

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

G02F 1/1335 (2006.01)

G02F 1/1337 (2006.01)

(11) 공개번호

10-2006-0084820

(43) 공개일자

2006년07월25일

(21) 출원번호 10-2006-0006511

(22) 출원일자 2006년01월20일

(30) 우선권주장 JP-P-2005-00013254 2005년01월20일 일본(JP)

(71) 출원인 후지 사진 필름 가부시기가이샤
일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마210반지(72) 발명자 히라카타 준이치
일본 가나가와켄 미나미 아시가라시 나카누마 210 후지 사진 필름가부
시기가이샤 나이

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 액정 표시 장치

요약

(과제) IPS (In-Plane Switching) 모드형 액정 표시 장치의 시야각을 개선하는 것이다.

(해결수단) 적어도 일방이 전극을 갖는 대향 배치된 한 쌍의 기관과, 그 기관 사이에 형성되고, 배향 제어된 액정층과, 그 액정층을 사이에 끼워서 배치된 한 쌍의 편광판을 갖고,

상기 전극에 의해 그 전극을 갖는 기관에 대하여 평행한 성분을 갖는 전계가 형성되고,

상기 편광판은, 편광 필름과 그 편광 필름의 적어도 일방의 면에 형성된 보호 필름을 갖고,

그 보호 필름의 지상축 (遲相軸) 이 상기 편광 필름의 흡수축 또는 상기 액정층의 평균 배향 제어 방향 중 적어도 일방과 교차하고, 또, 상기 보호 필름이 하기 식 (Ⅰ) 및 (Ⅱ) 를 만족하는 셀룰로오스 아실레이트 필름인, 액정 표시 장치.

(Ⅰ) $0 \leq \text{Re}_{(630)} \leq 10$, 또, $|\text{Rth}_{(630)}| \leq 25$ (Ⅱ) $|\text{Re}_{(400)} - \text{Re}_{(700)}| \leq 10$, 또, $|\text{Rth}_{(400)} - \text{Rth}_{(700)}| \leq 35$ (Re_(λ) 는, 파장 λnm 에서의 정면 리타레이션값 (nm) 을 나타내고, Rth_(λ) 는, 파장 λnm 에서의 막두께 방향의 리타레이션값 (nm) 을 나타낸다.)

대표도

도 1

색인어

액정 표시 장치

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 은 본 발명의 액정 표시 장치의 일례를 나타내는 개략도.

도 2 는 본 발명의 액정 표시 장치의 일례를 나타내는 개략 단면도.

도 3 은 본 발명의 액정 표시 장치의 일례를 나타내는 개략 단면도.

도 4 는 본 발명의 액정 표시 장치의 일례를 나타내는 개략 단면도.

도 5 는 본 발명의 액정 표시 장치의 일례를 나타내는 개략 단면도.

도 6 은 본 발명의 액정 표시 장치의 일례를 나타내는 개략 단면도.

도 7 은 본 발명의 액정 표시 장치의 일례를 나타내는 개략 단면도.

도 8 은 본 발명의 액정 표시 장치의 일례를 나타내는 개략 단면도.

도 9 는 본 발명의 액정 표시 장치의 일례를 나타내는 개략 단면도.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명*

1: 상측 편광판 편광 필름

2: 상측 편광판 편광 필름 흡수축

3: 상측 편광판 액정 셀측 보호 필름

4: 상측 편광판 액정 셀측 보호 필름 지상층

5: 액정 셀 상측 기판

6: 상측 기판 액정 배향용 러빙 방향

7: 액정 분자 (액정층)

8: 하측 기판 액정 배향용 러빙 방향

9: 액정 셀 하측 기판

10: 하측 편광판 액정 셀측 보호 필름

11: 하측 편광판 액정 셀측 보호 필름 지상층

12: 하측 편광판 편광 필름

13: 하측 편광판 편광 필름의 흡수축

14: 선형상 전극

15: 절연층

16: 전극

17: 전계 방향

18: 보호 필름 I

19: 보호 필름 II

20: 광학 이방성층

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 액정 표시 장치에 관한 것으로, 특히 특정한 셀룰로오스 아실레이트 필름을 편광판 보호 필름에 사용한 수평 방향으로 배향된 네마틱 액정에 횡방향의 전계를 인가함으로써 표시를 행하는 인플레인 스위칭 모드의 액정 표시 장치에 관한 것이다.

종래부터 액정 표시 장치로는, 2 장의 직교한 편광판 사이에 네마틱 액정을 트위스트 배열시킨 액정층을 끼우고, 전계를 기판에 대하여 수직인 방향으로 가하는 방식, 이른바 TN 모드가 널리 사용되고 있다. 이 방식에서는, 흑색 표시시에 액정이 기판에 대하여 기립하기 때문에, 경사진 방향에서 보면 액정 분자에 의한 복굴절이 발생하여, 광누설이 일어난다. 이 문제에 대하여, 액정성 분자가 하이브리드 배향된 필름을 사용함으로써 액정 셀을 광학적으로 보상하여, 이 광누설을 방지하는 방식이 실용화되어 있다. 그러나, 액정성 분자를 사용하더라도 액정 셀을 문제없이 완전하게 광학적으로 보상하기란 매우 어려워, 화면 하부 방향에서의 계조 반전을 완전히 억제할 수 없다는 문제가 발생되었다.

이러한 문제를 해결하기 위해, 횡전계를 액정에 대하여 인가하는 소위 인플레인 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 그치지 않고 TV 용도로서 개발이 진행되고 있으며, 그에 따라서 화면의 휘도가 크게 향상되고 있다. 이 때문에, 이들 동작 모드에서 종래에 문제가 되지 않았던, 흑색 표시시의 대각 위치의 경사진 입사 방향에서의 미소한 광누설이 표시 품질의 저하 원인으로서 나타나게 되었다.

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 있음이 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 정이고 광학축이 필름의 법선 방향에 있는 막을 조합하는 방법 (특허문헌 5 참조), 리타레이션이 2 분의 1 과장인 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.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

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

또한 IPS 모드는 전압 무인가 상태에서 기관면에 대략 평행 배향하여, 흑색 표시가 된다. 이 상태에서는 액정층의 배향 불균일성에 의해 표시 불균일이 발생하여, 흑색 표시의 균일성이 저하되는 문제가 있었다.

본 발명은 상기 여러 문제를 감안하여 이루어진 것으로, 간이한 구성으로 표시 품위뿐만 아니라, 시야각 특성과 표시 균일성이 현저히 개선된 IPS 형 액정 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

상기 과제 하에 본 발명자가 예의 검토를 실시한 결과, 하기 수단에 의해 상기 과제를 해결할 수 있음을 알아내었다. 구체적으로는, 이하의 수단에 의해 달성되었다.

(1) 적어도 일방이 전극을 갖는 대향 배치된 한 쌍의 기관과, 그 기관 사이에 형성되고, 배향 제어된 액정층과, 그 액정층을 사이에 끼워서 배치된 한 쌍의 편광판을 갖고, 상기 전극에 의해 그 전극을 갖는 기관에 대하여 평행한 성분을 갖는 전계가 형성되고, 상기 편광판은, 편광 필름과 그 편광 필름의 적어도 일방의 면에 형성된 보호 필름을 갖고, 그 보호 필름의 지상축(遲相軸)이 상기 편광 필름의 흡수축 또는 상기 액정층의 평균 배향 제어 방향 중 적어도 일방과 교차하고, 또한, 상기 보호 필름이 하기 식 (I) 및 (II) 를 만족하는 셀룰로오스 아실레이트 필름인, 액정 표시 장치.

$$(I) 0 \leq \text{Re}_{(630)} \leq 10, \text{ 또는, } |\text{Rth}_{(630)}| \leq 25$$

$$(II) |\text{Re}_{(400)} - \text{Re}_{(700)}| \leq 10, \text{ 또는, } |\text{Rth}_{(400)} - \text{Rth}_{(700)}| \leq 35$$

(상기 식 (I) 및 (II) 중, $\text{Re}_{(\lambda)}$ 는 파장 λnm 에서의 정면 리타레이션값 (nm) 을 나타내고, $\text{Rth}_{(\lambda)}$ 는 파장 λnm 에서의 막두께 방향의 리타레이션값 (nm) 을 나타낸다.)

(2) 적어도 일방이 전극을 갖는 대향 배치된 한 쌍의 기관과, 그 기관 사이에 형성되고, 배향 제어된 액정층과, 그 액정층을 사이에 끼워서 배치된 한 쌍의 편광판을 갖고, 상기 전극에 의해 그 전극을 갖는 기관에 대하여 평행한 성분을 갖는 전계가 형성되고, 상기 편광판은, 편광 필름과 그 편광 필름의 적어도 일방의 면에 형성된 보호 필름을 갖고, 그 보호 필름의 지상축이 상기 편광 필름의 흡수축 또는 상기 액정층의 평균 배향 제어 방향 중 적어도 일방과 교차하고, 또, 상기 보호 필름이 그 보호 필름의 막두께 방향의 Rth 가 하기 식 (III) 및 (IV) 를 만족하는 Rth 를 저하시키는 화합물을 함유하는 셀룰로오스 아실레이트 필름인, 액정 표시 장치.

$$(III) (\text{Rth}_{(A)} - \text{Rth}_{(O)})/A \leq -1.0$$

$$(IV) 0.01 \leq A \leq 30$$

(식 (III) 및 (IV) 중, $\text{Rth}_{(A)}$ 는 Rth 를 저하시키는 화합물을 함유한 보호 필름의 Rth (nm) 를 나타내고, $\text{Rth}_{(O)}$ 는 그 보호 필름으로서 Rth 를 저하시키는 화합물을 함유하지 않은 필름의 Rth (nm) 를 나타내고, A 는 필름 원료 폴리머의 중량에 대한 Rth 를 저하시키는 화합물의 중량 (%) 을 나타낸다.)

(3) 상기 편광판과 액정층 사이에 적어도 1 층의 광학 이방성층이 배치되어 있는 (1) 또는 (2) 에 기재된 액정 표시 장치.

(4) 상기 광학 이방성층이 막대형의 액정성 화합물로 이루어지는 (3) 에 기재된 액정 표시 장치.

- (5) 상기 보호 필름의 지상축과 편광 필름의 흡수축의 교차각이 $-10^{\circ} \sim +10^{\circ}$ 또는 $80^{\circ} \sim +100^{\circ}$ 인, (1)~(4) 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 장치.
- (6) 상기 한 쌍의 편광판의 액정층과 반대측에 광원을 갖고, 상기 보호 필름이 상기 광원에 가까운 측에 형성되어 있는 (5)에 기재된 액정 표시 장치.
- (7) 상기 편광 필름의 어느 일방과 그 편광 필름에 가장 가까운 액정층의 사이에 상기 보호 필름이 1 층 배치되어 있는, (1)~(6) 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 장치.
- (8) 일방의 상기 편광 필름과 그 편광 필름에 가장 가까운 액정층의 사이, 및 타방의 상기 편광 필름과 그 편광 필름에 가장 가까운 액정층의 사이에, 상기 보호 필름이 각각 1 층씩 배치되어 있는, (1)~(6) 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 장치.
- (9) 상기 평행한 전계가, 층을 달리하여 배치된 화소 전극과 대향 전극에 의해서 발생하는, (1)~(8) 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 장치.
- (10) 상기 평행한 전계가, 층을 달리하여 배치된 적어도 일방이 투명한 한 쌍의 전극과, 전압이 인가되지 않은 전극에 의해서 발생하는, (1)~(9) 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 장치.
- (11) 상기 보호 필름의 막두께가 $10 \sim 60 \mu\text{m}$ 인, (1)~(10) 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 장치.

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

이하에 있어서, 본 발명의 내용에 관해서 상세히 설명한다. 한편, 본원 명세서에 있어서 「 $\sim$ 」란 그 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 의미로 사용된다.

본 명세서에 있어서, $\text{Re}_{(\lambda)}$, $\text{Rth}_{(\lambda)}$ 는 각각, 파장 λ 에 있어서의 면내 리타레이션 및 두께 방향의 리타레이션을 나타낸다. $\text{Re}_{(\lambda)}$ 는 KOBRA 21ADH (오우지계측기기(주) 제조)에 있어서 파장 λ_{nm} 의 광을 필름 법선 방향으로 입사시켜 측정된다. $\text{Rth}_{(\lambda)}$ 는 상기 $\text{Re}_{(\lambda)}$, 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 리타레이션, 및 면내의 지상축을 경사축 (회전축)으로 하여 필름 법선 방향에 대하여 -40° 경사진 방향에서 파장 λ_{nm} 의 광을 입사시켜 측정한 리타레이션의 합계 3 방향에서 측정한 리타레이션과 평균 굴절률의 가정치 및 입력된 막두께값을 기초로 KOBRA 21ADH가 산출한다. 여기서 평균 굴절률의 가정치는 폴리머 핸드북 (John Wiley & Sons, Inc), 각종 광학 필름의 카탈로그의 값을 사용할 수 있다. 평균 굴절률의 값을 미리 알고 있지 않은 것에 관해서는 아베 굴절계로 측정할 수 있다. 주된 광학 필름의 평균 굴절률값을 이하에 예시한다: 셀룰로오스 아실레이트 (1.48), 시클로올레핀 폴리머 (1.52), 폴리카보네이트 (1.59), 폴리메틸메타크릴레이트 (1.49), 폴리스티렌 (1.59). 이들 평균 굴절률의 가정치와 막두께를 입력함으로써, KOBRA 21ADH는 n_x , n_y , n_z 를 산출한다. 이 산출된 n_x , n_y , n_z 로부터 $N_z = (n_x - n_z)/(n_x - n_y)$ 가 추가로 산출된다.

본 명세서에 있어서 특별히 언급하지 않은 한, 예를 들어 「 45° 」, 「평행하다」 또는 「수직」이란, 엄밀한 각도 $\pm 5^{\circ}$ 미만의 범위 내인 것을 의미한다. 즉, 대략 45° , 대략 평행, 대략 수직이라는 의미이다. 엄밀한 각도와 오차는, 4도 미만인 것이 바람직하고, 3도 미만인 것이 보다 바람직하다. 또한, 각도에 관해서, 「+」는 시계 회전 방향을 의미하고, 「-」는 반시계 회전 방향을 의미하는 것으로 한다. 또한, 「지상축」은 굴절률이 최대가 되는 방향을 의미한다. 또한, 「가시광 영역」이란 $380\text{nm} \sim 780\text{nm}$ 를 말한다. 그리고, 굴절률의 측정 파장은 특별한 기술이 없는 한, 가시광역의 $\lambda = 550\text{nm}$ 에서의 값이다.

[IPS 모드형 액정 표시 장치]

도 2는 IPS 모드 액정 셀을 나타내는 모식 측면면도이다. 통상적으로는 매트릭스형 전극에 의해 복수의 화소를 갖지만, 그 일 화소의 일부분을 나타내고 있다. 투명한 한 쌍의 기관 (5, 8)의 내측에 선형상의 전극 (14)이 형성되고, 그 위에 배향 제어막 (도시 생략)이 형성되어 있다. 기관 (5, 8)사이에 끼워져 있는 막대형 액정성 분자 (7)는 전계 무인가시에는 선형상 전극 (16)의 길이 방향에 대하여 약간의 각도를 갖도록 배향되어 있다. 또, 이 경우의 액정의 유전 이방성은 정을 상정하고 있다. 전계 (17)를 인가하면 전계 방향으로 액정성 분자 (7)는 그 방향을 바꾼다. 편광판 (1, 14)을 소정 각도로 배치함으로써 광투과율을 바꾸는 것이 가능하다. 또, 기관 (8)의 표면에 대하여 전계 방향 (17)이 형성하는 각은, 바람직하

게는 20도 이하, 보다 바람직하게는 10도 이하, 즉 실질적으로 평행한 것이 바람직하다. 이하, 본 발명에서 20도 이하의 것을 총칭하여 평행 전계로 표현한다. 또한, 전극 (14) 을 상하 기관에 나뉘서 형성하거나, 일방의 기관에만 형성하거나 해도 그 효과는 변하지 않는다.

이와 같이 IPS 모드는 전압 무인가 또는 저전압 인가시에 기관면에 평행 배향되어 있다. 배향 제어는 배향막 도포 후에 러빙 처리하는 것이 일반적이지만, 이 배향 처리에 의해 배향 불균일이 발생하기 쉽다. IPS 는 전술한 바와 같이 기관면에 평행 배향하고 있기 때문에 이 배향 불균일이 큰 리타레이션 불균일이 되어, 특히 흑색 표시시의 광누설의 불균일한 휘도 불균일 발생으로 이어진다. 한편, OCB (Optically Compensatory Bend), TN (Twisted Nematic), VA (Vertically Aligned) 의 각 모드에서는 흑색 표시시에는 액정 분자가 기관면에 수직으로 배향되어 있기 때문에, 배향 불균일이 크더라도 리타레이션 불균일은 작아 휘도 불균일이 작다.

도 3 은 IPS 모드를 보다 고속 응답, 고투과율화한 경우의 액정 셀 모식 단면도이다. 도 2 와 달리 전극이 절연층 (15) 을 사이에 둔 2 층 구조로 되어 있다. 최하층 전극은 패터닝되어 있지 않은 전극이어도 되고 선형상 등의 전극이어도 된다. 상층 전극은 선형상이 바람직하지만, 하층 전극 (16) 으로부터의 전계가 통과할 수 있는 형상이면, 그물형상, 스파이럴형상, 점형상 등 어느 것도 상관없고, 전위가 중립인 플로팅 전극을 그 위에 추가해도 된다. 또 절연층 (15) 은 SiO 나 질화막 등의 무기 재료거나, 아크릴이나 에폭시계 등의 유기 재료의 어느 것이나 모두 좋다.

이 방식에서는 고투과율로 인해 콘트라스트비가 향상하기 때문에, 흑색 표시시의 면내 배향 불균일에 기인하는 휘도 불균일이 관찰되기 쉽다. 또한 전계 강도가 크기 때문에, 저전압 인가시의 휘도 불균일도 발생하기 쉽다.

액정 재료 (LC) 로는, 유전율 이방성 ($\Delta\epsilon$) 이 정인 네마틱 액정을 사용한다. 액정층의 두께 (갭) 는 $2.8\mu\text{m}$ 초과 $4.5\mu\text{m}$ 미만으로 하였다. 이와 같이 리타레이션 ($\Delta n \cdot d$) 을 $0.25\mu\text{m}$ 초과 $0.32\mu\text{m}$ 미만으로 하면, 가시광의 범위 내에서 파장 의존성이 거의 없는 투과율 특성을 보다 용이하게 얻을 수 있다. 후술하는 배향막과 편광판의 조합에 의해, 액정성 분자가 러빙 방향에서 전계 방향으로 45도 회전하였을 때 최대 투과율을 얻을 수 있다. 또, 액정층의 두께 (갭) 는 폴리머 비드에 의해 제어하고 있다. 물론 유리 비드나 화이버, 수지계의 주상 스페이서로도 동일한 갭을 얻을 수 있다. 또한 액정 재료 (LC) 는, 네마틱 액정이면 특별히 한정되지 않는다. 유전율 이방성 ($\Delta\epsilon$) 은 그 값이 큰 쪽이 구동 전압을 저감할 수 있고, 굴절률 이방성 (Δn) 은 작은 쪽이 액정층의 두께 (갭) 를 두껍게 할 수 있어, 액정의 봉입 시간이 단축되고, 또 갭 편차를 작게 할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 액정 표시 장치의 표시 모드는 특별히 한정되지 않지만, ECB 모드, IPS 모드가 바람직하게 사용된다.

본 발명에서는, 액정층의 두께 ($d(\mu\text{m})$) 와 굴절률 이방성 (Δn) 의 곱 ($\Delta n \cdot d$) 은 $0.2 \sim 1.2\mu\text{m}$ 로 한다. $\Delta n \cdot d$ 의 최적치는 $0.2 \sim 0.5\mu\text{m}$ 가 최적치가 된다. 이들 범위에서는 백색 표시 휘도가 높고 흑색 표시 휘도가 작기 때문에, 밝고 콘트라스트가 높은 표시 장치가 얻어진다. 또, 이들 최적치는 투과 모드의 값이고, 반사 모드에서는 액정 셀 내의 광로가 2배가 되기 때문에, 최적 $\Delta n \cdot d$ 의 값은 상기의 1/2 정도의 값이 된다. 본 발명에서 사용되는 액정 표시 장치는, 상기 표시 모드뿐만 아니라, VA 모드, OCB 모드, TN 모드, HAN 모드, STN 모드에 적용한 양태도 유효하다.

본 발명의 액정 표시 장치는, 도 1 에 나타내는 구성에 한정되지 않고, 다른 부재를 포함하고 있어도 된다. 예를 들어, 액정 셀과 편광 필름 사이에 컬러 필터를 배치해도 된다. 또, 후술하는 바와 같이, 액정 셀과 편광판 사이에 추가로 별도의 광학 보상막을 배치할 수도 있다. 또한, 투과형으로서 사용하는 경우에는, 냉음극 또는 열음극 형광관, 또는 발광 다이오드, 필드에미션 소자, 일렉트로루미네선스 소자를 광원으로 하는 백 라이트를 배면에 배치할 수 있다. 또한, 본 발명의 액정 표시 장치는 반사형이어도 되고, 이러한 경우에는 본 발명의 편광판을 관찰측에 1 장 배치하기만 하면 되며, 액정 셀 배면 또는 액정 셀의 하층 기관의 내면에 반사막을 설치한다. 물론 상기 광원을 사용한 프론트 라이트를 액정 셀 관찰측에 형성할 수도 있다.

본 발명의 액정 표시 장치에는, 화상 직시형, 화상 투영형이나 광변조형이 포함된다. 본 발명은, 특히 TFT 나 MIM 과 같은 3 단자 또는 2 단자 반도체 소자를 사용한 액티브 매트릭스 액정 표시 장치에 적용한 양태가 특히 유효하다. 물론, 시분할 구동이라고 불리우는 STN 형으로 대표되는 패시브 매트릭스 액정 표시 장치에 적용한 양태도 유효하다.

본 발명은, 편광판의 보호 필름의 지상축과 편광 필름의 흡수축을 소정의 관계로 함으로써 액정 표시 장치의 시야각 개선을 꾀하고, 나아가, 편광판과 액정 셀 사이에 광학 보상막을 배치함으로써 보다 더 시야각을 개선하는 것이다. 광학 보상막

에 관해서는 특별히 제한되지 않고, 광학 보상능을 갖는 한 어떠한 구성이라도 좋다. 예를 들어, 복굴절성의 고분자 필름이나, 투명 지지체와 그 투명 지지체 상에 형성된 액정성 분자로 이루어지는 광학 보상막의 적층체 등을 들 수 있다. 후자의 양태에 있어서는, 편광판의 액정층에 가까운 층의 보호 필름이 상기 광학 보상막의 지지체를 겸해도 된다.

이하, 본 발명의 액정 표시 장치에 사용가능한 각종 부재에 사용되는 재료, 그 제조 방법 등에 관해서 상세히 설명한다.

[편광판]

본 발명에서는 편광 필름과 그 편광 필름을 사이에 끼우는 한 쌍의 보호 필름 또는 그 편광판의 적어도 한 면에 형성된 보호 필름을 갖는 편광판을 사용한다. 예를 들어, 폴리비닐알코올 필름 등으로 이루어지는 편광 필름을 요오드로 염색하고, 연신하여, 그 양면을 보호 필름으로 적층하여 얻어지는 편광판을 사용할 수 있다. 편광판은 액정 셀의 외측에 배치된다. 편광 필름과 그 편광 필름을 사이에 끼우는 한 쌍의 보호 필름으로 이루어지는 한 쌍의 편광판을, 액정 셀을 사이에 끼워 배치시키는 것이 바람직하다.

[편광 필름]

편광 필름에는, 요오드계 편광 필름, 2색성 염료를 사용하는 염료계 편광 필름이나 폴리엔계 편광 필름이 있다. 요오드계 편광 필름 및 염료계 편광 필름은, 일반적으로 폴리비닐알코올계 필름을 사용하여 제조한다.

또, 편광판의 생산성 향상에 있어서 보호 필름의 투습성은 중요한 요소이다. 즉, 편광 필름과 보호 필름은 수계 접착제로 부착되어 있고, 이 접착제 용제는 보호 필름 안에서 확산됨으로써 건조된다. 보호 필름의 투습성이 높으면 높을수록 건조는 빨라져 생산성이 향상되지만, 지나치게 높으면 액정 표시 장치의 사용 환경 (고습하) 에 의해, 수분이 편광 필름 중에 침입함으로써 편광능이 저하되는 경향이 있다.

본 발명에 사용하는 편광 필름은, 그 흡수축이 길이 방향에 대하여 소정의 각도를 갖고 있는 것이 바람직하다. 편광 필름의 흡수축이 길이 방향에 대하여 소정의 각도를 갖고 있으면, 지상축이 길이 방향과 일치하고 있는 보호 필름과 부착할 때에 롤 투 롤로 용이하게 부착할 수 있다. 예를 들어, 일본 공개특허공보 2003-207628호에 기재되어 있는 바와 같이, 길이를 길게 제작한 편광 필름의 양면에, 길게 제작한 한 쌍의 보호 필름을 부착하여 길이가 긴 적층체를 얻고, 원하는 크기로 재단 (편칭) 하는 공정을 거쳐 양호한 수율로 단판 (單板) 의 편광판을 얻을 수 있다.

[보호 필름]

본 발명의 액정 표시 장치의 보호 필름은, 편광 필름의 적어도 일방의 면에 형성된 보호 필름이 하기 (1), (2) 중 어느 하나의 조건을 만족하는 것이면 특별히 한정되지 않는다.

