

(19) 日本国特許庁(JP)

再 公 表 特 許(A1)

(11) 国際公開番号

W02013/031364

発行日 平成27年3月23日(2015.3.23)

(43) 国際公開日 平成25年3月7日(2013.3.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/02 (2006.01)	H05B 33/02	2H149
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	3K107
G02B 5/30 (2006.01)	G02B 5/30	4J002
C08L 1/12 (2006.01)	C08L 1/12	
C08K 5/1545 (2006.01)	C08K 5/1545	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 57 頁)		

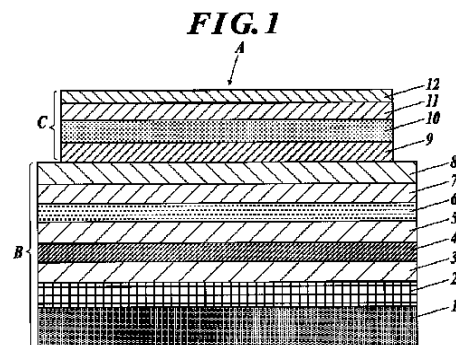
出願番号	特願2013-531144 (P2013-531144)	(71) 出願人	000001270
(21) 国際出願番号	PCT/JP2012/066568		コニカミノルタ株式会社
(22) 国際出願日	平成24年6月28日(2012.6.28)		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(31) 優先権主張番号	特願2011-188454 (P2011-188454)	(74) 代理人	110001254
(32) 優先日	平成23年8月31日(2011.8.31)		特許業務法人光陽国際特許事務所
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	れん 理英子
			東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
		(72) 発明者	田坂 公志
			東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
		(72) 発明者	田代 耕二
			東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置

(57) 【要約】

本発明の課題は、大型画面であっても装置内の温度上昇によるパネルのたわみがなく、視認性、耐久性及び耐光性に優れた有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置を提供する。本発明の有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置は、少なくともλ/4板を有する円偏光板と有機エレクトロルミネッセンス素子とを備える有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置であって、該λ/4板が、アセチル基置換度が2.00~2.70の範囲内であるセルロースアセテート含有し、下式(1)で表される面内リターデーション値Ro(550)が100~180nmの範囲内であり、かつ23、55RH%環境下で測定した面内の最大弾性率が、4.0GPa以上であることを特徴とする。

式(1) $Ro(550) = (n_x - n_y) \times d \text{ (nm)}$



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも $\lambda/4$ 板を有する円偏光板と有機エレクトロルミネッセンス素子とを備える有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置であって、

該 $\lambda/4$ 板が、アセチル基置換度が 2.00 ~ 2.70 の範囲内であるセルロースアセテートを含み、下式 (1) で表される面内リターデーション値 $R_o(550)$ が 100 ~ 180 nm の範囲内であり、かつ 23、55 RH% 環境下で測定した面内の最大弾性率が、4.0 GPa 以上であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置。

式 (1)

$$R_o(550) = (n_x - n_y) \times d \quad (\text{単位: nm})$$

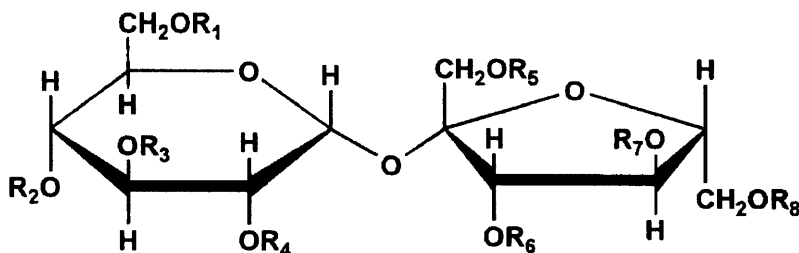
〔式中、 n_x は、フィルム面内の遅相軸 x 方向における屈折率を表す。 n_y は、フィルム面内の x 方向に直交する y 方向における屈折率を表す。d は、フィルムの膜厚 (nm) を表す。各々の屈折率は、23、55 RH% の環境下で、測定波長 550 nm で測定する。〕

【請求項 2】

前記 $\lambda/4$ 板が、アセチル基置換度が 2.00 ~ 2.55 の範囲内であるセルロースアセテートと、平均置換度が 3.0 ~ 6.0 の範囲内である下記一般式 (1) で表される化合物とを含み、これを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置。

【化 1】

一般式(1)



〔式中、 $R_1 \sim R_8$ は、各々、水素原子、置換若しくは無置換のアルキルカルボニル基、又は置換若しくは無置換のアリールカルボニル基を表し、 $R_1 \sim R_8$ は、各々同じであっても異なってもよい。〕

【請求項 3】

前記 $\lambda/4$ 板の面内での最大弾性率となる方向が、画像表示装置の画面の長手方向に対して、35 ~ 55° の範囲の傾きを有することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置。

【請求項 4】

前記円偏光板の偏光子を挟んで、前記 $\lambda/4$ 板とは反対側の面に位置する保護フィルムが、23、55 RH% 環境下で測定した面内の最大弾性率が、4.0 GPa 以上であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置。

【請求項 5】

前記保護フィルムの面内での最大弾性率となる方向が、画像表示装置の画面の長手方向に対して 35 ~ 55° の範囲の傾きを有し、かつ該保護フィルムの面内での最大弾性率となる方向と、前記 $\lambda/4$ 板の面内の最大弾性率の方向とが平行であることを特徴とする請求項 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置。

【請求項 6】

前記保護フィルムが、前記 $\lambda/4$ 板と同一であることを特徴とする請求項 4 又は請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置に関し、より詳しくは $\lambda/4$ 板を有する円偏光板と有機エレクトロルミネッセンス素子とを備える有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来使用されている液晶画像表示装置は、液晶を封じ込める目的で液晶層の両側にガラス等の透明基板があり、更に光漏れを補償すべく該液晶層の両側にそれぞれ位相差板を有する偏光板を有していた。透明基板や偏光板は装置内の温度上昇により伸張や収縮を起こすが、該液晶画像表示装置においては液晶層の両側にガラス等の透明基板と2枚の偏光板が存在していたためある程度バランスが取れ、液晶画像表示装置の歪み等は大きな問題とならなかった。

10

【0003】

それに対し、近年、消費電力が少なく容積が小さい面発光素子を持つ有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置のニーズが高まり、特に大型画面化の要求が高まっている。有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置は、ガラス、ポリイミド等の透明基板上に金属電極、有機発光層、透明電極を積層して発光体である素子（有機エレクトロルミネッセンス素子）を形成しており、その上に、入射した外部光が反射電極で反射するのを防ぐ目的で、円偏光板を該素子の前面に用いる構成を有している。

20

【0004】

すなわち、上記構成では、薄膜化の観点も踏まえてガラス、ポリイミド等の透明基板、偏光板を、いずれも1枚しか有しておらず、その結果、装置内の温度上昇による伸張や収縮により、有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置（以下、パネルともいう。）のたわみが発生するという新たな問題が発生した。特に、大型画面になる程、このたわみの発生量が大きく、特に、パネルの長手方向（画面の横方向）への影響が大きい。よって、有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置の大型画面化は困難であった。

【0005】

特許文献1及び特許文献2には、有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置やセルロースアシレートを含む $\lambda/4$ 板、円偏光板について開示されているが、特に前者は、モバイル機器用途の小画面の画像表示装置に関するものであり、上記大型画面の画像表示装置におけるパネルのたわみ等の課題を解決するものではない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2009-132136号公報

【特許文献2】特開2009-251288号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

40

従って、本発明の課題は、大型画面であっても装置内の温度上昇によるたわみがなく、かつ視認性、耐久性及び耐光性に優れた有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置におけるたわみの防止方法について鋭意検討した結果、単純にガラス等の透明基板を追加してバランスさせる方法では、コスト上昇、厚膜化/質量の増加、光取出し効率の低下等が起こるため、更に、構成部材の検討を詳細に行った結果、有機エレクトロルミネッセンス素子より視認側に、弾性率の高いフィルムを装着することで、上記たわみを抑制できることを見出した。

50

【 0 0 0 9 】

すなわち、弾性率の高いフィルムとして最適な部材を検討する中で、円偏光板を構成する $\lambda/4$ 板を、弾性率の高いフィルムで構成することにより、コスト及びフィルム性能を保ちつつ、上記課題を解決できるものと考え、更に詳細に検討した結果、該 $\lambda/4$ 板の形成に、延伸適性に優れるアセチル基置換度が 2.00 ~ 2.70 の範囲にあるセルロースアセテートを樹脂として採用し、かつ 23、55 RH% の環境下で測定した面内の最大弾性率が、4.0 GPa 以上となるように調整することによって、パネルのたわみを顕著に改良できること見出し、本発明に至ったものである。

【 0 0 1 0 】

従って、本発明の上記課題は、以下の構成により達成される。

10

【 0 0 1 1 】

1. 少なくとも $\lambda/4$ 板を有する円偏光板と有機エレクトロルミネッセンス素子とを備える有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置であって、

該 $\lambda/4$ 板が、アセチル基置換度が 2.00 ~ 2.70 の範囲内であるセルロースアセテートを含有し、下式 (1) で表される面内リターデーション値 $R_o(550)$ が 100 ~ 180 nm の範囲内であり、かつ 23、55 RH% 環境下で測定した面内の最大弾性率が、4.0 GPa 以上であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置。

【 0 0 1 2 】

式 (1)

20

$$R_o(550) = (n_x - n_y) \times d \text{ (単位: nm)}$$

〔式中、 n_x は、フィルム面内の遅相軸 x 方向における屈折率を表す。 n_y は、フィルム面内の x 方向に直交する y 方向における屈折率を表す。d は、フィルムの膜厚 (nm) を表す。各々の屈折率は、23、55 % RH の環境下で、測定波長 550 nm で測定する。〕

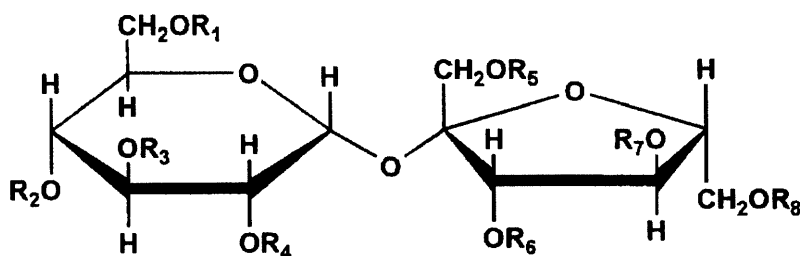
2. 前記 $\lambda/4$ 板が、アセチル基置換度が 2.00 ~ 2.55 の範囲内であるセルロースアセテートと、平均置換度が 3.0 ~ 6.0 の範囲内である下記一般式 (1) で表される化合物とを含有することを特徴とする第 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置。

【 0 0 1 3 】

30

【化 1】

一般式(1)



〔式中、 $R_1 \sim R_8$ は、各々、水素原子、置換若しくは無置換のアルキルカルボニル基、又は置換若しくは無置換のアリールカルボニル基を表し、 $R_1 \sim R_8$ は、各々同じであっても異なってもよい。〕

40

3. 前記 $\lambda/4$ 板の面内での最大弾性率となる方向が、画像表示装置の画面の長手方向に対して、35 ~ 55° の範囲の傾きを有することを特徴とする第 1 項又は第 2 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置。

【 0 0 1 4 】

4. 前記円偏光板の偏光子を挟んで、前記 $\lambda/4$ 板とは反対側の面に位置する保護フィルムが、23、55 RH% 環境下で測定した面内の最大弾性率が、4.0 GPa 以上であることを特徴とする第 1 項から第 3 項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置。

50

【 0 0 1 5 】

5. 前記保護フィルムの面内での最大弾性率となる方向が、画像表示装置の画面の長手方向に対して $35 \sim 55^\circ$ の範囲の傾きを有し、かつ該保護フィルムの面内での最大弾性率となる方向と、前記 $\lambda/4$ 板の面内の最大弾性率の方向とが平行であることを特徴とする第4項に記載の有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置。

【 0 0 1 6 】

6. 前記保護フィルムが、前記 $\lambda/4$ 板と同一であることを特徴とする第4項又は第5項に記載の有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 7 】

本発明によれば、有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置の円偏光板に、高い弾性率を有する $\lambda/4$ 板を使用することで、画像表示装置内の温度上昇によるパネルのたわみを抑制することができる。特に、長手方向に対して斜め方向に延伸した $\lambda/4$ 板を使用すると、画像表示装置画面の斜め方向に、 $\lambda/4$ 板面内の最も弾性率の高い方向を配置することができるため改良効果大きい。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 8 】

【 図 1 】 本発明の有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置の構成の一例を示す模式図

【 図 2 】 $\lambda/4$ 板の面内の最大弾性率となる方向と、画像表示装置の画面の長手方向の関係を示す模式図

【 図 3 】 テンターによる斜め延伸を示す模式図

【 図 4 】 本発明に用いる斜め延伸テンターの模式図

【 図 5 】 パネルのたわみを示す模式図

【 図 6 】 立体画像に対応した有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置の模式図

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 9 】

以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 2 0 】

請求項1に係る本発明の有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置（以降、単に有機EL画像表示装置という。）は、少なくとも $\lambda/4$ 板を有する円偏光板と有機EL素子とを備える有機EL画像表示装置であって、該 $\lambda/4$ 板が、アセチル基置換度が $2.00 \sim 2.70$ の範囲内であるセルロースアセテート含有し、下式（1）で表される面内リタデーション値 $R_o(550)$ が $100 \sim 180 \text{ nm}$ の範囲内であり、かつ、 23% 、 $55\% \text{ RH}$ 環境下で測定した面内の最大弾性率が、 4.0 GPa 以上であることを特徴とし、係る構成によって大型画面であっても、装置内の温度上昇によるパネルのたわみがない有機EL画像表示装置を提供するものである。

【 0 0 2 1 】

式（1）

$$R_o(550) = (n_x - n_y) \times d \quad (\text{単位: nm})$$

上記式（1）において、 n_x は、フィルム面内の遅相軸 x 方向における屈折率を表す。 n_y は、フィルム面内の x 方向に直交する y 方向における屈折率を表す。 d は、フィルムの膜厚（nm）を表す。なお、各々の屈折率は、 23% 、 $55\% \text{ RH}$ の環境下において、測定波長 550 nm で測定する。

【 0 0 2 2 】

請求項2に係る発明は、前記 $\lambda/4$ 板の面内の弾性率を高める手段として、より好ましくは、アセチル基置換度が $2.00 \sim 2.55$ の範囲内にあるセルロースアセテートを用い、更に弾性率をより高める添加剤である前記一般式（1）で表される化合物を加えることを特徴とする有機EL画像表示装置である。

【 0 0 2 3 】

特定のアセチル基置換度を有するセルロースアセレートと、前記一般式(1)で表される化合物とを含有する $\lambda/4$ 板は、延伸を行うことにより高い弾性率を有する $\lambda/4$ 板を作製することが可能である。

【0024】

請求項3に係る発明は、前記 $\lambda/4$ 板の面内の最大弾性率となる方向が、画像表示装置の画面の長手方向に対して、 $35 \sim 55^\circ$ の傾きの範囲であることを特徴とする有機EL画像表示装置である。

【0025】

本発明者は、パネルのたわみを防止するには、 $\lambda/4$ 板の最大弾性率方向がパネルの長手方向に対して斜め方向になるように配置することにより、該 $\lambda/4$ 板がたわみ防止の楔のような役割を果たすことにより、たわみの発生を低減することができることを見出した。

10

【0026】

請求項4に係る発明は、前記円偏光板の偏光子を挟んで、前記 $\lambda/4$ 板とは反対側の面に位置する保護フィルムが、 $23 \sim 55\text{RH}\%$ 環境下で測定した面内の最大弾性率が、 4.0GPa 以上であることを特徴とする有機EL画像表示装置であり、本発明に係る円偏光板の偏光子を挟持する $\lambda/4$ 板と保護フィルムの両者が、ともに高い弾性率を有するフィルムである場合、パネルのたわみを更に抑制することができる。

【0027】

請求項5に係る発明は、前記保護フィルムの面内での最大弾性率となる方向が、画像表示装置の画面の長手方向に対して $35 \sim 55^\circ$ の範囲の傾きを有し、かつ該保護フィルムの面内での最大弾性率となる方向と、前記 $\lambda/4$ 板の面内の最大弾性率の方向とが平行であることを特徴とする有機EL画像表示装置である。

20

【0028】

前記保護フィルムと $\lambda/4$ 板の面内の最大弾性率となる方向が平行であって、かつ画像表示装置の画面の長手方向に対して $35 \sim 55^\circ$ の傾きを有する場合に、パネルのたわみを更に抑制することができる。

【0029】

請求項6に係る発明は、偏光子の両面に $\lambda/4$ 板を配置することにより、パネルのたわみがなく、表示品位に優れる3D(立体)画像表示用の有機EL画像表示装置を提供することができる。

30

【0030】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0031】

《有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置》

図1に、本発明の有機EL画像表示装置の構成の一例を示すが、これに限定されるものではない。

【0032】

ガラスやポリイミド等を用いた透明基板1上に、順に金属電極2、TF T3、発光層を含む有機機能層4、透明電極(ITO等)5、絶縁層6、封止層7、フィルム8(省略可)を有する有機EL素子B上に、偏光子10を $\lambda/4$ 板9と保護フィルム11によって挟持した円偏光板Cを設けて、有機EL画像表示装置Aを構成する。この保護フィルム11は、更に反射防止層12を有していてもよい。上記有機EL素子Bの厚さは、透明基板1を除いて約 $1\mu\text{m}$ 程度である。

40

【0033】

一般に、有機EL画像表示装置は、透明基板上に金属電極と、有機発光層を含む有機機能層と透明電極とを順に積層して発光体である素子(有機EL素子)を形成している。ここで、有機機能層は、種々の有機薄膜の積層体であり、例えば、トリフェニルアミン誘導体等からなる正孔注入層と、アントラセン等の蛍光性の有機固体からなる有機発光層との積層体や、あるいはこのような発光層とペリレン誘導体等からなる電子注入層の積層体や

50

、これらの正孔注入層、有機発光層、及び電子注入層の積層体等、種々の組み合わせを有する構成が知られている。

【0034】

有機EL画像表示装置は、透明電極と金属電極に電圧を印加することによって、有機発光層に正孔と電子とが注入され、これら正孔と電子との再結合によって生じるエネルギーが蛍光物質やリン光発光性化合物を励起し、励起された蛍光物質が基底状態に戻るときに光（例えば、蛍光やリン光）を放射する、という原理で発光する。途中の再結合というメカニズムは、一般のダイオードと同様であり、このことから予想できるように、電流と発光強度は印加電圧に対して整流性を伴う強い非線形性を示す。

【0035】

有機EL画像表示装置においては、有機発光層から発光を取り出すため、少なくとも一方の電極が透明であることが好ましい態様であり、通常、インジウム-スズの複合酸化物（以下、ITOと略記する。）などの透明導電体で形成した透明電極を陽極として用いている。一方、電子注入を容易にして発光効率を上げるには、陰極に仕事関数の小さな物質を用いることが重要で、通常、Mg-Ag、Al-Liなどの金属電極を用いている。

【0036】

このような構成の有機EL画像表示装置においては、有機発光層は、厚さ10nm程度と極めて薄い膜で形成されている。このため、有機発光層も透明電極と同様、光をほぼ完全に透過する特性を備えている。その結果、非発光時には、透明基板の表面から入射した光は、透明電極と有機発光層とを透過して金属電極で反射し、再び透明基板の表面側へと放射されるため、外部から視認したとき、有機EL画像表示装置の表示面が鏡面のように観察される。

