

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 12 月 31 日(31.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/208236 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) *C09K 19/38* (2006.01)
C08F 120/36 (2006.01) *G02F 1/13363* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/063791
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 26 日(26.05.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-137132 2013 年 6 月 28 日(28.06.2013) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人東京工業大学(TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 Tokyo (JP). J X 日鉱日石エネルギー株式会社(JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 央戸 厚(SHISHIDO Atsushi); 〒1528550 東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 久野 恭平(HISANO Kyohei); 〒1528550 東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 工藤 敦(KUDO Atsushi); 〒1528550 東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 西村 涼(NISHIMURA Su-

zushi); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 熊谷 吉弘(KUMAGAI Yoshihiro); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 須崎 吾郎(SUZAKI Goro); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).

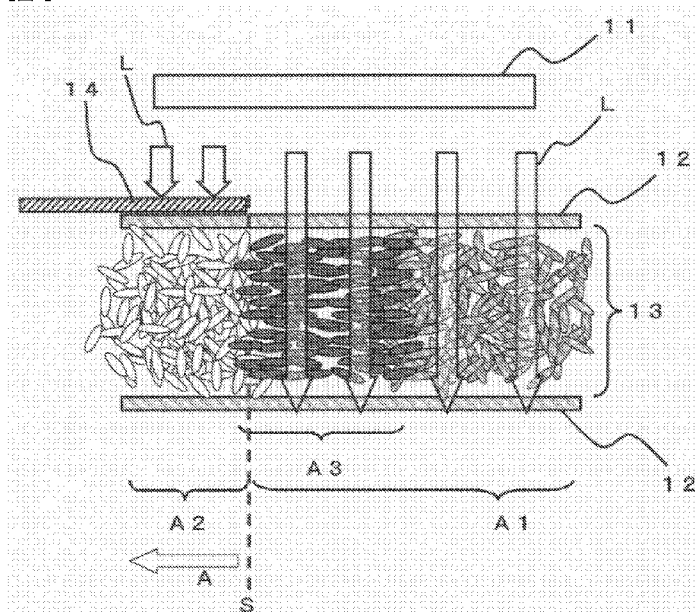
- (74) 代理人: 特許業務法人セントクレスト国際特許事務所(CENTCREST IP ATTORNEYS); 〒1040031 東京都中央区京橋 2 - 8 - 2 1 喜久家ビル 9 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ORIENTED FILM

(54) 発明の名称: 配向性フィルムの製造方法

[図3]



(57) Abstract: A method for producing an oriented film, wherein a film that is formed from a polymerizable material, which contains, as a polymerizable compound, only one polymerizable compound that exhibits liquid crystallinity before and/or after polymerization, is used. In this method for producing an oriented film, an oriented film is obtained by starting polymerization of the polymerizable material in a region of the film, and then continuously moving the boundary of the region toward an unpolymerized region at such a rate at which the liquid crystal compound present in the film is oriented.

(57) 要約: 重合性化合物として、重合前及び／又は重合後において液晶性を示す重合性化合物を１種のみ含有する重合性材料からなる膜を用いて、前記膜の一部の領域から前記重合性材料の重合を開始した後、該膜中に存在する液晶性を示す化合物が配向するような速度で前記領域の境界を未重合の領域に向けて連続的に移動させることにより配向性フィルムを得る、配向性フィルムの製造方法。



MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ (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),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 配向性フィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、配向性フィルムの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、液晶性化合物を一様に配向させる方法として、電場や磁場等の外場を利用して化合物を配向させる方法や、いわゆるラビング法、斜方蒸着法、マイクログループ法、LB膜法、光配向法等によって基板の液晶性化合物に接する面に異方性を付与することで基板自体に配向規制力を持たせ、これを利用して液晶性化合物を配向させる方法等が提案されてきた。そして、このような液晶性化合物を一様に配向させる方法を利用した液晶表示素子や配向性フィルムの製造方法として、工業的には、大面積化の観点や、処理時間や処理コストの面で優れているといった観点から、ラビング法（例えばポリイミド等の配向膜を綿やレーヨン等からなるベルベット状の布で擦る方法）を利用した方法が一般的に利用されてきた。

[0003] しかしながら、ラビング法を利用して配向性フィルムを製造した場合には、その処理工程中に静電気が発生し易く、かかる静電気に起因して様々な問題が生じていた。例えば、静電気の発生により配向性フィルムの表面に異物が付着したり、配向欠陥が発生することで、そのフィルムを表示装置等を利用した場合において表示不良が発生するといった問題があった。また、ラビング法を利用して配向性フィルムを形成した場合、ラビング時の発塵やキズの発生等といった問題も生じていた。また、液晶表示素子の分野においては高精細化が進められてきており、より画素密度の高密度化が求められていることから、ラビング処理の均一性も要求され、ラビング法を利用して配向性フィルムを製造する場合には上記問題が製造歩留まりを低下させるものとなってきた。そのため、近年では、ラビング法以外の方法で、効率よく大面積の配向性フィルムを製造できるような方法の出現が望まれている。

[0004] 一方、配向性フィルムの製造方法の一つとして、1998年に発行された Chem. Mater (Vol.10, No.1) の第135頁～第145頁に記載された Cornelius F. van Nostrum らの論文「Photoinduced Opposite Diffusion of Nematic and Isotropic Monomers during Patterned Photopolymerization (非特許文献1)」においては、ラビング処理を施した2枚の対向するガラススライドを含むセル中に2種のモノマーを含む混合物を満たし、格子状のフォトマスクを用いて前記混合物からなる層の一部を露光することにより、その露光部において重合体を配向させる方法が開示されている。

[0005] また、2012年9月5日に発行された高分子学会予稿集 (Polymer Preprints, vol.61, No. 2, ページ: ROMBUNNO. 1 L 05) に記載された、宍戸厚の論文「液晶高分子の光配向制御とソフトマターメカニクスの開拓 (非特許文献2)」においては、4-(6-アクリロイルオキシヘキシロキシ)-4'-シアノビフェニル (A6CB) または4-アクリロイルオキシ-4'-シアノビフェニル (AOCB) とエチレングリコールジメタクリレートとをモノマーとして含む組成物をセル中に導入し、フォトマスクをかぶせて光を照射して光重合を行なうことにより、フォトマスクの境界部分に光学異方性を有するフィルムを得る方法が開示されている。

先行技術文献

非特許文献

- [0006] 非特許文献1: Cornelius F. van Nostrum et al., Chem. Mater., "Photoinduced Opposite Diffusion of Nematic and Isotropic Monomers during Patterned Photopolymerization", Vol. 10, No. 1, 1998年, 135頁～145頁
- 非特許文献2: 宍戸厚, 「液晶高分子の光配向制御とソフトマターメカニクスの開拓」, 高分子学会予稿集 (Polymer Preprints: CD-ROM), vol.61, No. 2, 2012年9月5日発行, ページ: ROMBU

NNO, 1LO5

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、先ず、上記非特許文献1に記載の方法においては、格子状のフォトリソマスクを利用して部分的に重合体を形成しており、得られたフィルムにおいては配向領域が狭いものとなっていた。すなわち、上記非特許文献1に開示されている方法は部分的に配向したフィルムを製造する方法に過ぎず、大面積に連続して配向が形成されたような配向性フィルムを製造するといった技術的な思想は、上記非特許文献1には何ら記載されていなかった。また、上記非特許文献1において実際に使用されている製造方法においてはラビング処理を施した基板（ガラススライド）を用いている。このように、上記非特許文献1に開示されているような従来の方法は、大面積の配向性フィルムを効率よく製造することができるような方法ではなかった。

[0008] また、上記非特許文献1～2に記載されているような従来の方法はいずれも、2種以上のモノマーを組み合わせて利用しており、配向を形成するメカニズムとしては、光重合時における、モノマーの分子拡散を利用する旨が説明されている。このように、上記非特許文献1～2に記載されているような従来の方法はいずれも、2種以上のモノマーの分子拡散を利用する方法であり、2種以上のモノマーを必須成分として利用する方法である。一方、上記非特許文献1～2のいずれにおいても、重合性を示す化合物（モノマー）として1種の化合物のみを利用することなど何ら記載も示唆もなされていない。

[0009] 本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、重合性化合物としては1種の化合物のみを含有する重合性材料を配向性フィルムの材料に用いながら、大面積に配向領域が形成された配向性フィルムを効率よく製造することを可能とする配向性フィルムの製造方法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

[0010] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、重合性化合物として、重合前及び／又は重合後において液晶性を示す重合性化合物を 1 種のみ含有する重合性材料からなる膜を用いて、前記膜の一部の領域から前記重合性材料の重合を開始した後、前記領域の境界を未重合の領域に向けて連続的に移動させることにより、驚くべきことに、重合領域において該膜中に存在する液晶性を示す化合物（重合前の前記重合性化合物及び前記重合性化合物を重合後に得られる化合物のうちの少なくとも 1 種の化合物であって、液晶性を示す化合物）を配向させることが可能となり、ラビング処理を施していないような基板やセルを用いた場合においても、重合領域を移動させながら大面積に配向領域を効率よく形成することができ、これにより、重合性化合物としては 1 種の化合物のみを含有する重合性材料を配向性フィルムの材料に用いながら、大面積に配向領域が形成された配向性フィルムを効率よく製造することが可能となることを見出して、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明の配向性フィルムの製造方法は、重合性化合物として、重合前及び／又は重合後において液晶性を示す重合性化合物を 1 種のみ含有する重合性材料からなる膜を用いて、

前記膜の一部の領域から前記重合性材料の重合を開始した後、該膜中に存在する液晶性を示す化合物が配向するような速度で前記領域の境界を未重合の領域に向けて連続的に移動させることにより配向性フィルムを得る方法である。

[0012] 上記本発明の配向性フィルムの製造方法においては、前記重合性材料の重合を光重合により行い、且つ、前記境界を未重合の領域に向けて連続的に移動させるために、光の照射領域の境界を光の未照射の領域に向けて連続的に移動させることが好ましい。

[0013] さらに、上記本発明の配向性フィルムの製造方法においては、前記光重合の際にフォトマスクを利用し、前記フォトマスク及び／又は前記膜を連続的に移動させることにより前記光の照射領域の境界を光の未照射の領域に向け

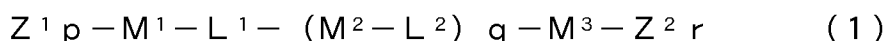
て連続的に移動させることが好ましい。また、このようなフォトマスクとしては、複数の略長方形形状の開口部が各開口部の長辺が略平行となるようにして形成されたマスクであることが好ましい。

[0014] また、上記本発明の配向性フィルムの製造方法においては、前記重合性材料からなる膜として予備重合された膜を用いることが好ましい。

[0015] また、上記本発明の配向性フィルムの製造方法においては、前記境界を移動させる速度が $1 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-1} \text{ m/s}$ であることが好ましい。

[0016] さらに、上記本発明の配向性フィルムの製造方法においては、前記重合性化合物が、下記一般式(1)で表わされ且つ該式中の Z^1 、 Z^2 、 M^1 、 M^2 、 M^3 、 L^1 、 L^2 、 p 、 q 、 r がそれぞれ以下に示すものである、下記化合物C 1 1～C 1 7 からなる群から選択される1種の化合物であることが好ましい。

[0017] ここで、前記重合性化合物として選択され得る化合物C 1 1～C 1 7 は、それぞれ、下記一般式(1)：



で表される化合物であって、

化合物C 1 1 は、式(1)中の Z^1 及び Z^2 は同一であっても異なってもよく、それぞれ式： $-L^3 - S^1 - F^1$ で表わされる基であり、 F^1 がアクリル基及びメタクリル基のうちのいずれかであり、 S^1 が単結合及び炭素数1から12の直鎖アルキレン基のうちのいずれかであり、 L^3 が単結合、エーテル基、エステル基及びカーボネート基のうちのいずれか（より好ましくはエーテル基）であり、 p が1であり、 M^1 が1, 4-フェニレン基であり、 L^1 が単結合及び $-COO-$ のうちのいずれか（より好ましくは単結合）であり、 q が0であり、 M^3 が1, 4-フェニレン基であり、且つ、 r が1である化合物であり、

化合物C 1 2 は、式(1)中の Z^1 及び Z^2 は同一であっても異なってもよく、それぞれ式： $-L^3 - S^1 - F^1$ で表わされる基であり、 F^1 がアクリル基及びメタクリル基のうちのいずれかであり、 S^1 が単結合若しくは炭素数

1 から 1 2 の直鎖アルキレン基のうちのいずれかであり、 L^3 が単結合、エーテル基、エステル基及びカーボネート基のうちのいずれか（より好ましくはエーテル基）であり、 p が1であり、 M^1 が1, 4-フェニレン基であり、 L^1 が $-COO-$ であり、 M^2 が1, 4-フェニレン基であり、 L^2 が $-OCO-$ であり、 q が1であり、 M^3 が1, 4-フェニレン基であり、且つ、 r が1である化合物であり、

化合物C 1 3は、式（1）中の Z^1 及び Z^2 は同一であっても異なってもよく、それぞれ式： $-L^3-S^1-F^1$ で表わされる基であり、 F^1 がアクリル基及びメタクリル基のうちのいずれかであり、 S^1 が式： $(CH_2CH_2O)_z$ （ z は2及び3のうちのいずれかである。）で表される基であり、 L^3 が単結合であり、 p が1であり、 M^1 が1, 4-フェニレン基であり、 L^1 が単結合及びエステル基のいずれか（より好ましくは単結合）であり、 q が0であり、 M^3 が1, 4-フェニレン基であり、且つ、 r が1である化合物であり、

化合物C 1 4は、式（1）中の Z^1 が式： $-L^3-S^1-F^1$ で表わされる基であり、 F^1 がアクリル基及びメタクリル基のうちのいずれかであり、 S^1 が単結合であり、 L^3 が単結合であり、 p が1であり、 M^1 が1, 4-フェニレン基であり、 L^1 が単結合であり、 q が0であり、 M^3 が1, 4-フェニレン基であり、 Z^2 が水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基及び炭素数1～12のアルコキシ基の中から選択される1種（より好ましくはシアノ基）であり、且つ、 r が1である化合物であり、

化合物C 1 5は、式（1）中の Z^1 が式： $-L^3-S^1-F^1$ で表わされる基であり、 F^1 がアクリル基及びメタクリル基のうちのいずれかであり、 S^1 が炭素数1から12の直鎖アルキレン基であり、 L^3 がエーテル基であり、 p が1であり、 M^1 が1, 4-フェニレン基であり、 L^1 が単結合であり、 q が0であり、 M^3 が1, 4-フェニレン基であり、 Z^2 が水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基及び炭素数1～12のアルコキシ基の中から選択される1種（より好ましくはシアノ基）であり、且つ、 r が1である化合物であり、

化合物C 1 6 は、式（１）中の Z^1 が式： $-L^3-S^1-F^1$ で表わされる基であり、 F^1 がアクリル基及びメタクリル基のうちのいずれかであり、 S^1 が式： $(CH_2CH_2O)_z$ （ z は2若しくは3である。）で表わされる基であり、 L^3 が単結合であり、 p が1であり、 M^1 が1, 4-フェニレン基であり、 L^1 が単結合であり、 q が0であり、 M^3 が1, 4-フェニレン基であり、 Z^2 が水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基及び炭素数1～12のアルコキシ基の中から選択される1種（より好ましくはシアノ基）であり、且つ、 r が1である化合物であり、

化合物C 1 7 は、 Z^1 が式： $-L^3-S^1-F^1$ で表わされる基であり、 F^1 がアクリル基及びメタクリル基のうちのいずれかであり、 S^1 が炭素数1から12の直鎖アルキレン基であり、 L^3 がエーテル基であり、 p が1であり、 M^1 が1, 4-フェニレン基であり、 L^1 が $-COO-$ であり、 q が0であり、 M^3 が1, 4-フェニレン基であり、 Z^2 が水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基及び炭素数1～12のアルコキシ基の中から選択される1種（より好ましくはシアノ基）であり、 r が1である化合物である。