(1) 하기 식 (I) 및 (II) 를 만족하는 셀룰로오스 아실레이트 필름

$$(I) 0 \leq \text{Re}_{(630)} \leq 10, \text{ 또는, } |\text{Rth}_{(630)}| \leq 25$$

$$(II) |\text{Re}_{(400)} - \text{Re}_{(700)}| \leq 10, \text{ 또는, } |\text{Rth}_{(400)} - \text{Rth}_{(700)}| \leq 35$$

(상기 식 (I) 및 (II) 중, $\text{Re}_{(\lambda)}$ 는 파장 $\lambda \text{ nm}$ 에서의 정면 리타레이션값 (nm) 을 나타내고, $\text{Rth}_{(\lambda)}$ 는 파장 $\lambda \text{ nm}$ 에서의 막두께 방향의 리타레이션값 (nm) 을 나타낸다.)

(2) 보호 필름의 막두께 방향의 Rth 가 하기 식 (III) 및 (IV) 를 만족하는 Rth 를 저하시키는 화합물을 함유하는 보호 필름.

$$(III) (\text{Rth}_{(A)} - \text{Rth}_{(O)})/A \leq -1.0$$

$$(IV) 0.01 \leq A \leq 30$$

(식 (III) 및 (IV) 중, $Rth_{(A)}$ 는 Rth 를 저하시키는 화합물을 함유한 보호 필름의 Rth (nm) 를 나타내고, $Rth_{(O)}$ 는 그 보호 필름으로서 Rth 를 저하시키는 화합물을 함유하지 않은 필름의 Rth (nm) 를 나타내고, A 는 필름 원료 폴리머의 중량에 대한 Rth 를 저하시키는 화합물의 중량 (%) 을 나타낸다.)

여기서, 필름 원료의 폴리머란 필름을 구성하는 주요 성분의 원료 폴리머를 말하고, 예를 들어 셀룰로오스 아실레이트를 들 수 있다.

이하, 본 발명에서 바람직하게 사용되는 셀룰로오스 아실레이트 필름에 관해서 상세히 설명한다.

셀룰로오스 아실레이트원료의 셀룰로오스로는, 면화 린터나 목재 펄프(활엽수 펄프, 침엽수 펄프) 등을 들 수 있고, 어떠한 원료 셀룰로오스로부터 얻어지는 셀룰로오스 아실레이트라도 사용할 수 있으며, 경우에 따라 혼합하여 사용해도 된다. 이들 원료 셀룰로오스에 관한 상세한 기재는, 예를 들어 플라스틱 재료 강좌 (17) 섬유소재 수치 (마루자와, 우타 저, 닛칸 공업신문사, 1970년 발행) 나 발명협회 공개기보 2001-1745호 (7페이지~8페이지) 에 기재된 셀룰로오스를 사용할 수 있고, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름에 대해서는 특별히 한정되지 않는다.

[셀룰로오스 아실레이트 치환도]

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트는, 예를 들어 셀룰로오스의 수산기가 아실화된 것으로, 그 치환기는 아실기의 탄소원자수가 2~22 인 아세틸기 중 어느 것이나 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트의 셀룰로오스의 수산기에 대한 치환도에 관해서는 특별히 한정되지 않지만, 셀룰로오스의 수산기로 치환되는 아세트산 및/또는 탄소원자수 3~22 의 지방산의 결합도를 측정하여, 계산에 의해 치환도를 얻을 수 있다. 측정 방법으로는, ASTM 의 D-817-91 에 준하여 실시할 수 있다.

상기 서술한 바와 같이 셀룰로오스 아실레이트에 있어서 셀룰로오스의 수산기에 대한 치환도에 관해서는 특별히 한정되지 않지만, 셀룰로오스의 수산기에 대한 아실 치환도가 2.50~3.00 인 것이 바람직하다. 또는 치환도가 2.75~3.00 인 것이 보다 바람직하고, 2.85~3.00 인 것이 더욱 바람직하다.

셀룰로오스의 수산기로 치환되는 아세트산 및/또는 탄소원자수 3~22 의 지방산 중, 탄소수 2~22 의 아실기로는, 지방족 기여도 되고 알킬기여도 되며, 단일이거나 또는 2 종류 이상의 혼합물이어도 된다. 예를 들어 셀룰로오스의 알킬카르보닐 에스테르, 알케닐카르보닐 에스테르, 방향족 카르보닐 에스테르 및 방향족 알킬카르보닐 에스테르 등을 들 수 있다. 이들은 각각 추가로 치환된 기를 갖고 있어도 된다. 이들의 바람직한 아실기로는, 아세틸기, 프로피오닐기, 부타노일기, 헵타노일기, 헥사노일기, 옥타노일기, 데카노일기, 도데카노일기, 트리데카노일기, 테트라데카노일기, 헥사데카노일기, 옥타데카노일기, iso-부타노일기, tert-부타노일기, 시클로헥산카르보닐기, 올레오일기, 벤조일기, 나프틸카르보닐기, 신나모일기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 아세틸기, 프로피오닐기, 부타노일기, 도데카노일기, 옥타데카노일기, tert-부타노일기, 올레오일기, 벤조일기, 나프틸카르보닐기, 신나모일기 등이 바람직하고, 아세틸, 프로피오닐, 부타노일기가 보다 바람직하다.

본 발명의 발명자가 예의 검토한 결과, 상기 서술한 셀룰로오스의 수산기로 치환되는 아실 치환기 중에서 실질적으로 아세틸기, 프로피오닐기 및 부타노일기 중 적어도 2 종류로 이루어지는 경우에 있어서는, 그 전체 치환도가 2.50~3.00 인 경우에 셀룰로오스 아실레이트 필름의 광학 이방성을 저하시킬 수 있음을 알 수 있었다. 보다 바람직한 아실 치환도는 2.60~3.00 이고, 더욱 바람직하게는 2.65~3.00 이다.

[셀룰로오스 아실레이트의 중합도]

본 발명에서 바람직하게 사용되는 셀룰로오스 아실레이트의 중합도는, 점도 평균 중합도로 180~700 이고, 셀룰로오스 아실레이트에 있어서는 180~550 이 보다 바람직하고, 180~400 이 더욱 바람직하고, 180~350 이 특히 바람직하다. 중합도를 일정 이하로 함으로써 셀룰로오스 아실레이트의 도프 용액의 점도가 높아져, 유연으로 인해 필름 제작이 어려워지는 것을 보다 효과적으로 방지할 수 있다. 중합도를 일정 이상으로 함으로써 제작한 필름의 강도가 저하되는 것을 보다 효과적으로 방지할 수 있다. 평균 중합도는, 우다 외의 극한 점도법 (우다 카즈오, 사이토 히데오, 섬유학회지, 제18권 제1호, 105~120페이지, 1962년) 에 의해 측정할 수 있다. 또 일본 공개특허공보 평9-95538호에 상세히 기재되어 있다.

본 발명에서 바람직하게 사용되는 셀룰로오스 아실레이트의 분자량 분포는 겔 투과형 크로마토그래피에 의해 평가되고, 그 다분산성 지수 (M_w/M_n : M_w 는 질량 평균 분자량, M_n 은 수평균 분자량) 가 작고, 분자량 분포가 좁은 것이 바람직하다. 구체적인 M_w/M_n 의 값으로는, 1.0~3.0 인 것이 바람직하고, 1.0~2.0 인 것이 더욱 바람직하고, 1.0~1.6 인 것이 가장 바람직하다.

저분자 성분이 제거되면, 평균 분자량 (중합도) 이 높아지지만, 점도는 통상적인 셀룰로오스 아실레이트보다도 낮아지기 때문에 유용하다. 저분자 성분이 적은 셀룰로오스 아실레이트는, 통상적인 방법으로 합성한 셀룰로오스 아실레이트로부터 저분자 성분을 제거함으로써 얻을 수 있다. 저분자 성분의 제거는, 셀룰로오스 아실레이트를 적당한 유기용매로 세정함으로써 실시할 수 있다. 또, 저분자 성분이 적은 셀룰로오스 아실레이트를 제조하는 경우, 아세틸화 반응에 있어서의 황산 촉매량을 셀룰로오스 100질량부에 대하여 0.5~25질량부로 조정하는 것이 바람직하다. 황산 촉매의 양을 상기 범위로 하면, 분자량 분포의 면에서도 바람직한 (분자량 분포가 균일한) 셀룰로오스 아실레이트를 합성할 수 있다. 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트의 제조시에 사용될 때에는, 그 함수율은 2질량% 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1질량% 이하이고, 특히 바람직하게는 0.7질량% 이하의 함수율을 갖는 셀룰로오스 아실레이트이다. 일반적으로, 셀룰로오스 아실레이트는 물을 함유하고 있고 2.5~5질량% 가 알려져 있다. 본 발명에서 이 셀룰로오스 아실레이트의 함수율로 하기 위해서는 건조시켜야 하며, 그 방법은 목적으로 하는 함수율로 할 수 있으면 특별히 한정되지 않는다. 본 발명의 이들 셀룰로오스 아실레이트는, 그 원료 면이나 합성 방법이 발명협회 공개기보 (공개번호 2001-1745호, 2001년 3월 15일 발행, 발명협회) 7페이지 내지 12페이지에 상세히 기재되어 있다.

본 발명의 셀룰로오스 아실레이트는 치환기, 치환도, 중합도, 분자량 분포 등 전술한 범위이면, 단일 또는 다른 2 종류 이상의 셀룰로오스 아실레이트를 혼합하여 사용할 수 있다.

[셀룰로오스 아실레이트에 대한 첨가제]

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 용액에는 각 제조 공정에 있어서 용도에 따른 각종 첨가제 (예를 들어, 광학적 이방성을 저하시키는 화합물, 과장 분산 조정제, 자외선 방지제, 가소제, 열화 방지제, 미립자, 광학 특성 조정제 등) 를 첨가할 수 있고, 이들에 대해서 이하에 설명한다. 또 그 첨가하는 시기는 도프 제작 공정에서 언제든 첨가해도 되며, 도프 제조 공정의 마지막 제조 공정에 첨가제를 첨가하여 제조하는 공정을 추가하여 실시해도 된다.

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름은, 막두께 방향의 R_{th} 가 하기 식 (III) 및 (IV) 를 만족하는 R_{th} 를 저하시키는 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

$$(III) (R_{th(A)} - R_{th(O)})/A \leq -1.0$$

$$(IV) 0.01 \leq A \leq 30$$

(식 (III) 및 (IV) 중, $R_{th(A)}$ 는 R_{th} 를 저하시키는 화합물을 A % 함유한 보호 필름의 R_{th} (nm) 를 나타내고, $R_{th(O)}$ 는 그 보호 필름으로서 R_{th} 를 저하시키는 화합물을 함유하지 않은 필름의 R_{th} (nm) 를 나타내고, A 는 필름 원료 폴리머의 중량을 100 으로 하였을 때의 R_{th} 를 저하시키는 화합물의 중량 (%) 을 나타낸다.)

상기 식 (III) 및 (IV) 는,

$$(III-I) (R_{th(A)} - R_{th(O)})/A \leq -2.0$$

$$(IV-I) 0.1 \leq A \leq 20$$

인 것이 더욱 바람직하다.

[셀룰로오스 아실레이트 필름의 광학 이방성을 저하시키는 화합물 (R_{th} 를 저하시키는 화합물) 의 구조적 특징]

셀룰로오스 아실레이트 필름의 광학 이방성을 저하시키는 화합물에 관해서 설명한다. 본 발명의 발명자들은 예의 검토한 결과, 필름 중의 셀룰로오스 아실레이트가 면내 및 막두께 방향으로 배향하는 것을 억제하는 화합물을 사용하여 광학 이방

성을 충분히 저하시켜, R_e 가 제로이고 또 R_{th} 가 제로에 가까워지도록 했다. 여기서 제로에 가까워진다는 것은, 예를 들어 임의의 한 파장에서 $\pm 2nm$ 이하를 말한다. 이를 위해서는 광학 이방성을 저하시키는 화합물이 셀룰로오스 아실레이트에 충분히 상용(相溶)되어, 화합물 자체가 막대형 구조나 평면성 구조를 가지지 않는 것이 유리하다. 구체적으로는 방향족기와 같은 평면성 관능기를 복수 가지고 있는 경우, 이들 관능기를 동일 평면이 아니라 비평면에 갖는 구조가 유리하다.

[logP 값]

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름을 제작하는 데 있어서는, 전술한 바와 같이 필름 중의 셀룰로오스 아실레이트가 면내 및 막두께 방향으로 배향하는 것을 억제하여 광학 이방성을 저하시키는 화합물 중, 옥탄올-물 분배계수(logP 값)가 0~7 인 화합물이 바람직하다. logP 값이 7 이하인 화합물을 채용함으로써 셀룰로오스 아실레이트와의 상용성이 보다 좋아지고, 필름의 백탁이나 가루 날림을 보다 효과적으로 방지할 수 있다. 또한, logP 값이 0 이상인 화합물을 채용함으로써 친수성이 높기 때문에, 셀룰로오스 아세테이트 필름의 내수성이 악화되는 것을 보다 효과적으로 방지할 수 있다. logP 값으로서 더욱 바람직한 범위는 1~6 이고, 특히 바람직한 범위는 1.5~5 이다.

옥탄올-물 분배계수(logP 값)의 측정은, JIS 일본 공업규격 Z7260-107 (2000)에 기재된 플라스크 진탕법에 의해 실시할 수 있다. 또한, 옥탄올-물 분배계수(logP 값)는 실측하는 것 대신에 계산 화학적 수법 또는 경험적 방법에 의해 어림할 수도 있다. 계산 방법으로는, Crippen's fragmentation 법(J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21 (1987).), Viswanadhan's fragmentation 법(J. Chem. Inf. Comput. Sci., 29, 163 (1989).), Broto's fragmentation 법(Eur. J. Med. Chem.-Chim. Theor., 19, 71 (1984).) 등이 바람직하게 사용되지만, Crippen's fragmentation 법(J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21 (1987).)이 보다 바람직하다. 어떤 화합물의 logP의 값이 측정 방법 또는 계산 방법에 따라 상이한 경우에, 그 화합물이 본 발명의 범위 내인지 여부는 Crippen's fragmentation 법에 의해 판단하는 것이 바람직하다.

[광학 이방성을 저하시키는 화합물의 물성]

광학 이방성을 저하시키는 화합물은, 방향족기를 함유해도 되고 함유하지 않아도 된다. 또한 광학 이방성을 저하시키는 화합물은, 분자량이 150~3000 인 것이 바람직하고, 170~2000 인 것이 보다 바람직하고, 200~1000 인 것이 더욱 바람직하다. 이들의 분자량 범위이면, 특정한 모노머 구조여도 되고, 그 모노머 유닛이 복수 결합한 올리고머 구조, 폴리머 구조여도 된다.

광학 이방성을 저하시키는 화합물은, 바람직하게는 25℃에서 액체이거나, 융점이 25~250℃의 고체이고, 더욱 바람직하게는 25℃에서 액체이거나, 융점이 25~200℃의 고체이다. 또한 광학 이방성을 저하시키는 화합물은, 셀룰로오스 아실레이트 필름 제작의 도프 유연, 건조 과정에서 휘산되지 않는 것이 바람직하다.

광학 이방성을 저하시키는 화합물의 첨가량은, 셀룰로오스 아실레이트의 0.01~30질량%인 것이 바람직하고, 1~25질량%인 것이 보다 바람직하고, 5~20질량%인 것이 특히 바람직하다.

광학 이방성을 저하시키는 화합물은, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 화합물을 임의의 비율로 혼합하여 사용해도 된다.

광학 이방성을 저하시키는 화합물을 첨가하는 시기는 도프 제작 공정 중 언제든 첨가해도 되고, 도프 제조 공정의 마지막에 첨가해도 된다.

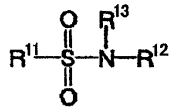
광학 이방성을 저하시키는 화합물은, 적어도 일방의 측의 표면에서부터 전체 막두께의 10%까지의 부분에 있어서 그 화합물의 평균 함유율이 그 셀룰로오스 아실레이트 필름의 중앙부에서의 그 화합물의 평균 함유율의 80~99%가 되도록 존재하는 것이 바람직하다. 광학 이방성을 저하시키는 화합물의 존재량은, 예를 들어, 일본 공개특허공보 평8-57879호에 기재된 적외 흡수 스펙트럼을 사용하는 방법 등에 의해 표면 및 중심부의 화합물량을 측정하여 구할 수 있다.

이하 본 발명에서 바람직하게 사용되는, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 광학 이방성을 저하시키는 화합물의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들 화합물에 한정되지 않는다.

광학 이방성을 저하시키는 화합물의 제 1 예는, 하기 일반식 (13)으로 나타내는 화합물이다.

[화학식 1]

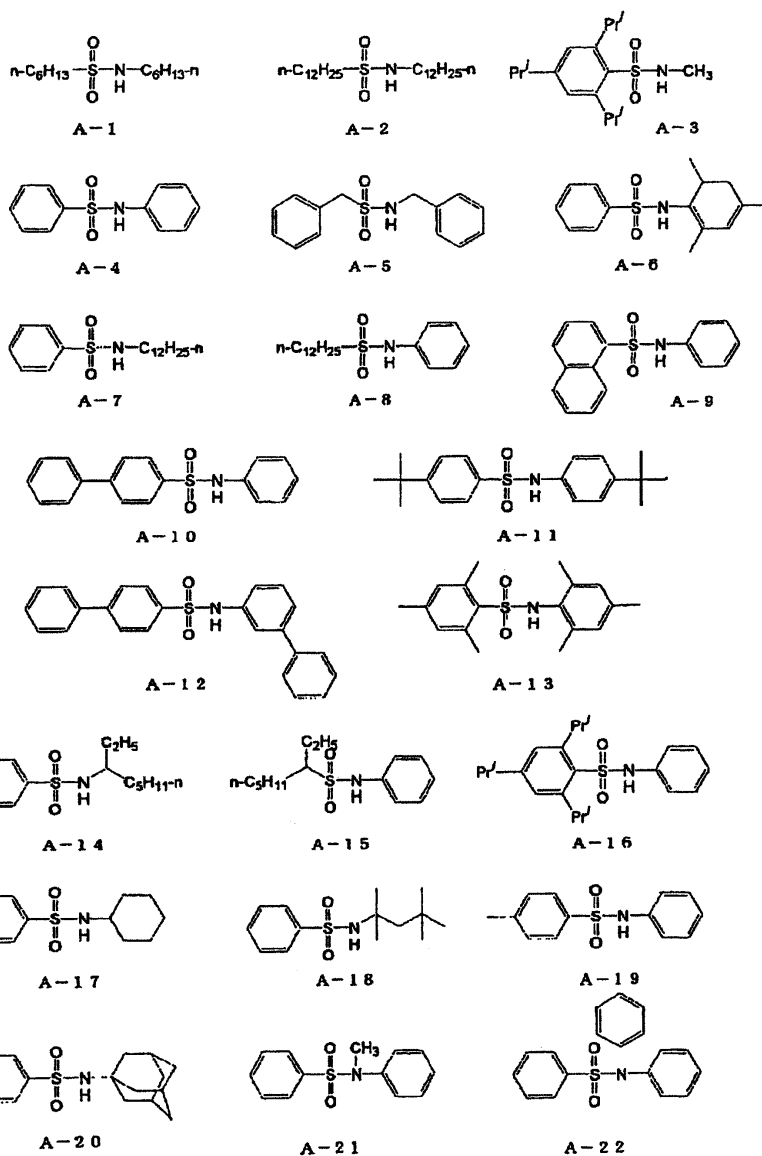
일반식 (1 3)



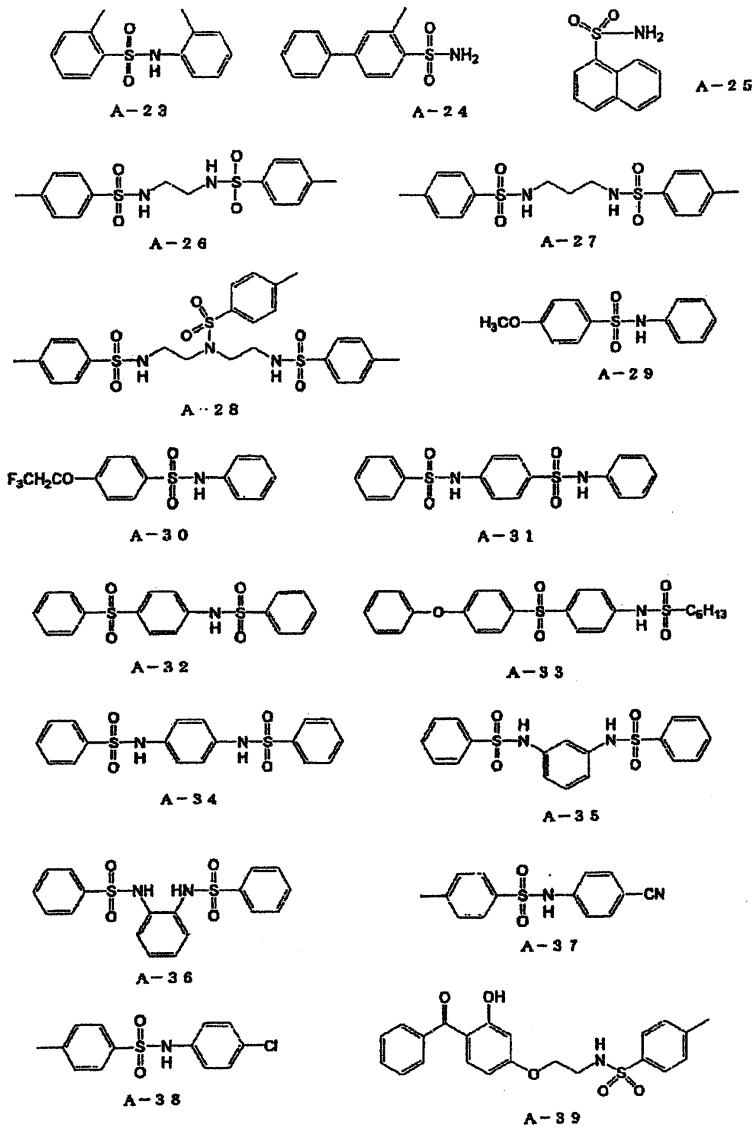
상기 일반식 (13) 중, R^{11} 은 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, R^{12} 및 R^{13} 은 각각 독립적으로, 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. 또한, R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 의 탄소원자수의 총합이 10 이상인 것이 특히 바람직하다. R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 은 치환기를 갖고 있어도 되고, 치환기로는 불소원자, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 술폰기 및 술폰아미드기가 바람직하고, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 술폰기 및 술폰아미드기가 특히 바람직하다. 또한, 알킬기는 직쇄이거나, 분기이거나, 환형일 수도 있고, 탄소원자수 1~25 인 것이 바람직하고, 6~25 인 것이 보다 바람직하며, 6~20 인 것 (예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 아밀기, 이소아밀기, t-아밀기, 헥실기, 시클로헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 비시클로옥틸기, 노닐기, 아다만틸기, 데실기, t-옥틸기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 디데실기) 이 특히 바람직하다. 아릴기로는 탄소원자수가 6~30 인 것이 바람직하고, 6~24 인 것 (예를 들어, 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 나프틸기, 비나프틸기, 트리페닐페닐기) 이 특히 바람직하다.

이하에 일반식 (13) 으로 나타내는 화합물의 바람직한 예를 하기에 나타내지만, 본 발명은 이들의 구체예에 한정되는 것은 아니다. 또, 화합물 중, Pr^i 는 이소프로필기를 의미한다 (이하, 동일).

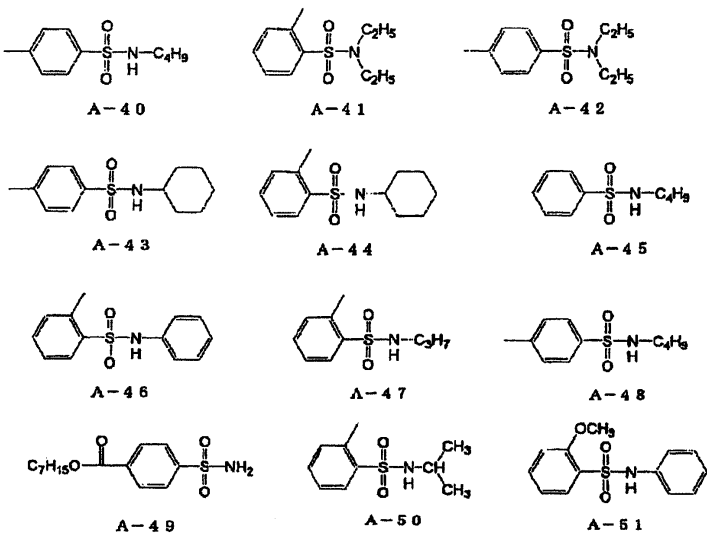
[화학식 2]



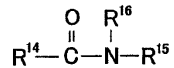
[화학식 3]



[화합식 4]



[화합식 5]

일반식 (18)

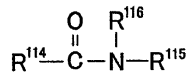
일반식 (18) 중, R^{14} 는 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

R^{14} 는 페닐기 또는 환형 알킬기가 바람직하다. R^{15} 및 R^{16} 은 각각 페닐기 또는 알킬기가 바람직하다. 알킬기로는, 환형 알킬기 및 직쇄 알킬기 중 어느 것이나 바람직하다.

이들 기는 치환기를 갖고 있어도 되고, 치환기로는 불소원자, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 술폰기 및 술폰아미드기가 바람직하고, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 술폰기 및 술폰아미드기가 특히 바람직하다.

일반식 (18) 로 나타내는 화합물은 보다 바람직하게는 일반식 (19) 로 나타내는 화합물이다.

