

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4493313号  
(P4493313)

(45) 発行日 平成22年6月30日(2010.6.30)

(24) 登録日 平成22年4月16日(2010.4.16)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>GO2F</b>	<b>1/139</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2F 1/139
<b>GO2B</b>	<b>5/30</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2B 5/30
<b>GO2F</b>	<b>1/13</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2F 1/13 500
<b>GO2F</b>	<b>1/1335</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2F 1/1335 510
<b>CO9K</b>	<b>19/38</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9K 19/38

請求項の数 10 (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願2003-331269 (P2003-331269)  
 (22) 出願日 平成15年9月24日(2003.9.24)  
 (65) 公開番号 特開2005-99248 (P2005-99248A)  
 (43) 公開日 平成17年4月14日(2005.4.14)  
 審査請求日 平成18年4月19日(2006.4.19)

(73) 特許権者 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 110000109  
 特許業務法人特許事務所サイクス  
 (72) 発明者 森鷲 慎一  
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写  
 真フイルム株式会社内  
 (72) 発明者 二村 恵朗  
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写  
 真フイルム株式会社内  
 (72) 発明者 上平 茂生  
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写  
 真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

互いの吸収軸が直交している二枚の偏光膜と、前記二枚の偏光膜の間に、一对の基板及び該基板間に挟持される液晶性分子からなる液晶層を有するとともに、外部電界が印加されていない非駆動状態において、前記液晶性分子が前記基板に対して略垂直な方向に配向する液晶セルと、光学的に負の屈折率異方性を持ち、下記一般式(VI)で表されるディスコティック液晶性化合物及び下記一般式(Ia)又は(Ib)で表される化合物の少なくとも一種を含有する組成物の配向状態を重合により固定して形成された、可視光に対して下記で定義されるReが10nm以下である光学異方性層とを有する液晶表示装置。

$$Re = (n_x - n_y) \times d \quad (1)$$

(nxは層の面内における遅相軸方向の屈折率、nyはnxと直交する方向の面内の屈折率、dは層の厚みを表す。)

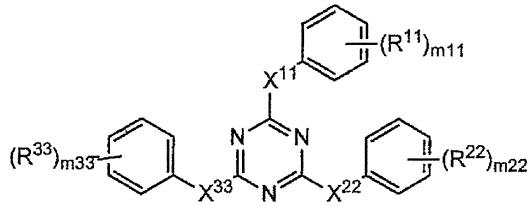
一般式(VI)



[式中、Dは円盤状コアであり、Lは二価の連結基であり、Pは重合性基であり、nは4~12の整数である。]

## 【化1】

一般式 (I a)

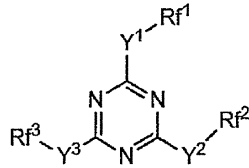


[ 式中、 $R^{11}$ 、 $R^{22}$ 及び $R^{33}$ は各々独立に、末端に $CF_3$ 基又は $CF_2H$ 基を有するアルコキシ基を表し、 $X^{11}$ 、 $X^{22}$ 及び $X^{33}$ は各々独立に、 $-NH-$ 、 $-O-$ 又は $-S-$ を表し、 $m^{11}$ 、 $m^{22}$ 及び $m^{33}$ は各々独立に、1~3の整数を表す。]

10

## 【化2】

一般式 (I b)



[ 式中、 $Rf^1$ 、 $Rf^2$ 及び $Rf^3$ は各々独立に、末端に $CF_3$ 基又は $CF_2H$ 基を有するアルキル基を表し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 及び $Y^3$ は各々独立に、アルキレン基、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 及び $-SO_2-$ からなる群より選ばれる二価の連結基または該群より選ばれる基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基を表す。]

20

## 【請求項2】

互いの吸収軸が直交している二枚の偏光膜と、前記二枚の偏光膜の間に、一对の基板及び該基板間に挟持される液晶性分子からなる液晶層を有するとともに、外部電界が印加されていない非駆動状態において、前記液晶性分子が前記基板に対して略垂直な方向に配向する液晶セルと、光学的に負の屈折率異方性を持ち、下記一般式 (VI) で表されるディスコティック液晶性化合物及び下記一般式 (II a) 又は (III a) で表される化合物の少なくとも一種を含有する組成物の配向状態を重合により固定して形成された、可視光に対して下記で定義される  $Re$  が  $10\text{ nm}$  以下である光学異方性層とを有する液晶表示装置。

30

$$Re = (n_x - n_y) \times d \quad (1)$$

( $n_x$  は層の面内における遅相軸方向の屈折率、 $n_y$  は  $n_x$  と直交する方向の面内の屈折率、 $d$  は層の厚みを表す。)

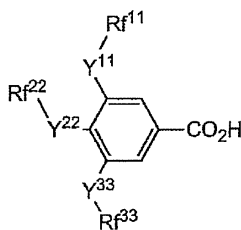
一般式 (VI)



[ 式中、 $D$  は円盤状コアであり、 $L$  は二価の連結基であり、 $P$  は重合性基であり、 $n$  は  $4 \sim 12$  の整数である。]

## 【化3】

一般式 (II a)



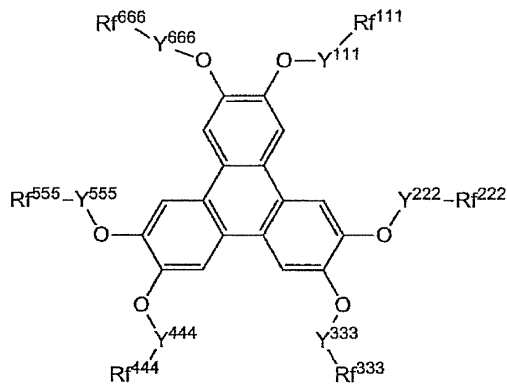
40

[ 式中、 $Rf^{11}$ 、 $Rf^{22}$ 及び $Rf^{33}$ はそれぞれ、末端に $CF_3$ 基又は $CF_2H$ 基を有するアルキル基を表し、 $Y^{11}$ 、 $Y^{22}$ 及び $Y^{33}$ はそれぞれ、アルキレン基、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 及び $-SO_2-$ からなる群より選ばれる二価の連結基または該群より選ばれる基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基を表す。]

50

## 【化4】

一般式 (III a)



[ 式中、R f <sup>111</sup>、R f <sup>222</sup>、R f <sup>333</sup>、R f <sup>444</sup>、R f <sup>555</sup>及びR f <sup>666</sup>は各々独立して、末端にC F <sub>3</sub>基又はC F <sub>2</sub>H基を有するアルキル基を表し、Y <sup>111</sup>、Y <sup>222</sup>、Y <sup>333</sup>、Y <sup>444</sup>、Y <sup>555</sup>及びY <sup>666</sup>は各々独立して、アルキレン基、- C O -、- N H - 及び- S O <sub>2</sub> - からなる群より選ばれる二価の連結基または該群より選ばれる基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基を表す。]

## 【請求項3】

光学的に正の屈折率異方性を持ち、可視光に対して下記で定義されるR eが40～150 nmである第1の光学異方性層の少なくとも一層と、請求項1中の光学異方性層である第2の光学異方性層の少なくとも一層とを有し、前記第2の光学異方性層の下記で定義されるR t hが60～250 nmである請求項1又は2に記載の液晶表示装置。

$$R e = (n x - n y) \times d \quad (1)$$

$$R t h = \{ (n x + n y) / 2 - n z \} \times d \quad (2)$$

( n x は層の面内における遅相軸方向の屈折率、n y は n x と直交する方向の面内の屈折率、n z は層の厚み方向の屈折率、d は層の厚みを表す。)

## 【請求項4】

前記第2の光学異方性層において、ディスコティック液晶性化合物が実質的に水平配向している請求項3に記載の液晶表示装置。

## 【請求項5】

前記第2の光学異方性層が、前記二枚の偏光膜の少なくとも一方の保護膜を兼ねる請求項3又は4に記載の液晶表示装置。

## 【請求項6】

前記ディスコティック液晶性化合物が、トリフェニレン液晶性化合物である請求項1～5のいずれか1項に記載の液晶表示装置。

## 【請求項7】

前記第1の光学異方性層が、棒状液晶性化合物を含有する組成物から形成された層又は高分子ポリマーからなる層である請求項3～6のいずれか1項に記載の液晶表示装置。

## 【請求項8】

前記第1の光学異方性層が、下記一般式(IV)で表される棒状液晶性化合物を含有する組成物から形成された層である請求項3～7のいずれか1項に記載の液晶表示装置。

一般式 (IV)



[ 式中、Q <sup>1</sup>及びQ <sup>2</sup>はそれぞれ独立に重合性基を表わし、L <sup>1</sup>、L <sup>2</sup>、L <sup>3</sup>及びL <sup>4</sup>はそれぞれ独立に単結合または二価の連結基を表し、A <sup>1</sup>及びA <sup>2</sup>はそれぞれ独立に炭素原子数2～20を有するスペーサー基を表わし、Mはメソゲン基を表わす。]

## 【請求項9】

前記第1の光学異方性層が、前記二枚の偏光膜の吸収軸の一方に対して実質的に直交する方向に水平配向している棒状液晶性化合物からなる層である請求項3～7のいずれか1項

10

20

30

40

50

に記載の液晶表示装置。

【請求項 10】

前記第 1 の光学異方性層と前記第 2 の光学異方性層が液晶セルを挟んで配置されている請求項 3 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶表示装置に関し、特に視野角特性の優れた垂直配向ネマチック型液晶表示装置に関する。

【背景技術】

10

【0002】

液晶表示装置は、通常、液晶セル及び偏光板を有する。前記偏光板は保護フィルム及び偏光膜を有し、例えば、ポリビニルアルコールフィルムからなる偏光膜をヨウ素にて染色し、延伸を行い、その両面を保護フィルムにて積層して得られる。透過型液晶表示装置では、この偏光板を液晶セルの両側に取り付け、さらには一枚以上の光学補償シートを配置することもある。反射型液晶表示装置では、反射板、液晶セル、一枚以上の光学補償シート、及び偏光板の順に配置する。液晶セルは、液晶性分子、それを封入するための二枚の基板及び液晶性分子に電圧を加えるための電極層からなる。液晶セルは、液晶性分子の配向状態の違いで、ON・OFF表示を行い、透過及び反射型いずれにも適用できる、TN (Twisted Nematic)、IPS (In-Plane Switching)、OCB (Optically Compensatory Bend)、VA (Vertically Aligned)、ECB (Electrically Controlled Birefringence) のような表示モードが提案されている。

20

【0003】

この様なLCDの中でも、高い表示品位が必要な用途については、正の誘電率異方性を有するネマチック液晶分子を用い、薄膜トランジスタにより駆動する90度ねじれネマチック型液晶表示装置(以下、TNモードという)が主に用いられている。しかしながら、TNモードは正面から見た場合には優れた表示特性を有するものの、斜め方向から見た場合にコントラストが低下したり、階調表示で明るさが逆転する階調反転等が起こることにより表示特性が悪くなるという視野角特性を有しており、この改良が強く要望されている。

30

【0004】

近年、この視野角特性を改良するLCDの方式として、負の誘電率異方性を有するネマチック液晶分子を用い、電圧を印加しない状態で液晶分子の長軸を基板に略垂直な方向に配向させ、これを薄膜トランジスタにより駆動する垂直配向ネマチック型液晶表示装置(以下、VAモードという)が提案されている(特許文献1参照)。このVAモードは、正面から見た場合の表示特性がTNモードと同様に優れているのみならず、視野角補償用位相差フィルムを適用することで広い視野角特性を発現する。VAモードでは、フィルム面に垂直な方向に光学軸を有する負の一軸性位相差フィルムを2枚、液晶セルの上下に用いることでより広い視野角特性を得ることができ、このLCDに更に面内のレターデーション値が50nmである正の屈折率異方性を有する一軸配向性位相差フィルムを用いることで、更により広い視野角特性を実現できることも知られている(非特許文献1参照)。

40

【0005】

しかしながら、3枚の位相差フィルムを用いること(非特許文献1参照)は生産コストの上昇を伴うだけでなく、多数のフィルムを貼り合わせるために歩留まりの低下を引き起こし、さらには複数のフィルムを用いるために厚さが増し、表示装置の薄形化に不利となるなどの問題がある。また、延伸フィルムの積層には粘着層を用いるため、温湿度変化により粘着層が収縮してフィルム間の剥離や反りといった不良が発生することがある。これらを改善する方法として、位相差フィルムの枚数を減らす方法やコレステリック液晶層を用いる方法が開示されている(特許文献2および3参照)。しかしながら、これらの方法

50

でも複数のフィルムを貼り合わせる必要があり、薄層化、生産コスト低減という点では不十分であった。さらに、黒表示時の偏光板の斜め方向からの光漏れが認められ、視野角が十分に（理論的に期待できる程度まで）拡大していないという問題があった。

【特許文献 1】特開平 2 - 1 7 6 6 2 5 号公報

【特許文献 2】特開平 1 1 - 9 5 2 0 8 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 3 - 1 5 1 3 4 号公報

【非特許文献 1】S I D 9 7 D I G E S T 8 4 5 頁 ~ 8 4 8 頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

10

本発明の課題は、液晶セルが正確に光学的に補償され、かつ貼り合わせるシートの枚数が少なく、薄層化が可能な液晶表示装置、特に V A モードの液晶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】

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、下記 [ 1 ] ~ [ 9 ] の液晶表示装置により達成された。

[ 1 ] 互いの吸収軸が直交している二枚の偏光膜と、前記二枚の偏光膜の間に、一对の基板及び該基板間に挟持される液晶性分子からなる液晶層を有するとともに、外部電界が印加されていない非駆動状態において、前記液晶性分子が前記基板に対して略垂直な方向に配向する液晶セルと、光学的に負の屈折率異方性を持ち、ディスコティック液晶性化合物及び下記一般式 ( I )、( II ) 又は ( III ) で表される化合物の少なくとも一種を含有する組成物から形成され、可視光に対して下記で定義される  $R_e$  が 1 0 n m 以下である光学異方性層とを有する液晶表示装置。

20

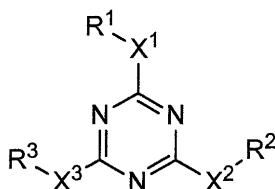
$$R_e = (n_x - n_y) \times d \quad (1)$$

(  $n_x$  は層の面内における遅相軸方向の屈折率、 $n_y$  は  $n_x$  と直交する方向の面内の屈折率、 $d$  は層の厚みを表す。 )

【 0 0 0 8 】

【化 1】

一般式 ( I )



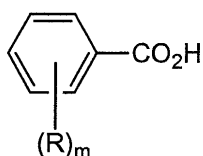
30

[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は各々独立して、水素原子又は置換基を表し、 $X^1$ 、 $X^2$  及び  $X^3$  は単結合又は二価の連結基を表す。 ]

【 0 0 0 9 】

【化 2】

一般式 ( II )



40

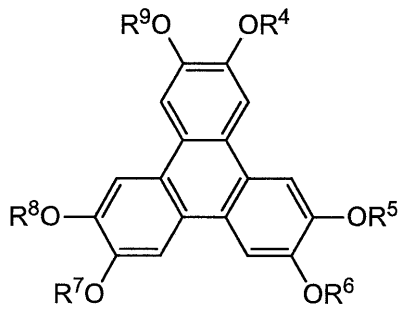
[ 式中、 $R$  は置換基を表し、 $m$  は 0 ~ 5 の整数を表し、 $m$  が 2 以上の整数を表す場合、複数個の  $R$  は同一でも異なっていてもよい。 ]

【 0 0 1 0 】

50

## 【化3】

一般式 (III)



10

[式中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は各々独立して、水素原子又は置換基を表す。]

## 【0011】

[2] 光学的に正の屈折率異方性を持ち、可視光に対して下記で定義される $R_e$ が40~150nmである第1の光学異方性層の少なくとも一層と、[1]中の光学異方性層である第2の光学異方性層の少なくとも一層とを有し、前記第2の光学異方性層の下記で定義される $R_{th}$ が60~250nmである[1]に記載の液晶表示装置。

$$R_e = (n_x - n_y) \times d \quad (1)$$

$$R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \quad (2)$$

20

( $n_x$ は層の面内における遅相軸方向の屈折率、 $n_y$ は $n_x$ と直交する方向の面内の屈折率、 $n_z$ は層の厚み方向の屈折率、 $d$ は層の厚みを表す。)

