

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96118141

※ 申請日期： 96.05.22

※IPC 分類：

G02F 1/3363 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

雙折射膜及其製造方法、以及其用途

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日東電工股份有限公司 / NITTO DENKO CORPORATION

代表人：(中文/英文)

竹本正道 / TAKEMOTO, MASAMICHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府茨木市下穂積1丁目1番2號

1-1-2, SHIMOHOSUMI, IBARAKI-SHI, OSAKA, 567-8680 JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 / JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 宮崎順三 / MIYAZAKI, JUNZO

2. 松田祥一 / MATSUDA, SHOICHI

3. 長塚辰樹 / NAGATSUKA, TATSUKI

國 籍：(中文/英文)

1.~3. 日本 / JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本、 2006/06/08、 2006-159579

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

技術領域

本發明係有關於一種薄型的雙折射膜、其製造方法及
5 其用途，其中該雙折射膜係且包含含有一COOM基的至少
一種多環化合物而形成，並三維地控制折射率。

【先前技術】

背景技術

液晶顯示裝置(以下有時稱為 LCD)係利用液晶分子之
10 光電特性來顯示文字、影像等之元件，且廣泛地普及於行
動電話、筆記型個人電腦、液晶電視等。然而，因 LCD 係
利用具有光學異向性的液晶分子，就某方面而言會表現優
異的顯示特性，但在其他方面仍會有畫面變暗、變得不清
楚之課題存在。而為了改善此 LCD 之視角等，LCD 係具備
15 了雙折射膜。

已有揭示了該雙折射膜之一，係折射率橢球滿足 n_z
> $n_x = n_y$ 之關係者(例如，參照專利文獻 1)。具有如此的
折射率關係的雙折射膜，係藉由在基板上塗布垂直配向
性側鏈型液晶聚合物，接著再使該側鏈型液晶聚合物在液
20 晶狀態進行垂直配向，並於維持此配向狀態的狀態下進行
固定化以製作。然而，市場上仍殷切期盼能有更加薄型的
LCD。為此，現正追求更加薄型的雙折射膜。

【專利文獻 1】日本國特許出願公開公報 2006-011369 號

【發明內容】

發明內容

本發明之目的係提供經三維地控制折射率之薄型的雙折射膜。

本發明之雙折射膜係折射率橢球滿足 $n_z > n_x = n_y$ 之關係，且包含含有一COOM基(M係表示抗衡離子)的至少一種多環化合物而形成。

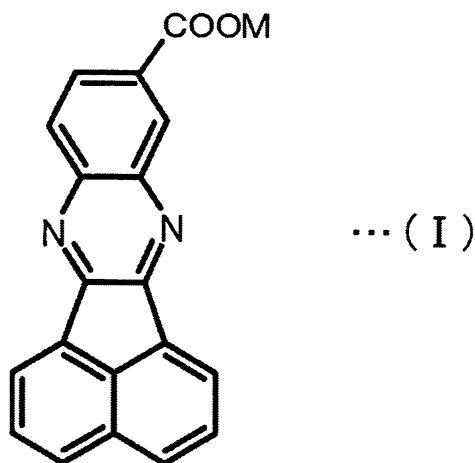
本發明之雙折射膜因折射率橢球滿足 $n_z > n_x = n_y$ 之關係，且厚度方向之雙折射率高，故與以往的雙折射膜相比之下，厚度更薄且可得到所希望的相位差值。

於較佳實施形態中，前述雙折射膜於波長 590nm 之厚度方向的雙折射率 ($\Delta n [590]$) 在 -0.05 以下。

於較佳實施形態中，前述雙折射膜之厚度係 $0.2\mu\text{m} \sim 2.0\mu\text{m}$ 。

於較佳實施形態中，前述雙折射膜係包含有以下列式 (I) 所表示之茚并 [1,2-b] 喹啉 (acenaphtho[1,2-b] quinoxaline) 衍生物。但，其中 M 係表示抗衡離子。

【化 1】



於較佳實施形態中，前述雙折射膜於波長 590nm 之厚

度方向之相位差值 ($R_{th} [590]$) 為 $-300\text{nm} \sim -10\text{nm}$ 。

根據本發明之其他情況，係提供一種積層膜。此積層膜係至少具有前述雙折射膜及基材。

根據本發明之其他情況，係提供一種雙折射膜之製造方法。此製造方法係包含有以下(1)~(3)之步驟：

(1)配製包含含有一 COOM 基的至少一種多環化合物 (M 係表示抗衡離子)與溶劑，且呈現向列液晶相之溶液的步驟；

(2)準備至少其中一表面業經親水化處理的基材之步驟；及

(3)於前述步驟(2)中準備之基材之業經親水化處理表面上塗布並乾燥前述步驟(1)中所配製之溶液之步驟。

本發明的雙折射膜之製造方法係對在基材上塗布並乾燥的生產性優異之方法，且可製作滿足 $n_z > n_x = n_y$ 之關係且薄型之雙折射膜。

於較佳實施形態中，前述親水化處理係電暈處理、電漿處理、鹼處理、或結合層(anchor coat)處理之至少任一種處理。

於較佳實施形態中，前述基材係玻璃基板或高分子膜。

根據本發明之其他情況，係提供一種偏光板。前述偏光板係至少具有前述雙折射膜及偏光片。

【實施方式】

實施發明之最佳形態

<<1.本發明之雙折射膜之概要>>

本發明之雙折射膜係折射率橢球滿足 $n_z > n_x = n_y$ 之關係，且包含含有一COOM基的至少一種多環化合物而形成。在此，M係表示抗衡離子。前述—COOM基係表示羧酸基或羧酸鹽。

