

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4132424号  
(P4132424)

(45) 発行日 平成20年8月13日(2008.8.13)

(24) 登録日 平成20年6月6日(2008.6.6)

(51) Int.Cl.

F 1

G02F 1/1334 (2006.01)

G02F 1/1334

C09K 19/54 (2006.01)

C09K 19/54

Z

G02F 1/1337 (2006.01)

G02F 1/1337

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平11-175221

(22) 出願日

平成11年6月22日(1999.6.22)

(65) 公開番号

特開2001-4986(P2001-4986A)

(43) 公開日

平成13年1月12日(2001.1.12)

審査請求日

平成16年7月22日(2004.7.22)

(73) 特許権者 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(74) 代理人 100103090

弁理士 岩壁 冬樹

(74) 代理人 100124501

弁理士 塩川 誠人

(72) 発明者 田原 慎哉

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番  
地 旭硝子株式会社内

(72) 発明者 新山 聰

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番  
地 旭硝子株式会社内

審査官 奥田 雄介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶光学素子の製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

少なくとも一方が透明な2枚の電極付き基板間に、液晶と硬化性化合物を含有する組成物を挟持し、組成物の一部または全体が液晶相を示す状態で前記硬化性化合物の硬化を行い、液晶/硬化物複合体を形成する液晶光学素子の製造方法において、基板と組成物との間に、前記硬化性化合物と反応し、かつ前記硬化性化合物の重合反応形式と同種の重合反応形式を有する有機金属化合物を含有する層を配置して硬化を行うことを特徴とする液晶光学素子の製造方法。

## 【請求項2】

組成物の一部または全体が液晶相を示すときに、前記層によって組成物に配向性を付与する請求項1に記載の液晶光学素子の製造方法。 10

## 【請求項3】

重合反応形式がラジカル重合である請求項1または2に記載の液晶光学素子の製造方法。

## 【請求項4】

前記硬化を行う前に、前記層の仮焼成と本焼成を行う請求項1、2または3に記載の液晶光学素子の製造方法。

## 【請求項5】

前記層に含有せしめる有機金属化合物は、前記層の全量に対して、3~90重量%である請求項1、2、3または4に記載の液晶光学素子の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、電圧の印加・非印加により、素子の透過、散乱、反射状態を制御し、調光素子や表示素子、光学シャッタ等に用いる液晶光学素子に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

液晶と透明な高分子とを複合して、高分子と液晶との間の屈折率差、または液晶内部(微小領域間)における屈折率差を利用して、透過・散乱型の動作モードを有する液晶光学素子が提案された。液晶/高分子複合体素子、液晶/樹脂複合体素子または分散型液晶素子などと呼ばれている。この液晶光学素子は原理的に偏光板を必要としないので、光の吸収損失が少なく、かつ高い散乱性能が得られるので光の利用効率が高い。

10

**【0003】**

この液晶光学素子は、その特性を生かして、調光窓、光シャッタ素子、レーザー装置および表示装置などに用いられている。電圧非印加で散乱状態、電圧印加で透明状態のものが商用化された。

**【0004】**

従来例1(US5188760)では、液晶と重合性の液晶を用いた素子が開示された。この従来例1は、電圧非印加時において素子内の液晶と重合された液晶とが同じ配向方向を有しているので、素子をどの方向から見ても透明状態を呈する。そして、電圧印加時には、素子内の液晶の配向が電界によって制御され、液晶分子の配列方向が微小領域においてさまざまに変化することにより、素子は散乱状態を呈する。

20

**【0005】**

また、カイラル剤を液晶に添加して初期配向にヘリカル構造を設けることによって、コントラスト比が向上する。この素子の特徴的構造は、「異方性ゲル」または「液晶ゲル」と呼ばれている。従来例1ではアクリロイル基を末端に持つメソゲンモノマーが使用された。

**【0006】**

また、従来例2(国際特許公開WO92/19695)にも同様の構成を持つ素子が開示された。従来例1と同様の動作モードを有しており、カイラルネマチック液晶中に微量の高分子を分散させ、電圧非印加時に透明状態、電圧印加時に散乱状態を得る。この素子はPSC(T(ポリマー・スタビライズド・コレステリック・テクスチャー)と呼ばれている。この従来例2にもアクリロイル基を末端に持つメソゲンモノマーが用いられた。