[3] 前記第2の光学異方性層において、ディスコティック液晶性化合物が実質的に水平配向している[2]に記載の液晶表示装置。

[4] 前記第2の光学異方性層が、前記二枚の偏光膜の少なくとも一方の保護膜を兼ねる[2]または[3]に記載の液晶表示装置。

[5] 前記ディスコティック液晶性化合物が、トリフェニレン液晶性化合物である[2]~[4]のいずれかに記載の液晶表示装置。

[6] 前記第1の光学異方性層が、棒状液晶性化合物を含有する組成物から形成された層又は高分子ポリマーからなる層である[2]~[5]のいずれかに記載の液晶表示装置

30

[7] 前記第1の光学異方性層が、下記一般式(IV)で表される棒状液晶性化合物を含有する組成物から形成された層である[2]~[6]のいずれかに記載の液晶表示装置。

一般式 (IV)



[式中、 $Q^1$ 及び $Q^2$ はそれぞれ独立に重合性基を表わし、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 及び $L^4$ はそれぞれ独立に単結合または二価の連結基を表し、 $A^1$ 及び $A^2$ はそれぞれ独立に炭素原子数2~20を有するスペーサー基を表わし、 $M$ はメソゲン基を表わす。]

[8] 前記第1の光学異方性層が、前記二枚の偏光膜の吸収軸の一方に対して実質的に直交する方向に水平配向している棒状液晶性化合物からなる層である[2]~[7]のいずれかに記載の液晶表示装置。

40

[9] 前記第1の光学異方性層と前記第2の光学異方性層が液晶セルを挟んで配置されている[2]~[8]のいずれかに記載の液晶表示装置。

## 【0012】

本明細書において、角度について「実質的に」とは、厳密な角度 $\pm 5^\circ$ 未満の範囲内であることを意味する。厳密な角度との誤差は、 $4^\circ$ 未満であることが好ましく、 $3^\circ$ 未満であることがより好ましい。また、「遅相軸」は、屈折率が最大となる方向を意味する。さらに屈折率の測定波長は特別な記述がない限り、可視光域の $\lambda = 550\text{nm}$ での値である。また、本明細書において、「可視光」とは、 $400\text{nm} \sim 700\text{nm}$ のことをいい、さらに屈折率の測定波長は特別な記述がない限り、可視光域の $\lambda = 550\text{nm}$ での値であ

50

る。また、本明細書では、「偏光膜」及び「偏光板」を区別して用いるが、「偏光板」は「偏光膜」の少なくとも片面に該偏光膜を保護する透明保護膜を有する積層体のことを意味するものとする。

【発明の効果】

【0013】

本発明では、所定の光学異方性層を利用することにより、従来の液晶表示装置と同じ構成で、液晶セルを光学的に正確に補償することが可能になった。前記光学異方性層を有する本発明の液晶表示装置は、表示品位のみならず、視野角が著しく改善されている。即ち、本発明によれば、液晶セルが正確に光学的に補償される液晶表示装置、特にVAモードの液晶表示装置を提供することができる。

10

【発明の実施の形態】

【0014】

本発明を具体的に説明する。まず、図面を用いて、本発明の液晶表示装置の一態様について説明する。

図1は本発明の液晶表示装置、図2は本発明に使用可能な偏光板の構成の一例を示す模式図である。図1では、電界効果型液晶として負の誘電異方性を有するネマチック液晶を用いてアクティブ駆動を行った例で説明する。

【0015】

[液晶表示装置]

図1において、液晶表示装置は、液晶セル(5~8)、及び液晶セルの両側に配置された一対の偏光板1及び12を有する。偏光板1と液晶セル5~8との間には、第1の光学異方性層3が、偏光板12と液晶セル5~8との間には、第2の光学異方性層10が配置されている。液晶セルは、上側電極基板5と下側電極基板8と、これらに挟持される液晶分子7とからなる。液晶性分子7は、電極基板5及び8の対向面に施されたラビング処理の方向6及び9によって、外部電界が印加されていない非駆動状態において、前記基板に対して略垂直な方向に配向するように制御されている。また、上側偏光板1と下側偏光板12は、その吸収軸2と吸収軸13とが概略直交するように積層されている。

20

【0016】

図2に示す様に、偏光板1及び12は、保護膜101及び105に挟持される偏光膜103からなる。偏光板1及び12は、例えば、ポリビニルアルコールフィルムからなる偏光膜をヨウ素にて染色し、延伸を行うことによって偏光膜103を得、その両面に保護膜101及び105を積層して作製することができる。積層の際には、一対の保護膜と偏光膜の合計3枚のフィルムを、ロール・TO・ロールで貼り合わせると、生産性の点で好ましい。また、ロール・TO・ロールの積層では、図2に示す様に、保護膜101及び105の遅相軸102及び106と、偏光膜103の吸収軸104とが平行となる様に容易に積層でき、偏光板の寸法変化やカールの発生が起こりに難い機械的安定性が高い偏光板となるので好ましい。また、3枚のフィルムの少なくとも2つの軸、例えば、一方の保護膜の遅相軸と偏光膜吸収軸、あるいは2枚の保護フィルムの遅相軸などが実質的に平行であれば同じ効果が得られる。

30

【0017】

再び図1において、第1の光学異方性層3は、光学的に正の屈折率異方性を持ち、可視光に対してレターデーション(Re)が40~150nmを示す。第1の光学異方性層3を構成している材料については特に制限はなく、液晶性化合物を含有する組成物から形成された層であっても、ポリマーフィルムからなってもよいが、棒状液晶性化合物を含有する組成物から形成された層であるのが好ましい。一方、第2の光学異方性層10は、光学的に負の屈折率異方性を持ち、ディスコティック液晶性化合物を含有する組成物から形成され、可視光に対してReが10nm以下である。さらに、第2の光学異方性層10は、可視光に対してRthが60~250nmであるのが好ましい。これらの光学異方性層3及び10は、液晶セルの画像着色を解消し、及び視野角の拡大に寄与する。

40

【0018】

50

図1中、上側を観察者側とすると、図1には、第1の光学異方性層3は、観察者側の偏光板1と観察者側液晶セル用基板5との間に、第2の光学異方性層10は、背面側の偏光板12と背面側液晶セル用基板8との間に配置した構成を示したが、第1の光学異方性層と第2の光学異方性層が入れ替わった構成であってもよいし、また、第1及び第2の光学異方性層の双方が、観察者側の偏光板1と観察者側液晶セル用基板5との間に配置されていてもよいし、または背面側の偏光板12と背面側液晶セル用基板8との間に配置されていてもよい。また、第1の光学異方性層3は、偏光板1と一体となってもよく、偏光板1と一体化した状態で液晶表示装置内に組み込むことができる。第1の光学異方性層が、棒状液晶性化合物を含有する組成物からなる場合、通常、支持体上に形成される。例えば、第1の光学異方性層の支持体を、偏光膜の一方の側の保護膜として機能させてもよく、透明保護膜、偏光膜、透明保護膜（透明支持体を兼用）及び第1の光学異方性層の順序で積層した一体型偏光板とするのが好ましい。前記一体型偏光板を液晶表示装置内に組み込む場合は、装置の外側（液晶セルから遠い側）から、透明保護膜、偏光膜、透明保護膜（兼透明支持体）及び第1の光学異方性層の順序になるように組み込むのが好ましい。さらに、第1の光学異方性層3が、ポリマーフィルムである場合は、第1の光学異方性層3が、偏光板1の一方の保護膜であってもよい。かかる態様では、透明保護膜、偏光膜及び第1の光学異方性層（透明保護膜を兼ねる）の順序で積層した一体型偏光板とし、該一体型偏光板を、外側（液晶セルから遠い側）から、透明保護膜、偏光膜及び第1の光学異方性層（兼透明保護膜）の順序になるように液晶表示装置内に組み込むのが好ましい。

10

## 【0019】

20

第2の光学異方性層10についても同様であり、偏光板12と一体化した一体型偏光板として液晶表示装置内に組み込むことができ、偏光板12の一方の保護膜が第2の光学異方性層10の透明支持体を兼ねていてもよい。かかる態様では、透明保護膜、偏光膜、透明保護膜（透明支持体を兼用）及び第2の光学異方性層の順序で積層した一体型偏光板とし、該一体型偏光板を、外側（液晶セルから遠い側）から、透明保護膜、偏光膜、透明保護膜（兼透明支持体）及び第2の光学異方性層の順序になるように液晶表示装置内に組み込むのが好ましい。

## 【0020】

本発明の液晶表示装置は、上記構成に限定されず、他の部材を含んでもよい。例えば、液晶セルと偏光膜との間にカラーフィルターを配置してもよい。また、透過型液晶表示装置の態様では、冷あるいは熱陰極蛍光管、発光ダイオード、エレクトロルミネッセント素子を光源とするバックライトを背面に配置することができる。一方、反射型液晶表示装置の態様では、偏光板は観察側に1枚配置したのみでよく、液晶セル背面あるいは液晶セルの下側基板の内面に反射膜を設置する。もちろん前記光源を用いたフロントライトを液晶セル観察側に設けることも可能である。さらに、表示装置の1画素内に、透過部と反射部を設けた半透過型も可能である。

30

## 【0021】

本発明の液晶表示装置の種類については特に限定されず、画像直視型、画像投影型及び光変調型のいずれの液晶表示装置も含まれる。TFTやMIMのような3端子または2端子半導体素子を用いたアクティブマトリクス液晶表示装置が本発明は有効である。もちろん時分割駆動と呼ばれるSTN型に代表されるパッシブマトリクス液晶表示装置でも有効である。

40

## 【0022】

## [VAモード液晶セル]

本発明において、液晶セルはVAモードであるのが好ましい。VAモードの液晶セルは、対向面がラビング処理された上下基板の間に誘電異方性が負の液晶性分子を封入してなる。例えば、 $n = 0.0813$ 、及び  $\Delta n = -4.6$  程度の液晶分子を用い、液晶分子の配向方向を示すダイレクタ、いわゆるチルト角が約 $89^\circ$ の液晶セルを作製することができる。この時、液晶層の厚さ $d$ は $3.5 \mu\text{m}$ 程度にすることができる。液晶層の厚さ $d$ と、屈折率異方性  $n$  との積  $nd$  の大きさにより白表示時の明るさが変化する。最大の

50



明るさを得るためには、液晶層の厚さと屈折率異方性  $n$  との積  $nd$  は  $0.2 \sim 0.5$   $\mu\text{m}$  の範囲であるのが好ましい。

【0023】

基板5及び基板8のそれぞれの配向膜(図示せず)の内側には、透明電極(図示せず)が形成されるが、電極に駆動電圧を印加しない非駆動状態では、液晶層中の液晶分子7は、基板面に対して概略垂直に配向し、その結果液晶パネルを通過する光の偏光状態はほとんど変化しない。上記した様に、液晶セルの上側偏光板1の吸収軸2と下側偏光板12の吸収軸13とは概略直交になっているので、光は偏光板を通過せず、すなわち、図1の液晶表示装置では、非駆動状態において理想的な黒表示を実現する。これに対し、駆動状態では、液晶分子は基板面に平行な方向に傾斜し、液晶パネルを通過する光はかかる傾斜した液晶分子により偏光状態を変化させ、偏光板を通過する。換言すると、図1の液晶表示装置では、駆動状態において白表示が得られる。

10

【0024】

ここでは上下基板間に電界が印加されるため、電界方向に垂直に液晶分子が応答するような、誘電率異方性が負の液晶材料を使用した例を示した。また電極を一方の基板に配置し、電界が基板面に平行の横方向に印加される場合は、液晶材料は正の誘電率異方性を有するものを使用することができる。

なお、VAモードの液晶表示装置では、TNモードの液晶表示装置で一般的に使われているカイラル材の添加は、動的応答特性の劣化させるため用いることは少ないが、配向不良を低減するために添加されることもある。

20

【0025】

VAモードの特徴は、高速応答であることと、コントラストが高いことである。しかし、コントラストは正面では高いが、斜め方向では低下するという課題がある。黒表示時に液晶性分子は基板面に垂直に配向している。正面から観察すると、液晶分子の複屈折はほとんどないため透過率は低く、高コントラストが得られる。しかし、斜めから観察した場合は液晶性分子に複屈折が生じる。さらに上下の偏光板吸収軸の交差角が、正面では90°の直交であるが、斜めから見た場合は90°より大きくなる。この2つの要因のために斜め方向では漏れ光が生じ、コントラストが低下する。本発明では、これを解決するために、第1及び第2の光学異方性層を少なくとも一層ずつ配置する。

【0026】

VAモードでは、白表示時には液晶性分子が傾斜しているが、傾斜方向とその逆方向では、斜めから観察した時の液晶性分子の複屈折の大きさが異なり、輝度や色調に差が生じる。これを解決するためには、液晶セルをマルチドメインにするのが好ましい。マルチドメインとは、一つの画素中に、配向状態の異なる複数の領域を形成した構造をいう。例えば、マルチドメイン方式のVAモードの液晶セルでは、一つの画素中に、電界印加時の液晶性分子の傾斜角が互いに異なる複数の領域が存在する。マルチドメイン方式のVAモード液晶セルでは、電界印加による液晶性分子の傾斜角を画素ごとに平均化することができる。そのことによって、視角特性を平均化することができる。一画素内で配向を分割するには、電極にスリットを設けたり、突起を設け、電界方向を変えたり電界密度に偏りを持たせる。全方向に均等な視野角を得るには、この分割数を多くすればよいが、4分割もしくは8分割以上することでほぼ均等な視野角が得られる。また、液晶分子を中心から放射状に連続的に配向させるCPA(Continuous Pinwheel Alignment)方式が例えばAM-LCD'01(2001年)の201頁に提案されている。この場合、配向制御方向は360度に渡って均一であるため、全方向に均等な視野角を得ることが可能である。

30

40

【0027】

突起等による配向制御処理方向6及び9と偏光板の吸収軸2及び13とは、電圧印加時に配向制御処理方向を含む垂直面内で液晶分子7が水平方向に傾斜することにより発生するレターシェーションで偏光状態を変化させるため、1~89度の角度を為すことが好ましい。さらに、前述の分割数によっても異なるが、例えば4分割であれば40~60度がよ

50

り好ましく、8分割であれば20～70度がより好ましい。またCPA方式においては、配向制御処理方向は360度に渡って均一であるため、偏光板の吸収軸は任意の角度に設定することができる。

【0028】

また配向分割の領域境界では、液晶分子が応答しづらい。そのためノーマリーブラック表示では黒表示が維持されるため、輝度低下が問題となる。液晶材料にカイラル剤を添加することは、境界領域を小さくするのに寄与する。

【0029】

以下、本発明の液晶表示装置に用いられる第1及び第2の光学異方性層について、詳細に説明する。

本発明において、第1及び第2の光学異方性層は、液晶表示装置の画像着色を解消し、及び視野角の拡大に寄与する。また、光学異方性層の支持体が偏光板の保護膜を兼ねることによって、または光学異方性層が偏光板の保護膜を兼ねることによって、液晶表示装置の構成部材を減少させることができるので、かかる態様では、液晶表示装置の薄型化にも寄与する。

【0030】

本発明では、第2の光学異方性層は、ディスコティック液晶性化合物を含有する組成物から形成される。第1の光学異方性層については、その原料は特に制限されないが、液晶性化合物を含有する組成物から形成してもよい。液晶性分子の配向によって発現された光学異方性を有する光学異方性層は、従来の延伸複屈折ポリマーフィルムでは得ることができない光学的性質を実現することができる。特に棒状液晶化合物を含有する組成物から形成された第1の光学異方性層と、ディスコティック液晶性化合物を含有する組成物から形成された第2の光学異方性層の組合せにより、液晶表示装置の光学特性を格段に向上させることができる。なお、本発明では、第2の光学異方性層は、ディスコティック液晶性分子の配向によって発現された光学異方性を示す層であり、該層はディスコティック液晶性化合物のみならず、液晶性分子の配向を制御するのに寄与する材料や、液晶性分子を配向状態に固定するのに必要な材料等を含んでいてもよい。また、ディスコティック液晶性分子は、配向状態に固定された後は、液晶性を失っていてもよい。