5 於本說明書中，「雙折射膜」係指於厚度方向顯示雙折射者，且包括於波長590nm之雙折射率在 1×10^{-4} 以上者。
「 $n_z > n_x = n_y$ 」係表示將於雙折射膜之面內折射率成為最大之方向(即慢軸方向)之折射率當作 n_x ，且將面內與慢軸方向正交之方向(即快軸方向)之折射率當作 n_y ，並
10 將厚度方向之折射率當作 n_z 時的雙折射膜之光學異向性。

於本發明中，「 $n_x = n_y$ 」係不僅包括 n_x 與 n_y 完全相同之情形，亦包括實質上相同之情形。再者，「 n_x 與 n_y 實質上相同之情形」係指，舉例而言，後述之面內的
15 相位差值($\text{Re}[590]$)為10nm以下。

前述多環化合物係指，於分子構造中具有2個以上的芳香族及/或雜環之有機化合物，且以具有3個~8個芳香族及/或雜環之有機化合物為佳，又以具有4個~6個芳香族及/或雜環之有機化合物更佳。若使用如此的多環化合物，可
20 得到於可見光領域無吸收或吸收小的透明雙折射膜。

如此的雙折射膜因其折射率橢球滿足 $n_z > n_x = n_y$ 之關係，且呈現高厚度方向之雙折射率，故與以往的雙折射膜相比之下，厚度更薄且可得到所希望的相位差值。依據本發明人之推斷，本發明之雙折射膜之所以呈現高雙

折射率之理由係如以下一般地推測。亦即，包含有一COOM基之多環化合物係容易於溶液中形成結合物，而形成此結合物之狀態的秩序性很高，因此可認定由該溶液所形成之膜亦為會呈現高配向性者。於本發明中，多環化合物所包含的—COOM基所及於雙折射膜之作用之一，係可提升對於多環化合物對溶劑的溶解性，而可達成藉由溶劑澆鑄(solvent casting)法之成膜，而另一作用，則為可三維地控制折射率，而得到滿足 $n_z > n_x = n_y$ 之關係的折射率橢球。

10 本發明雙折射膜的在波長590nm的厚度方向之雙折射率($\Delta n[590] = n_x - n_z$)係以在-0.05以下為宜，且以在-0.2~-0.08為佳，特別是以在-0.16~-0.1更佳。又，前述 $\Delta n[590]$ 可依據多環化合物之分子構造，而於前述範圍中適當地調整。藉由本發明，因使用包含有一COOM基之多環化合物，而可首次得到滿足如此高厚度方向雙折射率(絕對值)之雙折射膜。

前述雙折射膜的厚度係以 $0.2\mu\text{m} \sim 2.0\mu\text{m}$ 為宜，又以 $0.25\mu\text{m} \sim 1.8\mu\text{m}$ 為佳，且特別是以 $0.3\mu\text{m} \sim 1.7\mu\text{m}$ 更佳。藉由使用前述多環化合物，可製作如前述一般薄型的雙折射膜。如此厚度之雙折射膜係可作為，例如，液晶面板之光學構件，而因此可對液晶顯示裝置之薄型化有所貢獻。

