 폭방향으로 찢어져 버린다. 이와 같은, 안정적으로 필름을 주행시키기 위해서는, 긴 방향 및 폭방향 모두, 충분한 필름 강도가 필요하다.

[0005] 필름의 가공성의 면에서는, 필름 강도가 약하면 필름을 매 모양으로 절단할 때의 힘이나, 필름 끼리 또는 필름을 패널에 침합하는 때의 힘, 또한 필름을 패널로부터 리워크(rework) 할 때의 힘 등으로 필름에 균열 등의 파단이 생겨 버린다고 하는 문제가 있다.

[0006] 제품 신뢰성의 면에서는, 고온·고습 환경이나 온도·습도 변화의 격렬한 조건하에서는, 편광자 또는 다른 적층 필름의 수축이나 팽창에 추종하지 않고, 크랙이 생겨 화면 표시가 불균일하게 되는 일이 있다.

[0007] 이 때문에, 광폭이면서 박형의 필름을 대량으로 생산하기 위해서, 주행성, 가공성, 제품 신뢰성의 면에서의 필름의 부스러짐(brittleness)을 개선할 필요가 있다.

[0008] 특히 유기 EL디스플레이에 관해서 말하면, 유기 EL디스플레이에는, 반사 방지용으로 $\lambda / 4$ 위상차판을 가지는 원편광판이 이용된다. 또한 반사색을 중화시키기(neutralize) 위해서, 역파장 분산형의 위상차판이 필요하다. 유기 EL디스플레이의 특징에도 있는 고화질·박형화를 만족시키고, 장래 보급가능성이 있는 대형화에 대응할 수 있도록, 역파장 분산형의 박형의 $\lambda / 4$ 위상차판이 광폭으로 필요하게 된다. 역분산성을 나타내기 위해서, 예를 들면 공중합체의 경우 메인 체인(main chain)과 사이드 체인(side chain)의 양을 조정하고, 사이드 체인의 양을 늘리면, 필름은 부스러지기 쉽다. 그 때문에, 연신성도 나쁘고, 박형화나 대형화를 위한 설계를 하는 것이 곤란하다.

[0009] 광학 필름의 하나로서 위상차 필름이 있다. 위상차 필름의 하나로서, 예를 들면, 특히 문헌 1, 2에 나타나는 바와 같이, 위상차 값이 장파장의 빛으로 측정한 것만큼 큰 특성(역파장 분산 특성이라고도 한다)을 가지는 것이 개발되고 있지만, 이러한 문헌에서는 상기와 같은 필름의 부스러짐의 개선에 대한 검토는 되어있지 않고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 특허 제 3984277호

(특허문헌 0002) 국제 공개 제 2010/64721호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 이와 같은 문제를 해결하기 위해서 개발된 것이며, 그 목적은, 주행성, 가공성, 제품 신뢰성이 뛰어난 위상차 필름을 제공하는 것이다. 본 발명은, 위상차 필름을 구성하는 연신된 고분자 필름의 내질 강도(folding endurance) 등의 강도를, 위상차 필름의 광학 특성을 나타내는 값을 이용하여 평가할 수 있다는 지식에 근거하고 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자 등은, 상기 과제를 해결하기 위하여 면밀히 검토한 결과, 이하에 나타내는 위상차 필름에 의해 상기 목적을 달성할 수 있다는 것을 찾아내었고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0013] 본 발명의 위상차 필름은, 연신된 고분자 필름을 포함하는 위상차 필름이며, 아래와 같이 식(1) 내지 (3) :

$$[0014] 0.70 < Re [450] / Re [550] < 0.97 \dots (1)$$

$$[0015] 1.5 \times 10^{-3} < \Delta n < 6 \times 10^{-3} \dots (2)$$

$$[0016] 1.13 < NZ < 1.50 \dots (3)$$

[0017] (식중, $Re [450]$ 및 $Re [550]$ 은, 각각, 23°C 에 있어서의 파장 450nm 및 550nm 의 빛으로 측정한 위상차 필름의 면내의 위상차 값이며, Δn 은 위상차 필름의 지상축방향, 진상축방향의 굴절률을, 각각 nx , ny 로 했을 때의 $nx - ny$ 인 면내 복굴절이며, NZ 는 nz 를 위상차 필름의 두께 방향의 굴절률로 했을 때의, 두께 방향 복굴절인 $nx - nz$ 와 면내 복굴절인 $nx - ny$ 와의 비율이다)을 만족한다.

[0018] 바람직한 실시 형태에 있어서는, 23°C 에 있어서의 파장 550nm 의 빛으로 측정한 위상차 필름의 광탄성계수의 절대치(m^2/N)가, 50×10^{-12} 이하이다.

[0019] 바람직한 실시 형태에 있어서는, 23°C 에 있어서의 파장 550nm 의 빛으로 측정한 위상차 필름의 광탄성계수의 절대치(m^2/N)가, $10 \times 10^{-12} \sim 45 \times 10^{-12}$ 이다.

[0020] 바람직한 실시 형태에 있어서는, 예를 들면 공중합체로 이루어지는 상기 고분자 필름이, 지방족성 폴리머이며, 한편 연신 배향성을 가지는 메인 체인과 $260\sim380\text{nm}$ 로 흡수단을 가지는 유닛을 사이드 체인에 가지며, 한편, 메인 체인이 연신하는 방향에 대해서 상기 사이드 체인의 면이 교차하는 고분자양체(weight complex)를 주성분으로 하는 고분자 필름이다.

[0021] 본 발명의 다른 양태에 의하면, 편광판이 제공된다. 이 편광판은, 상기 위상차 필름과 편광자를 적어도 가진다.

[0022] 바람직한 실시 형태에 있어서는, 상기 편광판은, 원편광판이다.

[0023] 본 발명의 다른 양태에 의하면, 표시 패널 장치가 제공된다. 이 표시 패널 장치는, 상기 편광판을 적어도 가진다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 위상차 필름은,

$$[0025] \text{식 } 0.7 < Re [450] / Re [550] < 0.97 \dots (1)$$

$$[0026] 1.5 \times 10^{-3} < \Delta n < 6 \times 10^{-3} \dots (2)$$

$$[0027] 1.13 < NZ < 1.50 \dots (3)$$

[0028] (식중, $Re [450]$ 및 $Re [550]$ 은, 각각, 23°C 에 있어서의 파장 450nm 및 550nm 의 빛으로 측정한 위상차 필름의 면내의 위상차 값이며, Δn 은 위상차 필름의 지상축방향, 진상축방향의 굴절률을, 각각 nx , ny 로 했을 때의 $nx - ny$ 인 면내 복굴절이며, NZ 는 nz 를 위상차 필름의 두께 방향의 굴절률로 했을 때의, 두께 방향 복굴절인 $nx - nz$ 와 면내 복굴절인 $nx - ny$ 와의 비율이다)을 만족하는 것에 의해, 역파장 분산 특성을 나타내면서, 주행성, 가

공성, 제품 신뢰성이 우수하다. 이와 같은 특성을 가지는 위상차 필름은, 위상차 필름의 생산 효율이나 표시 패널 장치의 표시 특성의 개선에, 지극히 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은, 본 발명의 바람직한 실시 형태에 있어서, 위상차 필름을 이용한 편광판의 개략 단면도이다.

도 2는, 본 발명에 이용되는 편광자의 대표적인 제조 공정의 개념을 나타내는 모식도이다.

도 3은, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에서 얻어지는 위상차 필름을 이용한 편광판을 갖춘 표시 패널 장치의 반사 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 4는, 실시예 1 및 비교예 4에서 얻어지는 위상차 필름을 이용한 편광판을 갖춘 표시 패널 장치의 가열 시험 결과를 나타내는 사진과 색도도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] <1. 위상차 필름>

[0031] 본 발명의 위상차 필름은, 고분자 필름을 연신시켜 얻어지는 것이다. 본 명세서에 있어서, 위상차 필름은, 면내 및/또는 두께 방향으로 복굴절을 가지는 것을 말한다.

[0032] 본 명세서에 있어서, Re [550] 이란, 23°C 에 있어서의 파장 550nm 의 빛으로 측정한 면내의 위상차 값을 말한다.

Re [550] 은, 파장 550nm 에 있어서의 위상차 필름의 지상축방향, 진상축방향의 굴절률을, 각각 nx , ny 로 하고, $d(\text{nm})$ 를 위상차 필름의 두께로 했을 때, 식 : Re [550] $= (nx - ny) \times d$ 에 의해 구하는 일이 가능하다. 한편 지상축과는 면내의 굴절률의 최대가 되는 방향을 말한다.

[0033] 본 발명의 $nx - ny$ 인 면내 복굴절 Δn 은, 바람직하게는 $1.5 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-3}$ 이며, 보다 바람직하게는 $1.5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ 이며, 한층 더 바람직하게는 $2.0 \times 10^{-3} \sim 4.5 \times 10^{-3}$ 이다. 예를 들면, 상기 위상차 필름이 $\lambda / 4$ 판으로서 이용되는 경우에는, 상기 Δn 은, 바람직하게는 3.5×10^{-3} 이다. 상기 위상차 필름의 제조에 있어서의 연신 공정에, 고정단 연신, 예를 들면 가로 연신 공정이나 기울기 연신 공정을 포함하게 하고, 그 연신 배율, 연신 온도 및 연신 속도 등을 조정하는 것으로써 Δn 을 상기의 범위로 하는 것에 의해, 종래에 비해 광폭의 위상차 필름의 제조가 가능해지므로, 대형 디스플레이에 대응이 가능해지며, 재료의 유효 활용에 의한 저비용 설계도 가능해진다. 경우에 따라서는, 연신으로 보다 Δn 을 조정하기 쉽게 하기 위해서, 제막조건, 예를 들면 온도, 속도, 두께 등을, 적당히 변경하는 일도 있다. Δn 이 이 범위가 아닌 경우에는, 위상차 발현성이 놓여져, 광폭 연신을 할 수 없게 된다. 또한 Δn 이 이 범위에 있는 경우에는, 적당한 위상차로 조정하는 것이 용이해져, 표시장치에 부합하는 위상차 설계를 하여, 정면 특성이나 시야각 특성이 뛰어난 표시장치를 제공할 수가 있다.

또한, Δn 이 이 범위의 경우에는, 위상차 필름의 두께를 매우 얇게 설계하는 것이 용이하게 되어, 박형의 표시장치에 조립하는 일도 용이해진다. 반대로 Δn 이 이 범위보다 작은 경우에는, 필름의 두께를 과도하게 크게 할 필요가 생긴다.

[0034] 상기 위상차 필름은, 바람직하게는 23°C 에 있어서, 파장 550nm 의 빛으로 측정한 면내의 위상차 값(Re [550])이, 파장 450nm 의 빛으로 측정한 면내의 위상차 값(Re [450])보다 크다. 이와 같은 파장 분산 특성을 가지는 위상차 필름은, 상기 비율이 이 범위에 있으면, 장파장일수록 위상차가 발현하며, 가시 영역의 각 파장에 있어서 이상적인 위상차 특성을 얻을 수 있다. 예를 들면, 유기 EL디스플레이에 이용했을 경우, $1/4 \lambda$ 판으로서 이와 같은 파장의 존성을 가지는 위상차 필름을 제작하고, 편광판과 침합에 의해, 원편광판 등을 제작할 수가 있으며, 색상의 파장의 존성이 적은, 뉴트럴한(neutral) 편광판 및 표시장치의 실현이 가능하다. 또한, 상기 비율이 이 범위를 벗어난 경우에는, 반사 색상의 파장의 존성이 커져, 편광판이나 표시장치에 착색의 문제가 생긴다. 또한, 액정표시장치에 이용했을 경우에는, 보는 각도에 의해 광누수가 생기는 현상이나, 표시 화상이 푸른 빛을 띠는 현상(bluish 현상이라고도 한다)을 개선할 수가 있다.

