

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0041921  
G02F 1/1337(2006.01) (43) 공개일자 2006년05월12일

(21) 출원번호 10-2005-0011942  
(22) 출원일자 2005년02월14일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00037835 2004년02월16일 일본(JP)  
JP-P-2004-00086067 2004년03월24일 일본(JP)  
JP-P-2005-00021287 2005년01월28일 일본(JP)

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

(72) 발명자 이치하시 미츠요시  
일본 가나가와켄 미나미 아시가라시 나카누마 210 후지사진 필름 가부  
시기가이샤 나이  
나카야마 하지메  
일본 가나가와켄 미나미 아시가라시 나카누마 210 후지사진 필름 가부  
시기가이샤 나이

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 액정표시장치

요약

(과제) 간단한 구성으로 표시품위뿐만 아니라 시야각이 현저하게 개선된 IPS (In-Plane Switching) 형 액정표시장치를 제공한다.

(해결수단) 제 1 편광막과, 제 1 위상차 영역 및 제 2 위상차 영역과, 제 1 기판과, 액정층과, 제 2 기판과, 제 2 편광막이 이 순서로 배치되고, 흑표시시에 이 액정층의 액정분자가 상기 1쌍의 기판 표면에 대해 평행하게 배향하는 액정표시장치로서, 제 2 위상차 영역의 면내 리타레이션 Re 가 100nm 이하이고, 또한 두께 방향의 리타레이션 Rth 가 50nm~200nm 이고, 제 1 위상차 영역이 굴절률 이방성이 부이고 광축이 층면에 대해 실질적으로 평행하고, 이 제 1 위상차 영역의 지상축이 제 1 편광막의 투과축 및 흑표시시의 액정분자의 지상축 방향에 직교인 액정표시장치이다.

대표도

도 1

색인어

리타레이션, 액정표시장치

## 명세서

### 도면의 간단한 설명

도 1 은 본 발명의 액정표시장치의 화소영역예를 나타내는 개략도이다.

도 2 는 본 발명의 액정표시장치의 예를 나타내는 개략도이다.

\* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 \*

1 : 액정소자 화소영역

2 : 화소전극

3 : 표시전극

4 : 러빙 방향

5a, 5b : 흑표시시의 액정화합물의 다이어터

6a, 6b : 백표시시의 액정화합물의 다이어터

7a, 7b, 19a, 19b : 편광막용 보호막

8, 20 : 편광막

9, 21 : 편광막의 편광투과축

10 : 제 1 위상차 영역

11 : 제 1 위상차 영역의 지상축

12 : 제 2 위상차 영역

13, 17 : 셀 기관

14, 18 : 셀 기관 러빙 방향

15 : 액정층

16 : 액정층의 지상축 방향

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 액정표시장치에 유용한 셀룰로오스 아실레이트 필름을 사용한 액정표시장치에 관한 것으로, 강유전성 액정표시장치, 반강유전성 액정표시장치 및 수평방향으로 배향한 네마틱 액정에 횡방향으로 전계를 인가함으로써 표시하는 인 플레인 스위칭 모드의 액정표시장치에 관한 것이다.

액정표시장치로는, 2장의 직교한 편광판 사이에 네마틱 액정을 트위스트 배열시킨 액정층을 끼우고 전계를 기판에 대하여 수직인 방향으로 가하는 방법, 이른바 TN 모드가 널리 사용되고 있다. 이 방식에서는 흑표시시에 액정이 기판에 대하여 올라가기 때문에 비스듬히 보면 액정 분자에 의한 복굴절이 발생하여 광누설이 발생한다. 이 문제에 대하여, 액정성 분자가 하이브리드 배향된 필름을 사용함으로써 액정 셀을 광학적으로 보상하여 이 광누설을 방지하는 방식이 실용화되어 있다. 그러나, 액정성 분자를 사용해도 액정 셀을 문제없이 완전히 광학적으로 보상하는 것은 매우 어려워, 화면 하방향에서의 계조 반전을 억제할 수 없다는 문제가 생겼다.

이러한 문제를 해결하기 위하여, 회전계를 액정에 대하여 인가하는 이른바 인 플레인 스위칭 (IPS) 모드에 의한 액정표시장치나, 유전율 이방성이 부(負)인 액정을 수직 배향하여 패널 내에 형성한 돌기나 슬릿 전극에 의해 배향 분할한 수직 배향 (VA) 모드가 제안되어 실용화되어 있다. 최근 이들 패널은 모니터 용도에 그치지 않고 TV 용도로 개발이 이루어지고 있으며, 이와 더불어 화면의 휘도가 크게 향상되고 있다. 이 때문에, 이들 동작 모드에서 종래 문제가 되지 않았던 흑표시시의 대각위(對角位) 경사 입사 방향에서의 약간의 광누설이 표시품질의 저하 원인으로서는 현재화되어 왔다.

이 색조나 흑표시의 시야각을 개선하는 수단 중의 하나로서, 액정층과 편광판 사이에 복굴절 특성을 갖는 광학보상재료를 배치하는 것이 IPS 모드에서도 검토되고 있다. 예를 들어, 경사시의 액정층 리타레이션의 증감을 보상하는 작용을 갖는 광축을 서로 직교한 복굴절 매체를 기판과 편광판 사이에 배치함으로써 백표시 또는 중간조 표시를 경사 방향에서 직시한 경우의 색 부여를 개선할 수 있다고 개시되어 있다(특허문헌 1 참조). 또, 부의 고유복굴절을 갖는 스티렌계 폴리머나 디스코틱 액정성 화합물로 이루어지는 광학보상 필름을 사용한 방법(특허문헌 2, 3, 4 참조)이나 광학보상 필름으로서 복굴절이 정(正)이고 광학축이 필름의 면내에 있는 막과 복굴절이 정인 광학축이 필름의 법선 방향에 있는 막을 조합하는 방법(특허문헌 5 참조), 리타레이션이 1/2 파장인 이축성 광학보상시트를 사용하는 방법(특허문헌 6 참조), 편광판의 보호막으로서 부의 리타레이션을 갖는 막을 사용하고, 이 표면에 정의 리타레이션을 갖는 광학보상층을 형성하는 방식(특허문헌 7 참조)이 제안되어 있다.

그러나, 제안된 방식의 대부분은 액정 셀 중 액정의 복굴절 이방성을 상쇄하여 시야각을 개선하는 방식이기 때문에, 직교 편광판을 비스듬히 본 경우의 편광축 교차각도의 직교에서 어긋나는 것에 기인한 광누설을 충분히 해결할 수 없다는 문제가 있다.

또, 이 광누설을 보상할 수 있다고 하는 방식에서도 액정 셀을 문제없이 완전히 광학적으로 보상하는 것은 매우 어렵다. 이 주된 원인은 편광판 보호막의 광학이방성이며, 이것을 포함한 광학보상을 하기 위해서는 위상차막의 이방성을 극단적으로 크게 하거나 광학이방성층을 더 부가할 필요가 있다.

보호막의 위상차값을 작게 하는 방법으로, 노르보르넨계 수지를 함유하는 필름이나 이미드기를 갖는 수지와 페닐기, 니트릴기를 갖는 수지를 함유하는 필름을 보호막에 사용하려는 시도가 있었다(특허문헌 8, 9 참조). 그러나, 이들 합성 수지는 일반적으로 소수적이고, 편광막과의 접착에 문제가 있어 박리되기 쉽다. 또, 편광막의 양측에 보호막을 적층하는 공정에서 편광막에서 나온 수분의 투과를 기대할 수 없기 때문에 내부에 수분이 잔존하여, 편광성능의 열화를 초래하는 문제점이 있었다.

[특허문헌 1] 일본 공개특허공보 평9-80424호

[특허문헌 2] 일본 공개특허공보 평10-54982호

[특허문헌 3] 일본 공개특허공보 평11-202323호

[특허문헌 4] 일본 공개특허공보 평9-292522호

[특허문헌 5] 일본 공개특허공보 평11-133408호

[특허문헌 6] 일본 공개특허공보 평11-305217호

[특허문헌 7] 일본 공개특허공보 평10-307291호

[특허문헌 8] 일본 공개특허공보 2004-4641호

[특허문헌 9] 일본 공개특허공보 2004-4642호

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

본 발명의 과제는, 간이한 구성으로 표시 품질뿐만 아니라 시야각이 현저하게 개선된 IPS 형 액정표시장치를 제공하는 것이다.

**발명의 구성 및 작용**

상기 과제를 해결하기 위한 수단은 이하와 같다. 즉, 본 발명은,

(1) 제 1 편광막과, 제 1 위상차 영역과, 제 2 위상차 영역과, 제 1 기관과, 액정층과, 제 2 기관이 이 순서대로 배치되고, 흑표시시에 그 액정층의 액정 분자가 상기 한 쌍의 기관 표면에 대하여 평행하게 배향하는 액정표시장치로서, 제 2 위상차 영역의 면내 리타레이션 (Re) 이 100nm 이하이고, 또 제 2 위상차 영역의 두께 방향 리타레이션 (Rth) 이 50nm~200nm 이고, 제 1 위상차 영역은 굴절률 이방성이 부이고 광축이 층면에 대하여 실질적으로 평행하며, 그 제 1 위상차 영역의 지상축이 제 1 편광막의 투과축 및 흑표시시의 액정 분자의 지상축 방향에 직교인 액정표시장치.

(2) 상기 제 1 위상차 영역의 Re 가 50nm~400nm 인 (1) 의 액정표시장치.

(3) 상기 제 2 위상차 영역의 지상축이 제 1 편광막의 투과축과 실질적으로 직교하고 있는 (1) 또는 (2) 의 액정표시장치.

(4) 상기 제 1 위상차 영역 및 제 2 위상차 영역 중 적어도 일방이 디스코틱 액정성 화합물을 함유하는 (1)~(3) 중 어느 하나의 액정표시장치.

(5) 상기 제 2 기관의 더 외측에 제 2 편광막을 갖는 (1)~(4) 중 어느 하나의 액정표시장치.

(6) 상기 제 1 편광막 및/또는 상기 제 2 편광막 사이에 두고 배치된 한 쌍의 보호막을 갖고, 그 한 쌍의 보호막 중 액정층에 가까운 측의 보호막의 두께 방향 위상차 (Rth) 가 25nm 이하인 (1)~(5) 중 어느 하나의 액정표시장치.

(7) 상기 제 1 편광막 및/또는 상기 제 2 편광막 사이에 두고 배치된 한 쌍의 보호막을 갖고, 그 한 쌍의 보호막 중 액정층에 가까운 측의 보호막이 셀룰로오스 아실레이트 필름 또는 노르보르넨계 필름인 (1)~(6) 중 어느 하나의 액정표시장치.

(8) 상기 제 1 편광막 및/또는 상기 제 2 편광막 사이에 두고 배치된 한 쌍의 보호막을 갖고, 그 한 쌍의 보호막 중 액정층에 가까운 측의 보호막이 하기 식 (I) 및 (II) 를 만족하는 셀룰로오스 아실레이트 필름인 (6) 의 액정표시장치.

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

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

(식 (I), (II) 중  $Re(\lambda)$  는 파장  $\lambda$ nm 에서의 면내 리타레이션 (nm) 을 나타내고,  $Rth(\lambda)$  는 파장  $\lambda$ nm 에서의 막두께 방향 리타레이션 (nm) 을 나타낸다.

(9) 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름이, 그 셀룰로오스 아실레이트 필름의 막두께 방향 리타레이션을 저하시키는 화합물을 하기 식 (III) 및 (IV) 를 만족하는 범위에서 적어도 1 종 함유하는 (8) 의 액정표시장치.

$$(III) (Rth(A) - Rth(0))/A \leq -1.0$$

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

(식 (III) 및 (IV) 중  $Rth(A)$  는  $Rth$  를 저하시키는 화합물을 A% 함유한 셀룰로오스 아실레이트 필름의  $Rth$  (nm) 를 나타내고,  $Rth(0)$  는 그 셀룰로오스 아실레이트 필름으로서,  $Rth(\lambda)$  를 저하시키는 화합물을 함유하지 않은 셀룰로오스 아실레이트 필름의  $Rth$  (nm) 를 나타내고, A 는 셀룰로오스 아실레이트 필름 원료 폴리머에 대한  $Rth(\lambda)$  를 저하시키는 화합물의 중량(%) 를 나타낸다.)

(10) 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름이, 아실치환도가 2.85~3.00 인 셀룰로오스 아실레이트에 Rth( $\lambda$ ) 를 저하시키는 화합물을 적어도 1종, 셀룰로오스 아실레이트 고형분에 대하여 0.01~30 질량%를 함유하는 (8) 또는 (9) 의 액정표시장치.

(11) 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름이, 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름의 | Rth(400)-Rth(700) | 을 저하시키는 화합물의 적어도 1종을, 그 셀룰로오스 아실레이트 고형분에 대하여 0.01~30 질량%를 함유하는 (8)~(10) 중 어느 하나의 액정표시장치.

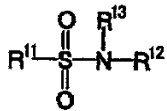
(12) 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름의 막두께가 10~120 $\mu$ m 인 (8) ~ (11) 중 어느 하나의 액정표시장치.

(13) 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름이, Rth( $\lambda$ ) 를 저하시키고, 또한 옥탄올 수분배 계수 (LogP값) 가 0~7 인 화합물의 적어도 1종을, 그 셀룰로오스 아실레이트 고형분에 대하여 0.01~30질량% 함유하는 (8)~(12) 중 어느 하나의 액정표시장치.

(14) 상기 및 Rth( $\lambda$ ) 를 저하시키고, 또한 옥탄올 수분배 계수 (LogP값) 가 0~7 인 화합물이, 하기 일반식 (13) 또는 하기 일반식 (18) 로 표시되는 화합물의 적어도 1종인 (13) 의 액정표시장치.

[화학식 1]

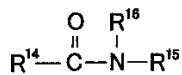
일반식 (13)



(일반식 (13) 중 R<sup>11</sup> 은 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, R<sup>12</sup> 및 R<sup>13</sup> 은 각각 독립하여 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.)

[화학식 2]

일반식 (18)



(일반식 (18) 중 R<sup>14</sup> 는 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, R<sup>15</sup> 및 R<sup>16</sup> 은 각각 독립하여 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.)

(15) 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름은, 파장 380nm 에서의 분광투과율이 45~95% 이고, 또 파장 350nm 에서의 분광투과율이 10% 이하인 (8)~(14) 중 어느 하나의 액정표시장치.

(16) 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름을, 60 $^{\circ}$ C 이고 또한 90%RH 인 환경 하에서 240시간 처리한 후의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 Rth( $\lambda$ ) 의 변화량이 15nm 이하인 (8)~(15) 중 어느 하나의 액정표시장치.

(17) 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름을 80 $^{\circ}$ C 에서 240시간 처리한 후의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 Rth( $\lambda$ ) 의 변화량이 15nm 이하인 (8)~(16) 중 어느 하나의 액정표시장치.

(18) 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름은, 필름 면내의 정면 리타레이션이 하기 식을 만족하는 (8)~(16) 중 어느 하나의 액정표시장치.

$$| \text{Re}(n) - \text{Re}(0) | / n \leq 1.0$$

(식 중  $\text{Re}(n)$  은  $n(\%)$  연신한 필름의 면내 정면 리타레이션 (nm) 을 나타내고,  $\text{Re}(0)$  은 연신하지 않은 필름의 면내 정면 리타레이션 (nm) 을 나타낸다.)

(19) 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름이, 그 필름 면내에 그 필름을 제조하는 기계의 그 필름의 반송 방향 (MD 방향) 에 대하여 수직인 방향 (TD 방향) 으로 지상축을 갖는 (8)~(16) 중 어느 하나의 액정표시장치.

(20) 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름이, 그 필름 면내에서 지상축을 갖는 방향으로 연신되면 정면 리타레이션이 작아지고, 지상축을 갖는 방향과 수직인 방향으로 연신되면 정면 리타레이션이 커지는 것을 특징으로 하는 (8)~(16) 중 어느 하나의 액정표시장치.

(21) 상기 액정 셀의 한 쌍의 기관 중 시야측과 반대측인 기관에 보다 가까운 위치에, 상기 제 1 위상차 영역 및 상기 제 2 위상차 영역이 배치되어 있는 (1)~(20) 중 어느 하나의 액정표시장치.

(22) 상기 액정 셀의 한 쌍의 기관 중 시야측의 기관에 보다 가까운 위치에 상기 제 1 위상차 영역 및 상기 제 2 위상차 영역이 배치되어 있는 (1)~(21) 중 어느 하나의 액정표시장치.

(발명의 실시형태)

이하에서 본 발명의 액정표시장치의 일 실시형태 및 그 구성부재에 대하여 순서대로 설명한다. 또, 본 명세서에서 「~」를 사용하여 나타내는 수치범위는 「~」의 전후에 기재되는 수치를 하한치와 상한치로서 포함하는 범위를 의미한다.

본 명세서에서  $\text{Re}$ ,  $\text{Rth}$  는 각각 파장 550nm 에서의 면내 리타레이션 및 두께 방향 리타레이션을 나타낸다.  $\text{Re}$  는 KOBRA 21ADH (오지계측기기(주) 제조) 에서 파장 550nm 인 광을 필름 법선방향으로 입사시켜 측정된다.  $\text{Rth}$  는 상기  $\text{Re}$ , 면내 지상축 (KOBRA 21ADH 에 의해 판단됨) 을 경사축 (회전축) 으로 하여 필름 법선방향에 대하여 +40° 경사진 방향에서 파장 550nm 인 광을 입사시켜 측정한 리타레이션, 및 면내 지상축을 경사축 (회전축) 으로 하여 필름 법선방향에 대하여 -40°경사진 방향에서 파장 550nm 인 광을 입사시켜 측정한 리타레이션의 합계 3개의 방향에서 측정한 리타레이션을 기초로 KOBRA 21ADH 가 산출된다.

여기에서 평균굴절률의 가정값은 폴리머 핸드북 (JOHN WILEY & SONS, INC.), 각종 광학 필름의 카탈로그의 값을 사용할 수 있다. 평균굴절률의 값이 이미 알려진 것이 아닌 경우에는 아베 굴절계로 측정할 수 있다. 주된 광학 필름의 평균굴절률의 값을 이하에 예시한다: 셀룰로오스 아실레이트 (1.48), 시클로올레핀 폴리머 (1.52), 폴리카보네이트 (1.59), 폴리메틸메타크릴레이트 (1.49), 폴리스티렌 (1.59) 이다. 이들 평균굴절률의 가정값과 막두께를 입력함으로써 KOBRA 21ADH 는  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  를 산출한다.

또,  $\text{Rth}$  의 부호는 면내의 지상축을 경사축 (회전축) 으로 하여 필름 법선방향에 대하여 +20° 경사진 방향에서 파장 550nm 의 광을 입사시켜 측정한 리타레이션이  $\text{Re}$  를 초과하는 경우를 정(正)이라 하고,  $\text{Re}$  를 밑도는 경우를 부(負)라 한다. 단,  $| \text{Rth}/\text{Re} |$  이 9 이상인 시료에서는 회전자유대좌가 있는 편광현미경을 사용하여 면내의 진상축을 경사축 (회전축) 으로 하여 필름 법선방향에 대하여 +40° 경사진 상태로 편광판의 검판 (檢板) 을 사용해 결정할 수 있는 시료의 지상축이 필름 평면에 평행하게 있는 경우를 정(正)이라 하고, 또 지상축이 필름의 두께 방향에 있는 경우를 부(負)라 한다.

본 명세서에서 「평행」, 「직교」란 엄밀한 각도  $\pm 10^\circ$  미만의 범위 내인 것을 의미한다. 이 범위는 엄밀한 각도와 오차는  $\pm 5^\circ$  미만인 것이 바람직하고,  $\pm 2^\circ$  미만인 것이 보다 바람직하다. 또, 「지상축」은 굴절률이 최대가 되는 방향을 의미한다. 또한 굴절률 및 위상차의 측정과장은 특별한 기술이 없는 한 가시광역의  $\lambda = 550\text{nm}$  에서의 값이다.

본 명세서에서 「편광판」이란 특별한 언급이 없는 한 긴 평판판 및 액정장치에 장착되는 크기로 재단된 (본 명세서에서 「재단」에는 「편칭」 및 「잘라내기」 등도 포함하는 것으로 함) 편광판의 양자를 포함하는 의미로 사용된다. 또, 본 명세서에서는 「편광막」 및 「편광판」을 구별하여 사용하는데, 「편광판」은 「편광막」의 적어도 편면에 그 편광막을 보호하는 투명보호막을 갖는 적층체를 의미하는 것으로 한다. 또, 보호막이 다른 막을 겹치는 구성이어도 된다는 것은, 예를 들어 그 보호막이 위상차 영역을 겹치는 구성인 것을 말한다.

이하, 도면을 사용하여 본 발명의 실시형태를 상세하게 설명한다. 도 1 은 본 발명의 액정표시장치의 화소영역예를 나타내는 모식도이다. 도 2 는 본 발명의 액정표시장치의 일 실시형태의 모식도이다.

[액정표시장치]

도 2 에 나타내는 액정표시장치는, 편광막 (8,20) 과, 제 1 위상차 영역 (10) 과, 제 2 위상차 영역 (12) 과, 기관 (13,17) 과, 액정층 (15) 을 갖는다. 편광막 (8 및 20) 은 각각 보호막 (7a 와 7b 및 19a 와 19b) 에 의해 협지되어 있다.

도 2 의 액정표시장치에서는, 액정 셀은 기관 (13 및 17) 과, 이들 사이에 협지되는 액정층 (15) 으로 이루어진다. 액정층의 두께  $d(\mu\text{m})$  와 굴절률 이방성 ( $\Delta n$ ) 의 곱 ( $\Delta n \cdot d$ ) 은 투과 모드에서, 비틀림 구조를 갖지 않는 IPS 형에서는  $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$  의 범위가 최적값이 된다. 이 범위에서는 백표시 휘도가 높고 흑표시 휘도가 작기 때문에, 밝고 콘트라스트가 높은 표시장치가 얻어진다. 기관 (13 및 17) 의 액정층 (15) 에 접촉하는 표면에는 배향막 (도시생략) 이 형성되어 있고, 액정 분자를 기관의 표면에 대하여 대략 평행하게 배향시키는 동시에 배향막 상에 형성된 러빙 처리 방향 (14 및 18) 등에 의해 전압무인가 상태 또는 저인가 상태에서의 액정 분자 배향 방향이 제어되고 있고, 지상축 (16) 의 방향이 결정되어 있다. 또, 도 2 에서는 러빙 방향이 평행한 상태를 나타내고 있으나, 반평행이어도 된다. 기관에서의 배향 방향이 도면의 관계라면 액정 배향 제어에 광배향막이나 이온 빔법을 사용해도 된다. 또, 시야각을 넓히기 위해서는 이 배향막에서의 액정의 틸트각은 저각도인 것이 바람직하다. 또, 기관 (13 또는 17) 의 내면에는 액정 분자의 전압인가 가능한 전극 (도 2 중 도시생략) 이 형성되어 있다.

도 1 에 액정층 (15) 의 1 화소영역 중 액정 분자의 배향을 모식적으로 나타낸다. 도 1 은 액정층 (15) 의 1 화면에 상당할 정도의 매우 작은 면적의 영역 중 액정 분자의 배향을, 기관 (13 및 17) 의 내면에 형성된 배향막의 러빙 방향 (4) 및 기관 (13 및 17) 의 내면에 형성된 액정 분자에 전압인가 가능한 전극 (2 및 3) 과 함께 나타낸 모식도이다. 전계효과형 액정으로 정의 유전 이방성을 갖는 네마틱 액정을 사용하여 액티브 구동한 경우의 전압 무인가 상태 또는 전압 인가 상태에서의 액정 분자 배향 방향은 5a 및 5b 이고, 이 때 흑표시가 얻어진다. 전극 (2 및 3) 사이에 인가되면 전압에 따라 액정 분자는 6a 및 6b 방향으로 그 배향 방향을 바꾼다. 통상 이 상태에서 명표시를 한다.

다시 도 2 에서 편광막 (8) 의 투과축 (9) 과 편광막 (20) 의 투과축 (21) 은 직교하여 배치되어 있다. 제 1 위상차 영역 (10) 의 지상축 (11) 은 편광막 (8) 의 투과축 (9) 및 흑표시시의 액정층 (14) 중 액정 분자의 지상축 방향 (15) 에 직교이다.

도 2 에 나타내는 액정표시장치에서는, 편광막 (8) 이 2장의 보호막 (7a 및 7b) 에 협지된 구성을 나타내고 있으나, 보호막 (7b) 은 없어도 된다. 또, 편광막 (20) 도 2장의 보호막 (19a 및 19b) 에 협지되어 있으나, 액정층 (15) 에 가까운 측의 보호막 (19a) 은 없어도 된다. 보호막 (7b 및 19a) 을 배치하는 경우에는 그 보호막의 두께 방향 위상차 ( $R_{th}$ ) 는  $25\text{nm}$  이하인 것이 바람직하다.

보호막 (7b) 및 액정층 (15) 에 가까운 측의 보호막 (19a) 으로는, 후술하는 셀룰로오스 아실레이트가 바람직하다. 보호막에 사용되는 광학 이방성 ( $R_e, R_{th}$ ) 이 작은 셀룰로오스 아실레이트 필름으로는, 파장  $630\text{nm}$  에서의 면내 리타레이션 ( $R_e(630)$ ) 이  $10\text{nm}$  이하 ( $0 \leq R_e(630) \leq 10$ ) 이고, 또한 막두께 방향 리타레이션 ( $R_{th}(630)$ ) 의 절대값이  $25\text{nm}$  이하 ( $|R_{th}| \leq 25\text{nm}$ ) 이다. 바람직하게는,  $0 \leq R_e(630) \leq 5$ , 또한  $|R_{th}| \leq 20\text{nm}$  이고, 보다 바람직하게는  $0 \leq R_e(630) \leq 2$  또한  $|R_{th}| \leq 15\text{nm}$  이다.

그리고, 본 발명에서 사용되는 보호막은 파장 분산이 작은 셀룰로오스 아실레이트 필름이고,  $|R_e(400) - R_e(700)| \leq 10$ , 또한  $|R_{th}(400) - R_{th}(700)| \leq 35$  이다.  $|R_e(400) - R_e(700)| \leq 5$ , 또한  $|R_{th}(400) - R_{th}(700)| \leq 25$  가 바람직하고,  $|R_e(400) - R_e(700)| \leq 3$ , 또한  $|R_{th}(400) - R_{th}(700)| \leq 15$  가 보다 바람직하다.

또, 보호막 (7b) 및 보호막 (19a) 은  $10 \sim 120 \mu\text{m}$  인 것이 바람직하고,  $30 \sim 90 \mu\text{m}$  인 것이 보다 바람직하다.

제 1 위상차 영역 및 제 2 위상차 영역은 액정 셀의 위치를 기준으로 하여 액정 셀과 시인측의 편광막 사이에 배치되어 있어도 되고, 액정 셀과 배면측 편광막 사이에 배치되어 있어도 된다.

또, 도 2 에는 상측 편광판 및 하측 편광판을 구비한 투과 모드의 표시장치의 양태를 나타내었지만, 본 발명은 한 편광판만을 구비하는 반사 모드의 양태이어도 되고, 이러한 경우는 액정 셀 내의 광로가 2 배가 되는 점에서, 최적  $\Delta n \cdot d$  의 값은

상기의 1/2 정도의 값이 된다. 또, 본 발명에 사용되는 액정 셀은 IPS 모드에 한정되지 않고 흑표시시에 액정 분자가 상기한 쌍의 기관 표면에 대하여 실질적으로 평행하게 배향하는 액정표시장치라면 모두 바람직하게 사용할 수 있다. 이 예로는 강유전성 액정표시장치, 반강유전성 액정표시장치, ECB 형 액정표시장치가 있다.

