

(19) 日本国特許庁 (JP)

再 公 表 特 許 (A1)

(11) 国際公開番号

W02014/148569

発行日 平成29年2月16日 (2017. 2. 16)

(43) 国際公開日 平成26年9月25日 (2014. 9. 25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02F 1/137 (2006.01)	G02F 1/137 505	2H290
C08F 20/30 (2006.01)	G02F 1/137 520	4J100
	C08F 20/30	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 43 頁)

出願番号	特願2015-506834 (P2015-506834)	(71) 出願人	000003986
(21) 国際出願番号	PCT/JP2014/057587		日産化学工業株式会社
(22) 国際出願日	平成26年3月19日 (2014. 3. 19)		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2013-57047 (P2013-57047)	(71) 出願人	513099603
(32) 優先日	平成25年3月19日 (2013. 3. 19)		公立大学法人兵庫県立大学
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		兵庫県神戸市西区学園西町8-2-1
		(74) 代理人	100090918
			弁理士 泉名 謙治
		(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

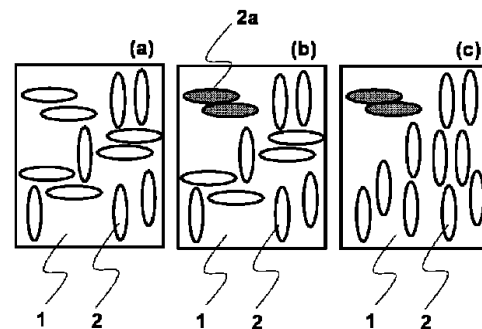
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 横電界駆動型液晶表示素子の製造方法

(57) 【要約】

高効率で配向制御能が付与され、信頼性に優れた横電界駆動型液晶表示素子を提供する。

〔I〕 (A) 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、及び (B) 有機溶媒、を含有する感光性組成物を、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布して感光性側鎖型高分子膜を形成する工程、〔II〕前記感光性側鎖型高分子膜に偏光した紫外線を照射して側鎖型高分子膜とする工程、〔III〕前記側鎖型高分子膜を加熱する工程、〔IV〕その後、さらに紫外線を照射する工程、を有する、横電界駆動型液晶表示素子の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

工程〔I〕：横電界駆動用の導電膜を有する基板上に、（A）100℃～250℃のある温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子、及び（B）有機溶媒を含有する感光性組成物を塗布して感光性側鎖型高分子膜を形成する工程、

工程〔II〕：前記感光性側鎖型高分子膜に偏光した紫外線を照射して側鎖型高分子膜とする工程、

工程〔III〕：前記側鎖型高分子膜を加熱する工程、

工程〔IV〕：〕さらに、側鎖型高分子膜に紫外線を照射する工程、
を、該順序に有することを特徴とする、横電界駆動型液晶表示素子の製造方法。

10

【請求項 2】

工程〔II〕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%の範囲内である請求項1に記載の製造方法。

【請求項 3】

工程〔II〕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又は2に記載の製造方法。

【請求項 4】

工程〔III〕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℃低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1～3のいずれか1項に記載の製造方法。

20

【請求項 5】

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1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 6】

工程〔IV〕の紫外線照射量が、前記側鎖型高分子膜の有する感光性基100モルあたり20モル以上が反応する照射量である請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 7】

工程〔IV〕が、液晶表示素子の作製後に行われる請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。

30

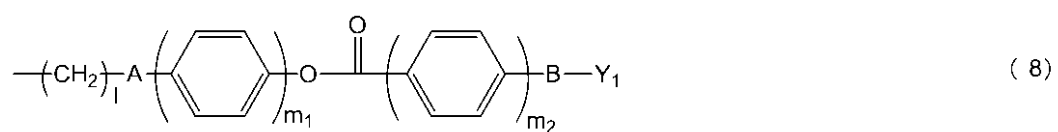
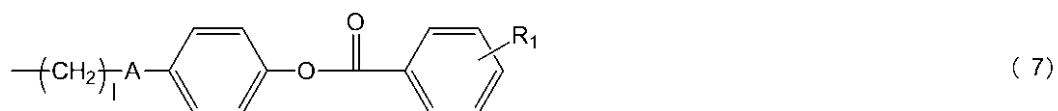
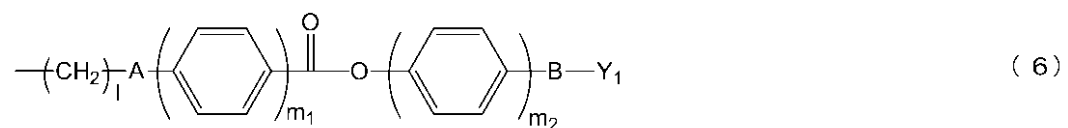
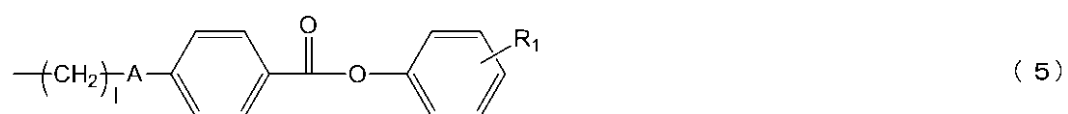
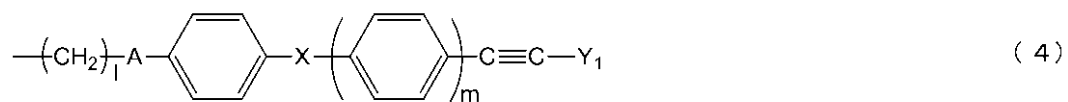
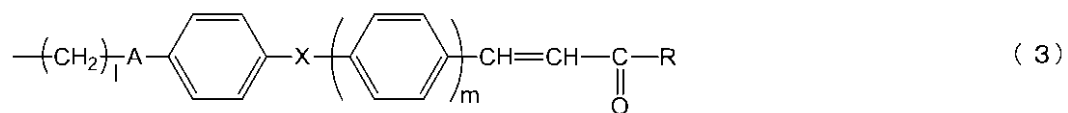
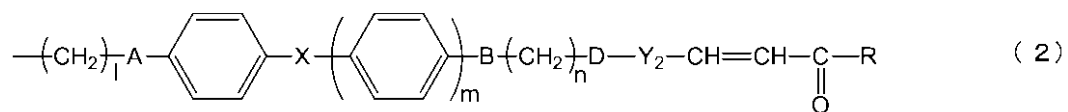
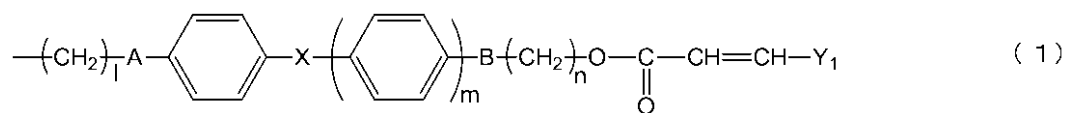
【請求項 8】

（A）成分が、光架橋、光異性化、又は光フリース転移を起こす側鎖を有することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法。

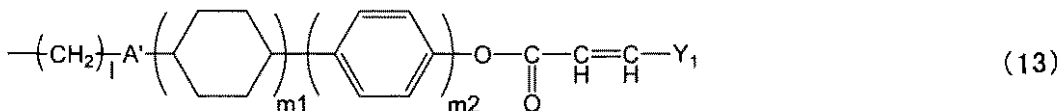
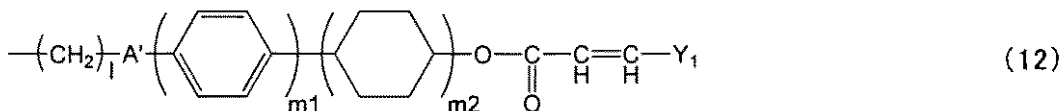
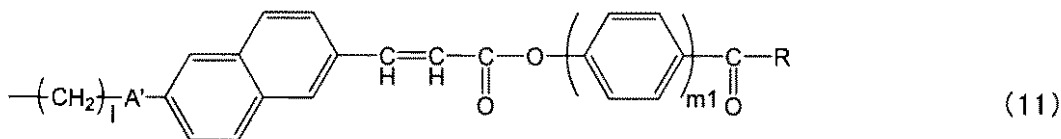
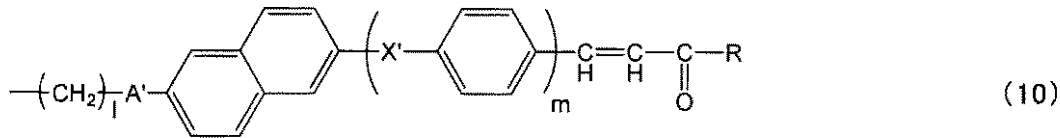
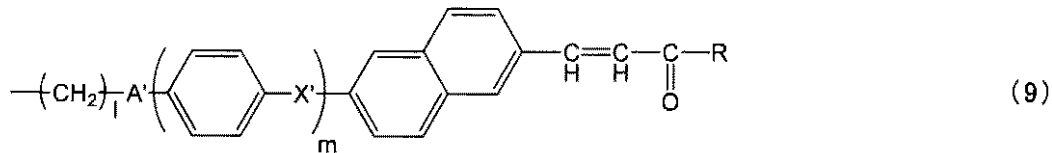
【請求項 9】

（A）成分が、下記式（1）～（13）からなる群から選ばれる感光性側鎖の少なくとも1つを有する感光性の側鎖型高分子を有する請求項1～8のいずれか1項に記載の製造方法。

【化 1】



【化 2】



但し、A、B、Dはそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、又は $-\text{NH}-\text{CO}-$ を表す。A'、B'はそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表す。Y₁は1個のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の環状炭化水素、及び、それらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、又は炭素数1～4のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換されていてもよい。Xは単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、又は $-\text{C}\equiv\text{C}-$ を表す。X'は、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表し、X'の数が2となるときは、X'同士は同一でも異なってもよい。lは1～12の整数を表し、mは0～2の整数を表し、m₁、m₂、m₃はそれぞれ独立に1～3の整数を表し、nは0～12の整数（但し、n=0のときBは単結合である）を表す。Y₂は2個のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の環状炭化水素、及び、それらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、又は炭素数1～12のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換されていてもよい。Rは $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数1～6のアルキルアミノ基を表す。R₁は水素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、又は炭素数1～12のアルキル基若しくはアルコキシ基を表す。式(1)～(8)におけるベンゼン環のうち1つ又は複数がナフタレン環、アントラセン環及びフルオレン環から選ばれる同一又は相異なる環に置換されていてもよい。

【請求項10】

(A)成分が、下記式(5)～(8)及び(14)～(22)からなる群から選ばれる液晶性側鎖の少なくとも1つを有する液晶性の側鎖型高分子を有する請求項1～9のい

10

20

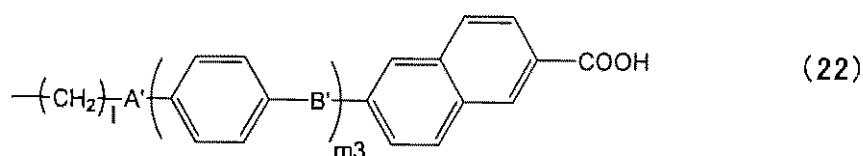
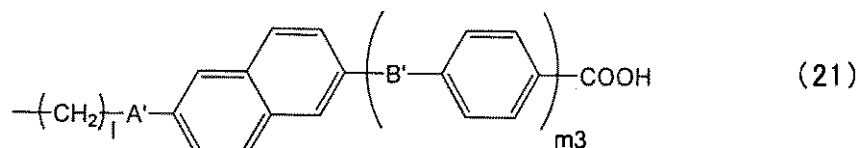
30

40

50

【化 3】



$$\text{---}(\text{CH}_2)_I\text{---A'---} \text{ (19)}$$


10

20

30

(A) 100℃から250℃のある温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子、及び(B)有機溶媒を含有する感光性組成物であって、

