



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0119024  
(43) 공개일자 2015년10월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 51/52 (2006.01) B32B 23/20 (2006.01)  
G02B 1/10 (2015.01) G02B 5/30 (2006.01)  
H01L 51/56 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01L 51/5281 (2013.01)  
B32B 23/20 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7024446
- (22) 출원일자(국제) 2014년01월16일  
심사청구일자 2015년09월08일
- (85) 번역문제출일자 2015년09월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/050636
- (87) 국제공개번호 WO 2014/141734  
국제공개일자 2014년09월18일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2013-048587 2013년03월12일 일본(JP)

- (71) 출원인  
코니카 미놀타 가부시카이가이사  
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우찌 2쵸메 7반 2고
- (72) 발명자  
스즈키 신이치로  
일본 1007015 도쿄도 지요다쿠 마루노우찌 2쵸메 7방 2고 코니카 미놀타 가부시카이가이사 내
- (74) 대리인  
장수길, 이석재

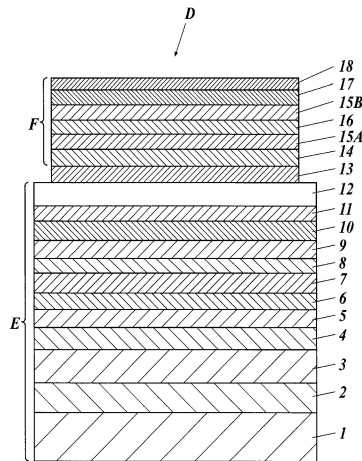
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 과제는, 저습 환경 하 및 고습 환경 하에서 제작했을 때의 내 결 특성 및 평면성이 우수한 박막의 편광판을 구비하고, 표시 불균일 내성이 우수한 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치와 그 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치는, 유기 일렉트로루미네센스 소자 유닛 위에 편광판을 갖고, 상기 편광판이, 상기 유기 일렉트로루미네센스 소자 유닛면측으로부터, 위상차 필름, 편광자, 보호 필름 및 하드 코팅층을 이 순서대로 갖고, 상기 보호 필름이, 특정한 평균 아세틸기 치환도를 갖는 셀룰로오스아세테이트를 함유하고, 수팽윤율이 특정한 범위 내이며, 막 두께가 10 내지 50 $\mu$ m의 범위 내인 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*G02B 1/105* (2013.01)

*G02B 5/3083* (2013.01)

*H01L 51/5253* (2013.01)

*H01L 51/56* (2013.01)

*H01L 2227/32* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

유기 일렉트로루미네센스 소자 유닛 위에, 편광판을 갖는 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치로서,  
상기 편광판이, 상기 유기 일렉트로루미네센스 소자 유닛면층으로부터, 위상차 필름, 편광자, 보호 필름 및 하드 코팅층을 이 순서대로 적층한 구성을 갖고,

상기 보호 필름이,

(1) 평균 아세틸기 치환도가 2.60 내지 2.95의 범위 내에 있는 셀룰로오스아세테이트를 주성분으로서 함유하고,

(2) 23℃의 순수에 1시간 침지한 후의 수팽윤율이, 0.2 내지 1.0%의 범위 내이며,

(3) 막 두께가 10 내지 50 $\mu\text{m}$ 의 범위 내인,

것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 위상차 필름이, 폴리카르보네이트 또는 시클로올레핀을 주성분으로 하는 필름인 것을 특징으로 하는, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 보호 필름의 막 두께가, 15 내지 35 $\mu\text{m}$ 의 범위 내인 것을 특징으로 하는, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 편광자의 막 두께가, 2 내지 15 $\mu\text{m}$ 의 범위 내인 것을 특징으로 하는, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 보호 필름의 폭 방향의 10군데에서 측정된 수팽윤율의 변동 계수가, 0.5% 이하인 것을 특징으로 하는, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 보호 필름과 상기 편광자 중 적어도 한쪽 면이, 자외선 경화형 접착제에 의해 접합되어 있는 것을 특징으로 하는, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 위상차 필름과 상기 편광자 중 적어도 한쪽 면이, 자외선 경화형 접착제에 의해 접합되어 있는 것을 특징으로 하는, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 보호 필름이, 당 에스테르를 함유하는 것을 특징으로 하는, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치.

**청구항 9**

제8항에 있어서,  
상기 당 에스테르의 평균 에스테르 치환도가, 5.0 내지 7.5의 범위 내인 것을 특징으로 하는, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 보호 필름이, 하기 화학식 (1)로 표현되는 다가 알코올에스테르를 함유하는 것을 특징으로 하는, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치.

화학식 (1)

$B_1-G-B_2$

[식 중,  $B_1$  및  $B_2$ 는, 각각 독립적으로 지방족 또는 방향족 모노카르복실산 잔기를 나타낸다.  $G$ 는, 탄소수가 2 내지 12인 직쇄 또는 분지 구조를 갖는 알킬렌글리콜 잔기를 나타냄]

**청구항 11**

제10항에 있어서,  
상기 화학식 (1)로 표현되는 다가 알코올에스테르에서의  $B_1$  및  $B_2$ 가, 모두 탄소수가 1 내지 10의 범위 내에 있는 지방족 모노카르복실산 잔기인 것을 특징으로 하는, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치.

**청구항 12**

유기 일렉트로루미네센스 소자 유닛 위에 편광판을 갖는 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 제조 방법으로서,

상기 유기 일렉트로루미네센스 소자 유닛면측으로부터, 위상차 필름, 편광자, 보호 필름 및 하드 코팅층의 순서로 적층해서 편광판을 제작하고,

상기 보호 필름이,

- (1) 평균 아세틸기 치환도가 2.60 내지 2.95의 범위 내에 있는 셀룰로오스아세테이트를 주성분으로 하고,
- (2) 23℃의 순수에 1시간 침지한 후의 수팽윤율을, 0.2 내지 1.0%의 범위 내로 조정하고,
- (3) 막 두께를 10 내지 50 $\mu$ m의 범위 내로 조정하는,

것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 제조 방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서,  
상기 위상차 필름이, 폴리카르보네이트 또는 시클로올레핀을 주성분으로 하는 필름인 것을 특징으로 하는, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 제조 방법.

**청구항 14**

제12항 또는 제13항에 있어서,  
상기 보호 필름을, 적어도 길이 방향(MD 방향)으로 연신한 후, 폭 방향(TD 방향)으로 연신해서 제조하고, 연신

전에 대하여 면적비로 1.3 내지 1.7배의 연신 처리를 실시하는 것을 특징으로 하는, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 제조 방법.

**청구항 15**

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 보호 필름을 성막하고, 물 형상으로 적층한 물 적층체의 표면을 방습 시트로 피복하여, 50℃ 이상의 조건 하에서, 3일 이상의 에이징 처리를 실시한 뒤, 하드 코팅층을 형성하는 것을 특징으로 하는, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 제조 방법.

**청구항 16**

제15항에 있어서,

상기 하드 코팅층을 형성한 후, 상기 하드 코팅층에 표면 처리를 실시하는 것을 특징으로 하는, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 제조 방법.

**청구항 17**

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 보호 필름과 상기 편광자 중 적어도 한쪽 면을, 자외선 경화형 접착제에 의해 접합해서 편광판을 제조하는 것을 특징으로 하는, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 제조 방법.

**청구항 18**

제12항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 위상차 필름과 상기 편광자 중 적어도 한쪽 면을, 자외선 경화형 접착제에 의해 접합해서 편광판을 제조하는 것을 특징으로 하는, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001]

본 발명은 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 박막의 보호 필름과 박막의 편광자로 구성되고, 평면성이 우수한 편광판을 구비하고, 표시 불균일 내성이 우수한 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치와 그 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002]

전극간에 발광층을 설치하고, 이것에 전압을 인가해서 발광시키는 유기 일렉트로루미네센스 소자를 구비한 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치(이하, 유기 EL 표시 장치라고도 함)가, 평면형 조명, 광 파이버용 광원, 액정 디스플레이용 백라이트, 액정 프로젝터용 백라이트, 디스플레이 장치 등의 각종 광원으로서 활발하게 연구, 개발이 진행되고 있다. 이 유기 일렉트로루미네센스 소자(이하, 유기 EL 소자라고도 함)는, 특히, 상기 이용 분야에 있어서, 발광 효율, 저전압 구동, 경량, 저비용이라는 점에서 우수한 특성을 발현하기 때문에, 최근 극히 주목을 받고 있는 발광 소자이다.

[0003]

최근 들어, 디스플레이의 대형화나 박형화가 요구되고 있기 때문에, 반사 방지 용도로  $\lambda/4$  위상차 필름을 배치한 편광판을, 유기 EL 표시 장치에 구비할 때, 편광판도 박막화가 요구되어, 구체적으로는, 편광판을 구성하는 편광자나, 편광판용 보호 필름으로서 사용되고 있는 보호 필름에 대하여 박막화가 요망되고 있다. 그러나, 편광판을 얇게 하는 관점에서, 보호 필름인 셀룰로오스에스테르 필름을 얇게 하면, 필름 강도나 평면성이 저하된다는 문제가 있고, 특히, 두께가 50 $\mu\text{m}$  이하의 박막 필름으로 되면, 막 물성의 저하를 야기하기 때문에, 편광판의 박막화 실현에 대하여 장애가 되고 있다.

[0004]

한편, 상기와 같은 박막의 보호 필름을 갖는 편광판의 강도를 개선하기 위해서, 편광자와 보호 필름의 접착성의 개선이나, 편광판용의 보호 필름의 강도의 증대 등의 시도가 이루어져 왔다. 예를 들어, 투명성, 치수 안정성이 우수하고, 저흡습성을 구비한 수지인 아크릴 수지와 셀룰로오스에스테르 수지를 사용하여, 아크릴 수지의 결점인 취성을 개선한 편광판 보호 필름에 적합한 아크릴 수지를 함유하는 셀룰로오스에스테르 필름이 제안되어

있다(예를 들어, 특허문헌 1 참조). 그러나, 이 아크릴 수지를 함유하는 셀룰로오스에스테르 필름은, 편광자와의 밀착성이 낮고, 평면성에 대해서도 충분하지 않은 것으로 판명되었다.

[0005] 한편, 셀룰로오스에스테르 필름의 비누화 공정을 생략하고, 편광판의 제조 공정을 간략화하는 것을 목적으로, 편광자와 셀룰로오스에스테르 필름을 자외선 경화형 접착제를 통해서 접합하는 방법이 개시되어 있다(예를 들어, 특허문헌 2 및 3 참조). 이들 방법에 의하면, 고온 고습 등의 가혹한 환경 조건 하에서도, 편광자(편광 필름)의 탈색이 발생하기 어렵고, 내구성이 높은 편광판을 얻을 수 있다고 되어 있다.

[0006] 그러나, 상기와 같은 박막의 보호 필름인 셀룰로오스에스테르 필름과 박막의 편광자를 자외선 경화형 접착제에 의해 접착 및 접합하고자 하는 경우, 부여한 자외선 경화형 접착제의 일부가 셀룰로오스에스테르 필름 내부에 침투되어버리고, 그 결과, 자외선 조사시에 자외선 경화형 접착층에서 경화 불균일이 발생하여, 셀룰로오스에스테르 필름면 전체로서는, 내습성이 높은 영역과 낮은 영역이 발생하는 것으로 판명되었다.

[0007] 그 결과, 이러한 특성을 갖는 편광판을 유기 EL 표시 장치에 편입시키면, 내습성이 열화되고, 외기로부터 습기(수분)가 침투한 영역에서는, 편광자가 대미지를 받아, 편광도가 면 전체에서 저하되어, 표시 불균일을 발현하는 것으로 밝혀졌다. 특히, 이러한 자외선 경화형 접착제의 접착 불균일에 의한 내습성의 변동 현상은, 편광자와 셀룰로오스에스테르 필름이 박막화되어 있을 때, 현저하게 발현하는 것으로 판명되었다.

[0008] 한편, 유기 EL 표시 장치에서는, 외광이 전극에서 반사되어, 화상이 흰빛을 띠게 된다는 문제가 있었다. 이것을 방지하기 위해서, 가시광의 파장의 1/4의 위상차값을 갖는 위상차 필름(이후,  $\lambda/4$  위상차 필름이라 호칭함)과 편광자를 접합시킨 원 편광판을 감상층에 설치하는 방법이, 예를 들어 일본 특허 공개 평 9-127885호 공보 등에 개시되어 있다.

[0009] 현재, 위상차 필름으로서, 셀룰로오스에스테르 필름 외에, 폴리카르보네이트 필름 및 시클로올레핀 필름 등이 사용되고 있다.

[0010] 위상차 필름으로서 셀룰로오스에스테르 필름을 적용하는 경우에는, 편광자를 사이에 끼워서 사용되는 보호 필름은, 그 대부분이 셀룰로오스에스테르 필름이며, 편광판을 구성했을 때는, 양자의 필름의 신축성이 근사하고 있기 때문에, 쉘 밸런스의 붕괴를 발생하지 않고, 우수한 평면성을 유지할 수 있으며, 그 결과, 편광판과 유기 일렉트로루미네센스 소자 유닛과의 접합 등에 문제를 발생하지 않았다.

[0011] 이에 반해, 편광자의 수분 등에 대한 영향을 방지할 목적으로, 위상차 필름으로서 방습성이 우수한 폴리카르보네이트 필름 또는 시클로올레핀 필름 등의 내습성 필름을 적용한 경우에는, 보호 필름인 셀룰로오스에스테르 필름과의 흡습성의 차이에 수반되는 쉘 밸런스의 붕괴 및 평면성의 저하가 발생하고, 이러한 평면성이 떨어지는 편광판과 유기 일렉트로루미네센스 소자 유닛을 접합해서 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치를 제작했을 때, 표시 화면에 표시 불균일이 발생하는 것으로 판명되었다. 이 표시 불균일은, 위상차 필름으로서, 폴리카르보네이트 필름 등을 적용함으로써 발생하는 쉘 밸런스의 붕괴에 기인하여, 쉘이 발생한 보호 필름인 셀룰로오스에스테르 필름의 표면이 미세하게 변형되고, 그 영역에 물이 많이 분포하게 된다. 특히, 내찰상성의 관점에서, 보호 필름인 셀룰로오스에스테르 필름 위에 하드 코팅층을 설치한 경우에는, 하드 코팅 표면으로부터 셀룰로오스에스테르 필름 내에 진입한 미량의 수분이, 하드 코팅의 적층에 의해 셀룰로오스에스테르 내에 포획되어, 다시 표면으로는 비산되기 어려워지기 때문에, 셀룰로오스에스테르 필름 내에 수분이 많이 존재하게 되고, 광학 특성에 분포(불균일)가 발생하는 결과가 되었다.

[0012] 또한, 폴리카르보네이트 필름 및 시클로올레핀 필름 등은, 셀룰로오스에스테르 필름과 달리, 비누화 후에 물품(폴리비닐알코올계 접착제)로는 접착할 수 없다는 과제를 안고 있다.

[0013] 상기와 같은 폴리카르보네이트 필름이나 시클로올레핀 필름을 사용한 편광판에서 발생하는 쉘을 개선하는 방법의 검토가 이루어져 있다. 예를 들어, 시클로올레핀 필름의 표면 또는 내부에 특정한 형상을 갖는 입자를 함유시킴으로써 편광판의 쉘을 저감시키는 방법이 개시되어 있다(예를 들어, 특허문헌 4 참조). 또한, 편광판에 사용하는 필름간의 탄성률의 비를 특정한 범위 내로 조정함으로써, 쉘 특성을 개량하는 시도가 이루어져 있다(예를 들어, 특허문헌 5 참조).

[0014] 그러나, 상기 방법은, 모두 물에 의해 신축되기 어려운 시클로올레핀 필름에 적용되는 개량 방법이며, 또한 탄성률 등의 물리 특성을 제어하는 방법으로, 편광판을 구성했을 때의 수분에 의한 영향이, 전혀 고려되지 않은 방법이다.

[0015] 따라서, 수분의 영향을 받기 어렵고, 평면성(내 쉘성)이 우수하고, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치에 구비

했을 때 표시 불균일이 발생하지 않는 편광판의 개발이 요망되고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0016] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2009/047924호
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2010-230806호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2012-208187호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2009-210850호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2008-003126호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0017] 본 발명은 상기 문제를 감안하여 이루어진 것이며, 그 해결 과제는, 저습 환경 하 및 고습 환경 하에서 제작했을 때의 내 켈 특성 및 평면성이 우수한 박막의 편광판을 구비하여, 표시 불균일 내성이 우수한 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치와 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0018] 본 발명자는, 상기 과제를 감안하여 예의 검토를 진행시킨 결과, 유기 일렉트로루미네센스 소자 유닛 위에, 편광판을 갖는 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치에서, 상기 편광판이, 상기 유기 일렉트로루미네센스 소자 유닛 면측으로부터, 위상차 필름, 편광자, 보호 필름 및 하드 코팅층을 이 순서대로 적층한 구성을 갖고, 상기 보호 필름(이하, 셀룰로오스에스테르 필름이라고도 함)이, (1) 평균 아세틸기 치환도가 2.60 내지 2.95의 범위 내에 있는 셀룰로오스아세테이트를 주성분으로서 함유하고, (2) 23℃의 순수에, 1시간 침지한 후의 수팽윤율이, 0.2 내지 1.0%의 범위 내이며, (3) 막 두께가 10 내지 50 $\mu$ m의 범위 내인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치에 의해, 평면성이 우수하고, 표시 불균일 내성이 우수한 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치를 실현할 수 있음을 알아내고, 본 발명에 이른 것이다.

- [0019] 즉, 본 발명의 상기 과제는, 다음의 수단에 의해 해결된다.

- [0020] 1. 유기 일렉트로루미네센스 소자 유닛 위에 편광판을 갖는 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치로서,
- [0021] 상기 편광판이, 상기 유기 일렉트로루미네센스 소자 유닛면측으로부터, 위상차 필름, 편광자, 보호 필름 및 하드 코팅층을 이 순서대로 적층한 구성을 갖고,
- [0022] 상기 보호 필름은,
- [0023] (1) 평균 아세틸기 치환도가 2.60 내지 2.95의 범위 내에 있는 셀룰로오스아세테이트를 주성분으로서 함유하고,
- [0024] (2) 23℃의 순수에, 1시간 침지한 후의 수팽윤율이, 0.2 내지 1.0%의 범위 내이며,
- [0025] (3) 막 두께가 10 내지 50 $\mu$ m의 범위 내인,
- [0026] 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치.
- [0027] 2. 상기 위상차 필름이, 폴리카르보네이트 또는 시클로올레핀을 주성분으로 하는 필름인 것을 특징으로 하는, 제1항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치.
- [0028] 3. 상기 보호 필름의 막 두께가, 15 내지 35 $\mu$ m의 범위 내인 것을 특징으로 하는, 제1항 또는 제2항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치.
- [0029] 4. 상기 편광자의 막 두께가, 2 내지 15 $\mu$ m의 범위 내인 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치.

- [0030] 5. 상기 보호 필름의 폭 방향의 10군데에서 측정한 수팽윤율의 변동 계수가, 0.5% 이하인 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치.
- [0031] 6. 상기 보호 필름과, 상기 편광자 중 적어도 한쪽 면이, 자외선 경화형 접착제에 의해 접합되어 있는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치.
- [0032] 7. 상기 위상차 필름과, 상기 편광자 중 적어도 한쪽 면이, 자외선 경화형 접착제에 의해 접합되어 있는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치.
- [0033] 8. 상기 보호 필름이, 당 에스테르를 함유하는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치.
- [0034] 9. 상기 당 에스테르의 평균 에스테르 치환도가, 5.0 내지 7.5의 범위 내인 것을 특징으로 하는, 제8항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치.
- [0035] 10. 상기 보호 필름이, 하기 화학식 (1)로 표현되는 다가 알코올에스테르를 함유하는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치.
- [0036] 화학식 (1)
- [0037]  $B_1-G-B_2$
- [0038] [식 중,  $B_1$  및  $B_2$ 는, 각각 독립적으로 지방족 또는 방향족 모노카르복실산 잔기를 나타낸다.  $G$ 는, 탄소수가 2 내지 12인 직쇄 또는 분지쇄 구조를 갖는 알킬렌글리콜 잔기를 나타냄]
- [0039] 11. 상기 화학식 (1)로 표현되는 다가 알코올에스테르에서의  $B_1$  및  $B_2$ 가, 모두 탄소 원자수가 1 내지 10의 범위 내에 있는 지방족 모노카르복실산 잔기인 것을 특징으로 하는, 제10항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치.
- [0040] 12. 유기 일렉트로루미네센스 소자 유닛 위에, 편광판을 갖는 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 제조 방법으로서,
- [0041] 상기 유기 일렉트로루미네센스 소자 유닛면측으로부터, 위상차 필름, 편광자, 보호 필름 및 하드 코팅층의 순서로 적층해서 편광판을 제작하고,
- [0042] 상기 보호 필름이,
- [0043] (1) 평균 아세틸기 치환도가 2.60 내지 2.95의 범위 내에 있는 셀룰로오스아세테이트를 주성분으로 하고,
- [0044] (2) 23℃의 순수에 1시간 침지한 후의 수팽윤율을, 0.2 내지 1.0%의 범위 내로 조정하고,
- [0045] (3) 막 두께를 10 내지 50 $\mu$ m의 범위 내로 조정하는,
- [0046] 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 제조 방법.
- [0047] 13. 상기 위상차 필름이, 폴리카르보네이트 또는 시클로올레핀을 주성분으로 하는 필름인 것을 특징으로 하는, 제12항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 제조 방법.
- [0048] 14. 상기 보호 필름을, 적어도 길이 방향(MD 방향)으로 연신한 후, 폭 방향(TD 방향)으로 연신해서 제조하고, 연신 전에 대해 면적비로 1.3 내지 1.7배의 연신 처리를 실시하는 것을 특징으로 하는, 제12항 또는 제13항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 제조 방법.
- [0049] 15. 상기 보호 필름을 성막하고, 롤 형상으로 적층한 롤 적층체의 표면을 방습 시트로 피복하고, 50℃ 이상의 조건 하에서, 3일 이상의 에이징 처리를 실시한 뒤, 하드 코팅층을 형성하는 것을 특징으로 하는, 제12 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 제조 방법.
- [0050] 16. 상기 하드 코팅층을 형성한 후, 상기 하드 코팅층에 표면 처리를 실시하는 것을 특징으로 하는, 제15항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 제조 방법.
- [0051] 17. 상기 보호 필름과, 상기 편광자 중 적어도 한쪽 면을, 자외선 경화형 접착제에 의해 접합해서 편광판을 제조하는 것을 특징으로 하는, 제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 제조 방법.

[0052] 18. 상기 위상차 필름과, 상기 편광자 중 적어도 한쪽 면을, 자외선 경화형 접착제에 의해 접합해서 편광판을 제조하는 것을 특징으로 하는, 제12항 내지 제17항 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 제조 방법.

**발명의 효과**

[0053] 본 발명의 상기 수단에 의해, 저습 환경 하 및 고습 환경 하에서 제작했을 때의 내 켈 특성 및 평면성이 우수한 박막의 편광판을 구비하여, 표시 불균일 내성이 우수한 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치와 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0054] 도 1은 본 발명의 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 구성의 일례를 도시하는 개략 단면도이다.  
 도 2는 본 발명에 따른 셀룰로오스에스테르 필름의 제작에 적절하게 사용할 수 있는 용액 유연 성막 방법의 도프 제조 공정, 유연 공정 및 건조 공정의 일례를 도시하는 모식도이다.  
 도 3은 본 발명에 사용하는 경사 연신 텐터의 일례를 도시하는 모식도이다.  
 도 4는 본 발명의 제조 방법에 사용하는 텐터의 레일의 궤도(레일 패턴)의 일례를 나타내는 개략도이다.  
 도 5a는 본 발명에 적용 가능한 연신 장치의 일례(긴 필름을 조출 장치로부터 풀어내서 경사 연신하는 예)를 도시하는 개략도이다.  
 도 5b는 본 발명에 적용 가능한 연신 장치의 다른 일례(긴 필름을 조출 장치로부터 풀어내서 경사 연신하는 다른 예)를 도시하는 개략도이다.  
 도 5c는 본 발명에 적용 가능한 연신 장치의 다른 일례(긴 필름을 조출 장치로부터 풀어내서 경사 연신하는 다른 예)를 도시하는 개략도이다.  
 도 6a는 본 발명에 적용 가능한 연신 장치의 일례(성막 장치로 성막한 필름을, 연속적으로 경사 연신하는 예)를 도시하는 개략도이다.  
 도 6b는 본 발명에 적용 가능한 연신 장치의 다른 일례(성막 장치로 성막한 필름을, 연속적으로 경사 연신하는 다른 예)를 도시하는 개략도이다.  
 도 7은 본 발명에 따른 셀룰로오스에스테르 필름의 롤 적층체의 포장 형태의 일례를 도시하는 모식도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0055] 본 발명의 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치는, 유기 일렉트로루미네센스 소자 유닛 위에, 편광판을 갖는 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치로서, 상기 편광판이, 상기 유기 일렉트로루미네센스 소자 유닛면측으로부터, 위상차 필름, 편광자, 보호 필름 및 하드 코팅층을 이 순서대로 적층한 구성을 갖고, 상기 보호 필름은, (1) 평균 아세틸기 치환도가 2.60 내지 2.95의 범위 내에 있는 셀룰로오스아세테이트를 주성분으로서 함유하고, (2) 23℃의 순수수에 1시간 침지한 후의 수팽윤율이, 0.2 내지 1.0%의 범위 내이며, (3) 막 두께가 10 내지 50 $\mu\text{m}$ 의 범위 내인 것을 특징으로 한다. 이 특징은, 제1항 내지 제18항에 관한 발명에 공통되는 기술적 특징이다.

[0056] 본 발명의 보다 바람직한 실시 형태로서는, 상기 위상차 필름이 폴리카르보네이트 또는 시클로올레핀을 주성분으로 하는 필름인 것이, 높은 방습성을 실현할 수 있고, 편광자에의 습도 등에 의한 영향을 억제할 수 있는 관점에서 바람직하다.

[0057] 또한, 상기 보호 필름의 막 두께를 15 내지 35 $\mu\text{m}$ 의 범위 내로 하는 것, 또는 상기 편광자의 막 두께를 2 내지 15 $\mu\text{m}$ 의 범위 내로 함으로써, 더욱 박막의 편광판을 얻을 수 있는 관점에서 바람직하다.

[0058] 또한, 상기 보호 필름의 폭 방향의 10군데에서 측정된 수팽윤율의 변동 계수가 0.5% 이하인 것이, 보다 균일성이 높은 편광판을 얻을 수 있어 바람직하다.

[0059] 또한, a) 상기 보호 필름과, 상기 편광자 중 적어도 한쪽 면이, 자외선 경화형 접착제에 의해 접합되어 있는 것, b) 상기 위상차 필름과, 상기 편광자 중 적어도 한쪽 면이, 자외선 경화형 접착제에 의해 접합되어 있는 것, c) 상기 보호 필름이 당 에스테르를 함유하는 것, d) 상기 당 에스테르의 평균 에스테르 치환도가 5.0 내지 7.5의 범위 내인 것, e) 상기 보호 필름이 상기 화학식 (1)로 표현되는 다가 알코올에스테르를 함유하는 것, f)

상기 화학식 (1)로 표현되는 화합물에 있어서의 B<sub>1</sub> 및 B<sub>2</sub>가, 모두 탄소 원자수가 1 내지 10의 범위 내에 있는 지방족 모노카르복실산 잔기인 것의 각 구성 수단을 적절히 선택 또는 조합함으로써, 23℃의 순수에 1시간 침지한 후의 수팽윤율이, 0.2 내지 1.0%의 범위 내인 보호 필름을 얻을 수 있는 관점에서 바람직하다.

[0060] 또한, 본 발명의 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 제조 방법은, 유기 일렉트로루미네센스 소자 유닛 위에, 편광판을 갖는 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 제조 방법으로서, 상기 편광판을, 상기 유기 일렉트로루미네센스 소자 유닛면층으로부터, 위상차 필름, 편광자, 보호 필름 및 하드 코팅층의 순서로 구성하고, 상기 보호 필름이, (1) 평균 아세틸기 치환도가 2.60 내지 2.95의 범위 내에 있는 셀룰로오스아세테이트를 주성분으로서 함유하고, (2) 23℃의 순수에 1시간 침지한 후의 수팽윤율을, 0.2 내지 1.0%의 범위 내가 되도록 조정하고, (3) 막 두께가 10 내지 50 $\mu$ m의 범위 내인 것을 특징으로 한다.

[0061] 또한, 상기 위상차 필름이, 편광자의 내습성의 관점에서, 폴리카르보네이트 또는 시클로올레핀을 주성분으로서 함유하는 필름인 것이 바람직하다.

[0062] 또한, 본 발명의 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 제조 방법으로서, 또한, 1) 상기 보호 필름을, 적어도 길이 방향(MD 방향)으로 연신한 후, 폭 방향(TD 방향)으로 연신해서 제조하고, 연신 전에 대하여 면적비로 1.3 내지 1.7배의 연신 처리를 실시하는 수단, 2) 상기 보호 필름을 성막하고, 롤 형상으로 적층한 롤 적층체의 표면을 방습 시트로 피복하여, 50℃ 이상의 조건 하에서, 3일 이상의 에이징 처리를 실시한 뒤, 하드 코팅층을 형성하는 수단, 3) 상기 하드 코팅층을 형성한 후에 하드 코팅층 표면에 표면 처리를 실시하는 수단, 4) 상기 보호 필름과, 상기 편광자 중 적어도 한쪽 면을, 자외선 경화형 접착제에 의해 접합해서 편광판을 제조하는 수단, 또는 5) 상기 위상차 필름과, 상기 편광자 중 적어도 한쪽 면을, 자외선 경화형 접착제에 의해 접합해서 편광판을 제조하는 수단을 적절히 선택 또는 조합함으로써, 23℃의 순수에 1시간 침지한 후의 수팽윤율이, 0.2 내지 1.0%의 범위 내인 보호 필름을 얻을 수 있다.

[0063] 본 발명에서 규정하는 상기 구성에 의해, 본 발명의 목적으로 하는 효과가 얻어지는 기술적 이유에 대해서는, 그 기구의 상세는 모두 해명되지는 않았지만, 이하와 같이 추측하고 있다.

[0064] 최근 들어, 편광판의 안정성 향상, 또는 다양한 환경 하에서의 내구성을 고려하여, 편광판의 구성으로서, 표면층의 보호 필름으로서 주로 셀룰로오스에스테르 필름을 채용하고, 유기 일렉트로루미네센스 소자층에는, 위상차 필름으로서, 폴리카르보네이트 수지, 시클로올레핀 수지, 또는 아크릴 수지 등의 흡습성이 낮은 수지로 구성되는 필름이 사용되기 시작하고 있다.

