

(19) 日本国特許庁(JP)

再 公 表 特 許(A1)

(11) 国際公開番号

W02013/081066

発行日 平成27年4月27日(2015.4.27)

(43) 国際公開日 平成25年6月6日(2013.6.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02F 1/137 (2006.01)	G O 2 F 1/137 5 2 0	2 H 2 9 0
C08F 20/30 (2006.01)	C O 8 F 20/30	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

出願番号	特願2013-547217 (P2013-547217)	(71) 出願人	000003986
(21) 国際出願番号	PCT/JP2012/080977		日産化学工業株式会社
(22) 国際出願日	平成24年11月29日(2012.11.29)		東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(31) 優先権主張番号	特願2011-260180 (P2011-260180)	(74) 代理人	100090918
(32) 優先日	平成23年11月29日(2011.11.29)		弁理士 泉名 謙治
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100082887
			弁理士 小川 利春
		(72) 発明者	後藤 耕平
			千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内
		(72) 発明者	川月 喜弘
			兵庫県姫路市書写2167 兵庫県立大学内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 液晶配向膜の製造方法、液晶配向膜及び液晶表示素子

(57) 【要約】

ラビング無しに膜への高効率な異方性の導入を可能とする液晶配向膜の製造方法を提供し、液晶配向膜及び液晶表示素子を提供する。

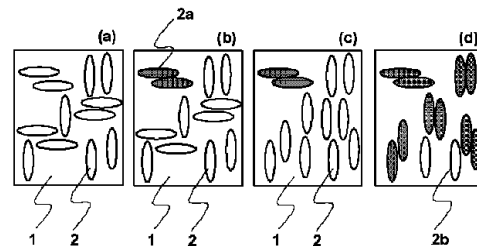
〔I〕基板上に、所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子膜を形成する工程、

〔I I〕前記側鎖型高分子膜に偏光した紫外線を照射する工程、及び

〔I I I〕前記紫外線の照射された側鎖型高分子膜を加熱する工程

を有する液晶配向膜の製造方法であって、

〔I I〕工程の紫外線照射量が、前記側鎖型高分子膜の、前記偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸光度と垂直な方向の紫外線吸光度との差である ΔA を最大にする紫外線照射量の1%～70%の範囲内であることを特徴とする。。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

〔Ⅰ〕基板上に、所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子膜を形成する工程、

〔ⅠⅠ〕前記側鎖型高分子膜に偏光した紫外線を照射する工程、及び

〔ⅠⅠⅠ〕前記紫外線の照射された側鎖型高分子膜を加熱する工程
を有する液晶配向膜の製造方法であって、

〔ⅠⅠ〕工程の紫外線照射量が、前記側鎖型高分子膜の、前記偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸光度と垂直な方向の紫外線吸光度との差である ΔA を最大にする紫外線照射量の 1 % ~ 70 % の範囲内であることを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

10

【請求項 2】

〔ⅠⅠ〕工程の紫外線照射量が、前記 ΔA を最大にする紫外線照射量の 1 % ~ 50 % の範囲内である請求項 1 に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 3】

〔ⅠⅠⅠ〕工程の加熱温度が、前記側鎖型高分子膜が液晶性を発現する温度範囲の下限より 10 高い温度から当該温度範囲の上限より 10 低い温度までの範囲の温度である請求項 1 又は 2 に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 4】

前記、液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子に含有される感光性基がアゾベンゼン、スチルベン、桂皮酸、桂皮酸エステル、カルコン、クマリン、トラン、フェニルベンゾエート、又はその誘導体である請求項 1 ~ 3 に記載の液晶配向膜の製造方法。

20

【請求項 5】

〔Ⅰ〕基板上に、所定の温度範囲で液晶性を発現する光架橋性の側鎖型高分子膜を形成する工程、

〔ⅠⅠ〕前記光架橋性側鎖型高分子膜に偏光した紫外線を照射する工程、及び

〔ⅠⅠⅠ〕前記紫外線の照射された側鎖型高分子膜を加熱する工程

〔ⅠⅤ〕前記紫外線を照射され、その後加熱された側鎖型高分子膜に無偏光の紫外線を照射する工程
を有する液晶配向膜の製造方法であって、

〔ⅠⅠ〕工程の紫外線照射量が、前記側鎖型高分子膜の、前記偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸光度と垂直な方向の紫外線吸光度との差である ΔA を最大にする紫外線照射量の 1 % ~ 70 % の範囲内であることを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

30

【請求項 6】

〔ⅠⅠ〕工程の紫外線照射量が、前記 ΔA を最大にする紫外線照射量の 1 % ~ 50 % の範囲内である請求項 5 に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 7】

〔ⅠⅠⅠ〕工程の加熱温度が、前記側鎖型高分子膜が液晶性を発現する温度範囲の下限より 10 高い温度から当該温度範囲の上限より 10 低い温度までの範囲の温度である請求項 5 又は 6 に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 8】

〔ⅠⅤ〕工程の紫外線照射により、前記側鎖型高分子膜の有する光架橋性基の 20 モル % 以上が反応する請求項 5 ~ 7 に記載の液晶配向膜の製造方法。

40

【請求項 9】

前記、液晶性を発現する光架橋性の側鎖型高分子に含有される感光性基が桂皮酸、桂皮酸エステル、カルコン、クマリン、トラン、又はその誘導体である請求項 5 ~ 8 に記載の液晶配向膜の製造方法。

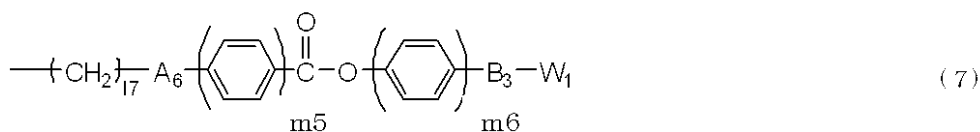
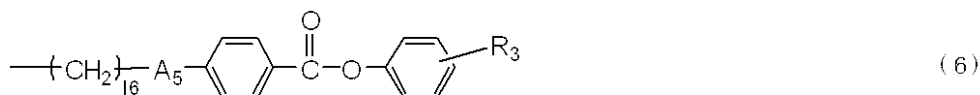
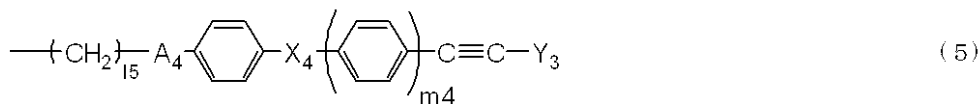
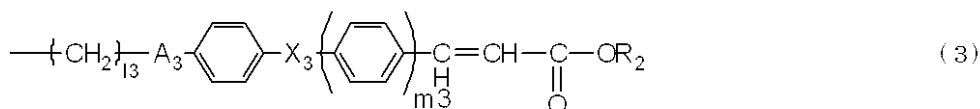
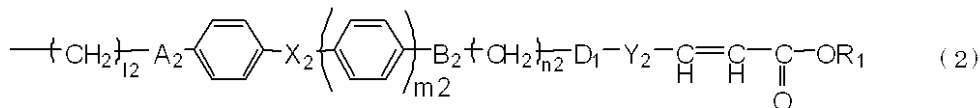
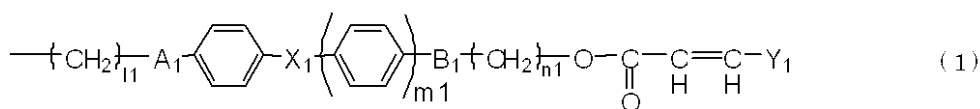
【請求項 10】

前記側鎖型高分子膜は、炭化水素、アクリレート、及びメタクリレートからなる群から選択される少なくとも 1 種から構成された主鎖と、下記式 (1) ~ (7) の少なくとも 1 種で表される側鎖とを有する構造である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の液晶配向膜

50

の製造方法。

【化 1】



(式(1)中、 A_1 、 B_1 はそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、又は $\text{NH}-\text{CO}-$ を表し、 Y_1 はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、及び炭素数5～8の環状炭化水素なる群から選ばれる少なくとも1種の基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。 X_1 は単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、又は C_6H_4- を表し、 11 は1～12の整数を表し、 $m1$ は1～3の整数を表し、 $n1$ は1～12の整数を表す。式(2)中、 A_2 、 B_2 、 D_1 はそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、又は $\text{NH}-\text{CO}-$ を表し、 Y_2 はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、及び炭素数5～8の環状炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種の基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。 X_2 は単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、又は C_6H_4- を表し、 R_1 は水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 12 は1～12の整数を表し、 $m2$ は1～3の整数を表し、 $n2$ は1～12の整数を表す。式(3)中、 A_3 は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、又は $\text{NH}-\text{CO}-$ を表し、 X_3 は単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、又は C_6H_4- を表し、 R_2 は水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 13 は1～12の整数を表し、 $m3$ は1～3の整数を表す。式(4)中、 14 は1～12の整数を表す。式(5)中、 A_4 は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、又は $\text{NH}-\text{CO}-$ を表し、 Y_3 はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、及び炭素数5～8の環状炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種の基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。 X_4 は単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、又は C_6H_4- を表し、 W_1 は水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 15 は1～12の整数を表し、 $m4$ は1～3の整数を表す。式(6)中、 16 は1～12の整数を表し、 R_3 は水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 17 は1～12の整数を表し、 $m5$ 、 $m6$ は1～3の整数を表す。式(7)中、 17 は1～12の整数を表し、 $m5$ 、 $m6$ は1～3の整数を表す。

10

20

30

40

50

O -、-OCO-、-CONH-、又はNH-CO-を表し、 X_4 は-COO-を表し、 Y_3 はベンゼン環、ナフタレン環、及びビフェニル環からなる群から選ばれる少なくとも1種の基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に-NO₂、-CN、-C=C(CN)₂、-C=CH-CN、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。15は1~12の整数を表し、m4は1~3の整数を表す。式(6)中、 A_5 は単結合、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、又はNH-CO-を表し、 R_3 は水素原子、-NO₂、-CN、-C=C(CN)₂、-C=CH-CN、ハロゲン基、炭素数1~6のアルキル基、及び炭素数1~6のアルキルオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を表す。16は1~12の整数を表す。式(6)中のベンゼン環に結合する水素原子はそれぞれ独立に-NO₂、-CN、-C=C(CN)₂、-C=CH-CN、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。式(7)中、 A_6 は単結合、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、又はNH-CO-を表し、 B_3 は単結合、-COO-、-OCO-、-N=N-、-C=C-、-C≡C-、又はC₆H₄-を表す。 W_1 はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、及び炭素数5~8の環状炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種の基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に-NO₂、-CN、-C=C(CN)₂、-C=CH-CN、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。17は1~12の整数を表し、m5、m6はそれぞれ1~3の整数を表す。)