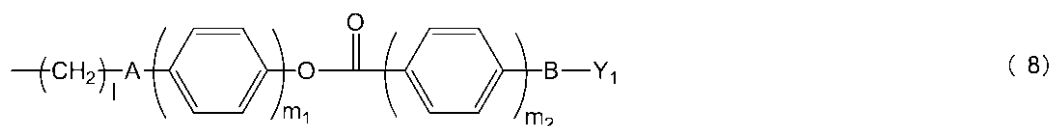
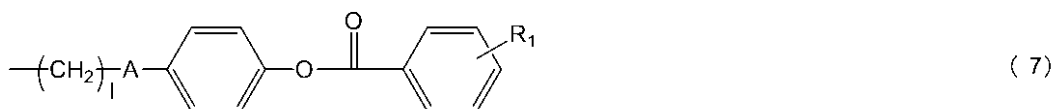
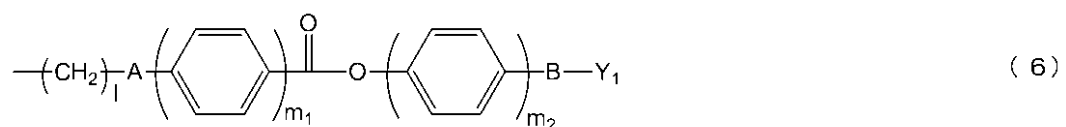
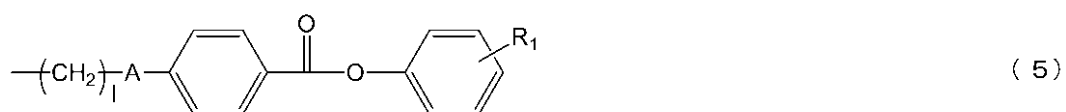
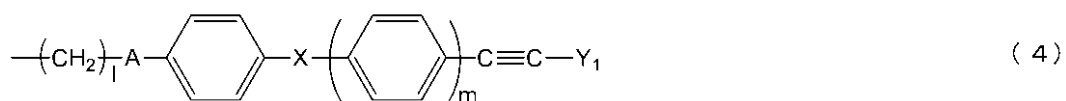
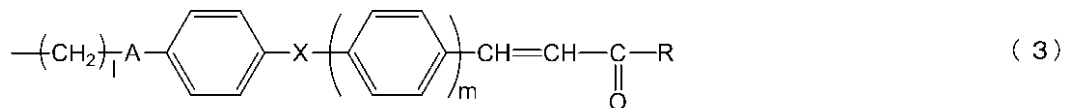
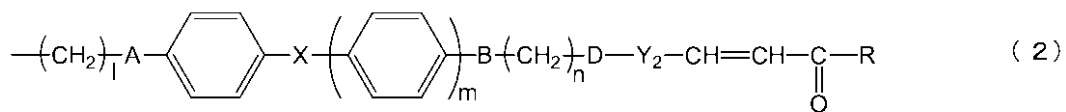
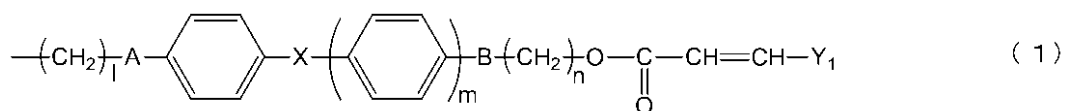
40

(A) 成分が、光架橋、光異性化、又は光フリース転移を起こす側鎖を有する請求項 1 に記載の感光性組成物。

50

も 1 つを有する請求項 1 1 又は 1 2 に記載の感光性組成物。

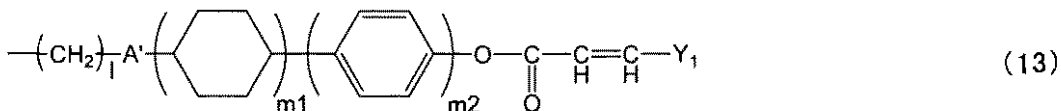
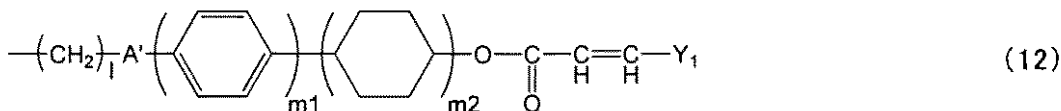
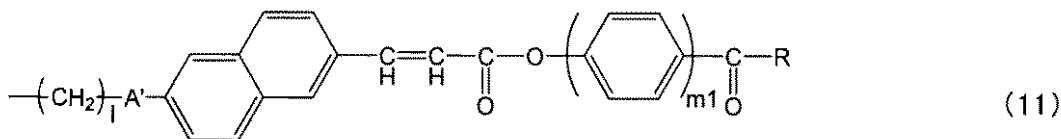
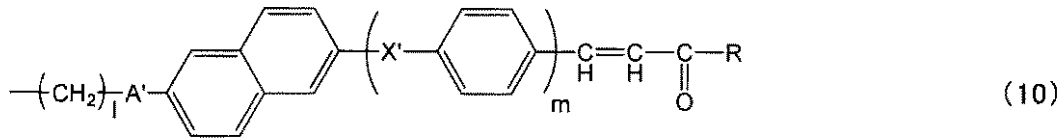
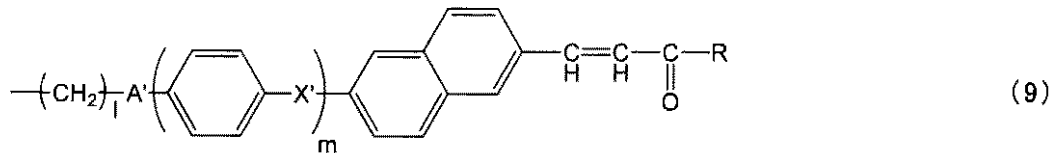
【化 5】



10

20

【化 6】

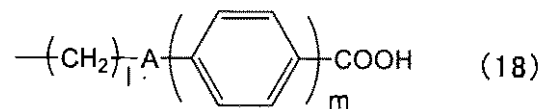
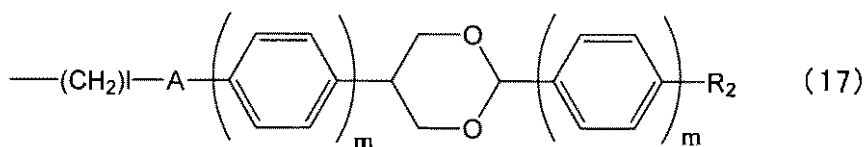
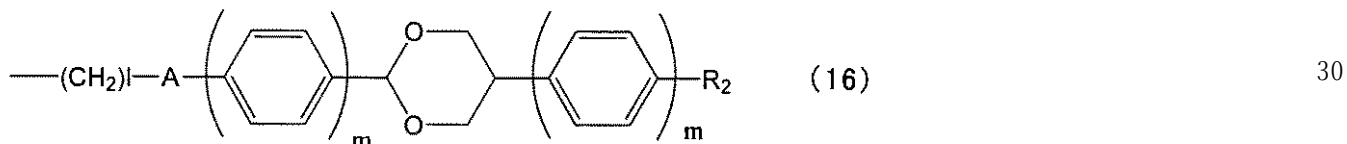
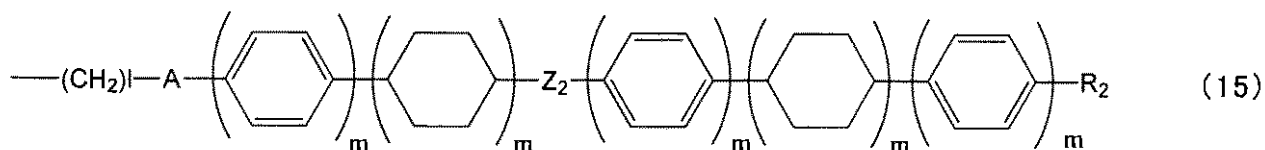
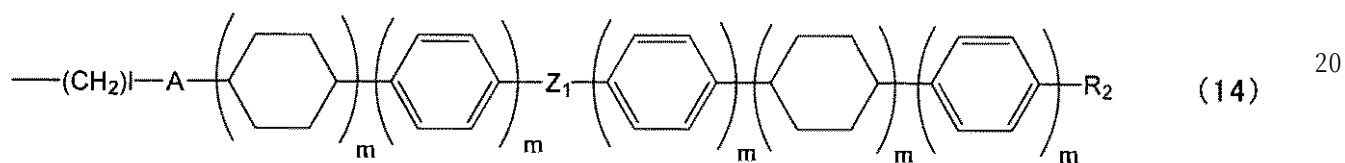
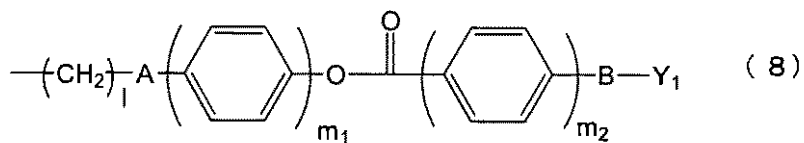
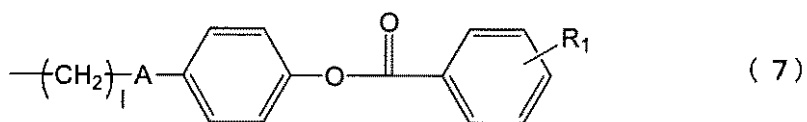
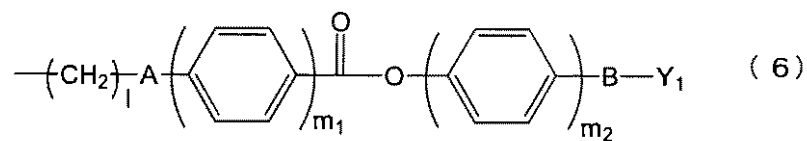
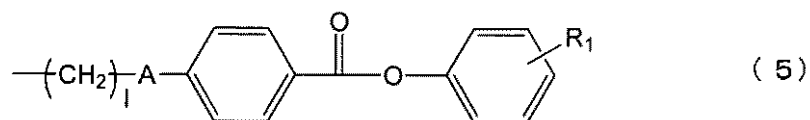


(但し、A、B、Dはそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ を表し、 Y_1 は1個のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の環状炭化水素、及び、それらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルコキシ基で置換されていてもよい。Xは単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ を表し、 l は1～12の整数を表し、 m は0～2の整数を表し、 m_1 、 m_2 はそれぞれ独立に1～3の整数を表し、 n は0～12の整数(但し、 $n=0$ のときBは単結合である)を表す。 Y_2 は2個のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の環状炭化水素、及び、それらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルコキシ基で置換されていてもよい。RはOH、 NH_2 、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数1～6のアルキルアミノ基を表す。 R_1 は水素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルコキシ基を表す。式(1)～(8)におけるベンゼン環のうち1つ又は複数がナフタレン環、アントラセン環及びフルオレン環から選ばれる同一又は相異なる環に置換されていてもよい。)

【請求項 1 4】

(A)成分が、下記式(5)～(8)及び(14)～(22)からなる群から選ばれる液晶性側鎖の少なくとも1つを有する請求項11又は12に記載の感光性組成物。

【化 7】

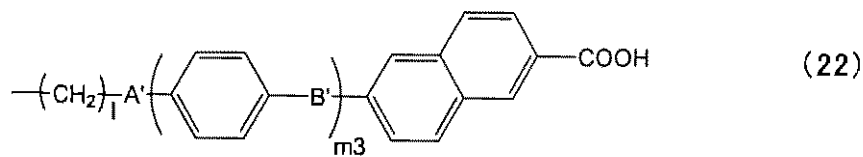
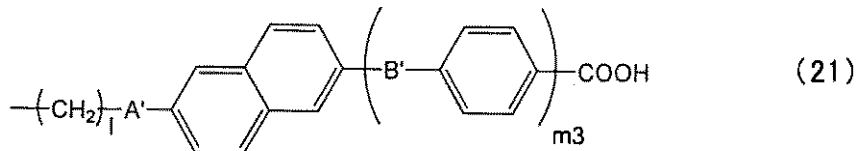
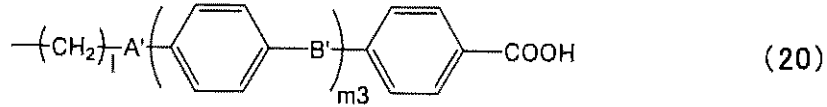


10

20

30

40

$$\text{---}(\text{CH}_2)_i\text{---A'---} \text{ (19)}$$


10

20

30

請求項 1 ～ 1 0 のいずれか一項に記載の液晶表示素子の製造方法によって製造された液晶表示素子。

40

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

液晶表示素

50

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。

【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。

【0006】

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方法である。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、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方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。

【0007】

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（例えば、非特許文献1を参照のこと。）。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（例えば、非特許文献2参照）。

【0008】

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】

【0009】

【特許文献1】日本特許第3893659号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】M. Shad t et al. , Jpn. J. Appl. Ph

10

20

30

40

50

ys. 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】

【0011】

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実施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。

10

【0012】

例えば、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500W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）から数十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。特に横電界駆動型の液晶表示素子では液晶分子を面内でスイッチングするため、液晶駆動後の液晶の配向ズレが発生しやすく、AC駆動に起因する表示焼き付きが大きな課題とされている。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や液晶配向剤が求められている。

20

【0013】

本発明は、高効率で配向制御能が付与され、信頼性に優れた横電界駆動型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】