30

**【0007】****【発明が解決しようとする課題】**

従来例1において、組成物全体が液晶相を示す状態で硬化物を硬化せしめて素子を形成することが示された。その製造方法では基板間に未硬化の組成物を挟持してから硬化を行う。

**【0008】**

このように、組成物を硬化することによって形成された素子において、硬化後における液晶/硬化物複合体の流動性は小さく、封止工程を組成物の挟持後に行うこともできる。生産性を向上するためには大型基板やフィルム基板を用いて素子を形成し、その後に基板を切断してから封止を行うことが望ましい。この際に素子と基板の接着力が低い場合は切断時に素子と基板の剥離が生じ、封止部分から素子内面にかけて不良部分が発生する問題点があった。

40

接着力を向上させる方法としては、基板間の距離を一定に保つために用いられるスペーサに基板との接着力を持たせる方法もあるが、スペーサの数を増やせば接触面積を大きくできる一方で光学特性に対する悪影響が起こるために、スペーサの数を増やすことには一定の限界がある。

**【0009】**

50

本発明は、これらの問題を解決するものである。さらに、形成後の液晶光学素子の光の透過率が高く、かつ基板面における光学特性の均一性が優れた素子を得ようとする。また、微小領域の配向を均一に形成して、高密度表示に適した素子を得ようとする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、少なくとも一方が透明な2枚の電極付き基板間に、液晶と硬化性化合物を含有する組成物を挟持し、組成物の一部または全体が液晶相を示す状態で前記硬化性化合物の硬化を行い、液晶／硬化物複合体を形成する液晶光学素子の製造方法において、基板と組成物との間に、前記硬化性化合物と反応し、かつ前記硬化性化合物の重合反応形式と同種の重合反応形式を有する有機金属化合物を含有する層を配置して硬化を行うことを特徴とする液晶光学素子の製造方法を提供する。

10

【0011】

また、組成物の一部または全体が液晶相を示すときに、前記層によって組成物に配向性を付与する上記の製造方法を提供する。

また、重合反応形式がラジカル重合である上記の製造方法を提供する。

また、前記硬化を行う前に、前記層の仮焼成と本焼成を行う上記の製造方法を提供する。

また、前記層に含有せしめる有機金属化合物は、前記層の全量に対して、3～90重量%である上記の製造方法を提供する。

20

【0013】

上記の製造方法において、配向性とは、組成物を配向させる機能を有するラビング法や偏光を用いた処理によって得られた液晶を配向させる機能である。実効的に、配向性を発現または向上させるものであればよい。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明では基板間に液晶と硬化性化合物を含有する組成物を挟持して、組成物の一部または全部が液晶相を示す状態で硬化を行うことによって液晶光学素子を形成する。硬化物と液晶の分量比などによって、種々の構造をとりうるが、電圧印加により発生した電界に対して、液晶のみが実質的に応答するように、液晶と硬化物が分離した構造をもつ。さらに、硬化後に液晶と硬化物の配向が一定であれば光学的な均一性が高まるので好ましい。

30

【0015】

本発明では基板間に液晶と硬化性化合物を含有する組成物を挟持して、組成物の一部または全部が液晶相を示す温度で、硬化性化合物を硬化せしめることによって液晶光学素子を形成する。その際に、基板と組成物との間に、通常は組成物と接する面に、組成物中の硬化性化合物と反応しうる化合物（以下、反応性化合物と呼ぶ）を含有する層を配置する。そして、前記硬化性化合物の硬化の際、前記硬化性化合物と反応性化合物との間に化学結合を生じることによって、接着力を高めるものである。以下、この化合物を含有する層を接着層と呼ぶ。

【0016】

本発明に用いられる液晶は変化させる光学特性の動作モードに応じて任意に選択できる。透過・散乱の動作モードの液晶光学素子を製造しようとする場合においてはネマチック液晶をそのまま用いる。ネマチック液晶にカイラル剤を混合したカイラルネマチック液晶（コレステリック液晶とも呼ばれる）を用いてもよい。反射・透過の動作モードやメモリ性を有する反射・散乱の動作モードの液晶光学素子を製造しようとする場合には、液晶光学素子によって反射させようとする波長に合わせてカイラル剤を混合し、液晶の屈折率とカイラルピッチを調整したカイラルネマチック液晶を用いる。応答速度が遅くなる傾向を示すが、スマートチック液晶やカイラルスマートチック液晶を用いることもできる。

40

【0017】

本発明に用いる硬化性化合物はどのような反応様式で硬化してもよい。反応様式はラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合を代表とする連鎖重合、重付加を代表とする逐次

