



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0067111
(43) 공개일자 2014년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/52 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
H01L 27/32 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7009523
(22) 출원일자(국제) 2012년10월02일
심사청구일자 2014년04월10일
(85) 번역문제출일자 2014년04월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/075483
(87) 국제공개번호 WO 2013/054692
국제공개일자 2013년04월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-226355 2011년10월14일 일본(JP)

(71) 출원인
코니카 미놀타 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우찌 2쵸메 7반 2고
(72) 발명자
렌 리에코
일본 1007015 도쿄도 지요다쿠 마루노우찌 2쵸메
7방 2고 코니카 미놀타 가부시키키가이샤 내
나카자와 유키히토
일본 1007015 도쿄도 지요다쿠 마루노우찌 2쵸메
7방 2고 코니카 미놀타 가부시키키가이샤 내
다시로 고지
일본 1007015 도쿄도 지요다쿠 마루노우찌 2쵸메
7방 2고 코니카 미놀타 가부시키키가이샤 내
(74) 대리인
장수길, 이석재

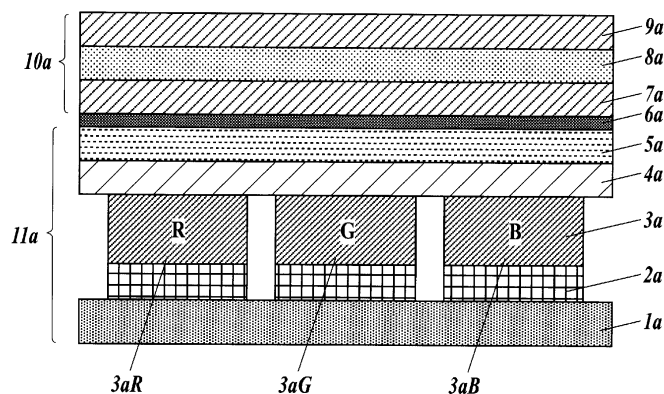
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치

(57) 요약

본 발명의 과제는 장기간에 걸친 사용에도, 표시 화상의 붉은 빛 변색이 개량되고, 또한 발광체 소자의 열화가 개량된 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치를 제공하는 것이다. 이 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치는 적어도 $\lambda/4$ 위상차 필름을 갖는 원편광판과 유기 일렉트로루미네센스 소자를 구비하고, 상기 $\lambda/4$ 위상차 필름을 구성하는 재료의 옥탄율·물 분배 계수($\log P$ 값)의 평균값이 -3.00 내지 4.00의 범위 내인 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도6



특허청구의 범위

청구항 1

적어도 $\lambda/4$ 위상차 필름을 갖는 원편광판과 유기 일렉트로루미네센스 소자를 구비한 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치에 있어서,

상기 $\lambda/4$ 위상차 필름을 구성하는 재료의 옥탄율·물 분배 계수(log P 값)의 평균값이 -3.00 내지 4.00의 범위 내인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 $\lambda/4$ 위상차 필름이 셀룰로오스 아실레이를 70질량% 이상 함유하고, 상기 셀룰로오스 아실레이트의 총 아실기 치환도의 평균값이 1.00 내지 3.00의 범위 내이며, 또한 탄소수가 3 이상인 아실기의 치환도의 평균값이 0.65 내지 2.50의 범위 내인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 $\lambda/4$ 위상차 필름이 셀룰로오스 아실레이를 70질량% 이상 함유하고, 상기 셀룰로오스 아실레이트의 총 아실기 치환도의 평균값이 1.00 내지 3.00의 범위 내이며, 또한 탄소수가 3 이상인 아실기의 치환도의 평균값이 0.90 내지 2.50의 범위 내인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 $\lambda/4$ 위상차 필름이 1) 총 아실기 치환도가 2.60 이하이고, 또한 탄소수 3 이상의 아실기 치환도가 1.00 이하인 셀룰로오스 아실레이트(A)와, 2) 탄소수 3 이상의 아실기 치환도가 1.50 이상인 셀룰로오스 아실레이트(B)를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치.

청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 $\lambda/4$ 위상차 필름이 적어도 3개의 방향환을 갖는 방향족 화합물을 상기 셀룰로오스 아실레이트 전체 질량에 대하여 2.0 내지 15.0질량%의 범위 내에서 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치는 전방면판이 없고, 또한 구성하는 유리판이 1장 이하인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 $\lambda/4$ 위상차 필름을 갖는 원편광판과 유기 일렉트로루미네센스 소자를 구비하는 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래부터 사용되고 있는 액정 화상 표시 장치는 액정을 봉입할 목적으로 액정층의 양측에 유리 등의 투명 기판

을 가지며, 또한 광 누출을 보상하기 위해 상기 액정층의 양측에 각각 위상차판을 갖는 편광판을 구비하고 있었다. 편광판은 편광자 중에 수분이 유지됨으로써, 편광자의 경시 열화가 발생하고, 표시 화상이 붉은 빛을 띠어 보인다는 문제를 안고 있었다. 이 문제에 대해서는 물 빠짐이 좋은, 즉 투습성이 높은 셀룰로오스 아실레이트 필름을 편광판 보호 필름으로서 사용함으로써 해결해 왔다. 액정 표시 장치의 내구성은 상기 편광자의 내구성이 관건이며, 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름으로 편광자를 보호하고 있는 한, 표시 장치의 내구성은 문제가 되지 않았다.

[0003] 한편, 최근에는 소비 전력이 적고 용적이 작은 면 발광 소자를 갖는 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치의 요구가 높아지고, 특히 대형 화면화의 요구가 높아지고 있다. 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치는 유리, 폴리이미드 등의 투명 기판상에 금속 전극, 유기 발광층, 투명 전극을 적층하여 발광체인 소자(유기 일렉트로루미네센스 소자)를 형성하고 있고, 게다가 입사한 외부 광이 반사 전극에서 반사되는 것을 방지할 목적으로, 원편광판을 상기 소자의 전방면에 사용하는 구성을 취하고 있다. 그 내구성은 액정 화상 표시 장치와 상이하고, 발광체 소자(유기 일렉트로루미네센스 소자)의 내구성이 관건이 된다. 그 결과, 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치의 원편광판에, 예를 들어, 셀룰로오스 아실레이트 필름을 사용하면, 그의 높은 투습 특성이 반대로 화근이 되어서 발광자의 경시 열화가 발생한다.

[0004] 현재의 모바일에 있어서는 전방면 판이나 밀봉 유리를 사용하고 있지만, 패널의 박막화와 비용 절감에 대한 요망이 높아지고, 특히, 대형 화면에서는 전방면 판이나 밀봉 유리를 없애고 싶은 요망이 있지만, 그 경우에는 발광체 소자의 열화를 더욱 초래하는 결과가 된다.

[0005] 상기 과제에 대하여 발광자와 편광판 사이에 배리어 필름을 배치하는 등의 수단은 있지만, 이것도 비용 상승 및 패널 후막화의 원인이 된다. 이에 대해, 투습성이 낮은 폴리카르보네이트나 시클로올레핀 등의 수지를 사용하면, 액정 화상 표시 장치와 마찬가지로 원편광판의 편광자의 경시 열화에 기인하는 표시 화상의 붉은 빛 변색이 발생한다.

[0006] 따라서, 상기과 같은 종래 검토되고 있는 구성에서는 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치의 대형 화면화는 곤란하였다.

[0007] 한편, 예를 들어, 특허문헌 1 및 특허문헌 2에는 셀룰로오스 아실레이트를 함유하는 $\lambda/4$ 위상차 필름을 사용한 원편광판에 대하여 개시되어 있고, 또한 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치에 대해서도 기재되어 있지만, 모두 상기 발광체 소자의 열화 문제를 해결하는 것이 아니다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2009-251288호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2006-343479호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기 문제를 감안해 이루어진 것이며, 그 과제는 장기간에 걸친 사용에도, 표시 화상의 붉은 빛 변색이 개량되고, 또한 발광체 소자의 열화가 개량된 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자는 상기 과제에 대하여 예의 검토한 결과, 적어도 $\lambda/4$ 위상차 필름을 갖는 원편광판과 유기 일렉트로루미네센스 소자를 구비한 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치에 있어서, 상기 $\lambda/4$ 위상차 필름을 구성하는 재료의 옥탄올·물 분배 계수(log P 값)의 평균값을, 특정한 범위 내로 설정한 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치에 의해, 장기간에 걸친 사용에도, 표시 화상의 붉은 빛 변색이 개량되고, 또한 발광체 소자의 열화가 개량된 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치를 실현할 수 있는 것을 알아내었다.

[0011] 즉, 본 발명의 상기 과제는 이하의 수단에 의해 해결된다.

- [0012] 1. 적어도 $\lambda/4$ 위상차 필름을 갖는 원편광판과 유기 일렉트로루미네센스 소자를 구비한 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치에 있어서, 상기 $\lambda/4$ 위상차 필름을 구성하는 재료의 옥탄올·물 분배 계수(log P 값)의 평균값이 -3.00 내지 4.00의 범위 내인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치.
- [0013] 2. 상기 $\lambda/4$ 위상차 필름이 셀룰로오스 아실레이를 70질량% 이상 함유하고, 상기 셀룰로오스 아실레이의 총 아실기 치환도의 평균값이 1.00 내지 3.00의 범위 내이며, 또한 탄소수가 3 이상인 아실기의 치환도의 평균값이 0.65 내지 2.50의 범위 내인 것을 특징으로 하는 상기 1에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치.
- [0014] 3. 상기 $\lambda/4$ 위상차 필름이 셀룰로오스 아실레이를 70질량% 이상 함유하고, 상기 셀룰로오스 아실레이의 총 아실기 치환도의 평균값이 1.00 내지 3.00의 범위 내이며, 또한 탄소수가 3 이상인 아실기의 치환도의 평균값이 0.90 내지 2.50의 범위 내인 것을 특징으로 하는 상기 1에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치.
- [0015] 4. 상기 $\lambda/4$ 위상차 필름이 1) 총 아실기 치환도가 2.60 이하이고, 또한 탄소수 3 이상의 아실기 치환도가 1.00 이하인 셀룰로오스 아실레이트(A)와, 2) 탄소수 3 이상의 아실기 치환도가 1.50 이상인 셀룰로오스 아실레이트(B)를 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 1 내지 3 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치.
- [0016] 5. 상기 $\lambda/4$ 위상차 필름이 적어도 3개의 방향환을 갖는 방향족 화합물을 상기 셀룰로오스 아실레이트 전체 질량에 대하여 2.0 내지 15.0질량%의 범위 내로 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 2 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치.
- [0017] 6. 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치는 전방면 판이 없고, 또한 구성하는 유리판이 1장 이하인 것을 특징으로 하는 상기 1 내지 5 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 의해, 시간 경과에 따른 표시 화상의 붉은 빛 변색이 개량되고, 또한 발광체 소자의 열화가 개량된 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치를 제공할 수 있다.
- [0019] 본 발명에서 규정하는 구성에 의해, 상기 문제를 해결할 수 있었던 것은 다음의 이유에 의한 것으로 추측하고 있다.
- [0020] 발광자의 경시 열화의 원인으로서 원편광판에서 사용하는 셀룰로오스 아실레이트 필름 자신의 투습성이 아니고, 발광체층의 보호 필름이 수분을 유지하고 있는 것에 기인하는 것을 알아내고, 그 도출한 결론에 따라, 예의 검토를 진행시킨 결과, 필름의 수분 배출이 좋은 점을 유지함과 함께, 발광자의 경시 열화를 억제할 수 있는 방법에 의해, 본 발명의 문제를 해결할 수 있는 것을 알아내고, 본 발명에 이르렀다.
- [0021] 종래의 수분 배출이 좋은 특성을 구비한 셀룰로오스 아실레이트 필름에서는 필름 자신이 수분을 함유하기 쉬운 특성이었기 때문에, 편광자의 열화 억제와 발광자의 열화 억제가 상반된 관계가 되고, 동시에 개량하는 것이 곤란하였다.
- [0022] 본 발명에서는 필름의 소수성, 즉, 옥탄올·물 분배 계수(log P 값)를 높임으로써, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 투습성을 확보한 채 필름 자체의 함수를 감소시키고, 편광자의 내구성을 유지한 채 발광체 소자의 열화를 억제할 수 있는 것을 알아내었다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치 구성의 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 2a는 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름의 제조에 사용할 수 있는 경사 연신 가능한 텐터의 일례를 도시하는 모식도이다.
- 도 2b는 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름의 제조에 사용할 수 있는 경사 연신 가능한 텐터의 다른 일례를 도시하는 모식도이다.
- 도 3a는 도 2a에서 나타내는 경사 연신 텐터에서의 연신 방향의 일례에 대하여 설명하는 모식도이다.
- 도 3b는 도 2b에서 나타내는 경사 연신 텐터에서의 연신 방향의 일례에 대하여 설명하는 모식도이다.
- 도 4a는 본 발명의 실시 형태에 따른 제조 방법의 일례(길이가 긴 필름 원단 롤로부터 풀어내고 나서 경사 연신

하는 예)를 도시하는 개략도이다.

도 4b는 본 발명의 실시 형태에 따른 제조 방법의 다른 일례(길이가 긴 필름 원단 롤로부터 풀어내고 나서 경사 연신하는 예)를 도시하는 개략도이다.

도 4c는 본 발명의 실시 형태에 따른 제조 방법의 다른 일례(길이가 긴 필름 원단 롤로부터 풀어내고 나서 경사 연신하는 예)를 도시하는 개략도이다.

도 5a는 본 발명의 실시 형태에 따른 제조 방법의 일례(길이가 긴 필름 원단을 권취하지 않고 연속적으로 경사 연신하는 예)를 도시하는 개략도이다.

도 5b는 본 발명의 실시 형태에 따른 제조 방법의 다른 일례(길이가 긴 필름 원단을 권취하지 않고 연속적으로 경사 연신하는 예)를 도시하는 개략도이다.

도 6은 실시예에서 제작한 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치의 구성을 도시하는 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명의 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치는 적어도 $\lambda/4$ 위상차 필름을 갖는 원편광판과 유기 일렉트로루미네센스 소자를 구비한 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치에 있어서, 상기 $\lambda/4$ 위상차 필름을 구성하는 재료의 옥탄올·물 분배 계수(log P 값)의 평균값이 -3.00 내지 4.00의 범위 내인 것을 특징으로 하고, 이러한 구성에 의해 편광자의 내구성을 열화시키지 않고, 발광체 소자의 열화를 없앤 유기 EL 화상 표시 장치를 제공하는 것이다. 이 특징은 청구항 1 내지 청구항 6에 관한 발명에 공통되는 기술적 특징이다.
- [0025] 본 발명의 실시 형태로는 본 발명의 목적으로 하는 효과를 더욱 발현할 수 있는 관점에서, 상기 $\lambda/4$ 위상차 필름의 구성 소재의 옥탄올·물 분배 계수(log P 값)의 평균값을 소정 범위로 하는 수단으로서, 셀룰로오스 아실레이를 70질량% 이상 함유하고, 상기 셀룰로오스 아실레이트의 총 아실기 치환도의 평균값이 1.00 내지 3.00의 범위 내이며, 또한 탄소수가 3 이상인 아실기의 치환도의 평균값이 0.65 내지 2.50의 범위 내인 것이 바람직한 형태이다.
- [0026] 또한, 상기 $\lambda/4$ 위상차 필름의 구성 소재의 옥탄올·물 분배 계수(log P 값)의 평균값을 소정 범위로 하는 수단으로서, 셀룰로오스 아실레이를 70질량% 이상 함유하고, 상기 셀룰로오스 아실레이트의 총 아실기 치환도의 평균값이 1.00 내지 3.00의 범위 내이며, 또한 탄소수가 3 이상인 아실기의 치환도의 평균값이 0.90 내지 2.50의 범위 내인 것이 바람직한 형태이다.
- [0027] 본 발명자는 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름의 옥탄올·물 분배 계수(log P 값)의 평균값을 조절하여 편광자의 내구성과 발광체 소자의 내구성을 양립하기 위해서는 총 아실기 치환도와 탄소수 3 이상의 아실기 치환도를 본 발명에서 규정하는 범위로 조정하는 것이 본 발명의 목적 효과를 발현시키고, 또한 유효한 것을 알아내었다.
- [0028] 또한, 특정한 아실기 치환도를 갖는 셀룰로오스 아실레이트를 함유하는 $\lambda/4$ 위상차 필름은 연신을 행함으로써 위상차를 높인 $\lambda/4$ 위상차 필름을 제작하는 것이 가능하다.
- [0029] 또한, 본 발명에 있어서는 $\lambda/4$ 위상차 필름이 1) 총 아실기 치환도가 2.60 이하이고, 또한 탄소수 3 이상의 아실기 치환도가 1.00 이하인 셀룰로오스 아실레이트(A)와, 2) 탄소수 3 이상의 아실기 치환도가 1.50 이상인 셀룰로오스 아실레이트(B)를 함유하는 구성인 것이 바람직하다.
- [0030] 성질이 다른 셀룰로오스 아실레이트를 복수종 혼합함으로써, 편광자의 내구성과 발광체 소자의 내구성을 각각 컨트롤할 수 있고, 그들을 양립시키는 효과가 높은 것을 알아내었다.
- [0031] 또한, $\lambda/4$ 위상차 필름이 적어도 3개의 방향환을 갖는 방향족 화합물을 상기 셀룰로오스 아실레이트 전체 질량에 대하여 2.0 내지 15.0질량%의 범위 내로 함유하는 것이 바람직한 양태이다.
- [0032] 상기에서 규정하는 범위에서 상기 방향족 화합물을 함유함으로써, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 투습성을 손상시키지 않고, 소수성을 부여할 수 있다.
- [0033] 또한, 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치로서, 전방면 판이 없고, 또한 구성하는 유리판이 1장 이하로 구성하는 것이, 패널이 얇고 비용이 저렴한 유기 EL 화상 표시 장치를 제공할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0034] 이하, 본 발명과 그의 구성 요소 및 본 발명을 실시하기 위한 형태·양태에 대하여 상세한 설명을 한다. 또한, 본 발명에 있어서 나타내는 「내지」는 그의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로

사용한다.

[0035] 《유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치》

[0036] 도 1은 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치(이하, 유기 EL 화상 표시 장치라고도 함) 구성의 일례를 나타내는 개략도이다.

[0037] 도 1에 기재된 유리나 폴리이미드 등을 사용한 기관(101) 상에, 금속 전극(102), 유기 발광층(103), 투명 전극(ITO 등)(104), 절연층(105), 밀봉층(106), 필름(107)(생략 가능)을 이 순서로 갖는 유기 EL 소자(B) 상에 편광자(109)를 $\lambda/4$ 위상차 필름(108)과 편광판 보호층(110)에 의해 협지한 원편광판(C)을 설치하고, 유기 EL 화상 표시 장치(A)를 구성한다. 상기 편광판 보호층(110)은 표면 반사 방지층(111)을 가질 수도 있다. 상기 유기 EL 소자(B)의 두께는 투명 기관(1)을 제외하고 $1\ \mu\text{m}$ 정도이다.

[0038] 일반적으로, 유기 EL 화상 표시 장치는 투명 기관상에 금속 전극과 유기 발광층과 투명 전극을 이 순서로 적층하여, 발광체인 소자(유기 EL 소자)를 형성하고 있다. 여기서, 유기 발광층은 다양한 유기 박막의 적층체이며, 예를 들어, 트리페닐아민 유도체 등을 포함하는 정공 주입층과, 안트라센 등의 형광성 유기 고체를 포함하는 발광층과의 적층체나, 또는 이러한 발광층과 페릴렌 유도체 등을 포함하는 전자 주입층의 적층체나, 또는 이들의 정공 주입층, 발광층 및 전자 주입층의 적층체 등, 다양한 조합을 가진 구성이 알려져 있다.

[0039] 유기 EL 화상 표시 장치는 투명 전극과 금속 전극에 전압을 인가함으로써, 유기 발광층에 정공과 전자가 주입되고, 이들 정공과 전자의 재결합에 의해 발생하는 에너지가 형광 물질을 여기하고, 여기된 형광 물질이 기저 상태로 복귀할 때에 광을 방산한다는 원리에서 발광한다. 도중의 재결합이라는 메커니즘은 일반의 다이오드와 마찬가지로, 이로부터도 예상할 수 있는 바와 같이, 전류와 발광 강도는 인가 전압에 대하여 정류성을 수반하는 강한 비선형성을 나타낸다.

[0040] 유기 EL 화상 표시 장치에 있어서는 유기 발광층에서의 발광을 취출하기 위해서, 적어도 한쪽 전극이 투명해야 하며, 통상, 산화인듐 주석(ITO) 등의 투명 도전체로 형성한 투명 전극을 양극으로서 사용하고 있다. 한편, 전자 주입을 쉽게 하여 발광 효율을 높이기 위해서는, 음극에 일함수가 작은 물질을 사용하는 것이 중요하고, 통상, Mg-Ag, Al-Li 등의 금속 전극을 사용하고 있다.

[0041] 이와 같은 구성의 유기 EL 화상 표시 장치에 있어서, 유기 발광층을 구성하는 각 층은 두께 10 내지 100nm 범위의 지극히 박막으로 형성되어 있다. 이로 인해, 유기 발광층도 투명 전극과 마찬가지로, 광을 거의 완전히 투과한다. 그 결과, 비발광 시에 투명 기관의 표면으로부터 입사하고, 투명 전극과 유기 발광층을 투과하여 금속 전극에서 반사한 광이 다시 투명 기관의 표면층으로 나오기 때문에, 외부에서 시인했을 때, 유기 EL 화상 표시 장치의 표시면이 거울면처럼 보인다.