[0018] なお、上記本発明の配向性フィルムの製造方法によって、上記目的が達成される理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。ここで、上記目的が達成される理由を説明するために、前記重合性化合物として光重合性の化合物を用いた場合の本発明の好適な一実施形態を例に挙げて、図1～4を参照しながら、本発明の配向性フィルムの製造方法において液晶性を示す化合物（重合前の重合性化合物及び重合後に得られる化合物のうちの少なくとも1種の化合物であって、液晶性を示す化合物）を配向させることが可能となる原理（本発明者らが推察する原理）を併せて説明する。また、以下の説明及び図面中、同一又は相当する要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。

[0019] 図1は、前記重合性化合物を含む重合性材料からなる膜に対して光重合を開始する前の状態を模式的に示す概略縦断面図である。また、図2は、光源

から光を照射して膜の一部の領域から重合を開始した状態を模式的に示す概略縦断面図であり、図3は、図2中の重合領域の境界を未重合の領域に向けて移動させた後の状態を模式的に示す概略縦断面図であり、図4は、図3の重合領域の境界を未重合の領域に向けて移動させた後の状態を模式的に示す概略縦断面図である。なお、図中、点線Sは重合領域の境界を示しており、矢印Aは重合領域の境界Sを移動させる方向を概念的に示しており、矢印Lは光源から照射される光を概念的に示すものであり、A1は光Lが照射されて重合された領域（重合領域：露光部）を概念的に示し、A2は光Lが照射されていない未重合の領域（未重合領域：遮光部）を概念的に示し、A3は配向が形成されている領域を概念的に示す。

[0020] このような図1～4に示す実施形態において、光重合により配向性フィルムを製造する場合においては、先ず、図1に示すように、光源11と、光源11から照射される光を透過させることが可能な2枚の基板12と、前記2枚の基板12の間に配置した重合性材料からなる膜13と、光源11から照射される光を遮光することが可能なフォトリソマスク14とを準備し、前記2つの基板12のうちの一方の基板側に光源11を配置し、膜13の一部の領域のみに光源11からの光が照射されるように、膜13と光源11との間に、膜13の一部を遮光することが可能なフォトリソマスク14を配置する。次に、図2に示すように、光源11を点灯し、光源11から光Lを照射する。このようにして光Lを照射すると、遮光部A2では反応は進行せず未重合のままであるが、光が照射される露光部A1においては重合が進行する。このようにして一部の領域を露光して、膜13の一部の領域（露光部）A1から前記重合性材料の重合を開始する。そして、このようにして重合された領域（重合領域：露光部）A1においては、前記重合性材料中の前記重合性化合物（モノマー）が重合されて重合体（ポリマー）が形成される。そのため、重合領域（露光部）A1においては重合が進行しモノマーの濃度が減少する。これにより、重合領域（露光部）A1と未重合領域（遮光部）A2との間では膜中に存在するモノマーの濃度に偏りが生じる。なお、一般に、膜中におい

て化合物の濃度に偏りが生じると、物質の拡散現象により濃度勾配を解消する方向に物質の拡散が生じる。そのため、上述のように光を照射すると、膜の材料に、重合性化合物として１種の化合物のみを含有する重合性材料を用いていても、重合領域（露光部）Ａ１と未重合領域（遮光部）Ａ２の境界Ｓにおいて、モノマーの濃度に偏りが生じ、これにより濃度勾配を解消する方向に化合物（モノマー及び／又はポリマー）の拡散が誘起される。そして、未重合領域である遮光部Ａ２から重合領域である露光部Ａ１へは主にモノマーの流れが発生し、重合領域（露光部）Ａ１から未重合領域（遮光部）Ａ２へは主にポリマーの流れが発生するものと推察される。なお、このような化合物の流れとしては、より分子量が小さく動き易い化合物の流れがより大きくなる傾向にある。このようにして未重合領域Ａ２と重合領域Ａ１との間において化合物の流れが生じると、その流れにより、膜中の重合領域に存在する液晶性を示す化合物（重合領域に存在する重合前の重合性化合物（モノマー）及び重合後に得られる化合物（ポリマー）のうちの少なくとも１種の化合物であって、液晶性を示す化合物）には一種のずり応力が加わり、その液晶性を示す化合物が重合領域（露光部）Ａ１と未重合領域（遮光部）Ａ２の境界Ｓの近傍の領域において配向し、配向領域Ａ３が形成（誘起）される。なお、このような化合物の移動による流れが生じる方向は重合領域（露光部）Ａ１と未重合領域（遮光部）Ａ２の境界Ｓに対して略垂直な方向となるため、液晶性を示す化合物が棒状のものである場合、通常、平均的な配向方向は境界Ｓに対して略垂直な方向となる。ここで、上記従来技術（非特許文献１）のように、図２に示す位置においてフォトリソマスク１４を固定して境界Ｓの位置を固定した場合について検討すると、光重合が進行すると、重合領域Ａ１の内部の粘性が増大していくことから、化合物の拡散が抑制されていき、配向領域は境界近傍の領域のみに限定され、光照射領域の境界から垂直な方向に概ね数十～数百 μm 程度の領域に配向領域が形成されるに過ぎない。これに対して、図１～４に示す本発明の好適な実施形態においては、図２～図４に示すように、重合領域（露光部）Ａ１と未重合領域（遮光部）Ａ２の

境界Sを未重合領域A2に向けて移動させる（なお、本実施形態においては、フォトリソマスク14を連続的に移動させていくことにより、境界Sを未重合領域A2に向けて移動させる。）。そして、膜13の一部の領域から前記重合性材料の重合を開始した後（図2参照）、重合領域の境界Sを未重合の領域A2に向けて連続的に移動させることにより（図2～4参照）、境界Sの移動していく先々において（新たな位置で）、膜中に存在する化合物の拡散が誘起されていき、光重合と拡散誘起による配向とを連続的に引き起こすことが可能となる。この際、前記液晶性を示す化合物が配向するような速度で（前述の化合物（モノマー及び／又はポリマー）の移動により生じる一種のずり応力が、配向を形成するために前記液晶性を示す化合物に十分に加えられるような速度で）、境界Sを連続的に移動させることにより、拡散誘起による配向を連続的に生じさせることが可能である。そのため、本発明においては、前記液晶性を示す化合物が配向するような速度で、重合領域A1の境界Sを未重合の領域に向けて連続的に移動させることにより、配向領域を連続的に増大させることを可能としている。更には、前記液晶性を示す化合物を、前記ずり応力により配向させた場合において、一旦配向が始まると、液晶が持つ自己組織化能力によっても配向が増幅されるため、より効率よく配向が形成されることとなる。このように、上記非特許文献1～2に記載のような従来技術においては重合性化合物として2種以上のモノマーを利用することが必須の構成となっていたが、本発明においては、重合性化合物としては1種の化合物のみを利用しているにもかかわらず、上述のように配向領域を連続的に増大させることが可能であるものと本発明者らは推察する。従って、本発明においては、重合性化合物として、重合前及び／又は重合後において液晶性を示す重合性化合物を1種のみ含有する重合性材料からなる膜を用いているにもかかわらず、大面積に配向領域が形成された配向性フィルムを効率よく製造することが可能であるものと本発明者らは推察する。また、本発明は、上述のように、重合領域（露光部）A1と未重合領域（遮光部）A2の境界Sを未重合領域A2に向けて移動させることにより、移動して行

く境界Sの近傍の領域に物質の拡散現象を順次連続的に引き起こして配向領域を連続的に増大させることを可能とする方法であるため、配向規制力を持たせるための前処理を施していない基板（例えばラビング処理を施していないような基板）等を用いた場合においても、効率よく配向性フィルムを製造することができる。そのため、ラビング処理により生じる発塵や静電気の問題、配向性フィルムへのほこりの付着や混入等の問題も効率よく回避することが可能であるばかりか、基板やセルに予め配向規制力を持たせるための前処理を施す必要もなく、作業性の点においても効率的な方法といえる。なお、図1～4に示す例においては前記重合性化合物として光重合性の化合物を用いた場合を例にして、配向が形成される原理について説明しているが、本発明においては、重合領域（露光部）A1と未重合領域（遮光部）A2の境界Sを未重合領域A2に向けて移動させることにより生じる物質の拡散現象を利用して、膜中に配向を形成して配向領域を増大させることを可能とする方法であることから、前記重合性化合物としては、光重合性の化合物に限定されるものではなく、光重合性の化合物以外の化合物（例えば熱重合性の化合物等）を利用してもよい。

[0021] また、本発明の配向性フィルムの製造方法においては、重合を開始した後膜中において未重合領域から重合領域に移動する化合物を利用して、前記液晶性を示す化合物を配向させることから、その化合物が移動する方向（前記領域の境界にほぼ垂直な方向）に配向の方向を制御することが可能である。そのため、例えば、重合を光重合で行う場合にはマスクの形状に応じて様々な方向に配向を制御することも可能となる。

[0022] ここで、そのような配向方向の制御に関して、図5に示す本発明に好適な他の実施形態を参酌して簡単に説明する。なお、図5（a）は、光源側（照射する光の光軸方向）から見た場合におけるフォトマスク14と基板12との光重合開始前の関係（光照射領域の境界Sを移動させる前の状態）を模式的に示す概略平面図であり、図5（b）は、光源側から見た場合におけるフォトマスク14と基板12との光重合開始後の関係（光照射領域の境界Sを

矢印Aの方向に移動させた状態)を模式的に示す概略平面図である。図5中において、重合領域A1の境界Sは基板12の2辺に対して垂直となっており、図5(a)～(b)に模式的に示すように境界Sを移動させた場合には、その境界Sに対してほぼ垂直に化合物の流れが生じ、境界Sに対してほぼ垂直に配向方向が制御される(図中の矢印Pは、境界Sに対して垂直な方向を概念的に説明するために示すものであり、化合物の流れは矢印Pとほぼ同じ方向及び/又はその180°反対側の方向に生じるものと推察される。)。一方、マスク14のエッジを斜めにして、境界Sが基板12の2辺に対して垂直以外の角度で接触するようにして境界Sを移動させた場合には、その斜めの境界Sに対してほぼ垂直、又は境界Sの移動速度が速い場合には、境界Sの移動方向のベクトルと境界Sに対して垂直方向のベクトルとのベクトル和の方向に配向方向が制御される。なお、このようにマスク14のエッジを斜めにした場合の配向方向の制御に関して、図6に示す本発明に好適な他の実施形態を参酌して、更に詳細に説明する。図6は、光源側(照射する光の光軸方向)から見た場合におけるフォトマスク14と基板12との関係を模式的に示す概略平面図である。図6に示すフォトマスク14はエッジが斜めに形成され、境界Sが基板12の2辺に対して垂直以外の角度をなすようにして接触するように配置されている。そして、このような境界Sを図中の矢印Aの方向に向けて連続的に移動させながら光重合を行う場合(例えばマスク14を矢印Aの方向に向けて連続的に移動させながら光重合を行う場合)、基本的に、膜中の化合物(モノマー及び/又はポリマー)の拡散誘起により、マスクの境界Sに対してほぼ垂直な方向に化合物の流れが生じる(図中の矢印Pは、境界Sに対して垂直な方向を概念的に説明するために示すものであり、化合物の流れは矢印Pとほぼ同じ方向及び/又はその180°反対側の方向に生じるものと推察される。)。そのため、このような境界Sを図中の矢印Aの方向に向けて連続的に移動させながら光重合を行なった場合、その斜めの境界Sに対してほぼ垂直な方向(矢印Pとほぼ同じ方向)に配向方向が制御されることとなる。なお、上述のように、境界Sの移動速度が

速い場合には、境界 S の移動方向のベクトル（矢印 A で示す方向）と、境界 S に対して垂直方向のベクトル（矢印 P で示す方向）とのベクトル和の方向に配向方向が制御されることとなる。

[0023] そのため、図 5（a）～（b）に模式的に示すように境界 S を移動させた場合と、図 6 に模式的に示すようにマスク 14 のエッジを斜めにして境界 S を移動させた場合とにおいては、異なる方向に配向方向が制御されることとなる。このように、光重合を採用する場合においては、マスク 14 のエッジの形状に応じて、異なる配向方向を有するフィルムを得ることも可能である。

[0024] このように、本発明は、重合領域の境界を移動させながら物質の拡散現象を利用して配向を形成し、これにより配向領域を増大させることが可能とする方法であることから、所望の配向性を有し且つ大面積に配向領域が形成されている配向性フィルムを効率よく製造することが可能となるものと本発明者らは推察する。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、重合性化合物としては 1 種の化合物のみを含有する重合性材料を配向性フィルムの材料に用いながら、大面積に配向領域が形成された配向性フィルムを効率よく製造することを可能とする配向性フィルムの製造方法を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]重合性材料からなる膜に対して光重合を開始する前の状態を模式的に示す概略縦断面図である。

[図2]光源から光を照射して膜の一部の領域から重合を開始した状態を模式的に示す概略縦断面図である。

[図3]図 2 中の重合領域の境界を未重合の領域に向けて移動させた後の状態を模式的に示す概略縦断面図である。

[図4]図 3 中の重合領域の境界を未重合の領域に向けて移動させた後の状態を模式的に示す概略縦断面図である。

[図5]図5（a）は、光源側から見た場合におけるフォトリソマスクと基板との光重合開始前の関係（光照射領域の境界を移動させる前の状態）を模式的に示す概略平面図であり、図5（b）は、光源側から見た場合におけるフォトリソマスクと基板との光重合開始後の関係（光照射領域の境界を移動させた状態）を模式的に示す概略平面図である。

[図6]光源側から見た場合における、エッジを斜めに形成したフォトリソマスクと基板との光重合開始前の関係を模式的に示す概略平面図である。

[図7]光源側から見た場合における、複数の略長方形形状の開口部を有するフォトリソマスクと基板との光重合開始前の関係を模式的に示す概略平面図である。

[図8]光源側から見た場合における、複数の略長方形形状の開口部を有するフォトリソマスクと基板との光重合開始前の関係を模式的に示す概略平面図である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。

[0028] 本発明の配向性フィルムの製造方法は、重合性化合物として、重合前及び／又は重合後において液晶性を示す重合性化合物を1種のみ含有する重合性材料からなる膜を用いて、

前記膜の一部の領域から前記重合性材料の重合を開始した後、該膜中に存在する液晶性を示す化合物が配向するような速度で前記領域の境界を未重合の領域に向けて連続的に移動させることにより配向性フィルムを得る方法である。

[0029] このような重合性材料は、その材料中に、重合性化合物としては、重合前及び／又は重合後において液晶性を示す重合性化合物を1種のみを含有するものである。このように、本発明においては、重合性化合物としては1種の化合物のみを用いた重合性材料からなる膜を利用しながらも、大面積に十分に均一な配向が形成された配向性フィルムを得ることを可能とする。

[0030] このような重合性化合物としては、1以上（より好ましくは1～6）の重合性官能基を有するものが好ましい。このような重合性官能基の数が前記下限未満では、重合しないため、重合性化合物（モノマー）の濃度変化に由来

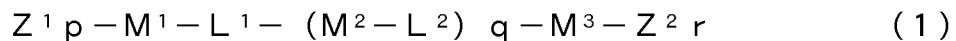
して生じる化合物の拡散を利用した配向により、配向性フィルムを形成することが困難となる。また、このような重合性官能基の数が前記上限を超えると化合物の拡散よりも重合が速く進みすぎるため、拡散に伴う配向を形成することが困難となる傾向にある。

[0031] また、このような重合性官能基としては、特に制限されず、公知のものを適宜利用することができ、例えば、ビニル基、アリル基、ビニルエーテル基、アクリル基、メタクリル基、オキセタン基、エポキシ基、シンナモイル基、カルコン基、クマリン基等が挙げられ、中でも、化合物の合成の容易さ、取り扱い性等の観点から、ビニルエーテル基、アクリル基、メタクリル基、オキセタン基、エポキシ基、シンナモイル基、カルコン基が好ましく、アクリル基、メタクリル基、オキセタン基、エポキシ基がより好ましい。

