

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2008-0027749 (43) 공개일자 2008년03월28일
(51) Int. Cl. <i>G02F 1/13363</i> (2006.01) <i>G02B 5/30</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2007-0096823 (22) 출원일자 2007년09월21일 심사청구일자 없음 (30) 우선권주장 JP-P-2006-00259420 2006년09월25일 일본(JP)	(71) 출원인 후지필름 가부시키키가이샤 일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2초메 26방 30고 (72) 발명자 이토 요지 일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210반쨌 후지필름가부시키키가이샤 나이 (74) 대리인 특허법인코리아나	

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 광학 보상 필름 및 그 제조 방법, 편광판, 그리고 액정표시 장치

(57) 요약

액정셀을 정확하게 광학적으로 보상하고, 높은 콘트라스트와 흑표시시의 시각 방향에 의존한 색 편차를 개량하는 광학 보상 필름 및 그 제조 방법, 편광판의 제공, 그리고 광 누설을 방지하여 양호한 콘트라스트를 얻는 액정 표시 장치를 제공한다. 그 때문에, 하기 수식 (1) ~ (4) 를 만족하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름 등이다.

- $50 \leq \text{Re} (550) \leq 200$ 수식 (1)
- $0.4 \leq \text{Rth} (550)/\text{Re} (550) \leq 0.6$... 수식 (2)
- $0.1 < \text{Re} (450)/\text{Re} (550) < 0.95$... 수식 (3)
- $1.03 < \text{Re} (650)/\text{Re} (550) < 1.93$... 수식 (4)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 수식 (1) ~ (4) 를 만족하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름으로서,

$$50 \leq \text{Re} (550) \leq 200 \cdots \cdots \text{수식 (1)}$$

$$0.4 \leq \text{Rth} (550)/\text{Re} (550) \leq 0.6 \cdots \text{수식 (2)}$$

$$0.1 < \text{Re} (450)/\text{Re} (550) < 0.95 \cdots \text{수식 (3)}$$

$$1.03 < \text{Re} (650)/\text{Re} (550) < 1.93 \cdots \text{수식 (4)}$$

상기 수식 (1) ~ (4) 중 $\text{Re} (450)$, $\text{Re} (550)$, $\text{Re} (650)$ 은 각각 파장 450nm, 550nm, 650nm 의 광에서 측정된 면내 리타레이션치 (단위 : nm) 이고, $\text{Rth} (550)$ 은 파장 550nm 의 광에서 측정된 두께 방향의 리타레이션치 (단위 : nm) 인, 광학 보상 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

함수율이 1.0% 이하인 폴리머로 이루어지는, 광학 보상 필름.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

양의 고유 복굴절을 갖는 수지와 음의 고유 복굴절을 갖는 수지의 혼합, 또는 그들의 적층체로 이루어지는, 광학 보상 필름.

청구항 4

필름의 길이 방향 및 폭 방향 중 어느 일방의 방향을 연신하는 연신 공정과, 타방의 방향을 수축시키는 수축 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 수축 공정은, 필름을 텐터 클립에 의해 파지, 반송하고, 이 텐터 클립의 반송 방향의 간격을 좁힘으로써 수축시키는 공정이고,

상기 연신 공정은, 상기 반송 방향과 대략 직교하는 방향으로 그 필름을 연신하는 공정인, 광학 보상 필름의 제조 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 연신 공정에 있어서의 연신율을 X% 로 하고, 상기 수축 공정에 있어서의 수축률을 Y% 로 하였을 때, 하기 수식 (Z) 를 만족하는, 광학 보상 필름의 제조 방법.

[수학식 1]

$$90-1000/\sqrt{100+X} \leq Y \leq 110-1000/\sqrt{100+X} \cdots \cdots \text{수식 (Z)}$$

청구항 7

제 6 항에 있어서,

연신 전의 광학 보상 필름이 하기 수식 (5) ~ (6) 을 만족하고,

$$-20 \leq \text{Reb} (550) \leq 20 \dots\dots \text{수식 (5)}$$

$$-20 \leq \text{Rthb} (550) \leq 20 \dots\dots \text{수식 (6)}$$

상기 수식 (5) ~ (6) 중, Reb (550) 은 파장 550nm 의 광에서 측정한 연신 전의 광학 보상 필름의 면내 리타레이션치 (단위 : nm) 이고, Rthb (550) 은 550nm 의 광에서 측정한 연신 전의 광학 보상 필름의 두께 방향 리타레이션치 (단위 : nm) 인, 광학 보상 필름의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

제 4 항에 기재된 광학 보상 필름의 제조 방법으로 제조된, 광학 보상 필름.

청구항 9

제 8 항에 기재된 장척(長尺) 형상의 광학 보상 필름을, 편광자와 롤 투 롤로 접합시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 편광판의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 기재된 편광판의 제조 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 11

필름의 길이 방향 및 폭 방향 중 어느 일방의 방향을 연신하는 연신 공정과, 타방의 방향을 수축시키는 수축 공정을 포함하는 제조 방법에 의해 제조되고, 상기 수식 (1) ~ (4) 를 만족하는 장척 형상의 광학 보상 필름을, 편광자와 롤 투 롤로 접합시키는 공정을 포함함으로써 제조된 편광판과, 액정셀과, 하기 수식 (7-1) 및 수식 (7-2) 를 만족하는 광학 이방성층을 구비한 편광판을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

$$-10 < \text{Re} (550) < 10 \dots\dots \text{수식 (7-1)}$$

$$100 < |\text{Rth} (550)| < 300 \dots \text{수식 (7-2)}$$

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 액정셀은 VA 모드인, 액정 표시 장치.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 광학 보상 필름 및 그 제조 방법, 편광판, 그리고 액정 표시 장치에 관한 것이다.

배경기술

<2> 액정 표시 장치는 액정셀 및 편광판을 갖는다. 상기 편광판은 일반적으로 셀룰로오스아세테이트로 이루어지는 보호 필름 및 편광막을 갖고, 예를 들어 폴리비닐알코올 필름으로 이루어지는 편광막을 요오드로 염색하고 연신하고, 그 양면을 보호 필름으로 적층시켜 얻어진다.

<3> 투과형 액정 표시 장치에서는 편광판을 액정셀의 양측에 부착하고, 추가로 1 장 이상의 광학 보상 필름을 배치하는 경우도 있다.

<4> 반사형 액정 표시 장치에서는 통상 반사판, 액정셀, 1 장 이상의 광학 보상 필름, 편광판의 순서로 배치한다. 액정셀은 액정성 분자, 그것을 봉입하기 위한 2 장의 기판 및 액정성 분자에 전압을 가하기 위한 전극층으로 이루어진다.

<5> 액정셀은 액정성 분자의 배향 상태의 차이로 ON, OFF 표시를 실시하고, 투과 및 반사형 중 어느 것에도 적용할

수 있는, TN (Twisted Nematic), IPS (In-Plane Switching), OCB (Optically Compensatory Bend), VA (Vertically Aligned), ECB (Electrically Controlled Birefringence) 와 같은 표시 모드가 제안되어 있다.

- <6> 이와 같은 LCD 중에서도, 높은 표시 품질이 필요한 용도에 대해서는 양의 유전율 이방성을 갖는 네마틱 액정 분자를 사용하고, 박막 트랜지스터에 의해 구동하는 90 도 비틀림 네마틱형 액정 표시 장치 (이하, TN 모드라고 한다) 가 주로 사용되고 있다.
- <7> 그러나, TN 모드는 정면에서 본 경우에는 우수한 표시 특성을 갖지만, 경사 방향에서 본 경우에 콘트라스트가 저하되고, 계조 표시에서 밝음이 역전하는 계조 반전 등이 일어남으로써 표시 특성이 나빠진다는 시야각 특성을 갖고 있고, 이 개량이 강하게 요망되고 있다.
- <8> 한편 IPS 방식, OCB 방식 및 VA 방식이라는 광시야각의 액정 방식은, 최근의 액정 텔레비전의 수요 증가에 수반하여 그 세어를 확대하고 있다. 각각의 방식 모두, 해마다 표시 품질을 향상시키고 있으나, 비스듬하게 보았을 때에 발생하는 색 편차의 문제는 해결되지 않았다.
- <9> 또한, 종래 고분자 배향 필름의 위상차판, 특히 1/4 파장판으로서, $0.6 < \Delta n \cdot d(450) / \Delta n \cdot d(550) < 0.97$, $1.01 < \Delta n \cdot d(650) / \Delta n \cdot d(550) < 1.35$ 를 만족시키는 것 ($\Delta n \cdot d(\lambda)$ 는 파장 λ nm 에 있어서의 고분자 배향 필름의 위상차) 이 알려져 있었다 (일본 공개특허공보 2000-137116호 참조).
- <10> 그러나 특허 문헌 1 에 기재된 방법으로는, 매우 높은 표시 품질이 요구되는 텔레비전 용도에서는, 충분한 색 편차 개량의 효과가 얻어지지 않았다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <11> 본 발명은 종래에 있어서의 상기 문제를 해결하고 이하의 목적을 달성하는 것을 과제로 한다. 즉, 본 발명은 액정셀이 정확하게 광학적으로 보상되고, 높은 콘트라스트와 흑표시시의 시각 방향에 의존한 색 편차를 개량하는 광학 보상 필름 및 편광판을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <12> 또, 본 발명의 과제는 콘트라스트가 개선되고 흑표시시의 시각 방향에 의존한 색 편차가 개량된, 특히 VA, IPS 및 OCB 모드의 액정 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

- <13> 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명자들은 예의 검토한 결과 이하와 같은 지견을 얻었다. 즉, 소정의 연신 조건에 의해 광학 보상 필름의 R_{th}/R_e 를 0.5 에 가깝게 함으로써, 색 편차가 고도로 보상될 수 있다는 지견이다.
- <14> 본 발명은 본 발명자들에 의한 상기 지견에 기초하는 것으로서, 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로는 이하와 같다. 즉,
- <15> 본 발명의 광학 보상 필름은 하기 수식 (1) ~ (4) 를 만족하는 것을 특징으로 한다.
- <16> $50 \leq R_e(550) \leq 200$ 수식 (1)
- <17> $0.4 \leq R_{th}(550)/R_e(550) \leq 0.6$... 수식 (2)
- <18> $0.1 < R_e(450)/R_e(550) < 0.95$... 수식 (3)
- <19> $1.03 < R_e(650)/R_e(550) < 1.93$... 수식 (4)
- <20> 상기 수식 (1) ~ (4) 중 $R_e(450)$, $R_e(550)$, $R_e(650)$ 은 각각 파장 450nm, 550nm, 650nm 의 광에서 측정한 면내 리타레이션치 (단위 : nm) 이고, $R_{th}(550)$ 은 파장 550nm 의 광에서 측정한 두께 방향의 리타레이션치 (단위 : nm) 이다.
- <21> 본 발명의 광학 보상 필름의 제조 방법은 필름의 길이 방향 및 폭 방향 중 어느 일방의 방향을 연신하는 연신 공정과, 타방의 방향을 수축시키는 수축 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <22> 본 발명의 편광판의 제조 방법은 필름의 길이 방향 및 폭 방향 중 어느 일방의 방향을 연신하는 연신 공정과, 타방의 방향을 수축시키는 수축 공정을 포함하는 광학 보상 필름의 제조 방법으로 제조되고, 상기 수식 (1) ~

(4) 를 만족하는 장척(長尺) 형상의 광학 보상 필름을, 편광자와 롤 투 롤 (roll-to-roll) 로 접합시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

<23> 본 발명의 편광판은 필름의 길이 방향 및 폭 방향 중 어느 일방의 방향을 연신하는 연신 공정과, 타방의 방향을 수축시키는 수축 공정을 포함하는 광학 보상 필름의 제조 방법으로 제조되고, 상기 수식 (1) ~ (4) 를 만족하는 장척 형상의 광학 보상 필름을, 편광자와 롤 투 롤로 접합시키는 공정을 포함하는 편광판의 제조 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 한다.

<24> 본 발명의 액정 표시 장치는 필름의 길이 방향 및 폭 방향 중 어느 일방의 방향을 연신하는 연신 공정과, 타방의 방향을 수축시키는 수축 공정을 포함하는 광학 보상 필름의 제조 방법으로 제조되고, 상기 수식 (1) ~ (4) 를 만족하는 장척 형상의 광학 보상 필름을, 편광자와 롤 투 롤로 접합시키는 공정을 포함하는 편광판의 제조 방법에 의해 제조된 편광판과, 액정셀과, 하기 수식 (7-1) 및 수식 (7-2) 를 만족하는 광학 이방성층을 구비한 편광판을 갖는 것을 특징으로 한다.

<25> $-10 < \text{Re} (550) < 10$ 수식 (7-1)

<26> $100 < |\text{Rth} (550)| < 300$ 수식 (7-2)

효 과

<27> 본 발명에 의하면, 액정셀이 정확하게 광학적으로 보상되고, 높은 콘트라스트와 흑표시시의 시각 방향에 의존한 색 편차를 개량하는 광학 보상 필름 및 편광판을 제공하고, 또한, 콘트라스트가 개선되고 흑표시시의 시각 방향에 의존한 색 편차가 개량된, 특히 VA, IPS 및 OCB 모드의 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<28> 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서 「~」를 사용하여 나타내어지는 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 범위를 의미한다.

<29> 또한, 본 명세서에 있어서 「45°」, 「평행」혹은 「직교」란, 엄밀한 각도 $\pm 5^\circ$ 미만의 범위 내인 것을 의미한다. 엄밀한 각도와 오차는 4° 미만인 것이 바람직하고, 3° 미만인 것이 보다 바람직하다. 또, 각도에 관하여 「+」는 시계 방향을 의미하고, 「-」는 반시계 방향을 의미하는 것으로 한다. 또, 「지상축」은 굴절률이 최대가 되는 방향을 의미한다. 또한, 「가시광 영역」이란 380 ~ 780nm 의 것을 말한다. 또한, 굴절률의 측정 파장은 특별한 기술이 없는 한, 가시광역의 $\lambda = 550\text{nm}$ 에서의 값이다.

<30> 또, 본 명세서에 있어서 「편광판」이란 특별히 언급하지 않는 한, 장척의 편광판 및 액정 장치에 장착되는 크기로 재단된 (본 명세서에 있어서, 「재단」에는 「편칭」 및 「절출」등도 포함하는 것으로 한다) 편광판의 양자를 포함하는 의미로 사용된다. 또, 본 명세서에서는 「편광막」 및 「편광판」을 구별하여 사용하는데, 「편광판」은 「편광막」의 적어도 편면에 이 편광막을 보호하는 투명 보호막을 갖는 적층체를 의미하는 것으로 한다.

<31> 본 명세서에 있어서 $\text{Re} (\lambda)$, $\text{Rth} (\lambda)$ 는 각각, 파장 λ 에 있어서의 면내의 리타레이션 및 두께 방향의 리타레이션을 나타낸다. $\text{Re} (\lambda)$ 는 KOBRA 21ADH 또는 WR (오우지 측측 기기 (주) 제조) 에 있어서, 파장 λnm 의 광을 필름 법선 방향으로 입사시켜 측정된다.

<32> 측정되는 필름이 1 축 또는 2 축의 굴절률 타원체로 표시되는 것인 경우에는 이하의 방법에 의해 $\text{Rth} (\lambda)$ 가 산출된다.

<33> $\text{Rth} (\lambda)$ 는 상기 $\text{Re} (\lambda)$ 를, 면내의 지상축 (KOBRA 21ADH 또는 WR 에 의해 판단된다) 을 경사축 (회전축) 으로 하여 (지상축이 없는 경우에는 필름 면내의 임의의 방향을 회전축으로 한다) 필름 법선 방향에 대하여 법선 방향으로부터 편측 50 도까지 10 도 단계로 각각 그 경사진 방향으로부터 파장 λnm 의 광을 입사시켜 총 6 점 측정하고, 그 측정된 리타레이션치와, 평균 굴절률의 가정치 및 입력된 막 두께치를 기초로 KOBRA 21ADH 또는 WR 이 산출된다.

<34> 상기에 있어서, 법선 방향으로부터 면내의 지상축을 회전축으로 하여, 어떤 경사 각도에 리타레이션의 값이 제로가 되는 방향을 갖는 필름의 경우에는, 그 경사 각도보다 큰 경사 각도에서의 리타레이션치는 그 부호를 음으로 변경한 후, KOBRA 21ADH 또는 WR 이 산출된다.

<35> 또한, 지상축을 경사축 (회전축) 으로 하여 (지상축이 없는 경우에는, 필름 면내의 임의의 방향을 회전축으로

한다), 임의의 경사진 2 방향으로부터 리타레이션치를 측정하고, 그 값과 평균 굴절률의 가정치 및 입력된 막 두께치를 기초로, 이하의 수식 (I) 및 식 (II)로부터 Rth 를 산출할 수도 있다.

$$Re(\theta) = \left[nx - \frac{ny \times nz}{\sqrt{\{ny \sin(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{nx}))\}^2 + \{nz \cos(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{nx}))\}^2}} \right] \times \frac{d}{\cos\{\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{nx})\}}$$

· · · · 수식 (I)

<36>

단, 상기의 Re (θ) 는 법선 방향으로부터 각도 θ 경사진 방향에 있어서의 리타레이션치를 나타낸다.

<37>

<38>

또, 수식 (I) 에 있어서의 nx 는 면내에 있어서의 지상축 방향의 굴절률을 나타내고, ny 는 면내에 있어서 nx 에 직교하는 방향의 굴절률을 나타내며, nz 는 nx 및 ny 에 직교하는 방향의 굴절률을 나타낸다.

