



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0093231
 (43) 공개일자 2012년08월22일

- | | |
|---|---|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/1334 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
G02F 1/13363 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7010535
(22) 출원일자(국제) 2010년09월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년04월24일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/066348
(87) 국제공개번호 WO 2011/037119
국제공개일자 2011년03월31일
(30) 우선권주장
JP-P-2009-219643 2009년09월24일 일본(JP) | (71) 출원인
후지필름 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고
(72) 발명자
가이호코 히로유키
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 반치 후지필름 가부시킴가이샤 나이
이시구로 마코토
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 반치 후지필름 가부시킴가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나 |
|---|---|

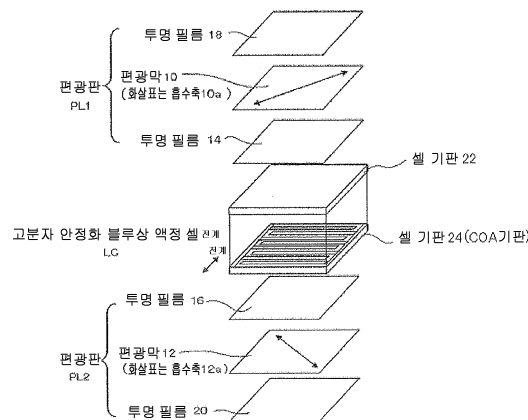
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 액정 표시 장치

(57) 요약

정면 CR 이 높고, 응답 속도가 빠른 액정 표시 장치의 제공. 광원, 제 1 편광자, 제 1 투명 필름, 1 쌍의 투명 기관과 그 사이에 배치되는 고분자 안정화 블루상 액정 셀, 제 2 투명 필름, 및 제 2 편광자가 이 순서로 배치되고, 1 쌍의 투명 기관의 어느 일방이 어레이 기관이고, 또한 타방의 투명 기관에 컬러 필터층이 배치되어 있지 않은 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

광원, 제 1 편광자, 제 1 투명 필름, 1 쌍의 투명 기관과 그 사이에 배치되는 고분자 안정화 블루상 액정을 갖는 액정 셀, 제 2 투명 필름, 및 제 2 편광자가 이 순서로 배치되고, 1 쌍의 투명 기관의 어느 일방이 어레이 기관이고, 또한 타방의 투명 기관에 컬러 필터층이 배치되어 있지 않은 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 어레이 기관이 컬러 필터?온?어레이 기관인 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

독립적인 3 원색광이 순차 발광하는 백라이트 유닛을 포함하고, 필드 시퀀셜 구동 방식으로 구동되는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 1 투명 필름의 파장 550 nm 의 면내 리타레이션 Re (550) 의 절대값 $|Re (550)|$ 이 20 nm 이하이고, 또한 동(同) 파장의 두께 방향의 리타레이션 Rth (550) 의 절대값 $|Rth (550)|$ 이 90 nm 이하인, 액정 표시 장치.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

제 1 투명 필름의 파장 550 nm 의 면내 리타레이션 Re (550) 의 절대값 $|Re (550)|$ 이 10 nm 이하이고, 또한 동 파장의 두께 방향의 리타레이션 Rth (550) 의 절대값 $|Rth (550)|$ 이 30 nm 이하인, 액정 표시 장치.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

제 1 투명 필름의 $|Re (400) - Re (700)|$ 이 10 nm 이하이고, 및 $|Rth (400) - Rth (700)|$ 이 35 nm 이하인, 액정 표시 장치.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

제 1 투명 필름이 셀룰로오스아실레이트계 필름인, 액정 표시 장치.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

제 1 투명 필름의 $|Re (400) - Re (700)|$ 이 5 nm 이하이고, 및 $|Rth (400) - Rth (700)|$ 이 10 nm 이하인, 액정 표시 장치.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

제 1 투명 필름이 아크릴계 폴리머 필름인, 액정 표시 장치.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

제 1 투명 필름이 락톤 고리 단위, 무수 말레산 단위, 및 글루타르산 무수물 단위에서 선택되는 적어도 1 종의 단위를 포함하는 아크릴계 폴리머를 함유하는 아크릴계 폴리머 필름인, 액정 표시 장치.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

제 1 투명 필름이 고리형 올레핀계 폴리머 필름으로 이루어지거나 또는 고리형 올레핀계 폴리머 필름을 갖는 투명 필름인, 액정 표시 장치.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 2 투명 필름이 2 축성 필름으로 이루어지거나 또는 2 축성 필름을 포함하는 투명 필름인, 액정 표시 장치.

청구항 13

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 2 투명 필름이 1 축성 필름으로 이루어지거나 또는 1 축성 필름을 포함하는 투명 필름인, 액정 표시 장치.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 2 투명 필름의 파장 550 nm 의 면내 리타레이션 Re (550) 의 절대값 $|Re (550)|$ 이 10 nm 이하이고, 또한 동 파장의 두께 방향의 리타레이션 Rth (550) 의 절대값 $|Rth (550)|$ 이 30 nm 이하인, 액정 표시 장치.

청구항 15

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 2 투명 필름이, Re (550) 이 200 ? 350 nm 이고, 또한 Rth (550) 이 -88 ? 88 nm 인 2 축성 필름으로 이루어지는, 액정 표시 장치.

청구항 16

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 2 투명 필름이, Re (550) 이 20 ? 120 nm 이고, 또한 Rth (550) 이 125 ? 225 nm 인 2 축성 필름, 및 Re (550) 이 -30 ? 30 nm 이고, 또한 Rth (550) 이 50 ? 150 nm 인 2 축성 필름을 포함하는, 액정 표시 장치.

청구항 17

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 2 투명 필름이, Re (550) 이 60 ? 210 nm 이고, 또한 Rth (550) 이 30 ? 105 nm 인 1 축성 필름, 및 Re (550) 이 -30 ? 30 nm 이고, 또한 Rth (550) 이 70 ? 170 nm 인 1 축성 필름을 포함하는, 액정 표시 장치.

청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광원이 LED 광원인, 액정 표시 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 고분자 안정화 블루상(相)을 이용한 액정 표시 장치의 표시 특성의 개선에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 표시 소자는 광 정보 처리 분야에서 널리 사용되고 있다. 액정 표시 방식에는, TN, STN, IPS, VA, OCB 방식 등 여러 가지의 방식이 있지만, 2 장의 편광판 사이에 모두 미리 제어된 액정 분자의 배향을, 전계를 인가 시킴으로써 상이한 배향 상태로 변화시키고, 광의 편광 방향이나 편광 상태를 변화시켜, 투과하는 광량을 바꿈으로써 표시를 실시하는 것이 일반적이다.

[0003] 이들 종래의 액정 표시 방식은, 모두 액정 분자의 배향을 제어하기 위한 표면 배향 처리를 필요로 하고, 특히, VA 를 제외한 방식에서는, 러빙 처리가 필요하다. 러빙은, 액정과 접하는 기관 표면에 도포된 배향막 표면을 천 등으로 문지르는 조작으로, 수율의 저하 및 거기에서 기인하는 비용의 상승, 그리고 표시 품질의 저하의 원인으로 되고 있다. 또, 상기 어느 방식에서도, 네마틱 액정을 사용하기 때문에, 응답 시간이 최단이라도 5 밀리초 정도 있어, 텔레비전에서의 동영상 표시에 한계가 있었다.

[0004] 최근, 액정 표시 소자용의 액정으로서 카이럴 네마틱 액정이 개발되어 있다 (특허문헌 1 및 2 등). 또, 상기 과제를 해결하는 것으로서, 종래의 네마틱 액정 대신에, 고분자 안정화 블루상의 이용이 제안되어 있다 (특허문헌 3 및 4). 이 고분자 안정화 블루상은, 블루상이 갖는 고속 응답성을 잃지 않고, 그 발현 온도 범위를 고분자에 의해 현저하게 높인 신규 재료이다. 고분자 안정화 블루상은, 전계 무인가 상태에서 광학적으로 등방성이기 때문에, 배향을 제어할 필요가 없다. 전계 제로에서 리타레이션이 없고, 전계 인가에서 리타레이션이 야기되는 현상을 이용하는 신규한 방식으로 표시를 실시한다. 그 응답 시간은 100 μs 정도이기 때문에, 종래의 액정 표시 소자보다 현격히 응답이 빠르다. 또, 흑표시시에 있어서 리타레이션에 의한 광 누설의 발생이 없고, 넓은 시야각으로 높은 콘트라스트비 (CR) 가 얻어진다고 보고되어 있다. 또, 고분자 안정화 블루상에 위상차 필름을 조합하여, 편광판에 의한 광 누설을 억제하고, 또한 넓은 시야각 CR 을 얻는 방법이 제안되어 있다 (특허문헌 5).

[0005] 한편, 액정 셀의 컬러 필터와 어레이를 동일 기관에 탑재하는 컬러 필터?온?어레이 (COA) 구조에 대해 제안되어 있다 (특허문헌 6 및 7). 그러나, 고분자 안정화 블루상의 액정 셀에 대한 적용에 대해서는, 종래 전혀 제안되어 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2003-295225호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2001-316346호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2003-327966호
- (특허문헌 0004) W02005/090520
- (특허문헌 0005) 일본 특허 제4147217호 (일본 공개특허공보 2005-202383호)
- (특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2005-99499호
- (특허문헌 0007) 일본 공개특허공보 2005-258004호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명자들이, 고분자 안정화 블루상을 이용한 액정 표시 장치에 대해 여러 가지 검토한 결과, 상기 이점이 있지만, 정면 (표시면에 대해 법선 방향) CR 이 다른 액정 표시 방식보다 낮다는 문제가 있다는 것을 알 수 있었다. 최근에는, 액정 표시 장치의 고 CR 화가 진행되고 있으므로, 고분자 안정화 블루상을 이용한 액정 표시 장치에 대해서도, 정면 CR 을 개선하는 것이 강하게 요망되고 있다.

[0008] 본 발명은, 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 고분자 안정화 블루상을 이용한 액정 표시 장치의 정면

CR 을 개선하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명자가 예의 검토한 결과, 고분자 안정화 블루상을 이용한 액정 표시 장치의 정면 CR 이 낮은 것의 원인의 하나가, 블루상의 안정화를 위해서 블루상 중에서, 광 가교 반응 등을 진행시켜 폴리머 네트워크를 형성할 때에, 반응이 충분히 진행되고 있지 않은 것에 있다는 것을 알 수 있었다. 더욱 검토한 결과, 액정 셀의 컬러 필터 기판이나 어레이 기판이 자외선의 투과를 방해하기 때문에, 액정 셀의 전체면 또는 일부에 있어서 균일하게 자외선이 조사되지 않아, 광 가교 반응의 진행이 방해되고 있는 것을 알 수 있었다. 이 지견에 기초하여 더욱 검토한 결과, 액정 셀의 어레이 기판의 대향 기판으로서, 컬러 필터층이 없는 기판을 이용하여, 당해 대향 기판측으로부터 자외선을 조사함으로써, 고분자 안정화 블루상을 이용한 액정 표시 장치의 정면 CR 이 현저하게 개선된다는 지견을 얻어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0010] 상기 과제를 해결하기 위한 수단은 이하와 같다.
- [0011] [1] 광원, 제 1 편광자, 제 1 투명 필름, 1 쌍의 투명 기판과 그 사이에 배치되는 고분자 안정화 블루상 액정을 갖는 액정 셀, 제 2 투명 필름, 및 제 2 편광자가 이 순서로 배치되고, 1 쌍의 투명 기판의 어느 일방이 어레이 기판이고, 또한 타방의 투명 기판에 컬러 필터층이 배치되어 있지 않은 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.
- [0012] [2] 상기 어레이 기판이, 컬러 필터층이 어레이 기판인 것을 특징으로 하는 [1] 의 액정 표시 장치.
- [0013] [3] 독립적인 3 원색광이 순차 발광하는 백라이트 유닛을 포함하고, 필드 시퀀셜 구동 방식으로 구동되는 것을 특징으로 하는 [1] 또는 [2] 의 액정 표시 장치.
- [0014] [4] 제 1 투명 필름의 파장 550 nm 의 면내 리타레이션 Re (550) 의 절대값 $|Re (550)|$ 이 20 nm 이하이고, 또한 동(同) 파장의 두께 방향의 리타레이션 Rth (550) 의 절대값 $|Rth (550)|$ 이 90 nm 이하인 [1] ? [3] 중 어느 하나의 액정 표시 장치.
- [0015] [5] 제 1 투명 필름의 파장 550 nm 의 면내 리타레이션 Re (550) 의 절대값 $|Re (550)|$ 이 10 nm 이하이고, 또한 동 파장의 두께 방향의 리타레이션 Rth (550) 의 절대값 $|Rth (550)|$ 이 30 nm 이하인 [4] 의 액정 표시 장치.
- [0016] [6] 제 1 투명 필름의 $|Re (400) - Re (700)|$ 이 10 nm 이하이고, 및 $|Rth (400) - Rth (700)|$ 이 35 nm 이하인 [5] 의 액정 표시 장치.
- [0017] [7] 제 1 투명 필름이 셀룰로오스아실레이트계 필름인 [6] 의 액정 표시 장치.
- [0018] [8] 제 1 투명 필름의 $|Re (400) - Re (700)|$ 이 5 nm 이하이고, 및 $|Rth (400) - Rth (700)|$ 이 10 nm 이하인 [5] 의 액정 표시 장치.
- [0019] [9] 제 1 투명 필름이 아크릴계 폴리머 필름인 [8] 의 액정 표시 장치.
- [0020] [10] 제 1 투명 필름이 락톤 고리 단위, 무수 말레산 단위, 및 글루타르산 무수물 단위에서 선택되는 적어도 1 종의 단위를 포함하는 아크릴계 폴리머를 함유하는 아크릴계 폴리머 필름인 [9] 의 액정 표시 장치.
- [0021] [11] 제 1 투명 필름이 고리형 올레핀계 폴리머 필름으로 이루어지거나 또는 고리형 올레핀계 폴리머 필름을 갖는 투명 필름인 [6] 의 액정 표시 장치.
- [0022] [12] 제 2 투명 필름이 2 축성 필름으로 이루어지거나 또는 2 축성 필름을 포함하는 투명 필름인 [1] ? [11] 중 어느 하나의 액정 표시 장치.
- [0023] [13] 제 2 투명 필름이 1 축성 필름으로 이루어지거나 또는 1 축성 필름을 포함하는 투명 필름인 [1] ? [11] 중 어느 하나의 액정 표시 장치.
- [0024] [14] 제 2 투명 필름의 파장 550 nm 의 면내 리타레이션 Re (550) 의 절대값 $|Re (550)|$ 이 10 nm 이하이고, 또한 동 파장의 두께 방향의 리타레이션 Rth (550) 의 절대값 $|Rth (550)|$ 이 30 nm 이하인 [1] ? [13] 중 어느 하나의 액정 표시 장치.
- [0025] [15] 제 2 투명 필름이, Re (550) 이 200 ? 350 nm 이고, 또한 Rth (550) 이 -88 ? 88 nm 인 2 축성 필름으로 이루어지는 [1] ? [11] 중 어느 하나의 액정 표시 장치.

- [0026] [16] 제 2 투명 필름이, Re (550) 이 20 ? 120 nm 이고, 또한 Rth (550) 이 125 ? 225 nm 인 2 축성 필름, 및 Re (550) 이 -30 ? 30 nm 이고, 또한 Rth (550) 이 50 ? 150 nm 인 2 축성 필름을 포함하는 [1] ? [11] 중 어느 하나의 액정 표시 장치.
- [0027] [17] 제 2 투명 필름이, Re (550) 이 60 ? 210 nm 이고, 또한 Rth (550) 이 30 ? 105 nm 인 1 축성 필름, 및 Re (550) 이 -30 ? 30 nm 이고, 또한 Rth (550) 이 70 ? 170 nm 인 1 축성 필름을 포함하는 [1] ? [11] 중 어느 하나의 액정 표시 장치.
- [0028] [18] 상기 광원이 LED 광원인 [1] ? [17] 중 어느 하나의 액정 표시 장치.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 의하면, 고분자 안정화 블루상을 이용함으로써, 응답 속도가 빠르고, 또한 정면 CR 이 개선된 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1 은 본 발명의 액정 표시 장치의 구조의 일례를 나타내는 모식도이다.
- 도 2 는 본 발명에 이용 가능한 COA 기관의 일례의 단면 개략도이다.
- 도 3 은 본 발명에 이용 가능한 COA 기관의 대향 기관의 일례의 단면 개략도이다.
- 도 4 는 본 발명에 이용 가능한 액정 표시 소자의 일례를 나타내는 단면도이다.
- 도 5 는 본 발명에 이용 가능한 액정 표시 소자의 일례를 나타내는 단면도이다.
- 도 6 은 본 발명에 이용 가능한 액정 표시 소자의 전극의 구성예를 나타내는 상면도이다.
- 도 7(a) 는 전계 무인가 상태에 있어서의 상기 표시 소자의 주요부의 개략 구성을 모식적으로 나타내는 단면도이고, 도 7(b) 는 전계 인가 상태에 있어서의 상기 표시 소자의 주요부의 개략 구성을 모식적으로 나타내는 단면도이다.
- 도 8 은 본 발명의 표시 장치의 일례의 주요부의 개략 구성을 나타내는 블록도이다.
- 도 9 는 본 발명에 이용 가능한 액정 표시 소자의 전극의 구성예를 나타내는 상면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서 「 ? 」 는 그 전후에 기재되는 수치를 각각 최소값 및 최대값으로서 포함하는 범위를 나타낸다.
- [0032] 또한, 본 명세서에 있어서, Re (λ) 및 Rth (λ) 는 각각, 파장 λ 에 있어서의 면내 리타레이션 (단위 : nm) 및 두께 방향의 리타레이션 (단위 : nm) 을 나타낸다. Re (λ) 는 KOBRA 21ADH 또는 WR (오지 측정 기기 (주) 제조) 에 있어서 파장 λ nm 의 광을 필름 법선 방향으로 입사시켜 측정된다.
- [0033] 측정되는 필름이 1 축 또는 2 축의 굴절률 타원체로 나타내는 것인 경우에는, 이하의 방법에 의해 Rth (λ) 는 산출된다.
- [0034] Rth (λ) 는 상기 Re (λ) 를, 면내의 지상축 (KOBRA 21ADH 또는 WR 에 의해 판단된다) 을 경사축 (회전축) 으로서의 (지상축이 없는 경우에는 필름 면내의 임의의 방향을 회전축으로 한다) 필름 법선 방향에 대해 법선 방향으로부터 편측 50 도까지 10 도 단계로 각각 그 경사진 방향으로부터 파장 λ nm 의 광을 입사시켜 전부 6 점 측정하고, 그 측정된 리타레이션값과 평균 굴절률의 가정값 및 입력된 막 두께값을 기초로 KOBRA 21ADH 또는 WR 이 산출된다.
- [0035] 상기에 있어서, 법선 방향으로부터 면내의 지상축을 회전축으로 하여, 어느 경사 각도에 리타레이션의 값이 제로가 되는 방향을 갖는 필름의 경우에는, 그 경사 각도보다 큰 경사 각도에서의 리타레이션값은 그 부호를 부(負)로 변경한 후, KOBRA 21ADH 또는 WR 이 산출된다.
- [0036] 또한, 지상축을 경사축 (회전축) 으로서의 (지상축이 없는 경우에는 필름 면내의 임의의 방향을 회전축으로 한다), 임의의 경사진 2 방향으로부터 리타레이션값을 측정하고, 그 값과 평균 굴절률의 가정값 및 입력된 막 두

계값을 기초로, 이하의 수학적식 (21) 및 수학적식 (22)로부터 Rth 를 산출할 수도 있다.

[0037] [수학적식 1]

수학적식 (21)

$$Re(\theta) = \left[nx - \frac{ny \times nz}{\sqrt{\left\{ ny \sin\left(\sin^{-1}\left(\frac{\sin(-\theta)}{nx}\right)\right)\right\}^2 + \left\{ nz \cos\left(\sin^{-1}\left(\frac{\sin(-\theta)}{nx}\right)\right)\right\}^2}} \right] \times \frac{d}{\cos\left\{\sin^{-1}\left(\frac{\sin(-\theta)}{nx}\right)\right\}}$$

수학적식 (22)

$$Rth = \left[\frac{nx+ny}{2} - nz \right] \times d$$

[0038]

[0039] 상기 식 중, Re (θ) 는 법선 방향으로부터 각도 θ 경사진 방향에 있어서의 리타데이선값을 나타낸다. 또, 상기 식 중, nx 는 면내에 있어서의 지상축 방향의 굴절률을 나타내고, ny 는 면내에 있어서 nx 에 직교하는 방향의 굴절률을 나타내고, nz 는 nx 및 ny 에 직교하는 방향의 굴절률을 나타낸다. d 는 필름의 막 두께를 나타낸다.

[0040] 측정되는 필름이 1 축이나 2 축의 굴절률 타원체로 표현할 수 없는 것, 이른바 광학축 (optic axis) 이 없는 필름의 경우에는, 이하의 방법에 의해 Rth (λ) 는 산출된다.

[0041] Rth (λ) 는 상기 Re (λ) 를, 면내의 지상축 (KOBRA 21ADH 또는 WR 에 의해 판단된다) 을 경사축 (회전축) 으로 하여 필름 법선 방향에 대해 -50 도에서 +50 도까지 10 도 단계로 각각 그 경사진 방향으로부터 파장 λ nm 의 광을 입사시켜 11 점 측정하고, 그 측정된 리타데이선값과 평균 굴절률의 가정값 및 입력된 막 두께값을 기초로 KOBRA 21ADH 또는 WR 이 산출된다.

[0042] 상기 측정에 있어서, 평균 굴절률의 가정값은 폴리머 핸드북 (JOHN WILEY & SONS, INC), 각종 광학 필름의 카탈로그의 값을 사용할 수 있다. 평균 굴절률의 값이 이미 알려진 것이 아닌 것에 대해서는 아베 굴절계로 측정할 수 있다. 주된 광학 필름의 평균 굴절률의 값을 이하에 예시한다 :

[0043] 셀룰로오스아실레이트 (1.48), 시클로올레핀폴리머 (1.52), 폴리카보네이트 (1.59), 폴리메틸메타크릴레이트 (1.49), 폴리스티렌 (1.59) 이다.

[0044] 이들 평균 굴절률의 가정값과 막 두께를 입력함으로써, KOBRA 21ADH 또는 WR 은 nx, ny, nz 를 산출한다. 이 산출된 nx, ny, nz 로부터 Nz = (nx-nz)/(nx-ny) 가 다시 산출된다.

[0045] 또한, 본 명세서에 있어서, Re, Rth 및 굴절률에 대해 특별히 측정 파장이 부가 기재되어 있지 않은 경우에는, 측정 파장 550 nm 인 것으로 한다. 또, 「면내 지상축」이란, 면내에서 굴절률이 최대가 되는 방향이고, 「면내 진상축」이란 면내 지상축에 면내에서 직교하는 방향이다. 또, 가시광 영역이란, 파장 380 ? 780 nm 를 의미한다.

[0046] 본 발명은, 고분자 안정화 블루상을 이용한 액정 표시 장치에 관한 것으로, 특히, 액정 셀의 한 쌍의 기판 중, 일방에 어레이 기판을 배치하고, 타방에 컬러 필터층이 없는 대향 기판을 배치한 고분자 안정화 블루상을 이용한 액정 표시 장치에 관한 것이다. 고분자 안정화 블루상을 이용한 액정 표시 장치는, 배향을 제어할 필요가 없고, 응답 속도가 빠르고, 및 넓은 시야각 특성을 나타내는 것이 알려져 있다. 그러나, 본 발명자가 검토한 결과, 정면 CR 의 관점에서는, 다른 액정 표시 방식과 비교하여 열등한 것을 알 수 있었다. 이 원인의 하나는, 액정층 중의 배향 결함이다. 고분자 안정화 블루상은, 블루상 액정을 폴리머 네트워크로 안정화하는 구조이기 때문에, 액정 배향이 불균일해지기 쉽고, 배향 결함이 발생하기 쉬운 것에 있다. 배향 결함 부분에서의 액정에 의한 산란 현상에 의해, 정면 (표시면에 대해 법선 방향) CR 이 저하된다. 이 배향 결함은, 폴리머 네트워크의 형성이 불충분할수록 발생하기 쉬워진다. 고분자 안정화 블루상의 액정 셀을 제조할 때에는, 1 쌍의 기판 중에, 블루상 액정을 봉입하여, 블루상 중에서 폴리머 네트워크를 형성하기 위한, 광가교 반응 등을 진행시킨다. 본 발명자가 예의 검토한 결과, 이 때에, 액정 셀의 컬러 필터 기판이나 어레이 기판이 자외선의 투과를 방해하기 때문에, 액정 셀의 전체면 또는 일부에 있어서 균일하게 자외선이 조사되

지 않아, 광 가교 반응의 진행이 방해되고 있는 것을 알 수 있었다. 그 결과, 반응이 충분히 진행되지 않아, 폴리머 네트워크의 형성이 불충분해지고, 이것이 배향 결함을 일으키게 하는 한 요인이 된다. 종래, 액정 셀의 한 쌍의 기관의 일방에는 어레이 기관이, 타방에는 컬러 필터 기관이 배치되어 있기 때문에, 어느 측으로부터 자외선 조사해도, 광 가교 반응 등은 불충분해진다.

[0047] 본 발명에서는, 액정 셀의 한 쌍의 기관의 일방에, 어레이 기관을, 타방에 컬러 필터층을 갖지 않는 대향 기관을 배치하고 있으므로, 그 대향 기관측으로부터 자외선을 조사하면, 컬러 필터에 의해 투과를 방해하지 않고, 블루상 액정에 대해 균일하게 자외선을 조사할 수 있다. 그 결과, 광 가교 반응을 안정적으로 또한 충분히 진행시킬 수 있어, 블루상의 안정화를 위한 폴리머 네트워크를 안정적으로 형성할 수 있다. 블루상이 폴리머 네트워크에 의해, 보다 안정화되어 있으면, 배향 결함도 잘 발생하지 않고, 그 결과, 배향 결함 부분의 액정에 의한 광 산란에서 기인한 정면 CR 의 저하를 경감시킬 수 있다. 고분자 안정화 블루상의 폴리머 네트워크 상태가, 정면 CR 에 미치는 영향에 대해서는 종래 전혀 검토되어 있지 않고, 본 발명자가 처음으로 알아낸 것이다.

[0048] 본 발명의 일 실시형태는, 액정 셀의 한 쌍의 기관의 일방에 COA 기관을 배치하고, 타방에 컬러 필터층을 갖지 않는 대향 기관을 배치한 COA 구조의 액정 표시 장치이다. 대향 기관측으로부터 자외선을 조사함으로써, 컬러 필터나 어레이에 의해 투과를 방해하지 않고, 블루상 액정에 대해 균일하게 자외선을 조사할 수 있다. 그 결과, 광 가교 반응을 안정적으로 또한 충분히 진행시킬 수 있어, 블루상의 안정화를 위한 폴리머 네트워크를 안정적으로 형성할 수 있다. 블루상이 폴리머 네트워크에 의해, 보다 안정화되어 있으면, 배향 결함도 잘 발생하지 않고, 그 결과, 배향 결함 부분의 액정에 의한 광 산란에서 기인한 정면 CR 의 저하를 경감시킬 수 있다.

[0049] 또한, COA 구조는, 종래, 개구율을 확대할 수 있는 구조로서 제안되어 있는데, 고분자 안정화 블루상의 액정 셀에 적용 가능한 것에 대해서는, 여전히 알려지지 않았다. 또, COA 구조의 채용에 의해, 개구율이 확대되는 것은, 백표시시의 투과율을 향상시키는 것으로 이어지는데, 한편, 정면 CR 은, 백표시시 및 흑표시시의 2 개의 투과율 (백휘도 및 흑휘도) 에 의해 결정되므로, COA 구조의 채용에 의해 개구율을 확대하는 것이, 그대로 정면 CR 의 개선으로 이어지는 것은 아니다.

[0050] 또, 본 발명의 다른 실시형태는, 컬러 필터를 갖지 않는 액정 셀, 및 컬러 필터를 갖지 않고, 필드 시퀀셜 구동의 액정 셀을 갖는 액정 표시 장치이다. 필드 시퀀셜 구동 방식으로는, 컬러 필터층이 없어도, 예를 들어, 독립적인 3 원색 (RGB) 광이 순차 발광하는 백라이트 유닛을 이용하면, 풀 컬러 표시가 가능하다. 필드 시퀀셜 구동용 액정 셀에서는, 어레이 기관의 대향 기관에는 컬러 필터층이 배치되어 있지 않기 때문에, 당해 대향 기관측으로부터 자외선 조사를 실시하면, 컬러 필터나 어레이에 의해 투과를 방해하지 않고, 블루상 액정에 대해 균일하게 자외선을 조사할 수 있다. 그 결과, 광 가교 반응을 안정적으로 또한 충분히 진행시킬 수 있어, 블루상의 안정화를 위한 폴리머 네트워크를 안정적으로 형성할 수 있다. 블루상이 폴리머 네트워크에 의해, 보다 안정화되어 있으면, 배향 결함도 잘 발생하지 않고, 그 결과, 배향 결함 부분의 액정에 의한 광 산란에서 기인한 정면 CR 의 저하를 경감시킬 수 있다.