[0035] 상기 위상차 필름의 Re [550] 과 Re [450] 의 비(Re [450] / Re [550])는, 바람직하게는 1보다 작은 것이며, 한층 바람직하게는 $0.50 \sim 0.99$ 이며, 특히 바람직하게는 $0.70 \sim 0.97$ 이며, 가장 바람직하게는 $0.75 \sim 0.95$ 이다. Re [450] / Re [550] 을 상기의 범위로 설정하여, 예를 들면, 상기 위상차 필름을 표시 패널 장치에 이용했을 경우에, 보다 한층 뛰어난 표시 특성을 얻을 수 있다.

[0036] 상기 위상차 필름은, 바람직하게는 23°C 에 있어서, 파장 550nm 의 빛으로 측정한 면내의 위상차

값($Re [550]$)이, 파장 650nm의 빛으로 측정한 면내의 위상차 값($Re [650]$)보다 작다. 이와 같은 파장 분산 특성을 가지는 위상차 필름은, 적색의 영역에서 위상차 값이 일정하게 되며, 예를 들면, 액정표시장치에 이용했을 경우에, 보는 각도에 의해 광누수가 생기는 현상이나, 표시 화상이 붉은 빛을 띠는 현상(redish 현상이라고도 한다)을 개선할 수가 있다.

[0037] 상기 위상차 필름의 $Re [550]$ 과 $Re [650]$ 의 비($Re [650] / Re [550]$)는, 바람직하게는 1보다 크게 되는 것이며, 한층 더 바람직하게는 1.01~1.20이며, 특히 바람직하게는 1.02~1.15이다. $Re [650] / Re [550]$ 을 상기의 범위로 설정하여, 예를 들면, 상기 위상차 필름을 유기 EL디스플레이에 이용했을 경우에, 보다 한층 뛰어난 표시 특성을 얻을 수 있다.

[0038] 본 명세서에 있어서, Rth 는, 두께 방향의 위상차 값을 말한다. 위상차 필름의 지상축방향, 두께 방향의 굴절률을, 각각 nx , nz 로 하고, $d(nm)$ 를 위상차 필름의 두께로 했을 때에, 식 : $Rth = (nx - nz) \times d$ 에 의해 구하는 것이 가능하다. 한편, 지상축과는 면내의 굴절률의 최대가 되는 방향을 말한다.

[0039] 상기 Rth 는, 목적에 따라, 적당하게, 적절한 값이 선택될 수 있다. 상기 Rth 는, 10nm이상이며, 바람직하게는 50nm~500nm이다. 예를 들면, 상기 위상차 필름이 $\lambda / 2$ 판으로서 이용되는 경우에, 상기 Rth 는, 바람직하게는 200nm~400nm이며, 한층 더 바람직하게는 250nm~290nm이다. 혹은, 상기 위상차 필름이 $\lambda / 4$ 판으로서 이용되는 경우에는, 상기 Rth 는, 바람직하게는 100nm~200nm이며, 한층 더 바람직하게는 130nm~150nm이다.

[0040] $Re [450]$, $Re [550]$, $Re [650]$ 은, Axometrics 사제 제품명 「AxoScan」을 이용하여 측정할 수가 있다.

[0041] 본 명세서에 있어서, NZ 는, 두께 방향 복굴절인 $nx - nz$ 와 면내 복굴절인 $nx - ny$ 와의 비를 말한다(Nz 계수라고도 한다).

[0042] 본 발명의 위상차 필름의 NZ 는, 1.13~1.50이다. 바람직하게는, 1.14~1.40이다. 상기 위상차 필름의 제조에 있어서의 연신 공정에, 고정단 연신, 예를 들면 가로 연신 공정이나 기울기 연신 공정을 포함하게 하고, 그 연신 배율, 연신 온도 및 연신 속도 등을 조정하여 NZ 를 상기의 범위로 하는 것에 의해, 위상차 필름의 내절 강도(가요성)를 현저하게 향상시킬 수가 있다. 경우에 따라서는, 연신에 의해 Δn 을 조정하기 쉽게 하기 위해서, 제막조건, 예를 들면 온도, 속도, 두께 등을, 적당히 변경하는 일도 있다.

[0043] 예를 들면, 통상적으로 세로 연신을 실시하는 경우에는, 필름의 긴 방향의 연신에 대해, 폭방향이 고정되어있지 않기 때문에, 폭수축이 일어난다. 그 때문에, 보다 1축방향으로 분자가 배향한 상태가 되므로, 굴절률의 관계로서는, 예를 들면, $nx > ny = nz$ 가 된다. 이 경우에는, 연신 방향인 필름의 긴 방향의 내절 강도는 강해지지만, 폭방향의 내절 강도는 매우 약해진다. 이것을 해결하기 위해서, 연신 방향에 대해서 교차하는 각도 방향으로, 폭을 규제하는 힘을 발생한 상태(예를 들면, 가로 일축연신의 경우, 연신 방향인 필름의 폭방향에 대해서 각각 방향인 필름의 긴 방향의 길이를 일정하게 하는 힘이 발생하고 있다)에서, 연신을 실행하여, 연신 방향뿐만 아니라, 연신 방향과 교차하는 각도 방향에서도 분자를 배향시킬 수가 있으므로, 굴절률의 관계로서는, $nx > ny > nz$ 로 할 수가 있다. 이에 의해, 연신 방향의 내절 강도와 폭방향의 내절 강도를, 높은 레벨로 양립하는 것이 가능하다.

[0044] 상기 위상차 필름의 투과율은, 바람직하게는 80%이상이며, 한층 더 바람직하게는 85%이상이며, 특히 바람직하게는 90%이상이다.

[0045] 상기 위상차 필름의 23°C에 있어서의 광탄성계수의 절대치 ; $C(m^2/N)$ 는, 50×10^{-12} 이하이다. 편광자의 수축 응력이나, 표시 패널의 열이나, 주위의 환경(내습·내열)에 의해, 위상차 필름에 힘이 가해지며, 그것에 의해 발생하는 위상차 값의 변화를 막을 수가 있으므로, 그 결과, 양호한 표시 균일성을 가지는 표시 패널 장치를 얻을 수 있다. 바람직하게는, 상기 위상차 필름의 C 는 $10 \times 10^{-12} \sim 45 \times 10^{-12}$ 이며, 특히 바람직하게는 $3 \times 10^{-12} \sim 40 \times 10^{-12}$ 이하이다. C 를 상기의 범위로 설정하여, 상기 위상차 필름에 힘이 가해질 때에 발생하는 위상차 값의 변화나 열특성을 저감할 수가 있다. 또한, 광탄성계수와 Δn 은 트레이드 오프의 관계가 되기 쉽고, 이 광탄성계수 범위에 있다면, 위상차 발현성을 저감시키는 일 없이, 표시 품위를 유지하는 것이 가능해진다.

[0046] <2. 위상차 필름의 제조 방법>

[0047] 한 개의 실시 형태에 있어서, 본 발명의 위상차 필름은, 고분자 필름을 연신하는 것에 의해, 배향시켜 제작된다.

[0048] 상기 고분자 필름을 연신하는 방법으로서는, 목적에 따라, 임의의 적절한 연신 방법이 채용될 수 있다. 본

발명에 적절한 상기 연신 방법으로서는, 예를 들면, 가로 일축연신 방법, 종횡 동시 2축연신 방법, 종횡 축차 2축연신 방법 등을 들 수 있다. 연신하는 수단으로서는, 텐타 연신기, 2축연신기 등의, 임의의 적절한 연신기가 이용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 연신기는, 온도 제어 수단을 갖춘다. 가열하여 연신을 실시하는 경우는, 연신기의 내부 온도는 연속적으로 변화시켜도 괜찮고, 연속적으로 변화시켜도 괜찮다. 공정은 1회라도 2회 이상으로 분할하여도 좋다. 연신 방향은 필름폭방향(TD방향)이나 경사 방향으로 연신하는 것이 좋다.

[0049] 상기 고분자 필름을 연신하는 온도(연신 온도)는, 목적에 따라, 적당하게, 적절한 값이 선택될 수 있다. 바람직하게는, 연신은, 고분자 필름의 유리 전이 온도(T_g)에 대해, $T_g-20^{\circ}\text{C} \sim T_g+30^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 행한다. 이와 같은 조건을 선택하는 것에 의해, 위상차 값이 균일하게 되기 쉽고, 한편, 필름이 결정화(백탁)하기 어려워진다. 구체적으로는, 상기 연신 온도는 $90^{\circ}\text{C} \sim 210^{\circ}\text{C}$ 이며, 한층 더 바람직하게는 $100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 이며, 특히 바람직하게는 $100^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 이다. 한편, 유리 전이 온도는, JIS K 7121(1987)에 준한 DSC법에 의해 구하는 일이 가능하다.

[0050] 상기 연신 온도를 제어하는 수단으로서는, 임의의 적절한 수단이 채용될 수 있다. 상기 온도 제어 수단으로서는, 예를 들면, 열풍 또는 찬 바람이 순환하는 공기 순환식 항온 오븐, 마이크로파 또는 원적외선을 이용한 히터, 온도 조절용으로 가열된 롤, 히트 파이프 롤, 금속 벨트 등을 들 수 있다.

[0051] 상기 고분자 필름을 연신하는 배율(연신 배율)은, 목적에 따라, 적당히, 선택될 수 있다. 상기 연신 배율은, 바람직하게는 1을 초과하고 6배 이하이며, 한층 더 바람직하게는 1.5배를 초과하고 4배 이하이며, 특히 바람직하게는 2.0배를 초과하고 3배 이하이다. 또한, 연신시의 전송 속도는, 특히 제한은 없지만, 기계 정밀도, 안정성 등으로부터 바람직하게는 $0.5\text{m}/\text{분} \sim 30\text{m}/\text{분}$ 이며, 보다 바람직하게는 $1\text{m}/\text{분} \sim 20\text{m}/\text{분}$ 이다. 상기의 연신 조건이면, 목적으로 하는 광학 특성을 얻을 수 있고, 광학 균일성이 뛰어난 위상차 필름을 얻을 수 있다.

<3. 위상차 필름의 용도>

[0053] 본 발명의 위상차 필름은, 임의의 적절한 용도에 이용된다. 대표적인 용도로서는, 액정표시장치의 $\lambda/4$ 판, $\lambda/2$ 판, 광학 보상 필름 등을 들 수 있다. 그 밖에, 액정표시장치, 유기 EL디스플레이, 및 플라스마 디스플레이 등의 플랫 패널 디스플레이용 반사 방지 필름을 들 수 있다.

<4. 위상차 필름에 이용되는 고분자 필름>

[0055] 본 발명의 위상차 필름으로서는, 열가소성 수지를 주성분으로 하는 고분자 필름의 연신 필름이 이용된다. 바람직하게는, 예를 들면 공중합체로 이루어지는 지방족성 폴리머이고, 게다가 연신 배향성을 가지는 메인 체인과 $260\text{nm} \sim 380\text{nm}$ 에서 흡수단을 가지는 유닛을 사이드 체인에 가지며, 한편, 메인 체인에 대해서 사이드 체인의 면이 교차하는 고분자양체를 주성분으로 하는 고분자 필름의 연신 필름이 이용된다. 보다 바람직하게는, 셀룰로오스계 수지나, 폴리에스텔계, 폴리비닐 알코올계, 폴리비닐 아세탈계, 폴리카보네이트(polycarbonate)계, 폴리아미드계, 폴리이미드계, 폴리에텔술폰계, 폴리 에테르계, 폴리슬론계, 폴리스티렌계, 폴리오보르넨계, 폴리오레핀(polyolefin)계, 아크릴계, 우레탄계, 아크릴 우레탄계, 아세테이트계 등의 투명 수지등의 수지이며, 메인 체인 방향에서 긴 강직한 환구조나 결정성 구조를 만드는 세그먼트(segment)가 도입되고 있어 흡수단 파장이 $260\text{nm} \sim 380\text{nm}$ 인 방향족기를 사이드 체인에 가지는 고분자양체를 주성분으로 하는 고분자 필름의 연신 필름이 이용된다. 이 고분자양체에 있어서, 상기 세그먼트(segment)나 방향족기는 공중합되거나 혼합 상태로 되어도 괜찮다.

