

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0051321  
G02F 1/1335 (2006.01) (43) 공개일자 2006년05월19일

(21) 출원번호 10-2005-0086072  
(22) 출원일자 2005년09월15일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00272529 2004년09월17일 일본(JP)  
JP-P-2004-00321830 2004년11월05일 일본(JP)

(71) 출원인 후지 사진 필름 가부시기가이샤  
일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마210반지

(72) 발명자 다카하시 마코토  
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 후지 사진 필름가부시  
기가이샤 나이  
다케우치 히로시  
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 후지 사진 필름가부시  
기가이샤 나이  
이치하시 미즈요시  
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 후지 사진 필름가부시  
기가이샤 나이  
요시카와 마사루  
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 후지 사진 필름가부시  
기가이샤 나이

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 광학 보상 시트 및 액정 표시 장치

요약

(과제) 간이한 수단으로 IPS 모드의 액정 표시 장치의 표시 품질뿐만 아니라, 시야각을 현저히 개선한다.

(해결수단) 디스코틱 액정 화합물로 형성된 광학 이방성층과 투명 지지체를 갖는 광학 보상 시트에 있어서, 광학 이방성층에, 추가로 피리디늄 화합물을 첨가한다.

대표도

도 1

색인어

디스코틱 액정 화합물, 광학 이방성층, 피리디늄 화합물, 광학 보상 시트

## 명세서

### 도면의 간단한 설명

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

도 2 는 본 발명의 액정 표시 장치의 예를 나타내는 개략도이다.

\* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명\*

1: 액정 소자 화소 영역

2: 화소 전극

3: 표시 전극

4: 러빙 방향

5a, 5b: 흑색 표시시의 액정 화합물의 다이렉터

6a, 6b: 백색 표시시의 액정 화합물의 다이렉터

7a, 7b: 제 1 편광막용 보호막

8: 제 1 편광막

9: 제 1 편광막의 편광 투과축

10: 광학 보상 필름

11: 제 1 위상차 영역

12: 제 2 위상차 영역

13: 제 2 위상차 영역의 지상축

14: 제 1 기관

15: 제 1 기관 러빙 방향

16: 액정층

17: 액정성 화합물의 지상축 방향

18: 제 2 기관

19: 제 2 기관 러빙 방향

20a, 20b: 제 2 편광막용 보호막

21: 제 2 편광막

## 22: 제 2 편 광막 편광 투과축

## 발명의 상세한 설명

## 발명의 목적

## 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 디스코틱 액정 화합물을 함유하는 광학 이방성층을 갖는 광학 보상 시트 및 그것을 사용한 액정 표시 장치 (특히, 수평 방향으로 배향된 액정성 화합물에 횡방향의 전계를 인가함으로써 표시하는 인-플레인 스위칭 (In-Plane Switching) 모드의 액정 표시 장치) 에 관한 것이다.

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

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

이 색조나 흑색 표시의 시야각을 개선하는 수단 중의 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 기관과 편광판 사이에 배치함으로써, 백색 표시 또는 중간조 표시를 경사 방향에서 직시한 경우의 착색을 개선할 수 있는 것이 개시되어 있다 (특허문헌 1 참조). 또한, 부의 고유 복굴절을 갖는 스티렌계 폴리머나 디스코틱 액정성 화합물로 이루어지는 광학 보상 필름을 사용하는 방법 (특허문헌 2, 3, 4 참조) 이나, 광학 보상 필름으로서 복굴절이 정(正)이고 광학축이 필름의 면내에 있는 막과 복굴절이 정이고 광학축이 필름의 법선 방향에 있는 막을 조합하는 방법 (특허문헌 5 참조), 리타레이션이 2 분의 1 과장의 2 축성의 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.

디스코틱 액정 분자의 디스크면이 지지체의 면 방향에 대하여 실질적으로 수직이 되도록 배향 고정되어 있는 필름이 개시되어 있는데 (특허문헌 4 참조), 이러한 디스코틱 액정 분자를 실질적으로 수직으로 배향시키는 기술로서 특별한 분자 구조를 갖는 배향막이 개시되어 있다 (특허문헌 8, 9, 10 참조).

## 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

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

이러한 여러 가지 문제를 해결함에 있어서, 본 발명에서 후술하는 바와 같이 디스코틱 액정 분자를 실질적으로 수직으로 배향시키는 기술이 필요하게 되었지만, 종래의 기술에서는 배향 결함이 발생하거나, 배향시에 뭉침이 생기는 등의 문제가

발생하였다. 또, 수직 배향성을 부여하기 위해서 폴리머를 수식하거나 또는 특수한 모노머를 사용하여 폴리머를 합성할 필요가 있고, 결과적으로 배향막이 고가로 되어, 공업적으로는 보다 저렴한 배향막을 사용하여 디스코틱 액정 분자를 실질적으로 수직으로 배향시키는 기술이 요구되고 있었다.

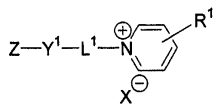
본 발명은 상기 제문제를 감안하여 이루어진 것으로, 간단한 구성으로, 표시품위뿐만 아니라, 시야각이 현저히 개선된 IPS 형 액정 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**발명의 구성 및 작용**

본 발명의 목적은, 하기 (1)~(4)의 광학 보상 시트, 및 하기 (5)~(11)의 액정 표시 장치에 의해 달성된다.

(1) 디스코틱 액정 화합물로부터 형성된 광학 이방성층과 투명 지지체를 갖는 광학 보상 시트로서, 광학 이방성층이, 하기 화학식 (I)로 나타내는 피리디늄 화합물을 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 시트:

[화학식 I]

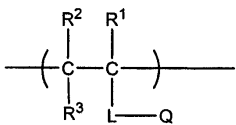


[식 중, L<sup>1</sup>은 2개의 연결기이고; R<sup>1</sup>는 수소원자, 아미노 또는 탄소원자수가 1 내지 20의 치환 아미노기이고; X는 음이온이고; Y<sup>1</sup>는 5 내지 6원환을 부분 구조로서 갖는 2개의 연결기이고; 그리고, Z는 할로젠 치환 페닐, 니트로 치환 페닐, 시아노 치환 페닐, 탄소원자수가 1~10의 알킬기로 치환된 페닐, 탄소원자수가 2~10의 알콕시기로 치환된 페닐, 탄소원자수가 1~12의 알킬기, 탄소원자수가 2~20의 알킬닐기, 탄소원자수가 1~12의 알콕시기, 탄소원자수가 2~13의 알콕시카르보닐기, 탄소원자수가 7~26의 아릴옥시카르보닐기 및 탄소원자수가 7~26의 아릴카르보닐옥시기로 이루어지는 군에서 선택되는 1개의 기이다].

(2) 광학 이방성층이, 추가로 디스코틱 액정 화합물의 수직 배향을 촉진시키는 첨가제를 함유하는 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 광학 보상 시트.

(3) 디스코틱 액정 화합물의 수직 배향을 촉진시키는 첨가제가, 플루오로 지방족기를 갖는 반복 단위와 하기 화학식 (II)로 나타내는 반복 단위를 함유하는 공중합체인 것을 특징으로 하는 (2)에 기재된 광학 보상 시트:

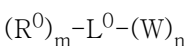
[화학식 II]



[식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 치환기이고; L은 단결합, 또는, -O-, -CO-, -NR<sup>4</sup>-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -P(=O)(OR<sup>5</sup>)-, 알킬렌기, 아릴렌기 및 그들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 2개의 연결기로서, R<sup>4</sup>는 수소원자, 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기이고, R<sup>5</sup>는 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기이고; 그리고, Q는 카르복실기 (-COOH), 그 염, 술폰기 (-SO<sub>3</sub>H), 그 염, 포스포녹시 (-OP(=O)(OH)<sub>2</sub>), 또는 그 염이다].

(4) 디스코틱 액정 화합물의 수직 배향을 촉진시키는 첨가제가, 하기 화학식 (III)으로 나타내는 화합물인 것을 특징으로 하는 (2)에 기재된 광학 보상 시트:

[화학식 III]



[식 중,  $m$  은 1 이상의 정수이고;  $m$  이 1 인 경우,  $R^0$  는 말단에  $CF_3$  기를 갖는 알킬기 또는 말단에  $CF_2H$  기를 갖는 알킬기이고,  $m$  이 2 이상의 정수인 경우, 복수개의  $R^0$  은, 서로 독립적으로,  $R^0$  은 알킬기, 말단에  $CF_3$  기를 갖는 알킬기 또는 말단에  $CF_2H$  기를 갖는 알킬기이지만, 하나 이상은 말단에  $CF_3$  기를 갖는 알킬기 또는  $CF_2H$  기를 갖는 알킬기이고;  $L^0$  은  $(m+n)$  가의 연결기이고;  $W$  는 카르복실기 ( $-COOH$ ), 그 염, 술폰기 ( $-SO_3H$ ), 그 염, 포스포늄기 ( $-OP(=O)(OH)_2$ ), 또는 그 염이고; 그리고,  $n$  은 1 이상의 정수이다].

(5) 제 1 편광막, 제 1 편광막에 접하는 제 1 위상차 영역과 제 1 위상차 영역에 접하는 제 2 위상차 영역으로 이루어지는 광학 보상 시트, 제 1 기관, 네마틱 액정성 화합물을 함유하는 액정층, 제 2 기관, 제 2 편광막을 이 순서대로 갖고, 흑색 표시시에 그 네마틱 액정성 화합물이 상기 한 쌍의 기관의 표면에 대하여 평행하게 배향하는 액정 표시 장치로서, 제 1 위상차 영역의 면내의 리타레이션값이 20nm 이하이고, 제 1 위상차 영역의 두께 방향의 리타레이션값이 20 내지 120nm 이고, 제 1 위상차 영역이 투명 지지체로 구성되고, 제 2 위상차 영역이 (3) 또는 (4) 에 기재된 광학 이방성층으로 구성되고, 제 2 위상차 영역의 지상축이 제 1 편광막의 투과축과 흑색 표시시의 액정성 화합물의 지상축 방향에 평행한 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

(6) 제 2 위상차 영역의 면내의 리타레이션값이 50 내지 200nm 인 것을 특징으로 하는 (5) 에 기재된 액정 표시 장치.

(7) 제 1 위상차 영역이 복수의 층으로 구성되어 있고, 복수의 층 중 제 2 위상차 영역에 접하는 층이 배향막인 것을 특징으로 하는 (5) 또는 (6) 에 기재된 액정 표시 장치.

(8) 제 2 편광막을 사이에 끼우는 한 쌍의 보호막을 갖고, 액정층 보호막의 두께 방향의 리타레이션값이 20nm 이하인 것을 특징으로 하는 (5) 내지 (7) 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 장치.

(9) 제 2 편광막을 사이에 끼우는 한 쌍의 보호막 중, 액정층측의 보호막이 셀룰로오스아세테이트 필름 또는 노르보르넨 수지 필름인 것을 특징으로 하는 (8) 에 기재된 액정 표시 장치.

(10) 제 2 편광막을 사이에 끼우는 한 쌍의 보호막 중, 액정층측의 보호막이 수직 배향된 막대형 액정성 화합물을 함유하는 셀룰로오스아세테이트 필름으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 (9) 에 기재된 액정 표시 장치.

(11) 제 1 위상차 영역이 복수의 층으로 구성되어 있고, 복수의 층 중 제 1 편광막에 접하는 층이 제 1 편광막의 보호막으로서 기능하는 것을 특징으로 하는 (5) 내지 (10) 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 장치.

이하의 설명에 있어서,  $Re(\lambda)$ ,  $Rth(\lambda)$  는, 각각, 파장  $\lambda$  에 있어서의 면내의 리타레이션 및 두께 방향의 리타레이션을 나타낸다. 파장  $\lambda$  에는, 통상 450~750nm 범위의 값이 사용된다. 본 명세서에서는 589nm 의 값을 사용하고 있다.

$Re(\lambda)$  는 KOBRA · 21ADH (오우지계측기기(주) 제조) 에 있어서 파장  $\lambda$  nm 의 광을 필름 법선 방향으로 입사시켜 측정된다.  $Rth(\lambda)$  는 상기  $Re(\lambda)$ , 면내의 지상축 (KOBRA · 21ADH 에 의해 판단된다) 을 경사축 (회전축) 으로 하여 필름 법선 방향에 대하여 +40°경사진 방향에서 파장  $\lambda$  nm 의 광을 입사시켜 측정된 리타레이션값, 및 면내의 지상축을 경사축 (회전축) 으로 하여 필름 법선 방향에 대하여 -40°경사진 방향에서 파장  $\lambda$  nm 의 광을 입사시켜 측정된 리타레이션값의 합계 3 방향에서 측정된 리타레이션값을 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.

셀룰로오스아실레이트: 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.

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

이하에 있어서, 본 발명의 액정 표시 장치의 1 실시형태 및 그 구성부재에 관해서 순서대로 설명한다. 또, 본 명세서에 있어서 「~」를 사용하여 나타내는 수치 범위는, 「~」 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 범위를 의미한다. 도 1 은 본 발명의 액정 표시 장치의 화소 영역예를 나타내는 모식도이다. 도 2 는, 본 발명의 액정 표시 장치의 1 실시형태의 모식도이다.

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

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

[액정 표시 장치]

액정 표시 장치에 관해서 도 2 를 참조하면서 설명한다.

통상적으로 액정 셀은, 제 1 기관 (14) 및 제 2 기관 (18) 과, 이들에 협지되는 액정층 (16) 으로 이루어진다. 액정층의 두께 ( $d(\mu\text{m})$ ) 와 굴절률 이방성 ( $\Delta n$ ) 의 곱 ( $\Delta n \cdot d$ ) 은 투과 모드에 있어서, 비틀림 구조를 갖지 않은 IPS 형에서는  $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$  의 범위가 최적치가 된다. 이 범위에서는 백색 표시 휘도가 높고, 흑색 표시 휘도가 작기 때문에, 밝고 콘트라스트가 높은 표시 장치가 얻어진다. 기관 (14) 및 기관 (18) 의 액정층 (16) 과 접촉하는 표면에는 배향막 (도시 생략) 이 형성되어 있어, 액정성 화합물을 기관의 표면에 대하여 대략 평행하게 배향시킴과 함께 배향막 상에 실시된 러빙 방향 (4, 15, 19) 등에 의해, 전압 무인가 상태 또는 저인가 상태에서의 액정성 화합물 배향 방향 (5a, 5b) 이 제어되어 있다.

또, 기관 (14) 또는 기관 (18) 의 내면에는, 액정성 화합물에 전압 인가 가능한 전극 (2, 3) 이 형성되어 있다.

전계 효과형 액정으로서 정의 유전 이방성을 갖는 네마틱 액정을 사용하여 액티브 구동한 경우, 전압 무인가 상태 또는 저인가 상태에서의 액정성 화합물 배향 방향은 도 1 의 5a 및 5b 이고, 이 때에 흑색 표시가 얻어진다. 전극 (2, 3) 사이에 인가되면, 전압에 따라서 액정성 화합물은 6a 및 6b 방향으로 그 배향 방향을 변경한다. 통상적으로 이 상태에서 밝은 표시를 실시한다. 단, 이 도면은 1 화소에 상당할 정도의 매우 작은 면적의 영역을 나타내고 있다.

도 2 에 있어서, 제 1 편광막 (8) 의 투과축 (9) 과, 제 2 편광막 (21) 의 투과축 (22) 은 직교하여 배치되어 있다. 광학 보상 필름 (10) 은 제 1 위상차 영역 (11) 과 제 2 위상차 영역 (12) 의 2 개의 영역으로 구성되어 있다. 또한, 제 2 위상차 영역 (12) 의 지상측 (13) 은 제 1 편광막 (8) 의 투과축 (9) 과 흑색 표시시의 액정성 화합물의 지상측 방향 (17) 에 평행하고, 또한 제 2 위상차 영역 (12) 을 제 1 위상차 영역 (11) 보다도 액정층측에 배치하지 않으면 안된다. 각각의 층의 광학 특성에 관해서는 후술한다.

도 2 에는 제 1 편광막 (8) 을 2 장의 보호막 (7a, 7b) 사이에 협지시킨 구성을 나타내고 있지만 7b 는 사용하지 않아도 상관없다. 또한, 여기서 말하는 보호막 (7b) 을 사용한 경우, 본 발명에서는 보호막 (7b) 은 제 1 위상차 영역 (11) 을 구성하는 층의 하나가 된다. 도 2 에서는, 제 2 편광막 (21) 도 2 장의 보호막 (20a, 20b) 사이에 협지되어 있다. 액정층의 보호막 (20a) 의 두께 방향의 위상차  $R_{th}$  가  $20\text{nm}$  이하인 것이 바람직하다.

또, 도 2 에는, 상측 편광판 및 하측 편광판을 구비한 투과 모드의 표시 장치의 양태를 나타내었지만, 본 발명은 하나의 편광판만을 구비하는 반사 모드의 양태여도 되고, 이러한 경우에는, 액정 셀 내의 광로가 2 배가 되기 때문에 최적  $\Delta n \cdot d$  의 값은 상기의 1/2 정도의 값이 된다.

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

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

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

#### [광학 보상 필름의 제 1 위상차 영역]

제 1 위상차 영역의 광학 특성은, 면내의 리타레이션  $R_e$  가 20nm 이하이고, 10nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 5nm 이하인 것이 가장 바람직하다. 또한 두께 방향의 리타레이션  $R_{th}$  가 20nm~120nm 이고, 40nm~100nm 의 범위인 것이 보다 바람직하다. 또, 제 1 편광막 (8) 을 보호하는 보호막 (7b) 에 광학적 이방성이 있는 경우, 보호막 (7b) 은 제 1 위상차 영역 (11) 을 구성하는 층이기 때문에 당해 보호막의  $R_{th}$  와 다른 층의  $R_{th}$  의 합계가 40nm~100nm 이어야 한다.

이 광학 특성을 갖는 광학 보상 시트로는, 복굴절 폴리머 필름으로 이루어지는 광학 보상 시트, 및 투명 지지체 상에 저분자 또는 고분자 액정성 화합물이 도포 또는 전사 형성된 광학 이방성층을 갖는 광학 보상 시트 등이 있으며, 본 발명에서는 모두 사용할 수 있다.

상기 광학 특성을 갖는 복굴절 폴리머 필름으로 이루어지는 광학 보상 시트는, 고분자 필름을 2 축 연신함으로써 용이하게 형성할 수 있다. 또한, 연신하지 않고 유연하는 것만으로 이 광학 특성을 발현하는 셀룰로오스아세테이트류를 바람직하게 사용할 수 있다. 이러한 셀룰로오스아세테이트로서, 일본 공개특허공보 2002-90541호에 기재되어 있는 것을 사용할 수 있다. 고분자 필름의 재료는, 일반적으로 합성 폴리머 (예, 폴리카보네이트, 폴리스폰, 폴리에테르술폰, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 노르보르넨 수지, 셀룰로오스아세테이트) 가 사용된다.

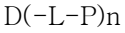
도포 또는 전사에 의해 투명 지지체 상에 형성한 광학 보상 시트로서, 키랄 구조 단위를 함유한 막대형 콜레스테릭 액정성 조성물을, 그 나선축을 기관에 대략 수직으로 배향시킨 후, 고정시킨 것이나, 고유 복굴절이 부(負)인 디스코틱 액정성 화합물을 수평 배향 (다이렉터는 기관에 수직) 시킨 것, 폴리이미드 고분자를 기관상에 유연 고정시킨 것 등을 예시할 수 있다.

#### [광학 보상 필름의 제 2 위상차 영역]

제 2 위상차 영역은 실질적으로 수직 배향된 디스코틱 액정성 화합물을 함유하고, 이 지상축이 제 1 편광막의 투과축과 흑색 표시시의 액정성 화합물의 지상축 방향에 평행하게 배치된다. 이 제 2 위상차 영역의  $R_e$  는 50nm~200nm 인 것이 바람직하고, 80nm~160nm 가 더욱 바람직하다. 이  $R_e$  는 도포 형성하는 디스코틱 액정층의 두께를 제어함으로써 조정된다. 그리고, 디스코틱 액정성 화합물은, 필름면에 대하여 실질적으로 수직 (70~90 도 범위의 평균 경사각) 으로 배향시켜야 한다. 평균 경사각이 이보다도 작아지면 광 누설의 분포가 비대칭이 된다. 실질적으로 수직이란, 원반면과 광학 이방성층의 면과의 평균 각도 (평균 경사각) 가 70°~90°의 범위 내인 것을 의미한다. 이들 디스코틱 액정성 화합물은 경사 배향시켜도 되고, 경사각이 서서히 변화하도록 (하이브리드 배향) 시켜도 된다. 경사 배향 또는 하이브리드 배향의 경우라도, 평균 경사각은 70°~90°인 것이 바람직하고, 75°~90°가 보다 바람직하고, 80°~90°가 가장 바람직하다.

디스코틱 액정성 화합물은, 여러 가지 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)) 에 기재되어 있다. 디스코틱 액정성 화합물의 중합에 관해서는, 일본 공개특허공보 평8-27284호에 기재가 있다.