[0051] 일반적으로, 고분자 안정화 블루상은, 흑표시시에는 등방성이 되므로, 리어측 (블루상 액정에 대해 광원측) 편광자를 통과하고, 법선 방향으로 나아가는 직선 편광은, 그 후, 액정층을 통과해도 그 편광 상태는 변화하지 않고, 원칙적으로 모두 프론트측 (블루상 액정에 대해 관측자측) 편광자의 흡수축에서 흡수된다. 즉, 원칙적으로, 흑표시시에는 법선 방향에는 광 누설은 없다고 할 수 있다. 그러나, 흑표시시의 정면 투과율은 제로는 아니다. 이 이유 중 하나는, 액정층 중의 액정 분자가 요동하고 있기 때문으로, 액정층에 입사된 광이 어느 정도 그 요동에 의해 산란되기 때문인 것이 알려져 있다. 또, 상기한 바와 같이, 배향 결함 부분의 액정에 의해서도 광 산란이 발생한다.

[0052] 또한 본 발명자가 검토한 결과, 이 흑표시시의 투과율에는, 액정층 중의 액정 분자의 요동 이외에, 광원측의 편광자와 액정 셀 사이에 배치되는 부재의 위상차에도 그 한 원인이 있는 것을 알아내었다.

[0053] 통상, 액정 표시 장치의 백라이트 유닛으로부터는, 지향성을 가진 광이 광원측의 편광자에 입사되는데, 경사 방향으로부터 입사된 광은, 액정 셀에 입사되기까지 통과하는 부재의 리타레이션에 의해 타원 편광화된다. 그 후, 이 타원 편광화된 광이, 액정 셀에 입사되는데, 본 발명자가 예의 검토한 결과, 이 타원 편광화된 광이, 액정 셀 중의 각 부재 (액정, 컬러 필터, 블랙 매트릭스, 어레이 기관의 구조, 대향 기관의 돌기 구조, 대향 기관상의 공통 전극에 슬릿 등) 에 입사되면, 각 부재에 있어서의 산란이나 회절 등의 광학 현상에 의해, 정면으로 산란되어 버려, 그 결과, 정면 CR 이 저하된다는 지견이 얻어졌다. 편광자를 통과한 후, 액정 셀에 입사되

기까지 직선 편광이 통과하는 부재의 리타레이션이 낮으면, 액정 셀 중에 배치되어 있는 각 부재에 있어서의 광학 현상에 의한 흑표시시의 투과율의 상승을 억제할 수 있다. 따라서, 본 발명에서는, 광원측의 편광자와 액정층 사이에 배치되는 투명 필름의 리타레이션은 낮을수록 바람직하다. 구체적으로는, 광원측의 편광자와 액정층 사이에 배치되는 투명 필름이, $|Re(550)|$ 이 20 nm 이하이고, 또한 $|Rth(550)|$ 이 90 nm 이하이면, 흑표시시에 정면 방향에 발생하는 광 누설을 경감할 수 있어, 정면 CR 을 보다 개선할 수 있다.

[0054] 또한, 광원측의 편광자와 액정층 사이에 배치되는 투명 필름의 리타레이션은, 흑표시시의 경사 방향에 발생하는 색미 형성, 이른바 흑색미 변화 (컬러 시프트) 에도 영향을 미친다. 본 발명자가 예의 검토한 결과, 광원측의 편광자와 액정층 사이에 배치되는 투명 필름의, $|Re(550)|$ 이 10 nm 이하이고, 또한 $|Rth(550)|$ 이 30 nm 이하이면, 상기 작용에 의해 정면 CR 이 더욱 개선됨과 함께, 경사 방향에서의 색미 형성을 경감할 수 있는 것을 알 수 있었다. 보다 구체적으로는, 광원측의 편광자와 액정층 사이에 배치되는 투명 필름의 광학 특성을, 상기 범위로 함으로써, 정면의 백표시와 흑표시시의 투과율비 (휘도비) 인 정면 CR 에 대해, 고가를 달성할 수 있고, 및 경사 방향이 넓은 가시광 파장 범위에서 흑표시시의 광 누설을 억제함으로써 흑색미 변화량을 억제할 수 있다.

[0055] 본 발명에서는, 고분자 안정화 블루상 액정의 양측에 사용하는 투명 필름 (광원측의 편광자와 액정층 사이에 배치되는 투명 필름) 의 면내 리타레이션 (Re), 두께 방향의 리타레이션 (Rth), 및 바람직하게는 다시 Re 및 Rth 의 파장 의존성을 최적인 값으로 제어하고, 그 재료/제법을 예의 검토함으로써, 정면 방향에서도 흑표시시에 광 누설이 적고, CR 이 높은 액정 표시 소자를 실현하고 있다.

[0056] 또, 본 발명의 액정 표시 장치는, 동일면 스위칭 방식으로 대응 액정 화면의 대형화나 고품질화에 적절하다.

[0057] 또, 본 발명의 액정 표시 장치에서는, 고분자 안정화 블루상 액정을 이용하고 있으므로, 이하의 이점이 있다.

[0058] 먼저, 액정 재료를 배향 제어하기 위한 표면 배향 처리가 불필요하고, 종래의 표시 소자에서 불가결했던 기관 표면에 대한 배향막의 도포-건조-열큐어-러빙 등의 배향 처리-세정-건조와 같은 프로세스를 모두 생략할 수 있다. 이 프로세스는, 먼지나 미립자 등의 이물질의 혼입, 정전기의 발생, 흠집의 발생 등을 초래하여, 수율의 저하나 표시 기능의 저하의 원인이 되고 있었으므로, 이 프로세스를 생략할 수 있음으로써, 수율의 저하나 표시 기능의 저하를 회피할 수 있다.

[0059] 다음으로, 종래의 액정 표시 소자에서는 네마틱 액정의 배향 상태의 변화를 기본 원리로 하기 때문에 본질적으로 응답 시간에 한계가 있어, 경합 기술인 플라스마 패널이나 EL 등에 비해 동영상 표시 기능이 열등하였지만, 고분자 안정화 블루상 액정을 이용하면, 100 μ s 정도의 응답이 가능하기 때문에, 이 문제도 해결할 수 있다.

[0060] 본 발명에 사용 가능한 고분자 안정화 블루상 액정 재료의 예로는, 콜레스테릭상과 등방상 사이에서 청색상을 발현할 수 있는 저분자 액정과, 그 저분자 액정 중에 형성된 고분자 네트워크를 갖는 복합계 액정 조성물이 포함된다. 그 고분자 네트워크는, 비액정성 또는 액정성의 모노머가 가교제와 함께 중합함으로써 형성된 고분자 네트워크이다. 상기 고분자 안정화 블루상 액정 재료는, 카이럴 도펀트를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 고분자 안정화 블루상 액정에 대한 카이럴 도펀트의 양은, 고분자 안정화 블루상 액정의 회절 파장에 영향을 미친다. 고분자 안정화 블루상 액정의 회절 파장이 가시 영역 (380 ? 750 nm) 밖이도록, 카이럴 도펀트의 첨가량을 조정해도 된다. 그러한 첨가량의 카이럴 도펀트를 함유하는 고분자 안정화 블루상 액정 재료를 이용한 액정 표시 장치는, 흑표시시의 광 누설이 더욱 경감된다.

[0061] 상기 고분자 네트워크를 형성하는 데에 사용되는 모노머는, 비액정성 모노머 및 액정성 모노머 중 어느 것이어도 되는데, 비액정성의 모노머인 쪽이 액정성 모노머보다 효과적이다.

[0062] 비액정성의 모노머는, 광 중합 또는 열 중합에 의해 중합할 수 있는 모노머로서, 봉상의 분자 구조 (예를 들어, 비페닐기 또는 비페닐?시클로헥실기 등의 말단에 알킬기, 시아노기, 불소 등이 부착된 분자 구조) 를 갖지 않는 모노머를 지칭하고, 예를 들어, 분자 구조 중에 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 비닐기, 에폭시기, 푸말레이트기, 신나모일기 등의 중합성기를 포함하는 모노머를 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0063] 비액정성의 모노머 이외의 모노머로서, 페닐기나 시클로헥실기 등을 포함하는 봉상이나 관상의 골격을 갖고 그 자체로 액정성을 나타내거나, 다른 분자와의 혼합에 의해 액정상을 나타내는 액정성 모노머를 들 수 있다.

[0064] 또 중합기를 복수 갖는 모노머를 사용해도 된다.

[0065] 비액정성 모노머의 바람직한 예로는, 분자 구조 중에 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 포함하는 아크릴레이트계 모노머가 포함되고, 특히 바람직한 예로는, 측사슬로서 알킬기를 갖는 분기 구조의 아크릴레이트계 모노머

가 포함된다. 알킬기는, 일반적으로, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이고, 이와 같은 알킬기로 이루어지는 측사슬을 모노머 단위당 적어도 1 개 갖는 모노머를 사용한다. 아크릴레이트계 모노머의 바람직한 예로는, 시클로헥실아크릴레이트 등, 또 측사슬로서 알킬기를 갖는 아크릴레이트계 모노머의 바람직한 예로는, 2-에틸헥실아크릴레이트, 1,3,3-트리메틸헥실아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0066] 이 모노머가, 가교제와 함께 중합에 제공됨으로써, 고분자 네트워크가 형성된다. 이 가교제는, 액정성 또는 비액정성의 화합물 중 어느 것이어도 되고, 사용한 모노머에 대응하여 그 모노머 분자간을 결합하여 망상 구조를 형성할 수 있는 반응성 부위를 갖는 것을 사용하면 된다. 예를 들어, 본 발명의 바람직한 양태에 따라 모노머로서 아크릴레이트계 모노머를 사용하는 경우에는, 가교제로서 액정성의 디아크릴레이트 모노머를 사용할 수도 있다.

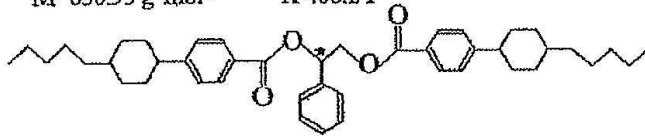
[0067] 한편, 상기 고분자 안정화 블루상 액정 재료를 구성하고 있는 저분자 액정은, 콜레스테릭상 (카이럴 네마틱상) 과 등방상 사이에서 청색상을 발현할 수 있는 저분자 액정으로, 바람직하게는, 가늘고 긴 봉상의 기하학 형상의 분자로 이루어지는 서모트로픽 액정으로, 액정 표시 소자용으로 개발되고 있는 여러 가지의 액정 재료에서 선택하여 사용할 수도 있다. 이와 같은 저분자 액정의 예로는, 비페닐, 터페닐, 비페닐?시클로헥실 등의 분자 구조를 포함하고, 부제 원자의 존재에 의해 그 자체가 카이럴리티 (키랄리티) 를 갖거나, 또는 카이럴인 물질 (카이럴 도펀트) 이 첨가됨으로써, 콜레스테릭상 (카이럴 네마틱상) 을 발현할 수 있는 물질로서, 그 콜레스테릭상 (카이럴 네마틱상) 에 있어서의 나선의 피치 길이가 약 500 nm 이하가 되는 것에서 선택된다. 이들의 저분자 액정은, 일반적으로, 복수의 종류를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0068] 카이럴 도펀트는, 액정에 뒤틀림 구조를 발생시키는 것으로, 예를 들어 후술하는 실시예에서 사용한 ZLI-4572 나, 하기에 나타내는 CB15, 하기에 (a) ~ (h) 로서 나타내는, furo[3, 2-b]furan 구조를 갖는 유도체 등을 들 수 있다.

[0069] [화학식 1]

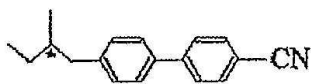
카이럴 도펀트 ZLI-4572

M=650.93 g·mol⁻¹ K 406.2 I



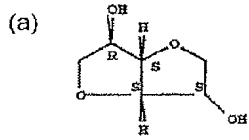
카이럴 도펀트 CB15

M=249.35 g·mol⁻¹ K 277.0 Ch (247.0) I

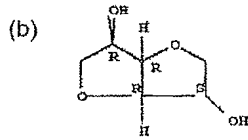


[0070]

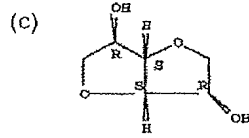
[0071] [화학식 2]



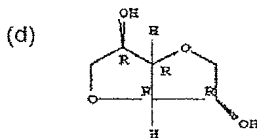
L-Glucitol, 1,4:3,6-dianhydro- (9CI)



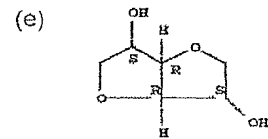
Glucitol, 1,4:3,6-dianhydro-, DL- (8CI)



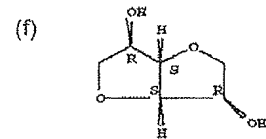
D-Iditol, 1,4:3,6-dianhydro- (9CI)



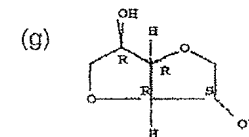
Mannitol, 1,4:3,6-dianhydro- (6CI,7CI,8CI,9CI)



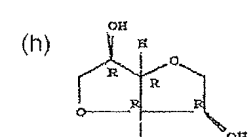
L-Iditol, 1,4:3,6-dianhydro- (9CI)



Iditol, 1,4:3,6-dianhydro- (6CI,7CI,8CI,9CI)



D-Glucitol, 1,4:3,6-dianhydro- (9CI)



D-Mannitol, 1,4:3,6-dianhydro- (9CI)

[0072]

[0073] 통상, 카이럴 도펀트는 TN 모드의 비틀림 구조를 안정화시키거나 콜레스테릭 상이나 키랄스메틱상 등의 헤리컬 상을 야기시키기 때문에 첨가제로서 사용한다.

[0074] 본 발명의 경우, 통상적인 것보다 짧은 피치 길이가 바람직하므로, Helical Twisting Power (HTP) 가 큰 것을 고농도로 첨가하는 것이 바람직하다. 따라서, HTP 가 크고, 액정에 대해 용해성이 높은 카이럴 도펀트가 바람직하다.

[0075] 고분자 안정화 블루상 액정의 청색상은, 저분자 액정 중에 모노머와 가교제를 분산시켜, 청색상이 유지되어 있는 온도에서 중합 반응을 실시하는 것에 의해 얻어진다.

[0076] 중합은, 열 중합 및 광 중합 모두 실시할 수 있지만, 열 중합의 경우에는, 청색상이 유지되는 온도와 중합 온도 (가열 온도) 가 겹치는 범위에 한계가 있고, 또 고분자 네트워크의 형태가 가열에 의해 변화될 가능성도 있으므로, 자외광을 사용하는 광 중합에 의한 것이 바람직하다. 또, 중합시에는, 중합 속도를 빠르게 하기 위해서, 저분자 액정 중에, 모노머, 카이럴 도펀트, 가교제에 더하여 중합 개시제도 분산시켜 두는 것이 바람직하다. 광 중합 개시제로는, 아세토페논계, 벤조페논계, 벤조인에테르계, 티오크산톤계 등의 각종 개시제가 사용 가능하고, 구체적으로는, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논 등을 예시할 수 있다.

[0077] 고분자 안정화 블루상 액정에 대한 카이럴 도펀트의 양을, 고분자 안정화 블루상 액정의 회절 파장이 가시 영역 (380 ~ 750 nm) 밖으로 하는 조정은, 예를 들어, 이하의 순서로 실시할 수 있다.

[0078] (1) 적당량의 카이럴 도펀트를 첨가한 고분자 안정화 블루상 액정을 준비한다.

[0079] (2) 이 액정 표면을 회절 격자 분광기 (예를 들어, 일본 분광사 제조?현미자의 가시광도계 350) 를 이용하여 통상적인 방법에 따라 회절 파장을 측정한다.

[0080] (3) 이 회절 파장이 가시 영역외가 되는 카이럴 도펀트의 양을 결정한다.

[0081] 이와 같이 하여 측정된 카이럴 도펀트의 양은, 카이럴 도펀트의 HTP (Helical Twisting Power) 에 의존하여, 카이럴 도펀트와 액정의 종류에 따라 상이하다. 예를 들어, 액정이 JC1041-XX 이고 카이럴 도펀트가 ZLI-4572 인 경우에는 ZLI-4572 의 양은 약 6 ~ 10 몰%, 동일하게 카이럴 도펀트가 CB15 인 경우에는 CB15 의 양은 약

85 ? 95 몰% 이다.

- [0082] 본 발명의 액정 표시 장치의 일례의 모식도를 도 1 에 나타낸다. 도 1 에 나타내는 액정 표시 장치는, 고분자 안정형 블루상 액정 표시 소자 (LC) 를 2 개의 편광판 (PL1 및 PL2) 사이에 둔 구조로 되어 있다. 편광판 (PL1) 은, 편광막 (10) 을 2 장의 투명 필름 (14, 18) 사이에 둔 구성으로 되어 있고, 및 편광판 (PL2) 은 편광막 (12) 을 2 장의 투명 필름 (16, 20) 사이에 둔 구성으로 되어 있다. 2 장의 투명 필름 중, 고분자 안정형 블루상 액정 표시 소자 (LC) 측의 투명 필름 (14 및 16) 은, 표시 성능에 영향을 미치지만, 고분자 안정형 블루상 액정 표시 소자와 반대측의 투명 필름 (18 및 20) 은, 편광막 (10 및 12) 의 보호 필름으로서 기능하여, 표시 성능에 통상 영향을 미치지 않을 것이다. 도 1 의 액정 표시 장치에서는, 액정 셀의 한 쌍의 기관의 일방에, COA 기관 (24) 이, 타방에 컬러 필터층이 없는 대향 기관이 배치되어 있다. 폴리머 네트워크 형성시의 자외선 조사를, 대향 기관 (22) 측에서 실시함으로써, 가교 반응의 진행이 충분해져, 폴리머 네트워크의 가교도가 개선된다. 그 결과, 종래의 고분자 안정화 블루상을 이용한 액정 표시 장치와 비교하여, 흑표시시에 정면 방향에 발생하는 광 누설이 경감되어, 정면 CR 이 개선되고 있다.
- [0083] 또한, 광원측 (도면 중 아래측에 광원이 배치되어 있는 것으로 한다) 의 투명 필름 (16) 의 $|Re(550)|$ 이 20 nm 이하이고, 또한 $|Rth(550)|$ 이 90 nm 이하이면, 정면 CR 을 더욱 개선할 수 있다. 투명 필름 (16) 의 리타데이션을 더욱 경감시킴으로써, 및 바람직하게는 Re 및 Rth 의 파장 의존성을 제어함으로써, 흑표시시의 정면 방향에 있어서의 광 누설이 더욱 경감시킬 수 있고, CR 이 더욱 개선됨과 함께, 경사 방향에 발생하는 색미 형성을 경감시킬 수 있다. 보다 구체적으로는, 투명 필름 (16) 의 Re 의 절대값 $|Re(550)|$ 이 10 nm 이하이고, Rth 의 절대값 $|Rth(550)|$ 이 30 nm 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 투명 필름 (16) 의 $|Re(550)|$ 은 5 nm 이하이고, $|Rth(550)|$ 은 10 nm 이하이다. 또, 투명 필름 (16) 은, Re 및 Rth 의 파장 의존성이 작고, 즉 가시광 영역에 걸쳐서, Re 및 Rth 의 절대값이 상기 조건을 만족하는 것이 바람직하다. Re 및 Rth 의 바람직한 파장 의존성은, 구체적으로는, $|Re(400) - Re(700)|$ 이 10 nm 이하, 또한 $|Rth(400) - Rth(700)|$ 이 35 nm 이하이고; 보다 바람직하게는, $|Re(400) - Re(700)|$ 이 5 nm 이하, 또한 $|Rth(400) - Rth(700)|$ 이 10 nm 이하이다.
- [0084] 또, 투명 필름 (16) 의 Re (400) 은, -5 ? 5 nm 인 것이 바람직하고, Rth (400) 은 -10 ? 10 nm 인 것이 보다 바람직하다.
- [0085] 또, 투명 필름 (16) 의 Re (700) 은, -10 ? 10 nm 인 것이 바람직하고, Rth (700) 은, -10 ? 10 nm 인 것이 보다 바람직하다.
- [0086] 표시면측에 배치되는 투명 필름 (14) 의 광학 특성을 제어함으로써, 더욱 표시 특성을 개선할 수 있다.
- [0087] 바람직한 일례는, 투명 필름 (14) 도, 투명 필름 (16) 에 요구되는 상기 광학 특성을 만족하는 예이다.
- [0088] 다른 바람직한 예는, 투명 필름 (14) 이 광학적으로 2 축성을 나타내는 예이다. 구체적으로는 투명 필름 (14) 의 Re 가 200 ? 350 nm 정도, 또한 Rth 가 -88 ? 88 nm 정도이고, 보다 바람직하게는 Re 가 250 ? 300 nm 정도, 또한 Rth 가 -45 ? 45 nm 정도이다.
- [0089] 다른 바람직한 예는, 투명 필름 (14) 이 광학적으로 2 축성을 나타내는 2 장 구성의 예이다. 구체적으로는 2 장 중, 일방은 투명 필름 (14) 의 Re 가 20 ? 120 nm 정도, 또한 Rth 가 125 ? 225 nm 정도이고, 보다 바람직하게는 Re 가 40 ? 100 nm 정도, 또한 Rth 가 145 ? 205 nm 정도이고, 타방은 투명 필름 (14) 의 Re 가 -30 ? 30 nm 정도, 또한 Rth 가 50 ? 150 nm 정도이고, 보다 바람직하게는 Re 가 -10 ? 10 nm 정도, 또한 Rth 가 80 ? 120 nm 정도이다.
- [0090] 다른 바람직한 예는, 투명 필름 (14) 이 광학적으로 1 축성을 나타내는 2 장 구성의 예이다. 구체적으로는, 2 장 중, 일방은 투명 필름 (14) 의 Re 가 60 ? 210 nm 정도, 또한 Rth 가 30 ? 105 nm 정도이고, 보다 바람직하게는 Re 가 110 ? 160 nm 정도, 또한 Rth 가 55 ? 80 nm 정도이고, 타방은 투명 필름 (14) 의 Re 가 -30 ? 30 nm 정도, 또한 Rth 가 70 ? 170 nm 정도이고, 보다 바람직하게는 Re 가 -10 ? 10 nm 정도, 또한 Rth 가 100 ? 140 nm 정도이다.
- [0091] 편광판 (PL1 및 PL2) 의 외측의 보호 필름인 투명 필름 (18 및 20) 은, 추가로 그 표면에 기능층을 가지고 있어도 된다. 예를 들어, 투명 필름 (20) 은, 그 백라이트측의 표면에, 방오성 필름, 안티리플렉션 필름, 안티글레어 필름, 안티스태틱 필름 등의 기능성 필름을 가지고 있어도 되고, 마찬가지로, 투명 필름 (18) 은 그 표면에, 방오성 필름, 안티리플렉션 필름, 안티글레어 필름, 안티스태틱 필름 등의 기능성 필름을 가지고 있어도

된다.

- [0092] 도 1 의 액정 표시 장치는, 배면측 편광판 (도 1 에서는 편광판 (PL2)) 의 더욱 외측에, 백라이트 유닛 (도시 생략) 을 구비한다. 본 발명에서는, 백라이트 유닛 중의 광원이 LED 광원인 것이 바람직하고, 직하형 LED 광원인 것이 보다 바람직하다. LED 광원을 이용하면, 흑투과율이 더욱 낮아져, 정면 CR 이 더욱 개선된다.
- [0093] 액정 셀 (LC) 은, 1 쌍의 기관 (22 및 24) 과, 그 기관 사이에 고분자 안정형 블루상 액정 재료가 봉입된 액정 셀로서, 전계가 기관면에 대해 평행하게 인가되는 액정 표시 소자이다. 전계는 일방의 기관면에 서로 장착된 빗살형의 2 개의 전극에 의해 인가되는 것이 바람직하다. 실제로는, 상기 2 개의 전극의 일방을 박막 트랜지스터 (TFT) 의 소스 전극으로 하고, 타방을 공통 전극으로 하여 TFT 동작에 의해 상기 전계를 ON-OFF 하는 것이 실용적인 방법이 된다. 즉, 이 전계를, 일방의 기관면 내에 TFT 와 공통 전극을 장착하고, 상기 TFT 의 온-오프에 의해, 입력 신호에 따른 전계로서 TFT 전극과 공통 전극 사이에 인가하는 것이 바람직하다.
- [0094] 액정 셀 (LC) 의 한 쌍의 기관 (22 및 24) 중, 광원측에 배치되는 기관 (24) 은, 컬러 필터층?어레이 기관이고, 도면 중 생략했지만, TFT 어레이 상에 컬러 필터층을 갖는다. COA 기관에서는, 컬러 필터층의 두께는, 종래형의 컬러 필터층 (1 ? 2 μm 정도) 보다 두껍고, 2 ? 4 μm 정도가 일반적이다. 이것은 화소 전극의 단부와 배선 사이에 발생하는 기생 용량을 억제하기 위해서이다. 본 발명의 액정 표시 장치가 갖는 컬러 필터층도 2 ? 4 μm 정도의 두께가 바람직한데, 이 범위에 한정되는 것은 아니다. 또, COA 기관을 이용하여 액정 셀을 제조할 때에는, 컬러 필터층 상의 화소 전극을 패터닝할 필요가 있어, 에칭액이나 박리액에 대한 내성이 요구된다. 이 목적으로, 막 두께를 두껍게 조정된 컬러 필터 재료 (착색 감광성 조성물) 를 사용하는 데, 통상적인 컬러 필터 재료로 형성한 컬러 필터층 + 오버코트층이라는 2 층 구성을 취하는 경우도 있다. 본 발명에는, 어느 구성의 COA 기관을 사용해도 된다.
- [0095] 도 2 에, 도 1 중의 COA 기관 (24) 의 일례의 단면 개략도를 나타낸다.
- [0096] 도 2 중에 나타내는 COA 기관 (24) 은, 유리 기관 등의 광 투과성을 갖는 절연성 기관 (241) 과, 그 위에, 액티브 에어리어에 상당하는 영역에 있어서, 화소마다 배치된 스위칭 소자 (242), 화소마다 배치된 컬러 필터층 (243R, 243G, 243B) 을 구비하고 있다. 컬러 필터층 (243R, 243G, 243B) 은, 적색 (R), 녹색 (G), 및 청색 (B) 에 각각 착색된 복수의 착색층으로 이루어지고, 각각 적색, 녹색, 및 청색의 각 색 성분의 광을 투과한다. COA 기관은, 추가로 그 위에, 스위칭 소자 (242) 에 접속된, ITO 등의 광 투과성의 금속 재료로 형성된 화소 전극 (244) 을 구비하고 있다. 또한, 이들 부재의 표면은, 유전율이 높은 절연층 (245) 에 의해 덮여 있어, 평탄화되어 있다.
- [0097] 또한, 본 명세서에서는, COA 기관의 구조의 상세한 것에 대해서는 생략한다. COA 기관의 상세한 구조에 대해서는, 상기 특허문헌 6 및 7 외에, 일본 공개특허공보 2007-240544호, 일본 공개특허공보 2004-163979호, 일본 공개특허공보 2008-15375호 등을 참조할 수 있다.
- [0098] 또, COA 의 액정 표시 장치에 있어서의 블랙 매트릭스의 위치는, 폴리머 네트워크의 가교도 향상의 관점에서는 COA 기관에 위치하는 것이 바람직한데, 블랙 매트릭스의 영향은 작기 때문에, 대향하는 유리 기관에 배치되어 있어도 되고, 액정 셀 내의 어느 위치에 배치되어 있어도 된다.
- [0099] 도 3 에, 도 1 중의 대향 기관 (22) 의 일례의 개략 단면도를 나타낸다.
- [0100] 도 3 중에 나타내는 대향 기관 (22) 은, 유리 기관 등의 광 투과성을 갖는 절연성 기관으로 이루어지고, 컬러 필터층이나 어레이 부재 등의 광 투과를 방해하는 부재는 존재하지 않는다. 따라서, 폴리머 네트워크 형성 시에, 대향 기관 (22) 측으로부터 자외선을 조사하면, 가교 반응을 충분히 진행시킬 수 있어 안정적으로 폴리머 네트워크를 형성할 수 있다. 단, 대향 기관 (22) 은 도 3 의 구성에 한정되는 것이 아니고, 컬러 필터층이나 어레이 부재가 배치되어 있지 않은 한, 어떠한 구성이어도 된다.
- [0101] 본 발명에서는, 컬러 필터를 갖는 양태에 있어서는, 컬러 필터는, 어레이 기관 상에 배치하는 것이 필요하다. 본 발명에 사용 가능한 컬러 필터는, 통상적인 액정 표시 장치가 갖는 컬러 필터와 동일하게, 기관의 화소 부위에 복수의 상이한 색 (예를 들어 적, 녹, 청의 광의 3 원색, 투명, 황색, 시안 등) 을 배열한 컬러 필터이다. 그 제조 방법은 여러 가지이고, 예를 들어, 착색을 위한 재료 (유기 안료, 염료, 카본 블랙 등) 를 이용하여, 컬러 레지스트로 불리는 착색 감광성 조성물 (무색인 경우도 있다) 을 조제하고, 이것을 기관 위에 도포하여 층을 형성하여, 포토리소그라피법에 의해 패터닝 형성하는 것이 일반적이다. 상기 착색 감광성 조성물을 기관 위에 도포하는 방법도 여러 가지이고, 예를 들어 초기에는, 스핀?코터법이 채용되고, 액을 절약하는 관점에서, 슬릿 & 스핀형 코터법이 채용되고, 현재는, 슬릿 코터법이 일반적으로 채용되고 있다. 그 외에 롤

코팅법, 바 코팅법, 다이 코팅법 등이 있다. 또 최근에는, 포토리소그래피에 의해 이화벽 (離畫壁) 이라고 불리는 패턴을 형성한 후에, 잉크젯 방식에 의해 화소의 색을 형성하는 것도 실시되고 있다. 그 밖에, 착색 비감광성 조성물과 감광성 포지티브형 레지스트를 조합한 방법, 인쇄법, 전착법, 필름 전사법에 의한 것 등이 알려져 있다. 본 발명에 이용하는 컬러 필터는, 어느 방법으로 제조된 것이어도 된다.