[0032] さらに、本発明においては、液晶が持つ自己組織化能力によって配向を増幅させるという観点から、重合性化合物は、重合前及び／又は重合後において液晶性を示す化合物である必要がある（少なくとも重合後の膜中に存在する重合性化合物に由来する成分（重合性化合物そのもの、重合性化合物の重合物）が液晶性を示す必要がある）。なお、ここにいう「重合後に液晶性を示す化合物」とは、前記重合性化合物を重合させた場合に得られる化合物が液晶性を示すものであることをいう（重合性化合物の単独重合体（ポリマー）が液晶性を示す化合物であることをいう）。また、ここにいう「液晶性を示す化合物」としては、所定の温度範囲で液晶性を示すような化合物（いわゆるサーモトロピック液晶化合物）であることが好ましい。なお、このようなサーモトロピック液晶化合物としては、昇温及び降温を行った場合に液晶相の挙動を確認した場合に、昇温過程及び降温過程の両方で液晶性を示すエナントトロピック液晶化合物であっても、昇温過程及び降温過程のうちの一方の過程においてのみ液晶性を示すモノトロピック液晶化合物であってもよい。なお、本発明においては、重合前の前記重合性化合物（モノマー）及び前記重合性化合物を重合することにより得られる化合物（重合体：ポリマー）のうちの少なくとも1種を液晶性を示す化合物（液晶性を有する化合物

）とすることにより、重合の開始により、膜中において化合物（モノマー及び／又はポリマー）の拡散が励起されると、前記液晶性を示す化合物にずり応力（せん断応力）を加えることが可能となり、これにより、一旦、前記液晶性を有する化合物の配向が始まると、液晶が持つ自己組織化能力によって配向が増幅されるため効率よく配向を形成することが可能である。

[0033] また、前記重合性化合物としては、下記一般式（１）：

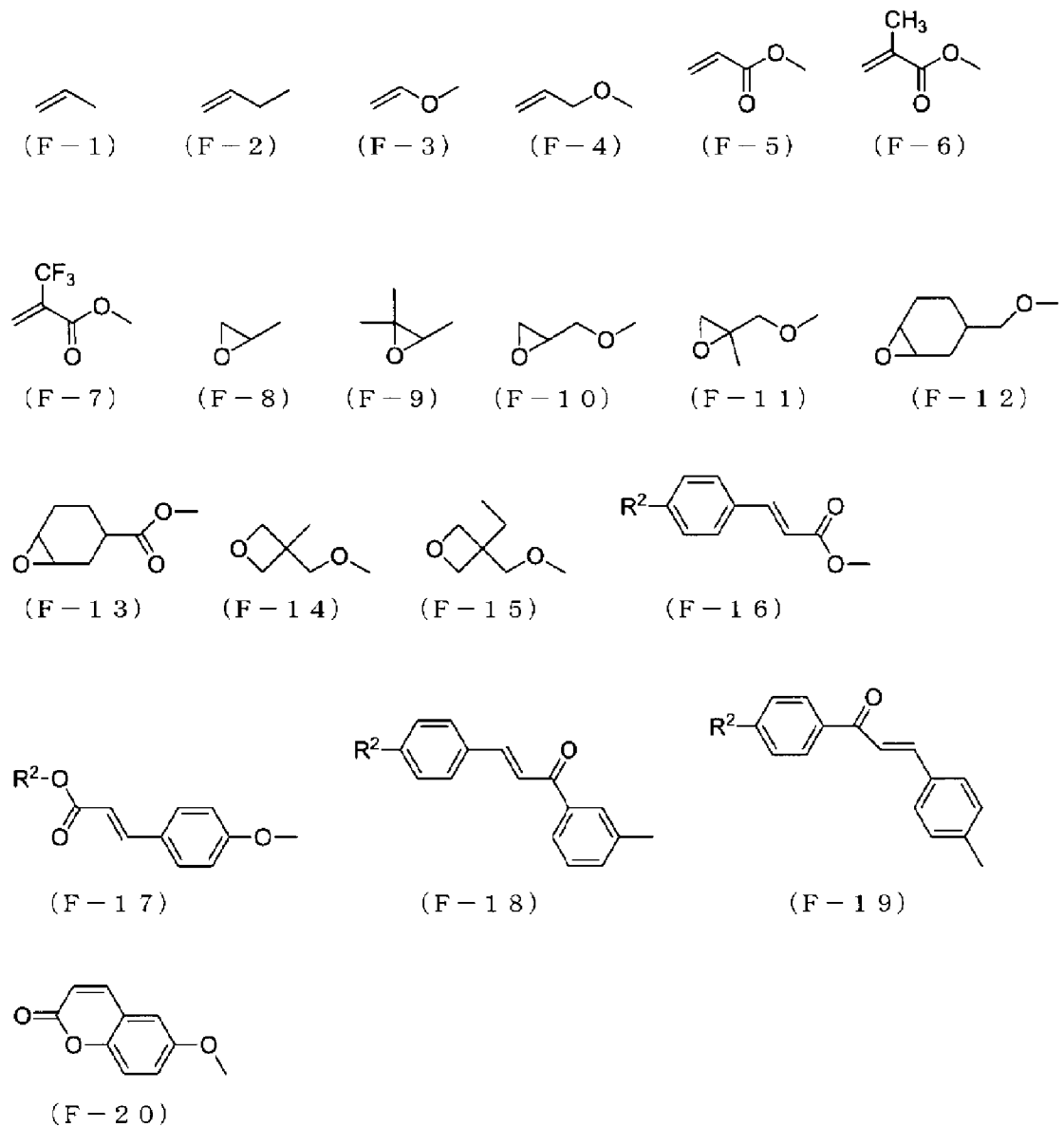


[式中、 Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立して、水素原子；ハロゲン原子（より好ましくはF、Cl、Br）；CN； NO_2 ； OCF_3 ；炭素数1から18の直鎖又は分岐したアルキル基（なお、前記アルキル基は、前記アルキル基のうち、1個または複数の炭素が連続して結合することのない酸素原子、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CONR^1-$ 、 $-NR^1CO-$ 、 $-OCO-NR^1-$ 、又は $-NR^1COO-$ に置換されていても良い（式中： R^1 は水素原子、または炭素数1から6のアルキル基を表す。））。}；炭素数1から18のアルコキシ基；及び、式： $-L^3-S^1-F^1$

{式中： F^1 は下記式（F-1）から（F-20）：

[0034]

[化1]



[0035] (式中、 R^2 は水素原子、または炭素数1から6のアルキル基を表す。)、
で表わされる基のいずれかを表し、

S^1 は、単結合、炭素数1から18の直鎖または分岐したアルキレン基（なお、前記アルキレン基は、前記アルキレン基のうち、1個又は複数の炭素が、連続して結合することのない酸素原子、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONR^3-$ 、 $-NR^3CO-$ 、 $-OCO-NR^3-$ 、または $-NR^3COO-$ に置換されていても良い（式中、 R^3 は水素原子、または炭素数1から6のアルキル基を表す。）。）のうちのいずれかであり、

L^3 は、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO$
 $O-$ 、 $-CONR^4-$ 、 $-NR^4CO-$ 、 $-OCO-NR^4-$ 、 $-NR^4COO$
 $-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO$
 $-CH=CH-$ 、または $-C\equiv C-$ を表す（式中、 R^4 は水素原子、または炭
 素数1から6のアルキル基を表す。）。

で表わされる基のうちのいずれかを示し、

L^1 、 L^2 は、それぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-$
 CH_2O- 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-$ 、 $-COO-$ 、
 $-OCO-$ 、 $-CONR^4-$ 、 $-NR^4CO-$ 、 $-OCO-NR^4-$ 、 $-NR^4$
 $COO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-$
 $OCO-CH=CH-$ 、または $-C\equiv C-$ を表し（式中、 R^4 は水素原子、ま
 たは炭素数1から6のアルキル基を表す）、

M^1 および M^3 は、それぞれ独立して、1, 4-フェニレン基、1, 4-シ
 クロヘキシレン基、ピリジン-2, 5-ジイル基、ピリミジン-2, 5-ジ
 イル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、
 1, 3-ジオキサソ-2, 6-ジイル基、1, 3, 4-ベンゼントルイル基
 、1, 3, 5-ベンゼントルイル基、1, 3, 4, 5-ベンゼンテトライル
 基を表し、 M^2 は、1, 4-フェニレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、ピ
 リジン-2, 5-ジイル基、ピリミジン-2, 5-ジイル基、ナフタレン-
 2, 6-ジイル基、ナフタレン-1, 4-ジイル基または1, 3-ジオキサ
 ソ-2, 6-ジイル基を表し、

M^1 、 M^2 および M^3 として選択される基に含まれる水素原子は、それぞれ独
 立してアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基、シ
 アノ基、ニトロ基で置換されていてもよく、

p および r はそれぞれ独立に1、2、または3を表し、

q は0、1、または2を表し、

Z^1 および/または Z^2 が複数の場合は、それぞれ同一であっても異なって

いてもよい。]

で表わされる化合物が好ましい。

[0036] なお、前記重合性化合物としては、重合前及び／又は重合後において液晶性を示すものであればよいため、前記一般式（１）で表わされる化合物以外のものであっても、重合前及び／又は重合後において液晶性を示すものであれば好適に利用することができる。このような一般式（１）で表わされる化合物以外に使用可能な化合物としては、例えば、一般式（１）で表わされる構造以外の構造を有し、且つ、ビニル基、アリル基、ビニルエーテル基、アクリル基、メタクリル基、オキセタン基、エポキシ基、シンナモイル基、カルコン基、クマリン基等の官能基を有する化合物を適宜使用することができる。このような重合性化合物として利用可能な成分（例えば、重合前及び／又は重合後において液晶性を示す各種熱重合化合物や光重合化合物）は、市販されているものも多く、それらを適宜使用してもよい。

[0037] また、前記重合性材料に含有させる前記重合性化合物としては、重合時に重合領域と未重合領域の境界の位置の制御が容易であり、より効率よく所望の配向性を有するフィルムを形成することが可能となって、作業効率をより向上させることが可能であることから、光重合性の化合物を用いることが好ましい。すなわち、本発明においては、前記重合性化合物を光重合性の化合物とし、前記重合性材料の重合を光重合により行うことが好ましい。なお、ここで言う光重合性の化合物とは、ビニル基、アリル基、ビニルエーテル基、アクリル基、メタクリル基、オキセタン基、エポキシ基のように、光開始剤の存在により官能基が反応する化合物でもよいし、光開始剤がなくとも官能基が光により反応する化合物でもよい。光開始剤がなくとも官能基が反応する光重合性化合物の例としては、シンナモイル基やカルコン基、クマリン基のような光２量化反応が可能な官能基を有する化合物等を例示することができる。

[0038] また、前記重合性化合物としては、より効率よく重合を進行させることが可能なモノマーであるといった観点や、より効率よく配向性フィルムを形成

することが可能となるという観点から、前記一般式（１）で表される化合物であって、式中の Z^1 及び Z^2 がいずれも $-L^3-S^1-F^1$ で表わされる基であり（なお、 Z^1 及び Z^2 は同一であっても異なってもよく、合成の容易さの観点からは、同一の基であることが好ましい。）、 F^1 がアクリル基若しくはメタクリル基であり、 S^1 が単結合若しくは炭素数１から１２の直鎖アルキレン基であり、 L^3 が単結合、エーテル基（ $-O-$ ）、エステル基（ $-COO-$ 、 $-OCO-$ ）及びカーボネート基（ $-OCOO-$ ）のうちのいずれか（より好ましくはエーテル基）であり、 p が１であり、 M^1 が１，４－フェニレン基であり、 L^1 が単結合及び $-COO-$ のうちのいずれか（より好ましくは単結合）であり、 q が０であり、 M^3 が１，４－フェニレン基であり、且つ、 r が１である化合物 $C11$ 、

前記一般式（１）で表される化合物であって、式中の Z^1 及び Z^2 がいずれも $-L^3-S^1-F^1$ で表わされる基であり（なお、 Z^1 及び Z^2 は同一であっても異なってもよく、合成の容易さの観点からは、同一の基であることが好ましい。）、 F^1 がアクリル基若しくはメタクリル基であり、 S^1 が単結合若しくは炭素数１から１２の直鎖アルキレン基であり、 L^3 が単結合、エーテル基、エステル基及びカーボネート基のうちのいずれか（より好ましくはエーテル基）であり、 p が１であり、 M^1 が１，４－フェニレン基であり、 L^1 が $-COO-$ であり、 M^2 が１，４－フェニレン基であり、 L^2 が $-OCO-$ であり、 q が１であり、 M^3 が１，４－フェニレン基であり、且つ、 r が１である化合物 $C12$ 、

前記一般式（１）で表される化合物であって、式中の Z^1 および Z^2 がいずれも $-L^3-S^1-F^1$ で表わされる基であり（なお、 Z^1 及び Z^2 は同一であっても異なってもよく、合成の容易さの観点からは、同一の基であることが好ましい。）、 F^1 がアクリル基若しくはメタクリル基であり、 S^1 が式：
 $(CH_2CH_2O)_z$ （ z は２若しくは３である。）で表わされる基であり、 L^3 が単結合であり、 p が１であり、 M^1 が１，４－フェニレン基であり、 L^1 が単結合及びエステル基のいずれか（より好ましくは単結合）であり、 q が

0であり、 M^3 が1、4-フェニレン基であり、且つ、 r が1である化合物C 1 3、

前記一般式(1)で表される化合物であって、式中の Z^1 が $-L^3-S^1-F^1$ で表わされ、 F^1 がアクリル基若しくはメタクリル基であり、 S^1 が単結合であり、 L^3 が単結合であり、 p が1であり、 M^1 が1、4-フェニレン基であり、 L^1 が単結合であり、 q が0であり、 M^3 が1、4-フェニレン基であり、 Z^2 が水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基及び炭素数1～12のアルコキシ基の中から選択される1種(より好ましくはシアノ基)であり、且つ、 r が1である化合物C 1 4、

前記一般式(1)で表される化合物であって、式中の Z^1 が $-L^3-S^1-F^1$ で表わされ、 F^1 がアクリル基若しくはメタクリル基であり、 S^1 が炭素数1から12の直鎖アルキレン基であり、 L^3 がエーテル基であり、 p が1であり、 M^1 が1、4-フェニレン基であり、 L^1 が単結合であり、 q が0であり、 M^3 が1、4-フェニレン基であり、 Z^2 が水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基及び炭素数1～12のアルコキシ基の中から選択される1種(より好ましくはシアノ基)であり、且つ、 r が1である化合物C 1 5、

前記一般式(1)で表される化合物であって、式中の Z^1 が $-L^3-S^1-F^1$ で表わされ、 F^1 がアクリル基若しくはメタクリル基であり、 S^1 が式： $(CH_2CH_2O)_z$ (z は2若しくは3である。)で表わされる基であり、 L^3 が単結合であり、 p が1であり、 M^1 が1、4-フェニレン基であり、 L^1 が単結合であり、 q が0であり、 M^3 が1、4-フェニレン基であり、 Z^2 が水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基及び炭素数1～12のアルコキシ基の中から選択される1種(より好ましくはシアノ基)であり、且つ、 r が1である化合物C 1 6、及び、

前記一般式(1)で表される化合物であって、式中の Z^1 が $-L^3-S^1-F^1$ で表わされ、 F^1 がアクリル基若しくはメタクリル基であり、 S^1 が炭素数1から12の直鎖アルキレン基であり、 L^3 がエーテル基であり、 p が1であり

、 M^1 が1, 4-フェニレン基であり、 L^1 が $-COO-$ であり、 q が0であり、 M^3 が1, 4-フェニレン基であり、 Z^2 が水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基及び炭素数1～12のアルコキシ基の中から選択される1種（より好ましくはシアノ基）であり、且つ、 r が1である化合物C 17、
がより好ましい。