디스코틱 액정성 화합물은, 중합에 의해 고정 가능하도록 중합성기를 갖는 것이 바람직하다. 예를 들어, 디스코틱 액정성 화합물의 원반형 코어에 치환기로서 중합성기를 결합시킨 구조가 생각되지만, 단, 원반형 코어에 중합성기를 직결시키면 중합 반응에 있어서 배향 상태를 유지하기가 어려워진다. 그래서, 원반형 코어와 중합성기 사이에 연결기를 갖는 구조가 바람직하다. 즉, 중합성기를 갖는 디스코틱 액정성 화합물은, 하기 식으로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.



식 중, D는 원반형 코어이고, L은 2개의 연결기이고, P는 중합성기이고, n은 4~12의 정수이다. 상기 식 중의 원반형 코어(D), 2개의 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.

[제 2 위상차층 형성 방법]

디스코틱 액정성 화합물 또는 하기의 중합성 개시제나 수직 배향제나 기타 첨가제를 함유하는 도포액을, 지지체 상에 형성된 배향막 상에 도포함으로써 형성한다.

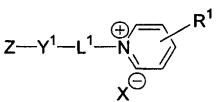
[수직 배향 촉진제]

디스코틱 액정성 화합물을 균일하게 수직 배향시키기 위해서는, 배향막 계면층 및 공기 계면층에서 액정성 화합물을 수직으로 배향 제어할 필요가 있다. 이 목적을 위해서, 배향막에, 배제 체적 효과, 정전기적 효과, 또는 표면 에너지 효과에 의해 액정성 화합물을 수직으로 배향시키는 작용을 미치는 화합물을 첨가한다. 또한, 공기 계면층의 배향 제어에 관해서는 디스코틱 액정의 배향시에 공기 계면에 편재하여, 그 배제 체적 효과, 정전기적 효과 표면 에너지 효과에 의해 액정성 화합물을 수직으로 배향시키는 작용을 미치는 화합물을 액정 도포액에 배합시킨다. 배향막 계면층에서 액정성 화합물을 수직으로 배향시키는 배향막 첨가제로서 피리디늄 유도체가 바람직하게 사용된다. 액정 도포액에 배합하여 액정성 화합물을 수직으로 배향시키는 화합물로는, 다음에 나타내는, 공기 계면층에 편재시키기 위한 플루오로 지방족기와, 카르복실기 (-COOH), 술폰기 (-SO<sub>3</sub>H), 포스포늄기 {-OP(=O)(OH)<sub>2</sub>} 및 이들의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 친수성기를 함유하는 화합물이 바람직하게 사용된다. 또한, 이들 화합물을 배합함으로써 도포성이 개선되어, 불균일 및 뭉침의 발생이 억제된다. 이하에 수직 배향제에 관해서 상세히 설명한다. 우선, 배향막 및 배향막 첨가제에 관해서 설명한다.

[배향막 계면층 수직 배향제]

본 발명에 있어서의 배향막 계면층 수직 배향제로는, 본 발명의 광학 보상 시트에서는 화학식 (I)로 나타내는 피리디늄 유도체가 바람직하게 사용된다. 피리디늄 유도체의 첨가에 의해 디스코틱 액정성 화합물이 배향막 근방에서 실질적으로 수직으로 배향 규제된다.

[화학식 I]



화학식 (I)에 있어서, L<sup>1</sup>은, 알킬렌기와 -O-, -S-, -CO-, -SO<sub>2</sub>-, -NR<sup>a</sup>- (단, R<sup>a</sup>는 탄소원자수가 1~5의 알킬기 또는 수소원자이다), 알케닐렌기, 알키닐렌기 또는 아릴렌기와의 조합으로 이루어지는 탄소원자수가 1~20인 2개의 연결기인 것이 바람직하다.

화학식 (I)에 있어서, R<sup>1</sup>은, 수소원자, 무치환의 아미노기 또는 탄소원자수가 1~20의 치환 아미노기이다. R<sup>1</sup>이 치환 아미노기인 경우, 지방족기에 의해 치환되어 있는 것이 바람직하다. 지방족기는, 알킬기, 치환 알킬기, 알케닐기, 치환 알케닐기, 알키닐기 및 치환 알키닐기를 포함한다. 또한, R<sup>1</sup>이 2치환 아미노기인 경우, 2개의 지방족기가 서로 결합하여 질소 함유 복소환을 형성해도 된다. 이 때 형성되는 질소 함유 복소환은, 5원환 또는 6원환인 것이 바람직하다. R<sup>1</sup>은 수소원자, 무치환의 아미노기 또는 탄소원자수가 1~20의 치환 아미노기인 것이 바람직하고, 수소원자, 무치환의 아미노기

또는 탄소원자수가 2~12의 치환 아미노기인 것이 특히 바람직하고, 수소원자, 무치환의 아미노기 또는 탄소원자수가 2~8의 치환 아미노기인 것이 가장 바람직하다. R<sup>1</sup>이 아미노기인 경우, 피리디늄환의 4위에 치환되어 있는 것이 바람직하다.

화학식 (I)에 있어서, X는 음이온이다. 음이온의 예에는, 할로젠 음이온(예를 들어, 불소 이온, 염소 이온, 브롬 이온, 요오드 이온 등), 술포네이트 이온(예를 들어, 메탄술포산 이온, 트리플루오로메탄술포산 이온, 메틸황산 이온, p-톨루엔술포산 이온, p-클로로벤젠술포산 이온, 1,3-벤젠디술포산 이온, 1,5-나프탈렌디술포산 이온, 2,6-나프탈렌디술포산 이온 등), 황산 이온, 탄산 이온, 질산 이온, 티오시아산 이온, 과염소산 이온, 테트라플루오로붕산 이온, 피크린산 이온, 아세트산 이온, 포름산 이온, 트리플루오로아세트산 이온, 인산 이온(예를 들어, 헥사플루오로인산 이온), 수산 이온 등을 들 수 있다. X는, 바람직하게는, 할로젠 음이온, 술포네이트 이온, 수산 이온이다.

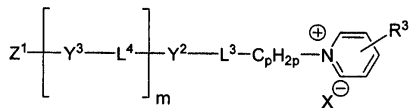
화학식 (I)에 있어서, Y<sup>1</sup>은 5 내지 6 원환을 부분 구조로서 갖는 탄소수 1 내지 30의 2개의 연결기이다. Y<sup>1</sup>에 함유되는 환형 부분 구조는 시클로헥실환, 방향족환 또는 복소환인 것이 특히 바람직하다. 방향족환으로서는, 벤젠환, 인덴환, 나프탈렌환, 플루오렌환, 페난트렌환, 안트라센환, 비페닐환, 및 피렌환을 들 수 있다. 벤젠환, 비페닐환 및 나프탈렌환이 특히 바람직하다. 복소환을 구성하는 복소원자로는, 질소원자, 산소원자 및 황원자가 바람직하고, 예를 들어, 푸란환, 티오펜환, 피롤환, 피롤린환, 피롤리딘환, 옥사졸환, 이소옥사졸환, 티아졸환, 이소티아졸환, 이미다졸환, 이미다졸린환, 이미다졸리딘환, 피라졸환, 피라졸린환, 피라졸리딘환, 트리아졸환, 푸라잔환, 테트라졸환, 피란환, 디옥산환, 디티안환, 티인환, 피리딘환, 피페리딘환, 옥사진환, 모르폴린환, 티아딘환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환, 피페라진환 및 트리아진환 등을 들 수 있다. 복소환은 6 원환인 것이 바람직하다. Y로 나타내는 5 내지 6 원환을 부분 구조로서 갖는 2개의 연결기는 치환기를 갖고 있어도 된다.

화학식 (I)에 있어서, Z는, 할로젠 치환 페닐, 니트로 치환 페닐, 시아노 치환 페닐, 탄소원자수가 1~10의 알킬기로 치환된 페닐, 탄소원자수가 2~10의 알콕시기로 치환된 페닐, 탄소원자수가 1~12의 알킬기, 탄소원자수가 2~20의 알킬닐기, 탄소원자수가 1~12의 알콕시기, 탄소원자수가 2~13의 알콕시카르보닐기, 탄소원자수가 7~26의 아릴옥시카르보닐기, 탄소원자수가 7~26의 아릴카르보닐옥시기이고, 시아노 치환 페닐, 할로젠 치환 페닐, 탄소원자수가 1~10의 알킬기로 치환된 페닐, 탄소원자수가 2~10의 알콕시기로 치환된 페닐, 탄소원자수가 7~26의 아릴옥시카르보닐기 또는 탄소원자수가 7~26의 아릴카르보닐옥시기가 바람직하다.

Z는, 추가로 치환기를 갖고 있어도 되고, 치환기의 예에는, 할로젠원자(불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 시아노기, 니트로기, 탄소원자수가 1~16의 알킬기, 탄소원자수가 1~16의 알케닐기, 탄소원자수가 1~16의 알킬닐기, 탄소원자수가 1~16의 할로젠 치환 알킬기, 탄소원자수가 1~16의 알콕시기, 탄소원자수가 2~16의 아실기, 탄소원자수가 1~16의 알킬티오기, 탄소원자수가 2~16의 아실옥시기, 탄소원자수가 2~16의 알콕시카르보닐기, 카르바모일기, 탄소원자수가 2~16의 알킬 치환 카르바모일기 및 탄소원자수가 2~16의 아실아미노기가 포함된다.

하기 화학식 (Ia)로 나타내는 피리디늄 화합물이 바람직하다.

[화학식 Ia]



화학식 (Ia)에 있어서, L<sup>3</sup>은, 단결합, -O-, -O-CO-, -CO-O-, -C≡C-, -CH=CH-, -CH=N-, -N=CH-, -N=N-, -O-AL-O-, -O-AL-O-CO-, -O-AL-CO-O-, -CO-O-AL-O-, -CO-O-AL-O-CO-, -CO-O-AL-CO-O-, -O-CO-AL-O-, -O-CO-AL-O-CO- 또는 -O-CO-AL-CO-O-이다. AL은, 탄소원자수가 1 내지 10의 알킬렌기이다. L<sup>3</sup>은, 단결합, -O-, -O-AL-O-, -O-AL-O-CO-, -O-AL-CO-O-, -CO-O-AL-O-, -CO-O-AL-CO-, -CO-O-AL-CO-O-, -O-CO-AL-O-, -O-CO-AL-O-CO- 또는 -O-CO-AL-CO-O-이 바람직하고, 단결합 또는 -O-이 더욱 바람직하고, -O-가 가장 바람직하다.

화학식 (Ia)에 있어서, L<sup>4</sup>는, 단결합, -O-, -O-CO-, -CO-O-, -C≡C-, -CH=CH-, -CH=N-, -N=CH- 또는 -N=N-이다.

화학식 (Ia) 에 있어서,  $R^3$  은, 수소원자, 아미노 또는 탄소원자수가 2 내지 20 의 알킬 치환 아미노기이다.  $R^3$  이 디알킬 치환 아미노기인 경우, 2 개의 알킬기가 서로 결합하여 질소 함유 복소환을 형성해도 된다. 이 때 형성되는 질소 함유 복소환은, 5 원환 또는 6 원환이 바람직하다.  $R^3$  은 수소원자, 아미노 또는 탄소원자수가 2~12 의 디알킬 치환 아미노기가 더욱 바람직하고, 수소원자, 아미노 또는 탄소원자수가 2~8 의 디알킬 치환 아미노기가 가장 바람직하다.  $R^3$  이 아미노인 경우, 피리디늄환의 4 위가 아미노 치환되어 있는 것이 바람직하다.

화학식 (Ia) 에 있어서,  $Y^2$  및  $Y^3$  은, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 6 원환이다. 6 원환은, 지방족환, 방향족환 (벤젠환) 및 복소환을 포함한다. 6 원 지방족환의 예는, 시클로hex산환, 시클로hex센환 및 시클로hex사디엔환을 포함한다. 6 원 복소환의 예는, 피란환, 디옥산환, 디티안환, 티인환, 피리딘환, 피페리딘환, 옥사진환, 모르폴린환, 티아딘환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환, 피페라진환 및 트리아진환을 포함한다. 6 원환에, 다른 6 원환 또는 5 원환이 축합되어 있어도 된다.

치환기의 예는, 할로젠원자, 시아노, 탄소원자수가 1 내지 12 의 알킬기 및 탄소원자수가 1 내지 12 의 알콕시기를 포함한다. 알킬기 및 알콕시기는, 탄소원자수가 2 내지 12 의 아실기 또는 탄소원자수가 2 내지 12 의 아실옥시기로 치환되어 있어도 된다. 아실기 및 아실옥시기의 정의는 후술한다.

화학식 (Ia) 에 있어서, X 는 음이온이다. X 는, 1 개의 음이온인 것이 바람직하다. 음이온의 예에는, 할라이드 이온 (불소 이온, 염소 이온, 브롬 이온, 요오드 이온) 및 술폰산 이온 (예, 메탄술포네이트 이온, p-톨루엔술포네이트 이온, 벤젠술포네이트 이온) 이 포함된다.

화학식 (Ia) 에 있어서,  $Z^1$  은 수소원자, 시아노, 탄소원자수가 1 내지 12 의 알킬기 또는 탄소원자수가 1 내지 12 의 알콕시기로, 알킬기 및 알콕시기는, 탄소원자수가 2 내지 12 의 아실기 또는 탄소원자수가 2 내지 12 의 아실옥시기로 치환되어 있어도 된다.

m 이 2 인 경우,  $Z^1$  은, 시아노, 탄소원자수가 1 내지 10 의 알킬기 또는 탄소원자수가 1 내지 10 의 알콕시기가 바람직하다.

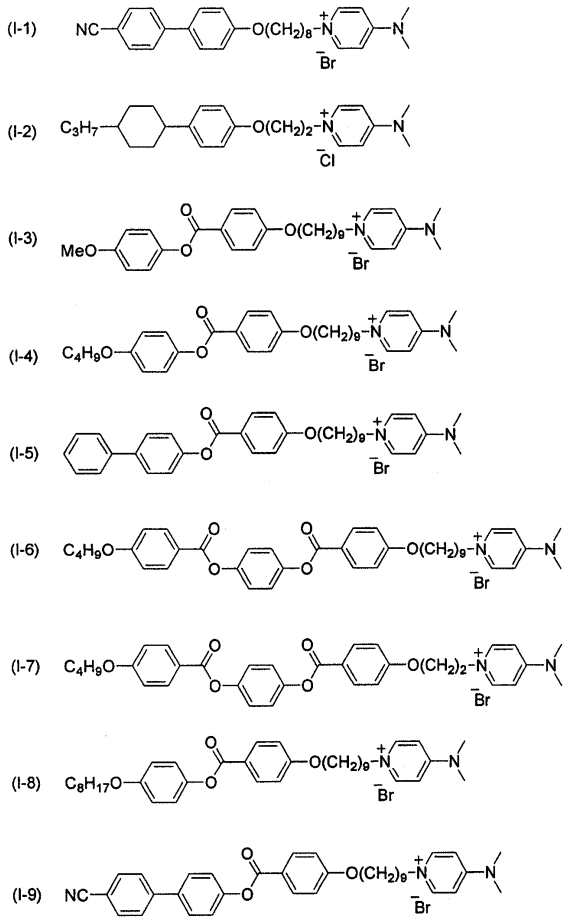
m 이 1 인 경우,  $Z^1$  은, 탄소원자수가 7 내지 12 의 알킬기, 탄소원자수가 7 내지 12 의 알콕시기, 탄소원자수가 7 내지 12 의 아실 치환 알킬기, 탄소원자수가 7 내지 12 의 아실 치환 알콕시기, 탄소원자수가 7 내지 12 의 아실옥시 치환 알킬기 또는 탄소원자수가 7 내지 12 의 아실옥시 치환 알콕시기인 것이 바람직하다.

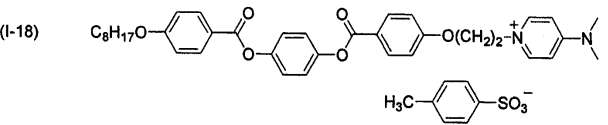
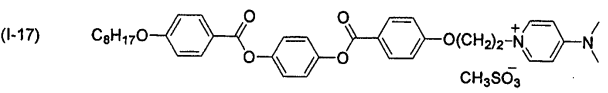
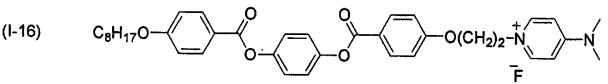
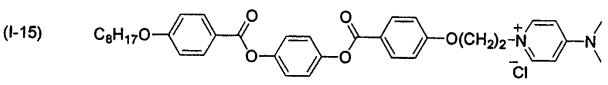
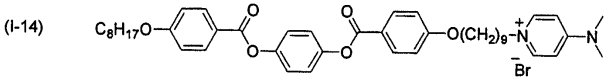
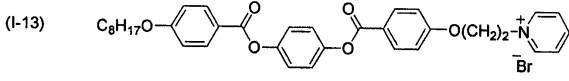
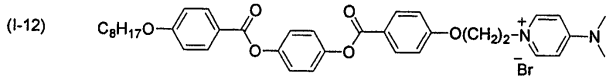
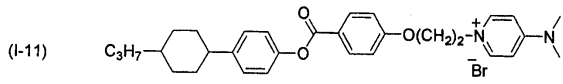
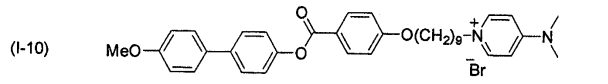
아실기는  $-CO-R$ , 아실옥시기는  $-O-CO-R$  로 나타내고, R 은 지방족기 (알킬기, 치환 알킬기, 알케닐기, 치환 알케닐기, 알키닐기, 치환 알키닐기) 또는 방향족기 (아릴기, 치환 아릴기) 이다. R 은 지방족기인 것이 바람직하고, 알킬기 또는 알케닐기인 것이 더욱 바람직하다.

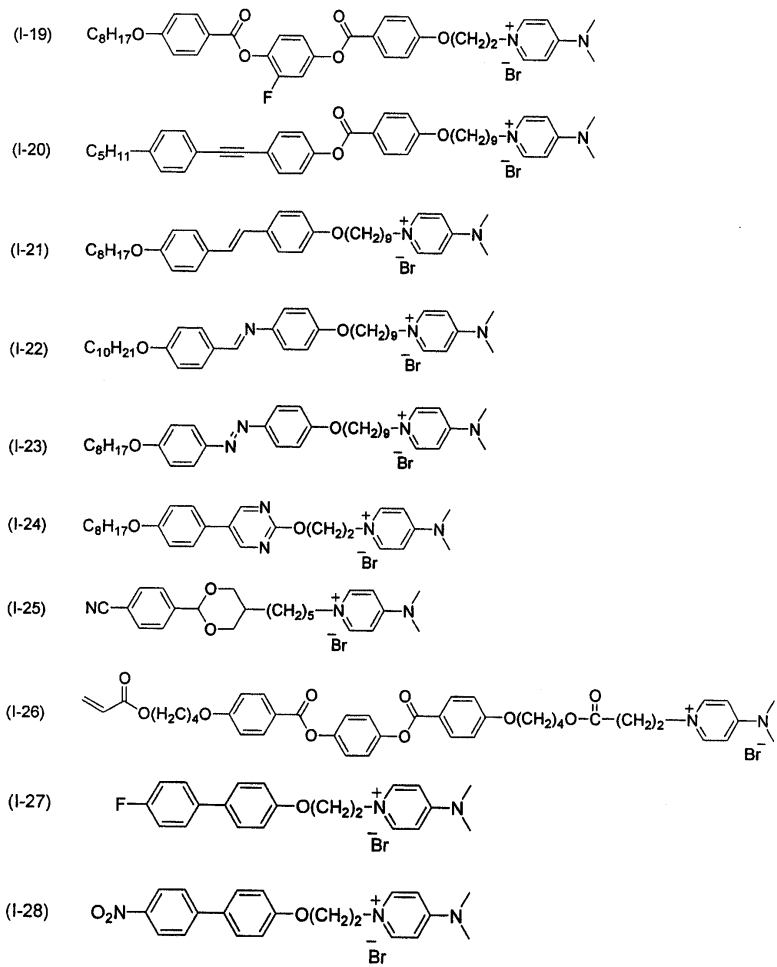
화학식 (Ia) 에 있어서, m 은 1 또는 2 이고, m 이 2 인 경우, 2 개의  $L^4$  및 두개의  $Y^3$  은, 다를 수도 있다.

화학식 (Ia) 에 있어서, p 는 1 내지 10 의 정수이다. p 는, 1 또는 2 인 것이 특히 바람직하다.  $C_pH_{2p}$  는, 분기 구조를 갖고 있어도 되는 쇠상 알킬렌기를 의미한다.  $C_pH_{2p}$  는, 직쇄상 알킬렌기 ( $-(CH_2)_p-$ ) 인 것이 바람직하다.

