



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0018853  
(43) 공개일자 2008년02월28일

(51) Int. Cl.

G02F 1/1337 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0085778

(22) 출원일자 2007년08월24일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00228781 2006년08월25일 일본(JP)

(71) 출원인

후지필름 가부시키키가이샤

일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고

(72) 발명자

미즈타니 히데아키

일본 카나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210, 후지필름가부시키키가이샤 나이

카와니시 나오키

일본 카나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210, 후지필름가부시키키가이샤 나이

사노 타카유키

일본 카나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210, 후지필름가부시키키가이샤 나이

(74) 대리인

하상구, 하영욱

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 광학필름의 제조방법, 광학필름, 편광판, 전사재료, 액정표시장치 및 편광 자외선 노광장치

### (57) 요약

편광 자외선 조사공정을 포함하는 광학필름의 제조방법에 있어서, 양호한 광학특성 및 막강도를 나타내는 광학필름을 높은 생산성으로 제조가능한 방법을 제공한다.

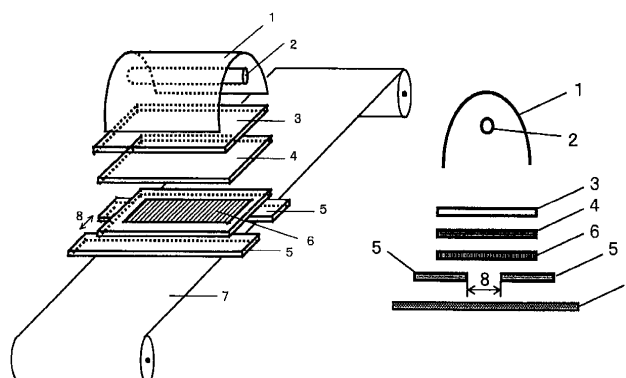
하기 공정(1)~(3):

(1) 배향막의 표면에 중합성 액정 화합물 및 2색성 중합 개시제를 함유하는 중합성 조성물로 이루어진 층을 형성하는 공정,

(2) 상기 층 중의 중합성 액정 화합물의 분자를 제 1 배향상태로 하는 공정,

(3) 상기 층에 편광 자외선을 조사하여 상기 중합성 액정 화합물의 중합을 진행시킴과 아울러, 상기 중합성 액정 화합물의 분자를 제 2 배향상태로 고정하여 광학 이방성층을 형성하는 공정을 (1)~(3)의 순서로 포함하는 광학필름의 제조방법으로서, 상기 편광 자외선의 단위면적당 조사량(J/cm<sup>2</sup>) 중 소광비가 1 이상 8 이하인 편광 자외선이 차지하는 비율이 15% 이하인 것을 특징으로 하는 광학필름의 제조방법이다.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 공정(1)~(3):

- (1) 배향막의 표면에 중합성 액정 화합물 및 2색성 중합 개시제를 함유하는 중합성 조성물로 이루어진 층을 형성하는 공정;
- (2) 상기 층 중의 중합성 액정 화합물의 분자를 제 1 배향상태로 하는 공정;
- (3) 상기 층에 편광 자외선을 조사하여 상기 중합성 액정 화합물의 중합을 진행시킴과 아울러, 상기 중합성 액정 화합물의 분자를 제 2 배향상태로 고정하여 광학 이방성층을 형성하는 공정을 (1)~(3)의 순서로 포함하는 광학필름의 제조방법으로서:

상기 편광 자외선의 단위면적당 조사량( $J/cm^2$ ) 중 소광비가 1 이상 8 이하인 편광 자외선이 차지하는 비율이 15% 이하인 것을 특징으로 하는 광학필름의 제조방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 공정(3)에 있어서의 상기 층의 막면온도가 ( $T_{iso} - 50$ )~ $T_{iso}^{\circ}C$ (단,  $T_{iso}(^{\circ}C)$ 은 상기 중합성 액정 화합물의 등방 상전이온도)인 것을 특징으로 하는 광학필름의 제조방법.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 공정(3)에 있어서 조사량  $200mJ/cm^2 \sim 2J/cm^2$ 으로 편광 자외선을 조사하는 것을 특징으로 하는 광학필름의 제조방법.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공정(3) 후에, 비편광의 자외선을 조사하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 광학필름의 제조방법.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 광학필름의 제조방법에 사용되는 편광 자외선 노광장치로서: 자외선 광원, 상기 광원으로부터의 비편광 자외선을 편광 자외선으로 하는 수단, 및 소광비가 1 이상 8 이하인 편광 자외선이 피조사체에 조사되는 것을 방해하는 수단을 구비한 것을 특징으로 하는 편광 자외선 노광장치.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 광학필름의 제조방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 광학필름.

### 청구항 7

편광막과, 제 6 항에 기재된 광학필름을 갖는 것을 특징으로 하는 편광판.

### 청구항 8

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 방법으로 제조된 광학필름과, 상기 광학필름의 광학 이방성층 상에 감광성 수지층을 갖는 것을 특징으로 하는 전사재료.

### 청구항 9

제 7 항에 기재된 편광판, 제 6 항에 기재된 광학필름, 및 제 8 항에 기재된 전사재료로부터 전사된 광학 이방성층 중 하나 이상을 갖는 것을 특징으로 하는 액정표시장치.

### 청구항 10

제 8 항에 기재된 전사재료로부터 전사된 광학 이방성층을 액정셀 내에 갖는 것을 특징으로 하는 액정표시장치.

## 청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서, 표시 모드가 VA 모드인 것을 특징으로 하는 액정표시장치.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 기술 분야

- <1> 본 발명은 광학필름의 제조방법 및 이것에 유용한 편광 자외선 노광장치에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 방법을 이용해서 제조되는 광학필름, 및 이것을 사용한 편광판, 전사재료 및 액정표시장치에 관한 것이다. 특히, 수직 배향형 액정표시 소자의 시야각 특성의 개선에 기여하는 광학필름, 및 시야각 특성이 개선된 액정표시장치에 관한 것이다.

#### 배경 기술

- <2> 워드 프로세서나 노트북, PC용 모니터 등의 OA 기기, 휴대폰 단말, 텔레비전 등에 사용되는 표시장치로는 CRT(Cathode Ray Tube)가 지금까지 주로 사용되어 왔었다. 최근, 액정표시장치(LCD)가 박형, 경량, 또한 소비전력이 작기 때문에 CRT 대신에 널리 사용되어 오고 있다. 일반적으로는, 액정표시장치는 액정셀 및 편광판을 구비하고, 편광판은 보호필름과 편광막으로 이루어진다. 편광판은 일반적으로는 폴리비닐알콜 필름으로 이루어진 편광막을 요오드로 염색하고, 연신을 행하고, 그 양면을 보호필름으로 적층하여 얻어진다. 예컨대, 투과형 액정표시장치에서는 그 편광판을 액정셀의 양측에 부착하고, 1장 이상의 광학보상필름을 더 배치하는 경우도 있다. 한편, 반사형 액정표시장치에서는 반사판, 액정셀, 1장 이상의 광학보상필름, 및 편광판의 순서로 배치하는 것이 일반적이다. 액정셀은 액정분자, 이것을 봉입하기 위한 2장의 기판 및 액정분자에 전압을 가하기 위한 전극층으로 이루어진다. 액정셀은 액정분자의 배향상태의 차이에 의해, ON, OFF 표시를 행하고, 투과형, 반사형 및 반투과형 모두 적용할 수 있고, TN(Twisted Nematic), IPS(In-Plane Switching), OCB(Optically Compensatory Bend), VA(Vertically Aligned), ECB(Electrically Controlled Birefringence), STN(Super Twisted Nematic)과 같은 표시 모드가 제안되어 있다. 그러나, 종래의 액정표시장치에서 표시할 수 있는 색이나 콘트라스트는 LCD를 볼 때의 각도에 따라서 변화한다. 그 때문에, 액정표시장치의 시야각 특성은 CRT의 성능을 뛰어 넘기까지는 이르러 있지 않다.
- <3> 최근, 이 시야각 특성을 개량하는 LCD의 방식으로, 음의 유전율 이방성을 갖는 네마틱 액정분자를 사용하여, 전압을 인가하지 않은 상태에서 액정분자의 장축을 기판에 대략 수직한 방향으로 배향시키고 이것을 박막 트랜지스터에 의해 구동하는 수직 배향 네마틱형 액정표시장치(이하, VA 모드라고 함)가 제안되어 있다(특허문헌 1 참조). 이 VA 모드는 정면으로부터 본 경우의 표시특성이 TN 모드와 마찬가지로 우수할 뿐만 아니라, 시야각 보상용 위상차판(광학보상필름)을 적용함으로써 넓은 시야각 특성을 발현한다. VA 모드에서는 필름면에 수직한 방향으로 광학축을 갖는 음의 1축성 위상차판(음의 c-plate)을 사용함으로써 보다 넓은 시야각 특성을 얻을 수 있고, 이 LCD에 면내의 리타레이션 치가 50nm인 정도의 굴절을 이방성을 갖는 1축 배향성 위상차판(양의 a-plate)을 더 사용함으로써, 보다 넓은 시야각 특성을 실현할 수 있는 것도 알려져 있다(비특허문헌 1 참조).
- <4> 그러나, 이러한 위상차판의 매수를 늘리면 생산 비용이 상승하여 버린다. 또한, 다수의 필름을 서로 접합시키기 때문에 수율 저하를 야기하기 쉬운 뿐만 아니라, 접합각도의 어긋남에 의해 표시 품질의 저하도 야기하기 쉽다. 또한, 복수의 필름을 사용하기 때문에 두께가 증가하여 표시장치의 박형화에 불리하게 되는 경우도 있다.
- <5> 또한, 통상 양의 a-plate에는 연신필름이 사용되지만, 연속 반송공정에 있어서의 종연신필름을 사용하는 경우, a-plate의 지상축이 필름의 반송(MD)방향으로 된다. 그런데, VA 모드의 시야각 보상에서는 편광판의 흡수축인 MD방향에 대하여 a-plate의 지상축을 직교시켜야만 하기 때문에, 롤·투·롤로의 접합이 불가능하여 비용이 현저하게 상승한다. 이것을 해결하는 방법으로서 MD와 직교하는 방향(TD방향)으로 연신하는 소위 횡연신필름을 사용하는 것이 열거되지만, 횡연신필름에는 보잉이라고 불리는 지상축의 비뚤어짐이 발생하기 쉬워서, 수율이 증가하지 않기 때문에 비용이 상승한다. 또한, 연신필름의 적층에는 점착층을 사용하기 때문에, 온도, 습도변화에 의해 점착층이 수축하여 필름간의 박리나 휘어짐이라는 불량 발생하는 경우도 있다. 이것들을 개선하는 방법으로서, 로드형상 액정을 도포해서 a-plate를 제조하는 방법이 알려져 있다(특허문헌 2 참조).
- <6> 또한, 최근 c-plate와 a-plate의 조합을 대신하여, 2축성 위상차판을 사용하는 방법이 제안되었다(비특허문헌

2). 2축성 위상차판을 사용함으로써, 콘트라스트시야각 뿐만 아니라 색미도 개선할 수 있게 되는 장점이 있지만, 통상 2축성 위상차판을 제조하는 데에 사용되는 2축 연신은 횡연신과 마찬가지로 필름의 전영역에 걸쳐서 균일한 축 제어가 어려워 수율이 상승하지 않기 때문에 비용이 상승한다.

<7> 그래서, 특수한 코레스테릭 액정에 편광 자외선을 조사하는 방법(특허문헌 3)이나, 특수한 원반형상 액정에 편광 자외선을 조사하는 방법(특허문헌 4)에 의해, 연신을 사용하지 않고 2축성 위상차판을 제조하는 방법이 제안되었다. 이 방법에 의해 연신에 기인하는 여러가지의 문제를 해결할 수 있다.

<8> 그런데, 편광 자외선 조사를 행하기 위해서는 380nm 이하의 자외선 영역에서 편광분리 특성이 있는 편광필터를 사용할 필요가 있지만, 편광필터의 원리적인 문제로부터 적어도 반 정도의 편광성분은 사용할 수 없기 때문에, 비편광 조사와 비교하면 조사량은 작아진다. 높은 생산성을 유지하기 위해서는 반송속도를 빠르게 할 필요가 있지만, 반송속도를 빠르게 하면 그것에 반비례하여 편광 자외선의 조사량은 작아져 버린다.

<9> 상기 2축 위상차판 등을 제조할 때에 이용하는 편광 자외선의 조사량이 작으면, 경화후의 막의 강도가 부족하게 되거나, 또한 경화시에 액정의 분자배향을 수반하는 경우에는 분자배향에도 영향을 미쳐서, 그 결과 제조되는 광학필름 등의 광학특성에도 영향을 미친다.

<10> 편광 광조사에 의한 액정배향 방법에 대해서, 특허문헌 5에는 광을 부분적으로 평행화 또는 편광하는 수단이 구체적으로 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 6에는 와이어 그리드 편광소자를 이용해서 광의 이용효율을 높인 편광 광 조사장치에 대해서 기재되어 있다. 그러나, 광학 이방성층을 형성할 때에 행하는 편광 자외선의 조사가 층층의 액정분자의 배열 및 층의 경화의 쌍방에 관계가 있는 경우, 소망의 광학특성과 막강도를 얻기 위해서는 막두께 방향으로 균일하게, 또 충분하게 액정배열 및 경화를 진행시킬 필요가 있다.

<11> (특허문헌 1) 일본 특허공개 평2-176625호 공보

<12> (특허문헌 2) 일본 특허공개 2000-304930호 공보

<13> (특허문헌 3) EP1389199 A1

<14> (특허문헌 4) 일본 특허공개 2002-6138호 공보

<15> (특허문헌 5) 일본 특허공표 2001-512850호 공보

<16> (특허문헌 6) 일본 특허공개 2004-144884호 공보

<17> (비특허문헌 1) SID 97 DIGEST 845쪽~848쪽

<18> (비특허문헌 2) SID 2003 DIGEST 1208쪽~1211쪽

### 발명의 내용

<19> 본 발명은 편광 자외선 조사공정을 포함하는 광학필름의 제조방법에 있어서, 양호한 광학특성 및 막강도를 나타내는 광학필름을 높은 생산성으로 제조가능한 방법, 및 상기 방법에 유용한 편광 자외선 노광장치를 제공하는 것을 과제로 한다.

<20> 또한, 본 발명은 액정표시장치, 특히 VA 모드의 액정표시장치의 시야각 특성의 개선에 기여하는 광학필름을 연속적으로 결함없이 또는 적게, 또한 안정적으로 제조가능한 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

<21> 또한, 본 발명은 이러한 광학필름을 구비하고, 액정표시장치, 특히 VA 모드의 액정표시장치의 일부재로서 사용가능한 편광판, 및 액정셀 내에 광학 이방성층을 간이하게 형성가능하게 하는 전사재료를 제공하는 것을 과제로 한다.

<22> 또한, 본 발명은 액정셀이 정확하게 광학적으로 보상되고, 또 박층화가 가능한 시야각 특성이 양호한 액정표시장치, 특히 VA 모드의 액정표시장치를 제공하는 것을 과제로 한다.

<23> [1] 하기 공정(1)~(3):

<24> (1) 배향막의 표면에, 중합성 액정 화합물 및 2색성 중합 개시제를 함유하는 중합성 조성물로 이루어진 층을 형성하는 공정,

<25> (2) 상기 층층의 중합성 액정 화합물의 분자를 제 1 배향상태로 하는 공정,

<26> (3) 상기 층에 편광 자외선을 조사하여 상기 중합성 액정 화합물의 중합을 진행시킴과 아울러, 상기 중합성 액

정 화합물의 분자를 제 2 배향상태로 고정하여 광학 이방성층을 형성하는 공정을 (1)~(3)의 순서로 포함하는 광학필름의 제조방법으로서,

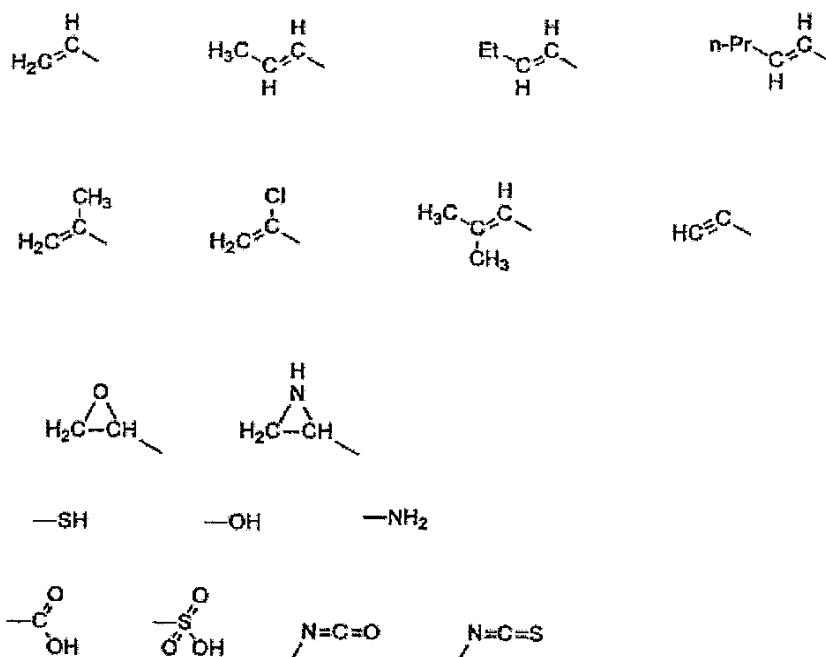
- <27> 상기 편광 자외선의 단위면적당 조사량( $J/cm^2$ ) 중 소광비가 1 이상 8 이하인 편광 자외선이 차지하는 비율이 15% 이하인 것을 특징으로 하는 광학필름의 제조방법.
- <28> [2] 공정(3)에 있어서의 상기 층의 막면온도가  $(T_{iso}-50) \sim T_{iso}^{\circ}C$  (단,  $T_{iso}(^{\circ}C)$ 은 상기 중합성 액정 화합물의 등방 상전이온도)인 [1]의 방법
- <29> [3] 공정(3)에 있어서, 조사량  $200mJ/cm^2 \sim 2J/cm^2$ 으로 편광 자외선을 조사하는 [1] 또는 [2]의 방법.
- <30> [4] 공정(3) 후에, 비편광의 자외선을 조사하는 것을 포함하는 [1]~[3] 중 어느 하나의 방법.
- <31> [5] [1]~[4]중 어느 하나의 광학필름의 제조방법에 사용되는 편광 자외선 노광장치로서, 자외선 광원, 상기 광원으로부터의 비편광 자외선을 편광 자외선으로 하는 기구, 및 소광비가 1 이상 8 이하인 편광 자외선이 피조사체에 조사되는 것을 방해하는 기구를 구비한 편광 자외선 노광장치.
- <32> [6] [1]~[4] 중 어느 하나의 방법으로 제조된 광학필름.
- <33> [7] 편광막과, [6]의 광학필름을 구비한 편광판.
- <34> [8] [1]~[4] 중 어느 하나의 방법으로 제조된 광학필름과, 상기 광학필름의 광학 이방성층 상에 감광성 수지층을 구비한 전사재료.
- <35> [9] [7]의 편광판, [6]의 광학필름, 및 [8]의 전사재료로부터 전사된 광학 이방성층 중 적어도 하나를 구비한 액정표시장치.
- <36> [10] [8]의 전사재료로부터 전사된 광학 이방성층을 액정셀 내에 구비한 액정표시장치.
- <37> [11] 표시 모드가 VA 모드인 [9] 또는 [10]의 액정표시장치.
- <38> 본 발명에 의하면, 편광 자외선 조사공정을 포함하는 광학필름의 제조방법에 있어서, 양호한 광학특성 및 막강도를 나타내는 광학필름을 높은 생산성으로 제조가능한 방법을 제공할 수 있다.
- <39> 또한, 본 발명에 의하면, 액정표시장치, 특히 VA 모드의 액정표시장치의 시야각 특성의 개선에 기여하는 광학필름을 연속적으로 결합없이 또는 적게, 또한 안정적으로 제조가능한 방법을 제공할 수 있다.
- <40> 또한, 본 발명에 의하면, 이러한 광학필름을 갖고, 액정표시장치, 특히 VA 모드의 액정표시장치의 일부재로서 사용가능한 편광판, 및 액정셀 내에 광학 이방성층을 간이하게 형성 가능하게 하는 전사재료를 제공할 수 있다.
- <41> 또한, 본 발명에 의하면, 액정셀이 정확하게 광학적으로 보상되고, 또 박층화가 가능한, 시야각 특성이 양호한 액정표시장치, 특히 VA 모드의 액정표시장치를 제공할 수 있다.

#### 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <42> 이하에 있어서, 본 발명에 대해서 상세하게 설명한다. 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은 본 발명의 대표적인 실시형태에 기초하여 되어 있지만, 본 발명은 이러한 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 명세서에 있어서 「~」을 이용하여 나타내는 수치범위는 「~」의 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 범위를 의미한다.
- <43> 또한, 본 발명에 있어서,  $Re$ ,  $Rth$ 는 각각 파장  $\lambda$ 에 있어서의 정면 리타데이션 및 두께 방향의 리타데이션을 나타낸다.  $Re$ 는 KOBRA 21ADH(Oji Scientific Instruments 제품)에 있어서 파장  $\lambda nm$ 의 광을 필름 법선방향으로 입사시켜서 측정한다.  $Rth$ 는 상기  $Re$ , 면내의 지상축(KOBRA 21ADH에 의해 판단됨)을 경사축(회전축)으로 하여 필름 법선방향에 대해서 각도를 변경하여, 경사진 방향으로부터 파장  $\lambda nm$ 의 광을 입사시켜서 측정한 복수의 리타데이션 치를 기초로 KOBRA 21ADH를 산출한다.
- <44> 본 명세서에 있어서, 각도에 대해서 「실질적으로」이란, 엄밀한 각도와 오차가  $\pm 5^{\circ}$  미만의 범위내인 것을 의미한다. 또한, 엄밀한 각도와 오차는  $4^{\circ}$  미만인 것이 바람직하고,  $3^{\circ}$  미만인 것이 보다 바람직하다. 리타데이션에 대해서 「실질적으로」이란, 리타데이션이  $\pm 5\%$  이내의 차이인 것을 의미한다. 또한,  $Re$ 가 0이 아닌 것이란  $Re$ 가  $5nm$  이상인 것을 의미한다. 또한, 굴절율의 측정파장은 특별한 기술이 없는 한, 가시광선 영역의 임의의 파장을 가리킨다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「가시광선」이란 파장이  $400 \sim 700nm$ 인 광을 말한다.



- <45> [광학필름의 제조방법]
- <46> 본 발명은 하기 공정(1)~(3):
- <47> (1) 배향막의 표면에, 중합성 액정 화합물 및 2색성 중합 개시제를 함유하는 중합성 조성물로 이루어진 층을 형성하는 공정,
- <48> (2) 상기 층 중의 중합성 액정 화합물의 분자를 제 1 배향상태로 하는 공정,
- <49> (3) 상기 층에 편광 자외선을 조사하여 상기 중합성 액정 화합물의 중합을 진행시키고 아울러, 상기 중합성 액정 화합물의 분자를 제 2 배향상태로 고정하여 광학 이방성층을 형성하는 공정을 이 순서로 포함하는 광학필름의 제조방법으로서, 상기 편광 자외선의 단위면적당 조사량(J/cm<sup>2</sup>) 중 소광비가 1 이상 8 이하인 편광 자외선이 차지하는 비율이 15% 이하인 것을 특징으로 하는 광학필름의 제조방법에 관한 것이다. 이하, 본 발명의 방법에 대해서 실시예를 들어서 설명한다.
- <50> [공정 (1)]
- <51> 상기 공정(1)에서는 배향막의 표면에, 중합성 액정 화합물 및 2색성 중합 개시제를 함유하는 중합성 조성물로 이루어진 층을 형성한다. 이 층은, 예컨대 중합성 액정 화합물, 2색성 중합 개시제 및 소광에 따라 첨가제를 함유하는 중합성 조성물을 도포액으로서 조제하고, 이 도포액을 배향막 표면에 도포·건조함으로써 형성할 수 있다.
- <52> 상기 중합성 액정 화합물에 대해서는 특별히 제한하지 않는다. 일반적으로, 액정 화합물은 그 형상으로부터, 로드형상 타입과 원반형상 타입으로 분류할 수 있다. 또한, 각각 저분자와 고분자 타입이 있다. 고분자란, 일반적으로 중합도가 100이상의 것을 가르킨다(POLYMER PHYSICS · PHASE TRANSITION DYNAMICS, 도이 마사오 저, 2쪽, 이와나미 쇼텐, 1992). 본 발명에서는 모든 액정 화합물을 사용할 수도 있지만, 편광 자외선의 조사에 의해 면 내 리타레이션을 효율적으로 발생시킬 수 있다는 관점에서, 로드형상 액정 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 2중 이상의 로드형상 액정 화합물, 2중 이상의 원반형상 액정 화합물, 또는 로드형상 액정 화합물과 원반형상 액정 화합물의 혼합물을 사용해도 좋다. 본 발명에서는 반응성기를 갖는 중합성 액정 화합물을 사용하지만, 반응성기를 1 분자 중에 2개 이상 갖는 중합성 액정 화합물을 적어도 1종 사용하는 것이 바람직하다. 반응성기를 갖지 않은 액정 화합물을 병용해도 좋다. 액정성 화합물은 2종류 이상의 혼합물이어도 좋고, 이 경우 적어도 1개가 2개 이상의 반응성기를 갖고 있는 것이 바람직하다.
- <53> 상기 원반형상 액정 화합물은 특별히 한정되지 않고, 공지의 것을 사용할 수 있다. 로드형상 액정 화합물로는 아조메틸류, 아조시류, 시아노비페닐류, 시아노페닐스에스테르류, 안식향산 에스테르류, 시클로헥산카르복실산 페닐에스테르류, 시아노페닐시클로헥산류, 시아노 치환 페닐피리미딘류, 알콕시 치환 페닐피리미딘류, 페닐디옥산류, 톨란류 및 알케닐시클로헥실 벤조니트릴류가 바람직하게 사용된다. 중합성 액정 화합물은 저분자 액정 화합물이어도, 고분자액정 화합물이라도 좋다. 상기 중합성 액정 화합물의 바람직한 예로서, 하기 일반식(I)으로 표시되는 로드형상 액정 화합물을 열거할 수 있다.
- <54> 일반식(1):  $Q^1-L^1-A^1-L^3-M-L^4-A^2-L^2-Q^2$
- <55> 식중, Q<sup>1</sup> 및 Q<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 반응성기이며, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup> 및 L<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 단일결합 또는 2가의 연결기를 나타내지만, L<sup>3</sup> 및 L<sup>4</sup> 중 적어도 하나는 -O-CO-O-인 것이 바람직하다. A<sup>1</sup> 및 A<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 탄소원자 수 2~20개의 스페이서기를 나타낸다. M은 메조젠기를 나타낸다.
- <56> 식중, Q<sup>1</sup> 및 Q<sup>2</sup>가 각각 나타내는 반응성기는 중합반응성이며, 부가중합(개환중합을 포함함) 반응성 또는 축합중합 반응성인 것이 바람직하다. 이하에 반응성기의 예를 나타낸다.