【0037】

上記問題に対し、電圧の印加によって発光する有機発光層の表面側に透明電極を備えるとともに、有機発光層の裏面側に金属電極を備える構成の有機EL素子を含む有機EL画像表示装置においては、透明電極の表面側（視認側）に偏光板を設けるとともに、これら透明電極と偏光板との間に位相差板を設けることにより、上記課題を解決している。

【0038】

すなわち、位相差板及び偏光板は、各々外部から入射して金属電極で反射してきた光（外光）を偏光する作用を有するため、その偏光作用によって、金属電極の鏡面を外部から視認させないという効果を発現することができる。特に、位相差板を1/4波長板で構成し、かつ偏光板と位相差板との偏光方向のなす角を $\pi/4$ に調整すれば、金属電極の鏡面を完全に遮蔽することができる。

【0039】

この有機EL画像表示装置に入射する外光は、偏光板により直線偏光成分のみが透過し、この直線偏光は、位相差板により一般に楕円偏光となるが、とくに位相差板が $\lambda/4$ 板で、しかも偏光板と位相差板との偏光方向のなす角が $\pi/4$ のときに、円偏光となる。

【0040】

この円偏光は、透明基板、透明電極、有機機能層を透過し、金属電極で反射して、再び有機機能層、透明電極、透明基板を透過して、位相差板に再び直線偏光として戻ってくる。そして、この直線偏光は、偏光板の偏光方向と直交しているので、偏光板を透過できない。その結果、金属電極の鏡面を完全に遮蔽することができるものである。

【0041】

《 $\lambda/4$ 板》

本発明に係る円偏光板で用いる $\lambda/4$ 板について説明する。

【0042】

本発明に係る $\lambda/4$ 板は、特定の波長の直線偏光を円偏光に（又は、円偏光を直線偏光に）変換する機能を有するものをいう。 $\lambda/4$ 板は、所定の光の波長（通常、可視光領域）に対して、層の面内位相差値 R_o が該波長の約1/4となるように設計されている。

【0043】

10

20

30

40

50

本発明に係る $\lambda/4$ 板は、波長550nmで測定した面内方向のリターデーション値 $R_o(550)$ が100～180nmの範囲であることを特徴とする。

【0044】

本発明に係る $\lambda/4$ 板は、可視光線領域の波長の全ての光に対して $1/4$ 波長の位相差を与えるもの、即ち逆波長分散($R_o(450) < R_o(550) < R_o(650)$)を有する $\lambda/4$ 板であることが好ましい。正波長分散においても $\lambda/4$ 板と $\lambda/2$ 板を積層することで $\lambda/4$ を達成することが可能だが、積層だと厚さ方向の位相差(R_{th})上昇や軸ズレによる視認性低下が起こる。本発明のように、セルロースアセテートのような逆波長分散を有する材料を使用し、単層で広帯域を達成した $\lambda/4$ 板は、視認性だけでなくコストや生産性の観点からも好ましい。

10

【0045】

波長450nmで測定した面内方向のリターデーション値を $R_o(450)$ 、波長550nmで測定した面内方向のリターデーション値を $R_o(550)$ 、波長650nmで測定した面内方向のリターデーション値を $R_o(650)$ としたとき、 $\lambda/4$ 板の波長分散は、 $R_o(450)/R_o(650)$ の比の値が1.00未満であり、好ましくは0.97以下、より好ましくは0.95以下である。特に、視認感度の高い緑から赤において、 $\lambda/4$ であることが好ましく、 $R_o(550)/R_o(650)$ の比の値が0.98以下であることが好ましく、より好ましくは0.96以下、更に好ましくは0.94以下である。

20

【0046】

上記で示したリターデーション値 $R_o(550)$ は、下式(1)で表されるリターデーション値 R_o である。

【0047】

式(1)

$$R_o(550) = (n_x - n_y) \times d \text{ (単位: nm)}$$

上記式(1)において、 n_x は、フィルム面内の遅相軸 x 方向における屈折率を表す。 n_y は、フィルム面内の x 方向に直交する y 方向における屈折率を表す。 d は、フィルムの膜厚(nm)を表す。なお、各々の屈折率は、23%RHの環境下において、測定波長550nmで測定する。

30

【0048】

本発明に係る $R_o(550)$ は、自動複屈折率計を用いて測定することができる。自動複屈折率計KOBRA-21ADH(王子計測機器(株)製)を用いて、23%RHの環境下で、550nmでの複屈折率測定により $R_o(550)$ を算出する。同様に、測定波長450nmにおける $R_o(450)$ 及び測定波長650nmにおける $R_o(650)$ も算出することができる。

【0049】

$\lambda/4$ 板の遅相軸の角度と偏光子の透過軸との角度が実質的に45°になるように積層することにより、円偏光板が得られる。即ち、 $\lambda/4$ 板と偏光子とがいずれも長尺状フィルムの形態であり、 $\lambda/4$ 板の基材フィルム長手方向に対する遅相軸の角度(即ち配向角 θ)が「実質的に45°」であると、偏光フィルムの長手方向に平行な方向に透過軸、又は吸収軸がある偏光子と長手方向を合わせて積層貼合することで、生産性よく長尺状円偏光板フィルムが形成できる。

40

【0050】

従って、本発明に係る $\lambda/4$ 板の基材フィルム長手方向に対する配向角 θ は「実質的に45°」であることが好ましい。本発明でいう「実質的に45°」とは、長手方向を基点として、35～55°の範囲内であることを意味する。

【0051】

より詳細には、本発明に係る $\lambda/4$ 板の前記配向角 θ は、40～50°の範囲内であることが好ましく、42～48°の範囲内であることがより好ましく、43～47°の範囲内であることが更に好ましく、44～46°の範囲内であることが最も好ましい。

50

【 0 0 5 2 】

〔 円 偏 光 板 〕

本発明に係る円偏光板は、少なくとも偏光子と $\lambda/4$ 板で構成され、有機EL画像表示装置に使用することにより、有機EL発光体の金属電極の鏡面反射を遮蔽する効果を発現させることができる。

【 0 0 5 3 】

また、前記 $\lambda/4$ 板を斜め延伸することによって遅相軸の角度（即ち配向角 θ ）を長手方向に対して「実質的に 45° 」となるようにすると、面内の最大弾性率となる方向も長手方向に対して「実質的に 45° 」となり、該 $\lambda/4$ 板を有する円偏光板を、長手方向を揃えて有機EL画像表示装置に装着すると、 $\lambda/4$ 板の最大弾性率方向が画面の長手方向に対して $35^\circ \sim 55^\circ$ となり、該 $\lambda/4$ 板がたわみ防止の楔のような役割を果たしてたわみが改良される。

10

【 0 0 5 4 】

図2に、 $\lambda/4$ 板の面内の最大弾性率となる方向と、画像表示装置の画面の長手方向の関係を示す。

【 0 0 5 5 】

図2に示すように、有機EL画像表示装置31の画面の長手方向32と、 $\lambda/4$ 板の面内の最大弾性率となる方向33とがなす角度 θ が、 $35 \sim 55^\circ$ の範囲であることが好ましい。

【 0 0 5 6 】

従って、本発明に係る円偏光板は、長尺状の斜め延伸された $\lambda/4$ 板をロールtoロールで貼合した長尺状の円偏光板であることが好ましく、図2に示すようにその長手方向が有機EL画像表示装置31の画面の長手方向32と一致するように装着することが、本発明の効果をj得る観点で好ましい実施態様である。

20

【 0 0 5 7 】

また、本発明に係る円偏光板は、偏光子を前記 $\lambda/4$ 板と保護フィルムによって挟持する構成をとることが好ましく、該保護フィルムも、23、55RH%環境下で測定した面内の最大弾性率が、4.0GPa以上であることが、パネルのたわみを更に抑制することができる観点から好ましい。

【 0 0 5 8 】

本発明の有機EL画像表示装置は、紫外線による劣化を防止する観点から、本発明に係る円偏光板が紫外線吸収機能を備えていることが好ましい。視認側の保護フィルムが紫外線吸収機能を備えていると、偏光子と有機EL素子の両方を紫外線から保護できて好ましいが、さらに発光体側の $\lambda/4$ 板も紫外線吸収機能を備えていると、より有機EL素子の劣化を抑制できて好ましい。

30

【 0 0 5 9 】

本発明に係る円偏光板は、偏光子としてヨウ素、又は二色性染料をドーブしたポリビニルアルコールを延伸したものを使用し、（ $\lambda/4$ 板）/偏光子/保護フィルムの構成で貼合して製造することができる。

【 0 0 6 0 】

本発明に係る円偏光板に好ましく用いられる偏光子としては、ポリビニルアルコール系偏光フィルムが挙げられる。これには、ポリビニルアルコール系フィルムに、ヨウ素を染色させたものと、二色性染料を染色させたものがある。ポリビニルアルコール系フィルムとしては、エチレンで変性された変性ポリビニルアルコール系フィルムが好ましく用いられる。偏光子は、ポリビニルアルコール水溶液を製膜し、これを1軸延伸させて染色するか、染色した後、2軸延伸してから、好ましくはホウ素化合物で耐久性処理を施したものが用いられている。延伸は、フィルム製膜方向に1軸延伸を行うことが好ましい。

40

【 0 0 6 1 】

偏光子の膜厚は $5 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲であり、特に好ましくは、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲である。

50

【 0 0 6 2 】

円偏光板は、一般的な方法で作製することができる。アルカリ鹼化処理した本発明に係る $\lambda/4$ 板は、ポリビニルアルコール系フィルムを、ヨウ素溶液中で浸漬延伸して作製した偏光子の少なくとも一方の面に、完全鹼化型ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせることが好ましい。もう一方の面には、前記保護フィルムを、同様に鹼化処理して貼合することが好ましい。

【 0 0 6 3 】

円偏光板は、更に円偏光板の一方の面にプロテクトフィルムを、反対面にセパレートフィルムを貼合して構成することができる。プロテクトフィルム及びセパレートフィルムは、偏光板出荷時あるいは製品検査時等において、円偏光板を保護する目的で用いられる。

10

【 0 0 6 4 】

〔 $\lambda/4$ 板の面内の最大弾性率〕

一般的な液晶表示装置においては、例えば、特開2007-256637号公報では、弾性率が3.4~4.4 GPaの範囲にある横延伸セルロースアセテートを用いた偏光板により、カールを改良する技術が開示されている。ただし、ここで開示されている技術は、偏光板のカールを改良することで、液晶パネルの生産性を向上することが目的であり、本発明の有機EL画像表示装置の装置内の温度上昇によるパネルたわみを抑制する目的とは、明らかに異なるものである。

【 0 0 6 5 】

本発明の有機EL画像表示装置に使用される $\lambda/4$ 板の面内の最大弾性率は、4.0 GPa以上であることを特徴とするが、4.5~8.0 GPaの範囲内が好ましく、5.0~7.0 GPaの範囲内であることがより好ましい。

20

【 0 0 6 6 】

この面内の最大弾性率を得るため、 $\lambda/4$ 板に適用する樹脂としては、低アセチル基置換度のセルロースアセテートであること好ましく、セルロースアセテートのアセチル基置換度は、2.00~2.70の範囲であり、更に2.00~2.55の範囲が好ましく、2.20~2.45の範囲が特に好ましい。

【 0 0 6 7 】

加えて高弾性化手段としては、後述する一般式(1)で表される糖エステル等の添加剤を低置換度のセルロースアセテートと共に用い、更に延伸することによって、セルロースアセテートの分子を配向させて、弾性率を高める方法が好ましい。

30

【 0 0 6 8 】

本発明に係る最大弾性率の測定は、試料を、23、55%RHの環境下で24時間調湿し、JIS K7127に記載の方法に準じて、引っ張り試験器、例えば、オリエンテック(株)製のテンシロンRTA-100を使用して弾性率を求める。試験片の形状は1号形試験片で、試験速度は10mm/分の条件で、任意方向に対し0°から15°毎の方向に測定し、求めた弾性率のうち最大のものを最大弾性率とし、更に、その方向を最大弾性率の方向とする。

【 0 0 6 9 】

〔セルロースアセテート〕

40

本発明に係る $\lambda/4$ 板では、有機EL素子の透明基板が熱による伸張又は収縮で1方向にたわむのを防ぐため、高弾性の光学フィルムであることが必要である。更に、リターデーション発現性が高く、高いリターデーションを有する位相差フィルムとする場合であっても、薄膜化が可能であること、高いリターデーションを発現させても延伸倍率を低く抑えることができ、破断等の故障を回避できるなどの観点から、アセチル基置換度が、2.00~2.70の範囲内であるセルロースアセテートからなるフィルムが用いることを特徴の一つとする。

【 0 0 7 0 】

本発明で規定するアセチル基置換度の測定方法は、ASTMのD-817-91に準じて実施することができ、好ましいアセチル基置換度は、2.00~2.55の範囲内であ

50

り、更に好ましくは 2.20 ~ 2.45 の範囲である。

【0071】

セルロースアセテートのアセチル基置換度が、2.00 以上であれば、ドープ粘度の上昇によるフィルム面品質の劣化や延伸張力の上昇によるヘイズアップなどの発生を抑制することができる。また、アセチル基置換度が 2.70 以下であれば、所望の位相差を得ることができる。

【0072】

セルロースアセテートの数平均分子量 (M_n) は、30000 ~ 300000 の範囲であることが、得られるフィルムの機械的強度が強くなる観点から好ましい。更には、50000 ~ 200000 の範囲のものが好ましく用いられる。

10

【0073】

セルロースアセテートの重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w / M_n) の値は、1.4 ~ 3.0 の範囲であることが好ましい。

【0074】

セルロースアセテートの数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) は、いずれもゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて測定する。

【0075】

具体的な測定条件は、以下のとおりである。

【0076】

溶媒；メチレンクロライド

20

カラム；Shodex K806、K805、K803G (昭和電工 (株) 製を 3 本接続して使用した)

カラム温度；25

試料濃度；0.1 質量%

検出器；RI Model 504 (GLサイエンス社製)

ポンプ；L6000 (日立製作所 (株) 製)

流量；1.0 ml/min

校正曲線：標準ポリスチレン STK standard ポリスチレン (東ソー (株) 製) $M_w = 100000 \sim 500$ の 13 サンプルによる校正曲線を使用した。13 サンプルは、ほぼ等間隔に用いる。

30

【0077】

セルロースアセテートの原料であるセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リントー、木材パルプ (針葉樹由来、広葉樹由来)、ケナフ等を挙げることができる。また、それらから得られたセルロースアセテートは、それぞれ任意の割合で混合して使用することができる。

【0078】

本発明に用いられるセルロースアセテートは、公知の方法により製造することができる。具体的には、例えば、特開平 10 - 45804 号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

【0079】

40

市販品としては、ダイセル社製の L20、L30、L40、L50 等、イーストマンケミカル社製の Ca398-3、Ca398-6、Ca398-10、Ca398-30、Ca394-60S 等が挙げられる。

【0080】

〔添加剤〕

(1) 糖エステル化合物

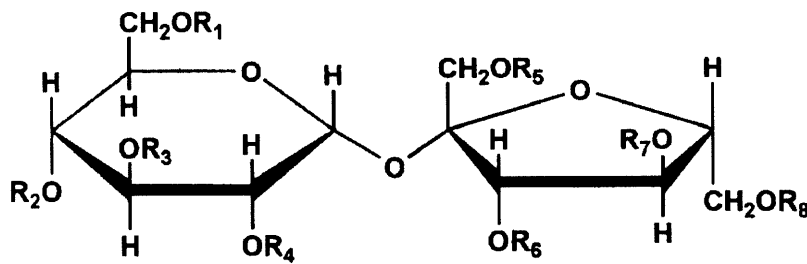
本発明に係る $\lambda/4$ 板においては、下記一般式 (1) で表される化合物 (以下、本発明に係る糖エステル化合物という。) を含有することが、延伸によるヘイズを防ぎ、安定な位相差発現及び高い弾性率を付与する上で好ましい。

【0081】

50

【化 2】

一般式(1)



【0082】

10

上記一般式(1)において、 $R_1 \sim R_8$ は、各々、水素原子、置換若しくは無置換のアルキルカルボニル基、又は置換若しくは無置換のアリールカルボニル基を表し、 $R_1 \sim R_8$ は、各々同じであっても、異なってもよい。

【0083】

本発明に係る一般式(1)で表される化合物の平均置換度は、3.0～6.0の範囲であることが、高い弾性率を付与し、延伸処理を行っても、ヘイズ上昇を抑制し安定な位相差を発現する上で有効である。平均置換度としてより好ましくは、4.5～6.0の範囲である。

【0084】

本発明において、一般式(1)で表される化合物の置換度とは、一般式(1)に含まれる8つのヒドロキシ基のうち、水素原子以外の置換基で置換されている数を表す。すなわち、一般式(1)で示す構造の $R_1 \sim R_8$ のうち、水素原子以外の基を含む数を求め、これを置換度とする。したがって、 $R_1 \sim R_8$ が全て水素原子以外の置換基により置換された場合に、置換度は最大値である8.0となり、 $R_1 \sim R_8$ が全て水素原子である場合には、置換度は0となる。

20

【0085】

一般式(1)で表される化合物においては、ヒドロキシ基の数、OR基の数が固定された単一種の化合物を合成することは困難であり、式中のヒドロキシ基の数、OR基の数の異なる成分が数種類混合された化合物となることが知られている。従って、本発明における一般式(1)で表される化合物の置換度としては、平均置換度を用いることが適当であり、常法により高速液体クロマトグラフィーによって置換度分布を示すチャートの面積比から平均置換度を測定することができる。

30

【0086】

本発明に係る一般式(1)で表される化合物である糖エステル化合物の合成において、合成に用いる原料の糖の例としては、例えば、以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0087】

グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、キシロース、アラビノース、ラクトース、スクロース、ニストース、1F-フラクトシルニストース、スタキオース、マルチトール、ラクチトール、ラクチュロース、セロビオース、マルトース、セロトリオース、マルトトリオース、ラフィノース、ケストース等を挙げることができる。

40

【0088】

この他には、ゲンチオピオース、ゲンチオトリオース、ゲンチオテトラオース、キシロトリオース、ガラクトシルスクロースなども挙げられる。

【0089】

本発明に係る一般式(1)で表される化合物である糖エステル化合物の合成において、用いられるモノカルボン酸としては、特に制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸等を用いることができる。用いられるカルボン酸は、1種類でもよいし2種類以上の混合であってもよい。

【0090】

50

好ましい脂肪族モノカルボン酸の例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カブリン酸、2 - エチル - ヘキサンカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、オクテン酸等の不飽和脂肪酸等を挙げることができる。

【 0 0 9 1 】

好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。

10

【 0 0 9 2 】

好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸等の安息香酸のベンゼン環に 1 ~ 5 個のアルキル基若しくはアルコキシ基を導入した芳香族モノカルボン酸、ケイ皮酸、ベンジル酸、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を 2 個以上有する芳香族モノカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができるが、その中でも、特に、安息香酸が好ましい。