50

重合のいずれも利用できる。液晶と反応性化合物を含有する組成物を準備して用いればよい。通常は、硬化性化合物を液晶に溶解する。ただし、硬化性化合物を液晶に溶解したときに、組成物の一部または全体が液晶相を示す温度が存在することが必須条件である。ここで、一部が液晶相を示すとはマクロに物質が分離した状態となり、液晶性を示していない微小な部位が存在することを意味する。

【0018】

しかし、素子全体を見た場合には、マクロに液晶相を示すものである。そして、そのような状態から形成された液晶光学素子を肉眼視した場合に、基板面全体にわたってほぼ一様な光学特性（透過・散乱）を示す程度のものであればよい。

【0019】

液晶と硬化性化合物の比率は任意であるが、硬化性化合物の体積分率があまり多すぎると液晶に溶解しなかったり、全体が液晶相を示す温度が存在しない場合がある。また、形成した液晶光学素子の動作・非動作時の光学特性の変化が小さくなる。また、硬化性化合物の分量が少なすぎると硬化物の安定性が失われ、機械的な外圧に対して弱くなったり、高温での信頼性が低下する。一般的には、液晶と硬化性化合物との全量に対する硬化性化合物の重量比は1～50%が好ましく、10～30%がより好ましい。

【0020】

反応性化合物の例としてはアクリロイル基やメタクリロイル基、アリル基、ビニル基、エポキシ基など有する化合物があげられる。実用的には硬化性化合物の硬化部位と同種の反応形式であることが好ましい。例えば、ラジカル重合によりアクリロイル基を有する硬化性化合物を硬化させる場合には反応性化合物もラジカル重合による反応性が高いアクリロイル基やメタクリロイル基を有する化合物が好適である。また、エポキシ基のような開環重合する官能基を有する硬化性化合物を硬化させる場合には、反応性化合物も開環重合を行う同種の基もしくは対となる官能基、すなわち水酸基やチオール基、アミノ基などを有する化合物や酸無水物を用いることが好適である。

【0021】

接着層に含有せしめる反応性化合物は、全量に対して、3～90重量%が好ましく、10～70重量%がより好ましい。反応性化合物の含有量が少なすぎる場合は接着性が弱く、多すぎる場合には、組成物中に含まれた硬化性化合物の硬化前に液晶が均一な配向を示していても、硬化後に液晶の配向に乱れを生じ、液晶光学素子として所望の光学特性を得ることが難しくなる。この点が従来技術のうちの、液晶相を示さない状態で硬化工程を行う従来技術の液晶光学素子と大きく異なる。

【0022】

本発明の液晶光学素子は硬化時に一部または全部が液晶相を有するようにして形成する。その際に組成物の配向が一定でなければ形成された液晶光学素子の光学的均一性が低下するため、接着層は組成物を配向させる効果を合わせもつことが好ましい。組成物の配向は水平配向または垂直配向のいずれでもよく、水平配向の場合、一対の基板の各配向軸のなす角度は任意の角度を採用できる。

【0023】

また、組成物の配向を水平配向とする場合には、接着層として有機高分子層を使用できる。組成物の配向を垂直配向とする場合には、接着層として有機高分子膜または有機金属化合物の薄膜を使用できる。接着層は一対の基板のうち片方に設置されていてもよいが、両方に設置されている方がより好ましい。

【0024】

この場合、有機高分子層としては、従来より液晶配向膜として用いられている高分子膜に反応性化合物を混合した層や、反応性部位を側鎖として有する高分子を含む層が用いられる。高分子の種類は水平配向・垂直配向の配向の種類に合わせて適切に選ぶ。また、接着層を形成した後、ラビングや偏光などを用いて配向能力をさらに付加できる。このような高分子の例としてはポリイミド、ポリビニルアルコール、光反応性を有する高分子などがあげられる。また、ポリアミック酸のようにそれらの前駆体であってもよい。

10

20

30

40

50

また、組成物の配向を垂直配向とする場合であって、ラビング法を用いないときには、機械的な膜の摩耗を考えなくてよいので、反応性化合物として有機金属化合物を用いることもできる。

【0025】

この有機金属化合物は基板や基板上の電極との接着性が良好で、硬化性化合物と反応しうるシランカップリング剤やチタネートカップリング剤を用いる。さらに組成物を垂直配向させるために、垂直配向性を有するシランカップリング剤やチタネートカップリング剤を混合したり、両者を化学結合させたりする。