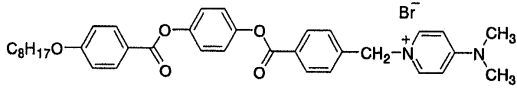
이하에, 화학식 (I) 로 나타내는 화합물의 구체예를 나타낸다.



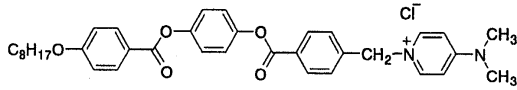




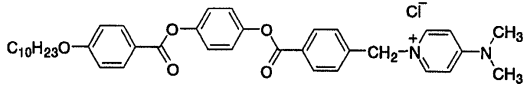
(I-29)



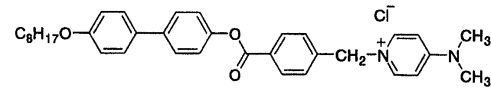
(I-30)



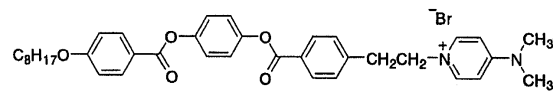
(I-31)



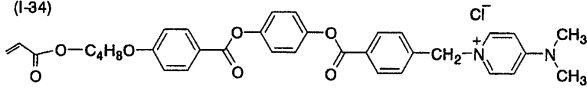
(I-32)



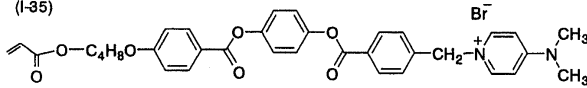
(I-33)



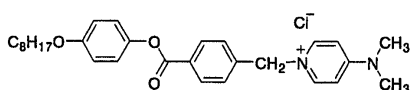
(I-34)



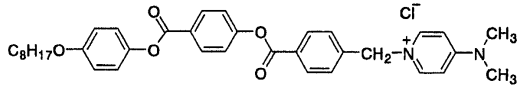
(I-35)



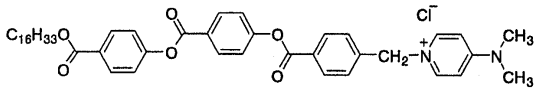
(I-36)



(I-37)



(I-38)



피리디늄 유도체는, 일반적으로 피리딘환을 알킬화 (멘슈트킨 반응: Menshutkin Reaction) 하여 얻어진다.

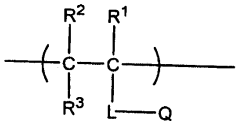
조성물 중에서의 상기 피리디늄 유도체의 함유량의 바람직한 범위는, 그 용도에 따라 다르지만, 광학 이방성층의 형성에 사용하는 경우에는, 조성물 (도포액인 경우에는 용매를 제외한 조성물) 중 0.005~8질량% 인 것이 바람직하고, 0.01~5 질량% 인 것이 보다 바람직하다.

[공기 계면층 수직 배향제]

본 발명에 있어서의 공기 계면층 수직 배향제로는, 하기 불소계 폴리머 또는 화학식 (III) 으로 나타내는 불소 함유 화합물이 바람직하게 사용된다.

불소계 폴리머가, 플루오로 지방족기 함유 모노머로부터 유도되는 반복 단위와 하기 화학식 (II) 로 나타내는 반복 단위를 함유하는 공중합체.

[화학식 III]



식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 치환기를 나타내고; L 은 하기의 연결기군에서 선택되는 2 개의 연결기 또는 하기의 연결기군에서 선택되는 2 개 이상을 조합하여 형성되는 2 개의 연결기를 나타내고,

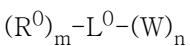
(연결기군)

단결합, -O-, -CO-, -NR<sup>4</sup>- (R<sup>4</sup> 는 수소원자, 알킬기, 아릴기, 또는 아르알킬기를 나타낸다), -S-, -SO<sub>2</sub>-, -P(=O)(OR<sup>5</sup>)  
- (R<sup>5</sup> 는 알킬기, 아릴기, 또는 아르알킬기를 나타낸다), 알킬렌기 및 아릴렌기;

Q 는 카르복실기 (-COOH) 또는 그 염, 술포기 (-SO<sub>3</sub>H) 또는 그 염, 또는 포스포녹시 {-OP(=O)(OH)<sub>2</sub>} 또는 그 염을 나타낸다.

하기 화학식 (III) 으로 나타내는 불소 함유 화합물.

[화학식 III]



식 중, R<sup>0</sup> 은 알킬기, 말단에 CF<sub>3</sub> 기를 갖는 알킬기, 또는 말단에 CF<sub>2</sub>H 기를 갖는 알킬기를 나타내고, m 은 1 이상의 정수를 나타낸다. 복수개의 R<sup>0</sup> 은 동일하거나 다를 수도 있고, 하나 이상은 말단에 CF<sub>3</sub> 기 또는 CF<sub>2</sub>H 기를 갖는 알킬기를 나타낸다. L<sup>0</sup> 은 (m+n) 개의 연결기를 나타내고, W 는 카르복실기 (-COOH) 또는 그 염, 술포기 (-SO<sub>3</sub>H) 또는 그 염, 또는 포스포녹시 {-OP(=O)(OH)<sub>2</sub>} 또는 그 염을 나타내고, n 은 1 이상의 정수를 나타낸다.

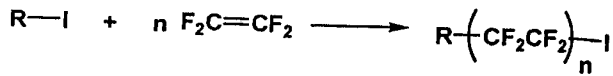
우선, 불소계 폴리머에 관해서 설명한다.

본 발명에 사용가능한 불소계 폴리머는, 플루오로 지방족기와, 카르복실기 (-COOH), 술포기 (-SO<sub>3</sub>H), 포스포녹시 {-OP(=O)(OH)<sub>2</sub>} 및 그들의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 친수성기를 함유하는 것을 특징으로 한다. 폴리머의 종류로는, 「개정 고분자 합성의 화학」 (오오츠 다카유키 저, 발행: 주식회사화학동인, 1968) 1~4페이지에 기재되어 있고, 예를 들어, 폴리올레핀류, 폴리에스테르류, 폴리아미드류, 폴리이미드류, 폴리우레탄류, 폴리카보네이트류, 폴리술폰류, 폴리카보나이트류, 폴리에테르류, 폴리아세탈류, 폴리케톤류, 폴리페닐렌옥시드류, 폴리페닐렌술폰류, 폴리알릴레이트류, PTFE 류, 폴리비닐리덴플로라이드류, 셀룰로오스 유도체 등을 들 수 있다. 상기 불소계 폴리머는, 폴리올레핀류인 것이 바람직하다.

상기 불소계 폴리머는, 플루오로 지방족기를 측쇄에 갖는 폴리머이다. 상기 플루오로 지방족기는, 탄소수 1~12 인 것이 바람직하고, 6~10 인 것이 보다 바람직하다. 지방족기는, 쇠상일 수도 환상일 수도 있고, 쇠상인 경우에는 직쇄상이어도 분기쇄상이어도 된다. 그 중에서도, 직쇄상의 탄소수 6~10 의 플루오로 지방족기가 바람직하다. 불소원자에 의한 치환의 정도에 관해서는 특별히 제한은 없지만, 지방족기 중의 50% 이상의 수소원자가 불소원자에 치환되어 있는 것이 바람직하고, 60% 이상이 치환되어 있는 것이 보다 바람직하다. 플루오로 지방족기는, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 이미드 결합, 우레탄 결합, 우레아 결합, 에테르 결합, 티오에테르 결합, 방향족환 등을 통하여 폴리머 주쇄와 결합한 측쇄에 함유된다. 플루오로 지방족기의 하나는, 텔로머리제이션법 (Telomerization: 텔로머법이라고도 한다) 또는 올리고머리제이션법 (올리고머법이라고도 한다) 에 의해 제조된 플루오로 지방족 화합물로부터 유도된 것이다. 이들 플루오로 지방족 화합물의 제조법에 관해서는, 예를 들어, 「불소 화합물의 합성과 기능」 (감수: 이시카와 노부오, 발행: 주식회사 CMC, 1987) 의 117~118페이지나, 「Chemistry of Organic Fluorine Compounds II」 (Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and

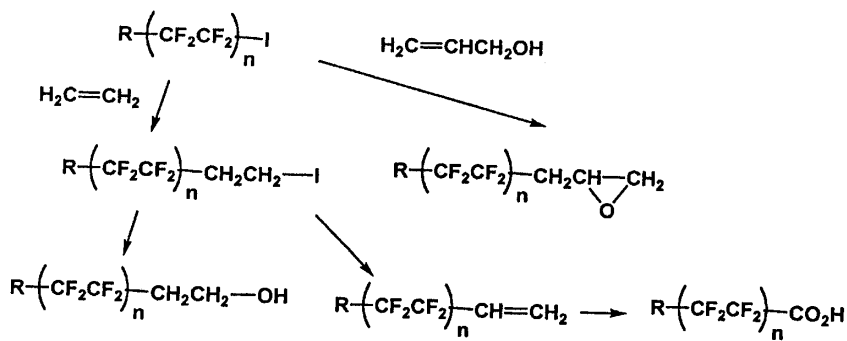
Attila E. Pavlath, American Chemical Society 1995) 의 747-752페이지에 기재되어 있다. 텔로머리제이션법이란, 요오드화물 등의 연쇄 이동 상수가 큰 알킬할라이드를 텔로젠으로 하고, 테트라플루오로에틸렌 등의 불소 함유 비닐 화합물의 라디칼 중합을 실시하여 텔로머를 합성하는 방법이다 (반응식 1 에 예를 나타냈다).

[반응식 1]

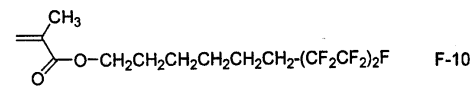
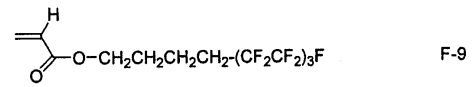
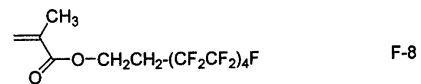
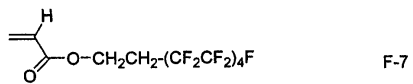
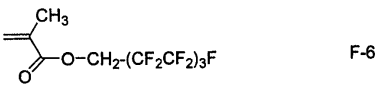
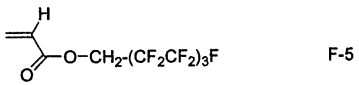
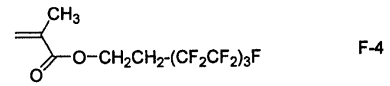
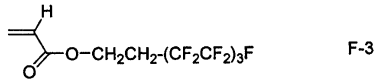
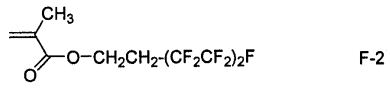
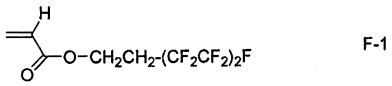


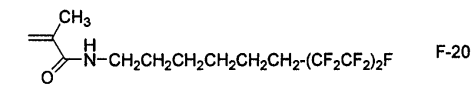
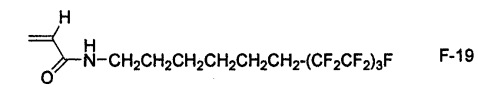
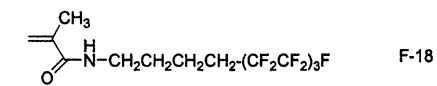
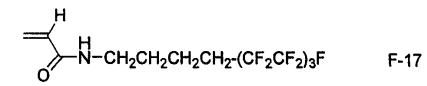
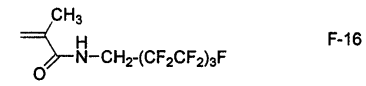
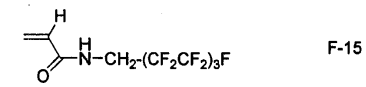
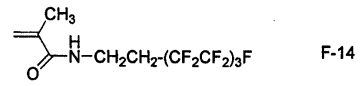
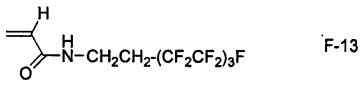
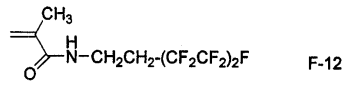
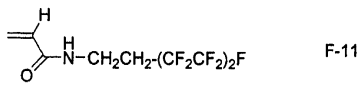
얻어진, 말단 요오드화 텔로머는 통상, 예를 들어 [반응식 2] 와 같은 적절한 말단 화학 수식이 실시되어, 플루오로 지방족 화합물로 유도된다. 이들 화합물은 필요에 따라 다시 원하는 모노머 구조로 변환되어, 플루오로 지방족기 함유 폴리머의 제조에 사용된다.

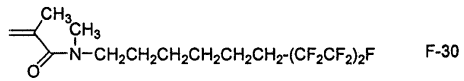
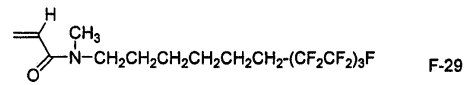
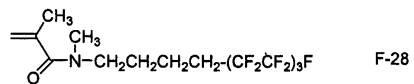
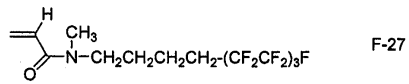
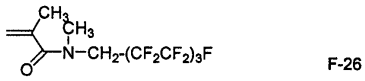
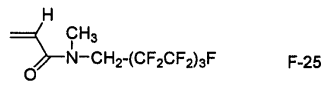
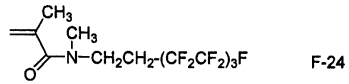
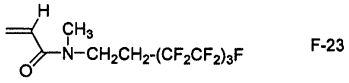
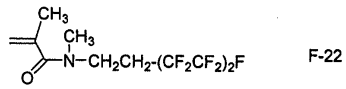
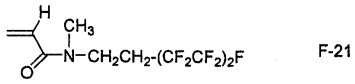
[반응식 2]

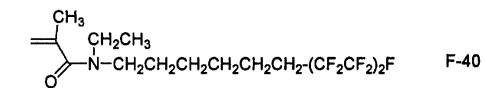
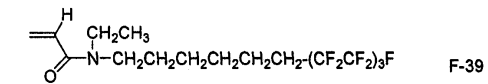
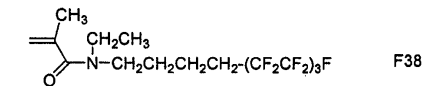
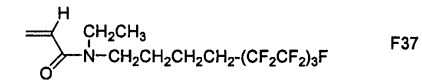
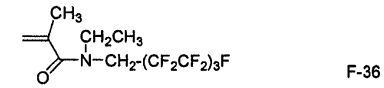
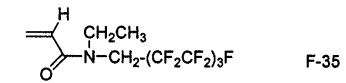
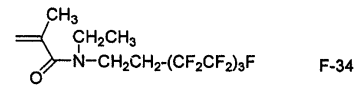
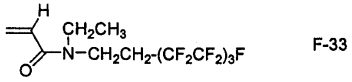
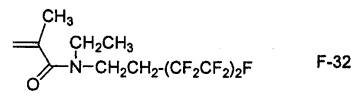
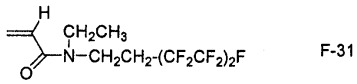


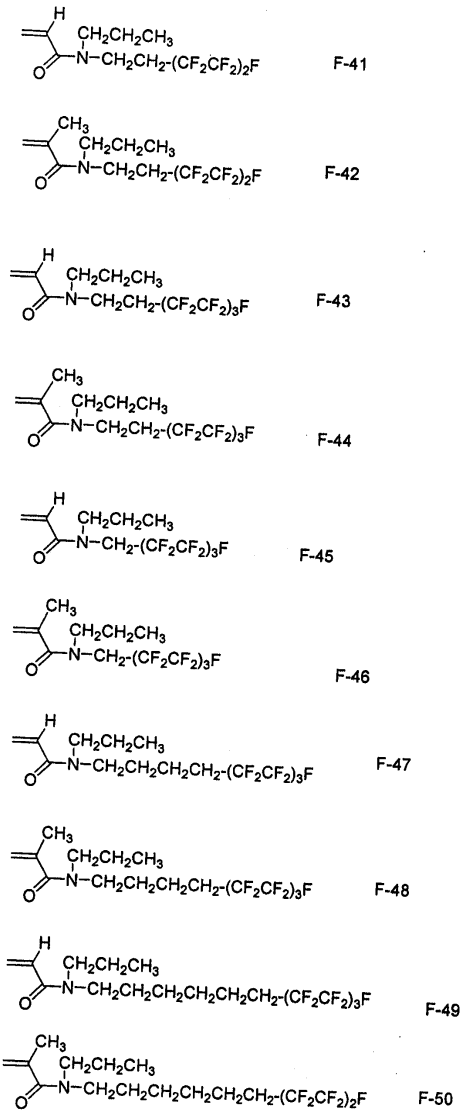
본 발명에 사용가능한 불소계 폴리머의 제조에 이용 가능한 모노머의 구체예를 이하에 들지만, 본 발명은 이하의 구체예에 의해 하등 제한되는 것은 아니다.



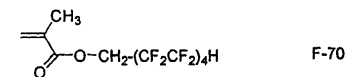
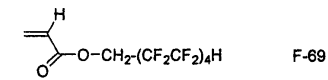
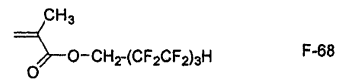
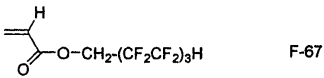
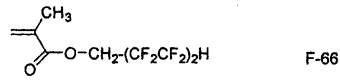
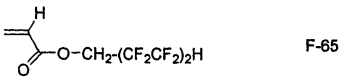
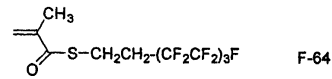
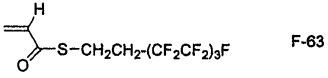
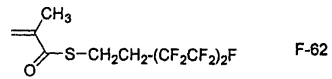
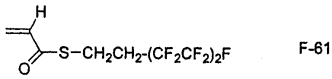






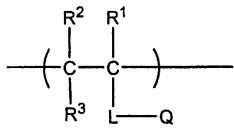






본 발명에 사용가능한 불소계 폴리머의 1 양태는, 플루오로 지방족기 함유 모노머로부터 유도되는 반복 단위와, 하기 화학식 (II) 로 나타내는 친수성기를 함유하는 반복 단위를 갖는 공중합체이다.

[화학식 II]



상기 화학식 (II)에 있어서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 치환기를 나타낸다. Q 는 카르복실기 (-COOH) 또는 그 염, 술폰기 (-SO<sub>3</sub>H) 또는 그 염, 포스포늄기 {-OP(=O)(OH)<sub>2</sub>} 또는 그 염을 나타낸다. L 은 하기의 연결기군에서 선택되는 임의의 기, 또는 이들의 2 개 이상을 조합하여 형성되는 2 개의 연결기를 나타낸다.

(연결기군)

단결합, -O-, -CO-, -NR<sup>b</sup>- (R<sup>b</sup> 는 수소원자, 알킬기, 아릴기, 또는 아르알킬기를 나타낸다), -S-, -SO<sub>2</sub>-, -P(=O)(OR<sup>c</sup>)- (R<sup>c</sup> 는 알킬기, 아릴기, 또는 아르알킬기를 나타낸다), 알킬렌기 및 아릴렌기.

화학식 (II) 중,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 하기에 예시한 치환기군에서 선택되는 치환기를 나타낸다.