[0042] 전압의 인가에 의해 발광하는 유기 발광층의 표면층에 투명 전극을 구비함과 함께, 유기 발광층의 이면층에 금속 전극을 구비하여 이루어지는 유기 EL 소자를 포함하는 본 발명의 유기 EL 화상 표시 장치에 있어서는, 상기 문제에 대하여 투명 전극의 표면층(시인층)에 편광판을 설치함과 함께, 이들 투명 전극과 편광판 사이에 위상차판을 설치하는 구성을 채용하고 있다.

[0043] 위상차판 및 편광판은 외부로부터 입사하여 금속 전극에서 반사해 온 광을 편광하는 작용을 갖기 때문에, 그 편광 작용에 의해 금속 전극의 거울면을 외부로부터 시인시키지 않는 효과가 있다. 특히, 위상차판을 $\lambda/4$ 위상차 필름으로 구성하고, 또한 편광판과 위상차판의 편광 방향이 이루는 각을 $\pi/4$ 로 조정하면, 금속 전극의 거울면을 완전히 차폐할 수 있다.

[0044] 즉, 이 유기 EL 화상 표시 장치에 입사하는 외부 광은 편광판에 의해, 직선 편광 성분만 투과하고, 이 직선 편광은 위상차판에 의해 일반적으로 타원 편광이 되지만, 특히 위상차판이 $\lambda/4$ 위상차 필름이고, 게다가 편광판과 위상차판의 편광 방향이 이루는 각이 $\pi/4$ 일 때에는 원 편광이 된다.

[0045] 이 원 편광은 투명 기관, 투명 전극, 유기 발광층을 투과하고, 금속 전극에서 반사하여, 다시 유기 발광층, 투명 전극, 투명 기관을 투과하여, 위상차판에 다시 직선 편광이 된다. 그리고, 이 직선 편광은 편광판의 편광 방향과 직교하고 있으므로, 편광판을 투과할 수 없다. 그 결과, 금속 전극의 거울면을 완전히 차폐할 수 있다.

[0046] [$\lambda/4$ 위상차 필름]

[0047] 본 발명에 따른 원편광판에 사용하는 $\lambda/4$ 위상차 필름에 대해서 상세히 설명한다.

[0048] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름이란, 어떤 특정한 파장의 직선 편광을 원 편광으로(또는, 원 편광을 직선 편

광으로) 변환하는 기능을 갖는 것을 말한다. $\lambda/4$ 위상차 필름은 소정의 광 파장(통상, 가시광 영역)에 대하여 층의 면내 위상차값(Ro)이 상기 파장의 약 1/4이 되게 설계되어 있다.

[0049] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름은 23℃, 55%RH 환경 하에서, 파장 550nm에서 측정한 면내 방향의 리타레이션 값 Ro(550)이 100 내지 180nm의 범위인 것이 바람직하다.

[0050] 본 발명에서 말하는 $\lambda/4$ 위상차 필름은 가시광선 영역의 파장의 모든 광에 대하여 1/4 파장의 위상차를 부여하는 것, 즉, 역파장 분산($Ro(450) < Ro(550) < Ro(650)$)을 갖는 $\lambda/4$ 위상차 필름인 것이 바람직하다. 정파장 분산에 있어서도, $\lambda/4$ 위상차 필름과 $\lambda/2$ 판을 적층함으로써 $\lambda/4$ 를 달성하는 것이 가능하나, 적층 구성을 취할 경우에는, 두께 방향의 위상차(Rth) 상승이나 축 어긋남으로 인한 시인성 저하가 일어난다.

[0051] $\lambda/4$ 위상차 필름의 파장 분산은 $Ro(450)/Ro(650)$ 비의 값이 1.00 미만이고, 바람직하게는 0.97 이하, 보다 바람직하게는 0.95 이하이다. 특히 시인 감도가 높은 녹색으로부터 적색에 있어서 $\lambda/4$ 인 것이 바람직하고, $Ro(550)/Ro(650)$ 비의 값이 0.98 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.96 이하, 더욱 바람직하게는 0.94 이하이다.

[0052] 본 발명에서 말하는 리타레이션값 Ro(550)이란, 하기 식(i)로 표현되는 리타레이션값이다.

[0053] 식(i)

[0054] $Ro = (n_x - n_y) \times d$

[0055] 식(i)에 있어서, n_x 는 필름 면내의 지상축 x방향의 굴절률을 나타낸다. n_y 는 필름 면내의 x방향에 직교하는 y방향의 굴절률을 나타낸다. d는 필름의 막 두께(nm)를 나타낸다. 각 굴절률은 23℃, 55%RH의 환경 하에서, 측정 파장 550nm에서 측정한 값이다.

[0056] 본 발명에서 규정하는 리타레이션값 Ro(550)은 자동 복굴절률계를 사용하여 측정할 수 있다. 예를 들어, 자동 복굴절률계 코브라(KOBRA)-21 ADH(오지 케이소꾸 기기(주) 제)를 사용하여, 23℃, 55%RH의 환경 하에서, 550nm에서의 복굴절률 측정에 의해 리타레이션값 Ro(550)을 산출할 수 있다.

[0057] $\lambda/4$ 위상차 필름의 지상축 각도와, 편광자의 투과축과의 각도가 실질적으로 45°가 되게 적층함으로써 원편광관이 얻어진다. 즉, $\lambda/4$ 위상차 필름과 편광자가 모두 길이가 긴 형상의 필름 형태이며, $\lambda/4$ 위상차 필름의 기재 필름 길이 방향에 대한 지상축의 각도(즉, 배향각 θ)가 「실질적으로 45°」이면, 편광 필름의 길이 방향에 평행한 방향으로 투과축, 또는 흡수축이 있는 편광자와 길이 방향을 맞춰서 적층 접합함으로써, 생산성 높게 길이가 긴 형상의 원편광관 필름을 형성할 수 있다.

[0058] 따라서, 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름에 있어서, 기재 필름에서의 길이 방향에 대한 배향각(θ)은 「실질적으로 45°」인 것이 바람직하다. 본 발명에서 말하는 「실질적으로 45°」란, 길이 방향을 기점으로 하여, 35 내지 55°의 범위 내인 것을 말한다.

[0059] 보다 상세하게는, 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름의 배향각(θ)은 40 내지 50°의 범위 내인 것이 바람직하고, 42 내지 48°의 범위 내인 것이 보다 바람직하고, 43 내지 47°의 범위 내인 것이 더욱 바람직하고, 44 내지 46°의 범위 내인 것이 가장 바람직하다.

[0060] [원편광관]

[0061] 본 발명에 따른 원편광관은 적어도 편광자와 $\lambda/4$ 위상차 필름으로 구성되고, 유기 EL 화상 표시 장치에 사용함으로써, 유기 EL 소자를 구성하는 금속 전극의 거울면 반사를 차폐할 수 있다.

[0062] 또한, 본 발명에 따른 원편광관은 경사 연신함으로써, 지상축의 각도(즉, 배향각 θ)를 길이 방향에 대하여 「실질적으로 45°」로 하고, 길이가 긴 형상의 경사 연신된 $\lambda/4$ 위상차 필름을 롤투롤(roll to roll)로 접합한 길이가 긴 형상의 원편광관인 것이 바람직하다.

[0063] 본 발명의 유기 EL 화상 표시 장치에서는 자외선에 의한 열화를 방지하기 위해서, 본 발명에 따른 원편광관은 자외선 흡수 기능을 구비하고 있는 것이 바람직하다. 시인층의 보호 필름이 자외선 흡수 기능을 함유하고 있으므로, 편광자와 유기 EL 소자의 양쪽을 자외선으로부터 보호할 수 있어서 바람직한데, 또한 발광 층의 $\lambda/4$ 위상차 필름도 자외선 흡수 기능을 구비하고 있으면, 유기 EL 소자의 열화를 더욱 억제할 수 있는 관점에서 바람직하다.

[0064] 본 발명에 따른 원편광관은 편광자로서 요오드, 또는 2색성 염료를 도핑한 폴리비닐알코올을 연신한 것을 사용

하고, ($\lambda/4$ 위상차 필름)/편광자/보호 필름의 구성으로 접합하여 제조할 수 있다. 또한, 편광자의 상세에 대해서는 후술한다.

- [0065] 본 발명에 따른 원편광판은 또한 상기 원편광판의 한쪽 면에 프로텍트 필름을, 반대면에 세퍼레이트 필름을 접합하여 구성할 수 있다. 프로텍트 필름 및 세퍼레이트 필름은 편광판 출하시, 제품 검사시 등에 있어서 원편광판을 보호하는 목적으로 사용된다.
- [0066] [옥탄올·물 분배 계수(log P 값)]
- [0067] 본 발명에 있어서는 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름을 구성하는 재료의 옥탄올·물 분배 계수(log P 값)의 평균값을 -3.00 내지 4.00의 범위 내로 하는 것을 특징으로 한다.
- [0068] 본 발명에서 말하는 분배계수란, 옥탄올·물 분배 계수(log P 값)를 말하며, 예를 들어, Crippen's fragmentation법(J.Chem.Inf.Comput.Sci., 27, 21(1987).)에 의해 구할 수 있다.
- [0069] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름은 수분 배출, 즉 높은 투습성을 유지하면서, 함수율을 저감할 필요가 있다. 그를 위해서는 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름의 평균 log P 값을 본 발명에서 규정하는 범위 내로 컨트롤하는 것이 중요하다. log P 값이 -3.00 이상이면, 함수 저감 효과를 발현할 수 있고, log P 값이 4.00 이하이면 편광자와의 접착성이 양호해져, 편광판의 제작이 용이해진다.
- [0070] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름을 구성하는 재료의 평균 log P 값은 -3.00 내지 4.00의 범위 내인 것을 특징으로 하는데, 바람직하게는 -0.50 내지 3.00의 범위 내이며, 더욱 바람직하게는 0.10 내지 2.00의 범위 내이다.
- [0071] 옥탄올·물 분배 계수(log P 값)의 구체적인 측정 방법으로는 JIS(일본 공업 규격) Z 7260-107(2000)에 기재된 플라스크 침투법에 의해 측정할 수 있다. 또한, 옥탄올·물 분배 계수(log P 값)는 상기와 같은 실측 방법을 대신하여, 계산 화학적 방법 또는 경험적 방법에 의해 어림잡는 것도 가능하다. 계산 방법으로는 상술한 Crippen's fragmentation법(J.Chem.Inf.Comput.Sci., 27, 21(1987).), Viswanadhan's fragmentation법(J.Chem.Inf.Comput.Sci., 29, 163(1989).), Broto's fragmentation법(Eur.J.Med.Chem.-Chim.Theor., 19, 71(1984).) 등이 바람직하게 사용되지만, Crippen's fragmentation법(J.Chem.Inf.Comput.Sci., 27, 21(1987).)이 보다 바람직하다.
- [0072] 대상으로 하는 화합물의 log P 값이 측정 방법 또는 계산 방법에 따라 상이한 경우에는 상기 화합물이 본 발명의 범위 내인지의 여부는 계산 방법인 Crippen's fragmentation법에 의해 판단하는 것이 바람직하다.
- [0073] 본 발명에서 적용하는 log P 값으로는 화합물의 구조식으로부터, Cambridge Soft사제, Chem Draw Ultra ver.0.1의 CS ChemProp에 의해 Crippen's fragmentation: J.Chem.Inf.Comput.Sci., 27, 21(1987)에 기초하여 계산을 행하여 구한 값을 채용하고 있다.
- [0074] [셀룰로오스 아실레이트]
- [0075] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름은 리타레이션 발현성이 높고, 높은 리타레이션을 갖는 위상차 필름으로 하는 경우에도, 박막화가 가능한 점, 높은 리타레이션을 발현시켜도 연신 배율을 낮게 억제할 수 있고, 파단 등의 고장을 피할 수 있는 등의 관점에서, 셀룰로오스 아실레이를 70질량% 이상 함유하고, 상기 셀룰로오스 아실레이트의 총 아실기 치환도의 평균값이 1.00 내지 3.00의 범위 내인 필름을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0076] 또한, 투습성을 유지하면서 소수성을 높이고, 상기한 옥탄올·물 분배 계수(log P 값)를 원하는 값으로 조절하는 관점에서, 탄소수가 3 이상인 아실기의 치환도의 평균값이 0.90 내지 2.50의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0077] 또한, 본 발명의 유기 EL 화상 표시 장치에 적용하는 $\lambda/4$ 위상차 필름으로서는, 1) 총 아실기 치환도가 2.60 이하이고, 또한 탄소수 3 이상의 아실기 치환도가 1.00 이하인 셀룰로오스 아실레이트(A)와, 2) 탄소수 3 이상의 아실기 치환도가 1.50 이상인 셀룰로오스 아실레이트(B)를 함유하는 필름인 것이 바람직하다.
- [0078] 본 발명에서 규정하는 아실기 치환도의 측정 방법은 ASTM의 D-817-91에 준거하여 행할 수 있다. 총 아실기 치환도의 평균값은 1.00 내지 3.00의 범위 내인 것이 바람직한데, 2.00 내지 2.90의 범위 내인 것이 보다 바람직하고, 특히 바람직하게는 2.40 내지 2.75의 범위 내이다. 또한, 탄소수가 3 이상인 아실기의 치환도의 평균값이 0.65 내지 2.50의 범위 내인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.90 내지 2.50의 범위 내이며, 더욱 바람직하게는 1.00 내지 2.00의 범위 내이며, 특히 바람직하게는 1.30 내지 1.70의 범위 내이다.
- [0079] 셀룰로오스 아실레이트의 총 아실기 치환도가 1.00 이상이면, 원편광판 제작시의 알칼리 비누화 처리로 필름이

손상을 받기 어렵고, 보호 필름으로서의 기능을 완수할 수 있다. 또한, 셀룰로오스 아실레이트의 총 아실기 치환도의 상한은 이론상 3.0이다.

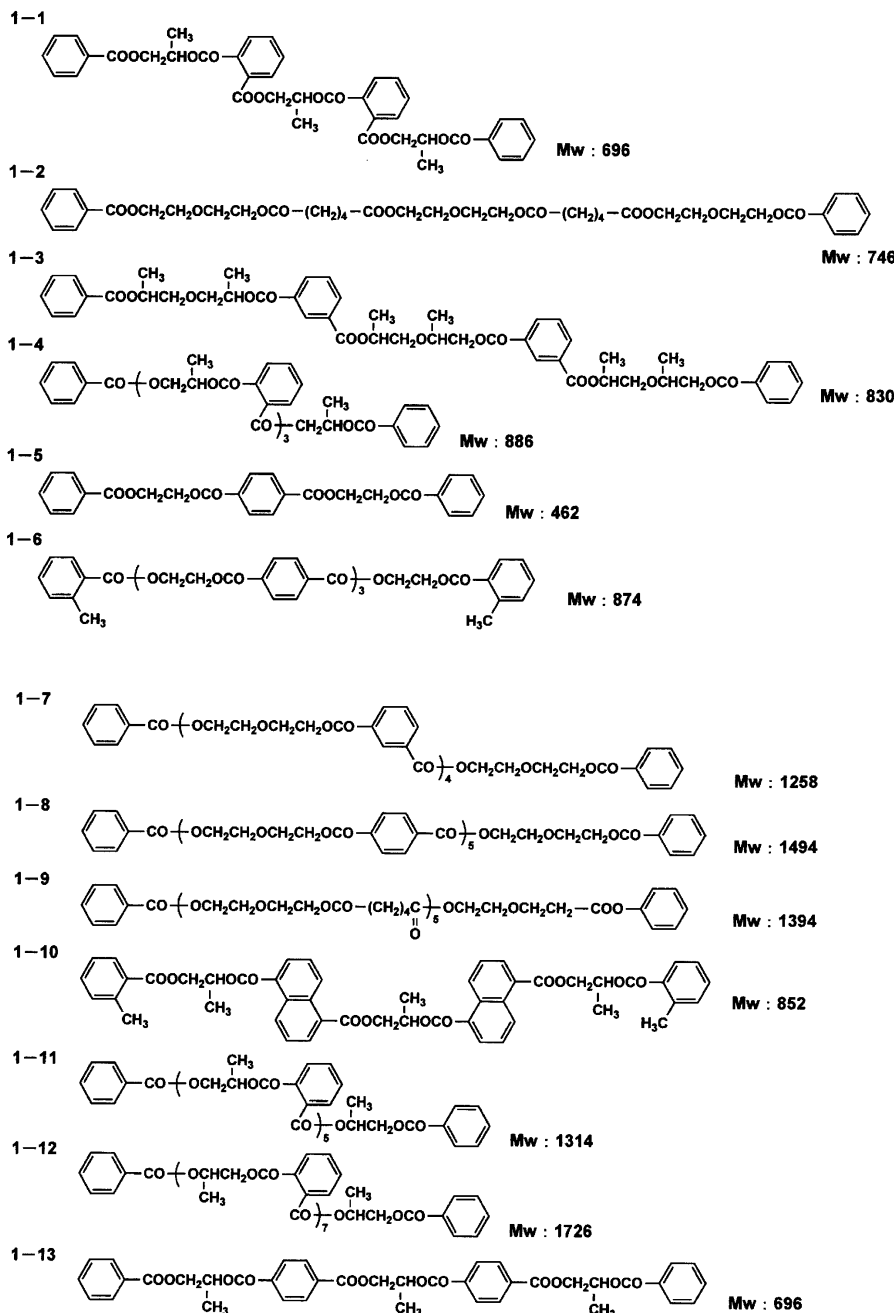
- [0080] 또한, 셀룰로오스 아실레이트의 탄소수 3 이상의 아실기 치환도를 0.65 이상으로 함으로써, $\lambda/4$ 위상차 필름에 충분한 소수성을 부여할 수 있고, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자의 내구성에 대한 개량 효과를 얻을 수 있다. 또한, 탄소수 3 이상의 아실기 치환도를 0.90 이상으로 하면, 그 개량 효과가 보다 현저해진다. 또한, 탄소수 3 이상의 아실기 치환도가 2.50 이하이면 편광자와의 양호한 접착성을 유지할 수 있고, 편광판의 제작이 용이하게 된다.
- [0081] 비누화 적성의 관점에서는 탄소수가 3 이상인 아실기로는 프로피오닐기인 것이 바람직하다.
- [0082] 셀룰로오스 아실레이트의 수 평균 분자량(Mn)은 30,000 내지 300,000의 범위로 함으로써, 얻어지는 필름의 기계적 강도를 강하게 할 수 있는 관점에서 바람직하다. 또한, 50,000 내지 200,000의 범위가 바람직하다.
- [0083] 셀룰로오스 아실레이트의 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn) 비(Mw/Mn)의 값은 1.4 내지 3.0의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0084] 셀룰로오스 아세테이트의 수 평균 분자량(Mn) 및 중량 평균 분자량(Mw)은 모두 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정하여 구할 수 있다.
- [0085] 셀룰로오스 아세테이트의 수 평균 분자량(Mn) 및 중량 평균 분자량(Mw)의 구체적인 측정 조건은 이하와 같다.
- [0086] 용매: 메틸렌 클로라이드
- [0087] 칼럼: Shodex K806, K805, K803G(쇼와 덴코(주) 제)를 3개 접속하여 사용함)
- [0088] 칼럼 온도: 25℃
- [0089] 시료 농도: 0.1질량%
- [0090] 검출기: RI Model 504(GL 사이언스사제)
- [0091] 펌프: L6000(히타치 세이사꾸쇼(주) 제)
- [0092] 유량: 1.0ml/min
- [0093] 교정 곡선: 표준 폴리스티렌 STK standard 폴리스티렌(도소(주) 제) Mw=1,000,000 내지 500의 13 샘플에 의한 교정 곡선을 사용한다. 13 샘플은 거의 등간격으로 사용한다.
- [0094] 본 발명에 따른 셀룰로오스 아실레이트는 원료인 셀룰로오스를 아실화함으로써 얻을 수 있다. 예를 들어, 아실 화제가 산 무수물(예를 들어, 무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 부티르산 등)일 경우에는, 아세트산과 같은 유기산이나 메틸렌클로라이드 등의 유기 용매를 사용하고, 황산과 같은 프로톤성 촉매를 사용하여 합성한다. 또한, 예를 들어, 아실화제가 산 클로라이드(예를 들어, CH_3COCl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$ 등)의 경우에는, 촉매로서는 아민과 같은 염기성 화합물을 사용하여 반응(아실화)이 행해진다.
- [0095] 셀룰로오스 아실레이트의 원료인 셀룰로오스로서는 특별히 한정되지는 않지만, 면화 린터, 목재 펄프(예를 들어, 침엽수 유래, 활엽수 유래 등), 케나프 등을 들 수 있다. 또한, 그들로부터 얻어진 셀룰로오스 아실레이트는 각각 임의의 비율로 혼합 사용할 수 있다.
- [0096] 본 발명에 적용 가능한 셀룰로오스 아실레이트는 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 구체적으로는, 일본 특허 공개 평10-45804호 공보 등에 기재된 방법을 참고로 하여 합성할 수 있다.
- [0097] [첨가제]
- [0098] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름에는 첨가제로서, 조성물의 유동성이나 유연성을 향상시키는 목적에서, 각종 가소제를 병용할 수도 있다. 본 발명에 적용 가능한 가소제로서는 예를 들어, 프탈산에스테르계 가소제, 지방산에스테르계 가소제, 트리멜리트산에스테르계 가소제, 인산에스테르계 가소제, 폴리에스테르계 가소제, 당에스테르계 가소제, 에폭시계 가소제, 다가 알코올에스테르계 가소제 등을 들 수 있다. 용도에 따라서 이들 가소제를 선택, 또는 병용함으로써, 광범위한 용도에 적용할 수 있다.
- [0099] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름은 본 발명에서 규정하는 옥탄올·물 분배 계수(log P 값)를 원하는 값으로 조절하는 또 하나의 수단으로서, 적어도 3개의 방향환을 갖는 방향족 화합물을, 셀룰로오스 아실레이트의 전체 질

량에 대하여 2.0 내지 15.0질량%의 범위 내로 함유하는 것이, 셀룰로오스 아실레이트가 갖는 투습성을 손상시키는 일 없이, $\lambda/4$ 위상차 필름의 함유량을 저감할 수 있는 관점에서 바람직하다.