본 발명의 액정표시장치는, 도 2에 나타내는 구성에 한정되지 않고 다른 부재를 포함하고 있어도 된다. 예를 들어 액정층과 편광막 사이에 컬러필터를 배치하고 있어도 된다. 또, 편광막의 보호막 표면에 반사방지층이나 하드코트를 실시해도 된다. 또, 구성 부재에 도전성을 부여한 것을 사용해도 된다. 또, 투과형으로서 사용하는 경우는 냉음극 또는 열음극 형광관, 또는 발광다이오드, 필드 이미션 소자, 일렉트로 루미네센트 소자를 광원으로 하는 백라이트를 배면에 배치할 수 있다. 이 경우, 백라이트의 배치는 도 2의 상측이어도 되고 하측이어도 된다. 또, 액정층과 백라이트 사이에 반사형 편광판이나 확산판, 프리즘 시트나 도광판을 배치할 수도 있다.

또, 상기 서술한 바와 같이 본 발명의 액정표시장치는 반사형이어도 되고, 이러한 경우는 편광판은 관찰측에 1장 배치하기만 하면 되며, 액정 셀 배면 또는 액정 셀의 하측 기관의 내면에 반사막을 배치한다. 물론 상기 광원을 사용한 프론트라이트를 액정 셀 관찰측에 형성하는 것도 가능하다.

본 발명의 액정표시장치에는, 화상 직시형, 화상 투영형이나 광변조형이 포함된다. 본 발명은 TFT 나 MIM 과 같은 3단자 또는 2단자 반도체 소자를 사용한 액티브 매트릭스 액정표시장치에 적용한 양태가 특히 효과적이다. 물론 시분할 구동이라 불리는 패시브 매트릭스 액정표시장치에 적용한 양태도 효과적이다.

이하, 본 발명의 액정표시장치에 사용할 수 있는 각종 부재의 바람직한 광학특성이나 부재에 사용되는 재료, 그 제조방법 등에 대하여 상세하게 설명한다.

#### [제 1 위상차 영역]

본 발명에서는, 굴절률 이방성이 부이고 광축이 층면에 대하여 실질적으로 평행한 제 1 위상차 영역을 그 제 1 위상차 영역의 지상축이 제 1 편광막의 투과축 및 흑표시시의 액정 분자의 지상축 방향에 직교가 되도록 배치한다. 상기 제 1 위상차 영역은 상기 광학특성을 갖는 한 그 재료 및 형태에 대해서는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어 복굴절 폴리머 필름으로 이루어지는 위상차막, 및 투명지지체 상에 저분자 또는 고분자 액정성 화합물을 도포 또는 전사함으로써 형성된 위상차층을 갖는 위상차막 등, 모두 사용할 수 있다. 또, 각각을 적층하여 사용할 수도 있다.

제 1 위상차 영역은 그 지상축이 흑표시시의 액정 분자의 지상축 방향에 직교로 배치된다. 제 1 위상차 영역의 Re 는 경사 방향의 광누설을 효과적으로 저감하기 위해 50nm~400nm 인 것이 바람직하고, 80nm~250nm 이 더욱 바람직하고, 110nm~210nm 이 가장 바람직하다.

#### 《복굴절 폴리머 필름을 갖는 제 1 위상차 영역》

상기 광학 특성을 갖는 복굴절 폴리머 필름으로 이루어지는 위상차막은, 고분자 필름을 연신하여 용이하게 형성할 수 있다. 고분자 필름의 재료는 굴절률 이방성이 부인 폴리머가 바람직하다. 굴절률 이방성이 부인 폴리머로는 스티렌계 폴리머를 들 수 있다. 스티렌계 폴리머는 스티렌 또는 스티렌 유도체의 단독 중합체; 스티렌 또는 스티렌 유도체와 다른 모노머의 공중합체; 스티렌 또는 스티렌 유도체와 다른 모노머에서 얻어지는 그라프트 공중합체; 및 이들 폴리머의 혼합물로 크게 나눌 수 있다.

스티렌 또는 그 유도체의 단독 중합체의 예로는, 스티렌, α-메틸스티렌, o-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌, o-니트로스티렌, p-아미노스티렌, p-카르복실스티렌, p-페닐스티렌 및 2,5-디클로로스티렌의 단독 중합체를 들 수 있다. 스티렌 또는 스티렌 유도체와 다른 모노머의 공중합체의 예로는, 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌/메타크릴로니트릴 공중합체, 스티렌/메타크릴산메틸 공중합체, 스티렌/메타크릴산에틸 공중합체, 스티렌/α-클로로아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌/아크릴산메틸 공중합체, 스티렌/아크릴산에틸 공중합체, 스티렌/아크릴산부틸 공중합체, 스티렌/아크릴산 공중합체, 스티렌/메타크릴산 공중합체, 스티렌/부타디엔 공중합체, 스티렌/이소프렌 공중합체, 스티렌/무수말레산 공중합체, 스티렌/이타콘산 공중합체, 스티렌/비닐카르바졸 공중합체, 스티렌/N-페닐아크릴아미드 공중합체, 스티렌/비닐피리딘 공중합체, 스티렌/비닐나프탈렌 공중합체, α-메틸스티렌/아크릴로니트릴 공중합체, α-메틸스티렌/메타크릴로니트릴 공중합체, α-메틸스티렌/아세트산비닐 공중합체, 스티렌/α-메틸스티렌/아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌/α-메틸스티렌/메틸메타크릴레이트 공중합체 및 스티렌/스티렌 유도체 공중합체를 들 수 있다. 스티렌계 폴리머로는, 스티렌/부타

디엔 공중합체에 스티렌, 아크릴로니트릴 및  $\alpha$ -메틸스티렌으로 이루어지는 균의 적어도 1종을 그래프트 중합시킨 그래프트 공중합체가 바람직하다. 스티렌계 폴리머에 대해서는, 일본 공개특허공보 평4-97322호 및 일본 공개특허공보 평6-67169호에 기재되어 있다.

상기 위상차층은 광학적으로 부의 일축성이고, 기관과 평행하게 광축을 가지며, 예를 들어 상기 스티렌계 폴리머 등의 굴절률 이방성이 부인 폴리머를 일축 연신함으로써 얻을 수 있다.

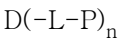
《액정성 화합물로 형성된 위상차층을 갖는 제 1 위상차 영역》

상기 광학 특성을 갖는 액정성 화합물로 형성된 위상차층은 복굴절이 부인 디스코틱 액정 화합물 또는 그것을 함유하는 조성물을, 지지체 또는 임시 지지체 상에 도포하고 액정성 분자를 수직 배향시켜 그 광축을 기관에 대략 수평으로 한 후, 고정화함으로써 형성할 수 있다. 임시 지지체 상에 형성한 경우는 그 위상차층을 지지체 상에 전사함으로써 제작할 수도 있다. 또, 하나의 위상차층뿐만 아니라 복수의 위상차층을 적층하여 상기 광학 특성을 나타내는 제 1 위상차 영역을 구성할 수도 있다. 또, 지지체와 위상차층의 적층체 전체에서 상기 광학 특성을 만족시키도록 하여 제 1 위상차 영역을 구성해드 된다.

《디스코틱 액정성 화합물》

본 발명에는 여러 가지 문헌 (C. Destrad et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol.71, page111 (1981)); 일본화학회 편, 계간화학총설, No.22, 액정의 화학, 제 5 장, 제 10 장 제 2 절 (1994); B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page1794 (1985); J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol.116, page2655 (1994)) 에 기재되어 있는 디스코틱 액정성 화합물을 사용할 수 있다. 디스코틱 액정성 화합물의 중합에 대해서는 일본 공개특허공보 평8-27284호에 기재가 있다.

디스코틱 액정성 화합물은 중합에 의해 고정 가능하도록 중합성기를 갖는 것이 바람직하다. 예를 들어 디스코틱 액정성 화합물의 원반상 코어에 치환기로서 중합성기를 결합시킨 구조를 생각할 수 있으나, 단 원반상 코어에 중합성기를 직결시키면 중합반응에서 배향상태를 유지하는 것이 곤란해진다. 그래서 원반상 코어와 중합성기 사이에 연결기를 갖는 구조가 바람직하다. 즉, 중합성기를 갖는 디스코틱 액정성 화합물은 하기 식으로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.



식 중 D 는 원반상 코어이고, L 은 2개의 연결기이며, P 는 중합성기이고, n 은 4~12 의 정수이다. 상기 식 중 원반상 코어 (D), 2개의 연결기 (L) 및 중합성기 (P) 의 바람직한 구체예는, 각각 일본 공개특허공보 2001-4837호에 기재된 (D1)~(D15), (L1)~(L25), (P1)~(P18) 이고, 같은 공보에 기재된 내용을 바람직하게 사용할 수 있다.

상기 제 1 위상차 영역이 실질적으로 수직 배향된 디스코틱 액정성 화합물로 형성된 위상차층을 갖는 양태에서는, 그 위상차층의 지상축이 흑표시시의 액정 분자의 지상축 방향에 직교가 되도록 배치한다. 제 1 위상차 영역의 Re 조정은 도포 형성하는 디스코틱 액정층의 두께를 제어함으로써 이루어진다. 그리고, 디스코틱 액정성 화합물은 필름면에 대하여 실질적으로 수직 (70~90도 범위의 평균경사각) 으로 원판면을 배향시킬 필요가 있다. 디스코틱 액정성 화합물은 경사 배향시킴도 되고, 경사각이 서서히 변화하도록 (하이브리드 배향) 해도 된다. 경사 배향 또는 하이브리드 배향의 경우에도 평균경사각은 70°~90°인 것이 바람직하고, 75°~90°가 보다 바람직하고, 80°~90°가 가장 바람직하다.

평균경사각이 이것보다도 작아지면 광누설의 분포가 비대칭이 된다.

《위상차층을 갖는 제 1 위상차 영역의 형성방법》

디스코틱 액정성 화합물로 형성된 위상차층은 디스코틱 액정성 화합물, 원하는 바에 따라 하기 중합성 개시제나 공기계면 수직 배향제나 다른 첨가제를 함유하는 도포액을, 지지체 위에 형성된 수직배향막 위에 도포하고 수직배향시켜 그 배향상태를 고정함으로써 형성할 수 있다.

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, 테트라

히드로푸란, 1,2-디메톡시에탄)가 포함된다. 알킬할라이드 및 케톤이 바람직하다. 2종류 이상의 유기용매를 병용해도 된다. 도포액의 도포는 공지된 방법(예, 압출코팅법, 다이렉트그래비아코팅법, 리버스그래비아코팅법, 다이코팅법)에 의해 실시할 수 있다.

수직배향시킨 액정성 화합물은 배향상태를 유지하여 고정하는 것이 바람직하다. 고정화는 액정성 화합물에 도입한 중합성기(P)의 중합 반응에 의해 실시하는 것이 바람직하다. 중합반응에는 열중합 개시제를 사용하는 열중합 반응과 광중합 개시제를 사용하는 광중합 반응이 포함된다. 광중합 반응이 바람직하다. 광중합 개시제의 예에는,  $\alpha$ -카르보닐 화합물(미국특허 2367661호, 2367670호의 각 명세서 기재), 아실로인에테르(미국특허 2448828호 명세서 기재),  $\alpha$ -탄화수소 치환 방향족 아실로인 화합물(미국특허 2722512호 명세서 기재), 다핵 퀴논 화합물(미국특허 3046127호, 2951758호의 각 명세서 기재), 트리아릴이미다졸 다이머와 p-아미노페닐케톤과의 조합(미국특허 3549367호 명세서 기재), 아크리딘 및 페나진 화합물(일본 공개특허공보 소60-105667호, 미국특허 4239850호 명세서 기재) 및 옥사디아졸 화합물(미국특허 4212970호 명세서 기재)이 포함된다.

광중합 개시제의 사용량은 도포액 고형분의 0.01~20질량% 인 것이 바람직하고, 0.5~5질량% 인 것이 더욱 바람직하다. 디스코틱 액정성 분자의 중합을 위한 광 조사는 자외선을 이용하는 것이 바람직하다. 조사 에너지는  $20\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 50\text{J}/\text{cm}^2$  인 것이 바람직하고,  $100 \sim 800\text{mJ}/\text{cm}^2$  인 것이 더욱 바람직하다. 광중합 반응을 촉진하기 위하여 가열조건 하에서 광 조사를 실시해도 된다. 상기 광학 이방성층을 포함하는 제 1 위상차 영역의 두께는  $0.1 \sim 10\mu\text{m}$  인 것이 바람직하고,  $0.5 \sim 5\mu\text{m}$  인 것이 더욱 바람직하고,  $1 \sim 5\mu\text{m}$  인 것이 가장 바람직하다.

#### 《수직배향막》

액정성 화합물을 배향막층에서 수직으로 배향시키기 위해서는, 배향막의 표면 에너지를 저하시키는 것이 중요하다. 구체적으로는 폴리머의 관능기에 의해 배향막의 표면 에너지를 저하시키고, 그렇게 하여 액정성 화합물을 세운 상태로 한다. 배향막의 표면 에너지를 저하시키는 관능기로는, 불소원자 및 탄소원자수가 10 이상인 탄화수소기가 효과적이다. 불소원자 또는 탄화수소기를 배향막의 표면에 존재시키기 위해, 폴리머의 주쇄보다도 측쇄에 불소원자 또는 탄화수소기를 도입하는 것이 바람직하다. 불소함유 폴리머는 불소원자를 0.05~80질량%의 비율로 함유하는 것이 바람직하고, 0.1~70질량%의 비율로 함유하는 것이 바람직하고, 0.5~65질량%의 비율로 함유하는 것이 더욱 바람직하고, 1~60질량%의 비율로 함유하는 것이 가장 바람직하다. 탄화수소기는 지방족기, 방향족기 또는 이들의 조합이다. 지방족기는 환형, 분기상 또는 직쇄상 어느 것이든 상관없다. 지방족기는 알킬기(시클로알킬기이어도 된다) 또는 알케닐기(시클로알케닐기이어도 된다)인 것이 바람직하다. 탄화수소기는 할로겐원자와 같이 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 존재해도 되고, 디아민 기원의 반복 단위에 존재해도 되고, 양방의 반복 단위에 존재해도 된다. 폴리이미드에 탄화수소기를 도입하는 경우, 폴리이미드의 주쇄 또는 측쇄에 스테로이드 구조를 형성하는 것이 특히 바람직하다. 측쇄에 존재하는 스테로이드 구조는 탄소원자수가 10 이상인 탄화수소기에 상당하며, 액정성 화합물을 수직으로 배향시키는 기능을 갖는다. 본 명세서에서 스테로이드 구조란 시클로펜타노히드로페난트렌환 구조 또는 그 환의 결합의 일부가 지방족환의 범위(방향족환을 형성하지 않는 범위)에서 2중 결합이 되어 있는 환 구조를 의미한다.

또한 액정성 화합물을 수직으로 배향시키는 수단으로서, 폴리비닐알코올, 변성 폴리비닐알코올, 또는 폴리이미드의 고분자에 유기산을 혼합하는 방법을 바람직하게 사용할 수 있다. 혼합하는 산으로는 카르복시산이나 술폰산, 아미노산이 바람직하게 사용된다.

후술하는 공기 계면배향제 중 산성을 나타내는 것을 사용해도 된다. 또, 4급 암모늄염류도 바람직하게 사용할 수 있다. 그 혼합량은 고분자에 대하여 0.1질량%~20질량%인 것이 바람직하고, 0.5질량%~10질량%인 것이 더욱 바람직하다.

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

디스코틱 액정성 화합물을 배향시키는 경우, 배향막은 측쇄에 소수성기를 관능기로서 갖는 폴리머로 이루어지는 것이 바람직하다. 구체적인 관능기의 종류는, 액정성 분자의 종류 및 필요로 하는 배향상태에 따라 결정한다. 예를 들어 변성 폴리비닐알코올의 변성기는 공중합 변성, 연쇄이동 변성 또는 블록중합 변성에 의해 도입할 수 있다. 변성기의 예로는, 친수성

기 (카르복시산기, 술폰산기, 포스폰산기, 아미노기, 암모늄기, 아미드기, 티올기 등), 탄소수 10~100개의 탄화수소기, 불소원자 치환의 탄화수소기, 티오에테르기, 중합성기 (불포화중합성기, 에폭시기, 아지리지닐기 등), 알콕시실릴기 (트리알콕시, 디알콕시, 모노알콕시) 등을 들 수 있다. 이들 변성 폴리비닐알코올 화합물의 구체예로서, 예를 들어 일본 공개특허 공보 2000-155216호 명세서 중 단락번호 [0022]~[0145], 2002-62426호 명세서 중 단락번호 [0018]~[0022] 에 기재된 것 등을 들 수 있다.

배향막을, 주쇄에 결합한 가교성 관능기를 갖는 측쇄를 갖는 폴리머 또는 액정성 분자를 배향시키는 기능을 갖는 측쇄에 가교성 관능기를 갖는 폴리머를 사용해 형성하고, 그 위에 광학 이방성층을 다관능 모노머를 함유하는 조성물을 이용해 형성하면, 배향막 중 폴리머와 그 위에 형성되는 광학이방성층 중 다관능 모노머를 공중합시킬 수 있다. 그 결과, 다관능 모노머 사이뿐만 아니라 배향막 폴리머 사이 및 다관능 모노머와 배향막 폴리머 사이에도 공유결합이 형성되어, 배향막과 광학 이방성층이 강하게 결합된다. 따라서, 가교성 관능기를 갖는 폴리머를 사용하여 배향막을 형성함으로써 제 1 위상차 영역을 포함하는 부재, 예를 들어 광학보상시트의 강도를 현저하게 개선할 수 있다. 배향막 폴리머의 가교성 관능기는 다관능 모노머와 마찬가지로 중합성기를 포함하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2000-155216호 명세서 중 단락번호 [0080]~[0100] 에 기재된 것 등을 들 수 있다.

배향막 폴리머는 상기 가교성 관능기와는 별도로 가교제를 사용하여 가교시킬 수도 있다. 가교제로는 알데히드, N-메틸롤 화합물, 디옥산 유도체, 카르복실기를 활성화함으로써 작용하는 화합물, 활성 비닐 화합물, 활성 할로겐 화합물, 이소옥사졸 및 디알데히드 전분이 포함된다. 2종류 이상의 가교제를 병용해도 된다. 구체적으로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2002-62426호 명세서 중 단락번호 [0023]~[0024] 에 기재된 화합물 등을 들 수 있다. 반응활성이 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. 이렇게 조절함으로써 배향막을 액정표시장치에 장기 사용 또는 고온고습 분위기 하에 장기간 방치해도 레티큘레이션 발생이 없는 충분한 내구성이 얻어진다.

배향막은 기본적으로 배향막 형성재료인 상기 폴리머 및 가교제를 함유하는 조성물을 투명지지체 상에 도포한 후 가열건조 (가교시켜) 시켜 러빙 처리함으로써 형성할 수 있다. 가교반응은 상기한 바와 같이 투명지지체 상에 도포한 후 임의의 시기에 실시해도 된다. 폴리비닐알코올과 같은 수용성 폴리머를 배향막 형성재료로서 사용하는 경우에는, 도포액은 소포 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. 이로써 기포의 발생이 억제되어 배향막, 나아가서는 광학 이방성층 표면의 결합이 현저하게 감소된다.

배향막의 도포방법은, 스핀코팅법, 딥코팅법, 커튼코팅법, 압출코팅법, 로드코팅법 또는 롤코팅법이 바람직하다. 특히 로드코팅법이 바람직하다. 또한, 건조후 막두께는 0.1~10 $\mu$ m 가 바람직하다. 가열건조는 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. 건조시간은 1분~36시간에 실시할 수 있지만, 바람직하게는 1분~30분이다. pH 도 사용하는 가교제에 최적인 값으로 설정하는 것이 바람직하고, 글루탈알데히드를 사용한 경우는 pH 4.5~5.5 이고, 특히 5 가 바람직하다.

배향막은 투명지지체 상에 형성되는 것이 바람직하다. 배향막은 상기한 바와 같이 폴리머층을 가교한 후 표면을 러빙 처리함으로써 얻을 수 있다.

상기 러빙 처리는 LCD 의 액정 배향처리 공정으로서 널리 채용되고 있는 처리방법을 적용할 수 있다. 즉, 배향막의 표면을 종이나 거즈, 펠트, 고무 또는 나일론, 폴리에스테르 섬유 등을 사용하여 일정 방향으로 마찰함으로써 배향을 얻는 방법을 이용할 수 있다. 일반적으로는 길이 및 두께가 균일한 섬유를 평행적으로 식모한 천 등을 사용하여 수 회 정도 러빙함으로써 실시된다.

디스코틱 액정성 화합물을 균일 배향시키기 위해서는 러빙 처리된 수직배향막에 의해 배향 방향을 제어하는 것이 바람직하지만, 한편 봉형 액정성 화합물의 수직방향으로는 러빙 처리는 실시하지 않는 것이 바람직하다. 또, 배향막을 이용해 액정성 화합물을 배향시키고 나서 그 배향상태 그대로 액정성 화합물을 고정하여 광학 이방성층을 형성하고 광학 이방성층만 폴리머 필름 (또는 투명지지체) 상에 전사해도 된다.

#### 《공기계면 수직배향제》

통상 액정성 화합물은 공기계면층에서는 경사지게 배향하는 성질을 갖기 때문에, 균일하게 수직배향한 상태를 얻기 위해 공기계면층에서 액정성 화합물을 수직으로 배향제어할 필요가 있다. 이 목적을 위하여, 공기계면층에 편재하여 그 배제 체적 효과나 정전기적 효과에 의해 액정성 화합물을 수직으로 배향시키는 작용을 하는 화합물을 액정도포액에 함유시켜 위상차막을 형성하는 것이 바람직하다. 액정성 화합물을 수직으로 배향시키는 작용은 디스코틱 액정성 화합물에서는 그 다이렉터의 경사 각도, 즉 다이렉터와 도포액정 공기층 표면이 이루는 각도를 감소시키는 작용에 상당한다. 디스코틱 액정 분자의 다이렉터의 경사 각도를 감소시키는 화합물로는, 말레이미드기와 같은 배제 체적 효과를 갖는 강직성 구조 단위를 함유하는 폴리머가 바람직하게 사용된다.

또, 일본 공개특허공보 2002-20363호, 일본 공개특허공보 2002-129162호에 기재되어 있는 화합물을 공기계면 배향제로서 사용할 수 있다. 또, 일본 공개특허공보 2002-212100호 명세서의 단락번호 [0072]~[0075], 일본 공개특허공보 2002-262239호 명세서의 단락번호 [0037]~[0039], 일본 특허출원 2003-91752호 명세서의 단락번호 [0071]~[0078], 일본 특허출원 2003-119959호 명세서의 단락번호 [0052]~[0054], [0065]~[0066], [0092]~[0094], 일본 특허출원 2003-330303호 명세서의 단락번호 [0028]~[0030], 일본 특허출원 2004-003804호 명세서의 단락번호 [0087]~[0090]에 기재되는 사항도 본 발명에 적절히 적용할 수 있다. 또, 이들 화합물을 배합함으로써 도포성이 개선되어 얼룩이나 튀는 현상의 발생이 억제된다.

액정도포액에 대한 공기계면 배향제의 사용량은, 0.05질량%~5질량% 인 것이 바람직하다. 또, 불소계 공기계면 배향제를 사용하는 경우는 1질량% 이하인 것이 바람직하다.

#### 《위상차층 중 다른 재료》

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

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

계면활성제로는 종래 공지된 화합물을 들 수 있는데, 특히 불소계 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2001-330725호 명세서 중 단락번호 [0028]~[0056]에 기재된 화합물, 일본 특허출원 2003-295212호 명세서 중 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 중 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(固相) 전이온도는 70~300℃가 바람직하고, 70~170℃가 더욱 바람직하다.

#### 《지지체》

본 발명에서는, 액정성 화합물로 형성된 위상차층을 지지체 상에 형성해도 된다. 지지체는 투명한 것이 바람직하고, 구체적으로는 광투과율이 80% 이상인 것이 바람직하다. 지지체는 파장분산이 작은 것이 바람직하고, 구체적으로는  $Re_{400}/Re_{700}$ 의 비가 1.2 미만인 것이 바람직하다. 그 중에서도 폴리머 필름이 바람직하다. 투명지지체는 제 2 위상차 영역 또는 편광판 보호막을 겸할 수도 있다. 또, 투명지지체와 위상차층 전체에서 제 1 위상차 영역을 구성하고 있어도 된다. 지지체의 광학 이방성은 작은 것이 바람직하고, 면내 리타레이션 (Re)이 20nm 이하인 것이 바람직하고, 10nm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 5nm 이하인 것이 가장 바람직하다. 또, 제 2 위상차 영역을 겸하는 경우는, 두께 방향 리타레이션 (Rth)이 50nm~200nm이고, 60nm~150nm의 범위인 것이 보다 바람직하고, 70nm~130nm의 범위인 것이 가장 바람직하다. 또, 편광판 보호막을 겸하는 경우에는 두께 방향 리타레이션 (Rth)이 25nm 이하이고, 20nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 10nm 이하인 것이 가장 바람직하다.

지지체가 되는 폴리머 필름의 예에는, 셀룰로오스에스테르, 폴리카보네이트, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트의 필름이 포함된다. 셀룰로오스에스테르 필름이 바람직하고, 아세틸셀룰로오스 필름이 더욱 바

람직하고, 트리아세틸셀룰로오스 필름이 가장 바람직하다. 폴리머 필름은 솔벤트 캐스트법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 투명지지체의 두께는 20~500 $\mu\text{m}$  인 것이 바람직하고, 40~200 $\mu\text{m}$  인 것이 더욱 바람직하다. 투명지지체와 그 위에 형성되는 층(접착층, 수직배향막 또는 위상차층)의 접착을 개선하기 위해 투명지지체에 표면 처리(예, 글로우 방전 처리, 코로나 방전 처리, 자외선(UV) 처리, 화염처리)를 실시해도 된다. 투명지지체 위에 접착층(하도층)을 형성해도 된다. 또, 투명지지체나 긴 투명지지체에는 반송 공정에서 활성(滑性)을 부여하거나, 감은 후 이면과 표면이 달라붙는 것을 방지하기 위해 평균입경이 10~100nm 정도인 무기입자를 고형분 중량비로 5%~40% 혼합한 폴리머층을 지지체의 편측에 도포나 지지체와의 공유연에 의해 형성한 것을 사용할 수 있다.

[제 2 위상차 영역]

제 2 위상차 영역의 광학특성은, 두께 방향 리타레이션(Rth)이 50nm~200nm 이고, 60nm~150nm 인 것이 보다 바람직하고, 70nm~130nm 인 것이 더욱 바람직하다. 또, 제 2 위상차 영역의 지상축 방향의 배치는 Re 가 20nm 이하인 경우는 특별히 한정되지 않지만, 20nm 를 초과하는 경우에는 제 1 편광막의 투과축과 대략 직교하는 방향인 것이 바람직하고, 그렇게 배치하면 예를 들어 제 1 위상차 영역이 액정성 화합물로 형성된 위상차층을 포함하는 경우, 위상차층의 두께를 얇게 할 수 있다.

상기 제 2 위상차 영역은 상기 광학특성을 갖는 한 그 재료에 대하여 특별히 제한은 없다. 예를 들어 복굴절 폴리머 필름으로 이루어지는 위상차막, 및 투명지지체 상에 저분자 또는 고분자 액정성 화합물을 도포 또는 전사함으로써 형성된 위상차층을 갖는 위상차막 등, 어느 것이나 사용할 수 있다. 또, 각각을 적층하여 사용할 수도 있다.

