

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G02B 5/30 (2006.01)

G02F 1/13363 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480040581.6

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 100429537C

[22] 申请日 2004.12.17

[21] 申请号 200480040581.6

[30] 优先权

[32] 2004.1.19 [33] JP [31] 010827/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2004/018936 2004.12.17

[87] 国际公布 WO2005/069047 日 2005.7.28

[85] 进入国家阶段日期 2006.7.17

[73] 专利权人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 首藤俊介

[56] 参考文献

US6157427A 2000.12.5

CN1146561A 1997.4.2

WO03/091767A1 2003.11.6

审查员 周庆成

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

权利要求书 3 页 说明书 33 页

[54] 发明名称

相位差薄膜、相位差薄膜的制造方法、层叠
相位差薄膜的制造方法、光学薄膜和图像显
示装置

[57] 摘要

本发明提供了可以在其上直接形成不同的取向方向的双折射层的相位差薄膜。向表现出双折射性的聚合物薄膜表面照射偏振光，通过只将上述薄膜的表面改变为与其内部不同的取向方向来制造使上述表面形成取向面的相位差薄膜。由于该薄膜是兼作取向薄膜的相位差薄膜，所以如果在上述取向面上直接形成液晶层并使其进行取向，则可以在上述相位差薄膜上形成与其取向方向不同的双折射层。

1、一种具有双折射性的相位差薄膜，其特征在于，所述相位差薄膜含有非液晶性聚合物，并且所述非液晶性聚合物处于取向状态，所述非液晶性聚合物在所述相位差薄膜的至少一个表面上的取向与所述非液晶性聚合物在所述相位差薄膜内部的取向不同，并且具有与该内部的取向不同的取向的所述表面起到取向面的作用，其中非液晶性聚合物包含选自聚酰胺、聚酰亚胺、聚芳基醚酮、聚酰胺酰亚胺和聚酯酰亚胺之中的至少一种聚合物。

2、根据权利要求1记载的具有双折射性的相位差薄膜，其光学特性表现出下述式（I）～（III）中的任何一个，

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

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

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

上述式（I）～（III）中， n_x 、 n_y 和 n_z 分别表示所述相位差薄膜中的 X 轴、Y 轴和 Z 轴方向的折射率，所述 X 轴方向是在所述相位差薄膜的面内表现出最大折射率的轴方向，Y 轴是在所述面内与所述 X 轴垂直的轴方向，Z 轴表示与所述 X 轴和 Y 轴垂直的厚度方向。

3、根据权利要求1记载的具有双折射性的相位差薄膜，其中非液晶性聚合物是液晶性化合物的聚合体。

4、相位差薄膜的制造方法，其特征在于，包含下列工序：向表现出双折射性的聚合物薄膜的至少一个表面照射偏振光，并只使所述聚合物薄膜的照射了偏振光的表面的取向方向变化来形成取向面，其中所述聚合物薄膜含有非液晶性聚合物，所述非液晶性聚合物包含选自聚酰胺、聚酰亚胺、聚芳基醚酮、聚酰胺酰亚胺和聚酯酰亚胺之中的至少一种聚合物。

5、根据权利要求4记载的相位差薄膜的制造方法，其中偏振光是直线偏振光。

6、根据权利要求4记载的相位差薄膜的制造方法，其中偏振光是

紫外线偏振光。

7、根据权利要求6记载的相位差薄膜的制造方法，其中偏振光是200~400nm的紫外线偏振光。

8、根据权利要求4记载的相位差薄膜的制造方法，其中还包含下列制造工序：将含有非液晶性聚合物的涂敷液涂敷在基材表面上，从而制造所述表现出双折射性的聚合物薄膜。

9、根据权利要求8记载的相位差薄膜的制造方法，其中在所述制造工序中，还使制得的所述表现出双折射性的聚合物薄膜拉伸或收缩。

10、根据权利要求9记载的相位差薄膜的制造方法，其中在拉伸前或收缩前的所述表现出双折射性的聚合物薄膜中，用下式表示的双折射率 Δn 大于等于0.01，

$$\Delta n = n_x - n_z$$

上述式中， n_x 和 n_z 分别表示所述聚合物薄膜中的X轴和Z轴方向的折射率，所述X轴方向是在所述聚合物薄膜的面内表现出最大折射率的轴方向，Z轴表示与所述X轴垂直的厚度方向。

11、根据权利要求4记载的相位差薄膜的制造方法，其中所述非液晶性聚合物是含有液晶化合物的聚合体的聚合物。

12、根据权利要求11记载的相位差薄膜的制造方法，其中还包含下列制造工序：在取向薄膜表面上涂敷含有所述液晶性化合物的涂敷液而形成涂敷膜，对所述涂敷膜实施加热处理而使所述液晶化合物按照所述取向薄膜的取向方向进行取向，然后使所述液晶化合物聚合，从而制造所述表现出双折射性的聚合物薄膜。

13、由权利要求4记载的制造方法制造的相位差薄膜。

14、层叠相位差薄膜的制造方法，其中将取向方向不同的两个或更多个双折射层进行层叠，其特征在于，准备权利要求1记载的相位差薄膜，在该相位差薄膜的所述取向面上涂敷含有液晶化合物的涂敷液而形成涂敷膜，对所述涂敷膜实施加热处理，使所述液晶化合物按照所述取向面的取向方向进行取向，从而形成双折射层。

-
- 15、由权利要求 14 记载的制造方法制造的层叠相位差薄膜。
 - 16、光学薄膜，其含有权利要求 1 记载的相位差薄膜。
 - 17、根据权利要求 16 记载的光学薄膜，其还含有偏振元件。
 - 18、图像显示装置，其含有权利要求 16 记载的光学薄膜。
 - 19、根据权利要求 18 记载的图像显示装置，所述图像显示装置是液晶显示装置。
 - 20、根据权利要求 18 记载的图像显示装置，其是选自电致发光显示装置、等离子体显示器和场致发射显示器之中的至少一种自发光型图像显示装置。

相位差薄膜、相位差薄膜的制造方法、 层叠相位差薄膜的制造方法、光学薄膜和图像显示装置

技术领域

本发明涉及相位差薄膜、相位差薄膜的制造方法、层叠相位差薄膜的制造方法、光学薄膜和图像显示装置。

背景技术

以往，各种液晶显示装置倾斜看时具有对比度比下降、在黑显示部分产生色调反转等各种视角特性的问题，为了改善这些问题而通常把各种双折射薄膜（相位差薄膜）用作光学补偿薄膜。

作为这种光学补偿薄膜，例如，公开了适用于正常白色型扭转向列型（TN）液晶显示装置的、可以通过分子骨架的线性和刚性控制光学特性的、使用聚酰亚胺的负的单轴性双折射薄膜（例如，参考专利文献 1）和具有茛骨架的使用聚酰亚胺的负的单轴性双折射薄膜（例如，参考专利文献 2）。这种聚酰亚胺等非液晶性聚合物制的薄膜，例如，即使是薄膜也可以表现出足够的厚度方向相位差（ R_{th} ），所以一般认为也非常有用。

此外，作为薄型的光学补偿薄膜，一直以来，使用液晶材料的双折射薄膜也进行了产品化。使用液晶材料的光学补偿薄膜通常可以通过如下方法形成：在表现出各向异性的取向膜上形成含有液晶材料的涂敷膜，使上述涂敷膜中的液晶材料按照上述取向膜的取向方向进行取向。即，通过上述液晶材料的取向，赋予双折射性。作为用于这种制造方法的取向膜，例如，公开了拉伸薄膜（例如，参考专利文献 3），已知在上述拉伸薄膜上设置的液晶材料通常沿上述拉伸薄膜的拉伸方向进行取向。

这样一来，作为光学补偿薄膜，使用各种形成材料的双折射薄膜得到了实用化。近年来，还希望根据液晶显示装置的操作模式、在液晶显示装置以外的各种图像显示上的使用等目的，适当设定光学补偿薄膜的光学特性（例如，双折射性）。因此，作为广泛设定光学特性变量的方法，例如，一般采取使各种相位差薄膜组合，并将它们进行层叠的方法。

专利文献 1：美国专利第 5,344,916 号公报

专利文献 2：美国专利第 6,074,709 号公报

专利文献 3：日本特许第 2631015 号

在各种薄膜的组合中，特别地，本发明者等还发现具有光学特性的变化广，可以设定适合于各种图像显示装置的光学特性的优点，从而获得了把各个不同取向轴方向的双折射薄膜进行层叠形成的层叠相位差薄膜用作光学补偿薄膜的研究方案。但是，要将多个双折射薄膜进行层叠，通常需要使用粘接剂等，所以即使获得了光学特性也将成为厚型，难以满足近年来的图像显示装置薄型化的要求。

另一方面，认为如果把表现出双折射性的拉伸薄膜不仅作为双折射薄膜，而且兼用作取向膜，则可以在上述拉伸薄膜上利用其取向性将由液晶化合物形成的双折射层直接进行层叠，而且，也可避免变厚。但是，如上所述，由于液晶化合物沿拉伸薄膜的拉伸方向、即拉伸薄膜面内的折射率大的轴方向进行取向，所以拉伸薄膜和双折射层（液晶层）变为相同取向轴角度，结果具有不能达到目的的问题。

发明内容

因此，本发明的目的是提供可以实现将取向方向不同的两个或更多个双折射层直接进行层叠形成的层叠相位差薄膜的技术。

为了实现上述目的，本发明的相位差薄膜是具有双折射性的相位差薄膜，其特征在于，所述相位差薄膜含有非液晶性聚合物，并且上述非液晶性聚合物处于取向状态，上述非液晶性聚合物在上述相位差

薄膜的至少一个表面上的取向与上述非液晶性聚合物在上述相位差薄膜内部的取向不同，并且具有与该内部的取向不同的取向的上述表面起到取向面的作用，其中非液晶性聚合物包含选自聚酰胺、聚酰亚胺、聚芳基醚酮、聚酰胺酰亚胺和聚酯酰亚胺之中的至少一种聚合物。

另外，本发明的相位差薄膜的制造方法，其特征在于，包含下列工序：向表现出双折射性的聚合物薄膜的至少一个表面照射偏振光，并只使上述聚合物薄膜的照射了偏振光的表面的取向方向变化来形成取向面，其中非液晶性聚合物包含选自聚酰胺、聚酰亚胺、聚芳基醚酮、聚酰胺酰亚胺和聚酯酰亚胺之中的至少一种聚合物。