10

20

【請求項11】

請求項1~10のいずれか1項に記載の液晶配向膜の製造方法により製造された液晶配向膜。

【請求項12】

請求項11に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶配向膜の製造方法、液晶配向膜及び液晶表示素子に関し、特に、液晶表示素子に用いられる液晶配向膜の製造方法、その製造方法によって得られる液晶配向膜及びその液晶配向膜を使用した液晶表示素子に関する。

30

【背景技術】

【0002】

液晶表示素子は、軽量、薄型かつ低消費電力の表示デバイスとして知られ、近年では大型のテレビ用途に用いられるなど、目覚ましい発展を遂げている。液晶表示素子は、例えば、電極を備えた透明な一对の基板により液晶層を挟持して構成される。そして、液晶表示素子では、液晶が基板間で所望の配向状態となるように有機材料からなる有機膜が液晶配向膜として使用されている。

【0003】

すなわち、液晶配向膜は、液晶表示素子の構成部材であって、液晶を挟持する基板の液晶と接する面に形成され、その基板間で液晶を一定の方向に配向させるという役割を担っている。そして、液晶配向膜には、液晶を、例えば、基板に対して平行な方向など、一定の方向に配向させるという役割に加え、液晶のプレチルト角を制御するという役割を求められることがある。こうした液晶配向膜における、液晶の配向を制御する能力(以下、配向制御能と言う。)は、液晶配向膜を構成する有機膜に対して配向処理を行うことによって与えられる。

40

【0004】

配向制御能を付与するための液晶配向膜の配向処理方法としては、従来からラビング法が知られている。ラビング法とは、基板上のポリビニルアルコールやポリアミドやポリイミド等の有機膜に対し、その表面を綿、ナイロン、ポリエステル等の布で一定方向に擦り(ラビングし)、擦った方向(ラビング方向)に液晶を配向させる方法である。このラビ

50

ング法は簡便に比較的安定した液晶の配向状態を実現できるため、従来の液晶表示素子の製造プロセスにおいて利用されてきた。そして、液晶配向膜に用いられる有機膜としては、耐熱性等の信頼性や電気的特性に優れたポリイミド系の有機膜が主に選択されてきた。

【0005】

しかしながら、ポリイミドなどからなる液晶配向膜の表面を擦るラビング法は、発塵や静電気の発生が問題となることがあった。また、近年の液晶表示素子の高精細化や、対応する基板上の電極や液晶駆動用のスイッチング能動素子による凹凸のため、液晶配向膜の表面を布で均一に擦ることができず、均一な液晶の配向を実現できないことがあった。

そこで、ラビングを行わない液晶配向膜の別の配向処理方法として、光配向法が盛んに検討されている。

光配向法には様々な方法があるが、直線偏光又はコリメートした光によって液晶配向膜を構成する有機膜内に異方性を形成し、その異方性に従って液晶を配向させる。

【0006】

主な光配向法としては、分解型の光配向法が知られている。例えば、ポリイミド膜に偏光紫外線を照射し、分子構造の紫外線吸収の偏光方向依存性を利用して異方的な分解を生じさせる。そして、分解せずに残されたポリイミドにより液晶を配向させるようにする（特許文献1を参照）。

また、光架橋型や光異性化型の光配向法も知られている。例えば、ポリビニルシンナメートを用い、偏光紫外線を照射し、偏光と平行な2つの側鎖の二重結合部分で二量化反応（架橋反応）を生じさせる。そして、偏光方向と直交した方向に液晶を配向させる（非特許文献1を参照）。また、アゾベンゼンを側鎖に有する側鎖型高分子を用いた場合、偏光紫外線を照射し、偏光と平行な側鎖のアゾベンゼン部で異性化反応を生じさせ、偏光方向と直交した方向に液晶を配向させる（非特許文献2を参照）。

【0007】

以上の例のように、光配向法による液晶配向膜の配向処理方法では、ラビングを不要とし、発塵や静電気の発生の懸念が無い。そして、表面に凹凸のある液晶表示素子の基板に対しても配向処理を施すことができ、工業的な生産プロセスに好適な液晶配向膜の配向処理の方法となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】日本特許第3893659号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】M. Shad et al., Jpn. J. Appl. Phys. 31, 2155 (1992)

【非特許文献2】K. Ichimura et al., Chem. Rev. 100, 1847 (2000)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

以上のように、光配向法は、液晶表示素子の配向処理方法として従来から工業的に利用されてきたラビング法と比べてラビング工程そのものを不要とし、そのため大きな利点を備える。そして、ラビングによって配向制御能がほぼ一定となるラビング法に比べ、光配向法では、偏光した光の照射量を変化させて配向制御能を制御することができる。しかしながら、光配向法では、ラビング法による場合と同程度の配向制御能を実現しようとする場合、大量の偏光した光の照射量が必要となったり、安定な液晶の配向が実現できない場合がある。

【0011】

例えば、上記した特許文献1に記載の分解型の光配向法では、ポリイミド膜に出力50

10

20

30

40

50

0 Wの高圧水銀灯からの紫外光を60分間照射する必要があるなど、長時間かつ大量の紫外線照射が必要となる。また、二量化型や光異性化型の光配向法の場合においても、数J（ジュール）～数十J程度の多くの量の紫外線照射が必要となる場合がある。さらに、光架橋型や光異性化型の光配向法の場合、液晶の配向の熱安定性や光安定性に劣るため、液晶表示素子とした場合に、配向不良や表示焼き付きが発生するといった問題があった。

したがって、光配向法では、配向処理の高効率化や安定な液晶配向の実現が求められており、液晶配向膜への高い配向制御能の付与を高効率に行うことができる液晶配向膜の製造方法の開発が求められている。

【0012】

そこで、本発明は、光を用いて高効率で良好な液晶の配向制御を可能とする液晶配向膜の製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、その液晶配向膜の製造方法を用いて、光を用いた高効率な配向処理を実現して製造された液晶配向膜を提供することを目的とする。

さらに、本発明は、光を用いた高効率な配向処理を実現して製造された液晶配向膜を備えた液晶表示素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者は、鋭意研究を行った結果、以下の知見を得て本発明を完成するに至った。

本発明の液晶配向膜の製造方法は、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子膜を用い、ラビング処理を行うことなく、偏光照射によって配向処理を行う方法を利用する。そして、偏光照射の後、その側鎖型高分子膜を加熱する工程を設けて液晶配向膜を製造する。このとき、偏光の照射量と偏光照射後の加熱工程での加熱温度を最適化することにより、液晶配向膜において高効率な配向処理を実現し、高い効率で、かつ良好な配向制御能の付与を実現することができる。

本発明は、以下を要旨とするものである。

（１）[I] 基板上に、所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子膜を形成する工程、

[II] 前記側鎖型高分子膜に偏光した紫外線を照射する工程、及び

[III] 前記紫外線の照射された側鎖型高分子膜を加熱する工程
を有する液晶配向膜の製造方法であって、

[II] 工程の紫外線照射量が、前記側鎖型高分子膜の、前記偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸光度と垂直な方向の紫外線吸光度との差である ΔA を最大にする紫外線照射量の1%～70%の範囲内であることを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

【0014】

（２）[II] 工程の紫外線照射量が、前記 ΔA を最大にする紫外線照射量の1%～50%の範囲内である上記（１）に記載の液晶配向膜の製造方法。

（３）[III] 工程の加熱温度が、前記側鎖型高分子膜が液晶性を発現する温度範囲の下限より10℃高い温度から当該温度範囲の上限より10℃低い温度までの範囲の温度である上記（１）又は（２）に記載の液晶配向膜の製造方法。

（４）前記、液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子に含有される感光性基がアゾベンゼン、スチルベン、桂皮酸、桂皮酸エステル、カルコン、クマリン、トラン、フェニルペンゾエート、又はその誘導体である上記（１）～（３）のいずれか１項に記載の液晶配向膜の製造方法。

【0015】

（５）[I] 基板上に、所定の温度範囲で液晶性を発現する光架橋性の側鎖型高分子膜を形成する工程、

[II] 前記光架橋性側鎖型高分子膜に偏光した紫外線を照射する工程、及び

[III] 前記紫外線の照射された側鎖型高分子膜を加熱する工程

[IV] 前記紫外線を照射され、その後加熱された側鎖型高分子膜に無偏光の紫外線を照射する工程

10

20

30

40

50

を有する液晶配向膜の製造方法であって、

〔ⅠⅠ〕工程の紫外線照射量が、前記側鎖型高分子膜の、前記偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸光度と垂直な方向の紫外線吸光度との差である ΔA を最大にする紫外線照射量の１％～７０％の範囲内であることを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

（６）〔ⅠⅠ〕工程の紫外線照射量が、前記 ΔA を最大にする紫外線照射量の１％～５０％の範囲内である上記（５）に記載の液晶配向膜の製造方法。

（７）〔ⅠⅠⅠ〕工程の加熱温度が、前記側鎖型高分子膜が液晶性を発現する温度範囲の下限より１０℃高い温度から当該温度範囲の上限より１０℃低い温度までの範囲の温度である上記（５）又は（６）に記載の液晶配向膜の製造方法。

