

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480003448.3

[51] Int. Cl.

G02B 5/30 (2006.01)

G02F 1/13363 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 3 月 15 日

[11] 公开号 CN 1748159A

[22] 申请日 2004.1.26

[21] 申请号 200480003448.3

[30] 优先权

[32] 2003. 2. 3 [33] JP [31] 25961/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/000667 2004.1.26

[87] 国际公布 WO2004/070439 日 2004.8.19

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.3

[71] 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 首藤俊介 小林弘明 松永卓也

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

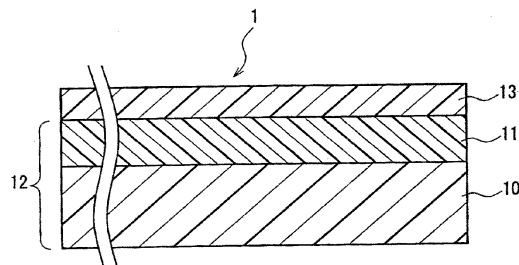
权利要求书 3 页 说明书 38 页 附图 6 页

[54] 发明名称

相位差薄膜及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供了一种高精度地控制了相位差层的取向方向，且制造成本低的相位差薄膜及其制造方法。参照图 1 进行说明：准备在透明基材(10)上层叠光学各向异性层(11)得到的带有基材的各向异性层(12)。然后，在光学各向异性层(11)上，涂覆含有在偏振紫外线光下发生反应的聚合物和液晶性化合物的溶液，干燥。之后用偏振紫外线光照射，对上述液晶性化合物进行取向，再根据需要，用非偏振紫外线光照射，交联上述液晶性化合物，从而在上述光学各向异性层(11)上直接形成相位差层(13)，制得相位差薄膜(1)。



1、一种相位差薄膜，其包含光学各向异性层和相位差层，所述相位差层包含取向了的液晶性化合物，其特征在于，所述相位差层被直接
5 层叠在所述光学各向异性层上。

2、根据权利要求 1 所述的相位差薄膜，其中，所述相位差层进一步包含取向了的聚合物。

10 3、根据权利要求 1 所述的相位差薄膜，其中，所述液晶性化合物的取向方向相对于所述光学各向异性层的面方向是倾斜的。

4、根据权利要求 1 所述的相位差薄膜，其中，所述液晶性化合物的取向方向根据所述相位差层的厚度方向的位置的不同而不同。

15

5、根据权利要求 1 所述的相位差薄膜，其中，所述液晶性化合物的取向方向矢量中的所述光学各向异性层的面方向的矢量成分与所述光学各向异性层的光轴正交。

20 6、根据权利要求 1 所述的相位差薄膜，其中，所述相位差层具有正的单轴性的折射率各向异性。

7、根据权利要求 1 所述的相位差薄膜，其中，所述液晶性化合物具有交联结构。

25

8、根据权利要求 1 所述的相位差薄膜，其中，所述液晶性化合物包含向列型液晶性化合物。

9、根据权利要求 1 所述的相位差薄膜，其中，所述光学各向异性层具有负的单轴性的折射率各向异性。

10、根据权利要求 1 所述的相位差薄膜，其中，所述光学各向异性
5 层具有双轴性的折射率各向异性。

11、根据权利要求 1 所述的相位差薄膜，其中，所述光学各向异性层含有液晶性化合物。

10 12、根据权利要求 1 所述的相位差薄膜，其中，所述光学各向异性层含有聚酰亚胺。

13、根据权利要求 1 所述的相位差薄膜，其中，所述光学各向异性层被形成在透明基材上。

15

14、一种光学元件，其包含权利要求 1 所述的相位差薄膜和偏振器。

15、根据权利要求 14 所述的光学元件，其进一步包含透明保护薄膜，所述透明保护薄膜被夹持在所述相位差薄膜和所述偏振器之间。

20

16、根据权利要求 14 所述的光学元件，其中，所述偏振器是拉伸了的聚合物薄膜。

17、根据权利要求 14 所述的光学元件，其中，所述偏振器是聚乙烯醇系偏振薄膜。
25

18、包含权利要求 1 所述的相位差薄膜或权利要求 14 所述的光学元件的图象显示装置。

19、一种相位差薄膜的制造方法，该方法包含：

在光学各向异性层上涂覆含有液晶性化合物和在偏振紫外线光下发生反应的聚合物的溶液的工序，

5 干燥所述溶液以形成相位差层的前体层的工序，和
 在所述前体层表面上照射偏振紫外线光的工序。

20、根据权利要求 19 所述的相位差薄膜的制造方法，其进一步包含使所述液晶性化合物交联的工序。

10

21、根据权利要求 19 所述的相位差薄膜的制造方法，其进一步包含在所述前体层表面上照射非偏振紫外线光的工序。

22、一种光学元件的制造方法，该方法包含：

15 准备由权利要求 19 所述的制造方法制造的相位差薄膜和偏振器、
 在所述相位差薄膜和所述偏振器的至少之一上涂覆粘接剂的工序，

 干燥所述粘接剂的工序，和

 通过所述粘接剂涂覆面使所述相位差薄膜和所述偏振器贴合的工序。

20

23、一种光学元件的制造方法，该方法包含：

 准备由权利要求 19 所述的制造方法制造的相位差薄膜和粘接了透明保护薄膜的偏振器、在所述相位差薄膜和所述透明保护薄膜的至少之一上涂覆粘接剂的工序，

25 干燥所述粘接剂的工序，和

 通过所述粘接剂涂覆面使所述相位差薄膜和所述透明保护薄膜贴合的工序。

相位差薄膜及其制造方法

5 技术领域

本发明涉及一种优选用于图象显示装置，例如液晶显示装置（LCD）等的相位差薄膜及其制造方法。

背景技术

10 相位差薄膜（也称之为光学补偿薄膜，补偿薄片等）是在通过光学补偿实现的液晶显示装置等图象显示装置的对比度提高和视角扩大的重要部件。

近来，在使用上述相位差薄膜进行的光学补偿中，为得到更高度的补偿，已有使光轴方向不同的多层相重叠的技术提出。例如，尤其是为了补偿航空设备用的 LCD 的视角，已经报道了放入 A-片相位差薄膜和 O-片相位差薄膜是有效的（参见美国专利 US6266114）。此外，还提出了通过 A-片、O-片、C-片层叠的组合，对 LCD 的视角进行补偿（参见美国专利 US5504603）。此外，还提出了通过光取向膜层叠由液晶性化合物构成的补偿层（相位差层）而成的补偿薄片（相位差薄膜）（例如参照特开 2002-14223 号公报）。另外，上述 A-片、C-片和 O-片之中的任一个均是具有所谓的单轴性的光学各向异性的层。上述 A-片的光轴存在于其面内的方向上，其光学特性满足下述式（I）时，称之为正的 A-片，而满足下述式（II）时，称之为负的 A-片。

$$n_x > n_y = n_z \quad (\text{I})$$

25 $n_x < n_y = n_z \quad (\text{II})$

此外，上述 C-片的光轴存在于与其面内方向垂直的厚度方向上，其光学特性满足下述式（III）时，称之为正的 C-片，而满足下述式（IV）时，

称之为负的 C-片。

$$n_x = n_y < n_z \quad (\text{III})$$

$$n_x = n_y > n_z \quad (\text{IV})$$

在上述式 (I) — (IV) 中, n_x 、 n_y 和 n_z 表示上述层中的 X 轴、Y 轴和 Z 轴方向的折射率。然而, 上述 X 轴和 Y 轴的任一个均是在上述层的面内中显示出最大折射率的轴方向, 另一个是与该轴垂直的上述面内的轴方向。Z 轴表示与上述 X 轴和 Y 轴垂直的厚度方向。另外, 在上述 O-片中, 当从面内方向和 Z 轴方向 (与面内方向垂直的厚度方向) 看时, 光轴方向是倾斜的。

为使上述多层重叠, 可以考虑使用多个相位差薄膜的方法和在单一的相位差膜上使上述多层层叠的方法, 为使液晶显示装置薄型化, 优选后一种方法。对于相位差薄膜, 有通过拉伸而使之具有折射率各向异性的拉伸薄膜和在薄膜上涂覆液晶性化合物并取向后得到的涂覆薄膜等, 可以在单一的相位差薄膜上层叠上述多层的是涂覆薄膜。近年来, 强烈要求液晶显示装置更薄型化和高性能, 尤其是含有光学各向异性层和一层或多层的相位差层的涂覆薄膜的开发受到关注。

在上述涂覆薄膜中, 为形成含有液晶性化合物的相位差层, 必须将上述液晶性化合物取向为某个特定的轴方向。作为这样的方法, 有使用取向膜的方法 (例如参照特开 2002-14233 号公报) 和使用取向基板的方法。

使用取向膜的方法的概要是例如如下所述。即, 首先, 准备在其上形成了光学各向异性层的基材。作为该基材, 例如, 使用透明且光学各向同性的高分子薄膜等。然后, 在上述光学各向异性层上涂覆取向膜形成用溶液, 形成平滑的膜。再在该膜上进行研磨处理和光照射等, 从而赋予液晶取向控制力, 形成取向膜。之后, 在该取向膜上, 涂覆液晶性化合物的溶液或熔融的液晶性化合物, 形成相位差层。在层叠两层或更多层的相位差层时, 在相位差层上进一步涂覆取向膜形成用溶液, 之后重复与上述相同的操作, 从而形成取向膜和相位差层。

该方法在每次形成各个相位差层时，都必须进行形成取向膜的工序，也必须每次都进行研磨处理和光照射等处理。因此，材料和制造工序数必须较多，这会增加成本。此外，通常光学各向异性层由高分子化合物构成，容易被取向膜形成用溶液中所含的有机溶剂浸蚀。因此，即使涂覆取向膜形成用溶液，也有如下的担心：上述液体会渗透到光学各向异性层中，而无法实现作为取向膜的功能。

另一方面，使用取向基板的方法的概要是如下所述。即，首先，准备具有光学各向异性的取向基板。然后，在其上涂覆液晶性化合物的溶液或熔融的液晶性化合物等，形成相位差层。另一方面，准备在其上形成了光学各向异性层的基材。作为该基材，例如使用透明且光学各向同性的高分子薄膜等。然后，在上述光学各向异性层上涂覆粘接剂。接着，使上述相位差层和上述粘接剂贴合后，除去上述取向基板（以下，有时将该操作称为“转印”）。在层叠两层或更多层的相位差层时，在相位差层上进一步涂覆粘接剂，再在其上进一步转印另外制作的相位差层。

然而，上述方法在每次形成相位差层时，都必须进行在取向基板上涂覆液晶性化合物的工序和转印的工序，相位差薄膜的制造方法复杂，因此成本较高。此外，对于每一个相位差层都必须准备取向性不同的取向基板，因而材料成本进一步增加。另外，作为取向基板，通常从成本等的观点出发，使用拉伸塑料薄膜例如聚对苯二甲酸乙二酯等，但存在难以任意控制液晶性化合物的取向的问题。

如上所述，使用取向膜和取向基板的方法存在制造工序数多，材料成本也会增加的问题。此外，取向膜和粘接剂等从相位差薄膜的光学性能的观点出发是不需要的，为实现薄型化，优选尽可能地省去。

迄今为止，已经多次报道了不使用取向膜和取向基板对液晶进行取向的技术，尤其是使用偏振紫外线光的方法（例如，参见特表 2002-517605 号公报，以及川月等，Jpn.J.Appl.Phys., 2002, Vol.41, p.198-200）。例如，公开了使用直线光聚合性聚合物和光聚合性液晶单体的混合物，制备

液晶取向层的方法。该方法中，首先在玻璃片上涂覆上述混合物，然后照射偏振紫外线光，而使上述聚合物聚合。另外，如果通过非偏振光的紫外线使上述液晶单体固化，就可以在上述偏振紫外线光的偏振光面上得到具有平行取向的液晶取向层（参见特表 2002—517605 号公报）。此外，还有
5 用偏振紫外线光照射光反应性液晶聚合物和液晶单体的混合物，之后进行热处理，从而得到液晶取向层的方法（参见川月等，Jpn.J.Appl.Phys., 2002, Vol.41, p.198—200）。

然而，这些例子中的液晶取向层均在玻璃片等上单独形成，无法制备为薄膜上的相位差层。此外，上述液晶取向层均以单层形成，无法示出在
10 光学各向异性层上形成相位差层的例子和重复形成两层或更多层相位差层的例子。

发明内容

因此，本发明的目的在于提供一种可以高精度地控制相位差层的取向
15 方向，且制造成本低的相位差薄膜及其制造方法。

为解决上述课题，本发明的相位差薄膜包含光学各向异性层和相位差层，上述相位差层包含取向了的液晶性化合物，其特征在于，上述相位差层被直接层叠在上述光学各向异性层上。

附图说明

图 1 是实施例 1 的相位差薄膜的纵剖面图。

图 2 是示意性地表示实施例 1 中的偏振紫外线光的照射状态的图。

图 3 是实施例 2 的相位差薄膜的透视图。

图 4 是比较例 1 的相位差薄膜的纵剖面图。

25 图 5 是比较例 2 的相位差薄膜的透视图。

图 6 是分析偏振的示意图。

图 7 是表示实施例 1 的相位差薄膜中的相位差和选通角（对应日文为

あおり角；gate angle) 的关系的图。

图 8 是表示实施例 2 的相位差薄膜中的相位差和选通角的关系的图。

图 9 是表示比较例 1 的相位差薄膜中的相位差和选通角的关系的图。

图 10 是表示比较例 2 的相位差薄膜中的相位差和选通角的关系的图。

5

具体实施方式

接下来，对本发明的实施方式进行说明。

由于本发明的相位差薄膜是不用取向膜和粘接剂、而直接在光学各向异性层上层叠相位差层得到，因此可以节约取向膜和粘接剂的材料成本。

10 此外，由于不使用取向膜和粘接剂等，可以实现薄型化。另外，本发明中，将光学各向异性层中，直接层叠在另一层光学各向异性层上并含有取向了的液晶性化合物的层称之为“相位差层”。

本发明的相位差层以上述的光学各向异性层和相位差层为主要结构单元。首先，对上述相位差层进行说明。

15 在本发明的相位差薄膜中，上述相位差层并不限于一层，还可以存在多层。各相位差层优选在其间不隔着取向膜和粘接剂等而直接进行层叠。对相位差层的数量没有特别的限定，可以根据装载有相位差薄膜的液晶显示装置的液晶单元等进行适宜选择。

