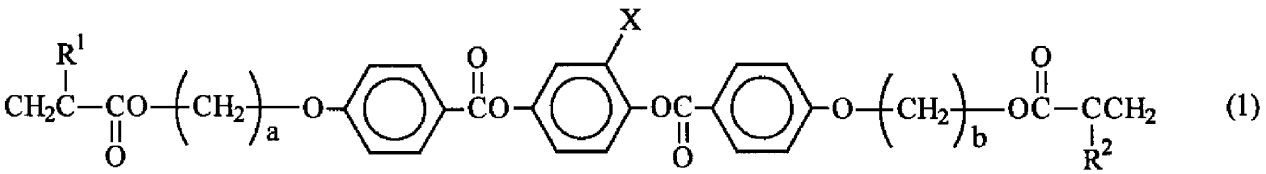
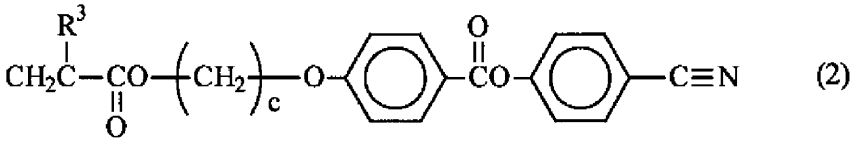
【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】平成18年9月7日(2006.9.7)

【公開番号】特開2001-55573(P2001-55573A)
【公開日】平成13年2月27日(2001.2.27)
【出願番号】特願平11-230694
【国際特許分類】
Ｃ０９Ｋ　19/20　　(2006.01)
Ｇ０２Ｆ　 1/13363　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ０９Ｋ　19/20
Ｇ０２Ｆ　 1/13363

【手続補正書】
【提出日】平成18年7月25日(2006.7.25)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【書類名】明細書
【発明の名称】液晶フィルム
【特許請求の範囲】
【請求項１】　下記一般式（１）で表される化合物（Ｉ）および下記の一般式（２）で表される化合物（ＩＩ）を含有する光硬化型液晶性組成物の薄層からなり、前記組成物が液晶状態において形成するネマチック配向を、薄層への光照射によって固定化した液晶フィルム。
【化１】



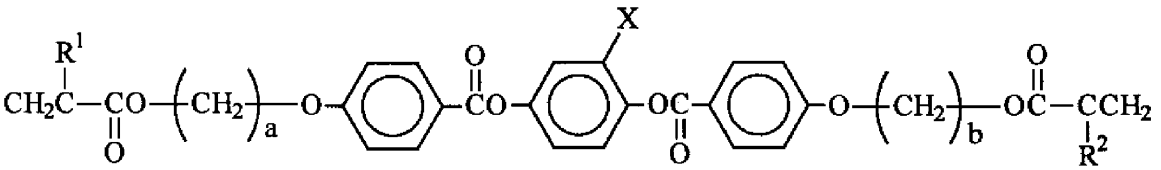
(1)



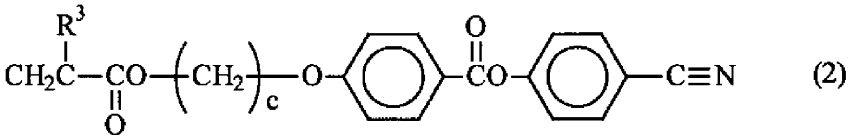
(2)

（一般式（１）及び（２）において、R^1，R^2 及びR^3 はそれぞれ独立に水素又はメチル基を示し、Ｘは水素、塩素、臭素、ヨウ素、炭素数１～４のアルキル基、メトキシ基、シアノ基及びニトロ基からなる群から選ばれる一つを示し、ａ，ｂ，ｃはそれぞれ２～１２の整数を示す。）
【請求項２】　配向膜を持たない支持基板上に、前記の光硬化型液晶性組成物の溶液を塗布して塗膜を形成させ、その塗膜を乾燥して溶媒を除去した後、塗膜に光照射を行う液晶フィルムの製造法。
【請求項３】　支持基板がトリアセチルセルロースフィルム、または表面鹸化処理もしくは表面コロナ放電処理が施されたトリアセチルセルロースフィルムである請求項２記載の液晶フィルム製造法。

【請求項４】　薄層における液晶分子の配向状態が、ネマチックハイブリッド配向である請求項１記載の液晶フィルム。
【請求項５】　請求項１記載の液晶フィルムから構成される光学補償素子。
【請求項６】　請求項１記載の液晶フィルムと偏光板との組合せからなる楕円偏光板。
【請求項７】　請求項５記載の光学補償素子を備えた液晶表示装置。
【請求項８】　請求項５記載の光学補償素子と、光学的に負の異方性を示す光学部材とを備えた液晶表示装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、光硬化型液晶性組成物を用いた液晶フィルム、前記フィルムの製造方法、前記液晶フィルムからなる光学補償素子および光学補償素子を備えた液晶表示装置に関する。
【０００２】
【従来の技術】
光硬化型液晶性化合物は、ポリマーネットワーク液晶を用いた光拡散型ディスプレイ、ポリマー安定化強誘電性液晶ディスプレイなどの能動素子、光重合誘発型液晶相分離フィルム、あるいは光硬化により耐久性を高めた各種光学補償フィルムなどへの応用が近年報告され、その需要は高まり、またその光学的な性質や物性にも注目されている（J.L.Fergason et.al., SID Dig.Tech.Paper, 16, 68(1985), P.S.Drzaic, J.Appl.Phys., 60, 2142(1986), T.Fujisawa et.al., 1989Japan Display, 690(1989)など）。
光硬化型液晶性化合物は、室温付近の低温域における流動性の高さを有しながら配向後に光照射等により固定化した後には比較的強靱な膜が得られること等から、所望の配向構造を実現しやすく、さらにはフィルム品質としても良好なものが得られる可能性が極めて高い。しかしながら、これまでの光硬化型液晶性化合物は、液晶成分のコストや合成の難易度の点で多くの課題を残しており、このことが光硬化型液晶性化合物を用いた光学補償フィルムが量産化、市場拡大をする上で大きな障害になっている。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、低コストで合成容易な２種類の化合物を必須の成分とする光硬化型液晶性組成物を用いることにより、光学補償素子として好適な液晶フィルムを見出し遂に発明を完成した。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
すなわち本発明の第１は、下記の一般式（１）で表される化合物（Ｉ）と、一般式（２）で表される化合物（ＩＩ）を含有する光硬化型液晶性組成物の薄層からなり、前記組成物が液晶状態において形成するネマチック配向を、薄層への光照射によって固定化した液晶フィルムに関する。
【化２】



(1)



(2)

（一般式（１）及び（２）において、R^1，R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素又はメチル基を示し、Ｘは水素、塩素、臭素、ヨウ素、炭素数１～４のアルキル基、メトキシ基、シアノ基及びニトロ基からなる群から選ばれる一つを示し、ａ，ｂ，ｃはそれぞれ２～１２の整数を示す。）

本発明の第２は、配向膜を持たない支持基板上に、前記光硬化型液晶性組成物の溶液を塗布する工程と、その塗膜を乾燥する工程と、乾燥塗膜を光照射で硬化させる工程を含む液晶フィルムの製造法に関する。

本発明の第３は、塗膜の支持基板にトリアセチルセルロースフィルム、または表面鹸化処理もしくは表面コロナ放電処理が施されたトリアセチルセルロースフィルムを用いることを特徴とする液晶フィルムの製造法に関する。

また本発明の第４は、前記配向状態が、ネマチックハイブリッド配向であることを特徴とする前記液晶フィルムに関する。

また本発明の第５は、前記液晶フィルムで構成されることを特徴とする光学補償素子に関する。

また本発明の第６は、前記液晶フィルムと偏光板との組合せからなる楕円偏光板に関する。

また本発明の第７は、前記液晶フィルムを備えた液晶表示装置に関する。

さらに本発明の第８は、前記液晶フィルムと光学的に負の異方性を示す光学部材とを備えた液晶表示装置に関する。

【０００５】

【発明の実施の形態】

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明で使用される化合物（Ｉ）を示す一般式（１）において、（メタ）アクリロイロキシ基と芳香環とのスペーサーとなるアルキル鎖長ａ及びｂは、２～１２、好ましくは４～１０、さらに好ましくは６～９である。ａ及びｂが０である場合、すなわち、（メタ）アクリロイロキシ基と芳香環が直接結合している化合物や、ａ及びｂが１である化合物は、加水分解を受けやすいく、安定性に欠けるばかりか、化合物自体の結晶性が高くなる恐れがある。またａ及びｂが１３を越える化合物は、アイソトロピック転移温度（ＴＩ）が低下する恐れがある。いずれにせよ上記範囲から外れると、化合物（Ｉ）の液晶性を示す温度範囲が狭くなり望ましくない。また、上記一般式（１）におけるＸは、水素、塩素、臭素、ヨウ素、炭素数１～４のアルキル基、メトキシ基、シアノ基、ニトロ基のいずれであっても差し支えないが、塩素又はメチル基であることが好ましい。

一方、一般式（２）で表わされる化合物（ＩＩ）は、それ単独では通常液晶性を示さないが、これを化合物（Ｉ）に添加して組成物とした場合には、組成物全体として液晶性を示す。化合物（Ｉ）との相溶性を考慮すると、化合物（ＩＩ）のアルキル鎖長ｃは、２～１２、好ましくは４～１０、さらに好ましくは６～９である。

一般式（１）及び一般式（２）における R^1，R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表すが、なかでも液晶相を示す温度範囲の広さから R^1，R^2 及び R^3 は、共に水素原子であることが望ましい。