【0026】

上記有機金属化合物として以下の化合物があげられる。3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリクロロシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリプロポキシチタン、3-メタクリロキシプロピルトリブロキシチタン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシランなどである。

10

【0027】

また、接着層に垂直配向性を誘起し、上記の反応性化合物と併用できる化合物としては、フルオロアルキルシランや長鎖アルキルシランが用いられる。フルオロアルキルシランとしてはヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシランなどがあげられる。長鎖アルキルシランとしてはオクチルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシランなどがあげられる。

20

【0028】

これら有機金属化合物は加水分解可能な基を有しており、通常「水-アルコール系」溶媒に溶解して加水分解し、基板に塗布した後加熱乾燥させることで基板上に薄膜を形成できる。なお、加水分解時に酢酸等でpH調整を行ってもよい。このようにして形成した接着層は、基板面に対して好ましい接着性を有している。

【0029】

液晶と未硬化の硬化性化合物の組成物は、混合後均質な溶液であることが好ましい。この組成物は、電極付き基板に挟持されるとき、液晶相でも等方相でもよい。組成物中の硬化性化合物を硬化させるときには、組成物の一部または全体が液晶相を示す温度に設定する。

30

【0030】

接着層を形成した後、ラビングや偏光などを用いてプレチルト角を調節することもできる。ラビング法などの付加的な配向処理を行わない場合には、機械的な膜の摩耗を考えなくてよい。そのため、ポリイミド等の有機高分子膜ではなく、有機金属化合物の薄膜を用いて電極と直接接着できる。

【0031】

本発明において、液晶光学素子の電極間隙は、スペーサ等で保持できる。スペーサのサイズとしては、2~50μmが好ましく、さらに4~30μmが好ましい。この電極間隙は小さすぎるとコントラスト比が低下し、大きすぎると駆動電圧が上昇する。

40

【0032】

電極を支持する基板は、ガラス基板でも樹脂基板でもよく、またガラス基板と樹脂基板の組み合わせでもよい。また、片方の基板にアルミニウムなどの金属や誘電体多層膜が設けられてもよい。

【0033】

フィルム基板の場合は、連続で供給される電極付き基板を2本のゴムロール等で挟み、その間に、スペーサを含有分散させた液晶と未硬化の硬化性化合物とを含有する組成物を供給し、挟み込み、連続で硬化させることができる。したがって、フィルム基板の製造法は生産性が高い。

50

## 【0034】

ガラス基板の場合は、電極面内に微量のスペーサを散布し、対向させた基板の4辺をエポキシ樹脂等のシール剤で封止セルとし、シールの切り欠きを2カ所以上設け、シールの切り欠きの一箇所を液晶と未硬化の硬化性化合物の組成物に浸し、他方の切り欠きよりセル内を吸引する。そして、セル内に組成物を満たし、硬化性化合物を硬化させ、動作可能な液晶光学素子を得る。また、通常の真空注入法を用いることもできる。

## 【0035】

図1を参照して本発明によって形成された液晶光学素子の構成例を説明する。図1は、表側基板1A、表側電極2A、表側接着層3A、液晶/硬化物複合体6(液晶および硬化物)、裏側接着層3B、裏側電極2B、裏側基板1Bの配置状態を示す断面図である。表側電極2Aと裏側電極2Bは直交するように配置された線状の電極で電極間に電圧を印加する。この構成例では画素毎をオン・オフ制御することでドットマトリックス表示を行うことができる。後述する実施例1では全面べた電極として、面全体のオン・オフを行う液晶光学素子とした。例えば、調光窓などに用いることができる。

10

## 【0036】

液晶/硬化物複合体中における液晶の体積分率の多い場合には、セル化した基板の周辺部にシールを設ける。硬化物の体積分率が多い場合には、周辺シールなしで素子を製造することもできる。図1では、スペーサその他の部材の図示を省略している。

## 【0037】

20

## 【実施例】

## (実施例1)

JALS-682-R6(JSR社製、垂直配向能を有するポリイミドを固形分濃度3.0%に希釈した液状物)を5g、反応性化合物としてトリメチロールプロパントリアクリレートを0.0375g、希釈溶媒としてACT-649(JSR社製)を1.2125g混合し、ITO透明電極付きソーダライムガラスに500rpmで2秒および2000rpmで20秒の条件でスピンドルコートした。コート後に、仮焼成60℃1分、および本焼成120℃60分の条件で焼成した。焼成後の膜厚は約70nmであった。