[0039] また、このような化合物C 11～17としては、4, 4'-ビス（8-（メタ）アクリロイルオキシ-3, 6-ジオキサオクチル-1-オキシ）ビフェニル、4, 4'-ビス（9-（メタ）アクリロイルオキシ）ノニルオキシビフェニル、4, 4'-ビス（6-（メタ）アクリロイルオキシ）ヘキシロキシビフェニル、1, 4-ビス（6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシロキシ）メチルヒドロキノン、4-（6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシロキシ）-4'-シアノビフェニル、4-（9-（メタ）アクリロイルオキシノニルオキシ）-4'-シアノビフェニル、4-（5-（メタ）アクリロイルオキシ-3-オキサペンチル-1-オキシ）-4'-シアノビフェニル、4-（8-（メタ）アクリロイルオキシ-3, 6-ジオキサオクチル-1-オキシ）-4'-シアノビフェニル、4-シアノフェニル-4-（2-アクリロイルオキシエトキシ）ベンゾエートが好適なものとして挙げられる。

[0040] さらに、このような重合性材料は、その材料中に重合性化合物としては1種の化合物のみ（重合前及び／又は重合後において液晶性を示す重合性化合物を1種のみ）含有するものである。このような重合性材料においては、重合性化合物とともに、重合性を示す化合物以外の他の成分（重合性を示さない化合物）を本発明の効果を損なわない範囲において、適宜含有させてもよい。このような重合性材料に含有させることが可能な他の成分（重合性を示さない化合物）としては、各種溶媒、光重合開始剤、粘度調整剤、可塑剤、重合禁止剤、界面活性剤などを挙げることができる。なお、このように重合性材料中に他の成分（各種添加剤等）を含有させる場合において、前記重合性材料中の前記重合性材料の含有量はモル比で70モル%以上（より好まし

くは80モル%以上)であることが好ましい。このような重合性材料の含有量が前記下限未満では、重合後の膜中の液晶性を示す化合物の量が低下し、配向を形成することが困難となる傾向にある。

[0041] また、前記重合性材料中の前記重合性化合物を光重合させる場合には、より効率よく重合を進行せしめることが可能となることから、前記重合性化合物とともに光重合開始剤を用いることが好ましい。このような光重合開始剤としては特に制限されず、公知のものを適宜利用することができ、市販のもの(例えば、BASF社製の商品名「イルガキュア651」等)を用いてもよい。また、このような光重合開始剤を用いる場合においては、その使用量は用いる重合性材料中の重合性化合物の種類や光の吸収波長、等に応じて適宜設計することができ、例えば、重合性材料中の全化合物に対して0.1～10モル%としてもよい。なお、このような光重合開始剤の含有比率が前記下限未満では光重合開始剤を用いる効果が十分に得られなくなる傾向にあり、他方、前記上限を超えると液晶性を低下させる傾向にあり、これにより良好な配向が効率よく得られなくなる傾向にある。

[0042] また、このような重合性材料からなる膜の形態(厚み等を含む大きさ)は、特に制限されず、目的の設計に応じて適宜その形態を変更することができ、例えば、厚みを0.1～200 μm としてもよい。また、このような重合性材料からなる膜としては、基板上に前記重合性材料を塗布することにより得られる塗膜であってもよく、いわゆるセル中に重合性材料を導入してセルにより重合性材料を膜状としたものであってもよく、その膜の形成方法やその製造時の基板の使用の有無等も特に制限されず、公知の方法を適宜利用でき、その条件等は重合性材料中の重合性化合物の種類、重合の方式(光重合や熱重合)、最終製品の用途等に応じて適宜選択することができる。更に、前記重合性材料からなる膜を基板上やセル中に製造する場合において、用いる基板等は水平なものでもなくてもよい。

[0043] また、このような重合性材料からなる膜としては、膜の形状や均一性を十分に維持しつつ配向性フィルムを形成するという観点から、2枚の基板の間

に重合性材料の膜を配置して基板により膜を支持すること（例えば2枚の基板を含むセルを利用してセル中に膜を配置する等）や、1枚の基板上に前記重合性材料からなる膜を形成し、もう一方の面は気相界面としたものが好ましい。また、このような基板やセルの材料は特に制限されず、公知の材料（例えばガラスやプラスチック等）を適宜利用することができる。また、重合を光重合により行う場合において、前記膜の光の入射面側に基板が接触しているような場合には、その基板を介して光を入射させる必要があることから、該基板は少なくとも光重合に使用される波長の光を透過可能な材料からなるものとするのが好ましい。

[0044] さらに、本発明においては、このような重合性材料からなる膜を用いて、該膜の一部の領域から前記重合性材料の重合を開始する。なお、ここにいう「膜の一部の領域から前記重合性材料の重合を開始する」には、例えば、当初より膜の一部分を重合を開始させるための領域として設定し、その領域から重合を開始する場合（例えば、光重合の場合に、予め光源からの光が照射される部分（露光部）に膜の一部が存在するような状態にし、その膜の露光部から前記重合性材料の重合を開始するような場合）の他、重合するための領域を徐々に形成させながら膜の一部の領域から重合を開始する場合（例えば、フォトリソを用いる光重合の場合に、前記マスクで膜の全体を覆い、前記マスクで遮光されている部分に膜が全て入るような状態とした後、光の照射の際に膜を光の照射領域に徐々に露出させていき、膜の露光されている部分（膜の一部の領域）から重合を開始するような場合：なお、この場合、光の照射領域に前記液晶性を示す化合物が配向するような速度で前記膜を導入（露出）させることが好ましい。）を含む。

[0045] このように、前記重合性材料からなる膜を一部の領域から重合する方法としては特に制限されるものではなく、公知の方法を適宜採用することができる。このような膜の一部の領域から重合を開始する方法としては、例えば、一部の領域に光（X線、電子線、紫外線、可視光線、赤外線（熱線）等）を照射して、その照射領域から重合を開始する光重合による方法や、一部の領

域から加熱を開始して、その加熱領域から重合を開始する熱重合による方法等が挙げられる。このような重合の方法としては、重合させる領域の制御がより容易であるという観点や、取り扱いの容易さ、照射する光の照射強度や照射エネルギーの設定や管理の容易さの観点から、一部の領域に光を照射する光重合による方法を採用することが好ましい。なお、このような光重合において、光重合の対象物である膜をセル等で支持している場合において、光照射面側の基板等が透明でない場合には電子線を用いることで光重合することが可能であり、電子線の利用は基板が透明でない場合に有用である。

[0046] さらに、前記重合性材料の重合方法として光重合を採用する場合には、より効率よく重合反応を進行させることが可能となることから、紫外線又は可視光を利用することが好ましい。このような光を照射するための光源としては特に制限されず、光重合に利用可能な公知の光源を適宜利用することができ、例えば、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、LEDランプ等を利用してもよい。

[0047] また、このような光重合の際に利用する光の照射波長としては特に限定は無く、化合物の吸収スペクトルと、光開始剤の推奨使用波長等を勘案して決定すればよい。また、例えば、重合性材料からなる膜が基板上に形成され、膜の一方の界面が周囲の雰囲気ガスに接触するような状態において重合を行う場合において、アクリル基やメタクリル基を含む化合物を用いてラジカル反応を利用する場合には、酸素が存在すると酸素阻害により重合が進み難い等といった観点から、窒素等の不活性ガス雰囲気下で重合を行うことが好ましい。オキセタン基やエポキシ基のようにカチオン反応を用いた酸素阻害の影響のない重合性官能基の場合には、特に不活性雰囲気下で重合を行う必要はなく、大気中で重合を行ってよい。一方、セルなどを用いて重合性材料からなる膜が、雰囲気ガスと接触しないような状態にある場合には、大気中において重合を開始してもよい。このように、本発明においては、重合性材料からなる膜が雰囲気ガスと接触する状態（膜の界面が気相と接触する状態）で重合を行ってもよく、重合性材料からなる膜が雰囲気ガスと接触しないよ

うな状態（膜の界面がセルの壁面（固相）と接触する状態）で重合を行ってもよい。

[0048] また、重合性材料の重合方法として光重合を採用する場合、加熱条件下で光照射を実施してもよく、その加熱温度は、使用する重合性材料の種類、重合反応の種類、液晶性、重合性材料の粘度、加熱の容易さ等を勘案して適宜選択することができるが、通常は室温（25℃程度）～300℃程度とすることが好ましい。このような加熱温度が前記下限未満では重合性材料もしくはその中の1成分が結晶化するなどにより、重合反応や配向膜の形成を効率よく進行させることが困難となったり、重合性材料の粘度が高くなることによって、重合反応の速度が遅くなる等といった問題が生じる傾向にあり、他方、前記上限を超えると、重合性化合物に光を照射する前に熱によって膜全体の重合が進行してしまい、配向性フィルムが得られなくなったり、空气中で反応を行う場合に重合性化合物が分解される可能性が高くなり、安定して配向性フィルムを得ることが困難となる傾向にある。

[0049] また、このような光重合の際には、 $0.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2 \sim 30 \text{mW}/\text{cm}^2$ の強度で光を照射することが好ましく、 $0.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2 \sim 10 \text{mW}/\text{cm}^2$ の強度で光を照射することがより好ましい。このような光の照度が前記下限未満では反応速度が遅くなるため、前記境界の移速度が遅くなり、生産性が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると重合性化合物が拡散する速度よりも重合反応速度の方が速くなり過ぎることにより、化合物の拡散が十分に起こらず、配向性フィルムが得られなくなる傾向にある。

[0050] さらに、このような光重合の際に、一部の領域から光を照射するための方法は特に制限されず、例えば、一部の領域のみに光を照射できるようにした光源を利用してもよく、あるいは、フォトマスクを利用して一部の領域から光を照射してもよいが、重合領域と未重合領域の制御がより容易となるため、フォトマスクを利用することが好ましい。

[0051] また、本発明においては、上述のようにして、前記重合性材料からなる膜の一部の領域から前記重合性材料の重合を開始した後に、該膜中に存在する

液晶性を示す化合物（重合前の前記重合性化合物（モノマー）及び／又は前記重合性化合物を重合後に得られる化合物（ポリマー）であって、液晶性を示す化合物）が配向するような速度で前記領域の境界を未重合の領域に向けて連続的に移動させる。このようにして重合領域と未重合領域との境界を未重合の領域に向けて連続的に移動させることにより、連続的に重合を行って、移動して行く境界の近傍の領域において、膜中の化合物（前記モノマー及び／又はポリマー）の物質の拡散現象を順次連続的に引き起こすことが可能となり、これにより配向領域を連続的に増大させて配向性フィルムを得ることが可能となる。なお、このように前記領域の境界を未重合の領域に向けて連続的に移動させる際における重合条件は、前述の重合開始時の重合条件と同様の条件を採用すればよい。

[0052] ここで、前記境界を移動させる際の移動速度である「液晶性を示す化合物が配向するような速度」は、液晶性を示す化合物の種類、拡散移動する化合物の種類、重合して形成される化合物（重合物：ポリマー）の種類、重合性化合物の種類、重合時に採用する重合の条件（例えば光重合を採用する場合の光の照射条件等）等によっても、前記膜中の液晶性を示す化合物を配向させるために必要となる時間等が異なることから、一概に言えるようものではない。すなわち、本発明においては、重合領域と未重合領域とにおいて生じる化合物の濃度勾配に起因して、重合領域と未重合領域との境界の近傍において前記重合性材料中の化合物（主にモノマー及び／又はポリマー）の拡散移動（流れ）を引き起こし、前記重合性材料中に存在する液晶性を示す化合物に、一種のずり応力を付加して、前記境界の近傍において前記液晶性を示す化合物を配向させるため、「液晶性を示す化合物が配向するような速度」は、その液晶性を示す化合物の種類や拡散移動する化合物の種類等によって異なるものとなる。例えば、前記重合性化合物の重合速度が非常に速い場合、重合領域と未重合領域において膜中の化合物（モノマー及び／又はポリマー）の濃度勾配が急激に生じて、前記重合性化合物の重合領域への移動速度が非常に速いものとなる。このような場合には、前記境界の移動速度を比較

的速くしても、前記重合性化合物の重合領域への移動に伴って生じるずり応力を、重合領域に存在する液晶性を示す化合物に十分に加えることができ、液晶性を示す化合物を十分に配向させることが可能となる。これに対して、例えば、前記重合性化合物の重合速度が遅く、重合領域と未重合領域において化合物の濃度勾配が穏やかに発生するような場合には、膜中の液晶性を示す化合物に十分にずり応力を付与するためには時間がかかるため、前記境界の移動速度を早くすると、前記境界の近傍において、十分に液晶性を示す化合物を配向させることが困難となる。このように、「液晶性を示す化合物が配向するような速度」は、液晶性を示す化合物の種類や拡散移動する化合物の種類、重合して形成される化合物（重合物）の種類、重合条件等に応じて適宜配向が生じるように決定すればよく、その速度の設定は適宜変更することができる。

[0053] また、このような液晶性を示す化合物が配向するような速度（前記境界を移動させる移動速度）としては、 $1 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-1} \text{ m/s}$ とすることが好ましく、 $1 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-2} \text{ m/s}$ とすることがより好ましい。このような速度が前記下限未満では化合物の拡散よりも重合反応が早く進行するため、粘性が高くなることにより化合物の拡散移動が却って抑制されてしまい、液晶性を示す化合物にずり応力を十分に付与することができなくなり、広範囲を効率よく配向させることが困難となる傾向にあり、他方、前記上限を超えると、速度が速くなり過ぎて、境界近傍において十分に化合物の拡散移動を行うことが困難となり、重合領域において配向を形成することが困難となる傾向にある。また、重合性材料として化合物C 11～17のうちの1種を利用する場合、前記重合性材料の重合に際して、 $0.1 \mu\text{W/cm}^2 \sim 30 \text{ mW/cm}^2$ の強度で照射する光重合法を採用する場合においては、前記液晶性を示す化合物が配向するような速度（前記境界を移動させる移動速度）は、配向性フィルムを効率よく形成することが可能であるという観点から、 $1 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-1} \text{ m/s}$ に設定することが好ましい。

[0054] また、前記領域の境界を未重合の領域に向けて連続的に移動させる方法と

しては、特に制限されず、例えば、重合方法が熱重合である場合には、加熱領域を未重合の領域に連続的に移動させていくことが可能な方法を適宜採用すればよく、また、重合方法が光重合である場合には、光の照射領域を未照射の領域に連続的に移動させていくことが可能な方法を適宜採用すればよい。

[0055] また、このような領域の境界を未重合の領域に向けて連続的に移動させる方法としては、境界の移動速度をより容易に制御でき、より効率よく配向領域を形成させることが可能であることから、前記重合性材料の重合を光重合により行い、且つ、前記境界を未重合の領域に向けて連続的に移動させるために、光の照射領域の境界を光の未照射の領域に向けて連続的に移動させる方法を採用することが好ましい。また、光の照射領域の境界を光の未照射の領域に向けて連続的に移動させる方法としては、境界を移動させることが可能な方法であればよく特に制限されず、例えば、前記重合性材料からなる膜に対して、一部の領域のみに光を照射できるようにした光源自体を連続的に移動させるような方法や、前記光源を固定しつつ前記重合性材料の膜を連続的に移動させる方法、フォトマスクを利用し、フォトマスクを連続的に移動させる方法、更には、フォトマスクを利用し、フォトマスクを固定しつつ前記重合性材料の膜を連続的に移動させる方法を利用してもよい。

[0056] また、このような光の照射領域の境界を光の未照射の領域に向けて連続的に移動させる方法の中でも、前記光重合の際にフォトマスクを利用して、前記フォトマスク及び／又は前記膜を連続的に移動させる方法（例えば、フォトマスクを利用し、そのフォトマスクを連続的に移動させる方法や、フォトマスクを利用し、そのフォトマスクを固定しつつ前記重合性材料の膜を連続的に移動させる方法等）を採用することが好ましい。このように、前記重合性材料の重合に光重合を採用し、フォトマスクを利用することで、前記光の照射領域の境界を光の未照射の領域に向けて連続的に移動させることを、より容易に達成することが可能である。