(치환기군)

알킬기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~12, 특히 바람직하게는 탄소수 1~8 의 알킬기이고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 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 의 알케닐기이고, 예를 들면 비닐기, 알릴기, 2-부테닐기, 3-펜테닐기 등을 들 수 있다), 알키닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~12, 특히 바람직하게는 탄소수 2~8 의 알키닐기이고, 예를 들면 프로파르길기, 3-펜테닐기 등을 들 수 있다), 아릴기 (바람직하게는 탄소수 6~30, 보다 바람직하게는 탄소수 6~20, 특히 바람직하게는 탄소수 6~12 의 아릴기이고, 예를 들면 페닐기, p-메틸페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다), 아르알킬기 (바람직하게는 탄소수 7~30, 보다 바람직하게는 탄소수 7~20, 특히 바람직하게는 탄소수 7~12 의 아르알킬기이고, 예를 들어, 벤질기, 페네틸기, 3-페닐프로필기 등을 들 수 있다), 치환 또는 무치환의 아미노기 (바람직하게는 탄소수 0~20, 보다 바람직하게는 탄소수 0~10, 특히 바람직하게는 탄소수 0~6 의 아미노기이고, 예를 들면 무치환 아미노기, 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 아닐리노기 등을 들 수 있다),

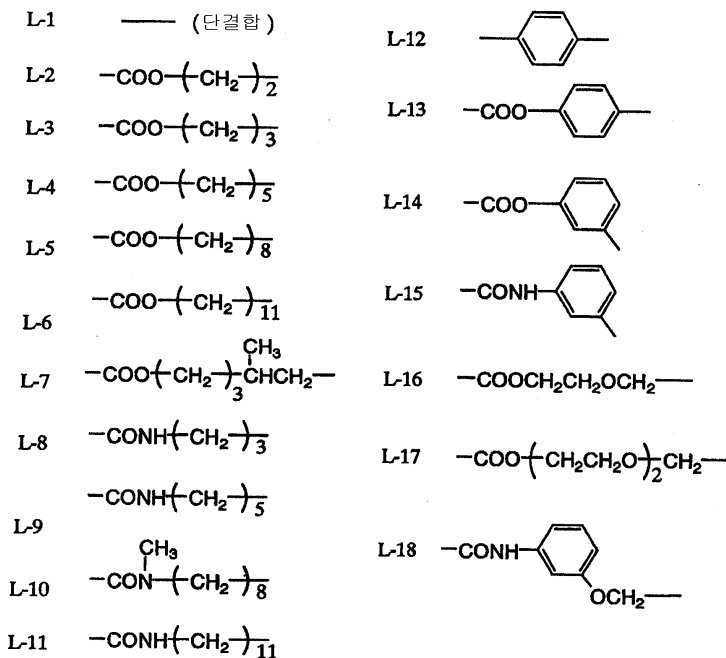
알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~10 의 알콕시기이고, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기 등을 들 수 있다), 알콕시카르보닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~10 의 알콕시카르보닐기이고, 예를 들면 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등을 들 수 있다), 아실옥시기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~10 의 아실옥시기이고, 예를 들면 아세톡시기, 벤조일옥시기 등을 들 수 있다), 아실아미노기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~10 의 아실아미노기이고, 예를 들면 아세틸아미노기, 벤조일아미노기 등을 들 수 있다), 알콕시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~12 의 알콕시카르보닐아미노기이고, 예를 들면 메톡시카르보닐아미노기 등을 들 수 있다), 아릴옥시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 7~20, 보다 바람직하게는 탄소수 7~16, 특히 바람직하게는 탄소수 7~12 의 아릴옥시카르보닐아미노기이고, 예를 들면 페닐옥시카르보닐아미노기 등을 들 수 있다), 술포닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 의 술포닐아미노기이고, 예를 들면 메탄술포닐아미노기, 벤젠술포닐아미노기 등을 들 수 있다), 술포모일기 (바람직하게는 탄소수 0~20, 보다 바람직하게는 탄소수 0~16, 특히 바람직하게는 탄소수 0~12 의 술포모일기이고, 예를 들면 술포모일기, 메틸술포모일기, 디메틸술포모일기, 페닐술포모일기 등을 들 수 있다), 카르바모일기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 의 카르바모일기이고, 예를 들면 무치환의 카르바모일기, 메틸카르바모일기, 디에틸카르바모일기, 페닐카르바모일기 등을 들 수 있다),

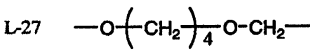
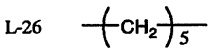
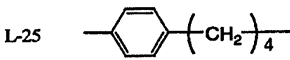
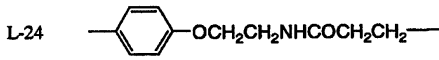
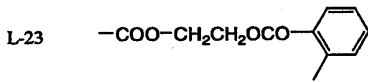
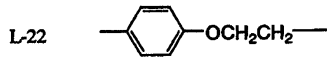
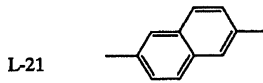
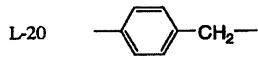
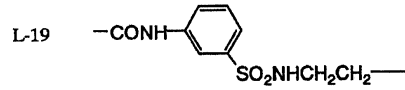
알킬티오기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 의 알킬티오기이고, 예를 들면 메틸티오기, 에틸티오기 등을 들 수 있다), 아릴티오기 (바람직하게는 탄소수 6~20, 보다 바람직하게는 탄소수 6~16, 특히 바람직하게는 탄소수 6~12 의 아릴티오기이고, 예를 들면 페닐티오기 등을 들 수 있다), 술포닐기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 의 술포닐기이고, 예를 들면 메실기, 토실기 등을 들 수 있다), 술포닐기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 의 술포닐기이고, 예를 들면 메탄술포닐기, 벤젠술포닐기 등을 들 수 있다), 우레이도기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 의 우레이도기이고, 예를 들면 무치환의 우레이도기, 메틸우레이도기, 페닐우레이도기 등을 들 수 있다), 인산아미드기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 의 인산아미드기이고, 예를 들면 디에틸인산아미드기, 페닐인산아미드기 등을 들 수 있다), 히드록시기, 메르캡토기, 할로젠원자 (예를 들면 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 시아노기, 술포기, 카르복실기, 니트로기, 히드록삼산기, 술포노기, 히드라지노기, 이미노기, 헤테로환기 (바람직하게는 탄소수 1~30, 보다 바람직하게는 1~12 의 헤테로환기이고, 예를 들면 질소원자, 산소원자, 황원자 등의 헤테로원자를 갖는 헤테로환기이고, 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 의 실릴기이고, 예를 들면 트리메틸실릴, 트리페닐실릴 등을 들 수 있다) 등이 포함된다. 이들 치환기는 다시 이들 치환기에 의해 치환될 수도 있다. 또 치환기를 2개 이상 갖는 경우는 동일하거나 다를 수도 있다. 또 가능한 경우에는 서로 연결하여 환을 형성할 수도 있다.

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 은 각각 독립적으로, 수소원자, 알킬기, 할로겐원자 (예를 들어, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자 등), 또는 후술하는 -L-Q 로 나타내는 기인 것이 바람직하고, 수소원자, 탄소수 1~6 의 알킬기, 염소원자, -L-Q 로 나타내는 기인 것이 보다 바람직하고, 수소원자, 탄소수 1~4 의 알킬기인 것이 특히 바람직하고, 수소원자, 탄소수 1~2 의 알킬기인 것이 가장 바람직하다. 그 알킬기의 구체예로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, sec-부틸기 등을 들 수 있다. 그 알킬기는, 적당한 치환기를 갖고 있어도 된다. 그 치환기로는, 할로겐원자, 아릴기, 헤테로환기, 알콕실기, 아릴옥시, 알킬티오, 아릴티오, 아실기, 히드록실기, 아실옥시, 아미노기, 알콕시카르보닐기, 아실아미노기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기, 술포닐기, 술포아미드기, 술포아미드기, 술포릴기, 카르복실기 등을 들 수 있다. 또, 알킬기의 탄소수는, 치환기의 탄소원자를 포함하지 않는다. 이하, 다른 기의 탄소수에 관해서도 동일하다.

L 은, 상기 연결기군에서 선택되는 2 개의 연결기, 또는 그들의 2 개 이상을 조합하여 형성되는 2 개의 연결기를 나타낸다. 상기 연결기군 중, -NR<sup>b</sup>- 의 R<sup>b</sup> 는, 수소원자, 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기를 나타내고, 바람직하게는 수소원자 또는 알킬기이다. 또한, -PO(OR<sup>c</sup>)- 의 R<sup>c</sup> 는 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기를 나타내고, 바람직하게는 알킬기이다. R<sup>b</sup> 및 R<sup>c</sup> 가 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기를 나타내는 경우의 탄소수는 「치환기군」에서 설명한 것과 동일하다. L 로는, 단결합, -O-, -CO-, -NR<sup>b</sup>-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, 알킬렌기 또는 아릴렌기를 포함하는 것이 바람직하고, -CO-, -O-, -NR<sup>b</sup>-, 알킬렌기 또는 아릴렌기를 포함하고 있는 것이 특히 바람직하다. L 이 알킬렌기를 포함하는 경우, 알킬렌기의 탄소수는 바람직하게는 1~10, 보다 바람직하게는 1~8, 특히 바람직하게는 1~6 이다. 특히 바람직한 알킬렌기의 구체예로서, 메틸렌, 에틸렌, 트리메틸렌, 테트라부틸렌, 헥사메틸렌기 등을 들 수 있다. L 이 아릴렌기를 포함하는 경우, 아릴렌기의 탄소수는, 바람직하게는 6~24, 보다 바람직하게는 6~18, 특히 바람직하게는 6~12 이다. 특히 바람직한 아릴렌기의 구체예로서, 페닐렌, 나프탈렌기 등을 들 수 있다. L 이, 알킬렌기와 아릴렌기를 조합하여 얻어지는 2 개의 연결기 (즉 아르알킬렌기) 를 포함하는 경우, 아르알킬렌기의 탄소수는, 바람직하게는 7~34, 보다 바람직하게는 7~26, 특히 바람직하게는 7~16 이다. 특히 바람직한 아르알킬렌기의 구체예로서, 페닐렌메틸렌기, 페닐렌에틸렌기, 메틸렌페닐렌기 등을 들 수 있다. L 로서 예시했던 기는, 적당한 치환기를 갖고 있어도 된다. 이러한 치환기로는 앞서 R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup> 에서의 치환기로서 예시한 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.

이하에 L 의 구체적 구조를 예시한다.





상기 화학식 (II) 중, Q 는 카르복실기, 카르복실기의 염 {예를 들어 리튬염, 나트륨염, 칼륨염, 암모늄염 (예를 들어 암모늄, 테트라메틸암모늄, 트리메틸-2-히드록시에틸암모늄, 테트라부틸암모늄, 트리메틸벤질암모늄, 디메틸페닐암모늄 등), 피리디늄염 등}, 술포기, 술포기의 염 (염을 형성하는 양이온의 예는 상기 카르복실기에 기재한 것과 동일), 포스포늄시기, 포스포늄시기의 염 (염을 형성하는 양이온의 예는 상기 카르복실기에 기재한 것과 동일) 을 나타낸다. 보다 바람직하게는 카르복실기, 술포기, 포스포기이고, 특히 바람직한 것은 카르복실기 또는 술포기이다.

상기 불소계 폴리머는, 상기 화학식 (II) 로 나타내는 반복 단위를 1 종 함유하고 있어도 되고, 2 종 이상 함유하고 있어도 된다. 또, 상기 불소계 폴리머는, 상기 각 반복 단위 이외의 다른 반복 단위를 1 종 또는 2 종 이상 갖고 있어도 된다. 상기 다른 반복 단위에 관해서는 특별히 제한되지 않고, 통상적인 라디칼 중합 반응 가능한 모노머로부터 유도되는 반복 단위를 바람직한 예로서 들 수 있다. 이하, 다른 반복 단위를 유도하는 모노머의 구체예를 든다. 상기 불소계 폴리머는, 하기 모노머군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 모노머로부터 유도되는 반복 단위를 함유하고 있어도 된다.

모노머군

(1) 알켄류

에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 이소부텐, 1-헥센, 1-도데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 헥사플루오로프로펜, 불화비닐리덴, 클로로트리플루오로에틸렌, 3,3,3-트리플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌, 염화비닐, 염화비닐리덴 등;

(2) 디엔류

1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 2-n-프로필-1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 1-페닐-1,3-부타디엔, 1-α-나프틸-1,3-부타디엔, 1-β-나프틸-1,3-부타디엔, 2-클로로-1,3-부타디엔, 1-브로모-1,3-부타디엔, 1-클로로부타디엔, 2-플루오로-1,3-부타디엔, 2,3-디클로로-1,3-부타디엔, 1,1,2-트리클로로-1,3-부타디엔 및 2-시아노-1,3-부타디엔, 1,4-디비닐시클로hex산 등;

(3) α, β-불포화 카르복시산의 유도체

(3a) 알킬아크릴레이트류

메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, sec-부틸아크릴레이트, tert-부틸아크릴레이트, 아밀아크릴레이트, n-헥실아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, n-옥틸아크릴레이트, tert-옥틸아크릴레이트, 도데실아크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 2-클로로에틸아크릴레이트, 2-브로모에틸아크릴레이트, 4-클로로부틸아크릴레이트, 2-시아노에틸아크릴레이트, 2-아세톡시에틸아크릴레이트, 메톡시벤질아크릴레이트, 2-클로로시클로헥실아크릴레이트, 푸르푸릴아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트, 2-메톡시에틸아크릴레이트, ω-메톡시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트 (폴리옥시에틸렌의 부가몰수: n=2 내지 100 인 것), 3-메톡시부틸아크릴레이트, 2-에톡시에틸아크릴레이트, 2-부톡시에틸아크릴레이트, 2-(2-부톡시에톡시)에틸아크릴레이트, 1-브로모-2-메톡시에틸아크릴레이트, 1,1-디클로로-2-에톡시에틸아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트 등);

(3b) 알킬메타크릴레이트류

메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, sec-부틸메타크릴레이트, tert-부틸메타크릴레이트, 아밀메타크릴레이트, n-헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, n-옥틸메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 푸르푸릴메타크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트, 크레틸메타크릴레이트, 나프틸메타크릴레이트, 2-메톡시에틸메타크릴레이트, 3-메톡시부틸메타크릴레이트, ω-메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트 (폴리옥시에틸렌의 부가몰수: n=2 내지 100 인 것), 2-아세톡시에틸메타크릴레이트, 2-에톡시에틸메타크릴레이트, 2-부톡시에틸메타크릴레이트, 2-(2-부톡시에톡시)에틸메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 2-이소시아나토에틸메타크릴레이트 등;

(3c) 불포화 다가카르복시산의 디에스테르류

말레산디메틸, 말레산디부틸, 이타콘산디메틸, 이타콘산디부틸, 크로톤산디부틸, 크로톤산디헥실, 푸마르산디에틸, 푸마르산디메틸 등

(3d) α,β-불포화 카르복시산의 아마이드류

N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드, N-n-프로필아크릴아미드, N-tert 부틸아크릴아미드, N-tert 옥틸메타크릴아미드, N-시클로헥실아크릴아미드, N-페닐아크릴아미드, N-(2-아세토아세톡시에틸)아크릴아미드, N-벤질아크릴아미드, N-아크릴로일모르폴린, 디아세톤아크릴아미드, N-메틸말레이미드 등;

(4) 불포화 니트릴류

아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등;

(5) 스티렌 및 그 유도체

스티렌, 비닐톨루엔, 에틸스티렌, p-tert 부틸스티렌, p-비닐벤조산메틸, α-메틸스티렌, p-클로로메틸스티렌, 비닐나프탈렌, p-메톡시스티렌, p-히드록시메틸스티렌, p-아세톡시스티렌 등

(6) 비닐에스테르류

아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 이소부티르산비닐, 벤조산비닐, 살리실산비닐, 클로로아세트산비닐, 메톡시아세트산비닐, 페닐아세트산비닐 등;

(7) 비닐에테르류

메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, n-프로필비닐에테르, 이소프로필비닐에테르, n-부틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르, tert-부틸비닐에테르, n-펜틸비닐에테르, n-헥실비닐에테르, n-옥틸비닐에테르, n-도데실비닐에테르, n-에이코실비닐에테르, 2-에틸헥실비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르, 플루오로부틸비닐에테르, 플루오로부톡시에틸비닐에테르 등; 및

(8) 그 밖의 중합성 단량체

N-비닐피롤리돈, 메틸비닐케톤, 페닐비닐케톤, 메톡시에틸비닐케톤, 2-비닐옥사졸린, 2-이소프로페닐옥사졸린 등.

상기 불소계 폴리머 중, 플루오로 지방족기 함유 모노머의 양은, 그 폴리머의 구성 모노머 총량의 5질량% 이상인 것이 바람직하고, 10질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 30질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상기 불소계 폴리머에 있어서, 상기 화학식 (II) 로 나타내는 반복 단위의 양은, 그 불소 폴리머의 구성 모노머 총량의 0.5질량% 이상인 것이 바람직하고, 1~20질량% 인 것이 보다 바람직하고, 1~10질량% 인 것이 더욱 바람직하다. 상기 질량 백분율은 사용하는 모노머의 분자량에 따라 바람직한 범위의 수치가 변동하기 쉽기 때문에, 폴리머의 단위 질량 당 관능기 몰수로 나타내는 쪽이 화학식 (II) 로 나타내는 반복 단위의 함유량을 정확히 규정할 수 있다. 그 표기를 사용한 경우, 상기 불소계 폴리머 중에 함유되는 친수성기 (화학식 (II) 중의 Q) 의 바람직한 양은, 0.1mmol/g~10mmol/g 이고, 보다 바람직한 양은 0.2mmol/g~8mmol/g 이다.

본 발명에 사용하는 상기 불소계 폴리머의 질량 평균 분자량은 1,000,000 이하인 것이 바람직하고, 500,000 이하인 것이 보다 바람직하고, 100,000 이하인 것이 더욱 바람직하다. 질량 평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 를 사용하여, 폴리스티렌 (PS) 환산값으로서 측정 가능하다.

상기 불소계 폴리머의 중합 방법은 특별히 한정되는 것이 아니지만, 예를 들어, 비닐기를 이용한 양이온 중합이나 라디칼 중합, 또는, 음이온 중합 등의 중합 방법을 채용할 수 있고, 이들 중에서는 라디칼 중합이 범용적으로 이용할 수 있다는 점에서 특히 바람직하다. 라디칼 중합의 중합 개시제로서는, 라디칼 열중합 개시제나, 라디칼 광중합 개시제 등의 공지의 화합물을 사용할 수 있지만, 특히, 라디칼 열중합 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 여기서, 라디칼 열중합 개시제는, 분해 온도 이상으로 가열함으로써 라디칼을 발생시키는 화합물이다. 이러한 라디칼 열중합 개시제로서는, 예를 들어, 디아실 퍼옥사이드 (아세틸퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드 등), 케톤퍼옥사이드 (메틸에틸케톤퍼옥사이드, 시클로헥사논퍼옥사이드 등), 하이드로퍼옥사이드 (과산화수소, tert-부틸하이드로퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 등), 디알킬퍼옥사이드 (di-tert-부틸퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 디라우로일퍼옥사이드 등), 퍼옥시에스테르류 (tert-부틸퍼옥시아세테이트, tert-부틸퍼옥시피발레이트 등), 아조계 화합물 (아조비스이소부티로니트릴, 아조비스이소발레로니트릴 등), 과황산 염류 (과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨 등) 를 들 수 있다. 이러한 라디칼 열중합 개시제는, 1 종을 단독으로 사용할 수도 있고, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

라디칼 중합 방법은 특별히 제한되는 것은 아니고, 유화 중합법, 현탁 중합법, 괴상 중합법, 용액 중합법 등을 채용하는 것이 가능하다. 전형적인 라디칼 중합 방법인 용액 중합에 관해서 더 구체적으로 설명한다. 다른 중합 방법에 관해서도 개요는 동등하고, 그 상세한 내용은 예를 들어 「고분자 과학 실험법」 고분자학회 편 (동경 화학동인, 1981년) 등에 기재되어 있다.

용액 중합을 하기 위해서는 유기용매를 사용한다. 이들 유기용매는 본 발명의 목적, 효과를 손상시키지 않는 범위에서 임의로 선택 가능하다. 이들 유기용매는 통상, 대기압하에서의 비등점이 50~200℃ 범위 내의 값을 갖는 유기 화합물이고, 각 구성 성분을 균일하게 용해시키는 유기 화합물이 바람직하다. 바람직한 유기용매의 예를 나타내면, 이소프로판올, 부탄올 등의 알코올류; 디부틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산아밀,  $\gamma$ -부티로락톤 등의 에스테르류; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류를 들 수 있다. 또, 이들 유기용매는, 1 종 단독 또는 2 종 이상을 조합하여 사용하는 것이 가능하다. 그리고, 모노머나 생성하는 폴리머의 용해성 관점에서 상기 유기용매에 물을 병용한 수 (水)혼합 유기용매도 적용 가능하다.

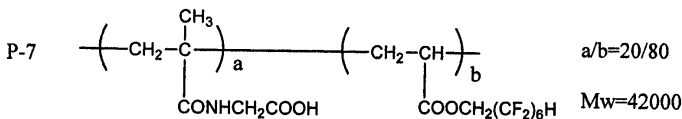
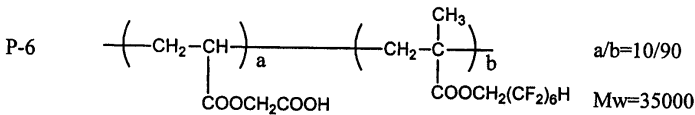
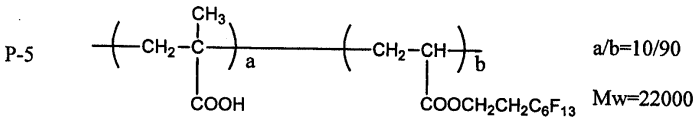
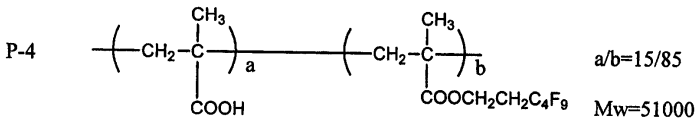
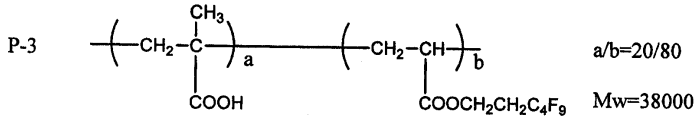
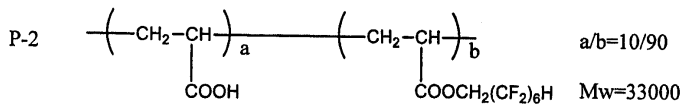
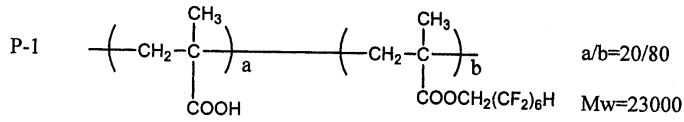
또한, 용액 중합 조건도 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어, 50~200℃ 의 온도 범위 내에서 10분~30시간 가열하는 것이 바람직하다. 또, 발생한 라디칼이 실활되지 않도록, 용액 중합 중에는 물론이고, 용액 중합 개시전에도 불활성 가스 퍼지를 실시하는 것이 바람직하다. 불활성 가스로는 통상 질소 가스가 바람직하게 사용된다.

