

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

G02F 1/1337 (2006.01)

G02F 1/1335 (2006.01)

(11) 공개번호

10-2006-0051145

(43) 공개일자

2006년05월19일

(21) 출원번호 10-2005-0084055

(22) 출원일자 2005년09월09일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00261899 2004년09월09일 일본(JP)

(71) 출원인 후지 사진 필름 가부시기가이샤
일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마210반지(72) 발명자 다케우치 히로시
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 후지 사진 필름가부시
기가이샤 나이
이치하시 미즈요시
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 후지 사진 필름가부시
기가이샤 나이

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 광학 이방성막, 그 제조 방법 및 액정 표시 장치

요약

(과제) 액정 표시 장치의 시야각 개선에 기여하는 광학 이방성막을 제공한다.

(해결수단) 배향막 상에 액정성 화합물을 함유하는 조성물을 사용하여 형성된 광학 이방성막으로, 그 액정성 화합물이 스멕틱상을 발현하는 액정성 화합물이고, 상기 조성물이, 그 액정성 화합물이 공기 계면에서 수직 배향하는 것을 촉진시키는 첨가제 또는 그 액정성 화합물이 그 배향막 계면에서 수직 배향하는 것을 촉진시키는 첨가제를 함유하고, 또한 상기 액정성 화합물이 수직 배향한 상태로 고정되어 있는 광학 이방성막이다.

대표도

도 2

색인어

광학 이방성막, 액정성 화합물, 액정 표시 장치

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 은 본 발명의 액정 표시 장치의 화소 영역예를 나타내는 개략도.

도 2 는 본 발명의 액정 표시 장치의 일례를 나타내는 개략도.

도 3 은 본 발명의 액정 표시 장치의 다른 예를 나타내는 개략도.

※도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1: 액정 소자 화소 영역

2: 화소 전극

3: 표시 전극

4: 러빙 방향

5a, 5b: 흑색 표시시의 액정 화합물의 다이어터

6a, 6b: 백색 표시시의 액정 화합물의 다이어터

7a, 7b, 19a, 19b: 편광막용 보호막

8, 20: 편광막

9, 21: 편광막의 편광 투과축

10: 제 1 위상차 영역

11: 제 1 위상차 영역의 지상축

12: 제 2 위상차 영역

13, 17: 셀 기관

14, 18: 셀 기관 러빙 방향

15: 액정층

16: 액정층의 지상축 방향

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 액정 표시 장치에 관한 것으로, 특히 수평 방향으로 배향한 액정 분자에 횡방향의 전계를 인가함으로써 표시를 행하는 인-플레인 스위칭 (In-Plane Switching) 모드의 액정 표시 장치에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 액정 표시 장치, 특히 IPS 모드의 액정 표시 장치의 시야각 특성의 개선에 기여하는 광학 이방성막에 관한 것이다.

액정 표시 장치로는, 2 장의 직교된 편광판 사이에 네마틱 액정을 비틀림 배열시킨 액정층을 끼우고, 전계를 기판에 대하여 수직 방향으로 작용시키는 방식, 이른바 TN 모드가 널리 사용되고 있다. 이 방식에서는, 흑색 표시시에 액정이 기판에 대하여 입상하기 때문에, 경사 방향에서 보면 액정 분자에 의한 복굴절이 발생하여 광 누설이 일어난다. 이 문제에 대하여 액정성 분자가 하이브리드 배향한 필름을 사용함으로써 액정 셀을 광학적으로 보상하여, 이 광 누설을 방지하는 방식이 실용화되어 있다. 그러나, 액정성 분자를 사용하더라도 액정 셀을 문제없이 완전하게 광학적으로 보상하기가 매우 어려워, 화면 하방향에서의 계조 반전을 완전히 억제할 수 없다는 문제가 생겼다.

이러한 문제를 해결하기 위해, 횡전계를 액정에 대하여 인가하는, 이른바 인-플레인 스위칭 (IPS) 모드에 의한 액정 표시 장치나, 유전율 이방성이 부(負)인 액정을 수직 배향시키고 패널 내에 형성된 돌기나 슬릿 전극에 의해 배향 분할한 수직 배향 (VA) 모드가 제안되어 실용화되어 있다. 최근, 이들 패널은 모니터 용도에 머무르지 않고 TV 용도로서 개발이 진행되고 있으며, 그에 따라 화면의 휘도가 크게 향상되고 있다. 이 때문에, 이들 동작 모드에서 종래에 문제가 되지 않았던, 흑색 표시시의 대향 각도 위치 경사 입사 방향에서의 미소한 광 누설이 표시 품질의 저하 원인으로 나타나고 있다.

이 색조나 흑색 표시의 시야각을 개선하는 수단의 하나로서, 액정층과 편광판 사이에 복굴절 특성을 갖는 광학 보상 재료를 배치하는 것이 IPS 모드에 있어서도 검토되고 있다. 예를 들어, 경사시 액정층의 리타레이션의 증감을 보상하는 작용을 갖는 광축이 서로 직교하는 복굴절 매체를 기판과 편광판 사이에 배치함으로써, 백색 표시 또는 중간조 표시를 경사 방향에서 직시한 경우의 착색을 개선할 수 있는 것이 개시되어 있다 (특허문헌 1 참조). 또한, 부의 고유 복굴절을 갖는 스티렌계 폴리머나 디스코틱 액정성 화합물로 이루어지는 광학 보상 필름을 사용하는 방법 (특허문헌 2, 3, 4 참조) 이나, 광학 보상 필름으로서 복굴절이 정(正)이고 광학축이 필름의 면내에 있는 막과 복굴절이 정이며 광학축이 필름의 법선 방향에 있는 막을 조합하는 방법 (특허문헌 5 참조), 리타레이션이 1/2 파장의 2 축성 광학 보상 시트를 사용하는 방법 (특허문헌 6 참조), 편광판의 보호막으로서 부의 리타레이션을 갖는 막을 사용하고, 이 표면에 정의 리타레이션을 갖는 광학 보상층을 형성하는 방식 (특허문헌 7 참조) 이 제안되어 있다.

그러나, 종래 제안된 방식의 대부분은, 액정 셀 중의 액정의 복굴절 이방성을 상쇄시켜 시야각을 개선하는 방식이기 때문에, 직교 편광판을 경사 방향에서 본 경우, 편광축 교차 각도가 직교에서 어긋난 것에 기인하는 광 누설을 충분히 해결할 수 없다는 문제가 있다. 또한, 이 광 누설을 보상할 수 있는 방식이라도, 액정 셀을 문제없이 완전하게 광학적으로 보상하기는 매우 어렵다. 또, 연신 복굴절 폴리머 필름에 의해 광학 보상하는 IPS 모드 액정 셀용 광학 보상 시트에서는 복수의 필름을 사용할 필요가 있고, 그 결과, 광학 보상 시트의 두께가 증가하여 표시 장치의 박형화에 불리하다. 또한, 연신 필름의 적층에는 점착층을 사용하기 때문에, 온습도 변화에 의해 점착층이 수축하여 필름간 박리나 휨과 같은 불량 발생하는 경우가 있었다.

또, 액정 재료를 사용하여 광학 이방성 재료를 형성하는 경우에는 네마틱상으로 고정화시키는 것이 일반적이지만, 최근 모니터의 표시 특성에 대한 요구가 엄격해지고 있어, 네마틱상으로 고정시킨 광학 이방성 재료에서는 미세한 균일성이 충분하지 않아 개선이 요구되고 있다. 특허문헌 8, 9 및 10 에는, 액정 재료를 스멕틱상으로 고정시킨 광학 이방성 재료가 개시되어 있다. 특허문헌 8 및 9 에서는 스멕틱상의 배향에 특수한 배향 처리를 필요로 하거나, 유리 기판 상에서 위상차 영역을 제작하는 등, 공업적 레벨에서의 제조에는 부적합하였다. 또한 특허문헌 10 에서는, 고분자 액정 재료를 수직 배향시키고 있기 때문에, 배향에 긴 시간이 걸려 역시 공업적 레벨에서의 제조에는 적합하지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기 여러 가지 문제를 감안하여 이루어진 것으로, 구성이 간단하고, 표시 품위뿐만 아니라 시야각이 현저히 개선된 IPS 형 액정 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 액정 표시 장치, 특히 IPS 형 액정 표시 장치의 시야각의 개선에 기여하는 액정성 화합물을 함유하는 조성물로부터 용이하게 형성 가능한 광학 이방성막, 및 그 광학 이방성막을 안정적으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

발명의 구성 및 작용

본원발명의 목적은, 하기의 (1)~(3) 의 광학 이방성막, 하기 (4) 의 광학 이방성막의 제조 방법, (5)~(10) 의 액정 표시 장치에 의해 달성된다.

(1) 배향막 상에 액정성 화합물을 함유하는 조성물을 사용하여 형성한 광학 이방성막으로서, 그 액정성 화합물이 스멕틱상을 발현하는 액정성 화합물이고, 상기 조성물이, 그 액정성 화합물이 공기 계면에서 수직 배향하는 것을 촉진시키는 첨가제 또는 그 액정성 화합물이 그 배향막 계면에서 수직 배향하는 것을 촉진시키는 첨가제를 함유하고, 또한 상기 액정성 화합물이 수직 배향한 상태로 고정되어 있는 광학 이방성막.

(2) 상기 배향막이, 폴리비닐알코올계 폴리머인 (1)의 광학 이방성막.

(3) 상기 조성물이, 액정성 화합물이 배향막 계면에서 수직 배향하는 것을 촉진시키는 첨가제의 1종 이상을 함유하는 (1) 또는 (2)의 광학 이방성막.

(4) 스멕틱상을 발현하는 액정성 화합물, 및 그 액정성 화합물이 공기 계면에서 수직 배향하는 것을 촉진시키는 첨가제 또는 그 액정성 화합물이 그 배향막 계면에서 수직 배향하는 것을 촉진시키는 첨가제를 함유하는 조성물을 배향막 상에 도포하고, 상기 액정성 화합물의 액정상/등방상의 전이 온도 이상의 온도로 열처리하고, 그 후 냉각하여 고정화시키는 (1) 또는 (2)의 광학 이방성막의 제조 방법.

(5) 제 1 편광막, 제 1 위상차 영역, 제 2 위상차 영역, 및 액정층 중 하나 이상을 한 쌍의 기판 사이에 둔 액정 셀을 포함하고, 흑색 표시시에 액정 분자가 상기 한 쌍의 기판의 표면에 대하여 실질적으로 평행하게 배향하는 액정 표시 장치로서,

제 1 위상차 영역의 리타레이션 $Re(\lambda)$ 이 $20nm \sim 150nm$ 이고, 또한 면내의 굴절을 n_x 와 n_y ($n_x > n_y$), 및 두께 방향의 굴절을 n_z 를 사용하여, $N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ 로 정의되는 제 1 위상차 영역의 값 N_z 가 $1.5 \sim 7$ 이고,

제 2 위상차 영역의 면내의 굴절을 n_x 와 n_y 가 실질적으로 동등하고 $n_x < n_z$ 이고, 제 2 위상차 영역의 두께 방향의 리타레이션 $Rth(\lambda)$ 이 $-80nm \sim -400nm$ 이고, 제 2 위상차 영역이 (1)~(3) 중 어느 한 항의 광학 이방성막을 포함하고, 또

제 1 편광막의 투과축이 흑색 표시시의 액정 분자의 지상축 방향에 평행한 액정 표시 장치. 단, λ 는 측정 파장을 나타낸다.

(6) 상기 제 1 편광막, 상기 제 1 위상차 영역, 상기 제 2 위상차 영역 및 상기 액정 셀이 이 순서대로 배치되고, 또한 상기 제 1 위상차 영역의 지상축이 상기 제 1 편광막의 투과축에 실질적으로 평행한 (5)의 액정 표시 장치.

(7) 상기 제 1 편광막, 상기 제 2 위상차 영역, 상기 제 1 위상차 영역 및 상기 액정 셀이 이 순서대로 배치되고, 또한 상기 제 1 위상차 영역의 지상축이 상기 제 1 편광막의 투과축에 실질적으로 직교하는 (5)의 액정 표시 장치.

(8) 상기 제 1 편광막의 투과축과 직교하는 투과축을 갖는 제 2 편광막을 추가로 갖고, 상기 제 1 및 제 2 편광막이 상기 제 1 위상차 영역, 상기 제 2 위상차 영역 및 상기 액정 셀을 협지하여 배치되어 있는 (5)~(7) 중 어느 하나의 액정 표시 장치.

(9) 상기 제 1 편광막 및/또는 제 2 편광막을 사이에 두어 배치되는 한 쌍의 보호막을 갖고, 그 한 쌍의 보호막 중 액정층에 가까운 측의 보호막의 두께 방향의 위상차 Rth 가 $40nm$ 이하인 (5)~(8) 중 어느 하나의 액정 표시 장치.

(10) 상기 제 1 편광막 및/또는 제 2 편광막을 사이에 두어 배치되는 한 쌍의 보호막을 갖고, 그 한 쌍의 보호막 중 액정층에 가까운 측의 보호막이 셀룰로오스아실레이트 필름 또는 노르보르넨계 필름인 (5)~(9) 중 어느 하나의 액정 표시 장치.

발명의 실시형태

이하에 있어서, 본 발명의 액정 표시 장치의 일 실시형태 및 그 구성부재에 관해서 순서대로 설명한다. 또, 본 명세서에 있어서 「 $\sim$ 」를 사용하여 나타내는 수치 범위는, 「 $\sim$ 」 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 범위를 의미한다.

본 명세서에 있어서, $Re(\lambda)$, $Rth(\lambda)$ 는 각각, 파장 λ 에 있어서의 면내의 리타레이션 및 두께 방향의 리타레이션을 나타낸다. $Re(\lambda)$ 는 KOBRA 21ADH (오우지계측기기(주) 제조)에 있어서 파장 λ_{nm} 의 광을 필름 법선 방향으로 입사시켜 측정된다. $Rth(\lambda)$ 는 상기 $Re(\lambda)$, 면내의 지상축 (KOBRA 21ADH에 의해 판단된다)을 경사축 (회전축)으로 하여 필름 법선 방향에 대하여 $+40^\circ$ 경사진 방향에서 파장 λ_{nm} 의 광을 입사시켜 측정한 리타레이션값, 및 면내의 지상축을 경사축 (회전축)으로 하여 필름 법선 방향에 대하여 -40° 경사진 방향에서 파장 λ_{nm} 의 광을 입사시켜 측정한 리타레이션값의 합계 3 방향에서 측정한 리타레이션값을 기초로 KOBRA 21ADH가 산출한다. 파장 λ 로는, 통상 $450 \sim 750nm$ 범위의 값이 사용

된다. 본원에 있어서는 589nm의 값을 사용하고 있다. 여기서 평균 굴절율의 가정치는 폴리머 핸드북 (JOHN WILEY&SONS, INC), 각종 광학 필름의 카탈로그의 값을 사용할 수 있다. 평균 굴절율의 값이 이미 알려지지 않은 것에 관해서는 아베 굴절계로 측정할 수 있다. 주된 광학 필름의 평균 굴절율의 값을 이하에 예시한다: 셀룰로오스아실레이트 (1.48), 시클로올레핀 폴리머 (1.52), 폴리카보네이트 (1.59), 폴리메틸메타크릴레이트 (1.49), 폴리스티렌 (1.59) 이다. 이들 평균 굴절율의 가정치와 막두께를 입력함으로써, KOBRA 21ADH는 n_x , n_y , n_z 를 산출한다. 이 산출된 n_x , n_y , n_z 로부터 다시 $N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ 가 산출된다.

본 명세서에 있어서, 「평행」, 「직교」란, 엄밀한 각도 $\pm 10^\circ$ 미만의 범위 내인 것을 의미한다. 이 범위는 엄밀한 각도와 오차가 $\pm 5^\circ$ 미만인 것이 바람직하고, $\pm 2^\circ$ 미만인 것이 보다 바람직하다. 또한, 「실질적으로 수직」이란, 엄밀한 수직의 각도로부터 $\pm 20^\circ$ 미만의 범위 내인 것을 의미한다. 이 범위는 엄밀한 각도와 오차가 $\pm 15^\circ$ 미만인 것이 바람직하고, $\pm 10^\circ$ 미만인 것이 보다 바람직하다. 또, 「지상축」은, 굴절율이 최대가 되는 방향을 의미한다. 그리고 굴절율의 측정 파장은 특별한 기술이 없는 한, 가시광역의 $\lambda = 550\text{nm}$ 에서의 값이다.

본 명세서에 있어서 「편광판」이란, 특별히 언급하지 않는 한, 가늘고 긴 편광판 및 액정 장치에 내장되는 크기로 재단된 (본 명세서에 있어서, 「재단」에는 「편칭」 및 「절단」등도 포함되는 것으로 한다) 편광판의 양쪽을 포함하는 의미로 사용된다. 또한, 본 명세서에서는, 「편광막」 및 「편광판」을 구별하여 사용하지만, 「편광판」은 「편광막」의 적어도 한쪽 면에 그 편광막을 보호하는 투명 보호막을 갖는 적층체를 의미하는 것으로 한다.

이하, 도면을 사용하여 본 발명의 실시형태를 상세히 설명한다. 도 1은 본 발명의 액정 표시 장치의 화소 영역예를 나타내는 모식도이다. 도 2 및 도 3은 본 발명의 액정 표시 장치의 일 실시형태의 모식도이다.

[액정 표시 장치]

도 2에 나타내는 액정 표시 장치는 편광막 (8) 및 편광막 (20)과, 제 1 위상차 영역 (10), 제 2 위상차 영역 (12), 기관 (13) 및 기관 (17), 및 그 기관에 협지되는 액정층 (15)을 갖는다. 편광막 (8) 및 편광막 (20)은, 각각 보호막 (7a와 7b) 및 보호막 (19a와 19b)에 의해 협지되어 있다.

도 2의 액정 표시 장치에서, 액정 셀은 기관 (13) 및 기관 (17), 및 이들에 협지되는 액정층 (15)으로 이루어진다. 액정층의 두께 ($d(\mu\text{m})$)와 굴절율 이방성 (Δn)의 곱 ($\Delta n \cdot d$)은 투과 모드에 있어서, 비틀림 구조를 가지지 않은 IPS형에서는 $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 의 범위가 최적치가 된다. 이 범위에서는 백색 표시 휘도가 높고, 흑색 표시 휘도가 작기 때문에, 밝고 콘트라스트가 높은 표시 장치가 얻어진다. 기관 (13) 및 기관 (17)의 액정층 (15)과 접촉하는 표면에는 배향막 (미도시)이 형성되어 있어, 액정 분자를 기관의 표면에 대하여 대략 평행하게 배향시킴과 함께 배향막 상에 실시된 러빙 처리 방향 (14 및 18) 등에 의해, 전압 무인가 상태 또는 저인가 상태에 있어서의 액정 분자 배향 방향이 제어되어 있다. 또한, 기관 (13) 또는 기관 (17)의 내면에는, 액정 분자에 전압 인가 가능한 전극 (도 2 중 미도시)이 형성되어 있다.

도 1에, 액정층 (14)의 1 화소 영역 중의 액정 분자의 배향을 모식적으로 나타낸다. 도 1은, 액정층 (14)의 1 화소에 상당할 정도의 매우 작은 면적의 영역 중에서의 액정 분자의 배향을, 기관 (13) 및 기관 (17)의 내면에 형성된 배향막의 러빙 방향 (4), 및 기관 (13) 및 기관 (17)의 내면에 형성된 액정 분자에 전압 인가 가능한 전극 (2) 및 전극 (3)과 함께 나타낸 모식도이다. 전계 효과형 액정으로서 정의 유전 이방성을 갖는 네마틱 액정을 사용하여 액티브 구동한 경우의 전압 무인가 상태 또는 저인가 상태에서의 액정 분자 배향 방향은 5a 및 5b이고, 이 때에 흑색 표시가 얻어진다. 전극 (2) 및 전극 (3) 사이에 전압이 인가되면, 전압에 따라서 액정 분자는 6a 및 6b 방향으로 그 배향 방향을 변경한다. 통상적으로 이 상태에서 밝은 표시를 실시한다.

다시 도 2에 있어서, 편광막 (8)의 투과축 (9)과 편광막 (20)의 투과축 (21)은 직교하여 배치되어 있다. 제 1 위상차 영역 (10)의 지상축 (11)은, 편광막 (8)의 투과축 (9) 및 흑색 표시시의 액정층 (15) 중의 액정 분자의 지상축 방향 (16)에 평행하다.

도 2에 나타내는 액정 표시 장치에서는, 편광막 (8)이 2장의 보호막 (7a) 및 보호막 (7b)에 협지된 구성을 나타내고 있지만, 보호막 (7b)은 없어도 된다. 보호막 (7b)이 없는 경우에는, 제 1 위상차 영역 (10)의 일부 또는 전부가 편광막의 보호막 (7b)으로도 기능할 수 있는 특성을 갖고 있는 것이 바람직하다. 또한, 편광막 (20)도 2장의 보호막 (19a 및 19b)에 협지되어 있지만, 액정층 (15)에 가까운 측의 보호막 (19a)은 없어도 된다. 또, 도 2의 양태에서는, 제 1 위상차 영역 및 제 2 위상차 영역은, 액정 셀의 위치를 기준으로 하여 액정 셀과 시인측 편광막 사이에 배치되어 있어도 되고, 액정 셀과 배면측 편광막 사이에 배치되어 있어도 된다. 본 실시형태에서는, 어느 구성에 있어서도 제 2 위상차 영역이 액정 셀에 보다 가까워지도록 배치한다.

