

広視野角位相差フィルム用高分子材料の開発

豊 増 信 之
猪 飼 陽 二 郎
春 成 武
土 井 亨
山 川 浩

Development of Negative Birefringence Polymeric Material for Novel Wide Viewing Angle Retardation Films.

Shinsuke TOYOMASU
Yojiro IKAI
Takeshi HARUNARI
Toru DOI
Hiroshi YAMAKAWA

Improving viewing angles of LCDs is a technical issue of great importance, which improving requires retardation films with negative birefringence. In this paper, *N*-substituted maleimide based copolymer (OPN) films showing negative birefringence are prepared and the optical properties are evaluated. The stacked bilayer films consisting of OPN and polycarbonate films exhibit the retardation independent of viewing angle. The OPN therefore provides a novel retardation film improving viewing angles of LCD-TVs, mobile phones, etc.

1. はじめに

近年、液晶ディスプレイ（LCD）の市場は急速に拡大しつつあるが、応答速度、輝度、コントラスト、視野角改良による高性能化が求められている。特に、液晶TVをはじめとする大画面のLCDにおいては視野角改良が重要な課題になっている。

LCDの視野角を改良するためには、位相差フィルムなどの光学補償フィルムを用いる方法が知られており、これまでに、様々な位相差フィルムが提案されている。その中で、更なる視野角の改良のため、負の複屈折性を示す高分子材料を用いた位相差フィルムが提案されているが、現状、光学特性、耐熱性等の点で必ずしも顧客要求を満足しているとは言えない。そこで、我々は、耐熱性に優れた*N*-置換マレイミド共重合体を基本骨格として、負の複屈折性を示すフィルム用材料OPNを開発した¹⁾。本報告では、OPNの光学特性、

及び広視野角位相差フィルムへの応用例を報告する。

2. LCDの基本構造と視野角依存性²⁾

LCDの基本構造をFig. 1に示す。

LCDの視野角特性は（1）位相差の視野角依存性、及び（2）偏向板からの光漏れにより決まる。まず、位相差の視野角依存性について説明する。透過型LCDを正面から見た場合、バックライトは偏光板を通過した後、直線偏光となる。この直線偏光は、その後、液晶層及び偏光板を通過し、我々はこの状態を明状態として観測する。ここで、液晶分子によって構成される液晶層は光学異方性を示し、見る方向によって複屈折が変化することから視野角依存性が生じる。また、光漏れ現象は、以下の様に説明されている。LCDに用いられている2枚の偏光板を正面から見た場合、これら偏向板の偏光軸は直交しており暗状態を示す。一方、偏光軸から45°傾いた方向から観察する

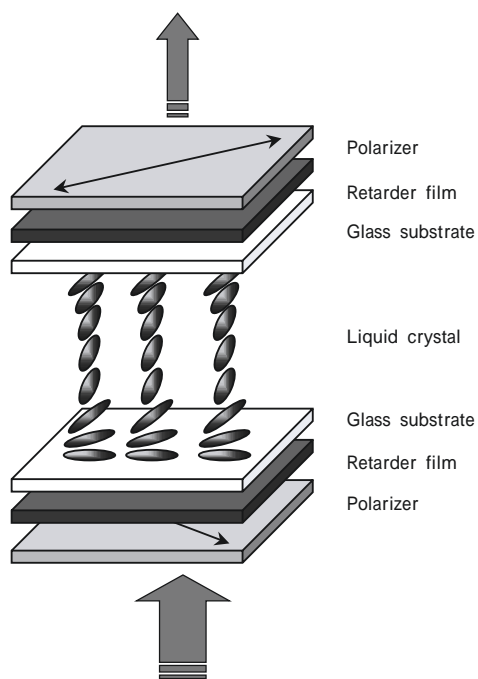


Fig. 1 Structure of liquid crystal displays

と偏光軸の見かけの交差角度が 90° より大きくなるため光漏れを生じる。

上記のようなLCDの視野角依存性を改良する方法として、液晶の駆動モード自体を改良する方法の他、偏光フィルムや位相差フィルムを始めとする光学補償フィルムを用いる方法²⁻¹⁰⁾が提案されている。位相差フィルムを利用する方法では、負の複屈折性フィルム^{4,5,6)}の利用が有効であることが報告されている。