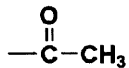
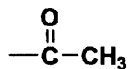
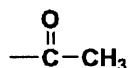
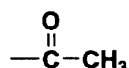
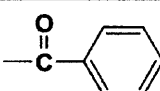
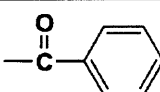
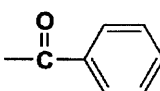
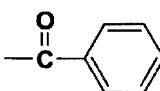
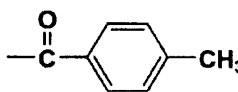
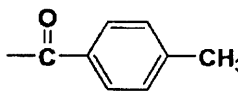
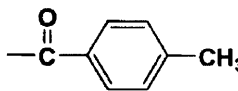
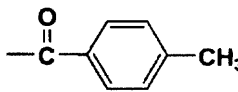
【 0 0 9 3 】

本発明に係る一般式 (1) で表される化合物の具体例を以下に示すが、これらは、 R_1 ~ R_8 を全て同じ置換基 R とした場合であって、本発明はこれらに限定されない。

20

【 0 0 9 4 】

【化 3】

化合物番号	R	平均置換度
1-1		3.3
1-2		4.2
1-3		5.7
1-4		6.0
1-5		3.5
1-6		4.0
1-7		5.5
1-8		6.0
1-9		3.2
1-10		4.4
1-11		5.5
1-12		6.0

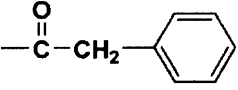
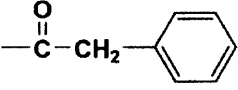
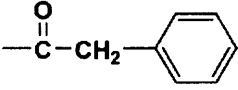
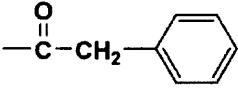
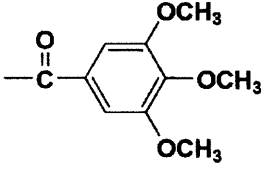
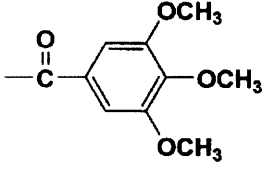
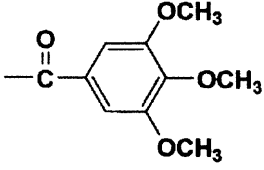
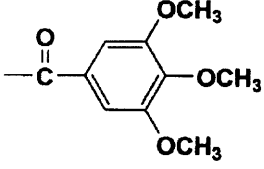
10

20

30

【 0 0 9 5 】

【化 4】

化合物番号	R	平均置換度
1-13		3.0
1-14		4.0
1-15		5.5
1-16		6.0
1-17		3.1
1-18		4.7
1-19		5.3
1-20		6.0

10

20

30

【 0 0 9 6 】

【化 5】

化合物番号	R	平均置換度
1-21	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3.5
1-22	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4.6
1-23	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	5.6
1-24	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6.0

10

【0097】

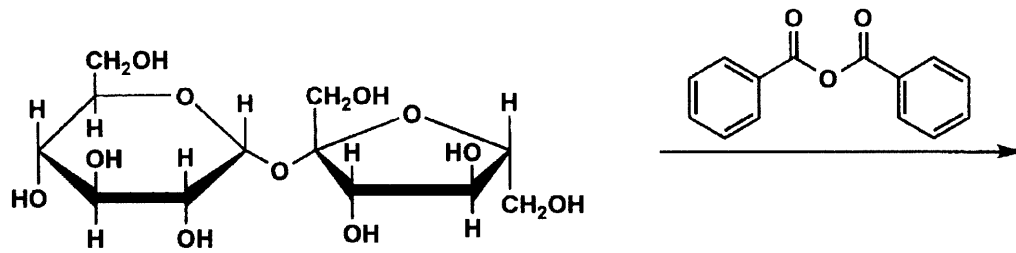
本発明に係る糖エステル化合物は、糖エステルに、アシル化剤（エステル化剤としては、例えば、アセチルクロライドの酸ハロゲン化物、無水酢酸等の無水物。）を反応させることによって製造することが可能であり、置換度の分布は、アシル化剤の量、添加のタイミング、エステル化反応の時間の調節によって適宜行うことができるが、置換度違いの糖エステル化合物の混合、あるいは純粋に単離した置換度違いの化合物を適宜混合することにより、目的の平均置換度、置換度4以下の成分を調整することができる。

20

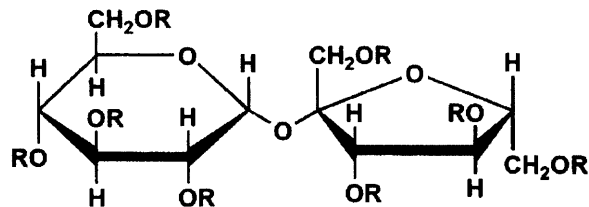
【0098】

合成例：本発明に係る一般式（1）で表される化合物の合成

【化 6】



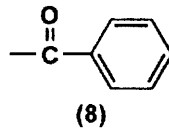
10



$\overset{\text{R}}{\text{(置換数)}}$

例示化合物A-1

—H



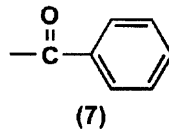
(0)

(8)

20

例示化合物A-2

—H

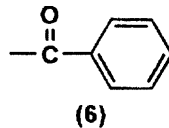


(1)

(7)

例示化合物A-3

—H



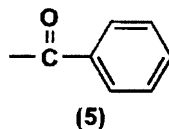
(2)

(6)

30

例示化合物A-4

—H

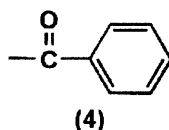


(3)

(5)

例示化合物A-5

—H



(4)

(4)

【0099】

攪拌装置、還流冷却器、温度計及び窒素ガス導入管を備えた四頭コルベンに、ショ糖を 34.2 g (0.1 モル)、無水安息香酸を 135.6 g (0.6 モル)、ピリジンを 284.8 g (3.6 モル) 仕込み、攪拌下で窒素ガス導入管から窒素ガスをバブリングさせながら昇温し、70 で5時間のエステル化反応を行う。

40

【0100】

次に、コルベン内を 4×10^2 Pa 以下に減圧し、60 で過剰のピリジンを留去した後、コルベン内を 1.3×10 Pa 以下に減圧し、120 まで昇温させ、無水安息香酸、生成した安息香酸の大部分を留去する。そして、次に、トルエンを 1 L、0.5 質量%の炭酸ナトリウム水溶液を 300 g 添加し、50 で30分間攪拌後、静置して、トルエン層を分取する。最後に、分取したトルエン層に水を 100 g 添加し、常温で30分間水洗した後、トルエン層を分取し、減圧下 (4×10^2 Pa 以下)、60 でトルエンを留去させ、化合物 A-1、A-2、A-3、A-4 及び A-5 等の混合物である糖エステル

50

化合物 1 を得ることができる。

【 0 1 0 1 】

得られた混合物を、高速液体クロマトグラフィー - 質量分析 (H P L C - M S) で解析したところ、化合物 A - 1 が 1 . 2 質量 %、化合物 A - 2 が 1 3 . 2 質量 %、化合物 A - 3 が 1 4 . 2 質量 %、化合物 A - 4 が 3 5 . 4 質量 %、化合物 A - 5 等が 4 0 . 0 質量 % であった。平均置換度は 5 . 2 である。

【 0 1 0 2 】

同様に、上記本発明に係る一般式 (1) で表される化合物の合成において、無水安息香酸の使用量を 1 3 5 . 6 g (0 . 6 モル) から、それぞれ 1 5 8 . 2 g (0 . 7 モル)、1 4 6 . 9 g (0 . 6 5 モル)、1 2 4 . 3 g (0 . 5 5 モル) と当モルのピリジンとを反応させた以外は同様にして、表 1 に記載の各構成成分及び平均置換度を有する各糖エステル化合物を得ることができる。

10

【 0 1 0 3 】

【 表 1 】

成分 (質量%)	無水安息香酸モル数			
	0.70	0.65	0.60	0.55
A - 1	7.3	2.3	1.2	0.5
A - 2	28.4	18.8	13.2	7.0
A - 3	29.0	17.8	14.2	9.4
A - 4	26.4	34.0	35.4	26.5
A - 5 等	8.8	27.1	40.0	56.7
平均置換度	6.0	5.4	5.2	4.7

20

【 0 1 0 4 】

上記で得られた各混合物の一部を、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製することで、それぞれ純度 1 0 0 % の A - 1、A - 2、A - 3、A - 4 及び A - 5 等を得ることができる。

【 0 1 0 5 】

なお、上記でいう A - 5 等とは、置換度が 4 以下の全ての成分、すなわち、置換度 4、3、2、1 の化合物の混合物であることを意味する。また、平均置換度は、A - 5 等を置換度 4 として計算する。

30

【 0 1 0 6 】

本発明においては、ここで調製した方法により、所望の平均置換度に近い糖エステル及び単離した A - 1 ~ A - 5 等を組み合わせ添加することにより、平均置換度を調整することができる。

【 0 1 0 7 】

H P L C - M S の測定条件

1) L C 部

装置 ; 日本分光 (株) 製カラムオープン (J A S C O C O - 9 6 5)、ディテクター (J A S C O U V - 9 7 0 - 2 4 0 n m)、ポンプ (J A S C O P U - 9 8 0)、デガッサ - (J A S C O D G - 9 8 0 - 5 0)

40

カラム ; I n e r t s i l O D S - 3 粒子径 5 μ m 4 . 6 × 2 5 0 m m (ジーエルサイエンス (株) 製)

カラム温度 ; 4 0

流速 ; 1 m l / m i n

移動相 ; テトラヒドロフラン (1 % 酢酸) : H ₂ O (5 0 : 5 0)

注入量 ; 3 μ l

2) M S 部

装置 ; L C Q D E C A (T h e r m o Q u e s t (株) 製)

50

イオン化法；エレクトロスプレーイオン化（ESI）法

Spray Voltage；5 kV

Capillary 温度；180

Vaporizer 温度；450

本発明に係るλ/4板においては、上記説明した本発明に係る糖エステル化合物を、λ/4板全質量に対し、1～20質量%の範囲、特に、3～15質量%の範囲で含むことが好ましい。この範囲内であれば、本発明の優れた効果を呈すると共に、原反保管中におけるブリードアウトなどの発生を抑制することができ好ましい。

【0108】

（2）可塑剤

本発明に係るλ/4板には、組成物の流動性や柔軟性を向上するため、可塑剤を併用することもできる。可塑剤としては、例えば、フタル酸エステル系、脂肪酸エステル系、トリメリット酸エステル系、リン酸エステル系、ポリエステル系、エポキシ系、多価アルコールエステル系等の各可塑剤が挙げられる。この中で、ポリエステル系と多価アルコールエステル系の可塑剤が好ましく用いられる。ポリエステル系可塑剤は、他の可塑剤に比べて非移行性や耐抽出性に優れる。用途に応じてこれらの可塑剤を選択、あるいは併用することによって、広範囲の用途に適用できる。

【0109】

ポリエステル系可塑剤は、1～4価のカルボン酸と、1～6価のアルコールとの反応物であるが、主に2価カルボン酸とグリコールとを反応させて得られたものが用いられる。代表的な2価カルボン酸としては、グルタル酸、イタコン酸、アジピン酸、フタル酸、アゼライン酸、セバシン酸などが挙げられる。また、ポリエステル系可塑剤としては、好ましくは芳香族末端エステル系可塑剤である。芳香族末端エステル系可塑剤としては、例えば、フタル酸、アジピン酸、少なくとも1種のベンゼンモノカルボン酸及び少なくとも1種の炭素数2～12のアルキレングリコールとを反応させた構造を有するエステル化合物が好ましく、最終的な化合物の構造としてアジピン酸残基及びフタル酸残基を有していればよく、エステル化合物を製造する際には、ジカルボン酸の酸無水物又はエステル化物として反応させてもよい。

【0110】

ベンゼンモノカルボン酸成分としては、例えば、安息香酸、パラターシャリブチル安息香酸、オルソトルイル酸、メタトルイル酸、パラトルイル酸、ジメチル安息香酸、エチル安息香酸、ノルマルプロピル安息香酸、アミノ安息香酸、アセトキシ安息香酸等があり、安息香酸であることが最も好ましい。また、これらは、それぞれ1種又は2種以上の混合物として使用することができる。

【0111】

炭素数が2～12のアルキレングリコール成分としては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール（3,3-ジメチロールペンタン）、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール（3,3-ジメチロールヘプタン）、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-オクタデカンジオール等が挙げられる。これらの中では、特に、1,2-プロピレングリコールが好ましい。これらのグリコールは、1種又は2種以上の混合物として使用してもよい。

【0112】

芳香族末端エステル系可塑剤は、オリゴエステル、ポリエステルの型のいずれでもよく、分子量は100～10000の範囲が良いが、好ましくは350～3000の範囲であ

10

20

30

40

50

る。また酸価は、 1.5 mg KOH/g 以下、ヒドロキシ基価は 25 mg KOH/g 以下、より好ましくは酸価 0.5 mg KOH/g 以下、ヒドロキシ基価は 15 mg KOH/g 以下のものである。

【0113】

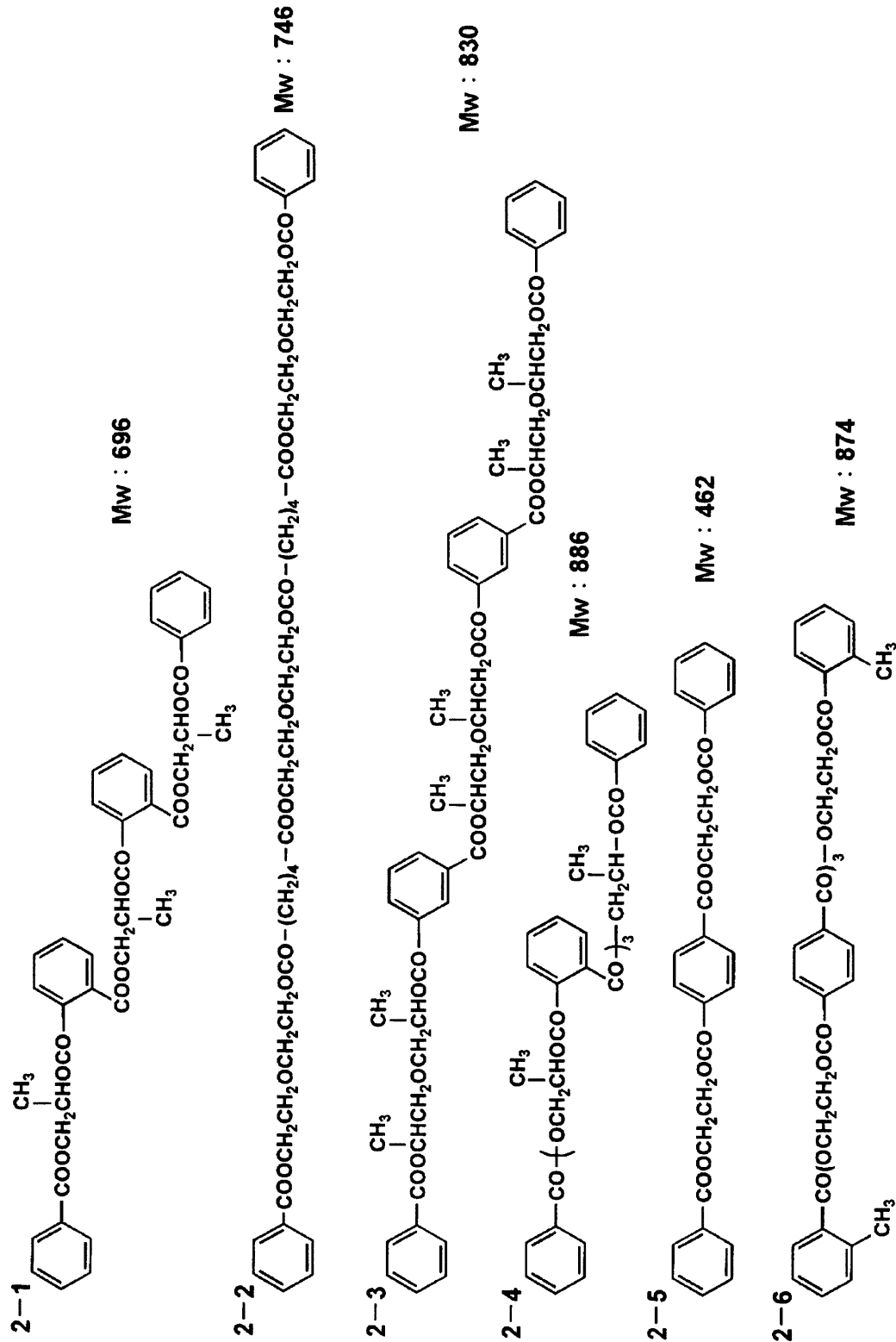
可塑剤は、 $\lambda/4$ 板 100 質量部に対して、 $0.5 \sim 30$ 質量部の範囲で添加することが好ましい。

【0114】

本発明に係る $\lambda/4$ 板に適用可能な可塑剤の一例として、以下に示す例示化合物 (2-1 ~ 2-13) が挙げられるが、本発明では、これらに限定されない。

【0115】

【化 7】



【 0 1 1 6 】

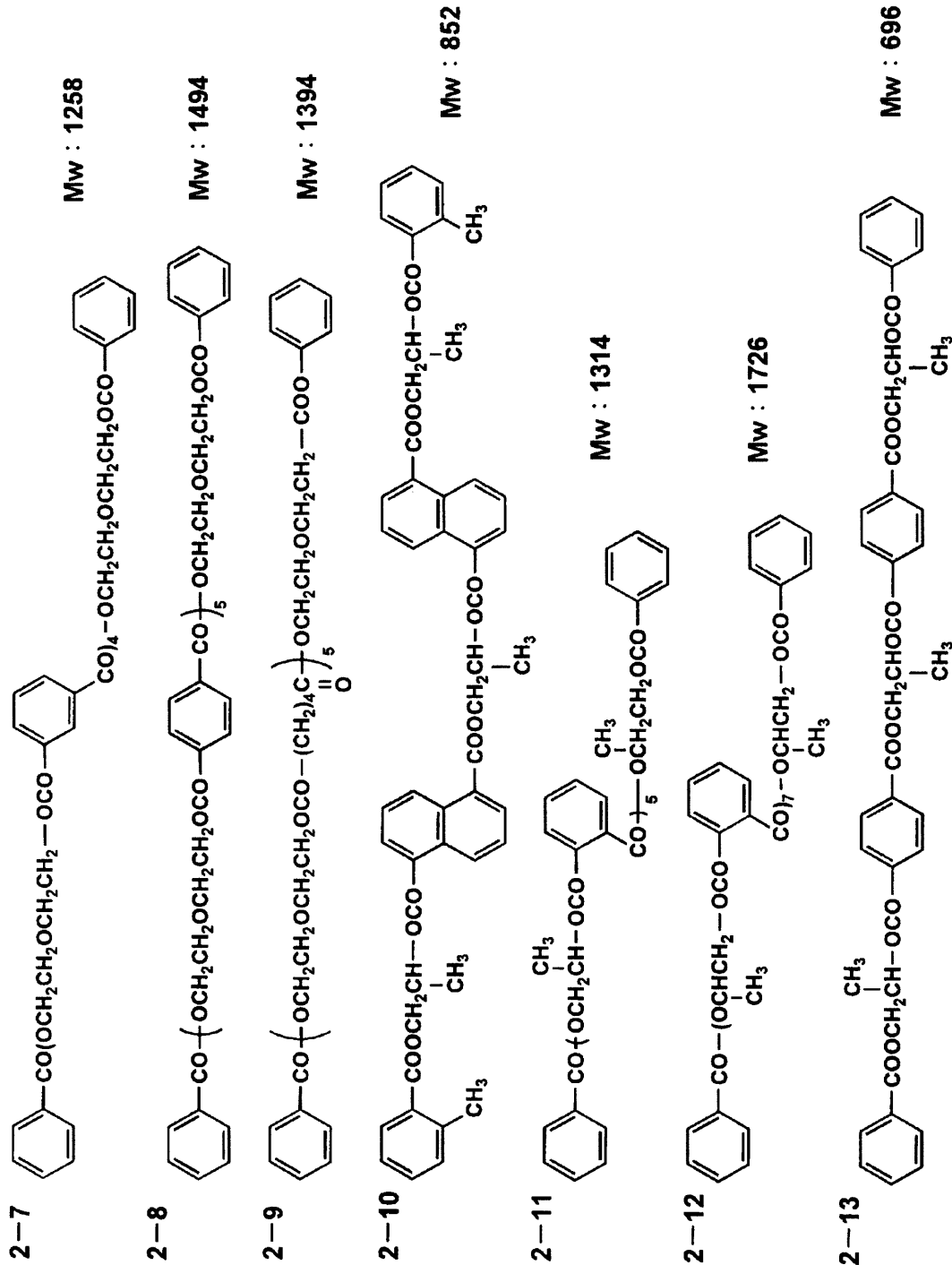
10

20

30

40

【化 8】



【0117】

(3) 多価アルコールエステル

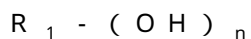
本発明で好ましく用いられる多価アルコールエステルは、2価以上の脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸のエステルより構成され、分子内に芳香環又はシクロアルキル環を有することが好ましい。