[0100] 본 발명에 사용되는 첨가제로서는 특별히 한정은 없지만, 예를 들어, 방향족 말단 에스테르계 화합물, 트리아진 환을 갖는 화합물이 바람직하다. 방향족 말단 에스테르계 화합물은 올리고에스테르, 폴리에스테르 형의 어느 것이라도 좋고, 분자량은 100 내지 10,000의 범위가 바람직한데, 보다 바람직하게는 350 내지 3,000의 범위이다. 또한 산가는 1.5mgKOH/g 이하, 히드록시기는 25mgKOH/g 이하, 보다 바람직하게는 산가 0.5mgKOH/g 이하, 히드록시기는 15mgKOH/g 이하의 것이다.

[0101] 본 발명에 있어서는 적어도 3개의 방향환을 갖는 방향족 화합물을, $\lambda/4$ 위상차 필름 100질량부에 대하여 0.5 내지 30질량부의 범위 내에서 첨가하는 것이 바람직한데, 2.0 내지 15질량부의 범위 내가 보다 바람직하다.

[0102] 이하에, 본 발명에 적용 가능한 방향족 말단에스테르계 화합물의 일례를 들지만, 이들에 한정되지 않는다.



[0104]

[0105] 본 발명에서 바람직하게 사용되는 다가 알코올에스테르는 2가 이상의 지방족 다가 알코올과 모노카르복실산의 에스테르로 구성되고, 분자 내에 방향환 또는 시클로알킬환을 갖는 구조인 것이 바람직하다.

- [0106] 본 발명에 사용할 수 있는 다가 알코올은 하기 화학식(a)로 나타낸다.
- [0107] 화학식(a)
- [0108] $R_1-(OH)_n$
- [0109] 상기 화학식(a)에 있어서, R_1 은 n개의 유기기를 나타내고, n은 2 이상의 양의 정수를 나타낸다. OH기는 알코올성 또는 페놀성의 히드록시기를 나타낸다.
- [0110] 바람직한 다가 알코올로서는, 예를 들어, 이하와 같은 것을 들 수 있다.
- [0111] 아도니톨, 아라비톨, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 디부틸렌글리콜, 1,2,4-부탄트리올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 헥산트리올, 갈락티톨, 만니톨, 3-메틸펜탄-1,3,5-트리올, 피나콜, 소르비톨, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 크실리톨 등을 들 수 있다.
- [0112] 그중에서도, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 소르비톨, 트리메틸올프로판, 크실리톨이 바람직하다.
- [0113] 다가 알코올에스테르에 사용되는 모노카르복실산으로서 특별히 제한은 없고, 공지된 지방족 모노카르복실산, 지환족 모노카르복실산, 방향족 모노카르복실산 등을 사용할 수 있다.
- [0114] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름에 지환족 모노카르복실산 또는 방향족 모노카르복실산을 사용하면, 투습성, 보류성을 향상시킬 수 있는 점에서 바람직하다. 바람직한 모노카르복실산의 예로서는 이하와 같은 것을 들 수 있지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0115] 지방족 모노카르복실산으로서 탄소수 1 내지 32의 직쇄 또는 측쇄를 가진 지방산을 바람직하게 사용할 수 있다. 탄소수는 1 내지 20인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수가 1 내지 10의 범위 내인 것이 특히 바람직하다. 아세트산을 사용하면 셀룰로오스 아실레이트와의 상용성이 증가하기 때문에 바람직하고, 아세트산과 다른 모노카르복실산을 혼합하여 사용하는 것도 바람직하다.
- [0116] 바람직한 지방족 모노카르복실산으로서 예를 들어, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 에난트산, 카프릴산, 펠라곤산, 카프르산, 2-에틸-헥산카르복실산, 운데실산, 라우르산, 트리데실산, 미리스트산, 펜타데실산, 팔미트산, 헵타데실산, 스테아르산, 노나데칸산, 아라킨산, 베헨산, 리그노세르산, 세로트산, 헵타코산산, 몬탄산, 펠리스산, 락세르산 등의 포화 지방산, 운데실렌산, 올레산, 소르브산, 리놀산, 리놀렌산, 아라키돈산 등의 불포화 지방산 등을 들 수 있다.
- [0117] 바람직한 지환족 모노카르복실산의 예로서는 시클로펜탄카르복실산, 시클로헥산카르복실산, 시클로옥탄카르복실산, 또는 그들의 유도체를 들 수 있다.
- [0118] 바람직한 방향족 모노카르복실산의 예로서는 벤조산, 톨루일산 등의 벤조산의 벤젠환에 알킬기를 도입한 것, 비페닐카르복실산, 나프탈렌카르복실산, 테트라린카르복실산 등의 벤젠환을 2개 이상 갖는 방향족 모노카르복실산, 또는 그들의 유도체를 들 수 있다. 그중에서도, 특히 벤조산이 바람직하다.
- [0119] 다가 알코올에스테르의 분자량은 특별히 제한은 없지만, 분자량으로서 300 내지 1,500의 범위인 것이 바람직하고, 350 내지 750의 범위인 것이 더욱 바람직하다.
- [0120] 분자량이 큰 쪽이 휘발하기 어려워지기 때문에 바람직하고, 투습성, 셀룰로오스 아세테이트와의 상용성의 점에서 작은 쪽이 바람직하다.
- [0121] 다가 알코올에스테르에 사용되는 카르복실산은 1종일 수도 있고, 2종 이상의 혼합일 수도 있다. 또한, 다가 알코올 중의 OH기는 모두 에스테르화할 수도 있고, 일부를 OH기인 채로 남길 수도 있다.
- [0122] 다가 알코올에스테르의 구체적 화합물로서는 예를 들어, 일본 특허 공개 제2011-008296호 공보의 단락 번호(0084) 내지(0087), 일본 특허 공개 제2011-013699호 공보의 단락 번호(0076) 내지(0080), 일본 특허 공개 제2011-053645호 공보의 단락 번호(0096) 내지(0099) 등에 기재된 예시 화합물 1 내지 35를 들 수 있다.
- [0123] 또한, 본 발명에 있어서 바람직한 트리아진환을 갖는 화합물은 원반 형상 화합물인 것이, $\lambda/4$ 위상차 필름의 위상차를 발현시키고, 또한 함수량을 저감할 수 있는 점에서 바람직하다. 원반 형상 화합물의 분자량은 300 내지 2,000의 범위 내인 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 원반 형상 화합물의 비점은 260℃ 이상인 것이 바

람직하다. 비점은 시판하고 있는 측정 장치(예를 들어, TG/DTA 100, 세이코 텐시 고교(주) 제)를 사용하여 측정할 수 있다.

[0124] 본 발명에 적절하게 사용할 수 있는 트리아진환을 갖는 화합물의 구체예로서는 예를 들어, 일본 특허 공개 제 2010-262209호 공보의 단락 번호(0089) 내지 (0101)에 기재된 예시 화합물 TA1-1 내지 TA1-50, 예시 화합물 TA2-1 내지 TA2-9, 예시 화합물 TA3-1 내지 TA3-12, 예시 화합물 TA4-1 내지 TA4-10, 또는 일본 특허 공개 제 2010-271620호 공보의 단락 번호(0157) 내지 (0179)에 기재된 예시 화합물 1 내지 445, 동 공보의 단락 번호 (0186) 내지 (0193)에 기재된 예시 화합물 MP-1 내지 MP200을 들 수 있다.

[0125] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름, 또는 후술하는 보호 필름에는 자외선 흡수제를 함유하는 것이 바람직하고, 적용 가능한 자외선 흡수제로서는 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 2-히드록시벤조페논계 자외선 흡수제 또는 살리실산 페닐에스테르계 자외선 흡수제 등을 들 수 있다. 예를 들어, 2-(5-메틸-2-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-[2-히드록시-3,5-비스(α , α -디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-*t*-부틸-2-히드록시페닐)벤조트리아졸 등의 트리아졸류, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-옥톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논 등의 벤조페논류를 예시할 수 있다.

[0126] 또한, 자외선 흡수제 중에서도, 분자량 400 이상의 자외선 흡수제는 고비점에서 휘발하기 어렵고, 고온 성형 시에도 비산하기 어렵기 때문에, 비교적 소량의 첨가로도 효과적으로 내후성을 개량할 수 있다.

[0127] 분자량 400 이상의 자외선 흡수제로서는 예를 들어, 2-[2-히드록시-3,5-비스(α , α -디메틸벤질)페닐]-2-벤조트리아졸, 2,2-메틸렌비스[4-(1,1,3,3-테트라부틸)-6-(2H-벤조트리아졸-2-일)페닐] 등의 벤조트리아졸계, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트 등의 힌더드아민계, 또한 2-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시벤질)-2-*n*-부틸말론산비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜), 1-[2-[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐옥시]에틸]-4-[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐옥시]-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 등의 분자 내에 힌더드 페놀과 힌더드 아민의 구조를 함께 갖는 하이브리드계의 것을 들 수 있고, 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도 2-[2-히드록시-3,5-비스(α , α -디메틸벤질)페닐]-2-벤조트리아졸이나, 2,2-메틸렌비스[4-(1,1,3,3-테트라부틸)-6-(2H-벤조트리아졸-2-일)페닐]이 특히 바람직하다.

[0128] 이들의 자외선 흡수제로서, 시판품을 사용할 수도 있고, 예를 들어, 바스프(BASF) 재팬사체의 티누빈109, 티누빈171, 티누빈234, 티누빈326, 티누빈327, 티누빈328, 티누빈928 등의 티누빈류를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0129] 또한, $\lambda/4$ 위상차 필름에는 성형 가공시의 열분해나 열착색을 억제하는 관점에서, 각종 산화 방지제를 첨가할 수도 있다. 또한, 대전 방지제를 사용하여, $\lambda/4$ 위상차 필름에 대전 방지 기능을 부여하는 것도 가능하다.

[0130] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름에는 인계 난연제를 배합한 난연 아크릴계 수지 조성물을 사용할 수도 있다. 여기에서 사용되는 인계 난연제로서는 적인, 트리아릴인산에스테르, 디아릴인산에스테르, 모노아릴인산에스테르, 아릴포스폰산 화합물, 아릴포스핀옥사이드 화합물, 축합 아릴인산에스테르, 할로겐화알킬인산에스테르, 할로겐 함유 축합 인산에스테르, 할로겐 함유 축합 포스폰산에스테르, 할로겐 함유 아인산에스테르 등으로부터 선택되는 1종, 또는 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[0131] 구체적인 예로서는 트리페닐포스페이트, 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 페닐포스폰산, 트리스(β -클로로에틸)포스페이트, 트리스(디클로로프로필)포스페이트, 트리스(트리브로모네오펜틸)포스페이트 등을 들 수 있다.

[0132] 또한, 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름에는 취급성을 향상시키는 관점에서, 예를 들어, 이산화규소, 이산화티타늄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 탄산칼슘, 카올린, 탈크, 소성 규산칼슘, 수화 규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘, 인산칼슘 등의 무기 미립자나 가교 고분자 입자 등의 매트체를 함유시키는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 이산화규소는 필름의 헤이즈를 낮게 억제할 수 있는 점에서 바람직하게 사용된다.

[0133] 이들 미립자의 1차 평균 입자 직경으로서는 20nm 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 5 내지 16nm의 범위 내이며, 특히 바람직하게는, 5 내지 12nm의 범위 내이다.

[0134] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름에서는 보다 고온의 환경 하에서의 사용에 견디는 것이 요구되고 있고, 그러한 관점에서는 $\lambda/4$ 위상차 필름의 장력 연화점으로서 105 내지 145℃의 범위 내이면, 충분한 내열성을 나타내기 때문에 바람직하고, 특히 110℃ 내지 130℃의 범위 내가 바람직하다.

[0135] 여기에서 말하는 장력 연화점의 구체적인 측정 방법으로는 예를 들어, 텐실론

시험기(오리엔텍(ORIENTEC)사제, RTC-1225A)를 사용하여, 시료 필름을 120mm(세로)×10mm(폭)의 크기로 재단한 후, 양단을 끼우고, 10N의 장력으로 인장하면서 30℃/min의 승온 속도에서 승온을 계속하고, 장력이 9N이 된 시점에서의 온도를 3회 측정하여, 그의 평균값을 장력 연화점으로서 구할 수 있다.

- [0136] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름을 본 발명의 유기 EL 화상 표시 장치에 사용한 경우, 흡습에 의한 치수 변화에 따라, 위상차값의 변화, 콘트라스트의 저하 또는 색 얼룩과 같은 문제를 발생시키지 않기 때문에, 상기 $\lambda/4$ 위상차 필름의 치수 변화율(%)로서는 0.5% 미만인 것이 바람직하고, 또한 0.3% 미만인 것이 바람직하다.
- [0137] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름은 필름 중의 결점이 적은 것이 바람직하다. 여기에서 말하는 결점이란, 용액 제막의 건조 공정에 있어서, 용매의 급격한 증발에 기인하여 발생하는 필름 중의 공동(발포 결점)이나, 제막 원액 내의 이물(불용물), 또는 제막 내에 외기 등으로부터 혼입되는 먼지, 분진 등에 기인하는 필름 중의 이물(이물 결점)을 말한다.
- [0138] 구체적으로는, 필름 막면 내에서, 직경 5 μm 이상의 결점이 1개/10cm 사방 이하인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 0.5개/10cm 사방 이하, 특히 바람직하게는 0.1개/10cm 사방 이하이다.
- [0139] 상기 결점의 직경이란, 결점이 원형의 경우에는 그의 직경을 나타내고, 원형이 아닌 경우에는 결점의 범위를 하기 방법에 의해 현미경으로 관찰하여 결정하고, 그의 최대 직경(외접원의 직경)으로 한다.
- [0140] 결점의 범위는 결점이 기포나 이물인 경우에는 결점을 미분 간섭 현미경의 투과광에서 관찰했을 때의 그림자의 크기로 판정한다. 결점이 물러 흡집의 전사나 찰상 등, 표면 형상의 변화인 경우에는, 결점을 미분 간섭 현미경의 반사광으로 관찰하여, 그 크기를 확인한다.
- [0141] 또한, 반사광으로 관찰할 경우, 결점의 크기가 불명료하면, 표면에 알루미늄이나 백금을 증착하여 관찰한다. 이러한 결점 빈도로 표현되는 품질이 우수한 $\lambda/4$ 위상차 필름을 생산성 높게 얻기 위해서는 중합체 용액을 유연 직전에 고정밀도 여과하는 것이나, 유연기 주변의 클린도를 높게 하는 것, 또한 유연 후의 건조 조건을 단계적으로 설정하고, 효율적이고도 발포를 억제하여 건조시키는 것이 유효하다.
- [0142] 결점의 개수가 1개/10cm 사방 이하이면, 예를 들어, 후속 공정에서의 가공시 등으로 필름에 장력이 가해진 경우에도, 결점을 기점으로 하여 필름이 파단하게 될 확률이 저하하고, 안정된 생산성을 얻을 수 있다. 또한, 결점의 직경이 5 μm 이하이면 편광판 관찰 등에 의해 육안으로 확인되는 일이 없고, 광학 부재로서 사용했을 때, 휘점의 발생을 방지할 수 있다.
- [0143] 또한, 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름은 JIS-K7127-1999에 준거한 측정에 있어서, 적어도 일방향의 파단 신도가 10% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20% 이상이다.
- [0144] 파단 신도의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니나, 현실적으로는 250% 정도이다. 파단 신도를 크게 하기 위해서는 이물이나 발포에 기인하는 필름 중의 결점을 억제하는 것이 유효하다.
- [0145] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름은 그의 전체 광선 투과율이 90% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 93% 이상이다. 또한, 현실적인 상한으로서는 99% 정도이다. 이러한 전체 광선 투과율로 표현되는 우수한 투명성을 달성하기 위해서는 가시광을 흡수하는 첨가제나 공중합 성분을 도입하지 않도록 하는 것이나, 중합체 중의 이물(불용물 등)을 고정밀도 여과에 의해 제거하고, 필름 내부의 광의 확산이나 흡수를 저감시키는 것이 유효하다. 또한, 제막시의 필름 접촉부(예를 들어, 냉각 롤러, 캘린더 롤러, 드럼, 벨트, 용액 제막에서의 도포기재, 반송 롤러 등)의 표면 조도를 작게 하여, 제작하는 필름 표면의 표면 조도를 작게 함으로써, 필름 표면의 광의 확산이나 반사를 저감시키는 것이 유효하다.
- [0146] 《 $\lambda/4$ 위상차 필름의 제막 방법》
- [0147] 이어서, 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름의 제막 방법의 예를 설명하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0148] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름의 제막 방법으로서 예들 들어, 인플레이션법, T-다이법, 캘린더법, 절삭법, 유연법, 예열전법, 핫프레스법 등, 종래 공지된 제막 방법을 사용할 수 있다.
- [0149] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름의 제막 방법으로서 용액 유연법 또는 용융 유연법의 어느 방법으로 제막할 수도 있다.
- [0150] 필름의 착색 억제, 이물 결점의 억제, 다이 라인 등의 광학 결점의 억제 등의 관점에서는 용액 유연법을 적용하는 것이 바람직하다.

- [0151] 또한, 셀룰로오스 아실레이트의 용해에 사용한 용매의 잔류 억제 면에서는 용융 유연법으로 제작하는 방법도 바람직하다. 용융 유연에 의해 형성되는 방법으로서 용융 압출 성형법, 프레스 성형법, 인플레이션법, 사출 성형법, 블로우 성형법, 연신 성형법 등으로 분류할 수 있다. 이들 중에서 기계적 강도 및 표면 정밀도 등이 우수한 필름이 얻어지는 관점에서, 용융 압출법이 바람직하다.
- [0152] [용액 유연법]
- [0153] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름의 제조 방법의 하나로써, 용액 유연법에 의해 제조할 수 있다. 용액 유연법은 수지나 첨가제 등을 유기 용매에 용해시켜서 도프를 제조하는 공정, 도프를 벨트 형상 또는 드럼 형상의 금속 지지체 상에 유연하는 공정, 유연한 도프를 웹으로서 건조하는 공정, 금속 지지체로부터 웹을 박리하는 공정, 연신 또는 폭 유지하는 공정, 또한 건조하는 공정, 마무리된 필름을 권취하는 공정에 의해 행해진다.
- [0154] (유기 용매)
- [0155] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름을 용액 유연법에서, 각종 구성 재료를 용해하여 도프를 제조하는데도 유용한 유기 용매는 셀룰로오스 아실레이트, 그 밖의 첨가제를 동시에 용해하는 것이면, 특별히 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0156] 염소계 유기 용매로서는 예를 들어, 염화메틸렌을 들 수 있고, 비염소계 유기 용매로서는 예를 들어, 아세트산 메틸, 아세트산에틸, 아세트산아밀, 아세톤, 테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 1,4-디옥산, 시클로헥사논, 포름산에틸, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 2,2,3,3-헥사플루오로-1-프로판올, 1,3-디플루오로-2-프로판올, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-메틸-2-프로판올, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올, 2,2,3,3,3-펜타플루오로-1-프로판올, 니트로에탄 등을 들 수 있고, 그들 중에서도, 염화메틸렌, 아세트산메틸, 아세트산에틸 또는 아세톤을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0157] 도프에는 상기 유기 용매 외에, 1 내지 40질량%의 범위 내에서 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄상의 지방족 알코올을 함유시키는 것이 바람직하다. 도프 중 지방족 알코올의 비율이 높아짐으로써 웹이 겔화하기 쉬워지고, 금속 지지체로부터의 박리가 용이해지고, 또한 지방족 알코올의 비율이 적을 때는 비염소계 유기 용매계에서의 셀룰로오스 아실레이트의 용해를 촉진하는 역할도 한다.
- [0158] 특히, 메틸렌클로라이드 및 탄소수가 1 내지 4인 직쇄 또는 분지쇄상의 지방족 알코올을 함유하는 용매에, 아크릴 수지와, 셀룰로오스에스테르 수지와, 아크릴 입자의 3종을 적어도 함께 15 내지 45질량%의 범위로 용해시킨 도프 조성물인 것이 바람직하다.
- [0159] 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄상의 지방족 알코올로서는 예를 들어, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, iso-프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올을 들 수 있다. 이들 중, 도프의 안정성이 향상하고, 비점도 비교적 낮고, 건조성도 좋은 관점에서는 에탄올이 바람직하다.
- [0160] 도프 중 셀룰로오스 아실레이트의 농도는 농도가 높은 쪽이 금속 지지체에 유연한 후 건조 부하를 저감할 수 있어서 바람직한데, 셀룰로오스 아세테이트의 농도가 너무 높으면 여과시의 부하가 증가하여, 여과 정밀도가 나빠진다. 이들을 양립하는 농도로서는 10 내지 35질량%의 범위 내가 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 15 내지 25질량%의 범위 내이다. 유연(캐스트) 공정에서의 금속 지지체는 표면을 거울면 마무리한 것이 바람직하고, 금속 지지체로서는 스테인리스 스틸 벨트 또는 주물체로 그 표면을 도금 마무리한 드럼이 바람직하게 사용된다.
- [0161] 캐스트의 폭은 1 내지 4m의 범위 내로 할 수 있다. 유연 공정의 금속 지지체의 표면 온도는 -50℃로부터 유기 용매가 비등하여 발포하지 않는 온도까지의 범위 내에서 적절히 설정된다. 온도가 높은 쪽이 웹의 건조 속도를 빠르게 할 수 있어서 바람직한데, 과도하게 너무 높으면 웹이 발포하고, 평면성이 열화되는 경우가 있다.
- [0162] 금속 지지체가 바람직한 온도로서는 0 내지 100℃의 범위로 적절히 결정되고, 5 내지 30℃의 범위 내가 보다 바람직하다. 또는, 냉각함으로써 웹을 겔화시켜서, 잔류 용매를 많이 포함한 상태로 드럼으로부터 박리하는 것도 바람직한 방법이다. 금속 지지체의 온도를 제어하는 방법으로서 특별히 제한되지 않지만, 온풍 또는 냉풍을 불어대는 방법이나, 온수를 금속 지지체의 이측에 접촉시키는 방법 등이 있다. 온수를 사용하는 방법이 열 전달이 효율적으로 행해지기 때문에, 금속 지지체의 온도가 일정해질 때까지의 시간이 짧아 바람직하다.
- [0163] 온풍을 사용하는 경우에는 유기 용매의 증발 잠열에 의한 웹의 온도 저하를 고려하여, 유기 용매의 비점 이상의 온풍을 사용하면서, 발포도 방지하면서, 원하는 온도보다도 높은 온도의 바람을 사용하는 경우가 있다.
- [0164] 특히, 유연으로부터 박리할 때까지 지지체의 온도나 건조공의 온도를 변경하고, 효율적으로 건조를 행하는 방법

이 바람직하다.

