

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A) (11)特許出願公開番号

特開2002 - 275285

(P2002 - 275285A)

(43)公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C 0 8 J 5/18	CEY	C 0 8 J 5/18	2 H 0 9 0
C 0 8 F 2/00		C 0 8 F 2/00	C 4 F 0 7 1
			Z 4 J 0 1 1
20/20		20/20	4 J 1 0 0
20/26		20/26	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 13数) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2001 - 365085(P2001 - 365085)	(71)出願人	000002141 住友ベークライト株式会社 東京都品川区東品川2丁目5番8号
(22)出願日	平成13年11月29日(2001.11.29)	(72)発明者	松田 豊 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2000 - 365751(P2000 - 365751)	(72)発明者	田中 順二 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内
(32)優先日	平成12年11月30日(2000.11.30)		
(33)優先権主張国	日本(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2000 - 365752(P2000 - 365752)		
(32)優先日	平成12年11月30日(2000.11.30)		
(33)優先権主張国	日本(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2000 - 398852(P2000 - 398852)		
(32)優先日	平成12年12月27日(2000.12.27)		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学用高分子シートの製造方法及びこの方法を用いて製造された表示素子用基板

(57)【要約】

【課題】 レジストの除去に使用される溶剤やフォトリソグラフィの現像液、さらに表示素子に用いられる液晶ミクスチャーに対しても耐性を持つ上にさらに、平坦性や光学特性の向上、並びに真空雰囲気下に於けるガス発生を低減した高分子シートを提供する。

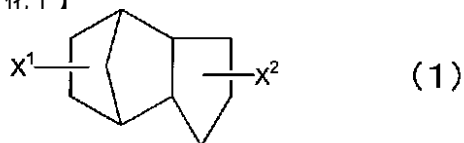
【解決手段】 2又は3官能のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するモノマーを架橋させて得られる光学用高分子シートの製造方法において、ラマンスペクトルにおけるアクリロイル基又はメタクリロイル基の、C=Oを示す吸収ピークとC=Cを示す吸収ピークの面積比から求められる反応率が20～55%の時に、第一段の架橋反応を停止させ、応力を緩和させた状態でさらに熱を加えて第二段の架橋反応を起こさせることによって、架橋反応率を75%以上に高める。

【特許請求の範囲】

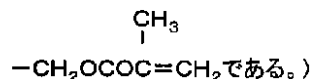
【請求項 1】 2 又は 3 官能のアクリロイル基及び / 又はメタクリロイル基を有するモノマーを架橋させて得られる光学用高分子シートの製造方法において、ラマンスペクトルにおけるアクリロイル基又はメタクリロイル基の、 $C=O$ を示す吸収ピークと $C=C$ を示す吸収ピークの面積比から求められる反応率が 20 ~ 55 % の時に、第一段の架橋反応を停止させ、応力を緩和させた状態でさらに熱を加えて第二段の架橋反応を起こさせることによって、架橋反応率を 75 % 以上に高めることを特徴とする光学用高分子シートの製造方法。

【請求項 2】 前記 2 又は 3 官能のアクリロイル基及び / 又はメタクリロイル基を有するモノマーが一般式 (1) で示される請求項 1 記載の光学用高分子シートの製造方法。

*【化 1】



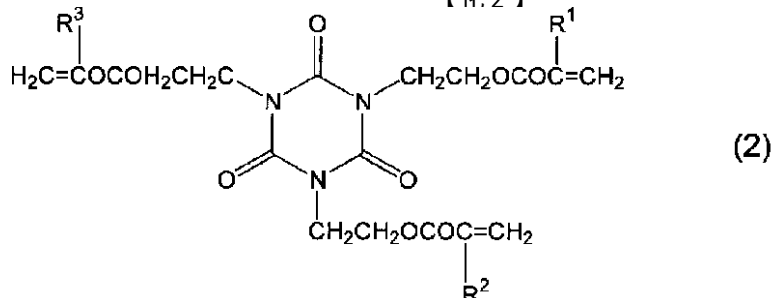
(一般式 (1) 中、 X^1 、 X^2 は、 $-CH_2OCOC(=CH_2)CH_3$ または



$-CH_2OCOC(=CH_2)CH_3$ である。)

【請求項 3】 前記 2 又は 3 官能のアクリロイル基及び / 又はメタクリロイル基を有するモノマーが一般式 (2) で示される請求項 1 記載の光学用高分子シートの製造方法。

*【化 2】

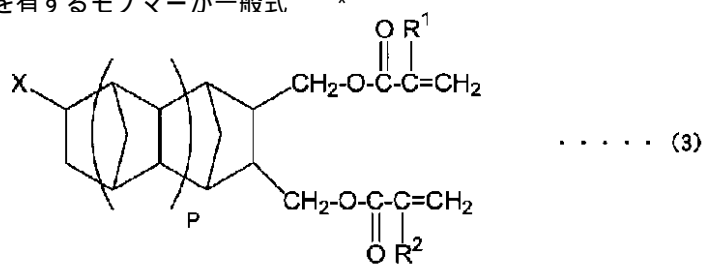


(一般式 (2) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 の各々は -H または $-CH_3$ である)

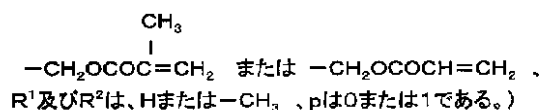
【請求項 4】 前記 2 又は 3 官能のアクリロイル基及び / 又はメタクリロイル基を有するモノマーが一般式

* (3) で示される請求項 1 記載の光学用高分子シートの製造方法。

*【化 3】



(一般式 (1) 中、 X は、 H 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2OH$ 、 NH_2 、

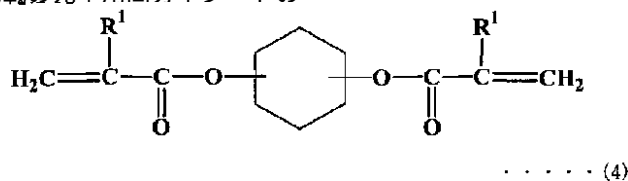


$-CH_2OCOC(=CH_2)CH_3$ または $-CH_2OCOC(=CH_2)CH_3$ 、 R^1 及び R^2 は、 H または $-CH_3$ 、 p は 0 または 1 である。)

【請求項 5】 前記 2 又は 3 官能のアクリロイル基及び / 又はメタクリロイル基を有するモノマーが一般式 (4) で示される請求項 1 記載の光学用高分子シートの

製造方法。

*【化 4】



3

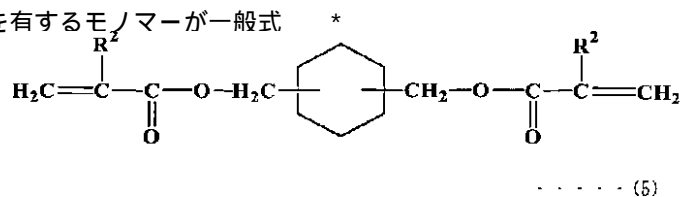
4

(式(4)において、 R^1 は水素原子又はメチル基である。)