[0065] 그러나, 상술한 바와 같이, 편광자를 사이에 두고, 표면층의 보호 필름으로서 셀룰로오스에스테르 필름을, 위상차 필름으로서, 폴리카르보네이트 필름, 시클로올레핀 등을 배치하면, 습도에 대한 신축 의존성이 큰 셀룰로오스에스테르 필름과, 습도에 대한 신축 의존성이 매우 작은 폴리카르보네이트 필름, 시클로올레핀 등으로 구성되는 위상차 필름의 사이에서, 신축 특성에 차이가 발생하여, 양자의 쉘 균형이 깨져, 평면성을 손상시키는 결과가 되었다.

[0066] 이러한 평면성이 떨어진 편광판과 유기 일렉트로루미네센스 소자 유닛을 접합해서 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치를 형성한 경우에는, 상술한 바와 같이, 표시 화면에 표시 불균일이 발생하는 것으로 밝혀졌다. 이 표시 불균일은, 위상차 필름으로서, 폴리카르보네이트 필름 등을 적용함으로써, 쉘 밸런스의 붕괴가 발생하고, 발생한 쉘에 의해, 셀룰로오스에스테르 필름 표면이, 미세한 변형을 일으켜서, 그 영역에 물이 많이 분포하게 된다. 특히, 내찰상성의 관점에서, 셀룰로오스에스테르 필름 위에 하드 코팅층을 형성한 구성인 경우에, 이 하드 코팅층에 의해, 수분의 비산을 보다 억제하여, 셀룰로오스에스테르 필름 표면에 잔존함으로써, 광학 특성에 분포(불균일)가 발생하는 결과가 된 것이라 추측하였다.

[0067] 상기 현상을 유발하고 있는 원인을 해석한 결과, 종래는 거의 검토가 이루어지지 않았던 셀룰로오스에스테르 필름의 수팽윤율에 착안하여, 이 수팽윤율을 0.2 내지 1.0%의 범위라는 특정한 조건 내로 제어함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있음을 알아낸 것이다.

[0068] 즉, 셀룰로오스에스테르 필름에 대하여 물에 팽윤하기 어려운 특성을 부여함으로써, 편광판을 제조하는 공정의 습도 환경이나, 편광판으로서 구성한 후의 편광판 내에 잔류하는 수분 등에 의한 영향을 받기 어려워지고, 그 결과, 쉘이 발생하지 않아, 평면성이 우수한 편광판을 얻을 수 있고, 이 편광판을 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치에 구비함으로써, 평면성의 열화에 기인하는 표시 불균일을 비약적으로 개량할 수 있었다.

[0069] 본 발명자는, 본 발명에 따른 셀룰로오스에스테르 필름에 대하여, 낮은 수팽윤성을 부여하는 방법에 대해서, 상

제한 검토를 진행시킨 결과, 셀룰로오스에스테르 필름의 구성으로서는, 필름 중에 특정한 가소제를 첨가함으로써, 층 내에서의 수팽윤율을 억제할 수 있음을 알아냈다. 보다 상세하게는, 가소제로서, 당 에스테르를 사용하는 것이 바람직한 것으로 판명되었다. 더욱 검토를 진행시켜 가니, 당 에스테르 중에서도, 평균 에스테르 치환도가 5.0 내지 7.5의 범위 내로 조정된 당 에스테르를 사용함으로써, 그 효과가 더욱 발현하는 것으로 판명되었다.

[0070] 또한, 다른 가소제로서, 상기 화학식 (1)로 표현되는 다가 알코올에스테르를 적용하는 것이 유효함을 알아냈다.

[0071] 한편, 본 발명에 따른 보호 필름의 제조 조건에 대해서, 상세하게 검토를 진행시킨 결과, 제1 방법으로서는, 셀룰로오스에스테르 필름을 성막한 뒤, 적어도 길이 방향(MD 방향)으로 연신한 후, 또는 동시에 폭 방향(TD 방향)으로 연신해서 제조하고, 연신 전에 비하여 면적비로 1.3 내지 1.7배의 연신 처리를 실시하는 것이 유효함을 알아냈다.

[0072] 또한, 본 발명에 따른 셀룰로오스에스테르 필름을 긴 상태에서 성막한 뒤, 롤 형상으로 적층한 후, 이 롤 적층체의 외주를, 방송 시트로 피복하고, 50℃ 이상의 조건 하에서, 3일 이상의 에이징 처리를 실시하는 방법을 적용함으로써, 필름층 내의 가소제를 보다 표면층에 배향시킬 수 있고, 그 결과, 표면으로부터의 수 성분의 침입을 억제할 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 에이징 처리를 실시함으로써, 폭 방향에서의 수팽윤율의 분포의 확대(변동 계수)를 억제할 수 있다.

[0073] 또한, 편광판을 형성할 때, 셀룰로오스에스테르 필름과 편광자, 또는 위상차 필름과 편광자를, 자외선 경화형 접착제를 사용해서 접합함으로써, 편광판으로서 구성했을 때, 외부 환경 변화에 따라 발생하는 응력의 완화 효과를 발현시킬 수 있고, 그 결과, 결의 발생을 억제할 수 있다고 생각하고 있다. 뿐만 아니라, 위상차 필름으로서 폴리카르보네이트 필름, 시클로올레핀 필름 등을 채용한 경우에는, 자외선 경화형 접착제를 사용해서 편광자와 접합함으로써, 밀착성이 우수한 편광판을 얻을 수 있다.

[0074] 이하, 본 발명과 그 구성 요소 및 본 발명을 실시하기 위한 형태·양태에 대해서 상세한 설명을 한다. 또한, 본 발명에서 나타내는 「내지」는, 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용한다.

[0075] 《유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 개략 구성》

[0076] 도 1은, 본 발명의 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 구성의 일례를 도시하는 개략 단면도이다.

[0077] 본 발명의 유기 EL 표시 장치는, 주로, 유기 EL 소자 유닛 위에 편광판을 갖고, 당해 편광판은, 유기 EL 소자 유닛면층으로부터, 위상차 필름, 편광자, 보호 필름 및 하드 코팅층의 순으로 적층되어 있다.

[0078] 도 1에서, 본 발명의 유기 EL 표시 장치(D)를 구성하는 대표적인 유기 EL 소자 유닛(E)은, 유리나 폴리이미드 등을 사용한 기판(1) 위에, TFT(2), 금속 전극(3), ITO(4), 정공 수송층(5), 발광층(6), 버퍼층(7), 음극(8), ITO(9), 절연층(10), 점착제층 C(11) 및 밀봉 유리(표면층이라고도 함)(12)를, 이 순서대로 적층해서 구성되어 있다.

[0079] 상기와 같은 구성의 유기 EL 소자 유닛(E) 위에 편광판(F)이 배치되어 있다.

[0080] 도 1에 도시한 바와 같이, 편광판(F)은, 일례로서, 유기 EL 소자 유닛(E) 위에, 점착제층(13)을 개재하여, 위상차 필름(14), 자외선 경화형 점착제층(15A), 편광자(16), 자외선 경화형 점착제층(15B), 본 발명에서 규정하는 특성을 구비한 보호 필름(17) 및 하드 코팅층(18)이 이 순서대로 배치된 구성이다. 또한, 필요에 따라, 하드 코팅층(18) 위에 표면 처리로서, 반사 방지층, 방현층 등의 각 기능층을 형성해도 된다.

[0081] 《편광판》

[0082] 먼저, 본 발명의 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치(D)를 구성하는 편광판(F)의 각 구성 요소의 상세에 대해서 설명한다.

[0083] 본 발명에 따른 편광판(F)의 주요 구성 요소는, 위상차 필름(14), 편광자(16), 보호 필름(17) 및 하드 코팅층(18)이다.

[0084] [보호 필름]

[0085] [셀룰로오스아세테이트]

- [0086] 본 발명에 따른 보호 필름은, 평균 아세틸기 치환도가 2.60 내지 2.95의 범위 내에 있는 셀룰로오스아세테이트를 주성분으로 해서 구성되어 있는 것을 특징으로 한다. 본 발명에서 말하는 주성분이란, 셀룰로오스에스테르 필름을 구성하는 셀룰로오스에스테르 중, 평균 아세틸기 치환도가 2.60 내지 2.95의 범위 내에 있는 셀룰로오스아세테이트가 차지하는 비율이 60질량% 이상이며, 바람직하게는 80질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95질량% 이상인 것을 말한다.
- [0087] 보호 필름에 사용하는 셀룰로오스아세테이트는, 평균 아세틸기 치환도가 2.60 내지 2.95의 범위 내에 있는 트리 아세틸셀룰로오스이다. 나아가, 평균 아세틸기 치환도로서는, 2.80 내지 2.94의 범위 내인 것이 바람직하다. 셀룰로오스에스테르에서의 아세틸기 치환도는, ASTM-D817-96에 준하여 측정해서 구할 수 있다.
- [0088] 본 발명에 있어서, 적용하는 셀룰로오스아세테이트의 평균 아세틸기 치환도가 2.60 이상이면, 성막 시의 유연 적성이 높고, 필름으로서도 취급성이 우수한 등의 특성을 실현할 수 있다.
- [0089] [수팽윤율]
- [0090] 본 발명에 따른 보호 필름에 있어서는, 23℃의 순수에 1시간 침지한 후의 수팽윤율이, 0.2 내지 1.0%의 범위 내인 것을 특징의 하나로 한다.
- [0091] 본 발명에 따른 보호 필름에 있어서, 수팽윤율이 0.2 내지 1.0%의 범위 내이면, 위상차 필름으로서 사용하는 폴리카르보네이트 필름 또는 시클로올레핀 필름과 근사하는 신축성을 얻을 수 있어, 다양한 온도도 환경 하에서도, 켈 밸런스의 붕괴를 발생하지 않고, 우수한 평면성을 실현할 수 있다.
- [0092] 본 발명에 따른 보호 필름의 수팽윤율로서는, 하기의 방법에 따라서 측정된 값을 사용한다.
- [0093] 1) 보호 필름을, 5cm×5cm의 사이즈로 재단한다.
- [0094] 2) 재단한 필름 피스를, 23℃, 55% RH의 환경 하에서 24시간 방치한 후, 다음의 막 두께 측정 장치를 사용해서 막 두께를 10점 측정하고, 그 산술 평균값을 구하고, 이것을 막 두께 A라 한다.
- [0095] 3) 이어서, 필름 피스를, 23℃의 순수에 침지시킨 상태에서 1시간 방치한다.
- [0096] 4) 1시간 후, 필름 피스를 순수로부터 꺼내어, 그 표면에 부착되어 있는 수분을 킴 타월(니뽀른 세이시 크레시아 사 제조)로 닦아낸 후, 23℃, 55% RH의 환경 하에서 5분간 정지한다.
- [0097] 5) 필름 피스를 순수로부터 꺼내서 5분 후부터, 마찬가지로의 방법으로 막 두께를 측정하기 시작해서, 꺼내고 나서 10분 후까지의 5분 동안에, 필름 피스의 막 두께를 10점 측정한다.
- [0098] 6) 측정된 10점의 막 두께의 산술 평균값을 구하고, 이것을 막 두께 B라 한다.
- [0099] 7) 상기에 의해 측정된 막 두께 A와, 막 두께 B에 대해서, 하기식 (1)을 사용하여, 보호 필름의 수팽윤율을 구하였다.
- [0100] 식 (1)
- [0101] 보호 필름의 수팽윤율(%) = [(막 두께 B - 막 두께 A) / 막 두께 A] × 100
- [0102] 막 두께 측정 장치로서는, (주)니콘 제조의 「DIGIMICRO(디지털마이크로) MH-15M」과 「카운터 TC-101」을 사용하여, 최소 판독 값을 0.01μm로 설정하고, 측정을 행하였다.
- [0103] 또한, 본 발명에 따른 보호 필름(셀룰로오스아세테이트 필름)에 있어서는, 폭 방향의 10점에서 측정된 수팽윤율의 변동 계수가 0.5% 이하인 것이 바람직하다.
- [0104] 본 발명에서 말하는 수팽윤율의 변동 계수는, 하기식 (2)에 의해 구할 수 있다.
- [0105] 식 (2)
- [0106] 수팽윤율의 변동 계수(%) = (수팽윤율의 표준 편차 / 수팽윤율의 평균값) × 100
- [0107] 구체적으로는, 상기 방법과 마찬가지로 하여, 보호 필름의 폭 방향(TD 방향)의 10군데에 대해서 수팽윤율을 측정하고, 그 산술 평균값인 수팽윤율의 평균값과, 수팽윤율의 표준 편차를 구함으로써 산출할 수 있다.
- [0108] 본 발명에 있어서, 본 발명에 따른 보호 필름(셀룰로오스아세테이트 필름)의 수팽윤율 및 그 변동 계수를, 본 발명에서 규정하는 범위 내로 제어하는 방법에 대해서는, 특별히 제한은 없지만, 상술한 바와 같이, 하기에 나

타내는 방법을 적절히 선택 또는 조합함으로써 달성할 수 있다. 이하에, 본 발명에 적용 가능한 제어 방법을 나타내지만, 본 발명은 이하에 나타내는 방법에만 제한되는 것은 아니다.

[0109] 본 발명에 따른 보호 필름의 구성으로서는,

[0110] 제1 방법으로서, 가스제로서, 당 에스테르를 사용하는 것이 바람직한 것으로 판명되었다. 더 검토를 진행시켜 가면, 당 에스테르 중에서도, 평균 에스테르 치환도가 5.0 내지 7.5의 범위 내로 조정된 당 에스테르를 사용하는 것이다.

[0111] 제2 방법으로서, 가스제로서, 상기 화학식 (1)로 표현되는 다가 알코올에스테르를 적용하는 것, 더욱 바람직하게는, 화학식 (1)로 표현되는 화합물에서의 B<sub>1</sub> 및 B<sub>2</sub>가, 모두 탄소수가 1 내지 10의 범위 내에 있는 알킬기로 하는 것이다.

[0112] 제3 방법으로서, 편광판을 구성할 때, 보호 필름과 편광자, 또는 위상차 필름과 편광자를, 자외선 경화형 접착제를 사용해서 접합하는 것이다.

[0113] 또한, 본 발명에 따른 보호 필름의 제조 조건으로서,

[0114] 제4 방법으로서, 보호 필름을 성막한 뒤, 적어도 길이 방향(MD 방향)으로 연신한 후, 또는 동시에 폭 방향(TD 방향)으로 연신해서 제조하고, 연신 전에 대하여 면적비로 1.3 내지 1.7배의 연신 처리를 실시하는 방법이다.

[0115] 제5 방법으로서, 본 발명에 따른 보호 필름을 긴 상태에서 성막한 뒤, 롤 형상으로 적층한 후, 이 롤 적층체의 외주를, 방습 시트로 피복하고, 50℃ 이상의 조건 하에서, 3일 이상의 에이징 처리를 실시하는 방법을 적용함으로써, 필름층 내의 가스제를 보다 표면측으로 배향시키는 방법이다. 이 방법을 적용함으로써, 표면으로부터의 수 성분의 침입을 억제할 수 있고, 뿐만 아니라, 폭 방향에서의 수팽윤율의 분포의 확대(변동 계수)를 억제할 수 있다.

[0116] 또한, 상기 각 기술의 상세에 대해서는, 후술한다.

[0117] [막 두께]

[0118] 본 발명에 따른 보호 필름의 막 두께는, 15 내지 50 $\mu$ m의 범위 내인 것을 특징으로 하고, 더욱 바람직하게는, 15 내지 35 $\mu$ m의 범위 내이다. 보호 필름의 막 두께가 15 $\mu$ m 이상이면, 충분한 강도를 구비하고, 취급성이 우수한 특성을 얻을 수 있다. 한편, 50 $\mu$ m 이하이면 박막의 편광판을 제작하기 쉬워진다.

[0119] [분자량]

[0120] 또한, 상기 트리아세틸셀룰로오스의 수 평균 분자량(Mn)은 125000 내지 155000의 범위 내인 것이 바람직하고, 또한 129000 내지 152000의 범위 내인 것이 바람직하다. 또한, 중량 평균 분자량(Mw)은 265000 내지 310000의 범위 내인 것이 바람직하다. 수 평균 분자량(Mn)에 대한 중량 평균 분자량(Mw)의 비율(Mw/Mn)은 1.9 내지 2.1의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0121] 상기 평균 분자량(Mn, Mw)은, 각각 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정할 수 있다. 측정 조건은 이하와 같다.

[0122] 용매: 메틸렌클로라이드

[0123] 칼럼: Shodex K806, K805, K803G(쇼와 덴코(주) 제조의 칼럼을 3개 접속해서 사용함)

[0124] 칼럼 온도: 25℃

[0125] 시료 농도: 0.1질량%

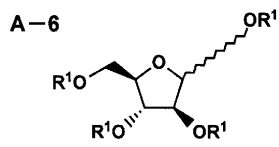
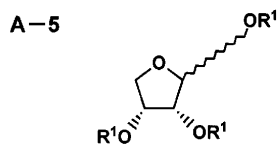
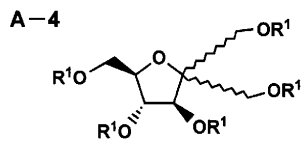
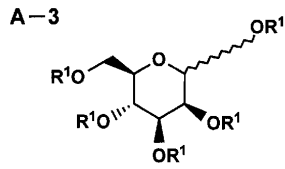
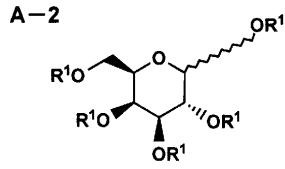
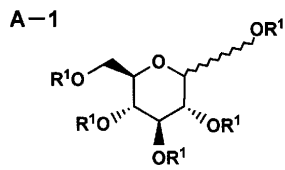
[0126] 검출기: RI Model 504(GL 사이언스사 제조)

[0127] 펌프: L6000(히타치 세이사쿠쇼(주) 제조)

[0128] 유량: 1.0ml/min

[0129] 교정 곡선: 표준 폴리스티렌 STK standard 폴리스티렌(도소(주) 제조) Mw=500 내지 2800000까지의 13 샘플에 의한 교정 곡선을 사용하였다. 13 샘플은, 거의 등간격으로 사용하는 것이 바람직하다.

- [0130] 본 발명에 따른 셀룰로오스아세테이트는, 관용의 방법, 예를 들어 황산 촉매법, 아세트산법, 메틸렌클로라이드 법 등의 제조 방법에 따라서 제조할 수 있고, 원재료는 특별히 한정은 없지만, 면화 린터, 목재 펄프(침엽수 유래, 활엽수 유래), 케나프 등을 들 수 있다. 또한 그것들로부터 얻어진 트리아세틸셀룰로오스는 각각 임의의 비율로 혼합 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 셀룰로오스아세테이트는, 예를 들어 일본 특허 공개 평 10-45804호 공보, 일본 특허 공개 제2005-281645호 공보 등에 기재된 방법을 참고로 해서도 합성할 수 있다.
- [0131] 또한, 셀룰로오스아세테이트 필름의 구체적인 제조 방법의 상세에 대해서는, 후술한다.
- [0132] [첨가제]
- [0133] (당 에스테르)
- [0134] 본 발명에 따른 보호 필름(셀룰로오스아세테이트 필름)에 있어서는, 셀룰로오스에스테르 이외의 당 에스테르를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0135] 본 발명에 따른 당 에스테르로서는, 피라노오스환 또는 푸라노오스환의 적어도 1종을 1개 이상 12개 이하 갖고, 그 구조의 OH기 전부 또는 일부를 에스테르화한 당 에스테르인 것이 바람직하다.
- [0136] 본 발명에 따른 당 에스테르란, 푸라노오스환 또는 피라노오스환 중 적어도 어느 하나를 포함하는 화합물이며, 단당이어도, 당 구조가 2 내지 12개 연결된 다당이어도 된다. 그리고, 당 에스테르는, 당 구조가 갖는 OH기 중 적어도 1개가 에스테르화된 화합물이 바람직하다. 본 발명에 따른 당 에스테르에 있어서는, 평균 에스테르 치환도가, 5.0 내지 7.5의 범위 내인 것이 보다 바람직하다.
- [0137] 본 발명에 적용 가능한 당 에스테르로서는, 특별히 제한은 없지만, 하기 화학식 (A)로 표시되는 당 에스테르를 들 수 있다.
- [0138] 화학식 (A)
- [0139]  $(HO)_m-G-(O-C(=O)-R^2)_n$
- [0140] 상기 화학식 (A)에서, G는, 단당류 또는 이당류의 잔기를 나타내고,  $R^2$ 는, 지방족 기 또는 방향족 기를 나타내고, m은, 단당류 또는 이당류의 잔기에 직접 결합하고 있는 히드록시기의 수의 합계이며, n은, 단당류 또는 이당류의 잔기에 직접 결합하고 있는  $-(O-C(=O)-R^2)$ 기의 수의 합계이며,  $3 \leq m+n \leq 8$ 이며,  $n \neq 0$ 이다.
- [0141] 화학식 (A)로 표시되는 구조를 갖는 당 에스테르는, 히드록시기의 수(m),  $-(O-C(=O)-R^2)$ 기의 수(n)가 고정된 단일 종의 화합물로서 단리하는 것은 곤란하며, 식 중의 m, n의 서로 다른 성분이 몇 종류 혼합된 화합물로 되는 것으로 알려져 있다. 따라서, 히드록시기의 수(m),  $-(O-C(=O)-R^2)$ 기의 수(n)가 각각 변화한 혼합물로서의 성능이 중요하며, 본 발명에 따른 보호 필름의 경우, 평균 에스테르 치환도가 5.0 내지 7.5의 범위 내인 당 에스테르가 바람직하다.
- [0142] 상기 화학식 (A)에서, G는 단당류 또는 이당류의 잔기를 나타낸다. 단당류의 구체예로서는, 예를 들어 알로오스, 알트로오스, 글루코오스, 만노오스, 갈로오스, 이도오스, 갈락토오스, 탈로오스, 리보오스, 아라비노오스, 크실로오스, 락소오스 등을 들 수 있다.
- [0143] 이하에, 화학식 (A)로 표시되는 당 에스테르의 단당류 잔기를 갖는 화합물의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들 예시하는 화합물에 한정되는 것은 아니다.



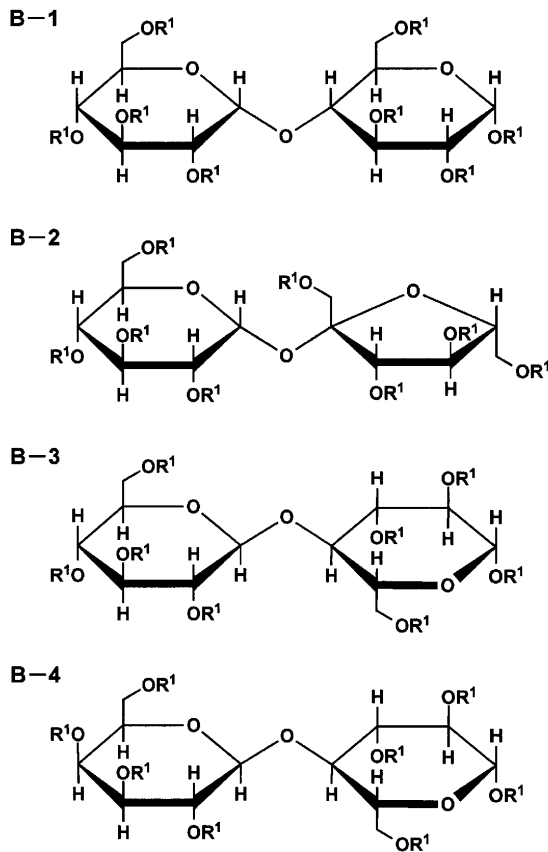
[0144]

[0145]

또한, 이당류 잔기의 구체예로서는, 예를 들어 트레할로오스, 수크로오스, 말토오스, 셀로비오스, 겐티오비오스, 락토오스, 이소트레할로오스 등을 들 수 있다.

[0146]

이하에, 화학식 (A)로 표시되는 당 에스테르의 이당류 잔기를 갖는 화합물의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들 예시하는 화합물에 한정되는 것은 아니다.



[0147]

[0148]

화학식 (A)에서,  $R^2$ 는, 지방족 기 또는 방향족 기를 나타낸다. 여기서, 지방족 기 및 방향족 기는, 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0149]

또한, 화학식 (A)에서,  $m$ 은, 단당류 또는 이당류의 잔기에 직접 결합하고 있는 히드록시기의 수의 합계이며,  $n$ 은, 단당류 또는 이당류의 잔기에 직접 결합하고 있는  $-(O-C(=O)-R^2)$ 기의 수의 합계이다. 그리고,  $3 \leq m+n \leq 8$ 일 것이 필요하고,  $4 \leq m+n \leq 8$ 인 것이 바람직하다. 또한,  $n \neq 0$ 이다. 또한,  $n$ 이 2 이상인 경우,  $-(O-C(=O)-R^2)$ 기는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0150]

$R^2$ 의 정의에서의 지방족 기는, 직쇄이거나, 분지이거나, 환상이어도 되고, 탄소수 1 내지 25인 것이 바람직하고, 1 내지 20인 것이 보다 바람직하고, 2 내지 15인 것이 특히 바람직하다. 지방족 기의 구체예로서는, 예를 들어 메틸, 에틸, *n*-프로필, *iso*-프로필, 시클로프로필, *n*-부틸, *iso*-부틸, *tert*-부틸, 아밀, *iso*-아밀, *tert*-아밀, *n*-헥실, 시클로헥실, *n*-헵틸, *n*-옥틸, 비시클로옥틸, 아다만틸, *n*-데실, *tert*-옥틸, 도데실, 헥사데실, 옥타데실, 디데실 등의 각 기를 들 수 있다.

[0151]

또한,  $R^2$ 의 정의에서의 방향족 기는, 방향족 탄화수소기이어도 되고, 방향족 복소환 기이어도 되고, 보다 바람직하게는 방향족 탄화수소기이다. 방향족 탄화수소기로서는, 탄소수가 6 내지 24인 것이 바람직하고, 6 내지 12인 것이 더욱 바람직하다. 방향족 탄화수소기의 구체예로서는, 예를 들어 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 비페닐, 터페닐 등의 각 환을 들 수 있다. 방향족 탄화수소기로서는, 벤젠환, 나프탈렌환, 비페닐환이 특히 바람직하다. 방향족 복소환 기로서는, 산소 원자, 질소 원자 또는 황 원자 중 적어도 하나를 포함하는 환이 바람직하다. 복소환의 구체예로서는, 예를 들어 푸란, 피롤, 티오펜, 이미다졸, 피라졸, 피리딘, 피라진, 피리다진, 트리아졸, 트리아진, 인돌, 인다졸, 퓨린, 티아졸린, 티아디아졸, 옥사졸린, 옥사졸, 옥사디아졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 프탈라진, 나프티리딘, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 신놀린, 프테리딘, 아크리딘, 페난트롤린, 페나진, 테트라졸, 벤즈이미다졸, 벤즈옥사졸, 벤즈티아졸, 벤조트리아졸, 테트라자인덴 등의 각 환을 들 수 있다. 방향족 복소환 기로서는, 피리딘환, 트리아진환, 퀴놀린환이 특히 바람직하다.

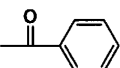

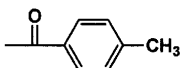
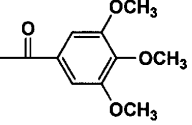
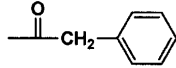
[0152]

이어서, 화학식 (A)로 표시되는 당 에스테르의 바람직한 예를 하기에 나타내지만, 본 발명은 이들의 예시하는




화합물에 한정되는 것은 아니다.

[0153] 당 에스테르는 하나의 분자 중에 2개 이상의 상이한 치환기를 함유하고 있어도 되고, 방향족 치환기와 지방족 치환기를 1분자 내에 함유하고, 서로 다른 2개 이상의 방향족 치환기를 1분자 내에 함유하고, 서로 다른 2개 이상의 지방족 치환기를 1분자 내에 함유할 수 있다.

[0154] 또한, 2종류 이상의 당 에스테르를 혼합해서 함유하는 것도 바람직하다. 방향족 치환기를 함유하는 당 에스테르와, 지방족 치환기를 함유하는 당 에스테르를 동시에 함유하는 것도 바람직하다.

화합물명	당 잔기	치환기 1 (R <sup>1</sup> 기)		치환기 2 (R <sup>1</sup> 기)	
		구조	치환도 (n)	구조	치환도 (m)
a 1	B-2		8	-H	0
a 2			7		1
a 3			6		2
a 4			5		3
b 1	A-1		5	-H	0
b 2			4		1
b 3			3		2
b 4			2		3
c 1	B-1		8	-H	0
c 2			7		1
c 3			6		2
c 4			5		3
d 1	A-5		3	-H	0
d 2			2		1
d 3			1		2
e 1	A-1		5	-H	0
e 2			4		1
e 3			3		2
e 4			2		3

[0155]

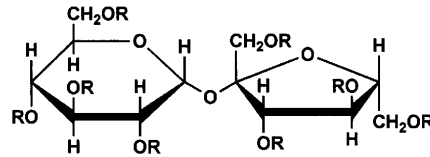
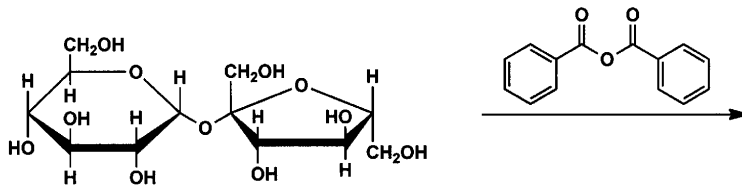
화합물명	당 잔기	치환기 1 (R <sup>1</sup> 기)		치환기 2 (R <sup>1</sup> 기)	
		구조	치환도 (n)	구조	치환도 (m)
f 1	B-2		8	-H	0
f 2			7		1
f 3			6		2
f 4			5		3
g 1	B-2		8		0
g 2			7		1
g 3			6		2
g 4			5		3

[0156]

[0157] <합성예: 화학식 (A)로 표시되는 당 에스테르의 합성예>

[0158]

이하에, 본 발명에 적절하게 사용할 수 있는 당 에스테르의 합성의 일례를 나타낸다.