【0118】

本発明に用いられる多価アルコールは、下記一般式(a)で表される。

【0119】

一般式(a)



上記一般式(a)において、 R_1 は、 n 価の有機基を表す。 n は、2以上の正の整数を表す。 OH 基は、アルコール性又はフェノール性のヒドロキシ基(水酸基)を表す。

【 0 1 2 0 】

好ましい多価アルコールとしては、例えば、以下のようなものを挙げることができる。

【 0 1 2 1 】

アドニトール、アラビトール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、ジブチレングリコール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ヘキサントリオール、ガラクトール、マンニトール、3 - メチルペンタン - 1, 3, 5 - トリオール、ピナコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、キシリトールなどを挙げることができる。

10

【 0 1 2 2 】

中でも、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、キシリトールが好ましい。

【 0 1 2 3 】

多価アルコールエステルに用いられるモノカルボン酸としては、特に制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸などを用いることができる。

【 0 1 2 4 】

脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸を用いると、透湿性、保留性を向上させる点で好ましい。好ましいモノカルボン酸の例としては、以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

20

【 0 1 2 5 】

脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数が1 ~ 32の直鎖又は側鎖を有する脂肪酸を好ましく用いることができる。

【 0 1 2 6 】

炭素数としては、1 ~ 20の範囲であることがさらに好ましく、炭素数が1 ~ 10の範囲であることが特に好ましい。

【 0 1 2 7 】

好ましい脂肪族モノカルボン酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2 - エチル - ヘキサカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などの飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸などの不飽和脂肪酸などを挙げることができる。その中でも、酢酸を用いると、セルロースエステルとの相溶性が増すため好ましく、酢酸と他のモノカルボン酸を混合して用いることも好ましい。

30

【 0 1 2 8 】

好ましい脂環族モノカルボン酸としては、例えば、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。

40

【 0 1 2 9 】

好ましい芳香族モノカルボン酸としては、例えば、安息香酸、トルイル酸などの安息香酸のベンゼン環にアルキル基を導入したもの、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸などのベンゼン環を2個以上持つ芳香族モノカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができ、特に、安息香酸が好ましい。

【 0 1 3 0 】

多価アルコールエステルの分子量は、特に制限はないが、分子量としては、300 ~ 1

50

500の範囲であることが好ましく、350～750の範囲であることが更に好ましい。

【0131】

分子量が大きい方が、揮発し難くなるため好ましく、透湿性やセルロースアセレートとの相溶性の観点からは小さい方が好ましい。

【0132】

多価アルコールエステルに用いられるカルボン酸は、1種類でもよいし、2種以上の混合であってもよい。また、多価アルコール中のヒドロキシ基は、全てエステル化してもよいし、一部をヒドロキシ基のままで残してもよい。

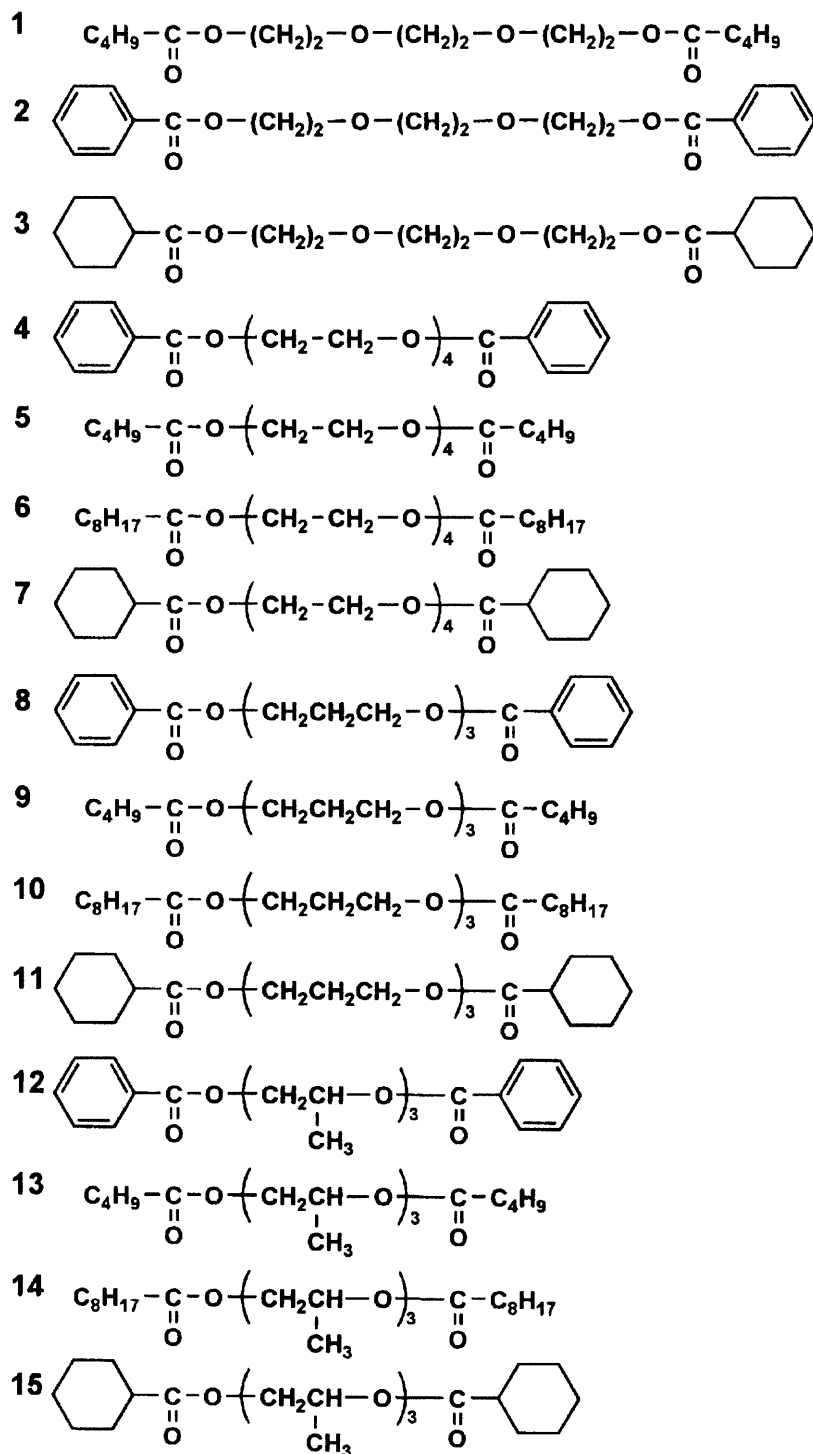
【0133】

以下に、多価アルコールエステルの具体的化合物を示すが、これに限定されるものではない。

10

【0134】

【化 9】



10

20

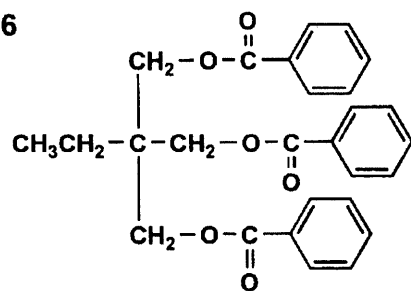
30

【 0 1 3 5 】

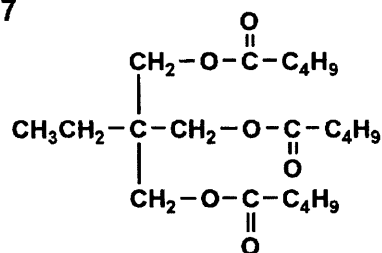
40

【化 10】

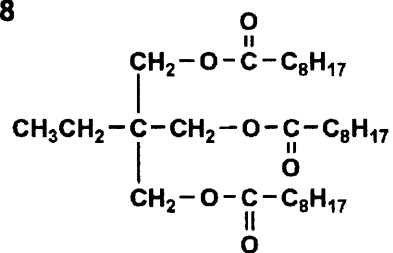
16



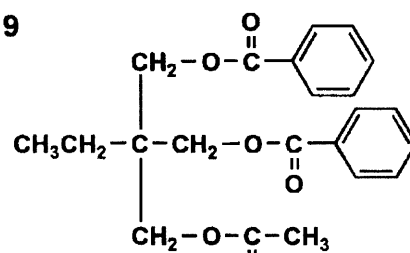
17



18

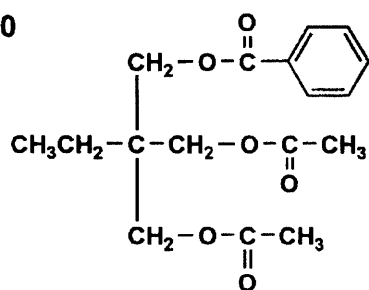


19

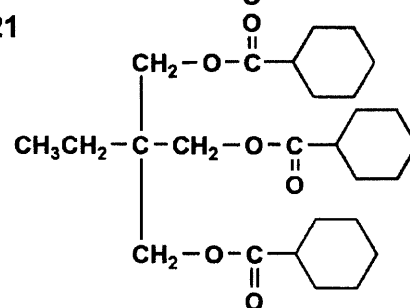


10

20

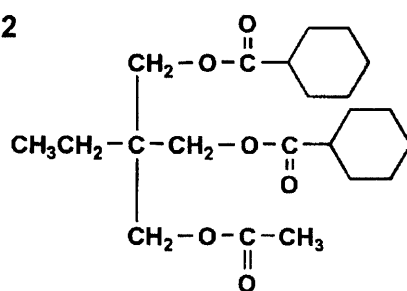


21

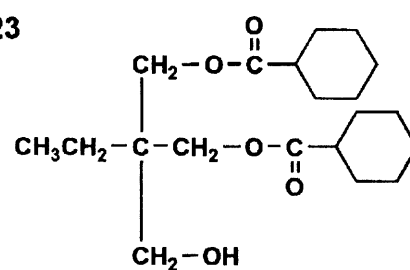


20

22



23

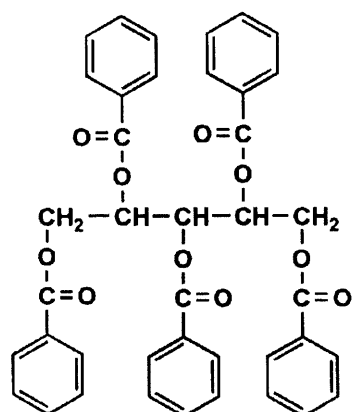


30

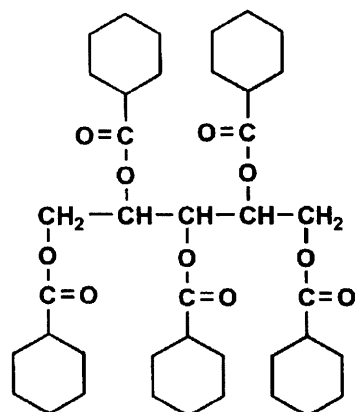
【0136】

【化 1 1】

24

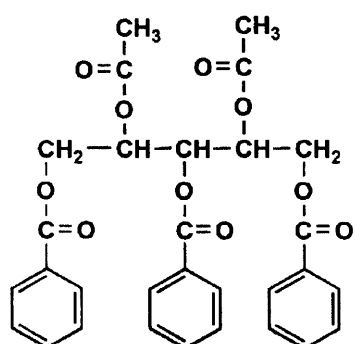


25

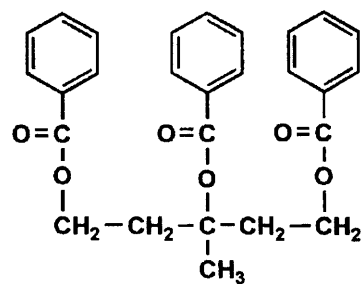


10

26

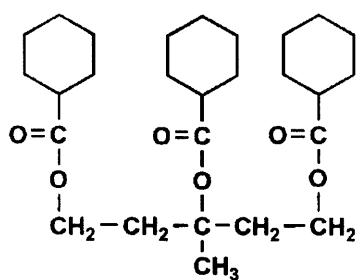


27

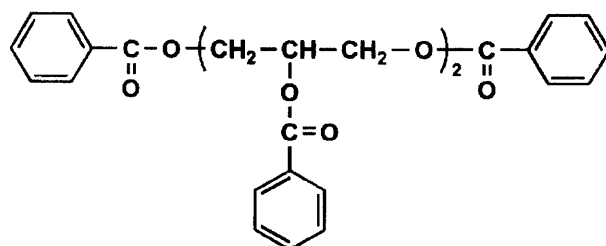


20

28



29

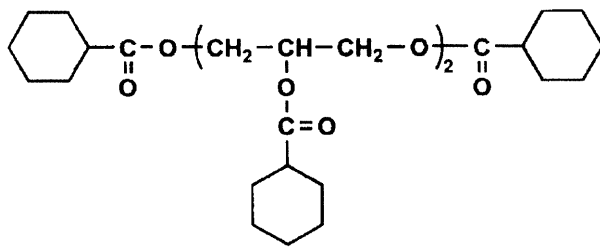


30

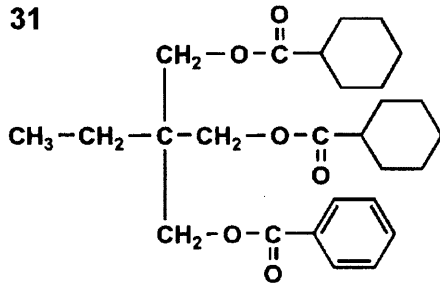
【 0 1 3 7】

【化 1 2】

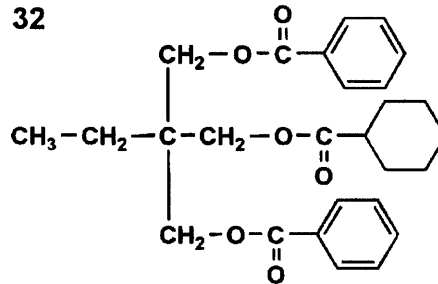
30



31

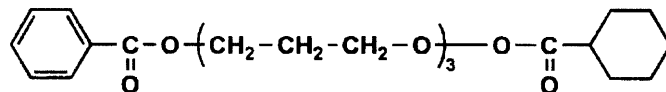


32



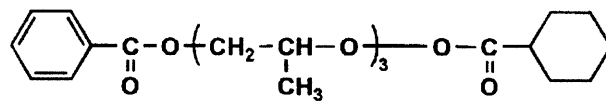
10

33

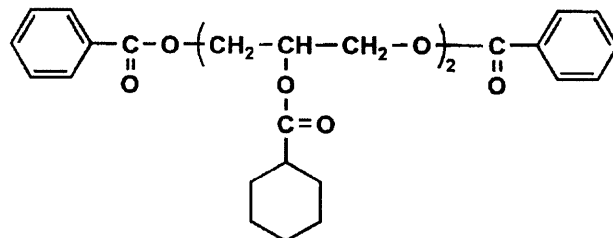


20

34



35



30

【0 1 3 8】

(4) 紫外線吸収剤

本発明に係るλ/4板、あるいは後述する保護フィルムには、紫外線吸収剤を含有することが好ましく、用いることのできる紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-ヒドロキシベンゾフェノン系紫外線吸収剤又はサリチル酸フェニルエステル系紫外線吸収剤等が挙げられる。例えば、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α,α-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール等のトリアゾール類、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン類等を挙げることができる。

40

【0 1 3 9】

なお、紫外線吸収剤のうちでも、分子量が400以上の紫外線吸収剤は、高沸点で揮発しにくく、フィルムの高温成形時にも飛散しにくいため、比較的少量の添加で効果的に耐

50

候性を改良することができる観点から好ましい。

【0140】

分子量が400以上の紫外線吸収剤としては、例えば、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α,α-ジメチルベンジル)フェニル]-2-ベンゾトリアゾール、2,2-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート等のヒンダードアミン系紫外線吸収剤、更には、2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、1-[2-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-4-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等の分子内にヒンダードフェノールとヒンダードアミンの構造を共に有するハイブリッド系紫外線吸収剤等が挙げられ、これらは単独で、あるいは2種以上を併用して使用することができる。これらの中でも、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α,α-ジメチルベンジル)フェニル]-2-ベンゾトリアゾールや、2,2-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]が、特に好ましい。

10

【0141】

これら紫外線吸収剤は、市販品を用いてもよく、例えば、BASFジャパン社から販売されているチヌビン109、チヌビン171、チヌビン234、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン328、チヌビン928等のチヌビンシリーズを好ましく使用できる。

20

【0142】

(5) その他の添加剤

更に、本発明に係るλ/4板には、成形加工時の熱分解耐性や熱着色耐性を改良する目的で、各種酸化防止剤を添加することもできる。また、帯電防止剤を用いて、λ/4板に帯電防止機能を付与することもできる。

【0143】

本発明に係るλ/4板には、リン系難燃剤を配合した難燃アクリル系樹脂組成物を用いても良い。ここで用いられるリン系難燃剤としては、例えば、赤リン、トリアリールリン酸エステル、ジアリールリン酸エステル、モノアリールリン酸エステル、アリールホスホン酸化合物、アリールホスフィンオキシド化合物、縮合アリールリン酸エステル、ハロゲン化アルキルリン酸エステル、含ハロゲン縮合リン酸エステル、含ハロゲン縮合ホスホン酸エステル、含ハロゲン亜リン酸エステル等から選ばれる1種、あるいは2種以上の混合物を挙げることができる。

30

【0144】

具体的な例としては、トリフェニルホスフェート、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシド、フェニルホスホン酸、トリス(β-クロロエチル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート等が挙げられる。