<39>

Rth = ((nx + ny)/2 - nz) × d 수식 (II)

<40>

측정되는 필름이 1 축이나 2 축의 굴절률 타원체로 표현할 수 없는 것, 이른바 광학축 (optic axis) 이 없는 필름의 경우에는, 이하의 방법에 의해 Rth (λ) 가 산출된다.

<41>

Rth (λ) 는 상기 Re (λ) 를, 면내의 지상축 (KOBRA 21ADH 또는 WR 에 의해 판단된다) 을 경사축 (회전축) 으로 하여 필름 법선 방향에 대하여 -50 도에서 +50 도까지 10 도 단계로 각각 그 경사진 방향으로부터 파장 λ nm 의 광을 입사시켜 11 점 측정하고, 그 측정된 리타레이션치와, 평균 굴절률의 가정치 및 입력된 막 두께치를 기초로 KOBRA 21ADH 또는 WR 이 산출된다.

<42>

상기의 측정에 있어서, 평균 굴절률의 가정치는 폴리머 핸드북 (JOHN WILEY & SONS, INC), 각종 광학 보상 필름의 카탈로그의 값을 사용할 수 있다.

<43>

또, 평균 굴절률의 값이 이미 알려져 있지 않은 것에 대해서는, 아베 굴절계로 측정할 수 있다. 주된 광학 보상 필름의 평균 굴절률의 값을 이하에 예시한다 : 셀룰로오스아실레이트 (1.48), 시클로올레핀폴리머 (1.52), 폴리카보네이트 (1.59), 폴리메틸메타크릴레이트 (1.49), 폴리스티렌 (1.59) 이다. 이들 평균 굴절률의 가정치와 막 두께를 입력함으로써, KOBRA 21ADH 또는 WR 은 nx, ny, nz 를 산출한다. 이 산출된 nx, ny, nz 로부터 Nz = (nx - nz)/(nx - ny) 가 또한 산출된다.

<44>

(광학 보상 필름)

<45>

본 발명의 광학 보상 필름은 입사광이 법선 방향과, 그에 대하여 경사진 경사 방향, 예를 들어 극각 60 도 방향에서, 리타레이션의 파장 분산이 상이한 광학 특성을 셀룰로오스아실레이트 필름에 갖게 하고, 그것을 광학 보상에 적극적으로 사용하는 것을 특징으로 하고 있다.

<46>

<광학 보상 필름의 광학 특성>

<47>

본 발명의 광학 보상 필름은 액정 표시 장치의 시각에 의한 색 편차를 개선하기 위하여, 하기 수식 (1) ~ (4) 를 만족하는 광학 특성을 갖는다.

<48>

50 ≤ Re (550) ≤ 200 수식 (1)

<49>

0.4 ≤ Rth (550)/Re (550) ≤ 0.6 ... 수식 (2)

<50>

0.1 < Re (450)/Re (550) < 0.95 ... 수식 (3)

<51>

1.03 < Re (650)/Re (550) < 1.93 ... 수식 (4)

<52>

또한, 상기 수식 (1) ~ (4) 중 Re (450), Re (550) 및 Re (650) 은 각각 파장 450nm, 550nm, 650nm 의 광에서 측정한 면내 리타레이션치 (단위 : nm) 이고, Rth (450), Rth (550) 및 Rth (650) 은 각각 파장 450nm, 550nm, 650nm 의 광에서 측정한 두께 방향의 리타레이션치 (단위 : nm) 이다.

<53>

또, 상기 수식 (1) 의 Re (550) 은 80 ≤ Re (550) ≤ 180 을 만족하는 것이 보다 바람직하고, 100 ≤ Re (550) ≤ 150 을 만족하는 것이 더욱 바람직하다.

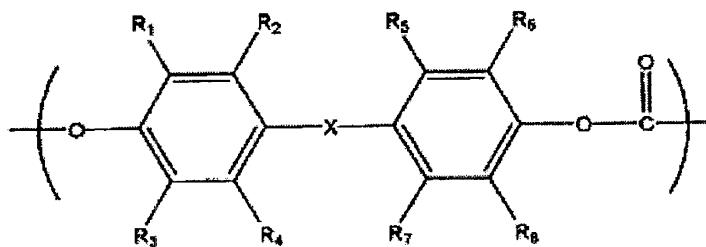
<54>

또, 상기 수식 (2) 의 Rth (550)/Re (550) 은 0.43 ≤ Rth (550)/Re (550) ≤ 0.57 을 만족하는 것이 보다 바

람직하고, $0.45 \leq R_{th}(550)/Re(550) \leq 0.55$ 를 만족하는 것이 더욱 바람직하다.

- <55> 또, 상기 수식 (3) 의 $Re(450)/Re(550)$ 은 $0.3 < Re(450)/Re(550) < 0.9$ 를 만족하는 것이 보다 바람직하고, $0.5 < Re(450)/Re(550) < 0.85$ 를 만족하는 것이 더욱 바람직하다.
- <56> 또, 상기 수식 (4) 의 $Re(650)/Re(550)$ 은 $1.08 < Re(650)/Re(550) < 1.80$ 을 만족하는 것이 보다 바람직하고, $1.11 < Re(650)/Re(550) < 1.70$ 을 만족하는 것이 더욱 바람직하다.
- <57> 또, 액정 표시 장치에 적용하는 경우, 상기 광학 보상 필름을 편광자의 투과축에 대하여 지상축이 평행이 되도록 배치하는 것이 바람직하다.
- <58> 나아가서는, 하기 수식 (7-1) 및 수식 (7-2) 를 만족하는 광학 이방성층을 병용하는 것이 바람직하다.
- <59> $-10 < Re(550) < 10$ 수식 (7-1)
- <60> $100 < |R_{th}(550)| < 300$ 수식 (7-2)
- <61> 여기서, 상기 액정셀이 VA 모드인 경우 (VA 모드 액정 표시 장치인 경우) 에는, 하기 수식 (7-3) 및 수식 (7-4) 를 만족하는 것이 보다 바람직하고, 하기 수식 (7-5) 및 수식 (7-6) 을 만족하는 것이 더욱 바람직하다.
- <62> $-8 < Re(550) < 8$ 수식 (7-3)
- <63> $140 < |R_{th}(550)| < 240$ 수식 (7-4)
- <64> $-5 < Re(550) < 5$ 수식 (7-5)
- <65> $160 < |R_{th}(550)| < 200$ 수식 (7-6)
- <66> <함수율이 1.0% 이하인 폴리머>
- <67> 본 발명의 광학 보상 필름에는 함수율이 1.0% 이하인 폴리머를 사용하는 것이 바람직하다. 액정 표시 장치는 다종 다양한 환경에 사용되기 때문에, 온도도 (특히 습도) 에 의한 영향을 경감시키기 위함이다.
- <68> 본 발명의 광학 보상 필름에 바람직하게 사용되는 폴리머로는, 예를 들어 폴리카보네이트 공중합체나, 고리형 올레핀 구조를 갖는 중합체 수지를 들 수 있다.
- <69> 폴리카보네이트 공중합체의 예로는, 하기 일반식 (1) 로 표시되는 반복 단위 및 하기 일반식 (2) 로 표시되는 반복 단위로 이루어지고, 상기 일반식 (1) 로 표시되는 반복 단위가 전체의 80 ~ 30 mol% 를 차지하는 폴리카보네이트 공중합체를 들 수 있다.

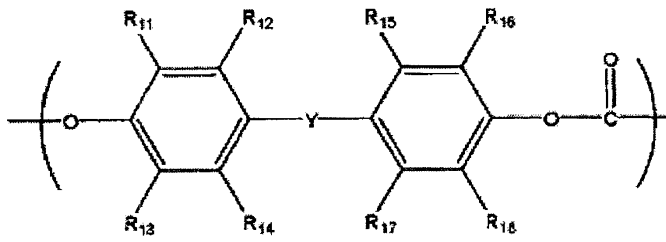
화학식 1



일반식 (1)

- <70>
- <71> 상기 일반식 (1) 에 있어서, $R_1 \sim R_8$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자 및 탄소수 1 ~ 6 의 탄화 수소기에서 선택된다. 이러한 탄소수 1 ~ 6 의 탄화 수소기로는 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 시클로헥실기 등의 알킬기, 페닐기 등의 아릴기를 들 수 있다. 이 중에서 수소 원자, 메틸기가 바람직하다.
- <72> 상기 일반식 (1) 에 있어서, X 는 하기 일반식 (3) 이고, R_9 및 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기이다. 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기로는 상기한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

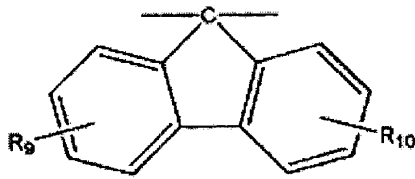
화학식 2



일반식 (2)

<73>

화학식 3



일반식 (3)

<74>

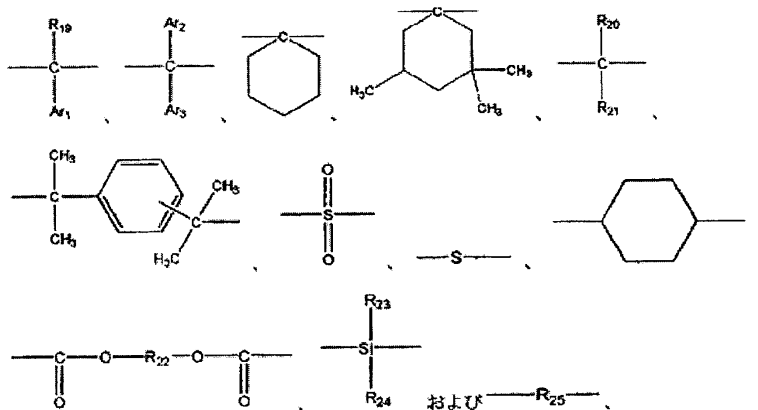
<75>

상기 일반식 (2) 에 있어서, $R_{11} \sim R_{18}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자 및 탄소수 1 ~ 22 의 탄화 수소기에서 선택된다. 이러한 탄소수 1 ~ 22 의 탄화 수소기로는 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 시클로헥실기 등의 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 페닐기, 비페닐기, 터페닐기 등의 아릴기를 들 수 있다. 이 중에서 수소 원자, 메틸기가 바람직하다.

<76>

상기 일반식 (2) 에 있어서, Y 는 하기 식군으로서, $R_{19} \sim R_{21}$, R_{23} 및 R_{24} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자 및 탄소수 1 ~ 22 의 탄화 수소기에서 선택되는 1 종 이상의 기이다. 이러한 탄화 수소기에 대해서는 상기한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 또, R_{22} 및 R_{25} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 20 의 탄화 수소기에서 선택되고, 이러한 탄화 수소기로는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 시클로헥실렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기, 터페닐렌기를 들 수 있다. $Ar_1 \sim Ar_3$ 으로는 페닐기, 나프틸기 등의 탄소수 6 ~ 10 의 아릴기를 들 수 있다.

화학식 4



<77>

<78>

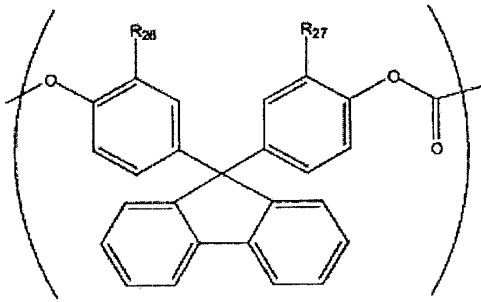
[폴리카보네이트 공중합체]

<79>

상기 폴리카보네이트 공중합체로는 하기 일반식 (4) 로 표시되는 반복 단위 30 ~ 60 mol% 와, 하기 일반식 (5) 로 표시되는 반복 단위 70 ~ 40 mol% 로 이루어지는 폴리카보네이트 공중합체가 바람직하고, 하기 일반식 (4) 로 표시되는 반복 단위 45 ~ 55 mol% 와, 하기 일반식 (5) 로 표시되는 반복 단위 45 ~ 55 mol% 로 이

루어지는 폴리카보네이트 공중합체인 것이 보다 바람직하다.

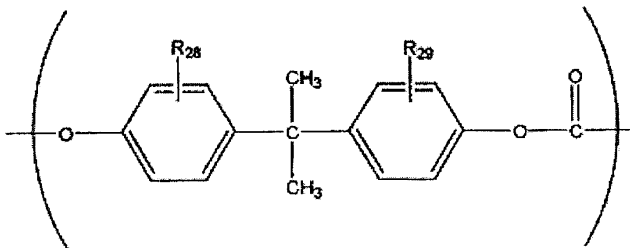
화학식 5



일반식 (4)

<80>

화학식 6



일반식 (5)

<81>

<82>

상기 일반식 (4) 에 있어서, $R_{26} \sim R_{27}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이며, 취급성 면에서 메틸기가 바람직하다.

<83>

상기 일반식 (5) 에 있어서, $R_{28} \sim R_{29}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이며, 경제성, 필름 특성 등에서 수소 원자가 바람직하다.

<84>

본 발명에 있어서의 광학 보상 필름은 상기한 플루오렌 골격을 갖는 폴리카보네이트 공중합체를 사용한 것이 바람직하다. 이 플루오렌 골격을 갖는 폴리카보네이트 공중합체로는, 예를 들어 상기 일반식 (1) 로 표시되는 반복 단위와, 상기 일반식 (2) 로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 상이한 조성비의 폴리카보네이트 공중합체의 블렌드체가 양호하고, 상기 일반식 (1) 의 함유율은 폴리카보네이트 공중합체 전체의 30 ~ 80 mol% 가 바람직하며, 35 ~ 75 mol% 가 보다 바람직하고, 40 ~ 70 mol% 가 더욱 바람직하다.

<85>

상기 공중합체는 상기 일반식 (1) 및 일반식 (2) 로 표시되는 반복 단위를 각각 2 종류 이상 조합한 것이어도 된다.

<86>

여기서, 상기 몰비는 광학 보상 필름을 구성하는 폴리카보네이트 벌크 전체에서, 예를 들어 핵자기 공명 (NMR) 장치에 의해 구할 수 있다.

<87>

상기한 폴리카보네이트 공중합체는 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 폴리카보네이트는 디히드록시 화합물과 포스겐의 중축합에 의한 방법, 용융 중축합법 등이 바람직하게 사용된다.

<88>

상기 폴리카보네이트 공중합체의 극한 점도는 0.3 ~ 2.0dL/g 인 것이 바람직하다. 0.3 미만에서는 물러져 기계적 강도를 유지할 수 없다는 문제가 있고, 2.0 을 초과하면 용액 점도가 지나치게 높아지기 때문에, 용액 제막에 있어서 다이 라인의 발생 등의 문제나, 중합 종료시의 정제가 곤란해지는 문제가 있다.

<89>

또, 본 발명의 광학 보상 필름은 상기 폴리카보네이트 공중합체와, 그 외의 고분자 화합물의 조성물 (블렌드체) 이어도 된다. 이 경우, 이 고분자 화합물로는, 광학적으로 투명한 필름이 있기 때문에, 상기 폴리카보네이트 공중합체와 상용 (相溶) 될 수 있는 것, 또는 각각의 고분자의 굴절률이 대략 동등한 것이 바람직하다.

<90>

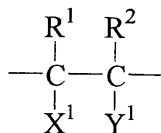
그 외의 고분자의 구체예로는 폴리(스티렌-코-말레인산 무수물) 등을 들 수 있고, 폴리카보네이트 공중합체와 고분자 화합물의 조성비는 폴리카보네이트 공중합체 30 ~ 80 질량%, 고분자 화합물체 20 ~ 70 질량% 가 바

람직하고, 폴리카보네이트 공중합체 40 ~ 80 질량%, 고분자 화합물체 20 ~ 60 질량% 가 보다 바람직하다.

- <91> 블렌드체의 경우에도, 상기 폴리카보네이트 공중합체의 반복 단위는 각각 2 종류 이상 조합하여도 된다.
- <92> 또, 블렌드체의 경우 상용성 블렌드가 바람직한데, 완전하게 상용되지 않아도 성분간의 굴절률을 맞추면 성분간의 광산란을 억제하여 투명성을 향상시킬 수 있다. 또한, 블렌드체는 3 종류 이상의 재료를 조합하여도 되고, 복수 종류의 폴리카보네이트 공중합체와, 그 외의 고분자 화합물을 조합할 수 있다.
- <93> 폴리카보네이트 공중합체의 질량 평균 분자량은 1,000 ~ 1,000,000 이 바람직하고, 5,000 ~ 500,000 이 보다 바람직하다. 또, 그 외의 고분자 화합물의 질량 평균 분자량은 500 ~ 100,000 이 바람직하고, 1,000 ~ 50,000 이 보다 바람직하다.
- <94> [고리형 올레핀 구조를 갖는 중합체]
- <95> 고리형 올레핀 구조를 갖는 중합체 수지 (이하, 「고리형 폴리올레핀계 수지」 혹은 「고리형 폴리올레핀」이라고도 한다) 의 예에는 (1) 노르보르넨계 중합체, (2) 단환의 고리형 올레핀의 중합체, (3) 고리형 공액 디엔의 중합체, (4) 비닐 지환식 탄화 수소 중합체 및 상기 (1) ~ (4) 의 수소화물 등이 있다.
- <96> 본 발명에 바람직한 중합체는 하기 일반식 (II) 로 표시되는 반복 단위를 적어도 1 종 이상 함유하는 부가 (공) 중합체 고리형 폴리올레핀 및 필요에 따라 일반식 (I) 로 표시되는 반복 단위의 적어도 1 종 이상을 추가로 함유하여 이루어지는 부가 (공) 중합체 고리형 폴리올레핀이다.
- <97> 또, 일반식 (III) 으로 표시되는 고리형 반복 단위를 1 종 이상 함유하는 부가 (공) 중합체 (개환 (공) 중합체도 포함한다) 도 바람직하게 사용할 수 있다.
- <98> 또, 일반식 (III) 으로 표시되는 반복 단위의 1 종 이상에, 필요에 따라 일반식 (I) 로 표시되는 반복 단위의 적어도 1 종 이상을 추가로 함유하여 이루어는 부가 (공) 중합체 고리형 폴리올레핀도 바람직하게 사용할 수 있다.