- [0102] 컬러 필터 형성용의 재료에 대해서도 특별히 제한은 없다. 착색 재료로서 염료, 유기 안료, 무기 안료 등, 어느 것을 사용할 수도 있다. 염료는, 고CR 화의 요구로부터 검토되고 있었지만, 최근은 유기 안료의 분산 기술이 진보하여, 솔트밀링법 등으로 미세하게 분쇄한 브레이크다운 안료나, 빌드업법에 의한 미세화 안료 등이고 CR 화에 이용되고 있다. 본 발명에는, 어느 착색 재료를 사용해도 된다.
- [0103] 또한, 상기한 바와 같이, 필드 시퀀셜 구동 방식의 양태에서는, 컬러 필터는 불필요하다.
- [0104] 액정 셀의 어레이 기판 및 그 대향 기판에 이용되는 절연성의 기판으로는, 투명 기판이 바람직하고, 유리, 플라스틱 필름, 광학 결정 등을 사용할 수 있다.
- [0105] 이들 1 쌍의 기판간의 거리는 통상 2 ? 100 μm 정도이다.
- [0106] 인가하는 전계는, 통상 1000 ? 100000 V/cm 정도이다. 전계는, 실질적으로 기판에 대해 평행 (또는 표시 방향에 수직) 이면 된다.
- [0107] 전계의 인가 방법으로 특별히 제한은 없지만, 일방의 기판면에 빗살형의 전극 2 개를 서로 끼워 넣는 구조가 간편하다. 이 빗살형 전극당, 빗살의 수는 약 2 ? 100 개, 길이 약 1 ? 10000 μm , 폭 약 1 ? 50 μm , 빗살간 거리 약 1 ? 100 μm 가 바람직하다.
- [0108] 본 발명에서는, 기판에 빗살형의 전극 2 개를 동일면 내에 서로 끼워 넣도록 부착하고, 그것들에 전압을 인가함으로써 빗살에 대해 수직으로, 기판면에 평행하게 전계를 인가해도 된다. 다른 일방의 기판은 전극이 없는 유리판이고, 박막 등의 스페이서를 개재하여, 대향 배치시킨다. 그 결과, 스페이서 두께의 갭이 1 쌍의 기판 사이에 생기므로, 그 갭에 액정 재료를 주입함으로써, 액정 표시 소자 (LC) 를 제조할 수 있다.
- [0109] 서로 마주 본 두 개의 빗살 전극에 전압을 인가하면, 전계 방향 즉 빗살선에 수직 방향을 광축으로 하는 일축의 굴절률 이방성이 발생한다.
- [0110] 2 장의 편광판 (PL1 및 PL2) 사이에 이 액정 셀 (LC) 을 배치하고, 각 편광판 (PL1 및 PL2) 의 흡수축 (10a 및 12a) 을 직교시키고 (이른바 크로스 니콜 상태), 전계 방향을 각각의 흡수축에 대해 45 도로 하면, 전계 제로에서 투과율 제로 (리타레이션 제로이므로), 전계 인가에서 광 투과 (리타레이션이 발생한 셀이 과장판과 같이 작용하기 때문) 가 된다. 따라서, 전압 ON-OFF 로 명-암의 CR 을 형성할 수 있다. 액정 표시 소자의 리타레이션이 투과광의 파장의 절반이 되면, 투과율 최대가 된다.
- [0111] 상기한 바와 같이, 액정 표시 소자 (LC) 의 빗살 전극의 빗의 장변 방향은, 편광판 (PL1 및 PL2) 의 흡수축 (10a 및 12a) 과 45 도로 되어 있으면 리타레이션의 효율이 최대가 되어 가장 바람직하다. 또, +45 도와 -45 도의 2 개의 영역을 형성하면, 전압 인가시에 도메인으로 분할시킬 수 있어, 방위각 방향에 의해 균일한 표시 특성이 얻어지기 때문에 바람직하다. 예를 들어, 도 5 에서는, 전극의 구성은, 오른쪽 절반과 왼쪽 절반으로 2 개의 도메인으로 되어 있고, 또 후술하는 도 8 에서는 지그재그형의 빗살 전극을 이용하여 2 개의 도메인을 얻을 수 있다.
- [0112] 본 발명에 사용되는 전극 구조로는, 동일면 스위칭이 가능한 전극 구조인 한, 특별히 제한은 없다. 예를 들어, 도 4 의 단면도에 나타내는 바와 같이, 코먼 전극과 픽셀 전극이 모두 빗살 전극으로 되어 있는 전극 구조여도 되고, 도 5 의 단면도에 나타내는 바와 같이 면전극의 코먼 전극과 빗살 전극의 픽셀 전극 사이에 절연층을 사이에 둔 전극 구조여도 된다.
- [0113] 도 7(a) 는, 전계 무인가 상태 (OFF 상태) 에 있어서의 본 실시형태에 관련된 표시 소자의 주요부의 개략 구성을 모식적으로 나타내는 단면도이고, 도 7(b) 는 전계 인가 상태 (ON 상태) 에 있어서의 본 실시형태에 관련된 표시 소자의 주요부의 개략 구성을 모식적으로 나타내는 단면도이다. 또, 도 7 은, 본 실시형태에 관련된 표시 소자를 사용하는 표시 장치의 주요부의 개략 구성의 일례를 나타내는 블록도이다. 본 실시형태에 관련된 표시 소자는, 구동 회로와 함께 표시 장치에 배치되어 사용된다.
- [0114] 도 8 은, 화소가 매트릭스상으로 배치된 표시 소자와, 구동 회로로서의 소스 드라이버 및 게이트 드라이버와, 전원 회로 등을 구비하고 있다.

- [0115] 또, 상기 표시 소자에는, 복수의 데이터 신호선과, 각 데이터 신호선에 각각 교차하는 복수의 주사 신호선이 형성되고, 이들 데이터 신호선 및 주사 신호선의 조합마다, 상기 화소가 형성되어 있다.
- [0116] 상기 전원 회로는, 상기 소스 드라이버 및 게이트 드라이버에, 상기 표시 소자에 의해 표시를 행하기 위한 전압을 공급하고, 이로써, 상기 소스 드라이버는, 상기 표시 소자의 데이터 신호선을 구동시키고, 게이트 드라이버는, 표시 소자의 주사 신호선을 구동시킨다.
- [0117] 상기 각 도면에는, 도시되지 않은 스위칭 소자가 형성되어 있다. 그 스위칭 소자로는, 예를 들어 FET (전계 효과형 트랜지스터) 혹은 TFT (박막 트랜지스터) 등이 사용되고, 상기 스위칭 소자의 게이트 전극이 주사 신호선에, 소스 전극이 데이터 신호선에, 또한 드레인 전극이 도시되지 않은 화소 전극에 접속되어 있다. 이로써, 상기 각 화소에 있어서, 주사 신호선이 선택되면, 스위칭 소자가 도통하여, 도시되지 않은 컨트롤러로부터 입력되는 표시 데이터 신호에 기초하여 결정되는 신호 전압이, 소스 드라이버에 의해 데이터 신호선을 개재하여 표시 소자에 인가된다. 표시 소자는 상기 주사 신호선의 선택 기간이 종료되어 스위칭 소자가 차단되어 있는 동안, 이상적으로는, 차단시의 전압을 계속 유지한다.
- [0118] 본 실시형태에 있어서, 상기 표시 소자는, 전계 (전압) 인가시 또는 전계 (전압) 무인가시에 광학적 등방성 (거시적, 구체적으로는, 가시광 파장 영역, 요컨대, 가시광의 파장 스케일, 혹은, 그것보다 큰 스케일로 보아 등방이면 된다) 을 나타내는 매질 (액정성 매질 (액정 재료), 유전성 물질) 을 사용하여 표시를 실시하게 되어 있다.
- [0119] 도 7(a)?(b) 에 나타내는 표시 소자는, 매질 유지 수단 (광학 변조층 유지 수단) 으로서, 서로 대향하여 배치된 1 쌍의 기관을 구비하고, 이들 1 쌍의 기관 사이에, 광학 변조층으로서 전계의 인가에 의해 광학 변조하는 매질 (이하, 매질 A 라고 기재한다) 로 이루어지는 매질층이 협지되어 있음과 함께, 이들 1 쌍의 기관의 외측, 요컨대, 이들 양 기관의 대향면과는 반대측의 면에, 편광판이 각각 형성되어 있는 구성을 가지고 있다.
- [0120] 상기 1 쌍의 기관 중, 적어도 일방의 기관은 투광성을 갖는, 예를 들어 유리 기관 등의 투명한 기관으로 이루어지고, 이들 1 쌍의 기관 중, 일방의 기관에 있어서의 타방의 기관과의 대향면에는, 도 7(b) 에 나타내는 바와 같이 상기 기관 (1) 에 대략 평행한 전계 (가로 방향의 전계) 를 상기 매질층에 인가하기 위한 전계 인가 수단 (전계 인가 부재) 인 빗살상의 빗살 전극이, 도 6 에 나타내는 바와 같이 이들 빗살 전극의 빗살 부분 (빗살 전극) 이 서로 맞물리는 방향으로 대향 배치되어 있다. 또, 도 9 에 나타내는 바와 같이, 지그재그형의 빗살 전극이 대향 배치되어 있다.
- [0121] 상기 빗살 전극은, 예를 들어 ITO (인듐 주석 산화물) 등의 투명 전극 재료 등의 전극 재료로 이루어지고, 예를 들어 선폭 5 μm , 전극간 거리 (전극 간격) 5 μm , 두께 0.3 μm 로 설정되어 있다. 단, 상기 전극 재료 그리고 선폭 및 전극간 거리, 및 두께는 단순한 일례이고, 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0122] 본 발명에서는, 예를 들어, 상기 빗살 전극이 형성된 기관을, 도시되지 않은 시일체에 의해, 필요에 따라, 예를 들어 도시되지 않은 플라스틱 비드나 유리 화이버 스페이서 등의 스페이서를 개재하여 접합되어 액정층을 형성한다.
- [0123] 본 실시형태에 사용되는 액정은, 전계를 인가함으로써, 광학적 이방성의 정도가 변화되는 매질이다. 물질 중에 외부로부터 전계 E_j 를 더하면, 전기 변위 $D_{ij} = \epsilon_{ij} E_j$ 를 일으키는데, 그 때, 유전율 (ϵ_{ij}) 에도 약간의 변화가 보인다. 광의 주파수에서는 굴절률 (n) 의 자승은 유전율과 등가이기 때문에, 상기 매질 A 는, 전계의 인가에 의해, 굴절률이 변화되는 물질이라고 할 수도 있다.
- [0124] 또한, 종래의 액정 표시 소자는, 이와 같이, 전계 인가에 수반하는 액정 분자의 회전에 의한 배향 방향의 변화만을 이용하여 표시를 실시하는 것으로, 액정 분자가 일정 방향으로 정렬된 상태에서, 일정하게 회전하기 때문에, 액정 고유의 점도가 응답 속도에 크게 영향을 미치고 있었다. 이에 대하여, 본 실시형태의 액정 표시 장치는, 매질에 있어서의 광학적 이방성의 정도의 변화를 이용하여 표시를 실시한다. 따라서, 종래의 액정 표시 소자와 같이, 액정 고유의 점도가 응답 속도에 크게 영향을 미친다는 문제가 없기 때문에, 고속 응답을 실현할 수 있다. 또, 고속 응답성이므로, 필드 시퀀셜 컬러 구동 방식을 이용하는 것도 바람직하다. 필드 시퀀셜 구동 방식에 대해서는, 일본 공개특허공보 2005-181667호, 일본 공개특허공보 2009-42446호, 일본 공개특허공보 2007-322988호, 및 일본 특허 제 3996178호 등에 상세한 기재가 있어, 참조할 수 있다. 필드 시퀀셜 구동에서는, 독립적인 3 원색광이 순차 발광하는 백라이트 유닛이 이용된다. 광원으로서 LED 를 구비한 백라이트 유닛이 바람직하고, 예를 들어, 적, 녹, 청의 3 색을 발광하는 LED 소자를 광원으로서 구비하는 백라

이트 유닛이 바람직하게 이용된다.

- [0125] 다음으로, 본 발명의 액정 표시 장치에 사용하는 제 1 및 제 2 투명 필름 (도 1 중에서는, 투명 필름 (16) 및 투명 필름 (14)) 에 대해 설명한다.
- [0126] 제 1 및 제 2 투명 필름은 편광판의 보호 필름으로서의 기능을 겸하는 것이, 액정 표시 장치의 박형화의 점에서 바람직하다. 따라서 편광판의 보호 필름으로서 이용되고 있는 여러 가지 재료로 이루어지는 폴리머 필름을 사용할 수 있다.
- [0127] [셀룰로오스아실레이트계 필름]
- [0128] 셀룰로오스아실레이트계 필름은, 편광판 가공 적성이 양호하고, 제 1 및 제 2 투명 필름으로서 사용하는 데에 적합하다. 또, 후술하는 리타레이션 저감제를 첨가함으로써, 제 1 투명 필름에 요구되는 특성, 즉 저 Re 및 저 Rth 를 만족하는 셀룰로오스아실레이트계 필름을 제조할 수 있다. 또한 과장 분산 조정제를 첨가함으로써, Re 및 Rth 가 적절한 과장 분산 특성, 구체적으로는, $|Re(400) - Re(700)|$ 이 10 nm 이하, 또한 $|Rth(400) - Rth(700)|$ 이 35 nm 이하를 나타내는 셀룰로오스아실레이트계 필름이 얻어진다.
- [0129] 또, 리타레이션 상승제를 첨가함으로써, 및/또는 연신 처리를 실시하는 것에 의해, 광학적으로 1 축성 또는 2 축성의 셀룰로오스아실레이트계 필름을 제조할 수 있고, 당해 셀룰로오스아실레이트계 필름은, 제 2 투명 필름으로서 사용할 수 있다.
- [0130] 셀룰로오스아실레이트 원료의 셀룰로오스로는, 면화 린터나 목재 펄프 (활엽수 펄프, 침엽수 펄프) 등을 들 수 있고, 어느 원료 셀룰로오스로부터 얻어지는 셀룰로오스아실레이트도 사용할 수 있고, 경우에 따라 혼합하여 사용해도 된다. 이들 원료 셀룰로오스에 대한 상세한 기재는, 예를 들어 플라스틱 재료 강좌 (17) 섬유소계 수지 (마루자와, 우타저, 닛칸 공업 신문사, 1970년 발행) 나 발명 협회 공개 기보 2001-1745 (7페이지 ? 8페이지) 에 기재된 셀룰로오스를 사용할 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0131] 셀룰로오스아실레이트는, 셀룰로오스의 수산기가 아실화된 것이다. 아실기로는, 탄소 원자수 2 ? 22 의 아실기 중 어느 것이어도 된다. 셀룰로오스 중의 수산기에 대한 치환도에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 셀룰로오스의 수산기로 치환하는 아세트산 및/또는 탄소 원자수 3 ? 22 의 지방산의 결합도를 측정하여, 계산에 의해 치환도가 얻어진다. 측정 방법으로는, ASTM 의 D-817-91 에 준하여 실시할 수 있다.
- [0132] 셀룰로오스의 수산기에 대한 치환도에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 셀룰로오스의 수산기에 대한 아실 치환도가 2.00 ? 3.00 인 것이 바람직하다. 나아가서는 치환도가 2.75 ? 3.00 인 것이 보다 바람직하고, 2.85 ? 3.00 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0133] 셀룰로오스의 수산기로 치환하는 아세트산 및/또는 탄소 원자수 3 ? 22 의 지방산 중, 탄소수 2 ? 22 의 아실기로는, 지방족기여도 되고, 알킬기여도 되고, 단일이어도 되고 2 종류 이상의 혼합물이어도 된다. 예를 들어, 셀룰로오스의 알킬카르보닐에스테르, 알케닐카르보닐에스테르, 방향족 카르보닐에스테르 및 방향족 알킬 카르보닐에스테르 등을 들 수 있다. 이들은, 각각 추가로 치환된 기를 가지고 있어도 된다. 이들의 바람직한 아실기로는, 아세틸기, 프로피오닐기, 부타노일기, 헵타노일기, 헥사노일기, 옥타노일기, 데카노일기, 도데카노일기, 트리데카노일기, 테트라데카노일기, 헥사데카노일기, 옥타데카노일기, iso-부타노일기, tert-부타노일기, 시클로헥산카르보닐기, 올레오일기, 벤조일기, 나프틸카르보닐기, 신나모일기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 아세틸기, 프로피오닐기, 부타노일기, 도데카노일기, 옥타데카노일기, tert-부타노일기, 올레오일기, 벤조일기, 나프틸카르보닐기, 신나모일기 등이 바람직하고, 아세틸기, 프로피오닐기, 부타노일기가 보다 바람직하다.
- [0134] 상기 서술한 셀룰로오스의 수산기로 치환하는 아실 치환기 중에서, 실질적으로 아세틸기, 프로피오닐기 및 부타노일기의 적어도 2 종류로 이루어지는 경우에 있어서는, 그 전(全)치환도가 2.50 ? 3.00 인 경우에 셀룰로오스 아실레이트 필름의 광학 이방성을 저하시킬 수 있다. 따라서, 제 1 투명 필름으로서 사용하는 셀룰로오스아실레이트 필름의 제조에는, 원료로서, 아실 치환도가 2.60 ? 3.00 인 셀룰로오스아실레이트를 사용하는 것이 바람직하고, 아실 치환도가 2.65 ? 3.00 인 셀룰로오스아실레이트를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 제 2 투명 필름으로서 사용하는 셀룰로오스아실레이트 필름의 원료로서 사용하는 셀룰로오스아실레이트가 갖는 치환기의 종류, 및 그 치환도는, 요구되는 광학 특성에 따라 결정될 것이다. 예를 들어, 페닐기 등의 방향족기를 포함하는 셀룰로오스아실레이트를 사용할 수도 있다.
- [0135] 셀룰로오스아실레이트의 중합도는, 점도 평균 중합도로 180 ? 700 인 것이 바람직하고, 셀룰로오스 아세테이트

에 대해서는, 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 제조가 곤란해지는 것을 보다 효과적으로 방지할 수 있다. 중합도를 일정 이상으로 함으로써, 제조한 필름의 강도가 저하되어 버리는 것을 보다 효과적으로 방지할 수 있다. 평균 중합도는, 예를 들어, 우타 등의 극한 점도법 (우타 카즈오, 사이토 히데오, 섬유 학회 잡지, 제 18 권 제 1 호, 105 ? 120페이지, 1962년) 에 의해 측정할 수 있다. 이 방법은, 일본 공개특허공보 평9-95538호에 상세하게 기재되어 있다.

- [0136] 또, 셀룰로오스아실레이트의 분자량 분포는, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의해 평가되고, 그 다분산성 지수 Mw/Mn (Mw 는 질량 평균 분자량, Mn 은 수평균 분자량) 이 작고, 분자량 분포가 좁은 것이 바람직하다. 구체적인 Mw/Mn 의 값으로는, 1.0 ? 3.0 인 것이 바람직하고, 1.0 ? 2.0 인 것이 더욱 바람직하고, 1.0 ? 1.6 인 것이 보다 더 바람직하다.
- [0137] 저분자 성분이 제거되면, 평균 분자량 (중합도) 이 높아지는데, 점도는 통상적인 셀룰로오스아실레이트보다 낮아지기 때문에 유용하다. 저분자 성분이 적은 셀룰로오스아실레이트는, 통상적인 방법으로 합성한 셀룰로오스아실레이트로부터 저분자 성분을 제거함으로써 얻을 수 있다. 저분자 성분의 제거는, 셀룰로오스아실레이트를 적당한 유기 용매로 세정함으로써 실시할 수 있다. 또한, 저분자 성분이 적은 셀룰로오스아실레이트를 제조하는 경우, 아세트화 반응에 있어서의 황산 촉매량을, 셀룰로오스 100 질량부에 대해 0.5 ? 25 질량부로 조정하는 것이 바람직하다. 황산 촉매의 양을 상기 범위로 하면, 분자량 분포의 점에서도 바람직한 (분자량 분포가 균일한) 셀룰로오스아실레이트를 합성할 수 있다. 본 발명에서 사용할 수 있는 셀룰로오스아실레이트의 제조시에 사용될 때에는, 그 함수율은 2 질량% 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이하이고, 특히는 0.7 질량% 이하의 함수율을 갖는 셀룰로오스아실레이트이다. 일반적으로, 셀룰로오스아실레이트는, 물을 함유하고 있고 2.5 ? 5 질량% 가 알려져 있다. 셀룰로오스아실레이트의 함수율을 상기 범위로 하기 위해서는, 건조시키는 것이 필요하고, 그 방법은 목적으로 하는 함수율이 되면 특별히 한정되지 않는다. 셀룰로오스아실레이트는, 그 원료면이나 합성 방법은 발명 협회 공개 기보 (공기 번호 2001-1745, 2001년 3월 15일 발행, 발명 협회) 에서 7페이지 ? 12페이지에 상세하게 기재되어 있다.
- [0138] 단일 혹은 상이한 2 종류 이상의 셀룰로오스아실레이트를 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0139] 셀룰로오스아실레이트 필름 중에는, 여러 가지의 첨가제 (예를 들어, 광학 이방성을 저하시키는 화합물, 과장 분산 조정제, 자외선 방지제, 가스제, 열화 방지제, 미립자, 광학 특성 조정제 등) 에서 선택되는 적어도 1 종을 첨가할 수 있다.
- [0140] 제 1 투명 필름으로서 이용하는 셀룰로오스아실레이트 필름을 제조하기 위해서는, 저 Re 및 저 Rth 로 하기 위해서, 광학 이방성을 저하시키는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 광학 이방성을 저하시키는 화합물의 예로는, 하기 식을 만족하는 화합물이 포함된다.
- [0141] $(R_{th(A)} - R_{th(0)})/A \leq -1.0$
- [0142] $0.01 \leq A \leq 30$
- [0143] 식 중, $R_{th(A)}$ 는, 광학 이방성을 저하시키는 화합물을 A % 함유한 필름의 R_{th} (nm) 를 나타내고, $R_{th(0)}$ 는, 그 필름으로서, 광학 이방성을 저하시키는 화합물을 함유하지 않는 필름의 R_{th} (nm) 를 나타내고, A 는, 필름 원료 폴리머의 질량을 100 으로 했을 때의, 광학 이방성을 저하시키는 화합물의 질량 (%) 를 나타낸다.
- [0144] 광학 이방성을 저하시키는 화합물은, 하기 식을 만족하는 것이 보다 바람직하다.
- [0145] $(R_{th(A)} - R_{th(0)})/A \leq -2.0$
- [0146] $0.1 \leq A \leq 20$
- [0147] 상기 광학 이방성을 저하시키는 화합물은, 셀룰로오스아실레이트에 충분히 상용 (相溶) 하고, 화합물 자체가 봉상의 구조나 평면성의 구조를 갖지 않는 화합물에서 선택되는 것이 바람직하다. 구체적으로는 방향족기와 같은 평면성의 관능기를 복수 가지고 있는 경우, 그들의 관능기를 동일 평면이 아니고, 비평면에 갖는 구조를 갖는 화합물이 바람직하다.
- [0148] 제 1 투명 필름으로서 이용하는 셀룰로오스아실레이트 필름을 제조할 때에는, 상기 서술한 바와 같이 필름 중의 셀룰로오스아실레이트가 면내 및 막 두께 방향으로 배향하는 것을 억제하여 광학 이방성을 저하시키는 화합물 중, 옥탄올-수분배 계수 (log P 값) 가 0 ? 7 인 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. log P 값이 7 이하인

화합물을 채용함으로써, 셀룰로오스아실레이트와의 상용성이 보다 양호해져, 필름의 백탁이나 가루 날림을 보다 효과적으로 방지할 수 있다. 또, log P 값이 0 이상인 화합물을 채용함으로써, 친수성이 높기 때문에, 셀룰로오스 아세테이트 필름의 내수성이 악화되어 버리는 것을 보다 효과적으로 방지할 수 있다. log P 값으로서 더욱 바람직한 범위는 1 ? 6 이고, 특히 바람직한 범위는 1.5 ? 5 이다.

[0149] 또한, 옥탄올-수분배 계수 (log P 값) 의 측정은, JIS 일본 공업 규격 Z7260-107 (2000) 에 기재된 플라스크 침탕법에 의해 실시할 수 있다. 또, 옥탄올-수분배 계수 (log P 값) 는 실측 대신에, 계산 화학적 수법 혹은 경험적 방법에 의해 추정하는 것도 가능하다. 계산 방법으로는, Crippen's fragmentation 법 (J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21 (1987).), Viswanadhan's fragmentation 법 (J. Chem. Inf. Comput. Sci., 29, 163 (1989).), Broto's fragmentation 법 (Eur. J. Med. Chem. - Chim. Theor., 19, 71 (1984).) 등이 바람직하게 사용되는데, Crippen's fragmentation 법 (J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21 (1987).) 이 보다 바람직하다. 어떠한 화합물의 log P 의 값이 측정 방법 혹은 계산 방법에 의해 상이한 경우에, 그 화합물이 본 발명의 범위 내일지의 여부는, Crippen's fragmentation 법에 의해 판단하는 것이 바람직하다.

[0150] 광학 이방성을 저하시키는 화합물은, 방향족기를 함유해도 되고, 함유하지 않아도 된다. 또 광학 이방성을 저하시키는 화합물은, 분자량이 150 ? 3000 인 것이 바람직하고, 170 ? 2000 인 것이 보다 바람직하고, 200 ? 1000 인 것이 더욱 바람직하다. 이들 분자량의 범위이면, 특정한 모노머 구조여도 되고, 그 모노머 유닛이 복수 결합한 올리고머 구조, 폴리머 구조여도 된다. 광학 이방성을 저하시키는 화합물은, 바람직하게는, 온도 25 °C 에서 액체이거나, 용점이 25 ? 250 °C 인 고체이고, 더욱 바람직하게는, 온도 25 °C 에서 액체이거나, 용점이 25 ? 200 °C 인 고체이다. 또 광학 이방성을 저하시키는 화합물은, 셀룰로오스아실레이트 필름 제조의 도프 유연, 건조의 과정에서 휘산하지 않는 것이 바람직하다.

[0151] 광학 이방성을 저하시키는 화합물의 첨가량은, 셀룰로오스아실레이트의 0.01 ? 30 질량% 인 것이 바람직하고, 1 ? 25 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 5 ? 20 질량% 인 것이 특히 바람직하다.

[0152] 광학 이방성을 저하시키는 화합물은, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 화합물을 임의의 비로 혼합하여 사용해도 된다.

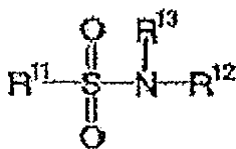
[0153] 광학 이방성을 저하시키는 화합물을 첨가하는 시기는 도프 제조 공정 중의 어느 것이어도 되고, 도프 조제 공정의 마지막에 실시해도 된다.