位相差フィルムに利用されるポリマー材料には正または負の複屈折性がある。分子中の分極異方向性が異なる2種類のポリマー (Fig. 2) は、未延伸状態では光学的に等方性であり、どちらも複屈折を示さないが、フィルムの延伸により正または負の複屈折性を示す¹¹⁻¹²⁾。ここで、延伸により分子鎖軸方向の分極率が大きくなるものは正の、分子鎖軸と直交する方向の分極率が大きくなるものは負の複屈折性を示す材料と定義される。

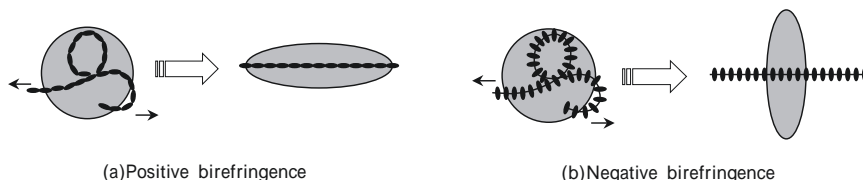


Fig. 2 Intramolecular polarity and birefringence modes in oriented states.

現在、位相差フィルムに用いられているポリカーボネート (PC) や環状オレフィン樹脂は正の複屈折性材料である。一方、負の複屈折性材料としてポリメチルメタクリレート (PMMA) やポリスチレン (PS) などが知られているが耐熱性が不十分である。その為、LCD用フィルムとして実用化に至っておらず、PCフィルムを厚み方向へ特殊な方法により延伸させたもの¹³⁻¹⁴⁾、及びフルオレン骨格を導入したPCフィルム¹⁵⁻¹⁶⁾などが新たに提案されている。

3. 実験

[1] ターゲットポリマーの合成

我々は、負の複屈折性材料として分子設計の自由度が高いN-置換マレイミド共重合体 (Fig. 3) を基本骨格に選定した。更に、ポリマーの分子鎖軸に直交する方向に大きな分極を示す種々のN-置換基を導入したマレイミド共重合体を合成した。

[2] 試料の調製

合成したN-置換マレイミド共重合体を塩化メチレンに溶解し、溶液キャスト法によりフィルムを作成した。このフィルムを物性評価、及び各種延伸評価に供した。フィルムはガラス転移温度 (T_g) 近傍の $145 \sim 160$ において、延伸速度 $5 \sim 100 \text{ mm/min.}$ 、延伸倍率 $1.5 \sim 3$ 倍の範囲において一軸、或いは二軸延伸した。延伸には二軸延伸装置 (株式会社井元製作所製) を用いた。

[3] 物性測定

ガラス転移温度はDSC (セイコー電子工業株式会社製DSC2000) を用いて測定した。全光線透過率及びヘーズ値はJIS K7361-1及びK7136に準拠し、ヘーズメーター (日本電色工業株式会社製NDH1000) を用いて測定した。屈折率及びアッペ数はアッペ屈折計 (株式会社アタゴ製DR-M2) を用いて測定した。光弾性係数計算のための応力値は小型引張り試験機を用いた引張り試験により求めた。また、複屈折は偏光顕微鏡

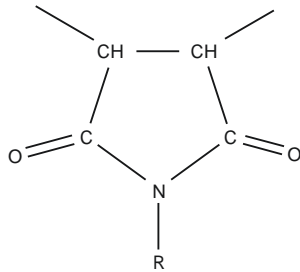


Fig. 3 Chemical structure of *N*-substituted maleimide residues

(株式会社ニコン製Optiphot 2) を用いてSenarmont法¹⁸⁾により測定した。複屈折の正負は偏光顕微鏡を用いた鋭敏色干渉法¹⁸⁾により判定した。分子内の分極率異方性は平均屈折率と複屈折とから計算により求めた¹⁸⁾。フィルム強度と伸びはASTM - D882に準拠し、引張り試験(東洋ポールドウィン製テンシロン)により測定した。延伸フィルムの3次元屈折率、及び位相差量はUniversal-Stage付きの偏光顕微鏡(株式会社ニコン製Optiphot 2)を用いた傾斜複屈折測定法¹⁹⁾及び平行ニコル回転法を利用した自動複屈折計(王子計測器株式会社製KOBRA-WR)により測定した。