40

【0145】

また、本発明に係るλ/4板には、取扱性を向上させるため、例えば、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム等の無機微粒子や架橋高分子などの有機微粒子をマット剤として含有させることが好ましい。中でも、二酸化ケイ素は、フィルムのヘイズを低く抑えることができる観点から、好ましく用いられる。

【0146】

マット剤微粒子の一次平均粒子径としては、20nm以下が好ましく、更に好ましくは

50

、5～16nmの範囲であり、特に好ましくは、5～12nmの範囲である。

【0147】

($\lambda/4$ 板の各特性値)

本発明に係る $\lambda/4$ 板は、より高温の環境下での使用に耐えられることが求められており、 $\lambda/4$ 板の張力軟化点は、105～145の範囲内であれば十分な耐熱性を示すため好ましく、特に110～130の温度範囲内であることが好ましい。

【0148】

張力軟化点の具体的な測定方法としては、例えば、テンシロン試験機(ORIENTEC社製、RTC-1225A)を用いて、試料フィルムを120mm(縦)×10mm(幅)で切り出し、10Nの張力で引っ張りながら30/minの昇温速度で昇温を続け、9Nになった時点での温度を3回測定し、その平均値により求めることができる。

10

【0149】

本発明に係る $\lambda/4$ 板を本発明の有機EL画像表示装置に用いた場合、吸湿による寸法変化による厚さムラ、位相差値の変化、及びコントラストの低下や色ムラといった問題を発生させないため、本発明に係る $\lambda/4$ 板の寸法変化率(%)は、0.5%未満であることが好ましく、更には、0.3%未満であることが好ましい。

【0150】

本発明に係る $\lambda/4$ 板は、フィルム中の欠点が少ないことが好ましい。ここでいう欠点とは、溶液製膜法でフィルムを作製する際の乾燥工程において、溶媒の急激な蒸発に起因して発生するフィルム中の空洞(発泡欠点)や、製膜原液(ドープともいう)中の異物や製膜中に混入する異物(大気中のごみ等)に起因するフィルム中の異物(異物欠点)をいう。

20

【0151】

本発明に係る $\lambda/4$ 板においては、フィルム面内における直径が5 μ m以上の欠点の数が、1個/10cm四方以下であることが好ましい。更に好ましくは0.5個/10cm四方以下、特に好ましくは0.1個/10cm四方以下である。

【0152】

上記欠点における直径とは、欠点が円形の場合にはその直径を示し、円形でない場合は、欠点の範囲を下記方法により顕微鏡で観察して決定し、その最大径(外接円の直径)とする。

30

【0153】

欠点の範囲は、欠点が気泡や異物の場合は、欠点を微分干渉顕微鏡の透過光で観察したときの影の大きさである。欠点が、ローラ傷の転写や擦り傷など、表面形状の変化の場合は、欠点を微分干渉顕微鏡の反射光で観察して大きさを確認する。

【0154】

なお、反射光で観察する場合、欠点の大きさが不明瞭であれば、表面にアルミや白金を蒸着して観察する。かかる欠点頻度にて表される品位に優れたフィルムを、生産性よく得るには、ポリマー溶液を流延直前に高精度で濾過することや、流延機周辺のクリーン度を高くすること、また、流延後の乾燥条件を段階的に設定し、効率よくかつ発泡を抑えて乾燥させることが有効である。

40

【0155】

欠点の個数が1個/10cm四方より多い場合には、例えば、後工程の加工時などでフィルムに張力がかかると、欠点を起点としてフィルムが破断し、生産性が低下する場合がある。また、欠点の直径が5 μ m以上になると、偏光板観察などの目視で認識され、光学部材として用いたとき輝点が生じる原因となる。

【0156】

また、本発明に係る $\lambda/4$ 板は、JIS-K7127-1999に準拠した方法による測定において、少なくとも一方向の破断伸度が、10%以上であることが好ましく、より好ましくは20%以上である。

【0157】

50

破断伸度の上限は、特に限定されるものではないが、現実的には250%程度である。破断伸度を大きくするには、異物や発泡に起因するフィルム中の欠点を抑制することが有効である。

【0158】

本発明に係る $\lambda/4$ 板は、その全光線透過率が90%以上であることが好ましく、より好ましくは93%以上である。また、現実的な上限としては、99%程度である。上記で規定する全光線透過率で表される優れた透明性を達成するには、可視光を吸収する添加剤や共重合成分を導入しないようにすることや、ポリマー中の異物を高精度濾過により除去し、フィルム内部の光の拡散や吸収を低減させることが有効である。また、製膜時のフィルムとの接触部位（例えば、冷却ローラ、カレンダーローラ、ドラム、ベルト、溶液製膜における塗布基材、搬送ローラ等）の表面平滑度を高め、フィルム表面の表面粗さを小さくすることにより、フィルム表面の光の拡散や反射を低減させることが有効である。

10

【0159】

〔 $\lambda/4$ 板の製膜方法〕

次に、本発明に係る $\lambda/4$ 板の製膜方法について説明するが、ここで説明する製膜方法に限定されるものではない。 $\lambda/4$ 板の製膜方法としては、インフレーション法、T-ダイ法、カレンダー法、切削法、流延法、エマルジョン法、ホットプレス法等の製造方法が使用できる。

【0160】

本発明に係る $\lambda/4$ 板は、溶液流延法、熔融流延法のいずれの方法で製膜してもよい。

20

【0161】

フィルムの着色抑制、異物欠点の抑制、あるいはダイラインなどの光学欠点の抑制などの観点からは、流延法、更には、溶液流延法が好ましい。

【0162】

また、セルロースアセテートの溶解に用いた溶媒の残留抑制の観点からは、熔融流延法で作製する方法も好ましい。熔融流延によって製膜する方法は、熔融押出成形法、プレス成形法、インフレーション法、射出成形法、ブロー成形法、延伸成形法などに分類できる。これらの中で、機械的強度及び表面精度などに優れるフィルムが得られる観点から、熔融押出し法が好ましい。

【0163】

（溶液流延法による製膜）

溶液流延法で用いる有機溶媒

本発明に係る $\lambda/4$ 板を溶液流延法で製造する場合、ドープを形成するのに有用な有機溶媒は、セルロースアセレート、その他の添加剤を同時に溶解するものであれば制限なく用いることができる。

30

【0164】

塩素系有機溶媒としては、例えば、塩化メチレン等、非塩素系有機溶媒としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン等を挙げることができる。中でも、塩化メチレン、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトンを好ましく使用することができる。

40

【0165】

ドープには、上記有機溶媒の他に、1~40質量%の範囲で、炭素原子数が1~4の範囲にある直鎖若しくは分岐鎖状の脂肪族アルコールを含有させることが好ましい。ドープ中のアルコールの比率が高くなると、金属支持体上に流延したドープ（以下、ウェブともいう。）がゲル化し、金属支持体からの剥離が容易となり、また、アルコールの割合が少

50

ない時は、非塩素系有機溶媒系でのセルロースアセテートの溶解を促進する役割も有している。

【0166】

特に、メチレンクロライド、及び炭素数が1～4の範囲の直鎖若しくは分岐鎖状の脂肪族アルコールを含有する溶媒に、アクリル樹脂と、セルロースエステル樹脂と、アクリル粒子の3種を、総計として15～45質量%の範囲で溶解させたドープ組成物であることが好ましい組成の1つである。

【0167】

炭素原子数が1～4の範囲にある直鎖若しくは分岐鎖状の脂肪族アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールを挙げることができる。これらの中でも、ドープの安定化に効果があり、沸点も比較的低く、乾燥性も良いこと等から、エタノールが好ましい。

10

【0168】

溶液流延法による製膜工程

本発明に係るλ/4板を溶液流延法によって製造するステップを説明する。溶液流延法では、樹脂及び添加剤を有機溶媒に溶解させてドープを調製する工程、ドープをベルト状若しくはドラム状の金属支持体上に流延する工程、流延したドープをウェブとして乾燥する工程、金属支持体からウェブを剥離する工程、延伸又は幅保持する工程、更に乾燥する工程、仕上がったフィルムを巻き取る工程等を経て、製造される。

20

【0169】

ドープ中のセルロースアセテートの濃度は、濃度が高い方が金属支持体に流延した後の乾燥負荷が低減できて好ましいが、セルロースアセテートの濃度が高過ぎると濾過時の負荷が増えて、濾過精度が悪くなる。これらを両立する濃度としては、10～35質量%の範囲が好ましく、更に好ましくは、15～25質量%の範囲である。流延（キャスト）工程における金属支持体は、表面を鏡面仕上げしたものが好ましく、金属支持体としては、ステンレススチールベルト若しくは鋳物で表面をメッキ仕上げしたドラムが好ましく用いられる。

【0170】

キャストの幅は、1～4mの範囲内とすることが好ましい。流延工程の金属支持体の表面温度は、-50 から溶媒が沸騰して発泡しない温度の範囲で設定される。温度が高い方がウェブの乾燥速度が速くできるので好ましいが、余り高すぎるとウェブが発泡し、平面性が劣化する場合がある。

30

【0171】

好ましい支持体温度としては、0～100 の温度範囲内で適宜決定され、特に、5～30 の範囲内が好ましい。又は、冷却することによって、ウェブをゲル化させ、残留溶媒を多く含んだ状態でドラムから剥離することも好ましい方法である。金属支持体の温度を制御する方法は、特に制限されないが、温風又は冷風を吹きかける方法や、温水を金属支持体の裏側に接触させる方法がある。温水を用いて温度制御する方法では、熱の伝達が効率的に行われるため、金属支持体の温度が一定になるまでの時間が短く好ましい。

40

【0172】

温風を用いる場合は、溶媒の蒸発潜熱によるウェブの温度低下を考慮して、溶媒の沸点以上の温風を使用しつつ、発泡も防ぎながら目的の温度よりも高い温度の風を使う場合がある。

【0173】

特に、流延から剥離するまでの間で、金属支持体の温度及び乾燥風の温度を変更し、効率的に乾燥を行うことが好ましい。

【0174】

λ/4板が良好な平面性を示すためには、金属支持体からウェブを剥離する際の残留溶媒量は、10～150質量%の範囲内に設定することが好ましく、更に好ましくは20～

50

40質量%又は60～130質量%の範囲内であり、特に好ましくは、20～30質量%又は70～120質量%の範囲内である。

【0175】

なお、本発明でいう残留溶媒量は、下式で定義される。

【0176】

$$\text{残留溶媒量(質量\%)} = \{ (M - N) / N \} \times 100$$

なお、Mはウェブ又はフィルムを製造中又は製造後の任意の時点で採取した試料の質量で、NはMを115で1時間の加熱し、含有している溶媒を完全に除いた後の質量である。

【0177】

10

また、 $\lambda/4$ 板の乾燥工程においては、ウェブを金属支持体より剥離し、更に乾燥し、残留溶媒量を1質量%以下にすることが好ましく、更に好ましくは0.1質量%以下であり、特に好ましくは0～0.01質量%の範囲である。

【0178】

フィルム乾燥工程では、一般に、ローラ乾燥方式(上下に配置した多数のローラにウェブを交互に通し乾燥させる方式)やテンター方式でウェブを搬送させながら乾燥する方式が採られる。

【0179】

延伸工程

20

本発明に係る $\lambda/4$ 板は、波長550nmで測定した面内方向のリターデーション値 $R_o(550)$ が100～180nmの範囲内であることを特徴とし、該リターデーションは、フィルム延伸処理により付与する方法が好ましい。以下、本発明に係る $\lambda/4$ 板を、セルロースアセテートフィルムともいう。

【0180】

本発明に適用可能な延伸方法としては、特に限定はない。例えば、1)複数のローラに周速差をつけ、その間でローラ周速差を利用して縦方向に延伸する方法、2)ウェブの両端をクリップやピンで固定し、クリップやピンの間隔を進行方向に広げて縦方向に延伸する方法、同様に3)横方向に広げて横方向に延伸する方法、あるいは4)縦横同時に広げて縦横両方向に延伸する方法などが挙げられる。もちろんこれらの方法は、単独で用いても、あるいは組み合わせで用いてもよい。すなわち、製膜方向に対して横方向に延伸しても、縦方向に延伸しても、両方向に延伸してもよく、更には、両方向に延伸する場合は、同時延伸であっても、逐次延伸であってもよい。なお、いわゆるテンター方式の場合、リニアドライブ方式でクリップ部分を駆動すると滑らかな延伸が行うことができ、破断等の危険性が減少できるので好ましい。

30

【0181】

本発明においては、特に、延伸は、フィルム搬送ローラの周速差を利用して搬送方向に行うか、若しくは搬送方向と直交方向(幅手方向又はTD方向ともいう)にウェブの両端をクリップ等で把持するテンター方式で行うことが好ましく、更に左右把持手段によってウェブの把持長(把持開始から把持終了までの距離)を左右で独立に制御できるテンターを用いることも好ましい。

40

【0182】

また、本発明に係る $\lambda/4$ 板を、延伸工程でフィルム搬送方向に対して45°の方向に延伸することが、フィルムの長手方向に対する配向角 θ を35～55°とする上で好ましい方法である。

【0183】

前記のように、遅相軸が長手方向と平行な方向に透過軸があるロール状の偏光フィルムと、配向角が実質的に45°である $\lambda/4$ 板とを長手方向を合わせてロールtoロールで貼合すると、ロール状長尺状の円偏光板を容易に製造できるので、フィルムの断裁ロスが少なく、生産上有利である。

【0184】

50

以下、延伸方法の一例として、 45° の方向に斜め延伸する方法を説明する。

【0185】

セルロースアセテートフィルム（ $\lambda/4$ 板）を、長手方向に対して実質的に 45° の方向に斜め延伸する方法では、図3で示す様なテンターを用いる方法が好ましい。図3は、テンターによる斜め延伸を示す模式図である。

【0186】

延伸フィルムの製造は、テンターを用いて行う。このテンターは、フィルムロール（繰出しロール）から繰り出されるフィルムを、オープンによる加熱環境下で、その進行方向（フィルム幅方向の midpoint の移動方向）に対して、斜め方向に拡幅する装置である。このテンターは、オープンと、フィルムを搬送するための把持具が走行する左右で一对のレールと、該レール上を走行する多数の把持具とを備えている。フィルムロールから繰り出され、テンターの入口部に順次供給されるフィルムの両端を、把持具で把持し、オープン内にフィルムを導き、テンターの出口部で把持具からフィルムを開放する。把持具から開放されたフィルムは、巻芯に巻き取られる。一对のレールは、それぞれ無端状の連続軌道を有し、テンターの出口部でフィルムの把持を開放した把持具は、外側を走行して順次入口部に戻されるようになっている。

【0187】

なお、テンターのレール形状は、製造すべき延伸フィルムに与える配向角、延伸倍率等に応じて、左右で非対称な形状となっており、手動で又は自動で微調整できるようになっている。本発明においては、長尺の熱可塑性樹脂フィルムを延伸し、配向角 θ が延伸後の巻取り方向に対して、 $10 \sim 80^\circ$ の範囲内で、任意の角度に設定できるようになっている。本発明において、テンターの把持具は、前後の把持具と一定間隔を保って、一定速度で走行するようになっている。

【0188】

図3では、斜め延伸するために用いるテンターのレールの軌道（レールパターン）を示している。セルロースアセテートフィルムの繰出し方向DR1は、延伸後のフィルムの巻取り方向（MD方向）DR2と異なり、これにより、比較的大きな配向角をもつ延伸フィルムにおいても、広幅で均一な光学特性を得ることが可能となっている。繰出し角度 θ_i とは、延伸前のフィルムの繰出し方向DR1と延伸後のフィルムの巻取り方向DR2とのなす角度である。本発明においては、例えば、 $40 \sim 80^\circ$ の範囲で配向角を持つフィルムを製造するため、繰出し角度 θ_i は、 $10^\circ < \theta_i < 60^\circ$ 、好ましくは $15^\circ < \theta_i < 50^\circ$ の範囲で設定される。繰出し角度 θ_i を、上記で示す範囲とすることにより、得られるフィルムの幅方向の光学特性のバラツキが小さくなり好ましい。

【0189】

フィルムロール（繰出しロール）から繰出されたセルロースアセテートフィルムは、テンター入口（符号aの位置）において、その両端（両側）を左右の把持具によって順次把持されて、把持具の走行に伴い走行される。テンター入口（符号aの位置）で、フィルム進行方向（繰り出し方向DR1）に対して略垂直な方向に相対している左右の把持具CL及びCRは、左右非対称なレール上を走行し、予熱ゾーン、延伸ゾーン及び熱固定ゾーンを有するオープンを通過する。ここで、略垂直とは、前述の向かい合う把持具CL及びCRを結んだ直線と、フィルム繰出し方向DR1とがなす角度が、 $90 \pm 1^\circ$ 以内にあることを示す。

【0190】

予熱ゾーンとは、オープン入口部において、両端を把持した把持具の間隔が一定の間隔を保ったまま走行する区間を指す。延伸ゾーンとは、両端を把持した把持具の間隔が開きだし、再び一定となるまでの区間を指す。また、冷却ゾーンとは、延伸ゾーンより後の把持具の間隔が再び一定となる期間において、ゾーン内の温度がフィルムを構成する熱可塑性樹脂のガラス転移温度 T_g 以下に設定される区間を指す。

【0191】

各ゾーンの温度は、熱可塑性樹脂のガラス転移温度 T_g に対し、予熱ゾーンの温度は T

10

20

30

40

50

$T_g + 5 \sim T_g + 20$ の範囲に、延伸ゾーンの温度は $T_g \sim T_g + 20$ の範囲に、冷却ゾーンの温度は $T_g - 30 \sim T_g$ の範囲に設定することが好ましい。

【0192】

延伸工程における延伸倍率 $R (W / W_0)$ は、好ましくは $1.3 \sim 3.0$ 倍の範囲であり、より好ましくは $1.5 \sim 2.8$ 倍の範囲である。延伸倍率がこの範囲にあると、幅方向での厚さムラが小さくなるので好ましい。テンター延伸機の延伸ゾーンにおいて、幅方向で延伸温度に差を付けると、幅方向における厚さムラを、更に良好なレベルにすることが可能になる。なお、 W_0 は延伸前のフィルムの幅、 W は延伸後のフィルムの幅を表す。

【0193】

上記斜め方向に延伸する工程は、製膜工程内で行うオンライン方式でも、また一度フィルムを巻き取った後に繰り出して、上記テンターにて延伸を行うオフライン方式であっても良い。

【0194】

セルロースアセテートフィルムを乾燥させる手段は、特に制限なく、一般的に熱風、赤外線、加熱ローラ、マイクロ波等で行うことができるが、簡便さの点で、熱風で行う方法が好ましい。

【0195】

セルロースアセテートフィルムの乾燥工程における乾燥温度は、好ましくはフィルムのガラス転移点の $-5 \sim +100$ の範囲で、 $10 \sim 60$ 分の範囲で熱処理を行うことが効果的である。乾燥温度は、 $100 \sim 200$ の範囲、更に好ましくは $110 \sim 160$ の範囲で乾燥が行われる。

【0196】

所定の熱処理の後、巻き取り前にスリッターを設けて端部を切り落とすことが良好な巻姿を得る観点から好ましい。更に、幅手両端部には、ナーリング加工を施すことが好ましい。

【0197】

ナーリング加工は、加熱されたエンボスローラを押し当てることにより形成することができる。エンボスローラ表面には、細かな凹凸構造が形成されており、これをフィルムに押し当てることで、フィルムに凹凸構造を形成し、端部を嵩高くすることができる。