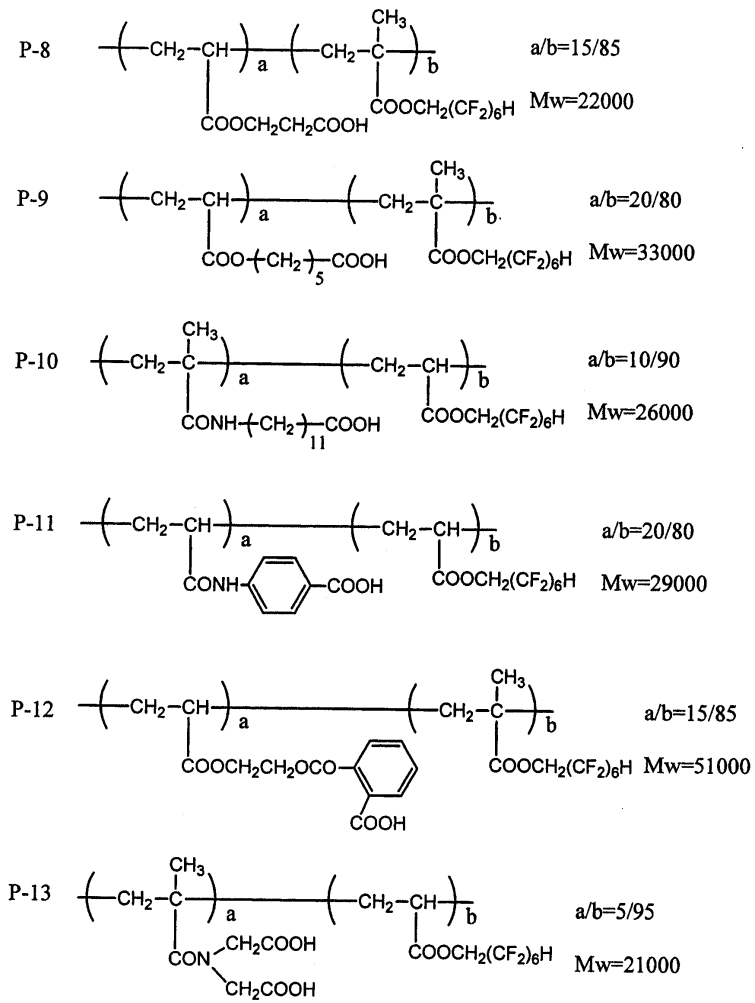
상기 불소계 폴리머를 바람직한 분자량 범위로 얻기 위해서는, 연쇄 (連鎖) 이동제를 사용한 라디칼 중합법이 특히 유효하다. 연쇄 이동제로서는 메르캅탄류 (예를 들어, 옥틸메르캅탄, 데실메르캅탄, 도데실메르캅탄, tert-도데실메르캅탄, 옥타데실메르캅탄, 티오펜올, p-노닐티오펜올 등), 폴리할로젠화알킬 (예를 들어, 사염화탄소, 클로로포름, 1,1,1-트리클로로에탄, 1,1,1-트리브로모옥탄 등), 저활성 모노머류 ( $\alpha$ -메틸스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 등) 을 모두 사용할 수 있지만, 바람직하게는 탄소수 4~16 의 메르캅탄류이다. 이들 연쇄 이동제의 사용량은, 연쇄 이동제의 활성이나 모노머의 조합, 중합 조건 등에 따라 현저하게 영향을 받아 정밀한 제어가 필요하지만, 통상은 사용하는 모노머의 전체 몰수에 대하여 0.01몰%

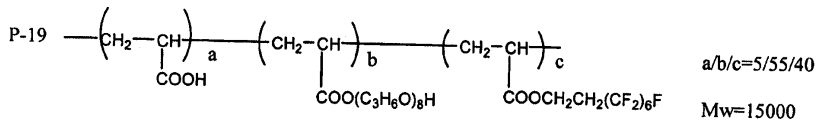
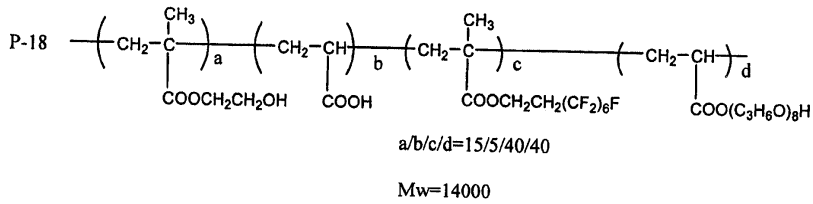
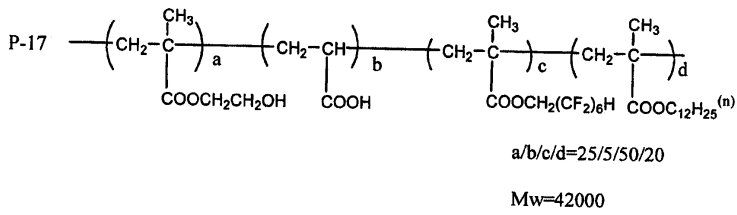
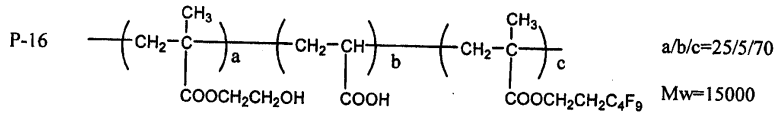
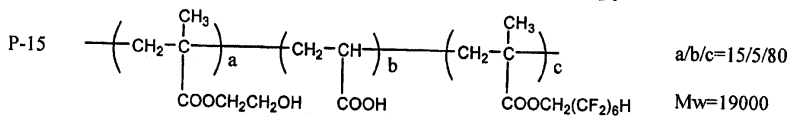
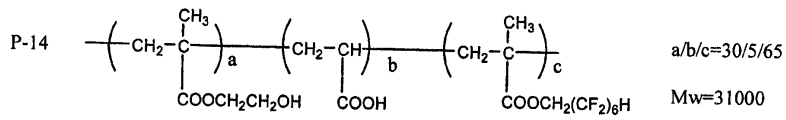
~50몰% 정도이고, 바람직하게는 0.05몰%~30몰%, 특히 바람직하게는 0.08몰%~25몰% 이다. 이들 연쇄 이동제는, 중합 과정에서 중합도를 제어해야 하는 대상인 모노머와 동시에 계내에 존재시키면 되고, 그 첨가 방법에 관해서는 특별히 제한이 없다. 모노머에 용해하여 첨가해도 되고, 모노머와 별도로 첨가하는 것도 가능하다.

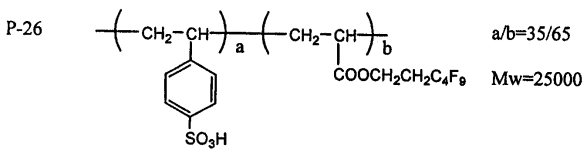
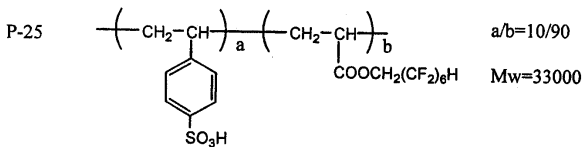
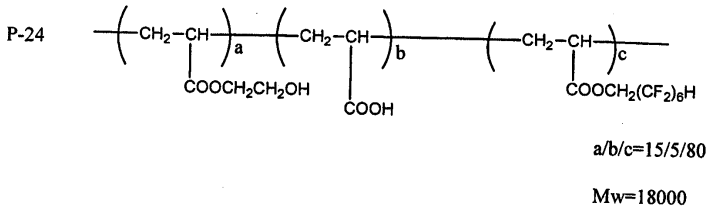
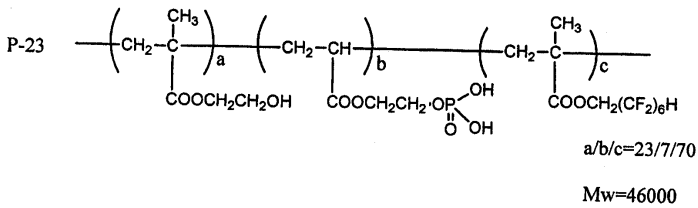
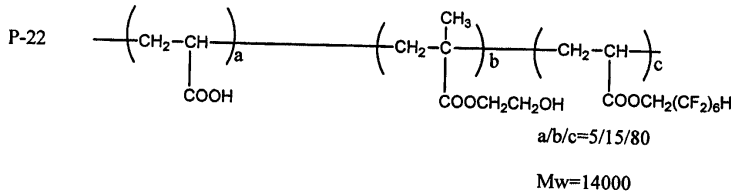
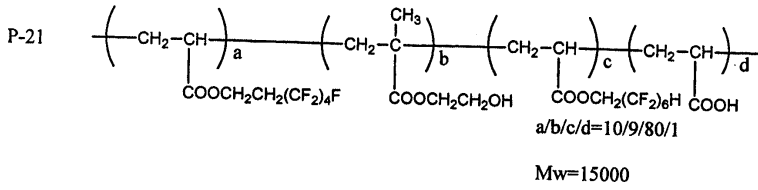
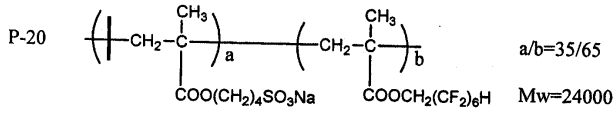
또, 본 발명의 불소계 폴리머는, 디스코틱 액정성 화합물의 배향 상태를 고정시키기 위해 치환기로서 중합성기를 갖는 것도 바람직하다.

이하에, 불소계 폴리머로서 본 발명에 바람직하게 사용되는 플루오로 지방족기 함유 공중합체의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들 구체예에 의해 조금도 한정되지 않는다. 여기서 식 중의 수치 (a, b, c, d 등의 수치) 는, 각각 각 모노머의 조성비를 나타내는 질량 백분율이고, Mw 는 GPC 에 의해 측정된 PEO 환산의 질량 평균 분자량이다.









본 발명에 사용되는 불소계 폴리머는, 공지 관용의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들어 먼저 예시한 플루오로 지방족기를 갖는 모노머, 수소 결합성기를 갖는 모노머 등을 함유하는 유기용매 중에, 범용의 라디칼 중합 개시제를 첨가하여 중합시키는 것에 의해 제조할 수 있다. 또한, 경우에 따라 그 밖의 부가 중합성 불포화 화합물을 추가로 첨가하고 상기와 동일한 방법에 의해 제조할 수 있다. 각 모노머의 중합성에 따라서, 반응 용기에 모노머와 개시제를 적하하면서 중합하는 적하 중합법 등도 균일한 조성의 폴리머를 얻기 위해 유효하다.

조성물 중에서의 상기 불소계 폴리머의 함유량의 바람직한 범위는, 그 용도에 따라 다르지만, 광학 이방성층의 형성에 사용하는 경우에는 조성물 (도포액인 경우에는 용매를 제외한 조성물) 중 0.005~8질량% 인 것이 바람직하고, 0.01~5질량% 인 것이 보다 바람직하고, 0.05~1질량% 인 것이 더욱 바람직하다. 상기 불소계 폴리머의 첨가량이 0.005질량% 미만이면 효과가 불충분하고, 또한 8질량% 보다 많아지면 도막이 충분하게 건조되지 않거나 광학 필름으로서의 성능 (예를 들어 리타테이션의 균일성 등) 에 악영향을 미친다.

다음으로, 화학식 (III) 으로 나타내는 불소 함유 화합물에 관해서 설명한다.

화학식 (III) 중, R<sup>0</sup> 은 불소 함유 화합물의 소수성기로서 기능한다. R<sup>0</sup> 로 나타내는 알킬기는 치환 또는 무치환의 알킬기이고, 직쇄상일 수도 분기쇄상일 수도 있으며, 바람직하게는 탄소수 1~20 의 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 4~16 의 알킬기이고, 특히 바람직하게는 6~16 의 알킬기이다. 그 치환기로는 후술하는 치환기군 D 로서 예시한 치환기 중 어느 하나를 적용할 수 있다.

R<sup>0</sup> 로 나타내는 말단에 CF<sub>3</sub> 기를 갖는 알킬기는, 바람직하게는 탄소수 1~20 이고, 더욱 바람직하게는 4~16 이고, 특히 바람직하게는 4~8 이다. 상기 말단에 CF<sub>3</sub> 기를 갖는 알킬기는, 알킬기에 함유되는 수소원자의 일부 또는 전부가 불소원자로 치환된 알킬기이다. 알킬기 중의 수소원자의 50% 이상이 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하고, 60% 이상이 치환되어 있는 것이 보다 바람직하고, 70% 이상 치환되어 있는 것이 특히 바람직하다. 나머지의 수소원자는, 또 후술하는 치환기군 D 로서 예시된 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. R<sup>0</sup> 으로 나타내는 말단에 CF<sub>2</sub>H 기를 갖는 알킬기는, 바람직하게는 탄소수 1~20 이고, 더욱 바람직하게는 4~16 이고, 특히 바람직하게는 4~8 이다. 상기 말단에 CF<sub>2</sub>H 기를 갖는 알킬기는, 알킬기에 함유되는 수소원자의 일부 또는 전부가 불소원자로 치환된 알킬기이다. 알킬기 중의 수소원자의 50% 이상이 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하고, 60% 이상이 치환되어 있는 것이 보다 바람직하고, 70% 이상 치환되어 있는 것이 특히 바람직하다. 나머지의 수소원자는, 또 후술하는 치환기군 D 로서 예시된 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. R<sup>0</sup> 으로 나타내는 말단에 CF<sub>3</sub> 기를 갖는 알킬기, 또는 말단에 CF<sub>2</sub>H 기를 갖는 알킬기의 예를 이하에 나타낸다.

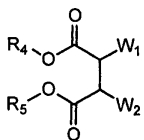
- R 1 : n-C<sub>8</sub> F<sub>17</sub>-
- R 2 : n-C<sub>6</sub> F<sub>13</sub>-
- R 3 : n-C<sub>4</sub> F<sub>9</sub>-
- R 4 : n-C<sub>8</sub> F<sub>17</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-
- R 5 : n-C<sub>6</sub> F<sub>13</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-
- R 6 : n-C<sub>4</sub> F<sub>9</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-
- R 7 : H- (CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub> -
- R 8 : H- (CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub> -
- R 9 : H- (CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub> -
- R 10 : H- (CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub> - (CH<sub>2</sub>) -
- R 11 : H- (CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub> - (CH<sub>2</sub>) -
- R 12 : H- (CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub> - (CH<sub>2</sub>) -

화학식 (III) 에 있어서, L<sup>0</sup> 으로 나타내는 (m+n) 가의 연결기는, 알킬렌기, 알케닐렌기, 방향족기, 헤테로환기, -CO-, -NR- (R 은 탄소원자수가 1~5 의 알킬기 또는 수소원자), -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>- 로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 2 개 이상 조합한 연결기인 것이 바람직하다.

화학식 (III) 에 있어서, W 는 카르복실기 (-COOH) 또는 그 염, 술폰기 (-SO<sub>3</sub>H) 또는 그 염, 또한 포스포녹시 {-OP(=O)(OH)<sub>2</sub>} 또는 그 염을 나타낸다. W 의 바람직한 범위는, 화학식 (II) 에 있어서의 Q 와 동일하다.

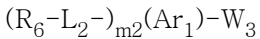
상기 화학식 (III) 으로 나타내는 불소 함유 화합물 중에서도, 하기 화학식 (III)-a 또는 화학식 (III)-b 로 나타내는 화합물이 바람직하다.

[화학식 (III)-a]



화학식 (III)-a 중, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub> 는 각각 알킬기, 말단에 CF<sub>3</sub> 기를 갖는 알킬기, 또는 말단에 CF<sub>2</sub>H 기를 갖는 알킬기를 나타내지만, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub> 가 동시에 알킬기인 경우는 없다. W<sub>1</sub> 및 W<sub>2</sub> 는 각각 수소원자, 카르복실기 (-COOH) 또는 그 염, 술폰기 (-SO<sub>3</sub>H) 또는 그 염, 포스포녹시 {-OP(=O)(OH)<sub>2</sub>} 또는 그 염, 또는 치환기로서 카르복실기, 술폰기, 포스포녹시기를 갖는 알킬기, 알콕시기, 또는 알킬아미노기를 나타내지만, W<sub>1</sub> 및 W<sub>2</sub> 가 동시에 수소원자인 경우는 없다.

[화학식 (III)-b]



화학식 (III)-b 중,  $R_6$  는 알킬기, 말단에  $CF_3$  기를 갖는 알킬기, 또는 말단에  $CF_2H$  기를 갖는 알킬기를 나타내고,  $m_2$  은 1 이상의 정수를 나타내고, 복수개의  $R_6$  은 동일하거나 다를 수도 있지만, 하나 이상은 말단에  $CF_3$  기 또는  $CF_2H$  기를 갖는 알킬기를 나타낸다.  $L_2$  는, 알킬렌기, 방향족기,  $-CO-$ ,  $-NR-$  ( $R$  은 탄소원자수가 1~5 의 알킬기 또는 수소원자),  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$  및 그들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 2 개의 연결기를 나타내고, 복수개의  $L_2$  는 동일하거나 다를 수도 있다.  $Ar_1$  은 방향족 탄화수소환 또는 방향족 헤테로환을 나타내고,  $W_3$  은 카르복실기 ( $-COOH$ ) 또는 그 염, 술포기 ( $-SO_3H$ ) 또는 그 염, 포스포옥시  $\{-OP(=O)(OH)_2\}$  또는 그 염, 또는 치환기로서 카르복실기, 술포기, 포스포옥시기를 갖는 알킬기, 알콕시기, 또는 알킬아미노기를 나타낸다.

우선, 상기 화학식 (III)-a 에 관해서 설명한다.

$R_4$  및  $R_5$  는 상기 화학식 (III) 에 있어서의  $R^0$  와 동일한 의미이고, 그 바람직한 범위도 동일하다.  $W_1$  및  $W_2$  로 나타내는 카르복실기 ( $-COOH$ ) 또는 그 염, 술포기 ( $-SO_3H$ ) 또는 그 염, 포스포옥시  $\{-OP(=O)(OH)_2\}$  또는 그 염은 상기 화학식 (III) 에 있어서의  $W$  와 동일한 의미이고 그 바람직한 범위도 동일하다.  $W_1$  및  $W_2$  로 나타내는 치환기로서 카르복실기, 술포기, 포스포옥시기를 갖는 알킬기는, 직쇄상일 수도 분기쇄상일 수도 있고, 바람직하게는 탄소수 1~20 의 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 1~8 의 알킬기이고, 특히 바람직하게는 1~3 의 알킬기이다. 상기 치환기로서 카르복실기, 술포기, 포스포옥시기를 갖는 알킬기는, 하나 이상의 카르복실기, 술포기, 또는 포스포옥시기를 가지고 있으면 되고, 카르복실기, 술포기, 포스포옥시기로는, 상기 화학식 (III) 중의  $W$  가 나타내는 카르복실기, 술포기, 포스포옥시기와 동일한 의미이고 바람직한 범위도 동일하다. 상기 치환기로서 카르복실기, 술포기, 포스포옥시기를 갖는 알킬기는, 이것 외의 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고, 그 치환기로는 후술하는 치환기군 D 로서 예시한 치환기 중 어느 하나를 적용할 수 있다.  $W_1$  및  $W_2$  로 나타내는 치환기로서 카르복실기, 술포기, 포스포옥시기를 갖는 알콕시기는, 직쇄상일 수도 분기쇄상일 수도 있고, 바람직하게는 탄소수 1~20 의 알콕시기이고, 더욱 바람직하게는 1~8 의 알콕시기이고, 특히 바람직하게는 1~4 의 알콕시기이다. 상기 치환기로서 카르복실기, 술포기, 포스포옥시기를 갖는 알콕시기는, 하나 이상의 카르복실기, 술포기, 또는 포스포옥시기를 가지고 있으면 되고, 카르복실기, 술포기, 포스포옥시기로는, 상기 화학식 (III) 중의  $W$  가 나타내는 친카르복실기, 술포기, 포스포옥시기와 동일한 의미이고 바람직한 범위도 동일하다. 상기 카르복실기, 술포기, 포스포옥시기를 갖는 알콕시기는, 이것 외의 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고, 그 치환기로는 후술하는 치환기군 D 로서 예시한 치환기 중 어느 하나를 적용할 수 있다.  $W_1$  및  $W_2$  로 나타내는 치환기로서 카르복실기, 술포기, 포스포옥시기를 갖는 알킬아미노기는, 직쇄상일 수도 분기쇄상일 수도 있고, 바람직하게는 탄소수 1~20 의 알킬아미노기이고, 더욱 바람직하게는 1~8 의 알킬아미노기이고, 특히 바람직하게는 1~4 의 알킬아미노기이다. 상기 카르복실기, 술포기, 포스포옥시기를 갖는 알킬아미노기는, 하나 이상의 카르복실기, 술포기, 또는 포스포옥시기를 가지고 있으면 되고, 카르복실기, 술포기, 포스포옥시기로는, 상기 화학식 (III) 중의  $W$  가 나타내는 카르복실기, 술포기, 포스포옥시기와 동일한 의미이고 바람직한 범위도 동일하다. 상기 카르복실기, 술포기, 포스포옥시기를 갖는 알킬아미노기는, 이것 외의 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고, 그 치환기로는 후술하는 치환기군 D 로서 예시한 치환기 중 어느 하나를 적용할 수 있다.