[0154] 광학 이방성을 저하시키는 화합물은, 적어도 일방의 측의 표면으로부터 전체 막 두께의 10 % 까지의 부분에 있어서의 그 화합물의 평균 함유율이, 그 셀룰로오스아실레이트 필름의 중앙부에 있어서의 그 화합물의 평균 함유율의 80 ? 99 % 이다. 광학 이방성을 저하시키는 화합물의 존재량은, 예를 들어, 일본 공개특허공보 평8-57879호에 기재된 적외 흡수 스펙트럼을 사용하는 방법 등에 의해 표면 및 중심부의 화합물량을 측정하여 구할 수 있다.

[0155] 광학 이방성을 저하시키는 화합물의 제 1 예는, 하기 일반식 (13) 으로 나타내는 화합물이다.

[0156] [화학식 3]

(13)



[0157]

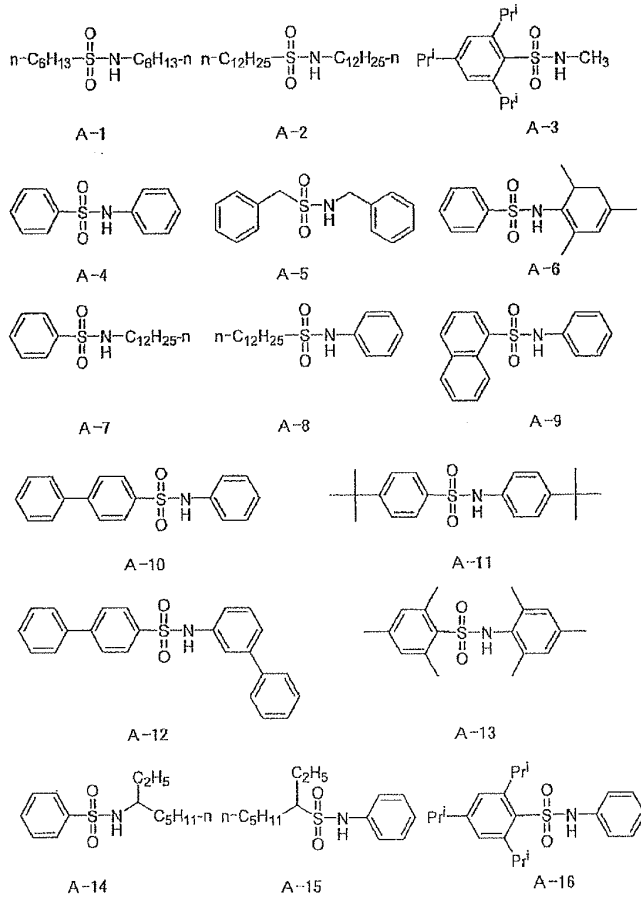
[0158] 식 (13) 중, R¹¹ 은 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, R¹² 및 R¹³ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. 또, R¹¹, R¹² 및 R¹³ 의 탄소 원자수의 총 합이 10 이상인 것이 특히 바람직하다.

R¹¹, R¹² 및 R¹³ 은 치환기를 가지고 있어도 되고, 치환기로는 불소 원자, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 술폰기 및 술폰아미드기가 바람직하고, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 술폰기 및 술폰아미드기가 특히 바람직하다. 또, 알킬기는 직사슬이어도 되고, 분기여도 되고, 고리형이어도 되고, 탄소 원자수 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. 아틸기로는 탄소 원자수가 6 ? 30 인 것이 바람직하고, 6 ? 24 인 것 (예를 들어, 페닐기, 비페닐기, 테르페닐기, 나프틸기, 비나프틸기, 트리페닐페닐기) 이 특히 바람직하다.

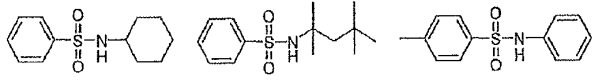
[0159] 이하에, 일반식 (13) 으로 나타내는 화합물의 바람직한 예를 하기에 나타내는데, 이들 구체예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 화합물 중, Prⁱ 는 이소프로필기를 의미한다 (이하, 동일).

[0160] [화학식 4]



[0161]

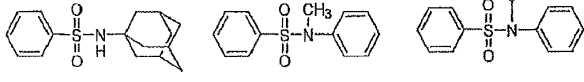
[0162] [화학식 5]



A-17

A-18

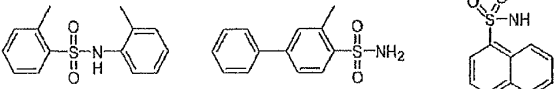
A-19



A-20

A-21

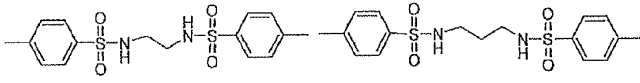
A-22



A-23

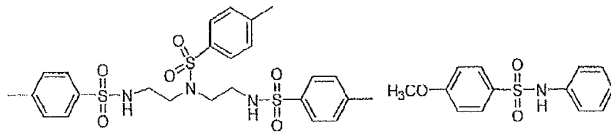
A-24

A-25



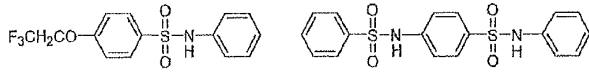
A-26

A-27



A-28

A-29

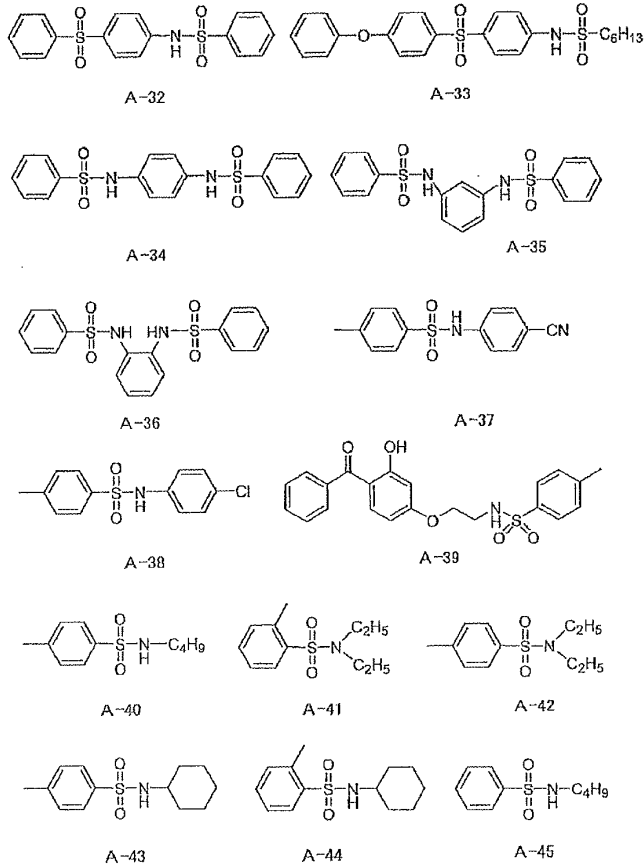


A-30

A-31

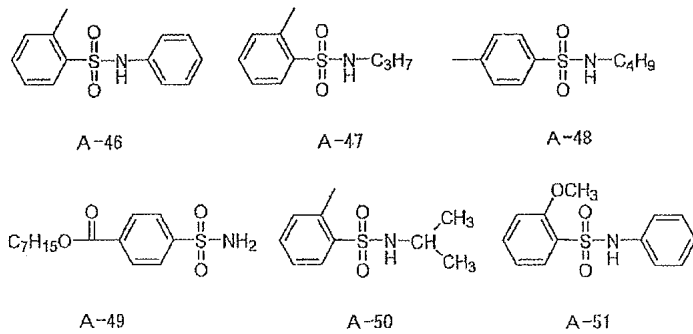
[0163]

[0164] [화학식 6]



[0165]

[0166] [화학식 7]

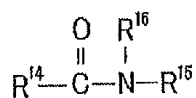


[0167]

[0168] 상기 광학 이방성을 저하시키는 화합물의 예로는, 하기 일반식 (18) 로 나타내는 화합물이 포함된다.

[0169] [화학식 8]

일반식 (18)



[0170]

[0171] 일반식 (18) 중, R¹⁴ 는 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, R¹⁵ 및 R¹⁶ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

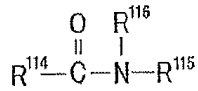
[0172] R¹⁴ 는, 페닐기 또는, 고리형 알킬기가 바람직하다. R¹⁵ 및 R¹⁶ 은, 각각, 페닐기 또는 알킬기가 바람직하다. 알킬기로는, 고리형 알킬기 및 직사슬의 알킬기 모두 바람직하다.

[0173] 이들 기는, 치환기를 가지고 있어도 되고, 치환기로는 불소 원자, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 술폰기 및 술폰아미드기가 바람직하고, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 술폰기 및 술폰아미드기가 특히 바람직하다.

[0174] 일반식 (18) 로 나타내는 화합물은, 보다 바람직하게는 일반식 (19) 로 나타내는 화합물이다.

[0175] [화학식 9]

일반식 (19)

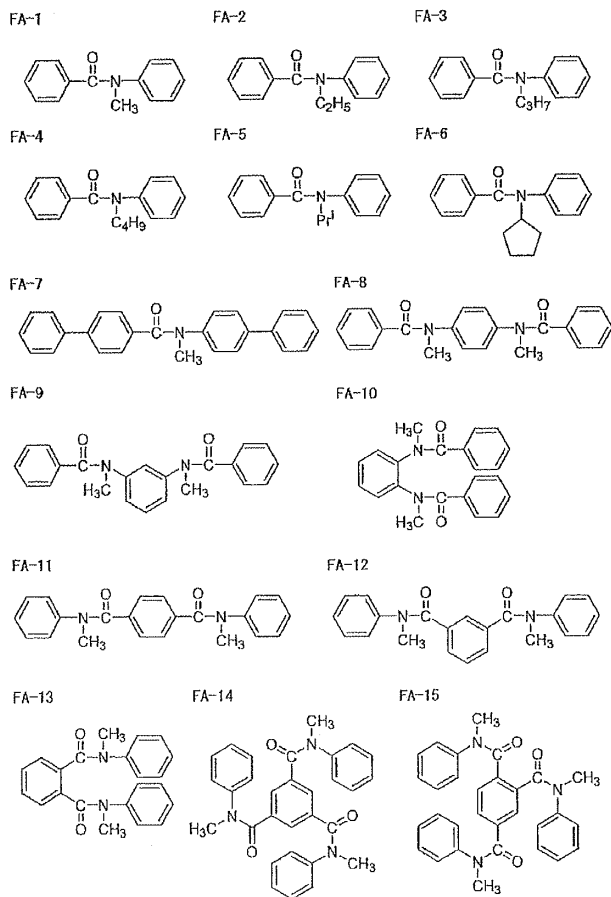


[0176]

[0177] 일반식 (19) 중, R¹¹⁴, R¹¹⁵ 및 R¹¹⁶ 은 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. 알킬기는, 고리형 알킬기 및 직사슬의 알킬기 모두 바람직하고, 아릴기는 페닐기가 바람직하다.

[0178] 이하에, 일반식 (18) (및 일반식 (19)) 로 나타내는 화합물의 바람직한 예를 하기에 나타내는데, 이들의 구체예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 화합물 중, Buⁱ 는 이소부틸기를 의미한다.

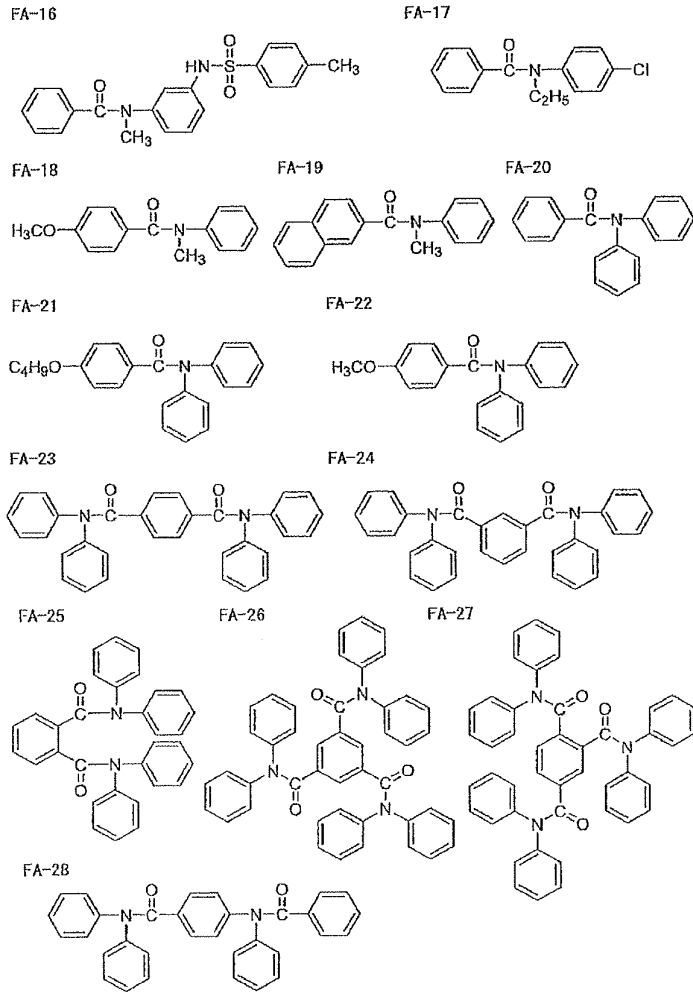
[0179] [화학식 10]



[0180]

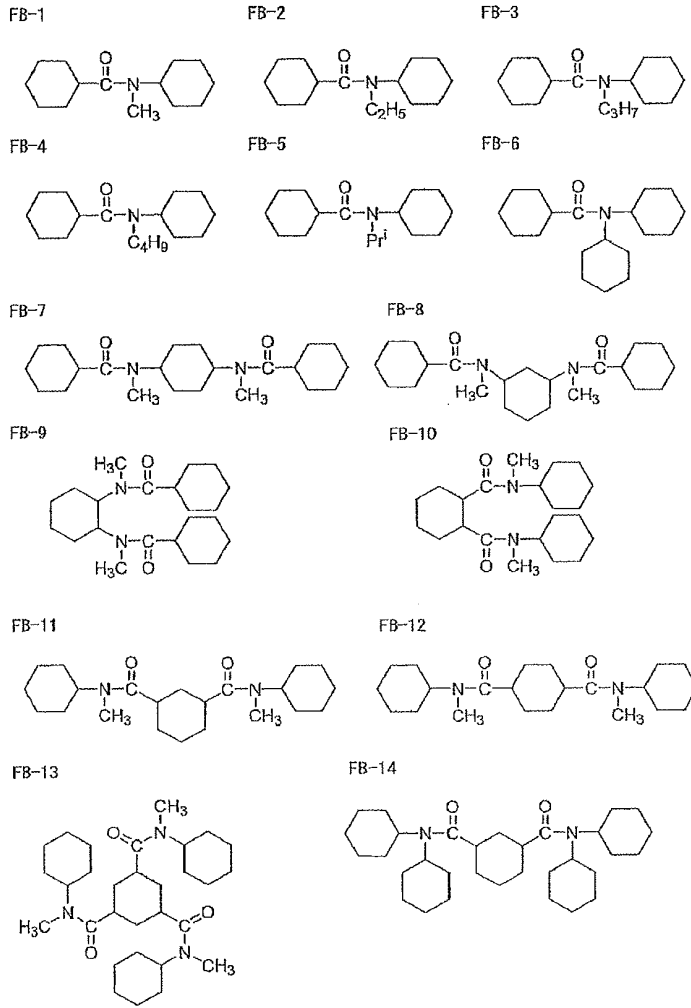
[0181]

[화학식 11]



[0182]

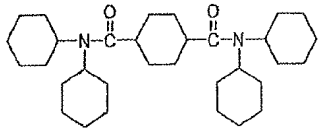
[0183] [화학식 12]



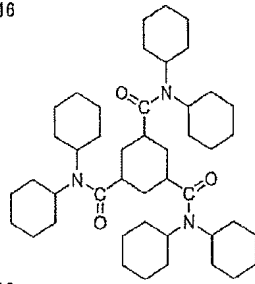
[0184]

[0185] [화학식 13]

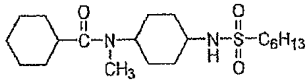
FB-15



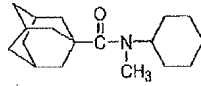
FB-16



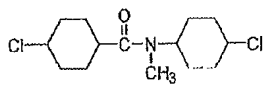
FB-17



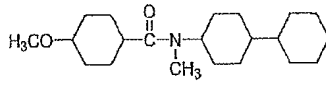
FB-18



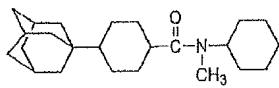
FB-19



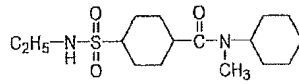
FB-20



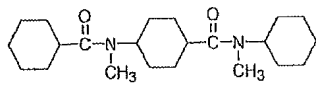
FB-21



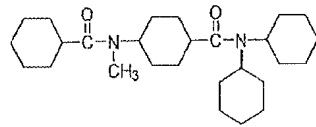
FB-22



FB-23

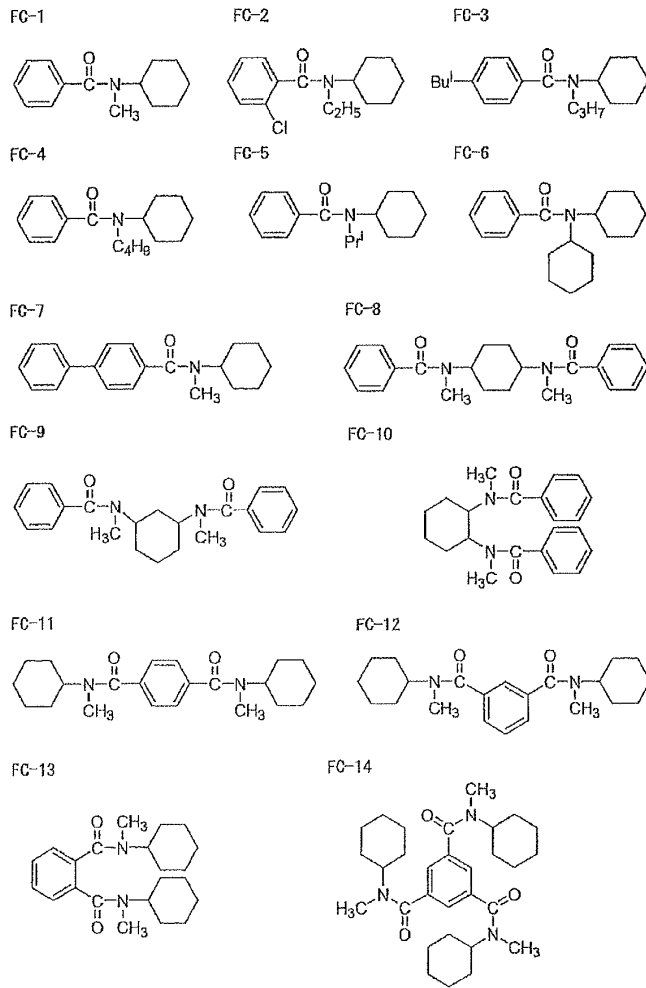


FB-24



[0186]

[0187] [화학식 14]

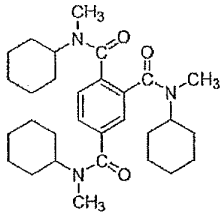


[0188]

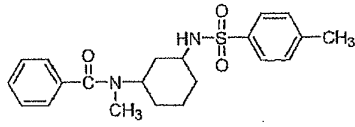
[0189]

[화학식 15]

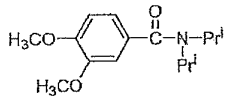
FC-15



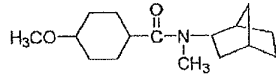
FC-16



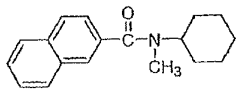
FC-17



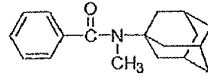
FC-18



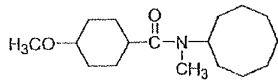
FC-19



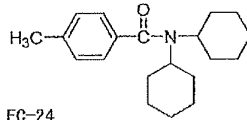
FC-20



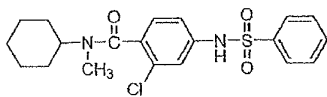
FC-21



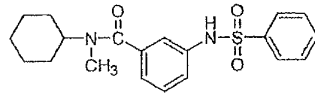
FC-22



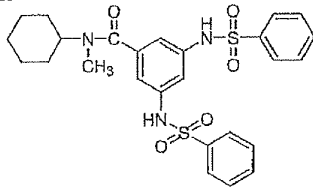
FC-23



FC-24

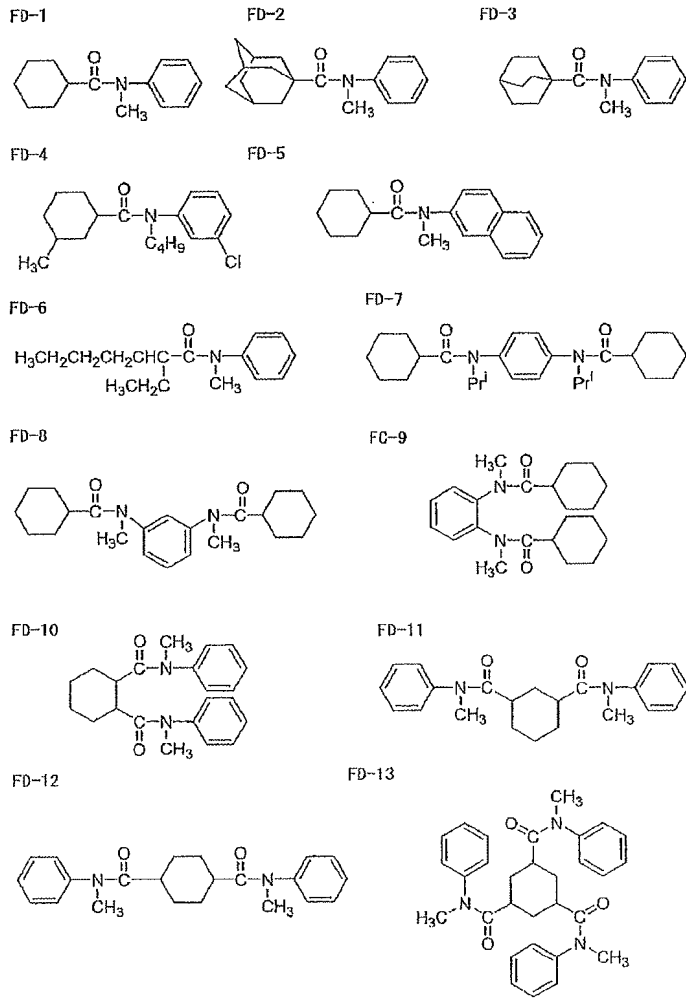


FC-25



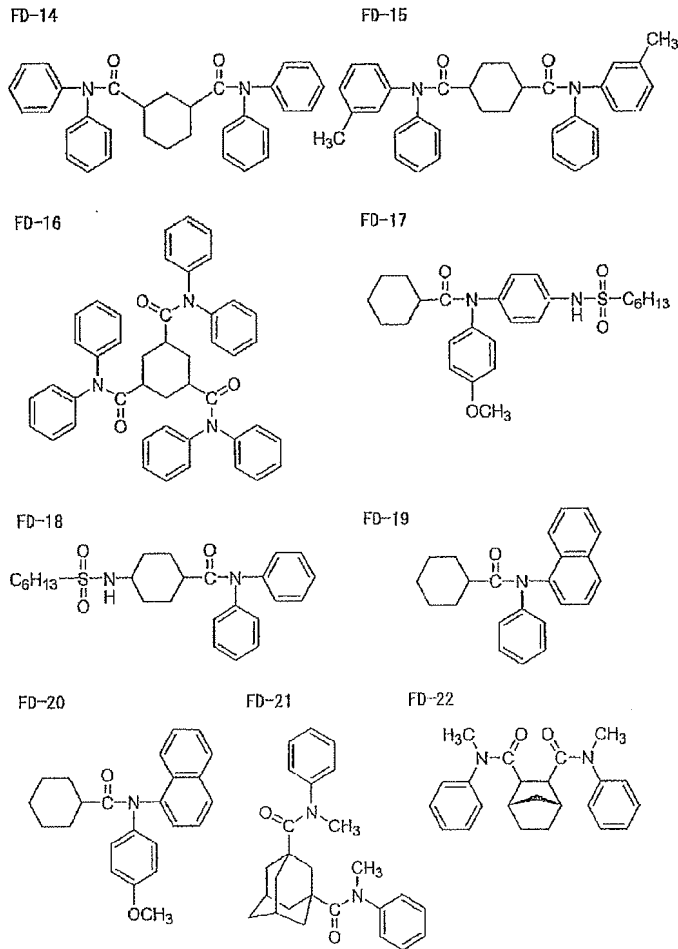
[0190]

[0191] [화학식 16]



[0192]

[0193] [화학식 17]



[0194]

[0195] 제 1 투명 필름으로서 이용하는 셀룰로오스아실레이트 필름의 제조에는, 리타레이션의 파장 분산을 저하시키는 화합물 (이하 「파장 분산 조정제」 라고도 한다) 을 이용하는 것이 바람직하다. 셀룰로오스아실레이트 필름의 Rth 의 파장 분산성을 상기 바람직한 범위로 하기 위해서는, 하기 식 (VII) 로 나타내는 Rth 의 파장 분산 $\Delta Rth = |Rth(400) - Rth(700)|$ 을 저하시키는 화합물을, 하기 2 식을 만족하는 범위에서 적어도 1 종 함유하는 것이 바람직하다.

[0196] $(\Delta Rth_{(B)} - \Delta Rth_{(0)})/B \leq -2.0$

[0197] $0.01 \leq B \leq 30$

[0198] 여기서, $\Delta Rth = |Rth(400) - Rth(700)|$ 이고, $\Delta Rth_{(B)}$ 는, 파장 분산 조정제를 B 질량% 함유하는 필름의 ΔRth 를 의미하고, $\Delta Rth_{(0)}$ 는 파장 분산 조정제를 함유하지 않는 동 필름의 ΔRth 를 의미한다.

[0199] 파장 분산 조정제는, 하기 식을 만족하는 것이 보다 바람직하다.

[0200] $(\Delta Rth_{(B)} - \Delta Rth_{(0)})/B \leq -3.0$

[0201] $0.05 \leq B \leq 25$

[0202] 또, 파장 분산 조정제는, 하기 식을 만족하는 것이 더욱 바람직하다.

[0203] $(\Delta Rth_{(B)} - \Delta Rth_{(0)})/B \leq -4.0$

[0204] $0.1 \leq B \leq 20$

[0205] 상기 파장 분산 조정제는, 200 ~ 400 nm 의 자외 영역에 흡수를 갖고, 필름의 $|Re(400) - Re(700)|$ 및 $|Rth(400) - Rth(700)|$ 을 저하시킬 수 있는 화합물을 적어도 1 종, 셀룰로오스아실레이트의 고형분에 대해

0.01 ? 30 질량% 첨가시키는 것이 바람직하다.

