(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2006 年12 月7 日 (07.12.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/129656 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) *C08F 20/34* (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01) *C08J 7/04* (2006.01)
C08F 20/30 (2006.01) *G02F 1/13363* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/310766

(22) 国際出願日: 2006 年5 月30 日 (30.05.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2005-160143 2005 年5 月31 日 (31.05.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中田昌一 (NAKATA, Masakazu) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山２－１ 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 竹内敬人 (TAKEUCHI, Yoshito) [JP/JP]; 〒5220314 滋賀県犬上郡多賀町四手諏訪５１０－５ 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 安富康男 (YASUTOMI, Yasuo); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 新大阪ＭＴ－２ビル Osaka (JP).

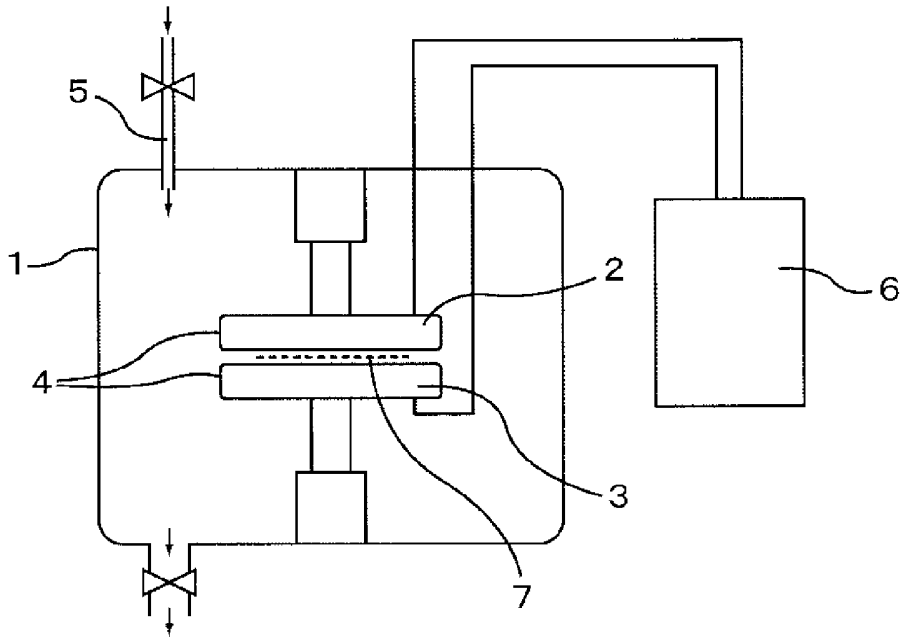
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

[続葉有]

(54) **Title:** MULTILAYER OPTICAL COMPENSATION FILM

(54) 発明の名称: 積層光学補償フィルム



(57) **Abstract:** Disclosed is a multilayer optical compensation film used for improving the image quality of a liquid crystal display. Specifically disclosed is a multilayer optical compensation film composed of a cycloolefin resin film and a homeotropically aligned liquid crystal layer arranged on the cycloolefin resin film. In this multilayer optical compensation film, a surface of the cycloolefin resin film in contact with the homeotropically aligned liquid crystal layer is subjected to an atmospheric pressure plasma treatment using an inert gas having an oxygen concentration of not more than 15% by volume.

[続葉有]

WO 2006/129656 A1

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明は、液晶表示装置の画質の改善に用いられる積層光学補償フィルムを提供することを目的とする。本発明は、シクロオレフィン系樹脂フィルムと、前記シクロオレフィン系樹脂フィルム上に積層された垂直配向性液晶層とからなる積層光学補償フィルムであって、前記シクロオレフィン系樹脂フィルムは、前記垂直配向性液晶層と接する側の表面に、酸素濃度が１５体積%以下である不活性ガスによる常圧プラズマ処理が施されている積層光学補償フィルムである。

明 細 書

積層光学補償フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、液晶表示装置の画質の改善に用いられる積層光学補償フィルムに関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置は、ノートパソコンやパソコン用モニタ等に使用されているが、近年では、大型テレビ用途にも採用され、急激に需要が増加している。

このような用途に用いられる液晶表示装置は、より広範囲から良好に視認されることが求められており、従来のTN方式の視野角依存性を改善したVA方式、IPS方式と呼ばれる方式が多く採用されている。しかしながら、これらの方式では、画像表示面の上下左右方向の視野角特性は向上しているものの、例えば、斜め方向から観察した場合にはコントラストや色再現性が不充分であり、更なる改善が求められている。

[0003] このような斜め方向からの視野角の低下は、液晶表示装置に用いられている偏光板の視野角特性が原因の1つであると考えられている。これを改善する方法として、例えば、特許文献1には、Nz係数が0．5となるような光学補償フィルムを用いることが開示されている。

[0004] 従来、このような光学補償フィルムとしては、特許文献2に開示されているように、延伸処理しようとする樹脂フィルムに収縮性フィルムをその収縮方向が延伸方向と直交するように貼合した後、加熱延伸するという方法で製造されるため、特にフィルム幅方向の歩留りが低く、近年需要が多い大型の液晶表示装置に用いられる大型の光学補償フィルムを製造することが困難となってきた。

[0005] このような問題に対して、近年、例えば、特許文献3に記載されているように、一軸又は二軸延伸処理されたフィルム層に垂直配向処理された液晶層を積層した、液晶積層型の光学補償フィルムが提案されている。

[0006] そして、この液晶積層型の光学補償フィルムのフィルム層の材料としては、ポリカーボネートやトリアセチルセルロースフィルムが用いられている。

しかし、このようなフィルム層を有する光学補償フィルムを用いて製造した液晶表示装置は、使用の際のバックライトの発熱により、光学補償フィルムのフィルム層が加熱され、発生した内部応力により光り抜けと呼ばれる、表示不良が生じるという問題があった。

[0007] このような問題に対して、近年、フィルム層の材料として耐熱性、低光弾性に優れたシクロオレフィン系樹脂が用いられるようになりつつある。しかし、シクロオレフィン系樹脂フィルム上に液晶溶液を塗工し、液晶層を形成しようとしてもはじきを生じるため塗工が困難であり、また、シクロオレフィン系樹脂フィルムと液晶層とは密着性が悪いという問題があった。

特許文献1:特開平4－305602号公報

特許文献2:特開平5－157911号公報

特許文献3:特開2003－149441号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記現状に鑑み、液晶表示装置の画質の改善に用いられる積層光学補償フィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、シクロオレフィン系樹脂フィルムと、前記シクロオレフィン系樹脂フィルム上に積層された垂直配向性液晶層とからなる積層光学補償フィルムであって、前記シクロオレフィン系樹脂フィルムは、前記垂直配向性液晶層と接する側の表面に、酸素濃度が15体積%以下である不活性ガスによる常圧プラズマ処理が施されている積層光学補償フィルムである。

以下に本発明を詳述する。

[0010] 本発明者らは、鋭意検討の結果、シクロオレフィン系樹脂フィルムの表面に特定の条件で常圧プラズマ処理を施すことにより、液晶溶液の塗工性、及び、得られる液晶層との密着性を著しく改善することができ、特に液晶層として垂直配向性液晶層を積層することにより、極めて高性能の光学補償フィルムが得られるということを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0011] 本発明の積層光学補償フィルムは、シクロオレフィン系樹脂フィルムと、前記シクロオレフィン系樹脂フィルム上に積層された垂直配向性液晶層とからなる。