【0014】

本発明者らは、上記課題を達成するべく鋭意検討を行った結果、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に、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を含む感光性組成物を塗布し、紫外線の照射とその後の加熱によって配向制御能が付与された横電界駆動型の液晶表示素子によって達成されることを見出し、本発明を完成させた。本発明は以下の要旨を有するものである。

30

【0015】

1. [I] 横電界駆動用の導電膜を有する基板上に、
(A) 100～250℃のある温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子、及び
(B) 有機溶媒
を含有する感光性組成物を塗布して感光性側鎖型高分子膜を形成する工程、
[II] 前記感光性側鎖型高分子膜に偏光した紫外線を照射する工程、
[III] 前記側鎖型高分子膜を加熱する工程、
[IV] その後、さらに紫外線を照射する工程
を有することを特徴とする、横電界駆動型液晶表示素子の製造方法。

40

【0016】

2. 工程[II]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%の範囲内である上記1に記載の製造方法。
3. 工程[II]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又は2に記載の製造方法。

50

4. 工程〔ⅠⅠⅠ〕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℃低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1～3のいずれかに記載の製造方法。

5. 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上記1～4のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法。

6. 工程〔ⅠⅤ〕の紫外線照射量が、前記側鎖型高分子膜の有する感光性基100モルあたり20モル以上が反応する照射量である上記1～5のいずれかに記載の製造方法。

7. 工程〔ⅠⅤ〕が、液晶表示素子の作製後に行われる上記1～6のいずれかに記載の製造方法。

8. (A)成分が、光架橋、光異性化、又は光フリース転移を起こす側鎖を有することを特徴とする上記1～7のいずれかに記載の製造方法。

【0017】

9. (A)成分が、後記する式(1)～(13)からなる群から選ばれる感光性側鎖の少なくとも1つを有する側鎖型高分子を有する上記1～8のいずれかに記載の製造方法。

10. (A)成分が、後記する式(5)～(8)及び(14)～(22)からなる群から選ばれる液晶性側鎖の少なくとも1つを有する側鎖型高分子を有する上記1～9のいずれかに記載の製造方法。

【0018】

11. (A)100～250℃のある温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子、及び(B)有機溶媒を含有する感光性組成物であって、

〔Ⅰ〕上記感光性組成物を、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布して感光性側鎖型高分子膜を形成する工程、〔ⅠⅠ〕前記感光性側鎖型高分子膜に偏光した紫外線を照射する工程、〔ⅠⅠⅠ〕前記側鎖型高分子膜を加熱する工程、〔ⅠⅤ〕さらに、側鎖型高分子膜に紫外線を照射する工程を、該順序に有する横電界駆動型液晶表示素子の製造方法に使用される感光性組成物。

12. (A)成分が、光架橋、光異性化、又は光フリース転移を起こす側鎖を有することを特徴とする上記11に記載の感光性組成物。

13. (A)成分が、後記する式(1)～(13)からなる群から選ばれる感光性側鎖の少なくとも1つを有する側鎖型高分子である上記11に記載の感光性組成物。

【0019】

14. (A)成分が、後記する式(5)～(8)及び式(14)～(22)からなる群から選ばれる液晶性側鎖の少なくとも1つを有する請求項11に記載の感光性組成物。

15. 上記1～10のいずれかに記載の液晶表示素子の製造方法によって製造された液晶表示素子。

【発明の効果】

【0020】

本発明の方法によって製造された横電界駆動型液晶表示素子は、高効率に配向制御能が付与されているため長時間連続駆動しても表示特性が損なわれることがない。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明に用いる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、感光性の側鎖に架橋性の有機基を用い、導入された異方性が小さい場合の図である。

【図2】本発明に用いる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、感光性の側鎖に架橋性の有機基を用い、導入された異方性が大きい場合の図である。

【図3】本発明に用いる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、感光性の側鎖にフリース転移又は異性化を起こす有機基を用い、導入された異方性が小さい場合の図である。

10

20

30

40

50

【図 4】本発明に用いる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、感光性の側鎖にフリース転移又は異性化を起こす有機基を用い、導入された異方性が大きい場合の図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

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。

本発明の製造方法において用いられる感光性組成物は、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子（以下、側鎖型高分子ともいう。）を有しており、前記感光性組成物を用いて得られる膜は、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子の膜である。この膜にはラビング処理を行うこと無く、偏光照射によって配向処理を行って液晶配向膜にすることができる。すなわち、側鎖型高分子の膜に偏光照射の後、その側鎖型高分子膜を加熱する工程を経て、配向制御能が付与された膜（液晶配向膜）となる。このとき、偏光照射によって発現した僅かな異方性がドライビングフォースとなり、液晶性の側鎖型高分子自体が自己組織化により効率的に再配向する。その結果、液晶配向膜として高効率な配向処理が実現し、高い配向制御能が付与された液晶配向膜を得ることができる。その後、液晶配向膜に紫外線を照射することで未反応の感光性基を減らすことができる。このようにすることで高効率な配向制御能を維持しつつ、信頼性に優れた液晶表示素子を得ることが可能となる。

【0023】

＜液晶表示素子の製造方法＞

以下、本発明の製造方法における工程〔I〕～工程〔IV〕の各工程について説明する。

工程〔I〕では、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に、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及び有機溶媒を含有する感光性組成物（以下、感光性組成物ともいう。）を塗布して高分子膜を形成する。基板は、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。得られた高分子膜の適用を考慮し、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）電極などが形成された基板を用いることも可能である。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ニウムなどの光反射する材料も使用できる。

【0024】

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。

【0025】

基板上に感光性組成物を塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オーブン又はIR（赤外線）型オーブ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感光性側鎖型高分子膜を得ることができる。このときの乾燥温度は側鎖型高分子の液晶相発現温度よりも低いことが好ましい。高分子膜の厚みは、厚すぎると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5～300nm、より好ましくは10～150nmである。

尚、工程〔I〕の後、続く工程〔II〕の前に感光性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。

【0026】

工程〔II〕では、工程〔I〕で得られた感光性側鎖型高分子膜に偏光した紫外線を照射する。感光性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200～400nmの範囲の紫外線を使用することができる。好ましくは、使用する感光性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290～400nmの範囲の紫外線

を選択して使用することがきる。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。

【0027】

偏光した紫外線の照射量については、使用する感光性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 の最大値（以下、 ΔA_{max} ともいう。）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。

【0028】

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を加熱する。加熱は、ホットプレート、熱循環型オーブン又はIR（赤外線）型オーブンなどの加熱手段を用いる。加熱の温度については、使用する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。また、一般的に膜の表面においては分子間力が働く力が小さいために、表面のT_g（ガラス転位温度）はバルクのT_gよりも低くなる、つまり、液晶配向膜表面の液晶温度範囲においてもバルクでみた液晶温度範囲に対して低くなることが予想される。すなわち、偏光紫外線照射後の加熱温度は、使用する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℃低い温度を下限とし、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、本発明では、高効率な、感光性側鎖型高分子膜への異方性の導入を実現する。そして、高効率に本発明の製造方法に用いる液晶配向膜付基板を製造することができる。

【0029】

工程〔IV〕では、工程〔III〕で得られた側鎖型高分子膜にさらに紫外線を照射する。この工程は、工程〔III〕の直後に直接基板上の前記側鎖型高分子膜に紫外線を照射してもよいし、その後、前記側鎖型高分子膜付の基板を用いて液晶表示素子を作製する工程で紫外線を照射してもよいし、液晶表示素子を作製した後で、得られた液晶表示素子に紫外線を照射してもよい。このようにすることで、高効率で配向制御能が付与されたまま未反応の感光性基を消光させることができるため、信頼性に優れた液晶表示素子を製造することが可能となる。なお、本発明中での液晶温度範囲とは示差走査熱量測定によって求めた値のことである。

【0030】

<感光性組成物>

本発明の製造方法に用いられる感光性組成物は、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子を含み、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を含む。そして、主鎖に感光性を有する側鎖が結合しており、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。感光性を有する側鎖の構造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く、架橋反応を起こすものがより望ましい。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。

【0031】

液晶性を発現し得る感光性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。この場合、該側鎖型高分子膜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る。該側鎖型高分子の構造は、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とすることができる。また、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。

【0032】

液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子の構造のより具体的な例としては、炭化水素

10

20

30

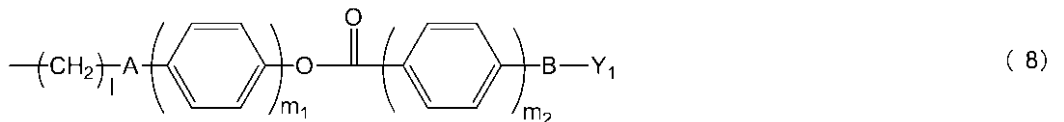
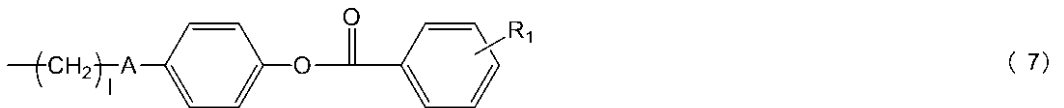
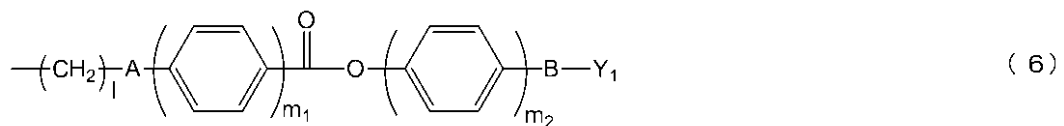
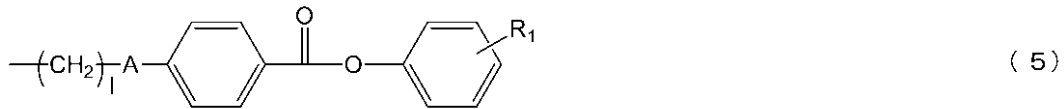
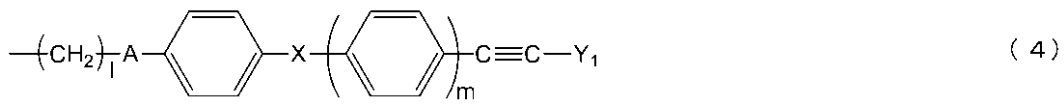
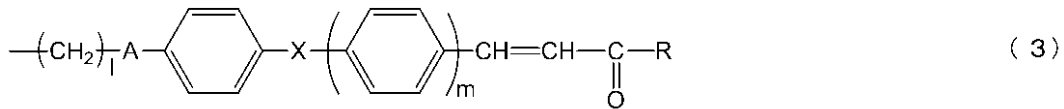
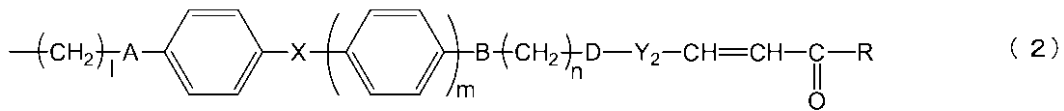
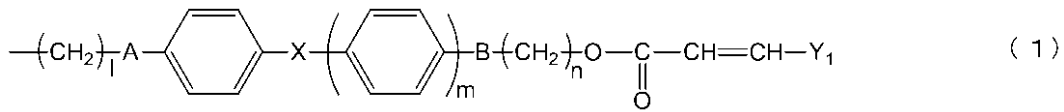
40

50

、アクリレート、メタクリレート、マレイミド、ノルボルネン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）～（１３）からなる群から選ばれる少なくとも１種からなる感光性側鎖を有する構造であることが好ましい。

【 ０ ０ ３ ３ 】

【化１】

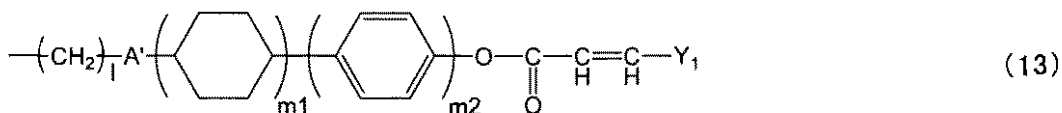
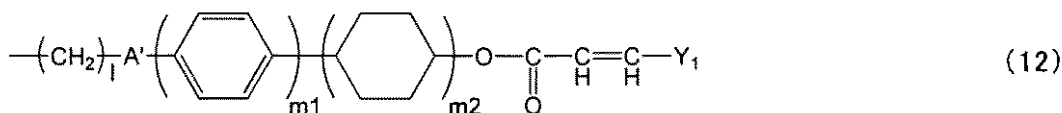
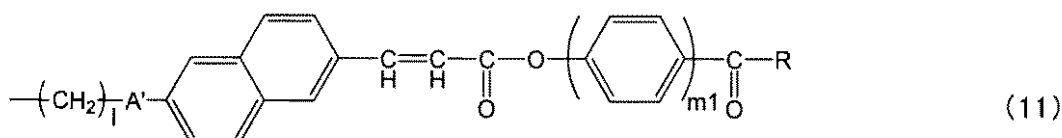
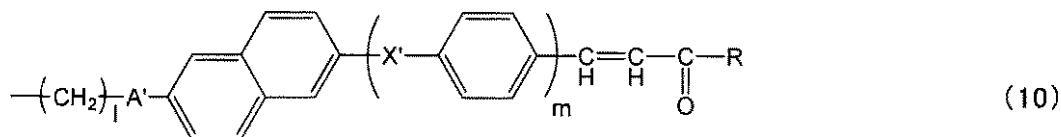
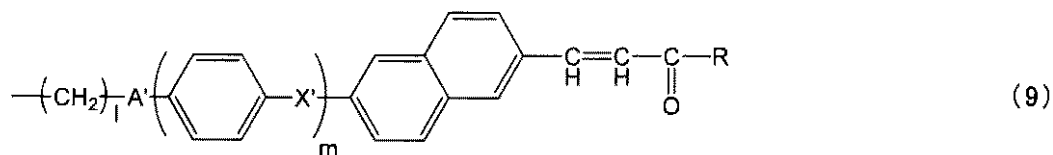