【請求項6】 前記2又は3官能のアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を有するモノマーが一般式

* (5) で示される請求項1記載の光学用高分子シートの製造方法。

【化5】

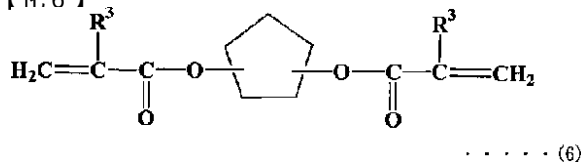


(式(5)において、 R^2 は水素原子又はメチル基である。)

【請求項7】 前記2又は3官能のアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を有するモノマーが一般式

(6) で示される請求項1記載の光学用高分子シートの製造方法。

【化6】

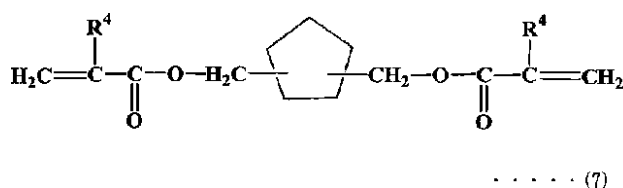


* (式(6)において、 R^3 は水素原子又はメチル基である。)

【請求項8】 前記2又は3官能のアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を有するモノマーが一般式

(7) で示される請求項1記載の光学用高分子シートの製造方法。

【化7】

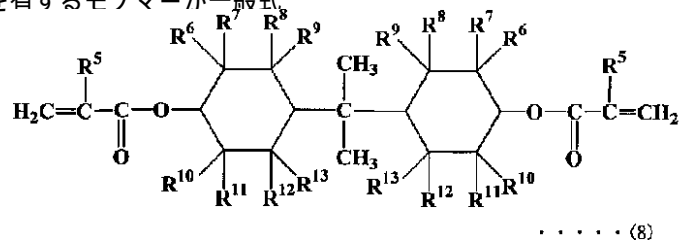


(式(7)において、 R^4 は水素原子又はメチル基である。)

【請求項9】 前記2又は3官能のアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を有するモノマーが一般式

(8) で示される請求項1記載の光学用高分子シートの製造方法。

【化8】

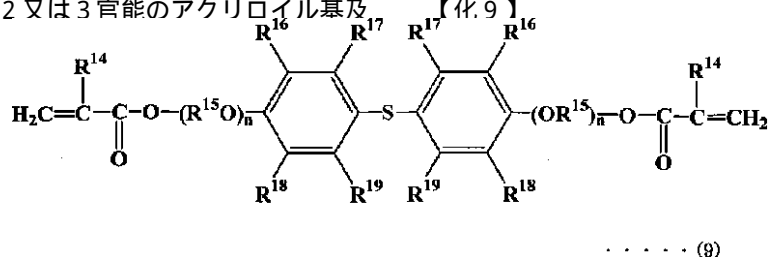


(式(8)において、 R^5 は水素原子又はメチル基、 $R^6 \sim R^{13}$ は水素原子又は炭素数1～16の炭化水素基であり、それぞれ同一でも異なっていても良い。)

び／又はメタクリロイル基を有するモノマーが一般式 (9) で示される請求項1記載の光学用高分子シートの製造方法。

【請求項10】 前記2又は3官能のアクリロイル基及び

【化9】

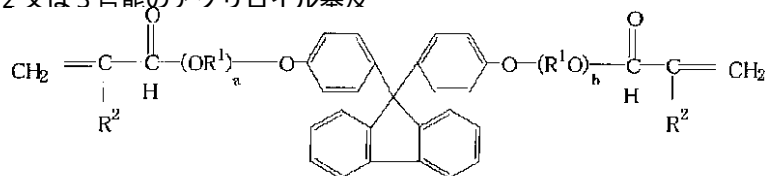


5

6

(式(9)において、 R^{14} は水素原子又はメチル基、 R^{15} はアルキレン基、 $R^{16} \sim R^{19}$ は水素原子又は炭素数1～16の炭化水素基であり、それぞれ同一でも異なっても良い。 n は0～2の整数である。)

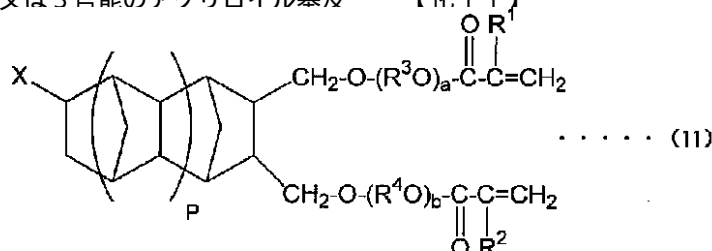
【請求項11】 前記2又は3官能のアクリロイル基及*



..... (10)

(式(10)において、 R^1 はアルキレン基、 R^2 は水素原子又はメチル基、 a 及び b はそれぞれ独立に1～5の整数である。)

【請求項12】 前記2又は3官能のアクリロイル基及*



..... (11)

(一般式(11)中、 X は、 H 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2OH$ 、 NH

CH_3
 $-CH_2OCOC=CH_2$ または $-CH_2OCOCH=CH_2$ 、
 R^1 及び R^2 は、 H または $-CH_3$ 、 R^3 および R^4 は、アルキレン基、
 p は0または1である。)

【請求項13】 第1段の架橋反応が電子線による架橋であることを特徴とする請求項1～12記載の光学用高分子シートの製造方法。

【請求項14】 第1段の架橋反応が熱による架橋であることを特徴とする請求項1～12記載の光学用高分子シートの製造方法。

【請求項15】 第1段の架橋反応が紫外線による架橋であることを特徴とする請求項1～12記載の光学用高分子シートの製造方法。

【請求項16】 請求項1～15のいずれか1項に記載の光学用高分子シートを使用してなる表示素子用基板。

【請求項17】 請求項1～15のいずれか1項に記載の光学用高分子シートを使用してなる薄膜トランジスタ表示素子用基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は薄膜トランジスタ(以下、TFTと略す)、エレクトロルミネッセンス(EL)等の表示素子用基板およびに用いられる光学用高分子シートに関するものである。