[0012] 上記シクロオレフィン系樹脂フィルムは、シクロオレフィン系樹脂を成膜したものである。

上記シクロオレフィン系樹脂としては特に限定されず、例えば、ノルボルネン系樹脂、ジシクロペンタジエン系樹脂等が挙げられる。なかでも、不飽和結合を有さないか、又は、不飽和結合が水素添加されたものが好適に用いられ、例えば、1種又は2種以上のノルボルネン系モノマーの開環(共)重合体の水素添加物、1種又は2種以上のノルボルネン系モノマーの付加(共)重合体、ノルボルネン系モノマーとオレフィン系モノマー(エチレン、α－オレフィン等)との付加共重合体、ノルボルネン系モノマーとシクロオレフィン系モノマー(シクロペンテン、シクロオクテン、5，6－ジヒドロジシクロペンタジエン等)との付加共重合体、及び、これらの変性物等が挙げられ、具体的には、ZEONEX、ZEONOR(日本ゼオン社製)、ARTON(JSR社製)、TOPAS(チコナ社製)、APEL(三井化学社製)等が挙げられる。

[0013] 上記成膜の方法としては特に限定されず、従来公知の成膜方法を用いればよく、具体的には、例えば、シクロオレフィン系樹脂を押出機に供給して溶融、混練し、押出機の先端に取り付けた金型からフィルム状に押し出して長尺状のシクロオレフィン系樹脂フィルムを成膜する方法(溶融押出法)、シクロオレフィン系樹脂を有機溶媒中に溶解してなる溶液をドラム又はバンド上に流延した後に有機溶媒を蒸発させて長尺状のシクロオレフィン系樹脂フィルムを成膜する方法(溶液流延法)等が挙げられる。

なお、シクロオレフィン系樹脂フィルムの厚みが80μm以上となる場合には、溶液流延法では有機溶剤を充分に蒸発、除去させることが困難となることがあるので、溶融押出法を用いることが好ましい。

[0014] 上記シクロオレフィン系樹脂フィルムは、延伸処理されることにより位相差を有する位相差フィルムであってもよい。位相差フィルムを用いることにより、様々な光学特性を付与することが可能となる。

上記位相差フィルムは、上記シクロオレフィン系樹脂フィルムを延伸処理することによ

りシクロオレフィン系樹脂分子を所定方向に配向させたものである。上記延伸処理の方法としては、例えば、長尺状のシクロオレフィン系樹脂フィルムを、シクロオレフィン系樹脂のガラス転移温度Tg付近の温度領域において、横方向(幅方向)に延伸した後に縦方向(長さ方向)に延伸する方法、長尺状のシクロオレフィン系樹脂フィルムを、シクロオレフィン系樹脂のガラス転移温度Tg付近の温度領域において、縦方向(長さ方向)及び横方向(幅方向)に同時に延伸する方法、シクロオレフィン系樹脂フィルムを、シクロオレフィン系樹脂のガラス転移温度Tg付近の温度領域において、厚み方向に押圧力を加えて薄膜化して縦方向(長さ方向)及び横方向(幅方向)に同時に延伸する方法等が挙げられる。

[0015] 本発明の積層光学補償フィルムにおいては、上記シクロオレフィン系樹脂フィルムは、上記垂直配向性液晶層と接する側の表面に、酸素濃度が15体積%以下である不活性ガスによる常圧プラズマ処理が施されている。

上記常圧プラズマ処理が施されていることにより、シクロオレフィン系樹脂フィルム上に液晶溶液を塗工しやすくなり、液晶溶液からなる垂直配向性液晶層とシクロオレフィン系樹脂フィルムとは密着性に優れたものとなる。

[0016] 上記常圧プラズマ処理とは、電極間に導いた気体に電圧を印加することにより励起させてプラズマ化ガスとし、このプラズマ化ガスにより被処理物の表面に官能基を導入するものである。

[0017] 上記常圧プラズマ処理は、一対の対向電極を有し、該電極の対向面の少なくとも一方に固体誘電体が設置されている装置において行われることが好ましい。プラズマが発生する部位は、上記電極の一方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体と電極との間、上記電極の双方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体同士の間の空間である。この固体誘電体と電極との間又は固体誘電体同士の間に親水化処理の対象物体である疎水性樹脂フィルムを配置して常圧プラズマ処理を行う。

[0018] 上記電極としては特に限定されず、例えば、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属化合物等からなるものが挙げられる。

[0019] 上記対向電極は、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が略一定となる構造であることが好ましい。この条件を満たす電極構造としては

、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲面、対向平板型、同軸円筒型構造等が挙げられる。

[0020] 上記固体誘電体は、上記電極の対向面の一方又は双方に設置されていることが好ましい。この際、固体誘電体と設置される側の電極が密着し、かつ、接する電極の対向面を完全に覆うようにする。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じるためである。

上記固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよいが、好ましい厚さの下限が0．01mm、好ましい厚さの上限が4mmである。0．01mm未満であると放電プラズマを発生するのに高電圧を要し、4mmを超えると電圧印加時に絶縁破壊が起こりアーク放電が発生する。

[0021] 上記固体誘電体の材質としては特に限定されず、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

また、上記固体誘電体は、比誘電率が25℃環境下で2以上であることが好ましい。比誘電率が2以上の誘電体の具体例としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス、金属酸化膜等が挙げられる。さらに、高密度の放電プラズマを安定して発生させるためには、比誘電率が10以上の固体誘電体を用いることが好ましい。

比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18500程度のものが知られている。比誘電率が10以上の固体誘電体としては、酸化チタン5～50重量%、酸化アルミニウム50～95重量%で混合された金属酸化物被膜、又は、酸化ジルコニウムを含有する金属酸化物被膜からなり、その被膜の厚みが10～1000μmであるものを用いることが好ましい。

[0022] 上記電極間の距離としては特に限定されず、雰囲気ガスの圧力、酸素濃度、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマ放電処理されたフィルムを利用する目的等を考慮して決定され、好ましい下限は0．5mm、好ましい上限は50mmである。0．5mm未満であると、電極間における雰囲気ガス濃度の変動が大きく、処理が不均一になり易く、また、電極間に設置する被処理物の厚さが限定されてしまう。50mmを超

えると、均一な放電プラズマを発生させることが困難である。

また、印加する電圧はパルス電圧が好ましい。パルス波形はインパルス型、方形波型、変調型の波形のいずれでもよく、さらに印加電圧が正負の繰り返しであっても、正又は負のいずれかの極性側に電圧が印加される片波状の波形であってもよい。

[0023] パルス電圧の電圧立ち上がり時間としては特に限定されないが、好ましい下限は40ns、好ましい上限は100μsである。ここで、パルス電圧の電圧立ち上がり時間とは、電圧変化が連続して正である時間を意味する。40ns未満の電圧立ち上がり時間のパルス電圧を実現することは困難であり、100μsを超えると放電状態がアークに移行しやすく不安定なものとなり、パルス電圧による高密度プラズマ状態を期待できなくなる。より好ましい下限は50ns、より好ましい上限は5μsである。

また、パルス電圧の電圧立ち下がり時間も急峻であることが好ましく、パルス電圧の電圧立ち上がり時間と同様の100μs以下のタイムスケールであることが好ましい。パルス電界発生技術によっても異なるが、例えば、本発明の実施例で使用した電源装置では、パルス電圧の電圧立ち上がり時間と電圧立ち下がり時間とを同じ時間に設定することができる。