본 발명의 다른 실시형태를 도 3에 나타낸다. 도 3의 액정 표시 장치는, 제 2 위상차 영역(12)이 편광막(8) 및 제 1 위상차 영역(10) 사이에 배치되어 있다. 도 3의 액정 표시 장치에 있어서, 보호막(7b)은 없어도 된다. 보호막(7b)이 없는 경우에는, 제 2 위상차 영역(12)의 일부 또는 전부가 편광막의 보호막(7b)으로도 기능할 수 있는 특성을 갖고 있는 것이 바람직하다. 또한, 편광막(20)도 2장의 보호막(19a 및 19b)에 협지되어 있지만, 액정층(15)에 가까운 측의 보호막(19a)은 없어도 된다. 도 3에 나타내는 양태에서는, 제 1 위상차 영역(10)은, 그 지상축(11)이 편광막(8)의 투과축(9)과 흑색 표시시의 액정층(15) 중의 액정 분자의 지상축 방향(16)에 직교하도록 배치된다. 또, 도 3의 양태에서는, 제 1 위상차 영역 및 제 2 위상차 영역은, 액정 셀의 위치를 기준으로 하여 액정 셀과 시인측 편광막 사이에 배치되어 있어도 되고, 액정 셀과 배면측 편광막 사이에 배치되어 있어도 된다. 본 실시형태에서는, 어느 구성에 있어서도 제 1 위상차 영역이 액정 셀에 보다 가까워지도록 배치한다.

또, 도 3에는 상측 편광판 및 하측 편광판을 구비한 투과 모드와 반사 모드의 표시 장치의 양태를 나타내었지만, 본 발명은 하나의 편광판만을 구비하는 반사 모드의 양태여도 되고, 이러한 경우에는, 액정 셀 내의 광로가 2배가 되기 때문에 최적 $\Delta n \cdot d$ 의 값은 상기의 1/2 정도의 값이 된다. 또한, 본 발명에 사용되는 액정 셀은 IPS 모드에 한정되지 않고, 흑색 표시시에 액정 분자가 상기 한 쌍의 기관의 표면에 대하여 실질적으로 평행하게 배향하는 액정 표시 장치이면 모두 바람직하게 사용할 수 있다. 이 예로는 강유전성 액정 표시 장치, 반강유전성 액정 표시 장치, ECB형 액정 표시 장치가 있다.

본 발명의 액정 표시 장치는, 도 1~도 3에 나타내는 구성에 한정되지 않고 다른 부재를 함유하고 있어도 된다. 예를 들어 액정층과 편광막 사이에 컬러 필터를 배치해도 된다. 또, 편광막의 보호막 표면에 반사 방지 처리나 하드코트 처리해도 된다. 또한, 구성부재에 도전성을 부여한 것을 사용해도 된다. 또, 투과형으로서 사용하는 경우에는, 냉음극 또는 열음극 형광관, 또는 발광 다이오드, 필드 에미션 소자, 일렉트로루미네선스 소자를 광원으로 하는 백라이트를 배면에 배치할 수 있다. 이 경우, 백라이트의 배치는 도 2 및 도 3의 상측이거나 하측이거나 상관없다. 또한, 액정층과 백라이트 사이에, 반사형 편광판이나 확산판, 프리즘 시트나 도광판을 배치할 수도 있다. 또한, 상기한 바와 같이, 본 발명의 액정 표시 장치는 반사형일 수도 있고, 이러한 경우에는, 편광판은 관찰측에 1장 배치하기만 하면 되고, 액정 셀 배면 또는 액정 셀의 하측 기관의 내면에 반사막을 배치한다. 물론 상기 광원을 사용한 프론트 라이트를 액정 셀 관찰측에 형성하는 것도 가능하다.

본 발명의 액정 표시 장치에는, 화상 직시형, 화상 투영형이나 광변조형이 포함된다. 본 발명은, TFT이나 MIM과 같은 3단자 또는 2단자 반도체 소자를 사용한 액티브 매트릭스 액정 표시 장치에 적용한 양태가 특히 유효하다. 물론, 시분할 구동이라고 불리는 패시브 매트릭스 액정 표시 장치에 적용한 양태도 유효하다.

이하, 본 발명의 액정 표시 장치에 사용 가능한 각종 부재의 바람직한 광학 특성이나 부재에 사용되는 재료, 그 제조 방법 등에 관해서 상세히 설명한다.

[제 1 위상차 영역]

본 발명의 액정 표시 장치에 포함되는 제 1 위상차 영역은 리타레이션 $Re(\lambda)$ 이 20nm~150nm 이고, 경사 방향의 광 누설을 효과적으로 저감하기 위해서는, 제 1 위상차 영역의 $Re(\lambda)$ 이, 40nm~115nm 인 것이 보다 바람직하고, 60nm~95nm 인 것이 더욱 바람직하다. 또, 면내의 굴절률 n_x 와 n_y ($n_x > n_y$), 및 두께 방향의 굴절률 n_z 를 사용하여 $N_z = (n_x - n_z)/(n_x - n_y)$ 로 정의되는 N_z 가 1.5~7로서, 경사 방향의 광 누설을 효과적으로 저감하기 위해서는, 제 1 위상차 영역의 N_z 가 2.0~5.5 인 것이 보다 바람직하고, 2.5~4.5 인 것이 더욱 바람직하다.

상기 제 1 위상차 영역은, 상기 광학 특성을 갖는 한 기본적으로는 그 재료 및 형태에 관해서는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어 복굴절 폴리머 필름으로 이루어지는 위상차막, 투명 지지체 상에 고분자 화합물을 도포한 후에 가열한 막, 및 투명 지지체 상에 저분자 또는 고분자 액정성 화합물을 도포 또는 전사함으로써 형성된 위상차층을 갖는 위상차막 등, 어느 것도 사용할 수 있다. 또한, 각각을 적층하여 사용할 수도 있다.

복굴절 폴리머 필름으로는, 복굴절 특성의 제어성이나 투명성, 내열성이 우수한 것이 바람직하다. 이 경우, 사용되는 고분자 재료로는 균일한 2축 배향을 달성할 수 있는 고분자이면 특별히 제한은 없지만, 종래 공지된 것으로 용액 유연법이나 압출 성형 방식으로 막을 형성할 수 있는 것이 바람직하고, 노르보르넨계 고분자, 폴리카보네이트계 고분자, 폴리알릴레이트계 고분자, 폴리에스테르계 고분자, 폴리술폰 등의 방향족계 고분자, 셀룰로오스아실레이트, 또는, 이들 폴리머의 2종 또는 3종 이상을 혼합한 폴리머 등을 들 수 있다.

필름의 2축 배향은, 압출 성형 방식이나 유연 제막 방식 등의 적당한 방식으로 제조한 당해 열가소성 수지로 이루어지는 필름을, 예를 들어 롤에 의한 종연신 방식, 텐터에 의한 횡연신 방식이나 2축 연신 방식 등에 의해 연신 처리함으로써 달성

할 수 있다. 상기한 물에 의한 종연신 방식에서는 가열 물을 사용하는 방법이나 분위기를 가열하는 방법, 이들을 병용하는 방법 등의 적당한 가열 방법을 채용할 수 있다. 또한 텐터에 의한 2 축 연신 방식에서는 전체 텐터 방식에 의한 동시 2 축 연신 방법이나, 물·텐터법에 의한 축차 2 축 연신 방법 등의 적당한 방법을 채용할 수 있다.

또한, 배향 불균일이나 위상차 불균일이 적은 것이 바람직하다. 그 두께는 위상차 등에 따라 적절히 결정할 수 있지만, 일반적으로는 박형화의 관점에서 1~300 μ m, 그 중에서도 10~200 μ m, 특히 20~150 μ m 로 한다.

노르보르넨계 고분자로는, 노르보르넨 및 그 유도체, 테트라시클로도데센 및 그 유도체, 디시클로펜타디엔 및 그 유도체, 메타노테트라히드로플루오렌 및 그 유도체 등의 노르보르넨계 모노머의 주성분이 되는 모노머의 중합체이고, 노르보르넨계 모노머의 개환 중합체, 노르보르넨계 모노머와 이들과 개환 공중합 가능한 그 밖의 모노머와의 개환 공중합체, 노르보르넨계 모노머의 부가 중합체, 노르보르넨계 모노머와 이것과 공중합 가능한 그 밖의 모노머와의 부가 공중합체, 및 그 수소 첨가물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 내열성, 기계적 강도 등의 관점에서 노르보르넨계 모노머의 개환 중합체 수소 화물이 가장 바람직하다. 노르보르넨계 중합체, 단환의 환상 올레핀의 중합체 또는 환형 공액 디엔의 중합체의 분자량은 사용 목적에 따라서 적절히 선택되지만, 시클로hexan 용액(중합체 수지가 용해되지 않은 경우에는 톨루엔 용액)의 겔·투과·크로마토그래피로 측정한 폴리이소프렌 또는 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량으로, 통상 5,000~500,000, 바람직하게는 8,000~200,000, 보다 바람직하게는 10,000~100,000 의 범위일 때, 필름(A)의 기계적 강도, 및 성형 가공성이 고도로 밸런스를 이뤄 바람직하다. 대표적인 폴리머로서, 일본 공개특허공보 2003-327800호, 일본 공개특허공보 2004-233604호에 기재된 폴리머를 들 수 있다.

셀룰로오스아실레이트의 아실기로는, 지방족기이거나 방향족기이거나 상관없고 특별히 한정되지 않는다. 이들은, 예를 들어 셀룰로오스의 알킬카르보닐에스테르, 알케닐카르보닐에스테르 또는 방향족 카르보닐에스테르, 방향족 알킬카르보닐에스테르 등이고, 각각 추가로 치환된 기를 가지고 있어도 되며, 총 탄소수 22 이하의 에스테르기가 바람직하다. 이들 바람직한 셀룰로오스아실레이트로는, 에스테르부의 총 탄소수 22 이하의 아실기(예를 들어 아세틸, 프로피오닐, 부티로일, 발레릴, 헵타노일, 옥타노일, 데카노일, 도데카노일, 트리데카노일, 헥사데카노일, 옥타데카노일 등), 아릴카르보닐기(아크릴, 메타크릴 등), 알릴카르보닐기(벤조일, 나프탈로일 등), 신나모일기를 들 수 있다. 이들 중에서도, 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, 셀룰로오스아세테이트부틸레이트, 셀룰로오스아세테이트스테아레이트, 셀룰로오스아세테이트벤조에이트 등이고, 혼합 에스테르의 경우에는 그 비율은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 아세테이트가 총 에스테르의 30몰% 이상인 것이 바람직하다.

이들 중에서도, 셀룰로오스아실레이트가 바람직하고, 특히 사진용 등급인 것이 바람직하며, 시판되는 사진용 레벨의 것은 점도 평균 중합도, 치환도 등의 품질을 만족하는 것을 입수할 수 있다. 사진용 레벨의 셀룰로오스트리아세테이트의 메이커로는, 다이셀화학공업(주)(예를 들어 LT-20, 30, 40, 50, 70, 35, 55, 105 등), 이스트만케미컬사(예를 들어 CAB-551-0.01, CAB-551-0.02, CAB-500-5, CAB-381-0.5, CAB-381-02, CAB-381-20, CAB-321-0.2, CAP-504-0.2, CAP-482-20, CA-398-3 등), 코톨즈사, 헥스토사 등이 있고, 어느 곳이나 사진용 레벨의 셀룰로오스아실레이트를 사용할 수 있다. 또한, 필름의 기계적 특성이나 광학적인 특성을 제어할 목적으로, 가소제, 계면활성제, 리타레이션 조절제, UV 흡수제 등을 혼합할 수 있다. 이들 첨가제의 상세한 내용에 관해서는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2002-277632호, 일본 공개특허공보 2002-182215호에 기재되어 있다.

투명 수지를 시트 또는 필름형상으로 성형하는 방법은, 예를 들어 가열 용융 성형법, 용액 유연법 모두 사용할 수 있다. 가열 용융 성형법은, 더 상세하게 압출 성형법, 프레스 성형법, 인플레이션 성형법, 사출 성형법, 블로우 성형법, 연신 성형법 등으로 분류할 수 있지만, 이들 방법 중에서도 기계적 강도, 표면 정밀도 등이 우수한 필름을 얻기 위해서는, 압출 성형법, 인플레이션 성형법, 및 프레스 성형법이 바람직하고, 압출 성형법이 가장 바람직하다. 성형 조건은, 사용 목적이나 성형 방법에 따라 적절히 선택되지만, 가열 용융 성형법을 따르는 경우에는, 실린더 온도가, 바람직하게는 100~400℃, 보다 바람직하게는 150~350℃ 의 범위에서 적절히 설정된다. 상기 시트 또는 필름의 두께는, 바람직하게는 10~300 μ m, 보다 바람직하게는 30~200 μ m 이다.

상기 시트 또는 필름의 연신은, 그 투명 수지의 유리 전이 온도를 Tg 로 할 때, 바람직하게는 Tg-30℃ 내지 Tg+60℃ 의 온도 범위, 보다 바람직하게는 Tg-10℃ 내지 Tg+50℃ 의 온도 범위에서, 적어도 일 방향으로 바람직하게는 1.01~2 배의 연신 배율로 실시한다. 연신 방향은 적어도 일 방향이면 되지만, 그 방향은, 시트가 압출 성형에 의해 얻어진 것인 경우에는, 수지의 기계적 흐름 방향(압출 방향)인 것이 바람직하고, 연신 방법은 자유 수축 일축 연신법, 폭고정 일축 연신법, 이축 연신법 등이 바람직하다. 광학 특성은 이 연신 배율과 가열 온도를 제어함으로써 제어할 수 있다.

[제 2 위상차 영역]

본 발명의 액정 표시 장치가 갖는 제 2 위상차 영역은, 면내 굴절을 n_x 와 n_y 가 실질적으로 동등하고, 두께 방향의 굴절을 n_z 가 $n_x < n_z$ 를 만족한다. 또, 제 2 위상차 영역의 두께 방향의 리타레이션 $R_{th}(\lambda)$ 은 $-80\text{nm} \sim -400\text{nm}$ 이다.

상기 제 2 위상차 영역의 $R_{th}(\lambda)$ 의 보다 바람직한 범위는, 다른 광학 부재의 광학 특성에 따라 변동하며, 특히 보다 가까이 위치하는 편광막의 보호막 (예를 들어 트리아세틸셀룰로오스 필름) 의 $R_{th}(\lambda)$ 에 따라 변동하지만, 경사 방향의 광 누설을 효과적으로 저감하기 위해서 제 2 위상차 영역의 $R_{th}(\lambda)$ 는, $-100\text{nm} \sim -340\text{nm}$ 인 것이 바람직하고, $-120\text{nm} \sim -270\text{nm}$ 인 것이 보다 바람직하다. 한편, 제 2 위상차 영역의 n_x 와 n_y 는, 상기한 바와 같이 실질적으로 동일하고, $R_e(\lambda)$ 는 0 근방의 값이 된다. 구체적으로는, 면내 리타레이션 $R_e(\lambda)$ 은, $0 \sim 50\text{nm}$ 인 것이 바람직하고, $0 \sim 20\text{nm}$ 인 것이 보다 바람직하다.

상기 제 2 위상차 영역은, 후술하는 본 발명의 광학 이방성막을 포함한다. 그 광학 이방성막은, 스펙트럼상을 발현하는 액정성 화합물을 함유하고, 그 막 중에 있어서, 상기 액정성 화합물의 분자는 수직 배향한 상태에 고정되어 있다. 상기 제 2 위상차 영역은, 상기 광학 이방성막만으로 이루어져 있어도 되고, 복수의 광학 이방성층으로 이루어져 있어도 된다. 또, 지지체와 광학 이방성층의 적층체 전체에서 상기 광학 특성을 만족하도록 하여, 제 2 위상차 영역을 구성해도 된다.

또, 본 명세서에 있어서, 실질적으로 수직이란, 필름면과 막대형 액정성 화합물의 다이렉터가 형성하는 각도가 $70^\circ \sim 90^\circ$ 의 범위 내인 것을 의미한다. 이들 액정성 화합물은 경사 배향시켜도 되고, 경사각이 서서히 변화하도록 (하이브리드 배향) 시켜도 된다. 경사 배향 또는 하이브리드 배향의 경우라도, 평균 경사각은 $70^\circ \sim 90^\circ$ 인 것이 바람직하고, $80^\circ \sim 90^\circ$ 가 보다 바람직하며, $85^\circ \sim 90^\circ$ 가 가장 바람직하다.

이하, 상기 제 2 위상차 영역에 이용 가능한, 본 발명의 광학 이방성막에 관해서 설명한다.

본 발명의 광학 이방성막은, 스펙트럼상을 발현하는 액정성 화합물의 1 종 이상, 및 그 액정성 화합물이 공기 계면에서 수직 배향하는 것을 촉진시키는 첨가제 또는 그 액정성 화합물이 그 배향막 계면에서 수직 배향하는 것을 촉진시키는 첨가제를 함유하는 조성물을 배향막의 표면에 적용하여, 그 액정성 화합물의 분자를 수직 배향 상태로 고정시켜 형성된 것을 특징으로 한다. 상기 액정성 화합물은 단독으로 또는 다른 첨가제의 존재하에서 스펙트럼상을 발현하는 한, 구조에 관해서는 특별히 제한되지 않는다. 그 중에서도, 분자의 형상이 막대형인 막대형 액정성 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

<막대형 액정성 화합물>

본 발명에 사용되는 막대형 액정 화합물은 저분자 화합물이어도 되고, 고분자 화합물이어도 되며, 신속하게 원하는 배향 상태를 형성하기 위해서 막대형 액정성 화합물은, 폴리머 또는 올리고머가 아닌 저분자 화합물인 것이 바람직하다. 또, 배향 상태를 고정시켜 필름을 안정적으로 형성하기 위해, 상기 막대형 액정성 화합물은 2 개 이상의 중합성기를 갖는 것이 바람직하다. 중합성 막대형 액정성 화합물은 1 종만을 단독으로 사용해도 되고, 중합성 막대형 액정성 화합물의 복수종을 조합하여 사용해도 된다. 또, 비중합성 막대형 액정성 화합물과 중합성 막대형 액정성 화합물을 조합하여 사용해도 된다. 단독 또는 병용하여 사용하는 각각의 액정성 화합물에 관해서는 네마틱 액정상, 스멕틱 액정상, 또는 콜레스테릭 액정상을 형성해도 되지만, 본 발명의 광학 이방성막을 형성할 때에 사용되는 첨가제 등을 함유하는 액정 조성물로서 (예를 들어, 용매를 함유하는 도포액의 형태에서는 가열 건조 과정에서 용매가 휘산된 상태에서) 배향 고정시키는 온도 범위에서 스멕틱 액정상을 취할 필요가 있다.

상기 막대형 액정성 화합물로는, 아조메틴류, 아족시류, 시아노비페닐류, 시아노페닐에스테르류, 안식향산에스테르류, 시클로헥산카르복시산페닐에스테르류, 시아노페닐시클로헥산류, 시아노 치환 페닐피리미딘류, 알콕시 치환 페닐피리미딘류, 페닐디옥산류, 톨란류 및 알케닐시클로헥실벤조니트릴류가 바람직하게 사용된다. 액정 분자에는 활성 광선이나 전자선, 열 등에 의해 중합이나 가교 반응을 일으킬 수 있는 부분 구조를 갖는 것이 바람직하게 사용된다. 그 부분 구조의 개수는 1~6 개, 바람직하게는 1~3 개이다. 상기한 바와 같이, 본 발명에 사용되는 막대형 액정성 분자는, 그 배향 상태를 고정하기 위해 중합성기를 2 개 이상 갖는다. 중합성기는, 라디칼 중합성 불포화기가 바람직하고, 구체적으로는, 예를 들어 일본 특허공표공보 2000-514202호, 또는 일본 공개특허공보 2002-62427호에 기재된 중합성기, 중합성 액정 화합물을 들 수 있다.

<배향막 계면층의 수직 배향 촉진제>

본 발명의 광학 이방성막을 형성하는데 사용되는 조성물 중에는, 막대형 액정성 화합물의 분자의 배향막 계면층의 수직 배향을 촉진시키는 첨가제 (이하, 「배향막 계면층 수직 배향 촉진제」 라고 하는 경우가 있다) 를 첨가해도 된다. 상기 배향막 계면층의 수직 배향 촉진제의 조성물 중에서의 함유량은, 액정 화합물에 대하여 0.01~10질량% 인 것이 바람직하고,

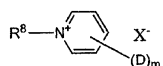
0.05~5질량% 인 것이 보다 바람직하며, 0.05~4질량% 인 것이 더욱 바람직하다. 배향막 계면층 수직 배향 촉진제는, 배향막 계면층에서 액정 화합물의 분자를 수직 배향시키는 데 기여한다. 배향막 계면층 수직 배향 촉진제로는 오염염을 바람직하게 사용할 수 있다. 상기 오염염의 예에는, 암모늄염, 술포늄염, 포스포늄염 등의 오염염이 포함된다. 바람직하게는, 4급 암모늄염이고, 특히 바람직하게는 제 4급 암모늄염이다.