- [0206] 셀룰로오스아실레이트 필름의 Re 및 Rth 의 값은, 일반적으로 단과장측보다 장과장측이 큰 파장 분산 특성이 된다. 따라서, 상대적으로 작은 단과장측의 Re 및 Rth 를 크게 함으로써 파장 분산성을, 평활하게 하는 것이 요구된다. 한편, 파장 200 ? 400 nm 의 자외 영역에 흡수를 갖는 화합물은, 단과장측보다 장과장측의 흡광도가 크다는 파장 분산 특성을 갖는다. 이 화합물 자체가 셀룰로오스아실레이트 필름 내부에서 등방적으로 존재하고 있으면, 화합물 자신의 복굴절성, 나아가서는 Re 및 Rth 의 파장 분산은, 흡광도의 파장 분산과 동일하게 단과장측이 크다고 상정된다.
- [0207] 따라서 상기 서술한 바와 같은, 파장 200 ? 400 nm 의 자외 영역에 흡수를 갖고, 화합물 자신의 Re 및 Rth 의 파장 분산이 단과장측이 크다고 상정되는 것을 사용하는 것에 의해, 셀룰로오스아실레이트 필름의 Re 및 Rth 의 파장 분산을 조절할 수 있다. 이를 위해서는, 파장 분산 조정제로서 사용하는 화합물은, 셀룰로오스아실레이트에 충분히 균일하게 상용될 것이 요구된다. 이와 같은 화합물의 자외 영역의 흡수대 범위는 200 ? 400 nm 가 바람직하고, 220 ? 395 nm 가 보다 바람직하고, 240 ? 390 nm 가 더욱 바람직하다.
- [0208] 또, 상기 파장 분산 조정제로서 사용하는 화합물은, 셀룰로오스아실레이트 필름의 분광 투과율을 상승시키지 않는 것이 요구된다. 본 발명에 투명 필름으로서 사용하는 셀룰로오스아실레이트 필름은, 파장 380 nm 에 있어서의 분광 투과율이, 45 % ? 95 % 인 것이 바람직하고, 또한 파장 350 nm 에 있어서의 분광 투과율이 10 % 이하인 것이 바람직하다.
- [0209] 상기 파장 분산 조정제는, 셀룰로오스아실레이트 필름의 제조 공정, 예를 들어 용액 유연법으로 제조하는 경우에는, 도프 유연, 및 건조 공정에서 휘산하지 않는 것이 바람직하다.
- [0210] 상기 파장 분산 조정제는 휘산성의 관점에서, 분자량이 250 ? 1000 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 260 ? 800 이고, 더욱 바람직하게는 270 ? 800 이고, 특히 바람직하게는 300 ? 800 이다. 이들 분자량의 범위이면, 특정한 모노머 구조여도 되고, 그 모노머 유닛이 복수 결합한 올리고머 구조, 폴리머 구조여도 된다.
- [0211] 상기 파장 분산 조정제의 첨가량은, 셀룰로오스아실레이트에 대해, 0.01 ? 30 질량% 인 것이 바람직하고, 0.1 ? 20 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 0.2 ? 10 질량% 인 것이 특히 바람직하다.
- [0212] 또 이들 파장 분산 조정제는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 화합물을 임의의 비로 혼합하여 사용해도 된다.
- [0213] 또, 셀룰로오스아실레이트 필름을 용액 유연 공정으로 제조하는 경우에는, 이들 파장 분산 조정제를 첨가하는 시기는, 도프 제조 공정 중의 어느 것이어도 되고, 도프 조제 공정의 마지막에 실시해도 된다.
- [0214] 상기 파장 분산 조정제의 구체예로는, 벤조트리아졸계 화합물, 벤조페논계 화합물, 시아노기를 포함하는 화합물, 옥시벤조페논계 화합물, 살리실산에스테르계 화합물, 니켈 착염계 화합물 등이 포함되는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0215] 상기 파장 분산 조정제로서 사용 가능한 벤조트리아졸계 화합물의 예로는, 하기 일반식 (101) 로 나타내는 화합물이 포함된다.
- [0216] 일반식 (101)
- [0217] $Q^{11}-Q^{12}-OH$
- [0218] 식 (101) 중, Q^{11} 은 함질소 방향족 헤테로 고리를 나타내고, Q^{12} 는 방향족 고리를 나타낸다.
- [0219] Q^{11} 은 함질소 방향족 헤테로 고리를 나타내고, 바람직하게는 5 ? 7 원자 고리의 함질소 방향족 헤테로 고리이고, 보다 바람직하게는 5 또는 6 원자 고리의 함질소 방향족 헤테로 고리이고, 예를 들어, 이미다졸 고리, 피라졸 고리, 트리아졸 고리, 테트라졸 고리, 티아졸 고리, 옥사졸 고리, 세레나졸 고리, 벤조트리아졸 고리, 벤조티아졸 고리, 벤즈옥사졸 고리, 벤조세레나졸 고리, 티아디아졸 고리, 옥사디아졸 고리, 나프토티아졸 고리, 나프토휴사졸 고리, 아자벤즈이미다졸 고리, 푸린 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리미딘 고리, 피리다진 고리, 트리아진 고리, 트리아자인텐 고리, 테트라자인텐 고리 등을 들 수 있고, 더욱 바람직하게는, 5 원자 고리의 함질소 방향족 헤테로 고리이고, 구체적으로는 이미다졸 고리, 피라졸 고리, 트리아졸 고리, 테트라졸 고리, 티아졸 고리, 옥사졸 고리, 벤조트리아졸 고리, 벤조티아졸 고리, 벤즈옥사졸 고리, 티아디아졸 고리, 옥사디아졸 고리가 바람직하고, 특히 바람직하게는, 벤조트리아졸 고리이다.

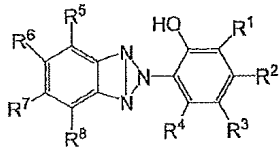
- [0220] Q^{12} 로 나타내는 방향족 고리는 방향족 탄화수소 고리여도 되고 방향족 헤테로 고리여도 된다. 또, 이들은 단고리여도 되고, 추가로 다른 고리와 축합 고리를 형성해도 된다.
- [0221] 방향족 탄화수소 고리는, 바람직하게는 탄소수 6 ? 30 의 단고리 또는 2 고리의 방향족 탄화수소 고리이고, 보다 바람직하게는 탄소수 6 ? 20 의 단고리 또는 2 고리의 방향족 탄화수소 고리이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 6 ? 12 의 단고리 또는 2 고리의 방향족 탄화수소 고리이고, 가장 바람직하게는 벤젠 고리이다.
- [0222] 방향족 헤테로 고리는, 바람직하게는 질소 원자 또는 황 원자를 포함하는 방향족 헤테로 고리이다. 헤테로 고리의 구체예로는, 예를 들어, 티오펜 고리, 이미다졸 고리, 피라졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 트리아졸 고리, 트리아진 고리, 인돌 고리, 인다졸 고리, 푸린 고리, 티아졸린 고리, 티아졸 고리, 티아디아졸 고리, 옥사졸린 고리, 옥사졸 고리, 옥사디아졸 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 프탈라진 고리, 나프틸리딘 고리, 퀴녹살린 고리, 퀴나졸린 고리, 신노린 고리, 프테리진 고리, 아크리딘 고리, 페난트롤린 고리, 페나진 고리, 테트라졸 고리, 벤즈이미다졸 고리, 벤즈옥사졸 고리, 벤즈티아졸 고리, 벤조트리아졸 고리, 테트라자인텐 고리 등을 들 수 있다. 방향족 헤테로 고리로서 바람직하게는, 피리딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리이다.
- [0223] Q^{12} 로 나타내는 방향족 고리는, 바람직하게는 방향족 탄화수소 고리이고, 보다 바람직하게는 나프탈렌 고리, 벤젠 고리이고, 특히 바람직하게는 벤젠 고리이다.
- [0224] Q^{11} 및 Q^{12} 는 각각 치환기를 가져도 되고, 치환기로는, 후술하는 치환기 T 가 바람직하다.
- [0225] 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), 알키닐기 (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), 술포모일기 (바람직하게는 탄소수 0 ? 20, 보다 바람직하게는 탄소수 0 ? 16, 특히 바람직하게는 탄소수 0 ? 12 이고, 예를 들어 술포모일기, 메틸술포모일기, 디메틸술포모일기, 페닐술포모일기 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 바람

직하계는 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), 우레이드기 (바람직하게는 탄소수 1 ? 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ? 16, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ? 12 이고, 예를 들어 우레이드기, 메틸우레이드기, 페닐우레이드기 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), 하이드록시기, 메르캅토기, 할로젠 원자 (예를 들어 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자), 시아노기, 술폰기, 카르복실기, 니트로기, 하이드록실산기, 술폰노기, 히드라지노기, 이미노기, 헤테로 고리 (바람직하게는 탄소수 1 ? 30, 보다 바람직하게는 1 ? 12 이고, 헤테로 원자로는, 예를 들어 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 구체적으로는 예를 들어 이 미다졸릴기, 피리딜기, 퀴놀릴기, 프릴기, 피페리딜기, 모르폴리노기, 벤조옥사졸릴기, 벤즈이미다졸릴기, 벤즈 티아졸릴기 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. 이들 치환기는 추가로 치환되어도 된다. 또, 치환기가 두 개 이상 있는 경우에는, 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, 가능한 경우에는 서로 연결하여 고리를 형성해도 된다.

[0226] 일반식 (101) 로 나타내는 화합물 중에서도, 하기 일반식 (101-A) 로 나타내는 화합물이 바람직하다.

[0227] [화학식 18]

일반식 (101-A)



[0228]

[0229] 식 (101-A) 중, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, 및 R⁸ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0230] R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, 및 R⁹ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 치환기로는 전술한 치환기 T 를 적용할 수 있다. 또 이들 치환기는 추가로 다른 치환기에 의해 치환되어도 되고, 치환기끼리가 축환하여 고리 구조를 형성해도 된다. R¹ 및 R³ 은, 각각, 바람직하게는, 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 하이드록시기, 할로젠 원자이고, 보다 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 할로젠 원자이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 탄소수 1 ? 12 알킬기이고, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ? 12 의 알킬기 (바람직하게는 탄소수 4 ? 12) 이다.

[0231] R² 및 R⁴ 는, 각각, 바람직하게는, 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 하이드록시기, 할로젠 원자이고, 보다 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 할로젠 원자이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 탄소수 1 ? 12 알킬기이고, 특히 바람직하게는 수소 원자, 메틸기이고, 가장 바람직하게는 수소 원자이다.

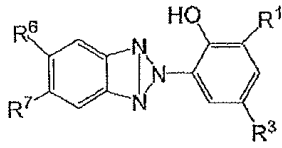
[0232] R⁵ 및 R⁸ 은, 각각, 바람직하게는, 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 하이드록시기, 할로젠 원자이고, 보다 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 할로젠 원자이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 탄소수 1 ? 12 알킬기이고, 특히 바람직하게는 수소 원자, 메틸기이고, 가장 바람직하게는 수소 원자이다.

[0233] R⁶ 및 R⁷ 은, 각각, 바람직하게는, 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 하이드록시기, 할로젠 원자이고, 보다 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 할로젠 원자이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 할로젠 원자이고, 특히 바람직하게는 수소 원자, 염소 원자이다.

[0234] 일반식 (101) 로 나타내는 화합물 중에서도, 하기 일반식 (101-B) 로 나타내는 화합물이 바람직하다.

[0235] [화학식 19]

일반식 (101-B)



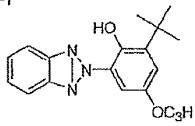
[0236]

[0237] 식 (101-B) 중, R¹, R³, R⁶ 및 R⁷ 은, 일반식 (101-A) 중의 그것들과 각각 동일한 의미이고, 또 바람직한 범위도 동일하다.

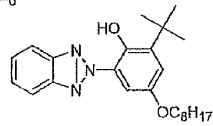
[0238] 이하에 일반식 (101) 로 나타내는 화합물의 구체예를 들지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0239] [화학식 20]

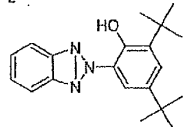
UV-1



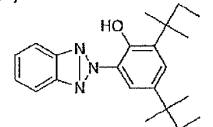
UV-6



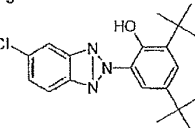
UV-2



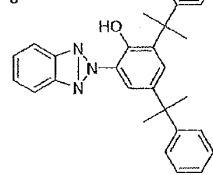
UV-7



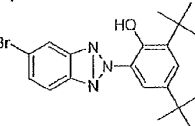
UV-3



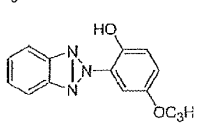
UV-8



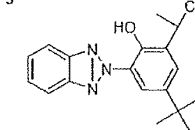
UV-4



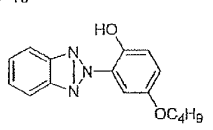
UV-9



UV-5



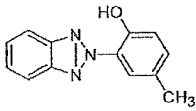
UV-10



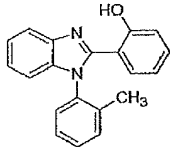
[0240]

[0241] [화학식 21]

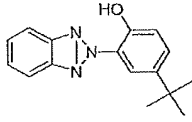
UV-11



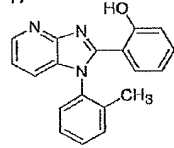
UV-16



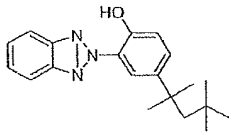
UV-12



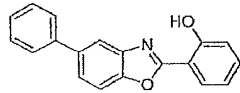
UV-17



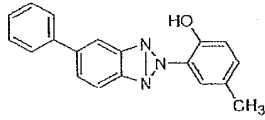
UV-13



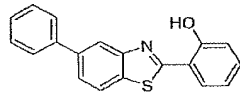
UV-18



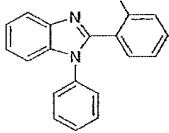
UV-14



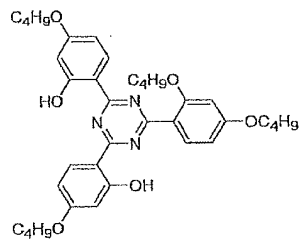
UV-19



UV-15



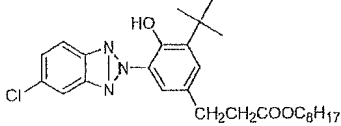
UV-20



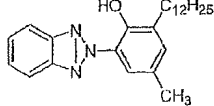
[0242]

[0243] [화학식 22]

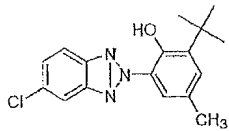
UV-21



UV-22



UV-23



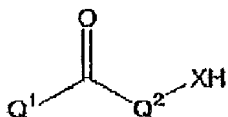
[0244]

[0245] 이상 예로 든 벤조트리아졸계 화합물 중에서도, 분자량이 320 을 초과하는 것이, 보류성의 점에서 유리하다.

[0246] 또 상기 과장 분산 조정제로서 사용 가능한 벤조페논계 화합물의 예로는, 일반식 (102) 로 나타내는 화합물이 포함된다.

[0247] [화학식 23]

일반식 (102)



[0248]

[0249] 일반식 (102) 중, Q^1 및 Q^2 는, 각각, 방향족 고리를 나타낸다. X 는 NR (R 은 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다), 산소 원자 또는 황 원자를 나타낸다.

[0250] Q^1 또는 Q^2 로 나타내는 방향족 고리는, 방향족 탄화수소 고리여도 되고 방향족 헤테로 고리여도 된다. 또, 이들은 단고리여도 되고, 추가로 다른 고리와 축합 고리를 형성해도 된다.

[0251] Q^1 및 Q^2 로 나타내는 방향족 탄화수소 고리로서 바람직하게는 탄소수 6 ? 30 의 단고리 또는 2 고리의 방향족 탄화수소 고리 (예를 들어 벤젠 고리, 나프탈렌 고리 등을 들 수 있다) 이고, 보다 바람직하게는 탄소수 6 ? 20 의 방향족 탄화수소 고리, 더욱 바람직하게는 탄소수 6 ? 12 의 방향족 탄화수소 고리이고, 더욱 바람직하게는 벤젠 고리이다.

[0252] Q^1 및 Q^2 로 나타내는 방향족 헤테로 고리로서 바람직하게는 산소 원자, 질소 원자 혹은 황 원자 중 어느 하나를 적어도 1 개 포함하는 방향족 헤테로 고리이다. 헤테로 고리의 구체예로는, 예를 들어, 푸란 고리, 피롤 고리, 티오펜 고리, 이미다졸 고리, 피라졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 트리아졸 고리, 트리아진 고리, 인돌 고리, 인다졸 고리, 푸린 고리, 티아졸린 고리, 티아졸 고리, 티아디아졸 고리, 옥사졸린 고리, 옥사졸 고리, 옥사디아졸 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 프탈라진 고리, 나프틸리딘 고리, 퀴놀살린 고리, 퀴나졸린 고리, 신노린 고리, 프테리진 고리, 아크리딘 고리, 페난트롤린 고리, 페나진 고리, 테트라졸 고리, 벤즈이미다졸 고리, 벤즈옥사졸 고리, 벤즈티아졸 고리, 벤즈트리아졸 고리, 테트라자이텐 고리 등을 들 수 있다. 방향족 헤테로 고리로서 바람직하게는, 피리딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리이다.

[0253] Q^1 또는 Q^2 로 나타내는 방향족 고리는, 바람직하게는 방향족 탄화수소 고리이고, 보다 바람직하게는 탄소수 6 ? 10 의 방향족 탄화수소 고리이고, 더욱 바람직하게는 치환 또는 무치환의 벤젠 고리이다.

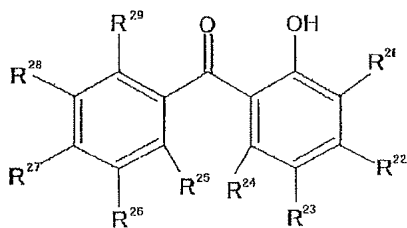
[0254] Q^1 또는 Q^2 는, 추가로 치환기를 가져도 되고, 전술한 치환기 T 가 바람직하데, 치환기로 카르복실산이나 술폰산, 4 급 암모늄염을 포함하는 경우는 없다. 또, 가능한 경우에는 치환기끼리가 연결되어 고리 구조를 형성해도 된다.

[0255] X 는 NR (R 은 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 치환기로는 상기 서술한 치환기 T 를 적용할 수 있다), 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고, X 로서 바람직하게는, NR (R 로서 바람직하게는 아실기, 술폰닐기이고, 이들 치환기는 추가로 치환해도 된다), 또는 산소 원자이고, 특히 바람직하게는 산소 원자이다.

[0256] 일반식 (102) 로 나타내는 화합물 중에서도, 하기 일반식 (102-A) 로 나타내는 화합물이 바람직하다.

[0257] [화학식 24]

일반식 (102-A)



[0258] 일반식 (102-A) 중, R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , 및 R^{29} 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0260] R^{21} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{28} , 및 R^{29} 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 치환기로는 전술한 치환기 T 를 적용할 수 있다. 또 이들 치환기는 추가로 다른 치환기에 의해 치환되어도 되고, 치환기끼리가 축합하여 고리 구조를 형성해도 된다.

[0261] R^{21} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{28} , 및 R^{29} 는, 바람직하게는, 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 하이드록시기, 할로겐 원자이고, 보다 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 알

킬옥시기, 아틸옥시기, 할로젠 원자이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 탄소수 1 ? 12 알킬기이고, 특히 바람직하게는 수소 원자, 메틸기이고, 가장 바람직하게는 수소 원자이다.

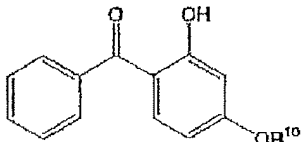
[0262] R^{22} 로서 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아틸옥시기, 하이드록시기, 할로젠 원자이고, 보다 바람직하게는 수소 원자, 탄소수 1 ? 20 의 알킬기, 탄소수 0 ? 20 의 아미노기, 탄소수 1 ? 12 의 알콕시기, 탄소수 6 ? 12 아틸옥시기, 하이드록시기이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 ? 20 의 알콕시기이고, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ? 12 의 알콕시기이다.

[0263] R^{27} 로서 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아틸옥시기, 하이드록시기, 할로젠 원자, 보다 바람직하게는 수소 원자, 탄소수 1 ? 20 의 알킬기, 탄소수 0 ? 20 의 아미노기, 탄소수 1 ? 12 의 알콕시기, 탄소수 6 ? 12 아틸옥시기, 하이드록시기이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 탄소수 1 ? 20 의 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1 ? 12, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ? 8, 더욱 바람직하게는 메틸기) 이고, 특히 바람직하게는 메틸기, 수소 원자이다.

[0264] 일반식 (102) 로서 보다 바람직하게는 하기 일반식 (102-B) 로 나타내는 화합물이다.

[0265] [화학식 25]

일반식 (102-B)



[0266]

[0267] 일반식 (102-B) 중, R^{10} 은 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기를 나타낸다.

[0268] R^{10} 은, 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기를 나타내고, 이들은 치환기를 가지고 있어도 된다. 치환기로는 전술한 치환기 T 를 적용할 수 있다.

[0269] R^{10} 으로서 바람직하게는, 알킬기이고, 보다 바람직하게는 탄소수 5 ? 20 의 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 5 ? 12 의 알킬기 (n-헥실기, 2-에틸 헥실기, n-옥틸기, n-데실기, n-도데실기, 벤질기 등을 들 수 있다) 이고, 특히 바람직하게는, 탄소수 6 ? 12 의 치환 또는 무치환의 알킬기 (2-에틸헥실기, n-옥틸기, n-데실기, n-도데실기, 벤질기) 이다.

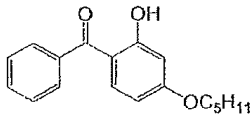
[0270] 일반식 (102) 로 나타내는 화합물은, 일본 공개특허공보 평11-12219호에 기재된 공지된 방법에 의해 합성할 수 있다.

[0271] 이하에 일반식 (102) 로 나타내는 화합물의 구체예를 들지만, 본 발명은 하기 구체예에 전혀 한정되는 것은 아니다.

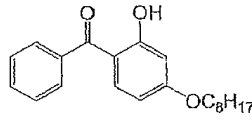
[0272]

[화학식 26]

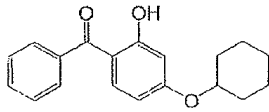
UV-101



UV-102



UV-103

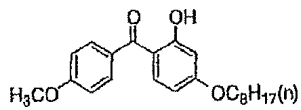


[0273]

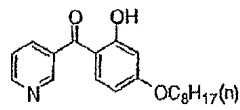
[0274]

[화학식 27]

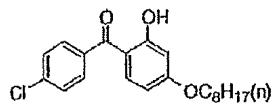
UV-104



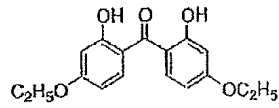
UV-108



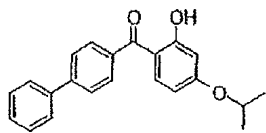
UV-105



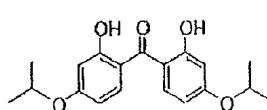
UV-109



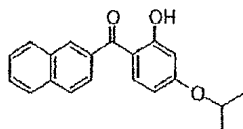
UV-106



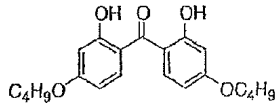
UV-110



UV-107

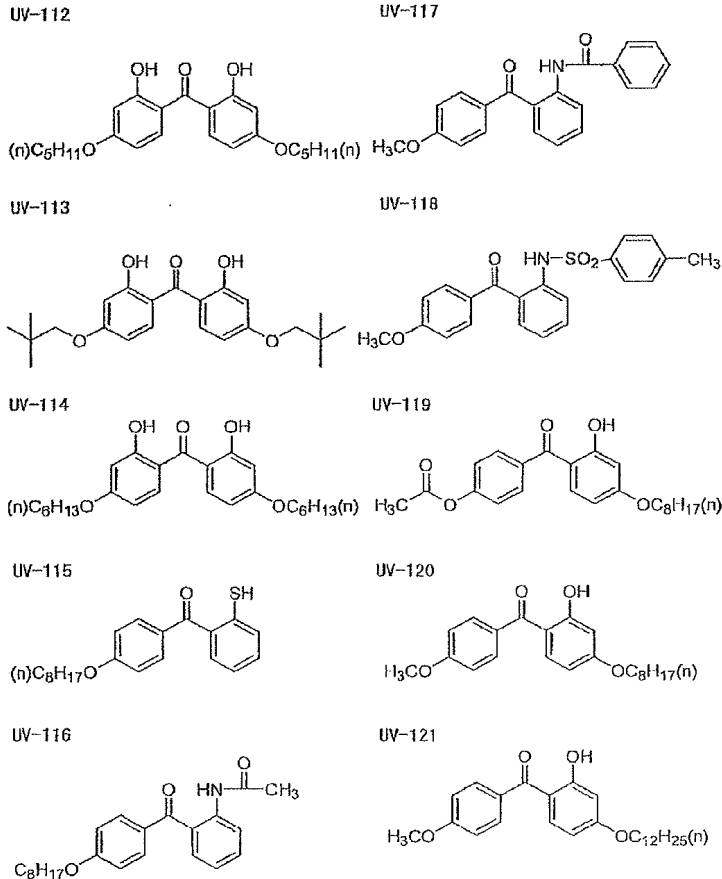


UV-111



[0275]

[0276] [화학식 28]

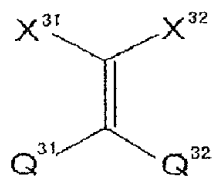


[0277]

[0278] 또, 본 발명에 사용되는 과장 분산 조정제로서 사용 가능한 시아노기를 포함하는 화합물의 예로는, 일반식 (103) 으로 나타내는 화합물이 포함된다.

[0279] [화학식 29]

일반식 (103)



[0280]

[0281] 일반식 (103) 중, Q³¹ 및 Q³² 는 각각 독립적으로 방향족 고리를 나타낸다. X³¹ 및 X³² 는 각각, 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 적어도 어느 하나는 시아노기, 카르보닐기, 술폰기, 또는 방향족 헤테로 고리를 나타낸다.

[0282] Q³¹ 및 Q³² 로 나타내는 방향족 고리는, 방향족 탄화수소 고리여도 되고 방향족 헤테로 고리여도 된다. 또, 이들은 단고리여도 되고, 추가로 다른 고리와 축합 고리를 형성해도 된다.

[0283] 방향족 탄화수소 고리로서 바람직하게는, 탄소수 6 ? 30 의 단고리 또는 2 고리의 방향족 탄화수소 고리 (예를 들어 벤젠 고리, 나프탈렌 고리 등을 들 수 있다) 이고, 보다 바람직하게는 탄소수 6 ? 20 의 방향족 탄화수소 고리이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 6 ? 12 의 방향족 탄화수소 고리이고, 가장 바람직하게는 벤젠 고리이다.

[0284] 방향족 헤테로 고리로서 바람직하게는 질소 원자 혹은 황 원자를 포함하는 방향족 헤테로 고리이다. 헤테로 고리의 구체예로는, 예를 들어, 티오펜 고리, 이미다졸 고리, 피라졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 트리아졸 고리, 트리아진 고리, 인돌 고리, 인다졸 고리, 푸린 고리, 티아졸린 고리, 티아졸 고리, 티아디아졸 고리, 옥사졸린 고리, 옥사졸 고리, 옥사디아졸 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 프탈라진 고리,

나프틸리딘 고리, 퀴녹살린 고리, 퀴나졸린 고리, 신노린 고리, 프테리진 고리, 아크리딘 고리, 페난트롤린 고리, 페나진 고리, 테트라졸 고리, 벤즈이미다졸 고리, 벤즈옥사졸 고리, 벤즈티아졸 고리, 벤조트리아졸 고리, 테트라자인덴 고리 등을 들 수 있다. 방향족 헤테로 고리로서 바람직하게는, 피리딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리이다.

[0285] Q^{31} 및 Q^{32} 로 나타내는 방향족 고리는, 바람직하게는 방향족 탄화수소 고리이고, 보다 바람직하게는 벤젠 고리이다.

[0286] Q^{31} 및 Q^{32} 는 추가로 치환기를 가져도 되며, 상기 서술한 치환기 T 가 바람직하다.

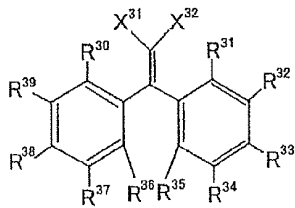
[0287] X^{31} 및 X^{32} 는 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 적어도 어느 하나는 시아노기, 카르보닐기, 술폰닐기, 방향족 헤테로 고리를 나타낸다. X^{31} 및 X^{32} 로 나타내는 치환기는 전술한 치환기 T 를 적용할 수 있다. 또, X^{31} 및 X^{32} 로 나타내는 치환기는 추가로 다른 치환기에 의해 치환되어도 되고, X^{31} 및 X^{32} 는 각각이 축환되어 고리 구조를 형성해도 된다.

[0288] X^{31} 및 X^{32} 로서 바람직하게는, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 시아노기, 니트로기, 카르보닐기, 술폰닐기, 방향족 헤테로 고리이고, 보다 바람직하게는, 시아노기, 카르보닐기, 술폰닐기, 방향족 헤테로 고리이고, 더욱 바람직하게는 시아노기, 카르보닐기이고, 특히 바람직하게는 시아노기, 알콕시카르보닐기 ($-C(=O)OR$ (R 은 : 탄소수 1 ? 20 알킬기, 탄소수 6 ? 12 의 아릴기 및 이들을 배합한 것) 이다.

[0289] 일반식 (103) 으로 나타내는 화합물 중에서도, 하기 일반식 (103-A) 로 나타내는 화합물이 바람직하다.

[0290] [화학식 30]

일반식 (103-A)



[0291]

[0292] 일반식 (103-A) 중, R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} 및 R^{30} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. X^{31} 및 X^{32} 는 일반식 (103) 에 있어서의 그것들과 동일한 의미이고, 또 바람직한 범위도 동일하다.

[0293] R^{31} , R^{32} , R^{34} , R^{35} , R^{36} , R^{37} , R^{39} 및 R^{30} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 치환기로는 전술한 치환기 T 를 적용할 수 있다. 또 이들 치환기는 추가로 다른 치환기에 의해 치환되어도 되고, 치환기끼리가 축환되어 고리 구조를 형성해도 된다.