对上述相位差层中所含的液晶性化合物没有特别的限定，例如可以使用棒状液晶性化合物、平板状液晶性化合物及它们的聚合物等。此外，这些物质可以单独使用，也可以将二种或者更多种混合使用，当它们是聚合物时，则可以是均聚物，也可以是杂聚物（共聚物）。上述聚合物可以残留有液晶性，还可以通过聚合和交联去除液晶性。上述液晶性化合物优选具有交联结构，其取向状态通过上述交联结构实现固定化，对热是稳定的。

20 因此，由于取向性良好，没有取向缺陷，优选含有向列型液晶性化合物。

25

作为上述液晶性化合物，具体的说，可以使用甲亚氨类、氧化偶氮类、氰基联苯类、氰基苯基酯类、苯甲酸酯类、环己烷羧酸苯基酯类、氰基苯

基环己烷类、氰基取代的苯基嘧啶类、烷氧基取代的苯基嘧啶类、苯基二噁烷类、二苯乙炔类、链烯基环己基苯甲腈类等液晶性化合物以及它们的聚合物等。

对上述液晶性化合物的取向方向没有特别的限定，可以进行适宜设定以得到最合适的光学补偿。例如，为了在扭转向列（TN）型液晶显示装置和 OCB 型液晶显示装置的液晶单元中得到良好的视野各特性，上述取向方向相对于上述光学各向异性层的面方向优选是倾斜的。作为该取向状态，例如，是所谓的均向倾斜取向和混合取向等。其中，从显示特性和容易制造等观点出发，上述液晶性化合物的选通角度优选是随着上述相位差层的厚度方向的位置连续变化的混合取向。此外，为得到良好的视角，上述液晶性化合物的取向方向矢量中的上述光学各向异性层的面方向的矢量成分优选与上述光学各向异性层的光轴正交。上述液晶性化合物的取向方向根据上述相位差层的厚度方向的位置不同而不同的取向状态，除上述混合取向外，还可以是所谓的手性向列型（chiral nematic）取向等。为了在 VA 型液晶显示装置中得到良好的视角补偿，优选手性向列型取向等。除此之外，也可以根据图象显示装置的种类等适宜选择优选的取向状态，例如可以使用所谓的均匀排列取向（homogenous alignment）和垂直排列取向（hometropic alignment）。

由于容易保持上述液晶性化合物的取向方向，上述相位差层优选还含有取向了的聚合物。对上述液晶性化合物和上述聚合物的比例没有特别的限定，该比例根据这些物质种类而有所不同，可以根据上述相位差层的性能和易于制造等进行适宜选择。此外，上述相位差层还可以在不损害其性能的范围內，适宜含有上述液晶性化合物和上述聚合物以外的物质。

此外，对上述相位差层的光学特性没有特别的限定，可以进行适宜设定以得到最适合的光学补偿，例如，优选具有正的单轴性的折射率各向异性。

接下来，对上述光学各向异性层进行说明。

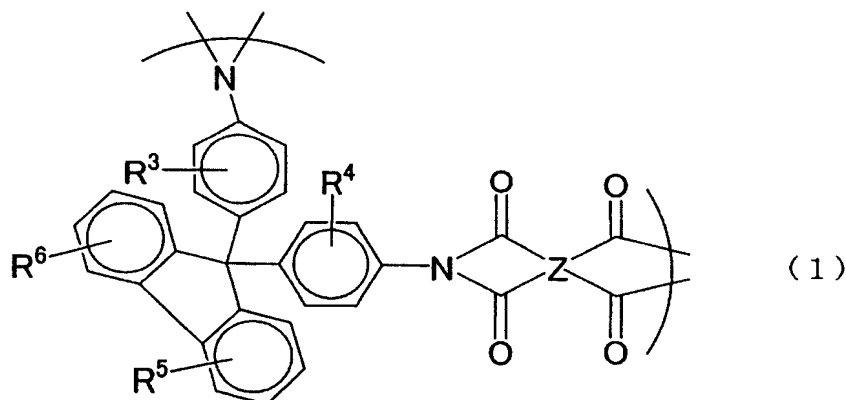
对上述光学各向异性层没有特别的限定，可以根据使用本发明的相位差薄膜的图象显示装置的种类和液晶显示元件的液晶单元等进行适宜选择，例如，可以选择为高分子化合物构成的拉伸薄膜或涂覆膜等。上述涂覆膜例如在透明且光学各向同性的高分子薄膜等上形成后使用。

- 5 对上述拉伸薄膜没有特别的限定，优选含有热塑性高分子，上述热塑性高分子可以单独使用，也可以将二种或更多种组合使用。作为上述热塑性高分子，例如可以使用聚烯烃（聚乙烯、聚丙烯等）、聚降冰片烯系聚合物、聚酯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚砒、聚芳酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、纤维素酯及它们的共聚物等。此外，可以
- 10 是特开 2001-343529 号公报（WO01/37007）中所述的聚合物薄膜。作为该聚合物材料，可以使用含有在侧链上具有取代或未取代的酰亚胺基的热塑性树脂和在侧链上具有取代或未取代的苯基的热塑性树脂的树脂组合物，例如可以是含有异丁烯和 N-甲基马来酰亚胺构成的交替共聚物，和丙烯腈·苯乙烯共聚物的树脂组合物。另外，上述聚合物薄膜例如还可以
- 15 是上述树脂组合物的挤压成形物。

- 作为形成上述涂覆膜的材料，例如可以使用各种高分子化合物和液晶性化合物等，其可以单独使用，也可以将二种或更多种混合使用。对上述液晶性化合物的种类和其取向状态等没有特别的限定，例如与上述相位差层相同。此外，对上述高分子化合物没有特别的限定，例如可以使用聚酰
- 20 胺、聚酰亚胺、聚酯、聚（醚酮）、聚（酰胺-酰亚胺）和聚（酯-酰亚胺）等。另外，其中，聚（醚酮）、聚（酰胺-酰亚胺）和聚（酯-酰亚胺）分别是指含有醚键和羰基的高分子化合物、含有酰胺键和酰亚胺键的高分子化合物、和含有酯键和酰亚胺键的高分子化合物。以下，对这些高分子化合物进行更具体的说明。

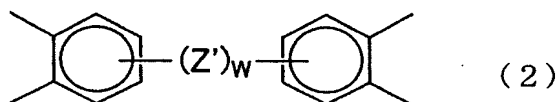
- 25 作为上述聚酰亚胺，例如是面内取向性高且可溶于有机溶剂的聚酰亚胺、例如在特表 2000-511296 号公报中所公开的 9,9-二（氨基芳基）芴和芳香族四羧酸二酐的缩聚物，具体的说，是含有 1 个或多个下述式（1）

所示的重复单元的聚合物。



上述式(1)中, R^3-R^6 分别独立地是选自氢、卤素、苯基、被 1—4 个卤素原子或 C_{1-10} 烷基取代的苯基和 C_{1-10} 的烷基之中的至少一种取代基。 R^3-R^6 优选分别独立地选自卤素、苯基、被 1—4 个卤素原子或 C_{1-10} 烷基取代的苯基和 C_{1-10} 的烷基之中的至少一种取代基。

上述式(1)中, Z 例如是 C_{6-20} 的 4 价芳香族基团, 优选为均苯四酸基、多环芳香族基团、多环芳香族基团的衍生物或下述式(2)所表示的基团。



10

上述式(2)中, Z' 例如是共价键、 $C(R^7)_2$ 基、CO 基、O 原子、S 原子、 SO_2 基、 $Si(C_2H_5)_2$ 基或 NR^8 基, 当有多个 Z' 时, 它们分别是相同或不相同的。此外, w 表示 1—10 的整数。 R^7 分别独立地是氢或 $C(R^9)_3$ 。 R^8 是氢、碳原子数为 1—约 20 的烷基或 C_{6-20} 的芳基, 当有多个 R^8 时, 它们分别是相同或不相同的。 R^9 分别独立地是氢、氟或氯。

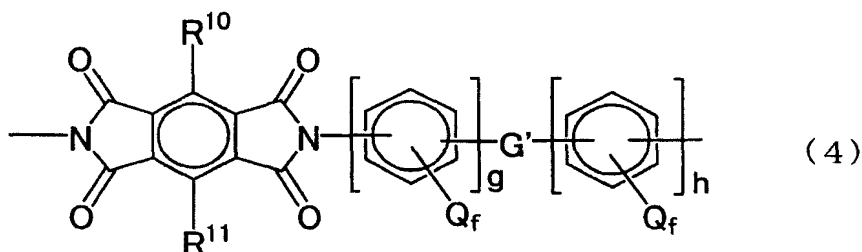
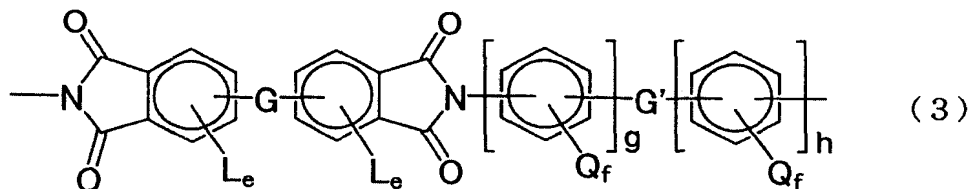
15

作为上述多环芳香族基团, 例如是衍生自萘、蒽、苯并蒽或蒽的 4 价的基团。此外, 作为上述多环芳香族基团的取代衍生物, 例如是选自 C_{1-10} 的烷基、其氟代衍生物和 F、Cl 等卤素之中的至少一种基团取代的上述多环芳香族基团。

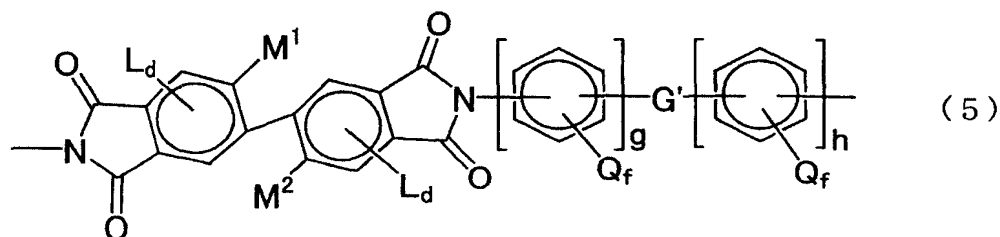
20

除此之外, 例如还可以是特表平 8—511812 号公报中所述的重复单元

是下述通式 (3) 或 (4) 所示的均聚物、重复单元是下述通式 (5) 所示的聚酰亚胺等。另外, 下述式 (5) 的聚酰亚胺是下述式 (3) 的均聚物的优选方案。



5



上述通式 (3) - (5) 中, G 和 G' 表示各自独立地选自例如共价键、CH₂ 基、C(CH₃)₂ 基、C(CF₃)₂ 基、C(CX₃)₂ 基 (其中, X 是卤素。)、CO 基、O 原子、S 原子、SO₂ 基、Si(CH₂CH₃)₂ 基和 N(CH₃) 基之中的基团, 分别相同或者不相同。

上述式 (3) 和 (5) 中, L 是取代基, d 和 e 表示取代数。L 例如是卤素、C₁₋₃ 烷基、C₁₋₃ 卤代的烷基、苯基或取代的苯基, 当有多个 L 时, 它们分别是相同或不不同的。作为上述取代的苯基, 例如可以是具有选自卤素、C₁₋₃ 烷基、C₁₋₃ 卤代的烷基之中的至少一种取代基的取代的苯基。此外, 作为上述卤素, 例如可以是氟、氯、溴或碘。d 是 0-2 的整数, e 是 0-3 的整数。

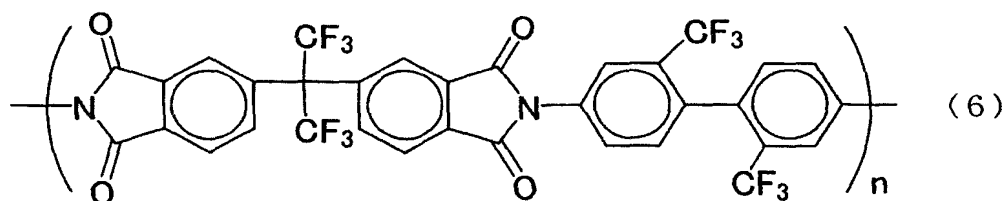
上述式 (3) - (5) 中, Q 是取代基, f 表示其取代数。作为 Q, 例如可以是选自氢、卤素、烷基、取代的烷基、硝基、氰基、硫代烷基、烷

氧基、芳基、取代的芳基、烷基酯基和取代的烷基酯基中的原子或基团，当有多个 Q 时，它们分别是相同或不相同。作为上述卤素，例如可以是氟、氯、溴或碘。作为上述取代的烷基，例如是卤代烷基。此外，作为上述取代的芳基，例如可以是卤代的芳基。f 是 0—4 的整数，g 和 h 分别是 0—3 和 1—3 的整数。此外，g 和 h 优选大于 1。

上述式 (4) 中， R^{10} 和 R^{11} 分别独立地是选自氢、卤素、苯基、取代的苯基、烷基和取代的烷基的基团。其中， R^{10} 和 R^{11} 优选分别独立地是卤代烷基。

上述式 (5) 中， M^1 和 M^2 是相同或者不同的，例如是卤素、 C_{1-3} 烷基、 C_{1-3} 卤代的烷基、苯基或取代的苯基。作为上述卤素，例如可以是氟、氯、溴或碘。此外，作为上述取代的苯基，例如可以是具有选自卤素、 C_{1-3} 烷基、 C_{1-3} 卤代的烷基之中的至少一种取代基的取代的苯基。

这些聚酰亚胺中，例如，特别优选使 2,2—二(3,4—二羧基苯基)—六氟丙烷二酐和 2,2—二(三氟甲基)—4,4'—二氨基联苯反应而得到聚酰胺基酸、再进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺，即下述式 (6) 所表示的聚酰亚胺。



另外，对该聚酰亚胺的酰亚胺率没有特别的限定，可以是较高的程度，理想的是 100%，上述式 (1) — (6) 是表示酰亚胺化率为 100% 的状态的通式。

作为上述聚酰亚胺，其它的是 US5071997、US5480964 和特表平 10—508048 号公报中所述的聚酰亚胺。此外，例如是将除上述骨架（重复单元）以外的酸二酐和二胺进行适当共聚合得到的共聚物。

