



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0100756
(43) 공개일자 2007년10월11일

(51) Int. Cl.

G02F 1/13363 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)

G02B 5/30 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7017037

(22) 출원일자 2007년07월24일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2007년07월24일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/023502

국제출원일자 2005년12월21일

(87) 국제공개번호 WO 2006/068183

국제공개일자 2006년06월29일

(30) 우선권주장

JP-P-2004-00382816 2004년12월25일 일본(JP)

(71) 출원인

마츠시다 덴코 가부시카이가이사

일본 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1048반지

니폰 제온 가부시카이가이사

일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고

(72) 발명자

야마키 다케유키

일본 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1048 마츠시다 덴코가부시카이가이사 내

요코가와 히로시

일본 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1048 마츠시다 덴코가부시카이가이사 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김창세

전체 청구항 수 : 총 9 항

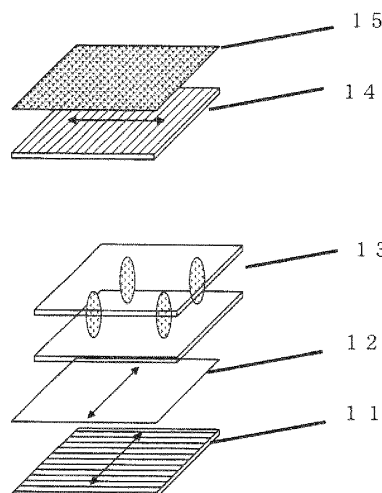
(54) 액정 표시 장치

(57) 요약

저굴절률층, 출사측 편광자, 적어도 한 장의 2축성 광학 이방체, 액정 셀 및 입사측 편광자가 순서대로 적층 배열된 버티컬 얼라인먼트(VA) 모드의 액정 표시 장치로서,

- (1) $n_x > n_y > n_z$ (n_x, n_y : 상기 광학 이방체 전체의 면내의 주굴절률, n_z : 두께 방향의 주굴절률)를 만족시키며,
- (2) 저굴절률층은 굴절률 1.37 이하의 에어로겔로 이루어지고, 또한 (3) 출사측 편광자 및 입사측 편광자를 제외하고 상기 2축성 광학 이방체 및 액정 셀을 포갠 상태에서 전압 무인가 시에 파장 550nm의 빛이 법선 방향에서 입사하였을 때의 레타데이션(R_0) 및 파장 550nm의 빛이 극각 40도의 방향에서 입사하였을 때의 레타데이션(R_{40})이 $|R_{40}-R_0| \leq 35\text{nm}$ 의 관계를 만족시키는 액정 표시 장치.

대표도



(72) 발명자

츠지모토 아키라

일본 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1048 마츠
시다 덴코가부시키키가이샤 내

후쿠자키 료조

일본 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1048 마츠
시다 덴코가부시키키가이샤 내

도요시마 데츠야

일본 도쿄도 지요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고
니폰 제온가부시키키가이샤 내

요시하라 마사노리

일본 도쿄도 지요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고
니폰 제온가부시키키가이샤 내

아라카와 고헤이

일본 도쿄도 지요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고
니폰 제온가부시키키가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

출사측 편광자를 포함하는 출사측 편광판과, 입사측 편광자의 투과축과 대략 수직인 위치 관계에 있는 투과축을 포함하는 입사측 편광판 사이에 적어도 한 장의 2축성 광학 이방체 및 액정 셀을 갖는 버티컬 얼라인먼트(VA) 모드의 액정 표시 장치로서,

2축성 광학 이방체 전체의 면내의 주굴절률을 n_x 및 n_y , 두께 방향의 주굴절률을 n_z 라 하였을 때, 2축성 광학 이방체 전체가

$$n_x > n_y > n_z$$

를 만족시키고,

출사측 편광자로부터 관찰측에 에어로겔을 포함하여 된 굴절률이 1.37 이하인 저굴절률층을 가지며,

모든 2축성 광학 이방체 및 액정 셀을 포갠 상태에서 전압 무인가 시에 파장 550nm의 빛이 법선 방향에서 입사하였을 때의 레타데이션(R_0), 파장 550nm의 빛이 극각 40도의 방향에서 입사하였을 때의 레타데이션(R_{40})을 측정하였을 때,

$$|R_{40} - R_0| \leq 35\text{nm}$$

의 관계를 만족시키는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

저굴절률층이, 외각이 금속 산화물로 형성된 중공 미립자와, 하기 (A)의 가수 분해물과 하기 (B)의 공중합 가수 분해물의 적어도 하나 및 하기 (C)의 가수 분해성 오가노실레인을 함유하여 된 코팅재 조성물의 경화 피막인 액정 표시 장치.

(A) 화학식 1로 표시되는 가수 분해성 오가노실레인을 가수 분해하여 얻어지는 가수 분해물

화학식 1



(식 중, X는 가수 분해성 기이다)

(B) 화학식 1의 가수 분해성 오가노실레인과 불소 치환 알킬기를 갖는 가수 분해성 오가노실레인의 공중합 가수 분해물

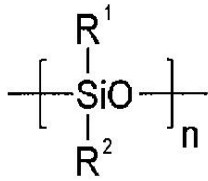
(C) 발수기를 직쇄부에 가지며, 알콕시기가 결합한 규소 원자를 분자 내에 2개 이상 갖는 가수 분해성 오가노실레인.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

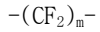
가수 분해성 오가노실레인 (C)의 발수기가 하기 화학식 2 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 것인 액정 표시 장치.

화학식 2



(식 중, R^1 , R^2 는 알킬기, n 은 2 내지 200의 정수이다)

화학식 3



(식 중, m 은 2 내지 20의 정수이다)

청구항 4

제 1 항에 있어서,

저굴절률층이, 외각이 금속 산화물로 형성된 중공 미립자와, 하기 (A)의 가수 분해물과 하기 (B)의 공중합 가수 분해물의 적어도 하나 및 하기 (D)의 실리콘다이올을 함유하여 된 코팅재 조성물의 경화 피막인 액정 표시 장치.

(A) 화학식 1로 표시되는 가수 분해성 오가노실레인을 가수 분해하여 얻어지는 가수 분해물

화학식 1

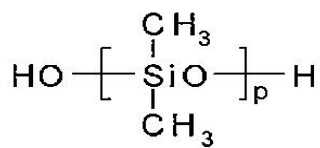


(식 중, X 는 가수 분해성 기이다)

(B) 화학식 1의 가수 분해성 오가노실레인과 불소 치환 알킬기를 갖는 가수 분해성 오가노실레인의 공중합 가수 분해물

(D) 하기 화학식 4로 표시되는 다이메틸형의 실리콘다이올

화학식 4:



(식 중, p 는 양의 정수이다)

청구항 5

제 4 항에 있어서,

실리콘다이올 (D)를 나타내는 화학식 4 중의 n 은 20 내지 100의 정수인 액정 표시 장치.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

저굴절률층이, 하기 (A)의 가수 분해물과 외각이 금속 산화물로 형성된 중공 미립자를 혼합한 상태에서 하기 (A)의 가수 분해물을 가수 분해한 재가수 분해물과, 하기 (B)의 공중합 가수 분해물을 함유하여 된 코팅재 조성물의 경화 피막인 액정 표시 장치.

(A) 화학식 1로 표시되는 가수 분해성 오가노실레인을 가수 분해하여 얻어지는 가수 분해물

화학식 1

SiX_4

(식 중, X는 가수 분해성 기이다)

(B) 화학식 1의 가수 분해성 오가노실레인과 불소 치환 알킬기를 갖는 가수 분해성 오가노실레인의 공중합 가수 분해물

청구항 7

제 2 항 또는 제 4 항에 있어서,

저굴절률층을 형성하는 코팅재 조성물에, 또한 (a) 알킬실리케이트를 용매, 물, 가수 분해 중합 촉매와 함께 혼합하여 가수 분해 중합하고, 이어서 용매를 건조 제거하여 얻은 다공질 입자 및/또는 (b) 알킬실리케이트를 용매, 물, 가수 분해 중합 촉매와 함께 혼합하여 가수 분해 중합시키고, 겔화 전에 중합을 정지시킴으로써 안정화시킨 오가노 실리카졸로부터 건조에 의해 용매를 제거하여 얻은 응집 평균 입자 직경이 10nm 이상 100nm 이하인 다공질 입자를 포함하는 액정 표시 장치.

청구항 8

제 2 항, 제 4 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 (A)의 가수 분해물이, 화학식 1의 가수 분해성 오가노실레인을 몰비($[\text{H}_2\text{O}] / [\text{X}]$)가 1.0 내지 5.0인 양의 물의 존재 하, 그리고 산 촉매의 존재 하에서 가수 분해하여 얻어진, 중량 평균 분자량이 2000 이상인 부분 가수 분해물 또는 완전 가수 분해물을 함유하는 액정 표시 장치.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

출사측 편광자의 투과축 또는 입사측 편광자의 투과축과, 전압 무인가 상태의 액정 셀과 모든 2축성 광학 이방체를 포괄 것 전체의 지상축이 대략 평행 또는 대략 수직인 액정 표시 장치.

명세서

기술 분야

- <1> 본 발명은 액정 표시 장치에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는, 본 발명은 시야각이 넓고, 비침이 없고, 내상성(耐傷性)이 우수하고, 어느 방향에서 보아도 흑표시(黑表示) 품질이 양호하며, 균질하고 높은 콘트라스트를 갖는 액정 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 종래 액정 표시 장치(이하, "LCD"라고 약칭할 수 있음)로는 양의 유전율 이방성을 갖는 액정을 두 장의 기판 사이에 수평 배향시킨 소위 TN 모드가 주로 사용되고 있다. 그러나, 이러한 TN 모드에서는 흑표시를 하고자 하여도 기판 근방의 액정 분자로 인해 복굴절이 생기는 결과 빛샘이 발생하여 완전한 흑표시를 행하기가 어려웠다.
- <3> 이에 대하여, 수직 배향 모드, 소위 VA(Vertical Alignment) 모드에서는 비 구동 상태에 있어서 액정 분자가 기판 면에 대하여 대략 수직인 배향을 갖기 때문에, 빛은 액정층을 그 편광면을 거의 변화시키지 않고 통과한다. 그 결과, 기판의 상하에 편광판을 배치하면 비 구동 상태에서 거의 완전한 흑색 표시가 가능하다. VA 모드의 구체적인 표시 방식으로는 MVA(Multi-domain Vertical Alignment) 방식, PVA(Patterned Vertical Alignment) 방식 등이 있다.
- <4> 그러나, VA 모드에서는 정면 방향에서의 관찰에 대하여 거의 완전한 흑색 표시를 할 수 있지만, 패널 법선 방향에서 벗어난 비스듬한 방향에서 패널을 관찰하는 경우, 액정이 갖는 복굴절의 영향을 받아 빛샘이 발생하여 흑표시가 불완전해진다. 그 결과 시야각이 좁아진다는 문제가 있었다.
- <5> 이러한 사실에서, VA 모드에 있어서도 넓은 시야각을 얻기 위해서는 TN 모드와 마찬가지로 한 장 이상의 위상차

필름을 사용할 필요가 있었다.

<6> 예를 들어 특허 문헌 1에는 $n_x > n_y > n_z$ 인 2축성의 위상차판이며 면내 레타데이션이 120nm 이하인 것을 이용한 예가 개시되어 있다.

<7> 또한 특허 문헌 2에는 $n_x > n_y > n_z$ 인 2축성의 위상차판을 이용하여 면내 방향과 두께 방향의 레타데이션 비를 2 이상으로 함으로써 시야각을 개선하고, 이에 더하여 그 위상차판의 관찰측에 방현층, 반사 방지층을 적층함으로써 콘트라스트를 더 개선시키는 예가 보고된 바 있다. 이 반사 방지층에서는 고굴절률층과 저굴절률층을 2층 이상 적층함으로써 원하는 반사 방지 효과를 얻고 있다. 그런데, 이 적층형 반사 방지층은 반사 방지 효과의 파장 의존성이 커서 이를 이용한 표시 장치는 반사광에 색이 생기며 또한 시야각 의존성을 갖는 등의 문제가 있다. 이에 더하여, 이를 제조하기 위한 진공 장치를 이용하여 대면적의 다층막을 형성하려면 생산성이 악화된다.

<8> 특허 문헌 1 : 일본 특허 제3330574호 공보

<9> 특허 문헌 2 : 일본 특허 공개 제2003-307735호 공보

<10> 발명의 개시

<11> 발명이 해결하고자 하는 과제

<12> 본 발명의 목적은 시야각이 넓고, 비침이 없고, 내상성이 우수하고, 어느 방향에서 보아도 흑표시 품질이 양호하며, 균질하고 높은 콘트라스트를 갖는 액정 표시 장치를 제공하는 데 있다.

<13> 본 발명자들은 한 쌍의 편광자 사이에 적어도 한 장의 광학 이방체 및 액정 셀을 갖는 수직 배향(VA) 모드의 액정 표시 장치로서, 면내의 3개의 주굴절률이 서로 다른 광학 이방체와 액정 셀을 포갠 상태에 있어서 전압 무인가 시에 파장 550nm의 빛이 수직 입사하였을 때의 레타데이션을 R_0 , 파장 550nm의 빛이 극각 40도로 입사하였을 때의 레타데이션을 R_{40} 이라 하였을 때 $|R_{40} - R_0| \leq 35\text{nm}$ 를 만족시키고,

<14> 출사측 편광자의 관찰측에 굴절률이 1.37 이하인 에어로겔을 포함하여 구성되는 저굴절률층을 형성한 액정 표시 장치는 시야각이 넓고, 비침이 없고, 내상성이 우수하고, 어느 방향에서 보아도 흑표시 품질이 양호하며, 균질하고 높은 콘트라스트를 갖는다는 사실을 알아내고, 이 깨달음에 기초하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

<15> 이리하여, 본 발명에 따르면, 출사측 편광자를 포함하는 출사측 편광판과, 입사측 편광자의 투과축과 대략 수직인 위치 관계에 있는 투과축을 포함하는 입사측 편광판 사이에 적어도 한 장의 2축성 광학 이방체 및 액정 셀을 갖는 버티컬 얼라인먼트(VA) 모드의 액정 표시 장치로서,

<16> 2축성 광학 이방체 전체의 면내의 주굴절률을 n_x 및 n_y , 두께 방향의 주굴절률을 n_z 라 하였을 때, 2축성 광학 이방체 전체가

<17> $n_x > n_y > n_z$

<18> 를 만족시키고,

<19> 출사측 편광자로부터 관찰측에 에어로겔을 포함하여 된 굴절률이 1.37 이하인 저굴절률층을 가지며,

<20> 모든 2축성 광학 이방체 및 액정 셀을 포갠 상태에서 전압 무인가 시에 파장 550nm의 빛이 법선 방향에서 입사하였을 때의 레타데이션(R_0), 파장 550nm의 빛이 극각 40도의 방향에서 입사하였을 때의 레타데이션(R_{40})을 측정하였을 때,

<21> $|R_{40} - R_0| \leq 35\text{nm}$

<22> 의 관계를 만족시키는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치가 제공된다.

<23> 발명의 효과

<24> 본 발명의 액정 표시 장치는 특정한 굴절률을 갖는 2축성 광학 이방체와, 액정 셀 및 2축성 광학 이방체를 포갠 것의 법선 방향 레타데이션과 극각 40도의 레타데이션의 차가 작고, 출사측 편광자의 시인 측에 저굴절률층을 형성함으로써 시야각이 넓고, 비침이 없고, 내상성이 우수하고, 어느 방향에서 보아도 흑표시 품질이 양호하며, 균질하고 높은 콘트라스트를 나타낸다.

<25> 또한, 액정 셀과 2축성 광학 이방체를 포갠 것의 지상축(遲相軸)이 편광자의 투과축과 대략 평행 또는 대략 수직인 위치 관계가 되도록 배치함으로써 액정 셀 중의 액정에 의해 발생하는 위상차의 보상을 행하는 것에 더하여, 편광자의 시야각 보상도 행할 수 있다. 이에 따라, 액정 셀을 투과한 빛에 발생한 위상차를 효과적으로 보상하여 빛샘을 방지하여 전 방위각에 있어서 높은 콘트라스트를 얻을 수 있다. 본 발명의 액정 표시 장치는 대화면의 평판 디스플레이 등으로서 적합하게 사용할 수 있다.

발명의 상세한 설명

<33> 본 발명의 액정 표시 장치는 각각의 투과축이 서로 대략 수직인 위치 관계에 있는 출사측 편광자 및 입사측 편광자 사이에 적어도 한 장의 2축성 광학 이방체 및 액정 셀을 갖는 버티컬 얼라인먼트(VA) 모드의 액정 표시 장치로서, VA 모드의 액정 셀과, 적어도 한 장의 2축성 광학 이방체와, 출사측 편광자 및 입사측 편광자를 적어도 포함하는 것이다.

<34> 본 발명에 사용하는 VA 모드 액정 셀은 전압 무인가 상태에 있어서 액정 분자가 기판면에 대하여 대략 수직하게 배향되고, 전압 인가하면 액정 분자가 기판면에 수평하게 배향되는 것이다. 구체적으로는, MVA(Multi-domain Vertical Alignment) 방식, PVA(Patterned Vertical Alignment) 방식 등이 알려져 있다.