10

20

30

【化 2】



【0034】

但し、A、B、Dはそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ を表す。A'、B'はそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表す。Y₁は1個のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の環状炭化水素、及び、それらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、又は炭素数1～4のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換されていてもよい。Xは単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ を表し、lは1～12の整数を表し、mは0～2の整数を表し、m₁、m₂はそれぞれ独立に1～3の整数を表し、nは0～12の整数（但し、n=0のときBは単結合である）を表す。Y₂は2個のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の環状炭化水素、及び、それらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルコキシ基で置換されていてもよい。RはOH、NH₂、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数1～6のアルキルアミノ基を表す。R₁は水素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、又は炭素数1～12のアルキル基若しくはアルコキシ基を表す。式(1)～(13)におけるベンゼン環のうち1つ又は複数がナフタレン環、アントラセン環及びフルオレン環から選ばれる同一又は相異なる環に置換されていてもよい。

上記式(1)～(13)で表される側鎖は、ビフェニル、ターフェニル、フェニルシクロヘキシル、フェニルベンゾエート、アゾベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フルオレ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もなり、かつ光フリース転位反応をするフェニ

10

20

30

40

50

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。

【0035】

本発明の製造方法では、感光性組成物を用いて基板上に感光性側鎖型高分子膜を形成した後、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付基板を製造する。側鎖型高分子膜では、側鎖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。本発明では、側鎖型高分子に感光性基として光架橋性基を有する構造の場合、感光性の側鎖型高分子を用いて基板上に感光性側鎖型高分子膜を形成した後、偏光した紫外線を照射し、次いで、加熱を行った後、液晶表示素子を作製する。

10

【0036】

以下に、感光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る第1の形態、感光性基として光フリース転位基又は異性化を起こす基を有する構造の側鎖型高分子を用いる第2の形態について説明する。

【0037】

図1は、本発明の第1の形態において、感光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例を示す。特に導入された異方性が小さい場合、すなわち、本発明の第1の形態において、工程[II]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。

20

図1(a)は、偏光照射前の側鎖型高分子膜1の状態を模式的に示す図であり、側鎖2がランダムに配列する構造を有する。この側鎖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。

図1(b)は、偏光照射後の側鎖型高分子膜1の状態を模式的に示す図であり、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、結果として側鎖型高分子膜1に非常に小さな異方性が付与される。

図1(c)は、加熱後の側鎖型高分子膜1の状態を模式的に示す図であり、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、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。

30

【0038】

図2は、本発明の第1の形態において、感光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例を示す。特に導入された異方性が大きい場合、すなわち、本発明の第1の形態において、工程[II]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。

40

図2(a)は、偏光照射前の側鎖型高分子膜3の状態を模式的に示す図であり、側鎖4がランダムに配列する構造を有する。この側鎖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3は等方性である。

図2(b)は、偏光照射後の側鎖型高分子膜3の状態を模式的に示す図であり、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、結果として側鎖型高分子膜3に小さな異方性が付与される。

50

図 2 (c) は、加熱後の側鎖型高分子膜 3 の状態を模式的に示す図であり、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、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。

【0039】

図 3 は本発明における第 2 の形態において、感光性基として上述の式 (5) 又は (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。特に導入された異方性が小さい場合、すなわち、本発明の第 2 の態様において、工程 [I I] 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。

図 3 (a) は、偏光照射前の側鎖型高分子膜 5 の状態を模式的に示す図であり、側鎖 6 がランダムに配列する構造を有する。この側鎖 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。

図 3 (b) は、偏光照射後の側鎖型高分子膜 5 の状態を模式的に示す図であり、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 6 a 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 6 a の密度が照射紫外線の偏光方向で僅かに高くなり、結果として側鎖型高分子膜 5 に非常に小さな異方性が付与される。

図 3 (c) は、加熱後の側鎖型高分子膜 5 の状態を模式的に示す図であり、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、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。

【0040】

図 4 は本発明における第 2 の形態において、感光性基として上述の式 (6) 又は (8) 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。特に導入された異方性が大きい場合、すなわち、本発明の第 2 の態様において、工程 [I I] 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。

図 4 (a) は、偏光照射前の側鎖型高分子膜 7 の状態を模式的に示す図であり、側鎖 8 がランダムに配列する構造を有する。この側鎖 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。

図 4 (b) は、偏光照射後の側鎖型高分子膜 7 の状態を模式的に示す図であり、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 8 a 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 8 a の密度が照射紫外線の偏光方向で高くなり、結果として側鎖型高分子膜 7 に小さな異方性が付与される。

図 4 (c) は、加熱後の側鎖型高分子膜 7 の状態を模式的に示す図であり、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、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。

従って、側鎖型高分子膜は、側鎖型高分子膜への偏光した紫外線の照射と加熱処理を順

次行うことにより、高効率に異方性が導入され、配向制御能に優れた液晶配向膜とすることができる。

そして、側鎖型高分子膜では、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。

【0041】

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、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。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。一方、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、側鎖間での架橋反応が進行しすぎることになる。その場合、得られる側鎖型高分子膜は剛直になって、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、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、得られる側鎖型高分子膜の液晶性も低下し、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。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、側鎖型高分子が光分解し、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。

【0042】

従って、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。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。

【0043】

側鎖型高分子膜では、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、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。

【0044】

すなわち、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、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。

【0045】

本発明の製造方法では、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。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。

【0046】

次に、本発明の製造方法では、側鎖型高分子膜に偏光した紫外線を照射した後に加熱を行う。こ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、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決めることができる。また、側鎖型高分子膜の表面が液晶性を発現する温度は、バルクで見した場合に液晶性を発現する温度よりも低いことが予想される。すなわち、偏光紫外線照射後の加熱温度は、側鎖型高分子膜が液晶性を発現する温度範囲（以下、液晶温度範囲ともいう。）より10℃低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。

10

【0047】

本発明に用いられる側鎖型高分子膜は、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、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う。例えば、加熱温度が側鎖型高分子膜の液晶温度範囲の下限から10℃以上低い温度である場合、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。

【0048】

また、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う。例えば、加熱温度が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、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。

20

【0049】

以上より、本発明では、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℃低い温度を下限とし、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、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90～190℃とすることが望ましい。こうすることにより、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。こうすることにより、得られる液晶表示素子は光や熱などの外部ストレスに対して高い信頼性を示す。

30

【0050】

本発明で用いる感光性組成物は、250～400nmの波長範囲の光で反応し、かつ100～250℃のある温度範囲で液晶性を示す側鎖型高分子を含有する。感光性組成物の成分となる重合体は、250～400nmの波長範囲の光に反応する感光性基を有することが好ましい。感光性組成物の成分となる重合体は、100～250℃のある温度範囲で液晶性を示すためメソゲン基を有することが好ましい。

40

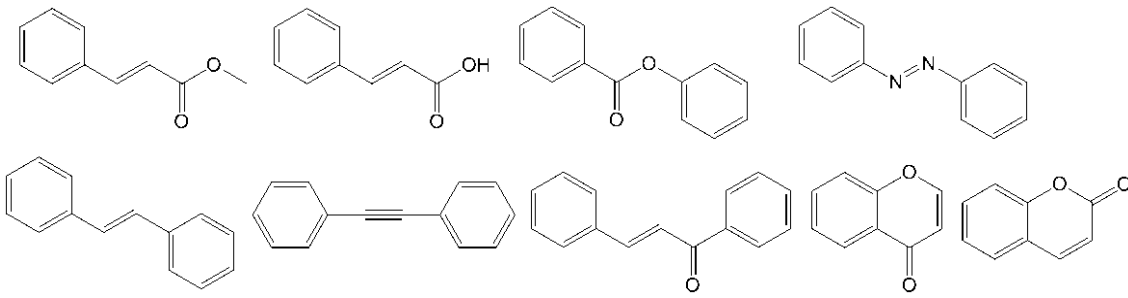
上記の液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子は上記の感光性基を有する感光性側鎖モノマー及び／又は液晶性側鎖モノマーを重合することによって得ることができる。

【0051】

[感光性側鎖モノマー]

感光性側鎖モノマーとは重合体を形成した場合に、高分子の側鎖部位に感光性基を有するモノマーのことである。側鎖の有する感光性基としては下記の構造又はその誘導体が好ましい。

【化 3】



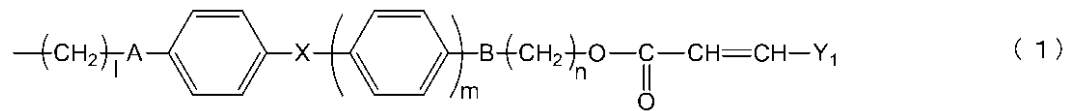
【0052】

10

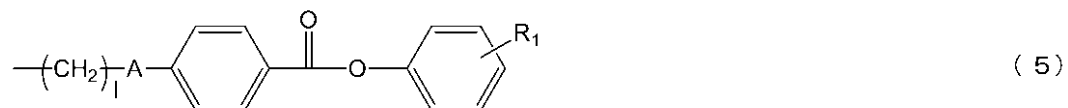
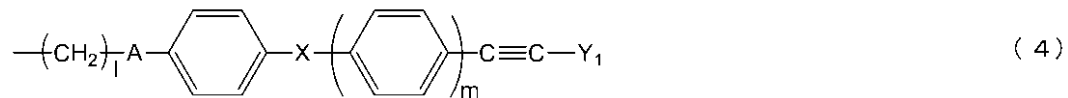
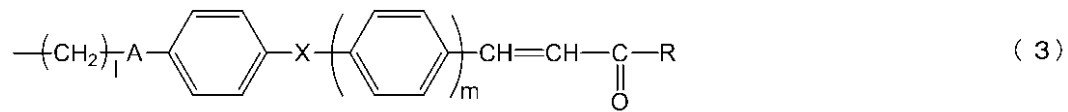
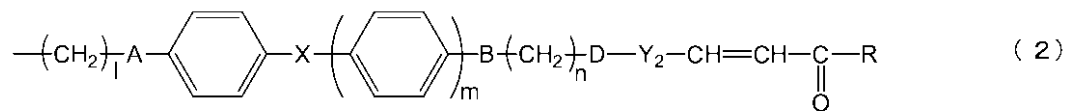
感光性側鎖モノマーのより具体的な例としては、炭化水素、（メタ）アクリレート、マレイミド、ノルボルネン及びシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成された主鎖と、下記式（1）～（13）からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる感光性側鎖を有する構造であることが好ましい。

【0053】

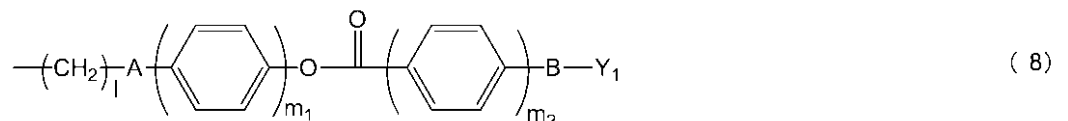
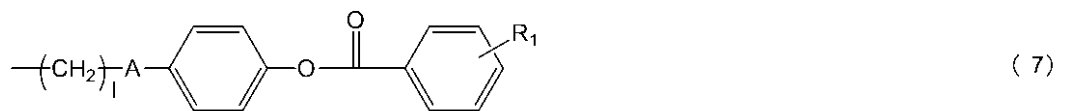
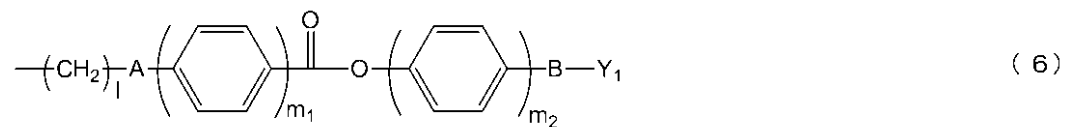
【化 4】