【0002】

*びノ又はメタクリロイル基を有するモノマーが一般式(10)で示される請求項1記載の光学用高分子シートの製造方法。

【化10】

*びノ又はメタクリロイル基を有するモノマーが一般式(11)で示される請求項1記載の光学用高分子シートの製造方法。

【化11】

【従来の技術】液晶、プラズマディスプレイ、エレクトロルミネッセンス(EL)、蛍光表示管、発光ダイオード等のディスプレイ基材としてはガラス板が多く用いられている。しかし、大面積化を考えた場合、割れ易い、曲げられない、比重が大きく軽量化に不向き等の問題から、近年、ガラス板の代わりにプラスチック素材を用いる試みが数多く行われるようになってきた。これらのプラスチック素材は、ガラス板に比べ耐溶剤性、耐液晶性、耐熱性等に劣るため、種々の無機及びノ又は有機質バリアー層を設けることでこれらの欠点を補う試みがなされているものの、特にTFT液晶表示基板の製造工程においては、例えばTN、STNなどの液晶表示基板とは異なり、レジストの除去に使用される溶剤やフォトリソグラフィーの現像液、さらに表示素子に用いられる液晶ミクスチャーに対しても耐性が必要とされる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこれらの耐性を持つ上にさらに、平坦性や光学特性の向上、並びに真空雰囲気下に於けるガス発生(以下アウトガスという)の低減を目指した。

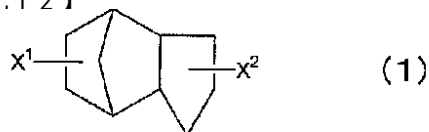
【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

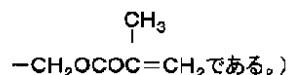
(1) 2又は3官能のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するモノマーを架橋させて得られる光学用高分子シートの製造方法において、ラマンスペクトルにおけるアクリロイル基又はメタクリロイル基の、 $C=O$ を示す吸収ピークと $C=C$ を示す吸収ピークの面積比から求められる反応率が20～55%の時に、第一段の架橋反応を停止させ、応力を緩和させた状態でさらに熱を加えて第二段の架橋反応を起こさせることによって、架橋反応率を75%以上に高めることを特徴とする光学用高分子シートの製造方法。

【0005】(2) 前記2又は3官能のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するモノマーが一般式(1)で示される(1)の光学用高分子シートの製造方法。

*【化12】

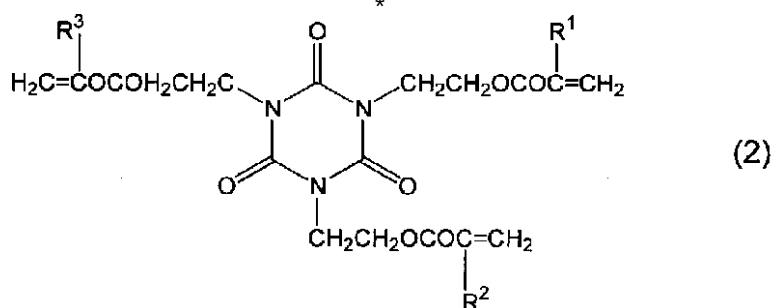


(一般式(1)中、 X^1 、 X^2 は、 $-CH_2OCOC(=CH_2)CH_2-$ または



【0006】(3) 前記2又は3官能のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するモノマーが一般式(2)で示される(1)の光学用高分子シートの製造方法。

【化13】

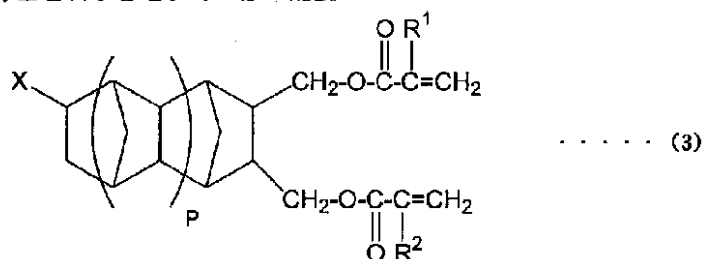


(一般式(2)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 の各々は、 $-H$ または $-CH_3$ である)

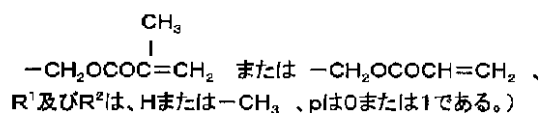
【0007】(4) 前記2又は3官能のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するモノマーが一般式*

*(3)で示される(1)の光学用高分子シートの製造方法。

【化14】



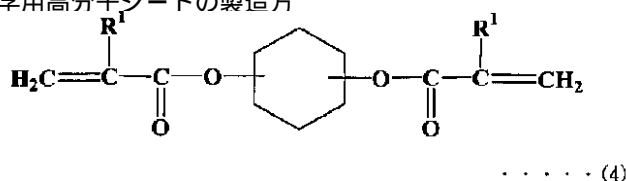
(一般式(1)中、 X は、 H 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2OH$ 、 NH_2 、



【0008】(5) 前記2又は3官能のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するモノマーが一般式(4)で示される(1)の光学用高分子シートの製造方

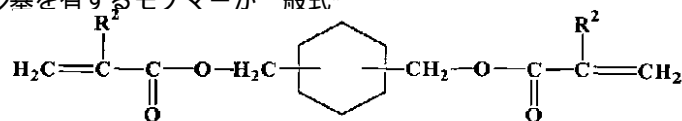
法。

【化15】



(式(4)において、 R^1 は水素原子又はメチル基である。)

【0009】(6)前記2又は3官能のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するモノマーが一般式*



.....(5)

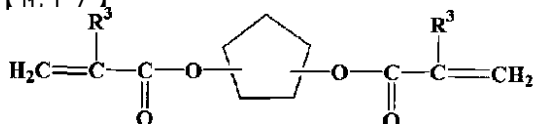
* (5)で示される(1)の光学用高分子シートの製造方法。

【化16】

(式(5)において、 R^2 は水素原子又はメチル基である。)

【0010】(7)前記2又は3官能のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するモノマーが一般式(6)で示される(1)の光学用高分子シートの製造方法。

【化17】



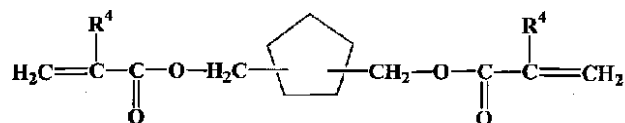
20

.....(6)

* (式(6)において、 R^3 は水素原子又はメチル基である。)

【0011】(8)前記2又は3官能のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するモノマーが一般式(7)で示される(1)の光学用高分子シートの製造方法。

【化18】



.....(7)

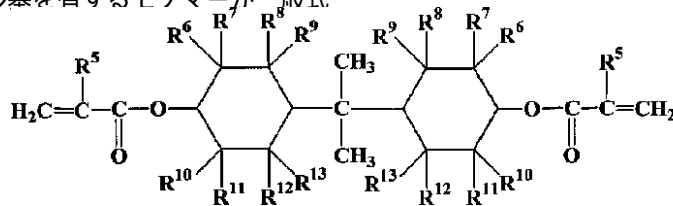
(式(7)において、 R^4 は水素原子又はメチル基である。)

【0012】(9)前記2又は3官能のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するモノマーが一般式