화학식 7

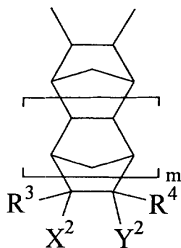
일반식 (I)



<99>

화학식 8

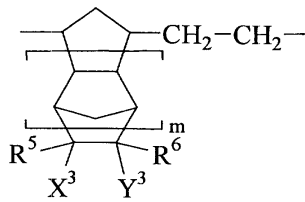
일반식 (II)



<100>

화학식 9

일반식 (III)



<101>

<102>

상기 일반식 (II) ~ (III) 중 m 은 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다. $R^1 \sim R^6$ 은 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 10 의 탄화 수소기, $X^1 \sim X^3$ 및 $Y^1 \sim Y^3$ 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 탄화 수소기, 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 10 의 탄화 수소기, $-(CH_2)_nCOOR^{11}$, $-(CH_2)_nOCOR^{12}$, $-(CH_2)_nNCO$, $-(CH_2)_nNO_2$, $-(CH_2)_nCN$, $-(CH_2)_nCONR^{13}R^{14}$, $-(CH_2)_nNR^{13}R^{14}$, $-(CH_2)_nOZ$, $-(CH_2)_nW$, 또는 X^1 과 Y^1 , X^2 와 Y^2 , 혹은 X^3 과 Y^3 으로 구성된 $(-CO)_2O$, $(-CO)_2NR^{15}$ 를 나타낸다.

<103>

또한 R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 는 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20 의 탄화 수소기, Z 는 탄화 수소기, 또는 할로젠으로 치환된 탄화 수소기, W 는 $SiR^{16}_pD_{3-p}$ (R^{16} 은 탄소수 1 ~ 10 의 탄화 수소기, D 는 할로젠 원자, $-OCOR^{16}$, 또는 $-OR^{16}$, p 는 0 ~ 3 의 정수를 나타낸다), n 은 0 ~ 10 의 정수를 나타낸다.

<104>

$X^1 \sim X^3$, $Y^1 \sim Y^3$ 의 치환기에 분극성이 큰 관능기를 도입함으로써, 광학 보상 필름의 두께 방향 리타레이션 (Rth) 을 크게 하고, 면내 리타레이션 (Re) 의 발현성을 크게 할 수 있다. Re 발현성이 큰 광학 보상 필름은 제막 과정에서 연신함으로써 Re 치를 크게 할 수 있다.

<105>

노르보르넨계 부가 (공) 중합체는 일본 공개특허공보 평10-7732호, 일본 특허공표공보 2002-504184호, US2004229157A1호, 혹은 W02004/070463A1호 등에 개시되어 있다. 노르보르넨계 다환상 불포화 화합물끼리를 부가 중합함으로써 얻어진다.

<106>

또, 필요에 따라 노르보르넨계 다환상 불포화 화합물과, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 부타디엔, 이소프렌과 같은 공액 디엔 ; 에틸리텐노르보르넨과 같은 비공액 디엔 ; 아크릴로니트릴, 아크릴산, 메타아크릴산, 무수 말레산, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 말레이미드, 아세트산 비닐, 염화 비닐 등의 선상 디엔 화합물을 부가 중합할 수도 있다.

<107>

이 노르보르넨계 부가 (공) 중합체는 미츠이 화학 (주) 에서 아페르라는 상품명으로 발매되고 있고, 유리 전이 온도 (Tg) 가 상이한, 예를 들어 APL8008T (Tg 70℃), APL6013T (Tg 125℃), 혹은 APL6015T (Tg 145℃) 등의 그레이드가 있다. 또, 폴리플라스틱 (주) 에서 TOPAS8007, 동 6013, 동 6015 등의 펠릿이 발매되고 있다. 또한, Ferrania 사에서 Appear3000 이 발매되고 있다.

<108>

노르보르넨계 중합체 수소화물은 일본 공개특허공보 평1-240517호, 일본 공개특허공보 평7-196736호, 일본 공개특허공보 소60-26024호, 일본 공개특허공보 소62-19801호, 일본 공개특허공보 2003-159767호, 혹은 일본 공개특허공보 2004-309979호 등에 개시되어 있는 바와 같이, 다환형 불포화 화합물을 부가 중합 혹은 메타세시스 개환 중합한 후 수소 첨가함으로써 만들어진다.

<109>

본 발명에 사용하는 노르보르넨계 중합체에 있어서, $R^5 \sim R^6$ 은 수소 원자, 또는 $-CH_3$ 이 바람직하고, X^3 및 Y^3 은 수소 원자, Cl, $-COOCH_3$ 이 바람직하며, 그 이외의 기는 적절하게 선택된다.

<110>

이 노르보르넨계 수지는 JSR (주) 에서 아톤 (Arton) G, 혹은 아톤 F 라는 상품명으로 발매되고 있고, 또 닛폰 제온 (주) 에서 제오노아 (Zeonor) ZF14, ZF16, 제오넥스 (Zeonex) 250, 혹은 제오넥스 280 이라는 상품명으로 시판되고 있어 이들을 사용할 수 있다.

- <111> [양의 고유 복굴절을 갖는 수지 및 음의 고유 복굴절을 갖는 수지]
- <112> 한편, 광학 특성의 관점 (전술한 수식 (3) ~ (4) 를 만족한다) 에서는, 양의 고유 복굴절성을 갖는 폴리머와 음의 고유 복굴절성을 갖는 폴리머를 혼합, 혹은 적층시키는 것이 바람직하다. 그러한 예로는, 일본 공개특허공보 평2004-309979호, 일본 공개특허공보 평2005-126576호, 일본 공개특허공보 평2003-292639호, 일본 공개특허공보 평2006-058540호, 일본 공개특허공보 평2004-325971호를 들 수 있는데, 이에 한정되는 것은 아니다.
- <113> <광학 보상 필름의 제조 방법>
- <114> 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 필름을 연신하는 연신 공정과 수축시키는 수축 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법에 의해, 상기 바람직한 광학 물성을 갖는 셀룰로오스아실레이트 필름이 얻어지는 것을 알아내었다.
- <115> 여기서, 수축 공정의 개시시란 실질적으로 필름의 치수가 감소하기 시작하는 때를 나타내고, 당해 필름 치수의 감소는 예를 들어 필름에 대한 물리적인 외력의 인가에 의한 경우, 혹은 열수축과 같이 필름에 대한 물리적인 외력의 인가에 의하지 않는 경우도 포함하는 것이다. 수축 공정의 종료시란 실질적으로 필름의 치수의 감소가 종료하는 때를 나타낸다.
- <116> 마찬가지로, 연신 공정의 개시시란 실질적으로 필름의 치수가 증대하기 시작하는 것을 나타내고, 당해 필름의 치수의 증대는 예를 들어, 필름에 힘을 인가하여 물리적으로 연신 처리함에 의한 것이다. 연신 공정의 종료시란 필름에 대하여 힘의 인가를 정지시켜 물리적으로 연신 처리를 종료하는 때를 나타낸다.
- <117> 본 발명에 있어서는, 특히 필름의 반송 방향으로 연신하는 연신 공정과, 필름의 폭 방향으로 필름을 과지하면서 수축시키는 수축 공정을 포함하는 제조 방법, 혹은 필름의 폭 방향으로 연신하는 연신 공정과, 필름의 반송 방향으로 수축시키는 수축 공정을 포함하는 제조 방법이 바람직하게 사용된다.
- <118> 먼저, 필름의 반송 방향으로 연신하는 연신 공정과, 필름의 폭 방향으로 필름을 과지하면서 수축시키는 수축 공정을 포함하는 제조 방법에 대하여 설명한다.
- <119> 이 경우 필름의 반송 방향으로 필름을 연신하게 되는데, 필름의 반송 방향으로 연신하는 방법으로는, 복수의 롤에 주속차 (周速差) 를 부여하고, 그 사이에서 롤 주속차를 이용하여 세로 방향으로 연신하는 방법이 바람직하게 사용된다. 또 용액 유연법에 의한 제막에 있어서는, 스테인리스의 밴드 또는 드럼 상에 유연시켜 반건조 상태가 된 필름을 박리할 때, 필름의 반송 롤러의 속도를 조절하여 필름의 박리 제거 속도보다 필름의 권취 속도가 빠르게 하는 방법도 바람직하게 사용된다.
- <120> 필름의 폭 방향에는, 필름의 양단을 클립이나 핀으로 고정시키는 텐터로 불리는 장치로 과지하면서 반송하고, 텐터의 폭을 서서히 좁힘으로써 필름을 연신 방향과 대략 직교하여 수축시킬 수 있다.
- <121> 연신 공정과 수축 공정은, 축차적으로 연신·수축 혹은 수축·연신 중 어느 하나의 순서로 축차적으로 실시할 수 있다.
- <122> 또 체인식, 스크류식, 팬타그래프식, 리니어 모터식 등의, 필름의 반송 방향과 폭 방향의 2 축 방향으로 동작하는 텐터에 의해 과지하고, 반송 방향으로 클립의 간격을 서서히 넓힘으로써 필름을 연신하면서, 텐터의 폭을 서서히 좁힘으로써 직교 방향으로 수축할 수도 있다.
- <123> 한편, 필름의 폭 방향으로 연신하는 연신 공정과, 필름의 반송 방향으로 수축시키는 수축 공정을 포함하는 제조 방법에 있어서는 체인식, 스크류식, 팬타그래프식, 리니어 모터식 등의, 필름의 반송 방향과 폭 방향의 2 축 방향으로 동작하는 텐터에 의해 과지하고, 필름의 폭 방향으로 연신하면서 반송 방향으로 클립의 간격을 서서히 좁힘으로써 필름을 수축시킬 수 있다.
- <124> 상기에서 설명한, 필름의 반송 방향과 폭 방향의 2 축 방향으로 동작하는 텐터를 사용한 방법은, 연신 공정과 수축 공정 중 적어도 일부가 동시에 실시되고 있다고 할 수 있다. 본 발명자들의 연구의 결과, 이러한 동시 처리는 연신·수축의 타이밍, 배율, 속도를 조정함으로써, 보잉이라 불리는 필름 면내에서의 연신·수축의 불균일을 경감시키기 쉽다는 이점을 갖는 것을 알 수 있었다.
- <125> 또한, 상기와 같은 필름의 길이 방향 또는 폭 방향 중 어느 일방을 연신하고, 동시에 다른 일방을 수축시키고, 동시에 필름의 막 두께를 증가시키는 연신 공정을 구체적으로 실시하는 연신 장치로서, 이치카네 공업사 제조 FITZ 기 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 이 장치에 관해서는 일본 공개특허공보 2001-38802호에 기재되

어 있다.

<126> 여기서, 연신 공정에 있어서의 연신율 및 수축 공정에 있어서의 수축률에 대하여, 본 발명자들은 예의 연구의 결과, Re 를 원하는 범위 (예를 들어, 50 ~ 200nm) 로 한정하면서 상기 수식 (2) 의 관계를 만족하려면, 연신 공정에 있어서의 연신율 X% 와, 수축 공정에 있어서의 수축률 Y% 의 관계가 하기 수식 (Z) 를 만족하는 것이 유효하다는 것을 알아내었다.

<127> [수학식 3]

$$90-1000/\sqrt{100+X} \leq Y \leq 110-1000/\sqrt{100+X} \quad \cdots \cdots \text{수식 (Z)}$$

<128>

<129> 연신율과 수축률의 관계가 수식 (Z) 의 하한을 하회하는 경우는, 원하는 Re 및 수식 (2) 의 관계를 만족하기 위하여 특수한 첨가제의 병용이나 이중 폴리머의 블렌드 등의 기술 대응이 필요해지고, 그들은 첨가제의 비어저 나옴이나 제조 비용의 상승 등의 다른 문제를 일으키게 된다. 한편, 연신율과 수축률의 관계가 수식 (Z) 의 상한을 상회한 경우는, 연신율 및 수축 공정 후의 필름에 주름이 발생하고, 광학 보상 필름으로서 사용하는 것이 불가능해진다.

<130> 또한, 본 발명에서 말하는 연신율이란 연신 방향에 있어서의 연신 전의 필름의 길이에 대한 연신 후의 필름의 길이가 늘어난 비율을 의미하고, 수축률이란 수축 방향에 있어서의 수축 전의 필름의 길이에 대한 수축 후의 필름의 수축된 길이의 비율을 의미한다.

<131> 상기 수식 (Z) 를 만족하는 범위에 있어서, 연신율로는 5 ~ 45% 가 바람직하고, 10 ~ 30% 가 보다 바람직하다. 또, 수축률로는 3 ~ 25% 가 바람직하고, 5 ~ 15% 가 보다 바람직하다.

<132> 또, 원하는 광학 물성을 달성하는데 있어서, 연신 및 수축 공정을 처리 시점에서의 필름의 유리 전이점 온도 + (5 ~ 50) °C 에서 실시하는 것이 바람직하다.

<133> 본 발명의 제조 방법에 의해 제조되는 광학 보상 필름으로는, 하기 수식 (A) 를 만족하는 것이 바람직하다.

<134> 또한, 하기 수식 (A) 에 있어서, Rth (550) 10%RH, Rth (550) 60%RH 는, 각각 25°C 10% 및 60%RH에 있어서의 Rth (550) 이다.

<135> $10 \geq |Rth (550) 10\%RH - Rth (550) 60\%RH| \cdots \text{수식 (A)}$

<136> 여기서, 상기 수식 (A) 는 두께 방향 리타레이션 Rth (λ) 의 25°C, 60%RH 에서 측정한 값과, 25°C 10%RH 에서 측정한 값의 차의 절대치가 10nm 이하인 것이 바람직한 것을 나타낸다.

<137> 상기 두께 방향 리타레이션 Rth 의 25°C 60%RH 에서 측정한 값과, 25°C 10%RH 에서 측정한 값의 차의 절대치로는 5nm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

<138> 또한, 본 발명에 있어서의 유리 전이 온도의 측정은, 필름 시료 (미연신) 5mm × 30mm 를 동적 점탄성 측정 장치 (바이브론 : DVA-225, 아이티 계측 제어 (주) 제조) 를 사용하여 클램핑간 거리 20mm, 승온 속도 2°C/분, 측정 온도 범위 30 ~ 200°C, 주파수 1Hz 에서 측정하고, 세로축에 대수축에서 저장 탄성률, 가로축에 선형축에서 온도 (°C) 를 취하였을 때에, 저장 탄성률이 고체 영역으로부터 유리 전이 영역으로 이행할 때에 보여지는, 저장 탄성률의 급격한 감소를 나타내는 온도를 유리 전이 온도 (Tg) 로 하였다.

<139> 구체적으로는 얻어진 차트 상에 있어서, 고체 영역에서 직선 1 을 긋고, 유리 전이 영역에서 직선 2 를 그었을 때의 직선 1 과 직선 2 의 교점이, 승온시에 저장 탄성률이 급격하게 감소하고 필름이 연화되기 시작하는 온도이며 유리 전이 영역으로 이행하기 시작하는 온도이기 때문에, 유리 전이 온도 (Tg) (동적 점탄성) 로 하였다.

<140> 또, 상기 가로축의 온도란 비접촉 적외선 온도계로 측정한 필름 표면의 온도이다.

<141> 본 발명은 용액 유연법에 의해 제막된 필름의 건조 도중에 있어서 연신하는 습식 연신으로 실시할 수 있다.

<142> 또, 용융 압출법에 의해 제막된 필름, 혹은 용액 제막 필름의 건조 후에 연속적으로 연신 처리할 수도 있고, 일단 권취한 후에 별도 연신 처리할 수도 있다.