《복굴절 폴리머 필름을 갖는 제 2 위상차 영역》

상기 광학특성을 갖는 복굴절 폴리머 필름으로 이루어지는 위상차막은 고분자 필름을 일축 및 이축 연신하더라도 용이하게 형성할 수 있다(예, 일본 공개특허공보 2002-139621호, 일본 공개특허공보 2002-146045호). 또, 연신하지 않고 유연하기만 하여 이 광학특성을 발현하는 셀룰로오스 아실레이트류를 바람직하게 사용할 수 있다. 이러한 셀룰로오스 아실레이트로서, 일본 공개특허공보 2000-275434호, 일본 공개특허공보 2001-166144호, 일본 공개특허공보 2002-161144호, 일본 공개특허공보 2002-90541호에 기재되어 있는 것을 사용할 수 있다. 고분자 필름의 재료는 일반적으로 합성 폴리머(예, 폴리카보네이트, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 노르보르넨 수지, 셀룰로오스아실레이트)가 사용된다.

《액정성 화합물로 형성된 위상차층을 갖는 제 2 위상차 영역》

상기 광학특성을 갖는 액정성 화합물로 형성된 위상차층은 키랄 구조 단위를 포함한 봉형 콜레스테릭 액정성 조성물을, 지지체 상 또는 임시 지지체 상에 도포하여 그 나선축을 기관에 대략 수직으로 배향시킨 후, 고정화함으로써 형성할 수 있다. 상기 위상차층을 임시 지지체 상에 형성한 경우는, 지지체 상에 전사함으로써 제작할 수 있다. 또, 복굴절이 부(負)인 디스코틱 액정성 화합물을 수평배향(다이렉터는 기관에 수직)시켜 고정된 위상차층, 및 폴리이미드 고분자를 기관 상에 유연 고정된 위상차층도 마찬가지로 사용할 수 있다. 그리고, 하나의 위상차층뿐만 아니라 복수의 위상차층을 적층하여 상기 광학특성을 나타내는 제 2 위상차 영역을 구성할 수도 있다. 또, 지지체와 위상차층의 적층체 전체에서 상기 광학특성을 만족시키도록 제 2 위상차 영역을 구성해도 된다.

《디스코틱 액정성 화합물을 수평배향시켜 이루어지는 위상차층의 형성방법》

디스코틱 액정성 화합물로 형성된 위상차층을 포함하는 제 2 위상차 영역은 디스코틱 액정성 화합물 또는 상기 서술한 중합성 개시제나 공기계면 수평배향제(예, 일본 공개특허공보 2003-388308호에 기재) 및 상기 서술한 다른 첨가제를 함유하는 도포액을, 지지체 위에 형성된 수평 배향막 위에 도포함으로써 형성할 수 있다. 디스코틱 액정층을 수평으로 배향시키기 위한 배향막으로는 유기산이나 염 등의 고형분 함유량이 0.1질량% 미만인 폴리비닐알코올이나 폴리이미드, 폴리아미드, 아크릴 등의 고분자 배향막을 사용할 수 있다. 배향막을 형성한 후에 러빙은 해도 되고 안 해도 된다.

그 외에, 사용가능한 디스코틱 액정성 화합물의 예, 도포액의 조제에 사용하는 용매의 예, 도포방법의 예, 중합성 개시제 및 중합성 모노머 등의 다른 재료, 및 위상차층의 형성에 사용되는 지지체에 대해서는 상기 제 1 위상차 영역을 구성하는 위상차층의 설명에서 예시한 재료 등과 동일하다.

[편광막용 보호막]

본 발명의 액정표시장치에 사용되는 편광판 보호층 중, 액정층에 가까운 측의 보호막으로는 셀룰로오스 아실레이트 필름을 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 하기 (1) 및 (2) 중 어느 하나의 조건을 만족하는 셀룰로오스 아실레이트 필름을 보호막, 특히 액정층에 가까운 측에 배치되는 보호막으로서 사용하는 것이 바람직하다.

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

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

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

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

(2) 보호막이 막두께 방향의 Rth 를 저하시키는 화합물을 함유하고, 그로 인해 Rth 가 하기 식 (III) 및 (IV) 를 만족하는 셀룰로오스 아실레이트 필름 ;

$$(III) (\text{Rth}(A) - \text{Rth}(0)) / A \leq -1.0$$

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

(식 (III) 및 (IV) 중  $\text{Rth}(A)$  는 Rth 를 저하시키는 화합물을 A% 함유한 셀룰로오스 아실레이트 필름의 Rth (nm) 를 나타내고,  $\text{Rth}(0)$  는 그 셀룰로오스 아실레이트 필름으로서, Rth( $\lambda$ ) 를 저하시키는 화합물을 함유하지 않는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 Rth (nm) 를 나타내고, A 는 셀룰로오스 아실레이트 필름 원료 폴리머에 대한 Rth( $\lambda$ ) 를 저하시키는 화합물의 중량(%) 를 나타낸다).

이하, 본 발명에서 바람직하게 사용되는 셀룰로오스 아실레이트 필름에 대하여 상세하게 설명한다.

셀룰로오스 아실레이트 원료의 셀룰로오스로는, 면화 린터나 목재 펄프 (활엽수 펄프, 침엽수 펄프) 등을 들 수 있고, 어떠한 원료 셀룰로오스에서 얻을 수 있는 셀룰로오스 아실레이트라도 사용할 수 있으며, 경우에 따라 혼합하여 사용해도 된다. 이들 원료 셀룰로오스에 대한 상세한 기재는, 예를 들어 플라스틱재료강좌 (17) 섬유소재 수지 (마루사와, 우다 저, 일간공업신문사, 1970년 발행) 나 발명협회 공개기보 2001-1745 (7~8쪽) 에 기재된 셀룰로오스를 사용할 수 있고, 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니다.

#### 셀룰로오스 아실레이트 치환도

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트는, 예를 들어 셀룰로오스의 수산기가 아실화된 것으로, 그 치환기는 아실기의 탄소원자수 2~22 의 아세틸기 중 어느 하나를 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트의 셀룰로오스 수산기로의 치환도에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 셀룰로오스를 수산기로 치환하는 아세트산 및/또는 탄소원자수 3~22 의 지방산의 결합도를 측정하고, 계산에 의해 치환도가 얻어진다. 측정방법으로는 ASTM 의 D-817-91 에 준하여 실시할 수 있다.

상기 서술한 바와 같이 상기 셀룰로오스 아실레이트에 있어서, 셀룰로오스의 수산기로의 치환도에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 셀룰로오스의 수산기로의 아실 치환도가 2.50~3.00 인 것이 바람직하다. 나아가서는 치환도가 2.75~3.00 인 것이 보다 바람직하고, 2.85~3.00 인 것이 더욱 바람직하다.

셀룰로오스의 수산기로 치환하는 아세트산 및/또는 탄소원자수 3~22 의 지방산 중 탄소수 2~22 의 아실기로는, 지방족기이어도 되고 알킬기이어도 되며, 단일해도 되고 2종류 이상의 혼합물이어도 된다. 예를 들어 셀룰로오스의 알킬카르보닐에스테르, 알케닐카르보닐에스테르, 방향족 카르보닐에스테르 및 방향족 알킬카르보닐에스테르 등을 들 수 있다. 이들은 각각 더 치환된 기를 가지고 있어도 된다. 이들 바람직한 아실기로는, 아세틸기, 프로피오닐기, 부타노일기, 헵타노일기, 헥사노일기, 옥타노일기, 데카노일기, 도데카노일기, 트리데카노일기, 테트라데카노일기, 헥사데카노일기, 옥타데카노일기, iso-부타노일기, tert-부타노일기, 시클로헥산카르보닐기, 올레오일기, 벤조일기, 나프틸카르보닐기, 신나모일기 등

을 들 수 있다. 이들 중에서도, 아세틸기, 프로피오닐기, 부타노일기, 도데카노일기, 옥타데카노일기, tert-부타노일기, 올레오일기, 벤조일기, 나프틸카르보닐기, 신나모일기 등이 바람직하고, 아세틸기, 프로피오닐기, 부타노일기가 보다 바람직하다.

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

#### 셀룰로오스아실레이트의 중합도

본 발명에서 바람직하게 사용되는 셀룰로오스아실레이트의 중합도는, 점도평균 중합도로 180~700 이고, 셀룰로오스아세테이트에 있어서는, 180~550 이 보다 바람직하고, 180~400 이 더욱 바람직하고, 180~350 이 특히 바람직하다. 중합도를 일정 이하로 함으로써 셀룰로오스아실레이트의 도프 용액의 점도가 높아져, 유연에 의해 필름 제작이 어려워지는 것을 보다 효과적으로 방지할 수 있다. 중합도를 일정 이상으로 함으로써, 제작한 필름의 강도가 저하되는 것을 보다 효과적으로 방지할 수 있다. 평균 중합도는, 예를 들어, 우다 등의 극한점도법(우다가즈오, 사이토히데오, 섬유학회지, 제 18 권 제 1 호, 105~120 페이지, 1962년)에 의해 측정할 수 있다. 이 방법은, 일본 공개특허공보 평9-95538호의 단락번호(14~15)에 상세하게 기재되어 있다.

또한, 본 발명에서 바람직하게 사용되는 셀룰로오스아실레이트의 분자량 분포는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 평가되고, 그 다분산성 지수 Mw/Mn (Mw 는 질량평균분자량, Mn 은 수평균분자량) 가 작고, 분자량 분포가 좁은 것이 바람직하다. 구체적인 Mw/Mn 의 값으로는, 1.0~3.0 이 바람직하고, 1.0~2.0 이 더욱 바람직하고, 1.0~1.6 이 가장 바람직하다.

저분자 성분이 제거되면 평균분자량(중합도)이 높아지지만, 점도는 통상의 셀룰로오스아실레이트보다도 낮아지기 때문에 유용하다. 저분자 성분이 적은 셀룰로오스아실레이트는, 통상적인 방법으로 합성한 셀룰로오스아실레이트로부터 저분자 성분을 제거함으로써 얻을 수 있다. 저분자 성분은, 셀룰로오스아실레이트를 적당한 유기용매로 세정함으로써 제거할 수 있다. 또, 저분자 성분이 적은 셀룰로오스아실레이트를 제조하는 경우, 아세틸화 반응에 있어서의 황산 촉매량을 셀룰로오스 100질량부에 대하여 0.5~25질량부로 조정하는 것이 바람직하다. 황산촉매량을 상기 범위로 하면, 분자량 분포의 좁아짐도 바람직한(분자량 분포가 균일한) 셀룰로오스아실레이트를 합성할 수 있다. 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스아실레이트의 제조시에 사용될 때에는, 그 함유율은 2질량% 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1질량% 이하이고, 특히 바람직하게는 0.7질량% 이하의 함유율을 갖는 셀룰로오스아실레이트이다. 일반적으로 셀룰로오스아실레이트는, 물을 함유하고 있고 2.5~5질량% 가 알려져 있다. 셀룰로오스아실레이트의 함유율을 상기 범위로 하기 위해서는 건조시키는 것이 필요하고, 그 방법은 목적으로 하는 함유율이 된다면 특별히 한정되지는 않는다. 본 발명의 이들 셀룰로오스아실레이트는, 그 원료 면(綿)이나 합성방법은 발명협회 공개기보(공기(公技)번호 2001-1745, 2001년 3월 15일 발행, 발명협회)의 7페이지~12페이지에 상세히 기재되어 있다.

상기 셀룰로오스아실레이트는 치환기, 치환도, 중합도, 분자량 분포 등이 전술한 범위이면 단일로 또는 상이한 2 종류 이상의 셀룰로오스아실레이트를 혼합하여 사용할 수 있다.

#### 셀룰로오스아실레이트에 대한 첨가제

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스아실레이트 용액에는, 각 조제공정에서 용도에 따른 여러 가지 첨가제(예를 들어, 광학이방성을 저하시키는 화합물, 파장분산 조정제, 자외선방지제, 가소제, 열화방지제, 미립자, 광학특성 조정제 등)을 첨가할 수 있고, 이들에 대해서 이하에 설명한다. 또한 그 첨가하는 시기는 도프제작공정에 있어서 어느 때나 첨가해도 되지만, 도프조제공정의 마지막 조제공정에서 첨가제를 첨가하여 조제하는 공정을 추가하여 실시해도 된다.

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

$$(III) (Rth(A) - Rth(O))/A \leq -1.0$$

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

(식 (III) 및 (IV) 중, Rth(A) 는, Rth 를 저하시키는 화합물을 A% 함유한 보호막의 Rth(nm) 를 나타내고, Rth(O) 는, 그 보호막이고, Rth 를 저하시키는 화합물을 함유하지 않는 필름의 Rth(nm) 를 나타내고, A 는, 필름 원료 폴리머의 중량을 100으로 하였을 때의 Rth 를 저하시키는 화합물의 중량(%) 을 나타낸다.)

상기 식 (III), (IV) 은

$$(III- I) (Rth(A) - Rth(O))/A \leq -2.0$$

(IV- I)  $0.1 \leq A \leq 20$  인 것이 더욱 바람직하다.

셀룰로오스 아실레이트 필름의 광학이방성을 저하시키는 화합물의 구조적 특징

셀룰로오스 아실레이트 필름의 광학이방성을 저하시키는 화합물에 대해서 설명한다. 본 발명의 발명자들은, 예의 검토한 결과, 필름 중의 셀룰로오스아실레이트가 면내 및 막두께 방향으로 배향하는 것을 억제하는 화합물을 사용하여 광학이방성을 충분히 저하시켜, Re 가 제로에 그리고 Rth 가 제로에 가까워지도록 하였다. 여기서 제로에 가까워진다는 것은, 예를 들어 ( $0 \pm 25nm$ ) 을 말한다. 이를 위해서는 광학이방성을 저하시키는 화합물이 셀룰로오스아실레이트와 충분히 상용되어, 화합물 자신이 막대형 구조나 평면성 구조를 가지지 않는 것이 유리하다. 구체적으로는 방향족기와 같은 평면성의 관능기를 복수 가지고 있는 경우, 이들 관능기를 동일 평면이 아니라, 비평면에 갖는 구조가 유리하다.

logP 값

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름을 제작함에 있어서는, 전술한 바와 같이 필름 중의 셀룰로오스아실레이트가 면내 및 막두께 방향으로 배향하는 것을 억제하여 광학이방성을 저하시키는 화합물 중, 옥탄올-수(水) 분배계수 (logP 값) 가 0~7 인 화합물이 바람직하다. logP 값이 7 이하인 화합물을 채용함으로써 셀룰로오스아실레이트와의 상용성이 보다 좋아져, 필름의 백탁이나 가루날림을 보다 효과적으로 방지할 수 있다. 또한, logP 값이 0 이상인 화합물을 채용함으로써, 친수성이 높기 때문에 셀룰로오스아세테이트 필름의 내수성이 악화되는 것을 보다 효과적으로 방지할 수 있다. logP 값으로서 더욱 바람직한 범위는 1~6 이고, 특히 바람직한 범위는 1.5~5 이다.

옥탄올-수분배 계수 (logP 값) 의 측정은, JIS 일본공업규격 Z7260-107 (2000) 에 기재된 플라스크 진탕법에 의해 실시할 수 있다. 또한, 옥탄올-수 분배계수 (logP 값) 는 실측하는 것 대신에 계산화학적 수법 또는 경험적 방법에 의해 어림할 수도 있다. 계산방법으로는, Crippen's fragmentation 법 (J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21 (1987)), Viswanadhan's fragmentation 법 (J. Chem. Inf. Comput. Sci., 29, 163 (1989)), Broto's fragmentation 법 (Eur. J. Med. Chem. - Chim. Theor., 19, 71 (1984)) 등이 바람직하게 사용되지만, Crippen's fragmentation 법 (J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21 (1987)) 이 보다 바람직하다. 어떤 화합물의 logP 값이 측정방법 또는 계산방법에 따라 다른 경우에, 그 화합물이 본 발명의 범위 내인지의 여부를 Crippen's fragmentation 법에 의해 판단하는 것이 바람직하다.

광학이방성을 저하시키는 화합물의 물성

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

광학이방성을 저하시키는 화합물은, 바람직하게는, 25℃ 에서 액체이거나, 융점이 25~250℃ 인 고체이고, 더욱 바람직하게는, 25℃ 에서 액체이거나, 융점이 25~200℃ 인 고체이다. 또한 광학이방성을 저하시키는 화합물은, 셀룰로오스 아실레이트 필름 제작의 도프 유연, 건조과정에서 휘산되지 않는 것이 바람직하다.

광학이방성을 저하시키는 화합물의 첨가량은, 셀룰로오스아실레이트의 0.01~30질량% 인 것이 바람직하고, 1~25질량% 인 것이 보다 바람직하고, 5~20질량% 인 것이 특히 바람직하다.

광학이방성을 저하시키는 화합물은, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 화합물을 임의의 비로 혼합하여 사용해도 된다.

광학이방성을 저하시키는 화합물을 첨가하는 시기는 도프제작공정 중의 어느 시기라도 상관없고 도프조제공정의 마지막에 실시해도 된다.

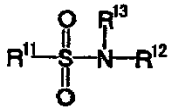
광학이방성을 저하시키는 화합물은, 적어도 일방측의 표면에서부터 전체 막두께의 10% 까지인 부분에 있어서의 그 화합물의 평균함유율이, 그 셀룰로오스 아실레이트 필름의 중앙부에서의 그 화합물의 평균함유율의 80~99% 가 되도록 존재하는 것이 바람직하다. 광학이방성을 저하시키는 화합물의 존재량은, 예를 들어, 일본 공개특허공보 평8-57879호에 기재된 적외흡수 스펙트럼을 사용하는 방법 등에 의해 표면 및 중심부의 화합물량을 측정하여 구할 수 있다.

이하에 본 발명에서 바람직하게 사용되는, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 광학이방성을 저하시키는 화합물의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들 화합물에 한정되지 않는다.

광학이방성을 저하시키는 화합물의 제 1 예는, 하기 일반식 (13) 또는 일반식 (18) 로 나타내는 화합물이다.

[화학식 3]

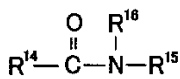
일반식 (13)



일반식 (13) 중, R<sup>11</sup> 은 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, R<sup>12</sup> 및 R<sup>13</sup> 은, 각각 독립적으로, 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. 또한, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> 및 R<sup>13</sup> 의 탄소원자수의 총합이 10 이상인 것이 특히 바람직하다. R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> 및 R<sup>13</sup> 은 치환기를 가지고 있어도 되고, 치환기로는 불소원자, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 술폰기 및 술폰아미드기, 시아노기가 바람직하고, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 술폰기 및 술폰아미드기가 특히 바람직하다. 또한, 알킬기는 직쇄일 수도, 분기일 수도, 환형일 수도 있고, 탄소원자수 1~25 인 것이 바람직하고, 6~25 인 것이 보다 바람직하고, 6~20 인 것 (예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 아밀기, 이소아밀기, t-아밀기, 헥실기, 시클로헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 비스클로옥틸기, 노닐기, 아다만틸기, 데실기, t-옥틸기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 디데실기) 이 특히 바람직하다. 아릴기로는 탄소원자수가 6~30 인 것이 바람직하고, 6~24 인 것 (예를 들어, 페닐기, 비페닐기, 터페닐(terphenyl)기, 나프틸기, 비나프틸기, 트리페닐페닐기) 가 특히 바람직하다.

[화학식 4]

일반식 (18)



일반식 (18) 중, R<sup>14</sup> 는 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, R<sup>15</sup> 및 R<sup>16</sup> 은 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

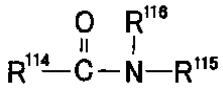
R<sup>14</sup> 는, 페닐기 또는 환형 알킬기가 바람직하다. R<sup>15</sup> 및 R<sup>16</sup> 은, 각각, 페닐기 또는 알킬기가 바람직하다. 알킬기로는, 환형 알킬기 및 직쇄 알킬기 중 어느 것이나 바람직하다.

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

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

[화학식 5]

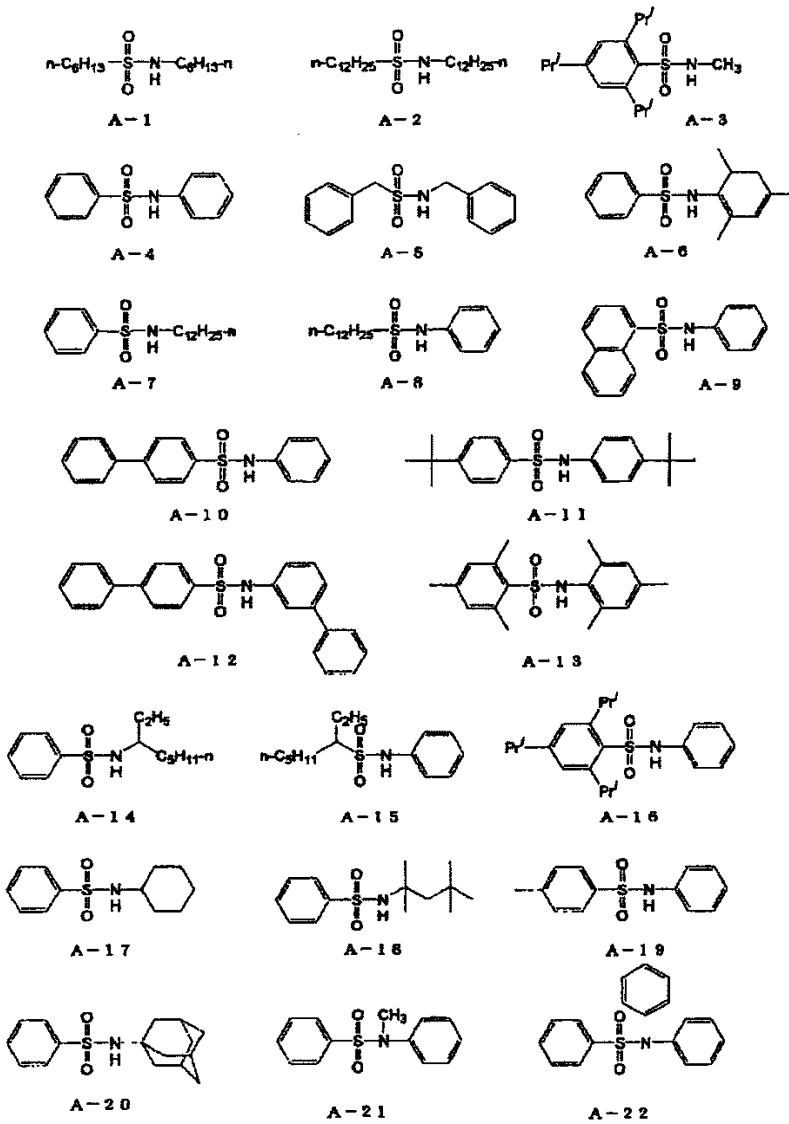
일반식 (19)



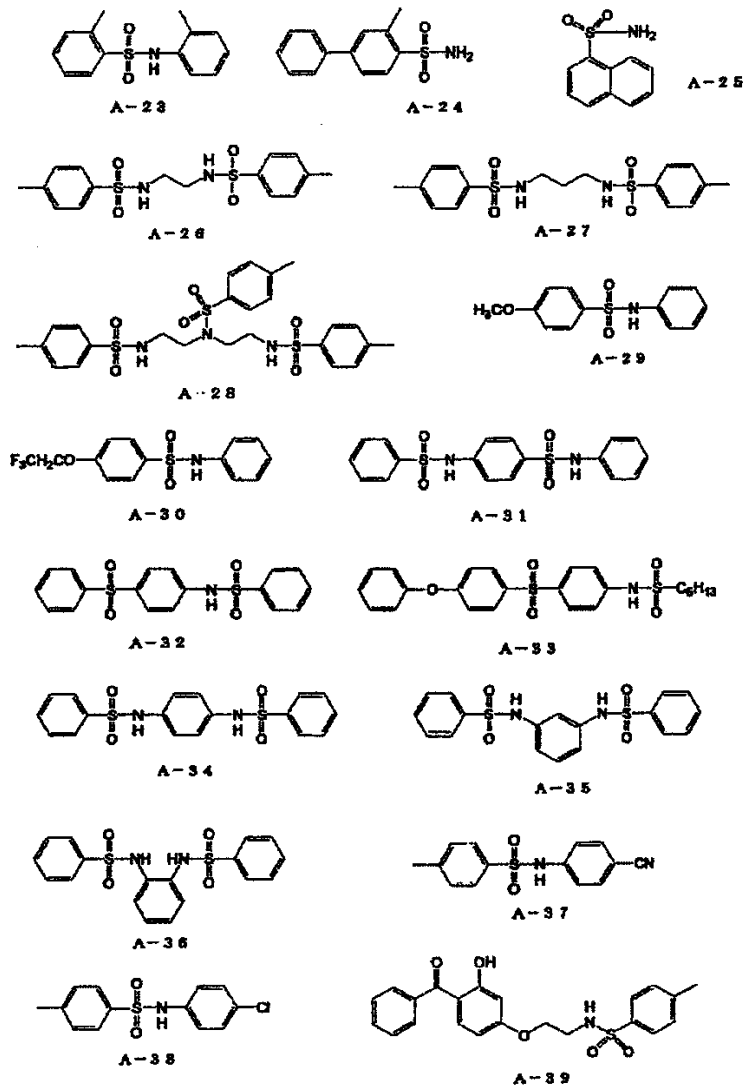
일반식 (19) 중, R<sup>114</sup>, R<sup>115</sup> 및 R<sup>116</sup> 은 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. 알킬기는, 환형 알킬기 및 직쇄 알킬기 중 어느 것이나 바람직하고, 아릴기는 페닐기가 바람직하다.

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

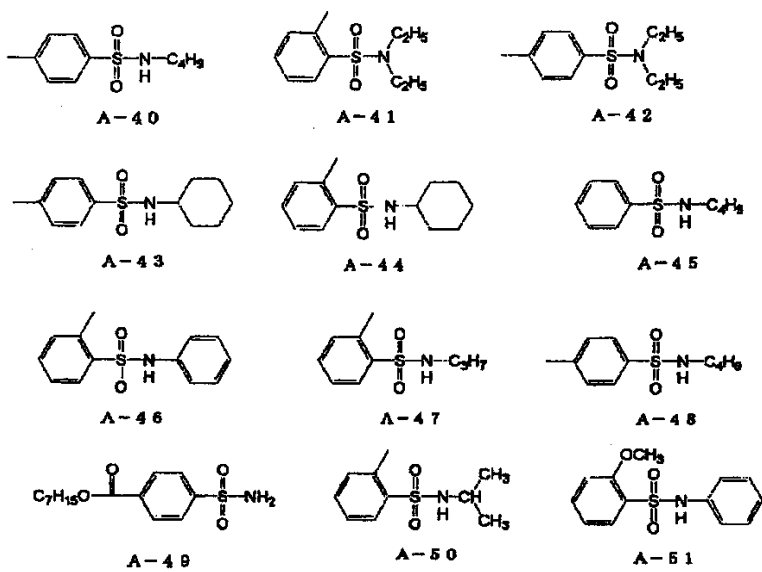
[화학식 6]



[화학식 7]

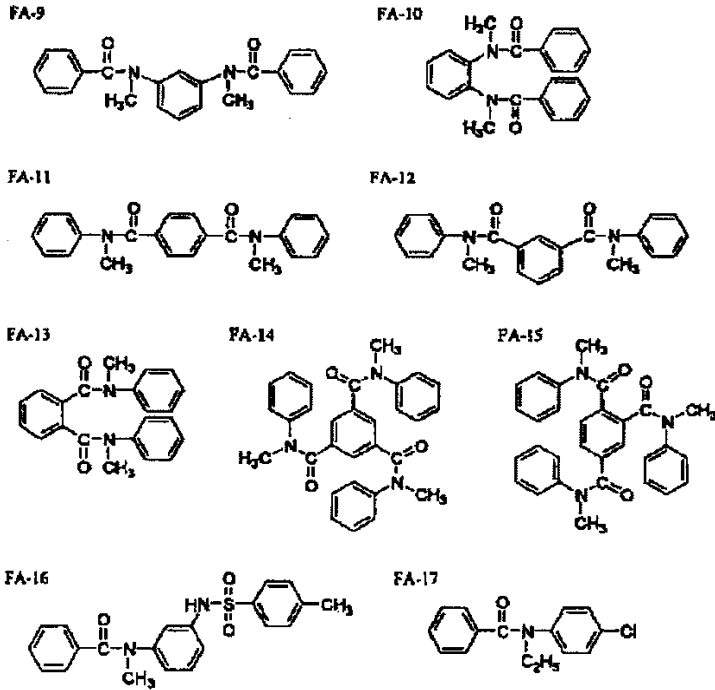


[화학식 8]

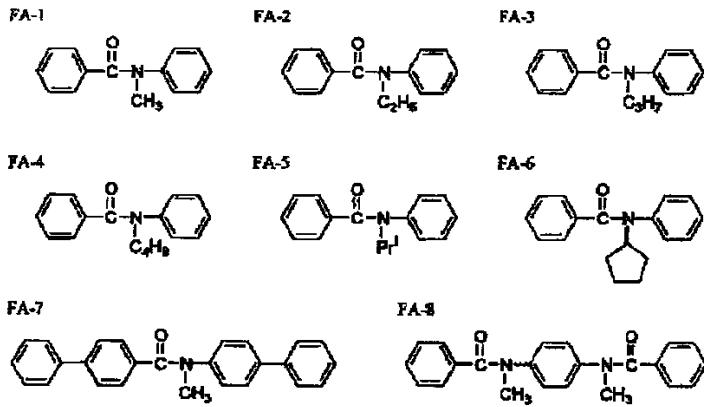


이하에, 일반식 (18) (및 일반식 (19)) 로 나타내는 화합물의 바람직한 예를 하기에 나타내지만, 본 발명은 이들 구체예에 한정되는 것은 아니다. 또, 화합물 중, Bui 는 (이소부틸기) 를 의미한다.