30

(8)で示される(1)の光学用高分子シートの製造方法。

【化19】

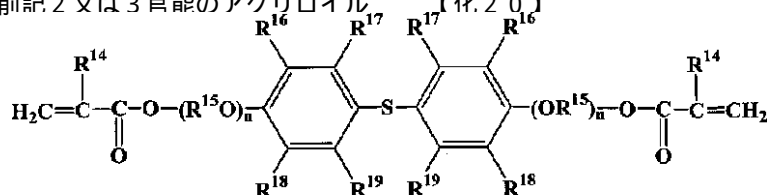


.....(8)

(式(8)において、 R^5 は水素原子又はメチル基、 $R^6 \sim R^{13}$ は水素原子又は炭素数1~16の炭化水素基であり、それぞれ同一でも異なっても良い。)

【0013】(10)前記2又は3官能のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するモノマーが一般式(9)で示される(1)の光学用高分子シートの製造方法。

【化20】



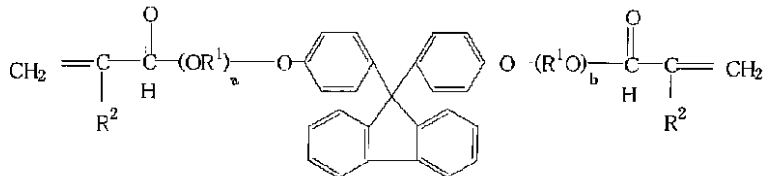
.....(9)

11

12

(式(9)において、 R^{14} は水素原子又はメチル基、 R^{15} はアルキレン基、 $R^{16} \sim R^{19}$ は水素原子又は炭素数1～16の炭化水素基であり、それぞれ同一でも異なっても良い。 n は0～2の整数である。)

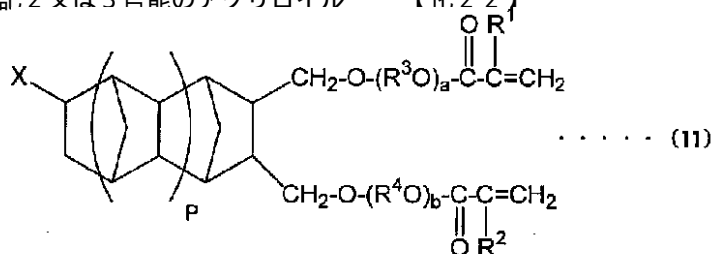
【0014】(11)前記2又は3官能のアクリロイル*



..... (10)

(式(10)において、 R^1 はアルキレン基、 R^2 は水素原子又はメチル基、 a 及び b はそれぞれ独立に1～5の整数である。)

【0015】(12)前記2又は3官能のアクリロイル*



..... (11)

(一般式(11)中、 X は、 H 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2OH$ 、 NH

CH_3
 $-CH_2OCOC=CH_2$ または $-CH_2OCOCH=CH_2$ 、
 R^1 及び R^2 は、 H または $-CH_3$ 、 R^3 および R^4 は、アルキレン基、
 p は0または1である。)

【0016】(13)第1段の架橋反応が電子線による架橋であることを特徴とする(1)～(12)の光学用高分子シートの製造方法。

(14)第1段の架橋反応が熱による架橋であることを特徴とする(1)～(12)の光学用高分子シートの製造方法。

(15)第1段の架橋反応が紫外線による架橋であることを特徴とする(1)～(12)の光学用高分子シートの製造方法。

(16)(1)～(15)項のいずれか1項に記載の光学用高分子シートを使用してなる表示素子用基板。

(17)(1)～(15)項のいずれか1項に記載の光学用高分子シートを使用してなる薄膜トランジスタ表示素子用基板。である。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明は、2又は3官能のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するモノマーを架橋させて得られる光学用高分子シートの製造方法において、架橋反応の途中で成形時の応力を一旦緩和し、応力緩和状態で更に反応率を高めることを特徴とするも

*基及び/又はメタクリロイル基を有するモノマーが一般式(10)で示される(1)の光学用高分子シートの製造方法。

【化21】

*基及び/又はメタクリロイル基を有するモノマーが一般式(11)で示される(1)の光学用高分子シートの製造方法。

【化22】

のである。一般に、架橋反応率が低い場合には、真空時のアウトガス成分として未反応モノマーや残存溶剤等が発生し、後の真空工程に悪影響を与える。また、成形時の応力をそのまま保持して架橋反応率を高くした場合には、アウトガス成分は低くなるものの、特に高視野角でのリタデーション値が高くなり、光学特性の低いシートとなってしまう。そこで、反応を2段階とし、第1段階でシートとしての形状が保たれる程度の架橋反応を行い、一度型等の成形状態からシートをはずし、成形応力を緩和させた状態でさらに架橋反応率を高める方法を考案した。しかし、架橋反応率が低すぎる時点で応力を緩和させると、しばしば第2段階の架橋反応時にシートに反りやうねりが発生し、平坦性が損なわれることがわかった。そこで、何らかの方法で反応率を測定し、第1段の反応率をどの程度とし、第2段の反応率をどこまで高めたらよいか種々の検討を行うこととした。

【0018】反応率の測定法としては、ラマン効果によって発生する散乱光のスペクトル分析を行うことで、架橋物中のアクリロイル基又はメタクリロイル基の、 $C=O$ を示す吸収ピークと $C=C$ を示す吸収ピークの面積比

を算出して、反応率を測定することとした。種々の検討の結果、この値が 20 ~ 55 % となったときに第 1 段の架橋反応を終了し、応力緩和後さらに 75 % 以上まで架橋反応を進めることで、平坦性、光学特性、アウトガスが共に優れた光学用高分子シートを製造することができた。なお、本発明の第 1 段の架橋反応については、電子線による架橋、熱による架橋、紫外線による架橋等、特に限定はしない。

【0019】

【実施例】以下、実施例に従い、説明する。なお、反応率は、日本分光社製 FT ラマンシステムを用いて測定した。

<実施例 1> 一般式 (1) の X^1 および X^2 が共に $-CH_2OCCOCHCH_2-$ であるジアクリレートモノマー (東亜合成製) 10 g に、0.1 g のイルガキア 184 (チバスペシャリティケミカル製) を添加して調製したワニス を、50 ~ 70 °C で 10 ~ 20 分撪拌した後、離型処理したガラス板上に作成した厚み 0.4 mm の枠内のワニスを注入した。上部より離型処理したガラスをのせた後、第 1 段の架橋反応法として 250 mJ/cm² の UV 光を照射して硬化させ、ガラスから剥離してシートを得た。このときの反応率は約 25 % であった。次に第 2 段の架橋反応としてステンレス板上、250 °C の雰囲気中に 3 時間熱処理し、反応率を約 75 % とした。

【0020】<実施例 2> 第 1 段の架橋反応法として 500 mJ/cm² の UV 光を照射して、反応率約 35 % のシートを得た。さらに、第 2 段の架橋反応として 300 °C 3 時間の熱処理を行い、反応率を約 84 % とした。他は、実施例 1 と同様の方法で作製した。

