

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4824856号
(P4824856)

(45) 発行日 平成23年11月30日(2011.11.30)

(24) 登録日 平成23年9月16日(2011.9.16)

(51) Int.Cl.	F I
GO2F 1/1337 (2006.01)	GO2F 1/1337
GO2B 5/30 (2006.01)	GO2B 5/30
GO2F 1/13 (2006.01)	GO2F 1/13 500

請求項の数 13 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2000-597656 (P2000-597656)	(73) 特許権者	596098438
(86) (22) 出願日	平成12年1月25日 (2000.1.25)		ロリク アーゲー
(65) 公表番号	特表2002-536687 (P2002-536687A)		ROLIC AG
(43) 公表日	平成14年10月29日 (2002.10.29)		スイス国 ツェーハー6301 ツーク
(86) 国際出願番号	PCT/IB2000/000066		シャメルシュトラッセ 50
(87) 国際公開番号	W02000/046635	(74) 代理人	100059959
(87) 国際公開日	平成12年8月10日 (2000.8.10)		弁理士 中村 稔
審査請求日	平成19年1月25日 (2007.1.25)	(74) 代理人	100067013
(31) 優先権主張番号	9902402.8		弁理士 大塚 文昭
(32) 優先日	平成11年2月3日 (1999.2.3)	(74) 代理人	100082005
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100065189
			弁理士 穴戸 嘉一
		(74) 代理人	100096194
			弁理士 竹内 英人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶ポリマーのエLEMENTの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液晶ポリマーのエLEMENTを製造する方法であって、材料に、ある特性を与える工程を含み、前記特性が、該材料の層上に配置され又は該材料と混合される架橋性モノマー又はプレポリマー液晶分子が、選択配列を採択することであり、前記方法が、前記材料を、斜め方向から、偏光されず又は円形に偏光された放射線にさらす工程を含み、前記材料は該放射線によって架橋し、この露光された材料に塗布され、又は混合されるモノマー又はプレポリマー液晶分子に、前記選択配列を採択させ、かつ配列される際にそれらを架橋する工程を含み、

前記選択配列を達成するのに、前記材料の斜め方向からの放射線への単一の暴露工程が十分なものであり、かつ、

前記選択配列が、前記液晶分子の長軸が、前記層の法線と前記放射線方向とを含む平面内にあるような配列である方法。

【請求項 2】

前記材料がさらされる前記放射線が、帯状様式にパターン化され、それによって、前記与えられる特性において、前記選択配列が、帯状様式にパターン化される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

液晶ポリマーのエLEMENTを製造する方法であって、材料に、ある特性を与える工程を含み、前記特性が、該材料の層上に配置され又は該材料と混合される架橋性モノマー又は

10

20

プレポリマー液晶分子が、選択配列を採択することであり、前記方法が、前記材料を、斜め方向から、偏光されず又は円形に偏光された放射線にさらす工程を含み、前記材料がさらされる前記放射線が、帯状様式にパターン化され、単一の放射線工程において局所的に異なる斜めの放射線を生成し、前記与えられる特性において、前記選択配列が、帯状様式にパターン化され、この露光された材料に塗布され、又は混合されるモノマー又はプレポリマー液晶分子に、前記選択配列を採択させ、かつ配列される際にそれらを架橋する工程を含み、前記選択配列が、前記液晶分子の長軸が、前記層の法線と各帯に対応する前記放射線の方向とを含む平面内にあるような配列である方法。

【請求項 4】

前記材料が、前記放射線で架橋される、請求項 3 に記載の方法。

10

【請求項 5】

前記放射線に直交に測定された前記照射エネルギーが、 2 J/cm^2 未満である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記放射線が、紫外線である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記材料が、実質的にホメオトロピックに配向する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記放射線の前記層の法線に対する入射角 が、 $5^\circ < 70^\circ$ の範囲内である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 9】

前記入射角が、 $> 45^\circ$ である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記選択配列が平面である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

前記特性が、さらに、このような液晶分子が架橋されて、そのチルト及び配列が固定する前に、該液晶分子に、選択チルト及び選択方位配列を与える工程を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

与えられる選択チルトが、前記層の面に対して 45° を超える、請求項 11 に記載の方法

30

【請求項 13】

前記放射線源と前記材料との間に、マイクロエレメント配列を介入させることによって、単一の放射工程において放射線を帯状様式にパターン化して局所的に異なる斜めの放射線の生成を達成する、請求項 3 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、層に、該層上に配置されうる液晶分子が選択配列(preferred alignment)を採択するという特性を与える方法に関するものである。本発明は、選択配列を取り込んだ LC D エレメントにも関する。