20

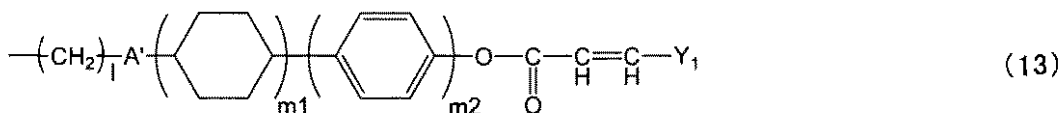
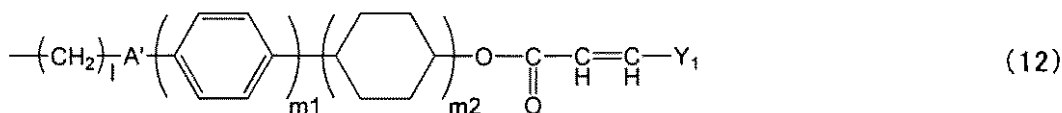
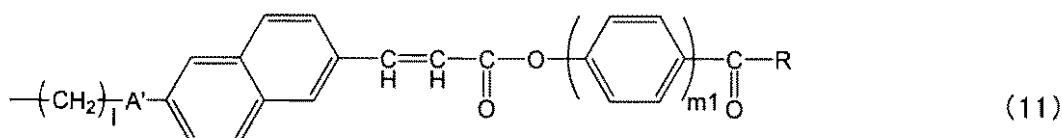
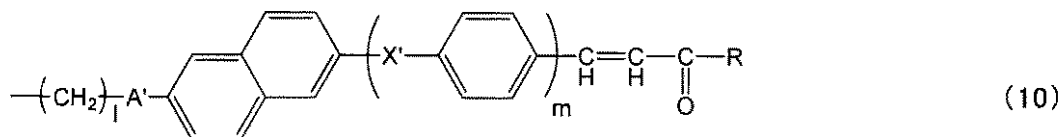
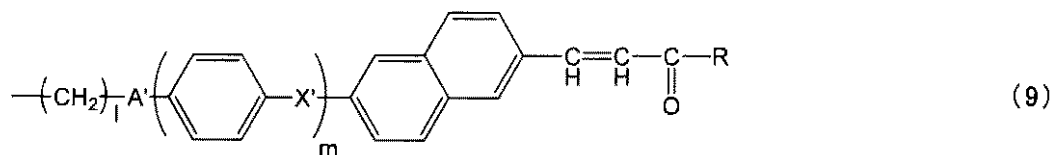


30



40

【化 5】



【0054】

上記式(1)～(13)中、A、B、Dはそれぞれ独立に、単結合、 ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{---}$ 、 ---COO--- 、 ---OCO--- 、 ---CONH--- 、 ---NH---CO--- を表す。A'、B'はそれぞれ独立に、単結合、 ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{---}$ 、 ---COO--- 、 ---OCO--- 、 ---CONH--- 、 ---NH---CO--- 、 $\text{---CH=CH---CO---O---}$ 、又は $\text{---O---CO---CH=CH---}$ を表す。Y₁は1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の環状炭化水素、及び、それらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に ---NO_2 、 ---CN 、 ---CH=C(CN)_2 、 ---CH=CH---CN 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルコキシ基で置換されていてもよい。Xは単結合、 ---COO--- 、 ---OCO--- 、 ---N=N--- 、 ---CH=CH--- 、 $\text{---C}\equiv\text{C---}$ を表し、lは1～12の整数を表し、mは0～2の整数を表し、m₁、m₂はそれぞれ独立に1～3の整数を表し、nは0～12の整数(但し、n=0のとき、Bは単結合である)を表す。Y₂は2価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の環状炭化水素、及び、それらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に ---NO_2 、 ---CN 、 ---CH=C(CN)_2 、 ---CH=CH---CN 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルコキシ基で置換されていてもよい。Rは ---OH 、 ---NH_2 、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数1～6のアルキルアミノ基を表す。R₁は水素原子、 ---NO_2 、 ---CN 、 ---CH=C(CN)_2 、 ---CH=CH---CN 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルコキシ基を表す。式(1)～(8)におけるベンゼン環のうち1つ又は複数がナフタレン環、アントラセン環及びフルオレン環から選ばれる同一又は相異なる環に置換されていてもよい。

【0055】

[液晶性側鎖モノマー]

液晶性側鎖モノマーとは重合体が液晶性を発現し、高分子の側鎖部位にメソゲン基を有するモノマーのことである。側鎖の有するメソゲン基としては、ビフェニルやフェニルベンゾエートなどの単独でメソゲン構造となってもよく、安息香酸などのように側鎖同士が

10

20

30

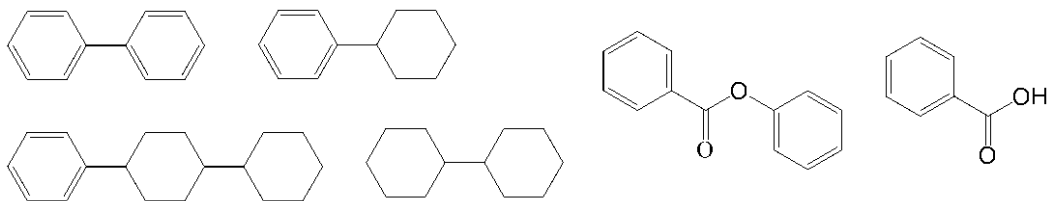
40

50

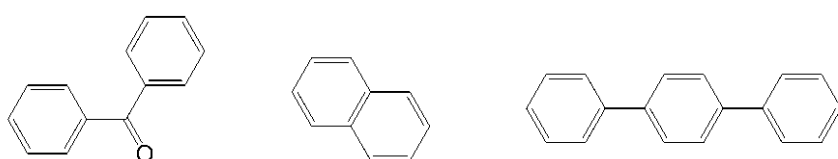
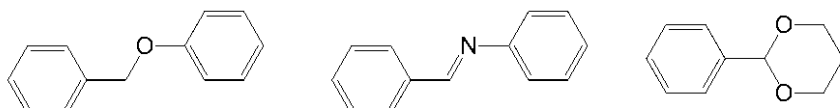
水素結合することでメソゲン構造となってもよい。側鎖の有するメソゲン基としては下記の構造が好ましい。

【0056】

【化6】



10

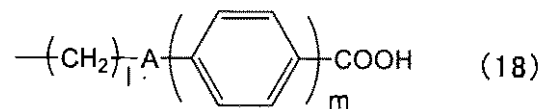
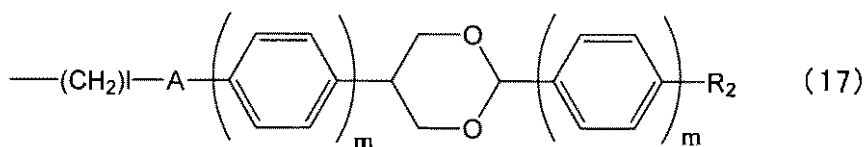
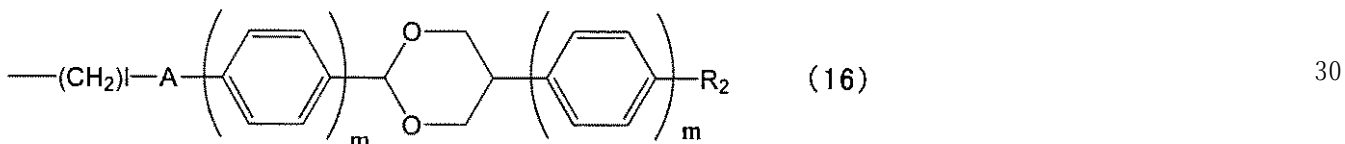
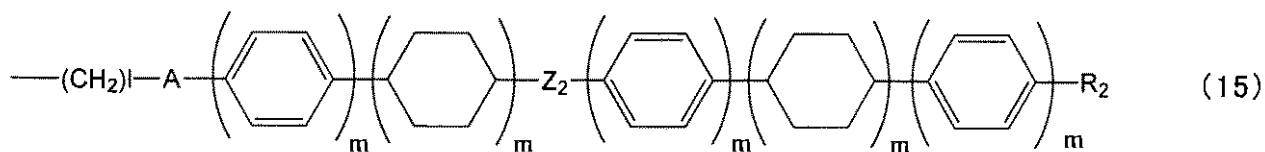
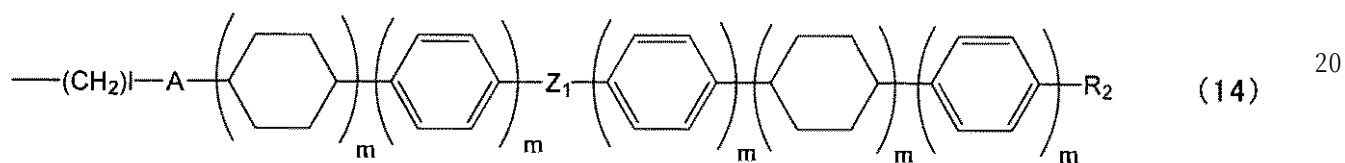
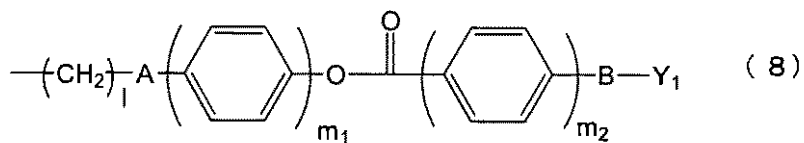
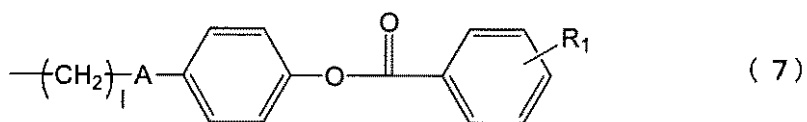
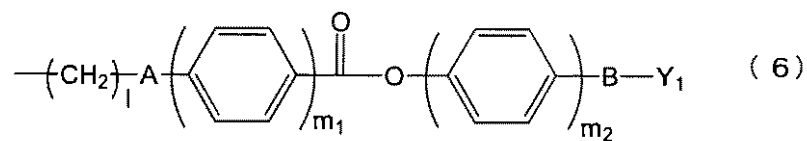
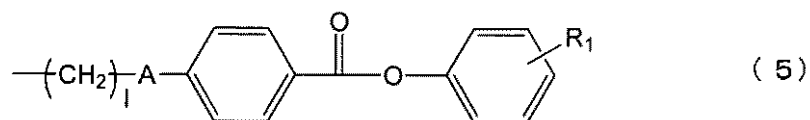


20

【0057】

更に、液晶性側鎖モノマーのより具体的な例としては、炭化水素、（メタ）アクリレート、マレイミド、ノルボルネン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（5）～（8）及び（14）～（22）からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる液晶性側鎖を有する構造であることが好ましい。

【化 7】



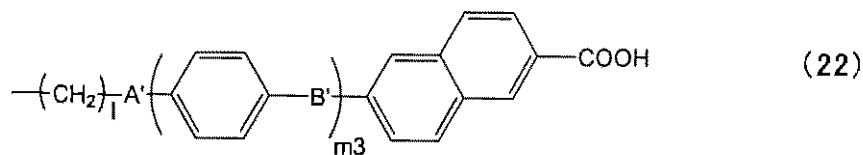
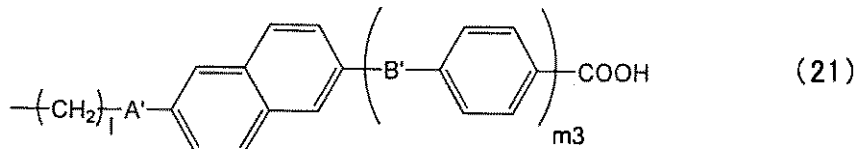
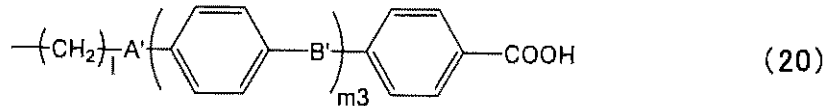
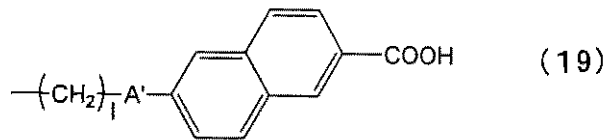
10

