

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2010년 8월 5일 (05.08.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/087653 A2

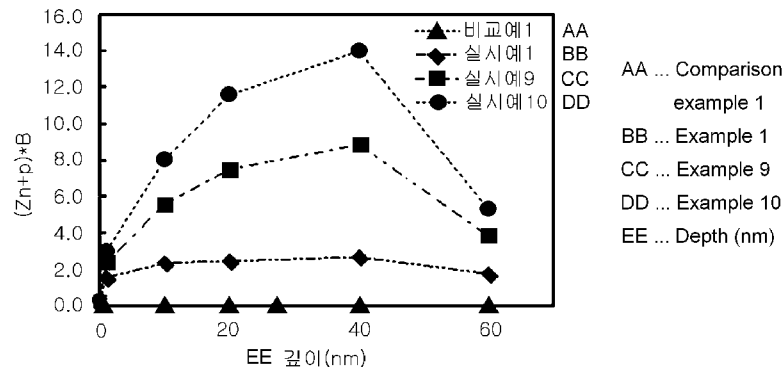
- (51) 국제특허분류:
G02B 5/30 (2006.01) H01J 17/49 (2006.01)
G02F 1/1335 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/000570
- (22) 국제출원일: 2010년 1월 29일 (29.01.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2009-0007632 2009년 1월 30일 (30.01.2009) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 서울시 영등포구 여의도동 20, 150-875 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김 권기옥 (KWON, Ki-Ok) [KR/KR]; 대전광역시 서구 둔산동 아너스빌 832호, 302-120 Daejeon (KR). 김승애 (KIM, Seung-Ae) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 도룡동 386-1 LG화학사원아파트 3동 324호, 305-340 Daejeon (KR). 나균일 (NAH, Kyun-Il) [KR/KR]; 대전광역시 서구 만년동 강변아파트 109동 1203호, 302-741 Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 씨엔에스·로고스 (C&S LOGOS PATENT AND LAW OFFICE); 서울특별시 서초구 서초동 1451-34 서초평화빌딩 13층, 137-070 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: OUTSTANDINGLY DURABLE AND HEAT-RESISTANT POLARISING ELEMENT, POLARISING PLATE AND IMAGE-DISPLAY DEVICE, AND POLARISING-ELEMENT PRODUCTION METHOD

(54) 발명의 명칭 : 내구성 및 내열성이 우수한 편광소자, 편광판 및 화상표시장치 및 편광소자 제조방법

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to an outstandingly durable and more particularly heat-resistant polarising element, polarising plate and image-display device in which the zinc, boron and potassium contents are controlled within a specific range, and to a production method for the polarising element. In one embodiment, the present invention provides a polarising element in which, based on the weight of the polarising element, the value of zinc content (wt.%) x boron content (wt.)/potassium content (wt.%) is from 0.1 to 4.0, and the boron content is from 1.0 to 5.0 wt.% and the potassium content is from 0.3 to 2.0 wt.%, and provides a polarising plate and an image-display device comprising the same. Further, the invention provides a production method for a polarising element at least comprising the steps of dyeing, crosslinking and washing, in which: in the dyeing step, a poly(vinyl alcohol) based film is immersed for between 150 and 300 seconds in an aqueous dyeing solution having an iodine concentration of from 0.05 to 0.2 wt.%, a potassium iodide concentration of from 0.2 to 1.5 wt.% and a temperature of from 20 to 40°C; in the crosslinking step, the poly(vinyl alcohol) based film is immersed for between 30 and 120 seconds in an aqueous crosslinking solution having a boron concentration of from 0.36 to 0.83 wt.%, a potassium iodide concentration of from 4 to 7 wt.% and a temperature of from 15 to 60°C; at least one type of zinc salt selected from the group comprising zinc chloride, zinc iodide, zinc sulphate, zinc nitrate and zinc acetate is included, at a concentration of from 0.4 to 7.0 wt.% in at

[다음 쪽 계속]



WO 2010/087653 A2



BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, **공개:**
SN, TD, TG).

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

least one aqueous solution constituted by either the aqueous dyeing solution or the aqueous crosslinking solution or another zinc-salt aqueous processing solution; and, in the washing step, the poly(vinyl alcohol) based film is immersed for between 10 and 30 seconds in pure water at a temperature of from 25 to 30°C. The polarising element, polarising plate and image-display device of one embodiment of the present invention exhibit outstanding durability and heat-resistance in that they maintain their initial orthogonal transmittance and colour tone, and they maintain their transmittance, degree of polarisation and colour tone even under high-temperature conditions.

(57) 요약서: 본 발명은 편광소자의 아연, 붕소 및 칼륨의 함량이 특정한 범위로 제어된 내구성, 특히 내열성이 우수한 편광소자, 편광판, 화상표시장치 및 편광소자의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 구현에 의하면, 편광소자의 중량을 기준으로, 아연함량(중량%) x 붕소함량(중량%)/칼륨함량(중량%)의 값은 0.1~4.0, 붕소함량은 1.0~5.0 중량% 및 칼륨함량은 0.3~2.0 중량% 인 편광소자, 이를 포함하는 편광판, 화상표시장치가 제공된다. 또한, 최소한 염색단계, 가교단계, 연신단계 및 수세단계를 포함하는 편광소자 제조방법에 있어서, 상기 염색단계는 요오드 농도가 0.05~0.2 중량%, 요오드화 칼륨 농도가 0.2~1.5 중량%, 그리고 온도가 20~40°C(도)인 염색 수용액에 폴리비닐알코올계 필름을 150 초 내지 300 초 동안 침지하여 행하며, 상기 가교단계는 붕소 농도가 0.36 ~ 0.83 중량%, 요오드화 칼륨의 농도가 4~7 중량% 이고 온도가 15~60°C(도)인 가교 수용액에 폴리비닐알코올계 필름을 30 초 내지 120 초 동안 침지하여 행하며, 상기 염화아연, 요오드화아연, 황산아연, 질산아연 및 초산아연으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 일종의 아연염이 0.4~7.0 중량%의 농도로 상기 염색 수용액, 가교 수용액 혹은 별도의 아연염 처리 수용액 중 최소 일종의 수용액에 포함되며, 상기 수세단계는 25~30°C(도) 온도의 순수에 폴리비닐알코올계 필름을 10 내지 30 초 동안 침지하여 행하는 편광소자 제조방법이 제공된다. 본 발명의 일 구현에 의한 편광소자, 편광판 및 화상표시장치는 초기 직교 투과도 및 색상이 유지되고, 고온조건하에서도 투과도, 편광도 및 색상이 유지되는 우수한 내구성 및 내열성을 나타낸다.

명세서

발명의 명칭: 내구성 및 내열성이 우수한 편광소자, 편광판 및 화상표시장치 및 편광소자 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 내구성 및 내열성이 우수한 편광소자, 편광판, 화상표시장치 및 편광소자 제조방법에 관한 것이며, 보다 상세하게는 편광소자중의 아연, 붕소 및 칼륨 함량이 특정한 범위로 제어된 내구성 및 내열성이 우수한 편광소자, 편광판, 화상표시장치 및 편광소자 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 편광판은 액정표시장치, 유기발광(EL)표시장치, PDP(플라즈마 디스플레이 패널)등의 화상표시장치에 사용되는 것으로 색상 재현성이 우수한 화상을 제공하기 위해 높은 투과율 및 편광도를 겸비할 것이 요구된다. 이러한 편광판은 종래 폴리비닐알코올계 필름을 이색성 요오드 또는 이색성 염료등을 사용하여 염색하고, 가교한 후, 일축연신등의 방법으로 배향하여 제조된다.

[4]

- [5] 최근 편광판을 사용하는 화상표시장치는 텔레비전, 모니터, 자동차 계기판, 컴퓨터, 노트북, PDA, 전화기, TV, 오디오/비디오 기기, 각종 사무용, 공업용 기계들의 표시판에 사용되고 있다. 이와 같이 화상표시장치의 사용영역이 확대됨에 따라 고온, 고습등 가혹한 조건에서 장시간 사용하게 되는 경우가 많아졌다. 따라서, 이러한 가혹한 환경에서 편광판 본래의 기능을 잘 발휘할 수 있도록 우수한 내구성 및 내열성을 필요로 한다.

[6]

- [7] 종래 편광판의 내구성은 폴리비닐알코올계 필름자체를 개질하거나 및/또는 승화성 있는 요오드계 편광소자 대신 비승화성 이색성 염료를 사용하는 방법으로 개선하여 왔다. 그러나, 종래 폴리비닐알코올계(이하, 'PVA'라함) 필름 자체를 개질하는 방법에서는 요오드 또는 이색성 염료가 고분자 매트릭스에 충분히 흡착되지 않아 편광도가 낮아지거나 매트릭스의 개질로 인하여 투과도가 떨어지는 문제가 발생할 수 있다. 비승화성 염료를 이용하는 방법은 PVA필름 연신시 배향조절이 어려워 충분한 편광도를 얻을 수 없는 문제가 있다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은 우수한 내구성 및 내열성을 나타내는 편광소자를 제공하는 것이다.
- [10]
- [11] 본 발명은 우수한 내구성 및 내열성을 나타내는 편광소자를 포함하는 편광판

및 화상표시장치를 제공하는 것이다.