<35> 본 발명에 사용하는 적어도 한 장의 2축성 광학 이방체는 면내 방향의 주굴절률을 n_x 및 n_y 라 하고 두께 방향의 굴절률을 n_z 라 하였을 때, $n_x > n_y > n_z$ 의 관계를 나타내는 것이다. 또한, n_x 를 나타내는 방향을 지상축(x), n_y 를 나타내는 방향을 지상축(y)이라고 한다.

<36> $n_x > n_y > n_z$ 의 관계를 만족시킴으로써 액정 표시 화면을 비스듬한 방향에서 보았을 때에도 빛샘이 없고 콘트라스트의 화상을 얻을 수 있다. 또한, 여기서 콘트라스트(CR)란 액정 표시 장치의 암표시 시의 휘도를 Y_{OFF} , 명표시 시의 휘도를 Y_{ON} 이라고 하였을 때, Y_{ON}/Y_{OFF} 로 표시되는 값이며, 콘트라스트가 클수록 시인성이 양호하다. 명표시란 액정 표시 장치의 표시 화면이 가장 밝은 상태이며, 암표시란 액정 표시 장치의 표시 화면이 가장 어두운 상태이다.

<37> 본 발명에 사용하는 2축성 광학 이방체는 한 장의 광학 이방체로서, $n_x > n_y > n_z$ 의 관계를 만족시키는 것일수도, 또는 두 장 이상의 광학 이방체 전체에서 $n_x > n_y > n_z$ 관계를 만족시키는 것일 수도 있다. 예를 들어 $n_x > n_y = n_z$ 의 관계를 갖는 광학 이방체와 $n_x = n_y > n_z$ 의 관계를 갖는 광학 이방체를 서로 포개어 적층함으로써 $n_x > n_y > n_z$ 의 관계를 만족시키도록 한 것일 수도 있다.

<38> 본 발명에 사용하는 2축성 광학 이방체는 투명 수지로 이루어지는 필름을 연신 처리함으로써 얻어진다.

<39> 투명 수지는 1mm 두께의 성형체로 하였을 때의 전 광선 투과율이 80% 이상인 수지이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다.

<40> 투명 수지의 구체적인 예로는 지환 구조를 갖는 중합체 수지, 셀룰로스에스터, 폴리이미드, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 쇄상 올레핀 중합체, 폴리카보네이트 중합체, 폴리에스터 중합체, 폴리설폰 중합체, 폴리에터설폰 중합체, 폴리스타이렌 중합체, 폴리바이닐알코올 중합체, 폴리메타크릴레이트 중합체 등을 들 수 있다.

<41> 이들은 2종을 조합하여 또는 단독으로 사용할 수 있다. 이들 중에서 지환 구조를 갖는 중합체 수지 및 쇄상 올레핀 중합체가 바람직하며, 특히 투명성, 저흡습성, 치수 안정성, 경량성 등이 뛰어나므로 지환 구조를 갖는 중합체 수지가 바람직하다.

<42> 상기 투명 수지로 이루어지는 필름은 그 제조 방법에 의해 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 용액 유연법이나 용융 압출법 등의 종래 공지의 방법으로 얻어진 필름을 들 수 있다. 그 중에서도 용제를 사용하지 않는 용융 압출법은 휘발성 성분의 함유량을 적게 할 수 있고, 100 μm 이상이며, R_{th} 가 큰 필름이 제작하기 쉬우므로 바람직하다. 또한 제조 비용의 관점에서도 용융 압출법이 바람직하다. 용융 압출법으로는 다이를 이용하는 방법이나 인플레이션법 등을 들 수 있는데, 생산성이나 두께 정밀도가 뛰어난 점에서 T 다이를 이용하는 방법이 바람직하다. 또한, R_{th} 와 (nm)란 두께 방향의 레타레이션이며,

<43> $R_{th} = [(n_x + n_y) / 2 - n_z] \times \text{필름 두께}(\mu\text{m})$

<44> 로 정의되는 값이다.

- <45> T 다이를 이용한 필름의 제조 방법에 있어서는, 투명 수지를 T 다이를 갖는 압출기에 투입하고, 사용하는 투명 수지의 유리 전이 온도보다 통상 80 내지 180℃ 높은 온도로, 바람직하게는 유리 전이 온도보다 100 내지 150℃ 높은 온도로 하여 투명 수지를 용융하고, 이 용융 수지를 T 다이로부터 압출하고 냉각 롤 등으로 수지를 식혀 필름으로 형성한다. 투명 수지의 용융 온도는 과도하게 낮으면 투명 수지의 유동성이 부족할 우려가 있고, 반대로 과도하게 높으면 투명 수지가 열화될 가능성이 있다.
- <46> 필름의 제조에 사용하는 투명 수지로 이루어지는 필름(이하, "원판 필름"이라고 할 수 있음)을 연신하는 방법이나 그 조건은 $n_x > n_y > n_z$ 인 관계가 얻어지도록 적당히 선정할 수 있다. 연신의 바람직한 방법으로는 텐터 연신기에 의한 횡일축 연신법 및 2축 연신법을 들 수 있다. 텐터 연신기로는 펜타그래프식의 텐터 연신기, 스크류식의 텐터 연신기, 리니어 모터식의 텐터 연신기 등을 들 수 있다.
- <47> 2축 연신하는 방법으로는 종방향과 횡방향으로 순차적으로 2축 연신하는 방법, 종방향과 횡방향으로 동시에 2축 연신하는 방법을 들 수 있다. 그 중에서도, 공정을 간략화할 수 있는 것, 연신 필름이 잘 갈라지지 않고, 두께 방향의 레타레이션 값(R_h)을 크게 할 수 있는 등의 점에서 동시 2축 연신하는 방법이 바람직하다.
- <48> 동시 2축 연신법은 원판 필름을 예열하는 공정(예열 공정), 예열된 원판 필름을 종방향 및 횡방향으로 동시에 이축 연신하는 공정(연신 공정) 및 연신에 의해 얻어지는 광학 이방체를 완화하는 공정(열 고정 공정)을 갖는다.
- <49> 예열 공정에 있어서, 원판 필름은 통상 [연신 온도-40℃] 내지 [연신 온도+20℃], 바람직하게는 [연신 온도-30℃] 내지 [연신 온도+15℃] 로 가열된다.
- <50> 연신 공정에 있어서, 원판 필름은 투명 수지의 유리 전이 온도를 T_g 라고 하면, 바람직하게는 $T_g-30^\circ\text{C}$ 내지 $T_g+60^\circ\text{C}$, 보다 바람직하게는 $T_g-10^\circ\text{C}$ 내지 $T_g+50^\circ\text{C}$ 로 가열된 상태에서 연신된다. 연신 배율은 원하는 굴절률 관계가 얻어지는 것이면 특별히 제한되지 않으나, 통상 1.3배 이상, 바람직하게는 1.3배 내지 3배이다.
- <51> 열 고정 공정에 있어서는, 연신된 필름을 통상 실온 내지 연신 온도+30℃, 바람직하게는 연신 온도-40℃ 내지 연신 온도+20℃로 한다.
- <52> 예열 공정, 연신 공정 및 열 고정 공정에 있어서 가열 수단(또는 온도 조정 수단)으로는 예를 들어 오븐형 가열 장치, 라디에이션 가열 장치 및 온도 조정된 액체 중에 담그는 수단 등을 들 수 있다. 이들 중 오븐형 가열 장치가 적합하다. 오븐형 가열 장치로는 노즐로부터 온풍을 필름(원판 필름이나 연신 중 및 연신 후의 필름)의 상면 및 하면에 분출하는 방식인 것이 필름 면내에서의 온도 분포가 작아지므로 바람직하다.
- <53> 본 발명에 사용하는 출사측 편광판은 출사측 편광자를 포함한다. 또한 본 발명에 사용하는 입사측 편광판은 입사측 편광자를 포함한다.
- <54> 상기 출사측 편광자 및 입사측 편광자는 자연광을 직선 편광으로 변환할 수 있는 것이다. 이들 편광자의 구체적인 예로는 폴리바이닐알코올, 부분 포말화 폴리바이닐알코올 등의 바이닐알코올 폴리머로 이루어지는 필름에 요오드, 2색성 염료 등의 2색성 물질에 의한 염색 처리, 연신 처리, 가교 처리 등을 실시한 편광자를 들 수 있다. 편광자의 두께는 특별히 제한은 없으나, 통상은 두께 5 내지 80 μm 인 것이 바람직하다.
- <55> 출사측 편광자와 입사측 편광자는 각각의 투과축이 대략 수직인 위치 관계에 있다. 여기서, 대략 수직인 위치 관계는 두 개의 투과축이 이루는 각도를 0 내지 90도(좁은 쪽이 이루는 각도)로서 표시하였을 때 통상 87 내지 90도이며, 바람직하게는, 89 내지 90도이다. 출사측 편광자와 입사측 편광자의 두 개의 투과축이 이루는 각도가 87도 미만이면 빛이 새어 표시 화면의 흑표시 품위가 저하될 우려가 있다.
- <56> 출사측 편광판의 출사측 편광자 및 입사측 편광판의 입사측 편광자에는 통상 그 양면에 보호 필름이 점접착되어 있다.
- <57> 보호 필름으로는 투명성, 기계적 강도, 열 안정성, 수분 차폐성 등이 뛰어난 폴리머로 이루어지는 필름을 적당하게 이용할 수 있다. 이러한 폴리머로는 예를 들어 지환 구조를 갖는 중합체, 폴리올레핀, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리염화 바이닐, 폴리스타이렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리설폰, 폴리에터설폰, 폴리아릴레이트, 트리아세틸셀룰로오스, 아크릴산 에스터- 또는 메타크릴산 에스터-바이닐 방향족 화합물 공중합체 등을 들 수 있다. 이들 중에서 지환 구조를 갖는 중합체와 폴리에틸렌테레프탈레이트는 투명성, 경량성, 치수 안정성, 두께 제어성이 양호하고, 트리아세틸셀룰로오스는 투명성, 경량성이 양호하므로 적당하게 이용할 수 있다.

- <58> 지환 구조를 갖는 중합체로는 예를 들어 노보넨 중합체, 단환의 환상 올레핀 중합체, 바이닐기와 지환 구조를 갖는 탄화 수소 단량체의 중합체를 들 수 있다. 이들 중에서 노보넨 중합체는 투명성과 성형성이 양호하므로 적합하게 이용할 수 있다. 노보넨 중합체로는 예를 들어 노보넨 단량체의 개환 중합체, 노보넨 단량체와 다른 단량체와의 개환 공중합체 및 이들 중합체의 수소 첨가물; 노보넨 단량체의 부가 중합체, 노보넨 단량체와 다른 단량체와의 부가 공중합체 및 이들 중합체의 수소 첨가물 등을 들 수 있다. 이들 중에서 노보넨 단량체의 개환 중합체 또는 개환 공중합체의 수소 첨가물은 투명성이 뛰어나므로 특히 바람직하다.
- <59> 출사측 편광자 또는 입사측 편광자의 보호 필름 대신 상기한 2축성 광학 이방체를 이용할 수 있다. 상기한 2축성 광학 이방체를 출사측 편광자 또는 입사측 편광자의 액정 셀 측에 점접착함으로써 액정 표시 장치를 박형화시킬 수 있다.
- <60> 출사측 편광자 또는 입사측 편광자와 보호 필름 또는 2축성 광학 이방체를 점접착하는 수단으로서 통상 접착제 또는 점착제를 사용한다. 점착제 또는 점착체로는 예를 들어 아크릴계, 실리콘계, 폴리에스터계, 폴리우레탄계, 폴리에터계, 고무계 등의 접착제 또는 점착제를 들 수 있다. 이들 중에서 아크릴계 점착제 또는 점착제는 내열성과 투명성이 양호하므로 적합하게 사용할 수 있다.
- <61> 점접착함에 있어, 출사측 편광자 또는 입사측 편광자 및 보호 필름 또는 2축성 광학 이방체를 각각 원하는 크기로 잘라내고 서로 중첩하여 접착할 수도 있지만, 길이가 긴 출사측 편광자 또는 입사측 편광자와 길이가 긴 보호 필름 또는 2축성 광학 이방체를 롤대롤로 점접착하는 것이 바람직하다.
- <62> 본 발명에 사용하는 출사측 편광판은 출사측 편광자의 관찰측에 에어로겔을 포함하여 구성되는 굴절률이 1.37 이하인 저굴절률층을 갖는다. 바람직하게는, 출사측 편광자로부터 관찰측을 향하여 하드 코팅층과 상기 저굴절률층이 순서대로 형성된다.
- <63> 이 저굴절률층을 관찰측에 형성하는 수단으로서 통상 상기한 출사측 편광자의 관찰측의 보호 필름에 저굴절률층 및 필요에 따라 하드 코팅층을 형성하는 방법이 채택된다. 이들 층을 상기 순서대로 형성함으로써 외부광의 비침을 작게 할 수 있다. 출사측 편광자의 관찰측에 저굴절률층을 형성함으로써 표시 화상의 콘트라스트를 높일 수 있고, 더욱이 하드 코팅층을 형성함으로써 내상성이 높아져 콘트라스트를 높일 수 있다.
- <64> 하드 코팅층은 표면 경도가 높은 층이다. 구체적으로는, JIS K5600-5-4에 규정되어 있는 연필 경도 시험에서 "HB" 이상의 경도를 갖는 층이다. 하드 코팅층의 평균 두께는 특별히 한정되지 않으나, 통상 0.5 내지 30 μm , 바람직하게는 3 내지 15 μm 이다. 하드 코팅층을 형성하는 재료는 JIS K5600-5-4에 규정되는 연필 경도가 HB 이상의 경도를 갖는 층을 형성할 수 있는 것이면 되며, 예를 들어 실리콘계, 멜라민계, 에폭시계, 아크릴계, 우레탄아크릴레이트계의 유기 하드 코팅층 재료; 이산화 규소 등의 무기 하드 코팅 재료; 등을 들 수 있다. 이들 중에서 우레탄아크릴레이트계와 다작용 아크릴레이트계 하드 코팅 재료는 접착력이 크고 생산성이 뛰어나므로 적합하게 이용할 수 있다.
- <65> 하드 코팅층은 통상 그 굴절률이 1.37보다 크다. 하드 코팅층의 굴절률은 1.55 이상인 것이 바람직하고, 1.60 이상인 것이 보다 바람직하다. 하드 코팅층의 굴절률이 크면 내상성 및 가시광 영역 전체에 걸친 넓은 파장 대역에서의 반사 방지 성능이 향상되어 하드 코팅층 상에 적층할 저굴절률층의 설계가 용이해진다. 굴절률은 예를 들어 공지의 분광 엘립소미터(ellipsometer)를 이용하여 측정하여 구할 수 있다.
- <66> 하드 코팅층은 무기 산화물 입자를 더 포함하는 것이 바람직하다. 무기 산화물 입자를 포함함으로써 내상성이 뛰어나며, 하드 코팅층의 굴절률을 1.37 초과, 바람직하게는 1.55 이상으로 하기가 용이해진다. 하드 코팅층으로 사용하는 무기 산화물 입자로는 굴절률이 높은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 굴절률이 1.6 이상, 특히 1.6 내지 2.3인 무기 산화물 입자가 바람직하다. 이러한 굴절률이 높은 무기 산화물 입자로는 예를 들어 티타니아(산화 타이타늄), 지르코니아(산화 지르코늄), 산화 아연, 산화 주석, 산화 세륨, 5산화 안티몬, 안티몬을 도핑한 산화 주석(ATO), 인을 도핑한 산화 주석(PTO), 불소를 도핑한 산화 주석(FTO), 주석을 도핑한 산화 인듐(ITO), 아연을 도핑한 산화 인듐(IZO) 및 알루미늄을 도핑한 산화 아연(AZO) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 5산화 안티몬은 굴절률이 높고 도전성과 투명성의 밸런스가 뛰어나므로 굴절률을 조절하기 위한 성분으로서 적합하다.
- <67> 하드 코팅층은 상기 보호 필름에 상기 하드 코팅재 및 필요에 따라 상기 무기 산화물 입자를 포함하는 조성물을 도포, 필요에 따라 건조하고 경화시킴으로써 얻어진다. 하드 코팅재를 포함하는 조성물을 도포하기 전에, 보호 필름의 표면에 플라즈마 처리, 프라이머 처리 등을 실시하여 하드 코팅층과 보호 필름의 박리 강도를 높일 수 있다. 경화 방법으로는 열경화법과 자외선 경화법이 있는데, 본 발명에 있어서는 자외선 경화법이 바람직하다.