20

30

40

【化 8】



(但し、A、Bはそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ を表す。A'、B'はそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表す。Y₁は1個のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5~8の環状炭化水素、及び、それらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルコキシ基で置換されていてもよい。R₁は水素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルコキシ基を表し、Z₁及びZ₂はそれぞれ独立に $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ を表す。R₂は水素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数1~12のアルキル基、又は炭素数1~12のアルコキシ基を表す。lは1~12の整数を表し、mは0~2の整数を表し、m₁、m₂はそれぞれ独立に1~3の整数を表す。式(5)~(13)におけるベンゼン環のうち1つ又は複数がナフタレン環、アントラセン環及びフルオレン環から選ばれる同一又は相異なる環に置換されていてもよい。)

【0058】

[液晶性側鎖型高分子]

本発明に用いられる感光性組成物の成分である側鎖型高分子は、上述した液晶性を発現する感光性側鎖モノマーの重合反応により得ることができる。また、液晶性を発現しない感光性側鎖モノマーと液晶性側鎖モノマーとの共重合や、液晶性を発現する感光性側鎖モノマーと液晶性側鎖モノマーとの共重合によって得ることができる。また液晶性の発現能を損なわない範囲でその他のモノマーと共重合することができる。

【0059】

その他のモノマーとしては、例えば工業的に入手できるラジカル重合反応可能なモノマーが挙げられる。その他のモノマーの具体例としては、不飽和カルボン酸、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、マレイミド化合物、アクリロニトリル、マレイン酸無水物、スチレン化合物、ビニル化合物等が挙げられる。

【0060】

不飽和カルボン酸の具体例としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン

10

20

30

40

50

酸、フマル酸などが挙げられる。

【0061】

アクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ベンジルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、フェニルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルアクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルアクリレート、8-エチル-8-トリシクロデシルアクリレート等が挙げられる。

10

【0062】

メタクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルメタクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルメタクリレート、8-エチル-8-トリシクロデシルメタクリレート等が挙げられる。グリシジル(メタ)アクリレート、(3-メチル-3-オキセタニル)メチル(メタ)アクリレート、(3-エチル-3-オキセタニル)メチル(メタ)アクリレートなどの環状エーテル基を有する(メタ)アクリレート化合物も用いることができる。

20

【0063】

ビニル化合物としては、例えば、ビニルエーテル、メチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル等が挙げられる。

30

スチレン化合物としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ブロマスチレン等が挙げられる。

マレイミド化合物としては、例えば、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。

【0064】

本発明における感光性側鎖型高分子の製造方法は、特に限定されるものではなく、工業的に扱われている汎用な方法が利用できる。具体的には、液晶性側鎖モノマーや感光性側鎖モノマーのビニル基を利用したカチオン重合やラジカル重合、アニオン重合により製造することができる。これらの中では反応制御のしやすさなどの観点からラジカル重合が特に好ましい。

40

【0065】

ラジカル重合の重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤や、可逆的付加-開裂型連鎖移動(RAFT)重合試薬等の公知の化合物を使用することができる。

ラジカル熱重合開始剤は、分解温度以上に加熱することにより、ラジカルを発生させる化合物である。このようなラジカル熱重合開始剤としては、例えば、ケトンパーオキシド類(メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等)、ジアシルパーオキシド類(アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等)、ハイドロパーオキシド類(過酸化水素、tert-ブチルハイドパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等)、ジアルキルパーオキシド類(ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド等)、パーオキシケタ

50

ール類（ジブチルパーオキシシクロヘキサン等）、アルキルパーエステル類（パーオキシネオデカン酸-tert-ブチルエステル、パーオキシピバリン酸-tert-ブチルエステル、パーオキシ2-エチルシクロヘキサン酸-tert-アミルエステル等）、過硫酸塩類（過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物（アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-ジ（2-ヒドロキシエチル）アゾビスイソブチロニトリル等）が挙げられる。このようなラジカル熱重合開始剤は、1種を単独で使用することもできるし、あるいは2種以上を組み合わせることもできる。

【0066】

ラジカル光重合開始剤は、ラジカル重合を光照射によって開始する化合物であれば特に限定されない。このようなラジカル光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ミヒラーズ
10
ケトン、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、キサントン、チオキサント
ン、イソプロピルキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-エチルアントラキ
ノン、アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ
-2-メチル-4'-イソプロピルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフ
ェニルケトン、イソプロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、2,
2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、カ
ンファーキノン、ベンズアントロン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]
-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-
モルホリノフェニル)-ブタノン-1, 4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチ
ルアミノ安息香酸イソアミル、4, 4'-ジ（tert-ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾ
20
フェノン、3, 4, 4'-トリ（tert-ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、2
, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2-(4'-メト
キシスチリル)-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-(3', 4
'-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-
(2', 4'-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリア
ジン、2-(2'-メトキシスチリル)-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリ
アジン、2-(4'-ペンチルオキシスチリル)-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-
s-トリアジン、4-[p-N, N-ジ（エトキシカルボニルメチル）]-2, 6-ジ（
トリクロロメチル）-s-トリアジン、1, 3-ビス（トリクロロメチル）-5-(2'
-クロロフェニル)-s-トリアジン、1, 3-ビス（トリクロロメチル）-5-(4'
30
-メトキシフェニル)-s-トリアジン、2-(p-ジメチルアミノスチリル）ベンズオ
キサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル）ベンズチアゾール、2-メルカプトベ
ンズチアゾール、3, 3'-カルボニルビス（7-ジエチルアミノクマリン）、2-(o
-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール
、2, 2'-ビス（2-クロロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラキス（4-エト
キシカルボニルフェニル）-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス（2, 4-ジク
ロロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2
, 2'-ビス（2, 4-ジプロモフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1,
2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス（2, 4, 6-トリクロロフェニル）-4, 4',
40
, 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、3-(2-メチル-2-ジメ
チルアミノプロピオニル）カルバゾール、3, 6-ビス（2-メチル-2-モルホリノ
プロピオニル）-9-n-ドデシルカルバゾール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニル
ケトン、ビス（5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル）-ビス（2, 6-ジフルオ
ロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル）チタニウム、3, 3', 4, 4'-
テトラ（tert-ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-
テトラ（tert-ヘキシルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3'-ジ（メトキシカル
ボニル）-4, 4'-ジ（tert-ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 4'-
ジ（メトキシカルボニル）-4, 3'-ジ（tert-ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾ
フェノン、4, 4'-ジ（メトキシカルボニル）-3, 3'-ジ（tert-ブチルペルオキシ
カルボニル）ベンゾフェノン、2-(3-メチル-3H-ベンズチアゾール-2-イリデ
50

ン) - 1 - ナフタレン - 2 - イル - エタノン、又は 2 - (3 - メチル - 1, 3 - ベンゾチアゾール - 2 (3H) - イリデン) - 1 - (2 - ベンゾイル) エタノン等を挙げることができる。これらの化合物は単独で使用してもよく、2 つ以上を混合して使用することもできる。

【0067】

ラジカル重合法は、特に制限されるものでなく、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法、沈殿重合法、塊状重合法、溶液重合法等を用いることができる。

液晶性を発現しえる感光性の側鎖型高分子の重合反応に用いる有機溶媒としては、生成した高分子が溶解するものであれば特に限定されない。その具体例を以下に挙げる。

N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - エチル - 2 - ピロリドン、N - メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、γ - ブチロラクトン、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、ジペンテン、エチルアミルケトン、メチルノニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール - t e r t - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3 - メチル - 3 - メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、n - ヘキサン、n - ペンタン、n - オクタン、ジエチルエーテル、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 n - ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸メチルエチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸、3 - メトキシプロピオン酸、3 - メトキシプロピオン酸プロピル、3 - メトキシプロピオン酸ブチル、ジグリム、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、3 - メトキシ - N, N - ジメチルプロパンアミド、3 - エトキシ - N, N - ジメチルプロパンアミド、3 - ブトキシ - N, N - ジメチルプロパンアミド等が挙げられる。

これら有機溶媒は単独で使用しても、混合して使用してもよい。さらに、生成する高分子を溶解させない溶媒であっても、生成した高分子が析出しない範囲で、上述の有機溶媒に混合して使用してもよい。

【0068】

また、ラジカル重合において有機溶媒中の酸素は重合反応を阻害する原因となるので、有機溶媒は可能な程度に脱気されたものを用いることが好ましい。

ラジカル重合の際の重合温度は 30 ~ 150 °C の任意の温度を選択することができるが、好ましくは 50 ~ 100 °C の範囲である。また、反応は任意の濃度で行うことができるが、濃度が低すぎると高分子量の重合体を得ることが難しくなり、濃度が高すぎると反応液の粘性が高くなり過ぎて均一な攪拌が困難となるので、モノマー濃度が、好ましくは 1 ~ 50、より好ましくは 5 ~ 30 である。反応初期は高濃度で行い、その後、有機溶媒を追加することができる。

10

20

30

40

50

【0069】

上述のラジカル重合反応においては、ラジカル重合開始剤の比率がモノマーに対して多いと得られる高分子の分子量が小さくなり、少ないと得られる高分子の分子量が大きくなるので、ラジカル開始剤の比率は重合させるモノマーに対して0.1～10モル%であることが好ましい。また重合時には各種モノマー成分や溶媒、開始剤などを追加することもできる。

【0070】

[重合体の回収]

上述の反応により得られた、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子の反応溶液から、生成した高分子を回収する場合には、反応溶液を貧溶媒に投入して、それら重合体を沈殿させればよい。沈殿に用いる貧溶媒としては、メタノール、アセトン、ヘキサン、ヘプタン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、トルエン、ベンゼン、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、水等を挙げることができる。貧溶媒に投入して沈殿させた重合体は、濾過して回収した後、常圧あるいは減圧下で、常温あるいは加熱して乾燥することができる。また、沈殿回収した重合体を、有機溶媒に再溶解させ、再沈殿回収する操作を2回～10回繰り返すと、重合体中の不純物を少なくすることができる。この際の貧溶媒として、例えば、アルコール類、ケトン類、炭化水素等が挙げられ、これらの中から選ばれる3種類以上の貧溶媒を用いると、より一層精製の効率が上がるので好ましい。

【0071】

本発明に用いられる感光性組成物に含有される液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子の分子量は、得られる側鎖型高分子膜の強度、膜形成時の作業性、及び膜の均一性を考慮した場合、GPC (Gel Permeation Chromatography) 法で測定した重量平均分子量が、2000～1000000が好ましく、より好ましくは、5000～100000である。

【0072】

[感光性組成物の調製]

本発明に用いられる感光性組成物は、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子を含有して構成される。そして、液晶配向膜の形成に好適となるように塗布液として調製されることが好ましい。すなわち、本発明に用いられる感光性組成物は、樹脂被膜を形成するための樹脂成分が有機溶媒に溶解した溶液として調製されることが好ましい。ここで、樹脂成分とは、上記液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子を含む樹脂成分である。その際、樹脂成分の含有量は、感光性組成物中、1～20質量%が好ましく、より好ましくは3～15質量%、特に好ましくは3～10質量%である。

【0073】

上記感光性組成物において、樹脂成分は、全てが液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子であってもよいが、液晶発現能及び感光性能を損なわない範囲でそれら以外の他の重合体が混合されていてもよい。その際、樹脂成分中の他の重合体の含有量は、0.5～80質量%、好ましくは1～50質量%である。

そのような他の重合体は、例えば、ポリ(メタ)アクリレートやポリアミク酸やポリイミド等からなり、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子ではない重合体等が挙げられる。

【0074】

<有機溶媒>

本発明に用いられる感光性組成物に用いる有機溶媒は、樹脂成分を溶解させる有機溶媒であれば特に限定されない。その具体例を以下に挙げる。

N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、2-ピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、3-メトキシ-N, N-ジメチル

プロパンアミド、3-エトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、1, 3-ジメチル-イミダゾリジノン、エチルアミルケトン、メチルノニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジグライム、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール-tert-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル等が挙げられる。これらは単独で使用しても、混合して使用してもよい。

【0075】

本発明に用いられる感光性組成物は、上記した成分以外の成分を含有してもよい。その例としては、感光性組成物を塗布した際の、膜厚均一性や表面平滑性を向上させる溶媒や化合物、液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物等である。

【0076】

膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる溶媒（貧溶媒）の具体例としては、次のものが挙げられる。

例えば、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール-tert-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、1-ヘキサノール、n-ヘキサン、n-ペンタン、n-オクタン、ジエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチルエチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-フェノキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、プロピレングリコール-1-モノエチルエーテル-2-アセテート、ジプロピレングリコール、2-(2-エトキシプロポキシ)プロパノール、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸n-プロピルエステル、乳酸n-ブチルエステル、乳酸イソアミルエステル等の低表面張力を有する溶媒等が挙げられる。