[12]

[13] 본 발명은 우수한 내구성 및 내열성을 나타내는 편광소자 제조방법을 제공하는 것이다.

[14]

과제 해결 수단

[15] 본 발명의 일 견지에 의하면,

[16] 편광소자의 중량을 기준으로 편광소자중의 아연함량(중량%)
 $\times$ 붕소함량(중량%)/칼륨함량(중량%)의 값은 0.1~4.0, 붕소함량은 1.0~5.0중량%
 그리고 칼륨함량은 0.3~2.0중량% 인 편광소자가 제공된다.

[17]

[18] 본 발명의 다른 견지에 의하면,

[19] 본 발명의 일 구현에 의한 편광소자를 포함하는 편광판이 제공된다.

[20]

[21] 본 발명의 또 다른 견지에 의하면,

[22] 본 발명의 일 구현에 의한 편광소자 혹은 편광판을 포함하는 화상표시장치가 제공된다.

[23]

[24] 나아가, 본 발명의 또 다른 견지에 의하면,

[25] 최소한 염색단계, 가교단계, 연신단계 및 수세단계를 포함하는 편광소자 제조방법에 있어서,

[26] 상기 염색단계는 요오드 농도가 0.05~0.2중량%, 요오드화 칼륨 농도가 0.2~1.5중량%이고, 그리고 온도가 20~40°C(도)인 염색 수용액에 폴리비닐알코올계 필름을 150초 내지 300초 동안 침지하여 행하며,

[27] 상기 가교단계는 붕소 농도가 0.36 ~ 0.83중량%, 요오드화 칼륨의 농도가 4~7중량% 이고 온도가 15~60°C(도)인 가교 수용액에 폴리비닐알코올계 필름을 30초 내지 120초 동안 침지하여 행하며,

[28] 상기 염화아연, 요오드화아연, 황산아연, 질산아연 및 초산아연으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 일종의 아연염이 0.4~7.0중량% 의 농도로 상기 염색 수용액, 가교 수용액 혹은 별도의 아연염 처리 수용액 중 최소 일종의 수용액에 포함되며,

[29] 상기 수세단계는 25~30°C(도) 온도의 순수에 폴리비닐알코올계 필름을 10 내지 30초 동안 침지하여 행하는 편광소자 제조방법이 제공된다.

[30]

발명의 효과

[31] 편광소자중의 아연함량(중량%) $\times$ 붕소함량(중량%)/칼륨함량(중량%)의 값을 0.1~4.0, 붕소함량 1.0~5.0중량% 그리고 칼륨함량 0.3~2.0중량% 로

제어하므로써, 편광소자, 이를 포함하는 편광판 및 화상표시장치는 우수한 초기 직교 투과도 및 색상을 나타내며, 이러한 특성이 유지될 뿐만 아니라, 고온조건에서 방치되는 경우에도, 초기의 우수한 투과도, 편광도 및 색상이 유지되는 우수한 내구성 및 내열성을 나타낸다.

[32]

도면의 간단한 설명

[33] 도 1은 비교예 1, 실시예 1, 9, 및 10에 의한 편광소자 두께에 따른 $(Zn+P)*B$ 값을 나타내는 그래프이다.

[34]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[35] 본 발명자들은 내구성 및 내열성이 우수한 편광소자 및 편광판에 대한 연구결과, 편광소자 중의 아연, 붕소, 칼륨의 특정한 함량관계가 내열성 및 내구성과 매우 밀접한 상관관계 있으며, 편광소자의 내구성 및 내열성을 향상시키기 위해 편광소자에 함유되어 있는 아연의 함량 자체보다는 아연, 붕소 및 칼륨의 특정한 함량관계를 제어함으로써 편광소자의 내구성 및 내열성이 현저하게 증대됨을 발견하였다.

[36]

[37] 편광소자중 가교제로 사용되는 붕산, 보레이트 혹은 보락스는 수용액중에서 히드록시기(OH)를 발생시키며 이에 의해 폴리비닐알코올계 수지(이하, 'PVA'라 함)가 가교된다. 또한, 요오드가 I_2 , I_3 로 존재하는 폴리요오드는 PVA와 붕소제공 물질에 의한 가교 망상구조 사이에 삽입된다. 따라서, 가교제인 붕소제공물질의 함량이 많아질수록 PVA-폴리요오드 사이의 망상구조가 더욱 견고해지고 연신 후, PVA 및 폴리요오드의 변형 그리고 폴리요오드의 분해(degradation) 및/또는 승화가 억제되어 내열성이 증대되는 것으로 여겨진다. 그러나, 붕소(B)의 함량이 무한정 높아진다고 내열특성이 무한정 우수해지지는 않으며, 붕소를 과량 사용하면 초기 직교 광학물성이 취약해지는 부작용이 발생한다. 또한, 붕소의 함량이 너무 적으면 초기 직교 특성 뿐만 아니라 내열성도 취약해진다. 따라서, 이를 고려하여 본 발명은 편광소자 중의 붕소함량을 특정한 범위로 조절함을 특징으로 한다.

[38]

[39] 이와 더불어, 편광소자내의 칼륨(K)는 KI(뉴트럴 그레이(neutral gray) 색상을 만들기 위해 첨가된 것)에서 기인한 것으로 칼륨(K) 함량이 너무 적으면 초기색상, 편광도 등의 물성 및 내열성이 취약해지므로 화상표시 장치에 사용하는 것이 불가능하게 된다. 또한, 칼륨이 다량 함유되어도 초기색상, 편광도 등의 물성이 취약해지며, 내열 특성도 취약해진다. 따라서, 본 발명의 일 구현에 있어서, 편광소자 중의 칼륨함량을 특정한 범위로 조절함을 특징으로 한다.

[40]

[41] 또한, 아연이 첨가되므로써 편광소자의 내구성 및 내열성이 개선되지만, 아연이 적정량을 초과하여 첨가되면 편광소자의 초기 광학물성이 취약해진다. 따라서, 편광소자중의 아연함량 제어는 편광소자의 초기 광학물성과 내구성 및 내열성 제어 측면에서 적정 양으로 제어되어야 한다.

[42]

[43] 이와 같이, 편광소자중의 아연, 붕소 및 칼륨 함량은 각각 편광소자중의 초기 광학물성, 고온조건에서의 내열성 및 내구성과 관련된 것으로, 편광소자 중 이들 성분 함량의 특정한 관계식을 만족하도록 제어하므로써 편광소자가 초기 색상 및 편광도등의 우수한 초기 광학물성을 나타낼 뿐만 아니라, 고온 조건하에서 방치하는 경우에도 초기의 우수한 광학물성의 변화가 최소화되는 우수한 내구성 및 내열성을 나타낸다.

[44]

[45] 상기한 바와 같은 연구 결과에 따라 본 발명의 일 구현에 있어서, 편광소자의 중량을 기준으로 편광소자중의 아연함량(중량%) $\times$ 붕소함량(중량%) $\times$ 칼륨함량(중량%) (이하, 'Zn*B/K'이라 함.)의 값은 0.1~4.0, 붕소함량은 1.0~5.0중량% 그리고 칼륨함량은 0.3~2.0중량% 인 편광소자가 제공된다.

[46]

[47] 본 발명에서 편광소자로 적용되는 폴리비닐알코올계 필름의 재료로는 폴리비닐알코올 또는 그 유도체가 사용된다. 폴리비닐알코올 유도체로는 이 기술분야에 일반적으로 알려져 있는 어떠한 것이 사용될 수 있다. 이로써 한정하는 것은 아니지만 예를들어, 불포화 카르본산 또는 그 유도체, 불포화 술폰산 또는 그 유도체, 에틸렌, 프로필렌등의 올레핀등과 공중합한 변성 폴리비닐알코올등이 사용될 수 있다.

[48]

[49] 본 발명의 일 구현에 의한 편광소자는 편광소자의 중량을 기준으로 편광소자중의 Zn*B/K 값은 0.1~4.0, 붕소함량 1.0~5.0중량% 그리고 칼륨함량 0.3~2.0중량% 으로 조절된다. 즉, 편광소자에서 아연, 붕소 및 칼륨의 특정한 함량관계는 편광소자의 초기 광학특성, 내열성 및 내구성과 매우 밀접한 상관관계를 갖는 것으로 편광소자의 중량을 기준으로 편광소자중의 Zn*B/K 값이 0.1~4.0임을 특징으로 한다.

[50]

[51] 편광소자중 Zn*B/K 값이 0.1 미만이면 내열성 개선 효과가 미미하며, 4.0을 초과하면 초기 색상 및 편광도가 유지되지 않는다. 0.1 내지 4.0범위에서 Zn*B/K이 클수록, 고온조건에서 투과도, 편광도 및 색상 변화가 적은 우수한 내구성 및 내열성을 갖는다.