- [0165] $\lambda/4$ 위상차 필름이 양호한 평면성을 나타내기 위해서는, 금속 지지체로부터 웹을 박리할 때의 잔류 용매량으로서, 10 내지 150질량%의 범위 내로 하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20 내지 40질량%의 범위 내 또는 60 내지 130질량%의 범위 내이며, 특히 바람직하게는, 20 내지 30질량%의 범위 내 또는 70 내지 120질량%의 범위 내이다.
- [0166] 본 발명에서 말하는 잔류 용매량은 하기 식에 의해 정의된다.
- [0167] 잔류 용매량(질량%) = $\{(M-N)/N\} \times 100$
- [0168] 또한, M은 웹 또는 필름을 제조 중 또는 제조 후의 임의의 시점에서 채취한 시료의 질량을 나타내고, N은 M을 115℃에서 1시간의 가열을 행하여, 필름 중의 용매를 제거한 후의 질량을 나타낸다.
- [0169] 또한, $\lambda/4$ 위상차 필름의 건조 공정에 있어서는 웹을 금속 지지체로부터 박리하고, 또한 건조하고, 잔류 용매량을 1.0질량% 이하로 하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1질량% 이하이고, 특히 바람직하게는 0 내지 0.01질량%의 범위 내이다.
- [0170] 필름의 건조 공정에서는 일반적으로, 롤러 건조 방식(상하로 배치한 다수의 롤러에 웹을 교대로 통과시켜 건조시키는 방식)이나 텐터 방식으로 웹을 반송시키면서 건조하는 방식이 채용된다.
- [0171] (연신 공정)
- [0172] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름은 파장 550nm로 측정했을 때의 먼대 방향의 리타레이션값 $Ro(550)$ 이 100 내지 180nm의 범위 내인 것이 바람직하다. 상기 리타레이션값 Ro 는 필름의 연신 처리에 의해 부여하는 것이 바람직하다.
- [0173] 연신 방법으로서 특별히 한정은 없고, 예를 들어, 복수의 롤러에 주위 속도차를 생기게 하고, 그 사이에서 롤러 주위 속도차를 이용하여 세로 방향으로 연신하는 방법, 웹의 양단을 클립이나 핀으로 고정하고, 클립이나 핀의 간격을 진행 방향으로 확장하여 세로 방향으로 연신하는 방법, 마찬가지로 가로 방향으로 확장하여 가로 방향으로 연신하는 방법, 또는 중형 동시에 확장하여 중형 양쪽 방향으로 연신하는 방법 등을 들 수 있다. 물론 이들 방법을 적절히 조합하여 사용할 수도 있다. 즉, 제막 방향에 대하여 가로 방향으로 연신할 수도 있고, 세로 방향으로 연신할 수도 있고, 양쪽 방향으로 연신할 수도 있고, 또한 양쪽 방향으로 연신하는 경우에는, 동시 연신일 수도 있고, 축차 연신일 수도 있다. 또한, 소위 텐터 방식의 경우, 리니어 드라이브 방식으로 클립 부분을 구동하면 매끄러운 연신을 행할 수 있고, 파단 등의 위험성을 감소할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0174] 본 발명에 있어서는 특히, 연신 방법으로서 필름 반송 롤러의 주위 속도차를 이용하여 반송 방향(MD 방향이라고도 함)으로 연신을 행하거나, 또는 반송 방향과 직교 방향(폭 방향 또는 TD 방향이라고도 함)으로 웹의 양단을 클립 등으로 파지하는 텐터 방식으로 연신을 행하는 것이 바람직하고, 또한 좌우 파지 수단에 의해 웹의 파지 길이(파지 개시부터 파지 종료까지의 거리)를 좌우에서 독립적으로 제어할 수 있는 텐터를 사용하여 연신하는 것도 바람직하다.
- [0175] 또한, 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름에 있어서는 연신 공정에서, 필름 반송 방향에 대하여 45° 방향으로 연신하는 것이, $\lambda/4$ 위상차 필름을 효율적으로 제작할 수 있는 관점에서 바람직하다.
- [0176] 전술한 바와 같이, 지상축이 길이 방향과 평행한 방향에 투과축이 있는 물 형상의 편광 필름과, 배향각이 실질적으로 45° 인 $\lambda/4$ 위상차 필름을 길이 방향을 맞춰서 물투물로 접합하면, 물 형상의 길이가 긴 원편광판을 용이하게 제조할 수 있으므로, 필름의 커트 손실이 적어 생산상 유리하다.
- [0177] 계속해서, 45° 방향으로 연신하는 구체적인 방법에 대하여 설명한다.
- [0178] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름의 제조 공정에서, 연신에 제공되는 길이가 긴 필름 원단에, 경사 방향의 배향을 부여하는 방법으로서, 경사 연신 텐터를 사용하는 것이 바람직하다. 경사 연신 텐터는 레일 패턴을 다양하게 변화시킴으로써, 필름의 배향각을 자재로 설정할 수 있고, 또한 필름의 배향축을 필름 폭 방향에 걸쳐서 좌우 균등하게 고정밀도로 배향시킬 수 있고, 또한 고정밀도로 필름 두께나 리타레이션값을 제어할 수 있는 필름 연신 장치이다.
- [0179] 도 2a 및 도 2b는 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름의 제조에 사용할 수 있는 경사 연신 가능한 텐터의 모식도이다. 단, 이것은 일례이며, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0180] 도 2a에 나타내는 경사 연신 가능한 텐터 구조에서는 텐터 입구측의 가이드 롤러(12-1)에 의해 방향을 제어한 길이가 긴 필름 원단(4)은 외측의 필름 파지 개시점(8-1), 내측의 필름 파지 개시점(8-2)의 위치에서 파지 부재(클립 잡기부라고도 함)에 의해 담지되고, 경사 연신 텐터(6)에서 외측의 필름 유지 수단의 궤적(7-1), 내측의 필름 유지 수단의 궤적(7-2)으로 나타나는 기울기 방향으로 반송, 연신되고, 외측의 필름 파지 종료점(9-1), 내측의 필름 파지 종료점(9-2)에 의해 파지가 해방되어, 텐터 출구측의 가이드 롤러(12-2)에 의해 반송을 제어하여 경사 연신 필름(5)이 형성된다. 도면 중, 길이가 긴 필름 원단은 필름의 이송 방향(14-1)에 대하여 필름의 연신 방향(14-2)의 각도(조출 각도 θ_i)로 경사 연신된다.
- [0181] 도 2b는 경사 연신 가능한 다른 텐터 구조를 나타내고 있고, 상기 도 2a에 나타내는 경사 연신 가능한 텐터 구조와 마찬가지로 하여 연신을 행할 수 있다.
- [0182] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름의 제조 공정에서의 연신은 상기 경사 연신 가능한 텐터를 사용하여 행한다. 이 텐터는 길이가 긴 필름 원단을 오븐 등에 의한 가열 환경 하에서, 그의 진행 방향(필름 폭 방향의 중점의 이동 방향)에 대하여 경사 방향으로 폭을 넓히는 장치이다. 이 텐터는 오븐과, 필름을 반송하기 위한 파지 부재가 주행하는 좌우에서 한 쌍의 레일과, 상기 레일 상을 주행하는 다수의 파지 부재를 구비하고 있다. 필름 롤로부터 조출되고, 텐터 입구부의 필름 파지 개시점(8-1, 8-2)에서 순차 공급되는 필름(4)의 양단을 파지 부재로 파지하고, 오븐 내에 필름을 유도하여, 텐터 출구부의 필름 파지 종료점(9-1, 9-2)에서 파지 부재로부터 필름을 개방한다. 파지 부재로부터 개방된 필름(5)은 권취 코어에 권취된다. 한 쌍의 레일은 각각 무단 형상의 연속 궤도를 갖고, 텐터 출구부에서 필름의 파지를 개방한 파지 부재는 외측을 주행하여 순차 입구부에 복귀하게 되어 있다.
- [0183] 또한, 텐터의 레일 형상은 도 2a 및 도 2b에 도시한 바와 같이, 제조해야 할 길이가 긴 연신 필름에 부여하는 배향각(θ), 연신 배율 등에 따라, 좌우 비대칭 형상으로 되어 있고, 수동 또는 자동으로 미세 조정할 수 있게 되어 있다. 본 발명에 있어서는 길이가 긴 필름을 연신하고, 배향각(θ)이 연신 후의 권취 방향에 대하여 바람직하게는 10° 내지 80° 의 범위 내에서 임의의 각도로 설정할 수 있게 되어 있다.
- [0184] 파지 부재의 주행 속도는 적절히 선택할 수 있지만, 통상 1 내지 100m/분의 범위 내이다. 좌우 한 쌍의 파지 부재의 주행 속도의 차는 통상 주행 속도의 1.0% 이하이고, 바람직하게는 0.5% 이하, 보다 바람직하게는 0.1% 이하이다. 이것은 연신 공정 출구에서 필름의 좌우로 진행 속도차가 있으면, 연신 공정 출구에서의 주름이나 응어리가 발생하므로, 좌우의 파지 부재의 속도차는 실질적으로 동일 속도일 것이 요구되기 때문이다. 일반적인 텐터 장치 등에서는 체인을 구동하는 스프로킷의 이의 주기, 구동 모터의 주파수 등에 따라, 초 이하의 오더로 발생하는 속도 편차가 있고, 종종 수%의 변동을 발생하는데, 이들은 속도차에는 해당하지 않는다.
- [0185] 또한, 본 발명에서 사용되는 경사 연신 텐터에서는 각 레일부 및 레일 연결부의 위치를 자유롭게 설정할 수 있는 것이 바람직하다. 따라서, 경사 연신 텐터는 임의의 입구 폭 및 출구 폭을 설정하면, 이에 따른 연신 배율로 할 수 있다. 또한, 도면 중에서, 「○」으로 나타내는 부위는 연결부이다.
- [0186] 본 발명에서 사용되는 경사 연신 텐터에 있어서, 파지 부재의 궤적을 규제하는 레일에는 종종 큰 굴곡율이 구해진다. 급격한 굴곡에 의한 파지 부재끼리의 간섭, 또는 국소적인 응력 집중을 피할 목적에서, 굴곡부에서는 파지 부재의 궤적이 원호를 그리도록 하는 것이 바람직하다.
- [0187] 도 2a에서 나타나는 경사 연신 텐터에 있어서는 길이가 긴 필름 원단의 텐터 입구에서의 진행 방향(14-1)은 연신 후의 필름의 텐터 출구측에서의 진행 방향(14-2)과 상이하다. 조출 각도(θ_i)는 텐터 입구에서의 진행 방향(14-1)과 연신 후의 필름의 텐터 출구측에서의 진행 방향(14-2)이 이루는 각도이다.
- [0188] 도 2b에서 나타나는 경사 연신 텐터에 있어서, 길이가 긴 필름 원단의 텐터 입구에서의 진행 방향(14-1)은 텐터 내에서 조출 각도(θ_i)에서 텐터 입구에서의 진행 방향과는 상이한 방향으로 전환되어 반송된다. 그 후, 또한 반송 방향이 전환되고, 최종적으로는 연신 후의 필름의 텐터 출구측에서의 진행 방향과 일치하는 궤적을 취한다.
- [0189] 본 발명에 있어서는 상술한 바와 같이, 바람직하게는 10° 내지 80° 의 범위 내의 배향각(θ)을 갖는 필름을 제조하기 위해서, 조출 각도(θ_i)는 $10^\circ < \theta_i < 60^\circ$, 바람직하게는 $15^\circ < \theta_i < 50^\circ$ 의 범위에서 설정된다. 조출 각도(θ_i)를 상기 범위로 함으로써, 얻어지는 필름의 폭 방향의 광학 특성의 편차 폭이 작아진다.
- [0190] 본 발명에 있어서, 텐터의 파지 부재는 전후의 파지 부재와 일정 간격을 유지하여, 일정 속도로 주행하게 되어 있다.

- [0191] 도 3a 및 도 3b는 전술한 도 2a 및 도 2b에서 나타나는 경사 연신 텐터에서의 연신 방향에 대해서, 모식도로 나타내고 있다.
- [0192] 본 발명에서는 도 3a 및 도 3b에서 나타낸 바와 같이, 반송 필름의 양단이 처음으로 파지 부재에 의해 파지되는 점, 즉 파지 개시점(A1)과 A1로부터 도입측의 반송 필름의 중심선에 대략 수직으로 그은 직선이 반대측의 파지 수단의 궤적과 교차하는 점(B1)(즉, 반대측의 필름 파지 개시점)의 2점을 기점으로 하고, 양단의 파지 부재를 실질적으로 일정 속도에서 반송하면, 단위시간마다 A1로부터 A2, A3을 거쳐서 연신 종료점(An)으로 이동하고, B1은 마찬가지로 B1로부터 B2, B3을 거쳐서 연신 종료점(Bn)으로 이동한다. 이러한 연신 방법을 사용함으로써 도 3a 및 도 3b에서 나타낸 바와 같이, 파지부(An)는 Bn에 대하여 점차 지연되어 가기 때문에, 연신 방향은 폭 방향으로부터 서서히 경사져 간다. 실질적인 파지 종료점(파지된 반송 필름이 파지하고 있었던 파지 부재에서 해방되는 점)은 반송 필름의 양단 또는 어느 한쪽의 단부가 파지 부재로부터 해방되는 점, 즉, 파지 종료점(Bx)과, Bx로부터 다음 공정으로 보내지는 반송 필름의 중심선에 대략 수직으로 그은 직선이 반대측의 파지 수단의 궤적과 교차하는 점(Ay)의 2점으로 정의된다. 여기에서 대략 수직이란 $90 \pm 1^\circ$ 이내에 있는 것을 의미한다.
- [0193] 최종적인 필름의 연신 방향의 각도는 파지 종료점의 거리(W)(Bx와 Ay의 거리)와 Ax와 Ay의 비율로 결정된다.
- [0194] 따라서, 연신 방향이 다음 방향으로의 반송 방향에 대하여 이루는 경사각(θf)은
- [0195] $\tan \theta f = W / (A_y - A_x)$
- [0196] 즉,
- [0197] $\tan \theta f = W / |LA - LB|$
- [0198] 를 만족시키는 각도가 된다.
- [0199] 여기서, LA란 크게 도는측의 텐터 레일 상에서 파지 부재가 파지 개시점(A1)으로부터 파지 종료점(Ay)까지 주행하는 거리이며, LB란 작게 도는 측의 텐터 레일 궤적 상에서 파지 부재가 파지 개시점(B1)으로부터 파지 종료점(Bx)까지 움직인 거리이며, |LA-LB|는 파지 종료점에서의, 좌우의 파지 부재가 텐터 레일 상을 주행한 거리의 차이이다.
- [0200] 계속해서, 상기 도 3a 및 도 3b를 사용하여, 본 발명에서의 연신 배율의 정의에 대하여 설명한다.
- [0201] 도 3a 및 도 3b에 있어서, 경사 연신 텐터에서 반송 필름이 파지 부재에 의해 처음으로 파지되는 파지 개시점 A1로부터 B1까지의 직선 거리를 W_0 , 상기 파지 부재의 양쪽이 경사 연신 텐터 내의 모든 연신 존을 통과했을 때의 파지 부재의 위치(연신 종료점)를 Ax, Bx로 했을 때의 Ax로부터 Bx간의 직선 거리를 L이라 했을 때, 경사 연신 텐터 내의 연신 배율(R)은
- [0202] $R = L / W_0$
- [0203] 로 정의된다.
- [0204] 이때의 연신 배율(R)은 바람직하게는 1.3 내지 3.0의 범위 내이며, 보다 바람직하게는 1.5 내지 2.5의 범위 내이다. 연신 배율이 이 범위에 있으면, 폭 방향 두께 불균일이 작아지므로 바람직하다. 경사 연신 텐터의 연신 존에 있어서, 폭 방향으로 연신 온도에 차를 두면 폭 방향 두께 불균일을 또한 양호한 레벨로 하는 것이 가능하게 된다.
- [0205] 경사 연신 텐터 내에서, 길이가 긴 필름 원단은 도 2a 및 도 2b에 도시한 바와 같이, 텐터 입구(부호a의 위치)에서, 그의 양단(양측)을 좌우의 파지 부재에 의해 순차 파지하여, 파지 부재의 주행에 수반하여 주행된다. 텐터 입구(부호a의 위치)에서, 필름 진행 방향(14-1)에 대하여 대략 수직인 방향에 상대하고 있는 좌우의 파지 부재는 좌우 비대칭 레일 상을 주행하고, 예열 존, 가로 연신 존, 경사 연신 존, 유지 존, 냉각 존을 갖는 오븐을 통과한다.
- [0206] 단, 상기 존의 모두를 상기 순서로 필름을 반드시 반송시킬 필요는 없고, 예를 들어, 하기 조합 예와 같이, 상기 존의 일부만을 사용하거나, 상기 존 중 임의의 존을 수회 사용할 수도 있다.
- [0207] 1) 예열 존/경사 연신 존/유지 존/냉각 존
- [0208] 2) 예열 존/가로 연신 존/경사 연신 존/유지 존/냉각 존
- [0209] 3) 예열 존/경사 연신 존/가로 연신 존/유지 존/냉각 존