<57>

<58>  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$  및  $L^4$ 으로 표시되는 2가의 연결기로는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-$ ,  $-NR^2-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-O-$ ,  $-CO-NR^2-$ ,  $-NR^2-CO-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-O-CO-NR^2-$ ,  $-NR^2-CO-O-$ , 및  $NR^2-CO-NR^2-$ 로 이루어진 군에서 선택되는 2가의 연결기인 것이 바람직하다. 상기  $R^2$ 는 탄소원자수가 1~7개인 알킬기 또는 수소원자이다. 이 경우,  $L^3$  및  $L^4$  중 적어도 하나는  $-O-CO-O-$ (카보네이트기)이다. 상기 식(I)중,  $Q^1-L^1$  및  $Q^2-L^2$ -은  $CH_2=CH-CO-O-$ ,  $CH_2=C(CH_3)-CO-O-$  및  $CH_2=C(Cl)-CO-O-CO-O-$ 이 바람직하고,  $CH_2=CH-CO-O-$ 이 보다 바람직하다.

<59>  $A^1$  및  $A^2$ 는 탄소원자수 2~20개를 갖는 스페이서기를 나타낸다. 탄소원자수 2~12개의 지방족기가 바람직하고, 특히 알킬렌기가 바람직하다. 스페이서기는 쇠상인 것이 바람직하고, 인접하여 있지 않은 산소원자 또는 황원자를 포함하고 있어도 좋다. 또한, 상기 스페이서기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 할로젠 원자(불소, 염소, 브롬), 시아노기, 메틸기, 에틸기가 치환되어 있어도 좋다.

<60> M으로 표시되는 메조겐기로는 모든 공지의 메조겐기가 열거된다. 특히 하기 일반식(II)으로 표시되는 기가 바람직하다.

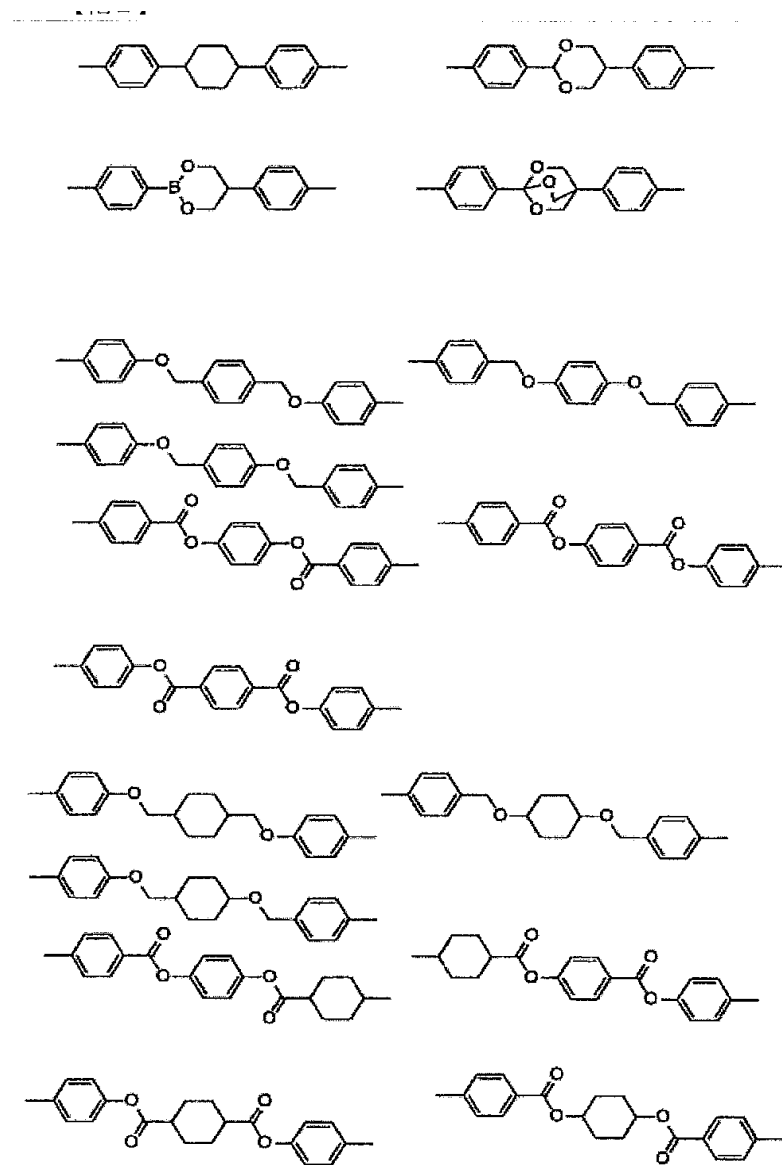
<61> 일반식(II):  $-(-W^1-L^5)_n-W^2-$

<62> 식중,  $W^1$  및  $W^2$ 는 각각 독립적으로 2가의 환상 지방족기, 2가의 방향족기 또는 2가의 헤테로환기를 나타내고,  $L^5$ 는 단일결합 또는 연결기를 나타내고, 연결기의 구체예로는 상기 식(I)중  $L^1-L^4$ 로 표시되는 기의 구체예,  $-CH_2-O-$ , 및  $O-CH_2-$ 가 열거된다. n은 1, 2 또는 3을 나타낸다.

<63>  $W^1$  및  $W^2$ 로는 1,4-시클로헥산디일, 1,4-페닐렌, 피리미딘-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 1,3,4-티아디아졸-2,5-디일, 1,3,4-옥사디아졸-2,5-디일, 나프탈렌-2,6-디일, 나프탈렌-1,5-디일, 티오펜-2,5-디일, 피리다진-3,6-디일이 열거된다. 1,4-시클로헥산디일의 경우, 트랜스체 및 시스체의 구조 이성체가 있지만, 어느 이성체라도 좋고, 임의의 비율의 혼합물이어도 좋다. 트랜스체인 것이 보다 바람직하다.  $W^1$  및  $W^2$ 는 각각 치환기를 갖고 있어도 좋다. 치환기로는 할로젠 원자(불소, 염소, 브롬, 요오드), 시아노기, 탄소원자수 1~10개의 알킬기(메틸기, 에틸기, 프로필기 등), 탄소원자수 1~10개의 알콕시기(메톡시기, 에톡시기 등), 탄소원자수 1~10개의 아실기(포르밀기, 아세틸기 등), 탄소원자수 1~10개의 알콕시카르보닐기(메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등), 탄소원자수 1~10개의 아실옥시기(아세틸옥시기, 프로피오닐옥시기 등), 니트로기, 트리플루오로메틸기, 디플루오로메틸기 등이 열거된다.

<64>

상기 일반식(II)으로 표시되는 메조겐기의 기본골격의 바람직한 예를 이하에 예시한다. 이들에 상기 치환기가 치환되어 있어도 좋다.

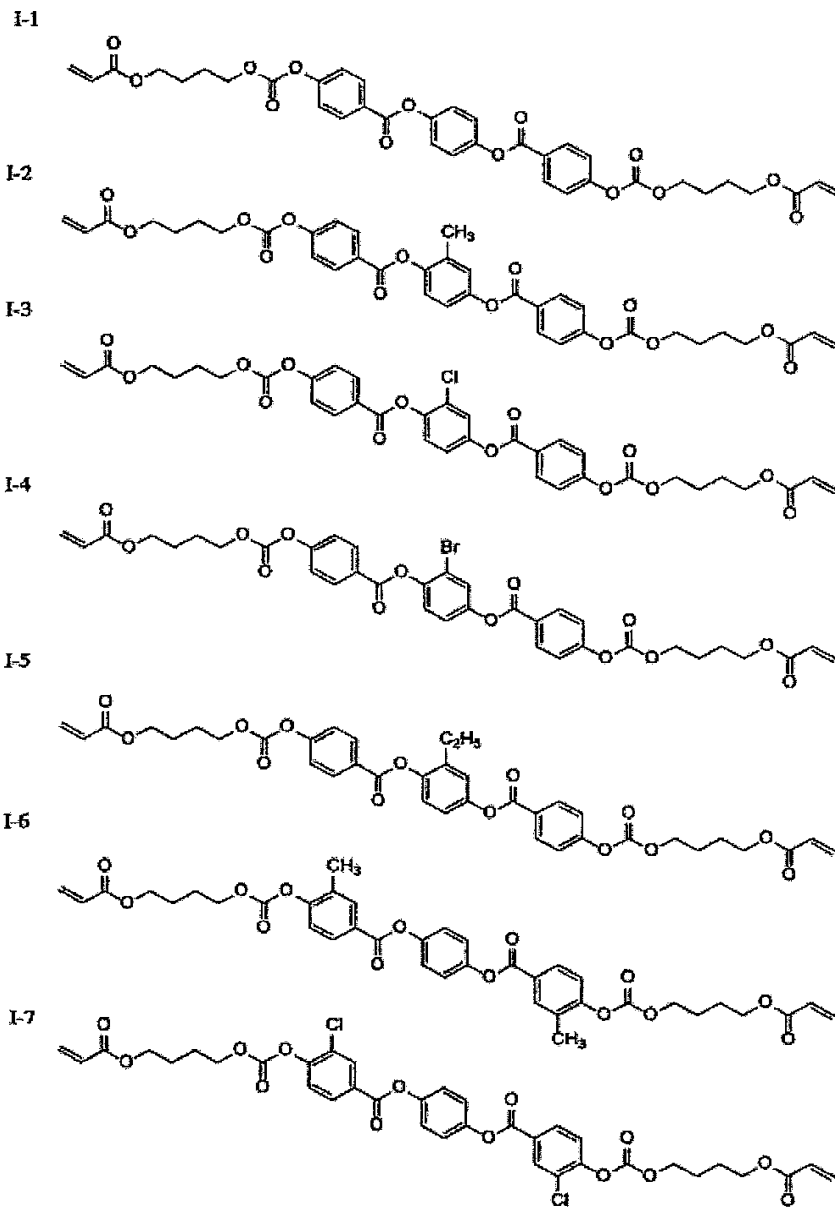


<65>

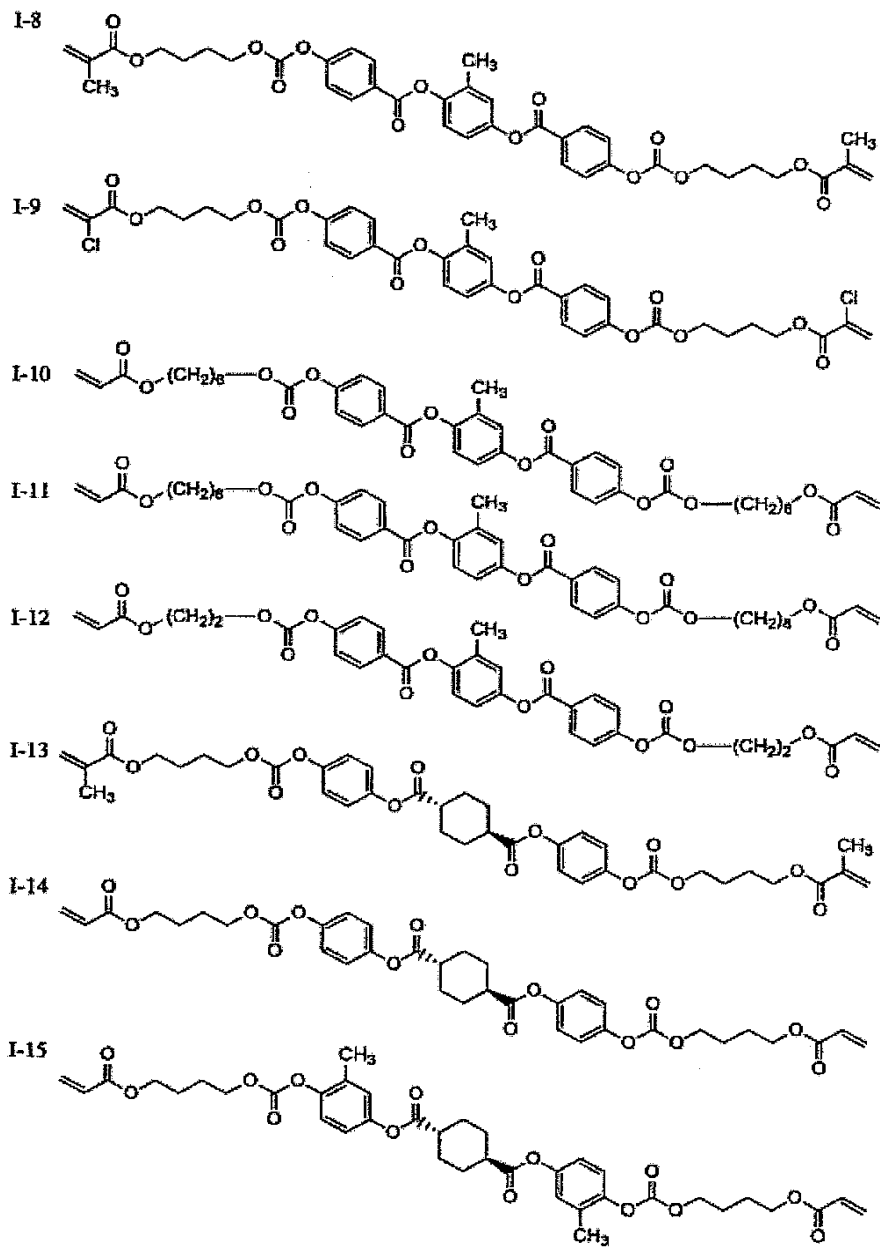
<66>

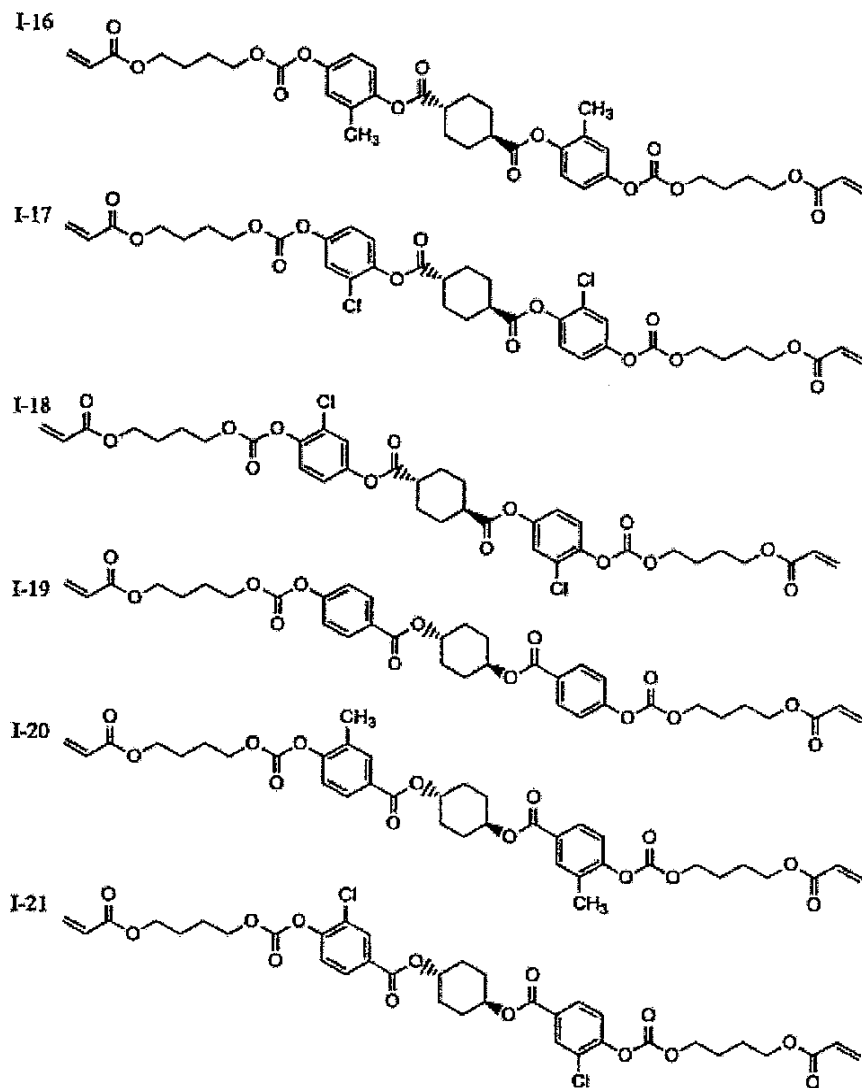
이하에, 상기 일반식(I)으로 표시되는 화합물의 예를 나타내지만, 상기 중합성 액정 화합물의 예는 이것들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 일반식(I)으로 표시되는 화합물은 일본 특허공보 평11-513019호 공보에 기재된 방법으로 합성할 수 있다.





<67>





<69>

<70>

상기 공정(1)에 사용되는 2색성 중합 개시제란, 광중합 개시제 중 어느 광의 편광 방향에 대해서 흡수 선택성을 갖고, 그 편광에 의해 여기되어서 프리라디칼을 발생시키는 것을 말한다. 그 상세 및 구체예에 대해서는 W003/05411 A1에 기재되어 있다. 또한, 상기 2색성 광중합 개시제와 함께, 종래의 중합성 개시제, 예컨대  $\alpha$ -카르보닐화합물(미국특허 제2367661호, 동 2367670호의 각 명세서 기재), 아실로인에테르(미국특허 제2448828호 명세서 기재),  $\alpha$ -탄화수소 치환 방향족 아실로인 화합물(미국특허 제2722512호 명세서 기재), 다핵 쿨롱 화합물(미국특허 제3046127호, 동 2951758호의 각 명세서 기재), 트리알릴이미다졸 다이머와 P-아미노페닐케톤의 조합(미국특허 제3549367호 명세서 기재), 아크리딘 및 페나진 화합물(일본 특허공개 소60-105667호 공보, 미국특허 제4239850호 명세서 기재) 및 옥사디아졸 화합물(미국특허 제4212970호 명세서 기재)을 사용해도 좋다.

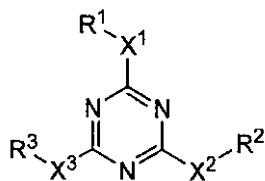
<71>

상기 공정(1)에 사용되는 중합성 조성물에는 상기 중합성 액정 화합물 및 2색성 중합 개시제 이외에, 첨가제를 함유시켜도 좋다. 첨가제의 일례로서, 상기 (2)의 공정에 있어서, 중합성 액정 화합물의 분자를 제 1 배향상태로 하는 것을 촉진하는 제가 열거된다. 예컨대, 상기 (2)의 공정에서, 상기 중합성 액정 화합물의 분자를 수평 배향시키는 형태에서는 첨가제로서 하기의 수평 배향제를 첨가하는 것이 바람직하다.

<72>

상기 중합성 조성물 중에, 하기 일반식(1)~(3)으로 표시되는 화합물(수평 배향제) 중 적어도 1종을 함유시키고, 이러한 화합물의 존재 하에서 액정성 화합물의 분자를 배향시킴으로써, 상기 분자를 실질적으로 수평 배향시킬 수 있다. 또한, 본 발명에서 「수평 배향」이란 로드형상 액정의 경우 분자 장축과 투명 지지체의 수평면이 평행한 것을 말하고, 원반형상 액정의 경우 원반형상 액정성 화합물의 코어의 원반면과 투명 지지체의 수평면이 평행한 것을 말하지만, 엄밀하게 평행한 것을 요구하나 것은 아니고 본 명세서에서는 수평면과 이루는 경사각이 10도 미만인 배향을 의미하는 것으로 한다. 경사각은 0~5도인 것이 바람직하고, 0~3도인 것이 보다 바람직하고, 0~2도인 것이 더욱 바람직하고, 0~1도인 것이 가장 바람직하다.

**일반식 (1)**

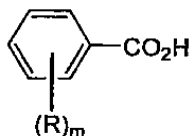


<73>

<74>

식중,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타내고,  $X^1$ ,  $X^2$  및  $X^3$ 은 단일결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.  $R^1$ ~ $R^3$ 으로 각각 표시되는 치환기로는 바람직하게는 치환 또는 무치환의 알킬기(그 중에서도, 무치환의 알킬기 또는 불소치환 알킬기가 보다 바람직함), 아릴기(그 중에서도 불소치환 알킬기를 갖는 아릴기가 바람직함), 치환 또는 무치환의 아미노기, 알콕시기, 알킬티오 기, 할로젠 원자이다.  $X^1$ ,  $X^2$  및  $X^3$ 으로 각각 표시되는 2가의 연결기는 알킬렌기, 알케닐렌기, 2가의 방향족기, 2가의 헤테로환 잔기,  $-CO-$ ,  $-NR^a-$ ( $R^a$ 는 탄소 원자수가 1~5개인 알킬기 또는 수소원자),  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$  및 그것들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 2가의 연결기인 것이 바람직하다. 2가의 연결기는 알킬렌기, 페닐렌기,  $-CO-$ ,  $-NR^a-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$  및  $-SO_2-$ 로 이루어진 군에서 선택되는 2가의 연결기 또는 상기 군에서 선택되는 기를 적어도 2개 조합시킨 2가의 연결기인 것이 보다 바람직하다. 알킬렌기의 탄소원자수는 1~12개인 것이 바람직하다. 알케닐렌기의 탄소원자수는 2~12개인 것이 바람직하다. 2가의 방향족기의 탄소원자수는 6~10개인 것이 바람직하다.

**일반식 (2)**

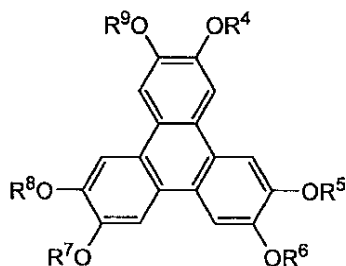


<75>

<76>

식중, R은 치환기를 나타내고, m은 0~5의 정수를 나타낸다. m이 2 이상의 정수를 나타내는 경우, 복수개의 R은 동일하여도 또는 달라도 좋다. R로서 바람직한 치환기는  $R^1$ ,  $R^2$ , 및  $R^3$ 으로 표시되는 치환기의 바람직한 범위로써 열거한 것과 같다. m은 바람직하게는 1~3의 정수를 나타내고, 특히 바람직하게는 2 또는 3이다.

**일반식 (3)**



<77>

<78>

식중,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  및  $R^9$ 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다.  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  및  $R^9$ 로 각각 표시되는 치환기는 바람직하게는 일반식(I)에 있어서의  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 으로 표시되는 치환기의 바람직한 것으로서 열거한 것이다.

<79>

이들 수평 배향제의 구체예에 대해서는 일본 특허출원 2005-99248호 명세서에 기재된 구체예와 같고, 이들 화합물의 합성법도 상기 명세서에 기재되어 있다.

<80>

상기 중합성 조성물은 도포액으로서 조제하고, 상기 도포액을 배향막의 표면에 도포·건조함으로써, 상기 조성물로 이루어진 층을 형성해도 좋다. 상기 도포액의 조제에 사용하는 용매로는 유기용매가 바람직하게 사용된다. 유기용매의 예로는 아미드(예, N,N-디메틸포름아미드), 술폰시드(예, 디메틸술폰시드), 헤테로환 화합물(예, 피

리딘), 탄화수소(예, 벤젠, 헥산), 알킬 할라이드(예, 클로로포름, 디클로로메탄), 에스테르(예, 아세트산 메틸, 아세트산 부틸), 케톤(예, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논), 에테르(예, 테트라 히드로푸란, 1,2-디메톡시에탄)이 포함된다. 알킬 할라이드 및 케톤이 바람직하다. 2종류 이상의 유기용매를 병 용해도 좋다. 도포액의 도포는, 예컨대 연속 반송공정을 이용하여 공지의 방법(예, 압출 코팅법, 다이렉트 그라 비아 코팅법, 리버스 그라비아 코팅법, 다이 코팅법)에 의해 실시할 수 있다. 상기 공정(1)에서는 2층 이상의 층을 동시에 형성해도 좋고, 이러한 경우에 이용 가능한 동시도포의 방법에 대해서는 미국특허 제2761791호, 동 2941898호, 동 3508947호, 동 3526528호의 각 명세서 및 하라자키 유지 저, 코팅 공학, 253쪽, 아사쿠라 쇼텐 (1973)에 기재되어 있다.

<81> 도포량에 대해서는 특별히 제한하지 않고, 최종적으로 형성되는 광학 이방성층의 바람직한 두께에 따라 결정할 수 있다. 최종적으로 형성되는 상기 광학 이방성층의 두께는 일반적으로는 0.1~20 $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 0.5~10  $\mu\text{m}$ 인 것이 더욱 바람직하다.