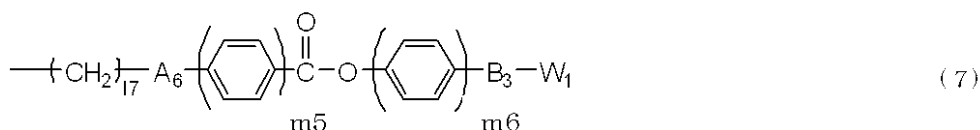
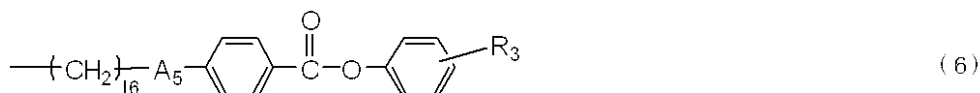
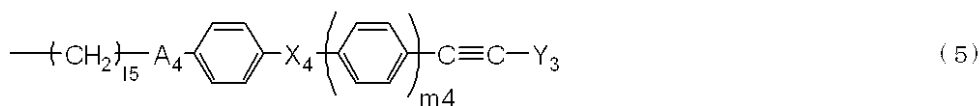
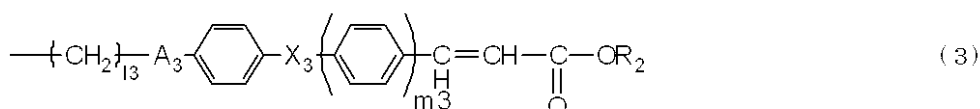
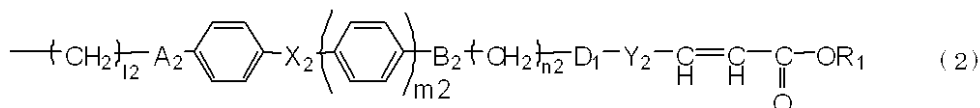
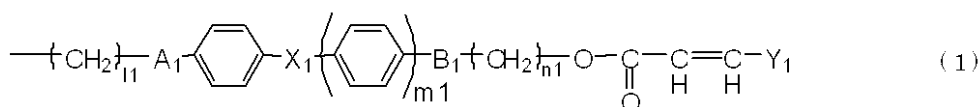
（８）〔ⅠⅣ〕工程の紫外線照射により、前記側鎖型高分子膜の有する光架橋性基の２０モル％以上が反応する上記（５）～（７）のいずれか１項に記載の液晶配向膜の製造方法。

（９）前記、液晶性を発現する光架橋性の側鎖型高分子に含有される感光性基が桂皮酸、桂皮酸エステル、カルコン、クマリン、トラン、又はその誘導体である上記（５）～（８）のいずれか１項に記載の液晶配向膜の製造方法。

【００１６】

（１０）前記側鎖型高分子膜は、炭化水素、アクリレート、及びメタクリレートからなる群から選択される少なくとも１種から構成された主鎖と、下記式（１）～（７）の少なくとも１種で表される側鎖とを有する構造である上記（１）～（９）のいずれか１項に記載の液晶配向膜の製造方法。

【化１】



【００１７】

（式（１）中、 A_1 、 B_1 はそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$

10

20

30

40

50

、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、又は $NH-CO-$ を表し、 Y_1 はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、及び炭素数5～8の環状炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種の基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-C=C(CN)_2$ 、 $-C=CH-CN$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。 X_1 は単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-C=C-$ 、 $-C\equiv C-$ 、又は C_6H_4- を表し、 l_1 (l_1 ともいう)は1～12の整数を表し、 m_1 は1～3の整数を表し、 n_1 は1～12の整数を表す。式(2)中、 A_2 、 B_2 、 D_1 はそれぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、又は $NH-CO-$ を表し、 Y_2 はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、及び炭素数5～8の環状炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種の基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-C=C(CN)_2$ 、 $-C=CH-CN$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。 X_2 は単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-C=C-$ 、 $-C\equiv C-$ 、又は C_6H_4- を表し、 R_1 は水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 l_2 (l_2 ともいう)は1～12の整数を表し、 m_2 は1～3の整数を表し、 n_2 は1～12の整数を表す。式(3)中、 A_3 は単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、又は $NH-CO-$ を表し、 X_3 は単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-C=C-$ 、 $-C\equiv C-$ 、又は C_6H_4- を表し、 R_2 は水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 l_3 (l_3 ともいう)は1～12の整数を表し、 m_3 は1～3の整数を表す。式(4)中、 l_4 (l_4 ともいう)は1～12の整数を表す。式(5)中、 A_4 は単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、又は $NH-CO-$ を表し、 X_4 は $-COO-$ を表し、 Y_3 はベンゼン環、ナフタレン環、及びビフェニル環からなる群から選ばれる少なくとも1種の基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-C=C(CN)_2$ 、 $-C=CH-CN$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。 l_5 (l_5 ともいう)は1～12の整数を表し、 m_4 は1～3の整数を表す。式(6)中、 A_5 は単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、又は $NH-CO-$ を表し、 R_3 は水素原子、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-C=C(CN)_2$ 、 $-C=CH-CN$ 、ハロゲン基、炭素数1～6のアルキル基、及び炭素数1～6のアルキルオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を表す。 l_6 (l_6 ともいう)は1～12の整数を表す。式(6)中のベンゼン環に結合する水素原子はそれぞれ独立に $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-C=C(CN)_2$ 、 $-C=CH-CN$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。式(7)中、 A_6 は単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、又は $NH-CO-$ を表し、 B_3 は単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-C=C-$ 、 $-C\equiv C-$ 、又は C_6H_4- を表す。 W_1 はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、及び炭素数5～8の環状炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種の基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-C=C(CN)_2$ 、 $-C=CH-CN$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。 l_7 は1～12の整数を表し、 m_5 、 m_6 はそれぞれ1～3の整数を表す。)

【0018】

(11) 上記(1)～(10)のいずれか1項に記載の液晶配向膜の製造方法により製造された液晶配向膜。

(12) 上記(11)に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、高効率な配向処理を可能とする液晶配向膜の製造方法が提供される。

また、その液晶配向膜の製造方法を用いて、高効率な配向処理を可能とする液晶配向膜を提供することができる。さらに、その液晶配向膜を用いて、高効率な配向処理を実現して製造された液晶配向膜を備えた液晶表示素子を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明の第1の形態の液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図である。(a)は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、特に導入された異方性が小さい場合、すなわち、本発明の上記[Ⅰ]～[Ⅳ]の工程を有する液晶配向膜の製造方法において、[ⅠⅠ]工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の1%～15%の範囲内である場合の模式図である。(b)は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、(c)は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図(d)は加熱後に無偏光照射した側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図である。前記第1の形態については、後述する。

10

【0021】

【図2】本発明の第1の形態の液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図であり、特に導入された異方性が大きい場合、すなわち、本発明の上記[Ⅰ]～[Ⅳ]の工程を有する液晶配向膜の製造方法において、[ⅠⅠ]工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の15%～70%の範囲内である場合の模式図である。(a)は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、(b)は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、(c)は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図(d)は加熱後に無偏光照射した側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図である。

20

【0022】

【図3】本発明の第2の形態の液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図であり、特に、側鎖型高分子が上述の式(6)で表される構造の場合、すなわち、本発明の上記[Ⅰ]～[ⅠⅠⅠ]の工程を有する製造方法において、式(6)で表される構造の側鎖型高分子膜を用いた場合における、[ⅠⅠ]工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の1%～70%の範囲内である場合の模式図である。(a)は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、(b)は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、(c)は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図である。前記第2の形態については、後述する。

30

【0023】

【図4】本発明の第2の形態の液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図であり、特に、側鎖型高分子が上述の式(7)で表される構造の場合、すなわち、本発明の上記[Ⅰ]～[ⅠⅠⅠ]の工程を有する製造方法において、式(7)で表される構造の側鎖型高分子を用いた場合における、[ⅠⅠ]工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の1%～70%の範囲内である場合の模式図である。(a)は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、(b)は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、(c)は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明の液晶配向膜の製造方法において用いる、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子膜は、所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子膜である。そして、主鎖に結合する側鎖は感光性を有し、光に感応して架橋反応、異性化反応、又は光フリース転位を起こすことができる。主鎖に結合する感光性を有する基は特に限定されないが、光に感応して架橋反応、又は光フリース転位を起こす構造が望ましい。この場合、熱などの外部ストレスに曝されたとしても、実現された配向制御能を長期間安定に保持することができる。液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子膜の構造は、そうした特性を満足するものであれば特に限定されないが、側鎖構造に剛直なメソゲン成分を有することが好ましい。

50

【0025】

この場合、該側鎖型高分子を液晶配向膜とした際に、安定な液晶配向を得ることができ

50

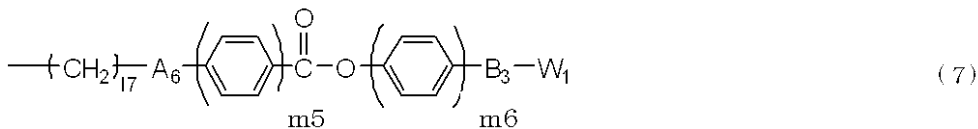
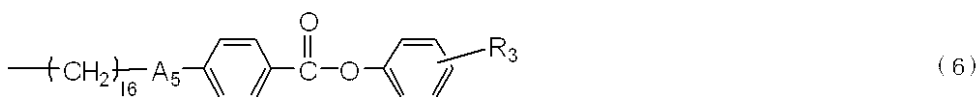
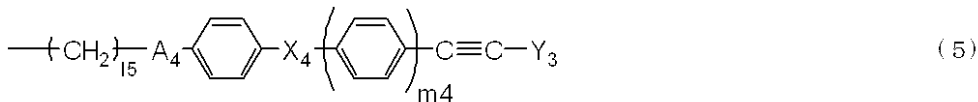
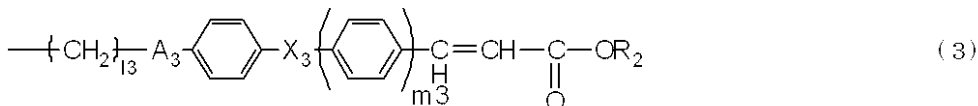
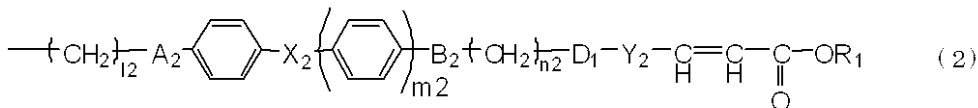
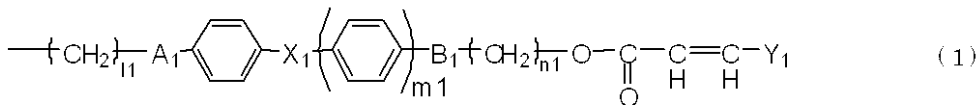
る。該高分子の構造は、例えば、主鎖とそれに結合する側鎖を有し、その側鎖が、ビフェニル基、ターフェニル基、フェニルシクロヘキシル基、フェニルベンゾエート基、アゾベンゼン基などのメソゲン成分と、先端部に結合された、光に感応して架橋反応や異性化反応をする感光性基とを有する構造や、主鎖とそれに結合する側鎖を有し、その側鎖がメソゲン成分ともなり、かつ光フリース転位反応をするフェニルベンゾエート基を有する構造とすることができる。

【 0 0 2 6 】

液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子膜の構造のより具体的な例としては、炭化水素、アクリレート、メタクリレート、マレイミド及びシロキサンからなる群から選択される少なくとも 1 種から構成された主鎖と、下記式 (1) ~ (7) の少なくとも 1 種からなる側鎖を有する構造であることが好ましい。