[0056] 고분자 필름에 청구항 1의 식(1)에 나타나는 바와 같은 역파장 분산 특성을 갖도록 하기 위해서는, 사이드 체인으로서 파장 분산을 급격하게 발생시키는 유닛을 갖도록 하면 좋다. 그러한 목적을 위해, 사이드 체인으로서 방향족기를 적어도 1개 이상 갖도록 하면 좋다. 흡수단 파장이, 380nm 보다 커지면, 가시 영역에 들어가고, 착색 등의 불편이 생긴다. 또한, 260nm 보다 단파장측이면, 사이드 체인의 분산이 플랫 분산에 가까워지기 때문에, 고분자양체의 파장 분산성이 느슨해진다. 따라서, 사이드 체인이, 흡수단 파장이 $260\text{nm} \sim 380\text{nm}$ 인 방향족기를 가지면, 착색 등의 불편이 생기는 일없이, 사이드 체인의 복굴절의 파장 의존성이 강해지므로, 고분자양체 전체적으로, 효율이 좋고 역파장 분산 특성을 나타내게 되는 것이라고 생각된다.

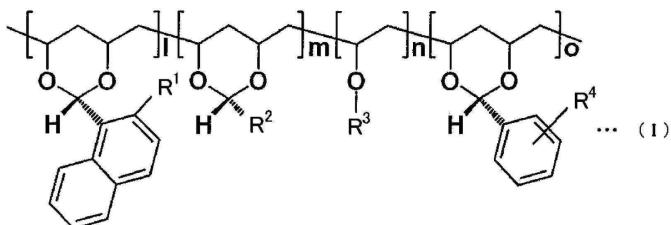
[0057] 또한, 일반적으로 광탄성계수는 재료 구조의 방향족성에 기인하므로, 지환식의 COP계(시클로 올레핀계)에서는 낮고, 방향족의 PC(폴리카보네이트(polycarbonate)) 계에서는 높아지고 있다. 따라서, 광탄성계수를 내리려면 폴리머의 지방족성을 높게 하면 좋지만, 트레이드 오프로서 배향성이 저하한다. 그 때문에, 청구항 1의 식(2)에 나타나는 바와 같은 배향성의 높이를 실현하기 위해서, 지방족폴리머에 있어서도 배향성의 높은 구조, 구체적으로는 메인 체인 방향으로 긴 강직한 환구조나 결정성 구조를 만드는 세그먼트(segment)를 도입하는 것

이 고려된다. 한편, 보다 장파장 측에 흡수 파장이 있는 사이드 체인 성분을 가지는 편이, 고분자양체의 배향성은 커진다.

[0058] 한편, 본 명세서에 있어서, 「연신 필름」이란, 적당한 온도에서 미연신의 필름에 장력을 가하고, 또는 미리 연신된 필름에 추가로 장력을 가해, 특정의 방향으로 분자의 배향을 높인 플라스틱 필름을 말한다.

[0059] 한 개의 실시형태에 있어서, 본 발명의 위상차 필름은, 아래와 같이 일반식 (I)로 표시되고 반복 단위를 적어도 가지는 집합체를 함유한다.

[0060] 일반식 (I)



[0061]

[0062] 상기 중합체는, 예를 들면, 적어도 2종류의 알데히드 화합물 및/또는 케톤 화합물과 폴리비닐 알코올계 수지를 축합 반응시켜 얻을 수 있다. 상기 일반식(I)에 나타내는 집합체에 있어서, 1, m, n, o의 각 기본 단위의 배열 순서는, 특히 제한은 없고, 교호, 랜덤 또는 블록의 어느 쪽이라도 괜찮다.

[0063] 상기 일반식(I) 중, R¹, A 및 B는, 각각 독립하여, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1~4의 직쇄(straight chain) 혹은 분자의 알킬기, 탄소수 1~4의 직쇄 혹은 분자의 할로겐화 알킬기, 탄소수 1~4의 직쇄 혹은 분자의 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 아실록시기, 아미노기, 아지도기, 니트로기, 시아노기 또는 수산기를 나타낸다(단, R1은 수소 원자는 아니다). 상기 R¹은, 나프틸환의 2 위치를 치환한 치환기이며, 상기 A는, 나후틸환의 3위 또는 4위에 치환한 치환기이다. 상기 B는, 나후틸환의 5위에서 8위로 치환한 치환기이다. 바람직하게는, 상기 R¹은 메톡시기이다. 또한, 바람직하게는 상기 A 및 B는, 수소 원자이다.

[0064] 상기 R¹은, 해당 치환기가 결합하고 있는 나프틸환의 입체 배좌(steric conformation)를 제어하기 위해서 이용된다. 보다 구체적으로는, 해당 치환기는, 입체 장해(steric hindrance)에 의해, 상기 일반식 (I)중, 2개의 산소 원자의 사이에 배좌하기(coordinated) 쉬워진다고 추정된다. 그리고, 상기의 나프틸환의 평면 구조는, 상기 2개의 산소 원자를 연결하는 가상선에 실질적으로 직교하도록 배향된다. 이와 같은 집합체를 이용하는 것에 의해, 투명성, 및 가공성이 뛰어나는 위상차 필름을 얻을 수 있다.

[0065] 상기 일반식 (I)중, 기본 단위 ;1은, 예를 들면, 폴리비닐 알코올계 수지와 1-나후트아르데히드류(naphthaldehydes) 또는 1-나후톤류(naphthones)와의 축합 반응(condensation reaction)에 의해 얻을 수 있다. 상기 1-나후트아르데히드류는, 적당하게, 적절한 것이 채용될 수 있다. 상기 1-나후트아르데히드류로는, 예를 들면, 2-메톡시-1-나후트아르데히드, 2-에톡시-1-나후트아르데히드, 2-프로포키시 1-나후트아르데히드, 2-메틸-1-나후트아르데히드, 2-히드록시-1-나후트아르데히드 등을 들 수 있다. 상기 1-나후톤류는, 적당, 적절한 것이 채용될 수 있다. 기 1-나후톤류로서는, 예를 들면, 2-히드록시-1-아세트나후톤, 8'-히드록시-1'-벤조나후톤 등을 들 수 있다. 이중에서 바람직하게는, 2-메톡시-1-나후트아르데히드이다(이 경우, 상기 일반식(I) 중, R¹은 메톡시기이며, A 및 B는 수소 원자이다).

[0066] 상기 1-나후트아르데히드류는, 임의의 적절한 합성법에 의해 얻을 수 있다. 상기 1-나후트아르데히드류의 합성법으로서는, 예를 들면, 특개평 9-040600호 공보나 특개평 9-110775호 공보에 기재되어 있는 것 같이, 치환 또는 비치환의 나후토익산(naphthoic acid)을, 임의의 알코올과 반응시켜, 치환 또는 비치환의 나후트에산에스테르(naphthoate ester)로 한 후, 이것을 지이소브리치르아르미니움하이드라이드(disobutylaluminum) 또는 수소화비스(bis)(2-메톡시 에톡시)알루미늄 나트륨 등의 환원제로 환원하는 방법을 들 수 있다. 상기 1-나후트아르데히드류는, 시판의 것을 그대로 이용할 수도 있다.

[0067] 상기 1-나후톤류는, 임의의 적절한 합성법에 의해 얻을 수 있다. 상기 1-나후톤류의 합성법으로서는, 예를 들면, 치환 또는 비치환의 나후토익산(naphthoic acid)을, 적절한 인산 할로겐이나 염화 치오닐과 반응시켜, 할

로겐화 아실로 한 후에, 이것을 한층 더 적절한 구핵시약(nucleophilic reagent)과 반응시키는 방법을 들 수 있다. 혹은, 특히 제 2846418호의 참고예 1에 기재되어 있는 방법을 이용할 수도 있다.

[0068] 상기 일반식(I) 중, R^2 는, 수소 원자, 탄소수 1~4의 직쇄 혹은 분지 알킬기, 탄소수 5~10의 치환 혹은 비치환의 시클로 알킬기, 치환 혹은 비치환의 폐닐기, 치환 혹은 비치환의 나프틸기, 또는, 치환 혹은 비치환의 이질환기(hetero cyclic group)를 나타낸다. 상기 R^2 에, 이와 같은 치환기를 도입한 집합체는, 범용 용제(예를 들면, 아세톤, 초산에틸, 틀루엔 등)에서 용해성이 뛰어나다. 바람직하게는, 상기 R^2 는, 탄소수 1~4의 직쇄 또는 분지의 알킬기이다.

[0069] 상기 일반식 (I)중, 기본 단위 ; m 은, 예를 들면, 폴리비닐 알코올계 수지와 임의의 알데히드 화합물 또는 케톤 화합물과의 축합 반응에 의해 얻을 수 있다. 알데히드 화합물로서는, 포름알데히드, 아세트알데히드, 1, 1-지에트카시에탄(아세탈), 프로피온 알데히드, n-부틸 알데히드, ISO 부틸 알데히드, 시크로헤키산카르보카시아르데히드, 5-노르보르넨 2-카르보카시아르데히드, 3-시클로 헥센-1-카르보카시아르데히드, 디메틸-3-시클로 헥센-1-카르보카시아르데히드, 벤즈 알데히드, 2-클로로 벤즈 알데히드, p-디메틸 아미노 벤즈 알데히드, t-부틸 벤즈 알데히드, 3, 4-디메톡시 벤즈 알데히드, 2-니트로 벤즈 알데히드, 4-시아노벤즈아르데히드, 4-카르보카시벤즈아르데히드, 4-페닐 벤즈 알데히드, 4-플루오르 벤즈 알데히드, 2-(트리 플루오로 메틸) 벤즈 알데히드, 1-나후트아르데히드, 2-나후트아르데히드, 6-메톡시-2-나후트아르데히드, 3-메틸-2-치오펜 카르보카시아르데히드, 2-페리진카르보카시아르데히드, 인돌(indole)-3-카르보카시아르데히드 등을 들 수 있다.

[0070] 케톤 화합물로서는, 아세톤, 에틸 메틸 케톤, 디에틸 케톤, t-부틸 케톤, 지푸로 필 케톤, 아릴 에틸 케톤, 아세트페논, p-메치르아세트페논, 4'-아미노아세트페논, p-크로로아세트페논, 4'-메트카시아세트페논, 2'-히드로카시아세트페논, 3'-니트로아세트페논, P-(1-피페리지노) 아세트페논, 벤자르아세트페논, 프로피오페논, 벤조페논, 4-니트로벤조페논, 2-메치르벤조페논, p-브로모벤조페논, 시클로 헥실(페닐) 메타논, 2-브치로나후톤, 1-아세트나후톤 등을 들 수 있다.

[0071] 상기 일반식 (I)중, R^3 는, 수소 원자, 탄소수 1~4의 직쇄 혹은 분지의 알킬기, 벤질기, 시릴기, 인산기, 아실기, 벤조일기, 또는 스르호닐기를 나타낸다.