<82> 상기 중합성 조성물 중에 있어서의 2색성 광중합 개시제의 함유량은 조성물의 전체 질량(도포액으로서 조제되었 을 경우는 그 고형분의 전체 질량)에 대하여, 0.01~20질량%인 것이 바람직하고, 0.5~5질량%인 것이 더욱 바람직 하다. 또한, 상기 일반식(1)~(3)으로 표시되는 화합물을 첨가하는 경우에는 그 첨가량으로는 액정성 화합물 질 량의 0.01~20질량%인 것이 바람직하고, 0.01~10질량%인 것이 보다 바람직하고, 0.02~1질량%인 것이 특히 바람직 하다. 또, 상기 일반식(1)~(3)으로 표시되는 화합물은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

<83> 상기 공정(1)에서 이용하는 배향막에 대해서는 특별히 제한하지 않는다. 그 바람직한 예로는 폴리머층의 표면을 러빙처리해서 제조된 배향막, 무기 화합물의 사방증착에 의해 형성된 배향막, 및 마이크로그루브를 갖는 배향막, 또한  $\omega$ -트리코산산, 디옥타데실메틸암모늄 클로라이드 및 스테아릴산 메틸 등의 랑뮤어·브로켓트법 (Lanmuir-Blodgett; LB막)에 의해 형성되는 누적막, 또는 전장 또는 자장의 부여에 의해 유전체를 배향시킨 배 향막을 열거할 수 있다.

<84> 상기 배향막의 형성에는 폴리머를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 폴리머의 예로는 폴리메틸메타크릴레이트, 아크릴산/메타크릴산 공중합체, 스티렌/말레이미드 공중합체, 폴리비닐알콜, 폴리(N-메티롤아크릴아미드), 스티 렌/비닐톨루엔 공중합체, 클로로술포화 폴리에틸렌, 니트로셀룰로오스, 폴리염화비닐, 염소화 폴리올레핀, 폴리 에스테르, 폴리이미드, 아세트산 비닐/염화비닐 공중합체, 에틸렌/아세트산비닐 공중합체, 카복시메틸셀룰로 오스, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리카보네이트 등의 폴리머가 포함된다. 또한 실란 커플링제 등의 화합물 을 이용해서 형성해도 좋다. 바람직한 폴리머의 예로는 폴리이미드, 폴리스티렌, 스티렌 유도체의 폴리머, 젤라 틴, 폴리비닐알콜 및 알킬기(탄소원자수 6개 이상이 바람직함)를 갖는 알킬 변성 폴리비닐알콜을 열거할 수 있 다.

<85> 이용 가능한 폴리머의 종류는 액정성 화합물의 배향(특히 평균 경사각)에 따라 결정할 수 있다. 예컨대, 상기 (2)의 공정에서, 액정성 화합물을 수평으로 배향시키기 위해서는 배향막의 표면에너지를 저하시키지 않는 폴리 머(일반적인 배향용 폴리머)를 사용할 수 있다. 구체적인 폴리머의 종류에 대해서는 액정셀 또는 광학보상필름 에 대해서 여러 문헌에 기재되어 있다. 예컨대, 폴리비닐알콜 또는 변성 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 또는 폴리 아크릴산 에스테르와의 공중합체, 폴리비닐피롤리돈, 셀룰로오스 또는 변성 셀룰로오스 등이 바람직하게 사용된 다. 형성되는 광학 이방성층과의 밀착성을 개선할 목적에서, 중합성기를 갖는 폴리머를 사용하는 것도 바람직하 다. 중합성기는 측쇄에 중합성기를 갖는 반복 단위를 도입하거나, 또는 환상 기의 치환기로서 폴리머 중에 도입 할 수 있다. 계면에서 액정성 화합물과 화학결합을 형성하는 배향막을 사용하는 것이 보다 바람직하고, 이러한 배향막으로는 일본 특허공개 평9-152509호 공보에 기재되어 있고, 산 클로라이드나 KARENZ MOI(SHOWA DENKO K.K. 제품)을 이용하여 측쇄에 아크릴기를 도입한 변성 폴리비닐알콜이 특히 바람직하다. 배향막의 두께는 0.01~5 $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 0.05~2 $\mu\text{m}$ 인 것이 더욱 바람직하다.

<86> 또한, 액정표시장치의 액정셀의 배향층으로서 널리 사용되고 있는 폴리이미드막(바람직하게는 불소원자 함유 폴 리이미드)도 상기 배향막으로서 이용해도 좋다. 이것은 폴리아미산(예컨대 HITACHI CHEMICAL CO., LTD. 제품의 IQ/LX 시리즈, NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 제품, SE 시리즈 등)을 지지체면에 도포하고, 100~300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 0.5~1시간 소성한 후, 러빙함으로써 얻어진다. 또한, 상기 폴리머에 반응성기를 도입함으로써, 또는 상기 폴리 머를 이소시아네이트 화합물 및 에폭시 화합물 등의 가교제와 함께 사용하고, 이들 폴리머를 경화시킴으로써 얻 어지는 경화막을 상기 배향막으로서 이용해도 좋다.

<87> 상기 배향막은 상기 어느 하나의 폴리머를 함유하는 조성물을 도포액으로서 조제하고, 상기 도포액을 표면에 도 포하여 폴리머층을 형성하고, 상기 폴리머층의 표면을 러빙처리해서 형성하는 것이 바람직하다. 배향막 형성용

도포액은 측쇄에 반응성기를 갖는 고분자, 또는 반응성기를 갖는 모노머 또는 올리고머, 구체적으로는 측쇄에 반응성기를 갖는 변성 폴리비닐알콜을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 반응성기는 광학 이방성층의 형성에 사용하는 중합성 액정 화합물이 갖는 반응성기와 직접 반응할 수 있는 것이 바람직하다. 배향막 층의 폴리머와 광학 이방성층 층의 중합성 액정 화합물이 직접 가교반응함으로써, 완성된 필름의 강도(광학 이방성층과 배향막의 밀착성)이 개선된다.

<88> 상기 배향막 형성용 도포액은 딥 코트법, 에어나이프 코트법, 커튼 코트법, 롤러 코트법, 와이어바 코트법, 그라비아 코트법이나 압출 코트법(미국특허 제2681294호 명세서)에 의해 도포할 수 있다. 2층 이상의 층을 동시에 도포해도 좋다. 동시 도포방법에 대해서는 미국특허 제2761791호, 동 2941898호, 동 3508947호, 동 3526528호의 각 명세서 및 하라자키 유지 저, 코팅 공학, 253쪽, 아사쿠라 쇼텐(1973)에 기재되어 있다.

<89> 상기 러빙처리는 LCD의 액정배향 처리공정으로서 널리 채용되어 있는 처리 방법을 이용할 수 있다. 즉, 배향층의 표면을 종이나 거즈, 펠트, 고무 또는 나일론, 폴리에스테르 섬유 등을 이용하여 일정 방향으로 러빙함으로써 배향을 얻는 방법을 사용할 수 있다. 일반적으로, 길이 및 굵기가 균일한 섬유를 평균적으로 식모한 천 등을 이용하여 수회 정도 러빙을 행함으로써 실시된다. 본 발명에서는 상기와 같이 물형상의 지지체를 공급 반송하면서, 배향막 형성용 용액을 표면에 도포 및 건조해서 폴리머층을 형성한 후, 연속 반송하면서 폴리머층을 러빙처리하고, 배향막을 형성하는 것이 바람직하다.

<90> 또한, 배향막은 상기 폴리머 재료로 이루어진 것에 한정되지 않고, 상기한 바와 같이 무기 사방증착막 등이어도 좋다. 무기 사방증착막의 증착 물질로는  $\text{SiO}_2$ 를 대표로 하여,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$  등의 금속 산화물, 또는  $\text{MgF}_2$  등의 불화물, 또한 Au, Al 등의 금속이 열거된다. 또한, 금속 산화물은 고유전율의 것이라면 사방증착 물질로서 사용할 수 있고, 상기에 한정되는 것은 아니다. 무기 사방증착막은 증착 장치를 이용하여 형성할 수 있다. 필름(지지체)을 고정하여 증착하거나, 또는 장치 필름을 이동시켜서 연속적으로 증착함으로써 무기 사방증착막을 형성하여 배향막으로서 이용할 수 있다.

<91> 상기 (1)의 공정에서 이용되는 배향막은 플라스틱 필름 등으로 이루어진 지지체 상에 형성된 배향막이어도 좋다. 물형상으로 권취된 장치상 플라스틱 필름을 순차 공급하면서, 그 표면에 배향막을 연속적으로 형성해도 좋다. 지지체에 대해서는 특별히 제한하지 않고, 여러가지의 폴리머 필름을 이용할 수 있다. 액정표시장치의 광학보상필름 등을 제조할 경우에는 가시광선에 대하여 광투과성인 것이나, 광학보상에 영향을 주지 않는 또는 광학보상에 기여하는 광학특성이 요구된다. 셀룰로오스 아실레이트 필름을 사용하는 것이 바람직하다. 지지체로서 이용 가능한 셀룰로오스 아실레이트에 대해서는 후술한다. 또한, 후술하는 전사재료를 제조하는 경우에는, 피전사재료에 전사된 후에는 지지체는 박리하여 버리므로, 특히 그 재료에 대해서는 제한이 없다.

<92> [공정(2)]

<93> 다음에, 상기 공정(2)에서는 형성된 중합성 조성물로 이루어진 층(이하, 「중합성 조성물층」이라고 함) 층의 중합성 액정 화합물의 분자를 제 1 배향상태로 한다. 상기 중합성 조성물의 도포액을 배향막 표면에 도포·건조하는 과정에서 소망의 배향상태로 되는 경우에는 가열 등의 에너지의 공급은 필요없지만, 일반적으로는 상기 액정 화합물의 전이온도에 따라서 가열 또는 냉각함으로써 소망의 제 1 배향상태로 한다. 상기 공정(2)에서, 중합성 로드형상 액정 화합물의 분자를 호모지니어스 배향시키는 경우에는 일반적으로 실온 이상으로 가열하여 배향시킨다. 바람직한 온도범위는 상기 액정 화합물의 전이온도에 따라서 결정할 수 있다. 또한, 안정적인 배향상태로 하기 위해서, 그 배향상태를 숙성시키는 것이 바람직하고, 그것을 위해서는 소정의 온도로 유지된 분위기 중에 어느 정도의 시간, 예컨대 30초~5분 정도 방치하는 것이 바람직하다. 단, 숙성시간은 연속제조에 있어서는 반송시간, 및 숙성온도에 따라서, 바람직한 범위가 다르기 때문에, 그 제한은 없다.

<94> [공정(3)]

<95> 다음에, 상기 공정(3)에서, 상기 중합성 조성물로 이루어진 층에 편광 자외선을 조사하고, 상기 중합성 액정 화합물의 중합을 진행시킴과 아울러, 중합성 액정 화합물의 분자를 제 2 배향상태로 고정하여 광학 이방성층을 형성한다. 상기 편광 자외선을 조사할 때의 단위면적당 조사량( $\text{J}/\text{cm}^2$ ) 중 소광비가 1 이상 8 이하인 편광 자외선이 차지하는 비율이 15% 이하인 조건에서 편광조사를 실시한다. 상기 공정(3)에서는 편광 자외선의 조사에 의해서 2색성 중합 개시제로부터 라디칼이 발생하여, 중합성 액정 화합물의 중합이 진행된다. 2색성 중합 개시제를 사용하고 있으므로, 라디칼은 균일하게 발생하지 않고, 자외선의 편광방향에 대하여 소정 방향(일반적으로는 평행한 방향)으로 우선적으로 발생하고, 라디칼이 우선적으로 발생한 장소에서 중합이 국소적으로 진행된다. 그 결과, 액정분자의 배향상태는 제 1 배향상태로부터 적지 않게 변화된 제 2 배향상태로 되어 고정되어서 광학 이방



성층이 형성된다. 광학 이방성층에는 용도(예컨대, VA 모드의 액정셀의 광학보상)에 요구되는 광학특성을 만족하는 것, 및 그 후의 사용에 건디는 정도의 강도를 갖는 것이 필요한 한편, 높은 생산성으로 제조하기 위해서는 연속 생산에 있어서의 반송속도가 빨라질 수록, 즉 편광조사가 단시간일 수록 바람직하다. 본 발명에서는 상기 편광 자외선을 조사할 때의 단위면적당 조사량( $J/cm^2$ ) 중 소광비가 1 이상 8 이하인 편광 자외선이 차지하는 비율이 15% 이하의 조건에서 편광조사를 실시하고 있으므로, 양호한 생산성으로, 소망의 광학특성 및 강도를 나타내는 광학 이방성층을 형성할 수 있다.

- <96> 여기에서, 소광비란 측정 대상이 되는 평면 편광빔의 광로에, 그 편광축이 상기 빔의 면에 평행한 편광자가 위치하고, 이 편광자를 투과한 평면 편광빔의 파워와 그 편광축이 빔면에 수직인 편광자 위치하고, 이 편광자를 투과한 평면 편광빔의 파워의 비(광학기술용어사전 제3판, 코야나기 오사무 저, OPTRONICS Co., Ltd.)를 말한다. 일반적으로는 P편광과 S편광의 빔의 국소적 에너지 밀도 또는 빔 전체의 에너지 밀도를 적분함으로써 얻어지는 평균치를 의미하지만, 본 발명에 있어서는 P편광과 S편광의 에너지 밀도의 비를 의미하고, 또한 그 비가 1 이상이 되는 것을 의미한다.
- <97> 소광비는 자외선빔 면내에 있어서의 임의의 위치에 있어서 자외선을 편광시키는 편광자와 피조사면 사이, 바람직하게는 피조사면에서 가까운 바로 위이며, 편광자의 바로 아래에 편광자의 편광축과 평행 또는 수직인 투과축을 가진 검광자를 배치하여, 각각에 있어서의 피조사면의 조도( $W/cm^2$ )의 비로 구할 수 있다.
- <98> 도 1에, 본 발명의 방법에 이용가능한 편광 자외선 조사장치의 일례의 개략도를 나타낸다. 도 1(a)은 개략적인 사시도이고, 또한 도 1(b)는 개략 단면도이다. 도 1에 나타내는 편광 자외선 조사장치는 로드형상의 램프(2), 램프(2)로부터의 광을 피조사면(7)의 방향으로 반사하는 반사경(1), 램프(2)로부터의 광의 방향을 조절하는 광학부품(3), 조사 파장을 조정하는 파장선택 필터(4), 램프(2)로부터의 광의 편광성분을 분리하여 편광으로 하는 편광자(6), 그리고 불필요한 광을 차광하는 애퍼처(5)를 구비한다.
- <99> 도 1에 나타내는 편광 자외선 조사장치는 상기 애퍼처(5)에 의해 소광비가 낮은 광을 차광하고, 단위면적당 조사량에 있어서의 소광비가 1 이상 8 이하인 광의 비율을 경감 가능하게 구성되어 있다. 도 1의 편광 자외선 조사장치의 애퍼처(5)의 슬릿폭(8)을 90mm, 60mm, 40mm, 20mm 및 10mm를 각각 조정했을 때의 반송방향에 대한 피조사면(7)의 조도분포를 도 2에, 또한, 반송방향에 대한 소광비의 분포를 도 3에 각각 나타낸다. 반송방향에 대한 광의 광학특성은 연속 생산할 때에는 실제로 피조사면이 경험하는 광이므로 중요하다. 또한, 조도계는(UVPF-A1, EYE GRAPHICS Co., Ltd. 제품), 편광자 및 검광자에는 와이어 그리드 편광필터(ProFlux PPL02(고투과율 타입), Moxtek Inc. 제품), 광원으로서 350~400nm에 강한 발광 스펙트럼을 갖는 D-Bulb를 탑재한 마이크로 웨이브 발광방식의 자외선 조사장치를 사용하였다.
- <100> 도 2에 나타내는 결과로부터, 애퍼처(5)의 슬릿폭(8)을 크게 할 수록, 조도( $mW/cm^2$ )가 높아져서, 중합성 조성물층의 경화를 단시간에 행하는 경향이 있는 것을 이해할 수 있다. 한편으로, 도 3에 나타내는 바와 같이, 슬릿폭을 넓히면 소광비가 낮은 성분도 조사되어, 2색성 중합 개시제로부터 발생하는 라디칼의 편재화가 불충분해지는 경향이 있는 것을 이해할 수 있다. 애퍼처(5)의 슬릿폭(8)을 조정함으로써, 소광비가 1 이상 5 이하인 편광성분의 비율이 단위면적당 조사량의 15%를 초과한 비율로 되는 것을 방지할 수 있다. 또한, 소광비가 낮은 광의 비율은 도 3에 나타내는 바와 같이, 램프(2)로부터 피조사면에 수직하게 내린 위치로부터 좌우로 벗어날 수록 높아지므로, 슬릿폭(8)은 램프(2)의 중심으로부터 피조사면에 수직하게 내린 선을 중심으로 하여, 좌우로 동일한 폭으로 하는 것이 바람직하다.
- <101> 편광 자외선 조사장치가 구비하는 램프(2)로는 고압수는 램프나 메탈할라이드 램프 등의 로드형상 램프가 사용된다. 바람직하게는, 적어도 200nm~400nm의 발광 광선을 조사가능한 광원이다. 편광 자외선의 파장으로는 300~450nm에 피크를 갖는 것이 바람직하고, 350~400nm에 피크를 갖는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 조사 안정성이 높고, 조사량이 많고, 램프의 수명이 긴 것이 바람직하다.
- <102> 편광 자외선 조사장치가 구비하는 반사경(1)은 필요한 자외선 파장에 대하여 높은 반사율을 갖고 있는 것이 바람직하다. 또한, 열에 의한 조사물의 변형·변성을 회피하기 위해서, 가시 및 적외의 파장영역에 있어서 낮은 반사율을 갖는 것이 바람직하다.
- <103> 편광 자외선 조사장치가 갖는 편광소자(6)로는 필요한 자외선 파장에 대하여 편광 분리특성을 갖고 있으면 특별히 한정하지 않고, 각종의 것을 사용할 수 있다. 흡수형 편광자로는 요오드나 2색성 색소를 도프한 폴리비닐알콜을 연신하여 이루어진 편광자나 2색성 침형상 결정을 배열시킨 편광자가 열거되고, 비흡수형 편광자로는 브루스터 각을 이용한 편광자, 유전체 다층막에 의한 편광자, 와이어 그리드 편광자, 산란형 편광자 등이 열거된다.

비흡수형 편광자가 바람직하고, 그 중에서도 넓은 파장영역에서 높은 편광 분리능을 갖고, 가공 성형성이 높은 와이어 그리드 편광자가 특히 바람직하다.

- <104> 와이어 그리드 편광자는 종래 전파를 사용한 레이더, 적외선을 사용한 천체 관측 장치 등의 분야에 사용되고 있고, 최근에는 액정 프로젝터 시스템과 같은 가시광을 사용하는 분야에서도 사용되기 시작하고 있다. 와이어 그리드 편광자는 기관에 의해 지지된 복수의 평행 도전성 전극으로 구성된다. 도체의 피치 또는 주기, 개개의 도체의 폭, 및 도체의 두께에 의해 특징지을 수 있다. 와이어 그리드 편광자의 전기도체로는, 예컨대 은·크롬·알루미늄 등의 금속선을 사용할 수 있다.
- <105> 와이어 그리드 편광자의 직선형상의 전기도체는 리소그래피 기술이나 에칭 기술을 이용해서 제조된다. 전기도체의 단면형상은 피치·전기도체의 폭, 전기도체의 높이·전기도체의 길이에 의해서 정의되고, 직선형상 전기도체를 제조할 때에 사용하는 리소그래피 기술이나 에칭 기술로 제조가능한 형상의 범위이다. 와이어 그리드 편광자의 구조에 대해서는, 전기도체의 크기 및 구성은 조사하는 광의 파장에 따라서 바람직한 범위가 결정된다. 전기도체의 길이는 제조가능한 범위에서 편광파장보다도 길면 좋고, 100nm보다도 긴 전기도체가 일반적으로 사용된다. 전기도체의 피치는 조사하는 자외선의 파장 이하, 바람직하게는 파장의 1/3 이하가 좋고, 1.5~0.06 $\mu$ m인 것이 바람직하다. 전기도체의 폭은 조사하는 자외선의 파장 이하, 바람직하게는 파장의 1/3 이하가 좋고, 또한 피치의 10%~90%의 폭인 것이 바람직하다. 전기도체의 높이는 0.005~0.5 $\mu$ m인 것이 바람직하다. 와이어 그리드 편광자는 편광 분리가 가능한 파장범위는 그 전기도체의 피치에 의존한다. 구체적으로는, 편광 자외선이라고 하는 자외선의 파장에 대하여  $\pm 50 \sim \pm 100$ nm 정도의 범위이면, 소광비를 저하시키지 않고 편광시킬 수 있지만, 그 범위를 초과한 파장의 광은 소광비가 저하한다.
- <106> 편광 자외선 조사장치가 구비하는 파장선택 필터(4)에 대해서는 특별한 제한은 없다. 그 예로는 엣지 필터 및 밴드패스 필터가 포함된다. 파장선택 필터(4)의 위치에 대해서도 특별한 제한은 없지만, 편광자(6)를 파장선택 필터(4)보다도, 광조사방향 보다 전방(즉, 피조사 샘플에 보다 가까운 위치)에 배치하는 것이 바람직하다. 엣지 필터나 밴드패스 필터의 특성은 일반적으로 투과율의 파장 의존성으로 정의되어 있고, 투과율이 0.005일 때의 파장( $\lambda_a$ )과, 투과율이 0.5일 때의 파장( $\lambda_c$ )과, 투과율이 0.95 이상이 되는 파장( $\lambda_p$ )으로 표시된다. 예컨대, 350nm~400nm의 근자외선광에 의한 라디칼 발생을 여기하고 싶을 경우,  $\lambda_a$ 는 340nm 정도,  $\lambda_p$ 는 370nm 정도로 설정하는 것이 바람직하다.  $\lambda_a$ 와  $\lambda_p$ 가 좁은 파장범위에 있음으로써 광필터의 파장 선택성은 향상되고, 이러한 엣지 필터나 밴드패스 필터의 특성에 의해 중합성 조성물의 층의 경화도를 조절할 수 있고, 또는 불필요한 광이 조사되는 것을 막아서, 소재의 변질을 막는 등의 효과가 얻어지는 경우가 있다.
- <107> 엣지 필터나 밴드패스 필터는 굴절율이 서로 다른 층을 적층하고, 층간에서 반사된 광이 파장의 1/2 위상변화함으로써 입사광을 제거하는 광간섭을 이용한 것이다. 엣지 필터나 밴드패스 필터의 대표적인 예로는 기관에 무기 재료로 이루어진 박막이 복수 형성된 것이 있다. 그 무기재료로는  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{DyF}_3$ ,  $\text{GdF}_3$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{NdF}_2$ ,  $\text{TdF}_3$ ,  $\text{YbF}_3$ ,  $\text{YF}_3$  등의 불화물;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  등의 산화물;  $\text{SiON}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  등의 질화물;  $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$  등의 탄화물; 및  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$  등의 산화물의 혼합물;이 사용된다. 이들 무기재료는 진공증착, 전자빔증착, 이온빔증착, 플라즈마증착 또는 스퍼터링에 의해 기관 상에 박막이 형성된다. 기관으로는 자외선의 투과율이 우수하고, 자외선 광원으로부터의 열에 안정한 오존리스 석영유리, 합성 석영유리, 천연 석영유리가 바람직하다.
- <108> 편광 자외선 조사장치가 구비하는 광의 방향을 조절하는 광학부품(3)으로는 광의 방향을 변경가능한 부품이면 어느 것이나 사용할 수 있다. 예컨대, 광학렌즈(실린드릭 렌즈나 콜리메이터 렌즈) 등을 이용하여도 좋고, 그 재료로는 자외선의 투과율이 우수하고, 자외선 광원으로부터의 열에 안정한 오존리스 석영유리, 합성 석영유리 및 천연 석영유리가 바람직하다. 또한, 광학부품의 위치는 편광자에 대하여 램프측이어도 조사면측이어도 좋고, 그 양쪽이어도 좋다.
- <109> 편광 자외선 조사장치가 갖는 애퍼처(5)는 자외선에 대하여 저반사 가공을 실시한 금속 플레이트를 소정의 슬릿 폭(8)으로 배치한 것, 및 자외선 흡수가능한 소정의 슬릿폭을 갖는 광학필터를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 그 위치는 편광자(6)에 대하여 램프(2)측이어도, 피조사면(7)측이어도 좋고, 그 양쪽에 배치해도 좋다.
- <110> 본 발명의 방법에 이용가능한 편광 자외선 조사장치는 도 1에 나타내는 구성에 한정되지 않고, 그 밖의 부재를 포함하고 있어도 좋다. 예컨대, 조사폭에 맞춰서 램프 길이방향으로 복수의 상기 편광 자외선 조사장치를 배열해도 좋고, 또한 상기 편광 자외선 조사장치의 각 구성요소를 냉매에 의해 냉각하는 기구를 갖고 있어도 좋다.

자외선이 조사되는 모든 부재, 예컨대 애퍼처(5), 파장선택 필름(4), 편광자(6), 및 조광기기(램프(2)로부터의 광을 피조사면(7)의 방향으로 반사하는 반사경(1), 램프(2)로부터의 광의 방향을 조절하는 광학부품(3)) 모두가 냉각기구를 구비하고 있는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 편광자(6) 및 파장선택 필름(4) 등의 광학필터는 자외선 조사에 의한 발열에 의해 성능이 변동할 가능성이 있고, 또한 단수명화할 가능성도 높으므로, 냉각기구를 구비하고 있는 것이 특히 바람직하다. 편광자(6)나 파장선택 필터(4)를 지지하는 기관 등을 구비하고 있는 경우에는, 냉각기구는 상기 기관의 측면에 형성된 냉매가 주입되는 주입구, 냉매가 배출되는 배출구, 및 기관 내부에 형성된 냉매가 순환가능한 공동이나 유로 등으로 구성된다. 이러한 냉각기구를 구비하고 있으면, 자외선 조사에 의해 편광자나 파장선택 필터 등의 광학필터가 과도하게 가열되어 열화되는 것을 경감시킬 수 있다. 그 결과, 보다 안정적으로 제막공정을 실시할 수 있고, 생산성이 더욱 개선된다. 기관부의 내부에 있어서의 냉매의 유로 형상에 대해서는 특별히 한정되지 않고, 주입구로부터 배출구로 가로지르는 직선적인 형상이어도 복수의 편광자를 배치한 경우에는 복수의 이들 광학필터가 보다 효율적으로 냉각되듯이 굴곡부나 분기부를 갖고 있어도 좋다. 또한 기관부의 내부 전체가 공동으로 되어 있어도 좋다.

