

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-103013

(P2016-103013A)

(43) 公開日 平成28年6月2日 (2016. 6. 2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02B 5/30 (2006.01)	G02B 5/30	2H149
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	2H191
H05B 33/02 (2006.01)	H05B 33/02	3K107
G02F 1/1363 (2006.01)	G02F 1/1363	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 56 頁)

(21) 出願番号	特願2015-222481 (P2015-222481)	(71) 出願人	000004444
(22) 出願日	平成27年11月12日 (2015. 11. 12)		J Xエネルギー株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2014-230133 (P2014-230133)		東京都千代田区大手町一丁目1番2号
(32) 優先日	平成26年11月12日 (2014. 11. 12)	(74) 代理人	100117787
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 勝沼 宏仁
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(72) 発明者	後 藤 正 直
			東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J
			X日鉱日石エネルギー株式会社内
		(72) 発明者	熊 谷 吉 弘
			東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J
			X日鉱日石エネルギー株式会社内

最終頁に続く

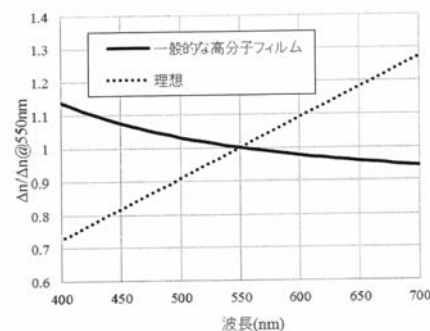
(54) 【発明の名称】 位相差板、楕円偏光板およびそれを用いた表示装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】透過率低下を最小限に抑えつつ、異常光線屈折率 n_e または複屈折 Δn が「負の分散」特性を有する、単層のフィルムからなる位相差板を提供する。

【解決手段】複屈折 Δn が、可視光領域の少なくとも一部の波長領域において、測定波長が長いほど大きくなる「負の分散」特性を有する重合性液晶組成物と、二色性色素と、を含有する組成物を重合してなる重合体を含んでなるフィルムからなる位相差板であって、重合性液晶組成物の100重量部に対して、二色性色素を0.03～0.8重量部を含有し、重合体における二色性色素のオーダーパラメータ(S)が、 $0.4 \leq S \leq 1.0$ の範囲にある位相差板。 $S = (DR - 1) / (DR + 2)$ (1) (式中、DRは、二色性色素の吸収二色比である。)

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複屈折 Δn が、可視光領域の少なくとも一部の波長領域において、測定波長が長いほど大きくなる「負の分散」特性を有する重合性液晶組成物と、二色性色素と、を含有する組成物を重合してなる重合体を含んでなるフィルムからなる位相差板であって、

前記重合性液晶組成物の 100 重量部に対して、前記二色性色素を 0.03～0.8 重量部を含有し、

下記式 (1) で表される、前記重合体における前記二色性色素のオーダーパラメータ (S) が、 $0.4 \leq S \leq 1.0$ の範囲にあることを特徴とする位相差板。

$$S = (DR - 1) / (DR + 2) \quad (1)$$

10

(式 (1) 中、DR は、下記式 (2) で表される前記二色性色素の吸収二色比である。)

【数 1】

$$DR = \frac{\int_{400nm}^{800nm} A_e(\lambda) - A_{e0}(\lambda) d\lambda}{\int_{400nm}^{800nm} A_o(\lambda) - A_{o0}(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

(式 (2) 中、 λ は真空中における光の波長 (nm) を表し、

$A_e(\lambda)$ は、前記重合体における遅相軸と平行の偏光吸収スペクトルを表し、

20

$A_o(\lambda)$ は、前記重合体における遅相軸と垂直の偏光吸収スペクトルを表し、

$A_{e0}(\lambda)$ は、前記二色性色素を除いた前記重合性液晶組成物を重合してなる重合体における遅相軸と平行の偏光吸収スペクトルを表し、

$A_{o0}(\lambda)$ は、前記二色性色素を除いた前記重合性液晶組成物を重合してなる重合体における遅相軸と垂直の偏光吸収スペクトルを表す。)

【請求項 2】

前記異常光線屈折率 n_e および前記複屈折 Δn の両方が、可視光領域の少なくとも一部の波長領域において、測定波長が長いほど大きくなる「負の分散」特性を有する、請求項 1 または 2 に記載の位相差板。

【請求項 3】

30

前記重合体の配向が平行配向の状態にある、請求項 1 または 2 に記載の位相差板。

【請求項 4】

前記二色性色素が棒状分子であり、長軸方向の分子長が 2 nm～10 nm である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の位相差板。

【請求項 5】

前記二色性色素の吸収極大波長が、測定波長 400～780 nm の領域にある、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の位相差板。

【請求項 6】

前記二色性色素の吸収極大波長が、画像表示装置の発光スペクトルの吸収極大波長と異なっている、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の位相差板。

40

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか一項に記載の位相差板と偏光板とを備えた楕円偏光板。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の楕円偏光板を備えた画像表示装置。

【請求項 9】

液晶表示装置または有機エレクトロルミネセンス表示装置である、請求項 8 に記載の画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、液晶表示装置や有機エレクトロルミネセンス表示装置等に用いられる位相差板、およびそれを用いた液晶表示装置、有機エレクトロルミネセンス表示装置等の画像表示装置、に関する。

【背景技術】

【0002】

位相差板は、偏光（直線偏光、円偏光、楕円偏光）を得るために用いられる光学要素である。位相差板は、液晶表示装置の色補償、視野角改良フィルム用途、偏光板と1/4波長板とを組み合わせた有機EL表示装置用反射防止フィルム用途、またコレステリック液晶等からなる右または左回りのどちらか一方の円偏光のみを反射する反射型偏光板用途、等の、多くの用途で用いられている。位相差板としては、無機材料（方解石、雲母、水晶）を薄く切り出した板や、固有複屈折率が高い高分子材料からなる延伸フィルム、棒状あるいは円盤状液晶材料を液晶状態において配向固定化したフィルムが用いられている。

10

【0003】

代表的な位相差板として、波長の1/4に相当するレターデーションを有する1/4波長板や、波長の1/2に相当するレターデーションを有する1/2波長板が知られている。1/4波長板は、直線偏光を円偏光に変換する光学的機能を有するものである。また、1/2波長板は、直線偏光の偏光振動面を90°変換する機能を有している。

【0004】

位相差板は、通常、特定波長の光（単色光）に対して、必要な光学的機能を付与するように設計される。液晶表示装置用色補償フィルムや有機EL表示装置用反射防止フィルムにおいて用いられる1/4波長板は、測定波長 λ が400～700nm、好ましくは400～780nmの可視波長領域において、直線偏光を円偏光に、円偏光を直線偏光に変換する機能を有する必要がある。これを単層の位相差板で実現する場合、測定波長400～700nm、好ましくは400～780nmにおいて位相差が測定波長の1/4波長、すなわち $\lambda/4$ （nm）となることがその位相差板の理想である。

20

【0005】

一般に1/4波長板としては、上記した位相差板材料等が用いられるが、これらの材料は位相差に波長分散性（波長依存性）がある。ここで、測定波長が短波長ほど位相差が大きく、長波長ほど位相差が小さくなる分散特性を「正の分散」と定義し、測定波長が短波長ほど位相差が小さく、長波長ほど位相差が大きくなる分散特性を「負の分散」と定義する。図1に、測定波長550nmでの複屈折値（ Δn （550nm））を1として規格化した可視光領域での各波長における複屈折（ Δn （ λ ））の波長分散特性を示す。一般に高分子フィルムの複屈折は、図1の実線に示すように、測定波長が短波長ほど大きく、長波長ほど小さくなる。すなわち、「正の分散」特性を有する。それに対し、前記した理想的な1/4波長板は、図1の点線に示すように、複屈折が測定波長に対し比例関係にあるため、測定波長が長いほど複屈折が大きくなる「負の分散」特性を有する。従って、高分子フィルム1枚だけで測定波長 $\lambda = 400 \sim 700$ nmにおいて理想的な「負の分散」特性を得ることは困難である。このような「正の分散」特性を有する一般の高分子フィルムからなる位相差板を可視光域の光が混在している白色光に適用すると、各波長での偏光状態の分布が生じ、有色の偏光が生じてしまう。

30

40

【0006】

特開平10-68816号公報（特許文献1）および特開平10-90521号公報（特許文献2）には、光学異方性を有する二枚の高分子フィルムを積層した位相差板が開示されている。特許文献1に記載の位相差板は、複屈折光の位相差が1/4波長である1/4波長板と、複屈折光の位相差が1/2波長である1/2波長板とを、それらの光軸が交差した状態で貼り合わせたものである。特許文献2に記載の位相差板は、光学的位相差が160～320nmである位相差板を少なくとも2枚、それらの遅相軸が互いに平行でも直交でもない角度になるように積層したものである。

【0007】

また、特開平11-52131号公報（特許文献3）には、複屈折率 Δn の波長分散値

50

α ($\alpha = \Delta n(450\text{ nm}) / \Delta n(650\text{ nm})$) の関係が $\alpha_A < \alpha_B$ にある 2 枚の複屈折媒体を、各遅相軸が直交する方位に積層した位相差板であって、前記複屈折媒体のうち少なくとも一つが平行配向（ホモジニアス配向）した分子配向状態にある液晶化合物からなり、各複屈折媒体の位相差 R の関係が $R_A > R_B$ であり、波長分散値 α が 1 より小さい積層型位相差板が開示されている。

【0008】

上記した特許文献 1～3 に開示されている位相差板は、いずれも二枚の複屈折媒体の積層体からなるものであり、このような積層型位相差板とすることで、広い波長領域で $1/4$ 波長板を達成できる。しかしながら、特許文献 1 および特許文献 2 に記載の位相差板を製造するには、二枚の高分子フィルムの光学的向き（光軸や遅相軸）を調節する煩雑な工程を必要とする。高分子フィルムの光学的向きは、一般にシート状あるいはロール状フィルムの縦方向または横方向に相当する。シートあるいはロールの斜め方向に光軸や遅相軸を有する高分子フィルムは、工業的な生産が難しい。そのため、上記した光学的向きの調製工程においては、二つの高分子フィルムの光学的向きを平行でも直交でもない角度に調節するにあたり、二種類の高分子フィルムを所定の角度にカットして得られるチップを貼り合わせる必要がある。チップの貼り合わせで位相差板を製造しようとする、処理が煩雑となり、軸ズレによる品質低下が起きやすく、歩留まりが低下するため製造コストが増大するだけでなく、汚染による劣化も起きやすい。また、高分子フィルムでは、光学的位相差値を厳密に調節することも難しい。

【0009】

ところで、異方性を有する棒状分子の複屈折波長分散の原因は、異方性分子の 2 つの屈折率 n_e , n_o が、図 2 に示すように、可視波長スペクトルの短波長側に向かって、 n_e が n_o よりも急速に変化することに起因する。ここで、 n_e とは、長い分子軸に平行な方向における「異常光線屈折率」であり、 n_o は、長い分子軸に垂直な方向における「常光線屈折率」である。図 3 に高分子フィルム 2 内の棒状分子 1 の屈折率の関係を示す。これは、異方性を有する棒状分子の場合、分子の長軸方向に共役二重結合を持つ官能基が配向するため、長軸方向の異常光線屈折率 n_e は、可視光領域に近い紫外領域に吸収を持ち、可視波長スペクトルの短波長側に向かって急速に変化するのに対し、短軸方向の常光線屈折率 n_o は比較的なだらかな曲線を有することに起因する。

【0010】

複屈折の「正の分散」特性をより高分散化する 1 つの方法は、図 4 に示すように、 n_e の正分散を増加させ、 n_o の正分散を減少させるように分子を設計することである。たとえば、可視光領域により近い紫外領域に吸収を持つような棒状分子構造を設計する、あるいは、紫外領域に吸収を持つ色素を高分子に混合する方法が考えられる。特開 2000-314885 号公報（特許文献 4）には、高分子に位相差の波長分散特性に影響を及ぼす添加物を混合することで、波長分散特性を任意に制御可能な位相差板が開示されている。特許文献 4 に記載の位相差板は、紫外域に吸収のある色素を添加することで、棒状分子の長軸方向に色素を配向させ、材料本来の異常光線屈折率に比べて短波長域がより急峻に変化するように設計されたものであり、特許文献 4 には位相差の「正の分散」性をより高分散化できることも明示されている。しかしながら、「負の分散」特性を付与する方法としては、色素を添加した 2 枚の高分子フィルムを直交に重ねあわせる方法しか開示されていない。

【0011】

一方、複屈折が長波長ほど大きくなる「負の分散」特性を得る方法として、図 4 とは逆の傾向として、 n_o の正分散を増加させ、 n_e の正分散を減少させるように分子を設計することが考えられるが、現在このような材料は見つかっていないのが実情である。

【0012】

複屈折が長波長ほど大きくなる「負の分散」特性を得る他の方法として、複屈折波長分散特性の異なる正の複屈折材料と負の複屈折材料とからなる化合物を混合することが先行技術において提案されている。この手法により、フィルム一枚で「負の分散」特性を有す

る位相差板が得られる。

【0013】

例えば、特開2002-48919号公報（特許文献5）には、正の複屈折を有する有機高分子と負の複屈折を有する有機高分子とからなる少なくとも二種類の有機高分子の混合体あるいは共重合体フィルムを一軸延伸してなる位相差フィルムとすることにより、フィルム一枚で「負の分散」特性を有する位相差板を実現できることが開示されている。特許文献5に記載の位相差フィルムを、図5に示す模式図と、図6に示す複屈折波長分散特性のグラフを参照しながら説明する。「正の複屈折」を有する有機高分子（図5における棒状分子1）の、異常光線屈折率 n_{e1} と常光線屈折率 n_{o1} とすると、複屈折 $\Delta n_1 (=n_{e1}-n_{o1}) > 0$ となる。「負の複屈折」を有する有機高分子（図5における円盤状分子3）の、異常光線屈折率 n_{e2} と常光線屈折率 n_{o2} とすると、 $\Delta n_2 (=n_{e2}-n_{o2}) < 0$ となる。ここで、「正の複屈折」を有する有機高分子の複屈折 Δn_1 が、「負の複屈折」を有する有機高分子の複屈折 Δn_2 よりも大きい材料を組み合わせた場合（つまり、 $\Delta n_1 > \Delta n_2$ の場合）、全体の複屈折 $\Delta n = \Delta n_1 + \Delta n_2 > 0$ となり、混合体としては、「正の複屈折」となる。

【0014】

さらに、「正の複屈折」を有する有機高分子の複屈折 Δn_1 の波長分散特性 D_1 を、 $D_1 = \Delta n_1(450) / \Delta n_1(650)$ （ここで、 $\Delta n_1(450)$ 、 $\Delta n_1(650)$ は、それぞれ測定波長450nm、650nmにおける高分子フィルムの複屈折とする。）、「負の複屈折」を有する有機高分子の複屈折 Δn_2 の波長分散特性 D_2 を、 $D_2 = \Delta n_2(450) / \Delta n_2(650)$ （ここで、 $\Delta n_2(450)$ 、 $\Delta n_2(650)$ は、それぞれ測定波長450nm、650nmにおける高分子フィルムの複屈折とする。）と定義した場合において、図6に示すように、「負の複屈折」を有する有機高分子の波長分散特性 D_2 が、「正の複屈折」を有する有機高分子の波長分散特性 D_1 よりも大きくなる（すなわち、 $D_2 > D_1$ ）ように設計すると、混合体としては、「正の複屈折」かつ「負の分散」特性を有する位相差板が得られる。

【0015】

しかしながら、共重合体フィルムを1軸延伸してなる位相差フィルムは、複屈折 Δn が非常に小さくなるため、1/4波長板特性を付与するためには、厚みを50～200 μm と厚くする必要がある。近年、液晶表示装置や有機EL表示装置に用いる位相差板の薄層化が求められており、複屈折 Δn の小さい高分子延伸フィルムは膜厚の観点からその改良が望まれている。

【0016】

特開2002-267838号公報（特許文献6）には、薄膜であり、かつ測定波長が長波長ほど大きくなる位相差板として、棒状液晶化合物からなる液晶フィルムが開示されている。特許文献6に記載の位相差板は、二種類以上のメソゲン基を有する化合物と棒状液晶分子とを含む液晶化合物を平行配向させ、少なくとも一種類のメソゲン基が棒状液晶化合物の光軸方向に対し、略直交方向に配向させることを利用している。棒状液晶化合物は、上記共重合体樹脂と比べて、その複屈折 Δn が比較的大きいため、厚みが数 μm であり、位相差板の薄膜化の点では有利である。

【0017】

しかしながら、特許文献5および特許文献6で提案されている手法では、可視光領域である測定波長400～700nmの広帯域な領域において、位相差が測定波長の1/4波長となる特性を得ることが難しく、一般的には、図7に示すように、特に、長波長側が理想直線から外れる傾向にある。この原因は、図1に示す複屈折波長分散カーブから分かる通り、可視光の中心波長である550nmより短波長側のカーブと長波長側のカーブの傾きが異なることに起因する。従って、可視光領域である測定波長400～700nmの広帯域な領域において理想的な波長分散特性を得るためには、短波長側のカーブを理想直線に近い状態に維持しながら、別の手法により長波長側のカーブを理想直線に近づける試みが必要となる。

10

20

30

40

50

【0018】

ところで、特開平6-16955号公報（特許文献7）、特開2009-9062号公報（特許文献8）、特開2010-1368号公報（特許文献9）等には、「負の分散」特性を有さない液晶分子中にアントラキノン等の色素を添加することが開示されている。しかしながら、上記したような「負の分散」特性を有する液晶分子に二色性色素を添加する例は未だ開示されていない。

【0019】

また、特開2011-178946号公報（特許文献10）には、液晶化合物からなる位相差板に添加する色素として二色性色素を添加することが開示されているが、上記したような「負の分散」特性を有する液晶分子に二色性色素を添加する例は未だ開示されていない。さらに、特開2013-33249号公報（特許文献11）には、スメクチック液晶化合物に二色性色素を添加した偏光素子が開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0020】

【特許文献1】特開平10-68816号公報

【特許文献2】特開平10-90521号公報

【特許文献3】特開平11-52131号公報

【特許文献4】特開2000-314885号公報

【特許文献5】特開2002-48919号公報

20

【特許文献6】特開2002-267838号公報

【特許文献7】特開平6-16955号公報

【特許文献8】特開2009-9062号公報

【特許文献9】特開2010-1368号公報

【特許文献10】特開2011-178946号公報

【特許文献11】特開2013-33249号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

本発明者らは、有機高分子に、少なくとも1種類以上の二色性色素を混合することにより、可視光領域の少なくとも一部の波長領域において、異常光線屈折率 n_e が、測定波長が長いほど大きくなる「負の分散」特性を有する新規な位相差板を実現できることを見出し、液晶化合物の複屈折波長分散特性と二色性色素の吸収極大波長、混合量を最適化するとともに、成膜条件の最適化を図ることにより、複屈折 Δn が、可視光領域の少なくとも一部の波長領域において、測定波長が長いほど大きくなる「負の分散」特性を有する新規な位相差板を実現できることを提案している。

30

【0022】

本発明者らは今般、有機高分子として負の分散特性を有する重合体を使用した場合に、添加する二色性色素が所定の分子長を有していれば、重合体の配向方向に二色性色素が配向し易くなり、二色性比を大幅に向上させることができることがわかった。そして、上記のような二色性色素を使用すれば、負の分散特性を有する重合体を使用した場合であっても、二色性色素の添加量を抑えながらも高い二色比が得られるため、結果として、高い透過率を維持しながら、異常光線屈折率 n_e または複屈折 Δn が「負の分散」特性を有する、単層のフィルムからなる位相差板を実現できる、との知見を得た。本発明はかかる知見によるものである。

40

【0023】

したがって、本発明の目的は、透過率低下を最小限に抑えつつ、異常光線屈折率 n_e または複屈折 Δn が「負の分散」特性を有する、単層のフィルムからなる位相差板を提供することである。

【0024】

50

また、本発明の別の目的は、上記位相差板を備えた楕円偏光板、および楕円偏光板を備えた液晶表示装置、有機エレクトロルミネセンス表示装置等の画像表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0025】

本発明による位相差板は、複屈折 Δn が、可視光領域の少なくとも一部の波長領域において、測定波長が長いほど大きくなる「負の分散」特性を有する重合性液晶組成物と、二色性色素と、を含有する組成物を重合してなる重合体を含んでなるフィルムからなる位相差板であって、

前記重合性液晶組成物の100重量部に対して、前記二色性色素を0.03～0.8重量部を含有し、

下記式(1)で表される、前記重合体における前記二色性色素のオーダーパラメータ(S)が、 $0.4 \leq S \leq 1.0$ の範囲にある。

$$S = (DR - 1) / (DR + 2) \quad (1)$$

(式(1)中、DRは、下記式(2)で表される前記二色性色素の吸収二色比である。)

【数1】

$$DR = \frac{\int_{400nm}^{800nm} A_e(\lambda) - A_{e0}(\lambda) d\lambda}{\int_{400nm}^{800nm} A_o(\lambda) - A_{o0}(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

(式(2)中、 λ は真空中における光の波長(nm)を表し、

$A_e(\lambda)$ は、前記重合体における遅相軸と平行の偏光吸収スペクトルを表し、

$A_o(\lambda)$ は、前記重合体における遅相軸と垂直の偏光吸収スペクトルを表し、

$A_{e0}(\lambda)$ は、前記二色性色素を除いた前記重合性液晶組成物のみを重合してなる重合体における遅相軸と平行の偏光吸収スペクトルを表し、

$A_{o0}(\lambda)$ は、前記二色性色素を除いた前記重合性液晶組成物のみを重合してなる重合体における遅相軸と垂直の偏光吸収スペクトルを表す。)

【0026】

本発明による位相差板においては、異常光線屈折率 n_e または複屈折 Δn が、可視光領域の少なくとも一部の波長領域において、測定波長が長いほど大きくなる「負の分散」特性を有してもよい。

【0027】

本発明による位相差板においては、前記重合体の配向が平行配向の状態にあってもよい。

【0028】

本発明による位相差板においては、前記二色性色素が棒状分子であり、長軸方向の分子長が2nm～10nmであってもよい。

【0029】

本発明による位相差板においては、前記二色性色素の吸収極大波長が、測定波長400～780nmの領域にあってもよい。

【0030】

本発明による位相差板においては、前記二色性色素の吸収極大波長が、画像表示装置の発光スペクトルの吸収極大波長と異なってもよい。

【0031】

また、本発明の別の態様として、位相差板と偏光板とを備えた楕円偏光板、および当該楕円偏光板を備えた画像表示装置も提供される。

【0032】

また、本発明の別の態様による画像表示装置は、液晶表示装置または有機エレクトロル

10

20

30

40

50

ミネセンス表示装置であってもよい。

【発明の効果】

【0033】

本発明によれば、上記式(1)を満足するような二色性色素を、重合体としたときに、複屈折 Δn が、可視光領域の少なくとも一部の波長領域において、測定波長が長いほど大きくなる「負の分散」特性を有する重合性液晶組成物に添加することにより、透過率低下を最小限に抑えつつ、異常光線屈折率 n_e または複屈折 Δn が「負の分散」特性を有する、単層のフィルムからなる位相差板を実現できる。

【0034】

また、本発明によれば、上記のような複屈折波長分散性を有し、かつ測定波長550nmにおける位相差を1/4波長にした位相差板は、広い波長領域において円偏光を直線偏光に、直線偏光を円偏光に変換する位相差板として機能するため、液晶表示装置に用いられれば、明るさ、コントラスト比等が改善され、有機エレクトロルミネセンス表示装置に用いられれば、鏡面反射に対する高い防止性能により大幅にコントラストが改善される。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】一般的な高分子フィルムと理想の複屈折 Δn の波長分散との比較を示す図である。

【図2】異方性を有する棒状分子の異常光線屈折率 n_e と常光線屈折率 n_o の波長分散との比較を示す図である。

【図3】正の複屈折を有する有機高分子(棒状分子)1からなる高分子フィルム2を示す図である。

【図4】複屈折の「正の分散」特性をより高分散化する方法を説明するための棒状分子の異常光線屈折率 n_e と常光線屈折率 n_o の波長分散との比較を示す図である。