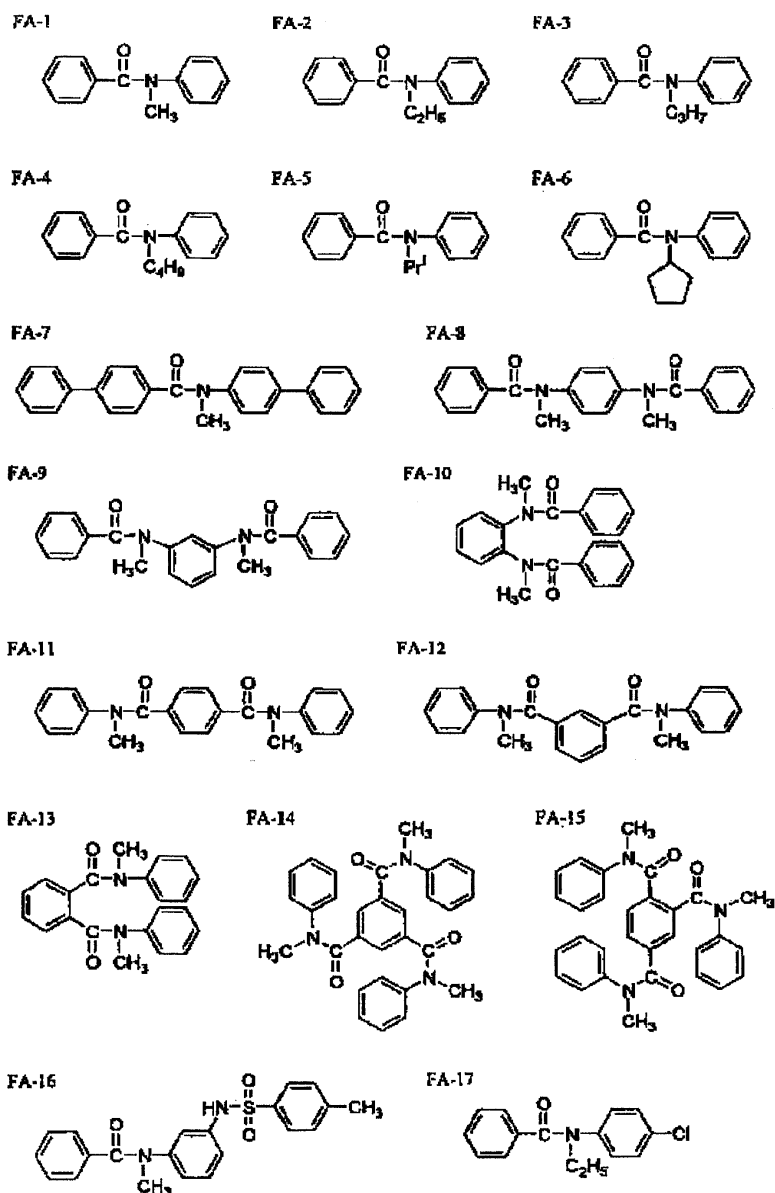
[화학식 6]

일반식 (19)

일반식 (19) 중, R^{114} , R^{115} 및 R^{116} 은 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. 알킬기는 환형 알킬기 및 직쇄 알킬기 중 어느 것이나 바람직하고, 아릴기는 페닐기가 바람직하다.

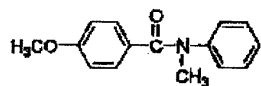
이하에, 일반식 (18) (및 일반식 (19)) 로 나타내는 화합물의 바람직한 예를 하기에 나타내지만, 본 발명은 이들 구체예에 한정되는 것이 아니다. 또, 화합물 중, BU^i 는 이소부틸기를 의미한다.

[화학식 7]

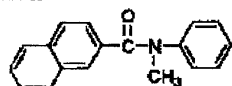


[화학식 8]

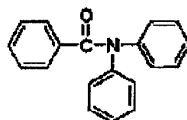
FA-18



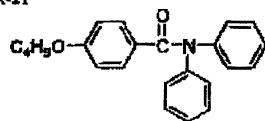
FA-19



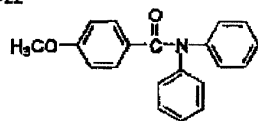
FA-20



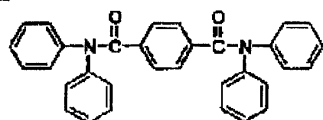
FA-21



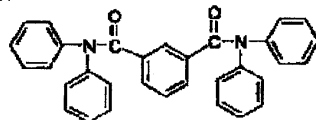
FA-22



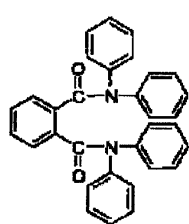
FA-23



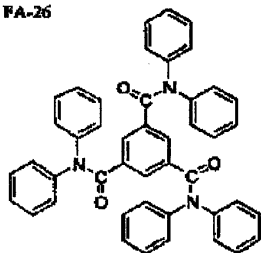
FA-24



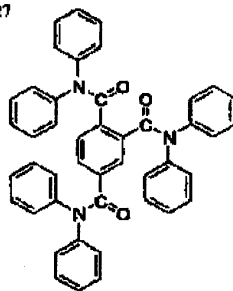
FA-25



FA-26

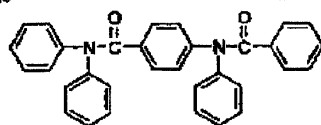


FA-27



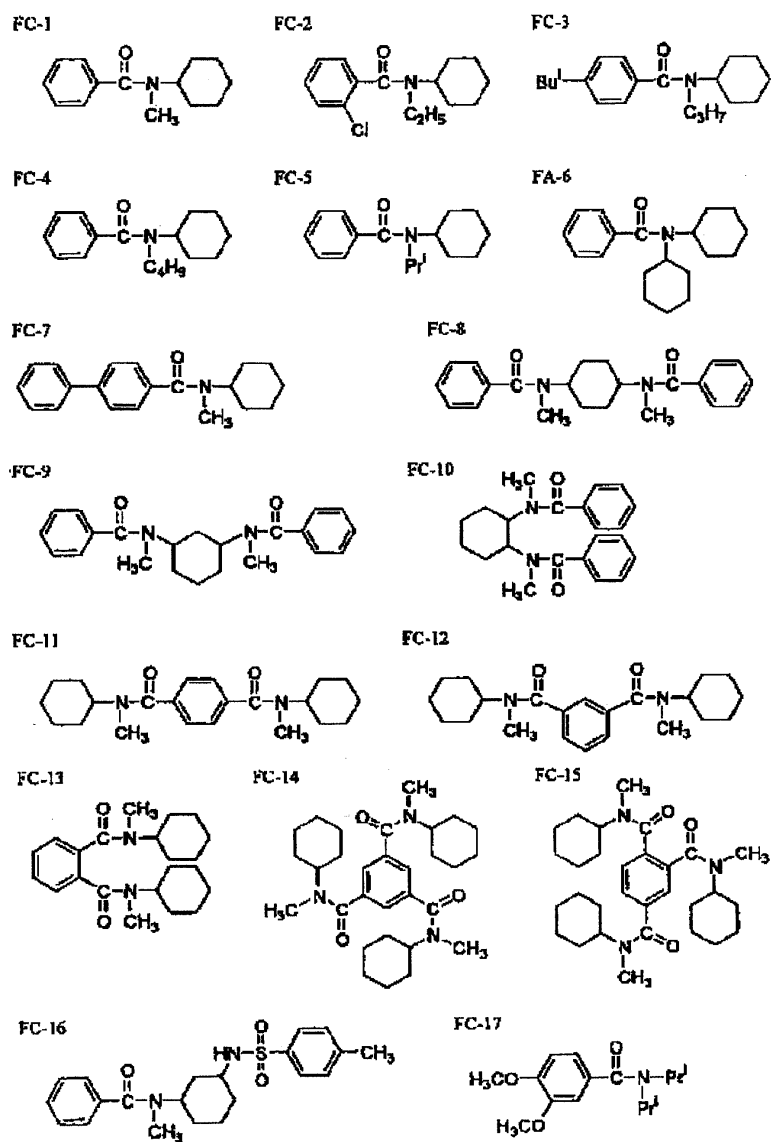
FA-28

FA-28



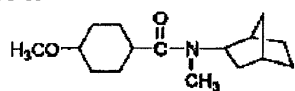
[화학식 9]

[화학식 11]

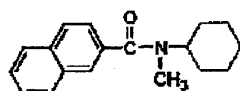


[화학식 12]

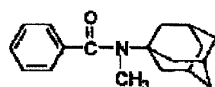
FC-18



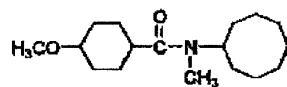
FC-19



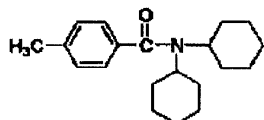
FC-20



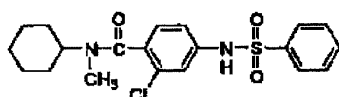
FC-21



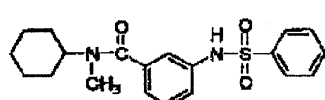
FC-22



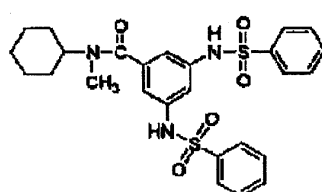
FC-23



FC-24

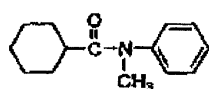


FC-25

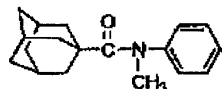


[화학식 13]

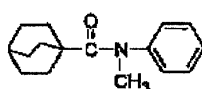
FD-1



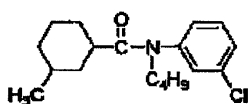
FD-2



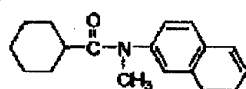
FD-3



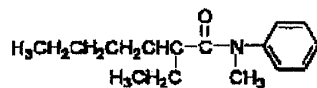
FD-4



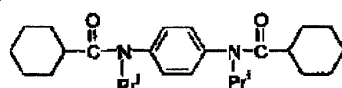
FD-5



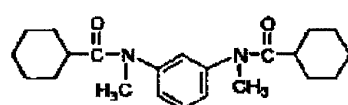
FD-6



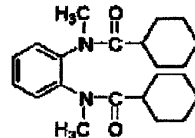
FD-7



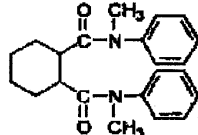
FD-8



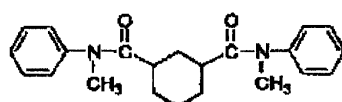
FD-9



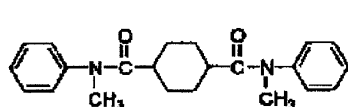
FD-10



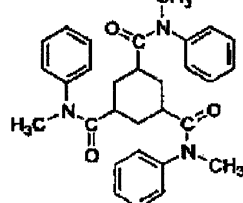
FD-11



FD-12

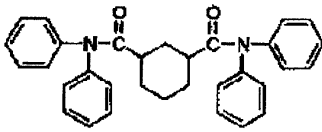


FD-13

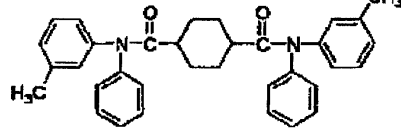


[화학식 14]

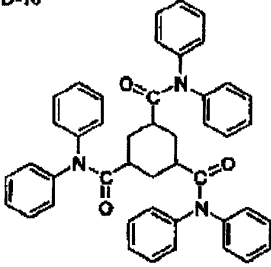
FD-14



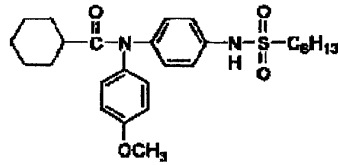
FD-15



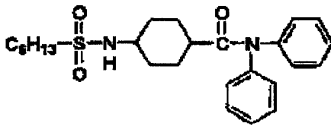
FD-16



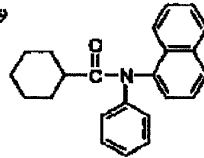
FD-17



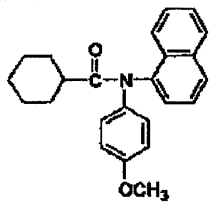
FD-18



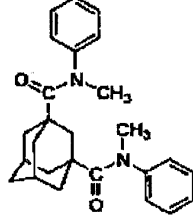
FD-19



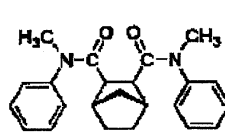
FD-20



FD-21



FD-22



[과장 분산 조정제]

셀룰로오스 아실레이트 필름의 과장 분산을 저하시키는 화합물 (이하 과장 분산 조정제라고도 한다) 에 관해서 설명한다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 Rth 의 과장 분산을 양화시키기 위해서는, 하기 식 (VII) 로 나타내는 Rth 의 과장 분산 ($\Delta Rth = |Rth_{(400)} - Rth_{(700)}|$) 을 저하시키는 화합물을 하기 식 (V), (VI) 을 만족하는 범위에서 적어도 1 종 함유하는 것이 바람직하다.

$$(VII) \Delta Rth = |Rth_{(400)} - Rth_{(700)}|$$

$$(V) (\Delta Rth(B) - \Delta Rth(0))/B \leq -2.0$$

$$(VI) 0.01 \leq B \leq 30$$

상기 식 (V), (VI) 은

$$(V-I) (\Delta Rth(B) - \Delta Rth(0))/B \leq -3.0$$

$$(VI-I) 0.05 \leq B \leq 25$$

인 것이 보다 바람직하고,

$$(V-II) (\Delta R_{th}(B) - \Delta R_{th}(0))/B \leq -4.0$$

$$(VI-II) 0.1 \leq B \leq 20$$

인 것이 더욱 바람직하다.

상기 파장 분산 조정제는, 200~400nm의 자외 영역에 흡수를 갖고, 필름의 $|Re_{(400)} - Re_{(700)}|$ 및 $|R_{th(400)} - R_{th(700)}|$ 을 저하시키는 화합물을 적어도 1 종, 셀룰로오스 아실레이트 고형분에 대하여 0.01~30중량% 함유하는 것에 의해 셀룰로오스 아실레이트 필름의 Re , R_{th} 의 파장 분산을 조정하였다. 첨가량으로는 0.1~30중량% 함유함으로써 셀룰로오스 아실레이트 필름의 Re , R_{th} 의 파장 분산을 조정하였다.

셀룰로오스 아실레이트 필름의 Re , R_{th} 의 값은 일반적으로 단파장측보다도 장파장측이 큰 파장 분산 특성이 된다. 따라서 상대적으로 작은 단파장측의 Re , R_{th} 를 크게 함으로써 파장 분산을 평활하게 할 것이 요구된다. 한편 200~400nm의 자외 영역에 흡수를 갖는 화합물은 단파장측보다도 장파장측의 흡광도가 큰 파장 분산 특성을 갖는다. 이 화합물 자체가 셀룰로오스 아실레이트 필름 내부에서 등방적으로 존재하고 있으면, 화합물 자체의 복굴절성, 나아가서는 Re , R_{th} 의 파장 분산은 흡광도의 파장 분산과 마찬가지로 단파장측이 크게 상정된다.

따라서 상기 서술한 바와 같은, 200~400nm의 자외 영역에 흡수를 갖고, 화합물 자체의 Re , R_{th} 의 파장 분산이 단파장측이 크게 상정되는 것을 사용함으로써, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 Re , R_{th} 의 파장 분산을 조제할 수 있다. 이를 위해서는 파장 분산을 조정하는 화합물이 셀룰로오스 아실레이트에 충분히 균일하게 상용되어야 한다. 이러한 화합물의 자외 영역의 흡수대 범위는 200~400nm가 바람직하지만, 220~395nm가 보다 바람직하고, 240nm~390nm가 더욱 바람직하다.

또한, 최근 텔레비전이나 노트북 컴퓨터, 모바일형 휴대 단말 등의 액정 표시 장치에서는 보다 적은 전력으로 휘도를 높이기 위해, 액정 표시 장치에 사용되는 광학부재의 투과율이 우수할 것을 요구하고 있다. 그러한 점에서는, 200~400nm의 자외 영역에 흡수를 가지고, 필름의 $|Re_{(400)} - Re_{(700)}|$ 및 $|R_{th(400)} - R_{th(700)}|$ 을 저하시키는 화합물을 셀룰로오스 아실레이트 필름에 첨가하는 경우, 우수한 분광 투과율이 요구된다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름에서는, 파장 380nm에서의 분광 투과율이 45%~95%이고, 또한 파장 350nm에서의 분광 투과율이 10% 이하인 것이 바람직하다.

상기 서술한 바와 같은, 본 발명에서 바람직하게 사용되는 파장 분산 조정제는 휘산성의 관점에서 분자량이 250~1000인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 260~800이고, 더욱 바람직하게는 270~800이고, 특히 바람직하게는 300~800이다. 이러한 분자량 범위이면, 특정한 모노머 구조여도 되고, 그 모노머 유닛이 복수 결합한 올리고머 구조, 폴리머 구조여도 된다.

파장 분산 조정제는, 셀룰로오스 아실레이트 필름 제작의 도프 유연, 건조 과정에서 휘산되지 않는 것이 바람직하다.

상기 서술한 본 발명에서 바람직하게 사용되는 파장 분산 조정제의 첨가량은, 셀룰로오스 아실레이트의 0.01~30질량%인 것이 바람직하고, 0.1~20질량%인 것이 보다 바람직하고, 0.2~10질량%인 것이 특히 바람직하다.

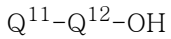
또한 이들 파장 분산 조정제는, 단독으로 사용하거나, 2종 이상 화합물을 임의의 비율로 혼합하여 사용해도 된다.

또 이들 파장 분산 조정제를 첨가하는 시기는 도프 제작 공정 중 언제든지 첨가해도 되고, 도프 조제 공정의 마지막에 첨가해도 된다.

본 발명에 바람직하게 사용되는 파장 분산 조정제의 구체예로는, 예를 들어 벤조트리아졸계 화합물, 벤조페논계 화합물, 시아노기를 함유하는 화합물, 옥시벤조페논계 화합물, 살리실산에스테르계 화합물, 니켈 착염계 화합물 등을 들 수 있지만, 본 발명은 이들 화합물만으로 한정되는 것은 아니다.

벤조트리아졸계 화합물로는 하기 일반식 (101)로 나타내는 것이 본 발명에서 파장 분산 조정제로서 바람직하게 사용된다.

일반식 (101)



(식 중, Q^{11} 은 질소 함유 방향족 헤테로환을 나타내고, Q^{12} 는 방향족환을 나타낸다)

Q^{11} 은 질소 함유 방향족 헤테로환을 나타내고, 바람직하게는 5 내지 7 원환의 질소 함유 방향족 헤테로환이고, 보다 바람직하게는 5 내지 6 원환의 질소 함유 방향족 헤테로환이고, 예를 들어, 이미다졸환, 피라졸환, 트리아졸환, 테트라졸환, 티아졸환, 옥사졸환, 셀레나졸환, 벤조트리아졸환, 벤조티아졸환, 벤즈옥사졸환, 벤조셀레나졸환, 티아디아졸환, 옥사디아졸환, 나프토티아졸환, 나프토크사졸환, 아자벤즈이미다졸환, 푸린환, 피리딘환, 피라진환, 피리미딘환, 피리다진환, 트리아진환, 트리아자인텐환, 테트라자인텐환 등을 들 수 있고, 더욱 바람직하게는 5 원환의 질소 함유 방향족 헤테로환이고, 구체적으로는 이미다졸환, 피라졸환, 트리아졸환, 테트라졸환, 티아졸환, 옥사졸환, 벤조트리아졸환, 벤조티아졸환, 벤즈옥사졸환, 티아디아졸환, 옥사디아졸환이 바람직하고, 특히 바람직하게는 벤조트리아졸환이다.

Q^{12} 로 나타내는 방향족환은 방향족 탄화수소환이어도 되고 방향족 헤테로환이어도 된다. 또한, 이들은 단환이거나, 다시 다른 환과 축합환을 형성해도 된다.

방향족 탄화수소환은, 바람직하게는 탄소수 6~30 의 단환 또는 2 환의 방향족 탄화수소환이고, 보다 바람직하게는 탄소수 6~20 의 단환 또는 2 환의 방향족 탄화수소환, 더욱 바람직하게는 탄소수 6~12 의 단환 또는 2 환의 방향족 탄화수소환이고, 가장 바람직하게는 벤젠환이다.

방향족 헤테로환은, 바람직하게는 질소원자 또는 황원자를 함유하는 방향족 헤테로환이다. 헤테로환의 구체예로는, 예를 들어, 티오펜환, 이미다졸환, 피라졸환, 피리딘환, 피라진환, 피리다진환, 트리아졸환, 트리아진환, 인돌환, 인다졸환, 푸린환, 티아졸린환, 티아졸환, 티아디아졸환, 옥사졸린환, 옥사졸환, 옥사디아졸환, 퀴놀린환, 이소퀴놀린환, 프탈라진환, 나프틸리딘환, 퀴놀살린환, 퀴나졸린환, 신놀린환, 프테리딘환, 아크리딘환, 페난트롤린환, 페나진환, 테트라졸환, 벤즈이미다졸환, 벤즈옥사졸환, 벤즈티아졸환, 벤조트리아졸환, 테트라자인텐환 등을 들 수 있다. 방향족 헤테로환으로서 바람직하게는, 피리딘환, 트리아진환, 퀴놀린환이다.

Q^{12} 로 나타내는 방향족환은, 바람직하게는 방향족 탄화수소환이고, 보다 바람직하게는 나프탈렌환, 벤젠환이고, 특히 바람직하게는 벤젠환이다. Q^{12} 는 치환기를 가져도 되고, 치환기로는 후술하는 치환기 T 가 바람직하다.

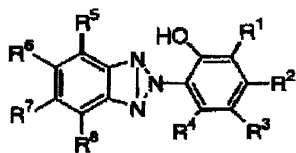
치환기 T 로는 예를 들어 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~12, 특히 바람직하게는 탄소수 1~8 이고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, iso-프로필기, tert-부틸기, n-옥틸기, n-데실기, n-헥사데실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다), 알케닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~12, 특히 바람직하게는 탄소수 2~8 이고, 예를 들면 비닐기, 알릴기, 2-부테닐기, 3-펜테닐기 등을 들 수 있다), 알킬닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~12, 특히 바람직하게는 탄소수 2~8 이고, 예를 들면 프로파르길기, 3-펜티닐기 등을 들 수 있다), 아릴기 (바람직하게는 탄소수 6~30, 보다 바람직하게는 탄소수 6~20, 특히 바람직하게는 탄소수 6~12 이고, 예를 들면 페닐기, p-메틸페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다), 치환 또는 미치환의 아미노기 (바람직하게는 탄소수 0~20, 보다 바람직하게는 탄소수 0~10, 특히 바람직하게는 탄소수 0~6 이고, 예를 들면 아미노기, 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 디벤질아미노기 등을 들 수 있다), 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~12, 특히 바람직하게는 탄소수 1~8 이고, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기 등을 들 수 있다), 아릴옥시기 (바람직하게는 탄소수 6~20, 보다 바람직하게는 탄소수 6~16, 특히 바람직하게는 탄소수 6~12 이고, 예를 들면 페닐옥시기, 2-나프틸옥시기 등을 들 수 있다), 아실기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들면 아세틸기, 벤조일기, 포르밀기, 피바로일기 등을 들 수 있다), 알콕시카르보닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~12 이고, 예를 들면 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등을 들 수 있다), 아릴옥시카르보닐기 (바람직하게는 탄소수 7~20, 보다 바람직하게는 탄소수 7~16, 특히 바람직하게는 탄소수 7~10 이고, 예를 들면 페닐옥시카르보닐기 등을 들 수 있다), 아실옥시기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~10 이고, 예를 들면 아세톡시기, 벤조일옥시기 등을 들 수 있다), 아실아미노기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~10 이고, 예를 들면 아세틸아미노기, 벤조일아미노기 등을 들 수 있다), 알콕시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~12 이고, 예를 들면 메톡시카르보닐아미노기 등을 들 수 있다), 아릴옥시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 7~20, 보다 바람직하게는 탄소수 7~16, 특히 바람직하게는 탄소수 7~12 이고, 예를 들면 페닐옥시카르보닐아미노기

등을 들 수 있다), 술폰아미노기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들면 메탄술폰아미노기, 벤젠술폰아미노기 등을 들 수 있다), 술파모일기 (바람직하게는 탄소수 0~20, 보다 바람직하게는 탄소수 0~16, 특히 바람직하게는 탄소수 0~12 이고, 예를 들면 술파모일기, 메틸술파모일기, 디메틸술파모일기, 페닐술파모일기 등을 들 수 있다), 카르바모일기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들면 카르바모일기, 메틸카르바모일기, 디에틸카르바모일기, 페닐카르바모일기 등을 들 수 있다), 알킬티오기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들면 메틸티오기, 에틸티오기 등을 들 수 있다), 아릴티오기 (바람직하게는 탄소수 6~20, 보다 바람직하게는 탄소수 6~16, 특히 바람직하게는 탄소수 6~12 이고, 예를 들면 페닐티오기 등을 들 수 있다), 술폰닐기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들면 메실기, 토실기 등을 들 수 있다), 술피닐기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들면 메탄술피닐기, 벤젠술피닐기 등을 들 수 있다), 우레이도기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들면 우레이도기, 메틸우레이도기, 페닐우레이도기 등을 들 수 있다), 인산아미드기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들면 디에틸인산아미드, 페닐인산아미드 등을 들 수 있다), 히드록시기, 메르캅토기, 할로젠원자 (예를 들면 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 시아노기, 술폰기, 카르복실기, 니트로기, 히드록삼산기, 술피노기, 히드라지노기, 이미노기, 헤테로환기 (바람직하게는 탄소수 1~30, 보다 바람직하게는 1~12 이고, 헤테로원자로는 예를 들면 질소원자, 산소원자, 황원자, 구체적으로는 예를 들면 이미다졸릴기, 피리딜기, 퀴놀릴기, 푸릴기, 피페리딜기, 모르폴리노기, 벤조옥사졸릴기, 벤즈이미다졸릴기, 벤즈티아졸릴기 등을 들 수 있다), 실릴기 (바람직하게는 탄소수 3~40, 보다 바람직하게는 탄소수 3~30, 특히 바람직하게는 탄소수 3~24 이고, 예를 들면 트리메틸실릴기, 트리페닐실릴기 등을 들 수 있다) 등을 들 수 있다. 이들 치환기는 추가로 치환될 수도 있다. 또 치환기가 2 개 이상 있는 경우에는 동일하거나 다를 수도 있다. 또 가능한 경우에는 서로 연결하여 환을 형성할 수도 있다.