[0072] 상기 R^3 는, 잔존하는 수산기를 보호하는("엔드 캡 처리(end capture treatment)"라고도 한다)데 이용되므로, 흡수율을 적절한 값으로 조정한다. 흡수율을 작게 하면, 예를 들면, 상기 집합체를 위상차 필름으로서 이용했을 경우, 높은 투명성을 가지고, 한편, 위상차의 안정성이 뛰어난 것을 얻을 수 있다. 본 발명의 집합체가 이용되는 용도나 목적에 따라, 해당 치환기는, 엔드 캡 처리되어 있지 않아도 좋다(즉, R^3 는 수소 원자로 남아 있어도 좋다). 상기 R^3 로서는, 예를 들면, 수산기의 잔존하는 집합체를 얻은 후에, 수산기와 반응하여 치환기를 형성할 수 있는(즉, 엔드 캡 처리 가능한) 임의의 적절한 기(대표적으로는, 보호기)가 이용될 수 있다.

[0073] 상기 보호기는, 예를 들면, 벤질기, 4-메톡시 폐닐 메틸기, 메톡시 메틸기, 트리 메틸 시릴기, 트리 에틸 시릴기, t-부틸 디메틸 시릴기, 아세틸기, 벤조일기, 메탄스르호닐기, 비스-4-니트로 폐닐 포스파이트(phosphite) 등을 들 수 있다. 상기 R^3 는, 바람직하게는, 트리 메틸 시릴기, 트리 에틸 시릴기, 또는 t-부틸 디메틸 시릴기이다. 이러한 치환기를 이용하는 것에 의해, 고온 다습한 환경하에 있어서도, 높은 투명성을 가지고, 한편, 위상차의 안정성이 뛰어난 위상차 필름을 얻을 수 있다.

[0074] 상기 엔드 캡 처리의 반응 조건은, 수산기와 반응시키는 치환기의 종류에 의해, 적당하게, 적절한 조건이 채용될 수 있다. 예를 들면, 알킬화, 벤질화, 시릴화, 인산화, 스르호닐화 등의 반응은, 수산기가 잔존하는 집합체와 목적으로 하는 치환기의 염화물을, 4(N, N-디메틸 아미노) 피리딘 등의 촉매의 존재하에서, 25°C~100°C으로 1시간-20시간 교반 하여 행할 수가 있다.

[0075] 상기 일반식 (I)중, 기본 단위 ; o 는, 예를 들면, 알데히드 화합물로서, 치환 또는 비치환의 벤즈 알데히드를 이용하여 도입할 수가 있다. 이와 같은 집합체를 이용하는 것에 의해, 투명성이 한층 뛰어난 위상차 필름을 얻을 수 있다.

[0076] 상기 일반식 (I)중, R^4 는, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1~4의 직쇄 혹은 분지의 알킬기, 탄소수 1~4의 직쇄 혹은 분지의 할로겐화 알킬기, 탄소수 1~4의 직쇄 혹은 분지의 알콕시기, 아르코카시카르보닐기, 아실 옥시

기, 아미노기, 니트로기, 시아노기 또는 수산기를 나타낸다. 상기 R^4 는, 벤젠환의 오르토(ortho) 위치, 메타 위치 또는 파라 위치에서 치환한 치환기이다.

[0077] 상기 일반식(I) 중, 기본 단위 l, m, n 및 o 의 비율은, 목적에 따라, 적당하게, 적절한 값이 선택될 수 있다. 상기 기본 단위 ; l 의 비율은, 바람직하게는 1 몰%~20 몰%이며, 한층 더 바람직하게는 5 몰%~15 몰%이다. 상기 기본 단위 ; m 의 비율은, 바람직하게는 25 몰%~50 몰%이며, 한층 더 바람직하게는 30 몰%~50 몰%이다. 상기 기본 단위 ; n 의 비율은, 바람직하게는 10 몰%~55 몰%이며, 한층 더 바람직하게는 15 몰%~50 몰%이다. 상기 기본 단위 ; o 의 비율은, 바람직하게는 1 몰%~20 몰%이며, 한층 더 바람직하게는 5 몰%~15 몰%이다.

[0078] 게다가 구성 단위 l 과 구성 단위 m 및 o 의 합계와의 비율 $[1/(m+o)]$ (몰/몰)는, 바람직하게는 0.10~0.50이며, 한층 더 바람직하게는 0.12~0.40이며, 특히 바람직하게는 0.15~0.30이다. 기본 단위 ; l, m, n 및 o 의 비율을 상기의 범위로 설정하여, 예를 들면, 상기 집합체를 함유하는 위상차 필름은, 투명성, 위상차의 발현성, 역파장 분산 특성을 겸비한, 뛰어난 특성을 나타낸다.

[0079] 상기 중합체의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 1,000~1,000,000이며, 한층 더 바람직하게는 3,000~500,000이며, 특히 바람직하게는 5,000~300,000이다. 중량 평균 분자량을 상기의 범위로 설정하여, 기계적 강도가 뛰어난 위상차 필름을 얻을 수 있다. 한편, 상기 중량 평균 분자량은, 겔·파미에이션·크로마토 그래프(gel-permeation-chromatography : GPC) 법보다 폴리스티렌을 표준 시료로서 산출할 수 있다. 분석 장치로는, TOSOH제 「HLC-8120 GPC」(컬럼 : TSKgel SuperHM-H/H4000/H3000/H2000, 컬럼 사이즈 : 각 6.0mm I. D. × 150mm, 용리액 : 테트라 헤드로 프랑, 유량 : 0.6ml/min, 검출기 : RI, 컬럼 온도 : 40°C, 주입량 : 20 μl)를 이용할 수가 있다.

[0080] 상기 중합체의 유리 전이 온도는, 바람직하게는 90°C~190°C이며, 한층 더 바람직하게는 100°C~170°C이며, 특히 바람직하게는 110°C~160°C이다. 유리 전이 온도를 상기의 범위로 설정하여, 내열성이 뛰어난 위상차 필름을 얻을 수 있다. 한편, 유리 전이 온도는, JIS K 7121(1987)에 근거하는 DSC법에 의해 구하는 일이 가능하다.

[0081] 상기 중합체를 함유하는 고분자 필름은, 임의의 적절한 첨가제를 추가로 함유할 수 있다. 상기 첨가제로는, 예를 들면, 가소제, 열안정제, 광안정제, 윤활제, 항산화제, 자외선 흡수제, 난연제, 대전 방지제, 상용화제(compatibilizing agent), 가교제, 및 중점제(thickener) 등을 들 수 있다. 상기 첨가제의 사용량은, 목적에 따라, 적당하게, 적절한 값이 선택될 수 있다. 상기 첨가제의 사용량은, 상기 집합체 100 중량부에 대해서, 바람직하게는 0을 초과 10(중량비)이하이며, 한층 더 바람직하게는 0을 초과 5(중량비) 이하이다.

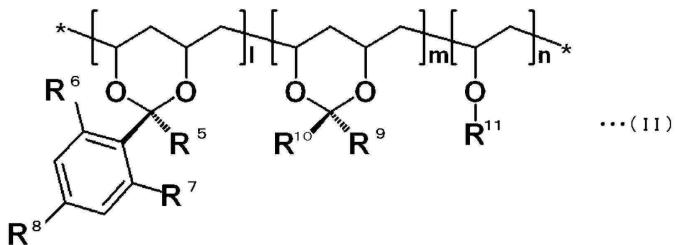
[0082] 상기 고분자 필름의 두께는, 목적에 따라, 적당하게, 적절한 값으로 설정될 수 있다. 상기 두께는, 바람직하게는 10 μm~300 μm이며, 한층 더 바람직하게는 20 μm~200 μm이며, 특히 바람직하게는 30 μm~150 μm이다. 상기의 범위이면, 기계적 강도나 두께 균일성이 뛰어나는 것을 얻을 수 있다.

[0083] 상기 고분자 필름의 투과율은, 바람직하게는 85%이상이며, 한층 더 바람직하게는 90%이상이다.

[0084] 상기 고분자 필름의 광탄성계수의 절대치($C(m^2/N)$)는, 바람직하게는 1×10^{-12} ~ 50×10^{-12} 이며, 한층 더 바람직하게는 10×10^{-12} ~ 45×10^{-12} 이다. 광탄성계수의 절대치가 상기의 범위가 되는 것을 이용함으로써, 예를 들면, 표시 균일성이 뛰어난 액정표시장치를 얻을 수 있다.

[0085] 다른 실시 형태에 있어서, 본 발명의 위상차 필름은, 아래와 같이 일반식(II)로 표시되는 구조의 폴리비닐 아세탈계 수지를 주성분으로 하는 고분자 필름의 연신 필름이다. 해당 폴리비닐 아세탈계 수지는, 폴리비닐 알코올계 수지와 2종류 이상의 알데히드, 2종류 이상의 케톤, 또는 적어도 1종의 알데히드와 적어도 1종의 케톤을 이용하여 축합 반응(아세탈화라고도 한다)에 의해 얻을 수 있다. 아래와 같이 일반식(II)로 표시되는 구조를 포함하는 폴리비닐 아세탈계 수지를 주성분으로 하는 고분자 필름의 연신 필름이면, 역파장 분산 특성을 나타내며, 성형 가공성, 연신성, 위상차 값의 안정성이 뛰어나는 위상차 필름을 얻을 수 있다. 또한, 연신 배향성도 뛰어나기 때문에, 위상차 필름의 두께를 얇게 할 수가 있다.

[0086] 일반식 (II)



[0087]

[0088] (일반식(II) 중, R⁵, R⁹ 및 R¹⁰은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~8의 직쇄상, 분쇄장(branched-chain) 혹은 환상의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 팬찮은 페닐기, 치환기를 가지고 있어도 팬찮은 나프틸기, 치환기를 가지고 있어도 팬찮은 엔트라닐기, 또는 치환기를 가지고 있어도 팬찮은 페난트레닐기를 나타낸다.

R⁶, R⁷ 및 R⁸은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~4의 직쇄상, 분쇄장 혹은 환상의 알킬기, 탄소수 1~4의 직쇄상 혹은 분쇄장의 아르코키실기, 할로겐 원자, 할로젠헤 알킬기, 니트로기, 아미노기, 수산기, 시아노기 또는 티올(thiol)기를 나타낸다. 단, R⁶ 및 R⁷은, 동시에 수소 원자는 아니다. R¹¹은 수소 원자, 탄소수 1~8의 직쇄상, 분쇄장 혹은 환상의 알킬기, 벤질기, 시릴기, 인산기, 아실기, 벤조일기, 또는 스르호닐기를 나타낸다. 1, m, 및 n은 1이상의 정수를 나타낸다.)

[0089] 상기 일반식(II) 중, R⁹ 및 R¹⁰ 치환기는, 상기 일반식(II)에서 표시된 구조를 포함하는 폴리아세탈계 수지를 주성분으로 하는 고분자 필름을 연신하여 얻어지는 위상차 필름의 파장 분산 특성을 보다 치밀하게 제어하기 위해서 이용된다. 보다 구체적으로는, R⁹ 및 R¹⁰에 치환기를 도입하여, 해당 고분자 필름을 연신했을 때에, 해당 치환기를 연신 방향에 대해서 대략 평행하게 배향시킬 수 있다. 본 발명의 위상차 필름의 파장 분산 특성은, 상술한 2개의 산소 원자를 묶는 가상선에 대해 대략 직교하는 방향으로 배향하는 벤젠환의 파장 분산 특성과 메인 체인 구조의 파장 분산 특성과, 여기에서 기재된 R⁹ 및 R¹⁰에 도입되는 치환기의 파장 분산 특성과의 상호작용에 의해 얻어지는 것이라고 생각된다. 또한, 상기 고분자 필름의 성형 가공성, 연신성, 위상차 값의 안정성, 및 연신 배향성을 보다 한층 향상시킬 수도 있다.