$W_1$  및  $W_2$  는, 특히 바람직하게는 각각 수소원자 또는  $(CH_2)_nSO_3M$  ( $n$  은 0 또는 1 을 나타낸다) 이다.  $M$  은 양 이온을 나타내지만, 분자 내에서 하전이 0 이 되는 경우에는  $M$  은 없어도 된다.  $M$  으로 나타내는 양이온으로는, 예를 들어 프로토늄 이온, 알칼리 금속 이온 (리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온 등), 알칼리 토금속 이온 (바륨 이온, 칼슘 이온 등), 암모늄 이온 등이 바람직하게 적용된다. 이 중, 특히 바람직하게는 프로토늄 이온, 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 암모늄 이온이다.

다음으로, 상기 화학식 (III)-b 에 관해서 설명한다.

$R_6$  은 상기 화학식 (III) 에 있어서의  $R^0$  와 동일한 의미이고, 그 바람직한 범위도 동일하다.  $L_2$  는, 바람직하게는 탄소수 1~12 의 알킬렌기, 탄소수 6~12 의 방향족기,  $-CO-$ ,  $-NR-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$  및 그들의 조합으로 이루어지는 총 탄소수 0~40 의 연결기를 나타내고, 특히 바람직하게는 탄소수 1~8 의 알킬렌기, 페닐기,  $-CO-$ ,  $-NR-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,

-SO<sub>2</sub>- 및 그들의 조합으로 이루어지는 총 탄소수 0~20의 연결기를 나타낸다. Ar<sub>1</sub>은, 바람직하게는 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소환을 나타내고, 특히 바람직하게는 벤젠환 또는 나프탈렌환을 나타낸다. W<sub>3</sub>으로 나타내는 카르복실기 (-COOH) 또는 그 염, 술포기 (-SO<sub>3</sub>H) 또는 그 염, 포스포녹시기 {-OP(=O)(OH)<sub>2</sub>} 또는 그 염, 또는 치환기로서 카르복실기, 술포기, 포스포녹시기를 갖는 알킬기, 알콕시기, 또는 알킬아미노기는, 상기 화학식 (III)-a에서의 W<sub>1</sub> 및 W<sub>2</sub>로 나타내는 카르복실기 (-COOH) 또는 그 염, 술포기 (-SO<sub>3</sub>H) 또는 그 염, 포스포녹시 {-OP(=O)(OH)<sub>2</sub>} 또는 그 염, 또는 치환기로서 카르복실기, 술포기, 포스포녹시기를 갖는 알킬기, 알콕시기, 또는 알킬아미노기와 동일한 의미이고 그 바람직한 범위도 동일하다.

W<sub>3</sub>은, 바람직하게는 카르복실기 (-COOH) 또는 그 염, 술포기 (-SO<sub>3</sub>H) 또는 그 염, 또는 치환기로서 카르복실기 (-COOH) 또는 그 염 또는 술포기 (-SO<sub>3</sub>H) 또는 그 염을 갖는 알킬아미노기이고, 특히 바람직하게는 SO<sub>3</sub>M, 또는 CO<sub>2</sub>M이다. M은 양이온을 나타내지만, 분자 내에서 하전이 0이 되는 경우에는 M은 없어도 된다. M으로 나타내는 양이온으로는, 예를 들어 프로토늄 이온, 알칼리 금속 이온 (리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온 등), 알칼리 토금속 이온 (바륨 이온, 칼슘 이온 등), 암모늄 이온 등이 바람직하게 적용된다. 이 중, 특히 바람직하게는 프로토늄 이온, 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 암모늄 이온이다.

본 명세서에 있어서, 치환기군 D에는, 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~12, 특히 바람직하게는 탄소수 1~8의 알킬기이고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 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 2~8의 알케닐기이고, 예를 들면 비닐기, 알릴기, 2-부텐닐기, 3-펜텐닐기 등을 들 수 있다), 알키닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~12, 특히 바람직하게는 탄소수 2~8의 알키닐기이고, 예를 들면 프로파르길기, 3-펜텐닐기 등을 들 수 있다), 아릴기 (바람직하게는 탄소수 6~30, 보다 바람직하게는 탄소수 6~20, 특히 바람직하게는 탄소수 6~12의 아릴기이고, 예를 들면 페닐기, p-메틸페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다), 치환 또는 무치환의 아미노기 (바람직하게는 탄소수 0~20, 보다 바람직하게는 탄소수 0~10, 특히 바람직하게는 탄소수 0~6의 아미노기이고, 예를 들면 무치환 아미노기, 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 디벤질아미노기 등을 들 수 있다),

알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~12, 특히 바람직하게는 탄소수 1~8의 알콕시기이고, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기 등을 들 수 있다), 아릴옥시기 (바람직하게는 탄소수 6~20, 보다 바람직하게는 탄소수 6~16, 특히 바람직하게는 탄소수 6~12의 아릴옥시기이고, 예를 들면 페닐옥시기, 2-나프틸옥시기 등을 들 수 있다), 아실기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12의 아실기이고, 예를 들면 아세틸기, 벤조일기, 포르밀기, 피발로일기 등을 들 수 있다), 알콕시카르보닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~12의 알콕시카르보닐기이고, 예를 들면 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등을 들 수 있다), 아릴옥시카르보닐기 (바람직하게는 탄소수 7~20, 보다 바람직하게는 탄소수 7~16, 특히 바람직하게는 탄소수 7~10의 아릴옥시카르보닐기이고, 예를 들면 페닐옥시카르보닐기 등을 들 수 있다), 아실옥시기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~10의 아실옥시기이고, 예를 들면 아세톡시기, 벤조일옥시기 등을 들 수 있다),

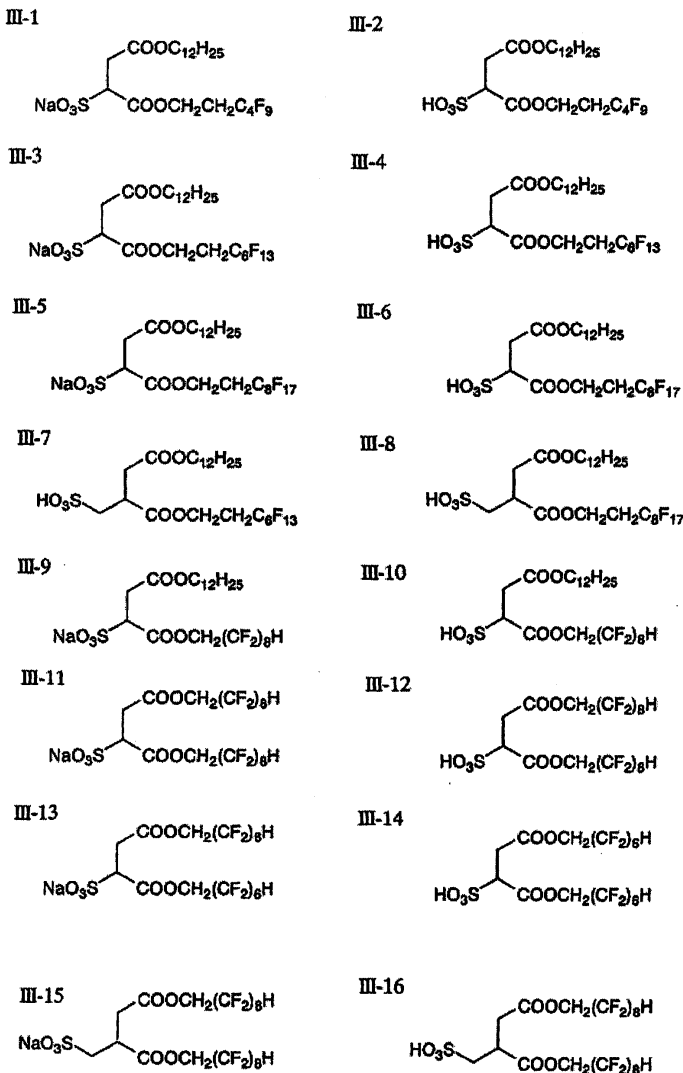
아실아미노기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~10의 아실아미노기이고, 예를 들면 아세틸아미노기, 벤조일아미노기 등을 들 수 있다), 알콕시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~12의 알콕시카르보닐아미노기이고, 예를 들면 메톡시카르보닐아미노기 등을 들 수 있다), 아릴옥시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 7~20, 보다 바람직하게는 탄소수 7~16, 특히 바람직하게는 탄소수 7~12의 아릴옥시카르보닐아미노기이고, 예를 들면 페닐옥시카르보닐아미노기 등을 들 수 있다), 술포닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12의 술포닐아미노기이고, 예를 들면 메탄술포닐아미노기, 벤젠술포닐아미노기 등을 들 수 있다), 술포모일기 (바람직하게는 탄소수 0~20, 보다 바람직하게는 탄소수 0~16, 특히 바람직하게는 탄소수 0~12의 술포모일기이고, 예를 들면 술포모일기, 메틸술포모일기, 디메틸술포모일기, 페닐술포모일기 등을 들 수 있다), 카르바모일기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12의 카르바모일기이고, 예를 들면 무치환의 카르바모일기, 메틸카르바모일기, 디에틸카르바모일기, 페닐카르바모일기 등을 들 수 있다),

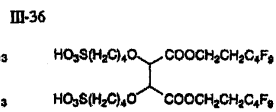
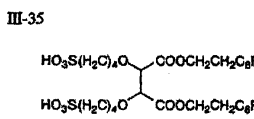
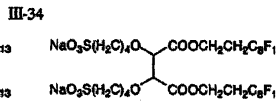
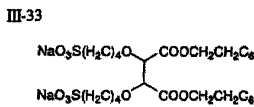
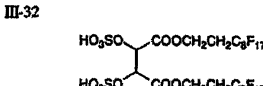
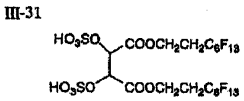
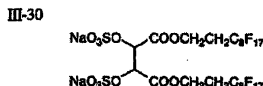
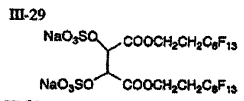
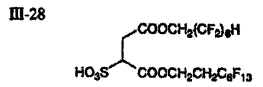
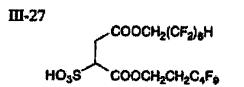
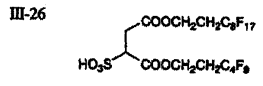
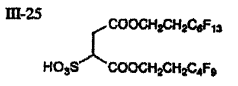
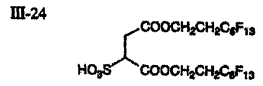
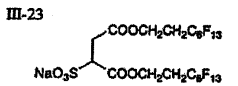
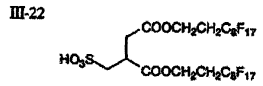
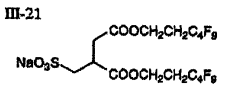
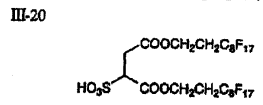
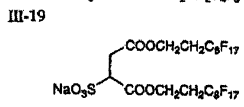
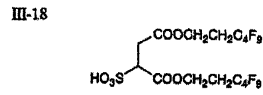
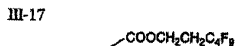
알킬티오기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12의 알킬티오기이고, 예를 들면 메틸티오기, 에틸티오기 등을 들 수 있다), 아릴티오기 (바람직하게는 탄소수 6~20, 보다 바람직하게는 탄소수 6~16, 특히 바람직하게는 탄소수 6~12의 아릴티오기이고, 예를 들면 페닐티오기 등을 들 수 있다), 술포닐기

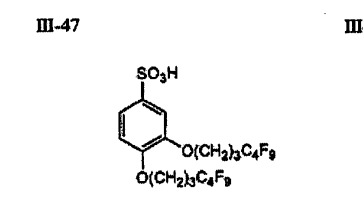
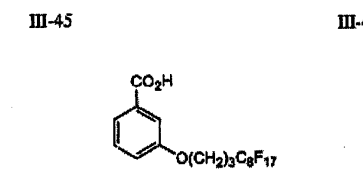
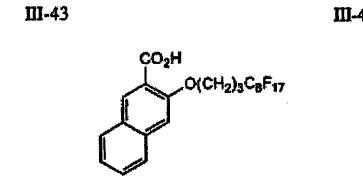
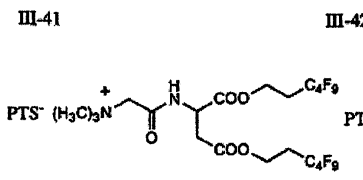
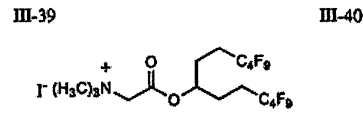
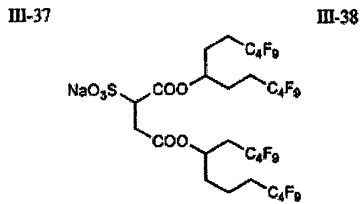
(바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12의 술폰닐기이고, 예를 들면 메실기, 토실기 등을 들 수 있다), 술폰닐기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12의 술폰닐기이고, 예를 들면 메탄술폰닐기, 벤젠술폰닐기 등을 들 수 있다), 우레이도기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12의 우레이도기이고, 예를 들면 무치환의 우레이도기, 메틸우레이도기, 페닐우레이도기 등을 들 수 있다), 인산아미드기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12의 인산아미드기이고, 예를 들면 디에틸인산아미드기, 페닐인산아미드기 등을 들 수 있다), 히드록시기, 메르캡토기, 할로젠원자 (예를 들면 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 시아노기, 술폰기, 카복실기, 니트로기, 히드록삼산기, 술폰노기, 히드라지노기, 이미노기, 헤테로환기 (바람직하게는 탄소수 1~30, 보다 바람직하게는 1~12의 헤테로환기이고, 예를 들면 질소원자, 산소원자, 황원자 등의 헤테로원자를 갖는 헤테로환기이고, 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 3~24의 실릴기이고, 예를 들면 트리메틸실릴, 트리페닐실릴 등을 들 수 있다) 등이 포함된다. 이들 치환기는 다시 이들 치환기에 의해 치환될 수도 있다. 또 치환기를 2개 이상 갖는 경우는 동일하거나 다를 수도 있다. 또 가능한 경우에는 서로 연결하여 환을 형성할 수도 있다.

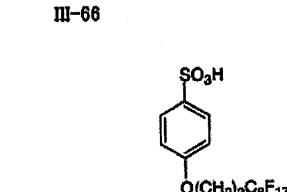
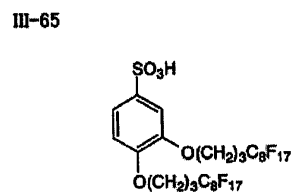
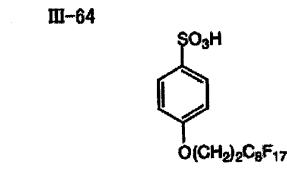
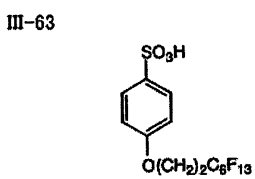
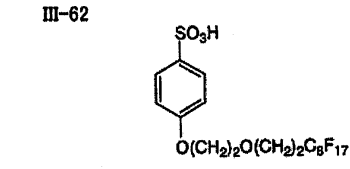
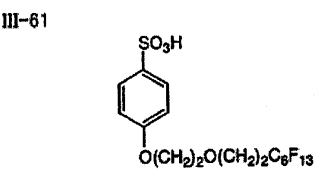
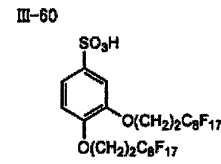
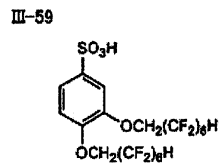
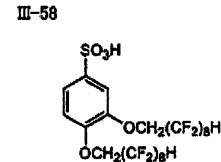
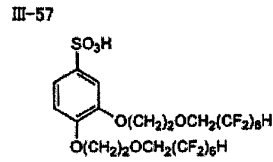
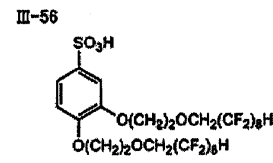
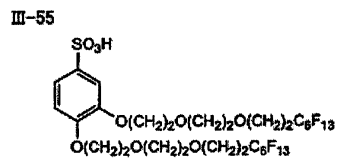
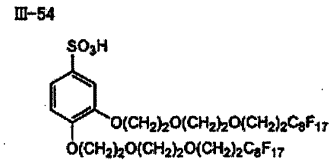
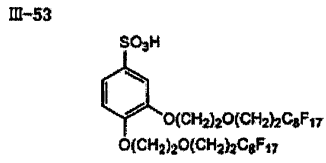
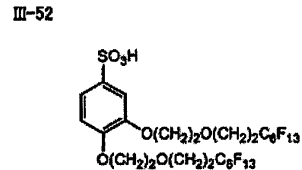
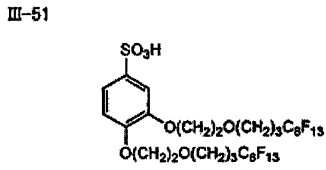
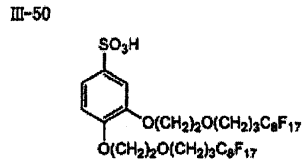
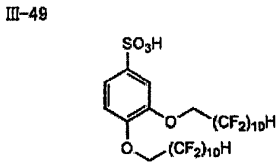
또, 본 발명의 불소 함유 화합물은, 디스코틱 액정성 화합물의 배향 상태를 고정시키기 위해 치환기로서 중합성기를 갖는 것도 바람직하다.

본 발명에 사용 가능한 화학식 (III) 으로 나타내는 불소 함유 화합물의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명에 사용되는 불소 함유 화합물이 이들에 한정되는 것은 아니다. 하기의 구체예 중, III-1~42는 화학식 (III)-a, III-43~66은 화학식 (III)-b 로 나타내는 화합물의 예이다.









조성물 중에 있어서의 상기 불소 함유 화합물의 함유량의 바람직한 범위는 그 용도에 따라 다르지만, 광학 이방성층의 형성에 사용하는 경우에는, 조성물 (도포액인 경우에는 용매를 제외한 조성물) 중, 0.005~8질량% 인 것이 바람직하고, 0.01~5질량% 인 것이 보다 바람직하고, 0.05~1질량% 인 것이 더욱 바람직하다.

[도포용제]

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

[중합성 개시제]

수직 배향시킨 디스코틱 액정성 화합물은, 배향 상태를 유지하여 고정시킨다. 고정화는, 액정성 화합물에 도입한 중합성기 (P) 의 중합 반응에 의해 실시하는 것이 바람직하다. 중합 반응에는, 열중합 개시제를 사용하는 열중합 반응과 광중합 개시제를 사용하는 광중합 반응이 포함된다. 광중합 반응이 바람직하다. 광중합 개시제의 예에는, α-카르보닐 화합물 (미국 특허 2367661호, 동 2367670호의 각 명세서 기재), 아실로인에테르 (미국 특허 2448828호 명세서 기재), α-탄화수소 치환 방향족 아실로인 화합물 (미국 특허 2722512호 명세서 기재), 다핵 퀴논 화합물 (미국 특허 3046127호, 동 2951758호의 각 명세서 기재), 트리아릴이미다졸 다이머와 p-아미노페닐케톤의 조합 (미국 특허 3549367호 명세서 기재), 아크리딘 및 페나진 화합물 (일본 공개특허공보 소60-105667호, 미국 특허 4239850호 명세서 기재) 및 옥사디아졸 화합물 (미국 특허 4212970호 명세서 기재) 이 포함된다.