R  
(치환수)

에시 화합물 A-1	—H	
	(0)	(8)
에시 화합물 A-2	—H	
	(1)	(7)
에시 화합물 A-3	—H	
	(2)	(6)
에시 화합물 A-4	—H	
	(3)	(5)
에시 화합물 A-5	—H	
	(4)	(4)

[0159]

[0160]

교반 장치, 환류 냉각기, 온도계 및 질소 가스 도입관을 구비한 4구 플라스크에, 자당을 34.2g(0.1몰), 무수 벤조산을 180.8g(0.8몰), 피리딘을 379.7g(4.8몰) 각각 투입하고, 교반 하에서 질소 가스 도입관으로부터 질소 가스를 버블링시키면서 승온하여, 70℃에서 5시간 에스테르화 반응을 행하였다. 이어서, 플라스크 내를  $4 \times 10^2$  Pa 이하로 감압하고, 60℃에서 과잉의 피리딘을 증류 제거한 후, 플라스크 내를  $1.3 \times 10$  Pa 이하로 감압하고, 120℃까지 승온시켜, 무수 벤조산, 생성된 벤조산의 대부분을 증류 제거하였다. 이어서, 톨루엔을 1L, 0.5질량%의 탄산나트륨 수용액을 300g 첨가하여, 50℃에서 30분간 교반한 후, 정치하고, 톨루엔층을 분취하였다. 마지막으로, 분취한 톨루엔층에 물을 100g 첨가하고, 상온에서 30분간 수세한 후, 톨루엔층을 분취하고, 감압 하( $4 \times 10^2$  Pa 이하), 60℃에서 톨루엔을 증류 제거시켜, 화합물 A-1, A-2, A-3, A-4 및 A-5의 혼합물을 얻었다. 얻어진 혼합물을 HPLC 및 LC-MASS로 해석한 결과, A-1이 7질량%, A-2가 58질량%, A-3이 23질량%, A-4가 9질량%, A-5가 3질량%이고, 당 에스테르의 평균 에스테르 치환도가 6.57이었다. 또한, 얻어진 혼합물의 일부를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써, 각각 순도 100%의 A-1, A-2, A-3, A-4 및 A-5를 얻었다.

[0161]

[다가 알코올에스테르]

[0162]

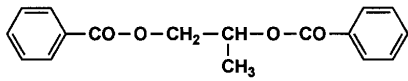
본 발명에 따른 보호 필름에 있어서는, 하기 화학식 (1)로 표현되는 다가 알코올에스테르를 함유하는 것이 바람직하다.

[0163]

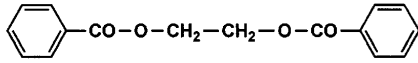
화학식 (1)

- [0164] B<sub>1</sub>-G-B<sub>2</sub>
- [0165] 상기 화학식 (1)에서, B<sub>1</sub> 및 B<sub>2</sub>는, 각각 독립적으로 지방족 또는 방향족 모노카르복실산 잔기를 나타낸다. G는, 탄소수가 2 내지 12인 직쇄 또는 분지 구조를 갖는 알킬렌글리콜 잔기를 나타낸다.
- [0166] 화학식 (1)에서, G는, 탄소수가 2 내지 12인 직쇄 또는 분지 구조를 갖는 알킬렌글리콜로부터 유도되는 2가의 기를 나타낸다.
- [0167] G에서의 탄소수가 2 내지 12인 알킬렌글리콜로부터 유도되는 2가의 기의 예에는, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,2-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올(네오펜틸글리콜), 2,2-디에틸-1,3-프로판디올(3,3-디메틸올펜탄), 2-n-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올(3,3-디메틸올헵탄), 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올 및 1,12-옥타데칸디올 등으로부터 유도되는 2가의 기를 들 수 있다. 알킬렌글리콜은, 2종 이상을 혼합해서 사용하는 것도 바람직한 형태이다.
- [0168] 화학식 (1)에서, B<sub>1</sub> 및 B<sub>2</sub>는, 각각 독립적으로 방향환 함유 모노카르복실산 또는 지방족 모노카르복실산으로부터 유도되는 1가의 기를 나타낸다.
- [0169] 방향환 함유 모노카르복실산으로부터 유도되는 1가의 기에서의 방향환 함유 모노카르복실산은, 분자 내에 방향환을 함유하는 카르복실산이며, 방향환이 카르복시기와 직접 결합한 것뿐만 아니라, 방향환이 알킬렌기 등을 통하여 카르복시기와 결합한 것도 포함한다. 방향환 함유 모노카르복실산으로부터 유도되는 1가의 기의 예에는, 벤조산, 파라tert-부틸벤조산, 오르토틸루일산, 메타톨루일산, 파라톨루일산, 디메틸벤조산, 에틸벤조산, 노르말프로필벤조산, 아미노벤조산, 아세톡시벤조산, 페닐아세트산, 3-페닐프로피온산 등으로부터 유도되는 1가의 기가 포함된다. 상기한 것 중에서도, 벤조산 및 파라톨루일산이 바람직하다.
- [0170] 지방족 모노카르복실산으로부터 유도되는 1가의 기의 예에는, 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 카프릴산, 카프로산, 데칸산, 도데칸산, 스테아르산, 올레산 등으로부터 유도되는 1가의 기가 포함된다. 그 중에서도, 알킬 부분의 탄소 원자수가 1 내지 10인 알킬모노카르복실산으로부터 유도되는 1가의 기가 바람직하고, 아세틸기(아세트산으로부터 유도되는 1가의 기)가 보다 바람직하다.
- [0171] 이하에, 본 발명에 적용 가능한 다가 알코올에스테르의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들 예시하는 화합물에 한정되는 것은 아니다.

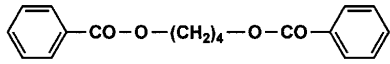
1-1



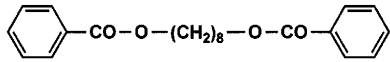
1-2



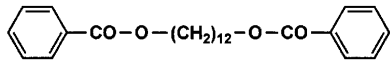
1-3



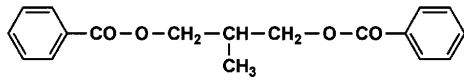
1-4



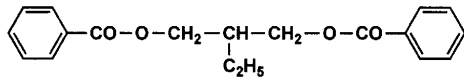
1-5



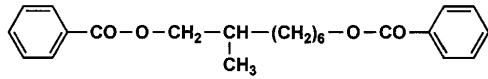
1-6



1-7

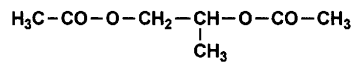


1-8

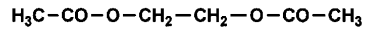


[0172]

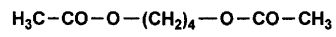
1-9



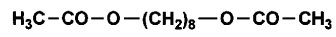
1-10



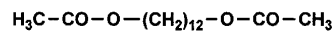
1-11



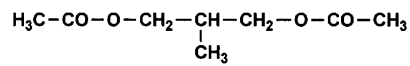
1-12



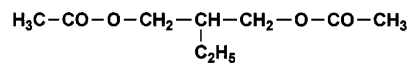
1-13



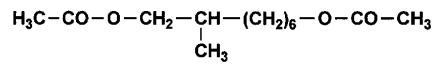
1-14



1-15

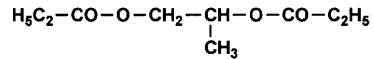


1-16

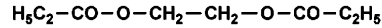


[0173]

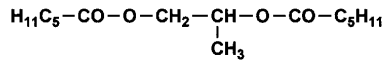
1-17



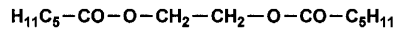
1-18



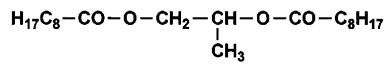
1-19



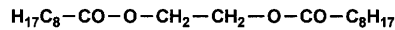
1-20



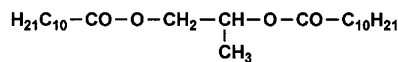
1-21



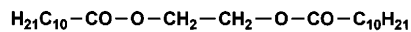
1-22



1-23



1-24



[0174]

[0175]

본 발명에 따른 화학식 (1)로 표현되는 구조를 갖는 다가 알코올에스테르는, 보호 필름에 대하여 0.5 내지 5질량%의 범위 내에서 함유하는 것이 바람직하고, 1 내지 3질량%의 범위 내에서 함유하는 것이 보다 바람직하고, 1 내지 2질량%의 범위 내에서 함유하는 것이 특히 바람직하다.

[0176]

본 발명에 따른 화학식 (1)로 표현되는 구조를 갖는 다가 알코올에스테르는, 종래 공지된 일반적인 합성 방법에 따라서 합성할 수 있다.

[0177]

[기타 첨가제]

[0178]

본 발명에 따른 보호 필름에 있어서는, 본 발명의 목적으로 하는 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 종래 공지된 첨가제를 사용할 수 있다.

[0179]

이하에, 대표적인 기타 첨가제에 대해서 설명한다.

[0180]

(폴리에스테르)

[0181]

본 발명에서는, 가소제의 하나로서, 당 에스테르 이외의 폴리에스테르를 사용할 수 있다.

[0182]

본 발명에 적용 가능한 당 에스테르 이외의 폴리에스테르로서는, 특별히 제한은 없지만, 하기 화학식 (2)로 표현되는 폴리에스테르 화합물을 사용할 수 있다.

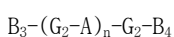
[0183]

당해 폴리에스테르는 그 가소적인 효과로부터, 본 발명에 따른 보호 필름에 있어서는, 1 내지 20질량%의 범위 내에서 함유하는 것이 바람직하고, 2 내지 10질량%의 범위 내에서 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0184]

화학식 (2)

[0185]



- [0186] 상기 화학식 (2)에서,  $B_3$  및  $B_4$ 는, 각각 독립적으로 지방족 모노카르복실산 잔기 또는 방향족 모노카르복실산 잔기를 나타낸다.  $G_2$ 는, 탄소수가 2 내지 12인 알킬렌글리콜 잔기, 탄소수가 6 내지 12인 아릴글리콜 잔기 또는 탄소수가 4 내지 12인 옥시알킬렌글리콜 잔기를 나타낸다. A는, 탄소수가 4 내지 12인 알킬렌디카르복실산 잔기 또는 탄소수가 6 내지 12인 아릴디카르복실산 잔기를 나타낸다. n은 1 이상의 정수를 나타낸다.
- [0187] 본 발명에 있어서, 폴리에스테르는, 디카르복실산과 디올을 반응시켜서 얻어지는 반복 단위를 포함하는 폴리에스테르인 경우, A는 에스테르 중의 카르복실산 잔기를 나타내고,  $G_2$ 는 알코올 잔기를 나타낸다.
- [0188] 폴리에스테르를 구성하는 디카르복실산은, 방향족 디카르복실산, 지방족 디카르복실산 또는 지환식 디카르복실산이며, 바람직하게는 방향족 디카르복실산이다. 디카르복실산은, 1종이어도, 2종류 이상의 혼합물이어도 된다. 특히, 방향족 디카르복실산과 지방족 디카르복실산을 혼합시키는 것이 바람직하다.
- [0189] 폴리에스테르를 구성하는 디올은, 방향족 디올, 지방족 디올 또는 지환식 디올이며, 바람직하게는 지방족 디올이며, 보다 바람직하게는 탄소수가 1 내지 4인 디올이다. 디올은, 1종이어도, 2종류 이상의 혼합물이어도 된다.
- [0190] 그 중에서도, 적어도 방향족 디카르복실산을 포함하는 디카르복실산과, 탄소수가 1 내지 8인 디올을 반응시켜서 얻어지는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하고, 방향족 디카르복실산과 지방족 디카르복실산을 포함하는 디카르복실산과, 탄소수가 1 내지 8인 디올을 반응시켜서 얻어지는 반복 단위를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0191] 폴리에스테르의 분자의 양쪽 말단은, 밀봉되어 있거나, 밀봉되어 있지 않아도 되지만, 온습도 변동에 대한 보호 필름의 리타메이션 변동을 저감하는 관점에서는, 밀봉되어 있는 것이 바람직하다.
- [0192] 화학식 (2)에서, A를 구성하는 알킬렌디카르복실산의 구체예로서는, 1,2-에탄디카르복실산(숙신산), 1,3-프로판디카르복실산(글루타르산), 1,4-부탄디카르복실산(아디프산), 1,5-펜탄디카르복실산(피멜산), 1,8-옥탄디카르복실산(세바스산) 등으로부터 유도되는 2가의 기를 들 수 있다. A를 구성하는 알케닐렌디카르복실산의 구체예로서는, 말레산, 푸마르산 등을 들 수 있다. A를 구성하는 아릴디카르복실산의 구체예로서는, 1,2-벤젠디카르복실산(프탈산), 1,3-벤젠디카르복실산, 1,4-벤젠디카르복실산, 1,5-나프탈렌디카르복실산 등을 들 수 있다.
- [0193] A는, 1종이어도, 2종류 이상이 조합되어도 된다. 그 중에서도, A는, 탄소수가 4 내지 12인 알킬렌디카르복실산과 탄소 원자수 8 내지 12인 아릴디카르복실산과의 조합이 바람직하다.
- [0194] 화학식 (2)에서의  $G_2$ 는, 탄소수가 2 내지 12인 알킬렌글리콜로부터 유도되는 2가의 기, 탄소수가 6 내지 12인 아릴글리콜로부터 유도되는 2가의 기, 또는 탄소수가 4 내지 12인 옥시알킬렌글리콜로부터 유도되는 2가의 기를 나타낸다.
- [0195]  $G_2$ 에서의 탄소수가 2 내지 12인 알킬렌글리콜로부터 유도되는 2가의 기의 예에는, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,2-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올(네오펜틸글리콜), 2,2-디에틸-1,3-프로판디올(3,3-디메틸올펜탄), 2-n-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올(3,3-디메틸올헥탄), 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올 및 1,12-옥타데칸디올 등으로부터 유도되는 2가의 기를 들 수 있다.
- [0196]  $G_2$ 에서의 탄소수가 6 내지 12인 아릴글리콜로부터 유도되는 2가의 기의 예에는, 1,2-디히드록시벤젠(카테콜), 1,3-디히드록시벤젠(레조르시놀), 1,4-디히드록시벤젠(히드로퀴논) 등으로부터 유도되는 2가의 기를 들 수 있다.  $G_2$ 에서의 탄소수가 4 내지 12인 옥시알킬렌글리콜로부터 유도되는 2가의 기의 예에는, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 등으로부터 유도되는 2가의 기를 들 수 있다.
- [0197]  $G_2$ 는, 1종이어도, 2종류 이상이 조합되어도 된다. 그 중에서도,  $G_2$ 는, 탄소수가 2 내지 12인 알킬렌글리콜인 것이 바람직하다.
- [0198] 화학식 (2)에서의  $B_3$  및  $B_4$ 는, 각각 방향환 함유 모노카르복실산 또는 지방족 모노카르복실산으로부터 유도되는 1가의 기이다.
- [0199] 방향환 함유 모노카르복실산으로부터 유도되는 1가의 기에서의 방향환 함유 모노카르복실산은, 분자 내에 방향

환을 함유하는 카르복실산이며, 방향환이 카르복시기와 직접 결합한 것뿐만 아니라, 방향환이 알킬렌기 등을 통하여 카르복시기와 결합한 것도 포함한다. 방향환 함유 모노카르복실산으로부터 유도되는 1가의 기의 예에는, 벤조산, 파라tert-부틸벤조산, 오르토틀루일산, 메타톨루일산, 파라톨루일산, 디메틸벤조산, 에틸벤조산, 노르말프로필벤조산, 아미노벤조산, 아세톡시벤조산, 페닐아세트산, 3-페닐프로피온산 등으로부터 유도되는 1가의 기가 포함된다. 상기 화합물 중에서도, 벤조산 및 파라톨루일산이 바람직하다.

[0200]

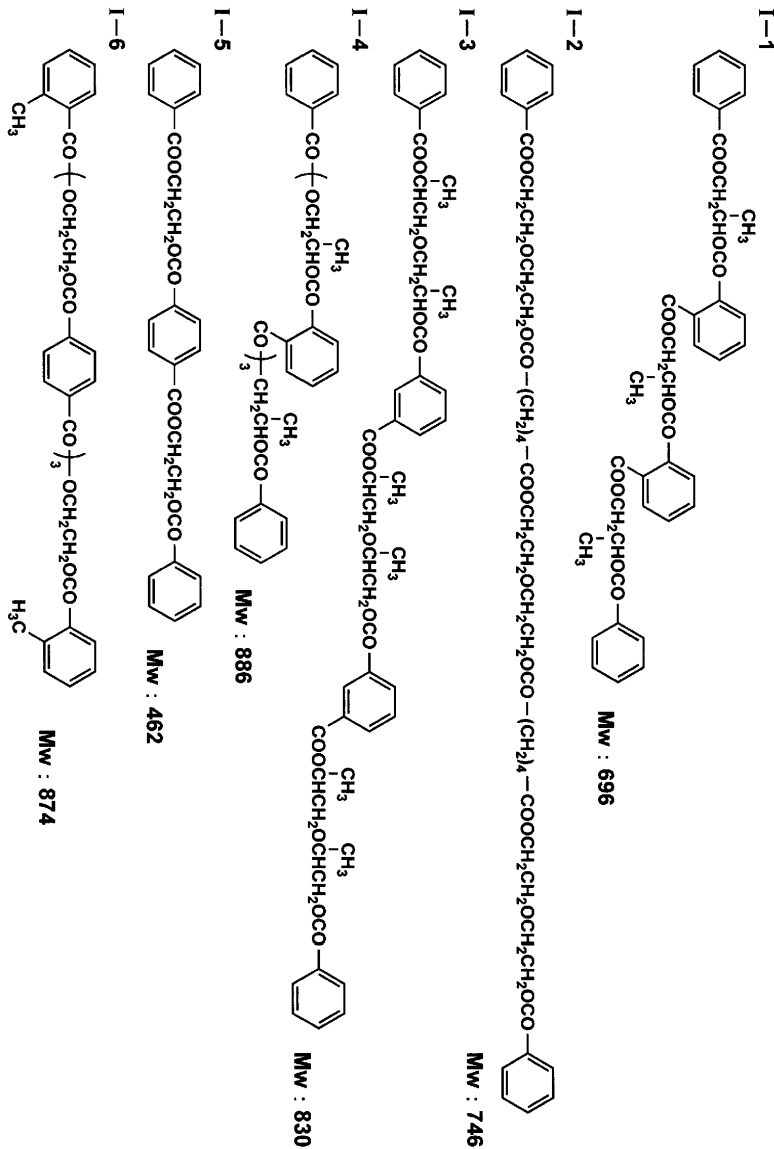
지방족 모노카르복실산으로부터 유도되는 1가의 기의 예에는, 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 카프릴산, 카프로산, 데칸산, 도데칸산, 스테아르산, 올레산 등으로부터 유도되는 1가의 기가 포함된다. 그 중에서도, 알킬 부분의 탄소수가 1 내지 3인 알킬모노카르복실산으로부터 유도되는 1가의 기가 바람직하고, 아세틸기(아세트산으로부터 유도되는 1가의 기)가 보다 바람직하다.

[0201]

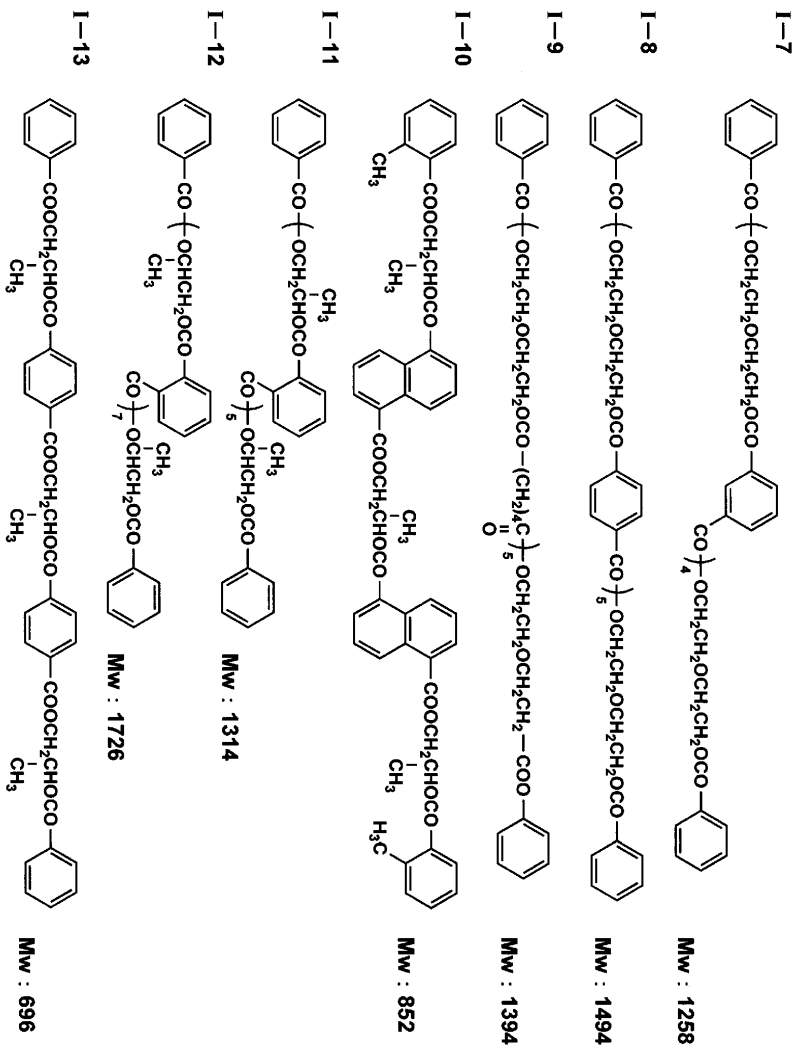
본 발명에 따른 폴리에스테르의 중량 평균 분자량은, 500 내지 3000의 범위 내인 것이 바람직하고, 600 내지 2000의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 중량 평균 분자량은 상기 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정할 수 있다.

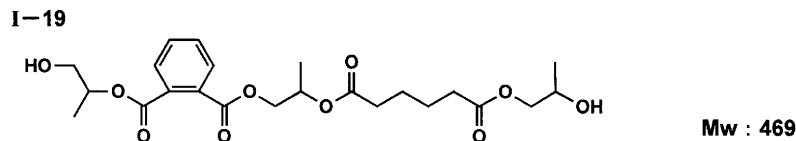
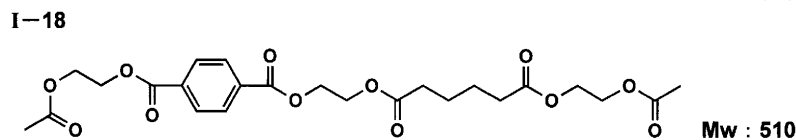
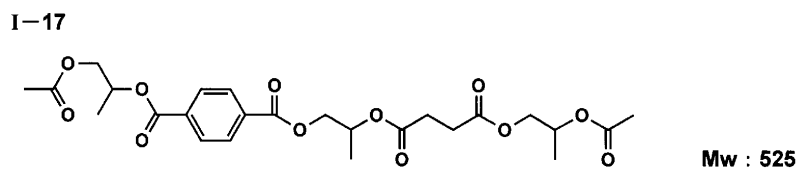
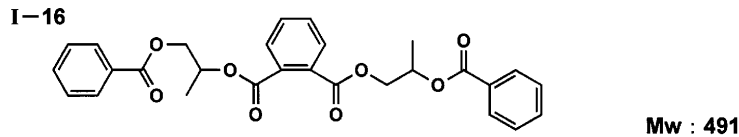
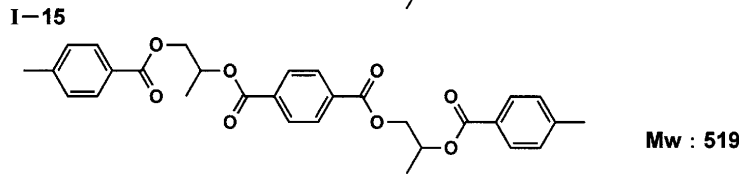
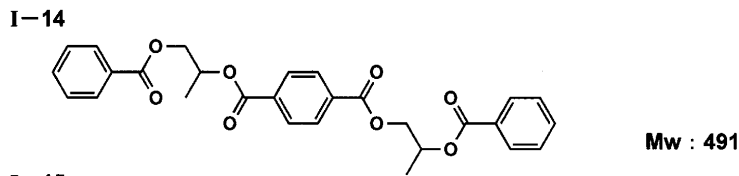
[0202]

이하, 화학식 (2)로 표현되는 구조를 갖는 폴리에스테르의 구체예를 나타내지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.



[0203]





[0205]

[0206]

이하, 상기 설명한 폴리에스테르의 구체적인 합성예에 대해서 기재한다.

[0207]

<폴리에스테르 P1>

[0208]

에틸렌글리콜 180g, 무수 프탈산 278g, 아디프산 91g, 벤조산 610g과, 0.191g의 에스테르화 촉매인 테트라이소프로필티타네이트를, 온도계, 교반기, 완급 냉각관을 구비한 2L의 4구 플라스크에 첨가하고, 질소 기류 중에서 230℃가 될 때까지 교반하면서 서서히 승온하여, 중합도를 관찰하면서 탈수 축합 반응시켰다. 반응 종료 후, 200℃에서 미반응된 에틸렌글리콜을 감압 증류 제거함으로써, 폴리에스테르 P1을 얻었다. 폴리에스테르 P1의 산가는 0.20(KOHmg/g), 수 평균 분자량은 450이었다.

[0209]

<폴리에스테르 P2>

[0210]

1,2-프로필렌글리콜 251g, 무수 프탈산 244g, 아디프산 103g, 벤조산 610g과, 에스테르화 촉매로서 0.191g의 테트라이소프로필티타네이트를, 온도계, 교반기, 완급 냉각관을 구비한 2L의 4구 플라스크에 첨가하고, 질소 기류 중에서 230℃가 될 때까지 교반하면서 서서히 승온하여, 중합도를 관찰하면서 탈수 축합 반응시켰다. 반응 종료 후, 200℃에서 미반응된 1,2-프로필렌글리콜을 감압 증류 제거함으로써, 폴리에스테르 P2를 얻었다. 폴리에스테르 P2의 산가는 0.10(KOHmg/g), 수 평균 분자량은 450이었다.

[0211]

<폴리에스테르 P3>

[0212]

1,4-부탄디올 330g, 무수 프탈산 244g, 아디프산 103g, 벤조산 610g과, 에스테르화 촉매로서 0.191g의 테트라이소프로필티타네이트를, 온도계, 교반기, 완급 냉각관을 구비한 2L의 4구 플라스크에 첨가하고, 질소 기류 중에서 230℃가 될 때까지, 교반하면서 서서히 승온하여, 중합도를 관찰하면서 탈수 축합 반응시켰다. 반응 종료 후, 200℃에서 미반응된 1,4-부탄디올을 감압 증류 제거함으로써, 폴리에스테르 P3을 얻었다. 폴리에스테르 P3의 산가는 0.50(KOHmg/g), 수 평균 분자량은 2000이었다.

- [0213] <폴리에스테르 P4>
- [0214] 1,2-프로필렌글리콜 251g, 테레프탈산 354g, 벤조산 610g과, 에스테르화 촉매로서 0.191g의 테트라이소프로필티타네이트를, 온도계, 교반기, 완급 냉각관을 구비한 2L의 4구 플라스크에 첨가하고, 질소 기류 중에서 230℃가 될 때까지 교반하면서 서서히 승온하여, 중합도를 관찰하면서 탈수 축합 반응시켰다. 반응 종료 후, 200℃에서 미반응의 1,2-프로필렌글리콜을 감압 증류 제거함으로써, 폴리에스테르 P4를 얻었다. 폴리에스테르 P4의 산가는 0.10(KOHmg/g), 수 평균 분자량은 400이었다.
- [0215] <폴리에스테르 P5>
- [0216] 1,2-프로필렌글리콜 251g, 테레프탈산 354g, p-톨루일산 680g과, 에스테르화 촉매로서 0.191g의 테트라이소프로필티타네이트를, 온도계, 교반기, 완급 냉각관을 구비한 2L의 4구 플라스크에 첨가하고, 질소 기류 중에서 230℃가 될 때까지 교반하면서 서서히 승온하여, 중합도를 관찰하면서 탈수 축합 반응시켰다. 반응 종료 후, 200℃에서 미반응인 1,2-프로필렌글리콜을 감압 증류 제거함으로써, 폴리에스테르 P5를 얻었다. 폴리에스테르 P5의 산가는 0.30(KOHmg/g), 수 평균 분자량은 400이었다.
- [0217] <폴리에스테르 P6>
- [0218] 1,2-프로필렌글리콜 180g, 아디프산 292g과, 에스테르화 촉매로서 0.191g의 테트라이소프로필티타네이트를, 온도계, 교반기, 완급 냉각관을 구비한 2L의 4구 플라스크에 첨가하고, 질소 기류 중에서 200℃가 될 때까지, 교반하면서 서서히 승온하여, 중합도를 관찰하면서 탈수 축합 반응시켰다. 반응 종료 후, 200℃에서 미반응인 1,2-프로필렌글리콜을 감압 증류 제거함으로써, 폴리에스테르 P6을 얻었다. 폴리에스테르 P6의 산가는 0.10(KOHmg/g), 수 평균 분자량은 400이었다.
- [0219] <폴리에스테르 P7>
- [0220] 에틸렌글리콜 160g, 아디프산 292g과, 에스테르화 촉매로서 0.191g의 테트라이소프로필티타네이트를, 온도계, 교반기, 완급 냉각관을 구비한 2L의 4구 플라스크에 첨가하고, 질소 기류 중에서 200℃가 될 때까지, 교반하면서 서서히 승온하여, 중합도를 관찰하면서 탈수 축합 반응시켰다. 반응 종료 후, 200℃에서 미반응된 에틸렌글리콜을 감압 증류 제거함으로써, 폴리에스테르 P7을 얻었다. 폴리에스테르 P7의 산가는 0.10(KOHmg/g), 수 평균 분자량은 1000이었다.
- [0221] <폴리에스테르 P8>
- [0222] 에틸렌글리콜 251g, 무수 프탈산 244g, 세바스산 200g, 벤조산 610g과, 에스테르화 촉매로서 0.191g의 테트라이소프로필티타네이트를, 온도계, 교반기, 완급 냉각관을 구비한 2L의 4구 플라스크에 첨가하고, 질소 기류 중에서 230℃가 될 때까지, 교반하면서 서서히 승온하여, 중합도를 관찰하면서 탈수 축합 반응시켰다. 반응 종료 후, 200℃에서 미반응된 에틸렌글리콜을 감압 증류 제거함으로써, 폴리에스테르 P8을 얻었다. 폴리에스테르 P8의 산가는 0.50(KOHmg/g), 수 평균 분자량은 2000이었다.
- [0223] 상기 설명한 폴리에스테르의 보호 필름에의 함유량은, 바람직하게는 1 내지 20질량%의 범위이며, 보다 바람직하게는 1.5 내지 15질량%의 범위이다.
- [0224] (인산에스테르 화합물)
- [0225] 본 발명에 따른 보호 필름에 있어서는, 인산에스테르 화합물을 사용할 수 있다. 인산에스테르 화합물로서는, 트리아릴인산에스테르, 디아릴인산에스테르, 모노아릴인산에스테르, 아릴포스폰산 화합물, 아릴포스핀옥시드 화합물, 축합 아릴인산에스테르, 할로겐화알킬인산에스테르, 할로겐 함유 축합 인산에스테르, 할로겐 함유 축합 포스폰산에스테르, 할로겐 함유 아인산에스테르 등을 들 수 있다.
- [0226] 구체적인 인산에스테르 화합물로서는, 트리페닐포스페이트, 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥시드, 페닐포스폰산, 트리스( $\beta$ -클로로에틸)포스페이트, 트리스(디클로로프로필)포스페이트, 트리스(트리브로모네오펜틸)포스페이트 등을 들 수 있다.
- [0227] (글리콜산의 에스테르류)
- [0228] 또한, 본 발명에 따른 보호 필름에 있어서는, 다가 알코올에스테르류의 1종으로서, 글리콜산의 에스테르류(글리콜레이트 화합물)를 사용할 수 있다.
- [0229] 본 발명에 적용 가능한 글리콜레이트 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 알킬프탈릴알킬글리콜레이트류를

바람직하게 사용할 수 있다.