<111> 사용하는 냉매는 특별히 재료에 제한은 없다. 또한, 편광자가 냉각유닛의 하부에 배치되어 있는 경우에는 사용하는 액상 냉매의 굴절율은 1.30~1.60이면 바람직하다. 마찬가지로, 냉매가 광원으로부터의 자외선을 흡수해서 조사효율이 저하하여 버리는 것을 피하기 위해서, 냉매는 적어도 조사 자외선 파장에 흡수가 없는 재료에서 선택하는 것이 바람직하고, 파장 240~780nm, 바람직하게는 300~700nm, 더 바람직하게는 330~600nm에 실질적으로 흡수가 없는 재료에서 선택되는 것이 보다 바람직하다. 굴절율이 상기 범위이고, 또한 상기 파장영역에 흡수가 없는 냉매의 예로는 공기, 순수, 알콜류(예컨대, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜), 실리콘 오일이 포함된다. 순수와 알콜류의 혼합액도 바람직하다.

<112> 냉매의 온도는 10~70℃인 것이 바람직하고, 15~60℃인 것이 더욱 바람직하고, 20~50℃인 것이 더욱 바람직하다.

<113> 또한, 상기 편광 자외선 조사장치는, 예컨대 편광 자외선이 조사되는 중합성 조성물층을 갖는 장치상의 지지체(예컨대, 고분자 필름)를 반송하기 위한 반송수단이나, 편광자를 통하지 않고 시료에 자외선을 조사가능하게 하기 위해서 편광자를 이동가능하게 지지하는 지지부재 등을 구비하고 있어도 좋고, 또한 편광자를 통하지 않고 자외선 등을 피조사체에 조사가능한 다른 광원이 시료의 반송방향에 대해 보다 상류 또는 보다 하류에 배치되어 있어도 좋다.

<114> 상기 공정(3)에 있어서, 편광 자외선 조사의 조사량은 100mJ/cm<sup>2</sup>~5J/cm<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 150mJ/cm<sup>2</sup>~3J/cm<sup>2</sup>인 것이 보다 바람직하고, 200mJ/cm<sup>2</sup>~2J/cm<sup>2</sup>인 것이 더욱 바람직하다. 조사량은 편광 자외선 조사에 사용하는 광원의 조도와, 조사시간에 의하여 결정된다. 조도는 20mW/cm<sup>2</sup>~2000mW/cm<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 100mW/cm<sup>2</sup>~1500mW/cm<sup>2</sup>인 것이 보다 바람직하고, 200mW/cm<sup>2</sup>~1000mW/cm<sup>2</sup>인 것이 더욱 바람직하다. 상기와 같이, 소광비가 낮은 성분의 제거를 애퍼처에 의해 행하는 경우에는 슬릿폭을 좁게 할수록 바람직하지만, 한편으로는 조도가 저하한다. 슬릿폭을 좁게 함으로써 조도를 저하시키면 조사량을 상기 적절한 범위로 하기 위해서는, 조사시간을 조정하는 것이 바람직하다. 상기 지지체를 반송하면서 연속적으로 실시하는 경우에는 반송속도를 제어함으로써 조사시간을 바람직한 범위로 설정할 수 있다. 예컨대, 슬릿폭이 20~90mm인 범위에서는 반송속도는 1m/분~10m/분의 범위인 것이 바람직하고, 1m/분~5m/분의 범위인 것이 보다 바람직하다. 단, 광원의 등수를 증가시키거나 또는 광원의 위치를 조정하는 등에 의해서 보다 빠른 반송속도로 설정하고, 또한 슬릿폭을 좁게 하여도 상기 적절한 조사량이 얻어지는 경우도 있으므로, 반송속도는 상기 범위에 한정되는 것은 아니다.

<115> 또한, 애퍼처를 이용하여 소광비가 낮은 광을 제거하는 경우에는 양호한 생산성을 유지하기(즉, 반송속도를 적절한 범위로 유지함) 위해서는 소광비 1 이상 8 이하인 편광 자외선이 조사량에 대해서 차지하는 비율은 5%를 초과하고 15% 이하인 것이 바람직하고, 7%~15%인 것이 보다 바람직하다.

<116> 상기 공정(3)에서는 가열하면서 편광 자외선 조사를 실시해도 좋다. 중합성 조성물층의 막면온도를 중합성 액정 화합물의 등방 상전이온도 T<sub>iso</sub> 정도의 온도로 유지하고 편광 자외선 조사를 실시하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 편광 자외선 조사 시에 중합성 조성물층의 막면온도를 T<sub>iso</sub>-50~T<sub>iso</sub>℃로 유지하는 것이 바람직하고, T<sub>iso</sub>-30~T<sub>iso</sub>℃로 유지하는 것이 보다 바람직하다. 막면온도가 상기 범위이면, 상기 범위 미만의 온도에서 편광 자외선 조사를 실시하는 것 보다도 배향의 흐트러짐을 보다 경감시킬 수 있어, 형성되는 광학 이방성 층의 면형상이 양호해진다. 또한, 막면온도는 적외방사 온도계(예컨대, IT2-01, Keyence Corporation 제품)에 의해 측정할 수 있다.

<117> 또한, 막면온도를 상기 범위로 하기 위해서, 편광 자외선 조사 개시 10초전부터, 편광 자외선 조사 개시후 300

초 이하의 사이에 가열하는 것이 바람직하고, 더욱이 편광 자외선 조사개시 10초 전부터 편광 자외선 조사 개시 후 10초 이하의 사이에 가열하는 것이 보다 바람직하다. 막면의 온도를 상기 온도범위로 유지하는 시간이 지나치게 짧으면, 피막을 형성하는 중합성 조성물의 반응을 촉진할 수 없고, 또한 설비가 커지는 등의 제조상의 문제도 생긴다.

<118> 가열하는 방법에 특별히 한정은 없지만, 상기 온도범위의 산소 차폐가스를 편광 자외선 조사공정, 및 소망에 따라 실시되는 반송공정 및 후가열공정에 있어서 구역 중에 분사하는 것이 바람직하다. 또한, 분사와 함께 또는 분사 대신에, 물을 가열해서 지지체인 폴리머 필름에 접촉시키는 방법, 가열한 질소를 블로잉하는 방법, 원적외선 또는 적외선의 조사 등을 적용해도 좋다. 일본 특허 2523574호 공보에 기재된 회전 금속롤에 온수나 증기를 흘려서 가열하는 방법도 이용할 수 있다.

<119> 본 발명과 같이 광학 이방성층 중에 액정 화합물을 함유하는 경우, 또한 막내에서의 액정의 분포 또는 배향막의 호트러집이 직접 광학특성에 영향을 주는 경우에는, 지지체를 포함한 필름 전체의 막두께 방향의 온도분포를 일정하게 유지할 필요가 있다. 가열한 질소를 블로잉하는 방법이나, 원적외선 또는 적외선 조사를 적절하게 사용할 수 있다. 상기 가열한 물에 접촉시켜서 필름의 온도제어를 행하는 경우에는 필름 두께방향의 온도분포를 균일하게 유지할 필요가 생기지만, 이 때에는 가열한 질소를 블로잉하는 방법과 조합하여 실시하는 것이 유효하다.

<120> 또한, 형성되는 광학 이방성층의 강도의 점에서, 상기 공정(3)에 있어서 편광 자외선 조사는 산소농도 3체적% 이하의 분위기 하에서 실시하는 것이 바람직하고, 산소농도 1%체적 이하에서 실시하는 것이 보다 바람직하고, 산소농도 0.5체적% 이하에서 실시하는 것이 더욱 바람직하다. 산소농도가 상기 범위인 불활성 가스 분위기 하에서 편광 자외선의 조사를 행하면, 형성되는 광학 이방성층의 강도의 점에서 바람직하다. 또한, 편광 자외선 조사전, 및 소망에 따라 실시되는 경화후의 가열시의 산소농도는 10체적% 이하가 바람직하고, 5체적% 이하가 보다 바람직하고, 3체적% 이하가 더욱 바람직하고, 1체적%가 특히 바람직하다. 산소농도를 저하시키는 수단으로는 대기(질소농도 약 79체적%, 산소농도 약 21체적%)를 다른 불활성 기체로 치환하는 수단이 취해진다. 불활성 기체의 예로는 화학적으로 불활성의 가스(헬륨, 아르곤, 질소)나, 산소 결핍 등 방지 규칙의 별표 제6에 기재되어 있는, 플론, 탄산 가스 등이 포함된다. 화학적으로 안정하고 또한 저가라는 점에서, 특히 질소가 저렴하여 바람직하게 사용할 수 있다.

<121> 산소농도를 상기 범위로 유지하는 동시에 소정의 온도로 하기 위해서, 상기경화공정 및/또는 반송공정에 있어서, 소정의 온도(바람직하게는 40℃ 이상)의 산소차폐 가스를 구역 중에 분사하는 것이 바람직하다. 상기 경화공정 및/또는 반송공정을 행하는 구역의 산소농도를 낮추기 위해서 사용한 불활성 기체를 그 이전의 저산소농도 구역 및/또는 그 이후의 반송공정의 구역으로 배기해도 좋다. 이러한 구성으로 하면, 불활성 기체를 유효하게 이용하여, 제조비용의 저감의 관점에서 바람직하다.

<122> 상기 공정(3)을 통해서 형성되는 광학 이방성층의 일례는 면내의 지상축을 경사축(회전축)으로 하여 광학보상필름의 법선방향에 대하여 +40° 경사진 방향으로부터 파장  $\lambda$ nm의 광을 입사시켜서 측정한 리타레이션 치, 및 면내의 지상축을 경사축(회전축)으로 하여 광학보상필름의 법선방향에 대하여 -40° 경사진 방향으로부터 파장  $\lambda$ nm의 광을 입사시켜서 측정한 리타레이션 치가 실질적으로 동등한 광학특성을 갖는 소위 2축성 광학 이방성층이다. 이러한 광학 이방성층은, 중합성 로드형상 액정 화합물을 이용하여 상기 공정(2)에서 로드형상 액정분자를 배향시켜서, 콜레스테릭 배향 또는 경사각이 두께방향으로 서서히 변화되면서 트위스트된 하이브리드 콜레스테릭 배향을 형성하고(제 1 배향상태), 상기 공정(3)에서 편광 자외선 조사에 의해 2색성 중합 개시제로부터 발생하는 라디칼을 국제화시켜서 중합을 진행시킴으로써 이러한 콜레스테릭 또는 하이브리드 콜레스테릭 배향을 왜곡(제 2 배향상태)시킴으로써 형성할 수 있다. 편광 자외선 조사에 의해 배향을 왜곡시키는데에 기여하는 2색성 중합 개시제는 국제공개 W003/054111호 공보에 기재되어 있다.

<123> 본 발명의 방법에 의해 상기 공정(3)에서 형성되는 2축성 광학 이방성층의 Re는 5~250nm인 것이 바람직하고, 10~100nm인 것이 보다 바람직하고, 20~80nm인 것이 더욱 바람직하다. Rth는 투명 지지체의 Rth와의 합계가 30~500nm인 것이 바람직하고, 40~400nm인 것이 보다 바람직하고, 100~350nm인 것이 가장 바람직하다.

<124> 이러한 광학특성의 2축성 광학 이방성층은 VA 모드의 액정표시장치의 광학보상에 특히 유용하다.

<125> [(4) 후처리 광조사공정]

<126> 상기 광학 이방성층과 배향막의 밀착성이나, 광학 이방성층의 강도를 보다 높이기 위해서, 상기 공정(3) 후에 편광 또는 비편광 자외선을 더 조사(이하, 「(4) 후처리 광조사공정」이라고 함)해도 좋다. 후처리 광조사에 이



용하는 자외선은 편광 및 비편광 중 어느 것이어도 좋지만, 큰 조사량을 얻을 수 있는 점에서는 비편광인 것이 바람직하다. 후처리 광조사는 편광만으로도 비편광만으로도, 편광과 비편광을 조합시켜도 좋지만, 조합시키는 경우에는 비편광보다 먼저 편광을 조사하는 것이 바람직하다. 자외선 조사시에는 불활성 가스 치환을 하여도 또는 하지 않아도 좋지만, 산소농도 0.5% 이하의 불활성 가스 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하다. 후처리 광조사에 있어서의 자외선 조사 에너지는  $20\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 10\text{J}/\text{cm}^2$ 인 것이 바람직하고,  $20 \sim 300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 인 것이 더욱 바람직하다. 조도는  $20 \sim 1200\text{mW}/\text{cm}^2$ 인 것이 바람직하고,  $50 \sim 1000\text{mW}/\text{cm}^2$ 인 것이 보다 바람직하고,  $100 \sim 800\text{mW}/\text{cm}^2$ 인 것이 더욱 바람직하다. 조사 파장으로는 편광조사의 경우는  $300 \sim 450\text{nm}$ 에 피크를 갖는 것이 바람직하고,  $350 \sim 400\text{nm}$ 에 피크를 갖는 것이 더욱 바람직하다. 비편광조사의 경우는  $200 \sim 450\text{nm}$ 에 피크를 갖는 것이 바람직하고,  $250 \sim 400\text{nm}$ 에 피크를 갖는 것이 더욱 바람직하다.

<127> 상기 공정(3)을 거쳐서 또는 소망에 따라 상기 공정(4)을 더 거쳐서 제조된 광학필름은 광학보상필름 등으로서 그대로 액정표시장치에 조립될 수 있다. 또한, 장치상의 폴리머 필름을 연속적으로 공급하면서, 배향막을 형성하고, 그 후에 상기 공정(1)~(3), 및 소망에 따라 공정(4)을 실시하여 제조된 장치상의 광학필름을 일단 롤형상으로 권취해도 좋다. 그 후, 액정표시장치의 크기 등에 따라, 소정의 크기로 재단하여, 용도에 제공할 수 있다.

<128> 또한, 하기 (5) 편광막을 적층하는 공정을 거쳐서, 광학 이방성층 부착 편광판을 제조해도 좋고, 또는 하기 (6) 감광성 수지층을 형성하는 공정을 거쳐서 전사재료를 제조해도 좋다.

<129> [(5) 편광막의 적층공정]

<130> 상기한 바와 같이, 일단 롤형상으로 권취한 장치상의 광학필름과, 마찬가지로 롤형상으로 권취한 장치상의 편광막 및 보호막용 폴리머 필름의 합계 3장의 필름을 물·투·물로 접합시켜서 편광판을 제조해도 좋다. 물·투·물로 적층을 행하면, 생산성의 관점 뿐만 아니라 편광판의 치수변화나 결의 발생이 일어나기 어려워, 높은 기계적 안정성을 부여할 수 있으므로 바람직하다. 또한, 편광막과 접합시키는 광학필름의 이면(광학 이방성층이 형성되어 있지 않은 측의 면) 및 보호막용 폴리머 필름의 표면에는 비누화 처리를 실시해도 좋다. 접합시킬 때에는 접착제를 사용하는 것이 바람직하고, 일반적으로는 편광막으로 같은 재질인 폴리비닐알콜계 접착제를 사용하는 것이 바람직하다.

<131> 또한, 물론 상기 3장의 필름을 소정의 크기로 재단한 후, 적층해서 편광판을 제조해도 좋다.

<132> [(6) 감광성 수지층 형성 공정]

<133> 상기 공정(3)을 거쳐서, 또는 소망에 따라 상기 공정(4)을 더 거쳐서 형성된 광학 이방성층 상에 감광성 수지층을 형성하여 전사재료를 제조할 수 있다. 이러한 전사재료는 상기 광학 이방성층을 피전사 기관에 전사함과 아울러, 그 후 소망한 패턴으로 패터닝하는 경우에 특히 유용하다. 예컨대, 액정셀 기관에 광학 이방성층을 전사하고, R, G 및 B의 부화소에 따라 광학 이방성층을 도메인화하고, 광학보상을 최적화하는 경우 등에 특히 유용하다.

<134> 상기 감광성 수지층은 감광성 수지 조성물을 도포액으로서 조제하고, 상기 도포액을 상기 광학 이방성층의 표면에 도포·건조하는 것으로 형성할 수 있다. 감광성 수지 조성물은 포지티브형이어도 네거티브형이어도 좋다. 감광성 수지 조성물의 일례로서, 적어도 (1)알칼리 가용성 수지, (2)모노머 또는 올리고머, 및 (3)광중합 개시제 또는 광중합 개시제계를 함유하는 수지 조성물이 열거된다. 또한, 액정셀 내에 광학 이방성층을 전사할 때에, 동시에 전사되는 감광성 수지층을 컬러필터로서 이용하는 형태에서는 상기 (1)~(3)의 성분에 더해서, (4) 염료 또는 안료와 같은 착색제를 함유하는 착색 수지 조성물을 이용하는 것이 바람직하다.

<135> 이하, 이들 (1)~(4)의 성분에 대해서 설명한다.

<136> (1) 알칼리 가용성 수지

<137> 상기 알칼리 가용성 수지(이하, 간단히 「바인더」라고 하는 경우가 있다.)로는 측쇄에 카르복실산기나 카르복실산 염기 등의 극성기를 갖는 폴리머가 바람직하다. 그 예로는 일본 특허공개 소59-44615호 공보, 일본 특허공개 소54-34327호 공보, 일본 특허공개 소58-12577호 공보, 일본 특허공개 소54-25957호 공보, 일본 특허공개 소59-53836호 공보 및 일본 특허공개 소59-71048호 공보에 기재되어 있는 것과 같은 메타크릴산 공중합체, 아크릴산 공중합체, 이타콘산 공중합체, 크로톤산 공중합체, 말레산 공중합체, 부분 에스테르화 말레산 공중합체 등을 열거할 수 있다. 또한, 측쇄에 카르복실산기를 갖는 셀룰로오스 유도체도 열거할 수 있고, 또한 그 외에도 히드록실기를 갖는 폴리머에 환상 산무수물을 부가한 것도 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 특히 바람직한 예로서 미국특허 제4139391호 명세서에 기재된 벤질(메타)아크릴레이트와 (메타)아크릴산의 공중합체나, 벤질(메타)아

크릴레이트와 (메타)아크릴산과 다른 모노머의 다원 공중합체를 열거할 수 있다. 이들 극성기를 갖는 바인더 폴리머는 단독으로 사용해도 좋고, 또는 일반적인 막형성성의 폴리머와 병용하는 조성물의 상태로 사용해도 좋고, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대한 함유량은 20~50질량%가 일반적이고, 25~45질량%가 바람직하다.

(2) 모노머 또는 올리고머

상기 감광성 수지층에 사용되는 라디칼 중합성 모노머 또는 올리고머로는 에틸렌성 불포화 이중결합을 2개 이상 갖고, 광의 조사에 의해 부가 중합하는 모노머 또는 올리고머인 것이 바람직하다. 이러한 모노머 및 올리고머로는 분자중에 적어도 1개의 부가 중합가능한 에틸렌성 불포화기를 갖고, 비점이 상압에서 100℃ 이상인 화합물을 열거할 수 있다. 그 예로는 폴리에틸렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트 및 페녹시에틸(메타)아크릴레이트등의 단관능 아크릴레이트나 단관능 메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리메티올에탄 트리아크릴레이트, 트리메티올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 트리메티올프로판 디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메타)아크릴레이트, 헥사디올 디(메타)아크릴레이트, 트리메티올프로판 트리(아크릴로일옥시프로필)에테르, 트리(아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트, 트리(아크릴로일옥시에틸)시아누레이트, 글리세린 트리(메타)아크릴레이트; 트리메티올프로판이나 글리세린 등의 다관능 알콜에 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드를 부가한 후 (메타)아크릴레이트화한 것 등의 다관능 아크릴레이트나 다관능 메타크릴레이트를 열거할 수 있다.

또한, 일본 특허공고 소48-41708호 공보, 일본 특허공고 소50-6034호 공보및 일본 특허공개 소51-37193호 공보에 기재되어 있는 우레탄 아크릴레이트류, 일본 특허공개 소48-64183호 공보, 일본 특허공고 소49-43191호 공보 및 일본 특허공고 소52-30490호 공보에 기재되어 있는 폴리에스테르 아크릴레이트류; 에폭시 수지와 (메타)아크릴산의 반응 생성물인 에폭시아크릴레이트류 등의 다관능 아크릴레이트나 메타크릴레이트를 열거할 수 있다.

이들 중에서, 트리메티올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메타)아크릴레이트가 바람직하다.

또한, 이밖에 일본 특허공개 평11-133600호 공보에 기재된 「중합성 화합물 B」도 바람직한 것으로 열거할 수 있다.

이들 모노머 또는 올리고머는 단독으로도, 2종류 이상을 혼합해서 사용해도 좋고, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대한 함유량은 5~50질량%가 일반적이고, 10~40질량%가 바람직하다.

상기 감광성 수지층에 사용되는 양이온 중합성 모노머 또는 올리고머로는 환상 에테르, 환상 포르말, 아세탈, 비닐알킬에테르, 티란기를 포함하는 화합물, 비스페놀형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 에폭시화 불포화 지방산, 에폭시화 폴리부타디엔 등의 에폭시 화합물을 열거할 수 있다. 이러한 모노머 또는 올리고머의 예로는 카키우치 히로시 편저 「NEW EPOXY RESINS」 SHOKODO, Co., Ltd.(1985년 간행), 하시모토 쿠니유키 편저 「EPOXY RESINS」 NIKKAN KOGYO SHIMBAN, Ltd.(1969년 간행)등에 기재된 화합물류의 것 외에, 3관능 글리시딜 에테르류(트리메티올에탄 트리글리시딜 에테르, 트리메티올프로판트리글리시딜 에테르, 글리세롤 트리글리시딜 에테르, 트리글리시딜 트리스히드록시에틸 이소시아누레이트 등), 4관능 이상의 글리시딜 에테르류(소르비톨 테트라글리시딜 에테르, 펜타에리스리톨 테트라글리시딜 에테르, 크레졸노볼락 수지의 폴리글리시딜 에테르, 페놀노볼락 수지의 폴리글리시딜 에테르 등), 3관능 이상의 지환식 에폭시류(EPOLEAD GT-301, EPOLEAD GT-401, EHPE(이상, Daicel Chemical Industries, Ltd. 제품), 페놀노볼락 수지의 폴리시클로헥실에폭시 메틸에테르 등), 3관능 이상의 옥세탄류(OX-SQ, PNOX-1009(이상, Toagosei Co., Ltd. 제품) 등) 등이 열거된다.

(3) 광중합 개시제 또는 광중합 개시제계

상기 감광성 수지층에 사용되는 광중합 개시제 또는 광중합 개시제계로는 미국특허 제2367660호 명세서에 개시되어 있는 비시날폴리케탈도닐 화합물, 미국특허 제2448828호 명세서에 기재되어 있는 아실로인에테르 화합물, 미국특허 제2722512호 명세서에 기재된 α-탄화수소로 치환된 방향족 아실로인 화합물, 미국특허 제3046127호 명세서 및 동 제2951758호 명세서에 기재된 다핵 퀴논 화합물, 미국특허 제3549367호 명세서에 기재된 트리아릴 이미다졸 2량체와 p-아미노케톤의 조합, 일본 특허공고 소51-48516호 공보에 기재된 벤조티아졸 화합물과 트리할로메틸-s-트리아진 화합물, 미국특허 제4239850호 명세서에 기재되어 있는 트리할로메틸-트리리아진 화합물, 미국특허 제4212976호 명세서에 기재되어 있는 트리할로메틸 옥사디아졸 화합물 등을 열거할 수 있다. 특히, 트

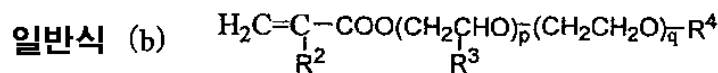
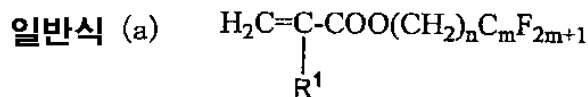


리할로메틸-s-트리아진, 트리할로메틸옥사디아졸 및 트리아릴이미다졸 2량체가 바람직하다.