而且，本发明的层叠相位差薄膜的制造方法，其中将取向方向不同的两个或更多个双折射层进行层叠，其特征在于，准备上述本发明的相位差薄膜，在该相位差薄膜的上述取向面上涂敷含有液晶化合物的涂敷液而形成涂敷膜，对上述涂敷膜实施加热处理，使上述液晶化合物按照上述取向面的取向方向进行取向，从而形成双折射层。

本发明者等把不使用粘接剂等，将取向方向（取向轴方位）不同的多个相位差薄膜直接进行层叠作为目的，进行了专心研究。其结果发现，如上所述，对于表现出双折射性的相位差薄膜，通过将至少一个表面（取向面）和内部设定为不同的取向方向，可以在该相位差薄膜的上述取向面上直接形成不同取向方向的相位差薄膜。即，本发明的相位差薄膜中，由于其内部和至少一个表面（取向面）的取向方向不同，所以例如，如果在上述表面（取向面）上直接形成液晶层等，则上述液晶层的液晶化合物会按照上述表面（取向面）的取向方向进行取向。因此，下层的上述相位差薄膜和上述液晶层变为不同的取向方向。这样，本发明的相位差薄膜由于具有相位差薄膜本身的功能，而且具有作为取向薄膜的功能，所以可以将不同取向方向的相位差薄膜进行层叠，而且可以防止变厚。因此，如果使用本发明的相位差薄膜，则可以提供薄型，而且具有各种光学特性的层叠相位差薄膜，非常适用于以液晶显示装置为首的各种图像显示装置的光学补偿。另外，本发明的相位差薄膜可以用上述本发明的相位差薄膜的制造方法来制造。此外，本发明的层叠相位差薄膜的制造方法如上所述，由于使用

本发明的相位差薄膜，所以可以制造不同取向方向的两个或更多个双折射层直接进行层叠的层叠相位差薄膜。另外，本发明中，本发明的相位差薄膜也称为“表面改性相位差薄膜”。另外，上述改性的表面是本发明的“取向面”。

具体实施方式

本发明的表面改性相位差薄膜，如上所述，含有非液晶性聚合物而且是上述非液晶性聚合物进行取向的表现出双折射性的相位差薄膜，其特征在于，上述相位差薄膜的至少一个表面（取向面）是与上述相位差薄膜内部不同的取向方向。这种表面改性相位差薄膜也可以单独用作相位差薄膜，但是从发挥如上所述的效果出发，优选用作取向薄膜，作为与在其表面（取向面）上直接形成的双折射层一起形成的层叠体提供给光学补偿。

本发明的相位差薄膜中，所谓“取向面”是具有与薄膜内部的取向不同取向的面，并且指在其上形成了具有与上述薄膜内部的取向不同取向的双折射层的面。

本发明的相位差薄膜的光学特性优选表现出下述式（I）～（III）的任何一个。另外，示于下述式（I）的负的单轴性相位差薄膜可以称为“负 C-板（negative C-Plate）”，示于下述式（III）的正的单轴性相位差薄膜可以称为“正 A-板（positive A-Plate）”。

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

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

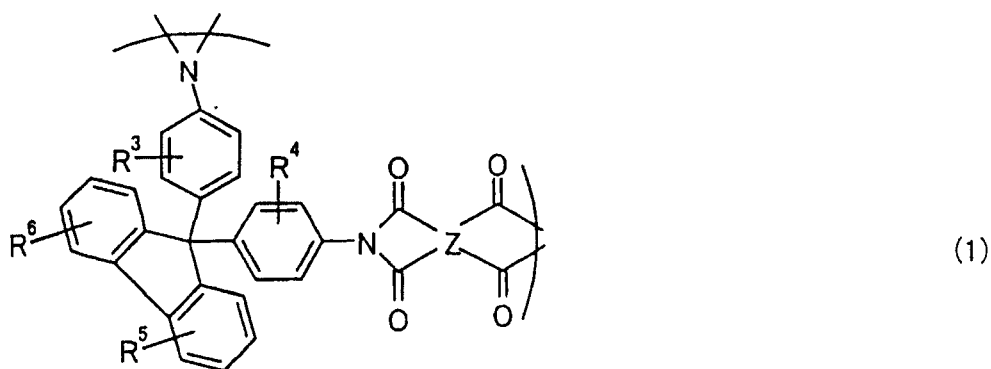
$$n_x > n_y = n_z \quad (\text{III})$$

上述式（I）～（III）中， n_x 、 n_y 和 n_z 分别表示上述相位差薄膜中的 X 轴、Y 轴和 Z 轴方向的折射率，上述 X 轴方向是在上述相位差薄膜的面内表现出最大折射率的轴方向，Y 轴是在上述面内与上述 X 轴垂直的轴方向，Z 轴表示与上述 X 轴和 Y 轴垂直的厚度方向（以下相同）。

作为上述非液晶性聚合物,例如,从耐热性、耐化学性、透明性优异,还富于刚性的观点出发,优选聚酰胺、聚酰亚胺、聚酯、聚醚酮、聚芳基醚酮、聚酰胺酰亚胺、聚酯酰亚胺等聚合物。这些聚合物可以单独使用任何一种,也可以按照例如聚芳基醚酮和聚酰胺的混合物那样,作为具有不同官能团的二种或更多种的混合物使用。这种非液晶性聚合物的分子量没有特别的限制,但是例如,可以根据上述非液晶性聚合物溶液的粘度和浓度等适当决定。具体地,重均分子量(M_w)优选为 1000~1000000 的范围,更优选为 2000~500000 的范围。

上述列举的聚合物中,从高透明性、高取向性、高拉伸性的观点出发,还特别优选聚酰亚胺。

作为上述聚酰亚胺,例如,优选面内取向性高,且可溶于有机溶剂的聚酰亚胺。具体地,例如,可以使用在特表 2000-511296 号公报中所公开的、含有 9,9-双(氨基芳基)芴和芳香族四羧酸二酐的缩聚物的、含有 1 个或多个下述式(1)中所示的重复单元的聚合物。



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

上述式(1)中,Z 例如是 C_{6-20} 的 4 价芳香族基团,优选为均苯四羧基、多环芳香族基团、多环芳香族基团的衍生物或用下述式(2)所

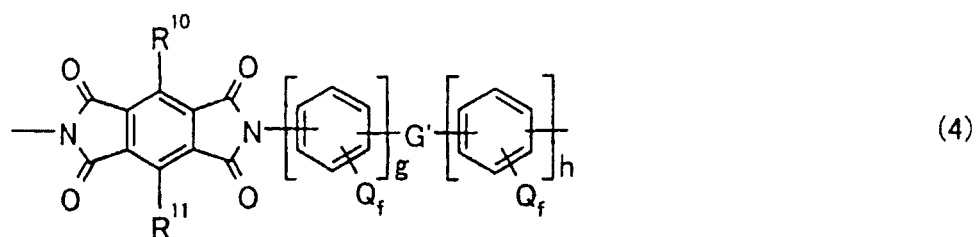
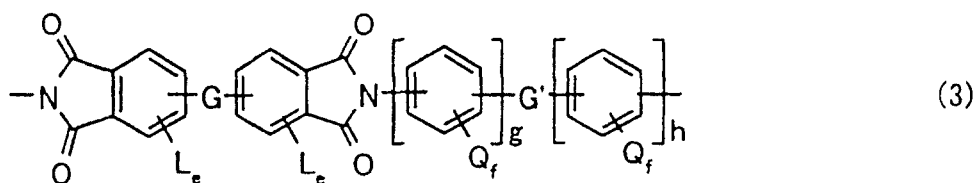
表示的基团。

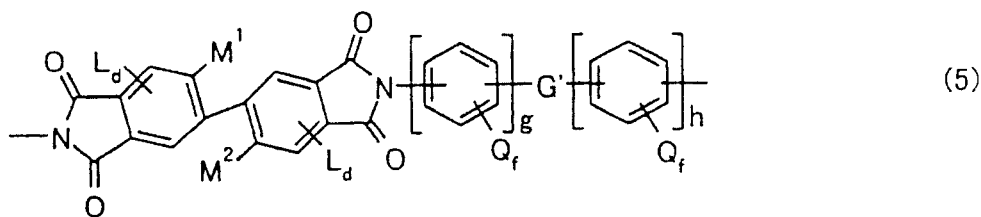


上述式(2)中, Z' 例如是共价键、 $C(R^7)_2$ 基、CO基、O原子、S原子、 SO_2 基、 $Si(C_2H_5)_2$ 基或 NR^8 基, 当有多个 Z' 时, 它们彼此相同或不同。此外, w 表示1~10的整数。 R^7 分别独立地是氢或 $C(R^9)_3$ 。 R^8 是氢、碳原子数为1~约20的烷基或 C_{6-20} 的芳基, 当有多个 R^8 时, 它们彼此相同或不同。 R^9 分别独立地是氢、氟或氯。

作为上述多环芳香族基团, 可列举出例如衍生自蔡、芴、苯并芴或蒽的4价基团。此外, 作为上述多环芳香族基团的取代衍生物, 可列举出例如被选自 C_{1-10} 的烷基、其氟代衍生物和F、Cl等卤素的至少一种基团取代的上述多环芳香族基团。

除此之外, 还可列举出例如特表平8-511812号公报中记载的、重复单元用下述通式(3)或(4)所示的均聚物、重复单元用下述通式(5)所示的聚酰亚胺等。另外, 下述式(5)的聚酰亚胺是下述式(3)的均聚物的优选形式。





上述通式 (3) ~ (5) 中, G 和 G' 表示各自独立地选自例如共价键、CH₂ 基、C(CH₃)₂ 基、C(CF₃)₂ 基、C(CX₃)₂ 基 (其中, X 是卤素。)、CO 基、O 原子、S 原子、SO₂ 基、Si(CH₂CH₃)₂ 基和 N(CH₃) 基的基团, 彼此可以相同也可以不同。