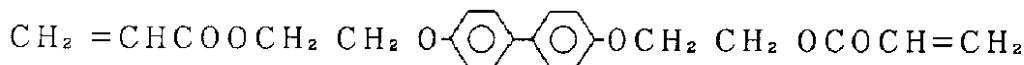
## 【0038】

さらに、負の誘電異方性を有するネマチック液晶(チッソ社製AG-1016XX)85部、下記式1の未硬化の硬化性化合物12部、下記式2の未硬化の硬化性化合物3部、ベンゾインイソプロピルエーテル0.45部からなる組成物を調製した。本例では、組成物中に2種類の硬化性化合物を含有せしめ、接着層中の反応性化合物と同種の反応形式(アクリロイル基を有する化合物)をもつ組み合わせとなるように設定した。

30

## 【0039】

## 【化1】



... (1)

40



... (2)

40

## 【0040】

この組成物を、微量の直径6μmの樹脂ビーズを介して、上記のように準備した2枚の透明電極付きガラス基板の間に挟持した。組成物全体が液晶性を示すように温度を調整し

50

た。そして、組成物が液晶性を示す状態において、紫外線照射により組成物中の硬化性化合物を硬化せしめて液晶／硬化物複合体を形成し、電気的に光学特性を制御できる液晶光学素子を得た。紫外線照射条件は37に保持した状態で組成物全体は液晶相を示しており、主波長が約365nmのHg Xeランプにより、一対の基板の上側より約3mW/cm<sup>2</sup>、下側より同じく約3mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を30分間照射した。

#### 【0041】

硬化前と同じく、硬化後の液晶光学素子の外観は透明であった。電極間に電圧を印加したところ散乱、電圧を印加しないときに透明となる動作モードを呈した。電圧の印加・非印加で透過・散乱の光学状態を切り替えることができた。調光窓に適用できる良好な光学特性を有する液晶光学素子を得た。

10

#### 【0042】

この液晶光学素子中の硬化後の液晶／硬化物複合体と基板との接着力を調べた。液晶光学素子の一方の基板と他方の基板を剥がした後、硬化物が接着した基板をイソプロパノール中で超音波洗浄10秒間保持しても基板と硬化物の剥離のないことを確認した。

#### 【0043】

##### （比較例1）

基板にスピンドルコートする液をJALS-682-R6とした。上記の実施例1における反応性化合物を含有しない以外は、実施例1と同様の条件・材料を用いて液晶光学素子を作成した。垂直配向能を有しているが、反応性化合物を含有していない配向膜を形成したものである。

20

#### 【0044】

この比較例1の素子の外観は、硬化後においても硬化前と同様に透明であった。そして、電圧を印加した状態で散乱、電圧を印加しない状態で透明となる動作モードを呈した。次に、この液晶光学素子中の硬化後の組成物と基板との接着力を調べた。本例の液晶光学素子の一方の基板と他方の基板を剥がした後、硬化物が接着した基板をイソプロパノール中で超音波洗浄10秒間保持したところ、硬化物は基板から剥離してしまい、接着力の弱いことが確認された。

#### 【0045】

#### 【発明の効果】

本発明により、硬化後の液晶／硬化物複合体と基板との接着性を向上させることができた。そして、液晶光学素子の安定した生産を可能とし、高い歩留で高品位の素子を連続生産できるようになった。本発明は、このほか、本発明の効果を損しない範囲で種々の応用が可能である。

30

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の液晶光学素子の断面を模式的に示した断面図。

#### 【符号の説明】

1A：表側基板

2A：表側電極

3A：表側接着層

6：液晶／硬化物複合体

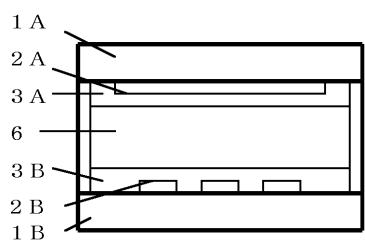
40

3B：裏側接着層

2B：裏側電極

1B：裏側基板

【図1】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平04-227684 (JP, A)  
特開平10-003072 (JP, A)  
特開平10-036847 (JP, A)  
特開平06-011700 (JP, A)  
国際公開第97/038061 (WO, A1)  
特表平02-503963 (JP, A)  
特開平08-160437 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/1334

G02F 1/1337