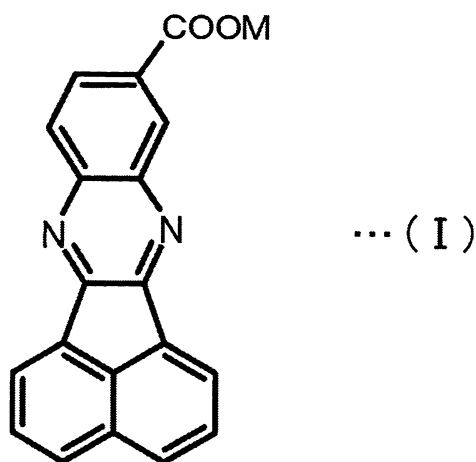
<<2.多環化合物>>

本發明所使用的多環化合物，只要是包含有一COOM基者，就可使用任意適當之多環化合物。前述多環化合物

係以於溶液狀態呈現液晶相者(亦即，液向性液晶)為宜。以配向性優異的觀點看來，前述液晶相以向列液晶相為佳。

前述雙折射膜宜為含有作為多環化合物之以下列通式(I)所表示之茚并[1,2-b]喹啉衍生物。於式(I)中，M 係表示抗衡離子。

【化 2】



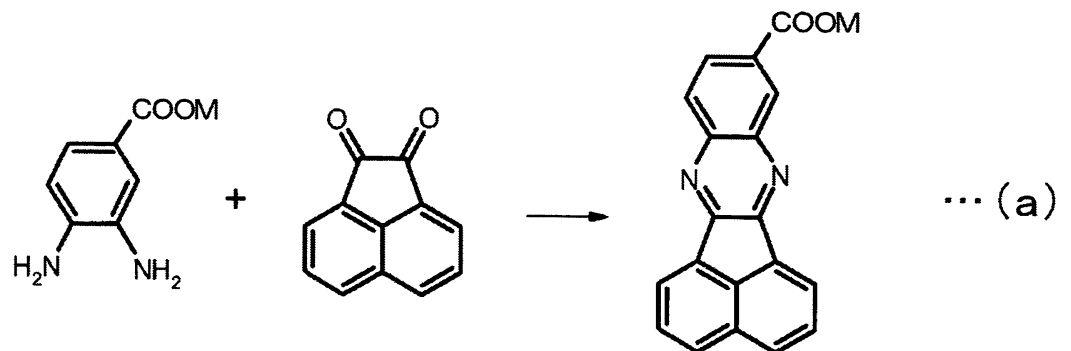
如此的多環化合物於溶液中可形成穩定的液晶相。藉由自含有該多環化合物之溶液進行的溶劑澆鑄法，可製作具有高厚度方向雙折射率，且於可見光領域無吸收或吸收小的透明雙折射膜。

前述通式(I)中，M 係抗衡離子。該 M 係以氫原子、鹼金屬原子、鹼土族原子、金屬離子或者是取代或無取代之銨離子為宜。前述金屬離子係可舉例如 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^{+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ce^{3+} 等。舉例而言，當本發明之雙折射膜為由含有前述多環化合物與水之水溶液所形成時，前述 M 最初可先選擇

會提升對水溶解性的基團，而亦可於成膜後，置換成對水不溶性或難溶性之基團以提高膜之抗水性，。

以前述通式(I)所表示之茚并[1,2-b]喹啉衍生物，可如下列反應式(a)一般，使苯-1,2-二胺的衍生物與乙烷萘醌(acenaphthenequinone)進行縮合聚合而得到。

【化 3】



<<3.雙折射膜之各種物性>>

前述雙折射膜在波長 590nm 的透射率係以在 85%以上為宜，又以在 90%以上為佳。

前述雙折射膜之 $R_{th}[590]$ 係可於折射率橢球滿足 $n_z > n_x = n_y$ 之關係的範圍內來設定適當的值。前述雙折射膜之在波長 590nm 之厚度方向的相位差值($R_{th}[590]$)係以 -300nm~-10nm 為宜，又以 -270nm~-30nm 為佳，且特別是以 -250nm~-50nm 更佳。於本說明書中，厚度方向的相位差值($R_{th}[\lambda]$)係指在 23℃ 於波長 λ (nm) 之厚度方向的相位差值。 $R_{th}[\lambda]$ 可於將膜厚度當作 d (nm) 時，藉由 $R_{th}[\lambda] = (n_x - n_z) \times d$ 而求得。

前述雙折射膜之在波長 590nm 之面內的相位差值

(Re[590])係在 10nm 以下。於本說明書中，面內的相位差值 (Re[λ])係指在 23°C 於波長 λ (nm)之面內的相位差值。Re[λ]可於將膜厚度當作 d(nm)時，藉由 $\text{Re}[\lambda] = (n_x - n_y) \times d$ 而求得。

- 5 前述雙折射膜之波長色散值(D)係以在 1.01 以上為宜，且以 1.02~1.1 為佳，又以 1.03~1.07 最佳。於本說明書中，波長色散值(D)係由公式： $D = R(40)[450] / R(40)[550]$ 所計算出之值。該 R(40)[λ]係在 23°C 於波長 λ nm，相對於雙折射膜之慢軸方向，使對直角方向傾斜 40°而進行測量的
- 10 相位差值。

- 於以往的雙折射膜中，並無法獲得呈現如此陡的波長依賴性者。本發明之雙折射膜於短波長光所測量的相位差值，比於長波長光所測量的相位差值大很多。如此，呈現如此陡的相位差之波長依賴性亦為本發明雙折射膜之特
- 15 徵。

<<4.雙折射膜之製法>>

於一實施形態中，本發明之雙折射膜係藉由包含以下 (1)~(3)之步驟的方法來製作。

- (1)配製包含含有 -COOM 基的至少一種多環化合物
- 20 (M 係表示抗衡離子)與溶劑，並呈現向列液晶相之溶液的步驟。

(2)準備至少其中一表面業經親水化處理的基材之步驟。

(3)於前述步驟(2)中準備之基材之業經親水化處理表

面上塗布並乾燥前述步驟(1)中所配製之溶液之步驟。

藉由如此的製法可得到至少具有雙折射膜與基材的積層膜。

前述步驟(1)中所使用的包含—COOM基之多環化合物
5 (M係表示抗衡離子)可從前述者中適宜地選擇適當者。多環化合物係以使用前述通式(I)所表示之茚并[1,2-b]喹啉衍生物為宜。