[52]

[53] 또한, 편광소자의 초기 편광도 및 색상이 유지되도록 편광소자의 총 중량을

기준으로 편광소자중의 붕소함량은 1.0~5.0중량%, 바람직하게는 2.0~5.0중량%로 그리고 칼륨함량은 0.3~2.0중량%, 바람직하게는 0.3~1.0중량%로 조절된다. 편광소자중의 붕소함량이 상기 범위인 편광소자를 포함하는 편광판은 우수한 초기 직교색상 및 편광도를 나타낸다. 즉, 붕소함량이 1.0중량% 미만이면 초기 직교특성 뿐만 아니라 내열성이 취약해지며, 5.0중량%를 초과하면 초기 직교광학물성이 취약해진다. 0.3중량% 내지 2.0중량%의 칼륨함량에서 우수하고 안정적인 초기 색상, 편광도 및 내열성을 나타내며, 칼륨함량이 0.3중량% 미만 혹은 2.0중량%를 초과하면 초기색상, 편광도 및 내열성이 취약해진다.

[54]

[55] 상기 본 발명에 의한 편광소자중의 Zn^*B/K 값, 아연, 붕소 및 칼륨의 함량은

[56] ICP법으로 측정된 값이다. 즉, 이들 함량은 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer)를 사용한 유도 결합 플라즈마 분광법(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)으로 측정된다.

[57]

[58] 나아가, 본 발명에 다른 구현에 있어서, 편광소자 표면으로부터 중심으로 깊이(D) $1nm(나노미터) \leq D \leq 60nm(나노미터)$ (깊이가 1나노미터 이상 60나노미터 이하)인 각 지점에서 [아연 함량(중량%) + 인 함량(중량%)] x 붕소함량(중량%)(이하, $[Zn+P]^*B$ 라 한다.) 값이 0.2 ~14.0, 보다 바람직하게는 1.5 ~14.0 인 편광소자가 제공된다.

[59]

[60] 편광소자중의 Zn^*B/K 값 뿐만 아니라, 편광소자 표면으로부터 중심으로 깊이(D) $1nm(나노미터) \leq D \leq 60nm(나노미터)$ 에 해당하는 각 지점에서 $[Zn+P]^*B$ 값이 0.2~14.0인 편광소자는 더욱 개선된 내구성 및 내열성을 갖는다. P이 추가로 포함되는 경우에, $[Zn+P]^*B$ 값은 내구성 및 내열성의 추가적인 개선이란 점에서 0.2 이상인 것이 바람직하며, 우수한 초기 광학물성 및 색상면에서 14.0이하인 것이 바람직하지 않다.

[61]

[62] 편광소자 표면으로부터 중심으로 깊이(D) $1nm(나노미터) \leq D \leq 60nm(나노미터)$ 인 각 지점에서 $[Zn+P]^*B$ 의 값은 ESCA법으로 측정된 값이다. 광전자 분광기(XPS 혹은 ESCA) ESCALAB 250 (Vg))한 장치를 사용하여 ESCA법으로 편광소자중의 $[Zn+P]^*B$ 값, 아연, 인 및 붕소의 함량을 얻는다. 구체적으로, $[Zn+P]^*B$ 값은 중량으로 계산하였으나, 실제로는 ESCA법으로 편광소자 각 지점에서 아연, 인, 및 붕소의 원자%(at%)를 측정하고 이로부터 각 원소성분의 중량으로 환산하여 계산한 값이다.

[63]

[64] 한편, 본 발명의 일 구현에 의한 편광소자는 상기한 Zn^*B/K 값, $[Zn+P]^*B$ 값(단, 편광소자의 깊이(D)는 $1nm(나노미터) \leq D \leq 60nm(나노미터)$), 붕소함량 및 칼륨함량 범위를 만족하도록 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.

[65]

[66] 편광소자는 일반적으로 연신되지 않은 폴리비닐알코올계(PVA)필름을 염색, 가교, 연신, 수세 및 건조하여 제조한다. 다만, 염색, 가교, 연신단계는 개별적으로 혹은 동시에 진행될 수 있으며, 각 단계의 진행 순서 또한 가변적인 것으로 반응단계 순서가 고정되는 것은 아니다.

[67]

[68] 염색단계는 폴리 비닐알코올계 필름에 요오드 또는 염료를 염색하는 공정으로서 이색성을 갖는 요오드 분자 혹은 염료를 폴리비닐알코올계 필름에 염착시키는 단계이다.

[69]

[70] 상기 요오드 분자 또는 염료 분자는 편광판의 연신 방향으로 진동하는 빛은 흡수하고, 수직 방향으로 진동하는 빛은 투과시킴으로써, 특정한 진동 방향을 갖는 편광을 얻을 수 있도록 해준다.

[71]

[72] 일반적으로 염색은 폴리비닐알코올계 필름을 염색 용액에 함침시켜서 행한다. 본 발명에 의한 편광소자를 제조함에 있어서, 염색단계는 요오드 농도가 0.05~0.2중량%, 요오드화 칼륨 농도가 0.2~1.5중량%, 그리고 온도가 20~40°C(도), 바람직하게는 20~35°C(도)인 염색 수용액에 폴리비닐알코올계 필름을 150초 내지 300초 동안 침지하여 행한다.

[73]

[74] 상기 염색단계의 염색 수용액에서 요오드 농도가 0.05중량% 미만이면 편광소자의 투과도가 너무 높아지므로 바람직하지 않고, 0.2중량% 를 초과하면 편광소자의 투과도가 너무 낮아지므로 바람직하지 않다. 또한, 요오드화 칼륨 농도가 0.2중량% 미만이면 요오드의 용해 보조제로 사용되는 요오드화 칼륨의 양이 불충분하여 요오드가 적절히 용해되지 않으며, 1.5중량% 를 초과하면 요오드화 칼륨 자체의 물에 대한 용해도 문제와 이로 인하여 이물질이 발생할 수 있으므로 바람직하지 않다. 염색 수용액의 온도가 20°C(도)미만이면 요오드 및 요오드화 칼륨의 물에 대한 용해 정도가 취약해지며 PVA 필름에 대한 염색(염착) 속도가 낮아지므로 바람직하지 않고 40°C(도)을 초과하면 고온으로 인하여 요오드가 승화될 수 있으므로 바람직하지 않다. 한편, 상기 염색 수용액에 대한 폴리비닐알코올계 필름이 충분히 염착되도록 150초 이상 침지하는 것이 바람직하다. 한편, 편광소자의 투과도 측면에서, 300초이하로 침지하는 것이 바람직하다.

[75]

[76] 가교단계에서는 붕산, 보레이트, 보락스 등의 붕소제공 물질에 의해 요오드 분자 또는 염료 분자가 PVC 필름의 고분자 매트릭스에 흡착된다. 요오드 분자나 염료분자가 고분자 매트릭스에 제대로 흡착되지 않으면 편광도가 떨어져 편광판이 본래의 역할을 수행할 수 없다.

[77]

[78] 가교는 폴리비닐 알코올계 필름을 붕소 성분 제공물질을 포함하는 가교 수용액에 침적시켜 수행하는 침적법이 일반적으로 사용되지만, PVA 필름에 가교수용액을 분사 혹은 도포하여 행할 수도 있다.

[79]

[80] 본 발명에 의한 편광소자를 제조함에 있어서, 상기 가교단계는 붕소 농도가 0.36 ~0.83중량%, 요오드화 칼륨의 농도가 4~7중량% 이고 온도가 15~60°C(도)인 가교 수용액에 PVA 필름을 30초 내지 120초 동안 침지하여 행한다.

[81]

[82] 상기 가교단계의 가교 수용액에서 붕소 농도가 0.36중량% 미만이면 PVA 필름을 충분히 가교시키지 못하고 초기 광학물성 및 내구성이 취약해지므로 바람직하지 않고, 0.83중량% 를 초과하면 물에 대한 용해도가 낮아지므로 바람직하지 않다. 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 붕소성분 제공 물질로는 붕산, 보레이트 및 보락스로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 일종 이상이 사용될 수 있다.

[83]

[84] 또한, 상기 가교단계에서는 가교 수용액에 요오드화 칼륨 등을 첨가함으로써, 상기 가교 수용액에 요오드 이온이 포함되도록 할 수도 있다. 이와 같이 요오드 이온이 함유된 가교 수용액을 사용할 경우, 적은 착색을 갖는 편광자, 즉, 가시광의 모든 파장 영역에 대하여 대략적으로 일정한 흡광도를 제공하는 뉴트럴 그레이 편광소자를 얻을 수 있다. 이러한, 적절한 뉴트럴 그레이 색상이 구현되도록 가교수용액 중에서 요오드화 칼륨의 농도가 4중량% 이상인 것이 바람직하다. 한편, 요오드화 칼륨의 농도가 7중량% 를 초과하면 요오드화 칼륨에 의해 과량의 I⁻가 제공되며, 과량의 I⁻에 의해 고온에서 하기 반응식 1의 정반응이 가속화되어 고온에서 방치 후의 색상변화 및 편광도 저하가 야기된다.