광중합 개시제의 사용량은, 도포액의 고형분의 0.01~20질량% 인 것이 바람직하고, 0.5~5질량% 인 것이 더욱 바람직하다. 디스코틱 액정성 분자의 중합을 위한 광조사는 자외선을 사용하는 것이 바람직하다. 조사 에너지는, 20mJ/cm<sup>2</sup>~50J/cm<sup>2</sup> 인 것이 바람직하고, 100~800mJ/cm<sup>2</sup> 인 것이 더욱 바람직하다. 광중합 반응을 촉진시키기 위해, 가열 조건하에서 광을 조사해도 된다. 위상차층의 두께는, 0.1~10μm 인 것이 바람직하고, 0.5~5μm 인 것이 더욱 바람직하고, 1~5μm 인 것이 가장 바람직하다.

[광학 이방성층의 기타 조성물]

상기한 액정성 화합물과 함께, 가소제, 계면활성제, 중합성 모노머 등을 병용하여, 도공막의 균일성, 막의 강도, 액정성 화합물의 배향성 등을 향상시킬 수 있다. 이들의 소재는 액정성 화합물과 상용성을 갖고, 배향을 저해하지 않는 것이 바람직하다.

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

계면 활성제로는, 종래 공지된 화합물을 들 수 있지만, 특히 불소계 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2001-330725호 명세서 중의 단락번호 [0028]~[0056] 에 기재된 화합물, 일본 특허출원 2003-295212호 명세서 중의 단락번호 [0069]~[0126] 에 기재된 화합물을 들 수 있다.

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

액정성 화합물의 디스코틱 네마틱 액정상-고상 전이 온도는, 70~300℃ 가 바람직하고, 70~170℃ 가 더욱 바람직하다.

[배향막]

배향막은, 디스코틱 액정성 화합물의 배향 방향을 규정하는 기능을 갖기 때문에, 본 발명의 바람직한 양태를 실현하기 위해서는 필수적이다. 그러나, 액정성 화합물을 배향한 후에 그 배향 상태를 고정시키면, 배향막은 그 역할을 다했기 때문에 본 발명의 구성 요소로서 반드시 필수적인 것은 아니다. 즉, 배향 상태가 고정된 배향막 상의 광학 이방성막단을 편광자 상에 전사하여 본 발명의 편광판을 제작하는 것도 가능하다.

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

배향막은 폴리머의 러빙 처리에 의해 형성하는 것이 바람직하다.

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

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

본 발명의 배향막에서는, 가교성 관능기 (예, 이중 결합) 를 갖는 측쇄를 주쇄에 결합시키거나, 또는, 액정성 분자를 배향시키는 기능을 갖는 가교성 관능기를 측쇄에 도입하는 것이 바람직하다. 배향막에 사용되는 폴리머는, 그 자체로 가교 가능한 폴리머 또는 가교제에 의해 가교되는 폴리머 중 어느 것이나 사용할 수 있고, 이들의 조합을 복수 사용할 수 있다.

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

배향막 폴리머의 가교성 관능기는, 다관능 모노머와 마찬가지로 중합성기를 함유하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 일본 공개특허공보2000-155216호 명세서 중 단락번호 [0080]~[0100] 에 기재된 것 등을 들 수 있다.

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

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

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

배향막의 도포 방법은, 스핀 코팅법, 딥 코팅법, 커튼 코팅법, 익스트루전 코팅법, 로드 코팅법 또는 롤 코팅법이 바람직하다. 특히 로드 코팅법이 바람직하다. 또한, 건조 후의 막두께는 0.1~10 $\mu$ m 가 바람직하다. 가열 건조는, 20 $^{\circ}$ C~110 $^{\circ}$ C 에서 실시할 수 있다. 충분한 가교를 형성하기 위해서는 60 $^{\circ}$ C~100 $^{\circ}$ C 가 바람직하고, 특히 80 $^{\circ}$ C~100 $^{\circ}$ C 가 바람직하다. 건조 시간은 1 분~36 시간으로 실시할 수 있지만, 바람직하게는 1 분~30 분이다. pH 도, 사용하는 가교제에 최적인 값으로 설정하는 것이 바람직하고, 글루탈알데히드를 사용한 경우에는, pH 4.5~5.5 이고, 특히 5 가 바람직하다.

배향막은, 투명 지지체 상에 형성하는 것이 바람직하다. 배향막은, 상기한 바와 같이 폴리머층을 가교한 후, 표면을 러빙 처리함으로써 얻을 수 있다.

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

러빙 방향은, 지지체의 길이 방향에 대하여 0~70도 방향이 바람직하고, 0~55도 방향이 보다 바람직하다.

다음으로, 배향막을 기능시켜서, 배향막 상에 형성되는 광학 이방성층의 디스코틱 액정성 화합물을 배향시킨다. 그 후, 필요에 따라, 배향막 폴리머와 광학 이방성층에 함유되는 다관능 모노머를 반응시키거나, 또는 가교제를 사용하여 배향막 폴리머를 가교시킨다. 배향막의 두께는, 0.1 내지 10 $\mu$ m의 범위에 있는 것이 바람직하다.

#### [지지체]

본 발명에서는 투명 지지체를 사용해도 된다. 투명 지지체로는, 과장 분산이 작은 폴리머 필름을 사용하는 것이 바람직하다. 투명 지지체는, 광학 이방성이 작은 것도 바람직하다. 지지체가 투명하다는 것은, 광투과율이 80% 이상인 것을 의미한다. 과장 분산이 작다는 것은, 구체적으로는, Re400/Re700의 비가 1.2 미만인 것이 바람직하다. 광학 이방성이 작다는 것은, 구체적으로는, 면내 리타레이션 (Re)이 20nm 이하인 것이 바람직하고, 10nm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 폴리머의 예에는, 셀룰로오스에스테르, 폴리카보네이트, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트가 포함된다. 셀룰로오스에스테르가 바람직하고, 아세틸셀룰로스가 더욱 바람직하고, 트리아세틸셀룰로오스가 가장 바람직하다. 폴리머 필름은, 솔벤트 캐스트법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 투명 지지체의 두께는, 20~500 $\mu$ m인 것이 바람직하고, 50~200 $\mu$ m인 것이 더욱 바람직하다. 투명 지지체와 그 위에 형성되는 층 (접착층, 수직 배향막 또는 위상차층)의 접착을 개선시키기 위해, 투명 지지체에 표면 처리 (예, 글로 방전 처리, 코로나 방전 처리, 자외선 (UV) 처리, 화염 처리)해도 된다. 투명 지지체 상에, 접착층 (하도층)을 형성해도 된다.

제 2 위상차 영역은, 디스코틱 액정층만으로 이루어지는 것이어도 되고, 디스코틱 액정층과 그 밖의 층으로 이루어지는 것이어도 된다. 후자의 경우에는, 연신한 폴리스티렌막과의 적층체나 시클로올레핀계 등의 광학적으로 등방성인 필름과의 적층체를 바람직하게 사용할 수 있다.

#### [제 2 편광판용 보호막]

제 2 편광판용 보호막으로는, 가시광 영역에 흡수가 없고, 광투과율이 80% 이상이며, 복굴절성에 근거하는 리타레이션이 작은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 면내의 Re가 20nm 이하인 것이 바람직하고, 10nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 5nm 이하인 것이 가장 바람직하다. 또, 두께 방향의 리타레이션 Rth은 20nm 이하인 것이 바람직하고, 10nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 5nm 이하인 것이 가장 바람직하다. 이 특성을 갖는 필름이면 바람직하게 사용할 수 있지만, 편광막의 내구성이란 관점에서는 셀룰로오스아세테이트나 노르보르넨계 필름이 보다 바람직하다. 셀룰로오스아세테이트 필름의 Rth를 작게 하는 방법으로서, 액정성 화합물을 필름에 혼합하는 방법이 유효하다.

#### [막대형 액정성 화합물]

제 2 편광막의 보호막 상에 형성되는 막대형 액정성 화합물로는, 아조메틴류, 아족시류, 시아노비페닐류, 시아노페닐에스테르류, 벤조산에스테르류, 시클로헥산카르복시산페닐에스테르류, 시아노페닐시클로헥산류, 시아노 치환 페닐피리미딘류, 알콕시 치환 페닐피리미딘류, 페닐디옥산류, 톨란류 및 알케닐시클로헥실벤조니트릴류가 바람직하게 사용된다. 이상과 같은 저분자 액정성 분자뿐만 아니라, 고분자 액정성 분자도 사용할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 막대형 액정성 화합물의 경우에는, 실질적으로 수직 배향시키는 것이 바람직하다. 실질적으로 수직이란, 필름면과 막대형 액정성 화합물의 다이렉터가 형성하는 각도가 70°~90°의 범위 내인 것을 의미한다. 막대형 액정성 화합물은 경사 배향시켜도 되고, 경사각이 서서히 변화하도록 (하이브리드 배향) 시켜도 된다. 경사 배향 또는 하이브리드 배향의 경우라도, 평균 경사각은 70°~90°인 것이 바람직하고, 75°~90°가 보다 바람직하고, 80°~90°가 가장 바람직하다.

[수직 배향막]

막대형 액정성 화합물을 배향막측에서 수직으로 배향시키기 위해서는 배향막의 표면 에너지를 저하시키는 것이 중요하다. 구체적으로는, 폴리머의 관능기에 의해 배향막의 표면 에너지를 저하시키고, 이것에 의해 막대형 액정성 화합물을 기립한 상태로 한다. 배향막의 표면 에너지를 저하시키는 관능기로는, 불소원자 및 탄소원자수가 10 이상인 탄화수소기가 유효하다. 불소원자 또는 탄화수소기를 배향막의 표면에 존재시키기 위해, 폴리머의 주쇄보다도 측쇄에 불소원자 또는 탄화수소기를 도입하는 것이 바람직하다. 불소 함유 폴리머는, 불소원자를 0.05~80질량%의 비율로 함유하는 것이 바람직하고, 0.1~70질량%의 비율로 함유하는 것이 보다 바람직하고, 0.5~65질량%의 비율로 함유하는 것이 더욱 바람직하고, 1~60질량%의 비율로 함유하는 것이 가장 바람직하다. 탄화수소기는, 지방족기, 방향족기 또는 그들의 조합이다. 지방족기는, 환상, 분기상 또는 직쇄상 중 어느 것이어도 된다. 지방족기는, 알킬기(시클로알킬기여도 된다) 또는 알케닐기(시클로알케닐기여도 된다)인 것이 바람직하다. 탄화수소기는, 할로겐원자와 같은 강한 친수성을 나타내지 않는 치환기를 갖고 있어도 된다. 탄화수소기의 탄소원자수는, 10~100인 것이 바람직하고, 10~60인 것이 더욱 바람직하고, 10~40인 것이 가장 바람직하다. 폴리머의 주쇄는, 폴리이미드 구조 또는 폴리비닐알코올 구조를 갖는 것이 바람직하다.

폴리이미드는, 일반적으로 테트라카르복시산과 디아민의 축합 반응에 의해 합성한다. 2종류 이상의 테트라카르복시산 또는 2종류 이상의 디아민을 사용하여, 코폴리머에 상당하는 폴리이미드를 합성해도 된다. 불소원자 또는 탄화수소기는, 테트라카르복시산 기원의 반복 단위에 존재하고 있어도 되고, 디아민 기원의 반복 단위에 존재하고 있어도 되며, 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.

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

[공기 계면측 수직 배향제]

통상적인 막대형 액정성 화합물은 공기 계면측에서는 경사져 배향하는 성질을 갖기 때문에, 균일하게 수직 배향된 상태를 얻기 위해서, 공기 계면측에서 액정성 화합물을 수직으로 배향 제어할 필요가 있다. 막대형 액정성 화합물의 공기 계면 수직 배향제는, 상기 디스코틱 액정성 화합물의 공기 계면측 수직 배향제와 동일한 화합물을 사용할 수 있고, 사용량의 바람직한 범위도 동일하다. 또, 그 외에도 일본 공개특허공보 2002-20363호, 일본 공개특허공보 2002-129162호에 기재되어 있는 화합물을 공기 계면측 수직 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 0071~0078에 기재되는 사항도 본 발명에 적절히 적용할 수 있다.

실시예

[실시예 1]

<IPS 모드 액정 셀 1의 제작>

1장의 유리 기판 상에, 인접하는 전극 사이의 거리가 20 $\mu$ m가 되도록 도 1에 나타내는 전극을 배치하고, 그 위에 폴리이미드막을 배향막으로서 형성하여 러빙 처리하였다. 러빙 처리는 도 1에 나타내는 방향으로 실시하였다. 따로 준비한 한장의 유리 기판의 일방의 표면에 폴리이미드막을 형성하고, 러빙 처리하여 배향막으로 하였다. 2장의 유리 기판을, 배향막끼리 대향시키고, 또 기판의 간격(갭; d)을 3.9 $\mu$ m로, 2장의 유리 기판의 러빙 방향이 평행해지도록 하여 포개어 접촉하고, 이어서 굴절률 이방성( $\Delta n$ )이 0.0769 및 유전율 이방성( $\Delta \epsilon$ )이 정(正)의 4.5인 네마틱 액정 조성물을 붓입하였다. 액정층의 d· $\Delta n$ 의 값은 300nm였다.

<광학 보상 필름 1의 제작>

(제 1 위상차 영역의 제작)

하기의 조성물을 믹싱 탱크에 투입하고, 가열하면서 교반하여 각 성분을 용해하여, 하기 조성을 갖는 셀룰로오스아세테이트 용액을 조제하였다.

셀룰로오스아세테이트 용액

아세틸화도 60.9% 의 셀룰로오스아세테이트 100질량부

트리페닐포스페이트 (가소제) 7.8질량부

비페닐디페닐포스페이트 (가소제) 3.9질량부

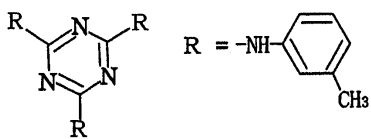
메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 300질량부

메탄올 (제 2 용매) 54질량부

1-부탄올 (제 3 용매) 11질량부

별도의 믹싱 탱크에, 하기 리타레이션상승제 16질량부, 메틸렌클로라이드 80질량부 및 메탄올 20질량부를 투입하고, 가열하면서 교반하여, 리타레이션 상승제 용액을 조제하였다. 셀룰로오스아세테이트 용액 487질량부에 리타레이션 상승제 용액 7질량부를 혼합하여 충분히 교반하고 도프를 조제하였다.

[리타레이션 상승제]



얻어진 도프를 밴드 유연기를 사용하여 유연하였다. 밴드 상에서의 막면 온도가 40℃ 로 된 다음, 60℃ 의 온풍으로 1 분간 건조시키고, 필름을 밴드로부터 박리하였다. 다음으로 필름을 140℃ 의 건조풍으로 10 분간 건조시켜, 두께가 80 $\mu$ m 인 셀룰로오스아세테이트 필름 1 을 제작하였다.

이 필름의 광학 특성은 자동 복굴절률계 (KOBRA-21ADH, 오우지계측기기(주) 제조) 를 사용하여 Re 의 광입사 각도 의 존성을 측정함으로써 구한 결과, Re=8nm, Rth=82nm 였다.

(제 2 위상차 영역의 제작)

상기 셀룰로오스아세테이트 필름 1 의 표면을 비누화한 후, 이 필름 상에 하기 조성의 배향막 도포액을 와이어바 코터로 20ml/m<sup>2</sup> 도포하였다. 60℃ 의 온풍으로 60 초, 또 100℃ 의 온풍으로 120 초 건조시켰다. 다음으로, 형성한 막에 필름의 지상축 방향과 평행한 방향으로 러빙 처리하였다.

배향막 도포액

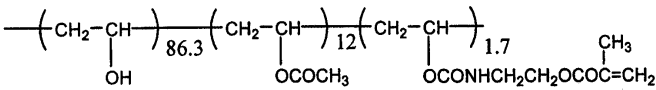
하기 변성 폴리비닐알코올 10질량부

물 371질량부

메탄올 119질량부

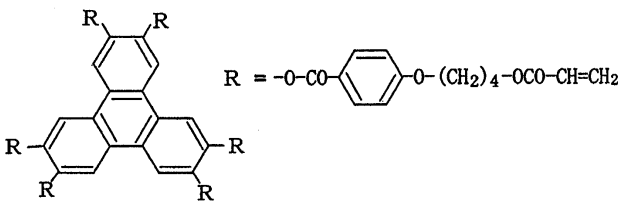
글루탈알데히드 0.5질량부

[변성 폴리비닐알코올]



다음으로, 배향막 상에 하기 디스코틱 액정성 화합물 1.8g, 에틸렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 (V# 360, 오사카유기화학(주) 제조) 0.2g, 광중합 개시제 (이르가큐어 907, 치바가이기사 제조) 0.06g, 증감제 (가야큐어 DETX, 일본화약(주) 제조) 0.02g, 배향막 계면층 수직 배향제 (I-12) 0.009g, 공기 계면층 수직 배향제 (P-15) 0.0072g 을 3.9g 의 메틸에틸케톤에 용해한 용액을, #3.4 의 와이어바로 도포하였다. 이것을 금속 프레임에 부착하여 125℃ 의 항온조 중에서 3 분간 가열하여, 디스코틱 액정 화합물을 배향시켰다. 다음으로, 100℃ 에서 120W/cm 고압 수은등을 사용하여 30 초간 UV 조사하여 디스코틱 액정 화합물을 가교하였다. 그 후, 실온까지 방랭하였다. 이렇게 해서, 광학 보상 필름 1 을 제작하였다.

[디스코틱 액정 화합물]



자동 복굴절률계 (KOBRA-21ADH, 오우지계측기기(주)사 제조) 를 사용하여 광학 보상 필름 1 의 Re 의 광입사 각도의 존성을 측정하고, 미리 측정한 셀룰로오스아세테이트 필름의 기여분을 빼어 디스코틱 액정 위상차층만의 광학 특성을 산출한 결과, Re 가 130nm, Rth 가 -65nm, 액정의 평균 경사각은 89.8°이고, 디스코틱 액정이 필름면에 대하여 수직으로 배향되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또 지상축의 방향은 배향막의 러빙 방향과 평행하였다.

연신한 폴리비닐알코올 필름에 요오드를 흡착시켜 편광막을 제작하였다. 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여, 제작한 광학 보상 필름 1 을, 셀룰로오스아세테이트 필름이 편광막이 되도록 편광막의 일측에 부착하였다. 편광막의 투과축과 광학 보상 필름의 지상축은 평행하게 되도록 배치하였다. 시판되는 셀룰로오스아세테이트 필름 (후지탁 TD80UF, 후지사진 필름(주) 제조) 에 비누화 처리를 실시하고, 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여, 편광막의 반대측에 부착하였다. 이것을, 상기에서 제작한 IPS 모드 액정 셀 1 의 일방에, 광학 보상 필름 1 의 지상축이 액정 셀의 러빙 방향과 평행하게 되도록, 또 디스코틱 액정 도포면층이 액정 셀층이 되도록 부착하였다. 계속해서, IPS 모드 액정 셀 1 의 다른 일방측에 시판되는 편광판 (HLC2-5618, (주)산뜻쯔 제조) 을 크로스니콜 배치로 부착하여, 액정 표시 장치를 제작하였다.

<제작한 액정 표시 장치의 누설광 측정>

이와 같이 제작한 액정 표시 장치의 누설광을 측정하였다. 왼쪽 경사 방향 70°에서 관찰했을 때의 누설광은 0.12% 였다.

[실시예 2]

실시예 1 의 제 2 위상차 영역의 제작에 있어서, 디스코틱 액정성 화합물에 첨가하는 배향막층 수직 배향제로서 I-12 대신에 I-6, I-15, I-30 및 I-35 를 사용하고, 실시예 1 과 동일하게 제 2 위상차 영역을 작성하여 광학 보상 필름 1-a, 1-b, 1-c 및 1-d 를 얻었다. 실시예 1 과 동일하게 액정 표시 장치를 제작하여 액정 표시 장치의 왼쪽 경사 방향 70°에서 관찰했을 때의 누설광을 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[표 1]

필름번호	1	1-a	1-b	1-c	1-d
광학 이방성층 첨가제	I-12	I-6	I-15	I-30	I-35
필름의 Re	130nm	132nm	129nm	130nm	128nm

필름의 Rth	-65nm	-67nm	-65nm	-66nm	-67nm
평균 경사각	89.8°	89.5°	89.8°	89.9°	89.7°
액정 장치의 광누설	0.12	0.14	0.12	0.10	0.13

모든 경우에서 실시예 1 과 동일하게 디스코틱 액정 화합물이 수직 배향된 광학 보상 필름이 얻어지고, 그 광학 보상 필름을 IPS 액정 표시 장치에 실장함으로써 광누설이 적은 액정 표시 장치가 얻어졌다.