일반식 (101) 은 바람직하게는 하기 일반식 (101-A) 로 나타내는 화합물이다.

일반식 (101-A)

[화학식 15]



(일반식 (101-A) 중, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , 및 R^8 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다)

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , 및 R^8 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타내고, 치환기는 전술한 치환기 T 를 적용할 수 있다. 또 이들 치환기는 추가로 별도의 치환기에 의해 치환되어도 되고, 치환기끼리 축환하여 환 구조를 형성해 된다.

R^1 및 R^3 은, 각각 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로젠원자이고, 보다 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 할로젠원자이고, 더욱 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~12 의 알킬기이고, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 의 알킬기 (바람직하게는 탄소수 4~12) 이다.

R^2 및 R^4 는, 각각 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로젠원자이고, 보다 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 할로젠원자이고, 더욱 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~12 의 알킬기이고, 특히 바람직하게는 수소원자, 메틸기이고, 가장 바람직하게는 수소원자이다.

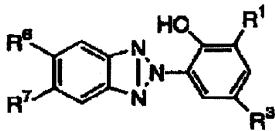
R^5 및 R^8 은, 각각 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로젠원자이고, 보다 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 할로젠원자이고, 더욱 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~12의 알킬기이고, 특히 바람직하게는 수소원자, 메틸기이고, 가장 바람직하게는 수소원자이다.

R^6 및 R^7 은, 각각 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로젠원자이고, 보다 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 할로젠원자이고, 더욱 바람직하게는 수소원자, 할로젠원자이고, 특히 바람직하게는 수소원자, 염소원자이다.

일반식 (101) 은, 보다 바람직하게는 하기 일반식 (101-B) 로 나타내는 화합물이다.

일반식 (101-B)

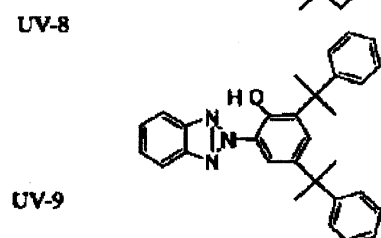
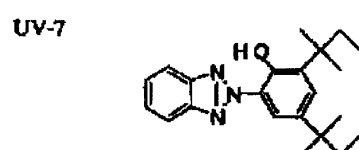
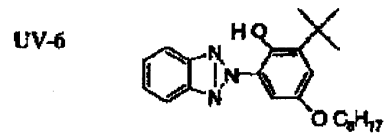
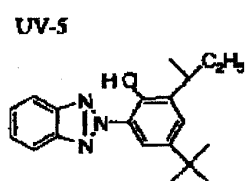
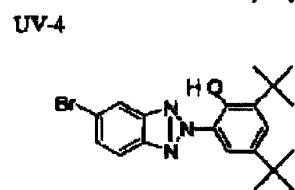
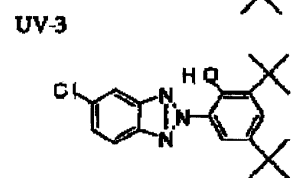
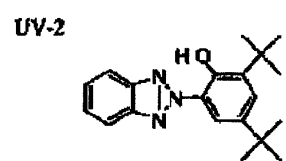
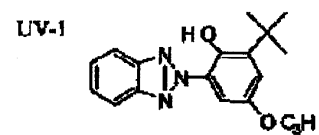
[화학식 16]



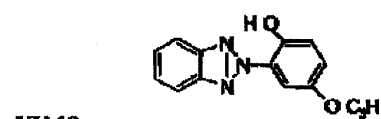
일반식 (101-B) 중, R^1 , R^3 , R^6 및 R^7 은 일반식 (101-A) 에서의 그들과 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 동일하다

이하 일반식 (101) 로 나타내는 화합물의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들 구체예에 의해 하등 한정되지 않는다.

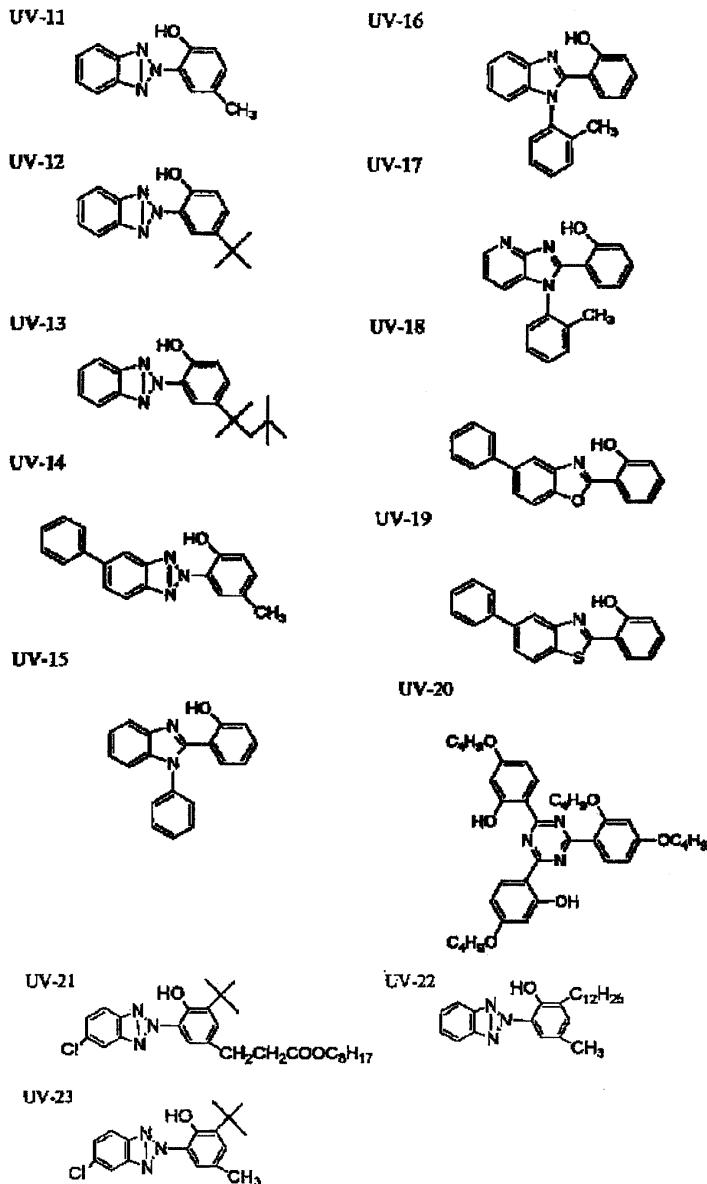
[화학식 17]



UV-9



[화학식 18]

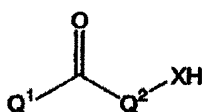


이상 예시한 벤조트리아졸계 화합물 중에서도, 분자량이 320 이하인 것을 함유시키지 않고서 본 발명에 관한 투명 필름을 제작한 경우, 보류성 면에서 유리하다는 것이 확인되었다.

또한 본 발명에 사용되는 과장 분산 조정제 중 하나인 벤조페논계 화합물로는 일반식 (102) 로 나타내는 것이 바람직하게 사용된다.

일반식 (102)

[화학식 19]



(일반식 (102) 중, Q¹ 및 Q² 는 각각 방향족환을 나타낸다. X 는 NR (R 은 수소원자 또는 치환기를 나타낸다), 산소원자 또는 황원자를 나타낸다.)

Q^1 및 Q^2 로 나타내는 방향족환은 방향족 탄화수소환이어도 되고 방향족 헤테로환이어도 된다. 또한, 이들은 단환이어도 되고, 다시 다른 환과 축합환을 형성해도 된다.

Q^1 및 Q^2 로 나타내는 방향족 탄화수소환으로서 바람직하게는 탄소수 6~30 의 단환 또는 2 환의 방향족 탄화수소환 (예를 들어 벤젠환, 나프탈렌환 등을 들 수 있다) 이고, 보다 바람직하게는 탄소수 6~20 의 방향족 탄화수소환, 더욱 바람직하게는 탄소수 6~12 의 방향족 탄화수소환이다. 더욱 바람직하게는 벤젠환이다.

Q^1 및 Q^2 로 나타내는 방향족 헤테로환으로서 바람직하게는 산소원자, 질소원자 또는 황원자 중 어느 하나를 적어도 1 개 함유하는 방향족 헤테로환이다. 헤테로환의 구체예로는, 예를 들어, 푸란환, 피롤환, 티오펜환, 이미다졸환, 피라졸환, 피리딘환, 피라진환, 피리다진환, 트리아졸환, 트리아진환, 인돌환, 인다졸환, 푸린환, 티아졸린환, 티아졸환, 티아디아졸환, 옥사졸린환, 옥사졸환, 옥사디아졸환, 퀴놀린환, 이소퀴놀린환, 프탈라진환, 나프틸리딘환, 퀴놀살린환, 퀴나졸린환, 신놀린환, 프테리딘환, 아크리딘환, 페난트롤린환, 페나진환, 테트라졸환, 벤즈이미다졸환, 벤즈옥사졸환, 벤즈티아졸환, 벤조트리아졸환, 테트라자인텐환 등을 들 수 있다. 방향족 헤테로환으로서 바람직하게는, 피리딘환, 트리아진환, 퀴놀린환이다.

Q^1 및 Q^2 로 나타내는 방향족환은, 바람직하게는 방향족 탄화수소환이고, 보다 바람직하게는 탄소수 6~10 의 방향족 탄화수소환이고, 더욱 바람직하게는 치환 또는 무치환의 벤젠환이다.

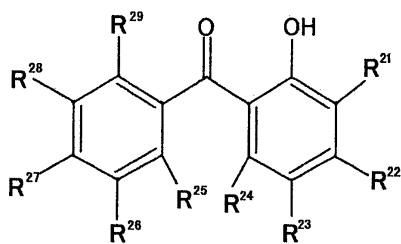
Q^1 및 Q^2 는 추가로 치환기를 가져도 되고, 후술하는 치환기 T 가 바람직하지만, 치환기에 카르복시산이나 술폰산, 4 급 암모늄염을 함유하는 일은 없다. 또 가능한 경우에는 치환기끼리 연결하여 환 구조를 형성해도 된다.

X 는 NR (R 은 수소원자 또는 치환기를 나타낸다. 치환기로는 상기 서술한 치환기 T 를 적용할 수 있다), 산소원자 또는 황원자를 나타내고, X 로서 바람직하게는, NR (R 로서 바람직하게는 아실기, 술폰닐기이고, 이들 치환기는 추가로 치환해도 된다), 또는 산소원자이고, 특히 바람직하게는 산소원자이다.

일반식 (102) 는, 바람직하게는 하기 일반식 (102-A) 로 나타내는 화합물이다.

일반식 (102-A)

[화학식 20]



(일반식 (102-A) 중, R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} 및 R^{29} 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다)

R^{21} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{28} 및 R^{29} 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타내고, 치환기는 전술한 치환기 T 를 적용할 수 있다. 또 이들 치환기는 추가로 별도의 치환기에 의해 치환되어도 되고, 치환기끼리 축합하여 환 구조를 형성해도 된다.

R^{21} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{28} 및 R^{29} 는, 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로젠원자이고, 보다 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 할로젠원자이고, 더욱 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~12 의 알킬기이고, 특히 바람직하게는 수소원자, 메틸기이고, 가장 바람직하게는 수소원자이다.

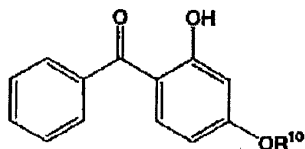
R²²로서 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로젠원자이고, 보다 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 0~20의 아미노기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴옥시기, 히드록시기이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~20의 알콕시기이고, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12의 알콕시기이다.

R²⁷로서 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로젠원자, 보다 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 0~20의 아미노기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴옥시기, 히드록시기이고, 더욱 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~20의 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~12, 보다 바람직하게는 탄소수 1~8, 더욱 바람직하게는 메틸기)이고, 특히 바람직하게는 메틸기, 수소원자이다.

일반식 (102)로서 보다 바람직하게는 하기 일반식 (102-B)로 나타내는 화합물이다.

일반식 (102-B)

[화학식 21]



(일반식 (102-B) 중, R¹⁰은 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기를 나타낸다.)

R¹⁰은, 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기를 나타내고, 이들은 치환기를 가지고 있어도 된다. 치환기로는 전술한 치환기 T를 적용할 수 있다.

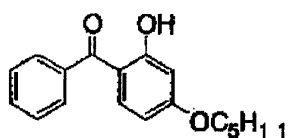
R¹⁰로서 바람직하게는, 알킬기이고, 보다 바람직하게는 탄소수 5~20의 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 5~12의 알킬기(n-헥실기, 2-에틸헥실기, n-옥틸기, n-데실기, n-도데실기, 벤질기 등을 들 수 있다)이고, 특히 바람직하게는, 탄소수 6~12의 치환 또는 무치환의 알킬기(2-에틸헥실기, n-옥틸기, n-데실기, n-도데실기, 벤질기)이다.

일반식 (102)로 나타내는 화합물은 일본 공개특허공보 평11-12219호에 기재된 공지된 방법에 의해 합성할 수 있다.

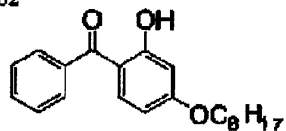
이하에 일반식 (102)로 나타내는 화합물의 구체예를 들지만, 본 발명은 하기 구체예에 하등 한정되지 않는다.

[화학식 22]

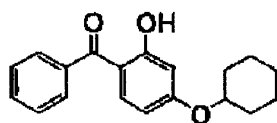
UV-101



UV-102

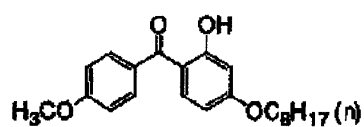


UV-103

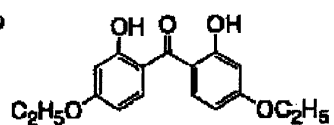


[화학식 23]

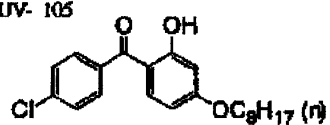
UV-104



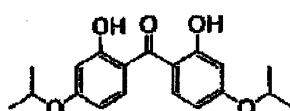
UV-109



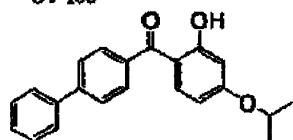
UV-105



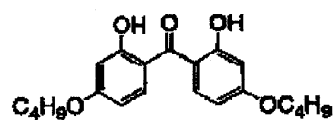
UV-110



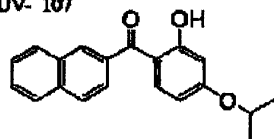
UV-106



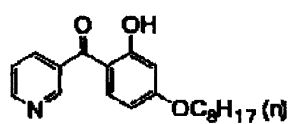
UV-111



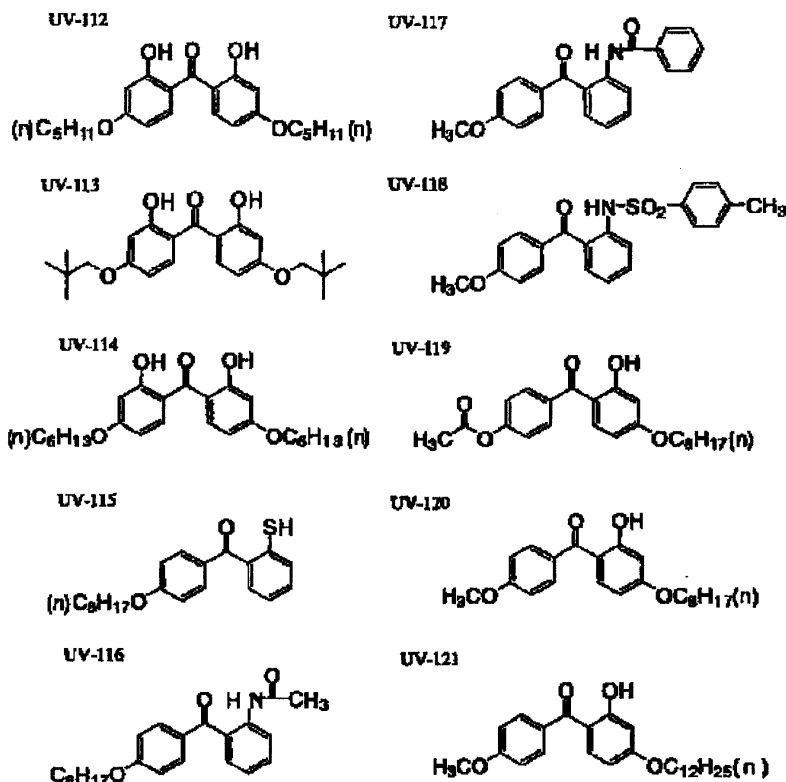
UV-107



UV-108



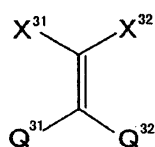
[화학식 24]



또한 본 발명에 사용되는 과장 분산 조정제 중 하나인 시아노기를 함유하는 화합물로는 일반식 (103) 으로 나타내는 것이 바람직하게 사용된다.

일반식 (103)

[화학식 25]



(일반식 (103) 중, Q^{31} 및 Q^{32} 는 각각 독립적으로 방향족환을 나타낸다. X^{31} 및 X^{32} 는 각각 수소원자 또는 치환기를 나타내고, 적어도 어느 하나는 시아노기, 카르보닐기, 술폰기, 방향족 헤테로환을 나타낸다.)

Q^{31} 및 Q^{32} 로 나타내는 방향족환은 방향족 탄화수소환이어도 되고 방향족 헤테로환이어도 된다. 또한, 이들은 단환이어도 되고, 다시 다른 환과 축합환을 형성해도 된다.

방향족 탄화수소환으로서 바람직하게는 탄소수 6~30 의 단환 또는 2 환의 방향족 탄화수소환 (예를 들어 벤젠환, 나프탈렌환 등을 들 수 있다) 이고, 보다 바람직하게는 탄소수 6~20 의 방향족 탄화수소환, 더욱 바람직하게는 탄소수 6~12 의 방향족 탄화수소환이고, 가장 바람직하게는 벤젠환이다.

방향족 헤테로환으로서 바람직하게는 질소원자 또는 황원자를 함유하는 방향족 헤테로환이다. 헤테로환의 구체예로는, 예를 들어, 티오펜환, 이미다졸환, 피라졸환, 피리딘환, 피라진환, 피리다진환, 트리아졸환, 트리아진환, 인돌환, 인다졸환, 푸린환, 티아졸린환, 티아졸환, 티아디아졸환, 옥사졸린환, 옥사졸환, 옥사디아졸환, 퀴놀린환, 이소퀴놀린환, 프탈라진환, 나프틸리딘환, 퀴놀살린환, 퀴나졸린환, 신놀린환, 프테리딘환, 아크리딘환, 페난트롤린환, 페나진환, 테트라졸환, 벤즈이미다졸환, 벤즈옥사졸환, 벤즈티아졸환, 벤조트리아졸환, 테트라자인텐환 등을 들 수 있다. 방향족 헤테로환으로서 바람직하게는, 피리딘환, 트리아진환, 퀴놀린환이다.

Q^{31} 및 Q^{32} 로 나타내는 방향족환은, 바람직하게는 방향족 탄화수소환이고, 보다 바람직하게는 벤젠환이다.

Q^{31} 및 Q^{32} 는 추가로 치환기를 가져도 되고, 상기 서술한 치환기 T 가 바람직하다.

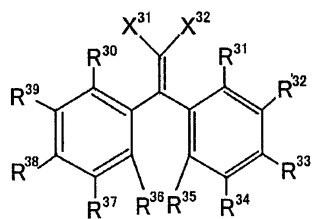
X^{31} 및 X^{32} 는 수소원자 또는 치환기를 나타내고, 적어도 어느 하나는 시아노기, 카르보닐기, 술폰닐기, 방향족 헤테로환을 나타낸다. X^{31} 및 X^{32} 로 나타내는 치환기는 전술한 치환기 T 를 적용할 수 있다. 또, X^{31} 및 X^{32} 로 나타내는 치환기는 추가로 다른 치환기에 의해 치환되어도 되고, X^{31} 및 X^{32} 는 각각 축환하여 환 구조를 형성해도 된다.

X^{31} 및 X^{32} 로서 바람직하게는, 수소원자, 알킬기, 아릴기, 시아노기, 니트로기, 카르보닐기, 술폰닐기, 방향족 헤테로환이고, 보다 바람직하게는, 시아노기, 카르보닐기, 술폰닐기, 방향족 헤테로환이고, 더욱 바람직하게는 시아노기, 카르보닐기이고, 특히 바람직하게는 시아노기, 알콕시카르보닐기 ($-C(=O)OR$ (R 은 탄소수 1~20 의 알킬기, 탄소수 6~12 의 아릴기 및 이들을 조합한 것)) 이다.

일반식 (103) 으로서 바람직하게는 하기 일반식 (103-A) 로 나타내는 화합물이다.

일반식 (103-A)

[화학식 26]



(일반식 (103-A) 중, R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} 및 R^{30} 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다. X^{31} 및 X^{32} 는 일반식 (103) 에서의 그들과 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 동일하다)

R^{31} , R^{32} , R^{34} , R^{35} , R^{36} , R^{37} , R^{39} 및 R^{30} 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타내고, 치환기로는 전술한 치환기 T 를 적용할 수 있다. 또한 이들 치환기는 추가로 별도의 치환기에 의해 치환될 수도 있고, 치환기끼리 축환하여 환 구조를 형성해도 된다.

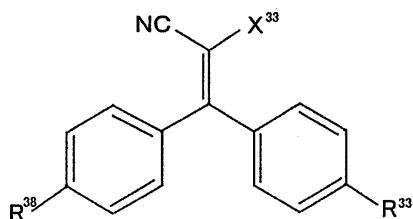
R^{31} , R^{32} , R^{34} , R^{35} , R^{36} , R^{37} , R^{39} 및 R^{30} 은 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로젠원자이고, 보다 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 할로젠원자이고, 더욱 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~12 의 알킬기이고, 특히 바람직하게는 수소원자, 메틸기이고, 가장 바람직하게는 수소원자이다.

R^{33} 및 R^{38} 은 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로젠원자이고, 보다 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~20 의 알킬기, 탄소수 0~20 의 아미노기, 탄소수 1~12 의 알콕시기, 탄소수 6~12 의 아릴옥시기, 히드록시기이고, 더욱 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~12 의 알킬기, 탄소수 1~12 의 알콕시기이고, 특히 바람직하게는 수소원자이다.

일반식 (103) 은 보다 바람직하게는 하기 일반식 (103-B) 로 나타내는 화합물이다.

일반식 (103-B)

[화학식 27]



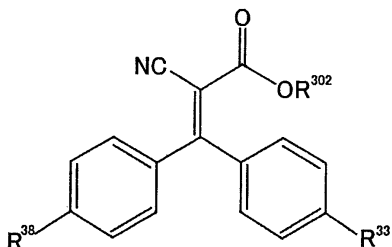
(일반식 (103-B) 중, R^{33} 및 R^{38} 은 일반식 (103-A) 에서의 그들과 동일한 의미이고, 또한, 바람직한 범위도 동일하다. X^{33} 은 수소원자, 또는 치환기를 나타낸다)

X^{33} 은 수소원자, 또는 치환기를 나타내고, 치환기로는 전술한 치환기 T 를 적용할 수 있고, 또한, 가능한 경우에는 추가로 다른 치환기에 의해 치환되어도 된다. X^{33} 은, 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 아릴기, 시아노기, 니트로기, 카르보닐기, 술폰닐기, 방향족 헤테로환이고, 보다 바람직하게는, 시아노기, 카르보닐기, 술폰닐기, 방향족 헤테로환이고, 더욱 바람직하게는 시아노기, 카르보닐기이고, 특히 바람직하게는 시아노기, 알콕시카르보닐기 ($-C(=O)OR^{301}$ (R^{301} 은, 탄소수 1~20 의 알킬기, 탄소수 6~12 의 아릴기 및 이들을 조합한 것)) 이다.

일반식 (103) 으로서 더욱 바람직하게는 일반식 (103-C) 로 나타내는 화합물이다.

일반식 (103-C)

[화학식 28]



(일반식 (103-C) 중 R^{33} 및 R^{38} 은 일반식 (103-A) 에서의 그들과 동일한 의미이고, 또한, 바람직한 범위도 동일하다. R^{302} 는 탄소수 1~20 의 알킬기를 나타낸다)

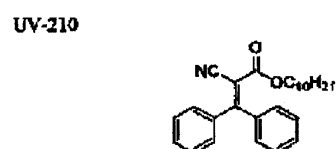
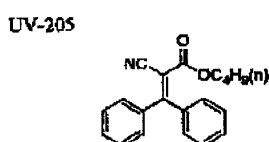
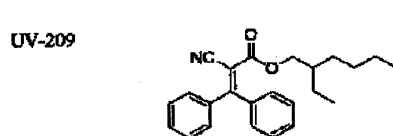
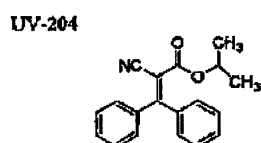
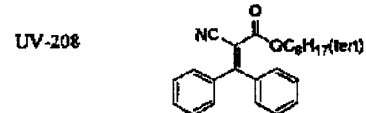
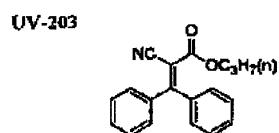
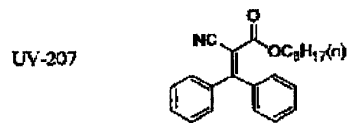
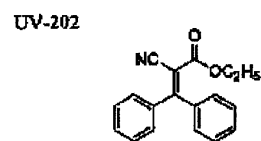
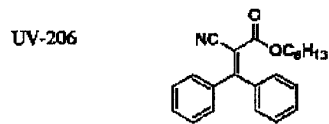
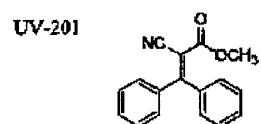
R^{302} 는 바람직하게는 R^{33} 및 R^{38} 양쪽이 모두 수소인 경우에는, 탄소수 2~12 의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 탄소수 4~12 의 알킬기이고, 더욱 바람직하게는, 탄소수 6~12 의 알킬기이고, 특히 바람직하게는, n-옥틸기, tert-옥틸기, 2-에틸헥실기, n-데실기, n-도데실기이고, 가장 바람직하게는 2-에틸헥실기이다.