前述溶劑係用以使前述多環化合物溶解並表現向列液晶相。前述溶劑係可選擇任意適當者。前述溶劑舉例而言
10 可為水等之無機溶劑，亦可為有機溶劑。有機溶劑係可舉例如醇類、酮類、醚類、酯類、脂肪族及芳香族烴類、鹵化烴類、胺類、賽路蘇(cellosolve)類等。具體而言，前述有機溶劑係可舉例如正丁醇、2-丁醇、環己醇、異丙醇、第三丁醇、甘油、乙二醇、丙酮、甲乙酮、環己酮、環戊
15 酮、2-戊酮、2-己酮、二乙醚、四氫呋喃、二噁烷、苯甲醚、醋酸乙酯、醋酸丁酯、乳酸甲酯、正己烷、苯、甲苯、二甲苯、氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、甲基賽路蘇、乙基賽路蘇等。該等溶劑係可將1種單獨使用或混合2種以上來使用。

20 溶劑係特別以水為佳。前述水之導電率係以 $20\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下為宜，又以 $0.001\mu\text{S}/\text{cm}\sim 10\mu\text{S}/\text{cm}$ 為佳，且特別是以 $0.01\mu\text{S}/\text{cm}\sim 5\mu\text{S}/\text{cm}$ 更佳。前述水之導電率的下限值係 $0\mu\text{S}/\text{cm}$ 。藉由將水之導電率設在前述範圍內，而可得到具有高厚度方向雙折射率之雙折射膜。

前述溶液之多環化合物的濃度，係可依據所使用的多環化合物之種類而在可呈現向列液晶相之範圍內適當地配製。前述溶液之多環化合物的濃度係以 5 重量%~30 重量%為宜，又以 7 重量%~20 重量%為佳，且特別是以 9 重量%~15 重量%更佳。藉由將濃度設在前述範圍內，該溶液可形成穩定的液晶狀態。前述向列液晶相可藉由以偏光顯微鏡所觀察到的液晶相的光學形態來確認及辨別。

前述溶液可進一步包含任意適當的添加劑。前述添加劑係可舉例如界面活性劑、塑化劑、熱穩定劑、光穩定劑、潤滑劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、難燃劑、著色劑、抗靜電劑、相容劑、交聯劑及增黏劑等。相對於溶液 100 重量份，前述添加劑之添加量係大於 0 且在 10 重量份以下。

前述步驟(2)中之「親水化處理」係指降低基材的水接觸角之處理。前述親水化處理係用以使塗布多環化合物之基材表面的潤濕性、塗布性提升而進行的。前述親水化處理係以使基材於 23°C 之水接觸角比處理前降低 10%以上之處理為宜，又以降低 15%~80%之處理為佳，且特別是以降低 20%~70%之處理更佳。又，此降低比例(%)係藉由公式：
$$\{(\text{處理前的接觸角} - \text{處理後的接觸角}) / \text{處理前的接觸角}\} \times 100$$
而求得。

再者，前述親水化處理係以使基材於 23°C 之水接觸角比處理前降低 5°以上之處理為宜，又以降低 10°~65°之處理為佳，且特別是以降低 20°~65°之處理更佳。

再者，前述親水化處理係以使基材於 23°C 之水接觸角

處理成 $5^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 之處理為宜，又以處理成 $5^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 之處理為佳，且特別是以處理成 $5^{\circ}\sim 45^{\circ}$ 之處理更佳。藉由將基材之水接觸角設在前述範圍內，而可得到呈現高厚度方向雙折射率，且厚度偏差小的雙折射膜。

- 5 再者，前述親水化處理係可採用適當的方法。前述親水化處理，舉例而言，可為乾式處理亦可為濕式處理。乾式處理係可舉例如電暈處理、電漿處理及輝光放電處理等之放電處理；火焰處理；臭氧處理；紫外線臭氧處理；紫外線處理、電子束處理等之游離活性光線處理等。濕式處理係可舉例如使用水或丙酮等溶劑之超音波處理；鹼處理；及結合層處理等。該等親水化處理係可單獨進行，亦可組合 2 種以上來進行。
- 10

- 前述親水化處理係以電暈處理、電漿處理、鹼處理或結合層處理為佳。若為該等親水化處理，則可得到具有高配向性且厚度偏差小的雙折射膜。該親水化處理之條件，例如處理時間、強度等，係可在能使基材之水接觸角成為前述範圍內來適宜且適當地調整。
- 15

- 前述電暈處理，代表性地，係藉由使基材通過電暈放電內，以將基材表面改質之處理。該電暈放電係藉由在已接地的介電體輓與已絕緣的電極間外加高頻率、高電壓，以使電極間的空氣被絕緣破壞而產生離子化。前述電漿處理，代表性地，係藉由使基材通過低溫電漿內，以將基材表面改質之處理。該低溫電漿係於低壓的惰性氣體、氧氣、鹵素氣體等無機氣體中引發輝光放電，就使氣體分子的一
- 20

部分產生離子化。前述超音波處理，代表性地，係藉由將
基材浸泡於水、有機溶劑等中並以超音波擊打，以去除基
材表面的汙染物而改善基材的潤濕性之處理。前述鹼處
理，代表性地，係藉由將基材浸泡在於水或有機溶劑中溶
5 解有鹼性物質的鹼處理液中，以將基材表面改質之處理。
前述結合層處理，代表性地，係於基材表面上塗布結合層
劑之處理。

本發明所使用的基材，係用以將包含有前述多環化合
物與溶劑之溶液均勻地延流。前述基材係可選擇任意適當
10 者。前述基材係可舉例如玻璃基材、石英基板、高分子膜、
塑膠基板、鋁或鐵等之金屬板、陶瓷基板、矽晶圓等。前
述基材又以玻璃基材或高分子膜為佳。

