

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4772528号
(P4772528)

(45) 発行日 平成23年9月14日(2011.9.14)

(24) 登録日 平成23年7月1日(2011.7.1)

(51) Int.Cl.	F I
GO2B 5/30 (2006.01)	GO2B 5/30
GO2F 1/13363 (2006.01)	GO2F 1/13363
GO2F 1/1335 (2006.01)	GO2F 1/1335 505
GO2B 5/20 (2006.01)	GO2B 5/20 101

請求項の数 17 (全 51 頁)

(21) 出願番号	特願2006-36410 (P2006-36410)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成18年2月14日 (2006.2.14)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2007-121986 (P2007-121986A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成19年5月17日 (2007.5.17)	(74) 代理人	110000109
審査請求日	平成20年7月11日 (2008.7.11)		特許業務法人特許事務所サイクス
(31) 優先権主張番号	特願2005-93976 (P2005-93976)	(72) 発明者	網盛 一郎
(32) 優先日	平成17年3月29日 (2005.3.29)		神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		真フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2005-283382 (P2005-283382)	(72) 発明者	金子 若彦
(32) 優先日	平成17年9月29日 (2005.9.29)		神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	鈴木 聡美
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
			真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 転写材料、それを用いた液晶セル用基板の製造方法及びカラーフィルタ、ならびに液晶表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも一つの支持体上に、少なくとも一つの一軸性もしくは二軸性の光学異方性層と、少なくとも一つの感光性樹脂層との順で有し、

前記感光性樹脂層が、前記光学異方性層と被転写材料とを接着し、露光部と非露光部とに溶解性の差が生じる転写材料。

【請求項2】

前記光学異方性層が、少なくとも一つの反応性基を有する液晶性化合物を含む溶液を塗布乾燥して液晶相を形成した後、熱または電離放射線照射された層である請求項1に記載の転写材料。

【請求項3】

電離放射線が、偏光紫外線である請求項2に記載の転写材料。

【請求項4】

前記液晶性化合物が、棒状液晶である請求項2又は3に記載の転写材料。

【請求項5】

前記液晶性化合物が、円盤状液晶である請求項2又は3に記載の転写材料。

【請求項6】

前記反応性基がエチレン性不飽和基である請求項2～5のいずれか1項に記載の転写材料。

【請求項7】

前記光学異方性層が、前記支持体上に直接もしくは支持体上に形成された配向層上に形成されている請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の転写材料。

【請求項 8】

前記光学異方性層が、熱または電離放射線を照射される前にコレステリック相を呈している請求項 2 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の転写材料。

【請求項 9】

前記光学異方性層の正面レターデーション (R e) が 5 n m 以上であり、面内の遅相軸を傾斜軸 (回転軸) として該光学異方性層の法線方向に対して + 4 0 ° 傾斜した方向から波長 n m の光を入射させて測定したレターデーション値、および面内の遅相軸を傾斜軸 (回転軸) として該光学異方性層の法線方向に対して - 4 0 ° 傾斜した方向から波長 n m の光を入射させて測定したレターデーション値が ± 5 % 以内の差である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の転写材料。

10

【請求項 10】

前記光学異方性層の正面レターデーション (R e) が 6 0 ~ 2 0 0 n m、面内の遅相軸を傾斜軸 (回転軸) として該光学異方性層の法線方向に対して + 4 0 ° 傾斜した方向から波長 n m の光を入射させて測定したレターデーション値が 5 0 ~ 2 5 0 n m である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の転写材料。

【請求項 11】

感光性樹脂層が染料もしくは顔料を含有する請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の転写材料。

20

【請求項 12】

少なくとも次の [1] ~ [3] の工程をこの順に含む液晶セル用基板の製造方法：

[1] 基板に請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の転写材料をラミネートする工程

[2] 該基板上的転写材料から支持体を剥離する工程

[3] 該基板上的感光性樹脂層を露光する工程。

【請求項 13】

少なくとも次の [1] ~ [4] の工程をこの順に含む液晶セル用基板の製造方法：

[1] 基板に請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の転写材料をラミネートする工程

[2] 該基板上的転写材料から支持体を剥離する工程

[3] 該基板上的感光性樹脂層をパターン露光する工程

[4] 該基板上的、不要な感光性樹脂層と光学異方性層を除去する工程。

30

【請求項 14】

請求項 12 または 13 に記載の製造方法により製造された液晶セル用基板。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の液晶セル用基板を有する液晶表示装置。

【請求項 16】

液晶モードが V A 及び I P S のいずれかである請求項 15 に記載の液晶表示装置。

【請求項 17】

液晶パネルが半透過型である請求項 15 に記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、光学異方性層付き液晶セル用基板の作製に有用な転写材料、及び液晶表示装置に関し、特に色視野角特性の優れた液晶表示装置に使用可能な液晶セル用基板の作製に有用な転写材料、及び該液晶セル用基板を用いた液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

ワードプロセッサやノートパソコン、パソコン用モニターなどの O A 機器、携帯端末、テレビなどに用いられる表示装置としては、C R T (C a t h o d e R a y T u b e) がこれまで主に使用されてきた。近年、液晶表示装置 (L C D) が、薄型、軽量、且つ

50

消費電力が小さいことからCRTの代わりに広く使用されてきている。液晶表示装置は、液晶セルおよび偏光板を有する。偏光板は保護フィルムと偏光膜とからなり、ポリビニルアルコールフィルムからなる偏光膜をヨウ素にて染色し、延伸を行い、その両面を保護フィルムにて積層して得られる。例えば、透過型LCDでは、この偏光板を液晶セルの両側に取り付け、さらには一枚以上の光学補償シートを配置することもある。一方、反射型LCDでは、反射板、液晶セル、一枚以上の光学補償シート、および偏光板の順に配置する。液晶セルは、液晶分子、それを封入するための二枚の基板および液晶分子に電圧を加えるための電極層からなる。液晶セルは、液晶分子の配向状態の違いで、ON、OFF表示を行い、透過型、反射型および半透過型のいずれにも適用でき、TN (Twisted Nematic)、IPS (In-Plane Switching)、OCB (Optically Compensatory Bend)、VA (Vertically Aligned)、ECB (Electrically Controlled Birefringence)、STN (Super Twisted Nematic)のような表示モードが提案されている。しかしながら、従来のLCDで表示し得る色やコントラストは、LCDを見る時の角度によって変化する。そのため、LCDの視野角特性は、CRTの性能を越えるまでには至っていない。

【0003】

この視野角特性を改良するために、視野角補償用位相差板(光学補償シート)が適用されてきた。これまでに上述の様々な表示モードに対して種々の光学特性を有する光学補償シートを用いることにより、優れたコントラスト視野角特性を有するLCDが提案されている。特にOCB、VA、IPSの3つのモードは広視野角モードとして全方位に渡り広いコントラスト視野角特性を有するようになり、テレビ用途として既に家庭に普及しており、さらには近年30インチを超える大サイズディスプレイも登場してきた。

【0004】

大サイズのLCDにおいては偏光板の特に環境湿度による寸度変化が原因で、LCDのコーナーに光漏れが発生する、いわゆるコーナームラが問題となっている。特に、偏光板に光学補償シートが直接または粘着層を介して貼合されている場合、寸度によるレターデーション変化の大きい視野角補償層の光学特性変化により、コーナームラが悪化する。

【0005】

また、光学補償シートによる方法はコントラスト視野角特性を有効に改良できるが、色視野角特性に対しては改良効果が十分ではなく、色視野角特性改良はLCDの重要な課題となっている。LCDの色視野角特性は、R、G、Bの代表的な3つの色において波長が異なるため、同じ位相差でも偏光の位相差による変化が異なってしまうことに由来する。これを最適化するには、光学異方性材料の複屈折の波長依存性、すなわち複屈折波長分散をR、G、Bに対して最適化してやることである。現在のLCDではON、OFF表示に用いられる液晶分子の複屈折波長分散や光学補償シートの複屈折波長分散が容易に制御できないため、未だ色視野角特性を十分改良するに至っていない。

【0006】

色視野角特性のために複屈折波長分散を制御した光学補償シートとして、変性ポリカーボネートを用いた位相差板が提案されている(特許文献1)。これを反射型液晶表示装置における $\lambda/4$ 板や、VAモードにおける光学補償シートに用いることにより、色視野角特性が改善できる。しかしながら、変性ポリカーボネートフィルムは原料自体が高価というだけでなく、その製造工程において用いられる延伸においてポウイングなどの光学特性の不均一性が発生するなどの理由から、未だ広くLCDに用いられるに至っていない。

【0007】

一方、光学補償シートによるコントラスト視野角補償と原理は同じだが、それをR、G、Bの3色に対して独立に補償する方式も提案されている(特許文献2)。これは主に液晶セル内にカラーフィルタなどと一緒にパターンニングする方法により実現される。しかしながら、液晶セル内にパターンニング可能な材料で、尚且つ光学的に均一な位相差特性を有する光学異方性層を形成することは困難であるばかりでなく、パターンニングされたカラー

10

20

30

40

50

フィルタの上に位置を合わせながらさらに R、G、B に対して 3 回光学異方性層をパターンニングする必要があり、工程数アップに起因するコストアップが大きな問題であった。

【特許文献 1】特開 2004 - 37837

【特許文献 2】GB 2394718

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、液晶セルに対して光学補償能を有する光学異方性層付きの液晶セル用基板を作製するのに有用な転写材料を提供することを課題とする。また、本発明は、液晶表示装置の色視野角特性を改善するのに寄与する液晶セル用基板の作製を容易にする転写材料を提供することを課題とする。また、本発明は、液晶セルが正確に光学的に補償され、かつ生産性に優れ、色視野角特性が改善された液晶表示装置を提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

(1) 少なくとも一つの支持体上に、少なくとも一つの一軸性もしくは二軸性の光学異方性層と、少なくとも一つの感光性樹脂層とを有する転写材料。

(2) 前記光学異方性層が、少なくとも一つの反応性基を有する液晶性化合物を含む溶液を塗布乾燥して液晶相を形成した後、熱または電離放射線照射された層である(1)の転写材料。

(3) 電離放射線が、偏光紫外線である(2)の転写材料。

20

(4) 前記液晶性化合物が、棒状液晶である(2)又は(3)の転写材料。

(5) 前記液晶性化合物が、円盤状液晶である(2)又は(3)の転写材料。

(6) 前記反応性基がエチレン性不飽和基である(2)~(5)のいずれかの転写材料。

(7) 前記光学異方性層が、前記支持体上に直接もしくは支持体上に形成された配向層上に形成されている(1)~(6)のいずれかの転写材料。

(8) 前記光学異方性層が、熱または電離放射線照射前にコレステリック相を呈している(2)~(7)のいずれかの転写材料。

(9) 前記光学異方性層の正面レターデーション(Re)が実質的に0でなく、面内の遅相軸を傾斜軸(回転軸)として該光学異方性層の法線方向に対して+40°傾斜した方向から波長 nm の光を入射させて測定したレターデーション値、および面内の遅相軸を傾斜軸(回転軸)として該光学異方性層の法線方向に対して-40°傾斜した方向から波長 nm の光を入射させて測定したレターデーション値が実質的に等しい二軸性である(1)~(8)のいずれかの転写材料。

30

(10) 前記光学異方性層の正面レターデーション(Re)が60~200nm、面内の遅相軸を傾斜軸(回転軸)として該光学異方性層の法線方向に対して+40°傾斜した方向から波長 nm の光を入射させて測定したレターデーション値が50~250nmである(1)~(9)のいずれかの転写材料。

(11) 感光性樹脂層が染料もしくは顔料を含有する(1)~(10)のいずれかの転写材料。

40

【0010】

(12) 少なくとも次の[1]~[3]の工程をこの順に含む液晶セル用基板の製造方法:

[1] 基板に(1)~(11)のいずれかの転写材料をラミネートする工程

[2] 該基板上的転写材料から支持体を剥離する工程

[3] 該基板上的感光性樹脂層を露光する工程。

(13) 少なくとも次の[1]~[4]の工程をこの順に含む液晶セル用基板の製造方法:

[1] 基板に(1)~(12)のいずれかの転写材料をラミネートする工程

[2] 該基板上的転写材料から支持体を剥離する工程

50

[3] 該基板上の感光性樹脂層をパターン露光する工程

[4] 該基板上の、不要な感光性樹脂層と光学異方性層を除去する工程。

(1 4) (1 2) または (1 3) の製造方法により製造された液晶セル用基板。

(1 5) (1 4) の液晶セル用基板を有する液晶表示装置。

(1 6) 液晶モードが V A、 I P S のいずれかである (1 5) の液晶表示装置。

(1 7) 液晶パネルが半透過型である請求項 1 5 に記載の液晶表示装置。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明の転写材料を用いて液晶セル内に光学異方性層を設けることによって、温湿度による寸度変化が起こりにくくなり、光学異方性層のコーナームラを改善することができる。また、本発明の転写材料を利用することにより、液晶表示装置の製造工程数をほとんど増やすことなく、液晶セルを色ごとに光学的に補償することが可能になる。さらに、前記転写材料を用いて作製されたカラーフィルタを有する本発明の液晶表示装置は、表示品位のみならず視野角特性、特に色視野角特性が改善されている。

10

【発明の実施の形態】

【 0 0 1 2 】

以下、本発明を詳細に説明する。

なお、本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

【 0 0 1 3 】

本明細書において、R e レターション値は、以下に基づき算出するものとする。R e () は波長 における面内のレターションを表す。R e () は平行ニコル法により、波長 nm の光をフィルム法線方向に入射させて測定される。本明細書におけるは、R、G、B に対してそれぞれ 611 ± 5 nm、 545 ± 5 nm、 435 ± 5 nm を指し、特に色に関する記載がなければ 545 ± 5 nm または 590 ± 5 nm を指す。

20

【 0 0 1 4 】

本明細書において、角度について「実質的に」とは、厳密な角度との誤差が $\pm 5^\circ$ 未満の範囲内であることを意味する。さらに、厳密な角度との誤差は、 4° 未満であることが好ましく、 3° 未満であることがより好ましい。レターションについて「実質的に」とは、レターションが $\pm 5\%$ 以内の差であることを意味する。さらに、R e が実質的に 0 でないとは、R e が 5 nm 以上であることを意味する。また、屈折率の測定波長は特別な記述がない限り、可視光域の任意の波長を指す。なお、本明細書において、「可視光」とは、波長が 400 ~ 700 nm の光のことをいう。

30

【 0 0 1 5 】

[転写材料]

本発明の転写材料は、支持体と、少なくとも一層の光学異方性層と少なくとも一層の感光性樹脂層とを有し、前記光学異方性層と前記感光性樹脂層を、他の基板上に転写するのに用いられる材料である。図 1 は本発明の転写材料のいくつかの例の概略断面図である。図 1 (a) に示す本発明の転写材料は、透明または不透明な仮支持体 1 1 上に光学異方性層 1 2 と感光性樹脂層 1 3 とを有する。本発明の転写材料は他の層を有していてもよく、例えば、図 1 (b) に示す様に、支持体 1 1 と光学異方性層 1 2 との間には、転写時に相手基板側の凹凸を吸収するためのクッション性のような力学特性コントロールあるいは凹凸追従性付与のための層 1 4 を有していてもよいし、また、図 1 (c) に示す様に、光学異方性層 1 2 中の液晶性分子の配向を制御するための配向層として機能する層 1 5 が配置されてもよいし、さらに図 1 (d) に示す様に双方の層を有していてもよい。また、図 1 (e) 感光性樹脂層の表面保護などの目的から、最表面に剥離可能な保護層 1 6 を設けてもよい。

40

【 0 0 1 6 】

[液晶表示装置用被転写基板]

本発明の転写材料は、液晶表示装置用基板に転写され、液晶セルの視野角補償のための

50

光学異方性層を構成し得る。液晶セル内に形成された光学異方性層は、単独で又はセル外に配置される他の光学異方性層とともに、液晶セルを光学的に補償する。感光性樹脂層は、光学異方性層とともに、被転写材料上、例えばセル基板上に転写され、光学異方性層と被転写材料とを接着する機能を有する。また、感光性樹脂層の露光部と非露光部との溶解性の差を利用して、光学異方性層を所定のパターン状に形成することもできる。さらに、感光性樹脂層を、カラーフィルタ層の形成に利用することにより、R、G、Bの色ごとに液晶セルの視野角補償のための光学異方性層を構成し得る。かかる層が転写された基板は、液晶セルの一对の基板のいずれか一方に用いられてもよいし、両方に分割して用いられてもよい。図2(a)に本発明の転写材料により作製された、光学異方性層付き基板の一例の概略断面図を示す。従来のように温湿度で寸度変化しやすいプラスチック支持体に光学異方性層が設けられている場合と異なり、本発明の転写材料を用いて図2(a)に示すようにセル内の光学異方性層を設けると、光学異方性層がガラス基板に強固に保持されているため、温湿度による寸度変化を起こしにくく、コーナームラを改良することができる。被転写基板21としては透明であれば特に限定はないが、複屈折が小さい支持体が望ましく、ガラスや低複屈折性ポリマー等が用いられる。基板上には本発明の転写材料を用いて形成された光学異方性層24があり、その上にブラックマトリクス22、さらにはカラーフィルタ層23が形成されている。図2(a)中では省略したが、光学異方性層24と基板21との間には、転写材料中の構成層である感光性樹脂層が配置されていて、光学異方性層24と基板21とは、感光性樹脂層を介して接着している。カラーフィルタ層23のさらにその上には透明電極層25、さらにその上には液晶セル中の液晶分子を配向させるための配向層26が形成されている。本発明の転写材料を利用して光学異方性層24を基板21上に形成した後に、レジストを均一に塗布し、その後、マスク露光後現像で不要部を除去する方法によりブラックマトリクス22およびカラーフィルタ層23を作製してもよいし、また、近年提案されている印刷方式やインクジェット方式を利用して形成してもよい。後者の方がコスト面からは好ましい。

【0017】

図2(b)は本発明の転写材料により作製された、光学異方性層付きカラーフィルタを有する基板の一例の概略断面図である。被転写基板21としては透明であれば特に限定はないが、複屈折が小さい支持体が望ましく、ガラスや低複屈折性ポリマー等が用いられる。被転写基板上には一般にブラックマトリクス22が形成され、その上に本発明の転写材料から転写後、マスク露光等によりパターンニングされた感光性樹脂層からなるカラーフィルタ層23および光学異方性層27が形成されている。この転写-パターンニング工程により、光学異方性層とカラーフィルタ層が自動的に隣接して形成されるため、工程数を増やすことなくR、G、Bそれぞれの色に最適化された光学異方性層をカラーフィルタ上に形成することができる。よって、本発明の転写材料を用いた図2(b)の態様により、生産性を損なうことなく色視野角特性を改良することができる。図2には、R、G、Bのカラーフィルタ層23を形成した態様を示したが、最近よくみられる様に、R、G、B、W(白)の層からなるカラーフィルタ層を形成してもよい。光学異方性層27はr、g、b領域に分割され、R、G、Bそれぞれのフィルタ層23の色に対して、それぞれ最適な位相差特性を有している。光学異方性層27の上には転写材料から転写された他の層があってもよいが、液晶セル内には極力不純物は混入させないようにしなければならないため、パターンニング時の現像、洗浄処理時に取り除かれていることが好ましい。光学異方性層27の上には透明電極層25、さらにその上には液晶セル中の液晶分子を配向させるための配向層26が形成されている。

