

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014年8月7日(07.08.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/119577 A1

- (51) 国際特許分類:  
G06F 3/041 (2006.01) G09F 9/00 (2006.01)  
G02B 5/30 (2006.01) G09F 9/30 (2006.01)  
G02F 1/1333 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01)  
G02F 1/1335 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)  
G02F 1/13363 (2006.01) H05B 33/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/051850
- (22) 国際出願日: 2014年1月28日(28.01.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2013-018803 2013年2月1日(01.02.2013) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP). 株式会社村田製作所(Murata Manufacturing Co., Ltd) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 谷本 一洋(TANIMOTO, Kazuhiro); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 吉田 光伸(YOSHIDA, Mitsunobu); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 西川 茂雄(NISHIKAWA, Shigeo); 〒2990265

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

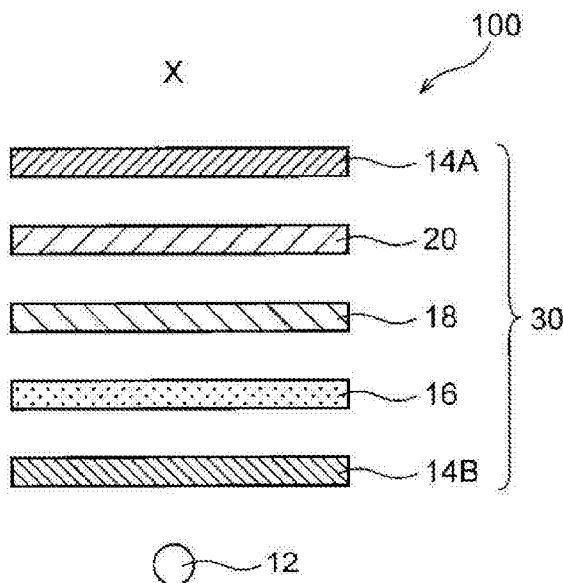
- (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 H K新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: DISPLAY DEVICE AND MULTILAYERED OPTICAL FILM

(54) 発明の名称: 表示装置及び積層光学フィルム

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a display device which is equipped with a crystalline-polymer piezoelectric layer comprising a helical chiral polymer (A) that has a weight-average molecular weight of 50,000-1,000,000 and has optical activity, an optical compensation layer that satisfies relationship (1), and a linear polarizer [in relationship (1), Xc represents the crystallinity (%), obtained by DSC of the crystalline-polymer piezoelectric layer; MORc represents the normalized molecular orientation of the crystalline-polymer piezoelectric layer when the reference thickness measured with a microwave transmission molecular orientation meter is 50 μm; d represents the thickness (μm) of the crystalline-polymer piezoelectric layer; and Rth represents the thickness-direction retardation (nm), measured at wavelength of 550 nm, of the optical compensation layer]. Relationship (1):  $|0.06 \times Xc \times MORc \times d + Rth| \leq 500$

(57) 要約: 本発明では、重量平均分子量が5万~100万である光学活性を有するヘリカルキラル高分子(A)を含む結晶性高分子圧電層と、下記式1を満たす光学補償層と、直線偏光子と、を備えた、表示装置が提供される[式1において、Xcは、前記結晶性高分子圧電層の、DSC法で得られる結晶化度(%)を表し、MORcは、前記結晶性高分子圧電層の、マイクロ波透過型分子配向計で測定される基準厚さを50μmとしたと

きの規格化分子配向を表し、dは、前記結晶性高分子圧電層の厚さ(μm)を表し、Rthは、波長550nmにおける前記光学補償層の厚さ方向の位相差(nm)を表す。]。 (式1):  $|0.06 \times Xc \times MORc \times d + Rth| \leq 500$

WO 2014/119577 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

## 明 細 書

発明の名称：表示装置及び積層光学フィルム

### 技術分野

[0001] 本発明は、表示装置及び積層光学フィルムに関する。

### 背景技術

[0002] 近年、光学活性を有するヘリカルキラル高分子（例えばポリ乳酸系高分子）を用いた高分子圧電材料が報告されている。

例えば、ポリ乳酸の成型物を延伸処理することで、常温で、 $10 \text{ pC/N}$ 程度の圧電率を示す高分子圧電材料が開示されている（例えば、特開平5-152638号公報参照）。

また、ポリ乳酸結晶を高配向にするために、鍛造法と呼ばれる特殊な配向方法により $18 \text{ pC/N}$ 程度の高い圧電性を出すことも報告されている（例えば、特開2005-213376号公報参照）。

[0003] 一方、分子配向させたポリ乳酸フィルムを用いたタッチパネルや、このタッチパネルを用いたタッチ式入力装置も知られている（例えば、国際公開第2010/143528号パンフレット参照）。

また、液晶表示装置や有機エレクトロルミネッセンス表示装置等の表示装置では、直線偏光子が用いられることがある（例えば、特開2006-268018号公報、特開2009-192611号公報、及び特開2009-21408号公報参照）。

### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、直線偏光子を備えた表示装置において、表示装置の一部材として結晶性高分子圧電層を用いると、表示画像のコントラストが低下する場合があることが判明した。

従って、本発明の課題は、表示画像のコントラスト低下が抑制された表示装置を提供すること、及び、表示装置に用いたときに表示画像のコントラ

ト低下を抑制できる積層光学フィルムを提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0005] 前記課題を解決するための具体的手段は以下のとおりである。

<1> 重量平均分子量が5万~100万である光学活性を有するヘリカルキラル高分子(A)を含む結晶性高分子圧電層と、下記式1を満たす光学補償層と、直線偏光子と、を備えた、表示装置である。

$$(式1) : |0.06 \times X_c \times MOR_c \times d + R_{th}| \leq 500$$

[式1において、 $X_c$ は、前記結晶性高分子圧電層の、DSC法で得られる結晶化度(%)を表し、 $MOR_c$ は、前記結晶性高分子圧電層の、マイクロ波透過型分子配向計で測定される基準厚さを $50 \mu m$ としたときの規格化分子配向を表し、 $d$ は、前記結晶性高分子圧電層の厚さ( $\mu m$ )を表し、 $R_{th}$ は、波長 $550 nm$ における前記光学補償層の厚さ方向の位相差( $nm$ )を表す。]

[0006] <2> 前記結晶性高分子圧電層は、前記結晶化度が20%~80%であり、かつ、前記規格化分子配向と前記結晶化度との積が25~700である、<1>に記載の表示装置である。

<3> 前記結晶性高分子圧電層と前記光学補償層との間に直線偏光子が存在しない、<1>又は<2>に記載の表示装置である。

<4> 更に、液晶セル又は有機エレクトロルミネッセンス素子を備えた、<1>~<3>のいずれか1項に記載の表示装置である。

<5> 一对の直線偏光子と、該一对の直線偏光子間に配置された、液晶セル、前記結晶性高分子圧電層、及び前記光学補償層と、を備えた、<1>~<4>のいずれか1項に記載の表示装置である。

[0007] <6> 一对の直線偏光子と、前記一对の直線偏光子間に配置された液晶セルと、前記一对の直線偏光子よりも視認側に配置された、前記結晶性高分子圧電層及び前記光学補償層と、を備えた、<1>~<4>のいずれか1項に記載の表示装置である。

この<6>に係る表示装置によれば、特に、サングラス等の偏光子を通し

て表示画像を観察した場合の表示画像のコントラスト低下が抑制される。

[0008] <7> 更に、有機エレクトロルミネッセンス素子を備え、前記結晶性高分子圧電層及び前記光学補償層が、前記直線偏光子と前記有機エレクトロルミネッセンス素子との間に配置されている、<1>~<4>のいずれか1項に記載の表示装置である。

[0009] <8> 更に、有機エレクトロルミネッセンス素子を備え、前記結晶性高分子圧電層及び前記光学補償層が、前記直線偏光子よりも視認側に配置されている、<1>~<4>のいずれか1項に記載の表示装置である。

この<8>に係る表示装置によれば、特に、サングラス等の偏光子を通して表示画像を観察した場合の表示画像のコントラスト低下が抑制される。

[0010] <9> 前記直線偏光子の吸収軸と前記結晶性高分子圧電層の結晶軸とが、略平行または略垂直である、<1>~<8>のいずれか1項に記載の表示装置である。

<10> 前記光学補償層が、下記式2を満たす、<1>~<9>のいずれか1項に記載の表示装置である。

$$(式2) : | 0.06 \times X_c \times M O R_c \times d + R t h | \leq 250$$

[式2において、 $X_c$ は、前記結晶性高分子圧電層の前記結晶化度(%)を表し、 $M O R_c$ は、前記結晶性高分子圧電層の前記規格化分子配向を表し、 $d$ は、前記結晶性高分子圧電層の厚さ( $\mu m$ )を表し、 $R t h$ は、波長550nmにおける前記光学補償層の厚さ方向の位相差(nm)を表す。]

[0011] <11> 前記結晶性高分子圧電層が、更に、カルボジイミド基、エポキシ基、及びイソシアネート基からなる群から選ばれる1種類以上の官能基を有する重量平均分子量が200~60000の安定化剤(B)を含み、前記ヘリカルキラル高分子(A)100重量部に対して前記安定化剤(B)が0.01重量部~10重量部含まれる、<1>~<10>のいずれか1項に記載の表示装置である。

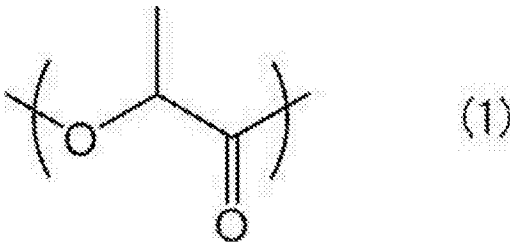
<12> 前記安定化剤(B)が、カルボジイミド基、エポキシ基、及びイソシアネート基からなる群から選ばれる官能基を1分子内に1つ有する安定

化剤（B3）を含む、＜11＞に記載の表示装置である。

＜13＞ 前記結晶性高分子圧電層の可視光線に対する内部ヘイズが50%以下であり、かつ、25℃において変位法で測定した圧電定数 $d_{14}$ が1 pm/V以上である、＜1＞～＜12＞のいずれか1項に記載の表示装置である。

＜14＞ 前記ヘリカルキラル高分子（A）が、下記式（1）で表される繰り返し単位を含む主鎖を有するポリ乳酸系高分子である、＜1＞～＜13＞のいずれか1項に記載の表示装置である。

[0012] [化1]



[0013] ＜15＞ 重量平均分子量が5万～100万である光学活性を有するヘリカルキラル高分子（A）を含む結晶性高分子圧電層と、下記式1を満たす光学補償層と、を含む、積層光学フィルムである。

$$\text{(式1)} : |0.06 \times X_c \times \text{MOR}_c \times d + R_{th}| \leq 500$$

[式1において、 $X_c$ は、前記結晶性高分子圧電層の、DSC法で得られる結晶化度（%）を表し、 $\text{MOR}_c$ は、前記結晶性高分子圧電層の、マイクロ波透過型分子配向計で測定される基準厚さを50 $\mu\text{m}$ としたときの規格化分子配向を表し、 $d$ は、前記結晶性高分子圧電層の厚さ（ $\mu\text{m}$ ）を表し、 $R_{th}$ は、波長550nmにおける前記光学補償層の厚さ方向の位相差（nm）を表す。]

[0014] ＜16＞ 前記結晶性高分子圧電層は、前記結晶化度が20%～80%であり、かつ、前記規格化分子配向と前記結晶化度との積が25～700である、＜15＞に記載の積層光学フィルムである。

＜17＞ 前記結晶性高分子圧電層が、更に、カルボジイミド基、エポキシ基、及びイソシアネート基からなる群から選ばれる1種類以上の官能基を有

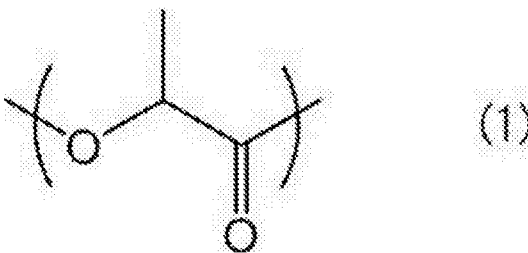
する重量平均分子量が200～60000の安定化剤（B）を含み、前記ヘリカルキラル高分子（A）100重量部に対して前記安定化剤（B）が0.01重量部～10重量部含まれる、＜15＞又は＜16＞に記載の積層光学フィルムである。

＜18＞ 前記安定化剤（B）が、カルボジイミド基、エポキシ基、及びイソシアネート基からなる群から選ばれる官能基を1分子内に1つ有する安定化剤（B3）を含む、＜17＞に記載の積層光学フィルムである。

＜19＞ 前記結晶性高分子圧電層の可視光線に対する内部ヘイズが50%以下であり、かつ、25℃において変位法で測定した圧電定数 $d_{14}$ が1 pm/V以上である、＜15＞～＜18＞のいずれか1項に記載の積層光学フィルムである。

＜20＞ 前記ヘリカルキラル高分子（A）が、下記式（1）で表される繰返し単位を含む主鎖を有するポリ乳酸系高分子である、＜15＞～＜19＞のいずれか1項に記載の積層光学フィルムである。

[0015] [化2]



### 発明の効果

[0016] 本発明によれば、表示画像のコントラスト低下が抑制された表示装置を提供すること、及び、表示装置に用いたときに表示画像のコントラスト低下を抑制できる積層光学フィルムを提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0017] [図1]第1実施形態の表示装置の一例である、液晶表示装置を概念的に示す分解側面図である。

[図2]第2実施形態の表示装置の一例である、液晶表示装置を概念的に示す分

解側面図である。

[図3]第3実施形態の表示装置の一例である、有機EL表示装置を概念的に示す分解側面図である。

[図4]第4実施形態の表示装置の一例である、有機EL表示装置を概念的に示す分解側面図である。

### 発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の表示装置及び積層光学フィルムについて詳細に説明する。

本発明の表示装置は、重量平均分子量が5万～100万である光学活性を有するヘリカルキラル高分子（A）を含む結晶性高分子圧電層と、下記式1を満たす光学補償層と、直線偏光子と、を備えている。

また、本発明の積層光学フィルムは、上記高分子圧電層と上記光学補償層とを含む。

以下において、単なる「高分子圧電層」との用語は、結晶性高分子圧電層を意味する。

[0019] (式1) :  $|0.06 \times X_c \times M O R_c \times d + R t h| \leq 500$

[式1において、 $X_c$ は、前記結晶性高分子圧電層の、DSC法で得られる結晶化度(%)を表し、 $M O R_c$ は、前記結晶性高分子圧電層の、マイクロ波透過型分子配向計で測定される基準厚さを $50 \mu m$ としたときの規格化分子配向を表し、 $d$ は、前記結晶性高分子圧電層の厚さ( $\mu m$ )を表し、 $R t h$ は、波長 $550 nm$ における前記光学補償層の厚さ方向の位相差(レターション)( $nm$ )を表す。]

[0020] 本発明者の検討により、直線偏光子を備えた表示装置の一部材として上述の結晶性高分子圧電層を用いると、表示画像のコントラストが低下する場合があることが明らかとなった。