【0198】

セルロースアセテートフィルムの幅手両端部のナーリングの高さは、 $4 \sim 20 \mu m$ の範囲、幅は $5 \sim 20 mm$ の範囲が好ましい。

【0199】

また、本発明においては、上記のナーリング加工は、フィルムの製膜工程において、乾燥終了した後から巻き取り部までの間に設けることが好ましい。

【0200】

(溶融流延法による製膜)

本発明に係る $\lambda / 4$ 板は、溶融流延法により製膜しても良い。溶融流延法は、樹脂及び可塑剤などの添加剤を含む組成物を、流動性を示す温度まで加熱溶融し、その後、流動性のセルロースアセテートを含む溶融物を流延する方法である。

【0201】

加熱溶融する成形法は、更に詳細には、溶融押出成形法、プレス成形法、インフレーション法、射出成形法、ブロー成形法、延伸成形法などに分類できる。これらの成形法の中では、機械的強度及び表面精度などの点から、溶融押出し法が好ましい。溶融押出しに用いる複数の原材料は、通常予め混練してペレット化しておくことが好ましい。

【0202】

ペレット化は、公知の方法でよく、例えば、乾燥セルロースアセテートや可塑剤、その他添加剤をフィーダーで押出し機に供給し1軸や2軸の押出し機を用いて混練し、ダイからストランド状に押出し、水冷又は空冷し、カッティングすることでできる。

【0203】

添加剤は、押出し機に供給する前に混合しておいてもよいし、それぞれ個別のフィーダーで供給してもよい。

【0204】

粒子や酸化防止剤等少量の添加剤は、均一に混合するため、事前に混合しておくことが好ましい。

【0205】

押出し機は、剪断力を抑え、樹脂が劣化（例えば、分子量低下、着色、ゲル生成等。）しないようにペレット化可能でなるべく低温で加工することが好ましい。例えば、2軸押出し機の場合、深溝タイプのスクリーを用いて、同方向に回転させることが好ましい。混練の均一性から、噛み合いタイプが好ましい。

10

【0206】

以上のようにして得られたペレットを用いてフィルム製膜を行う。もちろんペレット化せず、原材料の粉末をそのままフィーダーで押出し機に供給し、そのままフィルム製膜することも可能である。

【0207】

上記ペレットを1軸や2軸タイプの押出し機を用いて、押出す際の熔融温度を200～300程度とし、リーフディスクタイプのフィルターなどで濾過し異物を除去した後、Tダイからフィルム状に流延し、冷却ローラと弾性タッチローラでフィルムをニップされ、冷却ローラ上で固化させる。

【0208】

供給ホッパーから押出し機へ導入する際は、真空下又は減圧下や不活性ガス雰囲気下にして酸化分解等を防止することが好ましい。

20

【0209】

押出し流量は、ギヤポンプを導入するなどして安定に行うことが好ましい。また、異物の除去に用いるフィルターは、ステンレス繊維焼結フィルターが好ましく用いられる。ステンレス繊維焼結フィルターは、ステンレス繊維体が複雑に絡み合った状態を作り出した上で圧縮し、接触箇所を焼結し一体化したもので、その繊維の太さと圧縮量により密度を変え、濾過精度を調整できる。

【0210】

可塑剤や粒子などの添加剤は、予め樹脂と混合しておいてもよいし、押出し機の途中で練り込んでもよい。均一に添加するために、スタチックミキサーなどの混合装置を用いることが好ましい。

30

【0211】

冷却ローラと弾性タッチローラでフィルムをニップする際、タッチローラ側のフィルム温度は、フィルムの $T_g \sim T_g + 110$ の温度範囲にすることが好ましい。このような目的で使用する弾性体表面を有するローラは、公知のローラが使用できる。

【0212】

弾性タッチローラは、挟圧回転体ともいう。弾性タッチローラとしては、市販されているものを用いることもできる。

【0213】

冷却ローラからフィルムを剥離する際、張力を制御してフィルムの変形を防止することが好ましい。

40

【0214】

また、上記のようにして得られたフィルムは、冷却ローラに接する工程を通過した後、前記延伸操作により延伸することが好ましい。

【0215】

延伸する方法は、公知のローラ延伸機やテンターなどを好ましく用いることができる。延伸温度は、通常フィルムを構成する樹脂の $T_g \sim T_g + 60$ の温度範囲で行われることが好ましい。

【0216】

50

巻き取る前に、製品となる幅になるように端部をスリットして裁ち落とし、ロール状に積層した状態での貼り付きや擦り傷防止のために、ナール加工（エンボッシング加工）を両端に施してもよい。ナール加工の方法は、凸凹のパターンを側面に有する金属リングを加熱や加圧により加工することができる。なお、フィルム両端部のクリップの把持部分は、通常フィルムが変形しており製品として使用できないので切除されて、再利用される。

【0217】

〔 $\lambda/4$ 板の物性〕

本発明に係る $\lambda/4$ 板の膜厚は、特に限定はされないが、 $10 \sim 250 \mu\text{m}$ の範囲で用いられる。更には、膜厚としては、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、特に好ましくは、 $30 \sim 60 \mu\text{m}$ の範囲である。

10

【0218】

本発明に係る $\lambda/4$ 板は、幅として $1 \sim 4 \text{ m}$ の範囲で用いられる。更には、幅が $1.4 \sim 4 \text{ m}$ の範囲が好ましく用いられ、特に好ましくは $1.6 \sim 3 \text{ m}$ の範囲である。幅が 4 m を超えると、搬送が困難となる。

【0219】

また、本発明に係る $\lambda/4$ 板表面の算術平均粗さ R_a は、 $2.0 \sim 4.0 \text{ nm}$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは $2.5 \sim 3.5 \text{ nm}$ の範囲である。

【0220】

《円偏光板保護層》

本発明に係る円偏光板の保護層10は、保護フィルムであることが好ましく、例えば、トリアセチルセルロースフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、セルロースジアセテートフィルム、セルロースアセテートブチレートフィルム等のセルロースエステル系フィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリアリレート系フィルム、ポリスルホン（ポリエーテルスルホンも含む）系フィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、セロファン、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレンビニルアルコールフィルム、シンジオタクティックポリスチレン系フィルム、ノルボルネン樹脂系フィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリエーテルケトンイミドフィルム、ポリアミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ナイロンフィルム、シクロオレフィンポリマーフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム又はアクリルフィルム等を使用することができる。

20

30

【0221】

これらの中でも、セルロースエステルフィルム（例えば、コニカミノルタタックKC8UX、KC4UX、KC5UX、KC8UCR3、KC8UCR4、KC8UCR5、KC8UY、KC4UY、KC4UE、及びKC12UR（以上、コニカミノルタアドバンストレイヤー（株）製））、ポリカーボネートフィルム、シクロオレフィンポリマーフィルム、ポリエステルフィルムが好ましく、本発明においては、セルロースエステルフィルムが、光学特性、生産性及びコスト面から好ましい。

【0222】

上記保護フィルムは、 $23 \sim 55 \text{ RH}\%$ の環境下で測定した面内の最大弾性率が 4.0 GPa 以上であることが好ましく、パネルのたわみを更に抑制することができ好ましい。該保護フィルムは、本発明に係る $\lambda/4$ 板の作製と同様に、セルロースアセテートの選択、一般式（1）で表される化合物の使用、その他添加剤の使用、延伸条件などを制御して、高い弾性率を有する保護フィルムを作製することができる。

40

【0223】

また、3D（立体）画像表示用の有機EL画像表示装置の場合は、偏光子の両面に $\lambda/4$ 板を配置することが、表示画像の品質向上に効果を有するため、本発明においても、保護フィルムとして、本発明に係る $\lambda/4$ 板を用いることが好ましい態様である。その際、好ましくは保護フィルムの面内の最大弾性率となる方向が、画像表示装置の画面の長手方向に対して $35^\circ \sim 55^\circ$ の方向にあり、かつ前記 $\lambda/4$ 板の面内の最大弾性率の方向と

50

平行にすることによって、パネルのたわみがなく、高品位な 3D 画像表示用の有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置を得ることができる。

【0224】

〔反射防止層〕

上記円偏光板の保護フィルムには、直接又は他の層を介して、外光反射防止機能を有する反射防止層を設けることも好ましい態様である。

【0225】

反射防止層は、光学干渉によって反射率が減少するように、構成層の屈折率、膜厚、構成層の数、層順等を考慮して積層されていることが好ましい。反射防止層は、支持体よりも屈折率の低い低屈折率層、若しくは支持体よりも屈折率の高い高屈折率層と低屈折率層を組み合わせで構成されていることが好ましい。特に好ましくは、3層以上の屈折率層から構成される反射防止層ユニットであり、支持体側から屈折率の異なる3層を、中屈折率層（支持体よりも屈折率が高く、高屈折率層よりも屈折率の低い層）／高屈折率層／低屈折率層の順に積層されているものが好ましく用いられる。又は、2層以上の高屈折率層と、2層以上の低屈折率層とを交互に積層した4層以上の層から構成される反射防止層ユニットも好ましく用いられる。反射防止層の構成例としては、下記のような構成が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0226】

（1）保護フィルム／低屈折率層

（2）保護フィルム／中屈折率層／低屈折率層

（3）保護フィルム／中屈折率層／高屈折率層／低屈折率層

（4）保護フィルム／高屈折率層（導電性層）／低屈折率層（低屈折率層）

反射防止層には必須である低屈折率層は、シリカ系微粒子を含有する構成であることが好ましく、その屈折率は、支持体である基材フィルムの屈折率より低く、23、波長550nm測定したときの屈折率が、1.30～1.45の範囲であることが好ましい。

【0227】

低屈折率層の膜厚は、5nm～0.5μmの範囲であることが好ましく、10nm～0.3μmの範囲であることが更に好ましく、30nm～0.2μmの範囲であることが最も好ましい。

【0228】

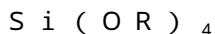
低屈折率層を形成する組成物については、シリカ系微粒子としては、特に、外殻層（シェル部ともいう）を有し、内部（コア部ともいう）が多孔質又は空洞の粒子を少なくとも1種類を含むことが好ましい。特に、外殻層を有し、内部が多孔質又は空洞である粒子が、中空シリカ系微粒子であることが好ましい。

【0229】

なお、低屈折率層形成用組成物には、下記一般式（OSi-1）で表される有機珪素化合物若しくはその加水分解物、あるいはその重縮合物を併せて含有させても良い。

【0230】

一般式（OSi-1）



上記一般式（OSi-1）において、Rは、炭素数が1～4の範囲のアルキル基を表す。一般式（OSi-1）で表される有機珪素化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン等が挙げられる。

【0231】

低屈折率層形成用組成物には、その他にも、必要に応じて、溶媒、シランカップリング剤、硬化剤、界面活性剤等を添加してもよい。

【0232】

（高屈折率層）

高屈折率層の屈折率は、23、波長550nmでの測定で、屈折率が1.4～2.2

10

20

30

40

50

の範囲に調整することが好ましい。また、高屈折率層の厚さは5 nm ~ 1 μmの範囲が好ましく、10 nm ~ 0.2 μmの範囲であることが更に好ましく、30 nm ~ 0.1 μmの範囲であることが最も好ましい。屈折率を調整する手段としては、金属酸化物微粒子等を添加することにより達成できる。用いる金属酸化物微粒子としては、屈折率が1.80 ~ 2.60の範囲であるものが好ましく、1.85 ~ 2.50の範囲であるものが更に好ましい。

【0233】

金属酸化物微粒子の種類は、特に限定されるものではなく、Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Al、Mg、Si、P及びSから選択される少なくとも1種の原子を有する金属酸化物を用いることができ、これらの金属酸化物微粒子は、更にAl、In、Sn、Sb、Nb、ハロゲン原子、Taなどの微量の原子をドーブしてあっても良い。また、これらの混合物でもよい。本発明においては、これらの中でも、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム-スズ(ITO)、アンチモンドープ酸化スズ(ATO)、及びアンチモン酸亜鉛から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物微粒子を、主成分として用いることが好ましい。その中でも、特に、アンチモン酸亜鉛粒子を含有することが好ましい。

10

【0234】

これら金属酸化物微粒子の一次粒子の平均粒子径は、10 ~ 200 nmの範囲であることが好ましく、10 ~ 150 nmの範囲であることが特に好ましい。金属酸化物微粒子の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡(SEM)等による電子顕微鏡写真から計測することができる。そのほかの方法としては、動的光散乱法や静的光散乱法等を利用する粒度分布計等によって計測してもよい。平均粒子径は10 nm以上であれば、分散安定性が維持され、粒子が凝集しにくくなる。また、平均粒子径が200 nm以下であれば、ヘイズの発生を抑え、十分な透明性を得ることができる。金属酸化物微粒子の形状は、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状、針状あるいは不定形状であることが好ましい。

20

【0235】

金属酸化物微粒子は、有機化合物により表面処理を施してもよい。金属酸化物微粒子の表面を有機化合物で表面修飾することによって、有機溶媒中での分散安定性が向上し、分散粒径の制御が容易になるとともに、長期間にわたり保存した際の微粒子の凝集や沈降を抑えることもできる。このため、好ましい有機化合物での表面修飾量は、金属酸化物粒子に対して0.1 ~ 5質量%の範囲であり、より好ましくは0.5 ~ 3質量%の範囲である。表面処理に用いる有機化合物としては、例えば、ポリオール、アルカノールアミン、ステアリン酸、シランカップリング剤及びチタネートカップリング剤が含まれる。この中でも、シランカップリング剤が好ましい。また、必要に応じて、2種以上の表面処理剤を組み合わせてもよい。また、高屈折率層では、π共役系導電性ポリマーを含有しても良い。π共役系導電性ポリマーとは、主鎖がπ共役系で構成されている有機高分子化合物である。例えば、ポリチオフェン類、ポリピロール類、ポリアニリン類、ポリフェニレン類、ポリアセチレン類、ポリフェニレンビニレン類、ポリアセン類、ポリチオフェンビニレン類、及びこれらの共重合体が挙げられる。重合の容易さ、安定性点からは、ポリチオフェン類、ポリアニリン類、ポリアセチレン類が好ましい。

30

40

【0236】

π共役系導電性ポリマーは、無置換のままでも十分な導電性やバインダー樹脂への溶解性が得られるが、導電性や溶解性をより高める観点から、アルキル基、カルボキシ基、スルホ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基等の官能基を導入してもよい。

【0237】

また、イオン性化合物を含有しても良い。イオン性化合物としては、イミダゾリウム系、ピリジウム系、脂環式アミン系、脂肪族アミン系、脂肪族ホスホニウム系の陽イオンとBF₄⁻、PF₆⁻等の無機イオン系、CF₃SO₂⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、CF₃CO₂⁻等のフッ素系の陰イオンとからなる化合物等が挙げられる。該ポリマーとバインダーの比率は、ポリマー100質量部に対して、バインダーが10 ~ 400質量部の範

50

囲が好ましく、特に好ましくは、ポリマー 100 質量部に対して、バインダーが 100 ~ 200 質量部の範囲である。

【実施例】

【0238】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

【0239】

実施例 1

《セルロースアセテートの調製》

セルロースの 100 質量部に、硫酸 16 質量部、無水酢酸 260 質量部、酢酸 420 質量部をそれぞれ添加し、攪拌しながら室温から 60 まで 60 分かけて昇温し、15 分間その温度を保持しながら酢化反応を行った。次に、酢酸マグネシウムの酢酸 - 水混合溶液を添加して硫酸を中和した後、反応系内に水蒸気を導入して、60 でその状態を 120 分間維持して、醗化熟成処理を行った。その後、多量の水により酢酸臭がなくなるまで洗浄を行い、更に乾燥して、アセチル基置換度が 2.00 のセルロースアセテート 1 を得た。

【0240】

次いで、上記セルロースアセテート 1 の調製において、各酸（硫酸、無水酢酸、酢酸）の添加量を適宜調整した以外は同様にして、表 2 に記載のアセチル基置換度が、1.90、2.20、2.45、2.70、2.80、2.88 のセルロースアセテート 2 ~ 7 を調製した。

【0241】

《糖エステル化合物の調製》

攪拌装置、還流冷却器、温度計及び窒素ガス導入管を備えた四頭コルベンに、ショ糖を 34.2 g (0.1 モル)、無水安息香酸を 180.8 g (0.6 モル)、ピリジンを 379.7 g (4.8 モル) 仕込み、攪拌下で窒素ガス導入管から窒素ガスをバブリングさせながら昇温し、70 で 5 時間エステル化反応を行った。次に、コルベン内を 4×10^2 Pa 以下に減圧し、60 で過剰のピリジンを留去した後、コルベン内を 1.3×10 Pa 以下に減圧した後、120 まで昇温させ、無水安息香酸、生成した安息香酸の大部分を留去した。最後に、分取したトルエン層に水 100 g を添加し、常温で 30 分間水洗した後、トルエン層を分取し、減圧下 (4×10^2 Pa 以下)、60 でトルエンを留去させ、化合物 A - 1、A - 2、A - 3、A - 4 及び A - 5 の混合物からなる糖エステル化合物 1 を調製した。なお、化合物 A - 1、A - 2、A - 3、A - 4 及び A - 5 の具体的な構造は、前述の化 6 に示したとおりである。

【0242】

得られた混合物を、下記の条件により HPLC 及び LC - MASS を用いて解析した結果、糖エステル化合物 1 は、化合物 A - 1 が 1.3 質量%、化合物 A - 2 が 13.4 質量%、化合物 A - 3 が 13.1 質量%、化合物 A - 4 が 31.7 質量%、化合物 A - 5 が 40.5 質量% で構成され、平均置換度は 5.5 であった。

【0243】

〔HPLC - MS の測定条件〕

1) LC 部

装置 ; 日本分光 (株) 製 カラムオープン (JASCO CO - 965)、ディテクター (JASCO UV - 970 - 240 nm)、ポンプ (JASCO PU - 980)、デガッサ - (JASCO DG - 980 - 50)

カラム ; Inertsil ODS - 3 粒子径 $5 \mu\text{m}$ $4.6 \times 250 \text{ mm}$ (ジーエルサイエンス (株) 製)

カラム温度 ; 40

流速 ; 1 ml / min

10

20

30

40

50

移動相；テトラヒドロフラン（１％酢酸）： $H_2O = 50 : 50$

注入量； $3 \mu l$

２）ＭＳ部

装置；ＬＣＱ ＤＥＣＡ（Ｔｈｅｒｍｏ Ｑｕｅｓｔ（株）製）

イオン化法；エレクトロスプレーイオン化（ＥＳＩ）法

Spray Voltage； $5 kV$

Capillary 温度； 180

Vaporizer 温度； 450

上記糖エステル化合物１（平均置換度＝ 5.5 ）の調製において、無水安息香酸の仕込み量を適宜変更した以外は同様にして、平均置換度が、それぞれ 6.5 、 3.5 、 2.5 の糖エステル化合物２～４を調製した。

10

【０２４４】

《延伸フィルムの作製》

〔延伸フィルム１の作製〕

（微粒子分散液１の調製）

微粒子（アエロジル Ｒ８１２ 日本アエロジル（株）製） 11 質量部

エタノール 89 質量部

上記微粒子及びエタノールを、ディゾルバーで 50 分間攪拌及び混合した後、マントンゴーリンで分散を行って、微粒子分散液１を調製した。

20

【０２４５】

（微粒子添加液１の調製）

溶解タンクに入れたメチレンクロライドを十分攪拌しながら、上記微粒子分散液１をゆっくりと添加した。更に、二次粒子の粒径が所定の大きさとなるようにアトライターにて分散を行った。これを、日本精線（株）製のファインメットＮＦで濾過し、微粒子添加液１を調製した。

