

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3557290号  
(P3557290)

(45) 発行日 平成16年8月25日(2004.8.25)

(24) 登録日 平成16年5月21日(2004.5.21)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

G02B 5/30  
G02F 1/13363G02B 5/30  
G02F 1/13363

請求項の数 6 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願平7-201512	(73) 特許権者	000005201 富士写真フイルム株式会社
(22) 出願日	平成7年7月14日(1995.7.14)		神奈川県南足柄市中沼210番地
(65) 公開番号	特開平8-338913	(74) 代理人	100074675 弁理士 柳川 泰男
(43) 公開日	平成8年12月24日(1996.12.24)		
審査請求日	平成13年10月31日(2001.10.31)	(72) 発明者	伊藤 洋士 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写 真フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-85553		
(32) 優先日	平成7年4月11日(1995.4.11)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
		審査官	森内 正明
		(56) 参考文献	欧州特許出願公開第00646829 (EP, A1) 特開昭64-033528 (JP, A)
			最終頁に続く

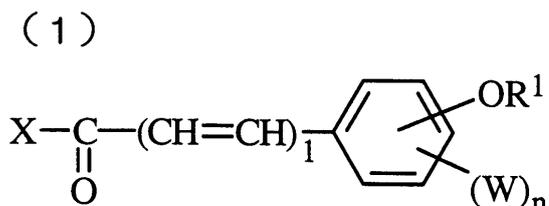
(54) 【発明の名称】 光学補償シート、その製造方法及び液晶表示装置並びにカラー液晶表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明支持体、配向膜及び円盤状構造単位を有する化合物からなる光学異方層がこの順で設けられてなる光学補償シートにおいて、配向膜が、下記一般式(1)で表わされる化合物とポリビニルアルコールとの反応物である架橋されたポリマーからなりかつ表面がラビング処理された層であることを特徴とする光学補償シート：

【化1】



(但し、R<sup>1</sup>は無置換のアルキル基又はアクリロリル基、メタクリロイル基あるいはエポキシ基で置換されたアルキル基を表わし、Wはハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表わし、Xは活性エステル、酸無水物及び酸ハロゲン化物を形成するために必要な原子群を表わし、1は0または1を表わし、そしてnは0～4の整数を表わす。)

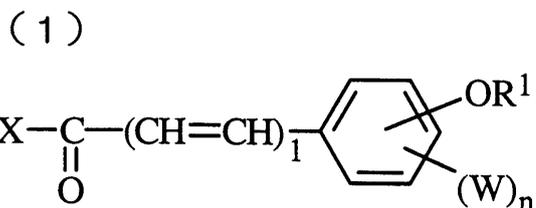
【請求項2】

該光学補償シートにおけるレターデーションの絶対値が最小となる方向が、光学補償シートの法線方向でも面方向でもなく、且つその絶対値が0となる方向は存在しない請求項1に記載の光学補償シート。

【請求項3】

透明支持体上に、ポリビニルアルコール及び下記一般式(1)で表わされる化合物を含む塗布液を塗布、加熱することによりポリビニルアルコールを架橋した後、ラビング処理を行なって配向膜を形成し、次いで、該配向膜上に円盤状構造単位を有する化合物を含む塗布液を塗布し、ディスコティックネマチック相形成温度以上に加熱した後、冷却して光学異方層を形成することからなる光学補償シートの製造方法：

【化2】



(但し、 $R^1$ は無置換のアルキル基又はアクリロリル基、メタクリロイル基あるいはエポキシ基で置換されたアルキル基を表わし、Wはハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表わし、Xは活性エステル、酸無水物及び酸ハロゲン化物を形成するために必要な原子群を表わし、1は0または1を表わし、そしてnは0~4の整数を表わす。)

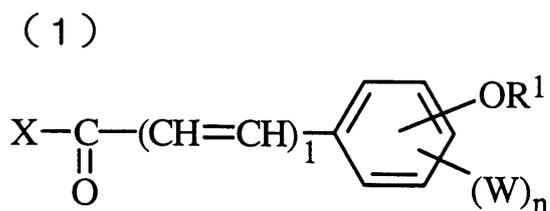
【請求項4】

ポリビニルアルコール及び一般式(1)で表わされる化合物を含む塗布液として、ポリビニルアルコール及び一般式(1)で表わされる化合物を、水と水に可溶性有機溶剤からなる混合溶媒に溶解してなる塗布液を使用する請求項3に記載の光学補償シートの製造方法。

【請求項5】

一对の透明電極付きの基板と、それらの基板間に封入されたねじれ配向したネマチック液晶とからなる液晶セル、液晶セルの両側に設けられた一对の偏光板、及び液晶セルと偏光板との間に設けられた光学補償シートからなる液晶表示装置において、該光学補償シートが、透明支持体、下記一般式(1)で表わされる化合物とポリビニルアルコールとの反応物である架橋されたポリマーからなりかつ表面がラビング処理された配向膜および円盤状構造単位を有する化合物からなる光学異方層がこの順で設けられてなることを特徴とする液晶表示装置：

【化3】



(但し、 $R^1$ は無置換のアルキル基又はアクリロリル基、メタクリロイル基あるいはエポキシ基で置換されたアルキル基を表わし、Wはハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表わし、Xは活性エステル、酸無水物及び酸ハロゲン化物を形成するために必要な原子群を表わし、1は0または1を表わし、そしてnは0~4の整数を表わす。)

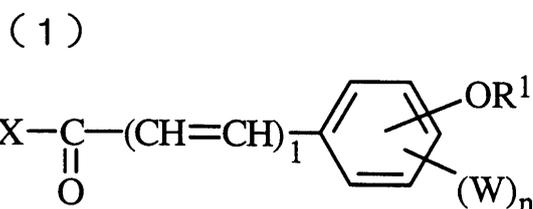
【請求項6】

透明電極、画素電極およびカラーフィルタを有する一对の基板と、その基板間に封入され

たねじれ配向したネマチック液晶とからなる液晶セル、液晶セルの両側に設けられた一対の偏光板、及び液晶セルと偏光板との間に設けられた光学補償シートからなるカラー液晶表示装置において、

該光学補償シートが、透明支持体、下記一般式(1)で表わされる化合物とポリビニルアルコールとの反応物である架橋されたポリマーからなりかつ表面がラビング処理された配向膜及び円盤状構造単位を有する化合物からなる光学異方層がこの順で設けられてなることを特徴とするカラー液晶表示装置。

【化4】



(但し、R<sup>1</sup>は無置換のアルキル基又はアクリロリル基、メタクリロイル基あるいはエポキシ基で置換されたアルキル基を表わし、Wはハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表わし、Xは活性エステル、酸無水物及び酸ハロゲン化物を形成するために必要な原子群を表わし、1は0または1を表わし、そしてnは0~4の整数を表わす。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、光学補償シート、その製造方法そして光学補償シートを有する液晶表示装置及びカラーの液晶表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

デスクトップ型パーソナルコンピュータおよびワードプロセッサ等のOA機器の表示装置としては、CRT(cathode ray tube)がこれまで主に使用されてきた。最近、液晶表示装置(以下LCDと称す)が、薄型で、軽量、また消費電力が小さいことからCRTの代わりに広く使用されている。LCDは、一般に液晶セルとその両側に設けられた一対の偏光板からなる。このようなLCDの多くはねじれネマチック液晶が用いられている。

【0003】

LCDの表示方式は大きく複屈折モードと旋光モードに分けることができる。複屈折モードを利用する超ねじれ(スーパーツイスティッド)ネマチック液晶表示装置(以下STN-LCDと称す)は、90度を超えるねじれ角及び急峻な電気光学特性を有するスーパーツイスティッドネマチック液晶を用いている。このため、このようなSTN-LCDは、時分割駆動による大容量の表示が可能である。しかしながら、STN-LCDは、応答速度が遅い(数百ミリ秒)、階調表示が困難との問題があることから、能動素子を使用した液晶表示装置(例、TFT-LCD及びMIM-LCD)の表示特性に比べて劣っている。

TFT-LCD及びMIM-LCDにおいては、90度のねじれ角および正の複屈折を有するねじれネマチック液晶が、画像を表示するために使用されている。TN-LCDの表示モードでは、高速応答性(数十ミリ秒)及び高いコントラストが得られる。従って、旋光モードは、複屈折モードや他のモードに比べて多くの点で有利である。しかしながら、TN-LCDは、表示色や表示コントラストが液晶表示装置を見る時の角度によって変化するため(視野角特性)、その表示特性はCRTのレベルには至っていない。

【0004】

上記視野角特性を改善するため(即ち、視野角の拡大)、一対の偏光板と液晶セルとの間

10

20

30

40

50

に位相差板（光学補償シート）を設けるとの提案が、特開平4-229828号公報及び特開平4-258923号公報に記載されている。上記公報で提案されている位相差板は、液晶セルに対して垂直方向の位相差はほぼ0であるため真正面からは何ら光学的作用を与えないが、傾けた時に位相差が発現し、これで液晶セルで発生する位相差を補償するものである。この位相差が、表示画像の着色や消失等の好ましくない視野角特性をもたらしている。このような光学補償シートとしては、ネマチック液晶の正の複屈折を補償するように負の複屈折を有し、かつ光軸が傾いているシートが有効である。

【0005】

特開平6-75115号公報及びEP0576304A1には、負の複屈折を有し、かつ光軸が傾いている光学補償シートが開示されている。即ち、上記シートは、ポリカーボネートやポリエステル等のポリマーを延伸することにより製造され、そしてシートの法線から傾いた主屈折率の方向を持つ。延伸処理により上記シートを製造するには、極めて複雑な延伸処理が必要とされるため、大面積の光学補償シートを開示されている方法で製造することは極めて困難である。

10

【0006】

一方、液晶性ポリマーを用いたものも知られている。例えば、特開平3-9326号公報及び特開平3-291601号公報には、液晶性を有するポリマーを支持フィルム上の配向膜表面に塗布することにより得られる光学補償シートが開示されている。しかしながら、液晶性を有するポリマーは、配向させるために高温で長時間の熟成が必要なため、生産性が極めて低く、大量生産に向いていない。

20

また特開平5-215921号公報には、支持体と液晶性及び正の複屈折を有する重合性棒状化合物からなる光学補償シート（複屈折板）が開示されている。この光学補償シートは、重合性棒状化合物の溶液を支持体に塗布、加熱硬化することにより得られる。しかしながら、この液晶性を有するポリマーは、光学的に正の一軸性であるため、全方向視野角をほとんど拡大することができない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、容易に製造することができかつ視野角が拡大した光学補償シートを提供することにある。