[85]

[86] [반응식 1]

[87] $I^- + I_5^- \rightarrow I_2 + I_3^- + I^-$

[88]

[89] 가교 수용액의 온도가 15°C(도)미만이면 붕소성분 제공물질이 충분히 용해되지 않으며, 60°C(도)을 초과하면 높은 온도로 인하여 필름으로 붕소 성분제공물질이 유입되고 가교되는 반응보다 필름으로부터 붕소 성분제공물질이 용출되는 반응이 더욱 우세하여 적절한 가교반응이 일어나지 못한다.

[90]

[91] 한편, 상기 가교 수용액에 대한 폴리비닐알코올계 필름 혹은 염색된 폴리비닐알코올계 필름의 침지시간이 30초 미만이면 PVA필름의 깊이 방향으로 붕산이 충분히 침투하지 못하므로 적절하게 가교되지 못하고, 120초를 초과하면

PVA필름으로의 과도한 봉산유입으로 인하여 가교가 과도하게 진행되어 편광소자의 초기 광학물성이 취약해진다.

[92]

[93] 연신단계는 필름의 고분자들이 일정한 방향으로 배향되도록 필름을 일축으로 잡아늘이는 것을 말한다. 연신에 의해 요오드 분자 또는 염료 분자가 연신 방향으로 나란하게 배열되어 요오드 분자(I_2) 또는 염료 분자가 이색성을 보이므로 연신 방향으로 진동하는 빛은 흡수하고, 수직한 방향으로 진동하는 빛은 투과하는 기능을 갖게 된다.

[94]

[95] 연신 방법으로는 습식 연신법과 건식 연신법이 있으며, 건식 연신법은 다시 롤간(inter-roll) 연신 방법, 가열 롤(heating roll) 연신 방법, 압축 연신 방법, 텐터(tenter) 연신 방법 등으로, 습식 연신 방법은 텐터 연신 방법, 롤간 연신 방법 등으로 구분된다.

[96]

[97] 본 발명에서 연신 방법은 특별히 제한되지 않으며, 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 연신방법이 사용될 수 있다. 또한, 습식 연신법과 건식 연신법을 모두 사용할 수 있으며, 필요한 경우 이들을 조합하여 사용할 수도 있다. 연신은 4 배 내지 6배의 연신비율로 행하는 것이 바람직하다. 연신비율이 4배 미만이면 PVA 필름의 연신이 불충분하며, 6배를 초과하면 과도한 연신으로 인하여 PVA 필름이 파단되거나 PVA 분자의 배향이 틀어지며, 결과적으로 요오드 이온 종의 배향이 취약해져서 초기 광학물성이 나빠진다.

[98]

[99] 상기 연신공정은 상기 염색 공정 또는 가교 공정과 동시에 또는 별도로 진행될 수 있다. 또한, 습식 연신을 별도로 행하는 경우에, 연신욕의 온도는 35°C(도) 내지 60°C(도), 바람직하게는 40°C(도) 내지 60°C(도)일 수 있다. 연식욕의 온도는 PVA필름의 원활한 연신, 연신 공정효율, 연신도중의 필름 파단 방지 등의 측면에서 35°C(도) 내지 60°C(도)로 하는 것이 바람직하다. 연신 공정이 염색 공정과 동시에 진행되는 경우에는 상기 연신 공정은 염색 수용액 내에서 수행되는 것이 바람직하다. 연신공정이 가교 공정과 동시에 진행되는 경우라면 가교 수용액 내에서 수행되는 것이 바람직하다. 또한, 염색 공정, 가교공정, 후술하는 아연염 처리공정, 혹은 후술하는 임의의 인산 화합물 처리공정과 연신공정이 동시에 진행되는 경우에, 수용액의 온도는 동시에 진행되는 공정 온도와 중복되는 보다 좁은 온도 조건에서 행하는 것이 바람직하다.

[100]

[101] 예를들어, 가교공정과 습식 연신공정이 동시에 진행되는 경우에는 연신공정의 연신욕의 수용액 온도에서 가교 및 연신을 행할 수 있다. 한편, 연신이 다른 공정과 함께 진행되는 경우에, 여러 가지 공정조건 중 특히 원활하게 진행되도록 하고자 하는 공정이 있는 경우에는 해당 공정의 조건을 따를 수도 있다. 연신

시간은 특별히 한정되지 않으며, 염색, 가교, 별도의 아연염 처리, 또는 별도의 인산화합물 처리공정과 함께 행하여지는 경우에, 상기 염색, 가교, 별도의 아연염 처리, 또는 별도의 인산화합물 처리공정 시간 범위에서 행할 수도 있다. 습식 연신 공정을 별도로 행하는 경우에는 특별히 한정하는 것은 아니지만, PVA필름의 배향성, 편광소자의 광학적 특성 및 공정 효율 등으로 고려하여 60초 내지 120초 범위에서 연신할 수 있다.

[102]

[103] 수세단계는 25~30°C(도) 온도의 이온교환수, 증류수등의 순수에 염색, 가교 및 연신된 폴리비닐알코올계 필름을 10 내지 30초 동안 침지하여 행한다. 순수의 온도가 25°C(도) 미만이면 이물질의 용해 및 제거가 미미한 점에서 바람직하지 않고, 30°C(도)를 초과하면 PVA 필름으로 부터의 붕소, 칼륨, 아연, 인 등의 용출이 과도하므로 바람직하지 않다. 순수에 대한 폴리비닐알코올계 필름의 침지시간이 10초 미만이면 수세 효과가 미미하며, 30초를 초과하면 PVA필름으로 부터의 붕소, 칼륨, 아연, 인 등의 용출이 과도하므로 바람직하지 않다.

[104]

[105] 수세는 염색, 가교 및 연신 단계 이후에, 편광소자 표면에 남아 있는 이물질을 제거하기 위해 행하여진다. 수세단계에서 편광소자의 표면에 잔존하는 이물질이 제거될 뿐만 아니라 폴리비닐알코올계 필름내에 포함되어 있는 붕산, 요오드, 요오드화 칼륨, 아연염 및 인 성분들이 수세용액으로 용출되어 폴리비닐알코올계 필름(편광소자)로부터 일부 제거된다. 수세용액에 대한 편광소자의 침지 시간이 길고, 수세용액의 온도가 높을수록 편광소자로부터 용출되어 나오는 붕산, 요오드, 요오드화 칼륨, 아연염 및 인의 함량이 증가하고, 결과적으로 최종 편광소자내에 잔류하는 함량이 감소한다. 따라서, 수세는 염색단계 및 가교단계에서 사용된 요오드, 요오드화 칼륨, 붕산 화합물, 아연염 및 인염등을 함량을 고려하여, 편광소자중의 $Zn \cdot B/K$ 값이 0.1~4.0, $[Zn+P] \cdot B$ 값($1nm(나노미터) \leq D1 \leq 60nm(나노미터)$)이 0.2~14, 붕소함량이 1.0~5.0중량% 그리고 칼륨함량이 0.3~2.0중량% 가 되도록 25~30°C(도) 온도의 순수에 PVC 필름을 10 내지 30초 침지하는 것이 바람직하다. 수세 단계는 그 순서가 달라지면, 편광소자내의 물질 함량의 제어가 달라지므로, 염색, 가교 및 연신공정 후에 건조 직전에 행하는 것이 바람직하다.

[106]

[107] 본 발명에 의한 편광소자는 또한, 아연 성분을 포함하는 것으로, 상기 염색단계, 가교단계, 연신단계 및 별도의 아연염 처리단계 중 최소 하나 이상의 단계에 아연염이 편광소자중의 $Zn \cdot B/K$ 값이 0.1~4.0 이 되도록 첨가될 수 있다. 아연염은 상기 염색 단계, 가교 단계, 습식 연신 단계 및 별도의 아연염 처리단계 중 어느 단계에 투입되어도 무관하며, 복수의 단계에 첨가되는 것이 더 바람직하다.

[108]

[109] 아연염은 각 단계에서 미리 만들어진 수용액(예를들어, 염색 단계의 염색 수용액, 가교 단계의 가교 수용액, 습식연신욕)에 투입되거나 또는 각 단계의 수용액 제조시 투입될 수 있다. 또한, 상기 아연염은 요오드, 요오드화 칼륨 및/또는 붕소성분 제공물질과 함께 투입될 수 도 있다.

[110]

[111] 수용액에서 아연염은 0.4중량% ~ 7.0중량% , 바람직하게는 0.5~5.0중량% , 보다 바람직하게는 0.5~3.0중량% 일 수 있다. 아연염의 함량이 0.4중량% 미만이면 내구성 향상 효과가 미미하며, 7 중량% 를 초과하면 용해도 문제 등으로 인해 편광소자 표면에 이물질이 형성될 수 있으므로 바람직하지 않다. 아연염이 2이상의 공정에 투입되는 경우에도, 각 공정의 수용액에서 0.4중량% ~ 7중량% 로 투입될 수 있다.