上述式 (3) 和 (5) 中, L 是取代基, d 和 e 表示其取代数。L 例如是卤素、C₁₋₃ 烷基、C₁₋₃ 卤化烷基、苯基或取代苯基, 当有多个 L 时, 它们彼此相同或不同。作为上述取代苯基, 可列举出例如具有选自卤素、C₁₋₃ 烷基和 C₁₋₃ 卤化烷基之中的至少一种取代基的取代苯基。此外, 作为上述卤素, 可列举出例如氟、氯、溴或碘。d 是 0~2 的整数, e 是 0~3 的整数。

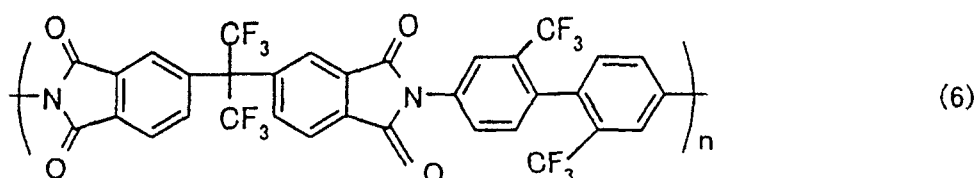
上述式 (3) ~ (5) 中, Q 是取代基, f 表示其取代数。作为 Q, 是选自例如氢、卤素、烷基、取代烷基、硝基、氰基、硫代烷基、烷氧基、芳基、取代芳基、烷基酯基和取代烷基酯基的原子或基团, 当有多个 Q 时, 它们彼此相同或不同。作为上述卤素, 可列举出例如氟、氯、溴和碘。作为上述取代烷基, 可列举出例如卤化烷基。此外作为上述取代芳基, 可列举出例如卤化芳基。f 是 0~4 的整数, g 和 h 分别是 0~3 和 1~3 的整数。此外, g 和 h 优选大于 1。

上述式 (4) 中, R¹⁰ 和 R¹¹ 是分别独立地选自氢、卤素、苯基、取代苯基、烷基和取代烷基的基团。其中, R¹⁰ 和 R¹¹ 优选分别独立地是卤化烷基。

上述式 (5) 中, M¹ 和 M² 相同或不同, 例如, 是卤素、C₁₋₃ 烷基、C₁₋₃ 卤化烷基、苯基或取代苯基。作为上述卤素, 可列举出例如氟、氯、

溴或碘。此外，作为上述取代苯基，可列举出例如具有选自卤素、 C_{1-3} 烷基和 C_{1-3} 卤化烷基之中的至少一种取代基的取代苯基。

作为示于上述式 (3) 的聚酰亚胺的具体例子，可列举出用下述式 (6) 表示的物质等。



另外，作为上述聚酰亚胺，可列举出例如使除如上所述骨架（重复单元）以外的酸二酐和二胺进行适当共聚得到的共聚物。

作为上述酸二酐，可列举出例如芳香族四羧酸二酐。作为上述芳香族四羧酸二酐，可列举出例如均苯四酸二酐、二苯酮四羧酸二酐、萘四羧酸二酐、杂环芳香族四羧酸二酐、2, 2'-取代联苯四羧酸二酐等。

作为上述均苯四酸二酐，可列举出例如均苯四酸二酐、3, 6-二苯基均苯四酸二酐、3, 6-双（三氟甲基）均苯四酸二酐、3, 6-二溴均苯四酸二酐、3, 6-二氯均苯四酸二酐等。作为上述二苯酮四羧酸二酐，可列举出例如 3, 3', 4, 4'-二苯酮四羧酸二酐、2, 3, 3', 4'-二苯酮四羧酸二酐、2, 2', 3, 3'-二苯酮四羧酸二酐等。作为上述萘四羧酸二酐，可列举出例如 2, 3, 6, 7-萘四羧酸二酐、1, 2, 5, 6-萘四羧酸二酐、2, 6-二氯-萘-1, 4, 5, 8-四羧酸二酐等。作为上述杂环芳香族四羧酸二酐，可列举出例如噻吩-2, 3, 4, 5-四羧酸二酐、吡嗪-2, 3, 5, 6-四羧酸二酐、吡啶-2, 3, 5, 6-四羧酸二酐等。作为上述 2, 2'-取代联苯四羧酸二酐，可列举出例如 2, 2'-二溴-4, 4', 5, 5'-联苯四羧酸二酐、2, 2'-二氯-4, 4', 5, 5'-联苯四羧酸二酐、2, 2'-双（三氟甲基）-4, 4', 5, 5'-联苯四羧酸二酐等。

此外，作为上述芳香族四羧酸二酐的其它例子，可列举出 3, 3', 4, 4'-联苯四羧酸二酐、双（2, 3-二羧基苯基）甲烷二酐、双（2, 5,

6-三氟-3,4-二羧基苯基) 甲烷二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯基)-2,2-二苯基丙烷二酐、双(3,4-二羧基苯基)醚二酐、4,4'-羟基二苯二甲酸二酐、双(3,4-二羧基苯基)磺酸二酐、3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐、4,4'-[4,4'-亚异丙基-二(对亚苯氧基)]双(邻苯二甲酸酐)、N,N-(3,4-二羧基苯基)-N-甲基胺二酐、双(3,4-二羧基苯基)二乙基硅烷二酐等。

其中,作为上述芳香族四羧酸二酐、优选为2,2'-取代联苯四羧酸二酐,更优选为2,2'-双(三卤化甲基)-4,4',5,5'-联苯四羧酸二酐,进一步优选为2,2'-双(三氟甲基)-4,4',5,5'-联苯四羧酸二酐。

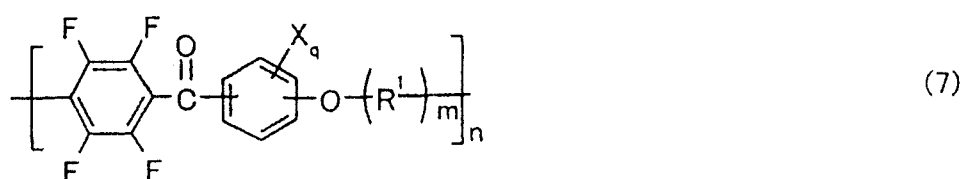
作为上述二胺,可列举出例如芳香族二胺,作为具体例子,可列举出苯二胺、二氨基二苯酮、蔡二胺、杂环芳香族二胺和它的芳香族二胺。

作为上述苯二胺,可列举出例如选自如邻、间和对苯二胺、2,4-二氨基甲苯、1,4-二氨基-2-甲氧基苯、1,4-二氨基-2-苯基苯和1,3-二氨基-4-氯苯那样的苯二胺的二胺等。作为上述二氨基二苯酮的例子,可列举出2,2'-二氨基二苯酮和3,3'-二氨基二苯酮等。作为上述蔡二胺,可列举出1,8-二氨基蔡和1,5-二氨基蔡等。作为上述杂环芳香族二胺的例子,可列举出2,6-二氨基吡啶、2,4-二氨基吡啶和2,4-二氨基-S-三嗪等。

此外,作为上述芳香族二胺,除此之外,还可列举出4,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-(9-亚苄基)-二苯胺、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2'-二氯-4,4'-二氨基联苯、2,2',5,5'-四氯联苯胺、2,2-双(4-氨基苯氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、4,4'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、1,3-双

(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、4,4'-双(3-氨基苯氧基)联苯、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、4,4'-二氨基二苯基硫醚、4,4'-二氨基二苯砜等。

作为上述聚醚酮,可列举出例如特开2001-49110号公报中记载的、由下述通式(7)所表示的聚芳基醚酮。



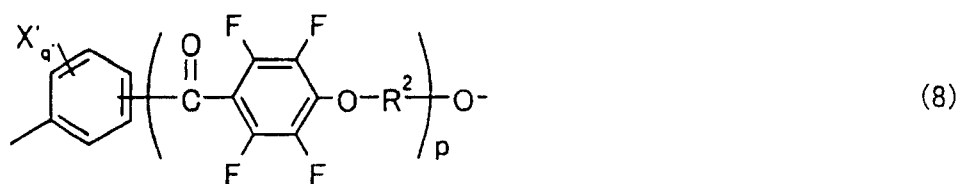
上述式(7)中,X表示取代基,q表示其取代数。X是例如卤素原子、低级烷基、卤化烷基、低级烷氧基或卤化烷氧基,当X有多个时,它们彼此相同或不同。

作为上述卤素原子,可列举出例如氟原子、溴原子、氯原子和碘原子,其中,还优选氟原子。作为上述低级烷基,例如优选C₁₋₆的直链或支链的低级烷基,更优选C₁₋₄的直链或支链的烷基。具体地讲,优选甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基,特别优选的是甲基和乙基。作为上述卤化烷基,可列举出例如三氟甲基等上述低级烷基的卤化物。作为上述低级烷氧基,例如优选C₁₋₆的直链或支链的烷氧基,更优选C₁₋₄的直链或支链的烷氧基。具体地讲,进一步优选是甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基和叔丁氧基,特别优选是甲氧基和乙氧基。作为上述卤化烷氧基,可列举出例如三氟甲氧基等上述低级烷氧基的卤化物。

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

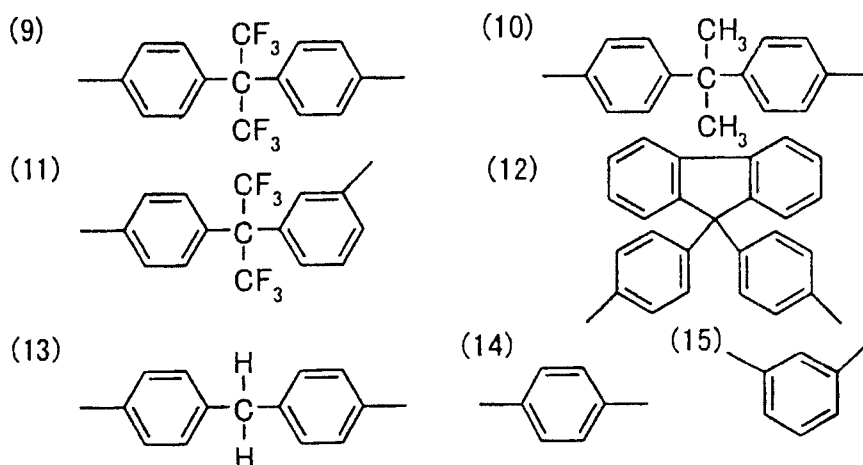
此外,上述式(7)中,R¹是用下述式(8)表示的基团,m是0

或 1 的整数。

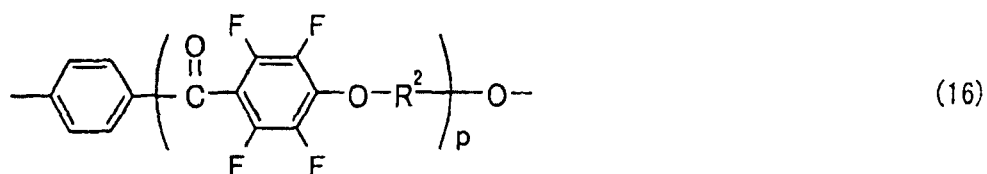


上述式 (8) 中, X' 表示取代基, 例如, 与上述式 (7) 中的 X 相同。在上述式 (8) 中, 当 X' 有多个时, 它们彼此相同或不同。 q' 表示上述 X' 的取代数, 为 0~4 的整数, 优选 $q'=0$ 。此外, p 是 0 或 1 的整数。