【0031】

本発明において、第1の光学異方性層の面内レターション(Re)は可視光に対して40～150nmであり、第2の光学異方性層のReは可視光に対して10nm以下である。第2の光学異方性層は、可視光に対してRthが60～250nm以下であるのが好ましい。第1及び第2の光学異方性層は、組み合わせられることによって、全体として光学補償機能を奏するので、組み合わせた全体のレターションとして調整することがより好ましい。第1及び第2の光学異方性層は、組み合わせられることによって、全体として、Reが30～200nmであり、Rthが60～500nmであるのが好ましい。ここで、Re及びRthは、おのおの以下の式によって定義される。

$$Re = (n_x - n_y) \times d \quad (1)$$

$$Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \quad (2)$$

式中、nxは層の面内における遅相軸方向の屈折率、nyはnxと直交する方向の面内の屈折率、nzは層の厚み方向の屈折率、dは層の厚みを表す。

【0032】

[第1の光学異方性層]

本発明に用いる第1の光学異方性層は、棒状液晶性化合物を含有する組成物から形成されているのが好ましく、可視光に対するReが40～150nmであり、好ましくは50～120nmである。前記棒状液晶性化合物は、重合性基を有しているのが好ましい。重合性基を有する棒状液晶性化合物の場合は、実質的に水平(ホモジニアス)配向に固定化することが好ましい。実質的に水平とは、棒状液晶性化合物分子の長軸方向と光学異方性層の面との平均角度(平均傾斜角)が0°～10°の範囲内であることを意味する。棒状液晶性化合物分子を斜め配向させてもよい。斜め配向の場合でも、平均傾斜角は0°～2

10

20

30

40

50

0°であることが好ましい。

【0033】

棒状液晶性化合物としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類及びアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。以上のような低分子液晶性分子だけではなく、高分子液晶性分子も用いることができる。特に好ましく用いられる、低分子の重合性基を有する棒状液晶性化合物としては、下記一般式(IV)の棒状液晶性化合物である。

【0034】

一般式(IV)



式中、 $Q^1$ 及び $Q^2$ はそれぞれ独立に重合性基を表わし、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 及び $L^4$ はそれぞれ独立に単結合または二価の連結基であり、 $A^1$ 及び $A^2$ は炭素原子数2~20を有するスペーサー基を表わし、 $M$ はメソゲン基を表わす。

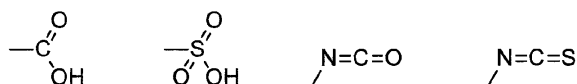
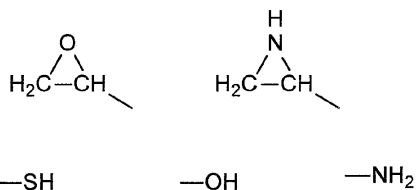
【0035】

以下にさらに重合性棒状液晶化合物について説明する。

式中、 $Q^1$ 及び $Q^2$ はそれぞれ独立に重合性基である。重合性基の重合反応は、付加重合(開環重合を含む)または縮合重合であることが好ましい。言い換えると、重合性基は、付加重合反応または縮合重合反応が可能な官能基であることが好ましい。以下に重合性基の例を示す。

【0036】

【化4】



【0037】

$L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 及び $L^4$ で表される二価の連結基としては、-O-、-S-、-CO-、-NR<sup>2</sup>-、-CO-O-、-O-CO-O-、-CO-NR<sup>2</sup>-、-NR<sup>2</sup>-CO-、-O-CO-、-O-CO-NR<sup>2</sup>-、-NR<sup>2</sup>-CO-O-、-NR<sup>2</sup>-CO-NR<sup>2</sup>-、または単結合からなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。上記R<sup>2</sup>は炭素原子数が1~7のアルキル基または水素原子である。 $L^3$ 及び $L^4$ は、それぞれ-O-または-O-CO-O-が好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 8 】

$Q^1$ と $L^1$ または $Q^2$ と $L^2$ の組み合わせで表される基のうち、 $CH_2 = CH - CO - O -$ 、 $CH_2 = C(CH_3) - CO - O -$ 、及び $CH_2 = C(Cl) - CO - O -$ が好ましく、最も好ましくは $CH_2 = CH - CO - O -$ である。

## 【 0 0 3 9 】

$A^1$ 及び $A^2$ はそれぞれ、炭素原子数2～20を有するスペーサー基を表し、炭素原子数2～12の脂肪族基を表すのが好ましい。スペーサー基は鎖状であることがさらに好ましく、隣接していない酸素原子または硫黄原子を含んでいてもよい。また、置換基として、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素)、シアノ基、メチル基、エチル基が置換していてもよい。

10

## 【 0 0 4 0 】

Mで表されるメソゲン基としては、すべての公知のメソゲン基を使用することができるが、中でも下記一般式(V)で表される基が好ましい。

一般式(V)



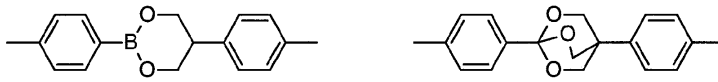
$W^1$ 及び $W^2$ はそれぞれ、二価の環状脂肪族基、二価の芳香族基または二価のヘテロ環基を表わす。 $W^1$ 及び $W^2$ として好ましくは、1,4-シクロヘキサンジイル、1,4-フェニレン、ナフタレン-2,6-ジイル、ナフタレン-1,5-ジイル等が挙げられる。1,4-シクロヘキサンジイルの場合、トランス体及びシス体の構造異性体があるが、本発明ではどちらの異性体であってもよく、任意の割合の混合物でもよいが、トランス体であることが好ましい。 $L^5$ は $L^1 \sim L^4$ で表される基のいずれか、又は $CH_2 - O -$ もしくは $-O - CH_2 -$ を表わす。 $L^5$ として好ましくは、 $-CH_2 - O -$ 、 $-O - CH_2 -$ 、 $-CO - O -$ 、 $-CO - NR^2 -$ 、 $-NR^2 - CO -$ 、 $-O - CO -$ である。 $n$ は1、2または3を表わし、好ましくは2である。 $W^1$ 及び $W^2$ はそれぞれ置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、シアノ基、炭素原子数1～10のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基など)、炭素原子数1～10のアルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基など)、炭素原子数1～10のアシル基(ホルミル基、アセチル基など)、炭素原子数2～10のアルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基など)、炭素原子数2～10のアシルオキシ基(アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基など)、ニトロ基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、などが挙げられる。一般式(V)で表されるメソゲン基の基本骨格で好ましいものは以下の通りである。これらに上記置換基が置換していてもよい。

20

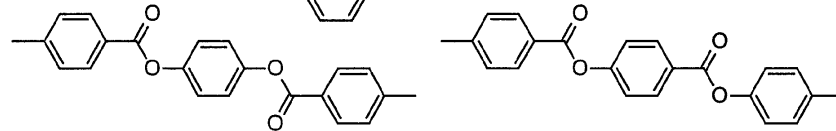
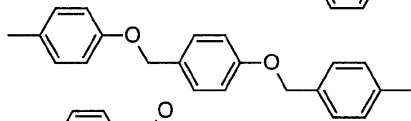
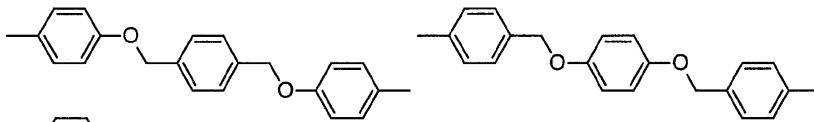
30

## 【 0 0 4 1 】

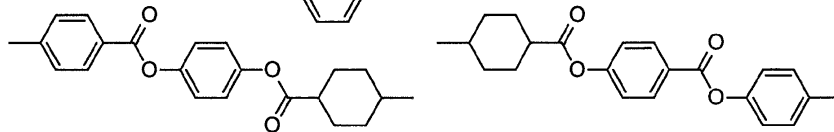
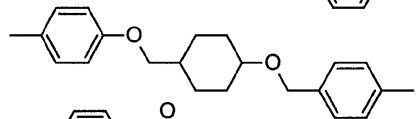
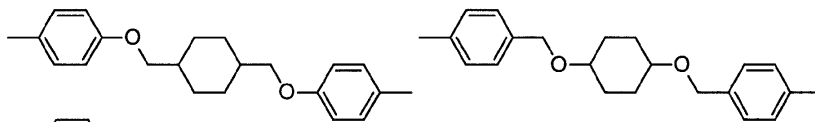
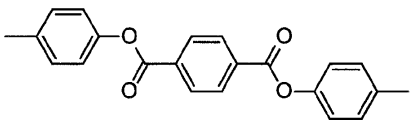
## 【化5】



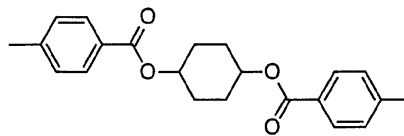
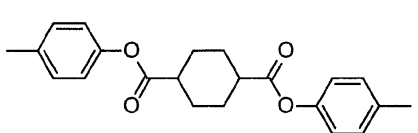
10



20



30



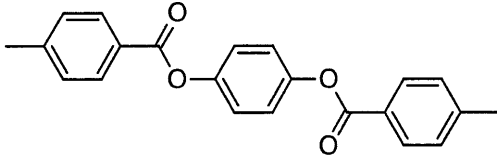
40

## 【0042】

これらの中で特に好ましいのは下記の基本骨格である。

## 【0043】

## 【化6】



## 【0044】

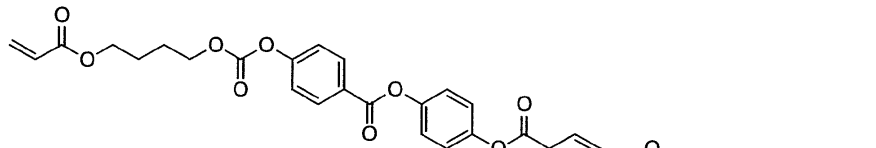
以下に本発明の一般式(IV)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、一般式(IV)で表される化合物は特表平11-513019号公報に記載の方法を参考にして合成することができる。