[0057] ここで、前記重合性材料の重合を光重合により行い、その光重合の際にフ

フォトマスクを利用する場合の本発明の配向性フィルムの製造方法の好適な実施形態について、図１～４を参照して簡単に説明する。図１～４に示す好適な実施形態においては、まず、膜１３の一部の領域のみに光源１１からの光が照射されるように膜１３と光源１１との間に光を遮蔽することが可能なフォトマスク１４を配置した後（図１）、光源１１から光を照射することにより膜１３の一部の領域Ａ１から前記重合性材料の重合を開始し（図２参照）、その後、液晶性を示す化合物が配向するような速度でフォトマスク１４を連続的に移動させることにより、液晶性を示す化合物が配向するような速度で重合領域の境界Ｓを未重合の領域Ａ２に向けて（矢印Ａの方向に向けて）連続的に移動させて（図３～４参照）、これにより配向性フィルムを得る。このように、前記重合性材料の重合に光重合を利用した場合には、フォトマスク１４の移動させる方法のような簡便な方法で、重合領域と未重合領域の境界Ｓを移動させることを達成でき、配向性フィルムをより効率よく製造することが可能となる。なお、フォトマスクを利用する場合の本発明の配向性フィルムの製造方法の好適な実施形態について図１～４を参照して説明したが、フォトマスクを利用する場合における本発明の配向性フィルムの製造方法の実施形態は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、上記図１～４に示す実施形態においては、重合領域と未重合領域の境界Ｓを移動させるために、フォトマスク１４の移動させる方法を採用しているが、フォトマスク１４を固定して膜１３自体を移動させる方法を採用してもよい。また、上記図１～４に示す実施形態においては、膜１３の一部の領域Ｒ１に光が照射されるような状態とした後に前記重合性材料の重合を開始しているが、本発明の配向性フィルムの製造方法において採用可能な重合方法は、かかる実施形態において採用したような方法に制限されるものではなく、例えば、フォトマスクにより膜の全てを覆い、光の照射開始とともに、液晶性を示す化合物が配向するような速度でフォトマスク又は膜を連続的に移動させて、膜が前記速度で光の照射領域（露光部）に導入されていくようにすることにより、その光の照射領域（露光部）に導入された領域（膜の一部の領域）から

重合を開始し、そのまま液晶性を示す化合物が配向するような速度で重合領域の境界を未重合の領域に向けて移動させて配向フィルムを得るような方法を採用してもよい。

[0058] また、前記重合性材料の重合を光重合により行い、その光重合の際にフォトマスクを利用する場合、フォトマスクのエッジ形状に応じて、配向方向を容易に制御することが可能である。以下、このようなフォトマスクのエッジ形状に応じた配向の制御に関して、図5及び図6にそれぞれ示す実施形態を参照しながら簡単に説明する。例えば、フォトマスクとして、図5に示すようなフォトマスク14を用いた場合には、図5に示す境界Sに対してほぼ垂直な方向に化合物の流れが生じ、境界Sに対してほぼ垂直に配向方向が制御できる。また、フォトマスクとして、図6に示すようなエッジが斜め方向に形成されたフォトマスク14を利用した場合、基本的に、図6に示す境界Sに対してほぼ垂直な方向に化合物の流れが生じ、その斜めの境界Sに対してほぼ垂直、又は境界Sの移動速度が速い場合には境界Sの移動方向のベクトル（矢印A）と境界Sに対して垂直方向のベクトル（矢印P）とのベクトル和の方向に配向方向が制御できる。そのため、フォトマスクを利用した光重合を行なう場合には、フォトマスクのエッジ形状に応じて配向方向を所望の方向により容易に制御することが可能となる。従って、所望の配向方向を形成するために、フォトマスクのエッジ形状を適宜変更しながら利用してもよく、これにより簡便に配向方向を制御することが可能である。

[0059] また、前記重合性材料の重合を光重合により行い、その光重合の際にフォトマスクを利用する場合、前記フォトマスクとして、複数の略長形状の開口部が、各開口部の長辺が略平行となるようにして形成されたフォトマスクを好適に利用することができる。以下、このような複数の略長形状の開口部が各開口部の長辺が略平行となるように形成されたマスクを利用した場合における光重合の方法の好適な実施形態を、図7や図8を参照しながら簡単に説明する。図7及び図8は、それぞれ、光源側（照射する光の光軸方向）から見た場合におけるフォトマスク14と基板12との関係を模式的に示す

概略平面図である。なお、これらの実施形態においては、開口部 14 A を介して透過した光により基板 12 上に配置された膜の光重合が可能となるように、光源とフォトマスク 14 と基板 12 とが配置されている。

[0060] このような図 7 及び図 8 に示すフォトマスク 14 は、複数の略長方形形状の開口部 14 A を有する。ここで、「略長方形形状」とは、図 7 に示す開口部 14 A のような長方形の形状の他、長方形の四隅が円弧状となっている形状、長方形の長辺又は短辺に対応する部分が円弧状の辺となっている形状、更には、図 8 に示す開口部 14 A のような四隅の角度が 90 度ではない平行四辺形の形状（なお、このような形状の場合にも、四隅が円弧状のものや、長辺又は短辺に対応する部分が円弧状の辺となっている形状も含む。）をも含む概念である。このように、略長方形形状の開口部とは、開口部が、長方形のように、長辺（円弧状の辺でもよい）に相当する辺が、短辺（円弧状の辺でもよい。）に相当する辺よりも長くなっている細長い形状であることを意図する表現である。

[0061] このような開口部 14 A の略長方形形状（細長い形状）は特に制限されず、長辺の長さ Y が短辺の長さ X よりも長ければよい。また、このような長辺の長さ Y と短辺の長さ X との比 (Y/X) としては、2.0 以上であることが好ましく、 $5.0 \sim 2.0 \times 10^5$ であることがより好ましい。

[0062] また、このような開口部 14 A の短辺の長さ X としては、重合させる際に用いる基板 12 や膜の大きさ等によっても異なるものであり、一概には言えないが、 $1 \mu\text{m} \sim 10 \text{mm}$ であることが好ましく、 $10 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ であることがより好ましい（なお、複数の開口部 14 A の短辺の長さ X の平均値も、同様の数値範囲となることが好ましい。）。このような開口部 14 A の短辺の長さ X が前記下限未満では、配向が生じ難くなる傾向にあり、他方、前記上限を超えると、膜面内の配向が均一なフィルムが得られ難くなる傾向にある。

[0063] また、このような開口部 14 A は、各開口部の長辺が略平行に配置されている。このように開口部 14 A を、各開口部の長辺が略平行になるように配

置することで、大面積に配向フィルムを形成する際に、その配向方向を一般的な方向に制御することが可能となる。また、このような開口部 14 A を有するマスクとしては、開口部 14 A が周期的に形成されていることが好ましく、同様の形状の開口部 14 A が周期的に形成されていることがより好ましい。このように、開口部 14 A は周期的に形成されている場合、開口部 14 A のピッチ（1つの開口部の中心から隣接する開口部の中心までの距離）は特に制限されるものではないが、 $1\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ であることが好ましく、 $10\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ であることがより好ましい（なお、複数の開口部 14 A のピッチの平均値も、同様の数値範囲となることが好ましい。）。このような開口部 14 A のピッチが前記下限未満では配向が生じ難くなる傾向にあり、他方、前記上限を超えると、膜面内の配向が均一なフィルムが得られ難くなる傾向にある。なお、このような開口部を複数有するフォトマスクにおいて、開口部の数は2以上であればよく、特に制限されず、マスクや基板の大きさ等に応じて、その設計を適宜変更することができる。

[0064] このような複数の長形状の開口部が略平行に形成されたマスク 14 を用いて、例えば、基板 12 を方向 A と反対側の方向又は同じ方向に向かって動かしながら、基板上に形成された膜に対して、開口部 14 A を介して光を照射して光重合を行った場合、各開口部 14 A ごとに重合領域の境界が形成され、各境界をそれぞれ未重合の領域に向けて連続的に移動させることが可能となり、各開口部 14 A ごとにそれぞれ配向領域を形成していくことが可能となる。そのため、複数の長形状の開口部が略平行に形成されたマスク 14 を用いた場合には、マスク及び／又は膜を、隣り合う開口部の間隔（距離）と同じ長さ移動させることにより、大面積に配向領域を形成することが可能となり、効率よく配向フィルムを形成することが可能となる。

[0065] また、このような複数の長形状の開口部が略平行に形成されたマスク 14 を用いる場合においては、開口部 14 A のエッジの形状に応じて、配向方向を制御することも可能であり、例えば、図 7 に示す実施形態において、前記膜（図示せず）が形成されている基板 12 を方向 A と反対側の方向（又は

同じ方向)に向かって動かしながら光重合を行った場合、配向方向を開口部 14 A の長辺に対して垂直な方向に制御することが可能である。また、図 8 に示す実施形態においては、例えば前記膜 (図示せず) が形成されている基板 12 を方向 A と反対側の方向に向かって動かしながら (これにより境界 S を図中の矢印 A の方向に向けて連続的に移動させながら) 光重合を行った場合、光源側から見た場合に、開口部 14 A のエッジが基板 12 の 2 辺に対して斜め方向に形成されているため、重合により開口部 14 A の長辺に対してほぼ垂直な方向に化合物の流れが生じ、その長辺に対してほぼ垂直、又は、基板 12 の移動速度が速い場合には、その境界 S の移動方向のベクトルと開口部 14 A の長辺に対してほぼ垂直方向のベクトルとのベクトル和の方向に配向方向が制御できる。なお、図 7 ~ 8 を参照して本発明に好適に採用することが可能な光重合の方法について説明したが、本発明において採用することが可能な光重合の方法は、これらの方法に限定されるものではない。例えば、上述の実施形態においては基板 12 を移動させる方法を説明しているが、基板 12 を固定化し、マスクと光源とを移動させる方法等を適宜採用して光重合を行ってもよい。

[0066] また、本発明においては、重合性材料からなる膜の一部の領域から前記重合性材料の重合を開始した後、該膜中に存在する液晶性を示す化合物が配向するような速度で前記領域の境界を未重合の領域に向けて連続的に移動させることにより、配向性フィルムを製造するが、このような配向性フィルムの製造に用いる重合性材料からなる膜として、予備重合を施した膜を利用してもよい。このような予備重合を施した膜を利用することにより、重合領域の境界を未重合の領域に向けて連続的に移動させる速度をより速くしても十分に配向構造を形成することが可能となり、より効率よく大面積に配向性フィルムを形成することが可能となる傾向にある。なお、ここにいう「予備重合」とは、前記重合性材料の膜を、重合性化合物の流動性が損なわれない程度にわずかに重合させること (例えば予備重合及び本重合の双方に光重合を利用する場合、前記重合性材料の膜に対して、本重合よりも強度の弱い光を照

射することで、流動性が損なわれない程度に膜中の重合性化合物をわずかに重合させること）をいう。

[0067] このように、本発明においては、重合領域の境界を未重合の領域に向けて連続的に移動させる速度をより速くして、なるべく短時間で配向性フィルムを形成させるという観点から、予備重合後の膜を好適に利用することができる。このような予備重合の方法としては、特に制限されず、例えば、予備重合に光重合を採用する場合には、フォトマスクを用いた予備的な重合であっても、フォトマスクを利用せずに行なう予備的な重合であってもよい。このように、前記予備重合は、例えば、複数の略長形状の開口部が各開口部の長辺が略平行となるようにして形成されたフォトマスクを用いた光重合による予備的な重合であってもよい。

[0068] このような予備重合の際に、光重合を採用する場合には、 $0.001 \mu\text{W}/\text{cm}^2 \sim 10 \text{mW}/\text{cm}^2$ の強度で光を照射することが好ましく、 $0.05 \mu\text{W}/\text{cm}^2 \sim 1 \text{mW}/\text{cm}^2$ の強度で光を照射することがより好ましい。このような光の照度が前記下限未満では反応が不十分となり予備重合の効果が得られ難くなる傾向にあり、他方、前記上限を超えると重合性化合物の重合が進み過ぎた膜となり、前記重合性材料からなる膜の一部の領域から前記重合性材料の重合（重合性化合物の重合）を開始した後に、該膜中に存在する液晶性を示す化合物が配向するような速度で前記領域の境界を未重合の領域に向けて連続的に移動させても、化合物の拡散が十分に起こらず、配向性フィルムが得られなくなる傾向にある。なお、このような予備重合の際に光重合を採用する場合、光重合の条件としては、前記光の照度に関する条件以外は、前記重合性材料の重合方法として説明した光重合の条件と同様の条件を採用することができる。

[0069] このようにして、本発明においては、前記重合性材料からなる膜を用いて、前記膜の一部の領域から前記重合性材料の重合を開始した後、該膜中に存在する液晶性を示す化合物が配向するような速度で前記領域の境界を未重合の領域に向けて連続的に移動させることにより、配向性フィルムを得ること

を可能とする。なお、本発明の配向性フィルムの製造方法においては、重合を開始した後に膜中において未重合領域から重合領域に移動する化合物（前記モノマー及び／又は前記ポリマー）により生じる一種のずり応力を利用して、該膜中に存在する前記液晶性を示す化合物（前記モノマー及び／又は前記ポリマー）を配向させることから、基本的に、その化合物が移動する方向（前記領域の境界に垂直な方向）に配向の方向を制御することが可能であり、重合を光重合で行う場合にはマスクの形状に応じて様々な方向に配向を制御することや場所により配向方向を変えたパターン配向も可能となる。また、本発明は、重合性化合物としては、重合前及び重合後のうちの少なくとも一方において液晶性を示す、重合性の化合物（モノマー）を１種のみ含有する重合性材料からなる膜を用いながらも、重合領域の境界を移動させることにより配向を形成しつつ、配向領域を移動とともに増大させて配向性フィルムを得ることを可能とする方法である（重合性化合物を１種のみ利用した場合であっても重合領域の境界を移動させることで物質の拡散現象を利用することが可能となるため配向を形成できるものと本発明者らは推察している）。

[0070] また、本発明においては、重合性材料からなる膜の一部の領域から前記重合性材料の重合を開始した後、該膜中に存在する液晶性を示す化合物が配向するような速度で前記領域の境界を未重合の領域に向けて連続的に移動させることにより、配向性フィルムを製造するが、前記領域の境界を未重合の領域に向けて連続的に移動させて、膜中に配向領域を形成させた後においては、その重合性材料の重合反応を完了又は配向性フィルムをより十分に硬化させるために、例えば、重合が更に進行する温度条件下で膜を静置する等してもよい。なお、配向領域中に残存する未重合成分（重合性化合物）を更に効率よく重合させるために、形成された配向状態を維持可能な条件で、別途、光を照射したり、温度条件等を適宜変更したりして、重合を更に進行せしめる工程を別途施してよい。このように、本発明においては、重合領域の境界を移動させながら物質の拡散現象を利用して配向を形成するが、その境界の

移動に伴う重合工程で膜中の成分を完全に重合させる必要はなく、前記領域の境界を未重合の領域に向けて連続的に移動させた後、その配向構造が維持されるようにしながら、重合を更に進行させる工程（後重合工程）を実施して、最終的に配向構造の固定化された配向性フィルムを得てもよい。なお、このような後重合工程の条件は特に制限されず、用いる重合性材料中の成分の種類等に応じて適宜変更しながら実施すればよい。

[0071] また、本発明の配向性フィルムの製造方法においては、基板に長尺の基板フィルム等を使用することで、ロール・ツー・ロールで長尺の配向性フィルムを製造することが可能である。

[0072] このようにして本発明の配向性フィルムの製造方法により得られる配向性フィルムは、大面積に前記液晶性を示す化合物の配向が形成されたフィルムとすることが可能であるため、偏光板や液晶ディスプレイ（LCD）に用いるための位相差フィルムとして利用したり、有機ELディスプレイの反射防止用円偏光板に用いるための位相差フィルムや3D用パターン位相差フィルムに利用することが可能である。

実施例

[0073] 以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0074] （合成例1：A6CB及びそのホモポリマーの合成等）