R^{302} 는 바람직하게는 R^{33} 및 R^{38} 이 수소 이외의 것인 경우에는, 일반식 (103-C) 로 나타내는 화합물의 분자량이 300 이상이 되고, 또한 탄소수 20 이하의 탄소수의 알킬기가 바람직하다.

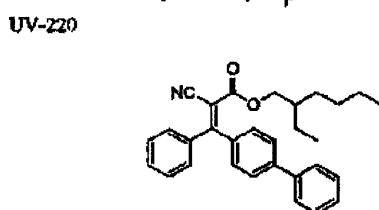
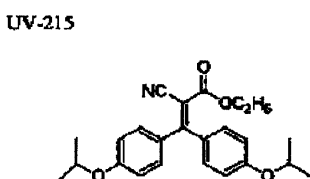
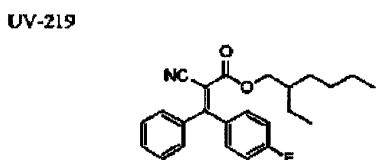
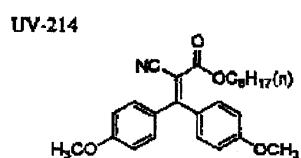
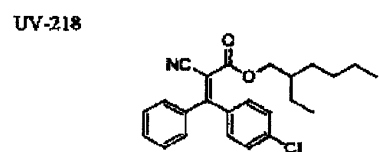
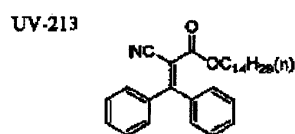
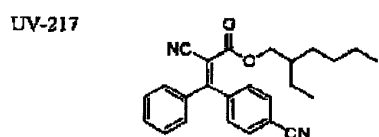
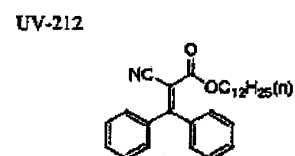
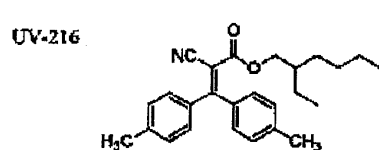
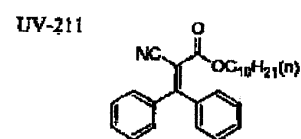
본 발명의 일반식 (103) 으로 나타내는 화합물은 Journal of American Chemical Society 63권 3452페이지 (1941) 에 기재된 방법에 의해 합성할 수 있다.

이하에 일반식 (103) 으로 나타내는 화합물의 구체예를 들지만, 본 발명은 하기 구체예에 하등 한정되지 않는다.

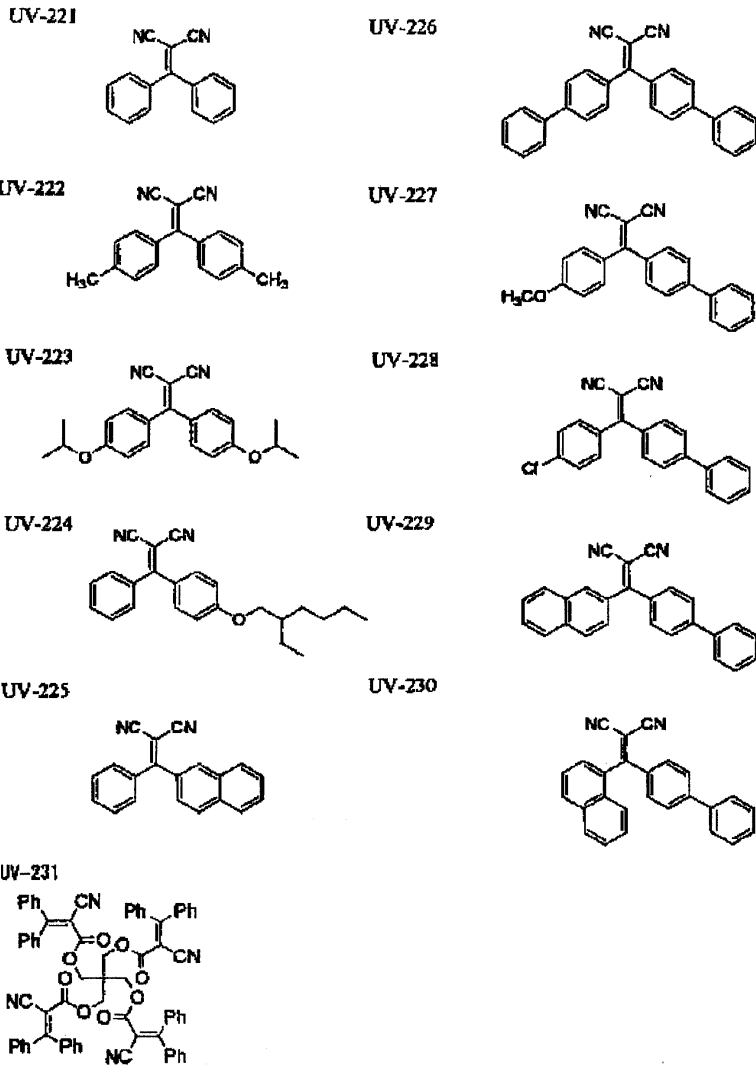
[화학식 29]



[화학식 30]



[화학식 31]



[매트제 미립자]

본 발명에서 사용하는 셀룰로오스 아실레이트 필름에는, 매트제로서 미립자를 첨가하는 것이 바람직하다. 본 발명에 사용되는 미립자로는, 이산화규소 (실리카), 이산화티탄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 탄산칼슘, 텔크, 클레이, 소성카울린, 소성규산칼슘, 수화규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘 및 인산칼슘을 들 수 있다. 미립자는 규소를 함유하는 것이 탁도가 낮아지는 점에서 바람직하고, 특히 이산화규소가 바람직하다. 이산화규소의 미립자는, 1차 평균 입자 사이즈가 20nm 이하이고, 또한 외관 비중이 70g/리터 이상인 것이 바람직하다. 1차 입자의 평균 직경이 5~16nm 로 작은 것이 필름의 헤이즈를 낮출 수 있어 보다 바람직하다. 외관 비중은 90~200g/리터 이상이 바람직하고, 100~200g/리터 이상이 더욱 바람직하다. 외관 비중이 클수록 고농도의 분산액을 만드는 것이 가능해져, 헤이즈, 응집물이 양화되기 때문에 바람직하다.

이들 미립자는, 통상적으로 평균 입자 사이즈가 0.1~3.0 μ m 인 2차 입자를 형성하고, 이들 미립자는 필름 중에서는 1차 입자의 응집체로서 존재하여, 필름 표면에 0.1~3.0 μ m 의 요철을 형성시킨다. 2차 평균 입자 사이즈는 0.2 μ m~1.5 μ m 가 바람직하고, 0.4 μ m~1.2 μ m 가 더욱 바람직하고, 0.6 μ m~1.1 μ m 가 가장 바람직하다. 1차, 2차 입자 사이즈는 필름 중의 입자를 주사형 전자현미경으로 관찰하여, 입자에 외접하는 원의 직경을 가지고 입자 사이즈로 하였다. 또한, 장소를 변경하여 입자 200개를 관찰하여, 그 평균치를 가지고 평균 입자 사이즈로 하였다.

이산화규소의 미립자는, 예를 들어, 아에로질 R972, R972V, R974, R812, 200, 200V, 300, R202, OX50, TT600 (이상 닛폰아에로질(주) 제조) 등의 시판품을 사용할 수 있다. 산화지르코늄의 미립자는, 예를 들어, 아에로질 R976 및 R811 (이상 닛폰아에로질(주) 제조) 의 상품명으로 시판되고 있고, 사용할 수 있다.

이들 중에서 아에로질 200V, 아에로질 R972V 가 1차 평균 입자 사이즈가 20nm 이하이면서, 또한 외관 비중이 70g/리터 이상인 이산화규소의 미립자로, 광학 필름의 탁도를 낮게 유지하면서 마찰계수를 낮추는 효과가 크기 때문에 특히 바람직하다.

본 발명에 있어서 2차 평균 입자 사이즈의 작은 입자를 갖는 셀룰로오스 아실레이트 필름을 얻기 위해서, 미립자의 분산액을 조제할 때에 몇가지 수법을 생각할 수 있다. 예를 들어, 용제와 미립자를 교반 혼합한 미립자 분산액을 미리 제조하고, 이 미립자 분산액을 별도 준비한 소량의 셀룰로오스 아실레이트 용액에 첨가하여 교반 용해하여, 다시 메인의 셀룰로오스 아실레이트 도프액과 혼합하는 방법이 있다. 이 방법은 이산화규소 미립자의 분산성이 양호하고, 이산화규소 미립자가 다시 재응집하기 어렵다는 점에서 바람직한 조제 방법이다. 이 외에도, 용제에 소량의 셀룰로오스 에스테르를 첨가하여 교반 용해한 후, 여기에 미립자를 첨가하고 분산기로 분산하여 이것을 미립자 첨가액으로 하고, 이 미립자 첨가액을 인라인 믹서에 의해 도프액과 충분히 혼합하는 방법도 있다. 본 발명은 이들 방법에 한정되지 않지만, 이산화규소 미립자를 용제 등과 혼합하여 분산할 때의 이산화규소의 농도는 5~30질량% 가 바람직하고, 10~25질량% 가 더욱 바람직하고, 15~20질량% 가 가장 바람직하다. 분산 농도가 높은 쪽이 첨가량에 대한 액의 탁도가 낮아지고, 헤이즈, 응집물이 양화되기 때문에 바람직하다. 최종적인 셀룰로오스 아실레이트의 도프 용액 중에서의 매트제 첨가량은 1m² 당 0.01~1.0g 이 바람직하고, 0.03~0.3g 이 더욱 바람직하고, 0.08~0.16g 이 가장 바람직하다.

사용되는 용제는 저급 알코올류로는, 바람직하게는 메틸알코올, 에틸알코올, 프로필알코올, 이소프로필알코올, 부틸알코올 등을 들 수 있다. 저급 알코올 이외의 용매로는 특별히 한정되지 않지만, 셀룰로오스 에스테르의 제막시에 사용되는 용제를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 탄소원자수가 1~7 의 할로젠화 탄화수소에서 선택되는 용매를 들 수 있다. 용매는 1 종류여도 되고, 2 종류 이상을 병용해도 된다.

[가소제, 열화 방지제, 박리제]

상기 광학 이방성을 저하시키는 화합물, 파장 분산 조정제 외에, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름에는, 각 조제 공정에 있어서 용도에 따른 각종 첨가제(예를 들어, 가소제, 자외선 방지제, 열화 방지제, 박리제, 적외 흡수제 등)를 첨가할 수 있고, 이들은 고체여도 되고 유상(油狀)물이어도 된다. 즉, 그 용점이나 비등점에 있어서 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어 20℃ 이하와 20℃ 이상의 자외선 흡수 재료의 혼합이나, 마찬가지로 가소제의 혼합 등이고, 예를 들어 일본 공개특허공보 2001-151901호 등에 기재되어 있다. 그리고 또, 적외 흡수 염료로는 예를 들어 일본 공개특허공보 2001-194522호에 기재되어 있다. 또한 그 첨가하는 시기는 도프 제작 공정 중에서 언제든지 첨가할 수 있으며, 도프 조제공정의 마지막 조제 공정에 첨가제를 첨가하여 조제하는 공정을 추가하여 실시해도 된다. 그리고, 각 소재의 첨가량은 기능이 발현되는 한 특별히 한정되지 않는다. 또한, 셀룰로오스 아실레이트 필름이 다층으로 형성되는 경우, 각 층의 첨가물의 종류나 첨가량이 달라도 된다. 예를 들어 일본 공개특허공보 2001-151902호 등에 기재되어 있지만, 이들은 종래부터 알려져 있는 기술이다. 이들의 상세한 내용이 발명협회 공개기보(공기번호 2001-1745, 2001년 3월 15일 발행, 발명협회) 16페이지 내지 22페이지에 상세히 기재되어 있는 소재를 바람직하게 사용할 수 있다.

[화합물 첨가의 비율]

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름에 있어서는, 분자량이 3000 이하인 화합물의 총량은, 셀룰로오스 아실레이트 중량에 대하여 5~45% 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 10~40%이고, 더욱 바람직하게는 15~30% 이다. 이들 화합물로는 전술한 바와 같이, 광학 이방성을 저하시키는 화합물, 파장 분산 조정제, 자외선 방지제, 가소제, 열화 방지제, 미립자, 박리제, 적외 흡수제 등이고, 분자량으로는 3000 이하가 바람직하고, 2000 이하가 보다 바람직하고, 1000 이하가 더욱 바람직하다. 이들 화합물의 총량이 5% 이하이면, 셀룰로오스 아실레이트 단체의 성질이 발현되기 쉬워져, 예를 들어 온도나 습도의 변화에 대하여 광학 성능이나 물리적 강도가 변동하기 쉬워지는 등의 문제가 있다. 또한 이들 화합물의 총량이 45% 이상이면, 셀룰로오스 아실레이트 필름 중에 화합물이 상용되는 한계를 초과하여, 필름 표면으로 석출되어 필름이 백탁되는(필름으로부터의 블리드아웃) 등의 문제가 생기기 쉬워진다.

[셀룰로오스 아실레이트 용액의 유기용매]

본 발명에서는, 솔벤트 캐스트법에 의해 셀룰로오스 아실레이트 필름을 제조하는 것이 바람직하여, 셀룰로오스 아실레이트를 유기용매에 용해한 용액(도프)을 사용하여 필름이 제조된다. 본 발명의 주용매로서 바람직하게 사용되는 유기용매는, 탄소원자수가 3~12 의 에스테르, 케톤, 에테르, 및 탄소원자수가 1~7 의 할로젠화 탄화수소에서 선택되는 용매가 바람직하다. 에스테르, 케톤 및 에테르는 환형 구조를 가지고 있어도 된다. 에스테르, 케톤 및 에테르의 관능기(즉, -O-, -

CO- 및 -COO-) 중 임의의 것을 2 개 이상 갖는 화합물도 주용매로서 사용할 수 있고, 예를 들어 알코올성 수산기와 같은 다른 관능기를 갖고 있어도 된다. 2 종류 이상의 관능기를 갖는 주용매의 경우, 그 탄소원자수는 어느 하나의 관능기를 갖는 화합물의 규정 범위 내이면 된다.

이상 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름에 대해서는 염소계의 할로젠화 탄화수소를 주용매로 해도 되고, 발명협회 공개기보 2001-1745 (12페이지~16페이지) 에 기재되어 있는 바와 같이 비염소계 용매를 주용매로 해도 되며, 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니다.

그밖에, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 용액 및 필름에 관한 용매는 그 용해 방법도 포함하여 이하의 특허에 개시되어 있고, 바람직한 양태이다. 이들은, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2000-95876호, 일본 공개특허공보 평12-95877호, 일본 공개특허공보 평10-324774호, 일본 공개특허공보 평8-152514호, 일본 공개특허공보 평10-330538호, 일본 공개특허공보 평9-95538호, 일본 공개특허공보 평9-95557호, 일본 공개특허공보 평10-235664호, 일본 공개특허공보 평12-63534호, 일본 공개특허공보 평11-21379호, 일본 공개특허공보 평10-182853호, 일본 공개특허공보 평10-278056호, 일본 공개특허공보 평10-279702호, 일본 공개특허공보 평10-323853호, 일본 공개특허공보 평10-237186호, 일본 공개특허공보 평11-60807호, 일본 공개특허공보 평11-152342호, 일본 공개특허공보 평11-292988호, 일본 공개특허공보 평11-60752호, 일본 공개특허공보 평11-60752호 각 공보 등에 기재되어 있다. 이들 특허에 의하면 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트에 바람직한 용매뿐만 아니라, 그 용액 물성이나 공존시키는 공존 물질에 대해서도 기재되어 있으며, 본 발명에 있어서도 바람직한 양태이다.

[셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 공정]

용해 공정

본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 용액 (도프) 의 조제에서 그 용해 방법은 특별히 한정되지 않고, 실온이어도 되고 또한 냉각 용해법 또는 고온 용해법, 나아가 이들의 조합에 의해 실시된다. 본 발명에서의 셀룰로오스 아실레이트 용액의 조제, 또 용해 공정에 수반되는 용액 농축, 여과의 각 공정에 관해서는 발명협회 공개기보 (공기번호 2001-1745, 2001년 3월 15일 발행, 발명협회) 22페이지~25페이지에 상세히 기재되어 있는 제조 공정이 바람직하게 사용된다.

[도프 용액의 투명도]

본 발명에서 사용하는 셀룰로오스 아실레이트 용액의 도프 투명도로는 85% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 88% 이상이고, 더욱 바람직하게는 90% 이상이다. 본 발명에 있어서는 셀룰로오스 아실레이트 도프 용액에 각종 첨가제가 충분히 용해되어 있는 것을 확인하였다. 구체적인 도프 투명도의 산출 방법으로는, 도프 용액을 가로세로 1cm 의 유리 셀에 주입하고, 분광 광도계 (UV-3150, 시마즈제작소) 로 550nm 의 흡광도를 측정하였다. 용매만을 미리 블랭크로서 측정해두고, 블랭크의 흡광도와와의 비(比)로부터 셀룰로오스 아실레이트 용액의 투명도를 산출하였다.

유연, 건조, 감기 공정

다음으로, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 용액을 사용한 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법에 관해서 서술한다. 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름을 제조하는 방법 및 설비는, 종래 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 제조에 사용된 용액 유연 제막 방법 및 용액 유연 제막 장치를 사용할 수 있다. 예를 들어, 용해기 (가마) 로부터 조제된 도프 (셀룰로오스 아실레이트 용액) 을 저장 가마에서 일단 저장하고, 도프에 포함되어 있는 기포를 제거하여 최종적으로 조제한다. 도프를 도프 배출구로부터, 예를 들어 회전수에 의해 고정밀도로 정량 송액할 수 있는 가압형 정량 기어 펌프를 통해 가압형 다이로 보내고, 도프를 가압형 다이의 구금 (슬릿) 으로부터 쉬지않고 주행하고 있는 유연부의 금속 지지체 상에 균일하게 유연하여, 금속 지지체가 거의 한바퀴 돈 박리점에서, 덜 마른 도프막 (웹이라고도 한다) 을 금속 지지체로부터 박리한다. 얻어진 웹의 양단을 클립 사이에 끼우고, 폭을 유지하면서 텐터로 반송하여 건조시키고, 계속해서 얻어진 필름을 건조 장치의 롤군으로 기계적으로 반송하여 건조를 종료하고 권취기에 의해 롤형태로 소정 길이로 감는다. 텐터와 롤군의 건조 장치의 조합은 그 목적에 따라 변한다. 또, 본 발명에서 사용하는 셀룰로오스 아실레이트 필름은, 편광 필름에 대한 표면 가공을 위해 도포 장치가 부가되는 경우가 많다. 이들에 관해서는, 발명협회 공개기보 (공기번호 2001-1745, 2001년 3월 15일 발행, 발명협회) 25페이지~30페이지에 상세히 기재되어 있고, 유연 (공)유연을 포함, 금속 지지체, 건조, 박리 등으로 분류되어, 본 발명에 있어서 바람직하게 사용할 수 있다.

또한, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 두께는 10~120 μ m 가 바람직하고, 20~100 μ m 가 보다 바람직하고, 30~90 μ m 가 더욱 바람직하다.

[고습도 처리 후의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 광학 성능 변화]

셀룰로오스 아실레이트 필름의 물성 평가

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 환경 변화에 의한 광학 성능의 변화에 관해서는, 60℃, 90% RH 에서 240시간 처리한 셀룰로오스 아실레이트 필름의 Re 및 Rth 의 변화량이 15nm 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 12nm 이하이고, 10nm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

고온도 처리 후의 필름의 광학 성능 변화

또, 80℃ 240시간 처리한 셀룰로오스 아실레이트 필름의 Re 및 Rth 의 변화량이 15nm 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 12nm 이하이고, 10nm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

필름 가열 처리 후의 화합물 휘산량

본 발명에서 사용하는 셀룰로오스 아실레이트 필름에서는, Rth 를 저하시키는 화합물과 ΔRth 를 저하시키는 화합물은, 80℃ 240시간 처리한 셀룰로오스 아실레이트 필름으로부터 화합물이 휘산되는 양이 30% 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 25% 이하이고, 20% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

또, 셀룰로오스 아실레이트 필름으로부터의 휘산량은, 80℃, 240시간 처리한 필름 및 미처리 셀룰로오스 아실레이트 필름을 각각 용매에 녹여 내어 액체 고속 크로마토그래피에 의해 화합물을 검출하고, 화합물의 피크 면적을 필름 중에 잔존한 화합물량으로 하여 하기 식에 의해 산출하였다.

$$\text{휘산량 (\%)} = \{(\text{미처리품 중의 잔존 화합물량}) - (\text{처리품 중의 잔존 화합물량})\} / (\text{미처리품 중의 잔존 화합물량}) \times 100$$

셀룰로오스 아실레이트 필름의 유리 전이 온도 (Tg)

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 유리 전이 온도 (Tg) 는 80~165℃ 이다. 내열성의 관점에서, Tg 가 100~160℃ 인 것이 보다 바람직하고, 110~150℃ 인 것이 특히 바람직하다. 유리 전이 온도 (Tg) 의 측정은, 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름 시료 10mg 을 상온에서 200도까지 승강온 속도 5℃/분으로 시차주사 열량계 (DSC2910, T.A. 인스트루먼트) 에 의해 열량 측정하여, 유리 전이 온도 (Tg) 를 산출할 수 있다.

셀룰로오스 아실레이트 필름의 헤이즈

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 헤이즈는 0.01~2.0% 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.05~1.5% 이고, 0.1~1.0% 인 것이 더욱 바람직하다. 헤이즈의 측정은, 예를 들어, 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름 시료 40mm×80mm 를, 25℃, 60%RH 에서 헤이즈 미터 (HGM-2DP, 스가시험기) 를 사용하여 JIS K-6714 에 따라서 측정할 수 있다.

셀룰로오스 아실레이트 필름의 Re, Rth 의 습도 의존성

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 면내 리타레이션(Re) 및 막두께 방향의 리타레이션 (Rth) 은 모두 습도에 의한 변화가 작은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 25℃ 10%RH 에서의 Rth 값과 25℃, 80%RH 에서의 Rth 값의 차 (ΔRth (=Rth 10%RH-Rth 80%RH)) 가 0~50nm 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0~40nm이고, 더욱 바람직하게는 0~35nm 이다.

셀룰로오스 아실레이트 필름의 평형 함수율

본 발명에서 사용하는 셀룰로오스 아실레이트 필름은, 폴리비닐알코올 등의 수용성 폴리머와의 접착성을 손상하지 않기 위해서 막두께의 정도에 상관없이, 25℃, 80%RH 에서의 평형 함수율이, 0~4% 인 것이 바람직하고, 0.1~3.5% 인 것이 보다 바람직하고, 1~3% 인 것이 특히 바람직하다. 4% 이하의 평형 함수율로 함으로써, 리타레이션의 습도 변화에 의한 의존성을 보다 작게 할 수 있어 바람직하다.

본 발명의 함수율은, 셀룰로오스 아실레이트 필름 시료 7mm×35mm 를 수분 측정기, 시료 건조 장치 (CA-03, VA-05, 모두 미쓰비시화학(주)) 에 의해 칼펄터법으로 측정하여, 수분량 (g) 을 시료 중량 (g) 으로 나눔으로써 산출할 수 있다.

셀룰로오스 아실레이트 필름의 투습도

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 투습도는, JIS 규격 JIS Z0208 에 기초하여 온도 60℃, 습도 95%RH 의 조건에 있어서 측정하고, 막두께 80μm 로 환산하여 400~2000g/m² · 24h 인 것이 바람직하다. 500~1800g/m² · 24h 인 것이 보다 바람직하고, 600~1600g/m² · 24h 인 것이 특히 바람직하다. 2000g/m² · 24h 이하로 함으로써, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 Re, Rth 의 습도 의존성의 절대값을 0.5nm/%RH 이하로 보다 용이하게 유지하는 것이 가능해지고, 또한, 액정 표시 장치의 컬러의 변화나 시야각의 저하를 보다 효과적으로 억제할 수 있다. 또한, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 투습도를 400g/m² · 24h 이상으로 함으로써, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 접착제가 건조되기 쉬워져 접착성이 보다 양호해진다.

셀룰로오스 아실레이트 필름의 막두께가 두꺼우면 투습도는 작아지고, 막두께가 얇으면 투습도는 커진다. 그래서 어떠한 막두께의 샘플이라도 기준을 80μm 로 정하고 환산하면 된다. 본 발명에서는, 막두께는, 80μm 환산의 투습도=실측 투습도×실측 막두께 μm/80μm 로 구하였다.

투습도의 측정법은, 「고분자의 물성 II」 (고분자 실험 강좌 4 교리츠출판) 의 285페이지~294페이지: 증기 투과량의 측정 (질량법, 온도계법, 증기압법, 흡착량법) 에 기재된 방법을 적용할 수 있고, 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름 시료 70mmφ 를 25℃, 90%RH 및 60℃, 95%RH 에서 각각 24시간 습도를 조절하여, 투습 시험 장치 (KK-709007, 토요정기(주)) 에 의해 JIS Z-0208 에 따라서 단위 면적당 수분량을 산출 (g/m²) 하고, 투습도=조습 후 중량-조습 전 중량으로 구하였다.