また、本発明の目的は、容易に製造することができ、そして耐久性に優れた光学補償シートを提供することにある。

30

さらに、本発明の目的は、光学補償シートを容易に且つ高い歩留りで製造することができる光学補償シートの製造方法を提供することにある。

また、本発明の目的は、視野角が拡大し、そして視角変化による、コントラスト低下、階調または黑白反転、および色相変化等がほとんど発生することのなく、さらに耐久性が向上した光学補償シートを有する液晶表示装置を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、視野角が拡大し、そして視角変化による、コントラスト低下、階調または黑白反転、および色相変化等がほとんど発生することのなく、さらに耐久性が向上した光学補償シートを有するカラー液晶表示装置を提供することにある。

【0008】

40

【課題を解決するための手段】

本発明は、透明支持体、配向膜及び円盤状化合物からなる光学異方層がこの順で設けられてなる光学補償シートにおいて、該配向膜が、架橋されたポリマーからなりかつ表面がラビング処理された膜であることを特徴とする光学補償シートにある。

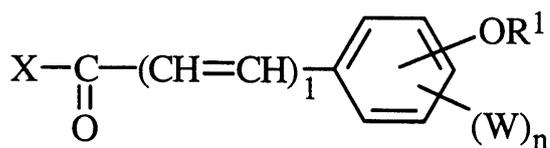
【0009】

上記架橋されたポリマーは、下記一般式(1)で表わされる化合物とポリビニルアルコールとの反応物である：

【0010】

【化5】

(1)



## 【0011】

(但し、 $R^1$ は無置換のアルキル基又はアクリロリル基、メタクリロイル基あるいはエポキシ基で置換されたアルキル基を表わし、Wはハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表わし、Xは活性エステル、酸無水物及び酸ハロゲン化物を形成するために必要な原子群を表わし、1は0または1を表わし、そしてnは0～4の整数を表わす。)

上記光学補償シートの好ましい態様は下記のとおりである。

- 1) 該光学補償シートが、負の複屈折を有する。
- 2) 該光学補償シートが、光学補償シートの法線方向から傾いた方向に、レターデーションの絶対値の最小値を有する。絶対値が0以外の値であることが好ましい。
- 3) 該光学補償シートにおけるレターデーションの絶対値が最小となる方向が、光学補償シートの法線方向でも面方向でもなく、且つその絶対値が0となる方向は存在しない。
- 4) 透明支持体が、光学的に負の一軸性を有し、かつ該透明支持体面の法線方向に光軸

を有し、さらに下記の条件：

$$20 \quad \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \quad 400$$

(但し、 $n_x$ 及び $n_y$ は支持体の面内の主屈折率を表わし、 $n_z$ は厚み方向の主屈折率を表わし、 $d$ は、支持体の厚さを表わし、そして上記式の単位はnmである)

## 【0012】

また上記光学補償シートは、透明支持体上に、ポリビニルアルコール及び一般式(1)で表わされる化合物を含む塗布液を塗布、加熱乾燥した後、ラビング処理を行なって配向膜を形成し、次いで、該配向膜上に円盤状構造単位を有する化合物を含む塗布液を塗布し、ディスコティックネマチック相形成温度以上に加熱した後冷却して光学異方層を形成することからなる光学補償シートの製造方法により有利に得ることができる。

## 【0013】

また、本発明は、一对の透明電極付きの基板と、その基板間に封入されたねじれ配向したネマチック液晶とからなる液晶セル、液晶セルの両側に設けられた一对の偏光板、及び液晶セルと偏光板との間に設けられた光学補償シートからなる液晶表示装置において、該光学補償シートが、透明支持体、前記一般式(1)で表わされる化合物とポリビニルアルコールとの反応物である架橋されたポリマーからなりかつ表面がラビング処理された配向膜及び円盤状化合物からなる光学異方層がこの順で設けられてなることを特徴とする液晶表示装置にある。

## 【0014】

さらに、本発明は、透明電極、画素電極及びカラーフィルタを有する一对の基板と、その基板間に封入されたねじれ配向したネマチック液晶とからなる液晶セル、液晶セルの両側に設けられた一对の偏光板、及び液晶セルと偏光板との間に設けられた光学補償シートからなるカラー液晶表示装置において、該光学補償シートが、透明支持体、前記一般式(1)で表わされる化合物とポリビニルアルコールとの反応物である架橋されたポリマーからなりかつ表面がラビング処理された配向膜及び円盤状化合物からなる光学異方層がこの順で設けられてなることを特徴とするカラー液晶表示装置にもある。

## 【0015】

上記カラー液晶表示装置の好ましい態様は下記のとおりである。

- 1) 一对の基板の一方が、(透明)画素電極を有し、そしてもう一方の基板が、対向透明

10

20

30

40

50

電極とカラーフィルタを有する。

2) (透明)画素電極が、非線形能動素子としてTFT (thin-film-transistor) またはMIM (metal-insulator-metal) を有する上記1)のカラー液晶表示装置。

3) 一对の偏光板の二個の吸収軸が、互いに直角の関係にある、ノーマリーホワイトモードで使用される。

4) 一对の偏光板の二個の吸収軸が、互いに平行の関係にある、ノーマリーブラックモードで使用される。

#### 【0016】

本発明の光学補償シートは、透明支持体、その上に設けられた配向膜及び配向膜上に形成された円盤状構造単位を有する光学異方層からなる光学補償シートであって、配向膜が架橋されたポリマーからなるラビング処理された膜である。

10

上記光学異方層に用いられる円盤状構造単位を有する化合物の例としては、モノマー等の低分子量の円盤状液晶性化合物または重合性円盤状液晶性化合物の重合により得られるポリマーを挙げることができる。

円盤状化合物(ディスクティック化合物)は、一般に、ディスクティック液晶相(即ち、ディスクティックネマチック相)を有する化合物とディスクティック液晶相を持たない化合物に大別することができる。円盤状化合物は一般に負の複屈折を有し、本発明の光学異方層は、ディスクティック化合物のこの負の複屈折性を利用したものである。本発明は、このような光学異方層が形成される配向膜を、架橋されたポリマーからなる膜をラビング

20

#### 【0017】

本発明の光学補償シートは、上記のように透明支持体、その上に設けられた配向膜及び配向膜上に形成された円盤状構造単位を有する光学異方層からなる基本構成を有する。

本発明の透明支持体の材料としては、透明であるかぎりどのような材料でも使用することができる。光透過率が80%以上を有する材料が好ましく、特に正面から見た時に光学的等方性を有するものが好ましい。

従って、透明支持体は、小さい固有複屈折を有する材料から製造することが好ましい。このような材料としては、ゼオネックス(日本ゼオン(株)製)、ARTON(日本合成ゴム(株)製)及びフジタック(富士写真フイルム(株)製)などの市販品を使用することが

30

#### 【0018】

透明支持体(フィルム)面内の主屈折率を $n_x$ 、 $n_y$ 、厚み方向の主屈折率を $n_z$ 、フィルムの厚さを $d$ としたとき、三軸の主屈折率の関係が $n_z < n_y = n_x$ (負の一軸性)を満足し、式 $\{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$ で表されるレタレーションが、20nmから400nm(好ましくは30~150nm)であることが好ましい。

但し、 $n_x$ と $n_y$ の値は厳密に等しい必要はなく、ほぼ等しければ充分である。具体的には、 $|n_x - n_y| / |n_x - n_z| \leq 0.2$ であれば実用上問題はない。 $|n_x - n_y| \times d$ で表される正面レタレーションは、50nm以下であることが好ましく、20nm以下であることがさらに好ましい。

40

上記の $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$ 及び $d$ の関係を図1に示す。

#### 【0019】

下塗層を、透明支持体上に、透明支持体と配向膜との接着強度を増大させるために設けることが好ましい。一般にゼラチンが使用される。

#### 【0020】

配向膜上に円盤状構造単位を有する化合物からなる光学異方層を形成して得られる視野角特性等の光学特性に優れた光学補償シートを、例えば高温高湿下で使用したり保存した場合、光学異方層にレチキュレーション(網状のしわ)が発生したり、光学異方層が配向膜

50

から剥れたりするとの問題があった。

本発明の配向膜は、架橋されたポリマーからなる層であり、上記問題を解決することができる。上記配向膜に使用されるポリマーは、一般には、それ自体架橋可能なポリマーと、架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用されている。

上記配向膜は、一般には、官能基を有するポリマーあるいはポリマーに官能基を導入したものを、光、熱、PH変化等により、ポリマー間で反応させて形成するか；あるいは、反応活性の高い化合物である架橋剤を用いてポリマー間に架橋剤に由来する結合基を導入して、ポリマー間を架橋することにより形成されている。

#### 【0021】

このような架橋は、通常上記ポリマーまたはポリマーと架橋剤の混合物を含む塗布液を、透明支持体上に塗布したのち、加熱等を行なうことにより実施されるが、最終商品の段階で耐久性が確保できれば良いので、配向膜を透明支持体上に塗設した後から、最終の光学補償シートを得るまでのいずれの段階で架橋させる処理を行なっても良い。配向膜上に形成される円盤状構造を有する化合物（光学異方層）の配向性を考えると、円盤状構造を有する化合物の配向させたのちに、充分架橋を行なうことも好ましい。

すなわち、透明支持体上に、ポリマー及び該ポリマーを架橋することができる架橋剤を含む塗布液を塗布した場合、加熱乾燥した後（一般に架橋が行なわれるが、加熱温度が低い場合にはディスコティックネマチック相形成温度に加熱された時に更に架橋が進む）、ラビング処理を行なって配向膜を形成し、次いでこの配向膜上に円盤状構造単位を有する化合物を含む塗布液を塗布し、ディスコティックネマチック相形成温度以上に加熱した後、冷却して光学異方層を形成する。

#### 【0022】

配向膜に使用されるポリマーは、一般には、それ自体架橋可能なポリマーあるいは架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用されている。 勿論両方可能なポリマーもある。

上記ポリマーの例としては、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸/メタクリル酸共重合体、スチレン/マレインイミド共重合体、ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコール、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、スチレン/ビニルトルエン共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル/塩化ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリカーボネート等のポリマー及びシランカップリング剤等の化合物を挙げることができる。一般に好ましいとされるポリマーの例としては、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーであり、さらにゼラチン、ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコールが好ましく、特にポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコールを挙げることができる。

#### 【0023】

上記ポリマーの中で、ポリビニルアルコール又は変性ポリビニルアルコールが好ましい。ポリビニルアルコールとしては、例えば鹼化度70~100%のものであり、一般に鹼化度80~100%のものであり、より好ましくは鹼化度85乃至95%のものである。重合度としては、100~3000のも範囲が好ましい。