【図5】正の複屈折を有する有機高分子(棒状分子)1と負の複屈折を有する有機高分子(円盤状分子)3からなる高分子フィルム2を示す図である。

【図6】正の複屈折を有する有機高分子と負の複屈折を有する有機高分子からなる高分子フィルムにより、複屈折が「負の分散」特性が発現することを説明する図である。

【図7】「負の分散」特性を持つ位相差板と理想の複屈折波長分散との比較を示す図である。

【図8】有機分子の屈折率と吸収係数の波長分散特性を示す図である。

【図9】図8の異常分散領域を拡大した図である。

【図10】異方性を有する有機高分子に二色性色素を添加する前後での異常光線屈折率 n_e と常光線屈折率 n_o の波長分散との比較を示す図である。

【図11】二色性色素の色素分子の長軸方向(n_e 方向)と短軸方向(n_o 方向)との吸収スペクトルとの比較を示す図である。

【図12】異方性を有する有機高分子に二色性色素を添加する前後での複屈折 Δn の波長分散との比較を示す図である。

【図13】実施例2および比較例1の有機エレクトロルミネセンス表示装置の赤青緑3色の発光スペクトルと3色同時に点灯して白表示したときの発光スペクトルの図である。

【図14】実施例2で作製した液晶フィルムの複屈折 Δn の波長分散特性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0036】

本発明による位相差板は、重合体としたときに、複屈折 Δn が、可視光領域の少なくとも一部の波長領域において、測定波長が長いほど大きくなる「負の分散」特性を有する重合性液晶組成物と、少なくとも1種類以上の二色性色素と、を含有する組成物を重合してなる重合体を含んでなるフィルムからなるものである。本発明の位相差板を説明する前に、従来の位相差板と本発明の位相差板の違いを説明する。

【0037】

[従来の位相差板との比較]

先ず、有機高分子の屈折率波長分散特性について図8を参照しながら説明する。

以下では、屈折率を、複素数 $N = n - i k$ （ここで n は N の実数部であり、通常「屈折率」と呼ばれるものに等しい。 k （ N の虚数部）は、波長の関数 $\alpha(\lambda)$ として $k = \alpha \lambda / (4\pi)$ で表され吸収係数に関係するものである。）として表すことにする。

【0038】

一般に、有機高分子は、固有吸収波長から離れた領域（図8の a_1 、 a_2 、 a_3 の領域）における屈折率 n は波長が増すと共に単調に減少する。このような分散を「正常分散」と言われ、この分散域では $k = 0$ である。これに対して、固有吸収を含む波長域（図8の b_1 、 b_2 、 b_3 の領域）における屈折率 n は、波長が増すとともに急激に増加する。このような分散を「異常分散」と言われる。なお、本願明細書では、「正常分散」を「正の分散」、「異常分散」を「負の分散」と表記する。

10

【0039】

従来の位相差板は、可視光領域に吸収を持たないため、可視光領域においては、異常光線屈折率 n_e と常光線屈折率 n_o のカーブはいずれも「正の分散」特性を有する。したがって、複屈折が長波長ほど大きくなる「負の分散」特性を得る方法として提案されている従来技術は、「正の複屈折」を有する有機高分子と「負の複屈折」を有する有機高分子の共重合体または混合体は、いずれも「正の分散」特性を有する異常光線屈折率 n_e と常光線屈折率 n_o を有している。

【0040】

20

それに対し、本発明では、屈折率が「正の分散」特性を有する有機高分子に、可視光領域内に吸収を持つ二色性色素を添加することで、可視光領域の少なくとも一部の波長領域において、二色性色素を添加する前よりも、異常光線屈折率 n_e が「負の分散」特性を有する位相差板になるという点で、設計思想が従来技術とは根本的に異なる。

【0041】

[本発明の位相差板]

本発明による位相差板は、有機高分子と少なくとも1種類以上の二色性色素とを含んでなるフィルムからなる位相差板であって、上記式(1)満足するようなリターデーション特性を有する新規な位相差板である。本発明においては、二色性色素を含むフィルムからなる位相差板の所定波長でのリターデーション比が、二色性色素を含まないフィルムからなる位相差板の所定波長でのリターデーション比よりも大きくすることにより、単層フィルムからなる位相差板であっても、異常光線屈折率 n_e または複屈折 Δn が「負の分散」特性を有するような位相差板を実現できる。位相差板が上記式(1)を満足しない場合、複屈折波長分散性特性が不十分となり、液晶表示装置に搭載した時の表示特性（コントラスト、色味）や有機EL表示装置に搭載した場合の反射防止性能が低下する等、支障が生じる可能性がある。

30

【0042】

本発明による位相差板は、可視光領域の少なくとも一部の波長域において、異常光線屈折率 n_e または複屈折率 Δn が「負の分散」特性を有する位相差板である。本発明による位相差板の特徴である「負の分散」特性を有する異常光線屈折率 n_e または複屈折率 Δn の設計方法を説明する。

40

【0043】

上記の特許文献5で例示した正の複屈折を有する有機高分子と負の複屈折を有する有機高分子とからなる少なくとも二種類の有機高分子の混合体あるいは共重合体フィルムを一軸延伸してなるフィルムや、上記特許文献6で例示した二種類以上のメソゲン基を有する化合物と棒状液晶分子とを含む液晶化合物からなる液晶フィルムでは、図7に示すような「正の複屈折」かつ「負の分散」特性を有する位相差板となる。しかしながら、一般的には、図7に示す通り、可視光の中心波長である550nmより短波長側のカーブと長波長側のカーブの傾きが異なることに起因して、長波長側が理想直線から外れる傾向にある。したがって、可視光領域である測定波長400～700nmの広帯域な領域において理想

50

的な波長分散特性に近づけるためには、短波長側のカーブを理想直線に近い状態に維持しながら、別の手法で長波長側のカーブを理想直線に近づける試みが必要となる。本発明においては、上記状況に鑑みて、有機高分子の異常分散領域に起因する「負の分散」特性に着目した。

【0044】

図8における「異常分散領域」のカーブの拡大図を図9に示す。対称な吸収帯を仮定した場合、「異常分散領域」のうち、吸収の最大値では異常分散の寄与が近似的に零になり、屈折率の局所的な最大値が長波長側の吸収帯の半波高値の直前に現れ、屈折率の局所的な最小値が短波長側の半波高値の直後に現れる。これらの位置は $\lambda_{\max}$ 、 $\lambda+$ 、 $\lambda-$ として図9に示してある。すなわち、 $\lambda-$ から $\lambda+$ までの範囲内にある長波長になるほど屈折率が大きくなる分散特性、いわゆる「負の分散」特性が存在する。

10

【0045】

次に、図10および図11を参照しながら、本発明の設計思想を説明する。

図10の細線（実線は n_e 、点線は n_o ）に示す通り、一般に、異方性を有する有機高分子の場合、双極子の種類が軸方向によって異なるため、異常光線屈折率 n_e と常光線屈折率 n_o は異なる「正の分散」カーブを示す。この有機高分子に、図11に示すような580nmに吸収極大波長を有する吸収スペクトルを持つ高い二色性を示す色素を添加すると、吸収波長付近である550～650nmの波長領域において、異常光線屈折率 n_e が「負の分散」特性を有する位相差板が得られる。ここで、高い二色性とは、有機高分子の n_e 方向と n_o 方向とで二色性色素の吸収特性の差が大きいものを意味する。図12には、二色性色素を添加する前後での有機高分子からなる位相差板の複屈折波長分散特性を示す。二色性色素を添加することで、550～650nmの波長領域において、複屈折が「負の分散」を有する位相差板が得られることがわかる。

20

以上のことから、異方性を有する有機高分子に、異常分散領域を有する二色性色素を添加することにより、本発明の目的でもある可視光の全波長領域において複屈折がより理想に近い「負の分散」特性を有する位相差板が得られる。

【0046】

図12は、複屈折が「正の分散」特性を有する有機高分子に二色性色素を添加したデータを示したものである。上記特許文献5および特許文献6に記載されているような、複屈折が「負の分散」特性を有する位相差板に二色性色素を添加することで、広い可視光領域で「負の分散」特性を有する位相差板を得ることが可能となる。

30

【0047】

例えば、図7に示す「負の分散」特性を持つ位相差板は、可視光中心波長である550nmより短波長側においては、比較的理想直線に近い状態を有するものの、550nmより長波長側においては、理想から大きく外れる傾向がある。このような位相差板に、可視光領域に吸収極大を持つ高い二色性色素を添加し、配向させることにより、短波長側の波長分散特性を維持しつつ、長波長側においても理想直線に近い分散特性を持たせることが可能となる。

【0048】

上記した特許文献4においても、添加物として紫外域に吸収のある色素、赤外に吸収のある色素、可視域に吸収のある色素が例として挙げられているが、紫外域に吸収のある色素による設計については説明があるものの、「負の分散」特性を有する異常光線屈折率 n_e を設計するという本発明の設計思想については、特許文献4には何ら言及されていない。また、色素材料を添加すると位相差板が着色してしまい、可視光で透明であることを要求される位相差板材料としては問題となってしまうが、特許文献4にはこれら問題を回避する方法が何ら言及されていない。

40

【0049】

本発明による位相差板は、異常光線屈折率 n_e または複屈折 Δn が、可視光領域の少なくとも一部の波長領域において、測定波長が長いほど大きくなる「負の分散」特性を有する。ここで、可視光領域とは、一般的に400nm～780nmの波長領域を表すが、屈

50

折率 n_e が「負の分散」特性を示す領域としては、可視光中心波長 550 nm 近辺を含む領域が好ましい。これは、人間の目が波長ごとに感じる明るさの感度（以下、比視感度という）が明るいところでは 555 nm 付近が最大に、暗いところでは 507 nm 付近が最大になるとされるためである。

【0050】

本来、異常光線屈折率 n_e は可視光全波長にわたって、長波長ほど大きいほうが好ましいが、後述する通り、色素材料の添加量を増やす必要があるため、位相差板の着色という点で好ましくない。また、人間の比視感度特性を考慮した場合、波長 550 ~ 650 nm、好ましくは波長 550 ~ 600 nm の範囲内において「負の分散」特性を有することが出来れば、十分所望の特性を得ることが可能である。

10

【0051】

また、本発明による位相差板は、複屈折 Δn が、可視光領域の少なくとも一部の波長領域において、測定波長が長いほど大きくなる「負の分散」特性を有することを特徴とする。より具体的には、波長 450 nm、550 nm、650 nm における位相差板のリターデーション（複屈折 Δn と位相差板の膜厚 d の積）を、それぞれ $\Delta n \cdot d$ (450)、 $\Delta n \cdot d$ (550)、 $\Delta n \cdot d$ (650) とした場合に、下記式 (3) および (4) を満足することが好ましい。

$$0.70 < \Delta n \cdot d(450) / \Delta n \cdot d(550) < 1.00 \quad (3)$$

$$1.00 < \Delta n \cdot d(650) / \Delta n \cdot d(550) < 1.30 \quad (4)$$

また、より好ましくは、下記式 (3-1) および (4-1) を満足する。

20

$$0.80 < \Delta n \cdot d(450) / \Delta n \cdot d(550) < 0.95 \quad (3-1)$$

$$1.02 < \Delta n \cdot d(650) / \Delta n \cdot d(550) < 1.20 \quad (4-1)$$

【0052】

また、比視感度特性を考慮して、より好ましい測定波長 550 nm ~ 580 nm において、波長 500 nm、550 nm、580 nm における位相差板のリターデーション（複屈折 Δn と位相差板の膜厚 d の積）を、それぞれ $\Delta n \cdot d$ (500)、 $\Delta n \cdot d$ (550)、 $\Delta n \cdot d$ (580) とした場合に、下記式 (5) および (6) を満足することが好ましい。

$$0.80 < \Delta n \cdot d(500) / \Delta n \cdot d(550) < 1.10 \quad (5)$$

$$1.00 < \Delta n \cdot d(580) / \Delta n \cdot d(550) < 1.15 \quad (6)$$

30

また、より好ましくは、下記式 (4-1) および (5-1) を満足する。

$$0.85 < \Delta n \cdot d(500) / \Delta n \cdot d(550) < 1.05 \quad (5-1)$$

$$1.02 < \Delta n \cdot d(580) / \Delta n \cdot d(550) < 1.12 \quad (6-1)$$

【0053】

位相差板のリターデーションが上記の範囲から外れると、例えば、1/4 波長板として使用する場合においては、400 ~ 700 nm の直線偏光をこのフィルム（位相差板）に入射した際、得られる偏光状態はある特定の波長では完全な円偏光が得られるものの、それ以外の波長では大きく円偏光からずれてしまうことがある。

【0054】

位相差板は、その用途等によっては、膜厚だけでなく、特定の位相差値を有することが要求され得る。ここで、位相差板のリターデーション値 ($\Delta n \cdot d$) としては、20 nm ~ 450 nm（より好ましくは 50 nm ~ 300 nm）であることが好ましい。なお、本明細書において「リターデーション値 ($\Delta n \cdot d$)」とは、波長 550 nm の光に対するリターデーション値である。リターデーション値は、従来公知の方法により測定することができ、例えば、複屈折を測定することが可能な装置（例えば Axometrix 社製の商品名「Axoscan」、王子計測機器社製の商品名「KOBRA-21ADH」等）を用いて測定することができる。

40

【0055】

本発明による位相差板は、上記のような光学特性を有するものであり、そのような光学特性を実現するために、重合体としたときに複屈折 Δn が、可視光領域の少なくとも一部

50

の波長領域において、測定波長が長いほど大きくなる「負の分散」特性を有する重合性液晶組成物に、特定の二色性色素を添加した組成物を重合してなる重合体を成膜してフィルム化した位相差板としている。以下、本発明による位相差板に使用する重合性液晶組成物、二色性色素について説明する。

【0056】

〔重合性液晶組成物〕

本発明に使用される重合性液晶組成物について説明する。重合性液晶組成物としては、重合により配向状態を固定化し得る液晶性化合物を含むものであれば特に制限されない。本発明における重合性液晶組成物は、1種または2種以上の重合性基を有する液晶化合物（重合性液晶化合物）、重合性基を有さない液晶化合物と液晶性を示さない重合性化合物との混合物、重合性基を有する液晶化合物と液晶性を示さない重合性化合物との混合物、および重合性基を有する液晶化合物と重合性基を有さない液晶化合物との混合物のいずれを含むものであってもよい。

【0057】

また、このような重合性液晶組成物としては、配向状態をより効率よく固定化できるといった観点から、光および／または熱により反応する重合性基を備える重合性液晶化合物が好ましい。このような光や熱により反応する重合性基を有する液晶化合物としては、光および／または熱によって、その周りに存在する成分（液晶化合物等）と重合して、配向を固定化できるものであればよく、その種類は特に限定されず、公知の重合性基を有する液晶化合物を適宜利用できる。また、このような重合性基としては、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、ビニルオキシ基、オキシラニル基、オキセタニル基、アジリジニル基等が好ましい。なお、このような重合性基としては、反応条件等によっては、例えば、イソシアナート基、水酸基、アミノ基、酸無水物基、カルボキシル基等の他の重合性基を使用してもよい。

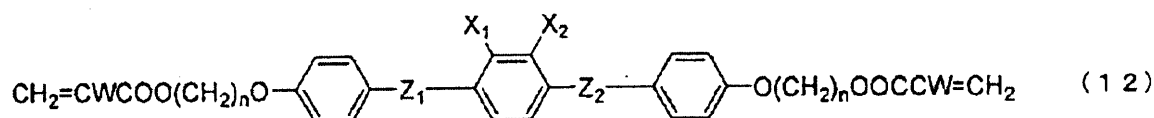
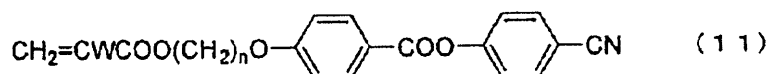
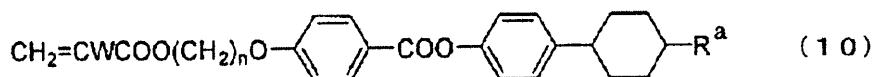
【0058】

さらに、このような重合性液晶化合物としては、入手容易性、耐熱性、取扱い容易性の観点から、重合性基として（メタ）アクリロイル基を有する液晶化合物が好ましく、（メタ）アクリレート系液晶化合物（（メタ）アクリレート基を有する液晶化合物）を用いることがより好ましい。なお、本発明においては、場合により「メタアクリロイル」と「アクリロイル」とを総称して「（メタ）アクリロイル」と表記し、また、場合により「メタアクリレート」と「アクリレート」とを総称して「（メタ）アクリレート」と表記し、更に、場合により「メタクリル」と「アクリル」とを総称して「（メタ）アクリル」と表記する。また、「（メタ）アクリレート基」とは、（メタ）アクリル酸のカルボキシル基から水素が脱離した残基（（メタ）アクリロイルオキシ基）をいう。

【0059】

このような（メタ）アクリレート系液晶化合物としては、下記一般式（10）～（12）で表わされる化合物が好ましい。

【化1】



10

20

30

40

50

【0060】

上記一般式(10)～(12)中、Wは、それぞれ独立して、Hおよび CH_3 のうちのいずれかを示す。このようなWの種類に応じて、式中において、 $\text{CH}_2=\text{CWCOCOC}$ で表わされる基がアクリレート基またはメタクリレート基のいずれかの基となる。また、nは1～20(より好ましくは2～12、更に好ましくは3～6)の整数である。このようなnの値が上記数値範囲内であれば、化合物が液晶性を発現する温度領域が広くなり、また、良好な平行配向を実現するのに必要な、化合物の液晶由来の流動性が保たれる結果、良好な平行配向を実現することができる。

【0061】

前記一般式(10)中、 R^a は炭素原子数が1～20のアルキル基および炭素数が1～20のアルコキシ基の中から選択されるいずれかの基を表す。このような R^a として選択され得る炭素数が1～20のアルキル基は、炭素数が1～12のものがより好ましく、3～6のものが更に好ましい。このような炭素数が上記数値範囲内であれば、良好な平行配向を実現するのに必要な、化合物の液晶由来の流動性が保たれる結果、良好な平行配向を実現することができ、また、化合物が液晶性を発現する温度領域が広がる。なお、このようなアルキル基は、直鎖状のものであっても、分岐鎖状のものであっても、環状のものであってもよく特に制限されないが、良好な平行配向の実現の観点からは、直鎖状のものであることがより好ましい。

10

【0062】

また、 R^a として選択され得る炭素数が1～20のアルコキシ基は、炭素数が1～12のものがより好ましく、3～6のものが更に好ましい。このような炭素数が上記数値範囲内であれば、良好な平行配向を実現するのに必要な、化合物の液晶由来の流動性が保たれる結果、良好な平行配向を実現することができ、また、化合物が液晶性を発現する温度領域が広がる。なお、アルコキシ基は、アルキル基が酸素原子に結合した構造を有するが、かかるアルキル基の部分の構造は直鎖状のものであっても、分岐鎖状のものであっても、環状のものであってもよく特に制限されないが、良好な平行配向の実現の観点からは、直鎖状のものであることがより好ましい。

20

【0063】

また、前記一般式(12)中、 Z^1 および Z^2 は、それぞれ独立して、 $-\text{COCOC}-$ および $\text{OCOC}-$ のうちのいずれかの基を表す。このような Z^1 および Z^2 としては、化合物の調製の容易さ等の観点から、 Z^1 および Z^2 のうちの一方の基が $-\text{COCOC}-$ で表わされる基であり、もう一方の基が $\text{OCOC}-$ で表わされる基であることが好ましい。

30

【0064】

また、前記一般式(12)中、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に、Hおよび炭素数が1～7のアルキル基のうちのいずれかを表す。このような X^1 および X^2 として選択され得る炭素数が1～7のアルキル基としては、炭素数が1～3であることがより好ましく、1であること(前記アルキル基が CH_3 であること)がより好ましい。このような炭素原子数が上記数値範囲内であれば、良好な平行配向を実現することができる。このように、前記 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に、Hおよび CH_3 のうちのいずれかであることが特に好ましい。

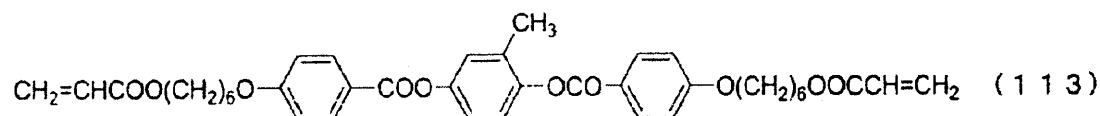
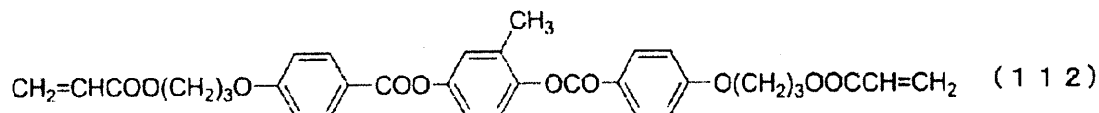
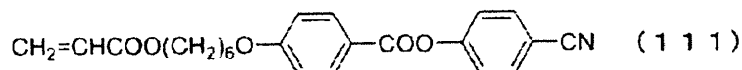
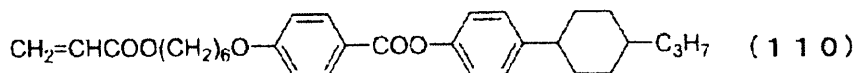
40

【0065】

また、このような一般式(10)～(12)で表わされる(メタ)アクリレート系液晶化合物としては、例えば、下記一般式(110)～(113)に記載のような化合物が挙げられる。なお、このような(メタ)アクリレート系液晶化合物は1種を単独で用いてもよく或いは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0066】

【化 2】



10

【0067】

また、前記重合性液晶化合物としては、上記一般式(10)～(12)で表わされる化合物を組み合わせて利用することが好ましく、上記一般式(110)～(113)で表わされる化合物を組み合わせて利用することがより好ましい。

20

【0068】

このように、重合性液晶化合物として、上記一般式(10)～(12)で表わされる化合物を組み合わせて利用する場合においては、上記一般式(10)で表わされる化合物の含有量は、上記一般式(10)～(12)で表わされる化合物の総量に対して20～60重量%であることが好ましく、30～45重量%であることがより好ましい。このような一般式(10)で表わされる化合物の含有量が上記数値範囲内であれば、平行配向性に関して、配向欠陥が生じる傾向にあり、他方、前記上限を超えると平行配向性に関して、配向欠陥が生じるのを抑制することができる。

【0069】

30

また、上記一般式(10)～(12)で表わされる化合物を組み合わせて利用する場合において、上記一般式(11)で表わされる化合物の含有量は、上記一般式(10)～(12)で表わされる化合物の総量に対して10～50重量%であることが好ましく、20～30重量%であることがより好ましい。このような一般式(11)で表わされる化合物の含有量が上記数値範囲内であれば、平行配向性に関して、配向欠陥が生じるのを抑制することができる。

【0070】

さらに、上記一般式(10)～(12)で表わされる化合物を組み合わせて利用する場合において、上記一般式(12)で表わされる化合物の含有量は、上記一般式(10)～(12)で表わされる化合物の総量に対して10～70重量%であることが好ましく、25～45重量%であることがより好ましい。このような一般式(12)で表わされる化合物の含有量が上記範囲内であれば、平行配向性に関して、配向欠陥が生じるのを抑制することができる。

40

【0071】

さらに、上記一般式(110)～(113)で表わされる化合物を組み合わせて前記重合性液晶化合物として利用する場合においては、良好な平行配向の実現の観点から、各化合物の質量比が〔上記一般式(110)で表わされる化合物〕：〔上記一般式(111)で表わされる化合物〕：〔上記一般式(112)で表わされる化合物〕：〔上記一般式(113)で表わされる化合物〕が45：40：15：0～35：5：30：30であることが好ましく、35：23：23：19～38：25：25：12であることがより