前述玻璃基板係可選擇任意適當者。前述玻璃基板係
以使用於液晶晶胞者為佳。於液晶晶胞所使用的玻璃基板
15 可舉例如含有鹼成份的鹼石灰(青板)玻璃，或低鹼硼矽酸玻
璃等。前述玻璃基板亦可照原樣使用市售基板。市售基板
係可舉例如康寧公司製的玻璃碼(Glass Code)：1373、旭硝
子(股)製的玻璃碼：AN635、NH 技術玻璃(股)製的玻璃碼：
NA-35 等。

20 形成前述高分子膜的樹脂係可選擇任意適當者。形成
前述高分子膜的樹脂係以包含有熱塑性樹脂為佳。前述熱
塑性樹脂係可舉例如聚烯烴樹脂、環烯烴樹脂、聚氯乙
烯樹脂、纖維素樹脂、苯乙烯樹脂、聚甲基丙烯酸甲酯、聚
醋酸乙烯酯、聚偏二氯乙烯樹脂、聚胺樹脂、聚縮醛樹脂、

聚碳酸酯樹脂、聚對苯二甲酸丁二酯樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯樹脂、聚砜樹脂、聚醚砜樹脂、聚醚醚酮樹脂、聚芳酯樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂等。前述熱塑性樹脂係可單獨或組合 2 種以上來使用。再者，前述熱塑性樹脂係亦可
5 邊進行任意適當的聚合物變性來使用。前述聚合物變性係可舉例如共聚合、交聯、分子末端、立體規則性等之變性。

本發明中所使用的基材係以含有纖維素樹脂的高分子膜為佳。因可得到多環化合物潤濕性優異，並具有高厚度方向之雙折射率，且厚度偏差小的雙折射膜。

10 前述纖維素樹脂係可採用任意適當者。前述纖維素樹脂宜為纖維素的一部份或全部羥基被乙醯基、丙醯基及或丁基置換的纖維素有機酸酯或纖維素混合有機酸酯。前述纖維素有機酸酯係可舉例如纖維素乙酸酯、纖維素丙酸酯、纖維素丁酸酯等。前述纖維素混合有機酸酯係可舉例
15 如纖維素乙酸酯丙酸酯、纖維素乙酸酯丁酸酯等。前述纖維素樹脂，舉例而言，係可依據日本國特許出願公開公報 2001-188128 號[0040]~[0041]所載述的方法來得到。

本發明中所使用的基材係亦可照原樣使用市售的高分子膜。或者，亦可使用對市售的高分子膜施以延伸處理及/
20 或收縮處理等二次加工者。市售的含有纖維素樹脂的高分子膜係可舉例如富士相片膜(股)製的 Fujitack 系列(商品名：ZRF80S、TD80UF、TDY-80UL)、柯尼卡美能達光電(股)公司製的商品名「KC8UX2M」等。

前述基材之厚度係以 20 μ m~100 μ m 為宜。藉由將基材

的厚度設成前述範圍，基材的處理性、塗布性等會十分優異。

於前述步驟(3)中，溶液的塗布速度係以 50 mm/秒以上為宜，又以 100 mm/秒以上為佳。藉由將塗布速度設成前述範圍，可得到具有高厚度方向之雙折射率，且厚度偏差小的雙折射膜。

將前述溶液塗布於基材表面的方法，係可適宜地採用使用適當塗布機的塗布方式。前述塗布機係可舉例如反輥塗布機、正旋轉輥塗布機、凹版塗布機、刀塗布機、桿塗布機、狹縫式擠壓塗布機(slot die coater)、狹縫式噴孔塗布機(slot die coater)、簾幕塗布機、噴注式塗布機(fountain coater)、氣刀塗布機(air doctor coater)、接觸塗布機、浸塗布機、珠粒塗布機、刀塗布機、澆鑄塗布機、噴塗布機、旋轉塗布機、擠壓塗布機、熱熔塗布機等。前述塗布機係以反輥塗布機、正旋轉輥塗布機、凹版塗布機、桿塗布機、狹縫式擠壓塗布機、狹縫式噴孔塗布機、簾幕塗布機及噴注式塗布機為佳。

使前述溶液乾燥的方法係可適宜地採用適當的方式。乾燥方法係可舉例如循環熱風或冷風之空氣循環式恆溫爐、利用微波或遠紅外線等之加熱器、用於溫度調節之經加熱的輥、熱管輥、或金屬帶等之乾燥裝置。

使前述溶液乾燥的溫度係以在前述溶液之各向同性相變溫度以下，並由低溫至高溫緩緩昇溫使其乾燥為宜。前述乾燥溫度係以 10℃~80℃為宜，又以 20℃~60℃為佳。若

在前述溫度範圍內，可得到厚度偏差小的雙折射膜。

使前述溶液乾燥的時間係可依乾燥溫度、溶劑之種類等適當地選擇。為了得到厚度偏差小的雙折射膜，乾燥時間，舉例而言係 1 分鐘~30 分鐘，且以 1 分鐘~10 分鐘為佳。