この表示画像のコントラスト低下の理由は以下のように推測される。

即ち、上述の高分子圧電層では、 $X_c$ と $M O R_c$ との積が大きくなるにつれて(例えば、ヘリカルキラル高分子(A)の分子配向が大きくなるにつれて)圧電性能が向上する傾向となるが、それと同時に、この高分子圧電層内



に比較的結晶性が高い部分と低い部分との粗密構造が生じ、この高分子圧電層を通過する光の屈折率などへの影響が大きくなる傾向があると考えられる。このため、直線偏光子を備えた表示装置の一部材として上述の高分子圧電層を用いると、この高分子圧電層の上記の結晶構造に起因して、直線偏光子から光漏れが生じる場合があり、この光漏れが表示画像のコントラスト低下の原因となると考えられる。

この点に関し、本発明者は、上述の結晶性高分子圧電層と上記式 1 を満たす光学補償層とを組み合わせることで、表示画像のコントラスト低下が抑制されることを見出し、本発明を完成させた。

[0021] 本発明の表示装置において、高分子圧電層（即ち、結晶性高分子圧電層。以下同じ。）、光学補償層、及び直線偏光子の配置には特に制限はない。

例えば、本発明の表示装置において、高分子圧電層及び光学補償層が、直線偏光子よりも反視認側（視認側の反対側。以下同じ。）に存在している形態（即ち、直線偏光子が視認側である形態；例えば、後述の第 1 実施形態及び第 3 実施形態）では、この直線偏光子からの光漏れに起因する、表示画像のコントラスト低下が抑制される。

詳細には、この形態の表示装置から光学補償層を除いた場合、本来この直線偏光子によって遮断されるべき光が漏れ、表示画像のコントラストが低下する。

[0022] また、本発明の表示装置において、高分子圧電層及び光学補償層が、直線偏光子よりも視認側に存在している形態（例えば、後述の第 2 実施形態及び第 4 実施形態）では、サングラス等の偏光子を通して表示画像を観察した場合の表示画像のコントラスト低下が抑制される。

詳細には、この形態の表示装置から光学補償層を除いた場合、サングラス等の偏光子を通して表示画像を観察したときに、表示装置の直線偏光子を通過した光の偏光状態が高分子圧電層によって変化し、表示画像のコントラストが低下する。

[0023] 上記式 1 において、左辺「 $| 0, 06 \times X_c \times M O R_c \times d + R t h |$ 」

は、「 $0.06 \times X_c \times MOR_c \times d + Rth$ 」の絶対値であり、式1に示されるとおり500以下である。

上記左辺が500を超えると、表示画像のコントラストが低下する。

上記左辺は、400以下であることが好ましく、300以下であることがより好ましく、250以下であることが特に好ましい。

なお、上記左辺が250以下であることは、下記式2を満たすことを意味している。

[0024] (式2) :  $|0.06 \times X_c \times MOR_c \times d + Rth| \leq 250$

[式2において、 $X_c$ 、 $MOR_c$ 、 $d$ 、及び $Rth$ は、それぞれ、式1における $X_c$ 、 $MOR_c$ 、 $d$ 、及び $Rth$ と同義である。]

[0025] 本発明の表示装置では、上記構成以外には特に制限はなく、公知の表示装置の構成を適宜選択できる。

例えば、公知の表示装置に上記高分子圧電層を加えた場合において、表示装置の構成部材のうち、上記式1を満たす部材が存在する場合には、かかる部材を光学補償層とすることができる（即ち、この部材とは別に、光学補償層を設ける必要はない）。

[0026] 本発明の表示装置は、高分子圧電層、光学補償層、及び直線偏光子に加え、更に、表示部（画像表示部）を有していることが好ましい。

表示部の例としては、液晶セル、有機エレクトロルミネッセンス（以下、「有機EL」ともいう）素子が挙げられる。

[0027] また、本発明の表示装置において、高分子圧電層、光学補償層、及び直線偏光子の配置には特に制限はないが、高分子圧電層と光学補償層との間に直線偏光子が存在しないことが好ましい。

これにより、補償前の光が直線偏光子に入射される現象が抑制され、その結果、表示画像のコントラスト低下をより抑制できる。

[0028] また、本発明の表示装置では、表示画像のコントラスト低下をより抑制する観点より、直線偏光子の吸収軸と高分子圧電層の結晶軸とが、略平行または略垂直であることが好ましい。

ここで、略平行とは、2つの軸のなす角度を $0^{\circ}$ 以上 $90^{\circ}$ 以下の範囲で表したときに、この角度が $0^{\circ}$ 以上 $3^{\circ}$ 以下（好ましくは $0^{\circ}$ 以上 $1^{\circ}$ 以下）であることを指す。また、略垂直とは、2つの軸のなす角度を $0^{\circ}$ 以上 $90^{\circ}$ 以下の範囲で表したときに、この角度が $87^{\circ}$ 以上 $90^{\circ}$ 以下（好ましくは $89^{\circ}$ 以上 $90^{\circ}$ 以下）であることを指す。

また、高分子圧電層の結晶軸とは、ヘリカルキラル高分子（A）の分子鎖の主たる配向方向に平行な軸を指す。ここで、ヘリカルキラル高分子（A）の分子鎖の主たる配向方向は、具体的には、規格化分子配向MORcを測定した際に、異方性が最も高く出る方向でもある。例えば、高分子圧電層が延伸によって得られたものである場合、高分子圧電層の結晶軸の方向は、この延伸における主たる延伸方向にほぼ等しい。特に、高分子圧電層が一軸延伸によって得られたものである場合、高分子圧電層の結晶軸は、この一軸延伸の方向にほぼ等しい。

[0029] 以下、本発明の表示装置の第1～第4実施形態について、適宜図面を参照しながら説明するが、本発明は以下の実施形態には限定されない。なお、実質的に同一の機能を有する部材には全図面を通して同じ符合を付与し、その説明を省略する場合がある。

[0030] <第1実施形態>

第1実施形態に係る表示装置は、一对の直線偏光子と、該一对の直線偏光子間に配置された、液晶セル、前記高分子圧電層、及び前記光学補償層と、を備えた形態の表示装置（即ち、液晶表示装置）である。

この第1実施形態は、一对の直線偏光子と該一对の直線偏光子間に配置された液晶セルとを含む液晶パネルの内部に、前記高分子圧電層及び前記光学補償層が配置されている形態である。

[0031] 図1は、第1実施形態の表示装置の一例である、液晶表示装置100を概念的に示す分解側面図である。

図1に示すように、液晶表示装置100は、視認側Xからみて、直線偏光子である偏光板14A、本発明における光学補償層の一例である光学補償層

20、本発明における高分子圧電層の一例である高分子圧電層18、液晶セル16、及び直線偏光子である偏光板14Bが順次配置されてなる液晶パネル30を備えている。更に、液晶表示装置100は、液晶パネル30からみて反視認側（視認側Xの反対側）に、光源12（例えばバックライト）を備えている。ここで、視認側の偏光板14Aは、「上部偏光板」と呼ばれることがあり、また、反視認側（光源側）の偏光板14Bは、「下部偏光版」と呼ばれることがある。

液晶セル16の構成としては、例えば、一对の基板間（例えば、薄膜トランジスタ（TFT）付き基板と、カラーフィルタ基板やモノクロフィルタ基板等の対向基板と、の間）に液晶分子が配置された公知の構成とすることができる。また、液晶表示装置のモードとしてはTN（Twisted Nematic）モード、STN（Super Twisted Nematic）モード、IPS（In-Plane Switching）モード、VA（Vertical Alignment）モード、OCB（Optically Compensated Bend）モードなどが挙げられる。

高分子圧電層18及び光学補償層20の詳細については後述する。

[0032] 液晶表示装置100では、光学補償層20を備えているため、視認側Xから液晶パネル30の表示画像を観察したときに、高分子圧電層18の結晶構造などに起因すると考えられる、表示画像のコントラスト低下が抑制される。

即ち、液晶表示装置100から光学補償層20を除いた場合、視認側Xから液晶パネル30の表示画像を観察したときに、（特に、黒表示時や中間調表示時に）本来は偏光板14Aによって遮断されるべき光が漏れ、表示画像のコントラストが低下する。

[0033] 液晶表示装置100において、各構成部材のうちの少なくとも2つは、接着剤等によって接着されていてもよい。

また、液晶表示装置100を製造する際、予め、高分子圧電層18及び光学補償層20を含む積層光学フィルムを準備し、準備した積層光学フィルムを用いて液晶表示装置100を製造してもよい。

各部材を接着させる接着剤としては、例えば、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、セルロース系、酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ナイロン-エポキシ系、塩化ビニル樹脂、クロロプレンゴム系、シアノアクリレート系、シリコン系、変性シリコン系、水性高分子-イソシアネート系、スチレン-ブタジエンゴム系、ニトリルゴム系、アセタール樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、臭素樹脂、デンプン系、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂等が用いられる。

[0034] また、液晶表示装置 100 は、公知の液晶表示装置の構成部材を備えていてもよい。

その他、液晶表示装置 100 の構成は、公知の液晶表示装置の構成と同様である。

[0035] この液晶表示装置 100 の変形例として、以下の例が挙げられる。

例えば、液晶表示装置 100 において、光学補償層 20 及び高分子圧電層 18 の位置を、視認側 X の偏光板 14 A と液晶セル 16 との間から、液晶セル 16 と光源 12 側の偏光板 14 B との間に変更した例が挙げられる。

また、液晶表示装置 100 において、光学補償層 20 と高分子圧電層 18 との配置を入れ替えた例も挙げられる。

また、液晶表示装置 100 において、光源 12 が省略されるとともに液晶セル 16 内に反射電極が設けられ、（更に、場合により偏光板 14 B も省略され、）反射型の液晶表示装置とされた例が挙げられる。

これらの変形例は適宜組み合わせることができる。

[0036] <第 2 実施形態>

第 2 実施形態に係る表示装置は、一对の直線偏光子と、前記一对の直線偏光子間に配置された液晶セルと、前記一对の直線偏光子よりも視認側に配置された、前記高分子圧電層及び前記光学補償層と、を備えた形態の表示装置（即ち、液晶表示装置）である。

この第 2 実施形態は、一对の直線偏光子と該一对の直線偏光子間に配置さ

れた液晶セルとを含む液晶パネルの内部には、前記高分子圧電層及び前記光学補償層が含まれず、これらが液晶パネルの外部（視認側）に配置されている形態である。

[0037] 図2は、第2実施形態の表示装置の一例である、液晶表示装置110を概念的に示す分解側面図である。

図2に示すように、液晶表示装置110の構成は、前述の液晶表示装置100（図1）において、光学補償層20及び高分子圧電層18が液晶パネルに含まれず、液晶パネルよりも視認側に配置されていること以外は前述の液晶表示装置100と同様である（好ましい態様や変形例も同様である）。

[0038] この液晶表示装置110では、液晶パネル40の表示画像を、視認側Xからサングラス等の偏光子を通して観察した場合に、表示画像のコントラスト低下が抑制される。

即ち、液晶表示装置110から光学補償層20を除いた場合、視認側Xからサングラス等の偏光子を通して液晶パネル40の表示画像を観察したときに、（特に、黒表示時や中間調表示時に）表示装置の直線偏光子を通過した光の偏光状態が高分子圧電層18によって変化し、表示画像のコントラストが低下する。

液晶表示装置110によるコントラスト低下抑制の原理は、前述の液晶表示装置100によるコントラスト低下抑制の原理と同様である。即ち、液晶表示装置100における偏光板14Aは、液晶表示装置110ではサングラス等の偏光子に相当する。

[0039] <第3実施形態>

第3実施形態に係る表示装置は、有機EL素子を備え、前記高分子圧電層及び前記光学補償層が、前記直線偏光子と前記有機EL素子との間に配置されている形態の表示装置（即ち、有機EL表示装置）である。

第3実施形態に係る表示装置によれば、第1実施形態に係る表示装置と同様の原理により、高分子圧電層の結晶構造に起因する表示画像のコントラスト低下が抑制される。

第3実施形態に係る表示装置（有機EL表示装置）において、上記構成以外の構成は、公知の有機EL表示装置（例えば、特開2009-21408号公報に記載の有機EL表示装置等）の構成を適宜参照することができる。

[0040] 図3は、第3実施形態の表示装置の一例である、有機EL表示装置120を概念的に示す分解側面図である。

有機EL表示装置120は、視認側Xからみて、直線偏光子である偏光板54、1/4波長板55、本発明における光学補償層の一例である光学補償層20、本発明における高分子圧電層の一例である高分子圧電層18、上部ITO透明電極52、有機EL素子層56、及び金属反射電極58が配置されて構成されている。

この例では、偏光板54及び1/4波長板55の積層体が円偏光板として機能し、外光反射を抑制する。この際、液晶表示装置100の場合と同様に、高分子圧電層18の結晶構造に起因する表示画像のコントラスト低下が、光学補償層20を設けたことによって抑制される。

[0041] <第4実施形態>

第4実施形態に係る表示装置は、有機EL素子を備え、前記高分子圧電層及び前記光学補償層が、前記直線偏光子よりも視認側に配置されている形態の表示装置（即ち、有機EL表示装置）である。

第4実施形態に係る表示装置（有機EL表示装置）によれば、第2実施形態に係る表示装置と同様の原理により、視認側からサングラス等の偏光子を通して表示画像を観察したときに、高分子圧電層の結晶構造に起因する表示画像のコントラスト低下が抑制される。

第4実施形態に係る表示装置（有機EL表示装置）において、上記構成以外の構成は、公知の有機EL表示装置（例えば、特開2009-21408号公報に記載の有機EL表示装置等）の構成を適宜参照することができる。

[0042] 図4は、第4実施形態の表示装置の一例である、有機EL表示装置130を概念的に示す分解側面図である。

図4に示すように、有機EL表示装置130の構成は、前述の有機EL表

示装置 120 (図 3) において、光学補償層 20 及び高分子圧電層 18 の位置が、偏光板 54 よりも視認側に配置されていること以外は前述の有機 EL 表示装置 120 と同様である。

この例でも、偏光板 54 及び 1/4 波長板 55 の積層体が円偏光板として機能し、外光反射を抑制する。この際、液晶表示装置 110 の場合と同様に、サングラス等の偏光子を通して表示画像を観察したときに、高分子圧電層 18 の結晶構造に起因する表示画像のコントラスト低下が、光学補償層 20 を設けたことによって抑制される。

[0043] 以上、本発明の表示装置の第 1～第 4 実施形態について説明したが、本発明はこれらの実施形態には限定されない。

[0044] 例えば、各実施形態の表示装置において、高分子圧電層の両面（両側の主面）には、光透過性を有する電極が備えられていてもよい。即ち、各表示装置の構成は、高分子圧電層の両面に光透過性を有する電極が設けられた圧電デバイス（例えばタッチパネル）を備えた構成であってもよい。

ここで、「主面」とは、高分子圧電層の表面の中で、最も面積の大きい面をいう。

前記電極としては、光透過性を有する電極が好ましく、例えば、ITO、ZnO、IZO（登録商標）、導電性ポリマー等が用いられる。前記電極としては、内部ヘイズが 50% 以下（全光線透過率が 50% 以上）である電極が好ましい。

この圧電デバイスを備えた形態では、高分子圧電層と光学補償層との間に電極が存在することとなるが、この形態であっても、高分子圧電層の結晶構造に起因する表示画像のコントラスト低下が、光学補償層を設けたことによって抑制される。