【 0 0 2 7 】

【 化 2 】



【 0 0 2 8 】

(式 (1) 中の、 A_1 、 B_1 、 X_1 、 Y_1 、 l_1 、 m_1 、 n_1 は、上記で定義したとおりであり、式 (2) 中の、 A_2 、 B_2 、 D_1 、 X_2 、 Y_2 、 R_1 、 l_2 、 m_2 、 n_2 は上記で定義したとおりであり、式 (3) 中の、 A_3 、 X_3 、 R_2 、 l_3 、 m_3 は、上記で定義したとおりであり、式 (4) 中の l_4 は上記で定義したとおりであり、式 (5) 中の A_4 、 X_4 、 Y_3 、 l_5 、 m_4 は上記で定義したとおりであり、式 (6) 中の A_5 、 R_3 、 l_6 は上記で定義したとおりであり。式 (7) 中の A_6 、 B_3 、 W_1 、 l_7 、 m_5 、 m_6 は上記で定義したとおりである。)

【 0 0 2 9 】

上記式 (1) ~ (7) で表される側鎖は、ビフェニル、ターフェニル、フェニルシクロ

10

20

30

40

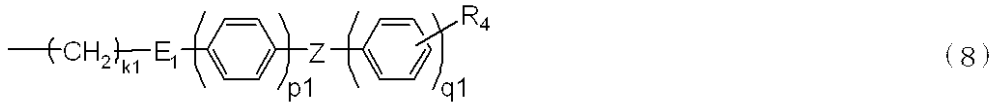
50

ヘキシル、フェニルベンゾエート、アゾベンゼンなどの基をメソゲン成分として有する構造を備える。そして、その先端部には、光に感応して二量化反応を起こし、架橋反応をする感光性基を有するか、主鎖とそれに結合する側鎖を有し、その側鎖がメソゲン成分となり、かつ光フリース転位反応をするフェニルベンゾエート基を有する、少なくともいずれか一方を有する。

【0030】

本発明において、側鎖型高分子膜は、液晶性や光反応性を失わない範囲で、光反応性を持たない側鎖構造と併用しても良い。例を挙げると下記式(8)のような構造が挙げられる。

【化3】



上記式(8)中、 E_1 は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ を表し、 Z は単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、又は C_6H_4- を表し、 k_1 は1~12の整数を表し、 p_1 、 q_1 はそれぞれ独立して0~3の整数を表し、 R_4 は水素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数1~6のアルキルオキシ基、カルボキシル基、又はその組み合わせからなる基を表す。

【0031】

以下では、本発明の液晶配向膜の製造方法において用いられる、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子膜について、単に本発明の側鎖型高分子膜と称することにする。

本発明の液晶配向膜の製造方法は、本発明の側鎖型高分子を用いて基板上に塗膜を形成した後、偏光した紫外線を照射する。次いで、加熱を行うことにより側鎖型高分子膜への高効率な異方性の導入を実現し、液晶の配向制御能を備えた液晶配向膜を製造する。本発明の液晶配向膜の製造方法では、本発明の側鎖型高分子膜の光反応と液晶性に基づく自己組織化によって誘起される分子再配向の原理を利用して、側鎖型高分子膜への高効率な異方性の導入を実現する。さらに、本発明の液晶配向膜の製造方法で、光反応性基として光架橋性基を有する構造の場合、本発明の側鎖型高分子を用いて基板上に塗膜を形成した後、偏光した紫外線を照射し、次いで、加熱を行った後、無偏光の紫外線を照射することで、高分子膜中に導入された異方性を固定化できる。

【0032】

図1は、本発明の液晶配向膜の製造方法において、光反応性基として光架橋性基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図である。図1(a)は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図1(b)は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図1(c)は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図1(d)は無偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、特に導入された異方性が小さい場合、すなわち、本発明の上記[I]~[IV]の工程を有する液晶配向膜の製造方法において、[II]工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の1%~15%の範囲内である場合の模式図である。

【0033】

図2は、本発明の液晶配向膜の製造方法において、光反応性基として光架橋性基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図である。図2(a)は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図2(b)は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図2(c)は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図2(d)は無偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、特に導入された異方性が大きい場合、すなわち、本発明の上記[I]~[IV]の工程を有する液晶配向

10

20

30

40

50

膜の製造方法において、[I I] 工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の 15 % ~ 70 % の範囲内である場合の模式図である。

【 0 0 3 4 】

図 3 は本発明の液晶配向膜の製造方法において、光反応性基として上述の式 (6) で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図である。図 3 (a) は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図 3 (b) は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図 3 (c) は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、特に導入された異方性が小さい場合、すなわち、本発明の上記 [I] ~ [I I I] の工程を有する製造方法において、[I I] 工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の 1 % ~ 70 % の範囲内である場合の模式図である。

10

【 0 0 3 5 】

図 4 は本発明の液晶配向膜の製造方法において、光反応性基として上述の式 (7) で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図である。図 4 (a) は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図 4 (b) は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図 4 (c) は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、特に導入された異方性が大きい場合、すなわち、本発明の上記 [I] ~ [I I I] の工程を有する製造方法において、[I I] 工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の 1 % ~ 70 % の範囲内である場合の模式図である。

20

【 0 0 3 6 】

以下、光反応性基として光架橋性基を有する構造の側鎖型高分子を用いた実施の形態を第 1 の形態、光反応性基として光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた実施の形態を第 2 の形態と称して説明することにする。

本発明の第 1 の形態の液晶配向膜の製造方法における、側鎖型高分子膜への異方性の導入処理で、[I I] 工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の 1 % ~ 15 % の範囲内である場合は、先ず、基板上に本発明の側鎖型高分子膜 1 を形成する。図 1 (a) に示すように、基板上に形成された本発明の側鎖型高分子膜 1 では、側鎖 2 がランダムに配列する構造を有する。側鎖型高分子膜 1 の側鎖 2 のランダム配列に従い、側鎖 2 のメソゲン成分及び感光性基もランダムに配向しており、その側鎖型高分子膜 1 は等方性である。

30

【 0 0 3 7 】

本発明の第 1 の形態の液晶配向膜の製造方法における、側鎖型高分子膜への異方性の導入処理で、[I I] 工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の 15 % ~ 70 % の範囲内である場合は、先ず、基板上に本実施の形態の側鎖型高分子膜 3 を形成する。図 2 (a) に示すように、基板上に形成された本発明の側鎖型高分子膜 3 では、側鎖 4 がランダムに配列する構造を有する。側鎖型高分子膜 3 の側鎖 4 のランダム配列に従い、側鎖 4 のメソゲン成分及び感光性基もランダムに配向しており、その側鎖型高分子膜 2 は等方性である。

40

【 0 0 3 8 】

本発明の第 2 の形態の液晶配向膜の製造方法における、側鎖型高分子膜への異方性の導入処理で、上述の式 (6) で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜を用いた場合において、[I I] 工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の 1 % ~ 70 % の範囲内である場合は、先ず、基板上に本発明の側鎖型高分子膜 5 を形成する。図 3 (a) に示すように、基板上に形成された本発明の側鎖型高分子膜 5 では、側鎖 6 がランダムに配列する構造を有する。側鎖型高分子膜 5 の側鎖 6 のランダム配列に従い、側鎖 6 のメソゲン成分及び感光性基もランダムに配向しており、その側鎖型高分子膜 5 は等方性である。

【 0 0 3 9 】

本発明の第 2 の形態の液晶配向膜の製造方法における、側鎖型高分子膜への異方性の導

50

入処理で、上述の式(7)で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜を用いた場合において、[II]工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の1%~70%の範囲内である場合は、先ず、基板上に本発明の側鎖型高分子膜7を形成する。図4(a)に示すように、基板上に形成された本発明の側鎖型高分子膜7では、側鎖8がランダムに配列する構造を有する。側鎖型高分子膜7の側鎖8のランダム配列に従い、側鎖8のメソゲン成分及び感光性基もランダムに配向しており、その側鎖型高分子膜7は等方性である。

【0040】

本発明の第1の形態で、[II]工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の1%~15%の範囲内である場合において、この等方性の本発明の側鎖型高分子膜1 10
に対し、偏光した紫外線を照射する。すると、図1(b)に示すように、紫外線の偏光方向と平行な方向に配列する側鎖2のうちの感光性基を有する側鎖2aの感光性基が優先的に二量化反応などの光反応を起こす。その結果、光反応をした側鎖2aの密度が照射紫外線の偏光方向で僅かに高くなり、結果として本発明の側鎖型高分子膜1に非常に小さな異方性が付与される。

【0041】

本発明の第1の形態で、[II]工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の15%~70%の範囲内である場合において、この等方性の本発明の側鎖型高分子膜3 20
に対し、偏光した紫外線を照射する。すると、図2(b)に示すように、紫外線の偏光方向と平行な方向に配列する側鎖4のうちの感光性基を有する側鎖4aの感光性基が優先的に二量化反応などの光反応を起こす。その結果、光反応をした側鎖4aの密度が照射紫外線の偏光方向で高くなり、結果として本発明の側鎖型高分子膜3に小さな異方性が付与される。

【0042】

本発明の第2の形態で、上述の式(6)で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜を用いて、[II]工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の1%~70%の範囲内である場合において、この等方性の本発明の側鎖型高分子膜5 30
に対し、偏光した紫外線を照射する。すると、図3(b)に示すように、紫外線の偏光方向と平行な方向に配列する側鎖6のうちの感光性基を有する側鎖6aの感光性基が優先的に光フリース転位などの光反応を起こす。その結果、光反応をした側鎖6aの密度が照射紫外線の偏光方向で僅かに高くなり、結果として本発明の側鎖型高分子膜5に非常に小さな異方性が付与される。

【0043】

本発明の第2の形態で、上述の式(7)で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜を用いて、[II]工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の1%~70%の範囲内である場合において、この等方性の本発明の側鎖型高分子膜7 40
に対し、偏光した紫外線を照射する。すると、図4(b)に示すように、紫外線の偏光方向と平行な方向に配列する側鎖8のうちの感光性基を有する側鎖8aの感光性基が優先的に光フリース転位などの光反応を起こす。その結果、光反応をした側鎖8aの密度が照射紫外線の偏光方向で高くなり、結果として本発明の側鎖型高分子膜7に小さな異方性が付与される。