- <143> 또, 실질적으로 용제를 함유하지 않는 용융법에 의해 제막된 필름의 연신에 적용할 수도 있다.
- <144> 필름의 연신 혹은 수축은 1 단으로 실시해도 되고, 다단으로 실시해도 된다. 다단으로 실시하는 경우는 각 연신 배율의 곱이 전술한 바람직한 범위에 들어가도록 하면 된다.
- <145> 연신 속도는 5 ~ 1,000%/분인 것이 바람직하고, 10 ~ 500%/분인 것이 보다 바람직하다. 연신은 히트 롤 혹은/및 방사 열원 (IR 히터 등), 온풍에 의해 실시하는 것이 바람직하다.
- <146> 한편, 상기 수식 (1) ~ (2) 의 관계를 만족하기 위해서는, 연신 전의 광학 보상 필름이 하기 수식 (5) ~ (6) 을 만족하는 것이 바람직하다.
- <147> $-20 \leq \text{Reb} (550) \leq 20$ 수식 (5)
- <148> $-20 \leq \text{Rthb} (550) \leq 20$ 수식 (6)
- <149> (상기 수식 (5) ~ (6) 중, Reb (550) 은 파장 550nm 의 광에서 측정된 연신 전의 광학 보상 필름의 면내 리타레이션치 (단위 : nm) 이고, Rthb (550) 은 550nm 의 광에서 측정된 연신 전의 광학 보상 필름의 두께 방향 리타레이션치 (단위 : nm) 이다.)
- <150> 상기 수식 (5) ~ (6) 의 광학 특성을 실현하기 위하여, 연신 공정 전에 필름에 대하여 예비 가열을 실시하는 예열 공정을 형성하는 것이 바람직하다. 이 예열 공정에서의 사용 온도는 유리 전이점 온도 + (25 ~ 100) °C 가 바람직하다. 열처리 시간은 1 초간 내지 3 분간인 것이 바람직하다.
- <151> 또, 연신 공정 후에 열처리를 실시해도 된다. 열처리 온도는 셀룰로오스아세테이트 필름의 유리 전이 온도로부터 20°C 낮은 값 내지 10°C 높은 온도에서 실시하는 것이 바람직하고, 열처리 시간은 1 초간 내지 3 분간인 것이 바람직하다.
- <152> 또, 가열 방법은 존 가열이어도 되고, 적외선 히터를 사용한 부분 가열이어도 된다. 공정의 도중 또는 마지막에 필름의 양단을 슬릿해도 된다. 이들의 슬릿 부스러기는 회수하여 원료로서 재이용하는 것이 바람직하다.
- <153> 또한, 텐터에 관해서는 일본 공개특허공보 평11-077718호에 개시가 있고, 텐터로 폭 유지하면서 웹을 건조시킬 때에 건조 가스 취출 (吹出) 방법, 취출 각도, 풍속 분포, 풍속, 풍량, 온도차, 풍량차, 상하 취출 풍량비, 고비열 건조 가스의 사용 등을 적당히 컨트롤함으로써, 용액 유연법에 의한 속도를 높이거나 웹 폭을 넓히거나 할 때의 평면성 등의 품질 저하 방지를 확보하는 기술이 개시되어 있다.
- <154> 또, 일본 공개특허공보 평11-077822호에는, 불균일 발생을 방지하기 위하여, 연신한 열가소성 수지 필름을 연신 공정 후 열완화 공정에 있어서 필름의 폭 방향으로 온도 구배를 형성하여 열처리하는 발명이 기재되어 있다.
- <155> 또한, 불균일 발생을 방지하기 위하여, 일본 공개특허공보 평4-204503호에는 필름의 용매 함유율을 고형분 기준으로 2 ~ 10% 로 하여 연신하는 발명이 기재되어 있다.
- <156> 또, 클립 맞물림 폭의 규정에 의한 결을 억제하기 위하여, 일본 공개특허공보 2002-248680호에는 텐터 클립 맞물림 폭 $D \leq (33/(\log \text{연신율} \times \log \text{회발분}))$ 으로 연신함으로써, 결을 억제하고 연신 공정 후의 필름 반송을 용이하게 하는 발명이 기재되어 있다.
- <157> 또한, 고속 연막 반송과 연신을 양립시키기 위하여, 일본 공개특허공보 2002-337224호에는 텐터 반송을 전반핀, 후반 클립으로 전환하는 발명이 기재되어 있다.
- <158> 또, 일본 공개특허공보 2002-187960호에는 시야각 특성을 간편하게 개선할 수 있고, 또한 시야각을 개선하는 것을 목적으로 하고, 셀룰로오스에스테르 도프액을 유연용 지지체에 유연시키고, 이어서 유연용 지지체로부터 박리한 웹 (필름) 을 웹 중의 잔류 용매량이 100 질량% 이하, 특히 10 ~ 100 질량% 의 범위에 있는 동안에 적어도 1 방향으로 1.0 ~ 4.0 배 연신함으로써 얻어지는 광학적으로 이축성을 갖는 발명이 기재되어 있다. 더욱 바람직한 양태로서, 웹 중의 잔류 용매량이 100 질량% 이하, 특히 10 ~ 100 질량% 의 범위에 있는 동안에, 적어도 1 방향으로 1.0 ~ 4.0 배 연신하는 것이 기재되어 있다.
- <159> 또한, 첨가제의 블리드 아웃 (bleed-out) 이 적고, 또 층간의 박리 현상도 없고, 나아가 미끄럼성이 양호하고 투명성이 우수한 위상차 필름을 제조하기 위하여, 일본 공개특허공보 2003-014933호에 기재되어 있는 바와 같이, 수지와 첨가제와 유기 용매를 함유하는 도프 A 와, 첨가제를 함유하지 않거나 혹은 첨가제의 함유량이 도프

A 보다 적은 수지와 첨가제와 유기 용매를 함유하는 도프 B 를 조제하고, 도프 A 가 코어층, 도프 B 가 표면층이 되도록 지지체 상에 공유연시키고, 박리 가능해질 때까지 유기 용매를 증발시킨 후, 웹을 지지체로부터 박리하고, 또한 연신시의 수지 필름 중의 잔류 용매가 3 ~ 50 질량% 의 범위에서 적어도 1 축 방향으로 1.1 ~ 1.3 배 연신하는 발명이 기재되어 있다.

<160> 또한, 바람직한 양태로서, 웹을 지지체로부터 박리하고, 또한 연신 온도가 140 ~ 200℃ 의 범위에서 적어도 1 축 방향으로 1.1 ~ 3.0 배 연신하는 것, 수지와 유기 용매를 함유하는 도프 A 와, 수지와 미립자와 유기 용매를 함유하는 도프 B 를 조제하고, 도프 A 가 코어층, 도프 B 가 표면층이 되도록 지지체 상에 공유연시키고, 박리 가능해질 때까지 유기 용매를 증발시킨 후, 웹을 지지체로부터 박리하고, 또한 연신시의 수지 필름 중의 잔류 용매량이 3 ~ 50 질량% 의 범위에서 적어도 1 축 방향으로 1.1 ~ 3.0 배 연신하는 것, 또한 연신 온도가 140 ~ 200℃ 의 범위에서 적어도 1 축 방향으로 1.1 ~ 3.0 배 연신하는 것, 수지와 유기 용매와 첨가제를 함유하는 도프 A 와, 첨가제를 함유하지 않거나 첨가제의 함유량이 도프 A 보다 적은 수지와 첨가제와 유기 용매를 함유하는 도프 B 와, 수지와 미립자와 유기 용매를 함유하는 도프 C 를 조제하고, 도프 A 가 코어층, 도프 B 가 표면층, 도프 C 가 도프 B 와는 반대측의 표면층이 되도록 지지체 상에 공유연시키고, 박리 가능해질 때까지 유기 용매를 증발시킨 후, 웹을 지지체로부터 박리하고, 또한 연신시의 수지 필름 중의 잔류 용매량이 3 ~ 50 질량% 의 범위에서 적어도 1 축 방향으로 1.1 ~ 3.0 배 연신하는 것, 연신 온도가 140 ~ 200℃ 의 범위에서 적어도 1 축 방향으로 1.1 ~ 3.0 배 연신하는 것, 도프 A 중의 첨가제량이 수지에 대하여 1 ~ 30 질량%, 도프 B 중의 첨가제량이 수지에 대하여 0 ~ 5 질량% 이며, 첨가제가 가소제, 혹은 자외선 흡수제, 혹은 리타데이션 조정제인 것, 도프 A 중과 도프 B 중의 유기 용매가 메틸렌클로라이드, 또는 아세트산 메틸을 전체 유기 용매에 대하여 50 질량% 이상 함유하는 것을 이용하는 것이 기재되어 있다.

<161> 또한, 텐터 건조의 웹의 발포를 방지하고 이탈성을 향상시키고 발진을 방지하기 위하여, 일본 공개특허공보 2003-004374호에는 건조 장치에 있어서, 건조기의 열풍이 웹 양 가장자리부에 닿지 않도록, 건조기의 폭이 웹의 폭보다 짧게 형성되어 있는 발명이 기재되어 있다.

<162> 또, 텐터 건조의 웹의 발포를 방지하고 이탈성을 향상시키고 발진을 방지하기 위하여, 일본 공개특허공보 2003-019757호에는 텐터의 유지부에 건조풍이 닿지 않도록 웹 양측 단부 내측에 차풍판을 형성하는 발명이 기재되어 있다.

<163> 또한 반송, 건조를 안정적으로 실시하기 위하여, 일본 공개특허공보 2003-053749호에는, 핀 텐터에 의해 담지되는 필름의 양 단부의 건조 후의 두께를 $X_{\mu m}$, 필름의 제품부의 건조 후의 평균 두께를 $T_{\mu m}$ 로 하면, X 와 T 의 관계가 식 (1) $T \leq 60$ 일 때, $40 \leq X \leq 200$, 식 (2) $60 < T \leq 120$ 일 때, $40 + (T - 60) \times 0.2 \leq X \leq 300$ 또는 식 (3) $120 < T$ 일 때, $52 + (T - 120) \times 0.2 \leq X \leq 400$ 의 관계를 만족하는 발명이 기재되어 있다.

<164> 또, 다단식 텐터에 주름을 발생시키지 않기 위하여, 일본 공개특허공보 평2-182654호에는 텐터 장치에 있어서, 다단식 텐터의 건조기 내에 가열실과 냉각실을 형성하고, 좌우의 클립-체인을 따로 따로 냉각시키는 발명이 기재되어 있다.

<165> 또한 웹의 파단, 주름, 반송 불량을 방지하기 위하여, 일본 공개특허공보 평9-077315호에는 핀 텐터의 핀에 있어서, 내측의 핀 밀도를 크게, 외측의 핀 밀도를 작게 하는 발명이 기재되어 있다.

<166> 또, 텐터 내에 있어서 웹 자체의 발포나 웹이 유지 수단에 부착되는 것을 방지하기 위하여, 일본 공개특허공보 평9-085846호에는 텐터 건조 장치에 있어서, 웹의 양측 가장자리부 유지 핀을 취출형 냉각기에서 웹의 발포 온도 미만으로 냉각시킴과 함께, 웹을 조여들기 직전의 핀을 덕트형 냉각기에 의한 도프의 겹화 온도 +15℃ 이하로 냉각시키는 발명이 기재되어 있다.

<167> 또한, 핀 텐터 어긋남을 방지하고 이물을 양화(良化)하기 위하여, 일본 공개특허공보 2003-103542호에는 핀 텐터에 있어서, 차입 구조체를 냉각시키고, 차입 구조체와 접촉하고 있는 웹의 표면 온도가 웹의 겹화 온도를 초과하지 않도록 하는 용액 제막 방법에 관한 발명이 기재되어 있다.

<168> 또, 용액 유연법에 의해 속도를 높이거나 텐터에서 웹의 폭을 넓히거나 할 때의 평면성 등의 품질 저하를 방지하기 위하여, 일본 공개특허공보 평11-077718호에는 텐터 내에서 웹을 건조시킬 때에는, 풍속을 0.5 ~ 20 (40) m/s, 가로 방향 온도 분포를 10% 이하, 웹 상하 풍량비를 0.2 ~ 1 로 하고, 건조 가스비를 30 ~ 250J/Kmol 로 하는 발명이 기재되어 있다.

- <169> 또한 텐터 중에서의 건조에 있어서, 잔류 용매의 양에 따라 바람직한 건조 조건이 개시되어 있다.
- <170> 구체적으로는, 웹을 지지체로부터 박리한 후 웹 중의 잔류 용매량이 4 질량% 가 될 때까지의 사이에, 취출구로부터의 취출 각도가 필름 평면에 대하여 $30 \sim 150^\circ$ 의 범위로 하고, 또한 건조 가스의 취출 연장 방향에 위치하는 필름 표면 상에서의 풍속 분포를 풍속의 상한치를 기준으로 하였을 때, 상한치와 하한치의 차를 상한치의 20% 이내로 하고 건조 가스를 취출하여 웹을 건조시키는 것, 웹 중의 잔류 용매량이 130 질량% 이하 70 질량% 이상인 때에는, 취출형 건조기로부터 취출되는 건조 가스의 웹 표면 상에서의 풍속이 0.5m/sec 이상 20m/sec 이하로 하는 것, 잔류 용매량이 70 질량% 미만 4 질량% 이상인 때에는, 건조 가스의 풍속이 0.5m/sec 이상 40m/sec 이하로 취출되는 건조 가스풍에 의해 건조시키고, 웹의 폭 방향의 건조 가스의 온도 분포가 가스 온도의 상한치를 기준으로 하였을 때, 상한치와 하한치의 차를 상한치의 10% 이내로 하는 것, 웹 중의 잔류 용매량이 4 질량% 이상 200 질량% 이하인 때에는, 반송되는 웹의 상하에 위치하는 취출형 건조기의 취출구로부터 취출되는 건조 가스의 풍량비 q 가 $0.2 \leq q \leq 1$ 로 하는 것이 기재되어 있다.
- <171> 또한 바람직한 양태로서, 건조 가스에 1 종 이상의 기체를 사용하고, 그 평균 비열이 $31.0\text{J/K} \cdot \text{mol}$ 이상, $250\text{J/K} \cdot \text{mol}$ 이하인 것, 건조 중의 건조 가스에 함유되는 상온에서 액체의 유기 화합물의 농도가 50% 이하인 포화 증기압의 건조 가스로 건조시키는 것 등이 개시되어 있다.
- <172> 오염 물질의 발생에 의해, 평면성이나 도포가 악화되는 것을 방지하기 위하여, 일본 공개특허공보 평11-077719호에는 TAC (트리아세틸셀룰로오스) 의 제조 장치에 있어서, 텐터의 클립이 가열 부분을 내장하고 있는 발명이 기재되어 있다.
- <173> 더욱 바람직한 양태로서, 텐터의 클립이 웹을 해방시키고 나서 다시 웹을 담지할 때까지의 사이에, 클립과 웹의 접촉 부분에 발생하는 이물을 제거하는 장치를 형성하는 것, 분사하는 기체 또는 액체 및 브러쉬를 사용하여 이물을 제거하는 것, 클립 혹은 핀과 웹의 접촉시의 잔류량은 12 질량% 이상 50 질량% 이하인 것, 클립 혹은 핀의 웹과의 접촉부의 표면 온도는 60°C 이상 200°C 이하 (보다 바람직하게는 80°C 이상 120°C 이하) 인 것 등이 개시되어 있다.
- <174> 평면성을 양화 (良化) 하고 텐터 내에서의 찢어짐에 의한 품질 저하를 개량하고 생산성을 높이기 위하여, 일본 공개특허공보 평11-090943호에는 텐터 클립에 있어서, 텐터의 임의의 반송 길이 L_t (m) 와, L_t 와 동일한 길이의 텐터의 클립이 웹을 유지하고 있는 부분의 반송 방향의 길이의 총합 L_{tt} (m) 의 비 $L_r = L_{tt}/L_t$ 가 $1.0 \leq L_r \leq 1.99$ 로 하는 발명이 기재되어 있다. 더욱 바람직한 양태로서, 웹을 유지하는 부분이 웹 폭 방향으로부터 볼 때 간극 없이 배치하는 것이 개시되어 있다.
- <175> 또, 텐터에 웹을 도입할 때 웹의 느슨해짐에 기인하는 평면성 악화와 도입 불안정성을 양화시키기 위하여, 일본 공개특허공보 평11-090944호에는 플라스틱 필름의 제조 장치에 있어서, 텐터 입구 앞에 웹 폭 방향의 느슨해짐 억제 장치를 갖는 발명이 기재되어 있다.
- <176> 또한 더욱 바람직한 양태로서, 느슨해짐 억제 장치가 폭 방향으로 넓어지는 각도가 $2 \sim 60^\circ$ 의 방향 범위에서 회전하는 회전 롤러인 것, 웹의 상부에 흡기 장치를 갖는 것, 웹의 아래로부터 송풍할 수 있는 송풍기를 갖는 것 등도 개시되어 있다.
- <177> 품질의 열화와 생산성을 저해하는 느슨해짐을 일으키지 않도록 하는 것을 목적으로 하고, 일본 공개특허공보 평11-090945호에는 TAC 의 제법에 있어서, 지지체로부터 박리한 웹을 수평에 대하여 각도를 갖게 하여 텐터에 도입하는 발명이 기재되어 있다.
- <178> 또, 안정된 물성의 필름을 만들기 위하여, 일본 공개특허공보 2000-289903호에는 박리되어 용매 함유율 50 ~ 12 질량% 의 시점에서, 웹의 폭 방향으로 텐션을 주면서 반송하는 반송 장치에 있어서, 웹의 폭 검지 수단과 웹의 유지 수단과, 2 개 이상의 가변 가능한 굴곡점을 갖고 웹의 폭 검지로 검지의 신호로부터 웹 폭을 연산하고, 굴곡점의 위치를 변경하는 발명이 기재되어 있다.
- <179> 또한, 클리핑성을 향상시키고 웹의 파단을 장기간 방지하고 품질이 우수한 필름을 얻기 위하여, 일본 공개특허공보 2003-033933호에는 텐터의 입구 가까운 부분의 좌우 양측에 있어서, 웹의 좌우 양측 가장자리부의 상방 및 하방 중 적어도 하방에 웹측 가장자리부 결 발생 방지용 가이드판을 배치하고, 가이드판의 웹 대향면이 웹의 반송 방향으로 배치된 웹 접촉용 수지부와 웹 접촉용 금속부에 의해 구성하는 것이 기재되어 있다.
- <180> 더욱 바람직한 양태로서, 가이드판의 웹 대향면의 웹 접촉용 수지부가 웹 반송 방향의 상류측에, 웹 접촉용 금속부가 동 하류측에 배치되는 것, 가이드판의 웹 접촉용 수지부 및 웹 접촉용 금속부 사이의 단차 (경사를 포함

한다) 가 500 μ m 이내인 것, 가이드판의 웹 접촉용 수지부 및 웹 접촉용 금속부의 웹에 접하는 폭 방향의 거리가 각각 2 ~ 150mm 인 것, 가이드판의 웹 접촉용 수지부 및 웹 접촉용 금속부의 웹에 접하는 웹 반송 방향의 거리가 각각 5 ~ 120mm 인 것, 가이드판의 웹 접촉용 수지부가 금속제 가이드 기관에 표면 수지 가공 혹은 수지 도장에 의해 형성되는 것, 가이드판의 웹 접촉용 수지부가 수지 단체로 이루어져 있는 것, 웹의 좌우 양측 가장자리부에 있어서 상방 및 하방에 배치된 가이드판의 웹 대향면끼리의 사이의 거리가 3 ~ 30mm 인 것, 웹의 좌우 양측 가장자리부에 있어서 상하 양 가이드판의 웹 대향면끼리의 사이의 거리가 웹의 폭 방향을 또한 내방을 향해 폭 100mm 당 2mm 이상의 비율로 확대되어 있는 것, 웹의 좌우 양측 가장자리부에 있어서 상하 양 가이드판이 각각 10 ~ 300mm 의 길이를 갖는 것이고, 또한 상하 양 가이드판이 웹의 반송 방향을 따라 전후로 어긋나도록 배치되어 있고, 상하 양 가이드판끼리의 사이의 어긋남의 거리가 -200 ~ +200mm 가 되어 있는 것, 상부 가이드판의 웹 대향면이 수지 또는 금속으로만 구성되어 있는 것, 가이드판의 웹 접촉용 수지부가 테플론 (등록 상표) 제이고 웹 접촉용 금속부가 스테인리스강제인 것, 가이드판의 웹 대향면 또는 이에 형성된 웹 접촉용 수지부 및/또는 웹 접촉용 금속부의 표면 조도가 3 μ m 이하가 되어 있는 것 등이 개시되어 있다.