10

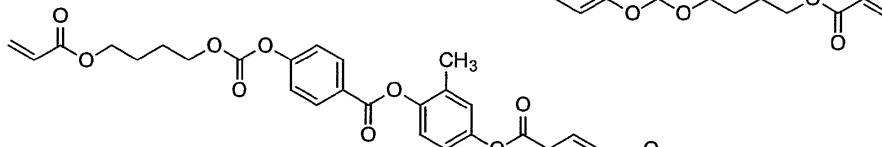
## 【0045】

【化7】

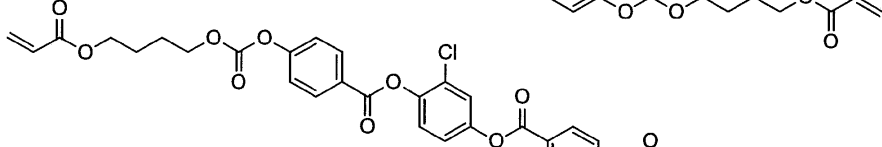
IV-1



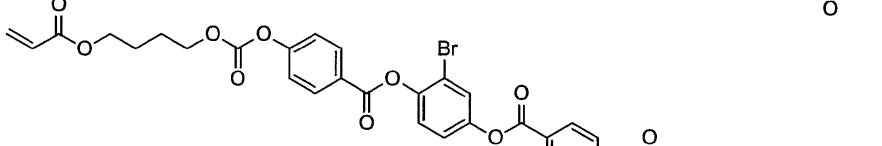
IV-2



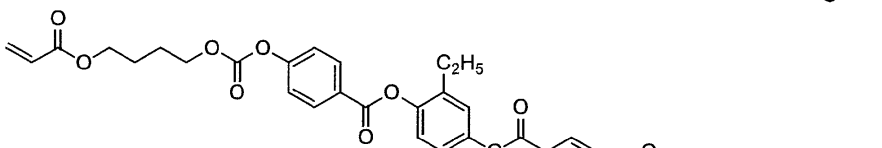
IV-3



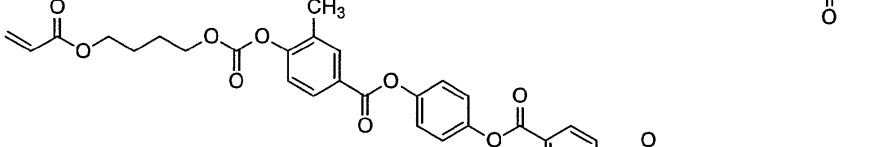
IV-4



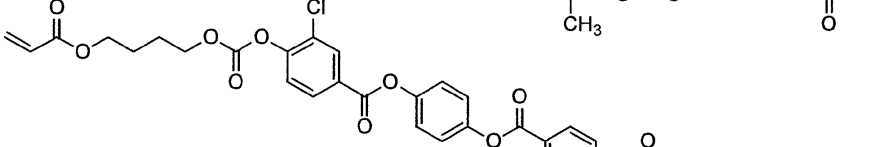
IV-5



IV-6



IV-7



【0046】

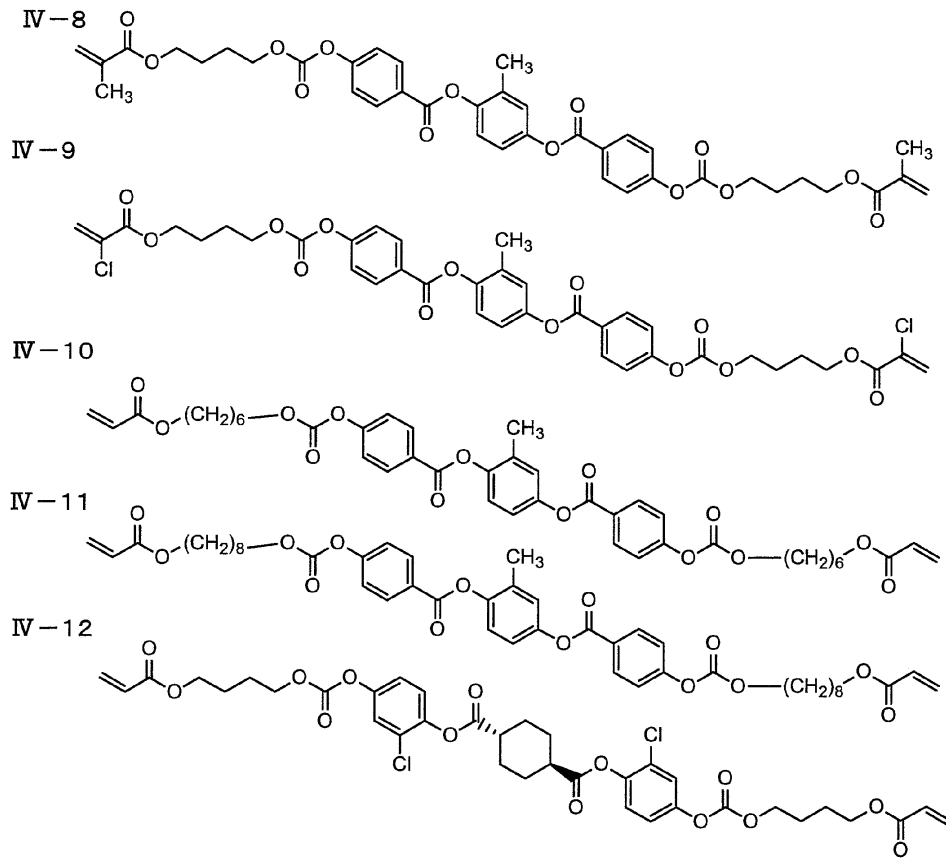
10

20

30

40

## 【化8】



10

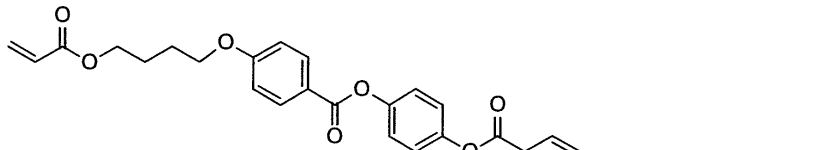
20

## 【0047】

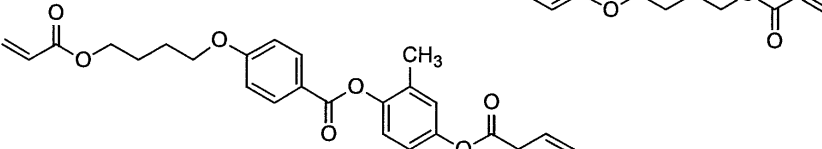


【化9】

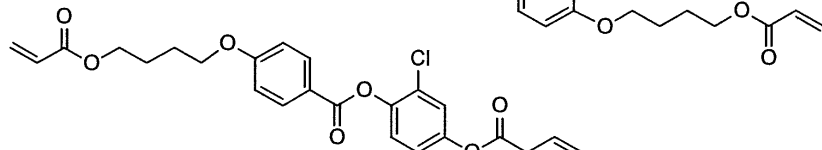
IV-13



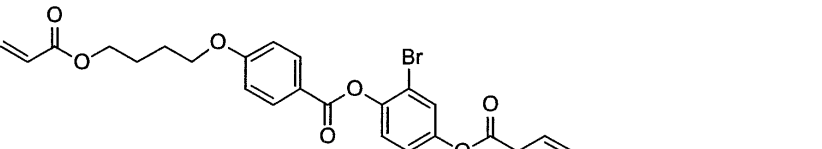
IV-14



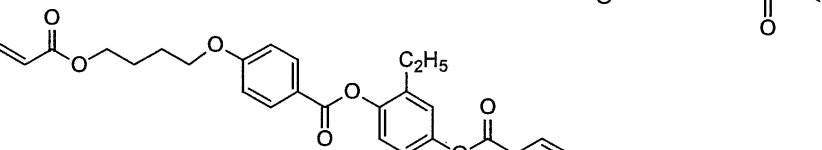
IV-15



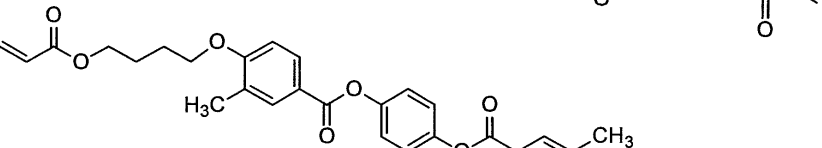
IV-16



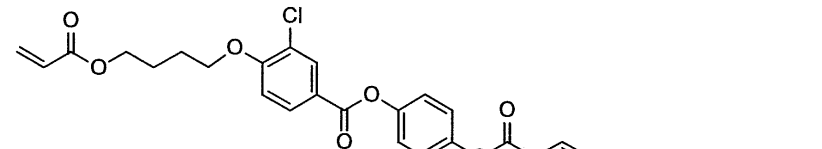
IV-17



IV-18



IV-19



10

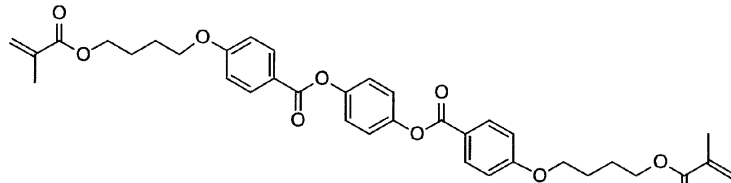
20

30

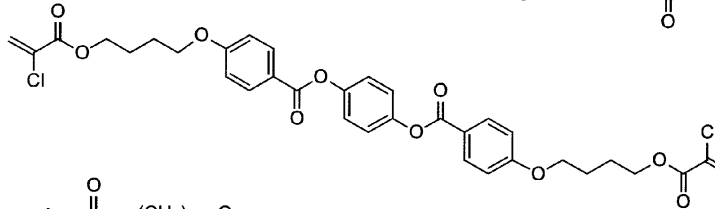
40

## 【化10】

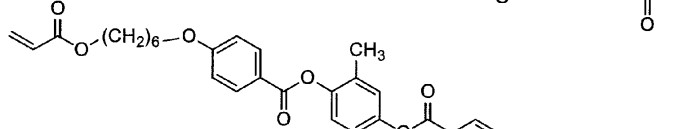
IV-20



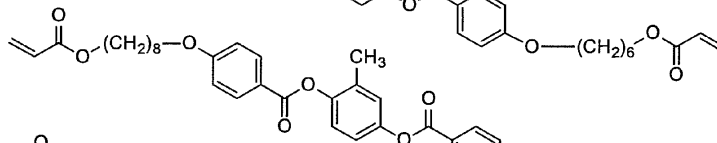
IV-21



IV-22



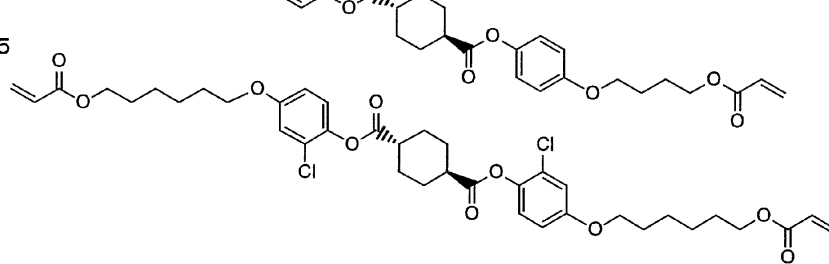
IV-23



IV-24



IV-25



10

20

## 【0049】

本発明において、第1の光学異方性層はポリマーフィルムからなってもよい。前記ポリマーフィルムは、正の屈折率異方性を有する熱可塑性高分子延伸フィルムであるのが好ましい。前記熱可塑性高分子としては、例えばポリアリレート系、ポリエステル系、ポリカーボネート系、ポリオレフィン系、ポリエーテル系、ポリスルフィン系、ポリスルホン系およびポリエーテルスルホン系などの重合体群から選ばれる1種類または2種類以上が挙げられる。中でも、ポリカーボネート共重合体、ポリエステル共重合体、ポリエステルカーボネート共重合体、ポリアリレート共重合体が好ましく、ポリカーボネート共重合体がより好ましい。前記ポリカーボネート共重合体としては、フルオレン骨格を有するポリカーボネート共重合体が好ましく、透明性、耐熱性または生産性の観点から、ビスフェノール類とホスゲンあるいは炭酸ジフェニルなどの炭酸エステル形成化合物と反応させて得られるポリカーボネート共重合体が特に好ましい。フルオレン骨格を有する成分は、1

30

40

## 【0050】

前記熱可塑性高分子フィルムは、延伸によって熱可塑性高分子を配向させたフィルムである。このようなフィルムの製造方法としては、公知の熔融押し出し法、溶液キャスト法などが用いられるが、外観、厚みむらなどの観点から、溶液キャスト法がより好ましく用いられる。溶液キャスト法における溶剤としては、メチレンクロライド、ジオキソランなどが用いられる。また、延伸方法も公知の方法を用いることができるが、縦一軸延伸が好ましい。

50

## 【 0 0 5 1 】

第1の光学異方性層が高分子ポリマーで形成される場合の膜厚としては、 $R_e$ が40～150nmであれば特に制限はないが、薄膜化と製造時の取り扱い易さの観点から、20～200 $\mu\text{m}$ が好ましく、40 $\mu\text{m}$ ～150 $\mu\text{m}$ がより好ましい。

## 【 0 0 5 2 】

## [ 第2の光学異方性層 ]

本発明において、第2の光学異方性層は、ディスコティック液晶性化合物及び前記一般式(I)、(II)又は(III)で表される化合物の少なくとも一種とを含有する組成物から形成される。前記第2の光学異方性層は、負の屈折率異方性を持ち、可視光に対して $R_e$ が10nm以下である。さらに、可視光に対して $R_{th}$ が60～250nmであるのが好ましく、 $R_e$ はより好ましくは可視光に対して5nm以下であり、さらに好ましくは、2nm以下である。

10

## 【 0 0 5 3 】

ディスコティック液晶性化合物の分子を、前記一般式(I)～(III)で表される化合物の少なくとも一種の存在下で配向させることによって、ディスコティック液晶性分子の円盤面を層平面に対して実質的に水平(0～10度の範囲の平均傾斜角)に配向させることができる。ディスコティック液晶性化合物は、様々な文献(C. Destrad et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 71, page 111 (1981); 日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節(1994); B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page 1794 (1985); J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 116, page 2655 (1994))に記載されている。ディスコティック液晶性化合物の重合については、特開平8-27284公報に記載がある。

20

## 【 0 0 5 4 】

ディスコティック液晶性化合物は、重合により固定可能なように、重合性基を有するのが好ましい。例えば、ディスコティック液晶性化合物の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させた構造が考えられるが、但し、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に連結基を有する構造が好ましい。即ち、重合性基を有するディスコティック液晶性化合物は、下記一般式(VI)で表わされる化合物であることが好ましい。

30

一般式(VI)



式中、Dは円盤状コアであり、Lは二価の連結基であり、Pは重合性基であり、nは4～12の整数である。

## 【 0 0 5 5 】

前記式(VI)中の円盤状コア(D)、二価の連結基(L)及び重合性基(P)の好ましい具体例は、それぞれ、特開2001-4837号公報に記載の(D1)～(D15)、(L1)～(L25)、(P1)～(P18)であり、同公報に記載の内容を好ましく用いることができる。ディスコティック液晶性化合物の具体例としては、WO01/88574A1号公報の58頁6行～65頁8行に記載されているものも好ましい。

40

## 【 0 0 5 6 】

重合性基を有するディスコティック液晶性化合物の場合も、実質的に水平配向させることが好ましい。実質的に水平とは、ディスコティック液晶性化合物の円盤面と光学異方性層の面との平均角度(平均傾斜角)が0°～10°の範囲内であることを意味する。ディスコティック液晶性化合物を斜め配向させてもよい。斜め配向の場合でも、平均傾斜角は0°～20°であることが好ましい。

## 【 0 0 5 7 】

## [ 水平配向剤 ]

第2の光学異方性層は、ディスコティック液晶性化合物と下記一般式(I)～(III)

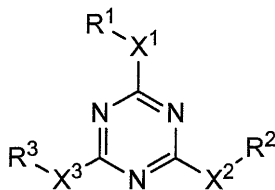
50

で表される化合物の少なくとも一種とを含有する組成物により形成する。下記一般式 (I) ~ (III) で表される化合物は、ディスコティック液晶性化合物の水平配向剤として機能する。なお、本発明で「水平配向」とは、液晶層の水平面（例えば液晶層が支持体上に形成されている場合は支持体の表面）に対してディスコティック液晶性化合物の長軸方向（すなわち、コアの円盤面）が平行であることをいうが、厳密に平行であることを要求するものではなく、本明細書では、コアの円盤面と水平面とのなす傾斜角が10度未満の配向を意味するものとする。傾斜角は5度以下が好ましく、3度以下がより好ましく、2度以下がさらに好ましく、1度以下が最も好ましい。前記傾斜角は0度であってもよい。

【0058】

【化11】

一般式 (I)



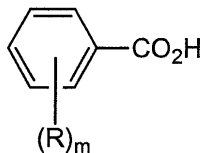
【0059】

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は各々独立して、水素原子又は置換基を表し、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ は各々独立して、単結合又は二価の連結基を表す。

【0060】

【化12】

一般式 (II)



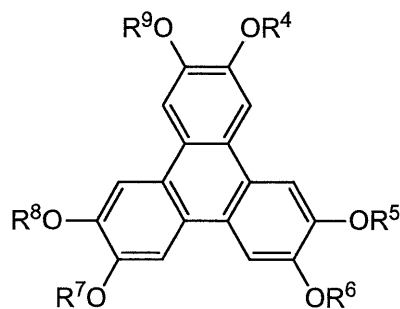
【0061】

式中、 $R$ は置換基を表し、 $m$ は0~5の整数を表し、 $m$ が2以上の整数を表す場合、複数個の $R$ は同一でも異なってもよい。

【0062】

【化13】

一般式 (III)



【0063】

式中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は各々独立して、水素原子又は置換基を表す。

【0064】

まず、一般式 (I) で表される化合物について説明する。

前記一般式 (I) 中、 $R^1$  ~  $R^3$ で各々表される置換基としては、アルキル基（好ましくは

10

20

30

40

50

炭素数 1 ~ 40、より好ましくは炭素数 1 ~ 30、特に好ましくは炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる)、アルケニル基(好ましくは炭素数 2 ~ 40、より好ましくは炭素数 2 ~ 30、特に好ましくは炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基などが挙げられる)、アルキニル基(好ましくは炭素数 2 ~ 40、より好ましくは炭素数 2 ~ 30、特に好ましくは炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基であり、例えば、プロパルギル基、3-ペンチニル基などが挙げられる)、アリール基(好ましくは炭素数 6 ~ 30、より好ましくは炭素数 6 ~ 20、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 のアリール基であり、例えば、フェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基などが挙げられる)、置換もしくは無置換のアミノ基(好ましくは炭素数 0 ~ 40、より好ましくは炭素数 0 ~ 30、特に好ましくは炭素数 0 ~ 20 のアミノ基であり、例えば、無置換アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アニリノ基などが挙げられる)、

【0065】

アルコキシ基(好ましくは炭素数 1 ~ 40、より好ましくは炭素数 1 ~ 30、特に好ましくは炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基であり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが挙げられる)、アリーロキシ基(好ましくは炭素数 6 ~ 40、より好ましくは炭素数 6 ~ 30、特に好ましくは炭素数 6 ~ 20 のアリーロキシ基であり、例えば、フェニロキシ基、2-ナフチロキシ基などが挙げられる)、アシル基(好ましくは炭素数 1 ~ 40、より好ましくは炭素数 1 ~ 30、特に好ましくは炭素数 1 ~ 20 のアシル基であり、例えば、アセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基などが挙げられる)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数 2 ~ 40、より好ましくは炭素数 2 ~ 30、特に好ましくは炭素数 2 ~ 20 のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる)、アリーロキシカルボニル基(好ましくは炭素数 7 ~ 40、より好ましくは炭素数 7 ~ 30、特に好ましくは炭素数 7 ~ 20 のアリーロキシカルボニル基であり、例えば、フェニロキシカルボニル基などが挙げられる)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数 2 ~ 40、より好ましくは炭素数 2 ~ 30、特に好ましくは炭素数 2 ~ 20 のアシルオキシ基であり、例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる)、

【0066】

アシルアミノ基(好ましくは炭素数 2 ~ 40、より好ましくは炭素数 2 ~ 30、特に好ましくは炭素数 2 ~ 20 のアシルアミノ基であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 2 ~ 40、より好ましくは炭素数 2 ~ 30、特に好ましくは炭素数 2 ~ 20 のアルコキシカルボニルアミノ基であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 7 ~ 40、より好ましくは炭素数 7 ~ 30、特に好ましくは炭素数 7 ~ 20 のアリーロキシカルボニルアミノ基であり、例えば、フェニロキシカルボニルアミノ基などが挙げられる)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数 1 ~ 40、より好ましくは炭素数 1 ~ 30、特に好ましくは炭素数 1 ~ 20 のスルホニルアミノ基であり、例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基などが挙げられる)、スルファモイル基(好ましくは炭素数 0 ~ 40、より好ましくは炭素数 0 ~ 30、特に好ましくは炭素数 0 ~ 20 のスルファモイル基であり、例えば、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基などが挙げられる)、カルバモイル基(好ましくは炭素数 1 ~ 40、より好ましくは炭素数 1 ~ 30、特に好ましくは炭素数 1 ~ 20 のカルバモイル基であり、例えば、無置換のカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基などが挙げられる)、