【0018】

さらに、図2(c)に示すように、1つの被転写基板上にパターンニングされていないベタの光学異方性層24と、本発明の転写材料を用いて形成されたパターンニングされた光学異方性層27の二つを設けてもよい。ベタの光学異方性層は本発明の転写材料を用いて形成されたものであってもよく、他の方法で形成されたものであってもよい。ベタの光学異方性層の材料も特に限定されない。なお、図は省略するが、液晶セルの一对の対向基板の

10

20

30

40

50

一方の基板にベタの光学異方性層 24 を形成し、他方の基板にパターンニングされた光学異方性層 27 をカラーフィルタ層 23 とともに本発明の転写材料を用いて形成してもよい。

二つに分割する場合、24 を 27 と同じカラーフィルタ側基板側に形成してもよいし、図は省略するが対向基板側に形成してもよい。一对の対向基板の一方には、一般に TFT アレイなどの駆動用電極が配置されていることが多く、対向基板上であればどの位置に形成されてもよいが、TFT を有するアクティブ駆動型の場合、光学異方性層の耐熱性からシリコン層よりも上であることが好ましい。

【0019】

本発明の転写材料を用いることにより、1回の転写 - 露光 - 現像プロセスで、1色のカラーフィルタとそれに対応した光学異方性層が同時に形成可能であるため、特開平 3 - 282404 号公報に記載されているようなカラーフィルタ製造工程の場合と同じ工程数で、液晶表示装置の視野角特性を改良することができる。

【0020】

[液晶表示装置]

図 3 は本発明の液晶表示装置の一例の概略断面図である。図 3 (a) ~ (c) の例はそれぞれ図 2 (a) ~ (c) のガラス基板を上側基板として用い、32 に示す TFT 付ガラス基板を対向基板として間に液晶 31 を挟んだ液晶セル 37 を用いた液晶表示装置である。液晶セル 37 の両側には、2枚のセルロスエステルフィルム 34、35 に挟まれた偏光層 33 からなる偏光板 36 が配置されている。液晶セル側のセルロスエステルフィルム 35 は光学補償シートとして用いてもよいし、34 と同じでもよい。図には示さないが、反射型液晶表示装置の態様では偏光板は観察側に 1 枚配置したのみでよく、液晶セルの背面あるいは液晶セルの下側基板の内面に反射膜を設置する。もちろんフロントライトを液晶セル観察側に設けることも可能である。さらに、表示装置の 1 画素内に、透過部と反射部を設けた半透過型も可能である。本液晶表示装置の表示モードは特に制限がなく、全ての透過型及び反射型液晶表示装置に用いることが可能である。中でも色視野角特性改良が望まれる VA モードに対して、本発明は効果を発揮する。

【0021】

また、本発明を半透過型の液晶表示装置に適用するのも好ましい。本発明の半透過型液晶表示装置の一態様は、図 5 (a) に示す、後述する実施例 11 の態様である。具体的には、少なくとも一部に反射電極を有する第 1 基板 (図中 Glass) と、少なくとも一部に感光性樹脂層 (図中 CF 層) を有する第 2 基板 (図中 Glass) とが、前記反射電極および前記感光性樹脂層を対面させて対向配置され、前記基板間に液晶組成物を有する半透過型液晶セルを有する液晶表示装置であって、前記第 2 基板が、前記感光性樹脂層側に、一軸性もしくは二軸性の光学異方性層 (図中、 / 4 (RGB)) を有する半透過型液晶表示装置である。前記光学異方性層は、本発明の転写材料から転写された層である。図 5 (a) に示す様に、前記感光性樹脂層を着色層とすることにより、カラーフィルタとして機能させることができる。図 5 (a) に示す様に、前記光学異方性層は、前記第 1 基板の前記反射電極と対向する位置のみにパターン形成されているのが好ましい。本発明の転写材料を用いることによって、光学異方性層を容易にパターンニング形成することができる。また、前記光学異方性層は、前記第 2 基板又は前記感光性樹脂層に隣接配置されていることが好ましい。

【0022】

次に、本発明の転写材料の作製に用いられる材料、作製方法等について、詳細に説明する。

本発明の転写材料は、支持体、前記光学異方性層、前記感光性樹脂層を有する。本発明の転写材料の用途について特に限定されないが、液晶表示装置の構成部材を作製するのに利用するのが好ましい。かかる態様では、前記光学異方性層が液晶表示装置のセルの光学補償に寄与し、即ち、コントラスト視野角を拡大し、液晶表示装置の画像着色を解消するのに寄与する。さらに、前記感光性樹脂層が、パターンニング光学異方性層を形成する際にはパターンニング用レジスト層として寄与する。パターンニングされたレジスト層は、カラー

10

20

30

40

50

フィルタの一部又は全部を構成していてもよい。本発明の転写材料を用いることにより、前記光学異方性層と感光性樹脂層により形成されるカラーフィルタとを同時に液晶表示装置のガラス基板に転写することができ、その結果、液晶表示装置の製造工程数をほとんど変えることなく、液晶表示装置の視野角特性、特に色視野角特性を改良することができる。

以下、本発明について、作製に用いられる材料、作製方法等について、詳細に説明する。ただし、本発明はこの態様に限定されるものではなく、他の態様についても、以下の記載及び従来公知の方法を参考にして実施可能であって、本発明は以下に説明する転写材料の態様に限定されるものではない。

【0023】

[支持体]

本発明の転写材料に用いられる支持体は、透明でも不透明でもよく特に限定はない。支持体を構成するポリマーの例には、セルロースエステル（例、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート）、ポリオレフィン（例、ノルボルネン系ポリマー）、ポリ（メタ）アクリル酸エステル（例、ポリメチルメタクリレート）、ポリカーボネート、ポリエステルおよびポリスルホン、ノルボルネン系ポリマーが含まれる。製造工程において光学特性を検査する目的には、透明支持体は透明で低複屈折の材料が好ましく、低複屈折性の観点からはセルロースエステルおよびノルボルネン系が好ましい。市販のノルボルネン系ポリマーとしては、アトロン（JSR（株）製）、ゼオネックス、ゼオノア（以上、日本ゼオン（株）製）などを用いることができる。また安価なポリカーボネートやポリエチレンテレフタレート等も好ましく用いられる。

【0024】

[光学異方性層]

本発明の転写材料における光学異方性層は、位相差を測定したときに R_e が実質的に0でない入射方向が一つでもある、即ち等方性でない光学特性を有していれば特に限定はないが、液晶セル中に用いる、光学特性を制御しやすいなどの観点から、少なくとも一種の液晶性化合物を含有する液晶層に紫外線を照射することで硬化させて形成された層であることが望ましい。

【0025】

[液晶性化合物を含有する組成物からなる光学異方性層]

前記光学異方性層は、上記の様に、液晶セル中に組み込まれることによって、液晶表示装置の視野角を補償する光学異方性層として機能する。光学異方性層単独で十分な光学補償能を有する態様はもちろん、他の層（例えば、液晶セル外に配置される光学異方性層等）との組み合わせで光学補償に必要とされる光学特性を満足する態様も本発明の範囲に含まれる。また、転写材料が有する光学異方性層が、光学補償能に十分な光学特性を満足している必要はなく、例えば、液晶セル基板上に転写される過程において実施される露光工程を通じて、光学特性が発現又は変化して、最終的に光学補償に必要な光学特性を示すものであってもよい。

【0026】

前記光学異方性層は、少なくとも一つの液晶性化合物を含有する組成物から形成されることが好ましい。一般的に、液晶性化合物はその形状から、棒状タイプと円盤状タイプに分類できる。さらにそれぞれ低分子と高分子タイプがある。高分子とは一般に重合度が100以上のものを指す（高分子物理・相転移ダイナミクス、土井 正男 著、2頁、岩波書店、1992）。本発明では、いずれの液晶性化合物を用いることもできるが、棒状液晶性化合物または円盤状液晶性化合物を用いるのが好ましい。2種以上の棒状液晶性化合物、2種以上の円盤状液晶性化合物、又は棒状液晶性化合物と円盤状液晶性化合物との混合物を用いてもよい。温度変化や湿度変化を小さくできることから、反応性基を有する棒状液晶性化合物または円盤状液晶性化合物を用いて形成するのがより好ましく、混合物の場合少なくとも1つは1液晶分子中の反応性基が2以上あることがさらに好ましい。液晶

10

20

30

40

50

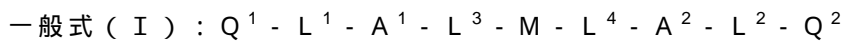
性化合物は二種類以上の混合物でもよく、その場合少なくとも1つが2以上の反応性基を有していることが好ましい。前記光学異方性層の厚さは、0.1 ~ 20 μmであることが好ましく、0.5 ~ 10 μmであることがさらに好ましい。

【0027】

棒状液晶性化合物としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。以上のような低分子液晶性化合物だけではなく、高分子液晶性化合物も用いることができる。上記高分子液晶性化合物は、低分子の反応性基を有する棒状液晶性化合物が重合した高分子化合物である。特に好ましく用いられる上記低分子の反応性基を有する棒状液晶性化合物としては、下記一般式(I)で表される棒状液晶性化合物である。

10

【0028】



式中、 Q^1 および Q^2 はそれぞれ独立に、反応性基であり、 L^1 、 L^2 、 L^3 および L^4 はそれぞれ独立に、単結合または二価の連結基を表すが、 L^3 および L^4 の少なくとも一方は、 $-O-CO-O-$ が好ましい。 A^1 および A^2 はそれぞれ独立に、炭素原子数2 ~ 20のスペーサ基を表す。 M はメソゲン基を表す。

【0029】

20

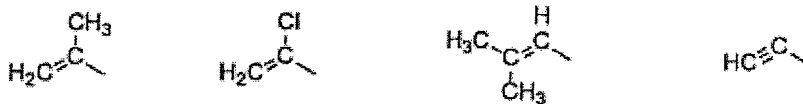
以下に、上記一般式(I)で表される反応性基を有する棒状液晶性化合物についてさらに詳細に説明する。式中、 Q^1 および Q^2 は、それぞれ独立に、反応性基である。反応性基の重合反応は、付加重合(開環重合を含む)または縮合重合であることが好ましい。換言すれば、反応性基は付加重合反応または縮合重合反応が可能な反応性基であることが好ましい。以下に反応性基の例を示す。

【0030】

【化1】



30



40



【0031】

L^1 、 L^2 、 L^3 および L^4 で表される二価の連結基としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NR^2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 、

50

- O - CO - 、 - O - CO - NR² - 、 - NR² - CO - O - 、 および NR² - CO - NR² - からなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。上記 R²は炭素原子数が 1 ~ 7 のアルキル基または水素原子である。この場合、L³および L⁴の少なくとも一方は、- O - CO - O - (カーボネート基)である。前記式 (I) 中、Q¹ - L¹および Q² - L² - は、CH₂ = CH - CO - O - 、 CH₂ = C (CH₃) - CO - O - および CH₂ = C (Cl) - CO - O - CO - O - が好ましく、CH₂ = CH - CO - O - が最も好ましい。

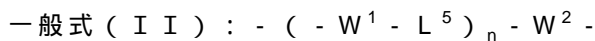
【 0 0 3 2 】

A¹および A²は、炭素原子数 2 ~ 20 を有するスペーサ基を表す。炭素原子数 2 ~ 12 のアルキレン基、アルケニレン基、およびアルキニレン基が好ましく、特にアルキレン基が好ましい。スペーサ基は鎖状であることが好ましく、隣接していない酸素原子または硫黄原子を含んでいてもよい。また、前記スペーサ基は、置換基を有していてもよく、ハロゲン原子 (フッ素、塩素、臭素)、シアノ基、メチル基、エチル基が置換していてもよい。

10

【 0 0 3 3 】

Mで表されるメソゲン基としては、すべての公知のメソゲン基が挙げられる。特に下記一般式 (II) で表される基が好ましい。



式中、W¹および W²は各々独立して、二価の環状アルキレン基もしくは環状アルケニレン基、二価のアリール基または二価のヘテロ環基を表し、L⁵は単結合または連結基を表し、連結基の具体例としては、前記式 (I) 中、L¹ ~ L⁴で表される基の具体例、- CH₂ - O - 、および - O - CH₂ - が挙げられる。nは 1、2 または 3 を表す。

20

【 0 0 3 4 】

W¹および W²としては、1, 4 - シクロヘキサジイル、1, 4 - フェニレン、ピリミジン - 2, 5 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、1, 3, 4 - チアジアゾール - 2, 5 - ジイル、1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2, 5 - ジイル、ナフタレン - 2, 6 - ジイル、ナフタレン - 1, 5 - ジイル、チオフェン - 2, 5 - ジイル、ピリダジン - 3, 6 - ジイルが挙げられる。1, 4 - シクロヘキサジイルの場合、トランス体およびシス体の構造異性体があるが、どちらの異性体であってもよく、任意の割合の混合物でもよい。トランス体であることがより好ましい。W¹および W²は、それぞれ置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子 (フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、シアノ基、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基 (メチル基、エチル基、プロピル基など)、炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基 (メトキシ基、エトキシ基など)、炭素原子数 1 ~ 10 のアシル基 (ホルミル基、アセチル基など)、炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシカルボニル基 (メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基など)、炭素原子数 1 ~ 10 のアシルオキシ基 (アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基など)、ニトロ基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基などが挙げられる。

30

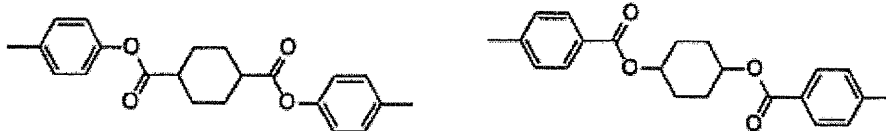
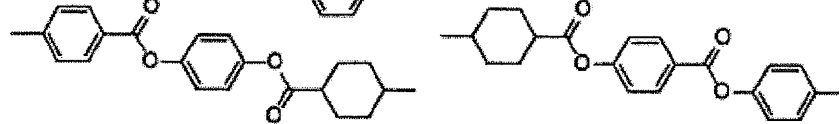
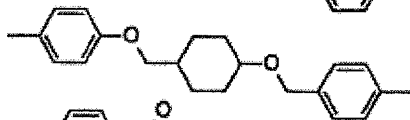
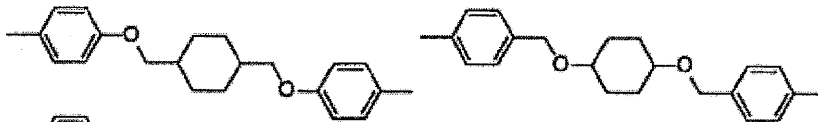
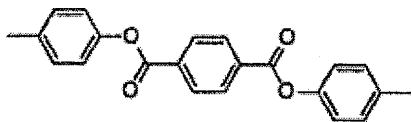
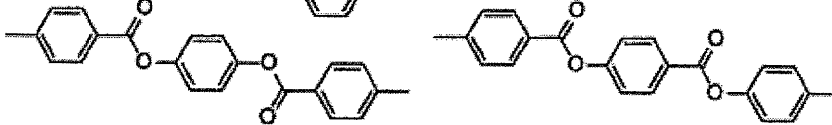
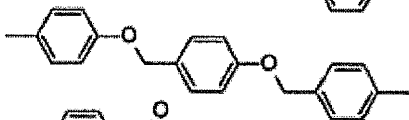
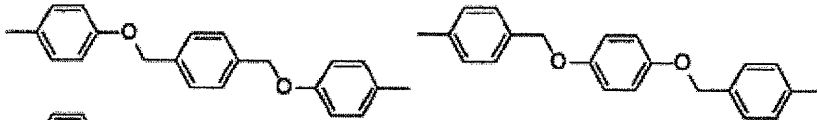
【 0 0 3 5 】

前記一般式 (II) で表されるメソゲン基の基本骨格で好ましいものを、以下に例示する。これらに上記置換基が置換していてもよい。

40

【 0 0 3 6 】

【化2】



【0037】

以下に、前記一般式(I)で表される化合物の例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、一般式(I)で表される化合物は、特表平11-513019号公報に記載の方法で合成することができる。

