

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910009996.1

[51] Int. Cl.

G02F 1/1335 (2006.01)

G02F 1/13363 (2006.01)

G02F 1/139 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 8 月 12 日

[11] 公开号 CN 101504497A

[22] 申请日 2009.2.4

[21] 申请号 200910009996.1

[30] 优先权

[32] 2008. 2. 4 [33] JP [31] 023526/2008

[71] 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 矢内雄二郎 中山元 远山浩史

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

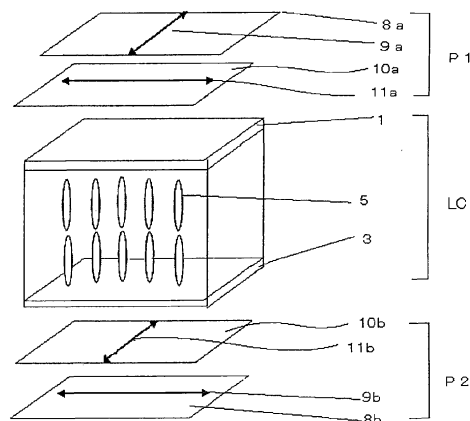
权利要求书 4 页 说明书 39 页 附图 3 页

[54] 发明名称

液晶显示装置

[57] 摘要

本发明提供一种液晶显示装置，其生产成本低廉且能在广视角范围内显示高对比度的图像。本发明的液晶显示装置的特征在于，其具有：具有在黑色显示时相对于基板垂直取向的液晶层的液晶单元 (LC)；夹持液晶单元、且各自的吸收轴相互正交地配置的第 1 和第 2 起偏器 (P1、P2)；配置在第 1 起偏器与液晶单元 (LC) 之间、满足式 (I) 和 (II) 的相位差膜 A (10a)；以及配置在第 2 起偏器与液晶单元之间、满足式 (I) 和 (II) 的相位差膜 B (10b)；并且，相位差膜 A 和 B 在波长 548nm 处的面内延迟 $Re(548)$ 和在波长 548nm 处的厚度方向延迟 $Rth(548)$ 等同，且相位差膜 A 和 B 在可见光区域的面内延迟 Re 和/或厚度方向延迟 Rth 的波长分散互不相同。式 (I) $30nm \leq Re(548) \leq 80nm$ 式 (II) $70nm \leq Rth(548) \leq 140nm$



1、一种液晶显示装置，其具有：

具有在黑色显示时相对于基板垂直取向的液晶层的液晶单元；

夹持所述液晶单元、且各自的吸收轴相互正交地配置的第1和第2起偏器；

配置在所述第1起偏器与所述液晶单元之间、满足下式（I）和（II）的相位差膜A；以及

配置在所述第2起偏器与所述液晶单元之间、满足下式（I）和（II）的相位差膜B，

所述相位差膜A和B在波长548nm处的面内延迟 $Re(548)$ 和在波长548nm处的厚度方向延迟 $Rth(548)$ 等同，且所述相位差膜A和B在可见光区域的面内延迟 Re 和/或厚度方向延迟 Rth 的波长分散互不相同，

式（I） $30nm \leq Re(548) \leq 80nm$

式（II） $70nm \leq Rth(548) \leq 140nm$

$Re(\lambda)$ 表示波长 λ [nm]下测定的相位差膜的面内延迟[nm]， $Rth(\lambda)$ 表示波长 λ [nm]下测定的相位差膜的膜厚方向的延迟[nm]。

2、如权利要求1所述的液晶显示装置，其中，所述相位差膜A的面内延迟 Re 满足下式（III）～（V）中的任一式，且所述相位差膜B的面内延迟 Re 满足与所述相位差膜A的 Re 满足的式不同的下式（III）～（V）中的任一式，

式(III) $Re(446)/Re(548) < 1$ 且 $Re(628)/Re(548) > 1$

式(IV) $Re(446)/Re(548) > 1$ 且 $Re(628)/Re(548) < 1$

式(V) $|Re(446) - Re(628)|/Re(548) < 0.03$ 。

3、如权利要求1所述的液晶显示装置，其中，所述相位差膜A的厚度方向延迟 Rth 满足下式（VI）～（VIII）中的任一式，且所述相位差膜B的厚度方向延迟 Rth 满足与所述相位差膜A满足的式不同的下式（VI）～（VIII）中的任一式，

式(VI) $R_{th}(446)/R_{th}(548) < 1$ 且 $R_{th}(628)/R_{th}(548) > 1$

式(VII) $R_{th}(446)/R_{th}(548) > 1$ 且 $R_{th}(628)/R_{th}(548) < 1$

式(VIII) $|R_{th}(446) - R_{th}(628)|/R_{th}(548) < 0.0125$ 。

4、如权利要求 1~3 中任一项所述的液晶显示装置，其中，所述相位差膜 A 和 B 中的至少一方为降冰片烯类高分子膜。

5、如权利要求 1~3 中任一项所述的液晶显示装置，其中，所述相位差膜 A 和 B 中的至少一方为纤维素酰化物膜。

6、如权利要求 5 所述的液晶显示装置，其中，所述纤维素酰化物膜含有具有选自乙酰基、丙酰基以及丁酰基中的至少 1 种作为酰基的纤维素酰化物。

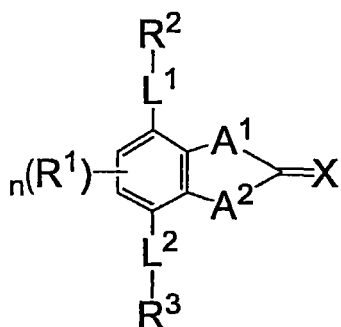
7、如权利要求 5 所述的液晶显示装置，其中，所述纤维素酰化物膜含有具有选自乙酰基、丙酰基以及丁酰基中的至少 2 种作为酰基的纤维素酰化物。

8、如权利要求 5 所述的液晶显示装置，其中，所述纤维素酰化物膜含有至少 1 种在波长 250nm~380nm 处有最大吸收的盘状化合物。

9、如权利要求 5 所述的液晶显示装置，其中，所述纤维素酰化物膜含有至少 1 种液晶性化合物。

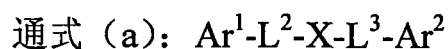
10、如权利要求 9 所述的液晶显示装置，其中，所述液晶性化合物是下述通式 (A) 表示的化合物，

通式 (A)



式中, L^1 和 L^2 分别独立地表示单键或 2 价的连接基团; A^1 和 A^2 分别独立地表示选自 -O-、-NR- (R 表示氢原子或取代基)、-S- 以及 -CO- 的基团; R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地表示取代基; X 表示第 14~16 族的非金属原子, 其中, X 上可以键合有氢原子或取代基; n 表示 0~2 的任一整数。

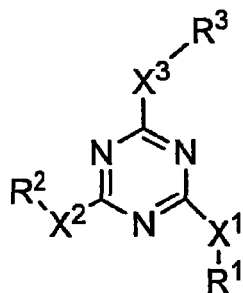
11、如权利要求 9 所述的液晶显示装置, 其中, 所述液晶性化合物是下述通式 (a) 表示的化合物,



上述通式 (a) 中, Ar^1 和 Ar^2 分别独立地为芳香族基团; L^2 和 L^3 分别独立地为选自 -O-CO- 或 -CO-O- 基的 2 价连接基团; X 为 1, 4-环己亚基、亚乙烯基或亚乙炔基。

12、如权利要求 9 所述的液晶显示装置, 其中, 所述液晶性化合物是下述通式 (I) 表示的化合物,

通式 (I)



式中, X^1 为单键、-NR⁴-、-O- 或 -S-; X^2 为单键、-NR⁵-、-O- 或 -S-; X^3 为单键、-NR⁶-、-O- 或 -S-; R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地为烷基、链烯基、芳香

族环基或杂环基； R^4 、 R^5 和 R^6 分别独立地为氢原子、烷基、链烯基、芳基或杂环基。

13、如权利要求1~3中任一项所述的液晶显示装置，其中，所述相位差膜A和B的膜厚均为30~100 μm 。

14、如权利要求1~3中任一项所述的液晶显示装置，其中，所述相位差膜A和B中的至少一方为拉伸膜。

液晶显示装置

技术领域

本发明涉及含有偏振片和相位差膜的液晶显示装置，特别是涉及 VA（垂直取向）模式的液晶显示装置。

背景技术

在 VA 模式的液晶显示装置中，众所周知通过在液晶单元的上下以其吸收轴相互正交的方式来配置偏振片，然后在各偏振片与液晶单元之间配置光学上双轴性的相位差膜，能够实现广视角、即能够提高显示特性（例如专利文献 1）。

图 6 所示为上下使用上述光学双轴性且光学各向异性相同的相位差膜的液晶显示装置的截面（图 6（b））和在庞加莱球（Poincare sphere）上用箭头表示的透过截面内的各层的光的偏振状态（图 6（a））。在该方式中，通过上下配置 1 种膜，能够光学补偿，批量生产时在成本上有益。但是，在该方式中，若液晶单元的 Δnd 发生变化，则每次需要重新设计双轴性相位差膜的最佳面内延迟 R_e 和厚度方向延迟 R_{th} （图 7）。为了实现省电化和高速响应化，对液晶单元的 Δnd 的各种大小进行了研究，当每次用具有相同的光学各向异性的 2 张相位差膜进行调谐时，需要对各液晶单元进行相位差膜的光学特性的最佳设计，改变生产线。

相对于上述方法，作为进一步减少光在各波长的漏光、即液晶显示装置在黑色显示时从倾斜方向观察时呈蓝色和红色即所谓的色彩偏移的方法，提出了使用显示特定的波长分散性的 2 张相位差膜、具体为光学上正的单轴性膜（一般为 A 板）和负的单轴性膜（一般为 C 板）的方法（例如专利文献 2）。图 8 所示为该一般所谓的组合 A 板和 C 板的方式的液晶显示装置的截面（图 8（b））和在庞加莱球上用箭头表示的透过截面内的各层的光的偏振状态（图 8（a））。在该方式中，无论何种 Δnd 的液晶单元，为了光学补偿，均无需改变 A 板的光学特性，通过改变 C 板的光学特性即可应

对液晶单元 $\Delta n d$ 的大小（图 9）。但是，在该方式中，需要利用 A 板进行偏振变化直到通过消光点 P 上的垂线上，为了实现该偏振变化，需要增加 A 板的 R_e 和 R_{th} 。即，需要有显示大 R_e 和 R_{th} 的 A 板，制作具有这种光学特性的相位差膜并非易事。另外，从严格的意义上说，在工业上很难制作满足 C 板（面内延迟 R_e 为 0 且 R_{th} 大）的光学特性的膜。这是因为在工业上连续制作膜时，一般易沿纵（或横）向产生若干 R_e 。出现若干 R_e 的膜从严格意义上而言为光学双轴性。

专利文献 1：日本专利第 3330574 号

专利文献 2：日本专利第 3648240 号

发明内容

本发明针对近年来伴随着液晶显示装置的发展而产生的对高显示品质的需求，以进一步的性能提高、具体为实现在广视角范围下的高对比度显示为课题。另外，在近年来的液晶显示装置中，对抑制生产成本的要求增强，为了满足此要求，在针对上述光学补偿方式提出新的光学补偿方式的同时，以抑制作为部件的相位差膜的生产成本而廉价制造为课题。

为了解决上述课题，针对上述 2 种方式，本发明的发明者进行了潜心研究，结果发现：在 VA 模式液晶显示装置中，在使用光学双轴性膜的同时，通过在液晶单元的上下使用光学各向异性的波长分散不同的相位差膜 A 和 B，得到介于上述图 6 的方式和图 8 的方式的中间的双轴性膜的“杂”方式（双轴性且光学各向异性不同。相对于光学各向异性相同=“均一”方式=图 6 的方式而言，以下如此称呼），从而构建了具有高视角对比度的 VA 模式液晶显示装置。图 5 所示为本发明的液晶显示装置的补偿机制的一个例子，对此在后面进行详细说明。在该“杂”方式中，即使液晶单元的 $\Delta n d$ 发生变化，也可以通过仅改变一方的相位差膜 A 来应对，无需改变另一方的相位差膜 B，有利于相位差膜甚至液晶显示装置的生产率。

具体而言，用于解决上述课题的方法如下所述。

[1] 一种液晶显示装置，其特征在于，具有：

具有在黑色显示时相对于基板垂直取向的液晶层的液晶单元；

夹持上述液晶单元、且各自的吸收轴相互正交地配置的第 1 和第 2 起

偏器；

配置在上述第1起偏器与上述液晶单元之间、满足下式(I)和(II)的相位差膜A；以及

配置在上述第2起偏器与上述液晶单元之间、满足下式(I)和(II)的相位差膜B，

上述相位差膜A和B在波长548nm处的面内延迟 $Re(548)$ 和在波长548nm处的厚度方向延迟 $Rth(548)$ 等同，且上述相位差膜A和B在可见光区域的面内延迟 Re 和/或厚度方向延迟 Rth 的波长分散互不相同，

$$\text{式(I)} \quad 30\text{nm} \leq Re(548) \leq 80\text{nm}$$

$$\text{式(II)} \quad 70\text{nm} \leq Rth(548) \leq 140\text{nm}$$

$Re(\lambda)$ 表示波长 λ [nm]下测定的相位差膜的面内延迟[nm]， $Rth(\lambda)$ 表示波长 λ [nm]下测定的相位差膜的膜厚方向的延迟[nm]。