[0024] パルス電圧の周波数としては特に限定されないが、好ましい下限は0．5kHz、好ましい上限は100kHzである。0．5kHz未満であるとプラズマ密度が低いため処理に時間がかかりすぎ、100kHzを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。より好ましい下限は1kHzである。

[0025] 上記パルス電圧におけるパルス継続時間としては特に限定されないが、好ましい下限は1μs、好ましい上限は1000μsである。1μs未満であると放電が不安定なものとなり、1000μsを超えるとアーク放電に移行しやすくなる。より好ましい下限は3μs、より好ましい上限は200μsである。ここで、パルス継続時間とは、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電圧における、パルスが連続する時間を意味する。

さらに、放電を安定させるためには、放電時間1ms内に、少なくとも1μs継続するOFF時間を有することが好ましい。また、パルス電圧の印加において、直流を重畳してもよい。

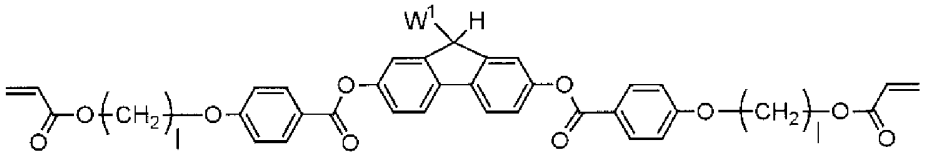
[0026] プラズマ放電を発生する雰囲気ガスは、少なくとも酸素ガスを含み、かつ、酸素濃度

が15体積%以下である不活性ガスである。酸素ガス以外の混合ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス等が挙げられ、酸素ガスと酸素以外のガスの体積比率は15:85～1:99の範囲でほぼ任意の比率で混合することができる。混合ガス中の酸素ガス濃度が15体積%を超えると、現時点で理由は不明であるが、処理基材表面に導入される酸素、窒素由来の成分が減少し、重合性液晶層の密着性が急激に低下する。酸素ガス濃度のより好ましい上限は10体積%である。また、混合ガス中の酸素ガス濃度の下限は特に限定されない。本発明においては常圧付近で処理を実施するため、完全に無酸素状態にするには大がかりな設備を必要とすることからあまり現実的ではなく、実質的にその程度の酸素の存在は許容される。

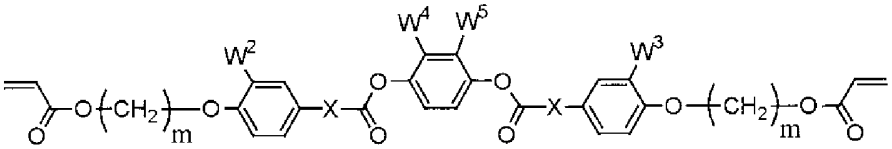
[0027] 上記常圧プラズマ処理の圧力としては特に限定されないが、好ましい下限は100Torr(約1．33×10^4Pa)、好ましい上限は800Torr(約10．7×10^4Pa)であり、より好ましい下限は700Torr(約9．33×10^4Pa)、より好ましい上限は780Torr(約10．4×10^4Pa)である。

[0028] 上記垂直配向性液晶層としては、垂直配向性を有する液晶からなるものであれば特に限定されない。このような垂直配向性液晶層としては、例えば、下記式(1)、(2)及び(3)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含有する重合性液晶組成物の重合体からなるもの等が挙げられる。

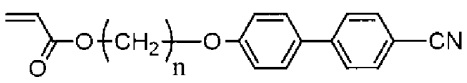
[0029] [化1]



(1)



(2)



(3)

上記式(1)において、W^1は水素又はメチルであり、lは4～6の整数である。

上記式(2)において、W^2及びW^3は水素、塩素又はフッ素であり、W^4及びW^5は水素

、塩素、メチル又はトリフルオロメチルであり、Xは単結合、エチレン結合又はエタン結合であり、mは4～6の整数である。

上記式(3)において、nは4～6の整数である。

[0030] 上記式(1)中、W^1がメチルでありmが4又は6の化合物は特開2003－238491号公報に記載の方法により合成することができる。

[0031] 上記式(2)中、W^2及びW^3が水素であり、W^4及びW^5が水素であり、Xが単結合であり、mが6の化合物はMakromol. Chem. 190, 2255－2268(1989)に記載の方法により合成することができる。

[0032] 上記式(2)中、W^2及びW^3が水素であり、W^4が水素であり、W^5がメチルであり、Xが単結合であり、mが6の化合物はMakromol. Chem. 190, 3201－3215(1989)に記載の方法により合成することができる。

[0033] 上記式(2)中、W^2及びW^3が水素であり、W^4がトリフルオロメチルであり、W^5がトリフルオロメチルであり、Xが単結合であり、mが6の化合物は特開2004－231638号公報に記載の方法により合成することができる。

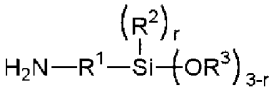
[0034] 上記式(2)中、W^2及びW^3が塩素又はフッ素であり、W^4が水素であり、W^5が塩素であり、Xが単結合であり、mが6の化合物はLiquid Crystals Vol30, No8, 979－984(2003)に記載の方法により合成することができる。

[0035] 上記式(3)中、mが4又は6の化合物はMacromolecules, 26, 6132－6134(1993)に記載の方法で合成することができる。

[0036] 本発明の積層光学補償フィルムにおいては、上記重合性液晶組成物のホメオトロピック配向を制御することにより、本発明の積層光学補償フィルムを用いてなる液晶表示装置の視野角特性を改善することが可能となる。

ホメオトロピック配向を制御する方法としては特に限定されず、例えば、上記重合性液晶組成物に下記式(4)で示されるような有機ケイ素化合物を添加する方法等が挙げられる。

[0037] [化2]



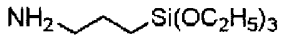
(4)

上記式(4)において、R^1は2～10個の炭素原子を有する直鎖状のアルキレンであり、このアルキレン中の隣り合わない1～2個の－CH_2－は－O－又は－NH－で置き換えられてもよい。R^2はメチル、エチル、プロピル又はイソプロピルである。R^3はメチル、エチル又はトリメチルシリルである。また、rは0～2の整数である。

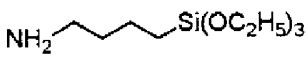
すなわち、化合物(4)はアミノ基と加水分解性のアルコキシ基又はトリメチルシリルオキシ基とを有するケイ素化合物である。

[0038] 上記式(4)の具体的構造としては特に限定されず、下記式(4－1)～(4－15)等が挙げられる。

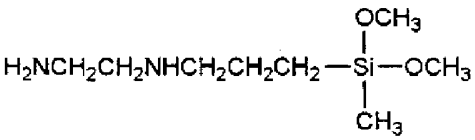
[0039] [化3-1]



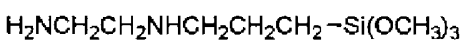
(4－1)



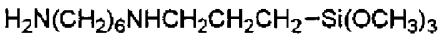
(4－2)



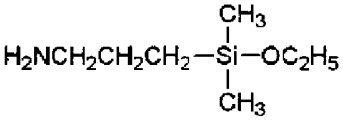
(4－3)



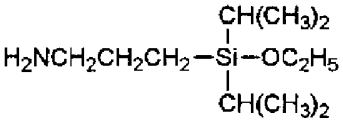
(4－4)



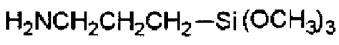
(4－5)