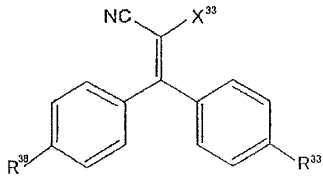
[0294] R^{31} , R^{32} , R^{34} , R^{35} , R^{36} , R^{37} , R^{39} 및 R^{30} 은, 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 하이드록시기, 할로젠 원자이고, 보다 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 할로젠 원자이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 탄소수 1 ? 12 알킬기이고, 특히 바람직하게는 수소 원자, 메틸기이고, 가장 바람직하게는 수소 원자이다.

[0295] R^{33} 및 R^{38} 은, 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 하이드록시기, 할로젠 원자이고, 보다 바람직하게는 수소 원자, 탄소수 1 ? 20 의 알킬기, 탄소수 0 ? 20 의 아미노기, 탄소수 1 ? 12 의 알콕시기, 탄소수 6 ? 12 아릴옥시기, 하이드록시기이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 탄소수 1 ? 12 의 알킬기, 탄소수 1 ? 12 알콕시기이고, 특히 바람직하게는 수소 원자이다.

[0296] 일반식 (103) 은, 보다 바람직하게는 하기 일반식 (103-B) 로 나타내는 화합물이다.

[0297] [화학식 31]

일반식 (103-B)



[0298]

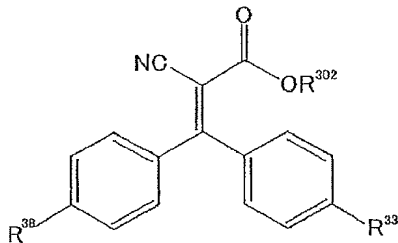
[0299] 일반식 (103-B) 중, R³³ 및 R³⁸ 은 각각, 일반식 (103-A) 중의 그것들과 동일한 의미이고, 또 바람직한 범위도 동일하다. X³³ 은 수소 원자, 또는 치환기를 나타낸다.

[0300] X³³ 은, 수소 원자, 또는 치환기를 나타내고, 치환기로는 전술한 치환기 T 를 적용할 수 있고, 또 가능한 경우에는 추가로 치환기로 치환되어도 된다. X³³ 은, 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 시아노기, 니트로기, 카르보닐기, 술폰기, 방향족 헤테로 고리이고, 보다 바람직하게는, 시아노기, 카르보닐기, 술폰기, 방향족 헤테로 고리이고, 더욱 바람직하게는 시아노기, 카르보닐기이고, 특히 바람직하게는 시아노기, 알콕시카르보닐기 (-C(=O)OR³⁰¹ (R³⁰¹ 은, 탄소수 1 ? 20 의 알킬기, 탄소수 6 ? 12 의 아릴기 및 이들을 배합한 것)) 이다.

[0301] 일반식 (103) 으로서 더욱 바람직하게는 일반식 (103-C) 로 나타내는 화합물이다.

[0302] [화학식 32]

일반식 (103-C)



[0303]

[0304] 일반식 (103-C) 중, R³³ 및 R³⁸ 은, 일반식 (103-A) 에 있어서의 그것들과 동일한 의미이고, 또 바람직한 범위도 동일하다. R³⁰² 는 탄소수 1 ? 20 의 알킬기를 나타낸다.

[0305] R³⁰² 는, 바람직하게는 R³³ 및 R³⁸ 의 양방이 수소 원자인 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.

[0306] R³⁰² 는, 바람직하게는 R³³ 및 R³⁸ 이 수소 이외의 경우에는, 일반식 (103-C) 로 나타내는 화합물의 분자량이 300 이상이 되고, 또한 탄소수 20 이하의 탄소수의 알킬기가 바람직하다.

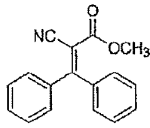
[0307] 상기 일반식 (103) 으로 나타내는 화합물은, Journal of American Chemical Society 63권 3452페이지 (1941) 에 기재된 방법에 의해 합성할 수 있다.

[0308] 이하에, 일반식 (103) 으로 나타내는 화합물의 구체예를 들지만, 하기 구체예에 전혀 한정되는 것은 아니다.

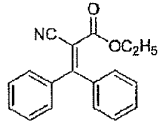
[0309]

[화학식 33]

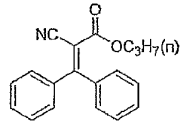
UV-201



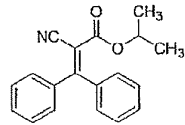
UV-202



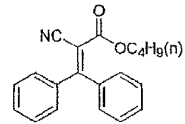
UV-203



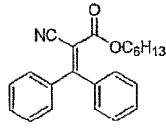
UV-204



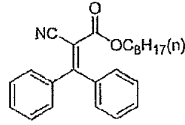
UV-205



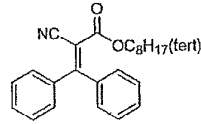
UV-206



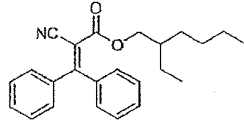
UV-207



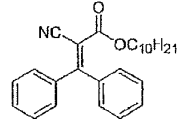
UV-208



UV-209



UV-210

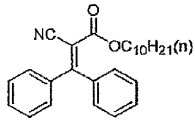


[0310]

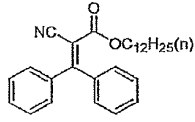
[0311]

[화학식 34]

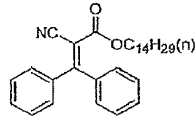
UV-211



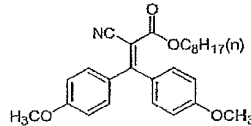
UV-212



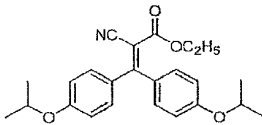
UV-213



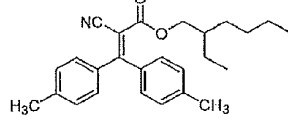
UV-214



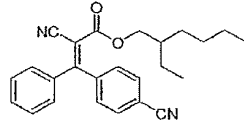
UV-215



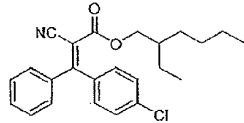
UV-216



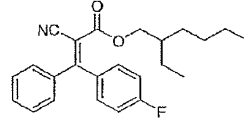
UV-217



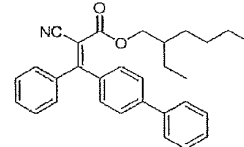
UV-218



UV-219

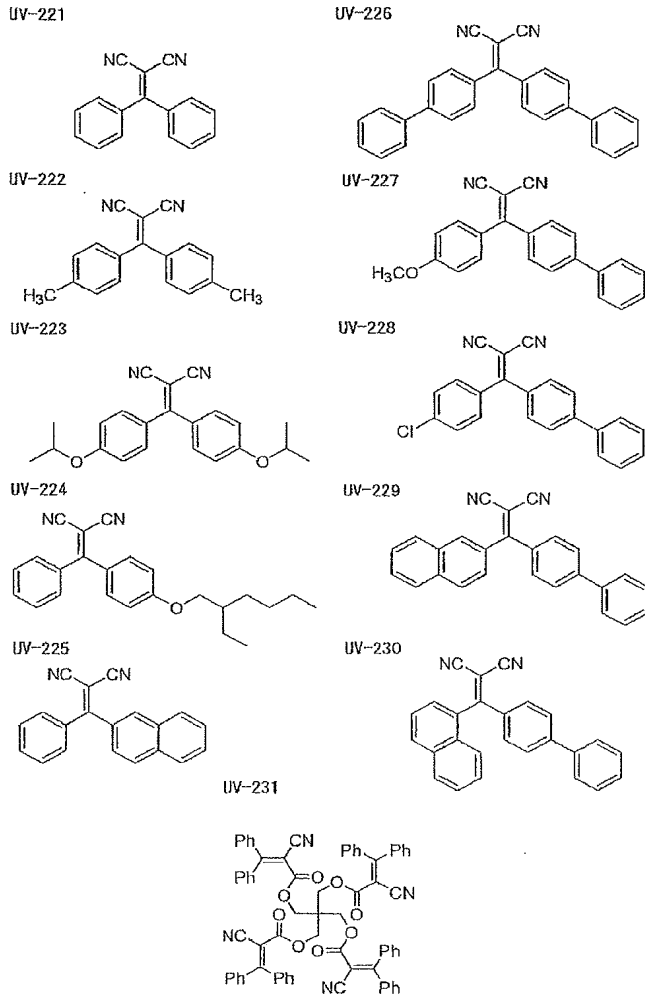


UV-220



[0312]

[0313] [화학식 35]



[0314]

[0315] (리타레이션 상승제)

[0316] 제 2 투명 필름용의 셀룰로오스아실레이트계 필름의 예로는, 상기한 바와 같이, 광학적으로 2 축성 또는 1 축성의 필름이 포함된다. 이와 같은 특성을 만족하는 셀룰로오스아실레이트계 필름을 제조하는 경우에는, 필름 중에, 리타레이션 상승제를 첨가하는 것이 바람직하다.

[0317] 셀룰로오스아실레이트계 필름의 리타레이션을 상승시키는 작용이 있는 첨가제 (리타레이션 발현제) 로는, 일본 공개특허공보 2004-50516호의 11 ? 14 페이지에 기재된 봉상 방향족 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0318] 또, 셀룰로오스아실레이트계 필름의 리타레이션 상승제로서 사용 가능한 화합물의 예로는, 일본 공개특허공보 2002-277632호의 [0016] ? [0024] 에 기재된 화합물이 포함된다.

[0319] 또, 셀룰로오스아실레이트계 필름의 리타레이션 상승제로서 사용 가능한 화합물의 예로는, 일본 공개특허공보 2002-182215호의 [0033] ? [0041] 에 기재된 화합물이 포함된다.

[0320] 또, 상기 리타레이션 상승제는, 단독 혹은 2 종류 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 리타레이션 발현제의 첨가량은 셀룰로오스아실레이트 100 중량% 에 대해, 0.1 ? 20 질량% 가 바람직하고, 0.5 ? 10 질량% 가 더욱 바람직하다.

[0321] (매트제 미립자)

[0322] 상기 투명 필름용의 셀룰로오스아실레이트계 필름 중에는, 매트제로서 미립자를 첨가하는 것이 바람직하다. 본 발명에 사용 가능한 미립자로는, 이산화규소 (실리카), 이산화티탄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 탄산칼슘, 텔크, 클레이, 소성 카울린, 소성 규산칼슘, 수화규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘 및 인산칼슘을 들 수 있다. 이들 미립자 중에서는 규소를 함유하는 것이, 탁도가 낮아지는 점에서 바람직하고, 이산화규소가 보다 바람직하다. 이산화규소의 미립자는, 1 차 평균 입자 사이즈가 1 nm ? 20 nm, 또한, 겉보기 비

중이 70 g/리터 이상인 것이 바람직하다. 1 차 입자의 평균 직경이 5 ? 25 nm 인 것이 필름의 헤이즈를 낮출 수 있어, 보다 바람직하다. 겔보기 비중은 90 ? 200 g/리터 이상이 바람직하고, 100 ? 200 g/리터 이상이 더욱 바람직하다. 겔보기 비중이 클수록, 고농도의 분산액을 만드는 것이 가능해져, 헤이즈, 응집물이 양화되기 때문에 바람직하다.

[0323] 이들 미립자는, 통상, 평균 입자 사이즈가 0.05 ? 2.0 μm 인 2 차 입자를 형성하고, 이들 미립자는 필름 중에서는, 1 차 입자의 응집체로서 존재하고, 필름 표면에 0.05 ? 2.0 μm 의 요철을 형성시킨다. 2 차 평균 입자 사이즈는 0.05 μm ? 1.0 μm 가 바람직하고, 0.1 μm ? 0.7 μm 가 보다 바람직하고, 0.1 μm ? 0.4 μm 가 더욱 바람직하다. 또한, 여기서 말하는, 1 차 혹은 2 차 입자 사이즈는 필름 중의 입자를 주사형 전자현미경으로 관찰하여, 입자에 외접하는 원의 직경으로 입자 사이즈로 하였다. 또, 장소를 바꾸어 입자 200 개를 관찰하고, 그 평균치로 평균 입자 사이즈로 한다.

[0324] 이산화규소의 미립자는, 예를 들어, 아에로질 R972, R972V, R974, R812, 200, 200V, 300, R202, OX50, TT600 (이상 니혼 아에로질 (주) 제조) 등의 시판품을 사용할 수 있다. 산화 지르코늄의 미립자는, 예를 들어, 아에로질 R976 및 R811 (이상 니혼 아에로질 (주) 제조) 의 상품명으로 시판되어 있고, 사용할 수 있다.

[0325] 이들 중에서 아에로질 200V 및 아에로질 R972V 는, 1 차 평균 입자 사이즈가 20 nm 이하이고, 또한 겔보기 비중이 70 g/리터 이상인 이산화규소의 미립자이고, 광학 필름의 헤이즈를 낮게 유지하면서, 마찰 계수를 낮추는 효과가 크기 때문에 특히 바람직하다.

[0326] 매트제의 혼합 방법은 특별히 한정되는 것은 아닌데, 매트제 분산제와 첨가제 용액의 혼합, 및 셀룰로오스아실레이트액 등의 혼합에는 인라인 믹서를 사용하는 것이 바람직하다. 이산화규소 미립자를 용제 등과 혼합하여 분산시킬 때의 이산화규소의 농도는 5 ? 30 질량% 가 바람직하고, 10 ? 25 질량% 가 보다 바람직하고, 15 ? 20 질량% 가 더욱 바람직하다. 분산 농도가 높은 것이 동량의 첨가량에 대한 탁도는 낮아져, 헤이즈, 응집물이 양화되기 때문에 바람직하다. 최종적인 셀룰로오스아실레이트의 도프 용액 중에서의 매트제의 첨가량은 0.001 ? 1.0 질량% 가 바람직하고, 0.005 ? 0.5 질량% 가 보다 바람직하고, 0.01 ? 0.1 질량% 가 더욱 바람직하다.

[0327] (셀룰로오스아실레이트계 필름의 제조 방법)

[0328] 상기 투명 필름용 셀룰로오스아실레이트계 필름의 제조 방법에 대해 특별히 제한은 없다. 여러 가지의 필름 성형 방법에 의해 제조할 수 있고, 예를 들어, 용액 제막법 및 용융 제막법 중 어느 방법으로도 제조할 수 있다. 용액 제막법이 바람직하다.

[0329] [아크릴계 폴리머 필름]

[0330] 다음으로, 제 1 및 제 2 투명 필름으로서 사용 가능한, 아크릴계 폴리머 필름에 대해 설명한다. 아크릴계 폴리머를 주성분으로 하는 아크릴계 폴리머 필름은, 고풍투과율성이고, 및 저복굴절성인 것이 알려져 있다. 따라서, 제 1 투명 필름에 요구되는, 저 Re 및 저 Rth 를 달성 가능하다. 또한 아크릴계 폴리머 필름은, 저과장 분산성을 나타내고, 따라서 제 1 투명 필름으로서 적절한 과장 분산 특성, 구체적으로는, $|Re(400) - Re(700)|$ 이 10 nm 이하이고, 또한 $|Rth(400) - Rth(700)|$ 이 35 nm 이하, 더욱 바람직하게는 $|Re(400) - Re(700)|$ 이 5 nm 이하이고, 또한 $|Rth(400) - Rth(700)|$ 이 10 nm 이하를 나타내는 필름이 얻어진다.

[0331] 아크릴계 폴리머 필름은, (메트)아크릴산에스테르의 적어도 1 종으로부터 유도되는 반복 단위를 갖는 아크릴계 폴리머를 주성분으로 하는 필름이다. 당해 아크릴계 폴리머 필름의 바람직한 예는, (메트)아크릴산에스테르로부터 유도되는 반복 단위와 함께, 락톤 고리 단위, 무수 말레산 단위, 및 글루타르산 무수물 단위에서 선택되는 적어도 1 종의 단위를 포함하는 아크릴계 폴리머이다. 이 아크릴계 폴리머에 대해서는, 일본 공개특허공보 2008-9378호에 상세한 기재가 있어, 참조할 수 있다.

[0332] [그 밖의 폴리머 필름]

[0333] 그 밖에, 상기 투명 필름으로서, 정 (正) 의 고유 리타레이션과 부 (負) 의 고유 리타레이션 성분을 겸비하는 재료를 함유하는 폴리머 필름을 사용할 수 있다.

[0334] (주) 테이진 제조 「퓨어 에이스」 등의 변성 폴리카보네이트 필름, 일본 공개특허공보 2003-292639호 및 일본 공개특허공보 2003-321535호에 개시된 노르보르넨계 폴리머 필름 등도 바람직하다. 노르보르넨계 폴리머 필름 등의 고리형 올레핀계 폴리머 필름은, 저투습성 및 고투과성이다. 고리형 올레핀계 폴리머 필름은, 제조

조건 (제막 조건, 연신 조건) 등을 조정함으로써, 저 Re 및 저 Rth, 또는 1 축성 및 2 축성의 광학 특성을 발현할 수 있으므로, 제 1 및 제 2 투명 필름으로서 이용하는 것이 가능하다.

- [0335] 상기 제 2 투명 필름의 일례는, Nz (단, $Nz = Rth(550)/Re(550) + 0.5$) 가 0.5 부근의 투명 필름이다. 이 특성을 나타내는 투명 필름의 리타레이션은 역분산성인 것이 바람직하다. 즉, 파장이 클수록 리타레이션이 커지고 있는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 리타레이션이 파장에 비례하는 것이 바람직하다. 이와 같이 하면, 가시광에 있어서의 넓은 범위에 있어서 흑상태의 광 누설이 억제된다.
- [0336] 또, Nz 가 0.5 부근의 투명 필름을 2 장 사용해도 된다. 2 장의 투명 필름의 쌍방의 리타레이션이 파장의 4분의 1 정도인 것이 바람직하다. 또는, 2 장의 투명 필름은 상이한 광학 특성이어도 되는데, 그 리타레이션의 합이 파장의 2분의 1 정도인 것이 바람직하다. 이와 같이 하면, 투명 필름의 1 장당의 리타레이션을 작게 할 수 있기 때문에 투명 필름의 제조 적정 범위가 넓어져, 면상 불균일 등의 결함이 잘 발생하지 않게 된다는 장점이 있다. 또 필름의 두께를 작게 할 수 있기 때문에 저비용으로, 투명 필름을 제조하는 것이 가능해진다.
- [0337] 또, 2 장의 투명 필름의 리타레이션을 파장의 2분의 1 정도로 하고, 또한 일방의 투명 필름의 Nz 를 0.25 정도, 타방의 투명 필름의 Nz 를 0.75 정도로 하는 것이 바람직하다. 이와 같이 하면, 필름의 파장 분산이 원인으로 발생하는 광 누설을 보상할 수 있고, 가시광에 있어서의 넓은 범위에 있어서 흑상태의 광 누설이 억제된다.
- [0338] 또, 상기 투명 필름 (특히 제 2 투명 필름) 은, 액정 조성물로 이루어지는 광학 이방성 막이어도 되고, 또 그 막과 폴리머 필름의 적층체어도 된다. 상기 광학 이방성 막의 제조에는, 봉상 액정 및 원반상 액정 등, 여러 가지의 액정 재료에서 선택한 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다. 예를 들어, 봉상 액정을 함유하는 경화성 액정을 수직 배향 상태로 고정시켜 이루어지는 광학 이방성 막 등을 이용할 수 있다.
- [0339] [연신 처리]
- [0340] 본 발명에 사용하는 투명 필름 (특히 제 2 투명 필름) 은, 연신 처리된 필름이어도 된다. 연신 처리에 의해 필름에 원하는 리타레이션을 부여하는 것이 가능하다. 투명 필름의 연신 방향은 폭 방향 (횡연신) 이 바람직하다. 폭 방향으로 연신함으로써, 롤 투 롤로 편광자의 투과축과 투명 필름의 지상축이 평행한 편광판을 제조하는 것이 가능해진다.
- [0341] 폭 방향으로 연신하는 방법은, 예를 들어, 일본 공개특허공보 소62-115035호, 일본 공개특허공보 평4-152125호, 일본 공개특허공보 평4-284211호, 일본 공개특허공보 평4-298310호, 일본 공개특허공보 평11-48271호 등의 각 공보에 기재되어 있다.
- [0342] 필름의 연신은, 상온 또는 가열 조건 하에서 실시한다. 필름은, 건조 중의 처리로 연신할 수 있고, 특히 용매가 잔존하는 경우에는 유효하다. 폭 방향의 연신은, 필름의 폭을 텐터로 유지하면서 반송하여, 텐터의 폭을 서서히 넓히는 것에 의해 실시할 수 있다. 필름의 건조 후에, 연신기를 이용하여 연신하는 것 (바람직하게는 롱 연신기를 사용하는 1 축 연신) 도 가능하다.
- [0343] 필름의 연신 배율 (연신 전의 필름에 대한 신장율) 은, 1 % ? 200 % 가 바람직하고, 5 % ? 150 % 가 더욱 바람직하다.
- [0344] 또한 폭 방향으로 필름을 파지하면서 수축시키는 수축 공정을 포함하는 방법에 의해 제조된 필름을 사용할 수도 있다.
- [0345] 필름의 폭 방향으로 연신하는 연신 공정과 필름의 반송 방향으로 수축시키는 수축 공정을 포함하는 제조 방법에 있어서는 팬터그래프식 혹은 리니어 모터식의 텐터에 의해 유지하고, 필름의 폭 방향으로 연신하면서 반송 방향에는 클립의 간격을 서서히 좁힘으로써 필름을 수축시킬 수 있다.
- [0346] 또한, 상기와 같은 필름의 길이 방향 또는 폭 방향의 어느 일방을 연신하고, 동시에 다른 일방을 수축시키고, 동시에 필름의 막 두께를 증가시키는 연신 공정을 구체적으로 실시하는 연신 장치로서, 이치킨 공업사 제조 FITZ 기 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 이 장치에 관해서는 (일본 공개특허공보 2001-38802호) 에 기재되어 있다.
- [0347] 연신 공정에 있어서의 연신을 및 수축 공정에 있어서의 수축률로는 목적으로 하는 정면 리타레이션 Re 및 막 두께 방향의 리타레이션 Rth 의 값에 의해, 임의로 적절한 값을 선택할 수 있는데, 연신 공정에 있어서의 연신을

을 10 % 이상이고, 또한 수축 공정에 있어서의 수축률을 5 % 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0348] 또한, 본 발명에서 말하는 수축물이란, 수축 방향에 있어서의 수축 전의 필름의 길이에 대한 수축 후의 필름의 수축한 길이의 비율을 의미한다.

[0349] 수축률로는 5 ? 40 % 가 바람직하고, 10 ? 30 % 가 특히 바람직하다.

[0350] [투명 필름의 두께]

[0351] 본 발명에 사용하는 투명 필름의 두께에 대해서는 특별히 제한은 없다. 일반적으로는, 10 μm ? 200 μm 가 바람직하고, 20 μm ? 150 μm 가 더욱 바람직하고, 30 μm ? 100 μm 가 보다 더 바람직하다.

[0352] [비누화 처리]

[0353] 본 발명에 사용하는 투명 필름 (특히, 투명 셀룰로오스아실레이트 필름) 에는, 알칼리 비누화 처리를 실시해도 된다. 비누화 처리를 함으로써, 폴리비닐알코올과 같은 편광자의 재료와의 밀착성을 부여하여, 편광판의 보호 필름으로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0354] 알칼리 비누화 처리는, 필름 표면을 알칼리 용액에 침지시킨 후, 산성 용액으로 중화하고, 수세하여 건조시키는 사이클로 실시하는 것이 바람직하다. 상기 알칼리 용액으로는, 수산화칼륨 용액, 수산화나트륨 용액을 들 수 있고, 수산화이온의 농도는 0.1 ? 5.0 mol/ℓ 의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.5 ? 4.0 mol/ℓ 의 범위에 있는 것이 더욱 바람직하다. 알칼리 용액 온도는, 실온 ? 90 ℃ 의 범위에 있는 것이 바람직하고, 40 ? 70 ℃ 의 범위에 있는 것이 더욱 바람직하다.

[0355] **실시예**

[0356] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 시약, 물질량과 그 비율, 조작 등은 본 발명의 취지로부터 이탈하지 않는 한 적절하게 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하의 구체예로 제한되는 것은 아니다.

[0357] 1. 고분자 안정화 블루상 액정 셀의 제조

[0358] (1) 액정 재료의 조제

[0359] 액정으로서 불소계 혼합 액정인 JC1041-XX (닛소), 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) (Aldrich) 및 카이랄제로서 ZLI-4572 (Merck) 를 가열 혼합하였다. 각 비율은, 37.2/37.2/5.6 (mol%) 로 하였다. 또한, 발현하는 블루상의 회절 파장을 380 nm 이하로 제어하기 위해서, (JC1041-XX/5CB/ZLI-4572) 혼합 액정에 카이랄제 CB15 (Aldrich) 를 도입하였다. 비율은, 20 (mol%) 로 하였다. 그 혼합액 중에 고분자 네트워크를 형성시키기 위한 광 중합성 모노머로서 1 관능성의 2-ethylhexyl acrylate (EHA) (Aldrich) 및 2 관능성의 RM257 (Merck) 을 7 대 3 의 비율로 혼합하여 첨가하였다. 비율은 6.5 (mol%) 로 하였다. 또한, 광 중합 개시제로서 2,2-dimethoxyphenylacetophenone (DMPAP) (Aldrich) 을 더하였다. 비율은 0.33 (mol%) 로 하였다. 이상과 같이 하여 혼합액을 조합하였다.

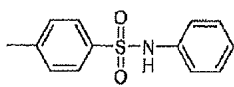
[0360] (2) COA 기관의 제조

[0361] 유리 기관의 위에, 일본 공개특허공보 2009-141341호 중에 기재된 실시예 20 에 따라, TFT 소자를 제조하고, 추가로 TFT 소자 상에 보호막을 형성하였다.

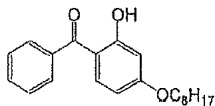
[0362] 계속해서, 상기 보호막 상에, 착색 감광성 조성물에 일본 공개특허공보 2009-144126호 중의 실시예 3, 8 및 10 에 기재된 바와 같은 방법으로 조성물을 조제하고, 각 조성물을 이용하여, 및 일본 공표특허공보 2008-516262호의 [0099] ? [0103] 중에 기재된 실시예 9a 에 기재된 프로세스에 따라, 컬러 필터?온?어레이 (COA) 기관을 제조하였다. 단, 각 화소의 착색 감광성 수지 조성물에 있어서의 안료의 농도는 절반으로 하고, 다시 도포량을 조정하여, 블랙 화소가 4.2 μm 가, 레드?그린?블루 화소가 모두 3.5 μm 가 되도록 하였다. 또한 컬러 필터에 콘택트홀을 형성한 후, 상기 컬러 필터 상에, 도 4 에 나타내는 TFT 소자와 전기적으로 접속한 ITO (Indium Tin Oxide) 의 투명 화소 전극을 형성하였다. 전극간 50 μm 의 빗살형 ITO 전극 (ITO 전극 저항값 : 100 Ω) 으로 하였다. 이어서, 일본 공개특허공보 2006-64921호의 실시예 1 에 따라, 이 ITO 막 상의 격벽 (블랙 매트릭스) 상부에 상당하는 부분에 스페이서를 형성하였다. 그 후, 컬러 필터의 RGB 화소군을 둘러싸도록 주위에 형성된 블랙 매트릭스 외측 테두리에 상당하는 위치에 자외선 경화 수지의 시일제를 디스펜서 방식에 의해 도포하고, 대향 기관과 접합 후, 접합된 기관을 UV 조사한 후, 열처리하여 시일제를 경화시켰다.