[112]

[113] 상기 아연염 처리를 염색, 가교 또는 습식 연신 공정과 함께 행하는 경우에는, 염색, 가교 또는 습식 연신 공정 조건(수용액 온도 및 침지시간)에서 행할 수 있다.

[114]

[115] 한편, 아연염을 별도의 공정으로 처리하는 경우에, 별도의 아연염 처리공정은 수세단계 전의 어떠한 단계에서 행할 수 있으나, 수세단계 바로 전 단계에서 행하는 것이 가장 효과적이다. 별도의 아연염 처리공정을 행하는 경우에, 특히, 수세단계의 바로 전 단계에서 아연염처리 단계를 별도의 공정으로 행하는 경우에, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 아연염의 용해도, 편광소자에 대한 아연염의 침투성, 공정효율 및 편광소자의 광학적 특성을 고려하여 15°C(도) 내지 40°C(도)의 아연염 수용액에 PVA 필름을 20 내지 60초간 침지하여 행할 수 있다. 상기 아연염으로는 염화아연, 요오드화아연, 황산아연, 질산아연, 초산아연 등이 단독으로 혹은 2종 이상의 힘께 사용될 수 있다.

[116]

[117] 본 발명에 의한 편광소자는 또한, 필요에 따라, 임의로 인 성분을 포함할 수 있다. 인 성분은 상기 염색단계, 가교단계, 연신단계 및 별도의 인산 화합물 처리단계 중 최소 하나 이상의 단계에 인산화합물을 편광소자중의 $[Zn+P]*B\text{값}(\text{단, 편광소자의 깊이}(D) 1\text{nm}(\text{나노미터}) \leq D \leq 60\text{nm}(\text{나노미터}))$ 이 0.2~14.0이 되도록 첨가될 수 있다. 인산화합물은 상기 염색 단계, 가교 단계, 연신 단계 및 별도의 인산 화합물 처리단계 중 어느 단계에 투입되어도 무관하며, 복수의 단계에 첨가되는 것이 더 바람직하다.

[118]

[119] 인산화합물은 각 단계에서 미리 만들어진 수용액(예를들어, 염색 단계의 요오드 수용액, 가교 단계의 가교 수용액)에 투입되거나 또는 각 단계의 수용액 제조시 투입될 수 있다. 또한, 상기 인산화합물은 요오드, 요오드화 칼륨 및/또는

불소성분 제공물질과 함께 투입될 수도 있다.

[120]

[121] 수용액에 인산 화합물이 추가로 첨가되는 경우에, 인산화합물은 10중량% 이하, 바람직하게는 0.2~10중량%(중량퍼센트), 보다 바람직하게는 0.5~3.0중량% 범위로 첨가할 수 있다. 인산 화합물은 필요에 따라 추가적으로 첨가되므로 수용액중의 하한농도에 대하여 특히 규정하는 것은 아니지만, 추가적인 내구성 및 내열성 개선 효과가 충분히 발휘되도록 인산 화합물의 함량이 0.2중량% 인 것이 바람직하며, 물에 대한 용해도 및 초기 직교 광학물성을 고려하여 10중량% 이하인 것이 바람직하다. 인산화합물이 2이상의 공정에 투입되는 경우에도, 각 공정의 수용액에서 상기한 인산화합물의 농도범위와 마찬가지로 10중량% 이하로 투입될 수 있다.

[122]

[123] 상기 인산화합물을 염색, 가교 및 습식 연신 공정에 추가하여 이들 공정과 함께 행하는 경우에는, 염색, 가교 또는 습식 연신의 공정 조건(수용액 온도 및 침지시간)을 따라 행할 수 있다.

[124]

[125] 또한, 인산화합물을 별도의 공정으로 처리하는 경우, 별도의 인산화합물 처리공정은 수세단계 전의 어떠한 단계에서 행할 수 있으나, 수세단계 바로 전 단계에서 행하는 것이 가장 효과적이다. 별도의 인산화합물 처리를 행하는 경우에, 특히, 수세단계의 바로 전 단계에서 인산화합물 처리를 별도의 공정으로 행하는 경우에, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 인산 화합물의 용해도, 편광소자에 대한 인산화합물의 침투성, 공정효율 및 편광소자의 광학적 특성을 고려하여 15°C(도) 내지 40°C(도)의 인산화합물 수용액에 PVA 필름을 20 내지 60초간 침지하여 행할 수 있다.

[126]

[127] 상기 인산 화합물로는 인산, 제2 인산칼슘, 제2 인산 마그네슘, 제 2인산 나트륨, 제 1 인산칼륨 및 제 1 인산암모늄으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 일종이 단독으로 또는 혼합하여 사용될 수 있다.

[128]

[129] 다만, 아연염과 인산화합물은 같은 공정에 동시에 첨가할 수는 없다. 즉, 염색, 가교 또는 연신단계에 아연염과 인산화합물이 각각 첨가될 수 있으나, 동시에 같은 공정에 첨가할 수는 없다. 예를들어, 아연염과 인산화합물이 모두 염색단계의 염색 수용액에 첨가될 수 없다. 이는 용액중에서 아연염과 인산화합물이 반응하여 물에 녹지 않는 인산 아연(zinc phosphate)을 생성하기 때문이다.

[130]

[131] 상기한 본 발명에 의한 편광소자 제조방법에서 편광소자중의 Zn*B/K 값이 0.1~4.0, 불소함량이 1.0~5.0중량% 그리고 칼륨함량이 0.3~2.0중량% 가 되도록,

또한, $[Zn+P]*B$ (단, 편광소자의 깊이(D) $1nm(나노미터) \leq D \leq 60nm(나노미터)$)이 0.2~14.0이 되도록 상기 염색단계, 가교단계, 연신단계 및 별도의 인산염 처리단계 또는 별도의 인산화합물처리단계 중 최소 하나 이상의 단계에서 요오드 성분, 요오드화 칼륨, 붕소 성분 제공물질, 아연염 및 임의의 인산화합물의 함량 및 염색 수용액 및 가교 수용액의 온도 및 이들 수용액에 대한 폴리비닐알코올계 필름의 침지시간, 수세온도 및 수세시간 등을 상기 범위에서 제어할 수 있다.

[132]

[133] PVA 필름의 염색, 가교, 연신 및 수세 단계가 완료되면, PVA 필름을 오븐에 넣고 건조시켜, 편광 소자를 얻는다. 건조단계는 일반적으로 40-100°C(도)온도에서 10-500초 동안 행한다. 건조온도가 40°C(도) 미만이면 PVA 필름 내에 잔류하는 수분의 건조가 충분하지 않아 필름 주름이 발생하고, 편광소자의 색상이 뉴트럴 그레이(neutral gray)색상을 띄지 않고 청색을 띄게 되므로 초기 직교 물성이 취약해진다. 구체적으로 상기 반응식 1과 같은 반응을 통해 각 요오드 이온종의 비율이 적절하게 조절되어 뉴트럴 그레이 색상을 띄게 된다. 한편, 이러한 반응은 PVA 필름 건조과정에서 공급되는 열에 의해 더욱 가속화되며, 이러한 원리에 의한 색상 조절 이전단계에서 편광필름은 푸른 색상에 가깝다. 따라서, 건조단계의 온도가 낮으면 상기 반응식에서와 같은 반응이 원활하게 일어나지 못해 편광소자의 색상은 청색(bluish)을 띄며, 이러 인하여 초기 직교 물성이 취약해진다. 건조온도가 100°C(도)를 초과하면 과도한 건조로 인하여 필름이 쉽게 부서지기 쉽고 편광소자의 초기 색상이 뉴트럴 그레이를 벗어나서 적색을 띄게 되며, 이로 인하여 초기 광학물성이 역시 취약해진다. 건조시간이 10초 미만이면 건조가 불충분하며, 500초를 초과하면 과도한 건조로 인하여 필름이 쉽게 부서지기 쉽고 편광소자의 초기 색상이 뉴트럴 그레이를 벗어나서 적색을 띄게 되며, 이로 인하여 초기 광학물성이 역시 취약해진다.

[134]

[135] 상기 방법으로 제조된 편광소자의 일면 또는 양면에 접착제를 이용하여 보호 필름을 적층시킴으로써 편광판으로 제조된다. 보호필름은 공정진행시 편광판 외측면의 노출을 방지하기 위한 것으로 오염물질이 유입되는 것을 막고 편광판의 표면을 보호하는 역할을 한다.