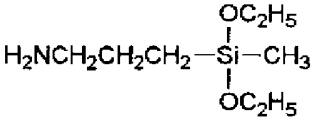
(4－6)



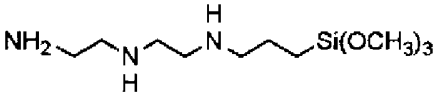
(4－7)



(4－8)

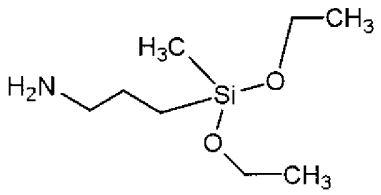


(4－9)

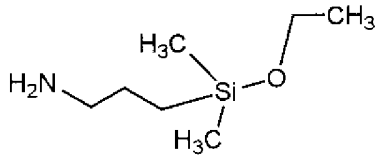


(4－10)

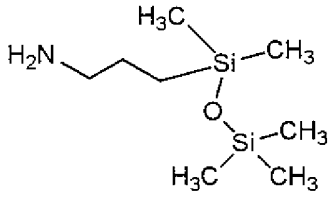
[化3-2]



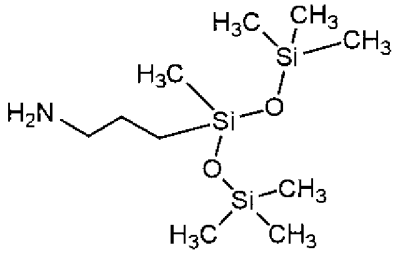
（４－１１）



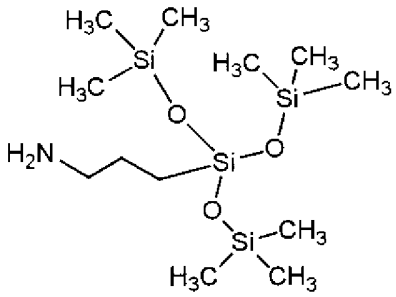
（４－１２）



（４－１３）



（４－１４）



（４－１５）

[0040] 安定したホメオトロピック配向を得るために、有機ケイ素化合物の配合量の好ましい

下限は重合性液晶化合物に対して0．01重量部、好ましい上限は0．30重量部であり、より好ましい下限は0．03重量部、より好ましい上限は0．20重量部であり、更に好ましい上限は0．15重量部である。

[0041] 本発明の積層光学補償フィルムの製造方法としては特に限定されず、例えば、シクロオレフィン系樹脂フィルムに酸素濃度が15体積%以下である不活性ガスを用いて常圧プラズマ処理を施す工程と、上記常圧プラズマ処理が施されたシクロオレフィン系樹脂フィルムの常圧プラズマ処理が施された面上に上記垂直配向性液晶層の原料となる上記重合性液晶組成物を溶剤に溶解した液晶溶液を塗工し、乾燥させる工程とを有する方法等が挙げられる。

このような積層光学補償フィルムの製造方法もまた、本発明の1つである。

[0042] 上記重合性液晶組成物を溶解する溶剤としては特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、n－ブチルベンゼン、ジエチルベンゼン、テトラリン、メトキシベンゼン、1，2－ジメトキシベンゼン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、乳酸エチル、乳酸メチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、γ－ブチロラクトン、2－ピロリドン、N－メチル－2－ピロリドン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、t－ブチルアルコール、ジアセトンアルコール、グリセリン、モノアセチン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ヘキシレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等が挙げられる。上記溶媒は単一化合物であってもよいし、混合物であってもよい。

[0043] 上記溶剤の割合としては特に限定されないが、重合性液晶組成物溶液全量を基準として、好ましい下限は60重量%、好ましい上限は98重量%である。60重量%未満であると、重合性液晶化合物の溶解性及び重合性液晶組成物溶液を塗工する際に最適な粘度が得られないことがあり、98重量%を超えると、溶剤コスト及び溶剤を蒸

発させる際の時間や熱量といった経済的観点から好ましくない。より好ましい下限は50重量%、より好ましい上限は90重量%であり、更に好ましい下限は70重量%、更に好ましい上限は85重量%である。

[0044] 上記重合性液晶組成物の重合速度を最適化するために、公知の光重合開始剤を用いてもよい。光重合開始剤の好ましい添加量としては特に限定されないが、組成物全量を基準として、好ましい下限は0．01重量%、好ましい上限は10重量%であり、より好ましい下限は0．1重量%、より好ましい上限は7重量%である。

[0045] 上記光重合開始剤としては特に限定されず、例えば、2－ヒドロキシ－2－メチル－1－フェニルプロパン－1－オン、1－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2，2－ジメトキシ－1，2－ジフェニルエタン－1－オン、イルガキュアー500、イルガキュアー2959、イルガキュアー907、イルガキュアー369、イルガキュアー1300、イルガキュアー819、イルガキュアー1700、イルガキュアー1800、イルガキュアー1850、ダロキュアー4265、イルガキュアー784、イルガキュアー754、イルガキュアーOXE01、p－メトキシフェニル－2，4－ビス(トリクロロメチル)トリアジン、2－(p－ブトキシスチリル)－5－トリクロロメチル－1，3，4－オキサジアゾール、9－フェニルアクリジン、1－(4－イソプロピルフェニル)－2－ヒドロキシ－2－メチルプロパン－1－オン、ベンジルジメチルケタール、2－メチル－1－[4－(メチルチオ)フェニル]－2－モルホリノプロパン－1－オン、及び、2，4－ジエチルキサントンとp－ジメチルアミノ安息香酸メチルとの混合物等が挙げられる。なお、ダロキュアー及びイルガキュアーはいずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のものである。更に、これらに公知の増感剤(イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントンなど)を添加してもよい。

[0046] 上記光ラジカル重合開始剤のその他の例としては、例えば、p－メトキシフェニル－2，4－ビス(トリクロロメチル)トリアジン、2－(p－ブトキシスチリル)－5－トリクロロメチル－1，3，4－オキサジアゾール、9－フェニルアクリジン、9，10－ベンズフェナジン、ベンゾフェノン／ミヒラーズケトン混合物、ヘキサアリールビイミダゾール／メルカプトベンズイミダゾール混合物、1－(4－イソプロピルフェニル)－2－ヒドロキシ－2－メチルプロパン－1－オン、ベンジルジメチルケタール、2－メチル－1－[4－(メチルチオ)フェニル]－2－モルホリノプロパン－1－オン、2，4－ジエチルキサントン／p

－ジメチルアミノ安息香酸メチル混合物、ベンゾフェノン／メチルトリエタノールアミン混合物等が挙げられる。

[0047] 上記塗工の方法としては特に限定されず、例えば、ダイコート法、ロールコート法、グラビアコート法、マイクログラビア法、スピンコート法、バーコート法等が挙げられる。本発明の積層光学補償フィルムにおいては、上記プラズマ放電処理工程を行うことによりシクロオレフィン系樹脂フィルムに対して液晶溶液を容易に塗工することが可能となり、また、塗工後には液晶層とシクロオレフィン系樹脂フィルムとの密着性が極めて優れる。