<実施例 3> 第 1 段の架橋反応法として 1000 mJ/cm² の UV 光を照射して、反応率約 45 % のシートを得た。さらに、第 2 段の架橋反応として 300 °C 3 時間の熱処理を行い、反応率を約 85 % とした。他は、実施例 1 と同様の方法で作製した。

<実施例 4> 第 1 段の架橋反応法として 3000 mJ/cm² の UV 光を照射して、反応率約 55 % のシートを得た。さらに、第 2 段の架橋反応として 300 °C 3 時間の熱処理を行い、反応率を約 86 % とした。他は、実施例 1 と同様の方法で作製した。

【0021】<実施例 5> 一般式 (1) の X^1 および X^2 が共に $-CH_2OCCOCHCH_2-$ であるジアクリレートモノマー (東亜合成製) 10 g に、過氧化物架橋剤として、0.2 g のパーヘキサ 25 B (四国化成製) を添加して調製したワニスを、50 ~ 70 °C で 10 ~ 20 分撪拌した後、離型処理したガラス板上に作成した厚み 0.4 mm の枠内のワニスを注入した。上部より離型処理したガラスをのせた後、第 1 段の架橋反応法として 110 °C に設定した乾燥機に 3 時間いれて硬化させた。硬化終了後、ガラス板から剥離してシートを得た。このときの反応率は約 43 % であった。さらに第 2 段の架橋反応としてス

テンレス板上、300 °C の雰囲気中に 3 時間熱処理して、反応率を 86 % とした。

【0022】<実施例 6> 一般式 (1) の X^1 および X^2 が共に $-CH_2OCCOCHCH_2-$ であるジアクリレートモノマー (東亜合成製) 10 g を、離型処理したガラス板上に作成した厚み 0.4 mm の枠内に注入し、上部より離型処理したガラス板をのせた後、第 1 段の架橋反応法として上部より約 500 kGy の電子線を照射して硬化した。硬化終了後、ガラス板から剥離してシートを得た。このときの反応率は約 36 % であった。さらに第 2 段の架橋反応としてステンレス板上、300 °C の雰囲気中に 3 時間熱処理し、反応率を 85 % とした。

【0023】<実施例 7> 一般式 (2) の R^1 、 R^2 、 R^3 の各々が $-H$ であるイソシアヌル酸 EO 変性トリアクリレート (東亜合成製) 10 g に 0.1 g のイルガキア 184 (チバスペシャリティケミカル製) を添加して調製したワニスを、50 ~ 70 °C で 10 ~ 20 分撪拌した後、離型処理したガラス板上に作成した厚み 0.4 mm の枠内のワニスを注入した。上部より離型処理したガラスをのせた後、第 1 段の架橋反応法として 500 mJ/cm² の UV 光を照射して硬化させ、ガラスから剥離してシートを得た。このときの反応率は約 37 % であった。次に第 2 段の架橋反応としてステンレス板上、300 °C の雰囲気中に 3 時間熱処理し、反応率を約 88 % とした。

【0024】<実施例 8> 一般式 (3) において、 X 、 R^1 、 R^2 がすべて水素で、 p が 0 である構造を持つアクリレート (クラレ製) 10 g に 0.1 g のイルガキア 184 (チバスペシャリティケミカル製) を添加して調製したワニスを、50 ~ 70 °C で 10 ~ 20 分撪拌した後、離型処理したガラス板上に作成した厚み 0.4 mm の枠内のワニスを注入した。上部より離型処理したガラスをのせた後、第 1 段の架橋反応法として 500 mJ/cm² の UV 光を照射して硬化させ、ガラスから剥離してシートを得た。このときの反応率は約 36 % であった。次に第 2 段の架橋反応としてステンレス板上、300 °C の雰囲気中に 3 時間熱処理し、反応率を約 91 % とした。

【0025】<実施例 9> 一般式 (3) において、 X が $-CH_2OCCOCH=CH_2-$ 、 R^1 、 R^2 が共に水素で、 p が 0 である構造を持つアクリレート (クラレ製) 10 g に 0.1 g のイルガキア 184 (チバスペシャリティケミカル製) を添加して調製したワニスを、50 ~ 70 °C で 10 ~ 20 分撪拌した後、離型処理したガラス板上に作成した厚み 0.4 mm の枠内のワニスを注入した。上部より離型処理したガラスをのせた後、第 1 段の架橋反応法として 500 mJ/cm² の UV 光を照射して硬化させ、ガラスから剥離してシートを得た。このときの反応率は約 39 % であった。次に第 2 段の架橋反応としてステンレス板上、300 °C の雰囲気中に 3 時間熱処理し、反応率を約 94 % とした。

【0026】＜実施例10＞一般式(3)において、 X 、 R^1 、 R^2 がすべて水素で、 p が1である構造を持つアクリレート(クラレ製)10gに0.1gのイルガキア184(チバスペシャリティケミカル製)を添加して調製したワニスを、50～70℃で10～20分撪拌した後、離型処理したガラス板上に作成した厚み0.4mmの枠内のワニスを注入した。上部より離型処理したガラスをのせた後、第1段の架橋反応法として500mJ/cm²のUV光を照射して硬化させ、ガラスから剥離してシートを得た。このときの反応率は約38%であった。次に第2段の架橋反応としてステンレス板上、300の雰囲気中に3時間熱処理し、反応率を約93%とした。

【0027】＜実施例11＞一般式(3)において、 X が $-CH_2OC(=O)CH=CH_2$ 、 R^1 、 R^2 が共に水素で、 p が1である構造を持つアクリレート(クラレ製)10gに0.1gのイルガキア184(チバスペシャリティケミカル製)を添加して調製したワニスを、50～70℃で10～20分撪拌した後、離型処理したガラス板上に作成した厚み0.4mmの枠内のワニスを注入した。上部より離型処理したガラスをのせた後、第1段の架橋反応法として500mJ/cm²のUV光を照射して硬化させ、ガラスから剥離してシートを得た。このときの反応率は約25%であった。次に第2段の架橋反応としてステンレス板上、300の雰囲気中に3時間熱処理し、反応率を約85%とした。

【0028】＜実施例12＞一般式(4)の R^1 が水素原子である1,3-シクロヘキサジオールジアクリレートモノマー(東亜合成製)10gを80～100℃で加熱溶解した後、0.1gのイルガキア184(チバスペシャリティケミカル製)を添加して調製したワニスを、80～100℃で10～20分撪拌した後、離型処理したガラス板上に作成した厚み0.4mmの枠内のワニスを注入した。上部より離型処理したガラスをのせた後、第1段の架橋反応法として500mJ/cm²のUV光を照射して硬化させ、ガラスから剥離してシートを得た。このときの反応率は約35%であった。次に第2段の架橋反応としてステンレス板上、300の雰囲気中に3時間熱処理し、反応率を約92%とした。