- <147> 또한, 이밖에 일본 특허공개 평11-133600호 공보에 기재된 「중합 개시제 C」도 바람직한 것으로서 열거할 수 있다. 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대한 광중합 개시제 또는 광중합 개시제계의 함유량은 0.5~20질량%가 일반적이고, 1~15질량%가 바람직하다.
- <148> 상기 양이온 중합 개시제로는 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페닐 등 루이스산의 아릴 디아조늄염, 디아릴 요오드늄염, 트리아릴 술포늄염 등의 복염, 벤질실릴에테르, o-니트로벤질실릴에테르, 트리페닐(t-부틸)퍼옥시실란 등의 실라놀 발생성 실란 화합물과 트리스(에틸아세토아세트산)알루미늄 등의 알루미늄 착체의 혼합계 등을 열거할 수 있다. 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대한 양이온 중합 개시제의 함유량은 0.5~20질량%가 일반적이고, 1~15질량%가 바람직하다.
- <149> (4) 착색제
- <150> 상기한 바와 같이, 감광성 수지 조성물에는 용도에 따라 착색제(염료, 안료)를 첨가할 수 있다. 착색제는 공지의 착색제에서 널리 선택할 수 있다. 그 중에서도, 안료를 사용하는 경우에는 감광성 수지 조성물 중에 균일하게 분산되어 있는 것이 바람직하고, 그를 위해서 입경이 0.1 $\mu$ m 이하, 특히는 0.08 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다.
- <151> 상기 착색제로서 이용가능한 공지의 염료 및 안료로는 일본 특허공개 2004-302015호 공보의 단락번호[0033], 미국특허 제6,790,568호 명세서 컬럼 14에 기재된 안료 등이 열거된다.
- <152> 착색제로는 (i) R(레드)의 착색 수지 조성물에 있어서는 C. I. 피그먼트·레드 254가, (ii) G(그린)의 착색 수지 조성물에 있어서는 C. I. 피그먼트·그린 36이, (iii) B(블루)의 착색 수지 조성물에 있어서는 C. I. 피그먼트·블루 15:6이 바람직한 것으로서 열거된다. 또한 안료는 조합시켜서 사용해도 좋다.
- <153> 본 발명에 있어서, 병용하는 것이 바람직한 안료의 조합은 C.I. 피그먼트·레드 254로는 C. I. 피그먼트·레드 177, C. I. 피그먼트·레드 224, C. I. 피그먼트·옐로우 139, 또는 C. I. 피그먼트·바이올렛 23과의 조합이 열거되고, C. I. 피그먼트·그린 36으로는 C. I. 피그먼트·옐로우 150, C. I. 피그먼트·옐로우 139, C. I. 피그먼트·옐로우 185, C. I. 피그먼트·옐로우 138, 또는 C. I. 피그먼트·옐로우 180과의 조합이 열거되고, C. I. 피그먼트·블루 15:6으로는 C. I. 피그먼트·바이올렛 23, 또는 C. I. 피그먼트·블루 60의 조합이 열거된다.
- <154> 이와 같이 병용할 경우의 안료 중의 C. I. 피그먼트·레드 254, C. I. 피그먼트·그린 36, C. I. 피그먼트·블루-15:6의 함유량은 C. I. 피그먼트·레드 254는 80질량% 이상이 바람직하고, 특히 90질량% 이상이 바람직하다. C. I. 피그먼트·그린 36은 50질량% 이상이 바람직하고, 특히 60질량% 이상이 바람직하다. C. I. 피그먼트·블루 15:6은 80질량% 이상이 바람직하고, 특히 90질량% 이상이 바람직하다.
- <155> 상기 안료는 분산액으로서 사용하는 것이 바람직하다. 이 분산액은 상기 안료와 안료 분산제를 미리 혼합해서 얻어지는 조성물을 후술하는 유기용매(또는 비히클)에 첨가해서 분산시킴으로써 조제할 수 있다. 상기 비히클이란, 도료가 액체상태로 있을 때에 안료를 분산시키는 매질의 부분을 말하고, 액상이며 상기 안료와 결합해서 도막을 고화시키는 부분(바인더)과, 이것을 용해 희석하는 성분(유기용매)을 함유한다. 상기 안료를 분산시킬 때에 사용하는 분산기로는 특별히 제한하지 않고, 예컨대 아사쿠라 쿠니조 저, 「안료의 사전」, 제1판, 아사쿠라 쇼텐, 2000년, 438쪽에 기재되어 있는 니더, 롤밀, 아트라이터, 슈퍼밀, 디졸버, 호모믹서, 샌드밀 등의 공지의 분산기가 열거된다. 또한, 상기 문헌 310쪽에 기재된 기계적 마쇄에 의해 마찰력을 이용해 미분쇄해도 좋다.
- <156> 상기 착색제(안료)는 수평균 입경 0.001~0.1 $\mu$ m의 것이 바람직하고, 더욱 0.001~0.08 $\mu$ m의 것이 바람직하다. 안료 수평균 입경이 0.001 $\mu$ m 미만이면 입자표면에너지가 커져 응집하기 쉬워져서 안료 분산이 어렵게 되는 동시에, 분산상태를 안정하게 유지하는 것도 어렵게 되어 바람직하지 않다. 또한, 안료 수평균 입경이 0.1 $\mu$ m를 초과하면, 안료에 의한 편광의 해소가 생기고 콘트라스트가 저하하여 바람직하지 않다. 또한, 여기에서 말하는 「입경」이란 입자의 전자현미경 사진 화상을 동면적의 원으로 했을 때의 지름을 말하고, 또한, 「수평균 입경」이란 다수의 입자에 대해서 상기의 입경을 구하고, 그 100개 평균치를 말한다.
- <157> 상기 감광성 수지층을 전사후에 컬러필터로서 이용하는 경우에는 표시 불균일(막두께 변동에 의한 색 불균일)을 효과적으로 방지한다고 하는 관점에서, 상기 감광성 수지 조성물 중에 적절한 계면활성제를 함유시키는 것이 바람직하다. 상기 계면활성제는 다른 성분과 혼합가능하면 어느 것이나 사용가능하다. 본 발명에 사용하는 바람직한 계면활성제로는 일본 특허공개 2003-337424호 공보 [0090]~[0091], 일본 특허공개 2003-177522호 공보 [0092]~[0093], 일본 특허공개 2003-177523호 공보 [0094]~[0095], 일본 특허공개 2003-177521호 공보

[0096]~[0097], 일본 특허공개 2003-177519호 공보 [0098]~[0099], 일본 특허공개 2003-177520호 공보 [0100]~[0101], 일본 특허공개 평11-133600호 공보의 [0102]~[0103], 일본 특허공개 평6-16684호 공보의 발명으로서 개시되어 있는 계면활성제가 바람직한 것으로서 열거된다. 보다 높은 효과를 얻기 위해서는 불소계 계면활성제 및/또는 규소계 계면활성제(불소계 계면활성제, 또는 규소계 계면활성제, 불소원자와 규소원자의 모두를 함유하는 계면활성제) 중 어느 하나 또는 2종 이상을 함유하는 것이 바람직하고, 불소계 계면활성제가 가장 바람직하다. 불소계 계면활성제를 사용할 경우, 상기 계면활성제 분자 중의 불소함유 치환기의 불소원자수는 1~38개가 바람직하고, 5~25개가 보다 바람직하고, 7~20개가 가장 바람직하다. 불소원자수가 지나치게 많으면 불소를 함유하지 않은 통상의 용매에 대한 용해성이 떨어지는 점에서 바람직하지 않다. 불소원자수가 지나치게 적으면 불균일의 개선효과가 얻어지지 않는 점에서 바람직하지 않다.

<158> 특히 바람직한 계면활성제로서, 하기 일반식(a) 및 일반식(b)으로 표시되는 모노머를 포함하고, 또한 일반식(a)/일반식(b)의 질량비가 20/80~60/40인 공중합체를 함유하는 것이 열거된다.



<159>

<160> 식중,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 메틸기를 나타내고,  $\text{R}^4$ 는 수소원자 또는 탄소수 1~5개의 알킬기를 나타낸다.  $n$ 은 1~18의 정수,  $m$ 은 2~14의 정수를 나타낸다.  $p$ ,  $q$ 는 0~18의 정수를 나타내지만,  $p$ ,  $q$ 가 모두 동시에 0이 되는 경우는 포함하지 않는다.

<161> 특히 바람직한 계면활성제의 일반식(a)으로 표시되는 모노머를 모노머(a), 일반식(b)으로 표시되는 모노머를 모노머(b)라고 기재한다. 일반식(a)에 표시한  $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ 은 직쇄이어도 분기쇄이어도 좋다.  $m$ 은 2~14의 정수를 나타내고, 바람직하게는 4~12의 정수이다.  $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ 의 함유량은 모노머(a)에 대하여 20~70질량%가 바람직하고, 특히 바람직하게는 40~60질량%이다.  $\text{R}^1$ 은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. 또한,  $n$ 은 1~18을 나타내고, 그 중에서도 2~10이 바람직하다. 일반식(b)에 나타난  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 메틸기를 나타내고,  $\text{R}^4$ 는 수소원자 또는 탄소수 1~5개의 알킬기를 나타낸다.  $p$  및  $q$ 는 0~18의 정수를 나타내지만,  $p$  및  $q$ 의 양쪽이 동시에 0은 포함하지 않는다.  $p$  및  $q$ 는 바람직하게는 2~8이다.

<162> 또한, 특히 바람직한 계면활성제 1분자 중에 포함되는 모노머(a)로는 서로 같은 구조의 것이어도, 상기 정의 범위에서 다른 구조의 것을 사용해도 좋다. 이 것은 모노머(b)에 대해서도 마찬가지이다.

<163> 특히 바람직한 계면활성제의 중량평균 분자량  $M_w$ 는 1000~40000이 바람직하고, 또한 5000~20000이 보다 바람직하다. 본 발명용 계면활성제는 상기 일반식(a) 및 일반식(b)으로 표시되는 모노머를 함유하고, 또한 일반식(a)/일반식(b)의 질량비가 20/80~60/40인 공중합체를 함유하는 것을 특징으로 한다. 특히 바람직한 계면활성제 100질량부는 모노머(a)가 20~60질량부, 모노머(b)가 80~40질량부, 및 그 밖의 임의의 모노머가 그 나머지 질량부로 이루어진 것이 바람직하고, 또한 모노머(a)가 25~60질량부, 모노머(b)가 60~40질량부, 및 그 밖의 임의의 모노머가 그 나머지 질량부로 이루어진 것이 바람직하다.

<164> 모노머(a) 및 (b) 이외의 공중합 가능한 모노머로는 스티렌, 비닐톨루엔,  $\alpha$ -메틸스티렌, 2-메틸스티렌, 클로로스티렌, 비닐안식향산, 비닐벤젠술포산 소다, 아미노스티렌 등의 스티렌 및 그 유도체, 치환체, 부타디엔, 이소프렌 등의 디엔류, 아크릴로니트릴, 비닐에테르류, 메타크릴산, 아크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 말레산, 부분 에스테르화 말레산, 스티렌술포산 무수 말레산, 신남산, 염화비닐, 아세트산비닐 등의 비닐계 단량체 등이 열거된다.

<165> 특히 바람직한 계면활성제는 모노머(a), 모노머(b) 등의 공중합체이지만, 그 모노머 배열은 특별한 제한없이 랜덤이어도 규칙적, 예컨대 블록이어도 그래프트이어도 좋다. 또한, 특히 바람직한 계면활성제는 분자구조 및/또는 모노머 조성이 다른 것을 2개 이상 혼합해서 사용할 수 있다.

<166> 상기 계면활성제의 함유량으로는 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여 0.01~10질량%가 바람직하고, 특히 0.1~7질량%가 바람직하다. 상기 계면활성제는 특정 구조의 계면활성 작용을 갖는 기와, 에틸렌 옥사이드기 및

폴리프로필렌 옥사이드기를 소정량 함유하는 것이고, 이러한 계면활성제를 특정 범위에서 함유함으로써 감광성 수지층을 전사후에 컬러필터로서 이용했을 경우에, 액정표시장치의 표시 불균일이 개선된다.

<167> 또한, 하기 시판의 계면활성제를 그대로 사용할 수도 있다. 사용할 수 있는 시판의 계면활성제로서, 예컨대 EFTOP EF301, EF303(Shin-Akita Kasei Co., Ltd. 제품), FLUORAD FC430, 431(Sumitomo 3M Limited 제품), MEGAFAC F171, F173, F176, F189, R08(Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 제품), SURFLON S-382, SC101, 102, 103, 104, 105, 106(Asahi Glass Co., Ltd. 제품) 등의 불소계 계면활성제 또는 규소계 계면활성제를 열거할 수 있다. 또한, 폴리실록산 폴리머 KP-341(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제품), TROYSOL S-366(Troy Chemical Corp. 제품)도 규소계 계면활성제로서 사용할 수 있다.

<168> 본 발명의 방법에 의해 전사재료를 제조하는 경우에는 전사시에 박리되는 가지지체 상에 배향막을 형성하고, 그 위에 광학 이방성층 및 감광성 수지층을 형성하는 것이 바람직하다. 가지지체의 재료에 대해서는 특별히 제한하지 않고, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등의 각종의 폴리머 필름을 이용할 수 있다. 가지지체의 박리성을 개선하기 위해서 또는 전사를 용이하게 하기 위해서, 가지지체인 폴리머 필름과 배향막 사이에 열가소성 수지층이나 중간층 등을 형성해도 좋다.

<169> 다음에, 본 발명의 방법에 의해 제조가능한 광학보상필름, 편광판 및 전사재료의 몇 개의 형태에 대해서 설명한다.

<170> [광학보상필름]

<171> 도 4는 본 발명의 방법에 의해 제조된 광학보상필름의 일례의 개략 단면도이다. 도 4에 나타내는 광학보상필름은 투명 지지체(11) 상에 광학 이방성층(12)을 갖는다. 투명 지지체(11)와 경화한 광학 이방성층(12)의 사이에는, 상기 공정(2)에 있어서 중합성 액정 화합물의 분자의 배향을 제어하고, 제 1 배향상태로 하는 것에 이용되는 배향층(13)이 배치되어 있다. 광학 이방성층(12)의 광학 특성은 상기한 바와 같이, 정면 리타데이션(Re)이 0이 아니고, 면내의 지상축을 경사 축(회전축)으로 하여 광학보상필름의 법선방향에 대하여 +40° 경사진 방향으로부터 파장  $\lambda$  nm의 광을 입사시켜서 측정된 리타데이션 치, 및 면내의 지상축을 경사 축(회전축)으로 하여 광학보상필름의 법선방향에 대하여 -40° 경사진 방향으로부터 파장  $\lambda$  nm의 광을 입사시켜서 측정된 리타데이션 치가 실질적으로 동등하게 조정되어 있는, 소위 2축성 광학이방성이어도 좋다. 이러한 형태의 광학보상필름은 특히 VA 모드의 액정셀의 광학보상에 유용하다.

<172> 상기 광학보상필름이 갖는 지지체는 투명한 것이 바람직하고, 구체적으로는 광투과율이 80% 이상인 폴리머 필름을 사용하는 것이 바람직하다. 지지체의 두께는 10~500 $\mu$ m이 바람직하고, 20~200 $\mu$ m이 보다 바람직하고, 35~110 $\mu$ m이 가장 바람직하다.

<173> 상기 지지체의 유리전이온도(Tg)는 사용 목적으로 따라서 적당하게 정해진다. 상기 수지의 유리전이온도는 바람직하게는 70℃ 이상, 더욱 바람직하게는 75~200℃, 특히 바람직하게는 80~180℃의 범위이다. 이 범위의 유리전이온도를 갖는 수지를 채용하면, 내열성과 성형 가공성이 고도로 밸런스되어 바람직하다.

<174> 지지체의 Re는 -200~100nm의 범위로, 그리고 Rth는 -100~100nm의 범위로 조절하는 것이 바람직하다. Re는 -50~30nm이 더욱 바람직하고, -30~20nm이 가장 바람직하다. 본 명세서에 있어서 음의 Re란 지지체 면내 지상축이 필름 반송방향과 직교하는 방향(TD방향)에 있는 것을 가리키고, 음의 Rth란 두께방향의 굴절율이 면내 평균 굴절율보다도 큰 것을 가리킨다. 색미 개선을 위해서는 지지체의 면내 지상축이 TD방향에 있는 것이 바람직하다.

<175> 지지체를 구성하는 폴리머로는, 예컨대 셀룰로오스계 폴리머 및 시클로올레핀계 폴리머 등을 사용할 수 있고, 구체적으로는 셀룰로오스 에스테르(예, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 프로피오네이트, 셀룰로오스 부티레이트), 폴리올레핀(예, 노르보르넨계 폴리머), 폴리(메타)아크릴산 에스테르(예, 폴리메틸메타크릴레이트), 폴리카보네이트, 폴리에스테르 및 폴리술폰, 노르보르넨계 폴리머를 사용할 수 있다. 저복굴절성의 관점에서는 셀룰로오스 에스테르 및 노르보르넨계가 바람직하고, 시판의 노르보르넨계 폴리머로는 ARTON(JSR Corporation 제품), ZEONEX, ZEONOR(이상, Nippon Zeon Co., Ltd. 제품) 등을 사용할 수 있다.

<176> 특히, 지지체를 편광막의 보호필름으로서도 이용할 경우에는 셀룰로오스 에스테르가 바람직하고, 셀룰로오스의 저급 지방산 에스테르가 더욱 바람직하다. 저급 지방산이란 탄소원자수가 6개 이하인 지방산을 의미한다. 탄소원자수는 2개(셀룰로오스 아세테이트), 3개(셀룰로오스 프로피오네이트) 또는 4개(셀룰로오스 부티레이트)인 것이 바람직하다. 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트나 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트와 같은 혼합 지방산 에스테르를 사용해도 좋다. 셀룰로오스의 저급 지방산 에스테르 중에서는 셀룰로오스 아세테이트인 것이 가

장 바람직하다. 셀룰로오스 에스테르의 아실기 치환도는 2.50~3.00인 것이 바람직하고, 2.75~2.95인 것이 더욱 바람직하고, 2.80~2.90인 것이 가장 바람직하다.

<177> 셀룰로오스 에스테르의 점도 평균 중합도(DP)는 250 이상인 것이 바람직하고, 290 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 셀룰로오스 에스테르는 겔투과 크로마토그래피에 의한 Mm/Mn(Mm은 질량평균 분자량, Mn은 수평균 분자량)의 분자량 분포가 좁은 것이 바람직하다. Mm/Mn의 치는 1.0~5.0인 것이 바람직하고, 1.3~3.0인 것이 더욱 바람직하고, 1.4~2.0인 것이 가장 바람직하다.

<178> 셀룰로오스 에스테르에서는 셀룰로오스의 2위치, 3위치 및 6위치의 히드록실기가 균등하게 치환되지 않고 6위치의 치환도가 작아지는 경향이 있다. 본 발명에 있어서, 셀룰로오스 에스테르의 6위치 치환도는 2위치 및 3위치와 같은 정도 또는 그 이상인 것이 바람직하다. 2위치, 3위치 및 6위치의 치환도의 합계에 대한 6위치 치환도의 비율은 30~40%인 것이 바람직하다. 6위치 치환도의 비율은 31% 이상, 특히 32% 이상인 것이 바람직하다. 6위치의 치환도는 0.88 이상인 것이 바람직하다. 셀룰로오스의 6위치는 아세틸 이외에 탄소수 3개 이상의 아실기(예, 프로피오닐, 부티릴, 발레로일, 벤조일, 아크릴로일)로 치환되어 있어도 좋다. 각 위치의 치환도는 NMR에 의해 측정할 수 있다. 6위치 치환도가 높은 셀룰로오스 에스테르는 일본 특허공개 평11-5851호 공보의 단락번호 0043~0044에 기재된 합성에 1, 단락번호0048~0049에 기재된 합성에 2, 및 단락번호 0051~0052에 기재된 합성에 3을 참조해서 합성할 수 있다.

<179> 셀룰로오스 에스테르 필름에는 기계적 물성을 개량하기 위해서 또는 건조속도를 향상하기 위해서 가소제를 첨가할 수 있다. 가소제로는 인산 에스테르 또는 카르복실산 에스테르가 사용된다. 인산 에스테르의 예로는 트리페닐포스페이트(TPP), 비페닐디페닐포스페이트 및 트리크레실포스페이트(TCP)가 포함된다. 카르복실산 에스테르로는 프탈산 에스테르 및 시트르산 에스테르가 대표적이다. 프탈산 에스테르의 예로는 디메틸 프탈레이트(DMP), 디에틸 프탈레이트(DEP), 디부틸 프탈레이트(DBP), 디옥틸 프탈레이트(DOP), 디페닐 프탈레이트(DPP) 및 디에틸헥실프탈레이트(DEHP)가 포함된다. 시트르산 에스테르의 예로는 0-아세틸시트르산 트리에틸(OACTE) 및 0-아세틸시트르산 트리부틸(OACTB)이 포함된다. 그 밖의 카르복실산 에스테르의 예로는 올레산 부틸, 리시놀산 메틸아세틸, 세바신산 디부틸, 각종의 트리멜리트산 에스테르가 포함된다. 프탈산 에스테르계 가소제(DMP, DEP, DBP, DOP, DPP, DEHP)가 바람직하게 사용된다. DEP 및 DPP이 특히 바람직하다. 가소제의 첨가량은 셀룰로오스 에스테르의 양의 0.1~25질량%인 것이 바람직하고, 1~20질량%인 것이 더욱 바람직하고, 3~15질량%인 것이 가장 바람직하다.

<180> 셀룰로오스 에스테르 필름에는 열화 방지제(예, 산화방지제, 과산화물 분해제, 라디칼 금지제, 금속 불활성화제, 산포획제, 아민)를 첨가해도 좋다. 열화 방지제에 대해서는 일본 특허공개 평3-199201호, 동 5-1907073호, 동 5-194789호, 동 5-271471호, 동 6-107854호의 각 공보에 기재되어 있다. 열화 방지제의 첨가량은 조제하는 용액(도프)의 0.01~1질량%인 것이 바람직하고, 0.01~0.2질량%인 것이 더욱 바람직하다. 첨가량이 0.01질량% 미만이면, 열화 방지제의 효과가 거의 확인되지 않는다. 첨가량이 1질량%를 초과하면, 필름 표면으로의 열화 방지제의 블리드아웃(배어 나옴)이 확인되는 경우가 있다. 특히 바람직한 열화 방지제의 예로는 부틸화히드록시톨루엔(BHT), 트리벤질아민(TBA)을 열거할 수 있다. 또한, 라이트 파이프(light piping) 방지에 극소량의 염료를 첨가해도 좋다. 투과율의 관점에서는 파장 420nm의 광의 투과율이 50% 이상이 되도록 종류 및 양을 조정하는 것이 바람직하다. 염료의 첨가량으로는 0.01ppm~1ppm인 것이 바람직하다.

<181> 셀룰로오스 에스테르 필름에는 Re나 Rth를 제어하기 위해서, 리타레이션 제어제를 첨가할 수 있다. 리타레이션 제어제는 셀룰로오스 에스테르 100질량부에 대하여, 0.01~20질량부의 범위에서 사용하는 것이 바람직하고, 0.05~15질량부의 범위에서 사용하는 것이 더욱 바람직하고, 0.1~10질량부의 범위에서 사용하는 것이 가장 바람직하다. 2종류 이상의 리타레이션 제어제를 병용해도 좋다. 리타레이션 제어제에 대해서는 국제공개 W001/88574호, 국제공개 W000/2619호의 각 팜플렛, 일본 특허공개 2000-111914호, 동 2000-275434호의 각 공보에 기재되어 있다.

<182> 셀룰로오스 에스테르 필름은 셀룰로오스 에스테르 및 다른 성분을 함유하는 용액을 도프로서 사용하여, 솔벤트 캐스트법에 의해 제조할 수 있다. 도프를 드림 또는 밴드 상에 유연하고, 용매를 증발시켜서 필름을 형성할 수 있다. 유연전의 도프는 고형분량이 10~40질량%가 되도록 농도를 조정하는 것이 바람직하다. 고형분량은 18~35질량%인 것이 더욱 바람직하다. 도프를 2층 이상 유연할 수도 있다. 드림 또는 밴드의 표면은 경면상태로 피니시하여 두는 것이 바람직하다. 솔벤트 캐스트법에 있어서의 유연 및 건조방법에 대해서는 미국특허 제2336310호, 동 2367603호, 동 2492078호, 동 2492977호, 동 2492978호, 동 2607704호, 동 2739069호, 동 2739070호, 영국특허 640731호, 동 736892호의 각 명세서, 일본 특허공고 소45-4554호, 동 49-5614호, 일본 특허공개 소60-



176834호, 동 60-203430호, 동 62-115035호의 각 공보에 기재되어 있다.

- <183> 도프는 표면온도가 10℃ 이하의 드림 또는 밴드 상에 유연하는 것이 바람직하다. 유연한 후 2초 이상 바람에 쉰 어 건조하는 것이 바람직하다. 그리고, 얻어진 필름을 드림 또는 밴드로부터 박리하고, 100~160℃에서 연차로 온도를 바꾼 고온풍으로 더 건조해서 잔류 용제를 증발시키는 방법(일본 특허공고 평5-17844호 공보 기재)을 채용할 수 있다. 이 방법에 의하면, 유연으로부터 박리까지의 시간을 단축하는 것이 가능하다. 이 방법을 실시하기 위해서는 유연시의 드림 또는 밴드의 표면 온도에서 도프가 겔화하는 것이 필요하다. 복수의 셀룰로오스 에스테르 용액을 유연하는 경우, 지지체의 진행방향으로 간격을 두고 형성한 복수의 유연구로부터 셀룰로오스 에스테르를 함유하는 용액을 각각 유연시키고, 이들을 적층시키면서 필름을 제조해도 좋다(일본 특허공개 소61-158414호, 일본 특허공개 평1-122419호, 및 동 11-198285호의 각 공보에 기재). 2개의 유연구로부터 셀룰로오스 에스테르 용액을 유연함으로써 필름을 제조할 수도 있다(일본 특허공고 소60-27562호, 일본 특허공개 소61-94724호, 동 61-947245호, 동 61-104813호, 동 61-158413호 및 일본 특허공개 평6-134933호의 각 공보에 기재). 고점도 셀룰로오스 에스테르 용액의 흐름을 저점도의 셀룰로오스 에스테르 용액으로 둘러싸서, 고점도 및 저점도의 셀룰로오스 에스테르 용액을 동시에 압출하는 셀룰로오스 에스테르 필름의 유연방법(일본 특허공개 소56-162617호 공보 기재)을 채용해도 좋다.
- <184> 셀룰로오스 에스테르 필름은 더욱 연신처리에 의해 리타데이션을 더 조정할 수 있다. 연신배율은 3~100%의 범위에 있는 것이 바람직하다. 텐터연신이 바람직하다. 지상축을 고정밀도로 제어하기 위해서, 좌우의 텐터클립 속도 및 이탈 타이밍의 차이를 가능한 한 작게 하는 것이 바람직하다. 연신처리에 대해서는 국제공개W001/88574호 팜플렛의 37쪽 8행~38쪽 8행에 기재되어 있다.
- <185> 셀룰로오스 에스테르 필름에는 표면처리를 실시할 수 있다. 표면처리로는 코로나 방전처리, 글로우 방전처리, 화염처리, 산처리, 알칼리처리 및 자외선 조사처리가 열거된다. 필름의 평면성을 유지하는 관점에서, 표면처리에 있어서 셀룰로오스 에스테르 필름의 온도를 Tg(유리전이온도) 이하, 구체적으로는 150℃ 이하로 하는 것이 바람직하다.
- <186> 셀룰로오스 에스테르 필름의 두께는 제막에 의해 제조하는 경우에는 립 유량과 선속도, 또는 연신 또는 압축에 의해 조정할 수 있다. 사용하는 주 소재에 따라 투습성이 다르기 때문에, 두께조정에 의해 편광판의 보호필름으로서의 바람직한 투습성의 범위로 하는 것이 가능하다. 또한, 상기 셀룰로오스 에스테르 필름의 자유체적은 제막에 의해 제조하는 경우에는 건조 온도와 시간에 의해 조정할 수 있다. 이 경우도 또한 사용하는 주 소재에 따라 투습성이 다르기 때문에, 자유체적 조정에 의해 보호필름으로서 바람직한 투습성의 범위로 하는 것이 가능하다. 셀룰로오스 에스테르 필름의 친소수성은 첨가제에 의해 조정할 수 있다. 자유체적 중에 친수적 첨가제를 첨가함으로써 투습성은 높아지고, 반대로 소수성 첨가제를 첨가함으로써 투습성을 낮게 할 수 있다. 이와 같은 각종의 방법에 의해, 셀룰로오스 에스테르 필름의 투습성을 조정함으로써 편광판의 보호필름으로서 바람직한 투습성의 범위로 할 수 있고, 광학 이방성층의 지지체를 편광판의 보호필름으로 겸할 수 있어, 광학보상능을 갖는 편광판을 저렴하고 높은 생산성으로 제조할 수 있다.
- <187> [편광판]
- <188> 도 5(a)~(d)는 본 발명의 방법에 의해 제조된 광학필름을 구비한 편광판의 개략 단면도이다. 편광판은 일반적으로는 폴리비닐알콜 필름으로 이루어진 편광막을 요오드로 염색하고, 연신을 행함으로써 편광막(21)을 얻고, 그 양면에 보호필름(22 및 23)을 적층해서 제조할 수 있다. 광학 이방성층을 지지하는 폴리머 필름 등으로 이루어진 지지체를 갖는 광학필름을 사용하면, 이 지지체를 보호필름(22 및 23) 중 적어도 하나로 그대로 사용할 수 있다. 이 때, 광학 이방성층(12)은 편광층(21)측에(즉, 광학 이방성층(12)이 지지체(11)보다 편광층(21)에 더 가까이) 배치되어 있어도, 편광층(21)과 반대측에(즉, 광학 이방성층(12)이 지지체(11)보다 편광층(21)에 더 멀리) 배치되어 있어도 좋지만, 도 5(a)에 나타난 것과 같이 광학 이방성층(12)은 편광층(21)과 반대측에 있는 것이 바람직하다. 또한, 도 5(b)와 같이 편광층(21)의 한 쪽의 보호필름(22)의 외측에 점착제 등을 통해서 접합하는 것도 가능하다.
- <189> 도 5(c) 및 (d)은 도 5(a)에 나타난 구성의 편광판에 다른 기능성층(24)을 더 배치한 편광판의 구성예이다. 도 5(c)은 본 발명의 광학보상필름과 편광층(21)을 끼워서 반대측에 배치된 보호필름(23) 상에 다른 기능성층(24)을 배치한 구성 예이며, 도 5(d)은 본 발명의 광학보상필름 상에 다른 기능성층(24)을 배치한 구성예이다. 다른 기능성층의 예로는 특별히 제한하지 않고,  $\lambda/4$ 층, 반사 방지층, 하드코트층 등, 각종의 특성을 부여하는 기능성 층이 열거된다. 이들 층은  $\lambda/4$ 판, 반사방지필름, 하드코트필름 등의 일부재로서, 예컨대 점착제에 의해 접합하여도 좋고, 도 5(d)의 구성예에서는 본 발명의 광학보상필름(광학 이방성층(12)) 상에 다른 기능성층(24)을

형성한 후, 편광층(21)과 접합하여 제조할 수도 있다. 또한, 본 발명의 광학보상필름과 반대측의 보호필름(23) 그 자체를  $\lambda/4$ 판, 반사방지필름, 하드코트 필름 등의 다른 기능성 필름으로 할 수도 있다.