[2] 如[1]所述的液晶显示装置，其特征在于，上述相位差膜A的面内延迟 Re 满足下式(III)～(V)中的任一式，且上述相位差膜B的面内延迟 Re 满足与上述相位差膜A的 Re 满足的式不同的下式(III)～(V)中的任一式，

$$\text{式(III)} \quad Re(446)/Re(548) < 1 \quad \text{且} \quad Re(628)/Re(548) > 1$$

$$\text{式(IV)} \quad Re(446)/Re(548) > 1 \quad \text{且} \quad Re(628)/Re(548) < 1$$

$$\text{式(V)} \quad |Re(446) - Re(628)|/Re(548) < 0.03。$$

[3] 如[1]或[2]所述的液晶显示装置，其特征在于，上述相位差膜A的厚度方向延迟 Rth 满足下式(VI)～(VIII)中的任一式，且上述相位差膜B的厚度方向延迟 Rth 满足与上述相位差膜A满足的式不同的下式(VI)～(VIII)中的任一式，

$$\text{式(VI)} \quad Rth(446)/Rth(548) < 1 \quad \text{且} \quad Rth(628)/Rth(548) > 1$$

$$\text{式(VII)} \quad Rth(446)/Rth(548) > 1 \quad \text{且} \quad Rth(628)/Rth(548) < 1$$

$$\text{式(VIII)} \quad |Rth(446) - Rth(628)|/Rth(548) < 0.0125。$$

[4] 如[1]～[3]中任一项所述的液晶显示装置，其特征在于，上述相位差膜A和B中的至少一方为降冰片烯类高分子膜。

[5] 如[1]～[4]中任一项所述的液晶显示装置，其特征在于，上述相位差膜A和B中的至少一方为纤维素酰化物膜。

[6] 如[5]所述的液晶显示装置，其特征在于，上述纤维素酰化物膜含有具有选自乙酰基、丙酰基以及丁酰基中的至少 1 种作为酰基的纤维素酰化物。

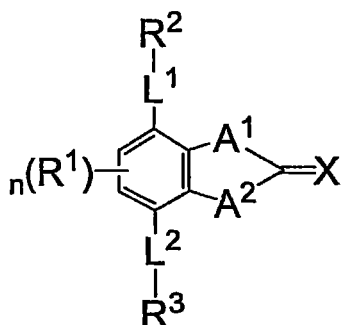
[7] 如[5]所述的液晶显示装置，其特征在于，上述纤维素酰化物膜含有具有选自乙酰基、丙酰基以及丁酰基中的至少 2 种作为酰基的纤维素酰化物。

[8] 如[5]～[7]中任一项所述的液晶显示装置，其特征在于，上述纤维素酰化物膜含有至少 1 种在波长 250nm～380nm 处有最大吸收的盘状化合物。

[9] 如[5]～[8]中任一项所述的液晶显示装置，其特征在于，上述纤维素酰化物膜含有至少 1 种液晶性化合物。

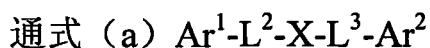
[10] 如[9]所述的液晶显示装置，其特征在于，上述液晶性化合物是下述通式 (A) 表示的化合物，

通式 (A)



式中， L^1 和 L^2 分别独立地表示单键或 2 价的连接基团； A^1 和 A^2 分别独立地表示选自 -O-、-NR- (R 表示氢原子或取代基)、-S- 以及 -CO- 的基团； R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地表示取代基；X 表示第 14～16 族的非金属原子，(其中，X 上可以键合有氢原子或取代基)；n 表示 0～2 的任一整数。

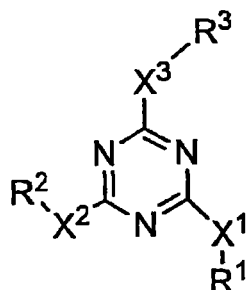
[11] 如[9]所述的液晶显示装置，其特征在于，上述液晶性化合物是下述通式 (a) 表示的化合物，



上述通式 (a) 中， Ar^1 和 Ar^2 分别独立地为芳香族基团； L^2 和 L^3 分别独立地为选自 -O-CO- 或 -CO-O- 基的 2 价连接基团；X 为 1, 4-环己亚基、亚乙烯基或亚乙炔基。

[12] 如[9]所述的液晶显示装置，其特征在于，上述液晶性化合物是下述通式（I）表示的化合物，

通式（I）



式中， X^1 为单键、 $-NR^4-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ ； X^2 为单键、 $-NR^5-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ ； X^3 为单键、 $-NR^6-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ ； R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地为烷基、链烯基、芳香族环基或杂环基； R^4 、 R^5 和 R^6 分别独立地为氢原子、烷基、链烯基、芳基或杂环基。

[13] 如[1]～[12]中任一项所述的液晶显示装置，其特征在于，上述相位差膜 A 和 B 的膜厚均为 $30\sim 100\mu\text{m}$ 。

[14] 如[1]～[13]中任一项所述的液晶显示装置，其特征在于，上述相位差膜 A 和 B 中的至少一方为拉伸膜。

本发明能提供生产成本低廉的、能在广视角范围下显示高对比度的图像的液晶显示装置、特别是 VA 模式的液晶显示装置。

附图说明

图 1 是本发明的液晶显示装置的一个例子的概略示意图。

图 2 是用于说明本发明的液晶显示装置的光学补偿的图。

图 3 是用于说明本发明的液晶显示装置的光学补偿的图。

图 4 是用于说明目前的液晶显示装置的光学补偿的图。

图 5 是用于说明本发明的液晶显示装置的光学补偿的图。

图 6 是目前的 VA 模式液晶显示装置的截面示意图（b）及其光学补偿方式（均一方式）的一个例子的示意图（a）。

图 7 是目前的 VA 模式液晶显示装置的截面示意图（b）及其光学补偿方式（均一方式）的一个例子的示意图（a）。

图 8 是目前的 VA 模式液晶显示装置的截面示意图 (b) 及其光学补偿方式的一个例子的示意图 (a)。

图 9 是目前的 VA 模式液晶显示装置的截面示意图 (b) 及其光学补偿方式的一个例子的示意图 (a)。

(符号说明)

1	上侧液晶单元基板
3	下侧液晶单元基板
5	液晶层
8a	上侧偏振膜
9a	上侧偏振膜的吸收轴
8b	下侧偏振膜
9b	下侧偏振膜的吸收轴
10a	上侧相位差膜
10b	下侧相位差膜
11a	上侧相位差膜的面内慢轴
11b	下侧相位差膜的面内慢轴
LC	液晶单元
P1、P2	偏振片

具体实施方式

以下,详细地说明本发明。另外,在本说明书中,用“~”表示的数值范围指包含以“~”的前后记载的数值作为下限值和上限值的范围。

首先,对本说明书中使用的用语进行说明。

(延迟、Re、Rth)

在本说明书中,Re(λ)和Rth(λ)分别表示在波长 λ 下的面内延迟(nm)和厚度方向的延迟(nm)。Re(λ)通过在KOBRA 21ADH或WR(王子计测机器株式会社制)中沿膜法线方向入射波长 λ nm的光来测定。

当测定的膜用单轴或双轴的折射率椭圆体表示时,用以下的方法来算出Rth(λ)。

关于Rth(λ),相对于以面内慢轴(通过KOBRA 21ADH或WR来判

断)为倾斜轴(旋转轴)(当没有慢轴时以膜面内的任意方向为旋转轴)的膜法线方向,从法线方向以10度间隔从其各自倾斜的方向入射波长 λ_{nm} 的光直到向一侧倾斜50度为止,共测定6处上述 $Re(\lambda)$,根据其测定得到的延迟值和平均折射率的假定值以及输入的膜厚值,由KOBRA 21ADH或WR算出。

在上述测定中,当膜具有从法线方向以面内慢轴为旋转轴并在某一倾斜角度的延迟值为零的方向时,比其倾斜角度大的倾斜角度的延迟值的符号变为负号后,由KOBRA 21ADH或WR算出。

另外,以慢轴为倾斜轴(旋转轴)(当没有慢轴时以膜面内的任意方向为旋转轴),从任意倾斜的2个方向测定延迟值,根据该值和平均折射率的假定值以及输入的膜厚值,通过下式(X)和式(XI)也可以算出Rth。

式(X)

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

式(XI)

$$Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

备注:

上述 $Re(\theta)$ 表示从法线方向倾斜角度 θ 方向的延迟值。式中, n_x 表示面内的慢轴方向的折射率, n_y 表示面内与 n_x 正交的方向的折射率, n_z 表示与 n_x 和 n_y 正交的方向的折射率。 d 表示膜厚。

当测定的膜是无法用单轴或双轴的折射率椭圆体表现、即没有所谓的光学轴(optic axis)的膜时,用以下的方法来算出 $Rth(\lambda)$ 。

关于 $Rth(\lambda)$,以面内慢轴(通过KOBRA 21ADH或WR来判断)为倾斜轴(旋转轴),相对于膜法线方向从-50度到+50度以10度间隔从其各自倾斜的方向入射波长 λ_{nm} 的光,测定11处上述 $Re(\lambda)$,根据其测定得到的延迟值和平均折射率的假定值以及输入的膜厚值,由KOBRA 21ADH或WR算出。

在上述测定中,平均折射率的假定值可以使用聚合物手册(JOHN

WILEY&SONS, INC)、各种光学膜的目录值。对于平均折射率的值为未知的膜,可以用阿贝折射仪来测定。主要光学膜的平均折射率的值如下所示:

纤维素酰化物(1.48)、环烯烃聚合物(1.52)、聚碳酸酯(1.59)、聚甲基丙烯酸甲酯(1.49)、聚苯乙烯(1.59)。

通过输入这些平均折射率的假定值和膜厚, KOBRA 21ADH 或 WR 算出 n_x 、 n_y 、 n_z 。利用该算出的 n_x 、 n_y 、 n_z , 进一步算出 $N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ 。

在本发明中, 相位差膜等的“慢轴”是指折射率最大的方向。另外, “可见光区域”指 380nm~780nm 的区域。此外, 只要折射率的测定波长没有特殊说明的情况下, 则为可见光区域的 $\lambda = 548\text{nm}$ 处的值。

在本说明书中, 关于表示相位差膜和液晶层等各部件的光学特性的数值、数值范围以及定性表达(例如“等同”、“相同”等表达), 应被解释为包括对液晶显示装置及其使用的部件而言一般允许的误差的数值、数值范围和性质。

另外, 在本说明书中, 对于 2 个相位差膜, $R_e(548)$ 和 $R_{th}(548)$ 等同意味着 $R_e(548)$ 的绝对值之差在 1.5nm 以下, 以及 $R_{th}(548)$ 的绝对值之差在 1.5nm 以下。另外, 在本说明书中, 对于 2 个相位差膜, “光学各向异性等同”与“ $R_e(548)$ 和 $R_{th}(548)$ 等同”的意思相同。

另外, 在本说明书中, 对于 2 个相位差膜, 可见光区域中面内延迟 R_e 和厚度方向延迟 R_{th} 各自的波长分散互不相同意味着: 以相对于相位差膜的各种波长(可见光区域)的光用上述方法测定的各 R_e 和 R_{th} 为纵坐标、以入射光的波长(可见光区域)为横坐标而绘制的曲线中, 其渐进线(直线)的斜率不同。在本说明书中, 将上述斜率数值化时, 为将波长 628nm 和 446nm 的延迟值之差除以 548nm 的延迟值得到的值, 即、面内延迟 R_e 的斜率由 $\{R_e(628) - R_e(446)\} / R_e(548)$ 来求出, 厚度方向延迟 R_{th} 的斜率由 $\{R_{th}(628) - R_{th}(446)\} / R_{th}(548)$ 来求出。即使其斜率的正负相同, 但其斜率的绝对值不同的情况时, 认为波长分散不同。这里, 上述其斜率的绝对值不同的情况是指面内延迟 R_e 中其斜率存在 0.03 以上的差的情况, 厚度方向的延迟 R_{th} 中其斜率存在 0.0125 以上的差的情况。另外, 将其斜率为正负的相位差膜与其斜率为零的相位差膜区分, 认为它们的波

长分散互不相同。在本说明书中，其斜率为零还包括考虑各种误差的具有接近零的微小斜率的情况。即， R_e 的斜率的绝对值不足 0.03 的情况、 R_{th} 的斜率的绝对值不足 0.0125 的情况也视为斜率为零。此外，以下关于 R_e 或 R_{th} ，波长分散性为“顺分散性”和“逆分散性”是指：“顺分散性”即入射光的越是短波长的光 R_e 或 R_{th} 越大，即上述斜率为负；“逆分散性”即入射光的越是长波长的光 R_e 或 R_{th} 越大，即上述斜率为正。

本发明的液晶显示装置的一个例子的概略示意图如图 1 所示。其中，图 1 中，上侧为观察者（显示面）侧，下侧为背光侧。

图 1 的 VA 模式液晶显示装置具有液晶单元 LC（由上侧基板 1、下侧基板 3 和液晶层 5 构成）和夹持液晶单元 LC 而配置的一对上侧偏振片 P1 及下侧偏振片 P2。此外，偏振膜通常作为在两个表面具有保护膜的偏振片组装于液晶显示装置，在图 1 中，省略偏振膜的外侧保护膜。偏振片 P1 和 P2 分别具有偏振膜 8a 和 8b，将其吸收轴 9a 和 9b 相互正交方向地配置。液晶单元 LC 为 VA 模式的液晶单元，在黑色显示时，如图 2 所示，液晶层 5 为垂面取向。上侧基板 1 和下侧基板 3 分别在内表面具有取向膜（未图示）和电极层（未图示），此外，在观察者侧的基板 1 的内表面具有滤色器层（未图示）。