上述式 (8) 中, R^2 表示 2 价的芳香族基团。作为该 2 价的芳香族基团, 可列举出例如衍生自邻、间或对亚苯基或萘、联苯、蒽、邻、间或对三联苯、菲、氧芴、联苯基醚或联苯基砜之中的 2 价基团等。在这些 2 价的芳香族基团中, 与芳香族直接相连的氢还可以被卤素原子、低级烷基或低级烷氧基取代。其中, 作为上述 R^2 , 还优选选自下述式 (9)~(15) 的芳香族基团。

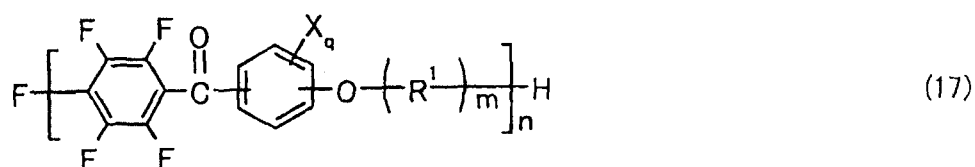


上述式(7)中,作为上述 R^1 ,优选由下述式(16)所表示的基团,在下述式(16)中, R^2 和 p 与上述式(8)的定义相同。

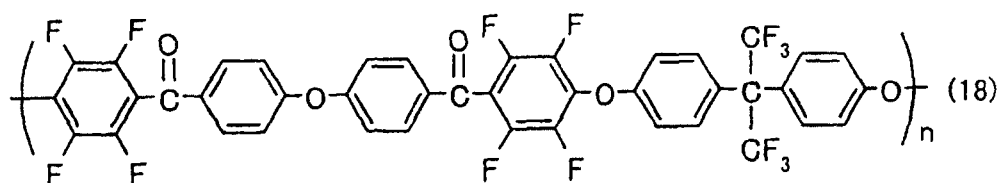


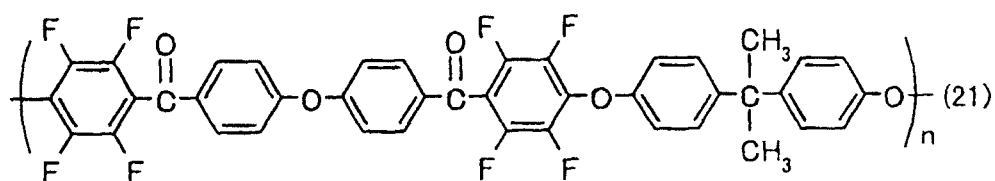
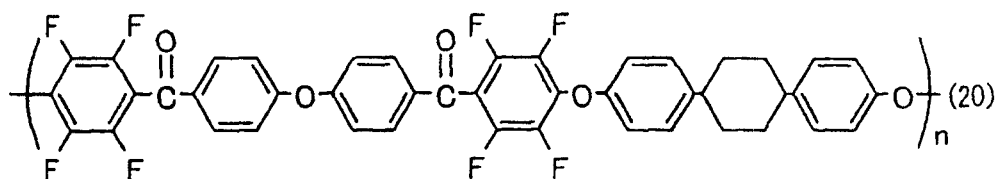
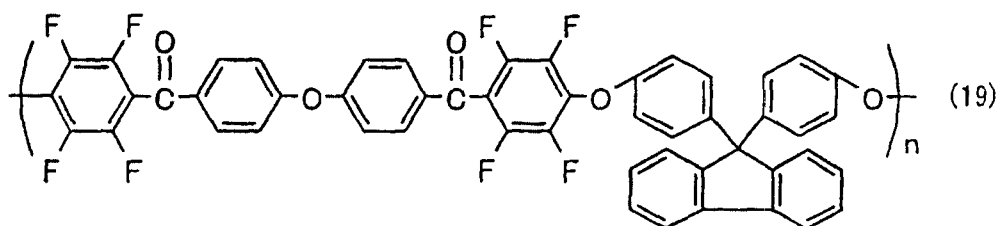
此外,上述式(7)中, n 表示聚合度,例如为2~5000的范围,优选是5~500的范围。此外,该聚合可以是由相同结构的重复单元构成,也可以是由不同结构的重复单元构成。在后者的情况下,重复单元的聚合方式可以是嵌段聚合,也可以是无规聚合。

此外,用上述式(7)所表示的聚芳基醚酮的末端优选在对四氟亚苯甲酰基侧是氟,并且在氧化烯基侧是氢的,这样的聚芳基醚酮例如可以用下述通式(17)表示。另外,下述式中, n 表示与上述(7)相同的聚合度。

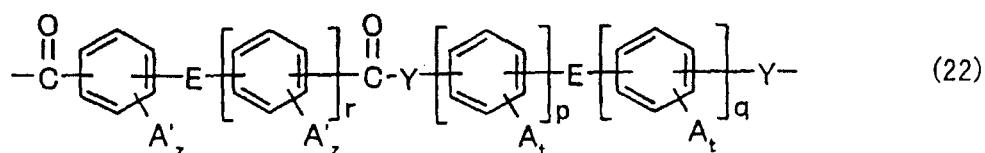


作为用上述式(7)表示的聚芳基醚酮的具体例,可列举用下述式(18)~(21)表示的物质等,在下述各式中, n 表示与上述(7)相同的聚合度。





另外, 除此之外, 作为聚酰胺或聚酯, 可列举出例如特表平 10—508048 号公报中所述的聚酰胺和聚酯, 它们的重复单元例如可以由下述通式 (22) 表示。



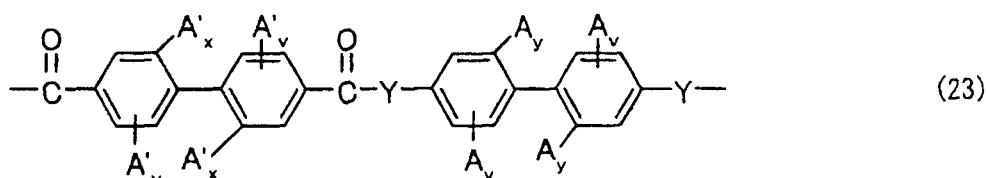
上述式 (22) 中, Y 是 O 或 NH。此外, E 例如是选自共价键、C₂ 亚烷基、卤化 C₂ 亚烷基、CH₂ 基、C(CX₃)₂ 基 (其中, X 是卤素或氢)、CO 基、O 原子、S 原子、SO₂ 基、Si(R)₂ 基和 N(R) 基之中的至少一种基团, 彼此相同或不同。上述 E 中, R 是 C₁₋₃ 烷基和 C₁₋₃ 卤化烷

基的至少一种，位于相对于羰基官能团或 Y 基团的间位或对位。

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

上述 A 选自例如氢、卤素、C₁₋₃ 烷基、C₁₋₃ 卤化烷基、用 OR (其中，R 与上述 R 的定义相同。) 所表示的烷氧基、芳基、通过卤化等取代的芳基、C₁₋₉ 烷氧基羰基、C₁₋₉ 烷基羰基氧基、C₁₋₁₂ 芳基氧基羰基、C₁₋₁₂ 芳基羰基氧基及其取代衍生物、C₁₋₁₂ 芳基氨基甲酰基、以及 C₁₋₁₂ 芳基羰基氨基及其取代衍生物，在 A 有多个时，它们彼此相同或不同。上述 A' 选自例如卤素、C₁₋₃ 烷基、C₁₋₃ 卤化烷基、苯基和取代苯基，在 A' 有多个时，它们彼此相同或不同。作为上述取代苯基的苯环上的取代基，可列举出例如卤素、C₁₋₃ 烷基、C₁₋₃ 卤化烷基及它们的组合。上述 t 是 0~4 的整数，上述 z 是 0~3 的整数。

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



上述式 (23) 中，A，A' 和 Y 按上述式 (22) 所定义的，v 是 0~3 的整数，优选 0~2 的整数。x 和 y 分别是 0 或 1，但不能全为 0。

另外，上述非液晶性聚合物除了如上所述的聚酰亚胺等聚合物以外，例如，还可以是液晶性化合物的聚合物。具体内容后述，例如，如果预备含有液晶化合物的薄膜，使上述液晶化合物在液晶相状态下进行取向，并保持着其取向状态使其聚合，则上述薄膜成为含有聚合物的薄膜。而且，上述聚合物与作为其构成材料的液晶性化合物不同，通过聚合表现出非液晶性。因此，作为上述非液晶性聚合物，可列举出液晶性化合物的聚合物。

作为上述液晶性化合物，只要是可聚合的化合物就没有特别的限制。作为具体例子，可列举出例如表现出向列相的液晶化合物、表现出圆盘状相的液晶化合物、表现出胆甾相的液晶化合物等。另外，液晶性化合物的分子形状也没有特别的限制，可列举出棒状（rod-like）和圆盘状（discotic）等。尤其在使获得的聚合物薄膜中的分子排列成为倾斜取向时，例如，优选使用上述棒状液晶性化合物。