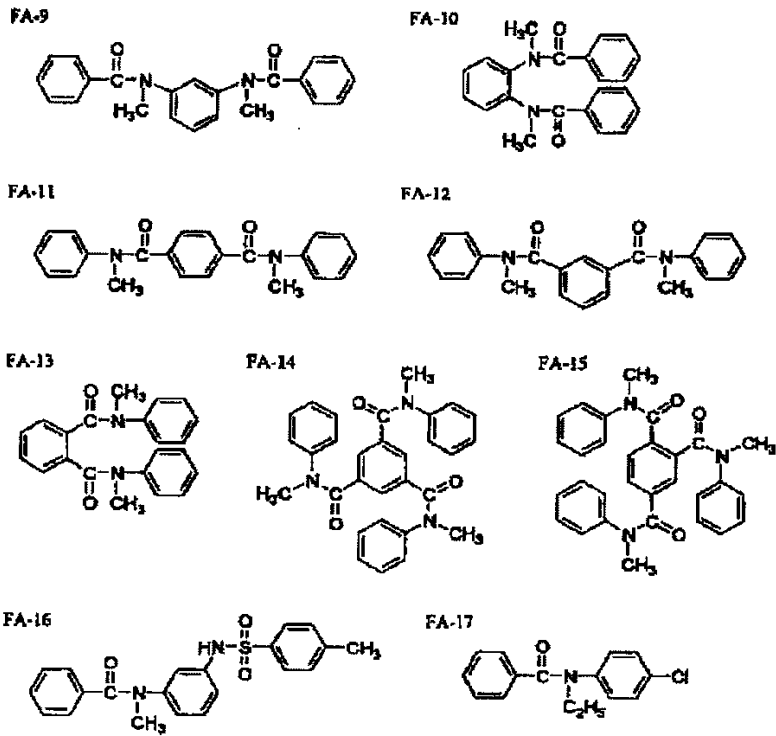
[화학식 9]



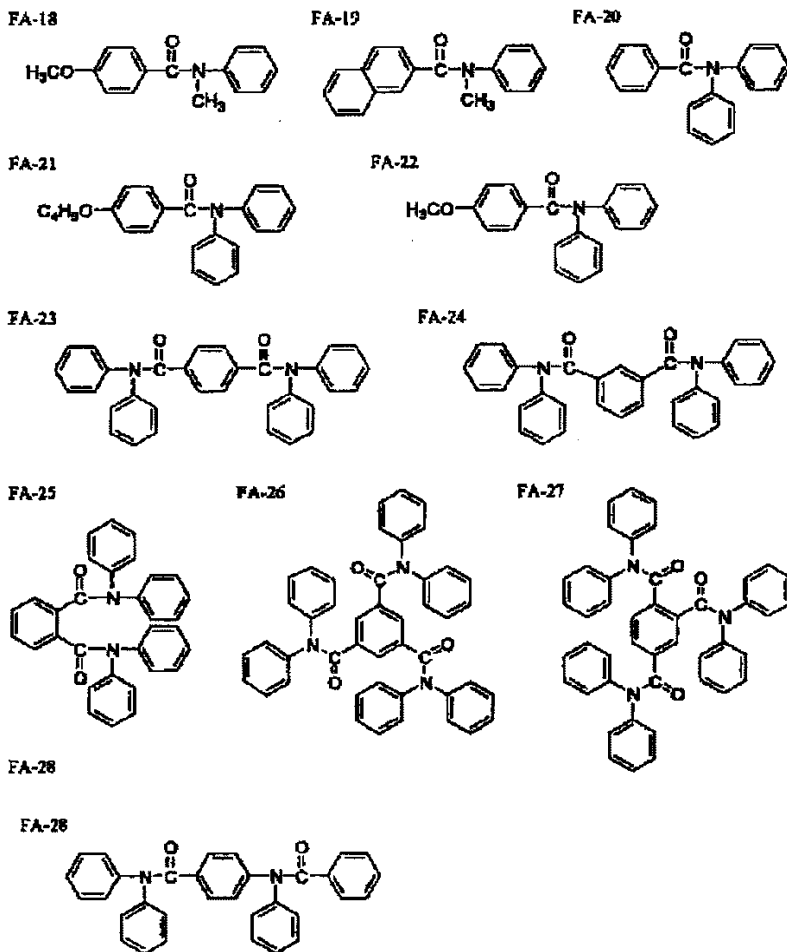
[화학식 10]



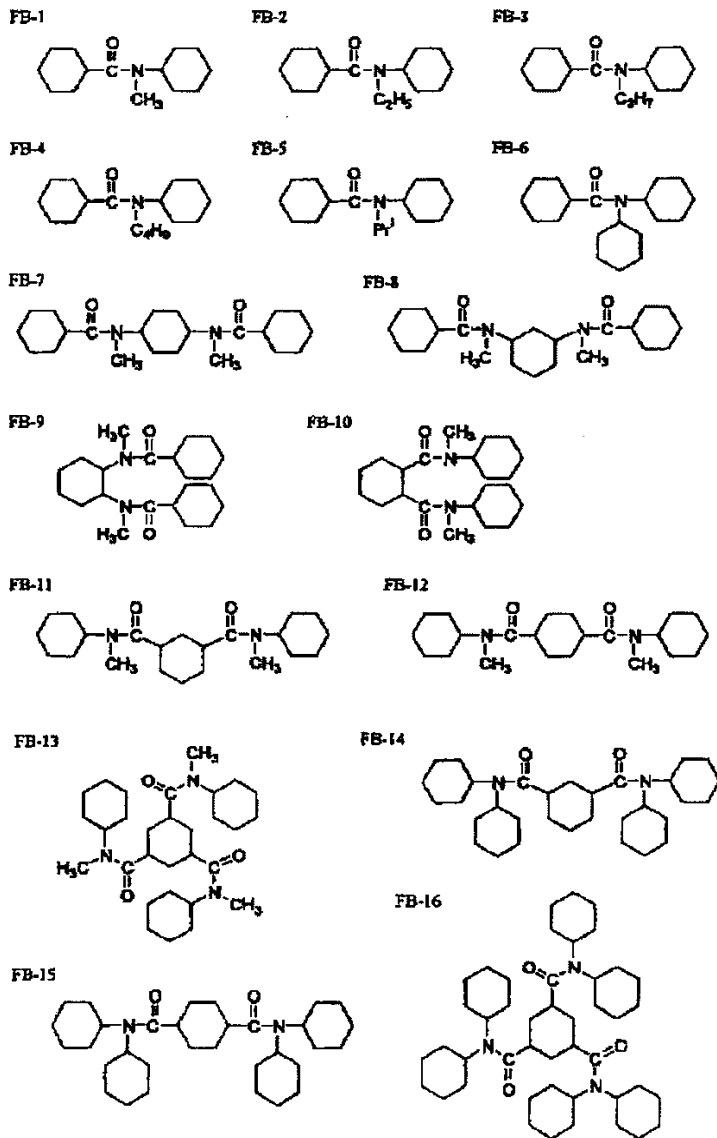
[화학식 11]



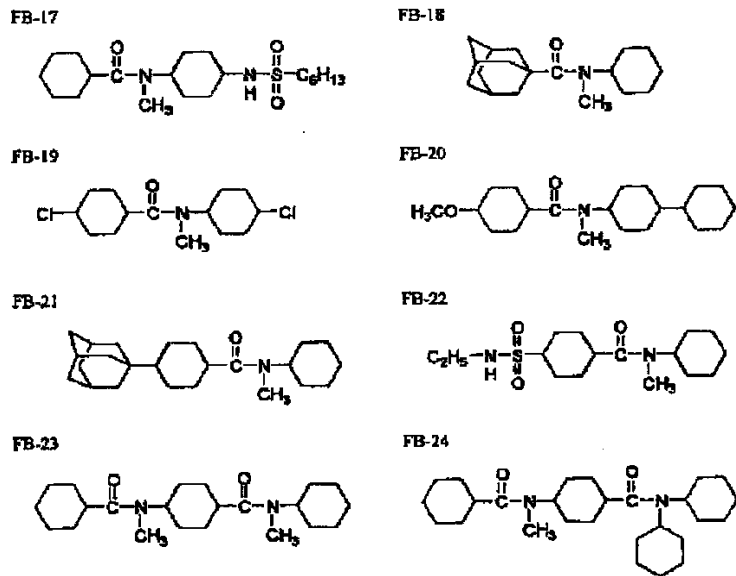
[화학식 12]



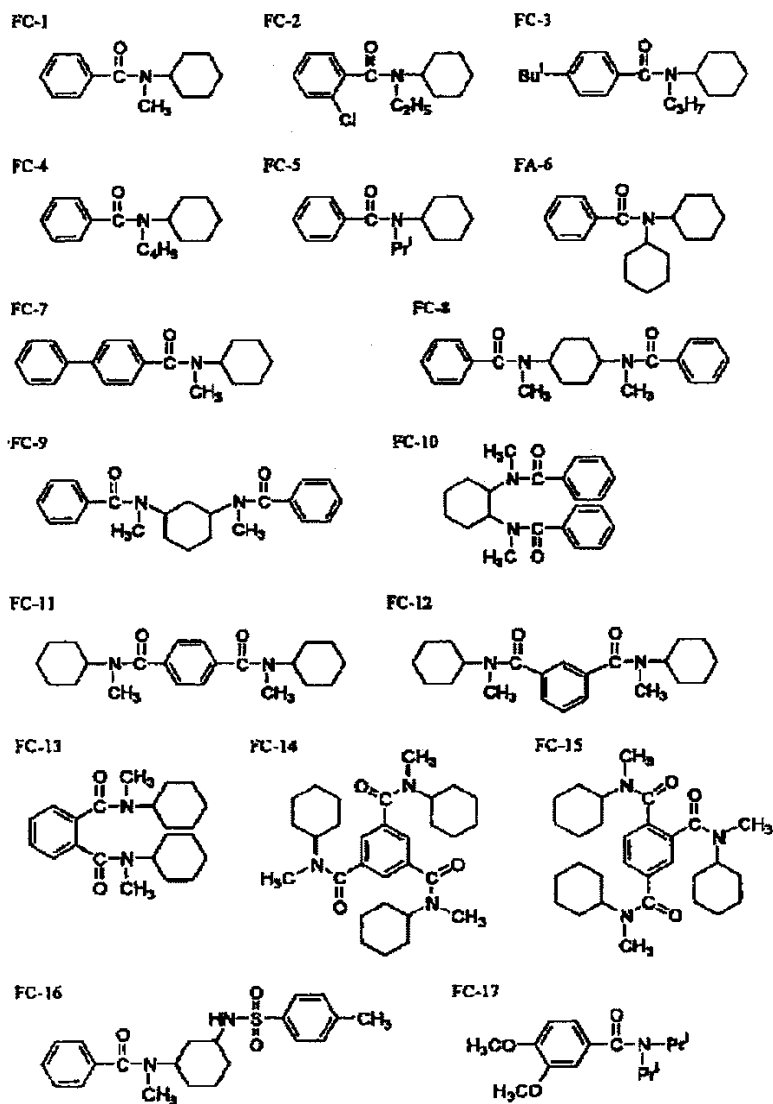
[화학식 13]



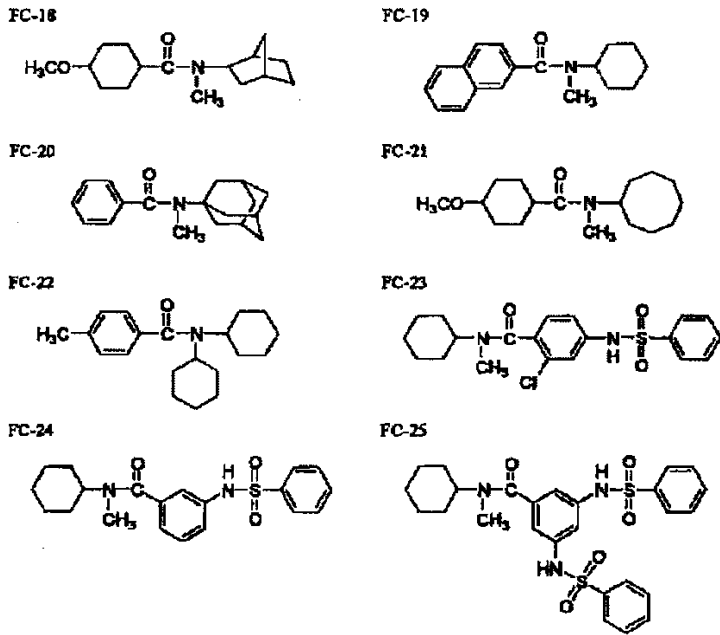
[화학식 14]



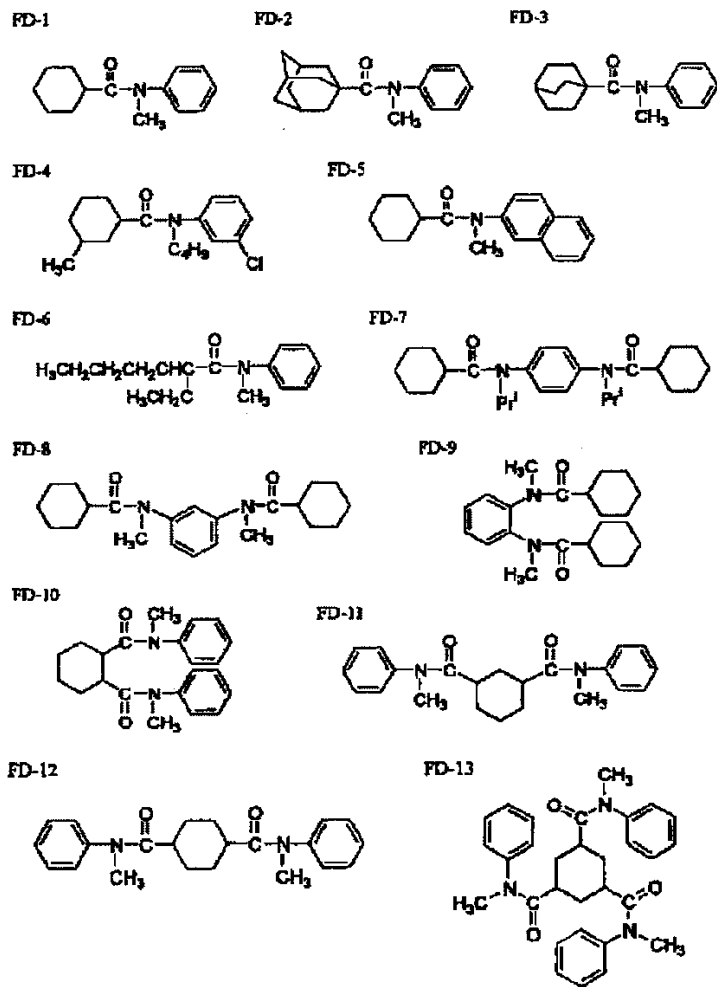
[화학식 15]



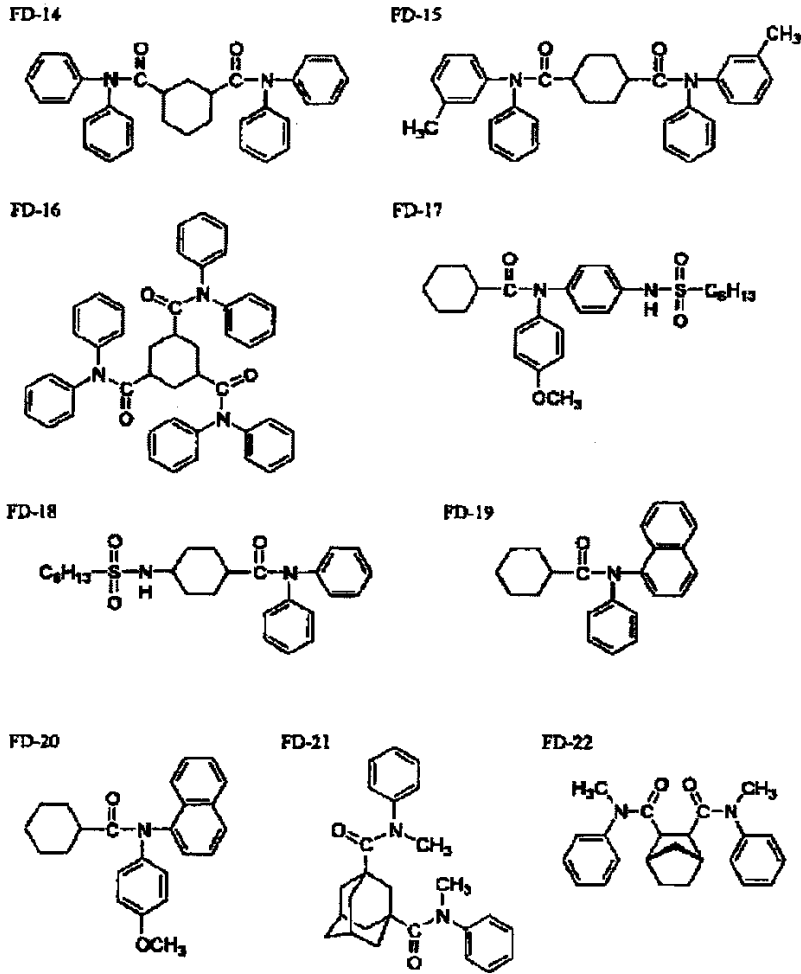
[화학식 16]



[화학식 17]



[화학식 18]



과장분산 조정제

셀룰로오스 아실레이트 필름의 과장분산을 저하시키는 화합물 (이하 과장분산 조정제라고도 한다) 에 대해서 설명한다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 Rth 의 과장분산을 개량시키기 위해서는, 하기 식 (VII) 로 나타내는 Rth 의 과장분산  $\Delta Rth = |Rth(400) - Rth(700)|$  을 저하시키는 화합물을, 하기 식 (V), (VI) 을 만족하는 범위에서 적어도 1 종 함유하는 것이 바람직하다.

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

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

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

상기 식 (V), (VI) 은

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

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

인 것이 보다 바람직하고,

$$(V-II) (\Delta Rth(B) - \Delta Rth(0))/B \leq -4.0$$

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

인 것이 더욱 바람직하다.

상기 요건은, 200~400nm 의 자외영역에 흡수를 갖고, 필름의  $|Re(400)-Re(700)|$  및  $|Rth(400)-Rth(700)|$  을 저하시키는 화합물을 적어도 1 종, 셀룰로오스아실레이트 고형분에 대하여 0.01~30 질량%를 함유시킴으로써 달성할 수 있다. 함량은, 셀룰로오스아실레이트의 0.1~20 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 0.2~10질량% 인 것이 특히 바람직하다.

셀룰로오스 아실레이트 필름의 Re, Rth 의 값은 일반적으로 단파장측보다도 장파장측이 큰 파장분산 특성이 된다. 따라서 상대적으로 작은 단파장측의 Re, Rth 를 크게 함으로써 파장분산을 평활하게 하는 것이 요구된다. 한편 200~400nm 의 자외영역에 흡수를 갖는 화합물은 단파장측보다도 장파장측의 흡광도가 큰 파장분산 특성을 갖는다. 이 화합물 자신이 셀룰로오스 아실레이트 필름 내부에서 등방적으로 존재하고 있으면, 화합물 자신의 복굴절성, 나아가서는 Re, Rth 의 파장분산은 흡광도의 파장분산과 마찬가지로 단파장측이 큰 것으로 상정된다.

따라서 상기 서술한 바와 같은, 200~400nm 의 자외영역에 흡수를 갖고, 화합물 자신의 Re, Rth 의 파장분산이 단파장측이 크다고 상정되는 것을 사용함으로써, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 Re, Rth 의 파장분산을 조정할 수 있다. 이를 위해서는 파장분산을 조정하는 화합물은 셀룰로오스아실레이트에 충분히 균일하게 상용될 것이 요구된다. 이러한 화합물의 자외영역의 흡수대 범위는 200~400nm 가 바람직하지만, 220~395nm 가 보다 바람직하고, 240~390nm 가 더욱 바람직하다.

또한, 최근 텔레비전이나 노트북 컴퓨터, 모바일형 휴대단말 등의 액정표시장치에서는 보다 적은 전력으로 휘도를 높이기 위해, 액정표시장치에 사용되는 광학부재의 투과율이 우수할 것이 요구되고 있다. 그 점에서, 200~400nm 의 자외영역에 흡수를 갖고, 필름의  $|Re(400)-Re(700)|$  및  $|Rth(400)-Rth(700)|$  을 저하시키는 화합물을 셀룰로오스 아실레이트 필름에 첨가하는 경우, 분광투과율이 우수한 것이 요구된다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름에 있어서는, 파장 380nm 에서의 분광투과율이 45%~95% 이고, 또한 파장 350nm 에서의 분광투과율이 10% 이하인 것이 바람직하다.

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

파장분산 조정제는, 셀룰로오스 아실레이트 필름 제작의 도프 유연, 건조과정에서 휘산하지 않는 것이 바람직하다.

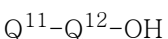
이들 파장분산 조정제는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 화합물을 임의의 비로 혼합하여 사용해도 된다.

또 이들 파장분산 조정제를 첨가하는 시기는 도프제작공정 중의 어느 시기라도 상관없고, 도프조제공정의 마지막에 실시해도 된다.

본 발명에서 바람직하게 사용되는 파장분산 조정제의 구체예로는, 예를 들어 벤조트리아졸계 화합물, 벤조페논계 화합물, 시아노기를 함유하는 화합물, 옥시벤조페논계 화합물, 살리실산에스테르계 화합물, 니켈착염계 화합물 등을 들 수 있지만, 본 발명은 이들 화합물에만 한정되는 것은 아니다.

벤조트리아졸계 화합물로는 하기 일반식 (101) 로 나타내는 것이 본 발명의 파장분산 조정제로서 바람직하게 사용된다.

일반식 (101)



(일반식 (101) 중,  $Q^{11}$  은 질소함유 방향족 헤테로환을 나타내고,  $Q^{12}$  는 방향족환을 나타낸다.)

$Q^{11}$  은 질소함유 방향족 헤테로환을 나타내고, 바람직하게는 5~7 원환의 질소함유 방향족 헤테로환이고, 보다 바람직하게는 5 또는 6 원환의 질소함유 방향족 헤테로환이고, 예를 들어, 이미다졸환, 피라졸환, 트리아졸환, 테트라졸환, 티아졸환, 옥사졸환, 셀레나졸환, 벤조트리아졸환, 벤조티아졸환, 벤즈옥사졸환, 벤조셀레나졸환, 티아디아졸환, 옥사디아졸환, 나프토티아졸환, 나프토크사졸환, 아자벤즈이미다졸환, 푸린환, 피리딘환, 피라진환, 피리미딘환, 피리다진환, 트리아진

환, 트리아자인덴환, 테트라자인덴환 등을 들 수 있고, 더욱 바람직하게는 5 원환의 질소함유 방향족 헤테로환이고, 구체적으로는 이미다졸환, 피라졸환, 트리아졸환, 테트라졸환, 티아졸환, 옥사졸환, 벤조트리아졸환, 벤조티아졸환, 벤즈옥사졸환, 티아디아졸환, 옥사디아졸환이 바람직하고, 특히 바람직하게는 벤조트리아졸환이다.

Q<sup>11</sup> 로 나타내는 질소함유 방향족 헤테로환은 추가로 치환기를 가져도 되고, 치환기로는 후술하는 치환기 T 를 적용할 수 있다. 또한, 치환기가 복수 있는 경우에는 각각 축환하여 추가로 환을 형성해도 된다.

Q<sup>12</sup> 로 나타내는 방향족환은 방향족 탄화수소환이거나 방향족 헤테로환이어도 된다. 또한, 이들은 단환일 수도 있고, 또 다른 환과 축합환을 형성해도 된다.

방향족 탄화수소환은, 바람직하게는 탄소수 6~30 인 단환 또는 2 환의 방향족 탄화수소환이고, 보다 바람직하게는 탄소수 6~20 인 단환 또는 2 환의 방향족 탄화수소환이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 6~12 인 단환 또는 2 환의 방향족 탄화수소환이다. Q<sup>12</sup> 로 나타내는 방향족환은, 구체적으로는, 바람직하게는 나프탈렌환, 벤젠환이고, 보다 바람직하게는 벤젠환이다.

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

Q<sup>12</sup> 는 치환기를 가져도 되고, 치환기로는 후술하는 치환기 T 가 바람직하다.

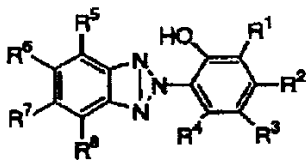
치환기 T 로는, 예를 들어 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~12, 특히 바람직하게는 탄소수 1~8 이고, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, n-옥틸기, n-데실기, n-헥사데실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다.), 알케닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~12, 특히 바람직하게는 탄소수 2~8 이고, 예를 들어 비닐기, 알릴기, 2-부테닐기, 3-펜테닐기 등을 들 수 있다.), 알킬닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20,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

1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들어 메틸티오기, 에틸티오기 등을 들 수 있다.), 아릴티오기 (바람직하게는 탄소수 6~20, 보다 바람직하게는 탄소수 6~16, 특히 바람직하게는 탄소수 6~12 이고, 예를 들어 페닐티오기 등을 들 수 있다.), 술폰닐기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들어 메실기, 토실기 등을 들 수 있다.), 술폰닐기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들어 메탄술폰닐기, 벤젠술폰닐기 등을 들 수 있다.), 우레이도기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들어 우레이도기, 메틸우레이도기, 페닐우레이도기 등을 들 수 있다.), 인산아미드기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들어 디에틸인산아미드, 페닐인산아미드 등을 들 수 있다.), 히드록시기, 메르캡토기, 할로겐원자 (예를 들어 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 시아노기, 술폰기, 카르복실기, 니트로기, 히드록삼산기, 술폰노기, 히드라지노기, 이미노기, 헤테로환기 (바람직하게는 탄소수 1~30, 보다 바람직하게는 1~12 이고, 헤테로원자로는, 예를 들어 질소원자, 산소원자, 황원자, 구체적으로는 예를 들어 이미다졸릴기, 피리딜기, 퀴놀릴기, 푸릴기, 피페리딜기, 모르폴리노기, 벤조옥사졸릴기, 벤즈이미다졸릴기, 벤즈티아졸릴기 등을 들 수 있다.), 실릴기 (바람직하게는, 탄소수 3~40, 보다 바람직하게는 탄소수 3~30, 특히 바람직하게는, 탄소수 3~24 이고, 예를 들어, 트리메틸실릴기, 트리페닐실릴기 등을 들 수 있다) 등을 들 수 있다. 이들의 치환기는 추가로 치환되어도 된다. 또한, 치환기가 2 개 이상 있는 경우는, 동일할 수도 있고 다를 수도 있다. 또한, 가능한 경우에는 서로 연결하여 환을 형성해도 된다.