作为上述酸二酐，例如可以是芳香族四羧酸二酐。作为上述芳香族四

羧酸二酐，例如是均苯四酸二酐、二苯酮四羧酸二酐、萘四羧酸二酐、杂环芳香族四羧酸二酐、2, 2'-取代的联苯四羧酸二酐等。

作为上述均苯四酸二酐，例如可以是均苯四酸二酐、3, 6-二苯基均苯四酸二酐、3, 6-二(三氟甲基)均苯四酸二酐、3, 6-二溴均苯四酸二酐、3, 6-二氯均苯四酸二酐等。作为上述二苯酮四羧酸二酐，例如可以是 3, 3', 4, 4'-二苯酮四羧酸二酐、2, 3, 3', 4'-二苯酮四羧酸二酐、2, 2', 3, 3'-二苯酮四羧酸二酐等。作为上述萘四羧酸二酐，例如可以是 2, 3, 6, 7-萘四羧酸二酐、1, 2, 5, 6-萘四羧酸二酐、2, 6-二氯-1, 4, 5, 8-萘四羧酸二酐等。作为上述杂环芳香族四羧酸二酐，例如可以是噻吩-2, 3, 4, 5-四羧酸二酐、吡嗪-2, 3, 5, 6-四羧酸二酐、吡啶-2, 3, 5, 6-四羧酸二酐等。作为上述 2, 2'-取代的联苯四羧酸二酐，例如可以是 2, 2'-二溴-4, 4', 5, 5'-联苯四羧酸二酐、2, 2'-二氯-4, 4', 5, 5'-联苯四羧酸二酐、2, 2'-二(三氟甲基)-4, 4', 5, 5'-联苯四羧酸二酐等。

此外，作为上述芳香族四羧酸二酐的其它例子，可以是 3, 3', 4, 4'-联苯四羧酸二酐、二(2, 3-二羧基苯基)甲烷二酐、二(2, 5, 6-三氟-3, 4-二羧基苯基)甲烷二酐、2, 2'-二(3, 4-二羧基苯基)-1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟丙烷二酐、4, 4'-(3, 4-二羧基苯基)-2, 2'-二苯基丙烷二酐、二(3, 4-二羧基苯基)醚二酐、4, 4'-氧联二苯二甲酸二酐、二(3, 4-二羧基苯基)磺酸二酐、(3, 3', 4, 4'-二苯砒四羧酸二酐)、4, 4'-[4, 4'-亚异丙基-二(p-亚苯氧基)]二(邻苯二甲酸酐)、N, N-(3, 4-二羧基苯基)-N-甲基胺二酐、二(3, 4-二羧基苯基)二乙基硅烷二酐等。

其中，作为上述芳香族四羧酸二酐、优选 2, 2'-取代的联苯四羧酸二酐，更优选 2, 2'-二(三卤代甲基)-4, 4', 5, 5'-联苯四羧酸二酐，进一步优选 2, 2'-二(三氟甲基)-4, 4', 5, 5'-联苯四羧酸二酐。

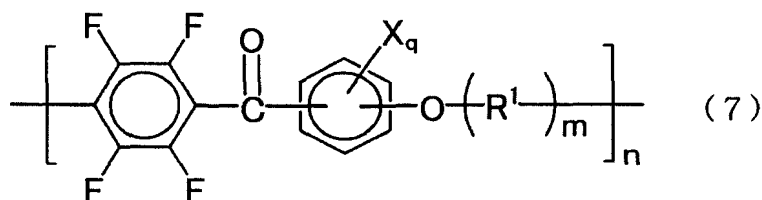
作为上述二胺，例如是芳香族二胺，作为具体例子，可以是苯二胺、

二氨基二苯酮、蔡二胺、杂环芳香族二胺和它的芳香族二胺。

作为上述苯二胺，例如可以是选自 o-、m-和 p-苯二胺、2,4-二氨基甲苯、1,4-二氨基-2-甲氧基苯、1,4-二氨基-2-苯基苯和 1,3-二氨基-4-氯苯之类的苯二胺所组成的组的二胺。作为上述二氨基二苯酮的例子，可以是 2,2'-二氨基二苯酮和 3,3'-二氨基二苯酮等。作为上述蔡二胺，例如是 1,8-二氨基蔡和 1,5-二氨基蔡等。作为上述杂环芳香族二胺的例子，可以是 2,6-二氨基吡啶、2,4-二氨基吡啶和 2,4-二氨基-S-三嗪等。

此外，作为上述芳香族二胺，除此之外，还可以是 4,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-(9-亚苄基)-二苯胺、2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2'-二氯-4,4'-二氨基联苯、2,2',5,5'-四氯联苯胺、2,2-二(4-氨基苯氧基苯基)丙烷、2,2-二(4-氨基苯基)丙烷、2,2-二(4-氨基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、4,4'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、1,3-二(3-氨基苯氧基)苯、1,3-二(4-氨基苯氧基)苯、1,4-二(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-二(4-氨基苯氧基)联苯、4,4'-二(3-氨基苯氧基)联苯、2,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、4,4'-二氨基二苯基硫醚、4,4'-二氨基二苯砜等。

作为上述聚醚酮，例如可以是特开 2001-49110 号公报中所述的，由下述通式 (7) 所表示的聚芳基醚酮。



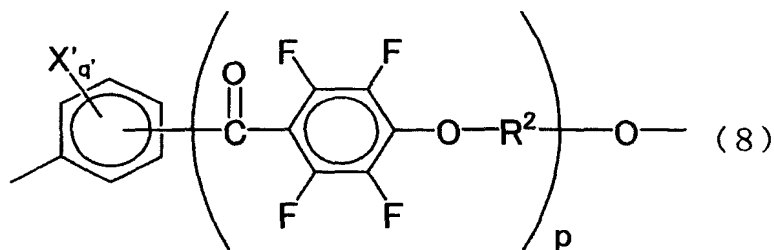
上述式 (7) 中，X 表示取代基，q 表示其取代数。X 例如是卤素原子、低级烷基、卤代烷基、低级烷氧基或卤代烷氧基，当 X 有多个时，它们分

别相同或不相同。

作为上述卤素原子，例如可以是氟原子、溴原子、氯原子和碘原子，其中，优选氟原子。作为上述低级烷基，例如优选 C_{1-6} 的具有直链或支链的低级烷基，更优选 C_{1-4} 的直链或支链的烷基。具体的说，优选甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基，更优选的是甲基和乙基。作为上述卤代烷基，例如可以是三氟甲基等上述低级烷基的卤代物。作为上述低级烷氧基，例如优选 C_{1-6} 的具有直链或支链的烷氧基，更优选 C_{1-4} 的直链或支链的烷氧基。具体的说，进一步优选是甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基和叔丁氧基，特别优选是甲氧基和乙氧基。作为上述卤代烷氧基，例如可以是三氟甲氧基等上述低级烷氧基的卤代物。

上述式 (7) 中， q 是 0—4 的整数。在上述式 (7) 中，优选 $q=0$ ，且苯环两端结合的羧基和醚的氧原子互相存在于对位。

此外，上述式 (7) 中， R^1 是下述式 (8) 表示的基团， m 是 0 或 1 的整数。

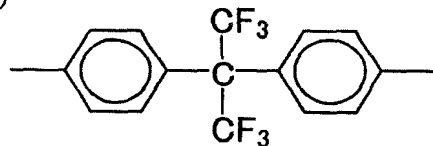


上述式 (8) 中， X' 表示取代基，例如与上述式 (7) 中 X 相同。在上述式 (8) 中，当 X' 有多个时，它们分别是相同或不相同的。 q' 表示上述 X' 的取代数，为 0—4 的整数，优选 $q'=0$ 。此外， p 是 0 或 1 的整数。

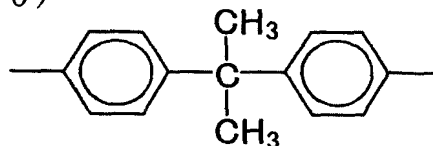
上述式 (8) 中， R^2 表示 2 价的芳香族基团。作为该 2 价的芳香族基团，例如是衍生自 *o*-、*m*-或 *p*-亚苯基或萘、联苯、蒽、*o*-、*m*-或 *p*-三联苯、菲、氧芴、联苯基醚或联苯基砜的 2 价的基团。在这些 2 价的芳香族基团中，与芳香族直接相连的氢还可以被卤素原子、低级烷基或低级烷氧基取代。其中，作为上述 R^2 ，优选选自下述式 (9) — (15) 之中

的芳香族基团。

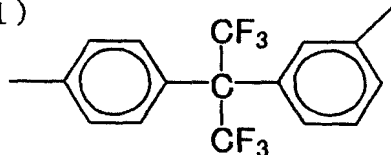
(9)



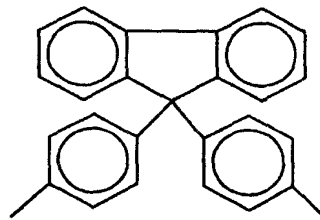
(10)



(11)

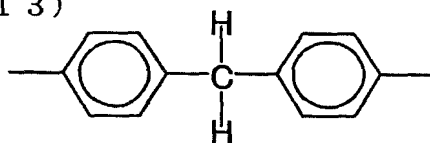


(12)

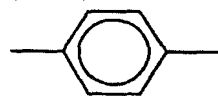


5

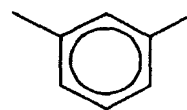
(13)



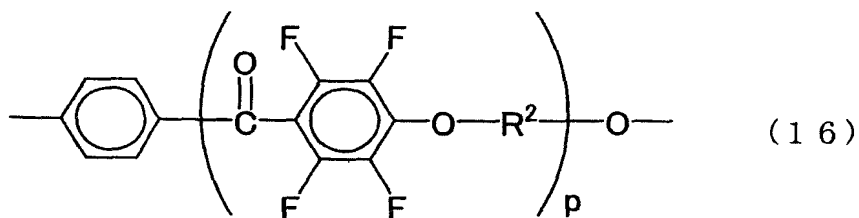
(14)



(15)

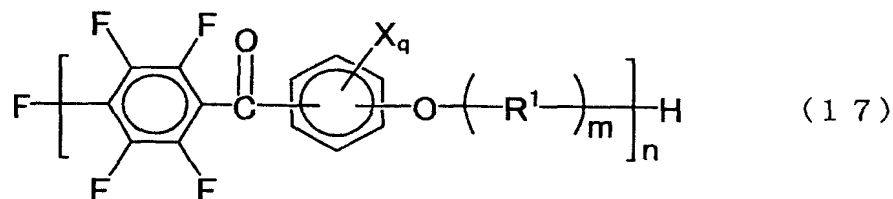


上述式(7)中, 作为上述 R^1 , 优选由下述式(16)所表示的基团,
 10 在下述式(16)中, R^2 和 p 与上述式(8)具有相同的定义。

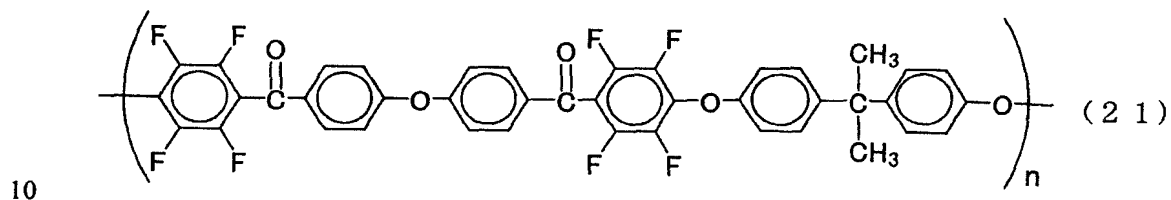
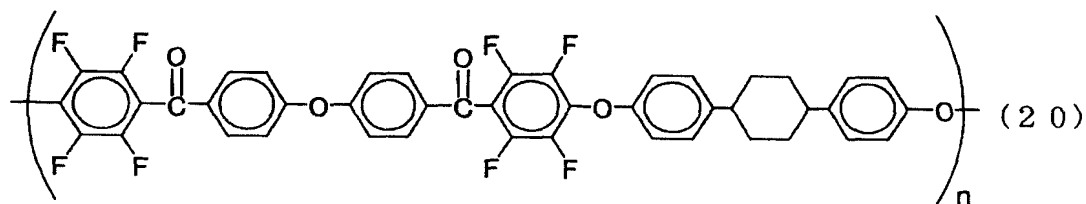
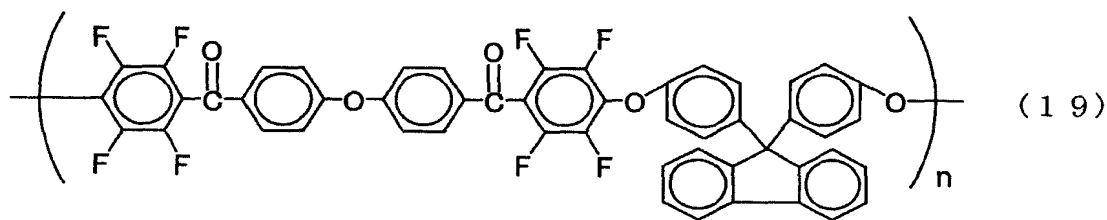
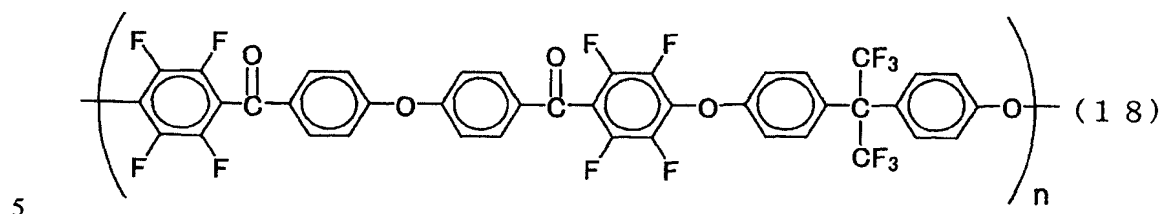


此外, 上述式(7)中, n 表示聚合度, 例如为 2—5000 的范围, 优选
 是 5—500 的范围。此外, 该聚合可以是由相同结构的重复单元构成, 也
 15 可以是由不同结构的重复单元构成。如果是后者, 重复单元的聚合方式可
 以是嵌段聚合, 也可以是无规聚合。