- 5 藉由將溶液乾燥，而得到於基材表面上積層雙折射膜之積層體(積層膜)。

本發明的雙折射膜之製造方法較佳地可在前述(1)~(3)之後進一步包含有步驟(4)：

- (4)使於前述步驟(3)中所得到的雙折射膜接觸包含有
10 化合物鹽之溶液之步驟，該化合物鹽係至少 1 種選自於由鋁鹽、鋇鹽、鉛鹽、鉻鹽、鋇鹽及於分子內具有 2 個以上胺基的化合物所組成之群。

- 於本發明中，前述步驟(4)係為了使得到的雙折射膜對水不溶化或難溶化而進行的。前述化合物鹽係可舉例如氯
15 化鋁、氯化鋇、氯化鉻、氯化鋇、4,4'-四甲基二胺基苯基甲烷鹽酸鹽、2,2'-聯吡啶鹽酸鹽、4,4'-聯吡啶鹽酸鹽、三聚氰胺鹽酸鹽、四胺基嘧啶鹽酸鹽等。若為如此的化合物，可得到耐水性優異的雙折射膜。

- 含有前述化合物鹽之溶液之化合物鹽濃度係以 3 重量
20 %~40 重量%為宜，且特別是以 5 重量%~30 重量%為佳。藉由使雙折射膜與含有前述濃度化合物鹽之溶液接觸，而可得到耐久性優異者。

使於前述步驟(3)中所得到的雙折射膜與含有前述化合物鹽之溶液接觸之方法係可採用任意方法。該方法係可舉

例如：(i)將該雙折射膜的表面上塗布含有前述化合物鹽之溶液的方法；(ii)將該雙折射膜浸泡在含有前述化合物鹽之溶液的方法等。採用該等方法時，所得到的雙折射膜宜以水或任意溶劑來將殘存溶液(含有化合物鹽之溶液)洗淨。再藉由將其乾燥，而可得到基材與雙折射膜之界面附著性優異的積層體。

<<5.雙折射膜之用途>>

本發明之雙折射膜之用途雖無特別限制，但代表性地，可舉例如液晶顯示裝置的 $\lambda/4$ 板、 $\lambda/2$ 板、視角放大膜、用於平板顯示器之抗反射膜等。於其中一實施形態中，前述雙折射膜亦可與偏光片積層而作為偏光板使用。以下，針對該偏光板進行說明。

<<6.本發明之偏光板>>

本發明之偏光板係至少具有前述雙折射膜與偏光片。前述偏光板可含有至少具有雙折射膜與基材之積層膜，亦可含有其他雙折射膜、任意保護層等。較實用地，於前述偏光板的構成構件之間，可設有任意適當的接著層，而黏著偏光片與各構成構件。

前述偏光片只要是可將自然光或偏光變換成直線偏光者，就可採用適當者。前述偏光片宜為將含有碘或二色性染料之聚乙烯醇樹脂作為主成分之延伸膜。前述偏光片之厚度通常係 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。

前述接著劑，只要是可接合相鄰構件之面與面，而以實用上充分的接著力與接著時間使其一體化者，皆可選擇

任意適當者。形成前述接著層之材料可舉例如接著劑、黏著劑、結合層劑。前述接著層亦可為例如於被接著物之表面上形成結合層劑層，並於其上形成接著劑層或黏著劑層之多層構造。或者，前述接著層亦可為例如肉眼無法辨識薄層(亦稱為細微線)。於前述偏光板中，於偏光片其中一邊配置的接著層與另一邊配置的接著層，各自可為相同，亦可為不同。

實施例

進一步利用實施例及比較例說明本發明。又，本發明並非僅受限於該等實施例。再者，實施例中所使用的各種分析方法係如下述一般。

(1)厚度的測量方法：

厚度小於 $10\mu\text{m}$ 時，使用用於薄膜之分光光度計[大塚電子(股)製 製品名「瞬間多數測量系統 MCPD-2000」]來測量。厚度為 $10\mu\text{m}$ 以上時，使用安立知(Anritsu)製數位式測微計「KC-351C 型」來測量。

(2)透射率($T[590]$)、厚度方向之雙折射率($\Delta n[590]$)、相位差值($\text{Re}[\lambda]$ 、 $\text{Rth}[\lambda]$)、波長色散值(D)($R(40)[450]/R(40)[550]$)的測量方法：

使用王子計測機器(股)製 商品名「KOBRA21-ADH」於 23°C 測量。又，平均折射率係使用利用阿貝(Abbe)折射計[Atago(股)製 製品名「DR-M4」]所測量的值。

(3)導電率的測量方法：

以濃度配製成 0.05 重量%之水溶液將溶液導電率計[京

都電子工業(股)製，製品名「CM-117」]之電極洗淨後，於連接電極之 1 cm^3 容器中充滿樣品，並將所表示的導電率顯示一定的值時當作測量值。

(4)水接觸角的測量方法：

- 5 使用固液界面分析裝置[協和界面科學(股)製 製品名「Drop Master300」]，將液體滴於基材後，經過 5 秒後測量接觸角。測量條件係測量靜態接觸角。水係使用超純水，且液滴係設為 $0.5\mu\text{l}$ 。針對各基材，將重覆次數 10 次之平均值作為測量值。

10 [合成例 1]