50

好ましい。

【0072】

また、重合性液晶化合物の製造方法は特に制限されるものではなく、公知の方法を適宜利用することができる。例えば、上記一般式(110)で表わされる化合物を製造する場合には、例えば、英国特許出願公開第2,280,445号明細書に記載された方法を採用してもよく、上記一般式(111)で表わされる化合物を製造する場合には、例えば、D. J. Broerらの「Macromol. Chem. (vol. 190, 1989年発行)」の第3201頁～第3215頁に記載された方法を採用してもよく、上記一般式(112)～(113)で表わされる化合物を製造する場合には、例えば、国際公開WO 93/22397号に記載された方法を採用してもよい。このように、重合性液晶化合物は、その利用する化合物の種類に応じて公知の方法を適宜利用して製造することができる。また、このような重合性液晶化合物としては市販品を利用してもよい。さらに、このような重合性液晶化合物は1種を単独で用いてもよく、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0073】

本発明による位相差板は、そのリターデーション $\Delta n \cdot d$ （複屈折 Δn と位相差板の膜厚 d の積）が、下記式(3)および(4)を満足することが好ましい。

$$0.70 < \Delta n \cdot d(450) / \Delta n \cdot d(550) < 1.00 \quad (3)$$

$$1.00 < \Delta n \cdot d(650) / \Delta n \cdot d(550) < 1.30 \quad (4)$$

また、比視感度特性を考慮して、より好ましい測定波長550nm～580nmにおいて、本発明による位相差板は、そのリターデーション $\Delta n \cdot d$ （複屈折 Δn と位相差板の膜厚 d の積）が、下記式(5)および(6)を満足することが好ましい。

20

$$0.80 < \Delta n \cdot d(500) / \Delta n \cdot d(550) < 1.10 \quad (5)$$

$$1.00 < \Delta n \cdot d(580) / \Delta n \cdot d(550) < 1.15 \quad (6)$$

特に、式(1)の要件を満足させる方法として、重合性高分子化合物が二種類以上のメソゲン基を有する化合物であり、そのうち少なくとも一つのメソゲン基を液晶層の平行配向の遅相軸に対して略直交方向に配向させることで、長波長になるほど、位相差が大きくなること、特開2002-267838号公報や特開2010-31223号公報に記載されている。ここで、メソゲン(mesogen)基のメソゲンは、中間相(＝液晶相)形成分子(「液晶辞典」、日本学術振興会、情報科学用有機材料第142委員会、液晶部会編、1989年)とも称され、液晶性分子構造とほぼ同義である。本発明では、棒状液晶におけるメソゲン基(棒状液晶の液晶性に関する分子構造)を採用することが好ましい。棒状液晶におけるメソゲン基については、各種文献(例えば、Flussige Kristalle in Tabellen誌、VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig(1984年)、第2巻)に記載されている。

30

【0074】

メソゲン基の例には、ビフェニル、フェニルシクロヘキシル、シクロヘキシルフェニル、フェニルオキシカルボニルフェニル、フェニルカルボニルオキシフェニル、フェニルオキシカルボニルシクロヘキシル、シクロヘキシルカルボニルオキシフェニル、フェニルカルボニルオキシフェニルオキシカルボニルフェニル、フェニルカルボニルオキシフェニルオキシカルボニルフェニル、フェニルカルボニルオキシシクロヘキシルオキシカルボニルフェニル、フェニルオキシカルボニルシクロヘキシルカルボニルオキシフェニル、フェニルカルボニルオキシフェニルアミノカルボニルフェニル、フェニルエチニレンフェニル、フェニルエチニレンフェニルエチニレンフェニル、フェニルエチニレンカルボニルオキシビフェニルおよびフェニルエチニレンオキシフェニルエチニレンフェニルが含まれる。

40

【0075】

メソゲン基(メソゲン基を構成するベンゼン環やシクロヘキサン環)は、置換基を有していてもよい。置換基としては、上記した重合性基またはその誘導体が好ましい。二種類のメソゲン基の組み合わせとしては、一方のメソゲン基が、ビフェニル、フェニルシクロ

50

ヘキシル、シクロヘキシルフェニル、フェニルオキシカルボニルフェニル、フェニルカルボニルオキシフェニル、フェニルオキシカルボニルシクロヘキシル、シクロヘキシルカルボニルオキシフェニル、フェニルカルボニルオキシフェニルオキシカルボニルフェニル、フェニルカルボニルオキシフェニルオキシカルボニルフェニル、フェニルカルボニルオキシシクロヘキシルオキシカルボニルフェニル、フェニルオキシカルボニルシクロヘキシルカルボニルオキシフェニルおよびフェニルカルボニルオキシフェニルアミノカルボニルフェニルからなる群より選ばれ、他方のメソゲン基が、フェニルエチニレンフェニル、フェニルエチニレンフェニル、フェニルエチニレンフェニルエチニレンフェニル、フェニルエチニレンカルボニルオキシビフェニルおよびフェニルエチニレンオキシフェニルエチニレンフェニルからなる群より選ばれることが特に好ましい。

10

【0076】

二種類以上のメソゲン基を有する化合物は、一般的な合成方法を応用して合成することができる。例えば、1) 最初に出発原料の官能基変換により二種類以上のメソゲン基の一つを導入した後、同様に官能基変換により他のメソゲン基を続けて導入する順次導入法、2) 出発原料の官能基変換により同時に二種類以上のメソゲン基を導入する同時導入法、あるいは3) 順次導入法と同時導入法との併用法を採用できる。このように、二種類以上のメソゲン基を有する化合物を製造するための方法は特に制限されず、公知の方法を適宜利用することができ、例えば、特開2002-267838号公報に記載された方法を採用してもよい。このように、重合性液晶化合物は、その利用する化合物の種類に応じて公知の方法を適宜利用して製造することができる。その他の方法としては、特表2010-522892号公報、特表2010-522893号公報、特表2010-537954号公報、特表2010-537955号公報、特表2010-540472号公報、特表2012-532155号公報、特表2013-509458号公報、特開2007-2208号公報、特開2007-2209号公報、特開2007-2210号公報、特開2009-173893号公報、特開2010-30979号公報、特開2011-6360号公報、特開2011-6361号公報、特開2011-42606号公報、特開2011-162678号公報、特開2011-207765号公報、特開2013-71956号公報、特開2005-289980号公報、特開2006-243470号公報、特開2008-273925号公報、特開2009-62508号公報、特開2009-179563号公報、特開2010-84032号公報、特開2005-208415号公報、特開2005-208416号公報、WO2012/169424号公報などが例示できる。

20

30

【0077】

また、上記重合性液晶化合物としては市販品を利用してもよい。さらに、このような重合性液晶化合物は1種を単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせた混合物として用いてもよい。また、液晶化合物を2種以上組み合わせる場合、全ての液晶化合物が液晶性を示す必要はなく、混合物が液晶性を示せばよい。例えば、二種類以上のメソゲン基を有する化合物は、それ自身が液晶性を示さなくても他の液晶化合物との混合物が液晶性を示せばよい。さらには、重合性液晶化合物を2種以上組み合わせた混合物として使用する場合、全ての液晶化合物が重合性官能基を有する必要はなく、少なくとも1種の液晶化合物が重合性官能基を有していればよい。

40

【0078】

また、このような重合性液晶化合物は、重合性基を備える液晶化合物と、液晶性を示さない他の重合性モノマーとの混合物を利用してもよい。このような他の重合性モノマーとしては、重合性基を有する液晶化合物との相溶性を有しており且つ該液晶性化合物を配向させる際に配向阻害を著しく引き起こすようなものではない限り特に限定されず、公知の重合性モノマーを適宜利用でき、目的とする液晶組成物の設計に応じて公知の重合性モノマーの中から好適なモノマーを選択して利用すればよい。このような他の重合性モノマーとしては、例えば、エチレン性不飽和基（例えばビニル基、ビニルオキシ基、(メタ)アクリロイル基）等の重合性官能基を有する化合物等が挙げられる。なお、このような他の

50

重合性モノマーの添加量は、前記重合性基を有する液晶化合物と前記液晶性を示さない他の重合性モノマーの総量に対して0.5～50重量%とすることが好ましく、1～30重量%とすることが好ましい。また、このような重合性モノマーの重合性官能基の数は、重合速度を十分に早いものとする観点および得られる液晶フィルムに十分な耐熱性を付与する観点から、2以上であることが好ましい。さらに、このような重合性モノマーを製造するための方法も特に制限されず、公知の方法を適宜利用できる。また、このような重合性モノマーとしては市販品を利用してもよい。

【0079】

本発明に使用される重合性液晶組成物には、上記したような重合性液晶化合物を重合させるための重合開始剤が含まれていてもよい。重合開始剤としては特に制限されず、公知の重合開始剤を適宜利用することができ、公知の重合開始剤の中から、組成物中の重合性液晶化合物の種類に応じて、より効率よく前記重合性液晶化合物の重合を開始させることが可能なものを適宜選択して利用すればよい。

【0080】

また、重合開始剤は、熱重合開始剤（熱重合反応を利用する際の開始剤）であっても、光重合開始剤（光や電子線の照射を利用する際の開始剤）であってもよい。このような重合開始剤としては、液晶フィルムを製造する際の基材としてプラスチックフィルム等を用いる場合に、熱によりその基材等が変形したり、変質したりすることを防止するといった観点から、光重合開始剤を用いることがより好ましい。このような光重合開始剤としては、例えば、 α -カルボニル化合物、アシロインエーテル、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物、多核キノン化合物、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとを組み合わせたもの、アクリジンおよびフェナジン化合物およびオキサジアゾール化合物等が挙げられる。なお、このような α -カルボニル化合物としては、例えば、米国特許2367661号明細書や米国特許2367670号明細書に記載の α -カルボニル化合物等が挙げられ、前記アシロインエーテルとしては、例えば、米国特許2448828号明細書に記載のもの等が挙げられる。また、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物としては、例えば、米国特許2722512号明細書に記載のもの等が挙げられ、前記多核キノン化合物としては、例えば、米国特許3046127号明細書や米国特許2951758号明細書に記載のもの等が挙げられる。また、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとを組み合わせたものとしては、例えば、米国特許3549367号明細書に記載されているもの等が挙げられ、前記アクリジンおよびフェナジン化合物としては、例えば、特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号明細書等に記載のもの等が挙げられ、更に、前記オキサジアゾール化合物としては、例えば、米国特許4212970号明細書に記載のもの等が挙げられる。

【0081】

また、光重合開始剤としては、市販品を利用してもよく、例えば、BASF社製の光重合開始剤（商品名「イルガキュア907」、商品名「イルガキュア651」、商品名「イルガキュア184」）や、Union Carbide社製の光重合開始剤（商品名「UVI6974」）等を適宜使用してもよい。なお、このような光重合開始剤は、光または電子線の照射により、自由ラジカルを生成するものや、イオンを生成するもの等があるが、組成物中の前記重合性液晶化合物の種類や重合反応の条件等に応じて、自由ラジカルを生成する光重合開始剤（例えば、BASF社製の商品名「イルガキュア651」等）や、イオンを生成する光重合開始剤（例えば、Union Carbide社製の光重合開始剤（商品名「UVI6974」））の中から好適なものを適宜選択して利用すればよい。

【0082】

また、重合開始剤の含有量としては、重合性液晶組成物に二色性色素を添加した組成物（混合物）100重量部に対して0.5～10重量部であることが好ましく、1～5重量部であることがより好ましい。重合開始剤の含有量が少な過ぎると得られる位相差板の硬化性が不十分となる傾向にあり、一方、重合開始剤の含有量が多過ぎると、液晶の配向に欠陥を生じる傾向にある。重合開始剤の含有量が上記数値範囲内であれば、液晶の配向に

欠陥を生じるのを抑制することができ、また、硬化性の高い位相差板を得ることが出来る。

【0083】

〔二色性色素〕

次に、本発明に使用する二色性色素について説明する。ここでいう二色性色素とは、分子の長軸方向における吸光度と、短軸方向における吸光度とが異なる性質を有する色素をいう。このような性質を有するものであれば、二色性色素は特に制限されず、染料であっても顔料であってもよいが、本発明においては、下記式（１）で表される、前記重合体における前記二色性色素のオーダーパラメータ（ S ）が、 $0.4 \leq S \leq 1.0$ の範囲にあるものが使用される。

$$S = (DR - 1) / (DR + 2) \quad (1)$$

（式（１）中、 DR は、下記式（２）で表される前記二色性色素の吸収二色比である。）

【数２】

$$DR = \frac{\int_{400nm}^{800nm} A_e(\lambda) - A_{e0}(\lambda) d\lambda}{\int_{400nm}^{800nm} A_o(\lambda) - A_{o0}(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

（式（２）中、 λ は真空中における光の波長（nm）を表し、

$A_e(\lambda)$ は、前記重合体における遅相軸と平行の偏光吸収スペクトルを表し、

$A_o(\lambda)$ は、前記重合体における遅相軸と垂直の偏光吸収スペクトルを表し、

$A_{e0}(\lambda)$ は、前記二色性色素を除いた前記重合性液晶組成物のみを重合してなる重合体における遅相軸と平行の偏光吸収スペクトルを表し、

$A_{o0}(\lambda)$ は、前記二色性色素を除いた前記重合性液晶組成物のみを重合してなる重合体における遅相軸と垂直の偏光吸収スペクトルを表す。）

【0084】

上記したように、「負の分散」特性を有さない通常の液晶化合物に二色性色素を添加した場合、液晶分子のダイレクタの方向に二色性色素が配向する。しかしながら、本発明において使用する「負の分散」特性を有する液晶化合物では、上述のように液晶分子のダイレクタの方向と略垂直な方向にメソゲン基が存在するため、通常の液晶化合物に二色性色素を添加した場合と比べて、二色性色素の配向が低下し、その結果、二色比が低下する傾向にある。本発明においては、上記式（１）で表されるオーダーパラメータ（ S ）が、 $0.4 \leq S \leq 1.0$ の範囲にあるような二色性色素を使用することによって、「負の分散」特性を有する重合性液晶組成物に添加した場合であっても高い二色比を維持できるようにしたものである。

【0085】

二色性色素の二色比は、色素分子の長軸方向における最大吸収波長での吸光度と短軸方向の吸光度の比で定義される。該二色比は、色素の配向方向の吸光度と配向方向と垂直方向の吸光度を測定することで求めることが可能である。本発明で用いることができる二色性色素は、二色比として、好ましくは $2 \sim 50$ 、更に好ましくは $5 \sim 30$ である。

【0086】

このような二色性色素としては特に限定はないが、例えば、アクリジン色素、アジン色素、アゾメチン色素、オキサジン色素、シアニン色素、メロシアニン色素、スクアリリウム色素、ナフタレン色素、アゾ色素、アントラキノン色素、ベンゾトリアゾール色素、ベンゾフェノン色素、ピラゾリン色素、ジフェニルポリエン色素、ビナフチルポリエン色素、スチルベン色素、ベンゾチアゾール色素、チエノチアゾール色素、ベンゾイミダゾール色素、クマリン色素、ニトロジフェニルアミン色素、ポリメチン色素、ナフトキノ色素、ペリレン色素、キノフタロン色素、スチルベン色素、インジゴ色素などが挙げられる。中でも、該二色性色素は、アントラキノン色素およびアゾ色素が好ましい。アゾ色素とし

10

20

30

40

50

ては、モノアゾ色素、ビスアゾ色素、トリシアゾ色素、テトラキシアゾ色素及びスチルベンアゾ色素などが挙げられ、好ましくはビスアゾ色素、トリシアゾ色素およびこれらの系列の色素の誘導体が例示される。上記の条件を満たす色素であれば本発明で用いることが可能である。本発明で用いることが可能である色素の一例を色素ハンドブック(大河原信、北尾悌次郎、平嶋恒亮、松岡賢 編、講談社サイエンティフィック社：1986年第1版)に記載の色素番号で表1に示す。

【0087】

【表1】

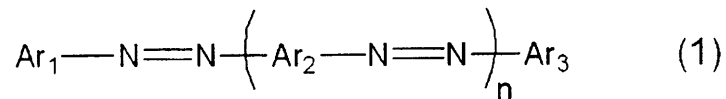
10004	10311	10323	14722	15007	15062	15066	73211
10112	10312	14711	14731	15008	15063	15067	73212
10113	10313	14712	14901	15009	15064	17011	76102
10114	10314	14721	15006	15061	15065	61051	