変性ポリビニルアルコールとしては、共重合変性したもの（変性基として、例えば、 $\text{CONa}$ 、 $\text{Si}(\text{OX})_3$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$ 、 $\text{C}_9$ 、 $\text{H}_{19}\text{COO}$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 等が導入される）、連鎖移動により変性したもの（変性基として、例えば、 $\text{COONa}$ 、 $\text{SH}$ 等が導入されている）、ブロック重合による変性をしたもの（変性基として、例えば、 $\text{COOH}$ 、 $\text{CONH}_2$ 、 $\text{COOR}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5$ 等が導入される）等のポリビニルアルコールの変性物を挙げることができる。重合度としては、100~3000のも範囲が好ましい。これらの中で、鹼化度80~100%の未変性乃至変性ポリビニルアルコールであり、より好ましくは鹼化度85乃至95%の未変性ないしア

10

20

30

40

50

ルキルチオ変性ポリビニルアルコールである。

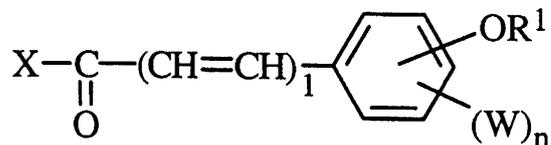
【0024】

変性ポリビニルアルコールとして、本発明では、下記一般式(1)：

【0025】

【化6】

(1)



10

(但し、R<sup>1</sup>は無置換のアルキル基又はアクリロリル基、メタクリロイル基あるいはエポキシ基で置換されたアルキル基を表わし、Wはハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表わし、Xは活性エステル、酸無水物及び酸ハロゲン化物を形成するために必要な原子群を表わし、1は0または1を表わし、そしてnは0~4の整数を表わす。)

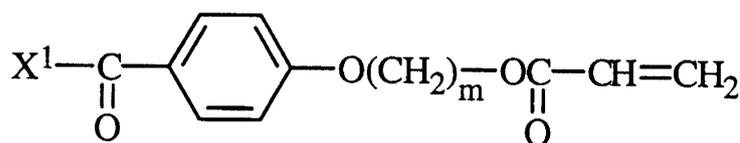
で表わされる化合物とポリビニルアルコールとの反応物を用いる。

上記反応物(特定の変性ポリビニルアルコール)は、さらに下記一般式(2)：

【0026】

【化7】

(2)



(但し、X<sup>1</sup>は活性エステル、酸無水物及び酸ハロゲン化物を形成するために必要な原子群を表わし、そしてmは2~24の整数を表わす。)

30

で表わされる化合物とポリビニルアルコールとの反応物が好ましい。

【0027】

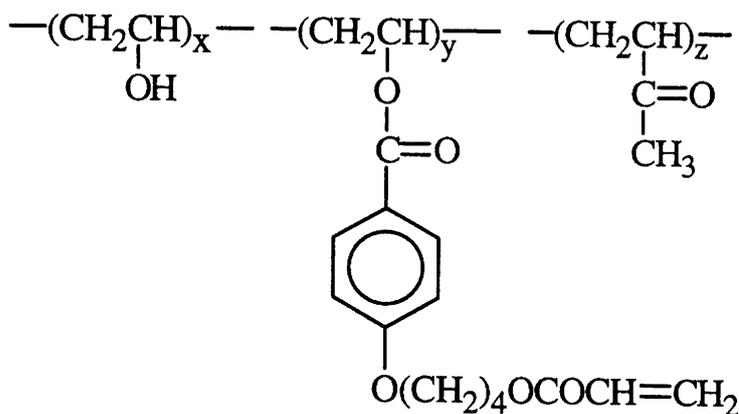
本発明の一般式(1)および一般式(2)により表される化合物と反応させるために用いられるポリビニルアルコールとしては、上記変性されていないポリビニルアルコール及び上記共重合変性したもの、即ち連鎖移動により変性したもの、ブロック重合による変性をしたもの等のポリビニルアルコールの変性物、を挙げることができる。

上記特定の変性ポリビニルアルコールの好ましい例としては、下記の化合物を挙げることができる。これらは、特願平7-20583号に詳しく記載されている。

【0028】

【化8】

40



10

## 【0029】

上記一般式の  $x$ 、 $y$  及び  $z$  (単位モル%) の例を下記に示す。

ポリマー-A :  $x = 87.8$ 、 $y = 0.2$ 、 $z = 12.0$

ポリマー-B :  $x = 88.0$ 、 $y = 0.003$ 、 $z = 12.0$

ポリマー-C :  $x = 87.86$ 、 $y = 0.14$ 、 $z = 12.0$

ポリマー-D :  $x = 87.94$ 、 $y = 0.06$ 、 $z = 12.0$

ポリマー-E :  $x = 86.9$ 、 $y = 1.1$ 、 $z = 12.0$

ポリマー-F :  $x = 98.5$ 、 $y = 0.5$ 、 $z = 1.0$

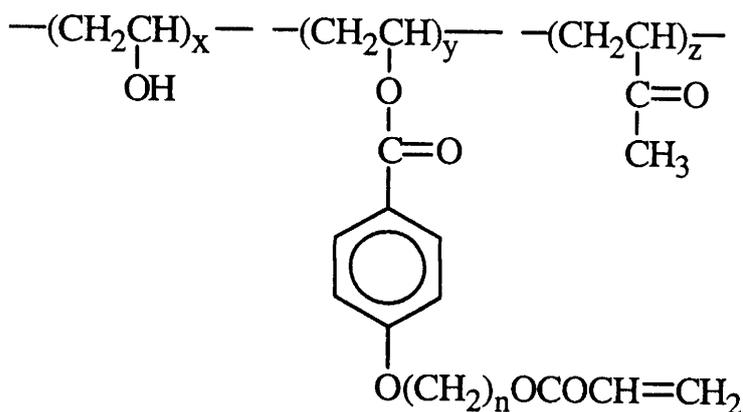
ポリマー-G :  $x = 97.8$ 、 $y = 0.2$ 、 $z = 2.0$

ポリマー-H :  $x = 96.5$ 、 $y = 2.5$ 、 $z = 1.0$

ポリマー-I :  $x = 94.9$ 、 $y = 4.1$ 、 $z = 1.0$

## 【0030】

## 【化9】



30

## 【0031】

上記一般式の  $n$ 、 $x$ 、 $y$  及び  $z$  (単位モル%) の例を下記に示す。

ポリマー-J :  $n = 3$ 、 $x = 87.8$ 、 $y = 0.2$ 、 $z = 12.0$

ポリマー-K :  $n = 5$ 、 $x = 87.85$ 、 $y = 0.15$ 、 $z = 12.0$

ポリマー-L :  $n = 6$ 、 $x = 87.7$ 、 $y = 0.3$ 、 $z = 12.0$

ポリマー-M :  $n = 8$ 、 $x = 87.7$ 、 $y = 0.3$ 、 $z = 12.0$

## 【0032】

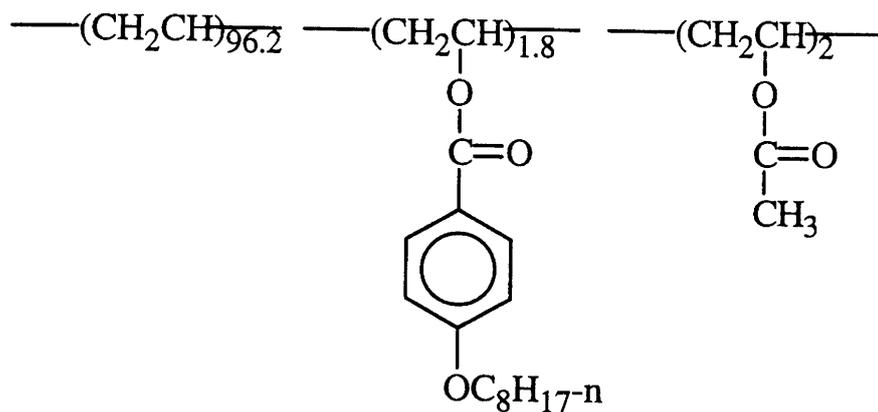
下記のポリマーを構成する各単位の数値は、モル%で示した。

## 【0033】

## 【化10】

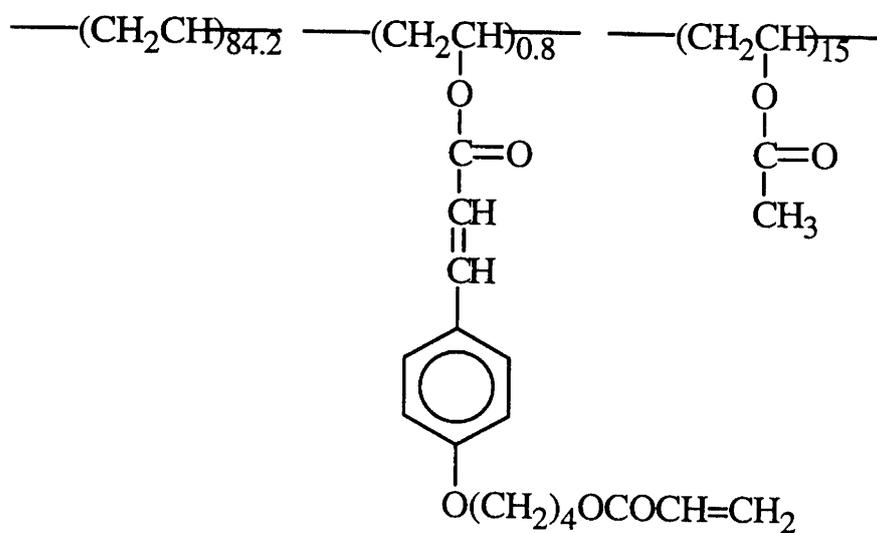
40

## ポリマーN



10

## ポリマーO



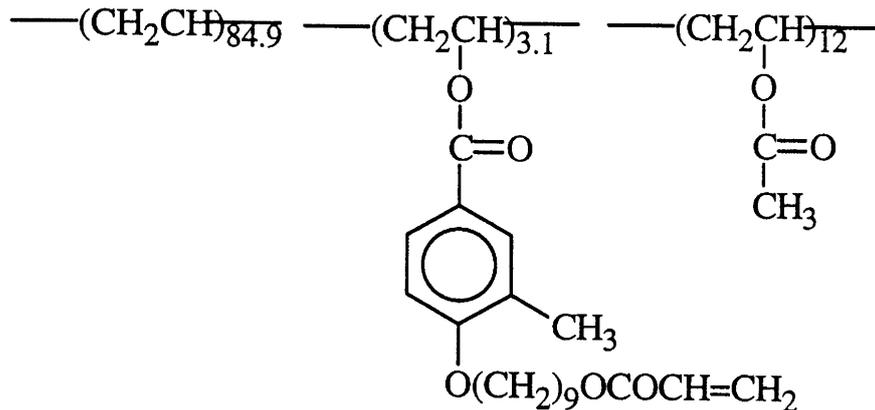
20

30

【 0 0 3 4 】

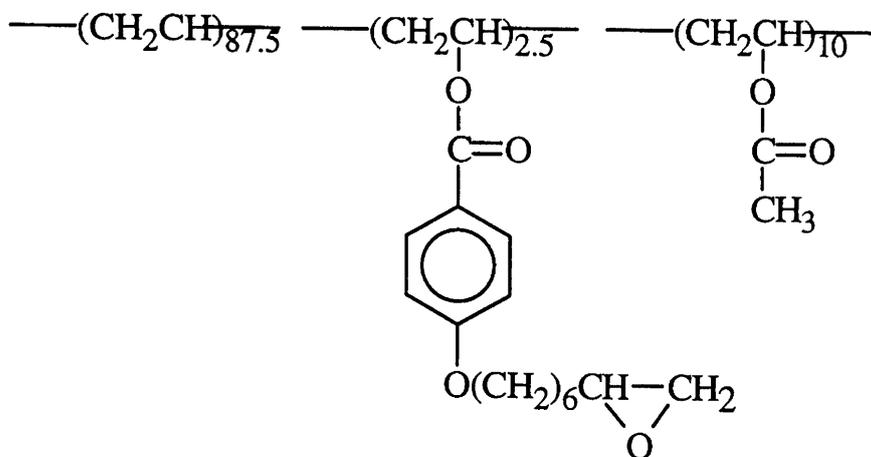
【 化 1 1 】

## ポリマーP



10

## ポリマーQ



20

30

また自己架橋可能なポリマーとして、上記のポリマーA～Qを挙げることができる。

【0035】

(ポリマーAの合成)