<190> 편광막으로는 요오드계 편광막, 2색성 염료를 사용하는 염료계 편광막이나 폴리엔계 편광막이 열거된다. 요오드계 편광막 및 염료계 편광막은 일반적으로 폴리비닐알콜계 필름을 이용하여 제조한다. 보호필름의 종류는 특별히 한정되지 않고, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오스 프로피오네이트 등의 셀룰로오스 에스테르류, 폴리카보네이트, 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리에스테르 등을 사용할 수 있다. 투명 보호필름은 보통 물형태로 공급되고, 장치의 편광막에 대하여 길이(MD)방향이 일치하도록 하여 연속해서 접합하는 것이 바람직하다. 여기에서, 보호필름의 배향축(지상축)은 어느 방향이라도 좋다. 또한, 보호필름의 지상축(배향축)과 편광막의 흡수축(연신축)의 각도도 특별한 한정은 없고, 편광판의 목적에 따라 적당하게 설정할 수 있다.

<191> 편광막과 보호필름은 수계 접착제로 접합해도 좋다. 수계 접착제 중의 접착제 용제는 보호필름 중을 확산함으로써 건조된다. 보호필름의 투습성이 높으면 높을 수록 건조가 빨라져서 생산성은 향상되지만, 지나치게 높아지면 액정표시장치의 사용 환경(고습하)에 의해, 수분이 편광막 중으로 들어감으로써 편광능이 저하한다. 광학보상필름의 투습성은 폴리머 필름(및 중합성 액정 화합물)의 두께, 자유체적, 또는 친소수성 등에 의해 결정된다. 편광판의 보호필름의 투습성은  $100\sim1000(g/m^2)/24hrs$ 의 범위에 있는 것이 바람직하고,  $300\sim700(g/m^2)/24hrs$ 의 범위에 있는 것이 더욱 바람직하다.

<192> 본 발명에서는 초박형화 등을 목적으로, 편광막의 보호필름 중 일측이 광학 이방성층의 지지체를 겸하고 있어도 좋다. 광학보상필름과 편광막은 광학축의 어긋남 방지나 먼지 등의 이물의 침입 방지 등의 점으로부터, 고착처리되어 있는 것이 바람직하다. 그 고착 적층에는, 예컨대 투명 접착층을 통한 접착방식 등의 적당한 방식을 적용할 수 있다. 그 접착제 등의 종류에 대해서 특별하게 한정은 없고, 구성부재의 광학특성의 변화방지 등의 점으로부터, 접착 처리시의 경화나 건조시에 고온의 프로세스를 요하지 않는 것이 바람직하고, 장시간의 경화처리나 건조시간을 요하지 않는 것이 바람직하다. 이러한 관점에서, 친수성 폴리머계 접착제나 점착층이 바람직하게 사용된다.

<193> 편광막의 한면 또는 양면에 상기 보호필름에 준한 내수성 등의 각종 목적의 보호필름, 표면반사 방지 등을 목적으로 한 반사방지층 또는/및 방현 처리층 등의 적당한 기능층을 형성한 편광판을 사용해도 좋다. 상기 반사 방지층은, 예컨대 불소계 폴리머 코트층이나 다층 금속 증착막 등의 광간섭성 막 등으로서 적당하게 형성할 수 있다. 또한, 방현 처리층도 예컨대 미립자 함유 수지 도포층이나 엠보싱 가공, 샌드 블라스트 가공이나 에칭 가공 등의 적당한 방식으로 표면에 미세 요철구조를 부여하는 등에 의해 표면 반사광이 확산하는 적당한 방식으로 형성할 수 있다.

<194> 또한, 상기 미립자로는, 예컨대 평균 입경이  $0.5\sim20\mu m$ 인 실리카나 산화칼슘, 알루미늄이나 티타니아, 지르코니아나 산화주석, 산화인듐이나 산화카드뮴, 산화안티몬 등의 도전성도 있는 무기계 미립자나, 폴리메틸메타크릴레이트나 폴리우레탄과 같은 적당한 폴리머로 이루어진 가교 또는 미가교의 유기계 미립자 등의 적당한 것을 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있다. 또한, 상기한 접착층 또는 점착층은 이러한 미립자를 함유해서 광확산성을 나타내는 것이어도 좋다.

<195> 본 발명의 편광판은 시판의 슈퍼하이 콘트라스트폼(예컨대, Sanritsu Co., Ltd. 제품 HLC2-5618 등)과 동등 이상의 광학적 성질 및 내구성(단기, 장기에서의 보존성)을 갖는 것이 바람직하다. 구체적으로는 가시광선 투과율이 42.5% 이상이고, 편광도  $\sqrt{\{(T_p - T_c)/(T_p + T_c)\}} \geq 0.9995$ (단,  $T_p$ 는 평행 투과율,  $T_c$ 는 직교 투과율)이고, 온도  $60^\circ C$ , 습도 90%RH 분위기 하에서 500시간, 및  $80^\circ C$ , 드라이분위기 하에 500시간 방치했을 경우의 그 전후에 있어서의 광투과율의 변화율이 절대치에 기초하여 3% 이하, 또한 1% 이하, 편광도의 변화율은 절대치에 기초하여 1% 이하, 또한 0.1% 이하인 것이 바람직하다.

<196> [전사재료]

<197> 도 6(a)~(e)은 본 발명의 방법에 의해 제조된 광학필름 상에 감광성 수지층을 형성하여 제조한 본 발명의 전사재료의 개략 단면도이다. 본 발명의 전사재료는 지지체, 적어도 1층의 광학 이방성층, 및 적어도 1층의 감광성 수지층을 갖고, 적어도 상기 광학 이방성층 및 상기 감광성 수지층을 다른 기판 상에 전사하는 데에 사용되는 재료이다. 도 6(a)에 나타내는 본 발명의 전사재료는 투명 또는 불투명한 가지지체(11) 상에 광학 이방성층(12)과 감광성 수지층(14)을 갖는다. 본 발명의 전사재료는 다른 층을 갖고 있어도 좋고, 예컨대 도 6(b)에 나타내듯이 가지지체(11)와 광학 이방성층(12) 사이에는 전사시에 상대 기판측의 요철을 흡수하기 위한 쿠션성과 같



은 역학특성 컨트롤 또는 요철 추수성 부여를 위한 층(15)을 갖고 있어도 좋고, 또한 도 6(c)에 나타내듯이 광학 이방성층(12) 중의 액정성 분자의 배향을 제어하기 위한 배향층으로서 기능하는 층(13)이 배치되어도 좋고, 또한 도 6(d)에 나타내듯이 양쪽의 층을 갖고 있어도 좋다. 또한, 도 6(e) 감광성 수지층의 표면보호 등의 목적으로부터, 최표면에 박리가 가능한 보호층(16)을 형성해도 좋다.

<198> [액정표시장치용 피전사 기관]

<199> 본 발명의 전사재료는 액정표시장치용 기관에 전사되어, 액정셀의 시야각 보상을 위한 광학 이방성층을 구성할 수 있다. 또한, 컬러필터와의 조합에 의해 R, G, B의 색마다에 액정셀의 시야각 보상을 위한 광학 이방성층을 구성할 수 있다. 이러한 층이 전사된 기관은 액정셀의 한쌍의 기관의 어느 한쪽에 사용되어도 좋고, 양쪽에 사용되어도 좋다. 도 7(a)에 본 발명의 전사재료에 의해 제조된 광학 이방성층을 갖는 기관의 일례의 개략 단면도이다. 피전사 기관(30)으로는 투명하면 특별히 한정하지 않지만, 복굴절이 작은 것이 바람직하고, 유리나 저복굴절성 폴리머 등이 사용된다. 기관 상에는 본 발명의 전사재료를 이용하여 형성된 광학 이방성 층(27)이 있고, 그 위에 블랙 매트릭스(29), 그 위에 컬러필터층(28)이 더 형성되어 있다. 도 7(a) 중에서는 생략하였지만, 광학 이방성층(27)과 기관(30) 사이에는 전사재료 중의 구성층인 감광성 수지층이 배치되어 있어, 광학 이방성층(27)과 기관(30)은 감광성 수지층을 통하여 접착되어 있다. 컬러필터층(28)의 그 위에는 투명 전극층(25), 그 위에는 액정셀 중의 액정분자를 배향시키기 위한 배향층(26)이 더 형성되어 있다. 본 발명의 전사재료를 이용해서 광학 이방성층(27)을 기관(30) 상에 형성한 후에, 레지스트를 균일하게 도포하고, 그 후에 마스크 조사후 현상에서 불필요부를 제거하는 방법에 의해 블랙 매트릭스(22) 및 컬러필터층(28)을 제조해도 좋고, 또한 최근 제안되어 있는 인쇄 방식이나 잉크젯 방식을 이용해서 형성해도 좋다. 후자의 쪽이 비용면에서는 바람직하다.

<200> 도 7(b)에 본 발명의 전사재료에 의해 제조된 광학 이방성층을 갖는 컬러필터를 구비한 기관의 일례의 개략 단면도이다. 피전사 기관(30)으로는 투명한 기관이면 특별히 한정하지 않지만, 복굴절이 작은 기관이 바람직하고, 유리나 저복굴절성 폴리머 등이 사용된다. 기관 상에는 일반적으로 블랙 매트릭스(29)가 형성되고, 그 위에 본 발명의 전사재료로 전사한 후, 마스크 조사 등에 의해 패터닝된 감광성 수지층으로 이루어진 컬러 필터층(28) 및 광학 이방성층(27')이 형성되어 있다. 도 4에는 R, G, B의 컬러필터층(28)을 형성한 형태를 나타내었지만, 최근 잘 알려져 있듯이 R, G, B, W(백)의 층으로 이루어진 컬러필터층을 형성해도 좋다. 광학 이방성층(27')은 r, g, b 영역으로 분할되고, R, G, B 각각의 필터층(28)의 색에 대하여 각각 최적인 위상차 특성을 갖고 있다. 광학 이방성층(27') 상에는 전사재료로 전사된 다른 층이 있어도 좋지만, 액정셀 내에는 전혀 불순물이 혼입되지 않도록 해야만 하기 때문에, 패터닝시의 현상, 세정 처리시에 제거되는 것이 바람직하다. 광학 이방성층(27') 상에는 투명 전극층(25), 그 위에는 액정셀 중의 액정분자를 배향시키기 위한 배향층(26)이 더 형성되어 있다.

<201> 또한, 본 발명의 전사재료를 사용하고, 도 7(c)에 나타내듯이 하나의 기관 상에 본 발명의 전사재료를 사용하는, 패터닝되어 있지 않은 솔리드 광학 이방성층(27)과 패터닝된 광학 이방성층(27')의 2개를 형성해도 좋다. 또한, 도면은 생략하지만, 본 발명의 전사재료를 사용하는, 액정셀의 한 쌍의 대향기관의 일측 기관에 솔리드 광학 이방성층(27)을 형성하고, 타측의 기관에 패터닝된 광학 이방성층(27')을 컬러필터층(28)과 함께 형성해도 좋다. 한 쌍의 대향 기관측의 일측에는 일반적으로 TFT 어레이 등의 구동용 전극이 배치되어 있는 것이 많고, 구동용 전극 상에 솔리드 광학 이방성층(27)을 형성해도 좋고, 구동용 전극 상에 패터닝된 광학 이방성층(27')을 컬러필터층(28)과 함께 형성해도 좋다. 광학 이방성층은 기관 상이면 어느 위치에 형성되어도 좋지만, TFT를 갖는 액티브 구동형의 경우 광학 이방성층의 내열성 때문에 실리콘층보다도 위에 형성되는 것이 바람직하다.

<202> 본 발명의 전사재료를 사용함으로써, 1회의 전사-조사-현상 프로세스로, 1색의 컬러필터와 이것에 대응한 광학 이방성층이 동시에 형성가능하므로, 일본 특허공개 평3-282404호 공보에 기재되어 있는 것과 같은 컬러필터 제조공정의 경우와 동일한 공정수로, 액정표시장치의 시야각 특성을 개량할 수 있다.

<203> [액정표시장치]

<204> 도 8은 본 발명의 편광판을 사용한 액정표시장치의 일례이다. 액정표시장치는 상하의 전극 기관간에 네마틱 액정을 끼워서 이루어진 액정셀(55), 및 액정셀의 양측에 배치된 한 쌍의 편광판(56 및 57)을 갖고 있고, 편광판 중 적어도 일측에는 도 5에 나타낸 본 발명의 편광판을 사용하고 있다. 본 발명의 편광판을 사용할 때에는 광학 이방성층이 편광층과 액정셀의 전극기관의 사이에 위치하도록 배치할 수 있다. 네마틱 액정분자는 전극기관 상에 실시된 배향층 및 그 표면의 러빙처리 또는 린 등의 구조물을 형성함으로써, 소정의 배향상태가 되도록 제어되고 있다.

- <205> 편광판에 끼워진 액정셀의 하측에는 휘도향상필름이나 확산필름과 같은 조광필름(54)을 1장 이상 갖고 있어도 좋다. 또한, 조광필름의 하측에는 냉음극관(51)으로부터 나온 광을 정면에 조사하기 위한 반사판(52)과 도광판(53)을 갖고 있다. 이 냉음극관과 도광판으로 이루어진 백라이트 유닛 대신에, 최근에는 냉음극관을 액정셀의 아래에 수개 배열한 직하형 백라이트나, 광원으로서 LED를 사용한 LED 백라이트 또는 유기 EL, 무기 EL 등을 이용하여 면발광시키는 백라이트도 사용되고 있고, 본 발명에서도 사용할 수 있다.
- <206> 또한, 도면에는 나타내지 않았지만, 반사형 액정표시장치의 형태에서는 편광판은 관찰측에 1장 배치하는 것만으로 좋고, 액정셀의 배면 또는 액정셀의 하측기판의 내면에 반사막을 형성한다. 물론, 상기 광원을 사용한 프론트 라이트를 액정셀 관찰측에 설치하는 것도 가능하다. 또한, 표시장치의 1화소 내에 투과부와 반사부를 형성한 반투과형도 가능하다.
- <207> 도 9는 본 발명의 전사재료를 사용한 액정표시장치의 일례의 개략 단면도이다. 도 9(a)~(c)의 예는 각각 도 7(a)~(c)의 유리기판을 상측 기판으로서 사용하는, 32로 나타내는 TFT 부착 유리기판을 대향기판으로 하여 사이에 액정(31)을 끼운 액정셀(37)을 사용한 액정표시장치이다. 액정셀(37)의 양측에는 2장의 셀룰로오스 에스테르 필름(34, 35)에 끼워진 편광층(33)으로 이루어진 편광판(36)이 배치되어 있다. 액정셀측의 셀룰로오스 에스테르 필름(35)으로서, 광학보상에 기여하는 광학필름을 사용해도 좋고, 34와 같이 보호필름으로서의 기능만이어도 좋다. 도면에는 나타내지 않았지만, 반사형 액정표시장치의 형태에서는 편광판은 관찰측에 1장 배치한 것만으로도 좋고, 액정셀의 배면 또는 액정셀의 하측 기판의 내면에 반사막을 형성한다. 물론, 프론트 라이트를 액정셀 관찰측에 설치하는 것도 가능하다. 또한, 표시장치의 1화소 내에 투과부와 반사부를 형성한 반투과형도 가능하다. 본 액정표시장치의 표시모드는 특별한 제한은 없고, 모두 투과형 및 반사형 액정표시장치에 사용하는 것이 가능하다. VA 모드, STN 모드, TN 모드, OCB 모드 등의 액정표시장치에 이용할 수 있다. 그 중에서도 색시야각 특성 개량이 기대되는 VA 모드에 대하여, 본 발명은 효과를 발휘한다.
- <208> VA 모드의 액정셀은 대향면이 러빙처리된 후 하부 기판 사이에 유전 이방성이 음의 액정성 분자를 봉입하여 이루어진다. 예컨대,  $\Delta n=0.0813$ , 및  $\Delta \epsilon=-4.6$  정도의 액정분자를 사용하고, 액정분자의 배향방향을 나타내는 디렉터, 소위 틸트각이 약  $89^\circ$  인 액정셀을 제조할 수 있다. 이 때, 액정층의 두께  $d$ 는  $3.5\mu\text{m}$  정도로 할 수 있다. 액정층의 두께  $d(\text{nm})$ 와 굴절율 이방성  $\Delta n$ 의 곱  $\Delta n \cdot d$ 의 크기에 의해 백색표시 시의 밝기가 변화한다. 최대 밝기를 얻기 위해서는 액정층의 두께  $d$ 는  $2\sim 5\mu\text{m}(2000\sim 5000\text{nm})$ 의 범위인 것이 바람직하고,  $\Delta n$ 은  $0.060\sim 0.085$ 의 범위이다.
- <209> 액정셀 상하부 기판의 내측에는 투명전극이 형성되지만, 전극에 구동 전압을 인가하지 않는 비구동 상태에서는 액정층 중의 액정분자는 기판면에 대하여 대략 수직으로 배향하고, 그 결과 액정 패널을 통과하는 광의 편광상태는 거의 변화하지 않는다. 액정셀의 상측 편광판의 흡수축과 하측 편광판의 흡수축은 대략 직교하여 있으므로, 광은 편광판을 통과하지 않는다. 즉, VA 모드의 액정표시장치에서는 비구동 상태에 있어서 이상적인 흑색 표시를 실현할 수 있다. 이에 반하여, 구동 상태에서는 액정분자는 기판면에 평행한 방향으로 경사져서, 액정 패널을 통과하는 광은 경사한 액정분자에 의해 편광상태를 변화시켜 편광판을 통과한다.
- <210> 여기까지는, 상하 기판 사이에 전계가 인가되기 때문에, 전계방향에 수직하게 액정분자가 응답하는 유전율 이방성이 음인 액정재료를 사용한 예를 나타내었지만, 전극을 일측 기판에 배치하여 전계가 기판면에 평행한 횡방향으로 인가되는 경우에는 액정재료는 양의 유전율 이방성을 갖는 것을 사용할 수도 있다.
- <211> VA 모드의 특징은 고속 응답인 것 및 콘트라스트가 높은 것이다. 그러나, 콘트라스트는 정면에서는 높지만 경사방향에서는 저하한다고 하는 문제가 있다. 흑색 표시 시에 액정성 분자는 기판면에 수직하게 배향하여 있기 때문에, 정면으로부터 관찰하면 액정분자의 복굴절은 거의 없으므로 투과율이 낮아서, 고콘트라스트가 얻어진다. 그러나, 비스듬하게 관찰한 경우에는 액정성 분자에 복굴절이 생긴다. 또한, 상하의 편광판 흡수축의 교차각은 정면에서는  $90^\circ$ 의 직교이지만, 비스듬하게 본 경우에는  $90^\circ$ 보다 커진다. 이 2개의 요인 때문에 경사방향에서는 누출광이 생기기 쉬워서, 콘트라스트가 저하하는 경향이 있다. 본 발명에서는 본 발명의 광학보상필름을 액정셀과 편광판 사이에 배치함으로써, 본 발명의 편광판을 사용함으로써, 또/또는 본 발명의 전사재료로부터 전사된 광학 이방성층을 적어도 1층 포함(바람직하게는 액정셀 내에 포함)함으로써, 이 문제를 해결할 수 있다.
- <212> VA 모드에서는 백색표시 시에는 액정성 분자가 경사져 있지만, 경사방향과 그 역방향에서는 비스듬하게 관찰했을 때의 액정성 분자의 복굴절의 크기가 달라져서, 휘도나 색조에 차이가 생긴다. 이것을 해결하기 위해서는 액정셀을 멀티 도메인으로 하는 것이 바람직하다. 멀티 도메인이란 1개의 화소 중에 배향상태가 다른 복수의 영역을 형성한 구조를 한다. 예컨대, 멀티 도메인 방식의 VA 모드의 액정셀에서는 1개의 화소중에 전계 인가의 액정성 분자의 경사각이 서로 다른 복수 영역이 존재한다. 멀티 도메인 방식의 VA 모드 액정셀에서는 전계 인가에

의한 액정성 분자의 경사각을 화소 마다 평균화할 수 있고, 이것에 의해서 시각 특성을 평균화할 수 있다. 1 화소내에서 배향을 분할하기 위해서는 전극에 슬릿을 형성하거나, 돌기를 형성하거나, 전계 방향을 바꾸거나, 전계 밀도에 편재를 갖게 하거나 함으로써 달성할 수 있다. 전계 방향에 균등한 시야각을 얻기 위해서는 이 분할 수를 많게 하면 좋지만, 백색표시 시의 투과율이 감소해 버리기 때문에 4분할이 바람직하다.

<213> VA 모드인 액정표시장치에서는 Twisted Nematic 모드(TN 모드)의 액정표시장치에서 일반적으로 사용되고 있는 카이랄제의 첨가는 동적 응답특성을 열화시키기 때문에 사용하는 경우는 적지만, 배향불량을 저감시키기 위해서 첨가되는 경우도 있다. 배향 분할의 영역 경계에서는 액정분자가 응답하기 어렵다. 이 때문에, 노말리블랙 표시에서는 흑색 표시가 유지되기 때문에, 휘도저하가 문제가 된다. 액정재료에 카이랄제를 첨가하는 것은 경계 영역을 작게 하는 것에 기여한다.

# <214> 실시예

<215> 이하에, 실시예를 들어서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 시약, 물질량과 그 비율, 조작 등은 본 발명의 취지로부터 이탈하지 않는 한 적당하게 변경될 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하의 구체예에 제한되는 것은 아니다.

<216> [실시예 1~5 및 비교예 1: 광학필름의 제조]

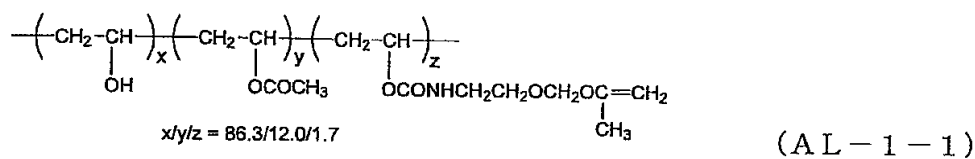
<217> (투명 지지체 S-1의 제조)

<218> 시판의 셀룰로오스 아세테이트 필름인 Fujitac TD80UF(FujiFilm Corporation 제품, Re=3nm, Rth=50nm)을 투명 지지체 S-1로서 사용하였다.

<219> (배향층용 도포액 AL-1의 조제)

<220> 하기 조성물을 조제하고, 구멍 직경 30 $\mu$ m의 폴리프로필렌제 필터로 여과하고, 배향층용 도포액 AL-1로서 사용하였다. 변성 폴리비닐알콜은 일본 특허공개 평9-152509호 공보 기재의 것을 사용하였다.

배향층용 도포액 조성(질량%)	
변성 폴리비닐알콜 AL-1-1	4.01
물	72.89
메탄올	22.83
글루타르알데히드(가교제)	0.20
시트르산	0.008
시트르산 모노에틸에스테르	0.029
시트르산 디에틸에스테르	0.027
시트르산 트리에틸에스테르	0.006



<222>

<223> (중간층/배향층용 도포액 AL-2의 조제)

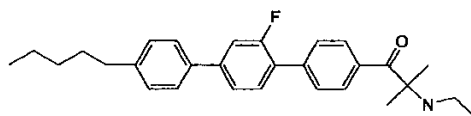
<224> 하기 조성물을 조제하고, 구멍 직경 30 $\mu$ m의 폴리프로필렌제 필터로 여과하여 박리용 중간층/배향층용 도포액 AL-2로서 사용하였다.