<181> 또, 웹측 가장자리부 결 발생 방지용 상하 가이드판의 설치 위치는 지지체의 박리측 단부로부터 텐터 도입부까지의 사이가 바람직하고, 특히 텐터 입구 가까운 부분에 설치하는 것이 보다 바람직한 것도 기재되어 있다.

<182> 또한, 텐터 내에서 건조 중 발생하는 웹의 절단이나 불균일을 방지하기 위하여, 일본 공개특허공보 평11-048271호에는 박리 후 웹의 용매 함유율 50 ~ 12wt% 의 시점에서 폭 연신 장치로 연신, 건조시키고, 또 웹의 용매 함유율이 10wt% 이하인 시점에서 가압 장치에 의해 웹의 양면으로부터 0.2 ~ 10KPa 의 압력을 부여하는 발명이 기재되어 있다.

<183> 더욱 바람직한 양태로서, 용매 함유율이 4 질량% 이상의 시점에서 장력 부여를 종료하는 것이나 압력을 웹 (필름) 양면으로부터 가하는 방법으로서 닢 물을 사용하여 압력을 가하는 경우는, 닢 물의 페어는 1 에서 8 세트 정도가 바람직하고, 가압하는 경우의 온도는 100 ~ 200℃ 가 바람직한 것도 개시되어 있다.

<184> 또, 두께 20 ~ 85 μ m 의 고품질이고 얇은 TAC 를 얻기 위한 발명인, 일본 공개특허공보 2002-036266호에는 바람직한 양태로서 텐터의 전후에 있어서의, 웹에 그 반송 방향을 따라 작용하는 장력의 차를 8N/mm² 이하로 하는 것, 박리 공정의 후 웹을 예열하는 예열 공정과, 이 예열 공정의 후 텐터를 사용하여 웹을 연신하는 연신 공정과, 이 연신 공정의 후 웹을 이 연신 공정에서의 연신량보다 적은 양만 완화시키는 완화 공정을 구비하는 것 등이 개시되어 있다.

<185> 예열 공정 및 상기 연신 공정에 있어서의 온도 (T₁) 을 (필름의 유리 전이 온도 (T_g) - 60)℃ 이상으로 하고, 또한 완화 공정에 있어서의 온도 (T₂) 를 (T₁ - 10)℃ 이하로 하는 것, 연신 공정에서의 웹의 연신율을 이 연신 공정에 들어가기 직전의 웹 폭에 대한 비율로 0 ~ 30% 로, 완화 공정에서의 웹의 연신율을 -10 ~ 10% 로 하는 것 등이 개시되어 있다.

<186> 또한, 건조 막 두께가 10 ~ 60 μ m 의 박형화 및 경량화 투습성의 소내구성 이 우수한 것을 목적으로 한, 일본 공개특허공보 2002-225054호에는 박리 후, 웹의 잔류 용매량이 10 질량% 가 될 때까지의 사이에, 웹의 양단을 클립으로 파지하고 폭 유지에 의한 건조 수축 억제를 실시하고, 및/또는 폭 방향으로 연신을 실시하여 다음 식, $S = \{(N_x + N_y)/2\} - N_z$ 로 표시되는 면 배향도 (S) 가 0.0008 ~ 0.0020 의 필름을 형성하는 것 (식 중, N_x 는 필름의 면내의 가장 굴절률이 큰 방향의 굴절률, N_y 는 N_x 에 대하여 면내에서 직각인 방향의 굴절률, N_z 는 필름의 막 두께 방향의 굴절률), 유연으로부터 박리까지의 시간을 30 ~ 90 초로 하는 것, 박리 후의 웹을 폭 방향 및/또는 길이 방향으로 연신하는 것 등이 개시되어 있다.

<187> 또, 일본 공개특허공보 2002-341144호에는 광학 불균일 억제를 위하여, 레타테이션 제어 (상승) 제의 질량 농도가 필름 폭 방향 중앙에 가까워질수록 높은 광학 분포를 갖는, 연신 공정을 갖는 용액 제막 방법이 기재되어 있다.

<188> 또한, 헤이즈가 발생하지 않는 필름을 얻기 위한 발명인, 일본 공개특허공보 2003-071863호에는 폭 방향의 연신 배율은 0 ~ 100% 인 것이 바람직하고, 편광판 보호 필름으로서 사용하는 경우는 5 ~ 20% 가 보다 바람직하며, 8 ~ 15% 가 더욱 바람직한 것이 기재되어 있다.

<189> 또한, 한편 위상차 필름으로서 사용하는 경우의 폭 방향의 연신 배율은 10 ~ 40% 가 보다 바람직하고, 20 ~ 30% 가 더욱 바람직하며, 연신 배율에 의해 R_o 를 컨트롤할 수 있고, 연신 배율이 높은 것이 완성된 필름의 평

면성이 우수하기 때문에 바람직한 것이 개시되어 있다.

- <190> 또한, 텐터를 실시하는 경우의 필름의 잔류 용매량은 텐터 개시시에 20 ~ 100 질량% 인 것이 바람직하고, 또한, 필름의 잔류 용매량이 10 질량% 이하가 될 때까지 텐터를 걸면서 건조시키는 것이 바람직하고, 5 질량% 이하가 보다 바람직한 것이 기재되어 있다.
- <191> 또, 텐터를 실시하는 경우의 건조 온도는 30 ~ 150℃ 가 바람직하고, 50 ~ 120℃ 가 보다 바람직하며, 70 ~ 100℃ 가 더욱 바람직하고, 건조 온도가 낮은 쪽이 자외선 흡수제나 가소제 등의 증산이 적고 공정 오염을 저감시킬 수 있는데, 한편, 건조 온도가 높은 쪽이 필름의 평면성이 우수한 것도 개시되어 있다.
- <192> 또 고온도, 고습도 조건에서의 보존시, 세로, 가로,의 치수 변동을 줄이는 발명인, 일본 공개특허공보 2002-248639호에는 지지체 상에 셀룰로오스에스테르 용액을 유연시키고 연속적으로 박리하여 건조시키는 필름의 제조 방법에 있어서, 건조 수축률이 다음 식, $0 \leq \text{건조 수축률}(\%) \leq 0.1 \times \text{박리할 때의 잔류 용매량}(\%)$ 을 만족하도록 건조시키는 발명이 기재되어 있다.
- <193> 또한, 바람직한 양태로서 박리 후의 셀룰로오스에스테르 필름의 잔류 용매량이 40 ~ 100 질량% 의 범위 내에 있을 때, 텐터 반송으로 셀룰로오스에스테르 필름의 양 단부를 파지하면서 적어도 잔류 용매량을 30 질량% 이상 감소시키는 것, 박리 후의 셀룰로오스에스테르 필름의 텐터 반송 입구에 있어서의 잔류 용매량이 40 ~ 100 질량% 이며, 출구에 있어서의 잔류 용매량이 4 ~ 20 질량% 인 것, 텐터 반송으로 셀룰로오스에스테르 필름을 반송하는 장력이 텐터 반송의 입구에서 출구를 향하여 증가하도록 하는 것, 텐터 반송으로 셀룰로오스에스테르 필름을 반송하는 장력과 셀룰로오스에스테르 필름의 폭 방향의 장력이 대략 동일한 것 등이 개시되어 있다.
- <194> 또한, 막 두께가 얇고 광학적 등방성, 평면성이 우수한 필름을 얻기 위하여, 일본 공개특허공보 2000-239403호에는 박리시의 잔류 용매율 X 와 텐터에 도입할 때의 잔류 용매율 Y 의 관계를 $0.3X \leq Y \leq 0.9X$ 의 범위로 하여 제막하는 것이 개시되어 있다.
- <195> 일본 공개특허공보 2002-286933호에는 유연에 의해 제막하는 필름을 연신하는 방법으로서, 가열 조건하에서 연신하는 방법과 용매 함유 조건하에서 연신하는 방법이 예시되고, 가열 조건하에서 연신하는 경우에는 수지의 유리 전이점 근방 이하의 온도에서 연신하는 것이 바람직하고, 한편, 유연 제막된 필름을 용매 함침 조건하에서 연신하는 경우에는 1 번 건조시킨 필름을 재차 용매에 접촉시키고 용매를 함침시켜 연신할 수 있는 것이 개시되어 있다.
- <196> [용융 제막]
- <197> 본 발명의 광학 보상 필름의 제법은 용융 제막이어도 된다. 원료가 되는 폴리머, 첨가제 등의 원료를 가열 용융시키고, 이를 압출하여 사출 성형에 의해 필름화해도 되고, 가열한 2 장의 플레이트에 원료를 끼우고 프레스 가공하여 필름화해도 된다.
- <198> 가열 용융의 온도는 원료 폴리머가 모두 균일하게 용융하는 온도이면 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들어 용점 또는 연화점 이상의 온도로 가열한다. 균일한 필름을 얻기 위해서는 원료 폴리머의 용점보다 높은 온도가 바람직하고, 용점보다 5 ~ 40℃ 높은 온도가 보다 바람직하며, 용점보다 8 ~ 30℃ 높은 온도로 가열하여 용융시키는 것이 더욱 바람직하다.
- <199> <광학 이방성층>
- <200> Re 를 최대한 작게 하고 Rth 를 제어하는 방법으로서, 액정층 등에 의한 광학 이방성층을 도포 형성하는 방법이 바람직하게 사용된다.
- <201> 액정층의 구체예로는, 디스코틱 액정을 그 원반면과 상기 서술한 광학 보상 필름면의 각도가 5 도 이내가 되도록 배향시키는 방법 (일본 공개특허공보 평10-312166호), 봉형상 액정을 그 장축과 상기 서술한 광학 보상 필름면의 각도가 5 도 이내가 되도록 배향시키는 방법 (일본 공개특허공보 2000-304932호) 을 들 수 있다.
- <202> 이 광학 이방성층은 액정 표시 장치, 특히 OCB 모드, VA 모드의 액정 표시 장치의 시야각 콘트라스트의 확대 및 시야각에 의존한 색 편차의 경감에 기여한다.
- <203> 광학 보상 필름은 관찰자측의 편광판과 액정셀 사이에 배치해도 되고, 배면측의 편광판과 액정셀 사이에 배치해도 되며, 쌍방향으로 배치해도 된다.

- <204> 예를 들어, 독립된 부재로서 액정 표시 장치 내부에 장착할 수도 있고, 또 편광막을 보호하는 보호막에 광학 특성을 부여하고 투명 필름으로서도 기능시키고, 편광판의 일부재로서 액정 표시 장치 내부에 장착할 수도 있다.
- <205> [자외선 흡수제]
- <206> 본 발명의 광학 보상 필름에는 자외선 흡수제를 사용하는 것이 바람직하다.
- <207> 자외선 흡수제로는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들어 살리실산 에스테르계, 벤조페논계, 벤조트리아졸계, 벤조에이트계, 시아노아크릴레이트계, 니켈 착염계 등의 흡수제를 사용할 수 있고, 벤조페논계, 벤조트리아졸계, 살리실산 에스테르계가 바람직하다.
- <208> 벤조페논계 자외선 흡수제의 예로서 2,4-디히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-아세톡시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-n-옥톡시벤조페논, 2-히드록시-4-도데실옥시벤조페논, 2-히드록시-4-(2-히드록시-3-메타크릴록시)프로폭시벤조페논 등을 들 수 있다.
- <209> 벤조트리아졸계 자외선 흡수제로는 2(2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)-5-크롤벤조트리아졸, 2(2'-히드록시-5'-t-부틸페닐)벤조트리아졸, 2(2'-히드록시-3', 5'-디-t-아밀페닐)벤조트리아졸, 2(2'-히드록시-3', 5'-디-t-부틸페닐)-5-크롤벤조트리아졸, 2(2'-히드록시-5'-t-옥틸페닐)벤조트리아졸 등을 들 수 있다.
- <210> 살리실산 에스테르계로는 페닐살리실레이트, p-옥틸페닐살리실레이트, p-tert-부틸페닐살리실레이트 등을 들 수 있다.
- <211> 이들 예시한 자외선 흡수제 중에서도, 특히 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-메톡시벤조페논, 2(2'-히드록시-3'-t-부틸-5'-메틸페닐)-5-크롤벤조트리아졸, 2(2'-히드록시-5'-t-부틸페닐)벤조트리아졸, 2(2'-히드록시-3', 5'-디-t-아밀페닐)벤조트리아졸, 2(2'-히드록시-3', 5'-디-t-부틸페닐)-5-크롤벤조트리아졸이 바람직하다.
- <212> 자외선 흡수제는 흡수 파장이 상이한 복수의 흡수제를 복합하여 사용하는 것이 넓은 파장 범위에서 높은 차단 효과를 얻을 수 있으므로 바람직하다.
- <213> 액정용 자외선 흡수제는 액정의 열화 방지의 관점에서 파장 370nm 이하의 자외선의 흡수능이 우수하고, 또한 액정 표시성의 관점에서 파장 400nm 이상의 가시광의 흡수가 적은 것이 바람직하다. 특히, 먼저 예로 든 벤조트리아졸계 화합물이나 벤조페논계 화합물, 살리실산 에스테르계 화합물이 자외선 흡수제로서 바람직하고, 그 중에서도 벤조트리아졸계 화합물은 불필요한 착색이 적다는 면에서 더욱 바람직하다.
- <214> 또, 자외선 흡수제에 대해서는 일본 공개특허공보 소60-235852호, 일본 공개특허공보 평3-199201호, 동 5-1907073호, 동 5-194789호, 동 5-271471호, 동 6-107854호, 동 6-118233호, 동 6-148430호, 동 7-11056호, 동 7-11055호, 동 7-11056호, 동 8-29619호, 동 8-239509호, 일본 공개특허공보 2000-204173호의 각 공보에 기재된 화합물도 사용할 수 있다.
- <215> 자외선 흡수제의 첨가량은 폴리머에 대하여 0.001 ~ 5 질량% 가 바람직하고, 0.01 ~ 1 질량% 가 보다 바람직하다. 첨가량이 0.001 질량% 이상이면 첨가 효과가 충분히 발휘될 수 있기 때문에 바람직하고, 첨가량이 5 질량% 이하이면 필름 표면으로의 자외선 흡수제의 블리드 아웃을 억제할 수 있으므로 바람직하다.
- <216> 또, 자외선 흡수제는 폴리머 용해시에 동시에 첨가해도 되고, 용해 후의 도프에 첨가해도 된다 (용액제막의 경우). 특히, 스테틱 믹서 등을 사용하여 유연 직전에 도프에 자외선 흡수제 용액을 첨가하는 형태가, 분광 흡수 특성을 용이하게 조정할 수 있기 때문에 바람직하다.
- <217> [열화 방지제]
- <218> 또, 광학 보상 필름이 열화, 분해되는 것을 방지할 목적에서, 열화 방지제를 적절하게 사용하는 것도 바람직하다.
- <219> 열화 방지제로는 부틸아민, 헨더드아민 화합물 (일본 공개특허공보 평8-325537호), 구아니딘 화합물 (일본 공개특허공보 평5-271471호), 벤조트리아졸계 UV 흡수제 (일본 공개특허공보 평6-235819호), 벤조페논계 UV 흡수제 (일본 공개특허공보 평6-118233호) 등의 화합물을 들 수 있다.