【0038】

10

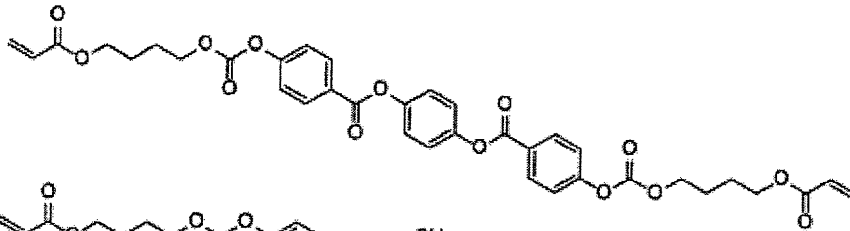
20

30

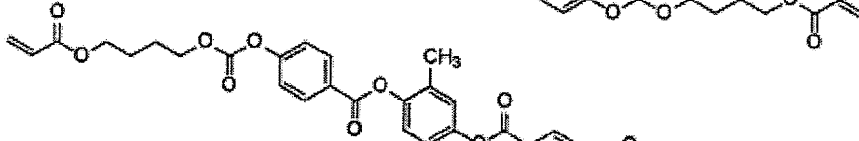
40

【化3】

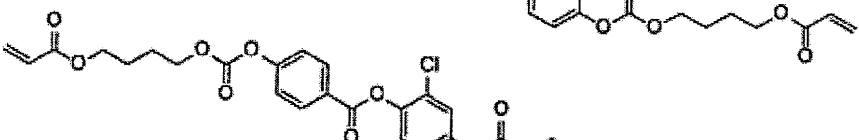
I-1



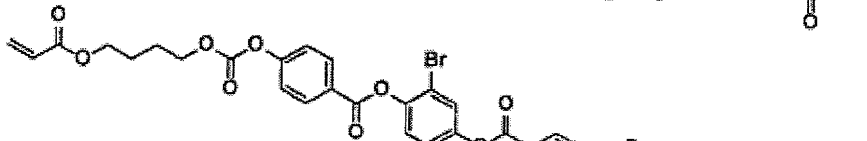
I-2



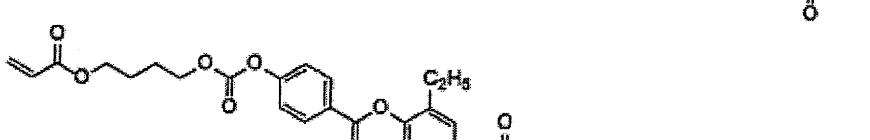
I-3



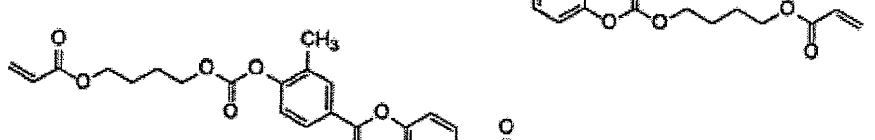
I-4



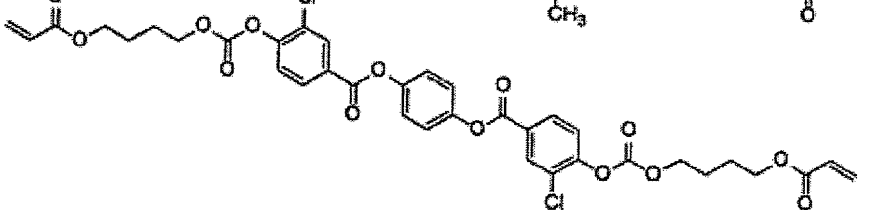
I-5



I-6



I-7



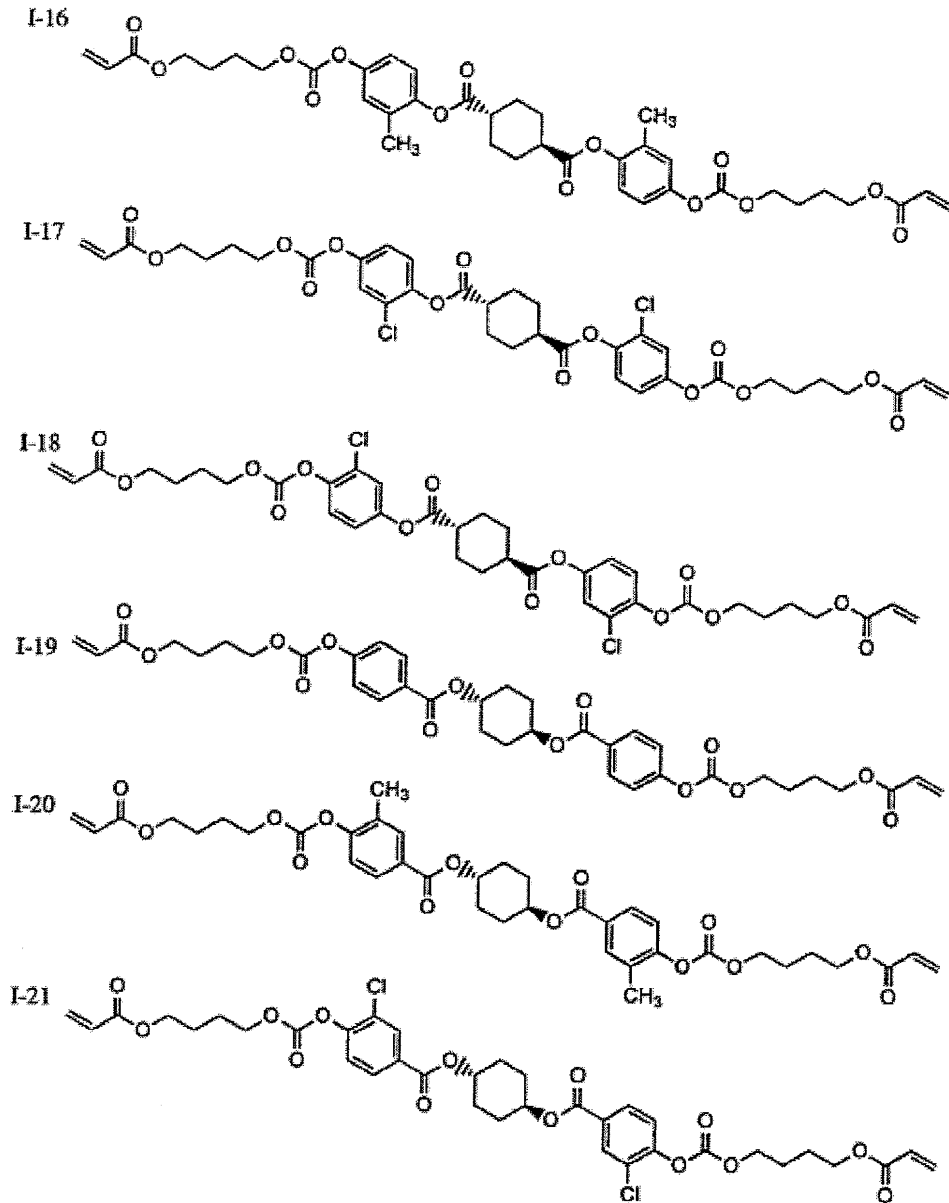
10

20

30

40

【化5】



10

20

30

【0041】

本発明の他の態様として、前記光学異方性層にディスコティック液晶を使用した態様がある。前記光学異方性層は、モノマー等の低分子量の液晶性ディスコティック化合物の層または重合性の液晶性ディスコティック化合物の重合（硬化）により得られるポリマーの層であるのが好ましい。前記ディスコティック（円盤状）化合物の例としては、C. Destradeらの研究報告、Mol. Cryst. 71巻、111頁（1981年）に記載されているベンゼン誘導体、C. Destradeらの研究報告、Mol. Cryst. 122巻、141頁（1985年）、Physics Lett, A, 78巻、82頁（1990）に記載されているトルキセン誘導体、B. Kohneらの研究報告、Angew. Chem. 96巻、70頁（1984年）に記載されたシクロヘキサン誘導体及びJ. M. Lehnらの研究報告、J. Chem. Commun., 1794頁（1985年）、J. Zhangらの研究報告、J. Am. Chem. Soc. 116巻、2655頁（1994年）に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルなどを挙げることができる。上記ディスコティック（円盤状）化合物は、一般的にこれらを分子中心の円盤状の母核とし、直鎖のアルキル基やアルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基等の基（L）が放射線状に置換された構造であり、液晶性を示し、一般的にディスコティック液晶とよばれるものが含まれる。ただし、このような分子の集合体が一様に配向

40

50

した場合は負の一軸性を示すが、この記載に限定されるものではない。また、本発明において、円盤状化合物から形成したとは、最終的にできた物が前記化合物である必要はなく、例えば、前記低分子ディスコティック液晶が熱、光等で反応する基を有しており、結果的に熱、光等で反応により重合または架橋し、高分子量化し液晶性を失ったものも含まれる。

【 0 0 4 2 】

本発明では、下記一般式 (III) で表わされるディスコティック液晶性化合物を用いるのが好ましい。



式中、Dは円盤状コアであり、Lは二価の連結基であり、Pは重合性基であり、nは4 ~ 12の整数である。 10

【 0 0 4 3 】

前記式 (III) 中、円盤状コア (D)、二価の連結基 (L) および重合性基 (P) の好ましい具体例は、それぞれ、特開2001-4837号公報に記載の (D1) ~ (D15)、(L1) ~ (L25)、(P1) ~ (P18) が挙げられ、同公報に記載される円盤状コア (D)、二価の連結基 (L) および重合性基 (P) に関する内容をここに好ましく適用することができる。

【 0 0 4 4 】

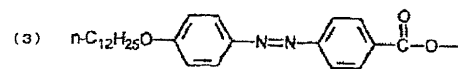
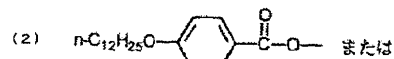
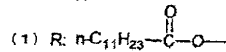
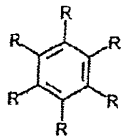
上記ディスコティック化合物の好ましい例を下記に示す。

【 0 0 4 5 】

20

【化6】

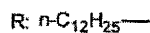
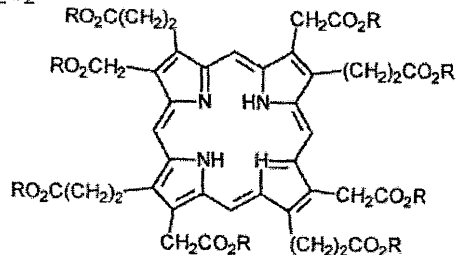
TE-1



【 0 0 4 6 】

【化7】

TE-2

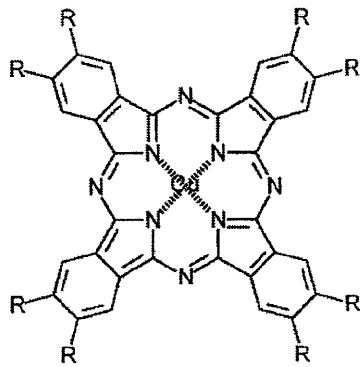


40

【 0 0 4 7 】

【化 8】

TE-3

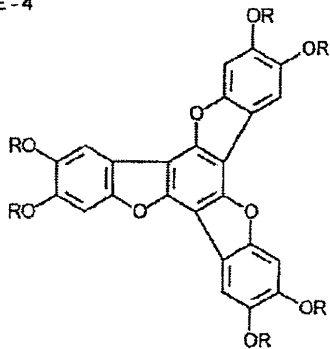

R: $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_2\text{—}$

10

【 0 0 4 8 】

【化 9】

TE-4

(1) R: $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{O—}$  または(2) $n\text{-C}_{13}\text{H}_{27}\text{CO—}$

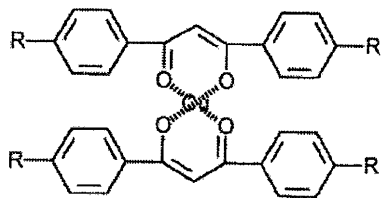
20

30

【 0 0 4 9 】

【化 1 0】

TE-5

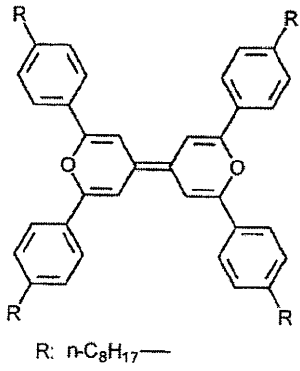
R: $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{—}$

40

【 0 0 5 0 】

【化 1 1】

TE-6

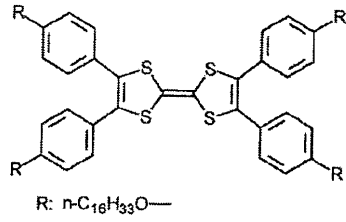


10

【 0 0 5 1】

【化 1 2】

TE-7

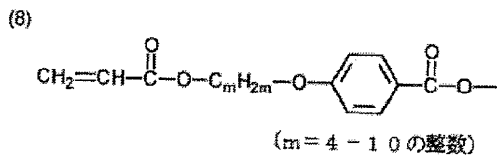
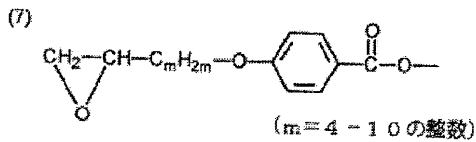
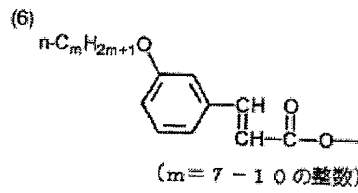
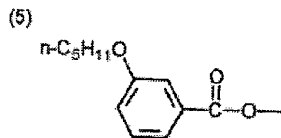
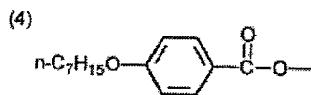
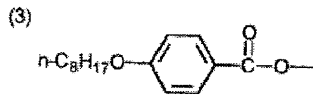
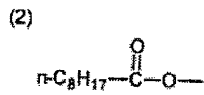
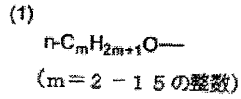
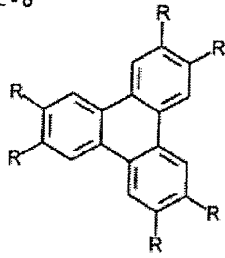


20

【 0 0 5 2】

【化13】

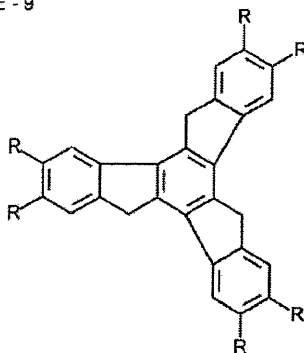
TE-8



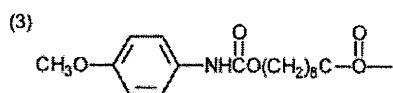
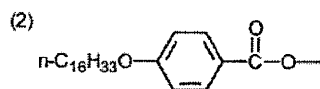
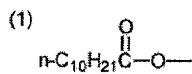
【0053】

【化14】

TE-9



R:



10

20

30

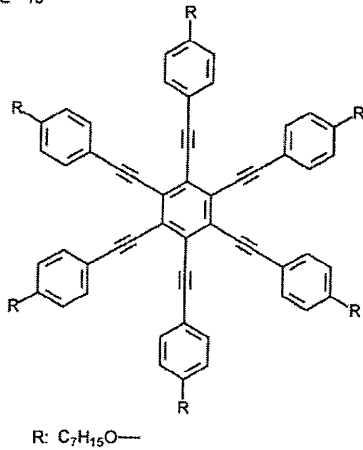
40

50

【 0 0 5 4 】

【 化 1 5 】

TE - 10

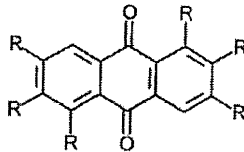


10

【 0 0 5 5 】

【 化 1 6 】

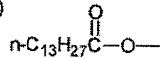
TE - 11



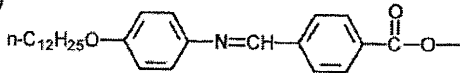
20

R:

(1)



(2)



【 0 0 5 6 】

前記光学異方性層は、液晶性化合物を含有する組成物（例えば塗布液）を、後述する配向層の表面に塗布し、所望の液晶相を示す配向状態とした後、該配向状態を熱又は電離放射線の照射により固定することで作製された層であるのが好ましい。前記光学異方性層が二軸性を示すと、液晶セル、特にVAモードの液晶セルを正確に光学補償できるので好ましい。液晶性化合物として、反応性基を有する棒状液晶性化合物を用いる場合、二軸性を発現させるためにはコレステリック配向もしくは傾斜角が厚み方向に徐々に変化しながらねじれたハイブリッドコレステリック配向を、偏光照射によって歪ませることが必要である。偏光照射によって配向を歪ませる方法としては、二色性液晶性重合開始剤を用いる方法（EP 1 3 8 9 1 9 9 A 1）や分子内にシナモイル基等の光配向性官能基を有する棒状液晶性化合物を用いる方法（特開 2 0 0 2 - 6 1 3 8）が挙げられる。本発明においては、いずれも利用できる。

30

40

【 0 0 5 7 】

前記光学異方性層が一軸性の場合、上下いずれかの偏光板保護フィルムの光学異方性を最適化することにより、VAモード、IPSモード、半透過モードの液晶セルを正確に光学補償できるので好ましい。いずれの場合においても、本発明の目的である色視野角特性改良に対しては、偏光板保護フィルムのレターデーション波長分散が一般的、即ち波長が長くなるにつれてレターデーションが小さくなることで、液晶セルに対して広い波長域で正確に光学補償できる。VAモードにおいては、偏光板保護フィルムとしての光学異方性層が厚み方向の屈折率が最も小さい二軸性、もしくはC - p l a t eであることが好ましく、IPSモードに対しては厚み方向の屈折率が最も小さい二軸性であることが好ましく、半透過モードに対してはA - p l a t eであることが好ましい。本発明の転写材料に用

50

いる一軸性の光学異方性層は、一軸性である棒状もしくは円盤状の液晶性化合物を液晶のダイレクタが一方向に揃うように配向させることにより作製することができる。このような一軸性配向は、ラビング配向層もしくは光配向層上にカイラル性のない液晶層を配向させる方法、磁場もしくは電場で配向させる方法、延伸やせん断のような外力を与えて配向させる方法などによって実現できる。

【 0 0 5 8 】

液晶性化合物として、反応性基を有する円盤状液晶性化合物を用いる場合、水平配向、垂直配向、傾斜配向、およびねじれ配向のいずれの配向状態で固定されていてもよいが、水平配向、垂直配向、ねじれ配向が好ましく、水平配向が最も好ましい。水平配向とは円盤状液晶性化合物のコアの円盤面と支持体の水平面が平行であることをいうが、厳密に平行であることを要求するものではなく、本明細書では、水平面とのなす傾斜角が10度未満の配向を意味するものとする。

10

【 0 0 5 9 】

液晶性化合物からなる光学異方性層を2層以上積層する場合、液晶性化合物の組み合わせについては特に限定されず、全て円盤状液晶性化合物からなる層の積層体、全て棒状液晶性化合物からなる層の積層体、円盤状液晶性化合物からなる層と棒状液晶性化合物からなる層の積層体であってもよい。また、各層の配向状態の組み合わせも特に限定されず、同じ配向状態の光学異方性層を積層してもよいし、異なる配向状態の光学異方性層を積層してもよい。

【 0 0 6 0 】

光学異方性層は、液晶性化合物および下記の重合開始剤や他の添加剤を含む塗布液を、後述する所定の配向層の上に塗布することで形成することが好ましい。塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド（例、N, N - ジメチルホルムアミド）、スルホキシド（例、ジメチルスルホキシド）、ヘテロ環化合物（例、ピリジン）、炭化水素（例、ベンゼン、ヘキサン）、アルキルハライド（例、クロロホルム、ジクロロメタン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸ブチル）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン）、エーテル（例、テトラヒドロフラン、1, 2 - ジメトキシエタン）が含まれる。アルキルハライドおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

20

【 0 0 6 1 】**[液晶性化合物の配向状態の固定化]**

配向させた液晶性化合物は、配向状態を維持して固定することが好ましい。固定化は、液晶性化合物に導入した反応性基の重合反応により実施することが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれるが、光重合反応がより好ましい。光重合開始剤の例には、 α -カルボニル化合物（米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許2448828号明細書記載）、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許3549367号明細書記載）、アクリジンおよびフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号明細書記載）およびオキサジアゾール化合物（米国特許4212970号明細書記載）が含まれる。

30

40

【 0 0 6 2 】

光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01~20質量%であることが好ましく、0.5~5質量%であることがさらに好ましい。液晶性化合物の重合のための照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、 $20 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 10 \text{ J} / \text{cm}^2$ であることが好ましく、 $100 \sim 800 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。光重合反応を促進するため、窒素雰囲気下あるいは加熱条件下で照射を実施してもよい。

【 0 0 6 3 】

50

前記光学異方性層は、偏光照射による光配向によって面内のレターデーションが発生した層であってもよい。この偏光照射は、上記配向固定化における光重合プロセスと同時に行ってよいし、先に偏光照射を行ってから非偏光照射でさらに固定化を行ってもよいし、非偏光照射で先に固定化してから偏光照射によって光配向を行ってもよい。なお、偏光照射による光配向によって発生した面内のレターデーションを示す光学異方性層は、特に、VAモードの液晶表示装置を光学補償するのに優れている。

【0064】

[偏光照射による光配向]