【0067】

アルキルチオ基(好ましくは炭素数 1 ~ 40、より好ましくは炭素数 1 ~ 30、特に好ま

10

20

30

40

50

しくは炭素数 1 ~ 20 であり、例えば、フェニルチオ基などが挙げられる)、スルホニル基(好ましくは炭素数 1 ~ 40、より好ましくは炭素数 1 ~ 30、特に好ましくは炭素数 1 ~ 20 のスルホニル基であり、例えば、メシル基、トシル基などが挙げられる)、スルフィニル基(好ましくは炭素数 1 ~ 40、より好ましくは炭素数 1 ~ 30、特に好ましくは炭素数 1 ~ 20 のスルフィニル基であり、例えば、メタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基などが挙げられる)、ウレイド基(好ましくは炭素数 1 ~ 40、より好ましくは炭素数 1 ~ 30、特に好ましくは炭素数 1 ~ 20 のウレイド基であり、例えば、無置換のウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基などが挙げられる)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数 1 ~ 40、より好ましくは炭素数 1 ~ 30、特に好ましくは炭素数 1 ~ 20 のリン酸アミド基であり、例えば、ジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基などが挙げられる)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは 1 ~ 12 のヘテロ環基であり、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を有するヘテロ環基であり、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、1, 3, 5 - トリアジル基などが挙げられる)、シリル基(好ましくは、炭素数 3 ~ 40、より好ましくは炭素数 3 ~ 30、特に好ましくは、炭素数 3 ~ 24 のシリル基であり、例えば、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる)が含まれる。これらの置換基はさらにこれらの置換基によって置換されていてもよい。また、置換基が二つ以上有する場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに結合して環を形成していてもよい。

#### 【0068】

$R^1 \sim R^3$ で各々表される置換基としては、好ましくは置換もしくは無置換の、アルキル基(中でも、無置換のアルキル基またはフッ素置換アルキル基がより好ましい)、アリール基(中でもフッ素置換アルキル基を有するアリール基が好ましい)、置換もしくは無置換のアミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子である。

#### 【0069】

前記一般式(I)中、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ で各々表される二価の連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、二価の芳香族基、二価のヘテロ環残基、 $-CO-$ 、 $-NR^a-$ ( $R^a$ は炭素原子数が 1 ~ 5 のアルキル基または水素原子)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。二価の連結基は、アルキレン基、フェニレン基、 $-CO-$ 、 $-NR^a-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 及び $-SO_2-$ からなる群より選ばれる二価の連結基又は該群より選ばれる基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基であることがより好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1 ~ 12 であることが好ましい。アルケニレン基の炭素原子数は、2 ~ 12 であることが好ましい。二価の芳香族基の炭素原子数は、6 ~ 10 であることが好ましい。アルキレン基、アルケニレン基及び二価の芳香族基は、可能であれば前述の $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ の置換基として例示された基(例、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ、アルコキシ基、アシルオキシ基)によって置換されていてもよい。

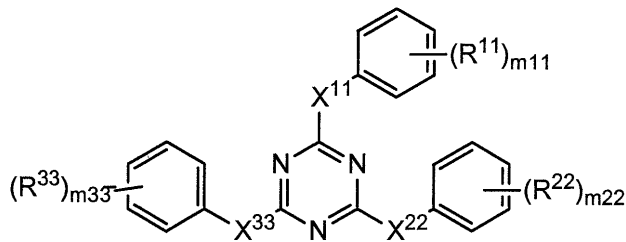
#### 【0070】

前記一般式(I)で表される化合物の中でも、下記一般式(Ia)又は(Ib)で表される化合物が特に好ましい。

#### 【0071】

## 【化14】

一般式 (I a)



10

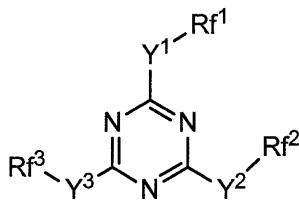
## 【0072】

式中、 $R^{11}$ 、 $R^{22}$ 及び $R^{33}$ は各々独立に、水素原子又は置換基を表し、 $X^{11}$ 、 $X^{22}$ 及び $X^{33}$ は各々独立に、 $-NH-$ 、 $-O-$ 又は $-S-$ を表し、 $m^{11}$ 、 $m^{22}$ 及び $m^{33}$ は各々独立に、1~3の整数を表す。

## 【0073】

## 【化15】

一般式 (I b)



20

## 【0074】

式中、 $Rf^1$ 、 $Rf^2$ 及び $Rf^3$ は各々独立に、末端に $CF_3$ 基又は $CF_2H$ 基を有するアルキル基を表し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 及び $Y^3$ は各々独立に、アルキレン基、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 及び $-SO_2-$ からなる群より選ばれる二価の連結基または該群より選ばれる基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基を表す。

## 【0075】

まず、一般式 (I a) にて表される化合物について説明する。

$R^{11}$ 、 $R^{22}$ 及び $R^{33}$ で各々表される置換基は、前記一般式 (I) における $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ と同義であり、その好ましい範囲も同一である。 $R^{11}$ 、 $R^{22}$ 及び $R^{33}$ で各々表される置換基としては、特に好ましくは末端に $CF_3$ 基又は $CF_2H$ 基を有するアルコキシ基であり、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、好ましくは炭素数4~20であり、さらに好ましくは炭素数4~16であり、特に好ましくは6~16である。前記末端に $CF_3$ 基又は $CF_2H$ 基を有するアルコキシ基は、アルコキシ基に含まれる水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたアルコキシ基である。アルコキシ基中の水素原子の50%以上がフッ素原子で置換されているのが好ましく、60%以上が置換されているのがより好ましく、70%以上を置換されているのが特に好ましい。以下に、 $R^{11}$ 、 $R^{22}$ 及び $R^{33}$ で表される末端に $CF_3$ 基又は $CF_2H$ 基を有するアルコキシ基の例を示す。

30

40

## 【0076】

R1 : n -  $C_8F_{17}$  - O -R2 : n -  $C_6F_{13}$  - O -R3 : n -  $C_4F_9$  - O -R4 : n -  $C_8F_{17}$  -  $(CH_2)_2$  - O -  $(CH_2)_2$  - O -R5 : n -  $C_6F_{13}$  -  $(CH_2)_2$  - O -  $(CH_2)_2$  - O -R6 : n -  $C_4F_9$  -  $(CH_2)_2$  - O -  $(CH_2)_2$  - O -R7 : n -  $C_8F_{17}$  -  $(CH_2)_3$  - O -R8 : n -  $C_6F_{13}$  -  $(CH_2)_3$  - O -

50

$R_9 : n - C_4F_9 - (CH_2)_3 - O -$   
 $R_{10} : H - (CF_2)_8 - O -$   
 $R_{11} : H - (CF_2)_6 - O -$   
 $R_{12} : H - (CF_2)_4 - O -$   
 $R_{13} : H - (CF_2)_8 - (CH_2) - O -$   
 $R_{14} : H - (CF_2)_6 - (CH_2) - O -$   
 $R_{15} : H - (CF_2)_4 - (CH_2) - O -$   
 $R_{16} : H - (CF_2)_8 - (CH_2) - O - (CH_2)_2 - O -$   
 $R_{17} : H - (CF_2)_6 - (CH_2) - O - (CH_2)_2 - O -$   
 $R_{18} : H - (CF_2)_4 - (CH_2) - O - (CH_2)_2 - O -$

10

## 【0077】

式(I a)中、 $X^{11}$ 、 $X^{22}$ 及び $X^{33}$ はそれぞれ、好ましくは - NH - 又は - O - を表し、最も好ましくは - NH - を表す。 $m^{11}$ 、 $m^{22}$ 及び $m^{33}$ はそれぞれ、好ましくは2である。

## 【0078】

次に、一般式(I b)にて表される化合物について説明する。

$Rf^1$ 、 $Rf^2$ 及び $Rf^3$ で表される末端に $CF_3$ 基又は $CF_2H$ 基を有するアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、好ましくは炭素数4~20であり、さらに好ましくは炭素数4~16であり、特に好ましくは6~16である。フッ素原子以外の置換基を有していてもよい。前記末端に $CF_3$ 基又は $CF_2H$ 基を有するアルキル基は、アルキル基に含まれる水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたアルキル基である。アルキル基中の水素原子の50%以上がフッ素原子で置換されているのが好ましく、60%以上が置換されているのがより好ましく、70%以上を置換されているのが特に好ましい。 $Rf^1$ 、 $Rf^2$ 及び $Rf^3$ で表される末端に $CF_3$ 基又は $CF_2H$ 基を有するアルキル基の例を以下に示す。

20

## 【0079】

$Rf_1 : n - C_8F_{17} -$   
 $Rf_2 : n - C_6F_{13} -$   
 $Rf_3 : n - C_4F_9 -$   
 $Rf_4 : n - C_8F_{17} - (CH_2)_2 -$   
 $Rf_5 : n - C_6F_{13} - (CH_2)_2 -$   
 $Rf_6 : n - C_4F_9 - (CH_2)_2 -$   
 $Rf_7 : H - (CF_2)_8 -$   
 $Rf_8 : H - (CF_2)_6 -$   
 $Rf_9 : H - (CF_2)_4 -$   
 $Rf_{10} : H - (CF_2)_8 - (CH_2) -$   
 $Rf_{11} : H - (CF_2)_6 - (CH_2) -$   
 $Rf_{12} : H - (CF_2)_4 - (CH_2) -$

30

## 【0080】

前記式(I b)中、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 及び $Y^3$ はそれぞれ、好ましくはアルキレン基、- NH -、- O - 及び - S - からなる群より選ばれる二価の連結基又は該群から選ばれる基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基を表し、特に好ましくはアルキレン基、- NH - 及び - O - からなる群より選ばれる二価の連結基または該群より選ばれる基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基を表し、最も好ましくは - NH -、- O - 又は - NH(CH<sub>2</sub>)<sub>n1</sub> - O - (n1は1~8の整数を表す。最も好ましくは3である。窒素原子でトリアジン環に結合する。)を表す。

40

## 【0081】

次に、一般式(II)にて表される化合物について説明する。

Rで表される置換基としては、一般式(I)における $R^1$ 、 $R^2$ 、及び $R^3$ で表される置換基と同義であり、その好ましい範囲も同一である。mは、好ましくは1~3の整数を表し

50



、特に好ましくは2又は3である。

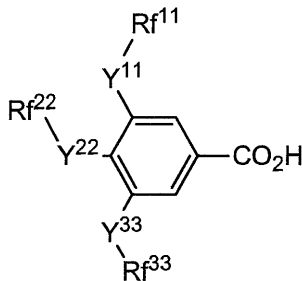
【0082】

前記一般式(II)で表される化合物の中でも、下記一般式(IIa)で表される化合物が特に好ましい。

【0083】

【化16】

一般式(IIa)



10

【0084】

式中、Rf<sup>11</sup>、Rf<sup>22</sup>及びRf<sup>33</sup>はそれぞれ、末端にCF<sub>3</sub>基又はCF<sub>2</sub>H基を有するアルキル基を表し、Y<sup>11</sup>、Y<sup>22</sup>及びY<sup>33</sup>はそれぞれ、アルキレン基、-CO-、-NH-、-O-、-S-及び-SO<sub>2</sub>-からなる群より選ばれる二価の連結基または該群より選ばれる基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基を表す。

20

【0085】

Rf<sup>11</sup>、Rf<sup>22</sup>及びRf<sup>33</sup>で表される末端にCF<sub>3</sub>基又はCF<sub>2</sub>H基を有するアルキル基としては、一般式(Ib)におけるRf<sup>1</sup>、Rf<sup>2</sup>及びRf<sup>3</sup>で表される末端にCF<sub>3</sub>基又はCF<sub>2</sub>H基を有するアルキル基と同義であり、その好ましい範囲も同一である。Y<sup>11</sup>、Y<sup>22</sup>及びY<sup>33</sup>としては、前記一般式(Ib)における、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>及びY<sup>3</sup>と同義であり、その好ましい範囲も同一である。最も好ましくは、アルキレン基、-O-又はそれらを組み合わせた二価の連結基である。

【0086】

最後に、一般式(III)にて表される化合物について説明する。

30

R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>でそれぞれ表される置換基としては、一般式(I)におけるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>で表される置換基として挙げた置換基のうち、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換もしくは無置換のアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、ヘテロ環基、シリル基を表し、その好ましい範囲も同一である。

【0087】

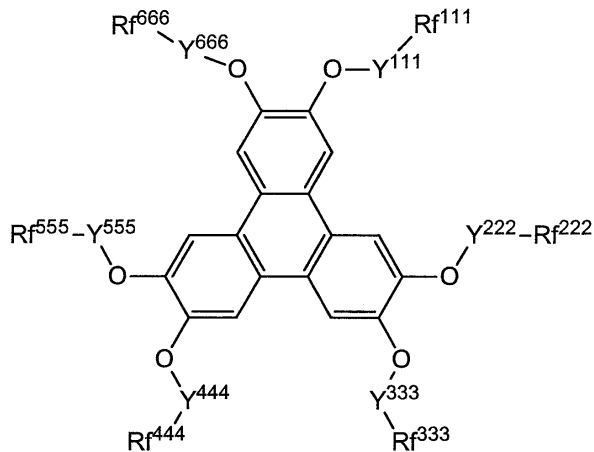
前記一般式(III)で表される化合物の中でも、下記一般式(IIIa)で表される化合物が特に好ましい。

40

【0088】

## 【化17】

一般式 (III a)



10

## 【0089】

式中、Rf<sup>111</sup>、Rf<sup>222</sup>、Rf<sup>333</sup>、Rf<sup>444</sup>、Rf<sup>555</sup>及びRf<sup>666</sup>は各々独立して、末端にCF<sub>3</sub>基又はCF<sub>2</sub>H基を有するアルキル基を表し、Y<sup>111</sup>、Y<sup>222</sup>、Y<sup>333</sup>、Y<sup>444</sup>、Y<sup>555</sup>及びY<sup>666</sup>は各々独立して、アルキレン基、-CO-、-NH-及び-SO<sub>2</sub>-からなる群より選ばれる二価の連結基または該群より選ばれる基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基を表す。

20

## 【0090】

Rf<sup>111</sup>、Rf<sup>222</sup>、Rf<sup>333</sup>、Rf<sup>444</sup>、Rf<sup>555</sup>及びRf<sup>666</sup>でそれぞれ表される末端にCF<sub>3</sub>基又はCF<sub>2</sub>H基を有するアルキル基としては、一般式(I b)におけるRf<sup>1</sup>、Rf<sup>2</sup>及びRf<sup>3</sup>で表される末端にCF<sub>3</sub>基又はCF<sub>2</sub>H基を有するアルキル基と同義であり、その好ましい範囲も同一である。Y<sup>111</sup>、Y<sup>222</sup>、Y<sup>333</sup>、Y<sup>444</sup>、Y<sup>555</sup>及びY<sup>666</sup>として最も好ましいものは、アルキレン基、-O-又はそれらの組み合わせからなる二価の連結基である。

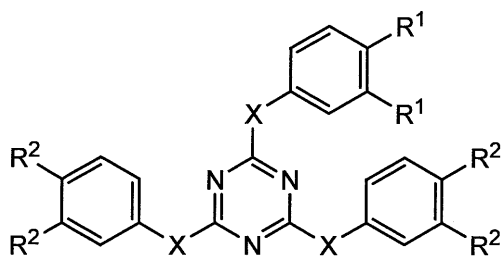
## 【0091】

前記一般式(I)、(II)又は(III)で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明に用いられる化合物はこれらに限定されるものではない。下記の具体例中、No. I-1~39は一般式(I)、No. I-40~50は一般式(II)、No. I-51~59は一般式(III)で表される化合物の例である。

30

## 【0092】

【化 1 8】



化合物N o.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X
I-1	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> F	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> F	NH
I-2	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	NH
I-3	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> F	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> F	NH
I-4	OCH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> H	OCH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> H	NH
I-5	OCH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> H	OCH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> H	NH
I-6	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	NH
I-7	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> F	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> F	NH
I-8	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	NH
I-9	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> F	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> F	NH
I-10	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	NH
I-11	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> F	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> F	NH
I-12	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	NH
I-13	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	NH
I-14	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	NH
I-15	OC <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	NH
I-16	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	OC <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	NH
I-17	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> )(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> H	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> )(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> H	NH
I-18	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	O
I-19	OCH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> H	OCH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> H	O
I-20	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	O
I-21	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	O
I-22	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> )(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> H	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> )(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> H	O
I-23	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	S
I-24	OCH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> H	OCH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> H	S
I-25	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	S
I-26	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	S
I-27	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> )(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> H	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> )(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> H	S