10

【0088】

二色性色素は、下記式(1)で表されるもの(以下、場合により「アゾ色素(1)」という。)が特に好ましい。

【化3】



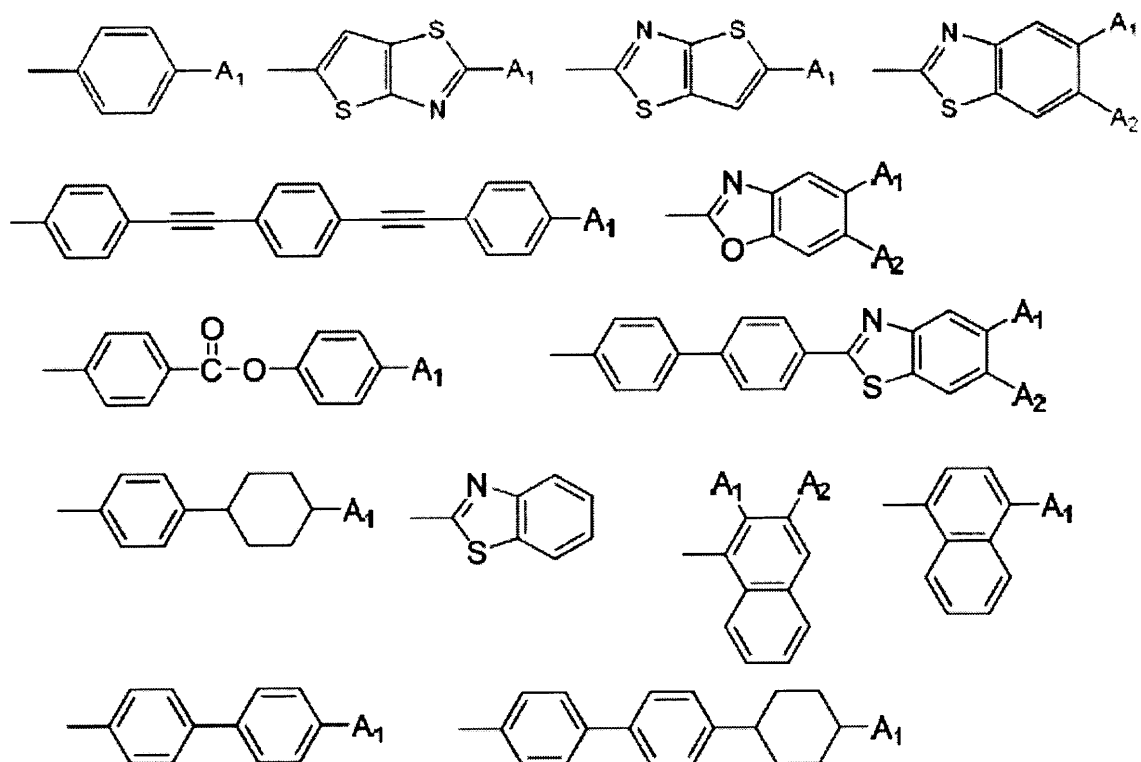
20

【0089】

式(1)中、nは1～4の整数であり、Ar₁およびAr₃は、それぞれ独立して下記の群より選択される基を表す。

【0090】

【化 4】



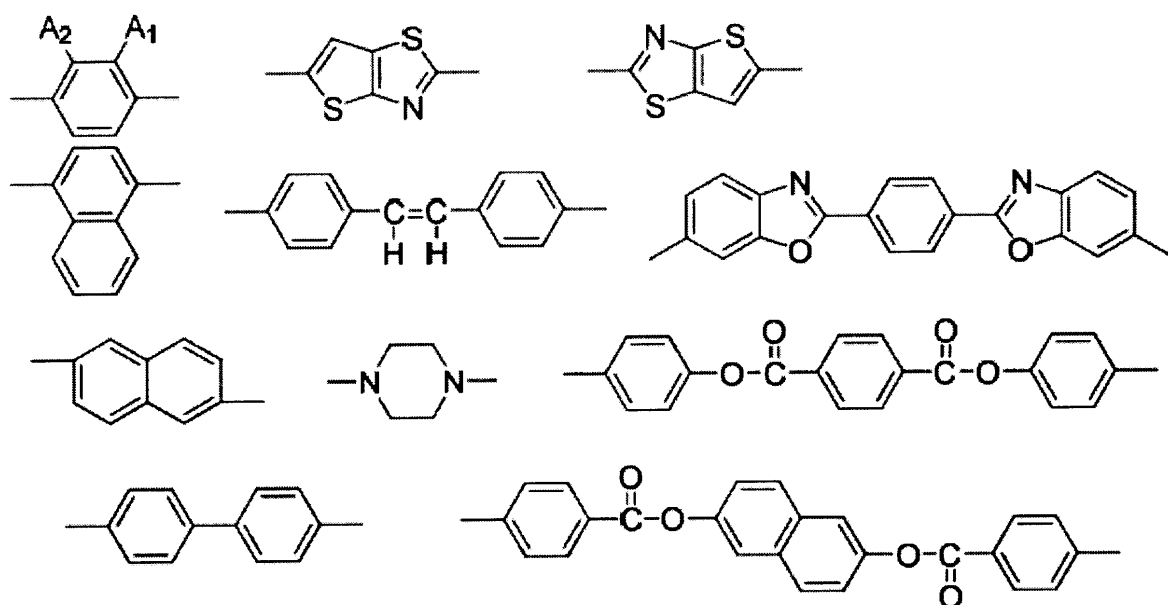
10

20

【0091】

また、式(1)中、 A_{r2} は、下記の群より選択される基を表し、 n が2以上の場合は、 A_{r2} は互いに同一であってもよく異なってもよい。

【化 5】



30

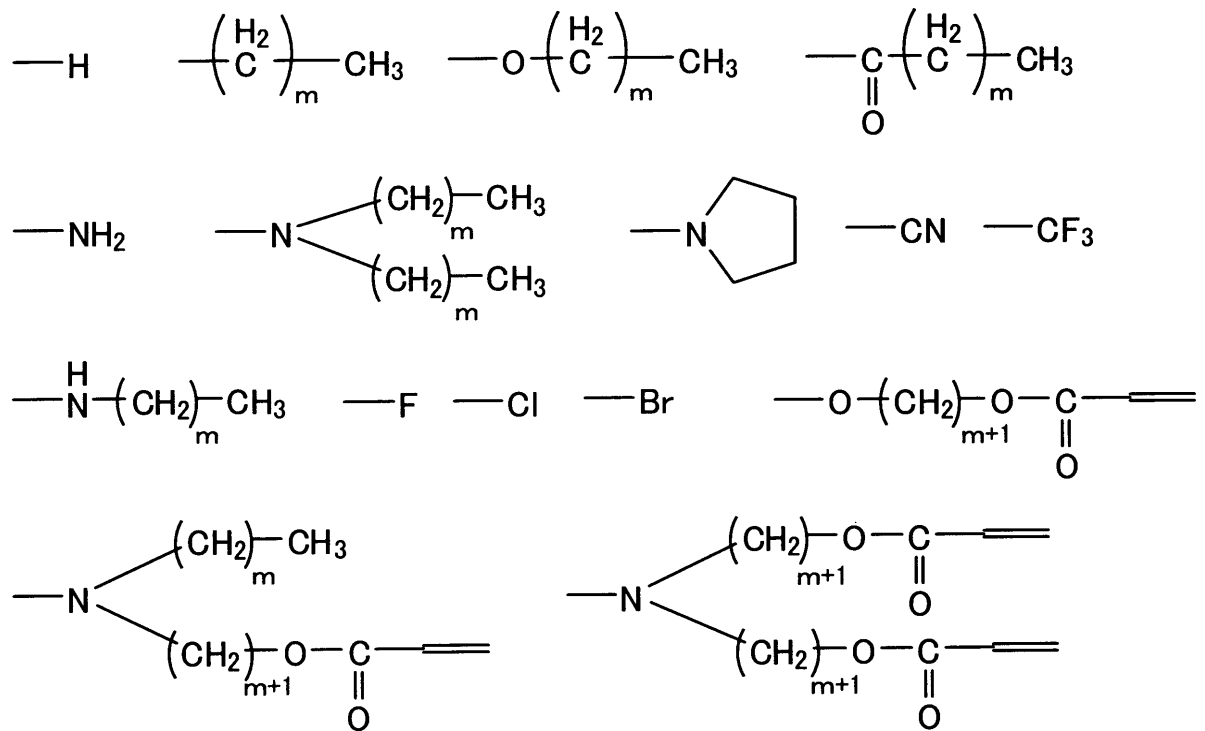
40

【0092】

上記した基において、 A_1 および A_2 は、それぞれ独立して下記の群より選択される基を表わす。

50

【化 6】



10

20

（式中、 m は0～10の整数であり、同一の基中に m が2つある場合、この2つの m は互いに同一であってもよく異なってもよい。）

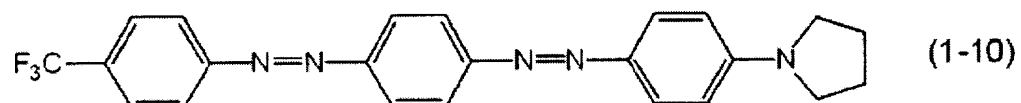
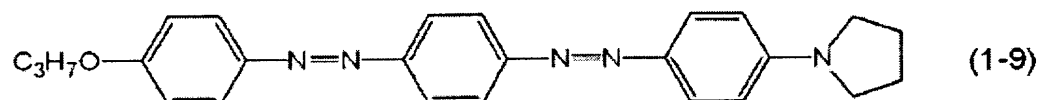
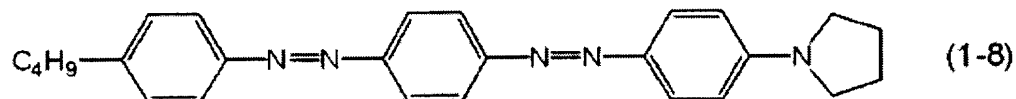
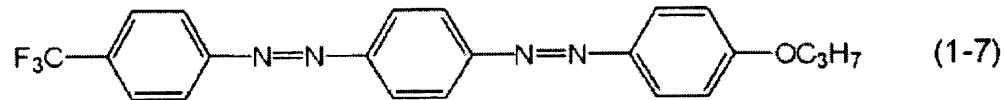
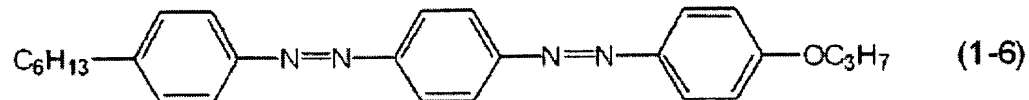
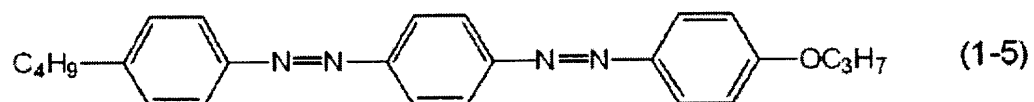
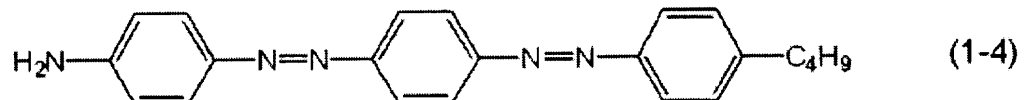
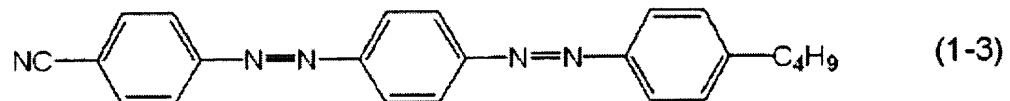
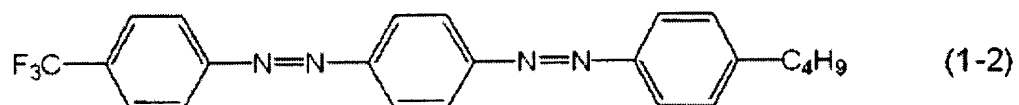
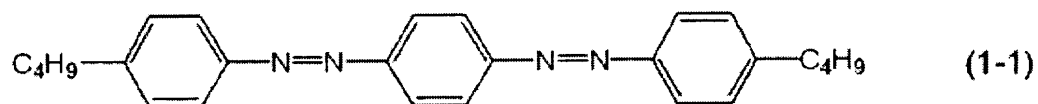
【0093】

上記したアゾ色素（1）のアゾベンゼン部位の位置異性は、トランスであることが好ましい。アゾ色素（1）としては例えば、式（1-1）～式（1-58）でそれぞれ表される化合物などが挙げられる。

【0094】

30

【化 7】



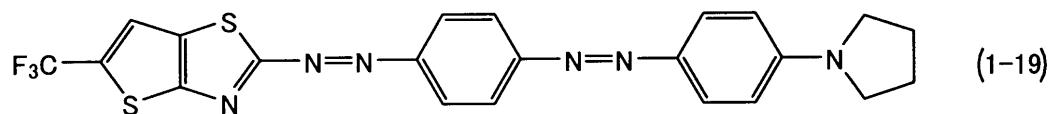
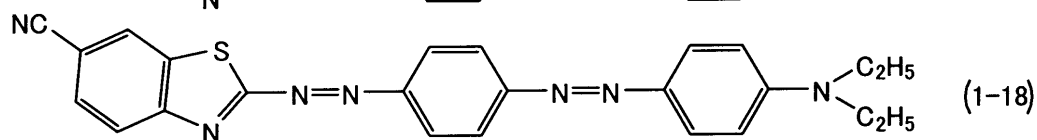
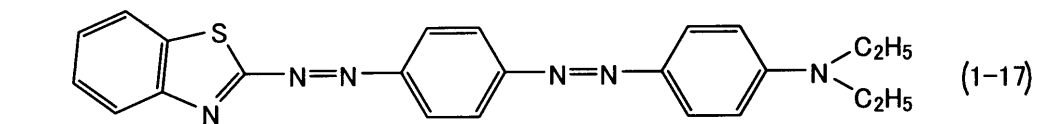
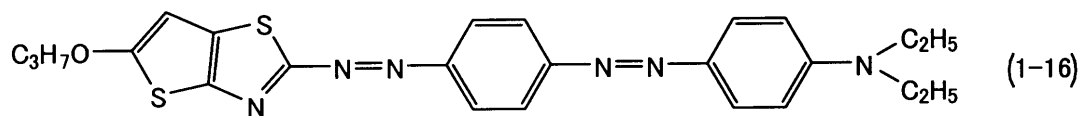
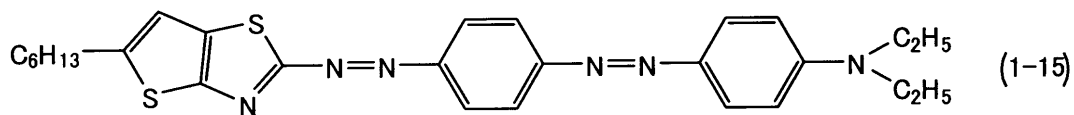
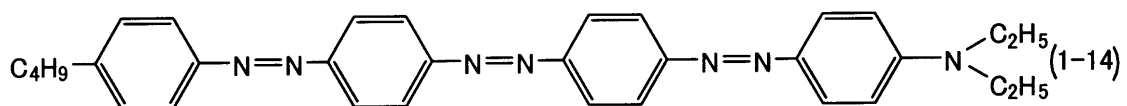
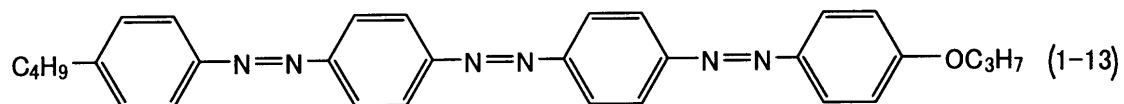
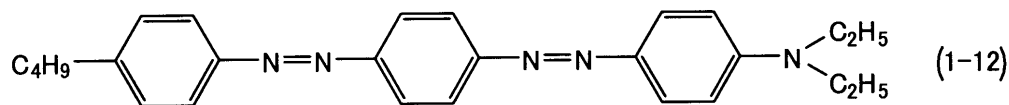
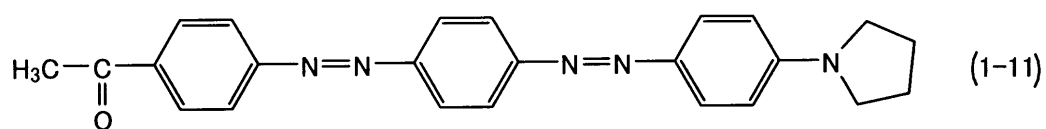
10

20

30

【 0 0 9 5 】

【化 8】



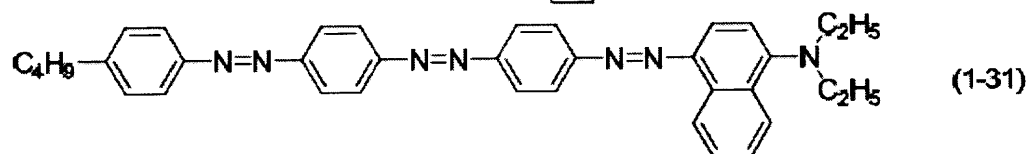
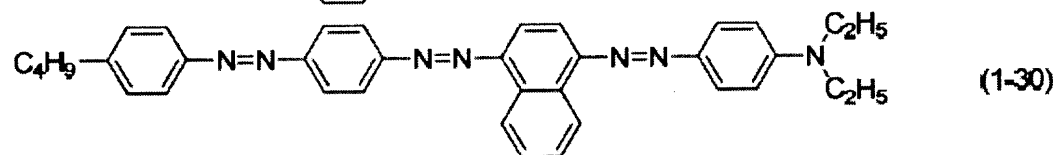
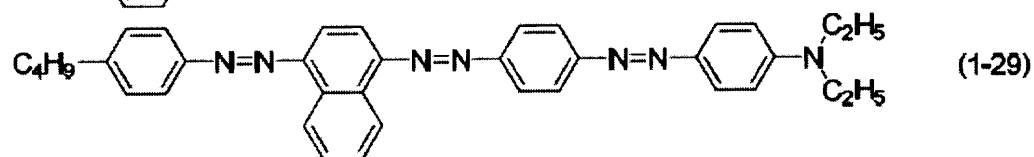
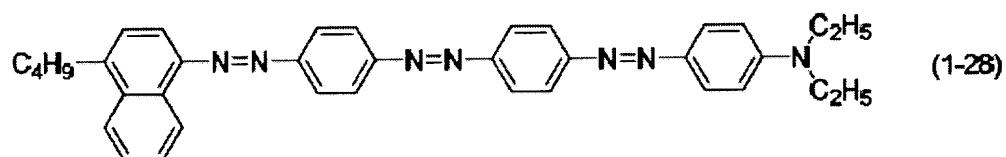
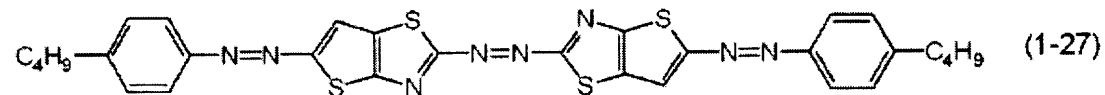
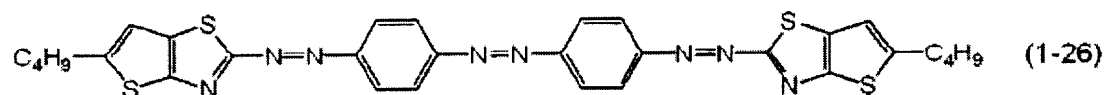
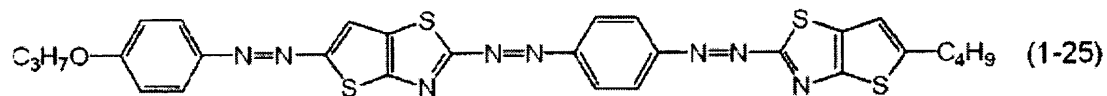
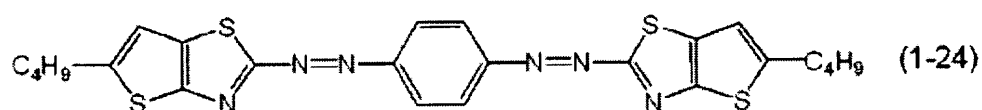
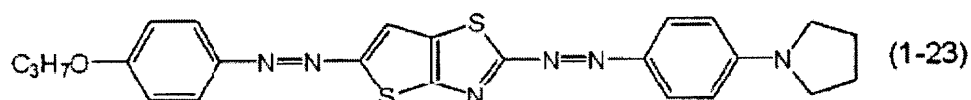
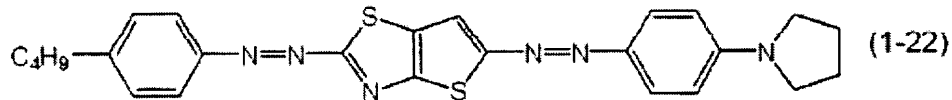
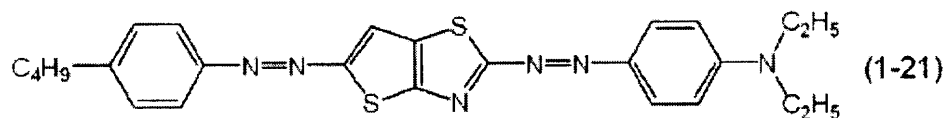
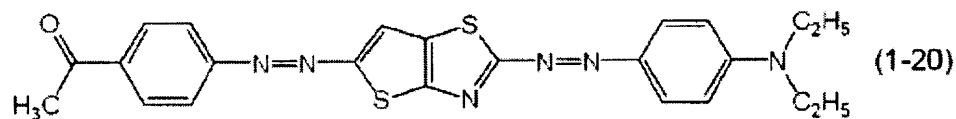
10

20

30

【0096】

【化 9】

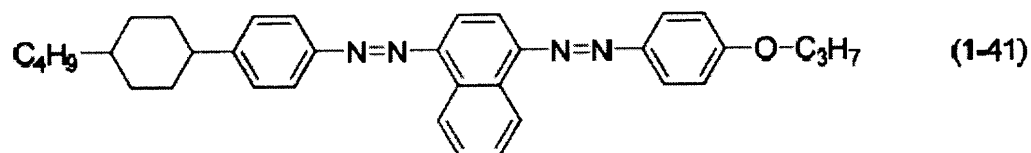
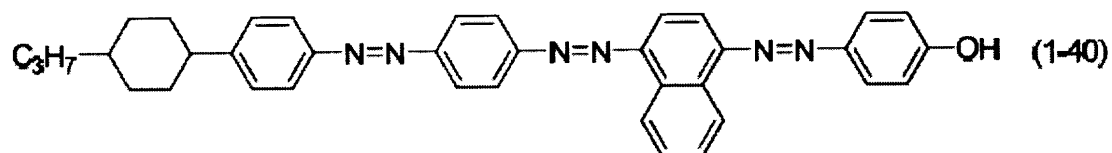
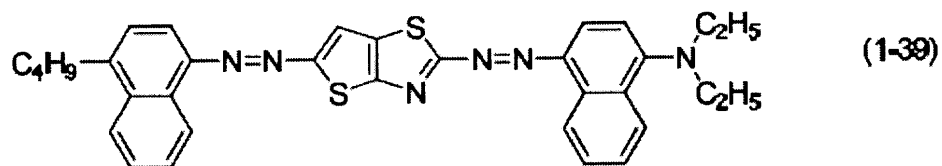
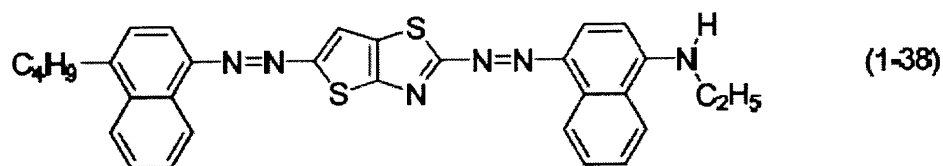
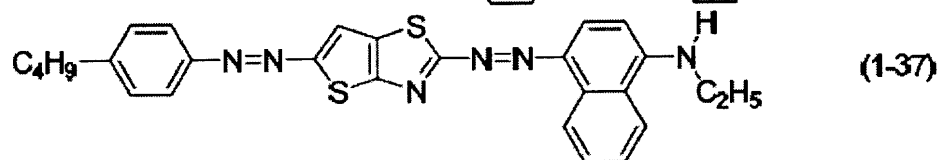
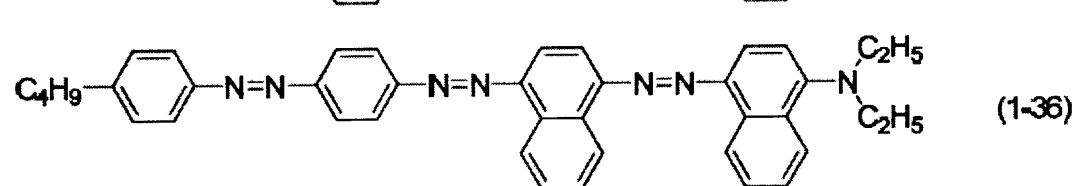
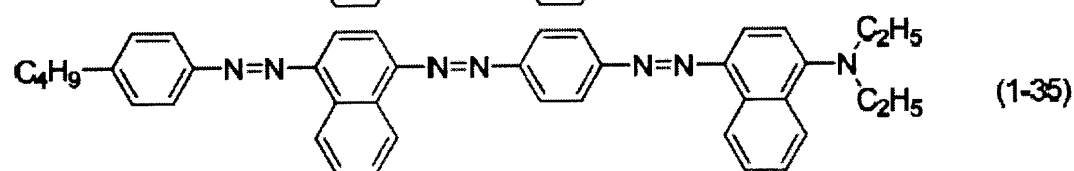
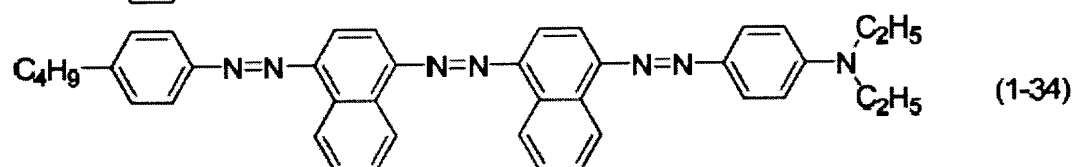
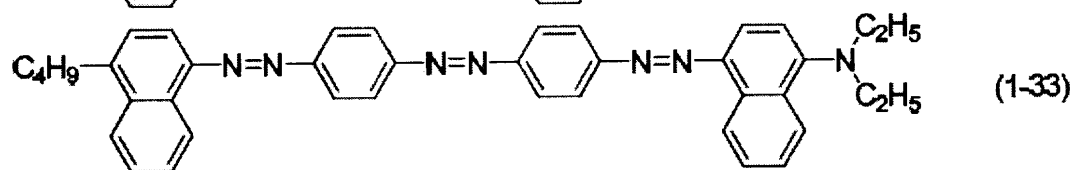
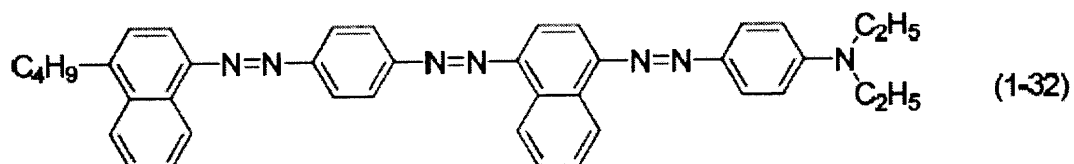


10

20

30

40

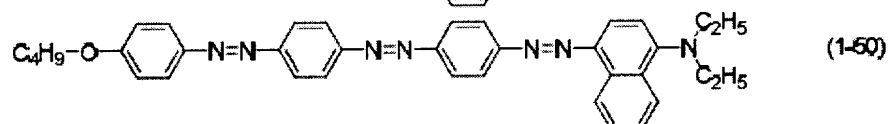
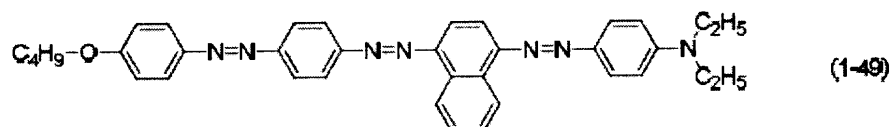
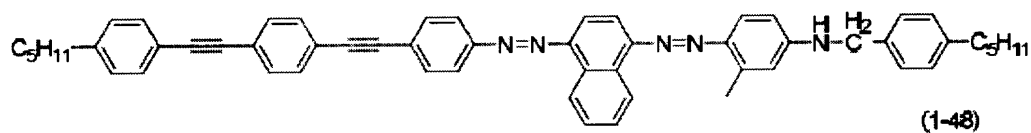
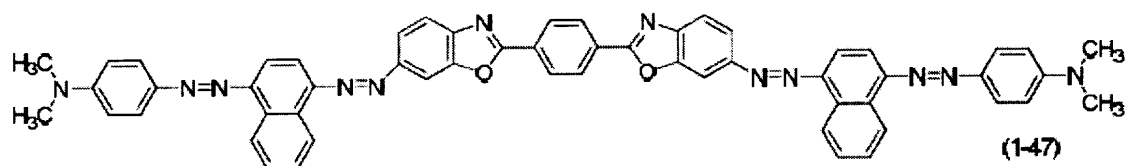
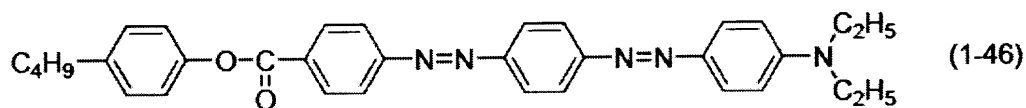
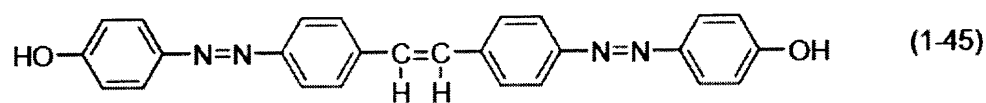
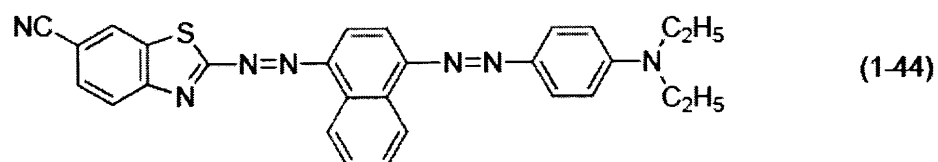
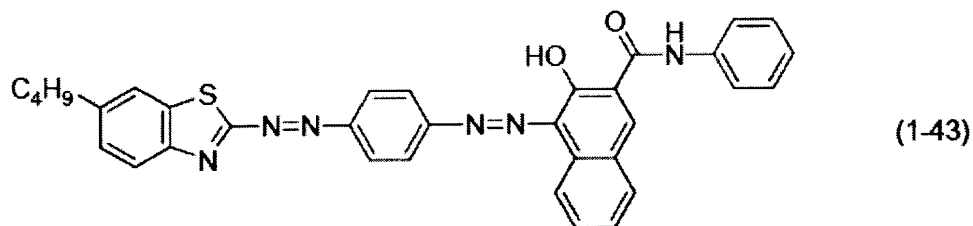
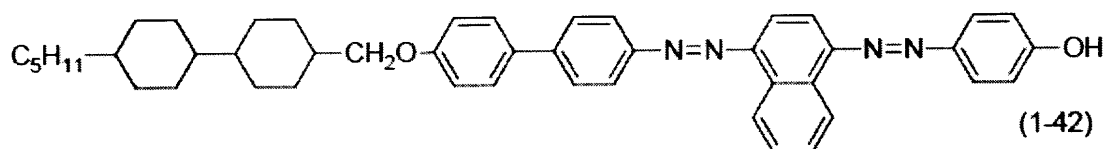