[0230] 알킬프탈릴알킬글리콜레이트류로서는, 예를 들어 메틸프탈릴메틸글리콜레이트, 에틸프탈릴에틸글리콜레이트, 프로필프탈릴프로필글리콜레이트, 부틸프탈릴부틸글리콜레이트, 옥틸프탈릴옥틸글리콜레이트, 메틸프탈릴에틸글리콜레이트, 에틸프탈릴메틸글리콜레이트, 에틸프탈릴프로필글리콜레이트, 메틸프탈릴부틸글리콜레이트, 에틸프탈릴부틸글리콜레이트, 부틸프탈릴메틸글리콜레이트, 부틸프탈릴에틸글리콜레이트, 프로필프탈릴부틸글리콜레이트, 부틸프탈릴프로필글리콜레이트, 메틸프탈릴옥틸글리콜레이트, 에틸프탈릴옥틸글리콜레이트, 옥틸프탈릴메틸글리콜레이트, 옥틸프탈릴에틸글리콜레이트 등을 들 수 있고, 바람직하게는 에틸프탈릴에틸글리콜레이트이다.

[0231] (자외선 흡수제)

[0232] 본 발명에 따른 보호 필름은, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 표면측(시인측)에 배치하는 보호 필름으로서 사용하는 것이며, 자외선 흡수제를 함유하는 것이 내광성을 향상시키는 관점에서 바람직하다. 자외선 흡수제는 400nm 이하의 자외선을 흡수함으로써, 내광성을 향상시키는 것을 목적으로 하고 있고, 특히 파장 370nm에서의 투과율이 10% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5% 이하, 더욱 바람직하게는 2% 이하이다.

[0233] 본 발명에서 바람직하게 사용되는 자외선 흡수제로서는, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 벤조페논계 자외선 흡수제, 트리아진계 자외선 흡수제 등을 들 수 있고, 특히 바람직하게는, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제 및 벤조페논계 자외선 흡수제이다.

[0234] 본 발명에 적용 가능한 자외선 흡수제로서는, 예를 들어 5-클로로-2-(3,5-디-sec-부틸-2-히드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, (2-2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(직쇄 및 측쇄 도데실)-4-메틸페놀, 2-히드록시-4-벤질옥시벤조페논, 2,4-벤질옥시벤조페논 등이 있고, 또한 티누빈 109, 티누빈 171, 티누빈 234, 티누빈 326, 티누빈 327, 티누빈 328, 티누빈 928 등의 티누빈류가 있고, 이것들은 모두 바스프(BASF) 재팬사 제조의 시판품이며, 바람직하게 사용할 수 있다. 이 중에서는 할로겐 프리인 것이 바람직하다.

[0235] 이밖에, 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물 등의 원반형 화합물도 자외선 흡수제로서 바람직하게 사용된다.

[0236] 본 발명에 따른 보호 필름은, 자외선 흡수제를 2종 이상 함유하는 것이 바람직하다.

[0237] 또한, 자외선 흡수제로서는 고분자 자외선 흡수제도 바람직하게 사용할 수 있고, 특히 일본 특허 공개 평 6-148430호 공보에 기재된 중합체 타입의 자외선 흡수제가 바람직하게 사용된다. 또한, 자외선 흡수제는, 할로겐기를 갖고 있지 않은 것이 바람직하다.

[0238] 자외선 흡수제의 첨가 방법은, 메탄올, 에탄올, 부탄올 등의 알코올이나 메틸렌클로라이드, 아세트산메틸, 아세톤, 디옥솔란 등의 유기 용매 또는 이들의 혼합 용매에 자외선 흡수제를 용해하고 나서 도프에 첨가하거나, 또는 직접 도프 조성 중에 첨가해도 된다.

[0239] 또한, 자외선 흡수제가 무기 분체와 같이 유기 용매에 용해되지 않는 것은, 유기 용매와 셀룰로오스에스테르(셀룰로오스아세테이트)의 혼합액 내에 디졸버나 샌드밀을 사용해서, 분산하고 나서 도프에 첨가한다.

[0240] 자외선 흡수제의 사용량은, 자외선 흡수제의 종류, 사용 조건 등에 따라 균일하지 않지만, 보호 필름의 건조 막 두께가 15 내지 50 $\mu$ m인 경우에는, 보호 필름에 대하여 0.5 내지 10질량%의 범위가 바람직하고, 0.6 내지 4질량%의 범위가 더욱 바람직하다.

[0241] (산화 방지제)

[0242] 산화 방지제는 열화 방지제라고도 불린다. 고습 고온의 상태에 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치 등이 놓인 경우에는, 보호 필름의 열화가 일어나는 경우가 있다.

[0243] 산화 방지제는, 예를 들어 보호 필름 중의 잔류 용매에 포함되는 할로겐이나 인산계 가소제의 인산 등에 의해 보호 필름이 분해되는 것을 늦추거나, 방지하거나 하는 역할을 가지므로, 본 발명에 따른 보호 필름 중에 함유시키는 것이 바람직하다.

[0244] 본 발명에 적용 가능한 산화 방지제로서는, 힌더드 페놀계의 화합물이 바람직하게 사용되며, 예를 들어 2,6-디-t-부틸-p-크레졸, 펜타에리트리톨-테트라키스 [3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 트리에틸렌글리콜-비스 [3-(3-t-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 1,6-헥산디올-비스 [3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 2,4-비스-(n-옥틸티오)-6-(4-히드록시-3,5-디-t-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아

진, 2,2-티오-디에틸렌비스 [3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 옥타데실-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시-히드로신남아미드, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 트리스-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)-이소시아누레이트 등을 들 수 있다.

[0245] 특히, 2,6-디-t-부틸-p-크레졸, 펜타에리트리톨-테트라키스 [3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 트리에틸렌글리콜-비스 [3-(3-t-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] 가 바람직하다. 또한, 예를 들어 N,N'-비스 [3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐] 히드라진 등의 히드라진계의 금속 불활성제나 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트 등의 인계 가공 안정제를 병용해도 된다.

[0246] 이들 화합물의 첨가량은, 셀룰로오스에스테르(셀룰로오스아세테이트)에 대하여 질량 비율로 1ppm 내지 1.0%의 범위 내가 바람직하고, 10 내지 1000ppm의 범위 내가 더욱 바람직하다.

[0247] (미립자(매트제))

[0248] 본 발명에 따른 보호 필름에는, 표면의 미끄럼성을 높이기 위해서, 필요에 따라 미립자(매트제)를 함유시켜도 된다.

[0249] 미립자는, 무기 미립자이거나 유기 미립자이어도 된다. 무기 미립자의 예에는, 이산화규소(실리카), 이산화티타늄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 탄산칼슘, 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 소성 카올린, 소성 규산칼슘, 수화 규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘 및 인산칼슘 등이 포함된다. 그 중에서도, 이산화규소나 산화지르코늄이 바람직하고, 얻어지는 필름의 헤이즈의 증대를 적게 하기 위해서는, 보다 바람직하게는 이산화규소이다.

[0250] 이산화규소의 미립자는 시판품으로서도 입수 가능하며, 예를 들어 에어로실 R972, R972V, R974, R812, 200, 200V, 300, R202, OX50, TT600, NAX50(이상, 닛본에어로실(주) 제조), 씨호스타 KE-P10, KE-P30, KE-P50, KE-P100(이상, 닛본 쇼쿠바이(주) 제조) 등이 포함된다. 그 중에서도, 에어로실 R972V, NAX50, 씨호스타 KE-P30 등이, 얻어지는 필름의 탁도를 낮게 유지하면서, 마찰 계수를 저감시키기 때문에 특히 바람직하다.

[0251] 미립자의 1차 입자 직경은, 5 내지 50nm의 범위 내인 것이 바람직하고, 7 내지 20nm의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 1차 입자 직경이 큰 것이, 얻어지는 필름의 미끄럼성을 높이는 효과는 더 크지만, 투명성이 저하되기 쉽다. 그 때문에, 미립자는, 입자 직경 0.05 내지 0.3 $\mu$ m의 범위 내에 있는 2차 응집체(2차 입자)로서 함유되어 있어도 된다. 미립자의 1차 입자 또는 그 2차 응집체의 크기는, 투과형 전자 현미경으로 배율 50만배 내지 200만배로 1차 입자 또는 2차 응집체를 관찰하여, 1차 입자 또는 2차 응집체 100개의 입자 직경의 평균값으로서 구할 수 있다.

[0252] 미립자의 함유량은, 셀룰로오스에스테르(셀룰로오스아세테이트)에 대하여 0.05 내지 1.0질량%의 범위 내인 것이 바람직하고, 0.1 내지 0.8질량%의 범위 내인 것이 보다 바람직하다.

[0253] [보호 필름의 제조 방법]

[0254] 본 발명에 따른 보호 필름인 셀룰로오스아세테이트 필름의 제조 방법로서는, 통상의 인플레이션법, T-다이법, 캘린더법, 절삭법, 유연법, 에멀전법, 핫 프레스법 등의 제조법을 사용할 수 있는데, 착색 억제, 이물 결점의 억제, 다이 라인 등의 광학 결점의 억제 등의 관점에서, 바람직한 성막 방법으로서, 용액 유연 성막법과 용액 유연 성막법을 선택할 수 있고, 특히 용액 유연법인 것이, 원하는 수평윤율을 구비한 보호 필름을 얻을 수 있는 관점에서 바람직하다.

[0255] [용액 유연 성막법]

[0256] 이하, 본 발명에 따른 보호 필름을 용액 유연법으로 제조하는 제조예에 대해서 설명한다.

[0257] 본 발명에 따른 보호 필름을 용액 유연법으로 제조하는 경우, 도프를 형성하는데 유용한 유기 용매는, 셀룰로오스에스테르(셀룰로오스아세테이트) 및 그 밖의 화합물을 동시에 용해하는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있다.

[0258] 예를 들어, 염소계 유기 용매로서는, 염화메틸렌, 비염소계 유기 용매로서는, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산아밀, 아세톤, 테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 1,4-디옥산, 시클로헥사논, 포름산에틸, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 2,2,3,3-헥사플루오로-1-프로판올, 1,3-디플루오로-2-프로판올, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-메틸-2-프로판올, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올, 2,2,3,3,3-펜타플루오로-1-프로판올, 니트로에탄 등을 들 수 있고, 염화메틸렌, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세톤을 바람직하게 사용할 수 있다.

- [0259] 도프에는, 상기 유기 용매 이외에, 1 내지 40질량%의 탄소수가 1 내지 4인 직쇄 또는 분지 쇄상의 지방족 알코올을 함유시키는 것이 바람직하다. 도프 중에서 당해 지방족 알코올의 비율이 높아지면 웹이 겹화하여, 금속 지지체로부터의 박리가 용이해지고, 또한 당해 지방족 알코올의 비율이 적을 때는, 비염소계 유기 용매의 셀룰로오스에스테르(셀룰로오스아세테이트) 및 그 밖의 화합물에 대한 용해를 촉진하는 역할도 있다. 본 발명에 따른 보호 필름의 성막에 있어서는, 얻어지는 보호 필름의 면 내에서의 수팽윤율의 균일성을 높이고, 폭 방향에서의 수팽윤율의 변동 계수를 0.5% 이하로 할 수 있는 점에서, 알코올 농도가 0.5 내지 4.0질량%의 범위 내에 있는 도프를 사용해서 성막하는 방법을 적용할 수 있다.
- [0260] 특히, 메틸렌클로라이드 및 탄소수 1 내지 4인 직쇄 또는 분지 쇄상의 지방족 알코올을 함유하는 용매에, 셀룰로오스에스테르(셀룰로오스아세테이트) 및 그 밖의 화합물을, 총 15 내지 45질량%의 범위에서 용해시킨 도프 조성물인 것이 바람직하다.
- [0261] 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지 쇄상의 지방족 알코올로서는, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, iso-프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올을 들 수 있다. 이들 중 도프의 안정성, 비점도 비교적 낮고, 건조성도 좋은 점 등에서 메탄올 및 에탄올이 바람직하다.
- [0262] 이하, 본 발명에 따른 보호 필름의 바람직한 성막 방법에 대해서 설명한다.
- [0263] 1) 용해 공정
- [0264] 셀룰로오스에스테르(셀룰로오스아세테이트)에 대한 양용매를 주로 하는 유기 용매에, 용해 가마 중에서 당해 셀룰로오스에스테르(셀룰로오스아세테이트), 경우에 따라, 본 발명에 적절하게 사용되는 첨가제인 당 에스테르, 중축합물(폴리에스테르), 다가 알코올에스테르, 또는 기타 화합물을 교반하면서 용해하여 도프를 제조하는 공정, 또는 해당 셀룰로오스에스테르(셀룰로오스아세테이트) 용액에, 당 에스테르, 폴리에스테르, 다가 알코올에스테르, 또는 기타 화합물 용액을 혼합해서 주 용해액인 도프를 제조하는 공정이다.
- [0265] 셀룰로오스에스테르(셀룰로오스아세테이트)와, 본 발명에 적절하게 사용되는 첨가제인 당 에스테르, 폴리에스테르, 다가 알코올에스테르, 또는 기타 화합물의 용해에는, 상압에서 행하는 방법, 주 용매의 비점 이하에서 행하는 방법, 주 용매의 비점 이상에서 가압하여 행하는 방법, 일본 특허 공개 평 9-95544호 공보, 일본 특허 공개 평 9-95557호 공보, 또는 일본 특허 공개 평 9-95538호 공보에 기재되어 있는 냉각 용해법으로 행하는 방법, 일본 특허 공개 평 11-21379호 공보에 기재되어 있는 고압에서 행하는 방법 등 다양한 용해 방법을 적용할 수 있지만, 특히, 주 용매의 비점 이상에서 가압하여 행하는 방법이 바람직하다.
- [0266] 도프 중에서의 셀룰로오스에스테르(셀룰로오스아세테이트)이 농도로서는, 특별히 제한은 없지만, 10 내지 40질량%의 범위 내인 것이 바람직하다. 용해 중 또는 용해 후의 도프에 화합물을 첨가해서 용해 및 분산시킨 후, 여과제로 여과하고, 탈포해서 송액 펌프로 다음 공정으로 보낸다.
- [0267] 여과 조건으로서, 포집 입자 직경이 0.5 내지 5 $\mu$ m의 범위 내이고, 또한 여수 시간이 10 내지 25sec/100ml의 범위 내에 있는 여과재를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0268] 이 방법에서는, 예를 들어 매트체인 미립자의 분산 시에 잔존하는 응집물이나 주 도프 첨가시 발생하는 응집물을, 포집 입자 직경 0.5 내지 5 $\mu$ m이고, 또한 여수 시간 10 내지 25sec/100ml인 여과재를 사용함으로써 응집물만 제거할 수 있다. 주 도프에서는 입자의 농도도 첨가액에 비해 충분히 얇기 때문에, 여과 시에 응집물끼리 달라붙어서 급격하게 여과압이 상승하는 경우도 없다.
- [0269] 도 2는, 본 발명에 바람직한 용액 유연 성막 방법의 도프 제조 공정, 유연 공정 및 건조 공정의 일례를 모식적으로 도시한 도면이다.
- [0270] 각종 첨가제는, 투입 가마(341)에서 제조 또는 준비한 후, 펌프(343)에 의해 투입 가마(341)로부터 여과기(344)에 송액하여, 여과기(344)에서 큰 응집물을 제거한 후, 첨가제의 스톱 가마(342)에 송액한다. 그 후, 각 첨가제의 스톱 가마(342)로부터 주 도프 용해 가마(301)에 각종 첨가액을 첨가한다.
- [0271] 그 후, 주 도프는, 펌프(302)로 주 여과기(303)에 송액해서 여과되고, 이것에, 다른 라인에서 제조된 자외선 흡수제 첨가액이 도관(316)으로부터 인라인 첨가된다. 또한, 자외선 흡수제 첨가액의 제조 공정의 상세한 설명은, 생략한다.
- [0272] 많은 경우, 주 도프에는 회수 스크랩이 10 내지 50질량% 정도 포함되는 경우가 있다.
- [0273] 회수 스크랩이란, 보호 필름을 미세하게 분쇄한 필름 조각으로, 보호 필름을 성막할 때 발생하는, 필름의 양쪽

사이드 부분을 잘라낸 필름 단부나, 찰상 등으로 필름의 규정값을 초과한 셀룰로오스에스테르 필름 원단이 사용된다.

[0274] 또한, 도프 제조에 사용되는 수지의 원료로서는, 미리 셀룰로오스에스테르(셀룰로오스아세테이트) 및 그 밖의 화합물 등을 펠릿화한 것도, 바람직하게 사용할 수 있다.

[0275] 2) 유연 공정

[0276] 도프를, 송액 펌프(예를 들어, 가압형 정량 기어 펌프)를 통해서 가압 다이(330)에 송액하여, 무한히 이송하는 무단의 금속 벨트, 예를 들어 스테인리스 벨트, 또는 회전하는 금속 드럼 등의 금속 지지체(331) 위의 유연 위치에, 가압 다이 슬릿으로부터 도프를 유연하는 공정이다.

[0277] 다이의 구금 부재 부분의 슬릿 형상을 조정할 수 있어, 막 두께를 균일하게 하기 쉬운 가압 다이가 바람직하다. 가압 다이에는, 코팅 행어 다이나 T 다이 등이 있고, 모두 바람직하게 사용된다. 금속 지지체(331)의 표면은 경면으로 되어 있다. 성막 속도를 올리기 위해서 가압 다이를 금속 지지체(331) 위에 2기 이상 설치하고, 도프량을 분할해서 적층 도설해도 된다. 또는 복수의 도프를 동시에 유연하는 공유연법에 의해 적층 구조의 필름을 얻는 것도 바람직하다.

[0278] 3) 용매 증발 공정

[0279] 웹(이하, 유연용 지지체 위에 도프를 유연하고, 형성된 도프 막을 웹이라고 함)을 유연용 지지체(331) 위에서 가열하여, 용매를 증발시키는 공정이다.

[0280] 용매를 증발시키기 위해서는, 웹 측으로부터 바람을 불게 하는 방법 또는 지지체의 이면으로부터 액체에 의해 전열시키는 방법, 복사열에 의해 표리로부터 전열하는 방법 등이 있지만, 이면 액체 전열 방법이, 건조 효율이 좋아 바람직하다. 또한, 그것들을 조합하는 방법도 바람직하게 사용된다. 유연 후의 금속 지지체(331) 위의 웹을 40 내지 100℃의 분위기 하에서, 지지체 위에서 건조시키는 것이 바람직하다. 40 내지 100℃의 분위기 하로 유지하기 위해서는, 이 온도의 온풍을 웹 상면에 닿게 하거나 적외선 등의 수단에 의해 가열하는 것이 바람직하다.

[0281] 먼 품질, 투습성, 박리성의 관점에서, 30 내지 120초 이내에서 당해 웹을 금속 지지체(331)로부터 박리하는 것이 바람직하다.

[0282] 4) 박리 공정

[0283] 금속 지지체(331) 위에서 용매가 증발한 웹을, 박리 위치(333)에서 박리하는 공정이다. 박리된 웹은 다음의 공정에 보내진다.

[0284] 금속 지지체(331) 위의 박리 위치(333)에서의 온도는, 바람직하게는 10 내지 40℃의 범위이며, 더욱 바람직하게는 11 내지 30℃의 범위이다.

[0285] 또한, 박리하는 시점에서의 금속 지지체(331)에서의 웹의 박리시 잔류 용매량은, 건조의 조건의 강약, 금속 지지체(331)의 길이 등에 따라 50 내지 120질량%의 범위에서 박리하는 것이 바람직하지만, 잔류 용매량이 보다 많은 시점에서 박리하는 경우, 웹이 너무 부드러우면 박리시 평면성을 손상시키고, 박리 장력에 의한 당김이나 세로 줄무늬가 발생하기 쉽기 때문에, 경제 속도와 품질의 균형을 맞추어 박리시의 잔류 용매량이 결정된다.

[0286] 웹의 잔류 용매량은 하기 식 (4)로 정의된다.

[0287] 식 (4)

[0288] 잔류 용매량(%)=(웹의 가열 처리 전 질량-웹의 가열 처리 후 질량)/(웹의 가열 처리 후 질량)×100

[0289] 또한, 잔류 용매량을 측정할 때의 가열 처리란, 115℃에서 1시간의 가열 처리를 행하는 것을 나타낸다.

[0290] 금속 지지체와 필름을 박리할 때의 박리 장력은, 통상 196 내지 245N/m의 범위 내인데, 박리시에 주름이 생기기 쉬운 경우, 190N/m 이하의 장력으로 박리하는 것이 바람직하다.

[0291] 본 발명에서는, 당해 금속 지지체(331) 위의 박리 위치(333)에서의 온도를 -50 내지 40℃의 범위 내로 하는 것이 바람직하고, 10 내지 40℃의 범위 내가 보다 바람직하고, 15 내지 30℃의 범위 내로 하는 것이 가장 바람직하다.

[0292] 5) 건조 및 연신 공정

- [0293] 금속 지지체(331)로부터 박리해서 얻어진 웹을 건조시킨다. 웹의 건조는, 웹을, 상하로 배치한 다수의 롤러에 의해 반송하면서 건조시켜도 되고, 웹의 양단부를 클립으로 고정해서 반송하면서 건조시켜도 된다.
- [0294] 웹의 건조 방법은, 열풍, 적외선, 가열 롤러 및 마이크로파 등으로 건조하는 방법이면 되며, 간편한 점에서 열풍으로 건조하는 방법이 바람직하다. 웹의 건조 온도는, 40 내지 250℃ 정도, 바람직하게는 40 내지 160℃의 범위 내로 한다.
- [0295] 본 발명에 따른 보호 필름에 있어서는, 적어도 길이 방향(MD 방향)으로 연신한 후, 또는 동시에 폭 방향(TD 방향)으로 연신해서 제조하고, 연신 전에 대하여 면적비로 1.3 내지 1.7배의 연신 처리를 실시하는 것이 바람직한 형태이다.
- [0296] 웹의 연신으로서, 길이 방향(MD 방향)으로 연신한 후, 폭 방향(TD 방향)으로 연신하는 2축 연신이다. 2축 연신에는, 1 방향으로 연신하고, 다른 한쪽의 방향의 장력을 완화해서 수축시키는 형태도 포함된다.
- [0297] 6) 엠보스 가공 공정
- [0298] 본 발명에 따른 보호 필름은, 막 두께가 15 내지 40 $\mu$ m의 범위라는 박막이기 때문에, 보호 필름을 롤 형상으로 적층한 상태에서 보관할 때, 권취 어긋남이나 광학 품질(막면 균질성)의 열화의 우려가 있지만, 엠보스 가공함으로써, 그것들을 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0299] 엠보싱부란, 긴 형상 필름을 권취하기 전에, 권취된 필름끼리의 이면과 표면이 완전히 면끼리 밀착되는 것을 방지하기 위해서, 필름의 양단부에 미소한 연속된 요철을 포함하는 일정한 폭의 문양을 붙인 것이다. 필름의 일면(예를 들어 상면)을 볼록 형상으로 돌출시켰을 때, 당해 필름의 다른 면(예를 들어 하면)에 상기 볼록 형상에 대응해서 상대적으로 오목 형상이 형성된다.
- [0300] 7) 권취 공정
- [0301] 웹 중의 잔류 용매량이 2질량% 이하가 되고 나서 보호 필름으로서 권취기(337)에 의해 권취하는 공정이며, 잔류 용매량을 0.4질량% 이하로 함으로써 치수 안정성이 양호한 필름을 얻을 수 있다. 특히, 0.00 내지 0.10질량%의 범위에서 권취하는 것이 바람직하다.
- [0302] 권취 방법은, 일반적으로 사용되고 있는 것을 사용하면 되며, 정 토크법, 정 텐션법, 테이퍼 텐션법, 내부 응력을 일정하게 한 프로그램 텐션 컨트롤법 등이 있고, 그것들을 적절히 선택해서 적용하면 된다.
- [0303] 본 발명에 따른 보호 필름은, 긴 필름인 것이 바람직하고, 구체적으로는 100m 내지 10000m 정도인 것을 나타내고, 특히 바람직하게는 권취 길이가 5000m 이상인 보호 필름의 롤 적층체이다. 또한, 필름의 폭은 1 내지 4m인 것이 바람직하고, 1.4 내지 3m인 것이 보다 바람직하다.
- [0304] 8) 롤 적층체의 에이징 처리
- [0305] 상기 방법에 의해 제작한 보호 필름의 롤 적층체는, 외주부에 포장 가공을 실시한 후, 50℃ 이상의 조건 하에서, 3일 이상의 에이징 처리를 실시함으로써, 보호 필름으로서 원하는 수팽윤율 및 폭 방향에서의 수팽윤율의 변동 계수를 실현할 수 있는 바람직한 형태의 하나이다.
- [0306] 본 발명에 따른 보호 필름의 롤 적층체는, 포장용 수지 필름, 그 중에서도 포장용 수지 필름에 알루미늄 증착된 방습 필름으로 외주부를 포장한 후, 권취 축 부분을 끈 또는 고무 밴드로 고정된 보관 형태로 하는 것이 바람직하다.
- [0307] 도 7에, 본 발명에 따른 보호 필름의 롤 적층체의 포장 형태의 일례를 모식도로 나타내었다.
- [0308] 도 7에 도시하는 본 발명에 따른 보호 필름(셀룰로오스에스테르 필름)의 롤 적층체의 포장 형태(210)의 구체예에서는, 통 형상의 권취 코어(201)에, 롤 형상으로 권취된 보호 필름의 둘레면 및 좌우 양측면의 전체가, 시트 형상의 포장 재료(203)에 의해 덮여 있고, 포장 재료(203)의 롤 둘레 방향의 양단부가 서로 겹쳐져서, 이들 포장 재료(203)의 단부끼리의 접합 부분에 검 테이프(204)가 부착되어, 포장 재료(203) 단부끼리의 접착 부분에 실질적으로 간극이 없어, 내부에의 티끌 등의 침입을 방지하도록 함과 함께, 롤 형상 필름의 좌우 양단부로부터 외측으로 돌출된 권취 코어(201)의 양단부(201a)의 둘레면과 포장 재료(203)의 좌우 양단부와의 접합 부분은, 끈 또는 고무 밴드(205)로 고정되고, 권취 코어 양단부(201a)의 둘레면과 포장 재료(203)의 좌우 양단부와의 사이에 실질적으로 약간의 간극이 있어, 느슨한 밀폐 상태로 되어 있는 것인 형태가 바람직하다. 종래와 같이, 좌우 양단부를 검 테이프로 몇 겹이나 고정시켜, 실질적으로 간극이 없이 내부를 밀폐 상태로 하는 것보다도,

권취 축 부분을 끈 또는 고무 밴드로 고정시킨 형태인 것이, 보관 중 또는 수송 중에 물체의 적당한 흡습 및 방습이 가능하게 되어, 광학 필름의 광학 특성 및 물성의 균일성을 높이는 데 있어서 바람직한 형태이다.

[0309] 이러한 포장 재료(203)로서는, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 합성 수지의 필름, 또한 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르계 합성 수지의 필름 등을 들 수 있다. 또한, 포장 재료(203)의 두께는, 방습성을 유지하는 관점에서 10 $\mu$ m 이상인 것이 바람직하고, 또한 강성 등 취급상의 관점에서, 100 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다. 또한, 포장 재료(203)의 방습성은, 포장 재료(203)를 구성하는 합성 수지 필름의 두께에 따라 변화하기 때문에, 합성 수지 필름의 두께를 조정함으로써, 포장 재료(203)의 방습성을 적절히 조정할 수 있다.

[0310] 여기서, 포장 재료(203)의 방습도로서는, JIS Z0208로 규정되는 1일당의 투습도가 10g/m<sup>2</sup> 이하이면, 원하는 수팽윤율 및 폭 방향에서의 수팽윤율의 변동 계수를 실현할 수 있고, 뿐만 아니라, 권취 형상의 열화나 이물 고장을 방지할 수 있어, 그것에 기인한 흡습 발생이 발생하기 어려워지므로, 바람직하다.

[0311] 또한, 본 발명에 따른 보호 필름의 롤 적층체의 포장 형태(200)에 있어서는, 보호 필름의 롤 적층체를, JIS Z 0208로 규정되는 1일당의 투습도가 5g/m<sup>2</sup> 이하인 포장 재료(203)에 의해 포장하는 것이 바람직하고, 또한 투습도가 1g/m<sup>2</sup> 이하인 포장 재료(203)에 의해 포장하는 것이 보다 바람직하다. 그 이유는, 필름의 보관 및 수송 등의 물류 상태에서의 보관 시의 열화(권취 형상의 열화, 필름끼리의 부착 고장의 발생 및 이물 고장)를 보다 한층 억제할 수 있기 때문이다.