4. 結果及び考察

[1] 延伸フィルムの光学特性

N - 置換基が異なる種々のマレイミド共重合体のフィルムについて平均屈折率 \bar{n} と延伸時の配向複屈折 n を測定し、式(1)を用いてフィルムの分極率異方性 Δn を算出した。

$$\Delta n = n \left(\frac{2}{9} \frac{N_A}{M} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \right) \quad (1)$$

ここで、 N_A はアボガドロ数、 ρ は密度、 M は分子量である。 n_x は、ポリマーの分子鎖方向の分極率、 n_y 及び分子鎖に直交する方向の分極率 n_z の差を表し、直交方向の分極率 n_z が大きい場合に負の値を示す。

また、延伸時の応力と配向複屈折の測定結果から式(2)を用いてゴム領域の光弾性係数 (C_r) を算出した。

$$C_r = \frac{\Delta n}{\sigma} \quad (2)$$

ここで σ は延伸時の応力値である。

Fig. 4 に種々のN - 置換マレイミド共重合体の光弾性係数 C_r と分極率異方性 Δn の関係を示す。

特定の置換基を導入することにより Δn が負とな

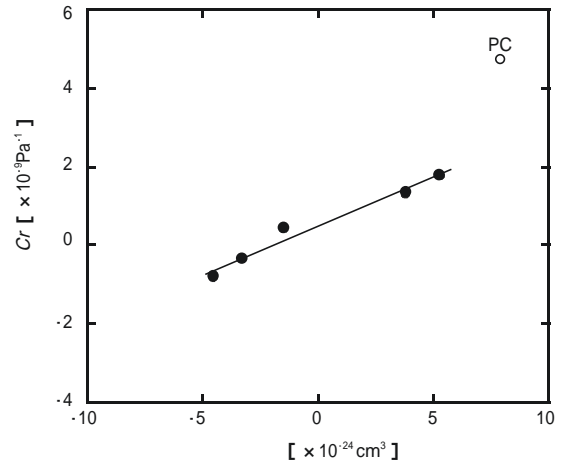


Fig. 4 Stress optical coefficients C_r plotted against intramolecular polarity of *N*-substituted maleimide copolymers

り、これに伴い C_r も負の値を示した。

試作した一連の共重合体において、Fig. 4 中の $\Delta n = -4.5 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ 、 $C_r = -1.1 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ で示される共重合体(OPN)を負の複屈折性材料として選定した。

[2] OPNフィルムの物性

このOPNフィルムの光学特性、耐熱性及び力学的特性を評価した結果をTable 1 に示す。本フィルムのガラス転移温度は135 °Cであり、LCD用フィルムとして実用上問題のない耐熱性、及び透明性を示した。また、引張り強度と伸びは環状オレフィン樹脂と同等であった。

各種条件において延伸したOPNフィルムの3次元屈折率、及び位相差量を測定した結果をTable 2、Fig. 5 に示す。尚、本報告では特に断らない限り、フィルムはx-y面内にあり、z軸方向はフィルムの厚み方向を表す。また、一軸延伸を行う場合、x方向を延伸方向と定義し、2軸延伸における延伸方向はx、及びy方向となる。

Table 1 Physical Properties of an OPN film (100µm)

Transmittance	[%]	90
Haze	[%]	0.6
Refractive index(546nm)	[-]	1.57
Abbe number (ν_d)	[-]	34
Stress optical coef. for rubbery resime C_r	[$\times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$]	-1.1
Stress optical coeff. for glassy resime C_g	[$\times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$]	1.5
Glass transition temperature T_g	[°C]	135
Tensile strength	[MPa]	65
Elongation at break	[%]	3

OPNフィルムの位相差量は式(3)及び式(4)で与えられる。

$$Re_{xy} = (n_x - n_y)d \quad (3)$$

$$Re_{xz} = (n_x - n_z)d \quad (4)$$

ここで Re_{xy} はフィルム面内の位相差量、 Re_{xz} はフィルム面外の位相差量であり、 n_x 及び n_y はフィルム面内の屈折率、 n_z はフィルム面に垂直な方向の屈折率、 d はフィルム厚さである。