【0044】

次いで、本発明の第1の形態で、[II]工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の1%~15%の範囲内である場合において、偏光照射後の本発明の側鎖型高分子膜1 50
を加熱し、液晶状態にする。すると図1(c)に示すように、側鎖型高分子膜1では、照射紫外線の偏光方向と平行な方向と垂直な方向との間で、生じた架橋反応の量が異なっている。この場合、照射紫外線の偏光方向と平行方向に生じた架橋反応の量が非常に小さいため、この架橋反応部位は可塑剤としての働きをする。そのため、照射紫外線の偏光方向と垂直方向の液晶性が平行方向の液晶性より高くなり、照射紫外線の偏光方向と平行な方向に自己組織化してメソゲン成分を含む側鎖2が再配向する。その結果、光架橋

反応で誘起された本発明の側鎖型高分子膜 1 の非常に小さな異方性は、熱によって増幅され、本発明の側鎖型高分子膜 1 においてより大きな異方性が付与されることになる。

【 0 0 4 5 】

同様に、本発明の第 1 の形態で、[I I] 工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の 15% ~ 70% の範囲内である場合において、偏光照射後の本発明の側鎖型高分子膜 3 を加熱し、液晶状態にする。すると図 2 (c) に示すように、側鎖型高分子膜 3 では、照射紫外線の偏光方向と平行な方向と垂直な方向との間で、生じた架橋反応の量が異なっている。そのため、照射紫外線の偏光方向と平行な方向に自己組織化してメソゲン成分を含む側鎖 4 が再配向する。その結果、光架橋反応で誘起された本発明の側鎖型高分子膜 3 の小さな異方性は、熱によって増幅され、本発明の側鎖型高分子膜 3 においてより大きな異方性が付与されることになる。

10

【 0 0 4 6 】

同様に、本発明の第 2 の形態で、上述の式 (6) で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜を用いて、[I I] 工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の 1% ~ 70% の範囲内である場合において、偏光照射後の本発明の側鎖型高分子膜 5 を加熱し、液晶状態にする。すると図 3 (c) に示すように、側鎖型高分子膜 5 では、照射紫外線の偏光方向と平行な方向と垂直な方向との間で、生じた光フリース転位反応の量が異なっている。この場合、照射紫外線の偏光方向と垂直方向に生じた光フリース転位体の液晶配向力が反応前の側鎖の液晶配向力より強いいため、照射紫外線の偏光方向と垂直な方向に自己組織化してメソゲン成分を含む側鎖 6 が再配向する。その結果、光フリース転位反応で誘起された本発明の側鎖型高分子膜 5 の非常に小さな異方性は、熱によって増幅され、本発明の側鎖型高分子膜 5 においてより大きな異方性が付与されることになる。

20

【 0 0 4 7 】

同様に、本発明の第 2 の形態で、上述の式 (7) で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜を用いて、[I I] 工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の 1% ~ 70% の範囲内である場合において、偏光照射後の本発明の側鎖型高分子膜 7 を加熱し、液晶状態にする。すると図 4 (c) に示すように、側鎖型高分子膜 7 では、照射紫外線の偏光方向と平行な方向と垂直な方向との間で、生じた光フリース転位反応の量が異なっている。光フリース転位体 8 (a) のアンカリング力は転位前の側鎖 8 より強いいため、ある一定量以上の光フリース転位体が生じると、照射紫外線の偏光方向と平行な方向に自己組織化してメソゲン成分を含む側鎖 8 が再配向する。その結果、光フリース転位反応で誘起された本発明の側鎖型高分子膜 7 の小さな異方性は、熱によって増幅され、本発明の側鎖型高分子膜 7 においてより大きな異方性が付与されることになる。

30

【 0 0 4 8 】

さらに、本発明の第 1 の形態において、図 1 (d) や図 2 (d) に示すように、本発明の側鎖型高分子の光反応性基が光架橋性基である場合、図 1 (c) や図 2 (c) に示されるような、メソゲンの自己組織化により側鎖高分子膜に異方性を誘起された後、無偏光照射することで、誘起された大きな異方性が固定化される。

40

したがって、本発明の液晶配向膜の製造方法では、本発明の側鎖型高分子膜への偏光した紫外線の照射と加熱処理、さらに、本発明の第 1 の形態の場合は加熱処理の後の無偏光照射とを順次行うことにより、高効率に異方性の導入された液晶配向膜を得ることができる。

そして、本発明の液晶配向膜の製造方法では、本発明の側鎖型高分子膜への偏光した紫外線の照射量と、加熱処理における加熱温度を最適化する。それにより高効率な、側鎖型高分子膜への異方性の導入を実現することができる。

【 0 0 4 9 】

本発明者は、鋭意検討を行った結果、次の知見を得た。すなわち、本発明の側鎖型高分子膜への高効率な異方性の導入に最適な偏光紫外線の照射量は、その側鎖型高分子膜にお

50

いて感光性基が光架橋反応や光異性化反応、若しくは光フリース転位反応する量を最適にする偏光紫外線の照射量に対応する。本発明の側鎖型高分子膜に対して偏光した紫外線を照射した結果、光架橋反応や光異性化反応、若しくは光フリース転位反応する側鎖の感光性基が少ないと、十分な光反応量とならない。その場合、その後に加熱しても十分な自己組織化は進行しない。

【0050】

一方、本発明の側鎖型高分子膜で、光架橋性基を有する構造に対して偏光した紫外線を照射した結果、架橋反応する側鎖の感光性基が過剰となると側鎖での架橋反応が進行しすぎることになる。その場合、得られる膜は剛直になって、その後の加熱による自己組織化の進行の妨げとなることがある。また、本発明の側鎖型高分子膜で、光フリース転位基を有する構造に対して偏光した紫外線を照射した結果、光フリース転位反応する側鎖の感光性基が過剰となると、側鎖型高分子膜の液晶性が低下しすぎることになる。その場合、得られる膜の液晶性も低下し、その後の過熱による自己組織化の進行の妨げとなることがある。さらに、光フリース転位基を有する構造に対して偏光した紫外線を照射する場合、紫外線の照射量が多すぎると、本発明の側鎖型高分子が光分解し、その後の過熱による自己組織化の進行の妨げとなることがある。

10

【0051】

したがって、本発明の側鎖型高分子膜において、偏光紫外線の照射によって側鎖の感光性基が光架橋反応や光異性化反応、若しくは光フリース転位反応する最適な量は、その側鎖型高分子膜の有する感光性基の0.1モル%～40モル%にすることが好ましく、0.1モル%～20モル%にすることがより好ましい。本発明において、光反応する側鎖の感光性基の量をこのような範囲にすることにより、その後の加熱処理での自己組織化が効率良く進み、膜中での高効率な異方性の形成が可能となる。

20

【0052】

本発明の液晶配向膜の製造方法では、偏光した紫外線の照射量の最適化により、側鎖型高分子膜の側鎖における、感光性基の光架橋反応や光異性化反応、又は光フリース転位反応の量を最適化する。そして、その後の加熱処理と併せて、高効率な、側鎖型高分子膜への異方性の導入を実現する。その場合、好適な偏光紫外線の量については、本発明の側鎖型高分子膜の紫外吸収の評価に基づいて行うことが可能である。

【0053】

すなわち、本発明の側鎖型高分子膜について、偏光紫外線照射後の、偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸収と、垂直な方向の紫外線吸収とをそれぞれ測定する。紫外吸収の測定結果から、その側鎖型高分子膜における、偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸光度と垂直な方向の紫外線吸光度との差である ΔA を評価する。そして、本発明の側鎖型高分子膜において実現される ΔA の最大値(ΔA_{max})とそれを実現する偏光紫外線の照射量を求める。本発明の液晶配向膜の製造方法では、この ΔA_{max} を実現する偏光紫外線照射量を基準として、液晶配向膜の製造において照射する、好ましい量の偏光した紫外線量を定めることができる。

30

【0054】

本発明の液晶配向膜の製造方法では、本発明の側鎖型高分子膜への偏光した紫外線の照射量を、 ΔA_{max} を実現する偏光紫外線の量の1%～70%の範囲内とすることが好ましく、1%～50%の範囲内とすることがより好ましい。本発明の側鎖型高分子膜において、 ΔA_{max} を実現する偏光紫外線の量の1%～50%の範囲内の偏光紫外線の照射量は、その側鎖型高分子膜の有する感光性基全体の0.1モル%～20モル%を光架橋反応させる偏光紫外線の量に相当する。

40

【0055】

次に、本発明の液晶配向膜の製造方法では、本発明の側鎖型高分子膜に偏光した紫外線を照射した後、その側鎖型高分子膜の加熱を行う。本発明の側鎖型高分子膜は、所定の温度範囲で液晶性を発現し得る高分子膜である。偏光紫外線照射後の加熱処理は、この側鎖型高分子膜の液晶性を発現させる温度を基準にして定めることができる。すなわち、偏光

50

紫外線照射後の加熱温度は、本発明の側鎖型高分子膜が液晶性を発現する温度範囲（以下、液晶温度範囲と言う。）の下限より10 高い温度からその液晶温度範囲の上限より10 低い温度までの範囲の温度であることが好ましい。

【0056】

本発明の側鎖型高分子膜は、偏光した紫外線の照射後に、加熱され、液晶状態となって、偏光方向と平行な方向に自己組織化して再配向する。その結果、光架橋反応や光異性化反応、及び、光フリース転位反応で誘起された本発明の側鎖型高分子膜の小さな異方性は、熱によって増幅されることになる。しかし、本発明の側鎖型高分子膜が加熱により液晶状態を呈している場合でも、加熱温度が低いと、液晶状態の側鎖型高分子膜の粘度は高く、自己組織化による再配向が生じにくくなってしまふ。例えば、加熱温度が本発明の側鎖型高分子膜の液晶温度範囲の下限から10 高い温度までの範囲である場合、本発明の側鎖型高分子膜における熱による異方性の増幅効果を十分なものとすることができない。

10

【0057】

また、本発明の側鎖型高分子膜が加熱により液晶状態を呈しているとしても、加熱温度が高いと、側鎖型高分子膜の状態が等方性の液体状態に近くなり、自己組織化によって一方向に再配向することが困難になってしまふ。例えば、加熱温度が本発明の側鎖型高分子膜の液晶温度範囲の上限から10 低い温度より高い温度である場合、本発明の側鎖型高分子膜における熱による異方性の増幅効果を十分なものとすることができない。