- <68> 또한 보호 필름용 수지와 하드 코팅용 재료를 공압출 성형하여 보호 필름용 수지와 하드 코팅용 재료가 적층된 공압출 필름을 형성함으로써 보호 필름에 하드 코팅층을 적층한 구조인 것을 얻을 수 있다.
- <69> 하드 코팅층은 그 표면에 방현성을 부여하기 위하여 미소한 요철 형상을 형성한 것일 수도 있다. 이 요철 형상은 공지의 방현성 부여를 위하여 유효한 형상이면 특별히 제한은 없다.
- <70> 저굴절률층은 저굴절률층의 굴절률이 1.37 이하인 층이다. 저굴절률층의 굴절률은 낮은 것이 바람직한데, 통상 1.25 내지 1.37, 바람직하게는 1.32 내지 1.36이다. 저굴절률층을 형성함으로써 시인성과 내상성, 강도의 밸런스가 뛰어난 액정 표시 장치가 얻어진다. 저굴절률층의 두께는 10 내지 1,000nm이다.
- <71> 저굴절률층은 에어로겔을 포함하여 구성된다. 에어로겔은 매트릭스 중에 미소한 기포가 분산된 투명성 다공질체이며, 기포의 직경은 대부분이 200nm 이하이다. 또한, 매트릭스란 출사측 편광자의 관찰측에 피막을 형성할 수 있는 성분을 가리킨다. 에어로겔의 기포의 함유량은 10 내지 60부피%인 것이 바람직하고, 20 내지 40부피%인 것이 보다 바람직하다.
- <72> 에어로겔로는 실리카 에어로겔, 중공 미립자가 매트릭스 중에 분산된 다공질체를 들 수 있다.
- <73> 에어로겔로는 저굴절률층의 굴절률(n_L)이 하기 수학적 1 및 수학적 3을 만족시키는 것이 바람직하다.

$$n_L \leq 1.37$$

$$(n_H)^{1/2} - 0.2 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.2$$

- <76> (여기서, n_H 는 하드 코팅층의 굴절률이다.)
- <77> 특히, 하기 수학적 4 및 6이 만족되는 것이 보다 바람직하다.

$$1.25 \leq n_L \leq 1.35$$

$$(n_H)^{1/2} - 0.15 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.15$$

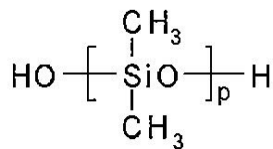
- <80> 저굴절률층은 적어도 하나의 층으로 구성되면 되며, 다층일 수도 있다. 저굴절률층이 다층으로 이루어지는 경우에는 적어도 하드 코팅층에 가장 가까운 층의 굴절률(n_L)이 상기 각 식을 만족시키면 된다.
- <81> 저굴절률층은 하기 (가), (나) 및 (다) 중으로부터 선택되는 경화 피막인 것이 바람직하다.
- <82> (가) 외각이 금속 산화물로 형성된 중공 미립자와, 하기 (A)의 가수 분해물과 하기 (B)의 공중합 가수 분해물의 적어도 하나 및 하기 (C)의 가수 분해성 오가노실레인을 함유하여 된 코팅재 조성물의 경화 피막.
- <83> (A) 화학식 1로 표시되는 가수 분해성 오가노실레인을 가수 분해하여 얻어지는 가수 분해물

화학식 1

- <84> SiX_4
- <85> (식 중, X는 가수 분해성 기이다)
- <86> (B) 화학식 1의 가수 분해성 오가노실레인과 불소 치환 알킬기를 갖는 가수 분해성 오가노실레인의 공중합 가수 분해물

- <87> (C) 발수기를 직쇄부에 구비하며, 알콕시기가 결합한 규소 원자를 분자 내에 2개 이상 갖는 가수 분해성 오가노실레인
- <88> (나) 외각이 금속 산화물로 형성된 중공 미립자와, 하기 (A)의 가수 분해물과 하기 (B)의 공중합 가수 분해물의 적어도 하나 및 하기 (D)의 실리콘다이를 함유하여 된 코팅재 조성물의 경화 피막.
- <89> (A) 화학식 1로 표시되는 가수 분해성 오가노실레인을 가수 분해하여 얻어지는 가수 분해물
- <90> 화학식 1
- <91> SiX_4
- <92> (식 중, X는 가수 분해성 기이다)
- <93> (B) 화학식 1의 가수 분해성 오가노실레인과 불소 치환 알킬기를 갖는 가수 분해성 오가노실레인의 공중합 가수 분해물
- <94> (D) 하기 화학식 4로 표시되는 다이메틸형의 실리콘다이어

화학식 4



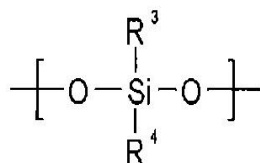
- <95>
- <96> (식 중, p는 양의 정수이다)
- <97> (다) 하기 (A)의 가수 분해물과 외각이 금속 산화물로 형성된 중공 미립자를 혼합한 상태에서 하기 (A)의 가수 분해물을 가수 분해한 재가수 분해물과 하기 (B)의 공중합 가수 분해물을 함유하여 된 코팅재 조성물의 경화 피막.
- <98> (A) 화학식 1로 표시되는 가수 분해성 오가노실레인을 가수 분해하여 얻어지는 가수 분해물
- <99> 화학식 1
- <100> SiX_4
- <101> (식 중, X는 가수 분해성 기이다)
- <102> (B) 화학식 1의 가수 분해성 오가노실레인과 불소 치환 알킬기를 갖는 가수 분해성 오가노실레인의 공중합 가수 분해물
- <103> 바람직한 저굴절률층을 구성하는 상기 3개의 경화 피막 (가), (나), (다)를 형성하는 코팅재 조성물에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
- <104> 경화 피막 (가)를 형성하는 코팅재 조성물은 가수 분해물 (A)와 공중합 가수 분해물 (B)의 적어도 하나와 가수 분해성 오가노실레인 (C)를 포함하여 이루어진다. 구체적으로는, 가수 분해물 (A)와 가수 분해성 오가노실레인 (C)의 조합, 공중합 가수 분해물 (B)와 가수 분해성 오가노실레인 (C)의 조합, 또는 가수 분해물 (A)와 공중합 가수 분해물 (B)와 가수 분해성 오가노실레인 (C)의 조합을 포함하는 것을 이용할 수 있다.
- <105> 가수 분해물 (A)는 화학식 1로 표시되는 4작용 가수 분해성 오가노실레인을 가수 분해하여 얻어지는 4작용 가수 분해물(4작용 실리콘 수지)이다.
- <106> 화학식 1
- <107> SiX_4
- <108> (X는 가수 분해성 기이다).
- <109> 이 4작용 가수 분해성 오가노실레인으로는 하기 화학식 5에 나타난 바와 같은 4작용 오가노 알콕시실레인이 바

람직하다.

화학식 5

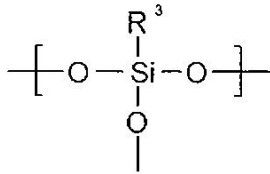
- <110> $\text{Si}(\text{OR})_4$
- <111> 상기 화학식 5의 기 "OR" 중의 "R"은 1가의 탄화 수소기이면 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 8의 1가의 탄화 수소기가 적합하며, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기 등의 알킬기 등을 들 수 있다. 기 "OR"로는 이러한 알킬기(R)를 갖는 알콕시기가 특히 바람직하다. 알콕시기 중에 함유되는 알킬기 중 탄소수가 3 이상인 것에 대해서는 n-프로필기, n-뷰틸기 등과 같이 직쇄상인 것일 수도 있고, 아이소프로필기, 아이소뷰틸기, t-뷰틸기 등과 같이 분기를 갖는 것일 수도 있다.
- <112> 4작용 가수 분해성 오가노실레인의 가수 분해성 기(X)로는 상기한 알콕시기 이외에, 아세톡시기, 옥심기($-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{R}(\text{R}')$), 에녹시기($-\text{O}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{R}''$), 아미노기, 아미녹시기($-\text{O}-\text{N}(\text{R})\text{R}'$), 아마이드기($-\text{N}(\text{R})-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$)(이들 기에 있어서, R, R', R'')는 예를 들어 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 탄화 수소기 등이다)나 염소 및 브롬 등의 할로젠 등을 들 수 있다.
- <113> 4작용 실리콘 수지인 가수 분해물 (A)는 상기 4작용 오가노 알콕시실레인 등의 4작용 가수 분해성 오가노실레인을 가수 분해(부분 가수 분해도 포함함)함으로써 조제할 수 있다. 여기서, 얻어지는 4작용 실리콘 수지인 가수 분해물 (A)의 중량 평균 분자량은 특별히 한정되지 않으나, 중공 실리카 미립자 등의 중공 미립자에 대하여 보다 적은 비율의 매트릭스 형성 재료에 의해 기계적 강도가 높은 경화 피막을 얻기 위하여, 중량 평균 분자량은 200 내지 2,000의 범위에 있는 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 200보다 작으면 피막 형성 능력이 떨어질 우려가 있고, 반대로 2,000을 초과하면 경화 피막의 기계적 강도가 떨어질 우려가 있다.
- <114> 전술한 4작용 실리콘 수지는 SiX_4 (X=OR, R은 1가의 탄화 수소기, 바람직하게는 알킬기)로 표시되는 테트라알콕시실레인 등을 몰비($[\text{H}_2\text{O}] / [\text{OR}]$)가 1.0 이상, 통상 1.0 내지 5.0, 바람직하게는 1.0 내지 3.0인 양의 물의 존재 하에, 바람직하게는 산 또는 염기 촉매 존재 하에서 가수 분해하여 얻어진 부분 가수 분해물 또는 완전 가수 분해물을 이용하여 얻을 수 있다. 특히 산 촉매 존재 하에서 가수 분해하여 얻어지는 부분 가수 분해물 또는 완전 가수 분해물은 2차원 가교 구조를 형성하기 쉽기 때문에 건조 피막의 다공도가 증가하는 경향이 있다. 1.0 미만의 물 비에서는 미반응 알콕시기의 양이 많아져 피막의 굴절률을 높인다는 악영향이 있고, 반대로 5.0 보다 큰 경우에는 축합 반응이 극단적으로 빠르게 진행하여 코팅재 조성물의 겔화를 초래할 우려가 있다. 이 경우, 가수 분해는 어느 적당한 조건에서 실시할 수도 있다. 예를 들어 5℃ 내지 30℃의 온도에서 10분 내지 2시간 이들 재료를 교반하여 혼합함으로써 가수 분해할 수 있다. 또한 분자량을 2,000 이상으로 하여 매트릭스 자신의 굴절률을 보다 작게 하기 위해서는, 얻어진 가수 분해물을 예를 들어 40 내지 100℃에서 2 내지 100시간 반응시켜 원하는 4작용 실리콘 수지를 얻을 수 있다.
- <115> 공중합 가수 분해물 (B)는 가수 분해성 오가노실레인과 불소 치환 알킬기를 갖는 가수 분해성 오가노실레인과 공중합 가수 분해물이다.
- <116> 가수 분해성 오가노실레인으로는 상기한 화학식 1의 4작용 가수 분해성 오가노실레인을 이용하는 것이며, 이 4작용 가수 분해성 오가노실레인으로는 상기한 화학식 5의 4작용 오가노 알콕시실레인을 들 수 있다.
- <117> 불소 치환 알킬기 함유 가수 분해성 오가노실레인으로는 하기 화학식 7 내지 화학식 9로 표시되는 구성 단위를 갖는 것이 적합하다.

화학식 7



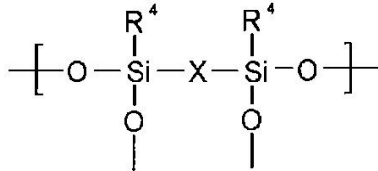
<118>

화학식 8



<119>

화학식 9



<120>

<121> (식 중, R³은 탄소수 1 내지 16의 플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알킬기를 나타내고, R⁴는 탄소수 1 내지 16의 알킬기, 할로젠화 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기, 아릴알킬기, 알케닐기 또는 알콕시기, 수소 원자 또는 할로젠 원자를 나타낸다. 또한 X는 -C_aH_bF_c-를 나타내고, a는 1 내지 12의 정수, b+c는 2a이며, b는 0 내지 24의 정수, c는 0 내지 24의 정수이다. 이러한 X로는 플루오로알킬렌기와 알킬렌기를 갖는 기가 바람직하다.)

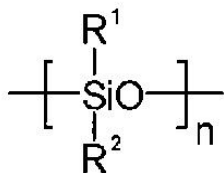
<122> 가수 분해성 오가노실레인과 불소 치환 알킬기를 갖는 가수 분해성 오가노실레인을 혼합하고 가수 분해시켜 공중합함으로써 공중합 가수 분해물 (B)를 얻을 수 있다. 가수 분해성 오가노실레인과 불소 치환 알킬기를 갖는 가수 분해성 오가노실레인의 혼합 비율(공중합 비율)은 특별히 한정되지 않으나, 축합 화합물 환산의 질량 비율로 가수 분해성 오가노실레인/불소 치환 알킬기를 갖는 가수 분해성 오가노실레인=99/1 내지 50/50의 범위가 바람직하다. 공중합 가수 분해물 (B)의 중량 평균 분자량은 특별히 한정되지 않으나, 200 내지 5000의 범위가 바람직하다. 200 미만이면 피막 형성 능력이 떨어지고, 반대로 5000을 초과하면 피막 강도가 저하될 우려가 있다.

<123> 본 발명에 있어서 사용하는 가수 분해성 오가노실레인 (C)는 발수성(소수성)의 직쇄부를 구비하고, 알콕시기가 결합한 규소 원자를 분자 내에 2개 이상 갖는 것이며, 이 실리콘알콕사이드는 직쇄부의 적어도 양 말단에 결합되어 있는 것이 바람직하다. 가수 분해성 오가노실레인 (C)에 있어서, 실리콘알콕사이드는 2개 이상 가지면 되며, 실리콘알콕사이드의 개수의 상한은 특별히 한정되지 않는다.

<124> 가수 분해성 오가노실레인 (C)로는 직쇄부가 다이알킬실록시계인 것과 직쇄부가 불소계인 것을 이용할 수 있다.

<125> 다이알킬실록시계의 가수 분해성 오가노실레인 (C)의 다이알킬실록시계 직쇄부는 하기의 화학식 2:

화학식 2



<126>

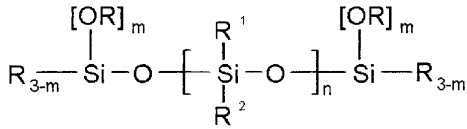
<127> (식 중, R¹, R²는 알킬기, n은 2 내지 200의 정수이다)

<128> 로 표시되며, 직쇄부의 길이는 n=2 내지 200의 범위가 바람직하다. n이 2 미만(즉 n=1)이면 직쇄부의 발수성이 불충분하여 가수 분해성 오가노실레인 (C)를 함유시킴에 따른 효과를 충분히 얻을 수 없다. 반대로 n이 200을 초과하면 다른 매트릭스 형성 재료와의 상용성이 나빠지는 경향이 있어 경화 피막의 투명성에 악영향을 미치거나 경화 피막에 외관 불균일이 발생할 우려가 있다.

<129> 이 다이알킬실록시계의 가수 분해성 오가노실레인 (C)로는 하기 화학식 6, 화학식 11, 화학식 12로 표시되는 것

등을 이용할 수 있다.

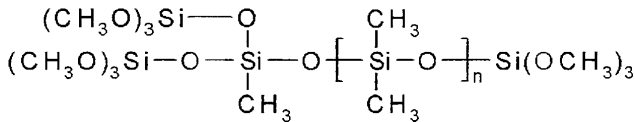
화학식 6



<130>

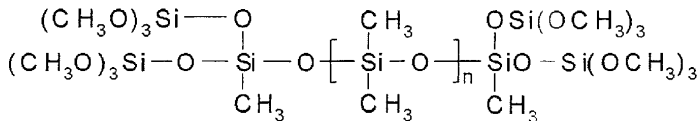
<131> (식 중, R^1 , R^2 및 R은 알킬기이고, m은 1 내지 3의 정수이다)

화학식 11



<132>

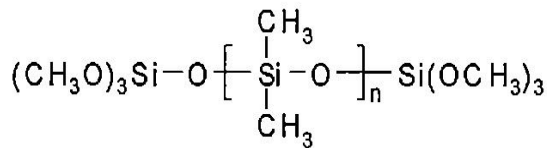
화학식 12



<133>

<134> 화학식 6으로 표시되는 가수 분해성 오가노실레인은 특별히 한정되지 않으나, 그 구체적인 예로서 다음 화학식 10의 것을 들 수 있다.

화학식 10



<135>

<136> 불소계의 가수 분해성 오가노실레인 (C)의 직쇄부는 하기의 화학식 3과 같이 형성되는 것이며, 직쇄부의 길이는 $m=2$ 내지 20의 범위가 바람직하다. m 이 2 미만(즉 $n=1$)이면 직쇄부의 발수성이 불충분하여 가수 분해성 오가노실레인 (C)를 함유시킴에 따른 효과를 충분히 얻을 수 없다. 반대로, m 이 20을 초과하면 다른 매트릭스 형성 재료와의 상용성이 나빠지는 경향이 있어 경화 피막의 투명성에 악영향을 미치거나 경화 피막에 외관 불균일이 발생할 우려가 있다.

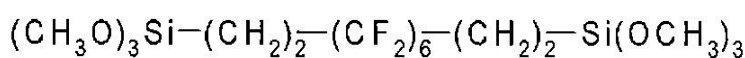
화학식 3



<137>

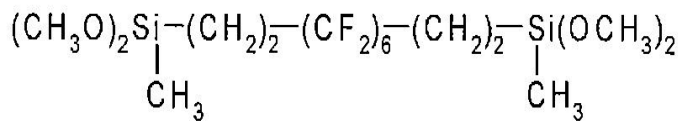
<138> 이 불소계의 가수 분해성 오가노실레인 (C)로는 특별히 한정되지 않으나, 그 구체적인 예로서 다음 화학식 13 내지 화학식 16의 것을 들 수 있다.