- [0363] 유리 기판과 상기 제조한 COA 기판을 조합하고, COA 형 유리 셀을 제조하였다. 셀 두께는 25 μm 로 하였다.
- [0364] 한편, 상기와 같은 제조 방법으로 TFT 기판 (어레이 기판) 과 컬러 필터 기판을 각각 제조하고, 첩합하여, 비 COA 형 유리 셀을 제조하였다.
- [0365] (3) 액정 셀의 제조
- [0366] 상기 혼합액을 등방상 상태에서, COA 형 및 비 COA 형 유리 셀 중에 모세관 현상을 이용하여 주입하였다. 조제한 혼합액에 있어서 발현한 액정상은, 고온측으로부터 블루상 II, 블루상 I 및 카이럴 네마틱상이었다.
- [0367] 다음으로, 광 중합에 의해 고분자 안정화 블루상을 조제한하였다. 편광 현미경 관찰로 관측된 블루상/N* 상전이 온도로부터 2K 고온측에서 자외광을 조사하였다. COA 형 유리 셀에서는, 유리 기판 (즉 COA 기판의 대향 기판) 측으로부터, 비 COA 형 유리 셀에서는, TFT 기판 (즉 어레이 기판) 측으로부터 자외선을 조사하였다. 조사 양식은, 유리 셀의 온도를 복합계가 블루상 I 을 발현하는 온도 영역에서 일정하게 유지하고, 조사 강도 1.5 mWcm^{-2} (365 nm) 의 자외광을 조사함으로써 고분자 안정화 블루상을 조제한하였다.
- [0368] 조제한 고분자 안정화 블루상의 전계 인가 전후에 있어서의 편광 현미경 관찰 이미지를 관찰하였다. 관찰은 293K 로 실시하였다. 백 (白) 상태의 인가 전계로서, 주파수 100 kHz, $4.9 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ 의 정현파 교류 전계를 사용하였다. 흑상태의 전계 무인가시, 입사광의 편광 상태는 광학적으로 등방성인 고분자 안정화 블루상을 통과 후에도 변화하지 않기 때문에 편광 현미경 이미지는 암시야가 되었다. 전계 인가 후 (b), 전극간의 고분자 안정화 블루상에 리타데이션이 야기된 것을 나타내는 투과광량의 현저한 증대가 관측되고, 액정 표시 장치로서 광 스위칭되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이상과 같이 하여 고분자 안정화 블루상 액정 표시 소자를 제조하였다.
- [0369] 필드 시퀀셜 구동용 고분자 안정화 블루상 액정 표시 소자를 제조하였다. 구체적으로는, 비 COA 형 유리 셀에 사용한 어레이 기판과, 컬러 필터층을 갖지 않는 투명 기판을, 1 쌍의 기판으로 하여 조합하고, 유리 셀을 제조하여, 이것을 사용한 것 이외에는, 상기와 동일하게 하여, 고분자 안정화 블루상 액정 표시 소자를 제조하였다. 또한 폴리머 네트워크의 형성시에는, 대향 기판측으로부터 자외선 조사를 실시하였다.
- [0370] 또한, 하기 실시예에 이용한 전극 구조는 도 4 에 나타내는 전극 구조이지만, 도 5 에 나타내는 전극 구조를 이용해도 동일하게 광 스위칭을 확인할 수 있었다.
- [0371] 또한, 도 6 에 나타내는 전극 구조 및 도 8 에 나타내는 전극 구조를 이용한 예에서도, 동일하게 광 스위칭을 확인할 수 있었다.
- [0372] 2. 투명 필름 1 의 준비
- [0373] 시판되는 셀룰로오스 아세테이트 필름 (후지텍 TD80UF, 후지 필름 (주) 제조, 이하, 「TAC 필름」 이라고 한다) 을 투명 필름 1 로서 사용하였다. 광학 특성은,
- [0374] $\text{Re} (550) = 1 \text{ nm}$,
- [0375] $\text{Rth} (550) = 38 \text{ nm}$,
- [0376] $\text{Re} (400) = 0.6 \text{ nm}$,
- [0377] $\text{Rth} (400) = 22 \text{ nm}$,
- [0378] $\text{Re} (700) = 1.4 \text{ nm}$,
- [0379] $\text{Rth} (700) = 42 \text{ nm}$,
- [0380] $|\text{Re} (400) - \text{Re} (700)| = 0.8 \text{ nm}$, 및
- [0381] $|\text{Rth} (400) - \text{Rth} (700)| = 20 \text{ nm}$ 였다.
- [0382] 3. 투명 필름 2 의 제조
- [0383] (셀룰로오스 아세테이트 용액의 조제)
- [0384] 하기 조성물을 믹싱 탱크에 투입하고, 교반하여 각 성분을 용해시켜, 셀룰로오스 아세테이트 용액 D 를 조제한하였다.

- [0385] 셀룰로오스 아세테이트 용액 D 조성
- [0386] 아세트화도 2.86 의 셀룰로오스 아세테이트 100.0 질량부
- [0387] 메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 402.0 질량부
- [0388] 메탄올 (제 2 용매) 60.0 질량부
- [0389] (매트제 용액의 조제)
- [0390] 평균 입자 사이즈 16 nm 의 실리카 입자 (AEROSILR972, 니혼 아에로질 (주) 제조) 를 20 질량부, 메탄올 80 질량부를 30 분간 잘 교반 혼합하여 실리카 입자 분산액으로 하였다.
- [0391] 이 분산액을 하기 조성물과 함께 분산기에 투입하고, 다시 30 분 이상 교반하여 각 성분을 용해시켜, 매트제 용액을 조제하였다.
- [0392] 매트제 용액 조성
- [0393] 평균 입자 사이즈 16 nm 의 실리카 입자 분산액 10.0 질량부
- [0394] 메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 76.3 질량부
- [0395] 메탄올 (제 2 용매) 3.4 질량부
- [0396] 셀룰로오스 아세테이트 용액 D 10.3 질량부
- [0397] (첨가제 용액의 조제)
- [0398] 하기 조성물을 믹싱 탱크에 투입하고, 가열하면서 교반하고, 각 성분을 용해시켜, 셀룰로오스 아세테이트 용액을 조제하였다. 광학 이방성을 저하시키는 화합물 (리타레이션 저감제) 및 과장 분산 조정제에 대해서는, 하기에 나타내는 것을 각각 사용하였다.
- [0399] 첨가제 용액 조성
- [0400] 화합물 A-19 (리타레이션 저감제) 49.3 질량부
- [0401] UV-102 (과장 분산 조정제) 7.6 질량부
- [0402] 메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 58.4 질량부
- [0403] 메탄올 (제 2 용매) 8.7 질량부
- [0404] 셀룰로오스 아세테이트 용액 D 12.8 질량부
- [0405] [화학식 36]



A-19



UV-102

- [0406]
- [0407] (셀룰로오스 아세테이트 필름 시료 2 의 제조)
- [0408] 상기 셀룰로오스 아세테이트 용액 D 를 94.6 질량부, 매트제 용액을 1.3 질량부, 첨가제 용액 4.1 질량부를, 각각을 여과 후에 혼합하고, 밴드 유연기를 이용하여 유연하였다. 또한, 첨가 화합물 (화합물 A-19 및 UV-102) 의 총량은, 셀룰로오스 아세테이트의 양에 대해, 13.6 질량% 였다.
- [0409] 잔류 용제량 30 % 에서 필름을 밴드로부터 박리하고, 140 °C 에서 40 분간 건조시켜 셀룰로오스 아세테이트 필름 시료 2 를 제조하였다. 얻어진 셀룰로오스 아세테이트 필름 시료 2 의 잔류 용제량은 0.2 % 이고, 막

두께는 40 μm 였다.

- [0410] 제조한 셀룰로오스 아세테이트 필름 시료 2 는,
- [0411] $\text{Re} (550) = 0.3 \text{ nm}$,
- [0412] $\text{Rth} (550) = 3.2 \text{ nm}$,
- [0413] $\text{Re} (400) = 1.4 \text{ nm}$,
- [0414] $\text{Rth} (400) = -3.5 \text{ nm}$,
- [0415] $\text{Re} (700) = 0.2 \text{ nm}$,
- [0416] $\text{Rth} (700) = 4 \text{ nm}$,
- [0417] $|\text{Re} (400) - \text{Re} (700)| = 1.2 \text{ nm}$, 및
- [0418] $|\text{Rth} (400) - \text{Rth} (700)| = 7.5 \text{ nm}$
- [0419] 였다.
- [0420] 이 셀룰로오스아실레이트 필름을 투명 필름 2 로서 사용하였다. 투명 필름 2 는 제 1 투명 필름으로서의 특성을 만족하는 필름이다.
- [0421] 4. 투명 필름 3 의 제조
- [0422] 무수 말레산 단위를 포함하는 아크릴계 폴리머 MA-2 의 조제 :
- [0423] 일본 공개특허공보 2007-113109호의 [0050] 에 기재된 「(b) 내열 아크릴 수지」 에 따라 무수 말레산 10 몰%, 스티렌 16 몰%, 메타크릴산메틸 74 몰% 의 수지를 합성하였다. 이 T_g 는 112 $^{\circ}\text{C}$ 였다.
- [0424] 조제한 상기 아크릴계 폴리머 MA-2 를 90 $^{\circ}\text{C}$ 의 진공 건조기로 건조시켜 함수율을 0.03 % 이하로 한 후, 안정제 (이르가녹스 1010 (치바가이키 (주) 제조)) 0.3 중량% 첨가하고 230 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서 질소 기류 중 아래, 벤트가 부착된 2 축 혼련 압출기를 이용하여, 수중에 압출 스트랜드상으로 한 후, 재단하여 직경 3 mm 길이 5 mm 의 펠릿을 얻었다.
- [0425] 이들 펠릿을 90 $^{\circ}\text{C}$ 의 진공 건조기로 건조시켜 함수율을 0.03 % 이하로 한 후, 1 축 혼련 압출기를 이용하여 하기 조건의 온도에서 혼련 압출하였다. 이 후, 압출기와 기어 펌프 사이에 300 메시의 스크린 필터를 설치하였다. 이 후, 하기 조건으로 기어 펌프를 통과시킨 후, 여과 정밀도 7 μm 의 리프 디스크 필터를 통과시켜, 다이로부터 멜트를 압출하고, 하기 조건으로 캐스트하였다. 또한, 하기 조건 중의 「기어 펌프 전후의 차압」 이란 전축 압력으로부터 후축 압력을 뺀 것이고, 또 「멜트 착지점 - 터치 롤?캐스트 롤 중점 사이의 어긋남」 에 있어서, 정은 터치 롤측에, 부는 캐스트 롤측에 착지한 것을 나타낸다.
- [0426] 이 후, 3 련의 캐스트 롤 상에 멜트 (용융 수지) 를 압출하였다. 이 때, 최상류측의 캐스트 롤 (칠롤) 에, 하기 조건에 기재된 면압으로 터치 롤을 접촉시켰다. 터치 롤은 일본 공개특허공보 평11-235747호의 실시예 1 에 기재된 것 (이중 억제 롤이라고 기재가 있는 것, 단 박육 금속 외통 두께는 2 mm 로 한다) 을 이용하여, $T_g -5^{\circ}\text{C}$ 에 있어서, 하기 조건에 기재된 터치압으로 사용하였다. 또한, 칠롤을 포함하는 3 련의 캐스트 롤의 온도는, 터치 롤과 접촉하는 최상류측의 캐스트 롤 (제 1 롤) 을, 하기 조건에 기재된 온도차 (캐스트 롤 온도 - 터치 롤 온도) 가 되도록 하였다. 또한, 그 다음의 캐스트 롤 (제 2 롤) 은 제 1 롤 -5°C , 그 다음의 캐스트 롤 (제 3 롤) 은 제 1 롤 -10°C 로 하였다.
- [0427] 이 후, 권취 직전에 양 단 (전체 폭의 각 5 cm) 을 트리밍한 후, 양 단에 폭 10 mm, 높이 20 μm 의 두께로 가공 (널링) 을 실시하였다. 또 제막 폭 1.5 m 로 하고, 제막 속도 30 m/분으로 3000 m 권취하였다. 제막 후의 미연신 필름의 두께는 60 μm 로 하였다.
- [0428] 최상류측의 캐스트 롤에 하기 조건에 기재된 면압으로 터치 롤을 접촉시켰다. 하기에, 스크루 온도차, 토출량, 기어 펌프 전후의 차압, 캐스트 롤 상의 멜트의 표리 온도차, 캐스트 롤과 터치 롤의 온도차, 멜트 착지점 - 터치 롤?캐스트 롤 중점 사이의 어긋남, 터치 롤의 터치압, 제막폭 변동, 제막폭의 평균을 나타낸다.
- [0429] (조건)
- [0430] 스크루 온도차 (출구 - 입구) : 30 $^{\circ}\text{C}$

- [0431] 토출량 : 200 kg/hr
- [0432] 기어 펌프 전후의 차압 (전 - 후) : -3 MPa
- [0433] 캐스트 롤 온도 - 터치 롤 온도 : -5 °C
- [0434] 멜트 착지점 - 터치 롤?캐스트 롤 중간점의 어긋남 : -3 mm
- [0435] 터치 롤의 터치압 : 0.1 MPa
- [0436] 제막폭 변동 : 6 %
- [0437] 제막폭 평균값 : 25 m
- [0438] 제조한 아크릴계 폴리머 필름의 광학 특성은,
- [0439] $Re(550) = 2 \text{ nm}$,
- [0440] $Rth(550) = -2 \text{ nm}$,
- [0441] $Re(400) = 2.1 \text{ nm}$,
- [0442] $Rth(400) = -2.6 \text{ nm}$,
- [0443] $Re(700) = 1.99 \text{ nm}$,
- [0444] $Rth(700) = -1.5 \text{ nm}$,
- [0445] $|Re(400) - Re(700)| = 0.11 \text{ nm}$, 및
- [0446] $|Rth(400) - Rth(700)| = 1.1 \text{ nm}$
- [0447] 였다.
- [0448] 이 필름을 투명 필름 3 으로서 사용하였다. 투명 필름 3 은 제 1 투명 필름으로서의 특성을 만족하는 필름 이다.
- [0449] 5. 투명 필름 4 의 제조
- [0450] (폴리머 용액의 조제)
- [0451] ?셀룰로오스아실레이트 A :
- [0452] 치환도가 2.94 인 셀룰로오스 아세테이트의 분체를 사용하였다. 셀룰로오스아실레이트 A 의 점도 평균 중합 도는 300, 6 위치의 아세틸기 치환도는 0.94 였다.
- [0453] 2) 용매
- [0454] 하기 용매 A 를 사용하였다. 용매 A 의 함수율은 0.2 질량% 이하였다.
- [0455] ?용매 A 디클로로메탄/메탄올/부탄올 = 83/15/2 (질량비)
- [0456] 3) 첨가제
- [0457] ?첨가제 A
- [0458] 이산화규소 미립자 (입자 사이즈 20 nm, 모스 경도 약 7) (0.08 질량부)
- [0459] 4) 용해
- [0460] 교반 날개를 갖고 외주 (外周) 를 냉각수가 순환하는 400 리터의 스테인리스제 용해 탱크에, 상기 용매 및 첨가 제를 투입하여 교반, 분산시키면서, 상기 셀룰로오스아실레이트를 서서히 첨가하였다. 투입 완료 후, 실온 에서 2 시간 교반하고, 3 시간 팽윤시킨 후에 다시 교반을 실시하여, 셀룰로오스아실레이트 용액을 얻었다.
- [0461] 또한, 교반에는, 15 m/sec (전단 응력 $5 \times 10^4 \text{ kgf/m/sec}^2$ [$4.9 \times 10^5 \text{ N/m/sec}^2$]) 의 주속 (周速) 으로 교반하 는 디졸버 타입의 편심 교반축 및 중심축에 앵커 날개를 갖고 주속 1 m/sec (전단 응력 $1 \times 10^4 \text{ kgf/m/sec}^2$ [$9.8 \times 10^4 \text{ N/m/sec}^2$]) 로 교반하는 교반축을 사용하였다. 팽윤은, 고속 교반축을 정지시키고, 앵커 날개

를 갖는 교반축의 주속을 0.5 m/sec 로 하여 실시하였다.

[0462] 팽윤한 용액을 탱크로부터, 재킷이 부착된 배관에서 50 °C 까지 가열하고, 다시 2 MPa 의 가압화로 90 °C 까지 가열하여, 완전 용해시켰다. 가열 시간은 15 분이였다. 이 때, 고온에 노출되는 필터, 하우징, 및 배관은 하스텔로이 합금제로 내식성이 우수한 것을 이용하여 보온 가열용의 열매를 유통시키는 재킷을 갖는 것을 사용하였다.

[0463] 다음으로 36 °C 까지 온도를 낮추어, 셀룰로오스아실레이트 용액을 얻었다.

[0464] 5) 여과

[0465] 얻어진 셀룰로오스아실레이트 용액을, 절대 여과 정밀도 10 μm 의 여과지 (#63, 도요로시 (주) 제조) 로 여과하고, 다시 절대 여과 정밀도 2.5 μm 의 금속 소결 필터 (FH025, 폴사 제조) 로 여과하여 폴리머 용액을 얻었다.

[0466] (필름의 제조)

[0467] 상기 셀룰로오스아실레이트 용액을 30 °C 로 가온하고, 유연 기서 (일본 공개특허공보 평11-314233호에 기재) 를 통과시켜 15 °C 로 설정한 밴드 길이 60 m 의 경면 스테인리스 지지체 상에 유연하였다. 유연 스피드는 50 m/분, 도포 폭은 200 cm 로 하였다. 유연부 전체의 공간 온도는, 15 °C 로 설정하였다. 그리고, 유연부의 종점으로부터 50 cm 직전에서, 유연하여 회전해 온 셀룰로오스아실레이트 필름을 밴드로부터 벗겨내고, 45 °C 의 건조풍을 송풍하였다. 다음으로 110 °C 에서 5 분, 다시 140 °C 에서 10 분 건조시켜, 셀룰로오스아실레이트의 막 두께 65 μm 의 투명 필름을 얻었다.

[0468] (예비 연신)

[0469] 상기 제작한 셀룰로오스아실레이트 필름을, 물 연신기를 이용하여 세로 1 축 연신 처리를 실시하였다. 물 연신기의 물은 표면을 경면 처리한 유도 발열 재킷 물을 이용하고, 각 물의 온도는 개별적으로 조정할 수 있도록 하였다. 연신 존은 케이싱으로 덮고, 160 °C 의 연신 온도로 하였다. 연신부의 앞의 물은 서서히 160 °C 의 연신 온도로 가열할 수 있도록 설정하였다. 연신 배율은 40 % 로 하고, 낱 물의 주속을 조정함으로써 제어하였다. 종횡비 (낱 물간의 거리/베이스 입구 폭) 는 0.5 가 되도록 조정하고, 연신 속도는 연신간 거리에 대해 10 %/분으로 하였다.

[0470] 필름의 예비 연신 배율은, 필름의 반송 방향과 직교하는 방향으로 일정 간격의 표선을 넣고, 그 간격을 열처리 전후로 측정하여, 하기 식으로부터 구하였다.

[0471] 필름의 예비 연신 배율 (%) = 100 × (열처리 후의 표선의 간격 - 열처리 전의 표선의 간격)/열처리 전의 표선의 간격

[0472] (열처리)

[0473] 얻어진 필름의 양 단을 텐터-클립으로 파지한 후, 260 °C 의 가열 존 내를 통과시켰다. 폭 방향의 치수 변화율은, 텐터의 확장 수축률을 변경함으로써 조정하였다. 가열 존의 온도, 및 전술한 방법에 따라 구한 폭 방향의 치수 변화율은 -12 % 였다.

[0474] (재연신)

[0475] 얻어진 필름의 양 단을 텐터 클립으로 파지한 후, 가열 존 내에서 반송 방향과 직교하는 방향으로 연신하였다. 260 °C 의 가열 존, 및 텐터의 연신 배율은 2 % 로 하였다. 또한, 열처리 공정을 사용한 경우에는, 열처리 존 입구에서 텐터 클립으로 파지한 후, 텐터 클립을 제거하지 않고, 그대로 재연신 존에 반송하였다.

[0476] 제조한 투명 필름 4 의 광학 특성은, Re (550) = 140 nm, 및 Rth (550) = -2 nm 였다.

[0477] 6. 투명 필름 4 ' 의 제조

[0478] 투명 필름 4 의 제조에 있어서, 유연 기서를 조정함으로써 셀룰로오스아실레이트의 막 두께를 125 μm 로 한 것 이외에는 동일한 공정으로 투명 필름 4 ' 를 제조하였다.

[0479] 제조한 투명 필름 4 ' 의 광학 특성은 Re (550) = 287 nm, Rth (550) = -8 nm 였다.

[0480] 7. 투명 필름 5 의 제조

- [0481] 고리형 올레핀계 수지 (수지 A1) 의 합성 :
- [0482] 8-메틸-8-메톡시카르보닐테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-도데센 (특정 단량체) 250 부와, 1-헥센 (분자량 조절제) 18 부와, 톨루엔 (개환 중합 반응용 용매) 750 부를 질소 치환한 반응 용기에 주입하고, 이 용액을 60 ℃ 로 가열하였다. 이어서, 반응 용기 내의 용액에, 중합 촉매로서 트리에틸알루미늄 (1.5 몰/ℓ) 의 톨루엔 용액 0.62 부와, t-부탄올 및 메탄올로 변성한 6 염화텅스텐 (t-부탄올 : 메탄올 : 텅스텐 = 0.35 몰 : 0.3 몰 : 1 몰) 의 톨루엔 용액 (농도 0.05 몰/ℓ) 3.7 부를 첨가하고, 이 계를 80 ℃ 에서 3 시간 가열 교반함으로써 개환 중합 반응시켜 개환 중합체 용액을 얻었다. 이 중합 반응에 있어서의 중합 전효율은 97 % 이고, 얻어진 개환 중합체에 대해, 30 ℃ 의 클로로포름 중에서 측정된 고유 점도 (η_{inh}) 는 0.75 dl/g 이었다.
- [0483] 이와 같이 하여 얻어진 개환 중합체 용액 4,000 부를 오토클레이브에 주입하고, 이 개환 중합체 용액에, RuHCl (CO) [P(C₆H₅)₃]₃ 0.48 부를 첨가하고, 수소 가스압 100 kg/cm², 반응 온도 165 ℃ 의 조건 하에서, 3 시간 가열 교반하여 수소 첨가 반응을 실시하였다.
- [0484] 얻어진 반응 용액 (수소 첨가 중합체 용액) 을 냉각시킨 후, 수소 가스를 방압 (放壓) 하였다. 이 반응 용액을 대량의 메탄올 중에 부어 응고물을 분리 회수하고, 이것을 건조시켜, 수소 첨가 중합체 (이하, 「수지 A1 」 라고 한다) 를 얻었다.
- [0485] 수지 필름 (a1-1) 의 제조 :
- [0486] 상기 수지 A1 을 톨루엔에 30 % 농도 (실온에서의 용액 점도는 30,000 mPa?s) 가 되도록 용해시키고, 산화 방지제로서 펜타에리트리틸테트라키스[3-(3,5-디t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트] 를 중합체 100 중량부에 대해 0.1 중량부를 첨가하고, 니혼 폴 제조의 구멍 직경 5 μ m 의 금속 섬유 소결 필터를 이용하여 차압이 0.4 MPa 이내에 들어가도록 용액의 유속을 컨트롤하면서 여과하였다.
- [0487] 얻어진 폴리머 용액을, 클래스 1000 의 클린 룸 내에 설치한 이노우에 금속 공업 제조 INVEX 레버러토리 코터를 이용하여, 아크릴산계로 친수화 (접착 용이성화) 표면 처리한 두께 100 μ m 의 기재의 PET 필름 (토오레 (주) 제조, 루미라 U94) 상에, 건조 후의 필름 두께가 200 μ m 가 되도록 도포하고, 이것을 50 ℃ 에서 1 차 건조 후, 90 ℃ 에서 2 차 건조를 실시하였다. PET 필름으로부터 벗긴 수지 필름을 (a1-1) 로 하였다. 얻어진 필름의 잔류 용매량은 0.5 % 이고, 전광선 투과율은 93 % 였다.
- [0488] 상기 수지 필름 (a1-1) 의 표면에, 연신 온도의 180 ℃ ($T_g + 10$ ℃) 에서 수축률이 30 % 인 폴리에스테르계 필름을, 그 수축 방향이 연신 방향과 수직이 되도록 점착제로 첨부하고, 연신 속도 300 %/분으로 2.0 배로 연신하였다. 이어서, 150 ℃ ($T_g - 20$ ℃) 의 분위기 하에서 1 분간 이 상태를 유지하면서 냉각시키고, 다시 실온까지 냉각시켜 취출하고, 상기 폴리에스테르계 필름을 박리하여 투명 필름 5 를 얻었다.
- [0489] 제조한 투명 필름 5 의 광학 특성은 $Re(550) = 125$ nm, $R_{th}(550) = 60$ nm 였다.
- [0490] 8 투명 필름 5 ' 의 제조
- [0491] TOPAS #6013 의 펠릿 ($T_g = 136$ ℃) 을 이용하여, 110 ℃ 에 있어서 2 시간 이상 건조시키고, 1 축 혼련 압출기를 이용하여 압출하였다. 이 때 압출기와 다이 사이에 스크린 필터, 기어 펌프, 리프 디스크 필터를 이 순서로 배치하고, 이들을 멜트 배관으로 연결하였다. 이것을 압출 온도 (토출 온도) 260 ℃ 에서 폭 1900 mm, 립 갭 1 mm 의 다이로부터 압출하였다.
- [0492] 이 후, 칠물과 터치 롤의 중앙부에 용융 수지를 압출하였다. 이 때, 칠물은, 폭 2000 mm, 직경 400 mm 의 HCr 도금된 금속제 롤을 이용하고, 터치 롤은, 폭 1700 mm, 직경 350 mm 의 일본 공개특허공보 평11-235747호의 실시예 1 에 기재된 것 (2 중 역제 롤이라고 기재가 있는 것, 단 박육 금속 외통 두께는 2 mm 로 한다) 을 사용하였다.
- [0493] 이들 롤을 이용하여 터치 롤 및 칠물의 온도는 모두, $T_g - 5$ ℃ 로 하였다. 또, 제막의 분위기는 25 ℃, 60 % 였다.
- [0494] 이 후, 권취 직전에 양 단 (전체 폭의 각 5 cm) 을 트리밍한 후, 양 단에 폭 10 mm, 높이 20 μ m 의 두께 가공 (널링) 을 실시하였다. 또 제막 폭은 1540 mm 로 하고, 450 m 권취하였다.
- [0495] 제조한 고리형 올레핀계 폴리머 필름의 광학 특성은,

- [0496] Re (550) = 2 nm,
- [0497] Rth (550) = 4 nm,
- [0498] Re (400) = 2.3 nm,
- [0499] Rth (400) = 4.5 nm,
- [0500] Re (700) = 1.8 nm,
- [0501] Rth (700) = 3.5 nm,
- [0502] | Re (400) - Re (700) | = 0.5 nm, 및
- [0503] | Rth (400) - Rth (700) | = 1 nm
- [0504] 였다.
- [0505] 이 필름은 제 1 투명 필름으로서의 특성을 만족하는 필름이었다. 이 필름을 투명 필름 5' 로서 사용하였다.
- [0506] 9. 투명 필름 6 의 제조

[0507] 투명 필름 5 의 표면을 비누화한 후, 하기 조성의 배향막 도포액을 #14 의 와이어 바로 연속적으로 도포하였다. 60 °C 의 온풍으로 60 초, 또한 100 °C 의 온풍으로 120 초 건조시켜, 배향막을 형성하였다.

[0508] 배향막 도포액의 조성

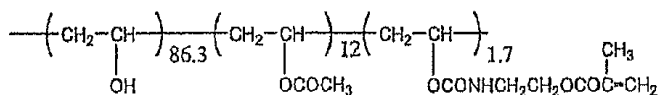
[0509] ???

- [0510] 하기의 변성 폴리비닐알코올 10 질량부
- [0511] 물 371 질량부
- [0512] 메탄올 119 질량부
- [0513] 글루타르알데히드 0.5 질량부

[0514] ???

[0515] [화학식 37]

변성 폴리비닐알코올



- [0516]
- [0517] 하기 조성의 봉상 액정 화합물을 포함하는 도포액을, 상기 제조한 배향막 상에 #46 의 와이어 바로 연속적으로 도포하였다. 필름의 반송 속도는 20 m/min 로 하였다. 실온으로부터 90 °C 로 연속적으로 가온하는 공정에서 용매를 건조시키고, 그 후, 90 °C 의 건조 존에서 90 초간 가열하여, 봉상 액정성 화합물을 배향시켰다. 계속해서, 필름의 온도를 60 °C 로 유지하고, UV 조사에 의해 액정 화합물의 배향을 고정화시켜 광학 이방성층을 형성하였다. 계속해서, 광학 이방성층 B1 이 형성된 면의 반대측의 셀룰로오스 아세테이트 필름 표면을 연속적으로 비누화 처리하여, 투명 필름 6 을 제조하였다.

[0518] 봉상 액정 화합물을 포함하는 도포액 (S1) 의 조성

[0519] -----

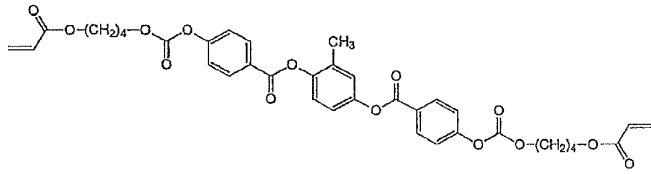
- [0520] 하기의 봉상 액정성 화합물 (I) 100 질량부
- [0521] 광 중합 개시제 (이르가큐어 907, 치바?재팬사 제조) 3 질량부
- [0522] 증감제 (가야큐어 DETX, 니혼 화약 (주) 제조) 1 질량부
- [0523] 하기의 불소계 폴리머 0.4 질량부

[0524] 하기의 피리디늄염 1 질량부
 [0525] 메틸에틸케톤 172 질량부

[0526] -----

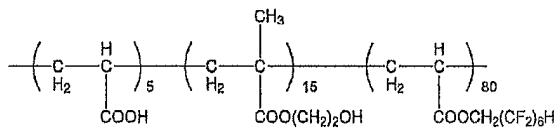
[0527] [화학식 38]

봉상 액정 화합물 (I)



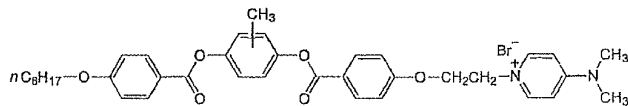
[0528]
 [0529] [화학식 39]

불소계 폴리머



[0530]
 [0531] [화학식 40]

피리디늄염



[0532]
 [0533] 제조한 투명 필름 6 으로부터 봉상 액정성 화합물을 포함하는 광학 이방성층만을 박리하고, 광학 특성을 측정하였다. 파장 550 nm 로 측정한 광학 이방성층 B1 만의 Re (0) 는 0 nm 였다. 한편, Rth 는 -130 nm 였다. 봉상 액정 분자가 필름면에 대해 실질적으로 수직으로 배향하고 있는 광학 이방성층이 형성되어, 투명 필름 6 을 얻었다.