【0093】

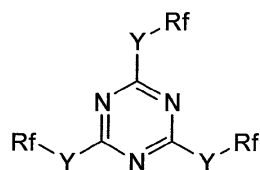
10

20

30

40

## 【化19】

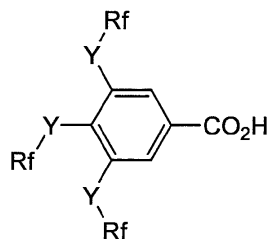


化合物No.	R f	Y
I-28	$(\text{CH}_2)_2\text{CF}_2)_4\text{F}$	O
I-29	$(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$	O
I-30	$(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$	O
I-31	$\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{H}$	O
I-32	$\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{H}$	O
I-33	$(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$
I-34	$(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_4\text{F}$	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$
I-35	$(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$	$\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{S}$
I-36	$(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$	$\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{S}$
I-37	$(\text{CH}_2)_3(\text{CF}_2)_6\text{F}$	$\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}$
I-38	$\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{H}$	$\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}$
I-39	$\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{H}$	$\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}$

表中Yは、左側がトリアジン環に連結し、右側がR f に連結する。

## 【0094】

## 【化20】



化合物No.	R f	Y
I-40	$(\text{CH}_2)_3(\text{CF}_2)_4\text{F}$	O
I-41	$(\text{CH}_2)_3(\text{CF}_2)_6\text{F}$	O
I-42	$(\text{CH}_2)_3(\text{CF}_2)_8\text{F}$	O
I-43	$\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{H}$	O
I-44	$\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{H}$	O
I-45	$(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$
I-46	$(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_4\text{F}$	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$
I-47	$(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$	$\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{S}$
I-48	$(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$	$\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{S}$

表中Yは、左側がベンゼン環に連結し、右側がR f に連結する。

## 【0095】

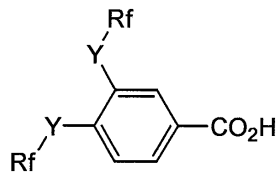
10

20

30

40

## 【化 2 1】

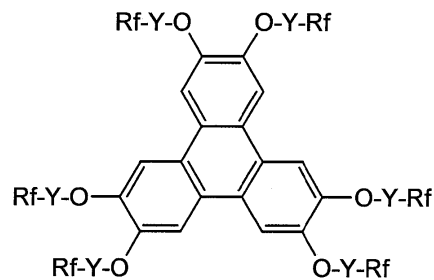


化合物No.	R f	Y
I - 4 9	$(\text{CH}_2)_3(\text{CF}_2)_6\text{F}$	O
I - 5 0	$(\text{CH}_2)_3(\text{CF}_2)_6\text{F}$	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$

10

## 【 0 0 9 6 】

## 【化 2 2】



20

化合物No.	R f	Y
I - 5 1	$(\text{CF}_2)_4\text{F}$	$(\text{CH}_2)_3$
I - 5 2	$(\text{CF}_2)_6\text{F}$	$(\text{CH}_2)_3$
I - 5 3	$(\text{CF}_2)_8\text{F}$	$(\text{CH}_2)_3$
I - 5 4	$(\text{CF}_2)_6\text{H}$	$\text{CH}_2$
I - 5 5	$(\text{CF}_2)_8\text{H}$	$\text{CH}_2$
I - 5 6	$(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$	$(\text{CH}_2)_2\text{O}$
I - 5 7	$(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_4\text{F}$	$(\text{CH}_2)_2\text{O}$
I - 5 8	$(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$	$(\text{CH}_2)_3\text{S}$
I - 5 9	$(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$	$(\text{CH}_2)_6\text{S}$

30

表中Yは、左側が酸素原子に連結し、右側がR f に連結する。

## 【 0 0 9 7 】

本発明において、前記一般式 ( I ) ~ ( III ) にて表される化合物の添加量としては、ディスコティック液晶性化合物の量の 0 . 0 1 ~ 2 0 質量% が好ましく、0 . 0 5 ~ 1 0 質量% がより好ましく、0 . 1 ~ 5 質量% が特に好ましい。なお、前記一般式 ( I ) ~ ( III ) にて表される化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

40

## 【 0 0 9 8 】

なお、本発明に係る前記一般式 ( I ) で表される 1 , 3 , 5 - トリアジン環を有する化合物は、特開 2 0 0 2 - 2 0 3 6 3 号公報に記載の方法によって容易に合成することができ、一般式 ( II ) 及び ( III ) で表される化合物は、一般的なヒドロキシ基のアルキル化反応、エステル化反応、及びエーテル化反応等を組み合わせることによって容易に合成することができる。

## 【 0 0 9 9 】

まず、一般式 ( I ) で表される化合物の合成例を示す。

## 【化合物No. ( I - 6 ) の合成】

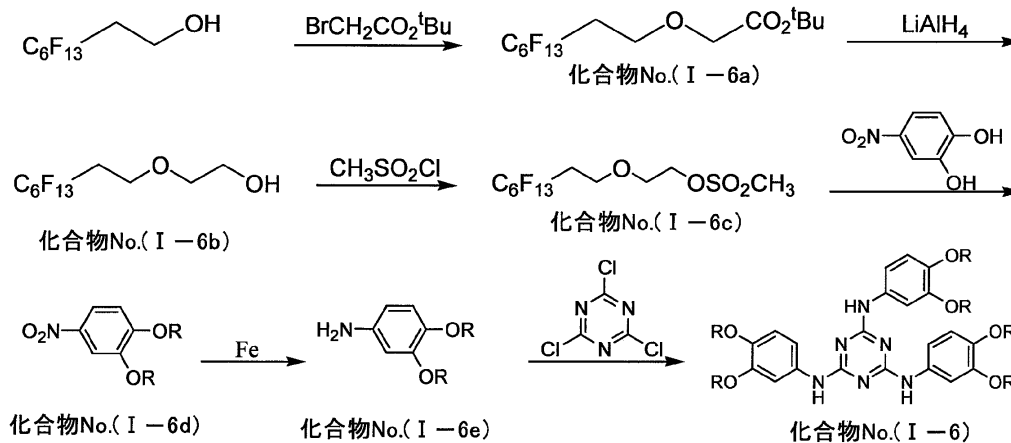
化合物No. ( I - 6 ) は、以下に記載するスキームで合成することができる。

50

【 0 1 0 0 】

【化 2 3】

スキーム 1

R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>

【 0 1 0 1 】

化合物 No. (I-6a) の合成 : 2-(1,1,2,2-テトラヒドロトリデカフルオロオクチルオキシ)エタノール (36.4 g、0.10 モル) 及びテトラブチルアンモニウム硫酸水素塩 (6.8 g、0.020 モル) をテトラヒドロフラン (50 mL) に溶解させた後、0 で 50% 水酸化ナトリウム水溶液 (50 mL) 及びプロモ酢酸-tert-ブチル (29.3 g、0.15 モル) を順次滴下し、20 以下で 6 時間攪拌した。反応液に酢酸エチル (100 mL) を加え 2 mol/l の塩酸水で抽出した後、溶媒留去することによって黄色油状物として目的物 45.4 g を得た。これは理論収量の 95% に相当する。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.0 (s, 2H), 3.8 (t, 2H), 2.5 (m, 2H), 1.5 (s, 9H)。

【 0 1 0 2 】

化合物 No. (I-6b) の合成 : 窒素雰囲気下、水素化リチウムアルミニウム (4.0 g、0.11 モル) をテトラヒドロフラン (150 mL) に懸濁させた後、0 で化合物 No. (I-6a) (47.8 g、0.10 モル) を滴下し、室温で 2 時間攪拌した。反応液に 3 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液 (140 mL) 及び酢酸エチル (300 mL) を順次加え、セライトろ過した後、有機層を溶媒留去することによって無色透明油状物として目的物 34.9 g を得た。これは理論収量の 86% に相当する。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 3.7 - 3.9 (m, 4H), 3.6 (t, 2H), 2.5 (m, 2H)。

【 0 1 0 3 】

化合物 No. (I-6c) の合成 : 化合物 No. (I-6b) (34.9 g、0.086 モル) 及びトリエチルアミン (14.5 mL、0.10 モル) を酢酸エチル (200 mL) に溶解させた後、0 で塩化メタンсульフォニル (11.8 g、0.10 モル) を滴下し、室温で 2 時間攪拌した。反応液に酢酸エチル (100 mL) を加え飽和食塩水で抽出した後、溶媒留去することによって黄色油状物として目的物 41.6 g を得た。これは理論収量の 99% に相当する。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.4 (t, 2H), 3.7 - 3.9 (m, 4H), 3.0 (s, 3H), 2.5 (m, 2H)。

【 0 1 0 4 】

化合物 No. (I-6d) の合成 : 化合物 No. (I-6c) (48.6 g、0.10 モル)、4-ニトロカテコール (7.1 g、0.045 モル) 及び炭酸カリウム (20.1 g、0.15 モル) をジメチルアセトアミド (150 mL) に懸濁させた後、11

10

20

30

40

50

0 で3時間攪拌した。反応液に酢酸エチル(100 mL)を加え飽和食塩水で抽出した後、溶媒留去することによって黄色粉末として目的物41.4 gを得た。これは理論収量の95%に相当する。

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>): 7.9 (dd, 1H), 7.8 (d, 1H), 6.9 (d, 1H), 4.2 (t, 4H), 3.7 - 3.9 (m, 8H), 2.5 (m, 4H)。

【0105】

化合物No. (I-6e)の合成 : 還元鉄(24 g、0.43モル)及び塩化アンモニウム(0.78 g、0.014モル)を2-プロパノール(450 mL)と水(90 mL)の混合溶媒に懸濁させ30分間加熱還流した後、化合物No. (I-6d)(40 g、0.043モル)を分割添加し、さらに5時間還流した。反応液をセライトろ過した後、溶媒留去することによって黄色油状物として目的物36.8 gを得た。これは理論収量の95%に相当する。

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>): 6.8 (d, 1H), 6.3 (s, 1H), 6.2 (d, 1H), 4.1 (m, 4H), 3.7 - 3.9 (m, 8H), 2.5 (m, 4H)。

【0106】

化合物No. (I-6)の合成 : 化合物No. (I-6e)(36.8 g、0.041モル)及び塩化シアヌル(2.27 g、0.012モル)をメチルエチルケトン(150 mL)に懸濁させた後、炭酸カリウム(5.67 g、0.041モル)を添加し、3時間加熱還流した。反応液に水(400 mL)を加えた後、白色沈殿物を濾取し、ヘキサンで再結晶することによって目的物28.8 gを得た。これは理論収量の86%に相当する。

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>): 7.2 (br, 3H), 7.1 (br, 3H), 6.9 (br, 3H), 6.8 (d, 3H), 3.9 - 4.2 (m, 12H), 3.6 - 3.8 (m, 24H), 2.5 (m, 12H)。

【0107】

次に、一般式(II)で表される化合物の合成例を示す。

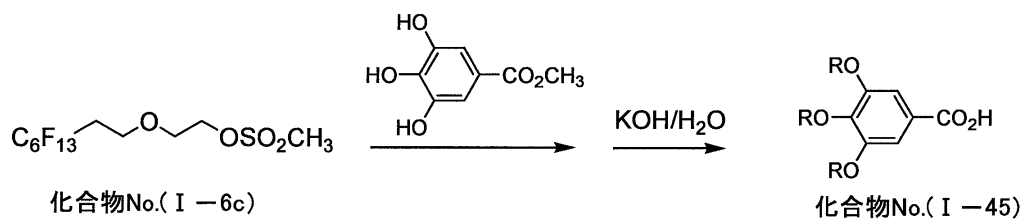
[化合物No. (I-45)の合成]

化合物No. (I-45)は、以下に記載するスキームで合成することができる。

【0108】

【化24】

スキーム2



【0109】

化合物No. (I-45)の合成 : 化合物No. (I-6c)(3.32 g、6.8ミリモル)、没食子酸メチル(0.38 g、2.1ミリモル)及び炭酸カリウム(0.94 g、6.8ミリモル)をジメチルアセトアミド(10 mL)に懸濁させた後、115で6時間攪拌した。反応液に1 mol/lの塩酸(40 mL)を加えた後、酢酸エチルで抽出し溶媒留去することによって黄色油状物をえた。得られた黄色油状物をエタノール(20 mL)と水(4 mL)の混合溶媒に懸濁させた後、水酸化カリウム(0.24 g、4.2ミリモル)を加え、2時間加熱還流した。反応液に塩酸水を加えた後、黄色沈殿物を濾取し、ヘキサンで洗浄することによって目的物1.4 gを得た。これは理論収量の50%に相当する。

10

20

30

40

50

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.4 (s, 2H), 4.3 (m, 6H), 3.7 - 3.9 (m, 12H), 2.5 (m, 6H)。

【0110】

最後に、一般式(III)で表される化合物の合成例を示す。

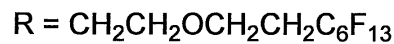
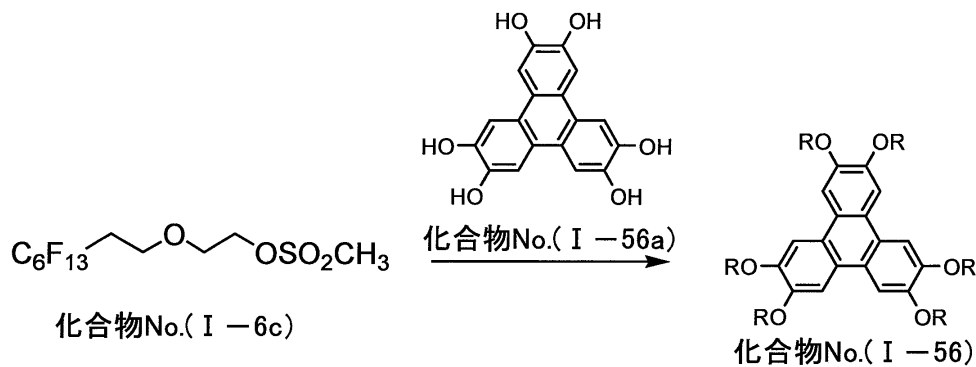
[化合物No. (I-56)の合成]

化合物No. (I-56)は、以下に記載するスキームで合成することができる。

【0111】

【化25】

スキーム3



【0112】

化合物No. (I-56)の合成 : 化合物No. (I-6c) (4.9 g、0.010 mol)、化合物No. (I-56a) (0.48 g、1.4 mmol) 及び炭酸カリウム (2.76 g、0.020 mol) をジメチルアセトアミド (10 mL) に懸濁させた後、115 で4時間攪拌した。反応液に1 mol/lの塩酸 (40 mL) を加えた後、白色沈殿物を濾取し、ヘキサンで再結晶することによって目的物 2.4 g を得た。これは理論収量の63%に相当する。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.9 (s, 6H), 4.3 (t, 12H), 3.8 - 3.9 (m, 24H), 2.5 (m, 12H)。

【0113】

[液晶性化合物の配向状態の固定化]

第1及び第2の光学異方性層をそれぞれ、液晶性化合物を含有する組成物から形成する場合は、液晶性化合物の分子を配向させた後、その配向状態に固定するのが好ましい。固定化は、液晶性化合物に導入した重合性基の重合反応により実施することが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれるが、光重合反応がより好ましい。光重合開始剤の例には、 $\alpha$ -カルボニル化合物 (米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載)、アシロインエーテル (米国特許2448828号明細書記載)、 $\alpha$ -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物 (米国特許2722512号明細書記載)、多核キノン化合物 (米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載)、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の組み合わせ (米国特許3549367号明細書記載)、アクリジン及びフェナジン化合物 (特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号明細書記載) 及びオキサジアゾール化合物 (米国特許4212970号明細書記載) が含まれる。

【0114】

光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01~20質量%であることが好ましく、0.5~5質量%であることがさらに好ましい。液晶性化合物の重合のための照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、20 mJ/cm<sup>2</sup>~50 J/cm<sup>2</sup>

10

20

30

40

50



$m^2$ であることが好ましく、 $100 \sim 800 mJ/cm^2$ であることがさらに好ましい。光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。光学異方性層の厚さは、 $0.1 \sim 10 \mu m$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 5 \mu m$ であることがさらに好ましい。