[0045] 上記圧電デバイス（例えばタッチパネル）に設けられる電極の構成としては、例えば、国際公開第 2010/143528 号パンフレットに記載された、ポリ乳酸フィルムの第 1 の主面と第 2 の主面とに形成される電極の構成を適宜参照できる。



[0046] また、各表示装置において、高分子圧電層に代えて、高分子圧電層と電極とを繰り返し重ねてなる積層圧電デバイスが用いられていてもよい。この形態の場合、複数の高分子圧電層のうち、少なくとも一層を本発明における高分子圧電層とする。

この形態であっても、光学補償層を設けることによって、表示画像のコントラスト低下が抑制される。

かかる積層圧電デバイスの例としては、電極と高分子圧電層とのユニットを繰り返し重ね、最後に電極で覆われていない高分子圧電層の主面を電極で覆ったものが挙げられる。具体的にはユニットの繰り返しが2回の場合は、電極、高分子圧電層、電極、高分子圧電層、電極をこの順で重ねた積層圧電素子である。積層圧電素子に用いられる高分子圧電層はそのうち1層の高分子圧電層が本発明における高分子圧電層であればよく、その他の層は本発明における高分子圧電層でなくてもよい。

また、積層圧電デバイスに複数の本発明における高分子圧電層が含まれる場合は、ある層の本発明における高分子圧電層に含まれる光学活性高分子の光学活性がL体ならば、他の層の高分子圧電層に含まれる光学活性高分子はL体であってもD体であってもよい。高分子圧電層の配置は圧電素子の用途に応じて適宜調整することができる。

例えば、L体の光学活性高分子を主たる成分として含む高分子圧電層の第1の層が電極を介してL体の光学活性高分子を主たる成分として含む第2の高分子圧電層と積層される場合は、第1の高分子圧電層の一軸延伸方向（主たる延伸方向）を、第2の高分子圧電層の一軸延伸方向（主たる延伸方向）と交差、好ましくは直交させると、第1の高分子圧電層と第2の高分子圧電層との変位の向きを揃えることができ、積層圧電素子全体としての圧電性が高まるので好ましい。

一方、L体の光学活性高分子を主たる成分として含む高分子圧電層の第1の層が電極を介してD体の光学活性高分子を主たる成分として含む第2の高分子圧電層と積層される場合は、第1の高分子圧電層の一軸延伸方向（主た

る延伸方向)を、第2の高分子圧電層の一軸延伸方向(主たる延伸方向)と略平行となるように配置すると第1の高分子圧電層と第2の高分子圧電層の変位の向きを揃えることができ、積層圧電素子全体としての圧電性が高まるので好ましい。

ここで、「光学活性高分子」とは、重量平均分子量が5万~100万である光学活性を有するヘリカルキラル高分子(A)を指す(以下、同様である)。

[0047] また、本発明の表示装置の形態は、第1実施形態と第2実施形態とが組み合わされた形態であってもよいし、また、第3実施形態と第4実施形態とが組み合わされた形態であってもよい。

[0048] 以下、本発明における、高分子圧電層(例えば、上記高分子圧電層18)、光学補償層(例えば、上記光学補償層20)、直線偏光子(例えば、上記偏光板14A、14B、54)について説明する。

[0049] <高分子圧電層>

本発明の表示装置及び積層光学フィルムは、重量平均分子量が5万~100万である光学活性を有するヘリカルキラル高分子(A)を含む高分子圧電層(例えば、前述の高分子圧電層18)を少なくとも1層備える。

上記構成の高分子圧電層は、圧電性に優れ(即ち、圧電定数 $d_{14}$ が大き)、透明性に優れる。

[0050] ここで、圧電定数とは、圧電率のテンソルの一つであり、延伸した材料の延伸軸方向にずり応力を印加したとき、ずり応力の方向に生じた分極の程度から求められる定数である。圧電定数については、特許4934235号公報の段落0013~段落0014に記載されているとおりである。

[0051] 本発明における高分子圧電層は、好ましくは、25℃において変位法で測定した圧電定数 $d_{14}$ が1 pm/V以上である。本発明における高分子圧電層は、より好ましくは、可視光線に対する内部ヘイズが50%以下であり、かつ、25℃において変位法で測定した圧電定数 $d_{14}$ が1 pm/V以上である。

## [0052] [圧電定数（変位法）]

本発明において、「変位法で測定した圧電定数  $d_{14}$ 」とは、 $32\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  の高分子圧電層の両面に導電層が形成されてなる圧電定数測定用サンプルの一对の導電層間に  $10\text{ Hz}$ 、 $300\text{ V}_{\text{pp}}$  の正弦波の交流電圧を印加し、このときの変位の最大値と最小値の差分距離を変位量 ( $m_{\text{pp}}$ ) として測定し、測定された変位量 ( $m_{\text{pp}}$ ) を基準長  $30\text{ mm}$  で割った値を歪量とし、この歪量をフィルムに印加した電界強度（（印加電圧 (V)） / (フィルム厚)）で割った値に 2 を乗じた値を指す。

この「変位法で測定した圧電定数  $d_{14}$ 」は、例えば、特許  $4934235$  号公報の段落  $0058 \sim 0059$  に記載の方法によって測定できる。

[0053] 圧電定数は高ければ高いほど、高分子圧電層に印加される電圧に対する前記材料の変位、逆に高分子圧電層に印加される力に対し発生する電圧が大きくなり、高分子圧電層としては有用である。

具体的には、 $25\text{ }^\circ\text{C}$  における変位法で測定した圧電定数  $d_{14}$  は  $1\text{ pm/V}$  以上が好ましく、 $3\text{ pm/V}$  以上がより好ましく、 $4\text{ pm/V}$  以上がさらに好ましい。また圧電定数の上限は特に限定されないが、後述する透明性などのバランスの観点からは、ヘリカルキラル高分子を用いた圧電材料では  $50\text{ pm/V}$  以下が好ましく、 $30\text{ pm/V}$  以下がより好ましい。

また、同様に透明性とのバランスの観点からは共振法で測定した圧電定数  $d_{14}$  が  $15\text{ pC/N}$  以下であることが好ましい。

## [0054] [構造]

本発明における高分子圧電層中では、光学活性高分子が配向している。

この配向を表す指標として、「分子配向度 MOR」がある。

分子配向度 MOR (Molecular Orientation Ratio) は、分子の配向の度合いを示す値であり、以下のようなマイクロ波測定法により測定される。すなわち、試料（フィルム）を、周知のマイクロ波分子配向度測定装置（マイクロ波透過型分子配向計ともいう）のマイクロ波共振導波管中に、マイクロ波の進行方向に前記試料面（フィルム面）が垂直になるように配置する。そし

て、振動方向が一方向に偏ったマイクロ波を試料に連続的に照射した状態で、試料をマイクロ波の進行方向と垂直な面内で0～360°回転させて、試料を透過したマイクロ波強度を測定することにより分子配向度MORを求める。

[0055] 本発明における規格化分子配向MOR<sub>c</sub>とは、基準厚さt<sub>c</sub>を50μmとしたときのMOR値であって、下記式により求めることができる。

$$\text{MOR}_c = (t_c / t) \times (\text{MOR} - 1) + 1$$

(t<sub>c</sub> : 補正したい基準厚さ、t : 試料厚さ)

規格化分子配向MOR<sub>c</sub>は、公知の分子配向計、例えば王子計測機器株式会社製マイクロ波方式分子配向計MOA-2012AやMOA-6000等により、4GHzもしくは12GHz近傍の共振周波数で測定することができる。

[0056] また、規格化分子配向MOR<sub>c</sub>は、高分子圧電層を製造する際の結晶化の条件（例えば、加熱温度および加熱時間）及び延伸の条件（例えば、延伸温度および延伸速度）によって制御されうる。

[0057] なお、規格化分子配向MOR<sub>c</sub>は、位相差（レターデーション）を高分子圧電層の厚さで除した複屈折率Δnと相関を有する。

具体的には、レターデーションは大塚電子株式会社製RETS100を用いて測定することができる。またMOR<sub>c</sub>とΔnとは大凡、直線的な比例関係にあり、かつΔnが0の場合、MOR<sub>c</sub>は1になる。

[0058] [結晶化度(X<sub>c</sub>)]

高分子圧電層の結晶化度(X<sub>c</sub>)は、DSC (Differential scanning calorimetry) 法によって求められるものであり、本発明における高分子圧電層の結晶化度は20%～80%であることが好ましく、30%～70%であることがより好ましい。前記範囲に結晶化度があれば、高分子圧電層の圧電性、透明性のバランスがよく、また高分子圧電層を延伸するときに、白化や破断がおきにくく製造しやすい。

具体的には、結晶化度が20%以上であると、圧電性が向上する傾向があ

る。

また、結晶化度が80%以下であると、透明性が高くなる傾向がある。

[0059] 本発明では、例えば、高分子圧電層を製造する際の結晶化及び延伸の条件を調整することにより、高分子圧電層の結晶化度を20%~80%の範囲に調整することができる。

[0060] [透明性 (内部ヘイズ) ]

高分子圧電層の透明性は、例えば、目視観察やヘイズ測定により評価することができる。

高分子圧電層は、可視光線に対する内部ヘイズが50%以下であることが好ましい。ここで内部ヘイズは、厚さ0.03mm~0.07mmの高分子圧電層に対して、JIS-K7105に準拠して、ヘイズ測定機〔(有)東京電色製、TC-H111 DPK〕を用いて25℃で測定したときの値であり、測定方法の詳細は実施例において詳述する。

高分子圧電層の前記内部ヘイズは、20%以下がより好ましく、5%以下が更に好ましく、3.0%以下が更に好ましく、2.0%以下が更に好ましく、1.0%以下が特に好ましい。

また、高分子圧電層の前記内部ヘイズは、低ければ低いほどよいが、圧電定数などとのバランスの観点からは、0.0%~50%であることが好ましく、0.01%~20%であることがさらに好ましく、0.01%~5%がさらに好ましく、0.01%~3.0%がさらに好ましく、0.01%~2.0%がさらに好ましく、0.01%~1.0%が特に好ましい。

なお、本願でいう「内部ヘイズ」とは、本発明における高分子圧電層の内部ヘイズをいう。内部ヘイズとは、実施例において後述するように高分子圧電層の外表面の形状によるヘイズを除外したヘイズである。

[0061] [規格化分子配向MORc]

本発明における高分子圧電層は、規格化分子配向MORcが1.0~15.0であることが好ましく、4.0~10.0であることがより好ましい。規格化分子配向MORcが大きいほど、具体的には1.0以上であれば、

延伸方向に配列する光学活性高分子の分子鎖（例えばポリ乳酸分子鎖）が多く、その結果、配向結晶の生成する率が高くなり、より高い圧電性を発現することが可能となる。

[0062] [規格化分子配向MORcと結晶化度との積]

本発明において、高分子圧電層の結晶化度と規格化分子配向MORcとの積は25～700であることが好ましい。この範囲に調整することで、高い圧電性及び高い透明性が維持される。

高分子圧電層の結晶化度と規格化分子配向MORcとの積が25以上であると、圧電性が大きくなる傾向がある。

高分子圧電層の結晶化度と規格化分子配向MORcとの積が700以下であると、透明性が高くなる傾向がある。

上記結晶化度とMORcとの積は、より好ましくは40～700、さらに好ましくは75～680、さらに好ましくは90～660、さらに好ましくは125～650、さらに好ましくは180～350である。上記結晶化度とMORcとの積が40～700の範囲にあれば、圧電性と透明性とのバランスがより良好であり、かつ寸法安定性もより良好である。

本発明では、例えば、高分子圧電層を製造する際の結晶化及び延伸の条件を調整することにより、高分子圧電層の結晶化度と規格化分子配向MORcとの積を調整することができる。

[0063] 本発明における高分子圧電層は、結晶化度が20%～80%であり、かつ、結晶化度と規格化分子配向MORcとの積が25～700であることが特に好ましい。結晶化度及びMORcの更に好ましい範囲は、それぞれ前述したとおりである。

[0064] [厚さ(d)]

高分子圧電層の厚さ(d)には、特に制限はないが、例えば10 $\mu$ m～100 $\mu$ mとすることができ、20 $\mu$ m～90 $\mu$ mが好ましく、30 $\mu$ m～80 $\mu$ mがより好ましい。

[0065] [寸法安定性]

高分子圧電層は、加熱下、特にタッチパネルなどの圧電デバイスや機器等に組み込まれ使用される環境下の温度での寸法変化率が低い方が好ましい。

高分子圧電層の寸法が圧電デバイスなどの使用環境下で変化すると、圧電デバイスに接続されている配線などの位置を動かし、誤作動を引き起こす恐れがあるからである。高分子圧電層の寸法安定性は、圧電デバイスなどの使用環境よりも少し高い温度である150℃で、10分間処理した前後の寸法変化率で評価される。寸法変化率は、10%以下が好ましく、5%以下がさらに好ましい。

[0066] 次に、本発明における高分子圧電層の成分について説明する。

[0067] [光学活性を有するヘリカルキラル高分子(A)]

本発明における高分子圧電層は、重量平均分子量が5万～100万である光学活性を有するヘリカルキラル高分子(A)を少なくとも1種含む。

本発明において、光学活性を有するヘリカルキラル高分子とは、分子構造が螺旋構造である分子光学活性を有する高分子をいう。

本明細書中では、重量平均分子量が5万～100万である光学活性を有するヘリカルキラル高分子(A)を、「光学活性高分子(A)」や単に「光学活性高分子」ともいう。

光学活性高分子としては、例えば、ポリペプチド、セルロース、セルロース誘導体、ポリ乳酸系高分子、ポリプロピレンオキシド、ポリ(β-ヒドロキシ酪酸)等を挙げることができる。前記ポリペプチドとしては、例えば、ポリ(グルタル酸γ-ベンジル)、ポリ(グルタル酸γ-メチル)等が挙げられる。前記セルロース誘導体としては、例えば、酢酸セルロース、シアノエチルセルロース等が挙げられる。

[0068] 光学活性高分子は、高分子圧電層の圧電性を向上する観点から、光学純度が95.00%以上であることが好ましく、99.00%以上であることがより好ましく、99.99%以上であることがさらに好ましい。望ましくは100.00%である。光学活性高分子の光学純度を上記範囲とすることで、圧電性を発現する高分子結晶のパッキング性が高くなり

、その結果、圧電性が高くなるものと考えられる。

[0069] 本発明において、光学活性高分子の光学純度は、下記式にて算出した値である。

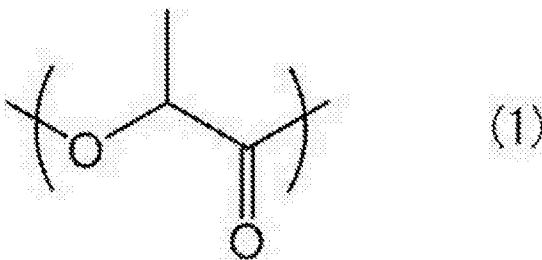
$$\text{光学純度 (\% ee)} = 100 \times |L \text{ 体量} - D \text{ 体量}| / (L \text{ 体量} + D \text{ 体量})$$