[0090] 상기 R⁹ 및 R¹⁰은, 예를 들면, 상기 폴리비닐 아세탈계 수지를 얻을 때에, 알코올과 반응시키는 알데히드(대표적으로는, 벤즈 알데히드류) 또는 케톤(대표적으로는, 아세트페논류나 벤조페논류)의 종류에 의해 적당하게, 선택될 수 있다. 알데히드 및 케톤의 구체적인 예로서는, 상술한 바와 같다.

[0091] 상기 R⁹로서 바람직한 것은, 수소 원자 또는 메틸기이며, 가장 바람직하게는 수소 원자이다. 상기 R¹⁰으로서 바람직한 것은, 메틸기 또는 에틸기이며, 가장 바람직하게는 에틸기이다. 이와 같은 치환기를 도입하여, 성형 가공성, 연신성, 위상차 값의 안정성, 및 연신 배향성에 있어서 지극히 뛰어난 위상차 필름을 얻을 수 있다.

[0092] 상기 일반식 (II)에서, R¹¹의 치환기는, 잔존하는 수산기를 보호(엔드 캡 처리라고도 한다)하여 흡수율을 적절한 값으로 조정하고, 용제에 대한 수지의 용해성, 성형 가공성, 및 위상차 값의 안정성을 높이기 위해서 이용된다. 따라서, 얻어진 위상차 필름의 흡수율이나 광학 특성, 또한, 본 발명의 위상차 필름이 이용되는 용도에 의해, R¹¹은 엔드 캡 처리되어 있지 않아도 좋으며, 수소 원자로 그대로 남아 있어도 좋다.

[0093] 상기 R¹¹은, 예를 들면, 수산기가 잔존하는 폴리비닐 아세탈계 수지를 얻은 후에, 종래 공지의, 수산기와 반응하여 치환기를 형성하는 것(대표적으로는, 보호기)을 이용하여, 엔드 캡 처리하여 얻을 수 있다. 상기 보호기의 구체적인 예로서는, 벤질기, 4-메톡시 페닐 메틸기, 메톡시 메틸기, 트리 메틸 시릴기, 트리 에틸 시릴기, t-부틸 디메틸 시릴기, 아세틸기, 벤조일기, 메탄스르호닐기, 비스-4-니트로 페닐 포스파이트 등을 들 수 있다. 엔드 캡 처리의 반응 조건으로서는, 수산기와 반응시키는 치환기의 종류에 의해, 적당하게, 적절한 반응 조건이 채용될 수 있다. 예를 들면, 알킬화, 벤질기, 시릴화, 인산화, 스르호닐화 등의 반응은, 수산기가 잔존하는 폴리비닐 아세탈계 수지와 목적으로 하는 치환기의 염화물을, 4(N, N-디메틸 아미노) 피리딘 등의 촉매의 존재하에서, 25°C~100°C으로 1시간~20시간 교반하여 실시할 수가 있다. 상기 R¹¹로서 바람직한 것은,

트리 메틸 시릴기, 트리 에틸 시릴기, 및 t -부틸 디메틸 시릴기로부터 선택되는 1종의 시릴기이다. 이러한 치환기를 이용하는 것에 의해, 고온 다습한 환경에 있어서도, 높은 투명성을 유지하고, 위상차 값의 안정성에 있어서 뛰어난 위상차 필름을 얻을 수 있다.

[0094] 상기 일반식 (II)중에서, $1, m$, 및 n 의 비율은, 치환기의 종류나 목적에 따라, 적당하게 선택될 수 있다. 바람직하게는, $1, m$, 및 n 의 합계를 100(몰%)으로 했을 경우에, 1 는 5~30(몰%), m 는 20~80(몰%), n 는 1~70(몰%)이며, 특히 바람직하게는, 1 는 10~28(몰%), m 는 30~75(몰%), n 는 1~50(몰%)이며, 가장 바람직하게는, 1 는 15~25(몰%), m 는 40~70(몰%), n 는 10~40(몰%)이다. 상기의 범위로 설정하여, 역파장 분산 특성을 나타내며, 성형 가공성, 연신성, 위상차 값의 안정성, 및 연신 배향성에 있어서 지극히 뛰어난 위상차 필름을 얻을 수 있다.

<5. 고분자 필름의 제조 방법>

[0095] [0096] 상기 중합체를 함유하는 고분자 필름은, 임의의 적절한 성형 가공법에 의해 얻을 수가 있다. 상기 성형 가공법으로서는, 예를 들면, 압축 성형법, 트랜스퍼 성형법, 사출 성형법, 압출 성형법, 블로우 성형법, 분말 성형법, FRP 성형법, 흡수제 캐스팅법 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 상기 성형 가공법은, 흡수제 캐스팅법 또는 압출 성형법이다. 상기 흡수제 캐스팅법은, 구체적으로는, 예를 들면, 주성분이 되는 중합체나 첨가제를 포함하는 조성물을 용제에 용해한 농후 용액(도프)을, 탈포하고, 엔드리스 스텐레스 벨트 또는 회전 드럼의 표면에, 시트 형태로 용액을 캐스팅하여(casting the solution), 용제를 증발시켜 필름을 성형하는 방법이다.

또한, 상기 압출 성형법은, 구체적으로는, 예를 들면, 주성분이 되는 중합체나 첨가제를 포함하는 조성물을 가열 용해하고, 이것을 T다이 등을 이용하여, 캐스팅 롤의 표면에 시트 형태로 밀어내고, 냉각시켜 필름을 형성하는 방법이다. 상기의 방법을 채용하는 것에 의해, 두께 균일성이 뛰어난 고분자 필름을 얻을 수 있다.

<6. 편광판>

[0097] [0098] 한 실시 형태에 있어서, 본 발명의 편광판은, 상기 위상차 필름과 편광자를 적어도 가진다. 도 1은, 본 발명의 바람직한 실시 형태에 있어서, 위상차 필름을 이용한 편광판의 개략 단면도이다. 도 1a의 편광판은, 편광자(1)의 한쪽의 측에 임의의 보호층(2)을 갖추며 다른쪽의 측에 위상차 필름(4)을 갖춘다. 도 1b의 편광판은, 편광자(1)의 한쪽의 측에 광학 필름(3)을 갖추며 다른 쪽의 측에 위상차 필름(4)을 갖춘다. 도 1c의 편광판은, 편광자(1)의 한쪽의 측에 임의의 보호층(2)을 갖추며 다른쪽의 측에 임의의 보호층(2')을 갖추며, 상기 보호층(2')의 상기 편광자(1)을 갖추는 측과는 반대의 측에, 추가로 위상차 필름(4)을 갖춘다.

도 1d의 편광판은, 편광자(1)의 양측에 광학 필름(3 및 3')을 갖추며 상기 광학 필름(3')의 상기 편광자(1)를 갖추는 측과는 반대의 측에, 추가로 위상차 필름(4)을 갖춘다. 상기 임의의 보호층(2 및 2')은, 각각 동일해도 좋고, 차이가 나도 괜찮다. 또한, 상기 광학 필름(3 및 3')은, 각각 동일해도 좋고, 차이가 나도 괜찮다.

[0099] 본 발명의 편광판의 하나의 예로서, 상기 편광판은, 상기 편광자의 흡수축방향과 위상차 필름의 지상축방향이, 실질적으로 평행 또는 실질적으로 직교한다. 본 명세서에 있어서, 「실질적으로 평행」은, 편광자의 흡수축방향과 위상차 필름의 지상축방향과의 이루는 각도가, $0^\circ \pm 2.0^\circ$ 인 경우를 포함하며, 바람직하게는 $0^\circ \pm 1.0^\circ$ 이며, 한층 더 바람직하게는 $0^\circ \pm 0.5^\circ$ 이다. 또한, 「실질적으로 직교」는, 편광자의 흡수축방향과 위상차 필름의 지상축방향과의 이루는 각도가, $90^\circ \pm 2.0^\circ$ 인 경우를 포함하며, 바람직하게는 $90^\circ \pm 1.0^\circ$ 이며, 한층 더 바람직하게는 $90^\circ \pm 0.5^\circ$ 이다. 이와 같은 형태에 의하면, 정면 방향에 있어서는, 액정표시장치의 표시 특성에 미치는 위상차 필름의 복굴절의 영향이 없어지며, 한편, 경사 방향에서는, 위상차 필름의 복굴절에 의해 액정 셀은 광학적으로 보상된다. 그 결과, 정면 방향에서도 경사 방향에서도 콘트라스트비가 높은 액정표시장치를 얻을 수 있다.

[0100] 본 발명의 편광판의 하나의 예로서, 상기 편광판은, 상기 편광자의 흡수축방향과 위상차 필름의 지상축방향이, 실질적으로 45° 이다. 본 명세서에 있어서, 「실질적으로 45° 」는, 편광자의 흡수축방향과 위상차 필름의 지상축방향과의 이루는 각도가, $45^\circ \pm 3.0^\circ$ 인 경우를 포함하며, 바람직하게는 $45^\circ \pm 1.0^\circ$ 이며, 한층 더 바람직하게는 $45^\circ \pm 0.5^\circ$ 이다. 이와 같은 형태에 의하면, 가시광선의 넓은 영역에서, 직선 편광을 원편광(또는, 원편광을 직선 편광)으로 변환시킬 수 있으며, 뛰어난 원편광판을 얻을 수 있다.

[0101] 실용적으로는, 상기 편광자와 거기에 인접하는 각 부재(임의의 보호층, 광학 필름, 위상차 필름)와의 사이에는,

접착층이나 접착층(도면에 도시 안됨)을 설치하고, 편광자와 각 부재가 접착된다. 이와 같은, 편광자의 적어도 한쪽의 측에 본 발명의 위상차 필름을 배치하는 것에 의해, 예를 들면, 표시 균일성이 뛰어나는 표시장치를 얻을 수 있다.

[0102] 상기 편광자는, 자연광 또는 편광을 직선 편광으로 변환하면, 적당하게, 적절한 것이 채용될 수 있다. 상기 편광자는, 바람직하게는, 옥소 또는 이색성 염료를 함유하는 폴리비닐 알코올계 수지를 주성분으로 하는 연신 필름이다.

[0103] 상기 이색성 물질은, 임의의 적절한 것이 채용될 수 있다. 본 명세서에 있어서 「이색성」이란, 광학축방향과 거기에 직교하는 방향과의 2방향에서 빛의 흡수가 다른 광학적 이방성을 말한다.

[0104] 본 발명에 이용되는 폴리비닐 알코올계 수지를 주성분으로 하는 고분자 필름은, 시판의 필름을 그대로 이용할 수도 있다. 시판의 폴리비닐 알코올계 수지를 주성분으로 하는 고분자 필름으로서는, 예를 들면, (주) 쿠라레제 상품명 「쿠라레비니론피룸」, 히가시 셀로(주) 제 상품명 「토세로비니론피룸」, 일본 합성화학공업(주) 제 상품명 「일합비닐론 필름」 등을 들 수 있다.

[0105] 편광자의 제조 방법의 일례에 있어서, 도 2를 참조하여 설명한다. 도 2는, 본 발명에 이용되는 편광자의 대표적인 제조 공정의 개념을 나타내는 모식도이다. 예를 들면, 폴리비닐 알코올계 수지를 주성분으로 하는 고분자 필름(301)은, 투입부(300)로부터 계속 내보내져 옥소 수용액 욕(aqueous iodine solution bath : 310)중에 침지되며, 서로 다른 회전 속도비로 구동되는 롤(311 및 312)에 의해 필름의 긴 방향에 장력이 부여되면서, 팽윤(swelling) 및 염색공정에 제공된다. 다음에, 붕산과 옥화 칼륨을 포함하는 수용액의 욕(320)중에 침지되며, 회전 속도가 다른 롤(321 및 322)에 의해 필름의 긴 방향에 장력이 부여되면서, 가교 처리(cross-linking treatment)에 제공된다. 가교 처리된 필름은, 롤(331 및 332)에 의해, 옥화 칼륨을 포함하는 수용액 욕(330)중에 침지되며, 세면 처리에 제공된다. 세면 처리된 필름은, 건조 수단(340)으로 건조되어 수분율이, 예를 들면 10%~30%로 조절되며, 두루마리부(take-up section : 360)에서 감긴다. 편광자(350)는, 이러한 공정을 거쳐, 상기 폴리비닐 알코올계 수지를 주성분으로 하는 고분자 필름을, 원래의 길이보다 5배~7배로 연신하여 얻을 수 있다.