필름의 치수 변화

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 치수 안정성은, 60℃, 90%RH 의 조건 하에서 24시간 정치한 경우 (고습) 의 치수 변화율 및 90℃, 5%RH 의 조건 하에 24시간 정치한 경우 (고온) 의 치수 변화율이 모두 0.5% 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.3% 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.15% 이하이다.

본 발명의 치수 변화율은, 이하에 서술하는 방법으로 구한 것이다. 즉, 셀룰로오스 아실레이트 필름 시료 30mm×120mm 를 2 장 준비하여 25℃, 60%RH 에서 24시간 습도를 조절하고, 자동 펀 게이지 (신토과학(주)) 에 의해 양단에 6mmφ 의 구멍을 100mm 간격으로 뚫고, 펀치 간격의 원치수 (L₀) 로 하였다. 1 장의 시료를 60℃, 90%RH 에서 24시간 처리한 후의 펀치 간격의 치수 (L₁) 를 측정하고, 다른 1 장의 시료를 90℃, 5%RH 에서 24시간 처리한 후의 펀치 간격의 치수 (L₂) 를 측정하였다. 모든 간격의 측정에 있어서 최소 눈금 1/1000mm 까지 측정하였다. 60℃, 90%RH (고습) 의 치수 변화율={ | L₀ - L₁ | / L₀ } × 100, 90℃, 5%RH (고온) 의 치수 변화율={ | L₀ - L₂ | / L₀ } × 100 으로 하여 치수 변화율을 구하였다.

필름의 탄성률

(탄성률)

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 탄성률은, 200~500kgf/mm² 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 240~470kgf/mm² 이고, 더욱 바람직하게는 270~440kgf/mm² 이다. 본 발명의 탄성률은, 토요볼드인 제조의 만능인장 시험기 STM T50BP 를 사용하여, 23℃, 70% 분위기 중, 인장 속도 10%/분으로 0.5% 신장에 있어서의 응력을 측정하여 얻어지는 값을 말한다.

필름의 광탄성계수

(광탄성계수)

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 광탄성계수는, $50 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{dyne}$ 이하인 것이 바람직하고, $30 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{dyne}$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $20 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{dyne}$ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 광탄성계수는, 셀룰로오스 아실레이트 필름 시료 $12\text{mm} \times 120\text{mm}$ 의 장축 방향에 대하여 인장 응력을 가하고, 그 때의 리타데이션을 엘립소미터(M150, 닛폰분광(주))로 측정하여, 응력에 대한 리타데이션의 변화량으로부터 산출할 수 있다.

연신 전후에 있어서의 정면 리타데이션 변화, 지상축의 검출

시료 $100 \times 100\text{mm}$ 를 준비하고, 고정 1 축 연신기를 사용하여 온도 140°C 의 조건 하에서 기계 반송 방향(MD 방향) 또는 수직 방향(TD 방향)으로 연신하였다. 연신 전후에 있어서의 각 시료의 정면 리타데이션은 자동 복굴절계 KOBRA 21ADH 를 사용하여 측정하였다. 지상축의 검출은 상기 리타데이션 측정시에 얻어지는 배향각으로부터 결정하였다. 연신에 의해서 Re 의 변화가 작은 것이 바람직하고, 구체적으로는 $\text{Re}_{(n)}$ 을 n(%) 연신한 필름의 면내 정면 리타데이션(nm), $\text{Re}_{(0)}$ 을 연신되어 있지 않은 필름의 면내 정면 리타데이션(nm)으로 하였을 때, $|\text{Re}_{(n)} - \text{Re}_{(0)}| / n \leq 1.0$ 을 갖는 것이 바람직하고, $|\text{Re}_{(n)} - \text{Re}_{(0)}| / n \leq 0.3$ 이하가 더욱 바람직하다.

지상축을 갖는 방향

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름은 편광 필름이 기계 반송 방향(MD 방향)에 흡수축을 가지기 때문에, 셀룰로오스 아실레이트 필름은 지상축이 MD 방향 근방 또는 TD 근방에 있는 것이 바람직하다. 지상축이 편광 필름과 평행하거나 또는 직교시킴으로써 광누설이나 컬러 변화를 저감할 수 있다. 근방이란, 예를 들어 지상축과 MD 또는 TD 방향이 $0 \sim 10^\circ$, 바람직하게는 $0 \sim 5^\circ$ 의 범위에 있는 것을 말한다.

고유복굴절이 정인 셀룰로오스 아실레이트 필름

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름은, 필름 면내에 있어서, 지상축을 갖는 방향으로 연신하면 정면 리타데이션이 커지고, 지상축을 갖는 방향과 수직 방향으로 연신하면 정면 리타데이션이 작아진다. 이것은 고유 복굴절이 정인 것을 나타내고 있으며, 셀룰로오스 아실레이트 필름 중에서 발현된 리타데이션을 없애기 위해서는 지상축과 수직 방향으로 연신하는 것이 유효하다. 이 방법으로는 예를 들어, 필름이 기계 반송 방향(MD 방향)으로 지상축을 갖고 있는 경우에 MD 와는 수직인 방향(TD 방향)으로 텐터 연신을 사용하여 정면 리타데이션을 작게 하는 방법이 있다. 반대로로서, TD 방향에 지상축을 갖고 있는 경우에는 MD 방향의 기계 반송 롤의 장력을 강화하여 연신함으로써 정면 리타데이션을 작게 하는 방법이 있다.

고유복굴절이 부인 셀룰로오스 아실레이트 필름

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름은, 지상축을 갖는 방향으로 연신하면 정면 리타데이션이 작아지고, 지상축을 갖는 방향과 수직 방향으로 연신하면 정면 리타데이션이 커지는 경우도 있다. 이것은 고유복굴절이 부인 것을 나타내고 있고, 필름 중에서 발현된 리타데이션을 없애기 위해서는 지상축과 동일 방향으로 연신하는 것이 유효하다. 이 방법으로는 예를 들어, 셀룰로오스 아실레이트 필름이 기계 반송 방향(MD 방향)에 지상축을 갖고 있는 경우에 MD 방향의 기계 반송 롤의 장력을 강화하여 연신함으로써 정면 리타데이션을 작게 하는 방법이 있다. 반대로로서, TD 방향에 지상축을 갖고 있는 경우에는 MD 와 수직인 방향(TD 방향)으로 텐터 연신을 사용하여 정면 리타데이션을 작게 하는 방법이 있다.

셀룰로오스 아실레이트 필름의 평가 방법

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 평가에 있어서, 후술하는 본원 실시예에서는 이하의 방법으로 측정하여 실시하였다.

(면내 리타데이션(Re), 막두께 방향의 리타데이션(Rth))

시료 30mm×40mm 를, 25℃, 60%RH 에서 2 시간 습도 조절하고, $Re_{(\lambda)}$ 는 자동 복굴절계 KOBRA 21ADH (오우지계측기기(주) 제조) 에 있어서 파장 λ_{nm} 의 광을 필름 법선 방향으로 입사시켜 측정하였다. 또한, $Rth_{(\lambda)}$ 는 상기 $Re_{(\lambda)}$ 와, 면내의 지상축을 경사축으로 하고 필름 법선 방향을 0°로 하여 샘플을 10°씩 50°까지 경사시켜 파장 λ_{nm} 의 광을 입사시켜 측정한 리타레이션값을 기초로, 평균 굴절률의 가정치 1.48 및 막두께를 입력하여 산출하였다.

(Re , Rth 의 파장 분산 측정)

시료 30mm×40mm 를, 25℃, 60%RH 에서 2시간 습도 조절하고, $Re_{(\lambda)}$ 는 자동 복굴절계 KOBRA 21ADH (오우지계측기기(주) 제조) 에 있어서 파장 λ_{nm} 의 광을 필름 법선 방향으로 입사시켜 측정된다. $Rth_{(\lambda)}$ 는 상기 $Re_{(\lambda)}$, 면내 지상축 (KOBRA 21ADH 에 의해 판단된다) 을 경사축 (회전축) 으로 하고 필름 법선 방향에 대하여 +40°경사진 방향에서 파장 λ_{nm} 의 광을 입사시켜 측정한 리타레이션, 및 면내 지상축을 경사축 (회전축) 으로 하고 필름 법선 방향에 대하여 -40°경사진 방향에서 파장 λ_{nm} 의 광을 입사시켜 측정한 리타레이션의 합계 3 방향에서 측정한 리타레이션과 평균 굴절률의 가정치 및 입력된 막두께값을 기초로 KOBRA 21ADH 가 산출한다. 여기서 평균 굴절률의 가정치는 폴리머 핸드북 (JOHN WILEY & SONS, INC), 각종 광학 필름의 카탈로그의 값을 사용할 수 있다. 평균 굴절률의 값을 미리 알고 있지 않은 것에 관해서는 아베 굴절계로 측정할 수 있다. 주된 광학 필름의 평균 굴절률의 값을 이하에 예시한다: 셀룰로오스 아실레이트 (1.48), 시클로올레핀 폴리머 (1.52), 폴리카보네이트 (1.59), 폴리메틸메타크릴레이트 (1.49), 폴리스티렌 (1.59). 이들 평균 굴절률의 가정치와 막두께를 입력함으로써, KOBRA 21ADH 는 n_x , n_y , n_z 를 산출한다. 이 산출된 n_x , n_y , n_z 로부터 $Nz=(n_x-n_z)/(n_x-n_y)$ 가 추가로 산출된다.

(분자 배향축)

시료 70mm×100mm 를 25℃, 65%RH 에서 2시간 습도를 조절하고, 자동 복굴절계 (KOBRA 21DH, 오우지계측(주)) 에 의해, 수직 입사에 있어서의 입사각을 변화시켰을 때의 위상차로부터 분자 배향축을 산출하였다.

(축 어긋남)

또한, 자동 복굴절계 (KOBRA-21ADH, 오우지계측기기(주)) 에 의해 축 어긋남 각도를 측정하였다. 폭방향으로 전체 폭에 걸쳐서 등간격으로 20 점 측정하여, 절대값의 평균치를 구하였다. 또한, 지상축 각도 (축 어긋남) 의 레인지란, 폭방향 전역에 걸쳐서 등간격으로 20 점 측정하여, 축 어긋남의 절대값이 큰 쪽으로부터 4 점의 평균과 작은 쪽으로부터 4 점의 평균의 차를 취한 것이다.

(투과율)

시료 20mm×70mm 를, 25℃, 60%RH 에서 투명도 측정기 (AKA 광전관비색계, KOTAKI 제작소) 로 가시광 (615nm) 의 투과율을 측정하였다.

(분광 특성)

시료 13mm×40mm 를, 25℃, 60%RH 에서 분광 광도계 (U-3210, (주)히타치제작소) 로 파장 300~450nm 에서의 투과율을 측정하였다. 경사폭은 72% 의 파장-5% 의 파장으로 구하였다. 한계 파장은, (경사폭/2)+5% 의 파장으로 나타내었다. 흡수단은, 투과율 0.4% 의 파장으로 나타내었다. 이것으로부터 380nm 및 350nm 의 투과율을 평가하였다.

셀룰로오스 아실레이트 필름 표면의 성상

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 표면은, JIS B0601-1994 에 기초하는 그 막의 표면 요철의 산술 평균 조도 (Ra) 가 0.1 μm 이하, 및 최대 높이 (Ry) 가 0.5 μm 이하인 것이 바람직하다. 바람직하게는, 산술 평균 조도 (Ra) 가 0.05 μm 이하, 및 최대 높이 (Ry) 가 0.2 μm 이하이다. 막 표면의 오목과 볼록형상은, 원자간력 현미경 (AFM) 에 의해 평가할 수 있다.

셀룰로오스 아실레이트 필름의 리타레이션의 면내 편차

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름은 다음 식을 만족하는 것이 바람직하다.

$$|Re_{(MAX)} - Re_{(MIN)}| \leq 3, \text{ 또한, } |Rth_{(MAX)} - Rth_{(MIN)}| \leq 5$$

식 중, $Re_{(MAX)}$, $Rth_{(MAX)}$ 는 임의로 잘라낸 가로세로 1m 의 필름의 최대 리타레이션값, $Re_{(MIN)}$, $Rth_{(MIN)}$ 은 최소값이다.

셀룰로오스 아실레이트 필름의 보류성

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름에 있어서는, 필름에 첨가한 각종 화합물의 보류성이 요구된다. 구체적으로는, 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름을 80℃, 90%RH 의 조건 하에 48시간 정치한 경우의 필름의 질량 변화가 0~5% 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~3% 이고, 더욱 바람직하게는 0~2% 이다.

(보류성의 평가 방법)

시료를 10cm×10cm 사이즈로 재단하여, 23℃, 55%RH 의 분위기 하에서 24시간 방치한 후의 질량을 측정하고, 80±5℃, 90±10%RH 의 조건 하에서 48시간 방치하였다. 처리 후의 시료 표면을 가볍게 닦고, 23℃, 55%RH 에서 1 일 방치한 후의 질량을 측정하여, 이하의 방법으로 보류성을 계산하였다.

$$\text{보류성 (질량\%)} = \{(\text{방치 전의 질량} - \text{방치 후의 질량}) / \text{방치 전의 질량}\} \times 100$$

(필름의 역학 특성)

컬

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 폭방향의 컬값은 -10/m~+10/m 인 것이 바람직하다. 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름에는, 접착 등을 긴 상태로 실시할 때에, 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 폭방향의 컬값을 전술한 범위 내로 함으로써, 필름의 핸들링에 지장을 초래하거나, 필름이 절단되는 것을 보다 효과적으로 방지할 수 있다. 또한, 필름의 에지나 중앙부 등에서 필름이 반송 롤과 세게 접촉하기 때문에 발진(發塵)되기 쉬워져 필름 상에 이물의 부착이 많아짐으로써, 광학 보상 필름의 점 결함이나 도포 줄무늬의 빈도가 허용치를 초과하는 것을 보다 효과적으로 방지할 수 있다. 그리고, 편광 필름과의 부착시에 기포가 생기는 것을 방지할 수 있는 관점에서도 바람직하다.

컬값은, 미국 규격협회에서 규정하는 측정 방법 (ANSI/ASCPH 1.29-1985) 에 따라서 측정할 수 있다.

(인열 (引說) 강도)

JIS K7128-2:1998 의 인열 시험 방법에 근거하는 인열 강도 (Elmendorf 인열법) 가, 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 막두께가 20~80 μ m 의 범위에 있어서 2g 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 5~25g 이고, 더욱 바람직하게는 6~25g 이다. 또한, 60 μ m 환산에서 8g 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8~15g 이다. 구체적으로는, 시료편 50mm×64mm 를, 25℃, 65%RH 의 조건 하에 2시간 습도를 조절한 후에 경하중 인열 강도 시험기를 사용하여 측정할 수 있다.

셀룰로오스 아실레이트 필름의 잔류 용제량

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름에 대한 잔류 용제량이 0.01~1.5질량% 의 범위가 되는 조건으로 건조시키는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01~1.0질량% 이다. 본 발명에 사용하는 편광 필름의 잔류 용제량은 1.5% 이하로 함으로써 컬을 억제할 수 있다. 1.0% 이하인 것이 보다 바람직하다. 이것은, 전술한 솔벤트 캐스트 방법에 의한 막형성시의 잔류 용제량을 적게 함으로써 자유 퇴적이 작아지는 것이 주요한 효과 요인으로 되기 때문인 것으로 생각된다.

셀룰로오스 아실레이트 필름의 흡습팽창계수

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 흡습팽창계수는 $30 \times 10^{-5}/\%RH$ 이하로 하는 것이 바람직하다. 흡습팽창계수는, $15 \times 10^{-5}/\%RH$ 이하로 하는 것이 바람직하고, $10 \times 10^{-5}/\%RH$ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또, 흡습팽창계수는 작은 쪽이 바람직하지만, 통상은 $1.0 \times 10^{-5}/\%RH$ 이상의 값이다. 흡습팽창계수는, 일정 온도 하에서 상대습도를 변화시켰을 때의 시료 길이의 변화량을 나타낸다.

표면 처리

셀룰로오스 아실레이트 필름은, 경우에 따라 표면 처리함으로써 셀룰로오스 아실레이트 필름과의 접착성 향상을 달성할 수 있다. 예를 들어 글로우 방전 처리, 자외선 조사 처리, 코로나 처리, 화염 처리, 산 또는 알칼리 처리를 사용할 수 있다. 여기서 말하는 글로우 방전 처리란, $10^{-3} \sim 20$ Torr 의 저압 가스 하에 발생하는 저온 플라즈마여도 되고, 또 대기압 하에서의 플라즈마 처리도 바람직하다. 플라즈마 여기성 기체란 상기한 바와 같은 조건에 있어서 플라즈마 여기되는 기체를 말하고, 아르곤, 헬륨, 네온, 크립톤, 크세논, 질소, 이산화탄소, 테트라플루오로메탄과 같은 프레온류 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 이들에 관해서는, 상세한 내용이 발명협회 공개기보 (공기번호 2001-1745호, 2001년 3월 15일 발행, 발명협회) 30페이지 내지 32페이지에 상세히 기재되어 있고, 본 발명에서 바람직하게 사용할 수 있다.

알칼리 비누화 처리에 의한 셀룰로오스 아실레이트 필름 표면의 접촉각

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 표면 처리의 유효한 수단으로서 알칼리 비누화 처리를 들 수 있다. 이 경우, 알칼리 비누화 처리 후의 필름 표면의 접촉각이 55° 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 50° 이하이고, 45° 이하인 것이 더욱 바람직하다. 접촉각의 평가법은 알칼리 비누화 처리 후의 필름 표면에 직경 3mm 의 물방울을 떨어뜨리고, 셀룰로오스 아실레이트 필름 표면과 물방울이 형성하는 각을 구하는 통상적인 수법에 의해 친소수성에 대한 평가로서 사용할 수 있다.

내광성

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 광 내구성 지표로서, 슈퍼 크세논광을 240시간 조사한 셀룰로오스 아실레이트 필름의 색차 (ΔE^*_{ab}) 가 20 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 18 이하이고, 15 이하인 것이 더욱 바람직하다. 색차의 측정은, 예를 들어 UV3100 (시마즈제작소 제조) 을 사용하여 실시할 수 있다. 측정 방법은, 셀룰로오스 아실레이트 필름을 $25^\circ C$ 60%RH 에 2시간 이상 습도를 조절한 후 크세논광 조사 전의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 컬러를 측정하여, 초기값 ($L0^*$, $a0^*$, $b0^*$) 을 구한다. 그리고, 셀룰로오스 아실레이트 필름 단체에 대해, 슈퍼 크세논 웨더 미터 SX-75 (스가시험기(주) 제조) 로 $150W/m^2$, $60^\circ C$ 50%RH 조건으로 크세논광을 240시간 조사한다. 소정 시간이 경과한 후, 셀룰로오스 아실레이트 필름을 항온조로부터 꺼내어 $25^\circ C$ 60%RH 에서 2시간 습도를 조절한 후에 다시 컬러를 측정하여, 조사 시간이 경과한 후의 값 ($L1^*$, $a1^*$, $b1^*$) 을 구하였다. 이들로부터, 색차 ($\Delta E^*_{ab} = ((L0^* - L1^*)^2 + (a0^* - a1^*)^2 + (b0^* - b1^*)^2)^{0.5}$) 를 구함으로써 측정할 수 있다.

[접착제]

편광 필름과 보호 필름의 접착제는 특별히 한정되지 않지만, PVA 계 수지 (아세트아세틸기, 술폰산기, 카르복실기, 옥시알킬렌기 등의 변성 PVA 를 포함한다) 나 붕소 화합물 수용액 등을 들 수 있고, 그 중에서도 PVA 계 수지가 바람직하다. 접착제층의 두께는, 건조 후의 두께가 $0.01 \sim 10 \mu m$ 인 것이 바람직하고, $0.05 \sim 5 \mu m$ 인 것이 특히 바람직하다.

[편광 필름과 보호 필름의 일관 제조 공정]

본 발명에서 사용되는 편광판은, 통상적으로 편광 필름용 필름을 연신한 후, 수축시켜 휘발분율을 저하시키는 건조 공정을 갖지만, 건조 후 또는 건조 중에 적어도 한 면에 보호 필름을 부착한 후, 가열 공정을 갖는 것이 바람직하다. 상기 보호 필름이 광학 보상층으로서 기능하는 광학 보상막의 지지체를 겸하고 있는 양태에서는, 한 면에 보호 필름, 반대측에 광학 보상막을 갖는 투명 지지체를 부착한 후, 가열하는 것이 바람직하다. 구체적인 부착 방법으로, 필름의 건조 공정 중, 양단을 지지한 상태에서 접착제를 사용하여 편광 필름에 보호 필름을 부착하고, 그 후 양단의 가장자리를 잘라내거나 또는 건조 후, 양단 유지부로부터 편광 필름용 필름을 해제하여, 필름 양단의 가장자리를 잘라낸 후, 보호 필름을 부착하는 등의 방법이 있다. 이 가장자리를 자르는 방법으로는, 날 등의 커터로 자르는 방법, 레이저를 사용하는 방법 등, 일반적인 기술을 사용

할 수 있다. 부착한 후에 접착제를 건조시키기 위해, 그리고 편광 성능을 양화시키기 위해서 가열하는 것이 바람직하다. 가열 조건으로는, 접착제에 따라 다르지만, 수계인 경우에는 30℃ 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 40~100℃, 더욱 바람직하게는 50~90℃ 이다. 이들 공정은 일관 라인으로 제조되는 것이 성능상 및 생산 효율상 더욱 바람직하다.

[편광판의 성능]

본 발명에서의 보호 필름, 편광자, 투명 지지체로 이루어지는 편광판의 광학적 성질 및 내구성 (단기, 장기에서의 보존성)은, 시판되는 슈퍼 하이 콘트라스트폴 (예를 들어, 주식회사산릿츠사 제조 HLC2-5618 등) 과 동등 이상의 성능을 갖는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 가시광 투과율이 42.5% 이상이고, 편광도 $\{(T_p - T_c)/(T_p + T_c)\}^{1/2} \geq 0.9995$ (단, T_p 는 평행 투과율, T_c 는 직교 투과율) 이고, 60℃, 습도 90%RH 분위기 하에 500시간 및 80℃, 드라이 분위기 하에 500시간 방치한 경우의 전후에 있어서의 광투과율의 변화율이 절대값에 기초하여 3% 이하, 더욱 바람직하게는 1% 이하, 편광도의 변화율은 절대값에 기초하여 1% 이하, 더욱 바람직하게는 0.1% 이하인 것이 바람직하다.

[광학 보상막]

광학 보상막은, 액정 표시 장치에 있어서 화상 착색을 해소하거나, 시야각을 확대하기 위해서 사용된다. 본 발명에서는, 전술한 바와 같이 광학 보상막은 필수적 부재가 아니며, 예를 들어 편광판의 한 쌍의 보호 필름의 일방 또는 쌍방에 복굴절성을 부가시켜 광학 보상막으로서 기능시키는 양태 등에서는, 별도로 광학 보상막을 형성할 필요가 없다.

상기 광학 보상막을 형성하는 액정성 화합물의 예에는, 막대형 액정성 분자 및 원반형 액정성 분자가 포함된다. 막대형 액정성 분자 및 원반형 액정성 분자 (디스코틱 액정성 화합물)는, 고분자 액정이어도 되고 저분자 액정이어도 되며, 또한 저분자 액정이 가교되어 액정성을 나타내지 않게 된 것도 포함된다.

광학 이방성층의 제작에 막대형 액정성 화합물을 사용한 경우에는, 막대형 액정성 분자의 배향 방향은 보호 필름면에 수직, 평행, 하이브리드 배향이어도 된다. 수직, 평행의 경우에는, 그 장축을 지지체면으로 투영한 축의 평균 방향이 배향축에 대하여 평행한 것이 바람직하다. 또한, 광학 이방성층의 제작에 원반형 액정성 화합물을 사용한 경우에는, 원반형 액정성 분자는, 그 단축을 지지체면으로 투영한 축의 평균 방향이 배향축에 대하여 평행한 것이 바람직하다. 또한, 원반면과 층평면이 형성하는 각 (경사각)이 깊이 방향에서 변화하는, 후술하는 하이브리드 배향이 바람직하다.

<<막대형 액정성 분자>>

막대형 액정성 분자로는, 아조메틴류, 아족시류, 시아노비페닐류, 시아노페닐에스테르류, 벤조산에스테르류, 시클로헥산 카르복실산페닐에스테르류, 시아노페닐시클로헥산류, 시아노 치환 페닐피리미딘류, 알콕시 치환 페닐피리미딘류, 페닐디옥산류, 톨란류 및 알케닐시클로헥실벤조니트릴류를 바람직하게 들 수 있다.

또, 막대형 액정성 분자에는 금속 착물도 포함된다. 또한 막대형 액정성 분자를 반복 단위 중에 함유하는 액정 폴리머도 막대형 액정성 분자로서 사용할 수 있다. 바꿔 말하면, 막대형 액정성 분자는 (액정) 폴리머와 결합되어 있어도 된다.

막대형 액정성 분자에 대해서는, 계간 화학총설 제22권 액정의 화학 (1994) 일본화학회편의 제4장, 제7장 및 제11장, 그리고 액정 디바이스 핸드북 일본학술진흥회 제142위원회편의 제3장에 기재되어 있다. 막대형 액정성 분자의 복굴절률은 0.001~0.7의 범위에 있는 것이 바람직하다.

막대형 액정성 분자는, 그 배향 상태를 고정시키기 위해 중합성기를 갖는 것이 바람직하다. 중합성기는 라디칼 중합성 불포화기 혹은 양이온 중합성기가 바람직하고, 구체적으로는 예를 들어 일본 공개특허공보 2002-62427호 명세서 중 단락 번호 [0064]~[0086]에 기재된 중합성기, 중합성 액정 화합물을 들 수 있다.

<<디스코틱 액정성 화합물>>

디스코틱 액정성 화합물은, 폴리머 필름면에 대하여 대략 수직으로 배향시킨다. 디스코틱 액정성 화합물은, 여러 문헌 (C. Destrade et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol.71, page 111 (1981); 일본 화학회 편, 계간 화학총설, No.22, 액정의 화학, 제5장, 제10장 제2절 (1994); B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page1794 (1985); J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol.116, page 2655 (1994)) 등의 문헌에 기재된 화합물을 폭넓게 채용할 수 있다.