【０００６】

化合物（Ｉ）の合成方法は特に限定されるものではない。例えば、Ｘがメチル基である化合物（Ｉ）は、１当量のメチルヒドロキノンと２当量の４－（（メタ）アクリロイロキシアルコキシ）安息香酸とのエステル化反応により合成することができる。エステル化反応としては、上記安息香酸を酸クロリドやスルホン酸無水物などで活性化し、これとメチルヒドロキノンとを反応させる方法等が挙げられる。また、ジシクロヘキシルカルボジイミド（ＤＣＣ）等の縮合剤を用いて直接カルボン酸単位とメチルヒドロキノンの反応を行っても良い。これ以外の方法としては、１当量のメチルヒドロキノンと２当量の４－（ベンジルオキシアルコキシ）安息香酸とのエステル化反応をまず行い、次に水素添加反応等により脱ベンジル化した後、分子末端をアクリロイル化する方法等が例示できる。この場合、メチルヒドロキノンと４－（ベンジルオキシアルコキシ）安息香酸とのエステル化反応を行うに際しては、メチルヒドロキノンをジアセテートに導入した後、上記の安息香酸と溶融状態で反応させて直接エステル体を得ることも可能である。

同様にして、一般式（１）のＸがメチル基でない化合物（Ｉ）も、対応する置換基を有するヒドロキノンをメチルヒドロキノンの代わりに用いて上と同様の反応を行うことにより得ることができる。

【０００７】

化合物（ＩＩ）の合成方法にも特別な限定はない。例えば、１当量の４－シアノフェノールと１当量の４－（（メタ）アクリロイロキシアルコキシ）安息香酸とのエステル化反応により合成することができる。エステル化反応の方法としては、化合物（Ｉ）の場合と同様に、上記安息香酸を酸クロリドやスルホン酸無水物などで活性化し、これと４－シアノフェノールとを反応させる方法等が挙げられる。またはＤＣＣ等の縮合剤を用いて直接カルボン酸単位と４－シアノフェノールの反応を行っても良い。

上記の如くして合成した化合物（Ｉ）及び化合物（ＩＩ）には、適宜精製処理を施すことが望ましいが、その精製処理にも特別な制限はなく、公知の手法が採用可能である。

【０００８】

本発明に係る硬化型液晶性組成物は、前記の化合物（Ｉ）及び化合物（ＩＩ）を必須成分として含有する。この液晶性組成物における化合物（Ｉ）及び化合物（ＩＩ）の組成比（重量比）は、製造せんとする液晶フィルムの特性や、化合物（Ｉ）及び化合物（ＩＩ）の種類、例えば、一般式（１）及び一般式（２）におけるアルキル鎖長（ａ，ｂ，ｃ）の如何によって最適値が異なるので一概には言えないが、通常は化合物（Ｉ）：化合物（ＩＩ）＝９９：１～５０：５０、好ましくは９５：５～６０：４０、さらに好ましくは９０：１０～６５：３５、最も好ましくは８５：１５～７０：３０の範囲である。

組成比が９９を越える場合は、化合物（Ｉ）に起因する結晶性の強さによりフィルムを液晶状態で固定化することが困難となる恐れがある。また、組成比が１未満の場合、つまり、化合物（Ｉ）の量が化合物（Ｉ）と化合物（ＩＩ）の合計量の５０重量％未満である場合には、組成物としてのアイソトロピック転移温度（ＴＩ）が低下し、液晶状態を保持できる温度範囲が極端に狭くなる恐れがあるため、例えば、プロセスマージンが無くなるといった問題が生じる可能性がある。

本発明の光硬化型液晶性組成物においては、一般式（１）および一般式（２）中のアルキル鎖長（ａ，ｂ，ｃ）の異なる複数の化合物（Ｉ）及び／又は化合物（ＩＩ）を使用することができる。この場合でも、化合物（Ｉ）及び化合物（ＩＩ）の組成比（重量比）は、上記したところと同様である。

【０００９】

本発明の光硬化型液晶性組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において化合物（Ｉ）、化合物（ＩＩ）以外の液晶性化合物及び／又は非液晶性化合物を適宜配合することもできる。これら化合物の配合量は、本発明の光硬化型液晶性組成物に含まれる化合物(Ｉ)および化合物(ＩＩ)の構造や両者の組成比などによって変動するので一概には規定できないが、通常は４０重量％以下、好ましくは３０重量％以下、より好ましくは２０重量％以下である。この配合量が４０重量％を越える場合は、組成物の液晶性が損なわれたり

、液晶層の層分離が起こる恐れがある。

配合可能な化合物としては、例えば、多価アルコールと一塩基酸又は多塩基酸とのポリエステルプレポリマーに（メタ）アクリル酸を反応して得られるポリエステル（メタ）アクリレート；ポリオール基と２個のイソシアネート基を持つ化合物を反応させた後、（メタ）アクリル酸を反応させて得られるポリウレタン（メタ）アクリレート；ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ポリカルボン酸ポリグリシジルエステル、ポリオールポリグリシジルエーテル、脂肪酸又は脂環式エポキシ樹脂、アミンエポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と、（メタ）アクリル酸を反応して得られるエポキシ（メタ）アクリレート等の光重合性化合物や組成物、またアクリル基やメタクリル基を有する光重合性の液晶性化合物や液晶性組成物等が挙げられる。

【００１０】

また、本発明の光硬化型液晶性組成物には、必要に応じて、光反応開始剤を適宜添加することができる。光反応開始剤の添加量は、光硬化型液晶性組成物に対し、通常０．０１～２０重量％、好ましくは０．１～１０重量％、さらに好ましくは０．５～５重量％の範囲で選ばれる。光反応開始剤は特に限定されるものではないが、一般的には、ベンジル（別名：ビベンゾイル）、ベンゾイルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、４－ベンゾイル－４′－メチルジフェニルサルファイド、ベンジルメチルケタール、ジメチルアミノメチルベンゾエート、２－ｎ－ブトキシエチル－４－ジメチルアミノベンゾエート、ｐ－ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、３，３′－ジメチル－４－メトキシベンゾフェノン、メチロベンゾイルフォーメート、２－メチル－１－（４－（メチルチオ）フェニル）－２－モルフォリノプロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタン－１－オン、１－（４－ドデシルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、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、２－クロロチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン２，４－ジイソプロピルチオキサントン、２，４－ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、１－クロロ－４－プロポキシチオキサントン等の１種または２種以上が使用される。念のため付言すれば、本発明の光硬化型液晶性組成物を構成する化合物（Ｉ）と化合物（ＩＩ）の種類ないしは組成比などによっては、光反応開始剤を全く用いずに、ＥＢ（電子ビーム）を照射することにより硬化させることもできる。

本発明の光硬化型液晶性組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で増感剤を添加することも可能である。

【００１１】

本発明の液晶フィルムは、上記した光硬化型液晶性組成物を支持基板上に塗布して塗膜を形成させ、その塗膜中の組成物が液晶状態で形成するネマチック配向を、塗膜への光照射で固定化する方法により調製することができる。

支持基板には、その表面に液晶性組成物の塗膜が形成できるものがいずれも使用可能であって、例えば、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリケトンサルファイド、ポリエーテルスルフォン、ポリスルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリアリレート、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、セルロース、トリアセチルセルロースおよびその部分鹸化物、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などのプラスチックフィルムが使用できる。これらのプラスチックフィルムは、一軸延伸フィルムであって良く、また二軸延伸フィルムであっても差し支えない。また、これらのプラスチックフィルムは、親水化処理や疎水化処理などの表面処理を施したものであってもよい。プラスチックフィルムは積層フィルムであっ

てもよい。
プラスチックフィルムに代えて、表面にスリット状の溝をつけたアルミニウム、鉄、銅などの金属基板や、表面をスリット状にエッチング加工したアルカリガラス、ホウ珪酸ガラス、フリントガラスなどのガラス基板等を用いることもできる。

【００１２】

支持基板には、塗膜形成に先立って、通常ラビング処理が施されるが、そのラビング処理は支持基板に直接施されていても良く、また、支持基板上に予め配向膜を設け、その配向膜にラビング処理を施しても良い。配向膜としては、例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリビニルアルコール等が例示できる。ラビング処理には任意の方法が採用できるが、通常はレーヨン、綿、ポリアミド等の素材からなるラビング布を金属ロール等に捲き付け、支持基板または配向膜に接した状態でロールを回転、移動させる方法、ロールを固定したまま支持基板側を移動させる方法等が採用される。
また支持基板の種類によっては、その表面に酸化珪素を斜め蒸着して配向能を付与することもできる。

【００１３】

本発明の液晶フィルムの製造には、支持基板にトリアセチルセルロースフィルムを使用することが特に望ましい。トリアセチルセルロースフィルムは、配向膜なしでも適度な配向能を有し、しかも光学的に十分な透明性と等方性を備えていることから、当該フィルム上で得られる液晶フィルムは、その支持基板を含めた状態で各種光学用途に用いることができるからである。
トリアセチルセルロースフィルムは、セルロースを、例えば、無水酢酸にて酢化して得られるトリアセチルセルロースから製造することができる。ここでいうトリアセチルセルロースとは、酢化度が４０％以上のアセチルセルロースを指し、酢化度とは、セルロースの持つ水酸基が酢酸基に置換された割合を意味する。トリアセチルセルロースを塩化メチレンなどの有機溶剤に溶かして溶液とし、これを、例えば、金属板などの上に塗布した後、溶媒を除去することによってトリアセチルセルロースフィルムを得ることができる。このフィルムは、必要に応じて可塑剤や安定剤などを含むことができる。可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレエートなどのフタル酸エステル類、トリフェニルホスフェート、トリアセチンなどが挙げられる。また、トリアセチルセルロースフィルムには、必要に応じてさらに延伸処理を施すこともできる。フィルムの厚さには特別な限定はないが、通常、１μｍ～２ｍｍ、好ましくは５～５００μｍ、さらに好ましくは１０～２００μｍの範囲が選ばれる。