[136]

[137] 보호필름의 수지 필름기재로는 필름기재로 제조하기 용이하고 PVA 필름(편광소자)과 접착성이 양호하며 광학적으로 투명한 것이 바람직하게 사용될 수 있다. 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 셀룰로오스 에스테르 필름, 폴리에스테르 필름(폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트 필름), 폴리카보네이트 필름, 폴리아릴레이트 필름, 폴리술폰(폴리에테르술폰 포함) 필름, 노르보르넨 수지 필름, 폴리올레핀

필름(폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름), 셀로판, 셀룰로오스디아세테이트 필름, 셀룰로오스 아세테이트부틸레이트 필름, 폴리염화비닐리덴 필름, 폴리비닐알코올 필름, 에틸렌비닐알코올 필름, 폴리스티렌 필름, 폴리카르보네이트 필름, 시클로올레핀 중합체 필름, 폴리메틸펜텐 필름, 폴리에테르케톤 필름, 폴리에테르케톤이미드 필름, 폴리아미드계 필름, 불소 수지 필름, 나일론 필름, 폴리메틸메타크릴레이트 필름, 폴리아세테이트 필름, 폴리아크릴 필름기재 등을 들 수 있다.

[138]

[139] 특히, 트리아세틸 셀룰로오스 필름(TAC 필름), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 필름 등의 셀룰로오스 에스테르 필름, 폴리카보네이트 필름(PC 필름), 폴리스티렌 필름, 폴리아릴레이트 필름, 노르보르넨 수지 필름 및 폴리술폰 필름이 투명성, 기계적 성질, 광학적 이방성이 없는점 등에서 바람직하다. 트리아세틸 셀룰로오스 필름(TAC 필름) 및 폴리카보네이트 필름(PC 필름)이 제막성이 용이하고 가공성이 우수하기 때문에 보다 바람직하게 사용되고, 특히 TAC 필름이 가장 바람직하게 사용된다.

[140]

[141] 상기 편광판 보호필름은 보호필름이 접착되는 PVA 필름에 대한 접착력을 향상시키기 위해 표면개질 처리될 수 있다. 표면처리의 구체적 예로는, 코로나 방전 처리, 글로우(glow) 방전 처리, 화염 처리, 산 처리, 알칼리 처리, 및 자외선 조사 처리 등이 있다. 또한, 언더코트 층을 제공하는 것도 바람직하게 이용된다. 이중 알칼리 용액을 이용한 표면개질 처리는 소수성 보호필름에 -OH 그룹을 도입하여 보호필름 표면을 친수성으로 개질함으로써 보호필름의 편광필름에 대한 접착력을 증대시킨다.

[142]

[143] 접착제로는 일반적으로 수계 접착제가 사용된다. 수계 접착제로는 이 기술분야에서 일반적으로 사용되는 어떠한 수계 접착제가 사용될 수 있으며 이로써 한정하는 것은 아니지만 예를들어, 이소시아네이트계 접착제, 폴리비닐알코올계 접착제, 젤라틴계 접착제, 비닐계 라텍스계, 수계 폴리우레탄, 수계 폴리에스테르등을 예시할 수 있다. 이들 중에서도 폴리비닐알코올계 접착제가 바람직하게 사용된다. 수계 접착제는 가교제를 포함할 수 있다. 상기 접착제는 통상 수용액으로 사용된다. 접착제 수용액의 농도는 특히 제한하는 것은 아니지만, 도포성이나 방치 안정성 등을 고려하면 일반적으로 0.1~15 중량%, 바람직하게는 0.5~10 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5~5 중량% 정도이다. 또한, 상기 접착제에는, 추가로 실란커플링제, 티탄커플링제 등의 커플링제, 각종 점착 부여제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 내열 안정제, 내가수분해 안정제 등의 안정제 등을 배합할 수도 있다.

[144]

[145] 상기한 바와 같이 편광소자 혹은 편광소자의 일면 혹은 양면에 보호필름이

접착된 편광판은 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 액정표시장치, 유기발광(EL)표시장치, PDP(플라즈마 디스플레이 패널) 등에 사용될 수 있다.

[146]

발명의 실시를 위한 형태

[147] 이하, 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예로 본 발명을 한정하는 것으로 아니다.

[148]

[149] 비교예 1

[150] 요오드를 0.1중량% 로 그리고 요오드화 칼륨을 1중량% 로 포함하는 수용액이 담긴 염착조에 두께 75 μ m(마이크로미터)의 폴리 비닐 알코올 필름을 30°C(도)에서 5분간 침지시켜 염색하였다(A. 염색단계). 염색된 폴리비닐 알코올 필름을 50°C(도)의 요오드화 칼륨을 5중량% 로 그리고 붕소를 0.64 중량% 로 포함하는 가교 수용액에 120초간 침지시켜서 5배 연신처리하였다(B. 가교 및 연신 단계). 상기 과정에 의해 얻어진 PVA 편광소자를 오븐에 넣고 80°C(도)에서 5분간 건조시켰다. PVA 편광소자의 건조가 완료되면, 상기 편광소자의 양면에 두께 75 μ m(마이크로미터)의 TAC 필름을 폴리비닐알코올 접착제로 접합시키고 80°C(도)에서 5분간 건조하여 편광판을 제조하였다.

[151]

[152] 비교예 2

[153] 가교 및 연신 단계(B)에서 붕소의 농도를 0.22 중량% 로 조정하고, 질산 아연을 2.5 중량% 로 첨가하는 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 편광소자 및 편광판을 제조하였다.

[154]

[155] 비교예 3

[156] 가교 및 연신 단계(B)에서 요오드화 칼륨 농도를 1.5 중량% 로 조정하고, 질산아연을 2.5 중량% 로 첨가하는 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 편광소자 및 편광판을 제조하였다.

[157]

[158] 비교예 4

[159] 가교 및 연신단계(B)에서 2.5중량% 의 질산아연을 첨가하고, 이후 25°C(도) 증류수에 100초간 침지하는 수세공정(C)을 시행하는 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 편광소자 및 편광판을 제조하였다.

[160]

[161] 비교예 5

[162] 염색단계(A)에서 요오드 농도는 0.03중량% , 요오드화 칼륨 농도는 7중량% 그리고 가교 및 연신단계(B)에서 붕소 농도는 0.92중량% , 요오드화 칼륨 농도는 10중량% 로 각각 조정하고, 염화아연을 0.16중량% 로 첨가하고,

수세단계(C)에서는 40°C(도)의 증류수에 60초간 침지한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 편광소자 및 편광판을 제조하였다.

[163]

[164] 비교예 6

[165] 가교 및 연신단계(B)에서 요오드화 칼륨 농도는 0.01중량% 로 각각 조정하고, 염화아연을 1.0중량% 로 첨가한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 편광소자 및 편광판을 제조하였다.

[166]

[167] 비교예 7

[168] 염색단계(A)에서 요오드 농도는 0.3중량% 로 그리고 가교 및 연신단계(B)에서 붕소 농도는 2.5중량% 로 각각 조정하고, 염화아연을 2.5중량% 로 첨가하고 수세단계(C)는 25°C(도)의 증류수에 20초간 침지한 것을 제외하고는 한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 편광소자 및 편광판을 제조하였다.

[169]

[170] 실시에 1

[171] 가교 및 연신 단계(B)에서 질산 아연을 2.5중량% 로 첨가하고, 이후 25°C(도) 증류수에 20초간 침지하는 수세공정(C)을 시행하는 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 편광소자 및 편광판을 제조하였다.

[172]

[173] 실시에 2

[174] 가교 및 연신 단계(B)에서 질산 아연을 5중량% 로 첨가하고, 이후 25°C(도) 증류수에 20초간 침지하는 수세공정(C)을 시행하는 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 편광소자 및 편광판을 제조하였다.

[175]

[176] 실시에 3

[177] 가교 및 연신 단계(B)에서 요오드화 칼륨 농도를 7.0중량% 로 조정하고, 질산 아연을 5 중량% 로 첨가하고, 이후 25°C(도) 증류수에 20초간 침지하는 수세공정(C)을 시행하는 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 편광소자 및 편광판을 제조하였다.

[178]

[179] 실시에 4

[180] 가교 및 연신 단계(B)에서 붕소 농도를 0.46 중량% 로 조절하고, 황산아연을 2.5중량% 로 첨가하고, 이후 25°C(도) 증류수에 20초간 침지하는 수세공정(C)을 시행하는 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 편광소자 및 편광판을 제조하였다.

[181]

[182] 실시에 5

[183] 가교 및 연신 단계(B)에서 붕소 농도를 0.46 중량% 로 그리고 요오드화 칼륨 농도를 7.0중량% 로 각각 조절하고, 황산 아연을 2.5 중량% 로 첨가하고, 이후 25°C(도) 순수에서 20초간 침지하는 수세공정(C)을 시행하는 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 편광소자 및 편광판을 제조하였다.

[184]

[185] 실시에 6

[186] 염색단계(A)에서 염화아연을 3중량% 로 첨가하고, 가교 및 연신단계(B)에서 요오드화 칼륨 농도를 7.0중량% 로, 붕소농도를 0.46중량% 로 각각 조절하고, 수세단계(C)에서 25°C(도) 증류수에 20초간 침지한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 편광소자 및 편광판을 제조하였다.