【０２４６】

メチレンクロライド 5 質量部

微粒子分散液１ 5 質量部

（主ドープ１の調製）

下記の手順に従って、主ドープ１を調製した。はじめに、加圧溶解タンクにメチレンクロライドとエタノールを添加した。溶媒の入った加圧溶解タンクに、上記調製したアセチル基置換度 1.90 のセルロースアセテート２、糖エステル化合物１、微粒子添加液１を、順次攪拌しながら投入した。これを加熱及び攪拌しながら、溶解及び混合した。これを、安積濾紙（株）製の安積濾紙Ｎｏ． 244 を使用して濾過し、主ドープ１を調製した。

30

【０２４７】

主ドープ１の組成

メチレンクロライド 340 質量部

エタノール 64 質量部

セルロースアセテート２（アセチル基置換度 1.90 、重量平均分子量：約 18 万）

100 質量部

40

糖エステル化合物１：平均置換度 5.5 のベンジルサッカロース

12 質量部

微粒子添加液１ 2 質量部

（フィルム製膜）

上記調製した主ドープ１を、無端ベルト流延装置を用い、ステンレスベルト支持体上に均一に流延した。ステンレスベルト支持体上で、流延（キャスト）したフィルム中の残留溶媒量が 75% になるまで溶媒を蒸発させ、次いで、剥離張力 $130 N/m$ で、ステンレスベルト支持体上から剥離した。

【０２４８】

剥離したフィルムを、 160 の熱をかけながらテンターを用いて幅方向に 1% 延伸し

50

た。延伸開始時の残留溶媒は 15 %であった。

【0249】

次いで、乾燥ゾーンを多数のローラで搬送させながら乾燥を終了させた。乾燥温度は 130 で、搬送張力は 100 N/mとした。

【0250】

以上のようにして、乾燥膜厚 102 μ mのロール状の原反フィルム 1 を得た。

【0251】

ロール状の原反フィルム 1 を、スライド可能な繰出装置にセットし、図 4 に示す斜め延伸テンター装置に供給した。そのとき、斜め延伸テンター装置の入口部に最も近いガイドローラ (28 - 1) の主軸と斜め延伸装置の把持具 (クリップつかみ部 22 - 1 / 22 - 2) との距離を 80 cmとした。クリップは搬送方向の長さが 2 インチ (5.08 cm) のものを、上記ガイドローラは直径 10 cmのものを使用した。テンターで延伸温度 190、延伸倍率 80 %で巾手方向に延伸を行い、その後、レールが 45°屈曲する際に延伸と垂直方向に 0.71 倍に収縮した。延伸後のフィルムは、斜め延伸テンター出口側第一ローラ (28 - 2) で測定した張力の変動を引取モーター回転数に反映させるフィードバック制御を行って、引取張力の変動が 3 %未満となるように制御した。その後、フィルム両端をトリミングして、エアーフローローラからなる搬送方向変更装置で搬送方向を変更し、スライド可能な巻取装置で巻き取り、2000 mm幅のロール状の延伸フィルム 1 を作製した。

10

【0252】

20

延伸フィルム 1 の配向角 θ は、王子計測器社製の KOBRA - 21ADH を用いて測定した結果、フィルム長手方向に対して 45° $\pm$ 1°の範囲にあった。

【0253】

〔延伸フィルム 2 ~ 13 の作製〕

上記延伸フィルム 1 の作製において、セルロースアセテートの種類 (アセチル基置換度変化) 及び糖エステル化合物の種類 (平均置換度変化、延伸フィルム 13 は未添加) と、膜厚 (μ m)、延伸温度 () 及び延伸倍率 (%) などの製造条件を、表 2 に記載の組み合わせに変更した以外は同様にして、最大弾性率 (GPa) の異なる延伸フィルム 2 ~ 13 を作製した。

30

【0254】

〔延伸フィルム 14 の作製〕

上記延伸フィルム 5 の作製において、主ドープ 5 に、更に、紫外線吸収剤として、チヌビン 928 (BAS F ジャパン (株) 製) を 1.9 質量部添加した以外は同様にして、延伸フィルム 14 を作製した。

【0255】

〔延伸フィルム 15 の作製〕

上記延伸フィルム 5 の作製において、延伸処理として、斜め延伸法に代えて、テンターを用いて、190 で加熱しながら、搬送方向に 80 %延伸し、同時に幅方向に 30 %収縮させて延伸処理を施した以外は同様にして、延伸フィルム 15 を作製した。

40

【0256】

延伸フィルム 15 の配向角 θ は、王子計測器社製の KOBRA - 21ADH を用いて測定した結果、フィルム長手方向に対して 0° $\pm$ 1°の範囲にあった。

【0257】

〔延伸フィルム 16 の作製〕

特開 2010 - 134232 号公報に記載の実施例 4 に従って、延伸フィルム 16 を作製した。

【0258】

〔延伸フィルム 17 の作製〕

(エステル化合物 1 の調製)

1, 2 - プロピレングリコールを 251 g、無水フタル酸を 278 g、アジピン酸を 9

50

1 g、安息香酸を610 g、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネートを0.191 g、それぞれを温度計、攪拌器及び緩急冷却管を備えた2 Lの四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中で230℃になるまで、攪拌しながら徐々に昇温し、15時間を要して脱水縮合反応をさせ、反応終了後、200℃で未反応の1,2-プロピレングリコールを減圧留去することにより、エステル化合物1を得た。エステル化合物1は、酸価が0.10 mg KOH / gで、数平均分子量が450であった。

【0259】

(主ドーブ17の調製)

セルロースアセテート(アセチル基置換度2.88、重量平均分子量:約18万)

90質量部

10

エステル化合物1

10質量部

チヌビン928(BASFジャパン(株)製)

2.5質量部

微粒子添加液1(前出)

4質量部

メチレンクロライド

432質量部

エタノール

38質量部

上記各添加剤を密閉容器に投入し、加熱及び攪拌しながら、完全に溶解し、安積濾紙(株)製の安積濾紙No.24を使用して濾過し、主ドーブ17を調製した。

【0260】

(フィルム製膜)

次に、ベルト流延装置を用い、ステンレスベルト支持体に、上記調製した主ドーブ17を均一に流延した。ステンレスベルト支持体で、残留溶媒量が100%になるまで溶媒を蒸発させ、ステンレスベルト支持体上から剥離した。セルロースエステルフィルムのウェブを35℃で溶媒を蒸発させ、1.65 m幅にスリットし、160℃の熱をかけながらテンターでTD方向(フィルムの幅手方向)に30%、MD方向(搬送方向)に延伸倍率1%で延伸した。延伸を始めたときの残留溶媒量は20%であった。その後、120℃の乾燥装置内を多数のローラで搬送させながら15分間乾燥させた後、1.49 m幅にスリットし、フィルム両端に幅15 mm、高さ10 µmのナーリング加工を施し、巻芯に巻き取り、延伸フィルム17を得た。延伸フィルムの残留溶媒量は0.2%であり、膜厚は40 µm、巻数は3900 mであった。

20

【0261】

延伸フィルム17の配向角θは、王子計測器社製のKOBRA-21ADHを用いて測定した結果、フィルム長手方向に対して90°±1°の範囲にあった。

30

【0262】

[延伸フィルム18の作製]

上記延伸フィルム17の作製において、主ドーブの調製として、エステル化合物1に代えて、トリフェニルホスフェート8質量部とエチルフタリルエチルグリコレート2質量部を添加し、更に延伸時のテンター温度を115℃、TD方向の延伸倍率を10%に変更した以外は同様にして、延伸フィルム18を作製した。

【0263】

延伸フィルム18の配向角θは、王子計測器社製のKOBRA-21ADHを用いて測定した結果、フィルム長手方向に対して90°±1°の範囲にあった。

40

【0264】

《延伸フィルムの特性値の測定》

[リターデーションと波長分散性]

上記作製した各延伸フィルムについて、23℃、55%RHの環境下で、株式会社オプトサイエンス社製のAxoScan OPMFを用いて、下式に従って、550 nmにおける面内リターデーション値Ro(550)と、膜厚方向のリターデーション値Rth(550)を測定した。

【0265】

加えて、650 nmにおける面内リターデーション値Ro(650)を測定し、Ro(

50

550) / Ro (650) で求めた比の値で、波長分散性を表した。

【0266】

$R_o(550) = (n_x - n_y) \times d$ (単位: nm)

$R_{th}(550) = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$ (単位: nm)

式中、 n_x は、フィルム面内の遅相軸 x 方向における屈折率を表す。 n_y は、フィルム面内の x 方向に直交する y 方向における屈折率を表す。 n_z は、フィルムの厚さ方向における屈折率を表す。 d は、フィルムの膜厚 (nm) を表す。各々の屈折率は、23、55% RH の環境下で、測定波長 550 nm で測定した。

【0267】

〔紫外線透過率の測定〕

10

Spectrophotometer U-3200 (日立製作所製) を用い、各延伸フィルムの分光吸収スペクトルを測定し、380 nm における透過率 (%) を求めた。

【0268】

〔最大弾性率の測定〕

23、55% RH の環境下で、各延伸フィルムを24時間調湿し、JIS K7127 に記載の方法に準じて、引っ張り試験器としてオリエンテック (株) 製のテンシロン RTA-100 を用いて、弾性率を求めた。試験片の形状は1号形試験片で、試験速度は10 mm / 分の条件で、任意方向に対し0°から15°毎の方向に測定し、求めた弾性率のうち最大のものを最大弾性率として求めた。なお、全ての延伸フィルムの最大弾性率の方向は、延伸方向と一致した。

20

【0269】

以上により得られた結果を、表2に示す。

【0270】

【表 2】

延伸 フィルム No.	セルロース アセテート アセチル基 置換度	糖エステル 化合物 平均 置換度	膜厚 (μm)	延伸 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	延伸 倍率 (%)	延伸 方向	リターデーション 値		配向角 (対長手方向) ($^{\circ}$)	波長分散性 Ro(550) /Ro(650)	紫外線 透過率 (%)	最大 弾性率 (GPa)	最大弾性率 方向 (対長手方向) ($^{\circ}$)
							Ro(550) (nm)	Rth(550) (nm)					
1	1.90	5.5	40	210	80	斜め	140	90	45 $\pm$ 1	1.00	90	8.5	45
2	2.00	5.5	40	205	80	斜め	140	90	45 $\pm$ 1	0.99	90	8.0	45
3	2.20	5.5	40	195	80	斜め	140	90	45 $\pm$ 1	0.98	90	7.2	45
4	2.45	5.5	40	190	130	斜め	140	90	45 $\pm$ 1	0.97	90	6.5	45
5	2.45	5.5	60	190	80	斜め	140	90	45 $\pm$ 1	0.97	90	5.5	45
6	2.45	5.5	80	190	50	斜め	140	90	45 $\pm$ 1	0.97	90	4.5	45
7	2.55	5.5	60	180	80	斜め	140	90	45 $\pm$ 1	0.95	90	4.7	45
8	2.70	5.5	80	180	80	斜め	140	90	45 $\pm$ 1	0.93	90	4.0	45
9	2.80	5.5	80	175	80	斜め	140	90	45 $\pm$ 1	0.88	90	3.5	45
10	2.45	6.5	60	190	80	斜め	140	90	45 $\pm$ 1	0.97	90	4.5	45
11	2.45	3.5	60	190	80	斜め	140	90	45 $\pm$ 1	0.97	90	6.0	45
12	2.45	2.5	60	190	80	斜め	140	90	45 $\pm$ 1	0.98	90	6.5	45
13	2.45	—	60	190	80	斜め	140	90	45 $\pm$ 1	0.96	90	5.0	45
14	2.45	5.5	60	190	80	斜め	140	90	45 $\pm$ 1	0.97	7	5.5	45
15	2.45	5.5	60	190	80	MD延伸 TD収縮 30%	140	90	0 $\pm$ 1	0.97	90	5.5	0
16	—	—	64	168	100	MD一軸	148	75	0 $\pm$ 1	0.97	90	3.5	0
17	2.88	—	40	160	30	TD方向	0	40	90 $\pm$ 1	—	7	4.5	90
18	2.88	—	40	115	10	TD方向	0	40	90 $\pm$ 1	—	7	3.8	90

【0271】

表 2 に記載の結果より明らかなように、延伸フィルム 1 ~ 16 は、リターデーション値

10

20

30

40

50

R_o(550)の値から、全てλ/4板であり、特に、延伸フィルム1～14では、配向角がフィルム長手方向に対して傾斜していることが分かる。また、紫外線吸収剤を含有させた延伸フィルム14、17及び18は、いずれも紫外線透過率が低い特性を備えており、紫外線遮断効果を備えていることが分かる。

【0272】

《円偏光板の作製》

〔円偏光板101の作製〕

厚さ120μmのポリビニルアルコールフィルムを、1軸延伸(温度110、延伸倍率5倍)した。

【0273】

このフィルムを、ヨウ素0.075g、ヨウ化カリウム5g、水100gからなる水溶液に60秒間浸漬した。次いで、ヨウ化カリウム6g、ホウ酸7.5g、水100gからなる68の水溶液に浸漬した。これを水洗、乾燥して、偏光子を作製した。

【0274】

次いで、下記工程1～5に従って、偏光子と、偏光子の一方の面側にはλ/4板として上記作製した延伸フィルム1と、偏光子の他方の面側(裏面側、視認側)には、視認側保護フィルムとして延伸フィルム17を、それぞれ長手方向を合わせるようにロールtoロール(表3には、RtoRと記載。)で貼り合わせて、円偏光板101を作製した。

【0275】

工程1:延伸フィルム1と延伸フィルム17とを、60の2モル/Lの水酸化ナトリウム溶液に90秒間浸漬し、次いで、水洗及び乾燥して、それぞれの延伸フィルムの偏光子と貼合する面側を鹼化した。

【0276】

工程2:上記作製した偏光子を、固形分が2質量%のポリビニルアルコール接着剤溶液中に1～2秒浸漬した。

【0277】

工程3:工程2で偏光子に付着した過剰の接着剤を軽く拭き取り、これを工程1で処理した延伸フィルム1上に、配置した。

【0278】

工程4:工程3で積層した延伸フィルム1と偏光子と、延伸フィルム17とを圧力が20～30N/cm²、搬送スピードが約2m/分の条件で貼合した。

【0279】

工程5:80の乾燥機中に、工程4で作製した偏光子と延伸フィルム1と延伸フィルム17とを貼り合わせた試料を、2分間乾燥して円偏光板101を作製した。

【0280】

〔円偏光板102～114の作製〕

上記円偏光板101の作製において、λ/4板として用いた延伸フィルム1を、それぞれ延伸フィルム2～14に変更した以外は同様にして、円偏光板102～114を作製した。

【0281】

〔円偏光板115の作製〕

上記円偏光板101の作製において、λ/4板として用いた延伸フィルム1を延伸フィルム15に変更し、更に、工程3以降の操作を、下記の方法に変更し、枚葉貼合により、円偏光板115を作製した。

【0282】

予め、λ/4板である延伸フィルム15、視認側保護フィルムである延伸フィルム17及び偏光子を、1296mm×784mmの長方形に切り出してから、円偏光板101作製に用いた工程3～5と同様の工程により、各フィルムを貼合して、円偏光板115を作製した。この作製方法を、「枚葉貼合」と称し、表3に記載。なお、各フィルムを断裁する際、延伸フィルム15は、長軸方向(長さ1296mmの方向)が搬送方向と45°に

10

20

30

40

50

なる角度で断際し、偏光子と延伸フィルム 17 は長軸方向が搬送方向と 90° になる角度で断裁した。

【0283】

〔円偏光板 116 の作製〕

上記円偏光板 115 の作製において、 $\lambda/4$ 板として用いた延伸フィルム 15 を延伸フィルム 16 に変更した以外は同様にして、枚葉貼合により、円偏光板 116 を作製した。

【0284】

〔円偏光板 117 及び 118 の作製〕

上記円偏光板 105 の作製において、視認側保護フィルムを、延伸フィルム 17 に代えて、それぞれ延伸フィルム 18、14 を用いた以外は同様にして、円偏光板 117 及び 118 を作製した。

10

【0285】

〔円偏光板 119 の作製〕

上記円偏光板 114 の作製において、視認側保護フィルムを、延伸フィルム 17 に代えて、延伸フィルム 14 を用いた以外は同様にして、円偏光板 119 を作製した。

【0286】

《有機 EL 画像表示装置の作製》

〔有機 EL 画像表示装置 101 の作製〕

（有機 EL 素子 1 の作製）

ガラス基板の一方の面上に、ITO セラミックターゲット ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2 = 90 \text{ 質量\%} : 10 \text{ 質量\%}$) を用い、DC スパッタリング法により、厚さ 120 nm の ITO 透明膜からなる陽極を形成した。その後、超音波洗浄を行った後、紫外線オゾン方式で洗浄した。

20

【0287】

次に、ITO 透明膜を有するガラス基板を抵抗加熱式真空蒸着装置内に固定し、真空蒸着装置内のモリブデン製ポートに N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス - (3 - メチルフェニル) - [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン (以下、TPD と略記する。) を装着し、別のモリブデン製ポートに、トリス (8 - キノリノール) アルミニウム (以下、Alq と略記する) を装着した。真空チャンバー内を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の減圧状態として、モリブデン製ポートに通電して TPD を 220℃ に加熱し、ITO 透明膜上に、厚さ 60 nm の TPD 膜からなる正孔輸送層を形成した後、Alq を装着したモリブデン製ポートに通電して Alq を 275℃ に加熱し、正孔輸送層上に厚さ 60 nm の Alq 膜 (発光層) を形成した。

30

【0288】

次いで、発光層上にモリブデン製ポートに装着したマグネシウムと、別のモリブデン製ポートに装着した銀をそれぞれ加熱し、真空チャンバー内を $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の減圧状態として 2 元同時蒸着方式により、Mg・Ag 合金 ($\text{Mg} / \text{Ag} = 9 / 1$) からなる厚さ 100 nm の陰極を形成して、緑色 (主波長 513 nm) に発光する有機 EL 素子 1 を作製した。

【0289】

作製した有機 EL 素子 1 の発光面積は $1296 \text{ mm} \times 784 \text{ mm}$ とした。また、この有機 EL 素子 1 に 6 V の直流電圧を印加した際の正面輝度は、 $1200 \text{ cd} / \text{m}^2$ であった。正面輝度の測定は、コニカミノルタオプティクス社製分光放射輝度計 CS - 1000 を用いて、2° 視野角正面輝度を、発光面からの法線に分光放射輝度計の光軸が一致するようにして、可視光波長 430 ~ 480 nm の範囲を測定し、積分強度をとった。

40

【0290】

（有機 EL 画像表示装置の組み立て）

上記作製した有機 EL 素子 1 のガラス基板とは反対側の面に、図 1 の記載の構成となるように、円偏光板 101 を、アクリル系粘着剤を介して貼付け、有機 EL 画像表示装置 101 を作製した。

50

【0291】

この有機EL画像表示装置101は、 $\lambda/4$ 板の最大弾性率方向がパネルの長尺方向に対して、 $45^\circ \pm 1^\circ$ の角度を持って配置されている。