OPNフィルムを各種条件下で延伸すると、3次元屈折率は一軸延伸では $n_z > n_x > n_y$ 、二軸延伸では $n_z > n_x = n_y$ となり、OPNフィルムの位相差はFig. 5の負の

領域に位置付けられる。

5. OPNの広視野角位相差フィルム

屈折率成分 n_x, n_y, n_z の大小関係を表す指標の1つに式(5)に示すNz係数がある。

$$Nz = \frac{(n_x - n_z)}{|n_x - n_y|} \quad (5)$$

FujimuraらはNz係数0.5近傍の位相差フィルムの視野角依存性が小さいことを報告している⁴⁾。Nz係数が0.5となる場合、フィルムの3次元屈折率成分は $n_x > n_z > n_y$ かつ、 $n_z = 0.5 \times (n_x + n_y)$ の関係を持つが、この

Table 2 Three-dimensional refractive indices of stretched OPN films

	No.	d (μm)	n_x	n_y	n_z	Nz
Uniaxial stretching	7	65	1.57029	1.56913	1.57029	0
	8	73	1.57030	1.56970	1.57040	0
	11	55	1.57399	1.57045	1.57400	0
	18	76	1.57059	1.56910	1.57061	0
Biaxial stretching	9	30	1.56990	1.56992	1.57049	-30
	10	23	1.57393	1.57397	1.57471	-20
	17	36	1.57200	1.57190	1.57420	-20

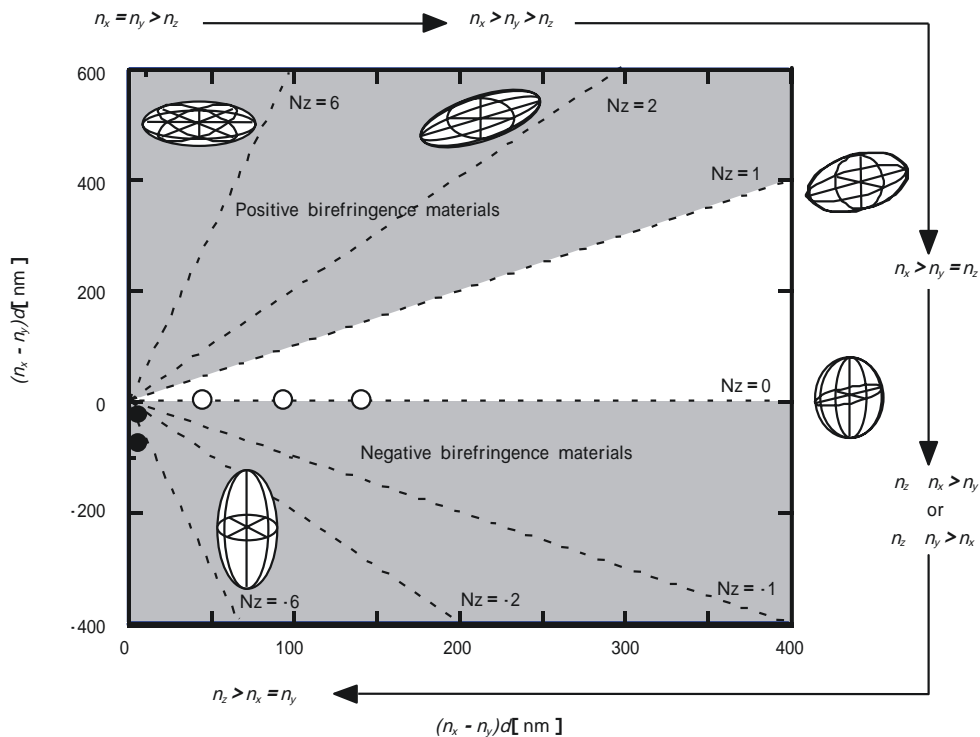


Fig. 5 Three-dimensional refractive indices of OPN films : () biaxial stretched OPN films ; () uniaxial stretched OPN films of OPN ; d: thickness

関係は正の複屈折性フィルム、及び負の複屈折性フィルム単体では容易に実現できていない。

我々は、上記の屈折率特性を有するフィルムを得るため、負の複屈折性を示す上記OPNフィルムと正の複屈折性を示すPCフィルムを貼り合わせ、 N_z 係数が0.5に近い積層フィルムを作製し、その視野角特性を評価した。その結果を以下に示す。