#### 【0115】

光学異方性層は、液晶性化合物及び上記の重合開始剤や他の添加剤を含む組成物（塗布液）を、配向膜の上に塗布することで形成することが好ましい。塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド（例、N,N-ジメチルホルムアミド）、スルホキシド（例、ジメチルスルホキシド）、ヘテロ環化合物（例、ピリジン）、炭化水素（例、ベンゼン、ヘキサン）、アルキルハライド（例、クロロホルム、ジクロロメタン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸ブチル）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン）、エーテル（例、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン）が含まれる。アルキルハライド及びケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。塗布液の塗布は、公知の方法（例、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法）により実施できる。

#### 【0116】

##### [配向膜]

第1及び第2の光学異方性層を液晶性化合物を含有する組成物から形成する場合、液晶性化合物の分子を配向させるために、配向膜を用いることが好ましい。配向膜は、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュア・プロジェクト法（LB膜）による有機化合物（例えば、トリコ酸、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロリド、ステアリル酸メチルなど）の累積のような手段で設けることができる。さらに電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により配向機能が生じる配向膜も知られている。ポリマーのラビング処理により形成する配向膜がとくに好ましい。ラビング処理はポリマー層の表面を紙や布で一定方向に数回こすることにより実施する。

#### 【0117】

配向膜に使用するポリマーの種類は、液晶性化合物の分子の配向（特に平均傾斜角）に応じて決定することができる。例えば、液晶性化合物の分子を水平に配向させるためには配向膜の表面エネルギーを低下させないポリマー（通常の配向用ポリマー）を用いる。具体的なポリマーの種類については液晶セルまたは光学補償シートについて種々の文献に記載がある。特に、本発明において、ラビング処理の方向に対して直交する方向に液晶性化合物の分子を配向する場合には、特開2002-62427号公報に記載の変性ポリビニルアルコール、特開2002-98836号公報に記載のアクリル酸系コポリマー、特開2002-268068号公報に記載のポリイミド、ポリアミック酸を好ましく用いることができる。いずれの配向膜においても、光学異方性層と透明支持体との密着性を改善する目的で、重合性基を有することが好ましい。重合性基は、側鎖に重合性基を有する繰り返し単位を導入するか、あるいは、環状基の置換基として導入することができる。界面で液晶性化合物と化学結合を形成する配向膜を用いることがより好ましく、かかる配向膜としては特開平9-152509号公報に記載されている。配向膜の厚さは $0.01 \sim 5 \mu m$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 2 \mu m$ であることがさらに好ましい。なお、配向膜を用いて液晶性化合物の分子を配向させてから、その配向状態のまま液晶性化合物を固定して光学異方性層を形成し、光学異方性層のみをポリマーフィルム（または透明支持体）上に転写してもよい。

#### 【0118】

次に、本発明の液晶表示装置に用いられる偏光膜について、詳細に説明する。

##### [偏光膜]

本発明に使用可能な偏光膜については、特に制限されず従来公知のものを使用することができる。例えば、ポリビニルアルコールや部分ホルマール化ポリビニルアルコール、エ

10

20

30

40

50

チレン・酢酸ビニル共重合体部分ケン化物等の親水性ポリマーからなるフィルムに、ヨウ素及びノ又はアゾ系やアントラキノン系、テトラジン系等の二色性染料などからなる二色性物質を吸着させて、延伸配向処理したものなどを用いることができる。本発明では、特開2002-131548号公報に記載の延伸方法を用いることが好ましい。

【0119】

偏光膜は、通常、少なくとも片面が透明保護膜（保護フィルムともいう）によって保護された偏光板として用いられる。透明保護膜の種類は特に限定されず、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネート等のセルロースエステル類、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル等を用いることができる。

10

【0120】

透明保護膜のレターデーションは、例えば632.8nmにおいて10nm以下が好ましく、5nm以下がさらに好ましい。このような低レターデーションの観点から、透明保護膜として使用するポリマーはセルローストリアセテート、ゼオネックス、ゼオノア（共に日本ゼオン（株）製）、ARTON（JSR（株）製）のようなポリオレフィン類が好ましく用いられる。その他、例えば特開平8-110402号公報又は特開平11-293116号公報に記載されているような非複屈折性光学樹脂材料が挙げられる。なお、透明保護膜にセルロースアセテートを用いる場合には、環境の温湿度によるレターデーション変化を小さくおさえる目的から、レターデーションは3nm未満であることが好ましく、さらに2nm以下であることが好ましい。

20

【0121】

本発明では、薄型化等を目的に、偏光膜の保護膜のうち一方が、光学異方性層の支持体を兼ねていてもよいし、また光学異方性層そのものであってもよい。光学異方性層と偏光膜は、光学軸のズレ防止やゴミなどの異物の侵入防止などの点から、固着処理されていることが好ましい。その固着積層には例えば透明接着層を介した接着方式などの適宜な方式を適用することができる。その接着剤等の種類について特に限定はなく、構成部材の光学特性の変化防止などの点から、接着処理時の硬化や乾燥の際に高温のプロセスを要しないものが好ましく、長時間の硬化処理や乾燥時間を要しないものが望ましい。このような観点から、親水性ポリマー系接着剤や粘着層が好ましく用いられる。

【0122】

前記粘着層の形成には、例えばアクリル系重合体やシリコン系ポリマー、ポリエステルやポリウレタン、ポリエーテルや合成ゴムなどの適宜なポリマーを用いてなる透明粘着剤を用いることができる。このうち、光学的透明性や粘着特性、耐候性などの点よりアクリル系粘着剤が好ましい。なお粘着層は、液晶セル等の被着体への接着を目的に偏光板の片面又は両面に必要に応じて設けることもできる。その場合、粘着層が表面に露出するときにはそれを実用に供するまでの間、セパレータ等を仮着して粘着層表面の汚染等を防止することが好ましい。

30

【0123】

偏光膜の片面又は両面に、上記の透明保護膜に準じた耐水性等の各種目的の保護膜、表面反射の防止等を目的とした反射防止層又はノ及び防眩処理層などの適宜な機能層を形成した偏光板を用いてもよい。前記反射防止層は、例えばフッ素系ポリマーのコート層や多層金属蒸着膜等の光干渉性の膜などとして適宜に形成することができる。また防眩処理層も例えば微粒子含有の樹脂塗工層やエンボス加工、サンドブラスト加工やエッチング加工等の適宜な方式で表面に微細凹凸構造を付与するなどにより表面反射光が拡散する適宜な方式で形成することができる。なお、前記微粒子には、例えば平均粒径が0.5~20 $\mu$ mのシリカや酸化カルシウム、アルミナやチタニア、ジルコニアや酸化錫、酸化インジウムや酸化カドミウム、酸化アンチモン等の導電性のこともある無機系微粒子や、ポリメチルメタクリレートやポリウレタの如き適宜なポリマーからなる架橋又は未架橋の有機系微粒子などの適宜なものを1種又は2種以上用いる。また上記した接着層ないし粘着層は、斯かる微粒子を含有して光拡散性を示すものであってもよい。

40

50

## 【 0 1 2 4 】

## 〔 偏光板の光学性能 〕

本発明に関連する透明保護膜、偏光膜及び透明支持体からなる偏光板の光学的性質及び耐久性（短期、長期での保存性）は、市販のスーパーハイコントラスト品（例えば、株式会社サンリツ社製 H L C 2 - 5 6 1 8 等）同等以上の性能を有することが好ましい。具体的には、可視光透過率が 4 2 . 5 % 以上で、偏光度（ $\{ ( T p - T c ) / ( T p + T c ) \}^{1/2}$ ）0 . 9 9 9 5（ただし、T p は平行透過率、T c は直交透過率）であり、温度 6 0 °C、湿度 9 0 % R H 雰囲気下に 5 0 0 時間及び 8 0 °C、ドライ雰囲気下に 5 0 0 時間放置した場合のその前後における光透過率の変化率が絶対値に基づいて 3 % 以下、更には 1 % 以下、偏光度の変化率は絶対値に基づいて 1 % 以下、更には 0 . 1 % 以下である

10

## 【 実施例 】

## 【 0 1 2 5 】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、物質量とその割合、操作等は本発明の趣旨から逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下の具体例に制限されるものではない。

## 【 0 1 2 6 】

## 〔 実施例 1 〕

図 1 に示す構成の液晶表示装置を作製した。即ち、観察方向（上層）から上側偏光板 1、液晶セル（上基板 5、液晶層 7、下基板 8）、下側偏光板 1 2 を積層し、さらにバックライト光源（不図示）を配置した。また上下各偏光板と液晶セルの間には、液晶表示装置の光学性能を向上させるための第 1 の光学異方性層 3 及び第 2 の光学異方性層 1 0 を配置した。用いた上側偏光板 1 及び下側偏光板 1 2 として、図 2 に示す構成、保護膜 1 0 1、偏光膜 1 0 3、保護膜 1 0 5（保護膜 1 0 5 がより液晶セルに近い側に配置されとする）からなるものを用いたが、上側偏光板 1 については、保護膜 1 0 5 を第 1 の光学異方性層 3 の透明支持体として兼用し、光学異方性層 3 を一体化した、一体型上側偏光板を作製してから液晶表示装置に組み込んだ。同様に、下側偏光板 1 2 についても、保護膜 1 0 5 を第 2 の光学異方性層 1 0 の透明支持体として兼用し、光学異方性層 1 0 を一体化した、一体型下側偏光板を作製してから液晶表示装置に組み込んだ。

20

## 【 0 1 2 7 】

以下に、用いた部材それぞれの作製方法を説明する。

## &lt; 液晶セルの作製 &gt;

V A モードの液晶セルを以下の手順で作製した。基板表面に配向膜（J S R 社製の J A L S 2 0 4 R）を塗布後、ラビング処理により液晶性分子の配向方向を示すダイレクタ、いわゆる基板面に対するチルト角を約 8 9 ° とした。上下基板間のセルギャップは 3 . 5  $\mu$  m とし、その間に誘電異方性が負で、 $n = 0 . 0 8 1 3$ 、 $\Delta n = - 4 . 6$  程度の液晶（例えばメルク社製の M L C - 6 6 0 8）を滴下注入して封入した。

30

## 【 0 1 2 8 】

## &lt; 一体型上側偏光板の作製 &gt;

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。液晶セルに遠い側の透明保護膜（図 2 中、1 0 1）には、ケン化処理した市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタック T D 8 0 U F、富士写真フィルム（株）製）を用いた。この保護膜の R e 値は 3 n m、R t h 値は 5 0 n m であった。一方、液晶セルに近い側の透明保護膜（図 2 中、1 0 5）には、下記方法により作製してケン化処理した透明支持体 A を用いた。

40

## 【 0 1 2 9 】

## （透明支持体 A の作製）

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

セルロースアセテート溶液組成

50

酢化度 60.7 ~ 61.1% のセルロースアセテート	100 質量部
トリフェニルホスフェート (可塑剤)	7.8 質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート (可塑剤)	3.9 質量部
メチレンクロライド (第 1 溶媒)	336 質量部
メタノール (第 2 溶媒)	29 質量部

## 【0130】

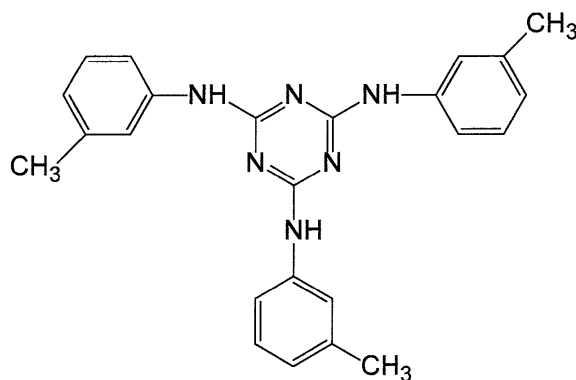
別のミキシングタンクに、下記のレターデーション上昇剤 16 質量部、メチレンクロライド 92 質量部及びメタノール 8 質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。セルロースアセテート溶液 474 質量部にレターデーション上昇剤溶液 25 質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート 100 質量部に対して、3.5 質量部であった。

10

## 【0131】

## 【化26】

レターデーション上昇剤



20

## 【0132】

得られたドープを、バンド延伸機を用いて流延した。バンド上での膜面温度が 40 となつてから、70 の温風で 1 分乾燥し、バンドからフィルムを 140 の乾燥風で 12 分間乾燥し、残留溶剂量が 0.3 質量% のセルロースアセテートフィルム (厚さ: 80  $\mu$ m) を作製した。作製したセルロースアセテートフィルムについて、エリプソメーター (M-150、日本分光 (株) 製) を用いて、波長 550 nm における Re 値及び Rth 値を測定した。Re は 2 nm (ばらつき  $\pm$  1 nm)、Rth は 120 nm (ばらつき  $\pm$  3 nm) であった。さらに、400 nm ~ 700 nm の各波長の Re は  $2 \pm 1$  nm、400 nm ~ 700 nm の各波長の Rth は  $120 \pm 2$  nm の範囲であった。作製したセルロースアセテートフィルムを 2.0 N の水酸化カリウム溶液 (25 ) に 2 分間浸漬した後、硫酸で中和し、純水で水洗し、その後乾燥させた。このセルロースアセテートフィルムの表面エネルギーを接触法により求めたところ、63 mN/m であった。こうして作製したセルロースアセテートフィルムを透明支持体 A とした。

30

## 【0133】

(配向膜の形成)

次に、作製した透明支持体 A の反対側の表面 (偏光膜と貼り合せたのと反対側の表面) に、下記組成の塗布液を #15 のワイヤーバーコーターで 26.3 ml/m<sup>2</sup> 塗布した。

40

配向膜塗布液組成

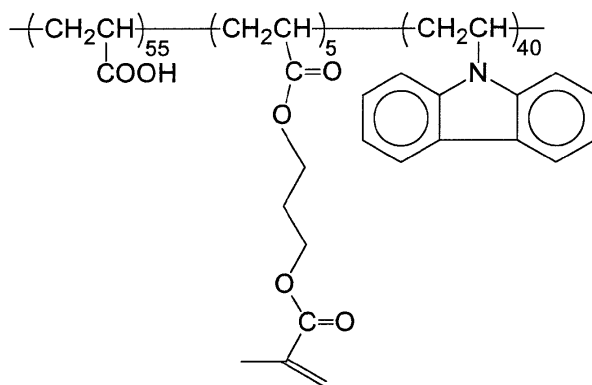
下記の高分子化合物 P	4 質量部
トリエチルアミン	2 質量部
デコナール EX-521 の 5% 水溶液 (ナガセ化成工業株式会社のエポキシ化合物)	8.1 質量部
水	57 質量部
メタノール	29 質量部

## 【0134】

50

## 【化 2 7】

高分子化合物 P



10

## 【 0 1 3 5】

25 で 30 秒間、120 の温風で 120 秒間乾燥した。乾燥後の配向膜の厚みは 1.0 μm であった。また、配向膜の表面粗さを原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope、SPI 3800N、セイコーインスツルメンツ(株)製) にて測定したところ、1.135 nm であった。次に、形成した膜に、透明支持体 A の遅相軸 106 (長手方向: 波長 550 nm 測定) と同じ方向にラビング処理した。

## 【 0 1 3 6】

20

(第 1 の光学異方性層の形成)

この配向膜上に、第 1 の光学異方性層を形成した。具体的には、上記の配向膜の上に、下記の組成の塗布液をバーコーターを用いて連続的に塗布、乾燥、及び加熱 (配向熟成) し、さらに紫外線照射して厚さ 0.7 μm の水平配向した第 1 の光学異方性層を形成した。

第 1 の光学異方性層用塗布液組成

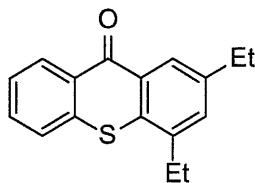
本明細書中の棒状液晶性化合物 (例示化合物 IV - 2)	38.1 質量%
下記の増感剤 A	0.38 質量%
下記の光重合開始剤 B	1.14 質量%
配向制御剤 C	0.19 質量%
グルタルアルデヒド	0.04 質量%
メチルエチルケトン	60.15 質量%