すなわち、『「光学活性高分子のL体の量〔質量％〕と光学活性高分子のD体の量〔質量％〕との量差（絶対値）」を「光学活性高分子のL体の量〔質量％〕と光学活性高分子のD体の量〔質量％〕との合計量」で割った（除した）数値』に、『100』をかけた（乗じた）値を、光学純度とする。

[0070] なお、光学活性高分子のL体の量〔質量％〕と光学活性高分子のD体の量〔質量％〕は、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）を用いた方法により得られる値を用いる。具体的な測定の詳細については後述する。

[0071] 以上の光学活性高分子の中でも、光学純度を上げ、圧電性を向上させる観点から、下記式（1）で表される繰り返し単位を含む主鎖を有する化合物が好ましい。

[0072] [化3]



[0073] 前記式（1）で表される繰り返し単位を主鎖とする化合物としては、ポリ乳酸系高分子が挙げられる。中でも、ポリ乳酸が好ましく、L-乳酸のホモポリマー（PLLA）またはD-乳酸のホモポリマー（PDLA）が最も好ましい。

[0074] 前記ポリ乳酸系高分子とは、「ポリ乳酸」、「L-乳酸またはD-乳酸と、共重合可能な多官能性化合物とのコポリマー」、又は、両者の混合物をいう。前記「ポリ乳酸」は、乳酸がエステル結合によって重合し、長く繋がった高分子であり、ラクチドを経由するラクチド法と、溶媒中で乳酸を減圧下加熱し、水を取り除きながら重合させる直接重合法などによって製造できる



ことが知られている。前記「ポリ乳酸」としては、L-乳酸のホモポリマー、D-乳酸のホモポリマー、L-乳酸およびD-乳酸の少なくとも一方の重合体を含むブロックコポリマー、及び、L-乳酸およびD-乳酸の少なくとも一方の重合体を含むグラフトコポリマーが挙げられる。

[0075] 前記「共重合可能な多官能性化合物」としては、グリコール酸、ジメチルグリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシプロパン酸、2-ヒドロキシ吉草酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、2-ヒドロキシカプロン酸、3-ヒドロキシカプロン酸、4-ヒドロキシカプロン酸、5-ヒドロキシカプロン酸、6-ヒドロキシカプロン酸、6-ヒドロキシメチルカプロン酸、マンデル酸等のヒドロキシカルボン酸、グリコリド、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等の環状エステル、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、テレフタル酸等の多価カルボン酸、及びこれらの無水物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、テトラメチレングリコール、1,4-ヘキサジメタノール等の多価アルコール、セルロース等の多糖類、及び、 $\alpha$ -アミノ酸等のアミノカルボン酸等を挙げることができる。

[0076] 前記「L-乳酸またはD-乳酸と、共重合可能な多官能性化合物とのコポリマー」としては、らせん結晶を生成可能なポリ乳酸シーケンスを有する、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーが挙げられる。

[0077] また、光学活性高分子中のコポリマー成分に由来する構造の濃度は20 mol%以下であることが好ましい。例えば、光学活性高分子がポリ乳酸系高分子の場合、ポリ乳酸系高分子中の乳酸に由来する構造と、乳酸と共重合可

能な化合物（コポリマー成分）に由来する構造と、のモル数の合計に対して、前記コポリマー成分が20mol%以下であることが好ましい。

[0078] 前記光学活性高分子（例えばポリ乳酸系高分子）は、例えば、特開昭59-096123号公報、及び特開平7-033861号公報に記載されている乳酸を直接脱水縮合して得る方法や、米国特許2,668,182号及び4,057,357号等に記載されている乳酸の環状二量体であるラクチドを用いて開環重合させる方法などにより製造することができる。

さらに、前記の各製造方法により得られた光学活性高分子（例えばポリ乳酸系高分子）は、光学純度を95.00%以上とするために、例えば、ポリ乳酸をラクチド法で製造する場合、晶析操作により光学純度を95.00%以上の光学純度に向上させたラクチドを、重合することが好ましい。

[0079] [光学活性高分子の重量平均分子量]

本発明における光学活性高分子は、重量平均分子量（Mw）が、5万～100万である。光学活性高分子の重量平均分子量の下限が、5万未満であると光学活性高分子を成型体としたときの機械的強度が不十分となる。光学活性高分子の重量平均分子量の下限は、10万以上であることが好ましく、15万以上であることがさらに好ましい。一方、光学活性高分子の重量平均分子量の上限が100万を超えると、光学活性高分子を成形すること（例えば、押出成型などによりフィルム形状などに成形すること）が難しくなる。

重量平均分子量の上限は、80万以下であることが好ましく、30万以下であることがさらに好ましい。

また、前記光学活性高分子の分子量分布（Mw/Mn）は、高分子圧電層の強度の観点から、1.1～5であることが好ましく、1.2～4であることがより好ましい。さらに1.4～3であることが好ましい。なお、ポリ乳酸系高分子の重量平均分子量Mwと、分子量分布（Mw/Mn）は、ゲル浸透クロマトグラフ（GPC）を用い、下記GPC測定方法により、測定される。

[0080] − G P C測定装置 −

W a t e r s社製 G P C − 1 0 0

− カラム −

昭和電工社製、 S h o d e x L F − 8 0 4

− サンプルの調製 −

ポリ乳酸系高分子を 4 0 ° C で溶媒（例えば、クロロホルム）へ溶解させ、濃度 1 m g / m L のサンプル溶液を準備する。

− 測定条件 −

サンプル溶液 0. 1 m L を溶媒 [クロロホルム]、温度 4 0 ° C、1 m L / 分の流速でカラムに導入する。

[0081] カラムで分離されたサンプル溶液中のサンプル濃度を示差屈折計で測定する。ポリスチレン標準試料にてユニバーサル検量線を作成し、ポリ乳酸系高分子の重量平均分子量 (Mw) および分子量分布 (Mw / Mn) を算出する。

[0082] ポリ乳酸系高分子は、市販のポリ乳酸を用いてもよい。市販のポリ乳酸としては、例えば、P U R A C社製の P U R A S O R B ( P D、P L)、三井化学社製の L A C E A ( H − 1 0 0、H − 4 0 0)、N a t u r e W o r k s社製 I n g e o 4 0 3 2 D、4 0 4 3 D等が挙げられる。

[0083] 光学活性高分子としてポリ乳酸系高分子を用いるとき、ポリ乳酸系高分子の重量平均分子量 (Mw) を 5 万以上とするためには、ラクチド法、または直接重合法により光学活性高分子を製造することが好ましい。

[0084] 本発明における高分子圧電層は、既述の光学活性高分子を 1 種のみ含んでいてもよいし、2 種以上含んでいてもよい。

本発明における高分子圧電層において、光学活性高分子の含有量 (2 種以上である場合には総含有量。以下同じ。) には特に制限はないが、高分子圧電層全質量中に対して、8 0 質量%以上であることが好ましい。

上記含有量が 8 0 質量%以上であることにより、圧電定数がより大きくなる傾向がある。

## [0085] [安定化剤 (B)]

本発明における高分子圧電層は、カルボジイミド基、エポキシ基、及びイソシアネート基からなる群より選ばれる1種類以上の官能基を有する重量平均分子量が200～60000の安定化剤 (B) を少なくとも1種含むことが好ましい。

これにより、前記光学活性高分子の加水分解性がより抑制され、高分子圧電層の耐湿熱性がより向上する。

前記光学活性高分子の加水分解性を抑制するために、ポリエステルなどのポリマー中の未反応モノマーや不純物、鎖状・環状のオリゴマー等の低分子量化合物を低減する方法（例えば、特開平9-12688号公報）や、芳香族カルボジイミドを添加する方法（例えば、特表2001-525473号公報）、オキサゾリン化合物を添加する方法（例えば、特開2007-77193号公報）など多数の方法が知られている。しかし、光学活性を有するヘリカルキラル高分子を含む高分子圧電層の信頼性を、その圧電特性や透明性を大きく損なうことなく、上記光学活性高分子の加水分解性を抑制することで向上させる方法は知られていなかった。

[0086] 本発明者は検討の結果、光学特性を有するヘリカルキラル高分子に、特定の官能基を有する安定化剤 (B) を特定の量添加することで、圧電性や透明性を大きく低下させることなく、脂肪族系ポリエステルの加水分解性を抑制し、高分子圧電層の耐湿熱性、信頼性を向上させることができることを見出した。

[0087] 安定化剤 (B) を特定の量添加することによる作用は明確ではないが、以下のように考えている。

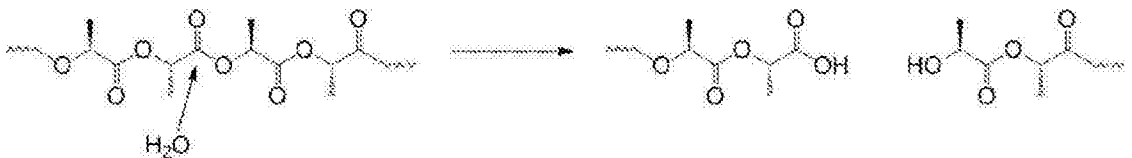
上記光学活性高分子の加水分解は、以下のスキームにて進行するものと推定される。よって、加水分解を抑制するためには、水分との接触をラミネートなどにより抑制するか、或いは、系中で加水分解した部分に架橋構造を形成するか、フリーのカルボキシ基を封鎖する方法が考えられる。そこで、水酸基及びカルボキシ基の両方の官能基と相互作用を形成しやすい官能基を有

する安定化剤、より好ましくは、複数の水酸基やカルボキシ基と相互作用を形成しやすい官能基を有する安定化剤を用いることで、上記加水分解を抑制しうると考えられる。

これは、水酸基とカルボキシ基の双方と相互作用する官能基を有する安定化剤であって、特定の範囲内の分子量を持つ安定化剤を用いることで、上記光学活性高分子が結晶化する際に、この安定化剤が、結晶になりやすい部分（具体的には、分子鎖が切れていない領域）から結晶になりにくい部分（一部分子鎖が切れていて水酸基やカルボキシ基が生じている領域）に移動しやすい。このため、安定化剤は、結晶になりやすい部分の結晶化を阻害することなく、結晶性が高い部分よりも耐湿熱性が低い結晶性が低い部分に多く、かつ、均一に存在することになり、効率的に耐湿熱性を向上させることができると考えられる。

他方、光学活性高分子の安定化剤として知られているオキサゾリン基を有する化合物を用いた場合、オキサゾリン基は、カルボキシ基と反応するが、水酸基とは反応し難い。このため、光学活性高分子が結晶化する際に、結晶になりやすい部分にもオキサゾリンが存在して結晶化し難くなり、また、用いる化合物の構造によっては結晶成長の核となって局所的に大きな結晶が形成される可能性がある。そのため、高分子圧電層の透明性が低下する懸念がある。また、より結晶性が低い部分にオキサゾリンが移動し難いために、耐湿熱性改良効果を十分に得難いと考えられる。

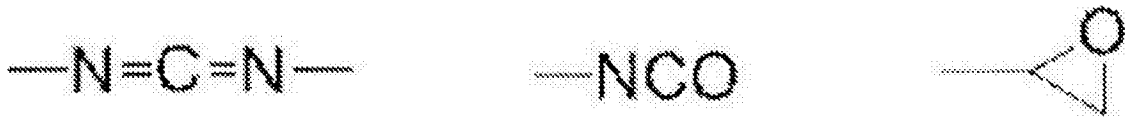
[0088] [化4]



[0089] 上記スキームの加水分解反応を抑制するために、水酸基及びカルボキシ基の両方と相互作用しうる特定官能基としては、以下の構造を有するカルボジイミド基、イソシアネート基、及びエポキシ基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基が挙げられ、なかでも、効果の観点からカルボジイミ

ド基が好ましい。

[0090] [化5]



[0091] 安定化剤（B）の重量平均分子量は、200～60000が好ましく、200～30000がより好ましく、300～18000がさらに好ましい。分子量が前記範囲内ならば、前述の作用にあるように、安定化剤（B）の移動がしやすくなり、耐湿熱性改良効果を十分に得ることができると推測される。

[0092] （カルボジイミド化合物）

上記安定化剤（B）として用いられる、カルボジイミド基を有するカルボジイミド化合物は、分子中に1個以上のカルボジイミド基を有する。カルボジイミド化合物（ポリカルボジイミド化合物を含む）としては、一般的に良く知られた方法で合成されたものを使用することができる。例えば、触媒として有機リン系化合物又は有機金属化合物を用い、各種イソシアネートを約70℃以上の温度で、無溶媒又は不活性溶媒中で、脱炭酸縮合反応に付することより合成することができるものを挙げるができる。

上記カルボジイミド化合物に含まれるモノカルボジイミド化合物としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、t-ブチルイソプロピルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、ジ-t-ブチルカルボジイミド、ジ-β-ナフチルカルボジイミド等を例示することができ、これらの中では、特に工業的に入手が容易であるという面から、ジシクロヘキシルカルボジイミド、またはビス-2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミドが好適である。

[0093] また、上記カルボジイミド化合物に含まれるポリカルボジイミド化合物としては、種々の方法で製造したものを使用することができる。従来のポリカルボジイミドの製造方法（例えば、米国特許第2941956号明細書、特

公昭47-33279号公報、J. Org. Chem. 28, 2069-2075 (1963)、Chemical Review 1981, Vol. 81 No. 4、p619-621) により、製造されたものを用いることができる。具体的には特許4084953号公報に記載のカルボジイミド化合物を用いることもできる。

[0094] ポリカルボジイミド化合物としては、ポリ(4, 4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド)、ポリ(テトラメチルキシリレンカルボジイミド)、ポリ(N, N'-ジメチルフェニルカルボジイミド)、ポリ(N, N'-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド)等があり、そのような機能を有する分子中に1個以上のカルボジイミド基を有するカルボジイミド化合物であれば、特に限定されない。

カルボジイミド化合物としては、市販品を用いてもよく、例えば、東京化成製、B2756(商品名)、日清紡ケミカル社製、カルボジライトLA-1、ラインケミー社製、Stabaxol P、Stabaxol P400、Stabaxol I(いずれも商品名)等が挙げられる。

[0095] (イソシアネート化合物)

上記安定化剤(B)として用いられる、イソシアネート基を有する化合物(イソシアネート化合物)としては、ヘキシルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、フェネチルイソシアネート、イソシアナト酢酸ブチル、ドデシルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、イソシアネート3-(トリエトキシシリル)プロピル、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-テトラヒドロ

ナフタレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、又は、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート系ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート系ポリイソシアネート等が挙げられる。

[0096] (エポキシ化合物)

上記安定化剤 (B) として用いられる、エポキシ基を有する化合物 (エポキシ化合物) としては、N-グリシジルフタルイミド、オルソフェニルフェニルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ化ポリブタジエン等が挙げられる。

[0097] 上記安定化剤 (B) は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

安定化剤 (B) の好ましい態様としては、カルボジイミド基、エポキシ基、及びイソシアネート基からなる群より選ばれる1種類以上の官能基を有し、かつ、数平均分子量が200~900の安定化剤 (B1) と、カルボジイ



ミド基、エポキシ基、及びイソシアネート基からなる群よりばれる1種類以上の官能基を1分子内に2以上有し、かつ、重量平均分子量が1000~60000の安定化剤(B2)とを併用するという態様が挙げられる。なお、数平均分子量が200~900の安定化剤(B1)の重量平均分子量は、大凡200~900であり、安定化剤(B1)の数平均分子量と重量平均分子量とはほぼ同じ値となる。