[실시예 3]

<광학 보상 필름 2 의 제작>

제 1 위상차 영역으로서, 시판되는 셀룰로오스아세테이트 필름 (후지탁 TD80UF, 후지사진필름(주) 제조, Re=3nm, Rth=45nm) 을 사용하여 그 표면을 비누화 처리를 실시하고, 이 필름 상에 실시예 1 과 동일한 배향막의 도포액을 와이어바 코터에 의해 20ml/m<sup>2</sup> 도포하였다. 60℃ 의 온풍으로 60 초, 또 100℃ 의 온풍으로 120 초 건조시켰다. 다음으로, 필름의 지상축 방향과 평행한 방향으로, 형성한 막에 러빙 처리하였다.

계속해서, 제작한 배향막 상에, 실시예 1 에서 사용한 디스코틱 액정성 화합물 1.8g, 에틸렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 (V#360, 오사카유기화학(주) 제조) 0.2g, 광중합 개시제 (이르가큐어 907, 치바가이기사 제조) 0.06g, 증감제 (가야큐어 DETX, 일본화약(주) 제조) 0.02g, 배향막 계면층 수직 배향제 (I-12) 0.009g, 공기 계면층 수직 배향제 (III-52) 0.0036g 을 3.9g 의 메틸에틸케톤에 용해한 용액을, #3 의 와이어바로 도포하였다. 이것을 금속 프레임에 부착하여 125℃ 의 항온조 중에서 3 분간 가열하여, 디스코틱 액정 화합물을 배향시켰다. 다음으로, 100℃ 에서 120W/cm 고압 수은등을 사용하여 30 초간 UV 조사하여 디스코틱 액정 화합물을 가교하였다. 그 후, 실온까지 방랭하였다. 이렇게 해서, 광학 보상 필름 2 를 제작하였다.

자동 복굴절률계 (KOBRA-21ADH, 오우지계측기기(주)사 제조) 를 사용하여 광학 보상 필름 2 의 Re 의 광입사 각도의 존성을 측정하고, 미리 측정한 셀룰로오스아세테이트 필름의 기여분을 빼어 디스코틱 액정 위상차층만의 광학 특성을 산출한 결과, Re 가 117nm, Rth 가 -55nm, 액정의 평균 경사각은 89.6°이고, 디스코틱 액정이 필름면에 대하여 수직으로 배향되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또 지상축의 방향은 배향막의 러빙 방향과 평행하였다.

앞서 제작한 IPS 모드 액정 셀의 일방에, 앞서 제작한 광학 보상 시트 2 를 그 지상축이 액정 셀의 러빙 방향과 평행하게 되도록, 또 디스코틱 액정 도포면층이 액정 셀층이 되도록 부착하였다. 계속해서, 이 광학 보상 시트 2 상에 투과축이 액정 셀의 러빙 방향과 평행하게 되도록 시판되는 편광판 (HLC2-5618, (주)산릿쯔 제조) 을 부착하고, 다시 IPS 모드 액정 셀 1 의 또 다른 일방층에 동일한 편광판을 크로스니콜 배치로 부착하여, 액정 표시 장치를 제작하였다.

<제작한 액정 표시 장치의 누설광 측정>

이와 같이 제작한 액정 표시 장치의 누설광을 측정하였다. 왼쪽 경사 방향 70°에서 관찰했을 때의 누설광은 0.13% 였다.

[실시예 4]

<제 2 편광판 1 의 제작>

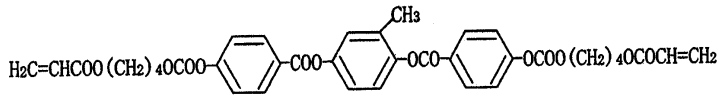
시판되는 셀룰로오스아세테이트 필름 (후지탁 TD80UF, 후지사진필름(주) 제조, Re=3nm, Rth=45nm) 을 사용하여 그 표면에 비누화 처리를 실시하고, 이 필름 상에 시판되는 수직 배향막 (JALS-204R, 일본합성고무(주) 제조) 을 메틸에틸케톤으로 1:1 로 희석한 다음, 와이어바 코터로 2.4ml/m<sup>2</sup> 도포하였다. 즉시, 120℃ 의 온풍으로 120 초 건조시켰다.

(수직 배향된 막대형 액정 화합물층의 형성)

배향막 상에, 하기의 막대형 액정 화합물 1.8g, 광중합 개시제 (이르가큐어 907, 치바가이기사 제조) 0.06g, 증감제 (가야큐어 DETX, 일본화약(주) 제조) 0.02g, 공기 계면층 수직 배향제 (III-52) 0.002g 을 9.2g 의 메틸에틸케톤에 용해한 용

액을, #2 의 와이어바로 도포하였다. 이것을 금속 프레임에 부착하여 10℃ 의 항온조 중에서 2 분간 가열하여, 막대형 액정 화합물을 배향시켰다. 다음으로, 100℃ 에서 120W/cm 고압 수은등을 사용하여 30 초간 UV 조사하여 막대형 액정 화합물을 가교하였다. 그 후, 실온까지 방랭하였다. 이렇게 해서, 제 2 편광판의 보호막 1 을 제작하였다.

[막대형 액정 화합물]



자동 복굴절률계 (KOBRA-21ADH, 오우지계측기기(주)사 제조) 를 사용하여 보호막 1 의 Re 의 광입사 각도 의존성을 측정 한 결과, Re 가 3nm, Rth 가 5nm 였다.

다음으로 연신한 폴리비닐알코올 필름에 요오드를 흡착시켜 편광막을 제작하고, 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여, 제작한 보호막 1 을, 셀룰로오스아세테이트 필름이 편광막측이 되도록 편광막의 일측에 부착하였다. 계속해서, 시판되는 셀룰로오스아세테이트 필름 (후지탁 TD80UF, 후지사진필름(주) 제조) 에 비누화 처리를 실시하고, 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여, 이 편광막의 반대측에 부착하여 제 2 편광판을 형성하였다. 또 실시예 1 과 동일하게 하여 광학 보상 필름 1 을, 셀룰로오스아세테이트 필름이 편광막측이 되도록 편광막의 일측에 부착하고, 시판되는 셀룰로오스아세테이트 필름을 액정 셀 1 의 일방에, 광학 보상 필름 1 의 지상축이 액정 셀의 러빙 방향과 평행하게 되도록, 그리고 디스코틱 액정 도포면측이 액정 셀측이 되도록 부착하였다. 이 편광판의 투과축과 액정 셀의 러빙 방향은 평행하게 되어 있다. 다시, 이 액정 셀 1 의 다른 일방측에, 제 2 편광판을 그 투과축이 액정 셀의 러빙 방향과 직교하도록, 그리고 보호막 1 면측이 액정 셀측이 되도록 부착하여, 액정 표시 장치를 제작하였다.

<제작한 액정 표시 장치의 누설광 측정>

이와 같이 제작한 액정 표시 장치의 누설광을 측정하였다. 왼쪽 경사 방향 70°에서 관찰했을 때의 누설광은 0.03% 였다.

[비교예 1]

상기 제작한 IPS 모드 액정 셀 1 의 양측에 시판되는 편광판 (HLC2-5618, (주)산릿쯔 제조) 을 크로스니콜 배치로 부착하여, 액정 표시 장치를 제작하였다. 광학 보상 필름은 사용하지 않았다. 상기 액정 표시 장치에서는, 실시예 1 과 동일하게, 상측 편광판의 투과축이 액정 셀의 러빙 방향과 평행하게 되도록 편광판을 부착하였다. 이와 같이 제작한 액정 표시 장치의 누설광을 측정하였다. 왼쪽 경사 방향 70°에서 관찰했을 때의 누설광은 0.55% 였다.

[비교예 2]

실시예 1 에서 제작한 IPS 모드 액정 셀 1 에 대하여, 실시예 2 에서 제작한 광학 보상 시트 2 를 그 지상축이 액정 셀의 러빙 방향과 직교하도록, 그리고 디스코틱 액정 도포면측이 액정 셀측이 되도록 부착하였다. 계속해서, 이 광학 보상 시트 2 상에 투과축이 액정 셀의 러빙 방향과 평행하게 되도록 시판되는 편광판 (HLC2-5618, (주)산릿쯔 제조) 을 부착하고, 다시 IPS 모드 액정 셀 1 의 또 다른 일방의 측에 동일한 편광판을 크로스니콜 배치로 부착하여, 액정 표시 장치를 제작하였다. 이와 같이 제작한 액정 표시 장치의 누설광을 측정하였다. 왼쪽 경사 방향 70°에서 관찰했을 때의 누설광은 1.52% 로 매우 큰 것이었다.

실시예 1 에 있어서의 디스코틱 액정 도포액 조성물로부터 공기 계면측 수직 배향제 (P-15) 를 제거한 것 외에는, 실시예 1 과 동일하게 액정 표시 장치를 제작하여 누설광을 측정하였다. 왼쪽 경사 방향 70°에서 관찰했을 때의 누설광은 1.2% 로 매우 컸다.

[비교예 4]

실시예 1 에 있어서의 배향막 조성물로부터 첨가제 (I-12) 를 제외한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 액정 표시 장치를 제작하여 누설광을 측정하였다. 왼쪽 경사 방향 70°에서 관찰했을 때의 누설광은 0.60% 로 큰 것이었다.

[비교예 5]

실시에 3 에 있어서의 디스코틱 액정 도포액 조성물로부터 공기 계면층 수직 배향제 (III-52) 를 제외한 것 외에는, 실시에 3 과 동일하게 액정 표시 장치를 제작하여 누설광을 측정하였다. 왼쪽 경사 방향 70°에서 관찰했을 때의 누설광은 0.51% 로 큰 것이었다.

**발명의 효과**

본 발명의 구성 요건을 적용하여, 액정 조성물에 특정 구조의 피리디늄 유도체 및 상기 특정 구조의 플루오로 지방족기 함유 화합물의 존재 하에서 디스코틱 액정성 화합물의 분자를 배향시키면, 실질적으로 수직 배향시킬 수 있다.

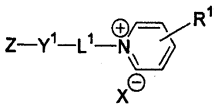
또, 면내의 리타레이션 Re 가 20nm 이하이고 두께 방향의 리타레이션 Rth 가 20nm~120nm 의 제 1 위상차 영역과 상기 실질적으로 수직 배향된 Re 가 50nm~200nm 의 디스코틱 액정성 화합물로 구성되는 제 2 위상차 영역을, 그 제 2 위상차 영역의 지상축이 제 1 편광막의 투과축과 흑색 표시시의 액정성 화합물의 지상축 방향에 평행하면서, 그 제 2 위상차 영역이 그 제 1 위상차 영역보다도 액정층이 되도록 배치함으로써, 정면 방향의 특성을 조금도 변경시키지 않으면서 비스듬한 방위각 방향에서 본 경우에 2 장의 편광판의 흡수축이 90 도로부터 어긋나는 것으로 인해 발생하는 콘트라스트의 저하, 특히 45도의 경사 방향에서의 콘트라스트의 저하를 개선할 수 있다. 그리고, 제 2 편광막의 보호막의 Rth 를 20nm 이하로 함으로써 콘트라스트를 더욱 향상시킬 수 있다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

디스코틱 액정 화합물로부터 형성된 광학 이방성층과 투명 지지체를 갖는 광학 보상 시트로서, 광학 이방성층이, 하기 화학식 (I) 로 나타내는 피리디늄 화합물을 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 시트:

[화학식 I]



[식 중, L<sup>1</sup> 은 2 개의 연결기이고 ; R<sup>1</sup> 는 수소원자, 아미노 또는 탄소원자수가 1 내지 20 의 치환 아미노기이고 ; X 는 음이온이고; Y<sup>1</sup> 는 5 내지 6 원환을 부분 구조로서 갖는 2 개의 연결기이고; 그리고, Z 는 할로젠 치환 페닐, 니트로 치환 페닐, 시아노 치환 페닐, 탄소원자수가 1~10 의 알킬기로 치환된 페닐, 탄소원자수가 2~10 의 알콕시기로 치환된 페닐, 탄소원자수가 1~12 의 알킬기, 탄소원자수가 2~20 의 알킬닐기, 탄소원자수가 1~12 의 알콕시기, 탄소원자수가 2~13 의 알콕시카르보닐기, 탄소원자수가 7~26 의 아릴옥시카르보닐기 및 탄소원자수가 7~26 의 아릴카르보닐옥시기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 개의 기이다].

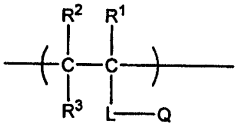
**청구항 2.**

제 1 항에 있어서, 광학 이방성층이, 추가로 디스코틱 액정 화합물의 수직 배향을 촉진시키는 첨가제를 함유하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 시트.

**청구항 3.**

제 2 항에 있어서, 디스코틱 액정 화합물의 수직 배향을 촉진시키는 첨가제가, 플루오로 지방족기를 갖는 반복 단위와 하기 화학식 (II) 로 나타내는 반복 단위를 함유하는 공중합체인 것을 특징으로 하는 광학 보상 시트:

[화학식 II]

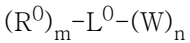


[식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 치환기이고; L 은 단결합, 또는, -O-, -CO-, -NR<sup>4</sup>-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -P(=O)(OR<sup>5</sup>)-, 알킬렌기, 아릴렌기 및 그들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 2 개의 연결기로서, R<sup>4</sup> 는 수소원자, 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기이고, R<sup>5</sup> 는 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기이고; 그리고, Q 는 카르복실기, 그 염, 술포기, 그 염, 포스포녹시, 또는 그 염이다].

#### 청구항 4.

제 2 항에 있어서, 디스코틱 액정 화합물의 수직 배향을 촉진시키는 첨가제가, 하기 화학식 (III) 으로 나타내는 화합물인 것을 특징으로 하는 광학 보상 시트:

[화학식 III]



[식 중, m 은 1 이상의 정수이고; m 이 1 인 경우, R<sup>0</sup> 는 말단에 CF<sub>3</sub> 기를 갖는 알킬기 또는 말단에 CF<sub>2</sub>H 기를 갖는 알킬기이고, m 이 2 이상의 정수인 경우, 복수개의 R<sup>0</sup> 은, 서로 독립적으로, R<sup>0</sup> 은 알킬기, 말단에 CF<sub>3</sub> 기를 갖는 알킬기 또는 말단에 CF<sub>2</sub>H 기를 갖는 알킬기이지만, 하나 이상은 말단에 CF<sub>3</sub> 기를 갖는 알킬기 또는 CF<sub>2</sub>H 기를 갖는 알킬기이고; L<sup>0</sup> 은 (m+n) 개의 연결기이고; W 는 카르복실기, 그 염, 술포기, 그 염, 포스포녹시, 또는 그 염이고; 그리고, n 은 1 이상의 정수이다].

#### 청구항 5.

제 1 편광막, 제 1 편광막에 접하는 제 1 위상차 영역과 제 1 위상차 영역에 접하는 제 2 위상차 영역으로 이루어지는 광학 보상 시트, 제 1 기관, 네마틱 액정성 화합물을 함유하는 액정층, 제 2 기관, 제 2 편광막을 이 순서대로 갖고, 흑색 표시시에 그 네마틱 액정성 화합물이 상기 한 쌍의 기관의 표면에 대하여 평행하게 배향하는 액정 표시 장치로서, 제 1 위상차 영역의 면내의 리타레이션값이 20nm 이하이고, 제 1 위상차 영역의 두께 방향의 리타레이션값이 20 내지 120nm 이고, 제 1 위상차 영역이 투명 지지체로 구성되고, 제 2 위상차 영역이 제 3 항 또는 제 4 항에 기재된 광학 이방성층으로 구성되고, 제 2 위상차 영역의 지상축이 제 1 편광막의 투과축과 흑색 표시시의 액정성 화합물의 지상축 방향에 평행한 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

#### 청구항 6.

제 5 항에 있어서, 제 2 위상차 영역의 면내의 리타레이션값이 50 내지 200nm 인 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

#### 청구항 7.

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서, 제 1 위상차 영역이 복수의 층으로 구성되어 있고, 복수의 층 중 제 2 위상차 영역에 접하는 층이 배향막인 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

**청구항 8.**

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 제 2 편광막을 사이에 끼우는 한 쌍의 보호막을 갖고, 액정층 보호막의 두께 방향의 리타레이션값이 20nm 이하인 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

**청구항 9.**

제 8 항에 있어서, 제 2 편광막을 사이에 끼우는 한 쌍의 보호막 중, 액정층측의 보호막이 셀룰로오스아세테이트 필름 또는 노르보르넨 수지 필름인 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

**청구항 10.**

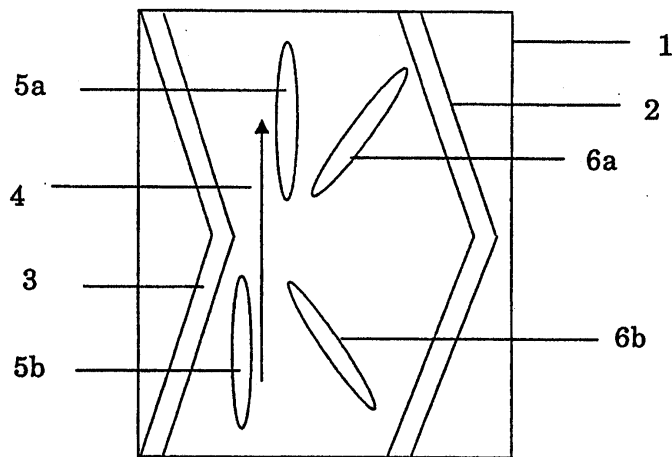
제 9 항에 있어서, 제 2 편광막을 사이에 끼우는 한 쌍의 보호막 중, 액정층측의 보호막이 수직 배향된 막대형 액정성 화합물을 함유하는 셀룰로오스아세테이트 필름으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

**청구항 11.**

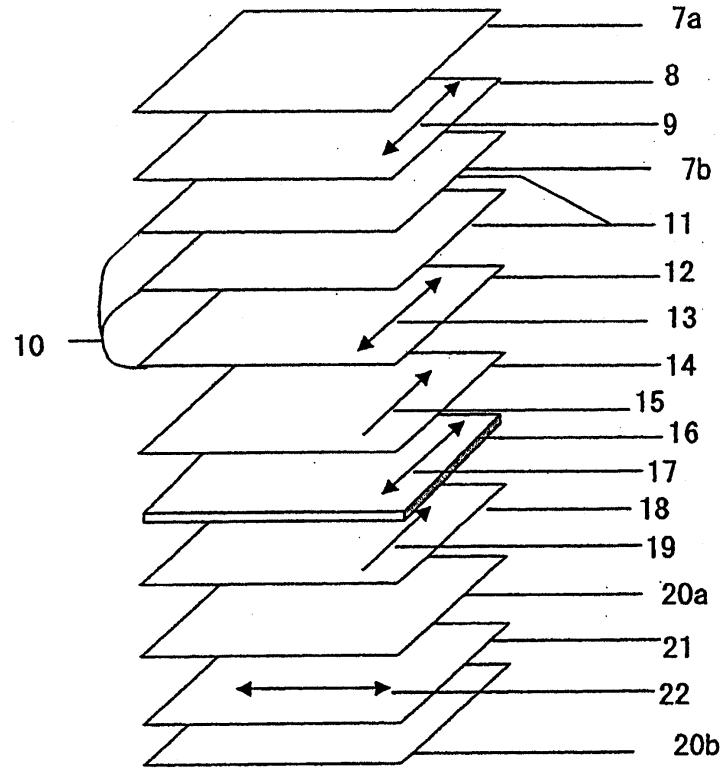
제 5 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 제 1 위상차 영역이 복수의 층으로 구성되어 있고, 복수의 층 중 제 1 편광막에 접하는 층이 제 1 편광막의 보호막으로서 기능하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

**도면**

도면1



도면2



专利名称(译)	光学补偿片和液晶显示器		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020060051321A</a>	公开(公告)日	2006-05-19
申请号	KR1020050086072	申请日	2005-09-15
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	TAKAHASHI MAKOTO 다카하시마코토 TAKEUCHI HIROSHI 다케우치히로시 ICHIHASHI MITSUYOSHI 이치하시미츠요시 YOSHIKAWA MASARU 요시카와 마사루		
发明人	다카하시마코토 다케우치히로시 이치하시미츠요시 요시카와 마사루		
IPC分类号	G02F1/1335		
CPC分类号	G02F1/13362 G02F1/13363 C09K19/56 G02F2201/50 G02F2001/1536		
优先权	2004272529 2004-09-17 JP 2004321830 2004-11-05 JP		
其他公开文献	KR101196269B1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

(问题) 不仅IPS模式液晶显示装置的显示质量而且视角通过简单的手段显著改善。(溶液) 在具有由盘状液晶化合物和透明支撑体形成的光学各向异性层的光学补偿片中, 还向光学各向异性层中添加吡啶鎓化合物。 1 指数方面 盘状液晶化合物, 光学各向异性层, 吡啶鎓化合物,