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

[화학식 19]

일반식 (101-A)



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

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup> 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타내고, 치환기로는 전술한 치환기 T 를 적용할 수 있다. 또한 이들의 치환기는 추가로 다른 치환기에 의해 치환되어도 되고, 치환기끼리 축환하여 환 구조를 형성해도 된다.

R<sup>1</sup> 및 R<sup>3</sup> 은, 각각 바람직하게는, 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로겐원자이고, 보다 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 할로겐원자이고, 더욱 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~12 의 알킬기이고, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 의 알킬기 (바람직하게는 탄소수 4~12) 이다.

R<sup>2</sup> 및 R<sup>4</sup> 는, 각각 바람직하게는, 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로겐원자이고, 보다 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 할로겐원자이고, 더욱 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~12 의 알킬기이고, 특히 바람직하게는 수소원자, 메틸기이고, 가장 바람직하게는 수소원자이다.

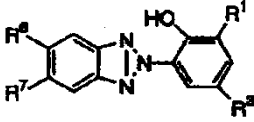
R<sup>5</sup> 및 R<sup>8</sup> 은, 각각 바람직하게는, 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로겐원자이고, 보다 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 할로겐원자이고, 더욱 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~12 의 알킬기이고, 특히 바람직하게는 수소원자, 메틸기이고, 가장 바람직하게는 수소원자이다.

R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup> 은, 각각 바람직하게는, 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로겐원자이고, 보다 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 할로겐원자이고, 더욱 바람직하게는 수소원자, 할로겐원자이고, 특히 바람직하게는 수소원자, 염소원자이다.

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

[화학식 20]

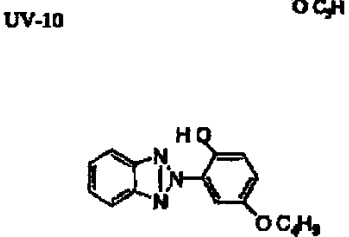
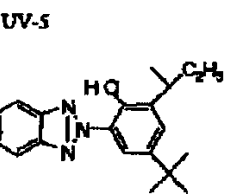
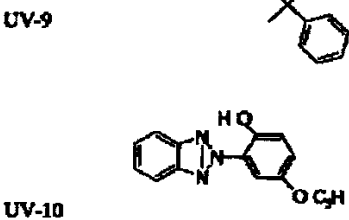
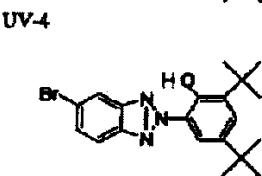
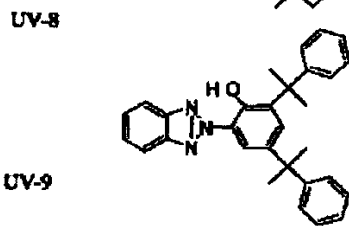
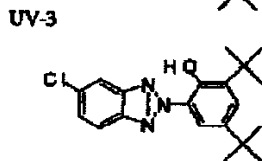
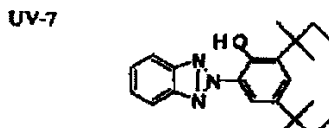
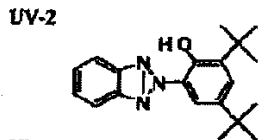
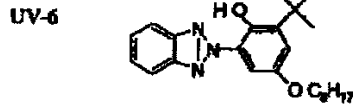
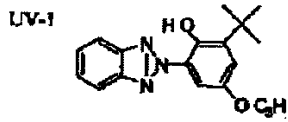
일반식 (101-B)



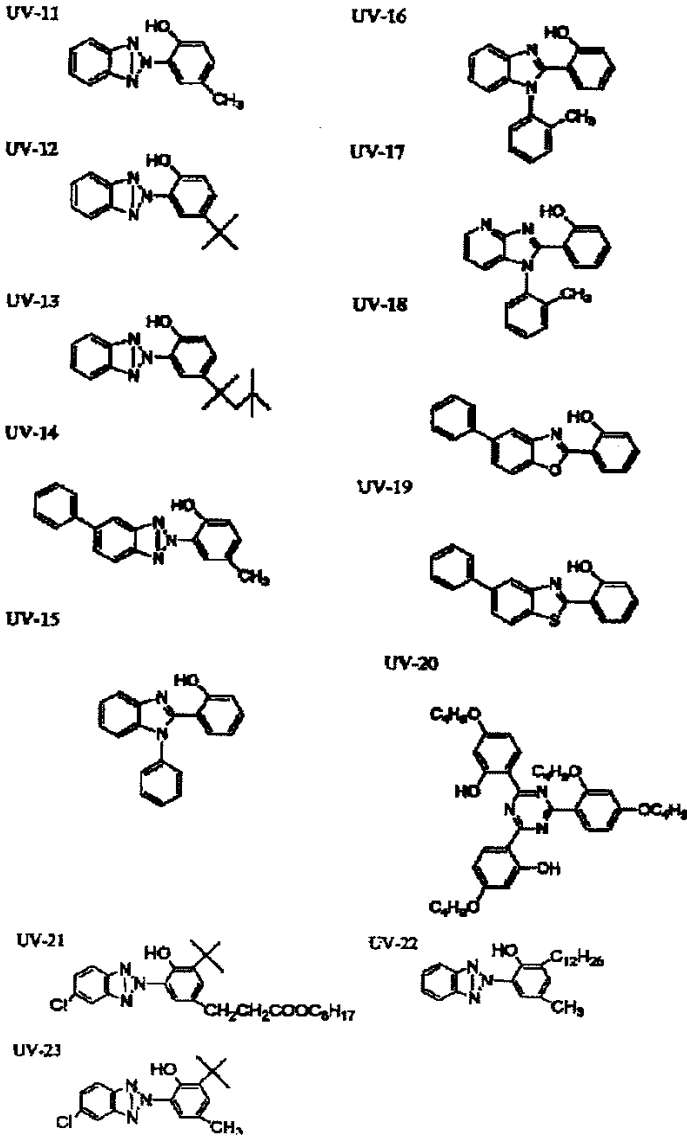
일반식 (101-B) 중, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup> 은 일반식 (101-A) 에서와 동일한 의미이고, 또 바람직한 범위도 같다.

이하에 일반식 (101) 로 나타내는 화합물의 구체예를 들지만, 본 발명은 하기 구체예에 조금도 한정되지 않는다.

[화학식 21]



[화학식 22]

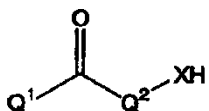


이상 예로 든 벤조트리아졸계 화합물 중에서도, 분자량이 320 이하인 것을 포함하지 않고서 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름을 제작한 경우, 보류성 면에서 유리하다는 것이 확인되었다.

또 본 발명에 사용되는 과장분산 조정제 중 하나인 벤조페논계 화합물로는 일반식 (102) 로 나타내는 것을 바람직하게 사용할 수 있다.

[화학식 23]

일반식 (102)



(일반식 (102) 중, Q<sup>1</sup> 및 Q<sup>2</sup> 는, 각각 방향족환을 나타낸다. X 는 NR (R 은 수소원자 또는 치환기를 나타낸다.), 산소원자 또는 황원자를 나타낸다.)

Q<sup>1</sup> 또는 Q<sup>2</sup> 로 나타내는 방향족환은, 방향족 탄화수소환이거나 방향족 헤테로환이어도 된다. 또한, 이들은 단환이어도 되고, 추가로 다른 환과 축합환을 형성해도 된다.

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

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

Q<sup>1</sup> 또는 Q<sup>2</sup> 로 나타내는 방향족환은, 바람직하게는 방향족 탄화수소환이고, 보다 바람직하게는 탄소수 6~10 의 방향족 탄화수소환이고, 더욱 바람직하게는 치환 또는 무치환의 벤젠환이다.

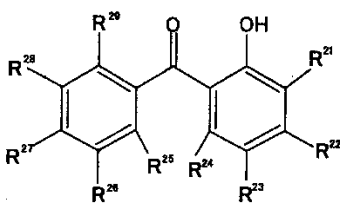
Q<sup>1</sup> 또는 Q<sup>2</sup> 는, 추가로 치환기를 가져도 되고, 후술하는 치환기 T 가 바람직하지만, 치환기에 카르복시산이나 술폰산, 4 급 암모늄염을 함유하지는 않는다. 또한, 가능한 경우에는 치환기끼리 연결하여 환 구조를 형성해도 된다.

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

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

[화학식 24]

일반식 (102-A)



(일반식 (102-A) 중, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup> 및 R<sup>29</sup> 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다.)

R<sup>21</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup>, R<sup>28</sup> 및 R<sup>29</sup> 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타내고, 치환기로는 전술한 치환기 T 를 적용할 수 있다. 또한 이들의 치환기는 추가로 다른 치환기에 의해 치환되어도 되고, 치환기끼리 축합하여 환 구조를 형성해도 된다.

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

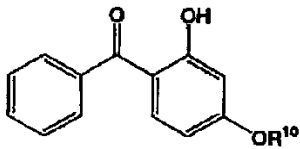
R<sup>22</sup>로서 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로젠원자이고, 보다 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 0~20의 아미노기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴옥시기, 히드록시기이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~20의 알콕시기이고, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12의 알콕시기이다.

R<sup>27</sup>로서 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로젠원자, 보다 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 0~20의 아미노기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴옥시기, 히드록시기이고, 더욱 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~20의 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~12, 보다 바람직하게는 탄소수 1~8, 더욱 바람직하게는 메틸기)이고, 특히 바람직하게는 메틸기, 수소원자이다.

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

[화학식 25]

일반식 (102-B)



(일반식 (102-B) 중, R<sup>10</sup>은 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기를 나타낸다.)

R<sup>10</sup>은, 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기를 나타내고, 이들은 치환기를 가지고 있어도 된다. 치환기로는 전술한 치환기 T를 적용할 수 있다.

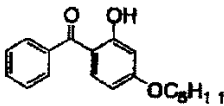
R<sup>10</sup>으로서 바람직하게는, 알킬기이고, 보다 바람직하게는 탄소수 5~20의 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 5~12의 알킬기(n-헥실기, 2-에틸헥실기, n-옥틸기, n-데실기, n-도데실기, 벤질기 등을 들 수 있다.)이고, 특히 바람직하게는, 탄소수 6~12의 치환 또는 무치환의 알킬기(2-에틸헥실기, n-옥틸기, n-데실기, n-도데실기, 벤질기)이다.

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

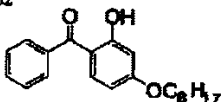
이하에 일반식 (102)로 나타내는 화합물의 구체예를 들지만, 본 발명은 하기 구체예에 조금도 한정되지 않는다.

[화학식 26]

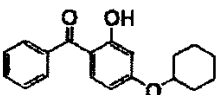
UV-101



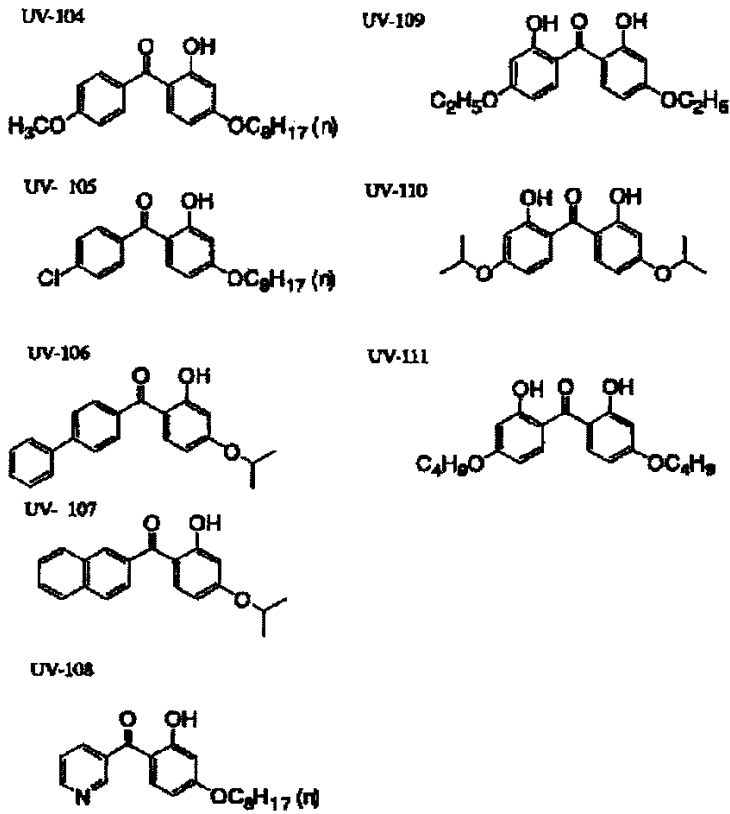
UV-102



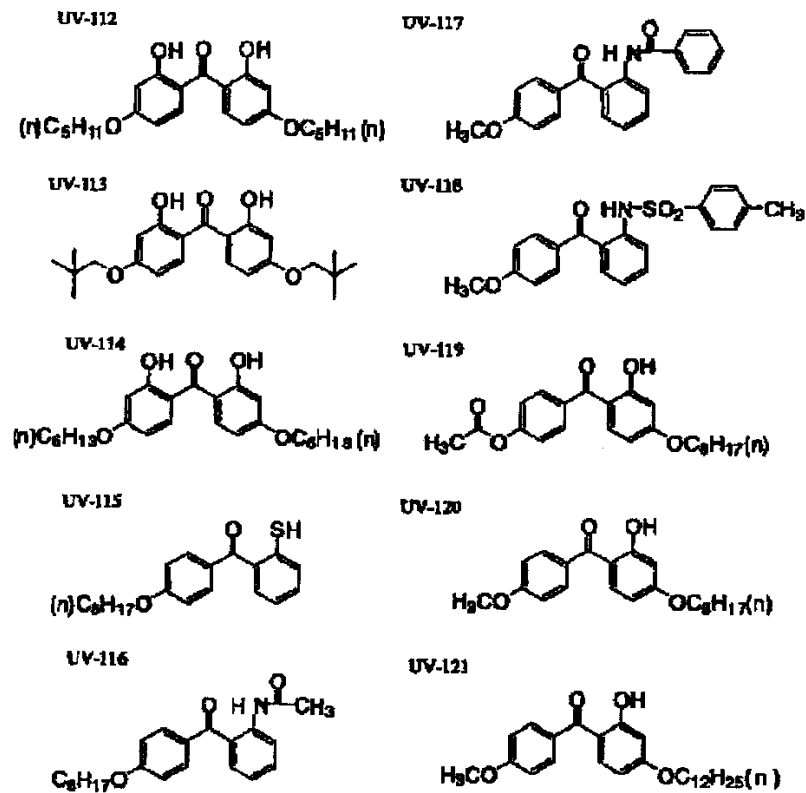
UV-103



[ 화학식 27 ]



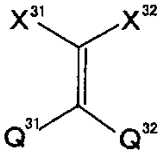
[ 화학식 28 ]



또한 본 발명에 사용되는 과장분산 조정제 중 하나인 시아노기를 함유하는 화합물로는 일반식 (103) 으로 나타내는 것을 바람직하게 사용할 수 있다.

[화학식 29]

일반식 (103)



(일반식 (103) 중, Q<sup>31</sup> 및 Q<sup>32</sup> 는 각각 독립적으로 방향족환을 나타낸다. X<sup>31</sup> 및 X<sup>32</sup> 는 각각, 수소원자 또는 치환기를 나타내고, 적어도 임의의 어느 하나는 시아노기, 카르보닐기, 술폰닐기, 방향족 헤테로환을 나타낸다.)

Q<sup>31</sup> 및 Q<sup>32</sup> 로 나타내는 방향족환은 방향족 탄화수소환이거나 방향족 헤테로환이어도 된다. 또 이들은 단환이어도 되고, 또 다른 환과 축합환을 형성해도 된다.

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

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

Q<sup>31</sup> 및 Q<sup>32</sup> 로 표시되는 방향족환은 바람직하게는 방향족 탄화수소환이고, 보다 바람직하게는 벤젠환이다.

Q<sup>31</sup> 및 Q<sup>32</sup> 는 추가로 치환기를 가져도 되고, 상기 서술한 치환기 T 가 바람직하다.

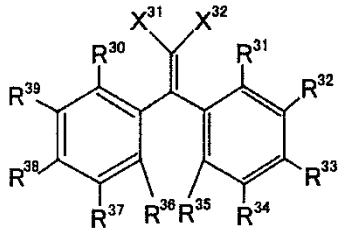
X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup> 는 수소원자 또는 치환기를 나타내고, 적어도 어느 하나는 시아노기, 카르보닐기, 술폰닐기, 방향족 헤테로환을 나타낸다. X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup> 로 표시되는 치환기는 전술한 치환기 T 를 적용할 수 있다. 또한, X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup> 로 표시되는 치환기는 추가로 다른 치환기에 의하여 치환되어도 되고, X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup> 는 각각이 축합하여 환구조를 형성해도 된다.

X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup> 로서 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 아릴기, 시아노기, 니트로기, 카르보닐기, 술폰닐기, 방향족 헤테로환이고, 보다 바람직하게는 시아노기, 카르보닐기, 술폰닐기, 방향족 헤테로환이고, 더욱 바람직하게는 시아노기, 카르보닐기이고, 특히 바람직하게는 시아노기, 알콕시카르보닐기 (-C(=O)OR (R 은 탄소수 1~20 알킬기, 탄소수 6~12 의 아릴기 및 이들을 조합한 것)) 이다.

일반식 (103) 으로서 바람직하게는 하기 일반식 (103-A) 으로 표시되는 화합물이다.

[화학식 30]

일반식 (103-A)



(일반식 (103-A) 중, R<sup>31</sup>, R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup>, R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup>, R<sup>36</sup>, R<sup>37</sup>, R<sup>38</sup>, R<sup>39</sup> 및 R<sup>30</sup> 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다. X<sup>31</sup> 및 X<sup>32</sup> 는 일반식 (103) 에서의 그것들과 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 같다.)

R<sup>31</sup>, R<sup>32</sup>, R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup>, R<sup>36</sup>, R<sup>37</sup>, R<sup>39</sup> 및 R<sup>30</sup> 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타내고, 치환기로서는 전술한 치환기 T 를 적용할 수 있다. 또한 이들 치환기는 또 다른 치환기에 의하여 치환되어도 되고, 치환기끼리가 축환하여 환구조를 형성해도 된다.

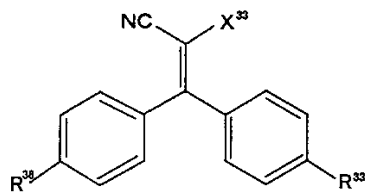
R<sup>31</sup>, R<sup>32</sup>, R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup>, R<sup>36</sup>, R<sup>37</sup>, R<sup>39</sup> 및 R<sup>30</sup> 은 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로겐원자이고, 보다 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 할로겐원자이고, 더욱 바람직하게는 수소원자, 탄소 1~12 의 알킬기이고, 특히 바람직하게는 수소원자, 메틸기이고, 가장 바람직하게는 수소원자이다.

R<sup>33</sup> 및 R<sup>38</sup> 은 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로겐원자이고, 보다 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~20 의 알킬기, 탄소수 0~20 의 아미노기, 탄소수 1~12 의 알콕시기, 탄소수 6~12 의 아릴옥시기, 히드록시기이고, 더욱 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~12 의 알킬기, 탄소수 1~12 의 알콕시기이고, 특히 바람직하게는 수소원자이다.

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

[화학식 31]

일반식(103-B)



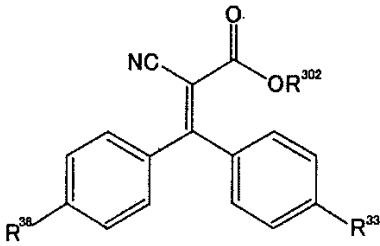
(일반식 (103-B) 중, R<sup>33</sup> 및 R<sup>38</sup> 은 일반식 (103-A) 에서의 그것들과 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 같다. X<sup>33</sup> 은 수소원자, 또는 치환기를 나타낸다.)

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

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

[화학식 32]

일반식(103-C)



(일반식 (103-C) 중, R<sup>33</sup> 및 R<sup>38</sup> 은 일반식 (103-A) 에서의 그것들과 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 같다. R<sup>302</sup> 는 탄소수 1~20 의 알킬기를 나타낸다.)

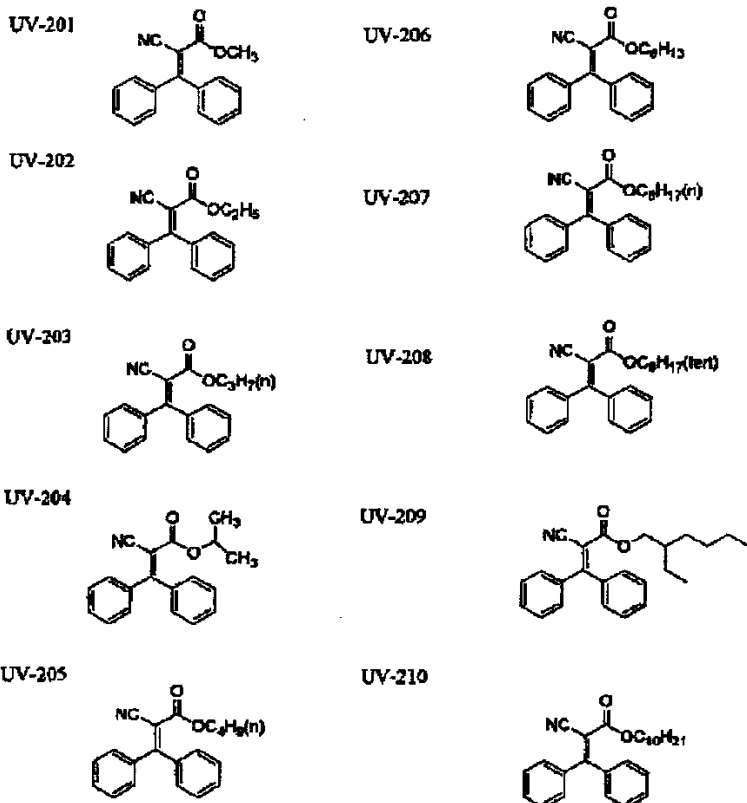
R<sup>302</sup> 는 바람직하게는 R<sup>33</sup> 및 R<sup>38</sup> 의 양방이 수소원자인 경우에는 탄소수 2~12 의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 탄소수 4~12 의 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 6~12 의 알킬기이고, 특히 바람직하게는 n-옥틸기, tert-옥틸기, 2-에틸헥실기, n-데실기, n-도데실기이고, 가장 바람직하게는 2-에틸헥실기이다.

R<sup>32</sup> 는 바람직하게는 R<sup>33</sup> 및 R<sup>38</sup> 가 수소 이외인 경우에는 일반식 (103-C) 로 표시되는 화합물의 분자량이 300 이상으로 되고, 또한 탄소수 20 이하의 탄소수의 알킬기가 바람직하다.

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

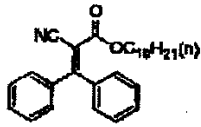
이하에 일반식 (103) 으로 표시되는 화합물의 구체예를 들겠지만, 본 발명은 하기 구체예에 전혀 한정되지 않는다.

[화학식 33]

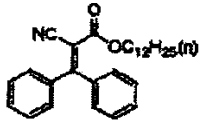


[화학식 34]

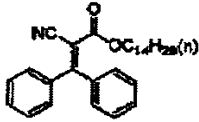
UV-211



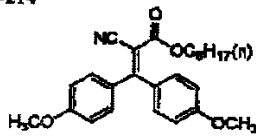
UV-212



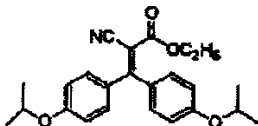
UV-213



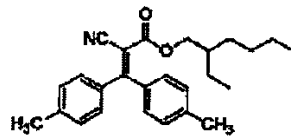
UV-214



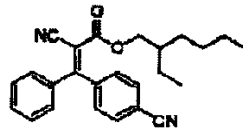
UV-215



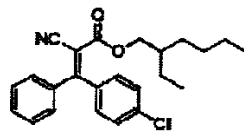
UV-216



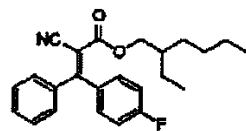
UV-217



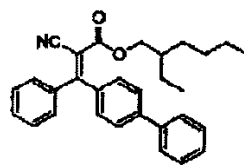
UV-218



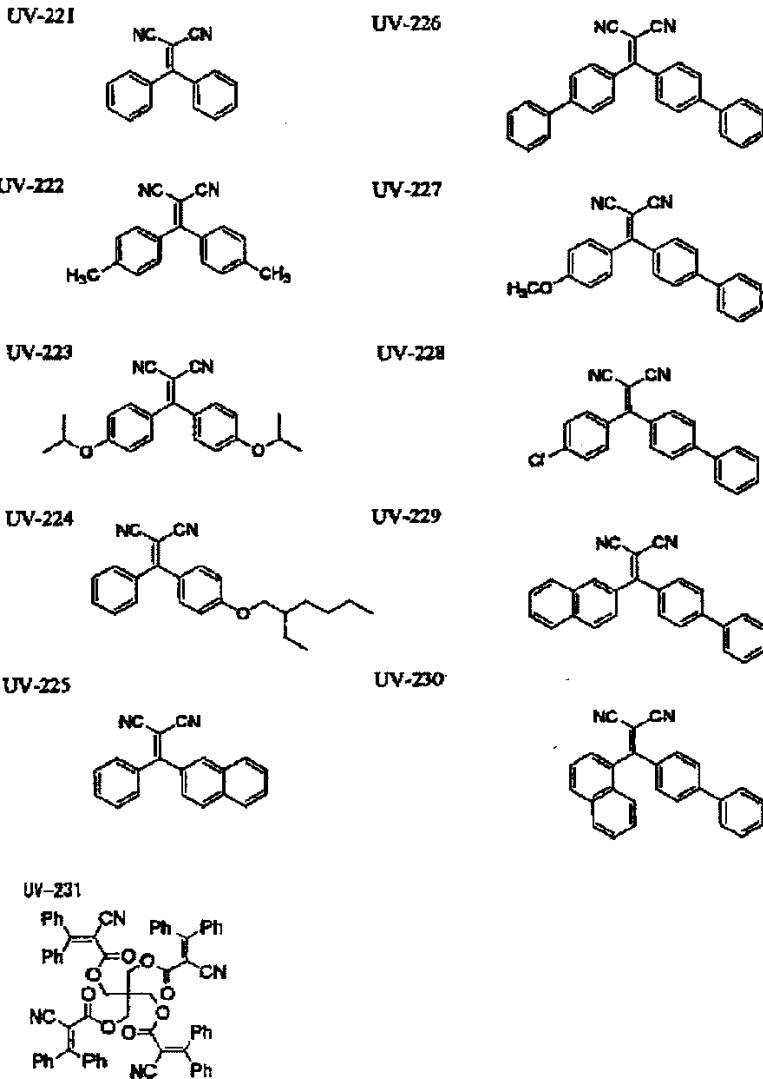
UV-219



UV-220



[화학식 35]



매트제 미립자

본 발명에서 사용하는 셀룰로오스 아실레이트 필름에는 매트제로서 미립자를 첨가하는 것이 바람직하다. 본 발명에 사용되는 미립자로서는 이산화규소 (실리카), 이산화티탄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 소성 카올린, 소성 규산칼슘, 수화 규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘 및 인산칼슘을 들 수 있다. 미립자는 규소를 함유하는 것이 탁도가 낮아지는 점에서 바람직하고, 특히 이산화규소가 바람직하다. 이산화규소의 미립자는 1 차 평균입자크기가 20nm 이하이고, 또한 외관 비중이 70g/리터 이상인 것이 바람직하다. 1 차 입자의 평균직경이 5~16nm 로 작은 것이 필름의 헤이즈를 낮출 수 있어 보다 바람직하다. 외관비중은 90~200g/리터 이상이 바람직하고, 100~200g/리터 이상이 더욱 바람직하다. 외관비중이 클수록 고농도의 분산액을 제조할 수 있게 되고, 헤이즈, 응집물이 좋아지기 때문에 바람직하다.