디스코틱 액정성 화합물은, 중합에 의해 고정 가능하도록, 예를 들어 일본 공개특허공보 평8-27284호에 기재된 바와 같이 중합성기를 갖는 것이 바람직하다. 예를 들어, 디스코틱 액정성 화합물의 디스코틱 코어에 치환기로서 중합성기를 결합시킨 구조가 있는데, 디스코틱 코어에 중합성기를 직결시키면 중합 반응에 있어서 배향 상태를 유지하기가 어려워진다. 그래서, 디스코틱 코어와 중합성기 사이에 연결기를 갖는 구조가 바람직하다. 즉, 중합성기를 갖는 디스코틱 액정성 화합물은, 하기 식 (III) 으로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.



식 (III) 중, D 는 디스코틱 코어이고, L 은 2 개의 연결기이고, P 는 중합성기이고, n 은 4~12 의 정수이다.

상기 식 (III) 중의 디스코틱 코어 (D), 2 개의 연결기 (L) 및 중합성기 (P) 의 바람직한 구체예는, 각각 일본 공개특허공보 2001-4837호에 기재된 (D1)~(D15), (L1)~(L25), (P1)~(P18) 이고, 동 공보에 기재된 내용을 바람직하게 사용할 수 있다.

이들 액정성 화합물은, 광학 보상막 중에서는 대략 기판면에 수직 배향되어 있다. 여기서, 대략 기판면에라는 것은, 예를 들어 기판면과 평행하거나 또는 $\pm 5^\circ$ 도 어긋나 있는 것을 말한다. 또한, 실질적으로 균일하게 배향되어 있는 것이 바람직하고, 실질적으로 균일하게 배향되어 있는 상태에서 고정되어 있는 것이 더욱 바람직하고, 중합 반응에 의해 액정성 화합물이 고정되어 있는 것이 가장 바람직하다. 중합성기를 갖는 디스코틱 액정성 화합물의 경우에는, 실질적으로 수직 배향시키는 것이 바람직하다. 실질적으로 수직이란, 디스코틱 액정성 화합물의 원반면과 광학 보상막면과의 평균 각도 (평균 경사각) 가 $70^\circ \sim 90^\circ$ 의 범위 내인 것을 의미한다.

광학 보상막은, 액정성 화합물 및 하기의 중합 개시제나 다른 첨가제를 함유한 도포액을 배향막 위에 도포함으로써 형성하는 것이 바람직하다. 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, 테트라하드로푸란, 1,2-디메톡시에탄) 가 포함된다. 알킬할라이드 및 케톤이 바람직하다. 2 종류 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 배향 상태의 고정화]

배향시킨 액정성 화합물은, 배향 상태를 유지하여 고정시키는 것이 바람직하다. 고정화는, 액정성 화합물에 도입한 중합성기의 중합 반응에 의해 실시하는 것이 바람직하다. 중합 반응에는, 열중합 개시제를 사용하는 열중합 반응과 광중합 개시제를 사용하는 광중합 반응이 있지만, 광중합 반응이 보다 바람직하다. 광중합 개시제의 예에는, α -카르보닐 화합물 (미국 특허 2367661호, 동 2367670호에 기재된 것), 아실로인에테르 (미국 특허 2448828호에 기재된 것), α -탄화수소 치환 방향족 아실로인 화합물 (미국 특허 2722512호에 기재된 것), 다핵 퀴논 화합물 (미국 특허 3046127호, 동 2951758호에 기재된 것), 트리아릴이미다졸 다이머와 p-아미노페닐케톤의 조합 (미국 특허 3549367호에 기재된 것), 아크리딘 및 페나진 화합물 (일본 공개특허공보 소60-105667호, 미국 특허 4239850호에 기재된 것) 및 옥사디아졸 화합물 (미국 특허 4212970호에 기재된 것) 이 포함된다.

광중합 개시제의 사용량은, 도포액의 고형분의 0.01~20질량% 인 것이 바람직하고, 0.5~5질량% 인 것이 더욱 바람직하다. 액정성 화합물의 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 조건 하에서 광을 조사해도 된다. 광학 보상막의 두께는, $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, $0.5 \sim 5\mu\text{m}$ 인 것이 더욱 바람직하다.

[수직 배향막]

액정성 화합물을 배향막측에서 수직으로 배향시키기 위해서는, 배향막의 표면 에너지를 저하시키는 것이 중요하다. 구체적으로는, 폴리머의 관능기에 의해 배향막의 표면 에너지를 저하시키고, 이것에 의해 액정성 화합물을 기립된 상태로 한다. 배향막의 표면 에너지를 저하시키는 관능기로는, 불소원자 및 탄소원자수가 10 이상인 탄화수소기가 유효하다. 불소원자 또는 탄화수소기를 배향막의 표면에 존재시키기 위해서, 폴리머의 주쇄보다도 측쇄에 불소원자 또는 탄화수소기를 도입하는 것이 바람직하다. 불소 함유 폴리머는, 불소원자를 0.05~80중량% 의 비율로 함유하는 것이 바람직하고, 0.1~70

중량%의 비율로 함유하는 것이 보다 바람직하고, 0.5~65중량%의 비율로 함유하는 것이 더욱 바람직하고, 1~60중량%의 비율로 함유하는 것이 가장 바람직하다. 탄화수소기는, 지방족기, 방향족기 또는 그들의 조합이다. 지방족기는, 환형, 분지형 또는 직쇄형 중 어느 것도 상관없다. 지방족기는, 알킬기 (시클로알킬기이어도 된다) 또는 알케닐기 (시클로알케닐기이어도 된다) 인 것이 바람직하다. 탄화수소기는, 할로겐원자와 같은 강한 친수성을 나타내지 않는 치환기를 가지고 있어도 된다. 탄화수소기의 탄소원자수는, 10~100 인 것이 바람직하고, 10~60 인 것이 더욱 바람직하고, 10~40 인 것이 가장 바람직하다. 폴리머의 주쇄는, 폴리이미드 구조 또는 폴리비닐알코올 구조를 갖는 것이 바람직하다.

폴리이미드는, 일반적으로 테트라카르복실산과 디아민의 축합 반응에 의해 합성한다. 2 종류 이상의 테트라카르복실산 또는 2 종류 이상의 디아민을 사용하여, 코폴리머에 상당하는 폴리이미드를 합성해도 된다. 불소원자 또는 탄화수소기는, 테트라카르복실산 기원의 반복 단위에 존재하고 있어도 되고, 디아민 기원의 반복 단위에 존재하고 있어도 되고, 양쪽의 반복 단위에 존재하고 있어도 된다. 폴리이미드에 탄화수소기를 도입하는 경우, 폴리이미드의 주쇄 또는 측쇄에 스테로이드 구조를 형성하는 것이 특히 바람직하다. 측쇄에 존재하는 스테로이드 구조는, 탄소원자수가 10 이상인 탄화수소기에 상당하고, 액정성 화합물을 수직으로 배향시키는 기능을 갖는다. 본 명세서에 있어서 스테로이드 구조란, 시클로펜타노히드로 페난트렌환 구조 또는 그 환의 결합의 일부가 지방족환의 범위 (방향족환을 형성하지 않는 범위) 에서 이중 결합으로 되어 있는 환 구조를 의미한다.

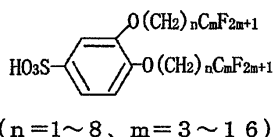
또 액정성 화합물을 수직으로 배향시키는 수단으로, 폴리비닐알코올이나 폴리이미드의 고분자에 유기산을 혼합하는 방법을 바람직하게 사용할 수 있다. 혼합하는 산으로는 카르복실산이나 술폰산, 아미노산이 바람직하게 사용된다. 후술하는 공기 계면 배향제 중 산성을 나타내는 것을 사용해도 된다. 그 혼합량은 고분자에 대하여, 0.1중량% 내지 20중량% 인 것이 바람직하고, 0.5중량% 내지 10중량% 인 것이 더욱 바람직하다.

디스코틱 액정성 화합물의 균일 배향에는 수직 배향막을 러빙 처리하여 배향 방향을 제어한다. 러빙 처리는 폴리머층의 표면을 종이나 천으로 일정 방향으로 수회 문지름으로써 실시한다. 한편, 막대형 액정성 화합물의 배향에는 러빙 처리를 실시하지 않는 것이 바람직하다. 어느 배향막에 있어서도, 액정 화합물과 투명 지지체의 밀착성을 개선할 목적에서 배향막에 중합성기를 갖는 것이 바람직하다. 중합성기는, 측쇄에 중합성기를 갖는 반복 단위를 도입하거나, 또는, 환형기의 치환기로서 도입할 수 있다. 계면에서 액정성 화합물과 화학 결합을 형성하는 배향막을 사용하는 것이 보다 바람직하고, 이러한 배향막으로는 일본 공개특허공보 평9-152509호에 기재되어 있다. 배향막의 두께는 0.01~5 μm 인 것이 바람직하고, 0.05~1 μm 인 것이 더욱 바람직하다. 또, 배향막을 사용하여 액정성 화합물을 배향시키고 나서, 그 배향 상태인 채로 액정성 화합물을 고정시켜 위상차층을 형성하고, 위상차층만을 폴리머 필름 (또는 투명 지지체) 상에 전사해도 된다.

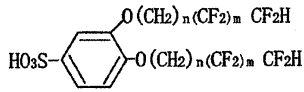
[공기 계면 배향제]

통상의 액정성 화합물은 공기 계면측에서는 경사되어 배향하는 성질을 갖기 때문에, 균일하게 수직 배향한 상태를 얻기 위해서 공기 계면측에서도 액정성 화합물을 수직으로 배향 제어할 필요가 있다. 이 목적을 위해서는, 공기 계면측에 편재하여, 그 배제 체적 효과나 정전기적인 효과에 의해 액정성 화합물을 수직으로 배향시키는 작용을 하게 하는 화합물을 액정 도포액에 배합시킨다. 액정성 화합물을 수직으로 배향시키는 작용은, 디스코틱 액정성 화합물에 있어서는 그 다이렉터의 경사 각도, 즉 다이렉터와 도포 액정 공기층 표면이 형성하는 각도를 감소시키는 작용에 상당한다. 디스코틱 액정성 분자의 다이렉터의 경사 각도를 감소시키는 화합물로는, 다음에 나타내는, 공기 계면측에 편재시키기 위해 F 원자를 복수 결합한 것이나, 술폰기나 카르복실기를 결합한 것에 추가로 액정성 분자에, 수직으로 배향하는 배제 체적 효과를 부여하는 강직성의 구조 단위를 결합한 화합물이 바람직하게 사용된다.

[화학식 32]

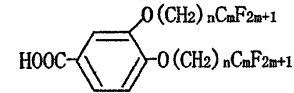


[화학식 33]



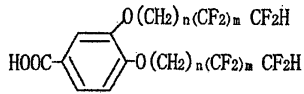
(n=1~8, m=3~16)

[화학식 34]



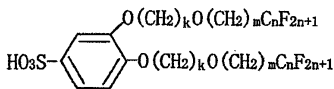
(n=1~8, m=3~16)

[화학식 35]



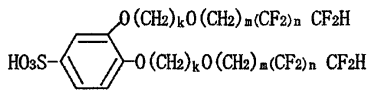
(n=1~8, m=3~16)

[화학식 36]



(k=1~10, m=0~5, n=3~16)

[화학식 37]



(k=1~10, m=0~5, n=3~16)

예시한 화합물 이외에도 일본 공개특허공보 2002-20363호, 일본 공개특허공보 2002-129162호에 기재되어 있는 화합물을 공기 계면 배향제로서 사용할 수 있다. 또한, 일본 특허출원 2002-212100호 명세서의 단락번호 0072~0075, 일본 특허출원 2002-243600호 명세서의 단락번호 0038~0040 과 0048~0049, 일본 특허출원 2002-262239호 명세서의 단락번호 0037~0039, 일본 특허출원 2003-91752호 명세서의 단락번호 0071~0078 에 기재되는 사항도 본 발명에 적절히 적용할 수 있다.

액정 도포액에 대한 공기 계면 배향제의 사용량은, 0.05중량%~5중량% 인 것이 바람직하다. 또한, 불소 포화계 공기 계면 배향제를 사용하는 경우에는 1중량% 이하인 것이 바람직하다.

광학 보상막 전체의 면내 리타레이션 (Re) 은 20~200nm 인 것이 바람직하다. 광학 보상막 전체의 두께 방향의 리타레이션 (Rth) 은 50~500nm 인 것이 바람직하다. 광학 보상막의 면내 리타레이션 (Re) 과 두께 방향의 리타레이션 (Rth) 은 각각 이하의 식으로 정의된다. 단, d_{2a} 는 광학 보상막의 두께 (μm) 이다.

$$\text{Re}=(n_x-n_y)\times d_{2a}$$

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

(식 중, d_{2a} (nm) 는 광학 보상막 전체의 두께이고, n_x 및 n_y (단, $n_y < n_x$) 는 면내의 주평균 굴절률이고, n_x 는 두께 방향의 주평균 굴절률이고, n_x , n_y 및 n_z 는 각각 서로 직교한다.)

디스코틱 화합물 이외의 광학 보상막으로는, 연신 복굴절 폴리머 필름으로 이루어지는 광학 보상막, 및 투명 지지체 상에 저분자 또는 고분자 액정성 화합물로 형성된 광학 보상막을 갖는 광학 보상막이 있지만, 본 발명에서는 모두 사용할 수 있다. 또한, 2 층의 광학 보상막의 적층체로 하는 경우를 비롯하여, 적층 구조의 광학 보상막을 사용할 수도 있다. 적층 구조의 광학 보상막에 관해서는, 두께를 고려하면, 고분자 연신 필름의 적층체로 이루어지는 광학 보상막보다도 도포형의 적층체로 이루어지는 광학 보상막이 바람직하다.

광학 보상막으로서 사용되는 고분자 필름은, 연신된 고분자 필름이어도 되고, 또한 도포형의 고분자층과 고분자 필름의 병용이어도 된다. 고분자 필름의 재료는, 일반적으로 합성 폴리머 (예, 폴리카보네이트, 폴리스폰, 폴리에테르스폰, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 노르보르넨 수지, 트리아세틸셀룰로오스) 가 사용된다. 이들 고분자 필름은 생산성 향상이나 온도변화시의 형상 안정성을 위해, 제조시 필름의 길이 방향으로 동일 (롤 투 롤) 하게 제조되는 것이 바람직하다.

액정성 화합물에는 다양한 배향 형태가 있기 때문에, 액정성 화합물로 이루어지는 광학 보상막은 단층으로 또는 복수층의 적층체에 의해 원하는 광학적 성질을 발현한다. 즉, 광학 보상막은, 지지체와 그 지지체 상에 형성된 1 이상의 광학 보상막으로 이루어지는 양태여도 된다. 이러한 양태의 광학 보상막 전체의 리타데이션은, 광학 보상막의 광학 이방성에 의해 조정할 수 있다. 액정성 화합물에는, 그 형상으로부터, 막대형 액정 화합물과 디스코틱 액정성 화합물로 분류할 수 있다. 또한 각각 저분자 타입과 고분자 타입이 있고, 모두 사용할 수 있다. 본 발명에 사용하는 액정성 화합물로 이루어지는 광학 보상막은, 액정성 화합물로서 막대형 액정 화합물 또는 디스코틱 액정성 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 중합성기를 갖는 디스코틱 액정성 화합물을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

본 발명의 액정 표시 장치는, 흑색 표시시에 액정 재료가 대략 평행하게 배향되는 양태로서, 전압 무인가 상태에서 액정 분자를 기판면에 대하여 평행 배향시켜서 흑색 표시한다. 이들 양태에 있어서 상기 서술한 셀룰로오스 아실레이트 필름을 보호 필름에 사용함으로써, 컬러의 개선, 시야각 확대, 콘트라스트의 양화에 기여한다. 이 양태에 있어서는, 액정 셀 상하의 상기 편광판의 보호 필름 중, 액정 셀과 편광판 사이에 배치된 보호 필름 (셀측 보호 필름) 에 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름을 사용한 편광판을 적어도 한쪽 일방에 사용하는 것이 바람직하다.

도 4 및 도 6 의 모식 단면도에 나타내는 IPS 방식 액정 표시 장치에서는, 본 발명의 보호 필름을 1장 사용하는 경우에는, 그 보호 필름을 광원측의 편광 필름과 액정층 사이에 배치하는 것이 바람직하다. 또 2장 사용하는 경우에는 액정층과 편광 필름의 사이, 상하에 각 1층씩 배치하면 된다. 이 때 액정층의 배향 제어 방향, 예를 들어 러빙 방향은 표시 장치의 상하 방향, 12시-6시 방향이고, 하측 편광 필름과 액정층 사이에 배치되는 보호 필름의 지상측은 상기 액정층의 배향 방향과 평행한 것이 바람직하다. 이들은 흑색 표시시의 누설광이나 시각 방향에서의 착색의 해소에 유효하다.

마찬가지로 도 5 및 도 7 에 나타내는 FFS 방식 액정 표시 장치에서는, 액정층의 배향 제어 방향은 IPS 방식과는 달리 표시 장치의 좌우 방향, 3시-9시 방향으로 되어 있고, 본 발명의 보호 필름을 1장 사용하는 경우에는, 상층의 편광 필름과 액정층 사이에 배치하는 것이 바람직하다.

더욱 바람직하게는, 편광판의 보호 필름과 액정 셀 사이에 광학 이방성층을 배치하고, 배치된 광학 이방성층의 리타데이션의 값을 액정층의 $\Delta n \cdot d$ 값의 2 배 이하로 설정하는 것이 바람직하다. IPS 방식에서는, 도 8 에 나타내는 바와 같이 광학 이방성층 (20) 을 상측 편광 필름 (1) 의 보호 필름 (18) 과 액정층 (5) 사이에 배치하고, 본 발명의 보호 필름 (19) 을 1장, 광원측의 편광 필름 (12) 과 액정층 (8) 사이에 배치하는 것이 바람직하다. 상측 편광 필름의 보호 필름의 리타데이션은 본 발명의 보호 필름의 리타데이션보다도 특히 R_{th} 가 20nm 이상 큰 것이 흑색 표시시의 누설광의 저감이나 시각 방향에서의 착색의 해소에 유효하다. 한편, FFS 방식에서는 도 9 에 나타내는 바와 같이 광학 이방성층 (20) 을 하측 편광 필름 (12) 의 보호 필름 (19) 과 액정층 (8) 사이에 배치하고, 본 발명의 보호 필름 (19) 을 1장, 상측 편광 필름 (1) 과 액정층 (5) 사이에 배치함으로써, 흑색 표시시의 누설광의 저감이나 시각 방향에서의 착색의 해소를 꾀할 수 있어 바람직하다.

IPS 형 액정 표시 장치는 액정의 배향 상태를 변화시키는 전계가 기판면에 평행하게 인가됨으로써 광시야각이 얻어진다. 이를 위한 전극은 빗살 전극이라고 불리우는, 선형상 전극이 배치된다. 또, 보다 광시야각을 얻기 위해서 빗살 전극이 지그재그 형상을 한 경우가 많다. 단 이 때, 전극의 굴곡부에서 액정층의 배향이 흐트러져, 표시 장치의 콘트라스트가 저하되는 경우가 있다.

그래서 셀룰로오스 아실레이트 필름의 지상축을 액정층의 평균 배향 제어 방향과 10° 이내로 교차시킴으로써 이 배향 교란에 의한 액정층의 위상차 불균일을 보상하여, 표시의 균일성을 향상시킨다. 또 러빙 처리에 의한 액정 분자의 배향 교란에 의한 흑색 표시시의 휘도 불균일도, 지상축을 교차시키는 것에 의해 리타데이션을 자기 보상하여, 휘도 불균일을 경감할 수 있다.

이들 액정 분자의 배향 혼란의 평균 방향은 원래의 배향 제어 방향으로부터 대략 $5 \sim 15^\circ$ 정도 어긋나 있다. 보호 필름의 지상축을 그 평균 배향축에 교차시켜서 리타데이션을 보상함으로써 표시 불균일이 경감된다. 그리고 종래의 보호 필름을 교차시킨 경우에는, 보호 필름의 Re 값이 지나치게 크기 때문에, 불균일은 경감시킬 수 있지만 흑색 휘도의 절대값이 상승하여 콘트라스트 저하가 발생한다. 또한 상기 광학 이방성층의 지상축이나 배향 제어 방향, 평균 배향 방향을 액정층의 평균 배향 제어 방향과 10° 이내에서 교차시키는 것도 동일하게 불균일을 저감시킬 수 있는 방법이다.

또한, IPS 형을 보다 고속 응답화시키기 위해서, 종래의 빗살 전극 대신에 절연층을 사이에 두고 전극을 2 층 구조로 하여, 예를 들어 평면 전극과 절연막을 사이에 두고 배치한 선형상 전극이 제안되어 있다. 이 경우에는 시야각이 종래의 IPS 형보다도 좁아지고, 또한 전극 단부에서 고전계가 인가되기 때문에 액정 배향 교란이 크기 때문에 셀룰로오스 아실레이트 필름의 지상축을 액정층의 평균 배향 제어 방향과 10° 이내에서 교차시키는 것에 의한 불균일함의 저감 효과가 보다 커진다.

실시예

이하에 실시예를 들어 본 발명을 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 한정되는 것은 아니다.

<IPS 모드 액정 셀의 제작>

한 장의 유리 기판 상에, 인접하는 전극간 거리가 $20\mu\text{m}$ 가 되도록 전극을 배치하고, 그 위에 폴리이미드막을 배향막으로서 형성하여 러빙 처리하였다. 별도로 준비한 한 장의 유리 기판의 일방의 표면에 폴리이미드막을 형성하고, 러빙 처리하여 배향막으로 하였다. 2 장의 유리 기판을, 배향막끼리 대향시키고, 기판의 간격(갭; d)을 $3.9\mu\text{m}$ 로 하여, 2 장의 유리 기판의 러빙 방향이 평행해지도록 겹쳐서 부착하고, 이어서 굴절률 이방성 (Δn) 이 0.0769 및 유전율 이방성 ($\Delta \epsilon$) 이 정의 4.5 인 네마틱 액정 조성물을 봉입하였다. 액정층의 d · Δn 의 값은 300nm 였다.

<저리타데이션 보호 필름의 제작 H1>

(셀룰로오스 아세테이트 용액의 조제)

하기 조성물을 믹싱 탱크에 투입하여 교반하고, 각 성분을 용해하여 셀룰로오스 아세테이트 용액 D 를 조제하였다.

셀룰로오스 아세테이트 용액 D 조성

아세틸화도 2.86 의 셀룰로오스 아세테이트 100.0질량부

메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 402.0질량부

메탄올 (제 2 용매) 60.0질량부

(매트제 용액의 조제)

평균 입자 사이즈 16nm 의 실리카 입자 (AEROSIL R972, 닛폰 아에로질(주) 제조) 를 20질량부, 메탄올 80질량부를 30분 간 잘 교반 혼합하여 실리카 입자 분산액으로 하였다. 이 분산액을 하기 조성물과 함께 분산기에 투입하고, 다시 30분 이상 교반하여 각 성분을 용해하여, 매트제 용액을 조제하였다.

매트제 용액 조성

평균 입자 사이즈 16nm 의 실리카 입자 분산액 10.0질량부

메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 76.3질량부

메탄올 (제 2 용매) 3.4질량부

셀룰로오스 아세테이트 용액 D 10.3질량부

(첨가제 용액의 조제)

하기 조성물을 믹싱 탱크에 투입하고, 가열하면서 교반하여 각 성분을 용해하여, 셀룰로오스 아실레이트 용액을 조제하였다. 광학 이방성을 저하시키는 화합물 (광학 이방성 저하제) 및 파장 분산 조정제에 관해서는 하기 표 1 에 나타내는 것을 사용하였다.

첨가제 용액 조성

광학 이방성을 저하시키는 화합물 49.3질량부

파장 분산 조정제 7.6질량부

메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 58.4질량부

메탄올 (제 2 용매) 8.7질량부

셀룰로오스 아세테이트 용액 D 12.8질량부

(셀룰로오스 아세테이트 필름 시료 115 의 제작)

상기 셀룰로오스 아세테이트 용액 D 를 94.6질량부, 매트제 용액을 1.3질량부, 첨가제 용액 4.1질량부를 각각 여과 후에 혼합하고, 밴드 유연기를 사용하여 유연하였다. 상기 조성에서 광학 이방성을 저하시키는 화합물 및 파장 분산 조정제의 셀룰로오스 아세테이트에 대한 질량비는 각각 12%, 1.8% 였다. 잔류 용제량 30% 에서 필름을 밴드로부터 박리하여, 140℃ 에서 40분간 건조시켜 셀룰로오스 아세테이트 필름을 제조하였다. 얻어진 셀룰로오스 아세테이트 필름의 잔류 용제량은 0.2% 이고, 막두께는 40 μ m 였다.