〈A6CBの合成及びその特性評価〉

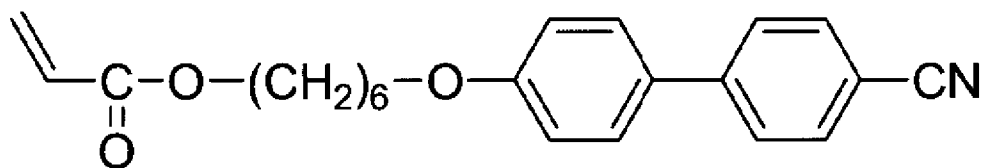
4-（6-アクリロイルオキシヘキシロキシ）-4'-シアノビフェニル（A6CB）は、以下に示す方法により合成した。すなわち、4-シアノー4'-ヒドロキシビフェニル（100mmol）を120mLのN，N-ジメチルフォルムアミド（DMF）中に溶解して溶解液を得た。次に、前記溶解液に1-ブロモヘキサノール（110mmol）、炭酸カリウム（110mmol）及びヨウ化カリウム（触媒量：炭酸カルシウム1molに対して1mmolの割合）を加えて、100℃で5時間加熱攪拌した。次いで、加熱攪拌を中止して反応を終了せしめた後、得られた反応液を酢酸エチルで抽

出し、形成された有機層を1規定の塩酸、飽和食塩水の順で洗浄した。次いで、洗浄後の有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、乾燥剤をろ過により取り除いた後、溶媒を減圧留去した。その後、シリカゲルクロマトグラフィーで目的物（4-シアノー4'-(6-ヒドロキシヘキシルオキシ)ビフェニル）を分離、精製した後、クロロホルムとヘキサンで再結晶することにより白色固体状の化合物A（4-シアノー4'-(6-ヒドロキシヘキシルオキシ)ビフェニル）21.3g（72mmol）を得た。

[0075] 次に、前記化合物A（50mmol）、トリエチルアミン20.7mL（150mmol）、THF30mLをナスフラスコ中で混合し、ヒドロキノ（触媒量：前記化合物1molに対して2mmolの割合）を加えて混合物を得た後、前記ナスフラスコを23℃の水浴に沈め、ナスフラスコ内部の雰囲気窒素雰囲気とした後に、前記混合物に対して、窒素雰囲気下、攪拌しながら塩化アクリロイル（150mmol）をゆっくりと滴下して反応溶液を得た。このようにして窒素雰囲気下、48時間攪拌を行った後、前記反応溶液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を300mL加え、更に30分攪拌を行った。その後、得られた反応溶液をクロロホルムで抽出し、有機層を1規定の塩酸、飽和食塩水の順で洗浄した。次いで、得られた有機層から溶媒を室温で減圧留去し、シリカゲルクロマトグラフィーで目的物（4-(6-アクリロイルオキシヘキシロキシ)-4'-シアノビフェニル）を分離精製した後、メタノールで再結晶することにより、4-(6-アクリロイルオキシヘキシロキシ)-4'-シアノビフェニル9.8g（28mmol）を得た。なお、このようにして得られた化合物の構造をNMR及びIR測定により確認したところ、下記一般式（2）で表される4-(6-アクリロイルオキシヘキシロキシ)-4'-シアノビフェニルであることが確認された。

[0076]

[化2]



(2)

[0077] このようにして得られた4-(6-アクリロイルオキシヘキシロキシ)-4'-シアノビフェニルは、上記式(2)からも明らかなように、剛直なシアノビフェニル構造をメソゲンとして有する化合物である。また、示差走査熱量計(DSCエスアイアイ・ナノテクノロジー製DSC6220)を用いて、1℃/分の速度で昇温及び降温を行い、4-(6-アクリロイルオキシヘキシロキシ)-4'-シアノビフェニルからなる液晶相の挙動を確認したところ、液晶性を示さず、昇温過程では69℃で結晶層から等方相へと相転移し、降温過程では53℃で等方相から結晶性へと相転移した。

[0078] 〈A6CBのホモポリマーの合成及びその特性評価〉

上述のようにして得られた4-(6-アクリロイルオキシヘキシロキシ)-4'-シアノビフェニル15mmolを35mLのN,N-ジメチルフォルムアミド(DMF)中に添加した後、更に、0.75mmolのアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を熱重合開始剤として添加して、70℃の温度条件で6時間攪拌し、反応を進行せしめて重合溶液を得た。次に、反応終了後の前記重合溶液を0.5Lのメタノール中に投入し、ポリマーを析出させ、再度0.5Lのメタノール中で洗浄してから濾別して固形分を得た。次いで、得られた固形分を室温(25℃)で24時間真空乾燥することにより4.7gのポリマー(A6CBのホモポリマー)を得た。

[0079] このようにして得られたポリマーに対してGPC測定を行ったところ、前記ポリマーの数平均分子量Mnは、ポリスチレン標準で換算したところ、8000g/molであることが確認された。更に、前記ポリマーを示差走査熱量計(DSC)を用いて示差走査熱量分析したところ、昇温過程では38

℃においてガラス転移温度を示し、38～126℃で液晶性を示し、降温過程では124～29℃まで液晶性を示し、29℃においてガラス転移温度を示した。このような結果から、合成例1で得られた4-(6-アクリロイルオキシヘキシロキシ)-4'-シアノビフェニルは、重合後に液晶性を示す化合物であることが分かった。

[0080] (実施例1)

先ず、重合性化合物（モノマー）として合成例1で得られた4-(6-アクリロイルオキシヘキシロキシ)-4'-シアノビフェニル（A6CB：1官能アクリレート）を用いて、前記重合性化合物に対して、光重合開始剤としてイルガキュア651（BASF社製）を含有量が1モル%となる割合で添加し、得られた混合物をジクロロメタンに一旦溶解してから溶媒を留去することにより、重合性化合物としてはA6CBのみ（1種のみ）を含有する重合性材料を調製した。

[0081] 次に、大きさ25mm角、厚さ1.1mmのソーダガラス基板2枚を、直径2μmのシリカ粒子を混合したエポキシ系接着剤をガラス基板の左右の端部（左右の平行な2辺）に縦25mm、幅2.5mmで塗って、貼り合わせることでセル厚2μmのガラスセル（該接着剤はスペーサーとしても機能する。該接着剤を塗っていない部分はそれぞれ開口部とした。）を作製した。なお、前記ソーダガラス基板は、中性洗剤、イオン交換水、アセトン、イソプロパノールの順に超音波洗浄を行った後、UVオゾン処理を行ったものを使用した。

[0082] 次いで、前記ガラスセルをホットステージ（メトラートレド社製の商品名「FP-90、FP-82HT」）上に設置した後、100℃の温度条件で重合性材料を融解させつつ前記ガラスセルの一方の開口部から、前記ガラスセル中に毛細管現象により重合性材料を注入した後、100℃で10分保持して重合性材料の膜（膜の大きさ：縦20mm、横20mm、厚み2μm）を得た。次に、縦：30mm、横30mmの正方形の形状のフォトマスクを、前記ガラスセル中の前記膜の全体を覆うように（遮光部に膜が入るように

）固定配置した。また、光源を、仮にマスクが存在しなかった場合に、膜の全面に光が照射されるような位置に配置した。次いで、光源から光の照射を開始し、光を照射しながら、前記マスクを $20\ \mu\text{m}/\text{s}$ で移動させて、膜上に徐々に光照射領域を形成して行くことで、露光部（光照射部）に導入された膜の一部の領域から重合を開始し、そのままマスクを $20\ \mu\text{m}/\text{s}$ で移動させ続けることで、光照射領域と光の未照射領域の境界を未照射領域に向けて $20\ \mu\text{m}/\text{s}$ で移動させ続けて、 100°C の温度条件下（加熱条件下）で光重合を行った。ここで、このようなマスクを移動させる工程を図5を参照して説明すると、マスク14を移動させる前のセルのソーダガラス基板12上の露光部A1を縦： $5\ \text{mm}$ 、横 $25\ \text{mm}$ の長方形の領域とし（該領域は重合性材料を注入していない側の開口部から縦に $5\ \text{mm}$ の領域となっており、その領域中に前記膜は存在していない。また、ここにいう縦方向は、図中の矢印Aの示す方向をいう。）、また、マスクの移動方向は、図5（a）～（b）に示すように、光照射領域A1の境界Sと垂直な方向（図中の矢印Aに示す方向）とした。なお、図5は、光源側（照射する光の光軸方向）から基板及びフォトリソマスクを見た状態を模式的に示す概略平面図である。また、このような光重合においては、光源として高圧水銀灯（ウシオ社製の商品名「SX-U1501HQ」）を用いるとともに、色ガラスフィルター（AGCテクノグラス社製、IRA-265、UV-D54C、ND（90%）、ND（40%））を組み合わせ使用し、照度 $1.0\ \text{mW}/\text{cm}^2$ （ピーク波長： $366\ \text{nm}$ ）の紫外光を照射した。このようにして、マスクを用いて一部の領域から重合を開始し、重合領域と未重合領域の境界を移動させながら前記重合性材料を重合して、前記膜状の重合性材料の全領域に光を照射して光重合を行った。また、このような光重合を行なった後においては、前記ガラスセルを 100°C の温度条件で10分間静置し、前記膜中の重合性化合物の重合を更に進行させた（後重合工程）。このような後重合工程を施した後、前記ガラスセルをホットステージから取り出してガラスセル中に形成されたフィルム（透明無着色、硬化後の厚み： $1.7\ \mu\text{m}$ ）を得た。

[0083] このようにして得られたフィルムの特性を確認するため、直交に配置した2枚の偏光板の間に前記ガラスセルを挿入し、かかるガラスセルを回転させながら観察したところ、暗視野と明視野を有し、得られたフィルムは、約20mm角の領域で、ほぼ均一に配向した配向性フィルムであることが確認された。なお、暗視野となる方向は、直交に配置した2枚の偏光板の吸収軸に対して、平行又は垂直の方向であった（セルの回転により45°おきに明暗が現れた。）。また、偏光顕微鏡（オリンパス社製の商品名「BX50」）を用いて配向状態を確認したところ、得られたフィルムは均一に配向しており、微小領域においても配向が確認された。

[0084] 次に、得られたフィルム中の化合物の配向方向を確認するために、フォトマスクのマスクエッジと垂直な方向の吸収スペクトル（ $A_{\perp}$ ）と、フォトマスクのマスクエッジと平行な方向の吸収スペクトル（ $A_{//}$ ）を測定した。なお、吸収スペクトル測定には紫外可視分光光度計（日本分光製V-650ST）を用い、グランテラープリズムを使用して偏光方向を調整した。

[0085] このような吸収スペクトルの測定結果から、フォトマスクのマスクエッジと垂直な方向の吸収スペクトル（ $A_{\perp}$ ）の方が平行方向の吸収スペクトル（ $A_{//}$ ）よりも吸光度が大きいことが分かった。また、このような吸収スペクトルの測定結果から、分子の配向度を表すオーダーパラメータSを下記計算式（1）：

$$S = (A_{\perp} - A_{//}) / (A_{\perp} + 2A_{//}) \quad (1)$$

[式中、 $A_{\perp}$ は垂直方向の吸収スペクトルの強度を示し、 $A_{//}$ は平行方向の吸収スペクトルの強度を示す。]

により求めたところ、オーダーパラメータSは0.22と非常に大きな値を示した。なお、オーダーパラメータSは測定波長330nmから345nmの間の1nm刻みの吸光度（A）のデータから、各波長のオーダーパラメータSを求めた後、平均した値から求めた。

[0086] 以上の結果から、実施例1で得られたフィルムにおいては、液晶性を有する化合物（A6CBの重合物）がフォトマスクのマスクエッジ（図5中の境

界S) に対して垂直な方向に配向していることが分かった。更に、ベレックコンペンセーター（オリンパス製U-CBE）を用いてリタレーション $\Delta n d$ を確認したところ、波長546nmの光に対する $\Delta n d$ は130nmであった。なお、複屈折 Δn を硬化後のフィルムの厚みとの関係から計算して求めたところ、波長546nmの光に対する Δn は0.076であった。得られた結果を表1に示す。

[0087] [表1]

	重合性材料		照度 (mW/cm ²)	速度※1 (μ m/s)	Δn	$\Delta n d$ (nm)
	重合性化合物	光重合開始剤 の含有量				
実施例1	A6CB (含有量: 99モル%)	1.0モル%	1.0	20	0.076	130

表1中の※1は、速度がマスクの移動速度(重合領域の境界の移動速度)であることを示す。

[0088] 上述のような結果からも明らかなように、実施例1で得られたフィルムにおいては、重合領域のほぼ全面に亘って一様に配向した配向性フィルムが形成されていることが確認され、本発明の配向性フィルムの製造方法によれば、重合性化合物としては1種の化合物のみを含有する重合性材料を配向性フィルムの材料に用いながら、大面積に配向領域が形成された配向性フィルムを製造することが可能となることが分かった。

産業上の利用可能性

[0089] 以上説明したように、本発明によれば、重合性化合物としては1種の化合物のみを含有する重合性材料を配向性フィルムの材料に用いながら、大面積に配向領域が形成された配向性フィルムを効率よく製造することを可能とする配向性フィルムの製造方法を提供することが可能となる。このように、本発明の配向性フィルムの製造方法は、大面積に配向領域を形成可能である点において特に優れた方法であるため、例えば、偏光板や液晶ディスプレイ（LCD）に用いるための位相差フィルム、有機ELディスプレイの反射防止用円偏光板に用いるための位相差フィルム、3D用パターン位相差フィルム

等として利用するための配向フィルムの製造方法等として有用である。

符号の説明

[0090] 1 1 : 光源、1 2 : 基板、1 3 : 重合性材料からなる膜、1 4 : フォトマスク、1 4 A : 開口部、X : 開口部 1 4 A の短辺の長さ、Y : 開口部 1 4 A の長辺の長さ、S : 重合領域の境界、A : 重合領域の境界 S を移動させる方向を概念的に示す矢印、P : 重合領域の境界 S に垂直な方向を概念的に示す矢印、L : 光源から照射される光、A 1 : 光が照射されて重合された領域（重合領域：露光部）、A 2 : 光が照射されていない未重合の領域（未重合領域：遮光部）、A 3 : 配向が形成されている領域。

請求の範囲

- [請求項1] 重合性化合物として、重合前及び／又は重合後において液晶性を示す重合性化合物を1種のみ含有する重合性材料からなる膜を用いて、前記膜の一部の領域から前記重合性材料の重合を開始した後、該膜中に存在する液晶性を示す化合物が配向するような速度で前記領域の境界を未重合の領域に向けて連続的に移動させることにより配向性フィルムを得る、配向性フィルムの製造方法。
- [請求項2] 前記重合性材料の重合を光重合により行い、且つ、前記境界を未重合の領域に向けて連続的に移動させるために、光の照射領域の境界を光の未照射の領域に向けて連続的に移動させる、請求項1に記載の配向性フィルムの製造方法。
- [請求項3] 前記光重合の際にフォトマスクを利用し、前記フォトマスク及び／又は前記膜を連続的に移動させることにより前記光の照射領域の境界を光の未照射の領域に向けて連続的に移動させる、請求項2に記載の配向性フィルムの製造方法。
- [請求項4] 前記フォトマスクが、複数の略長形状の開口部が各開口部の長辺が略平行となるようにして形成されたマスクである、請求項3に記載の配向性フィルムの製造方法。
- [請求項5] 前記重合性材料からなる膜として予備重合された膜を用いる、請求項1～4のうちのいずれか一項に記載の配向性フィルムの製造方法。
- [請求項6] 前記境界を移動させる速度が $1 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-1} \text{ m/s}$ である、請求項1～5のうちのいずれか一項に記載の配向性フィルムの製造方法。
- [請求項7] 前記重合性化合物が、下記一般式(1)：
- $$\text{Z}^1\text{p}-\text{M}^1-\text{L}^1-(\text{M}^2-\text{L}^2)_q-\text{M}^3-\text{Z}^2\text{r} \quad (1)$$
- で表わされ且つ式中の Z^1 、 Z^2 、 M^1 、 M^2 、 M^3 、 L^1 、 L^2 、 p 、 q 、 r がそれぞれ以下に示すものである化合物C11～C17〔化合物C11において、式(1)中の Z^1 及び Z^2 は同一であっても異なつ

ていてもよく、それぞれ式： $-L^3-S^1-F^1$ で表わされる基であり、 F^1 がアクリル基及びメタクリル基のうちのいずれかであり、 S^1 が単結合及び炭素数1から12の直鎖アルキレン基のうちのいずれかであり、 L^3 が単結合、エーテル基、エステル基及びカーボネート基のうちのいずれかであり、 p が1であり、 M^1 が1,4-フェニレン基であり、 L^1 が単結合及び $-COO-$ のうちのいずれかであり、 q が0であり、 M^3 が1,4-フェニレン基であり、且つ、 r が1であり、