[187]

[188] 실시에 7

[189] 가교 및 연신단계 (B)에서 황산아연을 5중량% 로 첨가하고, 이 후 25°C(도) 증류수에 10초간 침지하는 수세공정(C)을 시행하는 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 편광소자 및 편광판을 제조하였다.

[190]

[191] 실시에 8

[192] 가교 및 연신단계 (B)에서 황산아연을 5중량% 로 첨가하고, 이 후 25°C(도) 증류수에 30초간 침지하는 수세공정(C)을 시행하는 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 편광소자 및 편광판을 제조하였다.

[193]

[194] 실시에 9

[195] 염색단계(A)에서 염화아연을 3중량% 로 첨가하고, 가교 및 연신단계(B)에서 제 1 인산 암모늄을 0.5중량% 로 첨가하고, 이 후 25°C(도) 증류수에 20초간 침지하는 수세공정(C)을 시행하는 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 편광소자 및 편광판을 제조하였다.

[196]

[197] 실시에 10

[198] 염색단계(A)에서 염화아연을 3중량% 로 첨가하고, 가교 및 연신단계(B)에서 제 1 인산 암모늄을 1.5중량% 로 첨가하고, 이 후 25°C(도) 증류수에 20초간 침지하는 수세공정(C)을 시행하는 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 편광소자 및 편광판을 제조하였다.

[199]

[200] 하기 표 2에 비교예 1 내지 7 및 실시예 1 내지 10의 A. 염색단계 및 B.가교 및 연신단계의 처리액중 인산화합물의 종류, 아연염, 인산화합물, I₂, KI 및 붕소의 함량, C: 수세단계의 침지시간을 나타내었다.

[201]

[202] 시험예: 내열성 평가

- [203] 상기 비교예 1 내지 7 및 실시예 1 내지 10의 방법으로 제조된 편광판을 50mm(밀리미터) x 50mm(밀리미터) 크기로 절단하고, 이를 아크릴 점착제로 유리에 접합시켜 시편을 준비하였다. 그 후, 각 편광판의 초기 광학 물성, 즉 단체 투과도(T_s), 직교 투과도(T_c), 단체색상(a , b), 직교색상(x , y)를 측정하였다. 그 후, 편광판을 100°C(도)의 오븐에 500시간 동안 방치한 후 상기 광학물성을 다시 측정하고 내열 전/후의 광학물성을 비교하여 B^*Zn/K 값에 따른 ΔL^*ab 상대 변화량, 직교색상 x 상대변화량 및 T_c 상대변화량을 각각 표 3에 나타내었다.
- [204]
- [205] 상기 광학물성은 N&K 분석기(analyzer)(N&K Technology Inc.)로 측정하였으며, 단체 광특성 L^* , a^* , b^* 는 편광판 한 장으로 측정하였고, 직교 투과도(T_c)와 직교 색상(x , y)는 한장의 편광판은 연신된 방향으로, 나머지 한장은 연신 방향의 직교방향으로 재단하고, 재단된 편광판 두 장을 흡수축이 90°(도)가 되도록 서로 직교시킨후, 투과도를 측정하였다.
- [206]
- [207] 내열변화량은 다음과 같이 계산하였다.
- [208]
$$\Delta L^*ab = [(L^*_{500} - L^*_0)^2 + (a^*_{500} - a^*_0)^2 + (b^*_{500} - b^*_0)^2]^{0.5}$$
- [209] (식중 L^* , a^* , b^* 는 단체상태의 색상 값으로 L^* , a^* , b^* 는 Color Space 색좌표계(defined by the CIE in 1976)의 색상 L^* 값, a^* 값, b^* 값이다. 이는 N&K 분석기를 사용하여 한장의 편광판 시편으로 측정하였다. L^*_0 , a^*_0 및 b^*_0 은 편광판의 초기 단체상태의 색상값이며, L^*_{500} , a^*_{500} , b^*_{500} 은 100°C(도) 오븐에서 500 시간 방치한 후에 측정한 단체상태의 색상값이다.)
- [210]
- [211]
$$T_c(\%) = 100 * (T_{c500} - T_{c0}) / T_{c0}$$
- [212] (식중 T_{c0} 는 각 편광판의 초기 직교 투과도이며, T_{c500} 은 100°C(도) 오븐에서 500 시간 방치한 후에 측정한 직교 투과도이며, 직교투과도(T_c)는 동일한 단체 투과도(T_s)값에서 측정하였다.)
- [213]
- [214]
$$x(\%) = 100 * (x_{500} - x_0) / x_0$$
- [215] (식중 x 는 편광판 두장의 직교상태의 색상값이다. x 는 xyz Chromaticity coordinates의 색상값을 나타내며, N&K 분석기로 두 장의 편광소자의 직교색상 값으로부터 계산된다. x_0 은 편광판의 초기 직교상태의 색상값이며, x_{500} 은 100°C(도) 오븐에서 500 시간 방치한 후에 측정한 편광판의 직교상태의 색상값이다.)
- [216]
- [217]
$$\Delta L^*ab \text{ 상대 변화율} = \text{실시예 } \Delta L^*ab / \text{비교예 1 } \Delta L^*ab$$
- [218]
$$T_c \text{ 상대 변화율} = \text{실시예 } T_c(\%) / \text{비교예 1 } T_c(\%)$$
- [219]
$$x \text{ 상대 변화율} = \text{실시예 } x(\%) / \text{비교예 1 } x(\%)$$
- [220]

[221] 무기함량 분석

[222] 비교예 1 내지 7 및 실시예 1 내지 10의 편광소자내의 잔존 무기함량(아연, 붕소, 칼륨의 함량)을 ICP-AES법 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy)으로 분석하여 구하였으며, 이로부터 편광소자중에 Zn*B/K의 값을 계산하여 하기 표 2에 나타내었다. 구체적으로 측정하고자 하는 시료(편광소자) 0.1g(그램)을 취하고 여기에 증류수 2ml(밀리리터)와 진한 질산 3ml(밀리리터)를 첨가하여 뚜껑을 닫고 시료를 용해시켰다. 그 후, 시료가 완전히 용해되면, 초순수 50 ml(밀리리터)를 첨가하여 희석하였다. 그 후, 상기 희석된 용액을 다시 10배 희석한 다음에 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer)로 분석하였다. ICP-AES(ICP 5300DV, Perkinelmer)은 다음과 같은 조건으로 운전하였다: 순방향 전력(Forward Power) 1300 W; 토치 높이(Torch Height) 15mm(밀리미터); 플라즈마 가스 흐름 15.00 L(리터)/min; 시료 가스 흐름 0.8 L(리터)/min; 보조가스 흐름 0.20 L/min 및 펌프 속도 1.5 ml(밀리리터)/min.

[223]

[224] 비교예 1, 실시예 1, 9 및 10의 편광소자내의 잔존 무기함량은 ESCA(Electron Spectroscopy of Chemical Analysis)법으로 분석하여 도 4에 나타내었다. ESCA(Electron Spectroscopy of Chemical Analysis)분석법은 광전자 분광기(XPS 혹은 ESCA, 모델명 ESCALAB 250(VG))를 사용하여 하기 표 1과 같이 단계별로 편광소자의 표면을 에칭하여 편광소자의 각 지점에서 아연, 인, 및 붕소의 원자%(at%)를 측정하고 이로부터 각 원소성분의 중량을 계산하여 [Zn+P]*B값을 구하였다. 한편, 본 실시예에서, ESCA 분석조건은 다음과 같이 하였다.

[225]

[226] <ESCA 분석조건>

[227] (1) 전체 ESCA 시스템 조건

[228] 베이스 챔버 압력 : 2.5×10^{-10} mbar[229] X-레이 공급원: monochromatic Al K α (1486.6 eV)[230] X-레이 스팟(spot) 크기: 400 μ m(마이크로미터)

[231] 렌즈 모드: LargeAreaXL

[232] 오퍼레이션 모드: CAE(Constant Analyzer Energy) 모드

[233] Ar 이온 에칭: 에칭 속도 ~0.1 nm(나노미터)/sec (Mag 10) SiO₂기준

[234] 전하 보상(Charge Compensation): 저에너지 전자 플러드 건(low energy flood gun)사용, 이온플러드 건 사용하지 않음.

[235]

[236] (2) 편광소자의 에칭

[237] 하기 표 1의 에칭시간으로 편광소자를 에칭하여 편광소자 표면으로부터 깊이 200nm(나노미터)까지 에서의 아연, 인 및 붕소의 함량을 측정하였다. 10초 동안 에칭하므로써 편광소자 1nm(나노미터)가 에칭된다. 본 시험에서는 하기 표 1에

나타낸 바와 같은 단계로 총 200nm(나노미터) 깊이(2000초)까지 에칭하여, 편광소자 각 지점에서의 아연, 인 및 붕소의 함량을 측정하였다.