- <220> [염료]
- <221> 또 본 발명에서는 색상 조정을 위한 염료를 첨가해도 된다. 염료의 함유량은 폴리머에 대한 질량 비율로 10 ~ 1,000ppm 이 바람직하고, 50 ~ 500ppm 이 보다 바람직하다. 이와 같이 염료를 함유시킴으로써, 광학 보상 필름의 라이트 파이프를 감소시킬 수 있고 황색미를 개량할 수 있다. 이들 화합물은 폴리머 용액에 첨가, 혹은 폴리머 용융시에 혼련하는 것이 바람직하다.
- <222> [매트제 미립자]
- <223> 본 발명에 바람직하게 사용되는 광학 보상 필름에는 매트제로서 미립자를 첨가하는 것이 바람직하다. 본 발명에 사용되는 미립자로는 이산화 규소, 이산화 티탄, 산화 알루미늄, 산화 지르코늄, 탄산 칼슘, 텔크, 클레이, 소성 카올린, 소성 규산 칼슘, 수화 규산 칼슘, 규산 알루미늄, 규산 마그네슘 및 인산 칼슘을 들 수 있다. 미립자는 탁도가 낮아진다는 면에서 규소를 함유하는 것이 바람직하고, 특히 이산화 규소가 바람직하다.
- <224> 이산화 규소의 미립자는 1 차 평균 입자 직경이 20nm 이하이고, 또한 겉보기 비중이 70g/L 이상인 것이 바람직하다. 1 차 입자의 평균 직경이 5 ~ 16nm 로 작은 것이 필름의 헤이즈를 낮출 수 있어 보다 바람직하다. 겉보기 비중은 90 ~ 200g/L 이상이 바람직하고, 100 ~ 200g/L 이상이 보다 바람직하다. 겉보기 비중이 클수록 고농도의 분산액을 만들 수 있게 되고, 헤이즈, 응집물이 양화되기 때문에 바람직하다.
- <225> 매트제로서 이산화 규소 미립자를 사용하는 경우의, 그 사용량은 셀룰로오스아실레이트를 함유하는 폴리머 성분 100 질량부에 대하여 0.01 ~ 0.3 질량부로 하는 것이 바람직하다.
- <226> 이들 미립자는 통상 평균 입자 직경이 0.1 ~ 3.0 μ m 의 2 차 입자를 형성하는데, 필름 중에서는 1 차 입자의 응집체로서 존재하고, 필름 표면에 0.1 ~ 3.0 μ m 의 요철을 형성시킨다.
- <227> 2 차 입자의 평균 입자 직경은 0.2 μ m 이상 1.5 μ m 이하가 바람직하고, 0.4 μ m 이상 1.2 μ m 이하가 보다 바람직하며, 0.6 μ m 이상 1.1 μ m 이하가 더욱 바람직하다. 이 평균 입자 직경이 1.5 μ m 이하이면 헤이즈가 지나치게 강해지지 않고, 또 0.2 μ m 이상이면 빼걱거림 방지 효과가 충분히 발휘된다.
- <228> 미립자의 1 차, 2 차 입자 직경은 필름 중의 입자를 주사형 전자 현미경으로 관찰하고, 입자에 외접하는 원의 직경을 입자 직경으로 한다. 또, 장소를 바꾸어 입자 200 개를 관찰하고, 그 평균치를 평균 입자 직경으로 한다.
- <229> 이산화 규소의 미립자는 예를 들어, 「아에로질」 R972, R972V, R974, R812, 200, 200V, 300, R202, OX50, TT600 (이상, 일본 아에로질 (주) 제조) 등의 시판품을 사용할 수 있다. 산화 지르코늄의 미립자는 예를 들어, 「아에로질」 R976 및 R811 (이상, 일본 아에로질 (주) 제조) 의 상품명으로 시판되어 있어 사용할 수 있다.
- <230> 이들 중에서 「아에로질 200V」, 「아에로질 R972V」가 1 차 평균 입자 직경이 20nm 이하이고, 또한 겉보기 비중이 70g/L 이상인 이산화 규소의 미립자이며, 광학 보상 필름의 탁도를 낮게 유지하면서 마찰 계수를 낮추는 효과가 크기 때문에 특히 바람직하다.
- <231> 본 발명에 있어서, 2 차 평균 입자 직경이 작은 입자를 함유하는 광학 보상 필름을 얻기 위해서는, 미립자의 분산액을 조제할 때 몇가지 수법을 생각할 수 있다.
- <232> 예를 들어, 용매와 미립자를 교반 혼합한 미립자 분산액을 미리 제조하고, 이 미립자 분산액을 별도 준비한 소량의 폴리머 용액에 첨가하여 교반 용해시키고, 또한 메인의 폴리머 도프액과 혼합하는 방법이 있다.
- <233> 이 방법은 이산화 규소 미립자의 분산성이 양호하고, 이산화 규소 미립자가 또한 재응집하기 어렵다는 면에서 바람직한 조제 방법이다.
- <234> 이 밖에도, 용매에 소량의 폴리머를 첨가하고 교반 용해한 후, 이에 미립자를 첨가하여 분산기로 분산시키고, 이것을 미립자 첨가액으로 하여 이 미립자 첨가액을 인라인 믹서로 도프액과 충분히 혼합하는 방법도 있다.
- <235> 본 발명에 있어서는, 이들 방법에 한정되는 것은 아니지만, 이산화 규소 미립자를 용매 등과 혼합하여 분산할 때의 이산화 규소의 농도는 5 ~ 30 질량% 가 바람직하고, 10 ~ 25 질량% 가 보다 바람직하며, 15 ~ 20 질량% 가 더욱 바람직하다.
- <236> 분산 농도가 높은 쪽이 첨가량에 대한 액탁도는 낮아지고, 헤이즈, 응집물이 양화되기 때문에 바람직하다.

최종적인 폴리머의 도프 용액 중에서의 매트제의 첨가량은 $1m^2$ 당 0.01 ~ 1.0g 이 바람직하고, 0.03 ~ 0.3g 이 보다 바람직하며, 0.08 ~ 0.16g 이 더욱 바람직하다.

<237> 사용되는 용매는 저급 알코올류로는 바람직하게는 메틸알코올, 에틸알코올, 프로필알코올, 이소프로필알코올, 부틸알코올 등을 들 수 있다. 저급 알코올 이외의 용매로는 특별히 한정되지 않지만, 셀룰로오스에스테르의 제막시에 사용되는 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

<238> <함수율>

<239> 또한 본 발명에 바람직하게 사용되는 광학 보상 필름은 25℃, 80%RH 에 있어서의 평형 함수율이 1.0% 이하인 것이 액정 표시 장치의 시간 경과에 따른 색미 변화를 줄이는데 있어서 바람직하다.

<240> 함수율의 측정법은 광학 보상 필름 시료 $7mm \times 35mm$ 를 수분 측정기 (CA-03, 미츠비시 화학 (주) 제조), 시료 건조 장치 (VA-05, 미츠비시 화학 (주) 제조) 를 사용하여 칼피셔법으로 측정한다. 수분량 (g) 을 시료 질량 (g) 으로 제거하여 산출한다.

<241> <탄성률>

<242> 탄성률의 측정은 광학 보상 필름 시료 $10mm \times 150mm$ 를 25℃, 60%RH 에서 2 시간 이상 습도 조절한 후, 인장 시험기 (스토로 그래프-R2, (주) 도요 정기 제작소 제조) 로 척 사이 거리 100mm, 온도 25℃, 연신 속도 10mm/분으로 실시하였다.

<243> 흡습 팽창 계수의 측정은 25℃, 80%RH 하에 2 시간 이상 방치한 필름의 치수를 핀 게이지로 측정한 값 $L_{80\%}$ 와, 25℃, 10%RH 하에 2 시간 이상 방치한 필름의 치수를 핀 게이지로 측정한 값 $L_{10\%}$ 로부터 다음의 수식 (B) 에 의해 구하였다.

<244> $(L_{80\%} - L_{10\%}) / (80\%RH - 10\%RH) \times 10^6$ 수식 (B)

<245> <헤이즈>

<246> 또, 본 발명에 바람직하게 사용되는 광학 보상 필름은 그 헤이즈가 0.01 ~ 2% 의 범위인 것이 바람직하다.

<247> 본 발명에 있어서, 헤이즈의 측정은 광학 보상 필름 시료 $40mm \times 80mm$ 를 25℃, 60%RH 에서 헤이즈 미터 (HGM-2DP, 스가 시험기 (주) 제조) 로 JIS K-6714 에 따라 측정한다.

<248> <치수도 변화>

<249> 또, 본 발명에 바람직하게 사용되는 광학 보상 필름은 60℃, 95%RH 의 조건하에 24 시간 정치 (靜置) 한 경우의 치수도 변화 및 90℃, 5%RH 의 조건하에 24 시간 정치한 경우의 치수도 변화가 모두 0 ~ 5% 의 범위인 것이 바람직하다.

<250> <광탄성 계수>

<251> 또한, 본 발명의 광학 보상 필름의 광탄성 계수는 $50 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ 이하인 것이 액정 표시 장치에 부착하였을 때의 균일성을 향상시키는데 있어서 바람직하다.

<252> 구체적인 측정 방법으로는, 광학 보상 필름 시료 $10mm \times 100mm$ 의 장축 방향에 대하여 인장 응력을 가하고, 그때의 리타데이션을 엘립소미터 (M150, 닛폰 분광 (주) 제조) 로 측정하고, 응력에 대한 리타데이션의 변화량으로부터 광탄성 계수를 산출하였다.

<253> (편광판)

<254> 본 발명에서는 편광막과 이 편광막을 협지하는 한쌍의 보호막으로 이루어지는 편광판으로서, 상기 보호막 중 1 장 이상 (본 발명의 경우, 시인층) 이 셀룰로오스아실레이트 필름을 포함하는 편광판을 제공하는 것이다.

<255> 예를 들어, 폴리비닐알코올 필름 등으로 이루어지는 편광막을 요오드로 염색하고 연신하여, 그 양면을 보호 필름으로 적층시켜 얻어지는 편광판을 사용할 수 있다.

<256> 이 편광판은 액정셀의 외측에 배치된다. 편광막과 이 편광막을 협지하는 한쌍의 보호막으로 이루어지는 한

쌍의 편광판을 액정셀을 협지하여 배치시키는 것이 바람직하다.

<257> 또한, 액정셀측에 배치되는 보호막은 본 발명의 광학 보상 필름인 것이 바람직하다.

<258> <접착제>

<259> 편광막과 보호막의 접착제는 특별히 한정되지 않지만, PVA 계 수지 (아세트아세틸기, 술폰산기, 카르복실기, 옥시알킬렌기 등의 변성 PVA 를 함유한다) 나 붕소 화합물 수용액 등을 들 수 있고, 그 중에서도 PVA 계 수지가 바람직하다. 접착제층 두께는 건조 후에 0.01 ~ 10 미크론이 바람직하고, 0.05 ~ 5 미크론이 보다 바람직하다.

<260> <편광막과 보호막의 일관 제조 공정>

<261> 본 발명에 사용 가능한 편광판은 편광막용 필름을 연신한 후, 수축시키고 휘발분율을 저하시키는 건조 공정으로 제조될 수 있는데, 건조 후 혹은 건조 중에 적어도 편면에 보호막을 접합시킨 후, 후 가열 공정을 갖는 것이 바람직하다.

<262> 구체적인 부착 방법으로서, 필름의 건조 공정 중 양단을 유지한 상태에서 접착제를 사용하여 편광막에 보호막을 부착하고 그 후 양단을 절취하는, 혹은 건조 후 양단 유지부로부터 편광막용 필름을 해제하고 필름 양단을 절취한 후, 보호막을 부착하는 등의 방법이 있다. 절취 방법으로는, 칼날 등의 커터로 자르는 방법, 레이저를 사용하는 방법 등, 일반적인 기술을 사용할 수 있다.

<263> 접합시킨 후에, 접착제를 건조시키기 위하여 및 편광 성능을 양화시키기 위하여 가열하는 것이 바람직하다. 가열의 조건으로는 접착제에 따라 상이하지만, 수계의 경우는 30℃ 이상이 바람직하고, 40 ~ 100℃ 가 보다 바람직하며, 50 ~ 90℃ 가 더욱 바람직하다. 이들 공정은 일관된 라인에서 제조되는 것이 성능 상 및 생산 효율 상 더욱 바람직하다.

<264> <편광판의 성능>

<265> 본 발명의 편광판의 광학적 성질 및 내구성 (단기, 장기에서의 보존성) 은 시판되는 슈퍼하이콘트라스트폼 (예를 들어, 주식회사 산릿츠사 제조 HLC2-5618 등) 과 동등 이상의 성능을 갖는 것이 바람직하다.

<266> 구체적으로는, 가시광 투과율이 42.5% 이상이고 편광도 $\{(T_p - T_c)/(T_p + T_c)\}^{1/2} \geq 0.9995$ (단, T_p 는 평행 투과율, T_c 는 직교 투과율) 이며, 60℃, 습도 90%RH 분위기하에 500 시간 및 80℃, 드라이 분위기하에 500 시간 방치한 경우의 그 전후에 있어서의 광투과율의 변화율이 절대치에 기초하여 3% 이하가 바람직하고, 1% 이하가 보다 바람직하다. 또, 편광도의 변화율은 절대치에 기초하여 1% 이하가 바람직하고, 0.1% 이하인 것이 보다 바람직하다.

<267> <표면 처리>

<268> 본 발명의 광학 보상 필름은 경우에 따라 표면 처리함으로써, 편광판 보호의 셀룰로오스아실레이트 필름, 혹은 편광자층과의 접착의 향상을 달성할 수 있다.

<269> 표면 처리로는, 예를 들어 그로우 방전 처리, 자외선 조사 처리, 코로나 처리, 화염 처리, 산 또는 알칼리 처리를 사용할 수 있다.

<270> 여기서 말하는 그로우 방전 처리란 $10^{-3} \sim 20\text{Torr}$ 의 저압 가스하에서 일어나는 저온 플라즈마이어도 되고, 나아가서는 또 대기압하에서의 플라즈마 처리도 바람직하다.

<271> 플라즈마 여기성 기체란 상기와 같은 조건에 있어서 플라즈마 여기되는 기체를 말하고, 아르곤, 헬륨, 네온, 크립톤, 크세논, 질소, 이산화 탄소, 테트라플루오로메탄과 같은 프레온류 및 그들의 혼합물 등을 들 수 있다.

<272> 이들에 대해서는 발명 협회 공개 기보 공개기술 번호 2001-1745호 (2001 년 3 월 15 일 발행, 발명 협회) p.30-32 에 상세하게 기재되어 있다.

<273> 또한, 최근 주목받고 있는 대기압에서의 플라즈마 처리는, 예를 들어 10 ~ 1,000keV 하에서 20 ~ 500kGy 의 조사 에너지가 사용되고, 보다 바람직하게는 30 ~ 500keV 하에서 20 ~ 300kGy 의 조사 에너지가 사용된다.

- <274> 또한, 본 발명에 관한 편광판은 편광판 중 적어도 일방측의 보호막의 표면 (본 발명의 경우, 시인측 표면) 에 하드 코트층, 방현층 또는 반사 방지층 중 1 층 이상이 형성된 것이 바람직하다.
- <275> 즉, 편광판의 액정 표시 장치에 대한 사용시에 있어서, 액정셀과 반대측에 배치되는 보호막에는 반사 방지층 등의 기능성막을 형성하는 것이 바람직하고, 이러한 기능성막으로는 하드 코트층, 방현층 또는 반사 방지층 중 1 층 이상을 형성하는 것이 바람직하다.
- <276> 또한, 각 층은 각각 별개의 층으로서 형성할 필요는 없고, 예를 들어 반사 방지층이나 하드 코트층에 방현성의 기능을 갖게 함으로써, 반사 방지층 및 방현층의 2 층을 형성하는 대신에 방현성 반사 방지층으로서 기능시켜도 된다.
- <277> <반사 방지층>
- <278> 본 발명에서는 편광판의 보호막 상에, 적어도 광산란층과 저굴절률층이 이 순서로 적층되어 이루어지는 반사 방지층, 또는 보호막 상에 중굴절률층, 고굴절률층, 저굴절률층이 이 순서로 적층된 반사 방지층이 바람직하게 형성된다. 이하에 그들의 바람직한 예를 기재한다. 또한 전자의 구성에서는, 일반적으로 경면 반사율은 1 % 이상이 되고, Low Reflection (LR) 필름으로 불린다. 후자의 구성에서는, 경면 반사율 0.5% 이하를 실현할 수 있게 되고, Anti Reflection (AR) 필름으로 불린다.
- <279> [LR 필름]
- <280> 편광판의 보호막 상에, 광산란층과 저굴절률층을 형성한 반사 방지층 (LR 필름) 의 바람직한 예에 대하여 서술한다.
- <281> 광산란층에는 매트 입자가 분산되어 있는 것이 바람직하고, 광산란층의 매트 입자 이외의 부분의 소재의 굴절률은 1.50 ~ 2.00 의 범위에 있는 것이 바람직하며, 저굴절률층의 굴절률은 1.20 ~ 1.49 의 범위에 있는 것이 바람직하다.
- <282> 본 발명에 있어서, 광산란층은 방현성과 하드 코트성을 겸비하고 있고, 1 층이어도 되고, 복수층 예를 들어 2 층 ~ 4 층으로 구성되어 있어도 된다.
- <283> 반사 방지층은 그 표면 요철 형상으로서 중심선 평균 거칠기 (Ra) 가 0.08 ~ 0.40 μ m, 10 점 평균 거칠기 (Rz) 가 Ra 의 10 배 이하, 평균 요철간 거리 (Sm) 가 1 ~ 100 μ m, 요철 최심부로부터의 볼록부 높이의 표준 편차가 0.5 μ m 이하, 중심선을 기준으로 한 평균 요철간 거리 (Sm) 의 표준 편차가 20 μ m 이하, 경사각 0 ~ 5° 의 면이 10% 이상이 되도록 설계함으로써, 충분한 방현성과 육안에서의 균일한 매트감이 달성되므로 바람직하다.
- <284> 또, C 광원하에서의 반사광의 색미가 a* 값 -2 ~ 2, b* 값 -3 ~ 3, 380 ~ 780nm 의 범위 내에서의 반사율의 최소치와 최대치의 비 0.5 ~ 0.99 임으로써, 반사광의 색미가 뉴트럴해지므로 바람직하다.
- <285> 또한 C 광원하에서의 투과광의 b* 값이 0 ~ 3 으로 됨으로써, 표시 장치에 적용하였을 때의 백표시의 황색미가 저감되므로 바람직하다.
- <286> 나아가서는 또한, 면광원 상과 반사 방지층 사이에 120 μ m $\times$ 40 μ m 의 격자를 삽입하고, 필름 상에서 휘도 분포를 측정하였을 때의 휘도 분포의 표준 편차가 20 이하이면, 고정세 (高精細) 패널에 본 발명의 편광판을 적용하였을 때의 번쩍임이 저감되므로 바람직하다.
- <287> 본 발명에서 사용할 수 있는 반사 방지층은 그 광학 특성으로서 경면 반사율 2.5% 이하, 투과율 90% 이상, 60° 광택도 70% 이하로 함으로써, 외광의 반사를 억제할 수 있고 시인성이 향상되기 때문에 바람직하다. 특히, 경면 반사율은 1% 이하가 보다 바람직하고, 0.5% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- <288> 또, 헤이즈 20 ~ 50%, 내부 헤이즈/전체 헤이즈치의 비가 0.3 ~ 1, 광산란층까지의 헤이즈치로부터 저굴절률층을 형성한 후의 헤이즈치의 저하가 15% 이내, 빗살 폭 0.5mm 에 있어서의 투과 이미지 20 ~ 50%, 수직 투과광/수직으로부터 2° 경사 방향의 투과율비가 1.5 ~ 5.0 으로 함으로써, 고정세 LCD 패널 상에서의 번쩍임 방지, 문자 등의 회미함이 저감되므로 바람직하다.
- <289> <저굴절률층>
- <290> 본 발명에서 사용할 수 있는 저굴절률층의 굴절률은 1.20 ~ 1.49 가 바람직하고, 1.30 ~ 1.44 가 보다 바람직하다. 또한, 저굴절률층은 하기 수식 (C) 를 만족하는 것이 저반사율화의 면에서 바람직하다.