【0077】

これらの貧溶媒は、1種類でも複数種類を混合して用いてもよい。上述のような溶媒を用いる場合は、感光性組成物に含まれる溶媒全体の溶解性を著しく低下させることが無いように、溶媒全体の5～80質量%であることが好ましく、より好ましくは20～60質量%である。

【0078】

膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等が挙げられる。

より具体的には、例えば、エフトップ301、EF303、EF352（トーケムプロダクツ社製）、メガファックF171、F173、R-30（DIC社製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム社製）、アサヒガードAG710（旭硝子社製）、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC10（AGCセイミケミカル社製）等が挙げられる。これらの界面活性剤の使用割合は、感光性組成物に含有される樹脂成分の100質量部に対して、好ましくは0.01～2質量部、より好ましくは0.01～1質量部である。

【0079】

液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物の具体例としては、次に示す官能性シラン含有化合物などが挙げられる。

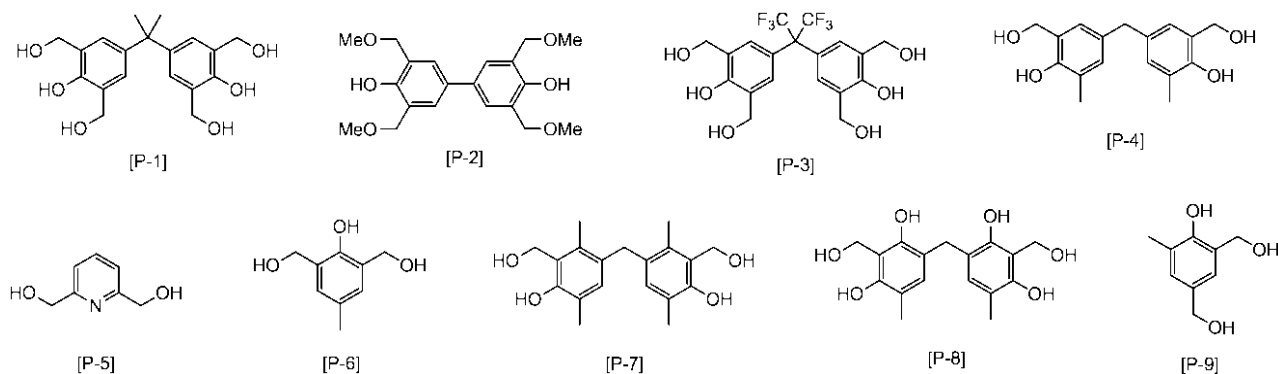
例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0080】

さらに、基板と液晶配向膜の密着性の向上に加え、液晶表示素子を構成した時のバックライトによる電気特性の低下等を防ぐ目的で、以下のようなフェノプラスト系やエポキシ基含有化合物の添加剤を、感光性組成物中に含有させてもよい。具体的なフェノプラスト系添加剤を以下に示すが、この構造に限定されない。

【0081】

【化9】



【0082】

具体的なエポキシ基含有化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2, 2-ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 3, 5, 6-テトラグリシジル-2, 4-ヘキサンジオール、N, N, N', N', -テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1, 3-ビス(N, N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N, N, N', N', -テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンなどが例示される。

10

基板との密着性を向上させる化合物を使用する場合、その使用量は、感光性組成物に含有される樹脂成分の100質量部に対して0.1~30質量部であることが好ましく、より好ましくは1~20質量部である。使用量が0.1質量部未満であると密着性向上の効果は期待できず、30質量部よりも多くなると液晶の配向性が悪くなる場合がある。

【0083】

本発明に用いる感光性組成物には、光増感剤を添加することもできる。光増感剤としては、無色増感剤及び三重項増感剤が好ましい。

光増感剤の具体例としては、芳香族ニトロ化合物、クマリン(7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ヒドロキシ-4-メチルクマリン)、ケトクマリン、カルボニルビスクマリン、芳香族2-ヒドロキシケトン、及びアミノ置換された、芳香族2-ヒドロキシケトン(2-ヒドロキシベンゾフェノン、モノ-若しくはジ-p-(ジメチルアミノ)-2-ヒドロキシベンゾフェノン)、アセトフェノン、アントラキノン、キサントン、チオキサントン、ベンズアントロン、チアゾリン(2-ベンゾイルメチレン-3-メチル-β-ナフトチアゾリン、2-(β-ナフトイルメチレン)-3-メチルベンゾチアゾリン、2-(α-ナフトイルメチレン)-3-メチルベンゾチアゾリン、2-(4-ビフェノイルメチレン)-3-メチルベンゾチアゾリン、2-(β-ナフトイルメチレン)-3-メチル-β-ナフトチアゾリン、2-(4-ビフェノイルメチレン)-3-メチル-β-ナフトチアゾリン、2-(p-フルオロベンゾイルメチレン)-3-メチル-β-ナフトチアゾリン)、オキサゾリン(2-ベンゾイルメチレン-3-メチル-β-ナフトオキサゾリン、2-(β-ナフトイルメチレン)-3-メチルベンゾオキサゾリン、2-(α-ナフトイルメチレン)-3-メチルベンゾオキサゾリン、2-(4-ビフェノイルメチレン)-3-メチル-β-ナフトオキサゾリン、2-(p-フルオロベンゾイルメチレン)-3-メチル-β-ナフトオキサゾリン)、ベンゾチアゾール、ニトロアニリン(m-若しくはp-ニトロアニリン、2, 4, 6-トリニトロアニリン)又はニトロアセナフテン(5-ニトロアセナフテン)、(2-[(m-ヒドロキシ-p-メトキシ) スチリル] ベンゾチアゾール、ベンゾインアルキルエーテル、N-アルキル化フタロン、アセトフェノンケタール(2, 2-ジメトキシフェニルエタノン)、ナフタレン、アントラセン(2-ナフタレンメタノール、2-ナフタレンカルボン酸、9-アントラセンメタノール、9-アントラセンカルボン酸)、ベンゾピラン、アゾインドリジン、メロクマリン等がある。

20

30

40

好ましくは、芳香族2-ヒドロキシケトン(ベンゾフェノン)、クマリン、ケトクマリン、カルボニルビスクマリン、アセトフェノン、アントラキノン、キサントン、チオキサントン、又はアセトフェノンケタールである。

【0084】

感光性組成物には、上述したもの他、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、液晶配向膜の誘電率や導電性などの電気特性を変化させる目的で、誘電体や導電物質、さらには、液晶配向膜にした際の膜の硬度や緻密度を高める目的で、架橋性化合物を添加してもよい。

【0085】

50

[液晶配向膜及び液晶表示素子]

本発明に用いる感光性組成物は、基板上に塗布し光照射による光配向処理を施した後に、液晶配向膜が液晶性を示す温度まで加熱することで高効率に配向制御能を付与し、さらに、紫外線を照射することで、加熱によって得られた配向状態を固定化することができる。このように感光性組成物は光配向処理、液晶相転移温度までの加熱工程及び無偏光紫外線の照射を経ることで液晶配向膜を形成することができ、横電界駆動型の液晶表示素子の製造に用いることができる。

液晶表示素子は、本発明に用いる感光性組成物から、液晶配向膜付基板を得た後、公知の方法で液晶セルを作製し、横電界駆動型の液晶表示素子としたものである。

【0086】

液晶セルの作製の一例を挙げるならば、液晶配向膜の形成された一対の基板を用意し、片方の基板の液晶配向膜上にスペーサを散布し、液晶配向膜面が内側になるようにして、もう片方の基板を貼り合わせ、液晶を減圧注入して封止する方法、又は、スペーサを散布した液晶配向膜面に液晶を滴下した後に、基板を貼り合わせて封止を行う方法、等を例示することができる。このとき、片側の基板には横電界駆動用の櫛歯のような構造の電極を有する基板を用いることが好ましい。このときのスペーサの径は、好ましくは $1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 、より好ましくは $2\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ である。このスペーサ径が、液晶層を挟持する一対の基板間距離、すなわち、液晶層の厚みを決めることになる。

【実施例】

【0087】

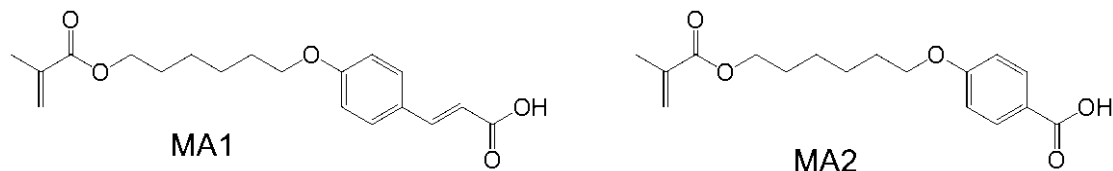
本発明の実施形態について、実施例を挙げてより詳細に説明する。なお、本発明はこれらに限定して解釈されるものではない。

実施例で使用する略号は以下のとおりである。

【0088】

(メタクリルモノマー)

【化10】



【0089】

(有機溶媒)

THF：テトラヒドロフラン

NMP：N-メチル-2-ピロリドン

BC：ブチルセロソルブ

(重合開始剤)

AIBN：2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル

【0090】

[相転移温度の測定]

実施例により得られたポリマーの液晶相転移温度は示差走査熱量測定 (DSC)、DSC3100SR (マック・サイエンス社製) を用いて測定した。

【0091】

<合成例1>

MA1 (2.33g、7.0mmol) をNMP (21.5g) 中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行なった後、AIBNを (57.5mg、0.35mmol) を加え再び脱気を行なった。この後65℃で20時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液にBC (15.9g) を加え攪拌することにより感光性組成物である液晶配向剤 (A) を得た。この液晶配向剤 (A) 中のポリマーの数平均分子量は16000、重量平均分子量は28000であった。このポリマーの液晶相転移温度は145～

190℃であった。

【0092】

<合成例2>

MA1 (0.47g、1.4mmol)、MA2 (1.72g、5.6mmol)をNMP (20.2g)中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行なった後、AIBNを(57.5mg、0.35mmol)を加え再び脱気を行なった。その後65℃で20時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液にBC (14.9g)を加え攪拌することにより感光性組成物である液晶配向剤(B)を得た。この液晶配向剤中のポリマーの数平均分子量は14000、重量平均分子量は24000であった。このポリマーの液晶相転移温度は135~180℃であった。

10

【0093】

<実施例1>

[液晶セルの作製]

合成例1で得られた液晶配向剤(A)を用いて下記に示すような手順で液晶セルの作製を行った。基板は、30mm×40mmの大きさで、厚さが0.7mmのガラス基板であり、ITO膜をパターンニングして形成された櫛歯状の画素電極が配置されたものを用いた。画素電極は、中央部分が屈曲した「<」の字形状の電極要素を複数配列して構成された櫛歯状の形状を有する。各電極要素の短手方向の幅は10μmであり、電極要素間の間隔は20μmである。各画素を形成する画素電極が、中央部分の屈曲した「<」の字形状の電極要素を複数配列して構成されているため、各画素の形状は長方形状ではなく、電極要素と同様に中央部分で屈曲する、太字の「<」の字に似た形状を備える。そして、各画素は、その中央の屈曲部分を境にして上下に分割され、屈曲部分の上側の第1領域と下側の第2領域を有する。各画素の第1領域と第2領域とを比較すると、それらを構成する画素電極の電極要素の形成方向が異なるものとなっている。すなわち、後述する液晶配向膜の配向処理方向を基準とした場合、画素の第1領域では画素電極の電極要素が+15°の角度(時計回り)をなすように形成され、画素の第2領域では画素電極の電極要素が-15°の角度(時計回り)をなすように形成されている。すなわち、各画素の第1領域と第2領域とでは、画素電極と対向電極との間の電圧印加によって誘起される液晶の、基板面内での回転動作(インプレーン・スイッチング)の方向が互いに逆方向となるように構成されている。

20

30

【0094】

成例1で得られた液晶配向剤(A)を、準備された上記電極付き基板にスピンコートした。次いで、70℃のホットプレートで90秒間乾燥し、膜厚100nmの感光性側鎖型高分子膜を形成した。次いで、その膜面に偏光板を介して313nmの紫外線を5mJ/cm²照射し、150℃のホットプレートで10分間加熱し、側鎖型高分子膜による液晶配向膜付き基板を得た。また、対向基板として電極が形成されていない高さ4μmの柱状スペーサーを有するガラス基板にも、同様に感光性側鎖型高分子膜を形成させ、配向処理を施した。一方の基板の液晶配向膜上にシール剤(協立化学製、XN-1500T)を印刷した。次いで、もう一方の基板を、両基板の液晶配向膜面が向き合い配向方向が0°になるようにして張り合わせた後、シール剤を熱硬化させて空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶、MLC-2041(メルク社製)を注入し、注入口を封止して、IPS(In-Planes Switching)モード液晶表示素子の構成を備えた液晶セルを得た。

40

【0095】

(2次照射プロセス)