【００１４】

トリアセチルセルロースフィルムは、これをそのまま支持基板として用いることができるが、必要に応じて、このフィルムには鹸化処理、コロナ放電処理、ＵＶ－オゾン処理等の表面処理が施される。鹸化処理は、アルカリ水溶液中にトリアセチルセルロースフィルムを浸積させることにより行うことができる。アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等が通常用いられ、アルカリ濃度は通常０．０１～１０規定、好ましくは０．１～５規定、さらに好ましくは０．５～３規定である。またアルカリ水溶液の温度は、通常０～９０度、好ましくは２０～７０度、さらに好ましくは２５～６０度である。浸積時間については、通常５秒～２４時間、好ましくは１０秒～２時間、さらに好ましくは２０秒～３０分である。アルカリ水溶液に浸積した後、必要に応じて洗浄・乾燥工程を加える。洗浄には、純水や希塩酸水、希硫酸水、リン酸緩衝溶液などが用いられる。洗浄は、洗浄槽やシャワー等の設備により行われ、その後、温風乾燥機等の乾燥工程に供することにより表面が鹸化されたトリアセチルセルロースフィルムを得ることができる。

【００１５】

本発明に係る光硬化型液晶組成物の塗膜形成は、当該組成物を適当な溶媒に溶かし、その溶液を使用する。溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ｎ－ブチルベンゼン、ジエチルベンゼン、テトラリン等の炭化水素類、メトキシベンゼン、１，２-

ジメトキシベンゼン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、２，４－ペンタンジオン等のケトン類、酢酸エチル、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－ブチロラクトン等のエステル類、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、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤、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、テトラクロロエタン、トリ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、オルソジクロロベンゼン等のハロゲン系溶剤、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のアルコール類、フェノール、パラクロロフェノール等のフェノール類などが使用できる。単独溶媒としては、ｎ－ブチルベンゼン、ジエチルベンゼン等の炭化水素類、あるいはプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールモノエーテルアセテート系溶剤が好適であり、混合溶媒としては、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、シクロヘキサノン、２，４－ペンタンジオン等のケトン類と、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類との混合系が好適である。

なお、溶媒の選定にあたっては、支持基板の耐溶剤性も考慮しなければならない。例えば、トリアセチルセルロースフィルムなどのように耐溶剤性に乏しいフィルムを支持基板とした場合には、溶媒の浸食性等を考慮する必要がある。先に例示した溶媒は、トリアセチルセルロースフィルムなどのように耐溶剤性に乏しい基板を用いた場合にも好適に用いることができる。

塗布溶液の濃度は、光硬化型液晶性組成物の溶解性や最終的に目的とする液晶フィルムの膜厚に依存するため一概には言えないが、通常１～６０重量％、好ましくは３～４０重量％の範囲である。

【００１６】

また塗布溶液には、塗布を容易にするために界面活性剤等を本発明の効果を損なわない範囲で適宜加えても良い。界面活性剤としては、例えば、イミダゾリン、第四級アンモニウム塩、アルキルアミンオキサイド、ポリアミン誘導体等の陽イオン系界面活性剤、ポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレン縮合物、第一級あるいは第二級アルコールエトキシレート、アルキルフェノールエトキシレート、ポリエチレングリコール及びそのエステル、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸アミン類、アルキル置換芳香族スルホン酸塩、アルキルリン酸塩、脂肪族あるいは芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物等の陰イオン系界面活性剤、ラウリルアミドプロピルベタイン、ラウリルアミノ酢酸ベタイン等の両性系界面活性剤、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンアルキルアミン等の非イオン系界面活性剤、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル基及び親水性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基及び親油基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基含有ウレタン等のフッ素系界面活性剤などが挙げられる。上記界面活性剤の添加量は、界面活性剤の種類、光硬化型液晶性組成物の組成比、化合物（Ｉ）及び化合物（ＩＩ）の種類、溶媒の種類、支持基板の種類等により異なるため一概にはいえないが、光硬化型液晶性組成物の重量に対する比率にして、通常１０ｐｐｍ～１０％、好ましくは１００ｐｐｍ～５％、さらに好ましくは０．１％～１％の範囲である。

【００１７】

光硬化型液晶性組成物の溶液を支持基板上に塗布するに際しては、例えば、スピンコート法、ロールコート法、プリント法、浸漬引き上げ法、カーテンコート法（ダイコート法）等がいずれも採用可能である。

溶液の塗布後は溶媒を乾燥除去し、支持基板上に膜厚の均一な光硬化型液晶性組成物の塗膜層を形成させる。溶媒除去条件は特に限定されず、溶媒がおおむね除去でき、塗膜層

が流動したり流れ落ちたりさえしなければよい。通常、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媒を除去することができる。

この乾燥工程は、支持基板上に均一に形成された液晶性組成物の塗膜層から、溶媒を除去することを目的とするが、光硬化型液晶性組成物の組成比、化合物（Ｉ）及び化合物（ＩＩ）の種類等によっては、塗膜を乾燥する過程で、塗膜中の組成物がサーモトロピックに、あるいはライオトロピックに、ネマチック配向を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、硬化工程に供することができる。しかし、塗膜中の液晶分子の配向をより均一化させる目的で、乾燥工程を経た塗膜には熱処理を施し、その後に光硬化処理を施すことが好ましい。

【００１８】

熱処理は、通常、塗膜を形成している光硬化型液晶性組成物の液晶転移点以上で行われる。熱処理方法の一例は、前記組成物がネマチック液晶相を呈する温度まで塗膜を加温して塗膜中の組成物にネマチック配向を形成させる方法である。他の一例は、組成物がネマチック液晶相を呈する温度範囲よりもさらに高温の温度域まで、塗膜を加温して組成物を等方性液体状態とし、しかる後、ネマチック液晶相を呈する温度範囲にまで塗膜温度を下げる方法である。また別法として、組成物がネマチック液晶相を呈する温度範囲内で、塗膜の温度を変化させることによって、さらに詳しくは、上記温度範囲の高温域まで塗膜を加温することにより、塗膜中の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配向の秩序度を向上させる方法も採用することができる。

熱処理温度及び熱処理時間は、光硬化型液晶組成物の組成比、化合物（Ｉ）及び化合物（ＩＩ）の種類等により異なるため一概には言えないが、上記したいずれの熱処理方法を採用する場合でも、熱処理温度は通常４０～２２０℃、好ましくは５０～１８０℃、さらに好ましくは６０～１６０℃の範囲で適宜選択され、熱処理時間は通常５秒～２時間、好ましくは１０秒～４０分、さらに好ましくは２０秒～２０分の範囲で選ばれる。５秒より短い場合、光硬化型液晶組成物層の温度が所定温度まで上昇せずに配向不十分となる恐れがある。また２時間より長い場合には、生産性が低下するので望ましくない。

【００１９】

塗膜中に形成された光硬化型液晶性組成物のネマチック配向状態は、光照射によって塗膜を光硬化させることで固定化される。

光照射に用いられる光の波長は特に限定されず、電子線、紫外線、可視光線、赤外線（熱線）等から適宜選択される。通常、紫外線または可視光線で、波長１５０～５００ｎｍ、好ましくは２５０～４５０ｎｍ、さらに好ましくは３００～４００ｎｍの照射光が好適に用いられる。

光源としては、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）などが挙げられる。なかでもメタルハライドランプやキセノンランプ、高圧水銀ランプ灯からの紫外線や可視光線が最も一般的であり、本発明にも好適に用いることができる。なお前記光源と光硬化型液晶性組成物の塗膜層との間にフィルター等を設置して特定の波長領域を露遮することにより、照射光源の波長領域を選択して光硬化をおこなってもよい。

【００２０】

光源から照射する光の量は、光硬化型液晶性組成物の組成比、化合物（Ｉ）及び化合物（ＩＩ）の種類、また光反応開始剤の添加量等によって適宜選択されるので一概には言えないが、通常２～５０００ｍＪ／ｃｍ^2、好ましくは１０～３０００ｍＪ／ｃｍ^2、さらに好ましくは１００～２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の範囲である。

また光照射時の温度条件は、光硬化型液晶性組成物の液晶相挙動や流動性、硬化性などに強く影響されるため一概には言えないが、通常０～２００℃、好ましくは２０～１８０℃、さらに好ましくは２５～１６０℃の範囲である。

但し、室温付近の低温領域にスメクチック液晶相や結晶相などの高次相を持ち、それよ

り高温側の温度領域にネマチック液晶相領域を有するような液晶性組成物のネマチック配向状態を固定化する場合には、高次相－ネマチック液晶相の相転移点以上の温度で光照射を行わなければならない場合がある。また、光照射に供する塗膜中の液晶性組成物が既にネマチック配向を形成し、しかも当該配向が過冷却によって固定化されている場合がある。このような状態では、液晶相がガラス化され流動性に乏しくなり、硬化速度が遅くなることも起こりうるが、上記温度条件を高温側に設定して光照射することにより、すなわち光硬化型液晶性組成物に熱を加え、再度液晶に流動性を持たせ後に光照射を行うといった方法等を採用することにより短時間で効率よく光硬化を進行させることができる。