<茚并[1,2-b]喹啉-9-羧酸之合成>

- 將 500mL 之二甲基甲醯胺添加至經純化的乙烷萘醌 10g 與 3,4-二胺苯甲酸 84g 之混合物中。將反應物於室溫持續攪拌 21 小時。過濾沉澱物而得到粗組成物。此粗組成物
- 15 係溶解於經加熱的二甲基甲醯胺中，再一次過濾，並以二甲基甲醯胺及水清洗以純化。

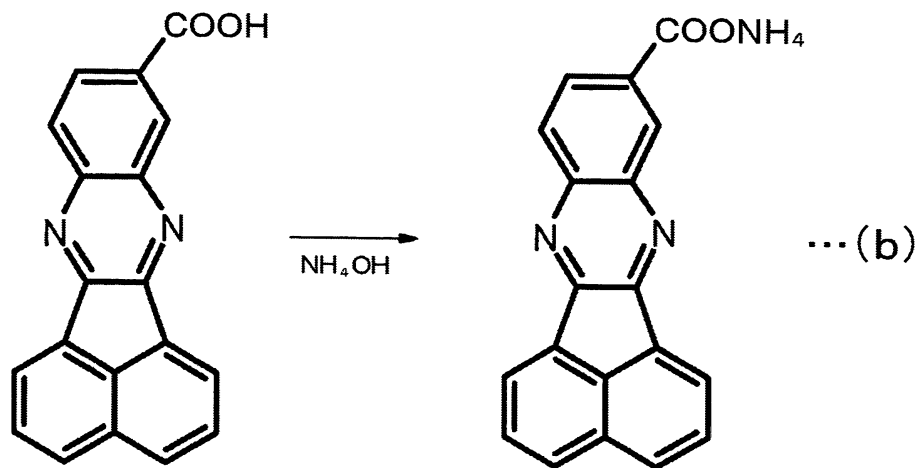
[合成例 2]

<茚并[1,2-b]喹啉-9-羧酸銨之合成>

- 如下列反應途徑(b)所示，將前述經純化的茚并[1,2-b]
- 20 喹啉-9-羧酸溶解於 2 公升純水(導電率 $1.7\mu\text{S}/\text{cm}$)中，再加入氫氧化銨，而以氫氧化銨中和酸。將得到的水溶液注入供給槽中，使用具備有日東電工(股)製的逆滲透膜過濾器[商品名「NTR-7430」]之三連片狀濾膜評定裝置以純化。接著，將此經純化之水溶液，使用旋轉蒸發器把水溶液中

多環化合物之濃度調整至 13.3 重量%。以偏光顯微鏡觀察依此得到的水溶液，於 23°C 會呈現向列液晶相。

【化 4】



5 [實施例 1]

將厚度 80 μm 的以三乙醯纖維素作為主成分之高分子膜[富士相片膜(股)製，商品名「ZRF80S」]，浸泡於溶有氫氧化鈉的水溶液中，而對其表面施以鹼處理(亦稱為鹼化處理)。前述高分子膜於 23°C 之水接觸角在處理前為 64.6°，

10 而在處理後為 26.5°。接著，於前述高分子膜經鹼處理後的表面上，將前述合成例 2 中所得到的水溶液，使用塗布棒[BUSCHMAN 公司製 商品名「mayer rot HS1.5」]塗布成使乾燥後之厚度成為 0.35 μm 。使該塗布膜於 23°C 恆溫室內邊吹風邊乾燥後，再於 40°C 之空氣循環式乾燥爐內使其

15 乾燥 3 分鐘。結果，於將三乙醯纖維素作為主成分之高分子膜的表面上，而形成折射率橢球呈現 $n_z > n_x = n_y$ 之關係的雙折射膜 A。將此雙折射膜 A 之特性示於表 1。

【表 1】

	雙折射膜					
	A	B	C	D	E	F
厚度(μm)	0.35	0.45	0.61	0.85	1.5	1.6
$\Delta n[590]$	-0.15	-0.14	-0.14	-0.13	-0.11	-0.15
T[590](%)	90	90	90	90	90	90
Rth[590](nm)	-53	-65	-85	-110	-160	-240
Re[590](nm)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
R(40)[450]/R(40)[550]	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05

[實施例 2]

將前述合成例 2 中所得到的水溶液，塗布成使乾燥後之厚度成為 $0.45\mu\text{m}$ ，除此之外，以與實施例 1 相同的方法
 5 得到呈現 $n_z > n_x = n_y$ 之關係的雙折射膜 B。將此雙折射膜 B 之特性示於表 1。

[實施例 3]

將前述合成例 2 中所得到的水溶液，塗布成使乾燥後之厚度成為 $0.61\mu\text{m}$ ，除此之外，以與實施例 1 相同的方法
 10 得到呈現 $n_z > n_x = n_y$ 之關係的雙折射膜 C。將此雙折射膜 C 之特性示於表 1。

[實施例 4]

將前述合成例 2 中所得到的水溶液，塗布成使乾燥後之厚度成為 $0.85\mu\text{m}$ ，除此之外，以與實施例 1 相同的方法
 15 得到呈現 $n_z > n_x = n_y$ 之關係的雙折射膜 D。將此雙

折射膜 D 之特性示於表 1。

[實施例 5]