此外, 上述式(7)所表示的聚芳基醚酮的末端, 优选在 p -四氟亚苯
 甲酰基侧是氟, 在氧化烯基侧是氢, 这样的聚芳基醚酮可以通过下述式
 (17) 表示。另外, 下述式中, n 表示与上述(7)相同的聚合度。

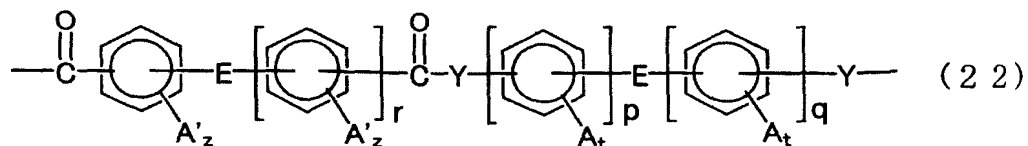


作为上述式(7)表示的聚芳基醚酮的具体例,可以是下述式(18) — (21)表示的物质,在下述各式中,n表示与上述(7)相同的聚合度。



作为上述聚芳基醚酮,除此之外,还可以优选使用特开 2001-64226 号公报中所述的含氟聚芳基醚酮等。

此外,作为聚酰胺或聚酯,例如可以是特表平 10-508048 号公报中 15 所述的聚酰胺和聚酯,它们的重复单元例如可以由下述通式(22)表示。

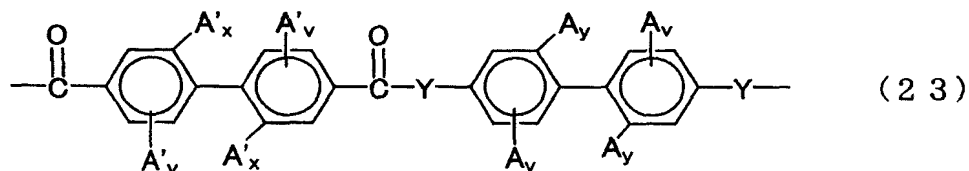


上述式(22)中, Y 是 O 或 NH。此外, E 例如是选自共价键、C₂ 亚烷基、卤代 C₂ 亚烷基、CH₂ 基、C(CX₃)₂ 基(其中, X 是卤素或氢)、CO 基、O 原子、S 原子、SO₂ 基、Si(R)₂ 基和 N(R) 基中的至少一种的基团, 分别是相同或者不相同的。上述 E 中, R 是 C₁₋₃ 烷基和 C₁₋₃ 卤代烷基的至少一种, 位于相对于羰基官能团或 Y 基团的间位或对位。

此外, 上述式(22)中, A 和 A' 是取代基, t 和 z 表示各自的取代数。此外, p 是 0-3 的整数, q 是 1-3 的整数, r 是 0-3 的整数。

上述 A 例如是选自氢、卤素、C₁₋₃ 烷基、C₁₋₃ 卤代烷基、OR(其中, R 如上定义)所表示的烷氧基、芳基、通过卤代等取代的芳基、C₁₋₉ 烷基羰基、C₁₋₉ 烷基羰基氧基、C₁₋₁₂ 芳基氧基羰基、C₁₋₁₂ 芳基羰基氧基及其取代的衍生物、C₁₋₁₂ 芳基氨基甲酰基、以及 C₁₋₁₂ 芳基羰基氧基及其取代的衍生物, 在 A 有多个时, 它们分别是相同或不不同的。上述 A' 例如是选自卤素、C₁₋₃ 烷基、C₁₋₃ 卤代烷基、苯基和取代苯基, 在 A' 有多个时, 它们分别是相同或不不同的。作为上述取代苯基的苯环上的取代基, 例如可以是卤素、C₁₋₃ 烷基、C₁₋₃ 卤代烷基及它们的组合。上述 t 是 0-4 的整数, 上述 z 是 0-3 的整数。

上述式(22)表示的聚酰胺或聚酯的重复单元中, 优选是下述通式(23)表示的单元。



上述式(23)中, A, A' 和 Y 是按上述式(22)所定义的, v 是 0-3

的整数，优选 0—2 的整数。x 和 y 分别是 0—1，但不能全为 0。

从可以实现薄膜化，也就是减小厚度等观点出发，上述光学各向异性层优选含有液晶性化合物。此外，为了可以实现薄膜化且双轴性的光学各向异性，优选含有聚酰亚胺。

- 5 对上述光学各向异性层的光学特性没有特别的限定，可以是单轴性或双轴性，根据相位差薄膜的使用目的，可以进行适宜设定，以得到最佳的效果。例如，为了在垂直取向型（VA 型）液晶显示装置的液晶单元中实现良好的视角补偿，优选具有负的单轴性的折射率各向异性。作为另一个例子，为了补偿从倾斜的方向的偏振器的轴的偏移，上述光学各向异性层
- 10 优选具有双轴性的折射率各向异性。

- 此外，上述光学各向异性层优选在透明基材上形成。对上述透明基材的材料没有特别的限定，例如可以使用高分子薄膜等。对可以用于上述高分子薄膜的聚合物也没有特别的限定，例如优选聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯等聚酯系聚合物、二乙酰基纤维素、三乙酰基纤维素等纤
- 15 维素系聚合物、聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸系聚合物、聚苯乙烯、丙烯腈·苯乙烯共聚物（AS 树脂）等苯乙烯系聚合物、双酚 A·碳酸共聚物等聚碳酸酯系聚合物、聚乙烯、聚丙烯、乙烯·丙烯共聚物等直链或者支链聚烯烃、聚降冰片烯等含有环状结构的聚烯烃、氯乙烯类聚合物、尼龙、芳香族聚酰胺等酰胺系聚合物、酰亚胺系聚合物、砒系聚合物、聚醚砒系
- 20 聚合物、聚醚醚酮系聚合物、聚苯硫醚系聚合物、乙烯醇系聚合物、偏二氯乙烯系聚合物、乙烯基丁醛系缩聚物、聚芳酯系聚合物、聚甲醛系聚合物和环氧系聚合物，这些物质可以单独使用，还可以将两种或更多种组合使用。此外，还可以优选使用上述特开 2001—343529 号公报（WO01/37007）中记载的聚合物薄膜等。

- 25 另外，本发明的相位差薄膜还可以按照任意的方法制造，优选通过以下说明的本发明的制造方法制造。

（相位差薄膜的制造方法）

以下，对本发明的相位差薄膜的制造方法进行说明。

本发明的相位差薄膜的制造方法包含：

5 在光学各向异性层上涂覆含有液晶性化合物和在偏振紫外线光下发生反应的聚合物的溶液的工序，

干燥所述溶液以形成相位差层的前体层的工序，和

在所述前体层表面上照射偏振紫外线光的工序。

在使用取向膜的现有的制造方法中，使用含有在偏振紫外线光下发生反应的聚合物的溶液作为取向膜形成用溶液，而使用含有液晶性化合物的
10 溶液作为相位差层形成用液。在该方法中，将上述取向膜形成用溶液涂覆在光学各向异性层上，使之干燥后，用偏振紫外线光照射而形成取向膜，接着在其上涂覆上述相位差层形成用液，使之干燥而形成相位差层。然而，如上所述，取向膜形成用溶液有时会渗入光学各向异性层中，从而无法实现取向膜的功能。

15 在本发明中，已经发现，当在光学各向异性层中涂覆同时含有液晶性化合物和在偏振紫外线光下发生反应的聚合物的溶液时，与涂覆仅含上述聚合物而不含上述液晶性化合物的溶液的情况相比，可以容易发挥液晶取向能力。因此，在本发明的制造方法中，干燥上述溶液从而形成相位差层的前体层，在其表面上通过照射偏振紫外线光，可以形成高精度地控制了
20 取向方向的相位差层。

根据该制造方法，不使用取向膜、取向基板、粘接剂等，就可以在光学各向异性层上形成相位差层，因此可以降低材料成本。此外，由于取向膜的形成工序和相位差层的转印工序不是必须的，因此能相应地减少其分
制造工序数目，且提高了制造效率并因此进一步降低成本。

25 上述本发明相位差薄膜的制造方法优选进一步包含使上述液晶性化合物交联的工序。对交联的方法没有特别的限定，可以是光交联或热交联，但由于反应性高或容易控制的理由，优选通过非偏振紫外线光交联的方

法。通过用非偏振紫外线光照射上述前体层表面，可以交联上述液晶性化合物。

形成上述相位差层后，如果再按相同的方法在该层上形成相位差层，就可以不使用取向膜和取向基板。而在上述相位差层上再直接层叠一层相位差层。还可以再重复相同的方法，层叠任意层的相位差层。

本发明的相位差薄膜的制造方法，更具体的说，例如可以按照以下方法进行。然而，其仅是本发明制造方法的一个实施方式，本发明并不局限于此。

即，首先，制作光学各向异性层。为得到上述拉伸薄膜状的光学各向异性层，例如按以下方法进行。首先，通过对上述热塑性高分子等高分子化合物施以挤压成形法和流延制膜等，从而形成高分子薄膜。之后，当通过辊法纵拉伸等对该高分子薄膜进行处理时，就可以得到具有单轴性的折射率各向异性的薄膜状光学各向异性层，而当通过拉幅机横拉伸或二轴拉伸进行处理时，得到具有双轴性的拉伸率各向异性的薄膜状光学各向异性层。

为得到上述涂覆膜状的光学各向异性层，例如按以下方法进行。首先，准备基材。作为该基材，例如优选塑料基材等，且优选透明基材，例如光学各向同性的高分子薄膜等。对可以用于该高分子薄膜的聚合物没有特别的限定，但优选的例子是如前所述。另一方面，将上述聚酰亚胺等高分子化合物溶解于溶剂中，制备溶液。对溶剂没有特别的限定，只要其可以溶解上述高分子化合物就行，例如可以使用乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、丙酸丁酯和己内酯等酯，丙酮、甲乙酮、甲基丙基酮、甲基异丙基酮、甲基异丁基酮、二乙酮、环戊酮、环己酮和甲基环己酮等酮，甲苯等烃，这些物质可以单独使用、或将两种或更多种组合使用。

接着，在上述基材上涂覆上述溶液，当通过加热等进行干燥，就得到厚度方向的相位差（ R_{th} ）满足 $n_x = n_y > n_z$ 的涂覆膜，也就是具有负的单轴性的折射率各向异性的光学各向异性层。之后，使该光学各向异性层与基

材一起进行拉伸或收缩等，通过这些方法赋予平面内的分子取向，从而得到具有 $n_x > n_y > n_z$ （或 $n_y > n_x > n_z$ ）特性的涂覆膜，也就是具有双轴性的光学各向异性层。其中，对涂覆方法没有特别的限定，可以适宜使用旋转涂覆法、辊涂法、流涂法、印刷法、浸涂法、流延制膜法、棒式涂覆法（bar coat）、照相凹版印刷法等进行。

另外，在本发明中， n_x 、 n_y 和 n_z 表示各种薄膜、光学各向异性层、相位差层等中的 X 轴、Y 轴和 Z 轴方向的折射率。但是，上述 X 轴和 Y 轴的任一个是在上述薄膜或者层的面内显示出最大折射率的方向，另一个是与该轴垂直的上述面内的轴方向。此外，Z 轴表示与上述 X 轴、Y 轴垂直的厚度方向。

然后，在上述光学各向异性层上形成相位差层。即，首先，制备含有液晶性化合物和在偏振紫外线光下发生反应的聚合物的溶液。对上述液晶性化合物和上述聚合物的混合比例没有特别的限定，该比例根据物质种类的不同而有所不同，例如以质量比计为 9:1—1:1，优选为 5:1-3:1。

对其中可以使用的液晶性化合物没有特别的限定，只要可以进行涂覆就行，例如是上述各液晶性化合物以及它们的聚合物等。

此外，对上述聚合物没有特别的限定，只要在分子链中含有在偏振紫外线光下发生反应的官能团就行，可以适宜使用根据目的而添加的聚合物。作为上述官能团，例如相对于偏振紫外线光发生二聚反应的肉桂酰基、香豆素基、芳基丙烯酰芳烃基（查耳酮基）和发生光异构化反应的偶氮基等。

然后，在上述光学各向异性层上涂覆该溶液，使之干燥从而形成相位差层的前体层。之后，照射偏振紫外线光，使上述聚合物发生反应，同时使上述液晶性化合物取向。

其中，上述液晶性化合物的取向方向可以通过变换所照射的偏振紫外线光的入射角度而进行任意地控制。例如，在弯曲取向的 OCB 类型的液晶单元用的视角补偿中，需要如下的取向形态，即与上述光学各向异性层

的正的各向异性光轴正交的方式排列液晶，且在上述相位差层的厚度方向上液晶是倾斜的。在这种情况下，上述偏振紫外线光的偏振面相对于上述光学各向异性层的正的各向异性光轴是正交或者平行的，且射入角度相对于相位差层平面是倾斜的。另外，在这种情况下，上述光学各向异性层例如可以是显示出正的单轴性的 A-片相位差特性的光学各向异性层，和同时具有 A-片和负的 C-片成分特性的双轴性光学各向异性层。

此外，根据需要，通过加热和光照射等处理使上述液晶性化合物等交联，从而形成相位差层。

另外，在相位差层含有液晶性化合物的聚合物的情况下，可以从制备溶液开始使用聚合物，或者可以首先制备单体的溶液，通过加热和光照射等处理使单体交联的同时进行聚合。

如上所述可以制造本发明的相位差薄膜，然而本发明并不局限于此。例如，在制得含有液晶性化合物的光学各向异性层的情况下，可以按照与形成上述相位差层同样的方法形成上述光学各向异性层。

（光学元件和图象显示装置）

接下来，对使用了本发明的相位差薄膜的光学元件和图象显示装置进行说明。

本发明的光学元件含有本发明的相位差薄膜和偏振器。对除此之外的结构单元没有特别的限定。为保护上述偏振器以及抑制上述光学元件的变形，还含有透明保护薄膜，上述透明保护薄膜优选被夹持在上述相位差薄膜和上述偏振器之间。例如，在偏振器上层叠透明保护薄膜得到偏振片，再在该偏振片上层叠本发明的相位差薄膜，从而可以制得本发明的光学元件。此外，本发明的光学元件还可以适宜含有除这些偏振器和透明保护薄膜以外的任意的构成要件。以下，对本发明光学元件的各构成要件进行更具体的说明。