さらに光照射は一定の温度条件下で行う必然性はない。例えば、加熱下で光照射をおこなった後、冷却し、再度光照射を行うこともできる。このように異なる温度条件下において数回に分けて光照射をおこなう方法等を採用することによって、光反応の反応率をさらに向上させることができる。

【００２１】

光照射雰囲気は、光硬化型液晶性組成物の硬化性、光反応開始剤の種類、照射光の強度、光照射温度等の様々な要因により一概に言えないが、光硬化型液晶性組成物の硬化阻害、配向破壊、着色、またオゾン発生等が起こる可能性がある場合には、例えば、窒素ガス雰囲気下で光照射を行うことが望ましい。また、塗膜を適当なカバーフィルムで覆って光照射を行うこともできる。カバーフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリアリレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ酢酸ビニルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエチレン－酢酸ビニル共押し出しフィルム等が使用可能である。

光照射によって塗膜を硬化させた後は、必要に応じて、加温下にエージング処理を行うことができる。このエージング処理によって、液晶性組成物の光硬化反応を完遂させることができる。

【００２２】

上に例示した方法で製造することができる本発明の液晶フィルムは、光学的に正の複屈折性を有していることから、様々な光学分野で利用することができ、中でも、ハイブリッドネマチック配向が固定されている本発明の液晶フィルムは、ツイステッドネマチック型液晶表示装置（以下、ＴＮ－ＬＣＤという。）の視野角補償素子として使用することができ、また、各種ＬＣＤに配置される偏光板に、前記フィルムを組み合わせることで楕円偏光板として好適に使用することができる。

ここで、ネマチックハイブリッド配向とは、ネマチック配向した液晶分子のダイレクターの方向とフィルムの一方の面との成す角度が、フィルムの厚さ方向に連続的に異なる配向形態をいう。従って、ネマチックハイブリッド配向を固定化した液晶フィルムは、フィルム全体として光軸を持たず、また、液晶分子の配向処理法としてラビング法を採用している場合には、液晶分子ダイレクターのフィルム面内への投影軸（以下、配向軸という。）は、基本的にラビングした方向（以下、ラビング軸という。）に一致する。

【００２３】

ネマチックハイブリッド配向を固定化した液晶フィルムを視野角改良用光学補償素子として用いる場合、フィルム作成時に使用した支持基板が、光学的に実質上透明であり、しかも等方であれば、支持基板と共に上記の光学補償素子として用いることができる。しかし、支持基板付きでは光学補償素子として相応しくない場合には、液晶フィルムを光学的に実質上透明で等方なフィルムに転写して使用する。

転写方法としては、光学グレードの接着剤を媒介にして、光学的に実質上透明で等方なフィルムを液晶フィルムにラミネートし、接着剤が硬化してからフィルム調製に用いて支持基板を剥離する方法が通常採用される。転写用フィルムには、例えば、フジタック（富士写真フィルム製）、コニカタック（コニカ製）などのトリアセチルセルロースフィルム、ＴＰＸフィルム（三菱化成製）、アートンフィルム（日本合成ゴム製）、ゼオネックス

フィルム（日本ゼオン製）、アクリプレンフィルム（三菱レーヨン製）等が使用できる。また同様の操作により液晶フィルムをガラス基板などに転写することもできる。

【００２４】

液晶フィルム製造の際の支持基板として、トリアセチルセルロースフィルム等のように実質上透明かつ等方なフィルムまたは支持基板を用いた場合には、上記のような転写操作は必ずしも必要ではない。しかし、光学補償素子に要求される光学特性や素子の信頼性を考慮して適宜転写操作を行うことが推奨される。

本発明の液晶フィルムを視野角改良用光学補償素子に使用する場合には、表面保護、強度増加、環境信頼性向上などを目的として、透明プラスチックフィルムなどの保護層を、液晶フィルム表面に設けることもでき、その保護層としては例えば、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリエーテルスルフォン、ポリスルフォン、ポリアリレート、ポリイミド、アモルファスポリオレフィン、トリアセチルセルロースなどのプラスチック基板又はフィルムが使用でき、これを液晶フィルムに積層させるに当っては、光学グレードの接着剤が使用される。

【００２５】

ネマチックハイブリッド配向を固定化した液晶フィルムを、視野角改良用光学補償素子として用いる際には、その液晶フィルムは、下記の３つの光学パラメーター、具体的には、見かけのリターデーション値、ダイレクターの角度範囲及び平均チルト角を兼備していることが望ましい。

【００２６】

＜見かけのリターデーション値＞

ネマチックハイブリッド配向を固定化した液晶フィルムにおいては、ダイレクターに平行な方向の屈折率（以下、n_eという。）と、垂直な方向の屈折率（以下、n_oという。）が異なっており、n_eからn_oを引いた値を見かけの複屈折率とした場合、見かけのリターデーション値は、見かけの複屈折率と絶対膜厚との積で与えられる。

視野角改良用光学補償素子として使用する本発明の液晶フィルムは、フィルム法線方向から見た場合の見かけのリターデーション値が、５５０ｎｍの単色光に対して、通常５～５００ｎｍ、好ましくは１０～３００ｎｍの範囲、さらに好ましくは１５～１５０ｎｍにある。見かけのリターデーション値が５ｎｍ未満の時は、十分な視野角改良効果が得られない恐れがあり、５００ｎｍを越える場合は、斜めから見たときに液晶ディスプレーに不必要な色付きが生じる恐れがある。

【００２７】

＜ダイレクターの角度範囲＞

光学補償素子に使用される液晶フィルムの膜厚方向におけるダイレクターの角度範囲は、フィルム界面における液晶分子ダイレクターと該ダイレクターのフィルム界面への投影成分がなす鋭角側の角度が、フィルムの一方の面において通常６０～９０度、好ましくは８０～９０度の角度の範囲にあり、他方の面において通常０～５０度、好ましくは０～３０度の範囲にあることが視野角改良効果の点から望ましい。

【００２８】

＜平均チルト角＞

平均チルト角とは、液晶分子ダイレクターと該ダイレクターの基板平面への投影成分との成す角度の膜厚方向での平均値を意味する。

視野角改良用光学補償素子に用いる液晶フィルムの平均チルト角は、通常１０～６０度、好ましくは２０～５０度の範囲にある。平均チルト角が１０度より小さい場合または６０度より大きい場合には、一定の視野角改良効果を得ることはできるものの、十分な視野角改良効果を得ることができない恐れがある。

【００２９】

次に上記した光学パラメーターの制御方法について説明するが、視野角改良用光学補償素子に求められる各パラメーターの最適値は、補償すべき能動素子の種類やその能動素子の光学パラメーターに強く依存するため、一概には規定できない。従って、ここではＴＮ

－ＬＣＤ用の光学補償素子として用いる場合について説明する。

【００３０】

＜見かけのリターデーション値の制御＞

見かけのリターデーション値は、前述の如く見かけの複屈折率と絶対膜厚との積で与えられる。この見かけの複屈折率は、液晶分子がチルトしている関係で、その平均チルト角に依存するために、見かけのリターデーション値は絶対膜厚を変化させた場合に必ずしも絶対膜厚とは比例関係にならない。すなわち、絶対膜厚の変化により平均チルト角も同時に変化する。しかしながら、以下に説明する平均チルト角の制御方法によって、ある範囲内においては平均チルト角をほぼ一定に保ったまま絶対膜厚を変化させることができる。この場合、見かけのリターデーション値は絶対膜厚におおむね比例すると考えて良く、この範囲内においては絶対膜厚を制御することで前記リターデーション値を制御することができる。

＜平均チルト角の制御＞

次いで液晶フィルムの膜厚方向における角度制御（平均チルト角の制御）について説明する。

本発明の液晶フィルムはネマチックハイブリッド配向を形成しており、フィルム界面近傍における正の一軸性液晶分子のダイレクターとフィルム平面との成す角度の絶対値が、該フィルムの上面または下面の一方においては、０～５０度、また当該面の反対面では６０～９０度の範囲である。この条件において平均チルト角を所望の角度に制御する方法の一つは、本発明の液晶フィルムの材料に用いた光硬化型液晶性組成物における化合物（Ｉ）と化合物（ＩＩ）の組成比を調整する方法である。また、当該液晶性組成物に、化合物（Ｉ）及び化合物（ＩＩ）以外の成分を添加することでも、平均チルト角を制御することができる。さらに、液晶フィルムの平均チルト角は、支持基板上に塗布する液晶性組成物溶液の調製に使用した溶剤の種類や溶質濃度、界面活性剤の種類や添加量、支持基板あるいは配向膜の種類やラビング条件、乾燥条件、熱処理条件、さらに配向後の光硬化工程での照射雰囲気や照射時温度等、液晶フィルム製造プロセスのほとんど全ての条件が多少なりとも依存している。従って、光硬化型液晶性組成物の最適化と共に、前記製造プロセスの諸条件を適宜選択することにより、平均チルト角を所望の角度に制御することができる。

【００３１】

進んで、本発明の液晶フィルムからなる視野角改良用光学補償素子を、ＴＮ－ＬＣＤに配置する際の諸条件について説明する。

ＴＮ－ＬＣＤを駆動方式で分類すると、単純マトリクス方式と、能動素子を電極として用いるアクティブマトリクス方式とに分類され、後者はさらにＴＦＴ（Ｔｈｉｎ Ｆｉｌｍ Ｔｒａｓｉｓｔｏｒ）電極を能動素子に用いるものと、ＭＩＭ（Ｍｅｔａｌ Ｉｎｓｕｌａｔｏｒ Ｍｅｔａｌ）電極又はＴＦＤ（ＴｈｉｎＦｉｌｍ Ｄｉｏｄｅ）電極を能動素子に用いるものとに細分化できる。本発明の光学補償素子は、いずれの駆動方式のＴＮ－ＬＣＤに対しても顕著な視野角改良効果を発現することができる。