[0312] 또한, JIS Z 0208로 규정되는 1일당의 투습도가 5g/m<sup>2</sup> 이하, 또는 1g/m<sup>2</sup> 이하인 포장 재료(203)로서는, 예를 들어 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 합성 수지 필름과, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르계 합성 수지 필름이 적층된 복합 재료, 또한 이들 필름에, 알루미늄 등의 금속이 증착되거나, 또는 금속의 박막이 접합되어 적층되어 있는 복합 재료 등을 들 수 있다. 이들 복합 재료를 포함하는 포장 재료(203)의 두께는, 방습성을 유지하는 관점에서 1 $\mu$ m 이상인 것이 바람직하고, 또한 강성 등 취급상의 관점에서 50 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다. 그리고, 포장 재료(203)의 방습성은, 복합 재료의 두께에 따라 변화하기 때문에, 두께를 조정함으로써, 포장 재료(203)의 방습성을 적절히 조정할 수 있다.

[0313] 특히, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 합성 수지 필름과, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르계 합성 수지 필름이 적층된 복합 재료, 또한 이들 필름에, 알루미늄 등의 금속이 증착되거나, 또는 금속의 박막이 접합되어 적층체를 구성하고 있는 복합 재료는, 높은 방습성이 얻어질 뿐 아니라, 재료가 경량이기 때문에, 취급상, 특히 바람직하게 이용할 수 있다.

[0314] 상기 포장 재료(203)는, 본 발명에 따른 보호 필름의 롤 적층체를 적어도 1겹으로 권취함으로써 상기 효과를 실현할 수 있지만, 바람직하게는 2겹 이상 권취한 포장 형태이며, 이와 같은 형태에서 50 $^{\circ}$ C 이상의 조건 하에서, 3일 이상의 에이징 처리를 실시하는 것이, 원하는 수팽윤율 및 폭 방향에서의 수팽윤율의 변동 계수를 실현할 수 있는 관점에서 바람직하다.

[0315] 상기 포장 형태로 포장된 본 발명에 따른 보호 필름의 롤 적층체는, 창고에서의 장기 보관이나 트럭, 또는 선박에 의한 수송 중이라도, 권취 형상의 열화가 없고, 균일한 마르텐스 경도를 갖는 보호 필름을 제공할 수 있다.

[0316] [편광자]

[0317] 본 발명에 따른 편광판의 주된 구성 요소인 편광자는, 일정 방향의 편광면의 광만을 통과시키는 소자이며, 현재 알려져 있는 대표적인 편광자는, 폴리비닐알코올계 편광 필름이다. 폴리비닐알코올계 편광 필름에는, 폴리비닐알코올계 필름에 요오드를 염색시킨 것과, 2색성 염료를 염색시킨 것이 있다.

[0318] 편광자로서는, 폴리비닐알코올 수용액을 성막하고, 이것을 1축 연신시켜서 염색하거나, 염색한 후 1축 연신하고 나서, 바람직하게는 붕소 화합물로 내구성 처리를 행한 편광자가 사용될 수 있다. 편광자의 막 두께는, 대략 2 내지 30 $\mu$ m의 범위 내인데, 본 발명에서는, 2 내지 15 $\mu$ m의 범위 내인 것이 바람직한 형태이다.

[0319] 또한, 일본 특허 공개 제2003-248123호 공보, 일본 특허 공개 제2003-342322호 공보 등에 기재된 에틸렌 단위의 평균 함유량 1 내지 4몰%, 중합도 2000 내지 4000, 비누화도 99.0 내지 99.99몰%의 범위 내에 있는 에틸렌 변성 폴리비닐알코올도 바람직하게 사용된다. 그 중에서도, 열수 절단 온도가 66 내지 73 $^{\circ}$ C인 에틸렌 변성 폴리비닐알코올 필름이 바람직하게 사용된다. 이 에틸렌 변성 폴리비닐알코올 필름을 사용한 편광자는, 편광 성능

및 내구 성능이 우수할 뿐 아니라, 색 불균일이 적어, 대형 액정 표시 장치에 특히 바람직하게 적용할 수 있다.

- [0320] 또한, 일본 특허 공개 제2011-100161호 공보, 일본 특허 제4691205호 공보, 일본 특허 제4751481호 공보, 일본 특허 제4804589호 공보 등에 기재된 방법으로, 도포형 편광자를 제작해서 본 발명에 따른 보호 필름과 접합하여 편광판을 제작하는 것도 바람직하다.
- [0321] [자외선 경화형 접착제]
- [0322] 본 발명에 따른 편광판에 있어서는, 상기 설명한 보호 필름인 셀룰로오스에스테르 필름과 편광자 중 적어도 한 쪽 면이, 자외선 경화형 접착제에 의해 접합되어 있는 것을 특징의 하나로 한다.
- [0323] 또한, 후술하는 위상차 필름과 편광자가, 동일하게 자외선 경화형 접착제에 의해 접합되어 있는 것이 바람직한 형태이다.
- [0324] 본 발명에 있어서는, 보호 필름과 편광자의 접합, 또는 위상차 필름과 편광자의 접합에 자외선 경화형 접착제를 적용함으로써, 고생산성으로, 평면성이 우수한 특성을 얻을 수 있다.
- [0325] [자외선 경화형 접착제의 조성]
- [0326] 본 발명에 따른 편광판의 제작에 적용 가능한 자외선 경화형 접착제 조성물로서는, 광 라디칼 중합을 이용한 광 라디칼 중합형 조성물, 광 양이온 중합을 이용한 광 양이온 중합형 조성물, 및 광 라디칼 중합 및 광 양이온 중합을 병용한 하이브리드형 조성물이 알려져 있다.
- [0327] 광 라디칼 중합형 조성물로서는, 일본 특허 공개 제2008-009329호 공보에 기재된 히드록시기나 카르복시기 등의 극성기를 함유하는 라디칼 중합성 화합물 및 극성기를 함유하지 않는 라디칼 중합성 화합물을 특정 비율로 포함하는 조성물 등이 알려져 있다. 특히, 라디칼 중합성 화합물은, 라디칼 중합 가능한 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 라디칼 중합 가능한 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물의 바람직한 예에는, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물이 포함된다. (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물의 예에는, N 치환 (메트)아크릴아미드계 화합물, (메트)아크릴레이트계 화합물 등이 포함된다. (메트)아크릴아미드는, 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드를 의미한다.
- [0328] 또한, 광 양이온 중합형 조성물로서는, 일본 특허 공개 제2011-028234호 공보에 개시되어 있는 바와 같은, ( $\alpha$ ) 양이온 중합성 화합물, ( $\beta$ ) 광 양이온 중합 개시제, ( $\gamma$ ) 380nm보다 긴 파장의 광에 극대 흡수를 나타내는 광 증감제, 및 ( $\delta$ ) 나프탈렌계 광 증감 보조제의 각 성분으로 구성되어 있는 자외선 경화형 접착제 조성물을 들 수 있다. 단, 그 밖의 자외선 경화형 접착제가 사용되어도 된다.
- [0329] (전처리 공정)
- [0330] 전처리 공정은, 보호 필름과, 편광자와의 접착면에 접착 용이화 처리를 행하는 공정이다. 편광자의 양면 각각에 보호 필름 A 및 보호 필름 B를 접착시키는 경우에는, 각각의 보호 필름의, 편광자와의 접착면에 접착 용이화 처리를 행한다. 접착 용이 처리로서는, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등을 들 수 있다.
- [0331] (자외선 경화형 접착제의 도포 공정)
- [0332] 자외선 경화형 접착제의 도포 공정으로서, 편광자와 보호 필름과의 접착면 중 적어도 한쪽에, 상기 자외선 경화형 접착제를 도포한다. 편광자 또는 보호 필름의 표면에 직접, 자외선 경화형 접착제를 도포하는 경우, 그 도포 방법에 특별한 한정은 없다. 예를 들어, 닥터 블레이드, 와이어 바, 다이 코터, 콤마 코터, 그라비아 코터 등, 다양한 습식 도포 방식을 이용할 수 있다. 또한, 편광자와 보호 필름의 사이에, 자외선 경화형 접착제를 유연시킨 뒤, 롤 등으로 가압해서 균일하게 펼치는 방법도 이용할 수 있다.
- [0333] (접합 공정)
- [0334] 상기 방법에 의해 자외선 경화형 접착제를 도포한 후에는, 접합 공정에서 처리된다. 이 접합 공정에서는, 예를 들어 앞의 도포 공정에서 편광자의 표면에 자외선 경화형 접착제를 도포한 경우, 거기에 보호 필름이 중첩된다. 또한, 먼저 보호 필름의 표면에 자외선 경화형 접착제를 도포하는 방식인 경우에는, 거기에 편광자가 중첩된다. 또한, 편광자와 보호 필름의 사이에 자외선 경화형 접착제를 유연시킨 경우에는, 그 상태에서 편광자와 보호 필름이 중첩된다. 편광자의 양면에 보호 필름 및 후술하는 위상차 필름을 접착하는 경우로서, 양면 모두 자외선 경화형 접착제를 사용하는 경우에는, 편광자의 양면에 각각, 자외선 경화형 접착제를 개재하여 보호 필름 및 위

상차 필름이 중첩된다. 그리고, 통상은, 이 상태에서 양면(편광자의 편면에 보호 필름을 중첩한 경우에는, 편광자측과 보호 필름측, 또한 편광자의 양면에 보호 필름 및 위상차 필름을 중첩한 경우에는, 그 양면의 보호 필름 및 위상차 필름측으로부터 가압 롤러 등)으로 물어서 가압하게 된다. 가압 롤러의 재질은, 금속이나 고무 등을 사용하는 것이 가능하다. 양면에 배치되는 가압 롤러는, 동일한 재질이어도 되고, 다른 재질이어도 된다.

[0335] (경화 공정)

[0336] 경화 공정에서는, 미경화의 자외선 경화형 접착제에 자외선을 조사하여, 양이온 중합성 화합물(예를 들어, 에폭시 화합물이나 옥세탄 화합물)이나 라디칼 중합성 화합물(예를 들어, 아크릴레이트계 화합물, 아크릴아미드계 화합물 등)을 포함하는 자외선 경화형 접착제층을 경화시켜, 자외선 경화형 접착제를 개재하여 중첩한 편광자와 보호 필름, 또는 편광자와 위상차 필름을 접착시킨다. 편광자의 편면에 보호 필름을 접합하는 경우, 활성 에너지선은, 편광자측 또는 보호 필름측 중 어느 쪽으로부터 조사해도 상관없다. 또한, 편광자의 양면에 보호 필름 및 위상차 필름을 접합하는 경우, 편광자의 양면에 각각 자외선 경화형 접착제를 개재해서 보호 필름 및 위상차 필름을 중첩한 상태에서, 자외선을 조사하여, 양면의 자외선 경화형 접착제를 동시에 경화시키는 것이 유리하다.

[0337] 자외선의 조사 조건은, 본 발명에 적용하는 자외선 경화형 접착제를 경화할 수 있는 조건이라면, 임의의 적절한 조건을 채용할 수 있다. 자외선의 조사량은 적산 광량으로 50 내지 1500mJ/cm<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 100 내지 500mJ/cm<sup>2</sup>인 것이 더욱 바람직하다.

[0338] 편광판의 제조 공정을, 연속된 온라인 방식으로 행하는 경우, 라인 속도는, 접착제의 경화 시간에 따라 다르지만, 바람직하게는 1 내지 500m/min의 범위 내이며, 보다 바람직하게는 5 내지 300m/min의 범위 내이며, 더욱 바람직하게는 10 내지 100m/min의 범위 내이다. 라인 속도가 1m/min 이상이면, 생산성을 확보할 수 있고, 또는 보호 필름에의 대미지를 억제할 수 있어, 내구성이나 우수한 편광판을 제작할 수 있다. 또한, 라인 속도가 500m/min 이하이면, 자외선 경화형 접착제의 경화가 충분해져, 목적으로 하는 경도를 구비하고, 접착성이 우수한 자외선 경화형 접착제층을 형성할 수 있다.

[0339] [위상차 필름]

[0340] 본 발명에 따른 편광판에 있어서는, 보호 필름 및 편광자와 함께, 위상차 필름을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0341] 일반적으로, 위상차 필름의 제작에 사용할 수 있는 수지 재료로서는, 셀룰로오스계 수지(예를 들어, 셀룰로오스 에스테르 필름 등), 아크릴계 수지, 폴리카르보네이트계 수지, 시클로올레핀계 수지 등이 사용되고 있지만, 본 발명에서는, 그 중에서도, 폴리카르보네이트 또는 시클로올레핀을 주성분으로 하는 필름을 적용하는 것이 바람직하고, 특히는 폴리카르보네이트를 주성분으로 하는 필름이 바람직하다.

[0342] 본 발명에서 말하는 주성분이란, 위상차 필름을 구성하는 수지 성분 중, 폴리카르보네이트 또는 시클로올레핀이 차지하는 비율이 60질량% 이상이며, 바람직하게는 80질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95질량% 이상인 것을 말한다.

[0343] <폴리카르보네이트 수지>

[0344] 본 발명에 따른 위상차 필름으로서 적용하는 폴리카르보네이트를 함유하는 필름의 제작에 사용할 수 있는 폴리카르보네이트 수지는, 방향족 2가 페놀과 카르보네이트 전구체와의 반응에 의해 얻은 방향족 폴리카르보네이트를 들 수 있다.

[0345] 본 발명에서 사용하는 방향족 폴리카르보네이트에 대해서는, 필름에 요구되는 여러 특성이 얻어지는 방향족 폴리카르보네이트라면, 특별히 제약은 없다. 일반적으로, 폴리카르보네이트라 불리는 고분자 재료는, 합성법으로서 중축합 반응이 사용되고, 주쇄가 탄산 결합으로 연결되어 있는 것을 총칭하는데, 이들 중에서도, 일반적으로, 페놀 유도체와, 포스젠, 디페닐카르보네이트들로부터 중축합으로 얻어지는 것을 의미한다. 통상, 비스페놀-A라 호칭되고 있는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판을 비스페놀 성분으로 하는 반복 단위로 표현되는 방향족 폴리카르보네이트가 바람직하게 선택되지만, 적절히 각종 비스페놀 유도체를 선택함으로써, 방향족 폴리카르보네이트 공중합체를 구성할 수 있다.

[0346] 폴리카르보네이트계 수지를 구성하는 공중합 성분으로서, 상기 설명한 비스페놀-A 이외에, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로hex산, 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-

3,3,5-트리메틸시클로헥산, 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-2-페닐에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 비스(4-히드록시페닐)디페닐메탄, 비스(4-히드록시페닐)술퍼드, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 등을 들 수 있다.

[0347] 또한, 일부에 테레프탈산 또는 이소프탈산 성분을 포함하는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트를 사용하는 것도 가능하다. 이러한 구성 단위를 비스페놀-A를 포함하는 방향족 폴리카르보네이트의 구성 성분의 일부에 사용함으로써, 방향족 폴리카르보네이트의 성질, 예를 들어 내열성, 용해성을 개량할 수 있는데, 이러한 공중합체도 본 발명에서 사용할 수 있다.

[0348] 상기 설명한 것 이외에, 예를 들어 일본 특허 공개 제2006-131660호 공보, 일본 특허 공개 제2006-143832호 공보, 일본 특허 공개 제2006-232897호 공보, 일본 특허 공개 제2008-163107호 공보, 일본 특허 공개 제2008-222965호 공보, 일본 특허 공개 제2008-285638호 공보, 일본 특허 공개 제2010-134232호 공보, 일본 특허 공개 제2010-241883호 공보, 일본 특허 공개 제2010-261008호 공보, 일본 특허 공개 제2011-148942호 공보, 일본 특허 공개 제2011-168742호 공보 등에 기재되어 있는 폴리카르보네이트계 수지도, 적절히 선택해서 사용할 수 있다.

[0349] <시클로올레핀 중합체>

[0350] 본 발명에 따른 위상차 필름으로서, 시클로올레핀 중합체에 의해 구성되는 시클로올레핀을 함유하는 필름을 사용하는 것이 바람직하다.

[0351] 본 발명에 적용 가능한 시클로올레핀 중합체는, 지환식 구조를 함유하는 중합체 수지를 포함하는 것이다. 바람직한 시클로올레핀 중합체로서는, 환상 올레핀을 중합 또는 공중합한 수지이다. 환상 올레핀으로서, 예를 들어 노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 테트라시클로도데센, 에틸테트라시클로도데센, 에틸리텐테트라시클로도데센, 테트라시클로 [7.4.0.110,13.02,7] 트리데카-2,4,6,11-테트라엔 등의 다환 구조의 불포화 탄화수소 및 그의 유도체; 시클로부텐, 시클로펜텐, 시클로헥센, 3,4-디메틸시클로펜텐, 3-메틸시클로헥센, 2-(2-메틸부틸)-1-시클로헥센, 시클로옥텐, 3a,5,6,7a-테트라히드로-4,7-메타노-1H-인덴, 시클로헵텐, 시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔 등의 단환 구조의 불포화 탄화수소 및 그의 유도체 등을 들 수 있다. 이들 환상 올레핀에는 치환기로서 극성기를 갖고 있어도 된다. 극성기로서는, 예를 들어 히드록시기, 카르복시기, 알콕실기, 에폭시기, 글리시딜기, 옥시카르보닐기, 카르보닐기, 아미노기, 에스테르기, 카르복실산 무수물 기 등을 들 수 있고, 특히, 에스테르기, 카르복시기 또는 카르복실산 무수물 기가 적합하다.

[0352] 바람직한 시클로올레핀 중합체는, 환상 올레핀 이외의 단량체를 부가 공중합한 것이어도 된다. 부가 공중합 가능한 단량체로서는, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐 등의 에틸렌 또는 α-올레핀; 1,4-헥사디엔, 4-메틸-1,4-헥사디엔, 5-메틸-1,4-헥사디엔, 1,7-옥타디엔 등의 디엔 등을 들 수 있다.

[0353] 환상 올레핀은, 부가 중합 반응, 또는 메타세시스 개환 중합 반응에 의해 얻을 수 있다. 중합 반응은, 통상 촉매의 존재 하에서 행하여진다.

[0354] 부가 중합용 촉매로서, 예를 들어 바나듐 화합물과 유기 알루미늄 화합물을 포함하는 중합 촉매 등을 들 수 있다.

[0355] 개환 중합용 촉매로서, 루테튬, 로튬, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금 등의 금속의 할로겐화물, 질산염 또는 아세틸아세톤 화합물과, 환원제를 포함하는 중합 촉매, 또는, 티타늄, 바나듐, 지르코늄, 텅스텐, 몰리브덴 등의 금속의 할로겐화물 또는 아세틸아세톤 화합물과, 유기 알루미늄 화합물을 포함하는 중합 촉매 등을 들 수 있다.

[0356] 중합 온도, 압력 등의 조건은, 특별히 한정되지 않지만, 통상 -50 내지 100℃의 중합 온도, 0 내지 490N/cm<sup>2</sup>의 중합 압력의 범위에서 중합시킨다.

[0357] 시클로올레핀 중합체는, 환상 올레핀을 중합 또는 공중합시킨 후, 수소 첨가 반응시켜서, 분자 중의 불포화 결합을 포화 결합으로 변환시키는 방법을 적용하는 것이 바람직하다. 수소 첨가 반응은, 공지된 수소화 촉매의 존재 하에서, 수소 가스를 불어 넣어서 행한다.

[0358] 수소화 촉매로서는, 아세트산코발트/트리에틸알루미늄, 니켈아세틸아세토네이트/트리아소부틸알루미늄, 티타노센디클로라이드/n-부틸리튬, 지르코노센디클로라이드/sec-부틸리튬, 테트라부톡시티타네이트/디메틸마그네슘과

같은 전이 금속 화합물/알킬 금속 화합물의 조합을 포함하는 균일계 촉매; 니켈, 팔라듐, 백금 등의 불균일계 금속 촉매; 니켈/실리카, 니켈/규조토, 니켈/알루미나, 팔라듐/카본, 팔라듐/실리카, 팔라듐/규조토, 팔라듐/알루미나와 같은 금속 촉매를 담체에 담지하여 이루어지는 불균일계 고체 담지 촉매 등을 들 수 있다.

[0359] 또는, 시클로올레핀 중합체로서, 다음의 노르보르넨계 수지도 들 수 있다. 노르보르넨계 수지는, 노르보르넨 골격을 반복 단위로서 갖고 있는 것이 바람직하고, 그 구체예로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 소 62-252406호 공보, 일본 특허 공개 소 62-252407호 공보, 일본 특허 공개 평 2-133413호 공보, 일본 특허 공개 소 63-145324호 공보, 일본 특허 공개 소 63-264626호 공보, 일본 특허 공개 평 1-240517호 공보, 일본 특허 공고 소 57-8815호 공보, 일본 특허 공개 평 5-2108호 공보, 일본 특허 공개 평 5-39403호 공보, 일본 특허 공개 평 5-43663호 공보, 일본 특허 공개 평 5-43834호 공보, 일본 특허 공개 평 5-70655호 공보, 일본 특허 공개 평 5-279554호 공보, 일본 특허 공개 평 6-206985호 공보, 일본 특허 공개 평 7-62028호 공보, 일본 특허 공개 평 8-176411호 공보, 일본 특허 공개 평 9-241484호 공보, 일본 특허 공개 제2001-277430호 공보, 일본 특허 공개 제 2003-139950호 공보, 일본 특허 공개 제2003-14901호 공보, 일본 특허 공개 제2003-161832호 공보, 일본 특허 공개 제2003-195268호 공보, 일본 특허 공개 제2003-211588호 공보, 일본 특허 공개 제2003-211589호 공보, 일본 특허 공개 제2003-268187호 공보, 일본 특허 공개 제2004-133209호 공보, 일본 특허 공개 제2004-309979호 공보, 일본 특허 공개 제2005-121813호 공보, 일본 특허 공개 제2005-164632호 공보, 일본 특허 공개 제2006-72309호 공보, 일본 특허 공개 제2006-178191호 공보, 일본 특허 공개 제2006-215333호 공보, 일본 특허 공개 제2006-268065호 공보, 일본 특허 공개 제2006-299199호 공보 등에 기재된 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 또한, 시클로올레핀 중합체는, 시판품으로서 입수할 수도 있고, 구체적으로는, 닛본 제온(주) 제조의 제오넥스, 제오노아(이상, 상품명), JSR(주) 제조의 아톤(상품명), 미쯔이 가가꾸(주) 제조의 아펠(상품명, APL8008T, APL6509T, APL6013T, APL5014DP, APL6015T) 등이 바람직하게 사용된다.

[0360] 시클로올레핀 중합체의 분자량은, 사용 목적에 따라서 적절히 선택되지만, 시클로헥산 용액(중합체 수지가 용해하지 않는 경우에는, 톨루엔 용액)의 겔·투과·크로마토그래프법으로 측정된 폴리이소프렌 또는 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량으로, 통상 5000 내지 500000의 범위이며, 바람직하게는 8000 내지 200000의 범위이며, 보다 바람직하게는 10000 내지 100000의 범위일 때, 성형체의 기계적 강도 및 성형 가공성이 고도로 균형을 이루어서 적합하다.

[0361] 위상차 필름으로서, 시클로올레핀 중합체를 적용하는 경우에는, 종래와 같은 표면을 비누화 후에 물풀(폴리비닐알코올계 접착제)로는 접착할 수 없기 때문에, 편광자와 위상차 필름을, 자외선 경화형 접착제를 사용해서 접합하는 방법을 적용하는 것이 유효하다.

[0362] (위상차 필름의 연신 처리)

[0363] 본 발명에 따른 위상차 필름은, 필름 길이 방향에 대하여 경사 연신된 필름인 것이 바람직하다.

[0364] 긴 미연신 필름을 경사 연신하기 위해서는, 경사 연신 가능한 장치(경사 연신 텐터)를 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명에 적용 가능한 경사 연신 텐터로서는, 레일 패들을 다양하게 변화시킴으로써, 필름의 배향각을 자유롭게 설정할 수 있고, 또한 필름의 배향 축을 필름 폭 방향에 걸쳐서 좌우 균등하게 고정밀도로 배향시킬 수 있으면서, 또한 고정밀도로 필름의 두께나 리타데이션을 제어할 수 있는 필름 연신 장치인 것이 바람직하다. 여기에서 말하는 배향각이란, 필름 중의 수지 분자의 연신에 따라 배향하는 방향이다.

[0365] 도 3은, 본 발명에 따른 경사 연신 필름의 제조에 적용할 수 있는 경사 연신 가능한 텐터의 모식도이다. 단, 이것은 일례이며, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0366] 텐터 입구측의 가이드 롤러(108-1)에 의해 방향이 제어된 미연신 필름(100)은, 우측의 필름 유지 개시점(102-1), 좌측의 필름 유지 개시점(102-2)의 위치에서 파지 부재(클립 손잡이부라고도 함)에 의해 담지되어, 텐터(104)에서 우측의 필름 유지 수단의 궤적(103-1), 좌측의 필름 유지 수단의 궤적(103-2)으로 나타내는 경사 방향으로 반송, 연신되어, 우측의 필름 유지 종료점(105-1), 좌측의 필름 유지 종료점(105-2)에 의해 파지가 해방되고, 텐터 출구측의 가이드 롤러(108-2)에 의해 반송이 제어되어 경사 연신 필름(106)이 형성된다. 도면 중, 미연신 필름은, 필름의 이송 방향(107-1)에 대하여, 필름의 연신 방향(109)의 각도(배향각( $\theta$ ))이라고 함)로 경사 연신되어, 필름의 권취 방향(107-2)으로 권취된다.

[0367] 본 발명에서는, 경사 연신 텐터의 입구부에 가장 가까운 가이드 롤러(108-1)의 주축 위치와 경사 연신 텐터의 입구부의 파지 부재와의 거리( $X_1$ ,  $X_2$ )는, 20 내지 100cm의 범위인 것이 바람직하고, 해당 거리를 유지함으로써

필름을 잡을 때 필름의 평면을 유지하여, 길이 방향의 배향각( $\theta$ )이나 리타레이션과 같은 광학 특성을 안정시킬 수 있다. 바람직하게는 20 내지 60cm의 범위, 더욱 바람직하게는 20 내지 40cm의 범위이다. 여기서,  $X_1$ 은, 가이드 롤러(108-1)의 주축 위치와 우측의 필름 유지 개시점(102-1)에 있는 파지 부재(클립 손잡이부)의 거리이며,  $X_2$ 는, 가이드 롤러(108-1)의 주축 위치와 좌측의 필름 유지 개시점(102-2)에 있는 파지 부재(클립 손잡이부)의 거리이다.

[0368]  $X_1$ ,  $X_2$ 는  $X_1=X_2$ 이든,  $X_1 \neq X_2$ 이든, 어느 쪽이든 상관없지만, 바람직하게는  $X_1=X_2$ 이다. 본 발명에서는,  $X_1$ ,  $X_2$ 는 모두 상기 20 내지 100cm의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0369] 경사 연신 텐터의 입구부에 가장 가까운 가이드 롤러(108-1)의 주축 위치와 경사 연신 텐터의 입구부의 파지 부재와의 거리가 100cm보다 약간 짧으면, 경사 연신 필름의 배향각( $\theta$ )의 균일성을 유지할 수 있어 바람직하다. 배향각( $\theta$ )이란, 길이 방향을  $0^\circ$ 로 했을 때의 상기 배향각이다.

[0370] 경사 연신 텐터의 입구부에 가장 가까운 가이드 롤러(108-1)의 주축 위치와 경사 연신 텐터의 파지 부재와의 거리를 상기 범위로 하기 위해서는, 가이드 롤러 및 클립 손잡이부를 위치 조정이 가능한 기구로 하는 것, 파지 부재의 반송 방향의 길이를 1 내지 5인치(1인치는 2.54cm)로 하는 것, 경사 연신 텐터의 입구부에 가장 가까운 가이드 롤러(108-1)의 직경을 1 내지 20cm의 범위로 하는 것, 경사 연신 텐터의 입구부 근방에 또한 롤러를 설치 가능한 기구로 하는 것 등을 들 수 있다.

[0371] 본 발명에 따른 경사 연신하는 광학 필름의 제조는, 상기 경사 연신 가능한 텐터를 사용해서 행하는 것이 바람직하는데, 이 텐터는, 긴 필름을, 오븐에 의한 가열 환경 하에서, 그 진행 방향(필름 폭 방향의 중점의 이동 방향)에 대하여 경사 방향으로 폭을 넓히는 장치이다. 이 텐터는, 오븐과, 필름을 반송하기 위한 파지 부재가 주행하는 좌우로 한 쌍의 레일과, 해당 레일 위를 주행하는 다수의 파지 부재를 구비하고 있다. 필름 롤러로부터 풀어내져, 텐터의 입구부에 순차 공급되는 필름의 양단을 파지 부재로 파지하고, 오븐 내로 필름을 유도하여, 텐터의 출구부에서 파지 부재로부터 필름을 개방한다. 파지 부재로부터 개방된 필름은 권취 코어에 권취된다. 한 쌍의 레일은, 각각 무단 형상의 연속 궤도를 갖고, 텐터의 출구부에서 필름의 파지를 개방한 파지 부재는, 외측을 주행해서 순차 입구부로 돌아오도록 되어 있다.

[0372] 또한, 텐터의 레일 형상은, 제조해야 할 연신 필름에 부여하는 배향각( $\theta$ ), 연신율 등에 따라, 좌우 비대칭인 형상으로 되어 있으며, 수동 또는 자동으로 미세 조정할 수 있게 되어 있다. 본 발명에서는, 긴 광학 필름을 연신하여, 배향각( $\theta$ )이 연신 후의 권취 방향에 대하여 바람직하게는  $10^\circ$  내지  $80^\circ$ 의 범위 내에서 임의의 각도로 설정할 수 있게 되어 있다. 본 발명에 있어서, 텐터의 파지 부재는 전후의 파지 부재와 일정 간격을 유지하고, 일정 속도로 주행하도록 되어 있다.

[0373] 파지 부재의 주행 속도는 적절히 선택할 수 있지만, 통상 10 내지 100m/분의 범위이다. 좌우 한 쌍의 파지 부재의 주행 속도의 차는, 주행 속도의 통상 1% 이하, 바람직하게는 0.5% 이하, 보다 바람직하게는 0.1% 이하이다. 이것은, 연신 공정 출구에서 필름의 좌우에 진행 속도 차가 있으면, 연신 공정 출구에서의 주름, 치우침이 발생하기 때문에, 좌우의 파지 부재의 속도 차는, 실질적으로 동일 속도일 것이 요구되기 때문이다. 일반적인 텐터 장치 등에서는, 체인을 구동하는 스프로킷의 이의 주기, 구동 모터의 주파수 등에 따라, 초 이하의 오더로 발생하는 속도 불균일이 있어, 종종 수%의 불균일을 발생하지만, 이것들은 본 발명에서 설명하는 속도 차에는 해당하지 않는다.