液晶セルを作製後、120℃のオーブンで60分間再配向処理を行なった。その後、液晶セルの画素電極と対向電極との間をショートさせた状態で、液晶セルへ365nmのバンドパスフィルターを通した紫外線を20J/cm²照射(2次照射)した。2次照射後、液晶セルの電圧保持率を測定した。また、残像評価、エージング後のセル観察を行なった。液晶セルを60℃のオーブン中で336時間エージングを行なった。エージング後の

50

液晶セル中に輝点や配向不良などが発生していないか観察した。

【0096】

(電圧保持率の測定)

液晶セルの電圧保持率の測定は、70℃の温度下で5Vの電圧を60μs間印加し、1667ms後に電圧がどのくらい保持できているかを電圧保持率として計算した。なお、電圧保持率の測定には東陽テクニカ社製のVHR-1を使用した。

【0097】

(残像評価)

実施例1で用意したIPSモード用液晶セルを、偏光軸が直交するように配置された2枚の偏光板の間に設置し、電圧無印加の状態バックライトを点灯させておき、透過光の輝度が最も小さくなるように液晶セルの配置角度を調整した。そして、画素の第2領域が最も暗くなる角度から第1領域が最も暗くなる角度まで液晶セルを回転させたときの回転角度を初期配向方位角として算出した。次いで、60℃のオープン中で、周波数30Hzで16V_{pp}の交流電圧を336時間印加した。その後、液晶セルの画素電極と対向電極との間をショートさせた状態にし、そのまま室温に1時間放置した。放置の後、同様に配向方位角を測定し、交流駆動前後の配向方位角の差を角度Δ(deg.)として算出した。

10

【0098】

(エージング後のセル観察)

上記残像評価後の液晶セルについて、偏光板をクロスニコル状態にした偏光顕微鏡を通して観察した。液晶セルを回転し黒表示状態にしたときに輝点や配向不良が無い状態を良好とした。

20

【0099】

<実施例2>

2次照射プロセスの際、313nmのバンドパスフィルターを通した紫外線を5J/cm²照射(2次照射)した以外は実施例1と同様の手順でセルを作製した。評価結果を表1に示す。

【0100】

<実施例3>

実施例1と同様にして、合成例1で得られた液晶配向剤(A)を、電極付き基板にスピコートした。次いで、70℃のホットプレートで90秒間乾燥し、膜厚100nmの液晶配向膜を形成した。次いで、その感光性側鎖型高分子膜面に偏光板を介して313nmの紫外線を5mJ/cm²照射し、150℃のホットプレートで10分間加熱し、基板を30分冷却し、さらに側鎖型高分子膜面に365nmのバンドパスフィルターを通した紫外線を1J/cm²照射(2次照射)することで液晶配向膜付き基板を得た。また、実施例1と同様にして、対向基板を組み合わせるIPSモード液晶表示素子の構成を備えた液晶セルを得た。その後、実施例1と同様にして、再配向処理を行い、電圧保持率の測定及び残像評価、エージング後のセル観察を行なった。

30

【0101】

<実施例4>

基板への2次照射プロセスの際、側鎖型高分子膜面に313nmのバンドパスフィルターを通した紫外線を500mJ/cm²照射(2次照射)した以外は、実施例3と同様の手順でセルを作製した。評価結果を表1に示す。

40

【0102】

<実施例5~8>

合成例2で得られた液晶配向剤(B)を用いて、実施例1~4と同様の方法を用いて液晶セルを作製した。使用した液晶配向剤、紫外線照射量(1次照射)、2次照射波長、2次照射量及び評価結果を表1にまとめて示す。

【0103】

<比較例1>

50

比較例 1 については、実施例 1 と同様の手順で液晶セルを作製後、120℃のオープンで60分間再配向処理を行なったが、2次照射プロセスは行なわなかった。この液晶セルについても、電圧保持率の測定及び残像評価、エージング後のセル観察を行なった。使用した液晶配向剤、評価結果を表 1 に示す。

【0104】

<比較例 2>

比較例 2 については実施例 5 と同様の手順で液晶セルを作製後、120℃のオープンで60分間再配向処理を行なったが、2次照射プロセスは行なわなかった。この液晶セルについても、電圧保持率の測定及び残像評価、エージング後のセル観察を行なった。使用した液晶配向剤、評価結果を表 1 に示す。

【0105】

【表 1】

	液晶 配向剤	2次照射プロセス		電圧保持率 (70℃ 1667msec)	エージング後 セル観察結果	角度 $\angle$ (deg.)
		基板への照射	セルへの照射			
実施例 1	A	無し	365nm 20J/cm ²	92%	良好	0.1
実施例 2	A	無し	313nm 5J/cm ²	91%	良好	0.1
実施例 3	A	365nm 1J	無し	90%	良好	0.1
実施例 4	A	313nm 500mJ/cm ²	無し	93%	良好	0.1
比較例 1	A	無し	無し	76%	輝点発生	0.1
実施例 5	B	無し	365nm 20J/cm ²	84%	良好	0
実施例 6	B	無し	313nm 5J/cm ²	82%	良好	0
実施例 7	B	365nm 1J/cm ²	無し	86%	良好	0
実施例 8	B	313nm 500mJ/cm ²	無し	88%	良好	0
比較例 2	B	無し	無し	82%	輝点発生	0

【0106】

上記の結果から、2次照射プロセスを導入した液晶セルに関しては、2次照射していないセルに比べて電圧保持率が高い値を示した。これは未反応の感光性基が減少したことや、光二量化反応によってポリマー間で架橋が進んだためであると思われる。

【0107】

さらにエージング後のセルを観察した結果、2次照射を行なったセルは良好な配向性を示していたが、2次照射を行っていない比較例 1、2 は微小な輝点が発生していた。これは残存している未反応の感光性基やモノマーが、熱エージングによって動いたり結晶化することで液晶の配向を阻害しているためであると思われる。しかし、2次照射プロセスを導入することで残存の未反応基やモノマーが消費されたことで輝点の発生が抑制されたためであると考えられる。

【産業上の利用の可能性】

【0108】

本発明によれば、高効率な配向制御能を維持しつつ、信頼性に優れた液晶表示素子を得ることが可能となり この横電界駆動型の液晶表示素子は、大画面で高精細の液晶テレビなどの各種の表示用途に好適に利用できる。

なお、2013年3月19日に出願された日本特許出願2013-57047号の明細

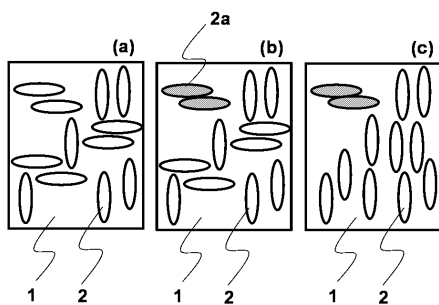
書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

【符号の説明】

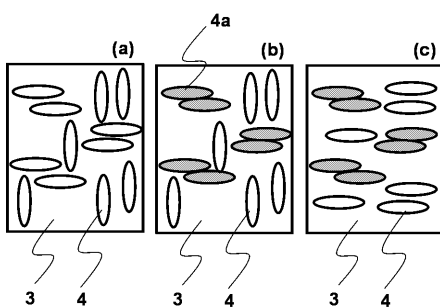
【0109】

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

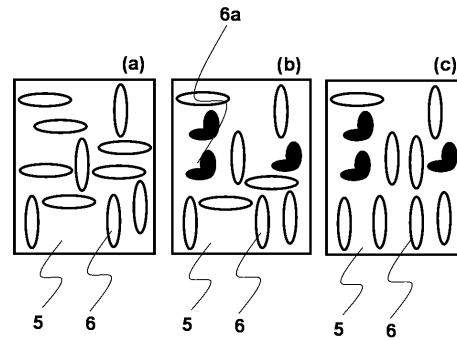
【図1】



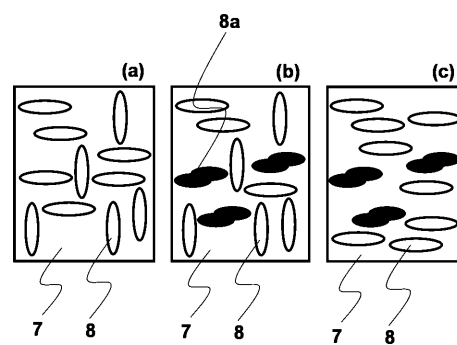
【図2】



【図3】



【図4】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057587

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X A	JP 2007-304215 A (Hayashi Telempu Co., Ltd.), 22 November 2007 (22.11.2007), entire text; all drawings (Family: none)	11-13 1-10, 14, 15
X A	JP 2008-276149 A (Hayashi Telempu Co., Ltd.), 13 November 2008 (13.11.2008), entire text; all drawings (Family: none)	11-14 1-10, 15
X A	WO 2012/014915 A1 (Osaka Organic Chemical Ind. Co., Ltd.), 02 February 2012 (02.02.2012), paragraphs [0061] to [0091] & TW 201206964 A & KR 10-2013-0096249 A	11-14 1-10, 15

☒ 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
12 June, 2014 (12.06.14)Date of mailing of the international search report
24 June, 2014 (24.06.14)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057587

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,A	WO 2013/081066 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 06 June 2013 (06.06.2013), claims 1 to 12 (Family: none)	11-14 1-10,15
E,X E,A	WO 2014/054785 A2 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 10 April 2014 (10.04.2014), claims 1 to 14 (Family: none)	11-14 1-10,15

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 5 7 5 8 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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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	
X 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）	11-13 1-10, 14, 15	
X 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）	11-14 1-10, 15	
X A	WO 2012/014915 A1（大阪有機化学工業株式会社）2012.02.02, 段落【0061】－【0091】 & TW 201206964 A & KR 10-2013-0096249 A	11-14 1-10, 15	
☒ 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 12.06.2014		国際調査報告の発送日 24.06.2014	
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	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 5 7 5 8 7
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
P, X P, A	WO 2013/081066 A1 (日産化学工業株式会社) 2013.06.06, 請求項 1 - 1 2 (ファミリーなし)	11-14 1-10, 15
E, X E, A	WO 2014/054785 A2 (日産化学工業株式会社) 2014.04.10, 請求項 1 - 1 4 (ファミリーなし)	11-14 1-10, 15

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, KM, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 芦澤 亮一

千葉県船橋市鈴身町4 8 8 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 山之内 洋一

千葉県船橋市鈴身町4 8 8 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 萬代 淳彦

千葉県船橋市鈴身町4 8 8 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 南 悟志

千葉県船橋市鈴身町4 8 8 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 名木 達哉

千葉県船橋市鈴身町4 8 8 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2 1 6 7 兵庫県立大学内

(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

Fターム(参考) 2H290 AA73 BD04 BF24 BF26 BF34 BF38 DA01 DA03

4J100 AL08P AL74P BA02P BA16P BC43P CA01 DA01 DA22 DA66 JA32

(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)	制造横向电场驱动的液晶显示元件的方法		
公开(公告)号	JPWO2014148569A1	公开(公告)日	2017-02-16
申请号	JP2015506834	申请日	2014-03-19
申请(专利权)人(译)	产化学工业株式会社 公立大学法人兵庫県立大学		
[标]发明人	後藤耕平 芦澤亮一 山之内洋一 萬代淳彦 南悟志 名木達哉 川月喜弘 近藤瑞穂		
发明人	後藤 耕平 芦澤 亮一 山之内 洋一 萬代 淳彦 南 悟志 名木 達哉 川月 喜弘 近藤 瑞穂		
IPC分类号	G02F1/1337 C08F20/30		
CPC分类号	C08F20/30 G02F1/133711 G02F1/133788 G02F1/134363		
FI分类号	G02F1/1337.505 G02F1/1337.520 C08F20/30		
F-TERM分类号	2H290/AA73 2H290/BD04 2H290/BF24 2H290/BF26 2H290/BF34 2H290/BF38 2H290/DA01 2H290/DA03 4J100/AL08P 4J100/AL74P 4J100/BA02P 4J100/BA16P 4J100/BC43P 4J100/CA01 4J100/DA01 4J100/DA22 4J100/DA66 4J100/JA32		
优先权	2013057047 2013-03-19 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(EN) 提供了一种水平电场驱动型液晶显示装置，该装置效率高并且具有取向控制能力并且可靠性优异。[I]一种光敏组合物，其包含 (A) 在预定温度范围内显示液晶性的光敏侧链聚合物，和 (B) 有机溶剂，以及用于驱动面内电场的导电膜。[II]通过在基板上涂布形成感光性侧链型聚合物膜的步骤，[III]用偏振紫外光照射感光性侧链型聚合物膜以形成侧链型聚合物膜的步骤，[IIII]一种用于制造横向电场驱动型液晶显示装置的方法，包括加热侧链型聚合物膜[IV]的步骤和进一步照射紫外线的步骤。