[0048] 上記液晶溶液を塗工する際には、塗工後に溶剤を除去して、上記シクロオレフィン系樹脂フィルム上に膜厚の均一な重合性液晶組成物の層、すなわち、垂直配向性液晶層を形成させる。溶剤除去の条件は特に限定されず、溶剤がおおむね除去され、重合性液晶組成物の塗膜の流動性がなくなるまで乾燥すればよい。室温での風乾、ホットプレートでの乾燥、乾燥炉での乾燥、温風や熱風の吹き付けなどを利用して溶剤を除去することができる。重合性液晶組成物に用いる化合物の種類と組成比によっては、塗膜を乾燥する過程で、塗膜中の重合性液晶組成物のネマチック配向が完了していることがある。従って、乾燥工程を経た塗膜は、後述する熱処理工程を経由することなく、重合工程に供することができる。しかしながら、塗膜中の液晶分子の配向をより均一化させるためには、乾燥工程を経た塗膜を熱処理し、その後に光重合処理することが好ましい。

[0049] 塗膜を熱処理する際の温度及び時間、光照射に用いられる光の波長、光源から照射する光の量等は、重合性液晶組成物に用いる化合物の種類と組成比、光重合開始剤の添加の有無やその添加量などによって、好ましい範囲が異なる。従って、以下に説明する塗膜の熱処理の温度及び時間、光照射に用いられる光の波長、光源から照射する光の量についての条件は、あくまでもおよその範囲を示すものである。

[0050] 塗膜の熱処理は、溶剤が除去され重合性液晶の均一配向性が得られる条件で行うことが好ましく、重合性液晶組成物の液晶相転移点以上で行ってもよい。熱処理方法としては、例えば、上記重合性液晶組成物がネマチック液晶相を示す温度まで塗膜を加温して、塗膜中の重合性液晶組成物にネマチック配向を形成させる方法等が

挙げられる。上記重合性液晶組成物がネマチック液晶相を示す温度範囲内で、塗膜の温度を変化させることによってネマチック配向を形成させてもよい。この方法は、上記温度範囲の高温域まで塗膜を加温することによって塗膜中にネマチック配向を概ね完成させ、次いで温度を下げることによってさらに秩序だった配向にする方法である。上記のどちらの熱処理方法を採用する場合でも、熱処理温度の好ましい下限は室温、好ましい上限は120℃であり、より好ましい上限は90℃であり、更に好ましい上限は70℃である。

また、上記熱処理時間の好ましい下限は5秒、好ましい上限は40分であり、より好ましい下限は10秒、より好ましい上限は10分であり、更に好ましい下限は20秒、更に好ましい上限は5分である。重合性液晶組成物からなる層の温度を所定の温度まで上昇させるためには、熱処理時間を5秒以上にすることが好ましい。生産性を低下させないためには、熱処理時間を2時間以内にすることが好ましい。このようにして本発明の重合性液晶層が得られる。

[0051] 上記光照射に用いられる光の波長は特に限定されないが、好ましい下限は150nm、好ましい上限は500nmであり、より好ましい下限は250nm、より好ましい上限は450nmであり、更に好ましい下限は300nm、更に好ましい上限は400nmである。上記光としては、例えば、電子線、紫外線、可視光線、赤外線(熱線)等を利用することができ、通常は、紫外線又は可視光線を用いればよい。光源の具体的例としては、例えば、低圧水銀ランプ(殺菌ランプ、蛍光ケミカルランプ、ブラックライト)、高圧放電ランプ(高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ)、ショートアーク放電ランプ(超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、水銀キセノンランプ)等が挙げられる。なかでも、メタルハライドランプ、キセノンランプ、及び、高圧水銀ランプが好適に用いられる。光源と重合性液晶層との間にフィルター等を設置して特定の波長領域のみを通すことにより、照射光源の波長領域を選択してもよい。光源から照射する光量としては特に限定されないが、好ましい下限は2mJ／cm^2、好ましい上限は5000mJ／cm^2であり、より好ましい下限は10mJ／cm^2、より好ましい上限は3000mJ／cm^2であり、更に好ましい下限は100mJ／cm^2、更に好ましい上限は2000mJ／cm^2である。光照射時の温度条件は、上記の熱処理温度と同様に設定されることが好ましい。

[0052] このような垂直配向性液晶層を用いることにより得られる本発明の積層光学補償フィルムは、極めて高い性能を発揮することができる。

[0053] 本発明の積層光学補償フィルムにおいて、シクロオレフィン系樹脂フィルムと垂直配向性液晶層とは、JIS K 5600－5－6のクロスカット法に準ずる方法により測定した付着性評価が0～2分類であることが好ましい。付着性評価が0～2分類であることによりシクロオレフィン系樹脂フィルムと垂直配向性液晶層との密着性が優れていることになり、本発明の積層光学補償フィルムの耐久性が優れたものとなる。

発明の効果

[0054] 本発明によれば、シクロオレフィン系樹脂フィルムからなる基材を選定することにより、バックライトの発熱によって基材に多少の応力がかかったとしても複屈折が殆ど変化しないため光抜け等の表示不良が発生せず、シクロオレフィン系樹脂フィルムの問題点であった液晶溶液の塗工性を著しく改善することができ、液晶層との密着性に優れた積層光学補償フィルムを提供することができる。即ち、リワーク時に基材と液晶層間に不測の剥離が発生することもなく、作業効率の向上に寄与できる。そして、本発明においては、特に垂直配向性液晶層とすることにより、容易に液晶層のホメオトロピック配向を制御することができる。

本発明の積層光学補償フィルムは、透明性、耐熱性に優れ、光弾性係数の小さなシクロオレフィン系樹脂フィルムを用いることから、バックライトの発熱により加熱されて基材に多少の応力がかかったとしても複屈折が殆ど変化しないため、光り抜け等の表示不良が発生することもない。

本発明によれば、液晶表示装置の画質の改善に用いられる積層光学補償フィルムを提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0055] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0056] (実施例1)

(シクロオレフィンフィルムの作製)

シクロオレフィン系樹脂として熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂(日本ゼオン社製

商品名「ゼオノア＃1420」)を用い、これを一軸押出機に供給して溶融、混練し、一軸押出機の先端に取り付けたTダイから溶融押出を行って、幅650mmで、かつ、平均厚みが65μmの長尺状のフィルムを得た。

[0057] (常圧プラズマ処理)

図1はプラズマ放電処理装置を示す。金属製チャンバー1内に、上部電極2(ステンレス(SUS304)製、大きさ:150mm×100mm)と、下部電極3(ステンレス(SUS304)製、大きさ:150mm×100mm)が金属チャンバー1と絶縁された状態で配置されている。電極間距離は2mmである。上部電極2及び下部電極3の電極対向面は、1．5mm厚のAl_2O_3の溶射膜4によって被覆されている。

上記シクロオレフィン系樹脂フィルム7を上部電極2と下部電極3の中間に配置した後、装置内が1Torr(約133Pa)になるまで油回転ポンプで排気を行った。排気後、窒素と酸素とを体積比95:5で混合した混合ガスを、ガス導入管5から装置内が760Torr(約1．01×10^5Pa)になるまで導入した。

パルス電源6より電極間に立ち上がり時間5μs、パルス幅100μs、周波数7kHz、電圧±5kVの交流パルス電圧を前記電極間に印加してプラズマ放電を行い、シクロオレフィン系樹脂フィルム7の片面にプラズマ放電処理を行った。なお、シクロオレフィン系樹脂フィルム7は、上部電極2と下部電極3との間を4m／分の速度で移動させながらプラズマ放電処理を行った。

[0058] (重合性液晶化合物(5)の合成)

(第1段階)