[0374] 또한, 본 발명에 사용되는 경사 연신 텐터에서는, 각 레일부 및 레일 연결부의 위치를 자유롭게 설정할 수 있는 것이 바람직하고, 따라서, 임의의 입구 폭 및 출구 폭을 설정하면, 이것에 따른 연신율로 할 수 있다(후술하는 도 4의 ○부는, 연결부의 일례임).

[0375] 본 발명에 사용되는 경사 연신 텐터에 있어서, 파지 부재의 궤적을 규제하는 레일에는, 종종 큰 굴곡율이 요구된다. 급격한 굴곡에 의한 파지 부재끼리의 간섭, 또는 국소적인 응력 집중을 피할 목적으로, 굴곡부에서는 파지 부재의 궤적이 원호를 그리도록 하는 것이 바람직하다.

[0376] 도 4는, 본 발명에 따른 경사 연신하는 광학 필름의 제조에 사용할 수 있는 텐터의 레일의 궤도(레일 패턴)의 일례를 나타내고 있다. 미연신 필름의 텐터 입구에서의 진행 방향(DR1)(도 3에서의 필름의 이송 방향(107-1))은, 연신 후의 필름의 텐터 출구측에서의 진행 방향(DR2)(도 3에서의 필름의 권취 방향(107-2))과 상이하며, 이에 의해, 비교적 큰 배향각( $\theta$ )을 갖는 연신 필름에 있어서도 광폭으로 균일한 광학 특성을 얻는 것이 가능하게 되어 있다. 조출 각도( $\theta_i$ )는, 텐터 입구에서의 진행 방향(DR1)과 연신 후의 필름의 텐터 출구측

에서의 진행 방향(DR2)이 이루는 각도이다.

- [0377] 본 발명에 있어서, 광학 필름의 롤체는, 바람직하게는 30° 내지 60°의 범위의 방향으로 배향각( $\theta$ )을 갖는 필름을 제조하기 위해서, 조출 각도( $\theta_i$ )는, 30° <  $\theta_i$  < 60°로 설정되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 35° <  $\theta_i$  < 55°로 설정된다. 조출 각도( $\theta_i$ )를 상기 범위로 함으로써, 얻어지는 필름의 폭 방향의 광학 특성의 변동이 양호해진다(작아진다).
- [0378] 광학 필름은, 텐터 입구(부호 a의 위치)에서, 그 양단(양측)이 좌우의 파지 부재에 의해 순차 파지되어, 파지 부재의 주행에 수반해서 주행된다. 텐터 입구(부호 a의 위치)에서, 필름 진행 방향(DR1)에 대하여 거의 수직인 방향에 상대하고 있는 좌우의 파지 부재(CL, CR)는, 도 3에서 예시한 바와 같은 좌우 비대칭의 레일 위를 주행하여, 예열 존, 연신 존, 냉각 존을 갖는 오븐을 통과한다. 여기서, 거의 수직이란, 상술한 대향하는 파지 부재(CL, CR)끼리를 연결한 직선과 필름 조출 방향(DR1)이 이루는 각도가, 90±1° 이내에 있는 것을 나타낸다.
- [0379] 각 존의 온도는, 광학 필름의 유리 전이 온도(Tg)에 대하여, 예열 존의 온도, 연신 존의 온도, 유지 존의 온도 및 냉각 존의 온도는, 각각 Tg 내지 (Tg+30)℃의 온도 범위 내로 설정하는 것이 바람직하다.
- [0380] 필름의 폭 방향으로, 잔류 용매 농도에 구배를 부여시키는 방법으로서, 주로, 건조 조건의 조정에 의해 행할 수 있으며, 예를 들어 상기 온풍을 향온실 내로 보내는 노즐의 개구도의 조정이나, 히터를 폭 방향으로 배열해서 가열 조건을 제어하는 방법에 의해 행할 수 있다.
- [0381] 예열 존, 연신 존, 유지 존 및 냉각 존의 길이는 적절히 선택할 수 있고, 연신 존의 전체 길이에 대하여, 예열 존의 길이가 통상 1.0 내지 1.5배의 범위 내이며, 고정 존의 길이가 통상 0.5 내지 1.0배의 범위 내이다.
- [0382] 또한, 상기 연신 필름의 주름이나 치우침의 발생을 방지하기 위해서, 연신 시에 필름의 지지성을 유지하고, 휘발분율이 5체적% 이상인 상태를 존재시켜서 연신한 후, 수축시키면서 휘발분율을 저하시키는 것도 바람직하다. 필름의 지지성을 유지한다는 것은, 필름의 막성을 손상시키지 않고 양쪽 측연부를 파지하는 것을 의미한다. 휘발분율에 대해서는, 연신 조작 공정에서, 항상 5체적% 이상의 상태를 유지하고 있어도 되고, 연신 조작 공정의 일부 구간에 한해서 휘발분율이 5체적% 이상인 상태를 유지해도 된다. 후자의 경우, 입구 위치를 기산점으로 해서 전체 연신 구간의 50% 이상의 구간, 휘발분율이 12체적% 이상의 상태로 되어 있는 것이 바람직하다. 여하튼, 연신 전에 휘발분율이 12체적% 이상인 상태를 존재시켜 두는 것이 바람직하다. 여기서, 휘발분율(단위: 체적%)이란, 필름의 단위 체적당 포함되는 휘발 성분의 체적을 나타내어, 휘발 성분 체적을 필름 체적으로 나눈 값으로 한다.
- [0383] 상기 다양한 본 발명에 따른 경사 연신의 제조 패턴에 대해서, 도 5a 내지 도 5c에는, 긴 필름을 조출 장치로부터 풀어내서 경사 연신하는 공정 예를, 또한 도 6a 및 도 6b에는, 성막 장치로 필름을 성막하는 공정에 이어서, 연속적으로 온라인으로 경사 연신하는 공정 예를 나타냈다.
- [0384] 각 도면 중에는, 필름 조출 장치(110), 반송 방향 변경 장치(111), 권취 장치(112), 성막 장치(113)를 각각 나타냈다.
- [0385] 필름 조출 장치(110)는, 경사 연신 텐터 입구에 대하여 소정 각도로 상기 필름을 보낼 수 있도록, 슬라이드 및 선회 가능하게 되어 있거나, 필름 조출 장치(110)는 슬라이드 가능하게 되어 있어, 반송 방향 변경 장치(111)에 의해 경사 연신 텐터 입구에 상기 필름을 보낼 수 있도록 되어 있는 것이 바람직하다.
- [0386] [하드 코팅층]
- [0387] 본 발명에 따른 편광판에 있어서는, 보호 필름 위에 하드 코팅층을 형성하는 것을 특징의 하나로 한다.
- [0388] 박막을 포함하는 보호 필름 위에 표면 경도가 높은 하드 코팅층을 형성함으로써, 편광판으로서, 외압에 대한 내성을 높일 수 있다.
- [0389] 본 발명에 적용 가능한 하드 코팅층에서는, 활성 광선 경화형 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 즉, 본 발명에 따른 하드 코팅층은, 자외선이나 전자선과 같은 활성 광선의 조사에 의해, 가교 반응을 거쳐서 경화하는 수지를 주된 성분으로 해서 구성되는 층인 것이 바람직하다.
- [0390] 활성 광선 경화형 수지로서는, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 단량체를 포함하는 성분이 바람직하게 사용되고, 자외선이나 전자선과 같은 활성 광선을 조사함으로써 경화시켜서 활성 광선 경화형 수지층이 형성된다. 활성 광선 경화형 수지로서는, 자외선 경화형 수지나 전자선 경화형 수지 등을 대표적인 것으로서 들 수 있지만,

자외선 조사에 의해 경화하는 수지가, 기계적 막 강도(내찰상성, 연필 정도 등)가 우수한 점에서 바람직하다.

- [0391] 자외선 경화형 수지로서는, 예를 들어 자외선 경화형 아크릴레이트계 수지, 자외선 경화형 우레탄아크릴레이트계 수지, 자외선 경화형 폴리에스테르아크릴레이트계 수지, 자외선 경화형 에폭시아크릴레이트계 수지, 자외선 경화형 폴리올아크릴레이트계 수지, 또는 자외선 경화형 에폭시 수지 등이 바람직하게 사용된다. 그 중에서도 자외선 경화형 아크릴레이트계 수지가 바람직하다.
- [0392] 자외선 경화형 아크릴레이트계 수지로서는, 다관능 아크릴레이트가 바람직하다. 해당 다관능 아크릴레이트로서는, 예를 들어 펜타에리트리톨 다관능 아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 다관능 아크릴레이트, 펜타에리트리톨 다관능 메타크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 다관능 메타크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 것이 바람직하다. 여기서, 다관능 아크릴레이트란, 분자 중에 2개 이상의 아크릴로일옥시기 또는 메타크로일옥시기를 갖는 화합물이다.
- [0393] 다관능 아크릴레이트의 단량체로서는, 예를 들어 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리아크릴레이트, 테트라메틸올메탄트리아크릴레이트, 테트라메틸올메탄테트라아크릴레이트, 펜타글리세롤트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨디아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리/테트라아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트, 에톡시화펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 글리세린트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 트리스(아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 트리메틸올에탄트리메타크릴레이트, 테트라메틸올메탄트리메타크릴레이트, 테트라메틸올메탄테트라메타크릴레이트, 펜타글리세롤트리메타크릴레이트, 펜타에리트리톨디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨트리메타크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라메타크릴레이트, 글리세린트리메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사메타크릴레이트, 활성 에너지전 경화형의 이소시아누레이트 유도체 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0394] 이것들은 시판품으로서 입수 가능하며, 예를 들어 아데카 옵토머 N 시리즈((주)아데카 제조); 선레드 H-601, RC-750, RC-700, RC-600, RC-500, RC-611, RC-612(이상, 산요 가세이 고교(주) 제조); SP-1509, SP-1507, 아로닉스 M-6100, M-8030, M-8060, 아로닉스 M-215, 아로닉스 M-315, 아로닉스 M-313, 아로닉스 M-327(이상, 도야고세(주) 제조), NK-에스테르 A-TMM-3L, NK-에스테르 AD-TMP, NK-에스테르 ATM-35E, NK-에스테르 ATM-4E, NK-에스테르 A-DOG, NK-에스테르 A-IBD-2E, A-9300, A-9300-1CL(이상, 신나까무라 가가꾸 고교(주)), 라이트 아크릴레이트 TMP-A, PE-3A(이상, 교에샤 가가꾸(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0395] 또한, 단관능 아크릴레이트를 사용해도 된다. 단관능 아크릴레이트로서는, 예를 들어 이소보로닐아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트, 이소스테아릴아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 에틸카르비톨아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 이소옥틸아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트, 베헤닐아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이러한 단관능 아크릴레이트는, 니혼 카세이 고교(주), 신나까무라 가가꾸 고교(주), 오사까 유끼 가가꾸 고교(주) 등으로부터 입수할 수 있다.
- [0396] 또한, 하드 코팅층에는, 활성선 경화 수지의 경화 촉진을 위해, 광중합 개시제를 함유하는 것이 바람직하다. 광중합 개시제량으로서, 질량비로, 광중합 개시제:활성선 경화 수지=20:100 내지 0.01:100의 범위 내에서 함유하는 것이 바람직하다. 광중합 개시제로서는, 구체적으로는, 알킬페논계, 아세토페논, 벤조페논, 히드록시벤조페논, 미힐러 케톤,  $\alpha$ -아밀옥시메스테르, 티오크산톤 등 및 이들의 유도체를 들 수 있지만, 특별히 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0397] 이러한 광중합 개시제는 시판품을 사용해도 되고, 예를 들어, 바스프 재팬(주) 제조의 이르가큐어 184, 이르가큐어 907, 이르가큐어 651 등을 바람직한 예시 화합물로서 들 수 있다.
- [0398] 하드 코팅층은, 상기한 하드 코팅층을 형성하는 성분을, 유기 용매 등으로 희석해서 하드 코팅층 조성물(이하, 하드 코팅층 형성용 도포액이라고도 함)을 제조하고, 이 하드 코팅층 조성물을, 편광판을 구성하는 보호 필름

위에 도포, 건조, 경화해서 하드 코팅층을 형성할 수 있다.

- [0399] 하드 코팅층의 막 두께로서는, 평균 막 두께로 0.05 내지 20 $\mu$ m의 범위 내이며, 바람직하게는 1 내지 10 $\mu$ m의 범위 내이다. 하드 코팅층의 도포 방법은, 그라비아 코터, 딥 코터, 리버스 코터, 와이어 바 코터, 다이 코터, 잉크젯법 등의 공지된 습식 도포 방법을 사용할 수 있다. 이들 도포 방법을 사용해서 하드 코팅층을 형성하는 하드 코팅층 형성용 도포액을 도포하고, 도포 후, 건조하여, 자외선을 조사하고, 또한 필요에 따라, 자외선 조사 후에 가열 처리함으로써 형성할 수 있다.
- [0400] 자외선 조사용의 광원으로서, 자외선을 발생하는 광원이라면 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 저압 수은등, 중압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 카본 아크등, 메탈 할라이드 램프, 크세논 램프 등을 사용할 수 있다.
- [0401] 조사 조건은 각각의 램프에 따라 상이하지만, 활성선의 조사량은, 통상 50 내지 1000mJ/cm<sup>2</sup>, 바람직하게는 50 내지 500mJ/cm<sup>2</sup>의 범위 내이다.
- [0402] [표면 처리층: 기능성층]
- [0403] 본 발명에 따른 편광판에 있어서는, 보호 필름 위에 하드 코팅층을 적층하고, 또한 그 표면에, 필요에 따라 기능성층을 부여해도 된다.
- [0404] 예를 들어, 다음의 구성을 들 수 있다.
- [0405] 보호 필름/하드 코팅층/저굴절률층
- [0406] 보호 필름/하드 코팅층/고굴절률층/저굴절률층
- [0407] 보호 필름/하드 코팅층/고굴절률층/저굴절률층/고굴절률층/저굴절률층
- [0408] 상기 고굴절률층 또는 저굴절률층의 구성으로서, 종래부터 알려져 있는 반사 방지 필름의 형성에 사용되고 있는 공지의 구성을 포함하는 고굴절률층 또는 저굴절률층을 적용할 수 있다.
- [0409] 《유기 일렉트로루미네센스 표시 장치》
- [0410] 본 발명에 따른 편광판은, 유기 일렉트로루미네센스 소자 유닛과 함께, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치(유기 EL 표시 장치)를 구성하는 것을 특징으로 한다.
- [0411] 본 발명의 유기 EL 표시 장치(D)는, 도 1에 그 구성을 예시한 바와 같이, 기판(1) 위에, TFT(2), 금속 전극(3), ITO(4), 정공 수송층(5), 발광층(6), 버퍼층(7), 음극(8), ITO(9), 절연층(10), 점착제층(A), 밀봉 유리를 갖는 유기 EL 소자 유닛(E) 위에, 점착층 B(13)를 개재해서, 본 발명에 따른 편광판(F)을 설치하여, 유기 EL 표시 장치(D)를 구성한다. 이 경우, 편광자를 사이에 두고 보호 필름(17)을 표면층(시인층), 위상차 필름(14)을 유기 EL 소자 유닛(E)측에 배치할 필요가 있다.
- [0412] 일반적으로, 유기 EL 표시 장치는, 투명 기판 위에 금속 전극과 유기 발광층과 투명 전극을 순서대로 적층해서 발광체인 소자(유기 EL 소자)를 형성하고 있다. 여기서, 유기 발광층은, 다양한 유기 박막의 적층체이며, 예를 들어 트리페닐아민 유도체 등을 포함하는 정공 주입층과, 안트라센 등의 형광성의 유기 고체를 포함하는 발광층과의 적층체나, 또는 이러한 발광층과 페릴렌 유도체 등을 포함하는 전자 주입층의 적층체나, 또한 또는 이들의 정공 주입층, 발광층 및 전자 주입층의 적층체 등, 다양한 조합을 갖는 구성이 알려져 있다.
- [0413] 유기 EL 표시 장치는, 투명 전극과 금속 전극에 전압을 인가함으로써, 유기 발광층에 정공과 전자와 주입되고, 이들 정공과 전자의 재결합에 의해 발생하는 에너지가 형광 발광 물질이나 인광 발광 물질을 여기하고, 여기된 형광 물질이나 인광 물질을 기저 상태로 복귀될 때 광을 방사한다는 원리로 발광한다. 도중의 재결합이라는 메커니즘은, 일반 다이오드와 마찬가지로, 이로부터도 예상할 수 있는 바와 같이, 전류와 발광 강도는 인가 전압에 대하여 정류성을 수반하는 강한 비선형성을 나타낸다.
- [0414] 유기 EL 표시 장치에 있어서는, 유기 발광층에서의 발광을 취출하기 위해서, 적어도 한쪽의 전극이 투명할 것이 필요해서, 통상 산화인듐 주석(ITO) 등의 투명 도전체로 형성한 투명 전극을 양극으로서 사용하고 있는 것이 바람직하다. 한편, 전자 주입을 쉽게 해서 발광 효율을 높이기 위해서는, 음극에 일함수가 작은 물질을 사용하는 것이 중요하고, 통상 Mg-Ag, Al-Li 등의 금속 전극을 사용하고 있다.
- [0415] 이와 같은 구성의 유기 EL 표시 장치에 있어서, 유기 발광층은, 두께 10nm 정도로 매우 얇은 막으로 형성되어

있다. 이 때문에, 유기 발광층도 투명 전극과 마찬가지로, 광을 거의 완전히 투과한다. 그 결과, 비발광 시에 투명 기관의 표면으로부터 입사하여, 투명 전극과 유기 발광층을 투과해서 금속 전극에서 반사한 광이, 다시 투명 기관의 표면측으로 나오기 때문에, 외부로부터 시인했을 때, 유기 EL 표시 장치의 표시면이 경면처럼 보인다.

[0416] 전압의 인가에 의해 발광하는 유기 발광층의 표면측에 투명 전극을 구비함과 함께, 유기 발광층의 이면측에 금속 전극을 구비하여 이루어지는 유기 EL 소자를 포함하는 유기 EL 표시 장치에 있어서, 투명 전극의 표면측(시인측)에 원편광판을 설치함으로써, 그것을 통과하는 광이, 투명 기관, 투명 전극, 유기 박막을 투과하여, 금속 전극에서 반사하고, 다시 유기 박막, 투명 전극, 투명 기관을 투과하여, 원편광판에 의해 다시 직선 편광으로 되기 때문에, 이 직선 편광은, 편광판의 편광 방향과 직교하고 있으므로, 편광판을 투과할 수 없다. 그 결과, 금속 전극의 경면을 완전히 차폐할 수 있다.

[0417] 본 발명에 따른 편광판은, 본 발명에 따른 보호 필름과 함께, 위상차 필름으로서, 경사 연신된  $\lambda/4$  위상차 필름을 사용함으로써, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치에 적용하는 유기 일렉트로루미네센스용 편광판으로서 바람직하게 사용된다.

[0418] 실시예

[0419] 이하, 실시예를 들어서 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예에서 「%」의 표시를 사용하는데, 특별히 언급이 없는 한 「질량%」를 나타낸다.

[0420] 실시예 1

[0421] 《보호 필름: 셀룰로오스에스테르 필름의 제작》

[0422] [셀룰로오스에스테르 필름 1의 제작]

[0423] (미립자 분산 희석액의 제조)

[0424] 10질량부의 에어로실 972V(닛본 에어로실사 제조, 1차 평균 입자 직경: 16nm, 외관 비중 90g/L)와, 90질량부의 에탄올과의 혼합액을, 디졸버로 30분간 교반 혼합한 후, 고압식 분산기인 만톤 고린형 호모게나이저를 사용해서 분산시켜, 미립자 분산액을 제조하였다.

[0425] 얻어진 미립자 분산액에, 88질량부의 디클로로메탄을 교반하면서 투입하고, 디졸버로 30분간 교반 혼합하여, 희석하였다. 얻어진 용액을 아드벤테크 도요사 제조 폴리프로필렌 와인드 커트리지 필터 제품 번호: TCW-1N-PPS(여과 정밀도: 1 $\mu$ m)를 사용해서 여과하여, 미립자 분산 희석액을 얻었다.

[0426] (인라인 첨가액의 제조)

[0427] 자외선 흡수제로서 15질량부의 티누빈 928(2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(1-메틸-1-페닐에틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀, 바스프 재팬사 제조)과, 100질량부의 디클로로메탄을 밀폐 용기에 투입하고, 가열 교반해서 완전히 용해시킨 후, 여과하였다. 얻어진 자외선 흡수제 용액에, 36질량부의 상기 미립자 분산 희석액을 교반하면서 첨가하여 30분간 더 교반한 후, 6질량부의 셀룰로오스에스테르 1(평균 아세틸기 치환도=2.90, Mn=90000, Mw=152000, Mw/Mn=1.7)을 교반하면서 첨가하여 60분간 더 교반하였다. 얻어진 용액을, 니혼세이센(주) 제조 파인메트 NF로 여과하여, 인라인 첨가액을 얻었다. 여과재는, 공칭 여과 정밀도 20 $\mu$ m인 것을 사용하였다.

[0428] (도프 1의 제조)

[0429] 다음의 각 성분을 밀폐 용기에 투입하고, 가열 및 교반하면서 완전히 용해시켰다. 얻어진 용액을 아즈미 로시(주) 제조의 아즈미 로시 No.24로 여과하여, 주 도프 1을 얻었다.

[0430] <주 도프 1의 조성>

[0431] 셀룰로오스아세테이트 1(평균 아세틸기 치환도=2.90, Mn=90000, Mw=152000, Mw/Mn=1.7) 83.5질량부

[0432] 다가 알코올에스테르(화학식 (1) 화합물); 예시 화합물 1-10 1.5질량부

[0433] 당 에스테르; BzSc(벤질 사카로오스), 평균 에스테르 치환도=6.0 10.0질량부

[0434] 폴리에스테르; 폴리에스테르 P1 5.0질량부

[0435] 디클로로메탄 430질량부

- [0436] 에탄올 11질량부
- [0437] 100질량부의 상기 주 도프 1과, 2.5질량부의 인라인 첨가액을, 인라인 믹서(도레이사 제조 정지형 관내 혼합기 Hi-Mixer, SWJ)로 충분히 혼합하여, 도프 1을 얻었다. 제조한 도프 1에서의 알코올(에탄올) 농도는, 2.0질량%이다.
- [0438] (성막 공정)
- [0439] 얻어진 도프 1을, 도 2에 도시한 바와 같은 벨트 방식의 유연 장치를 사용해서 스테인리스 밴드 지지체 위에, 도프 1의 액온도 35℃, 폭 1.95m의 조건에서, 최종 막 두께가 20 $\mu$ m가 되는 조건에서 균일하게 유연시켰다. 스테인리스 밴드 지지체 위에서, 얻어진 도프 막 내의 유기 용매를, 잔류 용매량이 100질량%가 될 때까지 증발시켜서 웹을 형성한 후, 스테인리스 밴드 지지체로부터 웹을 박리하였다. 얻어진 웹을, 35℃에서 더 건조시킨 후, 폭 1.90m가 되도록 슬릿하였다. 그 후, 웹을, 160℃의 조건에서, 순서대로 연신을 행하였다. 구체적으로는, 님 롤러를 사용해서 길이 방향(MD 방향)으로 1.1배 연신하고, 계속해서, 텐터를 사용해서 폭 방향(TD 방향)으로 1.3배로 하였다. 면적비로의 연신 배율은 1.43배이다. 연신 개시 시의 웹의 잔류 용제량은 2.0질량%이었다. 그 후, 얻어진 필름을, 건조 장치 내를 다수의 롤로 반송시키면서 120℃에서 15분간 건조시킨 후, 2.4m 폭으로 슬릿하고, 길이 4000m, 두께 20 $\mu$ m의 긴 셀룰로오스에스테르 필름 1을, 길이 방향으로 롤 형상으로 권취하여, 롤 형상 적층체 1을 제작하였다.
- [0440] (적층 롤체의 에이징 처리)
- [0441] 도 7에 기재된 방법에 따라, 포장 형태(210)의 적층 롤체 1A를 제작하였다.
- [0442] 적층 롤체 1의 외주를, 두께 50 $\mu$ m의 폴리에틸렌 수지 필름에 알루미늄이 증착되어 있는 방습 필름 포장 재료(203)를 사용하여, 2겹으로 포장하고, 권취 코어 단부(201a)를 고무밴드(205)로 고정하여, 적층 롤체 1A를 제작하였다.
- [0443] 계속해서, 제작한 적층 롤체 1A를, 50℃의 정온 환경 하에서, 3일간의 에이징 처리를 실시하여, 셀룰로오스에스테르 필름 1을 제작하였다.
- [0444] [셀룰로오스에스테르 필름 2 내지 38의 제작]
- [0445] 상기 셀룰로오스에스테르 필름 1의 제작에 있어서, 도프 제조 시의 셀룰로오스에스테르 필름의 종류, 다가 알코올에스테르의 종류, 당 에스테르의 종류(평균 에스테르 치환도 변화), 폴리에스테르의 종류, 기타 첨가제의 유무, 에이징 처리의 유무, 연신 조건 및 막 두께를 표 1 및 표 2에 기재된 조건으로 변경한 것 이외는 마찬가지로 하여, 셀룰로오스에스테르 필름 2 내지 38을 제작하였다.

표 1

셀룰로오스 에스테르 필름 번호	도포 조성											연신 조건			단 면 적 ( $\mu\text{m}^2$ )	* 3
	* A		원가제				폴리에스테르					MD 방향 (배)	TD 방향 (배)	연신 배율		
	번호	* 1	화합물 (1) 화합물	중류	* 2 (질량%)	원가제 원가제	에시 원가제	중류	기타 원가제	원가제 원가제	MD 방향 (배)					
1	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	-	-	1.1	1.3	1.43	20	있음
2	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	-	-	1.1	1.3	1.43	8	있음
3	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	-	-	1.1	1.3	1.43	10	있음
4	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	-	-	1.1	1.3	1.43	15	있음
5	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	-	-	1.1	1.3	1.43	25	있음
6	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	-	-	1.1	1.3	1.43	30	있음
7	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	-	-	1.1	1.3	1.43	40	있음
8	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	-	-	1.1	1.3	1.43	55	있음
9	1	2.90	-	-	-	-	-	P1	5.0	-	-	1.1	1.3	1.43	20	있음
10	1	2.90	-	-	-	-	-	-	-	EPEG	5.0	1.1	1.3	1.43	20	있음
11	1	2.90	-	-	-	-	-	-	-	TPP/BDP	2.5/2.5	1.1	1.3	1.43	20	있음
12	1	2.90	1-10	1.5	-	-	-	-	-	-	-	1.1	1.3	1.43	20	있음
13	1	2.90	1-1	1.5	-	-	-	-	-	-	-	1.1	1.3	1.43	20	있음
14	1	2.90	-	-	iPrAcSc	6.0	-	-	-	-	-	1.1	1.3	1.43	20	있음
15	1	2.90	-	-	iPrAcSc	7.8	-	-	-	-	-	1.1	1.3	1.43	20	있음
16	1	2.90	1-10	1.5	-	-	-	P1	5.0	-	-	1.1	1.3	1.43	20	있음
17	1	2.90	1-10	1.5	-	-	-	P2	5.0	-	-	1.1	1.3	1.43	20	있음
18	1	2.90	1-10	1.5	-	-	-	P8	5.0	-	-	1.1	1.3	1.43	20	있음
19	1	2.90	-	-	BzSc	4.5	10.0	P1	5.0	-	-	1.1	1.3	1.43	20	있음

\* A : 셀룰로오스아세테이트  
 \* 1 : 평균 아세틸기 치환도  
 \* 2 : 당 에스테르 화합물의 평균 에스테르 치환도  
 \* 3 : 적중률 상태에서 에이징 처리의 유무

표 2

셀룰로오스 에스테르 필름 번호	도프 조성										연신 조건			막 두께 ( $\mu\text{m}$ )	* 3
	* A		첨가제				기타 첨가제				MD 방향 (배)	TD 방향 (배)	연신 배율		
	번호	* 1 화합물 (질량%)	화합식(1) 화합물 첨가량	종류	* 2 첨가량 (질량%)	에시 번호 (질량%)	첨가량 번호 (질량%)	종류	첨가량 (질량%)						
20	1	2.90	—	—	BzSc	5.0	10.0	P1	5.0	—	1.1	1.3	1.43	20	있음
21	1	2.90	—	—	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	1.1	1.3	1.43	20	있음
22	1	2.90	—	—	BzSc	7.5	10.0	P1	5.0	—	1.1	1.3	1.43	20	있음
23	1	2.90	—	—	BzSc	7.7	10.0	P1	5.0	—	1.1	1.3	1.43	20	있음
24	1	2.90	—	—	AsSc	7.8	10.0	P1	5.0	—	1.1	1.3	1.43	20	있음
25	1	2.90	1-10	1.5	AsSc	7.8	10.0	P1	5.0	—	1.1	1.3	1.43	20	있음
26	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P2	5.0	—	1.1	1.3	1.43	20	있음
27	1	2.90	1-1	1.5	—	—	—	P1	5.0	—	1.1	1.3	1.43	20	있음
28	1	2.90	1-1	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	1.1	1.3	1.43	20	있음
29	1	2.90	1-1	1.5	BzSc	6.0	10.0	P2	5.0	—	1.1	1.3	1.43	20	있음
30	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	1.1	1.1	1.21	20	있음
31	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	1.1	1.2	1.32	20	있음
32	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	1.2	1.2	1.44	20	있음
33	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	1.2	1.3	1.56	20	있음
34	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	1.4	1.1	1.54	20	있음
35	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	1.2	1.4	1.68	20	있음
36	1	2.90	—	—	—	—	—	P1	5.0	—	1.2	1.5	1.80	20	있음
37	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	1.1	1.3	1.43	20	있음
38	2	2.10	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	1.1	1.3	1.43	20	있음

\* A : 셀룰로오스아세테이트  
 \* 1 : 평균 아세틸기 치환도  
 \* 2 : 당 에스테르 화합물의 평균 에스테르 치환도  
 \* 3 : 적층 롤 상태에서 에이징 처리의 유무

[0447]

[0448] 또한, 표 1 및 표 2에 약칭으로 기재한 각 첨가제의 상세는 이하와 같다.