제 4급 암모늄염은, 일반적으로 제 3급 아민 (예를 들어 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리에탄올아민, N-메틸피롤리딘, N-메틸피페리딘, N,N-디메틸피페라진, 트리에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민 등) 또는 질소함유 복소환 (피리딘환, 피콜린환, 2,2'-비피리딘환, 4,4'-비피리딘환, 1,10-페난트롤린환, 퀴놀린환, 옥사졸환, 티아졸환, N-메틸이미다졸환, 피라진환, 테트라졸환 등) 을 알킬화 (멘슈트킨 반응: Menshutkin Reaction), 알케닐화, 알킬닐화 또는 아릴화하여 얻어진다.

제 4급 암모늄염으로는, 질소함유 복소환으로 이루어지는 제 4급 암모늄염이 바람직하고, 특히 바람직하게는 제 4급 피리디늄염이다. 보다 구체적으로는, 상기 제 4급 암모늄염은, 하기 일반식 (3a) 또는 후술하는 일반식 (3b) 로 나타내는 제 4급 피리디늄염에서 선택되는 것이 바람직하다.

[화학식 1]

일반식 (3a)



식 (3a) 중, R^8 은 치환 또는 무치환의 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 아르알킬기, 아릴기 또는 복소환기를 나타내고, D 는 수소 결합성기를 나타내며, m 은 1~3 의 정수를 나타내고, X^- 는 음이온을 나타낸다.

우선, 상기 일반식 (3a) 에 관해서 설명한다.

상기 R^8 로 나타내는 알킬기는, 탄소수 1~18 의 치환 또는 무치환의 알킬기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~8 의 치환 또는 무치환의 알킬기이다. 이들은, 직쇄상, 분기쇄상, 또는 고리상이어도 된다. 이들의 예로는, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, n-헥실, n-옥틸, 네오펜틸, 시클로헥실, 아다만틸 및 시클로프로필 등을 들 수 있다.

알킬기의 치환기의 예로는, 이하의 것을 들 수 있다. 탄소수 2~18 (바람직하게는 탄소수 2~8) 의 치환 또는 무치환의 알케닐기 (예, 비닐); 탄소수 2~18 (바람직하게는 탄소수 2~8) 의 치환 또는 무치환의 알킬닐기 (예, 에틸닐); 탄소수 6~10 의 치환 또는 무치환의 아릴기 (예, 페닐, 나프틸); 할로젠원자 (예, F, Cl, Br 등); 탄소수 1~18 (바람직하게는 탄소수 1~8) 의 치환 또는 무치환의 알콕시기 (예, 메톡시, 에톡시); 탄소수 6~10 의 치환 또는 무치환의 아릴옥시기 (예, 페녹시, 비페닐옥시, p-메톡시페녹시); 탄소수 1~18 (바람직하게는 탄소수 1~8) 의 치환 또는 무치환의 알킬티오기 (예, 메틸티오, 에틸티오); 탄소수 6~10 의 치환 또는 무치환의 아릴티오기 (예, 페닐티오); 탄소수 2~18 (바람직하게는 탄소수 2~8) 의 치환 또는 무치환의 아실기 (예, 아세틸, 프로피오닐);

탄소수 1~18 (바람직하게는 탄소수 1~8) 의 치환 또는 무치환의 알킬술포닐기 또는 아릴술포닐기 (예, 메탄술포닐, p-톨루엔술포닐); 탄소수 2~18 (바람직하게는 탄소수 2~8) 의 치환 또는 무치환의 아실옥시기 (예, 아세톡시, 프로피오닐 옥시); 탄소수 2~18 (바람직하게는 탄소수 2~8) 의 치환 또는 무치환의 알콕시카르보닐기 (예, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐); 탄소수 7~11 의 치환 또는 무치환의 아릴옥시카르보닐기 (예, 나프톡시카르보닐); 무치환의 아미노기, 또는 탄소수 1~18 (바람직하게는 탄소수 1~8) 의 치환 아미노기 (예, 메틸아미노, 디메틸아미노, 디에틸아미노, 아닐리노, 메톡시페닐아미노, 클로로페닐아미노, 피리딜아미노, 메톡시카르보닐아미노, n-부톡시카르보닐아미노, 페녹시카르보닐아미노, 메틸카르바모일아미노, 에틸티오카르바모일아미노, 페닐카르바모일아미노, 아세틸아미노, 에틸카르보닐아미노, 에틸티오카르바모일아미노, 시클로헥실카르보닐아미노, 벤조일아미노, 클로로아세틸아미노, 메틸술포닐아미노);

탄소수 1~18 (바람직하게는 탄소수 1~8) 의 치환 또는 무치환의 카르바모일기 (예, 무치환의 카르바모일, 메틸카르바모일, 에틸카르바모일, n-부틸카르바모일, t-부틸카르바모일, 디메틸카르바모일, 모르폴리노카르바모일, 피롤리디노카르바모일); 무치환의 술포아미노기, 또는 탄소수 1~18 (바람직하게는 탄소수 1~8) 의 치환 술포아미노기 (예, 메틸술포아미노, 페닐 술포아미노); 시아노기; 니트로기; 카르복시기; 수산기; 해테로환기 (예, 옥사졸환, 벤조옥사졸환, 티아졸환, 벤조티아졸환,

이미다졸환, 벤조이미다졸환, 인돌레닌환, 피리딘환, 피페리딘환, 피롤리딘환, 모르폴린환, 술폴란환, 푸란환, 티오펜환, 피라졸환, 피롤환, 크로만환, 쿠마린환). 알킬기의 치환기로는, 특히 바람직하게는 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴술폰닐기, 아릴옥시카르보닐기이다.

상기 R⁸로 나타내는 알케닐기는, 탄소수 2~18의 치환 또는 무치환의 알케닐기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 2~8의 치환 또는 무치환의 알케닐기이고, 예를 들어 비닐, 알릴, 1-프로페닐, 1,3-부타디에닐 등을 들 수 있다. 알케닐기의 치환기로는, 상기 알킬기의 치환기로서 예시한 것이 바람직하다.

상기 R⁸로 나타내는 알키닐기는, 탄소수 2~18의 치환 또는 무치환의 알키닐기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 2~8의 치환 또는 무치환의 알키닐기이고, 예를 들어 에티닐, 2-프로피닐 등을 들 수 있다. 알키닐기의 치환기는, 상기 알킬기의 치환기로서 예시한 것이 바람직하다.

상기 R⁸로 나타내는 아르알킬기는, 탄소수 7~18의 치환 또는 무치환의 아르알킬기가 바람직하고, 예를 들어 벤질, 메틸벤질, 비페닐메틸, 나프틸메틸 등이 바람직하다. 아르알킬기의 치환기는 상기 알킬기의 치환기로서 예시한 것을 들 수 있다.

상기 R⁸로 나타내는 아릴기는, 탄소수 6~18의 치환 또는 무치환의 아릴기가 바람직하고, 예를 들어 페닐, 나프틸, 플루오레닐 등을 들 수 있다. 아릴기의 치환기는 상기 알킬기의 치환기로서 예시한 것이 바람직하다. 또한 이들 외에, 알킬기(예를 들어, 메틸, 에틸 등), 알키닐기, 벤조일기도 바람직하다.

상기 R⁸로 나타내는 복소환기는, 탄소원자, 질소원자, 산소원자 또는 황원자로 구성되는 5~6원환의 포화 또는 불포화 복소환이고, 이들의 예로는, 옥사졸환, 벤조옥사졸환, 티아졸환, 벤조티아졸환, 이미다졸환, 벤조이미다졸환, 인돌레닌환, 피리딘환, 피페리딘환, 피롤리딘환, 모르폴린환, 술폴레인환, 푸란환, 티오펜환, 피라졸환, 피롤환, 크로만환, 및 쿠마린환을 들 수 있다. 복소환기는 치환되어 있어도 되고, 그 경우의 치환기로는 상기 알킬기의 치환기로서 예시한 것이 바람직하다. R⁸로 나타내는 복소환기로는, 벤조옥사졸환, 벤조티아졸환이 특히 바람직하다.

상기 R⁸은 바람직하게는, 치환 또는 무치환의 알킬기, 아르알킬기, 아릴기 또는 복소환기이다.

D는 수소 결합성기를 나타낸다. 수소 결합은, 전기적으로 음성인 원자(예를 들어 O, N, F, Cl), 및 마찬가지로 전기적으로 음성인 원자에 공유 결합한 수소원자 사이에 존재한다. 수소 결합의 이론적인 해석으로는, 예를 들어 H. Uneyama and K. Morokuma, Journal of American Chemical Society, 제 99 권, 제 1316~1332 페이지, 1977년에 보고가 있다. 구체적인 수소 결합의 양식으로는, 예를 들어 J. N. Israelachvili 저, 곤도 타모츠, 오오시마히로유키 번역, 분자간력과 표면력, 맥그로우힐사, 1991년 제 98 페이지, 도 17에 기재된 양식을 들 수 있다. 구체적인 수소 결합의 예로는, 예를 들어 G. R. Desiraju, Angewante Chemistry International Edition English, 제 34 권, 제 2311 페이지, 1995년에 기재된 것을 들 수 있다.

바람직한 수소 결합성기로는, 메르캅토기, 히드록시기, 아미노기, 카르복실아미드기, 술폰아미드기, 산아미드기, 우레이도기, 카르바모일기, 카르복실기, 술폰기, 질소함유 복소환기(예를 들어 이미다졸릴기, 벤조이미다졸릴기, 피라졸릴기, 피리딜기, 1,3,5-트리아질기, 피리미딜기, 피리다질기, 퀴놀릴기, 벤조이미다졸릴기, 벤조티아졸릴기, 숙시이미드기, 프탈이미드기, 말레이미드기, 우라실기, 티오우라실기, 바르비톨산기, 히단토인기, 말레산히드라지드기, 이사틴기, 우라밀기 등을 들 수 있다)를 들 수 있다. 더욱 바람직한 수소 결합성기로는, 아미노기, 카르복실아미드기, 술폰아미드기, 우레이도기, 카르바모일기, 카르복실기, 술폰기, 피리딜기를 들 수 있고, 특히 바람직하게는, 아미노기, 카르바모일기, 피리딜기를 들 수 있다.

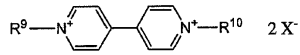
X⁻로 나타내는 음이온은 무기 음이온 또는 유기 음이온 중 어느 것도 상관없고, 할로젠 음이온(예를 들어, 불소 이온, 염소 이온, 브롬 이온, 요오드 이온 등), 술포네이트 이온(예를 들어, 메탄술폰산 이온, 트리플루오로메탄술폰산 이온, 메틸황산 이온, p-톨루엔술폰산 이온, p-클로로벤젠술폰산 이온, 1,3-벤젠디술폰산 이온, 1,5-나프탈렌디술폰산 이온, 2,6-나프탈렌디술폰산 이온 등), 황산 이온, 티오시안산 이온, 과염소산 이온, 테트라플루오로붕산 이온, 피크린산 이온, 아세트산 이온, 인산 이온(예를 들어, 헥사플루오로인산 이온), 수산 이온 등을 들 수 있다. X⁻는, 바람직하게는, 할로젠 음이온, 술포네이트 이온, 수산 이온이다. 또 X⁻는 1개의 음이온일 필요는 없고, 2개 이상의 음이온일 수도 있으며, 이러한 경우에는, 상기 화합물 중의 양이온과 음이온의 비율도 1:1일 필요는 없으며 적절히 결정된다.

상기 일반식 (3a) 중, m 은 바람직하게는 1 이다.

다음으로, 상기 일반식 (3b) 에 관해서 설명한다.

[화학식 2]

일반식 (3b)



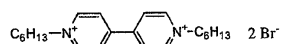
식 (3b) 중, R^9 및 R^{10} 은 각각 치환 또는 무치환의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아르알킬기, 아릴기 또는 복소환기를 나타내고, X^- 는 음이온을 나타낸다.

R^9 및 R^{10} 으로 각각 나타내는 치환 또는 무치환의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아르알킬기, 아릴기 또는 복소환기는, 상기 일반식 (3a) 중, R^8 로 나타내는 기와 동일한 의미이고, 그 바람직한 범위도 동일하다. X^- 로 나타내는 음이온은, 상기 일반식 (3a) 중, X^- 으로 나타내는 음이온과 동일한 의미이고, 그 바람직한 범위도 동일하다. 상기한 바와 같이, X^- 는 1 개의 음이온일 필요는 없고, 2 개 이상의 음이온일 수도 있으며, 이러한 경우에는, 상기 화합물 중의 양이온과 음이온의 비율도 1:2 일 필요는 없으며 적절히 결정된다.

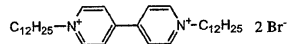
본 발명에 사용 가능한 오염염의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명에 사용되는 오염염은 이들에 한정되는 것은 아니다. 하기의 구체예 중, No. II-1~12 는 일반식 (3b), No. II-13~32 는 일반식 (3a) 로 나타내는 화합물의 예이다.

[화학식 3]

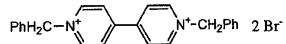
II-1



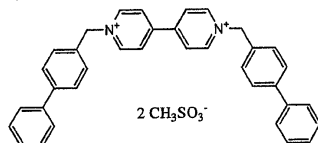
II-2



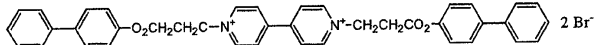
II-3



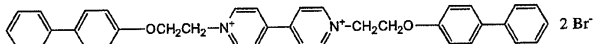
II-4



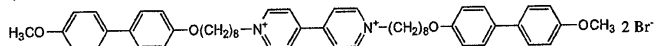
II-5



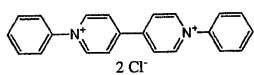
II-6



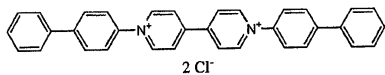
II-7



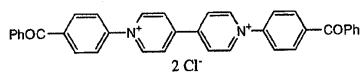
II-8



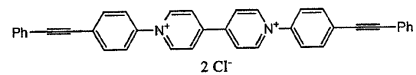
II-9



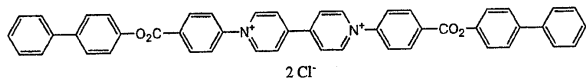
II-10



II-11

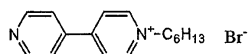


II-12

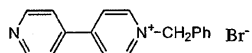


[화학식 4]

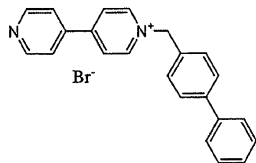
II-13



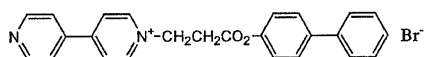
II-14



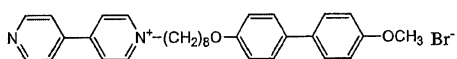
II-15



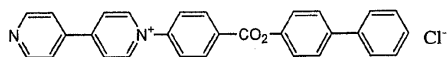
II-16



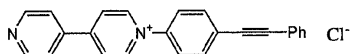
II-17



II-18

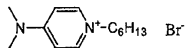


II-19

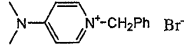


[화학식 5]

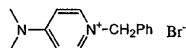
II-20



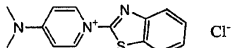
II-21



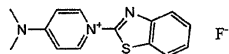
II-22



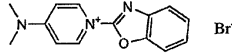
II-23



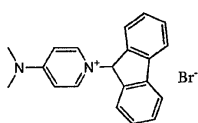
II-24



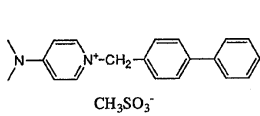
II-25



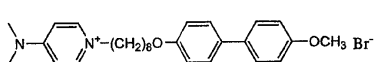
II-26



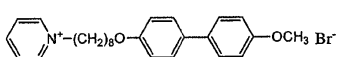
II-27



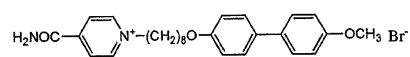
II-28



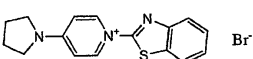
II-29



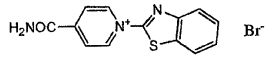
II-30



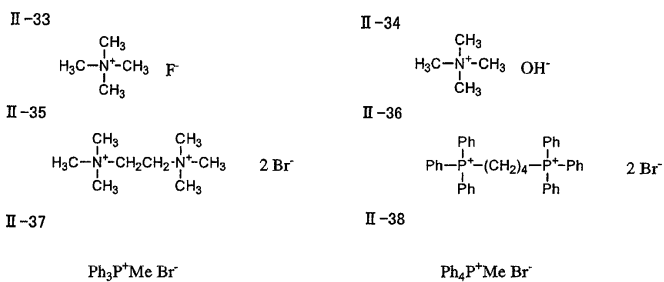
II-31



II-32

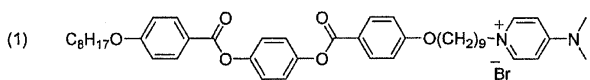


[화학식 6]

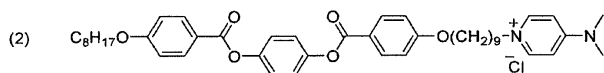


또 하기 (1)~(19) 의 제 4 급 암모늄염도 바람직하다.

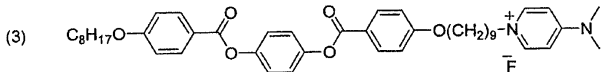
[화학식 7]



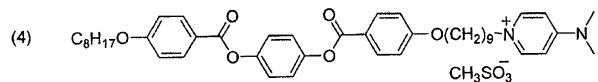
[화학식 8]



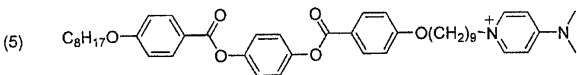
[화학식 9]



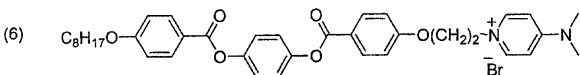
[화학식 10]



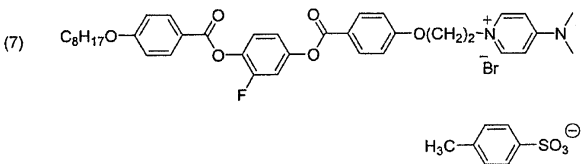
[화학식 11]



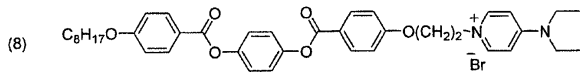
[화학식 12]



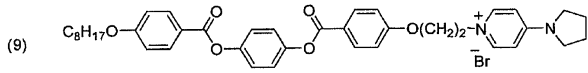
[화학식 13]



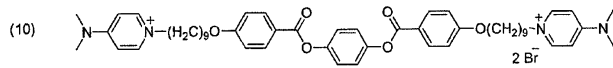
[화학식 14]



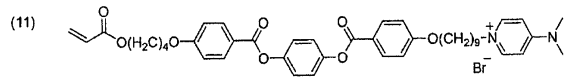
[화학식 15]



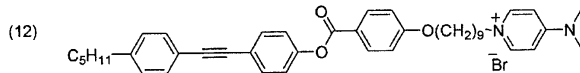
[화학식 16]



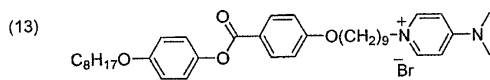
[화학식 17]



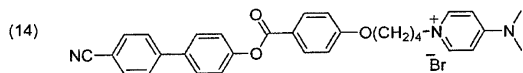
[화학식 18]



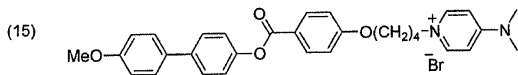
[화학식 19]



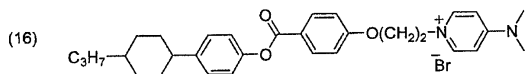
[화학식 20]



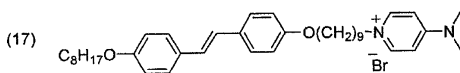
[화학식 21]



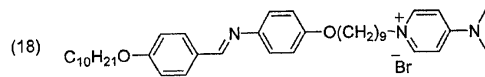
[화학식 22]



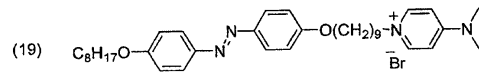
[화학식 23]



[화학식 24]



[화학식 25]



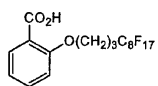
<공기 계면 수직 배향제>

본 발명의 광학 이방성막을 형성하는 데에 사용되는 조성물 중에는, 막대형 액정성 화합물 분자의 공기 계면층의 수직 배향을 촉진시키는 첨가제 (이하, 「공기 계면층 수직 배향 촉진제」라고 하는 경우가 있다) 를 첨가해도 된다. 상기 공기 계면 수직 배향제의 상기 조성물 중의 함유량은, 액정 화합물에 대하여 0.01~10질량% 인 것이 바람직하고, 0.05~5질량% 인 것이 보다 바람직하며, 0.05~4질량% 인 것이 더욱 바람직하다. 통상, 액정성 화합물은 공기 계면층에서는 경사하여 배향하는 성질을 갖기 때문에, 균일하게 수직 배향된 상태를 얻기 위해서, 공기 계면층에서 액정성 화합물을 수직으로 배향 제어할 필요가 있다. 공기 계면 수직 배향 촉진제는 공기 계면층에 편재하여, 그 배제 체적 효과나 정전기적인 효과에 의해서 액정성 화합물의 분자를 수직으로 배향시키는 데에 기여한다.