ここで、安定化剤(B1)としては、具体的には、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ビス-2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、ヘキシルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、イソシアネート3-(トリエトキシシリル)プロピル、N-グリシジルフタルイミド、オルソフェニルフェニルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-t-ブチルフェニルグリシジルエーテル等が挙げられる。

また、安定化剤(B2)としては、具体的には、ポリ(4,4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド)、ポリ(テトラメチルキシリレンカルボジイミド)、ポリ(N,N-ジメチルフェニルカルボジイミド)、ポリ(N,N'-ジ-2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド)、ジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート系ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート系ポリイソシアネート、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ化ポリブタジエン等が挙げられる。

[0098] 分子量が比較的小さい安定化剤(B1)と、多官能で比較的分子量の多い安定化剤(B2)を含むことで、耐湿熱性が特に向上する。両者の添加量のバランスを考慮すれば、単官能で分子量が比較的小さい安定化剤(B1)を多く含むことが透明性向上の観点から好ましく、安定化剤(B1)100重量部に対して、安定化剤(B2)が10重量部~150重量部の範囲であることが、透明性と耐湿熱性の両立という観点から好ましく、50重量部~100重量部の範囲であることが、より好ましい。

[0099] また安定化剤（B）が、カルボジイミド基、エポキシ基、及びイソシアネート基からなる群から選ばれる官能基を1分子内に1つ有する安定化剤（B3）を含む態様も寸法安定性も向上させるという観点からは好ましい態様である。安定化剤（B3）はカルボジイミド基、エポキシ基、及びイソシアネート基からなる群から選ばれる官能基を1分子内に1つしか有さないので、加水分解により生じた水酸基やカルボキシル基を有する光学活性高分子（A）の部位が、安定化剤（B3）を間に挟んで架橋されにくくなる。このため、光学活性高分子（A）の分子鎖が適度に柔軟に変位し、高分子圧電層の内部応力が分散され、高分子圧電層の寸法安定性が向上すると推測される。

カルボジイミド基、エポキシ基、及びイソシアネート基からなる群から選ばれる官能基を1分子内に1つ有する化合物の重量平均分子量としては、200～2000が好ましく、200～1500がより好ましく、300～900がさらに好ましい。

カルボジイミド基、エポキシ基、及びイソシアネート基からなる群から選ばれる官能基を1分子内に1つ有する化合物の具体例としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ビス-2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、ヘキシルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、イソシアノン酸3-(トリエトキシシリル)プロピル、N-グリシジルフタルイミド、オルソフェニルフェニルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテルが挙げられる。これらの中でも、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ビス-2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミドが好ましく、ビス-2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミドがさらに好ましい。

また安定化剤（B3）と、カルボジイミド基、エポキシ基、及びイソシアネート基からなる群から選ばれる官能基を1分子内に2つ以上有する安定化剤（B4）（例えば前述の安定化剤（B2）が含まれる）を併用してもよい。安定化剤（B3）100重量部に対して、カルボジイミド基、エポキシ基、及びイソシアネート基からなる群から選ばれる官能基を1分子内に2つ以

上有する安定化剤（B4）が5重量部～200重量部の範囲であることが、透明性、耐湿熱性及び寸法安定性バランスという観点から好ましく、10重量部～100重量部の範囲であることが、より好ましい。

[0100]（安定化剤（B）の重量平均分子量及び数平均分子量）

上記安定化剤（B）の数平均分子量（ $M_n$ ）と重量平均分子量（ $M_w$ ）は、いずれも、光学活性高分子（A）の項にて記載したゲル浸透クロマトグラフ（GPC）を用いた測定方法により同様に測定される。なおGPC以外にもGC-MS、FAB-MS、ESI-MS、TOF-MSなどの測定方法でも測定することができる。

[0101]（安定化剤（B）の添加量）

上記安定化剤（B）の添加量は、光学活性高分子（A）100重量部に対して0.01重量部～10重量部が好ましい。また、より高い信頼性を得るためには（具体的には後述する信頼性試験500時間での信頼性）、添加量は0.7重量部以上がより好ましい。特に、安定化剤として脂肪族カルボジイミドを用いる場合は0.01重量部～2.8重量部含まれるのが透明性という観点からはさらに好ましい。添加量が上記の範囲になることで、本発明における高分子圧電層の内部ヘイズを著しく損なうことなく、圧電材料の信頼性を高めることができる。

なお、上記添加量は、安定化剤（B）を2種以上併用する場合、それらの総量を示す。

一方、内部ヘイズを低くし、かつ圧電定数を高めるか又は維持するという観点からは、安定化剤（B）の添加量は、光学活性を有する脂肪族系ポリエステル（A）100重量部に対して0.01重量部～1.2重量部が好ましく、0.01重量部～0.7重量部がさらに好ましく、0.01重量部～0.6重量部がさらにより好ましい。

[0102]〔その他の成分〕

本発明における高分子圧電層は、本発明の効果を損なわない限度において、既述の光学活性高分子以外のその他の成分（例えば、ポリフッ化ビニリデ

ン、ポリエチレン樹脂やポリスチレン樹脂に代表される公知の樹脂や、シリカ、ヒドロキシアパタイト、モンモリロナイト等の無機フィラー、フタロシアンニン等の公知の結晶核剤等)を含有していてもよい。

また、本発明における高分子圧電層は、本発明の効果を損なわない限度において、既述の光学活性高分子(即ち、重量平均分子量(Mw)が5万~100万である光学活性を有するヘリカルキラル高分子)以外のヘリカルキラル高分子を含んでいてもよい。

[0103] (無機フィラー)

本発明における高分子圧電層は、無機フィラーを少なくとも1種含有していてもよい。

例えば、高分子圧電層を、気泡等のボイドの発生を抑えた透明なフィルムとするために、高分子圧電層中に、ヒドロキシアパタイト等の無機フィラーをナノ分散してもよいが、無機フィラーをナノ分散させるためには、凝集塊の解砕に大きなエネルギーが必要であり、また、無機フィラーがナノ分散しない場合、フィルムの透明度が低下する場合がある。従って、本発明における高分子圧電層が無機フィラーを含有するときは、高分子圧電層全質量に対する無機フィラーの含有量は、1質量%未満とすることが好ましい。なお、高分子圧電層が光学活性高分子以外の成分を含む場合、光学活性高分子以外の成分の含有量は、高分子圧電層全質量中に対して、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。

[0104] (結晶促進剤(結晶核剤))

本発明における高分子圧電層は、結晶促進剤(結晶核剤)を少なくとも1種含有していてもよい。

結晶促進剤(結晶核剤)としては、結晶化促進の効果が認められるものであれば、特に限定されないが、光学活性高分子の結晶格子の面間隔に近い面間隔を持つ結晶構造を有する物質を選択することが望ましい。面間隔が近い物質ほど核剤としての効果が高いからである。例えば、光学活性高分子としてポリ乳酸系樹脂を用いた場合、有機系物質であるフェニルスルホン酸亜鉛

、ポリリン酸メラミン、メラミンシアヌレート、フェニルホスホン酸亜鉛、フェニルホスホン酸カルシウム、フェニルホスホン酸マグネシウム、無機系物質のタルク、クレー等が挙げられる。それらのうちでも、最も面間隔がポリ乳酸の面間隔に類似し、良好な結晶形成促進効果が得られるフェニルホスホン酸亜鉛が好ましい。なお、使用する結晶促進剤は、市販されているものを用いることができる。具体的には例えば、フェニルホスホン酸亜鉛；エコプロモート（日産化学工業（株）製）等が挙げられる。

[0105] 結晶核剤の含有量は、光学活性高分子100重量部に対して好ましくは0.01～1.0重量部、より好ましくは0.01～0.5重量部、より良好な結晶促進効果とバイオマス度維持の観点から特に好ましくは0.02～0.2重量部である。

結晶核剤の上記含有量が0.01重量部以上であると、結晶促進の効果がより効果的に得られる。結晶核剤の上記含有量が1.0重量部未満であると、結晶化速度をより制御しやすい。

[0106] <高分子圧電層の製造>

本発明における高分子圧電層を製造する方法としては、前記結晶化度を調整でき、かつ、前記規格化分子配向MORcと前記結晶化度との積を調整できる方法であれば特に制限されない。好ましくは、前記結晶化度を20%～80%に、前記規格化分子配向MORcと前記結晶化度との積を25～700に調整できる方法である。

本発明における高分子圧電層を製造する方法として、例えば、既述の光学活性高分子を含む非晶状態のシートに対して結晶化及び延伸（いずれが先であってもよい）を施す方法であって、前記結晶化及び前記延伸の各条件を調整することにより、前記結晶化度を調整し、かつ、前記規格化分子配向MORcと前記結晶化度との積を調整する方法を用いることができる。

なお、ここでいう「結晶化」は、後述の予備結晶化及び後述のアニール処理を包含する概念である。

[0107] また、非晶状態のシートとは、光学活性高分子単体又は光学活性高分子を

含む混合物を、光学活性高分子の融点  $T_m$  以上の温度に加熱し、その後、急冷して得られたシートを示す。急冷する温度としては、例えば、 $50^\circ\text{C}$  が挙げられる。

[0108] 本発明における高分子圧電層を製造する方法において、高分子圧電層（または非晶状態のシート）の原料としては、前記光学活性高分子（ポリ乳酸系高分子など）を1種単独で用いてもよいし、既述の光学活性高分子（ポリ乳酸系高分子など）の2種以上の混合物、または、既述の光学活性高分子の少なくとも1種とその他の成分（例えば前述の安定化剤）の少なくとも1種との混合物を用いてもよい。

上述の混合物は、溶融混練して得られた混合物であることが好ましい。

具体的には、例えば、2種類以上の光学活性高分子を混合する場合や、1種類以上の光学活性高分子にその他の成分（例えば上述の無機フィラーや結晶核剤）を混合する場合は、混合する光学活性高分子を（必要に応じその他の成分とともに）、溶融混練機〔東洋精機社製、ラボプラストミキサー〕を用い、ミキサー回転数  $30\text{rpm} \sim 70\text{rpm}$ 、 $180^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$  の条件で、5分～20分間溶融混練することで、複数種の光学活性高分子のブレンド体や光学活性高分子と無機フィラーなどの他の成分とのブレンド体を得ることができる。

[0109] 本発明における高分子圧電層は、例えば、ヘリカルキラル高分子を含む非晶状態のシートを加熱して予備結晶化シートを得る第一の工程と、前記予備結晶化シートを主として1軸方向に延伸する第二の工程と、を含む、製造方法によって製造されうる。具体的には、特許4934235号公報や国際公開第2010/104196号パンフレットに記載の方法で製造することができる。

また、本発明における高分子圧電層は、光学活性高分子を含むシート（好ましくは非晶状態のシート）を主として1軸方向に延伸する工程と、延伸されたシートをアニール処理する工程と、をこの順で含む製造方法によっても製造できる。

上記延伸の条件やアニール処理の条件は、好ましくは、製造される高分子圧電層の前記結晶化度が20%~80%となり、かつ、前記規格化分子配向MORcと前記結晶化度との積が25~700となるように適宜調整される。

[0110] <光学補償層>

本発明の表示装置及び積層光学フィルムは、前述の式1を満たす光学補償層（例えば、前述の光学補償層20）を少なくとも1層備える。

光学補償層は、前述の式1を満たす層であれば特に制限はない。

例えば、直線偏光子及び上記高分子圧電層を含む表示装置の構成部材のうち、直線偏光子及び上記高分子圧電層以外の部材として、前述の式1を満たす部材が存在する場合には、かかる部材を光学補償層とすることができる（即ち、この部材とは別に、光学補償層を設ける必要はない）。

[0111] 前述の式1において、Rthは、波長550nmにおける光学補償層の厚さ方向の位相差（nm）を表す。

詳細には、波長550nmにおける光学補償層の厚さ方向の位相差Rth（nm）は、下記式aで定義される。

また、波長550nmにおける光学補償層の面内の位相差Re（nm）は、下記式bで定義される。

[0112] 式a： $Rth = \{ (nx + ny) / 2 - nz \} \times d^2$

式b： $Re = (nx - ny) \times d^2$

[式a及び式bにおいて、nxは、波長550nmにおける前記光学補償層の面内の遅相軸方向の屈折率であり、nyは、波長550nmにおける前記光学補償層の面内の進相軸方向の屈折率であり、nzは、波長550nmにおける前記光学補償層の厚さ方向の屈折率であり、d<sup>2</sup>は、前記光学補償層の厚さ（nm）である。]

[0113] 前記Rth及び前記Reについては、特開2012-7110号公報の記載を適宜参照できる。

[0114] 本発明における光学補償層において、前記Rthは、-3000nm~

100nmであることが好ましく、-1500nm~-200nmであることがより好ましい。

また、本発明における光学補償層において、前記Reは特に制限はないが、0nm~3000nmであることが好ましく、0nm~1500nmであることがより好ましい。

[0115] また、本発明における光学補償層の厚さには特に制限はないが、例えば、1 $\mu$ m~1000 $\mu$ mとすることができる。

[0116] 本発明における光学補償層としては、例えば、高分子フィルムの延伸フィルムや、液晶性組成物の固化層または硬化層を用いることができる。

[0117] (高分子フィルムの延伸フィルム)

前記高分子フィルムの延伸フィルムは、負の固有複屈折を示すポリマーを含むことが好ましい。

ここで、「負の固有複屈折を示すポリマー」とは、ポリマーを配向させた場合に、ポリマー鎖の配向方向と直交する方向に、屈折率楕円体の長軸方向が発生するポリマーをいう。

負の固有複屈折を示すポリマーとしては、例えば、芳香環やカルボニル基等の分極異方性の大きい化学結合および/または置換基が側鎖に導入されたポリマーが挙げられる。

負の固有複屈折を示すポリマーとしては、好ましくは、メタクリレート系ポリマー、スチレン系ポリマー、マレイミド系ポリマー等が用いられる。これらは単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

[0118] 上記メタクリレート系ポリマーは、例えば、メタクリレート系モノマーを付加重合させることにより得られ得る。メタクリレート系モノマーとしては、例えば、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等が挙げられる。

[0119] 上記スチレン系ポリマーは、例えば、スチレン系モノマーを付加重合させることにより得られ得る。スチレン系モノマーとしては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -ク



ロロスチレン、p-ニトロスチレン、p-アミノスチレン、p-カルボキシスチレン、p-フェニルスチレン、2,5-ジクロロスチレン、p-t-ブチルスチレン等が挙げられる。

[0120] 上記マレイミド系ポリマーは、例えば、マレイミド系モノマーを付加重合させることにより得られ得る。マレイミド系モノマーとしては、例えば、N-エチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(2-エチルフェニル)マレイミド、N-(2-n-プロピルフェニル)マレイミド、N-(2-イソプロピルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジメチルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジイソプロピルフェニル)マレイミド、N-(2-メチル-6-エチルフェニル)マレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジブromoフェニル)マレイミド、N-(2-ビフェニル)マレイミド、N-(2-シアノフェニル)マレイミド等が挙げられる。マレイミド系モノマーは、例えば、東京化成工業(株)から入手することができる。