중간층/배향층용 도포액 조성(질량%)	
폴리비닐알콜(PVA205, Kuraray Co., Ltd. 제품)	3.21
폴리비닐피롤리돈(Luvitec K30, BASF Japan Ltd. 제품)	1.48
증류수	52.1
메탄올	43.21

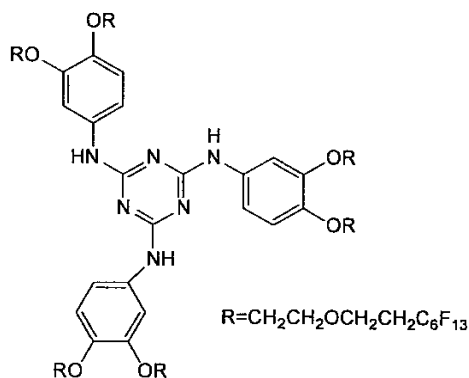
<226> (광학 이방성층용 도포액 LC-1의 조제)

<227> 하기 표에 나타내는 조성물을 조제후, 구멍 직경 0.2 $\mu$ m의 폴리프로필렌제 필터로 여과하여 광학 이방성층용 도포액 LC-1로서 사용하였다. 표중, LC242는 로드형상 액정(중합성 액정, Paliocolor LC242, BASF Japan Ltd.), LC756은 카이랄제(Paliocolor LC756, BASF Japan Ltd.), 2색성 광중합 개시제 LC-1-1은 EP1388538 A1, page 21에 기재된 방법에 의해 합성하였다. 수평 배향제 LC-1-2은 Tetrahedron Lett. 지, 제43권, 6793쪽(2002)에 기재된 방법에 준하여 합성하였다.

광학 이방성층용 도포액 조성(질량%)	
로드형상 액정(Paliocolor LC242, BASF Japan Ltd.)	33.37
카이랄제(Paliocolor LC756, BASF Japan Ltd.)	3.10
광중합 개시제(LC-1-1)	1.55
LC-1-2	0.08
디아족시디아니솔	0.50
메틸에틸케톤	61.40



(LC-1-1)



(LC-1-2)

<229>

<230> (열가소성 수지층용 도포액 CU-1의 조제)

<231> 하기 조성물을 조제하고, 구멍 직경 30 $\mu$ m의 폴리프로필렌제 필터로 여과하여, 열가소성 수지층용 도포액 CU-1로서 사용하였다.

열가소성 수지층용 도포액 조성(질량%)	
메틸 메타크릴레이트/2-에틸헥실 아크릴레이트/벤질메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체 (공중합 조성비(몰비)=55/30/10/5, 중량평균 분자량=10만, Tg $\approx$ 70 $^{\circ}$ C)	5.89
스티렌/아크릴산 공중합체 (공중합 조성비(몰비)=65/35, 중량평균 분자량=1만, Tg $\approx$ 100 $^{\circ}$ C)	13.74
BPE-500(Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. 제품)	9.20
Megafac F-780-F(Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated 제품)	0.55
메탄올	11.22
프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트	6.43
메틸에틸케톤	52.97

<233> (감광성 수지층용 도포액 PP-1의 조제)

<234> 하기 조성물을 조제후, 구멍 직경 0.2 $\mu$ m의 폴리프로필렌제 필터로 여과하여, 감광성 수지층용 도포액 PP-1로서 사용하였다.

감광성 수지층용 도포액 조성(질량%)	
벤질메타크릴레이트/메타크릴산=72/28몰비의 랜덤 공중합물 (중량평균 분자량 3.7만)	5.0
벤질메타크릴레이트/메타크릴산=78/22몰비의 랜덤 공중합물 (중량평균 분자량 4.0만)	2.45
KAYARAD DPHA(Nippon Kayaku Co., Ltd. 제품)	3.2
라디칼 중합 개시제 (Irgacure907, Ciba Specialty Chemicals Corporation 제품)	0.75
증감제(Kayacure DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제품)	0.25
양이온 중합 개시제 (디페닐요오드늄헥사플루오로포스페이트, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제품)	0.1
프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트	27.0
메틸에틸케톤	53.0
시클로헥사논	9.1
Megafac F-176PF(Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated 제품)	0.05

<236> (셀룰로오스 에스테르 필름의 편면 비누화 처리)

<237> 셀룰로오스 에스테르 필름을 온도 60℃의 유전식 가열물에 통과시켜, 필름 표면온도를 40℃로 승온한 후에, 하기에 나타내는 조성의 알칼리 용액을 바코터를 이용하여 14ml/m<sup>2</sup>로 도포하였다. 그리고, 110℃로 가열한 스틱식 원적외선 히터(Noritake Company, Inc. 제품) 하에 10초간 체류시킨 후에, 동일한 바코터를 이용하여 순수를 3 ml/m<sup>2</sup> 도포하였다. 이 때의 필름 온도는 40℃이었다. 이어서, 파운텐 코터에 의한 수세와 에어나이프에 의한 절수를 3회 되풀이한 후, 70℃의 건조 구역에 2초간 체류시켜서 건조하였다.

<238> (편광 UV 조사장치 POLUV-1, POLUV-2)

<239> 도 10에 나타낸 바와 같이 자외선 광원으로서는 350~400nm로 강한 발광 스펙트럼을 갖는 D-Bulb를 탑재한 마이크로웨이브 발광방식의 자외선 조사장치(Light Hammer 10, 240W/cm, Fusion UV Systems사 제품)(9)를 광원 유닛으로서 사용하고, 조사면에서 4cm 떨어진 위치에 파장선택 필터(4)(단파장 커트필터, LU0350, Asahi Spectra CO., LTD. 제품)를 조사면에서 3cm 떨어진 위치에, 와이어 그리드 편광필터(6)(ProFlux PPL02(고투과율 타입), Moxtek Inc. 제품)을 조사면에서 2.5cm 떨어진 위치에 50mm×50mm의 알루미늄판을 2장 사용해서 에퍼쳐(5)를 형성해서 편광 UV조사장치 POLUV-1을 제조하였다. 또한, POLUV-1의 와이어 그리드 편광필터를 유전체 미러(초광대역 유전체 평면 미러, TFMS-50C08-4/11, SIGMA KOKI CO., LTD. 제품)로 한 편광 UV 조사장치 POLUV-2를 제조하였다.

<240> (조사량 및 조도의 측정)

<241> 표 1에 나타내는 조건에서, 실시예 1, 2, 및 비교예 1~4의 편광 자외선 조사를 각각 실시하였다.

<242> 또한, 조도 측정 및 소광비 측정에는 조도계(UVPF-A1, Eye Graphics Co., Japan 제품), 편광자 및 검광자에는 와이어 그리드 편광 필터(ProFlux PPL02(고투과율 타입), Moxtek Inc. 제품)를 사용하였다.

<243> 투명 지지체 S-1의 편면을 상술한 편면 비누화 처리법을 사용해서 비누화 처리한 후, 그 위에 배향층용 도포액 AL-1을 #14의 와이어 바코터로 도포하고, 60℃의 온풍에서 60초, 90℃의 온풍에서 150초 더 건조해서 두께 1.0  $\mu$ m의 배향층을 형성하였다. 계속해서, 형성한 배향층을 투명 지지체의 반송방향(MD방향)에 대하여 러빙처리한 후, 그 위에 광학 이방성층용 도포액 LC-1을 #7의 와이어 바코터로 도포하고, 막면온도(적외 방사 온도계 IT2-01(Keyence Corporation 제품)에 의해 측정. 이하 동일)가 95℃에서 2분간 가열건조 숙성해서 균일한 액정상을 갖는 광학 이방성층을 형성하였다. 또한, 숙성후 즉시, 광학 이방성층에 대하여 막면온도 80℃, 산소농도 0.3% 이하의 질소분위기 하에서 편광 UV 조사장치 POLUV-1 및 POLUV-2를 이용하여 표 1에 나타내는 조건에서 편광 자



외선을 조사하여, 실시예 1, 2 및 비교예 1~4의 광학필름을 제조하였다. 편광 자외선 조사시의 지지체의 반송속도는 5m/분으로 하였다. 광학이방층은 고정화 후 승온해도 액정성을 나타내지 않았다.

또한, LC-1 중에 사용된 로드형상 액정(Paliocolor LC242, BASF Japan Ltd.)의 등방 상전이온도는 100.2℃이었다.

# 표 1

	편광자외선의 종류	슬릿폭 (도 1 중의 8)	1 이상 8 이하의 소광비가 차지하는 비율	지지체 5m/분 반송시 에서의 조사량
		mm	%	mJ/cm <sup>2</sup>
실시예 1	POLUV-1	60	13	322
실시예 2	POLUV-1	40	7	276
실시예 3	POLUV-1	20	5	173
실시예 4	POLUV-1	10	5	91
실시예 5	POLUV-2	40	5	50
비교예 1	POLUV-1	90	17	345

표 1에 나타난 바와 같이, 슬릿폭을 조정함으로써 소광비가 낮은(1 이상 8 이하) 광이 시료에 조사되는 것을 막을 수 있어, 본 발명의 방법을 실시가능하다. 또한, 표 1에 나타내는 결과로부터, 상기한 바와 같이 슬릿폭을 좁혀 가면, 조도가 저하하여 시료에 조사되는 조사량이 작아지지만, 반송속도 등을 조정함으로써 충분한 강도를 갖는 광학 이방성층을 형성가능한 조사량으로 할 수 있다.

또한, 비교예 2의 유전체 미러 편광자에 대해서는 일본 특허공표 2002-512850호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 광의 이용효율이 나쁘기 때문에 조사량이 와이어 그리드 편광자에 비교해서 낮은 것도 표 1로부터 이해할 수 있다.

(위상차 측정)

KOBRA 21ADH(Oji Scientific Instruments 제품)에 의해, 589nm에서의 정면 리타데이션 Re 및 지상축을 회전축으로 하여  $\pm 40^\circ$  샘플을 경사시켰을 때의 리타데이션 Re(40), Re(-40)를 측정하였다. 광학이방층의 위상차는 각 각도에 있어서의 광학보상필름 전체의 위상차로부터 각 각도에서의 지지체의 위상차를 뺌으로써 구하였다.

(내찰상성 시험)

러빙 테스트를 사용하여 이하의 조건에서 러빙 테스트를 행하였다.

평가환경 조건: 25℃, 60%RH

러빙재: 시료와 접촉하는 테스트의 러빙 선단부(1cm×1cm)에 Dusper(Ozu Corporation 제품)을 감고, 움직이지 않도록 밴드고정하였다.

이동거리(편도): 10cm, 러빙 속도: 13cm/초, 하중: 500g/cm<sup>2</sup>, 선단부 접촉면적: 1cm×1cm, 러빙 회수: 50회 왕복.

러빙을 종료한 시료의 이면에 유성 흑색 잉크를 칠하고, 반사광에서 목시 관찰하여 러빙 부분의 상처를 이하의 기준으로 평가하였다.

◎: 매우 주의깊게 보아도 전혀 상처가 보이지 않음.

○: 매우 주의깊게 보면 약간 약한 상처가 보임.

△: 약간 약한 상처가 보임.

×: 상처가 보임.

(면형상 평가)

샤커스텐(schaukasten) 상에, 크로스 니콜의 편광판 사이에 광학필름을 배치하고, 액정의 배향을 확인하였다.

○: 전면 배향하고 있음.



<263> △: 부분적으로 배향이 흐트러져 있음.

<264> ×: 전면적으로 배향이 흐트러져 있음.

<265> [실시에 1 및 2과 비교예 1의 비교]

<266> 실시예 1, 2 및 비교예 1의 위상차 측정, 면형상 평가, 대찰상성 시험 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

<267>

	Re0	Re(40)	Re(-40)	면형상	러빙시험
	nm	nm	nm	-	-
실시예 1	59.2	103.4	105.2	○	○
실시예 2	59.4	104.5	106.1	○	○
비교예 1	58.8	105.0	106.1	○	○

<268>

<269> 표 2에 나타내는 바와 같이, 비교예 1에 비해서 실시예 1 및 2의 광학 이방성층의 Re0의 치는 높고, 바람직한 광학특성을 나타내었다. 본 발명의 범위인 실시예 1 및 2의 조건에서 편광 자외선 조사를 행하면, 상기 편광 자외선 조사 시에 2색성 중합 개시제로부터의 라디칼 발생이 국제화하여 중합이 국소적으로 진행되었기 때문에, 콜레스테릭 배향의 왜곡이 충분해져서 바람직한 광학특성이 얻어지는 것으로 생각된다.

<270> [실시예 1~5의 비교(조사량)]

<271> 다음에, 상기와 같은 방법으로 실시예 3~5에 대해서, 면형상 평가 및 러빙 시험을 실시하였다. 이하의 표 3에 실시예 1 및 2의 결과와 함께 나타낸다.

표 3

<272>

	면형상	러빙시험
	-	-
실시예 1	○	○
실시예 2	○	○
실시예 3	○	△
실시예 4	○	△
실시예 5	△	×

<273> 실시예 3~5는 소광비가 1 이상 8 이하의 성분의 비율이 5%이고, 편광 자외선 조사로서는 바람직하지만, 슬릿폭을 좁게 했기 때문에 조사량이 불충분해지고, 그 결과 광학 이방성층의 강도가 실시예 1 및 2보다도 열화하였다. 특히, 실시예 5는 광의 이용효율이 나쁜 유전체 미리 편광자를 이용하고 있기 때문에, 조사량이 더욱 낮고, 강도가 저하하여 있는 것을 이해할 수 있다.

<274> 또한, 표 3에는 나타내지 않지만, 실시예 3~5에서 형성한 광학 이방성층의 광학특성(Re0, Re(40) 및 Re(-40))을 각각 측정했지만, 실시예 1 및 2에서 형성한 광학 이방성층의 광학특성의 쪽이 우수하였지만, 반송속도를 느리게 함으로써 실시예 1 및 2과 비교해서 동등의 광학특성을 나타내는 광학 이방성층을 형성할 수 있었다.

<275> [실시예 6~9의 비교(막면온도)]

<276> 광학 이방성층용 도포액을 도포해서 형성한 도막의 막면온도를 표 4에 나타내는 조건으로 유지하고, 표 1의 실시예 2에 나타내는 편광 UV를 조사하였다(실시예 6~9). 막면온도 이외의 조건은 실시예 2와 동일하게 하였다. 형성한 광학 이방성층에 대해서 상기와 마찬가지로 면상시험을 실시하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

<277>

	지지체 막면온도	면형상
	℃	

실시예 6	90	○
실시예 2	80	○
실시예 7	60	△
실시예 8	25	×
실시예 9	50	×

<278> 표 4에 나타내는 바와 같이, 편광 UV 조사시의 막면온도가 낮아지면 배향이 흐트러지는 경향이 있어, 양호한 면상을 얻기 위해서는 사용한 액정 화합물의 등방 상전이온도에 가까운 온도인 것이 바람직한 것을 이해할 수 있다.

<279> 또한, 표 4에는 나타내지 않지만, 실시예 6~9에서 형성한 광학 이방성층의 광학특성(Re0, Re(40) 및 Re(-40))을 각각 측정했지만, 실시예 6에서 형성한 광학 이방성층은 실시예 2에서 형성한 광학 이방성층과 마찬가지로 광학특성이 우수하였지만, 실시예 8 및 9에서 형성한 광학 이방성층의 광학특성은 실시예 2와 비교해서 열화하였다. 따라서, 바람직한 광학특성을 얻는 관점에서, 막면온도를 등방 상전이온도에 가까운 온도로 편광 자외선 조사를 실시하는 것이 바람직한 것을 이해할 수 있다.

<280> [실시예 10~15의 비교(후처리 광조사)]

<281> 표 5에 나타내는 조사조건을 이용하여 표 6에 나타내는 조합으로 자외선 조사를 실시하였다. 자외선 UV 조사조건을 하기 조사조건 A 또는 B로 대신하여 조사를 복수회 행하고, 후처리 광조사를 하기 조사조건 C로 행하는 등, 편광 UV 조사조건을 대신한 이외는 실시예 1과 동일한 조건에서 광학 이방성층을 형성하였다.

표 5

<282>

	편광	1 이상 8 이하의 소광비가 차지하는 비율	조사량	반송속도
		%	mJ/cm <sup>2</sup>	m/min
조사조건A	있음	7	150	10
조사조건B	있음	7	75	20
조사조건C	없음	-	350	5

표 6

<283>

	1회째 조사	2회째 조사
실시예 10	실시예 1	조사조건 C
실시예 11	실시예 2	조사조건 C
실시예 12	조사조건 A	조사조건 C
실시예 13	조사조건 B	조사조건 C
실시예 14	조사조건 A	-
실시예 15	조사조건 B	-

<284> 상기와 같은 방법으로, 광학특성, 면형상 평가 및 러빙 시험을 행하였다. 결과를 이하의 표 7에 나타낸다.

표 7

<285>

	Re0(nm)	Re(40)(nm)	Re(-40)(nm)	면형상	러빙 시험
실시예 10	59.4	102.3	105.7	○	◎
실시예 11	61.8	109.9	107.8	○	◎
실시예 12	52.2	96.4	98.0	○	○
실시예 13	45.3	83.4	82.2	○	○
실시예 14	37.4	78.0	78.8	△	△
실시예 15	34.0	72.3	72.9	△	×

<286> 표 7에 나타내는 바와 같이, 편광 UV 조사후에 비편광 UV를 조사함으로써 배향 및 경막이 개선되는 것을 알 수

있다. 또한, 놀랍게도 본 실시예에서는 위상차에 대해서도 개선 경향이 있었다.

[실시예 16: 광학보상필름을 갖는 편광판의 제조]

상기에서 제조한 실시예 1의 광학필름 및 시판의 Fujitac TD80UF(FujiFilm Corporation 제품,  $R_{th}=3nm$ ,  $R_{th}=50nm$ )을 1.5몰/L의 수산화 나트륨 수용액에 55℃에서 2분간 침지하였다. 계속해서 실온의 수세 욕조 중에서 세정하고, 30℃에서 0.05몰/L의 황산을 이용하여 중화하였다. 이것을 다시 실온의 수세 욕조 중에서 세정하고, 100℃의 온풍에서 더 건조하였다. 그 후, 수세, 중화처리를 행하고, 이 2장의 비누화 피니쉬한 필름을 편광판의 보호막으로서 편광막의 양면에 폴리비닐알콜계 접착제를 이용하여 물·투·몰로 접착시켜 일체형 편광판을 제조하였다.

[실시예 17: VA-LCD 액정표시장치의 제조과 평가]

시판의 VA-LCD(SyncMaster 173P, Samsung Electronics Co., Ltd. 제품)의 상하측 편광판을 박리하고, 상측에는 일반적인 편광판을, 하측에는 상기 실시예 16에서 제조한 실시예 1의 광학필름을 갖는 편광판을 광학 이방성층이 액정셀 기판 유리면이 되도록 접착제로 접합시켜서 본 발명의 액정표시장치를 제조하였다. 제조한 액정표시장치의 단면 개략도를 각 층의 광학적 축의 각도 관계와 함께 도 11에 나타낸다. 도 11 중, 41은 편광층, 42는 투명 지지체, 43은 배향층, 44는 광학 이방성층(42~44는 실시예 1에서 제조된 광학필름), 45는 편광판 보호필름, 46은 액정셀용 유리기판, 47은 액정셀 및 48은 접착층이다. 또한, 편광층(41) 중의 화살표는 흡수축의 방향을, 광학 이방성층(44)이나 그 지지체(44) 및 보호필름(45) 중의 화살표는 지상축의 방향을 나타내고, 환형 표시는 화살표가 지면에 대한 법선방향인 것을 나타낸다.

(VA-LCD 액정표시장치의 평가)

제조한 액정표시장치의 시야각 특성을 시야각 측정장치(EZ Contrast 160D, ELDIM 제품)로 측정하였다. 또한, 특히 기울기 45° 방향에 대해서 목시로도 평가하였다. 실시예 2의 EZ Contrast에 의한 콘트라스트 특성을 도 12에, 목시 평가 결과를 이하에 나타낸다.

시료	목시평가 결과
실시예 17	백색 표시, 흑색 표시 모두 색불균일이 적고, 중간조의 계조특성이 양호하였다.

[실시예 18: 전사재료의 제조]

실시예 1과 같은 방법으로 광학필름을 제조하였다. 단, 실시예 1에서 사용한 투명 지지체 S-1 대신에, 두께 75 $\mu m$ 의 물형상 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 가지지체 상에 슬릿형상 노즐을 이용하여 열가소성 수지층용 도포액 CU-1을 도포, 건조해서 형성한 열가소성 수지층(막두께는 14.6 $\mu m$ )을 형성한 것을 사용하고, 또한 배향층은 중간층/배향층용 도포액 AL-2을 도포, 건조시켜서 형성(배향층의 막두께는 1.6 $\mu m$ )하였다. 그 이외는, 실시예 1과 완전히 동일한 조건에서, 광학 이방성층을 형성하여 광학필름을 제조하였다. 다음에, 형성한 광학 이방성층의 표면에 감광성 수지 조성물 PP-1을 도포, 건조시켜서, 감광성 수지층을 형성하고, 본 발명의 감광성 수지 전사재료를 제조하였다.

상기 감광성 수지 전사재료를 라미네이터(Hitachi Industries Co., Ltd. 제품(LamicII형))을 사용하여, 상기 100℃에서 2분간 가열한 기판 표면에 감광성 수지층을 기판 표면측으로 하여 포개고, 고무롤러 온도 130℃, 선압 100N/cm, 반송속도 2.2m/분으로 라미네이트하고, 가지지체를 박리 후, 초고압 수은등으로 노광량 50mJ/cm<sup>2</sup>에서 전면 노광하였다. 240℃에서 2시간 더 베이킹하여 VA-LCD용 유리기판을 제조하였다.

이어서, FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT No.44(1999)의 25쪽에 기재된 트랜서 시스템(FujiFilm Corporation 제품)을 사용하여, 상기 유리기판 상에 블랙 매트릭스 및 R, G, B의 컬러필터를 형성하였다.

(투명전극의 형성)

상기에서 제조한 컬러필터 상에 투명 전극막을 ITO의 스퍼터링에 의해 형성하였다.

(돌기용 감광성 전사재료의 제조)

두께 75 $\mu m$ 의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 가지지체 상에 열가소성 수지층용 도포액 TP-1을 도포, 건조시켜, 건조 막두께가 15 $\mu m$ 인 열가소성 수지층을 형성하였다.

다음에, 상기 열가소성 수지층 상에 중간층/배향층용 도포액 AL-2을 도포, 건조시켜, 건조 막두께가 1.6 $\mu m$ 인 중

간층을 형성하였다.

<303> 상기 중간층 상에 하기 처방으로 이루어진 도포액을 도포, 건조시켜, 건조 막두께가  $2.0\mu\text{m}$ 인 액정배향 제어용 돌기용 감광성 수지층을 형성하였다.

돌기용 도포액 조성(%)	
FH-2413F(FUJIFILM Arch Co., Ltd. 제품)	53.3
메틸에틸케톤	46.66
Megafac F-176PF	0.04

<305> 또한, 상기 감광성 수지층 표면에 두께  $12\mu\text{m}$ 의 폴리프로필렌제의 필름을 커버필름으로서 부착하고, 가지지체 상에 열가소성 수지층, 중간층, 감광성 수지층, 커버필름이 이 순서로 적층된 전사재료를 제조하였다.

<306> (돌기의 형성)

<307> 상기에서 제조한 돌기용 전사재료로부터 커버필름을 박리하고, 그 감광성 수지층의 표면과 상기 컬러필터층 기관의 ITO막이 형성된 층의 표면을 포개고, 라미네이터(Hitachi Industries Co., Ltd.제(LamicII형))를 이용하여 선압  $100\text{N}/\text{cm}$ , 온도  $130^\circ\text{C}$ , 반송속도  $2.2\text{m}/\text{분}$ 의 조건하에서 접합하였다. 그 후, 전사재료의 가지지체만을 열가소성 수지층과의 계면에서 박리하여 제거하였다. 이 상태에서는 컬러필터층 기관 상에 감광성 수지층, 중간층, 열가소성 수지층이 이 순서로 적층되어 있다.

<308> 다음에, 최외층인 열가소성 수지층의 상방에 포토마스크가 감광성 수지층의 표면으로부터  $100\mu\text{m}$ 의 거리가 되도록 프록시미티-노광기를 배치하고, 상기 포토마스크를 통해서 초고압 수은등에 의해 조사 에너지  $70\text{mJ}/\text{cm}^2$ 로 프록시미티-노광하였다. 그 후, 1% 트리에탄올아민 수용액을 샤워식 현상장치에서  $30^\circ\text{C}$ 에서 30초간 기관에 분무하여, 열가소성 수지층 및 중간층을 용해하여 제거하였다. 이 단계에서는 감광성 수지층은 실질적으로 현상되어 있지 않았다.

<309> 계속해서,  $0.085\text{mol}/\text{L}$ 의 탄산나트륨과  $0.085\text{mol}/\text{L}$ 의 탄산수소나트륨과 1%의 디부틸나프탈렌술폰산 나트륨 수용액을 샤워식 현상장치에서  $33^\circ\text{C}$ 에서 30초간 기관에 분무하면서 현상하여, 감광성 수지층의 불필요부(미경화부)를 현상제거하였다. 그러자, 컬러필터층 기관 상에 소망의 형상으로 패터닝된 감광성 수지층으로 이루어진 돌기가 형성되었다. 이어서, 상기 돌기가 형성된 컬러필터층 기관을  $240^\circ\text{C}$  하에서 50분 베이킹함으로써, 컬러필터층 기관 상에 높이  $1.5\mu\text{m}$ , 종단면 형상이 반원통형의 액정배향 제어용 돌기를 형성할 수 있었다.