- <291> $(m/4) \lambda \times 0.7 < n_L d_L < (m/4) \lambda \times 1.3$ 수식 (C)
- <292> 상기 수식 (C) 중 m 은 양의 홀수이고, n_L 은 저굴절률층의 굴절률이며, 그리고 d_L 은 저굴절률층의 막 두께 (nm) 이다. 또한, λ 는 파장이고 500 ~ 550nm 의 범위의 값이다.
- <293> (액정 표시 장치)
- <294> 상기의 광학 보상 필름, 또는 편광막 (편광판 포함) 을 접합시켜 얻어진 편광판은 액정 표시 장치, 특히 투과형 액정 표시 장치에 유리하게 사용된다.
- <295> 투과형 액정 표시 장치는 액정셀 및 그 양측에 배치된 2 장의 편광판으로 이루어진다. 편광판은 편광막 및 그 양측에 배치된 2 장의 투명 보호막으로 이루어진다. 액정셀은 2 장의 전극 기관의 사이에 액정을 담지하고 있다.
- <296> 본 발명의 편광판은 액정셀의 일방에 1 장 배치하거나, 혹은 액정셀의 양면에 2 장 배치한다.
- <297> 액정셀은 VA 모드, OCB 모드, IPS 모드, 또는 TN 모드인 것이 바람직하다.
- <298> <VA 모드>
- <299> VA 모드의 액정셀에서는 전압 무인가시에 봉형상 액정성 분자가 실질적으로 수직으로 배향하고 있다.
- <300> VA 모드의 액정셀에는 (1) 봉형상 액정성 분자를 전압 무인가시에 실질적으로 수직으로 배향시키고, 전압 인가시에 실질적으로 수평으로 배향시키는 협의의 VA 모드의 액정셀 (일본 공개특허공보 평2-176625호 기재) 에 첨가하고, (2) 시야각 확대를 위하여 VA 모드를 멀티 도메인화한 (MVA 모드의) 액정셀 (SID97, Digest of tech. Papers (예고집) 28 (1997) 845 기재), (3) 봉형상 액정성 분자를 전압 무인가시에 실질적으로 수직 배향시키고, 전압 인가시에 비틀림 멀티 도메인 배향시키는 모드 (n-ASM 모드) 의 액정셀 (닛폰 액정 토론회의 예고집 58 ~ 59 (1998) 기재) 및 (4) SURVAIVAL 모드의 액정셀 (LCD 인터내셔널 98 에서 발표) 이 포함된다.
- <301> VA 모드의 액정 표시 장치의 경우, 본 발명의 광학 보상 필름은 시인측 편광판에 사용하는 것이 바람직하다.
- <302> <OCB 모드>
- <303> OCB 모드의 액정셀은 봉형상 액정성 분자를 액정셀의 상부와 하부에서 실질적으로 반대 방향으로 (대칭적으로) 배향시키는 밴드 배향 모드의 액정셀이다. 밴드 배향 모드의 액정셀을 사용한 액정 표시 장치는 미국 특허 4583825호, 동 5410422호의 각 명세서에 개시되어 있다. 봉형상 액정성 분자가 액정셀의 상부와 하부에서 대칭적으로 배향하고 있기 때문에, 밴드 배향 모드의 액정셀은 자기 광학 보상 기능을 갖는다.
- <304> 그 때문에, 이 액정 모드는 OCB (Optically Compensatory Bend) 액정 모드라고도 불린다. 밴드 배향 모드의 액정 표시 장치는 응답 속도가 빠르다는 이점이 있다.
- <305> <TN 모드>
- <306> TN 모드의 액정셀에서는, 전압 무인가시에 봉형상 액정성 분자가 실질적으로 수평 배향하고, 또한 60 내지 120 ° 로 비틀림 배향하고 있다.
- <307> TN 모드의 액정셀은 컬러 TFT 액정 표시 장치로서 가장 많이 이용되고 있고, 다수의 문헌에 기재가 있다.
- <308> 본 발명에 의하면, 액정셀을 정확하게 광학적으로 보상하고, 높은 콘트라스트와 흑표시시의 시각 방향에 의존한 색 편차를 개량하는 광학 보상 필름 및 그 제조 방법, 그리고 편광판을 제공할 수 있다.
- <309> 또, 본 발명에 의하면 광 누설을 방지하고, 양호한 콘트라스트를 얻는 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.
- <310> **실시예**
- <311> 이하, 본 발명의 실시예에 대하여 설명하는데, 본 발명은 하기 실시예에 아무런 한정되는 것은 아니다.
- <312> (실시예 1)
- <313> 교반기, 온도계 및 환류 냉각기를 구비한 반응조에 수산화 나트륨 수용액 및 이온 교환수를 주입하고, 이에 하기 일반식 (6) 에 나타내는 모노머 [A] 와, 하기 일반식 (7) 에 나타내는 모노머 [B] 를 50 : 50 (몰%) 의 비

율로 용해시키고, 소량의 하이드로술파이트를 첨가하였다.

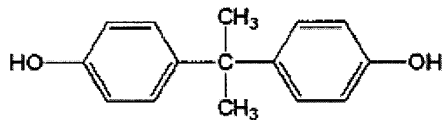
<314> 다음으로, 이것에 염화 메틸렌을 첨가하고, 20℃ 에서 포스겐을 약 60 분 동안 불어 넣었다.

<315> 또한, p-tert-부틸페놀을 첨가하여 유화시킨 후, 트리에틸아민을 첨가하고 30℃ 에서 약 3 시간 교반하여 반응을 종료시켰다.

<316> 반응 종료 후, 유기상 분취하고 염화 메틸렌을 증발시켜 폴리카보네이트 공중합체를 얻었다. 얻어진 공중합체의 조성비는 모노머 주입량비와 거의 동일하였다.

<317> 또, 얻어진 폴리카보네이트 공중합체의 함수율은 0.3% 이었다.

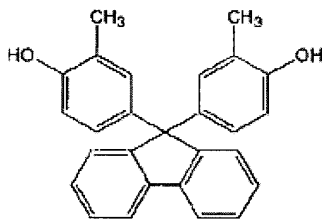
화학식 10



일반식 (6)

<318>

화학식 11



일반식 (7)

<319>

<320> 이 공중합체와 머크사 제조의 시아노비페닐계 혼합 액정인 상품명 『BL007』을 각각, 96 : 4 (질량부)의 비율로 메틸렌클로라이드에 용해시키고 도프 용액을 제조하였다. 이 도프 용액으로부터 캐스트법에 의해 필름 (101)을 제조하였다.

<321> 상기에서 얻은 필름 (101)을 연속한 장척 필름을 텐터 클립의 길이 방향의 간격이 파지, 반송하고 있는 동안에 좁아지는 구조의 텐터를 사용하여 폭 방향으로 연신하는 공정을 갖고 있는 연신 장치 (이치카네 공업사 제조 상품명 「FITZ」)에 송출하고, 필름 온도를 170℃로 설정하고 30 초 후 가열 존을 통과한 후에 연신을 개시, 필름 길이 방향은 0.77 배로 완화 수축시키고, 텐터 클립에 의해 폭 방향을 1.70 배 연신하여 연신 후의 막 두께 60μm 인 광학 보상 필름 (111)을 얻었다.

<322> <필름의 광학 특성>

<323> 이 광학 보상 필름 (111)의 파장 450, 550 및 650nm 에 있어서의 Re 및 Rth 를, 먼저 서술한 방법에 따라 KOBRA 21ADH (오우지 계측 기기 (주) 제조)로 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

<324> 표 1에 나타내는 바와 같이, 본 실시예 1의 제조 방법으로 제조한 광학 보상 필름 (111)의 파장 450, 550, 650nm 에 있어서의 Re, Rth 의 값은 상기 식 (1) ~ (4)의 관계를 모두 만족하고 있는 것이 확인되었다.

<325> 또, 연신 직전의 필름 (101)의 Reb, Rthb 를 측정된 결과, Reb 는 4nm, Rthb 는 10nm 이었다.

<326> <편광판의 제조>

<327> <<시인측 편광판의 제조>>

<328> 연신한 폴리비닐알코올 필름에 요오드를 흡착시켜 편광막을 제조하고, 접착제를 사용하여 이 편광막의 일방의 면에 광학 보상 필름 (111)을 부착하였다.

<329> 또, 시판되는 셀룰로오스트리아실레이트 필름 (후지탁크 TD80UF, 후지 사진필름 (주) 제조)에 비누화 처리를

실시하고, 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여 상기 편광막의 타방의 면에 부착하고, 70℃ 에서 10 분 이상 건조시켜 편광판 (201) 을 제조하였다.

이 때, 상기 편광막의 투과축과, 광학 보상 필름 (111) 의 지상축이 평행이 되도록 배치하였다. 또, 상기 편광막의 투과축과, 상기 시판되는 셀룰로오스아실레이트 필름의 지상축은 직교하도록 배치하였다.

<백라이트측 편광판의 제조>

<<광학 보상 필름의 제조>>

[광학 이방성층의 형성]

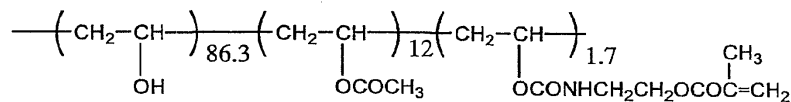
시판되는 셀룰로오스아실레이트 필름 (후지 사진 필름 제조 Z-TAC) 을 비누화한 후, 이 시판되는 셀룰로오스아실레이트 필름 상에 하기의 조성의 배향막 도포액을 와이어바 코터로 20mL/m² 도포하였다. 그 후, 60℃ 의 온풍으로 60 초, 또한 100℃ 의 온풍으로 120 초 건조시켜 막을 형성하였다.

다음으로, 형성한 막에 필름의 지상축 방향과 평행한 방향으로 러빙 처리를 실시하여 배향막을 형성하였다.

[배향막 도포액의 조성]

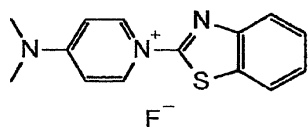
- 하기 일반식 (8) 에 나타내는 변성 폴리비닐알코올 10 질량부
- 물 371 질량부
- 메탄올 119 질량부
- 글루타르알데히드 0.5 질량부
- 하기 일반식 (9) 에 나타내는 화합물 0.2 질량부

화학식 12



일반식 (8)

화학식 13



일반식 (9)

다음으로, 하기의 조성의 광학 이방성층 도포액을 와이어바로 경화한 후의 두께 방향의 Rth 가 200nm 가 되도록, 상기 배향막 상에 도포하였다.

[광학 이방성층 도포액 조성]

- 하기 일반식 (10) 에 나타내는 원반상 액정성 화합물 1.8g
- 에틸렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 (V#360, 오사카 유기 화학 (주) 제조) 0.2g
- 광중합 개시제 (이르가큐어 907, 치바가이기가 제조) 0.06g
- 증감제 (카야큐어 DETX, 닛폰 화약 (주) 제조) 0.02g

<351> · 불소 함유 폴리머 (하기 일반식 (11) 에 나타내는 화합물 A) 0.01g

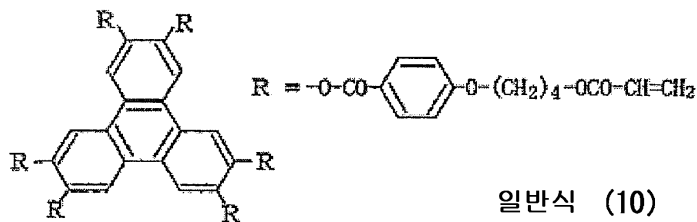
<352> · 메틸에틸케톤 3.9g

<353> 이를 금속의 테두리에 부착하고, 125℃ 의 항온조 중에서 3 분간 가열하여 원반상 액정성 화합물을 배향시켰다.

<354> 다음으로, 120W/cm 고압 수은등을 사용하여, 30 초간 UV 조사하여 원반상 액정성 화합물을 가교하였다. UV 경화시의 온도를 80℃ 로 하여 광학 이방성층을 얻었다.

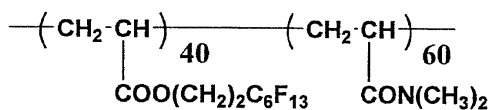
<355> 광학 이방성층의 두께는 2.8μm 이었다. 그 후, 실온까지 방랭시켰다. 이와 같이 하여 광학 보상 필름 (120) 을 제조하였다. 이 광학 보상 필름 (120) 의 광학 특성을 측정한 결과, $R_e(550) = 1$ (nm), $R_{th}(550) = 200$ (nm), $R_{th}(450)/R_{th}(550) = 1.09$ 이었다.

화학식 14



<356>

화학식 15



<357>

<358> 연신한 폴리비닐알코올 필름에 요오드를 흡착시켜 편광막을 제조하고, 접착제를 사용하여 이 편광막의 일방의 면에 광학 보상 필름 (120) 을 부착하였다.

<359> 또, 시판되는 셀룰로오스트리아실레이트 필름 (후지탁 TD80UF, 후지 사진필름 (주) 제조) 에 비누화 처리를 실시하고, 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여 상기 편광막의 타방의 면에 부착하고, 70℃ 에서 10 분 이상 건조시켜 편광판 (300) 을 제조하였다.

<360> <액정셀의 제조>

<361> 액정셀은 기관간의 셀 갭을 3.6μm 로 하고, 음의 유전율 이방성을 갖는 액정 재료 (「MLC6608」, 머크사 제조) 를 기관간에 적하 주입하여 봉입하고, 기관간에 액정층을 형성하여 제조하였다. 액정층의 리타데이션 (즉, 액정층의 두께 (d) (μm) 와 굴절률 이방성 (Δn) 의 곱 Δn · d) 을 300nm 로 하였다. 또한, 액정 재료는 수직 배향하도록 배향시켰다.

<362> <VA 패널에 대한 실장>

<363> 상기한 수직 배향형 액정셀을 사용한 액정 표시 장치의 상측 편광판 (시인측) 에서는, 광학 보상 필름 (111) 을 구비한 편광판 (201) 을 이 광학 보상 필름 (111) 이 액정셀측이 되도록 배치하고, 하측 편광판 (백라이트측) 에서는, 광학 보상 필름 (120) 을 구비한 편광판 (300) 을 이 광학 보상 필름 (120) 이 액정셀측이 되도록 설치하였다.

<364> 상측 편광판 (편광판 (201)) 및 하측 편광판 (편광판 (300)) 은 점착제를 개재하여 액정셀에 부착하였다. 상측 편광판 (편광판 (201)) 의 투과축이 상하 방향이 되도록, 그리고 하측 편광판 (편광판 (300)) 의 투과축이 좌우 방향이 되도록 크로스 니콜 배치로 하였다.