前記光学異方性層は、偏光照射による光配向で面内のレターデーションが発現した層であってもよい。大きな面内レターデーションを得るために、偏光照射は液晶化合物層塗布、配向後に最初に行う必要がある。偏光照射は、酸素濃度0.5%以下の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。照射エネルギーは、 $20\text{ mJ/cm}^2 \sim 10\text{ J/cm}^2$ であることが好ましく、 $100 \sim 800\text{ mJ/cm}^2$ であることがさらに好ましい。照度は $20 \sim 1000\text{ mW/cm}^2$ であることが好ましく、 $50 \sim 500\text{ mW/cm}^2$ であることがより好ましく、 $100 \sim 350\text{ mW/cm}^2$ であることがさらに好ましい。偏光照射によって硬化する液晶性化合物の種類については特に制限はないが、反応性基としてエチレン不飽和基を有する液晶性化合物が好ましい。照射波長としては $300 \sim 450\text{ nm}$ にピークを有することが好ましく、 $350 \sim 400\text{ nm}$ にピークを有することがさらに好ましい。

10

【0065】

[偏光照射後の紫外線照射による後硬化]

前記光学異方性層は、最初の偏光照射（光配向のための照射）の後に、偏光もしくは非偏光紫外線をさらに照射することで反応性基の反応率を高め（後硬化）、密着性等を改良すると共に、大きな搬送速度で生産できるようになる。後硬化は偏光でも非偏光でも構わないが、偏光であることが好ましい。また、2回以上の後硬化をすることが好ましく、偏光のみでも、非偏光のみでも、偏光と非偏光を組み合わせてもよいが、組み合わせる場合は非偏光より先に偏光を照射することが好ましい。紫外線照射は、不活性ガス置換してもしなくてもよいが、酸素濃度0.5%以下の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。照射エネルギーは、 $20\text{ mJ/cm}^2 \sim 10\text{ J/cm}^2$ であることが好ましく、 $100 \sim 800\text{ mJ/cm}^2$ であることがさらに好ましい。照度は $20 \sim 1000\text{ mW/cm}^2$ であることが好ましく、 $50 \sim 500\text{ mW/cm}^2$ であることがより好ましく、 $100 \sim 350\text{ mW/cm}^2$ であることがさらに好ましい。照射波長としては偏光照射の場合は $300 \sim 450\text{ nm}$ にピークを有することが好ましく、 $350 \sim 400\text{ nm}$ にピークを有することがさらに好ましい。非偏光照射の場合は $200 \sim 450\text{ nm}$ にピークを有することが好ましく、 $250 \sim 400\text{ nm}$ にピークを有することがさらに好ましい。

20

30

【0066】

なお、本発明の転写材料を液晶セルの基板に転写して、光学異方性層とカラーフィルタ層とを形成する場合は、前記光学異方性層の光学特性は、R光、G光及びB光が入射した際の光学補償に最適な光学特性にそれぞれ調整されているのが好ましい。即ち、感光性樹脂層を赤色に着色し、カラーフィルタのR層形成用とする場合は、光学異方性層の光学特性はR光が入射した際の光学補償に対して最適に調整され、緑色に着色した場合は、光学異方性層の光学特性はG光が入射した際の光学補償に対して最適に調整され、かつ青色に着色した場合は、光学異方性層の光学特性はB光が入射した際の光学補償に対して最適に調整されているのが好ましい。光学異方性層の光学特性は、例えば、液晶性化合物の種類や配向剤の種類又は添加量、配向膜の種類や配向膜のラビング処理条件、又は偏光照射条件等によって好ましい範囲に調整することができる。

40

【0067】

前記光学異方性層の形成用組成物中に、下記一般式(1)～(3)で表される化合物の少なくとも一種を含有させることで、液晶性化合物の分子を実質的に水平配向させることができる。尚、本明細書において「水平配向」とは、棒状液晶の場合、分子長軸と透明支持体の水平面が平行であることをいい、円盤状液晶の場合、円盤状液晶性化合物のコアの

50

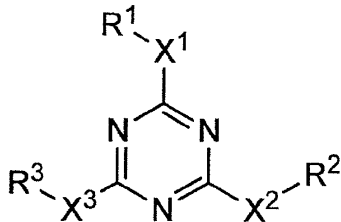
円盤面と透明支持体の水平面が平行であることをいうが、厳密に平行であることを要求するものではなく、本明細書では、水平面とのなす傾斜角が10度未満の配向を意味するものとする。傾斜角は0～5度が好ましく、0～3度がより好ましく、0～2度がさらに好ましく、0～1度が最も好ましい。

以下、下記一般式(1)～(3)について、順に説明する。

【0068】

【化17】

一般式(1)



10

式中、R¹、R²及びR³は各々独立して、水素原子又は置換基を表し、X¹、X²及びX³は単結合又は二価の連結基を表す。R¹～R³で各々表される置換基としては、好ましくは置換もしくは無置換の、アルキル基(中でも、無置換のアルキル基またはフッ素置換アルキル基がより好ましい)、アリール基(中でもフッ素置換アルキル基を有するアリール基が好ましい)、置換もしくは無置換のアミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子である。X¹、X²及びX³で各々表される二価の連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、二価の芳香族基、二価のヘテロ環残基、-CO-、-NR^a- (R^aは炭素原子数が1～5のアルキル基または水素原子)、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。二価の連結基は、アルキレン基、フェニレン基、-CO-、-NR^a-、-O-、-S-及び-SO₂-からなる群より選ばれる二価の連結基又は該群より選ばれる基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基であることがより好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1～12であることが好ましい。アルケニレン基の炭素原子数は、2～12であることが好ましい。二価の芳香族基の炭素原子数は、6～10であることが好ましい。

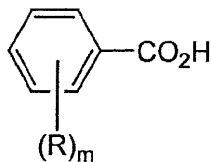
20

30

【0069】

【化18】

一般式(2)



【0070】

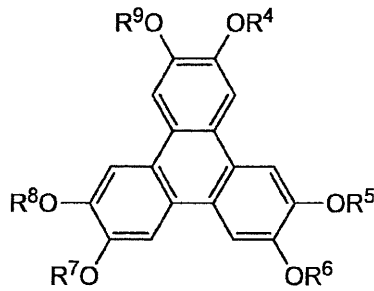
式中、Rは置換基を表し、mは0～5の整数を表す。mが2以上の整数を表す場合、複数個のRは同一でも異なってもよい。Rとして好ましい置換基は、R¹、R²、及びR³で表される置換基の好ましい範囲として挙げてものと同じである。mは、好ましくは1～3の整数を表し、特に好ましくは2又は3である。

40

【0071】

【化 19】

一般式 (3)



10

【0072】

式中、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は各々独立して、水素原子又は置換基を表す。R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹でそれぞれ表される置換基は、好ましくは一般式(I)におけるR¹、R²及びR³で表される置換基の好ましいものとして挙げたものである。本発明に用いられる水平配向剤については、特開2005-99248号公報の段落番号[0092]～[0096]に記載の化合物を用いることができ、それら化合物の合成法も該明細書に記載されている。

【0073】

前記一般式(1)～(3)で表される化合物の添加量としては、液晶性化合物の質量の0.01～20質量%が好ましく、0.01～10質量%がより好ましく、0.02～1質量%が特に好ましい。なお、前記一般式(1)～(3)にて表される化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

20

【0074】

[配向層]

上記した様に、前記光学異方性層の形成には、配向層を利用してもよい。配向層は、一般に透明支持体上又は該透明支持体に塗設された下塗層上に設けられる。配向層は、その上に設けられる液晶性化合物の配向方向を規定するように機能する。配向層は、光学異方性層に配向性を付与できるものであれば、どのような層でもよい。配向層の好ましい例としては、有機化合物(好ましくはポリマー)のラビング処理された層、無機化合物の斜方蒸着層、及びマイクログループを有する層、さらに - トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド及びステアリン酸メチル等のラングミュア・プロジェクト法(LB膜)により形成される累積膜、あるいは電場あるいは磁場の付与により誘電体を配向させた層を挙げることができる。

30

【0075】

配向層用の有機化合物の例としては、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸/メタクリル酸共重合体、スチレン/マレインイミド共重合体、ポリビニルアルコール、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、スチレン/ビニルトルエン共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル/塩化ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリカーボネート等のポリマー及びシランカップリング剤等の化合物を挙げることができる。好ましいポリマーの例としては、ポリイミド、ポリスチレン、スチレン誘導体のポリマー、ゼラチン、ポリビニルアルコール及びアルキル基(炭素原子数6以上が好ましい)を有するアルキル変性ポリビニルアルコールを挙げることができる。

40

【0076】

配向層の形成には、ポリマーを使用するのが好ましい。利用可能なポリマーの種類は、液晶性化合物の配向(特に平均傾斜角)に応じて決定することができる。例えば、液晶性化合物を水平に配向させるためには配向層の表面エネルギーを低下させないポリマー(通常の配向用ポリマー)を用いる。具体的なポリマーの種類については液晶セルまたは光学

50

補償シートについて種々の文献に記載がある。例えば、ポリビニルアルコールもしくは変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸もしくはポリアクリル酸エステルとの共重合体、ポリビニルピロリドン、セルロースもしくは変性セルロース等が好ましく用いられる。配向層用素材には液晶性化合物の反応性基と反応できる官能基を有してもよい。反応性基は、側鎖に反応性基を有する繰り返し単位を導入するか、あるいは、環状基の置換基として導入することができる。界面で液晶性化合物と化学結合を形成する配向層を用いることがより好ましく、かかる配向層としては特開平9-152509号公報に記載されており、酸クロライドやカレンズMOI（昭和電工（株）製）を用いて側鎖にアクリル基を導入した変性ポリビニルアルコールが特に好ましい。配向層の厚さは0.01～5μmであることが好ましく、0.05～2μmであることがさらに好ましい。配向層は酸素遮断膜としての機能を有していてもよい。

10

【0077】

また、LCDの配向層として広く用いられているポリイミド膜（好ましくはフッ素原子含有ポリイミド）も有機配向層として好ましい。これはポリアミック酸（例えば、日立化成工業（株）製のLQ/LXシリーズ、日産化学（株）製のSEシリーズ等）を支持体面に塗布し、100～300で0.5～1時間焼成した後、ラビングすることにより得られる。

【0078】

また、前記ラビング処理は、LCDの液晶配向処理工程として広く採用されている処理方法を利用することができる。即ち、配向層の表面を、紙やガーゼ、フェルト、ゴムあるいはナイロン、ポリエステル繊維などを用いて一定方向に擦ることにより配向を得る方法を用いることができる。一般的には、長さ及び太さが均一な繊維を平均的に植毛した布などを用いて数回程度ラビングを行うことにより実施される。

20

【0079】

また、無機斜方蒸着膜の蒸着物質としては、SiO₂を代表とし、TiO₂、ZnO₂等の金属酸化物、あるいはMgF₂等のフッ化物、さらにAu、Al、等の金属が挙げられる。尚、金属酸化物は、高誘電率のものであれば斜方蒸着物質として用いることができ、上記に限定されるものではない。無機斜方蒸着膜は、蒸着装置を用いて形成することができる。フィルム（支持体）を固定して蒸着するか、あるいは長尺フィルムを移動させて連続的に蒸着することにより無機斜方蒸着膜を形成することができる。

30

【0080】

光学異方性層は、液晶性化合物を仮配向層上で配向させ、その配向を固定化した後、透明支持体に粘着剤を用いるなどして転写することもできるが、生産性の観点からは転写なしに直接形成することが好ましい。

【0081】

[感光性樹脂層]

本発明の転写材料に用いられる感光性樹脂層は、感光性樹脂組成物よりなり、マスク等を介して光照射した際に露光部と未露光部に基板への転写性の差が生じればポジ型でもネガ型でもよく特に限定はない。前記感光性樹脂層は、少なくとも（1）アルカリ可溶性樹脂と、（2）モノマー又はオリゴマーと、（3）光重合開始剤又は光重合開始剤系と、を含む樹脂組成物から形成するのが好ましい。また、基板上にカラーフィルタと同時に光学異方性層を形成する態様においてはさらに加えて、（4）染料又は顔料のような着色剤を含む着色樹脂組成物から形成するのが好ましい。

40

以下、これら（1）～（4）の成分について説明する。

【0082】

（1）アルカリ可溶性樹脂

前記アルカリ可溶性樹脂（以下、単に「バインダ」ということがある。）としては、側鎖にカルボン酸基やカルボン酸塩基などの極性基を有するポリマーが好ましい。その例としては、特開昭59-44615号公報、特公昭54-34327号公報、特公昭58-12577号公報、特公昭54-25957号公報、特開昭59-53836号公報及び

50

特開昭59-71048号公報に記載されているようなメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等を挙げることができる。また側鎖にカルボン酸基を有するセルロース誘導体も挙げることができ、またこの他にも、水酸基を有するポリマーに環状酸無水物を付加したのも好ましく使用することができる。また、特に好ましい例として、米国特許第4139391号明細書に記載のベンジル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸との共重合体や、ベンジル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸と他のモノマーとの多元共重合体を挙げることができる。これらの極性基を有するバインダポリマーは、単独で用いてもよく、或いは通常の膜形成性のポリマーと併用する組成物の状態で使用してもよく、着色樹脂組成物の全固形分に対する含有量は20~50質量%が一般的であり、25~45質量%が好ましい。

10

【0083】

(2) モノマー又はオリゴマー

前記感光性樹脂層に使用されるモノマー又はオリゴマーとしては、エチレン性不飽和二重結合を2個以上有し、光の照射によって付加重合するモノマー又はオリゴマーであることが好ましい。そのようなモノマー及びオリゴマーとしては、分子中に少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有し、沸点が常圧で100以上の化合物を挙げることができる。その例としては、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート及びフェノキシエチル(メタ)アクリレートなどの単官能アクリレートや単官能メタクリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)シアヌレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパンやグリセリン等の多官能アルコールにエチレンオキシド又はプロピレンオキシドを付加した後(メタ)アクリレート化したもの等の多官能アクリレートや多官能メタクリレートを挙げることができる。

20

30

【0084】

更に特公昭48-41708号公報、特公昭50-6034号公報及び特開昭51-37193号公報に記載されているウレタンアクリレート類；特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報及び特公昭52-30490号公報に記載されているポリエステルアクリレート類；エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能アクリレートやメタクリレートを挙げることができる。

これらの中で、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートが好ましい。

40

また、この他、特開平11-133600号公報に記載の「重合性化合物B」も好適なものとして挙げることができる。

これらのモノマー又はオリゴマーは、単独でも、2種類以上を混合して用いてもよく、着色樹脂組成物の全固形分に対する含有量は5~50質量%が一般的であり、10~40質量%が好ましい。

【0085】

(3) 光重合開始剤又は光重合開始剤系

前記感光性樹脂層に使用される光重合開始剤又は光重合開始剤系としては、米国特許第2367660号明細書に開示されているビシナルポリケタルドニル化合物、米国特許第2448828号明細書に記載されているアシロインエーテル化合物、米国特許第272

50

2512号明細書に記載の - 炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3046127号明細書及び同第2951758号明細書に記載の多核キノン化合物、米国特許第3549367号明細書に記載のトリアリールイミダゾール2量体とp-アミノケトンの組み合わせ、特公昭51-48516号公報に記載のベンゾチアゾール化合物とトリハロメチル-s-トリアジン化合物、米国特許第4239850号明細書に記載されているトリハロメチル-トリアジン化合物、米国特許第4212976号明細書に記載されているトリハロメチルオキサジアゾール化合物等を挙げることができる。特に、トリハロメチル-s-トリアジン、トリハロメチルオキサジアゾール及びトリアリールイミダゾール2量体が好ましい。

また、この他、特開平11-133600号公報に記載の「重合開始剤C」も好適なものとしてあげることができる。

これらの光重合開始剤又は光重合開始剤系は、単独でも、2種類以上を混合して用いてもよいが、特に2種類以上を用いることが好ましい。少なくとも2種の光重合開始剤を用いると、表示特性、特に表示のムラが少なくできる。

着色樹脂組成物の全固形分に対する光重合開始剤又は光重合開始剤系の含有量は、0.5~20質量%が一般的であり、1~15質量%が好ましい。

【0086】

(4) 着色剤

前記着色樹脂組成物には、公知の着色剤(染料、顔料)を添加することができる。該公知の着色剤のうち顔料を用いる場合には、着色樹脂組成物中に均一に分散されていることが望ましく、そのため粒径が0.1µm以下、特に0.08µm以下であることが好ましい。

上記公知の染料ないし顔料としては、特開2004-302015号公報の段落番号[0033]、米国特許第6,790,568号明細書カラム14に記載の顔料等が挙げられる。

【0087】

本発明における着色剤としては、上記の着色剤の中でも、(i)R(レッド)の着色樹脂組成物においてはC.I.ピグメント・レッド254が、(ii)G(グリーン)の着色樹脂組成物においてはC.I.ピグメント・グリーン36が、(iii)B(ブルー)の着色樹脂組成物においてはC.I.ピグメント・ブルー15:6が好適なものとして挙げられる。更に上記顔料は組み合わせて用いてもよい。

【0088】

本発明において、併用するのが好ましい上記記載の顔料の組み合わせは、C.I.ピグメント・レッド254では、C.I.ピグメント・レッド177、C.I.ピグメント・レッド224、C.I.ピグメント・イエロー139、又は、C.I.ピグメント・バイオレット23との組み合わせが挙げられ、C.I.ピグメント・グリーン36では、C.I.ピグメント・イエロー150、C.I.ピグメント・イエロー139、C.I.ピグメント・イエロー185、C.I.ピグメント・イエロー138、又は、C.I.ピグメント・イエロー180との組み合わせが挙げられ、C.I.ピグメント・ブルー15:6では、C.I.ピグメント・バイオレット23、又は、C.I.ピグメント・ブルー60との組み合わせが挙げられる。

【0089】

このように併用する場合の顔料中のC.I.ピグメント・レッド254、C.I.ピグメント・グリーン36、C.I.ピグメント・ブルー15:6の含有量は、C.I.ピグメント・レッド254は、80質量%以上が好ましく、特に90質量%以上が好ましい。C.I.ピグメント・グリーン36は50質量%以上が好ましく、特に60質量%以上が好ましい。C.I.ピグメント・ブルー15:6は、80質量%以上が好ましく、特に90質量%以上が好ましい。

【0090】

上記顔料は分散液として使用することが望ましい。この分散液は、前記顔料と顔料分散

10

20

30

40

50

剤とを予め混合して得られる組成物を、後述する有機溶媒（又はビヒクル）に添加して分散させることによって調製することができる。前記ビヒクルとは、塗料が液体状態にある時に顔料を分散させている媒質の部分をいい、液状であって前記顔料と結合して塗膜を固める部分（バインダ）と、これを溶解希釈する成分（有機溶媒）とを含む。前記顔料を分散させる際に使用する分散機としては、特に制限はなく、例えば、朝倉邦造著、「顔料の事典」、第一版、朝倉書店、2000年、438項に記載されているニーダー、ロールミル、アトライダー、スーパーミル、ディゾルバ、ホモキサナー、サンドミル等の公知の分散機が挙げられる。更に該文献310項記載の機械的摩砕により、摩擦力を利用し微粉碎してもよい。

【0091】

本発明で用いる着色剤（顔料）は、数平均粒径0.001~0.1 μm のものが好ましく、更に0.01~0.08 μm のものが好ましい。顔料数平均粒径が0.001 μm 未満であると、粒子表面エネルギーが大きくなり凝集し易くなり、顔料分散が難しくなると共に、分散状態を安定に保つのも難しくなり好ましくない。また、顔料数平均粒径が0.1 μm を超えると、顔料による偏光の解消が生じ、コントラストが低下し、好ましくない。尚、ここで言う「粒径」とは粒子の電子顕微鏡写真画像を同面積の円とした時の直径を言い、また「数平均粒径」とは多数の粒子について上記の粒径を求め、この100個平均値を言う。