[0121] 上記負の固有複屈折を示すポリマーは、負の複屈折性を示すポリマーが得られ得る限り、他のモノマーが共重合され得る。他のモノマーが共重合されることにより、脆性や成形加工性が向上し得る。当該他のモノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1,3-ブタジエン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等のオレフィン；(メタ)アクリロニトリル；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等の(メタ)アクリレート；無水マレイン酸；酢酸ビニル等のビニルエステル等が挙げられる。

[0122] 上記負の複屈折性を示すポリマーが、上記スチレン系モノマーと上記他のモノマーとの共重合体である場合、スチレン系モノマーの配合率は、好ましくは50モル%~80モル%である。上記負の複屈折性を示すポリマーが、上記マレイミド系モノマーと上記他のモノマーとの共重合体である場合、マレイミド系モノマーの配合率は、好ましくは2モル%~50モル%である。

このような範囲で配合させることにより、脆性や成形加工性に優れた高分子フィルムが得られ得る。

[0123] 上記負の複屈折性を示すポリマーとしては、好ましくは、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-(メタ)アクリロニトリル共重合体、スチレン-(メタ)アクリレート共重合体、スチレン-マレイミド共重合体、ビニルエステル-マレイミド共重合体、オレフィン-マレイミド共重合体等が用いられる。これらは単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。これらのポリマーは高い負の複屈折性を示し、耐熱性に優れ得る。なお、これらのポリマーは、例えば、NOVA Chemicals Japan Ltd. や、荒川化学工業(株)から入手することができる。

[0124] また、負の複屈折性を示すポリマーとしては、特開2009-192611号公報の段落0027~0028に記載のポリマーを用いることもできる。

[0125] 上記負の複屈折性を示すポリマーの重量平均分子量(Mw)は、好ましくは20000~500000である。上記負の複屈折性を示すポリマーのガラス転移温度(Tg)は、好ましくは110~185℃である。このようなポリマーであれば、優れた熱安定性を示し、延伸性に優れた高分子フィルムが得られ得る。なお、重量平均分子量(Mw)は、テトラヒドロフラン溶媒によるゲル・パーミエーション・クロマトグラフ法(ポリスチレン標準)で測定した値である。ガラス転移温度(Tg)は、JIS K 7121に準じたDSC法により求めることができる。

[0126] 上記光学補償層(延伸フィルム)は、上記高分子フィルムを任意の適切な延伸条件で延伸することにより得られ得る。具体的には、上記高分子フィルムを縦方向または横方向に延伸することにより得られ得る。この延伸方法としては、例えば、縦一軸延伸法や横一軸延伸法が挙げられる。延伸機としては、任意の適切な延伸機を用い得る。具体例として、ロール延伸機、テンター延伸機、二軸延伸機等が挙げられる。延伸温度は、上記高分子フィルムを形成するポリマーのガラス転移温度をTg(℃)とすると、好ましくは(T

$g - 50$ ) °C ~ ( $T_g + 50$ ) °C、さらに好ましくは ( $T_g - 30$ ) °C ~ ( $T_g + 30$ ) °C である。延伸温度は、代表的には 80 ~ 250 °C であり、好ましくは 90 ~ 200 °C、さらに好ましくは 100 ~ 180 °C である。延伸倍率は、好ましくは 3.0 倍以下、さらに好ましくは 1.1 ~ 3.0 倍、特に好ましくは 1.2 ~ 2.8 倍である。

[0127] 本発明における光学補償層が、高分子フィルムの延伸フィルムである場合、この延伸フィルムの厚みは、好ましくは 20 ~ 1000  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは 100 ~ 700  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは 200 ~ 500  $\mu\text{m}$  である。

[0128] なお、高分子フィルムの延伸フィルムとしては、例えば、特開 2009-192611 号公報に記載の第 1 の光学補償層を用いることができる。

[0129] (液晶性組成物の固化層または硬化層)

また、本発明における光学補償層は、液晶性組成物の固化層または硬化層であってもよい。

液晶性組成物の固化層または硬化層としては、例えば、特開 2006-268018 号の段落 0072 ~ 0078 に記載されている位相差フィルムが挙げられる。

また、液晶性組成物の固化層または硬化層として、ホメオトロピック配向させた液晶化合物を含む液晶性組成物の固化層または硬化層も好適である。

ここで、「ホメオトロピック配向」とは、液晶性組成物に含まれる液晶化合物がフィルム法線方向に対し、平行かつ一様に配向した状態をいう。

[0130] 液晶性組成物の固化層または硬化層として、さらに好ましくは、ホメオトロピック配向させた液晶化合物を含む液晶性組成物の固化層または硬化層であって、該液晶性組成物が、分子構造の一部に、少なくとも 1 つの重合性または架橋性官能基を有する低分子液晶を含む層である。

特に好ましくは、上記液晶性組成物が、分子構造の一部に、少なくとも 2 つの重合性または架橋性官能基を有する低分子液晶を含む。

このような液晶化合物を用いれば、重合（または架橋）反応により、重合性（または架橋性）官能基を重合（または架橋）させることによって、液晶

性組成物の固化層または硬化層の機械的強度が増し、耐久性、寸法安定性に優れた液晶性組成物の固化層または硬化層が得られ得る。

例えば、分子構造の一部に1つのメソゲン基と2つの重合性官能基を有する低分子液晶としては、BASF社製商品名「PalioColor LC 242」( $\Delta n = 0.131$ )や、HUNTSUMAN社製商品名「CB 483」( $\Delta n = 0.080$ )などが挙げられる。

[0131] 上記重合性官能基としては、任意の適切な官能基が選択され得る。例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、エポキシ基、ビニルエーテル基等が挙げられる。これらのなかでも、反応性が高く、透明性に優れた位相差フィルムが得られるという点で、アクリロイル基、メタクリロイル基が好ましく用いられる。

[0132] 本発明における光学補償層が、ホメオトロピック配向させた液晶化合物を含む液晶性組成物の固化層または硬化層である場合、この層の厚みは、好ましくは $0.6\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.8\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ であり、最も好ましくは $0.8\mu\text{m} \sim 2.5\mu\text{m}$ である。

上記の範囲とすることによって、フィルムを成形する際の生産性や作業性に優れ、実用上十分な機械的強度を有し、光学均一性に優れたフィルムを得ることができる。

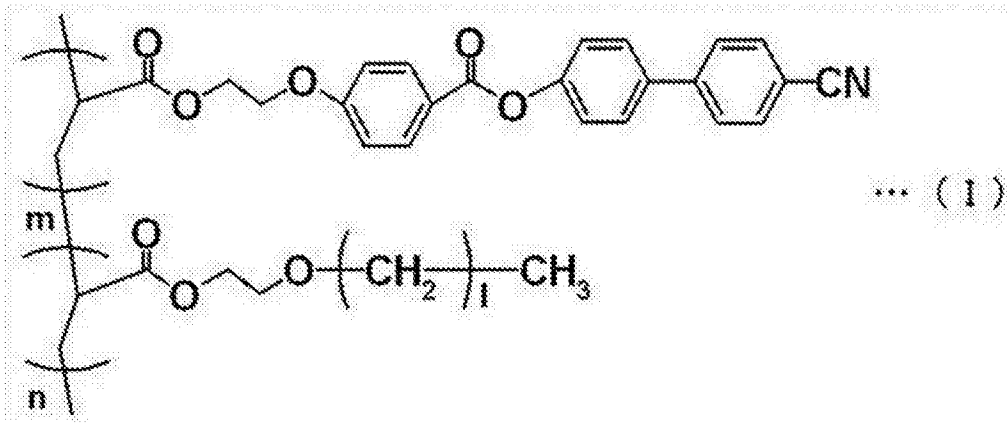
[0133] 上記ホメオトロピック配向させた液晶化合物を含む液晶性組成物の固化層または硬化層の、 $23^\circ\text{C}$ における波長 $589\text{nm}$ で測定した異常光の屈折率( $n_e$ )と常光の屈折率( $n_o$ )との差(複屈折率( $\Delta n$ )ともいう): $\Delta n = n_e - n_o$ は、好ましくは $-0.20 \sim -0.04$ であり、さらに好ましくは $-0.18 \sim -0.05$ であり、最も好ましくは $-0.14 \sim -0.07$ である。上記の範囲の複屈折率を有するフィルムを用いることによって、フィルムの厚みを生産性や作業性に優れた範囲に調整することができる。

[0134] 上記ホメオトロピック配向させた液晶化合物を含む液晶性組成物の固化層または硬化層の $23^\circ\text{C}$ における波長 $550\text{nm}$ の光で測定した透過率は、好ましくは $80\%$ 以上であり、さらに好ましくは $85\%$ 以上であり、最も好ま

しくは90%以上である。

[0135] 上記ホメオトロピック配向させた液晶化合物を含む液晶性組成物の固化層または硬化層には、下記一般式(1)で表される高分子液晶をさらに含有し得る。これにより、液晶化合物の配向性がより向上する。

[0136] [化6]



[0137] 一般式(1)中、 $l$ は14~20の整数であり、 $m$ と $n$ との和を100とした場合に、

$m$ は50~70であり、 $n$ は30~50である。

[0138] 上記高分子液晶の含有量は、好ましくは、ホメオトロピック分子配列に配向させた液晶化合物を含む液晶性組成物の固化層または硬化層の全固形分100重量部に対して、10重量部~40重量部であり、さらに好ましくは15重量部~30重量部である。

[0139] ホメオトロピック配向させた液晶化合物を含む液晶性組成物の固化層または硬化層は、例えば、次の工程1~工程3を経て得ることができる。具体的には、(工程1) 基材(支持体ともいう)の表面に垂直配向処理を施す工程；(工程2) 該垂直配向処理が施された基材の表面に、液晶性組成物の溶液または分散液を塗工し、該液晶性組成物中の液晶化合物をホメオトロピック配向させる工程；および(工程3) 該液晶性組成物を乾燥させて固化させる工程、である。好ましくは、上記位相差フィルムの形成方法は、上記工程1~工程3の後に、(工程4) 紫外線を照射して、該液晶性組成物を硬化させる工程、を含む。なお、通常、基材は、上記位相差フィルムが実用に供され

る前に剥離される。

[0140] なお、液晶性組成物の固化層または硬化層としては、例えば、特開2006-268018号に記載のポジティブCプレートを用いることができる。

[0141] <直線偏光子>

本発明の表示装置及び積層光学フィルムは直線偏光子（例えば、前述の偏光板14A等）を少なくとも1つ備える。

直線偏光子としては特に制限はないが、例えば、ヨウ素または二色性染料を含む、ポリビニルアルコール系樹脂を主成分とする高分子フィルムの延伸フィルム；米国特許5,523,863号に開示されているような、二色性物質と液晶性化合物とを含む液晶性組成物を一定方向に配向させたO型偏光子；米国特許6,049,428号に開示されているような、リオトロピック液晶を一定方向に配向させたE型偏光子；などが挙げられる。

[0142] 中でも、偏光度等の観点から、ヨウ素または二色性染料を含む、ポリビニルアルコール系樹脂を主成分とする高分子フィルムの延伸フィルムが好ましい。

なお、直線偏光子としては、例えば、特開2006-268018号に記載の偏光子を用いることができる。

[0143] 本発明の表示装置及び積層光学フィルムは、上記高分子圧電層、上記光学補償層、及び上記直線偏光子以外の構成要素を備えていてもよい。

例えば、本発明の表示装置は、液晶セル又は有機エレクトロルミネッセンス（有機EL）素子を備えて適宜構成することができる。

表示装置の構成やその構成要素については、例えば、特開2006-268018号公報、特開2009-192611号公報、特開2009-21408号公報等の記載を適宜参照することができる。

## 実施例

[0144] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、以下において、「MD方向」とはフィルムの流れる方向（Machine D

irection) であり、「TD方向」とは、前記MD方向と直交し、フィルムの主面と平行な方向 (Transverse Direction) である。

[0145] <<高分子圧電層 (結晶性高分子圧電層) の準備>>

<高分子圧電層 A の作製>

ヘリカルキラル高分子 (A) としての三井化学 (株) 製ポリ乳酸系高分子 (登録商標 L A C E A H-400 (重量平均分子量 Mw : 20万)) を押出成形機ホッパーに入れて、220℃~230℃に加熱しながらTダイから押し出し、55℃のキャストロールに0.5分間接触させて、厚さ150μmの予備結晶化シートを製膜した (予備結晶化工程)。

得られた予備結晶化シートを70℃に加熱しながらロールツーロールで、延伸速度1650mm/分で延伸を開始し、3.5倍までMD方向に一軸延伸した (延伸工程)。

その後、前記一軸延伸フィルムを、ロールツーロールで、130℃に加熱したロール上に60秒間接触させアニール処理し (アニール処理工程)、結晶性高分子圧電層である高分子圧電層 A を得た。

[0146] <高分子圧電層 A の測定>

得られた高分子圧電層 A について、下記の測定を行った。

測定結果を下記表 1~3 に示す。

[0147] (ヘリカルキラル高分子 (A) の L 体量と D 体量の測定)

50mLの三角フラスコに1.0gのサンプル (高分子圧電層 A) を秤り込み、IPA (イソプロピルアルコール) 2.5mLと、5.0mol/L水酸化ナトリウム溶液5mLとを加えた。次に、サンプル溶液が入った前記三角フラスコを、温度40℃の水浴に入れ、ポリ乳酸が完全に加水分解するまで、約5時間攪拌した。

[0148] 前記サンプル溶液を室温まで冷却後、1.0mol/L塩酸溶液を20mL加えて中和し、三角フラスコを密栓してよくかき混ぜた。サンプル溶液の1.0mLを25mLのメスフラスコに取り分け、移動相で25mLとしてHPLC試料溶液1を調製した。HPLC試料溶液1を、HPLC装置に5

$\mu$ L 注入し、下記 HPLC 条件で、ヘリカルキラル高分子 (A) (ポリ乳酸) の D/L 体ピーク面積を求め、L 体の量と D 体の量を算出した。

得られた結果に基づき、光学純度 (% ee) を求めた。結果を下記表 1 に示す。

— HPLC 測定条件 —

・ カラム

光学分割カラム、(株)住化分析センター製 SUMICHIRAL OA5000

・ 測定装置

日本分光社製 液体クロマトグラフィ

・ カラム温度

25°C

・ 移動相

1. 0 mM—硫酸銅 (II) 緩衝液 / IPA = 98 / 2 (V / V)

硫酸銅 (II) / IPA / 水 = 156.4 mg / 20 mL / 980 mL

・ 移動相流量

1. 0 mL / 分

・ 検出器

紫外線検出器 (UV 254 nm)

[0149] (重量平均分子量 (Mw) 及び分子量分布 (Mw / Mn) の測定)

ゲル浸透クロマトグラフ (GPC) を用い、下記 GPC 測定方法により、高分子圧電層 A に含まれるヘリカルキラル高分子 (A) の重量平均分子量 (Mw) 及び分子量分布 (Mw / Mn) を測定した。

— GPC 測定方法 —

・ 測定装置

Waters 社製 GPC-100

・ カラム

昭和電工社製、Shodex LF-804



・ サンプルの調製

高分子圧電層 A を、40℃で溶媒〔クロロホルム〕へ溶解させ、濃度 1 mg/mL のサンプル溶液を準備した。

・ 測定条件

サンプル溶液 0.1 mL を溶媒（クロロホルム）、温度 40℃、1 mL/分の流速でカラムに導入し、カラムで分離されたサンプル溶液中のサンプル濃度を示差屈折計で測定した。