이들 미립자는 통상 평균입자크기가 0.1~3.0 $\mu$ m 의 2 차 입자를 형성하고, 이들 미립자는 필름 중에서는 1 차 입자의 응집체로서 존재하고, 필름표면에 0.1~3.0 $\mu$ m 의 요철을 형성시킨다. 2 차 평균입자크기는 0.2 $\mu$ m~1.5 $\mu$ m 가 바람직하고, 0.4 $\mu$ m~1.2 $\mu$ m 가 더욱 바람직하고, 0.6 $\mu$ m~1.1 $\mu$ m 가 가장 바람직하다. 1 차, 2 차 입자크기는 필름 중의 입자를 주사현미경으로 관찰하여, 입자에 외접하는 원의 직경을 갖고 입자크기로 하였다. 또한, 장소를 바꿔 입자 200 개를 관찰하여, 그 평균치로써 평균입자크기로 하였다.

이산화규소의 미립자는 예를 들어, 아에로질 R972, R972V, R974, R812, 200, 200V, 300, R202, OX50, TT600 (이상 일본 아에로질 (주) 제) 등의 시판품을 사용할 수 있다. 산화지르코늄의 미립자는 예를 들어, 아에로질 R976 및 R811 (이상 닛폰 아에로질 (주) 제) 의 상품명으로 시판 중인 것을 사용할 수 있다.

이중에서 아에로질 200V, 아에로질 R972V 가 1 차 평균입자크기가 20nm 이하이고, 또한 외관비중이 70g/리터 이상인 이산화규소의 미립자이고, 광학필름의 탁도를 낮게 유지하면서, 마찰계수를 낮추는 효과가 크기 때문에 특히 바람직하다.

본 발명에 있어서 2 차 평균입자크기가 작은 입자를 갖는 셀룰로오스 아실레이트 필름을 얻기 위해서, 미립자의 분산액을 조제할 때에 몇가지 수법을 생각해 볼 수 있다. 예를 들어, 용제와 미립자를 교반혼합한 미립자 분산액을 미리 작성하고, 이 미립자 분산액을 별도 준비한 소량의 셀룰로오스아실레이트 용액에 첨가하여 교반용해하고, 추가로 메인의 셀룰로오스 아실레이트 도핑액과 혼합하는 방법이 있다. 이 방법은 이산화규소 미립자의 분산성이 좋고, 이산화규소 미립자가 다시 재응집하기 어려운 점에서 바람직한 조제 방법이다. 이밖에도, 용제에 소량의 셀룰로오스에스테르를 첨가하여 교반용해한 후, 이것에 미립자를 첨가하여 분산기로 분산시켜 이것을 미립자 첨가액으로 하고, 이 미립자 첨가액을 인라인 믹서로 도핑액과 충분히 혼합하는 방법도 있다. 본 발명은 이들 방법에 한정되지 않지만, 이산화규소 미립자를 용제 등과 혼합하여 분산할 때의 이산화규소의 농도는 5~30 질량% 가 바람직하고, 10~25 질량% 가 더욱 바람직하고, 15~20 질량% 가 가장 바람직하다. 분산농도가 높은 편이 첨가량에 대한 액 탁도가 낮아져, 헤이즈, 응집물이 좋아지기 때문에 바람직하다. 최종적인 셀룰로오스아실레이트의 도핑용액 중에서의 매트제의 첨가량은 1m<sup>2</sup> 당 0.01~1.0g 이 바람직하고, 0.03~0.3g 이 더욱 바람직하고, 0.08~0.16 g 이 가장 바람직하다.

사용되는 용제는 저급 알코올류로서는 바람직하게는 메틸알코올, 에틸알코올, 프로필알코올, 이소프로필알코올, 부틸알코올 등을 들 수 있다. 저급 알코올 이외의 용매로서는 특히 한정되지 않지만, 셀룰로오스에스테르의 제막시에 사용되는 용제를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 탄소원자수가 1~7 인 할로겐화 탄화수소에서 선택되는 용매를 들 수 있다. 용매는 1 종류만 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

#### 가소제, 열화방지제, 박리제

상기 광학이방성을 저하시키는 화합물, 파장 분산 조정제 외에, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름에는 각 조제 공정에서 용도에 따른 각종 첨가제 (예를 들어, 가소제, 자외선방지제, 열화방지제, 박리제, 적외선흡수제 등) 를 첨가할 수 있고, 그것들은 고체이어도 되고 유상물이어도 된다. 즉, 그 용점이나 비점이 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어 20℃ 이하와 20℃ 이상의 자외선 흡수재료의 혼합이나, 동일하게 가소제의 혼합 등이고, 예를 들어 일본 공개특허공보 2001-151901호 등에 기재되어 있다. 또, 적외선흡수염료로서는 예를 들어 일본 공개특허공보 2001-194522 호에 기재되어 있다. 또한 그 첨가 시기는 도프 제작 공정 중 아무 때나 첨가해도 되지만, 도프 조제공정의 마지막 조제공정에 첨가제를 첨가하여 조제하는 공정을 추가하여 행해도 된다. 또한, 각 소재의 첨가량은 기능이 발휘되는 한은 특별히 한정되지 않는다. 또한, 셀룰로오스 아실레이트 필름이 다층으로 형성되는 경우, 각 층의 첨가물의 종류나 첨가량이 달라도 된다. 예를 들어 일본 공개특허공보 2001-151902호 등에 기재되어 있는데, 이들은 종래부터 알려져 있는 기술이다. 이들의 상세한 것은 발명협회 공개 기보 (공개 기보 번호 2001-1745, 2001 년 3 월 15 일 발행, 발명협회) 16 페이지~22 페이지에 상세하게 기재되어 있는 소재를 바람직하게 사용할 수 있다.

#### 화합물의 첨가비율

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름에 있어서는 분자량이 3000 이하인 화합물의 총량은 셀룰로오스 아실레이트 중량에 대하여 5~45% 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 10~40% 이고, 더욱 바람직하게는 15~30% 이다. 이들의 화합물로서는 전술한 바와 같이, 광학이방성을 저하시키는 화합물, 파장 분산 조정제, 자외선 방지제, 가소제, 열화방지제, 미립자, 박리제, 적외선흡수제 등이고, 분자량으로서 3000 이하가 바람직하고, 2000 이하가 보다 바람직하고, 1000 이하가 더욱 바람직하다. 이들 화합물의 총량이 5% 이하이면, 셀룰로오스아실레이트 단일체의 성질이 발휘되기 쉬워서, 예를 들어 온도나 습도의 변화에 대하여 광학성능이나 물리적강도가 변동되기 쉬워지는 등의 문제가 있다. 또한 이들 화합물의 총량이 45% 이상이면, 셀룰로오스 아실레이트 필름 중에 화합물이 상용하는 한계를 넘어, 필름표면으로 석출되어 필름이 백탁되는 (필름으로부터의 블리딩) 등의 문제가 생기기 쉬워진다.

#### 셀룰로오스아실레이트 용액의 유기용매

본 발명에서는 솔벤트 캐스트법에 의해 셀룰로오스 아실레이트 필름을 제조하는 것이 바람직하고, 셀룰로오스아실레이트를 유기용매에 용해한 용액 (도프) 을 사용하여 필름은 제조된다. 본 발명의 주용매로서 바람직하게 사용되는 유기용매는 탄소원자수가 3~12 인 에스테르, 케톤, 에테르, 및 탄소원자수가 1~7 인 할로겐화탄화수소에서 선택되는 용매가 바람직하다. 에스테르, 케톤 및 에테르는 환상구조를 갖고 있어도 된다. 에스테르, 케톤 및 에테르의 관능기 (즉, -O-, -CO- 및

-COO-) 중 어느 하나를 두 개 이상 갖는 화합물도, 주용매로서 사용할 수 있고, 예를 들어 알코올성 수산기와 같은 다른 관능기를 갖고 있어도 된다. 2 종류 이상의 관능기를 갖는 주용매의 경우, 그 탄소원자수는 어느 하나의 관능기를 갖는 화합물의 규정범위 내이면 된다.

이상 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름에 대하여는 염소계의 할로젠화 탄화수소를 주용매로 해도 되고, 발명협회 공개 기보 2001-1745 (12 페이지~16 페이지) 에 기재되어 있는 바와 같이, 비염소계 용매를 주용매로 해도 되고, 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름은 특별히 한정되지 않는다.

기타, 본 발명의 셀룰로오스아실레이트 용액 및 필름에 대한 용매는 그 용해방법도 포함하여 이하의 특허에 개시되어 있고, 바람직한 태양이다. 그것들은 예를 들어, 일본 공개특허공보 2000-95876호, 일본 공개특허공보 평12-95877호, 일본 공개특허공보 평10-324774호, 일본 공개특허공보 평8-152514호, 일본 공개특허공보 평10-330538호, 일본 공개특허공보 평9-95538호, 일본 공개특허공보 평9-95557호, 일본 공개특허공보 평10-235664호, 일본 공개특허공보 평12-63534호, 일본 공개특허공보 평11-21379호, 일본 공개특허공보 평10-182853호, 일본 공개특허공보 평10-278056호, 일본 공개특허공보 평10-279702호, 일본 공개특허공보 평10-323853호, 일본 공개특허공보 평10-237186호, 일본 공개특허공보 평11-60807호, 일본 공개특허공보 평11-152342호, 일본 공개특허공보 평11-292988호, 일본 공개특허공보 평11-60752호, 일본 공개특허공보 평11-60752호 등의 각 공보에 기재되어 있다. 이들 특허에 의하면 본 발명의 셀룰로오스아실레이트에 바람직한 용매 뿐만 아니라, 그 용액물성이나 공존시키는 공존물질에 대해서도 기재되어 있으며 본 발명에서도 바람직한 태양이다.

### 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조공정

#### 용해공정

본 발명의 셀룰로오스아실레이트 용액 (도핑) 의 조제는 그 용해방법은 특별히 한정되지 않고, 실온이어도 되고 나아가서는 냉각용해법 또는 고온용해방법, 나아가서는 이들의 조합으로 실시된다. 본 발명에서의 셀룰로오스아실레이트 용액의 조제, 나아가서는 용해공정에 수반되는 용액농축, 여과의 각 공정에 관해서는 발명협회 공개 기보 (공개 기보 번호 2001-1745, 2001 년 3 월 15 일 발행, 발명협회) 22 페이지~25 페이지에 상세히 기재되어 있는 제조공정을 바람직하게 사용할 수 있다.

#### 도핑용액의 투명도

본 발명에서 사용하는 셀룰로오스아실레이트 용액의 도핑 투명도로서는 85% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 88% 이상이고, 더욱 바람직하게는 90% 이상이다. 본 발명에서는 셀룰로오스아실레이트 도핑용액에 각종 첨가제가 충분히 용해되어 있는 것을 확인하였다. 구체적인 도핑투명도의 산출방법으로서 도핑용액을 가로세로 1cm 의 유리셀에 주입하고, 분광광도계 (UV-3150, 시마즈 제작소) 로 550nm 의 흡광도를 측정하였다. 용매만을 미리 블랭크로서 측정해 두고, 블랭크의 흡광도와와의 비로부터 셀룰로오스아실레이트 용액의 투명도를 산출하였다.

#### 유연, 건조, 권취공정

다음에, 본 발명의 셀룰로오스아실레이트 용액을 사용한 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조방법에 관해서 설명한다. 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름을 제조하는 방법 및 설비는 종래 셀룰로오스트리아세테이트 필름 제조에 제공하는 용액유연 제막방법 및 용액유연 제막장치를 사용할 수 있다. 예를 들어, 용해기 (포트) 에서 조제된 도프 (셀룰로오스아실레이트 용액) 를 저장 포트에 일단 저장하고, 도프에 포함되어 있는 기포를 제거하여 최종적으로 조제한다. 도프를 도프 배출구로부터, 예를 들어 회전수에 따라서 고정밀도로 정량 송액할 수 있는 가압형 정량 기어펌프를 통해서 가압형 다이에 보내고, 도핑을 가압형 다이의 구금 (슬릿) 으로부터 엔드리스로 주행하고 있는 유연부의 금속지지체 위에 균일하게 유연되고, 금속지지체가 거의 일주한 박리점에서, 반건조시킨 도핑막 (웹이라고도 부른다) 를 금속지지체로부터 박리한다. 얻어지는 웹의 양단을 클립으로 잡고, 폭을 유지하면서 텐터로 반송하여 건조시키고, 계속해서 얻어진 필름을 건조장치의 롤군에 의해 기계적으로 반송하여 건조를 종료하여 권취기로 롤상으로 소정 길이로 권취한다. 텐터와 롤군의 건조장치의 조합은 그 목적에 따라 바뀐다. 또한, 본 발명에서 사용하는 셀룰로오스 아실레이트 필름은 편광막에 대한 표면가공을 위해, 도포장치가 부가되는 경우가 많다. 이들에 관해서는 발명협회 공개 기보 (공개 기보 번호 2001-1745, 2001 년 3 월 15 일 발행, 발명협회) 25 페이지~30 페이지에 상세히 기재되어 있고, 유연 (공유연을 포함한다), 금속지지체, 건조, 박리 등으로 분류되어, 본 발명에 있어서 바람직하게 사용할 수 있다.

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

#### 고습도 처리 후의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 광학성능변화

##### 셀룰로오스 아실레이트 필름 물성평가

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 환경변화에 의한 광학성능의 변화에 관해서는 60 $^{\circ}$ C, 90% RH 로 240 시간 처리한 셀룰로오스 아실레이트 필름의 Re 및 Rth 의 변화량이 15nm 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 12nm 이하이고, 10nm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

##### 고온도 처리 후의 필름의 광학성능변화

또, 80 $^{\circ}$ C 에서 240 시간 처리한 셀룰로오스 아실레이트 필름의 Re 및 Rth 의 변화량이 15nm 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 12nm 이하이고, 10nm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

##### 필름가열처리 후의 화합물 휘산량

본 발명에서 사용하는 셀룰로오스 아실레이트 필름으로서는 Rth 를 저하시키는 화합물과,  $\Delta$ Rth 를 저하시키는 화합물은, 80 $^{\circ}$ C 에서 240 시간 처리한 셀룰로오스 아실레이트 필름으로부터의 화합물의 휘산량이 30% 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 25% 이하이고, 20% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

또, 셀룰로오스 아실레이트 필름으로부터의 휘산량은 80 $^{\circ}$ C, 240 시간 처리한 필름 및 미처리의 셀룰로오스 아실레이트 필름을 각각 용매에 녹여, 액체 고속크로마토그래피를 이용하여 화합물을 검출하고, 화합물의 피크면적을 필름 중에 잔존한 화합물량으로서, 하기 식에 의해 산출하였다.

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

##### 셀룰로오스 아실레이트 필름의 유리전이온도 (Tg)

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 유리전이온도 Tg 는 80~165 $^{\circ}$ C 이다. 내열성의 관점에서, Tg 가 100~160 $^{\circ}$ C 인 것이 보다 바람직하고, 110~150 $^{\circ}$ C 인 것이 특히 바람직하다. 유리전이온도 (Tg) 의 측정은 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름시료 10mg 을, 상온으로부터 200 도까지 승강온도 속도 5 $^{\circ}$ C/분으로 시차 주사열량계 (DSC2910, T.A. 인스트루먼트) 로 열량을 측정하여 유리전이온도 (Tg) 를 산출할 수 있다.

##### 셀룰로오스 아실레이트 필름의 헤이즈

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 헤이즈는 0.01~2.0% 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.05~1.5% 이고, 0.1~1.0% 인 것이 더욱 바람직하다. 헤이즈의 측정은 예를 들어, 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름시료 40mm $\times$ 80mm 를, 25 $^{\circ}$ C, 60% RH 로, 헤이즈미터 (HGM-2DP, 스가 시험기) 를 사용하여 JIS K-6714 에 따라서 측정할 수 있다.

##### 셀룰로오스 아실레이트 필름의 Re, Rth 의 습도의존성

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

##### 셀룰로오스 아실레이트 필름의 평형 함수율

본 발명에서 사용하는 셀룰로오스 아실레이트 필름은 폴리비닐알코올 등의 수용성 폴리머와의 접착성을 손상시키지 않기 때문에, 막두께 여부에 관계없이, 25℃, 80% RH 에서의 평형 함수율이 0~4% 인 것이 바람직하고, 0.1~3.5% 인 것이 보다 바람직하고, 1~3% 인 것이 특히 바람직하다. 4% 이하의 평형 함수율로 함으로써, 리타레이션의 습도변화에 의한 의존성을 보다 작게 할 수 있어 바람직하다.

본 발명의 함수율은 셀룰로오스 아실레이트 필름시료 7mm×35mm 를 수분측정기, 시료건조장치 (CA-03, VA-05, 모두 미츠비시 화학 (주)) 를 이용하여 쥬 피셔법으로 측정하여 수분량 (g) 을 시료중량 (g) 으로 나누어 산출할 수 있다.

#### 셀룰로오스 아실레이트 필름의 투습도

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 투습도는 JIS 규격 JISZ0208 을 바탕으로, 온도 60℃, 습도 95% RH 의 조건에서 측정하여, 막두께 80μm 로 환산하여 400~2000g/m<sup>2</sup> · 24h 인 것이 바람직하다. 500~1800g/m<sup>2</sup> · 24h 인 것이 보다 바람직하고, 600~1600g/m<sup>2</sup> · 24h 인 것이 특히 바람직하다. 2000g/m<sup>2</sup> · 24h 이하로 함으로써, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 Re, Rth 의 습도의존성의 절대치를 0.5nm/% RH 이하로 보다 용이하게 유지할 수 있게 되고, 또한 액정표시장치의 색미의 변화나 시야각의 저하를 보다 효과적으로 억제할 수 있다. 또한, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 투습도를 400g/m<sup>2</sup> · 24h 이상으로 함으로써, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 접착제가 건조되기 쉬워져, 접착성이 보다 좋아진다.

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

투습도의 측정법은 「고분자의 물성 II」 (고분자실험 강좌 4 코리츠 출판) 의 285 페이지~294 페이지: 증기투과량의 측정 (질량법, 온도계법, 증기압법, 흡착량법) 에 기재된 방법을 적용할 수 있고, 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름 시료 70mmφ를 25℃, 90% RH 및 60℃, 95% RH 로 각각 24 시간 조습하고, 투습시험장치 (KK-709007, 토요정기 (주)) 를 이용하여 JIS Z-0208 에 따라서, 단위면적당 수분량을 산출 (g/m<sup>2</sup>) 하여 투습도 = 조습 후 중량 - 조습 전 중량으로 구하였다.

#### 필름의 치수변화

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 치수안정성은 60℃, 90% RH 의 조건 하에 24 시간 정치한 경우 (고습) 의 치수변화율 및 90℃, 5% RH 의 조건 하에 24 시간 정치한 경우 (고온) 의 치수변화율이 모두 0.5% 이하인 것이 바람직하다.

보다 바람직하게는 0.3% 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.15% 이하이다.

본 발명의 치수변화율은 이하에 설명하는 방법으로 구한 것이다. 즉, 셀룰로오스 아실레이트 필름시료 30mm × 120mm 를 2 장 준비하고, 25℃, 60% RH 에서 24 시간 조습하고, 자동 펀치기 (신토 과학 (주)) 를 이용하여 양단에 6mmφ의 구멍을 100mm 간격으로 뚫고, 펀치간격의 원치수 (L0) 로 하였다. 1 장의 시료를 60℃, 90% RH 로 24 시간 처리한 후의 펀치간격의 치수 (L1) 를 측정하고, 다른 1 장의 시료를 90℃, 5% RH 로 24 시간 처리한 후의 펀치간격의 치수 (L2) 를 측정하였다. 모든 간격의 측정에 있어서 최소 눈금 1/1000mm 까지 측정하였다. 60℃, 90% RH (고습) 의 치수변화율 = { | L0 - L1 | / L0 } × 100, 90℃, 5% RH (고온) 의 치수변화율 = { | L0 - L2 | / L0 } × 100 으로서 치수변화율을 구하였다.

#### 필름의 탄성률

(탄성률)

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 탄성률은 200~500kgf/mm<sup>2</sup> 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 240~470kgf/mm<sup>2</sup> 이고, 더욱 바람직하게는 270~440kgf/mm<sup>2</sup> 이다. 본 발명의 탄성률은 토요 볼드윈계 만능 인장시험기 STM T50BP 를 사용하여, 23℃, 70% 분위기 중, 인장속도 10%/분으로 0.5% 신장률에서의 응력을 측정하여 얻어지는 값을 말한다.

#### 필름의 광탄성계수

(광탄성계수)

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

연신 전후에 있어서의 정면 리타데이션 변화, 지상축의 검출

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

지상축을 갖는 방향

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름은 편광막이 기계반송방향 (MD 방향) 에 흡수축을 갖기 때문에, 셀룰로오스 아실레이트 필름은 지상축이 MD 방향 근방 또는 TD 근방에 있는 것이 바람직하다. 지상축이 편광막과 평행 또는 직교시킴으로써 광누출이나 색미변화를 저감할 수 있다. 근방이란, 예를 들어 지상축과 MD 또는 TD 방향이  $0 \sim 10^\circ$ , 바람직하게는  $0 \sim 5^\circ$  의 범위에 있는 것을 나타낸다.

고유 복굴절이 정인 셀룰로오스 아실레이트 필름

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름은 필름면 내에서, 지상축을 갖는 방향으로 연신하면 정면 리타데이션이 커지고, 지상축을 갖는 방향과 수직인 방향으로 연신하면 정면 리타데이션이 작아진다. 이것은 고유 복굴절이 정인 것을 나타내는 것이며, 셀룰로오스 아실레이트 필름 중에서 발현한 리타데이션을 상쇄하기 위해서는 지상축과 수직 방향으로 연신하는 것이 유효하다. 이 방법으로서의 예를 들어, 필름이 기계반송방향 (MD 방향) 에 지상축을 갖고 있는 경우에 MD 와는 수직인 방향 (TD 방향) 으로 텐터연신을 사용하여 정면 리타데이션을 작게 하는 것을 생각할 수 있다. 반대의 예로서, TD 방향에 지상축을 갖고 있는 경우에는 MD 방향의 기계반송률의 장력을 강화하여 연신함으로써 정면 리타데이션을 작게 하는 것을 생각할 수 있다.

고유복굴절이 부인 셀룰로오스 아실레이트 필름

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름은 지상축을 갖는 방향으로 연신하면 정면 리타데이션이 작아지고, 지상축을 갖는 방향과 수직인 방향으로 연신하면 정면 리타데이션이 커지는 경우도 있다. 이것은 고유복굴절이 부인 것을 나타내는 것이며, 필름 속에서 발현한 리타데이션을 상쇄하기 위해서는 지상축과 동일 방향으로 연신하는 것이 유효하다. 이 방법으로서의 예를 들어, 셀룰로오스 아실레이트 필름이 기계반송방향 (MD 방향) 에 지상축을 갖고 있는 경우에 MD 방향의 기계반송률의 장력을 강화하여 연신함으로써 정면 리타데이션을 작게 하는 것을 생각할 수 있다. 반대의 예로서, TD 방향에 지상축을 갖고 있는 경우에는 MD 와는 수직인 방향 (TD 방향) 으로 텐터연신을 사용하여 정면 리타데이션을 작게 하는 것을 생각할 수 있다.

셀룰로오스 아실레이트 필름의 평가방법

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름을 평가함에 있어, 후술하는 본원 실시예에서는 이하의 방법으로 측정하여 실시하였다.

(면내의 리타데이션 Re, 막두께 방향의 리타데이션 Rth)

시료 30mm × 40mm 를 25℃, 60% RH 로 2 시간 조습하고, Re( $\lambda$ ) 는 자동 복굴절계 KOBRA 21ADH (오지 계측기기 (주) 제) 에 있어서 파장  $\lambda$ nm 의 빛을 필름 법선방향에 입사시켜 측정하였다. 또한, Rth ( $\lambda$ ) 는 상기 Re ( $\lambda$ ) 와, 면내의 지상축을 경사축으로서 필름 법선방향을 0°로 하여 샘플을 10°마다 50°까지 경사시켜 파장  $\lambda$ nm 의 빛을 입사시켜 측정한 리타레이션값을 기초로, 평균굴절률의 가정치 1.48 및 막두께를 입력하여 산출하였다.

(Re, Rth 의 파장분산측정)

시료 30mm × 40mm 를, 25℃, 60% RH 로 2 시간 조습하고, 엘립소미터 M-150 (닛폰 분광 (주) 제) 에 있어서 파장 780nm 부터 380nm 의 빛을 필름 법선방향으로 입사시킴으로써 각 파장에서의 Re 를 구하여 Re 의 파장분산을 측정하였다. 또한, Rth 의 파장분산에 관해서는 상기 Re, 면내의 지상축을 경사축으로서 필름 법선방향에 대하여 +40°경사진 방향에서 780~380nm 의 파장의 빛을 입사시켜 측정한 리타레이션값, 및 면내의 지상축을 경사축으로서 필름 법선방향에 대하여 -40°경사진 방향에서 파장 780~380nm 의 빛을 입사시켜 측정한 리타레이션값의 총 세 방향에서 측정한 리타레이션값을 기초로, 평균굴절률의 가정치 1.48 및 막두께를 입력하여 산출하였다.

(분자배향측)

시료 70mm × 100mm 를, 25℃, 65% RH 로 2 시간 조습하고, 자동 복굴절계 (KOBRA 21DH, 오지 계측 (주)) 를 이용하여 수직입사에 있어서의 입사각을 변화시켰을 때의 위상차로부터 분자배향측을 산출하였다.

(축 어긋남)

또한, 자동 복굴절계 (KOBRA-21ADH, 오지 계측 기기 (주)) 로 축 어긋남 각도를 측정하였다. 폭방향에 전체 폭에 걸쳐 등간격으로 20 점 측정하여 절대치의 평균치를 구하였다. 또한, 지상축각도 (축 어긋남) 의 레인지란, 폭방향 전역에 걸쳐 등간격으로 20 점 측정하고, 축 어긋남의 절대치가 큰 쪽부터 4 점의 평균과 작은 쪽부터 4 점의 평균의 차를 취한 것이다.

(투과율)

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

(분광특성)

시료 13mm × 40mm 를, 25℃, 60% RH 로 분광광도계 (U-3210, (주) 히타치 제작소) 를 이용하여 파장 300~450nm 에서의 투과율을 측정하였다. 경사폭은 72% 의 파장 15% 의 파장으로 구하였다. 한계파장은 (경사폭/2)+5% 의 파장으로 나타내었다. 흡수단은 투과율 0.4% 의 파장으로 나타내었다. 이것으로부터 380nm 및 350nm 의 투과율을 평가하였다.