<310> (배향층의 형성)

<311> 또한 그 위에 폴리이미드의 배향막을 더 형성하였다. 컬러필터의 화소군의 주위에 형성된 블랙 매트릭스의 외부 프레임에 해당하는 위치에, 스페이서 입자를 함유하는 에폭시 수지의 밀봉제를 인쇄하고, 컬러필터 기관을 대향 기관과  $10\text{kg}/\text{cm}$ 의 압력으로 접합하였다. 이어서, 접합된 유리기관을  $150^\circ\text{C}$ , 90분에서 열처리하여 밀봉제를 경화시켜, 2장의 유리기관의 적층체를 얻었다. 이 유리기관 적층체를 진공상태에서 탈기하고, 그 후 대기압으로 되돌려서 2장의 유리기관의 간극에 액정을 주입하여 액정셀을 얻었다. 이 액정셀의 양면에 Sanritsu Corp. 제품의 편광판 HLC2-2518을 부착하였다.

<312> (VA-LCD의 제조)

<313> 컬러 액정표시장치용 냉음극관 백라이트로는  $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}, \text{Mn}$ 과,  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}, \text{Tb}$ 를 질량비 50:50으로 혼합한 형광체를 녹색(G),  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 를 적색(R),  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 를 청색(B)로 하여, 임의의 색조를 가지는 백색의 삼파장 형광램프를 제조하였다. 이 백라이트 상에, 상기에서 편광판을 접착한 액정셀을 설치하여 VA-LCD를 제조하였다.

<314> (VA-LCD의 평가)

<315> 제조한 액정표시장치의 흑색 표시(전압 무인가) 시에 있어서의 LCD의 특히 코너에 있어서의 광누설에 대해서, 우선 실온조건에서 목시 관찰한 후,  $40^\circ\text{C}$ , 90%RH의 항온·항습조건에서 48시간 정치한 후, 다시 관찰하였다. 결과를 이하에 나타낸다.

시료	목시 평가 결과
실시에 18	흑색 표시는 거의 변화가 없고, 코너에 현저한 광누설이 보이지 않았다.

## 산업이용 가능성

- <317> 본 발명에 의하면, 편광 자외선 조사공정을 포함하는 광학필름의 제조방법에 있어서, 양호한 광학특성 및 막강도를 나타내는 광학필름을 높은 생산성으로 제조가능한 방법을 제공할 수 있다.
- <318> 또한, 본 발명에 의하면, 액정표시장치, 특히 VA 모드의 액정표시장치의 시야각 특성의 개선에 기여하는 광학필름을 연속적으로, 결함없이 또는 적게, 또한 안정적으로 제조가능한 방법을 제공할 수 있다.
- <319> 또한, 본 발명에 의하면, 이러한 광학필름을 갖고, 액정표시장치, 특히 VA 모드의 액정표시장치의 일부재로서 사용가능한 편광판, 및 액정셀 내에 광학 이방성층을 간이하게 형성가능하게 하는 전사재료를 제공할 수 있다.
- <320> 또한, 본 발명에 의하면, 액정셀이 정확하게 광학적으로 보상되고, 또한 박층화가 가능하고, 시야각 특성이 양호한 액정표시장치, 특히 VA 모드의 액정표시장치를 제공할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

- <321> 도 1은 본 발명에 있어서의 편광 자외선 조사장치의 일례의 개략도이다.

<322> 도 2는 실시예 1에 있어서의 반송방향에 대한 조도의 분포이다.

<323> 도 3은 실시예 1에 있어서의 반송방향에 대한 소광비의 분포이다.

<324> 도 4는 본 발명의 광학보상필름의 일례의 개략 단면도이다.

<325> 도 5는 본 발명의 편광판의 예의 개략 단면도이다.

<326> 도 6은 본 발명의 전사재료의 예의 개략 단면도이다.

<327> 도 7은 본 발명의 전사재료를 이용하여 제조된 액정셀용 기판의 예의 개략 단면도이다.

<328> 도 8은 본 발명의 액정표시장치의 일례의 개략 단면도이다.

<329> 도 9는 본 발명의 전사재료로부터 전사된 광학 이방성층을 포함하는 액정표시장치의 예의 개략 단면도이다.

<330> 도 10은 실시예 1에서 사용한 편광 자외선 조사장치의 개략도이다.

<331> 도 11은 실시예 5에서 제조한 액정표시장치의 층구성을 층중의 광학축의 방향과 함께 나타낸 개략 단면도이다.

<332> 도 12는 실시예 5에서 제조한 액정표시장치의 콘트라스트 특성을 도시한 도면이다.

<333> \*\*\* 도면의 주요 부분에 대한 간단한 설명 \*\*\*

<334> 1: 반사경                                      2: 로드형상 자외선 램프

<335> 3: 광의 방향을 조정하는 광학부품                    4: 과장선택 필터

<336> 5: 소광비가 낮은 광을 차광하는 애퍼처    6: 편광자

<337> 7: 조사면                                      8: 슬릿폭

<338> 9: 광원 램프 유닛                                  11: 지지체

<339> 12: 광학 이방성층                                 13: 배향층

<340> 14: 감광성 수지층                                15: 쿠션층

<341> 16: 보호층                                      21: 편광층(편광막)

<342> 22, 23: 보호필름

<343> 24: λ/4판, 반사 방지막 등의 기능성층

<344> 25: 투명 전극층                                  26: 배향층

<345> 27: 광학보상층                                  27': 패터닝된 광학보상층

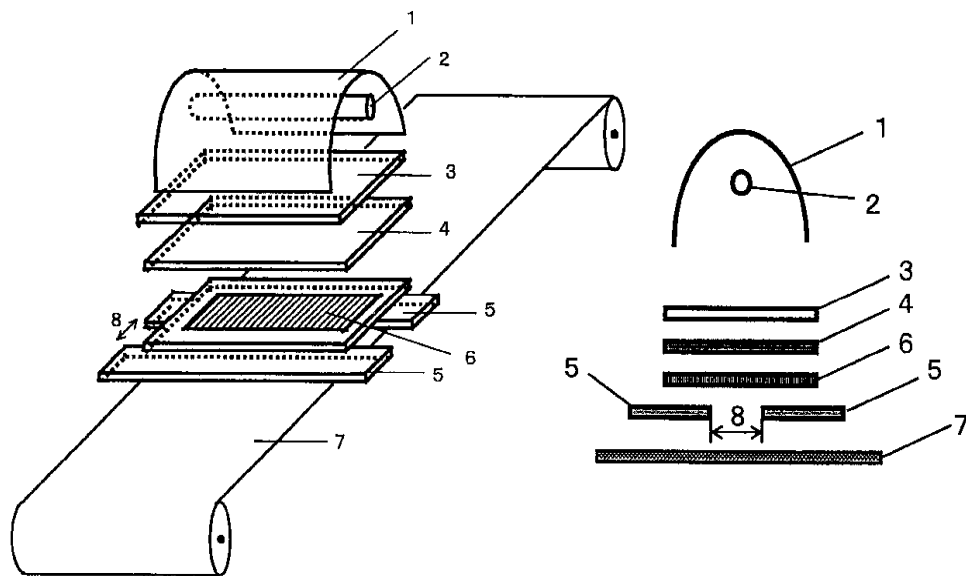
<346> 28: 컬러필터층                                 29: 블랙 매트릭스층



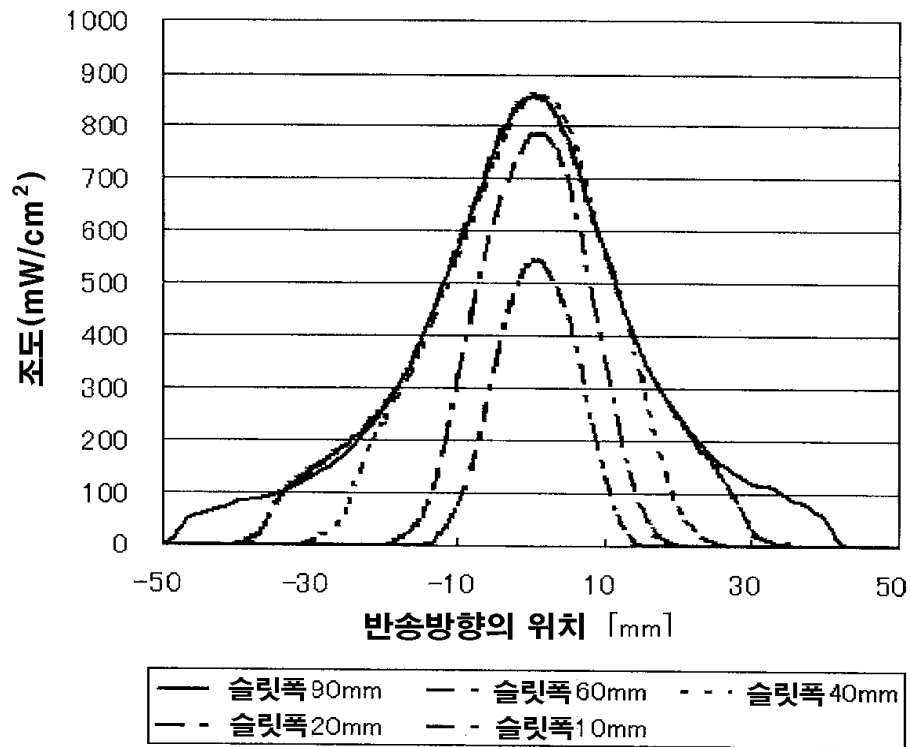
- <347> 30: 지지체(피전사체이기도 함) 31: 액정층
- <348> 32: TFT층 33: 편광층
- <349> 34: 보호필름
- <350> 35: 보호필름(광학보상필름인 경우도 있음)
- <351> 36: 편광판 37: 액정셀
- <352> 41: 편광층 42: 투명 지지체
- <353> 43: 배향층 44: 광학 이방성층
- <354> 45: 편광판 보호필름 46: 액정셀용 유리기관
- <355> 47: 액정셀 48: 점착제
- <356> 51: 냉음극관 52: 반사시트
- <357> 53: 도광판
- <358> 54: 휘도향상필름, 확산필름 등의 조광필름
- <359> 55: 액정셀 56: 하측 편광판
- <360> 57: 상측 편광판

## 도면

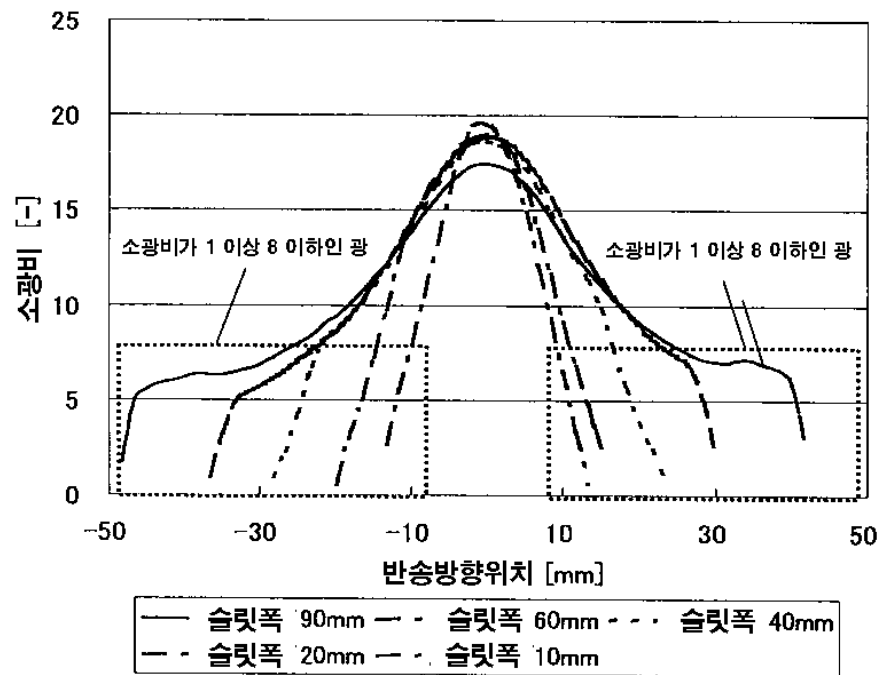
도면1



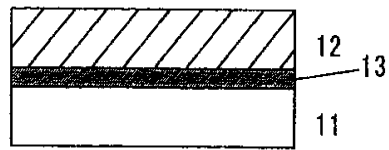
도면2



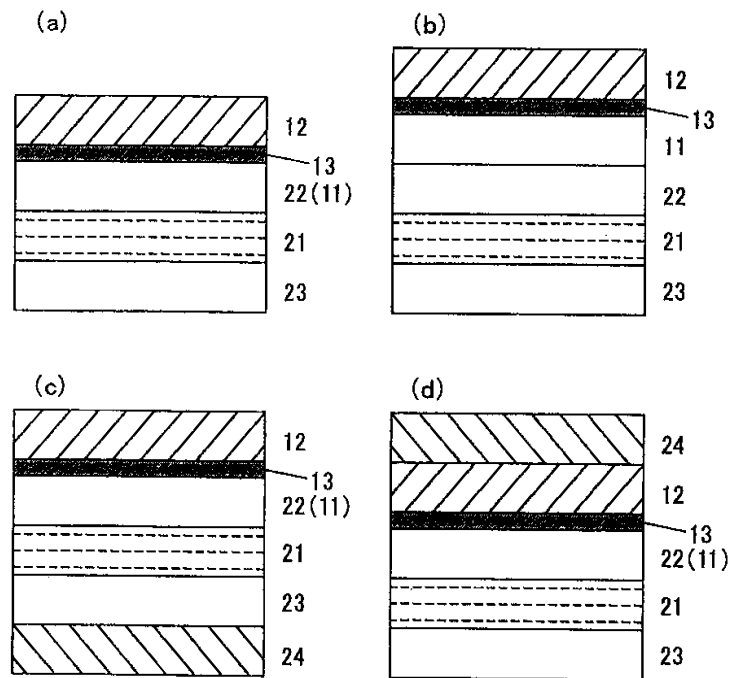
도면3



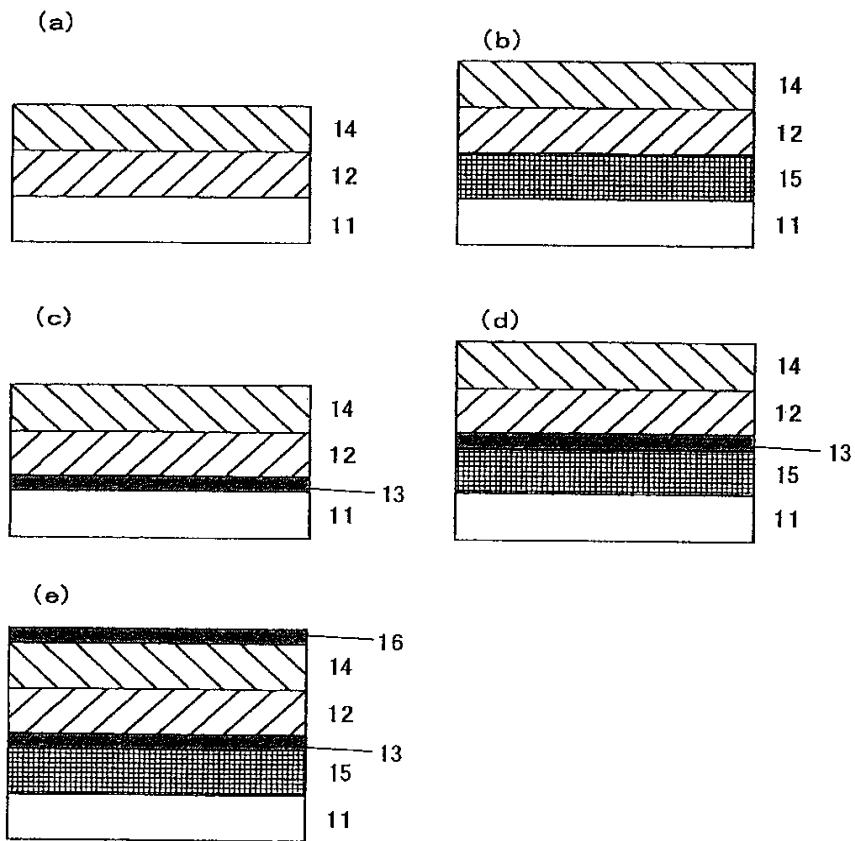
도면4



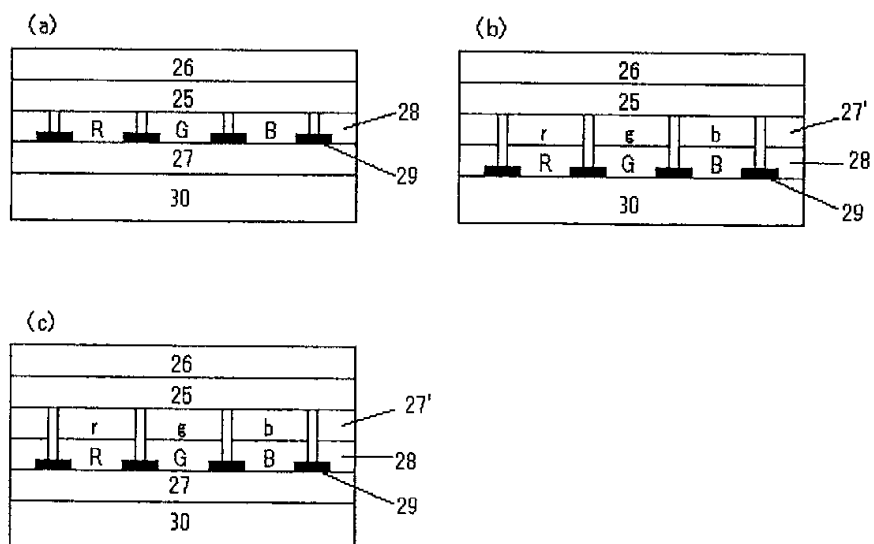
도면5



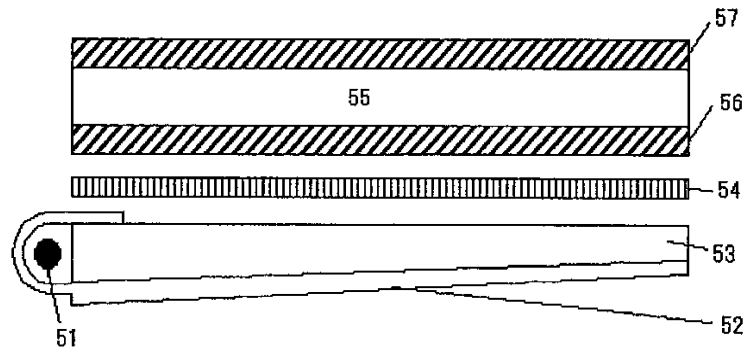
도면6



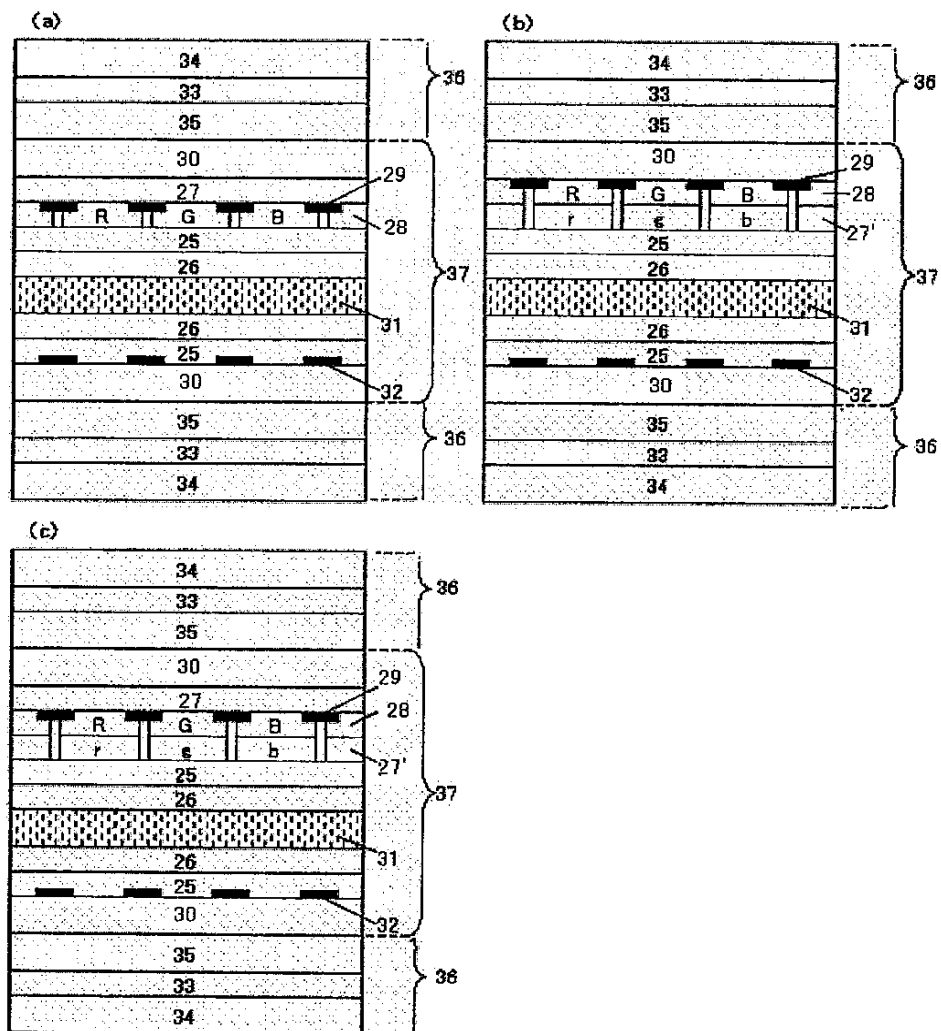
도면7



도면8

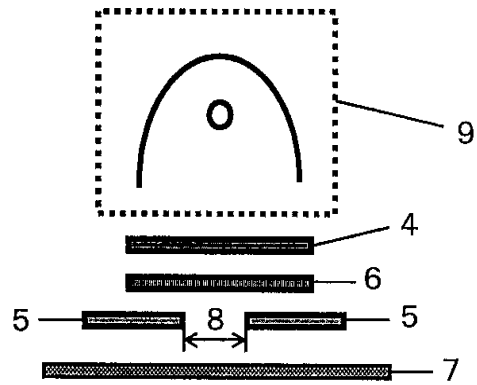


도면9

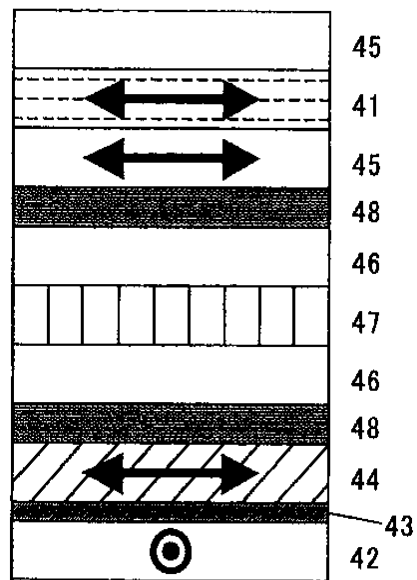




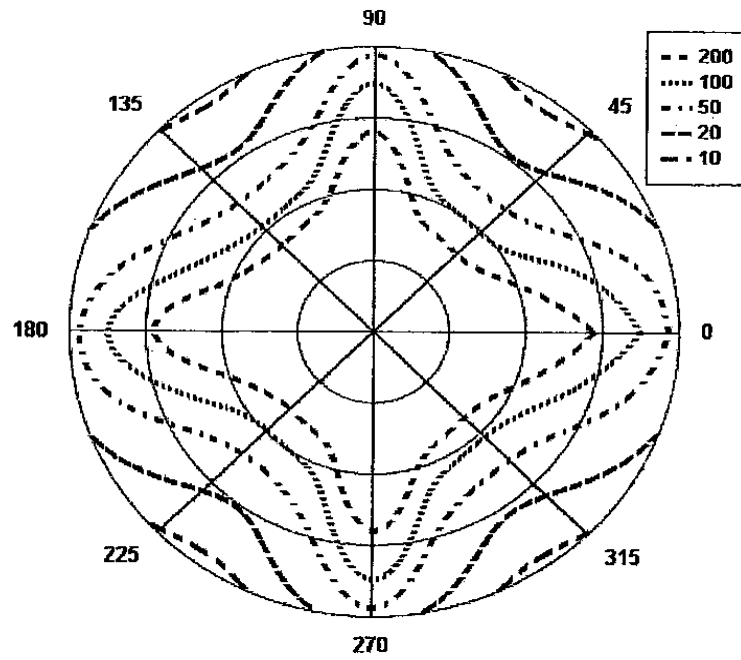
도면10



도면11



도면12



专利名称(译)	光学膜，偏振片，转印材料，液晶显示器和偏振紫外线曝光设备		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020080018853A</a>	公开(公告)日	2008-02-28
申请号	KR1020070085778	申请日	2007-08-24
[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	MIZUTANI HIDEAKI 미즈타니히데아키 KAWANISHI NAOYUKI 카와니시나오유키 SANO TAKAYUKI 사노타카유키		
发明人	미즈타니히데아키 카와니시나오유키 사노타카유키		
IPC分类号	G02F1/1337 G02B5/30		
CPC分类号	G02B5/3016 G02F2202/40 G02F1/13363 G02F2413/09 G02F2413/02 G02F2413/07 G02F2001/133565 G02F2001/133633		
代理人(译)	HA，桑KU HA，杨郁		
优先权	2006228781 2006-08-25 JP		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

# 摘要(译)

提供光学膜制造方法，光学膜，偏振片，转印材料，LCD（液晶显示器）和偏振紫外线曝光设备，以高生产率制造具有优异光学特性和膜强度的光学膜。光学膜制造方法包括以下步骤：在取向膜的表面上形成由可聚合组合物制成的层，所述可聚合组合物包括可聚合液晶化合物和二色性聚合引发剂；使该层的可聚合液晶化合物的分子以第一取向状态排列；通过向该层照射偏振紫外线，并将可聚合液晶化合物的分子固定在第二取向状态以形成光学各向异性层，从而进行可聚合液晶化合物的聚合。相对于每单位面积的偏振紫外线的能量密度（ $J/cm$ ），消光比为1至8的偏振紫外线的百分比小于15%。