【0092】

着色画素のコントラストは、分散されている顔料の粒径を小さくすることで向上させることができる。粒径を小さくするには、顔料分散物の分散時間を調節することで達成できる。分散には、上記記載の公知の分散機を用いることができる。分散時間は好ましくは10~30時間であり、更に好ましくは18~30時間、最も好ましくは24~30時間である。分散時間が10時間未満であると、顔料粒径が大きく、顔料による偏光の解消が生じ、コントラストが低下することがある。一方、30時間を越えると、分散液の粘度が上昇し、塗布が困難になることがある。また、2色以上の着色画素のコントラストの差を600以内にするには、顔料粒径を調節して、所望のコントラストとすればよい。

【0093】

前記感光性樹脂層より形成されるカラーフィルタの各着色画素のコントラストは、2000以上が好ましく、より好ましくは2800以上、更に好ましくは3000以上であり、最も好ましくは3400以上である。カラーフィルタを構成する各着色画素のコントラストが2000以下だと、これを有する液晶表示装置の画像を観察すると、全体に白っぽい印象となり、見難く好ましくない。また、各着色画素のコントラストの差が、好ましくは600以内であり、より好ましくは410以内であり、更に好ましくは350以内、最も好ましくは200以内である。各着色画素のコントラストの差が600以内であると、黒表示時における各着色画素部からの光漏れ量が大きく相違しない為、黒表示の色バランスが良いため好ましい。

【0094】

本明細書において、「着色画素のコントラスト」とは、カラーフィルタを構成するR、G、Bについて、色毎に個別に評価されるコントラストを意味する。コントラストの測定方法は次の通りである。被測定物の両側に偏光板を重ねて、偏光板の偏光方向を互いに平行にした状態で、一方の偏光板の側からバックライトを当てて、他方の偏光板を通過した光の輝度Y1を測定する。次に偏光板を互いに直交させた状態で、一方の偏光板の側からバックライトを当てて、他方の偏光板を通過した光の輝度Y2を測定する。得られた測定値を用いて、コントラストはY1/Y2で算出される。尚、コントラスト測定に用いる偏光板は、該カラーフィルタを使用する液晶表示装置に用いる偏光板と同一のものとする。

【0095】

感光性樹脂層により形成されるカラーフィルタにおいては、表示ムラ（膜厚変動による色ムラ）を効果的に防止するという観点から、該着色樹脂組成物中に適切な界面活性剤を含有させることが好ましい。前記界面活性剤は、感光性樹脂組成物と混ざり合うものであ

10

20

30

40

50

れば使用可能である。本発明に用いる好ましい界面活性剤としては、特開2003-337424号公報[0090]~[0091]、特開2003-177522号公報[0092]~[0093]、特開2003-177523号公報[0094]~[0095]、特開2003-177521号公報[0096]~[0097]、特開2003-177519号公報[0098]~[0099]、特開2003-177520号公報[0100]~[0101]、特開平11-133600号公報の[0102]~[0103]、特開平6-16684号公報の発明として開示されている界面活性剤が好適なものとして挙げられる。より高い効果を得る為にはフッ素系界面活性剤、及び/又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤、又は、シリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましく、フッ素系界面活性剤が最も好ましい。フッ素系界面活性剤を用いる場合、該界面活性剤分子中のフッ素含有置換基のフッ素原子数は1~38が好ましく、5~25がより好ましく、7~20が最も好ましい。フッ素原子数が多すぎるとフッ素を含まない通常の溶媒に対する溶解性が落ちる点で好ましくない。フッ素原子数が少なすぎると、ムラの改善効果が得られない点で好ましくない。

10

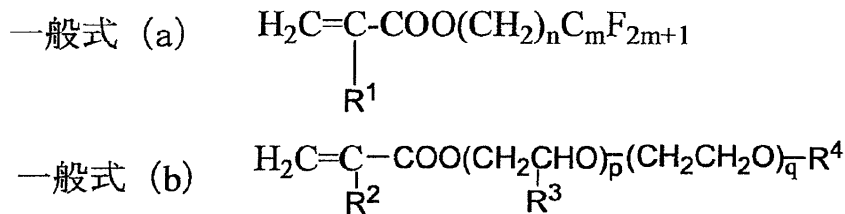
【0096】

特に好ましい界面活性剤として、下記一般式(a)及び、一般式(b)で表されるモノマーを含み、且つ一般式(a)/一般式(b)の質量比が20/80~60/40の共重合体を含有するものが挙げられる。

20

【0097】

【化20】



【0098】

式中、R¹、R²及びR³はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を示し、R⁴は水素原子または炭素数1~5のアルキル基を示す。nは1~18の整数、mは2~14の整数を示す。p、qは0~18の整数を示すが、p、qがいずれも同時に0になる場合は含まない。

30

【0099】

特に好ましい界面活性剤の一般式(a)で表されるモノマーをモノマー(a)、一般式(b)で表されるモノマーをモノマー(b)と記す。一般式(a)に示すC_mF_{2m+1}は、直鎖でも分岐鎖でもよい。mは2~14の整数を示し、好ましくは4~12の整数である。C_mF_{2m+1}の含有量は、モノマー(a)に対して20~70質量%が好ましく、特に好ましくは40~60質量%である。R₁は水素原子またはメチル基を示す。またnは1~18を示し、中でも2~10が好ましい。一般式(b)に示すR₂及びR₃は、各々独立に水素原子またはメチル基を示し、R₄は水素原子または炭素数が1~5のアルキル基を示す。p及びqは0~18の整数を示すが、p、qがいずれも0は含まない。p及びqは好ましくは2~8である。

40

【0100】

また、特に好ましい界面活性剤1分子中に含まれるモノマー(a)としては、互いに同じ構造のもので、上記定義範囲で異なる構造のものを用いてもよい。このことは、モノマー(b)についても同様である。

【0101】

特に好ましい界面活性剤の重量平均分子量Mwは、1000~40000が好ましく、更には5000~20000がより好ましい。界面活性剤は前記一般式(a)及び一般式

50

(b)で表されるモノマーを含み、且つ一般式(a)ノ一般式(b)の質量比が20/80~60/40の共重合体を含有することを特徴とする。特に好ましい界面活性剤100質量部は、モノマー(a)が20~60質量部、モノマー(b)が80~40質量部、及びその他の任意モノマーがその残りの質量部からなることが好ましく、更には、モノマー(a)が25~60質量部、モノマー(b)が60~40質量部、及びその他の任意モノマーがその残りの質量部からなることが好ましい。

【0102】

モノマー(a)及び(b)以外の共重合可能なモノマーとしては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、クロルスチレン、ビニル安息香酸、ビニルベンゼンスルホン酸ソーダ、アミノスチレン等のスチレン及びその誘導体、置換体、ブタジエン、イソプレン等のジエン類、アクリロニトリル、ビニルエーテル類、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、部分エステル化マレイン酸、スチレンスルホン酸無水マレイン酸、ケイ皮酸、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系単量体等が挙げられる。

【0103】

特に好ましい界面活性剤は、モノマー(a)、モノマー(b)等の共重合体であるが、そのモノマー配列は特に制限はなくランダムでも規則的、例えば、ブロックでもグラフトでもよい。更に、特に好ましい界面活性剤は、分子構造及び/又はモノマー組成の異なるものを2以上混合して用いることができる。

【0104】

前記界面活性剤の含有量としては、感光性樹脂層の層全固形分に対して0.01~10質量%が好ましく、特に0.1~7質量%が好ましい。界面活性剤は、特定構造の界面活性剤とエチレンオキシド基、及びポリプロピレンオキシド基とを所定量含有するもので、感光性樹脂層に特定範囲で含有することにより該感光性樹脂層を備えた液晶表示装置の表示ムラが改善される。全固形分に対して0.01質量%未満であると、表示ムラが改善されず、10質量%を超えると、表示ムラ改善の効果があまり現れない。上記の特に好ましい界面活性剤を前記感光性樹脂層中に含有させカラーフィルタを作製すると、表示ムラが改良される点で好ましい。

【0105】

好ましいフッ素系界面活性剤の具体例としては、特開2004-163610号公報の段落番号[0054]~[0063]に記載の化合物が挙げられる。また、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、又は、シリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)もしリコン系界面活性剤として用いることができる。本発明においては、一般式(a)で表されるモノマーを含まないフッ素系界面活性剤である、特開2004-331812号公報の段落番号[0046]~[0052]に記載の化合物を用いることも好ましい。

【0106】

[その他の層]

本発明の転写材料の、支持体と光学異方性層の間には、力学特性や凹凸追従性をコントロールするために熱可塑性樹脂層を形成することが好ましい。熱可塑性樹脂層に用いる成分としては、特開平5-72724号公報に記載されている有機高分子物質が好ましく、ヴィカーVicatt法(具体的にはアメリカ材料試験法エーエステーエムデーASTMD1235によるポリマー軟化点測定法)による軟化点が約80以下の有機高分子物質より選ばれることが特に好ましい。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、エチレンと酢酸ビニル或いはそのケン化物の様なエチレン共重合体、エチレ

10

20

30

40

50

ンとアクリル酸エステル或いはそのケン化物、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルと酢酸ビニル及びそのケン化物の様な塩化ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン共重合体、ポリスチレン、スチレンと(メタ)アクリル酸エステル或いはそのケン化物の様なスチレン共重合体、ポリビニルトルエン、ビニルトルエンと(メタ)アクリル酸エステル或いはそのケン化物の様なビニルトルエン共重合体、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸ブチルと酢酸ビニル等の(メタ)アクリル酸エステル共重合体、酢酸ビニル共重合体ナイロン、共重合ナイロン、N-アルコキシメチル化ナイロン、N-ジメチルアミノ化ナイロンの様なポリアミド樹脂等の有機高分子が挙げられる。

【0107】

本発明の転写材料においては、複数の塗布層の塗布時、及び塗布後の保存時における成分の混合を防止する目的から、中間層を設けることが好ましい。該中間層としては、特開平5-72724号公報に「分離層」として記載されている、酸素遮断機能のある酸素遮断膜を用いることが好ましく、この場合、露光時感度がアップし、露光機の時間負荷が減り、生産性が向上する。該酸素遮断膜としては、低い酸素透過性を示し、水又はアルカリ水溶液に分散又は溶解するものが好ましく、公知のものの中から適宜選択することができる。これらの内、特に好ましいのは、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンとの組み合わせである。

10

【0108】

前記熱可塑性樹脂層や前記中間層を、前記配向層と兼用することもできる。特に前記中間層に好ましく用いられるポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンは配向層としても有効であり、中間層と配向層を1層にすることが好ましい。

20

【0109】

樹脂層の上には、貯蔵の際の汚染や損傷から保護する為に薄い保護フィルムを設けることが好ましい。保護フィルムは仮支持体と同じか又は類似の材料からなってもよいが、樹脂層から容易に分離されねばならない。保護フィルム材料としては例えばシリコン紙、ポリオレフィンもしくはポリテトラフルオロエチレンシートが適当である。

【0110】

光学異方性層及び感光性樹脂層、および所望により形成される配向層、熱可塑性樹脂層及び中間層の各層は、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法(米国特許2681294号明細書)により、塗布により形成することができる。二以上の層を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2761791号、同2941898号、同3508947号、同3526528号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店(1973)に記載がある。

30

【0111】

[転写材料を用いたカラーフィルタ/光学異方性層の形成方法]

本発明の転写材料を基板上に転写する方法については特に制限されず、基板上に上記光学異方性層及び感光性樹脂層を同時に転写できれば特に方法は限定されない。例えば、フィルム状に形成した本発明の転写材料を、感光性樹脂層面を基板表面側にして、ラミネータを用いて加熱及び/又は加圧したローラー又は平板で圧着又は加熱圧着して、貼り付けることができる。具体的には、特開平7-110575号公報、特開平11-77942号公報、特開2000-334836号公報、特開2002-148794号公報に記載のラミネータ及びラミネート方法が挙げられるが、低異物の観点で、特開平7-110575号公報に記載の方法を用いるのが好ましい。その後、支持体は剥離してもよく、剥離によって露出した光学異方性層表面に、他の層、例えば電極層等を形成してもよい。

40

【0112】

本発明の転写材料を転写する被転写材料である基板としては、例えば、透明基板が用いられ、表面に酸化ケイ素皮膜を有するソーダガラス板、低膨張ガラス、ノンアルカリガラス、石英ガラス板等の公知のガラス板、或いは、プラスチックフィルム等を挙げることができる。被転写材料はまた透明支持体上にベタの光学異方性層等の層が設けられたもので

50

あってもよい。また、被転写材料は、予めカップリング処理を施しておくことにより、感光性樹脂層との密着を良好にすることができる。該カップリング処理としては、特開2000-39033号公報記載の方法が好適に用いられる。尚、特に限定されるわけではないが、基板の膜厚としては、700～1200 μm が一般的に好ましい。

【0113】

パターン状ではない光学異方性層を被転写材料上に形成する場合は全面露光し、カラーフィルタのようにパターンニングされた光学異方性層を形成する場合はパターン露光する。パターン露光は、被転写材料上に形成された感光性樹脂層の上方に所定のマスクを配置し、その後該マスクを介してマスク上方から露光してもよいし、レーザや電子線などを用いてマスクなしに決められた位置にフォーカスして露光してもよい。カラーフィルタの場合、現像によって、特定の着色樹脂層、例えば赤色(R)樹脂層と光学異方性層との積層体が、所定の位置に基板上に配置されたR色のパターンが形成される。緑色(G)樹脂層及び青色(B)樹脂層を有する転写材料をそれぞれ用いて同様の工程を実施することにより、カラーフィルタとそのRGBパターンと同一のパターンに形成された光学異方性層とを有する本発明の光学異方性層付きカラーフィルタを得ることができる。ここで、前記露光の光源としては、樹脂層を硬化しうる波長域の光(例えば、365nm、405nmなど)を照射できるものであれば適宜選定して用いることができる。具体的には、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等が挙げられる。露光量としては、通常5～200 mJ/cm^2 程度であり、好ましくは10～100 mJ/cm^2 程度である。

10

【0114】

また、露光後の現像工程に用いられる現像液としては特に制約はなく、特開平5-72724号公報に記載のものなど、公知の現像液を使用することができる。尚、現像液は樹脂層が溶解型の現像挙動をするものが好ましく、例えば、 $\text{pKa} = 7 \sim 13$ の化合物を0.05～5 mol/L の濃度で含むものが好ましいが、更に水と混和性を有する有機溶剤を少量添加してもよい。水と混和性を有する有機溶剤としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、 γ -カプロラクタム、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。該有機溶剤の濃度は0.1質量%～30質量%が好ましい。

20

また、上記現像液には、更に公知の界面活性剤を添加することができる。界面活性剤の濃度は0.01質量%～10質量%が好ましい。

30

【0115】

現像の方式としては、パドル現像、シャワー現像、シャワー&スピン現像、ディップ現像等、公知の方法を用いることができる。露光後の樹脂層に現像液をシャワーにより吹き付けることにより、未硬化部分を除去することができる。尚、現像の前に樹脂層の溶解性が低いアルカリ性の液をシャワーなどにより吹き付け、熱可塑性樹脂層、中間層などを除去しておくことが好ましい。また、現像の後に、洗浄剤などをシャワーにより吹き付け、ブラシなどで擦りながら、現像残渣を除去することが好ましい。洗浄液としては公知のものを使用できるが、(リン酸塩・珪酸塩・ノニオン界面活性剤・消泡剤・安定剤含有、商品名「T-SD1(富士写真フイルム(株)製)」、或いは、炭酸ナトリウム・フェノキシオキシエチレン系界面活性剤含有、商品名「T-SD2(富士写真フイルム(株)製)」)が好ましい。現像液の液温度は20～40 $^{\circ}\text{C}$ が好ましく、また、現像液のpHは8～13が好ましい。

40

【0116】

カラーフィルタの製造においては、特開平11-248921号公報、特許3255107号公報に記載のように、カラーフィルタを形成する着色樹脂組成物を重ねることで土台を形成し、その上に透明電極を形成し、更に必要に応じて分割配向用の突起を重ねるこ

50

とでスペーサを形成することが、コストダウンの観点で好ましい。

【実施例】

【0117】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、物質とその割合、操作等は本発明の趣旨から逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下の具体例に制限されるものではない。

【0118】

(熱可塑性樹脂層用塗布液CU-1の調製)

下記の組成物を調製し、孔径30 μ mのポリプロピレン製フィルタでろ過して、配向層用塗布液CU-1として用いた。

熱可塑性樹脂層用塗布液組成(%)

メチルメタクリレート / 2-エチルヘキシルアクリレート / ベンジルメタクリレート / メタクリル酸共重合体 (共重合組成比(モル比) = 55 / 30 / 10 / 5、重量平均分子量 = 10万、Tg 70)

5.89

スチレン / アクリル酸共重合体 (共重合組成比(モル比) = 65 / 35、重量平均分子量 = 1万、Tg 100)

13.74

BPE-500 (新中村化学工業(株)製)

9.20

メガファックF-780-F (大日本インキ化学工業(株)社製)

0.55

メタノール

11.22

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

6.43

メチルエチルケトン

52.97

【0119】

(中間層 / 配向層用塗布液AL-1の調製)

下記の組成物を調製し、孔径30 μ mのポリプロピレン製フィルタでろ過して、中間層 / 配向層用塗布液AL-1として用いた。

中間層 / 配向層用塗布液組成(%)

ポリビニルアルコール (PVA205、クラレ(株)製)

3.21

ポリビニルピロリドン (Luvitec K30、BASF社製)

1.48

蒸留水

52.1

メタノール

43.21

【0120】

(光学異方性層用塗布液LC-R1とLC-R2の調製)

下記の組成物を調製後、孔径0.2 μ mのポリプロピレン製フィルタでろ過して、光学異方性層用塗布液LC-R1及びLC-R2として用いた。

LC-1-1はTetrahedron Lett.誌、第43巻、6793頁(2002)に記載の方法準じて合成した。LC-1-2はEP1388538A1, page 21に記載の方法により合成した。

LC-R1光学異方性層用塗布液組成(%)

棒状液晶 (Paliocolor LC242, BASFジャパン) 28.6

カイラル剤 (Paliocolor LC756, BASFジャパン)

10

20

30

40

50

	3 . 4 0
4 , 4 ' - アゾキシジアニソール	0 . 5 2
スチレンボロン酸	0 . 0 2
水平配向剤 (L C - 1 - 1)	0 . 1 0
光重合開始剤 (L C - 1 - 2)	1 . 3 6
メチルエチルケトン	6 6 . 0
【 0 1 2 1 】	

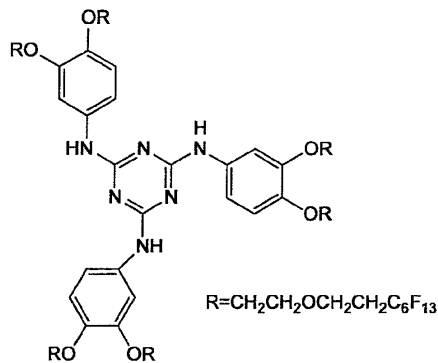
L C - R 2 光学異方性層用塗布液組成 (%)