(応用例1) 二軸延伸OPNフィルムと一軸延伸PCフィルムの積層フィルム

二軸延伸OPNフィルムと一軸延伸PCフィルムを積層したフィルムを用い、 $x-y$ 面内、及び $x-z$ 面内において視野角を $0^\circ \sim 50^\circ$ の範囲で変え位相差を測定した。

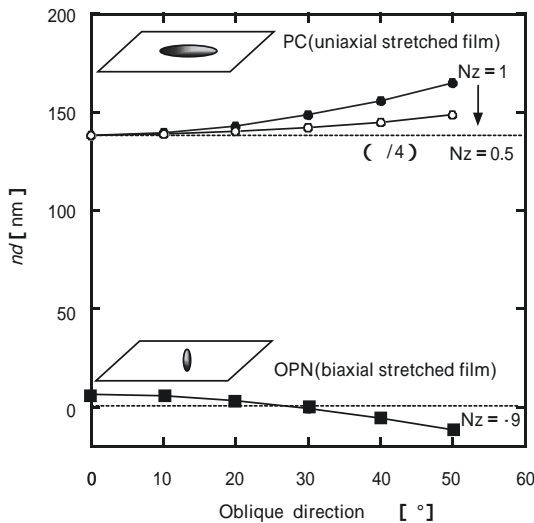


Fig. 6 Viewing angle dependence of retardation: (●) biaxial stretched OPN film; (○) PC $\lambda/4$ plate; (□) stacked film

Fig. 6 に示すように積層フィルムでは位相差の視野角依存性が改善されていることが分かる。更に、視野角を z 軸に対し 30° に固定し、 $x-y$ 面内における観察方向(方位角)を $0 \sim 360^\circ$ の範囲で変えた場合の位相差量を評価した。その結果、位相差量は方位角にも依存せず一定となった (Fig. 7)。

(応用例2) 一軸延伸OPNフィルムと一軸延伸PCフィルムの積層フィルム

一軸延伸OPNフィルムと一軸延伸PCフィルムを積層したフィルムを用いて応用例1と同様に評価した結果、位相差量の視野角依存性が小さいことを確認した。

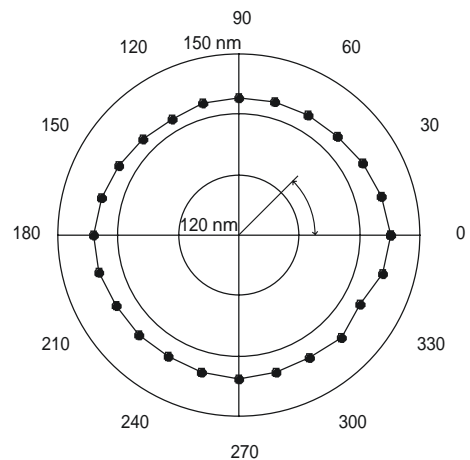


Fig. 7 Observed retardation (nm) of a stacked film from a direction ($\theta = 30^\circ$) on varied azimuth angle. Film : uniaxial stretched PC film and biaxial stretched OPN film.

この際、各フィルムの遅相軸(屈折率が最大になるフィルム面内軸)を一致させるように積層した。(Fig. 8、Fig. 9)。

これらの結果から、OPNフィルムを正の複屈折性フィルムと積層することにより、正の複屈折性フィルム単独では実現が難しい広視野角位相差フィルムが実現出来ることを確認した。

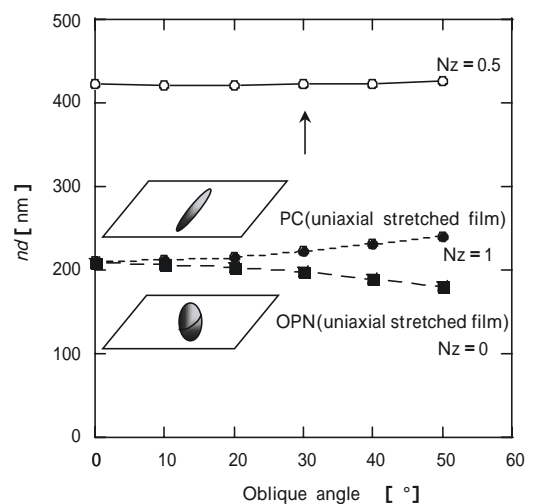


Fig. 8 Viewing angle dependence of retardation: (●) uniaxial stretched OPN film; (○) uniaxial stretched PC film; (□) stacked film