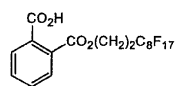
공기 계면 수직 배향제로는, 일본 공개특허공보 2002-20363호, 일본 공개특허공보 2002-129162호에 기재되어 있는 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 일본 공개특허공보 2004-53981호 명세서의 단락번호 [0072]~[0075], 일본 공개특허공보 2004-4688호 명세서의 단락번호 [0071]~[0078], 일본 공개특허공보 2004-139015호 명세서의 단락번호 [0052]~[0054], [0065]~[0066], [0092]~[0094] 에 기재된 사항도 본 발명에 적절히 적용할 수 있다. 또한, 공기 계면 수직 배향제의 예에는, 이하의 화합물 D-1~D-33, 화합물 C-1~C-45, 화합물 Q-1~Q-26, 및 I-1~I-62 가 포함된다.

[화학식 26]

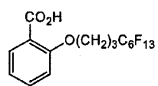
D-1



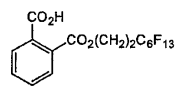
D-2



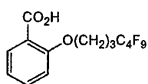
D-3



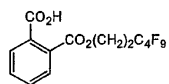
D-4



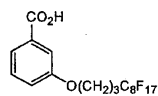
D-5



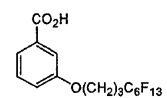
D-6



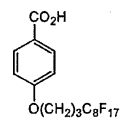
D-7



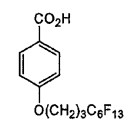
D-8



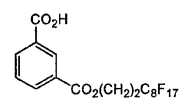
D-9



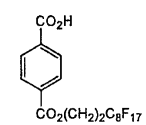
D-10



D-11

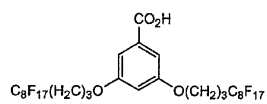


D-12

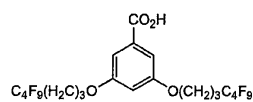


[화학식 27]

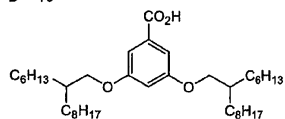
D-13



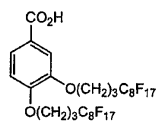
D-14



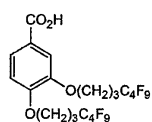
D-15



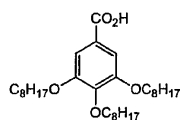
D-16



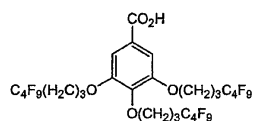
D-17



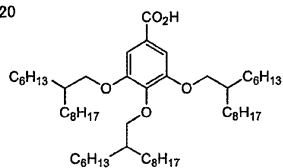
D-18



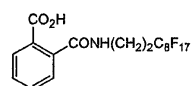
D-19



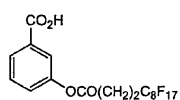
D-20



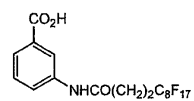
D-21



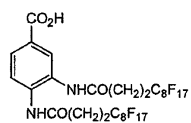
D-22



D-23

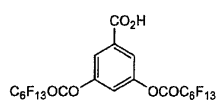


D-24

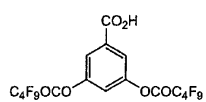


[화학식 28]

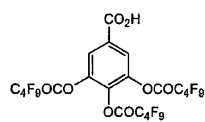
D-25



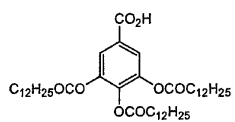
D-26



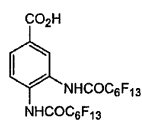
D-27



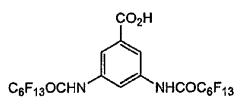
D-28



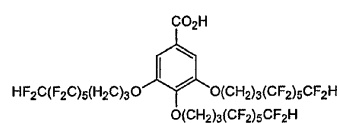
D-29



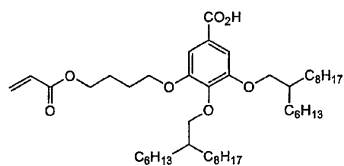
D-30



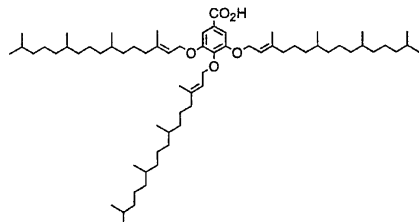
D-31



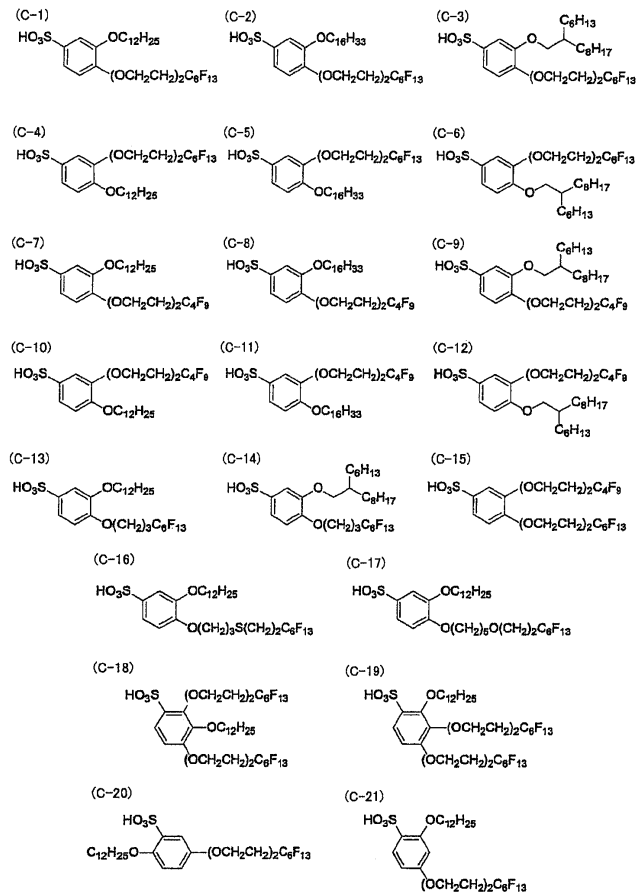
D-32



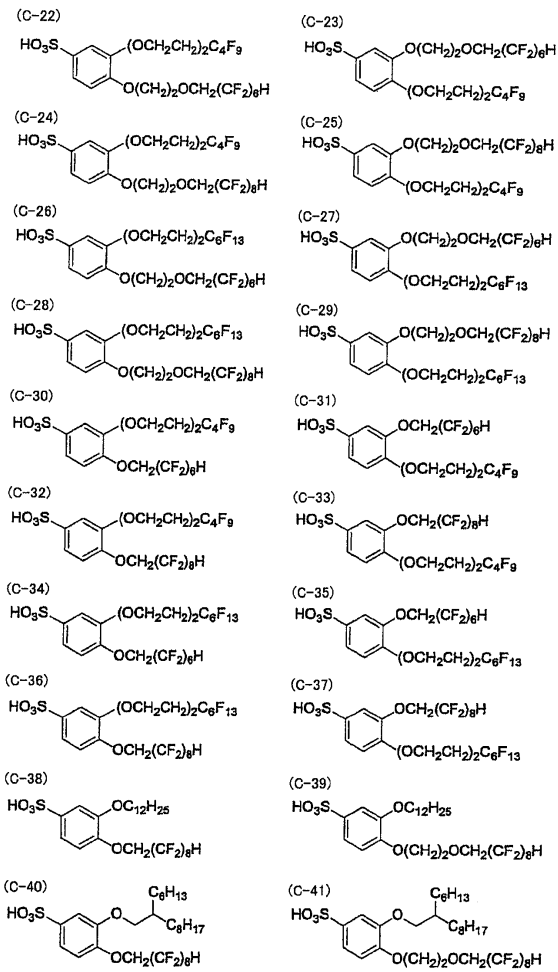
D-33



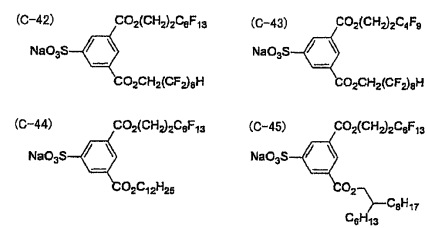
[화학식 29]



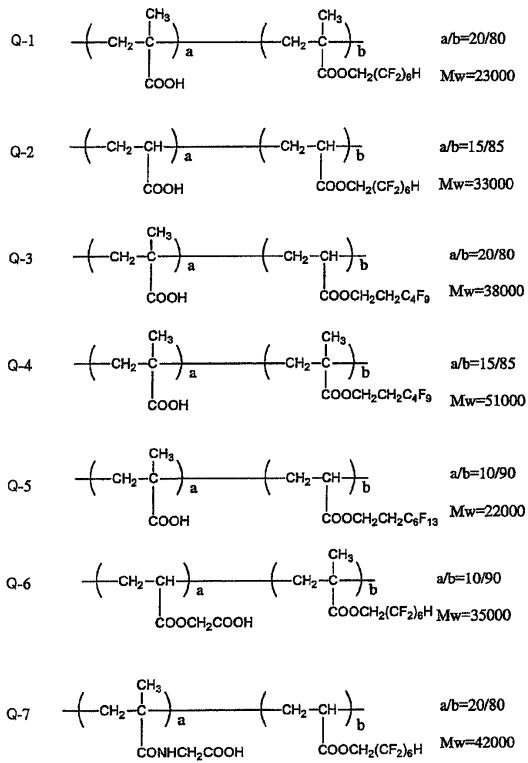
[화학식 30]



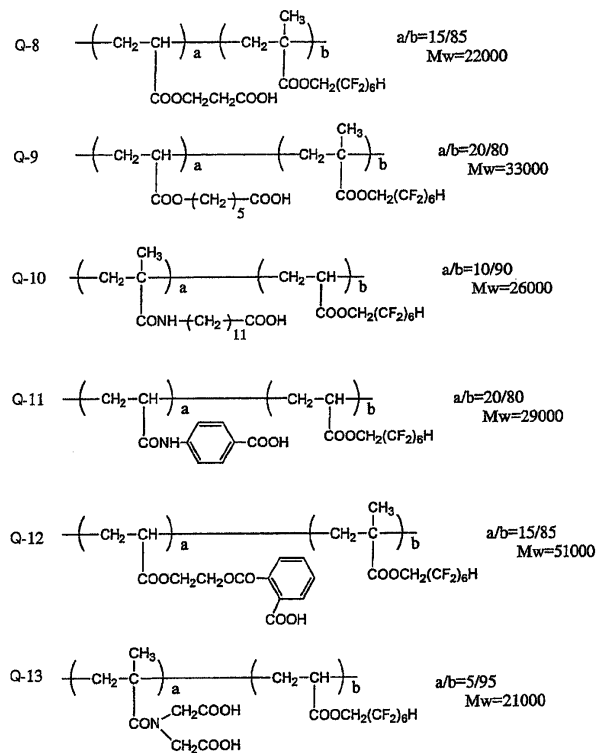
[화학식 31]



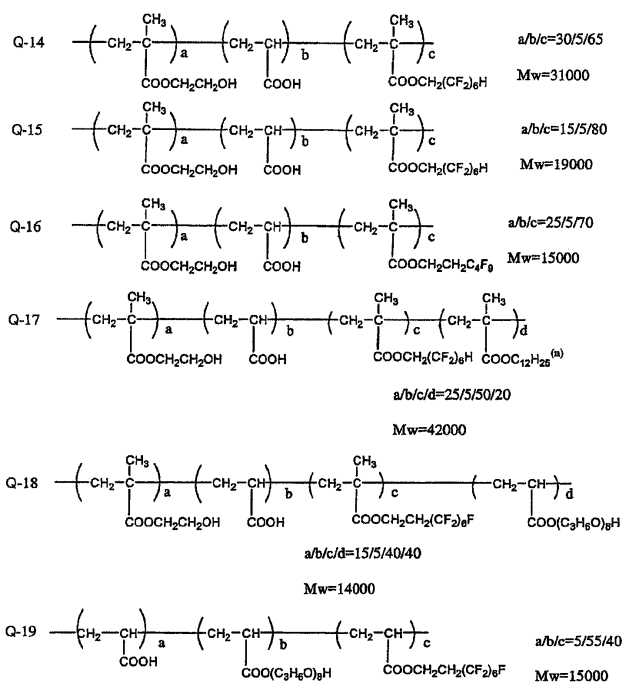
[화학식 32]



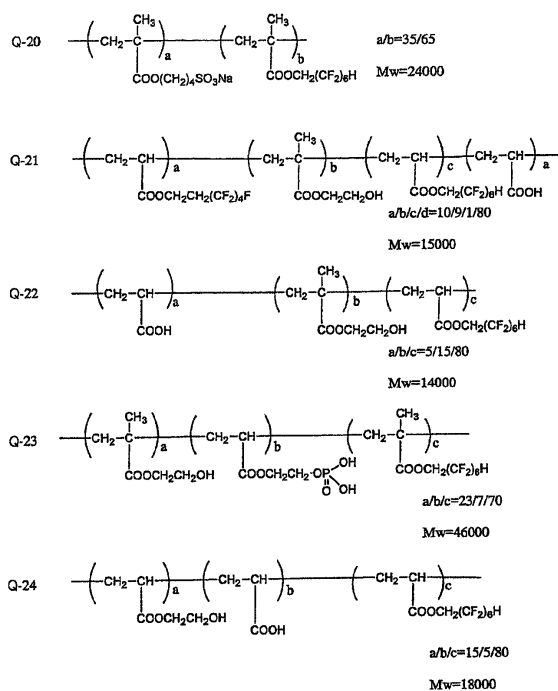
[화학식 33]



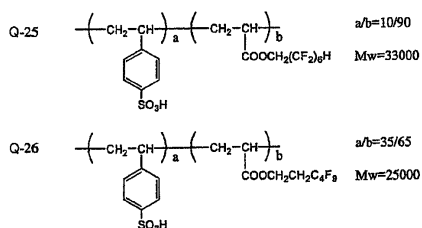
[화학식 34]



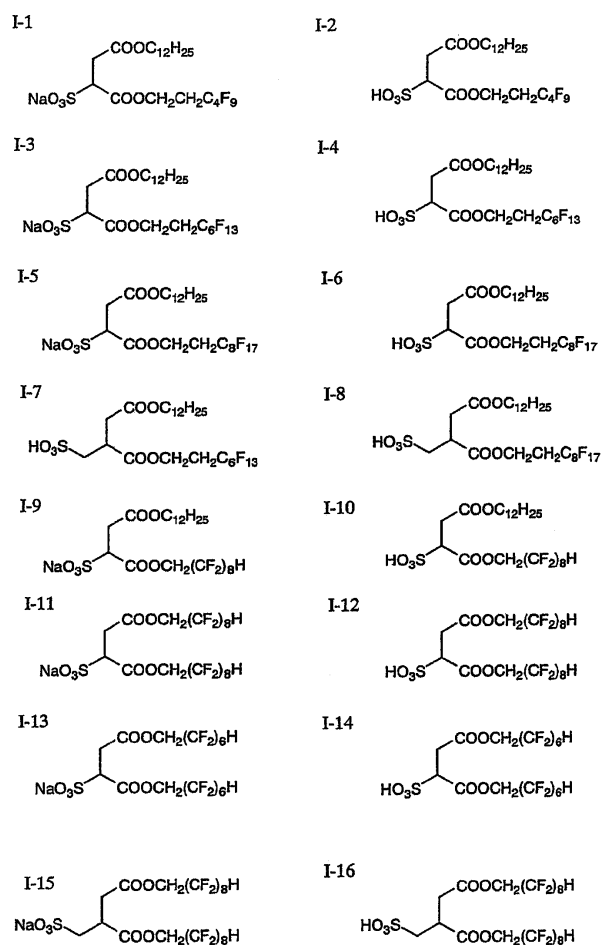
[화학식 35]



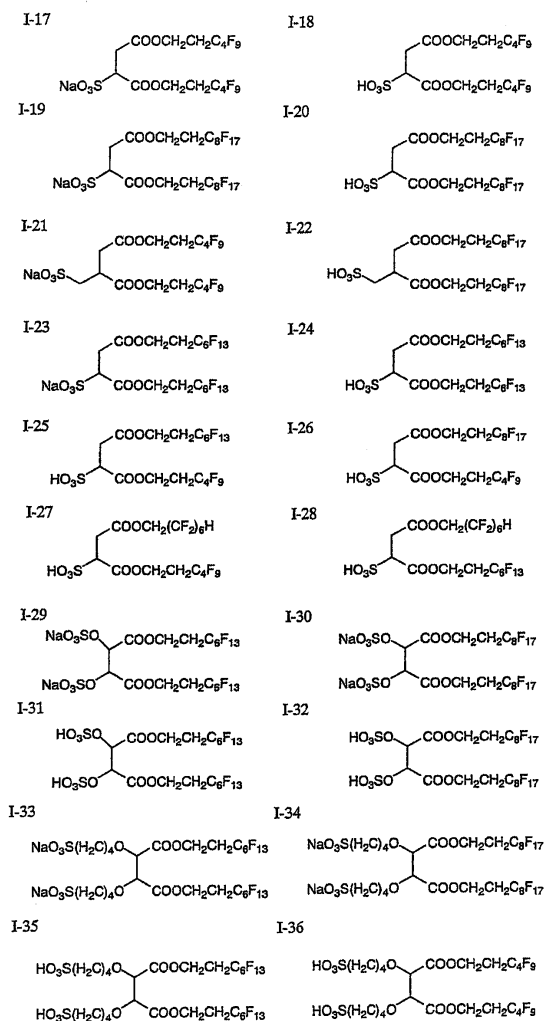
[화학식 36]



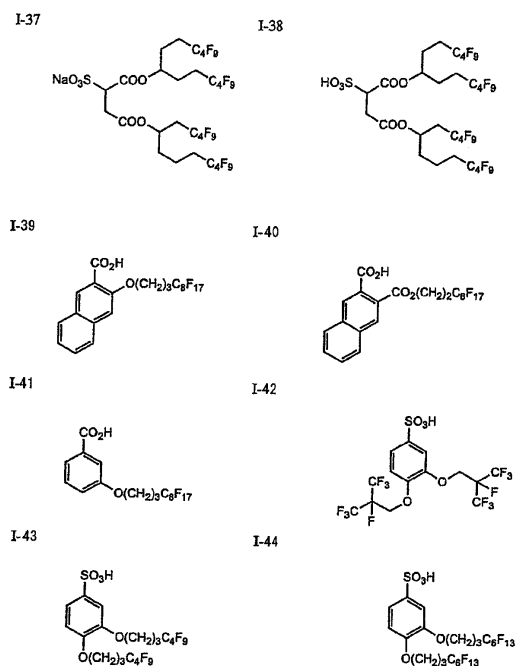
[화학식 37]



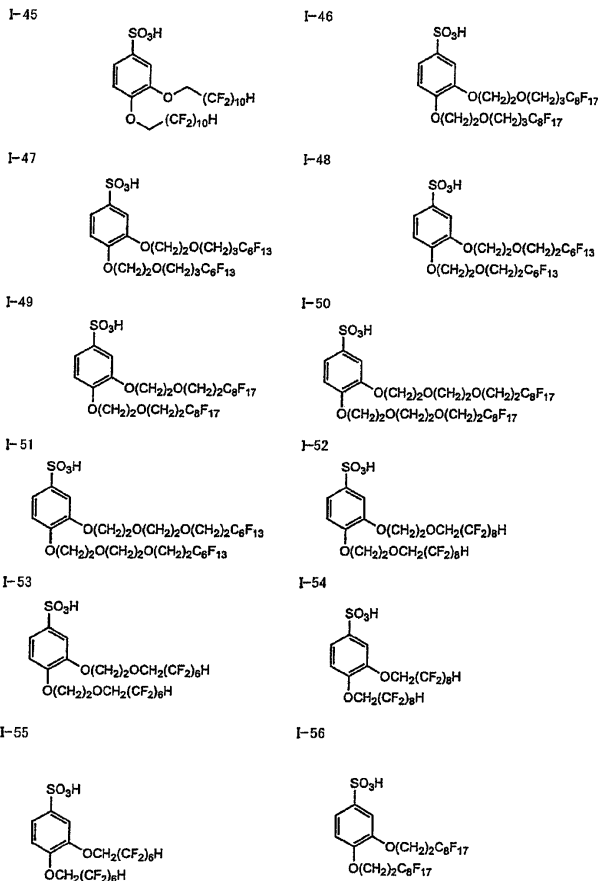
[화학식 38]



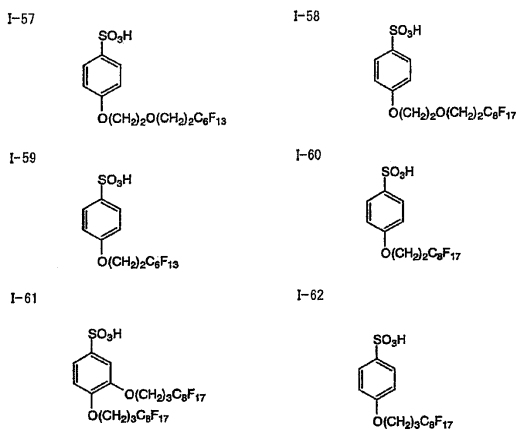
[화학식 39]



[화학식 40]



[화학식 41]



<광학 이방성막 형성용 조성물 중의 다른 재료>

본 발명의 광학 이방성막을 형성할 때에 사용되는 도포액 등의 조성물 중에는, 액정성 화합물 및 원한다면 상기한 배향막 계면층 수직 배향 촉진제 및 공기 계면층 수직 배향 촉진제 외에, 중합 개시제, 가소제, 계면활성제, 중합성 모노머 등을 함유하고 있어도 된다. 이들 재료는, 여러 가지 목적, 예를 들어 배향의 고정화, 도포막의 균일성, 막의 강도, 액정성 화합물의 배향성 향상 등을 목적으로 하여 첨가된다. 이들 재료는, 병용하는 액정성 화합물과 상용성을 갖고 배향을 저해하지 않는 것이 바람직하다.