这种本发明的相位差薄膜例如可以用本发明的相位差薄膜的制造方法制造，但是也可以用该方法以外的方法制造。

对于本发明的制造方法的一个例子，以下进行说明，但是本发明并不受该例子的限制。首先，预备表现出双折射性的聚合物薄膜。上述聚合物薄膜如以下工序的说明中所述那样，只要是通过向表面照射偏振光，可以仅改变上述表面的取向方向的薄膜就可以，没有特别的限制，但是优选例如含有非液晶性聚合物的薄膜。

上述聚合物薄膜的厚度例如为 1~200 μm 的范围，优选为 1~100 μm ，更优选为 1~10 μm 。另外，其光学特性与上述相同，优选表现出下述式（I）~（III）的任何一个。

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

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

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

上述聚合物薄膜的形成方法没有特别的限制，但是当上述非液晶性聚合物是例如如上所述的聚酰亚胺等时，可以通过将含有非液晶性聚合物的涂敷液涂敷在基材表面上来形成。如果是上述非液晶性聚合物，则由于其性质，无论上述基材的取向的有无都产生面取向，即上述涂敷膜例如通过干燥沿膜厚方向收缩，在分子取向上产生各向异性，所以上述双折射层表现出上述式（I）中所示的负的单轴性的光学特性。上述双折射层可以从上述基材剥离后单独使用，也可以作为和基材的层叠体使用。

上述聚合物例如也可以用加热熔融法涂敷在上述基材上，但是从

例如制造效率和控制光学各向异性的观点出发, 优选涂敷使上述非液晶性聚合物溶解或分散于溶剂的聚合物溶液的方法。另外, 涂敷处理可以适当采用例如旋涂法、辊涂法、流涂法、印刷法、浸涂法、流延制膜法、绕线棒涂覆法 (bar coat)、照相凹版印刷法等以往公知的方法。

作为上述溶剂, 没有特别的限制, 但是可以适当使用例如二氯甲烷、环己酮、三氯乙烷、四氯乙烷、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃等。上述聚合物溶液例如从粘度的观点出发, 优选相对于 100 重量份溶剂, 混合非液晶性聚合物 5-50 重量份, 更优选为 10~40 重量份。另外, 上述聚合物溶液也可以根据需要进行进一步含有稳定剂、增塑剂、金属类等各种添加剂。

将上述涂敷液涂敷在基材上后, 例如, 也可以进行自然干燥和加热干燥处理, 通过这种干燥处理, 可以在上述基材上将上述聚合物进行固定, 形成表现出上述双折射性的聚合物薄膜。上述加热干燥处理的条件优选例如约 40~200℃。表现出这种双折射性的聚合物薄膜的厚度例如为 0.1~100 μm, 优选为 0.5~50 μm, 更优选为 2~10 μm。

另外, 对表现出上述双折射性的聚合物薄膜, 在其形成后, 也可以再使其拉伸或收缩。如果进行这种拉伸或收缩, 则由于还在面内的折射率 (n_x , n_y) 方面产生不同, 所以可以使上述双折射层的光学特性由示于上述式 (I) 中的负的单轴性变为示于上述式 (II) 中的负的双轴性。

进行上述拉伸或收缩处理时, 处理前的表现出双折射性的聚合物薄膜, 例如, 用下述式表示的双折射率 (Δn) 优选为 0.01 或以上, 更优选为 0.02~0.2, 特别优选为 0.03~0.1。

$$\Delta n = n_x - n_z$$

上述式中, n_x 和 n_z 分别表示上述双折射层中 X 轴和 Z 轴方向的折射率, 上述 X 轴方向是在上述双折射层的面内表现出最大折射率的轴方向, Z 轴表示与上述 X 轴垂直的厚度方向。

上述拉伸处理可以采用例如自由端单轴拉伸、固定端单轴拉伸、

逐次单轴拉伸、逐次双轴拉伸、同时双轴拉伸、对角线拉伸(diagonal stretching)等各种方法。另外,拉伸的程度没有特别的限制,可以根据所希望的光学特性决定。上述拉伸处理前的表现出双折射性的聚合物薄膜的厚度例如为 $0.1\sim 100\mu\text{m}$,优选为 $0.5\sim 50\mu\text{m}$,更优选为 $2\sim 10\mu\text{m}$ 。另一方面,拉伸处理后的表现出双折射性的聚合物薄膜的厚度例如为 $0.05\sim 100\mu\text{m}$,优选为 $0.25\sim 50\mu\text{m}$,更优选为 $1\sim 10\mu\text{m}$ 。

另外,收缩处理时,可列举出例如通过改变基材的大小而随之使表现出上述双折射性的聚合物薄膜收缩的方法和预先赋予上述基材收缩性的方法等,例如,也可以利用拉伸机等来控制收缩率。收缩处理前的上述聚合物薄膜的厚度例如为 $0.1\sim 100\mu\text{m}$,优选为 $0.5\sim 50\mu\text{m}$,更优选为 $2\sim 10\mu\text{m}$ 。收缩处理后的上述聚合物薄膜的厚度例如为 $0.1\sim 100\mu\text{m}$,优选为 $0.5\sim 50\mu\text{m}$,更优选为 $2\sim 10\mu\text{m}$ 。

另一方面,当上述非液晶性聚合物是例如如上所述的液晶化合物的聚合体等情况下,例如,通过在取向薄膜表面上涂敷含有液晶性化合物的涂敷液形成涂敷膜,对上述涂敷膜进行加热处理后使上述液晶化合物按照上述取向薄膜的取向方向进行取向,然后使上述液晶化合物聚合,从而形成表现出双折射性的聚合物薄膜。这样如果使用上述液晶性化合物,由于表现出液晶性,所以可以在液晶相的状态下使其进行取向,而且,可以通过使上述化合物之间进行聚合等来固定上述取向。因此,使用的化合物本身即使是液晶性的,通过上述聚合固定,形成的聚合物也会变为非液晶性。因此,形成的表现出双折射性的聚合物薄膜虽然采取如液晶相那样的取向结构,但由于不是由液晶分子构成,所以例如不会引起液晶分子特有的因温度变化产生的向液晶相、玻璃相、结晶相的变化,其取向结构不受温度变化的影响,稳定性非常好。

含有这种液晶化合物的聚合体的上述聚合物薄膜可以根据例如使用的液晶化合物的种类等适当设定其光学特性。其中,如果使用表现出向列层的棒状液晶等液晶化合物,则还可以获得表现出上述式(III)

中所示的光学特性的聚合物薄膜。

上述液晶化合物例如由于在特定的温度范围内表现出液晶相，所以上述涂敷膜的加热处理条件优选根据使用的液晶化合物的种类适当决定。另外，加热处理后，也可以进行骤冷处理，以便将上述液晶性化合物的取向状态进行固定。

上述涂敷液中液晶性化合物的含量例如相对于 100 重量份溶剂为 10~50 重量份，优选为 20~30 重量份，并且溶剂可以与上述相同使用以往公知的。另外，上述涂敷膜也可以根据需要进行进一步含有如上所述的各种添加剂、聚合剂、交联剂等。

接着，对表现出上述双折射性的聚合物薄膜的至少一个表面照射偏振光。由此，可以通过仅仅对上述聚合物薄膜的表面改变取向方向，将上述聚合物薄膜内部和表面设置为不同的取向方向。

可以通过偏振光改变取向方向的理由并不确定，但是认为通过偏振光照射产生的聚合物的分解，可以赋予各向异性（例如，参考 Liquid Crystals 26,575-580(1999)）。如果进行具体的说明，则通过向上述聚合物薄膜表面照射偏振光，位于其偏振光方向的上述聚合物薄膜的构成成分（聚合物）选择性地分解。因此，仅仅在聚合物薄膜的表面上上述偏振光方向的折射率变小。即，仅仅在上述聚合物薄膜的表面上，上述偏振光方向的折射率相对变小，另一方面，相对于上述偏振光方向 90°方向的折射率相对变大，折射率产生各向异性。

作为上述偏振光，例如是紫外线偏振光，优选为 200~400nm 的紫外线偏振光。另外，优选直线偏振光、椭圆偏振光，特别优选紫外线直线偏振光。

根据如上所述的制造方法，可以获得兼具相位差薄膜和取向薄膜两种功能的本发明的相位差薄膜。这样的相位差薄膜例如也可以直接地单独用作相位差薄膜，但是如上所述，可以用作取向薄膜。尤其在其性质方面，作为兼具取向薄膜和相位差薄膜两种功能的薄膜，可以适用于制造含有多个相位差薄膜的层叠相位差薄膜。

接着，对本发明的层叠相位差薄膜的制造方法的一个例子进行以下说明。如上所述，该制造方法的自身特点是把上述本发明的相位差薄膜用作取向薄膜，其它的结构没有特别的限制。即，本发明的层叠相位差薄膜的制造方法，其特征在于，预备上述本发明的相位差薄膜，在该相位差薄膜的上述取向面上涂敷含有液晶化合物的涂敷液而形成涂敷膜，对上述涂敷膜进行加热处理，使上述液晶化合物按照上述取向面的取向方向进行取向，从而形成双折射层。

本发明中，作为上述液晶化合物，只要是按照取向薄膜的取向方向进行取向，形成的液晶层具有双折射性的就没有特别的限制，可以使用以往公知的各种液晶性化合物。作为具体例子，可列举出例如表现出向列相的液晶性化合物、表现出圆盘状相的液晶性化合物、表现出胆甾相的液晶性化合物等，另外，无论是单体（液晶低分子化合物）还是聚合物（液晶高分子化合物）都可以。

上述涂敷液除了上述液晶性化合物以外，例如还可以含有如上所述的添加剂、交联剂、聚合剂等。另外，上述涂敷液的涂敷方法、干燥条件、加热处理等也可以与上述同样地按照以往公知的方法进行。另外，当液晶化合物是聚合性单体时，例如，也可以通过光聚合、热聚合等使其进行聚合，将其取向固定化。

尤其表现出上述式（II）中所示的光学特性，而且，使用后述的聚酰亚胺等聚合物的相位差薄膜，例如，作为 VA 模式和 OCB 模式用的光学补偿薄膜，虽然已由本发明者等进行了开发（已经另外申请：特愿 2002-014529），但是如果使用这种薄膜制造本发明的表面改性相位差薄膜，并把其作为上述取向薄膜，则可进一步地获得薄型而且更加良好的光学补偿薄膜。