エタノール(1500mL)に3－(4－ヒドロキシフェニル)プロピオン酸(1150g)を加えた溶液を撹拌しながら、硫酸(230g)を10分かけて滴下して、その後5時間還流させた。反応溶液を濃縮し、得られた濃縮液を水(1000mL)に注ぎ入れ、酢酸エチルを加えて攪拌した。分液した後、酢酸エチル層を飽和炭酸ナトリウム溶液で中和し、少量の水で水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この酢酸エチル層から酢酸エチル及び未反応成分を溶剤留去して、1400gの濃縮物が得られた。濃縮物を減圧蒸留により精製して1144gの3－(4－ヒドロキシフェニル)プロピオン酸エチルを得た。沸点は160℃／4．0hPaであった。

[0059] (第2段階)

アイスバスで10℃に冷却した無水酢酸(1200mL)に6－クロロヘキサノール(800g)を加え、次にピリジン(934g)を10分かけて滴下した。敵下後、2時間還流させた。反応溶液を水に注ぎ、そこにトルエンを加えて撹拌した。トルエン層を分液して、これを飽和炭酸ナトリウム水溶液で中和し、少量の水で水洗した。その後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。このトルエン層からトルエン及び未反応成分を溶剤留去して濃縮物を得た。この濃縮物を減圧蒸留で精製して983gの6－アセトキシクロロヘキサンを得た。沸点は82℃／5．3hPaであった。

[0060] (第3段階)

3－(4－ヒドロキシフェニル)プロピオン酸エチル(400g)をジメチルホルムアミド(2800mL)に溶かした。そこへ水酸化ナトリウム(98g)を加え、40℃で30分撹拌した。塩の生成が目視で観察できた。6－アセトキシクロロヘキサン(515g)を加え80℃で7時間撹拌した。反応溶液を水(2000mL)に注ぎ、そこにトルエンを加えて攪拌した。分液した後、トルエン層を6N塩酸、飽和炭酸ナトリウム溶液、水の順番で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。このトルエン層から溶剤を留去して709gの濃縮物を得た。水酸化ナトリウム(185g)を水(400mL)に溶かし、そこへエタノール(600mL)と濃縮物709gを加えて加熱し、2時間還流させた。エバポレーターを用いて減圧下に反応液を濃縮し、得られた濃縮物を6N塩酸に注いだ。得られたスラリーをろ過して固形物を得、これをエタノールで再結晶して281gの(4－(6－ヒドロキシヘキシルオキシ)フェニル)プロピオン酸を得た。融点は109～112℃であった。

[0061] (第4段階)

(4－(6－ヒドロキシヘキシルオキシ)フェニル)プロピオン酸(200g)、N，N－ジメチルアニリン(100g)及びBHT(0．3g)をジオキサン(1000mL)に溶かした。そこへアクリル酸クロリド(74．3g)を10分かけて滴下し、60℃で5時間攪拌した。反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルを加えて攪拌した。酢酸エチル層を分液した後、水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この酢酸エチル層から溶剤を留去して固形物を得た。この固形物をトルエンに溶解し、多量のヘプタンに注いで再沈殿させて、213gの(4－(6－アクリロイルオキシヘキシルオキシ)フェニル)プロピオン酸を得た。融

点は64～68℃であった。

[0062] (第5段階)

(4－(6－アクリルオキシヘキシルオキシ)フェニル)プロピオン酸(150g)、2,3－ビス(トリフルオロメチル)ハイドロキノン(52.2g)、BHT(0.75g)、ジメチルアミノピリジン(15g)を塩化メチレン(900ml)に溶解した。この溶液に、DCC(N、N'－ジシクロヘキシルカルボジイミド)(100g)を塩化メチレン(300mL)に溶かした溶液を1時間かけて滴下した。更に2時間撹拌した後、水を加えて分液した。塩化メチレン層を6N塩酸、10%水酸化ナトリウム水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この塩化メチレン層から得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して下記式(5)で表される重合性液晶化合物(5)125gを得た。

[0063] (重合性液晶化合物(6)の合成)

(第1段階)

フルオレン(78.3g)及びTHF(700mL)の混合物を－70℃に冷却し、－60℃以下を保ちながらn－BuLi(300mL, 0.47mol相当)を滴下した。次いで、ヨウ化メチル(66.8g)を加えて徐々に室温に戻した。再び0℃に冷却し、3M－塩酸(300mL)を加え、反応混合物をトルエンで抽出した。得られた有機層を、飽和炭酸水素ナトリウム、飽和亜硫酸水素ナトリウム及び水を順次用いてよく洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この有機層から減圧下で溶剤を除去し、残留物をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、溶出液:トルエン／ヘプタン[40／60])及び再結晶(エタノール)によって精製して、淡黄色結晶の9－メチルフルオレン(57.4g)を得た。融点は47.3～48.8℃であった。

[0064] (第2段階)

0℃以下を保ちながら無水塩化アルミニウム(162.7g)を、9－メチルフルオレン(55g)及び塩化メチレン(800mL)の混合物に加え、深緑色の反応混合物を得た。この混合物に、0℃を保ちながら塩化アセチル(47.9g)の塩化メチレン(200mL)溶液を滴下し、徐々に室温に戻して12時間攪拌した。反応混合物を6M－塩酸と氷の混合物に投入して、有機層を分離させた。この有機層を飽和炭酸水素ナトリウム及び水を順次用いて十分に洗浄して、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この有機層から

減圧下で溶剤を除去し、得られた残留物をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、溶出液:ヘプタン／酢酸エチル[7／3])及び再結晶(エタノール)によって精製して、黄色結晶の2，7－ジアセチル－9－メチルフルオレン(30g)を得た。融点は127．9～129．0℃であった。

[0065] (第3段階)

2，7－ジアセチル－9－メチルフルオレン(30g)、塩化メチレン(300mL)、無水酢酸(35g)及び34%過酸化水素水(34．6g)の混合物に、36M－硫酸(12mL)を3℃以下を保ちながらゆっくりと滴下した。得られた混合物を24℃で7時間攪拌し、水に投入した。分離した有機層を飽和炭酸水素ナトリウム、10%亜硫酸水素ナトリウム及び水を順次用いて十分に洗浄して、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この有機層から減圧下で溶剤を除去し、得られた残留物をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、溶出液:ヘプタン／トルエン[6／4])及び再結晶(エタノール)によって精製して、無色結晶の2，7－ジアセチルオキシ－9－メチルフルオレン(12．4g)を得た。融点は138．6～139．7℃であった。

[0066] (第4段階)

2，7－ジアセチルオキシ－9－メチルフルオレン(12g)、水酸化リチウム・1水和物(3．42g)及びエチレングリコール(120mL)の混合物を1時間加熱還流した。反応混合物を6M－塩酸に投入して、酢酸エチルで抽出した。有機層を十分水洗してから無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この有機層から減圧下で溶剤を除去して、淡褐色結晶の2，7－ジヒドロキシ－9－メチルフルオレン(7．24g)を得た。融点は191．5～196．3℃であった。

[0067] (第5段階)

2，7－ジヒドロキシ－9－メチルフルオレン(0．5g)、4－(6－アクリロイルオキシヘキシルオキシ)安息香酸(1．52g)、EDC(エチレンジクロリド、0．99g)、DMAP(4－ジメチルアミノピリジン、5．76mg)及び塩化メチレン(30mL)の混合物を室温で12時間攪拌した。反応混合物に水を加え、分離した有機層を水洗してから無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この有機層から減圧下で溶剤を除去し、得られた残留物をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、溶出液:トルエン／酢酸エチル[95／5])及び再