- [0210] 4) 예열 존/가로 연신 존1/경사 연신 존/가로 연신 존2/유지 존/냉각 존
- [0211] 5) 예열 존/가로 연신 존1/경사 연신 존1/가로 연신 존2/경사 연신 존2/유지 존/냉각 존
- [0212] 예열 존이란, 오픈 입구부에 있어서, 필름의 양단을 파지한 파지 부의 간격이 일정한 간격을 유지한 채 주행하는 구간을 말한다.
- [0213] 가로 연신 존이란, 필름의 양단을 파지한 파지 부재의 간격이 개방되고, 소정의 간격이 될 때까지의 구간을 말한다. 이때, 양단의 파지 부재가 주행하는 레일의 개방 각도는 양쪽 레일과 함께 동일한 각도로 개방될 수도 있고, 각각 다른 각도로 개방할 수도 있다.
- [0214] 경사 연신 존이란, 필름의 양단을 파지한 파지 부재가 파지 부재 간격을 일정하게 유지한 채 또는 확대하면서, 굴곡하는 레일 상을 주행하기 시작하고나서 양쪽 파지 부재가 함께 다시 직선 레일 상을 주행하기 시작할 때까지의 구간을 말한다.
- [0215] 유지 존이란, 가로 연신 존 또는 경사 연신 존보다 나중의 파지 부재의 간격이 다시 일정해지는 기간에 있어서, 양단의 파지 부재가 서로 평행을 유지한 채 주행하는 구간을 말한다.
- [0216] 냉각 존이란, 유지 존보다 나중 구간에 있어서, 존 내 온도가 필름을 구성하는 셀룰로오스 아실레이트의 유리 전이 온도 $T_g^{\circ}\text{C}$ 이하로 설정되는 구간을 말한다.
- [0217] 이때, 냉각에 의한 필름의 수축을 고려하여, 미리 대향하는 파지 부재 간격을 좁히는 것 같은 레일 패턴으로 할 수도 있다.
- [0218] 각 존의 온도는 셀룰로오스 아실레이트의 유리 전이 온도(T_g)에 대하여 예열 존의 온도는 T_g 내지 $T_g+30^{\circ}\text{C}$ 의 범위 내, 연신 존의 온도는 T_g 내지 $T_g+30^{\circ}\text{C}$ 의 범위 내, 냉각 존의 온도는 T_g-30 내지 $T_g^{\circ}\text{C}$ 의 범위 내로 설정하는 것이 바람직하다.
- [0219] 여기에서 말하는 유리 전이 온도란, 시차 주사 열량 측정기(Perkin Elmer사제 DSC-7형)를 사용하여, 승온 속도 $20^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 으로 측정하고, JIS K7121(1987)을 따라 구한 중간점 유리 전이 온도(T_{mg})이다.
- [0220] 또한, 폭 방향의 두께 불균일의 제어를 위해, 연신 존에 있어서 폭 방향으로 온도차를 둘 수도 있다. 연신 존에 있어서 폭 방향으로 온도차를 부여하는 방법으로서에는 예를 들어, 온풍을 항온실 내에 보내는 노즐의 개방도를 폭 방향에서 차를 두도록 하여 조정하는 방법이나, 히터를 폭 방향으로 배열하여 가열 제어하는 등의 공지된 방법을 사용할 수 있다.
- [0221] 또한, 길이가 긴 연신 필름에서의 주름이나 응어리의 발생을 방지하는 방법으로서에는 연신 시에 필름의 지지성을 유지하고, 휘발분율이 5 체적% 이상의 상태를 존재시켜서 연신한 후, 수축시키면서 휘발분율을 저하시키는 방법 등을 들 수 있다. 본 발명에서 말하는 필름의 지지성을 유지하는이란, 필름의 막성을 손상시키는 일 없이, 양쪽 측연부를 파지하는 것을 의미한다. 휘발분율에 대해서는, 연신 조작 공정에 있어서, 항상 5 체적% 이상의 상태를 유지할 수도 있고, 연신 조작 공정의 일부 구간에 한하여 휘발분율이 5 체적% 이상의 상태를 유지할 수도 있다. 후자의 경우, 입구 위치를 기산점으로 하여 전체 연신 구간의 50% 이상의 구간, 휘발분율이 12 체적% 이상의 상태로 되어 있는 것이 바람직하다. 여하튼, 연신 전에 휘발분율이 12 체적% 이상의 상태를 존재시켜 두는 것이 바람직하다. 여기서, 휘발분율(단위; 체적%)이란, 필름의 단위 체적 당에 포함되는 휘발 성분의 체적을 나타내고, 휘발 성분 체적을 필름 체적에서 계산한 값으로 한다.
- [0222] 텐터의 입구에 가장 가까운 가이드 롤러는 필름의 주행을 안내하는 종동 롤러이며 베어링부를 개재하여 각각 회전 가능하게 축으로 지지되어 있다. 롤러의 재질은 공지된 것을 사용할 수 있지만, 필름의 흠집 발생을 방지하기 위해서, 세라믹 코팅을 실시하는 방법, 알루미늄 등의 경금속 표면에 크롬 도금 가공을 실시하는 방법 등, 경량화를 도모하는 것이 적합하다. 이 롤러는 필름의 주행 시의 궤도를 안정시키기 위하여 설치되는 것이다.
- [0223] 또한, 이들 롤러의 상류측의 롤러 중 1개는 고무 롤러를 필름 표면에 압접시켜서 닦는 것이 바람직하다. 이러한 닦 롤러로 함으로써, 필름의 흐름 방향에서의 조출 장력의 변동을 억제하는 것이 가능하게 된다.
- [0224] 텐터의 입구에 가장 가까운 가이드 롤러의 양단(좌우)의 한 쌍의 베어링부에는 당해 롤러에 있어서 필름에 발생하고 있는 장력을 검출하기 위한 제1 장력 검출 장치 및 제2 필름 장력 검출 장치가 각각 설치되어 있다. 필름 장력 검출 장치로서는 예를 들어, 로드셀을 사용할 수 있다. 로드셀로서는 인장 또는 압축형의 공지된 것을 사용할 수 있다. 로드셀은 착력점에 작용하는 하중을 왜곡체에 설치된 왜곡 게이지에 의해 전기 신호로 변환하여

검출하는 장치이다.

- [0225] 로드셀은 경사 연신 텐터의 입구에 가장 가까운 가이드 롤러의 좌우 베어링부에 설치됨으로써, 주행중의 필름이 롤러에 미치는 힘, 즉 필름의 양쪽 측연부 근방에 발생하고 있는 필름 진행 방향에서의 장력을 좌우 독립적으로 검출하는 것이다. 또한, 롤러의 베어링부를 구성하는 지지체에 왜곡 게이지를 직접 설치하여, 상기 지지체에 발생하는 왜곡에 기초하여 하중, 즉 필름 장력을 검출하도록 할 수 있다. 발생하는 왜곡과 필름 장력과의 관계는 미리 계측되고, 기지인 것으로 한다.
- [0226] 상술한 바와 같은 필름 장력 검출 장치를 설치하고, 경사 연신 텐터의 입구에 가장 가까운 가이드 롤러에서, 필름의 양쪽 측연부 근방의 장력을 검출하도록 한 것은 필름의 위치 및 방향이 필름 연신 장치의 입구부의 위치 및 방향에 대하여 어긋남이 발생하고 있을 경우, 이 어긋남량에 따라, 경사 연신 텐터의 입구에 가장 가까운 가이드 롤러에서의 필름의 양쪽 측연부 근방의 장력에 차를 발생하게 되기 때문에, 이 장력차를 검출함으로써, 당해 어긋남의 정도를 판별하기 위해서이다. 필름의 위치 및 방향이 필름 연신 장치의 입구부 위치 및 방향과의 관계가 적절하면, 롤러에 작용하는 하중은 좌우에서 대략 균등해지고, 서로의 위치가 어긋나있으면 좌우의 필름 장력에 차가 발생하는 것이다.
- [0227] 따라서, 경사 연신 텐터의 입구에 가장 가까운 가이드 롤러에서의 좌우 필름 장력차가 동등해지도록, 필름의 위치나 각도를 적절하게 조정하면, 필름 연신 장치의 입구부에서, 파지 부재에 의한 파지가 안정되고, 파지 부재 이탈 등의 장애 발생을 적게 할 수 있다. 또한, 필름 연신 장치에 의한 경사 연신 후 필름의 폭 방향의 물성을 안정화시킬 수 있다.
- [0228] 배향각의 미세 조정이나 제품 변형에 대응하기 위해서, 경사 연신 텐터 입구에서의 필름 진행 방향과, 경사 연신 텐터 출구에서의 필름 진행 방향이 이루는 각도(θ_i)의 조정이 필요해진다. 그때, 제막 및 경사 연신을 연속하여 행하는 것이 생산성이나 수율의 점에서 바람직하다. 제막 공정, 경사 연신 공정 및 권취 공정을 연속하여 행하는 경우, 제막 공정과 권취 공정에서의 필름 진행 방향이 일치하고 있는 것이 공정의 폭을 작게 할 수 있는 점에서 바람직하다. 그러한 공정으로 하기 위해서는 제막한 필름을 경사 연신 텐터 입구로 유도하기 위하여 필름의 반송 방향을 변경하거나, 또는 경사 연신 텐터 출구로부터 나온 필름을 권취 장치 방향으로 복귀시키기 위하여 필름의 반송 방향을 변경하는 방법이 필요해진다. 필름의 반송 방향을 변경하는 장치로서는 에어 플로우 롤러 등을 사용하는 등 공지된 방법을 실시할 수 있다. 경사 연신 텐터 출구 이후의 장치(권취 장치, 어캡 장치, 드라이브 장치 등)는 가로 방향으로 슬라이드할 수 있는 구조가 바람직하다.
- [0229] 계속해서, 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름의 제조 방법에 대해서 도면을 사용하여 설명한다.
- [0230] 도 4a, 도 4b 및 도 4c는 본 발명의 실시 형태에 따른 제조 방법의 일례에서, 길이가 긴 필름 원단 롤로부터 풀어낸 후, 경사 연신 처리를 실시하는 일례를 도시하는 개략도이다.
- [0231] 도 5a 및 도 5b는 본 발명의 실시 형태에 따른 제조 방법의 일례에서, 길이가 긴 필름 원단을 권취하지 않고, 제막 장치로 제막한 후, 연속적으로 경사 연신 처리를 실시하는 일례를 도시하는 개략도이다.
- [0232] 도 4a, 도 4b 및 도 4c는 각각 일단 롤 형상으로 권취된 긴 필름 원단을 풀어내서 경사 연신하는 패턴의 일례를 나타내고 있고, 도 5a 및 도 5b는 각각 긴 필름 원단을 권취하지 않고, 연속적으로 경사 연신 공정을 행하는 패턴의 일례를 나타내는 것이다.
- [0233] 도 4a, 도 4b, 도 4c, 도 5a 및 도 5b에 있어서, 16은 필름 조출 장치, 17은 반송 방향 변경 장치, 18은 권취 장치, 19는 제막 장치를 나타냈다.
- [0234] 도 4a, 도 4b 및 도 4c에 있어서, 필름 조출 장치(16)는 경사 연신 텐터 입구에 대하여 소정 각도로 상기 필름을 보낼 수 있게, 슬라이드 및 선회 가능하게 되어 있거나, 필름 조출 장치(16)는 슬라이드 가능하게 되어 있고, 도 4c에 도시한 바와 같이, 반송 방향 변경 장치(17)에 의해 경사 연신 텐터 입구에 상기 필름을 보낼 수 있게 되어 있는 것이 바람직하다. 상기 필름 조출 장치(16) 및 반송 방향 변경 장치(17)를 이러한 구성으로 함으로써, 보다 제조 장치 전체의 폭을 좁게 하는 것이 가능하게 되는 것 외에, 필름의 송출 위치 및 각도를 미세하게 제어하는 것이 가능하게 되고, 막 두께, 광학값의 편차가 작은 연신 필름을 얻는 것이 가능하게 된다. 또한, 상기 필름 조출 장치(16), 반송 방향 변경 장치(17)를 이동 가능하게 함으로써, 상기 좌우의 클립의 필름에 의 파고들기 불량을 유효하게 방지할 수 있다.
- [0235] 도 5a 및 도 5b는 상기 도 4a 및 도 4c에 있어서, 길이가 긴 필름 원단 롤을 구비한 필름 조출 장치(16) 대신에, 제막 장치(19)를 사용하고, 제막 장치(19)로 제막한 후, 연속적으로 경사 연신 공정을 행하는 패턴을

나타내고 있다.

- [0236] 권취 장치(18)는 경사 연신 텐터 출구에 대하여 소정 각도로 필름을 빼낼 수 있게 형성함으로써, 필름의 인출 위치 및 각도를 미세하게 제어하는 것이 가능하게 되고, 막 두께, 광학값의 편차가 작은 연신 필름을 얻는 것이 가능하게 된다. 그로 인해, 필름의 주름 발생을 유효하게 방지할 수 있음과 함께, 필름의 권취성이 향상하기 때문에, 필름을 길이가 길게 권취하는 것이 가능하게 된다. 본 발명에 있어서, 연신 후의 필름의 인취 장력 $T(N/m)$ 은 $100N/m < T < 300N/m$, 바람직하게는 $150N/m < T < 250N/m$ 사이에서 조정할 필요가 있다.
- [0237] 상기 인취 장력이 $100N/m$ 이하이면 필름의 느슨해짐이나 주름이 발생하기 쉽고, 리타레이션, 배향축의 폭 방향의 프로파일도 악화된다. 반대로 인취 장력이 $300N/m$ 이상이 되면 폭 방향의 배향각의 편차가 악화되고, 폭 수율(폭 방향의 취득 효율)을 악화시켜버린다.
- [0238] 또한, 본 발명에 있어서는 상기 인취 장력(T)의 변동을 $\pm 5.0\%$ 미만, 바람직하게는 $\pm 3.0\%$ 미만의 정밀도로 제어할 필요가 있다. 상기 인취 장력(T)의 변동이 $\pm 5.0\%$ 이하이면 폭 방향 및 흐름 방향의 광학 특성의 편차를 억제할 수 있다. 상기 인취 장력(T)의 변동을 상기 범위 내로 제어하는 방법으로서 텐터 출구부의 최초의 롤러에 가해지는 하중, 즉 필름의 장력을 측정하고, 그 값을 일정하게 하도록, 일반적인 PID 제어 방식(P(비례 제어), I(적분 제어), D(미분 제어))에 의해 인취 롤러의 회전 속도를 제어하는 방법을 들 수 있다. 상기 하중을 측정하는 방법으로서 롤러의 베어링부에 로드셀을 설치하고, 롤러에 가해지는 하중, 즉 필름의 장력을 측정하는 방법을 들 수 있다. 로드셀로서는 인장형이나 압축형의 공지된 것을 사용할 수 있다.
- [0239] 연신 후의 필름은 파지 부재에 의한 파지가 개방되고, 텐터 출구로부터 배출되고, 순차 권취 코어(권취 롤러)에 권취되어, 연신 필름의 롤 형상 적층체로 할 수 있다.
- [0240] 또한, 필요에 따라, 권취 롤러에 권취하기 전에, 텐터의 파지 부재로 파지되어 있던 필름의 양단을 트리밍할 수도 있다. 또한, 권취하기 전에, 필름끼리의 블로킹을 방지하는 목적에서, 마스킹 필름을 겹쳐서 동시에 권취할 수도 있고, 연신 필름 중 적어도 한쪽, 바람직하게는 양쪽 단에 테이프 등을 맞대면서 권취할 수도 있다. 마스킹 필름으로서의 상기 필름을 보호할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름 등을 들 수 있다.
- [0241] 상기의 제조 방법에 의해 얻어진 $\lambda/4$ 위상차 필름의 배향각(θ)은 권취 방향에 대하여, 예를 들어, 10 내지 80° 의 범위로 경사져 있고, 적어도 $1,300mm$ 의 폭에 있어서, 폭 방향의 면내 리타레이션값 R_o 의 편차가 $4nm$ 이하, 배향각(θ)의 편차가 1.0° 이하인 것이 바람직하다.
- [0242] 본 발명에 있어서, $\lambda/4$ 위상차 필름의 면내 리타레이션값 R_o 의 편차는 폭 방향의 적어도 $1,300mm$ 에 있어서, $4nm$ 이하, 바람직하게는 $3nm$ 이하인 것이 바람직하다. 면내 리타레이션값 R_o 의 편차를 상기 범위로 함으로써 액정 표시 장치용 위상차 필름으로서 사용한 경우에 표시 품질을 양호한 것으로 하는 것이 가능하게 된다.
- [0243] 본 발명에 있어서, $\lambda/4$ 위상차 필름의 배향각(θ)의 편차는 폭 방향의 적어도 $1,300mm$ 에 있어서, 1.0° 이하, 바람직하게는 0.80° 이하인 것이 바람직하다. 배향각(θ)의 편차가 1.0° 이하이면 연신 필름을 편광자와 접합하여 원편광판을 제작하고, 이것을 액정 표시 장치에 설치해도, 광 누출을 발생하지 않고, 콘트라스트의 저하도 방지할 수 있다.
- [0244] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름의 면내 리타레이션값 R_o 는 사용되는 표시 장치의 설계에 의해 최적값이 선택된다. 또한, 면내 리타레이션값 R_o 는 상술한 바와 같이, 면내 지상축 방향의 굴절률(n_x)과 면내에서 상기 지상축에 직교하는 방향의 굴절률(n_y)의 차에 필름의 평균 두께(d)를 승산한 값($R_o = (n_x - n_y) \times d$)이다.
- [0245] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름의 평균 두께는 기계적 강도 등의 관점에서, 바람직하게는 20 내지 $80 \mu m$ 의 범위 내이며, 더욱 바람직하게는 30 내지 $60 \mu m$ 의 범위 내이며, 특히 바람직하게는 30 내지 $40 \mu m$ 의 범위 내이다.
- [0246] 또한, 폭 방향의 두께 불균일(최대 막 두께- 최소 막 두께)은 권취 여부에 영향을 주기 때문에, $3.0 \mu m$ 이하인 것이 바람직하고, $2.0 \mu m$ 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0247] (용융 제막법)
- [0248] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름은 용융 제막법에 의해 제막할 수도 있다. 용융 제막법은 수지 및 가소제 등의 첨가제를 포함하는 조성물(도프라고도 함)을 유동성을 나타내는 온도까지 가열 용융한 후, 유동성의 셀룰로오스 아실레이트를 포함하는 용융물을 유연하는 방법이다.
- [0249] 가열 용융하는 성형법은 더욱 상세하게는, 용융 압출 성형법, 프레스 성형법, 인플레이션법, 사출 성형법, 블로

우 성형법, 연신 성형법 등으로 분류할 수 있다. 이들 성형법 중에서는 기계적 강도 및 표면 정밀도 등의 점에서, 용융 압출법이 바람직하다. 용융 압출에 사용하는 복수의 원재료는 통상, 미리 혼련하여 펠릿화해 두는 것이 바람직하다.

- [0250] 펠릿화는 공지된 방법으로 할 수도 있고, 예를 들어, 건조 셀룰로오스 아실레이트나 가소제, 기타 첨가제를 공급기에서 압출기에 공급하여 1축이나 2축의 압출기를 사용하여 혼련하고, 다이로부터 스트랜드 형상으로 압출하여, 수냉 또는 공냉하고, 커팅함으로써 할 수도 있다.
- [0251] 첨가제는 압출기에 공급하기 전에 혼합해 둘 수도 있고, 각각 개별 공급기에서 공급할 수도 있다.
- [0252] 미립자나 산화 방지제 등 소량의 첨가제는 균일하게 혼합하기 위해서, 사전에 혼합해 두는 것이 바람직하다.
- [0253] 압출기는 전단력을 억제하고, 수지가 열화(예를 들어, 분자량 저하, 착색, 겔 생성 등)되지 않도록, 펠릿화 가능하여 가능한 한 저온에서 가공하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 2축 압출기의 경우, 깊은 홈 타입의 스크류를 사용하여, 동일 방향으로 회전시키는 방법이 바람직하다. 혼련의 균일성 면에서는 맞물리기 타입이 바람직하다.
- [0254] 이상과 같이 하여 얻어진 펠릿을 사용하여 필름 제막을 행한다. 물론 펠릿화하지 않고, 원재료의 분말을 그대로 공급기에서 압출기로 공급하여, 필름 제막 하는 것도 가능하다.
- [0255] 상기 펠릿을 1축이나 2축 타입의 압출기를 사용하여 압출할 때의 용융 온도로서는 200 내지 300℃의 범위 내로 하고, 리프트 디스크 타입의 필터 등에서 여과하여 이물을 제거한 후, T다이로부터 필름 형상으로 유연하고, 냉각 롤러와 탄성 터치 롤러에서 필름을 낚아, 냉각 롤러 상에서 고화시킨다.
- [0256] 공급 호퍼로부터 압출기에 도입할 때는 진공 하 또는 감압 하, 또는 불활성 가스 분위기 하에서 행하여, 산화 분해 등을 방지하는 것이 바람직하다.
- [0257] 압출 유량은 기어 펌프를 도입하거나 하여 안정적으로 행하는 것이 바람직하다. 또한, 이물의 제거에 사용하는 필터는 스테인리스 섬유 소결 필터가 바람직하게 사용된다. 스테인리스 섬유 소결 필터는 스테인리스 섬유체를 복잡하게 서로 얽힌 상태를 만들어 낸 뒤에 압축하여 접촉 개소를 소결해 일체화한 것으로, 그 섬유의 굵기와 압축량에 의해 밀도를 바꾸고, 여과 정밀도를 조절할 수 있다.
- [0258] 가소제나 미립자 등의 각종 첨가제는 미리 수지와 혼합해 둘 수도 있고, 압출기의 도중에 혼련할 수도 있다. 균일하게 첨가하기 위해서, 스테틱 믹서 등의 혼합 장치를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0259] 냉각 롤러와 탄성 터치 롤러에서 필름을 낚아 할 때의 터치 롤러측의 필름 온도는 필름의 Tg 내지 Tg+110℃의 범위 내로 하는 것이 바람직하다. 이와 같은 목적에서 사용하는 탄성체 표면을 갖는 롤러로서는 특별히 제한은 없고, 공지된 롤러를 사용할 수 있다.
- [0260] 탄성 터치 롤러는 헵지 가압 회전체라고도 한다. 탄성 터치 롤러로서는 시판되고 있는 것을 사용할 수도 있다.
- [0261] 냉각 롤러로부터 필름을 박리할 때, 장력을 적절히 제어하여 필름의 변형을 방지하는 것이 바람직하다.
- [0262] 또한, 상기와 같이 하여 얻어진 필름은 냉각 롤러에 접하는 공정을 통과한 후, 용액 유연법과 마찬가지로 상기 연신 조작에 의해 연신한다.
- [0263] 연신 처리를 실시한 후, 권취하기 전에, 제품이 되는 폭에 단부를 슬릿하여 잘라 버리고, 감는 중에 부착이나 생채기 방지를 위해서, 널링 가공(엠보싱 가공)을 양단에 실시할 수도 있다. 널링 가공의 방법은 요철의 패턴을 측면에 갖는 금속 링을 가열이나 가압에 의해 가공할 수 있다. 또한, 필름 양단부의 클립 파지 부분은 통상, 필름이 변형되어 있고 제품으로서 사용할 수 없으므로 절제되어, 회수 후에 재사용된다.
- [0264] [$\lambda/4$ 위상차 필름의 물성]
- [0265] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름의 막 두께는 특별히 제한은 되지 않지만, 10 내지 250 μm 의 범위 내에서 사용된다. 나아가, 막 두께가 10 내지 100 μm 의 범위 내인 것이 바람직하고, 특히는 30 내지 60 μm 의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0266] 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름은 폭 1.0 내지 4.0m의 범위 내인 것이 사용된다. 또한, 폭 1.4 내지 4.0m의 범위 내인 것이 바람직하게 사용되고, 특히 바람직하게는 1.6 내지 3.0m의 범위 내이다. 폭이 4.0m 이하이면 안정된 반송을 행할 수 있다.