这样一来，可以通过在兼作取向薄膜的本发明的表面改性相位差薄膜上，再形成根据其表面的取向方向的双折射层，可以制造上述表面改性相位差薄膜和上述双折射层的取向方向不同的、即相位延迟轴方向不同的层叠相位差薄膜。这样，本发明的表面改性相位差薄膜和

上述双折射层直接进行层叠形成的本发明的层叠相位差薄膜的厚度薄，而且，各个层具有不同的取向方向。另外，由于可以设定的光学特性的变量非常广，所以可以说是在光学领域中非常有用的制造方法。

其次，本发明的光学薄膜的特征在于含有本发明的表面改性相位差薄膜或层叠相位差薄膜。该光学薄膜只要含有上述任何一种薄膜即可，对其以外的结构和构造没有任何限制，例如，也可以进一步含有以往公知的各种光学层。作为上述光学层，没有特别的限制，可列举出例如用于偏振元件、各种相位差板、扩散控制薄膜、亮度增强薄膜、反射片、半透射反射片等各种图像显示装置的以往公知的各种光学层。这些光学层可以是一种，也可以是二种或更多种并用，另外，可以是一层，也可以是二层或更多层进行层叠。

上述偏振元件例如可以只是偏振器，也可以是在上述偏振器的至少一个表面上层叠透明保护层形成的偏振片。上述透明保护层可以层叠在上述偏振器的两侧，也可以只层叠在任何一个面上。另外，当层叠在两个面上时，例如，既可以使用相同种类的透明保护层，也可以使用不同种类的透明保护层。此外，在上述偏振器的表面上，也可以层叠本发明的光学薄膜作为兼作透明保护层的薄膜。使用本发明的层叠相位差薄膜时，经表面改性的相位差薄膜和双折射层的任何一个也可以与偏振元件对置，但是优选按照使上述双折射层对置的方式进行层叠。

本发明的表面改性相位差薄膜或层叠相位差薄膜与偏振元件、以及偏振器与透明保护层例如可以通过以往公知的粘接剂和粘合剂进行层叠等一般的方法来进行层叠。另外，上述层叠相位差薄膜和偏振元件也可以用上述粘接剂等进行粘接。另外，除此以外，例如，也可以把上述偏振器作为基板，在上述偏振器上直接形成本发明的表面改性相位差薄膜。

作为上述偏振器（偏振光薄膜），没有特别的限定，例如，可以使用如下的方法制得的薄膜：即通过以往公知的方法，使聚乙烯醇类薄

膜等各种薄膜吸附碘或二色性染料等二色性物质来进行染色，并进行交联、拉伸、干燥，从而制得的薄膜等。其中，优选当入射自然光时能透射直线偏振光的薄膜，优选光透射率和偏振度优异的薄膜。作为吸附上述二向色性物质的各种薄膜，可列举出例如聚乙烯醇（PVA）系薄膜、部分甲醛化的 PVA 系薄膜、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物系部分皂化薄膜、纤维素系薄膜等亲水性高分子薄膜等，除此之外，例如，还可以使用 PVA 的脱水处理物和聚氯乙烯的脱盐酸处理物等聚烯取向薄膜等。其中，优选 PVA 系薄膜。此外，上述偏振光薄膜的厚度通常为 $1\sim 80\mu\text{m}$ 的范围，但是对其没有特别的限定。

作为上述保护层，没有特别的限定，可以使用以往公知的透明薄膜，例如，优选透明性、机械强度、热稳定性、水分阻断性、各向同性等优异的保护层。作为这种透明保护层的材质的具体例子，可列举出三乙酰基纤维素等纤维素系树脂、聚酯系、聚碳酸酯系、聚酰胺系、聚酰亚胺系、聚醚砜系、聚砜系、聚苯乙烯系、聚降冰片烯系、聚烯烃系、丙烯酸系、乙酸酯系等透明树脂等。此外，还可列举出上述丙烯酸系、尿烷系、丙烯酸尿烷系、环氧系、硅氧烷系等热固性树脂或紫外线固化性树脂等。其中，从偏振特性和耐久性的观点出发，还优选表面被碱等进行皂化处理的 TAC 薄膜。

此外，作为上述保护层，可列举出特开 2001-343529 号公报（WO01/37007）中记载的聚合物薄膜。作为该聚合物的材料，可以使用含有在侧链上具有取代或未取代的酰亚胺基的热塑性树脂和在侧链上具有取代或未取代的苯基以及腈基的热塑性树脂的树脂组合物，可列举出例如含有由异丁烯和 N-甲基马来酰亚胺构成的交替共聚物和丙烯腈-苯乙烯共聚物的树脂组合物。另外，上述聚合物薄膜例如还可以是上述树脂组合物的挤压成形物。

此外，上述保护层，例如优选没有着色的。具体地说，优选下述式表示的薄膜厚度方向的相位差值（ R_{th} ）为 $-90\text{nm}\sim +75\text{nm}$ 的范围，更优选为 $-80\text{nm}\sim +60\text{nm}$ ，特别优选为 $-70\text{nm}\sim +45\text{nm}$ 的范围。如果上述相

位差值为-90nm~+75nm 的范围,则可以完全消除由于保护薄膜引起的偏振元件的着色(光学着色)。另外,在下述式中, n_x 、 n_y 和 n_z 的定义与上述相同, d 表示其膜厚。

$$R_{th} = [(n_x + n_y)/2] - n_z \cdot d \quad (V)$$

另外,上述透明保护层还可以是进一步具有光学补偿功能的保护层。作为具有这种光学补偿功能的透明保护层,例如,可以使用现有的保护层,其用于防止基于液晶元件中的相位差的可视角变化引起的着色等、和扩大良好的视角等。具体地讲,可列举出例如将上述的透明树脂进行单轴拉伸或双轴拉伸形成的各种拉伸薄膜、液晶聚合物等取向薄膜、在透明基材上设置液晶聚合物等取向层的层叠体等。其中,从可以实现良好的宽视角的观点出发,优选上述液晶聚合物的取向薄膜,特别优选将由圆盘状类或向列类的液晶聚合物的倾斜取向层构成的光学补偿层用上述的三乙酰纤维素薄膜等进行支撑形成的光学补偿相位差板。作为这种光学补偿相位差板,可列举出例如富士胶片株式会社制的“WV フィルム”等市售品。另外,上述光学补偿相位差板也可以通过使二层或更多层上述相位差薄膜或三乙酰纤维素薄膜等薄膜支撑体进行层叠,来控制相位差等光学特性等。

上述透明保护层的厚度没有特别的限定,例如可以根据相位差和保护强度等适宜决定,但是通常为 500 μm 或以下,优选为 5~300 μm ,更优选为 5~150 μm 的范围。

上述透明保护层,例如,可以通过在偏振光薄膜上涂覆上述各种透明树脂的方法、在上述偏振光薄膜上层叠上述透明树脂制薄膜或上述光学补偿相位差板的方法等以往公知的方法来适当形成,另外也可以使用市售品。

此外,上述透明保护层还可以是进一步实施了例如硬涂层处理、防反射处理、旨在防粘接、漫射和防眩光等的处理的保护层。上述的硬涂层处理旨在防止偏振元件表面的划伤等,例如,是指在上述透明保护层的表面上形成由固化型树脂构成的、硬度和光滑性优异的固化

覆膜的处理。作为上述固化型树脂，可以使用例如硅酮类、尿烷类、丙烯酸类、环氧类等紫外线固化型树脂等，上述处理可以按照以往公知的方法进行。防粘接旨在防止与相邻层的粘接。上述的防反射处理旨在防止在偏振元件表面上的外界光的反射，可以通过形成以往公知的防反射层等来进行。

上述的防眩光处理旨在防止偏振元件表面上的外界光反射所引起的对偏振元件透射光的视认障碍等，例如，可以用以往公知的方法，通过在上述透明保护层的表面上形成微细的凹凸结构来进行。作为这样的凹凸结构的形成方法，可列举出例如通过喷砂法和压花加工等进行粗面化的方式、和在上述透明树脂中混合透明微粒而形成上述透明保护层的方式等。

作为上述透明微粒，可列举出例如二氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化锡、氧化镧、氧化镉、氧化铈等，除此之外还可以使用具有导电性的无机类微粒、和由交联或未交联的聚合物颗粒状物等构成的有机类微粒等。上述透明微粒的平均粒径没有特别的限定，例如为 0.5~20 μm 的范围。此外，上述透明微粒的混合比例没有特别的限定，但是通常每 100 重量份如上所述的透明树脂，优选为 2~70 重量份的范围，更优选为 5~50 重量份的范围。

混合了上述透明微粒的防眩光层，例如还可以用作透明保护层本身，此外，还可以在透明保护层表面上形成涂覆层等。另外，上述防眩光层也可以兼作用于对偏振元件的透射光进行漫射以扩大视角的漫射层（视觉补偿功能等）。

另外，上述防反射层、防粘接层、漫射层、防眩光层等还可以和上述透明保护层分开，例如，作为由设置了这些层的薄片等构成的光学层，层叠在偏振元件上。

如上所述的构成物的层叠没有特别的限制，可以用以往公知的方法进行，使用的粘合剂和粘接剂等的种类可以根据上述各构成物的材质等适当决定。作为上述粘接剂，可列举出例如丙烯酸系、乙烯醇系、硅酮

系、聚酯系、聚氨酯系、聚醚系等聚合物制粘接剂和橡胶系粘接剂等。另外，也可以使用戊二醛、蜜胺、草酸等由乙烯醇类聚合物的水溶性交联剂等构成的粘接剂等。如上所述的粘合剂、粘接剂例如即使受湿度和热量的影响也难以剥离，光透射率和偏光度也优异。具体地讲，当上述偏振器是 PVA 类薄膜时，例如，从粘接处理的稳定性的观点出发，优选 PVA 类粘接剂。这些粘接剂或粘合剂例如可以直接涂覆在偏振器和透明保护层的表面上，也可以在上述表面上设置如由上述粘接剂或粘合剂构成的胶带或薄片之类的层。此外，例如在作为水溶液进行制备的情况下，根据需要，还可以混合其它添加剂和酸等催化剂。另外，在涂覆上述粘接剂的情况下，例如，在上述粘接剂水溶液中，还可以进一步混合其它的添加剂和酸等催化剂。这样的粘接层的厚度没有特别的限定，但是例如为 1~500nm，优选为 10~300nm，更优选为 20~100nm。没有特别的限制，例如，可以采用使用丙烯酸类聚合物和乙烯醇类聚合物等粘接剂等的以往公知的方法。另外，从可以形成不容易因湿度和热量等而剥离，且光透射率和偏光度优异的偏振元件的观点出发，优选还含有戊二醛、蜜胺、草酸等 PVA 类聚合物的水溶性交联剂的粘接剂。这些粘接剂例如可以通过将其水溶液涂敷在上述各构成物表面上，并进行干燥等来使用。在上述水溶液中，例如，还可以根据需要混合其它的添加剂和酸等催化剂。其中，作为上述粘接剂，从与 PVA 薄膜的粘接性优异的观点出发，优选 PVA 类粘接剂。