화학식 13



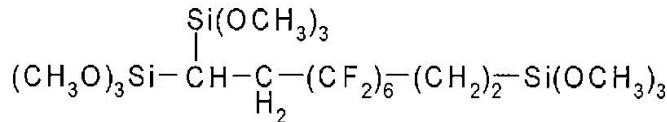
<139>

화학식 14



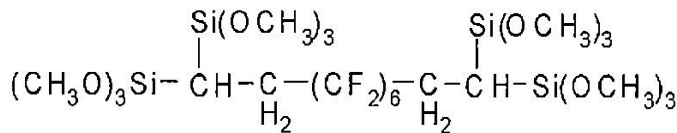
<140>

화학식 15



<141>

화학식 16



<142>

<143> 상기한 것 중에서도 화학식 15나 화학식 16과 같이 직쇄부에 알콕시기가 결합한 규소 원자가 3개 이상 결합한 오가노실레인 (C)가 특히 바람직하다. 이와 같이 알콕시기가 결합한 규소 원자를 3개 이상 가짐으로써 발수성의 직쇄부가 피막의 표면에 의해 견고하게 결합하여 경화 피막의 표면을 발수성으로 하는 효과를 얻을 수 있는 것이다.

<144> 상기한 가수 분해물 (A)와 공중합 가수 분해물 (B)의 적어도 하나와 가수 분해성 오가노실레인 (C)를 함유하여 매트릭스 형성 재료가 형성되는 것이며, 매트릭스 형성 재료에 있어서 가수 분해물 (A)와 공중합 가수 분해물 (B)의 적어도 하나와 가수 분해성 오가노실레인 (C)와의 배합 비율은 특별히 한정되지 않으나, 축합 화합물 환산 질량 비율로 ((A)와 (B)의 적어도 하나)/(C)=99/1 내지 50/50의 범위로 설정하는 것이 바람직하다.

<145> 본 발명에 있어서 외각이 금속 산화물로 형성된 중공 미립자로는 중공 실리카 미립자를 이용할 수 있다. 중공 실리카 미립자는 외각의 내부에 공동이 형성된 것이며, 이러한 것이면 특별히 한정되지 않으나, 구체적으로는 다음과 같은 것을 이용할 수 있다. 예를 들어 실리카계 무기 산화물로 이루어지는 외각(셸)의 내부에 공동을 가진 중공 실리카 미립자를 이용할 수 있다. 실리카계 무기 산화물이란 (A) 실리카 단일층, (B) 실리카와 실리카 이외의 무기 산화물로 이루어지는 복합 산화물의 단일층, 및 (C) 상기 (A)층과 (B)층의 2중층을 포함하는 것을 말한다. 외각은 세공을 갖는 다공질의 것일 수도 있고, 세공이 후술하는 조작에 의해 막혀 공동을 밀봉한 것일 수도 있다. 외각은 내측의 제1 실리카 피복층 및 외측의 제2 실리카 피복층으로 이루어지는 복수의 실리카계 피복층인 것이 바람직하다. 외측에 제2 실리카 피복층을 형성함으로써 외각의 미세 구멍을 막아 외각을 치밀화하거나, 나아가서는 외각으로 내부의 공동을 밀봉한 중공 실리카 미립자를 얻을 수 있는 것이다.

<146> 제1 실리카 피복층의 두께는 1 내지 50nm, 특히 5 내지 20nm의 범위로 하는 것이 바람직하다. 제1 실리카 피복층의 두께가 1nm 미만이면 입자 형상을 유지하기가 어려워져 중공 실리카 미립자를 얻을 수 없을 우려가 있고, 또한 제2 실리카 피복층을 형성할 때 유기 규소 화합물의 부분 가수 분해물 등이 상기 핵 입자의 세공으로 들어가 핵 입자 구성 성분의 제거가 어려워질 우려가 있다. 반대로, 제1 실리카 피복층의 두께가 50nm를 초과하면 중공 실리카 미립자 중의 공동의 비율이 감소하여 굴절률의 저하가 불충분해질 우려가 있다. 더욱이, 외각의 두께는 평균 입자 직경의 1/50 내지 1/5의 범위에 있는 것이 바람직하다. 제2 실리카 피복층의 두께는 제1 실리카 피복층과의 합계 두께가 상기 1 내지 50nm의 범위가 되도록 하면 되며, 특히 외각을 치밀화하는 데에는 20 내지 49nm의 범위가 적합하다.

<147> 공동에는 중공 실리카 미립자를 조제할 때 사용한 용매 및/또는 건조 시에 침입하는 기체가 존재해 있다. 또한 공동에는 공동을 형성하기 위한 전구체 물질이 잔존해 있을 수도 있다. 전구체 물질은 외각에 부착되어 약간

잔존해 있을 수도 있고, 공동 내의 대부분을 차지할 수도 있다. 여기서, 전구체 물질이란 제1 실리카 피복층을 형성하기 위한 핵 입자로부터 그 구성 성분의 일부를 제거한 후에 잔존하는 다공질 물질이다. 핵 입자에는 실리카와 실리카 이외의 무기 산화물로 이루어지는 다공질의 복합 산화물 입자를 이용한다. 무기 산화물로는 Al_2O_3 , B_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 , Ce_2O_3 , P_2O_5 , Sb_2O_3 , MoO_3 , ZnO_2 , WO_3 , ZrO_2 등의 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다. 2종 이상의 무기 산화물로서 $TiO_2-Al_2O_3$, TiO_2-ZrO_2 등을 예시할 수 있다.

<148> 또한, 이 다공질 물질의 세공 내에도 상기 용매 또는 기체가 존재해 있다. 이 때의 구성 성분의 제거량이 많아지면 공동의 용적이 증대하여 굴절률이 낮은 중공 실리카 미립자가 얻어지며, 이 중공 실리카 미립자를 배합하여 얻어지는 투명 피막은 저굴절률로서 반사 방지 성능이 뛰어나다.

<149> 본 발명에 따른 코팅재 조성물은 상기한 매트릭스 형성 재료와 중공 미립자를 배합함으로써 조제할 수 있다. 코팅재 조성물에 있어서, 중공 미립자와 기타 성분의 중량 비율은 특별히 한정되지 않으나, 중공 미립자/기타 성분(고형분)=90/10 내지 25/75의 범위가 되도록 설정하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 75/25 내지 35/65이다. 중공 미립자가 90중량%보다 많으면 코팅재 조성물에 의해 얻어지는 경화 피막의 기계적 강도가 저하될 우려가 있고, 반대로 중공 미립자가 25중량%보다 적으면 경화 피막의 저굴절률을 발현시키는 효과가 작아질 우려가 있다.

<150> 또한 코팅재 조성물에는 외각의 내부가 공동이 아닌 실리카 입자를 첨가할 수 있다. 이 실리카 입자를 배합함으로써 코팅재 조성물에 의해 형성되는 경화 피막의 기계적 강도를 향상시킬 수 있는 것이며, 나아가서는 표면 평활성과 내 크랙성도 개선시킬 수 있는 것이다. 이 실리카 입자의 형태로는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 분말상의 형태일 수도 줄상의 형태일 수도 있다. 실리카 입자를 줄상의 형태, 즉 콜로이달 실리카로서 사용하는 경우, 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 수 분산성 콜로이달 실리카 또는 알코올 등의 친수성의 유기 용매 분산성 콜로이달을 사용할 수 있다. 일반적으로 이러한 콜로이달 실리카는 고형분으로서의 실리카를 20 내지 50질량% 함유하고 있으며, 이 값으로부터 실리카 배합량을 결정할 수 있다. 이 실리카 입자의 첨가량은 코팅재 조성물 중에서의 고형분 전량에 대하여 0.1 내지 30질량%인 것이 바람직하다. 0.1질량% 미만이면 이 실리카 입자의 첨가에 의한 효과가 얻어지지 않을 우려가 있고, 반대로 30질량%를 초과하면 경화 피막의 굴절률을 높이도록 악영향을 미칠 우려가 있다.

<151> 경화 피막 (나)를 형성하는 코팅재 조성물은, 외각이 금속 산화물로 형성된 중공 미립자와, 하기 (A)의 가수 분해물과 하기 (B)의 공중합 가수 분해물의 적어도 하나 및 하기 (D)의 실리콘다이올을 함유하여 이루어지는 것이며, 가수 분해물 (A)와 실리콘다이올 (D)의 조합으로 이루어지는 것, 공중합 가수 분해물 (B)와 실리콘다이올 (D)의 조합으로 이루어지는 것, 가수 분해물 (A)와 공중합 가수 분해물 (B)와 실리콘다이올 (D)의 조합으로 이루어지는 것을 이용할 수 있다.

<152> 가수 분해물 (A) 및 공중합 가수 분해물 (B)는 각각 상기 경화 피막 (가)를 형성하는 코팅재 조성물 중의 가수 분해물 (A) 및 공중합 가수 분해물 (B)와 동일한 것을 이용할 수 있다.

<153> 실리콘다이올 (D)는 상기한 화학식 4로 표시되는 다이메틸형의 실리콘다이올이다. 상기한 화학식 4에 있어서, 다이메틸실록세인의 반복 수(p)는 특별히 한정되지 않으나, p=20 내지 100의 범위가 바람직하다. p가 20 미만이면 후술하는 바와 같은 마찰 저항의 저감의 효과를 충분히 얻을 수 없고, 반대로 p가 100을 초과하면 다른 매트릭스 형성 재료와의 상용성이 나빠지는 경향이 있어 경화 피막의 투명성에 악영향을 미치거나 경화 피막에 외관 불균일이 발생할 우려가 있다.

<154> 상기 가수 분해물 (A)와 공중합 가수 분해물 (B)의 적어도 하나와 실리콘다이올 (D)를 함유하는 코팅재 조성물에 있어서 실리콘다이올 (D)의 배합량은 특별히 한정되지 않으나, 코팅재 조성물의 전 고형분(중공 미립자나 매트릭스 형성 재료의 축합 화합물 환산 고형분)에 대하여 1 내지 10질량%의 범위가 바람직하다.

<155> 상기와 같이 기재의 표면에 저굴절률의 경화 피막 (나)를 형성함에 있어서, 코팅재 조성물에는 매트릭스 형성 재료의 일부로서 실리콘다이올 (D)가 함유되어 있고, 경화 피막에는 이 실리콘다이올이 도입되어 있으므로, 경화 피막의 표면 마찰 저항을 작게 할 수 있다. 따라서, 경화 피막의 표면의 걸림을 저감시켜 흠집이 잘 생기지 않게 할 수 있고, 내찰상성을 향상시킬 수 있다. 특히 본 발명에서 사용하는 다이메틸형의 실리콘다이올은 피막을 형성하였을 때에는 피막의 표면에 실리콘다이올이 국부적으로 존재하여 피막의 투명성을 손상시키지 않는다(헤이즈율이 작다).

<156> 또한 다이메틸형의 실리콘다이올은 본 발명에서 사용하는 매트릭스 형성 재료와의 상용성이 뛰어나고, 게다가

매트릭스 형성 재료인 실란올기와 반응성을 갖기 때문에 매트릭스의 일부로서 경화 피막의 표면에 고정되는 것이며, 단순히 실리콘 오일(양 말단도 메틸기)을 혼입하기만 한 경우와 같이 경화 피막의 표면을 닦으면 제거되어 버리는 일이 없고, 장기간에 걸쳐 경화 피막의 표면 마찰 저항을 작게 하여 내찰상성을 장기간 유지할 수 있는 것이다.

- <157> 경화 피막 (다)를 형성하는 코팅재 조성물은 하기 (A)의 가수 분해물과 외각이 금속 산화물로 형성된 중공 미립자를 혼합한 상태에서 하기 (A)의 가수 분해물을 가수 분해한 재가수 분해물과, 하기 (B)의 공중합 가수 분해물을 함유하여 이루어지는 것이다.
- <158> (A) 화학식 1로 표시되는 가수 분해성 오가노실레인을 가수 분해하여 얻어지는 가수 분해물
- <159> 화학식 1
- <160> SiX_4
- <161> (X는 가수 분해성 기)
- <162> (B) 화학식 1의 가수 분해성 오가노실레인과 불소 치환 알킬기를 갖는 가수 분해성 오가노실레인과 공중합 가수 분해물
- <163> 바꾸어 말하면, 상기 코팅재 조성물은 매트릭스 형성 재료와 금속 산화물 중공 미립자로 이루어지는 것이며, 매트릭스 형성 재료는 가수 분해물 (A)와 공중합 가수 분해물 (B)로 이루어지는 것이다.
- <164> 가수 분해물 (A)는 상기 경화 피막 (가)를 형성하는 코팅재 조성물 중의 가수 분해물 (A)와 동일한 것을 이용할 수 있다.
- <165> 가수 분해성 오가노실레인을 가수 분해하여 가수 분해물 (A)를 조제함에 있어, 여기서는 금속 산화물 중공 미립자를 혼합한 상태에서 가수 분해물 (A)를 더 가수 분해하여 가수 분해물 (A)를 금속 산화물 미립자와 혼합시킨 상태의 재가수 분해물을 얻는다. 이 재가수 분해물에 있어서, 가수 분해물 (A)는 가수 분해 시에 금속 산화물 중공 미립자의 표면과 반응하여 금속 산화물 중공 미립자에 가수 분해물 (A)는 화학적으로 결합된 상태로 되어 있어 금속 산화물 중공 미립자에 대한 가수 분해물 (A)의 친화성을 높일 수 있다. 금속 산화물 중공 미립자를 혼합한 상태에서 가수 분해할 때의 반응 조건은 20 내지 30℃ 정도의 실온에서 행하는 것이 바람직하다. 온도가 낮으면 반응이 진행되지 않아 친화성을 향상시키는 효과가 불충분하며, 반대로 온도가 높으면 반응이 빨라 과도하게 진행되어 일정한 분자량의 확보가 어려워짐과 아울러, 분자량이 지나치게 커져서 막 강도가 떨어질 우려가 있다.
- <166> 또한, 가수 분해성 오가노실레인을 가수 분해하여 가수 분해물 (A)를 조제한 후에, 금속 산화물 중공 미립자를 혼합한 상태에서 가수 분해물 (A)를 더 가수 분해하여 재가수 분해물을 얻도록 하는 것 이외에, 금속 산화물 중공 미립자를 혼합한 상태에서 가수 분해성 오가노실레인을 가수 분해함으로써 가수 분해물 (A)를 조제함과 동시에 금속 산화물 미립자와 혼합시킨 상태의 재가수 분해물을 얻도록 할 수도 있다.
- <167> 가수 분해물 (B)는 상기 경화 피막 (가)를 형성하는 코팅재 조성물 중의 가수 분해물 (B)와 동일한 것을 이용할 수 있다.
- <168> 상기한 금속 산화물 중공 미립자를 혼합한 재가수 분해물과 공중합 가수 분해물 (B)를 혼합함으로써 가수 분해물 (A)로 이루어지는 재가수 분해물과 공중합 가수 분해물 (B)의 혼합물을 매트릭스 형성 재료로 하고, 금속 산화물 중공 미립자를 필러로서 함유하는 코팅재 조성물을 얻을 수 있다. 가수 분해물 (A)로 이루어지는 재가수 분해물(금속 산화물 중공 미립자를 포함한다)과 공중합 가수 분해물 (B)의 질량 비율은 99:1 내지 50:50의 범위로 설정하는 것이 바람직하다. 공중합 가수 분해물 (B)의 비율이 1질량% 미만이면 발수, 발유성이나 방오성을 충분히 발현시킬 수 없고, 반대로 50질량%를 초과하면 후술하는 바와 같이 공중합 가수 분해물 (B)가 재가수 분해물 위로 떠오르는 작용이 현저하게는 나타나지 않게 되어, 가수 분해물 (A)와 공중합 가수 분해물 (B)를 단순히 혼합한 코팅재 조성물과의 차가 없어진다.
- <169> 상기와 같이 금속 산화물 중공 미립자를 혼합한 상태에서 가수 분해물 (A)를 가수 분해함으로써 금속 산화물 중공 미립자에 대한 가수 분해물 (A)의 친화성을 높일 수 있고, 그러한 상태에서 공중합 가수 분해물 (B)를 혼합하여 코팅재 조성물이 조제된다. 그리고, 코팅재 조성물을 기재의 표면에 도포하여 피막을 형성함에 있어 공중합 가수 분해물 (B)가 피막의 표층에 떠올라 국부적으로 존재하는 경향이 있다.
- <170> 이와 같이 공중합 가수 분해물 (B)가 피막의 표층에 국부적으로 존재하는 이유는 명백하지는 않지만, 가수 분해

물 (A)는 금속 산화물 중공 미립자에 친화하여 피막 중에 균일하게 존재하지만, 금속 산화물 미립자에 대한 친화성을 특별히 갖지 않는 공중합 가수 분해물 (B)는 금속 산화물 미립자로부터 떨어져 피막의 표층에 떠오르는 것으로 추측된다. 특히 기재가 유리 등 공중합 가수 분해물 (B)와의 친화성이 낮은 경우, 공중합 가수 분해물 (B)는 기재로부터 떨어진 피막의 표층에 국부적으로 존재하기 쉬우므로 이러한 경향은 커진다. 그리고 이와 같이 표층에 공중합 가수 분해물 (B)가 편재한 상태에서 경화 피막이 형성되면, 경화 피막의 표층에는 공중합 가수 분해물 (B)에 함유되어 있는 불소 성분이 국부적으로 존재하게 되어 불소 성분의 국부적인 존재로 인해 경화 피막의 표면의 발수, 발유성을 향상시킬 수 있고, 경화 피막의 표면의 방오염성이 향상된다.