(셀룰로오스 아세테이트 필름 시료 008~011, 116~128 의 제작)

첨가제 용액 중의 광학 이방성을 저하시키는 화합물 및 파장 분산 조정제의 종류 및 양을 표 1 의 내용으로 변경한 것 이외에는 동일한 방법으로 셀룰로오스 아세테이트 필름 시료 008~011, 116~128 를 제작하였다. 표 1 에는 시료 115 제작의 용액 조성도 기입하였다. 이들 시료의 상대습도 10% 와 상대습도 80% 에서의 막두께 방향의 리타레이션의 차 (ΔR_{th} ($=R_{th(10\%RH)} - R_{th(80\%RH)}$)) 를 측정한 결과, 광학 이방성을 저하시키는 화합물이 첨가되어 있지 않은 비교 시료 008, 009 및 광학 이방성을 저하시키는 화합물 대신에 가소제 비페닐디페닐포스페이트 (BDP) 를 첨가한 비교 시료 010, 011 에 있어서는 ΔR_{th} 가 30nm 이하가 되지 않고 광학 이방성의 습도 의존성이 컸다. 한편, 본 발명의 광학 이방성을 저하시키는 화합물을 함유하는 시료 115~128 에 있어서는 ΔR_{th} 가 0~30nm 의 범위에 있어, 습도 의존성이 저하되어 있음이 확인되었다. 또한 이들 시료의 25℃, 80%RH 에서의 평형 함수율을 측정한 결과, 비교 시료 008 이외에 있어서는 모두 4% 이하로, 본 발명의 광학 이방성을 저하시키는 화합물이나 파장 분산 조정제의 첨가에 의해 셀룰로오스 아실레이트 필름이 소수화되어 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 이들 시료의 60℃, 95%RH, 24hr 의 투습도 (80 μ m 환산) 를 측정한 결과, 비교 시료 008 이외에 있어서는 모두 400g/m² · 24hr~2000g/m² · 24hr 이고, 또한 비교 시료 009, 010 과 비교하여 광학 이방성을 저하시키는 화합물이나 파장 분산 조정제를 첨가한 시료 115~128 은 모두 투습도가 양화되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 비교 시료 011 이외의 시료에서는 모두 필름의 백택이 없어 충분히 투명한 필름을 제작할 수 있지만, 비교 시료 011 은 첨가 화합물의 총량이 셀룰로오스 아실레이트에 대하여 49% 로 높아 5~45% 의 범위를 초과하고 있고, 이 경우에는 필름이 백택시켜 화합물이 석출되므로 (블리드아웃), 투명성을 가진 셀룰로오스 아실레이트 필름으로는 평가할 수 없었다.

또한, 시료 126 과 127 에 있어서는, 80℃, 90%RH 의 조건에서 48시간 방치하였을 때의 질량 변화를 측정 한 결과, 시료 126 은 -0.12%, 시료 127 는 -0.02% 였다. 과장 분산 조정제로서 벤조트리아졸계 화합물인 UV-21, UV-22, UV-23 을 사용하였지만, 분자량이 320 이하인 UV-23 (분자량 315.5) 을 함유하지 않은 시료 127 이 시료 126 보다도 보류성 면에서 유리하다는 것을 확인할 수 있었다. 또 얻어진 필름의 광학 특성치를 표 2 에 나타낸다.

[표 1]

시료 번호	광학이방성저화합물		과장분산조정제		첨가화합물의 총량 (% 대 셀룰로오스 아실레이트)	ΔR_{th} ($R_{th} 10\%RH - R_{th} 80\%RH$)	흡수율 (80%RH)	투과도 (80 μm 광산)	메트제의 2차 평균 입자경 (μm)	필름 박막 (스메나움)	비고
	화합물	첨가량	화합물	첨가량							
008	없음	—	없음	—	0.0	50.2	4.3	2243	1.73	없음	비교예
009	없음	—	UV-3 UV-7	3.8 질량부 3.8 질량부	1.8	48.2	3.3	1411	1.12	없음	비교예
010	BDP	49.3 질량부	UV-3 UV-7	3.8 질량부 3.8 질량부	13.6	36.2	2.8	1321	0.96	없음	비교예
011	BDP	197 질량부	UV-3 UV-7	3.8 질량부 3.8 질량부	49.0	22.5	1.9	1152	측정불능	백탁	비교예
115	A-19	49.3 질량부	UV-102	7.6 질량부	13.6	24.9	3.3	1063	0.84	없음	본발명
116	A-19	49.3 질량부	UV-102	16.2 질량부	15.4	23.7	3.2	958	0.82	없음	본발명
117	A-35	49.3 질량부	UV-21 UV-22	3.8 질량부 3.8 질량부	13.6	23.1	3.1	1082	0.83	없음	본발명
118	B-30	49.3 질량부	UV-3 UV-7	3.8 질량부 3.8 질량부	13.6	22.5	2.9	1006	0.83	없음	본발명
119	PL-18	49.3 질량부	UV-209	7.6 질량부	13.6	25.3	3.4	1326	0.84	없음	본발명
120	D-21	82.2 질량부	UV-3 UV-7	3.8 질량부 3.8 질량부	21.8	20.7	2.3	1134	0.82	없음	본발명
121	E-2	82.2 질량부	UV-209	7.6 질량부	21.8	20.5	2.2	1026	0.82	없음	본발명
122	I-1	82.2 질량부	UV-21 UV-22	3.8 질량부 3.8 질량부	21.8	22.0	2.2	1165	0.84	없음	본발명
123	J-1	82.2 질량부	UV-21 UV-22	3.8 질량부 3.8 질량부	21.8	21.5	2.4	1058	0.83	없음	본발명
124	K-1	82.2 질량부	UV-21 UV-22	3.8 질량부 3.8 질량부	21.8	22.4	2.1	995	0.83	없음	본발명
125	L-5	82.2 질량부	UV-21 UV-22	3.8 질량부 3.8 질량부	21.8	23.6	2.2	982	0.83	없음	본발명
126	K-4 K-5	41.1 질량부 41.1 질량부	UV-21 UV-22 UV-23	4.2 질량부 4.2 질량부 2.1 질량부	22.5	19.3	2.0	863	0.80	없음	본발명
127	K-4 K-5	41.1 질량부 41.1 질량부	UV-21 UV-22	4.2 질량부 4.2 질량부	22.0	20.6	2.0	907	0.82	없음	본발명
128	I-1 J-1	20.1 질량부 49.3 질량부	UV-21 UV-22	14.8 질량부 6.3 질량부	22.0	24.2	2.1	1090	0.83	없음	본발명

[표 2]

시료명		막두께 μm	Re(630)/nm	Rth(630)/nm	[Re(400)-Re (700)] /nm	[Rth(400)-Rth(700)] /nm	IPS 패널 특색의 표시시의 광투과율(%)	지상축을 5° 교차 시점을에서의 IPS 패널 특색표시시의 광투과율(%)
비교 시료	008	40	3.4	27.5=Rth(0)	13.0	40.0	0.51	0.61
비교 시료	009	40	2.4	28.2	7.6	22.0	0.45	0.54
비교 시료	010	40	3.1	30.2	11.0	21.2	0.52	0.62
본 발명	115	40	0.3	3.2	1.2	7.5	0.02	0.019
본 발명	116	40	0.5	0.2	1.0	2.8	0.01	0.0095
본 발명	117	40	1.2	-10.2	3.2	12.3	0.11	0.1045
본 발명	118	40	0.3	2.4	2.4	12.8	0.05	0.0475
본 발명	119	40	1.1	12.4	2.2	12.3	0.12	0.114
본 발명	120	40	0.2	-4.3	1.8	12.5	0.07	0.0665
본 발명	121	40	0.8	4.2	2.1	10.9	0.07	0.0665
본 발명	122	40	1.3	5.3	2.0	11.3	0.08	0.076
본 발명	123	40	1.7	6.2	1.8	12.7	0.09	0.0855
본 발명	124	40	0.8	3.2	0.7	9.7	0.06	0.057
본 발명	125	40	1.1	4.1	1.4	8.5	0.06	0.057
본 발명	126	40	0.6	2.8	0.8	5.2	0.04	0.038
본 발명	127	40	0.2	0.4	0.7	6.4	0.02	0.019

<광학 이방성 필름 필름의 제작 R1>

폴리카보네이트 필름을 연신함으로써, 두께 60 μ m, 면내 위상차 (Re) 가 210nm, Nz=0.48 인 광학 이방성 필름을 얻었다.

<보호 필름 H2>

시판되는 셀룰로오스 아세테이트 필름 (후지탁 TD80UF, 후지사진필름(주) 제조) 을 보호 필름 H2 로 하였다. 그 필름의 $Re_{(630)}$ 은 1, $Rth_{(630)}$ 은 38, $|Re_{(400)} - Re_{(700)}|$ 은 0.8, $|Rth_{(400)} - Rth_{(700)}|$ 은 20 이었다.

<편광 필름>

연신한 폴리비닐알코올 필름에 요오드를 흡착시킨 편광 필름을 제작하여, 채용하였다.

[실시예 1]

(편광판)

상측 편광판은, 아크릴계 접착제를 사용하여 편광 필름의 양측에 보호 필름 H2 의 지상측과 편광 필름의 흡수축이 평행 상태가 되도록 접착하였다.

또 하측 편광판은 아크릴계 접착제를 사용하여 편광 필름의 광원측에 보호 필름 H2 를, 액정 셀측에 상기 보호 필름 H1-116 ($Re=0.5nm$, $Rth=0.2nm$) 을 적층하였다. 보호 필름 H2 와 편광 필름 흡수축을 교차각 $\pm 2^\circ$ 이내로, 보호 필름 H1 과 편광 필름 흡수축을 교차각 $90\pm 5^\circ$ 로 적층하였다.

(액정 표시 장치)

광학 이방성 필름 R1 을, IPS 모드 액정 셀의 시인측면이 되도록 접착제로 적층하였다. 한편, 액정 셀의 반대측 면에는 편광판을 접착제로 적층하여 액정 표시 장치를 제작하였다. 시인측의 편광판은 전압 무인가시에 액정 셀 내의 액정 조성물의 이상 광굴절률 방향과 편광판의 흡수축이 직교하도록 적층하였다. 또한 편광판의 흡수축과 광학 이방성 필름 R1 의 흡수축은 직교하도록 배치하였다.

(평가)

이 액정 표시 장치에 있어서, 직교하는 편광판의 광축에 대한 방향 방향 45° 에 있어서 법선 방향으로부터의 경사 70° 방향의 콘트라스트비를 측정한 결과, 콘트라스트비는 35 였다. 또한, 이 액정 표시 장치의 흑색 표시의 면내 불균일을 육안으로 확인한 결과, 선상 등의 보호 필름의 리타레이션 편차에 의한 불균일은 거의 관측되지 않았다. 또한, 편광 성능의 열화도 거의 관측되지 않았다.

표 2 의 광학 특성에 있어서, IPS 패널의 흑색 표시의 경사 45° 방향에서의 누설광과, 지상축을 5° 교차시켰을 때의 흑색 표시의 경사 45° 방향에서의 누설광의 값을 나타낸다. 종래 수단의 비교예에서는 0.61% 였던 누설광이 H1-116 의 보호 필름을 사용한 경우에는 0.01% 로 개선되었다. 이는 보호 필름의 Re 와 Rth 값이 작기 때문이다. 또 지상축을 5° 교차시킴으로써 0.0095% 로 개선되었다. 이는 액정 패널의 배향 불균일에 의한 광누설을 보상하였기 때문이다.

[실시예 2]

(편광판)

상측 편광판은, 아크릴계 접착제를 사용하여 편광 필름의 양측에 보호 필름 H2 를 그 보호 필름 H2 의 지상측과 편광 필름의 흡수축이 평행 상태가 되도록 접착하였다.

또 하측 편광판은 아크릴계 접착제를 사용하여 편광 필름의 양측에 보호 필름 H1-116 ($Re=0.5nm$, $Rth=0.2nm$) 을 적층하였다. 보호 필름 H1-116 과 편광 필름 흡수축을 교차각 $90\pm 5^\circ$ 로 적층하였다.

(액정 표시 장치)

이방성 필름 R1 을, IPS 모드 액정 셀의 시인측면이 되도록 점착제로 적층하였다. 한편, 액정 셀의 반대측 면에는 편광판을 점착제로 적층하여 액정 표시 장치를 제작하였다. 시인측의 편광판은 전압 무인가시에 액정 셀 내의 액정 조성물의 이상 광굴절률 방향과 편광판의 흡수축이 직교하도록 적층하였다. 또한 편광판의 흡수축과 광학 필름의 흡수축은 직교하도록 배치하였다.

(평가)

경사 방향의 시야각은 실시예 1 과 동일한 특성이 얻어졌다. 그리고 이 액정 표시 장치를 60℃, 95%RH 의 조건 하에 200 시간 투입한 후, 흑색 표시의 면내 불균일을 육안으로 확인한 결과, 보호 필름이나 액정 패널이 원인으로 추정되는 불균일이 거의 관측되지 않았다. 또한, 편광 성능의 열화도 거의 관측되지 않았다.

[실시예 3]

(편광판)

실시예 1 의 상측 편광판의 액정 셀측의 보호 필름을, 보호 필름 H1-116 으로 하고, 그 이외에는 동일한 구성으로 하였다.

(평가)

경사 방향의 시야각은 실시예 1 과 동일한 특성이 얻어졌다. 그리고 이 액정 표시 장치를 60℃, 95%RH 의 조건 하에 200 시간 투입한 후, 액정 표시 장치, 특히 액정 패널 (편광판과 유리 기판) 의 휨이 종래보다 10% 저감되었다.

[실시예 4]

(편광판)

실시예 2 의 상측 편광판의 광원측 보호 필름을, 보호 필름 H1-116 으로 하고, 그 이외에는 동일한 구성으로 하였다.

(평가)

경사 방향의 시야각은 실시예 1 과 동일한 특성이 얻어졌다. 그리고 이 액정 표시 장치를 60℃, 95%RH 의 조건 하에 200 시간 투입한 후, 액정 표시 장치, 특히 액정 패널 (편광판과 유리 기판) 의 휨이 종래보다 12% 저감되었다.

[비교예]

실시예 1 에서 하측 편광판을 상측 편광판과 동일하게 하고, 그 밖의 구성은 동일하게 하였다.

이 액정 표시 장치에 있어서, 직교하는 편광판의 광축에 대한 방위 방향 45도에 있어서 법선 방향으로부터 경사 70°방향의 콘트라스트비를 측정한 결과, 콘트라스트비=9 였다. 또한 액정 표시 장치를 60℃, 95%RH 의 조건 하에 200시간 투입한 후, 흑색 표시의 면내 불균일을 육안으로 확인한 결과, 표시 장치의 4 모서리에서 광누설이 관찰되어, 표시의 균일성이 저하되었다.

또한 액정 패널 기인으로 추정되는 선상이나 얼룩상의 광누설이 관찰되어, 표시의 균일성은 실시예 1, 2 보다도 저하되었다.

발명의 효과

본 발명의 액정 표시 장치에 의하면, 불균일함을 광학적으로 자기 보상시켜, 표시 장치의 화질의 균일성을 향상시키는 것이 가능하게 되었다.

파장 400~800nm 의 가시영역에서 Re 나 Rth 가 작고, 또한 파장에 의한 Re 나 Rth 의 변화가 작은 셀룰로오스 아실레이트 필름을 보호 필름에 사용함으로써, 파장 의존성이 작은, 즉 표시 컬러나 내구성이 개선된 표시 장치가 얻어진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

적어도 일방이 전극을 갖는 대향 배치된 한 쌍의 기관, 상기 기관 사이에 형성되고 배향 제어된 액정층, 및 상기 액정층을 사이에 개재하여 배치된 한 쌍의 편광판을 갖고,

상기 전극에 의해 상기 전극을 갖는 기관에 대하여 평행한 성분을 갖는 전계가 형성되고,

상기 편광판은 편광 필름과 상기 편광 필름의 적어도 일방의 면에 형성된 보호 필름을 갖고,

상기 보호 필름의 지상축(遲相軸)이 상기 편광 필름의 흡수축 또는 상기 액정층의 평균 배향 제어 방향 중 적어도 일방과 교차하고,

또한, 상기 보호 필름이 하기 식 (I) 및 (II) 를 만족하는 셀룰로오스 아실레이트 필름이며,

$$(I) 0 \leq Re_{(630)} \leq 10, \text{ 또는, } |Rth_{(630)}| \leq 25$$

$$(II) |Re_{(400)} - Re_{(700)}| \leq 10, \text{ 또는, } |Rth_{(400)} - Rth_{(700)}| \leq 35$$

상기 식 (I) 및 (II) 중, 상기 $Re_{(\lambda)}$ 는 파장 λ nm 에서의 정면 리타레이션값 (nm) 을 나타내고, 상기 $Rth_{(\lambda)}$ 는 파장 λ nm 에서의 막두께 방향의 리타레이션값 (nm) 을 나타내는, 액정 표시 장치.

청구항 2.

적어도 일방이 전극을 갖는 대향 배치된 한 쌍의 기관, 상기 기관 사이에 형성되고 배향 제어된 액정층, 및 상기 액정층을 사이에 개재하여 배치된 한 쌍의 편광판을 갖고,

상기 전극에 의해 상기 전극을 갖는 기관에 대하여 평행한 성분을 갖는 전계가 형성되고,

상기 편광판은 편광 필름과 상기 편광 필름의 적어도 일방의 면에 형성된 보호 필름을 갖고,

상기 보호 필름의 지상축이 상기 편광 필름의 흡수축 또는 상기 액정층의 평균 배향 제어 방향 중 적어도 일방과 교차하고,

또한, 상기 보호 필름이 상기 보호 필름의 막두께 방향의 Rth 가 하기 식 (III) 및 (IV) 를 만족하는 Rth 를 저하시키는 화합물을 함유하는 셀룰로오스 아실레이트 필름이며,

$$(III) (Rth_{(A)} - Rth_{(O)})/A \leq -1.0$$

$$(IV) 0.01 \leq A \leq 30$$

상기 식 (III) 및 (IV) 중, 상기 $Rth_{(A)}$ 는 Rth 를 저하시키는 화합물을 함유한 보호 필름의 Rth (nm) 를 나타내고, 상기 $Rth_{(O)}$ 는 그 보호 필름으로서 상기 Rth 를 저하시키는 화합물을 함유하지 않은 필름의 Rth (nm) 를 나타내고, 상기 A 는 필름 원료 폴리머의 중량에 대한 Rth 를 저하시키는 화합물의 중량 (%) 을 나타내는, 액정 표시 장치.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 편광판과 상기 액정층 사이에 1 층 이상의 광학 이방성층이 배치되어 있는, 액정 표시 장치.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

상기 광학 이방성층이 막대형 액정성 화합물로 이루어지는, 액정 표시 장치.

청구항 5.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 보호 필름의 상기 지상축과 상기 편광 필름의 흡수축의 교차각이 $-10^{\circ} \sim +10^{\circ}$ 또는 $80^{\circ} \sim +100^{\circ}$ 인, 액정 표시 장치.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

상기 한 쌍의 편광판의 상기 액정층과 반대측에 광원을 갖고, 상기 보호 필름이 상기 광원에 가까운 측에 형성되어 있는, 액정 표시 장치.

청구항 7.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 편광 필름의 어느 일방과 상기 편광 필름에 가장 가까운 액정층의 사이에 상기 보호 필름이 1 층 배치되어 있는, 액정 표시 장치.

청구항 8.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

일방의 상기 편광 필름과 상기 편광 필름에 가장 가까운 액정층의 사이, 및 타방의 상기 편광 필름과 상기 편광 필름에 가장 가까운 액정층의 사이에, 상기 보호 필름이 각각 1 층씩 배치되어 있는, 액정 표시 장치.

청구항 9.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 평행한 전계가 층을 달리하여 배치된 화소 전극과 대향 전극에 의해서 발생하는, 액정 표시 장치.

청구항 10.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 평행한 전계가 층을 달리하여 배치된 적어도 일방이 투명한 한 쌍의 전극과, 전압이 인가되지 않은 전극에 의해 발생하는, 액정 표시 장치.

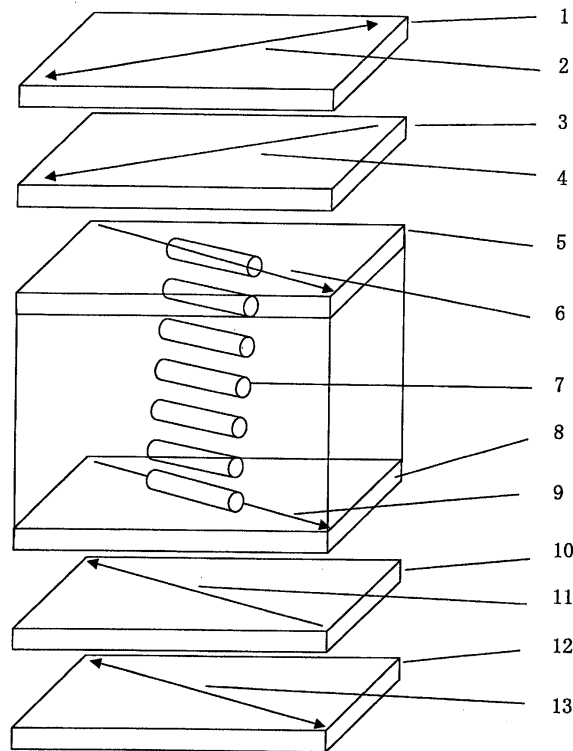
청구항 11.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

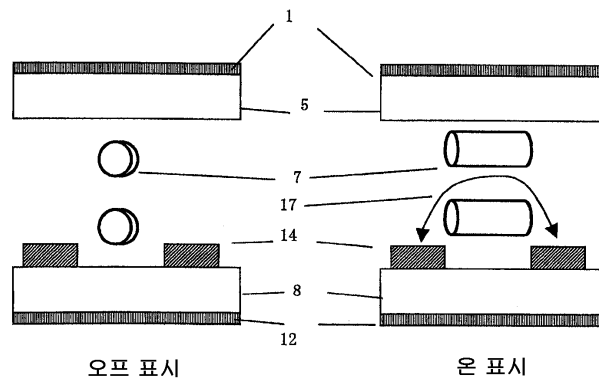
상기 보호 필름의 막두께가 10~60 μm 인, 액정 표시 장치.

도면

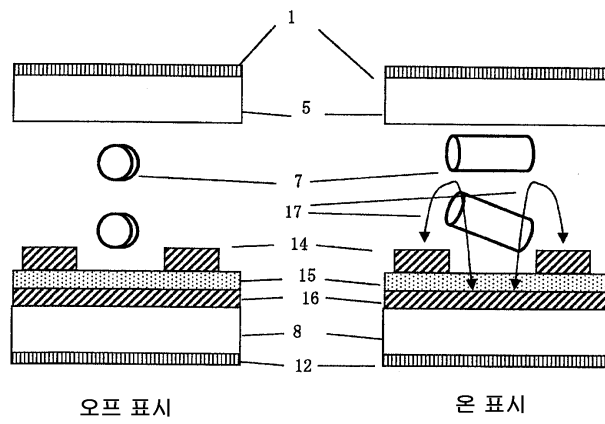
도면1



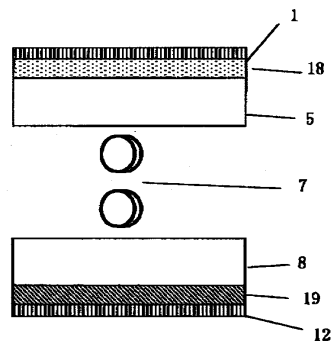
도면2



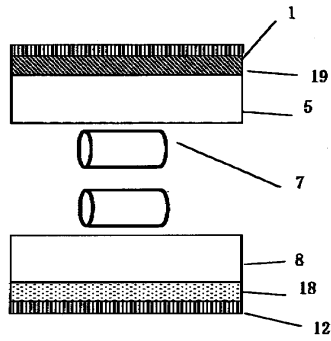
도면3



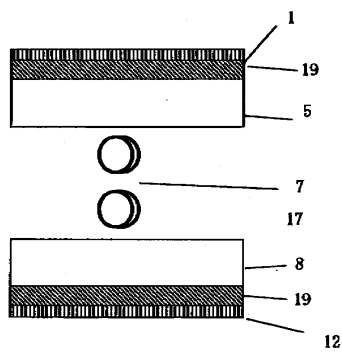
도면4



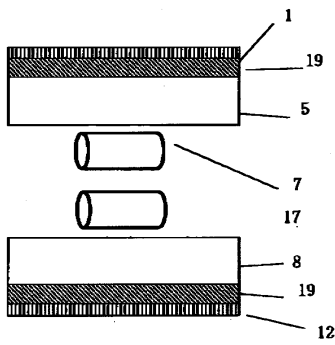
도면5



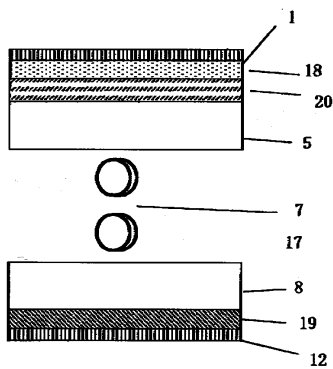
도면6



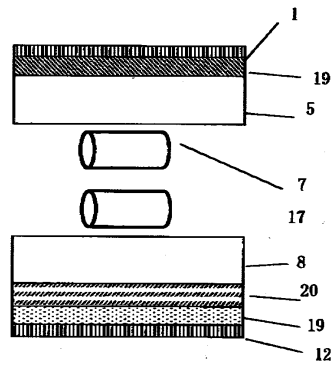
도면7



도면8



도면9



专利名称(译)	液晶显示器		
公开(公告)号	KR1020060084820A	公开(公告)日	2006-07-25
申请号	KR1020060006511	申请日	2006-01-20
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	HIRAKATA JUNICHI		
发明人	HIRAKATA JUNICHI		
IPC分类号	G02F1/1335 G02F1/1337		
CPC分类号	B25H7/04 B43K8/02		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	2005013254 2005-01-20 JP		
其他公开文献	KR101175575B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

[问题]改善IPS (面内切换) 模式液晶显示装置的视角。[解决问题的手段]的至少一个被相对设置的一对基板之间形成, 并且具有电极基板, 具有将所述取向控制液晶层, 所述液晶层对之间的夹持的偏振片, 所述通过电极形成具有与具有电极的基板平行的分量的电场, 并且偏振板具有偏振膜和形成在偏振膜的至少一个表面上的保护膜, 其中保护膜是偏振膜的吸收轴和液晶层的平均取向控制方向中的至少一种, 保护膜满足下式 (I) 和 (II) 液晶显示装置。 (I) $0 \leq R_{th}(630) \leq 10$, $|R_{th}(630)| \leq 10$ (II) $|R_{th}(400) - R_{th}(700)| \leq 25$, $|R_{th}(400) - R_{th}(700)| \leq 35$ $R_{th}(\lambda)$ 表示在波长 λ nm处的膜厚度方向上的延迟值 (nm)。1 指数方面 液晶显示器