結晶(エタノール／酢酸エチル)によって精製して、下記式(6)で表される重合性液晶化合物(6)0．19gを得た。

[0068] (重合性液晶化合物(7)の合成)

ω－ブロモヘキサン酸33．6gと塩化チオニル20．5gをベンゼン中で還流反応させ、1Torrの減圧蒸留により143－145℃の留分を採取し、対応する酸クロライド31．3gを得た。

次いで、20℃の無水エーテル中で、$LiAlH_4$ 5．6gを加え還元を行い、ω－ブロモアルコール14．0gを得た。

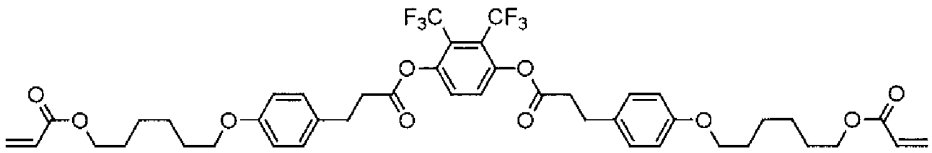
これを4－ヒドロキシ－4'－シアノビフェニルとKOHより得られた4－ヒドロキシ－4'－シアノビフェニルのカリウム塩18．1gとメタノール中で12時間還流反応させた。反応後、水－クロロホルムにて抽出、水洗後、Al_2O_3カラムを通して濃縮し、残渣をベンゼンにて再結晶して12．6gの4－(ヒドロキソヘキシロキシ)－4'－シアノビフェニルを得た。

これを室温で無水ベンゼン中トリエチルアミンの存在下、アクリル酸クロライド3．8gと反応させた。反応溶液は水洗し、$MgSO_4$で乾燥した後、ベンゼンを留去、メタノールで再結晶した。次いでベンゼンを溶媒としてシリカゲルカラムを通し、もう一度メタノールで再結晶して、下記式(7)で表される重合性液晶化合物(7)10．0gを得た。

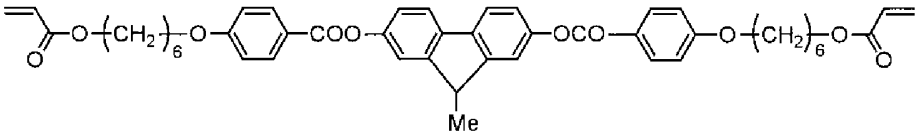
[0069] (重合性液晶組成物の調製)

重合性液晶化合物(5)20重量%、重合性液晶化合物(6)60重量%、重合性液晶化合物(7)20重量%に対して重量比0．03の光重合開始剤イルガキュアー907(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)及び重量比0．10の化合物(8)(サイラエースS330 チッソ社製)を添加した。この組成物にトルエンを加えて、溶剤が75重量%である重合性液晶組成物溶液(液晶溶液)を作製した。

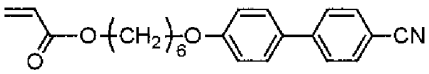
[0070] [化4]



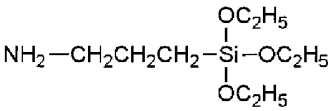
(5)



(6)



(7)



(8)

[0071] (積層光学補償フィルムの作製)

重合性液晶組成物溶液(液晶溶液)を10cm×10cmのガラス基板に保持されたシクロオレフィン系樹脂フィルムの表面処理面に、2000rpm、20sec、スピンコートにて塗布した。塗布後、70℃に保ったホットプレート上で溶媒を乾燥した。更にこれをハロゲンランプにてUV照射を行い硬化させることにより積層光学補償フィルムを作製した。なお、積算照射量は400mJ、雰囲気の酸素濃度は5%で行った。

[0072] (実施例2)

常圧プラズマ処理時の混合ガス濃度を窒素:酸素=90:10とした以外は、実施例1と同様にして積層光学補償フィルムを作製した。

[0073] (実施例3)

常圧プラズマ処理時の混合ガス濃度を窒素:酸素=85:15とした以外は、実施例1と

同様にして積層光学補償フィルムを作製した。

[0074] (比較例1)

常圧プラズマ処理を施していないシクロオレフィン系樹脂フィルムを用いた以外は、実施例1と同様にして積層光学補償フィルムを作製した。

[0075] (比較例2)

常圧プラズマ処理の代わりに春日電機社製のコロナ放電処理装置(高周波電源装置AGI－020)を使用し、処理強度0．2kW、速度4．0m／分でシクロオレフィン系樹脂フィルムの片面にコロナ放電処理を行った以外は実施例1と同様にして積層光学補償フィルムを作製した。

[0076] (比較例3)

常圧プラズマ処理時の混合ガス濃度を窒素:酸素＝79:21(大気)とした以外は、実施例1と同様にして積層光学補償フィルムを作製した。

[0077] (比較例4)

常圧プラズマ処理時の混合ガス濃度を窒素:酸素＝1:99とした以外は、実施例1と同様にして積層光学補償フィルムを作製した。

[0078] ＜評価＞

実施例1～3、及び、比較例1～4で得られた積層光学補償フィルム及び積層光学補償フィルムの作製工程について以下の評価を行った。結果を表1に示した。

[0079] (接触角の測定)

シクロオレフィン系樹脂フィルム上に液晶溶液を塗工した際のシクロオレフィン系樹脂フィルムと液晶溶液との接触角をKRUSS社製G2により測定した。

[0080] (はじき評価)

シクロオレフィン系樹脂フィルム上に液晶溶液を塗工した際のシクロオレフィン系樹脂フィルムに対する液晶溶液のはじき具合を目視により観察し、下記基準によりはじき評価を行った。

○ はじくことなく均一に塗工できた。

△ 若干はじきのためムラが生じたが塗工できた。

× はじきのため均一に塗工することが困難であった。

[0081] (密着性評価)

得られた積層光学補償フィルムに対して、液晶層のシクロオレフィン系樹脂フィルムに対する密着性をJIS K 5600－5－6のクロスカット法(1mm幅100マス)に準ずる方法により測定し、評価した。

[0082] (垂直配向性)

得られた積層光学補償フィルムに対して、位相差測定装置KOBRA－21ADH(王子計測機器株式会社製)を用いて、面内9点について正面方向での位相差とフィルム面に対する法線から45度傾斜させた方向からの全方位位相差測定を方位角15度間隔で行い、基材の位相差を補正した値を求め、下記基準により垂直配向性を評価した。

○ 全ての測定点において正面位相差が2nm以下で、斜め45度方向からの位相差のばらつきが5nm以下であった。

△ 1点以上、正面位相差が2nm以上であるか、45度方向からの位相差のばらつきが5nm以上であった。

× 外観試験において、正面、斜め方向とも光り抜けが見られなかった。

[0083] (外観)

得られた積層光学補償フィルムをクロスニコルに配設した偏光板間に挟み、目視にて評価した。

[0084] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
酸素濃度(体積%)	5	10	15	未処理	コロナ処理	21	99
接触角(度)	45	42	43	88	44	42	43
はじき	○	○	○	×	△	○	○
密着性評価 (n=5)	0	0	3	5	4	4	4
	0	0	3	5	4	4	4
	0	0	2	5	4	4	4
	0	0	0	5	4	4	4
	0	0	0	5	3	4	4
垂直配向性	○	○	○	—	△	○	○
外観(正面)	透明	透明	透明	白	透明	透明	透明
外観(斜め)	白	白	白	白	白(暗点あり)	白	白