【0292】

〔有機EL画像表示装置102～119の作製〕

上記有機EL画像表示装置101の作製において、円偏光板101を、それぞれ円偏光板102～119に変更した以外は同様にして、有機EL画像表示装置102～119を作製した。

【0293】

《有機EL画像表示装置の評価》

10

上記作製した各有機EL画像表示装置について、下記の各評価を行った。

【0294】

〔外光反射防止効果の評価：視認性の評価〕

上記作製した各有機EL画像表示装置を、23、55%RHの環境下で48時間保存して安定化させた後、電圧を印加せず、発光させない状態で、外部照明（蛍光灯）の照度が約1000lxの観察環境下で、正面の方向から反射色の黒味レベルを目視評価し、下記の基準に従って、外光反射防止効果を評価した。

【0295】

：全く外光反射は、認められない

○：僅かに外光反射は認められるが、ほぼ気にならないレベルである

20

：外光反射がやや認められ、気になるレベルである

×：明らかな外光反射が認められ、極めて気になるレベルである

〔たわみ耐性の評価：耐久性の評価〕

上記作製した各有機EL画像表示装置を、40の環境下で1000時間保管した後、有機EL画像表示装置（パネル）のたわみの度合いを評価した。

【0296】

具体的は、図5に示す方法で測定した。図5において、Aは上記高温保存した後の有機EL画像表示装置（パネル）を上部から観察した状態を示してある。Xは、高温保存を行う前の有機EL画像表示装置（パネル）の前面部の位置を示しており、全長は1296mmである。Yは高温保存処理により生じた端部のたわみ量を表す。本発明においては、このたわみ量Yを、たわみ耐性の尺度とした。

30

【0297】

〔耐光試験後の輝度劣化耐性の評価：耐光性の評価〕

上記作製した各有機EL画像表示装置の視認面側より、耐光フェードメーター（キセノンアーク灯500W）を用いて、紫外線を4日間連続して照射した後、表面部にある円偏光板Cを剥がし、有機EL素子1を取り出し、この有機EL素子1に6Vの直流電圧を印加した際の正面輝度Bを測定した。正面輝度の測定は、コニカミノルタオプティクス社製分光放射輝度計CS-1000を用いて、2°視野角正面輝度を、発光面からの法線に分光放射輝度計の光軸が一致するようにして、可視光波長430～480nmの範囲を測定し、積分強度をとった。

40

【0298】

次いで、耐光試験を行っていないブランクの有機EL素子1の6Vを印加したときの正面輝度A（前出：1200cd/m²）に対する上記測定した耐光試験後の正面輝度Bの正面輝度の劣化率を下式により求め、この正面輝度の劣化率を、耐光性の尺度とした。

【0299】

正面輝度の劣化率（%）＝〔（正面輝度B－正面輝度A）／正面輝度A〕×100

以上により得られた各評価結果を、表3に示す。

【0300】

【表 3】

有機EL 画像表示 装置No.	円偏光板 No.	λ／4板		視認側 保護フィルム		円偏光板 作製方法	外部反射 防止効果	耐光試験後の 輝度劣化率 (%)	パネル たわみ量 Y (mm)	備考
		延伸フィルム種		延伸フィルム種						
101	101	1		17		R to R	×	−5	0	比較例
102	102	2		17		R to R	△	−5	0	本発明
103	103	3		17		R to R	○	−5	0	本発明
104	104	4		17		R to R	○	−5	0	本発明
105	105	5		17		R to R	○	−5	2	本発明
106	106	6		17		R to R	○	−5	5	本発明
107	107	7		17		R to R	◎	−5	3	本発明
108	108	8		17		R to R	◎	−5	9	本発明
109	109	9		17		R to R	◎	−5	15	比較例
110	110	10		17		R to R	○	−5	5	本発明
111	111	11		17		R to R	○	−5	1	本発明
112	112	12		17		R to R	○	−5	0	本発明
113	113	13		17		R to R	○	−5	3	本発明
114	114	14		17		R to R	○	−2	2	本発明
115	115	15		17		枚葉貼合	○	−5	2	本発明
116	116	16		17		枚葉貼合	○	−5	17	比較例
117	117	5		18		R to R	○	−5	4	本発明
118	118	5		14		R to R	○	−5	0	本発明
119	119	14		14		R to R	○	−2	0	本発明

【0301】

表3に記載の結果より明らかなように、本発明の有機EL画像表示装置は、比較例に対しパネルのたわみが小さく、視認性、耐久性にも優れていることが分かる。

【0302】

また、本発明に係るλ/4板又は視認側保護フィルムに紫外線吸収剤を含有させた円偏光板114及び119を用いた有機EL画像表示装置は、特に耐光性に優れていることが分かる。

10

20

30

40

50

【 0 3 0 3 】

また、本発明に係る斜め延伸で作製した $\lambda/4$ 板は、ロール to ロールでの偏光板作製が可能であり、生産性に優れていることが分かる。

【 0 3 0 4 】

実施例 2

《立体画像に対応した有機 EL 画像表示装置の作製》

下記の方法に従って、図 6 に記載の構成からなる有機 EL 表示装置を製造した。

【 0 3 0 5 】

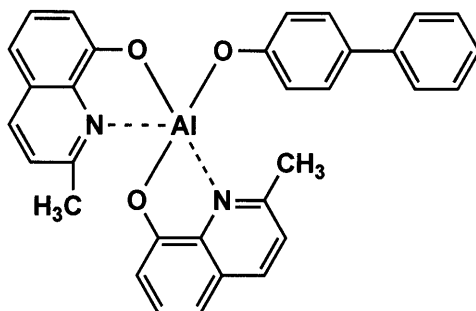
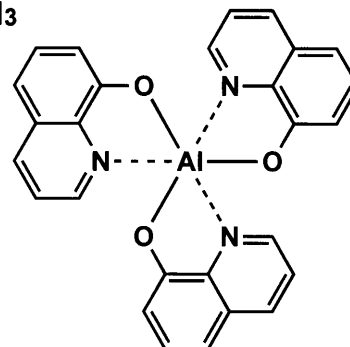
〔有機 EL 素子の作製〕

有機 EL 素子 B は、ガラス基板 1 上にクロムからなる反射電極、反射電極上に陽極として ITO を成膜し、陽極上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT/PSS と略記、Bayer 製、Baytron P A 1 4 0 8 3)を用いて正孔輸送層を形成し、正孔輸送層上にシャドーマスクを用いて、RGB それぞれの発光層を形成した。赤色発光層 R としては、ホストとして Alq₃ と、発光性化合物として DCM[4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran] とを共蒸着(質量比 99:1)して形成した。緑色発光層 G としては、ホストとして Alq₃ と、発光性化合物としてクマリン 6 とを共蒸着(質量比 99:1)して形成した。青色発光層 B としては、ホストとして BAlq と、発光性化合物として Perylene を共蒸着(質量比 90:10)して形成した。

【 0 3 0 6 】

【化 1 3】

BAlq

Alq₃

【 0 3 0 7 】

さらに、発光層上に電子が効率的に注入できるような仕事関数の低い第 1 の陰極としてカルシウムを真空蒸着法により 4 nm の厚さで成膜し、第 1 の陰極上に第 2 の陰極としてアルミニウムを 2 nm の厚さで成膜した。ここで、第 2 の陰極として用いたアルミニウムはその上に形成される透明電極をスパッタリング法により成膜する際に、第 1 の陰極であるカルシウムが化学的変質をすることを防ぐ役割がある。以上のようにして、有機機能総層等を形成した。

【 0 3 0 8 】

次に、陰極上にスパッタリング法によって透明導電膜を成膜した。ここで透明導電膜としては ITO を用いた。さらに、透明導電膜上に CVD 法によって窒化珪素を 200 nm 成膜することで、絶縁層 6 を形成した。

【 0 3 0 9 】

上記のように製作した有機 EL 素子 B と、偏光子の両側に本発明に係る $\lambda/4$ 板を搭載した円偏光板 102~108、110~115、117~119 とを対向して接着層を用いて固定化することで、立体画像に対応した有機 EL 画像表示装置を製造した。

【 0 3 1 0 】

製造した本発明の有機 EL 画像表示装置を、SONY 社製の 3D メガネ TDG-BR100 をかけて正面からの外光反射防止効果とクロストークを視認評価した。いずれも外光

反射は気にならないレベルであり、クロストークも見られず優れた視認性を有する立体画像表示装置であることを確認することができた。

【産業上の利用可能性】

【0311】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置は、大型画面であっても装置内の温度上昇によるパネルのたわみがなく、視認性、耐久性及び耐光性に優れ、平面型照明、光ファイバー用光源、液晶ディスプレイ用バックライト、液晶プロジェクタ用バックライト、ディスプレイ装置等の各種光源に好適に利用できる。

【符号の説明】

【0312】

10

A 有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置

B 有機エレクトロルミネッセンス素子

C 円偏光板

1 透明基板

2 金属電極

3 TFT

4 有機発光層

5 透明電極

6 絶縁層

7 封止層

20

8 フィルム

9 $\lambda/4$ 板

10 偏光子

11 偏光板保護層（保護フィルム）

12 反射防止層

13 接着層

DR1 繰出し方向

DR2 巻取り方向

θ_i 繰出し角度（繰出し方向と巻取り方向のなす角度）

CR, CL 把持具

30

Wo 延伸前のフィルムの幅

W 延伸後のフィルムの幅

21 未延伸フィルム

22-1 右側のフィルム保持開始点

22-2 左側のフィルム保持開始点

23-1 右側のフィルム保持手段の軌跡

23-2 左側のフィルム保持手段の軌跡

24 テンター

25-1 右側のフィルム保持終了点

25-2 左側のフィルム保持終了点

40

26 斜め延伸フィルム

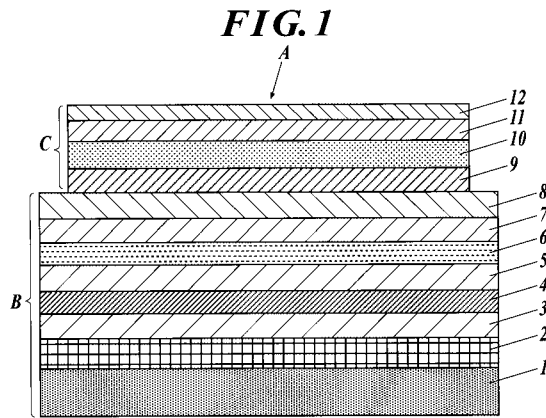
27-1 フィルムの送り方向

28-1 テンター入り口側のガイドローラ

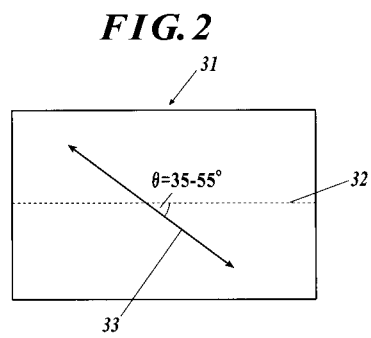
28-2 テンター出口側のガイドローラ

29 フィルムの延伸方向

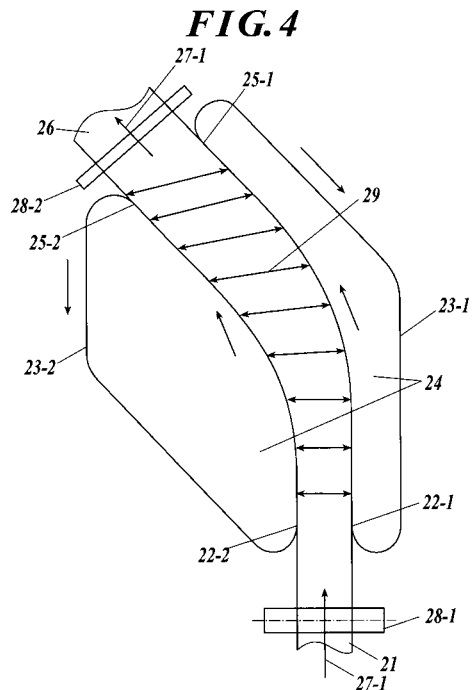
【 図 1 】



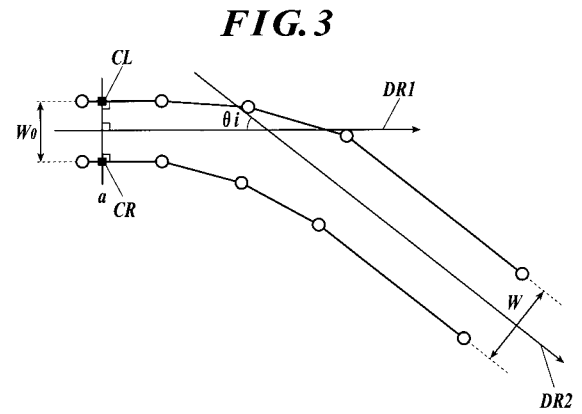
【 図 2 】



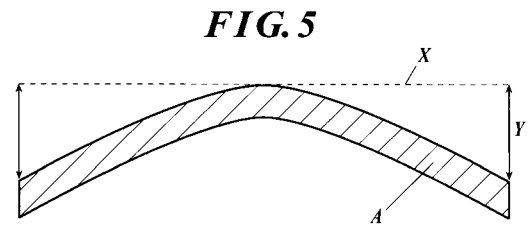
【 図 4 】



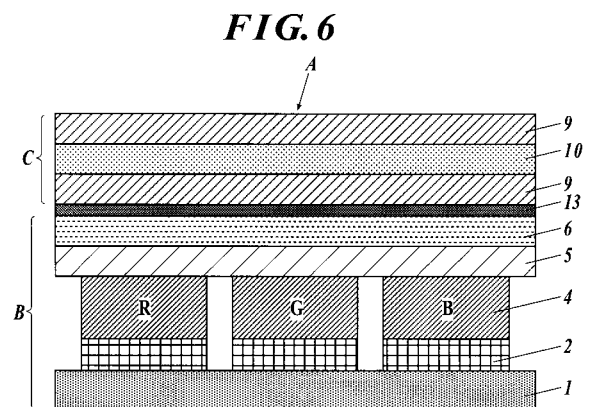
【 図 3 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/066568

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/02(2006.01)i, C08K5/1545(2006.01)i, C08L1/12(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B33/02, C08K5/1545, C08L1/12, G02B5/30, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2010-212184 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 24 September 2010 (24.09.2010), claims 1 to 8; paragraphs [0103], [0104] (Family: none)	1 2-6
Y A	JP 2002-22959 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 23 January 2002 (23.01.2002), paragraphs [0010] to [0014], [0044] to [0048] (Family: none)	1 2-6
Y A	JP 2007-9193 A (Fujifilm Holdings Corp.), 18 January 2007 (18.01.2007), claims 1 to 18; paragraphs [0150], [0151]; paragraph [0205], table 1; paragraph [0210], table 2 & US 2006/0286313 A1	1 2-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 September, 2012 (24.09.12)Date of mailing of the international search report
02 October, 2012 (02.10.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/066568

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/136266 A1 (Konica Minolta Opto, Inc.), 13 November 2008 (13.11.2008), paragraphs [0131] to [0141] & US 2008/0268180 A1 & KR 10-2010-0015789 A & TW 200911840 A	1-6
E, A	JP 2012-181318 A (Konica Minolta Advanced Layers, Inc.), 20 September 2012 (20.09.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-6

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 6 6 5 6 8									
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H05B33/02 (2006.01)i, C08K5/1545 (2006.01)i, C08L1/12 (2006.01)i, G02B5/30 (2006.01)i, H01L51/50 (2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H05B33/02, C08K5/1545, C08L1/12, G02B5/30, H01L51/50											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2012年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2012年	日本国実用新案登録公報	1996-2012年	日本国登録実用新案公報	1994-2012年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2012年										
日本国実用新案登録公報	1996-2012年										
日本国登録実用新案公報	1994-2012年										
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
Y A	JP 2010-212184 A（コニカミノルタオプト株式会社）2010.09.24, 【請求項1】 - 【請求項8】 , 段落【0103】 , 【0104】 （ファミリーなし）	1 2-6									
Y A	JP 2002-22959 A（富士写真フイルム株式会社）2002.01.23, 段落【0010】 - 【0014】 , 【0044】 - 【0048】（ファミリーなし）	1 2-6									
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。											
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 </td> <td> の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 24.09.2012		国際調査報告の発送日 02.10.2012									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 濱野 隆 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	20 9108								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 6 6 5 6 8
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2007-9193 A (富士フイルムホールディングス株式会社) 2007. 01. 18, 【請求項 1】 - 【請求項 18】 , 段落 【0150】 , 【0151】 , 【0205】 の 【表 1】 , 【0210】 の 【表 2】 & US 2006/0286313 A1	1 2-6
A	WO 2008/136266 A1 (コニカミノルタオプト株式会社) 2008. 11. 13, 段落 [0131] -[0141] & US 2008/0268180 A1 & KR 10-2010-0015789 A & TW 200911840 A	1-6
E, A	JP 2012-181318 A (コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社) 2012. 09. 20, 全文全図 (ファミリーなし)	1-6

 フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

F ターム(参考) 2H149 AA18 AA20 AB13 AB14 BA02 CA03 DA04 DA12 EA03 FA02Y
 FA03W FA51Y FA63 FD05 FD24 FD35
 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 CC22 CC32 CC33 CC42 EE26 FF02
 FF06 FF14 FF15 FF17
 4J002 AB021 EL086 FD020 FD050 FD130 GP00 GQ00

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	有机电致发光图像显示装置		
公开(公告)号	JPWO2013031364A1	公开(公告)日	2015-03-23
申请号	JP2013531144	申请日	2012-06-28
[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		
[标]发明人	れん理英子 田坂公志 田代耕二		
发明人	れん理英子 田坂公志 田代耕二		
IPC分类号	H05B33/02 H01L51/50 G02B5/30 C08L1/12 C08K5/1545		
CPC分类号	C08K5/1545 C08L1/12 G02B5/3083 H01L51/5281		
FI分类号	H05B33/02 H05B33/14.A G02B5/30 C08L1/12 C08K5/1545		
F-TERM分类号	2H149/AA18 2H149/AA20 2H149/AB13 2H149/AB14 2H149/BA02 2H149/CA03 2H149/DA04 2H149/DA12 2H149/EA03 2H149/FA02Y 2H149/FA03W 2H149/FA51Y 2H149/FA63 2H149/FD05 2H149/FD24 2H149/FD35 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/CC22 3K107/CC32 3K107/CC33 3K107/CC42 3K107/EE26 3K107/FF02 3K107/FF06 3K107/FF14 3K107/FF15 3K107/FF17 4J002/AB021 4J002/EL086 4J002/FD020 4J002/FD050 4J002/FD130 4J002/GP00 4J002/GQ00		
优先权	2011188454 2011-08-31 JP		
其他公开文献	JP5975034B2 JPWO2013031364A5		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供一种有机电致发光图像显示装置，其即使在大屏幕的情况下也不会由于该装置中的温度升高而导致面板挠曲，并且具有优异的可视性，耐久性和耐光性。本发明的有机电致发光图像显示装置是包括至少具有N/4板的圆偏振片和有机电致发光元件的有机电致发光图像显示装置，其中所述N/4板具有乙酰基取代度。含有乙酸纤维素为2.00~2.70的范围，下式(1)表示的面内相位差值Ro(550)为100~180nm的范围，在23℃，55RH%的环境下在以下测量的面内最大弹性模量为4.0 GPa以上。公式(1) $Ro(550) = (n_x - n_y) \times d \text{ (nm)}$