化合物C12において、式(1)中の Z^1 及び Z^2 は同一であっても異なってもよく、それぞれ式： $-L^3-S^1-F^1$ で表わされる基であり、 F^1 がアクリル基及びメタクリル基のうちのいずれかであり、 S^1 が単結合及び炭素数1から12の直鎖アルキレン基のうちのいずれかであり、 L^3 が単結合、エーテル基、エステル基及びカーボネート基のうちのいずれかであり、 p が1であり、 M^1 が1,4-フェニレン基であり、 L^1 が $-COO-$ であり、 M^2 が1,4-フェニレン基であり、 L^2 が $-OCO-$ であり、 q が1であり、 M^3 が1,4-フェニレン基であり、且つ、 r が1であり、

化合物C13において、式(1)中の Z^1 及び Z^2 は同一であっても異なってもよく、それぞれ式： $-L^3-S^1-F^1$ で表わされる基であり、 F^1 がアクリル基及びメタクリル基のうちのいずれかであり、 S^1 が式： $(CH_2CH_2O)_z$ (z は2及び3のうちのいずれかである。)で表わされる基であり、 L^3 が単結合であり、 p が1であり、 M^1 が1,4-フェニレン基であり、 L^1 が単結合及びエステル基のいずれかであり、 q が0であり、 M^3 が1,4-フェニレン基であり、且つ、 r が1であり、

化合物C14において、式(1)中の Z^1 は式： $-L^3-S^1-F^1$ で表わされる基であり、 F^1 がアクリル基及びメタクリル基のうちのいずれかであり、 S^1 が単結合であり、 L^3 が単結合であり、 p が1

であり、 M^1 が1, 4-フェニレン基であり、 L^1 が単結合であり、 q が0であり、 M^3 が1, 4-フェニレン基であり、 Z^2 が水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基及び炭素数1～12のアルコキシ基の中から選択される1種であり、且つ、 r が1であり、

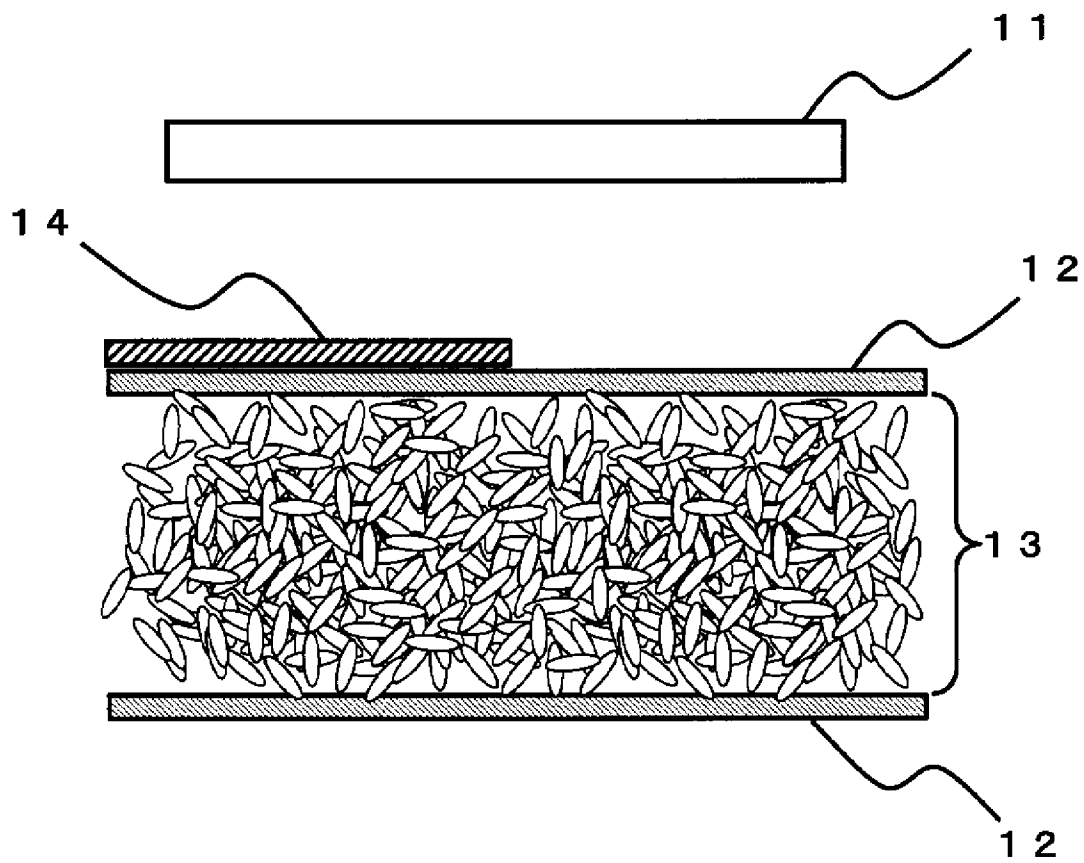
化合物C 15において、式(1)中の Z^1 が式： $-L^3-S^1-F^1$ で表わされる基であり、 F^1 がアクリル基及びメタクリル基のうちのいずれかであり、 S^1 が炭素数1から12の直鎖アルキレン基であり、 L^3 がエーテル基であり、 p が1であり、 M^1 が1, 4-フェニレン基であり、 L^1 が単結合であり、 q が0であり、 M^3 が1, 4-フェニレン基であり、 Z^2 が水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基及び炭素数1～12のアルコキシ基の中から選択される1種であり、且つ、 r が1であり、

化合物C 16において、式(1)中の Z^1 が式： $-L^3-S^1-F^1$ で表わされる基であり、 F^1 がアクリル基及びメタクリル基のうちのいずれかであり、 S^1 が式： $(CH_2CH_2O)_z$ (z は2及び3のうちのいずれかである。)で表わされる基であり、 L^3 が単結合であり、 p が1であり、 M^1 が1, 4-フェニレン基であり、 L^1 が単結合であり、 q が0であり、 M^3 が1, 4-フェニレン基であり、 Z^2 が水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基及び炭素数1～12のアルコキシ基の中から選択される1種であり、且つ、 r が1であり、

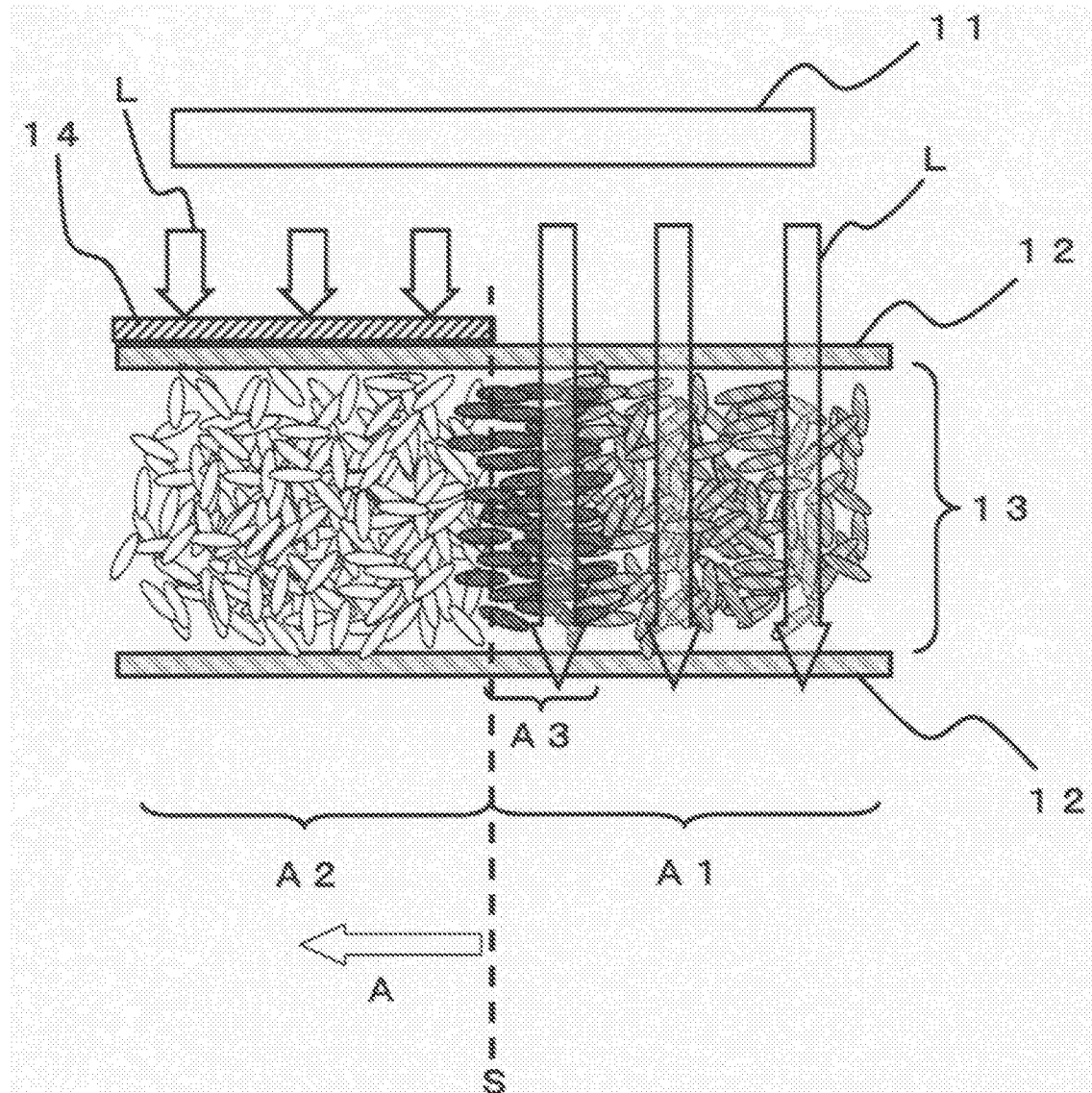
化合物C 17において、式(1)中の Z^1 が式： $-L^3-S^1-F^1$ で表わされる基であり、 F^1 がアクリル基及びメタクリル基のうちのいずれかであり、 S^1 が炭素数1から12の直鎖アルキレン基であり、 L^3 がエーテル基であり、 p が1であり、 M^1 が1, 4-フェニレン基であり、 L^1 が $-COO-$ であり、 q が0であり、 M^3 が1, 4-フェニレン基であり、 Z^2 が水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、

ニトロ基、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基及び炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基の中から選択される 1 種であり、且つ、 r が 1 である。] からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である、請求項 1 ～ 6 のうちのいずれか一項に記載の配向性フィルムの製造方法。

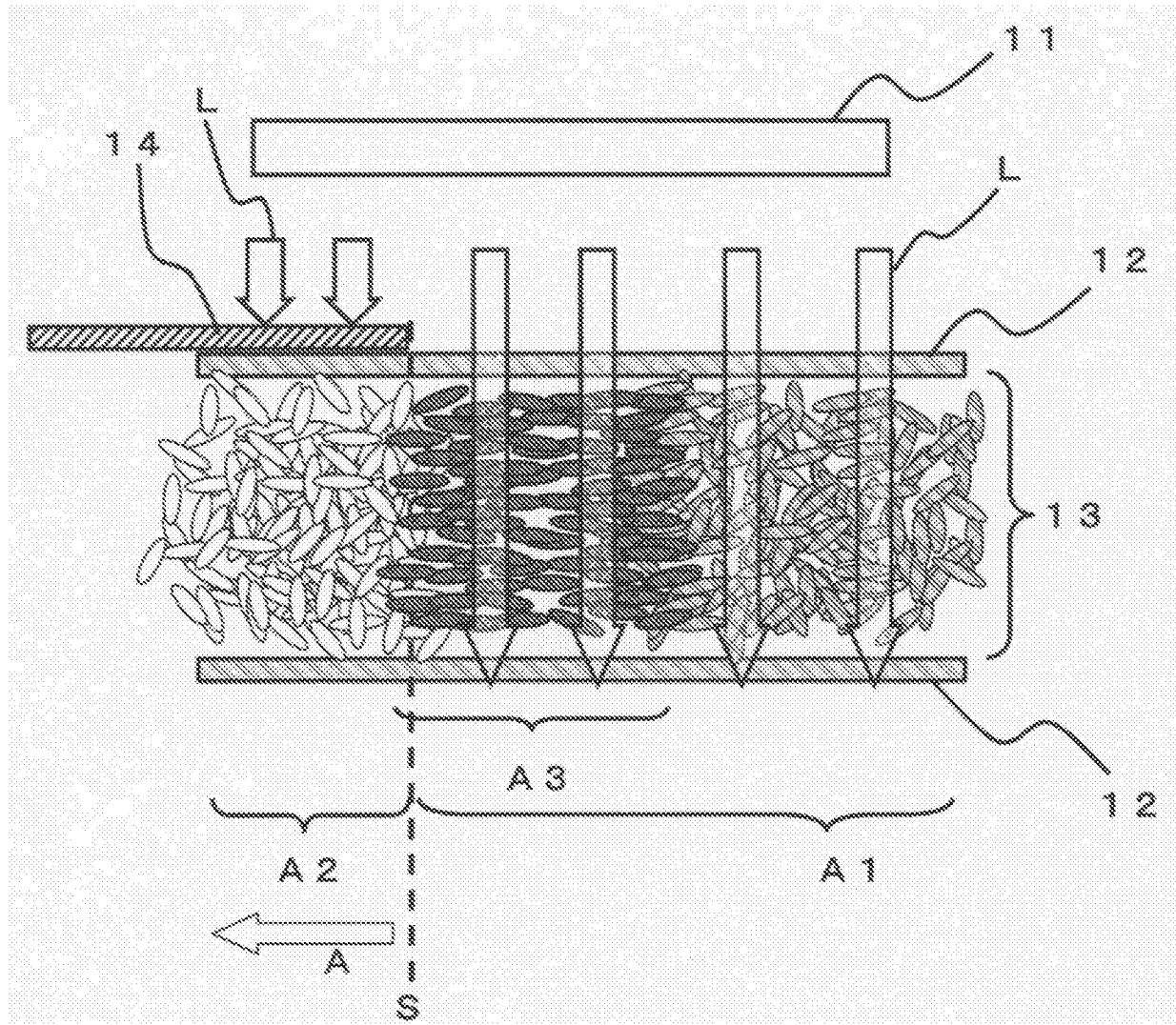
[図1]