在上侧基板 1 与上侧偏振膜 8a 之间、以及在下侧基板 3 与下侧偏振膜 8b 之间，分别配置相位差膜 10a 和 10b。相位差膜 10a 和 10b 为光学双轴性，具体而言，满足下式（I）和（II）的同时，波长 548nm 的面内延迟 $R_e(548)$ 和波长 548nm 的厚度方向延迟 $R_{th}(548)$ 相同。

$$\text{式 (I)} \quad 30\text{nm} \leq R_e(548) \leq 80\text{nm}$$

$$\text{式 (II)} \quad 70\text{nm} \leq R_{th}(548) \leq 140\text{nm}$$

相位差膜 10a 和 10b 优选满足下式（I）' 和（II）'：

$$\text{式 (I)}' \quad 40\text{nm} \leq R_e(548) \leq 70\text{nm}$$

$$\text{式 (II)}' \quad 90\text{nm} \leq R_{th}(548) \leq 130\text{nm};$$

更优选满足下式（I）'' 和（II）''：

$$\text{式 (I)}'' \quad 45\text{nm} \leq R_e(548) \leq 70\text{nm}$$

$$\text{式 (II)}'' \quad 100\text{nm} \leq R_{th}(548) \leq 125\text{nm}。$$

相位差膜 10a 和 10b 以其面内慢轴 11a 和 11b 与上侧偏振膜 8a 和下侧

偏振膜 8b 的吸收轴 9a 和 9b 正交地配置。即，相位差膜 10a 和 10b 以各自慢轴正交地配置。

相位差膜 10a 和 10b 可以分别兼为偏振膜 8a 和 8b 的保护膜。

本发明的液晶显示装置能应对薄型化要求，与目前液晶层的 Δnd (Δn : 液晶的双折射性、d: 层厚度) 为 350nm 左右相比，图 1 的液晶显示装置中，液晶层 5 的 Δnd 为 250~345nm 左右。

利用了与图 1 所示的 VA 模式液晶显示装置相同的光学补偿原理的形态、即利用配置在以液晶单元 (图 1 中为 LC) 为中心的对称位置上的光学各向异性相同的 2 个相位差膜 (图 1 中为 10a 和 10b) 的 R_e 和 R_{th} 来补偿液晶单元 LC 的黑色显示时的在倾斜方向产生的双折射性的形态中，将其偏振状态的动作以庞加莱球上的动作表示时，例如如图 2 所示。另外，庞加莱球是描述偏振状态的三维图，球的赤道上表示椭圆率为 0 的直线偏振光的偏振状态。图 2 是从 S2 轴的正方向观察的庞加莱球的图。图 2 中的点

(i) 表示黑色显示时从倾斜方向入射的光透过显示面侧偏振膜而变成直线偏振光的其偏振状态，若偏振状态点 (i) 变为 S1 轴上的消光点即偏振状态点 (ii)，则倾斜入射液晶显示装置时的对比度不会下降。RL 表示通过相对配置于液晶单元上下的相位差膜时的光的偏振状态的轨迹，以及 LC 表示通过液晶单元时的光的偏振状态的轨迹。目前，在图 1 所示的上下相对配置同等的光学各向异性的相位差膜的 VA 模式液晶显示装置中，如图 2 所示，根据点对称的轨迹，改变入射光的偏振状态，减少黑色显示时的倾斜方向的漏光。若如本发明那样减小液晶层的厚度以能实现薄型化，则液晶层的 Δnd 减小，表示通过液晶层的光的偏振状态变化轨迹的 LC 的箭头长度变短。例如，如图 3 所示，对薄型化的液晶层 (LC') 以直接使用目前的相位差膜的同一构成来尝试光学补偿，由于箭头 LC' 比箭头 LC 短，因此很难按以点 (i) 到点 (ii) 的图 2 所示的对称轨迹来改变。因此，在本发明中，通过使用满足上式 (I) 和 (II) 的相位差膜 (图 1 中为 10a 和 10b)，以与光通过目前的相位差膜时不同的旋转轴和旋转角度来改变偏振状态，从而整体上能改变利用与目前相同的点对称轨迹的偏振状态，减少黑色显示时倾斜方向的漏光。从同样的观点出发，在本发明中，上述相位差膜的 R_e (550) 优选为 30~80nm，更优选为 40~70nm，相位差膜 R_{th}

(550) 优选为 70~140nm, 更优选为 80~130nm。

此外, 在本发明中, 光学各向异性等同的 2 个相位差膜的 Re 和/或 Rth 的波长分散互不相同。由此, 减少黑色显示时在倾斜方向产生的色彩偏移。由通过相位差区域而引起的偏振状态的变化, 用在庞加莱球中, 通过在根据该相位差区域的光学特性、Nz 值(具体为在 Rth/Re 上加 0.5 而得到的值)所确定的特定轴的周围, 使之旋转特定角度来表示。该旋转角度的大小(旋转量)与通过的相位差区域的相位差成比例, 并且与入射光的波长的倒数成比例。例如, 当分别采用 Re 不依赖于波长而为恒定的相位差膜作为图 1 中的相位差膜 10a 和 10b 时, 如图 4 所示, 越是短波长的光(例如蓝光, 图中用“B”表示), 旋转角度越大, 越是长波长的光(例如红光, 图中用“R”表示), 旋转角度越小。其结果是, 即使将光学特性最佳化使在可见光区域的中间波长即绿色光(550nm 左右、图中用“G”表示)处成为消光点, 在与其相比为长波长的 R 光(650nm 左右)或为短波长的 B 光(450nm 左右)下, 无法将偏振状态变为消光点, 在倾斜方向产生色彩偏移。无论相位差膜的 Re 和 Rth 的波长分散为何种性质(顺分散性、逆分散性以及恒定中的任一种), 当将在 Re 和 Rth 显示等同的波长分散的相位差膜作为图 1 的相位差膜 10a 和 10b 配置, 则会产生该倾向。

另一方面, 在本发明中, 图 1 中背光侧的相位差膜 10b 和观察者侧的相位差膜 10a 在 G 光中的 Re 和 Rth 等同且对于 G 光能实现与图 2 所示相同的光学补偿, 此外, Re 和/或 Rth 的波长分散互不相同。其结果是, 减少 B 光和 R 光与消光点的偏移, 能解决倾斜方向的色彩偏移问题。作为一个例子, 对图 1 中使用 Re 和 Rth 为顺分散性的相位差膜作为背光侧的相位差膜 10b、及使用 Re 和 Rth 为逆分散性的相位差膜作为观察者侧的相位差膜 10a 的例子进行说明。该例子如图 5 所示, 在背光侧, 由于越是短波长的光旋转越小, 越是长波长的光旋转越大, 因此短波长的 B 光(450nm 左右)和长波长的 R 光(650nm 左右)到达与中间波长即 G 光(550nm 左右)大致同等程度的位置。接着, 根据液晶单元的光学特性, 向庞加莱球的下侧旋转, 如图 5 所示, R 光、G 光和 B 光到达分开的点。此时, 相对于消光点, 按照 B 光、G 光和 R 光的顺序到达更远的位置(与消光点的距离: 长 B 光>G 光>R 光 短)。如图 5 所示, 在可见侧, 越是短波长的光, 旋转越

大，越是长波长的光，旋转越小，因此短波长的 B 光（450nm 左右）、中波长即 G 光（550nm 左右）和长波长的 R 光（650nm 左右）能大致到达消光点。

如上所述，Re 和 Rth 的波长分散差异无论均是顺分散或均是逆分散，若其程度（具体为上述的斜率）不同，则与使用 2 张 Re 和 Rth 的波长分散完全相同的相位差膜的现有例子相比，具有减少在倾斜方向产生的色彩偏移的效果。为了进一步提高该效果，在本发明中，2 个相位差膜即相位差膜 A 和上述相位差膜 B 优选相位差膜 A 的 Re 或 Rth 在可见光区域为顺分散性、逆分散性以及恒定中的任一种，并且相位差膜 B 的 Re 或 Rth 为在可见光区域与相位差膜 A 的 Re 或 Rth 不同的顺分散性、逆分散性及恒定中的任一种。

优选 2 个相位差膜中的一个相位差膜（相位差膜 A）的 Re 满足下式（III）～（V）中的任一式，另一个相位差膜（相位差膜 B）的 Re 满足相位差膜 A 的 Re 满足的式以外的下式（III）～（V）中的任一式，或优选相位差膜 A 的 Rth 满足下式（VI）～（VIII）中的任一式，相位差膜 B 的 Rth 满足相位差膜 A 的 Rth 满足的式以外的下式（VI）～（VIII）中的任一式。

优选相位差膜 A 的 Re 满足下式（III）～（V）中的任一式，另一个相位差膜（相位差膜 B）的 Re 满足相位差膜 A 的 Re 满足的式以外的下式（III）～（V）中的任一式，且更优选相位差膜 A 的 Rth 满足下式（VI）～（VIII）中的任一式，相位差膜 B 的 Rth 满足相位差膜 A 的 Rth 满足的式以外的下式（VI）～（VIII）中的任一式。

更进一步优选相位差膜 A 的 Re 满足下式（III）和 Rth 满足下式（VI），以及相位差膜 B 的 Re 满足式（IV）和 Rth 满足式（VII）。

此外，相位差膜 A 和 B 无论哪一个在显示面侧哪一个在背光侧，均可以获得同样的效果。

$$\text{式(III)} \quad \text{Re}(446)/\text{Re}(548) < 1 \quad \text{且} \quad \text{Re}(628)/\text{Re}(548) > 1$$

$$\text{式(IV)} \quad \text{Re}(446)/\text{Re}(548) > 1 \quad \text{且} \quad \text{Re}(628)/\text{Re}(548) < 1$$

$$\text{式(V)} \quad |\text{Re}(446) - \text{Re}(628)|/\text{Re}(548) < 0.03$$

$$\text{式(VI)} \quad \text{Rth}(446)/\text{Rth}(548) < 1 \quad \text{且} \quad \text{Rth}(628)/\text{Rth}(548) > 1$$

$$\text{式(VII)} \quad \text{Rth}(446)/\text{Rth}(548) > 1 \quad \text{且} \quad \text{Rth}(628)/\text{Rth}(548) < 1$$

式(VIII) $|R_{th}(446)-R_{th}(628)|/R_{th}(548)<0.0125$

进而, 式(III)进一步优选为下式(III)', 更优选为下式(III)".

式(III)' $0.80 < R_{e}(446)/R_{e}(548)<0.98$ 且 $1.05 > R_{e}(628)/R_{e}(548)>1.001$

式(III)" $0.837 < R_{e}(446)/R_{e}(548)<0.965$ 且 $1.045 > R_{e}(628)/R_{e}(548)>1.011$

另外, 式(IV)更优选为下式(IV)'。

式(IV) $1.026 > R_{e}(446)/R_{e}(548)>1.016$ 且 $0.992 < R_{e}(628)/R_{e}(548)<0.994$

另外, 式(VI)进一步优选为下式(VI)', 更优选为下式(VI)".

式(VI)' $0.85 < R_{th}(446)/R_{th}(548)<0.98$ 且 $1.05 > R_{th}(628)/R_{th}(548)>1.008$

式(VI)" $0.891 < R_{th}(446)/R_{th}(548)<0.965$ 且 $1.05 > R_{th}(628)/R_{th}(548)>1.008$

式(VII)更优选为 $1.01 > R_{th}(446)/R_{th}(548) > 1.005$ 且 $0.996 < R_{th}(628)/R_{th}(548) < 0.998$ 。

当相位差膜A的Re满足式(III)且Rth满足式(VI), 并且相位差膜B的Re满足式(IV)且Rth满足式(VII)时, 优选分别满足上式(III)'和(IV)', 更优选满足上式(III)"和(IV)".

上述中, 本发明特别优选相位差膜A的Re和Rth的波长分散具有顺分散性、相位差膜B的Re和Rth的波长分散具有逆分散性、或相位差膜A的Re和Rth的波长分散具有逆分散性、相位差膜B的Re和Rth的波长分散具有顺分散性的组合。理由如下所述。

为了减少倾斜方向的黑色辉度和黑色感偏移, 例如通过后侧偏振片、后侧相位差膜B、液晶单元以及前侧相位差膜A后的各波长的偏振光要求与从倾斜方向所见的前侧偏振片的吸收轴平行。

若用庞加莱球进行说明, 则通过蓝色、绿色、红色的光(B、G、R)最终到达倾斜方向所见的前侧偏振片吸收轴所示的S1上的点(消光点), 即可简单地表示。

考虑各层的偏振状态, 通过后侧偏振片成为直线偏振光的光利用后侧

相位差膜 B 的 R_e ，在庞加莱球面上引起旋转。由于相位差膜 B 为逆分散，因此 BGR 的距离在近位置上（BGR 的偏振状态相似）。

接着，利用 VA 液晶单元具有的顺分散双折射性（相当于负的 R_{th} ），BGR 的距离变远（BGR 的偏振状态不同）。

最后，利用前侧相位差膜 A 的顺分散 R_{th} ，补偿 VA 液晶单元中变远的距离，因此 BGR 聚集在消光点。即使将前、后的相位差膜交替，也可以进行相同的讨论。

上述均一型或 C 板+A 板型的作用机制的说明也可以基于与上述相同的讨论来说明。但是，在均一型中，为了使 BGR 集中于消光点，理想的相位差膜的波长分散为 R_e 为逆分散且 R_{th} 为顺分散，但是很难制作在一张膜中显示 R_e 为逆分散且 R_{th} 为顺分散的特性的膜，且制造性低、成本高。因此，目前使用 R_e 和 R_{th} 的波长分散性相同的膜。另外，在 C 板+A 板型中，C 板的波长分散需要为顺分散，很难制作所述特性的 C 板，制造性低，成本高。因此，目前使用顺分散性弱的膜。为了简单地减小色彩偏移，特别优选上述杂型的组合。

本发明优选 VA 模式液晶显示装置的形态。在 VA 模式中，若制成将一个像素分割成多个区域的被称为多域（multidomain）的结构，则上下左右的视角特性平均化，显示品质提高，因而优选。

本发明的液晶显示装置根据驱动方法，有适用于 TFT（Thin Film Transistor：薄膜晶体管）或 MIM（Metal Insulator Metal：金属绝缘体金属）等使用 3 端子或 2 端子半导体元件的有源矩阵液晶显示装置和被称为分时驱动的以 STN 型为代表的无源矩阵液晶显示装置的形态，本发明在任一种中均有效。

以下，对本发明的液晶显示装置中使用的各种部件进行详细说明。

[相位差膜 A 和 B]