【0029】＜実施例13＞一般式(5)の R^2 が水素原子である1,2-シクロヘキサジメタノールジアクリレートモノマー(東亜合成製)10gを80～100℃で加熱溶解した後、0.1gのイルガキア184(チバスペシャリティケミカル製)を添加して調製したワニスを、80～100℃で10～20分撪拌した後、離型処理したガラス板上に作成した厚み0.4mmの枠内のワニスを注入した。上部より離型処理したガラスをのせた後、第1段の架橋反応法として500mJ/cm²のUV光を照射して硬化させ、ガラスから剥離してシートを得た。このときの反応率は約37%であった。次に第

2段の架橋反応としてステンレス板上、300の雰囲気中に3時間熱処理し、反応率を約90%とした。

【0030】＜実施例14＞一般式(6)の R^3 が水素原子である1,3-シクロペンタンジオールジアクリレートモノマー(東亜合成製)10gを80～100℃で加熱溶解した後、0.1gのイルガキア184(チバスペシャリティケミカル製)を添加して調製したワニスを、80～100℃で10～20分撪拌した後、離型処理したガラス板上に作成した厚み0.4mmの枠内のワニスを注入した。上部より離型処理したガラスをのせた後、第1段の架橋反応法として500mJ/cm²のUV光を照射して硬化させ、ガラスから剥離してシートを得た。このときの反応率は約41%であった。次に第2段の架橋反応としてステンレス板上、300の雰囲気中に3時間熱処理し、反応率を約95%とした。

【0031】＜実施例15＞一般式(7)の R^4 が水素原子である1,3-シクロペンタンジメタノールジアクリレートモノマー(東亜合成製)10gを80～100℃で加熱溶解した後、0.1gのイルガキア184(チバスペシャリティケミカル製)を添加して調製したワニスを、80～100℃で10～20分撪拌した後、離型処理したガラス板上に作成した厚み0.4mmの枠内のワニスを注入した。上部より離型処理したガラスをのせた後、第1段の架橋反応法として500mJ/cm²のUV光を照射して硬化させ、ガラスから剥離してシートを得た。このときの反応率は約42%であった。次に第2段の架橋反応としてステンレス板上、300の雰囲気中に3時間熱処理し、反応率を約96%とした。

【0032】＜実施例16＞一般式(8)の $R^5 \sim R^{13}$ が水素原子である4,4'-(1-メチルエチリデン)ビスシクロヘキサノールジアクリレートモノマー(東亜合成製)10gを120～140℃で加熱溶解した後、0.1gのイルガキア184(チバスペシャリティケミカル製)を添加して調製したワニスを、120～140℃で10～20分撪拌した後、離型処理したガラス板上に作成した厚み0.4mmの枠内のワニスを注入した。上部より離型処理したガラスをのせた後、第1段の架橋反応法として500mJ/cm²のUV光を照射して硬化させ、ガラスから剥離してシートを得た。このときの反応率は約33%であった。次に第2段の架橋反応としてステンレス板上、300の雰囲気中に3時間熱処理し、反応率を約85%とした。

【0033】＜実施例17＞一般式(9)の R^{14} 及び $R^{16} \sim R^{19}$ が水素原子、 R^{15} がエチレン基であるビス「4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル」スルフィドジアクリレートモノマー(東亜合成製)10gを120～140℃で加熱溶解した後、0.1gのイルガキア184(チバスペシャリティケミカル製)を添加して調製したワニスを、120～140℃で10～20分撪拌した後、離型処理したガラス板上に作成した厚み0.4

mmの枠内のワニスを注入した。上部より離型処理したガラスをのせた後、第1段の架橋反応法として500mJ/cm²のUV光を照射して硬化させ、ガラスから剥離してシートを得た。このときの反応率は約29%であった。次に第2段の架橋反応としてステンレス板上、300の雰囲気中に3時間熱処理し、反応率を約84%とした。

【0034】<実施例18>一般式(10)において、R¹がエチレン基、R²がすべて水素 a及びbが1である構造を持つアクリレート(東亜合成製)10gに0.1gのイルガキア184(チバスペシャリティケミカル製)を添加して調製したワニスを、10~20分撹拌した後、離型処理したガラス板上に作成した厚み0.4mmの枠内のワニス注入した。上部より離型処理したガラスをのせた後、第1段の架橋反応法として500mJ/cm²のUV光を照射して硬化させ、ガラスから剥離してシートを得た。このときの反応率は約27%であった。次に第2段の架橋反応としてステンレス板上、300の雰囲気中に3時間熱処理し、反応率を約76%とした。

【0035】<実施例19>一般式(10)において、R¹がイソプロピレン基、R²がすべて水素、a及びbが1である構造を持つアクリレート(東亜合成製)10gに0.1gのイルガキア184(チバスペシャリティケミカル製)を添加して調製したワニスを、10~20分撹拌した後、離型処理したガラス板上に作成した厚み0.4mmの枠内のワニス注入した。上部より離型処理したガラスをのせた後、第1段の架橋反応法として500mJ/cm²のUV光を照射して硬化させ、ガラスから剥離してシートを得た。このときの反応率は約25%であった。次に第2段の架橋反応としてステンレス板上、300の雰囲気中に3時間熱処理し、反応率を約78%とした。

【0036】<実施例20>一般式(11)において、R¹がすべて水素、R²がすべてエチレン基である構造を持つアクリレート(東亜合成製)10gに0.1gのイルガキア184(チバスペシャリティケミカル製)を添加して調製したワニスを、10~20分撹拌した後、離型処理したガラス板上に作成した厚み0.4mmの枠内のワニス注入した。上部より離型処理したガラスをのせた後、第1段の架橋反応法として500mJ/cm²のUV光を照射して硬化させ、ガラスから剥離してシートを得た。このときの反応率は約36%であった。次に第2段の架橋反応としてステンレス板上、300の雰囲気中に3時間熱処理し、反応率を約89%とした。

【0037】<比較例1>第1段の架橋反応法として150mJ/cm²のUV光を照射して、反応率約17%のシートを得、さらに、第2段の架橋反応として3003時間の熱処理を行い、反応率を約81%とした他は、実施例1と同様の方法で作製した。

<比較例2>第1段の架橋反応法として500mJ/cm²のUV光を照射して、反応率約37%のフィルムを得、第2段の架橋反応は行わず、他は実施例1と同様の方法で作製した。

<比較例3>第1段の架橋反応法として3000mJ/cm²のUV光を照射して、反応率約62%のフィルムを得、さらに、第2段の架橋反応として3003時間の熱処理を行い、反応率を約88%とした他は、実施例1と同様の方法で作製した。

<比較例4>第1段の架橋反応法として1000mJ/cm²のUV光を照射した後、ガラスからフィルムを剥離せずに3003時間の熱処理を実施とした他は、実施例1と同様の方法で作製した。