40

液晶デバイス(例えば、液晶ディスプレイや光バルブ及び光学のリターダ、偏光子、コレステリックフィルタのような液晶ポリマーエレメント)は、液晶のコントロールされた配列、かつ通常はプレチルトを必要とする。現在、機械的ラビング法を用いて、配列及びプレチルトを含むことができる表面が調製されている。

【0002】

ラビング法の欠点を克服するため、いくつかの光学的方法が開発されており、線形の偏光を使用し、一般に光 - 配列法と呼ばれる。これらは、Gibbonsらの米国特許第4974941号、Chigrinovらの第5784139号、Chigrinovらの第539698号、及び欧州特許第0525478B (Hoffmann-La Rocheら)に開示されている。

50

それら自体で良好であるが、これら特許で開示されている方法は、偏光に依存している。偏光を生じる光源は比較的複雑であり、大量生産にはあまり適さず、かつ高価である。偏光子は、通常少なくとも50%の光を吸収するので、この偏光子を省くと、光源をずっとよく利用できる（より速い効果、又はより弱いランプを使用できる）。従って、既に偏光を使用しない特有の方法が示唆されている。

【0003】

ネマチック液晶セル内で、表面の法線に対して70°の入射角を有する偏光されないU.V.光で照射されたポリイミド表面を用いたプレチルト角の生成については、Seoらによって、『アジアディスプレイ 98』論文P-81の795~798ページ及び『液晶』,1997第23巻第6号、923~925ページに開示されている。しかし、この方法は、我々が確認した可能性のある利点から利益を得ておらず、ポリイミドを解重合するのに十分な非常に高いエネルギーの入力を必要とする。

我々は、ある予想外の環境下で、上述した光学的な光 - 配列が、非線形的に偏光された（例えば、円形に偏光された）光でも働くことを見出した。

【0004】

本発明により、液晶ポリマーのエレメントを製造する方法が提供され、この方法は、材料に、ある特性を与える工程を含み、前記特性が、該材料の層上に配置され又は該材料と混合される架橋性モノマー又はプレポリマー液晶分子が、選択配列を採択することである方法であって、

前記方法が、前記材料を、斜め方向から、偏光されず又は円形に偏光された放射線にさらし、この露光された材料に塗布され、又は混合されるモノマー又はプレポリマー液晶分子に、前記選択配列を採択させ、かつ配列される際にそれらを架橋する工程を含む方法が提供される。

好ましくは、前記放射線の前記層の法線に対する入射角が、5° < 70°の範囲内であり、さらに好ましくは45°を超える。

前記放射線は紫外線でよい。

【0005】

前記選択配列は、好ましくは液晶分子の縦軸が、該層の法線と該放射線の方法を含む面内にあるような配列である。その配列は、平面（0°）又はチルト（90°まで）でよい。与えられる選択チルトは、好ましくは該層の該面に対して45°を超え、さらに好ましくは75°を超える。

さらに、該材料に及ぼす照射の効果は、それを架橋し、よって該材料の安定性及びその配列特性を向上させることである。

該材料がさらされる放射線についていえば、これは、例えば、マイクロレンズ若しくはマイクロプリズム配列のようなマイクロエレメント又は適切なホログラムエレメントを、放射線と材料の間に介入することによって、帯状様式でパターン化され、それによって前記与えられる特性において、選択配列が帯状様式でパターン化されうる。このようなマイクロエレメント配列を使用すると、さらに、単一の放射線源から、その放射線源自体が該材料又はマイクロエレメント配列に対して垂直に照射する場合でさえ、局所的に異なる斜めの放射線を生成することができる。

【0006】

この方法は、偏光されない、好ましくは紫外の特有の照明幾何学の、かつ適切な配列層材料を有する光による照射を使用すると、照射前は等方性である層を、異方性の層に変換させる。層及び方法は、通常以下の特徴を有する：

（a）変換後、層は、層上に置かれたモノマー又はプレポリマー液晶材料に及ぼす配列効果を有する。

（b）層内に異方性が発生すると同時に架橋も起こり、すなわち、配列能力と架橋の発生が、二分子光プロセスに基づくが、本発明の方法は、通常アゾ染料を使用して、単分子プロセスにも適用できる。

【0007】

望ましくは、層の材料が 2 J/cm^2 よりよい光配列感度を有し、対応して照射エネルギーが（放射線に対して直交に測定される）、 2 J/cm^2 未満に保持されうる場合、露光時間を10分未満に低減できるので生産性が向上する。

層は、光学的 - 構造、すなわち方位配列及びチルト角が、層の種々の部分で異なることができる（例えば、フォトマスクを介する露光、ホログラフィックイメージング、マイクロプリズム、マイクロレンズによるイメージング、及びマイクロミラーのようなピクセル化光スイッチによって）。