중합 개시제로는, 열중합 개시제 및 광중합 개시제 중 어느 것도 사용할 수 있다. 광중합 개시제가 바람직하다. 광중합 개시제의 예에는, α-카르보닐 화합물 (미국 특허 2367661호, 동 2367670호의 각 명세서 기재), 아실로인에테르 (미국 특허 2448828호 명세서 기재), α-탄화수소 치환 방향족 아실로인 화합물 (미국 특허 2722512호 명세서 기재), 다핵 퀴논 화합

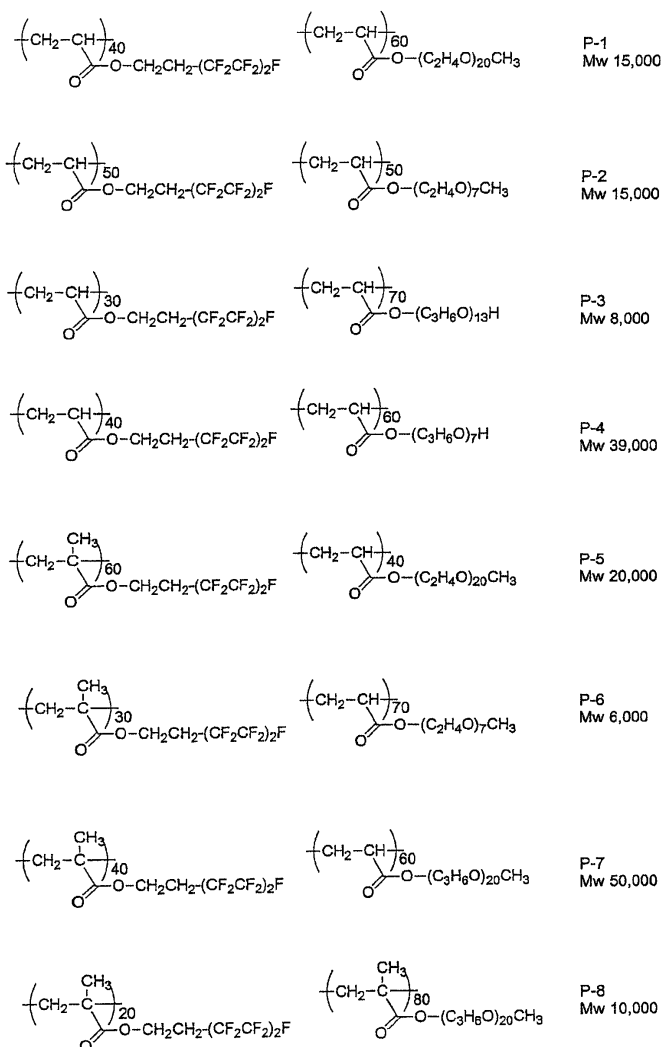
물 (미국 특허 3046127호, 동 2951758호의 각 명세서 기재), 트리아릴이미다졸 다이머와 p-아미노페닐케톤의 조합 (미국 특허 3549367호 명세서 기재), 아크리딘 및 페나진 화합물 (일본 공개특허공보 소60-105667호, 미국 특허 4239850호 명세서 기재) 및 옥사디아졸 화합물 (미국 특허 4212970호 명세서 기재) 가 포함된다.

광중합 개시제의 사용량은, 도포액의 고형분의 0.01~20질량% 인 것이 바람직하고, 0.5~5질량% 인 것이 더욱 바람직하다.

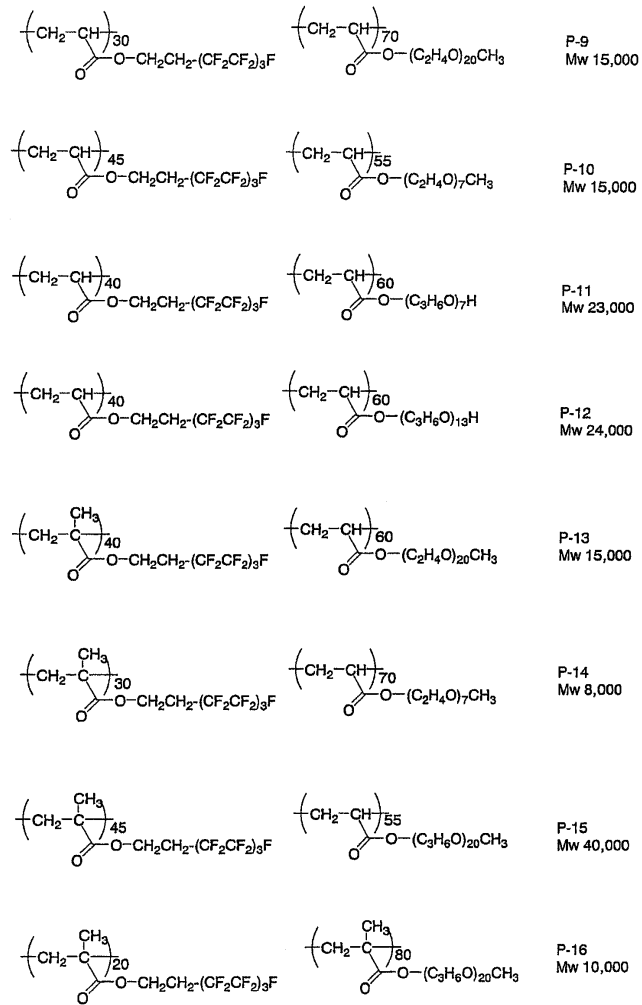
중합성 모노머로는, 라디칼 중합성 또는 양이온 중합성의 화합물을 들 수 있다. 바람직하게는, 다관능성 라디칼 중합성 모노머이고, 상기 중합성기가 함유된 액정 화합물과 공중합성을 갖는 것이 바람직하다. 예를 들어 일본 공개특허공보 2002-296423호 명세서 중의 단락번호 [0018]~[0020] 에 기재된 것을 들 수 있다. 상기 화합물의 첨가량은, 액정성 화합물에 대하여 일반적으로 1~50질량% 의 범위에 있고, 5~30질량% 의 범위에 있는 것이 바람직하다.

계면 활성제로는, 종래 공지된 화합물을 들 수 있지만, 특히 불소계 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2001-330725호 명세서 중의 단락번호 [0028]~[0056] 에 기재된 화합물을 들 수 있다. 또한, 본 발명에 이용 가능한 계면활성제의 예에는 하기 화합물 P-1~P-71 이 포함된다.

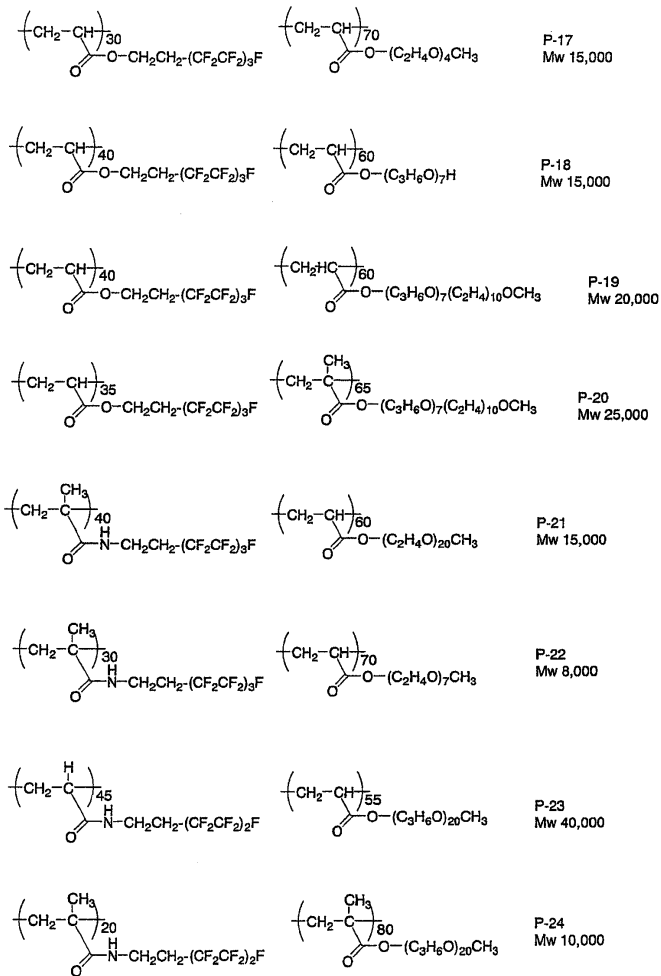
[화학식 42]



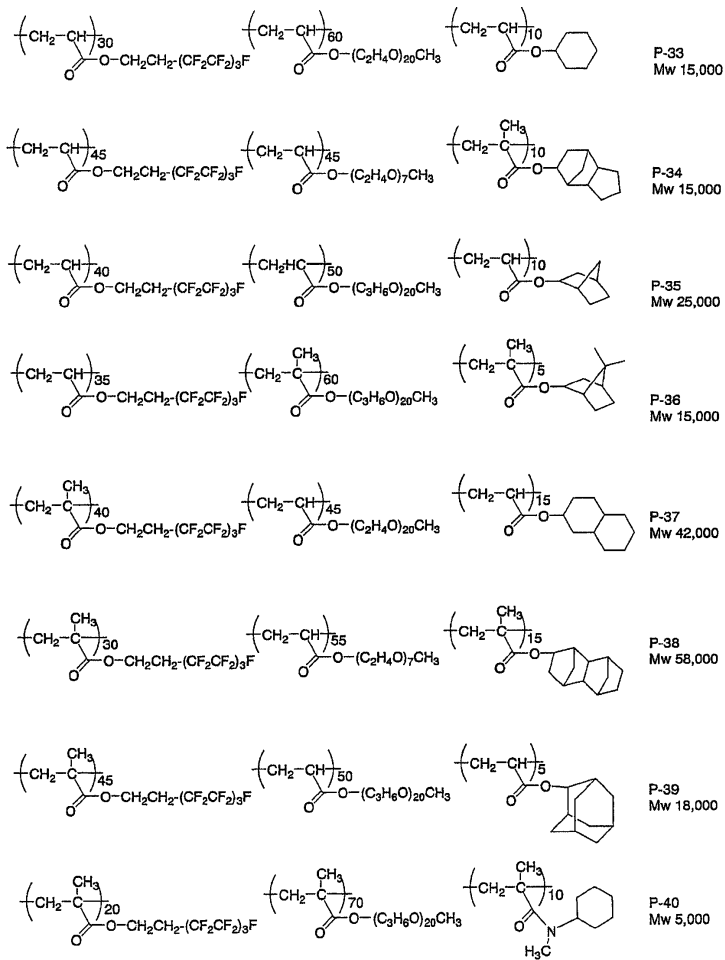
[화학식 43]



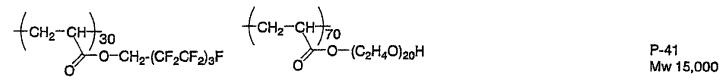
[화학식 44]



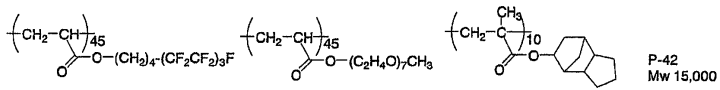
[화합식 45]



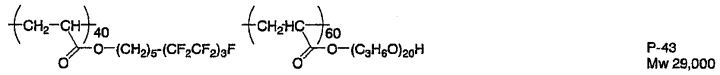
[화학식 47]



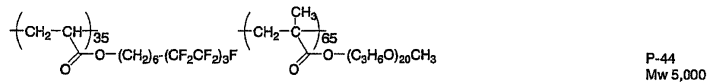
P-41
Mw 15,000



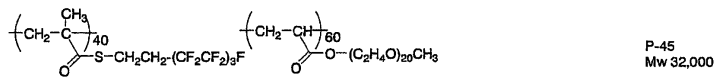
P-42
Mw 15,000



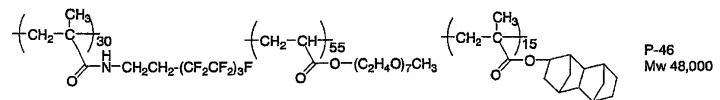
P-43
Mw 29,000



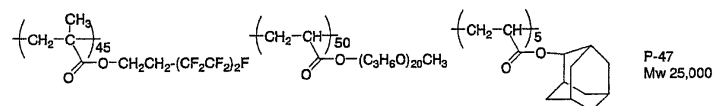
P-44
Mw 5,000



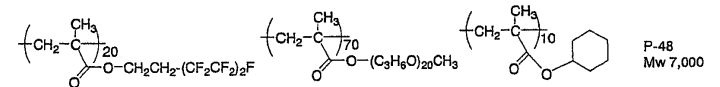
P-45
Mw 32,000



P-46
Mw 48,000

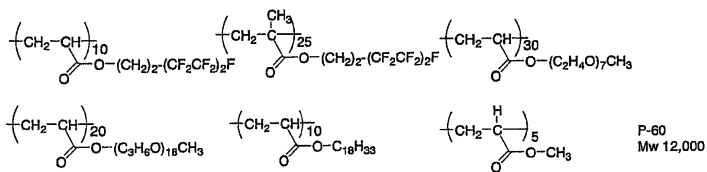
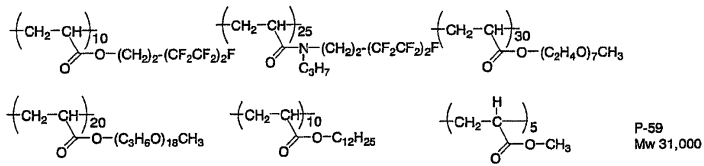
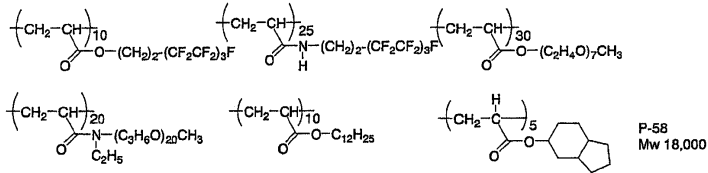
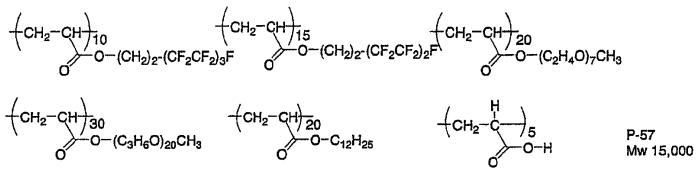


P-47
Mw 25,000

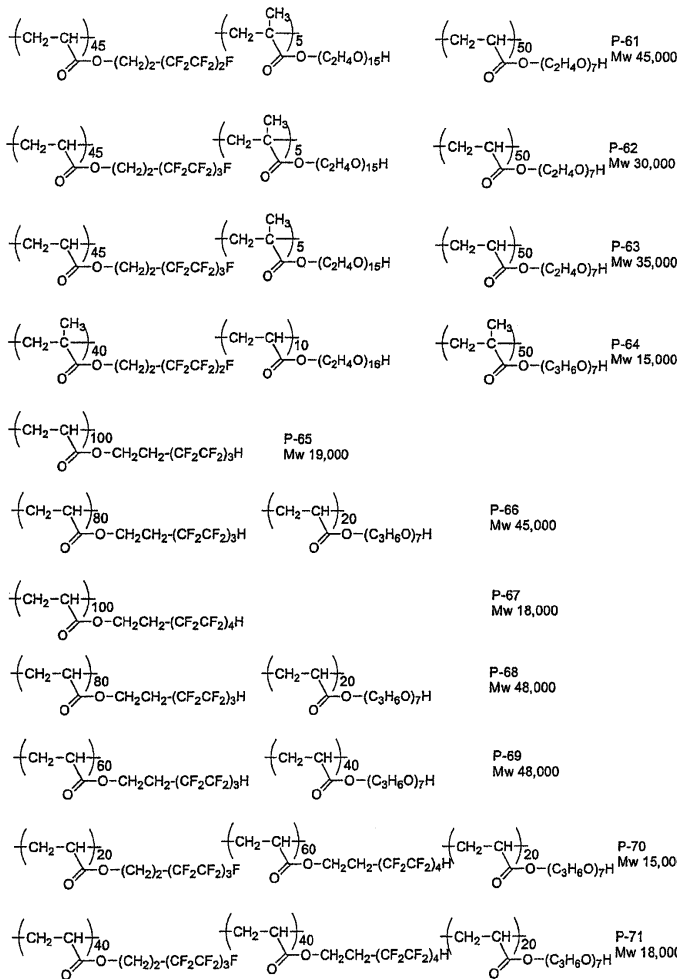


P-48
Mw 7,000

[화합식 48]



[화학식 50]



액정성 화합물과 함께 사용하는 폴리머는, 도포액을 증점할 수 있는 것이 바람직하다. 폴리머의 예로는, 셀룰로오스에스테르를 들 수 있다. 셀룰로오스에스테르의 바람직한 예로는, 일본 공개특허공보 2000-155216호 명세서 중의 단락번호 [0178]에 기재된 것을 들 수 있다. 액정성 화합물의 배향을 저해하지 않도록 상기 폴리머의 첨가량은, 액정성 분자에 대하여 0.1~10질량%의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.1~8질량%의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.

<광학 이방성막의 제작 방법>

본 발명의 광학 이방성막은, 액정성 화합물, 원한다면, 상기한 공기 계면 수직 배향제나 중합 개시제 등의 다른 첨가제를 함유하는 도포액을 조제하여 그 도포액을 배향막의 표면에 적용하고, 액정성 화합물의 분자를 수직 배향시켜 스멕틱상으로 한 다음 그 배향을 고정시켜 제작할 수 있다. 임시 지지체 상에 형성된 경우에는, 형성된 광학 이방성막은 지지체 상에 전사된다. 그리고, 1층의 광학 이방성층뿐만 아니라 복수의 광학 이방성층을 적층하여 상기 광학 특성을 나타내는 제 2 위상차 영역을 구성할 수도 있다. 또한, 지지체와 광학 이방성층의 적층체 전체에서 상기 광학 특성을 만족하도록 하여, 제 2 위상차 영역을 제작해도 된다.

<용매>

도포액의 조제에 사용하는 용매로는, 유기용매가 바람직하게 사용된다. 유기용매의 예에는, 아미드 (예, N,N-디메틸포름아미드), 술폭시드 (예, 디메틸술폭시드), 헤테로환 화합물 (예, 피리딘), 탄화수소 (예, 벤젠, 헥산), 알킬할라이드 (예, 클로로포름, 디클로로메탄), 에스테르 (예, 아세트산메틸, 아세트산부틸), 케톤 (예, 아세톤, 메틸에틸케톤), 에테르 (예, 테트라히드로푸란, 1,2-디메톡시에탄)가 포함된다. 알킬할라이드 및 케톤이 바람직하다. 2종류 이상의 유기용매를 병용해도 된다.

도포액은, 공지된 방법 (예, 압출 코팅법, 다이렉트 그라비아 코팅법, 리버스 그라비아 코팅법, 다이 코팅법)에 의해 도포할 수 있다.

액정성 화합물의 분자를 수직 배향시켜 스멕틱상으로 한 후, 그 배향 상태로 분자를 고정하는 것이 바람직하다. 고정화는, 액정성 화합물의 중합 반응에 의해, 또 별도 중합성 모노머를 첨가한 경우에는 액성 화합물과 중합성 모노머의 중합 반응에 의해 실시할 수 있다. 고정화를 위해 실시하는 중합 반응에는, 광중합 개시제를 사용한 광중합 반응을 이용하는 것이 바람직하다. 액정성 분자의 중합을 위한 광조사는 자외선을 사용하는 것이 바람직하다. 조사 에너지는, $20\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 50\text{J}/\text{cm}^2$ 인 것이 바람직하고, $100 \sim 800\text{mJ}/\text{cm}^2$ 인 것이 더욱 바람직하다. 광중합 반응을 촉진시키기 위해, 가열 조건하에서 광을 조사해도 된다.