尚、公知技術であるハーフトーングレースケール方式（画素分割方式）やドメイン分割方式は、ＬＣＤの視野角改良を液晶セル側から行うという試みで考えられたものであるが、このような視野角がある程度改良されたＬＣＤに対しても、本発明の光学補償素子は有効であって、更なる視野角改良効果を発現する。

また、ＴＮ－ＬＣＤを表示モードで分類すると、ノーマリーホワイトモード、すなわち、電場を印加しないときに白表示となるモードと、ノーマリーブラックモード、すなわち、電場を印加しないときに黒表示となるモードがある。本発明の光学補償素子は、これらのどちらのモードに対しても適用可能であるが、ノーマリーホワイトモードのＴＮ－ＬＣＤに対する視野角改良効果がより顕著である。

【００３２】

本発明の光学補償素子は、ＬＣＤの偏光板と駆動用液晶セルとの間に配置すればよく、光学補償素子の設置枚数は問わない。実用的には、１枚または２枚の光学補償素子を設置

することが好ましい。

より具体的な配置条件を説明するにあたり、光学補償素子の上下、前記補償素子のチルト方向および駆動用液晶セルのプレチルト方向をそれぞれ以下のように定義する。

まず光学補償素子の上下を、前記補償素子を構成する液晶フィルムのフィルム界面近傍における液晶分子ダイレクターとフィルム平面との成す角度によって上下面を区別し、液晶分子ダイレクターとフィルム平面との成す角度が鋭角側で６０～９０度の角度を成している面をｂ面、該角度が鋭角側で０～５０度の角度を成している面をｃ面とそれぞれ定義する。そして、前記光学補償素子のｂ面から液晶フィルム層を通してｃ面を見た場合、液晶分子ダイレクターとダイレクターのｃ面への投影成分が成す角度が鋭角となる方向で、かつ投影成分と平行な方向を、光学補償素子のチルト方向と定義する。

また、駆動用液晶セルのプレチルト方向は次のように定義する。すなわち、駆動用液晶セルのセル界面では、駆動用低分子液晶はセル界面に対して平行ではなく、ある角度もって傾いており（一般にこれをプレチルト角と言う。）、セル界面の駆動用低分子液晶ダイレクターと、ダイレクターの界面への投影成分とがなす角度が鋭角である方向で、かつダイレクターの投影成分と平行な方向を、駆動用液晶セルのプレチルト方向と定義する。以上の定義に基づいて光学補償素子１枚をＴＮ－ＬＣＤに配置する場合について説明する。

【００３３】

光学補償素子は偏光板と駆動用液晶セルの間に配置し、セルの上面側でも下面側のどちらでもよく、光学補償素子のチルト方向と、前記補償素子が隣接していない駆動用液晶セル基板のプレチルト方向との成す角度を考慮して配置する。例えば、駆動用液晶セルの上側に光学補償素子を配置する場合、光学補償素子に隣接する駆動用液晶セル基板とは、駆動用液晶セルの上側基板であり、隣接しない前記基板とは駆動用液晶セルの下側基板をそれぞれ意味する。

本発明では、前記光学補償素子のチルト方向と、前記報償素子が隣接しない駆動用液晶セル基板のプレチルト方向とがおおよそ平行になるように、あるいはおおよそ垂直になるように光学補償素子を配置することが好ましい。ここで、おおよそ平行とは、チルト方向とプレチルト方向とがなす角度が、絶対値として０～１５度又は１６５～１８０度、好ましくは０～１０度又は１７０～１８０度、さらに好ましくは０～５度又は１７０～１８０度の範囲にあることを意味し、おおよそ垂直とは、チルト方向とプレチルト方向とがなす角度が、絶対値として７５～１０５度、好ましくは８０～１００度、さらに好ましくは８５～９５度の範囲にあることを意味する。チルト方向とプレチルト方向との成す角度が１５～７５度および１０５～１６５度の範囲にある場合には、十分な視野角改良効果が得られない恐れがある。

【００３４】

２枚の光学補償素子をＴＮ－ＬＣＤに配置する際には、２枚の光学補償素子は、上下一対の偏光板に挟まれた駆動用液晶セルの上面および／または下面に、それぞれ１枚ずつまたは２枚重ねて配置する。用いる光学補償素子２枚は、同一のパラメータを有する前記補償素子であっても、また異なるパラメーターを有する光学補償素子であっても構わない。２枚の光学補償素子を駆動用液晶セルの上下にそれぞれ１枚配置する場合、その配置条件には上記した１枚配置の条件が上下それぞれに適用される。すなわち、それぞれの光学補償素子のチルト方向と前記補償素子が隣接していない駆動用液晶セル基板のプレチルト方向とが、先に説明した如く、おおよそ平行又はおおよそ垂直になるよう、光学補償素子を配置することで視野角が改良されたＴＮ－ＬＣＤを得ることができる。

【００３５】

また２枚の光学補償素子を重ねて駆動用液晶セルの上側または下側のいずれか一方に配置する場合は、液晶セルに近い側の光学補償素子の配置条件に、上記した１枚配置の条件が適用される。すなわち、当該光学補償素子のチルト方向と、２枚１組の補償素子が隣接していない駆動用液晶セル基板のプレチルト方向とは、おおよそ平行であるか、あるいはおおよそ垂直である。そして、２枚目の光学補償素子は、１枚目の光学補償素子と偏光板の間に配置され、１枚目の光学補償素子に隣接した液晶セル界面でのネマチック液晶のプ

レチルト方向と２枚目の光学補償素子のチルト方向とが、上記した如く、おおよそ平行になるか、あるいはおおよそ垂直になるよう配置される。こうすることで、視野角が改良されたＴＮ－ＬＣＤを得ることができる。

光学補償素子に使用される本発明の液晶フィルムは、これに含まれる液晶分子がネマチックハイブリッド配向を形成している関係で、光学補償素子としての機能がフィルムの上面と下面で等価ではないが、本発明の液晶フィルムを光学補償素子としてＴＮ－ＬＣＤに配置する場合には、液晶フィルムの液晶分子ダイレクターの方向とフィルム平面と成す角度がより大きい(６０～９０度である)フィいるム面が偏光板に向くように、液晶フィルムを配置することによって、より顕著な視野角改良効果を得ることができる。

【００３６】

本発明の液晶フィルムは、それ単独でも視野角改良用光学補償素子として優れた性能を発揮するが、これを他の光学補償部材と組み合わせて各種ＬＣＤに組み入れることにより、さらに視野角改良の改善が図られたＬＣＤを得ることができる。特に本発明の液晶フィルムと、負の異方性を示す光学部材とを組み合わせることによって、より顕著な視野角改良効果を得ることができる。

ここで言う負の異方性を示す光学部材とは、層状又はフィルム状の光学部材を指し、その屈折率構造は、面内の主屈折率をｎｘ、ｎｙとし、厚さ方向の主屈折率をｎｚとしたとき、$nz<ny\leqq nx$かつ$1/nz^2-1/ny^2>1/ny^2-1/nx^2$の関係にあるものを言う。

本発明の液晶フィルムと組み合せて使用される負の異方性をもつ光学部材は、その厚さをｄとしたとき、｛（ｎｘ＋ｎｙ）／２－ｎｚ｝＊ｄで示される厚み方向リタデーション値Δｎｄｚが、通常２０～５００ｎｍ、好ましくは４０～３００ｎｍであることが望ましい。これが２０ｎｍより小さい場合は、本発明の液晶フィルムと組合せても視野角改良効果が十分に発現しない恐れがある。また５００ｎｍより大きい場合は、膜厚が厚くなり、液晶表示装置の薄型化が困難になる恐れがある。

負の異方性を示す光学部材は、（ｎｘ－ｎｙ）＊ｄで示される正面リタデーション値Δｎｄが通常４０ｎｍ以下、好ましくは２０ｎｍ以下である前記光学部材であることが望ましい。

【００３７】

さらに負の異方性を示す光学部材の膜厚ｄは、通常１０μｍ～５００μｍ、好ましくは４０μｍ～２００μｍである。１０μｍより薄い場合には、前記光学補償素子と組み合わせて用いて得られる視野角改良効果を十分に発現できない恐れがある。また５００μｍより厚い場合には、信頼性や液晶表示装置への組み込み時の取り扱い性などに問題が生じる恐れがある。

負の異方性を示す光学部材をＬＣＤに配置する際、その配置位置は特に限定されない。例えば、本発明の液晶フィルムに接着剤を介して直接貼合されていてもよいし、駆動用液晶セルまたは偏光板と、液晶フィルムとの間に配置してもよい。また負の異方性を示す光学部材の配置枚数も任意であって、例えば、駆動用液晶セルの上面または下面のうち、そのどちらか一方に複数枚配置することもできる。また、同じ側に複数枚前記光学部材を配置する場合、先に説明したΔｎｄｚおよびΔｎｄは、例えば、駆動用液晶セルまたは偏光板と本発明の液晶フィルムとの間に存在する全ての光学部材のΔｎｄｚ、Δｎｄの合算値として、Δｎｄｚが通常２０～５００ｎｍ、好ましくは４０～３００ｎｍ、またΔｎｄは通常４０ｎｍ以下、好ましくは２０ｎｍ以下であることが望ましい。