攪拌器を装着した500ml三口フラスコにポリビニルアルコール(商品名:MPポリマーMP-203;(株)クラレ製;鹸化度88モル%)26.4gおよびモレキュラーシープ4Aを用いて予め脱水したジメチルスルホキシド225mlを加えて、室温下攪拌しながら溶解した。

40

一方、攪拌器を装着した別の50ml三口フラスコに、メタンスルホンクロリド1.55ml(20mmol)とテトラヒドロフラン20mlを加え、4-(4-アクリロイルオキシプトキシ)安息香酸5.28g(20mmol)とジイソプロピルエチルアミン3.42ml(20mmol)をテトラヒドロフラン20mlに溶解した溶液を、氷冷下攪拌しながら滴下した。滴下後30分間、氷冷下で攪拌を続け、4-(4-アクリロイルオキシプトキシ)安息香酸とメタンスルホン酸の混合酸無水物を調製した。

先の、ポリビニルアルコール/ジメチルスルホキシド溶液に、ジイソプロピルエチルアミン3.42ml(20mmol)、ジメチルアミノピリジン0.24g(2mmol)を加え、上記の混合酸無水物を室温下攪拌しながらゆっくりと添加した。室温下6時間、攪拌を続けたのち、一夜放置した。反応液は僅かに黄色を呈していた。ペーパータオルを用

50

いて濾過し、ゴミを除去したのち、酢酸エチル 2.25 リットルに攪拌しながら滴下して、ポリマーを沈澱させた。ポリマー沈澱物は白色綿状を呈していた。ポリマー沈澱物を濾取し、メタノール 700 ml に浸して攪拌洗浄したのち、再び濾取し、乾燥して、塊状のポリマー A 22.1 g (収率 84%) を得た。

【0036】

NMR スペクトル (溶媒 DMSO-d<sub>6</sub>)

ポリマー A には、主鎖プロトン、水酸基プロトン、アセチル基プロトンの他に、原料の MP-203 では認められない下記プロトンが弱い強度で認められた。

= 7.9、7.0 ppm: フェニレン基プロトンに帰属

= 6.3、6.2、5.9 ppm: ビニル基プロトンに帰属

(ポリマー A の可視吸収スペクトル測定および導入率 y の決定)

100 ml メスフラスコにポリマー A を 0.1 g 精確に秤取し、蒸留水を加えて、0.1% 水溶液を調製した。この溶液を紫外可視分光光度計 ((株) 島津製作所製 UV-2200) を用いて、可視吸収スペクトルを測定した。

極大吸収波長 (max) = 260 nm

吸光度 (Abs<sub>260</sub>) = 0.788

一方、同様にして、ポリマー A の原料に用いたポリビニルアルコール (MP-203; (株) クラレ製) の吸収スペクトルを測定した。220 ~ 400 nm の波長範囲で、吸収極大は見られず。短波長より長波長方向に裾を引く、弱い強度の吸収がみられた。260 nm の吸光度は 0.011 であった。

更に 4-(4-アクリロイルオキシブトキシ)安息香酸のメチルエステル  $1 \times 10^{-4}$  M メタノール溶液を調製し、同様に吸収スペクトルを測定した。

極大吸収波長 (max) = 256 nm

吸光度 = 1.84

分光吸光係数 ( ) =  $1.84 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}$

であった。

従って、ポリマーの max = 260 nm の吸収帯は、ポリビニルアルコールの水酸基に、化合物 2-2(4-(4-アクリロイルオキシブトキシ)安息香酸) が導入されたことに由来すると結論した。その導入率は、上記吸光度の測定値より  $y = 0.21$  と決定した。

【0037】

本発明の上記一般式 (1) の化合物との反応物である本発明の特定の変性ポリビニルアルコールは、配向膜のポリマーとして単独で使用しても良いし、あるいは従来から知られている配向膜用ポリマーとの混合物として使用しても良い。混合物の場合、本発明のポリマーの重量パーセントを 10 重量% 以上使用することが好ましく、さらに 30 重量% 以上使用することが好ましい。

【0038】

上記ポリビニルアルコール等のポリマーと共に使用される架橋剤の具体例として、下記のもの挙げることができるが、これらは上記水溶性ポリマー、特にポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコール(上記特定の変性物も含む)、と併用する場合に好ましい

例えば、アルデヒド類(例、ホルムアルデヒド、グリオキサール及びグルタルアルデヒド)、N-メチロール化合物(例、ジメチロール尿素及びメチロールジメチルヒダントイン)、ジオキサラン誘導体(例、2,3-ジヒドロキシジオキサラン)、カルボキシル基を活性化することにより作用する化合物(例、カルベニウム、2-ナフタレンスルホナート、1,1-ビスピロリジノ-1-クロロピリジニウム及び1-モルホリノカルボニル-3-(スルホナトアミノメチル))、活性ビニル化合物(例、1,3,5-トリアクロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビス(ビニルスルホン)メタン及びN,N'-メチレンビス-[ (ビニルスルホニル)プロピオンアミド])、活性ハロゲン化合物(例、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジン)、イソオキサゾール類、及びジアルデ

10

20

30

40

50

ヒド澱粉、などを上げることができる。これらは、単独または組合せて用いることができる。

生産性を考慮した場合、反応活性の高いアルデヒド類、とりわけグルタルアルデヒドの使用が好ましい。

#### 【0039】

架橋剤としては、特に限定はなく、添加量は、耐湿性に関しては、多く添加した方が良好傾向にある。しかし、配向膜としての配向能が、ポリマーに対して50重量%以上添加した場合に低下することから、0.1~20重量%が好ましく、特に0.5~15重量%が好ましい。

本発明の配向膜は、架橋反応が終了した後でも、反応しなかった架橋剤をある程度含んでいるが、その架橋剤の量は、配向膜中に1.0重量%以下であることが好ましく、特に0.5重量%以下であることが好ましい。

配向膜中に1.0重量%を超える量で架橋剤が含まれていると、十分な耐久性が得られない。即ち、液晶表示装置に使用した場合、長期使用、あるいは高温高湿の雰囲気下に長期間放置した場合に、レチキュレーションが発生することがある。

#### 【0040】

本発明の配向膜は、基本的に、配向膜形成材料である、上記ポリマー、架橋剤を含む透明支持体上に塗布した後、加熱乾燥（架橋させ）し、ラビング処理することにより形成することができ、架橋反応は、前記のように、透明支持体上に塗布した後、任意の時期に行なっても良い。そして、前記のポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーを配向膜形成材料として用いる場合には、塗布液は消泡作用のあるメタノール等の有機溶媒と水の混合溶媒とすることが好ましく、その比率は重量比で水：メタノールが0：100~99：1が一般的であり、0：100~91：9であることが好ましい。これにより、泡の発生が抑えられ、配向膜、更には光学異方層の層表面の欠陥が著しく減少する。

塗布方法としては、スピニング法、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、エクストルージョンコーティング法、バーコーティング法及びE型塗布法を挙げることができる。特にE型塗布法が好ましい。また、膜厚は0.1~10 $\mu$ mが好ましい。

加熱乾燥は20~110 $^{\circ}$ Cで行なうことができる。十分な架橋を形成させるためには60~100 $^{\circ}$ Cが好ましく、特に80~100 $^{\circ}$ Cが好ましい。乾燥時間は1分~36時間で行なうことができる。好ましくは5分間乃至30分間である。pHも、使用する架橋剤に最適な値に設定することが好ましく、グルタルアルデヒドを使用した場合は、pH4.5~5.5で、特に5が好ましい。

#### 【0041】

配向膜は、透明支持体上又は上記下塗層上に設けられる。配向膜は、上記のようにポリマー層を架橋したのち、表面をラビング処理することにより得ることができる。配向膜は、その上に設けられる液晶性ディスコティック化合物の配向方向を規定するように機能する。そしてこの配向が、光学補償シートから傾いた光軸を与える。

#### 【0042】

前記ラビング処理は、LCDの液晶配向処理工程として広く採用されている処理方法を利用することができる。即ち、配向膜の表面を、紙やガーゼ、フェルト、ゴムあるいはナイロン、ポリエステル繊維などを用いて一定方向に擦ることにより配向を得る方法を用いることができる。一般的には、長さ及び太さが均一な繊維を平均的に植毛した布などを用いて数回程度ラビングを行うことにより実施される。

#### 【0043】

本発明の光学異方層は、透明支持体または配向膜上に形成される。本発明の光学異方層は、円盤状構造単位を有する化合物からなる負の複屈折を有する層である。即ち、光学異方層は、モノマー等の低分子量の液晶性円盤状化合物の層または重合性の液晶性円盤状化合物の重合（硬化）により得られるポリマーの層である。

本発明の円盤状（ディスコティック）化合物の例としては、C. Destradéらの研

究報告、Mol. Cryst. 71巻、111頁(1981年)に記載されているベンゼン誘導体、C. Destradらの研究報告、Mol. Cryst. 122巻、141頁(1985年)、Physics Lett, A, 78巻、82頁(1990)に記載されているトルキセン誘導体、B. Kohneらの研究報告、Angew. Chem. 96巻、70頁(1984年)に記載されたシクロヘキサン誘導体及びJ. M. Lehnら  
の研究報告、J. Chem. Commun., 1794頁(1985年)、J. Zhan  
gらの研究報告、J. Am. Chem. Soc. 116巻、2655頁(1994年)に  
記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルなどを挙げるこ  
とができる。