[0106] 상기 임의의 보호층으로서는, 적당하게, 적절한 것이 채용될 수 있다. 상기 보호층은, 편광자가 수축이나 팽창하는 것을 막거나 자외선에 의한 열화를 방지하기 위해서 사용된다. 이와 같은 필름의 주성분이 되는 재료의 구체적인 예로서는, 트리아세치르세르로스(TAC) 등의 셀룰로오스계 수지나, 폴리에스텔계, 폴리비닐 알코올계, 폴리카보네이트(polycarbonate)계, 폴리아미드계, 폴리이미드계, 폴리에틸렌온계, 폴리스르흔계, 폴리스티렌계, 폴리노르보르넨계, 폴리오레핀(polyolefin)계, 아크릴계, 아세테이트계등의 투명 수지 등을 들 수 있다.

또한, 아크릴계, 우레탄계, 아크릴 우레탄계, 엑폭시계, 실리콘계등의 열경화형 수지 또는 자외선 경화형 수지 등도 포함된다. 이 밖에도, 예를 들면, 실록산계 폴리미 등의 유리질계 폴리미도 포함된다. 또한, 각각의 보호층은 동일하거나 또는 서로 차이가 나도 괜찮다. 상기 보호층은, 투명하며, 색첨부가 없는 것 (colorless)이 바람직하다. 구체적으로는, 두께 방향의 위상차가, 바람직하게는 $-90\text{nm} \sim +90\text{nm}$ 이며, 한층 더 바람직하게는 $-80\text{nm} \sim +80\text{nm}$ 이며, 가장 바람직하게는 $-70\text{nm} \sim +70\text{nm}$ 이다. 상기 보호층의 두께로서는, 상기의 바람직한 두께 방향의 위상차를 얻을 수 있다면, 임의의 적절한 두께가 채용될 수 있다. 구체적으로는, 보호층의 두께는, 바람직하게는 $100\text{ }\mu\text{m}$ 이하이며, 한층 더 바람직하게는 $80\text{ }\mu\text{m}$ 이하이며, 특히 바람직하게는 $40\text{ }\mu\text{m}$ 이하이다.

[0107] 도 1을 참조하면, 임의의 보호층(2 및 2'), 및 광학 필름(3 및 3')의 표면에는, 임의의 표명 처리층이 형성될 수 있다. 상기 표면 처리층으로서는, 하드 코트 처리, 대전 방지 처리, 반사 방지 처리(anti-reflection) 처리라고도 한다), 확산 처리(anti-glare) 처리라고도 한다) 등을 실시한 처리층이 이용된다. 이러한 표면 처리층은, 화면의 더러움이나 손상을 방지하거나 실내의 형광등이나 태양광선이 화면에 비쳐 들어오는 것에 의해, 표시 화상이 보이기 어려워지는 것을 방지하거나 목적으로 사용된다. 상기 표면 처리층은, 일반적으로는, 베이스 필름의 표면에 상기의 처리층을 형성하는 처리제를 고착시킨 것이 이용된다. 상기 베이스 필름은, 상기의 보호층 또는 광학 필름을 겹하고 있어도 괜찮다. 게다가 상기 표면 처리층은, 예를 들면, 대전 방지 처리층 위에 하드 코트 처리층을 적층한 것 같은 다층 구조여도 괜찮다. 상기 표면 처리층은, 시판의 표면 처리층을 그대로 이용할 수도 있다. 하드 코트 처리 및 대전 방지 처리가 실시된 시판의 필름으로서는, 예를 들면, 코니카미노르타오프트(주) 제 상품명 「KC8UX-HA」를 들 수 있다. 반사 방지 처리가 실시된 시판의 표면 처리층으로서는, 예를 들면, 일본 유지(주) 제 ReaLook 시리즈를 들 수 있다.

[0108] <7. 표시 패널 장치>

[0109] 한 실시 형태에 있어서, 본 발명의 표시 패널 장치는, 상기 편광판과 액정 표시 패널이나 유기 EL표시 패널이라 고 하는 표시 패널을 가진다. 편광판과 표시 패널은 직접 접착되고 있어도 팬찮고, 터치 패널이나 다른 광학 부재라고 하는 임의의 부재를 거쳐서 배치되어도 팬찮다.

[실시예]

[0111] 본 발명에 있어서, 이하의 실시예를 이용하여 상세하게 설명한다. 한편, 본 발명은, 이러한 실시 예로 한정되는 것은 아니다. 한편, 실시예에서 이용되는 각 분석 방법은, 이하와 같다.

(1) 조성비의 측정 :

[0113] 핵자기 공명 분광계- [일본 전자(주) 제 제품명 「LA400」] (측정 용매 ; 중DMSO, 주파수 ; 400MHz, 관측핵 ; 1 H, 측정 온도 ; 70°C)을 이용하여 구했다.

(2) 두께의 측정 방법 :

[0115] 두께가 10 μm 미만의 경우, 박막용 분광 광도계 [오오츠카 전자(주) 제 제품명 「순간 멀티 측광 시스템 MCPD-2000」]를 이용하여 측정했다. 두께가 10 μm 이상의 경우, 안리츠제 디지털 마이크로미터 「KC-351 C형」을 사용하여 측정했다.

(3) 필름의 굴절률의 측정 방법 :

[0117] 압베(Abbe) 굴절률계 [아타고(주) 제 제품명 「DR-M4」]를 이용하여, 23°C에 있어서의 파장 589nm의 빛으로 필름의 굴절률이 측정되었다.

(4) 위상차 값(Re, Rth)의 측정 방법 :

[0119] Axometrics 사제 제품명 「AxoScan」]를 이용하여 23°C의 실내에서 측정했다.

(5) 투과율의 측정 방법 :

[0121] 분광 광도계 [무라카미 색채 기술 연구소(주) 제 제품명 「DOT-3」]를 이용하여, 23°C에 있어서의 파장 550nm의 빛으로 측정했다.

[0122] (6) 내절 강함(회)의 측정 방법 : JIS P 8115에 근거하여, 샘플 사이즈 100mm \times 15mm에 대해서, 하중 200g에서, 연신 필름보다, 장변을 필름의 긴 방향(MD방향)으로 자르는 경우와 장변을 필름의 폭방향(TD방향)으로 자르는 경우의, 2 방향에 대해, [테스터 산업(주) 제 BE202MIT내절도 시험기]를 이용하여 측정했다.

(7) 광탄성계수의 절대치(C [550])의 측정 방법 :

[0124] 분광 에리프소메이타 [일본 분광(주) 제 제품명 「M-220」]를 이용하여, 샘플(사이즈 2cm \times 10cm)의 양단을 협 지하여 응력(5~15N)을 걸치면서, 샘플 중앙의 위상차 값(23°C)을 측정하고, 응력과 위상차 값의 함수의 기울기로부터 산출했다.

(8) 표시 패널 장치의 반사 스펙트럼의 측정 방법 :

[0126] 반사 분광 스펙트럼을 분광 측색계 [코니카 미놀타 센싱(주) 제 제품명 「CM-2600 d」]를 이용하여, 23°C의 실내에서 측정했다.

(9) 표시 패널 장치의 가열 시험의 측정 방법 :

[0128] 가열 시험전에, 표시 패널 장치의 표시 화면상의 45점의 색도(반사 색상)를 분광 측색계 [코니카 미놀타 센싱(주) 제 상품명 「CM-2600 d」]에 의해 측정했다. 측정점은, 표시 화면상을 균일하게 세로, 가로에 각각 5, 9 분할하여 만들어진 45분할된 영역의 중심부분으로 했다. 또한, 표시 화면 전체의 반사색의 균일성을 눈으로 평가했다. 그 후, 이 표시 패널 장치를, 85°C의 항온 오븐중에 96시간 보관(가열 시험)한 후, 동일하게 표시 화면상의 45점의 색도를 측정했다. 개다가, 표시 화면 전체의 반사색의 균일성을 눈으로 평가했다.

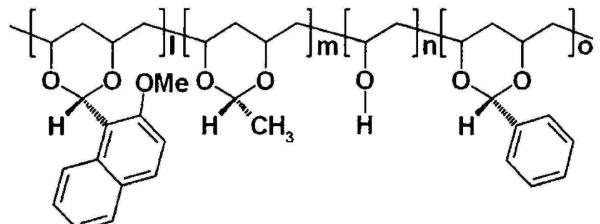
[실시예 1]

[0130] 8.8g의 폴리비닐 알코올계 수지 [일본 합성 화학(주) 제 상품명 「NH-18」(중합도=1800, 켄화도(saponification degree)=99.0%)]를, 105°C로 2시간 건조시킨 후, 167.2g의 디메틸суль포사이드(dimethyl sulfoxide : DMSO)에 용해했다. 여기에, 2.98g의 2-메톡시-1-나후트아르테히드 및 0.80g의 p-톨루엔 솔폰산 모노수화물(monohydrate)을 더해, 40°C으로 1시간 교반했다. 반응 용액에, 3.18g의 벤즈 알데히드를 더

해 40°C 으로 1시간 교반한 후에, 4.57g의 디메틸 아세탈을 한층 더해, 40°C 으로 3시간 교반했다. 그 후, 2.13g의 트리에틸아민을 더해 반응을 종료시켰다. 얻어진 조생성물(crude product)은 1L 메타놀로 재침전을 실시했다. 이것을, 여과, 건조하여, 11.9g의 백색의 중합체를 얻었다. 이 중합체는, $^1\text{H-NMR}$ 로 측정했는데, 아래와 같이 식 (III)으로 표시되는 반복 단위를 가지며, $1 : m : n : o$ 의 비율(몰비)은 $10 : 25 : 52 : 11$ 이었다. 또한, 광탄성계수의 절대치(C)는, $27 \times 10^{-12} (\text{m}^2/\text{N})$ 이었다.

[0131]

식 (III)



... (III)

[0132]

상기 중합체를, 메틸 에틸 케톤(MEK)에 용해하고, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름(두께 $70 \mu\text{m}$) 상부에 아플리케이터(applicator)를 이용하여 도공하고, 130°C 에서 공기 순환식 건조 오븐으로 건조시킨 후, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름으로부터 박리된 후에, 두께 $135 \mu\text{m}$ 의 필름을 제작했다. 이 필름을 연신기에서, 130°C 에서 공기 순환식 건조 오븐내에서 2.1배로 가로 일축연신하고, 연신 필름(위상차 필름) A-1을 제작했다. 얻어진 위상차 필름 A-1의 특성을 표 1에 나타내고 있다.