【0058】

以上より、本発明の液晶配向膜の製造方法では、側鎖型高分子膜への高効率な異方性の導入を実現するため、その側鎖型高分子膜の液晶温度範囲を基準として好適な加熱温度を定める。そして上述したように、偏光紫外線照射後の加熱の温度を、その側鎖型高分子膜の液晶温度範囲の下限より10 高い温度を下限とし、液晶温度範囲の上限より10 低い温度を上限とする範囲内の温度とする。したがって、例えば、本発明の側鎖型高分子膜の液晶温度範囲が100 ～200 である場合、偏光紫外線照射後の加熱の温度を110 ～190 とすることが望ましい。こうすることにより、本発明の側鎖型高分子膜において、より大きな異方性が付与されることになる。

20

【0059】

以上では、本発明の液晶配向膜の製造方法における配向処理を説明したが、次に本発明の液晶配向膜の製造方法について説明する。

30

本発明の液晶配向膜の製造方法は、以下の[1]～[III]の工程、又は以下の[1]～[IV]の工程を以下の順で有する。そして、高い効率で異方性の導入された液晶配向膜を製造する。

[I] 基板上に、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子膜を形成する工程、

[II] 工程[I]で得られた側鎖型高分子膜に偏光した紫外線を照射する工程

[III] 工程[II]で偏光した紫外線の照射された側鎖型高分子膜を加熱する工程

[IV] 前記紫外線を照射され、その後加熱された側鎖型高分子膜に無偏光の紫外線を照射する工程

以下、本発明の液晶配向膜の製造方法の有する[I]～[III]の工程、又は以下の[1]～[IV]の工程の各工程について説明する。

40

【0060】

工程[I]では、基板上の本発明の側鎖型高分子膜を形成する。基板については、特に限定はされないが。例えば、ガラス基板の他、アクリル基板やポリカーボネート基板などのプラスチック基板などの透明基板を用いることができる。得られた液晶配向膜の適用を考慮し、液晶表示素子の製造のプロセスの簡素化の観点から、液晶駆動のためのITO（Indium Tin Oxide：酸化インジウムスズ）電極などが形成された基板を用いるも可能である。また、反射型の液晶表示素子への適用を考慮し、シリコンウェハなどの不透明な基板も使用でき、この場合の電極としてアルミなどの光を反射する材料を使用したものも使用できる。

【0061】

50

本発明の側鎖型高分子膜が所望の溶剤に溶解された溶液状である場合、基板上の膜形成は、その溶液状の側鎖型高分子膜を塗布することにより行う。塗布方法は特に限定されないが、工業的には、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷又はインクジェット法などで行う方法が一般的である。その他の塗布方法としては、ディップ法、ロールコータ法、スリットコータ法、スピンナ法（回転塗布法）又はスプレー法などがあり、目的に応じてこれらを用いてもよい。

【0062】

基板上に溶液状の本発明の側鎖型高分子膜を塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オープン又はIR（赤外線）型オープンなどの加熱手段により20～180、好ましくは40～150で溶媒を蒸発させて本発明の側鎖型高分子膜を得ることができる。側鎖型高分子膜の厚みは、厚すぎると液晶配向膜を適用する液晶表示素子の消費電力の面で不利となり、薄すぎると液晶表示素子の信頼性が低下する場合があるので、好ましくは5nm～300nm、より好ましくは10nm～100nmである。

尚、[I]工程の後、続く[II]工程の前に、側鎖型高分子膜の形成された基板を室温にまで冷却する工程を設けることも可能である。

【0063】

工程[II]では、工程[I]で得られた側鎖型高分子膜に偏光した紫外線を照射する。側鎖型高分子膜の膜面に偏光した紫外線を照射する場合、基板に対して一定の方向から偏光板を介して偏光された紫外線を照射する。使用する紫外線としては、波長100nm～400nmの範囲の紫外線を使用することができる。好ましくは、使用する側鎖型高分子膜の種類によりフィルター等を介して最適な波長を選択する。そして、例えば、選択的に光架橋反応を誘起できるように、波長250nm～400nmの範囲の紫外線を選択して使用することができる。紫外線としては、例えば、高圧水銀灯から放射される光を用いることができる。

偏光した紫外線の照射量については、上述したように、使用する本発明の側鎖型高分子膜の ΔA_{max} を実現する偏光紫外線の量の1%～70%の範囲内とすることが好ましく、1%～50%の範囲内とすることがより好ましい。

【0064】

工程[III]では、工程[II]で偏光した紫外線の照射された側鎖型高分子膜加熱する。加熱は、ホットプレート、熱循環型オープン又はIR（赤外線）型オープンなどの加熱手段を用いる。加熱の温度については、上述したように、使用する本発明の側鎖型高分子膜の液晶性を発現させる温度を考慮して決めることができる。すなわち、偏光紫外線照射後の加熱温度は、使用する本発明の側鎖型高分子膜が液晶性を発現する液晶温度範囲の下限より10高い温度を下限とし、液晶温度範囲の上限より10低い温度を上限とする範囲の温度であることが好ましい。

以上の工程を有することにより、本発明の液晶配向膜の製造方法では、高効率な、側鎖型高分子膜への異方性の導入を実現する。そして、高効率に本発明の液晶配向膜を製造することができる。

工程[IV]では、前記紫外線を照射され、その後加熱された側鎖型高分子膜に無偏光の紫外線を照射する。この工程により、[II]工程で反応せずに残り、[III]工程で再配向した本発明の側鎖型高分子膜が架橋反応を起こし、配向が安定化する。

[IV]工程の紫外線照射により、前記側鎖型高分子膜の有する光架橋性基の20モル%以上を反応させることが好ましい。換言すれば、[II]工程で光架橋性基が20モル%以上残っていないと、この工程において十分に配向安定化させることが容易でない。再配向した光反応性基がその配向状態のまま固定化され難いためである。上記式(6)、(7)の場合、この工程を行うと逆に本発明の効果が発揮することが容易でない。

【実施例】

【0065】

本発明の実施形態について、実施例を挙げてより詳細に説明する。なお、本発明はこれらに限定して解釈されるものではない。

10

20

30

40

50

< 合成例 1 >

4, 4' - ビフェニルジオールと 1, 6 - ジブromoヘキサンをアルカリ条件下で加熱することにより、4' - (6 - ブromoヘキシルオキシ) ビフェニル - 4 - オールを合成した。この生成物にメタクリル酸リチウム反応させ、2 - (4' - ヒドロキシビフェニル - 4 - イルオキシ) ヘキシルオキシメタクリレートを得た。次いで、塩基性条件化において、4 - メトキシシンナモイルクロリドを加え下記式 (9) に示される化合物を合成した。

< 合成例 2 >

1 - ヒドロキシシンナミックアシッドと 1 - ヒドロキシ - 6 - ヘキサノールをアルカリ条件下で加熱することにより 4 - (6 - ヒドロキシヘキシルオキシ) シンナミックアシッドを合成した。この生成物にメタクリル酸クロライドを塩基性条件下で反応させ、下記式 (10) に示される化合物を得た。

10

【0066】

< 合成例 3 >

1 - ヒドロキシ安息香酸と 1 - ヒドロキシ - 6 - ヘキサノールをアルカリ条件下で加熱することにより 4 - (6 - ヒドロキシヘキシルオキシ) 安息香酸を合成した。この生成物にメタクリル酸クロライドを塩基性条件下で反応させ、下記式 (11) に示される化合物を得た。

< 合成例 4 >

4 - ヨードフェノールと 6 - クロロ - 1 - ヘキサノールをアルカリ条件化で加熱することにより 4 - (6 - ヒドロキシヘキシルオキシ) ヨードフェノールを合成した。この生成物に 2 - メチル - 3 - ブチン - 2 - オールを反応させた後、アルカリ条件化で過熱することで 4 - (6 - ヒドロキシヘキシルオキシ) エチニルベンゼン (化合物 A) を得た。また、別経路において、4 - メトキシシンナミックアシッドクロライドと 4 - ヨードフェノールを反応させ、4 - ヨードフェニル - 3 - (4 - メトキシフェニル) アクリレート (化合物 B) を合成した。続いて、化合物 A と化合物 B を塩基性条件下で反応させることにより、下記式 (12) に示される化合物を得た。

20

【0067】

< 合成例 5 >

1 - ヒドロキシ安息香酸と 1 - ヒドロキシ - 6 - ヘキサノールをアルカリ条件下で加熱することにより 4 - (6 - ヒドロキシヘキシルオキシ) 安息香酸を合成した後、塩化チオニルを加えることにより、4 - (6 - ヒドロキシヘキシルオキシ) 安息香酸クロライドを得た。この生成物に p - メトキシフェノールを塩基性条件下で反応させ、下記式 (13) に示される化合物を得た。

30

< 合成例 6 >

上記式 (9) で示されるメタクリル酸エステルをテトラヒドロフラン中に溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を添加して重合することにより重合体 1 を得た。この重合体 1 は 116 ~ 315 の温度範囲で液晶性を示した。

< 合成例 7 >

上記式 (10) で示されるメタクリル酸エステルをテトラヒドロフラン中に溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を添加して重合することにより重合体 2 を得た。この重合体 2 は 135 ~ 187 の温度範囲で液晶性を示した。

40

【0068】

< 合成例 8 >

上記式 (10) で示されるメタクリル酸エステルと上記式 (11) で示されるメタクリル酸エステルを 25 対 75 となる割合でテトラヒドロフラン中に溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を添加して重合することにより重合体 3 を得た。この重合体 3 は 146 ~ 183 の温度範囲で液晶性を示した。

< 合成例 9 >

上記式 (12) で示されるメタクリル酸エステルをテトラヒドロフラン中に溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を添加して重合することにより