10

20

30

40

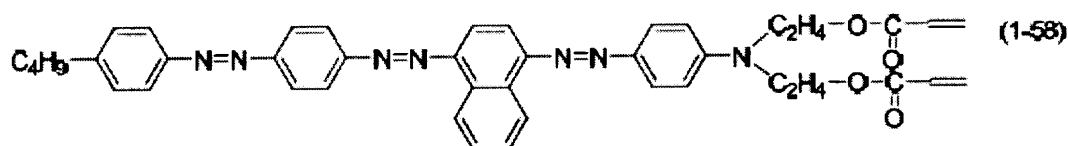
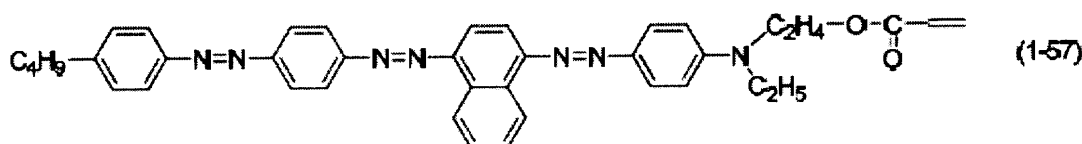
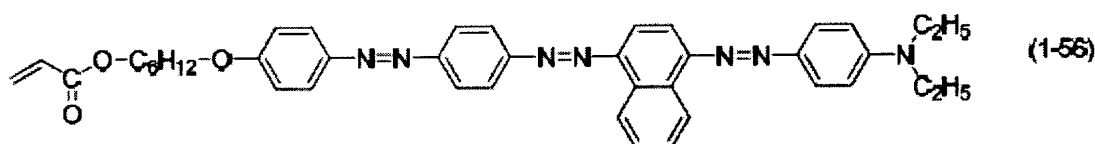
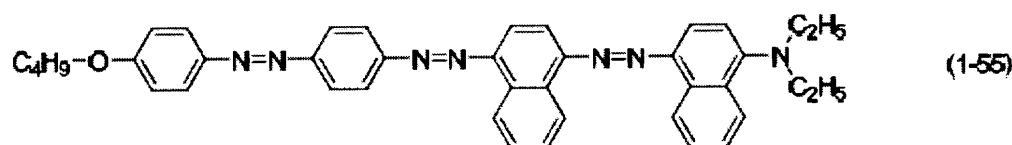
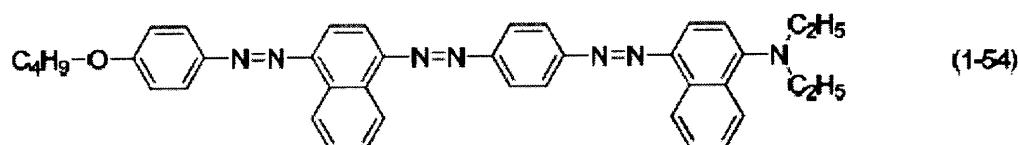
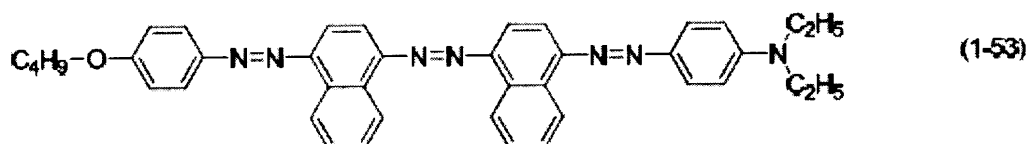
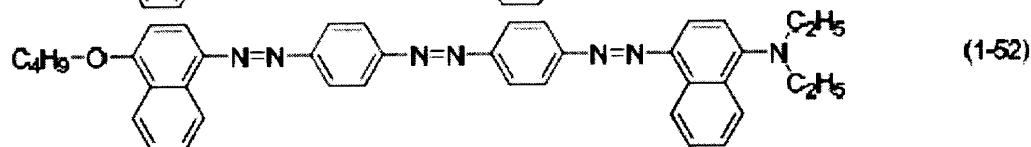
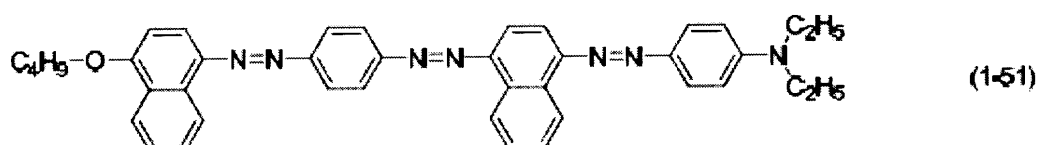


10

20

30

40



【0097】

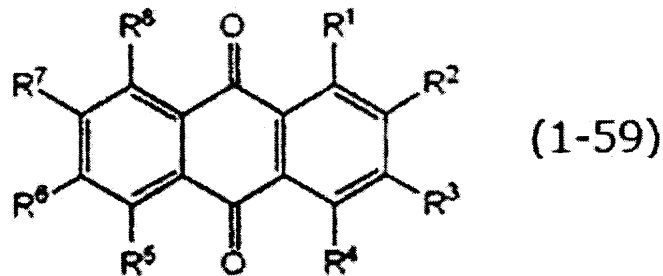
上記したアゾ色素(1)の具体例の中でも、式(1-2)、式(1-5)、式(1-6)、式(1-8)、式(1-10)、式(1-12)、式(1-13)、式(1-15)、式(1-16)、式(1-19)、式(1-20)、式(1-21)、式(1-22)、式(1-23)、式(1-24)、式(1-26)、式(1-27)、式(1-28)、式(1-29)、式(1-30)式(1-31)、式(1-32)、式(1-33)、式(1-34)、式(1-35)、式(1-36)、式(1-49)、式(1-50)、式(1-51)、式(1-52)、式(1-53)、式(1-54)式(1-55)、式(1-56)、式(1-57)及び式(1-58)でそれぞれ表されるものがより好ましく、式(1-2)、式(1-5)、式(1-8)、式(1-10)、式(1-15)、式(1-21)、式(1-22)、式(1-26)、式(1-28)、式(1-29)、式(1-30)、式(1-31)、式(1-32)、式(1-33)、式(1-34)、式(1-35)式(1-36)、式(1-49)、式(1-50)、式(1-51)、式(1-52)、式(1-53)、式(1-54)及び式(1-55)でそれぞれ表されるも

のが特に好ましい。

【0098】

アントラキノン色素としては、式(1-59)で表される化合物が好ましい。

【化10】



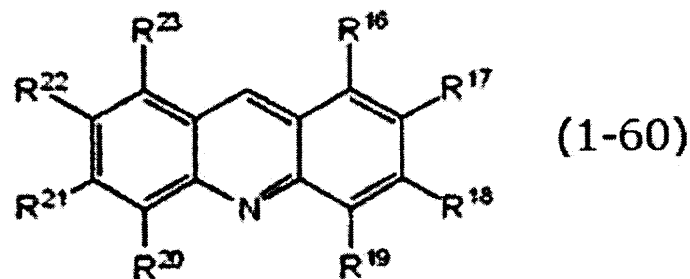
10

(式中、 $R^1 \sim R^8$ は、互いに独立して、水素原子、 $-R_x$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR_x$ 、 $-NR_{x2}$ 、 $-SR_x$ 又はハロゲン原子を表す。 R_x は、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基を表す。)

【0099】

また、アクリジン色素としては、式(1-60)で表される化合物が好ましい。

【化11】



20

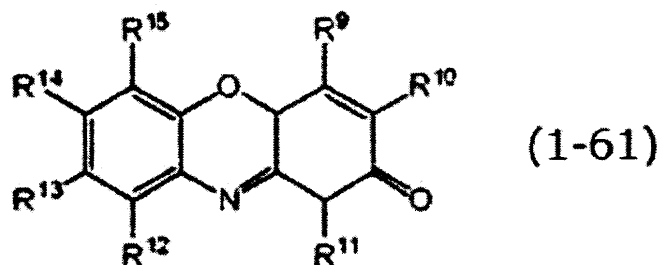
(式中、 $R^9 \sim R^{15}$ は、互いに独立して、水素原子、 $-R_x$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR_x$ 、 $-NR_{x2}$ 、 $-SR_x$ 又はハロゲン原子を表す。 R_x は、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基を表す。)

30

【0100】

また、オキサゾン色素としては、式(1-61)で表される化合物が好ましい。

【化12】



40

(式中、 $R^{16} \sim R^{23}$ は、互いに独立して、水素原子、 $-R_x$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR_x$ 、 $-NR_{x2}$ 、 $-SR_x$ 又はハロゲン原子を表す。 R_x は、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基を表す。)

【0101】

以上の式(1-59)、式(1-60)及び式(1-61)において、 R_x の炭素数1～6のアルキル基とは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基などであり、炭素数6～12のアリール基としては、フェニル基、トルイル基、

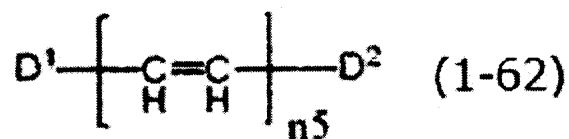
50

キシリル基及びナフチル基などである。

【0102】

また、シアニン色素としては、式(1-62)で表される化合物、及び式(1-63)で表される化合物が好ましい。

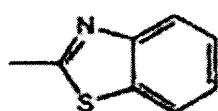
【化13】



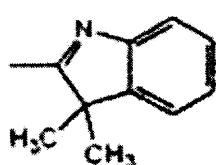
10

(式中、 D^1 及び D^2 は、互いに独立して、下記式(1-62a)～式(1-62d)のいずれかで表される基を表し、 $n5$ は1～3の整数を表す。)

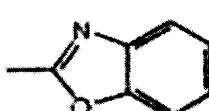
【化14】



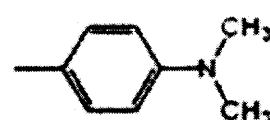
(1-62a)



(1-62b)



(1-62c)

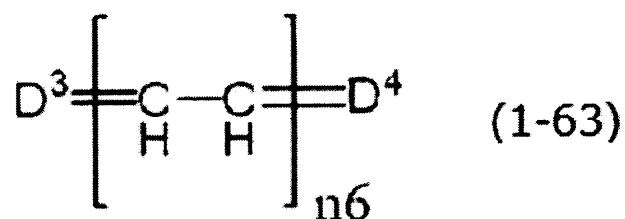


(1-62d)

20

【0103】

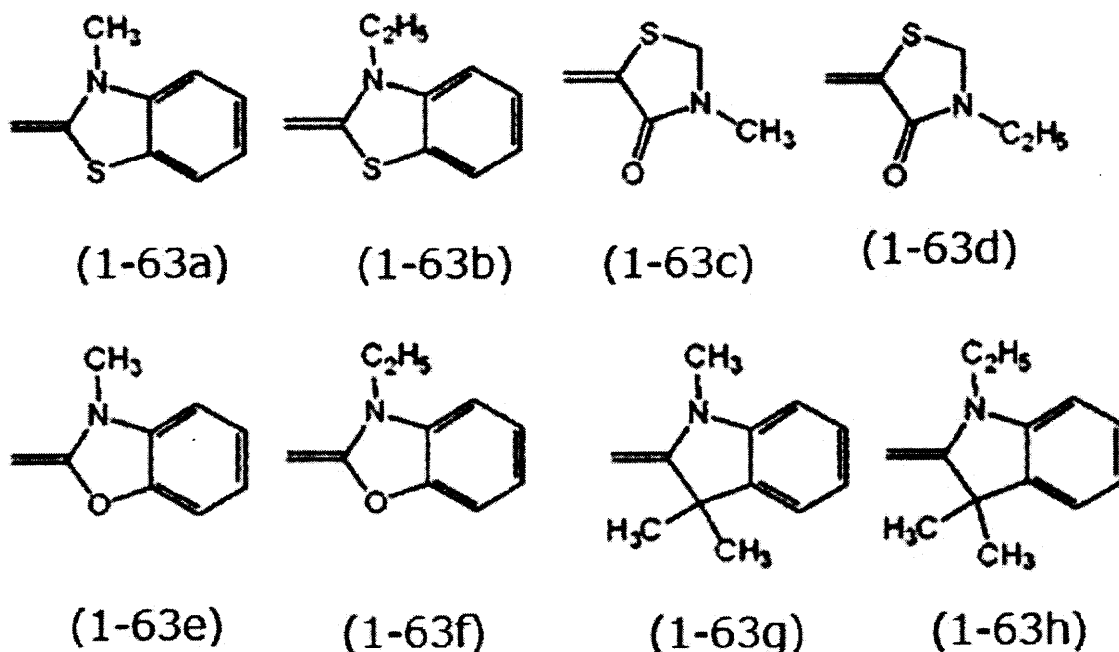
【化15】



30

(式(1-63)中、 D^3 及び D^4 は、互いに独立して、下記式(1-63a)～式(1-63h)のいずれかで表される基を表し、 $n6$ は1～3の整数を表す。)

【化 16】



10

20

【0104】

以上、前記位相差板が含有する二色性色素について、その好ましい例を説明したが、中でも、二色性色素としてアゾ色素(1)であることが好ましく、互いに異なる極大吸収波長を有するアゾ色素(1)を少なくとも2種含有してもよい。

【0105】

このような二色性色素は、重合性官能基を有していてもよく、液晶性を有していてもよい。重合性官能基としては、アクリル基、メタクリル基、ビニル基、ビニロキシ基、エポキシ基、オキセタニル基が好ましく、反応性の観点からアクリル基、エポキシ基、オキセタニル基が特に好ましい。液晶性については、ネマチック相、スメクチック相を有するものが好ましい。

30

【0106】

オーダーパラメータ(S)が、 $0.4 \leq S \leq 1.0$ の範囲にある上記したような二色性色素の中でも、二色性色素が棒状分子であり、長軸方向の分子長が2nm~10nmであるものが好ましく使用できる。ここで、「長軸方向の分子長」とは、二色性色素化合物の両末端に存在する非環状の官能基および水素原子を除いた各原子間距離のうち最長のものを意味し、非環状の官能基とは直鎖状の脂肪族炭化水素基またはビニル基またはカルボニル基またはアルコール基またはアルコキシ基またはエーテル基および前記官能基を環状でない脂肪族炭化水素基でつないだものおよび前記官能基の水素原子をハロゲン原子で置換したものを含み、芳香族環基または不飽和ヘテロ環基または脂肪族環基を含まない。分子長が最長となるようなコンフォメーション(例えば、アゾ基を有する分子についてはトランス配置)を初期配置に量子化学計算パッケージ(ORCA Ver 3.0.1)を用いて密度汎関数法(DFT法)にて最安定構造計算を実施して、分子長を算出することができる。また、汎関数としてはPBE0を、基底はDef2-SVPを用いることができる。分子長が2nm~10nmの二色性色素を用いることにより、液晶分子のダイレクタと略垂直の方向にメソゲン基を有する「負の分散」と特性を有する液晶化合物に添加した場合であっても、ダイレクタの方向に二色性色素を配向させることができ、オーダーパラメータ(S)を1.0に近づけることができる。

40

【0107】

二色性色素は、400~780nmの範囲に極大吸収波長(λ_{max})を有するものが好ましく、より好ましくは450~700nm、更に好ましくは540~650nmであ

50

るが、本発明の位相差板を画像表示装置に適用する場合は、画像表示装置の光源の発光スペクトルを考慮して、画像表示装置の発光スペクトルの吸収極大波長と異なるような吸収極大波長を選択するほうが好ましい。

【0108】

例えば、それぞれ約460nmに、約530nmに、約630nmに極大値を示す赤青緑の3色の発光スペクトルを有する有機エレクトロルミネセンス表示装置に、本発明の位相差板を適用する場合、二色性色素による吸収は避けられないが、この吸収による透過率低下を最小限に抑えるには、この3色の発光スペクトルの極大波長から外れた波長に極大吸収を有する二色性色素を選択することが好ましく、例えば、図11に示すような580nm近辺に極大吸収波長を有する二色性色素を適用することが好ましい。図11は有機エ

10

【0109】

前記位相差板における二色性色素の含有量は、当該二色性色素の種類などに応じて適宜調節できるが、本発明においては、オーダーパラメータ(S)が、 $0.4 \leq S \leq 1.0$ の範囲にある二色性色素を使用するため、二色性色素の含有量を抑えながら高い逆分散性改善効果を維持することができる。具体的には、重合性液晶組成物100重量部に対して、0.03~0.8重量部であり、0.05~0.5重量部であることが好ましい。本発明においては、二色性色素の含有量を上記のような範囲とできるため、二色性色素を添加することによる位相差板の透過率低下を抑制することができる。なお、ここでいう二色性色素の含有量とは、2種以上の二色性色素を含む場合は、それらの合計量を意味する。

20

【0110】

<位相差板の製造方法>

次に、本発明による位相差板の製造方法について説明する。位相差板製造の方法としてはこれらに限定されるものではないが、重合性液晶組成物、二色性色素および必要に応じて添加される各種の化合物を含む組成物を溶融状態で、あるいは該組成物の溶液を、配向基板上に塗布することにより塗膜を形成し、次いで塗膜を乾燥、熱処理(液晶の配向)することにより、あるいは必要により光照射および/または加熱処理(重合・架橋)等の前述の配向を固定化する手段を用いて平行配向を固定化することにより、液晶及び二色性色素の配向が固定化された光学異方性層が形成される。

30

【0111】

「配向状態が平行配向の状態に固定化された」という状態は、重合性液晶組成物を重合して配向を固定化した後に得られる光学異方性層において、平行配向(液晶分子の長軸方向が基材に対して実質的に平行方向に整列している配向)が確認されることを意味し、重合性液晶化合物等に由来する成分(好ましくは重合性液晶化合物に由来する成分：その重合性液晶化合物自体、その重合性液晶化合物が分解されて形成された構成物やその重合性液晶化合物の重合物等を含む。)のうちのいずれかが、平行配向の状態に固定化されていればよい。なお、配向とは、液晶化合物の分子鎖が特定の方向に並んだ状態を示しており、この状態はフィルムの位相差($\Delta n \cdot d$)測定により測定し得るが、ここでいう配向とは、例えば、測定波長550nmにおいて $\Delta n \cdot d$ が20nm以上を指す。 $\Delta n \cdot d$ は、液晶フィルムの複屈折 Δn と膜厚dの積である。

40

【0112】

溶液の調製に用いる溶媒に関しては、重合性液晶組成物および二色性色素を溶解でき適当な条件で留去できる溶媒であれば特に制限はなく、一般的にアセトン、メチルエチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどのケトン類、イソプロピル

50

アルコール、*n*-ブタノール等のアルコール類、ブトキシエチルアルコール、ヘキシロキシエチルアルコール、メトキシ-2-プロパノールなどのエーテルアルコール類、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、酢酸2-メトキシエチル、プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセタート等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、乳酸エチルなどのエステル類、フェノール、クロロフェノールなどのフェノール類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類、クロロホルム、ジクロロメタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、等などのハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトンなどの複素環類、ベンゼン、トルエン、キシレン、メトキシベンゼン、1,2-ジメトキシベンゼン等の芳香族炭化水素類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類等やこれらの混合系が好ましく用いられる。

【0113】

また、このような溶媒としては、均一な膜厚となるように溶液を塗布するのに適切な乾燥速度、取扱い容易性（環境への有害性）および重合性液晶組成物および二色性色素に対する溶解性の観点から、プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセタート、酢酸2-メトキシエチル、トルエン、キシレン、メトキシベンゼン、1,2-メトキシベンゼン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、 γ -ブチロラクトンが好ましく、プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセタート、トルエン、 γ -ブチロラクトンがより好ましい。なお、このような溶媒としては1種を単独であるいは2種以上を組み合わせ利用してもよい。また、基材の種類によっては、溶媒の種類によっては腐食が生じる場合もあることから、基材の種類に応じて好適な溶媒を適宜選択して利用することが好ましい。

【0114】

また、本発明に使用する溶媒の含有量としては、その組成物の使用方法（例えば光学異方性層を形成するために使用する場合には、その厚さの設計やコーティング方法等も含めた使用方法等）等によっても異なるものであり、一概には言えないが、30～98重量%であることが好ましく、50～95重量%であることがより好ましく、70～90重量%であることが更に好ましい。このような溶媒の含有量が少なすぎると、重合性液晶組成物および二色性色素の混合物に対する溶媒の量が少なくなるため、保管中に液晶が析出したり、該混合物の粘度が高くなって湿潤（wetting）性が低下するため位相差板の製造時にコーティングすることが困難となる傾向にある。一方、溶媒の含有量が多すぎると、溶媒を除去する場合にその除去時間（乾燥時間）が長くなり、フィルムを製造する場合に作業効率が低下するばかりか、該混合物を基材上にコーティングした場合に表面の流動が激しくなるため、均一な位相差板を製造するために組成物を用いることが困難となる傾向にある。このように、重合性液晶組成物および二色性色素の混合物（組成物）においては、溶媒以外の成分の混合物の量は、質量基準で2～70重量%であることが好ましく、5～50重量%であることがより好ましく、10～30重量%であることが更に好ましい。また、重合性液晶組成物および二色性色素の混合物には、上記した溶媒だけでなく、配向基板上に均一な塗膜を形成するために、反応活性化剤、増感剤、界面活性剤、消泡剤、レベリング剤などを添加してもよい。

【0115】

次に、重合性液晶組成物を配向させる配向基板について説明する。配向基板としては、まず平滑な平面を有するものが好ましく、有機高分子材料からなるフィルムやシート、ガラス板、金属板などを挙げることができる。コストや連続生産性の観点からは有機高分子からなる材料を用いることが好ましい。有機高分子材料の例としては、ポリビニルアルコール、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスルホン、ポリアリレート等のポリエステル系ポリマー、ジアセチルセルロース、トリアセチルセル

ローズ等のセルローズ系ポリマー、ポリカーボネート系ポリマー、ポリメチルメタクリレート等のアクリル系ポリマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の透明ポリマーからなるフィルムが挙げられる。またポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体等のスチレン系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体等のオレフィン系ポリマー、環状ないしノルボルネン構造を有するシクロポリオレフィン、塩化ビニル系ポリマー、ナイロンや芳香族ポリアミド等のアミド系ポリマー等の透明ポリマーからなるフィルムも挙げられる。さらにイミド系ポリマー、スルホン系ポリマー、ポリエーテルスルホン系ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン系ポリマー、ポリフェニレンスルフィド系ポリマー、ビニルアルコール系ポリマー、塩化ビニリデン系ポリマー、ビニルブチラール系ポリマー、アリレート系ポリマー、ポリオキシメチレン系ポリマー、エポキシ系ポリマーや前記ポリマーのブレンド物等の透明ポリマーからなるフィルムなども挙げられる。

10

【0116】

セルローズ系ポリマーとしては、セルローズの低級脂肪酸エステルが更に好ましい。このような低級脂肪酸としては、炭素原子数が6以下の脂肪酸が好ましい。またこのような低級脂肪酸の炭素原子数としては2～4であることがより好ましい。このようなセルローズ系ポリマーとしては、例えば、セルローズアセテート、セルローズプロピオネート又はセルローズブチレートが挙げられる。また、このようなセルローズ系ポリマーの中でも、セルローストリアセテートが特に好ましい。なお、セルローズ系ポリマーとしては、セルローズアセテートプロピオネートやセルローズアセテートブチレートのような混合脂肪酸エステルを用いてもよい。

20

【0117】

また、前記環状オレフィンポリマー（COP）としては、例えば、環状オレフィンの開環重合体、環状オレフィンの付加重合体、環状オレフィンとエチレン、プロピレン等の α -オレフィンとのランダム共重合体、これらを不飽和カルボン酸やその誘導体等で変性したグラフト変性体、これらの水素化物等が挙げられる。また、このような環状オレフィンとしては、ノルボルネン及びその誘導体、ジシクロペンタジエンが好ましい。環状オレフィンポリマーフィルムとして市販品を使用することもでき、例えば、ゼオノア（商品名、日本ゼオン（株）製）、ゼオネックス（商品名、日本ゼオン（株）製）、アートン（商品名、J S R（株）製）などが使用できる。

30

【0118】

上記した有機高分子材料からなるフィルムのなかでも、光学フィルムとして用いられるトリアセチルセルローズ、ポリカーボネート、ノルボルネンポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチックフィルムを好ましく使用できる。また、金属フィルムとしては、例えばアルミニウムなどから形成される当該フィルムが挙げられる。