10

棒状液晶 (P a l i o c o l o r L C 2 4 2 , B A S F ジャパン)	3 6 . 8
水平配向剤 (L C - 1 - 1)	0 . 1 2
光重合開始剤 (L C - 1 - 2)	1 . 5 3
メチルエチルケトン	6 1 . 5 5

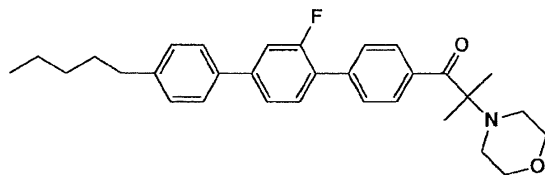
【 0 1 2 2 】

【 化 2 1 】



20

(L C - 1 - 1)



30

(L C - 1 - 2)

【 0 1 2 3 】

(光学異方性層用塗布液 L C - G 1 と L C - G 2 の調製)

下記の組成物を調製後、孔径 0 . 2 μ m のポリプロピレン製フィルタでろ過して、光学異方性層用塗布液 L C - G 1 及び L C - G 2 として用いた。

L C - G 1 光学異方性層用塗布液組成 (%)

40

棒状液晶 (P a l i o c o l o r L C 2 4 2 , B A S F ジャパン)	2 8 . 3 6
カイラル剤 (P a l i o c o l o r L C 7 5 6 , B A S F ジャパン)	
	3 . 3 4
4 , 4 ' - アゾキシジアニソール	0 . 2 7
スチレンボロン酸	0 . 0 2
水平配向剤 (L C - 1 - 1)	0 . 1 0
光重合開始剤 (L C - 1 - 2)	1 . 3 4
メチルエチルケトン	6 6 . 5 7
【 0 1 2 4 】	

50

LC - G 2 光学異方性層用塗布液組成 (%)

棒状液晶 (Paliocolor LC242, BASF ジャパン)	31.9
水平配向剤 (LC - 1 - 1)	0.10
光重合開始剤 (LC - 1 - 2)	1.33
メチルエチルケトン	66.67

【0125】

(光学異方性層用塗布液 LC - B 1 と LC - B 2 の調製)

下記の組成物を調製後、孔径 0.2 μm のポリプロピレン製フィルタでろ過して、光学異方性層用塗布液 LC - B 1 及び LC - B 2 として用いた。 10

LC - B 1 光学異方性層用塗布液組成 (%)

棒状液晶 (Paliocolor LC242, BASF ジャパン)	28.70
カイラル剤 (Paliocolor LC756, BASF ジャパン)	3.36
4,4'-アゾキシジアニソール	0.03
スチレンボロン酸	0.02
水平配向剤 (LC - 1 - 1)	0.10
光重合開始剤 (LC - 1 - 2)	1.34
メチルエチルケトン	66.45

【0126】

LC - B 2 光学異方性層用塗布液組成 (%)

棒状液晶 (Paliocolor LC242, BASF ジャパン)	27.0
水平配向剤 (LC - 1 - 1)	0.08
光重合開始剤 (LC - 1 - 2)	1.13
メチルエチルケトン	71.79

【0127】

(光学異方性層用塗布液 LC - 1 の調製)

下記の組成物を調製後、孔径 0.2 μm のポリプロピレン製フィルタでろ過して、光学異方性層用塗布液 LC - 1 として用いた。

LC - 1 光学異方性層用塗布液組成 (%)

棒状液晶 (Paliocolor LC242, BASF ジャパン)	28.38
カイラル剤 (Paliocolor LC756, BASF ジャパン)	3.34
4,4'-アゾキシジアニソール	0.27
水平配向剤 (LC - 1 - 1)	0.10
光重合開始剤 (LC - 1 - 2)	1.34
メチルエチルケトン	66.57

【0128】

(光学異方性層用塗布液 LC - 2 の調製)

下記の組成物を調製後、孔径 0.2 μm のポリプロピレン製フィルタでろ過して、光学異方性層用塗布液 LC - 2 として用いた。LC - 2 - 1 は特開平 2001 - 166147 50

号公報に記載の方法で合成した。LC-2-2は、市販のヒドロキシエチルメタクリレート、アクリル酸、および、M5610（ダイキン工業（株）製）をそれぞれ重量比15/5/80でメチルエチルケトンに溶解（濃度40%）し、重合開始剤としてV-601（和光純薬（株）製）を用いて重合する事で合成した。LC-2-3はまず、過剰のヒドロキノン（和光純薬（株）製）にオクチルオキシ安息香酸（関東化学（株）製）を混合酸無水物法により導入し、モノアシルフェノール体を得た。次いで、p-ヒドロキシ安息香酸メチルを炭酸エチレンでヒドロキシエチル化、エステルの加水分解さらに、臭化水素酸によるブロム化で、2-ブromoエチルオキシ安息香酸を合成した。これら2種の化合物を混合酸無水物法によるエステル化でジエステル体とした後、ジメチルアミノピリジンで4級化することによって、オニウム塩であるLC-2-3を合成した。

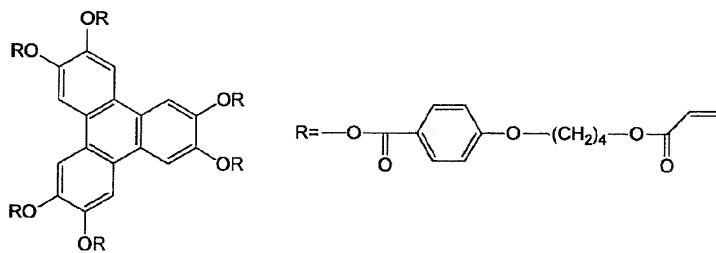
10

LC-2 光学異方性層用塗布液組成（質量%）

円盤状液晶性化合物（LC-2-1）	30.0	
エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート （V#360、大阪有機化学（株）製）	3.3	
光重合開始剤 （イルガキュア907、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）	1.0	
増感剤（カヤキュアDET X、日本化薬（株）製）	0.33	
空気界面側垂直配向剤（LC-2-2）	0.12	20
配向層側垂直配向剤（LC-2-3）	0.15	
メチルエチルケトン	65.1	

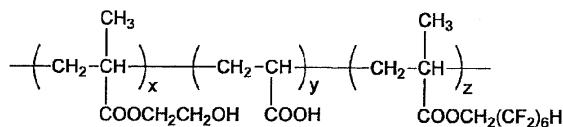
【0129】

【化22】



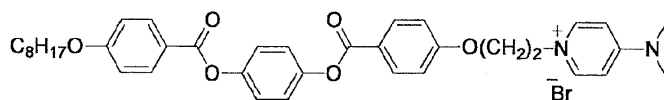
(LC-2-1)

30



x/y/z = 15/05/80 Mw=19000

(LC-2-2)



(LC-2-3)

40

【0130】

（感光性樹脂層用塗布液PP-1の調製）

下記の組成物を調製後、孔径0.2 μmのポリプロピレン製フィルタでろ過して、感光性樹脂層用塗布液PP-1として用いた。

感光性樹脂層用塗布液組成（質量%）

ベンジルメタクリレート/メタクリル酸 = 72/28モル比のランダム共重合物

50

(重量平均分子量 3.7 万)	5.0	
ベンジルメタクリレート / メタクリル酸 = 78 / 22 モル比のランダム共重合物		
(重量平均分子量 4.0 万)	2.45	
KAYARAD DPHA (日本化薬 (株) 製)	3.2	
ラジカル重合開始剤		
(イルガキュア 907、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製)	0.75	
増感剤 (カヤキュア DETX、日本化薬 (株) 製)	0.25	
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	27.0	
メチルエチルケトン	53.0	
シクロヘキサノン	9.2	10
メガファック F-176PF (大日本インキ化学工業 (株) 製)	0.05	

【0131】

以下に感光性樹脂層用塗布液の作製方法を説明する。表 1 にそれぞれの感光性樹脂層用塗布液の組成を示す。

【0132】

【表 1】

(質量%)	PP-K1	PP-R1	PP-G1	PP-B1
K 顔料分散物	2.5	—	—	—
R 顔料分散物-1		4.4		
R 顔料分散物-2		5.0		
G 顔料分散物		—	2.4	—
CFエロー EX3393 (御国色素 (株) 製)	—	—	1.3	—
CFブルー EX3357 (御国色素 (株) 製)	—	—	—	7.2
CFブルー EX3383 (御国色素 (株) 製)	—	—	—	1.3
プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート (PGMEA)	8.0	7.6	2.9	2.3
メチルエチルケトン	53.494	37.412	25.115	35.78
シクロヘキサノン	—	—	1.3	—
バインダ 1	9.1	—	3.0	—
バインダ 2	—	0.8	—	—
バインダ 3	—	—	—	1.7
DPHA 溶液	4.2	4.4	4.3	3.8
2-トリクロロメチル-5- (p-スチリルメチル) 1, 3, 4- オキサジアゾール	—	0.14	0.15	0.15
2, 4-ビス (トリクロロメチル) - 6- [4- (N, N- ジエトキシカルボニルメチル) -3- プロモフェニル] -s-トリアジン	0.160	0.058	0.060	—
フェノチアジン	—	0.010	0.005	0.020
ハイドロキノンモノメチルエーテル	0.002	—	—	—
HIPLAAD ED152 (楠本化成 (株) 製)	—	0.52	—	—
メガファック F-176PF (大日本 インキ (株) 製)	0.044	0.060	0.070	0.050

【0133】

表 1 中の組成物は以下の通り。

[K 顔料分散物組成]

K 顔料分散物組成 (%)

カーボンブラック (デグッサ社製、Special Black 250)

10

20

30

40

50

	1 3 . 1	
5 - [3 - オキソ - 2 - [4 - [3 , 5 - ビス (3 - ジエチルアミノプロピルアミノカルボニル) フェニル] アミノカルボニル] フェニルアゾ] - ブチロイルアミノベンズイミダゾロン		
	0 . 6 5	
ベンジルメタクリレート / メタクリル酸 = 7 2 / 2 8 モル比のランダム共重合物 (重量平均分子量 3 . 7 万)	6 . 7 2	
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	7 9 . 5 3	
 【 0 1 3 4 】		10
[R 顔料分散物 - 1 組成]		
R 顔料分散物 - 1 組成 (%)		
C . I . ピグメント・レッド 2 5 4	8 . 0	
5 - [3 - オキソ - 2 - [4 - [3 , 5 - ビス (3 - ジエチルアミノプロピルアミノカルボニル) フェニル] アミノカルボニル] フェニルアゾ] - ブチロイルアミノベンズイミダゾロン	0 . 8	
ベンジルメタクリレート / メタクリル酸 = 7 2 / 2 8 モル比のランダム共重合物、 (重量平均分子量 3 . 7 万)	8 . 0	20
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	8 3 . 2	
 【 0 1 3 5 】		
[R 顔料分散物 - 2 組成]		
R 顔料分散物 - 2 組成 (%)		
C . I . ピグメント・レッド 1 7 7	1 8 . 0	
ベンジルメタクリレート / メタクリル酸 = 7 2 / 2 8 モル比のランダム共重合物、 (重量平均分子量 3 . 7 万)	1 2 . 0	30
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	7 0 . 0	
 【 0 1 3 6 】		
[G 顔料分散物組成]		
G 顔料分散物組成 (%)		
C . I . ピグメント・グリーン 3 6	1 8 . 0	
ベンジルメタクリレート / メタクリル酸 = 7 2 / 2 8 モル比のランダム共重合物、 (重量平均分子量 3 . 7 万)	1 2 . 0	40
シクロヘキサノン	3 5 . 0	
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	3 5 . 0	
 【 0 1 3 7 】		
[バインダ 1 組成]		
バインダ 1 組成 (%)		
ベンジルメタクリレート / メタクリル酸 = 7 8 / 2 2 モル比のランダム共重合物 (重量平均分子量 4 万)	2 7 . 0	50

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 73.0

【0138】

[バインダ2組成]

バインダ2組成 (%)

ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/メチルメタクリレート =
38 / 25 / 37モル比のランダム共重合体 (重量平均分子量3万) 27.0
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 73.0

10

【0139】

[バインダ3組成]

バインダ3組成 (%)

ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/メチルメタクリレート =
36 / 22 / 42モル比のランダム共重合体 (重量平均分子量3万) 27.0
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 73.0

20

【0140】

[DPHA組成]

DPHA溶液組成 (%)

KAYARAD DPHA (日本化薬(株)製) 76.0
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 24.0

【0141】

(感光性樹脂層用塗布液PP-K1の調製)

30

感光性樹脂層用塗布液PP-K1は、まず表1に記載の量のK顔料分散物、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートをはかり取り、温度24 (±2)で混合して150rpm10分間攪拌し、次いで、表1に記載の量のメチルエチルケトン、バインダ1、ヒドロキノンモノメチルエーテル、DPHA溶液、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[4-(N,N-ジエトキシカルボニルメチル)-3-プロモフェニル]-s-トリアジン、メガファックF-176PFをはかり取り、温度25 (±2)でこの順に添加して、温度40 (±2)で150rpm30分間攪拌することによって得られた。

【0142】

(感光性樹脂層用塗布液PP-R1の調製)

40

感光性樹脂層用塗布液PP-R1は、まず表1に記載の量のR顔料分散物-1、R顔料分散物-2、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートをはかり取り、温度24 (±2)で混合して150rpmで10分間攪拌し、次いで、表1に記載の量のメチルエチルケトン、バインダ2、DPHA溶液、2-トリクロロメチル-5-(p-スチリルスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[4-(N,N-ジエトキシカルボニルメチル)-3-プロモフェニル]-s-トリアジン、フェノチアジンをはかり取り、温度24 (±2)でこの順に添加して150rpm10分間攪拌し、次いで、表1に記載の量のED152をはかり取り、温度24 (±2)で混合して150rpm20分間攪拌し、更に、表1に記載の量のメガファックF-176PFをはかり取り、温度24 (±2)で添加して30rpm30分間攪

50

拌し、ナイロンメッシュ#200で濾過することによって得られた。

【0143】

(感光性樹脂層用塗布液PP-G1の調製)

感光性樹脂層用塗布液PP-G1は、まず表1に記載の量のG顔料分散物、CFエローEX3393、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートをはかり取り、温度24(±2)で混合して150rpm10分間攪拌し、次いで、表1に記載の量のメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、バインダ1、DPHA溶液、2-トリクロロメチル-5-(p-スチリルスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[4-(N,N-ジエトキシカルボニルメチル)-3-プロモフェニル]-s-トリアジン、フェノチアジンをはかり取り、温度24(±2)でこの順に添加して150rpm30分間攪拌し、更に、表1に記載の量のメガファックF-176PFをはかり取り、温度24(±2)で添加して30rpm5分間攪拌し、ナイロンメッシュ#200で濾過することによって得られた。

10

【0144】

(感光性樹脂層用塗布液PP-B1の調製)

感光性樹脂層用塗布液PP-B1は、まず表1に記載の量のCFブルーEX3357、CFブルーEX3383、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートをはかり取り、温度24(±2)で混合して150rpm10分間攪拌し、次いで、表1に記載の量のメチルエチルケトン、バインダ3、DPHA溶液、2-トリクロロメチル-5-(p-スチリルスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、フェノチアジンをはかり取り、温度25(±2)でこの順に添加して、温度40(±2)で150rpm30分間攪拌し、更に、表1に記載の量のメガファックF-176PFをはかり取り、温度24(±2)で添加して30rpm5分間攪拌し、ナイロンメッシュ#200で濾過することによって得られた。

20

【0145】

(ブラックマトリクス用感光性樹脂転写材料の作製)

厚さ75μmのロール状ポリエチレンテレフタレートフィルム仮支持体の上に、スリット状ノズルを用いて、熱可塑性樹脂層用塗布液CU-1を塗布、乾燥させた。次に、中間層/配向層用塗布液AL-1を塗布、乾燥させた。更に、感光性樹脂組成物PP-K1を塗布、乾燥させ、該仮支持体の上に乾燥膜厚が14.6μmの熱可塑性樹脂層と、乾燥膜厚が1.6μmの中間層と、乾燥膜厚が2.4μmの感光性樹脂層を設け、保護フィルム(厚さ12μmポリプロピレンフィルム)を圧着した。こうして仮支持体と熱可塑性樹脂層と中間層(酸素遮断膜)とブラック(K)の感光性樹脂層とが一体となったブラックマトリクス用感光性樹脂転写材料K-1を作製した。

30

【0146】

(偏光UV照射装置POLUV-1)

UV光源として350~400nmに強い発光スペクトルを有するD-Bulbを搭載したマイクロウェーブ発光方式の紫外線照射装置(Light Hammer 10、240W/cm、Fusion UV Systems社製)を用い、照射面から3cm離れた位置に、ワイヤグリッド偏光フィルタ(ProFlux PPL02(高透過率タイプ)、Moxtek社製)を設置して偏光UV照射装置を作製した。この装置の最大照度は400mW/cm²であった。

40

【0147】

(実施例1の転写材料の作製)

厚さ75μmのロール状ポリエチレンテレフタレートフィルム仮支持体の上に、スリット状ノズルを用いて、熱可塑性樹脂層用塗布液CU-1を塗布、乾燥させた。次に、中間層/配向層用塗布液AL-1を塗布、乾燥させた。熱可塑性樹脂層の膜厚は14.6μm、配向層は1.6μmであった。続いて、形成した配向層をラビング処理した後、その上に光学異方性層用塗布液LC-1を#6のワイヤーバーコータで塗布し、膜面温度が952分間加熱乾燥熟成して均一な液晶相を有する層を形成した。さらに熟成後直ちにこの

50

層に対して、酸素濃度 0.3% 以下の窒素雰囲気下において、POLUV-1 を用いて偏光板の透過軸が透明支持体の TD 方向となるようにして偏光 UV を照射（照度 200 mW/cm²、照射量 200 mJ/cm²）して光学異方層を固定化し、厚さ 2.75 μm の光学異方性層を形成した。最後に、感光性樹脂組成物 PP-1 を塗布、乾燥させ、本発明の実施例 1 である感光性樹脂転写材料を作製した。

【0148】

（RGB 用感光性樹脂転写材料の作製）

厚さ 75 μm のポリエチレンテレフタレートロールフィルム仮支持体の上に、スリット状ノズルを用いて、熱可塑性樹脂層用塗布液 CU-1 を塗布、乾燥させた。次に、配向層用塗布液 AL-1 を塗布、乾燥させた。熱可塑性樹脂層の膜厚は 14.6 μm、配向層は 1.6 μm であった。続いて、形成した配向層をラビング処理した後、その上に光学異方性層用塗布液 LC-R1 を #6 のワイヤーバーコータで塗布し、膜面温度が 95℃ 2 分間加熱乾燥熟成して均一な液晶相を有する層を形成した。さらに熟成後直ちにこの層に対して、酸素濃度 0.3% 以下の窒素雰囲気下において、POLUV-1 を用いて偏光板の透過軸が透明支持体の TD 方向となるようにして偏光 UV を照射（照度 200 mW/cm²、照射量 200 mJ/cm²）して光学異方層を固定化し、厚さ 2.8 μm の光学異方性層を形成した。最後に、感光性樹脂組成物 PP-R1 を塗布、乾燥させ、厚さ 2.0 μm の感光性樹脂層を形成し、本発明の実施例 2 である R 用感光性樹脂転写材料 R-1 を作製した。