50

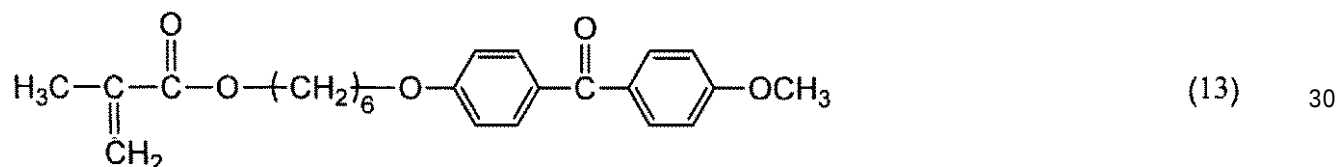
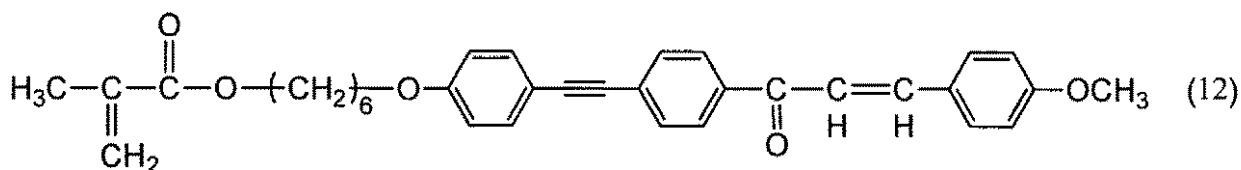
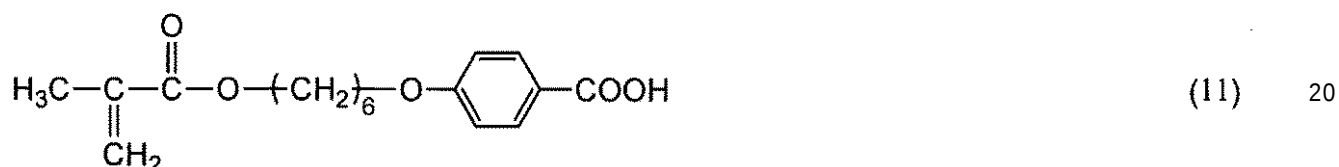
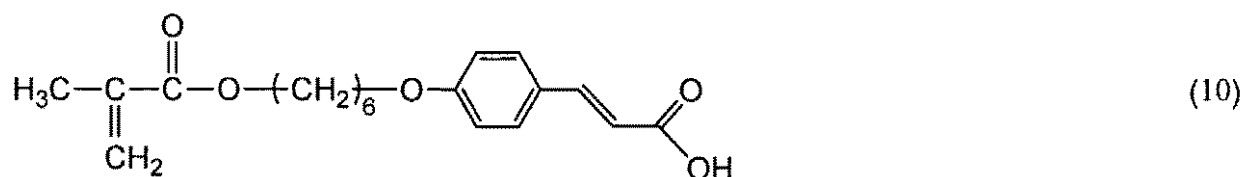
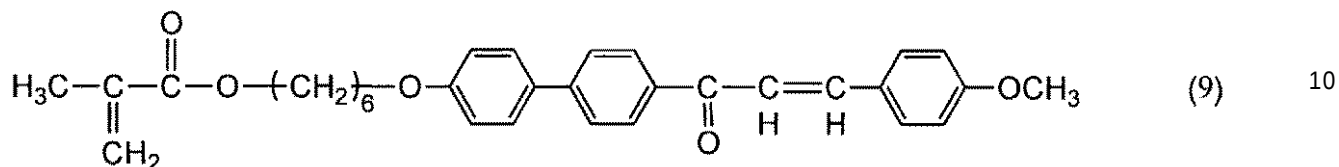
重合体 4 を得た。この重合体 4 は 66 ~ 320 の温度範囲で液晶性を示した。

< 合成例 10 >

上記式 (13) で示されるメタクリル酸エステルをテトラヒドロフラン中に溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を添加して重合することにより重合体 5 を得た。この重合体 5 は 143 ~ 283 の温度範囲で液晶性を示した。

【0069】

【化 4】



【0070】

< 異方性を導入された液晶配向膜の作成 >

< 実施例 1 >

合成例 6 で得られた重合体 1 を用い、塩化メチレンに溶解し、光学的に等方性の基板に、約 190 nm の厚さでスピコートすることで基板上に側鎖型高分子膜を形成した。この基板を用いて紫外吸収スペクトルを測定したところ、最大吸光度は 314 nm で 0.89 であった。得られた基板上的側鎖型高分子膜に、グランテラープリズムを用いて直線偏光に変換した紫外線を照射した。

40

【0071】

こうして得られた基板上的側鎖型高分子膜を用いて紫外吸収スペクトルを測定し、側鎖型高分子膜について、照射した偏光紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸光度と垂直な方向の紫外線吸光度との差である ΔA を評価した。 ΔA は偏光紫外線を波長 365 nm 換算で 4500 mJ 照射した際に、314 nm で最大 0.2 となるが、 ΔA が 0.065 (最大値に対して 32% の差) になるように偏光紫外線を 650 mJ 照射し、続いて、この基板を 155 °C まで加熱し、側鎖型高分子膜を液晶相として、そのまま 5 分間保持した。その後、室温まで冷却して、膜中に異方性の導入された側鎖型高分子膜を有する基板を得た。その際の ΔA は 1.8 に増幅され、配向度は 0.73 となった。次に、異方性の導入された側鎖型高分子膜を有する基板に波長 365 nm 換算で 1500 mJ の無偏光紫外

50

線を照射することにより、液晶配向膜を有する基板を得た。

【0072】

<実施例2>

合成例6で得られた重合体1を用い、偏光紫外線の照射量を500mJ (ΔA の最大値の25%の ΔA となる照射量)とした以外は実施例1と同様に偏光紫外線照射とその後の熱処理を行った。その結果、熱処理前後の ΔA は0.05から1.85に増幅され、その時の配向度は314nmで0.74となった。その後、実施例1と同様に無偏光紫外線を照射し、液晶配向膜を有する基板を得た。

<実施例3>

合成例7で得られた重合体2をテトラヒドロフランに溶解し、光学的に等方性の基板に、約150nmの厚さでスピンコートしたこと、偏光紫外線の照射量を5mJ (ΔA の最大値の10%の ΔA となる照射量)とし、その後の熱処理を165で5分間とした以外は実施例1と同様に偏光紫外線照射とその後の熱処理を行った。その結果、熱処理前後の ΔA は0.03から1.6に増幅され、その時の配向度は314nmで0.72となった。その後、実施例1と同様に無偏光紫外線を1000mJ照射し、液晶配向膜を有する基板を得た。

<実施例4>

合成例8で得られた重合体3を用い、偏光紫外線の照射量を20mJ (ΔA の最大値の40%の ΔA となる照射量)とした以外は実施例3と同様に偏光紫外線照射とその後の熱処理を行った。その結果、熱処理前後の ΔA は0.12から1.6に増幅され、その時の配向度は314nmで0.62となった。その後、実施例1と同様に無偏光紫外線を1000mJ照射し、液晶配向膜を有する基板を得た。

【0073】

<実施例5>

合成例9で得られた重合体4を塩化メチレンに溶解し、光学的に等方性の基板に、約220nmの厚さでスピンコートすることで基板上に側鎖型高分子膜を形成したこと、偏光紫外線の照射量を300mJ (ΔA の最大値の29%の ΔA となる照射量)とし、その後の熱処理を200で5分間とした以外は実施例1と同様に偏光紫外線照射とその後の熱処理を行った。その結果、熱処理前後の ΔA は0.04から1.4に増幅され、その時の配向度は294nmで0.62となった。その後、実施例1と同様に無偏光紫外線を5000mJ照射し、液晶配向膜を有する基板を得た。

<実施例6>

合成例10で得られた重合体5を塩化メチレンに溶解し、光学的に等方性の基板に、約220nmの厚さでスピンコートすることで基板上に側鎖型高分子膜を形成したこと、偏光紫外線の照射量を1000mJ (ΔA の最大値の49%の ΔA となる照射量)とし、その後の熱処理を180で5分間とした以外は実施例1と同様に偏光紫外線照射とその後の熱処理を行った。その結果、熱処理前後の ΔA は0.07から1.7に増幅され、その時の配向度は262nmで0.72となる液晶配向膜を有する基板を得た。

【0074】

<比較例1>

合成例6で得られた重合体1を用い、塩化メチレンに溶解し、光学的に等方性の基板に、約190nmの厚さでスピンコートすることで基板上に側鎖型高分子膜を形成した。この基板を用いて紫外吸収スペクトルを測定したところ、最大吸光度は314nmで0.89であった。得られた基板上の側鎖型高分子膜に、グランテーラープリズムを用いて直線偏光に変換した紫外線を照射した。

こうして得られた基板上の側鎖型高分子膜を用いて紫外吸収スペクトルを測定し、側鎖型高分子膜について、照射した偏光紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸光度と垂直な方向の紫外線吸光度との差である ΔA を評価した。 ΔA は偏光紫外線を波長365nm換算で4500mJ照射した際に、314nmで最大0.2となるが、 ΔA が0.065(最大値に対して32%の差)になるように偏光紫外線を650mJ照射し、続いて、こ

10

20

30

40

50

の基板を 155℃まで加熱し、側鎖型高分子膜を液晶相として、そのまま 5 分間保持した。その後、室温まで冷却して、膜中に異方性の導入された液晶配向膜を有する基板を得た。その際の ΔA は 1.8 に増幅され、配向度は 0.73 となった。

【0075】

< 比較例 2 >

合成例 6 で得られた重合体 1 を塩化メチレンに溶解し、光学的に等方性の基板に、約 190 nm の厚さでスピンコートすることで基板上に側鎖型高分子膜を形成したこと、偏光紫外線の照射量を 4500 mJ (ΔA が最大値となる照射量) とした以外は比較例 1 と同様に偏光紫外線照射とその後の熱処理を行い、膜中に異方性の導入された液晶配向膜を得た。この際、熱処理前後の ΔA は 0.07 から 0.07 と変化せず、配向度も 314 nm で 0.12 であり、 ΔA と配向度の増幅は確認されなかった。

10

< 比較例 3 >

合成例 7 で得られた重合体 2 をテトラヒドロフランに溶解し、光学的に等方性の基板に、約 150 nm の厚さでスピンコートすることで基板上に側鎖型高分子膜を形成したこと、偏光紫外線の照射量を 900 mJ (ΔA が最大値となる照射量) とし、その後の熱処理を 165℃ とした以外は比較例 1 と同様に偏光紫外線照射とその後の熱処理を行い、膜中に異方性の導入された液晶配向膜を得た。この際、熱処理前後の ΔA は 0.07 から 0.07 と変化せず、配向度も 314 nm で 0.12 であり、 ΔA と配向度の増幅は確認されなかった。

20

【0076】

< 比較例 4 >

合成例 7 で得られた重合体 2 をテトラヒドロフランに溶解し、光学的に等方性の基板に、約 150 nm の厚さでスピンコートすることで基板上に側鎖型高分子膜を形成したこと、偏光紫外線の照射量を 5 mJ (ΔA が最大値の 10% の ΔA となる照射量) とし、その後の熱処理を重合体 2 の液晶温度範囲以上である 200℃ とした以外は比較例 1 と同様に偏光紫外線照射とその後の熱処理を行い、液晶配向膜を得た。この際、熱処理前後の ΔA は 0.07 から 0 と減少し、配向度も 314 nm で 0 となり、高分子薄膜中の異方性が消失した。