셀룰로오스 아실레이트 필름 표면의 성상

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 표면은 JISB0601-1994 에 근거하는 그 막의 표면요철의 산술 평균조도 (Ra) 가 0.1 $\mu$ m 이하, 및 최대높이 (Ry) 가 0.5 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다. 바람직하게는 산술평균조도 (Ra) 가 0.05 $\mu$ m 이하, 및 최대높이 (Ry) 가 0.2 $\mu$ m 이하이다. 막표면의 요철 형상은 원자간력 현미경 (AFM) 에 의해 평가할 수 있다.

셀룰로오스 아실레이트 필름의 리타레이션의 면내 편차

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

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

식 중, Re(MAX), Rth(MAX) - 는 임의로 잘라낸 1m 사방의 필름의 최대 리타레이션값, Re(MIN), Rth(MIN) 는 최소치이다.

셀룰로오스 아실레이트 필름의 보류성

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

#### (보류성의 평가방법)

시료를 10cm×10cm 의 크기로 재단하고, 23℃, 55% RH 의 분위기 하에서 24 시간 방치 후의 질량을 측정하여, 80±5℃, 90±10% RH 의 조건 하에서 48 시간 방치하였다. 처리 후의 시료의 표면을 가볍게 닦고, 23℃, 55% RH 로 1 일 방치 후의 질량을 측정하여 이하의 방법으로 보류성을 계산하였다.

보류성 (질량%) = {(방치 전의 질량 - 방치 후의 질량) / 방치 전의 질량} × 100

#### (필름의 역학적 특성)

##### 컬

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 폭방향의 컬값은 -10/m ~ +10/m 인 것이 바람직하다. 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름에는 접합 등을 장척으로 실시할 때에, 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 폭방향의 컬값을 전술한 범위 내로 함으로써, 필름의 핸들링에 지장을 초래하거나, 필름의 절단이 일어나는 것을 보다 효과적으로 막을 수 있다. 또한, 필름의 에지나 중앙부 등에서, 필름이 반송롤과 강하게 접촉하기 때문에 진애가 발생되기 쉬워 필름 상에 이물이 많이 부착되고, 광학보상필름의 점결함이나 도포 줄무늬의 빈도가 허용치를 넘게 되는 것을 보다 효과적으로 방지할 수 있다. 또한, 편광막과 부착할 때에 기포가 들어 가는 것을 막을 수 있는 관점에서도 바람직하다.

컬값은 미국 국가 규격협회가 규정하는 측정방법 (ANSI/ASCPH1. 29-1985) 에 따라서 측정할 수 있다.

#### (인열강도)

JIS K7128-2: 1998 의 인열시험방법에 근거하는 인열강도 (엘루멘돌프 인열법) 가, 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 막두께가 20~80 $\mu$ m 인 범위에 있어서, 2g 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 5~25g 이고, 더욱 바람직하게는 6~25g 이다. 또한, 60 $\mu$ m 환산으로 8g 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8~15g 이다. 구체적으로는 시료편 50mm×64mm 를, 25℃, 65% RH 의 조건 하에 2 시간 조습한 후에 경하중 인열강도 시험기를 사용하여 측정할 수 있다.

#### 셀룰로오스 아실레이트 필름의 잔류용제량

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름에 대한 잔류용제량이, 0.01~1.5 질량% 의 범위가 되는 조건으로 건조시키는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01~1.0 질량% 이다. 본 발명에 사용하는 편광막의 잔류용제량은 1.5% 이하로 함으로써 컬을 억제할 수 있다. 1.0% 이하인 것이 보다 바람직하다. 이것은 전술한 솔벤트 캐스트 방법에 의한 막형성시의 잔류용제량이 적어짐으로써 자유퇴적이 작아지는 것이 주요 효과 요인이 되기 때문인 것으로 생각된다.

#### 셀룰로오스 아실레이트 필름의 흡습팽창계수

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 흡습팽창계수는 30×10<sup>-5</sup>% RH 이하로 하는 것이 바람직하다. 흡습팽창계수는 15×10<sup>-5</sup>% RH 이하로 하는 것이 바람직하고, 10×10<sup>-5</sup>% RH 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또, 흡습팽창계수는 작은 편이 바람직하지만, 통상은 1.0×10<sup>-5</sup>% RH 이상의 값이다. 흡습팽창계수는 일정 온도 하에서 상대습도를 변화시켰을 때의 시료의 길이 변화량을 나타낸다.

#### 표면처리

셀룰로오스 아실레이트 필름은 경우에 따라 표면처리를 실시함으로써, 셀룰로오스 아실레이트 필름과의 접촉성을 향상시킬 수 있다. 예를 들어 글로방전처리, 자외선조사처리, 코로나처리, 화염처리, 산 또는 알칼리 처리를 사용할 수 있다. 여기

서 말하는 글로방전처리란,  $10^{-3} \sim 20$ Torr 의 저압 가스 하에서 일어나는 저온플라즈마이어도 되고, 또한 대기압 하에서의 플라즈마처리도 바람직하다. 플라즈마 여기성 기체란 상기한 바와 같은 조건에서 플라즈마 여기되는 기체를 말하고, 아르곤, 헬륨, 네온, 크립톤, 제논, 질소, 이산화탄소, 테트라플루오로메탄과 같은 프레온류 및 그것들의 혼합물 등을 들 수 있다. 이들에 관해서는 상세한 내용이 발명협회 공개 기보 (공개 기보 번호 2001-1745, 2001년 3월 15일 발행, 발명협회) 30페이지~32페이지에 상세히 기재되어 있고, 본 발명에서 바람직하게 사용할 수 있다.

#### 알칼리 비누화 처리에 의한 셀룰로오스 아실레이트 필름표면의 접촉각

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 표면처리의 유효한 수단으로서 알칼리 비누화 처리를 들 수 있다. 이 경우, 알칼리 비누화 처리 후의 셀룰로오스 아실레이트 필름표면의 접촉각이  $55^\circ$ 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는  $50^\circ$ 이하이고,  $45^\circ$ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 접촉각의 평가법은 알칼리 비누화 처리 후의 필름표면에 직경 3mm의 물방울을 떨어뜨려, 셀룰로오스 아실레이트 필름표면과 물방울이 이루는 각도를 구하는 통상의 수법에 의해서 친수성의 평가로서 사용할 수 있다.

#### 내광성

본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 광내구성의 지표로서, 슈퍼 제논광을 240시간 조사한 셀룰로오스 아실레이트 필름의 색차  $\Delta E^*_{ab}$ 가 20이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 18이하이고, 15이하인 것이 더욱 바람직하다. 색차의 측정은 예를 들어, UV3100 (시마즈 제작소 제) 을 사용하여 실시할 수 있다. 측정의 방법은 셀룰로오스 아실레이트 필름을  $25^\circ\text{C}$  60% RH 로 2시간 이상 조습한 후, 제논광 조사 전의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 컬러를 측정하여 초기치 ( $L0^*$ ,  $a0^*$ ,  $b0^*$ ) 를 구한다. 그리고, 셀룰로오스 아실레이트 필름 단일체로, 슈퍼 제논 웨더 미터 SX-75 (스가 시험기 (주) 제) 를 이용하여,  $150\text{W}/\text{m}^2$ ,  $60^\circ\text{C}$  50% RH 조건에서 크세논광을 240시간 조사한다. 소정 시간의 경과 후, 셀룰로오스 아실레이트 필름을 항온조로부터 꺼내고,  $25^\circ\text{C}$  60% RH 로 2시간 조습한 후에, 다시 컬러측정을 하여 조사 경시 후의 값 ( $L1^*$ ,  $a1^*$ ,  $b1^*$ ) 을 구하였다. 이들로로부터, 색차  $\Delta E^*_{ab} = ((L0^* - L1^*)^2 + (a0^* - a1^*)^2 + (b0^* - b1^*)^2)^{0.5}$  를 구함으로써 측정할 수 있다.

#### [실시에]

이하에 실시예와 비교예를 들어 본 발명의 특징을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리내용, 처리순서 등은 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 의해 한정적으로 해석되어서는 안된다.

#### [실시예 1]

##### <IPS 모드 액정 셀 1의 제작>

1장의 유리기관 상에, 도 1에 나타내는 바와 같이, 인접하는 전극 사이의 거리가  $20\mu\text{m}$ 가 되도록 전극 (도 1 중 2 및 3) 을 배치하고, 그 위에 폴리이미드막을 배향막으로서 형성하여 러빙처리를 실시하였다. 도 1 중에 나타내는 방향 4에 러빙처리를 실시하였다. 별도로 준비한 1장의 유리기관의 일방의 표면에 폴리이미드막을 형성하여 러빙처리를 실시하여 배향막으로 하였다. 2장의 유리기관을 배향막끼리를 대향시키고, 기관의 간격 (갭; d) 을  $3.9\mu\text{m}$ 로 하여 2장의 유리기관의 러빙 방향이 평행하게 되도록 겹쳐 접합하고, 이어서 굴절률 이방성 ( $\Delta n$ ) 이 0.0769 및 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$ ) 이 정의 4.5인 네마틱 액정조성물을 봉입하였다. 액정층의  $d \cdot \Delta n$  의 값은 300nm 이었다.

##### <제 1 위상차 영역 1의 제작>

하기 (A) 의 공중합체 10중량부에, 하기 (B) 의 모노머 혼합물 90중량부를 그래프트 중합시킨 스티렌계 폴리머 170g 을 2염화메틸렌 830g 에 용해시켰다.

(A) 스티렌/부타디엔 공중합체 (질량비: 20/80)

(B) 스티렌/아크릴로니트릴/ $\alpha$ -메틸스티렌 (질량비: 60/20/20)

이 용액을 건조 후의 막두께가 105 $\mu\text{m}$  가 되도록 유리판 상에 유연하여 5 분간 실온에서 방치한 후, 45 $^{\circ}\text{C}$  의 온풍으로 20 분간 건조시키고, 얻어진 필름(막)을 유리판으로부터 박리하였다. 이 필름을 사각형의 테두리에 붙여 70 $^{\circ}\text{C}$  에서 1 시간 건조시켰다. 또한 110 $^{\circ}\text{C}$  에서 15 시간 건조시킨 후, 115 $^{\circ}\text{C}$  의 조건에서 인장 시험기 (스트로그래프 R2, (주) 토요 정기 제) 로, 1.9 배의 배율로 1 축 연신을 실시하였다. 상기한 바와 같이 하여, 스티렌계 폴리머의 1 축 연신 필름 얻어진 필름의 리타데이션을 측정하였다. Re 는 185nm 이고, Rth 는 -92nm 이었다. 이 필름은 굴절률 이방성이 부(負)이고, 또한 필름의 광축은 필름면에 평행한 방향에 있었다 (즉 필름 면내에 있었다). 이 필름을 제 1 위상차 영역 1 로 하였다.

<제 2 위상차 영역 1 의 제작>

하기 조성물을 믹싱탱크에 투입하여 가열하면서 교반하여 각 성분을 용해시키고, 하기 조성을 갖는 셀룰로오스아세테이트 용액을 조제하였다.

셀룰로오스아세테이트 용액의 조성

아세틸화도 60.9% 의 셀룰로오스아세테이트 100 질량부

트리페닐포스페이트 (가소제) 7.8 질량부

비페닐디페닐포스페이트 (가소제) 3.9 질량부

메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 300 질량부

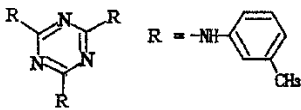
메탄올 (제 2 용매) 54 질량부

1-부탄올 (제 3 용매) 11 질량부

별도의 믹싱탱크에, 하기 리타데이션 상승제 16 질량부, 메틸렌클로라이드 80 질량부 및 메탄올 20 질량부를 투입하여 가열하면서 교반하여 리타데이션 상승제 용액을 조제하였다. 셀룰로오스아세테이트 용액 487 질량부에 리타데이션 상승제 용액 11 질량부를 혼합하여 충분히 교반하여 도프를 조제하였다.

[화학식 36]

리타데이션 상승제



얻어진 도프를, 밴드 유연기를 사용하여 유연하였다. 밴드 상에서의 막면 온도가 40 $^{\circ}\text{C}$  로 된 다음, 60 $^{\circ}\text{C}$  의 온풍으로 1 분간 건조시키고, 필름을 밴드로부터 떼어냈다. 다음에 필름을 140 $^{\circ}\text{C}$  의 건조풍으로 10 분간 건조시켜 두께 80 $\mu\text{m}$  의 필름을 제작하였다.

이 필름의 광학특성은 자동 복굴절률계 (KOBRA-21ADH, 오지 계측 기기 (주) 제) 를 사용하여, Re 의 광입사각도 의존성을 측정함으로써 구한 바, Re=15nm, Rth=120nm 이었다. 이 필름을 제 2 위상차 영역 1 로 하였다.

<위상차막이 부가된 제 1 편광판 1 의 제작>

제 1 위상차 영역 1 을, 시판 중인 편광판 (HLC2-5618, (주) 산리츠 제) 의 투과축과 제 1 위상차 영역 1 의 지상축이 직교하도록 부착하였다. 또한, 이 제 1 위상차 영역 1 에 시판 중인 접착제를 20 $\mu\text{m}$  의 두께로 도포하고, 제 2 위상차 영역 1 을, 그 지상축이 편광판의 투과축과 직교하도록 부착하여 위상차막이 부가된 제 1 편광판 1 을 형성하였다.

<액정표시장치 1 의 제작>

상기에서 제작한 IPS 모드 액정 셀 1의 일방에, 위상차막이 부가된 제 1 편광판 1을 부착하였다. 이 때, 제 1 위상차 영역 1의 지상축이, 액정 셀의 러빙 방향과 직교하도록 (즉, 제 1 위상차 영역 1의 지상축이, 흑색 표시시의 액정 셀의 액정분자의 지상축과 직교하도록), 또한 제 2 위상차 영역 1이 액정 셀측이 되도록 부착하였다. 계속해서, IPS 모드 액정 셀 1의 다른 일방의 측에 시판 중인 편광판 (HLC2-5618, (주) 산리츠 제)을 크로스니콜의 배치로 부착하여 액정표시장치를 제작하였다. 이와 같이 제작한 액정표시장치의 누출광을 측정하였다. 측정은 우선, 암실 내에 설치된 샤우카스텐 상에, 편광판을 접합하지 않은 상태에서 액정 셀 1을 놓고, 액정 셀의 러빙 방향을 기준으로 좌측 방향으로 45도 방위에서, 또한 액정 셀 법선방향에서부터 방향 60°방향으로 1m 떨어진 곳에 설치된 휘도계로 휘도 1을 측정하였다.

이어서, 상기와 동일한 샤우카스텐 상에 실시예 1의 액정표시패널을 동일하게 배치하여 암표시의 상태에서 동일하게 휘도 2를 측정하고, 이것을 휘도 1에 대한 백분율로 나타낸 것을 누출광으로 하였다. 측정한 누출광은 0.09% 이었다.

[실시예 2]

<제 1 위상차 영역 2 및 위상차막 1의 제작>

시판 중인 셀룰로오스아세테이트 필름 (후지탁 TD80UF, 후지 사진 필름 (주) 제)의 표면을 비누화 후, 이 필름 상에 하기 조성의 배향막 도포액을 와이어바 코터로 20ml/m<sup>2</sup> 도포하였다. 60°C의 온풍으로 60초, 다시 100°C의 온풍으로 120초 건조시켜 막을 형성하였다. 다음에, 형성한 막에 필름의 지상축 방향과 평행한 방향으로 러빙처리를 실시하여 배향막을 형성하였다.

배향막 도포액의 조성

하기 변성 폴리비닐알코올 10 질량부

물 371 질량부

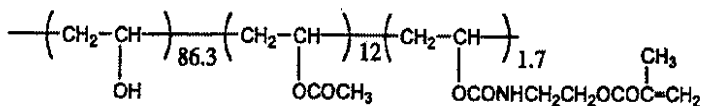
메탄올 119 질량부

글루탈알데히드 0.5 질량부

테트라메틸암모늄플루오라이드 0.3 질량부

[화학식 37]

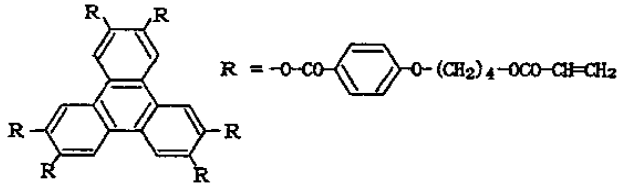
변성 폴리비닐알코올



다음에 배향막 상에 하기의 디스코틱 액정성 화합물 1.8g, 에틸렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 (V# 360, 오오사카유기화학(주) 제조) 0.2g, 광중합개시제 (이루가큐어 907, 치바가이기가사 제조), 0.06g, 증감제 (카야큐어 DETX, 닛폰화약(주) 제조) 0.02g, 공기계면층 수직배향제 (예시화합물 P-6) 0.01g을, 3.9g의 메틸에틸케톤에 용해한 용액을, #5의 와이어바로 도포하였다. 이것을 금속틀에 부착하고, 125°C의 항온조 중에서 3분간 가열하여 디스코틱 액정화합물을 배향시켰다. 다음에 100°C에서 120W/cm 고압수은등을 사용하여, 30초간 UV 조사하여 디스코틱 액정화합물을 가교하였다. 그 후, 실온까지 방랭하였다. 이와 같이 하여, 편광판 보호막이 되는 지지체 상에, 디스코틱 액정성 화합물로 형성된 위상차층을 갖는 위상차막 (1)을 제작하였다.

[화학식 38]

디스코틱 액정성 화합물



자동 굴절률계 (KOBRA-21ADH, 오우시 계측기기(주)사 제조) 를 사용하여, 편광판 보호막 (1) 의 Re 의 광입사각도 의 존성을 측정하고, 미리 측정한 셀룰로오스아세테이트 필름의 기여분을 뺀으로써, 상기에서 제작한 디스코틱 액정 위상차 층만의 광학특성을 산출한 결과, Re 가 185nm, Rth가 -93nm, 액정의 평균경사각은 89.9°이고, 디스코틱 액정이 필름면에 대해 수직으로 배향되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이 위상차층은, 굴절률 이방성이 부이고, 광축이 층면에 대해 실질적으로 평행한 것을 알 수 있었다. 또, 이 위상차층의 지상축의 방향은, 배향막의 러빙 방향과 평행하였다. 이 위상차층을 제 1 위상차 영역 (2) 으로 하였다.

<위상차막 부착 제 1 편광판 (2) 의 제작>

연신한 폴리비닐알코올 필름에 요오드를 흡착시켜 편광막을 제작하였다. 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여, 제작한 위상차막 (1) 을, 셀룰로오스아세테이트 필름이 편광막측이 되도록 편광막의 편축에 부착하였다. 편광막의 투과축과 위상차막 (1) 의 지상축 (제 1 위상차 영역 (2) 의 지상축도 이것에 일치한다) 이 직교하게 되도록 배치하였다.

시판되는 셀룰로오스아세테이트 필름 (후지텍 TD80UF, 후지사진필름(주) 제조) 에 비누화처리하여, 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여, 편광막의 반대측에 부착하였다. 다시 실시예 1 에서 제작한 아세틸셀룰로오스 필름으로 이루어지는 제 2 위상차 영역 (1) 을, 그 지상축이 상기 편광막의 투과축에 직교하게 되도록 위상차막 (1) 측에 부착하고, 위상차막 부착 제 1 편광판 (2) 을 제작하였다.

<액정표시장치 (2) 의 제작>

상기에서 제작한 IPS 모드 액정 셀 (1) 의 일방에, 상기에서 제작한 위상차막 부착 제 1 편광판 (2) 을 부착하였다. 이 때 상기 제 1 편광판 (2) 의 제 2 위상차 영역 (2) 의 지상축이, 액정 셀의 러빙 방향과 직교하게 되도록 (즉, 제 1 위상차 영역 (2) 의 지상축이, 흑표시시의 액정 셀의 액정분자의 지상축과 직교하게 되도록), 또한 제 2 위상차 영역 (1) 측이 액정 셀측이 되도록 부착하였다. 계속해서 IPS 모드 액정 셀 (1) 의 다른 일방의 측에 시판되는 편광판 (HLC2-5618, (주)산리츠 제조) 을 크로스니콜의 배치로 부착하여, 액정표시장치를 제작하였다. 이와 같이 제작한 액정표시장치의 누설광은 0.09% 이었다.

[실시예 3]

<위상차막 부착 제 1 편광판 (3) 의 제작>

실시예 2 의 위상차막 (1) 의 제작에서 사용하는 것과 동일한 조성의 디스코틱 액정 도포액을 #4.1 로 도포하여, 실시예 2 와 동일하게 하여 위상차막 (2) 을 제작하였다. 이 위상차막 (2) 의 트리아세틸셀룰로오스 지지체의 기여분을 제외한 Re 는 130nm 이고, Rth 는 -65nm 이었다. 위상차막 (2) 에 있어서, 위상차층 중, 디스코틱 액정성 화합물은 위상차막 (1) 과 동일하게 수직 배향되어 있었다. 디스코틱 액정성 화합물로 형성된 상기 위상차층은, 굴절률 이방성이 부이고, 광축이 층면에 대해 실질적으로 평행하였다. 이 위상차층을 제 1 위상차 영역 (3) 으로 하였다.

연신한 폴리비닐알코올 필름에 요오드를 흡착시켜 편광막을 제작하였다. 접착제를 사용하여, 상기 위상차막 (2) 을 디스코틱 액정층측이 편광막측이 되도록 편광막의 편축에 부착하였다. 편광막의 투과축과 위상차막 (2) 의 지상축 (제 1 위상차 영역 (2) 의 지상축도 이것에 일치한다) 가 직교하게 되도록 배치하였다. 시판되는 셀룰로오스아세테이트 필름 (후지텍 TD80UF, 후지사진필름(주) 제조) 에 비누화처리하여, 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여, 편광막의 반대측에 부착하였다. 또한 시판되는 셀룰로오스아세테이트 필름을 위상차막 (2) 측에 부착하여, 위상차막 부착 제 1 편광판 (3) 을 제작하였다. 이 경우, 위상차막 (2) 의 트리아세틸셀룰로오스 지지체와 이것에 인접하여 부착된 상기 셀룰로오스 아세테이트 필름이, 제 2 위상차 영역 (3) 으로서 기능한다. 이 제 2 위상차 영역 (3) 의 Rth 는 110nm 이고, Re 는 2nm 이었다.

<액정표시장치 (3) 의 제작>

상기에서 제작한 IPS 모드 액정 셀 (1) 의 일방에, 위상차막 부착 제 1 편광판 (3) 의 제 1 위상차 영역 (3) 의 지상축이 액정 셀의 러빙 방향과 직교하게 되도록 (즉, 제 1 위상차 영역 (3) 의 지상축이, 흑표시시의 액정 셀의 액정분자의 지상축과 직교하게 되도록), 또한 위상차막 (2) 축이 액정 셀축으로 되도록 부착하였다. 계속해서 IPS 모드 액정 셀 (1) 의 다른 일방의 축에 시판되는 편광판 (HLC2-5618, (주)산리즈 제조) 을 크로스니콜 배치로 부착하여 액정표시장치를 제작하였다. 이와 같이 제작한 액정표시장치의 누설광은 0.08% 이었다.

[실시예 4]

<지지체 (1) 의 제작>

하기의 조성물을 믹싱 탱크에 투입하여 가열하면서 교반하고, 각 성분을 용해하여 셀룰로오스아세테이트 용액 A 를 조제하였다.

<셀룰로오스아세테이트 용액 A 조성>

치환도 2.86 의 셀룰로오스아세테이트 100 질량부

트리페닐포스페이트 (가소제) 7.8 질량부

비페닐디페닐포스페이트 (가소제) 3.9 질량부

메틸렌클로라이드 (제 1 용액) 300 질량부

메탄올 (제 2 용매) 54 질량부

1-부탄올 11 질량부

다른 믹싱탱크에 하기 조성물을 투입하여 가열하면서 교반하고, 각 성분을 용해하여 첨가제 용액 B 를 조제하였다.

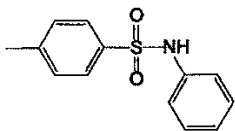
<첨가제 용액 B 의 조성>

메틸렌클로라이드 80 질량부

메탄올 20 질량부

하기 광학적 이방성 저하제 40 질량부

[화학식 39]



셀룰로오스아세테이트 용액 A 를 477 질량부에, 첨가제 용액 B 의 40 질량부를 첨가하고, 충분히 교반하여 도프를 조제하였다. 도프를 유연구로부터 0°C로 냉각한 드림 상에 유연하였다. 용매 함유율 70 질량% 인 장외에서 떼어내, 필름 폭방향의 양단을 핀텐터 (일본 공개특허공보 평4-1009호의 도 3 에 기재된 핀텐터) 로 고정하고, 용매 함유율이 3~5 질량% 인 상태에서, 횡방향 (기계방향에 수직인 방향) 의 연신률이 3% 가 되는 간격을 유지하면서 건조시켰다. 그 후, 열처리 장치의 롤 사이를 반송함으로써 더욱 건조시켜, 두께 80 $\mu$ m 의 지지체 (1) 를 제작하였다.

자동 복굴절률계 (KOBRA-21ADH, 오우시 계측기기(주)사 제조) 를 사용하여, Re 의 광입사각도 의존성을 측정하여 광학 특성을 산출한 결과, Re 가 1nm, Rth 가 6nm 인 것을 확인할 수 있었다.

<위상차막 부착 제 1 편광판 (4) 의 제작>

상기 지지체 (1) 를 지지체에 사용한 것 및 디스코틱 액정 도포액을 #4.2 바로 도포한 것 이외에는, 실시예 2 의 위상차막 (1) 의 제작과 동일하게 하여, 위상차층을 지지체 (1) 상에 형성하였다. 형성한 위상차층의 Re 는 140nm 이고, Rth 는 -70 nm 이었다. 형성한 위상차층 중, 디스코틱 액정성 화합물은, 위상차막 (1) 과 동일하게 수직배향되어 있었다. 디스코틱 액정성 화합물로 형성된 상기 위상차층은, 굴절률 이방성이 부이고, 광축이 층면에 대해 실질적으로 평행하였다. 이것을 제 1 위상차 영역 (4) 으로 하였다.

또한, 리타레이션 상승제 용액을 9.2 질량부로 한 것 이외에는 실시예 1 의 제 2 위상차 영역 (1) 의 제작과 동일한 방법으로, 셀룰로오스아세테이트 필름을 제작하였다. 제작한 셀룰로오스아세테이트 필름의 Rth 는 110nm 이고, Re 는 7nm 이었다. 이 셀룰로오스아세테이트 필름을 제 2 위상차 영역 (4) 으로 하여, 제 1 위상차 영역 (4) 에 부착한 부착방법은, 시판되는 접착제를 20 $\mu$ m 의 두께로 도포한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 하여 실행하였다.

제 1 위상차 영역 (4) 과 제 2 위상차 영역 (4) 의 적층체를, 실시예 2 에서 제작한 편광막에, 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여, 지지체 (1) 가 편광막측으로 되도록 편광막의 편측에 부착하였다. 편광막의 투과축과 제 1 위상차 영역 (4) 의 지상축 (제 1 위상차 영역 (2) 의 지상축도 이것에 일치한다) 이 직교하게 되도록 배치하였다. 시판되는 셀룰로오스아세테이트 필름에 비누화처리하여, 편광막의 반대측에 부착하여 위상차막 부착 제 1 편광판 (4) 을 제작하였다.