- <171> 저굴절률을 형성하는 코팅재 조성물 중에 함유시킬 금속 산화물 중공 미립자 대신에, 또는 금속 산화물 중공 미립자에 병용하여 하기의 다공질 입자를 이용할 수 있다.
- <172> 다공질 입자로는 실리카 에어로겔 입자, 실리카/알루미나 에어로겔 등의 복합 에어로겔 입자, 멜라민 에어로겔 등의 유기 에어로겔 입자 등을 이용할 수 있다.
- <173> 바람직한 다공질 입자의 예로는 (a) 알킬실리케이트를 용매, 물, 가수 분해 중합 촉매와 함께 혼합하여 가수 분해 중합시킨 후에 용매를 건조 제거하여 얻은 다공질 입자, 및 (b) 알킬실리케이트를 용매, 물, 가수 분해 중합 촉매와 함께 혼합하여 가수 분해 중합시키고, 겔화 전에 중합을 정지시킴으로써 안정화시킨 오가노 실리카졸로부터 건조에 의해 용매를 제거하여 얻은 응집 평균 입자 직경이 10nm 이상 100nm 이하인 다공질 입자를 들 수 있다. 이들 다공질 입자는 단일종 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- <174> 알킬실리케이트를 가수 분해 중합시킨 후에 용매를 건조 제거하여 얻어지는 다공질 입자 (a)는 예를 들어 미국 특허 명세서 제4402827호, 동 제4432956호 및 동 제4610863호에 기재되어 있는 바와 같이, 알킬실리케이트(알콕시실레인, 실리콘알콕사이드라고도 칭해짐)를 용매, 물, 가수 분해 중합 촉매와 함께 혼합하여 가수 분해, 중합 반응시킨 후에 용매를 건조 제거하여 얻어진다.
- <175> 건조 방법으로는 초임계 건조가 바람직하다. 구체적으로는, 가수 분해, 중합 반응시켜 얻어진 실리카 골격으로 이루어지는 습윤 상태의 겔상 화합물을 알코올 또는 액화 이산화 탄소 등의 용매(분산매) 중에 분산시켜 이 용매의 임계점 이상인 초임계 상태에서 건조한다. 예를 들어 겔상 화합물을 액화 이산화 탄소 중에 침지하고, 겔상 화합물이 미리 포함하고 있던 용매의 전부 또는 일부를 그 용매보다 임계점이 낮은 액화 이산화 탄소를 치환하고, 이후 이산화 탄소의 단독계 또는 이산화 탄소와 용매의 혼합계의 초임계 조건 하에서 건조함으로써 초임계 건조를 행할 수 있다.
- <176> 상기와 같이 실리카 에어로겔을 제조함에 있어, 일본 특허 공개 제1993-279011호 공보 및 일본 특허 공개 제1995-138375호 공보에 개시되어 있는 바와 같이, 알킬실리케이트의 가수 분해, 중합 반응에 의해 전술한 바와 같이 하여 얻어진 겔상 화합물을 소수화 처리함으로써 실리카 에어로겔에 소수성을 부여하는 것이 바람직하다. 이와 같이 소수성을 부여한 소수성 실리카 에어로겔은 습기나 물 등이 잘 침입하지 않게 되어 실리카 에어로겔의 굴절률, 광 투과성 등의 성능이 열화되는 것을 방지할 수 있다. 이 소수화 처리의 공정은 겔상 화합물을 초임계 건조하기 전, 또는 초임계 건조 중에 행할 수 있다.
- <177> 소수화 처리는 겔상 화합물의 표면에 존재하는 실란올기의 하이드록실기를 소수화 처리제의 작용기와 반응시키고, 실란올기를 소수화 처리제의 소수기로 치환시킴으로써 행한다. 소수화 처리를 행하는 방법으로는, 예를 들어 소수화 처리제를 용매에 용해시킨 소수화 처리액 중에 겔을 침지하고, 혼합 등에 의해 겔 내에 소수화 처리제를 투과시킨 후, 필요에 따라 가열하여 소수화 반응을 수행시키는 방법이 있다. 소수화 처리에 사용하는 용매로는 예를 들어 메탄올, 에테인올, 아이소프로판올, 자일렌, 톨루엔, 벤젠, N,N-다이메틸포름아마이드, 헥사메틸다이실록세인 등을 들 수 있다.
- <178> 용매는 소수화 처리제가 용이하게 용해되고, 또한 소수화 처리 전의 겔이 함유하는 용매와 치환 가능한 것이면 되며, 이들에 한정되지 않는다.
- <179> 소수화 처리 후의 공정에서 초임계 건조를 행하는 경우, 소수화 처리에 사용하는 용매는 초임계 건조가 용이한 매체(예를 들어 메탄올, 에테인올, 아이소프로판올, 액체 이산화 탄소 등)이거나 또는 그것과 치환 가능한 것이 바람직하다. 소수화 처리제로는 예를 들어 헥사메틸다이실라잔, 헥사메틸다이실록세인, 트라이메틸메톡시실레인, 다이메틸다이메톡시실레인, 메틸트라이메톡시실레인, 에틸트라이메톡시실레인, 트라이메틸메톡시실레인, 다이메틸다이메톡시실레인, 메틸트라이메톡시실레인 등을 들 수 있다.
- <180> 실리카 에어로겔 입자는 실리카 에어로겔의 건조 벌크를 분쇄함으로써 얻을 수 있다. 그러나, 본 발명과 같이 피막을 반사 방지 피막 등으로서 형성하는 경우, 후술하는 바와 같이 경화 피막의 두께는 100nm 정도로 얇게 형

성되는 것이며, 실리카 에어로겔 입자는 그 입자 직경을 50nm 정도로 형성할 필요가 있는데, 벌크를 분쇄하여 얻는 경우에는 실리카 에어로겔 입자를 입자 직경 50nm 정도의 미립자로 형성하기는 어렵다. 실리카 에어로겔의 입자 직경이 크면 경화 피막을 균일한 두께로 형성하는 것이나 경화 피막의 표면 거칠기를 작게 하는 것이 어려워진다.

- <181> 다공질 입자의 다른 바람직한 것은 알킬실리케이트를 용매, 물, 가수 분해 중합 촉매와 함께 혼합하여 가수 분해 중합시키고, 겔화 전에 중합을 정지시킴으로써 안정화시킨 오가노 실리카졸로부터 건조에 의해 용매를 제거하여 얻은 응집 평균 입자 직경이 10nm 이상 100nm 이하인 다공질 입자 (b)이다. 이 경우에는, 다음과 같이 하여 미립자형의 실리카 에어로겔 입자를 조제하도록 하는 것이 바람직하다. 먼저, 알킬실리케이트를 용매, 물, 가수 분해 중합 촉매와 함께 혼합하고, 가수 분해, 중합함으로써 오가노 실리카졸을 조제한다. 이 용매로는 예를 들어 메탄올 등의 알코올, 가수 분해 중합 촉매로는 예를 들어 암모니아 등을 이용할 수 있다. 다음으로, 겔화가 일어나기 전에 오가노 실리카졸을 용매로 희석하고, 또는 오가노 실리카졸을 pH 조정함으로써 중합을 정지시킴으로써 실리카 중합 입자의 성장을 억제하고 오가노 실리카졸을 안정화시킨다.
- <182> 희석에 의해 오가노 실리카졸을 안정화시키는 방법으로는, 예를 들어 에테인올, 2-프로판올, 아세톤 등의 최초로 조제한 오가노 실리카졸이 용이하고 균일하게 용해되는 용매를 이용하여 적어도 2배 이상의 희석물이 되도록 희석하는 방법을 들 수 있다. 이 때, 최초로 조제한 오가노 실리카졸에 포함되는 용매가 알코올이고, 또한 희석 용매로도 알코올을 이용하는 경우, 그 알코올의 종류에 특별히 한정은 없으나, 최초로 조제한 오가노 실리카졸에 포함되는 알코올보다 탄소수가 많은 알코올을 이용하여 희석하는 것이 바람직하다. 이는 실리카졸이 함유하는 알코올 치환 반응에 의해 희석과 함께 가수 분해 중합 반응이 억제되는 효과가 높기 때문이다.
- <183> 한편, pH 조정에 의해 오가노 실리카졸을 안정화시키는 방법으로는, 예를 들어 최초로 조제한 오가노 실리카졸에서의 가수 분해 중합 촉매가 알칼리인 경우에는 산을 첨가하고, 또한 가수 분해 촉매가 산인 경우에는 알칼리를 첨가하여 오가노 실리카졸의 pH를 약 산성으로 조정하는 방법을 들 수 있다. 이 약 산성이란 그 조제에 이용한 용매의 종류나 물의 양 등에 따라 적당히 안정적인 pH를 선택할 필요가 있는데, 대략 pH 3 내지 4가 바람직하다. 예를 들어 가수 분해 중합 촉매로서 암모니아를 선정한 경우의 오가노 실리카졸에 대해서는 질산이나 염산을 첨가함으로써 pH를 3 내지 4로 하는 것이 바람직하고, 또한 가수 분해 중합 촉매로서 질산을 선정한 경우의 오가노 실리카졸에 대해서는 암모니아나 탄산 수소 나트륨 등의 약 알칼리를 첨가함으로써 pH를 3 내지 4로 하는 것이 바람직하다.
- <184> 오가노 실리카졸을 안정화시키는 방법은 상기의 어느 하나의 방법을 선택하여도 무방하지만, 희석과 pH 조정을 병용하는 것은 더 유효하다. 또한 이들 처리 시에 헥사메틸다이실라잔이나 트라이메틸클로로실레인으로 대표되는 유기 실레인 화합물을 동시에 첨가하여 실리카 에어로겔 미립자의 소수화 처리를 행함으로써도 가수 분해 중합 반응을 훨씬 억제할 수 있다.
- <185> 다음으로, 이 오가노 실리카졸을 직접 건조함으로써 다공질 실리카 에어로겔 미립자를 얻을 수 있다. 실리카 에어로겔 미립자는 응집 평균 입자 직경이 10 내지 100nm의 범위가 바람직하다. 응집 입자 직경이 100nm를 초과하는 것이면 상기와 같이 경화 피막의 균일한 두께를 얻는 것이나 표면 거칠기를 작게 하는 것이 어려워진다. 반대로 응집 평균 입자 직경이 10nm 미만이면 매트릭스 형성 재료와 혼합하여 코팅재 조성물을 조제할 때 매트릭스 형성 재료가 실리카 에어로겔 입자 내로 들어가게 되어 건조한 피막에서는 실리카 에어로겔 입자는 다공질체가 아니게 될 우려가 있다.
- <186> 건조의 구체적인 방법은 오가노 실리카졸을 고압 용기 내에 충전하고, 실리카졸 중의 용매를 액화 탄산 가스로 치환한 후에, 32℃ 이상의 온도, 8MPa 이상의 압력으로 하고, 그 후에 감압하는 것이며, 이와 같이 오가노 실리카졸을 건조하여 실리카 에어로겔 입자를 얻을 수 있다. 또한 오가노 실리카졸의 중합 성장을 억제하는 방법으로는 상기한 희석법, pH 조정법 이외에 헥사메틸다이실라잔, 트라이메틸클로로실레인으로 대표되는 유기 실레인 화합물을 첨가하여 실리카 입자의 중합 반응을 멈추는 방법도 있으며, 이 방법의 경우에는 유기 실레인 화합물로 실리카 에어로겔 입자를 동시에 소수화할 수 있으므로 유리하다.
- <187> 본 발명과 같이 피막을 반사 방지 피막 등으로서 형성하는 경우, 경화 피막은 클리어감을 갖는 높은 투명성(구체적으로는 0.2% 이하의 헤이즈로 억제하는 것이 보다 바람직하다)을 필요로 한다. 따라서, 매트릭스 형성 재료에 실리카 에어로겔 입자를 첨가하여 코팅재 조성물을 조제함에 있어서, 실리카 에어로겔 입자는 매트릭스 형성 재료에 첨가 전에 처음부터 용제에 균일 분산되어 있는 것이 바람직하다.
- <188> 이와 같이 함에 있어서는, 먼저 알킬실리케이트를 메탄올 등의 용매, 물, 암모니아 등의 알칼리성 가수 분해 중

합 촉매와 함께 혼합하고, 가수 분해, 중합함으로써 오가노 실리카졸을 조제한다. 다음으로, 상기와 동일하게 하여 겔화가 일어나기 전에 오가노 실리카졸을 용매로 희석하고, 또는 오가노 실리카졸을 pH 조정함으로써 실리카 중합 입자의 성장을 억제하여 오가노 실리카졸을 안정화시킨다. 이와 같이 안정화시킨 오가노 실리카졸을 실리카 에어로겔 분산액으로 이용하여 이것을 매트릭스 형성 재료에 첨가하여 코팅재 조성물을 조제할 수 있다.

<189> 본 발명에 있어서, 저굴절률층의 두께는 10 내지 100nm, 바람직하게는 30 내지 50nm이다. 또한 전술한 바와 같이 저굴절률층은 적어도 하나의 층으로 구성되면 되며, 다층일 수도 있다.

<190> 본 발명에 사용하는 출사측 편광자용 보호 필름은 입사각 5도의 파장 430nm 내지 700nm에서의 반사율의 최대값이 통상 1.4% 이하이며, 바람직하게는 1.3% 이하이다. 입사각 5도의 파장 550nm에서의 반사율이 통상 0.7% 이하이며, 바람직하게는 0.6% 이하이다. 입사각 20도의 파장 430nm 내지 700nm에서의 반사율의 최대값은 통상 1.5% 이하이며, 바람직하게는 1.4% 이하이다. 입사각 20도의 파장 550nm에서의 반사율이 통상 0.9% 이하, 바람직하게는 0.8% 이하이다. 각 반사율이 상기한 범위에 있음으로써 외부 광의 비침 및 불균일이 없고 시인성이 뛰어난 액정 표시 장치로 할 수 있다. 반사율은 분광 광도계(자의 가시 근적외 분광 광도계 V-550, 일본 분광사 제조)를 이용한다.

<191> 또한 출사측 편광자용 보호 필름은 스틸 울 시험 전후의 반사율의 변동이 통상 10% 이하, 바람직하게는 8% 이하이다. 반사율의 변동이 10%를 초과하면 화면의 비침, 번짐이 발생할 수 있다. 스틸 울 시험은 스틸 울 #0000에 하중 0.025MPa를 가한 상태에서, 출사측 편광자의 보호 필름 표면을 10회 왕복시키고, 시험 전후의 반사율의 변화를 측정함으로써 구한다. 반사율은 면내의 임의의 장소 5군데에서 5회 측정하고, 그들 측정값의 산술 평균값으로부터 산출한다. 스틸 울 시험 전후의 반사율의 변동은 하기 식으로 구하였다. Rb는 스틸 울 시험 전의 반사율, Ra는 스틸 울 시험 후의 반사율을 나타낸다.

<192> $\Delta R = (R_b - R_a) / R_b \times 100(\%)$ (i)

<193> 본 발명의 액정 표시 장치는 출사측 편광자 및 입사측 편광자를 제외하고, 적어도 한 장의 2축성 광학 이방체 및 액정 셀을 포갠 상태에서 전압 무인가 시에 파장 550nm의 빛이 법선 방향에서 입사하였을 때의 레타데이션(R_0), 파장 550nm의 빛이 극각 40도의 방향에서 입사하였을 때의 레타데이션(R_{40})을 측정하였을 때, $|R_{40} - R_0| \leq 35\text{nm}$ 의 관계를 만족시키며, 바람직하게는 $|R_{40} - R_0| \leq 25\text{nm}$ 이고, 보다 바람직하게는 $|R_{40} - R_0| \leq 15\text{nm}$ 이다. $|R_{40} - R_0|$ 가 35nm를 초과하면, 표시 화면을 비스듬한 방향에서 보았을 때 흑표시 품위가 나빠지고 콘트라스트가 저하된다.

<194> 또한, 본 발명에 있어서 레타데이션(R_0)은 도 1에 도시한 바와 같이 A의 위치(법선 방향)로부터 파장 550nm의 빛을 입사시킨 경우의 레타데이션이다. R_{40} 은 도 1에 도시한 바와 같이 광학 이방체의 면내 지상축(x)의 방향으로부터 면내에서 45도 경사진 방향(즉 진상축(y)의 방향으로 45도 경사진 방향)이면서, 법선으로부터 40도 경사진 방향(극각)인 B의 위치로부터 550nm의 빛을 입사시킨 경우의 레타데이션이다.

<195> 레타데이션은 고속 분광 엘립소미터 [J.A. Woolam사, M-2000U]를 이용하여 파장 550nm의 빛을 A 또는 B의 위치로부터 입사시켜 측정한 값이다.