【0119】

また、このような基材としては、特に制限されるものではないが、形成される光学異性層と基材との積層体をそのまま光学フィルム等に用いる場合等において、その用途等に応じて、位相差機能を有するものとしてもよい。更に、このような基材は、一軸延伸したもの（いわゆる一軸延伸フィルム）であっても二軸延伸したもの（いわゆる二軸延伸フィルム）であってもよい。なお、このような基材は、これを縦方向および横方向に延伸することにより、二軸性の光学異方性を発現させて、光学異方性を有するフィルムとして利用してもよい。

40

【0120】

また、このような基材としては、Z軸配向処理を施したものをを用いてもよい。更に、このような基材としては、その接着性を制御する目的で、片面もしくは両面にコロナ処理、プラズマ処理、UV-オゾン処理、ケン化処理等の表面処理を適宜行ってもよい。このような表面処理を採用する際の処理条件としては、利用する基材等に応じて適宜設定すればよく、特に制限されず、公知の条件を適宜採用すればよい。

【0121】

50

これらフィルムは、製造方法によっては改めて配向能を発現させるための処理を行わなくとも重合性液晶組成物に対して十分な配向能を示すものもあるが、配向能が不十分、または配向能を示さない等の場合には、必要に応じて、これらのフィルムを適度な加熱下に延伸したり、フィルム面をレーヨン布等で一方向に擦るいわゆるラビング処理を行ったり、フィルム上にポリイミド、ポリビニルアルコール、シランカップリング剤等の公知の配向剤からなる配向膜を設けてラビング処理を行ったり、フィルム上に光配向膜を塗布し適度な温度で加熱後、直線偏光紫外線を照射して配向膜を形成したり、酸化珪素等の斜方蒸着処理を行ったり、あるいはこれらの手段を適宜組み合わせるなどして配向能を発現させたフィルムを用いても良い。

【0122】

また、表面に規則的な微細溝を設けたアルミニウム、鉄、銅、ニッケル、ステンレスなどの金属板や各種ガラス板等、あるいはそれらを元型として、前記フィルム表面に規則的な微細溝を熱転写したものや、紫外線硬化型樹脂などを使用して前記フィルム表面に規則的な微細溝を転写したものも配向基板として使用することができる。これらの中でも、液晶の分野においては、基板に対して布等で擦るラビング処理を行うことが一般的である。ラビング条件を規定する重要な設定値としては周速比がある。これはラビング布をロールに巻きつけて回転させつつ基板を擦る場合の、布の移動速度と基板の移動速度の比を表す。本発明においては、通常周速比が50以下、より好ましくは25以下、特に好ましくは10以下である。周速比が50より大きい場合、ラビングの効果が強すぎて液晶材料が完全に配向しきれず、配向不十分となり特性低下に繋がる恐れがある。

【0123】

次に、重合性液晶組成物および二色性色素を含む混合物（組成物）を上記した配向基板へ塗布する方法について説明する。塗布方法については、塗膜の均一性が確保される方法であれば、特に限定されることはなく公知の方法を採用することができる。例えば、スピコート法、ダイコート法、カーテンコート法、ディップコート法、ロールコート法などが挙げられる。このような塗膜としては、重合性液晶組成物および二色性色素の混合物中の溶媒の含有量等によっても異なるものであり、一概には言えないが、乾燥前の塗膜の厚み（ウェット膜厚）が3～50 μm であることが好ましく、5～20 μm であることがより好ましい。このような厚み（ウェット膜厚）が小さすぎると、所望の光学特性を得るために液晶組成物中の固形分（液晶化合物等）の濃度を高くする必要が生じるため、組成物中に固形分の析出が生じ易くなり、均一な液晶フィルムを得ることが困難となるばかりか、均一な塗布も困難となり液晶フィルムの平滑性が低下する傾向にある。一方、厚み（ウェット膜厚）が大きすぎると、所望の光学特性とするための液晶組成物中の固形分の濃度が薄くなるため、塗布後の乾燥時間が長くなる傾向にある。

【0124】

液晶材料の溶液を塗布する方法においては、塗布後に溶媒を除去するための乾燥工程が含まれることが好ましい。この乾燥条件は、上記した重合性液晶組成物、二色性色素、溶媒の種類等によっても異なるものであり、一概に言えるものではなく、特に制限されるものではない。例えば、溶媒の種類によっては、常温（25℃）でも塗膜から溶媒を乾燥除去することが可能である。このように、溶媒の種類等によっては、特に加熱処理を施さなく、平行配向した液晶フィルムを製造することも可能である。また、このような溶媒除去工程における温度条件としては、15～110℃であることが好ましく、20～80℃であることがより好ましい。15℃未満の温度で乾燥させるためには、別途冷却設備が必要となる場合がある。一方、高温で乾燥すると、基材が熱により歪んで光学特性等が変化してしまい、所望の光学特性が得られなくなる場合がある。

【0125】

また、この乾燥工程における圧力条件としては、特に制限されないが、650～1400 hPaであることが好ましく、900～1100 hPaであることがより好ましい。このような圧力条件が前記下限未満では溶媒の乾燥が急速であり、乾燥ムラが生じる傾向にあり、他方、前記上限を超えると溶媒の乾燥に時間がかかる傾向にある。このような溶媒

除去工程の時間（乾燥時間）としては、特に制限されないが、10秒～60分とすることが好ましく、30秒～30分とすることがより好ましい。このような乾燥時間が前記下限未満では溶媒の乾燥が急速であり、液晶フィルムの平滑性が低下する（乾燥ムラが生じる）傾向にあり、他方、前記上限を超えると製造速度が遅くなり、生産性が低下する傾向にある。なお、このような溶媒除去工程に乾燥装置を利用する場合においては、前記塗膜と乾燥装置との相対的な移動速度を、相対風速が60m/分～1200m/分となるように制御することが好ましい。塗膜の均一性が維持される方法であれば、特に限定されことなく公知の方法を採用することができる。例えば、ヒーター（炉）、温風吹きつけなどの方法が挙げられる。

【0126】

塗布された膜の乾燥状態における膜厚は、0.1μm～50μmが好ましく、より好ましくは0.2μm～20μmである。この範囲外では、得られる光学異方性層の光学性能が不足したり、重合性液晶組成物及び二色性色素の配向が不十分になる場合がある。

【0127】

次に配向を固定化する方法について説明する。重合性液晶組成物を重合して配向状態を固定化する方法としては、用いる重合開始剤や重合性液晶組成物の種類等に応じて、重合可能な公知の方法を適宜採用することができる。このような配向状態の固定化（重合・固定化）の方法としては、例えば、重合開始剤の種類等に応じて、光照射及び／又は加熱処理を施すことにより、重合性基（反応性官能基）を反応させて平行配向の配向状態で配向を固定化する方法を採用してもよい。

【0128】

重合開始剤が光の照射により開始剤の機能を発現するようなものである場合（例えば、いわゆる光ラジカル開始剤や光カチオン発生剤の場合）には、光照射により平行配向の配向状態を固定化することが好ましい。このような光照射の方法としては特に制限されず、例えば、用いる重合開始剤の吸収波長領域にスペクトルを有する光源（例えば、10mW/cm²以上の照度を有する、メタルハライドランプ、中圧或いは高圧水銀灯（中圧或いは高圧水銀紫外ランプ）、超高圧水銀灯、低圧水銀灯、キセノンランプ、アークランプ、LED、レーザーなど）を用いて、その光源からの光を照射する方法が挙げられる。なお、このような光の照射により重合開始剤を活性化させることが可能となり、効率よく反応性官能基を反応させることが可能となる。

【0129】

また、このような光照射の方法において光の積算照射量としては、波長365nmでの積算露光量として、10～2000mJ/cm²であることが好ましく、100～1500mJ/cm²であることがより好ましい。ただし、重合開始剤の吸収領域と、光源のスペクトルが著しく異なる場合や、重合性液晶化合物自身に光源波長光の吸収能がある場合等は、この限りではない。その場合には、より効率よく配向状態を維持したまま、塗膜を固定化（硬化）させるという観点から、適当な光増感剤や、吸収波長の異なる2種以上の重合開始剤を混合して用いる等の方法を採用してもよい。また、このような光照射時の温度条件は、前記重合性液晶化合物が平行配向の配向状態を維持できる温度範囲とすればよく、特に制限されない。なお、光照射時に、塗膜の表面温度が液晶温度の範囲を維持できるように、基材と光源（紫外線ランプ等）との間には、コールドミラーやその他の冷却装置を設けてもよい。

【0130】

さらに、光照射時の雰囲気条件としては、特に制限されず、大気雰囲気であってもよく、また反応効率を高めるために酸素を遮断した窒素雰囲気下であってもよい。なお、雰囲気中の酸素濃度は重合度に関与するため、空気中で所望の重合度に達しない場合には、窒素置換等の方法により酸素濃度を低下させた雰囲気中で光照射することが好ましい。このような場合の雰囲気ガス中の酸素濃度としては、10容量%以下であることが好ましく、7容量%以下であることがさらに好ましく、3容量%以下であることが最も好ましい。

【0131】

また、重合開始剤が熱により開始剤の機能を発現するようなものである場合（例えば、いわゆる熱ラジカル開始剤や熱カチオン発生剤の場合）には、加熱処理により平行配向の配向状態で配向を固定化することが好ましい。このような加熱処理の条件としては、特に制限されず、前記重合開始剤の種類に応じて、配向状態が十分に維持されるように温度条件を選択すればよく、公知の条件を適宜採用することができる。なお、配向基材として耐熱性の低いものを使用する場合は、重合開始剤として光の照射により開始剤の機能を発現するようなものを用い、光照射により平行配向の配向状態を固定化することが好ましい。

【0132】

以上のような工程により製造した液晶フィルムは、充分強固な膜となっている。具体的には、硬化反応によりメソゲンが3次元的に結合され、硬化前と比べて耐熱性（液晶配向保持の上限温度）が向上するのみでなく、耐スクラッチ性、耐磨耗性、耐クラック性などの機械的強度に関しても大幅に向上する。

【0133】

上記のようにして、配向基板上に、重合性液晶組成物および二色性色素を含む混合物（組成物）を塗布した後に、塗膜から溶媒を除去して、重合性液晶組成物および二色性色素を配向させ、その液晶状態を固定化することによって、配向状態が平行配向の状態に固定化された液晶フィルムを配向基板上に形成することができる。

【0134】

なお、配向基板として、光学的に等方でない、あるいは得られる位相差板が最終的に目的とする使用波長領域において不透明である、もしくは配向基板の膜厚が厚すぎて実際の使用に支障を生じるなどの問題がある場合、配向基板上で形成された形態から、光学的に等方な基板、位相差機能を有する延伸フィルム、あるいは、直接、偏光板に転写した形態も使用しうる。転写方法としては公知の方法を採用することができる。例えば、特開平4-57017号公報や特開平5-333313号公報に記載されているように液晶フィルムを粘着剤もしくは接着剤を介して、配向基板とは異なる基板に積層した後に、必要により粘着剤もしくは接着剤を使って表面の硬化処理を施し、液晶フィルムから配向基板を剥離することで液晶フィルムのみを転写する方法等を挙げることができる。

【0135】

転写に使用する粘着剤もしくは接着剤は、光学グレードのものであれば特に制限はなく、アクリル系、エポキシ系、ウレタン系など一般に用いられているものを用いることができる。また、ここで当該液晶フィルム単独を当該素子として使用することも可能であるが、液晶フィルムの強度や耐性向上のために液晶フィルムの片面または両面を透明保護層で被覆した形態で位相差板を構成することもできる。透明保護層としては、ポリエステルやトリアセチルセルロース等の透明プラスチックフィルムを直接または粘着剤を介して積層したもの、樹脂の塗布層、アクリル系やエポキシ系等の光硬化型樹脂層等が挙げられる。これら透明保護層を液晶フィルムの両面に被覆する場合、両側に異なる保護層を設けても良い。また光学異方素子としては、偏光板に直接液晶フィルムを形成し、そのまま本発明の楕円偏光板とすることもできる。例えば前記偏光フィルムを作製するときに用いるポリエステルやトリアセチルセルロース等の透明プラスチックフィルムに液晶フィルムを積層した後、偏光フィルムと一体化することにより、偏光フィルム／透明プラスチックフィルム／位相差板（液晶フィルム）や偏光フィルム／位相差板（液晶フィルム）／透明プラスチックフィルムといった構成の楕円偏光板とすることができる。

【0136】

上記のようにして得られた液晶フィルムにおける平行配向の確認方法としては、以下のような方法を採用してもよい。平行配向の確認方法としては、公知の方法を適宜採用でき、特に制限されるものではないが、一対の直交偏光板（一方の偏光板が偏向する方向と、他方の偏光板が偏向する方向が垂直となる一対の偏光板）の間に液晶フィルム（基材との積層体の状態のもの等であってもよい。）を配置した試料を用いて、肉眼で透過光を確認する方法や位相差板を偏光顕微鏡で観察する方法を採用してもよい。前記いずれの方法を採用した場合においても、前記液晶フィルムが平行配向液晶フィルムである場合には、そ

10

20

30

40

50

の試料中の液晶フィルムの表面に対して垂直な方向から光を入射させると光の位相差により明るく見え、他方、その試料に対して入射させる光の入射角を傾けた場合の光の透過量が、垂直な方向に対照な方向ではほぼ同じ明るさで見える。そのため、このような試料の明暗を光の入射角をずらしながら肉眼や偏光顕微鏡を通して測定することで平行配向の有無を確認することができる。また、平行配向液晶フィルムは、上述のように光の入射角に応じて位相差の特性が異なるものとなることから、平行配向の確認方法としては、例えば、液晶フィルムの表面に対して垂直な方向（垂直入射角）の位相差と前記垂直入射角から特定の角度に光の入射角を傾けた場合の位相差とを測定することが可能な複屈折測定装置（例えばA x o - m e t r i x社製の商品名「A x o s c a n」、王子計測機器社製の商品名「K O B R A - 2 1 A D H」等）を用いて、視野角 0° （液晶フィルムに対して垂直の方向）から視野角がより大きくなる方向に角度を適宜変更しながら位相差の測定を行い、複数の視野角において前記試料の位相差をそれぞれ求め、液晶フィルムの表面に対して垂直な方向において位相差が確認され、液晶フィルムの表面に対して視野角がより大きくなる方向において位相差が、視野角の一方方向と+方向との値が互いに対称性をみせること、を確認することに基づいて、平行配向の有無を確認する方法を採用してもよい。

10

【0137】

液晶フィルムの厚み（硬化膜の膜厚）としては、用途や求める特性によっても異なるが、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。液晶フィルムの厚みが小さすぎると所望の位相差を発現できなくなる傾向にあり、一方、厚すぎると液晶の配向性が低下するか、色素による透過が低下する傾向にある。

20

【0138】

〔楕円偏光板〕

本発明によれば、上記した位相差板と偏光板とを備えた楕円偏光板が提供される。位相差板と組み合わせて使用される直線偏光板としては、通常、偏光子の片側または両側に保護フィルムを有するものが使用される。偏光子は、特に制限されず、各種のものを使用でき、例えば、ポリビニルアルコール系フィルム、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等の親水性高分子フィルムに、ヨウ素や二色性染料等の二色性物質を吸着させて一軸延伸したもの、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等のポリエン系配向フィルム等が挙げられる。これらのなかでもポリビニルアルコール系フィルムを延伸して二色性材料（沃素、染料）を吸着・配向したものが好適に用いられる。偏光子の厚さも特に制限されないが、 $5 \sim 80 \mu\text{m}$ 程度が一般的である。

30

【0139】

ポリビニルアルコール系フィルムをヨウ素で染色し一軸延伸した偏光子は、例えば、ポリビニルアルコールをヨウ素の水溶液に浸漬することによって染色し、元長の $3 \sim 7$ 倍に延伸することで作製することができる。必要に応じてホウ酸やヨウ化カリウムなどの水溶液に浸漬することもできる。さらに必要に応じて染色の前にポリビニルアルコール系フィルムを水に浸漬して水洗してもよい。ポリビニルアルコール系フィルムを水洗することでポリビニルアルコール系フィルム表面の汚れやブロッキング防止剤を洗浄することができるほか、ポリビニルアルコール系フィルムを膨潤させることで染色のムラなどの不均一を防止する効果もある。延伸はヨウ素で染色した後に行っても良いし、染色しながら延伸してもよし、また延伸してからヨウ素で染色してもよい。ホウ酸やヨウ化カリウムなどの水溶液中や水浴中でも延伸することができる。

40

【0140】

偏光子の片側または両側に設けられている保護フィルムには、透明性、機械的強度、熱安定性、水分遮蔽性、等方性などに優れるものが好ましい。保護フィルムの材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル系ポリマー、ジアセチルセルロースやトリアセチルセルロース等のセルロース系ポリマー、ポリメチルメタクリレート等のアクリル系ポリマー、ポリスチレンやアクリロニトリル・スチレン共重合体（AS樹脂）等のスチレン系ポリマー、ポリカーボネート系ポリマーな

50

どが挙げられる。また、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体の如きポリオレフィン系ポリマー、シクロオレフィン系ないしはノルボルネン構造を有するポリオレフィン、塩化ビニル系ポリマー、ナイロンや芳香族ポリアミド等のアミド系ポリマー、イミド系ポリマー、スルホン系ポリマー、ポリエーテルスルホン系ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン系ポリマー、ポリフェニレンスルフィド系ポリマー、ビニルアルコール系ポリマー、塩化ビニリデン系ポリマー、ビニルブチラール系ポリマー、アリレート系ポリマー、ポリオキシメチレン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、あるいは前記ポリマーのブレンド物などが保護フィルムを形成するポリマーの例として挙げられる。その他、アクリル系やウレタン系、アクリルウレタン系やエポキシ系、シリコーン系等の熱硬化型ないし紫外線硬化型樹脂などをフィルム化したものなどが挙げられる。保護フィルムの厚さは、一般には500 μm 以下であり、1～300 μm が好ましい。特に5～200 μm とするのが好ましい。

10

【0141】

保護フィルムとしては、光学的に等方な基板が好ましく、例えばフジタック（富士フィルム社製品）やコニカタック（コニカミノルタオプト社製品）などのトリアセチルセルロース（TAC）フィルム、アートンフィルム（JSR社製品）やゼオノアフィルム、ゼオネックスフィルム（日本ゼオン社製品）などのシクロオレフィン系ポリマー、アクリル系フィルム、TPXフィルム（三井化学社製品）、アクリプレンフィルム（三菱レイヨン社製品）が挙げられるが、楕円偏光板とした場合の平面性、耐熱性や耐湿性などからトリアセチルセルロース、シクロオレフィン系ポリマー、アクリル系ポリマーが好ましい。

20

【0142】

なお、偏光子の両側に保護フィルムを設ける場合、その表裏で同じポリマー材料からなる保護フィルムを用いてもよく、異なるポリマー材料等からなる保護フィルムを用いてもよい。前記偏光子と保護フィルムとは通常、水系粘着剤や紫外線硬化型接着剤等を介して密着している。水系接着剤としては、ポリビニルアルコール系接着剤、ゼラチン系接着剤、ビニル系ラテックス系、水系ポリウレタン、水系ポリエステル等を例示できる。また、薄型の観点からは、液晶フィルムからなる位相差板に使用する基板が、偏光子の保護フィルムを兼ねてもよい。

【0143】

保護フィルムとしては、ハードコート層や反射防止処理、スティッキング防止や、拡散ないしアンチグレアを目的とした処理を施したものをを用いることができる。

30

【0144】

ハードコート処理は偏光板表面の傷付き防止などを目的に施されるものであり、例えばアクリル系、シリコーン系などの適宜な紫外線硬化型樹脂による硬度や滑り特性等に優れる硬化皮膜を保護フィルムの表面に付加する方式などにて形成することができる。反射防止処理は偏光板表面での外光の反射防止を目的に施されるものであり、従来に準じた反射防止膜などの形成により達成することができる。また、スティッキング防止処理は隣接層との密着防止を目的に施される。

【0145】

またアンチグレア処理は偏光板の表面で外光が反射して偏光板透過光の視認を阻害することの防止等を目的に施されるものであり、例えば、サンドブラスト方式やエンボス加工方式による粗面化方式や透明微粒子の配合方式などの適宜な方式にて保護フィルムの表面に微細凹凸構造を付与することにより形成することができる。前記表面微細凹凸構造の形成に含有させる微粒子としては、例えば平均粒径が0.5～50 μm のシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化錫、酸化インジウム、酸化カドミウム、酸化アンチモン等からなる導電性のこともある無機系微粒子、架橋又は未架橋のポリマー等からなる有機系微粒子などの透明微粒子が用いられる。表面微細凹凸構造を形成する場合、微粒子の使用量は、表面微細凹凸構造を形成する透明樹脂100重量部に対して一般的に2～50重量部程度であり、5～25重量部が好ましい。アンチグレア層は、偏光板透過光を拡散して視角などを拡大するための拡散層（視角拡大機能など）を兼ねるものであってもよい。

40

50

【0146】

なお、反射防止層、スティッキング防止層、拡散層、アンチグレア層等は、保護フィルムそのものに設けることができるほか、別途光学層として透明保護層とは別体のものとして設けることもできる。

【0147】

位相差板と偏光板とは、粘着剤層を介して互いに貼り合わせるにより作製することができるが、液晶フィルムからなる位相差板であれば、重合性液晶組成物と二色性色素からなる混合物（組成物）を、直接、ないしは配向膜等を介して偏光板の偏光子上に塗布、配向固定化することにより作製することができる。粘着剤層を形成する粘着剤は特に制限されないが、例えば、アクリル系重合体、シリコン系ポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエーテル、フッ素系やゴム系などのポリマーをベースポリマーとするものを適宜に選択して用いることができる。特に、アクリル系粘着剤の如く光学的透明性に優れ、適度な濡れ性と凝集性と接着性の粘着特性を示して、耐候性や耐熱性などに優れるものが好ましく用いうる。

【0148】

粘着剤層の形成は、適宜な方式で行うことができる。その例としては、例えば、トルエンや酢酸エチル等の適宜な溶剤の単独物又は混合物からなる溶媒にベースポリマーまたはその組成物を溶解又は分散させた10～40重量％程度の粘着剤溶液を調製し、それを流延方式や塗工方式等の適宜な展開方式で前記液晶層上に直接付設する方式、あるいは前記に準じセパレータ上に粘着剤層を形成してそれを前記液晶層上移着する方式などが挙げられる。また、粘着剤層には、例えば天然物や合成物の樹脂類、特に、粘着性付与樹脂や、ガラス繊維、ガラスビーズ、金属粉、その他の無機粉末等からなる充填剤、顔料、着色剤、酸化防止剤などの粘着層に添加されることの添加剤を含有していてもよい。また微粒子を含有して光拡散性を示す粘着剤層などであってもよい。

【0149】

なお、各光学異方性層を粘着剤層を介して相互に貼り合わせる際には、フィルム表面を表面処理して粘着剤層との密着性を向上することができる。表面処理の手段は、特に制限されないが、前記の各光学異方性層の透明性を維持できるコロナ放電処理、スパッタ処理、低圧UV照射、プラズマ処理などの表面処理法を好適に採用できる。これら表面処理法のなかでもコロナ放電処理が良好である。

【0150】

〔画像表示装置〕

本発明による画像表示装置は、上記した位相差板と偏光板を備えた楕円（円）偏光板を備えたものである。画像表示装置の種類は特に制限されず、液晶表示装置や有機EL表示装置、プラズマディスプレイ等のような公知の画像表示装置を適宜利用することができる。また、楕円（円）偏光板を画像表示装置に配置する方法等も特に制限されず、公知の方法を適宜利用することができる。

【0151】

〔液晶表示装置〕

本発明による位相差板を適用した液晶表示装置について説明する。液晶表示装置は一般的に、偏光板、液晶セル、および位相差板、反射層、光拡散層、バックライト、フロントライト、光制御フィルム、導光板、プリズムシート等の部材から構成されるが、本発明においては上記した位相差板を使用する点を除いて特に制限は無い。また位相差板の使用位置は特に制限はなく、1カ所でも複数カ所でも良い。また、他の位相差板と組み合わせて使用することもできる。