[0449]

BzSc: 벤질 사카로오스(화학식 3에 기재된 화합물 a-1 내지 a-4의 혼합물)

[0450]

iPrAcSc: 이소프로필아세틸 사카로오스(화학식 4에 기재된 화합물 g-1 내지 g-4의 혼합물)

[0451]

EPG: 글리콜레이트 화합물(에틸프탈레이트글리콜레이트)

[0452]

TPP: 트리페닐포스페이트

[0453]

BDP: 비페닐디페닐포스페이트

[0454]

셀룰로오스아세테이트 2: 평균 아세틸기 치환도=2.45, 중량 평균 분자량 Mw=151000, 수 평균 분자량 Mn=100000, Mw/Mn=1.5

- [0455] 《셀룰로오스에스테르 필름의 특성값의 평가》
- [0456] 상기 제작한 길이 4000m의 각 셀룰로오스에스테르 필름에 대해서, 외주부로부터 1000m의 위치에서 평가용 시료 (길이 10cm, 폭 2.4m)를 샘플링하고, 다음의 각 평가를 행하였다.
- [0457] [수팽윤율 및 그 변동 계수의 측정]
- [0458] 샘플링한 시료의 폭 방향(2.4m)에 대해서, 하기의 방법에 따라 랜덤하게 선택한 10군데의 수팽윤율을 측정하고, 그 산술 평균값을 구하였다.
- [0459] 1) 폭 2.4m의 셀룰로오스에스테르 필름에 대해서, 폭 방향에서 균일 간격이 되는 위치에서, 5cm×5cm 사이즈의 시험편을 10장 샘플링하였다.
- [0460] 2) 샘플링한 각 시험편을, 23℃, 55% RH의 환경 하에서 24시간 방치한 후, 다음의 막 두께 측정 장치를 사용해서 각각의 막 두께를 측정하고, 이것을 막 두께 A라 하였다.
- [0461] 3) 이어서, 각 시험편을, 23℃의 순수에 침지시킨 상태에서, 1시간 방치한다.
- [0462] 4) 1시간 후, 시험편을 순수로부터 꺼내고, 그 표면에 부착되어 있는 수분을 킴 타월(니뽀 세이시 크레시아사 제조)로 닦아낸 후, 23℃, 55% RH의 환경 하에서 5분간 정치한다.
- [0463] 5) 시험편을 순수로부터 꺼내어 5분 후부터, 마찬가지로의 방법으로 막 두께를 측정하기 시작해서, 꺼내고 나서 10분 후까지의 5분 동안에, 각 시험편의 막 두께를 측정하고, 이것을 막 두께 B라 하였다.
- [0464] 6) 상기에 의해 측정된 각각의 시험편의 막 두께 A와, 막 두께 B에 대해서, 하기식 (1)을 사용하여, 각 시험편의 수팽윤율을 구하고, 마지막으로, 10군데의 수팽윤율의 산술 평균값을 구하여, 이것을 셀룰로오스에스테르 필름의 수팽윤율이라 하였다.
- [0465] 식 (1)
- [0466] 각 시험편의 수팽윤율(%)= [(막 두께 B-막 두께 A)/막 두께 A] ×100
- [0467] 막 두께 측정 장치로서는, (주)니콘 제조의 「DIGIMICRO(디지털마이크로) MH-15M」과 「카운터 TC-101」을 사용하여, 최소 판독 값을 0.01μm로 설정하여, 측정을 행하였다.
- [0468] 계속해서, 폭 방향의 10군데에서 측정된 각 시험편의 수팽윤율(%)로부터, 하기식 (2)에 따라, 수팽윤율의 변동 계수를 구하였다.
- [0469] 식 (2)
- [0470] 수팽윤율의 변동 계수(%)=(수팽윤율의 표준 편차/수팽윤율의 평균값)×100
- [0471] 이상에 의해 얻어진 각 측정 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

셀룰로오스에스테르 필름 번호	수팽윤 특성	
	수팽윤율(%)	변동 계수(%)
1	0.4	0.5
2	0.5	0.4
3	0.3	0.2
4	0.4	0.5
5	0.3	0.3
6	0.4	0.3
7	0.4	0.4
8	0.6	0.7
9	1.3	0.6
10	2.0	0.8
11	1.4	0.8
12	1.0	0.6
13	0.9	0.7
14	1.0	0.6
15	0.9	0.8
16	0.8	0.5
17	0.8	0.5
18	0.8	0.5
19	0.7	0.6
20	0.4	0.5
21	0.3	0.4
22	0.6	0.6
23	0.7	0.6
24	1.0	0.6
25	0.8	0.4
26	0.2	0.2
27	0.9	0.8
28	0.7	0.6
29	0.5	0.6
30	1.6	0.9
31	1.0	0.6
32	0.5	0.4
33	0.7	0.4
34	0.6	0.5
35	0.9	0.5
36	2.2	0.7
37	1.0	0.9
38	1.3	0.8

[0472]

[0473]

《하드 코팅층 구비 셀룰로오스에스테르 필름의 제작》

[0474]

상기 에이징 처리를 실시한 보호 필름인 셀룰로오스에스테르 필름 1 내지 38에 대해서, 다음의 방법에 따라 하드 코팅층을 형성하여, 하드 코팅층 구비 셀룰로오스에스테르 필름을 제작하였다.

[0475]

각 셀룰로오스에스테르 필름 위에, 다음의 하드 코팅층 도포 조성물을 구멍 직경 0.4 $\mu$ m의 폴리프로필렌제 필터로 여과해서 제조한 하드 코팅층 도포액을, 마이크로그래비아 코터를 사용해서 도포하고, 70 $^{\circ}$ C에서 건조한 후, 산소 농도가 1.0체적% 이하의 분위기가 되도록 질소 퍼지하면서, 자외선 램프를 사용해서 조사부의 조도를 100mW/cm<sup>2</sup>, 조사량을 0.15J/cm<sup>2</sup>로 해서 도포층을 경화시켜, 드라이 막 두께가 9 $\mu$ m인 하드 코팅층을 형성하였다.

[0476]

[하드 코팅층 도포 조성물]

- [0477] (불소-실록산 그래프트 중합체 1의 제조)
- [0478] 이하, 불소-실록산 그래프트 중합체 1의 제조에 사용한 소재의 시판품명을 나타낸다.
- [0479] 라디칼 중합성 불소 수지(A): 세프랄 코트 CF-803(히드록시기가=60, 수 평균 분자량=15000, 센트럴 글래스 가부시끼가이샤 제조)
- [0480] 편말단 라디칼 중합성 폴리실록산(B): 실라플레인 FM-0721(수 평균 분자량=5000, 킷소 가부시끼가이샤 제조)
- [0481] 라디칼 중합 개시제: 퍼부틸 0(t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 닛본 유시 가부시끼가이샤 제조)
- [0482] 경화제: 스미쥴 N3200(헥사메틸렌디이소시아네이트의 뷰렛형 예비 중합체, 스미까 바이엘 우레탄 가부시끼가이샤 제조)
- [0483] <라디칼 중합성 불소 수지(A)의 합성>
- [0484] 기계식 교반 장치, 온도계, 콘덴서 및 건조 질소 가스 도입구를 구비한 유리제 반응기에, 세프랄 코트 CF-803(1554질량부), 크실렌(233질량부) 및 2-이소시아네이트에틸메타크릴레이트(6.3질량부)를 넣고, 건조 질소 분위기 하에서 80℃로 가열하였다. 80℃에서 2시간 반응하여, 샘플링물의 적외 흡수 스펙트럼에 의해 이소시아네이트의 흡수가 소실된 것을 확인한 후, 반응 혼합물을 취출하여, 우레탄 결합을 통해서 50질량%의 라디칼 중합성 불소 수지(A)를 얻었다.
- [0485] <그래프트 중합체의 제조>
- [0486] 기계식 교반 장치, 온도계, 콘덴서 및 건조 질소 가스 도입구를 구비한 유리제 반응기에, 상기 합성한 라디칼 중합성 불소 수지(A)(26.1질량부), 크실렌(19.5질량부), 아세트산n-부틸(16.3질량부), 메틸메타크릴레이트(2.4질량부), n-부틸메타크릴레이트(1.8질량부), 라우릴메타크릴레이트(1.8질량부), 2-히드록시에틸메타크릴레이트(1.8질량부), FM-0721(5.2질량부) 및 퍼부틸 0(0.1질량부)를 넣고, 질소 분위기 중에서 90℃까지 가열한 후, 90℃에서 2시간 유지하였다. 퍼부틸 0(0.1부)를 추가하고, 또한 90℃에서 5시간 유지함으로써, 중량 평균 분자량이 171000인 35질량% 불소-실록산 그래프트 중합체 1의 용액을 얻었다.
- [0487] (하드 코팅층 형성용 도포액 1의 제조)
- [0488] 다음의 각 재료를, 첨가, 교반, 혼합하여, 하드 코팅층 형성용 도포액 1을 제조하였다.
- [0489] 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 20.0질량부
- [0490] 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트 50.0질량부
- [0491] 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 30.0질량부
- [0492] 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트 30.0질량부
- [0493] 이르기큐어 184(바스프 재팬사 제조) 5.0질량부
- [0494] 이르기큐어 907(바스프 재팬사 제조) 10.0질량부
- [0495] 불소-실록산 그래프트 중합체 1(35질량%) 5.0질량부
- [0496] 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토부티레이트) 2.5질량부
- [0497] 프로필렌글리콜모노메틸에테르 10질량부
- [0498] 아세트산메틸 20질량부
- [0499] 아세톤 20질량부
- [0500] 메틸에틸케톤 60질량부
- [0501] 시클로헥사논 20질량부
- [0502] 《반사 방지 처리 1 완료 셀룰로오스에스테르 필름 1의 제작: AL 가공 처리》
- [0503] 상기 셀룰로오스에스테르 필름 1 위에 하드 코팅층을 형성한 각 시료를 사용하고, 하드 코팅층 표면에, 일본 특허 공개 제2006-299373호 공보에 기재되어 있는 대기압 플라즈마 처리 장치를 사용해서, 전극 간격을 0.5mm으로 해서, 질소 가스가 80.0체적%, 산소 가스가 20.0체적%의 방전 가스를 방전 공간에 공급하여, 100kHz로 방전시

켜서, 대기압 플라즈마 처리에 의한 표면 처리를 행하였다.

[0504] 계속해서, 다음의 방법에 따라, 고굴절률층 및 저굴절률층을 적층하여, AL 가공 필름인 셀룰로오스에스테르 필름 1A를 제작하였다. 이 AL 가공한 셀룰로오스에스테르 필름 1A는, 후술하는 편광판(44)으로 사용하였다.

[0505] (고굴절률층의 형성)

[0506] 셀룰로오스에스테르 필름 1의 하드 코팅층 위에, 고굴절률층을 도설함에 있어서, 미립자 분산액 A를 제조하고, 계속해서 고굴절률층 형성용 도포액을 제조하였다.

[0507] 대기압 플라즈마 처리된 하드 코팅층 위에, 하기의 고굴절률층 형성용 도포액을 다이 코팅하고, 온도 70℃에서 건조한 후, 산소 농도가 1.0체적% 이하의 분위기가 되도록 질소 퍼지면서, 0.2J/cm<sup>2</sup>의 자외선을 고압 수은등으로 조사하여, 경화 후의 막 두께가 120nm가 되도록 고굴절률층을 형성하였다. 고굴절률층의 굴절률은 1.60이었다.

[0508] <미립자 분산액 A의 제조>

[0509] 메탄올 분산 안티몬 옥사이드 콜로이드(안티몬산아연 졸, 고형분 60%, 상품명: 셀낙스 CX-Z610M-F2, 닛산 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 제조) 6.0kg에 이소프로필알코올 12.0kg을 교반하면서 서서히 첨가하여, 미립자 분산액 A를 제조하였다.

[0510] <고굴절률층 형성용 도포액>

[0511] PGME(프로필렌글리콜모노메틸에테르) 40질량부

[0512] 이소프로필알코올 25질량부

[0513] 메틸에틸케톤 25질량부

[0514] 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 0.9질량부

[0515] 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트 1.0질량부

[0516] 우레탄아크릴레이트(상품명: U-4HA, 신나까무라 가가꾸 고교사 제조)

[0517] 0.6질량부

[0518] 미립자 분산액 A 20질량부

[0519] 이르가큐어 184(바스프 재팬사 제조) 0.4질량부

[0520] 이르가큐어 907(바스프 재팬사 제조) 0.2질량부

[0521] FZ-2207(10% 프로필렌글리콜모노메틸에테르 용액, 니뽀 유니카사 제조)

[0522] 0.4질량부

[0523] (저굴절률층의 형성)

[0524] 상기 형성한 고굴절률층 위에, 저굴절률층을 형성함에 있어서, 먼저 중공 실리카 미립자 1의 이소프로필알코올 분산액 및 테트라에톡시실란 가수분해물 A를 제조하여, 저굴절률층 형성용 도포액 1을 제조하였다.

[0525] <중공 실리카 미립자 1의 이소프로필알코올 분산액의 제조>

[0526] 공정(a): 평균 입경 5nm, SiO<sub>2</sub> 농도 20질량%의 실리카졸(100g)과, 순수 1900g의 혼합물을 80℃로 가온하였다. 이 반응 모액의 pH는 10.5이며, 동 모액에 SiO<sub>2</sub>로서 0.98질량%의 규산나트륨 수용액 9000g과, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로서 1.02질량%의 알루미늄나트륨 수용액 9000g을 동시에 첨가하였다. 그 동안에, 반응액의 온도를 80℃로 유지하였다. 반응액의 pH는, 첨가 직후 12.5로 상승하고, 그 후, 거의 변화하지 않았다. 첨가 종료 후, 반응액을 실온까지 냉각하고, 환의 여과막으로 세정하여, 고형분 농도가 20질량%인 SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 핵 입자 분산액을 제조하였다.

[0527] 공정(b): 이 핵 입자 분산액 500g에, 순수 1700g을 추가하여 온도 98℃로 가온하고, 이 온도를 유지하면서, 규산나트륨 수용액을 양이온 교환 수지로 탈알칼리해서 얻어진 규산액(SiO<sub>2</sub> 농도 3.5질량%) 3000g을 첨가해서 제 1 실리카 피복층을 형성한 핵 입자의 분산액을 얻었다.

- [0528] 공정(c): 계속해서, 한외 여과막으로 세정해서 고형분 농도 13질량%가 된 제1 실리카 피복층을 형성한 핵 입자 분산액 500g에 순수 1125g을 추가하고, 또한 농염산(35.5%)을 적하해서 pH1.0으로 하여, 탈알루미늄 처리를 행하였다. 계속해서, pH3의 염산 수용액 10L와 순수 5L를 첨가하면서 한외 여과막으로 용해한 알루미늄염을 분리하여, 제1 실리카 피복층을 형성한 핵 입자의 구성 성분의 일부를 제거한  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  다공질 입자의 분산액을 제조하였다.
- [0529] 공정(d): 그리고, 상기 다공질 입자 분산액 1500g과, 순수 500g, 에탄올 1,750g 및 28% 암모니아수 626g의 혼합액을, 온도 35℃로 가온한 후, 에틸실리케이트( $\text{SiO}_2$  28질량%) 104g을 첨가하여, 제1 실리카 피복층을 형성한 다공질 입자의 표면을, 에틸실리케이트의 가수분해 중축합물로 피복하여, 제2 실리카 피복층을 형성하였다. 계속해서, 한외 여과막을 사용해서 용매를 이소프로필알코올로 치환한 고형분 농도 20질량%의 중공 실리카 미립자 1의 분산액을 제조하였다.
- [0530] <테트라에톡시실란 가수분해물 A의 제조>
- [0531] 테트라에톡시실란 230g(상품명: KBE04, 신에쓰 가가꾸 고교사 제조)과 에탄올 440g을 혼합하고, 이것에 2% 아세트산 수용액 120g을 첨가한 후에, 실온(25℃)에서 28시간 교반함으로써 테트라에톡시실란 가수분해물 A를 제조하였다.
- [0532] <저굴절률층 형성용 도포액 1의 제조>
- [0533] 프로필렌글리콜모노메틸에테르 430질량부
- [0534] 이소프로필알코올 430질량부
- [0535] 테트라에톡시실란 가수분해물 A(고형분 21% 환산) 120질량부
- [0536]  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(상품명: KBM503, 신에쓰 가가꾸 고교사 제조) 3.0질량부
- [0537] 중공 실리카 미립자 1의 이소프로필알코올 분산액(평균 입경 45nm, 입경 변동 계수 30%) 60질량부
- [0538] 알루미늄에틸아세토아세테이트·디이소프로필레이트(가와켄 화인케미칼사 제조) 3.0질량부
- [0539] FZ-2207(10% 프로필렌글리콜모노메틸에테르 용액, 니뽀 유니카사 제조) 3.0질량부
- [0540] 3.0질량부
- [0541] 상기 제조한 저굴절률층 형성용 도포액 1을, 고굴절률층 위에 다이 코팅하고, 온도 80℃에서 건조한 후, 산소 농도가 1.0체적% 이하의 분위기가 되도록 질소 퍼지하면서, 0.15J/cm<sup>2</sup>의 자외선을 고압 수은등으로 조사하여, 막 두께가 86nm가 되도록 저굴절률층을 형성하였다. 또한, 저굴절률층의 굴절률은 1.38이었다.
- [0542] 《반사 방지 처리 2 완료 셀룰로오스에스테르 필름의 제작: LR 가공》
- [0543] 상기 반사 방지 처리 1 완료 셀룰로오스에스테르 필름(AL 가공)의 제작에 있어서, 하드 코팅층 위에 상기 저굴절률층만을 형성한 것 이외는 마찬가지로 하여, 반사 방지 처리 2(LR 가공) 완료의 셀룰로오스에스테르 필름 1B를 제작하였다. 이 LR 가공한 셀룰로오스에스테르 필름 1B는, 후술하는 편광판 43으로 사용하였다.
- [0544] 《편광자의 제작》
- [0545] 평균 중합도 2400, 비누화도 99.9몰%의 두께 75 $\mu\text{m}$ 인 폴리비닐알코올 필름을, 30℃의 온수 중에 60초간 침지해서 팽윤시켰다. 계속해서, 팽윤된 폴리비닐알코올 필름을, 요오드/요오드화칼륨(질량비=0.5/8)의 농도 0.3%의 수용액에 침지하여, 3.5배까지 연신시키면서 염색하였다. 그 후, 염색한 폴리비닐알코올 필름을, 65℃의 붕산 에스테르 수용액 중에서, 연신 배율로서 37.5배로 연신하고, 그 후, 얻어진 폴리비닐알코올 필름을, 40℃의 오븐에서 3분간 건조하여, 두께 2 $\mu\text{m}$ 의 편광자를 제작하였다. 계속해서, 연신 배율을 적절히 조정하는 것 이외는 마찬가지로 하여, 두께 5 $\mu\text{m}$ , 10 $\mu\text{m}$ , 15 $\mu\text{m}$ , 20 $\mu\text{m}$ 의 각 편광자를 제작하였다.
- [0546] 《자외선 경화형 접착제 액의 제조》
- [0547] 다음의 각 성분을 혼합한 후, 탈포하여, 자외선 경화형 접착제 액 1을 제조하였다. 또한, 트리아릴술포늄헥사플루오로포스페이트는, 50% 프로필렌카르보네이트 용액으로서 배합하고, 하기에는 트리아릴술포늄헥사플루오로포스페이트의 고형 분량을 표시하였다.

- [0548] 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트 45질량부
- [0549] 에폴리드 GT-301(다이 셀 가가꾸사 제조의 지환식 에폭시 수지) 40질량부
- [0550] 1,4-부탄디올디글리시딜에테르 15질량부
- [0551] 트리아릴술포늄헥사플루오로포스페이트 2.3질량부
- [0552] 9,10-디부톡시안트라센 0.1질량부
- [0553] 1,4-디에톡시나프탈렌 2.0질량부
- [0554] 《위상차 필름의 제작》
- [0555] (위상차 필름 1의 제작)
- [0556] 국제 공개 제2010/053212호의 실시예 1에 기재된 방법에 따라, 폴리카르보네이트 수지(상품명 AD-5503, Tg=145℃, 점도 평균 분자량 M=15200)를 사용하여, 두께 50 $\mu$ m의 폴리카르보네이트를 포함하는 필름을 성막한 후, 본원 명세서의 도 3에 기재된 경사 연신 장치를 사용해서, 150℃에서 경사 방향으로 2.0배의 연신을 행하여, 두께 25 $\mu$ m의 위상차 필름 1을 제작하였다.
- [0557] (위상차 필름 2의 제작)
- [0558] 일본 특허 공개 제2007-108280호 공보의 실시예 1에 기재된 방법에 따라, 폴리에스테르 수지와 폴리카르보네이트 수지의 블렌드를 사용해서 성막하고, 연신은, 본원 명세서의 도 3에 기재된 경사 연신 장치를 사용해서, 150℃에서 경사 방향으로 2.0배의 연신을 행하여, 25 $\mu$ m의 폴리에스테르와 폴리카르보네이트를 포함하는 위상차 필름 2를 제작하였다.
- [0559] (위상차 필름 3의 제작)
- [0560] 일본 특허 공개 제2004-233666호 공보의 제조예 1에 기재된 방법에 따라, 노르보르넨계 수지(제오노아 1420; 닛본 제온사 제조; Tg=136℃), 및 스티렌계 수지(스티렌-무수 말레산 공중합 수지; 다이라크 D332; 노바 케미컬사 제조; Tg=131℃)를 사용하여, 노르보르넨계 수지 및 스티렌계 수지층을 적층하고, 연신은 본원 명세서의 도 3에 기재된 경사 연신 장치를 사용해서, 150℃에서 경사 방향으로 1.7배의 연신을 행하여, 두께 25 $\mu$ m의 시클로올레핀 중합체/스티렌 중합체 공유연의 위상차 필름 3을 제작하였다.
- [0561] (위상차 필름 4의 제작)
- [0562] 일본 특허 공개 제2004-233666호 공보의 제조예 2(3)에 기재된 방법에 따라, 노르보르넨계 수지(제오노아 1420; 닛본 제온사 제조; Tg=136℃)를 재료로 해서, 연신 배율 1.4배, 필름의 폭 방향과 배향 축이 이루는 각도가 평균 30°로 하여, 두께 25 $\mu$ m의 긴 경사 연신의 위상차 필름 4를 얻었다. 이 경사 연신의 위상차 필름 4의 파장 550nm에서 측정된 리타레이션은 137.5nm, 지상축과 필름의 폭 방향이 이루는 각도는 30°이었다.
- [0563] 《편광판의 제작》
- [0564] [편광판 1의 제작]
- [0565] 다음의 방법에 따라, 도 1에 기재된 구성을 포함하는 편광판 F를 제작하였다. 괄호 내의 수치는, 도 1에 기재한 각 구성 요소의 번호를 나타낸다.
- [0566] 먼저, 위상차 필름(14)으로서, 상기 제작한 위상차 필름 1(폴리카르보네이트 필름)을 사용하여, 그 표면에 코로나 방전 처리를 실시하였다. 또한, 코로나 방전 처리의 조건은, 코로나 출력 강도 2.0kW, 라인 속도 18m/분으로 하였다. 계속해서, 위상차 필름(105)의 코로나 방전 처리면에, 상기 제조한 자외선 경화형 접착제 액 1을, 경화 후의 막 두께가 약 3 $\mu$ m가 되도록 바 코터로 도포 시공해서 자외선 경화형 접착제층(15A)을 형성하였다. 얻어진 자외선 경화형 접착제층(15A)에, 상기 제작한 폴리비닐알코올-요오드계의 편광자(16, 두께 2 $\mu$ m)를 접합하였다.
- [0567] 계속해서, 셀룰로오스에스테르 필름(17)으로서 상기 제작한 하드 코팅층(18)을 갖는 셀룰로오스에스테르 필름 1(상세한 구성은, 표 1에 기재)을 사용하여, 하드 코팅층을 형성하지 않은 면에 코로나 방전 처리를 실시하였다. 코로나 방전 처리의 조건은, 코로나 출력 강도 2.0kW, 속도 18m/분으로 하였다.
- [0568] 계속해서, 셀룰로오스에스테르 필름 1(17)의 코로나 방전 처리면에, 상기 제조한 자외선 경화형 접착제 액 1을,

경화 후의 막 두께가 약  $3\mu\text{m}$ 가 되도록 바 코터로 도포 시공해서 자외선 경화형 접착제층(15B)을 형성하였다.

- [0569] 이 자외선 경화형 접착제층(15B)에, 위상차 필름(14)의 편면에 접합된 편광자(16)를 접합하여, 위상차 필름(14)/자외선 경화형 접착제층(15A)/편광자(16)/자외선 경화형 접착제층(15B)/셀룰로오스에스테르 필름(17)·하드 코팅층(18)이 적층된 적층체(편광판 F)를 얻었다. 그때, 위상차 필름(14)의 지상축과 편광자(16)의 흡수축이 서로 직교가 되도록 접합하였다.
- [0570] 이 적층체의 양면측으로부터, 벨트 컨베이어 구비 자외선 조사 장치(램프는, 퓨전 UV 시스템즈사 제조의 D 밸브를 사용)를 사용해서, 적산 광량이  $750\text{mJ}/\text{cm}^2$ 가 되도록 자외선을 조사하여, 각각의 자외선 경화형 접착제층(15A 및 15B)을 경화시켜, 총 막 두께가  $62\mu\text{m}$ 인 편광판 1(F)을 제작하였다.
- [0571] [편광판 2 내지 5의 제작]
- [0572] 상기 편광판 1의 제작에 있어서, 편광자의 막 두께를, 표 4에 기재된 조건으로 변경한 것 이외는 마찬가지로 하여, 편광판 2 내지 5를 제작하였다.
- [0573] [편광판 6 내지 42의 제작]
- [0574] 상기 편광판 2의 제작에 있어서, 하드 코팅층 구비 보호 필름을 각각 표 4 및 표 5에 기재된 하드 코팅층 구비 보호 필름으로 변경한 것 이외는 마찬가지로 하여, 편광판 6 내지 42를 제작하였다.
- [0575] [편광판 43 및 44의 제작]
- [0576] 상기 편광판 2의 제작에 있어서, 하드 코팅층 구비 보호 필름 1 대신에, 각각 반사 방지 처리 2 완료 셀룰로오스에스테르 필름 1B(LR 가공), 반사 방지 처리 1 완료 셀룰로오스에스테르 필름 1A(AL 가공)로 변경한 것 이외는 마찬가지로 하여, 표면 처리를 실시한 보호 필름을 사용한 편광판 43 및 44를 제작하였다.
- [0577] [편광판 45 내지 47의 제작]
- [0578] 상기 편광판 2의 제작에 있어서, 위상차 필름 1 대신에, 각각 위상차 필름 2 내지 4를 사용한 것 이외는 마찬가지로 하여, 편광판 45 내지 47을 제작하였다.
- [0579] [제작 환경 차이의 편광판 제작]
- [0580] 상기 구성을 포함하는 편광판 1 내지 47의 제작에 있어서, 모든 공정을  $23^\circ\text{C}$ , 20% RH의 저습 환경 하에서 제작한 편광판의 A 시리즈(1A 내지 47A)와, 모든 공정을  $23^\circ\text{C}$ , 80% RH의 고습 환경 하에서 제작한 편광판의 B 시리즈(1B 내지 47B)의 2종류를 제작하였다.
- [0581] 《편광판의 평가》
- [0582] 상기 제작한 편광판 1A 내지 47A(A 시리즈: 저습 환경 하에서 제작)와 1B 내지 47B(B 시리즈: 고습 환경 하에서 제작)에 대해서, 하기에 나타내는 방법에 따라 평면성(컬 내성)의 평가를 행하였다.
- [0583] [평면성의 평가]
- [0584] 상기 제작한 각 편광판을,  $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 로 재단한 후, 이 시료를,  $23^\circ\text{C}$ , 55% RH의 환경 하에서, 비흡수성의 수평 기관 위에 정치하고, 컬에 수반되는 네 모서리의 들뜸 정도를 육안 관찰하여, 다음의 기준에 따라 평면성의 평가를 행하였다. 또한, 컬 특성으로서, 정 컬인 경우에는 그대로 정치하고, 부 컬인 경우에는, 배치면을 역으로 해서, 반드시 오목해지는 상태에서 판정하였다.
- [0585] ◎: 컬에 수반되는 네 모서리의 들뜸 발생은, 전혀 보이지 않음
- [0586] ○: 네 모서리 중, 1군데에서 약간의 들뜸이 보이지만, 거의 평면 상태를 유지하고 있음
- [0587] △: 네 모서리에서 약한 들뜸이 보이지만, 실용상 허용되는 품질임
- [0588] ×: 네 모서리에서 명백한 들뜸이 보였으며, 실용상 문제가 되는 품질임
- [0589] [박막 적성의 평가]
- [0590] 제작한 각 편광판의 총 막 두께를 측정하여, 하기의 기준에 따라서 박막 적성의 평가를 행하였다. △ 이상의 랭크이면, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 박형화의 요청에 대하여, 편광판으로서 적성을 갖고 있다고 판정하였다.

- [0591] ○: 편광판의 총 막 두께가 75 $\mu\text{m}$  미만임
- [0592] △: 편광판의 총 막 두께가, 75 $\mu\text{m}$  이상, 90 $\mu\text{m}$  미만임
- [0593] ×: 편광판의 총 막 두께가 86 $\mu\text{m}$  이상임
- [0594] 이상에 의해 얻어진 평가 결과를, 후술하는 표 4 및 표 5에 나타내었다.

[0595] 《유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 제작》

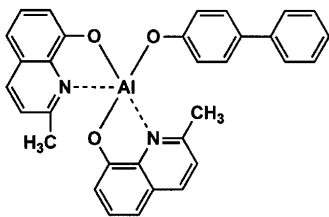
[0596] [유기 EL 표시 장치 1A 및 1B의 제작]

[0597] (유기 EL 소자의 제작)

[0598] 이어서, 이하의 수순으로 각 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0599] 유기 EL 소자는, 유리 기판 위에 TFT를 설치하고, 그 위에 스퍼터링법에 의해 두께 80nm의 크롬을 포함하는 반사 전극을 형성하여, 반사 전극 위에 양극으로서 ITO를 스퍼터링법으로 두께 40nm로 성막하고, 양극 위에 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-폴리스티렌술포네이트(PEDOT: PSS)를 사용하여, 스퍼터링법으로 두께 80nm의 정공 수송층을 형성하고, 형성한 정공 수송층 위에 웨도우 마스크를 사용하여, RGB 각각의 발광층을 100nm의 막 두께로 형성하였다. 적색 발광층은, 호스트로서 트리스(8-히드록시퀴놀리네이트)알루미늄( $\text{Alq}_3$ )과, 발광성 화합물로서 [4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran](DCM)을 공증착(질량비 99:1)하여, 100nm의 두께로 형성하였다. 녹색 발광층은, 호스트로서  $\text{Alq}_3$ 과, 발광성 화합물로서 쿠마린 6(Coumarin6)을 공증착(질량비 99:1)해서 100nm의 두께로 형성하였다. 청색 발광층은, 호스트로서 BAlq와, 발광성 화합물로서 Perylene을 공증착(질량비 90:10)해서 두께 100nm로 형성하였다.