【0038】<比較例5>第1段の架橋反応法として150mJ/cm²のUV光を照射して、反応率約14%のフィルムを得、さらに、第2段の架橋反応として3003時間の熱処理を行い、反応率を約82%とした他は、実施例3と同様の方法で作製した。

<比較例6>第1段の架橋反応法として500mJ/cm²のUV光を照射して、反応率約35%のフィルムを得、第2段の架橋反応は行わず、他は実施例3と同様の方法で作製した。

【0039】以上のようにして作製した試料について、下記に示す評価方法により、フィルム厚みおよび、0°10°20°30°40°50°の視野角におけるリタデーション値、平坦性(反り、うねりの有無)、アウトガス量を測定した。

<評価方法>

フィルム厚み: マイクロメータにより、フィルム中央部(リタデーション測定点)を測定した。

リタデーション: 自動複屈折計KOBURA-21H(王子計測製)で測定した。

反り及びうねり: 目視による外観から判断した。

アウトガス量: 試料約50mgをバージ&トラップ装置(日本分析工業)

の試料管に入れ、流速50ml/minのヘリウムガスで揮発成分を追い出しながら、試料を200で2時間加熱し、このとき発生した揮発分を-80でトラップした。トラップした成分を急速加熱して、GC/MS(ヒューレットパッカード社製)に導入した。ガスクロマトグラム上の各ピークの帰属は、それぞれのマススペクトルに基づいて行った。各発生ガスの定量については、既知濃度のn-デカンのトルエン希釈溶液を用いて、20015分の加熱条件にて同様の測定を行い、各発生ガス成分のピーク面積値を比較することによって換算し、これらを合計した。この値から試料重量に対する重量分率としてアウトガス量を算出した。

Tg: 粘弾性測定装置 DMS-210(セイコーインスツルメンツ製)の1MHzでのtanδの最大値をTgとした。

50 評価結果を表1~5に示す。

【0040】

* * 【表1】

sample		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
厚み		ミクロン	435	432	432	441	432	432
第1段の架橋反応法			UV架橋				過酸化剤架橋	電子線架橋
UV積算光量(両面)		mJ/cm2	250	500	1000	3000	—	—
応力緩和した状態で第2段の架橋反応			実施					
第2段の架橋反応(熱アニール処理条件)			250℃3h		300℃3h			
反応率	第2段後	%	75	84	85	86	86	85
リタレーション (nm)	第2段後	0	3以下	3以下	3以下	3以下	3以下	3以下
		10	3以下	3以下	3以下	3以下	3以下	3以下
		20	3以下	3以下	3以下	3以下	3以下	3以下
		30	3以下	3以下	3以下	3以下	3以下	3以下
		40	3以下	3以下	3以下	3以下	4.3	3.1
		50	3以下	3.1	3.8	4.2	4.8	4.1
反り及びうねり		—	なし	なし	なし	なし	なし	
アウトガス量		ppm	10以下	10以下	10以下	10以下	10以下	
光線透過率(50、0nm)		%	90	90	90	90	90	
Tg		℃	242	245	246	247	246	245

【0041】

* * 【表2】

sample		単位	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
厚み		ミクロン	422	411	402	405	400
第1段の架橋反応法			UV架橋				
UV積算光量(両面)		mJ/cm2	1000				
応力緩和した状態で第2段の架橋反応			実施				
第2段の架橋反応(熱アニール処理条件)			300℃3h				
反応率	第2段後	%	88	91	94	93	92
リターション (nm)	第2段後	0	3以下	3以下	3以下	3以下	3以下
		10	3以下	3以下	3以下	3以下	3以下
		20	3以下	3以下	3以下	3以下	3以下
		30	3以下	3以下	3以下	3以下	3以下
		40	3以下	3以下	3以下	3.1	3.2
		50	3.7	3.2	3.3	3.8	4.5
反り及びうねり		—	なし	なし	なし	なし	
アウトガス量		ppm	10以下	10以下	10以下	10以下	10以下
光線透過率(50、0nm)		%	90	90	90	90	90
Tg		℃	265	254	256	262	264

【0042】

【表3】

sample	単位	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	
厚み	ミクロン	412	408	406	409	405	
第1段の架橋反応法		UV架橋					
UV積算光量(両面)	mJ/cm2	1000					
応力緩和した状態で第2段の架橋反応		実施					
第2段の架橋反応(熱アニール処理条件)		300℃C3h					
反応率	第2段後	%	92	90	95	96	85
リタデーション (nm)	第2段後	0	3以下	3以下	3以下	3以下	3以下
		10	3以下	3以下	3以下	3以下	3以下
		20	3以下	3以下	3以下	3以下	3以下
		30	3以下	3以下	3以下	3以下	3以下
		40	3以下	3以下	3以下	3以下	3.1
		50	3以下	3以下	3.6	3.7	3.9
反り及びうねり		—	なし	なし	なし	なし	なし
アウトガス量		ppm	10以下	10以下	10以下	10以下	10以下
光線透過率(50、0nm)		%	90	90	90	90	90
Tg		℃	200	165	195	160	190

【0043】

【表4】

sample	単位	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	
厚み	ミクロン	402	404	401	406	
第1段の架橋反応法		UV架橋				
UV積算光量(両面)	mJ/cm2	1000				
応力緩和した状態で第2段の架橋反応		実施				
第2段の架橋反応(熱アニール処理条件)		300°C3h				
反応率	第2段後	%	84	76	78	89
リターション (nm)	第2段後	0	3以下	3以下	3以下	3以下
		10	3以下	3以下	3以下	3以下
		20	3以下	3以下	3以下	3以下
		30	3以下	3以下	3以下	3以下
		40	3以下	3以下	3以下	3以下
		50	3以下	3.8	3以下	3以下
反り及びうねり		—	なし	なし	なし	なし
アウトガス量		ppm	10以下	10以下	10以下	10以下
光線透過率(50、0nm)		%	90	90	90	90
Tg		°C	152	220	218	245

【0044】

* * 【表5】

sample		単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	
厚み		ミクロン	433	427	446	446	416	418	
第1段の架橋反応法			UV架橋		UV架橋+熱アニール		UV架橋		
UV積算光量(両面)		mJ/cm ²	150	500	3000	1000+300°C3h	150	500	
応力緩和した状態で第2段の架橋反応			実施	なし	実施	なし	実施	なし	
第2段の架橋反応(熱アニール処理条件)			300°C3h	—	300°C3h	—	300°C3h	—	
反応率	第2段後		%	81	37	88	85	80	35
リタデーション (nm)	第2段後	0	3以下	3以下	3以下	3.2	3以下	3以下	
		10	3以下	3以下	3以下	9.5	3以下	3以下	
		20	3以下	3以下	3以下	39.6	3以下	3.5	
		30	3以下	5.8	4.2	89.2	3以下	6.9	
		40	3以下	9.5	6.9	153.2	3以下	10.2	
		50	4.4	14.1	10	226.7	4.5	15.5	
反り及びうねり		—	うねり発生	なし	なし	なし	うねり発生	なし	
アウトガス量		ppm	10以下	300	10以下	10以下	10以下	310	
光線透過率(50、0nm)		%	90	90	90	90	90	90	
Tg		°C	245	165	247	246	262	201	