本发明使用的相位差膜 A 和 B 只要满足上述条件即可，对材料没有特殊限制。若上述相位差膜 A 和 B 分别为聚合物膜，则能与起偏器贴合。另外，也可以作为单独的部件，例如作为光学补偿膜组装于液晶显示装置。作为上述聚合物膜的材料，优选在光学性能、透明性、机械强度、热稳定性、水分屏蔽性、各向同性等方面优异的聚合物，只要在满足上述条件的

范围内即可采用任何材料。例如，可列举出聚碳酸酯类聚合物、聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯类聚合物，聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸类聚合物，聚苯乙烯或丙烯腈/苯乙烯共聚物（AS 树脂）等苯乙烯类聚合物等。另外，还可列举出聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃，乙烯/丙烯共聚物等聚烯烃类聚合物，氯乙烯类聚合物，尼龙或芳香族聚酰胺等酰胺类聚合物，酰亚胺类聚合物，砜类聚合物，聚醚砜类聚合物，聚醚醚酮类聚合物，聚苯硫醚类聚合物，偏氯乙烯类聚合物，乙烯醇类聚合物，乙烯醇缩丁醛类聚合物，芳香酯类聚合物，聚甲醛类聚合物，环氧类聚合物或上述聚合物混合而成的聚合物作为例子。

另外，作为形成上述聚合物膜的材料，可以优选使用热塑性降冰片烯类树脂。作为热塑性降冰片烯类树脂，可列举出日本 Zeon 株式会社制的 ZEONEX，ZEONOR、JSR 株式会社制的 ARTON 等。通过将它们进行拉伸处理等，能作为上述相位差膜 A 和 B 来应用。

另外，作为形成上述聚合物膜的材料，可以特别优选使用作为目前偏振片的透明保护膜使用的纤维素类聚合物（以下称为纤维素酰化物）。本发明中使用的相位差膜 A 和 B 满足上述式（I）和（II）。目前，含有纤维素酰化物为主要原料的纤维素酰化物膜很难实现上述式（I）和（II）的光学特性。例如，若使 R_e 增加以满足上述式（I），则 R_{th} 就超出上述式（II）的上限值（140nm），很难制作同时满足上述式（I）和（II）的纤维素酰化物膜。假设实现了，也存在膜厚极厚的问题。因此，如后所述，优选添加液晶化合物等添加剂，制作满足上述式（I）和（II）的纤维素酰化物膜，以作为相位差膜 A 和 B 使用。

• 纤维素酰化物：

作为上述相位差膜的制作中使用的纤维素酰化物的代表例子，可列举出三乙酰纤维素。作为纤维素酰化物原料的纤维素，有棉花短纤维和木浆（阔叶树浆、针叶树浆）等，无论由何种原料纤维素得到的纤维素酰化物均可以使用，根据情况也可以混合使用。关于这些原料纤维素的详细记载，可以使用例如在丸泽、宇田著《プラスチック材料講座（17）纖維素系樹脂》日刊工业新闻社（1970 年发行）或发明协会公开技报公技号 2001-1745（7 页～8 页）中记载的纤维素，对上述纤维素酰化物膜没有特殊限制。

纤维素酰化物的取代度是指存在于纤维素的结构单元（(β) 1, 4-糖苷结合的葡萄糖）中的 3 个羟基被酰化的比例。取代度（酰化度）可以通过测定纤维素的结构单元单位质量的结合脂肪酸量来算出。测定方法遵照“ASTM D817-91”来实施。

上述相位差膜的制作中使用的纤维素酰化物优选为乙酰基取代度为 2.50~3.00 的乙酸纤维素。上述乙酰基取代度更优选为 2.70~2.79。另外，上述纤维素酰化物的乙酰基可以被乙酰基以外的酰基取代，或者同时具有乙酰基和乙酰基以外的酰基。其中，优选具有选自乙酰基、丙酰基及丁酰基中的至少 1 种酰基的纤维素酰化物，且更优选具有选自乙酰基、丙酰基及丁酰基中的至少 2 种酰基的纤维素酰化物。

上述纤维素酰化物优选具有 350~800 的重均聚合度，更优选具有 370~600 的重均聚合度。本发明使用的纤维素酰化物优选具有 70000~230000 的数均分子量，更优选具有 75000~230000 的数均分子量，更进一步优选具有 78000~120000 的数均分子量。

上述纤维素酰化物可以使用酸酐或酰氯化物作为酰化剂来合成。在工业上最普遍的合成方法中，将含有来自棉花短纤维或木浆等的纤维素用含有与乙酰基及其他酰基对应的有机酸（乙酸、丙酸、丁酸）或它们的酸酐（乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐）的混合有机酸成分来酯化以合成纤维素酯。

在本发明中，作为相位差膜使用的纤维素酰化物膜优选通过溶剂流延法（solvent cast method）来制造。关于利用溶剂流延法的纤维素酰化物膜的制造例，可以参照美国专利第 2336310 号、美国专利第 2367603 号、美国专利第 2492078 号、美国专利第 2492977 号、美国专利第 2492978 号、美国专利第 2607704 号、美国专利第 2739069 号以及美国专利第 2739070 号的各说明书，英国专利第 640731 号以及英国专利第 736892 号的各说明书，以及日本特公昭 45-4554 号、日本特公昭 49-5614 号、日本特开昭 60-176834 号、日本特开昭 60-203430 号以及日本特开昭 62-115035 号等的记载。上述纤维素酰化物膜还可以实施拉伸处理。关于拉伸处理的方法和条件，例如可以参照日本特开昭 62-115035 号、日本特开平 4-152125 号、日本特开平 4-284211 号、日本特开平 4-298310 号、日本特开平 11-48271 号等中记载的例子。

另外，当用溶剂流延法制作上述纤维素酰化物膜时，在纤维素酰化物组合物的溶液中添加下述液晶化合物等添加剂。例如，可以将有机溶剂中溶解下述液晶化合物等而得到的溶液添加到纤维素酰化物组合物的溶液中。

本发明的相位差膜优选含有上述纤维素酰化物作为主原料。

为了制作满足作为上述相位差膜 A 和 B 所要求的光学特性的纤维素酰化物膜，优选利用含有下述任一材料的纤维素酰化物组合物来制作纤维素酰化物膜。

- 盘状化合物 (discotic compound):

在作为上述相位差膜使用的纤维素酰化物膜中，优选添加至少 1 种在波长 250nm~380nm 处有最大吸收的盘状化合物。上述盘状化合物可以是液晶性，也可以是非液晶性。若与上述盘状化合物一起使用上述液晶化合物（优选通式 (A) 表示的液晶化合物和/或通式 (a) 表示的液晶化合物），则能够调节延迟 (Re 和 Rth) 的显现性，还可以期待使上述其他液晶化合物易于在膜中溶解的效果，因而优选。

膜中在波长 250nm~380nm 处有最大吸收的盘状化合物的含量，相对于作为主要成分的纤维素酰化物膜，优选为 0.1~30 质量%，更优选为 1~25 质量%，更进一步优选为 3~15 质量%。若在该范围内，则不会引起渗出等，从而得到添加效果。

- 液晶化合物:

在本发明中，为了制作满足作为上述相位差膜的条件条件的纤维素酰化物膜，在纤维素酰化物膜中，优选添加至少 1 种液晶化合物作为 Re 显现剂。这里，“Re 显现剂”是指具有显现膜面内的双折射的性质的化合物。

上述液晶化合物优选在 100℃~300℃ 的温度范围内显现液晶相。更优选为 120℃~250℃。液晶相优选为圆柱相、向列相或层列相，更优选为向列相或层列相。

在本发明中，可以使用多种液晶化合物。此时，在制备多种混合得到的混合物时，也优选显示液晶性，在该混合物中也优选形成与液晶化合物单独显示的液晶相相同的液晶相。

在本说明书中，关于作为延迟显现剂使用的液晶化合物的液晶性评价，

使用 ECLIPSE E600POL 偏光显微镜（株式会社尼康制），用其进行视觉辨认，测定化合物的液晶状态的有无和相转移温度。关于温度控制，使用与 FP90（Mettler Toledo 株式会社制）连接的热台（hot stage）FP82HT（Mettler Toledo 株式会社制）来控制，根据偏光显微镜观察的光学组织的变化来测定液晶相。

称取液晶化合物后分装于样品瓶中，用有机溶剂（例如二氯甲烷等）制成均一的溶液体系后，将溶剂蒸发除去。

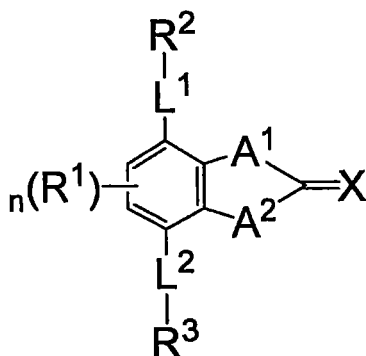
将用上述方法制备的液晶性评价用化合物夹于载玻片和盖玻片中，一边用该热台以 10℃/分钟的速度加热，一边用该偏光显微镜观察经时变化。

其结果是，当上述液晶化合物形成均一的液晶相时，判断为显示液晶性，当不显示均一的液晶相且为均一相时或不均一时，判定为无液晶性。

膜中的上述液晶性化合物的含量，相对于作为主要成分的纤维素酰化物膜，优选为 0.1~30 质量%，更优选为 1~25 质量%，更进一步优选为 3~15 质量%。若在该范围内，则不会引起渗出等，能得到添加效果。

作为上述相位差膜使用的纤维素酰化物膜，优选含有至少 1 种下述通式（A）表示的液晶化合物。通过使用下述通式（A）表示的液晶化合物，不仅能使延迟上升，还能得到延迟的波长分散性为逆分散的相位差膜。

通式（A）

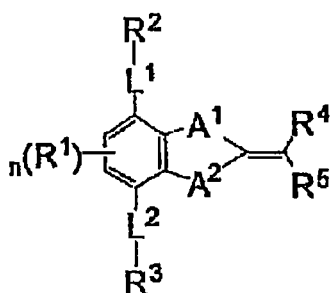


式中， L^1 和 L^2 分别独立地表示单键或 2 价的连接基团； A^1 和 A^2 分别独立地表示选自 -O-、-NR-（R 表示氢原子或取代基）、-S- 以及 -CO- 的基团； R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地表示取代基；X 表示第 14 族~16 族的非金属原子（其中，X 上可以键合有氢原子或取代基）；n 表示 0~2 中的任一整数。

上述通式（A）表示的化合物中，作为 Re 显现剂，优选下述通式（B）

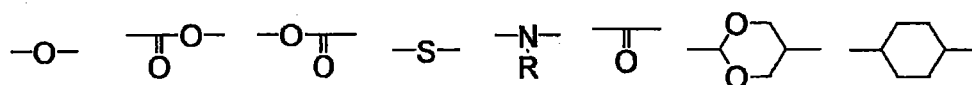
表示的化合物。

通式 (B)



通式 (B) 中, L^1 和 L^2 分别独立地表示单键或 2 价的连接基团。 A^1 和 A^2 分别独立地表示选自 -O-、-NR- (R 表示氢原子或取代基)、-S- 以及 -CO- 的基团。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 分别独立地表示取代基。 n 表示 0~2 的整数。

在通式 (A) 或 (B) 中, 作为 L^1 和 L^2 表示的 2 价连接基团, 优选列举下述例子。



更优选 -O-、-COO-、-OCO-。

在通式 (A) 或 (B) 中, R^1 为取代基, 多个存在时, 可以相同也可以不同, 还可以形成环。作为取代基的例子, 可以使用下述取代基。

卤原子 (例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、烷基 (优选碳原子数为 1~30 的烷基, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、正辛基、2-乙基己基)、环烷基 (优选碳原子数为 3~30 的取代或未取代的环烷基, 例如环己基、环戊基、4-正十二烷基环己基)、双环烷基 (优选碳原子数为 5~30 的取代或未取代的双环烷基, 即从碳原子数为 5~30 的双环烷中除去 1 个氢原子后得到的 1 价基团。例如双环 [1, 2, 2] 庚烷-2-基、双环 [2, 2, 2] 辛烷-3-基)、链烯基 (优选碳原子数为 2~30 的取代或未取代的链烯基, 例如乙烯基、烯丙基)、环烯基 (优选碳原子数为 3~30 的取代或未取代的环烯基, 即从碳原子数为 3~30 的环烯中除去 1 个氢原子后得到的 1 价基团。例如 2-环戊烯-1-基、2-环己烯-1-基)、双环烯基 (取代或未取代的