作为上述偏振器，没有特别的限定，但由于拉伸了的聚合物薄膜容易获得良好的光学特性，因此是优选的。例如可以使用如下的方法制得的薄

膜：通过现有公知的方法，使各种薄膜吸附碘或二向色性染料等二向色性物质等进行染色，交联、拉伸、干燥，从而制得的薄膜。特别地，优选当入射自然光时能透过直线偏振光的薄膜，优选光透过率和偏振度优异的薄膜。作为吸附上述二向色性的物质的各种薄膜，例如，可以是聚乙烯醇（PVA）类薄膜、部分甲醛化的 PVA 系薄膜、乙烯·乙酸乙烯共聚物系部分皂化薄膜、纤维素系薄膜等亲水性高分子薄膜等，除此之外，例如，还可以使用 PVA 的脱水处理物和聚氯乙烯的脱盐酸处理物等聚烯取向薄膜等。其中，由于聚乙烯醇系偏振薄膜容易获得良好的光学特性，因此是优选的。此外，上述偏振器的厚度例如为 1—80 μm 的范围，对其没有特别的限定。

作为上述透明保护薄膜，没有特别的限定，可以使用现有公知的透明薄膜，例如，优选透明性、机械强度、热稳定性、水分阻断性、各向同性等优异的透明保护薄膜。作为该透明保护薄膜材料的具体例子，可以是三乙酰基纤维素（TAC）等纤维素系树脂、聚酯系、聚碳酸酯系、聚酰胺系、聚酰亚胺系、聚醚砜系、聚砜系、聚苯乙烯系、聚降冰片烯系、聚烯烃系、丙烯酸系、乙酸酯系等透明树脂等。此外，还可以时丙烯酸系、尿烷系、丙烯酸尿烷系、环氧系、硅氧烷系等热固性树脂或紫外线固化性树脂等。其中，从偏振特性和耐久性的观点出发，优选表面被碱等皂化处理的 TAC 薄膜。此外，还可以优选使用上述特开 2001—343529 号公报（WO01/37007）中记载的聚合物薄膜等。

此外，上述透明保护薄膜，例如优选没有着色的薄膜。具体的说，薄膜厚度方向的相位差值（Rth）优选为-90nm—+75nm 的范围，更优选为-80nm—+60nm，特别优选为-70nm—+45nm 的范围。如果上述相位差值为-90nm—+75nm 的范围，可以完全消除由于保护薄膜引起的着色（光学着色）。但是，这时的 Rth 如下述式（V）所示。另外，在下述式中，nx、ny 和 nz 如上定义，d 表示上述透明保护薄膜的膜厚度。

$$Rth = \{[(nx+ny)/2] - nz\} \times d \quad (V)$$

对上述透明保护薄膜的厚度没有特别的限定，例如可以根据相位差和保护强度等适宜决定，通常为 $500\ \mu\text{m}$ 或以下，优选为 $5\text{--}300\ \mu\text{m}$ ，更优选为 $5\text{--}150\ \mu\text{m}$ 的范围。

上述透明保护薄膜例如可以通过在偏振器上涂覆上述各种透明树脂的方法、在上述偏振器上层叠上述透明树脂薄膜的方法等现有公知的方法适宜形成，或者也可以使用市售品。此外，在本发明的相位差薄膜含有透明基材时，上述透明基材还可以同时兼作上述透明保护薄膜。

此外，上述透明保护薄膜，例如还可以是实施了加硬涂层处理、防反射处理、旨在防粘连、漫射和防眩光等的处理的薄膜。上述的加硬涂层处理旨在防止表面划伤，例如，在上述透明保护薄膜的表面上，形成由固化型树脂构成的、硬度和光滑性优异的硬化涂膜的处理。作为上述固化型树脂，例如可以使用硅氧烷系、尿烷系、丙烯酸系、环氧系等紫外线固化型树脂等，上述处理可以按照现有公知的方法进行。防粘连旨在防止与相邻层的粘接。上述的防反射处理旨在在偏振片的表面上防止外光的反射，可以通过形成现有公知的防反射层来进行。

上述防眩光处理旨在防止由外光反射所引起的对透过光的视认障碍等，例如，可以通过如下的方法进行：按照现有公知的方法，在上述透明保护薄膜的表面上形成微细的凹凸结构。作为这样的凹凸结构的形成方法，例如，可以通过喷砂法和压花处理等进行粗面化的方式、和在上述透明树脂中混合透明微粒，从而形成上述透明保护薄膜的方式等。

作为上述透明微粒，例如可以是氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化锡、氧化铟、氧化镉、氧化铟等，除此之外，还可以使用具有导电性的无机微粒、和交联或者未交联的聚合物颗粒状物等构成的有机微粒等。对上述透明微粒的平均粒径没有特别的限定，例如为 $0.5\text{--}20\ \mu\text{m}$ 的范围。此外，对上述透明微粒的混合比例没有特别的限定，通常每 100 质量份上述透明树脂，优选为 $2\text{--}70$ 质量份的范围，更优选为 $5\text{--}50$ 质量份的范围。

混合了上述透明微粒的防眩光层，例如还可以用作透明保护薄膜，此

外，还可以在透明保护薄膜上形成涂覆层等。另外，由于上述防眩光层可以兼作用于漫射透过光而扩大视角的漫射层（视觉补偿功能等）。

另外，上述防反射层、防粘连层、防眩光层等还可以和上述透明保护薄膜分开，例如，作为设置了这些层的薄片等构成的光学层，层叠在偏振片上。

此外，上述偏振片还可以包含其它的光学层，例如，反射片、半透过反射片、亮度提高薄膜等在液晶显示装置等的形成中使用的现有公知的各种光学层。这些光学层可以使用一种，也可以将二种或更多种组合使用，此外，可以是一层，也可以层叠两层或更多层。以下，对这样的一体型偏振片进行说明。

首先，对反射型偏振片或者半透过反射型偏振片的一个例子进行说明。上述反射型偏振片是在上述偏振器和透明保护薄膜上再层叠反射片而制得的，而上述半透过反射片是在上述偏振器和透明保护薄膜上再层叠半透过反射片而制得的。

上述反射型偏振片例如设置在液晶单元的内侧，可以用于通过反射目视侧（显示侧）的入射光而进行显示的类型的液晶显示装置中。这样的反射型偏振片例如由于省去了内嵌背面光等光源，具有可以使液晶显示装置薄型化等优点。

上述反射型偏振片例如可以通过在显示出一定弹性模量的偏振片的一面上，形成金属等构成的反射片的方法等现有公知的方法制备。具体的说，例如，可以是根据需要对上述偏振片中透明保护薄膜的一面（露出面）进行褪光处理，在上述面上形成由铝等反射性金属构成的金属箔和形成了作为反射片的沉积膜（蒸镀膜）作为反射片的反射型偏振片等。

此外，还可以是如下的反射型偏振片：如前所述，使各种透明树脂中含有微粒而在表面上形成微细凹凸结构，在该透明保护薄膜上形成了反映该微细凹凸结构的反射片。其表面是微细凹凸结构的反射片例如具有如下优点：通过漫反射入射光使其漫射、从而可防止定向性或晃眼现象，并可

以抑制明暗不均的斑点。这样的反射片，例如可以通过真空沉积方式、离子镀方式、溅射方式等沉积方式和电镀方式等现有公知的方法，直接在上述透明薄膜的凹凸表面上作为上述金属箔和金属沉积膜形成。

此外，还可以使用在上述透明保护薄膜那样的适当的薄膜上设置有反射层的反射薄片作为反射板，以代替在上述的偏振片的透明保护薄膜上直接形成上述反射片的方式。上述反射片中的上述反射层通常由金属构成，因此，例如从防止由于氧化引起的反射率降低、进而从长期维持初期反射率和避免另外形成透明薄膜等方面考虑，其使用方式优选为上述反射层的反射面被上述薄膜和偏振片等被覆的状态。

另一方面，上述半透过型偏振片是在上述反射型偏振片中具有半透过型反射片以代替反射片。作为上述半透过型反射片，例如，可以是以反射层反射光线并能透过光线的半透镜等。

上述半透过型偏振片例如设置在液晶单元的里侧，可以用于如下类型的液晶显示装置等中：在比较亮的氛围下使用液晶显示装置的情况下，通过反射来自目视侧（显示侧）的入射光而显示图象，在比较暗的氛围中，通过使用半透过型偏振片的后侧内嵌的背照光等内嵌光源而显示图象。即，上述半透过型偏振片在明亮的氛围下，可以节约背照光等光源使用的能量，另一方面，即使在比较暗的氛围中，也可以用于通过采用上述内嵌光源而能够使用的类型的液晶显示装置等的形成中。

接下来，对上述偏振器和透明保护薄膜中层叠进一步提高亮度的薄膜的偏振片的一个例子进行说明。

作为上述亮度提高薄膜，没有特别的限定，例如还可以使用电介质的多层薄膜、和与折射率各向异性不同的薄膜的多层层叠体之类的显示出可以透过特定偏振轴的直线偏振光，但反射其它光线特性的物质。作为这样的亮度提高薄膜，例如是 3M 公司生产的商品名“D-BEF”等。此外，可以使用胆脂醇液晶层、尤其是胆脂醇液晶聚合物的取向薄膜、和在薄膜基材上负载该液晶层的物质等。这些物质显示出反射左旋或者右旋的任意一

种的圆偏振光，但透过其它光线的特性，例如是日东电工公司生产的商品名“PCF350”，Merck 公司生产的商品名“Transmax”等。

对本发明光学元件的制造方法没有特别的限定，可以通过现有公知的方法制造，例如通过粘合剂和粘接剂等的层对各构成要件之间进行层叠的方法进行制造。对上述粘合剂和粘接剂等的种类没有特别的限定，可以根据上述各构成要件的材料等进行适宜决定。例如是丙烯酸系、乙烯醇系、硅氧烷系、聚酯系、聚氨酯系、聚醚系等聚合物制粘接剂和橡胶系粘接剂等。另外，在本发明中，在所谓的“粘接剂”和“粘合剂”之间没有明确的区别，粘接剂中被粘接物质的剥离和再粘接比较容易的被称为“粘合剂”。上述粘合剂和粘接剂等例如即使受到温度和热的影响也很难剥离，光透过率和偏振度也优异。具体的说，在上述偏振器是 PVA 系薄膜的情况下，例如从粘接处理稳定性的观点出发，优选 PVA 系粘接剂。这样的粘合剂和粘接剂例如还可以直接涂覆在偏振器和透明保护薄膜的表面上，还可以在上述表面上设置由上述粘接剂和粘合剂构成的胶带和薄片之类的层。此外，例如在作为水溶液进行制备的情况下，根据需要，还可以混合其它添加剂和酸等催化剂。另外，在涂覆上述粘接剂的情况下，例如，在上述粘接剂水溶液中，还可以混合其它的添加剂和酸等催化剂。对这样的粘接层的厚度没有特别的限定，例如是 1nm—500nm，优选为 10nm—300nm，更优选为 20nm—100nm。

形成以上的本发明光学元件的偏振器、透明保护薄膜、光学层、粘合剂层等各层例如可以使用水杨酸酯系化合物、二苯酮系化合物、苯并三唑系化合物、氰基丙烯酸酯系化合物、镍络合盐系化合物等紫外线吸收剂进行适宜处理，从而具有紫外线吸收能力。

作为本发明光学元件的形态的具体例，例如是在偏振器的任一面上粘接本发明的相位差薄膜的形态。对这样的光学元件的制造方法没有特别的限定，例如，可以根据包含如下工序的方法进行制造：准备根据本发明的方法制造的相位差薄膜和偏振器，在上述相位差薄膜和上述偏振器的至少

之一上涂覆粘接剂的工序、干燥上述粘接剂的工序、通过上述粘接剂涂覆面使上述相位差薄膜和上述偏振器贴合的工序。干燥上述粘接剂的工序根据粘接剂种类等，可以在使上述相位差薄膜和上述偏振器贴合之前进行，也可以在贴合后进行。或者代替涂覆粘接剂后贴合，还可以通过在滴下粘接剂或其溶液的同时贴合，之后进行干燥进行制造。

此外，作为本发明光学元件的形态的另一个例子，可以是，在偏振器的一面或者两面，优选是两面上粘接了透明保护薄膜的偏振片，通过粘接层与本发明的相位差薄膜贴合的形态。对这样的光学元件的制造方法没有特别的限定，例如可以根据包含如下工序的制造方法制造，准备根据上述本发明的制造方法制造的相位差薄膜和粘接了透明保护薄膜的偏振片，在上述相位差薄膜和上述透明保护薄膜的至少之一上涂覆粘接剂的工序、干燥上述粘接剂的工序、通过上述粘接剂涂覆面使上述相位差薄膜和上述透明保护薄膜贴合的工序。干燥上述粘接剂的工序根据粘接剂种类等，可以在使上述相位差薄膜和上述透明保护薄膜贴合之前进行，也可以在贴合后进行。

本发明的光学元件例如在液晶显示装置等的制造过程中，还可以通过在液晶单元表面等上按顺序分别层叠各构成要件的方式制造。然而，预先层叠上述各构成要件，形成本发明的光学元件后，提供给液晶显示装置的制造中的方法，由于例如在质量的稳定性和装配作业性等上优异，可以提高液晶显示装置等的制造效率这些优点，因此是优选的。

由于本发明的光学元件容易层叠在液晶单元等其它部件上，因此在其外侧的一面或者两面上，优选进一步包含上述的粘合剂层和粘接剂层。上述粘合剂层等例如可以是单层体，还可以是层叠体。作为上述层叠体，例如还可以使用组合了不同组分和不同种类的单层的层叠体。此外，设置在上述光学元件的两面时，例如，可以分别是相同的粘合剂层，也可以是不同组成和不同种类的粘合剂层。这样设置在上述光学元件中的粘合剂层等的表面暴露出来时，直至上述粘合剂层提供给实际使用时，为防止污染等，

优选通过隔板等覆盖上述表面。这样的隔板，可以通过在适当的薄膜上根据需要设置由硅氧烷、长链烷烃类、氟类、硫化钼等剥离剂所产生的剥离薄片的方法形成。对上述薄膜的材料没有特别的限定，例如，可以使用与上述透明保护薄膜同样的材料。