【0045】表1～5に示すように、反応率が20～55%の時に、第一段の架橋反応を停止させ、応力を緩和させた状態でさらに熱を加えて第二段の架橋反応を起こさせることによって、架橋反応率を75%以上に高めた実施例では、架橋方法を問わず平坦性、光学特性、アウトガスが共に優れた結果を示した。これに対し、第1段の反応率が約17%と低い時点で応力を緩和させ、さらに熱架橋をした比較例1及び比較例5では、シートにうねりが発生し、平坦性が悪くなった。また、反応率を35%程度に押さえた比較例2及び比較例6では、アウトガス量が300ppm以上で実施例に比べ30倍以上高い値となり、また、高視野角におけるリタデーションの値も大きい。そして、第1段の反応率が約62%と高い時点で応力を緩和させ、さらに熱架橋をした比較例3でも、高視野角におけるリタデーションの値も大きく、さらに、応力を緩和せずに反応率を85%まで高めた比較例4では、特に高視野角におけるリタデーションの値が著しく大きい値となった。

【0046】＜実施例2＞実施例2に示す方法によりシート状の基材を作製し、酸素及び水蒸気バリアーとして酸化ケイ素系の無機層を蒸着した。これを高分子基板として、特表平10-512104号公報に示す方法に従って、薄膜トランジスタ（以下TFＴと略す）アレイを作製した。この作製工程中、前記高分子基板にふくれ、曇り、反りなどの変性は見られなかった。また、カラーフィルター基板についても同様のフォトリソグラフ*

*イー手法によって作製した。この時も、TFＴアレイ同様ふくれ、曇り、反り等の変性は見られなかった。次に、TFＴ、カラーフィルターの両基板を洗浄後、配向膜処理を施し、カラーフィルター側にエポキシ接着剤をスクリーン印刷により塗布し、TFＴ基板状にスパーサーを散布した後、両者を張り合わせた。この後、あらかじめ開けられた両基板の隙間から真空注入法により液晶を注入した。液晶注入法は周知のように、両基板の隙間（開口部）を液晶中に浸漬して圧力差により注入する方法であり、開口部周囲の基板部分は必ず液晶中に浸漬される。この操作後も両基板に変性は見られなかった。さらに、上記のようにして作製した液晶セルを用いて液晶モジュールを組み立て、50°の視野角で色むらの有無を観察したところ、色むらの発生はなく、本発明によりプラスチック基板を用いた良好なTFＴ液晶セルを得ることが証明された。

【0047】

【発明の効果】本発明の光学用高分子シートの製造方法は平坦性、光学特性、アウトガスが共に優れた光学用高分子シートを製造することができ、本方法によって製造された表示素子は、優れた表示性能を示した。本発明は、液晶、プラズマディスプレイ、エレクトロルミネセンス（EL）、蛍光表示管、発光ダイオード等のディスプレイ基材のみならず、光ディスク、光導波路用材料等あらゆる光学的材料の製造方法に応用が可能であり、工業上極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコード^{*}(参考)

C 0 8 F 20/34

C 0 8 F 20/34

20/38

20/38

G 0 2 B 1/04

G 0 2 B 1/04

G 0 2 F 1/1333

5 0 0

G 0 2 F 1/1333

5 0 0

// C 0 8 L 33:00

C 0 8 L 33:00

(31)優先権主張番号	特願2001 - 4837 (P2001 - 4837)	F ターム(参考)	2H090 HC13 JB03 JC08
(32)優先日	平成13年 1 月12日(2001 . 1 . 12)		4F071 AA33 AF30 AH12 BA02 BB02
(33)優先権主張国	日本 (J P)		BB12 BC01
			4J011 AB13 AC03 AC04 CA02 CA08
			CC10
			4J100 AL66P AL67P BA03P BA08P
			BA29P BA51P BC02P BC03P
			BC04P BC07P BC43P BC48P
			BC75P CA01 DA62 FA34
			JA32

专利名称(译)	生产光学聚合物片材的方法		
公开(公告)号	JP2002275285A	公开(公告)日	2002-09-25
申请号	JP2001365085	申请日	2001-11-29
[标]申请(专利权)人(译)	住友电木株式会社		
申请(专利权)人(译)	住友ペークライト株式会社		
[标]发明人	松田 豊 田中 順二		
发明人	松田 豊 田中 順二		
IPC分类号	G02F1/1333 C08F2/00 C08F20/20 C08F20/26 C08F20/34 C08F20/38 C08J5/18 G02B1/04 C08L33/00		
FI分类号	C08J5/18.CEY C08F2/00.C C08F2/00.Z C08F20/20 C08F20/26 C08F20/34 C08F20/38 G02B1/04 G02F1/1333.500 C08L33/00		
F-TERM分类号	2H090/HC13 2H090/JB03 2H090/JC08 4F071/AA33 4F071/AF30 4F071/AH12 4F071/BA02 4F071/BB02 4F071/BB12 4F071/BC01 4J011/AB13 4J011/AC03 4J011/AC04 4J011/CA02 4J011/CA08 4J011/CC10 4J100/AL66P 4J100/AL67P 4J100/BA03P 4J100/BA08P 4J100/BA29P 4J100/BA51P 4J100/BC02P 4J100/BC03P 4J100/BC04P 4J100/BC07P 4J100/BC43P 4J100/BC48P 4J100/BC75P 4J100/CA01 4J100/DA62 4J100/FA34 4J100/JA32 2H190/HC13 2H190/JB03 2H190/JC08		
优先权	2000365751 2000-11-30 JP 2000365752 2000-11-30 JP 2000398852 2000-12-27 JP 2001004837 2001-01-12 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：对用于除去抗蚀剂的溶剂，用于光刻的显影液和用于显示元件的液晶混合物具有耐受性，以进一步改善平面度和光学特性，并且在真空气氛中。提供了一种聚合物片，其减少了片中的气体产生。在通过将具有双官能或三官能丙烯酸基和/或甲基丙烯酸基的单体交联而获得的光学聚合物片的制造方法中，示出了在拉曼光谱中的丙烯酸基或甲基丙烯酸基的C = O。当根据吸收峰与显示C = C的吸收峰的面积比计算出的反应率为20~55%时，第一步的交联反应停止，进一步加热，同时缓和应力。通过进行阶段性交联反应，使交联反应率提高至75%以上。

【化3】

3官能のアクリロイル基及び有するモノマーが一般式 *