【0077】

< 液晶セルの作成と評価 >

30

< 実施例 7 >

実施例 1 で作成した液晶配向膜を有する基板 2 枚を用いて、メルクジャパン (株) 製の液晶 ZLI-4792 を挟持したアンチパラレル液晶セルを得た。得られた液晶セルを直交ニコル下で観察したところ、配向不良のない均一な液晶配向が観察された。また、このような異方性を導入された液晶配向膜付きの ITO 基板を 2 枚作製し、それらの間に液晶 ZLI-4792 を挟持し、得られた液晶セルをさらに一對の直線偏光板で挟持することにより、液晶の厚さが 6 μ m の TN (Twisted Nematic) 型液晶表示素子を作成した。この TN 型液晶表示素子では ITO 電極への電圧印加による液晶の駆動が確認できた。液晶表示素子は全面にわたり配向欠陥の無いことが確認され、電圧印加による均一な液晶の配向変化が確認された。本実施の形態の液晶配向膜を用い、本実施の液晶表示素子を製造することができた。評価結果を表 1 にまとめる。

40

< 実施例 8 >

実施例 2 で作成した液晶配向膜を有する基板 2 枚を用いて、実施例 7 と同様な方法にて液晶セルを作成した。結果を表 1 に示す。

< 実施例 9 >

実施例 3 で作成した液晶配向膜を有する基板 2 枚を用いて、実施例 7 と同様な方法にて液晶セルを作成した。結果を表 1 に示す。

< 実施例 10 >

実施例 4 で作成した液晶配向膜を有する基板 2 枚を用いて、実施例 7 と同様な方法にて液晶セルを作成した。結果を表 1 に示す。

50

【 0 0 7 8 】

< 実施例 1 1 >

実施例 5 で作成した液晶配向膜を有する基板 2 枚を用いて、実施例 7 と同様な方法にて液晶セルを作成した。結果を表 1 に示す。

< 実施例 1 2 >

実施例 6 で作成した液晶配向膜を有する基板 2 枚を用いて、実施例 7 と同様な方法にて液晶セルを作成した。結果を表 1 に示す。

< 比較例 5 >

比較例 1 で作成した液晶配向膜を有する基板 2 枚を用いて、実施例 7 と同様な方法にて液晶セルを作成した。結果を表 1 に示す。

< 比較例 6 >

比較例 2 で作成した液晶配向膜を有する基板 2 枚を用いて、実施例 7 と同様な方法にて液晶セルを作成した。結果を表 1 に示す。

< 比較例 7 >

比較例 3 で作成した液晶配向膜を有する基板 2 枚を用いて、実施例 7 と同様な方法にて液晶セルを作成した。結果を表 1 に示す。

< 比較例 8 >

比較例 4 で作成した液晶配向膜を有する基板 2 枚を用いて、実施例 7 と同様な方法にて液晶セルを作成した。結果を表 1 に示す。

以上の評価結果から、本発明の液晶配向膜の製造方法を用い、少ない紫外線照射量によって作製された本発明の液晶配向膜は、液晶表示素子を提供できることがわかった。

【 0 0 7 9 】

【 表 1 】

実施例と比較例	液晶の配向性
実施例 7	良好
実施例 8	良好
実施例 9	良好
実施例 1 0	良好
実施例 1 1	良好
実施例 1 2	良好
比較例 5	配向欠陥多数
比較例 6	無配向
比較例 7	無配向
比較例 8	無配向

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 8 0 】

本発明の製造方法は、高効率な配向処理を可能とする液晶配向膜の製造に有用である。

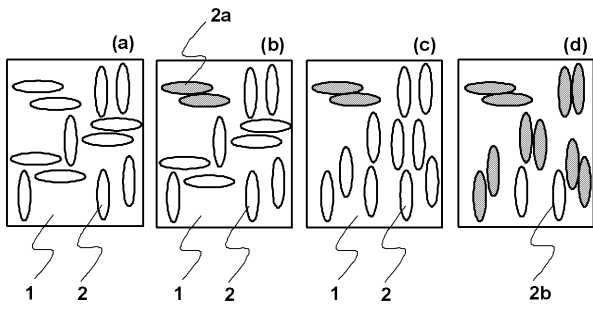
なお、2011年11月29日に出願された日本特許出願2011-260180号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

【 符号の説明 】

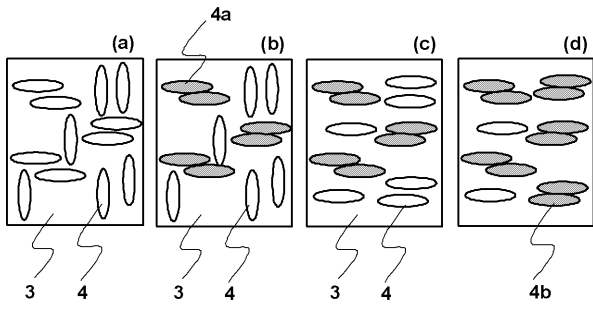
【 0 0 8 1 】

- 1 側鎖型高分子膜
- 2、2 a 側鎖
- 3 側鎖型高分子膜
- 4、4 a 側鎖
- 5 側鎖型高分子膜
- 6、6 a 側鎖
- 7 側鎖型高分子膜
- 8、8 a 側鎖

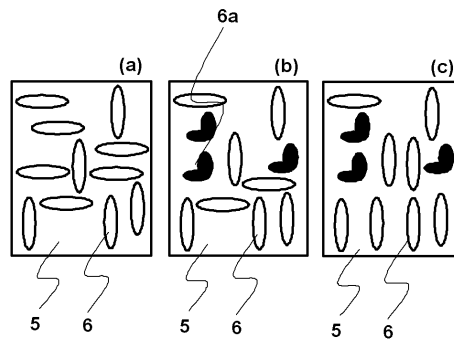
【 図 1 】



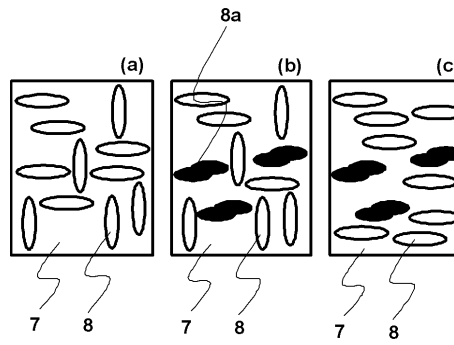
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/080977

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1337(2006.01)i, C08F20/30(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/1337, C08F20/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-276149 A (Hayashi Telempu Co., Ltd.), 13 November 2008 (13.11.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-12
A	JP 2007-304215 A (Hayashi Telempu Co., Ltd.), 22 November 2007 (22.11.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-12
P, A	WO 2012/14915 A1 (Osaka Organic Chemical Ind. Co., Ltd.), 02 February 2012 (02.02.2012), paragraphs [0061] to [0091] & TW 201206964 A	1-12

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 February, 2013 (21.02.13)Date of mailing of the international search report
05 March, 2013 (05.03.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 8 0 9 7 7	
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08F20/30(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. G02F1/1337, C08F20/30			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	JP 2008-276149 A（林テレンブ株式会社）2008.11.13, 全文、全図（ファミリーなし）	1-12	
A	JP 2007-304215 A（林テレンブ株式会社）2007.11.22, 全文、全図（ファミリーなし）	1-12	
P, A	WO 2012/14915 A1（大阪有機化学工業株式会社）2012.02.02, 段落【0061】－【0091】 & TW 201206964 A	1-12	
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 21.02.2013		国際調査報告の発送日 05.03.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 磯野 光司 電話番号 03-3581-1101 内線 3293	2 L 3 4 1 1

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 近藤 瑞穂

兵庫県姫路市書写 2 1 6 7 兵庫県立大学内

(72)発明者 安藤 昌幸

大阪府柏原市片山町 1 8 番 8 号 大阪有機化学工業株式会社内

(72)発明者 北川 大桂夫

大阪府柏原市片山町 1 8 番 8 号 大阪有機化学工業株式会社内

(72)発明者 椿 幸樹

大阪府柏原市片山町 1 8 番 8 号 大阪有機化学工業株式会社内

F ターム(参考) 2H290 AA15 BD01 BF24 BF26 BF34 DA01 DA03

4J100 AL08P AL74P BA02P BA05P BA12P BA16P BC43P BC44P CA01 DA66

FA03 FA19 JA39

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	制造液晶取向膜的方法，液晶取向膜和液晶显示元件		
公开(公告)号	JPWO2013081066A1	公开(公告)日	2015-04-27
申请号	JP2013547217	申请日	2012-11-29
申请(专利权)人(译)	产化学工业株式会社		
[标]发明人	後藤耕平 川月喜弘 近藤瑞穗 安藤昌幸 北川大桂夫 椿幸樹		
发明人	後藤 耕平 川月 喜弘 近藤 瑞穗 安藤 昌幸 北川 大桂夫 椿 幸樹		
IPC分类号	G02F1/1337 C08F20/30		
CPC分类号	C08F220/30 G02F1/133711 G02F1/133788 G02F2001/133715		
FI分类号	G02F1/1337.520 C08F20/30		
F-TERM分类号	2H290/AA15 2H290/BD01 2H290/BF24 2H290/BF26 2H290/BF34 2H290/DA01 2H290/DA03 4J100/AL08P 4J100/AL74P 4J100/BA02P 4J100/BA05P 4J100/BA12P 4J100/BA16P 4J100/BC43P 4J100/BC44P 4J100/CA01 4J100/DA66 4J100/FA03 4J100/FA19 4J100/JA39		
优先权	2011260180 2011-11-29 JP		
其他公开文献	JP6150731B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种液晶取向膜的制造方法，液晶取向膜和液晶显示装置，该液晶取向膜能够将各向异性高效地导入膜中而不会摩擦。 [I]在基板上形成在预定温度范围内表现出液晶性的感光性侧链型聚合物膜的步骤， [II]用偏振紫外线照射侧链型聚合物膜的步骤，以及 [III]加热被紫外线照射的侧链型聚合物膜的步骤 一种液晶取向膜的制造方法，其具有： 步骤[II]中的紫外线照射量使 ΔA 最大化，该 ΔA 是在平行于偏振紫外线的偏振方向的方向上的紫外线吸收与在侧链型聚合物膜的垂直方向上的紫外线吸收之间的差。 其特征在于其在紫外线照射剂量的1%至70%的范围内。。