上記ディスコティック(円盤状)化合物は、一般的にこれらを分子中心の母核とし、直鎖  
のアルキル基やアルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基等がその直鎖として放射線状に置  
換された構造であり、液晶性を示し、一般的にディスコティック液晶とよばれるものが含  
まれる。ただし、分子自身が負の一軸性を有し、一定の配向を付与できるものであれば上  
記記載に限定されるものではない。また、本発明において、円盤状化合物から形成したと  
は、最終的にできた物が前記化合物である必要はなく、例えば、前記低分子ディスコティ  
ック液晶が熱、光等で反応する基を有しており、結果的に熱、光等で反応により重合また  
は架橋し、高分子量化し液晶性を失ったものも含まれる。

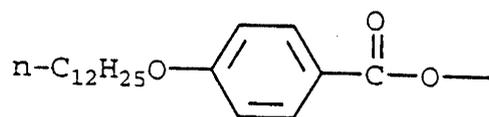
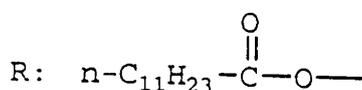
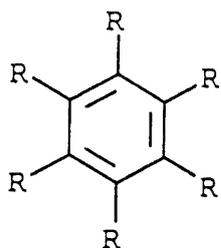
【0044】

上記ディスコティック化合物の好ましい例を下記に示す。

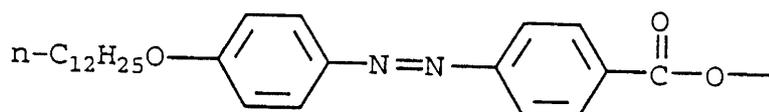
【0045】

【化12】

TE-1



または



【0046】

【化13】

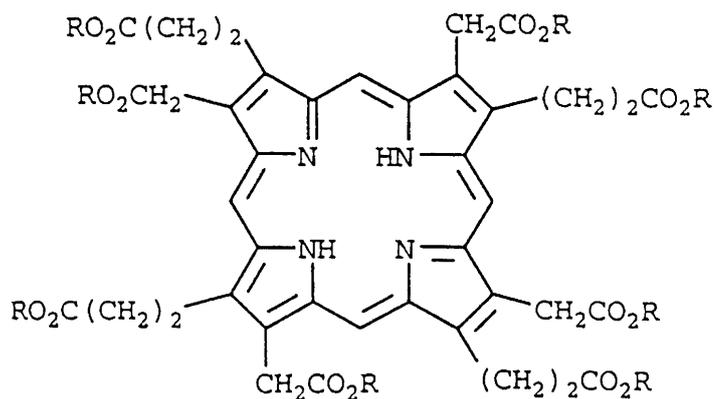
10

20

30

40

TE-2



R:  $n-C_{12}H_{25}$ —

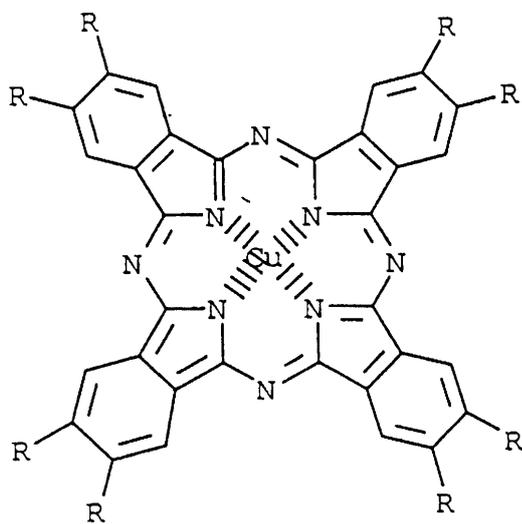
10

【 0 0 4 7 】

【 化 1 4 】

20

TE-3



R:  $n-C_{12}H_{25}OCH_2$ —

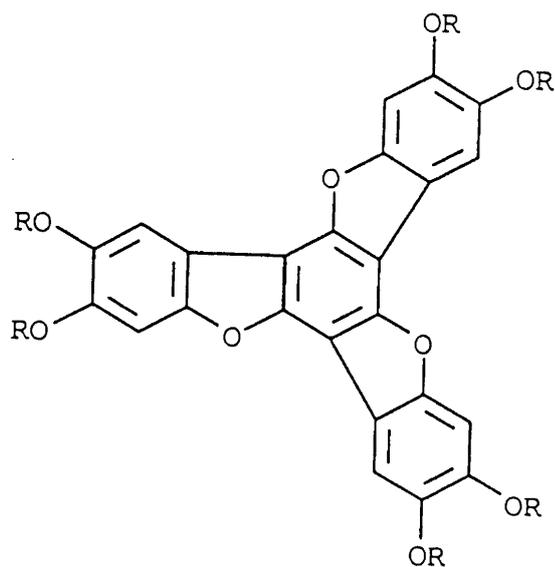
30

【 0 0 4 8 】

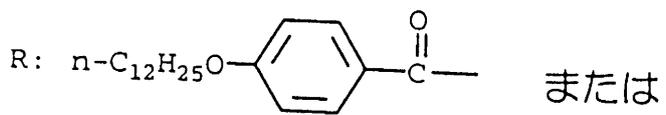
【 化 1 5 】

40

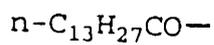
TE-4



10



20

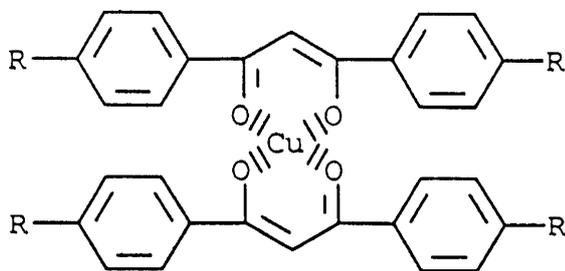


【 0 0 4 9 】

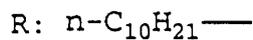
【 化 1 6 】

30

TE-5



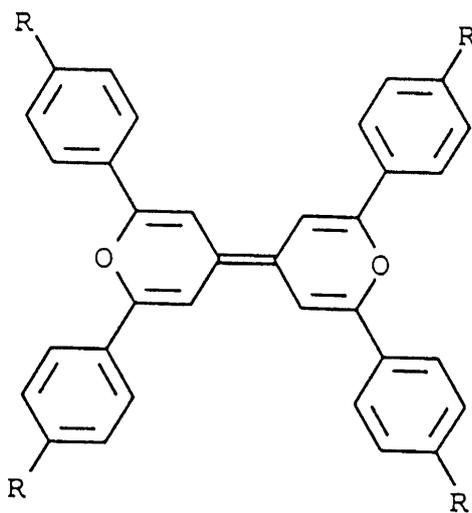
40



【 0 0 5 0 】

【 化 1 7 】

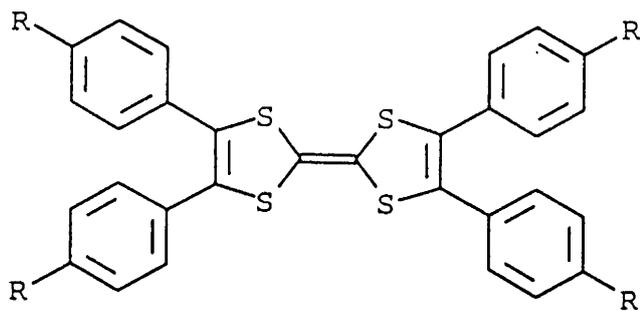
TE-6

R: n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>—

【 0 0 5 1 】

【 化 1 8 】

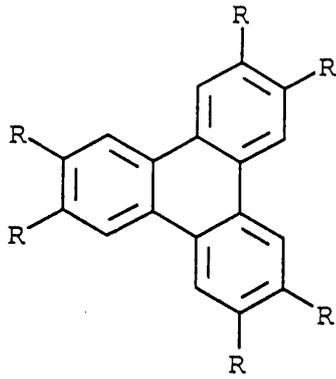
TE-7

R: n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>O—

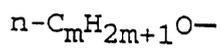
【 0 0 5 2 】

【 化 1 9 】

TE-8

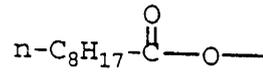


(1) (2)

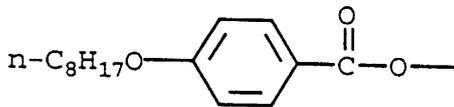


(m = 2 - 15 の整数)

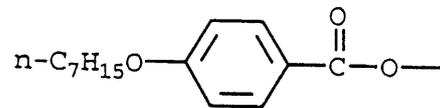
(3)



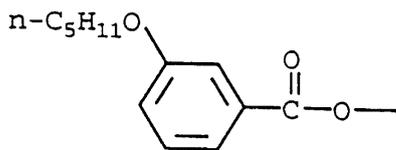
(4)



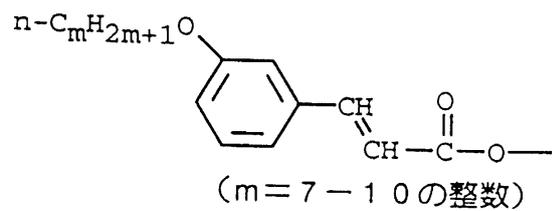
(5)



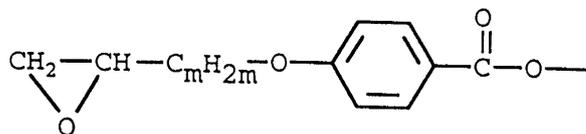
(6)



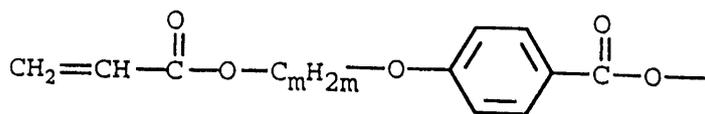
(7)



30



(8)

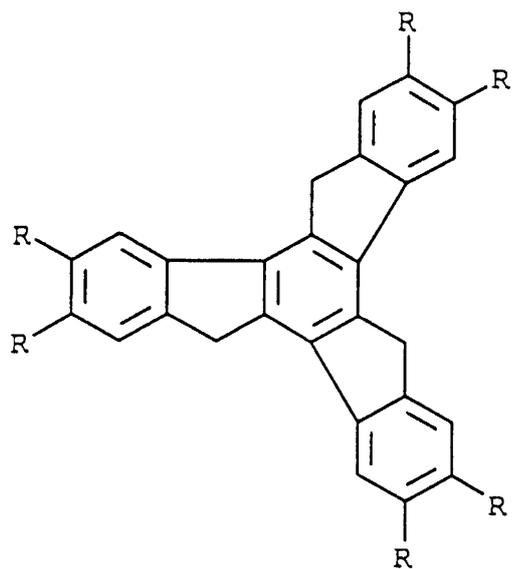


40

【 0 0 5 3 】

【 化 2 0 】

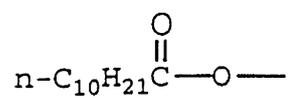
TE-9



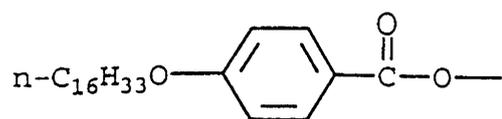
10

R:

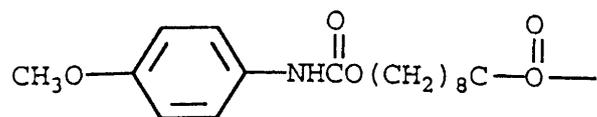
(1)



(2)



(3)



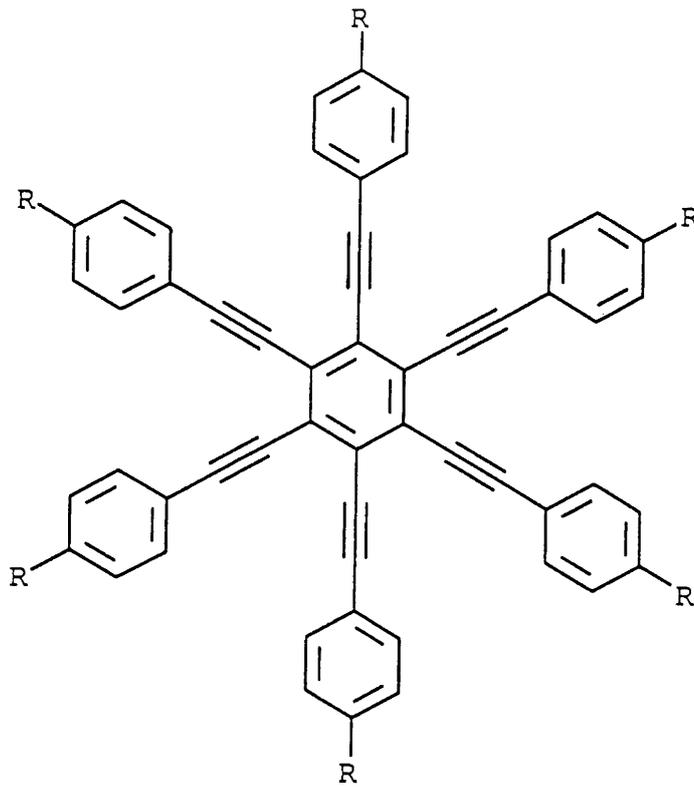
20

30

【 0 0 5 4 】

【 化 2 1 】

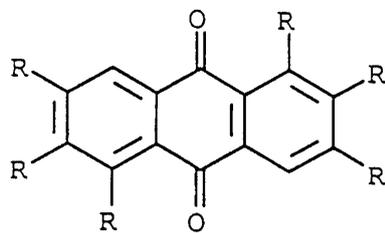
TE-10

R: C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O—

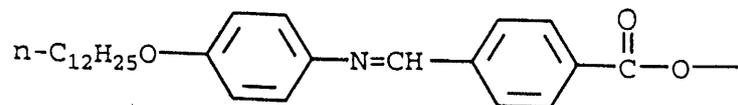
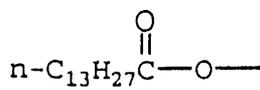
【 0 0 5 5 】

【 化 2 2 】

TE-11

R:  
(1)

(2)



【 0 0 5 6 】

本発明の光学補償シートは、前述のように、透明支持体上に上記本発明の配向膜を設け、

10

20

30

40

50

次いで配向膜上に光学異方層を形成することにより作製される。

【0057】

本発明の光学異方層は、ディスコティック構造単位を有する化合物からなる負の複屈折を有する層であって、そしてディスコティック構造単位の面が、透明支持体面に対して傾き、且つ該ディスコティック構造単位の面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向に変化していることが好ましい。

【0058】

上記ディスコティック構造単位の面の角度（傾斜角）は、一般に、光学異方層の深さ方向でかつ光学異方層の底面からの距離の増加と共に増加または減少している。上記傾斜角は、距離の増加と共に増加することが好ましい。更に、傾斜角の変化としては、連続的増加、連続的減少、間欠的増加、間欠的減少、連続的増加と連続的減少を含む変化、及び増加及び減少を含む間欠的变化等を挙げることができる。間欠的变化は、厚さ方向の途中で傾斜角が変化しない領域を含んでいる。傾斜角は、変化しない領域を含んでいても、全体として増加または減少していることが好ましい。更に、傾斜角は全体として増加していることが好ましく、特に連続的に変化することが好ましい。

10

【0059】

本発明の光学異方層の断面の代表的な例を、模式的に図2に示す。

光学異方層23は、透明支持体21上に形成された配向膜22上に設けられている。光学異方層23を構成する液晶性ディスコティック化合物23a、23b、23cは、ディスコティック構造単位Pa、Pb、Pcが透明支持体21の面に平行な面21a、21b、21cから傾斜し、そしてそれらの傾斜角a、b、c（ディスコティック構造単位の面と透明支持体の面とのなす角）が、光学異方層の底面からの深さ（厚さ）方向の距離の増加と共に、順に増加している。24は透明支持体の法線を表わす。

20

上記液晶性ディスコティック化合物は平面分子であり、それ故分子中にはただ一個の平面、即ち円盤面（例、Pa、Pb、Pc）を持つ。

【0060】

上記傾斜角（角度）は、5～85度の範囲（特に10～80度の範囲）で変化していることが好ましい。上記傾斜角の最小値は、0～85度の範囲（特に5～40度）にあり、またその最大値が5～90度の範囲（特に30～85度）にあることが好ましい。図2において、支持体側のディスコティック構造単位の傾斜角（例、a）が、ほぼ最小値に対応し、そしてディスコティック構造単位の傾斜角（例、c）が、ほぼ最大値に対応している。さらに、傾斜角の最小値と最大値との差が、5～70度の範囲（特に10～60度）にあることが好ましい。

30

【0061】

上記光学異方層は、一般にディスコティック化合物及び他の化合物を溶剤に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱し、その後配向状態（ディスコティックネマチック相）を維持して冷却することにより得られる。あるいは、上記光学異方層は、ディスコティック化合物及び他の化合物（更に、例えば重合性モノマー、光重合開始剤）を溶剤に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱したのち重合させ（UV光の照射等により）、さらに冷却することにより得られる。本発明に用いるディスコティック液晶性化合物のディスコティックネマチック液晶相-固相転移温度としては、70～300が好ましく、特に70～170が好ましい。

40

【0062】

例えば、支持体側のディスコティック単位の傾斜角は、一般にディスコティック化合物あるいは配向膜の材料を選択することにより、またはラビング処理方法の選択することにより、調整することができる。また、表面側（空気側）のディスコティック単位の傾斜角は、一般にディスコティック化合物あるいはディスコティック化合物とともに使用する他の化合物（例、可塑剤、界面活性剤、重合性モノマー及びポリマー）を選択することにより調整することができる。更に、傾斜角の変化の程度も上記選択により調整することができ

50

る。

【0063】

上記可塑剤、界面活性剤及び重合性モノマーとしては、ディスコティック化合物と相溶性を有し、液晶性ディスコティック化合物の傾斜角の変化を与えられるか、あるいは配向を阻害しない限り、どのような化合物も使用することができる。これらの中で、重合性モノマー（例、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基及びメタクリロイル基を有する化合物）が好ましい。上記化合物は、ディスコティック化合物に対して一般に1～50重量%（好ましくは5～30重量%）の量にて使用される。

【0064】

上記ポリマーとしては、ディスコティック化合物と相溶性を有し、液晶性ディスコティック化合物に傾斜角の変化を与えられる限り、どのようなポリマーでも使用することができる。ポリマー例としては、セルロースエステルを挙げることができる。セルロースエステルの好ましい例としては、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロース及びセルロースアセテートブチレートを挙げることができる。上記ポリマーは、液晶性ディスコティック化合物の配向を阻害しないように、ディスコティック化合物に対して一般に0.1～10重量%（好ましくは0.1～8重量%、特に0.1～5重量%）の量にて使用される。

【0065】

上記図2に示される変化する傾斜角を有する光学異方層（光学補償シート）を備えた（カラー）液晶表示装置は、極めて拡大された視野角を有し、そして白黒画像の反転、あるいは表示画像の諧調あるいは着色の発生がほとんどないものである。

【0066】

更に、本発明の（カラー）液晶表示装置において、より高度に視野角が拡大した理由については以下のように推定される。

例えば、本発明のカラー液晶表示装置において、偏光子と検光子の透過軸がほぼ直交しているノーマリーホワイトのモード（TN-LCDで広く採用されているモード）では、黒表示状態にある部分は液晶に電圧が印加されている状態であり、視角を大きくするのに伴って、この黒表示部からの光の透過率が著しく増大し、コントラストの急激な低下を招いている。

この黒表示状態（電圧印加時）においては、TN液晶セル内部の液晶分子は、図3に示すように配列している。基板表面近傍に存在するTN液晶分子33は、基板31aの表面とほぼ平行に存在しており、そしてTN液晶分子33は、基板31aの表面から離れるに従って徐々に傾いて、表面と垂直になる。更に基板31aの表面から離れるに従って、TN液晶分子33は、反対方向に徐々に傾いて、最後には基板31bの表面とほぼ平行となる。

従って、黒表示におけるTN-LCDの液晶セルは、セル表面から徐々に傾く光軸（Reが最小値を示す方向）を有する二個の正の光学異方体とセル表面の法線に平行な光軸を有する二個の正の光学異方体との積層体とみなすことができる。このため、本発明の光学異方層のディスコティック構造単位面の傾斜角の変化及び負の複屈折により、電圧印加時のTN液晶セル内部の液晶分子の傾斜等により発生する位相差を補償することができる。従って、変化する傾斜角を有する光学異方層（光学補償シート）を備えたカラー液晶表示装置は、視角を大きくして表示装置を斜めから見た場合でも、白黒画像の反転、あるいは表示画像の諧調あるいは着色の発生がほとんどないものである。

【0067】

本発明の光学異方層は、一般に光学補償シートの法線方向から傾いた方向に、0以外のレターデーションの絶対値の最小値を有する（光軸を持たない）。本発明の光学異方層を含む光学補償シートの代表的な構成例を図4に示す。図4において、透明支持体41、配向膜42そしてディスコティック化合物の層（光学異方層）43が、順に積層され、光学補償シートを構成している。Rは配向膜のラビング方向を示す。 $n_1$ 、 $n_2$ 及び $n_3$ は、光学補償シートの三軸方向の屈折率を表わし、正面から見た場合に $n_1$ 、 $n_3$ 、 $n$