G、B についても、PP-R1 の代わりに PP-G1、PP-B1 を使い、光学異方性層塗布のバーをそれぞれ #6、#5 にして LC-G1、LC-B1 を塗布した以外は同様にして、それぞれ実施例 3、4 である G 用、B 用感光性樹脂層 G-1、B-1 を形成した。G-1、B-1 の光学異方性層はそれぞれ 2.75 μm、2.3 μm であった。

【0149】

（実施例 5 の転写材料の作製）

光学異方性層塗布液として LC-2 を #3.4 のワイヤーバーコータで塗布、125℃ 3 分間加熱乾燥熟成して均一な液晶相を有する層を形成した後、空気下にて 160 W/cm の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度 400 mW/cm²、照射量 300 mJ/cm² の紫外線を照射して光学異方性層を固定化して、厚さ 1.6 μm の光学異方性層を形成した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 5 の IPS モード用転写材料を作製した。

【0150】

（実施例 8～10 の反射 RGB 用感光性樹脂転写材料の作製）

反射部に用いる光学異方性として、いわゆる A-plate と呼ばれるものを作製した。具体的には、厚さ 75 μm のポリエチレンテレフタレートロールフィルム仮支持体の上に、スリット状ノズルを用いて、熱可塑性樹脂層用塗布液 CU-1 を塗布、乾燥させた。次に、配向層用塗布液 AL-1 を塗布、乾燥させた。熱可塑性樹脂層の膜厚は 14.6 μm、配向層は 1.6 μm であった。続いて、形成した配向層をラビング処理した後、その上に光学異方性層用塗布液 LC-R2 を #2 のワイヤーバーコータで塗布し、膜面温度が 95℃ 2 分間加熱乾燥熟成して均一な液晶相を有する層を形成した。さらに熟成後直ちにこの層に対して、酸素濃度 0.3% 以下の窒素雰囲気下において、POLUV-1 を用いて偏光板の透過軸が透明支持体の TD 方向となるようにして UV を照射（照度 1000 mW/cm²、照射量 700 mJ/cm²）して光学異方層を固定化し、厚さ 1.7 μm の光学異方性層を形成した。最後に、感光性樹脂組成物 PP-R1 を塗布、乾燥させ、厚さ 1.1 μm の感光性樹脂層を形成し、本発明の実施例 8 である反射 R 用感光性樹脂転写材料 R-2 を作製した。

G、B についても、PP-R1 の代わりに PP-G1、PP-B1 を使い、光学異方性層用塗布液 LC-G2、LC-B2 を塗布した以外は同様にして、それぞれ実施例 9、10 である反射 G 用感光性樹脂層 G-2、及び反射 B 用感光性樹脂層 B-2 を形成した。G-2、B-2 の光学異方性層厚さは、それぞれ 1.4 μm、1.1 μm、感光性樹脂層厚

さは、それぞれ $1.2 \mu\text{m}$ 、 $1.3 \mu\text{m}$ であった。

【0151】

(位相差測定)

ファイバ型分光計を用いた平行ニコル法により、任意の波長における正面レターデーション $Re(0)$ および遅相軸を回転軸として ± 40 度サンプルを傾斜させたときのレターデーション $Re(40)$ 、 $Re(-40)$ を測定した。R、G、B に対してはそれぞれ 611 nm 、 545 nm 、 435 nm のレターデーションを測定した。本発明の光学異方性層の位相差は、あらかじめ測定したカラーフィルタの透過率データで較正を行うことにより、ガラスにベタ転写した転写材料のうち位相差を有する光学異方性層の位相差のみを求めた。実施例 1～5 及び 8～10 の位相差測定結果を表 2 に示す。

10

【0152】

【表 2】

試料	Re	Re(40)	Re(-40)
実施例 1	33.0	67.1	67.3
実施例 2	19.1	50.3	50.4
実施例 3	33.6	67.3	67.8
実施例 4	48.2	86.4	86.1
実施例 5	130.0	119.8	119.2
実施例 8	152.5	149.0	149.2
実施例 9	137.5	130.8	130.2
実施例 10	112.5	104.5	104.1

20

【0153】

(カラーフィルタ 1 の作製)

次の方法によりカラーフィルタ 1 を作製した。

30

- ブラック (K) 画像の形成 -

無アルカリガラス基板を、25 に調整したガラス洗浄剤液をシャワーにより 20 秒間吹き付けながらナイロン毛を有する回転ブラシで洗浄し、純水シャワー洗浄後、シランカップリング液 (N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン 0.3% 水溶液、商品名: KBM-603、信越化学) をシャワーにより 20 秒間吹き付け、純水シャワー洗浄した。この基板を基板予備加熱装置で 100 2 分間加熱した。

前記実施例 1 の転写材料をラミネータ ((株) 日立インダストリーズ製 (Lamic II 型)) を用い、前記 100 で 2 分間加熱した基板に、ゴムローラー温度 130、線圧 100 N/cm、搬送速度 2.2 m/分でラミネートし、保護フィルムを剥離後、超高压水銀灯にて露光量 50 mJ/cm^2 で全面露光し、さらに 240 で 2 時間バークして本

40

発明の VA-LCD 用ガラス基板を作製した。

次いで、FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT No. 44 (1999) の 25 頁に記載のトランサーシステム (富士写真フイルム (株) 製) を用い、前記ガラス基板上にブラックマトリクスおよび R、G、B のカラーフィルタ 1 を形成した。

【0154】

(カラーフィルタ 2 の作製)

次の方法によりカラーフィルタ 2 を作製した。

- ブラック (K) 画像の形成 -

無アルカリガラス基板を、25 に調整したガラス洗浄剤液をシャワーにより 20 秒間

50

吹き付けながらナイロン毛を有する回転ブラシで洗浄し、純水シャワー洗浄後、シランカップリング液（N - （アミノエチル） - アミノプロピルトリメトキシシラン 0.3% 水溶液、商品名：K B M - 6 0 3、信越化学）をシャワーにより20秒間吹き付け、純水シャワー洗浄した。この基板を基板予備加熱装置で100 - 2分間加熱した。

前記感光性樹脂転写材料K - 1の保護フィルムを剥離後、ラミネータ（（株）日立インダストリーズ製（L a m i c II型））を用い、前記100 - で2分間加熱した基板に、ゴムローラー温度130 - 、線圧100 N / c m、搬送速度2.2 m / 分でラミネートした。

保護フィルムを剥離後、超高圧水銀灯を有するプロキシミティー型露光機（日立電子エンジニアリング株式会社製）で、基板とマスク（画像パターンを有す石英露光マスク）を垂直に立てた状態で、露光マスク面と該感光性樹脂層の間の距離を200 μ mに設定し、露光量70 m J / c m²でパターン露光した。

10

次に、トリエタノールアミン系現像液（2.5%のトリエタノールアミン含有、ノニオン界面活性剤含有、ポリプロピレン系消泡剤含有、商品名：T - P D 1、富士写真フィルム（株）製）にて30 - 50秒、フラットノズル圧力0.04 M P aでシャワー現像し熱可塑性樹脂層と酸素遮断膜を除去した。

引き続き炭酸Na系現像液（0.06 m o l / Lの炭酸水素ナトリウム、同濃度の炭酸ナトリウム、1%のジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アニオン界面活性剤、消泡剤、安定剤含有、商品名：T - C D 1、富士写真フィルム（株）製）を用い、コーン型ノズル圧力0.15 M P aでシャワー現像し感光性樹脂層を現像しパターンニング画素を得た。

20

引き続き洗浄剤（燐酸塩・珪酸塩・ノニオン界面活性剤・消泡剤・安定剤含有、商品名「T - S D 1（富士写真フィルム（株）製）」を用い、コーン型ノズル圧力0.02 M P aでシャワーとナイロン毛を有す回転ブラシにより残渣除去を行い、ブラック（K）の画像を得た。その後更に、該基板に対して該樹脂層の側から超高圧水銀灯で500 m J / c m²の光でポスト露光後、220 - 、15分間熱処理した。

このKの画像を形成した基板を再び、前記のようにブラシで洗浄し、純水シャワー洗浄後、シランカップリング液は使用せずに、基板予備加熱装置により100 - 2分間加熱した。

【0155】

30

- レッド（R）画素の形成 -

前記感光性樹脂転写材料R - 1を用い、ブラック（K）画像を形成した基板の上に、前記感光性樹脂転写材料K - 1と同様の工程で、レッド（R）の画素と、28 x 28 μ mの角形のレッド（R）パターンを形成した。但し露光量は40 m J / c m²とした。このRの画素を形成した基板を再び、前記のようにブラシで洗浄し、純水シャワー洗浄後、シランカップリング液は使用せずに、基板予備加熱装置により100 - 2分間加熱した。

【0156】

- グリーン（G）画素の形成 -

前記感光性樹脂転写材料G - 1を用い、前記レッド（R）画素を形成した基板の上に、前記感光性樹脂転写材料K - 1と同様の工程で、グリーン（G）の画素と、前記レッド（R）パターン上にレッド（R）パターン全体を覆うようにグリーン（G）パターンを形成した。但し露光量は40 m J / c m²とした。RとGの画像を形成した基板を再び、前記のようにブラシで洗浄し、純水シャワー洗浄後、シランカップリング液は使用せずに、基板予備加熱装置により100 - 2分間加熱した。

40

【0157】

- ブルー（B）画素の形成 -

前記感光性樹脂転写材料B - 1を用い、前記レッド（R）画素とグリーン（G）画素を形成した基板の上に、前記感光性樹脂転写材料K 1と同様の工程で、ブルー（B）の画素を得た。但し露光量は30 m J / c m²とした。このR、G及びBの画素を形成した基板を再び、前記のようにブラシで洗浄し、純水シャワー洗浄後、シランカップリング液は使用

50

せずに、基板予備加熱装置により100 2分間加熱した。このR、G、B及びKの画像を形成した基板を240 で50分間ベークして、目的のカラーフィルタ2を作製した。

【0158】

(透明電極の形成)

上で作製したカラーフィルタ1および2の上にそれぞれ透明電極膜をITOのスパッタリングにより形成した。

【0159】

(突起用感光性転写材料の作製)

厚さ75 μmのポリエチレンテレフタレートフィルム仮支持体上に熱可塑性樹脂層用塗布液CU-1を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が15 μmの熱可塑性樹脂層を設けた。

次に、前記熱可塑性樹脂層上に中間層/配向層用塗布液AL-1を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が1.6 μmの中間層を設けた。

前記中間層上に、下記の処方からなる塗布液を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が2.0 μmの液晶配向制御用突起用感光性樹脂層を設けた。

突起用塗布液組成(%)

FH-2413F(富士フィルムエレクトロマテリアルズ(株)製) 53.3

メチルエチルケトン 46.66

メガファックF-176PF 0.04

更に、前記感光性樹脂層表面に厚さ12 μmのポリプロピレン製のフィルムをカバーフィルムとして貼り付け、仮支持体上に、熱可塑性樹脂層、中間層、感光性樹脂層、カバーフィルムがこの順に積層された転写材料を作製した。

【0160】

(突起の形成)

上で作製した突起用転写材料からカバーフィルムを剥がし、その感光性樹脂層の表面と前記カラーフィルタ1および2の上にそれぞれ透明電極膜を設けたもののITO膜が設けられた側の表面とを重ね合わせ、ラミネータ((株)日立インダストリイズ製(Lamic II型))を用いて、線圧100N/cm、温度130、搬送速度2.2m/分の条件下で貼り合わせた。その後、転写材料の仮支持体のみを熱可塑性樹脂層との界面で剥離し、除去した。この状態では、カラーフィルタ側基板上に、感光性樹脂層、中間層、熱可塑性樹脂層がこの順に積層されている。

次に、最外層である熱可塑性樹脂層の上方に、フォトマスクが感光性樹脂層の表面から100 μmの距離となるようにプロキシミティー露光機を配置し、該フォトマスクを介して超高圧水銀灯により照射エネルギー70mJ/cm²でプロキシミティー露光した。その後、1%トリエタノールアミン水溶液を、シャワー式現像装置にて30 で30秒間基板に噴霧して、熱可塑性樹脂層及び中間層を溶解除去した。この段階では、感光性樹脂層は実質的に現像されていなかった。

続いて、0.085mol/Lの炭酸ナトリウムと0.085mol/Lの炭酸水素ナトリウムと1%のジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム水溶液を、シャワー式現像装置にて33 30秒間基板に噴霧しながら現像し、感光性樹脂層の不要部(未硬化部)を現像除去した。すると、カラーフィルタ側基板上に、所望の形状にバターニングされた感光性樹脂層よりなる突起が形成された。次いで、該突起が形成されたカラーフィルタ側基板を240 下で50分間ベークすることにより、カラーフィルタ側基板上に、高さ1.5 μm、縦断面形状が蒲鉾様の液晶配向制御用突起を形成することができた。

【0161】

(配向層の形成)

更にその上にポリイミドの配向膜を設けた。カラーフィルタの画素群の周囲に設けられたブラックマトリックスの外枠に相当する位置に、スペーサ粒子を含有するエポキシ樹脂

10

20

30

40

50

のシール剤を印刷し、カラーフィルタ基板を対向基板（ガラス基板にTF T層を設けたもの）と10kg/cmの圧力で貼り合わせた。次いで、貼り合わされたガラス基板を150、90分間で熱処理し、シール剤を硬化させ、2枚のガラス基板の積層体を得た。このガラス基板積層体を真空下で脱気し、その後大気圧に戻して2枚のガラス基板の間隙に液晶を注入し、液晶セルを得た。この液晶セルの両面に、（株）サンリツ製の偏光板HLC2-2518を貼り付けた。

【0162】

（実施例のVA-LCDの作製）

カラー液晶表示装置用冷陰極管バックライトとしては、BaMg₂Al₁₆O₂₇:Eu, Mnと、LaPO₄:Ce, Tbとを重量比50:50で混合した蛍光体を緑色（G）、Y₂O₃:Euを赤色（R）、BaMgAl₁₀O₁₇:Euを青色（B）として、任意の色調を持つ白色の三波長蛍光ランプを作製した。このバックライト上に上記偏光板を付与した液晶セルを設置し、実施例6（カラーフィルタ1を含む）および実施例7（カラーフィルタ2を含む）のVA-LCDを作製した。

10

【0163】

（比較例のVA-LCDの作製）

転写材料に光学異方性層がなく、代わりに下側偏光板の液晶セル側の保護フィルム上に、AL-1とLC-G1を用いてG-1の光学異方性層を作製したのと同様の方法によって2.75μmの光学異方性層を形成した以外は実施例6と同様にして、比較例1のVA-LCDを作製した。

20

【0164】

（VA-LCDの評価）

作製した実施例6及び比較例1の液晶表示装置の黒表示（電圧無印加）時におけるLCDの特にコーナーにおける光漏れについて、まず室温条件にて目視観察した後、40、90%RHの恒温恒湿条件にて48時間静置した後、再び観察した。結果を表3に示す。

【0165】

【表3】

試料	目視評価結果
実施例6	黒表示はほとんど変化がなく、コーナーに顕著な光漏れは見られなかった。
比較例1	全体的にはほとんど変化がないが、コーナーにごくわずかな光漏れが観察された。

30

【0166】

（VA-LCDの評価）

作製した液晶表示装置の視野角特性を視野角測定装置（EZ Contrast 160D、ELDIM社製）で測定した。実施例7及び比較例1について、黒表示（電圧無印加）時におけるLCD正面より右方向、右上45度方向、上方向に0~80度だけ視野角を変化させたときのxy色度図上における色変化を図4に、特に右斜め上45度方向について目視で評価した結果を表4に示す。

40

【0167】

【表 4】

試料	目視評価結果
実施例 7	良好なコントラスト視野角特性で、黒表示時の色ズレもほとんど気にならない
比較例 1	コントラスト視野角は実施例 7 と同等だが、斜め方向より観察したときに着色が見られる

10

【 0 1 6 8 】

(I P S 用 転 写 材 料 の 画 素 形 成)

転写材料 G - 1 を転写したのと同じ方法により、実施例 5 の I P S 用転写材料を用いて表面処理したガラス基板上に G の画素を形成した。形成した画素を偏光顕微鏡で観察したところ、画素はレターデーションを有していた。

【 0 1 6 9 】

(半 透 過 LCD の 作 製 : 実 施 例 1 1)

まず、次の方法により半透過用カラーフィルタ 3 を作製した。

- ブラック (K) 画 素 の 形 成 -

20

無アルカリガラス基板を、25 に調整したガラス洗浄剤液をシャワーにより 20 秒間吹き付けながらナイロン毛を有する回転ブラシで洗浄し、純水シャワー洗浄後、シランカップリング液 (N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン 0 . 3 % 水溶液、商品名 : K B M - 6 0 3 、信越化学) をシャワーにより 20 秒間吹き付け、純水シャワー洗浄した。この基板を基板予備加熱装置で 100 2 分間加熱した。

前記感光性樹脂転写材料 K - 1 の保護フィルムを剥離後、ラミネータ ((株) 日立インダストリーズ製 (L a m i c l i 型)) を用い、前記 100 で 2 分間加熱した基板に、ゴムローラー温度 130 、線圧 100 N / c m 、搬送速度 2 . 2 m / 分 でラミネートした。

保護フィルムを剥離後、超高圧水銀灯を有するプロキシミティー型露光機 (日立電子エンジニアリング株式会社製) で、基板とマスク (画像パターンを有す石英露光マスク) を垂直に立てた状態で、露光マスク面と該感光性樹脂層の間の距離を 200 μ m に設定し、露光量 70 m J / c m² でパターン露光した。

30

次に、トリエタノールアミン系現像液 (2 . 5 % のトリエタノールアミン含有、ノニオン界面活性剤含有、ポリプロピレン系消泡剤含有、商品名 : T - P D 1 、富士写真フィルム (株) 製) にて 30 50 秒、フラットノズル圧力 0 . 04 M P a でシャワー現像し熱可塑性樹脂層と酸素遮断膜を除去した。

引き続き炭酸 Na 系現像液 (0 . 06 m o l / L の炭酸水素ナトリウム、同濃度の炭酸ナトリウム、1% のジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アニオン界面活性剤、消泡剤、安定剤含有、商品名 : T - C D 1 、富士写真フィルム (株) 製) を用い、コーン型ノズル圧力 0 . 15 M P a でシャワー現像し感光性樹脂層を現像しパターンニング画素を得た。

40

引き続き洗浄剤 (燐酸塩・珪酸塩・ノニオン界面活性剤・消泡剤・安定剤含有、商品名 : T - S D 1 、富士写真フィルム (株) 製) を用い、コーン型ノズル圧力 0 . 02 M P a でシャワーとナイロン毛を有す回転ブラシにより残渣除去を行い、ブラック (K) の画像を得た。その後更に、該基板に対して該樹脂層の側から超高圧水銀灯で 500 m J / c m² の光でポスト露光後、220 、15 分間熱処理した。