상기 광학 이방성막의 두께는, $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, $0.5 \sim 5\mu\text{m}$ 인 것이 더욱 바람직하며, $1 \sim 5\mu\text{m}$ 인 것이 가장 바람직하다.

배향의 균일성을 상세하게 검토한 결과, 상기 조성물을 도포한 후, 액정상/등방상의 전이 온도 이상의 온도로 유지한 후, 냉각하여 스멕틱상으로 하면 배향 결함이 현저히 감소하는 것을 발견하였다. 전이 온도 이상의 온도로서 0.1 도 이상이 바람직하지만, 보다 바람직하게는 1 도 이상이고, 더욱 바람직하게는 5 도 이상 20 도 이하이다. 등방성상에서 열처리하는 시간으로서 10 초 이상 유지함으로써 결함이 거의 소실되는 것을 발견하였다. 보다 바람직하게는 20 초 이상이고, 더욱 바람직하게는 30 초 이상 3 분 이내이다.

<배향막>

본 발명의 광학 이방성막의 제작에는 배향막을 사용한다. 배향막은 액정성 분자의 배향 방향을 규정하는 기능을 갖는다. 또, 본 발명의 광학 이방성막은 막대형 액정성 분자를 호메옴트로픽 배향시켜 제작하기 때문에, 면내의 배향을 규제할 필요는 없지만, 배향막은 배향의 균일성 향상 및 지지체로서 사용되는 폴리머 기재와 광학 이방성막 사이의 밀착성을 향상시키는 목적에서 사용된다. 그러나, 본 발명은 호메옴트로픽 배향된 액정성 조성물에 관한 것으로 면내의 배향 방향은 없기 때문에, 배향막이 본 발명에 있어서 필수적이지는 않다. 그러나, 배향막은 액정성 조성물의 배향의 균일성을 향상시키거나 폴리머 기재와 광학 이방성층 사이의 밀착성을 향상시킬 수 있기 때문에, 필요하다면 사용할 수 있다. 또, 액정성 화합물을 배향 후에 그 배향 상태를 고정시키면, 배향막은 그 역할을 다했기 때문에 제거할 수도 있다. 즉, 배향 상태가 고정된 배향막 상의 광학 이방성막만을 다른 지지체 상이나 편광자 상에 전사해도 된다.

배향막은, 유기 화합물 (바람직하게는 폴리머) 의 러빙 처리, 무기 화합물의 사방증착, 마이크로 그루브를 갖는 층의 형성, 또는 랭뮤어·블로젯법 (LB 막) 에 의한 유기 화합물 (예, ω -트리코산산, 디옥타데실메틸암모늄클로라이드, 스테아릴산메틸) 의 누적과 같은 수단으로 형성할 수 있다. 또, 전기장의 부여, 자기장의 부여 또는 광조사에 의해 배향 기능이 생기는 배향막도 알려져 있다.

본 발명의 액정 조성물을 사용하면, 수평 배향에 사용되고 있는 배향막을 사용하더라도 막대형 액정성 화합물을 수직으로 배향시킬 수 있다. 즉, 배제 체적기나 소수성기를 갖는 이른바 수직 배향막이나 무기염 첨가나 계면활성제 등에 의해, 수직 배향 처리한 배향막을 사용하지 않더라도 막대형 액정성 화합물을 수직으로 배향시킬 수 있다.

배향막은 필요하다면 러빙 처리할 수 있다. 배향막에 사용하는 폴리머는, 원칙적으로 액정성 분자를 배향시키는 기능이 있는 분자 구조를 갖는다.

본 발명에서는, 액정성 분자를 배향시키는 기능에 추가하여, 가교성 관능기 (예, 이중 결합) 를 갖는 측쇄를 주쇄에 결합시키거나, 또는 액정성 분자를 배향시키는 기능을 갖는 가교성 관능기를 측쇄에 도입하는 것이 바람직하다.

배향막에 사용되는 폴리머는, 그 자체 가교 가능한 폴리머 또는 가교제에 의해 가교되는 폴리머 중 어느 것이나 사용할 수 있고, 이들의 조합을 복수 사용할 수 있다.

폴리머의 예에는, 예를 들어 일본 공개특허공보 평8-338913호 명세서 중 단락번호 [0022] 에 기재된 메타크릴레이트계 중합체, 스티렌계 중합체, 폴리올레핀, 폴리비닐알코올 및 변성 폴리비닐알코올, 폴리(N-메틸아크릴아미드), 폴리에스테르, 폴리이미드, 아세트산비닐 중합체, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리카보네이트 등이 포함된다. 실란 커플링제를 폴리머로서 사용할 수 있다. 수용성 폴리머 (예, 폴리(N-메틸아크릴아미드), 카르복시메틸셀룰로오스, 젤라틴, 폴리비닐알코올, 변성 폴리비닐알코올) 가 바람직하고, 젤라틴, 폴리비닐알코올 및 변성 폴리비닐알코올이 더욱 바람직하며, 폴리비닐알코올 및 변성 폴리비닐알코올이 가장 바람직하다. 중합도가 다른 폴리비닐알코올 또는 변성 폴리비닐알코올을 2 종류 병용하는 것이 특히 바람직하다.

폴리비닐알코올의 비누화도는 70~100% 가 바람직하고, 80~100% 가 더욱 바람직하다. 폴리비닐알코올의 중합도는, 100~5000 인 것이 바람직하다.

액정성 분자를 배향시키는 기능을 갖는 측쇄는, 일반적으로 소수성기를 관능기로서 갖는다. 구체적인 관능기의 종류는, 액정성 분자의 종류 및 필요로 하는 배향 상태에 따라 결정된다.

예를 들어 변성 폴리비닐알코올의 변성기로는, 공중합 변성, 연쇄 이동 변성 또는 블록 중합 변성에 의해 도입할 수 있다. 변성기의 예에는, 친수성기 (카르복시산기, 술폰산기, 포스폰산기, 아미노기, 암모늄기, 아미드기, 티올기 등), 탄소수 10~100 의 탄화수소기, 불소원자 치환의 탄화수소기, 티오에테르기, 중합성기 (불포화 중합성기, 에폭시기, 아지리니딜기 등), 알콕시실릴기 (트리알콕시, 디알콕시, 모노알콕시) 등을 들 수 있다. 이들 변성 폴리비닐알코올 화합물의 구체예로서, 예를 들어 일본 공개특허공보 2000-155216호 명세서 중의 단락번호 [0022]~[0145], 동 2002-62426호 명세서 중의 단락번호 [0018]~[0022] 에 기재된 것을 들 수 있다.

가교성 관능기를 갖는 측쇄를 배향막 폴리머의 주쇄에 결합시키거나, 또는 액정성 분자를 배향시키는 기능을 갖는 측쇄에 가교성 관능기를 도입하면, 배향막의 폴리머와 광학 이방성층에 함유되는 다관능 모노머를 공중합시킬 수 있다. 그 결과, 다관능 모노머와 다관능 모노머 사이뿐만 아니라, 배향막 폴리머와 배향막 폴리머 사이, 그리고 다관능 모노머와 배향막 폴리머 사이도 공유 결합에 의해 단단하게 결합된다. 따라서, 가교성 관능기를 배향막 폴리머에 도입함으로써, 광학 보상 시트의 강도를 현저히 개선시킬 수 있다.

배향막 폴리머의 가교성 관능기는, 다관능 모노머와 동일하게 중합성기를 함유하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2000-155216호 명세서 중 단락번호 [0080]~[0100] 에 기재된 것 등을 들 수 있다.

배향막 폴리머는, 상기 가교성 관능기와는 별도로 가교제를 사용하여 가교시킬 수도 있다.

가교제로는, 알데히드, N-메티롤 화합물, 디옥산 유도체, 카르복실기를 활성화시킴으로써 작용하는 화합물, 활성 비닐 화합물, 활성 할로겐 화합물, 이소옥사졸 및 디알데히드 전분이 포함된다. 2 종류 이상의 가교제를 병용해도 된다. 구체적으로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2002-62426호 명세서 중 단락번호 [0023]~[0024] 에 기재된 화합물 등을 들 수 있다. 반응 활성이 높은 알데히드, 특히 글루탈알데히드가 바람직하다.

가교제의 첨가량은, 폴리머에 대하여 0.1~20질량% 가 바람직하고, 0.5~15질량% 가 더욱 바람직하다. 배향막에 잔존하는 미반응 가교제의 양은, 1.0질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.5질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이와 같이 조절함으로써, 배향막을 액정 표시 장치에 장기 사용하거나 또는 고온 고습의 분위기하에 장기간 방치하더라도 레티큘레이션의 발생이 없는 충분한 내구성이 얻어진다.

배향막은 기본적으로, 배향막 형성 재료인 상기 폴리머, 가교제를 함유하는 투명 지지체 상에 도포한 후, 가열 건조 (가교시켜) 시키고, 필요하다면 러빙 처리함으로써 형성할 수 있다. 가교 반응은, 상기한 바와 같이 투명 지지체 상에 도포한 후, 임의의 시기에 실시하면 된다. 폴리비닐알코올과 같은 수용성 폴리머를 배향막 형성 재료로서 사용하는 경우에는, 도포액은 기포 제거 작용이 있는 유기용매 (예, 메탄올) 와 물의 혼합 용매로 하는 것이 바람직하다. 그 비율은 질량비로, 물:메탄올이 0 보다 크고 99 이하: 100미만 1 이상이 바람직하고, 0 보다 크고 91 이하: 100 미만 9 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이것에 의해, 기포의 발생이 억제되고, 배향막, 또 광학 이방층의 층 표면의 결합이 현저히 감소한다.

배향막을 형성할 때의 도포 방법은, 스핀 코팅법, 딥 코팅법, 커튼 코팅법, 익스트루전 코팅법, 로드 코팅법 또는 롤 코팅법이 바람직하다. 특히 로드 코팅법이 바람직하다. 또한, 건조후의 막두께는 0.1~10 μ m 가 바람직하다. 가열 건조는, 20 도~110 도에서 실시할 수 있다. 충분한 가교를 형성하기 위해서는 60 도~100 도가 바람직하고, 특히 80 도~100 도가 바람직하다. 건조 시간은 1 분~36 시간으로 실시할 수 있지만, 바람직하게는 1 분~30 분이다. pH 도, 사용하는 가교제에 최적의 값으로 설정하는 것이 바람직하고, 글루탈알데히드를 사용한 경우에는, pH4.5~5.5 이고, 특히 4.8~5.2 가 바람직하다.

배향막은, 투명 지지체 상 또는 상기 하도층 상에 형성된다. 배향막은, 상기한 바와 같이 폴리머층을 가교한 후, 필요하다면 표면을 러빙 처리함으로써 얻을 수 있다.

상기 러빙 처리는, LCD의 액정 배향 처리 공정으로서 널리 채용되어 있는 처리 방법을 적용할 수 있다. 즉, 배향막의 표면을, 종이나 가제, 펠트, 고무 또는 나일론, 폴리에스테르 섬유 등을 사용하여 일정 방향으로 문지름으로써 배향을 얻는 방법을 사용할 수 있다. 일반적으로는, 길이 및 굵기가 균일한 섬유를 평균적으로 식모한 천 등을 사용하여 수 회 정도 러빙하는 것에 의해 실시된다.

[지지체]

본 발명의 광학 이방성막을 지지체 상에 형성해도 된다. 지지체는 투명한 것이 바람직하고, 구체적으로는, 광투과율이 80% 이상인 것이 바람직하다. 지지체는 파장 분산이 작은 것이 바람직하고, 구체적으로는, Re_{400}/Re_{700} 의 비가 1.2 미만인 것이 바람직하다. 그 중에서도 폴리머 필름이 바람직하다. 상기 광학 이방성막의 지지체는, 제 2 위상차 영역의 일부 여도 되고, 또한 제 1 위상차 영역의 일부 또는 전부여도 된다. 또, 상기 광학 이방성막의 지지체는, 편광막의 보호막으로도 기능하고 있을 수도 있다.

지지체의 광학 이방성은 작은 것이 바람직하고, 면내 리타레이션 $Re(\lambda)$ 이 20nm 이하인 것이 바람직하고, 10nm 이하인 것이 더욱 바람직하며, 5nm 이하인 것이 가장 바람직하다. 또한, 제 1 위상차 영역을 겹치는 경우에는, 리타레이션 $Re(\lambda)$ 이 20nm~150nm 이고, 40nm~115nm 인 것이 보다 바람직하며, 60nm~95nm 인 것이 더욱 바람직하다. 또, N_z 가 1.5~7 이고, 2.0~5.5 인 것이 보다 바람직하고, 2.5~4.5 인 것이 더욱 바람직하다.

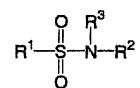
지지체가 되는 폴리머 필름의 예에는, 셀룰로오스에스테르, 폴리카보네이트, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트의 필름이 포함된다. 셀룰로오스에스테르 필름이 바람직하고, 아세틸셀룰로오스 필름이 더욱 바람직하며, 트리아세틸셀룰로오스 필름이 가장 바람직하다. 폴리머 필름은, 솔벤트캐스트법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 투명 지지체의 두께는, 20~500 μ m 인 것이 바람직하고, 40~200 μ m 인 것이 더 바람직하다. 투명 지지체와 그 위에 형성되는 층(접착층, 수직 배향막 또는 위상차층)의 접착을 개선시키기 위해, 투명 지지체에 표면 처리(예, 글로 방전 처리, 코로나 방전 처리, 자외선(UV) 처리, 화염 처리)를 실시해도 된다. 투명 지지체 상에, 접착층(하도층)을 형성해도 된다. 또, 투명 지지체나 가늘고 긴 투명 지지체에는, 반송 공정에서의 미끄럼성을 부여하거나, 권취 후의 이면과 표면의 접착을 방지하기 위해, 평균 입경이 10~100nm 정도의 무기 입자를 고형분 중량비로 5%~40% 혼합한 폴리머층을 지지체의 한쪽에 도포하거나 지지체와의 공(共)유연에 의해 형성한 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[편광막용 보호막]

제 1 및 제 2 편광막용 보호막으로는, 가시광 영역에 흡수가 없고, 광투과율이 80% 이상이며, 복굴절성에 근거하는 리타레이션이 작은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 면내의 $Re(\lambda)$ 이 0~30nm 가 바람직하고, 0~15nm 가 보다 바람직하며, 0~5nm 가 가장 바람직하다. 또, 두께 방향의 리타레이션 $Rth(\lambda)$ 은 0~40nm 인 것이 바람직하고, 0~20nm 가 보다 바람직하며, 0~10nm 인 것이 가장 바람직하다. 이 특성을 갖는 필름이면 바람직하게 사용할 수 있지만, 편광막의 내구성 관점에서는 셀룰로오스아실레이트나 노르보르넨계 필름이 보다 바람직하다. 셀룰로오스아실레이트 필름의 $Rth(\lambda)$ 를 작게 하는 방법으로서, 일본 공개특허공보 평11-246704호, 일본 공개특허공보 2001-247717호에 기재된 방법, 하기 일반식 (13) 또는 (14)로 나타내는 화합물을 함유시키는 방법을 들 수 있다.

[화학식 51]

일반식 (13)



[식 중, R^1 은 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로, 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. R^1 , R^2 및 R^3 의 탄소원자수의 총합은 10 이상이고, 각각 알킬기 및 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 된다.]

[화학식 52]

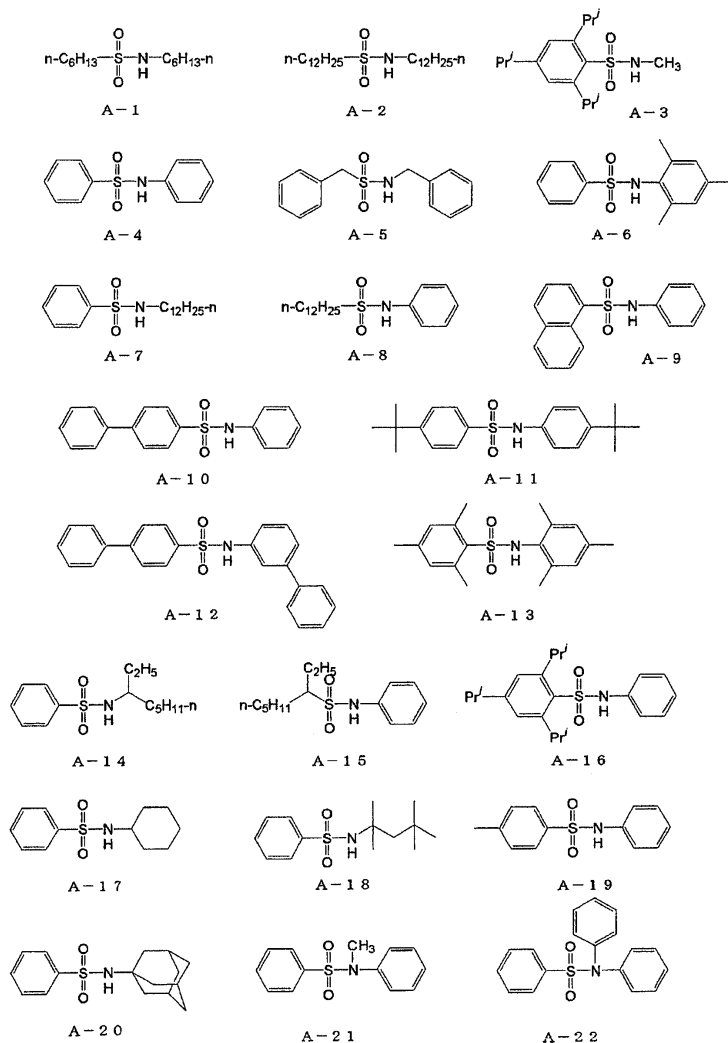
일반식 (14)



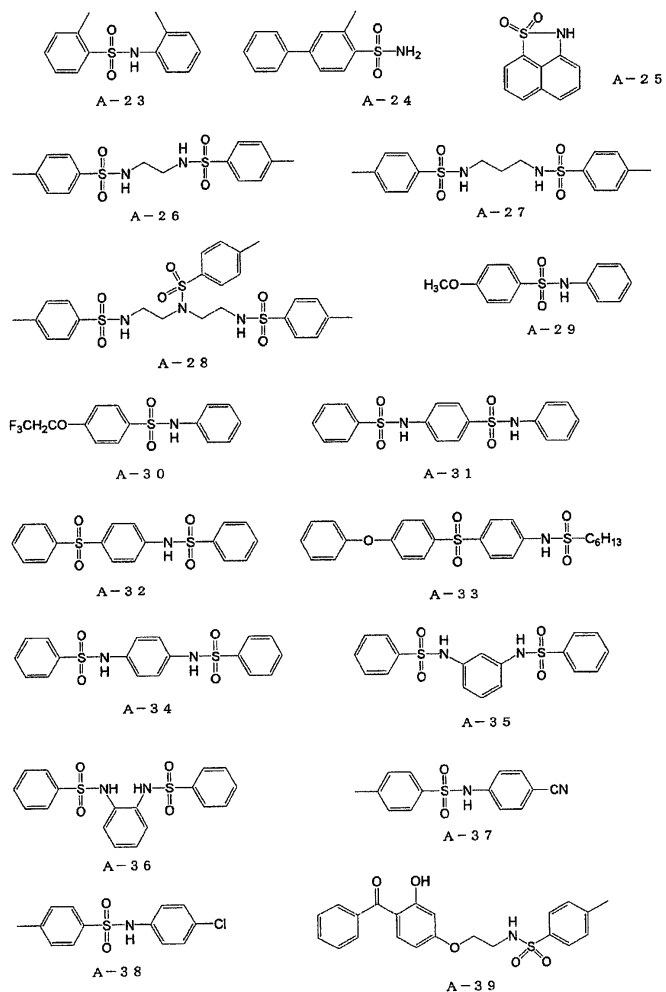
[식 중, R⁴ 및 R⁵ 는 각각 독립적으로, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. R⁴ 및 R⁵ 의 탄소원자수의 총합은 10 이상이고, 각각 알킬기 및 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 된다.]

상기 일반식 (13) 에 있어서, R¹ 은 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, R² 및 R³ 은 각각 독립적으로, 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. 또한, R¹, R² 및 R³ 의 탄소원자수의 총합이 10 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, 일반식 (14) 중, R⁴ 및 R⁵ 는 각각 독립적으로, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. 또한, R⁴ 및 R⁵ 의 탄소원자수의 총합은 10 이상이고, 각각, 알킬기 및 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로는 불소원자, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 술폰기 및 술폰아미드기가 바람직하고, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 술폰기 및 술폰아미드기가 특히 바람직하다. 또한, 알킬기는 직쇄일 수도, 분기일 수도, 고리일 수도 있으며, 탄소원자수 1~25 의 것이 바람직하고, 6~25 의 것이 보다 바람직하며, 6~20 의 것 (예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 아밀, 이소아밀, t-아밀, 헥실, 시클로헥실, 헵틸, 옥틸, 비시클로옥틸, 노닐, 아다만틸, 데실, t-옥틸, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 디데실) 이 특히 바람직하다. 아릴기로는 탄소원자수가 6~30 의 것이 바람직하고, 6~24 의 것 (예를 들어, 페닐, 비페닐, 터페닐, 나프틸, 비나프틸, 트리페닐페닐) 이 특히 바람직하다. 일반식 (13) 또는 일반식 (14) 로 나타내는 화합물의 바람직한 예를 하기에 나타내지만, 본 발명이 이들의 구체예에 한정되는 것은 아니다.