<196> 본 발명의 적합한 액정 표시 장치는 출사측 편광자의 투과축 또는 입사측 편광자의 투과축과, 전압 무인가 상태의 액정 셀과 적어도 한 장의 2축성 광학 이방체를 포갠 것의 지상축이 대략 평행 또는 대략 수직이다. 대략 평행이란, 각도를 0 내지 90도로 표시하였을 때, 두 개의 축이 이루는 각도가 0 내지 3도, 보다 바람직하게는 0 내지 1도인 것을 의미하고, 대략 수직이란, 두 개의 축이 이루는 각도가 87 내지 90도, 보다 바람직하게는 89 내지 90도인 것을 의미한다. 전압 무인가 상태의 액정 셀과 적어도 한 장의 2축성 광학 이방체를 포갠 것이란, 상기 R_0 및 R_{40} 을 측정하였을 때 사용한 것과 동일한 것이다. 출사측 편광자의 투과축 또는 입사측 편광자의 투과축과, 전압 무인가 상태의 액정 셀과 적어도 한 장의 2축성 광학 이방체를 포갠 것의 지상축이 이루는 각도가 3도 초과 87도 미만이면, 빛이 새어 흑표시 품위가 저하될 우려가 있다. 상기 전압 무인가 상태의 액정 셀과 적어도 한 장의 2축성 광학 이방체를 포갠 것의 지상축의 방향은 θ 를 측정하였을 때 구할 수 있다.

<197> 본 발명의 액정 표시 장치에 있어서, 적어도 한 장의 광학 이방체 및 액정 셀을 출사측 편광자와 입사측 편광자 사이에 갖는 배열이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어 도 2에 도시한 바와 같이, 입사측 편광자(11), 2축성 광학 이방체(12), 액정 셀(13), 출사측 편광자(14), 저굴절률층(15)이 순서대로 포개어져 있다. 도면 중의 화살표는 편광자에 대해서는 투과축을, 2축성 광학 이방체에 대해서는 면내의 지상축을 나타낸다. 2축성 광학

이방체의 면내의 지상축은 입사측 편광자의 투과축과 평행한 위치 관계에 있다.

- <198> 두 장의 광학 이방체와 액정 셀을 이용하는 경우, 입사측 편광자로부터 출사측 편광자 쪽으로 광학 이방체-액정 셀-광학 이방체, 광학 이방체-광학 이방체-액정 셀 또는 액정 셀-광학 이방체-광학 이방체의 어느 배열로 할 수도 있다.
- <199> 도 3은 그 일례를 나타낸 것이다. 도 3에 도시한 바와 같이, 입사측 편광자(1), 광학 이방체(2), 액정 셀(3), 광학 이방체(4), 출사측 편광자(5), 저굴절률층(6)이 순서대로 포개어져 있다. 광학 이방체(4)의 면내의 지상축은 입사측 편광자의 투과축과 평행한 위치 관계에 있으며, 광학 이방체(2)의 면내의 지상축은 출사측 편광자의 투과축과 평행한 위치 관계에 있다.
- <200> 본 발명의 액정 표시 장치에 있어서는 상기한 출사측 편광자, 입사측 편광자, 2축성 광학 이방체, 액정 셀 및 저굴절률층 이외에 다른 필름 또는 층을 형성할 수도 있다. 예를 들어, 프리즘 어레이 시트, 렌즈 어레이 시트, 광 확산판, 도광판, 확산 시트, 휘도 향상 필름 등을 적당한 위치에 1층 또는 2층 이상 배치할 수 있다. 본 발명의 액정 표시 장치에 있어서는 백라이트로서 냉음극관, 수은 평면 램프, 발광 다이오드, 전기 발광 등을 이용할 수 있다.

실시예

- <201> 본 발명을 실시예에 대하여 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이하의 실시예로만 한정되는 것은 아니다. 또한 부 및 %는 특별히 기재하지 않는 한 중량 기준이다.
- <202> 또한 실시예 및 비교예에 있어서, 측정 및 평가는 하기의 방법으로 행하였다.
- <203> (1) 두께
- <204> 광학 적층체를 에폭시 수지에 매립한 후, 마이크로톰 [야마토 공업사 제조, RUB-2100] 을 이용하여 0.05 μm 두께로 절단하고, 주사 전자 현미경을 이용하여 단면을 관찰하고 측정하였다. 적층체에 대해서는 각 층마다 측정하였다.
- <205> (2) 굴절률
- <206> 온도 20℃ $\pm$ 2℃, 습도 60 $\pm$ 5%의 조건 하에서 자동 복굴절계 [오시 계측기사 제조, KOBRA-21] 를 이용하여 파장 550nm에서 광학 이방체의 면내 지상축의 방향을 구하고, 면내 지상축 방향의 굴절률(n_x), 면내에서 지상축에 수직인 방향의 굴절률(n_y), 두께 방향의 굴절률(n_z)을 측정하였다.
- <207> (3) 레타레이션
- <208> 온도 20℃ $\pm$ 2℃, 습도 60 $\pm$ 5%의 조건 하에서 고속 분광 엘립소미터 [J.A. Woollam사, M-2000U] 를 이용하여 파장 550nm의 빛에서 R_0 및 R_{40} 을 측정하였다.
- <209> (4) 시야각 특성
- <210> 디스플레이를 암표시로 하여 육안에 의해 정면 방향과 극각 80도 이내의 비스듬한 방향에서의 표시 특성을 관찰하였다.
- <211> A: 양호하면서 균질
- <212> B: 불량
- <213> (5) 반사율
- <214> 온도 20℃ $\pm$ 2℃, 습도 60 $\pm$ 5%의 조건 하에서 분광 광도계 [일본 분광사 제조, 자외 가시 적외 분광 광도계, V-570] 를 이용하여 입사각 5도로 반사 스펙트럼을 측정하고, 파장 550nm에서의 반사율을 구하였다.
- <215> (6) 저굴절률층 및 하드 코팅층의 굴절률
- <216> 온도 20℃ $\pm$ 2℃, 습도 60 $\pm$ 5%의 조건 하에서 고속 분광 엘립소미터 [J.A. Woollam사 제조, M-2000U] 를 이용하여 입사 각도를 각각 55, 60, 65도에서 측정한 경우의 파장 영역 400 내지 1000nm의 스펙트럼으로부터 산출하였다.

- <217> (7) 내상성
- <218> 스틸 울 # 0000에 하중 0.025MPa를 가한 상태에서 표면을 10회 왕복시키고, 시험 후의 표면 상태를 육안으로 관찰하여 하기 2단계로 평가하였다.
- <219> A: 손상이 보이지 않음
- <220> B: 손상이 보임
- <221> (8) 시인성
- <222> 흑표시시켰을 때의 패널을 육안으로 관찰하고, 하기 3단계로 평가하였다.
- <223> A: 눈부심이나 비침이 보이지 않음
- <224> AB: 눈부심이나 비침이 약간 보임
- <225> B: 눈부심이나 비침이 보임
- <226> (9) 광대역성
- <227> 액정 표시 패널을 주위 밝기 100룩스의 환경에 설치하고, 반사색을 육안 관찰하여 하기 2단계로 평가하였다.
- <228> A: 반사색이 흑색
- <229> B: 반사색이 청색
- <230> (10) 콘트라스트
- <231> 액정 표시 패널을 주위 밝기 100룩스의 환경에 설치하고, 암표시일 때와 명표시일 때의 정면으로부터 5도의 위치에서의 휘도를 색채 휘도계(탐콘사 제조, 색채 휘도계 BM-7)를 이용하여 측정하였다. 그리고, 명표시의 휘도와 암표시의 휘도의 비(=명표시의 휘도/암표시의 휘도)를 계산하고, 이것을 콘트라스트(CR)로 하였다. 콘트라스트(CR)가 클수록 시인성이 뛰어난 것으로 판단하였다.
- <232> (11) 중량 분자량
- <233> GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의해 측정기로서 도소(주)의 HLC8020을 이용하여 표준 폴리스타이렌으로 검량선을 작성하고, 그 환산값으로서 측정하였다.
- <234> (제조예 1) 원판 필름의 제작
- <235> 노보넨계 중합체(상품명: ZEONOR 1420R, 니폰 세운사 제조, 유리 전이 온도: 136℃, 포화 흡수율: 0.01중량% 미만)의 펠렛을 공기를 유통시킨 열풍 건조기를 이용하여 110℃에서 4시간 건조하였다. 그리고 리프 디스크 형상의 폴리머 필터(여과 정밀도 30 μm)가 설치되고, 다이 립의 선단부가 크롬 도금된 평균 표면 거칠기(Ra=0.04 μm)의 립 폭 650nm의 코트 행거 타입의 T 다이를 갖는 단축 압출기를 이용하여 상기 펠렛을 260℃에서 용융 압출하여 두께 200 μm, 폭 600mm의 원판 필름을 얻었다.
- <236> (제조예 2) 광학 이방체(1)의 제작
- <237> 제조예 1에서 얻어진 원판 필름을 동시 2축 연신기를 사용하여 오븐 온도(예열 온도, 연신 온도, 열 고정 온도) 138℃, 필름 공급 속도 1m/분, 척의 이동 정밀도 ±1% 이내, 종 연신 배율 1.41배, 횡 연신 배율 1.41배로 동시 2축 연신을 행하여 두께 100 μm의 광학 이방체(1)를 얻었다. 얻어진 광학 이방체(1)의 주 굴절률은 $n_x=1.53068$, $n_y=1.53018$, $n_z=1.52913$ 이었다.
- <238> (제조예 3) 광학 이방체(2)의 제작
- <239> 제조예 2에 있어서, 오븐 온도를 134℃로 한 것 이외에는 제조예 2와 동일한 조작을 행함으로써 두께 100 μm의 광학 이방체(2)를 얻었다. 얻어진 광학 이방체(2)의 주 굴절률은 $n_x=1.53108$, $n_y=1.53038$, $n_z=1.52853$ 이었다.
- <240> (제조예 4) 하드 코팅층 형성용 조성물(H1)의 조제
- <241> 6작용 우레탄아크릴레이트 올리고머(상품명: NK 올리고 U-6HA, 신나카무라 화학사 제조) 30부, 부틸아크릴레이트 40부, 아이소보닐메타크릴레이트(상품명: NK 에스터 IB, 신나카무라 화학사 제조) 30부, 2,2-다이페닐에테인

-1-은 10부를 호모지나이저로 혼합하고, 5산화 안티몬 미립자의 40% 메틸아이소부틸케톤 용액(평균 입자 직경 20nm: 하이드록실기가 파이로클로어 구조의 표면에 드러나 있는 안티몬 원자에 하나의 비율로 결합되어 있다)을 5산화 안티몬 미립자의 중량이 하드 코팅층 형성용 조성물 전 고형분의 50%를 차지하는 비율로 혼합하여 하드 코팅층 형성용 조성물(H1)을 조제하였다.

<242> (제조예 5) 저굴절률층 형성용 조성물(L1)의 조제

<243> 테트라에톡시실레인 166.4부에 메탄올 392.6부를 부가하고 헵타데카플루오로데실트라이에톡시실레인 $(CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3)$ 11.7부, 0.005N의 염산 수용액 29.3부($[H_2O] / [OR] = 0.5$)를 더 부가하고, 이것을 디스퍼를 이용하여 잘 혼합하여 혼합액을 얻었다. 이 혼합액을 25℃ 항온조 중에서 2시간 교반하여 중량 평균 분자량을 830으로 조정한 불소/실리콘 공중합 가수 분해물 (B)를 매트릭스 형성 재료로서 얻었다(축합 화합물 환산 고형분 10%).

<244> 다음으로, 중공 실리카 미립자로서 중공 실리카 IPA(아이소프로판올) 분산 졸(고형분 20중량%, 평균 1차 입자 직경 약 60nm, 외각 두께 약 10nm, 쇼쿠바이 화학 공업 제조)을 이용하여 이것을 불소/실리콘 공중합 가수 분해물 (B)에 부가하여 중공 실리카 미립자/공중합 가수 분해물 (B)(축합 화합물 환산)가 고형분 기준으로 중량비가 50/50이 되도록 배합하고, 그 후 전 고형분이 1%가 되도록 IPA/아세트산 부틸/부틸셀로솔브 혼합액(희석 후의 용액의 전량 중의 5%가 아세트산 부틸, 전량 중의 2%가 부틸셀로솔브가 되도록 미리 혼합된 용액)으로 희석하고, 다시 다이메틸실리콘다이올($n=40$)을 아세트산 에틸로 고형분 1%가 되도록 희석한 용액을 중공 실리카 미립자와 공중합 가수 분해물 (B)(축합 화합물 환산)의 고형분의 합에 대하여 다이메틸실리콘다이올의 고형분이 2중량%가 되도록 첨가함으로써 저굴절률층 형성용 조성물(L1)을 조제하였다.

<245> (제조예 6) 저굴절률층 형성용 조성물(L2)의 조제

<246> 테트라에톡시실레인 208부에 메탄올 356부를 부가하고, 0.005N의 염산 수용액 36부($[H_2O] / [OR] = 0.5$)를 더 부가하고, 이것을 디스퍼를 이용하여 잘 혼합하여 혼합액을 얻었다. 이 혼합액을 25℃ 항온조 중에서 2시간 교반하고, 중량 평균 분자량을 850으로 조정한 실리콘 가수 분해물 (A)를 매트릭스 형성 재료로서 얻었다(축합 화합물 환산 고형분 10%).

<247> 다음으로, 중공 실리카 미립자로서 중공 실리카 IPA(아이소프로판올) 분산 졸(고형분 20중량%, 평균 1차 입자 직경 약 60nm, 외각 두께 약 10nm, 쇼쿠바이 화학 공업 제조)을 이용하여, 이것을 실리콘 가수 분해물 (A)에 부가하여 중공 실리카 미립자/가수 분해물 (A)(축합 화합물 환산)가 고형분 기준으로 중량비가 60/40이 되도록 배합하고, 그 후 전 고형분이 1%가 되도록 IPA/아세트산 부틸/부틸셀로솔브 혼합액(희석 후의 용액의 전량 중의 5%가 아세트산 부틸, 전량 중의 2%가 부틸셀로솔브가 되도록 미리 혼합된 용액)으로 희석하고, 다시 다이메틸실리콘다이올($n=250$)을 아세트산 에틸로 고형분 1%가 되도록 희석한 용액을 중공 실리카 미립자와 가수 분해물 (A)(축합 화합물 환산)의 고형분의 합에 대하여 다이메틸실리콘다이올의 고형분이 2중량%가 되도록 첨가함으로써 저굴절률층 형성용 조성물(L2)을 조제하였다.

<248> (제조예 7) 저굴절률층 형성용 조성물(L3)의 조제

<249> 테트라에톡시실레인 166.4부에 메탄올 493.1부를 부가하고, 0.005N의 염산 수용액 30.1부($[H_2O] / [OR] = 0.5$)를 더 부가하고, 이것을 디스퍼를 이용하여 잘 혼합하여 혼합액을 얻었다. 이 혼합액을 25℃ 항온조 중에서 2시간 교반하고, 중량 평균 분자량을 850으로 조정한 실리콘 가수 분해물 (A) 성분을 얻었다. 다음으로, (C)성분으로서 $(H_3CO)_3SiCH_2CH_2(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ 30.4부를 부가하고, 이 혼합액을 25℃ 항온조 중에서 1시간 교반하여 매트릭스 형성 재료를 얻었다(축합 화합물 환산 고형분 10%).

<250> 다음으로, 중공 실리카 미립자로서 중공 실리카 IPA(아이소프로판올) 분산 졸(고형분 20중량%, 평균 1차 입자 직경 약 60nm, 외각 두께 약 10nm, 쇼쿠바이 화학 공업 제조)을 이용하여 이것을 실리콘 가수 분해물 (A)에 부가하고, 중공 실리카 미립자/매트릭스 형성 재료(축합 화합물 환산)가 고형분 기준으로 중량비가 40/60이 되도록 배합하고, 그 후 전 고형분이 1%가 되도록 IPA/아세트산 부틸/부틸셀로솔브 혼합액(희석 후의 용액의 전량 중의 5%가 아세트산 부틸, 전량 중의 2%가 부틸셀로솔브가 되도록 미리 혼합된 용액)으로 희석하고, 다시 다이메틸실리콘다이올($n=40$)을 아세트산 에틸로 고형분 1%가 되도록 희석한 용액을 중공 실리카 미립자와 매트릭스 형성 재료(축합 화합물 환산)의 고형분의 합에 대하여 다이메틸실리콘다이올의 고형분이 2중량%가 되도록 첨가함으로써 저굴절률층 형성용 조성물(L3)을 조제하였다.