【0152】

液晶セルとしては特に制限されず、電極を備える一対の透明基板で液晶層を挟持したものの等の一般的な液晶セルが使用できる。液晶セルを構成する前記透明基板としては、液晶層を構成する液晶性を示す材料を特定の配向方向に配向させるものであれば特に制限はない。具体的には、基板自体が液晶を配向させる性質を有している透明基板、基板自体

10

20

30

40

50

は配向能に欠けるが、液晶を配向させる性質を有する配向膜等をこれに設けた透明基板等がいずれも使用できる。また、液晶セルの電極は、公知のものが使用できる。通常、液晶層が接する透明基板の面上に設けることができ、配向膜を有する基板を使用する場合は、基板と配向膜との間に設けることができる。

【0153】

液晶層を形成する液晶性を示す材料としては、特に制限されず、各種の液晶セルを構成し得る通常の各種低分子液晶物質、高分子液晶物質およびこれらの混合物が挙げられる。また、これらに液晶性を損なわない範囲で色素やカイラル剤、非液晶性物質等を添加することもできる。液晶セルは、前記電極基板および液晶層の他に、後述する各種の方式の液晶セルとするのに必要な各種の構成要素を備えていても良い。

10

【0154】

液晶セルの方式としては、TN (Twisted Nematic) 方式、STN (Super Twisted Nematic) 方式、ECB (Electrically Controlled Birefringence) 方式、IPS (In-Plane Switching) 方式、VA (Vertical Alignment) 方式、OCB (Optically Compensated Birefringence) 方式、HAN (Hybrid Aligned Nematic) 方式、ASM (Axially Symmetric Aligned Microcell) 方式、ハーフトングレイスケール方式、ドメイン分割方式、あるいは強誘電性液晶、反強誘電性液晶を利用した表示方式等の各種の方式が挙げられる。

【0155】

また、液晶セルの駆動方式も特に制限はなく、STN-LCD等に用いられるパッシブマトリクス方式、並びにTFT (Thin Film Transistor) 電極、TFD (Thin Film Diode) 電極等の能動電極を用いるアクティブマトリクス方式、プラズマアドレス方式等のいずれの駆動方式であっても良い。本発明の位相差板を備える液晶表示装置は、位相差板が所望の複屈折波長分散特性を有することから、その特性に応じて、例えば、液晶表示装置の視野角を十分に広げたり、輝度を十分に向上させたりすること等が可能となり、これにより視野角向上や画質向上を十分に図ることができる。

20

【0156】

[有機エレクトロルミネセンス装置]

本発明による位相差板を適用した有機エレクトロルミネセンス装置（有機EL表示装置）について説明する。一般に、有機EL表示装置は、透明基板上に透明電極と有機発光層と金属電極とを順に積層して発光体（有機エレクトロルミネセンス発光体）を形成している。ここで、有機発光層は、種々の有機薄膜の積層体であり、例えばトリフェニルアミン誘導体等からなる正孔注入層と、アントラセン等の蛍光性の有機固体からなる発光層との積層体や、あるいはこのような発光層とペリレン誘導体等からなる電子注入層の積層体や、またあるいはこれらの正孔注入層、発光層、および電子注入層の積層体等、種々の組み合わせをもった構成が知られている。

30

【0157】

有機EL表示装置は、透明電極と金属電極とに電圧を印加することによって、有機発光層に正孔と電子とが注入され、これら正孔と電子との再結合によって生じるエネルギーが蛍光物質を励起し、励起された蛍光物質が基底状態に戻るときに光を放射する、という原理で発光する。途中の再結合というメカニズムは、一般のダイオードと同様であり、このことから予想できるように、電流と発光強度は印加電圧に対して整流性を伴う強い非線形性を示す。

40

【0158】

有機EL表示装置においては、有機発光層での発光を取り出すために、少なくとも一方の電極が透明でなくてはならず、通常酸化インジウムスズ（ITO）などの透明導電体で形成した透明電極を陽極として用いている。一方、電子注入を容易にして発光効率を上げるには、陰極に仕事関数の小さな物質を用いることが重要で、通常Mg-Ag、Al-Liなどの金属電極を用いている。

【0159】

50

このような構成の有機EL表示装置において、有機発光層は、厚さ10nm程度ときわめて薄い膜で形成されている。このため、有機発光層も透明電極と同様、光をほぼ完全に透過する。その結果、非発光時に透明基板の表面から入射し、透明電極と有機発光層とを透過して金属電極で反射した光が、再び透明基板の表面側へと出るため、外部から視認したとき、有機EL表示装置の表示面が鏡面のように見える。

電圧の印加によって発光する有機発光層の表面側に透明電極を備えるとともに、有機発光層の裏面側に金属電極を備えてなる有機エレクトロルミネセンス発光体を含む有機EL表示装置において、透明電極の表面側に偏光板を設けるとともに、これら透明電極と偏光板との間に位相差板を設けることができる。

【0160】

位相差板および偏光板は、外部から入射して金属電極で反射してきた光を偏光する作用を有するため、その偏光作用によって金属電極の鏡面を外部から視認させないという効果がある。特に、位相差板を1/4波長板で構成し、かつ直線偏光板と位相差板を組み合わせた円偏光板を形成させることにより、金属電極の鏡面を完全に遮蔽することができる。

すなわち、この有機EL表示装置に入射する外部光は、偏光板により直線偏光成分のみが透過する。この直線偏光は位相差板により一般に楕円偏光となるが、とくに位相差板が1/4波長板でしかも偏光板と位相差板との偏光方向のなす角が $\pi/4$ のときには円偏光となる。

【0161】

円偏光は、透明基板、透明電極、有機薄膜を透過し、金属電極で反射して、再び有機薄膜、透明電極、透明基板を透過して、位相差板に再び直線偏光となる。そして、この直線偏光は、偏光板の偏光方向と直交しているので、偏光板を透過できない。その結果、金属電極の鏡面を完全に遮蔽することができる。直線偏光板に1/4波長板を組み合わせた円偏光板を形成させるという点で、前記偏光板の吸収軸と前記1/4波長板の遅相軸とのなす角度を p としたとき、通常 $40^\circ \sim 50^\circ$ 、好ましくは $42 \sim 48^\circ$ 、更に好ましくは略 45° の範囲である。上記以外の範囲においては、反射防止効果の低下による画質の低下の恐れがある。

【実施例】

【0162】

以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0163】

なお、実施例で用いた各分析方法は以下の通りである。

(1) 液晶の配向状態

オリンパス光学社製BH2偏光顕微鏡で液晶の配向状態を観察した。

(2) 屈折率

屈折率 n_o 、 n_e は、分光エリプソメトリー（堀場製作所社製、製品名「AUTO-SE」）を用い、温度 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $60 \pm 5\%$ の条件下で、波長領域 $440 \sim 1000\text{nm}$ のスペクトルを測定した。

(3) 複屈折測定

Axometrics社製自動複屈折計Axoscannerを用いて測定した。

(4) 二色性色素の偏光吸収スペクトル、透過率測定

日本分光（株）製分光スペクトル（V-570）を用いて測定した。

【0164】

<二色性色素（D1）～（D6）の調製>

[二色性色素（D1）]

4-ニトロアニリン25g、35%塩酸64g、水60mLを混合し、 5°C 以下に冷却した。その溶液に亜硝酸ナトリウム12.5g、水60mLからなる亜硝酸ナトリウム溶液を 5°C で滴下した。滴下後 $0 \sim 5^\circ\text{C}$ で30分間反応してジアゾニウム溶液を調製した。フェノール17.5g、酢酸ナトリウム60g、水300mLを混合した溶液に、前記ジ

10

20

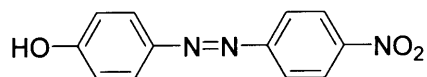
30

40

50

アゾニウム溶液を 5℃で滴下した。滴下終了後、室温で 2 時間反応し、生成した結晶をろ過した。結晶は水洗した後、エタノールに溶解した。減圧濃縮し、ヘキサンで結晶を分散後、ろ過して赤褐色結晶である下記構造式で表される 4-ニトロ-4'-ヒドロキシアゾベンゼン 3.9 g を得た（収率 88%）。

【化 17】

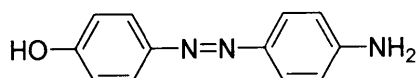


【0165】

10

次に 4-ニトロ-4'-ヒドロキシアゾベンゼン 24.9 g をエタノール 1500 mL に溶解した後、硫化ナトリウム 9 水和物 75 g、エタノール 240 mL、水 240 mL からなる硫化ナトリウム溶液を室温にて滴下した。滴下終了後、50℃で 3 時間撹拌した。反応終了後、塩酸を加えて酸性とし、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水の順に洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで脱水し、ろ過してろ液を減圧濃縮した。濃縮液にヘキサンを加えて結晶化させた後、ろ過して黄褐色結晶であるモノアゾ中間体として下記構造式で表される 4-アミノ-4'-ヒドロキシアゾベンゼン 16.8 g を得た（収率 76%）。

【化 18】



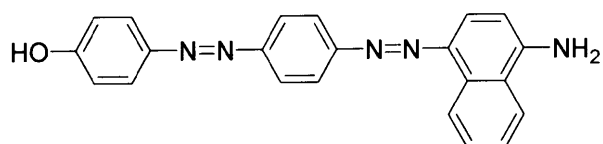
20

【0166】

前記モノアゾ中間体 14.4 g、35%塩酸 17.4 g、水 210 mL を混合し、5℃以下に冷却した。その溶液に亜硝酸ナトリウム 5.25 g、水 24 mL からなる亜硝酸ナトリウム溶液を 5～10℃で滴下した。滴下後 10～15℃で 1 時間反応してジアゾニウム溶液を調製した。1-ナフチルアミン 9.0 g をメタノール 180 g に溶解し、前記ジアゾニウム溶液を 5～10℃で滴下した。滴下後、室温で 12 時間撹拌し、不溶物をろ過、水洗して結晶を得た。メタノールで温時抽出し、抽出液を濃縮後、結晶化して暗褐色結晶であるビスアゾ中間体として下記構造式で表される 4-[4-(4-ヒドロキシフェニルアゾ)フェニルアゾ]-1-ナフチルアミン粗生成物 6.6 g を得た。

30

【化 19】

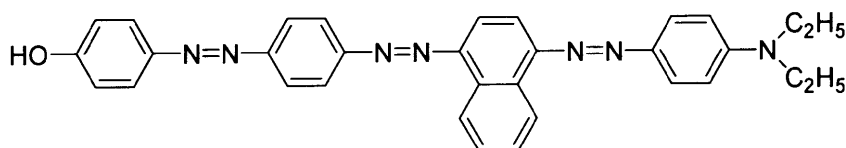


【0167】

上記のようにして得られたビスアゾ中間体粗生成物 6 g、35%塩酸 30 g、DMF（N,N-ジメチルホルムアミド）150 g を混合し、5℃以下に冷却した。その溶液に亜硝酸ナトリウム 1.8 g、水 18 mL からなる亜硝酸ナトリウム溶液を 0℃で滴下した。滴下後 0～3℃で 2 時間反応し、尿素 1.5 g、水 9 mL からなる溶液を加えて、ジアゾニウム溶液を調製した。N,N-ジエチルアニリン 3.6 g を DMF 15 mL に溶解し、前記ジアゾニウム溶液を 0℃で滴下した。滴下後、0～3℃で 2 時間反応し、炭酸カリウム 18 g、水 90 mL からなる溶液を加えてろ過、水洗して結晶を得た。これをカラムクロマト精製して暗褐色結晶であるトリアゾ中間体として下記構造式で表される 4-[4-[4-(4-ヒドロキシフェニルアゾ)フェニルアゾ]ナフチルアゾ]-N,N-ジエチルアニリン粗生成物 2.0 g を得た。

40

【化 20】

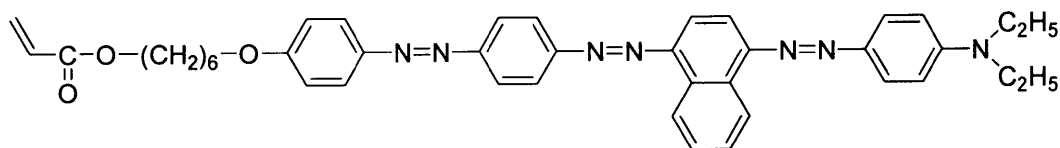


【0168】

上記のようにして得られたトリスアゾ中間体 1. 7 g、6-クロロヘキシルアクリレート（85%品）1 g、炭酸カリウム 0. 8 g、BHT（2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール）0. 01 g、ヨウ化カリウム 0. 05 g、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）30 gを混合し、85℃で3時間反応した。反応液を30℃に冷却し、水 30 mL、酢酸エチル 150 mLを加えて分液後、酢酸エチル層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで脱水、活性炭処理をした後、減圧濃縮で溶媒を乾固して黒色のタール状物を得た。これを酢酸エチルでカラムクロマト精製し、黒色結晶であるトリスアゾ系の重合性二色性色素（1）として、下記構造式で表される4-[4-[4-(4-(6-アクリロイルオキシヘキシルオキシ)フェニルアゾ)フェニルアゾ]ナフチルアゾ]-N,N-ジエチルアニリン 150 mgを得た。

10

【化 21】



20

【0169】

得られた二色性色素（D1）のHPLC純度は99. 8%であり、吸収極大波長は560 nmであった。また、122℃から200℃（一部分解）まで液晶性を示した。また、液晶性について確認したところ、昇温時は122℃で結晶から液晶相となり、200℃（一部分解）で液晶相から等方相へ変化した。降温時は191℃で等方相から液晶相へ変化した、室温まで液晶性を示した。

【0170】

30

上記化合物の分子長を量子化学計算で求めた分子の立体構造から評価した。アゾ基についてはトランス型、その他の部位についても分子長が最長となるようなコンフォメーションを初期配置に量子化学計算パッケージ（ORCA Ver 3. 0. 1）を用いて密度汎関数法（DFT法）にて最安定構造を実施した。汎関数はPBE0、基底はDef2-SVPを用いた。算出された上記化合物の分子長（左端のベンゼン環の左端の炭素原子から右端のベンゼン環の右端の炭素原子までの距離）は、2. 15 nmであった。

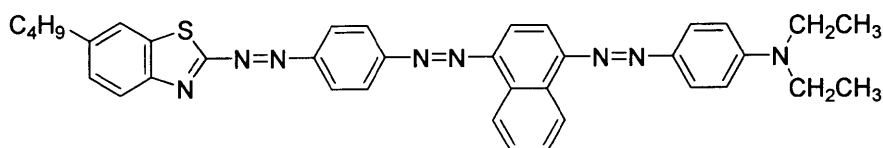
【0171】

[二色性色素（D2）]

二色性色素（D2）として、下記式で表される色素（昭和化工製 KR D-503 吸収極大波長 570 nm）を準備した。

40

【化 22】



上記と同様にして算出された上記化合物の分子長（左端のベンゼン環の左端の炭素原子から右端のベンゼン環の右端の炭素原子までの距離）は、2. 33 nmであった。

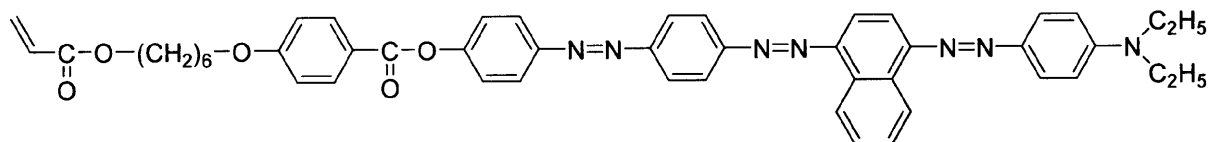
【0172】

[二色性色素（D3）]

50

4-（6-アクリロイルオキシヘキシロキシ）安息香酸 1.5 g とテトラヒドロフラン 100 mL、トリエチルアミン 5.2 g を混合し、-30℃に冷却した。この溶液に、合成例 1 で合成したトリスアゾ中間体の 4-〔4-〔4-（4-ヒドロキシフェニルアゾ）フェニルアゾ〕ナフチルアゾ〕-N,N-ジエチルアニリン粗生成物 3.5 g をテトラヒドロフラン 50 mL に溶解した溶液を -30℃で滴下し、その後室温で 14 時間反応した。反応液をろ過し、減圧濃縮して乾固物 2.2 g を得た。これを塩化メチレンでカラムクロマト精製し、0.6 g の結晶を得た。これをヘキサン、酢酸エチルで結晶化、さらに塩化メチレンとメタノールの混合溶媒で 3 回再結晶を行い、0.3 g の黒色結晶であるトリスアゾ系の二色性色素（D3）として下記構造式で表される化合物 0.3 g を得た。

【化 2 3】



【0173】

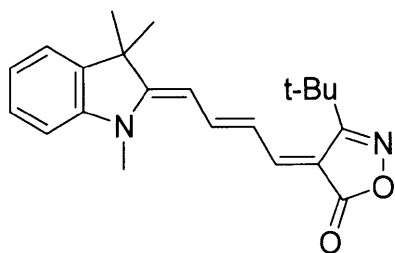
得られた二色性色素（D3）の HPLC 純度は 98.5% であり、吸収極大波長は 550 nm であった。また、液晶性について確認したところ、昇温時は 157℃で結晶から液晶相となり、265℃（分解）で液晶相から等方相へ変化した。また、上記と同様にして算出された上記化合物の分子長（左端のベンゼン環の左端の炭素原子から右端のベンゼン環の右端の炭素原子までの距離）は、2.78 nm であった。

【0174】

〔二色性色素（D4）〕

二色性色素（D4）として、下記式で表される色素（吸収極大波長 580 nm）を準備した。

【化 2 4】



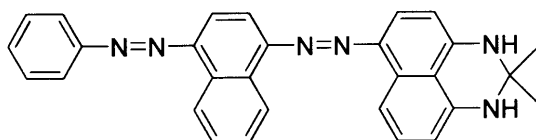
上記と同様にして算出された上記化合物の分子長（左端のインドール環の 5 位の炭素原子から右端の窒素原子までの距離）は、1.31 nm であった。

【0175】

〔二色性色素（D5）〕

二色性色素（D5）として、下記式で表される色素（東京化成工業社製 スダンブラック B（CI 26150）、吸収極大波長 600 nm）を準備した。

【化 2 5】



上記と同様にして算出された上記化合物の分子長（左端のベンゼン環の左端の炭素原子から右端のナフタレン環の右端までの距離）は、1.73 nm であった。

【0176】

10

20

30

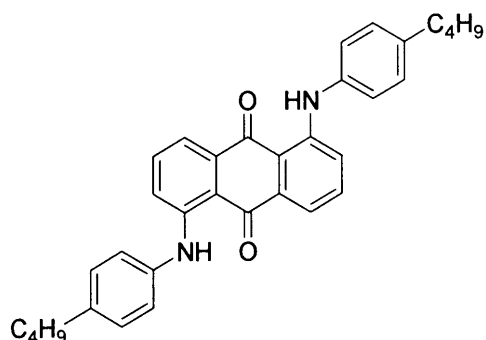
40

50

〔二色性色素（D 6）〕

二色性色素（D 6）として、下記式で表される色素（N E M A T E L 社製 D 3 7、吸収極大波長 5 4 0 n m）を準備した。

【化 2 6】



10

上記と同様にして算出された上記化合物の分子長（左端のベンゼン環の左端の炭素原子から右端のベンゼン環の右端の炭素原子までの距離）は、1. 5 9 n mであった。

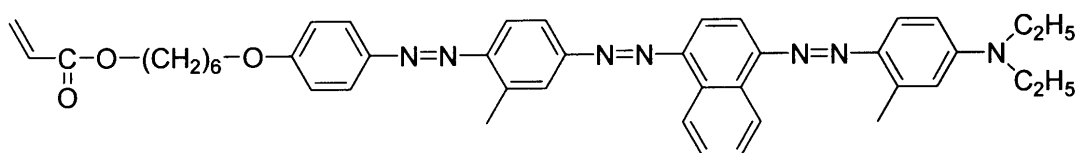
【0 1 7 7】

〔二色性色素（D 7）〕

二色性色素（D 1）を合成する際の 4-ニトロ-4'-ヒドロシアゾベンゼン中間体の合成において、4-ニトロアニリンを 2-メチル-4-ニトロアニリンに変え、トリシアゾ中間体の 4-[4-[4-(4-ヒドロキシフェニルアゾ)フェニルアゾ]ナフチルアゾ]-N, N-ジエチルアニリンの N, N-ジエチルアニリンを N, N-ジエチル-ortho-トルイジンに変えた以外は同様にして、下記構造式で表されるトリシアゾ系の重合性二色性色素（D 7）0. 3 gを得た。

20

【化 2 7】



30

【0 1 7 8】

得られた重合性二色性色素（D 7）の H P L C 純度は 9 9. 1 %であり、吸収極大波長は 5 7 0 n mであった。また、昇温時は 1 4 4 °Cで結晶から等方相となったが、降温時は 1 2 0 °Cで等方相から液晶相へ変化し、室温まで液晶性を示した。また、上記と同様にして算出された上記化合物の分子長（左端のベンゼン環の左端の炭素原子から右端のベンゼン環の右端の炭素原子までの距離）は、2. 1 5 n mであった。

【0 1 7 9】

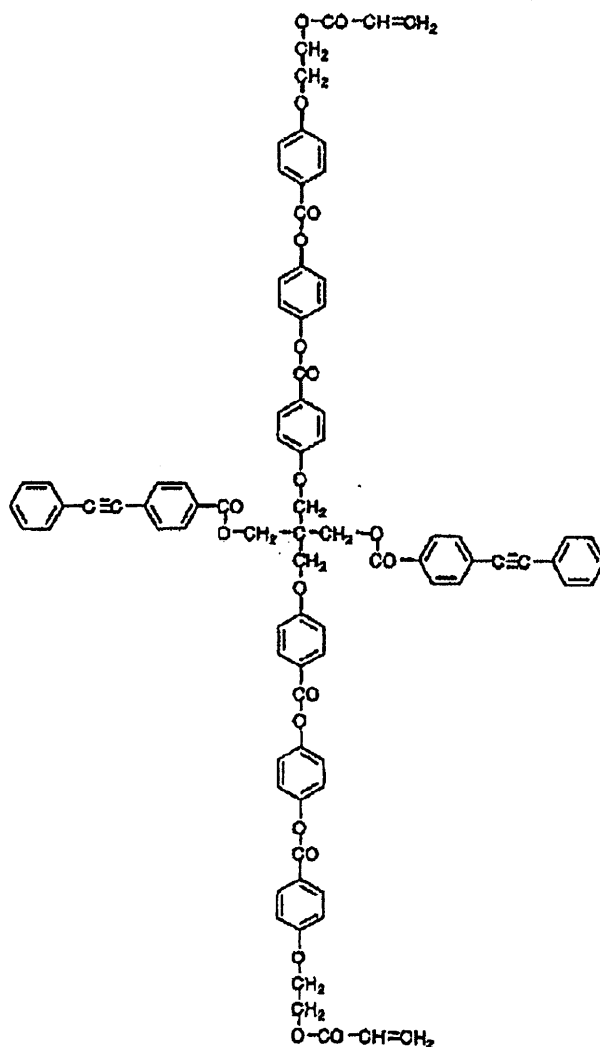
<重合性液晶化合物（A 1）および重合性液晶組成物（B）の準備>

40

「負の分散」特性を有さない重合性液晶化合物（A 1）として、B A S F 社製の「パリオカラー L C 2 4 2」を用いた。また、「負の分散」特性を有する重合性液晶組成物（B）として、下記式で表される棒状液晶化合物（2 1）を 1 7. 6 重量部と二種類以上のメソゲン基を有する化合物（2 2）を 2 重量部の割合で混合した重合性液晶組成物（B）を調製した。なお、棒状液晶化合物（2 1）と二種類以上のメソゲン基を有する化合物（2 2）は、特開 2 0 0 2-2 6 7 8 3 8 号公報に記載された方法により製造した。

CCCCCCCCCOC(=O)Cc1ccc(cc1)OC(=O)C2=CC=CC=C2C(=O)Oc3ccc(cc3)C(=O)OCCCCCCCC

(21)



(22)

(参考例 1)