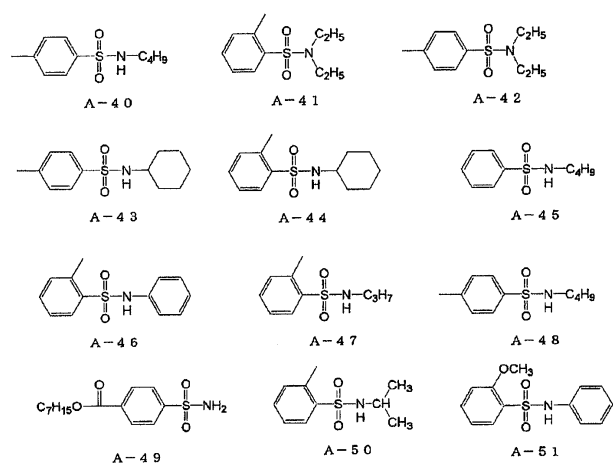
[화학식 53]



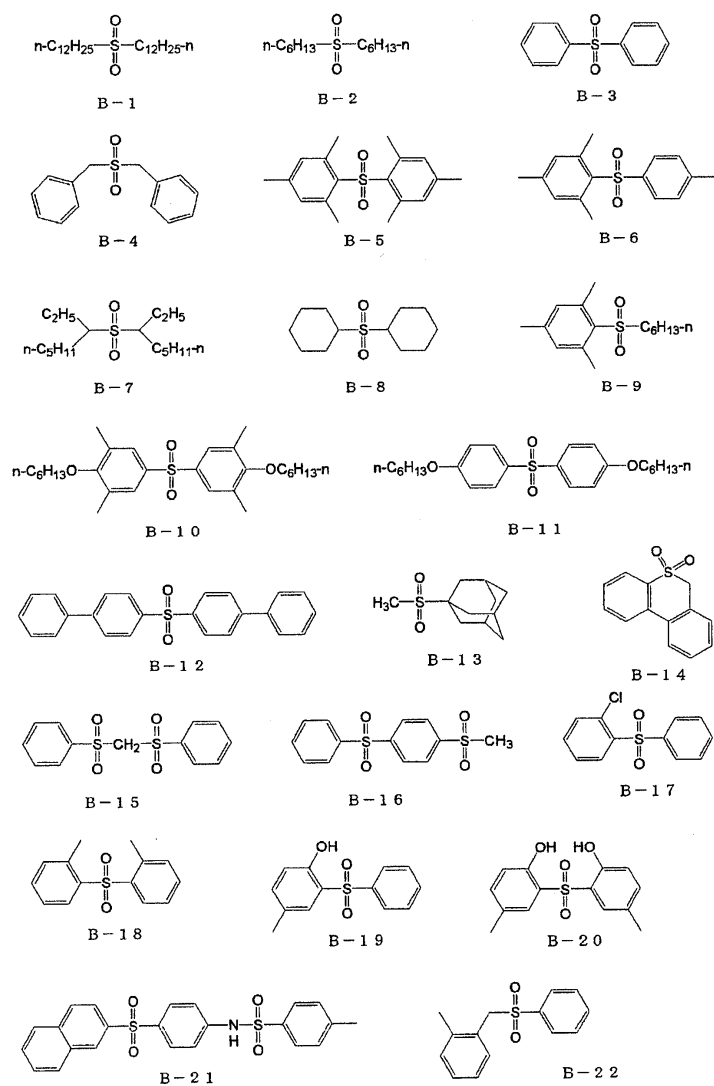
[화학식 54]



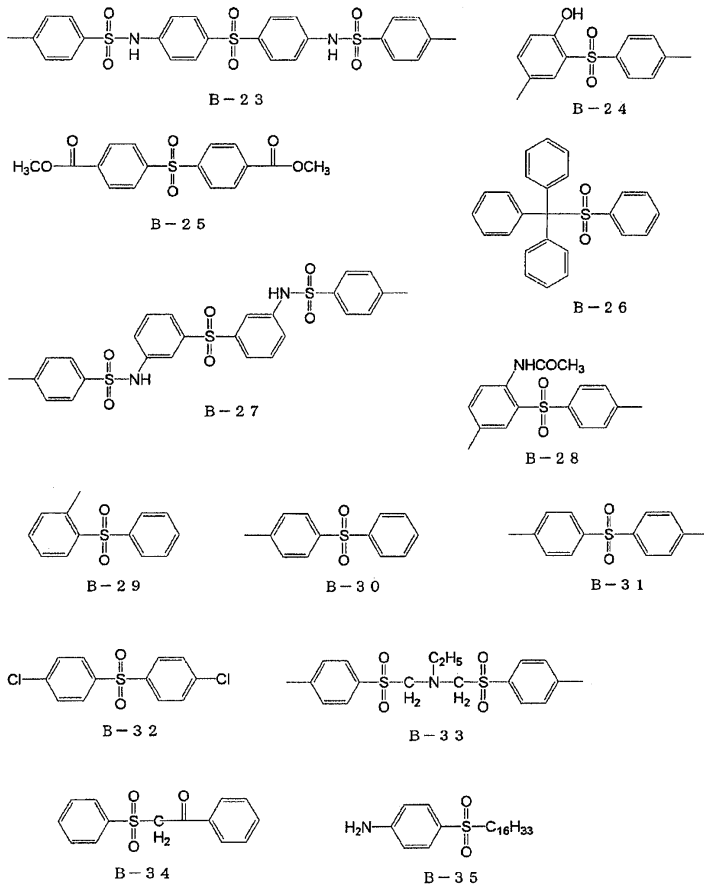
[화학식 55]



[화학식 56]



[화학식 57]



또한, 셀룰로오스아실레이트 필름의 두께를 작게 하는 것에 의해서도 Rth 를 작게 할 수 있다. 제 1 및 제 2 편광막용 보호막으로서의 셀룰로오스아실레이트 필름의 두께는 10~100 μ m 인 것이 바람직하고, 10~60 μ m 인 것이 보다 바람직하며, 20~45 μ m 인 것이 더욱 바람직하다.

실시예

이하에 실시예와 비교예를 들어 본 발명의 특징을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 처리 순서 등은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않은 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 의해 한정적으로 해석되어서는 안된다.

<IPS 모드 액정셀 1 의 제작>

1 장의 유리 기관 상에, 도 1 에 나타낸 바와 같이, 인접하는 전극 사이의 거리가 20 μ m 가 되도록 전극(도 1 중 2 및 3) 을 배치하고, 그 위에 폴리이미드막을 배향막으로서 형성하여 러빙 처리하였다. 도 1 중에 나타내는 방향 4 로 러빙 처리하였다. 따로 준비한 한 장의 유리 기관의 일방의 표면에 폴리이미드막을 형성하고, 러빙 처리하여 배향막으로 하였다. 2 장의 유리 기관을, 배향막끼리 대향시키고, 기관의 간격(갭; d) 을 3.9 μ m 로 하여, 2 장의 유리 기관의 러빙 방향이 평행해지도록 포개어 접착하고, 이어서 굴절율 이방성 (Δn) 이 0.0769 및 유전율 이방성 ($\Delta \epsilon$) 이 정(正)의 4.5 인 네마틱 액정 조성물을 봉입하였다. 액정층의 d · Δn 의 값은 300nm 였다.

<제 1 위상차 영역 1, 제 1 위상차 영역 2, 제 1 위상차 영역 3 의 제작>

하기의 조성물을 믹싱 탱크에 투입하고, 가열하면서 교반하여 각 성분을 용해하여, 셀룰로오스아세테이트 용액을 조제하였다. 그 용액을 보류 입자직경 4 μ m, 여과수 시간 35 초의 여과지 (No.63, 어드벤텍 제조) 를 5kg/cm² 이하로 사용하여 여과하였다.

셀룰로오스아세테이트 용액 조성

아세틸화도 60.9% 의 셀룰로오스아세테이트

(중합도 300, Mn/Mw=1.5) 100 질량부

트리페닐포스페이트 (가소제) 7.8 질량부

비페닐디페닐포스페이트 (가소제) 3.9 질량부

메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 300 질량부

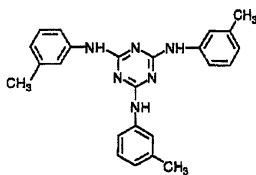
메탄올 (제 2 용매) 54 질량부

1-부탄올 (제 3 용매) 11 질량부

별도의 믹싱 탱크에, 하기 리타레이션 상승제 A 를 8질량부, 리타레이션 상승제 B 를 10질량부, 이산화규소 미립자 (평균 입경: $0.1\mu\text{m}$) 0.28질량부, 메틸렌클로라이드 80질량부 및 메탄올 20질량부를 투입하고, 가열하면서 교반하여, 리타레이션 상승제 용액 (또한 미립자 분산액) 을 조제하였다. 셀룰로오스아세테이트 용액 474질량부에 그 리타레이션 상승제 용액 40질량부를 혼합하여 충분히 교반하고 도프를 조제하였다.

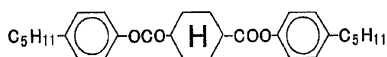
[화학식 58]

리타레이션 상승제 A



[화학식 59]

리타레이션 상승제 B



얻어진 도프를 밴드 유연기를 사용하여 유연하였다. 잔류 용제량이 15질량% 인 필름을, 130°C 의 조건에서 텐터를 사용하여 20% 의 연신 배율로 횡연신하고, 연신 후의 폭 그대로 50°C 에서 30 초간 유지한 후 클립을 빼 셀룰로오스아세테이트 필름을 제작하였다. 연신 종료시의 잔류 용제량은 5질량% 이고, 다시 건조시켜 잔류 용제량을 0.1질량% 미만으로 하여 필름을 제작하였다.

이렇게 해서 얻어진 필름 (제 1 위상차 영역 1) 의 두께는 $80\mu\text{m}$ 였다. 제작한 제 1 위상차 영역 1 에 관해서, 자동 복굴절율계 (KOBRA-21ADH, 오지계측기기(주) 사 제조) 를 사용하여 Re 의 광입사 각도 의존성을 측정함으로써, Re 가 70nm , Rth 가 175nm 이고, 이로부터 Nz 가 3.0 임을 알 수 있었다.

별도의 믹싱 탱크에, 상기 리타레이션 상승제 A 를 16질량부, 리타레이션 상승제 B 를 8질량부, 이산화규소 미립자 (평균 입경: $0.1\mu\text{m}$) 0.28질량부, 메틸렌클로라이드 80질량부 및 메탄올 20질량부를 투입하고, 가열하면서 교반하여, 리타레이션 상승제 용액 (또한 미립자 분산액) 을 조제하였다. 셀룰로오스아세테이트 용액 474질량부에 그 리타레이션 상승제 용액 45질량부를 혼합하여, 충분히 교반하고 도프를 조제하여, 전술한 제 1 위상차 영역 1 과 마찬가지로 막을 제조하였다. 이렇게 해서 얻어진 필름 (제 1 위상차 영역 2) 의 두께는 $80\mu\text{m}$ 였다. 제작한 제 1 위상차 영역 2 에 관해서, 자동 복굴절율계 (KOBRA-21ADH, 오지계측기기(주) 사 제조) 를 사용하여 Re 의 광입사 각도 의존성을 측정함으로써, Re 가 60nm , Rth 가 210nm 이고, 이로부터 Nz 가 4.0 임을 알 수 있었다.

별도의 믹싱 탱크에, 상기 리타레이션 상승제 A 를 18질량부, 이산화규소 미립자 (평균 입경: $0.1\mu\text{m}$) 0.28질량부, 메틸렌 클로라이드 80질량부 및 메탄올 20질량부를 투입하고, 가열하면서 교반하여, 리타레이션 상승제 용액 (또한 미립자 분산액) 을 조제하였다. 셀룰로오스아세테이트 용액 474질량부에 그 리타레이션 상승제 용액 25질량부를 혼합하여, 충분히 교반하고 도프를 조제하여, 연신 배율을 23% 로 한 것 외에는 전술한 제 1 위상차 영역 1 과 마찬가지로 막을 제조하였다. 이렇게 해서 얻어진 필름 (제 1 위상차 영역 3) 의 두께는 $80\mu\text{m}$ 였다. 제작한 제 1 위상차 영역 3 에 관해서, 자동 복굴절율계 (KOBRA-21ADH, 오지계측기기(주) 사 제조) 를 사용하고, Re 의 광입사 각도 의존성을 측정함으로써, Re 가 35nm , Rth 가 135nm 이고, 이로부터 Nz 가 4.4 임을 알 수 있었다.

< 제 2 위상차 영역 1~6 의 제작 >

제작한 제 1 위상차 영역 1, 제 1 위상차 영역 2, 및 제 1 위상차 영역 3 의 표면을 비누화 처리하고, 이 필름 상에 하기 조성의 배향막 도포액을 와이어바 코터로 $20\text{ml}/\text{m}^2$ 도포하였다. 60°C 의 온풍으로 60 초, 또 100°C 의 온풍으로 120 초 건조시켜 막을 형성하였다. 다음으로, 형성한 막에 필름의 지상축 방향과 평행한 방향으로 러빙 처리하여, 배향막을 얻었다.

배향막 도포액의 조성

하기 변성 폴리비닐알코올 10 질량부

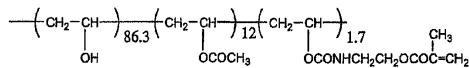
물 371 질량부

메탄올 119 질량부

글루탈알데히드 0.5 질량부

[화학식 60]

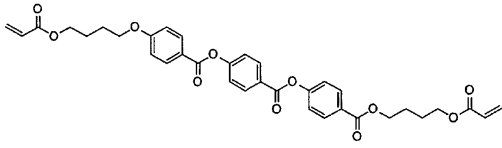
변성 폴리비닐알코올



다음으로, 하기 막대형 액정 화합물 3.8g, 광중합 개시제 (이루가큐어 819, 치바·스페셜티·케미칼즈(주) 제) 0.076g, 하기의 오늄염 0.011g, 하기의 공기 계면층 수직 배향제 0.002g 을 1,1,2-트리클로로에탄 16.4g 에 용해한 용액을 각각 준비하였다 (표 1 중에 나타내는 No.2-1~2-6 의 도포액). 이 도포액을, 상기 배향막 표면에, 표 2 에 나타내는 변수의 와이어바로 각각 도포하였다. 이것을 금속 프레임에 부착하여 135°C 의 항온조 중에서 1 분 가열하고, 이어서 115°C 로 냉각하여 배향시켰다. 115°C 에서 30 초 가열한 후, $120\text{W}/\text{cm}$ 고압 수은등에 의해 15 초간 UV 조사하여 배향을 고정시킨 다음, 그 후 실온까지 방랭하여 위상차층을 형성하였다.

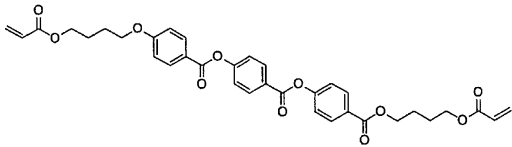
[화학식 61]

A :

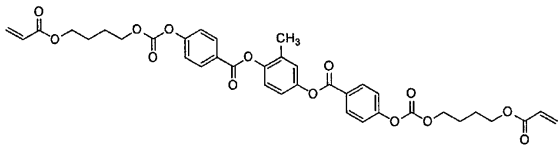


B : (1) / (2) = 80 / 20 중량비

(1)

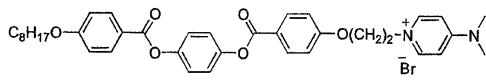


(2)



[화학식 62]

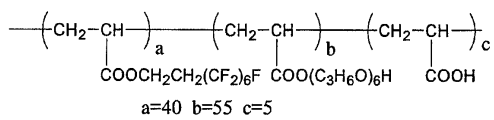
오늄염 (배향막 계면층 수직 배향 촉진제)



[화학식 63]

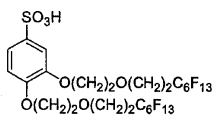
공기 계면층 수직 배향 촉진제 (a, b, c 는 질량비)

α



β

I-48



[표 1]

제 2 위상차영역 번호	도포액번호	액정성화합물	공기계면측 수직배향축진제	배향막계면측 수직배향축진제
제 2 위상차영역 1	2-1	A	α	상기 오늄염
제 2 위상차영역 2	2-2	B	α	상기 오늄염
제 2 위상차영역 3	2-3	C	β	상기 오늄염
제 2 위상차영역 4	2-4	A	없음	상기 오늄염
제 2 위상차영역 5	2-5	A	β	상기 오늄염
제 2 위상차영역 6	2-6	A	β	없음
제 2 위상차영역 7	2-7	A	없음	없음

[표 2]

필름번호	제 2 위상차 영역번호 (광학이방성막)	제 1 위상차 영역번호 (지지체)	와이어바 번수
위상차 1	제 2 위상차영역 1	제 1 위상차영역 1	# 4. 5
위상차 2	제 2 위상차영역 2	제 1 위상차영역 1	# 3. 6
위상차 3	제 2 위상차영역 3	제 1 위상차영역 2	# 6. 0
위상차 4	제 2 위상차영역 4	제 1 위상차영역 1	# 3. 4
위상차 5	제 2 위상차영역 5	제 1 위상차영역 3	# 6. 0
위상차 6	제 2 위상차영역 6	제 1 위상차영역 3	# 6. 0
위상차 7	제 2 위상차영역 7	제 1 위상차영역 3	# 6. 0

위상차 1~6 은 투명하고 균일한 막을 형성할 수 있었지만, 위상차 7 은 광의 산란이 있어 액정 표시 장치의 위상차막으로 는 적당하지 않았다. 다음으로 위상차 1~6 에 관해서 광학 특성을 조사하였다. 구체적으로는, 자동 복굴절율계 (KOBRA-21ADH, 오지계측기기(주) 사 제조) 를 사용하여 제작한 필름의 Re 의 광입사 각도 의존성을 측정하고, 미리 측정한 지지체의 기여분을 빼서 제 2 위상차 영역만의 광학 특성을 산출한 결과, 각각 제 2 위상차 영역 1 은 Re 가 0nm, Rth 가 -225 nm, 제 2 위상차 영역 2 는 Re 가 0nm, Rth 가 -180nm, 제 2 위상차 영역 3 은 Re 가 0nm, Rth 가 -295nm, 제 2 위상차 영역 4 는 Re 가 0nm, Rth 가 -170nm, 제 2 위상차 영역 5 는 Re 가 0nm, Rth 가 -292nm, 제 2 위상차 영역 6 은 Re 가 0nm, Rth 가 -290nm 이고, 모두 막대형 액정이 대략 수직으로 배향하고 있음을 확인하였다. 또한, 어느 광학 이방성막도, 막대형 액정성 분자가 스멕틱상의 배향 상태로 고정되어 있음을 X 선 해석에 의해 확인하였다. 제 2 위상차 영역 1~6 의 정면에서의 누설 광을 측정한 결과, 모두 0.1% 이하였다.

<편광판 보호막 1 의 제작>

하기 조성물을 믹싱 탱크에 투입하고, 가열하면서 교반하여 각 성분을 용해하여, 셀룰로오스아세테이트 용액 A 를 조제하였다.

<셀룰로오스아세테이트 용액 A 조성>

치환도 2.86 의 셀룰로오스아세테이트 100 질량부

트리페닐포스페이트 (가소제) 7.8 질량부

비페닐디페닐포스페이트 (가소제) 3.9 질량부

메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 300 질량부

메탄올 (제 2 용매) 54 질량부

1-부탄올 11 질량부

별도의 믹싱 탱크에 하기의 조성물을 투입하고, 가열하면서 교반하여 각 성분을 용해하여, 첨가제 용액 B-1 을 조제하였다.

<첨가제 용액 B-1 조성>

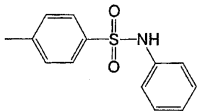
메틸렌클로라이드 80 질량부

메탄올 20 질량부

하기의 광학 이방성 저하제 40 질량부

[화학식 64]

광학 이방성 저하제



셀룰로오스아세테이트 용액 A 477질량부에, 첨가제 용액 B-1 의 40질량부를 첨가하고, 충분히 교반하여 도프를 조제하였다. 도프를 유연구로부터 0℃ 로 냉각한 드림 상에 유연하였다. 용매 함유율 70질량% 의 장치에서 박리하고, 필름의 폭 방향의 양단을 핀 텐터 (일본 공개특허공보 평4-1009호의 도 3 에 기재된 핀 텐터) 로 고정하여, 용매 함유율이 3~5질량% 인 상태에서 횡방향 (기계 방향에 수직인 방향) 의 연신율이 3% 가 되는 간격을 유지하면서 건조시켰다. 그 후, 열 처리 장치의 롤 사이에서 반송함으로써 더 건조시켜, 두께 80 μ m 의 편광판 보호막 1 을 제작하였다.

자동 복굴절율계 (KOBRA-21ADH, 오지계측기기(주) 사 제조) 를 사용하여 Re 의 광입사 각도 의존성을 측정하고, 광학 특성을 산출한 결과, Re 가 1nm, Rth 가 6nm 임을 확인할 수 있었다.