双环烯基, 优选碳原子数为 5~30 的取代或未取代的双环烯基, 即除去具有 1 个双键的双环烯中的 1 个氢原子后得到的 1 价基团。例如双环 [2, 2, 1] 庚-2-烯-1-基、双环 [2, 2, 2] 辛-2-烯-4-基)、炔基 (优选碳原子数为 2~30 的取代或未取代的炔基, 例如乙炔基、丙炔基)、芳基 (优选碳原子数为 6~30 的取代或未取代的芳基, 例如苯基、对甲苯基、萘基)、杂环基 (优选从 5 或 6 元的取代或未取代的芳香族或非芳香族的杂环化合物中除去 1 个氢原子后得到的 1 价基团, 更优选碳原子数为 3~30 的 5 或 6 元芳香族杂环基。例如、2-呋喃基、2-噻吩基、2-嘧啶基、2-苯并噻唑基)、氰基、羟基、硝基、羧基、烷氧基 (优选碳原子数为 1~30 的取代或未取代的烷氧基, 例如甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基、正辛氧基、2-甲氧基乙氧基)、芳氧基 (优选碳原子数为 6~30 的取代或未取代的芳氧基, 例如苯氧基、2-甲基苯氧基、4-叔丁基苯氧基、3-硝基苯氧基、2-十四酰氨基苯氧基)、硅烷基氧基 (优选碳原子数为 3~20 的硅烷基氧基, 例如三甲基硅烷基氧基、叔丁基二甲基硅烷基氧基)、杂环氧基 (优选碳原子数为 2~30 的取代或未取代的杂环氧基、1-苯基四唑-5-氧基、2-四氢呋喃氧基)、酰氧基 (优选甲酰氧基、碳原子数为 2~30 的取代或未取代的烷基羰基氧基、碳原子数为 6~30 的取代或未取代的芳基羰基氧基, 例如甲酰氧基、乙酰氧基、特戊酰氧基、硬脂酰氧基、苯甲酰氧基、对甲氧基苯基羰基氧基)、氨基甲酰氧基 (优选碳原子数为 1~30 的取代或未取代的氨基甲酰氧基, 例如 N, N-二甲基氨基甲酰氧基、N, N-二乙基氨基甲酰氧基、吗啉代羰基氧基、N, N-二正辛基氨基羰基氧基、N-正辛基氨基甲酰氧基)、烷氧基羰基氧基 (优选碳原子数为 2~30 的取代或未取代的烷氧基羰基氧基, 例如甲氧基羰基氧基、乙氧基羰基氧基、叔丁氧基羰基氧基、正辛基羰基氧基)、芳氧基羰基氧基 (优选碳原子数为 7~30 的取代或未取代的芳氧基羰基氧基, 例如苯氧基羰基氧基、对甲氧基苯氧基羰基氧基、对正十六烷基氧基苯氧基羰基氧基)、氨基 (优选氨基、碳原子数为 1~30 的取代或未取代的烷基氨基、碳原子数为 6~30 的取代或未取代的苯胺基, 例如氨基、甲基氨基、二甲基氨基、苯胺基、N-甲基-苯胺基、二苯基氨基)、酰基氨基 (优选甲酰基氨基、碳原子数为 1~30 的取代或未取代的烷基羰基氨基、碳原子数为 6~30 的取代或未取代的芳基羰基氨基, 例如甲酰氨基、乙酰

氨基、特戊酰氨基、月桂酰氨基、苯甲酰氨基)、氨基羰基氨基(优选碳原子数为1~30的取代或未取代的氨基羰基氨基,例如氨基甲酰氨基、N,N-二甲基氨基羰基氨基、N,N-二乙基氨基羰基氨基、吗啉代羰基氨基)、烷氧基羰基氨基(优选碳原子数为2~30的取代或未取代的烷氧基羰基氨基,例如甲氧基羰基氨基、乙氧基羰基氨基、叔丁氧基羰基氨基、正十八烷氧基羰基氨基、N-甲基-甲氧基羰基氨基)、芳氧基羰基氨基(优选碳原子数为7~30的取代或未取代的芳氧基羰基氨基,例如苯氧基羰基氨基、对氯苯氧基羰基氨基、间正辛基氧基苯氧基羰基氨基)、氨磺酰基氨基(优选碳原子数为0~30的取代或未取代的氨磺酰基氨基,例如氨磺酰基氨基、N,N-二甲基氨基磺酰氨基、N-正辛基氨基磺酰氨基)、烷基及芳基磺酰氨基(优选碳原子数为1~30的取代或未取代的烷基磺酰氨基、碳原子数为6~30的取代或未取代的芳基磺酰氨基,例如甲基磺酰氨基、丁基磺酰氨基、苯基磺酰氨基、2,3,5-三氯苯基磺酰氨基、对甲基苯基磺酰氨基)、巯基、烷基巯基(优选碳原子数为1~30的取代或未取代的烷基巯基,例如甲基巯基、乙基巯基、正十六烷基巯基)、芳基巯基(优选碳原子数为6~30的取代或未取代的芳基巯基,例如苯基巯基、对氯苯基巯基、间甲氧基苯基巯基)、杂环巯基(优选碳原子数为2~30的取代或未取代的杂环巯基,例如2-苯并噻唑巯基、1-苯基四唑-5-基巯基)、氨磺酰基(优选碳原子数为0~30的取代或未取代的氨磺酰基,例如N-乙基氨磺酰基、N-(3-十二烷基氧基丙基)氨磺酰基、N,N-二甲基氨磺酰基、N-乙酰基氨磺酰基、N-苯甲酰氨磺酰基、N-(N'-苯基氨甲酰)氨磺酰基)、磺基、烷基及芳基亚磺酰基(优选碳原子数为1~30的取代或未取代的烷基亚磺酰基、碳原子数为6~30的取代或未取代的芳基亚磺酰基,例如甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、苯基亚磺酰基、对甲基苯基亚磺酰基)、烷基及芳基磺酰基(优选碳原子数为1~30的取代或未取代的烷基磺酰基、碳原子数为6~30的取代或未取代的芳基磺酰基,例如甲基磺酰基、乙基磺酰基、苯基磺酰基、对甲基苯基磺酰基)、酰基(优选甲酰基、碳原子数为2~30的取代或未取代的烷基羰基、碳原子数为7~30的取代或未取代的芳基羰基,例如乙酰基、特戊酰基、苯甲酰基)、芳氧基羰基(优选碳原子数为7~30的取代或未取代的芳氧基羰基,例如苯氧基羰基、邻氯苯氧基羰基、间硝基苯氧基羰基、对

叔丁基苯氧基羰基)、烷氧基羰基(优选碳原子数为2~30的取代或未取代的烷氧基羰基,例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、叔丁氧基羰基、正十八烷基氧基羰基)、氨甲酰基(优选碳原子数为1~30的取代或未取代的氨甲酰基,例如氨甲酰基、N-甲基氨甲酰基、N,N-二甲基氨甲酰基、N,N-二正辛基氨甲酰基、N-(甲基磺酰)氨甲酰基)、芳基及杂环偶氮基(优选碳原子数为6~30的取代或未取代的芳基偶氮基、碳原子数为3~30的取代或未取代的杂环偶氮基,例如苯基偶氮基、对氯苯基偶氮基、5-乙基噻基-1,3,4-噻二唑-2-基偶氮基)、酰亚胺基(优选N-琥珀酰亚胺基、N-邻苯二甲酰亚胺基)、膦基(优选碳原子数为2~30的取代或未取代的膦基,例如二甲基膦基、二苯基膦基、甲基苯氧基膦基)、氧膦基(优选碳原子数为2~30的取代或未取代的氧膦基,例如氧膦基、二辛基氧基氧膦基、二乙氧基氧膦基)、氧膦基氧基(优选碳原子数为2~30的取代或未取代的氧膦基氧基,例如二苯氧基氧膦基氧基、二辛基氧基氧膦基氧基)、氧膦基氨基(优选碳原子数为2~30的取代或未取代的氧膦基氨基,例如二甲氧基氧膦基氨基、二甲基氨基氧膦基氨基)、硅烷基(优选碳原子数为3~30的取代或未取代的硅烷基,例如三甲基硅烷基、叔丁基二甲基硅烷基、苯基二甲基硅烷基)。

上述取代基中,具有氢原子的取代基还可以除去该氢原子进而被上述基团取代。作为这样的官能团的例子,可列举出烷基羰基氨基磺酰基、芳基羰基氨基磺酰基、烷基磺酰基氨基羰基、芳基磺酰基氨基羰基。作为其例子,可列举出甲基磺酰基氨基羰基、对甲基苯基磺酰基氨基羰基、乙酰基氨基磺酰基、苯甲酰氨基磺酰基。

R^1 优选为氯原子、烷基、链烯基、芳基、杂环基、羟基、羧基、烷氧基、芳氧基、酰氧基、氰基、氨基,更优选为卤原子、烷基、氰基、烷氧基。

R^2 、 R^3 分别独立地表示取代基。作为例子,可列举出上述 R^1 的例子。优选为取代或未取代的苯环、取代或未取代的环己环。进一步优选为具有取代基的苯环、具有取代基的环己环,更优选为在4位具有取代基的苯环、在4位具有取代基的环己环。

R^4 、 R^5 分别独立地表示取代基。作为例子,可列举出上述 R^1 的例子。

优选为哈曼特的取代基常数 σ_p 值大于 0 的吸电性取代基,更优选为具有 σ_p 值为 0~1.5 的吸电性取代基。作为这种取代基,可列举出三氟甲基、氰基、羰基、硝基等。另外, R^4 和 R^5 可以结合成环。

另外,关于哈曼特的取代基常数 σ_p 、 σ_m ,例如在稻本直树著《ハメット則一構造と反応性一》(丸善)、日本化学会编《新実験化学講座 1 4 有機化合物の合成と反応 V》2605 页(丸善)、仲谷忠雄著《理論有機化学解説》217 页(东京化学同人)、Chemical Review, 91 卷,165~195 页(1991 年)等著作中有详细的解释。

A^1 和 A^2 分别独立地表示选自 -O-、-NR- (R 是氢原子或取代基)、-S- 以及 -CO- 的基团。优选为 -O-、-NR- (R 表示取代基,作为例子,可列举出上述 R^1 的例子) 或 -S-。

X 表示第 14~16 族的非金属原子。其中,在 X 上可以键合氢原子或取代基。 X 优选为 =O、=S、=NR、=C(R) (这里, R 表示取代基,作为例子,可列举出上述 R^1 的例子)。

n 表示 0~2 的整数,优选为 0、1。

上述通式 (A) 或 (B) 表示的化合物的例子包括日本专利公报第 2007-249180 号的[0056]~[0061]中记载的化合物(1)~(108)以及(117)~(120)。这些化合物可以按照同公报的[0064]~[0067]中记载的合成路线来合成。

• 棒状化合物:

优选在作为上述相位差膜使用的纤维素酰化物膜中,添加下述通式 (a) 表示的棒状化合物以代替液晶化合物(优选上述通式 (A) 表示的液晶化合物),或者同时添加下述通式 (a) 表示的棒状化合物和液晶化合物(优选上述通式 (A) 表示的液晶化合物)。该棒状化合物可以是液晶性,也可以是非液晶性,但优选为液晶化合物。若使用上述棒状化合物,则当液晶化合物在纤维素酰化物膜内取向时,相互取向而有助于延迟的显现,还可以期待上述液晶化合物在膜中易溶的效果,因而优选。

通式 (a): $Ar^1-L^{12}-X-L^{13}-Ar^2$

上述通式 (a) 中, Ar^1 和 Ar^2 分别独立地为芳香族基团; L^{12} 和 L^{13} 分别独立地为 -O-CO- 或 -CO-O- 基; X 为 1, 4-环己亚基、亚乙烯基或亚乙炔

基。

上述通式(a)中, Ar^1 和 Ar^2 分别独立地为芳香族基团; L^2 和 L^3 分别独立地为选自-O-CO-或-CO-O-基的 2 价连接基团; X 为 1, 4-环己亚基、亚乙烯基或亚乙炔基。

在本说明书中, 芳香族基团包括芳基(芳香族性烃基)、取代芳基、芳香族性杂环基以及取代芳香族性杂环基。

芳基和取代芳基比芳香族性杂环基以及取代芳香族性杂环基更优选。芳香族性杂环基的杂环一般不饱和。芳香族性杂环优选为 5 元环、6 元环或 7 元环, 更优选为 5 元环或 6 元环。芳香族性杂环一般具有最多的双键。作为杂原子, 优选氮原子、氧原子或硫原子, 更优选氮原子或硫原子。

作为芳香族基的芳香族环, 优选苯环、呋喃环、噻吩环、吡咯环、噁唑环、噻唑环、咪唑环、三唑环、吡啶环、嘧啶环以及吡嗪环, 特别优选苯环。

取代芳基以及取代芳香族性杂环基的取代基的例子包括卤原子(F、Cl、Br、I)、羟基、羧基、氰基、氨基、烷基氨基(例如甲基氨基、乙基氨基、丁基氨基、二丁基氨基)、硝基、磺基、氨甲酰基、烷基氨甲酰基(例如 N-甲基氨甲酰基、N-乙基氨甲酰基、N, N-二甲基氨甲酰基)、氨磺酰基、烷基氨磺酰基(例如 N-甲基氨磺酰基、N-乙基氨磺酰基、N, N-二甲基氨磺酰基)、脒基、烷基脒基(例如 N-甲基脒基、N, N-二甲基脒基、N, N, N'-三甲基脒基)、烷基(例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、庚基、辛基、异丙基、仲丁基、叔戊基、环己基、环戊基)、链烯基(例如乙烯基、烯丙基、己烯基)、炔基(例如乙炔基、丁炔基)、酰基(例如甲酰基、乙酰基、丁酰基、己酰基、月桂酰基)、酰氧基(例如乙酰氧基、丁酰氧基、己酰氧基、月桂酰氧基)、烷氧基基(例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、庚氧基、辛氧基)、芳氧基(例如苯氧基)、烷氧基羰基(例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、丁氧基羰基、戊氧基羰基、庚氧基羰基)、芳氧基羰基(例如苯氧基羰基)、烷氧基羰基氨基(例如丁氧基羰基氨基、己氧基羰基氨基)、烷基硫基(例如甲基硫基、乙基硫基、丙基硫基、丁基硫基、戊基硫基、庚基硫基、辛基硫基)、芳基硫基(例如苯基硫基)、烷基磺酰基(例如甲基磺酰基、乙基磺酰基、丙基磺酰基、丁基

磺酰基、戊基磺酰基、庚基磺酰基、辛基磺酰基)、酰胺基(例如乙酰胺基、丁酰胺基、己酰胺基、月桂酰胺基)以及非芳香族性杂环基(例如吗啉基、吡嗪基)。

作为取代芳基和取代芳香族性杂环基的取代基,优选卤原子、氰基、羰基、羟基、氨基、烷基取代氨基、酰基、酰氧基、酰胺基、烷氧基羰基、烷氧基、烷基硫基以及烷基。

烷基氨基、烷氧基羰基、烷氧基以及烷基硫基的烷基部分和烷基可以进一步具有取代基。烷基部分和烷基的取代基的例子包括卤原子、羟基、羧基、氰基、氨基、烷基氨基、硝基、磺基、氨甲酰基、烷基氨甲酰基、氨磺酰基、烷基氨磺酰基、脲基、烷基脲基、链烯基、炔基、酰基、酰氧基、酰氨基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、烷氧基羰基氨基、烷基硫基、芳基硫基、烷基磺酰基、酰胺基以及非芳香族性杂环基。作为烷基部分和烷基的取代基,优选卤原子、羟基、氨基、烷基氨基、酰基、酰氧基、酰氨基、烷氧基羰基以及烷氧基。