豆 1

설시예	Re[450]/Re[550]	Δn [$\times 10^{-3}$]	NZ	$10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$	반사색	광흡수계수C		내절감도 [회수]	폭방향의 연신매율	가열시험후의 반사색의 굴절성
						MD방향	TD방향			
설시예1	0.89	2.3	1.18	27	흑색	160	550	2.1	○	○
설시예2	0.89	2.1	1.40	27	흑색	190	560	2.2	○	○
설시예3	0.89	3.1	1.14	27	흑색	155	556	2.8	○	○
설시예4	0.89	4.9	1.21	27	흑색	165	540	2.7	○	○
설시예5	0.89	1.9	1.30	27	흑색	173	562	1.9	○	○
설시예6	0.97	4.2	1.20	27	흑색	161	554	2.5	○	○
설시예7	0.76	1.8	1.40	27	흑색	198	532	2.1	○	○
설시예8	0.91	2.5	1.30	39	흑색	124	420	2.1	○	○
설시예9	0.91	4.2	1.22	39	흑색	119	400	2.4	○	○
설시예10	0.84	1.9	1.35	20	흑색	180	550	2.1	○	○
비교예1	1.01	1.6	1.40	27	청색	184	530	2.0	○	○
비교예2	0.89	1.4	1.50	27	적색	200	520	1.4	○	○
비교예3	0.89	2.0	1.12	27	흑색	712	20	NA	○	○
비교예4	0.90	2.5	1.00	59	흑색	690	4	NA	×	×

[0134]

[실시예 2]

연신전의 필름의 두께를 $135 \mu\text{m}$ 에서 $150 \mu\text{m}$ 로 하고, 연신 온도를 135°C 에서 133°C 으로 하고, 연신 배율을 2.1배에서 2.2배로 설정한 사실을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 연신 필름(위상차 필름) A-2를 제작했다. 얻어진 위상차 필름 A-2의 특성을 표 1에 나타내고 있다.

[0137]

[실시예 3]

연신전의 필름의 두께를 135 μm 에서 130 μm 로 하고, 연신 온도를 135°C에서 130°C으로 하고, 연신 배율을 2.1배에서 2.8배로 설정한 사실을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 연신 필름(위상차 필름) A-3을 제작했다. 얹어진 위상차 필름 A-3의 특성을 표 1에 나타내고 있다.

[0139] [실시예 4]

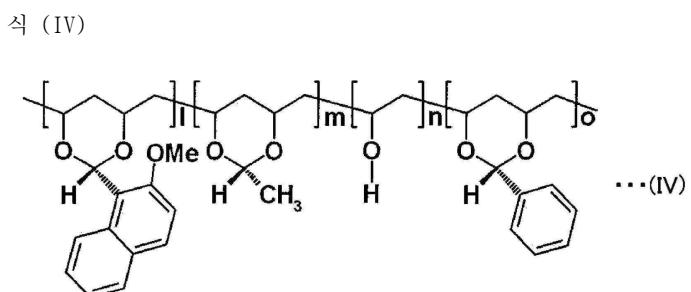
필름의 제막온도를 130°C에서 90°C로 하고, 연신전의 필름의 두께를 135 μm 에서 100 μm 로 하고, 연신 온도를 135°C에서 125°C로 하고, 연신 배율을 2.1배에서 2.5배로 설정한 사실을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 연신 필름(위상차 필름) A-4를 제작했다. 얻어진 위상차 필름 A-4의 특성을 표 1에 나타내고 있다.

[0141] [실시예 5]

연신전의 필름의 두께를 135 μm 에서 142 μm 로 하고, 연신 온도를 135°C에서 139°C로 하고, 연신 배율을 2.1배에서 1.9배로 설정한 사실을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 연신 필름(위상차 필름) A-5를 제작했다. 얻어진 위상차 필름 A-5의 특성을 표 1에 나타내고 있다.

[0143] [실시예 6]

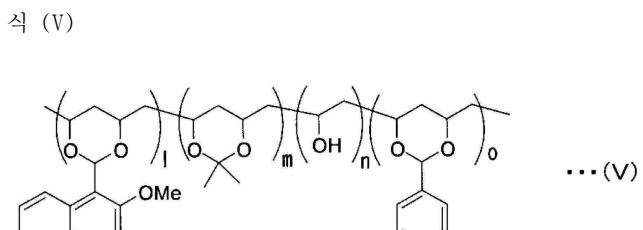
디메틸 아세틸 대신에, 8.81g의 아세트알데히드를 더해 2-메톡시-1-나후트아르데히드의 사용량을 2.89g로 조정한 사실을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로, 11.7g의 백색의 중합체를 얻었다. 이 중합체는, 1 H-NMR로 측정했는데, 아래와 같이 식 (IV)로 표시되는 반복 단위를 가지며, 1 : m : n : o의 비율(몰비)은 11 : 54 : 28 : 7이었다.



[0146] [0147] 상기 중합체를, 메틸 에틸 케톤(MEK)에 용해하고, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름(두께 70 μm) 상부에 아플리케이터로 도공하고, 공기 순환식 건조 오븐으로 건조시킨 후, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름으로부터 벗겨내고, 두께 95 μm 의 필름을 제작했다. 이 필름을 연신기에서, 130°C에서 공기 순환식 건조 오븐내에서 2.5배로 가로 일축연신하고, 연신 필름(위상차 필름) B를 제작했다. 얻어진 위상차 필름 B의 특성을 표 1에 나타내고 있다.

[0148] [실시예 7]

8.8 g의 폴리비닐 알코올계 수지 [일본 합성 화학(주) 제 상품명 「NH-18」(중합도(polymerization degree)=1800, 켄화도(saponification degree)=99.0%)]를, 105°C에서 2시간 건조시킨 후, 167.2g의 디메틸су 폭사이드(dimethyl sulfoxide : DMSO)에 용해했다. 여기에, 2.98g의 2-메톡시-1-나후트아르데히드 및 0.80g의 p-톨루엔 술폰산 모노수화물을 더하고, 40°C에서 1시간 교반했다. 반응 용액에, 3.18g의 벤즈 알데히드를 더하고 40°C에서 1시간 교반한 후, 10.4g의 2, 2-디메톡시 프로판을 추가로 더하고, 40°C에서 3시간 교반했다. 그 후, 2.13g의 트리에틸아민을 더해 반응을 종료시켰다. 얻어진 조생성물(crude product)은, 1L의 메타놀로 재침전을 실시했다. 여과한 중합체를 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran)에 용해하고, 다시 메타놀로 재침전을 실시했다. 이것을, 여과, 건조 하여, 18.8g의 백색의 중합체를 얻었다. 이 중합체는, 1 H-NMR로 측정했는데, 아래와 같이 식 (V)으로 표시되는 반복 단위를 가지며, 1 : m : n : o의 비율(몰비)은 13 : 31 : 43 : 13이었다.



[0150] [0151] 상기 중합체를, 메틸 에틸 케톤(MEK)에 용해하고, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름(두께 70 μm) 상에 아플리케

이터로 도공하고, 130°C에서 공기 순환식 건조 오븐으로 건조시킨 후, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름으로부터 벗겨내고, 두께 170 μm 의 필름을 제작했다. 이 필름을 연신기에서, 130°C에서 공기 순환식 건조 오븐내에서 2.1배로 가로 일축연신하고, 연신 필름(위상차 필름) C를 제작했다. 얻어진 위상차 필름 C의 특성을 표 1에 나타내고 있다.

[0153]

시클로헥산디메탄올(이하 CHDM와 대략) 67.35부(parts), 9, 9-비스(4-히드록시-3-메틸 페닐) 후르오렌(florene : 이하 BCF로 축약함) 90.94부, 디페닐 카보네이트 154.61부, 및 촉매로서 작용하는 테트라 메틸 암모늄 수산화물 1.8×10^{-2} 부와 수산화 나트륨 1.6×10^{-4} 부를 질소 분위기하에서 180°C에서 가열해 용해시켰다. 그 후, 30분 동안 감압도(degree of reduced pressure)를 13.4 kPa로 조정했다. 그 후, 60°C / 시간의 속도로 260°C까지 온도상승을 실시하고, 10분간 그 온도에서 보관 유지한 후, 1시간 동안 감압도를 133 Pa이하로 했다. 합계 6시간 교반하에서 반응을 실시했다.

반응 종료후, 촉매량의 4배 몰의 도디실벤젠술폰산 테트라 부틸포스포늄 염(dodecylbenzenesulfonic acid tetrabutylphosphonium salt)을 첨가하고, 촉매를 비활성화(deactivate) 시킨 후에, 질소 가압하에서 반응조의 바닥으로부터 반응물이 방출되고, 그것을 수조내에서 냉각하면서, 펠렛라이저(pelletizer)로 절단하였다. 그리하여, 펠렛(pellet)(코포리카보네이트 : copolycarbonate)을 얻었다.

다음에, (주) 테크노 벨제 15mmΦ 2축압출기에 폭 150mm, 립폭(lip width) 500 μm 의 T-다이와 필름 인수 장치를 부착하여, 얻어진 코포리카보네이트를 필름 성형하는 것으로써 두께가 120 μm 의 투명한 압출 필름을 얻었다. 이 필름을 연신기에서, 126°C의 공기 순환식 건조 오븐내에서 2.1배로 가로 일축연신하고, 연신 필름(위상차 필름) D-1을 제작했다. 얻어진 위상차 필름 D-1의 특성을 표 1에 나타내고 있다.

[0157]

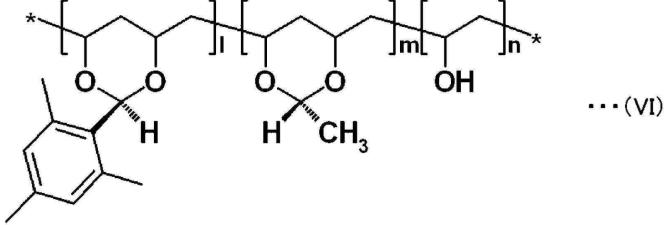
연신전의 필름의 두께를 120 μm 에서 160 μm 로 하고, 연신 온도를 126°C에서 118°C로 하고, 연신 배율을 2.1배에서 2.4배로 설정한 사실을 제외하고는, 실시예 8과 동일한 방법으로 연신 필름(위상차 필름) D-2를 제작했다. 얻어진 위상차 필름 D-2의 특성을 표 1에 나타내고 있다.

[0159]

5.0g의 폴리비닐 알코올계 수지 [일본 합성 화학(주) 제 상품명 「NH-18」 (중합도 ; 1800, 친화도 ; 99.0%)]를 105°C로 2시간 건조시킨 후에, 95mL의 디메틸су阜사이드(dimethyl sulfoxide: DMSO)에 용해했다. 여기에, 2.02g의 2, 4, 6-트리 메틸 벤즈 알데히드(메시트아르데히드 :mesitaldehyde), 및 0.44g의 p-톨루엔 술폰산 모노수화물을 더하고, 40°C으로 2시간 교반했다. 이것에, 13.41g의 1, 1-디에톡시에탄(diethoxyethane)(아세탈)을 더하고 40°C으로 2시간 교반했다. 그 후, 1.18g의 트리에틸아민(triethylamine)을 더해 반응을 종료했다. 얻어진 반응 생성물(폴리머)을, 메타놀 용액에 물방울 떨어뜨리고, 재침전을 실시했다. 이 폴리머를 침전시키고, 상청액(supernatant)을 디캔테이션(decantation)에 의해 제거한 후에, 메타놀/수=1/1(체적/체적)을 더하고, 상기 폴리머를 세정했다. 이것을 여과하고 얻어진 최종 폴리머를 건조시켜, 7.50 g의 백색 폴리머를 얻었다. 상기 백색 폴리머는, $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 측정했는데, 아래와 같이 (VI)로 표시되는 구조($1 : m : n = 21 : 58 : 21$)의 폴리비닐 아세탈계 수지였다.

[0161]

식 (VI)



[0162]

얻어진 폴리비닐 아세탈계 수지(17.7 중량부)를 톨루엔(100 중량부)에 용해하고, 두께 75 μm 의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 [토오래(주) 제 상품명 「르미라 S27-E」]의 표면에, 콤마 코터를 이용하여 균일하게 도공하고,

다실형의 공기 순환식 건조 오븐중에서, 80°C에서 20분간, 120°C에서 20분간, 140°C에서 30분간 저온으로부터 서서히 온도상승 시키면서 건조시켜, 건조 후의 두께가 160 μm 가 되었다. 이 필름을 연신기에서, 141°C의 공기 순환식 건조 오븐내에서 2.1배로 가로 일축연신하고, 연신 필름(위상차 필름) E를 제작했다. 얻어진 위상차 필름 E의 특성을 표 1에 나타내고 있다.