産業上の利用可能性

[0085] 本発明によれば、液晶表示装置の画質の改善に用いられる積層光学補償フィルムを

提供することができる。

図面の簡単な説明

[0086] [図1]プラズマ放電処理装置の一例を示す模式図である。

符号の説明

[0087] 1 金属製チャンバー

2 上部電極

3 下部電極

4 固体誘電体被膜

5 ガス導入管

6 パルス電源

7 シクロオレフィン系樹脂フィルム

請求の範囲

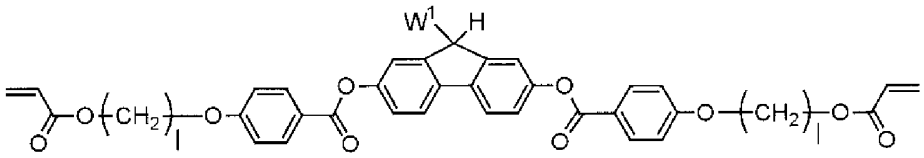
[1] シクロオレフィン系樹脂フィルムと、前記シクロオレフィン系樹脂フィルム上に積層された垂直配向性液晶層とからなる積層光学補償フィルムであって、

前記シクロオレフィン系樹脂フィルムは、前記垂直配向性液晶層と接する側の表面に、酸素濃度が15体積%以下である不活性ガスによる常圧プラズマ処理が施されている

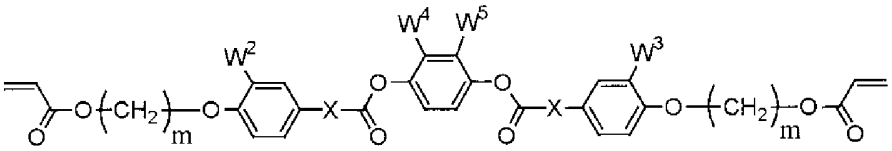
ことを特徴とする積層光学補償フィルム。

[2] 垂直配向性液晶層は、下記式(1)、(2)及び(3)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含有する重合性液晶組成物の重合体からなることを特徴とする請求項1記載の積層光学補償フィルム。

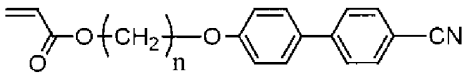
[化1]



(1)



(2)



(3)

上記式(1)において、W^1は水素又はメチルであり、lは4～6の整数である。

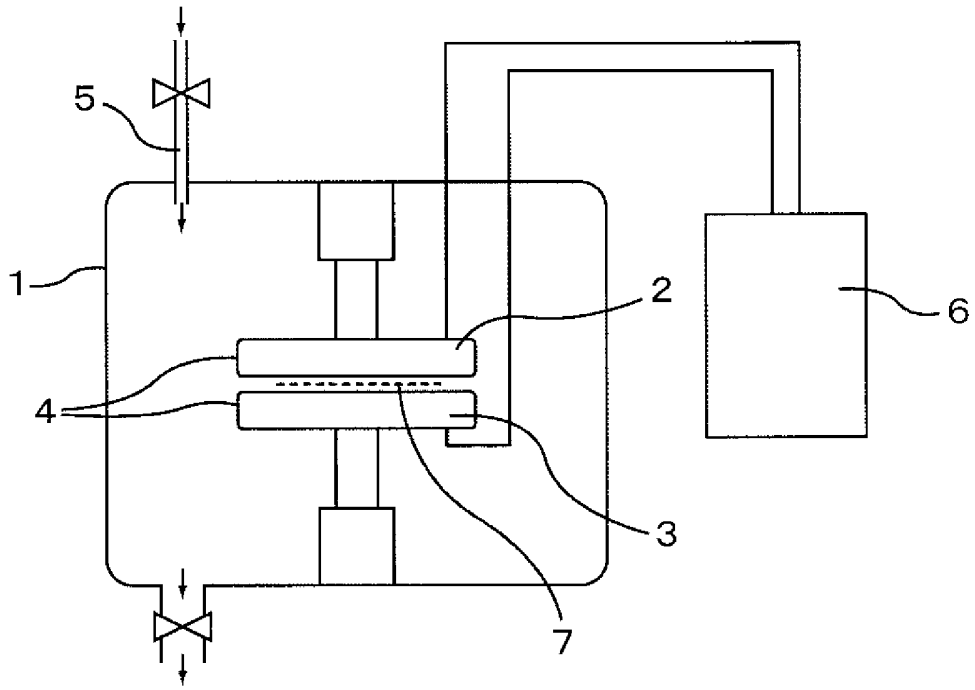
上記式(2)において、W^2及びW^3は水素、塩素又はフッ素であり、W^4及びW^5は水素、塩素、メチル又はトリフルオロメチルであり、Xは単結合、エチレン結合又はエタン結合であり、mは4～6の整数である。

上記式(3)において、nは4～6の整数である。

[3] シクロオレフィン系樹脂フィルムと垂直配向性液晶層とは、JIS K 5600－5－6のクロスカット法に準ずる方法により測定した付着性評価が0～2分類であることを特徴とする請求項1又は2記載の積層光学補償フィルム。

[4] シクロオレフィン系樹脂フィルムに酸素濃度が15体積%以下である不活性ガスを用いて常圧プラズマ処理を施す工程と、前記常圧プラズマ処理が施されたシクロオレフィン系樹脂フィルムの常圧プラズマ処理が施された面上に垂直配向性液晶層の原料となる重合性液晶組成物を溶剤に溶解した液晶溶液を塗工し、乾燥させる工程とを有することを特徴とする積層光学補償フィルムの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/310766

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02B5/30(2006.01)i, *B32B27/32*(2006.01)i, *C08F20/30*(2006.01)i, *C08F20/34*(2006.01)i, *C08J7/04*(2006.01)i, *G02F1/13363*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G02B5/30, B32B27/32, C08F20/30, C08F20/34, C08J7/04, G02F1/13363

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-149441 A (Nitto Denko Corp.), 21 May, 2003 (21.05.03), Claims; Par. Nos. [0033] to [0040], [0053] to [0056] & US 2005/0037155 A1 & WO 2003/0042732 A1	1-4
Y	JP 2002-226616 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 14 August, 2002 (14.08.02), Claims; Par. Nos. [0001], [0028] to [0034] (Family: none)	1-4
Y	JP 2003-3266 A (Konica Corp.), 08 January, 2003 (08.01.03), Claims; Par. Nos. [0035] to [0036], [0049] to [0052] (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 August, 2006 (21.08.06)	05 September, 2006 (05.09.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３１０７６６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/30(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, C08F20/30(2006.01)i, C08F20/34(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, G02F1/13363(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/30, B32B27/32, C08F20/30, C08F20/34, C08J7/04, G02F1/13363

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 2003-149441 A（日東電工株式会社）2003.05.21, 請求項,【0033】-【0040】,【0053】-【0056】 & US 2005/0037155 A1 & WO 2003/0042732 A1	1-4
Y	JP 2002-226616 A（積水化学工業株式会社）2002.08.14, 請求項,【0001】,【0028】-【0034】　（ファミリーなし）	1-4
Y	JP 2003-3266 A（コニカ株式会社）2003.01.08, 請求項,【0035】-【0036】,【0049】-【0052】（ファミリーなし）	1-4

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２１．０８．２００６	０５．０９．２００６

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	山村　浩	２Ｏ　９２１９
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１	