[238]

[239] [표 1]

[240]

단계	각 단계별 에칭시간(초)	총 에칭시간(초)
1	0	0
2	10	10
3	90	100
4	100	200
5	200	400
6	200	600
7	200	800
8	200	1000
9	200	1200
10	200	1400
11	200	1600
12	200	1800
13	200	2000

[241]

[242] [표 2]

[243]

	A. 암색단계			B. 가교 및 원신단계			수세 시간 (s)	편광소자층의 함량			
	I ₂ (wt%)	KI (wt%)	Zn염 (wt%)	KI (wt%)	B (wt%)	Zn염 (wt%)		Zn*B/K 값	B (wt%)	K (wt%)	Zn (wt%)
비교예1	0.1	1	0	5.0	0.64	0	-	0	2.10	1.10	0
비교예2	0.1	1	0	5.0	0.22	2.5	-	0.087	0.24	1.60	0.58
비교예3	0.1	1	0	1.5	0.64	2.5	-	4.39	2.30	0.22	0.42
비교예4	0.1	1	0	5.0	0.64	2.5	100	0.086	1.3	0.3	0.02
비교예5	0.03	7	0	10	0.92	0.16	60	0.078	1.6	2.45	0.12
비교예6	0.1	1	0	0.01	0.61	1.0	-	6.6	2.2	0.15	0.15
비교예7	0.3	1	0	5	2.5	2.5	20	5.23	8.1	0.65	0.42
실시예1	0.1	1	0	5	0.64	2.5	20	1.38	2.20	0.7	0.44
실시예2	0.1	1	0	5	0.64	5.0	20	2.08	2.40	0.67	0.58
실시예3	0.1	1	0	7	0.64	5.0	20	1.56	2.40	0.97	0.63
실시예4	0.1	1	0	5	0.46	2.5	20	0.85	1.40	1.00	0.61
실시예5	0.1	1	0	7	0.46	2.5	20	0.58	1.30	1.60	0.71
실시예6	0.1	1	3	7	0.46	0	20	0.10	1.33	1.72	0.13
실시예7	0.1	1	0	5	0.64	5.0	10	4.0	2.60	0.58	0.90
실시예8	0.1	1	0	5	0.64	5.0	30	1.33	2.0	0.6	0.4
실시예9 ⁽¹⁾	0.1	1	3	5	0.64	제1인산암모늄 0.5	20	0.42	1.88	1.11	0.25
실시예10 ⁽¹⁾	0.1	1	3	5	0.64	제1인산암모늄 1.5	20	0.29	2.01	1.30	0.19

[244]

[245] ① 실시예 9 및 10은 인산화합물이 추가됨.

[246]

[247] [표 3]

[248]

	무기함량	내열 전후 변화량			초기 직교 물성
		ΔL^*ab 상대변화율	T_c 상대변화율	X 상대변화율	
비교예 1	0.00	1.00	1.00	1.00	1.00
비교예 2	0.087	1.14	1.07	1.05	2.00
비교예 3	4.39	1.21	1.20	1.50	1.70
비교예 4	0.086	1.15	1.12	1.20	1.60
비교예 5	0.078	1.3	1.4	1.56	1.32
비교예 6	6.6	1.5	1.32	1.2	2
비교예 7	5.23	1.32	1.22	1.45	1.86
실시예 1	1.38	0.80	0.22	0.44	1.01
실시예 2	2.08	0.66	0.11	0.20	0.95
실시예 3	1.56	0.80	0.18	0.43	0.98
실시예 4	0.85	0.84	0.37	0.47	1.13
실시예 5	0.58	0.88	0.51	0.59	0.95
실시예 6	0.10	0.93	0.71	0.72	1.11
실시예 7	4.0	0.85	0.50	0.30	0.98
실시예 8	1.33	0.75	0.25	0.3	1.0
실시예 9	-	0.52	0.10	0.17	1.1
실시예 10	-	0.41	0.05	0.08	1.2

[249]

[250] * $T_c/T_{c, \text{비교예 1}}$ 는 비교예 1의 방법으로 제작한 편광판의 초기 직교투과도를 T_c , $T_{c, \text{비교예 1}} = 1.0$ 으로 두고, 비교예 2 내지 7과 실시예 1 내지 10의 방법으로 제조된 편광판의 초기 직교투과도 비를 측정된 값임. 여기서, T_c 는 각 편광판의 직교투과도를, $T_{c, \text{비교예 1}}$ 는 비교예 1의 직교투과도를 나타냄. 실시예와 비교예의 직교투과도 (T_c)는 동일한 단체투과도(T_s)값에서 측정함. 동일한 단체투과도에서 직교투과도가 낮다는 것은 빛을 흡수하는 성분의 배향성이 향상됨을 의미함.

[251]

[252] * T_c 상대변화율은 내열 전과 후의 T_c 변화율임.

[253]

[254] 상기 표 2, 3 및 도 1에서 알 수 있듯이, B^*Zn/K 값, $[B+P]^*Zn$ 값, 붕소함량 및 칼륨함량이 본 발명의 일 구현에 의한 범위를 만족하는 편광소자를 포함하는 편광판은 초기 광학특성이 우수할 뿐만 아니라, 내열후의 색상, 직교투과도 변화율 등이 비교예에 비하여 작음을 확인할 수 있었다. 이와 같이 본 발명의 일 구현에 의한 편광소자 및 편광판은 내구성 및 내열성이 우수하여 고온고습에서 광학물성의 변화가 작고 이로부터 가혹한 조건에서도 우수한 물성이 확보됨을 알 수 있다.

[255]

청구범위

- [청구항 1] 편광소자의 중량을 기준으로 아연함량(중량%, 중량 퍼센트) $\times$ 붕소함량(중량%, 중량 퍼센트)/칼륨함량(중량%, 중량 퍼센트)의 값은 0.1~4.0, 붕소함량은 1.0~5.0중량% 그리고 칼륨함량은 0.3~2.0중량% 인 편광소자.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 편광소자 표면으로부터 중심으로 깊이 (D) 1nm(나노미터) $\leq D \leq 60$ nm(나노미터)인 각 지점에서 편광소자의 중량을 기준으로 [아연함량(중량%, 중량퍼센트)+ 인함량(중량%, 중량퍼센트)] $\times$ 붕소함량(중량%, 중량퍼센트)의 값이 0.2~14.0임을 특징으로 하는 편광소자.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서, 상기 아연은 염화아연, 요오드화아연, 황산아연, 질산아연 및 초산아연으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 일종으로부터 유래함을 특징으로 하는 편광소자.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서, 상기 붕소는 붕산, 보레이트 및 보락스로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 일종으로부터 유래함을 특징으로 하는 편광소자.
- [청구항 5] 제 2항에 있어서, 상기 인은 인산, 제2 인산칼슘, 제2 인산 마그네슘, 제 2인산 나트륨, 제 1 인산칼륨 및 제 1 인산암모늄으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 일종으로부터 유래함을 특징으로 하는 편광소자.
- [청구항 6] 청구항 1 내지 5중 어느 한항의 편광소자를 포함하는 편광판.
- [청구항 7] 청구항 1 내지 5중 어느 한항의 편광소자를 포함하는 화상표시장치.
- [청구항 8] 최소한 염색단계, 가교단계, 연신단계 및 수세단계를 포함하는 편광소자 제조방법에 있어서,
상기 염색단계는 요오드 농도가 0.05~0.2중량%(중량퍼센트), 요오드화 칼륨 농도가 0.2~1.5중량%(중량퍼센트)이고, 그리고 온도가 20~40°C(도)인 염색 수용액에 폴리비닐알코올계 필름을 150초 내지 300초 동안 침지하여 행하며,
상기 가교단계는 붕소 농도가 0.36 ~ 0.83중량%(중량퍼센트), 요오드화 칼륨의 농도가 4~7중량%(중량퍼센트) 이고 온도가 15~60°C(도)인 가교 수용액에 폴리비닐알코올계 필름을 30초 내지 120초 동안 침지하여 행하며,
상기 염화아연, 요오드화아연, 황산아연, 질산아연 및 초산아연으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 일종의 아연염이 0.4~7.0중량%(중량퍼센트) 농도로 상기 염색 수용액, 가교 수용액 혹은 별도의 아연염 처리 수용액 중 최소 일종의

- 수용액에 포함되며,
상기 수세단계는 25~30°C(도) 온도의 순수에 폴리비닐알코올계 필름을 10 내지 30초 동안 침지하여 행하는 편광소자 제조방법.
- [청구항 9] 제 8항에 있어서, 상기 봉소는 봉산, 보레이트 및 보락스로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 일종으로부터 유래함을 특징으로 하는 편광소자 제조방법.
- [청구항 10] 제 8항에 있어서, 인산, 제2 인산칼슘, 제2 인산 마그네슘, 제 2인산 나트륨, 제 1 인산칼륨 및 제 1 인산암모늄으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 일종의 인산화합물이 10중량% 이하의 농도로 상기 염색 수용액, 가교 수용액 및 별도의 인산화합물 수용액 중 최소 일종의 수용액에 포함됨을 특징으로 하는 편광소자 제조방법.

[Fig. 1]