[0534] 10. 투명 필름 7 의 제조

[0535] 하기 조성물을 믹싱 탱크에 투입하고, 가열하면서 교반하고, 각 성분을 용해시켜, 셀룰로오스 아세테이트 용액을 조제하였다. 그 용액을 보류 입자경 4 μm, 여과수 시간 35 초의 여과지 (No. 63, 어드반테크 제조) 를 5 kg/cm² 이하로 이용하여 여과하였다.

[0536] 셀룰로오스 아세테이트 용액 조성

[0537] 아세트화도 60.9 % 의 셀룰로오스 아세테이트

[0538] (중합도 300, Mn/Mw = 1.5) 100 질량부

[0539] 트리페닐포스페이트 (가소제) 7.8 질량부

[0540] 비페닐디페닐포스페이트 (가소제) 3.9 질량부

[0541] 메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 300 질량부

[0542] 메탄올 (제 2 용매) 54 질량부

[0543] 1-부탄올 (제 3 용매) 11 질량부

[0544] 별도의 믹싱 탱크에, 하기 리타레이션 상승제 A 를 8 질량부, 리타레이션 상승제 B 를 10 질량부, 이산화규소 미립자 (평균 입경 : 0.1 μm) 0.28 질량부, 메틸렌클로라이드 80 질량부 및 메탄올 20 질량부를 투입하고, 가열하면서 교반하여, 리타레이션 상승제 용액 (또한 미립자 분산액) 을 조제하였다. 셀룰로오스 아세테이트 용액 474 질량부에 그 리타레이션 상승제 용액 40 질량부를 혼합하고, 충분히 교반하여 도프를 조제하였다.

영역은 Re 가 0 nm, Rth 가 -180 nm 이고, 모두 봉상 액정이 대략 수직으로 배향하고 있는 것을 확인하여, 투명 필름 7 을 얻었다.

- [0558] 11. 편광판 A ? L 의 제조
- [0559] <편광판 A 의 제조>
- [0560] 연신한 폴리비닐알코올 필름에 요오드를 흡착시켜 편광막을 제조하고, 시판되는 투명 필름 1 에 비누화 처리를 실시하고, 폴리비닐알코올계 접착제를 이용하고, 편광막의 양 면에 첩부하여 편광판 A 를 형성하였다.
- [0561] <편광판 B 의 제조>
- [0562] 동일하게 하여 편광막을 제조하고, 투명 필름 1 에 비누화 처리를 실시하고, 폴리비닐알코올계 접착제를 이용하여, 편광막의 편면에 첩부하였다. 다시 동일하게 하여 상기 제조의 투명 필름 2 를 편광막의 다른 편면에 첩부하여 편광판 B 를 형성하였다.
- [0563] <편광판 C 의 제조>
- [0564] 동일하게 하여 편광막을 제조하고, 투명 필름 1 에 비누화 처리를 실시하고, 폴리비닐알코올계 접착제를 이용하여, 편광막의 편면에 첩부하였다. 다시 동일하게 하여 상기 제조의 투명 필름 3 을 편광막의 다른 편면에 첩부하여 편광판 C 를 형성하였다.
- [0565] <편광판 D 의 제조>
- [0566] 동일하게 하여 편광막을 제조하고, 투명 필름 1 에 비누화 처리를 실시하고, 폴리비닐알코올계 접착제를 이용하여, 편광막의 편면에 첩부하였다. 다시 동일하게 하여 상기 제조의 투명 필름 4 를 편광막의 다른 편면에 첩부하여 편광판 D 를 형성하였다.
- [0567] <편광판 E 의 제조>
- [0568] 동일하게 하여 편광막을 제조하고, 투명 필름 1 에 비누화 처리를 실시하고, 폴리비닐알코올계 접착제를 이용하여, 편광막의 편면에 첩부하였다. 다시 동일하게 하여 상기 제조의 투명 필름 4 ' 를 편광막의 다른 편면에 첩부하여 편광판 E 를 형성하였다.
- [0569] <편광판 F 의 제조>
- [0570] 동일하게 하여 편광막을 제조하고, 투명 필름 1 에 비누화 처리를 실시하고, 폴리비닐알코올계 접착제를 이용하여, 편광막의 편면에 첩부하였다. 다시 동일하게 하여 상기 제조의 투명 필름 5 를 편광막의 다른 편면에 첩부하여 편광판 F 를 형성하였다.
- [0571] <편광판 G 의 제조>
- [0572] 동일하게 하여 편광막을 제조하고, 투명 필름 1 에 비누화 처리를 실시하고, 폴리비닐알코올계 접착제를 이용하여, 편광막의 편면에 첩부하였다. 다시 동일하게 하여 상기 제조의 투명 필름 6 을 편광막의 다른 편면에 첩부하여 편광판 G 를 형성하였다.
- [0573] <편광판 H 의 제조>
- [0574] 동일하게 하여 편광막을 제조하고, 투명 필름 1 에 비누화 처리를 실시하고, 폴리비닐알코올계 접착제를 이용하여, 편광막의 편면에 첩부하였다. 다시 동일하게 하여 상기 제조의 투명 필름 7 을 편광막의 다른 편면에 첩부하여 편광판 H 를 형성하였다.
- [0575] <편광판 I 의 제조>
- [0576] 편광판 G 의 제조에 있어서, 투명 필름 6 과 편광막 사이에 투명 필름 1 을 첩부한 것 이외에는 동일한 구성으로 편광판 I 를 형성하였다.
- [0577] <편광판 L 의 제조>
- [0578] 동일하게 하여 편광막을 제조하고, 투명 필름 1 에 비누화 처리를 실시하고, 폴리비닐알코올계 접착제를 이용하여, 편광막의 편면에 첩부하였다. 다시 동일하게 하여 투명 필름 5 ' 를 편광막의 타방의 면에 첩부하여 편광판 L 을 형성하였다.
- [0579] 이하에 편광판 A ? L 의 구성을 정리한다. 외측 보호 필름은, 후술하는 액정 표시 장치 제조시에, 외측에

배치되는 투명 필름이고, 내측 보호 필름은, 내측, 즉 액정 셀측에 배치되는 투명 필름이다.

표 1

	외측 보호 필름	내측 보호 필름
편광판 A	투명 필름 1	투명 필름 1
편광판 B	투명 필름 1	투명 필름 2
편광판 C	투명 필름 1	투명 필름 3
편광판 D	투명 필름 1	투명 필름 4
편광판 E	투명 필름 1	투명 필름 4'
편광판 F	투명 필름 1	투명 필름 5
편광판 G	투명 필름 1	투명 필름 6
편광판 H	투명 필름 1	투명 필름 7
편광판 I	투명 필름 1	투명 필름 1+ 투명 필름 6
편광판 L	투명 필름 1	투명 필름 5'

[0580]

[0581]

12. 액정 표시 장치의 제조

[0582]

리어측에 편광판을 고분자 안정화 블루상 액정 표시 소자의 일방에, 또한 편광막의 흡수축과 액정 표시 소자 내의 빛살 전극의 장변 방향이 45 도가 되도록 첩부하였다. 계속해서, 이 액정 표시 소자의 다른 일방의 프론트측에 다른 1 장의 편광판을, 상기 편광판과는 크로스 니콜의 배치가 되도록 첩부하여, 액정 표시 장치를 제조하였다. 편광판의 조합은, 이하의 표에 나타내는 바와 같다. 또, 편광판의 첩합의 방향은, 상기 표에 나타낸 바와 같다. 또, 하기 표 중, 「액정 셀」의 란의 「COA」란, COA 구조의 액정 셀을 의미하고, 「비 COA」란 비 COA 구조의 액정 셀을 의미한다. 이들 제조 방법에 대해서는, 상기한 바와 같다.

표 2

	리어측 편광판	액정셀	프론트측 편광판
비교예 1	편광판 A	비 COA	편광판 A
비교예 2	편광판 A	비 COA	편광판 E
비교예 3	편광판 A	비 COA	편광판 G
비교예 4	편광판 A	비 COA	편광판 H
비교예 5	편광판 A	비 COA	편광판 I
실시예 1	편광판 A	COA	편광판 A
실시예 2	편광판 A	COA	편광판 E
실시예 3	편광판 A	COA	편광판 G
실시예 4	편광판 A	COA	편광판 H
실시예 5	편광판 A	COA	편광판 I
비교예 6	편광판 B	비 COA	편광판 A
비교예 7	편광판 B	비 COA	편광판 B
비교예 8	편광판 B	비 COA	편광판 E
비교예 9	편광판 B	비 COA	편광판 G
비교예 10	편광판 B	비 COA	편광판 H
비교예 11	편광판 B	비 COA	편광판 I
실시예 6	편광판 B	COA	편광판 A
실시예 7	편광판 B	COA	편광판 B
실시예 8	편광판 B	COA	편광판 E
실시예 9	편광판 B	COA	편광판 G
실시예 10	편광판 B	COA	편광판 H
실시예 11	편광판 B	COA	편광판 I
비교예 12	편광판 C	비 COA	편광판 A
비교예 13	편광판 C	비 COA	편광판 C
비교예 14	편광판 C	비 COA	편광판 E
비교예 15	편광판 C	비 COA	편광판 G
비교예 16	편광판 C	비 COA	편광판 H
비교예 17	편광판 C	비 COA	편광판 I
실시예 12	편광판 C	COA	편광판 A
실시예 13	편광판 C	COA	편광판 C
실시예 14	편광판 C	COA	편광판 E
실시예 15	편광판 C	COA	편광판 G
실시예 16	편광판 C	COA	편광판 H
실시예 17	편광판 C	COA	편광판 I
비교예 18	편광판 L	비 COA	편광판 A
실시예 18	편광판 L	COA	편광판 A

[0583]

[0584]

13. 액정 표시 장치의 평가

[0585]

(1) 정면 CR

[0586]

실시예 및 비교예의 각 액정 표시 장치를, 백표시 및 흑표시시켜, 정면 (표시면에 대해 법선 방향) 의 투과율을 측정하여, 정면 CR 을 산출하였다. 정면 CR 은 (백표시시의 투과율)/(흑표시시의 투과율) 이다.

[0587]

결과를 하기 표에 나타낸다.

[0588]

(2) 흑표시시의 컬러 시프트

[0589]

실시예 및 비교예의 각 액정 표시 장치를 흑표시시켜, 1 쌍의 편광판의 서로 직교하는 흡수축에 대해 방위 방향 45° 에 있어서 법선 방향으로부터의 기울기 60° 방향에 있어서의 색미를, 색채 휘도계 ((주) 탐콘 제조 BM-5) 를 이용하여 측정하여, 흑색미 변화량에 대해 평가하였다. 여기서, 흑색미 변화량은 법선 방향으로부터의 기울기 60° 방향에서 방위 방향을 0° ? 360° 변화시켰을 때, 색도 u'v' 의 각각의 최소값, 최대값으로부터 계산되는 거리로 정의하였다.

[0590]

결과를 하기 표에 나타낸다.

표 3

	정면 CR	흑색미 변화량
비교예 1	682	0.131
비교예 2	696	0.121
비교예 3	688	0.187
비교예 4	680	0.120
비교예 5	675	0.129
실시예 1	820	0.132
실시예 2	830	0.12
실시예 3	823	0.183
실시예 4	814	0.125
실시예 5	808	0.13
비교예 6	718	0.047
비교예 7	726	0.043
비교예 8	733	0.063
비교예 9	741	0.109
비교예 10	741	0.084
비교예 11	733	0.102
실시예 6	867	0.048
실시예 7	864	0.043
실시예 8	884	0.062
실시예 9	891	0.113
실시예 10	888	0.086
실시예 11	887	0.1
비교예 12	742	0.024
비교예 13	733	0.026
비교예 14	741	0.045
비교예 15	749	0.077
비교예 16	789	0.091
비교예 17	757	0.078
실시예 12	893	0.025
실시예 13	875	0.032
실시예 14	894	0.044
실시예 15	901	0.081
실시예 16	937	0.089
실시예 17	911	0.075
비교예 18	723	0.041
실시예 18	872	0.042

[0591]

[0592]

상기 결과로부터, COA 기관을 이용하고, 대향 기관에 컬러 필터가 없는 COA 구조의 실시예의 액정 표시 장치는, 어레이 기관과 그 대향 기관에 컬러 필터 기관을 이용한 통상적인 셀 구조의 비교예의 액정 표시 장치와 비교하여, 흑표시시의 투과율이 낮고, 정면 CR 이 높은 것을 이해할 수 있다. 이것은, COA 구조의 액정 셀에서는, 폴리머 네트워크 형성시에, 대향 기관측으로부터 자외선 조사한 것에 의해, 가교 반응이 충분히 진행되어, 안정적인 폴리머 네트워크가 형성된 것에 의한 것으로 생각된다. 한편, 비교예용의 통상적인 비 COA 구조의 액정 셀에서는, 자외선 조사를 어레이 기관측으로부터 실시했으므로, 어레이에 의해 광 투과가 방해되어, 가교 반응의 진행이 불충분했었기 때문에, 안정적인 폴리머 네트워크를 형성하지 못하고, 그것이 정면 CR 의 저하로서 나타난 것으로 생각된다.

[0593]

또, 편광판 B, C 및 L 을 각각 광원측의 편광판으로서 이용하여, $|Re(550)|$ 이 10 nm 이하이고, 또한 $|Rth(550)|$ 이 30 nm 이하인 투명 필름 2, 3 및 5' 의 각각을, 셀측의 보호 필름으로서 배치한, 실시예 6 ? 11, 12 ? 17, 및 18 의 액정 표시 장치는, 정면 CR 이 특히 높고, 또한 흑표시시의 컬러 시프트도 경감되어 있는 것을 이해할 수 있다.

[0594]

상기 실시예 및 비교예에서는, 광원으로서 CCFL 을 이용하고 있었지만, 광원을 백색 LED 직하형으로 바꾼 것 이외에는, 동일하게 하여, 액정 표시 장치를 각각 준비하고, 동일하게 평가하였다.

표 4

	정면 CR	흑색미 변화량
비교예 1'	845	0.122
비교예 2'	851	0.164
비교예 3'	850	0.164
비교예 4'	840	0.112
비교예 5'	856	0.123
실시예 1'	984	0.133
실시예 2'	996	0.115
실시예 3'	988	0.18
실시예 4'	977	0.123
실시예 5'	970	0.128
비교예 6'	921	0.052
비교예 7'	924	0.048
비교예 8'	886	0.067
비교예 9'	884	0.107
비교예 10'	952	0.075
비교예 11'	921	0.084
실시예 6'	1040	0.047
실시예 7'	1037	0.042
실시예 8'	1061	0.06
실시예 9'	1069	0.112
실시예 10'	1066	0.087
실시예 11'	1064	0.101
비교예 12'	955	0.033
비교예 13'	952	0.034
비교예 14'	924	0.054
비교예 15'	892	0.078
비교예 16'	960	0.091
비교예 17'	980	0.066
실시예 12'	1072	0.023
실시예 13'	1050	0.031
실시예 14'	1073	0.041
실시예 15'	1081	0.08
실시예 16'	1124	0.086
실시예 17'	1093	0.074
비교예 18'	924	0.048
실시예 18'	1046	0.04

[0595]

[0596]

광원을 LED 로 하면, 흑투과율이 낮고, 또한 정면 CR 이 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

[0597]

동일하게 도 5, 도 6 및 도 9 에 나타내는 전극 구조를 이용하여, 동일하게 실시한 결과, 흑투과율이 낮고, 정면 CR 이 높고, 흑색미 변화량이 작은 것이 확인되었다.

[0598]

또한, 상기 방법으로 제조한 필드 시퀀셜 구동용 액정 셀 (컬러 필터 비탑재) 과, 편광판 A ? L 중 어느 것을, 하기 표에 나타내는 바와 같이 조합하여, 액정 표시 장치를 각각 제조하였다. 편광판의 조합의 방향은, 상기 표 1 에 나타낸 바와 같다. 백라이트에는, 필드 시퀀셜용의 3 원색광이 순차 발광하는 백라이트를 사용하였다. 각각의 액정 표시 장치에 대해, 상기와 동일하게 하여, 정면 CR 및 흑색미 변화량을 평가하였다. 결과를 하기 표에 나타낸다. 또한, 하기 표 중, 상기 표 4 중의 비교예의 결과도 함께 나타내었다. 즉, 이들 비교예는, 비 COA 형의 액정 셀 (컬러 필터 탑재) 과, LED 광원의 백라이트를 조합한 액정 표시 장치의 예로, 어레이 기관측으로부터 자외선을 조사하여, 폴리머 네트워크를 형성한 예이다.

표 5

	리어측 편광판	액정셀	프론트측 편광판
비교예 1''	편광판 A	비 COA	편광판 A
비교예 2''	편광판 A	비 COA	편광판 E
비교예 3''	편광판 A	비 COA	편광판 G
비교예 4''	편광판 A	비 COA	편광판 H
비교예 5''	편광판 A	비 COA	편광판 I
실시예 1''	편광판 A	CF 없음	편광판 A
실시예 2''	편광판 A	CF 없음	편광판 E
실시예 3''	편광판 A	CF 없음	편광판 G
실시예 4''	편광판 A	CF 없음	편광판 H
실시예 5''	편광판 A	CF 없음	편광판 I
비교예 6''	편광판 B	비 COA	편광판 A
비교예 7''	편광판 B	비 COA	편광판 B
비교예 8''	편광판 B	비 COA	편광판 E
비교예 9''	편광판 B	비 COA	편광판 G
비교예 10''	편광판 B	비 COA	편광판 H
비교예 11''	편광판 B	비 COA	편광판 I
실시예 6''	편광판 B	CF 없음	편광판 A
실시예 7''	편광판 B	CF 없음	편광판 B
실시예 8''	편광판 B	CF 없음	편광판 E
실시예 9''	편광판 B	CF 없음	편광판 G
실시예 10''	편광판 B	CF 없음	편광판 H
실시예 11''	편광판 B	CF 없음	편광판 I
비교예 12''	편광판 C	비 COA	편광판 A
비교예 13''	편광판 C	비 COA	편광판 C
비교예 14''	편광판 C	비 COA	편광판 E
비교예 15''	편광판 C	비 COA	편광판 G
비교예 16''	편광판 C	비 COA	편광판 H
비교예 17''	편광판 C	비 COA	편광판 I
실시예 12''	편광판 C	CF 없음	편광판 A
실시예 13''	편광판 C	CF 없음	편광판 C
실시예 14''	편광판 C	CF 없음	편광판 E
실시예 15''	편광판 C	CF 없음	편광판 G
실시예 16''	편광판 C	CF 없음	편광판 H
실시예 17''	편광판 C	CF 없음	편광판 I
비교예 18''	편광판 L	비 COA	편광판 A
실시예 18''	편광판 L	CF 없음	편광판 A

[0599]

표 6

	정면 CR	흑색미 변화량
비교예 1''	845	0.122
비교예 2''	851	0.164
비교예 3''	850	0.164
비교예 4''	840	0.112
비교예 5''	856	0.123
실시예 1''	1082	0.13
실시예 2''	1096	0.113
실시예 3''	1086	0.178
실시예 4''	1074	0.12
실시예 5''	1067	0.124
비교예 6''	921	0.052
비교예 7''	924	0.048
비교예 8''	886	0.067
비교예 9''	884	0.107
비교예 10''	952	0.075
비교예 11''	921	0.084
실시예 6''	1144	0.045
실시예 7''	1140	0.04
실시예 8''	1167	0.06
실시예 9''	1176	0.111
실시예 10''	1172	0.086
실시예 11''	1171	0.099
비교예 12''	955	0.033
비교예 13''	952	0.034
비교예 14''	924	0.054
비교예 15''	892	0.078
비교예 16''	960	0.091
비교예 17''	980	0.066
실시예 12''	1179	0.021
실시예 13''	1155	0.032
실시예 14''	1180	0.038
실시예 15''	1189	0.082
실시예 16''	1237	0.089
실시예 17''	1203	0.074
비교예 18''	924	0.048
실시예 18''	1151	0.037

[0600]

[0601] 상기 표에 나타내는 결과로부터, 필드 시퀀셜과 조합한 본 발명의 실시예에 있어서도, 동일하게 정면 CR 및 흑색미 변화량이 개선되어 있는 것을 알 수 있다.

부호의 설명

[0602]

- 10, 12 편광막
- 10a, 12a 편광막의 흡수축
- 14 제 2 투명 필름
- 16 제 1 투명 필름
- 18, 20 투명 필름
- 22 셀 기판

24 셀 기판 (COA 기판)

241 절연성 투명 기판

242 스위치 소자

243G, 243B, 243R 컬러 필터층

244 화소 전극

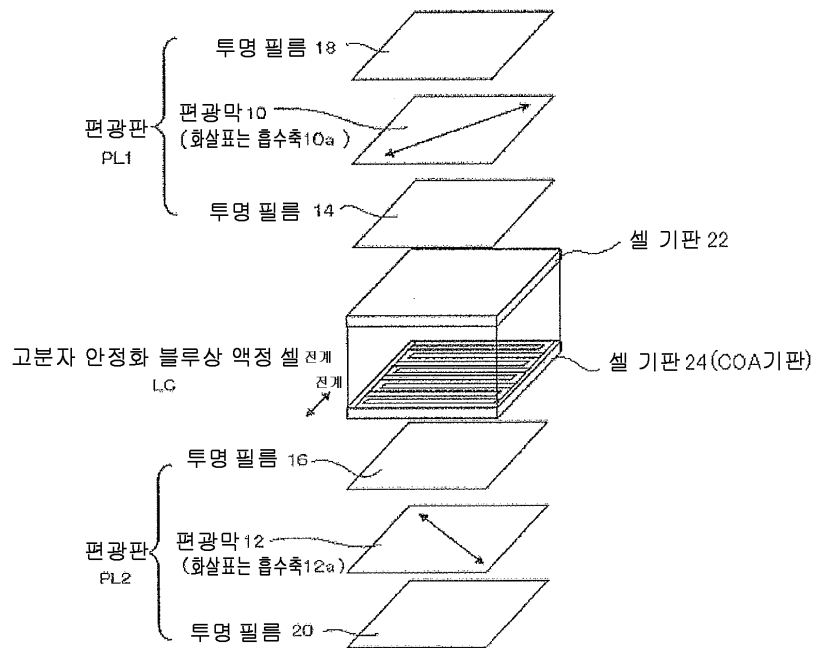
245 절연층

LC 액정 표시 소자

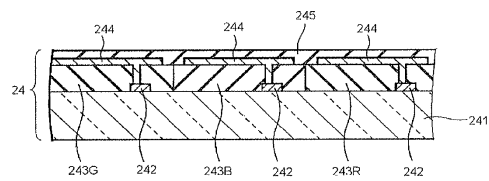
PL1, PL2 편광판

도면

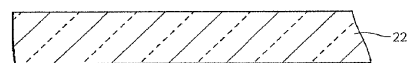
도면1



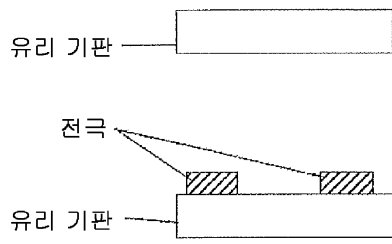
도면2



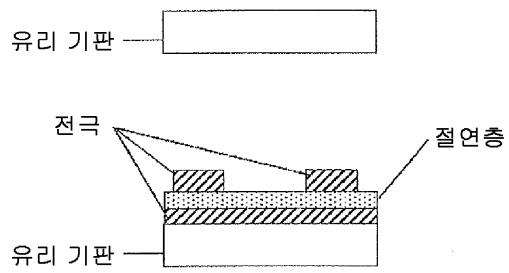
도면3



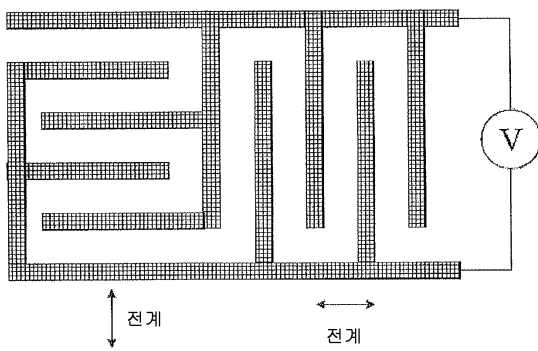
도면4



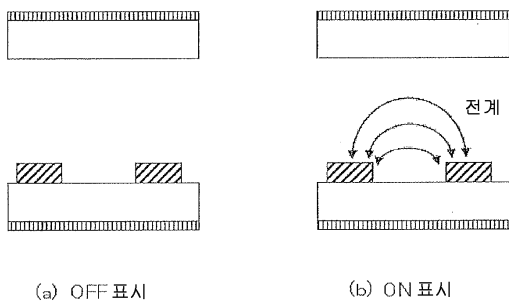
도면5



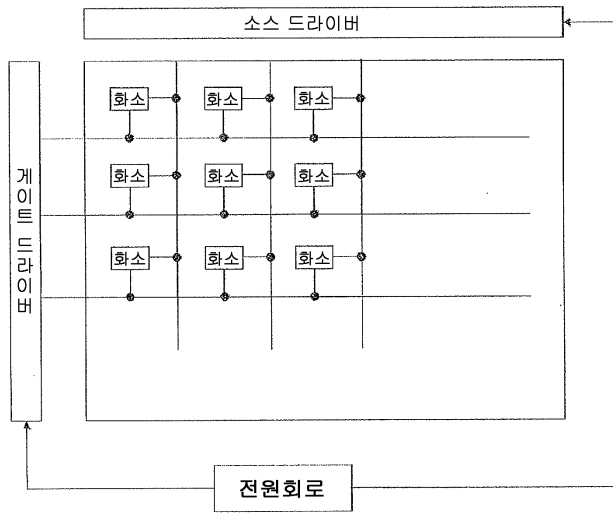
도면6



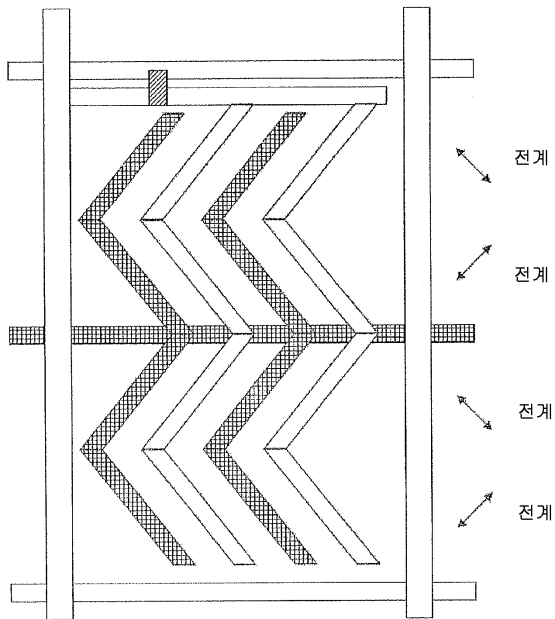
도면7



도면8



도면9



专利名称(译)	液晶显示器		
公开(公告)号	KR1020120093231A	公开(公告)日	2012-08-22
申请号	KR1020127010535	申请日	2010-09-22
[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	KAIHOKO HIROYUKI 가이호코히로유키 ISHIGURO MAKOTO 이시구로마코토		
发明人	가이호코히로유키 이시구로마코토		
IPC分类号	G02F1/1334 G02F1/1335 G02F1/13363		
CPC分类号	G02F1/133528 G02F1/137 G02B5/3083 G02F2413/00 G02F2001/13775 G02F2001/13793 G02F1/134363		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	2009219643 2009-09-24 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种具有高正面CR和高响应速度的液晶显示装置。具有光源，第一偏振器，第一透明膜，一对透明基板和设置在其间的聚合物稳定的蓝色液晶，第二透明膜和第二偏振器的液晶盒按此顺序排列，其中一个透明基板是阵列基板，滤色器层不设置在另一个透明基板上。