なお光学的に負の異方性を示す光学部材の膜厚ｄ、Δｎｄｚ、Δｎｄ等の各パラメーターは、駆動用液晶セル、偏光板、バックライト、プリズムシート、その他の光学部材の種類や使用目的などによって異なり、各々の条件に基づいて最適化すべきものであり、上記各パラメーターはあくまでも例示に過ぎず本発明を何ら限定するものではない。

【００３８】

負の異方性を示す光学部材としては、負の異方性を示すシート状物、プラスチックフィルムや負の異方性を示す基板などが挙げられる。これらのフィルムや基板は、自己支持性

を持つものであってもよいし、自己支持性を持たないものであってもよい。自己支持性を持たないものであれば何らかの手段によって自己支持性を持つフィルムもしくは基板上に保持し、その状態で負の異方性を示す光学部材として本発明に供することができる。負の異方性を示す光学部材の具体例には、例えば、フジタック（富士写真フィルム製）、コニカタック（コニカ製）、ゼオネックス（日本ゼオン製）、ＡＲＴＯＮ（日本合成ゴム製）等の市販品フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエステルフィルム等の負の異方性を示す高分子フィルム、コレステリック配向を固定化した液晶フィルムやディスコチック液晶をホメオトロピック配向させ固定化した液晶フィルム等のように液晶を配向させて負の異方性を持たせた各種液晶フィルム等が挙げられる。これらの中で、フジタックやコニカタック等のトリアセチルセルロースフィルムおよびそれらフィルムに表面処理を施したフィルムは、前述のごとく本発明の液晶フィルムを得る工程において配向用支持基板として好ましく用いられるものである。すなわち、液晶フィルム製造時に支持基板としてトリアセチルセルロースフィルムまたはそれらに表面処理を施したフィルムを用いた場合、該フィルムは配向能を有する支持基板であると同時に負の異方性を持つ光学フィルムとしての性能も兼ねることができることから本発明では特に好ましい態様として推奨される。

【００３９】

これら光学的に負の異方性を示す光学部材をＬＣＤに配置する条件等についてさらに詳細に説明する。

先ず負の異方性を示す光学部材と光学補償素子との相対的な上下関係について述べるが、前記光学部材は前述の光学補償素子を構成する液晶フィルムのｂ面またはｃ面のどちらに接していてもよい。また負の異方性を示す光学部材を２枚使用して光学補償素子の両面に接するように配置してもよい。ここで本発明の液晶フィルムはネマチックハイブリッド配向を形成しているものであることから、前記フィルムは上下非対称である。したがって負の異方性を示す光学部材を前記フィルムのｂ面側に配置する場合とｃ面側に配置する場合では、当然その光学的な意味合いが異なり、実際にどちらに配置するかによって視野角改良効果も異なる。また所望の光学性能を得るために、ｂ面側もしくはｃ面側のいずれか一方または両方に複数枚の負の異方性を示す光学部材を振り分けて配置してもよい。いずれにせよ、これら負の異方性を示す光学部材と本発明の光学補償素子との配置関係については、各ＬＣＤの光学パラメーターや要求される光学性能等を考慮して最適化すべきものである。また本発明の液晶フィルムを製造する際、負の異方性を示す光学部材、例えばトリアセチルセルロースフィルムまたは前記フィルムの表面処理化物を支持基板とした場合には、通常負の異方性を光学部材は液晶フィルムのｃ面側に配置されることになる。したがって前記光学部材を液晶フィルムのｂ面側に配置したい場合には、液晶フィルムを別な負の異方性を示す光学部材に接着剤等を介して転写することが必要である。

【００４０】

次に、負の異方性を示す光学部材の軸配置について述べる。先にも説明したようにこの光学部材は、面内の主屈折率をｎｘ、ｎｙとし、厚さ方向の主屈折率をｎｚとした場合、ｎｚ＜ｎｙ≦ｎｘかつ１／ｎｚ^2－１／ｎｙ^2＞１／ｎｙ^2－１／ｎｘ^{2}の関係を有するものである。ここでｎｙ≠ｎｘの時には、負の異方性を示す光学部材の面内にも異方性が生じ、これを光学補償素子の少なくとも一方の面または両面に配置することによって方向性を生じる。この異方性は、（ｎｘ－ｎｙ）＊ｄで示される正面リタデーション値Δｎｄが０～１０ｎｍである場合、ＬＣＤの視野角特性に僅かしか影響を与えないので軸配置等を考慮せずに如何様に配置しても構わない。ただし、Δｎｄが１０ｎｍを越える場合、負の異方性を示す光学部材の軸配置によって、そのＬＣＤの視野角特性および正面から見たときのコントラスト等の表示特性に影響を与えることがある。どのような軸配置がＬＣＤの視野角改良効果に最も適しているかは、各ＬＣＤの種類、駆動方法、偏光板、バックライト、拡散板、プリズムシート、カラーフィルターなどの特性、さらには光学補償素子を構成する液晶フィルムの光学パラメーター全てに依存するので一概には言えない。コントラスト等の表示特性を低下させず視野角改良効果に最適な軸配置は、これらの特性を総合

的に判断して決定する必要がある。一般的には、負の異方性を示す光学部材の面内の主屈折率の方向（ｎｘ、ｎｙ）のどちらか一方と、光学補償素子を構成する液晶フィルムのチルト方向とが、おおよそ平行になるように、具体的には、両者がなす角度が、絶対値として通常１５度以下、好ましくは１０度以下、さらに好ましくは５度以下になるように配置することによって、表示特性を低下させずに視野角特性向上効果を得ることができる。

【００４１】

次に、本発明の液晶フィルム（光学補償素子）を設置した液晶表示装置における偏光板について説明する。通常、ＴＮ－ＬＣＤでは、上下２枚の偏光板は、それぞれの透過軸が互いに直交または平行となるように配置される。そして、上下２枚の偏光板の透過軸が互いに直交する場合は、偏光板の透過軸と、偏光板に近接した駆動用液晶セル基板のラビング方向とが平行、垂直または４５度の角度を成すように配置される。

本発明の液晶フィルムを設置した液晶表示装置では、偏光板の配置条件が上記したいずれであっても、視野角改良効果を得ることができる。なかでも、上下２枚の偏光板の透過軸が互いに直交する配置を採用することが好ましく、さらには偏光板の透過軸と偏光板に近接した駆動用液晶セル基板のラビング方向とが平行となるように配置することが望ましい。

【００４２】

液晶表示装置の偏光板には、偏光機能を備えた板状体が適宜使用されるが、一般には偏光フィルムが用いられる。その偏光フィルムについては特に制限はなく、例えば、ポリビニルアルコール系フィルムや部分ホルマール化ポリビニルアルコール系フィルム、エチレン－酢酸ビニル共重合体系部分ケン化フィルムやセルロース系フィルムの如き親水性高分子フィルムにヨウ素および／または二色性色素を吸着させて延伸したフィルム、ポリビニルアルコールの脱水処理物やポリ塩化ビニルの脱塩酸処理物の如きポリエン配向フィルム等が挙げられる。偏光フィルムの膜厚は、通常５μｍ～８０μｍであるが、これに限定されるものではない。なお偏光板は、偏光フィルムそのものであってもよいし、偏光フィルムの片側または両側に透明保護層を設けたものであってもよい。透明保護層は、例えば、透明性、機械的強度、熱安定性、水分遮蔽性などに優れているものであれば特に制限されず、例えばポリエステル系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、アセテート系樹脂、セルロース系樹脂、あるいはアクリル系、ウレタン系、アクリルウレタン系、エポキシ系、シリコーン系等の熱硬化型ないし紫外線硬化型樹脂等の適宜なものを使用することができる。

【００４３】

本発明の液晶フィルム（光学補償素子）は、ＴＦＴ素子またはＭＩＭ素子を用いたＴＮ－ＬＣＤの視野角改良に絶大な効果が有り、他のモードのＬＣＤ、例えば、ＳＴＮ（Ｓｕｐｅｒ Ｔｗｉｓｔｅｄ Ｎｅｍａｔｉｃ）－ＬＣＤ、ＥＣＢ（Ｅｌｅｃｔｒｉｃａｌｌｙ Ｃｏｎｔｒｏｌｌｅｄ Ｂｉｒｅｆｒｉｎｇｅｎｃｅ）－ＬＣＤ、ＯＭＩ（Ｏｐｔｉｃａｌ Ｍｏｄｅ Ｉｎｔｅｒｆｅｒｅｎｃｅ）－ＬＣＤ、ＯＣＢ（Ｏｐｔｉｃａｌｌｙ Ｃｏｍｐｅｎｓａｔｅｄ Ｂｉｒｅｆｒｉｎｇｅｎｃｅ）－ＬＣＤ、ＨＡＮ（Ｈｙｂｒｉｄ Ａｌｉｇｎｅｄ Ｎｅｍａｔｉｃ）－ＬＣＤ、ＩＰＳ（Ｉｎ Ｐｌａｎｅ Ｓｗｉｔｃｈｉｎｇ）－ＬＣＤ等あらゆる液晶ディスプレーに対して色補償および／または視野角改良効果を得ることができる。

【００４４】

【発明の効果】

本発明の液晶フィルムは、液晶化合物の原料の入手し易さ、フィルムの原料となる液晶化合物の製造およびフィルム自体の製造が簡便であり、また得られたフィルムは各種光学分野、特にＴＮ－ＬＣＤの光学補償素子として優れた効果を得ることができる等、その工業的利用価値は非常に大きい。