- [0267] 또한, 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름 표면의 산술 평균 조도(Ra)는 바람직하게는 2.0 내지 4.0nm의 범위 내이며, 보다 바람직하게는 2.5 내지 3.5nm의 범위 내이다.
- [0268] [편광판 보호층]
- [0269] 본 발명에 따른 편광판 보호층(도 1에 기재된 10)은 보호 필름인 것이 바람직하고, 구성 재료로서는 예를 들어, 트리아세틸셀룰로오스 필름, 셀룰로오스 아세테이트프로피오네이트 필름, 셀룰로오스 디아세테이트 필름, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 필름 등의 셀룰로오스 에스테르계 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 등의 폴리에스테르계 필름, 폴리카르보네이트계 필름, 폴리아릴레이트계 필름, 폴리술폰(폴리에테르술폰도 포함함)계 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 셀로판, 폴리염화비닐리덴 필름, 폴리비닐알코올 필름, 에틸렌비닐알코올 필름, 신디오택틱 폴리스티렌계 필름, 노르보르넨 수지계 필름, 폴리메틸펜텐 필름, 폴리에테르케톤 필름, 폴리에테르케톤이미드 필름, 폴리아미드 필름, 불소 수지 필름, 나일론 필름, 시클로올레핀 중합체 필름, 폴리메틸메타크릴레이트 필름 또는 아크릴 필름 등을 들 수 있다.
- [0270] 이들 중, 셀룰로오스에스테르 필름(예를 들어, 코니카 미놀타 테크 KC8UX, KC4UX, KC5UX, KC8UCR3, KC8UCR4, KC8UCR5, KC8UY, KC4UY, KC4UE 및 KC12UR(이상, 코니카 미놀타 어드밴스 트레이더(주) 제)), 폴리카르보네이트 필름, 시클로올레핀 중합체 필름, 폴리에스테르 필름이 바람직하고, 본 발명에 있어서는 셀룰로오스에스테르 필름이 광학 특성, 생산성 및 비용면에서 바람직하다.
- [0271] 또한, 3D(입체) 화상 표시용 유기 EL 화상 표시 장치를 제작하는 경우에는, 편광자의 양면에 $\lambda/4$ 위상차 필름을 배치하는 것이 표시 화상의 품질 향상에 효과를 발휘하기 때문에, 보호 필름으로서 본 발명에 따른 $\lambda/4$ 위상차 필름을 사용하는 것도 바람직하다. 그때, 바람직하게는 보호 필름 면내의 최대 탄성률이 되는 방향이 화상 표시 장치의 화면의 길이 방향에 대하여 35 내지 55°의 방향에 있고, 또한 상기 $\lambda/4$ 위상차 필름 면내의 최대 탄성률의 방향과 평행하게 함으로써, 패널의 휨이 없고, 고품위의 3D 화상 표시용 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치를 얻을 수 있다.
- [0272] [표면 반사 방지층]
- [0273] 상기 원편광판의 보호 필름에는 직접 또는 다른 층을 개재하여 표면 반사 방지층(도 1에 기재된 11, 이하, 반사 방지층이라고도 함)을 도설하여, 외광 반사 방지 기능을 부여하는 것도 바람직한 형태이다.
- [0274] 반사 방지층은 광학 간섭에 의해 반사율이 감소하게 굴절률, 막 두께, 구성층의 수, 층 순서 등을 고려하여 적층되어 있는 것이 바람직하다. 반사 방지층은 지지체보다도 굴절률이 낮은 저굴절률층, 또는 지지체보다도 굴절률이 높은 고굴절률층과 저굴절률층을 조합하여 구성되어 있는 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는, 3층 이상의 굴절률층으로 구성되는 반사 방지층이며, 지지체측으로부터 굴절률이 다른 3층을, 중간 굴절률층(지지체보다도 굴절률이 높고, 고굴절률층보다도 굴절률이 낮은 층)/고굴절률층/저굴절률층의 순서로 적층되어 있는 구성이 바람직하게 사용된다. 또한, 2층 이상의 고굴절률층과 2층 이상의 저굴절률층을 교대로 적층한 4층 이상으로 구성되는 반사 방지층 유닛도 바람직하게 사용된다. 반사 방지층의 구성으로서 하기와 같은 구성을 생각할 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0275] 보호 필름/저굴절률층
- [0276] 보호 필름/중간 굴절률층/저굴절률층
- [0277] 보호 필름/중간 굴절률층/고굴절률층/저굴절률층
- [0278] 보호 필름/고굴절률층(도전성층)/저굴절률층
- [0279] (저굴절률층)
- [0280] 반사 방지층에 있어서, 저굴절률층은 필수적인 구성 요건이며, 실리카계 미립자를 함유하는 것이 바람직하고, 그의 굴절률은 지지체인 기재 필름의 굴절률보다 낮고, 23℃, 55% RH의 환경 하에서, 파장 550nm의 측정으로, 1.30 내지 1.45의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0281] 저굴절률층의 막 두께는 5 내지 500nm의 범위 내인 것이 바람직하고, 10 내지 300nm의 범위 내인 것이 더욱 바람직하고, 30 내지 200nm의 범위 내인 것이 가장 바람직하다.
- [0282] 저굴절률층 형성용 조성물에 대해서는 실리카계 미립자로서, 특히 외각층을 갖고 내부가 다공질 또는 공동의 입자를 적어도 1종 이상 포함하는 것이 바람직하다. 특히, 상기 외각층을 갖고, 내부가 다공질 또는 공동인 입자

가 중공 실리카계 미립자인 것이 바람직하다.

- [0283] 또한, 저굴절률층 형성용 조성물에는 하기 화학식(OSi)로 표시되는 유기 규소 화합물 또는 그의 가수분해물, 또는 그의 중축합물을 함께 함유시킬 수도 있다.
- [0284] 화학식(OSi)
- [0285] Si(OR)_4
- [0286] 상기 화학식(OSi)으로 표시되는 유기 규소 화합물에 있어서, R은 탄소수가 1 내지 4의 알킬기를 나타낸다. 화학식(OSi)로 표시되는 유기 규소 화합물의 구체예로서는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라이소프로폭시실란 등이 바람직하게 사용된다.
- [0287] 저굴절률층 형성용 조성물에는 그밖에, 유기 용매나, 필요에 따라, 실란 커플링제, 경화제, 계면 활성제 등을 첨가할 수도 있다.
- [0288] (고굴절률층)
- [0289] 고굴절률층의 굴절률로서는 23℃, 55% RH의 환경 하에서, 파장 550nm의 조건에서 측정했을 때, 굴절률을 1.4 내지 2.2의 범위로 조정하는 것이 바람직하다. 또한, 고굴절률층의 두께는 5nm 내지 1 μm의 범위 내가 바람직하고, 10 내지 200nm의 범위 내인 것이 더욱 바람직하고, 30 내지 100nm의 범위 내인 것이 가장 바람직하다. 굴절률을 조정하는 수단은 금속 산화물 미립자 등을 첨가함으로써 달성할 수 있다. 사용하는 금속 산화물 미립자의 굴절률은 1.80 내지 2.60의 범위 내인 것이 바람직하고, 1.85 내지 2.50의 범위 내인 것이 더욱 바람직하다.
- [0290] 고굴절률층의 형성에 적용 가능한 금속 산화물 미립자로서는 특별히 한정되는 것이 아니며, Ti, Zr, Sn, Sb, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd, As, Cr, Hg, Zn, Al, Mg, Si, P 및 S로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 원소를 갖는 금속 산화물을 사용할 수 있고, 이들 금속 산화물 미립자는 그의 입자 표면을 Al, In, Sn, Sb, Nb, 할로젠 원소, Ta 등의 미량 원자를 도핑한 구성일 수도 있고, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 본 발명에 있어서는 그들 중에서도 산화지르코늄, 산화안티몬, 산화주석, 산화아연, 산화인듐-주석(ITO), 안티몬 도프 산화주석(ATO) 및 안티몬 산 아연으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 산화물 미립자를 주성분으로 사용하는 것이 더욱 바람직하고, 특히는 안티몬 산 아연 입자를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0291] 이들 금속 산화물 미립자의 1차 입자의 평균 입자 직경은 10 내지 200nm의 범위이며, 10 내지 150nm의 범위 내인 것이 더욱 바람직하다. 금속 산화물 미립자의 평균 입자 직경은 주사 전자 현미경(SEM) 등에 의해 촬영한 전자 현미경 사진으로부터 측정할 수 있다. 또한, 동적 광산란법이나 정적 광산란법 등을 이용하는 입도 분포 측정 장치 등에 의해 측정할 수도 있다. 평균 입자 직경이 10nm 이상이면 응집하기 어려워지고, 분산 안정성이 향상된다. 또한, 평균 입자 직경이 200nm 이하이면 헤이즈의 상승을 억제할 수 있다. 금속 산화물 미립자의 형상은 타원 형상, 구형 형상, 입방체 형상, 방추 형상, 바늘 형상 또는 부정형 형상인 것이 바람직하다.
- [0292] 금속 산화물 미립자에는 유기 화합물에 의해 표면 처리를 실시할 수도 있다. 금속 산화물 미립자의 표면을 유기 화합물로 표면 수식함으로써, 유기 용매 중에서의 분산 안정성이 향상하고, 분산 입경의 제어가 용이해지는 동시에, 시간 경과에 따른 입자의 응집이나 침강을 억제할 수도 있다. 이로 인해, 바람직한 유기 화합물에 의한 표면 수식량은 당해 금속 산화물 미립자에 대하여 0.1 내지 5.0질량%의 범위 내, 보다 바람직하게는 0.5 내지 3.0질량%의 범위 내이다.
- [0293] 표면 처리에 사용하는 유기 화합물로서는 예를 들어, 폴리올, 알칸올아민, 스테아르산, 실란 커플링제, 또는 티타네이트 커플링제 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 실란 커플링제가 바람직하다. 또한, 2종 이상의 표면 처리제를 조합할 수도 있다.
- [0294] 고굴절률층에는 π 공액계 도전성 중합체를 함유할 수도 있다. π 공액계 도전성 중합체로서는 주쇄가 π 공액계로 구성되어 있는 유기 고분자이면 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리티오펜류, 폴리피롤류, 폴리아닐린류, 폴리페닐렌류, 폴리아세틸렌류, 폴리페닐렌비닐렌류, 폴리아센류, 폴리티오펜비닐렌류 및 이들 공중합체를 들 수 있다. 중합의 용이함이나 안정성의 관점에서는 폴리티오펜류, 폴리아닐린류, 폴리아세틸렌류가 바람직하다.
- [0295] π 공액계 도전성 중합체는 치환되지 않은 채로도 충분한 도전성이나 결합제 수지에의 용해성이 얻어지지만, 도전성이나 용해성을 더욱 높이기 위해서는 예를 들어, 알킬기, 카르복시기, 술포기, 알콕시기, 히드록시기, 시아노기 등의 관능기를 도입할 수도 있다. 또한, 이온성 화합물을 함유할 수도 있다. 이온성 화합물로서는 예를

들어, 이미다졸륨계, 피리듐계, 지환식 아민계, 지방족 아민계, 지방족 포스포늄계의 양이온과 BF_4^- , PF_6^- 등의 무기 이온계, CF_3SO_2^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, CF_3CO_2^- 등의 불소계 음이온을 포함하는 화합물 등을 들 수 있다. 상기 중합체와 결합체의 비율은 중합체 100질량부에 대하여 결합체가 10 내지 400질량부의 범위 내가 바람직하고, 특히 바람직하게는, 중합체 100질량부에 대하여 결합체가 100 내지 200질량부의 범위 내이다.

[0296] (편광자)

[0297] 도 1에 도시한 본 발명의 유기 EL 화상 표시 장치(A)를 구성하는 편광자(109)로서는 목적에 따라서 임의의 적절한 편광자가 채용될 수 있다. 예를 들어, 폴리비닐알코올계 필름, 부분 포르말화 폴리비닐알코올계 필름, 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체계 부분 비누화 필름 등의 친수성 중합체 필름에, 요오드나 2색성 염료 등의 2색성 물질을 흡착시켜서 1축 연신한 것, 폴리비닐알코올의 탈수 처리물이나 폴리염화비닐의 탈염산 처리물 등 폴리엔계 배향 필름 등을 들 수 있다.

[0298] 이들 중에서도 폴리비닐알코올계 필름에 요오드 등의 2색성 물질을 흡착시켜서 1축 연신한 편광자가 편광 2색비가 높아 특히 바람직하다. 이들 편광자의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로 1.0 내지 80 μm 정도이다.

[0299] 폴리비닐알코올계 필름에 요오드를 흡착시켜서 1축 연신한 편광자는 예를 들어, 폴리비닐알코올을 요오드 수용액에 침지함으로써 염색하고, 원래 길이의 3 내지 7배로 연신함으로써 제작할 수 있다. 필요에 따라 봉산이나 황산아연, 염화아연 등을 포함할 수도 있고, 요오드화 칼륨 등의 수용액에 침지할 수도 있다. 또한, 필요에 따라 염색 전에 폴리비닐알코올계 필름을 물에 침지하여 수세할 수도 있다.

[0300] 폴리비닐알코올계 필름을 수세함으로써, 폴리비닐알코올계 필름 표면의 오염이나 블로킹 방지제를 세정할 수 있을 뿐 아니라, 폴리비닐알코올계 필름을 팽윤 시킴으로써 염색의 얼룩 등의 불균일을 방지하는 효과도 있다. 연신은 요오드로 염색한 후에 행할 수도 있고, 염색하면서 연신할 수도 있다. 또한, 연신하고 나서 요오드로 염색할 수도 있다. 봉산이나 요오드화 칼륨 등의 수용액 중이나 수욕 중에서도 연신할 수 있다.

[0301] 《유기 일렉트로루미네센스 소자》

[0302] 계속해서, 본 발명의 유기 EL 화상 표시 장치를 구성하는 유기 EL 소자의 각 구성 요소에 대하여 설명한다.

[0303] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명에 따른 유기 EL 소자(B)는 예를 들어, 유리나 폴리이미드 등으로 구성되는 기판(101) 상에 순서대로 금속 전극(102), 유기 발광층(103), 투명 전극(ITO 등)(104), 절연층(105), 밀봉층(106), 필름(107)(생략 가능)을 갖는 구성이며, 유기 발광층(103)으로서의 구체적으로는, 예를 들어, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층을 적층한 구성으로 되어 있다.

[0304] [기판]

[0305] 도 1에 도시한 유기 EL 화상 표시 장치(A)에서 사용할 수 있는 기판(101)으로서의 유리, 플라스틱 등, 종류에는 특별히 한정은 없고, 투명할 수도 있고, 불투명할 수도 있다. 기판(101)측으로부터 광을 취출할 경우에는, 기판(101)은 투명한 것이 바람직하다. 바람직하게 사용되는 투명한 기판으로서의 유리, 석영, 투명 수지 필름을 들 수 있다.

[0306] (수지 필름)

[0307] 기판(101)으로서 수지 필름을 사용하는 경우, 적용 가능한 수지 필름으로서의 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 등의 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 셀로판, 셀룰로오스디아세테이트, 셀룰로오스트리아세테이트(TAC), 셀룰로오스아세테이트부티레이트, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트(CAP), 셀룰로오스아세테이트프탈레이트, 셀룰로오스나이트레이트 등의 셀룰로오스에스테르류, 또는 그들의 유도체, 폴리염화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌비닐알코올, 신디오택틱 폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 노르보르넨 수지, 폴리메틸펜텐, 폴리에테르케톤, 폴리이미드, 폴리에테르술폰(PES), 폴리페닐렌술폰피드, 폴리술폰류, 폴리에테르이미드, 폴리에테르케톤이미드, 폴리아미드, 불소 수지, 나일론, 폴리메틸메타크릴레이트, 아크릴 또는 폴리아릴레이트류, 아톤(상품명 JSR사제) 또는 아펠(상품명 미쯔이 가가꾸사제)이라는 시클로올레핀계 수지 등을 들 수 있다.

[0308] 수지 필름의 표면에는 무기물, 유기물의 피막 또는 양쪽의 하이브리드 피막이 형성될 수도 있고, JIS K 7129-1992에 준거한 방법으로 측정된, 수증기 투과도($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 상대 습도 $(90 \pm 2)\% \text{RH}$)가 $0.01 \text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{h} \cdot \text{atm})$ 이

하의 배리어성 필름인 것이 바람직하고, 또한 JIS K 7126-1987에 준거한 방법으로 측정하였다. 산소 투과도가 $1 \times 10^{-3} \text{ ml}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm})$ 이하, 수증기 투과도가 $1 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm})$ 이하인 고배리어성 필름인 것이 바람직하다.

[0309] 배리어막을 형성하는 재료는 수분이나 산소 등, 유기 EL 소자의 열화를 초래것의 침입을 억제하는 기능을 갖는 재료이면 되고, 예를 들어, 산화규소, 이산화규소, 질화규소 등을 사용할 수 있다. 또한, 배리어막의 취약성을 개량하기 위해서, 이들 무기층과, 유기 재료를 포함하는 유기층과의 적층 구조를 갖게 하는 것이 보다 바람직하다. 무기층과 유기층의 적층 순서에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 양자를 교대로 복수회 적층시키는 구성이 바람직하다.

[0310] 배리어막의 형성 방법에 대해서는 특별히 한정은 없고, 예를 들어, 진공 증착법, 스퍼터링법, 반응성 스퍼터링법, 분자선 에피택시법, 클러스터 이온빔법, 이온 플레이팅법, 플라즈마 중합법, 대기압 플라즈마 중합법, 플라즈마 CVD법, 레이저 CVD법, 열CVD법, 코팅법 등을 사용할 수 있지만, 정교하고 치밀한 배리어막을 안정되게 형성할 수 있는 관점에서, 일본 특허 공개 제2004-68143호 공보에 기재되어 있는 바와 같은 대기압 플라즈마 중합법을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0311] 불투명한 기관으로는 예를 들어, 알루미늄, 스테인리스 등의 금속판, 불투명 수지 기관, 세라믹제 기관 등을 들 수 있다.

[0312] (유리판)

[0313] 기관(101)으로서, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치의 휨을 방지하는 관점에서, 유리판을 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명에 적용 가능한 유리판의 두께로서는 0.1 내지 10mm의 범위 내가 바람직하다. 0.1mm 이상이면, 내구성이 우수하고, 반송시 또는 사용시의 미약한 충격으로 깨질 일이 없고, 또한 열을 가했을 경우에도 휨을 발생하지 않고, 깨짐으로 인한 시인성의 열화가 없다. 또한, 10mm 이하이면 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치를 경량화할 수 있고, 제조 비용도 억제할 수 있다.

[0314] [금속 전극]

[0315] 금속 전극(양극이라고도 함)(102)에는 효율적으로 정공을 주입하기 위한 전극 재료로서, 진공 준위로부터의 일함수가 큰 것, 예를 들어, 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au)의 금속 및 이들의 합금, 또한 이들의 금속이나 합금의 산화물 등, 또는 산화주석(SnO_2)과 안티몬(Sb)의 합금, ITO(인듐틴옥사이드), InZnO(인듐아연옥사이드), 산화아연(ZnO)과 알루미늄(Al)의 합금, 또한 이들 금속이나 합금의 산화물 등을 단독 또는 혼재시킨 상태로 사용할 수 있다.

[0316] 또한, 양극은 광반사성이 우수한 제1층과, 그의 상부에 형성된 광투과성을 가짐과 함께 일함수가 큰 제2층의 적층 구조일 수도 있다.

[0317] 예를 들어, 제1층을 알루미늄을 주성분으로 하는 합금으로 구성한다. 그의 부성분은 주성분인 알루미늄보다도 상대적으로 일함수가 작은 원소를 적어도 하나 포함하는 것일 수도 있다. 이러한 부성분으로서의 란타노이드 계열 원소가 바람직하다. 란타노이드 계열 원소의 일함수는 크지 않지만, 이들의 원소를 포함함으로써, 양극의 안정성이 향상하고, 또한 양극의 홀 주입성도 양호해진다. 또한, 부 성분으로서, 란타노이드 계열 원소 외에, 실리콘(Si), 구리(Cu) 등의 원소를 포함해도 된다.

[0318] 제1층을 구성하는 알루미늄 합금층에서의 부성분의 함유량은 예를 들어, 알루미늄을 안정화시키는 Nd나 Ni, Ti 등이면, 합계로 약 10질량% 이하인 것이 바람직하다. 이에 의해, 알루미늄 합금층에서의 반사율을 유지하면서, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 제조 프로세스에 있어서, 알루미늄 합금층을 안정적으로 유지하고, 또한 가공 정밀도 및 화학적 안정성도 얻을 수 있다. 또한, 양극(102)의 도전성 및 기관(101)과의 밀착성도 개선할 수 있다.

[0319] 또한, 제2층에는 알루미늄 합금의 산화물, 몰리브덴의 산화물, 지르코늄의 산화물, 크롬의 산화물 및 탄탈륨의 산화물 중 적어도 1개를 포함하는 층을 예시할 수 있다. 여기서, 예를 들어, 제2층이 부성분으로서 란타노이드 계열 원소를 포함하는 알루미늄 합금의 산화물층(자연 산화막을 포함함)일 경우, 란타노이드 계열 원소의 산화물의 투과율이 높기 때문에, 이를 포함하는 제2층의 투과율이 양호해진다. 이로 인해, 제1층의 표면에 있어서, 고반사율을 유지하는 것이 가능하다. 또한, 제2층은 ITO(Indium Tin Oxide)나 IZO(Indium Zinc Oxide) 등의 투명 도전층일 수도 있다. 이들의 투명 도전층은 양극의 전자 주입 특성을 개선할 수 있다.