在通式(a)中, L^{12} 和 L^{13} 分别独立地为选自-O-CO-、-CO-C-或它们组合而成的基团的2价连接基团。

在通式(a)中,X为1,4-环己亚基、亚乙烯基或亚乙炔基。

通式(a)表示的化合物的具体例子包括日本专利公报2006-89529号的[0037]~[0047]中记载的化合物(1)~(45)以及它们的反式和顺式化合物。

如上所述,棒状化合物优选具有直线型分子结构。因此,反式优于顺式。

日本专利公报2006-89529号的[0037]中记载的化合物(2)和(3)除几何异构体外还有光学异构体(共4种异构体)。关于几何异构体,同样是反式优于顺式。关于光学异构体,没有特别的优劣,D、L或外消旋体均可。

在该公报的[0045]中记载的化合物(43)~(45)中,中心的亚乙烯键存在反式和顺式。基于与上述同样的理由,反式也优于顺式。

在本发明中,作为液晶化合物,可以优选使用具有聚合性基团且在紫外光或热的作用下聚合、固化的液晶化合物。在膜中显示液晶性并取向后,通过使聚合性基团反应,能够在膜中形成稳定的状态,从而优选。

此时，在上述聚合性液晶化合物中可以并用光聚合引发剂等低分子化合物。

将液晶化合物作为 Re 显现剂使用，能够以高于以该液晶化合物为主要成分的纤维素酰化物的高取向度进行取向，从而能够实现高 Re。作为 Re 显现剂使用的上述液晶化合物可以与根据需要而添加的其他添加剂一起添加到纤维素酰化物组合物中。更具体而言，上述液晶化合物优选在醇或二氯甲烷、二氧戊烷等有机溶剂中溶解后添加到聚合物溶液（优选纤维素酰化物溶液）中。相对于总添加剂的液晶化合物的质量比例优选为 5~100 质量%，更优选为 50~100 质量%。另外，关于上述液晶化合物的添加量，相对于纤维素酰化物组合物的总质量，优选为 0.1~30 质量%，更优选为 0.5~20 质量%，更进一步优选为 1~10 质量%。

在将上述棒状化合物与上述液晶化合物一起添加到纤维素酰化物组合物中的方式中，上述棒状化合物的添加量是：相对于纤维素酰化物组合物的总质量，优选为 0.1~30 质量%，更优选为 0.5~20 质量%，进一步优选为 1~10 质量%。

在将上述盘状化合物与上述液晶化合物一起添加到纤维素酰化物组合物中的方式中，上述盘状化合物的添加量是：相对于纤维素酰化物组合物的总质量，优选为 0.1~30 质量%，更优选为 0.5~20 质量%，进一步优选为 1~10 质量%。

在本发明中，对上述相位差膜的厚度没有特殊限制，为了应对薄膜化的要求，厚度优选为 100 μm 以下，进一步优选为 80 μm 以下，更优选为 60 μm 以下。从薄膜化的观点出发，厚度越薄越好，通常，聚合物膜的厚度为 30 μm 以上。

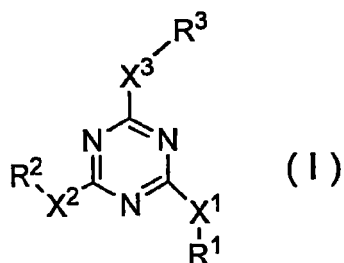
本发明使用的相位差膜的一个例子为 Re 的波长依存性为逆分散性且 Rth 的波长分散性也为逆分散性的相位差膜。Re 和 Rth 为逆分散性的相位差膜可以由含有至少 1 种上述通式 (A) 表示的液晶化合物的纤维素酰化物组合物来制作。

«Rth 显现剂»

为了制作满足作为本发明使用的相位差膜的条件纤维素酰化物膜，可以在纤维素酰化物膜中添加 Rth 显现剂。这里，“Rth 显现剂”是指具有

在膜的厚度方向显现双折射的性质的化合物。

作为上述 Rth 显现剂, 优选在 250nm~380nm 的波长范围具有最大吸收的光学各向异性大的化合物。作为上述 Rth 显现剂, 可以特别优选使用下述通式 (I) 表示的化合物。



式中, X^1 为单键、 $-NR^4-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$; X^2 为单键、 $-NR^5-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$; X^3 为单键、 $-NR^6-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 。 R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地为烷基、链烯基、芳香族环基或杂环基; R^4 、 R^5 和 R^6 分别独立地为氢原子、烷基、链烯基、芳基或杂环基。

上述通式 (I) 表示的化合物的优选例子包括日本专利公报第 2007-86748 号的[0039]~[0051]中记载的盘状化合物 I-(1)~IV-(10), 但不限于这些具体例子。

为了改善机械物性或提高干燥速度, 可以在作为上述相位差膜使用的纤维素酰化物膜中添加增塑剂。作为增塑剂, 可以使用磷酸酯或羧酸酯。磷酸酯的例子包括磷酸三苯酯 (TPP) 和磷酸三甲酚酯 (TCP)。作为羧酸酯, 代表性的有邻苯二甲酸酯和柠檬酸酯。邻苯二甲酸酯的例子包括邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)、邻苯二甲酸二苯酯 (DPP) 以及邻苯二甲酸二乙基己酯 (DEHP)。柠檬酸酯的例子包括邻乙酰基柠檬酸三乙酯 (OACTE) 以及邻乙酰基柠檬酸三丁酯 (OACTB)。其他羧酸酯的例子包括油酸丁酯、蓖麻油酸甲基乙酰酯、癸二酸二丁酯、各种偏苯三酸酯。优选使用邻苯二甲酸酯类增塑剂 (DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP)。特别优选 DEP 和 DPP。

增塑剂的添加量, 优选为纤维素酰化物的量的 0.1~25 质量%, 更优选为 1~20 质量%, 更进一步优选为 3~15 质量%。

在上述纤维素酰化物膜中可以添加防劣化剂 (deterioration inhibitor)

(例如抗氧化剂、过氧化物分解剂、自由基抑制剂、金属钝化剂(metal inactivating agent)、除氧剂、胺)。关于防劣化剂,在日本特开平 3-199201 号、日本特开平 5-1907073 号、日本特开平 5-194789 号、日本特开平 5-271471 号、日本特开平 6-107854 号的各公报中有记载。防劣化剂的添加量优选为制备的溶液(胶浆)的 0.01~1 质量%,更优选为 0.01~0.2 质量%。若添加量不足 0.01 质量%,则几乎看不见防劣化剂的效果。若添加量超过 1 质量%,则有时可见防劣化剂在膜表面渗出(渗透出)。特别优选的防劣化剂为丁基化羟基甲苯(BHT)和三苄基胺(TBA)。

上述纤维素酰化物膜可以是实施拉伸处理后的膜。拉伸倍率优选为 3~100%左右。拉伸处理可以使用拉幅机来实施。通过拉伸处理,可以赋予膜以所需的延迟。膜的拉伸方向可以是宽度方向也可以是长度方向,宽度方向的拉伸采用上述拉幅机,长度方向的拉伸采用辊间拉伸。关于拉伸时的温度和理想的残留溶剂量等,可以使用例如在日本特开昭 62-115035 号、日本特开平 4-152125 号、日本特开平 4-284211 号等各公报、发明协会公开技报 2001-1745 号的第 29 页中记载的技术。

在本发明中,将纤维素胶浆在金属支撑体上流延,部分干燥后,将含有溶剂的料片剥离,然后用拉幅机拉伸干燥后,可以将卷取的膜作为本发明的膜使用,也可以将卷取的膜再度拉伸。在后者的情况下,包括剥离后连续用拉幅机进行拉伸(线拉伸, line stretching)和将暂时卷取的膜再度拉伸(离线拉伸, off-line stretching)的至少 2 个阶段的拉伸工序。优选 10~40%的线拉伸和 15~30%的离线拉伸的组合;进一步优选 20~30%的线拉伸和 15~25%的离线拉伸的组合。在离线拉伸中,优选在拉伸前在高于拉伸温度的温度下进行预热处理。

当使上述纤维素酰化物膜不仅起相位差膜的作用、还起偏振膜的透明保护膜的作用时,为了改善与起偏器的粘合性,优选对纤维素酰化物膜进行表面处理。

作为表面处理,实施电晕放电处理、辉光放电处理、火焰处理、酸处理、碱处理或紫外线照射处理。优选实施酸处理或碱处理,更优选实施碱处理。

在本发明中,相位差膜 A 和 B 的厚度优选均为 30~100 μm 。若各相位

差膜的厚度在上述范围内，则在兼顾薄膜化的要求和光学特性方面成为优选。

本发明的优选方式之一如上所述，相位差膜 A 的 R_e 满足上述式 (III)， R_{th} 满足上述式 (VI) (即 R_e 和 R_{th} 两者均为顺分散性)，以及相位差膜 B 的 R_e 满足上述式 (IV)， R_{th} 满足上述式 (VII) (即 R_e 和 R_{th} 两者均为逆分散性)。

满足上述式 (I) 和 (II) 且 R_e 和 R_{th} 两者均为顺分散性的纤维素酰化物膜可以通过添加在 250nm~380nm 处有最大吸收的化合物、优选其中用上述通式 (I) 表示的化合物来制作。

满足上述式 (I) 和 (II) 且 R_e 和 R_{th} 两者均为逆分散性的纤维素酰化物膜可以通过与上述添加剂中用上述通式 (A) 表示的液晶性化合物一起将上述通式 (a) 表示的液晶性化合物用作 R_e 显现剂来制作。关于这些化合物的详细内容和优选例子，如上所述。

[偏振片]

在本发明的液晶显示装置中，可以使用通过将用作上述相位差膜的纤维素酰化物膜与直线偏振膜一体化得到的偏振片。上述偏振片可以通过将上述相位差膜和直线偏振膜 (以下简称为“偏振膜”时，指“直线偏振膜”) 层叠来制作。用作上述相位差膜的纤维素酰化物膜可以兼为直线偏振膜的保护膜。

直线偏振膜优选以 Optiva Inc. 为代表的涂布型偏振膜或由粘合剂和碘或二色性色素形成的偏振膜。直线偏振膜中的碘和二色性色素通过在粘合剂中取向而表现偏振性能。碘和二色性色素优选沿粘合剂分子取向或二色性色素如液晶那样通过自组织化而沿一个方向取向。目前，市售的起偏器一般通过将拉伸后的聚合物浸渍到浴槽中的碘或二色性色素的溶液中、使碘渗透到粘合剂中或使二色性色素渗透到粘合剂中来制作。

在直线偏振膜的粘贴相位差膜的表面的相反侧表面，优选配置聚合物膜 (为相位差膜/偏振膜/聚合物膜的配置)。

聚合物膜通过其最表面设有防污性和耐擦伤性的防反射膜而形成。防反射膜可以使用目前公知的任何防反射膜。

[实施例]

以下，列举实施例来更具体地说明本发明。以下的实施例所示的材料、试剂、物质及其比例、操作等只要不脱离本发明的主旨，可作适当变更。因此，本发明的范围并不限于以下的具体例子。

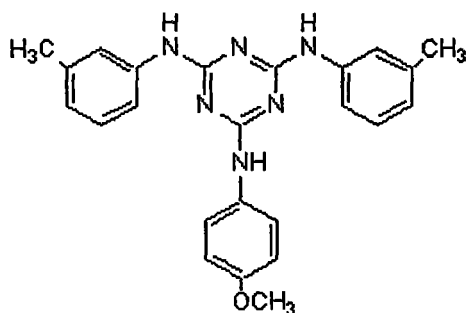
[纤维素酰化物膜 101 的制作]

按下述记载的比例将各成分混合，制备纤维素酰化物溶液。将纤维素酰化物溶液用带式流延机流延，将得到的料片从带上剥离，然后在 140℃ 的条件下，沿 TD 方向拉伸 40% 后，干燥，制作厚度为 55μm 的纤维素酰化物膜。将其作为膜 101 使用。

(纤维素酰化物溶液)

乙酰基取代度为 2.80 的纤维素酰化物	100 质量份
下述化合物 F-1	2 质量份
磷酸三苯酯	3 质量份
磷酸二苯酯	2 质量份
二氯甲烷	418 质量份
甲醇	62 质量份

化合物 F-1



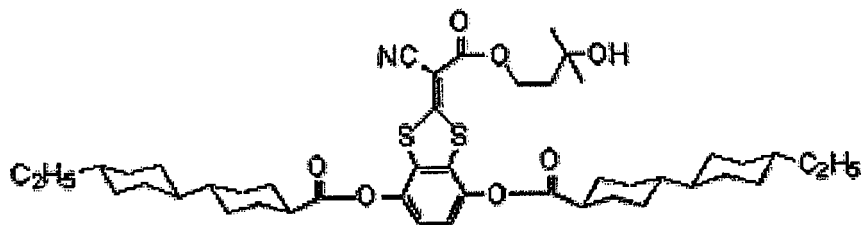
[纤维素酰化物膜 102 的制作]

按下述记载的比例将各成分混合，制备纤维素酰化物溶液。将纤维素酰化物溶液用带式流延机流延，将得到的料片从带上剥离，然后在 140℃ 的条件下，沿 TD 方向拉伸 40% 后，干燥，制作厚度为 50μm 的纤维素酰化物膜。将其作为膜 102 使用。

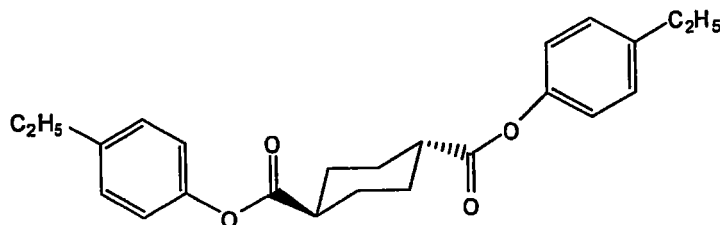
(纤维素酰化物溶液)