ヘリカルキラル高分子（A）（ポリ乳酸）の重量平均分子量（Mw）は、ポリスチレン標準試料にて作成されたユニバーサル検量線に基づき、算出した。

測定結果を下記表 1 に示す。

なお、下記表 1 において、「LA」は LACEA H-400 を表す。

[0150]（融点  $T_m$ （℃）及び結晶化度  $X_c$ （%）の測定）

高分子圧電層 A を 10 mg 正確に秤量し、示差走査型熱量計（パーキンエルマー社製 DSC-1）を用い、昇温速度 10℃/分の条件で測定し、融解吸熱曲線を得た。得られた融解吸熱曲線から融点  $T_m$  および結晶化度  $X_c$ （%）を得た。

測定結果を下記表 2 に示す。

[0151]（規格化分子配向 MORc の測定）

高分子圧電層 A の規格化分子配向 MORc を、王子計測機器株式会社製マイクロ波方式分子配向計 MOA-6000 により測定した。基準厚さ  $t_c$  は、50  $\mu\text{m}$  に設定した。

測定結果を下記表 2 に示す。

[0152]（内部ヘイズの測定）

本願でいう「内部ヘイズ」とは高分子圧電層の内部ヘイズのことをいい、測定方法は一般的な方法で測定される。

具体的には、高分子圧電層 A の内部ヘイズ（以下、内部ヘイズ（H1）ともいう）は、厚さ方向の光透過性を測定することにより、測定した。より詳

細には、予めガラス板2枚の間に、シリコンオイル（信越化学工業株式会社製信越シリコーン（商標）、型番：KF96-100CS）のみを挟んでヘイズ（H2）を測定し、次にシリコンオイルで表面を均一に塗らしたフィルム（高分子圧電層A）を、ガラス板2枚で挟んでヘイズ（H3）を測定し、下記式のようにこれらの差をとることで、高分子圧電層Aの内部ヘイズ（H1）を得た。測定結果を下記表2に示す。

$$\text{内部ヘイズ (H1)} = \text{ヘイズ (H3)} - \text{ヘイズ (H2)}$$

[0153] 上記式におけるヘイズ（H2）及びヘイズ（H3）は、それぞれ、下記測定条件下で下記装置を用い、厚さ方向の光透過性を測定することにより測定した。

測定装置：東京電色社製、HAZE METER TC-H111DPK

試料サイズ：幅30mm×長さ30mm（厚さは下記表2参照）

測定条件：JIS-K7105に準拠

測定温度：室温（25℃）

[0154] （変位法による圧電定数 $d_{14}$ の測定）

両面にAgの導電層が形成された40mm×40mmの試験片（高分子圧電層A）を、高分子圧電層Aの延伸方向（MD方向）に対して45°なす方向に32mm、45°なす方向に直交する方向に5mmにカットして、32mm×5mmの矩形のフィルムを切り出した。これを、圧電定数測定用サンプルとした。得られたサンプルに、10Hz、300Vppの正弦波の交流電圧を印加したときの、フィルムの変位の最大値と最小値の差分距離を、キーエンス社製レーザ分光干渉型変位計SI-1000により計測した。計測した変位量（mp-p）を、フィルムの基準長30mmで割った値を歪量とし、この歪量をフィルムに印加した電界強度（（印加電圧（V））／（フィルム厚））で割った値に2を乗じた値を圧電定数 $d_{14}$ （pm/V）とした。なお、上記の計測は25℃の条件下で行った。

測定結果を下記表2に示す。

[0155] （厚さ $d$ （ $\mu\text{m}$ ）の測定）

高分子圧電層Aの厚さ $d$  ( $\mu\text{m}$ )を、ニコン社製デジタル測長機DIGI MICRO STAND MS-11Cを用いて測定した。

測定結果を下記表2に示す。

[0156] ( $\text{MOR}_c \times \text{結晶化度}$ )

上記 $\text{MOR}_c$ と上記結晶化度 $X_c$  (%)との積(「 $\text{MOR}_c \times \text{結晶化度}$ 」)を算出した。

結果を下記表3に示す。

[0157] ( $0.06 \times \text{結晶化度} \times \text{MOR}_c \times d$  ( $\mu\text{m}$ ))

上記 $\text{MOR}_c$ と上記結晶化度 $X_c$  (%)と上記厚さ $d$  ( $\mu\text{m}$ )と0.06との積(「 $0.06 \times \text{結晶化度} \times \text{MOR}_c \times d$  ( $\mu\text{m}$ )」)を算出した。

結果を下記表3に示す。

[0158] <高分子圧電層B~Eの作製及び測定>

高分子圧電層Aの作製において、LACEA H-400を押出成形機ホッパーに入れる操作を、LACEA H-400(100重量部)及び表1に示す種類及び量の安定化剤(B)を押出成形機ホッパーに入れる操作に変更したこと、並びに、一軸延伸の延伸倍率を表2に示す延伸倍率としたこと以外は高分子圧電層Aの作製と同様にして、結晶性高分子圧電層である高分子圧電層B~Eをそれぞれ作製した。

得られた高分子圧電層B~Eについて、それぞれ、高分子圧電層Aと同様の測定(及び算出)を行った。測定結果を表1~表3に示す。

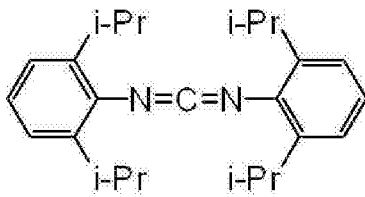
[0159] 表1に示す安定化剤(B)は以下の通りである。

・表1中の「S1」… 東京化成製、B2756(商品名)、ビス-2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド(構造は以下の通りである)

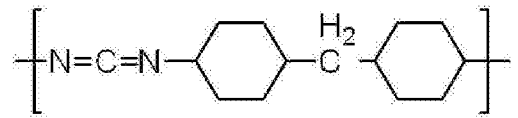
・表1中の「LA」… 日清紡ケミカル社製、カルボジライトLA-1(商品名)、ポリ(4,4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド)(重量平均分子量約2000、構造は以下の通りである)。

[0160]

[化7]



S I



L A

[0161] ‹‹光学補償層の準備››

‹光学補償層 a の作製›

市販のポリメタクリル酸メチル（PMMA：住友化学製スミベックスEX）を250℃で熱プレスを2分間行った後、20℃に設定したプレス機でプレスして急冷フィルムを得た。

前記急冷フィルムの対向する2辺をクリップで固定し、固定した2辺と直交する方向に、110℃で2.0倍まで延伸し、厚さ278μmのフィルムとして、光学補償層 a を得た。

得られた光学補償層 a について、面内方向の位相差  $R_e$  (nm)、及び、厚さ方向の位相差  $R_{th}$  (nm) を、それぞれ以下の測定条件で測定した。測定結果を表4に示す。

- ・測定波長 … 550 nm
- ・測定装置 … 大塚電子社製 位相差フィルム・光学材料検査装置 RETS-100

[0162] ‹光学補償層 b の作製›

市販のポリエチレンテレフタレートフィルム〔東レ（株）製 商品名「S-27E」（厚み：75μm）〕にエチルシリケート溶液〔コルコート（株）製（酢酸エチル、イソプロピルアルコールの混合溶液、2重量%）〕をグラビアコータで塗工し、130℃±1℃の空気循環式恒温オーブンで1分間乾燥させて、上記ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に厚み0.1μmのガラス質高分子膜を形成した。

次いで、下記式（I）で表される高分子液晶（重量平均分子量：500

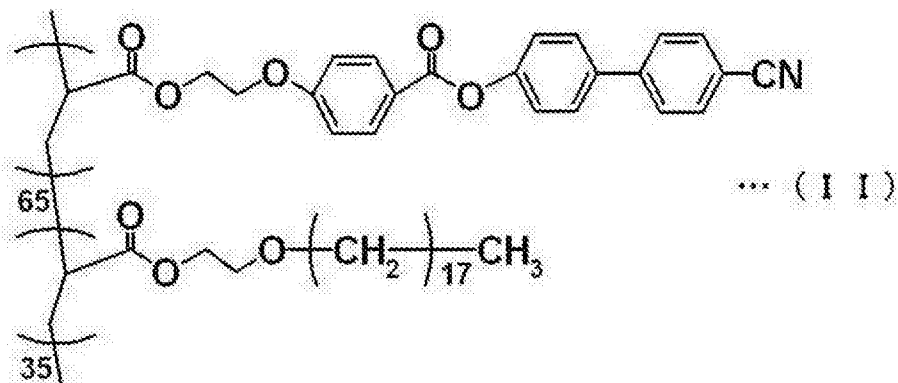
0) を5重量部、分子構造の一部に2つの重合性官能基を有するカラミチック液晶化合物 [BSAF社製、商品名「PalioColor LC242」 ( $n_e = 1.654$ 、 $n_o = 1.523$ )] 20重量部、および光重合開始剤 [チバスペシャリティケミカルズ(株)製、商品名「イルガキュア907」] 1.25重量部を、シクロヘキサノン75重量部に溶解して、液晶性組成物の溶液を調製した。この溶液を、上記ポリエチレンテレフタレートフィルムのガラス質高分子膜上にロッドコータを用いて塗工し、 $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ の空気循環式恒温オーブンで2分間乾燥させた後、室温( $23^{\circ}\text{C}$ )にまで徐々に冷却させて、上記ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に、ホメオトロピック配向させた液晶性組成物の硬化層を形成した。次いで、この硬化層に、 $400\text{ mJ} / \text{cm}^2$ の照射光量の紫外線を空気雰囲気下で照射して、上記液晶性組成物を重合反応により硬化させた。

上記ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離して、厚み $5.5\ \mu\text{m}$ のホメオトロピック配向させた液晶性組成物の硬化層として、光学補償層bを得た。

得られた光学補償層bについて、光学補償層aと同様の方法で、面内方向の位相差 $R_e\ (\text{nm})$ 、及び、厚さ方向の位相差 $R_{th}\ (\text{nm})$ を測定した。

測定結果を下記表4に示す。

[0163] [化8]



[0164] <<偏光板の準備>>

ポリビニルアルコールを主成分とする高分子フィルム〔クラレ（株）製商品名「9P75R（厚み：75 $\mu$ m、平均重合度：2,400、ケン化度99.9モル%）〕〕を30 $\pm$ 3 $^{\circ}$ Cに保持したヨウ素とヨウ化カリウム配合の染色浴にて、ロール延伸機を用いて、染色しながら2.5倍に一軸延伸した。次いで、60 $\pm$ 3 $^{\circ}$ Cに保持したホウ酸とヨウ化カリウム配合の水溶液中で、架橋反応を行いながら、ポリビニルアルコールフィルムの元長の6倍となるように一軸延伸した。得られたフィルムを50 $\pm$ 1 $^{\circ}$ Cの空気循環式恒温オープン内で30分間乾燥させて、水分率23%、厚み28 $\mu$ m、偏光度99.9%、単体透過率43.5%の偏光板（直線偏光子）を得た。

この偏光板を2枚準備した。

[0165] 〔実施例1～8及び比較例1～6〕

下記表5に示す組み合わせの高分子圧電層及び光学補償層を準備し、以下の光学評価（光漏れの有無）を行った。

この評価により、高分子圧電層及び光学補償層を、表示装置又は表示装置用の積層光学フィルムに用いた場合の、表示画像のコントラストが評価される。具体的には、以下の光学評価において、光漏れが視認されることは、表示画像のコントラストが低下することに対応する。

[0166] ≪光学評価≫

クロスニコルの配置とした上記2枚の偏光板間に、高分子圧電層及び光学補償層を挟んだ構造の積層サンプルを準備し、この積層サンプルに蛍光灯の光を透過させたときの光漏れの有無を目視で観察し、下記評価基準に従って評価した。

この評価は、積層サンプルを正面（法線方向）から見た場合、及び、積層サンプルを法線方向を軸に回転させながら斜め（法線方向に対し斜め）から見た場合について、それぞれ行った。

評価結果を下記表5に示す。

－評価基準－

A： 光漏れが視認されなかった。

B： 光漏れが若干視認されたが、実用上の許容範囲内であった。

C： 光漏れが明確に視認され、実用上の許容範囲を超えていた。

[0167] このとき、面内に遅相軸が検出される光学補償層 a を用いた実施例 1～3 及び比較例 1 では、積層サンプルにおいて、光学補償層 a の面内の遅相軸と、高分子圧電層の延伸軸と、が直交する配置（即ち、光学補償層 a の延伸軸と、高分子圧電層の延伸軸と、が平行となる配置）とした。

なお、面内に遅相軸が検出されない光学補償層 b を用いた実施例 4～8 では、光学補償層 b と高分子圧電層との配置は、どのような配置であっても、評価には影響しない。

[0168] [表1]

高分子 圧電層	成分								
	ヘリカルキラル高分子(A)						安定化剤(B)		
	種類	キラリ ティ	Mw	Mw /Mn	光学 純度 (%ee)	量 (重量部)	種類	分子量	量 (重量部)
A	LA	L	20万	2.87	98.5	100	—	—	—
B	LA	L	20万	2.87	98.5	100	SI	363	1.0
C	LA	L	20万	2.87	98.5	100	LA	約2000	0.9
D	LA	L	20万	2.87	98.5	100	SI	363	1.0
E	LA	L	20万	2.87	98.5	100	SI	363	1.0

[0169] [表2]

高分子 圧電層	延伸 倍率	結晶化度 Xc (%)	MORc	融点 Tm (°C)	内部 ヘイズ (%)	圧電 定数d <sub>31</sub> (pm/V)	厚さd (μm)
A	3.5	46.0	4.8	165.6	0.6	5.8	48.1
B	3.5	39.9	4.727	164.6	0.2	5.8	46.4
C	3.5	38.1	4.842	165.6	2.0	5.8	49.8
D	5.4	42.2	5.849	167.7	0.5	7.0	53.6
E	8.4	40.1	7.115	168.2	0.6	6.6	60.1

[0170]

[表3]

高分子 圧電層	MORc × 結晶化度	0.06 × 結晶化度 × MORc × d(μm)
A	221	637.7
B	189	525.0
C	185	551.5
D	247	794.5
E	285	1028.2

[0171] [表4]

光学補償層	材質	Re (nm)	Rth (nm)
a	PMMA層	513	-255
b	液晶硬化膜	1	-557

[0172] [表5]

	高分子 圧電層	光学 補償層	0.06 × 結晶化度 × MORc × d + Rth	光学評価	
				正面	斜め
実施例1	A	a	382.7	A	B
実施例2	B	a	270.0	A	B
実施例3	C	a	296.5	A	B
比較例1	E	a	773.2	A	C
実施例4	A	b	80.7	A	A
実施例5	B	b	32.0	A	A
実施例6	C	b	5.5	A	A
実施例7	D	b	237.5	A	A
実施例8	E	b	471.2	A	B
比較例2	A	なし	637.7	A	C
比較例3	B	なし	525.0	A	C
比較例4	C	なし	551.5	A	C
比較例5	D	なし	794.5	A	C
比較例6	E	なし	1028.2	A	C