【００４５】

【実施例】

以下に実施例を述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００４６】

参考例１〈化合物（Ｉ）－１及びび化合物（ＩＩ）－１の合成〉

蒸留精製したテトラヒドロフラン１８０ｇに、４－（６－アクリロイロキシヘキシルオキシ）安息香酸１５１．３ｇ（５１８ｍｍｏｌ）と２，６－ジターシャリブチル－４－メチルフェノール１．５ｇを溶解したものに、ジイソプロピルエチルアミン７０．１ｇ（５４３ｍｍｏｌ）を加えた溶液を、メタンスルホニルクロリド６２．１ｇ（５４３ｍｍｏｌ）のテトラヒドロフラン溶液中を－１０℃に冷却した中に攪拌しながら３０分かけて滴下した。滴下終了後、該反応液を０℃まで昇温してさらに１５分攪拌した後、メチルヒドロキノン２９．８７ｇ（２４６ｍｍｏｌ）のテトラヒドロフラン溶液を滴下した。その後反応液を１５分攪拌後、さらに４－ジメチルアミノピリジン３．０ｇ（２５ｍｍｏｌ）をトリエチルアミン６２．４ｇ（６１７ｍｍｏｌ）に溶解したものを１５分かけて滴下した。滴下後、反応液を０℃で１時間攪拌、さらに室温に昇温して５時間攪拌下反応を行った。反応終了後、反応液を１０００ｍｌの酢酸エチルで希釈し、分液ロートに移した後、１規定塩酸で分液し、さらに有機層を１規定塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和硫酸マグネシウム水溶液で洗浄した。有機層に１００ｇの無水硫酸マグネシウムを加えて室温で１時間攪拌することにより脱水・乾燥し、硫酸マグネシウムを濾別後ロータリーエバポレーターにより濃縮してメチルヒドロキノン－ビス（４－（６－アクリロイロキシヘキシルオキシ）安息香酸）エステルを粗生成物として得た。該粗生成物を酢酸エチル／メタノールにより再結晶することによりメチルヒドロキノン－ビス（４－（６－アクリロイロキシヘキシルオキシ）安息香酸）エステル１４６．９ｇを白色結晶として得た（収率８５．２％）。これを化合物（Ｉ）－１と呼ぶ。

化合物（Ｉ）－１のＧＰＣによる純度は９８．７％であった。ＧＰＣは溶出溶媒としてテトラヒドロフランを用い、高速ＧＰＣ用充填カラム（ＴＳＫｇｅｌＧ－１０００ＨＸＬ）を装着した東ソー製ＧＰＣ分析装置ＣＣＰ＆８０００（ＣＰ－８０００、ＣＯ－８０００、ＵＶ－８０００）により行った。また化合物Ｉ－１を偏光顕微鏡下メトラーホットステージで観察すると、室温では結晶相、８５℃付近でネマチック液晶相に転移し、さらに加熱すると１１５℃付近で等方相となった。

上と同様の手法を採用し、４－（６－アクリロイロキシヘキシルオキシ）安息香酸３２．５ｇ（１１１ｍｍｏｌ）、４－シアノフェノール１２．６ｇ（１０６ｍｍｏｌ）から３４．８ｇの４－シアノフェノール　４－（６－アクリロイロキシヘキシルオキシ）安息香酸エステル（収率８４％）を得た。これを化合物（ＩＩ）と呼ぶ。

化合物（ＩＩ）－１のＧＰＣによる純度は９９．３％であった。

【００４７】

参考例２〈鹸化処理トリアセチルセルロースフィルムの作成〉

５００ｍｌ三角フラスコ中で水酸化ナトリウム（和光純薬）と超純水を用いて０．９８規定水酸化ナトリウム水溶液４５０ｍｌを調整した。この水溶液を深さ６ｃｍ、３５ｃｍ角のテフロン製バットに移し、大気中の二酸化炭素の影響をなくすためバット上部にガラス板をのせた状態でホットプレート上で５０℃に加温した。ここに３０ｃｍ角に切り出したトリアセチルセルロースフィルム（フジタックＵＶＤ－８０　富士写真フィルム社製）を浸漬し、５分間鹸化処理を行った。

処理後、フィルムを純水シャワーでアルカリ分をあらかた洗い流した後、中性リン酸塩標準緩衝液（和光純薬製、２５℃におけるｐＨ６．８６）に十分に浸した後、再度純水洗浄を行った。

得られたフィルムを乾燥エアーガンにより水分をあらかた除去した後、８０℃のオーブン中でさらに１０分間乾燥させた。

原料トリアセチルセルロースフィルムと得られた鹸化処理トリアセチルセルロースフィルムの純水接触角を、協和界面科学社製接触角測定装置ＣＡ－Ａにて測定した結果を表１に示す。

【００４８】

【表１】

フィルム	純水接触角
原料トリアセチルセルロース	５５°
鹸化処理トリアセチルセルロース	１４°

【００４９】

参考例３〈負の異方性を示す光学部材の判定〉

日本ゼオン製のゼオネックス２８０フィルムの光学パラメーターを測定した。まず、アッベ屈折計を用いて屈折率を測定して１．５３という値を得た。また、実膜厚ｄをデジタルマイクロメーターで測定したところ、ｄは８０μｍであった。

図１、図２に示す光学測定系を用いて、フィルムを面内の主屈折率に傾けていき、リターデーション値を測定した。そこから計算で屈折率楕円体の３つの主屈折率および厚さ方向リタデーションΔｎｚを求めた。正面リタデーションΔｎは７ｎｍ、厚さ方向リタデーションΔｎｚは５０ｎｍであった。

以上の測定結果より、ゼオネックス２８０は負の異方性を持つフィルムであり、その最も小さい主屈折率は厚み方向にあることがわかる。つまり、ゼオネックス２８０は負の異方性を示す光学部材として用いることができる。

【００５０】

実施例１〈液晶フィルム１および光学補償素子１の製造〉

参考例１で得られた化合物（Ｉ）－１の７．０ｇと、化合物（ＩＩ）－１の３．０ｇとをＮ－メチル－２－ピロリドン９０ｇに溶解した。該溶液にフッ素系界面活性剤Ｓ－３８３（旭硝子製）を１０ｍｇ添加し、表面をレーヨン布によりラビング処理したポリエチレンナフタレートフィルム（三菱ダイヤホイル製）上にバーコーターを用いて塗布した。塗布後、塗膜をフィルムごと６０℃に設定したクリーンオーブンに投入し１５分乾燥した後、さらに８０℃に設定したオーブン中で５分熱処理することにより液晶層（塗膜）のネマチック配向を完了させた。

熱処理後、フィルムをオーブンから取り出し、室温まで冷却し、エレクトロンビーム（ＥＢ）照射を行った。ＥＢ照射は、アイエレクトロンビーム社製のＥＢ照射装置を用い、室温下、酸素濃度０．２０％の雰囲気において、加速電圧３０ｋＶにて照射を行った。照射後の液晶層は硬化しており、その表面硬度は鉛筆硬度にしてＨ～２Ｈ程度であった（液晶フィルム１）。

該フィルムの液晶層の実膜厚測定を行った。膜厚測定には、ＳＬＯＡＮ製ＳＵＲＦＡＣＥ　ＴＥＸＴＵＲＥ　ＡＮＡＬＹＳＩＳ　ＳＹＳＴＥＭ　Ｄｅｋｔａｋ　３０３０ＳＴを用いた。また干渉波測定（日本分光（株）製　紫外・可視・近赤外分光光度計Ｖ－５７０）と屈折率のデータから膜厚を求める方法も併用した。この結果、どちらの測定結果からも該フィルムの液晶層の実膜厚は０．９８μｍであることがわかった。

次に、該フィルムを光学的に等方なコーニング社製白板ガラスに、光学的に等方な接着剤を用いて転写し、さらに該フィルム中のポリエチレンナフタレートフィルムを除去することにより光学補償素子１を製造した。図１、図２に示した光学測定系を用いて、該光学補償素子を面内の主屈折率方向に傾けたときの各リターデーション値を測定した。その結果を、図３に示す。図示の通り、リターデーション値は左右非対称であり、しかもリターデーション値が０になる角度がない。この結果から、光学補償素子１のダイレクターは該ガラス基板面に対して傾いており、均一チルト配向（ダイレクターと該ガラス基板表面のなす角が膜厚方向で一定な配向状態）ではないことが確認された。

また該光学補償素子１の正面リターデーションは９７．２ｎｍであり、この値と別途測定した屈折率値、実膜厚から前述の計算式にて算出した平均チルト角は３１度であった。

液晶フィルム１および光学補償素子１は、以下に記した光学測定の結果、その液晶層は均一なネマチックハイブリッド配向構造を有していることが確認され、これらは光学補償素子として好ましく用いることができることが判明した。

【００５１】

〈液晶層の屈折率および配向ダイレクター方向の測定〉

表面をレーヨン布によりラビング処理したポリエチレンナフタレートフィルム（三菱ダイヤホイル製）の代わりに、ラビングポリイミド膜を有する高屈折率ガラス基板（屈折率は１．８４）上を使用した他は、液晶フィルム１と同様にして、液晶フィルムを作製し、これを用いて屈折率測定を行った。屈折率の測定にあたってはアッベ屈折計（アタゴ（株）製Ｔｙｐｅ－４）を用いた。屈折計のプリズム面にガラス基板が接するように置き、液晶フィルムの基板界面側が空気界面側より下にくるように配置した場合、フィルム面内の屈折率には異方性が有り、ラビング方向に垂直な面内の屈折率は１．５３、平行な面内の屈折率は１．６７であり、膜厚方向の屈折率は試料の方向によらず１．５３で一定であった。このことからガラス基板側では液晶分子が基板に対して平行に平面配向していることが分かった。