**BAlq**



[0600]

[0601] 또한, 발광층 위에, 전자를 효율적으로 주입할 수 있는 일함수가 낮은 제1 음극(버퍼층이라고도 함)으로서, 칼슘을 진공 증착법에 의해 4nm의 두께로 성막해서 형성하고, 제1 음극 위에 제2 음극(간단히 음극이라고도 함)으로서 알루미늄을 2nm의 두께로 성막하였다. 여기서, 제2 음극으로서 사용한 알루미늄은, 그 위에 형성되는 투명 전극을 스퍼터링법에 의해 성막할 때 제1 음극인 칼슘이 화학적 변질을 하는 것을 방지하는 역할이 있다. 이상과 같이 하여, 유기 발광층 유닛을 형성하였다.

[0602] 이어서, 음극 위에 스퍼터링법에 의해 투명 도전막을 80nm의 두께로 성막하였다. 여기서, 투명 도전막으로서는 ITO막을 사용하였다. 또한, 투명 도전막 위에 CVD법에 의해 실리카를 200nm 성막함으로써 절연막을 형성하고, 그 위에 점착제 시트를 사용하여, 밀봉 유리(두께 1mm)를 점착하여, 밀봉 유리를 표면층으로 하는 유기 EL 소자를 얻었다. 밀봉 유리의 평균 굴절률은 1.51이었다.

[0603] 상기 제작한 편광판 1A의 위상차 필름면층에, 하기 점착제 시트 A를 사용해서 점착제층 A(도 1의 13)를 전사하고, 해당 점착제층 A에 상기에서 제작한 유기 EL 소자의 표면층층을 접합하여, 유기 EL 표시 장치 1A를 제작하였다. 마찬가지로, 편광판 1B를 사용하여, 유기 EL 표시 장치 1B를 제작하였다.

[0604] (점착제 시트 A의 제작)

[0605] <점착제 도포액 A의 제작>

[0606] 냉각관, 질소 도입관, 온도계, 적하 깔때기, 교반 장치를 구비한 반응 용기에, 2-에틸헥실아크릴레이트 49부(질량부, 이하 동일함), 페녹시에틸아크릴레이트 50부, 아크릴산 1부 및 AIBN 0.2부를 용매와 함께 넣어서 실온에서 질소 환류를 1시간 행한 후, 그 질소 기류 하에서, 온도를 60 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온해서 4시간 반응시키고, 계속해서 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온해서 2시간 숙성시켜 아크릴계 공중합체의 용액을 얻었다.

- [0607] 다음으로 상기 아크릴계 공중합체 용액을 포함하는 점착제에 가교제로서 트리메틸올프로판/톨릴렌다이소시아네이트 어덕트체(닛본 폴리우레탄사 제조, 코로네이트 L)를 1부(고형) 첨가해서 점착제 도포액 A로 하였다.
- [0608] (도포, 박리 시트의 접합)
- [0609] 상기 점착제 도포액 2를, 어플리케이터로 두께 38 $\mu$ m의 실리콘 처리 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(박리 시트) 위에 도포하고, 130℃에서 3분간 건조시켜서, 두께 25 $\mu$ m의 점착제층 A를 형성하고, 그 점착층 위에 두께가 38 $\mu$ m의 실리콘 처리 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(박리 시트)을 접착해서 점착제 시트 A를 얻었다. 점착제 시트 A의 점착제층 A의 평균 굴절률은 1.48이었다.
- [0610] [유기 EL 표시 장치 2A 내지 47A, 2B 내지 47B의 제작]
- [0611] 상기 유기 EL 표시 장치 1A의 제작에 있어서, 편광판 1A 대신에, 편광판 2A 내지 47A를 사용한 것 이외는 마찬가지로 하여, 유기 EL 표시 장치 2A 내지 47A를 제작하였다. 마찬가지로, 상기 유기 EL 표시 장치 1B의 제작에 있어서, 편광판 1B 대신에, 편광판 2B 내지 47B를 사용한 것 이외는 마찬가지로 하여, 유기 EL 표시 장치 2B 내지 47B를 제작하였다.
- [0612] 《유기 EL 표시 장치의 평가》
- [0613] 상기 제작한 유기 EL 표시 장치에 대해서, 다음의 방법에 따라 표시 불균일 내성의 평가를 행하였다.
- [0614] [표시 불균일 내성의 평가]
- [0615] 상기 제작한 각 유기 EL 표시 장치를, 구동 전압 10V로 전체면을 백색 발광시켜, 불균일의 발생 유무를 육안 관찰하여, 다음의 기준에 따라 표시 불균일 내성을 평가하였다.
- [0616] ◎: 화면의 정면에서 관찰한 경우에도, 화면의 법선으로부터 45°의 각도로 관찰한 경우에도, 표시 불균일의 발생은 전혀 보이지 않음
- [0617] ○: 화면의 정면에서 관찰한 경우에도, 화면의 법선으로부터 45°의 각도로 관찰한 경우에도, 거의 표시 불균일의 발생은 보이지 않음
- [0618] △: 화면의 정면에서 관찰했을 때는 표시 불균일은 없지만, 화면의 법선으로부터 45°의 각도에서 관찰했을 때는 약한 불균일이 관찰됨
- [0619] ×: 어느 방향에서 관찰해도 명백한 표시 불균일이 있음
- [0620] 이상에 의해 얻어진 평가 결과를, 표 4 및 표 5에 나타내었다.

표 4

유기 BL 표시 장치 번호	편광판 번호	위상차 필름 번호	편광자 누계 (μm)	셀룰로오스 에스테르 필름 번호	하드 코팅층	표면 처리 기능층	편광판의 평가		유기 BL 표시 장치의 평가		비고
							평면성 * 4	박막 적성 * 5	표시 불균일 내성 * 4	* 5	
1	1	위상차 1	2	1	있음	-	◎	○	○	△	본 발명
2	2	위상차 1	5	1	있음	-	◎	◎	○	○	본 발명
3	3	위상차 1	10	1	있음	-	◎	◎	◎	◎	본 발명
4	4	위상차 1	15	1	있음	-	○	○	○	○	본 발명
5	5	위상차 1	20	1	있음	-	△	△	○	○	본 발명
6	6	위상차 1	5	2	있음	-	x	x	○	x	비교예
7	7	위상차 1	5	3	있음	-	○	◎	○	○	본 발명
8	8	위상차 1	5	4	있음	-	◎	◎	◎	◎	본 발명
9	9	위상차 1	5	5	있음	-	◎	◎	◎	◎	본 발명
10	10	위상차 1	5	6	있음	-	◎	◎	○	○	본 발명
11	11	위상차 1	5	7	있음	-	◎	○	△	○	본 발명
12	12	위상차 1	5	8	있음	-	△	x	x	x	비교예
13	13	위상차 1	5	9	있음	-	△	x	△	△	비교예
14	14	위상차 1	5	10	있음	-	x	x	○	x	비교예
15	15	위상차 1	5	11	있음	-	△	x	○	x	비교예
16	16	위상차 1	5	12	있음	-	△	△	○	○	본 발명
17	17	위상차 1	5	13	있음	-	△	△	○	○	본 발명
18	18	위상차 1	5	14	있음	-	△	△	○	○	본 발명
19	19	위상차 1	5	15	있음	-	△	△	△	△	본 발명
20	20	위상차 1	5	16	있음	-	○	△	○	○	본 발명
21	21	위상차 1	5	17	있음	-	○	△	◎	◎	본 발명
22	22	위상차 1	5	18	있음	-	○	△	◎	○	본 발명
23	23	위상차 1	5	19	있음	-	△	△	○	△	본 발명
24	24	위상차 1	5	20	있음	-	○	△	○	○	본 발명

\* 4 : 저습 환경하에서 편광판을 제작했을 때의 평면성(원 투성) A 시리즈  
\* 5 : 고습 환경하에서 편광판을 제작했을 때의 평면성(원 투성) B 시리즈

표 5

유기 EL 표시 장치 번호	편광판 번호	위상차 필름 번호	편광자 두께 (μm)	셀룰로오스 에스테르 필름 번호	하드 코팅층	표면 처리 기능층	편광판의 평가		유기 EL 표시 장치의 평가		비고
							평면성 *4	*5	박막 적성	표시 불균일 내성 *4	
25	25	위상차 1	5	21	있음	-	○	○	◎	○	본 발명
26	26	위상차 1	5	22	있음	-	○	△	○	○	본 발명
27	27	위상차 1	5	23	있음	-	△	△	○	○	본 발명
28	28	위상차 1	5	24	있음	-	△	○	○	◎	본 발명
29	29	위상차 1	5	25	있음	-	○	◎	◎	◎	본 발명
30	30	위상차 1	5	26	있음	-	◎	◎	◎	◎	본 발명
31	31	위상차 1	5	27	있음	-	△	△	○	△	본 발명
32	32	위상차 1	5	28	있음	-	○	○	○	○	본 발명
33	33	위상차 1	5	29	있음	-	○	○	○	○	본 발명
34	34	위상차 1	5	30	있음	-	△	x	△	x	비교예
35	35	위상차 1	5	31	있음	-	○	△	○	○	본 발명
36	36	위상차 1	5	32	있음	-	◎	◎	◎	◎	본 발명
37	37	위상차 1	5	33	있음	-	○	◎	◎	◎	본 발명
38	38	위상차 1	5	34	있음	-	○	△	○	○	본 발명
39	39	위상차 1	5	35	있음	-	△	△	○	△	본 발명
40	40	위상차 1	5	36	있음	-	△	x	△	x	비교예
41	41	위상차 1	5	37	있음	-	○	△	○	○	본 발명
42	42	위상차 1	5	38	있음	-	△	x	△	x	비교예
43	43	위상차 1	5	1B	있음	LR	◎	◎	◎	◎	본 발명
44	44	위상차 1	5	1A	있음	AL	◎	◎	◎	◎	본 발명
45	45	위상차 2	5	1	있음	-	◎	◎	◎	◎	본 발명
46	46	위상차 3	5	1	있음	-	◎	◎	◎	◎	본 발명
47	47	위상차 4	5	1	있음	-	◎	◎	◎	◎	본 발명

\* 4 : 저습 환경 하에서 편광판을 제작했을 때의 평면성(켈 특성) A 시리즈  
 \* 5 : 고습 환경 하에서 편광판을 제작했을 때의 평면성(켈 특성) B 시리즈

[0622]

[0623]

표 4 및 표 5에 기재된 결과로부터 명백해진 바와 같이, 본 발명에서 규정하는 구성을 포함하는 편광판은, 저습 환경 하, 또는 고습 환경 하에서 제작한 경우에도, 보호 필름의 수팽윤율이 특정한 조건으로 제어되어 있기 때문에, 켈의 발생이 억제되어, 평면성이 우수한 것을 알 수 있다. 또한, 이러한 특성을 구비한 편광판을, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치에 구비함으로써, 표시 불균일 내성이 우수한 유기 일렉트로루미네센스 소자를 얻을 수 있었다.

[0624]

[산업상 이용 가능성]

[0625]

본 발명의 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치는, 저습 환경 하 및 고습 환경 하에서 제작했을 때의 내 켈 특성 및 평면성이 우수한 박막의 편광판을 구비하여, 표시 불균일 내성이 우수한 특성을 구비하고, 평면형 조명, 광 파이버용 광원, 액정 디스플레이용 백라이트, 액정 프로젝터용 백라이트, 디스플레이 장치 등의 각종 광원으로 사용 적절하게 이용할 수 있다.

**부호의 설명**

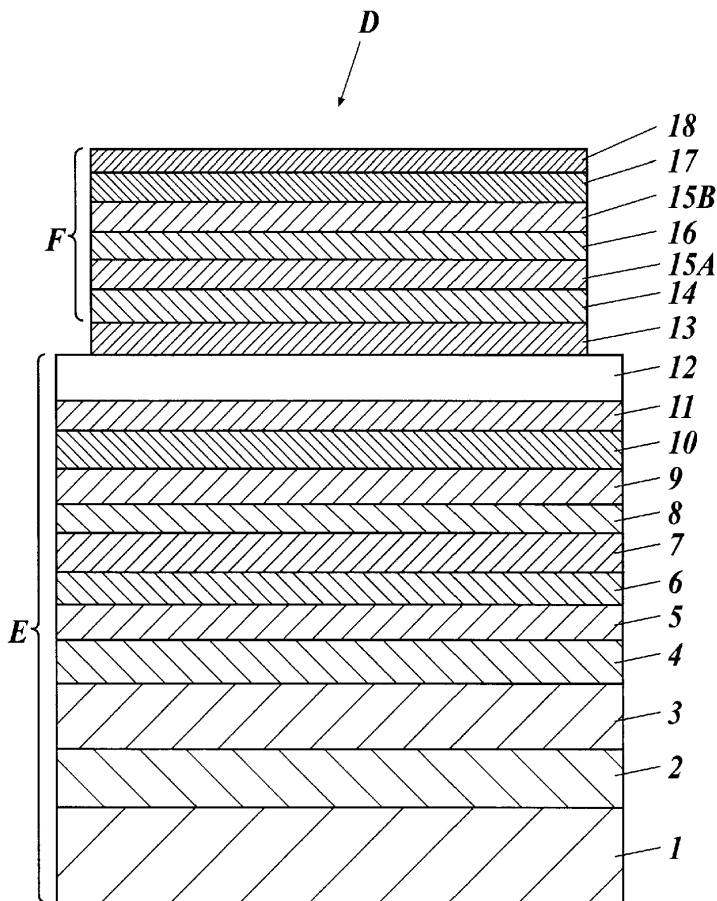
[0626]

- 1 : 기판      2 : TFT
- 3 : 금속 전극      4 : ITO
- 5 : 정공 수송층      6 : 발광층
- 7 : 버퍼층      8 : 음극
- 9 : ITO      10 : 절연층
- 11 : 점착제층 C      12 : 밀봉 유리
- 13 : 점착제층      14 : 위상차 필름
- 15A, 15B : 자외선 경화형 점착제층
- 16 : 편광자      17 : 보호 필름
- 18 : 하드 코팅층
- D : 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치
- E : 유기 EL 소자 유닛      F : 편광판
- 100 : 미연신 필름
- 102-1 : 우측의 필름 유지 개시점
- 102-2 : 좌측의 필름 유지 개시점
- 103-1 : 우측의 필름 유지 수단의 궤적
- 103-2 : 좌측의 필름 유지 수단의 궤적
- 104 : 텐터
- 105-1 : 우측의 필름 유지 종료점
- 105-2 : 좌측의 필름 유지 종료점
- 106 : 경사 연신 필름
- 107-1 : 필름의 이송 방향
- 107-2 : 필름의 권취 방향
- 108-1 : 텐터 입구측의 가이드 롤러
- 108-2 : 텐터 출구측의 가이드 롤러
- 109 : 필름의 연신 방향      DR1 : 조출 방향
- DR2 : 권취 방향
- $\theta_i$  : 조출 각도(조출 방향과 권취 방향이 이루는 각도)
- CR, CL : 파지 부재       $W_0$  : 연신 전의 필름의 폭
- $W$  : 연신 후의 필름 폭      110 : 필름 조출 장치
- 111 : 반송 방향 변경 장치      112 : 권취 장치
- 201 : 권취 코어      201a : 권취 코어의 양단부
- 203 : 포장 재료      204 : 검 테이프
- 205 : 끈 또는 고무 밴드

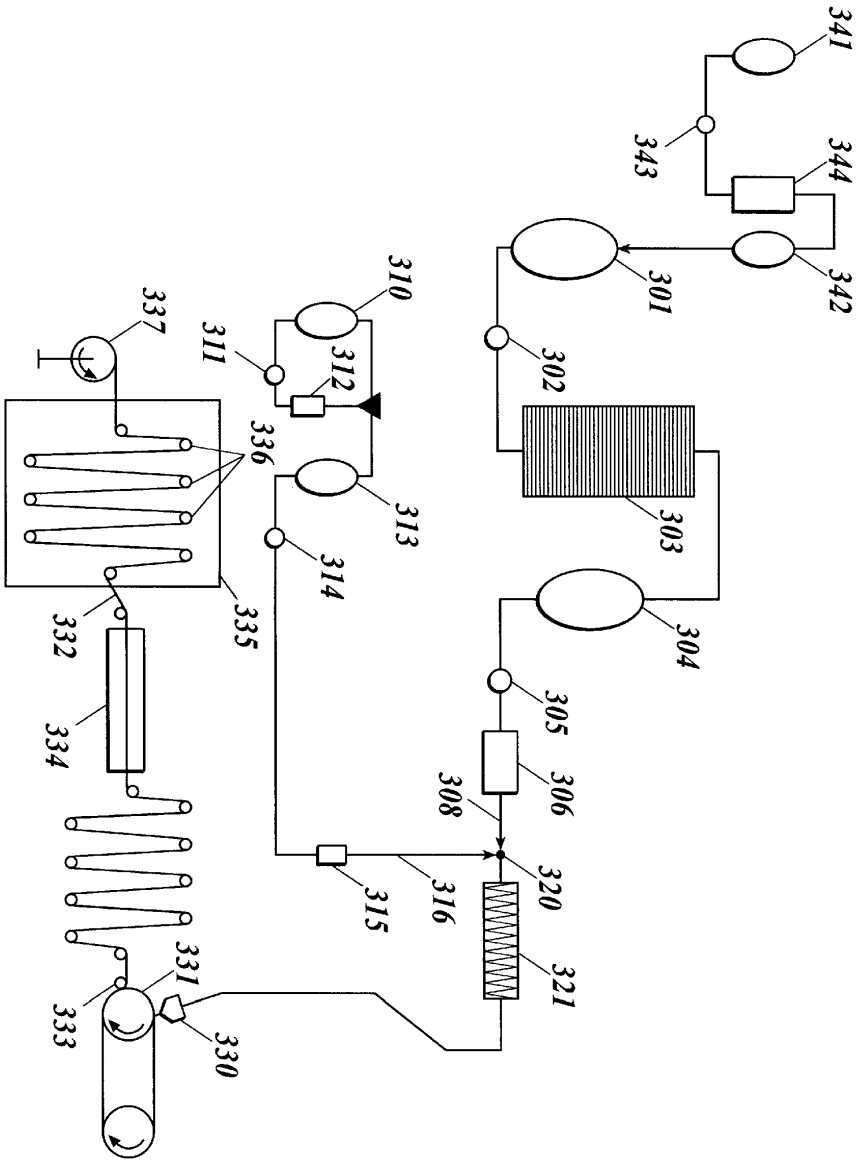
- 210 : 보호 필름(셀룰로오스아세테이트 필름)의 물 적층체의 포장 형태  
 301 : 용해 가마      303, 306, 312, 315 : 여과기  
 304, 313 : 스탁 가마      305, 314 : 송액 펌프  
 308, 316 : 도관      310 : 자외선 흡수제 투입 가마  
 320 : 합류관      321 : 혼합기  
 330 : 가압 다이      331 : 금속 벨트  
 332 : 웹      333 : 박리 위치  
 334 : 텐터 연신 장치      335 : 건조 장치  
 341 : 투입 가마      342 : 스탁 가마  
 343 : 펌프      344 : 여과기

도면

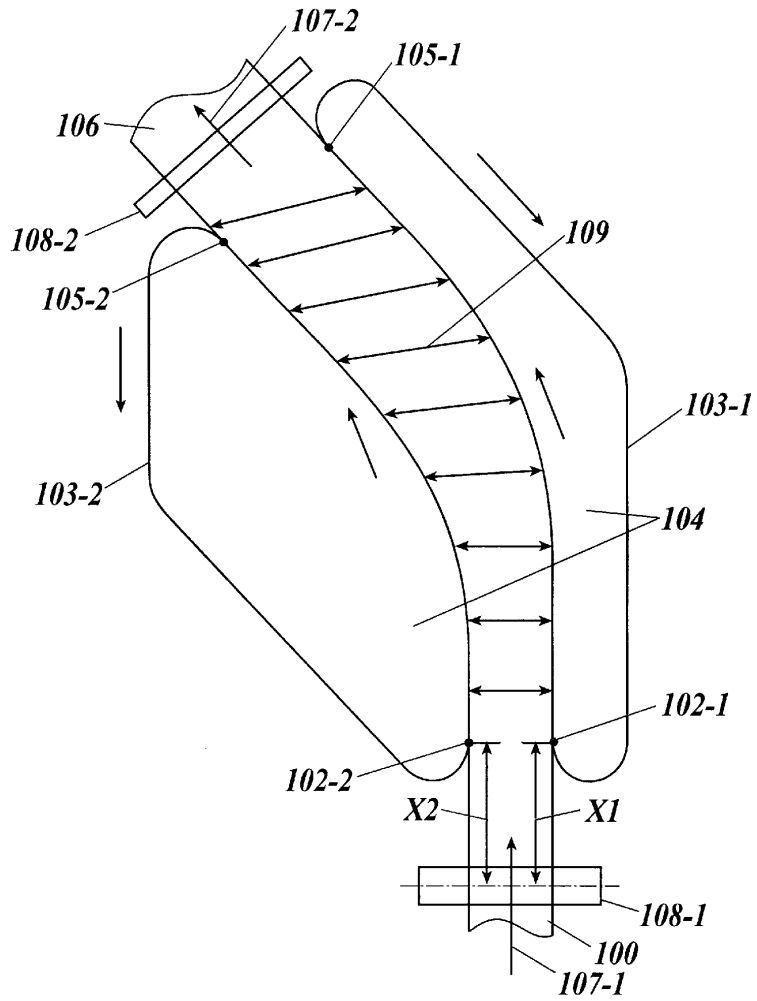
도면1



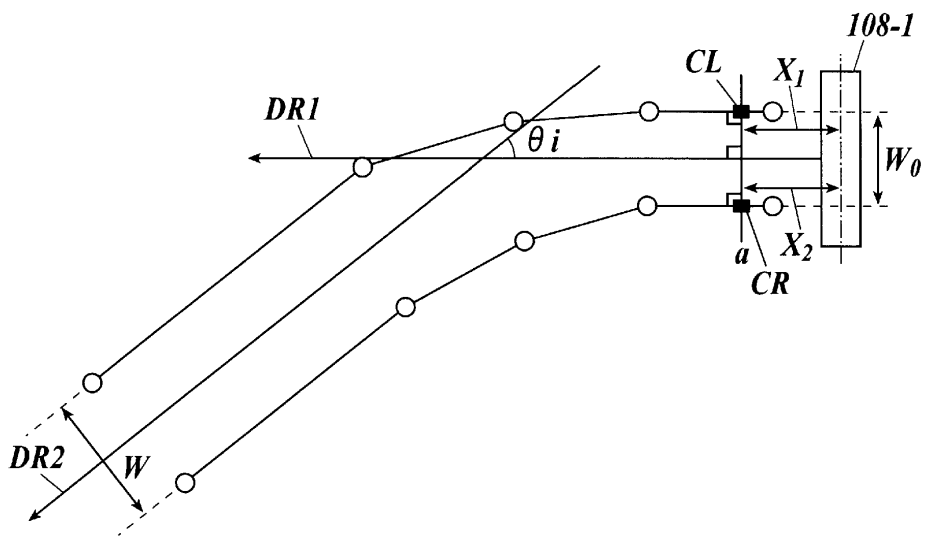
도면2



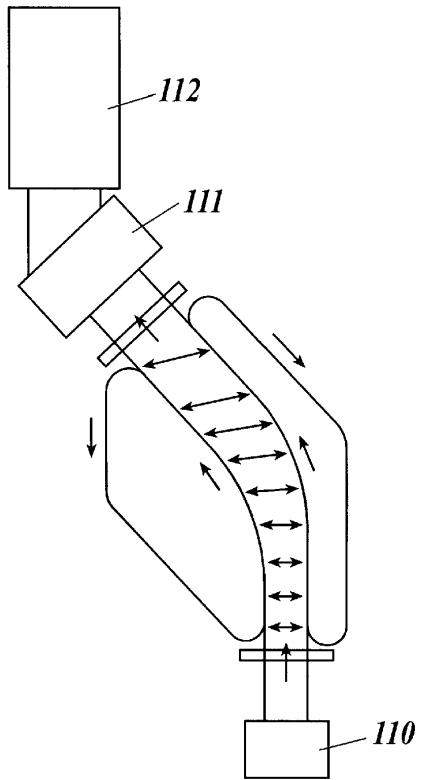
도면3



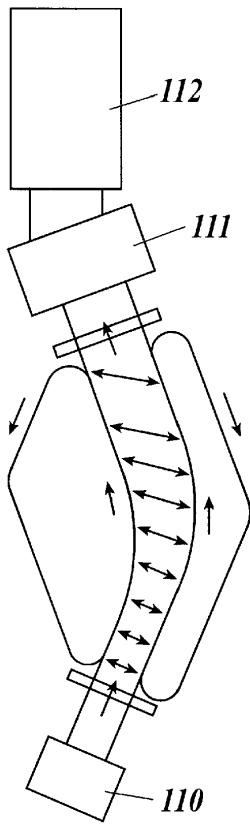
도면4



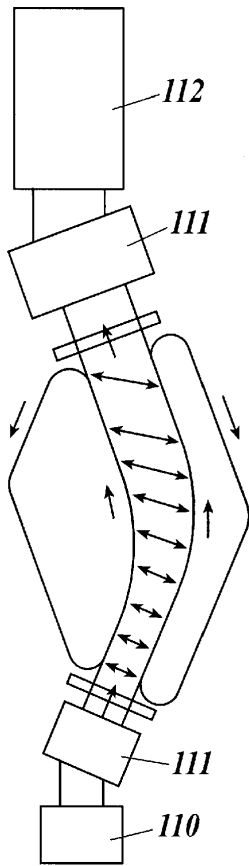
도면5a



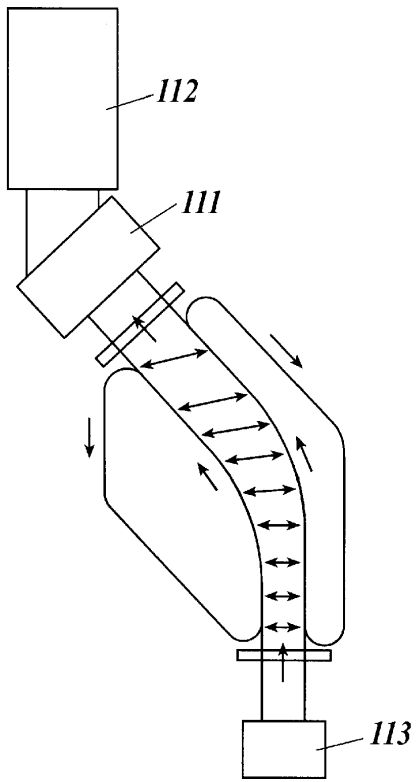
도면5b



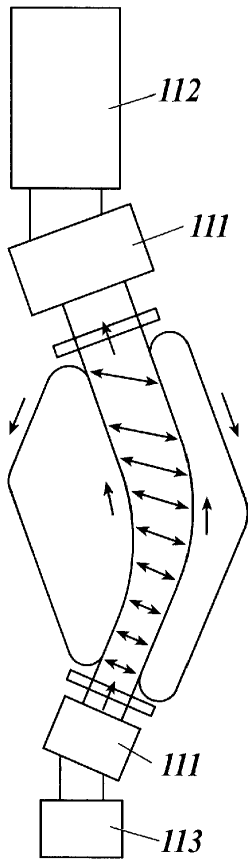
도면5c



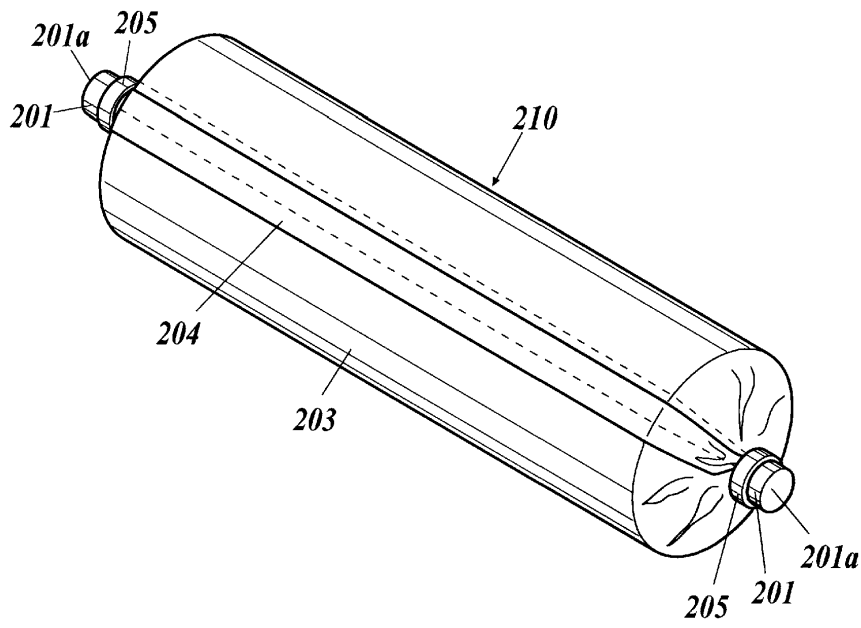
도면6a



도면6b



도면7



专利名称(译)	标题：有机电致发光显示装置及其制造方法		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020150119024A</a>	公开(公告)日	2015-10-23
申请号	KR1020157024446	申请日	2014-01-16
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达有限公司		
[标]发明人	SUZUKI SHINICHIRO		
发明人	SUZUKI, SHINICHIRO		
IPC分类号	H01L51/52 B32B23/20 G02B1/10 G02B5/30 H01L51/56		
CPC分类号	B32B23/20 B32B27/08 B32B27/32 B32B27/365 G02B1/105 G02B5/3083 H01L51/5281 G02B1/14 G02B1/04 G02B1/18 H01L51/0035 H01L51/005 H01L51/0093 H01L51/5253 H01L51/56 H01L2251/558		
代理人(译)	CHANG, SOO KIL LEE JAE SEOK		
优先权	2013048587 2013-03-12 JP		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明的目的是提供：一种有机电致发光显示装置，其具有薄膜形式的偏振片，所述偏振片在形成偏振片的情况下具有优异的抗卷曲性和优异的平面性。低湿度环境或高湿度环境，具有优异的抗显示不均匀性；以及制造有机电致发光显示装置的方法。本发明的有机电致发光显示装置包括在有机电致发光元件单元上的偏振片；偏振片从有机电致发光元件单元侧依次依次包括延迟膜，偏振器，保护膜和硬涂层。保护膜含有具有特定平均乙酰基取代度的乙酸纤维素，并且具有特定范围内的水溶胀率和10-50μm范围内的膜厚度。