- 5 对本发明的光学元件的使用方法没有特别的限定，例如，设置在液晶单元表面上等，适合用于各种图象显示装置中。

接下来，对本发明的图象显示装置进行说明。本发明的图象显示装置是包含本发明的相位差薄膜或上述本发明的光学元件的图象显示装置。除此之外，对本发明的图象显示装置没有特别的限定，其制造方法、结构、
10 使用方法是任意的，可以适宜使用现有公知的方式。

对本发明的图象显示装置的种类没有特别的限定，例如优选液晶显示装置。例如，在液晶单元的一面侧或者两面侧设置本发明的相位差薄膜和光学元件，从而形成液晶板，可以用于反射型和半透过型、或透过·反射两用型等液晶显示装置中。形成上述液晶显示装置的上述液晶单元的种类
15 可以任意选择，例如可以使用代表薄膜晶体管型的主动矩阵驱动型的液晶单元、代表扭转向列和超扭转向列型的单纯矩阵驱动型的液晶单元等各种类型的液晶单元。

上述液晶单元通常是在对向的液晶单元基板的缝隙内注入液晶的结构。作为上述液晶单元基板，没有特别的限定，例如可以使用玻璃基板和
20 塑料基板。另外，作为上述塑料基板的材料，没有特别的限定，可以是现有公知的材料。

此外，本发明的光学元件可以设置在液晶单元的一面上，也可以设置在两面上，在液晶单元的两面上设置上述光学元件等部件的情况下，这些元件可以是相同种类，也可以是不同的。此外，在制造液晶显示装置时，
25 例如，可以在适当的位置设置一层、或两层或更多层的棱镜阵列薄片和透镜阵列薄片、光漫射板、背照光等适当部件。

对本发明的液晶显示装置中的液晶板的结构没有特别的限定，例如包

括液晶单元、本发明的相位差薄膜、偏振器和透明保护薄膜，优选在上述液晶单元的一面上依次层叠上述相位差薄膜、上述偏振器和上述透明保护薄膜。此外，当上述本发明的相位差薄膜中的双折射层（光学各向异性层和相位差层）在透明基材上形成时，对其的设置没有特别的限定，例如，
5 将上述双折射层侧设置为面对上述液晶单元，将上述透明基材侧设置为面对上述偏振器。

在本发明的液晶显示装置进一步包括光源的情况下，对其光源没有特别的限定，例如由于能够有效使用光的能量，例如发射偏振光的平面光源是优选的。

10 此外，本发明的图象显示装置不局限于上述的液晶显示装置，例如还可以是优选有机电致发光（EL）显示器、等离子显示器（PD）、FED（场致发光显示器：Field Emission Display）等自发光型显示装置。在用于自发光型平面显示器的情况下，例如，通过将本发明的相位差薄膜的光学各向异性层的面内相位差值设置为 $\lambda/4$ ，能够得到圆偏振光，因此可以作为防
15 止反射滤镜使用。

以下，对本发明的电致发光（EL）显示装置进行说明。本发明的 EL 显示装置是具有本发明的相位差薄膜或光学元件的显示装置，该 EL 显示装置还可以是有机 EL 显示装置和无机 EL 显示装置的任一种。

近年来，即使在 EL 显示装置中，为防止从黑暗状态下的电极发生的
20 反射，例如，提出了将偏振器和偏振片等的光学薄膜同 $\lambda/4$ 板一起使用。本发明的相位差薄膜和光学元件尤其是非常适用于从 EL 层发出直线偏振光、圆偏振光或椭圆偏振光的任一种偏振光的情况，或者从正面方向发出自然光或者部分倾斜的方向的发射光的情况等。

首先，对通常的有机 EL 显示装置进行说明。上述有机 EL 装置显示装
25 置包含通常在透明基板上依次层叠透明电极（阳极）、有机发光层和金属电极（阴极）而形成的发光体（有机 EL 发光体）。上述有机发光层是各种有机薄膜的层叠体，例如是由三苯胺衍生物等制成的空穴注入层和由蒽等

荧光性有机固体制成的发光层的层叠体、或者这样的发光层和二萘嵌苯衍生物等制成的电子注入层的层叠体，或者上述空穴注入层、发光层和电子注入层的层叠体等各种组合的结构。

这样的有机 EL 显示装置的发光原理是如下所述。即，其发光原理为：

5 在上述阳极和阴极之间施加电压，从而向上述有机发光层中注入空穴和电子，由上述空穴和电子再结合从而产生能量。此外，通过该能量激发荧光物质，上述荧光物质在返回到基底状态时会发射出光。上述空穴和电子的再结合的机理与一般的二极管相同，电流与发光强度相对于外加电压，随着整流性呈现强的非线性性。

10 在上述有机 EL 装置中，为了射出上述有机发光层中发出的光，必须有至少一个电极是透明的，因此，通常使用氧化铟锡（ITO）等透明导电体形成的透明电极作为阳极。另一方面，从容易注入电子以提高发光效率的方面来说，重要的是在阴极使用功函数小的物质，通常使用 Mg-Ag、Al-Li 等金属电极。

15 在具有这样的结构的有机 EL 显示装置中，上述有机发光层优选由厚度为 10nm 左右的极薄的膜形成。因此有机发光层也与透明电极一样，光几乎可以完全透过。结果在不发光时，从上述透明基板的表面射入、透过透明电极和有机发光层并在金属电极上反射的光，再次从上述透明基板的表面侧射出，因此从外部目视时，有机 EL 显示装置的显示面看上去象镜
20 面一样。

对于本发明的有机 EL 显示装置，优选的是，例如在上述透明电极的表面上设置本发明的相位差薄膜或光学元件。通过具有这样的构成，得到了显示出具有能够抑制外界反射，提高目视性的效果的有机 EL 显示装置。例如，含有上述相位差薄膜和偏振片的本发明的光学元件，由于对从外部
25 射入并在金属电极上反射而产生的光具有偏振作用，通过该偏振作用，具有不能从外部辨认出上述金属电极的镜面的效果。尤其是本发明的相位差薄膜为 $1/4$ 波长板，且将上述偏振片和上述相位差薄膜的偏振方向的夹角

调整为 $\pi/4$ 时, 可以完全遮蔽上述金属电极的镜面。即, 射入至该有机 EL 显示装置中的外部光通过上述偏振片而仅能透过直线偏振光成分。该直线偏振光通过上述相位差薄膜, 通常变为椭圆偏振光, 特别是在上述相位差薄膜为 $1/4$ 波长板且上述夹角为 $\pi/4$ 时, 变为圆偏振光。

5 该圆偏振光例如透过透明基板、透明电极、有机薄膜, 被金属电极反射后再透过有机薄膜、透明电极、透明基板, 由上述相位差薄膜再次变为直线偏振光。此外, 由于该直线偏振光与上述偏振片的偏振方向正交, 因此不能透过上述偏振片, 结果如上所述, 可以完全遮蔽金属电极的镜面。

10 (实施例)

接下来, 对本发明的实施例进行说明。在以下的实施例中, 首先制备显示出负的单轴性 C-片特性的光学各向异性层或同时具有正的 A-片和 C-片成分的双轴性光学各向异性层, 再在该层上形成倾斜取向的相位差层, 从而制造相位差薄膜。

15

(实施例 1)

在图 1 中示出了由本实施例制造的相位差薄膜的剖面图。如图所示, 该相位差薄膜 1 由透明基材 10、光学各向异性层 11 和相位差层 13 依次层叠得到, 通过透明基材 10 和光学各向异性层 11 形成带有基材的各向异性层 12。

20

该相位差薄膜 1 按以下步骤制造。即, 首先, 准备厚度为约 $80\mu\text{m}$ 的三乙酰基纤维素 (TAC) 基材, 将其作为透明基材 10。

然后, 制备带有基材的各向异性层 12。即, 首先, 准备聚酰亚胺的 15 重量%的溶液。聚酰亚胺使用 2, 2'-二 (3, 4-二羧基苯基) 六氟丙烷 (6FDA) 和 2, 2'-二 (三氟甲基) -4, 4'-二氨基联苯 (PFMB) 的 25 共聚物, 溶剂使用甲基异丁基酮 (MIBK)。之后, 将该聚酰亚胺溶液涂覆在透明基材 10 上, 在 130°C 下加热干燥 1 分钟。形成显示出负的单轴性

C-片特性的厚度为约 $6\mu\text{m}$ 的光学各向异性层 11，从而制成带有基材的各向异性层 12。

另一方面，制备作为相位差层 13 的原料的涂覆液。即，混合 3.75g 在偏振紫外线光下发生反应的聚合物（光聚合性聚合物）的环戊酮溶液
5 （Vantico 公司制，商品名 LPP/F301CP）与 5g 紫外线聚合性向列型液晶性化合物的环戊酮溶液（Vantico 公司制，商品名 LCP/CB483CP），再在其中添加 0.01g 光引发剂（Ciba Specialty Products 公司制，商品名 Irgacure 907），搅拌 10 分钟，制成涂覆液。

然后，在光学各向异性层 11 的表面上，按 1500rpm 的旋转速度，旋
10 转涂覆上述涂覆液。将其在 130°C 的氛围下加热干燥 20 分钟，形成相位差层的前体层。依次层叠透明基材 10、光学各向异性层 11 和上述前体层，从而得到层叠体。将该层叠体放置在 70°C 的电热板上，使上述前体层在上，用照度为 $6\text{mW}/\text{cm}^2$ 的偏振紫外线光照射 3 分钟，使上述光聚合型聚合物取向。在图 2 中，示意性地示出了该偏振紫外线光照射时的侧面图。如图所
15 示，将上述层叠体 21 放置在电热板 22 上，从正上方照射偏振紫外线光 23。这时，使电热板 22 倾斜，使得相对于层叠体 21 表面的偏振紫外线光 23 的射入角度变为 60° 。另外，射入角度 α 是与层叠体 21 垂直的面与偏振紫外线光 23 的射入方向所形成的角度，例如层叠体 21 水平时， $\alpha = 0^{\circ}$ 。此外，偏振紫外线光 23 照射后，将层叠体 21 在室温环境下放置 3 分钟，
20 之后用非偏振紫外线光照射，使上述液晶性化合物进行光交联，使上述前体层转变为相位差层 13，制得相位差薄膜 1。

另外，使用偏振光显微镜观察本实施例中制造的相位差薄膜 1。具体的说，在设置在偏振光显微镜中的上侧偏振片和下侧偏振片为正交的状态时下进行观察。结果，在相位差薄膜的制造阶段照射的偏振紫外线光 23
25 的偏振方向与偏振显微镜的上下偏振片的任一个的偏振轴平行时，光的透过量最少。由该结果可以确认，上述相位差薄膜 1 的光轴投影至薄膜平面上的轴方向与偏振紫外线光 23 的偏振方向一致。

(实施例 2)

在图 3 中, 示出了由本实施例制造的相位差薄膜的透视图。如图所示, 该相位差薄膜 2 由以下两部分构成: 由透明基材 10A 和光学各向异性层 11A 构成的带有基材的各向异性层 12A、以及相位差层 13A。图中, 箭头 I 是带有基材的各向异性层 12A 的拉伸轴方向, 箭头 II 是照射至相位差层 13A 的偏振紫外线光的偏振轴方向, 两者正交。

该相位差薄膜 2 按如下方法制造。即, 首先, 按与实施例 1 同样的方法制作带有基材的各向异性层, 在 150℃下, 通过对其自由端进行单轴拉伸, 将其拉伸 10%, 得到同时具有正的 A-片和 C-片成分的带有基材的光学各向异性层 12A。之后, 除按偏振紫外线光照射的偏振方向与带有基材的各向异性层 12A 的拉伸轴呈直角的方式进行照射之外, 与上述实施例 1 进行同样的操作, 形成倾斜取向的相位差层 13A, 得到相位差薄膜 2。

(比较例 1)

在图 4 中, 示出了由本比较例制造的相位差薄膜的剖面图。如图所示, 该相位差薄膜 3 由透明基材 10、光学各向异性层 11、取向膜 14 和相位差层 15 依次层叠得到, 通过透明基材 10 和光学各向异性层 11 形成带有基材的各向异性层 12。

该相位差薄膜 3 按以下步骤制造。即, 首先, 带有基材的各向异性层 12 按与实施例 1 同样的方法制备。然后, 在光学各向异性层 11 的表面, 以 3000rpm 的旋转数旋转涂覆在偏振紫外线光下发生反应的聚合物的 2% 的环戊酮溶液 (Vantico 公司制, 商品名 LPP/F301CP), 在 130℃下加热干燥 10 分钟。之后, 使该层叠体的涂覆面朝上, 射入角度 $\alpha = 30^\circ$, 照射时间为 1 秒以外, 按照与实施例 1 和图 2 中说明的相同的方法照射偏振紫外线光 (照度 $6\text{mW}/\text{cm}^2$), 形成液晶倾斜取向的光取向膜 14。

另一方面, 制备作为相位差层 15 的原料的涂覆液。即, 在 5g 紫外线

聚合性向列型液晶性化合物的环戊酮溶液（Vantico 公司制，商品名 LCP/CB483CP）中，添加 0.01g 光引发剂（Ciba Specialty Products 公司制，商品名 Irgacure 907），搅拌 10 分钟，得到涂覆液。

然后，在取向膜 14 上，按 1500rpm 的旋转速度旋转涂覆上述涂覆液，
5 将其在 110℃下加热干燥 3 分钟。将其在室温氛围下放置层叠体 3 分钟后，在上述前体层上照射非偏振紫外线光，使上述液晶性化合物进行光交联，形成相位差层 15，从而制得相位差薄膜 3。

（比较例 2）

10 在图 5 中，示出了由本比较例制造的相位差薄膜的透视图。如图所示，该相位差薄膜 4 由以下三部分构成：由透明基材 10A 和光学各向异性层 11A 构成的带有基材的各向异性层 12A、取向膜 14 和相位差层 15A。图中，箭头I是带有基材的各向异性层 12A 的拉伸轴方向，箭头II是照射至相位差层 15A 的偏振紫外线光的偏振轴方向，两者正交。

15 该相位差薄膜 4 按以下方法制造。即，首先，按与实施例 2 同样的方法制备带有基材的各向异性层 12A，接着，除在光学各向异性层 11A 上，按偏振紫外线光的偏振方向与光学各向异性层 12A 的拉伸轴呈直角的方式进行照射以外，按与比较例 1 同样的方法形成取向膜 14。之后，按照与比较例 1 相同的方法形成相位差层 15A，得到相位差薄膜 4。