<액정표시장치 (4) 의 제작>

상기에서 제작한 IPS 모드 액정 셀 (1) 의 일방에, 위상차막 부착 제 1 편광판 (4) 의 제 1 위상차 영역 (4) 의 지상축이 액정 셀의 러빙 방향과 직교하게 되도록, 또한 제 2 위상차 영역 (4) 측이 액정 셀측이 되도록 부착하였다. 계속해서 IPS 모드 액정 셀 (1) 의 다른 일방의 측에 시판되는 편광판 (HLC2-5618, (주)산리즈 제조) 을 크로스니콜의 배치로 부착하여, 액정표시장치를 제작하였다. 이와 같이 제작한 액정표시장치의 누설광은 0.09% 이었다.

[실시예 5]

<위상차막 부착 제 1 편광판 (5) 의 제작>

리타레이션 상승제 용액을 7 질량부로 한 것 이외에는, 실시예 2 의 제 2 위상차 영역 (2) 과 동일한 방법으로, 셀룰로오스아세테이트 필름을 제작하였다. 이 필름의 Rth 는 80nm, Re 는 9nm 이었다. 이 필름을 제 2 위상차 영역 (5) 으로 하였다. 다음에 제작한 셀룰로오스아세테이트 필름으로 이루어지는 제 2 위상차 영역 (5) 을 지지체로 사용한 것, 및 디스코틱 액정도포액을 #4.3 바로 도포한 것 이외에는, 실시예 2 의 위상차막 (1) 과 동일한 제작방법으로 층을 형성하였다. 제작한 층의 Re 는 145nm, Rth 는 -73nm 이고, 층 중에서 디스코틱 액정성 화합물은 수직배향상태로 고정되어 있었다. 이 층은 굴절률 이방성이 부이고, 광축이 층면에 대해 실질적으로 평행하였다. 이 층을 제 1 위상차 영역 (5) 으로 하였다.

한편, 실시예 2 에서 제작한 편광막을, 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여, 지지체 (1) 와 비누화처리한 시판되는 셀룰로오스아세테이트 필름 사이에 끼워 부착하여 편광판 A 를 제작하였다. 이 편광판의 지지체 (1) 측에 접착제를 도포하여 제 1 위상차 영역 (5) 을 그 디스코틱 액정 도포면측을 부착하여 위상차막 부착 제 1 편광판 (5) 을 제작하였다.

<액정표시장치 (5) 의 제작>

상기에서 제작한 IPS 모드 액정 셀 (1) 의 일방에, 위상차막 부착 제 1 편광판 (5) 의 제 1 위상차 영역 (5) 의 지상축이 액정 셀의 러빙 방향과 직교하게 되도록, 또한 제 2 위상차 영역 (5) 측이 액정 셀측이 되도록 부착하였다. 계속해서 IPS 모드 액정 셀 (1) 의 다른 일방의 측에 편광판 A 를 지지체 (1) 를 셀측으로 하여 크로스니콜의 배치로 부착하여 액정표시장치를 제작하였다. 이와 같이 제작한 액정표시장치의 누설광은 0.03% 이었다.

[실시예 6]

<위상차막 부착 제 1 편광판 (6) 의 제작>

리타레이션 상승제 용액을 6 질량부로 하고, 용매 함유율이 3~5 질량% 인 상태에서, 가로방향 (기계방향에 수직인 방향) 의 연신율이 25% 가 되는 간격을 유지하면서 건조시킨 것 이외에는, 실시예 2 의 제 2 위상차 영역 (2) 과 동일한 방법으

로, 셀룰로오스아세테이트 필름을 제작하였다. 이 필름의 Rth 는 75nm, Re 는 30nm 이었다. 이 필름을 제 2 위상차 영역 (6) 으로 하였다. 다음에 제작한 셀룰로오스아세테이트 필름으로 이루어지는 제 2 위상차 영역 (6) 을 지지체로 사용한 것, 및 디스코틱 액정도포액을 #4.1 바로 도포한 것 이외에는, 실시예 2 의 위상차막 (1) 과 동일한 제작방법으로 층을 형성하였다. 제작한 층의 Re 는 135nm, Rth 는 -67nm 이고, 층 중에서 디스코틱 액정성 화합물은 수직배향상태로 고정되어 있었다. 이 층은 굴절률이방성이 부이고, 광축이 층면에 대해 실질적으로 평행하였다. 이 층을 제 1 위상차 영역 (6) 으로 하였다.

한편, 실시예 5 에서 제작한 편광판 A 의 지지체 (1) 측에 접착제를 도포하고, 이것에 제 1 위상차 영역 (6) 의 디스코틱 액정 도포면층을 부착하여 위상차막 부착 제 1 편광판 (6) 을 제작하였다.

<액정표시장치 (6) 의 제작>

상기에서 제작한 IPS 모드 액정 셀 (1) 의 일방에, 위상차막 부착 제 1 편광판 (6) 의 제 1 위상차 영역 (6) 의 지상축이 액정 셀의 러빙 방향과 직교하게 되도록, 또한 제 2 위상차 영역 (6) 측이 액정 셀측이 되도록 부착하였다. 계속해서 IPS 모드 액정 셀 (1) 의 다른 일방의 측에 편광판 A 를 지지체 (1) 를 셀측으로 하여 크로스니콜의 배치로 부착하여 액정표시장치를 제작하였다. 이와 같이 제작한 액정표시장치의 누설광은 0.04% 이었다.

[실시예 7]

<강유전성 액정 셀 (1) 의 제작>

ITO 전극 부착 유리기관 상 폴리이미드막을 배향막으로 하여 형성하고, 러빙 처리를 실행하였다. 이 기관을 2 장 제작하여, 배향막끼리를 대향시켜, 기관의 간격 (갭 ; d) 을 1.9 $\mu$ m 으로 하고, 2 장의 유리기관의 러빙 방향이 평행해지도록 겹쳐 부착하고, 이어서 굴절률이방성 ( $\Delta n$ ) 이 0.15 및 자발분극 (Ps) 이 12nCcm<sup>-2</sup> 인 강유전성 액정 조성물을 봉입하였다. 액정 층의 d ·  $\Delta n$  의 값을 280nm 이었다.

제작한 강유전성 액정 셀 (1) 에 쌍의 일방에, 실시예 2 에서 제작한 위상차막 부착 제 1 편광판 (2) 을 부착하였다. 이 때, 상기 제 1 편광판 (2) 의 제 1 위상차 영역 (2) 의 지상축이, 액정셀에 직류전압 10V 를 인가한 경우의 액정분자의 지상축과 직교하게 되도록, 또한 제 2 위상차 영역 (1) 측이 액정 셀측으로 되도록 부착하였다. 계속해서 강유전성 액정 셀 (1) 의 다른 일방의 측에 시판되는 편광판 (HLC2-5618, (주)산리츠 제조) 을 크로스니콜의 배치로 부착하고, 액정표시장치를 제작하였다. 이와 같이 제작한 액정표시장치의 누설광은 0.10% 이었다.

[실시예 8]

<지지체 (2) 의 제작>

(셀룰로오스아세테이트 용액의 조제)

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

(셀룰로오스아세테이트 용액 A 조성)

산화도 2.86 의 셀룰로오스아세테이트 100.0 질량부

메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 402.0 질량부

메탄올 (제 2 용매) 60.0 질량부

(매트제 용액의 조제)

평균입자 사이즈 16nm 의 실리카 입자 (AEROSIL R972, 닛폰아에로질(주) 제조) 를 20 질량부, 메탄올 80 질량부를 30분간 충분히 교반 혼합하여 실리카 입자 분산액으로 하였다. 이 분산액을 하기의 조성물과 함께 분산기에 투입하고, 다시 30분 이상 교반하고 각 성분을 용해하여 매트제 용액을 조제하였다.

(매트제 용액 조성)

평균입자 사이즈 16nm 의 실리카 입자 분산액 10.0 질량부

메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 76.3 질량부

메탄올 (제 2 용매) 3.4 질량부

셀룰로오스아세테이트 용액 A 10.3 질량부

(첨가제 용액의 조제)

하기의 조성물을 믹싱 탱크에 투입하여 가열하면서 교반하고 각 성분을 용해하여 셀룰로오스아세테이트 용액을 조제하였다.

(첨가제 용액 조성)

광학이방성을 저하시키는 화합물 (A-19) 49.3 질량부

과장분산 조정제 (UV-102) 7.6 질량부

메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 58.4 질량부

메탄올 (제 2 용매) 8.7 질량부

셀룰로오스아세테이트 용액 A 12.8 질량부

또한 A-19 와 UV-102 의 LogP값은 각각 2.9, 5.6 이다.

(셀룰로오스아세테이트 필름의 제작)

상기 셀룰로오스아세테이트 용액 A 를 94.6 질량부, 매트제 용액을 1.3 질량부, 첨가제 용액 4.1 질량부 각각을 여과 후에 혼합하고, 밴드 유연기를 사용하여 유연하였다. 상기 조성으로 광학이방성을 저하시키는 화합물 및 과장분산 조정제의 셀룰로오스아세테이트에 대한 질량비는 각각 12%, 1.8% 이었다. 잔류용제량 30% 로 필름을 밴드로부터 박리하여, 140℃ 에서 40분간 건조시켜 셀룰로오스아세테이트 필름을 제조하였다. 얻어진 셀룰로오스아세테이트 필름의 잔류용제량은 0.2% 이고, 막두께는 40 $\mu$ m 이었다.

또, 이 막의 Re (630) 는 0.3nm, Rth (630) 는 3.2nm, | Re (400) - Re (700) | 는 1.2nm, | Re (400) - Re (700) | 는 7.5 nm, 필름의 Tg 는 134.3℃, 필름의 헤이즈는 0.34%,  $\Delta$ Rth (10% RH - 80% RH) 는 24.9nm 이었다. 이 막을 보호막 (1) 으로 하였다.

<편광판 B 의 제작>

다음에 연신한 폴리비닐알코올 필름에 요오드를 흡착시켜 편광막을 제작하고, 시판되는 셀룰로오스아세테이트 필름 (후지택 TD80UF, 후지사진필름(주) 제조, Re=2nm, Rth=48nm) 에 비누화처리하여, 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여, 편광막의 편면에 부착하였다. 또한 편광막의 다른 편측에 지지체 (2) 를 그 셀룰로오스아세테이트 필름측이 편광막측이 되도록 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여 부착하여 편광판 (B) 를 제작하였다.

[실시예 8]

실시예 5 와 동일하게 형성한 제 2 위상차 영역 (5) 및 제 1 위상차 영역 (5) 을 편광판 (B) 의 지지체 (2) 측에 접착제를 도포하여 제 1 위상차 영역 (5) 을 그 디스코틱 액정 도포면측을 부착하여 위상차막 부착 제 1 편광판 (8) 을 제작하였다.

<액정표시장치 (8) 의 제작>

상기에서 제작한 IPS 모드 액정 셀 (1) 의 일방에, 위상차막 부착 제 1 편광판 (8) 의 제 1 위상차 영역 (5) 의 지상축이 액정 셀의 러빙 방향과 직교하게 되도록, 또한 제 2 위상차 영역 (5) 측이 액정 셀측이 되도록 부착하였다. 계속해서, IPS 모드 액정 셀 (1) 의 다른 일방의 측에 편광판 (A) 를 지지체 (1) 를 셀측으로 하여 크로스니콜의 배치로 부착하여 액정표시장치를 제작하였다. 이와 같이 제작한 액정표시장치의 누설광은 0.02% 이었다.

[비교예 1]

상기에서 제작한 IPS 모드 액정 셀 (1) 의 양측에 시판되는 편광판 (HLC2-5618, (주)산리즈 제조) 을 크로스니콜의 배치로 부착하여 액정표시장치를 제작하였다. 광학 보상 필름은 사용하지 않았다. 이 시판되는 편광판의 보호필름을 탕욕 중에서 떼어내, 광학 특성을 측정된 결과 Re (630) 는 4.7nm, Rth (630) 는 48.5nm, | Re (400)-Re (700) | 는 10.1nm, | Re (400) - Re (700) | 는 23.4nm 이었다. 상기 액정표시장치에서는, 실시예 1 과 동일하게, 상측의 편광판의 투과축이 액정 셀의 러빙 방향과 평행하도록 편광판을 부착하였다. 이와 같이 제작한 액정표시장치의 누설광은 0.55% 이었다.

[비교예 2]

<위상차막 부착 제 1 편광판 (9) 의 제작>

연신한 폴리비닐알코올 필름에 요오드를 흡착시켜 편광막을 제작하였다. 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여, 실시예 2 에서 제작한 위상차막 (1) 을, 셀룰로오스아세테이트 필름이 편광막측이 되도록 편광막의 편축에 부착하였다. 편광막의 투과축과 위상차막 (1) 의 지상축은 평행하게 되도록 배치하였다. 시판되는 셀룰로오스아세테이트 필름 (후지텍 TD80UF, 후지사진필름(주) 제조) 에 비누화처리하여, 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여, 편광막의 반대측에 부착하였다. 또한 실시예 1 에서 제작한 제 2 위상차 영역 (1) 을 그 지상축이 편광판의 투과축에 직교하게 되도록 위상차 (1) 측에 부착하여, 위상차막 부착 제 1 편광판 (9)을 제작하였다.

<액정표시장치 (9) 의 제작>

상기에서 제작한 IPS 모드 액정 셀 (1) 의 일방에, 위상차막 부착 제 1 편광판 (1) 의 제 1 위상차 영역 (1) 의 지상축이 액정 셀의 러빙 방향과 평행하도록, 또한 제 2 위상차 영역 (1) 측이 액정 셀측이 되도록 부착하였다. 계속해서, IPS 모드 액정 셀 (1) 의 다른 일방의 측에 편광판 (HLC2-5618, (주)산리즈 제조) 을 크로스니콜의 배치로 부착하여 액정표시장치를 제작하였다. 이와 같이 제작한 액정표시장치의 누설광은 0.48% 이었다.

[비교예 3]

제 2 위상차 영역 (1) 을 부착하지 않은 것 이외에는, 실시예 2 의 위상차막 부착 제 1 편광판 (2) 과 동일하게 위상차막 부착 제 1 편광판 (3) 을 제작하였다. 실시예 1 에서 제작한 IPS 모드 액정 셀 (1) 의 일방에, 위상차막 부착 제 1 편광판 (3) 의 제 1 위상차 영역 (2) 의 지상축이 액정 셀의 러빙 방향과 직교하게 되도록, 디스코틱 액정 도포면측이 액정 셀측이 되도록 부착하였다. 계속해서, IPS 모드 액정 셀 (1) 의 다른 일방의 측에 시판되는 편광판 (HLC2-5618, (주)산리즈 제조) 을 크로스니콜의 배치로 부착하여 액정표시장치를 제작하였다. 이와 같이 제작한 액정표시장치의 누설광은 1.5% 이었다.

이하에 실시예 1~8 및 비교예 1~3 의 평가결과를 정리한다.

[표 1]

표 중, TAC 는 트리아세틸셀룰로오스 필름을 의미한다.

표 중, DLC 는 디스코틱 액정을 의미한다.

표 중, 제 1 위상차 영역의 지상축과 제 1 편광막의 투과축이 평행.

**발명의 효과**

제 1 편광막과, 제 1 위상차 영역 및 제 2 위상차 영역과, 제 1 기관과, 액정층과, 제 2 기관과, 제 2 편광막이 이 순서대로 배치되고, 흑표시시에 그 액정층의 액정 분자가 상기 한 쌍의 기관 표면에 대하여 평행하게 배향하는 액정표시장치로서, 제 2 위상차 영역의 면내 리타레이션 (Re) 이 100nm 이하이고, 또 제 2 위상차 영역의 두께 방향 리타레이션 (Rth) 이 50nm ~ 200nm 이고, 제 1 위상차 영역은 굴절률 이방성이 부이고 광축이 층면에 대하여 실질적으로 평행하며, 그 제 1 위상차 영역의 지상축이 제 1 편광막의 투과축 및 흑표시시의 액정 분자의 지상축 방향에 직교가 되도록 배치함으로써, 정면 방향의 특성을 조금도 변경시키지 않고 경사 방위각 방향에서 본 경우에 2장의 편광판의 흡수축이 90도에서 어긋나서 발생하는 콘트라스트의 저하, 특히 45도 경사 방향에서의 콘트라스트 저하를 개선할 수 있다. 그리고, 편광막 보호막의 Rth 를 25 nm 이하로 함으로써 추가적인 콘트라스트 향상을 실현할 수 있다.

(57) 청구의 범위

**청구항 1.**

제 1 편광막, 제 1 위상차 영역, 제 2 위상차 영역, 제 1 기관, 액정층 및 제 2 기관이 이 순서로 배치되고, 흑표시시에 상기 액정층의 액정분자가 상기 한 쌍의 기관의 표면에 대하여 평행하게 배향하는 액정표시장치로서,

상기 제 2 위상차 영역의 면내의 리타레이션 Re 가 100 nm 이하이고, 또한 상기 제 2 위상차 영역의 두께 방향의 리타레이션 Rth 가 50 nm ~ 200 nm 이고, 상기 제 1 위상차 영역은 굴절률 이방성이 부(負)이고 광축이 층면에 대하여 실질적으로 평행하며, 상기 제 1 위상차 영역의 지상축이 제 1 편광막의 투과축 및 흑표시시의 액정 분자의 지상축 방향에 직교인, 액정표시장치.

**청구항 2.**

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 위상차 영역의 리타레이션 Re 가 50 nm ~ 400 nm 인, 액정표시장치.

**청구항 3.**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 2 위상차 영역의 지상축이 제 1 편광막의 투과축과 실질적으로 직교하고 있는, 액정표시장치.

**청구항 4.**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 위상차 영역 및 제 2 위상차 영역 중 적어도 일방이, 디스코틱 액정성 화합물을 함유하는, 액정표시장치.

**청구항 5.**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 2 기관의 더 외측에, 제 2 편광막을 갖는, 액정표시장치.

**청구항 6.**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 편광막 및/또는 상기 제 2 편광막을 사이에 두고 배치된 한 쌍의 보호막을 갖고, 이 한 쌍의 보호막 중 액정층에 가까운 측의 보호막의 두께 방향의 위상차  $R_{th}$  가 25 nm 이하인, 액정표시장치.

### 청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 편광막 및/또는 상기 제 2 편광막을 사이에 두고 배치된 한 쌍의 보호막을 갖고, 이 한 쌍의 보호막 중 액정층에 가까운 측의 보호막이 셀룰로오스 아실레이트 필름 또는 노르보르넨계 필름인, 액정표시장치.

### 청구항 8.

제 6 항에 있어서,

상기 제 1 편광막 및/또는 상기 제 2 편광막을 사이에 두고 배치된 한 쌍의 보호막을 갖고, 이 한 쌍의 보호막 중 액정층에 가까운 측의 보호막이 하기 식 (I) 및 (II),

$$(I) 0 \leq Re(630) \leq 10, \text{ 또한 } |R_{th}(630)| \leq 25$$

$$(II) |Re(400) - Re(700)| \leq 10, \text{ 또한 } |R_{th}(400) - R_{th}(700)| \leq 35$$

(식 (I), (II) 중  $Re(\lambda)$  는 파장  $\lambda$  nm 에서의 면내의 리타레이션 (nm) 을 나타내고,  $R_{th}(\lambda)$  는 파장  $\lambda$  nm 에서의 막두께 방향의 리타레이션 (nm) 을 나타냄), 을 만족하는 셀룰로오스 아실레이트 필름인, 액정표시장치.

### 청구항 9.

제 8 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 아실레이트 필름이, 이 셀룰로오스 아실레이트 필름의 막두께 방향의 리타레이션을 저하시키는 화합물을 하기 식 (III) 및 (IV),

$$(III) (R_{th}(A) - R_{th}(0)) / A \leq -1.0$$

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

(식 (III) 및 (IV) 중  $R_{th}(A)$  는  $R_{th}$  를 저하시키는 화합물을 A% 함유한 셀룰로오스 아실레이트 필름의  $R_{th}$  (nm) 를 나타내고,  $R_{th}(0)$  는 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름으로서,  $R_{th}(\lambda)$  를 저하시키는 화합물을 함유하지 않은 셀룰로오스 아실레이트 필름의  $R_{th}$  (nm) 를 나타내고, A 는 셀룰로오스 아실레이트 필름 원료 폴리머에 대한  $R_{th}(\lambda)$  를 저하시키는 화합물의 중량(%) 를 나타냄), 를 만족하는 범위에서 적어도 1 종을 함유하는, 액정표시장치.

### 청구항 10.

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 아실레이트 필름이, 아실치환도가 2.85 ~ 3.00 인 셀룰로오스 아실레이트에  $R_{th}(\lambda)$  를 저하시키는 화합물을 적어도 1종, 셀룰로오스 아실레이트 고형분에 대하여 0.01 ~ 30 질량% 를 함유하는, 액정표시장치.

**청구항 11.**

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 아실레이트 필름이, 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름의 | Rth(400)-Rth(700) | 을 저하시키는 화합물의 적어도 1종을, 상기 셀룰로오스 아실레이트 고형분에 대하여 0.01 ~ 30 질량% 를 함유하는, 액정표시장치.

**청구항 12.**

제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 아실레이트 필름의 막두께가 10 ~ 120 μm 인, 액정표시장치.

**청구항 13.**

제 8 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

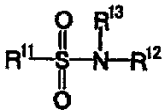
상기 셀룰로오스 아실레이트 필름은, Rth(λ) 를 저하시키고, 또한 옥탄올 수분배 계수 (LogP값) 가 0~7 인 화합물의 적어도 1종을, 상기 셀룰로오스 아실레이트 고형분에 대하여 0.01 ~ 30 질량% 를 함유하는, 액정표시장치.

**청구항 14.**

제 13 항에 있어서,

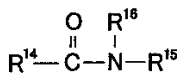
상기 Rth(λ) 를 저하시키고, 또한 옥탄올 수분배 계수 (LogP값) 가 0~7 인 화합물이, 하기 일반식 (13) 또는 하기 일반식 (18),

일반식 (13)



(일반식 (13) 중 R<sup>11</sup> 은 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, R<sup>12</sup> 및 R<sup>13</sup> 은 각각 독립하여 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타냄)

일반식 (18)



(일반식 (18) 중 R<sup>14</sup> 는 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, R<sup>15</sup> 및 R<sup>16</sup> 은 각각 독립하여 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타냄), 로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종인, 액정표시장치.

### 청구항 15.

제 8 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 아실레이트 필름은, 파장 380 nm 에서의 분광투과율이 45 ~ 95 % 이고, 또한 파장 350nm 에서의 분광투과율이 10% 이하인, 액정표시장치.

### 청구항 16.

제 8 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 아실레이트 필름을, 60 °C 이고 또한 90 %RH 인 환경 하에서 240 시간 처리한 후의 셀룰로오스 아실레이트 필름의  $R_{th}(\lambda)$  의 변화량이 15 nm 이하인, 액정표시장치.

### 청구항 17.

제 8 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 아실레이트 필름을 80 °C 에서 240 시간 처리한 후의 셀룰로오스 아실레이트 필름의  $R_{th}(\lambda)$  의 변화량이 15nm 이하인, 액정표시장치.

### 청구항 18.

제 8 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 아실레이트 필름은, 필름 면내의 정면 리타레이션이 하기 식,

$$| \text{Re}(n) - \text{Re}(0) | / n \leq 1.0$$

(식 중  $\text{Re}(n)$  은  $n(\%)$  연신한 필름의 면내의 정면 리타레이션 (nm) 을 나타내고,  $\text{Re}(0)$  은 연신하지 않은 필름의 면내의 정면 리타레이션 (nm) 을 나타냄), 을 만족하는, 액정표시장치.

### 청구항 19.

제 8 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 아실레이트 필름이, 상기 필름 면내에, 상기 필름을 제조하는 기계의 상기 필름의 반송 방향 (MD 방향) 에 대하여 수직인 방향 (TD 방향) 으로 지상축을 갖는, 액정표시장치.

### 청구항 20.

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 아실레이트 필름은, 상기 필름 면내에서 지상축을 갖는 방향으로 연신되면 정면 리타레이션이 작아지고, 지상축을 갖는 방향과 수직인 방향으로 연신되면 정면 리타레이션이 커지는, 액정표시장치.

### 청구항 21.

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액정셀의 한 쌍의 기관 중 시인측과 반대측의 기관에 보다 가까운 위치에, 상기 제 1 위상차 영역 및 상기 제 2 위상차 영역이 배치되어 있는, 액정표시장치.

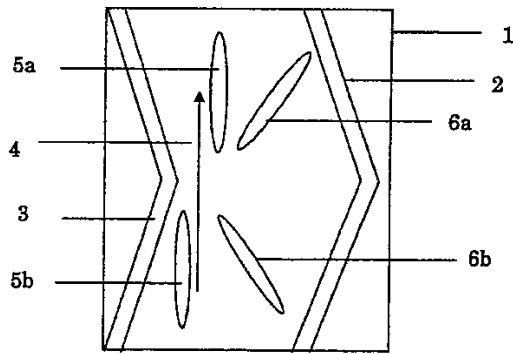
### 청구항 22.

제 1 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

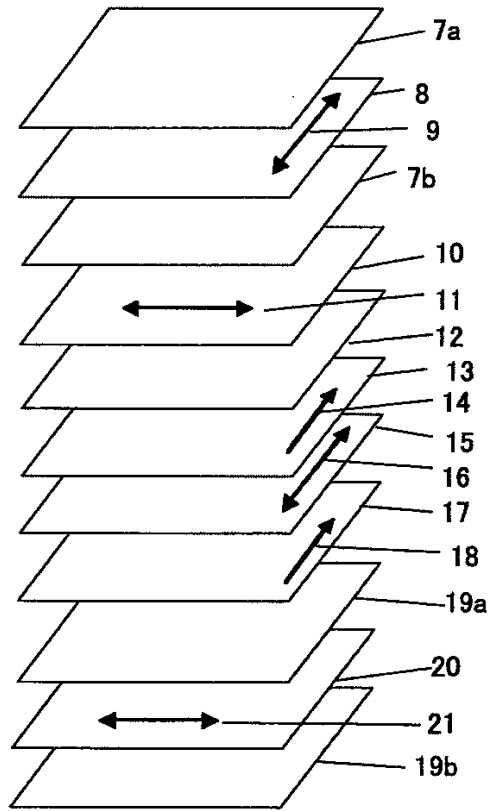
상기 액정셀의 한 쌍의 기관 중 시인측의 기관에 보다 가까운 위치에 상기 제 1 위상차 영역 및 상기 제 2 위상차 영역이 배치되어 있는, 액정표시장치.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	液晶显示器		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020060041921A</a>	公开(公告)日	2006-05-12
申请号	KR1020050011942	申请日	2005-02-14
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	ICHIHASHI MITSUYOSHI 이치하시미츠요시 NAKAYAMA HAJIME 나카야마하지메		
发明人	이치하시미츠요시 나카야마하지메		
IPC分类号	G02F1/1337 G02B5/30 G02F1/13363 G02F1/139 G02F1/141		
CPC分类号	A45C11/00 A45F5/02 A45F2005/008 A45F2200/0575 A63H1/30		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	2004037835 2004-02-16 JP 2004086067 2004-03-24 JP 2005021287 2005-01-28 JP		
其他公开文献	KR101154912B1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

(对象)提供一种IPS(面内切换)型液晶显示装置,其中,不仅显示质量而且视角都以显著的结构得到显著改善。(解决问题的手段)第一偏振膜,第一相区和第二相差区,与第一基板,液晶层,第二基板,第二偏振膜的顺序应为被称为该第一相区的慢轴的液晶显示器是在第一偏振膜的透射轴中的液晶分子的地轴方向上的正交,并且黑色显示的延迟 $R_e$ 在该侧的内侧为100nm或更小。此外,厚度方向的延迟 $R_{th}$ 为50nm~200nm是液晶显示器,其中该液晶层的液晶分子在黑色显示器中平行排列在一对基板表面上这是安排。延迟和液晶显示。