- <251> (제조예 8) 저굴절률층 형성용 조성물(L4)의 조제
- <252> 테트라에톡시실레인 208부에 메탄올 356부를 부가하고, 0.005N의 염산 수용액 36부(H_2O / 「OR」=0.5)를 더 부가하고, 이것을 디스퍼를 이용하여 잘 혼합하여 혼합액을 얻었다. 이 혼합액을 25℃ 항온조 중에서 1시간 교반하고, 중량 평균 분자량을 780으로 조정된 실리콘 가수 분해물 (A)를 매트릭스 형성 재료로서 얻었다. 다음으로, 중공 실리카 미립자로서 중공 실리카 IPA(아이소프로판올) 분산 졸(고형분 20중량%, 평균 1차 입자 직경 약 60nm, 외각 두께 약 10nm, 쇼쿠바이 화학 공업 제조)을 이용하여 이것을 실리콘 가수 분해물 (A)에 부가하고, 중공 실리카 미립자/실리콘 가수 분해물(축합 화합물 환산)이 고형분 기준으로 중량비가 50/50이 되도록 배합하고, 다시 25℃ 항온조 중에서 2시간 교반하여 중량 평균 분자량을 980으로 조정된 재가수 분해물을 얻었다(축합 화합물 환산 고형분 10%).
- <253> 한편, 테트라에톡시실레인 104부에 메탄올 439.8부를 부가하고, 헵타데카플루오로데실트라이에톡시실레인 ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) 36.6부, 0.005N의 염산 용액 19.6부(H_2O / 「OR」=0.5)를 더 부가하고, 이것을 디스퍼를 이용하여 잘 혼합하여 혼합액을 얻었다. 이 혼합액을 25℃ 항온조 중에서 2시간 교반하여 중량 평균 분자량을 850으로 조정된 불소/실리콘 공중합 가수 분해(B)를 얻었다(축합 화합물 환산 고형분 10%).
- <254> 그리고 재가수 분해물(중공 실리카 미립자를 포함한다)과 공중합 가수 분해물 (B)를 재가수 분해물/공중합 가수 분해물 (B)가 고형분 기준으로 80/20이 되도록 배합하고, 그 후 전 고형분이 1%가 되도록 IPA/아세트산 뷰틸/뷰틸셀로솔브 혼합액(희석 후의 용액의 전량 중의 5%가 아세트산 뷰틸, 전량 중의 2%가 뷰틸셀로솔브가 되도록 미리 혼합된 용액)으로 희석하여 저굴절률층 형성용 조성물(L4)을 조제하였다.
- <255> (제조예 9) 저굴절률층 형성용 조성물(L5)의 조제
- <256> 테트라에톡시실레인 166.4부에 메탄올 493.1부를 부가하고, 0.005N의 염산 수용액 30.1부(H_2O / 「OR」=0.5)를 더 부가하고, 이것을 디스퍼를 이용하여 잘 혼합하여 혼합액을 얻었다. 이 혼합액을 25℃ 항온조 중에서 2시간 교반하여 중량 평균 분자량을 850으로 조정된 실리콘 가수 분해물 (A) 성분을 얻었다. 다음으로, (C)성분으로서 (H_3CO)₃SiCH₂CH₂(CF₂)₇CH₂CH₂Si(OCH₃)₃ 30.4부를 부가하고, 이 혼합액을 25℃ 항온조 중에서 1시간 교반하여 매트릭스 형성 재료를 얻었다(축합 화합물 환산 고형분 10%).
- <257> 한편, 테트라메톡시실레인, 메탄올, 물, 28% 암모니아수를 각각 질량부로 470:812:248:6의 비율로 혼합한 용액을 조제하고, 이 용액을 1분 교반한 후, 용액에 헥사메틸다이실라잔을 용액 100중량부에 대하여 20중량부 첨가 교반하고, 다시 IPA로 2배로 희석함으로써 겔화 전에 중합을 정지시킴으로써 안정화시켜 다공질 실리카 입자(평균 입자 직경: 50nm)가 분산된 오가노 실리카졸을 제작하였다.
- <258> 다음으로, 중공 실리카 미립자로서 중공 실리카 IPA(아이소프로판올) 분산 졸(고형분 20중량%, 평균 1차 입자 직경 약 60nm, 외각 두께 약 10nm, 쇼쿠바이 화학 공업 제조)을 이용하여, 이것을 실리콘 가수 분해물 (A)에 부가하고, 중공 실리카 미립자/다공질 입자/매트릭스 형성 재료(축합 화합물 환산)가 고형분 기준으로 중량비가 30/10/60이 되도록 배합하고, 그 후 전 고형분이 1%가 되도록 IPA/아세트산 뷰틸/뷰틸셀로솔브 혼합액(희석 후의 용액의 전량 중의 5%가 아세트산 뷰틸, 전량 중의 2%가 뷰틸셀로솔브가 되도록 미리 혼합된 용액)으로 희석하고, 다시 다이메틸실리콘다이올($n \approx 250$)을 아세트산 에틸로 고형분 1%가 되도록 희석한 용액을 중공 실리카 미립자와 매트릭스 형성 재료(축합 화합물 환산)의 고형분의 합에 대하여 다이메틸실리콘다이올의 고형분이 2중량%가 되도록 첨가함으로써 저굴절률층 형성용 조성물(L5)을 조제하였다.
- <259> (제조예 10) 저굴절률층 형성용 조성물(L6)의 조제
- <260> 테트라에톡시실레인 156부에 메탄올 402.7부를 부가하고, 헵타데카플루오로에톡시실레인 ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) 13.7부, 0.005N의 염산 수용액 27.6부(H_2O / 「OR」=0.5)를 더 부가하고, 이것을 디스퍼를 이용하여 잘 혼합하여 혼합액을 얻었다. 이 혼합액을 25℃ 항온조 중에서 2시간 교반하고, 중량 평균 분자량을 830으로 조정된 불소/실리콘 공중합 가수 분해물 (B)를 매트릭스 형성 재료로서 얻었다(축합 화합물 환산 고형분 10%).
- <261> 한편, 테트라에톡시실레인 208부에 메탄올 356부를 부가하고, 물 126부 및 0.01N의 염산 수용액 18부(H_2O / 「OR」=2.0)를 더 혼합하고, 이것을 디스퍼를 이용하여 잘 혼합하여 혼합액을 얻었다. 이 혼합액을 60℃ 항온조 중에서 20시간 교반하고, 중량 평균 분자량을 8000으로 조정함으로써 실리콘 완전 가수 분해물을 얻었다(축합 화합물 환산 고형분 10%).

- <262> 다음으로, 중공 실리카 미립자로서 중공 실리카 IPA(아이소프로판올)분산 졸(고형분 20중량%, 평균 1차 입자 직경 약 60nm, 외각 두께 약 10nm, 쇼쿠바이 화학 공업 제조)을 이용하여 이것을 불소/실리콘 공중합 가수 분해물(B)에 부가하고, 중공 실리카 미립자/공중합 가수 분해물(B)/실리콘 완전 가수 분해물(축합 화합물 환산)이 고형분 기준으로 중량비가 50/40/10이 되도록 배합하고, 그 후 전 고형분이 1%가 되도록 IPA/아세트산 부틸/부틸셀로솔브 혼합액(희석 후의 용액의 전량 중의 5%가 아세트산 부틸, 전량 중의 2%가 부틸셀로솔브가 되도록 미리 혼합된 용액)으로 희석하고, 다시 다이메틸실리콘다이올($n \approx 40$)을 아세트산 에틸로 고형분 1%가 되도록 희석한 용액을 중공 실리카 미립자와 공중합 가수 분해물(B) 및 실리콘 완전 가수 분해물(축합 화합물 환산)의 고형분의 합에 대하여 다이메틸실리콘다이올의 고형분이 4중량%가 되도록 첨가함으로써 저굴절률층 형성용 조성물(L6)을 조제하였다.
- <263> (제조예 11) 저굴절률층 형성용 조성물(L7)의 조제
- <264> 테트라에톡시실레인 166.4부에 메탄올 493.1부를 부가하고, 0.005N의 염산 수용액 30.1부(「H₂O」/「OR」=0.5)를 더 부가하고, 이것을 디스퍼를 이용하여 잘 혼합하여 혼합액을 얻었다. 이 혼합액을 25℃ 항온조 중에서 1시간 교반하여 중량 평균 분자량을 800으로 조정한 실리콘 가수 분해물(A) 성분을 얻었다. 다음으로, (C)성분으로서 (H₃CO)₃SiCH₂CH₂(CF₂)₇CH₂CH₂Si(OCH₃)₃ 30.4부를 부가하고, 이 혼합액을 25℃ 항온조 중에서 1시간 교반하여 중량 평균 분자량을 950으로 조정한 매트릭스 형성 재료를 얻었다(축합 화합물 환산 고형분 10%).
- <265> 다음으로, 중공 실리카 미립자로서 중공 실리카 IPA(아이소프로판올) 분산 졸(고형분 20중량%, 평균 1차 입자 직경 약 60nm, 외각 두께 약 10nm, 쇼쿠바이 화학 공업 제조)을 이용하여 이것을 실리콘 가수 분해물(A)에 부가하고, 중공 실리카 미립자/공중합 가수 분해물(B)(축합 화합물 환산)가 고형분 기준으로 중량비가 30/70이 되도록 배합하고, 그 후 전 고형분이 1%가 되도록 IPA/아세트산 부틸/부틸셀로솔브 혼합액(희석 후의 용액의 전량 중의 5%가 아세트산 부틸, 전량 중의 2%가 부틸셀로솔브가 되도록 미리 혼합된 용액)으로 희석하고, 다시 다이메틸실리콘다이올($n \approx 40$)을 아세트산 에틸로 고형분 1%가 되도록 희석한 용액을 중공 실리카 미립자와 매트릭스 형성 재료(축합 화합물 환산)의 고형분의 합에 대하여 다이메틸실리콘다이올의 고형분이 2중량%가 되도록 첨가함으로써 저굴절률층 형성용 조성물(L7)을 조제하였다.
- <266> (제조예 12) 편광자의 제작
- <267> 두께 75 μ m의 PVA 필름(쿠라레사 제조, 비닐론 # 7500)을 척에 장착하고 요오드 0.2g/ℓ, 요오드화 칼륨 60g/ℓ로 이루어지는 수용액 중에 30℃에서 240초간 침지하였다. 이어서 붕산 70g/ℓ, 요오드화 칼륨 30g/ℓ의 조성의 수용액 중에서 6.0배로 1축 연신하고 5분간 붕산 처리를 행하였다. 마지막으로 실온에서 24시간 건조함으로써 평균 두께 30 μ m이고 편광도 99.993%인 편광자를 얻었다.
- <268> (제조예 13) 편광자(P)의 제작
- <269> 코니카 미놀타사 제조 트라이아세틸셀룰로스 필름(KC8UX2M)의 어느 한 면에 1.5 μ m정 수산화 칼륨의 아이소프로필알코올 용액을 25ml/m² 도포하고, 25℃에서 5초간 건조하였다. 흐르는 물로 10초 세정하고, 25℃의 공기를 분사함으로써 필름의 표면을 건조하였다. 이와 같이 하여 트라이아세틸셀룰로스 필름의 어느 한 표면만을 비누화하였다. 비누화 처리한 필름 표면이 제조예 12에서 얻어진 편광자의 한쪽 면에 포개지도록 하여 폴리바이닐알코올계 접착제를 이용하여 롤대물법에 의해 맞붙이고, 편광자의 입사측 면에 트라이아세틸셀룰로스 필름을 적층시켜 편광자(P)를 얻었다.
- <270> (제조예 14) 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)의 제작
- <271> 코니카 미놀타사 제조 트라이아세틸셀룰로스 필름(KC8UX2M)의 어느 한 면에 1.5 μ m정 수산화 칼륨의 아이소프로필알코올 용액을 25ml/m² 도포하고, 25℃에서 5초간 건조하였다. 흐르는 물로 10초 세정하고, 25℃의 공기를 분사함으로써 필름의 표면을 건조하였다. 이와 같이 하여 트라이아세틸셀룰로스 필름의 어느 한 표면만을 비누화하였다.
- <272> 다른 하나의 면에 고주파 발진기(가스가 전기사 제조, 고주파 전원 AGI-024)를 이용하여 코로나 방전 처리를 출력 0.8KW로 행하여 표면 장력이 0.055N/m인 양면 처리 기재 필름을 얻었다.
- <273> 다음으로, 제조예 4에서 얻어진 하드 코팅층 형성용 조성물(H1)을 상기 기재 필름의 코로나 방전 처리를 한 면에 다이 코터를 이용하여 도공하고, 80℃의 건조로 중에서 5분간 건조시켜 피막을 얻었다. 그 후 자외선을 조

사(적산 조사량 $300\text{mJ}/\text{cm}_2$)하여 두께 $5\mu\text{m}$ 의 하드 코팅층을 적층한 적층 필름(1A)을 얻었다. 하드 코팅층의 굴절률은 1.62, 연필 경도는 2H이었다.

- <274> 상기 적층 필름(1A)의 하드 코팅층 측에 제조에 5에서 얻어진 저굴절률층 형성용 조성물(L1)을 와이어 바 코터에 의해 도공하고 1시간 방치하여 건조시키고, 얻어진 피막을 120°C 에서 10분간 산소 분위기 하에서 열처리하여 두께 100nm 의 저굴절률층을 적층한 저굴절률층이 있는 기재(TAC 기재)를 얻었다. 얻어진 저굴절률층이 있는 기재(TAC 기재)의 비누화 처리한 표면이 제조에 12에서 얻어진 편광자의 한쪽 면에 포개지도록 하여 폴리바이닐알코올계 접착제를 이용하여 물대물법에 의해 맞붙여 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2A)을 얻었다.
- <275> (제조예 15) 저굴절률층이 있는 편광판(COP 기재)의 작성
- <276> 제조예 1에서 얻어진 원판 필름의 양면에 고주파 발진기(가스가 전기사 제조, 고주파 전원 AGI-024)를 이용하여 코로나 방전 처리를 출력 0.8KW 로 행하여 표면 장력이 $0.072\text{N}/\text{m}$ 인 기재 필름을 얻었다.
- <277> 다음으로, 제조에 4에서 얻어진 하드 코팅층 형성용 조성물(H1)을 상기 기재 필름의 한쪽 면에 다이 코터를 이용하여 도공하고, 80°C 의 건조로 중에서 5분간 건조시켜 피막을 얻었다. 그 후 자외선을 조사(적산 조사량 $300\text{mJ}/\text{cm}_2$)하여 두께 $5\mu\text{m}$ 의 하드 코팅층을 적층한 적층 필름(1B)을 얻었다. 하드 코팅층의 굴절률은 1.62, 연필 경도는 H이었다.
- <278> 상기 적층 필름(1B)의 하드 코팅층 측에 제조예 7에서 얻어진 저굴절률층 형성용 조성물(L3)을 와이어 바 코터에 의해 도공하고 1시간 방치하여 건조시키고, 얻어진 피막을 120°C 에서 10분간 산소 분위기 하에서 열처리하여 두께 100nm 의 저굴절률층을 적층한 저굴절률층이 있는 기재(COP 기재)를 얻었다. 얻어진 저굴절률층이 있는 기재(COP 기재)의 저굴절률층이 적층되지 않은 측의 표면이 제조예 12에서 얻어진 편광자의 한쪽 면에 포개지도록 하여 아크릴계 접착제를 이용하여 물대물법에 의해 맞붙여 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2C)을 얻었다.
- <279> (실시예 1) 액정 표시 장치(1)의 제조
- <280> 제조예 2에서 얻어진 광학 이방체(1)(광학 이방체(1a)라고 칭함), VA 모드의 액정 셀(두께 $2.74\mu\text{m}$, 유전 이방성이 양, 파장 550nm 에서의 복굴절차 $\Delta n=0.09884$, 프리틸트각 90°) 및 다른 한 장의 광학 이방체(1)(광학 이방체(1b)라고도 칭함)를 광학 이방체(1a)의 지상축과 광학 이방체(1b)의 지상축이 수직이 되도록 순서대로 적층하여 광학 적층체(1)를 제작하였다.
- <281> 얻어진 광학 적층체(1)의 파장 550nm 의 빛이 수직 입사하였을 때의 레타데이션(R_0)은 2nm 이며, 파장 550nm 의 빛이 극각 40° 로 입사하였을 때의 레타데이션(R_0)은 13nm 이었다. $|R_{40}-R_0|$ 는 11nm 이었다.
- <282> 이어서, 제조예 13에서 얻어진 편광자(P)를 편광자(P)의 흡수축과 광학 이방체(1a)의 지상축이 수직이 되면서 보호 필름이 적층되지 않은 면이 광학 이방체(1a)와 접하도록 광학 적층체(1)와 적층하였다.
- <283> 또한 제조예 14에서 얻어진 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2A)을 광학 이방체(1b)의 지상축과 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2A)의 흡수축이 수직이 되면서 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2A)의 저굴절률층이 적층되지 않은 면이 광학 이방체(1b)와 접하도록 적층 광학층체(1)와 적층하여 액정 표시 장치(1)를 제작하였다.
- <284> 얻어진 액정 표시 장치(1)의 표시 특성을 육안으로 평가하면, 정면에서 본 경우에도 극각 80° 이내의 경사 방향에서 본 경우에도 표시 화면은 양호하고 균질하였다. 상세한 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- <285> (실시예 2) 액정 표시 장치(2)의 제조
- <286> 제조예 14에 있어서, 저굴절률층 형성용 조성물(L1) 대신 제조예 6에서 얻어진 저굴절률층 형성용 조성물(L2)을 사용한 것 이외에는 제조예 14와 동일한 방법으로 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2B)을 얻었다.
- <287> 이어서 실시예 1에 있어서 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2A) 대신 이 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2B)을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 액정 표시 장치(2)를 얻었다. 제작한 액정 표시 장치(2)의 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- <288> (실시예 3) 액정 표시 장치(3)의 제조
- <289> 실시예 1에 있어서 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2A) 대신 제조예 15에서 얻어진 저굴절률층이 있는 편광판(COP 기재)(2C)을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 액정 표시 장치(3)를 얻었다. 제작한

액정 표시 장치(3)의 평가 결과를 표 1에 나타내었다.