20

（偏振分析）

使用椭圆偏光计（日本分光株式会社产，商品名 M220 型自动波长扫描型椭圆偏光计），对实施例 1—2 和比较例 1—2 中制造的相位差薄膜的各相位差层和光学各向异性层进行偏振分析。

25 在进行偏振分析之前，首先，将实施例 1—2 和比较例 1—2 中的相位差层 13、13A、15 和 15A 以及光学各向异性层 11 和 11A 分别转印至玻璃基板上，从而将这些层从相位差薄膜等上分离，制备测定用（偏振分析用）

试样。具体的如下所示。即，在转印上述各相位差层时，首先，准备对应的相位差薄膜和玻璃基板。然后，在该玻璃基板上涂覆粘接剂（日东电工株式会社丙烯酸粘接剂），使该涂覆面与上述相位差薄膜的相位差层表面密合。之后，剥离上述相位差薄膜的基材和光学各向异性层，通过仅在上述玻璃基板上残留上述相位差层而完成转印，得到所需的测定用试样。此外，上述各光学各向异性层的转印，除使用不含有相位差层的带有基材的各向异性层代替上述相位差薄膜以外，按与上述各相位差层的转印相同的步骤进行。

此外，使用表面形成测定器（小坂研究所株式会社产，商品名 Surfcoorder ET4000），分别测定上述各层的厚度。具体的说，首先准备在其表面上具有作为厚度测定对象的层的试样，然后剥离上述层的一部分，将使用上述表面形状测定器测定的该剥离部分和未剥离部分的厚度差而得到的测定值作为厚度。

之后，使用上述测定用（偏振分析用）试样进行偏振分析。以下，参照图 6 的示意图，对上述偏振分析的概要进行说明。图 6A 是示意性地表示上述偏振分析的透视图。图 6B 是俯视图。

首先，对图 6 所示的各结构进行说明。图中，61 是测定用试样。63 是入射光，其入射方向与试样 61 的面垂直。轴 X-X' 是与相位差薄膜制造时照射的偏振紫外线光的偏振轴正交的轴。即，在实施例 2 和比较例 2 中，轴 X-X' 与光学各向异性层的拉伸轴平行。此外，62 表示以轴 X-X' 为中心轴，仅将试样 61 旋转角度 β 时的状态。另外，为简略起见，所示的试样 61 和 62 省略了厚度。

偏振分析的概要如下所述。即，首先，设置测定用试样 61，使得其面与入射光 63 的入射方向垂直。此外，将入射光 63 照射至试样 61 上，测定相位差 R (nm)。在试样 61 中，上述相位差 R 由下述式 (VI) 表示。

$$R = (n_x - n_y) \times d \quad (\text{VI})$$

其中，d 是作为测定对象的层（相位差层等）的厚度 (nm)。测定方

法如上所述。此外，平均折射率 $(n_x + n_y + n_z) / 3$ 分别测定，由该测定结果、上述厚度 d 和相位差 R 分别计算出 n_x 、 n_y 和 n_z 。其中， n_x 、 n_y 和 n_z 的定义如上所述。然而，将与轴 $X-X'$ 平行方向的轴作为 Y 轴，将在试样 61 的面内与 Y 轴垂直的方向的轴作为 X 轴。 Z 轴是与入射光 63 的入射方向平行的轴。

接下来，以轴 $X-X'$ 为中心，仅将试样 61 以任意的角度 β 旋转。将该角度 β 作为“选通角”。之后，测定在该状态的试样 62 中的相位差 $R(nm)$ 。在试样 62 中， R 、 n_x' 、 n_y' 和 d 的关系由下述式 (VII) 和 (VIII) 表示。

$$\Delta n = n_x' - n_y' \quad (\text{VII})$$

$$R = \Delta n d \quad (\text{VIII})$$

式中， n_x' 是试样 62 中的上述 X 轴方向的折射率， n_y' 是试样 62 中的上述 Y 轴方向的折射率， d 与上述式 (VI) 相同。

接下来，改变选通角 β ，同时测定各状态中的相位差 R 。由于 X 轴和 Y 的方向固定，如果选通角 β ，根据作为测定对象的层的光学各向异性， Δn 和 R 也发生改变。

如上所述，对上述各相位差层和光学各向异性层，使选通角从 -60° 改变至 60° ，测定各个选通角下的上述相位差 R ，将选通角和相位差的相关关系作图。在图 7-10 中，分别表示出就实施例 1-2 和比较例 1-2 所得到的结果。另外，对于光学各向异性层来说，比较例 1 的层与实施例 1，比较例 2 的层与实施例 2 分别是相同的，因此，对光学各项异性层仅以实施例的结果归纳表示出来。

如图 7 可以看出，实施例 1 的光学各向异性层 11 在选通角 $\beta = 0^\circ$ 时的相位差约为 $0nm$ ，并且显示出以选通角 $\beta = 0^\circ$ 为中心的对称的变化。此外，光学各向异性层 11 的 n_x 、 n_y 和 n_z 分别是 1.560、1.559 和 1.518。与之相对，在相同的实施例 1 的相位差层 13 中，在选通角 $\beta = 0^\circ$ 时的相位差不为 $0nm$ ，并且以选通角 $\beta = 0^\circ$ 为中心的变化是不对称的。因此，光学各向异性层 11 是负的 C-片，在光学各向异性层 11 上形成的相位差层

13 被确认为向列型液晶被倾斜取向的 O-片。

此外，如图 8 可以看出，实施例 2 的光学各向异性层 11A 显示出以选通角 $\beta = 0^\circ$ 为中心的对称的变化，并且在选通角 $\beta = 0^\circ$ 时的相位差向正侧突出。此外， n_x 、 n_y 和 n_z 分别是 1.555、1.564 和 1.520。与之相对，在
5 相同的实施例 2 的相位差层 13A 中，以选通角 $\beta = 0^\circ$ 为中心的变化是不对称的。由该结果，可以确认单轴拉伸的光学各向异性层 11A 具有同时具有正的 A-片成分和负的 C-片成分的二轴性各向异性。此外，相位差层 13A 被确认为具有与拉伸轴正交的方位角的方向，并且是与厚度方向倾斜的 O-片。

10 此外，如图 9 所示，比较例 1 的相位差薄膜的相位差层 15 在选通角 $\beta = 0^\circ$ 时的相位差约为 0nm，并且显示出以选通角 $\beta = 0^\circ$ 为中心的对称的相位差变化。由该结果可以确认，取向膜 14 上的相位差层 15 不具有面内各向异性和倾斜取向性。

此外，如图 10 所示，比较例 2 的相位差薄膜的相位差层 15A 显示出
15 以选通角 $\beta = 0^\circ$ 为中心的对称的相位差变化。由该结果可以确认，取向膜 14A 上的相位差层 15A 不具有倾斜取向性。

由以上的测定结果可以看出，在实施例中，可以在不使用取向膜和取向基板等的情况下，直接在光学各向异性层上层叠相位差层以制造相位差薄膜。与之相对，在比较例中发现，尽管隔着取向膜在光学各向异性层上
20 形成相位差层，但取向膜无法实现其取向功能，结果相位差层还无法发挥出其本身的光学补偿功能。

如以上说明所述，根据本发明，可以提供一种可以高精度控制相位差层的取向方向，且制造成本低的相位差薄膜及其制造方法。本发明的相位差薄膜是通过不使用取向膜和粘接剂，而直接在光学各向异性层上层叠相
25 位差层得到，因此可以节约取向膜和粘接剂的材料成本。此外由于不使用取向膜和粘接剂等，可以提高相位差薄膜的光学性能并实现薄型化。根据本发明的相位差薄膜的制造方法，由于不使用取向膜、取向基板、粘接剂

等，而在光学各向异性层上形成相位差层，所以可以降低材料成本。此外，由于不需要取向膜的形成工序和相位差层的转印工序，因此减少了其分制造工序，提高了制造效率，并因此进一步降低了成本。