乙酰基取代度为 2.80 的纤维素酰化物	100 质量份
上述化合物 F-1	2.5 质量份
下述化合物 F-2	2 质量份
下述化合物 F-3	2 质量份
磷酸三苯酯	3 质量份
磷酸二苯酯	2 质量份
二氯甲烷	418 质量份
甲醇	62 质量份

化合物 F-2



化合物 F-3



[纤维素酰化物膜 103 的制作]

按下述记载的比例将各成分混合，制备纤维素酰化物溶液。将纤维素酰化物溶液用带式流延机流延，将得到的料片从带上剥离，然后在 140℃ 的条件下，沿 TD 方向拉伸 40% 后，干燥，制作厚度为 50μm 的纤维素酰化物膜。将其作为膜 103 使用。

(纤维素酰化物溶液)

乙酰基取代度为 2.80 的纤维素酰化物	100 质量份
上述化合物 F-1	2 质量份

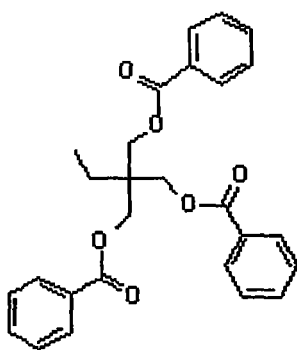
上述化合物 F-2	2 质量份
上述化合物 F-3	2 质量份
磷酸三苯酯	3 质量份
磷酸二苯酯	2 质量份
二氯甲烷	418 质量份
甲醇	62 质量份

[纤维素酰化物膜 104 和 105 的制作]

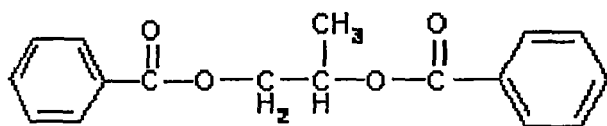
按下述记载的比例将各成分混合，制备纤维素酰化物溶液。将纤维素酰化物溶液用带式流延机流延，将得到的料片从带上剥离，然后在 140℃ 的条件下，沿 TD 方向拉伸 25% 后，干燥，制作厚度为 40μm 的纤维素酰化物膜。将其作为膜 104 使用。（纤维素酰化物溶液）

纤维素酰化物	100 质量份
（乙酰基取代度为 1.54、丙酰基取代度为 0.84）	
下述添加剂 K-1	5 质量份
下述添加剂 K-2	4 质量份
二氯甲烷	416 质量份
乙醇	79 质量份

K-1



K-2



通过同样的处理，制作厚度为 52μm 的纤维素酰化物膜。将其作为膜 105 使用。

[降冰片烯类聚合物膜 106~110 的制作]

将市售的降冰片烯类聚合物膜“ZEONOR”（日本 Zeon 制）在 140℃ 下，将纵向固定而沿横向拉伸 32%进行处理，制作膜 106。该膜的厚度为 70μm。

将市售的降冰片烯类聚合物膜“ZEONOR”（日本 Zeon 制）在 140℃ 下，将纵向固定而沿横向拉伸 35%，制作膜 107。该膜的厚度为 65μm。

将市售的降冰片烯类聚合物膜“ZEONOR”（日本 Zeon 制）在 140℃ 下，将纵向固定而沿横向拉伸 30%，制作膜 108。该膜的厚度为 70μm。

将市售的降冰片烯类聚合物膜“ZEONOR”（日本 Zeon 制）在 140℃ 下，将纵向固定而沿横向拉伸 40%，制作膜 109。该膜的厚度为 65μm。

将市售的降冰片烯类聚合物膜“ZEONOR”（日本 Zeon 制）在 140℃ 下，将纵向固定而沿横向拉伸 40%，制作膜 110。该膜的厚度为 75μm。

[纤维素酰化物膜 111 的制作]

按下述记载的比例将各成分混合，制备纤维素酰化物溶液。将纤维素酰化物溶液用带式流延机流延，将得到的料片从带上剥离，然后在 140℃ 的条件下，沿 TD 方向拉伸 35%后，干燥，制作厚度为 50μm 的纤维素酰化物膜。将其作为膜 111 使用。

（纤维素酰化物溶液）

乙酰基取代度为 2.80 的纤维素酰化物	100 质量份
上述化合物 F-1	1.5 质量份
上述化合物 F-2	2 质量份
上述化合物 F-3	2 质量份
磷酸三苯酯	3 质量份
磷酸二苯酯	2 质量份
二氯甲烷	418 质量份
甲醇	62 质量份

[纤维素酰化物膜 112 的制作]

按下述记载的比例将各成分混合，制备纤维素酰化物溶液。将纤维素酰化物溶液用带式流延机流延，将得到的料片从带上剥离，然后在 140℃的条件下，沿 TD 方向拉伸 40%后，干燥，制作厚度为 50μm 的纤维素酰化物膜。将其作为膜 112 使用。

（纤维素酰化物溶液）

乙酰基取代度为 2.80 的纤维素酰化物	100 质量份
上述化合物 F-1	3 质量份
上述化合物 F-2	2 质量份
上述化合物 F-3	2 质量份
磷酸三苯酯	3 质量份
磷酸二苯酯	2 质量份
二氯甲烷	418 质量份
甲醇	62 质量份

[纤维素酰化物膜 113 的制作]

按下述记载的比例将各成分混合，制备纤维素酰化物溶液。将纤维素酰化物溶液用带式流延机流延，将得到的料片从带上剥离，然后在 140℃的条件下，沿 TD 方向拉伸 20%后，干燥，制作厚度为 55μm 的纤维素酰化物膜。将其作为膜 113 使用。

（纤维素酰化物溶液）

乙酰基取代度为 2.80 的纤维素酰化物	100 质量份
上述化合物 F-1	2 质量份
磷酸三苯酯	3 质量份
磷酸二苯酯	2 质量份
二氯甲烷	418 质量份
甲醇	62 质量份

[纤维素酰化物膜 114 的制作]

按下述记载的比例将各成分混合，制备纤维素酰化物溶液。将纤维素酰化物溶液用带式流延机流延，将得到的料片从带上剥离，将其沿 TD 方向拉伸 22%并干燥，得到膜。将如此得到的膜在 200℃下预热后，使其为 175℃并在该条件下沿 TD 方向拉伸 20%后，干燥，制作厚度为 45 μ m 的纤维素酰化物膜。将其作为膜 114 使用。

（纤维素酰化物溶液）

乙酰基取代度为 2.81 的纤维素酰化物	100 质量份
上述化合物 F-1	6 质量份
磷酸三苯酯	3.5 质量份
磷酸二苯酯	2 质量份
二氯甲烷	418 质量份
甲醇	62 质量份

[纤维素酰化物膜 115 的制作]

按下述记载的比例将各成分混合，制备纤维素酰化物溶液。将纤维素酰化物溶液用带式流延机流延，将得到的料片从带上剥离，将其沿 TD 方向拉伸 25%并干燥，得到膜。将如此得到的膜在 200℃下预热后，使其为 175℃并在该条件下沿 TD 方向拉伸 25%后，干燥，制作厚度为 42 μ m 的纤维素酰化物膜。将其作为膜 115 使用。

（纤维素酰化物溶液）

乙酰基取代度为 2.81 的纤维素酰化物	100 质量份
上述化合物 F-1	7 质量份
磷酸三苯酯	3.5 质量份
磷酸二苯酯	2 质量份
二氯甲烷	418 质量份
甲醇	62 质量份

[纤维素酰化物膜 116 的制作]

按下述记载的比例将各成分混合，制备纤维素酰化物溶液。将纤维素酰化物溶液用带式流延机流延，将得到的料片从带上剥离，然后在 140℃的

条件下,沿 TD 方向拉伸 20%后,干燥,制作厚度为 50 μ m 的纤维素酰化物膜。将其作为膜 116 使用。

(纤维素酰化物溶液)

乙酰基取代度为 2.81 的纤维素酰化物	100 质量份
上述化合物 F-1	0.5 质量份
上述化合物 F-2	2.5 质量份
上述化合物 F-3	3 质量份
磷酸三苯酯	3 质量份
磷酸二苯酯	2 质量份
二氯甲烷	418 质量份
甲醇	62 质量份

[纤维素酰化物膜 117 的制作]

按下述记载的比例将各成分混合,制备纤维素酰化物溶液。将纤维素酰化物溶液用带式流延机流延,将得到的料片从带上剥离,然后在 140℃的条件下,沿 TD 方向拉伸 20%后,干燥,制作厚度为 52 μ m 的纤维素酰化物膜。将其作为膜 117 使用。

(纤维素酰化物溶液)

乙酰基取代度为 2.81 的纤维素酰化物	100 质量份
上述化合物 F-1	0.5 质量份
上述化合物 F-2	3.5 质量份
上述化合物 F-3	3 质量份
磷酸三苯酯	3 质量份
磷酸二苯酯	2 质量份
二氯甲烷	418 质量份
甲醇	62 质量份

对上述制作的膜 101~107 分别测定光学特性,结果如下表所示。

[表 1]

膜 No.	材料	Re (nm)	Rth (nm)	Re(446)/Re(548)	*	Rth(446)/Rth(548)	**
				Re(628)/Re(548)		Rth(628)/Rth(548)	
1 0 1	纤维素酰 化物	5 5	1 2 0	1.0 2 6	式(IV)	1.0 0 8	式(VII)
				0.9 9 2		0.9 9 8	
1 0 2	纤维素酰 化物	5 5	1 2 0	0.9 6 1	式(III)	0.9 6 1	式(VI)
				1.0 1 1		1.0 1 4	
1 0 3	纤维素酰 化物	6 0	1 1 0	0.9 6 1	式(III)	0.9 6 1	式(VI)
				1.0 1 1		1.0 1 4	
1 0 4	纤维素酰 化物	5 5	1 2 0	0.9 6 5	式(III)	0.9 6 5	式(VI)
				1.0 1 1		1.0 0 8	
1 0 5	纤维素酰 化物	4 5	1 2 5	0.9 6 5	式(III)	0.9 6 5	式(VI)
				1.0 1 1		1.0 0 8	
1 0 6	降冰片烯 类聚合物	5 5	1 2 0	1.0 0 0	式(V)	1.0 0 0	式(VIII)
				1.0 0 0		1.0 0 0	
1 0 7	降冰片烯 类聚合物	6 0	1 1 0	1.0 0 0	式(V)	1.0 0 0	式(VIII)
				1.0 0 0		1.0 0 0	
1 0 8	降冰片烯 类聚合物	5 3	1 2 0	1.0 0 0	式(V)	1.0 0 0	式(VIII)
				1.0 0 0		1.0 0 0	
1 0 9	降冰片烯 类聚合物	7 0	1 0 0	1.0 0 0	式(V)	1.0 0 0	式(VIII)
				1.0 0 0		1.0 0 0	
1 1 0	降冰片烯 类聚合物	7 0	1 2 5	1.0 0 0	式(V)	1.0 0 0	式(VIII)
				1.0 0 0		1.0 0 0	
1 1 1	纤维素酰 化物	7 0	1 0 0	0.9 6 1	式(III)	0.9 6 1	式(VI)
				1.0 1 1		1.0 1 4	
1 1 2	纤维素酰 化物	7 0	1 2 5	0.9 6 1	式(III)	0.9 6 1	式(VI)
				1.0 1 1		1.0 1 4	
1 1 3	纤维素酰 化物	4 5	1 2 5	1.0 2 6	式(IV)	1.0 0 8	式(VII)
				0.9 9 2		0.9 9 8	
1 1 4	纤维素酰 化物	5 0	1 1 5	1.0 1 6	式(IV)	1.0 0 5	式(VII)
				0.9 9 3		0.9 9 7	
1 1 5	纤维素酰 化物	6 0	1 1 5	1.0 1 8	式(IV)	1.0 1 0	式(VII)
				0.9 9 4		0.9 9 6	
1 1 6	纤维素酰 化物	5 0	1 1 5	0.8 5	式(IV)	0.9 0 5	式(VII)
				1.0 4		1.0 5	
1 1 7	纤维素酰 化物	6 0	1 1 5	0.8 3 7	式(IV)	0.8 9 1	式(VII)
				1.0 4 5		1.0 5	

* : 上述式(III)~(V)中膜的Re所满足的式

** : 上述式(VI)~(VIII)中膜的Rth所满足的式

[偏振片的制作]

对上述制得的膜的表面分别进行碱皂化处理。在1.5N的氢氧化钠水溶液中于55℃下浸渍2分钟,在室温的水洗浴槽中洗涤,在30℃下用0.1N硫酸中和。再在室温的水洗浴槽中洗涤,然后在100℃的热风中干燥。接着,

将厚度为 $80\mu\text{m}$ 的辊状聚乙烯醇膜在碘水溶液中连续拉伸至 5 倍，干燥，得到厚度为 $20\mu\text{m}$ 的偏振膜。以聚乙烯醇（Kuraray 制 PVA-117H）3% 水溶液为粘接剂，准备上述经碱皂化处理的各膜 101~113 和经同样的碱皂化处理的 Fujitac TD80UL（富士胶片公司制），以它们的皂化面为偏振膜侧而夹入偏振膜之间并贴合，分别制作各膜和 TD80UL 为偏振膜的保护膜的偏振片。

[液晶显示装置 No.1~12 的制作]

使用上述制得的各偏振片，分别制作与图 1 同样构成的液晶显示装置 No.1~12。具体而言，用 VA 模式液晶单元（ $\Delta n d=300\text{nm}$ ）作为液晶单元，将各偏振片作为图 1 中的显示面侧和背光侧的偏振片（图 1 中为 P1 和 P2），按下表所示的组合分别组装，制作液晶显示装置。另外，将各相位差膜的慢轴如图 1 所示相互正交配置。