30

## 【 0 1 3 7】

## 【化 2 8】

増感剤 A

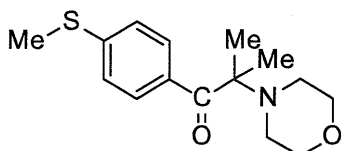


40

## 【 0 1 3 8】

## 【化 2 9】

光重合開始剤 B

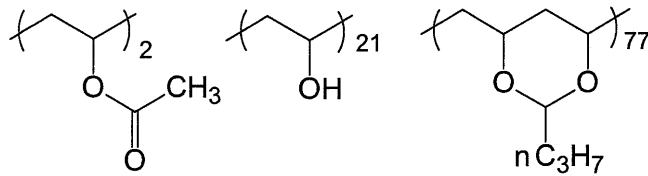


50

【 0 1 3 9 】

【 化 3 0 】

配向制御剤 C



【 0 1 4 0 】

10

形成した第 1 の光学異方性層 3 は、透明支持体 A の長手方向（ラビング方向）と直交する方向に遅相軸 4 を有し、550 nm における R e 値は 85 nm であった。また、光学的に正の屈折率異方性を持ち、可視光全域における R e 値は 91 ± 9 nm であった。

【 0 1 4 1 】

作製した透明支持体 A と第 1 光学異方性層との積層体、及び上記セルローストリアセートフィルム フジタック TD80UF を、作製した偏光膜の両面に、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて貼り付け、一体型上側偏光板を作製した。図 2 中、液晶セル側から遠い透明保護膜 101 がフジタック TD80UF、液晶セルに近い透明保護膜 105 が透明支持体 A である。各フィルムの積層角度は表示装置を上から見た時の左右の方向を基準（0°）にすると、上側偏光板保護膜遅相軸 102 の角度は 0°、106 の角度は 0°、及び偏光膜吸収軸 104（図 1 中、2）の角度は 0° とした。この様にして作製した、上側偏光板 1 と第 1 の光学異方性層 3 との一体型上側偏光板を、第 1 の光学異方性層 3 が、上側液晶セル基板 5 により近くなる様に、液晶表示装置に組み込んだ。

20

【 0 1 4 2 】

< 一体型下側偏光板の作製 >

下側偏光膜の保護膜として、上側偏光膜の保護膜と同様、市販のセルローストリアセートフィルム（フジタック TD80UF、富士写真フィルム（株）製、R e 値は 3 nm、R t h 値は 50 nm）を用いた。

（配向膜層の作製）

上側偏光板の透明支持体 A と同様なケン化処理を行ったフジタック TD80UF（R e = 3 nm、R t h = 50 nm）上に、下記の組成の塗布液を # 16 のワイヤーバーコーターで 28 ml / m<sup>2</sup> 塗布した。

30

配向膜塗布液組成

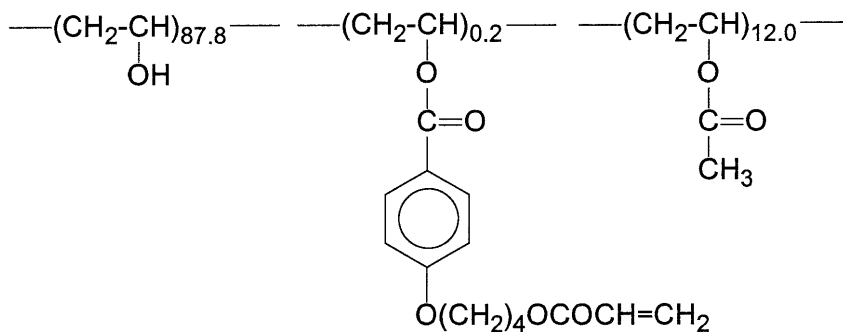
下記の変性ポリビニルアルコール	20 質量部
水	361 質量部
メタノール	119 質量部
グルタルアルデヒド（架橋剤）	0.5 質量部

【 0 1 4 3 】

【 化 3 1 】

変性ポリビニルアルコール

40



50

## 【0144】

25 で60秒間、60 の温風で60秒間、さらに90 の温風で150秒間乾燥した。乾燥後の配向膜厚みは1.1 μmであった。また、配向膜の表面粗さを原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope、SPI3800N、セイコーインスツルメンツ(株)製)にて測定したところ、1.147 nmであった。

## 【0145】

(第2の光学異方性層の形成)

下記の組成のディスコティック液晶を含む塗布液を塗布した。

ディスコティック液晶層の塗布液組成

ディスコティック液晶性化合物(1)\*1 32.6質量%

本明細書中一般式(I)で表される化合物(例示化合物I-5)

0.1質量%

エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート

(V#360、大阪有機化学(株)製)

3.2質量%

増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)

0.4質量%

光重合開始剤(イルガキュア-907、チバガイギー社製) 1.1質量%

メチルエチルケトン

62.6質量%

\*1 : ディスコティック液晶性化合物(1)として、1, 2, 1', 2', 1'', 2''-トリス[4, 5-ジ(ビニルカルボニルオキシ)フエニレン(特開平8-50206号公報、段落0044に記載の例示化合物TE-8の(8) )、m=4)を用いた。

## 【0146】

その後、130 の乾燥ゾーンで2分間加熱乾燥し、円盤状化合物を配向させた。次に、130 で120 W/cm高圧水銀灯を用いて、4秒間UV照射し円盤状化合物を重合させた。その後、室温まで放冷して、厚さ3.0 μm、光学的に負の屈折率異方性を示し、可視光に対して、Re = 0 nm、Rth = 140 nmの第2の光学異方性層を形成した。第2の光学異方性層のディスコティック液晶性化合物は±2°の範囲で水平配向していた。

## 【0147】

作製したフジタックTD80UFと第2の光学異方性層の積層体及びフジタックTD80UFを、偏光膜の両面にポリビニルアルコール系接着剤を用いて貼り付け、一体型偏光板を作製した。各フィルムの積層角度は表示装置を上から見た時の左右の方向を基準(0°)にすると、図2中、偏光膜吸収軸104(図1中、13)の軸角度は90°、保護膜遅相軸102及び106の角度は90°に設定した。作製した一体型下側偏光板を、第2の光学異方性層10が上側液晶セル基板8に接するように、液晶表示装置に組み込んだ。

## 【0148】

<作製した液晶表示装置の漏れ光の測定>

この様にして作製した液晶表示装置の透過率の視野角依存性を測定した。仰角は正面から斜め方向へ10°。毎に80°まで、方位角は水平右方向(0°)を基準として10°。毎に360°まで測定した。黒表示時の輝度は正面方向から仰角が増すにつれ、漏れ光透過率も上昇し、仰角60°近傍で最大値をとることがわかった。また黒表示透過率が増すことで、白表示透過率と黒表示透過率の比であるコントラストが悪化することもわかった。そこで、正面の黒表示透過率と仰角60°の漏れ光透過率の最大値で、視野角特性を評価することにした。本実施例での正面透過率は0.05%、仰角60°の漏れ光透過率の最大値は、方位角30°で0.1%であった。

## 【0149】

[実施例2~8、比較例1]

実施例1の第2の光学異方性層の作製に用いた一般式(I)で表される化合物を、第1表の如く変更した以外は、実施例1と同様にして液晶表示装置を作製した。実施例2~8で作製したいずれの第2の光学異方性層も、可視光におけるReおよびRthが、実施例

10

20

30

40

50

1で作製した第2の光学異方性層のそれぞれと同一であった。作製した液晶表示装置の漏れ光の測定値は実施例1と同様である。なお、第1表中に示されている傾斜角及び配向状態は、第2の光学異方性層におけるディスコティック液晶性化合物の傾斜角及び配向状態を表しており、該傾斜角は、エリプソメーター（APE-100、島津製作所（株）製）を用いて観察角度を変えてレターデーションを測定し、屈折率楕円体モデルと仮想し、Designing Concepts of the Discotic Negative Birefringence Compensation Films SID98 DIGESTに記載されている手法で算出した。測定波長は632.8nmである。

【0150】

[比較例2]

第2の光学異方性層を形成しなかった以外は、実施例1と同様にして液晶表示装置を作製し、同様に評価した。

【0151】

<液晶表示装置の評価>

【0152】

【表1】

液晶表示装置	一般式(I)、(II)、又は(III)で表される化合物		傾斜角	配向状態	透過率	
	種類	質量部			正面	仰角60°
実施例1	No. I-5	0.1	0±2°	水平	0.05%	0.1%
実施例2	No. I-6	0.1	0±2°	水平	0.05%	0.1%
参考例3	No. I-14	0.2	0±2°	水平	0.05%	0.1%
実施例4	No. I-30	0.1	0±2°	水平	0.05%	0.1%
実施例5	No. I-41	0.2	0±2°	水平	0.05%	0.1%
実施例6	No. I-45	0.2	0±2°	水平	0.05%	0.1%
実施例7	No. I-51	0.1	0±2°	水平	0.05%	0.1%
実施例8	No. I-56	0.1	0±2°	水平	0.05%	0.1%
比較例1	—	—	シュリーレン欠陥のため測定不可		5%	5.5%
比較例2	第2の光学異方性層を形成しなかった				5%	5.5%

【0153】

上記第1表に示した実施例1～8及び比較例2の結果から判るように、ディスコティック液晶性化合物と、前記一般式(I)、(II)又は(III)で表される化合物を含有する組成物から形成された第2の光学異方性層を有する液晶表示装置は、光学異方性層においてディスコティック液晶性化合物が実質的に水平配向しているため、漏れ光が小さくコントラスト比の高い液晶表示装置を実現できる。一方、第2の光学異方性層を、前記一般式(I)、(II)又は(III)で表される化合物を含有しない組成物から形成した比較例1の液晶表示装置では、ディスコティック液晶性化合物が水平配向せず、シュリーレン欠陥が多数存在する状態であるため、実施例1～8に比べ、漏れ光が大きくコントラスト比の低い液晶表示装置になってしまう。

【図面の簡単な説明】

【0154】

【図1】本発明の液晶表示装置の一例を示す概略図である。

【図2】本発明に使用可能な偏光板の一例を示す概略図である。

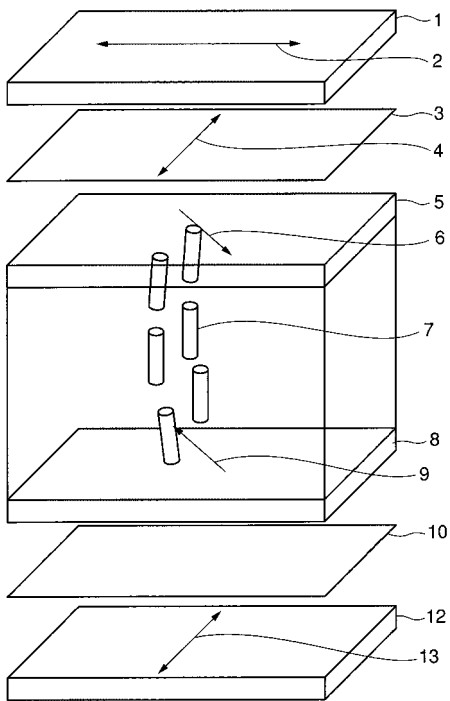
【符号の説明】

【0155】

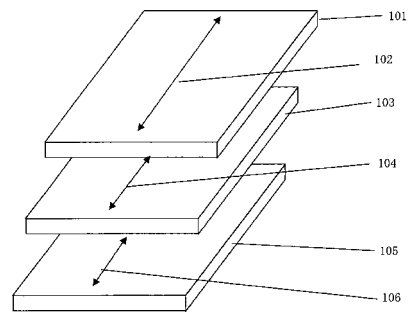


- 1 上側偏光板
- 2 上側偏光板吸収軸
- 3 第1の光学異方性層
- 4 第1の光学異方性層遅相軸の方向
- 5 液晶セル上電極基板
- 6 上基板配向制御方向
- 7 液晶性分子
- 8 液晶セル下電極基板
- 9 下基板配向制御方向
- 10 第2の光学異方性層
- 12 下側偏光板
- 13 下側偏光板吸収軸の方向
- 101 偏光板保護膜
- 102 偏光板保護膜遅相軸の方向
- 103 偏光板偏光膜
- 104 偏光膜吸収軸方向
- 105 偏光板保護膜
- 106 偏光板保護膜遅相軸の方向

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

審査官 高松 大

- (56)参考文献 特開2001-106647(JP,A)  
特開2001-089681(JP,A)  
特開平08-050206(JP,A)  
特開平11-352328(JP,A)  
特開2001-004837(JP,A)  
特開2004-035617(JP,A)  
特開2002-020363(JP,A)  
特開2001-027706(JP,A)  
特開2003-081903(JP,A)  
特開2002-294240(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/139  
G02B 5/30  
G02F 1/13  
G02F 1/1335  
C09K 19/38

专利名称(译)	液晶表示装置		
公开(公告)号	<a href="#">JP4493313B2</a>	公开(公告)日	2010-06-30
申请号	JP2003331269	申请日	2003-09-24
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	森嵩慎一 二村惠朗 上平茂生		
发明人	森嵩 慎一 二村 惠朗 上平 茂生		
IPC分类号	G02F1/139 G02B5/30 G02F1/13 G02F1/1335 C09K19/38 G02F1/13363		
CPC分类号	G02F1/133528 G02F1/13363 G02F1/133634		
FI分类号	G02F1/139 G02B5/30 G02F1/13.500 G02F1/1335.510 C09K19/38		
F-TERM分类号	2H049/BA06 2H049/BA42 2H049/BB49 2H049/BC04 2H049/BC22 2H088/GA02 2H088/HA16 2H088/HA18 2H088/HA28 2H088/JA05 2H088/JA10 2H088/JA11 2H088/KA06 2H088/MA01 2H088/MA02 2H088/MA13 2H091/FA02Y 2H091/FA08X 2H091/FA08Z 2H091/FA11X 2H091/FA41Z 2H091/FA42Z 2H091/FA44Z 2H091/FA45Z 2H091/FC07 2H091/FD08 2H091/FD09 2H091/FD10 2H091/GA16 2H091/HA07 2H091/KA02 2H091/LA12 2H091/LA17 2H091/LA19 2H091/LA30 2H149/AA06 2H149/AB05 2H149/BA02 2H149/DA02 2H149/DB04 2H149/DB15 2H149/EA02 2H149/EA06 2H149/EA19 2H149/FA02X 2H149/FA03W 2H149/FA15Z 2H149/FA24Y 2H149/FA33Y 2H149/FA34Y 2H149/FA53X 2H149/FA57X 2H149/FA58Y 2H149/FA59Y 2H149/FD05 2H149/FD06 2H191/FA22X 2H191/FA22Z 2H191/FA30X 2H191/FA30Z 2H191/FA94X 2H191/FA94Z 2H191/FB02 2H191/FB05 2H191/FB12 2H191/FB22 2H191/FC05 2H191/FC08 2H191/FC33 2H191/FC35 2H191/FD09 2H191/FD12 2H191/HA11 2H191/KA02 2H191/KA06 2H191/LA11 2H191/LA22 2H191/LA25 2H191/PA04 2H191/PA08 2H191/PA74 2H191/PA79 2H191/PA84 2H191/PA86 2H291/FA22X 2H291/FA22Z 2H291/FA30X 2H291/FA30Z 2H291/FA94X 2H291/FA94Z 2H291/FB02 2H291/FB05 2H291/FB12 2H291/FB22 2H291/FC05 2H291/FC08 2H291/FC33 2H291/FC35 2H291/FD09 2H291/FD12 2H291/HA11 2H291/KA02 2H291/KA06 2H291/LA11 2H291/LA22 2H291/LA25 2H291/PA04 2H291/PA08 2H291/PA74 2H291/PA79 2H291/PA84 2H291/PA86 4H027/BA11 4H027/BD07 4H027/BD12 4H027/BD20 4H027/BD21		
其他公开文献	JP2005099248A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种液晶显示装置，其中液晶单元被精确地光学补偿并且可以变薄。一种液晶单元，其中液晶分子在不施加外部电场的非驱动状态下沿基本垂直于基板的方向取向；具有光学负折射率各向异性的液晶单元，(I)，(II)或(III)（其中R和R1至R9各自代表取代基等并且X1至X3各自代表二价连接基团等），并且由含有至少一种选自可见的化合物的组合物形成。并且光学各向异性层相对于光具有10nm或更小的Re。 嵌入图片 嵌入图片 嵌入图片 【选择图】无

一般式 (II a)