「負の分散」特性を有さない重合性液晶化合物（Ａ１）に、上記二色性色素（Ｄ１）を総量１００重量部に対して１重量部となる割合で添加し、更に、重合開始剤（ＢＡＳＦ社製の商品名「ＬＵＣＩＲＩＮ　ＴＰＯ」、室温（２５℃）条件下で固体）を、重合性液晶化合物（Ａ１）および二色性色素（Ｄ１）の総量１００重量部に対して４．０重量部となる割合で添加した第一の混合物（固体）を得た。次いで、前記第一の混合物を、クロロベンゼン溶媒中に溶解させて、孔径０．４５μｍのポリテトラフルオロエチレン製フィルターで不溶分をろ過して、前記重合性液晶化合物（Ａ１）、二色性色素（Ｄ１）、重合開始剤および溶媒を含む混合溶液（第二の混合物）を得た。なお、このような第二の混合物の製造に際しては、前記第二の混合物中の溶媒の含有量が８０重量％となり、前記液晶化合物、二色性色素および前記重合開始剤との総量が２０重量％となるようにして溶媒を用いた。

次いで、厚さ38μmのポリエチレンナフタレートフィルム（帝人（株）製）を15cm角に切り出し、アルキル変性ポリビニルアルコール（PVA：（株）クラレ製、MP-203）の5重量%溶液（溶媒は、水とイソプロピルアルコールの重量比1：1の混合溶媒）をスピンコート法により塗布し、50℃のホットプレートで30分乾燥した後、12

0℃のオーブンで10分間加熱した。次いで、レーヨンのラビング布でラビングした。得られたPVA層の膜厚は1.2μmであった。ラビング時の周速比（ラビング布の移動速度／基板フィルムの移動速度）は4とした。このようにして得られた配向基板に、重合性液晶化合物、二色性色素、重合開始剤および溶媒を含む混合溶液（第二の混合物）をスピコート法により塗布して、塗膜（ウェット膜厚：5μm）を形成し、塗膜と配向基板との積層体を得た。

【0182】

次に、塗膜と配向基板の積層体を圧力：1013hPa、温度：80℃の条件下において4分間静置することにより、塗膜から溶媒を乾燥除去した（溶媒除去工程）。なお、配向基板へのコーティング完了から4分経過後には、前記塗膜の全面から溶媒が除去された。

10

【0183】

次いで、溶媒除去工程により乾燥した後の塗膜に対して、照度：15mW/cm²の高圧水銀ランプを用いて、積算照射量が200mJ/cm²となるようにして、紫外光（ただし、365nmの波長の光を測定した光量）を照射することにより、前記重合性液晶化合物を重合（硬化）して配向状態を固定化し、配向基板上に配向状態が固定化された液晶フィルムが積層された積層体（液晶フィルムと配向基板の積層体）を得た。

【0184】

基板として用いたポリエチレンナフタレートフィルムは大きな複屈折を持ち光学用フィルムとして好ましくないため、得られた配向基板上の光学異方性層を、紫外線硬化型接着剤を介して、トリアセチルセルロース（TAC）フィルムに転写した。すなわち、ポリエチレンナフタレートフィルム上の硬化した液晶フィルム層の上に、接着剤を5μm厚となるように塗布し、TACフィルムでラミネートして、TACフィルム側から紫外線を照射して接着剤を硬化させた後、配向基板を剥離した。

20

【0185】

上記のようにして得られた光学フィルム（液晶フィルム／接着剤層／TACフィルム）を偏光顕微鏡下で観察すると、ディスクリネーションがなくモノドメインの均一な配向であることがわかった。

【0186】

また、得られた光学フィルム（液晶フィルム／接着剤層／TACフィルム）の偏光吸収スペクトルを日本分光（株）製分光スペクトル（V-570）と光路中に偏光プリズムを挿入できるアダプタを用いて測定した。光路中に挿入した偏光プリズムの透過容易軸と液晶フィルムの遅相軸を平行にして測定した偏光吸収スペクトルをA_e(λ)、透過容易軸と遅相軸を垂直にして測定した偏光吸収スペクトルをA_o(λ)とした。なお、それぞれ単位は吸光度（OD）である。

30

【0187】

また、重合性液晶化合物（A1）に二色性色素（D1）を添加しなかった以外は上記と同様にして光学フィルムを作製し、上記と同様にして遅相軸と平行の偏光吸収スペクトルA_{e0}(λ)、および遅相軸と垂直の偏光吸収スペクトルをA_{o0}(λ)を測定した。

【0188】

測定したそれぞれの偏光吸収スペクトルを下記式（1）：

$$S = (DR - 1) / (DR + 2) \quad (1)$$

（式（1）中、DRは、下記式（2）：

40

【数 3】

$$DR = \frac{\int_{400nm}^{800nm} A_e(\lambda) - A_{e0}(\lambda) d\lambda}{\int_{400nm}^{800nm} A_o(\lambda) - A_{o0}(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

を表す。)に代入し、吸収二色比(DR)およびオーダーパラメータ(S)を算出したところ、吸収二色比は5.7であり、オーダーパラメータは0.61であった。

10

【0189】

(参考例2)

重合性液晶組成物(B)の総量100重量部に対して1.0重量部となる割合で、二色性色素(D1)を添加し、更に、重合開始剤(BASF社製の商品名「イルガキュア651」、室温(25℃)条件下で固体)を、前記重合性液晶化合物(B)と二色性色素の総量100重量部に対して1.0重量部となる割合で添加して、前記重合性液晶化合物(B)、二色性色素D1と前記重合開始剤とを混合してなる第三の混合物(固体)を得た。

【0190】

次いで、第三の混合物を、メチルエチルケトン(溶媒)中に溶解させて、孔径0.45 μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルターで不溶分をろ過して、前記重合性液晶化合物(B)、二色性色素(D1)と重合開始剤と溶媒を含む混合溶液(第四の混合物)を得た。なお、このような第四の混合物の製造に際しては、前記第四の混合物中の溶媒の含有量が80重量%となり、前記重合性液晶化合物(B)、二色性色素(D1)および前記重合開始剤との総量が20重量%となるようにして溶媒を用いた。

20

【0191】

上記した第四の混合溶液を利用したこと、および溶媒除去工程を圧力:1013 hPa、温度:室温(25℃)の条件下において2分間静置することにより行ったことを除いて、参考例1と同様にして光学フィルム(光学異方性層/接着剤層/TACフィルム)を得た。

【0192】

得られた光学フィルム(液晶フィルム/接着剤層/TACフィルム)を偏光顕微鏡下で観察すると、ディスクリネーションがなくモノドメインの均一な配向であることがわかった。また、TACフィルムと液晶層の積層体およびTACフィルム単体の面内方向のリターデーション(Δnd)の波長分散特性をAxometrix社製の商品名「Axoscan」を用いて測定し、両者の引き算から、液晶フィルム層の複屈折の波長分散特性を測定した。液晶フィルム層の複屈折の波長分散特性は図16に示される通りであった。また、得られた液晶フィルムにおいて、Δn・d(500)/Δn・d(550)=0.898であり、Δn・d(580)/Δn・d(550)=1.049であった。また、550 nmでのΔn・dは141.6 nmであった。

30

【0193】

また、第四の混合物から二色性色素(D1)を除いたこと以外は参考例1と同様にして、光学フィルム(光学異方性層/接着剤層/TACフィルム)を作製し、参考例1と同様にして、それぞれの偏光吸収スペクトルを測定し、上記式(1)および(2)から吸収二色比(DR)およびオーダーパラメータ(S)を算出したところ、吸収二色比は4.3であり、オーダーパラメータは0.52であった。以上の結果から、同じ二色性色素D1を「負の分散」特性を有さない通常分散液晶に添加した参考例1と比較して、「負の分散」特性を有する重合体に添加した参考例2では、オーダーパラメータの低下が0.86倍に抑えられていることが分かった。

40

【0194】

(実施例1)

50

参考例 2 において、二色性色素 (D 1) の添加量を 0. 0 6 5 重量部に変更した以外は参考例 2 と同様にして光学フィルムを作製した。

得られた光学フィルムにおいて、 $\Delta n \cdot d (500) / \Delta n \cdot d (550) = 0. 978$ であり、 $\Delta n \cdot d (580) / \Delta n \cdot d (550) = 1. 012$ であった。また、550 nm での $\Delta n \cdot d$ は 140. 9 nm であった。

また、二色性色素 (D 2) を除いたこと以外は参考例 2 と同様にして、光学フィルム (光学異方性層 / 接着剤層 / TAC フィルム) を作製し、参考例 2 と同様にして、それぞれの偏光吸収スペクトルを測定し、上記式 (1) および (2) から吸収二色比 (DR) およびオーダーパラメータ (S) を算出したところ、吸収二色比 (DR) およびオーダーパラメータ (S) を算出したところ、吸収二色比は 4. 3 であり、オーダーパラメータは 0. 52 であった。

得られた光学フィルムを、市販の偏光板 (住友化学社製 SRW062) と、偏光板の吸収軸と光学フィルムの光軸が 45 度になるようにアクリル系粘着剤を介して貼り合わせて円偏光板を作製し、市販の有機 EL ディスプレイの有機 EL 素子の透明ガラス基板上にアクリル系粘着剤を介して貼着し、有機 EL 表示装置を作製した。その結果、円偏光板を配置しない場合に比べ、大幅な外光反射防止効果を発揮し、視認性の優れた有機 EL 表示装置が得られることが分かった。正面反射率を評価したところ 0. 85 % であった。また、この有機 EL 表示装置の発光スペクトルは図 13 に示すグラフであり、色素を添加しないことを除いて同様に作製した光学フィルムを貼り合わせた場合と比較して 2. 1 % の透過率低下に抑えられることが確認できた。

【0195】

(実施例 2)

実施例 1 において、前記二色性色素 (D 1) を二色性色素 (D 2) に変更し、添加量を 0. 043 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして光学フィルムを作製した。液晶フィルム層の複屈折の波長分散特性を測定したところ、550 nm での $\Delta n \cdot d$ は 140. 5 nm であり、 $\Delta n \cdot d (500) / \Delta n \cdot d (550) = 0. 980$ 、 $\Delta n \cdot d (580) / \Delta n \cdot d (550) = 1. 012$ であった。表 2 に光学特性結果をまとめる。

【0196】

また、二色性色素 (D 2) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、吸収二色比 (DR) およびオーダーパラメータ (S) を算出したところ、吸収二色比は 4. 4 であり、オーダーパラメータは 0. 53 であった。また、上記で得られた光学フィルムを用いたことを除いて、実施例 1 と同様の方法で有機 EL 表示装置を作製した。実施例 1 と同様の方法で正面反射率および透過率低下を評価したところ、正面反射率は 0. 85 %、透過率低下は 1. 9 % であった。

【0197】

(実施例 3)

実施例 1 において、前記二色性色素 (D 1) を二色性色素 (D 3) に変更し、添加量を 0. 062 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして光学フィルムを作製した。液晶フィルム層の複屈折の波長分散特性を測定したところ、550 nm での $\Delta n \cdot d$ は 140. 8 nm であり、 $\Delta n \cdot d (500) / \Delta n \cdot d (550) = 0. 978$ 、 $\Delta n \cdot d (580) / \Delta n \cdot d (550) = 1. 013$ であった。表 2 に光学特性結果をまとめる。

【0198】

また、二色性色素 (D 3) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、吸収二色比 (DR) およびオーダーパラメータ (S) を算出したところ、吸収二色比は 6. 5 であり、オーダーパラメータは 0. 65 であった。また、上記で得られた光学フィルムを用いたことを除いて、実施例 1 と同様の方法で有機 EL 表示装置を作製した。実施例 1 と同様の方法で正面反射率および透過率低下を評価したところ、正面反射率は 0. 85 %、透過率低下は 1. 9 % であった。

【0199】

(実施例 4)

実施例 1 において、前記二色性色素 (D 1) を二色性色素 (D 7) に変更し、添加量を 0.06 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして光学フィルムを作製した。液晶フィルム層の複屈折の波長分散特性を測定したところ、550 nm での $\Delta n \cdot d$ は 140.6 nm であり、 $\Delta n \cdot d (500) / \Delta n \cdot d (550) = 0.979$ 、 $\Delta n \cdot d (580) / \Delta n \cdot d (550) = 1.013$ であった。表 2 に光学特性結果をまとめる。

【0200】

また、二色性色素 (D 7) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、吸収二色比 (D R) およびオーダーパラメータ (S) を算出したところ、吸収二色比は 3.6 であり、オーダーパラメータは 0.46 であった。また、上記で得られた光学フィルムを用いたことを除いて、実施例 1 と同様の方法で有機 EL 表示装置を作製した。実施例 1 と同様の方法で正面反射率および透過率低下を評価したところ、正面反射率は 0.85%、透過率低下は 2.2% であった。

【0201】

(比較例 1)

実施例 1 において、前記二色性色素 (D 1) を二色性色素 (D 4) に変更し、添加量を 0.062 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして光学フィルムを作製した。液晶フィルム層の複屈折の波長分散特性を測定したところ、550 nm での $\Delta n \cdot d$ は 140.7 nm であり、 $\Delta n \cdot d (500) / \Delta n \cdot d (550) = 0.979$ 、 $\Delta n \cdot d (580) / \Delta n \cdot d (550) = 1.014$ であった。表 2 に光学特性結果をまとめる。

【0202】

また、二色性色素 (D 4) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、吸収二色比 (D R) およびオーダーパラメータ (S) を算出したところ、吸収二色比は 1.8 であり、オーダーパラメータは 0.21 であった。また、上記で得られた光学フィルムを用いたことを除いて、実施例 1 と同様の方法で有機 EL 表示装置を作製した。実施例 2 と同様の方法で正面反射率および透過率低下を評価したところ、正面反射率は 0.85%、透過率低下は 2.8% であった。

【0203】

(比較例 2)

実施例 1 において、前記二色性色素 (D 1) を二色性色素 (D 5) に変更し、添加量を 0.100 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして光学フィルムを作製した。液晶フィルム層の複屈折の波長分散特性を測定したところ、550 nm での $\Delta n \cdot d$ は 140.5 nm であり、 $\Delta n \cdot d (500) / \Delta n \cdot d (550) = 0.980$ 、 $\Delta n \cdot d (580) / \Delta n \cdot d (550) = 1.011$ であった。表 2 に光学特性結果をまとめる。

【0204】

また、二色性色素 (D 5) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、吸収二色比 (D R) およびオーダーパラメータ (S) を算出したところ、吸収二色比は 1.9 であり、オーダーパラメータは 0.23 であった。また、上記で得られた光学フィルムを用いたことを除いて、実施例 1 と同様の方法で有機 EL 表示装置を作製した。実施例 1 と同様の方法で正面反射率および透過率低下を評価したところ、正面反射率は 0.85%、透過率低下は 3.3% であった。

【0205】

(比較例 3)

実施例 1 において、前記二色性色素 (D 1) を二色性色素 (D 6) に変更し、添加量を 0.204 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして光学フィルムを作製した。液晶フィルム層の複屈折の波長分散特性を測定したところ、550 nm での $\Delta n \cdot d$ は 141.2 nm であり、 $\Delta n \cdot d (500) / \Delta n \cdot d (550) = 0.980$ 、 $\Delta n \cdot d (580) / \Delta n \cdot d (550) = 1.012$ であった。表 2 に光学特性結果をまとめる。

【0206】

また、二色性色素 (D 6) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、吸収二色比 (D R) およびオーダーパラメータ (S) を算出したところ、吸収二色比は 2.1 であり、オ

10

20

30

40

50

ーダーパラメータは0.27であった。また、上記で得られた光学フィルムを用いたことを除いて、実施例1と同様の方法で有機EL表示装置を作製した。実施例1と同様の方法で正面反射率および透過率低下を評価したところ、正面反射率は0.85%、透過率低下は2.9%であった。

【0207】

(比較例4)

実施例1において、前記重合性液晶化合物(B)、二色性色素(D1)、重合開始剤および溶媒を含む混合溶液(第四の混合物)中の二色性色素(D1)を添加しなかった以外は実施例1と同様にして光学フィルムを作製した。液晶フィルム層の複屈折の波長分散特性を測定したところ、550nmでの $\Delta n \cdot d$ は143.0nmであり、 $\Delta n \cdot d(500) / \Delta n \cdot d(550) = 0.981$ 、 $\Delta n \cdot d(580) / \Delta n \cdot d(550) = 1.009$ であった。表2に光学特性結果をまとめる。

10

【0208】

また、上記で得られた光学フィルムを用いたことを除いて、実施例1と同様の方法で有機EL表示装置を作製した。実施例1と同様の方法で正面反射率および透過率低下を評価したところ、正面反射率は1.18%、透過率低下は0.0%であった。

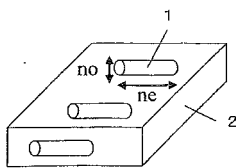
【0209】

【表 2】

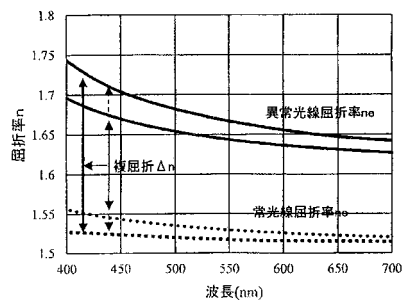
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
色素特性	二色性色素	D1	D2	D3	D7	D4	D5	D6	なし
	添加濃度(%)	0.065	0.043	0.062	0.06	0.081	0.100	0.204	-
	吸収波長(nm)	560	570	550	570	580	600	540	-
	オーダーパラメータ	0.52	0.53	0.65	0.46	0.21	0.23	0.27	-
	分子長(nm)	2.15	2.33	2.78	2.15	1.31	1.73	1.59	-
位相差板特性	$\Delta n_d(550)$	140.9	140.5	140.8	140.6	140.7	140.5	141.2	143.0
	$\Delta n_d(500)/\Delta n_d(550)$	0.978	0.980	0.978	0.979	0.979	0.980	0.976	0.981
	$\Delta n_d(580)/\Delta n_d(550)$	1.012	1.012	1.013	1.013	1.014	1.011	1.012	1.009
光学素子特性	反射率(%)	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	1.18
	透過率低下(%)	2.1	1.9	1.9	2.2	2.8	3.3	2.9	0.0

- 2：高分子フィルム
3：円盤状分子

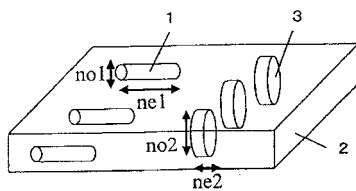
【図 3】



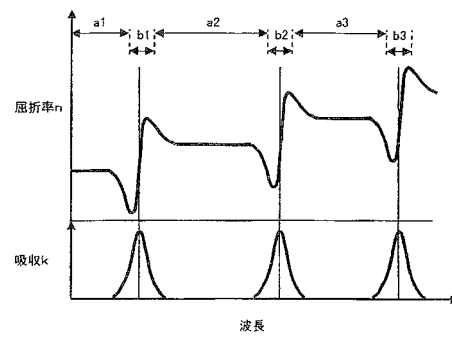
【図 4】



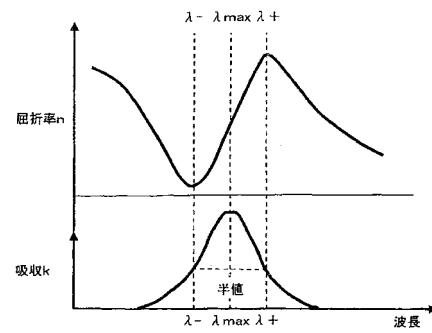
【図 5】



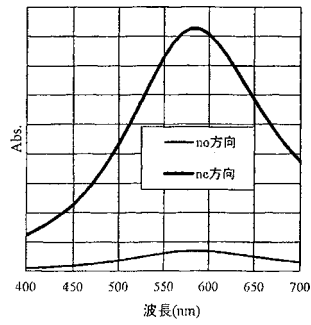
【図 8】



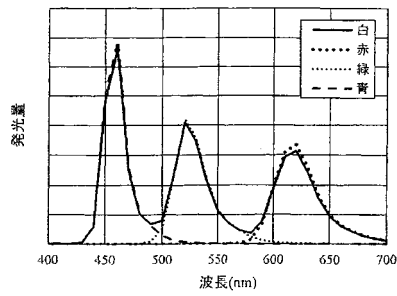
【図 9】



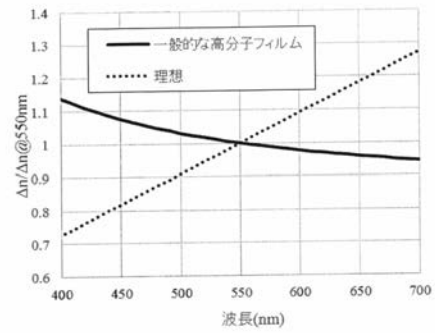
【図 1 1】



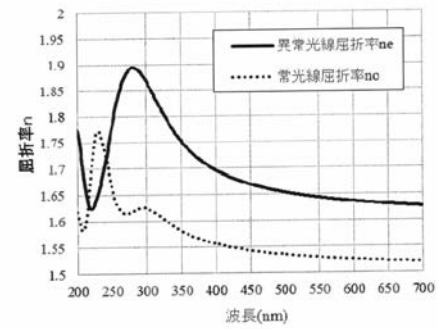
【図 1 3】



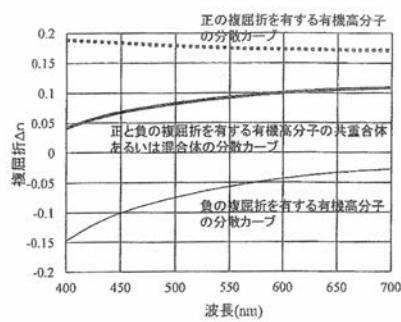
【図 1】



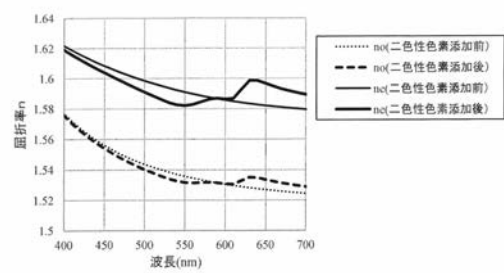
【図 2】



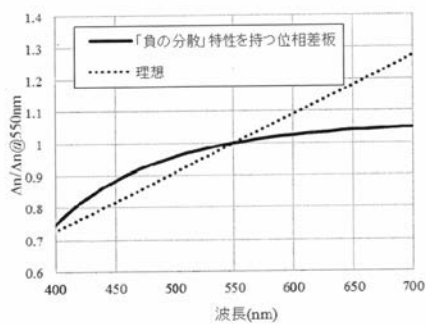
【図 6】



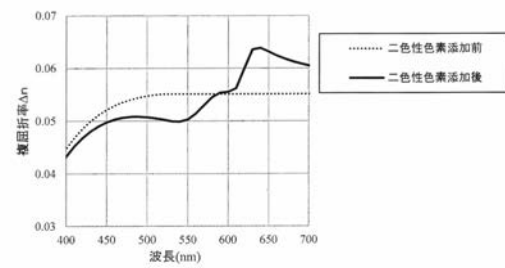
【図 1 0】



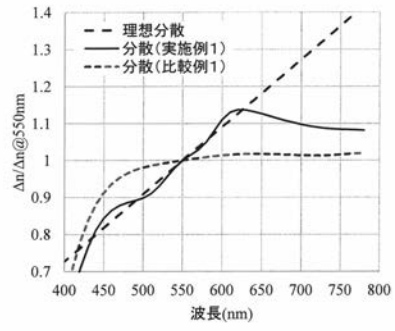
【図 7】



【図 1 2】



【図 1 4】



フロントページの続き

(72)発明者 曾▲禰▼中 司

東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X日鉱日石エネルギー株式会社内

(72)発明者 須 崎 吾 郎

東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X日鉱日石エネルギー株式会社内

Fターム(参考) 2H149 AA02 AA18 AB05 BA02 DA02 DA40 DB02 EA04 FA24Y FA51Y
FD04 FD25 FD46
2H191 FA22X FA22Z FA30X FA30Z FA95X FA95Z FB05 FC08 FC09 HA06
HA08 HA11 HA14 HA15 HA20 HA21 PA44 PA53 PA84 PA87
3K107 AA01 BB01 CC32 CC45 EE26 FF14 FF15