<365> <색 편차의 평가>

- <366> 액정셀에 55Hz 의 직사각형상 물결 전압을 인가하였다. 백표시 5V, 흑표시 0V 의 노멀리 블랙 모드로 하였다. 흑표시의 방위각 45 도, 극각 60 도 방향 시야각에 있어서의 흑표시 투과율 (%) 및, 방위각 45 도 극각 60 도와 방위각 180 도 극각 60 도와의 색 편차 Δx 를 구하고, 하기 평가 기준에 기초하여 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- <367> [색 편차의 평가 기준]
- <368> ○ : Δx 가 0.02 미만
- <369> ○△ : Δx 가 0.02 ~ 0.04
- <370> △ : Δx 가 0.04 ~ 0.06
- <371> × : Δx 가 0.06 이상
- <372> <시야각의 평가>
- <373> 또, 투과율의 비 (백표시/흑표시) 를 콘트라스트비로 하고, 측정기 (EZ-Contrast 160D, ELDIM 사 제조) 를 사용하여 흑표시 (L1) 에서 백표시 (L8) 까지의 8 단계에서 시야각 (콘트라스트비가 10 이상에서 흑측의 계조 반전이 없는 극각 범위) 을 측정하고, 하기 평가 기준에 기초하여 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- <374> [시야각 (콘트라스트비가 10 이상에서 흑측의 계조 반전이 없는 극각 범위) 의 평가 기준]
- <375> ○ : 상하 좌우에서 극각 80° 이상
- <376> ○△ : 상하 좌우 중, 3 방향에서 극각 80° 이상
- <377> △ : 상하 좌우 중, 2 방향에서 극각 80° 이상
- <378> × : 상하 좌우 중, 0 ~ 1 방향에서 극각 80° 이상
- <379> <내성 평가>
- <380> 또, 액정 표시 장치를 30℃ 90%RH 의 환경에 250 시간 방치한 상태에서의 시야각을 하기 평가 기준에 기초하여 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- <381> [평가 기준]
- <382> ○ : ΔCu 'v' 가 0.02 미만
- <383> × : ΔCu 'v' 가 0.02 이상
- <384> (실시예 2)
- <385> <양의 고유 복굴절치를 나타내는 수지>
- <386> 트리시클로[4,3,0,1^{2,5}]데카-3,7-디엔 (관용명 : 디시클로펜타디엔, 이하 「DCP」 라고 약기한다.), 테트라시클로[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]도데카-3-엔 (관용명 : 테트라시클로도데센, 이하 「TCD」 라고 약기한다.) 및 8-에틸리덴-테트라시클로[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]도데카-3-엔 (관용명 : 에틸리덴테트라시클로도데센, 이하 「ETD」 라고 약기한다.) 을 47/28/35 (질량비) 의 비율로 혼합하여 이루어지는 혼합물을 개환 중합하고, 다음으로 수소 첨가하여 개환 중합 수소 첨가물 (이하, 노르보르넨계 폴리머라고 약기한다.) 을 얻었다.
- <387> 이 개환 중합 수소 첨가물은 시차 주사형 열량 측정 장치 (DSC) 로 측정된 그 유리 전이점 (Tg) 이 130℃ 이고, 온도 250℃ 에서 전단 속도 180sec⁻¹ 에 있어서의 용융 점도는 980Pa·s 이었다.
- <388> 이 노르보르넨계 폴리머를 양의 고유 복굴절치를 갖는 수지 (A) 로서 사용하였다.
- <389> <음의 고유 복굴절치를 갖는 수지>
- <390> 음의 고유 복굴절치를 갖는 수지 (B) 로서, 스티렌-무수 말레산 공중합체 (노바·케미카르사 제조, 상품명 : DaylaekD332, 용융 점도 440Pa·s, Tg = 130℃) 를 사용하였다. 이하, 이 스티렌-무수 말레산 공중합체를 「D332」 라고 약기한다.

- <391> <리타레이션 조정제>
- <392> 이색 (二色) 성을 나타내는 리타레이션 조정제로서 2,2-메틸렌비스(4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-(2H-벤조트리아졸-2-일)페놀) 를 사용하였다. 이 리타레이션 조정제는 아사히 전화 공업 주식회사에 의해 상품명 아데카스타브 LA-31 로서 시판되고 있다. 이하, 이 리타레이션 조정제를 「UVA」 라고 한다.
- <393> 이색성을 나타내는 리타레이션 조정제로서, 시판되는 적외선 흡수제 (닛폰 화약 (주) 제조, 상품명 : KAYASORB CY-17, 최대 흡수 파장 : 782nm) 를 사용하였다. 이하, 이 리타레이션 조정제를 「IR」 이라고 한다.
- <394> 상기 노르보르넨계 폴리머로 이루어지는 제 1 층, 상기 「D332」 를 100 질량부와, 상기 UVA 를 4 질량부와, 상기 IR 을 4 질량부를 배합하여 이루어지는 혼합물로 이루어지는 제 2 층 및 접착제층이 되는 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체 (미즈비시 화학 (주) 제조, 상품명 : 모디크 AP A543) 로 이루어지는 제 3 층을, [제 1 층 (75 μ m) - 제 3 층 (7 μ m) - 제 2 층 (100 μ m) - 제 3 층 (7 μ m) - 제 1 층 (75 μ m)] 의 순서로 적층시킨 3 층 5 층의 적층체 (102) 를 압출 성형기 (상품명 : LABOPLASTOMILI, 도요 정기 제조) 를 사용하는 공압출 성형법에 의해 제조하였다.
- <395> 상기에서 얻은 필름 (적층체 (102)) 을 연속한 장척 필름을 텐터 클립의 길이 방향의 간격이 파지, 반송하고 있는 동안에 좁아지는 구조의 텐터를 사용하여 폭 방향으로 연신하는 공정을 갖고 있는 연신 장치 (이치카네 공업 사 제조 상품명 「FITZ」) 에 송출하고, 필름 온도를 130℃ 로 설정하고, 30 초 후 가열 존을 통과한 후에 연신을 개시, 필름 길이 방향은 0.70 배로 완화 수축시키고, 텐터 클립에 의해 폭 방향을 2.00 배 연신하고, 연신 후의 막 두께 60 μ m 의 광학 보상 필름 (112) 을 얻었다.
- <396> <필름의 광학 특성>
- <397> 이 광학 보상 필름 (112) 의 파장 450, 550 및 650nm 에 있어서의 Re 및 Rth 를, 먼저 서술한 방법에 따라 KOBRA 21ADH (오우지 계측 기기 (주) 제조) 로 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- <398> 표 1 에 나타내는 바와 같이, 본 실시예 2 의 제조 방법으로 제조한 광학 보상 필름 (112) 의 파장 450, 550 및 650nm 에 있어서의 Re 및 Rth 의 값은 상기 수식 (1) ~ (4) 의 관계를 모두 만족하고 있는 것이 확인되었다.
- <399> 또, 연신 직전의 필름 (102) 의 Reb 및 Rthb 를 측정한 결과, Reb 는 3nm, Rthb 는 8nm 이었다.
- <400> <편광판의 제조>
- <401> <<시인측 편광판의 제조>>
- <402> 전술한 실시예 1 의 시인측 편광판의 제조에 있어서, 광학 보상 필름 (111) 대신에 광학 보상 필름 (112) 을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 시인측 편광판 (편광판 (202)) 을 제조하였다.
- <403> <백라이트측 편광판의 제조>
- <404> <<광학 보상 필름의 제조>>
- <405> 전술한 실시예 1 의 백라이트측 편광판의 제조와 동일하게 하여, 백라이트측 편광판 (편광판 (300)) 을 제조하였다.
- <406> <액정셀의 제조>
- <407> 전술한 실시예 1 과 동일하게 하여 액정셀을 제조하였다.
- <408> <VA 패널에 대한 실장>
- <409> 전술한 실시예 1 의 VA 패널에 대한 실장에 있어서, 편광판 (201) 대신에 편광판 (202) 을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 편광판 (202) 및 편광판 (300) 을 VA 패널에 실장하였다.
- <410> 또, 상기 서술한 실시예 1 과 동일하게 하여 시야각, 색 편차 및 내성을 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- <411> (비교예 1)
- <412> 실시예 1 에서 제조한 필름 (101) 을 연속한 장척 필름을, 텐터 클립의 길이 방향의 간격이 일정한 텐터를 사용하여 폭 방향으로 연신하는 공정을 갖고 있는 통상적인 연신 장치에 송출하고, 온도 218℃ 에서 1.9 배로 연신

하고, 연신 후의 막 두께 $60\mu\text{m}$ 의 광학 보상 필름 (113) 을 얻었다.

<필름의 광학 특성>

이 광학 보상 필름 (113) 의 파장 450, 550 및 650nm 에 있어서의 Re 및 Rth 를, 먼저 서술한 방법에 따라 KOBRA 21ADH (오우지 계측 기기 (주) 제조) 로 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1 에 나타내는 바와 같이, 본 비교예 1 의 제조 방법으로 제조한 광학 보상 필름 (113) 의 파장 450, 550 및 650nm 에 있어서의 Re 및 Rth 의 값은 상기 식 (1) ~ (4) 의 관계를 모두 만족하지 않는 것이 확인되었다.

<편광판의 제조>

<<시인측 편광판의 제조>>

전술한 실시예 1 의 시인측 편광판의 제조에 있어서, 광학 보상 필름 (111) 대신에 광학 보상 필름 (113) 을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 시인측 편광판 (편광판 (203)) 을 제조하였다.

<백라이트측 편광판의 제조>

<<광학 보상 필름의 제조>>

전술한 실시예 1 의 백라이트측 편광판의 제조와 동일하게 하여 백라이트측 편광판 (편광판 (300)) 을 제조하였다.

<액정셀의 제조>

전술한 실시예 1 과 동일하게 하여 액정셀을 제조하였다.

<VA 패널에 대한 실장>

전술한 실시예 1 의 VA 패널에 대한 실장에 있어서, 편광판 (201) 대신에 편광판 (203) 을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 편광판 (203) 및 편광판 (300) 을 VA 패널에 실장하였다.

또, 상기 서술한 실시예 1 과 동일하게 하여 시야각, 색 편차 및 내성을 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

(비교예 2)

<셀룰로오스아실레이트 용액 (CA-1) 의 제조>

하기의 조성물을 믹싱 탱크에 투입하고 교반하고 각 성분을 용해하여 셀룰로오스아실레이트의 용액 (CA-1) 을 조제하였다. 또한, Ac = 아세틸기이다.

[셀룰로오스아실레이트 용액 (CA-1) 조성]

· Ac 치환도 2.81 의 셀룰로오스아세테이트 100.0 질량부

· TPP (트리페닐포스페이트) 7.8 질량부

· BDP (비페닐디페닐포스페이트) 3.9 질량부

· 메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 402.0 질량부

· 메탄올 (제 2 용매) 60.0 질량부

<매트제 용액 (MT-1) 의 조제>

평균 입자 직경 16nm 의 실리카 입자 (AEROSIL R972, 닛폰 아에로질 (주) 제조) 를 20 질량부, 메탄올 80 질량부를 30 분간 잘 교반 혼합하여 실리카 입자 분산액으로 하였다. 이 분산액을 하기의 조성물과 함께 분산기에 투입하고, 추가로 30 분 이상 교반하고 각 성분을 용해하여 매트제 용액 (MT-1) 을 조제하였다.

[매트제 용액 (MT-1) 조성]

· 평균 입자 직경 16nm 의 실리카 입자 분산액 10.0 질량부

· 메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 76.3 질량부

- <463> <<시인측 편광판의 제조>>
- <464> 전술한 실시예 1 의 시인측 편광판의 제조에 있어서, 광학 보상 필름 (111) 대신에 광학 보상 필름 (114) 을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 시인측 편광판 (편광판 (204)) 을 제조하였다.
- <465> <백라이트측 편광판의 제조>
- <466> <<광학 보상 필름의 제조>>
- <467> 전술한 실시예 1 의 백라이트측 편광판의 제조와 동일하게 하여, 백라이트측 편광판 (편광판 (300)) 을 제조하였다.
- <468> <액정셀의 제조>
- <469> 전술한 실시예 1 과 동일하게 하여 액정셀을 제조하였다.
- <470> <VA 패널에 대한 실장>
- <471> 전술한 실시예 1 의 VA 패널에 대한 실장에 있어서, 편광판 (201) 대신에 편광판 (204) 을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 편광판 (204) 및 편광판 (300) 을 VA 패널에 실장하였다.
- <472> 또, 전술한 실시예 1 과 동일하게 하여 시야각, 색 편차 및 내성을 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- <473> (비교예 3)
- <474> <광학 보상 필름 (115) 의 제조>
- <475> 시판되는 폴리카보네이트 수지 (판라이트, 테이진 (주) 제조) 를 메틸렌클로라이드에 용해시키고 도프 용액을 제조하였다. 이 도프 용액으로부터 캐스트법에 의해 필름 (105) 을 제조하였다.
- <476> 상기에서 얻은 필름 (105) 을 연속한 장치 필름을 텐터 클립의 길이 방향의 간격이 파지, 반송하고 있는 동안에 좁아지는 구조의 텐터를 사용하여 폭 방향으로 연신하는 공정을 갖고 있는 연신 장치 (이치카네 공업사 제조 상품명 「FITZ」) 에 송출하고, 온도 160℃ 에서 1.5 배로 연신하여, 연신 후의 막 두께 60 μ m 의 광학 보상 필름 (115) 을 얻었다.
- <477> <광학 보상 필름 (115) 의 광학 특성>
- <478> 이 광학 보상 필름 (115) 의 파장 450, 550 및 650nm 에 있어서의 Re 및 Rth 를, 먼저 서술한 방법에 따라 KOBRA 21ADH (오우지 계측 기기 (주) 제조) 로 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- <479> <편광판의 제조>
- <480> <<시인측 편광판의 제조>>
- <481> 전술한 실시예 1 의 시인측 편광판의 제조에 있어서, 광학 보상 필름 (111) 대신에 광학 보상 필름 (115) 을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 시인측 편광판 (편광판 (205)) 을 제조하였다.
- <482> <백라이트측 편광판의 제조>
- <483> <<광학 보상 필름의 제조>>
- <484> 전술한 실시예 1 의 백라이트측 편광판의 제조와 동일하게 하여 백라이트측 편광판 (편광판 (300)) 을 제조하였다.
- <485> <액정셀의 제조>
- <486> 상기 서술한 실시예 1 과 동일하게 하여 액정셀을 제조하였다.
- <487> <VA 패널에 대한 실장>
- <488> 상기 서술한 실시예 1 의 VA 패널에 대한 실장에 있어서, 편광판 (201) 대신에 편광판 (205) 을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 편광판 (205) 및 편광판 (300) 을 VA 패널에 실장하였다.
- <489> 또, 전술한 실시예 1 과 동일하게 하여 시야각, 색 편차 및 내성을 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

	Re(450)	Re(550)	Re(650)	Rth(550)/ Re(550)	Re(450)/ Re(550)	Re(650)/ Re(550)	시야각	색편차	내성
실시예 1	125	142	151	0.52	0.88	1.06	○	○	○
실시예 2	112	137	154	0.49	0.82	1.12	○	○	○
비교예 1	110	125	133	1.20	0.88	1.06	△	×	○
비교예 2	120	154	176	1.42	0.78	1.14	△	×	×
비교예 3	155	145	138	0.55	1.07	0.95	△	×	○

<490>

<491>

표 1 에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 ~ 2 의 광학 보상 필름은 수식 (1) ~ (4) 를 만족하므로, 당해 광학 보상 필름을 구비한 편광판을 설치한 액정 표시 장치는 정면 방향 및 시야각 방향 중 어느 하나에 있어서도, 뉴트럴한 흑표시를 실현할 수 있었다.

<492>

한편, 비교예 1 ~ 3 의 광학 보상 필름은 수식 (1) ~ (4) 를 만족하지 않기 때문에, 정면 방향 및 시야각 방향 중 어느 하나에 있어서도 광 누설이 발생하고 콘트라스트도 불량이었다.

<493>

특히, 액정 표시 장치를 30℃ 90%RH 의 환경에 250 시간 방치한 상태에서 관찰하면, 비교예 2 의 시야각은 현저하게 악화되어 있는 것이 확인되었다.

<494>

따라서, 본 발명의 광학 보상 필름 및 편광판은 특히 VA 방식이나, IPS 방식, OCB 방식의 흑상태의 시각 보상을 거의 모든 파장에 있어서 가능하게 하는 것이다. 그 결과, 본 발명의 액정 표시 장치는 흑표시시의 경사 방향의 광 누출이 경감되어 시야각 콘트라스트가 현저하게 개선되어 있다.

<495>

또, 본 발명은 편광판과의 접합에 있어서, 롤 투 롤 방식의 제조 프로세스를 실현할 수 있기 때문에, 매우 생산성이 우수한 광학 보상 필름을 제공할 수 있게 된다

<496>

나아가, 본 발명의 액정 표시 장치는 흑표시시의 경사 방향의 광 누출을 거의 모든 가시광 파장 영역에서 억제할 수 있기 때문에, 종래 문제인 시야각에 의존한 흑표시시의 색 편차가 크게 개선되어 있다.

<497>

본 발명의 액정 표시 장치는 액정셀의 표시 모드에 의해 한정되지 않고, VA 모드, IPS 모드, ECB 모드, TN 모드 및 OCB 모드 등 중 어느 표시 모드의 액정층을 갖는 액정 표시 장치에 있어서도 양호한 콘트라스트를 얻을 수 있어, 휴대전화, PC용 모니터, 텔레비전, 액정 프로젝터 등에 바람직하게 사용할 수 있다.

专利名称(译)	光学补偿膜，其制造方法，偏光板，		
公开(公告)号	KR1020080027749A	公开(公告)日	2008-03-28
申请号	KR1020070096823	申请日	2007-09-21
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	ITO YOJI		
发明人	ITO, YOJI		
IPC分类号	G02F1/13363 G02B5/30		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	2006259420 2006-09-25 JP		
其他公开文献	KR101408387B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供光学补偿膜，其制造方法，偏振片和液晶显示装置，以精确和光学地补偿液晶单元，并且当显示高对比度和黑色时，根据视觉方向改善颜色变化。光学补偿膜满足以下数学公式。第一个公式是 $50 \leq \text{Re}550 \leq 200$ 。第二个公式是 $0.4 \leq \text{Rth}550 / \text{Re}550 \leq 0.6$ 。第三个配方是 $0.1 < \text{Re}450 / \text{Re}550 < 0.0.95$ 。第四个公式是 $1.03 < \text{Re}650 / \text{Re}550 < 1.93$ 。Re450，Re550和Re650在数值公式中表示从450nm，550nm和650nm波长的每个光测量的表面中的延迟值。Rth550是从波长550nm的光测量的厚度方向上的延迟值。

$$\text{Re}(\theta) = \left[n_x - \frac{n_y \times n_z}{\sqrt{\left(n_y \sin^{-1} \left(\frac{\sin(-\theta)}{n_x} \right) \right)^2 + \left(n_z \cos \left(\sin^{-1} \left(\frac{\sin(-\theta)}{n_x} \right) \right) \right)^2}} \right] \times \frac{d}{\cos \left(\sin^{-1} \left(\frac{\sin(-\theta)}{n_x} \right) \right)}$$

... 수식 (I)