- [0320] 또한, 양극은 기관과 접하는 측에, 양극과 투명 기관간의 밀착성을 향상시키기 위한 도전층을 형성할 수도 있다. 이러한 도전층으로서는 상기 ITO나 IZO 등의 투명 도전층을 들 수 있다.
- [0321] [유기 발광층]
- [0322] <정공 주입층/정공 수송층>
- [0323] 정공 주입층 및 정공 수송층은 각각 발광층에의 정공 주입 효율을 높이기 위한 것이다. 이러한 정공 주입층 또는 정공 수송층의 구성 재료로서는 예를 들어, 벤진, 스티릴아민, 트리페닐아민, 포르피린, 트리페닐렌, 아자트리페닐렌, 테트라시아노퀴노디메탄, 트리아졸, 이미다졸, 옥사디아졸, 폴리아릴알칸, 페닐렌디아민, 아릴아민, 옥사졸, 안트라센, 플루오레논, 히드라존, 스티벤 또는 이들의 유도체, 또는, 폴리실란계 화합물, 비닐카르바졸계 화합물, 티오펜계 화합물 또는 아닐린계 화합물 등의 복소환식 공액계 단량체, 올리고머 또는 중합체를 사용할 수 있다.
- [0324] 또한, 상기 정공 주입층 또는 정공 수송층의 더욱 구체적인 재료로서는 α -나프틸페닐페닐렌디아민, 포르피린, 금속 테트라페닐포르피린, 금속 나프탈로시아닌, 헥사시아노아자트리페닐렌, 7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(약칭 TCNQ), 7,7,8,8-테트라시아노-2,3,5,6-테트라플루오로퀴노디메탄(약칭 F4-TCNQ), 테트라시아노4,4,4'-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민, N,N,N',N'-테트라키스(p-톨릴)p-페닐렌디아민, N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노비페닐, N-페닐카르바졸, 4-디-p-톨릴아미노스티벤, 폴리(파라페닐렌비닐렌), 폴리(티오펜비닐렌), 폴리(2,2'-티에닐피롤) 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0325] <발광층>
- [0326] 발광층은 양극측으로부터 주입된 정공과, 투명 전극(음극측)으로부터 주입된 전자가 재결합하여 발광을 나타내는 영역이다. 이러한 발광층은 탄소 및 수소만으로 구성되는 유기 재료로 형성된 유기 박막일 수도 있고, 정공 수송성을 나타내는 3급 아민을 분자 구조 중에 갖는 재료를 사용하여 구성된 층일 수도 있다. 또한, 발광층은 도펀트로서, 페릴렌 유도체, 쿠마린 유도체, 피란계 색소, 트리페닐아민 유도체 등의 유기 물질을 미량 포함하는 혼합 유기 박막일 수도 있다. 이 경우에는 발광층을 구성하는 호스트 재료(주재료)와, 도펀트가 되는 재료와의 공중착에 의해 발광층이 형성된다. 또한, 특히, 정공 수송성을 나타내는 3급 아민을 분자 구조 중에 갖는 재료 중, 분자간 상호작용이 작고, 농도가 소광하기 어려운 특징을 갖는 것이면, 고농도의 도핑이 가능하게 되고, 최적의 도펀트의 하나로서 기능한다.
- [0327] 이상과 같은 발광층을 구성하는 재료는 원하는 발광색에 따라서 선택하는 것이 가능하다. 예를 들어, 청색 계통의 발광을 얻고 싶을 경우에는, 옥사디아졸 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 피라졸로퀴놀린 유도체, 디스티릴아릴렌 유도체, 올리고티오펜 유도체 등이 사용된다. 녹색 계통의 발광을 얻고 싶을 경우에는, 청색 계통의 발광층에 쿠마린6 등의 쿠마린 유도체, 퀴나크리돈 유도체 등의 기지의 녹색 색소를 도핑한 층이 사용된다. 적색 계통의 발광을 얻고 싶을 경우에는, 청색 계통 또는 녹색 계통의 발광층에 니일레드(Nile Red), DCM1 {4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스티릴)-4H-피란}, DCJT {4-(디시아노메틸렌)-2-t-부틸-6-(듀로리디스티릴)-피란} 등의 피란 유도체, 스쿠아릴륨 유도체, 포르피린 유도체, 클로린 유도체, 유로디린 유도체 등의 기지의 적색 색소를 도핑한 층이 사용된다.
- [0328] 또한, 이 발광층은 적색 발광층, 녹색 발광층, 청색 발광층을 적층시킨 백색 발광층일 수도 있고, 또한 접속층을 개재하여 발광층을 복수 적층시킨 탠덤 구조일 수도 있다. 또한, 발광층은 전자 수송층을 겸한 전자 수송성 발광층인 것도 가능하고, 정공 수송성의 발광층일 수도 있다.
- [0329] <전자 수송층>
- [0330] 전자 수송층은 투명 전극(104)(음극이라고도 함)으로부터 주입되는 전자를 발광층으로 수송하기 위한 것이다. 전자 수송층을 형성하는 재료로서는 예를 들어, 퀴놀린, 페릴렌, 페난트롤린, 비스스티릴, 피라진, 트리아졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 플루오레논, 또는 이들의 유도체나 금속 착체를 들 수 있다. 구체적으로는, 트리스(8-히드록시퀴놀린)알루미늄(약칭 Alq₃), 안트라센, 나프탈렌, 페난트렌, 피렌, 안트라센, 페릴렌, 부타디엔, 쿠마린, 아크리딘, 스티벤, 1,10-페난트롤린 또는 이들의 유도체나 금속 착체를 들 수 있다.
- [0331] 또한, 발광층은 이러한 층 구조에 한정되지 않고, 적어도 발광층과, 이에 접하여 전자 수송층이 형성되어 있으면 되고, 기타 필요에 따른 적층 구조를 선택할 수 있다.
- [0332] 또한, 발광층은 정공 수송성의 발광층, 전자 수송성의 발광층, 또는 양쪽 전하 수송성의 발광층으로서 유기 EL

소자(B)에 형성될 수도 있다. 또한, 이상의 유기 발광층(103)을 구성하는 각 층, 예를 들어, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층은 각각 복수 층을 포함하는 적층 구조일 수도 있다.

[0333] [투명 전극: 음극]

[0334] 이어서, 이와 같은 구성의 유기 발광층(103) 상에 투명 전극(104)(음극이라고도 함)이 형성되어 있다.

[0335] 투명 전극(104)은 일함수가 작고, 또한 광투과성이 양호한 재료를 사용하여 구성된다. 이러한 재료로서는 예를 들어, 리튬(Li)의 산화물인 산화리튬(Li_2O)이나, 세슘(Cs)의 복합 산화물인 탄산세슘(Cs_2CO_3), 또한 이들의 산화물 및 복합 산화물의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 투명 전극(104)(음극이라고도 함)은 이러한 재료에 한정되지 않고, 예를 들어, 칼슘(Ca), 바륨(Ba) 등의 알칼리 토금속, 리튬, 세슘 등의 알칼리 금속, 또한 인듐(In), 마그네슘(Mg) 등의 일함수가 작은 금속, 또한 이들 금속의 산화물 및 복합 산화물, 불화물 등을, 단체로 또는 이들 금속 및 산화물 및 복합 산화물, 불화의 혼합물이나 합금으로서 안정성을 높여서 사용할 수도 있다.

[0336] 실시예

[0337] 이하, 실시예를 들어서 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예에 있어서, 「부」 또는 「%」의 표시를 사용하지만, 특별히 언급이 없는 한 「질량부」 또는 「질량%」를 나타낸다.

[0338] 《셀룰로오스 아실레이트의 제조》

[0339] [셀룰로오스 아실레이트 1의 제조]

[0340] 셀룰로오스(니혼 제지(주) 제 용해 펄프) 30g에 아세트산을 25g 첨가하고, 54℃로 30분 교반하였다. 이 혼합물을 냉각한 후, 빙욕 중에서 냉각한 무수 아세트산 130g과, 황산 1.2g을 가하여 에스테르화하였다. 또한, 에스테르화에 있어서는 액온이 40℃를 초과하지 않도록 조절하면서, 150분간 교반을 행하였다. 반응 종료 후, 아세트산 30g과 물 10g의 혼합액을 20분에 걸쳐 적하하여, 과잉의 무수물을 가수분해하였다. 반응액의 온도를 40℃로 유지하면서, 아세트산 90g과 물 30g을 가하여 1시간 교반하였다. 계속해서, 아세트산 마그네슘을 2g 함유한 수용액 중에 혼합물을 첨가하고, 잠시 동안 교반한 후에 여과, 건조하여, 셀룰로오스 아실레이트 1을 얻었다. 얻어진 셀룰로오스 아실레이트 1은 아세틸 치환도는 2.40, 중량 평균 분자량은 220,000, 옥탄올·물 분배 계수(log P 값)는 -3.72이었다. 또한, log P 값은 Cambridge Soft사제, Chem Draw Ultra ver.0.1의 CS ChemProp에 의해 Crippen's fragmentation: J.Chem.Inf.Comput.Sci., 27, 21(1987) .에 근거하여 계산을 행하여 구하였다.

[0341] [셀룰로오스 아실레이트 2 내지 16의 제조]

[0342] 상기 셀룰로오스 아실레이트 1의 제조에 있어서, 아세트산, 무수 아세트산 외에, 또한 프로피온산, 무수 프로피온산, 부티르산, 무수 부티르산을 적절히 사용하여, 산의 양을 조정한 것 외에는 마찬가지로 하여 셀룰로오스의 에스테르화 조작을 행하고, 표 1에 기재된 총 치환도, 아세틸기 치환도, 프로피오닐기 치환도, log P 값을 갖는 셀룰로오스 아실레이트 2 내지 16을 제조하였다.

[0343] 또한, 표 1에 기재된 상기 제조한 셀룰로오스 아실레이트 1 내지 16의 중량 평균 분자량(Mw)은 상기 방법에 따라 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정하였다.

표 1

셀룰로오스 아실레이트 번호	총치환도	아세틸기 (탄소수 2) 치환도	프로피오닐기 (탄소수 3) 치환도	중량 평균 분자량 (Mw)	logP 값
1	2.40	2.40	0.00	17만	-3.72
2	2.90	2.90	0.00	20만	-3.49
3	1.00	0.57	0.43	11만	-3.31
4	0.50	0.00	0.50	35만	-3.36
5	1.00	0.00	1.00	18만	-1.89
6	2.45	1.85	0.60	22만	-2.21
7	2.45	1.75	0.70	22만	-1.96
8	2.45	1.55	0.90	22만	-1.45
9	2.45	1.45	1.00	32만	-1.22
10	2.45	0.95	1.50	8만	0.04
11	2.45	0.61	1.84	25만	0.89
12	2.65	1.15	1.50	18만	0.13
13	2.60	1.60	1.00	22만	-1.14
14	2.45	0.16	2.29	15만	2.01
15	2.90	0.40	2.50	10만	2.74
16	2.75	0.15	2.60	21만	2.92

[0344]

[0345]

《λ/4 위상차 필름의 제작》

[0346]

[λ/4 위상차 필름 1의 제작]

[0347]

(미립자 분산액의 제조)

[0348]

미립자(에어로실 R812 닛본 에어로실(주)제) 11질량부

[0349]

에탄올 89질량부

[0350]

이상을 디졸버에서 50분간 교반 혼합한 후, 압력형 분산기인 맨튼 가울린(Manton-Gaulin) 분산기를 사용하여 분산을 행하였다.

[0351]

(미립자 첨가액 1의 제조)

[0352]

메틸렌 클로라이드 5질량부를 넣은 용해 탱크 안을 충분히 교반하면서, 상기 제조한 미립자 분산액 5질량부를 천천히 첨가하였다. 또한, 2차 입자의 입경이 소정의 크기로 되도록 아트라이트에서 분산을 행하였다. 이것을 니혼 세이센(주) 제의 파인 메트 NF로 여과하여, 미립자 첨가액 1을 제조하였다.

[0353]

(주 도프 1의 제조)

[0354]

하기의 조성을 포함하는 주 도프 1을 제조하였다. 처음에, 가압 용해 탱크에 메틸렌 클로라이드와 에탄올을 첨가하였다. 유기 용매가 들어간 가압 용해 탱크에 아세틸기 치환도 2.40의 셀룰로오스 아실레이트 1 및 화합물C를 교반하면서 투입하였다. 이를 가열하고, 교반하면서, 완전히 용해하였다. 계속해서, 아즈미 로시(주) 제의 아즈미 여과지 No.244를 사용하여 여과하고, 주 도프 1을 제조하였다.

[0355]

<주 도프 1의 조성>

[0356]

메틸렌 클로라이드 340질량부

[0357]

에탄올 64질량부

[0358]

셀룰로오스 아실레이트 1(아세틸기 치환도: 2.40, 중량 평균 분자량: 22만) 100질량부

[0359]

화합물C(방향환 수: 3개, log P 값: 7.00) 7.2질량부

[0360]

미립자 첨가액 1 2.0질량부

[0361]

(λ/4 위상차 필름의 제작)

[0362]

상기 제조한 주 도프 1을 무단 벨트 유연 장치를 사용하여, 온도 33℃, 폭 2,000mm로 스테인리스 벨트 지지체

상에 균일하게 유연(캐스트)하였다. 계속해서, 제막한 필름 중의 잔류 용매량이 75%가 될 때까지 용매를 증발시킨 후, 박리 장력 130N/m으로, 스테인리스 벨트 지지체 상으로부터 박리하였다.

- [0363] 박리한 필름에 160℃의 온도를 부여하면서, 텐터를 사용하여 폭 방향으로 1.0% 연신하였다. 연신 개시시의 잔류 용매는 15%이었다.
- [0364] 계속해서, 건조 존을 다수의 롤러에 의해 반송시키면서 건조를 종료시켰다. 건조 온도는 130℃로, 반송 장력은 100N/m으로 하였다.
- [0365] 이상과 같이 하여, 건조 막 두께 75 μm 의 롤 형상의 원단 필름을 얻었다.
- [0366] 계속해서, 원단 필름을 필름 권출 공정으로부터 권출하고, 도 2a에서 나타내는 바와 같은 경사 연신 텐터를 사용하여, 경사 연신을 행하였다. 이때, 이전 공정에서 권취한 필름 적층 롤에 있어서는 후미(권외)로부터 풀어내는 형태로 하였다.
- [0367] 롤 형상의 원단 필름을 도 2a에 나타내는 경사 연신 장치의 슬라이드 가능한 조출 장치에 세트하고, 각도 $\theta_i=47^\circ$ 가 되도록 레일 패턴이 설정된 경사 연신기에 공급하였다. 이때의 존 조합으로서는 예열 존, 가로 연신 존, 경사 연신 존, 유지 존, 냉각 존으로 하고, 그때, 경사 연신 텐터의 입구부에 가장 가까운 가이드 롤러의 주축과 경사 연신 텐터의 파지 부재(클립 잡기부)와의 거리를 80cm로 하였다. 클립은 반송 방향의 길이가 5.08cm(2인치)의 것을 상기 가이드 롤러로 하고, 직경 10cm의 것을 사용하였다.
- [0368] 경사 연신 텐터 내에서, 예열 존의 온도를 193℃, 가로 연신 존의 온도를 190℃, 경사 연신 존의 온도를 190℃, 유지 존의 온도를 190℃, 냉각 존의 온도를 110℃로 하고, 텐터 출구에서의 인취 장력을 200N/m로 하였다.
- [0369] 이때의 연신 배율로서, 1.6배가 되는 조건에서 연신을 행하였다. 연신 배율의 내역으로서는 가로 연신 존에서 1.18배, 또한 경사 연신 존에 있어서 1.36배로 되도록 연신하였다. 이때, 배향각(θ)이 45° 가 되도록 기울기 방향으로 연신을 행하였다. 레일이 45° 굴곡할 때에 연신과 수직 방향으로 0.71배 수축하였다. 연신 후의 필름은 경사 연신 텐터 출구측 제1 롤러에서 측정한 장력의 변동을 인취 모터 회전수에 반영시키는 피드백 제어를 행하여, 인취 장력의 변동이 3% 미만으로 되도록 제어하였다. 그 후, 필름 양단을 트리밍하여, 에어 플로우 롤러를 포함하는 반송 방향 변경 장치로 반송 방향을 변경하고, 슬라이드 가능한 권취 장치로 권취, 2000mm 폭의 롤 형상의 길이가 긴 $\lambda/4$ 위상차 필름 1을 얻었다.
- [0370] [$\lambda/4$ 위상차 필름 2 내지 23의 제작]
- [0371] 상기 $\lambda/4$ 위상차 필름 1의 제작에 있어서, 셀룰로오스 아실레이트의 종류 및 구성 비율, 첨가제의 종류 및 첨가량을, 표 2에 기재된 조합으로 변경한 외에는 마찬가지로 하여, $\lambda/4$ 위상차 필름 2 내지 23을 제작하였다.
- [0372] 또한, 각 $\lambda/4$ 위상차 필름 제작에 있어서는, 연신 온도와 연신 배율을 적절히 변경하고, 마무리 막 두께를 $60 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$, 면내 리타레이션값 R_o 가 $\lambda/4$ 위상차의 범주에 들어가도록 조정하였다.
- [0373] 상기 제작한 $\lambda/4$ 위상차 필름 1 내지 23을 오지 게이소꾸기사제 코브라(KOBRA)-21 ADH를 사용하여 측정한 결과, 면내 리타레이션값 R_o 는 120 내지 160nm의 범위 내이며, 막 두께 방향의 리타레이션값 R_t 는 80 내지 110의 범위 내이며, 배향각(θ)은 필름 길이 방향에 대하여 $45^\circ \pm 1^\circ$ 의 범위 내이었다.
- [0374] 또한, 표 2에 기재된 각 첨가제의 상세 및 구조는 이하와 같다.
- [0375] T479: 티누빈(Tinuvin)479, 방향환 수=5개, log P 값=12.55, 바스프(BASF) 재팬사제
- [0376] 화합물B: 방향환 수=3개 이상, log P 값=6.47
- [0377] 화합물C: 방향환 수=3개, log P 값=7.00

권취 코어에 권취하여, 보호 필름 1을 얻었다. 보호 필름 1의 잔류 용매량은 0.2%이며, 막 두께는 40 μm , 권취수는 3,900m이었다.

[0393] 보호 필름 1의 배향각(θ)은 오지 게이소꾸기사제 코브라(KOBRA)-21 ADH를 사용하여 측정한 결과, 필름 길이 방향에 대하여 $90^\circ \pm 1^\circ$ 의 범위에 있었다.

[0394] 《원편광판의 제작》

[0395] [편광자의 제작]

[0396] 두께 120 μm 의 폴리비닐알코올 필름을 1축 연신(온도 110 $^\circ\text{C}$, 연신 배율 5배)하였다. 이것을 요오드 0.075g, 요오드화 칼륨 5g, 물 100g을 포함하는 수용액에 60초간 침지하고, 계속하여 요오드화 칼륨 6g, 붕산 7.5g, 물 100g을 포함하는 68 $^\circ\text{C}$ 의 수용액에 침지하였다. 이것을 수세, 건조하여, 편광자를 얻었다.

[0397] [원편광판 1의 제작]

[0398] 계속해서, 하기 공정 1 내지 5에 따라서 편광자와 $\lambda/4$ 위상차 필름 1과, 이면측(시인측)에는 보호 필름 1을 길이 방향에서 합치게 물·투·물(표 중에서 RtoR이라 기재함)로 접합하여 원편광판 1을 제작하였다.

[0399] 공정1: $\lambda/4$ 위상차 필름 1과 연신한 보호 필름 1을 60 $^\circ\text{C}$ 의 2몰/L의 수산화나트륨 용액에 90초간 침지하고, 계속하여 수세 및 건조하여, 편광자와 접합하는 측을 비누화하였다.

[0400] 공정2: 상기 편광자를 고형분 2질량%의 폴리비닐알코올 접착제조 중에 1 내지 2초 침지하였다.

[0401] 공정3: 공정 2에서 편광자에 부착된 과잉의 접착제를 가볍게 닦아 제거하고, 이것을 공정 1에서 처리한 $\lambda/4$ 위상차 필름 1 위에 얹어서 배치하였다.

[0402] 공정4: 공정 3에서 적층한 $\lambda/4$ 위상차 필름 1과 편광자와 보호 필름 1을 압력 20 내지 30N/cm²의 범위 내에서, 반송 속도는 약 2m/분으로 접합하였다.

[0403] 공정5: 80 $^\circ\text{C}$ 의 건조기 중에, 공정 4에서 제작한 편광자와 $\lambda/4$ 위상차 필름 1과 보호 필름 1을 접합한 시료를 2분간 건조하여, 원편광판 1을 제작하였다.

[0404] [원편광판 2 내지 23의 제작]

[0405] 상기 원편광판 1의 제작에 있어서, $\lambda/4$ 위상차 필름 1 대신에, 각각 $\lambda/4$ 위상차 필름 2 내지 23을 사용한 것 외에는 마찬가지로 하여, 원편광판 2 내지 23을 제작하였다.

[0406] 또한, 제작한 $\lambda/4$ 위상차 필름 5는 공정 1에 있어서 필름 표면이 용해하고, 명확하게 대미지가 보였다. 또한, $\lambda/4$ 위상차 필름 20은 공정 5에 있어서 편광자로부터 박리되어, 편광판의 제작까지 이르지 못했다.

[0407] 상기 제작한 각 $\lambda/4$ 위상차 필름의 구성을 표 2에 나타내었다.