另外，作为上述相位差板，可列举出例如将聚合物薄膜进行单轴拉伸或双轴拉伸形成的相位差板、进行 Z 轴取向处理的相位差板、液晶性高分子的涂敷膜等。作为上述控制漫射薄膜，可列举出例如利用漫射、散射、折射的薄膜，它们可以用于例如控制视角和控制与清晰度有关的耀眼和散射光等。作为上述亮度提高薄膜，可以使用例如利用了胆甾型液晶的选择反射和 1/4 波长板（ $\lambda/4$ 板）的亮度提高薄膜和利用了偏振光方向各向异性散射的散射薄膜等。另外，上述光学薄膜也可以包括例如线栅型偏振器。

接着,作为本发明的光学薄膜的例子,对还包括反射片的反射型偏振片、还包括半透射反射片的半透射型反射型偏振片分别进行说明。

上述反射型偏振片通常设置在液晶单元的背侧,可以用于通过反射来自可视侧(显示侧)的入射光而进行显示型的液晶显示装置(反射型液晶显示装置)等中。这样的反射型偏振片例如由于省去了内嵌背面光等光源,所以具有可以使液晶显示装置变薄等优点。

上述反射型偏振片例如可以通过在本发明的表面改性相位差薄膜和层叠相位差薄膜的一个面上,形成由金属等构成的反射片的方法等以往公知的方法来制备。具体地说,可列举出例如根据需要对上述偏振片中透明保护层的一面(露出面)进行褪光处理,并将由铝等反射性金属构成的金属箔或蒸镀膜作为反射片形成在上述面上的反射型偏振片等。

此外,还可列举出如下的反射型偏振片:在如上所述使各种透明树脂中含有微粒而使表面成为微细凹凸结构的透明保护层上,形成了反映该微细凹凸结构的反射片的反射型偏振片等。其表面是微细凹凸结构的反射片例如具有如下优点:通过漫反射使入射光漫射,从而防止定向性或晃眼现象,并可以抑制明暗不均的斑点。这样的反射片,例如,可以通过真空蒸镀方式、离子镀方式、溅射方式等蒸镀方式和镀覆方式等以往公知的方法,直接在上述透明保护层的凹凸表面上作为上述金属箔或金属蒸镀膜来形成。

此外,还可以使用在如上述透明保护薄膜那样的适当的薄膜上设置有反射层的反射薄片等作为反射片,以代替在如上所述的偏振片的透明保护层上直接形成上述反射片的方式。上述反射片中的上述反射层通常由金属构成,因此例如从防止由于氧化引起的反射率降低,进而长期维持初期反射率和避免另外形成透明保护层的观点等出发,优选其使用方式为上述反射层的反射面被上述薄膜或偏振片等覆盖的状态。

另一方面,上述半透射型偏振片是在上述反射型偏振片中具有半透射型反射片以代替反射片。作为上述半透射型反射片,可列举出例如通过反射层反射光线,而且,能透射光线的半透明反射镜等。

上述半透射型偏振片通常设置在液晶单元的背侧，可以用于如下类型的液晶显示装置等中：当在比较亮的环境下使用液晶显示装置等时，通过反射来自可视侧（显示侧）的入射光而显示图象，在比较暗的环境下，使用在半透射型偏振片的背侧内嵌的背照光等内嵌光源来显示图象。即，上述半透射型偏振片在明亮的环境下，可以节约背照光等光源使用的能量，另一方面，即使在比较暗的环境下，对于通过采用上述内嵌光源而能够使用这种类型的液晶显示装置等的形成也是有用的。

接下来，作为本发明的光学薄膜的例子，对进一步层叠了亮度提高薄膜的薄膜进行说明。

作为上述亮度提高薄膜，没有特别的限定，例如，可以使用电介质的多层薄膜、以及诸如折射率各向异性不同的薄膜的多层层叠体那样的、表现出可以透射特定偏振轴的直线偏振光并反射其它光的特性的物质等。作为这样的亮度提高薄膜，可列举出例如 3M 公司制的商品名“D—BEF”等。此外，可以使用胆甾型液晶层、尤其是胆甾型液晶聚合物的取向薄膜、和在薄膜基材上支持有该取向液晶层的物质等。它们表现出反射左旋或右旋的任意一种圆偏振光，并透射其它光的特性，可列举出例如日东电工株式会社制的商品名“PCF350”，Merck 公司制的商品名“Transmax”等。

如上所述本发明的光学薄膜，例如，从易于向液晶单元等其它构件进行层叠的观点出发，优选在其最外层还具有粘合剂层或粘接剂层，这些粘合层可以仅仅设置在光学薄膜的一面的最外层，也可以设置在光学薄膜的两面的最外层。作为上述粘合层的材料，没有特别的限制，可以使用丙烯酸类聚合物等以往公知的材料，尤其从防止因吸湿产生的发泡和剥离、防止因热膨胀差等产生的光学特性下降和液晶元件变形、进而形成品质高且耐久性优异的液晶显示装置等的观点出发，例如，优选吸湿率低且耐热性优异的粘合层。另外，也可以是含有微粒子并表现出光漫射性的粘合层等。在上述最外层形成上述粘合剂层可以通过例如如下

方式进行：将各种粘合材料的溶液或熔化液用流延或涂敷等展开方式直接添加到光学薄膜的露出面上而形成层的方式、以及同样地在后述的隔膜上形成粘合剂层，然后将其转移到上述露出面上的方式等。另外，这种层也可以形成于光学薄膜的任何一个表面上。

这样当设置在上述光学薄膜上的粘合剂层等的表面暴露出来时，直至将上述粘合层提供给实际使用的期间，为了防止污染等，优选用隔膜覆盖上述表面。该隔膜可以通过如下方法形成：在诸如上述透明保护薄膜等那样的适当的薄膜上，根据需要设置一层或多层使用硅酮类、长链烷烃类、氟类、硫化铝等剥离剂的剥离薄片。

上述粘合剂层等例如可以是单层体，还可以是层叠体。作为上述层叠体，例如还可以使用组合了不同组成和不同种类的单层的层叠体。此外，当设置在光学薄膜的两个面上时，例如，可以分别是相同的粘合剂层，也可以是不同组成和不同种类的粘合剂层。

上述粘合剂层的厚度可以根据例如光学薄膜的结构等适当决定，通常为1~500nm。

作为形成上述粘合剂层的粘合剂，例如，优选光学透明性优异，表现出适合的润湿性、凝聚性和粘接性的粘合特性的物质。作为具体的例子，可列举出把丙烯酸类聚合物和硅酮类聚合物、聚酯、聚氨酯、聚醚、合成橡胶等聚合物适当调制为基础聚合物的粘合剂等。

上述粘合剂层的粘合特性的控制可以用例如下述以往公知的方法适当进行：通过形成上述粘合剂层的基础聚合物的组成和分子量、交联方式、含有交联性官能团的比例、交联剂的混合比例等调节其交联度和分子量。

如上所述本发明的光学薄膜和构成它的各种构件也可以通过用例如水杨酸酯类化合物、二苯酮类化合物、苯并三唑类化合物、氰基丙烯酸酯类化合物、镍络合盐类化合物等紫外线吸收剂进行适宜处理，从而具有紫外线吸收能力。

本发明的光学薄膜即使在图像显示装置中也特别优选用于液晶显

示装置，例如，通过在液晶单元的一侧或两侧设置本发明的光学薄膜形成液晶板，则可以用于反射型和半透射型、或透射—反射两用型等的液晶显示装置中。

形成液晶显示装置的上述液晶单元的种类可以任意选择，例如可以使用以薄膜晶体管型为代表的有源矩阵驱动型的液晶单元、以扭转向列型和超扭转向列型为代表的单纯矩阵驱动型的液晶单元等各种类型的液晶单元。具体地，例如，可以适用于 STN (Super Twisted Nematic) 单元、TN (Twisted Nematic) 单元、IPS (In-Plan Switching) 单元、VA (Vertical Nematic) 单元、OCB 单元、HAN (Hybrid Aligned Nematic) 单元、ASM (Axially Symmetric Aligned Microcell) 单元、铁电单元、反铁电单元、以及对它们进行规则的取向分割形成的单元、进行无规则的取向分割形成的单元等各种单元。其中，本发明的光学薄膜由于 VA (垂直取向; Vertical Nematic) 单元的光学补偿性非常优异，所以作为 VA 模式的液晶显示装置用的视角补偿薄膜非常有用。

另外，上述液晶单元通常是向对置的液晶单元基板的间隙注入了液晶的结构，作为上述液晶单元基板，没有特别的限制，例如，可以使用玻璃基板和塑料基板。另外，作为上述塑料基板的材质，没有特别的限制，可列举出以往公知的材料。

另外，当在液晶单元的两个面上设置光学构件时，可以在两个面上都设置本发明的光学薄膜，也可以仅在任何一个面上设置本发明的光学薄膜。这些薄膜可以是相同种类的，也可以是不同的。此外，在形成液晶显示装置时，例如，可以在适当的位置设置一层、二层或更多层棱镜阵列薄片和透镜阵列薄片、光漫射片和背照光等适合的元件。

本发明的光学薄膜除了用于如上所述的液晶显示装置以外，例如还可以用于有机电致发光 (EL) 显示器、PDP、FED 等自发光型显示装置。关于这些图像显示装置，只要具备本发明的光学薄膜即可，除此之外没

有特别的限制,也可以采用与以往相同的结构、构造。当在自发光型显示装置中使用本发明的光学薄膜时,例如,如果将本发明的光学薄膜的面内相位差值 Δnd 设置为 $\lambda/4$,则由于能够得到圆偏振光,因此作为抗反射滤镜非常有用。