10

20

30

40

50

2 の関係を満足する。は、 $R_e$  (レターション)の最小値を示す方向の光学異方層の法線44からの傾きである。

TN-LCD及びTFT-LCDの視野角特性を改善するために、 $R_e$ の絶対値の最小値を示す方向が、光学異方層の法線44から5~50度(傾きの平均値)傾いていることが好ましく、更に10~40度が好ましい(上記)。

更に、上記シートは、下記の条件:

$$50 \leq [(n_3 + n_2) / 2 - n_1] \times D \leq 400 \text{ (nm)}$$

(但し、Dはシートの厚さ)を満足することが好ましく、更に下記の条件:

$$100 \leq [(n_3 + n_2) / 2 - n_1] \times D \leq 400 \text{ (nm)}$$

【0068】

光学異方層を形成するための溶液は、ディスコティック化合物及び前述の他の化合物を溶剤に溶解することにより作製することができる。

上記溶剤の例としては、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルフォキシド(DMSO)及びピリジン等の極性溶剤;ベンゼン及びヘキサン等の無極性溶剤;クロロホルム及びジクロロメタン等のアルキルハライド類;酢酸メチル及び酢酸ブチル等のエステル類;アセトン及びメチルエチルケトン等のケトン類;及びテトラヒドロフラン及び1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類を挙げることができる。アルキルハライド類及びケトン類が好ましい。溶剤は単独でも、組合わせて使用しても良い。

【0069】

上記溶液の塗布方法としては、カーテンコーティング、押出コーティング、ロールコーティング、ディップコーティング、スピンコーティング、印刷コーティング、スプレーコーティング及びスライドコーティングを挙げることができる。本発明では、ディスコティック化合物のみの混合物の場合は蒸着法も使用することができる。本発明では、連続塗布が好ましい。従ってカーテンコーティング、押出コーティング、ロールコーティング及びスライドコーティングが好ましい。上記光学異方層は、前述したように、上記塗布溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでガラス転移温度以上に加熱し(その後所望により硬化させ)、冷却することにより得られる。

【0070】

本発明の光学補償シートは、液晶表示装置において、液晶セルによる複屈折を補償するものであるから、光学異方素子の波長分散は、液晶セルと等しいことが好ましい。すなわち、光学異方素子の450、550 $\mu\text{m}$ の光によるレターションをそれぞれ $R_{450}$ 、 $R_{550}$ とすれば、波長分散を表す $R_{450} / R_{550}$ 値は、1.0以上であることが好ましい。

【0071】

本発明の液晶表示装置の代表的構成例を図5に示す。図5において、透明電極を備えた一对の基板とその基板間に封入されたねじれ配向したネマチック液晶とからなる液晶セルTNC、液晶セルの両側に設けられた一对の偏光板A、B、液晶セルと偏光板との間に配置された光学補償シート $RF_1$ 、 $RF_2$ 及びバックライトBLが、組み合わされて液晶表示装置を構成している。光学補償シートは一方のみ配置しても良い(即ち、 $RF_1$ または $RF_2$ )。R<sub>1</sub>は光学補償シート $RF_1$ の、正面から見た場合のラビング方向を示し、R<sub>2</sub>は光学補償シート $RF_2$ のラビング方向を示す。液晶セルTNCの実線の矢印は、液晶セルの偏光板B側の基板のラビング方向を表わし、液晶セルTNCの点線の矢印は、液晶セルの偏光板A側の基板のラビング方向を表わす。PA及びPBは、それぞれ偏光板A、Bの偏光軸を表わす。

【0072】

本発明のカラー液晶表示装置の代表的構成例を図6に示す。図6において、対向透明電極122とカラーフィルタ125を備えたガラス基板124a、画素電極123とTFT126を備えたガラス基板124b、この2枚の基板間に封入されたねじれ配向したネマチック液晶121とからなる液晶セル、液晶セルの両側に設けられた一对の偏光板128a、128b、及び液晶セルと偏光板との間に配置された一对の光学補償シート127a、

10

20

30

40

50

127bが、組み合わせられてカラー液晶表示装置を構成している。光学補償シートは一方のみ配置しても良い(即ち、127aまたは127b)。

【0073】

本発明のカラー液晶表示装置に用いるカラーフィルターとしては、色純度、寸法精度、さらには耐熱性の高いものであればどのようなものでも使用することができる。好ましい例としては、染色フィルター、印刷フィルター、電着フィルターあるいは顔料分散フィルタ等を挙げることができる。これらは、小林駿介編著「カラー液晶ディスプレイ」(産業図書、172~173頁、237~251頁)、あるいは日経マイクロデバイス編「フラットパネル・ディスプレイ1994」(日経BP社、216頁)等に記載されている。例えば、染色フィルターは、ゼラチンやカゼイン、PVA等の基質に重クロム酸塩を加えて感光性を付与し、ファトリソグラフィー法によってパターンニングした後、染色して得ることができる。

10

【0074】

また本発明の(カラー)液晶表示装置に用いる液晶としては、例えば日本学術振興会第142委員会編「液晶デバイスハンドブック」(日刊工業新聞社、107頁~213頁)記載のネマティック液晶が好ましい。

この液晶分子の長軸は、液晶セルの上下基板間でほぼ90°ツイスト配向したものである。入射した直線偏光は印加電界がない場合には、液晶セルの旋光性によって90°偏光方向を変えて液晶セルから出射することになる。しきい値以上の充分高い電界を印加した時には、液晶分子の長軸が電界方向に向きを変え、電極面に垂直に並ぶため、旋光性は殆ど消失する。

20

したがって、この旋光の効果を十分に発揮させるためには、ツイスト角は70°~100°が好ましく、80°~90°がさらに好ましい。

【0075】

この電界による液晶分子の配列の欠陥(ディスクリネーション)を少なくするため、液晶分子にあらかじめプレチルト角を与えておくことが好ましい。プレチルト角は5°以下が好ましく、さらに、2°~4°が好ましい。

上記ツイスト角、プレチルト角については、岡野光治、小林駿介共編「液晶応用編」(培風館、16頁~28頁)に記載されている。

【0076】

さらに液晶セルの屈折率異方性 $n$ と、液晶セルにおける液晶層の厚み $d$ との積( $n \cdot d$ )の値は、例えば日本学術振興会第142委員会編「液晶デバイスハンドブック」(日刊工業新聞社、329頁~337頁)に記載されているように、 $d$ が大きくなればコントラストは改良されるものの、応答速度が遅く、また視野角も小さくなるため、0.3~1.0 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、0.3~0.6 $\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。

30

【0077】

本発明のカラー液晶表示装置に印加される信号は、例えば日本学術振興会第142委員会編「液晶デバイスハンドブック」(日刊工業新聞社、387頁~465頁)、あるいは岡野光治、小林駿介共編「液晶応用編」(培風館、85頁~105頁)等に記載されているように、5Hz~100Hzの交流で、電圧は20V以下、好ましくは8V以下の信号である。たとえばノーマリーホワイトモードでは、印加電圧が0~1.5Vで明表示、1.5V~3.0Vで中間調表示、3.0V以上で暗表示を行なうことが一般的である。

40

【0078】

本発明のカラー液晶表示装置及び液晶表示装置で使用することができる偏光板の材料は特に限定されることはなく、どのような材料でも使用することができる。一般に、偏光板は、偏光子とその両側に設けられた保護フィルムとからなる。偏光子は、例えば、延伸ポリビニルアルコール等の親水性ポリマーにヨウ素または染料で処理して得られる。保護フィルムは、一般にトリアセチルセルロースを延伸処理して得ることができる。

【0079】

【実施例】

50

## 【 0 0 8 0 】

## [ 実施例 1 ]

ゼラチン薄膜 ( 0 . 1  $\mu\text{m}$  ) を塗設した 1 0 0  $\mu\text{m}$  厚さを有するトリアセチルセルロースのフィルム ( 富士写真フィルム ( 株 ) 製 ) 上に、下記の組成からなる配向膜形成用塗布液をバーコーターで塗布し、6 0 で 4 分間加熱乾燥し、0 . 5  $\mu\text{m}$  の塗布膜を形成した。

## &lt; 配向膜形成用塗布液 &gt;

ポリビニルアルコール誘導体 ( 前記ポリマー A )	1 0 g	
水	3 7 1 g	
メタノール	1 1 9 g	
グルタルアルデヒド ( 架橋剤 )	0 . 5 g	10

## 【 0 0 8 1 】

得られた塗布膜を、ラッピングロール ( 直径 1 5 0 mm ) を用いて、フィルム搬送速度 1 0 m / 分、ラッピング回転数 1 2 0 0 r p m 及びフィルム基板搬送張力 4 k g f / c m の条件でラッピング処理を行ない、架橋された配向膜を形成した。

## 【 0 0 8 2 】

この配向膜上に、前述した液晶性ディスコティック化合物 T E - 8 ( 8 , m = 4 ) ( 前記化合物例番号 ) 1 . 6 g 、エチレングリコール変性トリメチロールプロパントリアクリレート ( V # 3 6 0 ; 大阪有機化学工業 ( 株 ) 製 ) 0 . 2 g 、セルロースアセテートブチレート ( C A B 5 5 1 - 0 . 2 ; イーストマンケミカル社製 ) 0 . 0 4 g 、光重合開始剤 ( イルガキュア - 9 0 7 ; チバ・ガイギー社製 ) 0 . 0 6 g 及び増感剤 ( カヤキュア - D E T X 、日本化薬 ( 株 ) 製 ) 0 . 0 2 g を、3 . 4 3 g のメチルエチルケトンに溶解して得られた塗布液を、ワイヤーバーで塗布 ( # 3 バー ) し、金属の枠に貼りつけて固定して 1 2 0 の高温槽中で 3 分間加熱し、ディスコティック化合物を配向させた後、1 2 0 のまま高圧水銀灯 ( 1 2 0 W / c m ) を用いて、照度 6 0 0 m W / c m <sup>2</sup> で 1 秒間 UV 照射し、室温まで放冷して、厚さ 1 . 8  $\mu\text{m}$  の円盤状化合物を含む層 ( 光学異方層 ) を有する本発明の光学補償シート ( R F - 1 ) を作製した。

## 【 0 0 8 3 】

## [ 実施例 2 ]

実施例 1 において、配向膜形成用塗布液を下記の組成に変更し、ラッピングを下記の条件で行なった以外は実施例 1 と同様にして本発明の光学補償シート ( R F - 2 ) を作製した。

## &lt; 配向膜形成用塗布液 &gt;

ポリビニルアルコール誘導体 ( 前記ポリマー J )	1 0 g	
水	2 9 4 g	
メタノール	1 9 6 g	
グルタルアルデヒド ( 架橋剤 )	0 . 5 g	