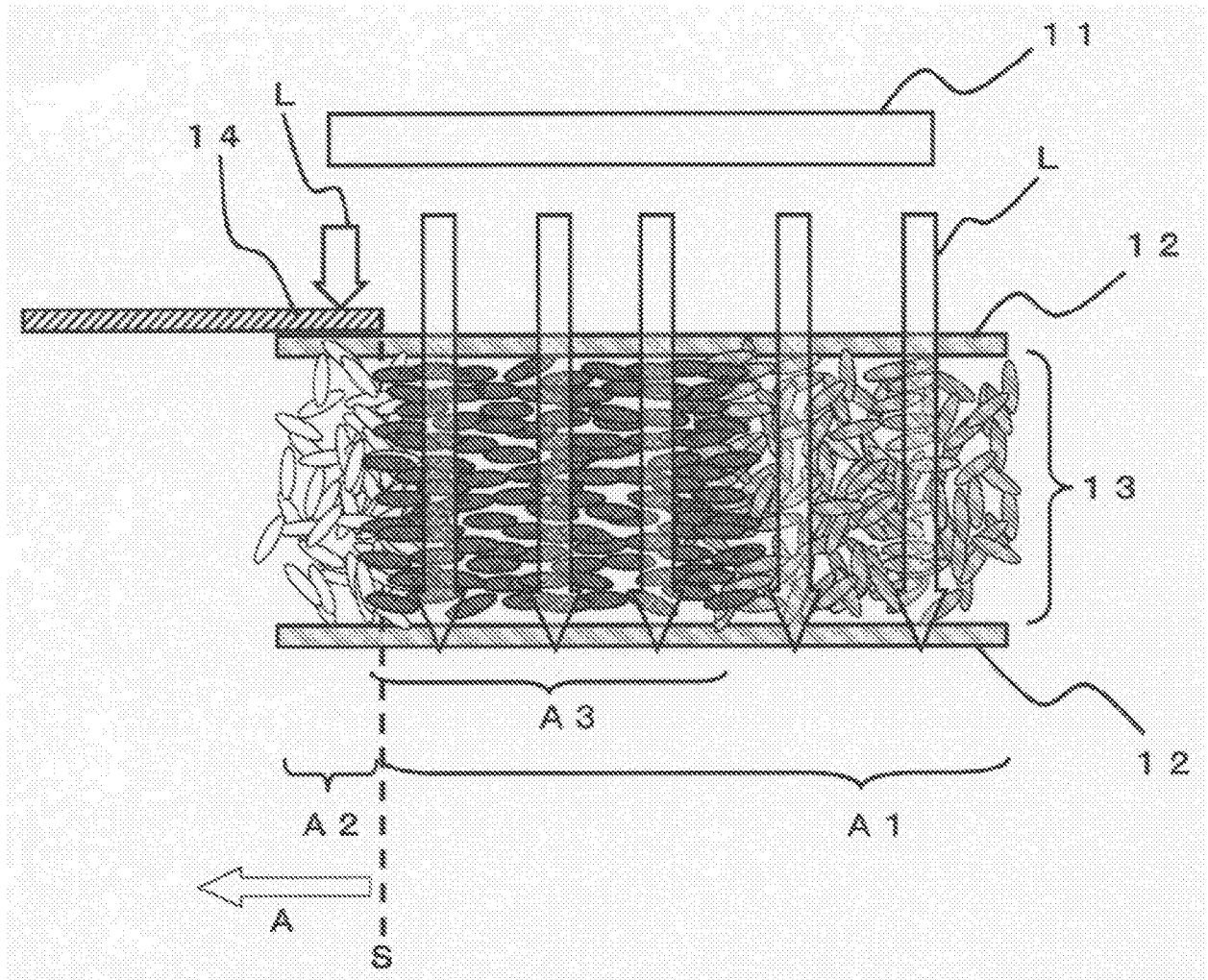
[図2]



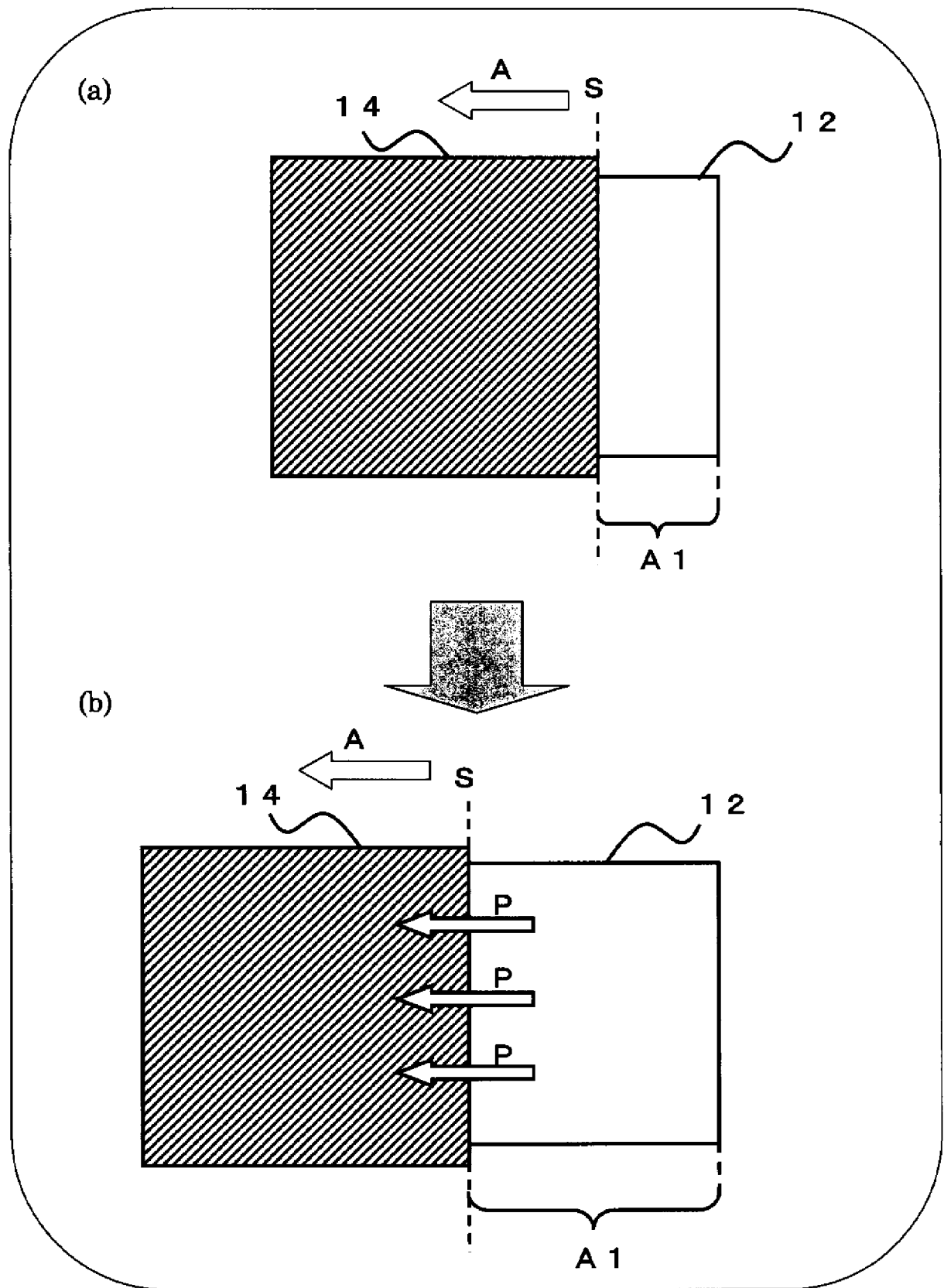
[図3]



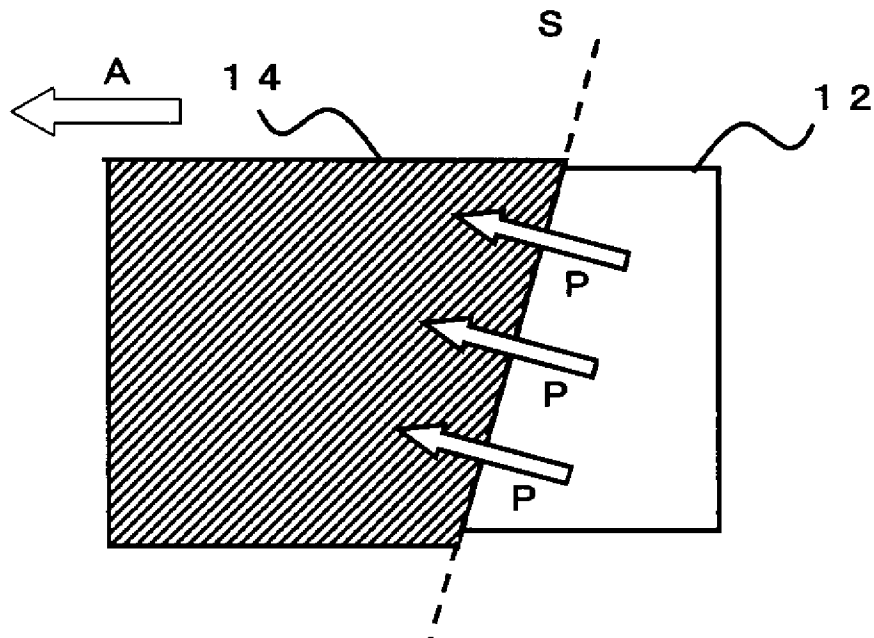
[図4]



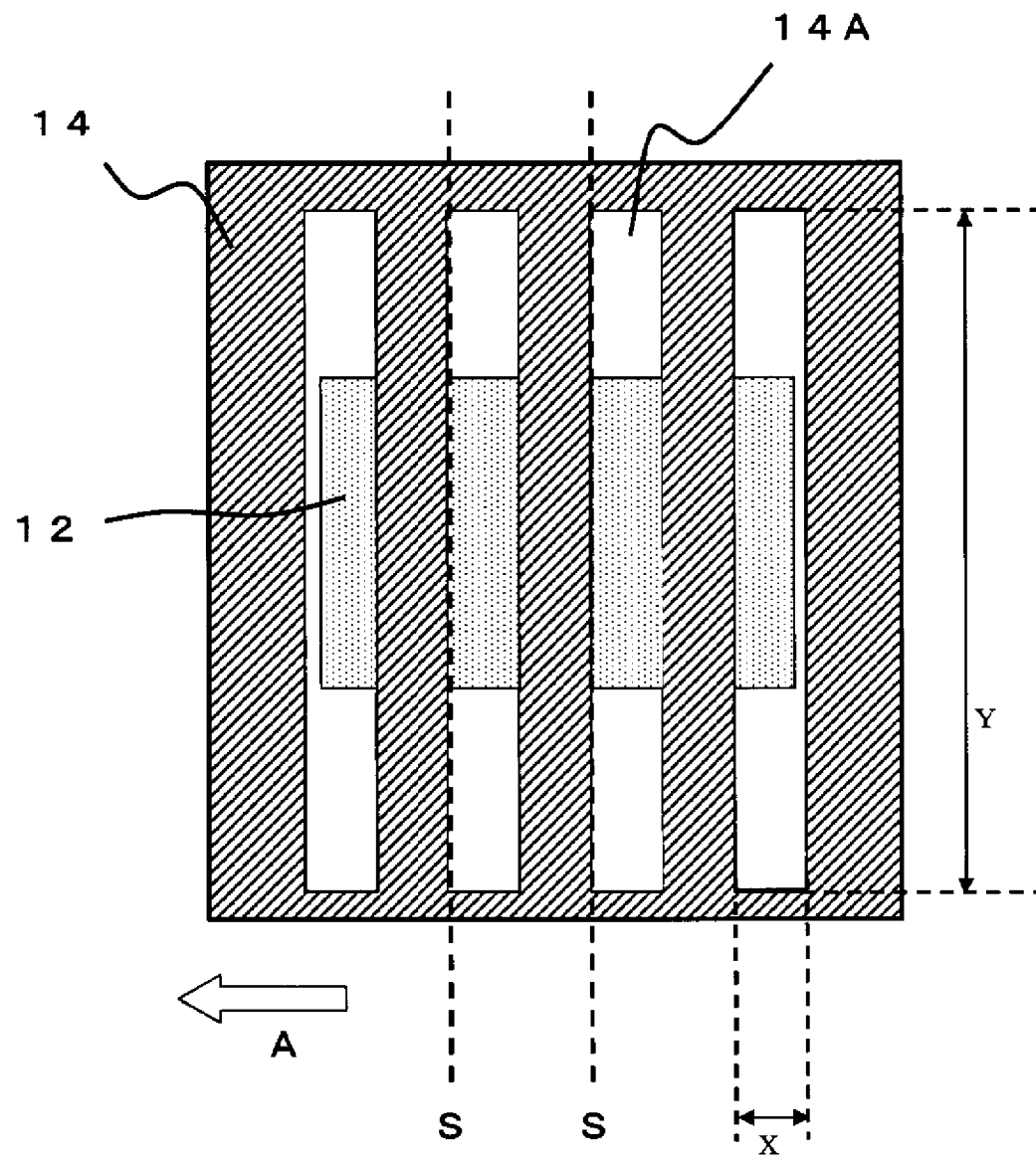
[図5]



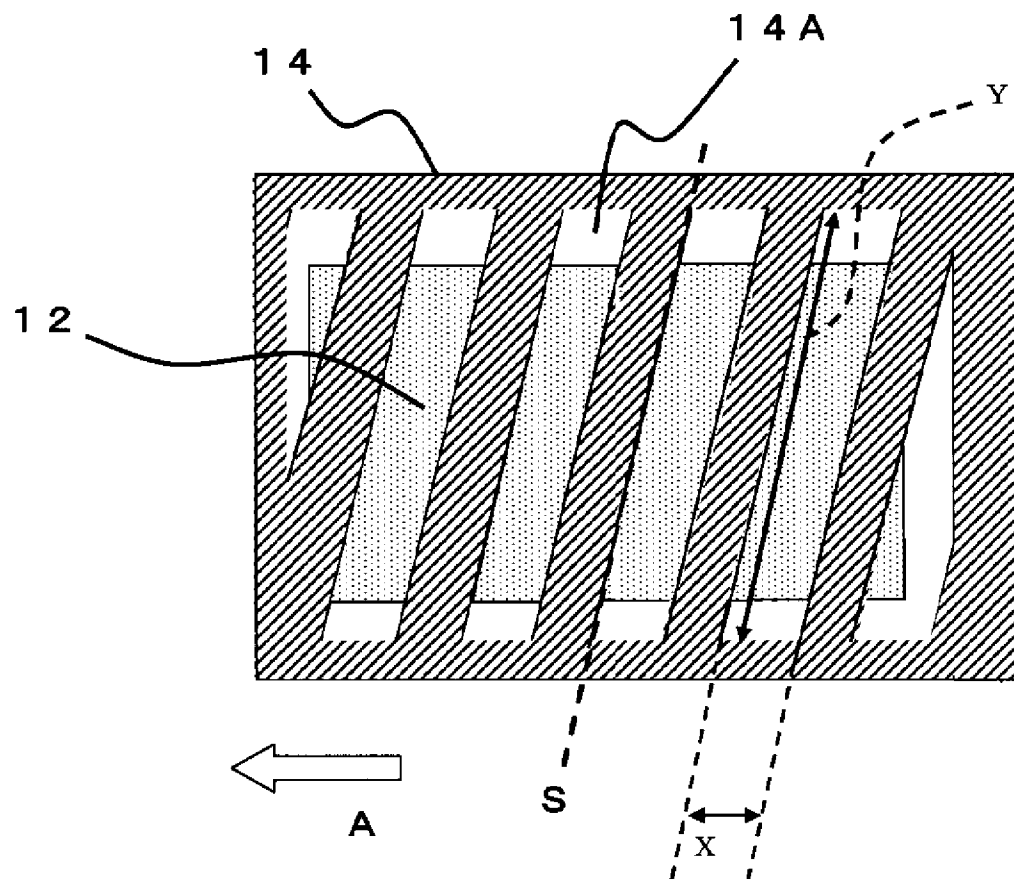
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01)i, C08F120/36(2006.01)i, C09K19/38(2006.01)i,
G02F1/13363(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)

G02B5/30, C08F120/36, C09K19/38, G02F1/13363

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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-48903 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 21 February 2003 (21.02.2003), claims (Family: none)	1-7
A	JP 2009-276652 A (Lintec Corp.), 26 November 2009 (26.11.2009), claims (Family: none)	1-7
A	JP 2005-173547 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 30 June 2005 (30.06.2005), claims & JP 2005-173548 A	1-7

☒ 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 August, 2014 (12.08.14)

Date of mailing of the international search report
02 September, 2014 (02.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063791

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	WO 2014/038260 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 13 March 2014 (13.03.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, C08F120/36(2006.01)i, C09K19/38(2006.01)i, G02F1/13363(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（I P C））

Int.Cl. G02B5/30, C08F120/36, C09K19/38, G02F1/13363

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

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 2003-48903 A（大日本インキ化学工業株式会社）2003.02.21, 【特許請求の範囲】（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2009-276652 A（リンテック株式会社）2009.11.26, 【特許請求の範囲】（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2005-173547 A（大日本インキ化学工業株式会社）2005.06.30, 【特許請求の範囲】 & JP 2005-173548 A	1-7

☒ 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

の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

1 2 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

大森 伸一

2 0

9 2 2 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

C (続き) . 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
P, X	WO 2014/038260 A1 (J X 日鉱日石エネルギー株式会社) 2014.03.13, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7