- <290> (실시예 4) 액정 표시 장치(4)의 제조
- <291> 제조예 14에 있어서, 저굴절률층 형성용 조성물(L1) 대신 제조예 8에서 얻어진 저굴절률층 형성용 조성물(L4)을 사용한 것 이외에는 제조예 14와 동일한 방법으로 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2D)을 얻었다.
- <292> 이어서 실시예 1에 있어서 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2A) 대신 이 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2D)을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 액정 표시 장치(4)를 얻었다. 제작한 액정 표시 장치(4)의 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- <293> (실시예 5) 액정 표시 장치(5)의 제조
- <294> 제조예 14에 있어서 저굴절률층 형성용 조성물(L1) 대신 제조예 9에서 얻어진 저굴절률층 형성용 조성물(L5)을 사용한 것 이외에는 제조예 14와 동일한 방법으로 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2E)을 얻었다.
- <295> 이어서 실시예 1에 있어서 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2A) 대신 이 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2E)을 사용한 것 이외에는 실제로 실시예 1과 동일한 방법으로 액정 표시 장치(5)를 얻었다.
- <296> 제작한 액정 표시 장치(5)의 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- <297> (실시예 6) 액정 표시 장치(6)의 제조
- <298> 제조예 14에 있어서, 저굴절률층 형성용 조성물(L1) 대신 제조예 10에서 얻어진 저굴절률층 형성용 조성물(L6)을 사용한 것 이외에는 제조예 14와 동일한 방법으로 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2F)을 얻었다.
- <299> 이어서 실시예 1에 있어서 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2A) 대신 이 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2F)을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 액정 표시 장치(6)를 얻었다.
- <300> 제작한 액정 표시 장치(6)의 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- <301> (실시예 7) 액정 표시 장치(7)의 제작
- <302> 광학 이방체(1b) 대신 두께 80 μm 의 트라이아세틸셀룰로스 필름($n_x=1.48020$, $n_y=1.48014$, $n_z=1.47967$)을 사용하고 광학 이방체(1a) 대신 제조예 3에서 얻어진 광학 이방체(2)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 광학 적층체(2)를 제작하였다.
- <303> 얻어진 광학 적층체(2)의 파장 550nm의 빛이 수직 입사하였을 때의 레타레이션(R_0)은 65nm이었고, 파장 550nm의 빛이 극각 40도로 입사하였을 때의 레타레이션(R_0)은 49nm이었다. $|R_{40}-R_0|$ 는 16nm이었다.
- <304> 이어서, 제조예 13에서 얻어진 편광자(P)를 편광자(P)의 흡수축과 광학 이방체(2)의 지상축이 수직이 되면서 보호 필름이 적층되지 않은 면이 광학 이방체(2)와 접하도록 광학 적층체(2)와 적층하였다.
- <305> 또한 제조예 14에서 얻어진 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2A)을 트라이아세틸셀룰로스 필름의 지상축과 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2A)의 흡수축이 수직이 되면서 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2A)의 저굴절률층이 적층되지 않은 면이 트라이아세틸셀룰로스 필름과 접하도록 광학 적층체(2)와 적층하여 액정 표시 장치(7)를 제작하였다.
- <306> 제작한 액정 표시 장치(7)의 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- <307> (실시예 8) 액정 표시 장치(8)의 제작
- <308> 실시예 7에서 얻어진 광학 적층체(2)와 제조예 13에서 얻어진 편광자(P)를 편광자(P)의 흡수축과 광학 이방체(2)의 지상축이 수직이 되면서 보호 필름이 적층되지 않은 면이 광학 이방체(2)와 접하도록 적층하였다.
- <309> 또한 광학 적층체(2)와 제조예 15에서 얻어진 저굴절률층이 있는 편광판(COP 기재)(2C)을 트라이아세틸셀룰로스 필름의 지상축과 저굴절률층이 있는 편광판(COP 기재)(2C)의 흡수축이 수직이 되면서 저굴절률층이 있는 편광판(COP 기재)(2C)의 저굴절률층이 적층되지 않은 면이 트라이아세틸셀룰로스 필름과 접하도록 적층하여 액정 표시 장치(8)를 제작하였다.
- <310> 제작한 액정 표시 장치(8)의 평가 결과를 표 1에 나타내었다.

- <311> (비교예 1) 액정 표시 장치(9)의 제작
- <312> 광학 이방체(1a 및 1b) 대신 두께 $80\mu\text{m}$ 의 트라이아세틸셀룰로스 필름($n_x=1.48020$, $n_y=1.48014$, $n_z=1.47967$)을 한 장씩 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 광학 적층체(3)를 제작하였다.
- <313> 얻어진 광학 적층체(3)의 파장 550nm 의 빛이 수직 입사하였을 때의 레타레이션(R_0)은 3nm 이고, 파장 550nm 의 빛이 극각 40° 로 입사하였을 때의 레타레이션(R_0)은 41nm 이었다. $|R_{40}-R_0|$ 는 38nm 이었다.
- <314> 이어서, 광학 적층체(3)와 제조예 13에서 얻어진 편광자(P)를 편광자(P)의 흡수축과 트라이아세틸셀룰로스 필름의 지상축이 수직이 되면서 보호 필름이 적층되지 않은 면이 트라이아세틸셀룰로스 필름과 접하도록 적층하였다.
- <315> 또한 광학 적층체(2)와 제조예 14에서 얻어진 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2A)을 트라이아세틸셀룰로스 필름의 지상축과 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2A)의 흡수축이 수직이 되면서 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2A)의 저굴절률층이 적층되지 않은 면이 트라이아세틸셀룰로스 필름과 접하도록 적층하여 액정 표시 장치(9)를 제작하였다.
- <316> 제작한 액정 표시 장치(9)의 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- <317> (비교예 2) 액정 표시 장치(10)의 제작
- <318> 실시예 1에 있어서 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2A) 대신 제조예 14에서 얻어진 적층 필름(1A)을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 액정 표시 장치(10)를 얻었다. 제작한 액정 표시 장치(10)의 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- <319> (비교예 3) 액정 표시 장치(11)의 제작
- <320> 제조예 14에 있어서, 저굴절률층 형성용 조성물(L1) 대신 제조예 11에서 얻어진 저굴절률층 형성용 조성물(L7)을 사용한 것 이외에는 제조예 14와 동일한 방법으로 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2G)을 얻었다.
- <321> 이어서 실시예 1에 있어서 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2A) 대신 이 저굴절률층이 있는 편광판(TAC 기재)(2G)을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 액정 표시 장치(11)를 얻었다. 제작한 액정 표시 장치(11)의 평가 결과를 표 1에 나타내었다.

【표 1】

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	비교예 1	비교예 2	비교예 3
광학 이방체	2축 연신 2장	2축 연신 2장	2축 연신 2장	2축 연신 2장	2축 연신 2장	2축 연신 2장	2축 연신 2장	2축 연신 2장	TAC 2장	2축 연신 2장	2축 연신 2장
R40-R0	11	11	11	11	11	11	11	16	38	11	11
	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1
	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L5	L1	-	L7
저굴절률층 형성용 조성물	1.35	1.34	1.37	1.36	1.36	1.33	1.35	1.36	1.33	-	1.40
저굴절률층의 굴절률	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A
시야각 특성	370	380	320	350	350	400	280	300	200	150	250
콘트라스트	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	0.4	0.6	0.6	0.6	5	1.3
반사율	A	A	A	A	A	A	A	A	A	-	B
광대역성	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	AB
시인성	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A
내상성	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A
적층 필름 (기재 +HC)	1A(14)	1A(14)	1B(15)	1A(14)	1A(14)	1A(14)	1A(14)	1B(15)	1A(14)	1A(14)	1A(14)
저굴절률층이 있는 편광판 (기재 +HC +	2A(14)	2B	2C(15)	2D	2E	2F	2A(14)	2C(15)	2A(14)	-	2F
저굴절률층 형성용 조성물	L1(5)	L2(6)	L3(7)	L4(8)	L5(9)	L6(10)	L1(5)	L3(7)	L1(5)	-	L7(11)
하드 코팅층 형성용 조성물	H1(4)	H1(4)	H1(4)	H1(4)	H1(4)	H1(4)	H1(4)	H1(4)	H1(4)	H1(4)	H1(4)
필름 (TACorZNR)	TAC	TAC	COP(1)	TAC	TAC	TAC	TAC	COP(1)	TAC	TAC	TAC
PVA	PVA(12)	PVA(12)	PVA(12)	PVA(12)	PVA(12)	PVA(12)	PVA(12)	PVA(12)	PVA(12)	PVA(12)	PVA(12)
광학 이방체 (위상차 필름)	1b	1b	1b	1b	1b	1b	1b	1b	TAC	1b	1b
액정 셀	VA	VA	VA	VA	VA	VA	VA	VA	VA	VA	VA
광학 이방체 (위상차 필름)	1a	1a	1a	1a	1a	1a	2	2	TAC	1a	1a
PVA	P*(13)	P*(13)	P*(13)	P*(13)	P*(13)	P*(13)	P*(13)	P*(13)	P*(13)	P*(13)	P*(13)

주: 괄호 안의 수치는 처음 나온 제도에 번호 P*: 편광자(P)

표 1에 보이는 바와 같이, 실시예 1 내지 8의 액정 표시 장치는 시인성에 있어서 눈부심이나 비침이 보이지 않고, 반사율이 낮고, 반사색이 흑색이며 내상성이 양호하다. 이에 대하여 비교예 1 내지 3의 액정 표시 장치는 시인성에 있어서 눈부심이나 비침이 보이고, 반사율이 높고, 반사색이 청색이며 내상성이 불량하다.

이들 결과로부터, 출사측 편광자와 입사측 편광자 사이에 2축성 광학 이방체와 VA 모드 액정 셀을 가지며, $n_x > n_y > n_z$ 의 관계를 만족시키고, 광학 이방체와 액정 셀을 포갠 것에 있어서 $|R_{40}-R_0| \leq 35\text{nm}$ 의 관계를 만족시키며, 출사측 편광자의 관찰축에 에어로젤로 구성되는 굴절률이 1.37 이하인 저굴절률층을 갖는 액정 표시 장치는

정면에서 본 경우에도 극각 80도 이내의 비스듬한 방향에서 본 경우에도 표시 화면은 양호하고 균질한 것을 알 수 있다.

- <325> 본 발명의 실시예와 대조적으로, $|R_{40}-R_0|$ 가 38인 비교예 1의 액정 표시 장치는 정면에서 본 경우의 표시 화면은 양호하지만, 방위각 45도의 비스듬한 방향에서 본 경우에는 흑표시 품위가 나쁘고 콘트라스트(CR)가 낮다. 또한 출사측 편광자와 입사측 편광자 사이에 2축성의 광학 이방체 필름과 액정 셀을 가지며, $|R_{40}-R_0| \leq 35\text{nm}$ 의 관계를 만족시키고 있어도, 저굴절률층이 형성되지 않은 비교예 2나 저굴절률층의 굴절률이 1.40인 비교예 3의 액정 표시 장치는 시야각 변화에 따른 표시 품위의 저하는 억제되지만, 반사율이 높아 화면이 번들거리거나 비침이 보이는 등 표시 품위가 나쁘다.

산업상 이용 가능성

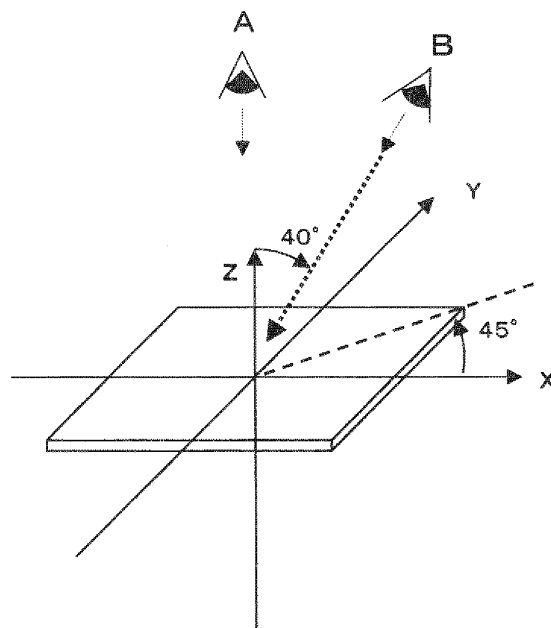
- <326> 본 발명의 액정 표시 장치는 시야각이 넓고, 비침이 없으며 내상성이 뛰어나 어느 방향에서 보아도 흑표시 품위가 양호하여 균질하고 높은 콘트라스트를 갖는다는 특성을 갖기 때문에 액정 표시 장치로서 널리 이용될 수 있지만, 특히 대화면의 평판 디스플레이 등으로서 적합하다.

도면의 간단한 설명

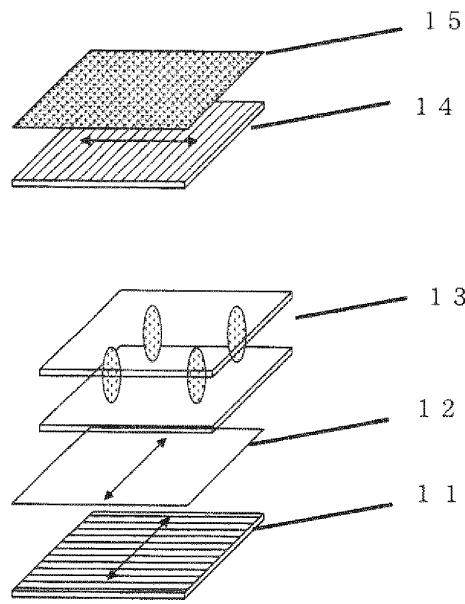
- <26> 도 1은 레타데이션(R_0)의 측정 방법의 설명도이다.
- <27> 도 2는 본 발명의 액정 표시 장치의 일 태양의 구성도이다.
- <28> 도 3은 본 발명의 액정 표시 장치의 일 태양의 구성도이다.
- <29> <부호의 설명>
- <30> 1, 11 : 입사측 편광자 2, 12 : 광학 이방체
- <31> 3, 13 : 액정 셀 4 : 광학 이방체
- <32> 5, 14 : 출사측 편광자 6, 15 : 저굴절률층 및 하드 코팅층

도면

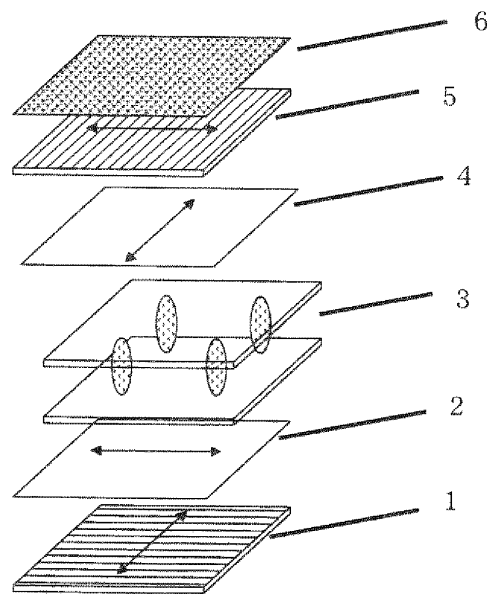
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	液晶显示器		
公开(公告)号	KR1020070100756A	公开(公告)日	2007-10-11
申请号	KR1020077017037	申请日	2005-12-21
[标]申请(专利权)人(译)	日本瑞翁株式会社		
申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社 日本Zeon株式会社		
[标]发明人	YAMAKI TAKEYUKI 야마키다케유키 YOKOGAWA HIROSHI 요코가와히로시 TSUJIMOTO AKIRA 츠지모토아키라 FUKUZAKI RYOZO 후쿠자키료조 TOYOSHIMA TETSUYA 도요시마데츠야 YOSHIHARA MASANORI 요시하라마사노리 ARAKAWA KOHEI 아라카와고헤이		
发明人	야마키다케유키 요코가와히로시 츠지모토아키라 후쿠자키료조 도요시마데츠야 요시하라마사노리 아라카와고헤이		
IPC分类号	G02F1/13363 B82Y20/00 G02B1/11 G02B1/111 G02B5/30 G02F1/1335		
CPC分类号	G02F1/133634 G02F1/133502 G02F2001/133742 G02F2201/50 G02F2413/01 G02F2413/02 G02F2413/12		
优先权	2004382816 2004-12-25 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一种垂直取向 (VA) 模式液晶显示单元, 包括按所述顺序排列成层的低折射率层, 输出侧偏振器, 至少一片双轴光学各向异性, 液晶单元和输入侧偏振器, 其中 (1) 满足 $n_x > n_y > n_z$ (n_x, n_y : 整个光学各向异性的面内主折射率, n_z : 厚度方向主折射率), (2) 低 - 折射率层由折射率高达1.37的气凝胶组成, 和 (3) 当没有电压施加双轴光学各向异性时, 液晶单元通过排除输出侧偏振器和输入端而堆叠 - 侧偏振器, 当波长为550nm的光从法线方向入射时的延迟R0和当波长为550nm的光从40度的极角方向入射时的延迟R40满足关系 $|R_{40} - R_0| \leq 35 \text{ nm}$. ©KIPO & WIPO 2007