將前述合成例 2 中所得到的水溶液，塗布成使乾燥後之厚度成為 $1.5\mu\text{m}$ ，除此之外，以與實施例 1 相同的方法
5 得到呈現 $n_z > n_x = n_y$ 之關係的雙折射膜 E。將此雙折射膜 E 之特性示於表 1。

[實施例 6]

將前述合成例 2 中所得到的水溶液，塗布成使乾燥後之厚度成為 $1.6\mu\text{m}$ ，除此之外，以與實施例 1 相同的方法
10 得到呈現 $n_z > n_x = n_y$ 之關係的雙折射膜 F。將此雙折射膜 F 之特性示於表 1。

[評定]

如於實施例 1~實施例 5 中所示一般，藉由將至少包括含有一 COOM 基的多環化合物與溶劑之溶液塗布於基材表
15 面上，而可得到折射率橢球滿足 $n_z > n_x = n_y$ 之關係，且呈現高厚度方向雙折射率之雙折射膜。該等雙折射膜與以往的雙折射膜相比之下，厚度較薄且可得到預定的相位差值。

產業上的可利用性

20 如以上一般，本發明之雙折射膜因折射率橢球滿足 $n_z > n_x = n_y$ 之關係，且呈現高厚度方向雙折射率，故例如使用於液晶顯示面板時，對顯示特性之提昇與薄型化貢獻極大。

【圖式簡單說明】

無

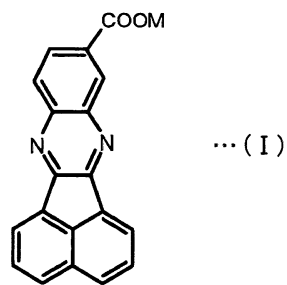
【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明之雙折射膜係折射率橢球滿足 $n_z > n_x = n_y$ 之關係，且包含含有 $-\text{COOM}$ 基(在此，M係表示抗衡離子)的至少一種多環化合物者。該多環化合物，舉例而言，包括以通式(I)所表示之茚并[1,2-b]噻喹啉衍生物。

本發明之雙折射膜，係藉由包含有前述多環化合物，而使得厚度方向之雙折射率高，且可薄型地形成。

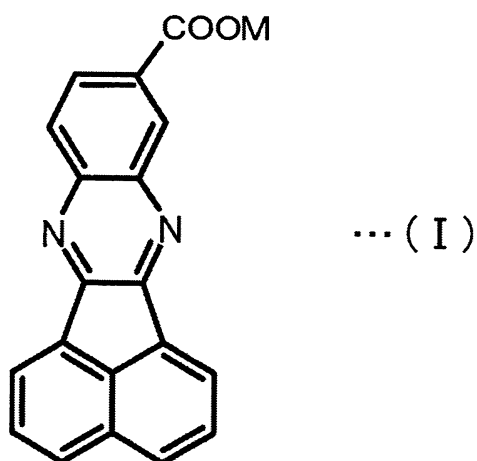


六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種雙折射膜，係折射率橢球滿足 $n_z > n_x = n_y$ 之關係，且包含含有一COOM基的至少一種多環化合物而形成者(前述M係表示抗衡離子)。
- 5 2. 如申請專利範圍第1項之雙折射膜，其中前述雙折射膜於波長590nm之厚度方向的雙折射率($\Delta n[590]$)在-0.05以下。
3. 如申請專利範圍第1或2項之雙折射膜，其中前述雙折射膜之厚度係 $0.2\mu\text{m} \sim 2.0\mu\text{m}$ 。
- 10 4. 如申請專利範圍第1或2項之雙折射膜，其中前述多環化合物係包含有以下列式(I)所表示之茚并[1,2-b]喹啉啞(acenaphtho[1,2-b]quinoxaline)衍生物：
(式(I)中，M係表示抗衡離子)

【化1】



15 。

5. 如申請專利範圍第1或2項之雙折射膜，其中前述雙折射膜於波長590nm之厚度方向的相位差值($R_{th}[590]$)為-300nm~-10nm。

6. 如申請專利範圍第4項之雙折射膜，其中前述雙折射膜於波長590nm之厚度方向的相位差值（ $R_{th}[590]$ ）為-300nm~-10nm。

5 7. 一種積層膜，係至少具有如申請專利範圍第1或2項之雙折射膜及基材。

8. 一種雙折射膜之製造方法，係包含有以下(1)~(3)之步驟：

10 (1)配製包含含有-COOM基的至少一種多環化合物(M係表示抗衡離子)與溶劑，且呈現向列液晶相之溶液的步驟；

(2)準備至少其中一表面業經親水化處理的基材之步驟；及

(3)於前述步驟(2)中準備之基材之業經親水化處理表面上塗布並乾燥前述步驟(1)中所配製之溶液之步驟。

15 9. 如申請專利範圍第8項之雙折射膜之製造方法，其中前述親水化處理係電暈處理、電漿處理、鹼處理或結合層(anchor coat)處理。

10. 如申請專利範圍第8或9項之雙折射膜之製造方法，其中前述基材係玻璃基板或高分子膜。

20 11. 一種偏光板，係至少具有如申請專利範圍第1或2項之雙折射膜及偏光片。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (無) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：