[0164] [비교예 1]

두께 130 μm 의 시클로 올레핀계 수지 필름 [JSR(주) 제 상품명 「ARTON 필름 FEKP130」] 을 연신기에서, 147°C의 공기 순환식 건조 오븐내에서 2.0배로 가로일축연신하고, 연신 필름(위상차 필름) F를 제작했다. 얻어진 위상차 필름 F의 특성을 표 1에 나타내고 있다.

[0166] [비교예 2]

연신전의 필름의 두께를 135 μm 에서 140 μm 로 하고, 연신 온도를 135°C에서 145°C로 하고, 연신 배율을 2.1배에서 1.4배로 설정한 사설외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 연신 필름(위상차 필름) G를 제작했다. 얻어진 위상차 필름 G의 특성을 표 1에 나타내고 있다.

[0168] [비교예 3]

연신전의 필름의 두께를 135 μm 에서 100 μm 로 하고, 연신 온도를 135°C에서 130°C로 하고, 연신 방향 및 배율을 2.1배의 가로 일축연신에서 2.0배의 세로 일축연신으로 설정한 사설외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 연신 필름(위상차 필름) H를 제작했다. 얻어진 위상차 필름 H의 특성을 표 1에 나타내고 있다.

[0170] [비교예 4]

폴리카보네이트(polycarbonate)계 수지 [데이진카세이(주) 상품명 「퓨어 에이스 「WR(S)」」를 염화 메치렌 (methylene chloride)으로 용해하고, 용액으로 한 후에, PET상에 도공하고(applied), 130°C으로 건조 후에, 두께 130 μm 의 필름을 얻었다. 이 필름을 연신기에서, 150°C의 공기 순환식 건조 오븐내에서 1.8배로 세로 일축연신하고, 연신 필름(위상차 필름) I를 제작했다. 얻어진 위상차 필름 F의 특성을 표 1에 나타내고 있다.

이상의 실시예 1~10 및 비교예 1~4에 있어서 얻어진 위상차 필름의 각각과 편광판 [닛토 전공 사제 상품명 「NPF TEG1465DUHC」] (점착제층을 제외한 총 두께가 112 μm))을 위상차 필름의 지상축과 편광자의 흡수축이 45도가 되도록, 아크릴계 점착제(20 μm)를 통하여 접합하여 원편광판을 작성했다. 이 원편광판을 동일한 아크릴계 점착제(20 μm)를 통하여 유기 EL패널 [LG디스플레이 사제 상품명 「15 EL9500」])의 시인측(viewing side)에 접합되어(laminated) 표시 패널 장치를 작성했다. 얻어진 표시 패널 장치의 반사 분광 스펙트럼을 분광 측색계 [코니카 미놀타 센싱(주) 제 상품명 「CM-2600 d」] 를 이용하여 측정했다. 한편, 표면에 접합되어 있는 반사 방지 필름을 미리 박리한 후에, 평가에 이용한 유기 EL패널이 사용되었다. 결과를 표 1에, 그리고 실시예 1과 비교예 1, 2에 대해 도 3에 나타내고 있다. 또한, 얻어진 표시 패널 장치에 대해, 표시 화면상의 45 점의 색도(반사 색상)를 분광 측색계 [코니카 미놀타 센싱(주) 제 상품명 「CM-2600 d」] 에 의해 측정했다.

측정점은, 표시 화면상을 균일하게 세로, 가로에 각각 5, 9 분할하여 만들어진 45 분할된 영역의 중심부분으로 했다. 또한, 이 표시 패널 장치를, 85°C의 항온 오븐중에 96시간 보관(가열 시험)한 후, 동일하게 표시 화면상의 45점의 색도를 측정했다. 게다가, 표시 화면 전체의 반사색의 균일성을 눈으로 평가했다. 결과를 표 1에, 그리고 실시예 1과 비교예 4에 대해 도 4에 x, y 색도도(chromaticity diagram) 및 사진에 의해 나타나고 있다. 도 4에 나타낸 x, y 색도도는, 표시 화면상의 45점의 색도를 색도 좌표(x, y)로서 도시한 것이며, 이 도시(plot)의 변화가 클수록, 표시 화면내의 색도의 변화가 크고, 표시장치로서 바람직하지는 않다.

[0173] [평가]

도 3에 나타나는 바와 같이, 실시예 1은, 전체 가시광선 영역에 있어서 반사가 억압되었으므로, 가시 반사색 (visual reflection color)이 검고, 디스플레이용 반사 방지 원편광판에 이용되는 위상차 필름으로서 뛰어난 특성을 가지고 있는 것을 알았다. 또한, 다른 실시예 2~10에 대해서도 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 한편, 비교예 1, 2에 있어서는 각각, 단파장측, 장파장측의 반사가 크고, 가시 반사색이 청색, 적색이며, 디스플레이용 반사 방지 원편광판에 이용되는 위상차 필름으로서는 적합하지 않는 것이 밝혀졌다. 표 1에 나타나는 바와 같이, 실시예 1~10에서는, 위상차 필름의 내절 강도가 MD방향 및 TD방향 모두에서 100회를 넘었지만, 비교예 3 및 4에서는, 위상차 필름의 TD방향의 내절 강도가 100회를 큰폭으로 밑돌아, 필름이 부스러진다는 것 (brittlenes)이 밝혀졌다. 또한, 실시예 1~9에서는, 위상차 필름의 폭방향의 연신 배율이 1.5배 이상이 되고, 폭방향의 유효 사용율(effect utilization)이 크고, 비용면에서 장점이 높지만, 비교예 2에서는 1.5배를 밑

돌아 비용 장점이 낮은 것이 밝혀졌다. 도 4에 도시된 바와 같이, 비교예 4에 있어서, 가열 시험에 의해, 색도 좌표(x, y)가 (0.3, 0.3) 부근의 뉴트럴인 색상으로부터 작은 좌표 수치를 가지는 영역내의 청색까지, 표시 화면내에서 색도의 변화가 커졌다. 한편, 실시예 1에서는, 가열 시험 후에도, 색도 좌표(x, y)의 도시의 변화가 작고, 표시 화면내에서 색도의 변화가 작게 억제 당하고 있었다. 다른 실시예 2~10에 대해서도 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 게다가, 사진에 나타내는 바와 같이, 비교예 4에서는, 가열에 의해, 반사색이 표시 화면내에서 불균일하게 되어 있는데, 실시예 1에서는, 가열되어도 표시 화면내의 반사색은 균일하게 유지되고 있었다. 다른 실시예 2~10에 대해서도 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 상기 사설로부터, 실시예 1~10은, 디스플레이용 반사 방지 원편광판에 이용되는 위상차 필름으로서, 뛰어난 특성을 가지고 있는 것을 알았다.

[0175]

이상, 본 발명을 특정의 실시 형태에 대해서도 도시하고, 상세하게 설명했지만, 본 발명의 보호 범위는, 도 나타낸 실시 형태의 세부에만 한정되는 것은 아니고, 특히 청구의 범위의 기재에 의해 정해지는 범위에 의해 정해지는 것이다.

부호의 설명

[0176]

1 : 편광자

2, 2' : 임의의 보호층

3, 3' : 광학 필름

4 : 위상차 필름

11 : 편광판

300 : 투입부

310 : 옥소 수용액 욕

320 : 봉산과 옥화 칼륨을 포함하는 수용액의 욕

330 : 옥화 칼륨을 포함하는 수용액 욕

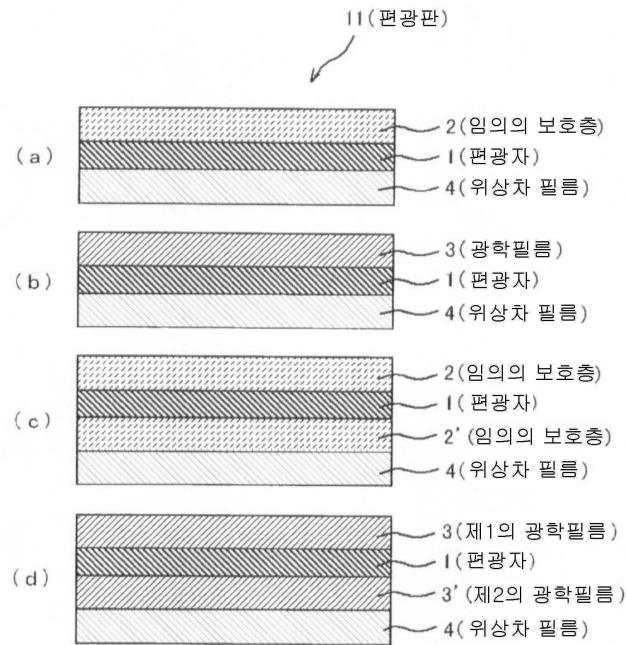
340 : 건조 수단

350 : 편광자

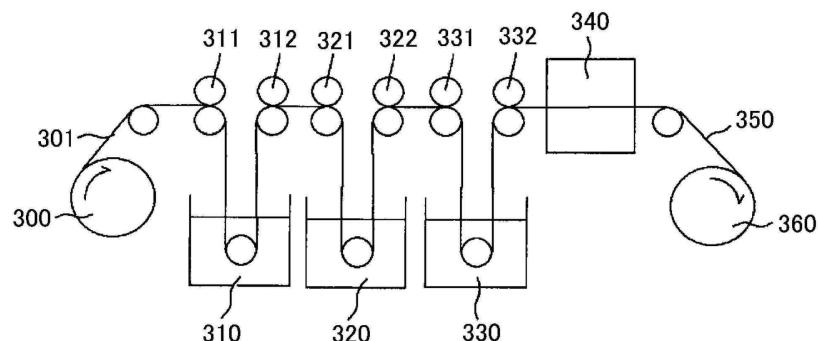
360 : 두루마리부

도면

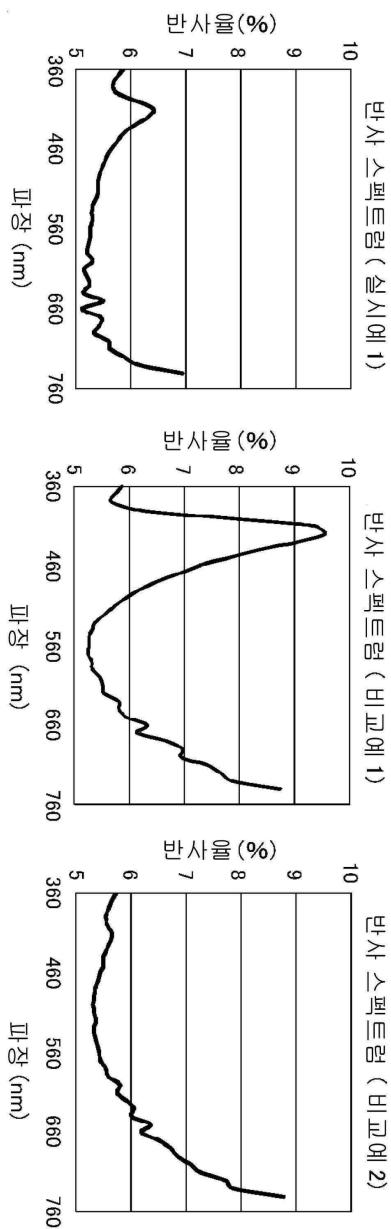
도면1



도면2



도면3



도면4