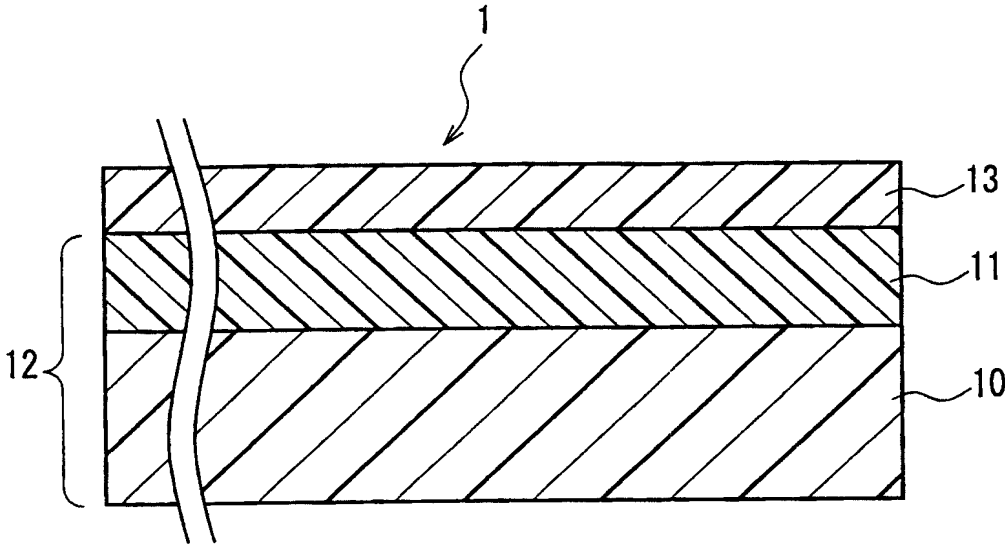


图1

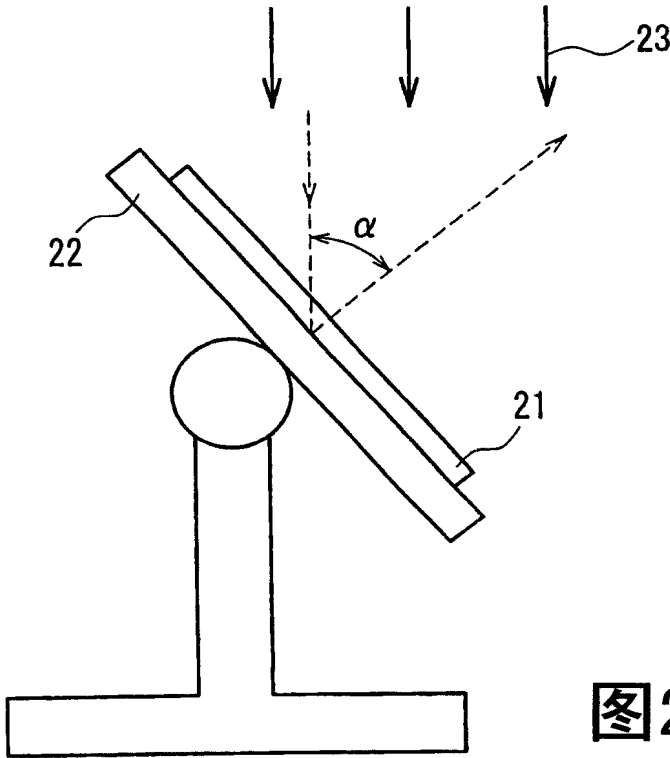


图2

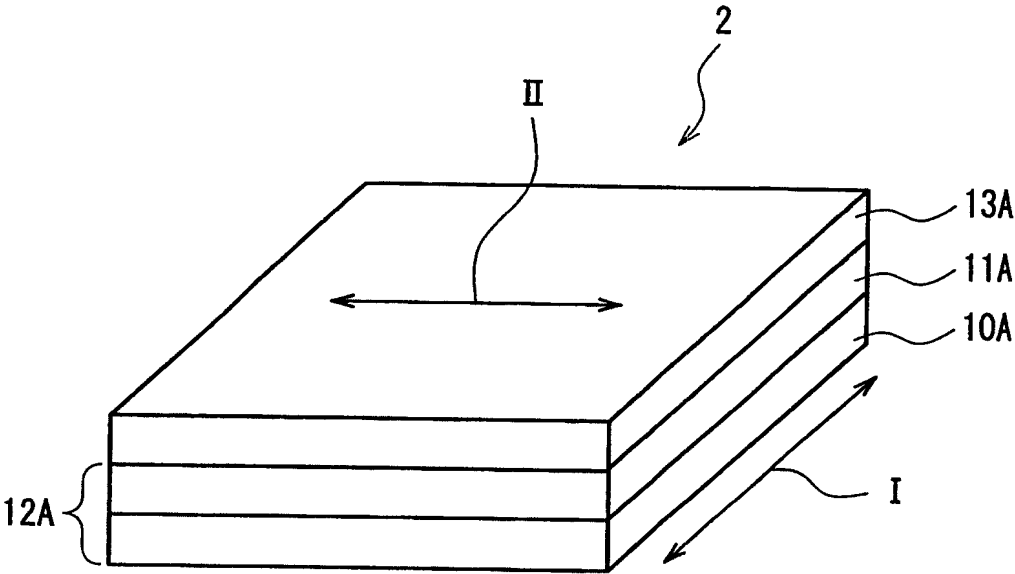


图3

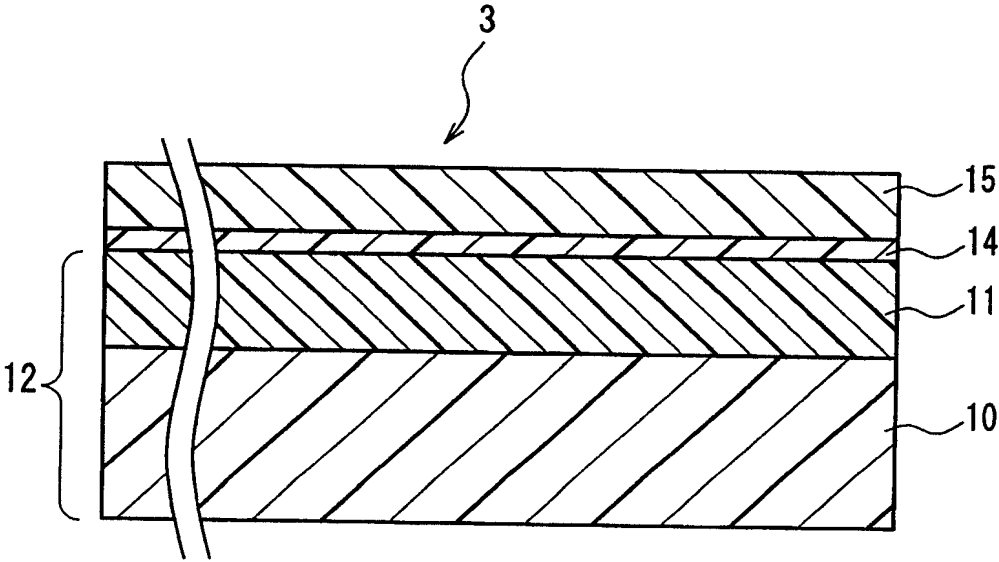


图4

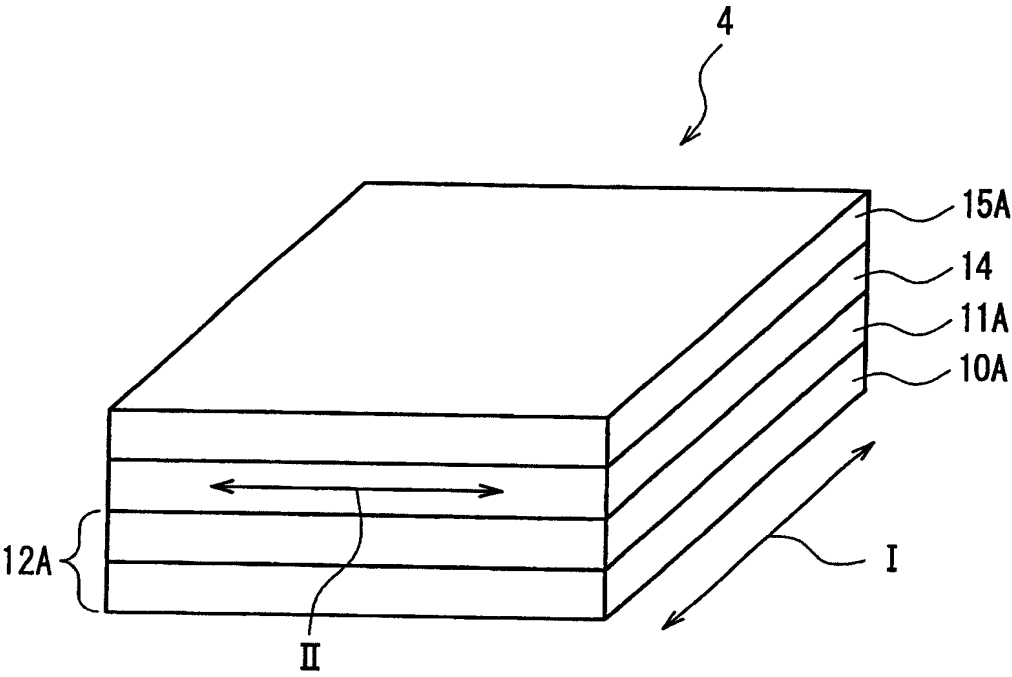


图5

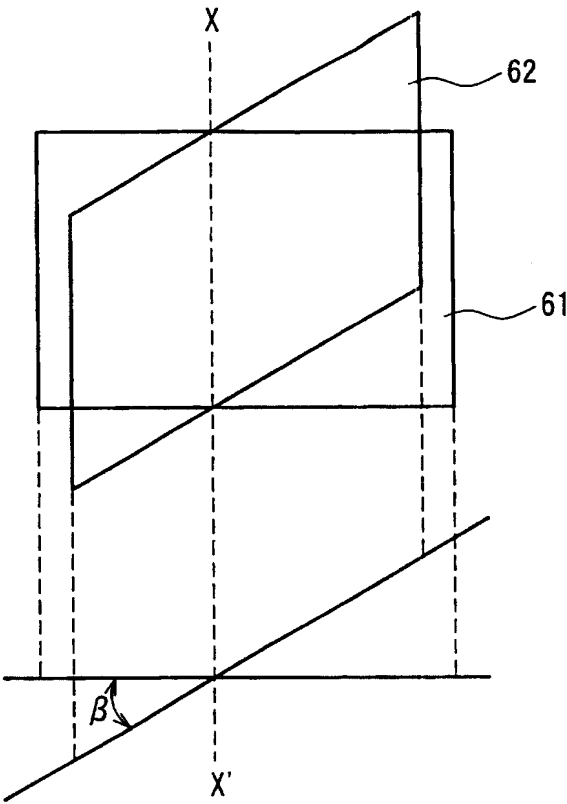


图6A

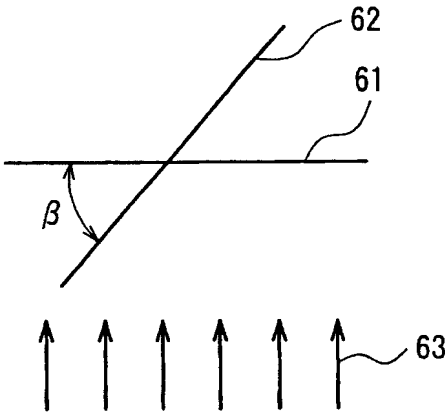


图6B

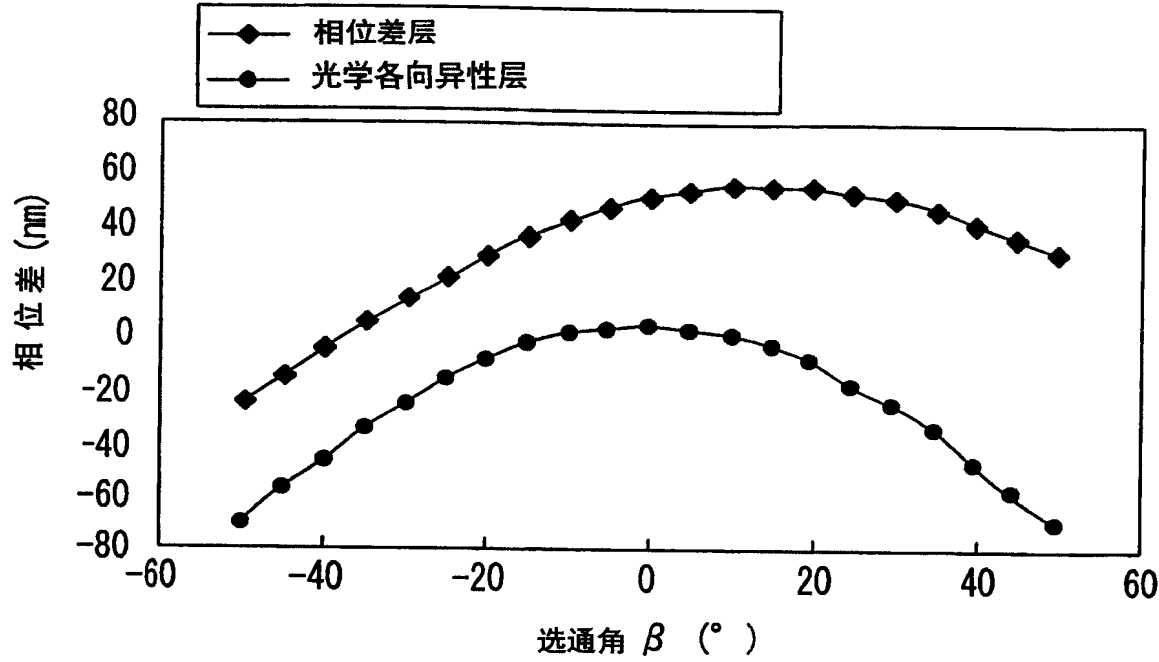


图7

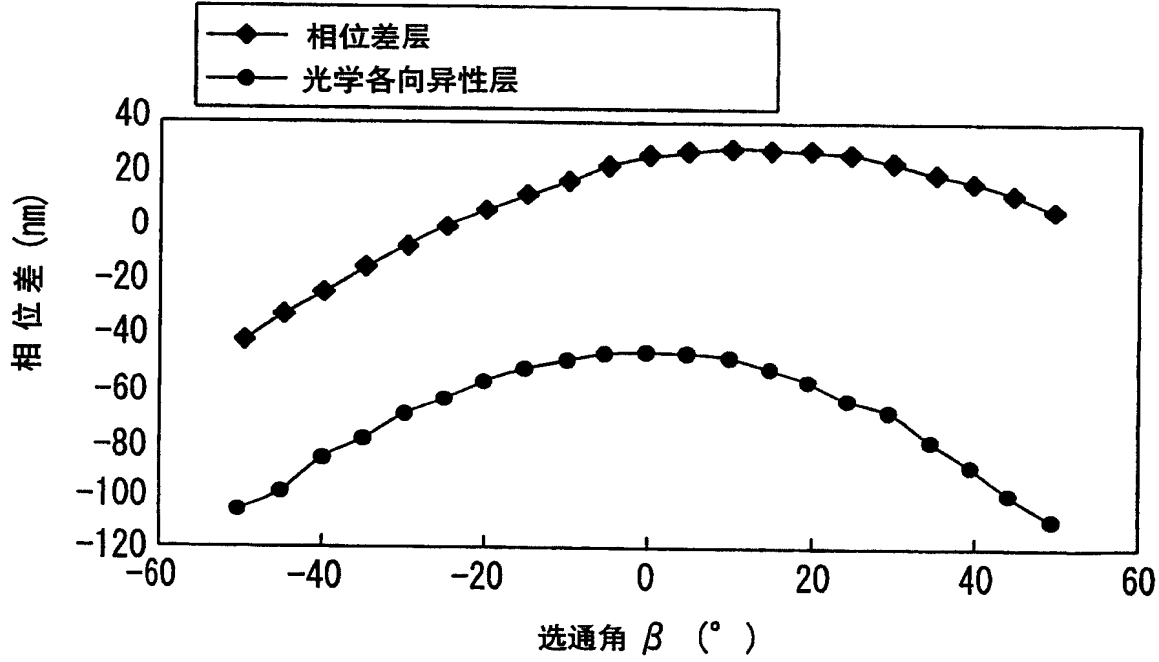


图8

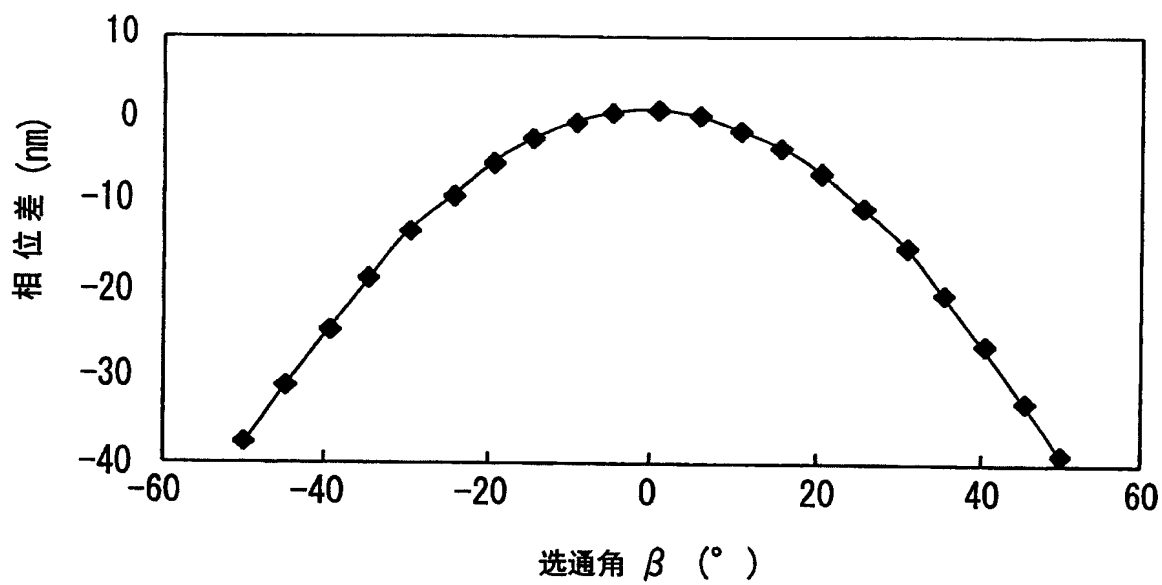


图9

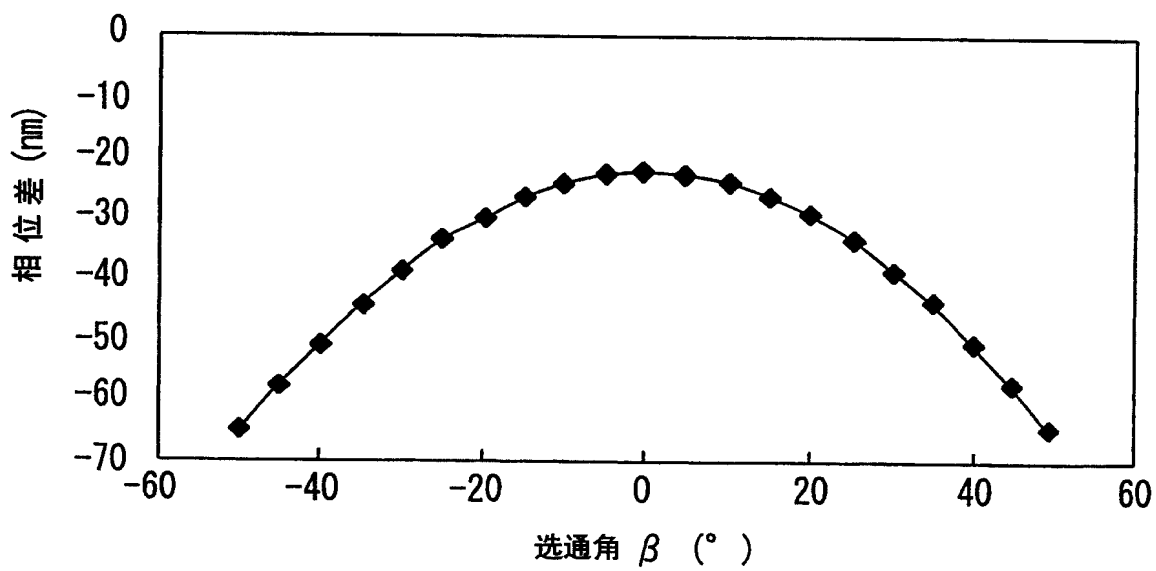


图10