표 2

λ / 4 위상차 필름	셀룰로오스 아실레이트 1			셀룰로오스 아실레이트 2			* 3		첨가제 1			첨가제 2			평균 logP값	비고
	번호	logP값	* 1 (%)	번호	logP값	* 1 (%)	총치환도	* 4	종류	logP값	첨가량 (* 2)	종류	logP값	첨가량 (* 2)		
1	1	-3.72	100	—	—	—	2.40	0	화합물 C	7.00	7.2	—	—	—	-3.00	본발명
2	2	-3.49	100	—	—	—	2.90	0	화합물 C	7.00	4.9	—	—	—	-3.00	본발명
3	3	-3.31	100	—	—	—	1.00	0.43	—	—	—	—	—	—	-3.31	비교예
4	3	-3.31	100	—	—	—	1.00	0.43	T479	12.55	2.0	—	—	—	-3.00	본발명
5	4	-3.36	100	—	—	—	0.50	0.50	—	—	—	—	—	—	-3.36	비교예
6	5	-1.89	100	—	—	—	1.00	1.00	—	—	—	—	—	—	-1.89	본발명
7	5	-1.89	100	—	—	—	1.00	1.00	EPEG	2.34	11.2	—	—	—	-1.46	본발명
8	5	-1.89	100	—	—	—	1.00	1.00	T479	12.55	10.0	화합물 B	6.47	1.2	-0.50	본발명
9	6	-2.21	100	—	—	—	2.45	0.60	T479	12.55	10.0	화합물 B	6.47	1.2	-0.79	본발명
10	7	-1.96	100	—	—	—	2.45	0.70	T479	12.55	10.0	화합물 B	6.47	1.2	-0.56	본발명
11	8	-1.45	100	—	—	—	2.45	0.90	T479	12.55	10.0	화합물 B	6.47	1.2	-0.11	본발명
12	9	-1.22	100	—	—	—	2.45	1.00	T479	12.55	10.0	화합물 B	6.47	1.2	0.10	본발명
13	8	-1.45	84	8	0.04	16	2.45	1.00	T479	12.55	10.0	화합물 B	6.47	1.2	0.11	본발명
14	8	-1.45	94	14	2.92	6	2.47	1.00	T479	12.55	10.0	화합물 B	6.47	1.2	0.13	본발명
15	10	0.04	100	—	—	—	2.45	1.50	T479	12.55	10.0	화합물 B	6.47	1.2	1.23	본발명
16	11	0.89	100	—	—	—	2.45	1.84	T479	12.55	10.0	화합물 B	6.47	1.2	2.00	본발명
17	12	0.13	100	—	—	—	2.65	1.50	T479	12.55	10.0	화합물 B	6.47	1.2	1.32	본발명
18	13	-1.14	50	8	0.04	50	2.53	1.25	화합물 C	7.00	11.0	—	—	—	0.20	본발명
19	14	2.01	100	—	—	—	2.45	2.29	T479	12.55	10.0	화합물 B	6.47	1.2	3.01	본발명
20	15	2.74	100	—	—	—	2.90	2.50	T479	12.55	10.0	화합물 B	6.47	1.2	3.66	본발명
21	15	2.74	100	—	—	—	2.90	2.50	T479	12.55	14.8	—	—	—	4.00	본발명
22	16	2.92	100	—	—	—	2.75	2.60	T479	12.55	14.8	—	—	—	4.16	비교예
23	15	2.74	100	—	—	—	2.90	2.50	T479	12.55	20.0	—	—	—	4.38	비교예

* 1 : 전체 셀룰로오스 아실레이트에 대한 질량 비율

* 2 : 셀룰로오스 아실레이트 전체 질량(100질량%)에 대한 첨가량 비율

* 3 : 셀룰로오스 아실레이트 평균 치환도

* 4 : 프로피오닐기(탄소수 3) 치환도

[0408]

[0409]

《유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치의 제작》

[0410]

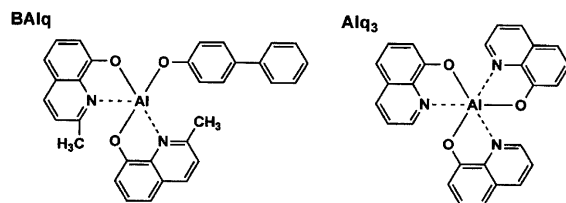
도 6에 나타내는 구성을 포함하는 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치 1 내지 23을 제작하였다.

[0411]

[유기 EL 표시 소자의 제작]

[0412]

도 6에 도시한 바와 같이, 유리로 만든 투명 기관(1a) 위에 크롬을 포함하는 반사 전극, 반사 전극 상에 금속 전극(2a)(양극)으로서 ITO를 성막하고, 양극 위에 정공 수송층으로서 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-폴리스티렌 술포네이트(PEDOT: PSS)를 스퍼터링법으로 두께 80nm로 형성하고, 계속해서, 정공 수송층 위로 웨도우 마스크를 사용하여, 도 6에 도시한 바와 같이, R, G, B 각각의 발광층(3aR, 3aG, 3aB)을 100nm의 막 두께로 형성하였다. 적색 발광층(3aR)으로서는, 호스트로서 트리스(8-히드록시퀴놀리네이트)알루미늄(Alq_3)과, 발광성 화합물로서 [4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6(p-디메틸아미노스티릴)-4H-피란](DCM)을 공증착(질량비 99:1)해서 100nm의 두께로 형성하였다. 녹색 발광층(3aG)으로서는, 호스트로서 Alq_3 과, 발광성 화합물로서 쿠마린6을 공증착(질량비 99:1)해서 100nm의 두께로 형성하였다. 청색 발광층(3aB)으로서는, 호스트로서 BAlq와, 발광성 화합물로서 페릴렌을 공증착(질량비 90:10)하여, 두께 100nm로 형성하였다.



[0413]

[0414]

또한, 발광층 상에 전자가 효율적으로 주입할 수 있는 바와 같은 일함수가 낮은 제1 음극으로서, 칼슘을 진공 증착법에 의해 4nm의 두께로 성막하고, 제1 음극 상에 제2 음극으로서 알루미늄을 2nm의 두께로 형성하였다. 여기서, 제2 음극으로서 사용한 알루미늄은 그 위에 형성되는 투명 전극(4a)을 스퍼터링법에 의해 성막 할 때에 제1 음극인 칼슘이 화학적 변질을 하는 것을 방지하는 역할이 있다. 이상과 같이 하여, 유기 발광층을 얻었다. 이어서, 음극 위로 스퍼터링법에 의해 투명 도전막을 80nm의 두께로 성막하였다. 여기서 투명 도전막으로서는 ITO를 사용하였다. 또한, 투명 도전막 상에 CVD법에 의해 질화규소를 200nm 성막함으로써, 절연막(5a)로 하였다.

- [0415] 상기 제작한 유기 EL 소자의 발광 면적은 $1,296\text{mm} \times 784\text{mm}$ 이었다. 또한, 이 유기 EL 소자에 6V의 직류 전압을 인가했을 때의 정면 휘도는 $1,200\text{cd/m}^2$ 이었다. 정면 휘도의 측정은 코니카 미놀타 옵티스사제의 분광 방사 휘도계 CS-1000을 사용하여, 2°C 시야각 정면 휘도를, 발광면에서의 법선에 분광 방사 휘도계의 광축이 일치하도록 하여, 가시광 파장 430 내지 480nm의 범위를 측정하고, 적분 강도를 취하였다.
- [0416] [유기 EL 화상 표시 장치 1 내지 23의 제작]
- [0417] 상기 제작한 유기 EL 표시 소자에, 상기 제작한 편광자 및 $\lambda/4$ 위상차 필름을 탑재한 각 원편광판을, 도 6에 기재된 구성이 되도록, 대향하여 접착층(6a)을 사용하여 고정화함으로써, 유기 EL 화상 표시 장치 1 내지 23을 제작하였다.
- [0418] 《유기 EL 화상 표시 장치의 평가》
- [0419] [편광자의 열화 내성의 평가: 붉은 빛 변색 내성의 평가]
- [0420] 상기 제작한 각 유기 EL 화상 표시 장치를 80°C , 90%RH의 환경 하에서 48시간의 강제 열화 처리를 실시한 후, 전압을 인가하지 않고, 발광하지 않은 상태로 해서, 조도 약 100 lx의 조명 하에서, 상기 강제 열화 시험을 행하지 않은 동일한 유기 EL 화상 표시 장치와 나란히 배치하고, 반사 색의 붉은 빛 레벨을 시각 평가하고, 하기의 기준에 따라서 편광자의 열화 내성 평가를 행하였다.
- [0421] ◎: 강제 열화 처리를 행하지 않은 유기 EL 화상 표시 장치와 완전히 동일한 반사 색이다
- [0422] ○: 강제 열화 처리를 행하지 않은 유기 EL 화상 표시 장치 화면에 대하여 약간 붉은 빛이 보이나, 전혀 신경 쓰이지 않는 품질이다
- [0423] △: 강제 열화 처리를 행하지 않은 유기 EL 화상 표시 장치 화면에 대하여 붉은 빛이 보이나, 실용상 허용되는 품질이다
- [0424] ×: 강제 열화 처리를 행하지 않은 유기 EL 화상 표시 장치 화면에 대하여 붉은 빛이 극히 신경 쓰이는 레벨로, 실용상 문제가 되는 품질이다
- [0425] [발광자의 열화 내성 평가]
- [0426] 80°C , 90%RH의 환경 하에서 48시간의 강제 열화 처리를 실시한 각 유기 EL 화상 표시 장치의 패널로부터 원편광판을 박리하고, 단리한 각 유기 EL 소자에 6V의 직류 전압을 인가했을 때의 휘도A를 측정하였다. 강제 열화 처리를 행하지 않은 유기 EL 화상 표시 장치로부터 분리한 각 유기 EL 소자의 휘도B(1200cd/m^2)에 대한 열화 비율 $\{(\text{휘도B}-\text{휘도A}/\text{휘도B}) \times 100(\%) \}$ 을 구하고, 이것을 발광자의 열화 내성의 척도로 하였다.
- [0427] 이상으로부터 얻어진 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

유기 EL 화상 표시 장치 번호	$\lambda/4$ 위상차 필름 번호	편광자 열화 내성	발광자 열화 내성(%)	비고
1	1	○	10	본 발명
2	2	○	10	본 발명
3	3	×	22	비교예
4	4	○	10	본 발명
5	5	평가 불가	평가 불가	비교예
6	6	○	8	본 발명
7	7	○	8	본 발명
8	8	○	7	본 발명
9	9	○	10	본 발명
10	10	○	8	본 발명
11	11	○	7	본 발명
12	12	○	3	본 발명
13	13	◎	0	본 발명
14	14	◎	0	본 발명
15	15	○	3	본 발명
16	16	○	3	본 발명
17	17	○	3	본 발명
18	18	◎	0	본 발명
19	19	○	5	본 발명
20	20	△	5	본 발명
21	21	△	5	본 발명
22	22	평가 불가	평가 불가	비교예
23	23	×	5	비교예

[0428]

[0429]

표 3에 기재된 결과로부터 명백한 바와 같이, 본 발명에서 규정하는 구성을 포함하는 $\lambda/4$ 위상차 필름을 구비한 유기 EL 화상 표시 장치는 비교예에 비하여 편광자 열화 내성(붉은 빛 변색 내성) 및 발광자 열화 내성이 우수한 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[0430]

본 발명의 유기 일렉트로루미네센스 화상 표시 장치는 편광자의 열화 내성 및 발광자 열화 내성이 우수한 특성을 구비하고, 평면형 조명, 광 파이버용 광원, 액정 디스플레이용 백라이트, 액정 프로젝터용 백라이트, 디스플레이 장치 등의 각종 광원으로서 적절하게 이용할 수 있다.

부호의 설명

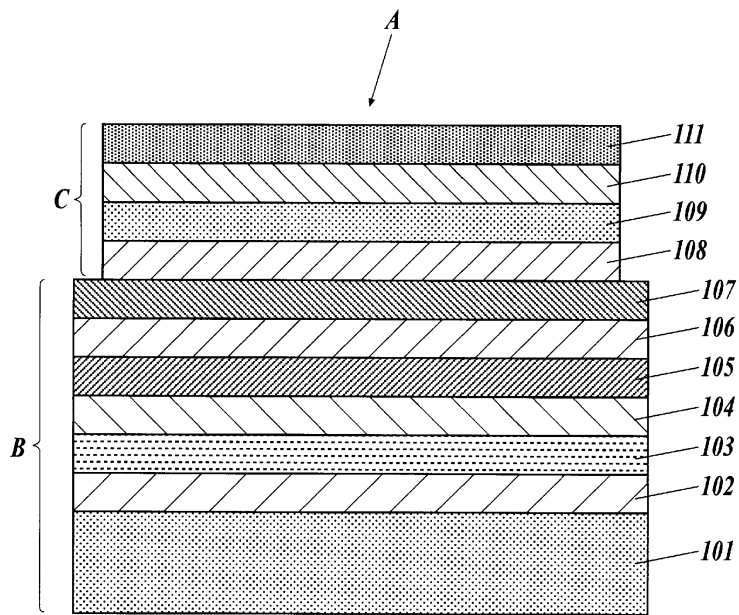
[0431]

- 4 길이가 긴 필름 원단
- 5 길이가 긴 연신 필름
- 6 경사 연신 텐터
- 7-1 외측의 필름 파지 수단의 궤적
- 7-2 내측의 필름 파지 수단의 궤적
- 8-1 외측의 필름 파지 개시점
- 8-2 내측의 필름 파지 개시점
- 9-1 외측의 필름 파지 종료점
- 9-2 내측의 필름 파지 종료점
- 10-1 외측 경사 연신 개시점
- 10-2 내측 경사 연신 개시점
- 11-1 외측 경사 연신 종료점

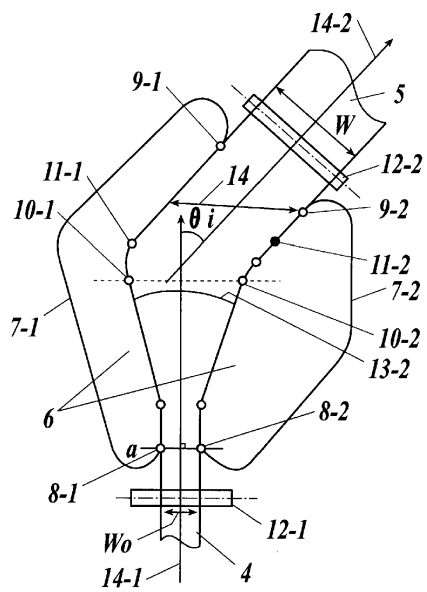
- 11-2 내측 경사 연신 종료점
- 12-1 텐터 입구측 가이드 롤러
- 12-2 텐터 출구측 가이드 롤러
- 13 필름의 연신 방향
- 14-1 경사 연신 전의 필름의 반송 방향
- 14-2 경사 연신 후의 필름의 반송 방향
- W₀ 경사 연신 전의 필름 폭 방향 길이
- W 경사 연신 후의 필름 폭 방향 길이
- A 유기 EL 화상 표시 장치
- 101, 1a 기관, 투명 기관
- 102, 2a 금속 전극
- 103 유기 발광층
- 3aR 적색 발색층
- 3aG 녹색 발색층
- 3aB 청색 발색층
- 104, 4a 투명 전극
- 105, 5a 절연층
- 106 밀봉층
- 6a 접착층
- 107 필름
- 108, 7a, 9a $\lambda/4$ 위상차 필름
- 109, 8a 편광자
- 110 편광판 보호층
- 111 표면 반사 방지층
- 10a, C 원편광판
- 11a, B 유기 EL 표시 소자
- 16 필름 조출 장치
- 17 반송 방향 변경 장치
- 18 권취 장치
- 19 제막 장치

도면

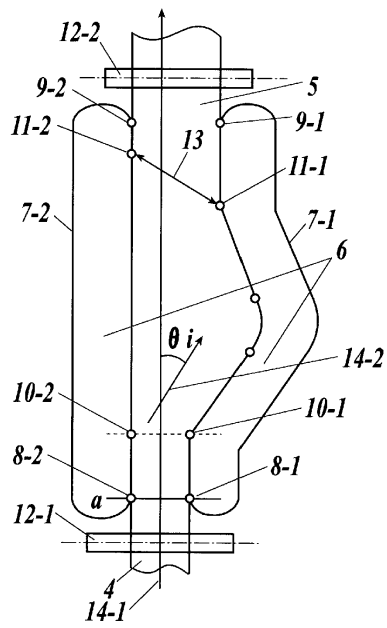
도면1



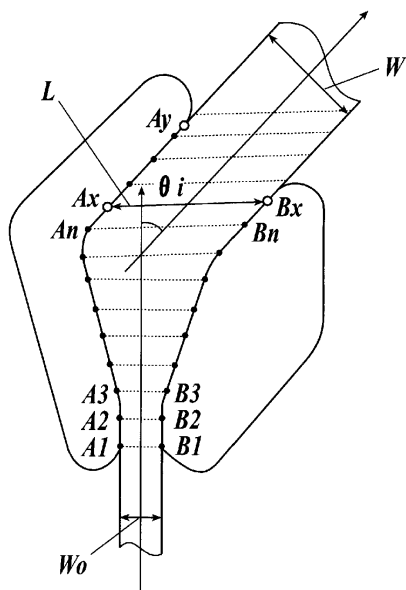
도면2a



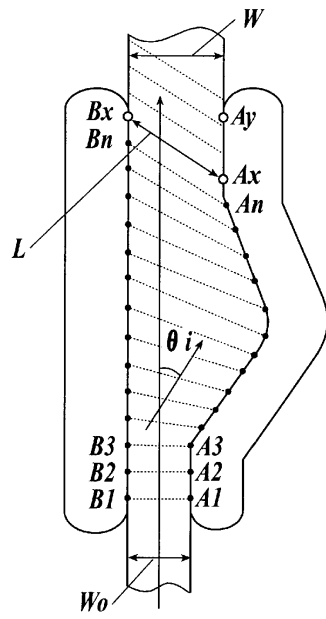
도면2b



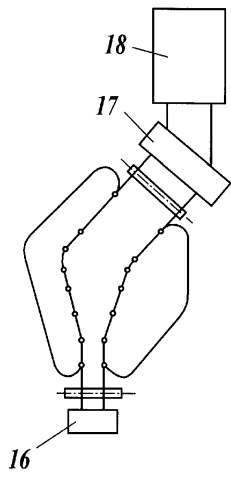
도면3a



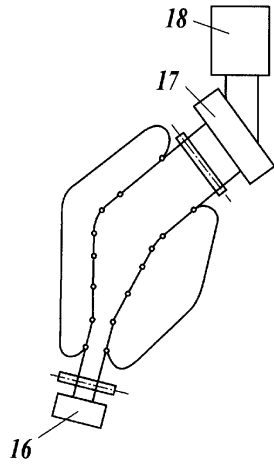
도면3b



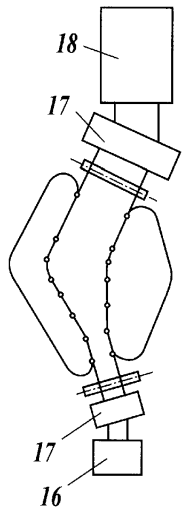
도면4a



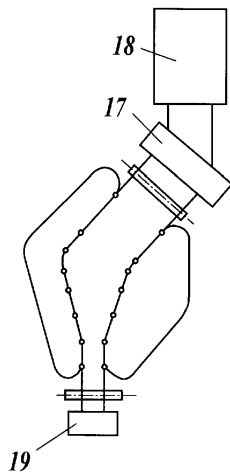
도면4b



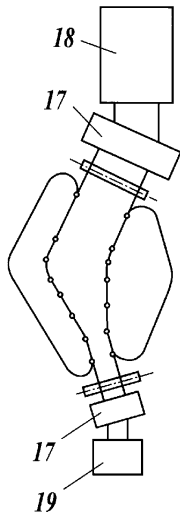
도면4c



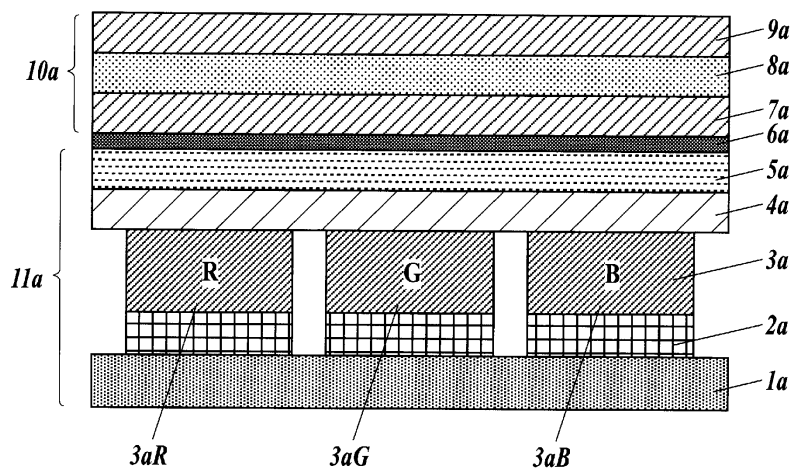
도면5a



도면5b



도면6



专利名称(译)	发明详述有机电致发光图像显示装置		
公开(公告)号	KR1020140067111A	公开(公告)日	2014-06-03
申请号	KR1020147009523	申请日	2012-10-02
[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	REN RIEKO 렌리에코 NAKAZAWA YUKIHITO 나카자와유키히토 TASHIRO KOUJI 다시로고지		
发明人	렌리에코 나카자와유키히토 다시로고지		
IPC分类号	H01L51/52 G02B5/30 H01L27/32		
CPC分类号	H01L51/5281 H01L51/5293 G02B5/3083		
代理人(译)	Jangsugil Yiseokjae		
优先权	2011226355 2011-10-14 JP		
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，其中改善了显示图像的红光变色，并且即使在长时间使用中改善了发光元件的劣化。有机电致发光图像显示装置包括具有至少四分之一波膜的圆偏振器和有机电致发光装置，以及辛烷/水分配系数日志P值)在-3.00至4.00的范围内。