（评价）

• 黑色显示时、白色显示时的透射率

对上述制得的液晶显示装置 No.1~12，通过测定黑色显示时和白色显示的正面方向和倾斜方向（极角 45 度・方位角 60 度方向）的透射率，求正面对比度和倾斜方向的对比度。结果如下表所示。

• 黑色显示时的色彩偏移

对上述制得的液晶显示装置 No.1~12，分别测定黑色显示时的颜色变化 $\Delta u' v'$ ($=\sqrt{(u'_{\text{max}}-u'_{\text{min}})^2+(v'_{\text{max}}-v'_{\text{min}})^2}$)。这里， u'_{max} (v'_{max}) 是 0~360 度中最大的 u' (v')， u'_{min} (v'_{min}) 是 0~360 度中最小的 u' (v')。结果如下表所示。

[表 2]

液晶显示装置 No.	显示面侧相位差膜	背光侧相位差膜	倾斜 CR	黑色感偏移 ($\Delta u'v'$)	备注
1	膜 1 0 1	膜 1 0 2	6 2	0.0 4	本发明
	Re:式(IV), Rth:式(VII)	Re:式(III), Rth:式(VI)			
2	膜 1 0 1	膜 1 0 4	6 0	0.0 5	本发明
	Re:式(IV), Rth:式(VII)	Re:式(III), Rth:式(VI)			
3	膜 1 0 1	膜 1 0 6	5 8	0.0 6	本发明
	Re:式(IV), Rth:式(VII)	Re:式(V), Rth:式(VIII)			
4	膜 1 0 7	膜 1 0 3	6 5	0.0 5	本发明
	Re:式(V), Rth:式(VIII)	Re:式(III), Rth:式(VI)			
5	膜 1 0 6	膜 1 0 4	6 0	0.0 6	本发明
	Re:式(V), Rth:式(VIII)	Re:式(III), Rth:式(VI)			
6	膜 1 0 5	膜 1 0 5	5 2	0.0 6	比较例
	Re:式(III), Rth:式(VI)	Re:式(III), Rth:式(VI)			
7	膜 1 0 8	膜 1 0 8	5 5	0.0 7	比较例
	Re:式(V), Rth:式(VIII)	Re:式(V), Rth:式(VIII)			
8	膜 1 0 9	膜 1 1 1	6 5	0.0 5	本发明
	Re:式(V), Rth:式(VIII)	Re:式(III), Rth:式(VI)			
9	膜 1 1 0	膜 1 1 2	6 2	0.0 6	本发明
	Re:式(V), Rth:式(VIII)	Re:式(III), Rth:式(VI)			
1 0	膜 1 1 3	膜 1 0 5	5 5	0.0 5	本发明
	Re:式(IV), Rth:式(VII)	Re:式(III), Rth:式(VI)			
1 1	膜 1 1 4	膜 1 1 6	6 0	0.0 4	本发明
	Re:式(IV), Rth:式(VII)	Re:式(III), Rth:式(VI)			
1 2	膜 1 1 5	膜 1 1 7	6 5	0.0 3	本发明
	Re:式(IV), Rth:式(VII)	Re:式(III), Rth:式(VI)			

由上表所示的结果可知：分别使用 Re (548) 和 Rth (548) 等同且 Re 和 Rth 的波长分散性互不相同的膜作为显示面侧相位差膜和背光侧相位差膜的本发明的液晶显示装置，与使用相同的膜作为显示面侧相位差膜和背光侧相位差膜的比较例的液晶显示装置相比，倾斜方向的对比度高，且黑色显示时的倾斜方向的色彩偏移减少。

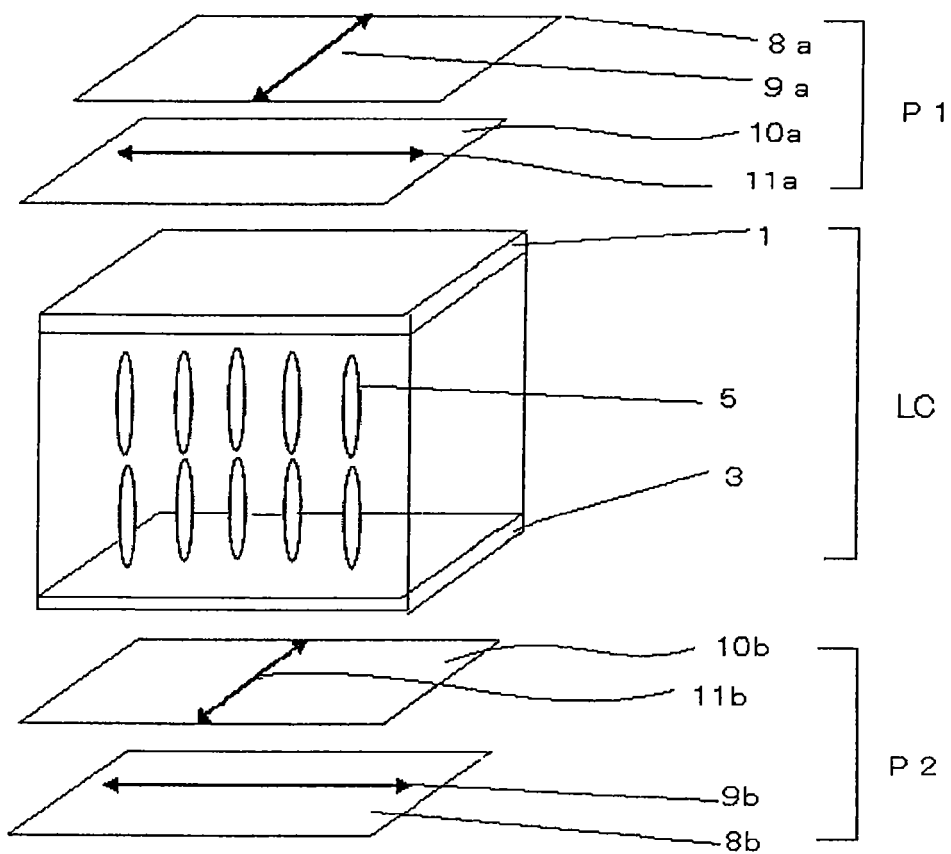


图1

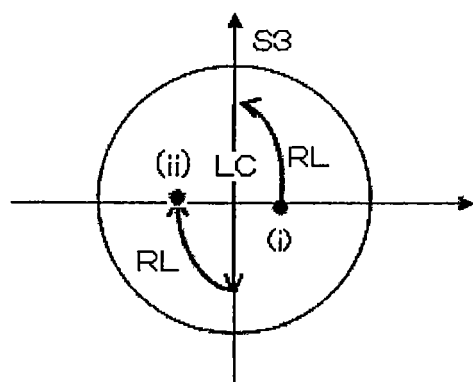


图2

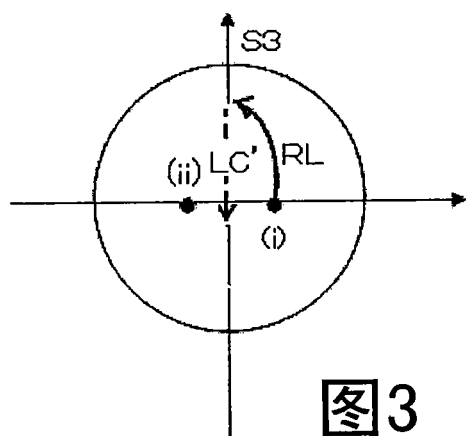


图3

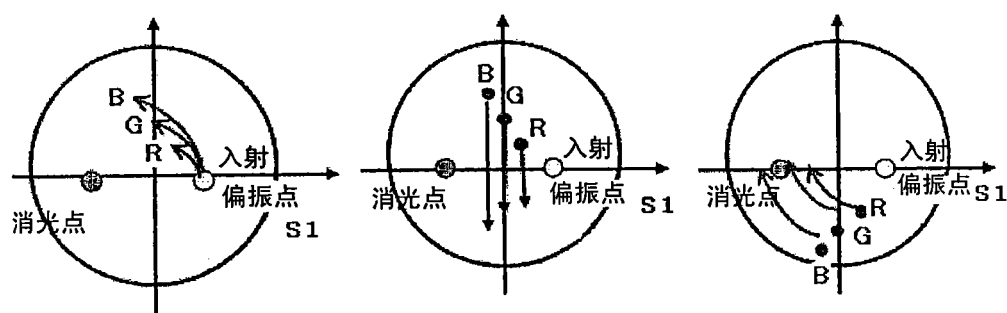


图4

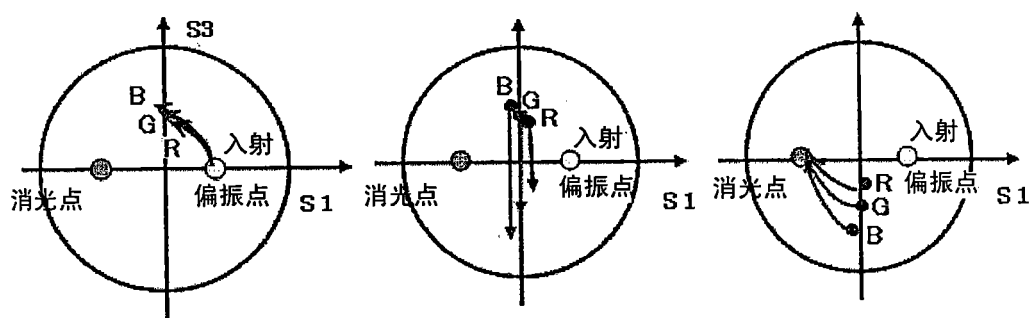


图5

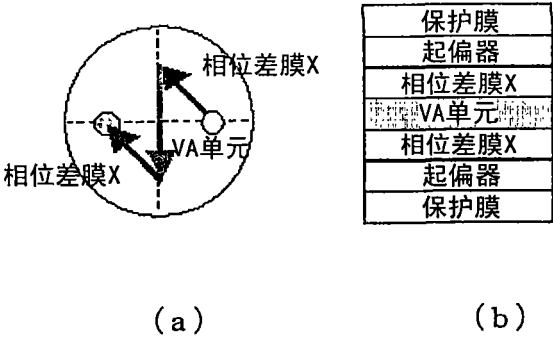


图6

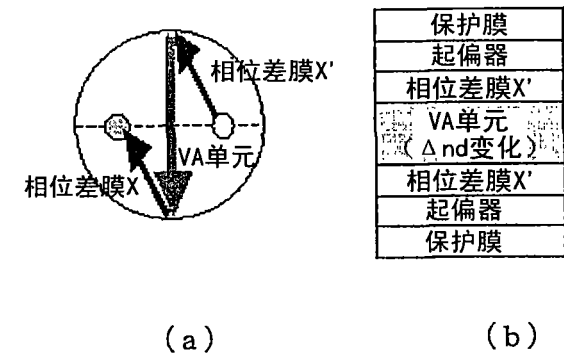


图7

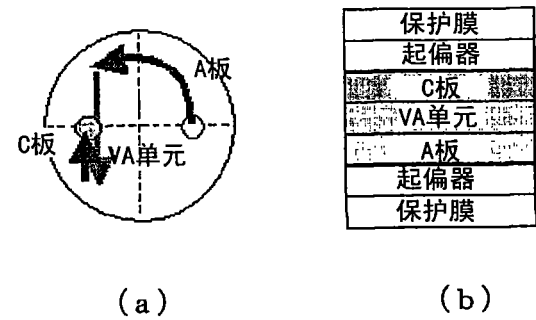


图8

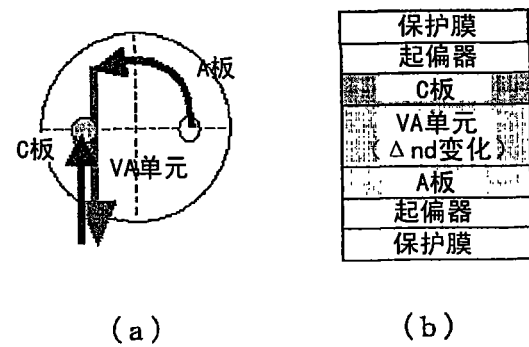


图9

专利名称(译)	液晶显示装置		
公开(公告)号	CN101504497A	公开(公告)日	2009-08-12
申请号	CN200910009996.1	申请日	2009-02-04
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	矢内雄二郎 中山元 远山浩史		
发明人	矢内雄二郎 中山元 远山浩史		
IPC分类号	G02F1/1335 G02F1/13363 G02F1/139		
CPC分类号	G02F2413/08 G02F2413/02 C09K19/348 G02F2201/50 C09K19/3491 G02F2001/133635 C09K19/32 G02F1/133634 G02F2001/133637 G02F2001/133742 C09K19/3497 C09K19/3475 C09K19/3068 G02B5/3083 G02F2413/12 C09K19/3494 Y10T428/1036 Y10T428/105		
代理人(译)	陈建全		
优先权	2008023526 2008-02-04 JP		
其他公开文献	CN101504497B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种液晶显示装置，其生产成本低廉且能在广视角范围内显示高对比度的图像。本发明的液晶显示装置的特征在于，其具有：具有在黑色显示时相对于基板垂直取向的液晶层的液晶单元(LC)；夹持液晶单元、且各自的吸收轴相互正交地配置的第1和第2起偏器(P1、P2)；配置在第1起偏器与液晶单元(LC)之间、满足式(I)和(II)的相位差膜A(10a)；以及配置在第2起偏器与液晶单元之间、满足式(I)和(II)的相位差膜B(10b)；并且，相位差膜A和B在波长548nm处的面内延迟 $Re(548)$ 和在波长548nm处的厚度方向延迟 $Rth(548)$ 等同，且相位差膜A和B在可见光区域的面内延迟 Re 和/或厚度方向延迟 Rth 的波长分散互不相同。式(I) $30nm \leq Re(548) \leq 80nm$ 式(II) $70nm \leq Rth(548) \leq 140nm$