<편광판 A 의 제작>

다음으로 연신한 폴리비닐알코올 필름에 요오드를 흡착시켜 편광막을 제작하고, 시판되는 셀룰로오스아세테이트 필름 (후지탁 TD80UF, 후지사진필름(주) 제조, Re=3nm, Rth=45nm) 에 비누화 처리한 후, 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여 편광막의 한쪽 면에 부착하여 편광판 A 를 형성하였다.

<편광판 B의 제작>

연신한 폴리비닐알코올 필름에 요오드를 흡착시켜 편광막을 제작하고, 시판되는 셀룰로오스아세테이트 필름 (후지탁 TD80UF, 후지사진필름(주) 제조) 에 비누화 처리한 후, 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여 편광막의 양면에 부착하여 편광판 B 를 형성하였다.

<편광판 C의 제작>

동일한 방법으로 편광막을 제작하고, 시판되는 셀룰로오스아세테이트 필름 (후지탁 TD80UF, 후지사진필름(주) 제조) 에 비누화 처리한 후, 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여 편광막의 한쪽 면에 부착하였다. 그리고 같은 방법으로 상기 제작한 편광판 보호막 1 을 편광막의 다른 한쪽 면에 부착하여 편광판 C 를 형성하였다.

<편광판 D 의 제작>

동일한 방법으로 편광막을 제작하고, 시판되는 셀룰로오스아세테이트 필름 (후지탁 TD80UF, 후지사진필름(주) 제조) 에 비누화 처리한 후, 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여 편광막의 한쪽 면에 부착하였다. 그리고 같은 방법으로 시판되는 셀룰로오스아세테이트 필름 (후지탁 T40UZ, 후지사진필름(주) 제조, $Re=1nm$, $Rth=35nm$) 에 비누화 처리한 후, 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여 편광막의 다른 한쪽 면에 부착하여 편광판 D 를 형성하였다.

< 편광판 E의 제작 >

편광판 C 에 있어서, 편광판 보호막 1 대신에 제오노아 ZF14 (일본제온사 제조, $Re=5nm$, $Rth=5nm$) 를 사용하여 편광판 E 를 형성하였다.

[실시예 1]

편광판 A 에 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여 제작한 필름 위상차 1 을, 제 1 위상차 영역 1 측이 편광막측이 되도록, 또 편광막의 투과축과 제 1 위상차 영역 1 의 지상축이 평행하게 되도록 편광막의 셀룰로오스아세테이트 필름이 부착되어 있지 않은 측에 부착하여 편광판 1 을 형성하였다.

이것을, 상기에서 제작한 IPS 모드 액정 셀 1 의 일방에, 제 1 위상차 영역 1 의 지상축이 액정 셀의 러빙 방향과 평행하게 되도록 (즉, 제 1 위상차 영역 1 의 지상축이 흑색 표시시의 액정 셀의 액정 분자의 지상축과 평행하게 되도록), 또한 제 2 위상차 영역 1 면측이 액정 셀측이 되도록 편광판 1 을 부착하였다.

계속해서, 이 IPS 모드 액정 셀 1 의 다른 일방측에 편광판 C 를 편광판 보호막 1 측이 액정 셀측이 되도록, 또한 편광판 1 과는 크로스니콜 배치가 되도록 부착하여 액정 표시 장치를 제작하였다. 이와 같이 제작한 액정 표시 장치의 누설 광을 측정하였다. 왼쪽 경사 방향 60° 에서 관찰했을 때의 누설 광은 0.04% 였다.

[실시예 2]

편광판 A 에 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여 제작한 필름 위상차 2 를, 제 1 위상차 영역 1 측이 편광막측이 되도록, 또 편광막의 투과축과 제 1 위상차 영역 1 의 지상축이 평행하게 되도록 편광막의 셀룰로오스아세테이트 필름이 부착되어 있지 않은 측에 부착하여 편광판 2 를 형성하였다.

이것을, 상기에서 제작한 IPS 모드 액정 셀 1 의 일방에, 제 1 위상차 영역 1 의 지상축이 액정 셀의 러빙 방향과 평행하게 되도록 (즉, 제 1 위상차 영역 1 의 지상축이, 흑색 표시시의 액정 셀의 액정 분자의 지상축과 평행하게 되도록), 또 제 2 위상차 영역 2 면측이 액정 셀측이 되도록 편광판 2 을 부착하였다.

계속해서, 이 IPS 모드 액정 셀 1 의 다른 일방의 측에 편광판 D 를 T40UZ 측이 액정 셀측이 되도록, 또 편광판 2 와는 크로스니콜 배치가 되도록 부착하여 액정 표시 장치를 제작하였다. 이와 같이 제작한 액정 표시 장치의 누설광을 측정하였다. 왼쪽 경사 방향 60° 에서 관찰했을 때의 누설 광은 0.05% 였다.

[실시예 3]

편광판 B 에 필름 위상차 3 을, 제 2 위상차 영역 3 측이 편광막측이 되도록, 또 편광막의 투과축과 제 1 위상차 영역 2 의 지상축이 직교하도록 아크릴 수지계 접착제를 사용하여 부착하여, 편광판 3 을 형성하였다.

이것을, 상기에서 제작한 IPS 모드 액정 셀 1 의 일방에, 제 1 위상차 영역 2 의 지상축이 액정 셀의 러빙 방향과 직교하도록 (즉, 제 1 위상차 영역 2 의 지상축이, 흑색 표시시의 액정 셀의 액정 분자의 지상축과 직교하도록), 또한 제 1 위상차 영역 2 면측이 액정 셀측이 되도록 편광판 3 을 부착하였다.

계속해서, 이 IPS 모드 액정 셀 1 의 다른 일방측에 편광판 C 를 편광판 보호막 1 측이 액정 셀측이 되도록, 또 편광판 3 과는 크로스니콜 배치가 되도록 부착하여, 액정 표시 장치를 제작하였다. 이와 같이 제작한 액정 표시 장치의 누설 광을 측정하였다. 왼쪽 경사 방향 60° 에서 관찰했을 때의 누설 광은 0.06% 였다.

[실시예 4]

편광판 C 에 필름 위상차 4 를, 제 2 위상차 영역 4 측이 편광막측이 되도록, 또 편광막의 투과축과 제 1 위상차 영역 1 의 지상축이 직교하도록 아크릴 수지계 접착제를 사용하여 편광판 보호막 1 측에 부착하여, 편광판 4 를 형성하였다.

이것을, 상기에서 제작한 IPS 모드 액정 셀 1 의 일방에, 제 1 위상차 영역 1 의 지상축이 액정 셀의 러빙 방향과 직교하도록 (즉, 제 1 위상차 영역 1 의 지상축이, 흑색 표시시의 액정 셀의 액정 분자의 지상축과 직교하도록), 또 제 1 위상차 영역 1 면측이 액정 셀측이 되도록 편광판 4 를 부착하였다.

계속해서, 이 IPS 모드 액정 셀 1 의 다른 일방측에 편광판 B 를 편광판 4 와는 크로스니콜 배치가 되도록 부착하여, 액정 표시 장치를 제작하였다. 이와 같이 제작한 액정 표시 장치의 누설 광을 측정하였다. 왼쪽 경사 방향 60°에서 관찰했을 때의 누설 광은 0.08% 였다.

[실시예 5]

편광판 E 에 필름 위상차 6 을, 제 2 위상차 영역 6 측이 편광막측이 되도록, 또 편광막의 투과축과 제 1 위상차 영역 1 의 지상축이 직교하도록 아크릴 수지계 접착제를 사용하여 제오노아측에 부착하여 편광판 6 을 형성하였다.

이것을, 실시예 4 와 동일하게 액정 표시 장치를 제작하여 누설 광을 측정하였다. 왼쪽 경사 방향 60°에서 관찰했을 때의 누설 광은 0.12% 였다.

[실시예 6]

편광판 A 에, 제 1 위상차 영역 3 을, 그 지상축이 편광막의 투과축과 평행하게 되도록 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여 부착하였다. 다음으로, 이 편광판 A 에 부착한 제 1 위상차 영역 3 에 필름 위상차 5 를, 제 1 위상차 영역 3 을 부착한 제 1 위상차 영역 3 측으로 하고, 또 편광판 A 의 편광막의 투과축과 제 1 위상차 영역 3 의 지상축을 평행하게 하여, 아크릴 수지계 접착제를 사용하여 부착하여 편광판 5 를 형성하였다. 이 경우, 제 1 위상차 영역은, 2 장의 제 1 위상차 영역 3 ($Re=35nm$, $Rth=135nm$) 이 적층된 적층체로 형성되어 있고, 위상차 영역으로서 $Re=70nm$, $Rth=270nm$, $Nz=4.4$ 의 광학 특성을 갖는다.

이것을, 상기에서 제작한 IPS 모드 액정 셀 1 의 일방에, 제 1 위상차 영역 3 의 지상축이 액정 셀의 러빙 방향과 평행하게 되도록 (즉, 제 1 위상차 영역 3 의 지상축이, 흑색 표시시의 액정 셀의 액정 분자의 지상축과 평행하게 되도록), 또한 제 2 위상차 영역 3 면측이 액정 셀측이 되도록 편광판 5 을 부착하였다.

계속해서, 이 IPS 모드 액정 셀 1 의 다른 일방측에 편광판 D 를 T40UZ 측이 액정 셀측이 되도록, 또 편광판 2 와는 크로스니콜 배치가 되도록 부착하여, 액정 표시 장치를 제작하였다. 이와 같이 제작한 액정 표시 장치의 누설 광을 측정하였다. 왼쪽 경사 방향 60°에서 관찰했을 때의 누설 광은 0.13% 였다.

[비교예 1]

상기 제작한 IPS 모드 액정 셀 1 의 양측에 시판되는 편광판 (HLC2-5618, (주)산릿즈 제조) 을 크로스니콜 배치로 부착하여, 액정 표시 장치를 제작하였다. 광학 보상 필름은 사용하지 않았다. 상기 액정 표시 장치에서는, 실시예 1 과 마찬가지로, 상측 편광판의 투과축이 액정 셀의 러빙 방향과 평행하게 되도록 편광판을 부착하였다. 이와 같이 제작한 액정 표시 장치의 누설 광을 측정하였다. 왼쪽 경사 방향 60°에서 관찰했을 때의 누설 광은 0.55% 였다.

발명의 효과

본 발명에서는, 적어도, 제 1 편광막, 제 1 위상차 영역, 제 2 위상차 영역, 및 액정 재료로 이루어지는 액정층을 한 쌍의 기관 사이에 둔 액정 셀을 포함하고, 흑색 표시시에 그 네마틱 액정 재료의 액정 분자가 상기 한 쌍의 기관의 표면에 대하여 실질적으로 평행하게 배향하는 액정 표시 장치로서, 제 1 위상차 영역의 리타데이션 $Re(\lambda)$ 이 $20nm \sim 150nm$ 이고 (λ 는 측정 파장을 나타낸다), 면내의 굴절을 n_x 와 n_y ($n_x > n_y$), 및 두께 방향의 굴절을 n_z 를 사용하여 $Nz=(n_x-n_z)/(n_x-n_y)$ 로 정의되는 제 1 위상차 영역의 값 $Nz1$ 이 $1.5 \sim 7$ 이고, 제 2 위상차 영역의 면내의 굴절을 n_x 와 n_y 가 실질적으로 동등하고, $n_x < n_z$ 이고, 제 2 위상차 영역의 두께 방향의 리타데이션 $Rth(\lambda)$ 이 $-80nm \sim -400nm$ 이고, 또한 제 1 편광막의 투과축이 흑색 표시시의 액정 분자의 지상축 방향에 평행하게 함으로써, 정면 방향의 특성을 조금도 변경시키지 않고, 기울어진

방위각 방향에서 본 경우에 2 장의 편광판의 흡수축이 90 도로부터 어긋나는 것 때문에 생기는 콘트라스트의 저하, 특히 45 도의 경사 방향에서의 콘트라스트의 저하를 개선시키고 있다. 편광막 보호막의 R_{th} 를 40nm 이하로 함으로써 콘트라스트를 보다 향상시킬 수 있다.

또한, 본 발명에 의하면, 액정성 화합물을 함유하는 조성물을 사용하고, 특수한 수직 배향막을 사용하지 않고서 간단하게 제작할 수 있는, IPS 모드의 액정 표시 장치의 시야각 특성의 개선에 기여하는 광학 이방성막을 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

배향막 상에 액정성 화합물을 함유하는 조성물을 사용하여 형성하는 광학 이방성막으로서,

상기 액정성 화합물은 스멕틱상을 발현하는 액정성 화합물이고,

상기 조성물은, 상기 액정성 화합물이 공기 계면에서 수직 배향하는 것을 촉진시키는 첨가제 또는 상기 액정성 화합물이 그 배향막 계면에서 수직 배향하는 것을 촉진시키는 첨가제를 함유하며,

상기 액정성 화합물은 수직 배향한 상태로 고정되어 있는, 광학 이방성막.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 배향막은 폴리비닐알코올계 폴리머인, 광학 이방성막.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 조성물은, 상기 액정성 화합물이 배향막 계면에서 수직 배향하는 것을 촉진시키는 첨가제의 1 종 이상을 함유하는, 광학 이방성막.

청구항 4.

스멕틱상을 발현하는 상기 액정성 화합물, 및 상기 액정성 화합물이 공기 계면에서 수직 배향하는 것을 촉진시키는 첨가제 또는 상기 액정성 화합물이 그 배향막 계면에서 수직 배향하는 것을 촉진시키는 첨가제를 함유하는 조성물을 상기 배향막 상에 도포하고,

상기 액정성 화합물의 액정상/등방상의 전이 온도 이상의 온도로 열처리하고, 그 후 냉각하여 고정화시키는 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된, 광학 이방성막의 제조 방법.

청구항 5.

제 1 편광막, 제 1 위상차 영역, 제 2 위상차 영역, 및 액정층 중 하나 이상을 한 쌍의 기관 사이에 둔 액정 셀을 포함하고, 흑색 표시시에 액정 분자가 상기 한 쌍의 기관 표면에 대하여 실질적으로 평행하게 배향하는 액정 표시 장치로서,

상기 제 1 위상차 영역의 리타레이션 $Re(\lambda)$ 은 $20\text{nm} \sim 150\text{nm}$ 이고, 또한 면내의 굴절을 n_x 와 n_y ($n_x > n_y$) 및 두께 방향의 굴절을 n_z 을 사용하여, $N_z = (n_x - n_z)/(n_x - n_y)$ 로 정의되는 상기 제 1 위상차 영역의 값 N_z 은 $1.5 \sim 7$ 이고, 여기서 λ 는 측정 파장이며,

상기 제 2 위상차 영역의 면내의 굴절을 n_x 와 n_y 가 실질적으로 동등하고 $n_x < n_z$ 이고, 상기 제 2 위상차 영역의 두께 방향의 리타레이션 $Rth(\lambda)$ 이 $-80\text{nm} \sim -400\text{nm}$ 이고, 상기 제 2 위상차 영역이 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 광학 이방성막을 포함하고,

상기 제 1 편광막의 투과축이 흑색 표시시의 액정 분자의 지상축 (遲相軸) 방향에 평행한, 액정 표시 장치.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

상기 제 1 편광막, 상기 제 1 위상차 영역, 상기 제 2 위상차 영역 및 상기 액정셀이 이 순서대로 배치되고,

상기 제 1 위상차 영역의 지상축은 상기 제 1 편광막의 투과축에 실질적으로 평행한, 액정 표시 장치.

청구항 7.

제 5 항에 있어서,

상기 제 1 편광막, 상기 제 2 위상차 영역, 상기 제 1 위상차 영역 및 상기 액정셀이 이 순서대로 배치되고,

상기 제 1 위상차 영역의 지상축은 상기 제 1 편광막의 투과축에 실질적으로 직교하는, 액정 표시 장치.

청구항 8.

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 편광막의 투과축과 직교하는 투과축을 갖는 제 2 편광막을 추가로 갖고,

상기 제 1 및 제 2 편광막은, 상기 제 1 위상차 영역, 상기 제 2 위상차 영역 및 상기 액정셀을 협지하여 배치되어 있는, 액정 표시 장치.

청구항 9.

제 5 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 편광막 및/또는 상기 제 2 편광막을 사이에 두어 배치되는 한 쌍의 보호막을 갖고,

상기 한 쌍의 보호막 중 상기 액정층에 가까운 측의 보호막의 두께 방향의 위상차 Rth 가 40nm 이하인, 액정 표시 장치.

청구항 10.

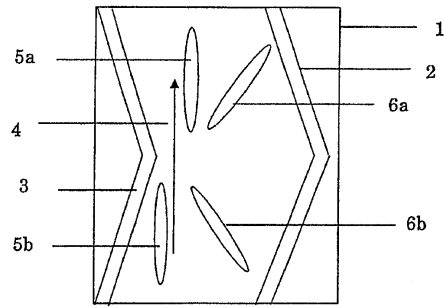
제 5 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 편광막 및/또는 상기 제 2 편광막을 사이에 두어 배치되는 한 쌍의 보호막을 갖고,

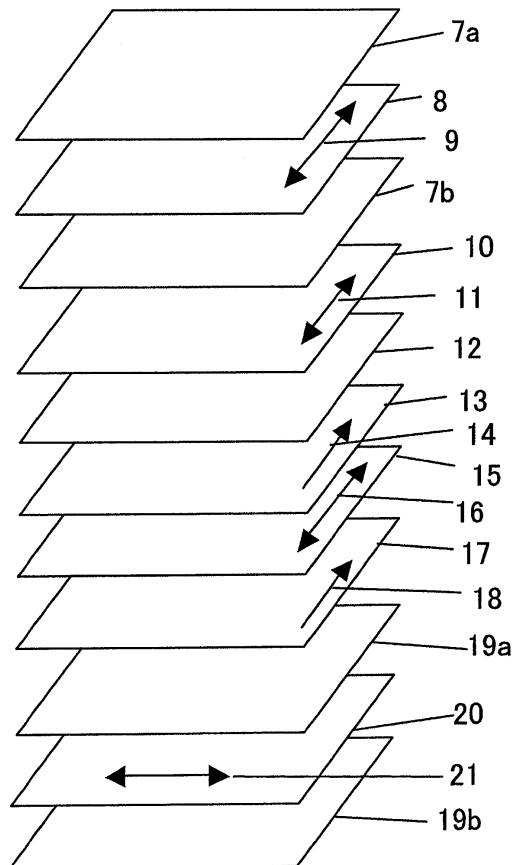
상기 한 쌍의 보호막 중 상기 액정층에 가까운 측의 보호막은 셀룰로오스아실레이트 필름 또는 노르보르넨계 필름인, 액정 표시 장치.

도면

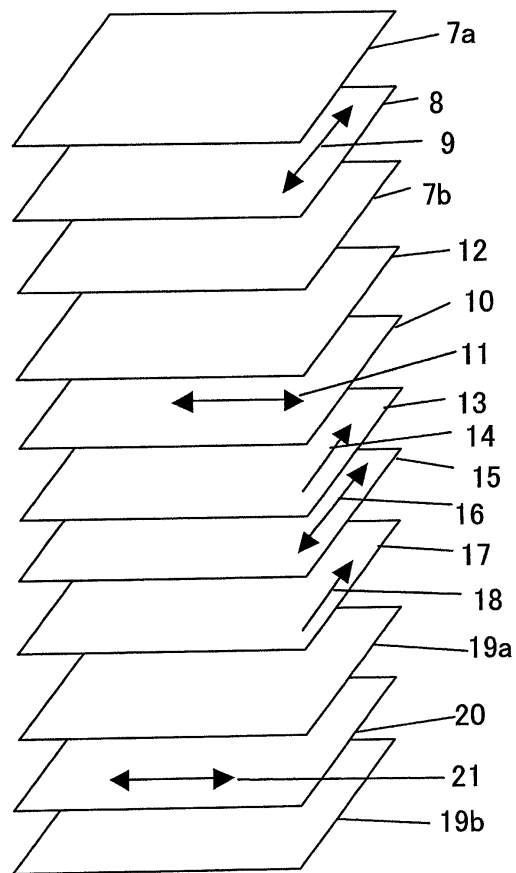
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	光学各向异性膜，其制造方法和液晶显示装置		
公开(公告)号	KR1020060051145A	公开(公告)日	2006-05-19
申请号	KR1020050084055	申请日	2005-09-09
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	TAKEUCHI HIROSHI 다케우치히로시 ICHIHASHI MITSUYOSHI 이치하시미츠요시		
发明人	다케우치히로시 이치하시미츠요시		
IPC分类号	G02F1/1337 G02F1/1335		
CPC分类号	G02F1/1337 G02F1/133528 G02F1/13363 G02F2413/02		
优先权	2004261899 2004-09-09 JP		
其他公开文献	KR101132580B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

目的：提供光学各向异性膜，形成光学各向异性膜的方法和LCD，以改善LCD的显示质量和视角，并使用含有液晶化合物的组合物容易地形成光学各向异性膜。结构：使用包含液晶化合物的组合物在取向膜上形成光学各向异性膜。液晶化合物是近晶液晶化合物。该组合物包括用于促进液晶化合物在空气界面处垂直取向的添加剂或用于促进液晶化合物在取向膜界面处垂直取向的添加剂。液晶化合物固定在垂直排列状态。

©KIPO 2006