[0173] 表5に示すように、実施例1～8では、光漏れが視認されないか、または



、視認されても軽微であり実用上の許容範囲内であった。これにより、実施例 1～8 における高分子圧電層と光学補償層との組み合わせを、表示装置や表示装置用の積層光学フィルムに用いることで、高分子圧電層に起因する表示画像のコントラスト低下を抑制できることがわかった。

[0174] 2013年2月1日に出願された日本国特許出願2013-018803の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 重量平均分子量が5万～100万である光学活性を有するヘリカルキラル高分子（A）を含む結晶性高分子圧電層と、  
下記式1を満たす光学補償層と、  
直線偏光子と、  
を備えた、表示装置。  
 （式1）： $|0.06 \times X_c \times MOR_c \times d + R_{th}| \leq 500$   
 [式1において、 $X_c$ は、前記結晶性高分子圧電層の、DSC法で得られる結晶化度（%）を表し、 $MOR_c$ は、前記結晶性高分子圧電層の、マイクロ波透過型分子配向計で測定される基準厚さを $50\mu\text{m}$ としたときの規格化分子配向を表し、 $d$ は、前記結晶性高分子圧電層の厚さ（ $\mu\text{m}$ ）を表し、 $R_{th}$ は、波長 $550\text{nm}$ における前記光学補償層の厚さ方向の位相差（ $\text{nm}$ ）を表す。]
- [請求項2] 前記結晶性高分子圧電層は、前記結晶化度が20%～80%であり、かつ、前記規格化分子配向と前記結晶化度との積が25～700である、請求項1に記載の表示装置。
- [請求項3] 前記結晶性高分子圧電層と前記光学補償層との間に直線偏光子が存在しない、請求項1又は請求項2に記載の表示装置。
- [請求項4] 更に、液晶セル又は有機エレクトロルミネッセンス素子を備えた、請求項1又は請求項2に記載の表示装置。
- [請求項5] 一对の直線偏光子と、  
該一对の直線偏光子間に配置された、液晶セル、前記結晶性高分子圧電層、及び前記光学補償層と、  
を備えた、請求項1又は請求項2に記載の表示装置。
- [請求項6] 一对の直線偏光子と、  
前記一对の直線偏光子間に配置された液晶セルと、  
前記一对の直線偏光子よりも視認側に配置された、前記結晶性高分子

子圧電層及び前記光学補償層と、  
を備えた、請求項 1 又は請求項 2 に記載の表示装置。

[請求項7] 更に、有機エレクトロルミネッセンス素子を備え、  
前記結晶性高分子圧電層及び前記光学補償層が、前記直線偏光子と  
前記有機エレクトロルミネッセンス素子との間に配置されている、請  
求項 1 又は請求項 2 に記載の表示装置。

[請求項8] 更に、有機エレクトロルミネッセンス素子を備え、  
前記結晶性高分子圧電層及び前記光学補償層が、前記直線偏光子よ  
りも視認側に配置されている、請求項 1 又は請求項 2 に記載の表示装  
置。

[請求項9] 前記直線偏光子の吸収軸と前記結晶性高分子圧電層の結晶軸とが、  
略平行または略垂直である、請求項 1 又は請求項 2 に記載の表示装置  
。

[請求項10] 前記光学補償層が、下記式 2 を満たす、請求項 1 又は請求項 2 に記  
載の表示装置。

$$(式2) : | 0.06 \times X_c \times MOR_c \times d + R_{th} | \leq 250$$

[式 2 において、 $X_c$  は、前記結晶性高分子圧電層の前記結晶化度（  
%）を表し、 $MOR_c$  は、前記結晶性高分子圧電層の前記規格化分子  
配向を表し、 $d$  は、前記結晶性高分子圧電層の厚さ（ $\mu m$ ）を表し、  
 $R_{th}$  は、波長 550 nm における前記光学補償層の厚さ方向の位相  
差（nm）を表す。]

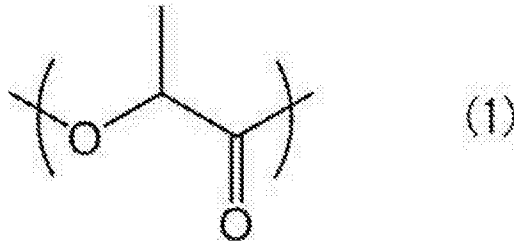
[請求項11] 前記結晶性高分子圧電層が、更に、カルボジイミド基、エポキシ基  
、及びイソシアネート基からなる群から選ばれる 1 種類以上の官能基  
を有する重量平均分子量が 200～60000 の安定化剤（B）を含  
み、前記ヘリカルキラル高分子（A）100 重量部に対して前記安定  
化剤（B）が 0.01 重量部～10 重量部含まれる、請求項 1 又は請  
求項 2 に記載の表示装置。

[請求項12] 前記安定化剤（B）が、カルボジイミド基、エポキシ基、及びイソシアネート基からなる群から選ばれる官能基を1分子内に1つ有する安定化剤（B3）を含む、請求項11に記載の表示装置。

[請求項13] 前記結晶性高分子圧電層の可視光線に対する内部ヘイズが50%以下であり、かつ、25℃において変位法で測定した圧電定数 $d_{14}$ が $1\text{ pm/V}$ 以上である、請求項1又は請求項2に記載の表示装置。

[請求項14] 前記ヘリカルキラル高分子（A）が、下記式（1）で表される繰り返し単位を含む主鎖を有するポリ乳酸系高分子である、請求項1又は請求項2に記載の表示装置。

[化1]



[請求項15] 重量平均分子量が5万～100万である光学活性を有するヘリカルキラル高分子（A）を含む結晶性高分子圧電層と、

下記式1を満たす光学補償層と、  
を含む、積層光学フィルム。

$$\text{(式1)} : | 0.06 \times X_c \times \text{MOR}_c \times d + R_{th} | \leq 500$$

[式1において、 $X_c$ は、前記結晶性高分子圧電層の、DSC法で得られる結晶化度（%）を表し、 $\text{MOR}_c$ は、前記結晶性高分子圧電層の、マイクロ波透過型分子配向計で測定される基準厚さを $50\text{ }\mu\text{m}$ としたときの規格化分子配向を表し、 $d$ は、前記結晶性高分子圧電層の厚さ（ $\mu\text{m}$ ）を表し、 $R_{th}$ は、波長 $550\text{ nm}$ における前記光学補償層の厚さ方向の位相差（ $\text{nm}$ ）を表す。]

[請求項16] 前記結晶性高分子圧電層は、前記結晶化度が20%～80%であり、かつ、前記規格化分子配向と前記結晶化度との積が25～700で

ある、請求項15に記載の積層光学フィルム。

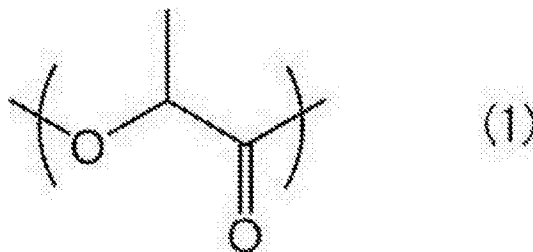
[請求項17] 前記結晶性高分子圧電層が、更に、カルボジイミド基、エポキシ基、及びイソシアネート基からなる群から選ばれる1種類以上の官能基を有する重量平均分子量が200～60000の安定化剤(B)を含み、前記ヘリカルキラル高分子(A)100重量部に対して前記安定化剤(B)が0.01重量部～10重量部含まれる、請求項15又は請求項16に記載の積層光学フィルム。

[請求項18] 前記安定化剤(B)が、カルボジイミド基、エポキシ基、及びイソシアネート基からなる群から選ばれる官能基を1分子内に1つ有する安定化剤(B3)を含む、請求項17に記載の積層光学フィルム。

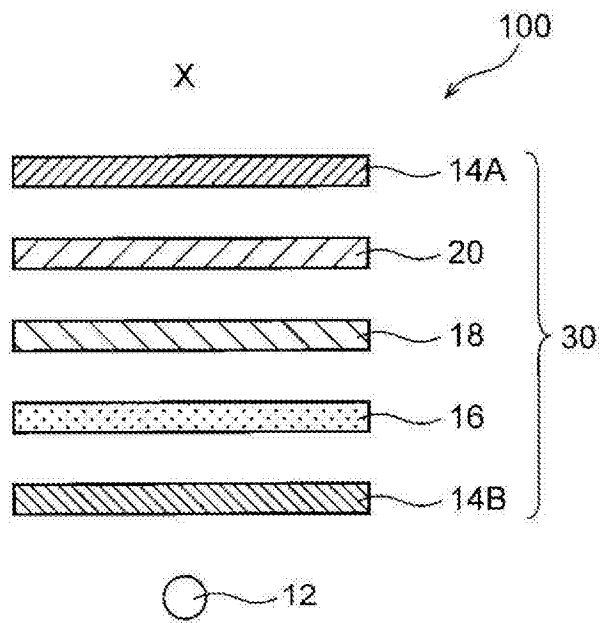
[請求項19] 前記結晶性高分子圧電層の可視光線に対する内部ヘイズが50%以下であり、かつ、25℃において変位法で測定した圧電定数 $d_{14}$ が $1\text{ pm/V}$ 以上である、請求項15又は請求項16に記載の積層光学フィルム。

[請求項20] 前記ヘリカルキラル高分子(A)が、下記式(1)で表される繰り返し単位を含む主鎖を有するポリ乳酸系高分子である、請求項15又は請求項16に記載の積層光学フィルム。

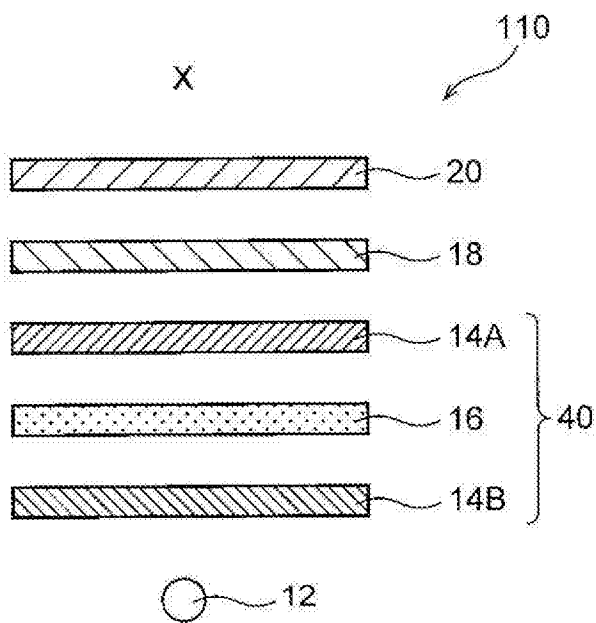
[化2]



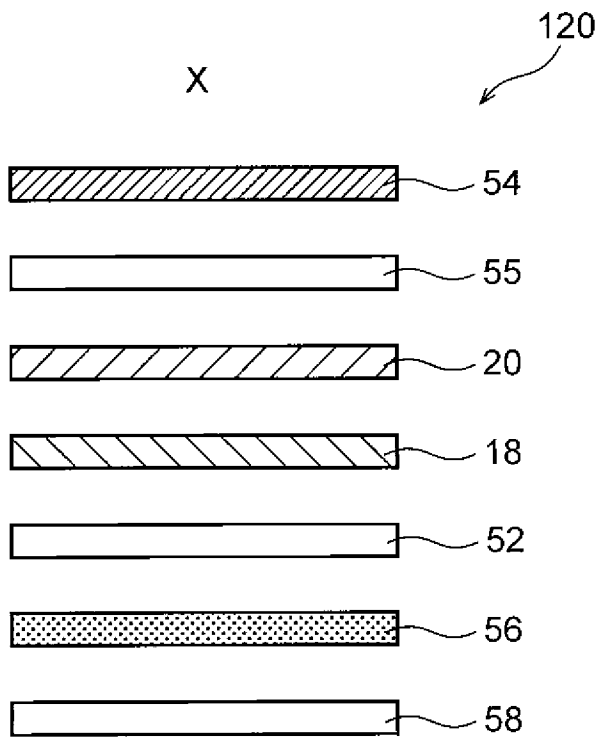
[図1]



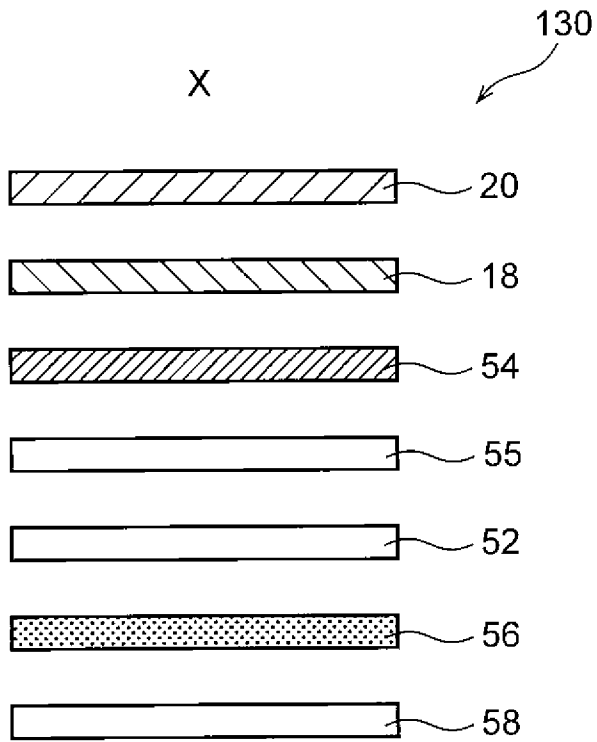
[図2]



[図3]



[図4]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/051850

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
G06F3/041(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1333(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, G02F1/13363(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
G06F3/041, G02B5/30, G02F1/1333, G02F1/1335, G02F1/13363, G09F9/00, G09F9/30, H01L27/32, H01L51/50, H05B33/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-310105 A (Kaneka Corp.), 29 November 2007 (29.11.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-20
A	JP 2005-206696 A (Fujifilm Corp.), 04 August 2005 (04.08.2005), entire text; all drawings (Family: none)	1-20
A	JP 2011-225520 A (JNC Corp.), 10 November 2011 (10.11.2011), entire text; all drawings & US 2011/0240918 A1	1-20

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

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

Date of the actual completion of the international search 08 April, 2014 (08.04.14)	Date of mailing of the international search report 15 April, 2014 (15.04.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. G06F3/041(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1333(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, G02F1/13363(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. G06F3/041, G02B5/30, G02F1/1333, G02F1/1335, G02F1/13363, G09F9/00, G09F9/30, H01L27/32, H01L51/50, H05B33/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2014年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2014年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-310105 A（株式会社カネカ）2007. 11. 29, 全文全図（ファミリーなし）	1-20
A	JP 2005-206696 A（富士フイルム株式会社）2005. 08. 04, 全文全図（ファミリーなし）	1-20
A	JP 2011-225520 A（JNC株式会社）2011. 11. 10, 全文全図 & US 2011/0240918 A1	1-20

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 08. 04. 2014	国際調査報告の発送日 15. 04. 2014
----------------------------	----------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） ▲高▼瀬 健太郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3521	5E	3865
--	--	----	------