## 【 0 0 8 4 】

得られた塗布膜を、ラッピングロール ( 直径 1 5 0 mm ) を用いて、フィルム搬送速度 1 0 m / 分、ラッピング回転数 1 3 0 0 r p m 及びフィルム基板搬送張力 4 k g f / c m の条件でラッピング処理を行ない、架橋された配向膜を形成した。

## 【 0 0 8 5 】

## [ 実施例 3 ]

実施例 1 において、配向膜形成用塗布液を下記の組成に変更した以外は実施例 1 と同様にして本発明の光学補償シート ( R F - 3 ) を作製した。

## &lt; 配向膜形成用塗布液 &gt;

ポリビニルアルコール誘導体 ( 前記ポリマー B )	1 0 g	
水	4 9 0 g	
グルタルアルデヒド ( 架橋剤 )	0 . 5 g	

## 【 0 0 8 6 】

## [ 比較例 1 ]

実施例 1 において、配向膜形成用塗布液を下記の組成に変更した以外は実施例 1 と同様に

10

20

30

40

50

して光学補償シート（RF-4）を作製した。

< 配向膜形成用塗布液 >

ポリビニルアルコール（MP203；（株）クラレ製）	10 g
水	371 g
メタノール	119 g
ルタルアルデヒド（架橋剤）	0.5 g

【0087】

[実施例4]

実施例1において、配向膜形成用塗布液の塗布後の乾燥温度を60で4分間から80で4分間に変更した以外は実施例1と同様にして本発明の光学補償シート（RF-5）を作製した。 10

【0088】

[実施例5]

実施例1において、配向膜形成用塗布液の塗布後の乾燥温度を60で4分間から90で4分間に変更した以外は実施例1と同様にして本発明の光学補償シート（RF-6）を作製した。

【0089】

[実施例6]

実施例1において、トリアセチルセルロースのフィルム（富士写真フィルム（株）製）をARTON（日本合成ゴム（株）製）に変え、そして配向膜形成用塗布液の塗布後の乾燥温度を60で4分間から90で4分間に変更した以外は実施例1と同様にして本発明の光学補償シート（RF-7）を作製した。 20

【0090】

[光学補償シートの評価]

上記実施例1～7及び比較例1で得られた光学補償シートについて光学特性を下記のように評価した。

(1) 光学異方層の表面の状態

光学異方層の表面を偏光顕微鏡を用いてクロスニコル下で観察した。

(2) 光学異方層のReの最小値の方向の傾き角

得られた光学補償シートについて、ラビング軸を含み位相差板面に垂直な面において、あらゆる方向からのレターデション値をエリプソメーター（AEP-100；島津製作所製）で測定した。これらの測定値より、計算して傾き角を求めた。また測定値より、得られた光学異方層は負の複屈折を有していることがわかった。尚、透明支持体であるトリアセチルセルロースの光軸はフィルム法線方向であった。 30

(3) 耐湿熱性(A)及び(B)

(A) 得られた光学補償シートの光学異方層の面を、ガラス板に貼り合わせ、70、95%RHの雰囲気中に150時間放置し、光学補償シートの変化の有無を観察した。

(B) 得られた光学補償シートの光学異方層の面を、ガラス板に貼り合わせ、70、95%RHの雰囲気中に500時間放置し、光学補償シートの変化の有無を観察した。

上記結果を表1及び表2に示す。 40

【0091】

【表1】

表1

	シート No.	架橋剤 (重量%)	溶剤 組成	
実施例1	RF-1	グルタルアルデヒド(5%)	水/MeOH=371/119	
実施例2	RF-2	グルタルアルデヒド(5%)	水/MeOH=294/196	10
実施例3	RF-3	グルオキザール (5%)	水	
比較例1	RF-4	なし	水/MeOH=371/119	
実施例4	RF-5	グルタルアルデヒド(5%)	水/MeOH=371/119	
実施例5	RF-6	グルタルアルデヒド(5%)	水/MeOH=371/119	
実施例6	RF-7	グルタルアルデヒド(5%)	水/MeOH=371/119	20

【0092】

【表2】

表2

	シート No.	表面 状態	Re最小方向 角度(度)	耐湿熱性 (1)	(2)	残存架橋剤量 (重量%)	
実施例1	RF-1	良好	24	異常なし	異常有り	0.48%	
実施例2	RF-2	良好	26	異常なし	異常有り	0.50%	
実施例3	RF-3	スジ発生	24	異常なし	異常有り	0.49%	
比較例1	RF-4	良好	23	*異常有り	--	--	
実施例4	RF-5	良好	24	異常なし	異常なし	0.25%	40
実施例5	RF-6	良好	24	異常なし	異常なし	0.15%	
実施例6	RF-7	良好	24	異常なし	異常なし	0.14%	

備考:

\*異常有り:レチキュレーションの発生

【0093】

50

## 【実施例 7】

(カラー液晶表示装置の作製)

シャープ(株)製のTFT型液晶カラーテレビ6E-C3の偏光板を剥がして、液晶セルを挟むようにして、実施例1で得られた光学補償シート2枚を装着した。その後、一番外側に全体を挟むようにして、偏光板2枚を偏光軸が互いに直交するように貼り付け、本発明のカラー液晶表示装置を作成した。

【0094】

## 【比較例 2】

シャープ(株)製TFT型液晶カラーテレビ6E-C3の偏光板を剥がし、実施例7で用いたものと同じ偏光板2枚を、液晶セルを挟むようにして、偏光軸が互いに直交するように貼り付け、カラー液晶表示装置を作成した。

【0095】

得られたカラー液晶表示装置について、白表示、黒表示を行い、上下左右でのコントラスト比が10:1となる視角を測定した。即ち、得られたカラー液晶表示装置に矩形波の電圧を印加し、正面方向および上/下および左/右方向へ傾いた方向からのコントラストを、分光計(LCD-5000,大塚電子(株)製)を用いて測定し、コントラストが10となる上/下および左/右の視野角を求めた。

得られた結果を、表3に示す。

【0096】

【表3】

表3

	シート No.	視野角(度)	
		上下	左右
実施例7	RF-1	123	115
比較例6	--	50	70

【0097】

【発明の効果】

本発明の光学補償シートを用いたTN型液晶セルを有する液晶表示装置及びカラー液晶表示装置は、視野角が大きく拡大しており、視野角の増加に伴う黒表示部の反転、諧調の反転、画像の着色等の発生が大きく低減されており、優れた視野角特性を示すと共に耐久性についても格段に向上している。即ち、本発明の光学補償シートは、配向膜が架橋されたポリマーからなり、光学異方層の接着性が特に向上しており、これによりこのシートが組込まれ上記液晶装置における耐久性の向上につながっている。

また、本発明の光学補償シートの使用により、特にTFTのような非線形能動素子を有する液晶表示装置の視角特性を著しく改善することが可能で、視認性のすぐれた高品位の液晶表示装置を提供することができる。さらに、本発明の光学補償シートをMIMなどの3端子素子、TFDなどの2端子素子を用いたアクティブマトリクス液晶表示素子に適用しても優れた効果が得られることは言うまでもない。

【図面の簡単な説明】

【図1】透明支持体(フィルム)面内の主屈折率 $n_x$ 、 $n_y$ 、厚み方向の主屈折率 $n_z$ の

関係を概略的に示す図である。

【図2】本発明の光学補償シートの光学異方層の代表的構造を示す図である。

【図3】液晶表示装置の液晶層の代表的構造を示す図である。

【図4】本発明の光学補償シートの代表的構成及び三軸の主屈折率の関係を概略的に示す図である。

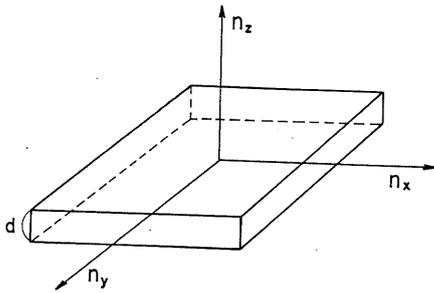
【図5】本発明の液晶表示装置の代表的構造を示す図である。

【図6】本発明のカラー液晶表示装置の代表的構造を示す図である。

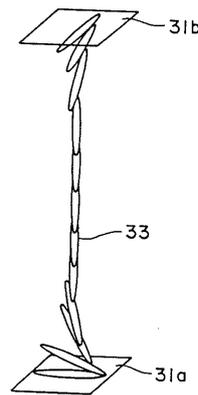
【符号の説明】

- 2 1、4 1 透明支持体
- 2 2、4 2 配向膜
- 2 3、4 3 光学異方層
- 2 3 a、2 3 b、2 3 c 液晶性ディスコティック化合物
- P a、P b、P c ディスコティック構造単位的面
- 2 1 a、2 1 b、2 1 c 透明支持体 2 1 の面に平行な面
- a、 b、 c 傾斜角
- 2 4 透明支持体の法線
- 3 1 a 3 1 b 基板
- 3 3 T N 液晶分子

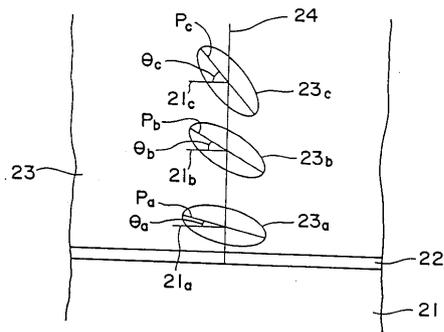
【図1】



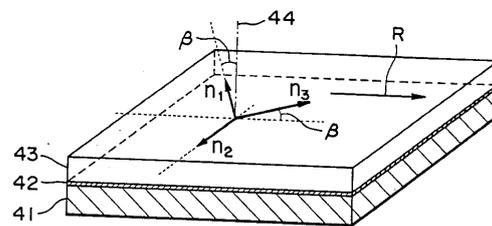
【図3】



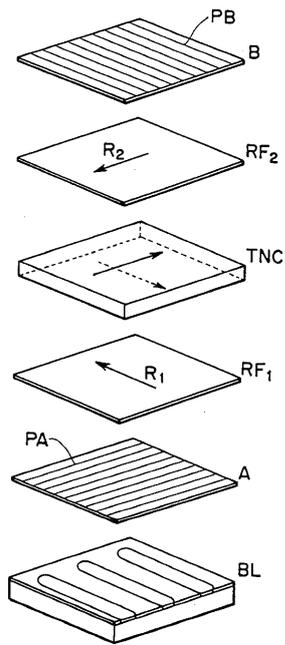
【図2】



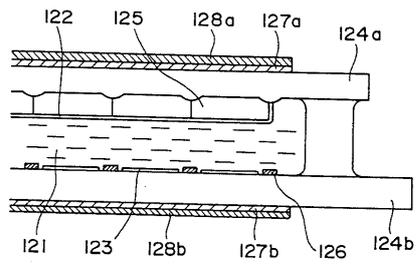
【図4】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

G02B 5/30