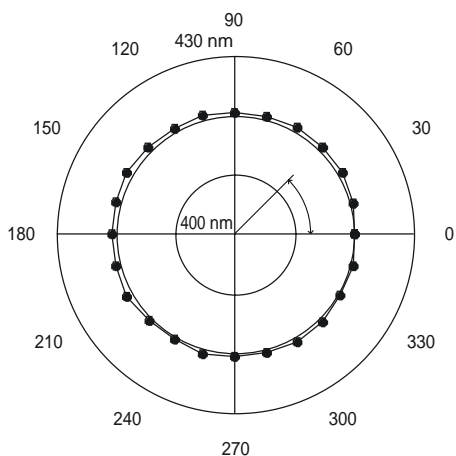


Fig. 9 Observed retardation () of a stacked film from a direction ($\theta = 30^\circ$) on varied azimuth .
Film : uniaxial stretched PC film and uniaxial stretched OPN film

6.まとめ

透明性及び耐熱性に優れ、負の複屈折性を示す高分子材料OPNを開発した。本報告では視野角改良に対するOPNフィルムの応用例を紹介したが、OPNフィルムは偏光板の光漏れ防止にも有効であることを確認している。今後、OPNフィルムが液晶TVをはじめとするLCDの広視野角化に貢献することを期待している。

Reference

- 1) 豊増、猪飼、春成、土井、第12回ポリマー材料フォーラム、87 (2003)
- 2) 山田、山原、液晶、7 (2)、184 (2003)
- 3) 石鍋、内田、液晶、8 (2)、86 (2004)
- 4) Y.Fujimura, et al., *SID 92 Digest*, 397 (1992)
- 5) J.Chen, K.-H.Kim, J. J.Jyu, J.H.Souk, J.R.Kelly, P.J.Bos, *SID 98 Digest*, 315 (1998)
- 6) 吉見、長塚、季刊化学総説、39、162 (1998)
- 7) K.Ohmuro, S.Kataoka, T.Sasaki, Y.Koike, *SID 97 Digest*, 845 (1997)
- 8) T.Ishinabe, T.Miyashita, T.Uchida, *SID 00 Digest*, 1094 (2000)
- 9) T.Ishinabe, T.Miyashita, T.Uchida, Y.Fujimura, *Proc. of IDW 01*, 485 (2001)
- 10) T.Ishinabe, T.Miyashita, T.Uchida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, 4553 (2002)
- 11) 高分子実験学、17、388 (1984)
- 12) 沖中、鈴木ら、*Polymer Preprints, Japan*、39 (10)、3824 (1990)
- 13) 特開平5 - 1 1 1 1 5
- 14) 特開2 0 0 1 - 1 9 4 5 3 0
- 15) 特開2 0 0 2 - 2 2 1 6 2 2
- 16) 特開平4 - 3 0 5 6 0 2
- 17) 特開2 0 0 0 - 2 0 6 3 2 8
- 18) 粟屋、高分子素材の偏光顕微鏡入門、75 (2001)
- 19) 小池、高分子の光物性、14 (1994)

著者		著者		著者		著者	
氏名	豊増信之 Shinsuke TOYOMASU	氏名	猪飼陽二郎 Yojiro IKAI	氏名	春成武 Takeshi HARUNARI	氏名	土井亨 Toru DOI
入社	昭和62年4月1日	入社	平成13年4月1日	入社	平成4年4月1日	入社	昭和63年4月1日
所属	四日市研究所 新規分野 光学材料グループ 主任研究員	所属	四日市研究所 新規分野 光学材料グループ 副主任研究員	所属	四日市研究所 新規分野 光学材料グループ 主任研究員	所属	四日市研究所 新規分野 光学材料グループ 主任研究員

著者
氏名 山川 浩
Hiroshi YAMAKAWA
入社 昭和59年4月2日
所属 四日市研究所
新規分野
光学材料グループ
グループリーダー、
主席研究員