この K の画像を形成した基板を再び、前記のようにブラシで洗浄し、純水シャワー洗浄後、シランカップリング液は使用せずに、基板予備加熱装置により 100 2 分間加熱した。

50

【 0 1 7 0 】

- 透過部レッド (R) グリーン (G) ブルー (B) 画素の形成 -

F U J I F I L M R E S E A R C H & D E V E L O P M E N T N o . 4 4 (1 9 9 9) の 2 5 頁 に 記 載 の ト ラ ン サ ー シ ス テ ム (富 士 写 真 フ ィ ル ム (株) 製) を 用 い 、 上 記 ブ ラ ッ ク マ ト リ ク ス を 形 成 し た 基 板 上 の 、 R G B 画 素 部 の 透 過 領 域 に 相 当 す る 部 分 に 、 R 、 G 、 B の カ ラ ー フ ィ ル タ 層 を 形 成 し た 。 各 色 層 の 厚 さ は 、 R , G , B そ れ ぞ れ 、 2 μ m 、 1 . 8 μ m 、 1 . 6 μ m と し た 。

【 0 1 7 1 】

- 反射部レッド (R) グリーン (G) ブルー (B) 画素の形成 -

次 に 、 前 記 感 光 性 樹 脂 転 写 材 料 R - 2 を 用 い 、 上 記 基 板 上 に 、 前 記 感 光 性 樹 脂 転 写 材 料 K - 1 と 同 様 の 工 程 で 、 レ ッ ド (R) 画 素 部 の 反 射 領 域 に 相 当 す る 部 分 に 、 (R) パ タ ー ン を 形 成 し た 。 但 し 露 光 量 は 4 0 m J / c m ² と し た 。 こ の R の 画 素 を 形 成 し た 基 板 を 再 び 、 前 記 の よ う に プ ラ シ で 洗 浄 し 、 純 水 シ ャ ワ ー 洗 浄 後 、 シ ラ ン カ ッ プ リ ン グ 液 は 使 用 せ ず に 、 基 板 予 備 加 熱 装 置 に よ り 1 0 0 2 分 間 加 熱 し た 。 反 射 グ リ ー ン (G) 、 反 射 ブ ル ー (B) 画 素 の 形 成 に つ い て も 、 前 記 感 光 性 樹 脂 転 写 材 料 G - 2 、 B - 2 を 用 い 同 様 の 工 程 で 形 成 し た 。 但 し 、 B - 2 の 露 光 量 は 3 0 m J / c m ² と し た 。 最 後 に R 、 G 、 B 及 び K の 画 像 を 形 成 し た 基 板 を 2 4 0 で 5 0 分 間 ベ ー ク し て 、 目 的 の カ ラ ー フ ィ ル タ 3 を 作 製 し た 。

10

【 0 1 7 2 】

(透 明 電 極 の 形 成)

作 製 し た カ ラ ー フ ィ ル タ 3 の 上 に そ れ ぞ れ 透 明 電 極 膜 を I T O の ス パ ッ タ リ ン グ に よ り 形 成 し た 。

20

【 0 1 7 3 】

(配 向 層 の 形 成)

さ ら に そ の 上 に ポ リ イ ミ ド の 配 向 膜 を 設 け た 。 配 向 材 は J S R 製 ポ リ イ ミ ド A L 1 2 5 4 を 使 用 し 、 ロ ー ル コ ー ト 法 で 画 素 電 極 が 配 置 さ れ て い る 領 域 に 選 択 的 に 塗 布 し た 。 塗 布 後 、 8 0 の 雰 囲 気 で 1 5 分 間 プ リ ベ ー ク を 行 い 、 さ ら に 2 0 0 で 6 0 分 間 焼 成 を 行 っ た 。 そ の 結 果 、 膜 厚 で 約 0 . 5 μ m の 配 向 層 を 得 た 。 こ の 配 向 層 の 表 面 を ラ ビ ン グ 装 置 に よ り 配 向 処 理 を 行 っ た 。 ラ ビ ン グ 布 は コ ッ ト ン 、 回 転 数 5 0 0 r p m 、 押 し こ み 深 さ 0 . 3 m m の 条 件 と し た 。

30

【 0 1 7 4 】

(対 向 側 基 板 の 準 備)

対 向 基 板 に は 、 反 射 部 の 形 状 に 厚 さ 2 . 5 μ m の 感 光 性 樹 脂 層 を パ タ ー ニ ン グ し 、 そ の 上 に A 1 膜 を パ タ ー ニ ン グ 形 成 し た 反 射 部 分 と 、 そ の 上 に I T O 透 明 導 電 膜 を ス パ ッ タ 法 で 形 成 し た 透 過 部 分 を も つ 画 素 パ タ ー ン を 持 ち 、 ギ ャ ッ プ 制 御 用 の 柱 パ タ ー ン と 、 配 向 制 御 用 の 突 起 パ タ ー ン を 所 望 の 形 状 に 有 し た も の を 準 備 し た 。

【 0 1 7 5 】

(突 起 用 感 光 性 転 写 材 料 の 作 製)

厚 さ 7 5 μ m の ポ リ エ チ レ ン テ レ フ タ レ ー ト フ ィ ル ム 仮 支 持 体 上 に 熱 可 塑 性 樹 脂 層 用 塗 布 液 C U - 1 を 塗 布 、 乾 燥 さ せ 、 乾 燥 膜 厚 が 1 5 μ m の 熱 可 塑 性 樹 脂 層 を 設 け た 。

40

次 に 、 前 記 熱 可 塑 性 樹 脂 層 上 に 中 間 層 / 配 向 層 用 塗 布 液 A L - 1 を 塗 布 、 乾 燥 さ せ 、 乾 燥 膜 厚 が 1 . 6 μ m の 中 間 層 を 設 け た 。

前 記 中 間 層 上 に 、 下 記 の 処 方 か ら な る 塗 布 液 を 塗 布 、 乾 燥 さ せ 、 乾 燥 膜 厚 が 2 . 0 μ m の 液 晶 配 向 制 御 用 突 起 用 感 光 性 樹 脂 層 を 設 け た 。

突起用塗布液組成 (%)

F H - 2 4 1 3 F (富 士 フ ィ ル ム エ レ ク ト ロ マ テ リ ア ル ズ (株) 製)	5 3 . 3
メ チ ル エ チ ル ケ ト ン	4 6 . 6 6
メ ガ フ ァ ッ ク F - 1 7 6 P F	0 . 0 4

50

更に、前記感光性樹脂層表面に厚さ12 μm のポリプロピレン製のフィルムをカバーフィルムとして貼り付け、仮支持体上に、熱可塑性樹脂層、中間層、感光性樹脂層、カバーフィルムがこの順に積層された転写材料を作製した。

【0176】

(突起の形成)

上で作製した突起用転写材料からカバーフィルムを剥がし、その感光性樹脂層の表面と前記対向基板の透明電極膜を設けた側の表面とを重ね合わせ、ラミネータ((株)日立インダストリーズ製(LamiciII型))を用いて、線圧100N/cm、温度130、搬送速度2.2m/分の条件下で貼り合わせた。その後、転写材料の仮支持体のみを熱可塑性樹脂層との界面で剥離し、除去した。この状態では、カラーフィルタ側基板上に、感光性樹脂層、中間層、熱可塑性樹脂層がこの順に積層されている。

10

次に、最外層である熱可塑性樹脂層の上方に、フォトマスクが感光性樹脂層の表面から100 μm の距離となるようにプロキシミティー露光機を配置し、該フォトマスクを介して超高圧水銀灯により照射エネルギー70mJ/cm²でプロキシミティー露光した。その後、1%トリエタノールアミン水溶液を、シャワー式現像装置にて30で30秒間基板に噴霧して、熱可塑性樹脂層及び中間層を溶解除去した。この段階では、感光性樹脂層は実質的に現像されていなかった。

続いて、0.085mol/Lの炭酸ナトリウムと0.085mol/Lの炭酸水素ナトリウムと1%のジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム水溶液を、シャワー式現像装置にて3330秒間基板に噴霧しながら現像し、感光性樹脂層の不要部(未硬化部)を現像除去した。すると、カラーフィルタ側基板上に、所望の形状にパターンニングされた感光性樹脂層よりなる突起が形成された。次いで、該突起が形成されたカラーフィルタ側基板を240で50分間ベークすることにより、カラーフィルタ側基板上に、高さ0.9 μm 、縦断面形状が蒲鉾様の液晶配向制御用突起を形成することができた。

20

【0177】

(対向側配向層の形成)

対向基板の透明導電層の上にはカラーフィルタ基板と同様にポリイミド配向層を形成した。配向材はJSR製ポリイミドAL1254を使用し、ロールコート法で画素電極が配置されている領域に選択的に塗布した。塗布後、80の雰囲気中で15分間プリベークを行い、さらに200で60分間焼成を行った。その結果、膜厚で約0.5 μm の配向層を得た。この配向層の表面をラビング装置により配向処理を行った。ラビング布はコットン、回転数500rpm、押しこみ深さ0.3mmの条件とした。ラビング方向は、カラーフィルタ基板の配向方向に対してアンチパラレルとなるように設定した。

30

【0178】

(シールパターンの形成)

対向基板の周囲にシールパターンを形成した。スペーサ粒子を1質量%含有したエポキシ樹脂(日産化学製ストラクトボンドXN-21S)をシールディスペンサ装置で表示領域を囲む所定の領域に液晶の注入口に相当する部分を開いた形で印刷した。これを80で30分間仮焼きした。

40

【0179】

(重ね合わせ)

カラーフィルタ基板と対向基板が正しい位置で重なるように調整した。その状態で0.03Mpaの圧力をかけながら、貼り合わされたガラス基板を180、90分間で熱処理し、シール剤を硬化させ、2枚のガラス基板の積層体を得た。焼成にはバルーンタイプの装置を使用した。

【0180】

(液晶注入)

このガラス基板積層体に液晶注入装置を使って液晶材を注入した。液晶材はチッソ社製で、これを液晶皿に入れ、基板積層体とともに真空チャンバー内で10⁻¹Paの真空下で

50

60分間保持して脱気した。十分真空に引いた後、シールに設けた注入口の部分を液晶に浸すようにした上で大気圧に戻して180分間保持して、ガラス基板の間隙に液晶を満した。その後、注入装置から基板積層体を取り出し、注入口の部分をUV硬化性のエポキシ接着剤を塗布・硬化して液晶セルを得た。

【0181】

(偏光板貼り付け)

この液晶セルの透過光の入射側に、光学補償用の位相差38nmの1軸性フィルムを液晶層の配向方向と直交する方向に貼り付け、さらに両面に、(株)サンリツ製の偏光板HLC2-2518を吸収軸を直交する配置に貼り付けて液晶パネルを得た。

作製した液晶パネルの断面模式図を図5(a)に示す。但し、液晶セル用の配向層、透明電極膜等、図面中省略した部材もある。図5(a)中、Polは偏光板(HLC2-2518)、TACはトリアセチルセルロースフィルム、Glassはガラス基板、CF層はカラーフィルタ層、 $\lambda/4(RGB)$ は転写材料R-2、G-2又はB-2から転写された光学異方性層、Retarderは光学補償用1軸性フィルムを示す。

【0182】

(比較用半透過LCDの作製：比較例2)

ブラック(K)画像の形成及びレッド(R)グリーン(G)ブルー(B)画素の形成を、実施例11と同様に行った。FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT No.44(1999)の25頁に記載のトランサーシステム(富士写真フィルム(株)製)を用い、上記ブラックマトリクスを形成した基板上の、RGB画素部の透過領域に相当する部分に、R、G、Bのカラーフィルタ層4を形成した。各色層の厚さは、R、G、Bそれぞれ、 $1.1\mu\text{m}$ 、 $1.2\mu\text{m}$ 、 $1.3\mu\text{m}$ とした。透明電極の形成、配向層の形成は、実施例11と同様に行い、対向側基板は実施例11と同様の方法で作製した。但し、Al反射板の下の層間膜厚さは $4.0\mu\text{m}$ 、突起の高さは $1.0\mu\text{m}$ となるように調節した。この対向基板に実施例11と同様の方法で、配向膜とシールを形成し、作製したカラーフィルタ基板と重ねて液晶材を注入して、液晶セルを作製した。この液晶セルの表面に、偏光板、 $\lambda/2$ 板、 $\lambda/4$ 板、補償フィルム(日石製：NHフィルム)を貼り付けて、比較用の液晶パネルを得た。

作製した液晶パネルの断面模式図を図5(b)に示す。但し、液晶セル用の配向層、透明電極膜等、図面中省略した部材もある。図中、(a)と同一の部材には同一の符号を付した。図5(b)中、 $\lambda/2$ は市販の $\lambda/2$ 板、 $\lambda/4$ は市販の $\lambda/4$ 板、NHは光学補償フィルムとして用いた日石のNHフィルムを示す。

【0183】

(半透過LCDと従来半透過LCDの比較)

透過光の視野角特性を視野角特性測定装置(社製)で測定した。実施例11及び比較例2について、黒表示(電圧無印加)時における透過部の光漏れの視野角特性を図6(a)及び(b)に示す。実施例11は、良好な黒輝度-視野角特性で、黒表示時の色ズレもほとんど気にならない。比較例2は、斜め方向より観察したときに光漏れが見られた。

また、図5に示すように、作製した実施例11の液晶表示装置の断面構造を従来例(比較例2)と比較すると、実施例11では、 $\lambda/4$ 板を反射部分にのみパターンングすることで、余分な位相差フィルムがなくなり、従来の比較例の構成に比べてコスト的に有利であることが理解できる。

【図面の簡単な説明】

【0184】

【図1】本発明の転写材料の一例の概略断面図である。

【図2】本発明の転写材料を被転写基板に転写した一例の概略断面図である。

【図3】本発明の液晶表示装置の一例の概略断面図である。

【図4】実施例7及び比較例1で作製したVA-LCDの色視野角特性を示す図である。

【図5】実施例11及び比較例2で作製した半透過型液晶表示装置の概略断面図である。

【図6】実施例11及び比較例2で作製した半透過型液晶表示装置の透過部の黒輝度-視

10

20

30

40

50

野角特性を示す図である。

【符号の説明】

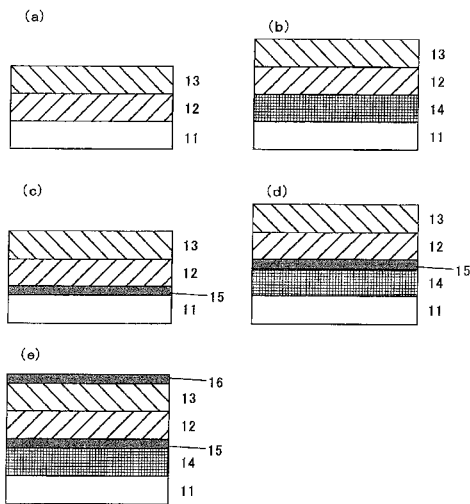
【 0 1 8 5 】

- 1 1 仮支持体
- 1 2 光学異方性層
- 1 3 感光性樹脂層
- 1 4 力学特性制御層
- 1 5 配向制御層
- 1 6 保護層
- 2 1 被転写基板
- 2 2 ブラックマトリクス
- 2 3 カラーフィルタ層
- 2 4 光学異方性層
- 2 5 透明電極層
- 2 6 配向層
- 3 1 液晶
- 3 2 T F T
- 3 3 偏光層
- 3 4 セルロースアセテートフィルム (偏光板保護フィルム)
- 3 5 セルロースアセテートフィルム、または光学補償シート
- 3 6 偏光板
- 3 7 液晶セル

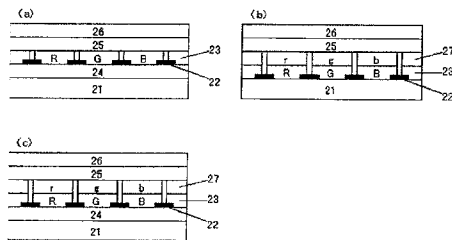
10

20

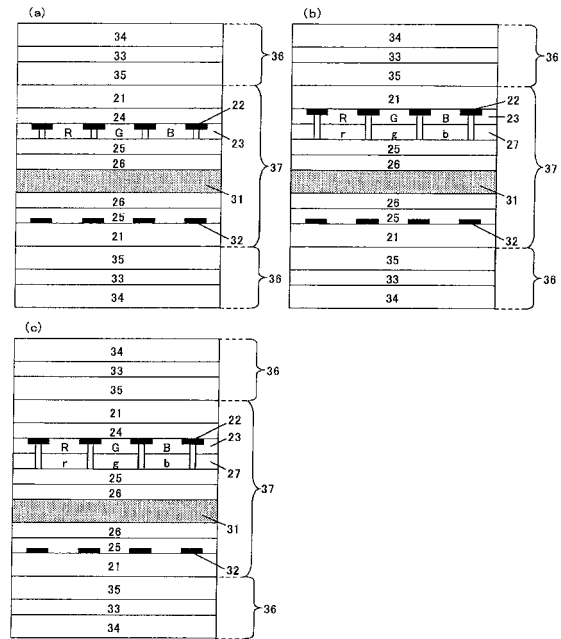
【 図 1 】



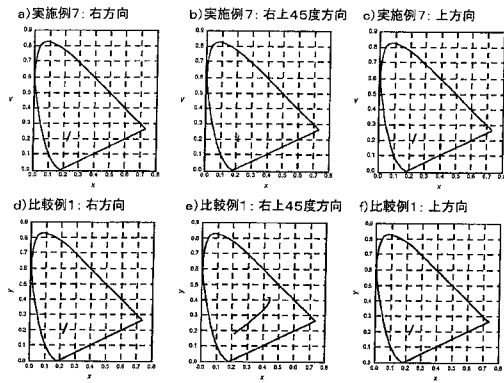
【 図 2 】



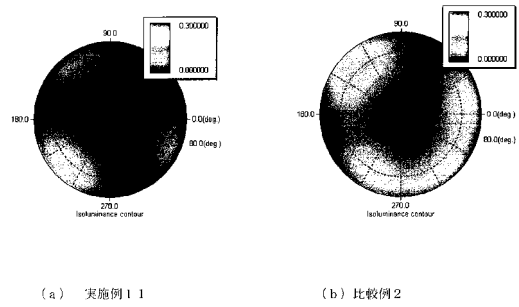
【 図 3 】



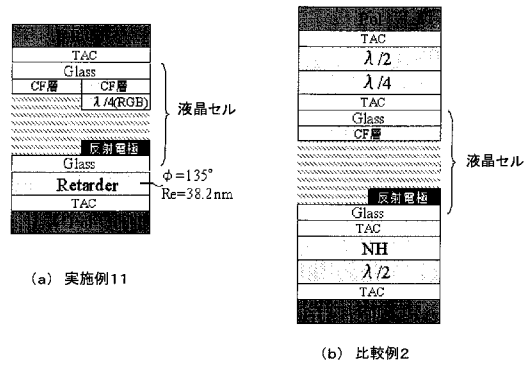
【 図 4 】



【 図 6 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 兼岩 秀樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 中村 理弘

(56)参考文献 米国特許第04353978(US,A)

特開平10-161108(JP,A)

特開2002-006138(JP,A)

特開2003-251643(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 5/30