次いで屈折率計のプリズム面に該フィルムの空気界面側が接するように配置した場合、面内の屈折率には異方性がなく屈折率は１．５３で一定で、膜厚方向の屈折率は試料の方向によらず１．６７で一定であった。このことから、空気界面側では液晶分子が基板平面に対して垂直に配向していることが分かった。

以上のことより、該フィルムの液晶層がネマチックハイブリッド配向を形成していることが判明した。

【００５２】

次に、基板界面での液晶分子のダイレクター方位の角度をより正確に求めるため、以下の操作を行った。

上述の手順にしたがってラビングポリイミド膜を有する高屈折ガラス基板上に液晶層を形成した後、液晶層にさらにもう一枚ラビングポリイミド膜を有するガラス基板をかぶせ密着させた。すなわち液晶層を２枚のラビングポリイミド膜で挟んだ構成にした。この時、上下のラビング膜のラビング方向が互いに１８０度になるように配置した。この状態で８０℃で３０分間熱処理した後、光硬化により固定化して得られた試料について屈折率測定および偏光解析を行った。

屈折率測定の結果、得られた試料の上下に関して同じ値が得られ、該試料の面内の屈折率はラビング方向に垂直な面内では１．５３で、平行な面内では１．６７、該フィルムの膜厚方向では１．５３であった。このことから基板の界面付近では前記試料の上下ともにダイレクターが基板平面に対して略平行であることが分かった。さらに（株）溝尻光学工業製エリプソメーターＤＶＡ－３６ＶＷＬＤを用いた偏光解析の結果、屈折率構造はほぼ正の一軸性であり、クリスタルローテーション法に基づき詳細な解析を行った結果、基板界面付近では、わずかにダイレクターの傾きがあり、基板平面とダイレクターのなす角度は約３度であった。またダイレクターの傾く向きはラビング方向と一致していた。

以上のことより、基板界面における液晶分子のダイレクターの方位は、液晶分子と配向基板界面の相互作用によってほぼ決まると考えると、前述の一枚の配向基板上に形成された液晶フィルムのネマチックハイブリッド配向における基板界面でのダイレクターの方位は３度であると推定される。また前記液晶フィルムのチルト方向とラビング方向とは一致することが確認できた。

【００５３】

〈ＴＮ液晶ディスプレイの視野角補償〉

光学補償素子１を、該補償素子のもともとポリエチレンナフタレートフィルムが接していた面を駆動用液晶セルに近接するように、ＴＮ液晶ディスプレイの液晶セルの上下にそれぞれ１枚ずつ配置した。各光学素子およびそれぞれの軸配置は図４に示したとおりである。

使用したＴＮ液晶ディスプレイの液晶セルは、液晶材料としてＺＬＩ－４７９２を用い、セルパラメータはセルギャップ４．８μｍ、ねじれ角９０度（左ねじれ）、プレチルト角４度である。液晶セルに対して、３００Ｈｚの矩形波で電圧を印加し、白表示０Ｖ、黒表示６Ｖの透過率の比（白表示）／（黒表示）をコントラスト比として、全方位からのコ

ントラスト比測定を行い、等コントラスト曲線を描いた。その結果を図５に示す。なおコントラスト比測定は、浜松ホトニクス（株）製ＦＦＰ光学系ＤＶＳ－３０００を用いて測定した。

【００５４】

実施例２〈光学補償素子２および光学補償素子２’の製造〉

参考例１と同様な手法により合成したメチルヒドロキノンービス（４－（９－アクリロイロキシノニルオキシ）安息香酸）エステル（化合物（Ｉ）－２）７．８ｇと、４－シアノフェノール　４－（３－アクリロイロキシプロピルオキシ）安息香酸エステル（化合物（ＩＩ）－２）２．２ｇと、光反応開始剤イルガキュアー９０７（チバガイギー製）０．３ｇと、増感剤（ジエチルチオキサントン）０．１ｇを４０ｇのテトラクロロエタンに溶解した。該溶液を、表面をナイロン－６布によりラビング処理したポリフェニレンサルファイドフィルム（東レ製）上にダイコーターを用いて塗布した。塗布後、該フィルムの裏面を青板ガラス基板貼りつけ、該ガラス／フィルムの積層品を８０℃に設定したホットプレートに載せて２０分乾燥を行った。乾燥後、液晶層はすでにネマチック配向が完了していた。

その後、フィルムがガラス基板に密着した状態で５０℃に設定したオーブンに投入し、酸素濃度が２５０ｐｐｍ以下になるまで２～３分間窒素置換しながらオーブン設定温度まで放冷し、その温度にて１５秒間ＵＶ照射を行った。ＵＶ光源としては高圧水銀灯を使用し、照射強度は１２０Ｗ／ｃｍ^{2}で、照射時間１５秒の間の積算照射量は１２６０ｍＪであった。照射後の液晶層は硬化しており、その表面硬度は鉛筆硬度にして２Ｈ程度であった（光学補償素子２）。

次に、この光学補償素子２をＭＤ方向が配向基板のラビング軸と一致したトリアセチルセルロースフィルムに光学的に等方な接着剤を用いて転写した後、光学補償素子２中のポリフェニレンサルファイドフィルムおよび青板ガラスを除去することにより、液晶層とトリアセチルセルロースフィルムよりなる光学補償素子２’を製造した。この光学補償素子２’について、実施例１と同様な方法により各種光学測定を行った。

なお、光学補償素子２’の光学測定に際しては、液晶層を転写したトリアセチルセルロースフィルムの光学的影響を含んだ結果となっているため、サンプル２’の正面リターデーション値や平均チルト角の算出に際してはトリアセチルセルロースフィルムの影響を差し引くことによって液晶層のみの測定結果とした。

各種光学測定の結果、光学補償素子２’の液晶層のラビング軸に平行、垂直な屈折率は、光学補償素子１と同じくそれぞれ１．６７、１．５３であった。また実膜厚は１．０２μｍ、正面リターデーション値は１１７．０ｎｍ、平均チルト角は２４度であった。

【００５５】

実施例３〈光学補償素子３の製造〉

メチルヒドロキノン　ビス（４－（９－アクリロイロキシノニルオキシ）安息香酸）エステル（化合物（Ｉ）－２）７．８ｇ、４－シアノフェノール　４－（３－アクリロイロキシプロピルオキシ）安息香酸エステル（化合物（ＩＩ）－２）２．２ｇ、光反応開始剤イルガキュアー９０７（チバガイギー製）０．３ｇ、増感剤（ジエチルチオキサントン）０．１ｇを、４０ｇのメトキシプロピルアセテートに溶解し、該溶液に、フッ素系界面活性剤（Ｓ－３８３　アサヒガラス社製）を５０ｍｇ添加した。この溶液を０．５μｍ径テフロンフィルターにより濾過した後、参考例２で得られた表面鹸化処理トリアセチルセルロールフィルムをポリアミド繊維によりラビング処理を施した前記フィルム上にディップコート法により塗布した。５０℃に設定したオーブン中で５分間乾燥させた後、さらに８０℃に設定したオーブン中で窒素雰囲気下で１５分間熱処理を行った。

熱処理後、オーブン中に設置した高圧水銀灯により３６５ｎｍの光の積算量で１２００ｍＪの光を照射し光硬化を行ったところ、該フィルムは、液晶層表面が鉛筆硬度にしてＨＢ程度まで硬化していた。また該フィルムをバックライト上でクロスニコル配置の２枚の偏光板の間に置いて観察したところ、ラビング方向に正の複屈折を持ち、均一に配向したネマチック液晶相で固定化されていることが判明した（光学補償素子３）。

次いで実施例２と同様にトリアセチルセルロースフィルムの光学的影響を差し引いて正面リターデーション値、平均チルト角等の各種光学パラメーターを測定、解析を行った。

その結果、のラビング軸に平行及び垂直な屈折率は、それぞれ１．６７、１．５３であり、実膜厚１．０４μｍ、正面リターデーション値１１９．０ｎｍ、平均チルト角２４度であった。

【００５６】

実施例４

図４に軸配置を示す実施例１のＴＮ液晶ディスプレーに、参考例３に記載した負の異方性を示す光学部材（負の異方性を示す層）を追加して、軸配置を図６に示すとおりとした以外は、実施例１と同様にコントラスト曲線を測定した。結果を図７に示す。

【００５７】

比較例１

実施例１において用いた化合物（Ｉ）－１、化合物（ＩＩ）－１のうち、化合物（Ｉ）－１のみを用いてフィルム作成を試みた。

実施例１と同様の操作で溶液調製、塗布、乾燥、熱処理をおこない、その後ＥＢ照射を行おうとしたところ、熱処理のためのオーブンから取り出した直後に液晶層が結晶化してしまい、ネマチック液晶相で固定化することが出来なかった。

【００５８】

比較例２

光学補償素子１を用いない以外は実施例１の図４と同じ構成で、実施例１と同様にコントラスト曲線を測定した。結果を図８に示す。

【図面の簡単な説明】

【図１】

本発明の液晶フィルム（光学補償素子）のチルト角測定に用いた光学測定系の配置図。

【図２】

本発明の液晶フィルム（光学補償素子）のチルト角測定に用いた光学測定系の試料および偏光板の軸方位の関係図。

【図３】

実施例１において、基板のラビング方向に沿って傾けて測定した見かけのリターデーション値と試料の傾き角の関係図。

【図４】

実施例１における各光学素子の軸配置図。

【図５】

実施例１の等コントラスト曲線（８０°視野）。

【図６】

実施例４における各光学素子の配置図。

【図７】

実施例４の等コントラスト曲線（８０°視野）。

【図８】

比較例２の等コントラスト曲線（８０°視野）。