实施例

实施例 1

下面,用实施例和比较例更加具体地说明本发明,但是本发明并不受它们的限制。

(实施例 1)

使用 2,2'-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷和 2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯),合成用上述式(6)表示的聚酰亚胺粉末。另外,该聚酰亚胺的重均分子量为 13 万。

将该聚酰亚胺粉末溶解于甲基异丁基酮成为 20 重量%的溶液,制备聚酰亚胺溶液。然后,将上述聚酰亚胺溶液用刮涂法连续地涂敷在 TAC 薄膜(长 200mm,宽 350mm,厚 80 μ m,富士胶片制)表面上,将该涂敷膜在 130℃下干燥 2 分钟。干燥后的涂敷膜的厚度为 6.7 μ m。此外,将上述涂敷膜与上述 TAC 薄膜一起在 160℃的条件下采用固定端横向拉伸而拉伸 1.3 倍。另外,此时的拉伸倍率是指相对于未处理的涂敷膜的长度的倍率。通过该拉伸,使上述涂敷膜成为光学双轴性的聚酰亚胺薄膜。

接着,向 TAC 薄膜上的双轴性聚酰亚胺薄膜表面用偏振光 UV 曝光装置(波长 310nm 下的照射能量为 5mW/cm³; SENENGINEERING 株式会社制)照射偏振 UV 光(波长 310nm)30 分钟。另外,上述偏振 UV 光沿上述双轴性聚酰亚胺薄膜的拉伸方向、即与主折射率 n_x 相同的方向进行照射。由此,制作了表面改性的聚酰亚胺薄膜。把该 TAC 薄膜和上述表面改性聚酰亚胺薄膜的层叠体作为基材样品。

(实施例 2)

除了沿相对于双轴性聚酰亚胺薄膜的拉伸方向为 45° 的方向照射偏振 UV 光以外，用与实施例 1 相同的方法，制作 TAC 薄膜和表面改性聚酰亚胺薄膜的层叠体，并把其作为基材样品。

（比较例 1）

除了不对双轴性聚酰亚胺薄膜照射偏振 UV 光以外，用与实施例 1 相同的方法，制作 TAC 薄膜和表面改性聚酰亚胺薄膜的层叠体，并把其作为基材样品。

对这样获得的实施例 1、2 和比较例 1 的基材样品，在其聚酰亚胺薄膜表面上，还如后所述地形成液晶层，从而制作光学薄膜。对该光学薄膜，通过检测以下所示的相位延迟轴方向，评价其光学的各向异性。该检测在基材样品以及光学薄膜的制造过程中阶段性地进行。另外，所谓“相位延迟轴方向”是如上所述折射率各向异性大的方位，其角度为把双轴性聚酰亚胺薄膜的拉伸方向作为基准（ 0° ）的轴线角度。

（相位延迟轴方向的测量）

（1）首先，对照射偏振 UV 光前的双轴性聚酰亚胺薄膜，使用分光椭圆偏振计（商品名 M-220：日本分光公司制），检测其相位延迟轴方向。

（2）接着，对照射偏振 UV 光后的双轴性聚酰亚胺薄膜（表面改性相位差薄膜），同样地检测其相位延迟轴方向。

（3）另外，在上述双轴性聚酰亚胺薄膜的偏振 UV 光照射表面上，形成含有向列液晶的液晶层，从而检测液晶层的相位延迟轴方向。在该阶段检测的相位延迟轴方向是液晶层的相位延迟轴方向，这相当于在表面改性的聚酰亚胺薄膜表面上折射率各向异性大的方位。另外，对比较例 1 的双轴性聚酰亚胺薄膜，不照射偏振 UV 光，在其表面上直接形成液晶层。

上述（3）中，上述液晶层如下形成。首先，将棒状的向列液晶化合物（商品名 5CB：Merck 公司制）涂敷在上述表面改性聚酰亚胺薄膜的偏振 UV 光照射表面上。将形成的液晶层设定为比上述表面改性聚酰

亚胺薄膜的滞后 (Δnd) 还大的厚度 ($2\mu m$), 表面改性聚酰亚胺薄膜的 Δnd 设为 113nm, 液晶层的 Δnd 设为 400nm。

在下述表 1 中, 示出了 (1) ~ (3) 阶段的相位延迟轴方向的结果。

表 1

	(1)	(2)	(3)
实施例 1	0	0	90
实施例 2	0	0	135
比较例 1	0	—	0

如表 1 中所示, 从不进行偏振 UV 光照射的比较例 1 的光学薄膜来看, 双轴性聚酰亚胺薄膜的相位延迟轴方向和液晶层的相位延迟轴方向相同 (轴线角度 0°)。与之相对照, 实施例 1 和实施例 2 的光学薄膜由于向双轴性聚酰亚胺薄膜的表面照射了偏振 UV 光, 对表面进行了改性, 从而相对于聚酰亚胺薄膜的相位延迟轴方向, 在表面上形成的液晶层的相位延迟轴方向发生了变化。具体地讲, 就沿双轴性聚酰亚胺薄膜的拉伸方向照射偏振 UV 光的实施例 1 的光学薄膜来说, 可以观察到液晶层的相位延迟轴方向从聚酰亚胺薄膜的相位延迟轴方向起改变了 90° , 而就沿相对于聚酰亚胺薄膜的拉伸方向为 45° 的方向照射偏振 UV 光的实施例 2 的光学薄膜来说, 可以观察到液晶层的相位延迟轴进一步变化了 45° , 从聚酰亚胺薄膜的相位延迟轴方向起变化了 135° 。这样一来, 如果通过向双轴性聚酰亚胺薄膜的表面照射偏振 UV 光进行改性, 则由于液晶层的相位延迟轴方向发生变化, 所以可以在光学薄膜的内侧即上述聚酰亚胺薄膜和光学薄膜的表面侧即液晶层中, 形成各向异性不同的双轴性光学薄膜。

(实施例 3)

制备含有向列液晶化合物 (商品名 Paliocolor LC242: BASF 公司制) 20 重量%、光引发剂 (商品名 IRGACURE 907: Ciba Specialty Chemicals 公司制) 1 重量%、和甲苯 79 重量%的液晶溶液。然后, 对 TAC 薄膜

基材（长 200mm，宽 350mm，厚 $80\mu\text{m}$ ，富士胶片制）的表面进行摩擦处理，在该表面上用旋涂法涂敷上述液晶溶液，使其在 90°C 下干燥 3 分钟，从而形成涂敷膜。用高压水银灯向该涂敷膜照射 $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ （波长 365nm）的 UV 光，使液晶材料固化而形成固化膜。另外，液晶化合物在基材上进行取向后，由于仍旧在该状态下通过照射 UV 进行聚合，所以得到的固化膜是非液晶性的。该固化膜表现出了单轴取向的光学特性“ $n_x > n_y = n_z$ ”，是单轴性聚合物薄膜（positive A-plate）。另外，如果一边使上述基材和固化膜的层叠体在面内旋转 360° ，一边在交叉偏光镜下进行偏振光显微镜观察，则当上述固化膜的取向轴方向和偏振片的偏光轴一致时（每间隔 90° 的四个地方），可确认是黑显示。

在上述 TAC 薄膜上的单轴性聚合物薄膜表面上，再使用上述偏振 UV 光曝光装置，照射偏振 UV 光（波长 310nm）1 小时。另外，上述偏振 UV 光是沿相对于上述单轴性聚合物薄膜的拉伸方向为 45° 的方向进行照射。由此，制作了表面改性的聚合物薄膜（表面改性相位差薄膜）。另外，对该表面改性相位差薄膜，在偏振 UV 光照射前后确认其相位延迟轴，由于在照射前后没有变化，从而可确认上述表面改性相位差薄膜的单轴性的光学特性没有因偏振 UV 光照射而发生任何变化。

接着，对上述表面改性相位差薄膜，研究其取向的变化，在其表面上与上述实施例 1 同样地形成液晶层，从而制作了光学薄膜。然后，对该光学薄膜与上述同样地在交叉偏光镜下进行偏振光显微镜观察，结果根本没有观察到黑色部分。即，表面改性的聚合物薄膜是黑显示，与此相对照，在表面改性的聚合物薄膜（表面改性相位差薄膜）上形成的液晶层没有观察到黑色的部分。由此，可确认在第一层的表面改性相位差薄膜和第二层的液晶层中，表现出了不同的取向方向，从该事实出发，可以说在表面改性相位差薄膜的内部和表面，各向异性是不同的。

（实施例 4）

除了用以下所示的方法，在 TAC 薄膜上，形成表现出负的光学特性“ $n_x = n_y > n_z$ ”的单轴性聚合物薄膜（负 C-板），来代替形成表现出“ n_x

> $n_y = n_z$ ”的单轴性聚合物薄膜以外，与上述实施例3同样地进行上述聚合物薄膜的改性。另外，上述负C-板用以下所示的方法形成。然后，对得到的表面改性相位差薄膜，与上述实施例3同样地评价取向的变化。其结果，获得了与实施例3相同的效果。

制备含有向列液晶化合物（商品名 Paliocolor LC242: BASF 公司制）17.7 重量%、手性的掺杂剂（商品名 LC756: BASF 公司制）2.3 重量份、光引发剂（商品名 IRGACURE 907: Ciba Specialty Chemicals 公司制）1 重量%、和甲苯 80 重量份的液晶溶液。然后，在 TAC 薄膜基材（长 200m，宽 350mm，厚 80 μm ，富士胶片制）的表面上涂敷上述液晶溶液，使其在 70℃下干燥 4 分钟，从而形成涂敷膜。用高压水银灯向该涂敷膜照射 200mJ/cm²(波长 365nm)的 UV 光，从而使液晶材料固化而形成固化膜（厚度 4 μm ）。

如上所述，本发明的相位差薄膜除了具有作为相位差薄膜的功能外，还具有作为取向薄膜的功能。因此，可以在本发明的相位差薄膜的上述取向面上直接形成取向方向不同的双折射层。这样得到的层叠相位差薄膜由于是薄型，而且上述两个双折射层的取向方向不同，所以光学特性的变化也广，从而非常有用，其应用没有限制，很宽。