【0008】

他方、広い領域にわたって均一に配列されるデバイス、特に LCP リターダ及びディスプレイの視角を改良するための光補償板も本方法で製造できる。

層は、ディスプレイのような液晶デバイス用の配列層としての用途を見出すことができ；ディスプレイはモノネマチック、コレステリック又はスメクチック（キラルスメクチック C を含む）液晶を含むことができる。操作様式は、透過又は反射でよい。反射では、鏡面メタリック又は拡散反射板の両方を使用でき、かつコレステリック層又は偏光変換性光学エレメント（例えば、BEF 箔）製の反射板も使用できる。

デバイス基板は、ガラス、プラスチック、シリコンチップ、又は他の適宜のいずれでもよい。

【0009】

偏光の必要性を迂回することの利点としては、既に言及されていることとは別に、方法の全体的単純化と、それを大量生産により適合させること、及び偏光によっては不可能な 1 回だけの照射工程のみで構造化配列を導く、マイクロレンズ - 、マイクロプリズム - 又は同様の照明用配列を使用する能力が挙げられる。

本発明は、液晶ディスプレイが両面で 90° $> 75^\circ$ のチルト角を有する垂直配列ネマチック（VAN）セルに関連して、又は一面のチルト角が 90° $_1 > 75^\circ$ で、他方の面が $_2$ 30° であるハイブリッド配列ネマチック（HAN）セルに関連して使用することができる。一面又は両面の中間チルト角も使用できる。

【0010】

このような材料は、実質的にホメオトロピックに配向しうる。すなわち、該材料は、その材料上の液晶分子に対して、ちょうど 90° である必要はないが、好ましくは 80° を超え、さらに好ましくは 85° を超える（方位的に配向されない）大きいチルト角を有するものでよい。特に大きいチルト角が必要とされる場合は、実質的にホメオトロピックに配向する材料で始めると有利であり、誘発されたチルト角の少しの調整のみで（方位配列の他に）ちょうど必要なチルトを達成するだろう。

本発明で使用する材料は、公知の光配列法でも使用されるもののような光重合可能なポリマー、特に線形的に光重合可能なポリマーでよい。

使用する材料は、光重合可能なポリマーのみならず、本質的に不安定な単分子配列材料も、その光配列がそれらを架橋しないので含むことができる；しかし、これは、液晶ポリマー層が適用され、前記液晶ポリマーがそれ自体架橋できるように（その配列位置で安定化され）、その単分子材料が光 - 配列されるが、その後その単分子材料の不安定性が何ら不利な効果を持っていないならば、重要な問題ではない。

【0011】

本発明は、（i）架橋性基を有する液晶モノマー又はプレポリマー、及び（ii）光配向性モノマー又はオリゴマー又はポリマーを含む重合可能な混合物にも適用できる。このような混合物は、英国特許出願 9812636.0 に記述されており、この開示は、参照によって本明細書に取り込まれる。この関与する分子の機能は異なるにもかかわらず、これら混合物は、配向かつ架橋されて液晶になることができる。従って、これら混合物は、一方で光学成分内の異方性層として使用可能であり、又は他方で配向層としてより薄く標準的に塗布される。

物質（i）は液晶ポリマー混合物でもよく、すなわち 2 種以上の異なる液晶分子を含んでよいことがわかる。架橋性液晶物質（i）が 100 部の量で存在するならば、光配向性物質（

10

20

30

40

50

ii) は、好ましくは少なくとも0.1部、さらに好ましくは少なくとも1部、最も好ましくは少なくとも10部の量で存在する。好ましい光配向性物質(ii)は、シス-トランス-異性を示す分子、特にアゾ染料を含む。他の好ましい光配向性物質(ii)は、線形的に光重合可能なポリマーである。所期の用途によって、それぞれ、架橋性液晶物質(i)は、ネマチック相又はコレステリック相又は強誘電性相を有してよい。物質(i)は、好ましくはアクリレート又はジアクリレートである。混合物は、さらにキラル分子又は色素分子又は二色性分子又は蛍光分子を含んでよい。

【0012】

本発明は、上述の方法によって液晶ポリマーから製造されるエレメントに及ぶ。このようなエレメントは、有利に、複数の、連続的に施され、配列され、かつ架橋された液晶ポリマー層(又は上述のような混合物)を含むことができる。

10

本発明は、さらに、その特性が固定されている液晶ポリマー依存性光学デバイスであって、上述したようなエレメント(例えば、光学エレメント)を含むデバイスに及ぶ。このようなデバイスの例としては、配向層、光学リターダ、偏光子、コレステリックフィルター、又は複写又は変質に対して書類を保護するためのエレメントが挙げられる。

以下、実施例によって本発明を説明する。

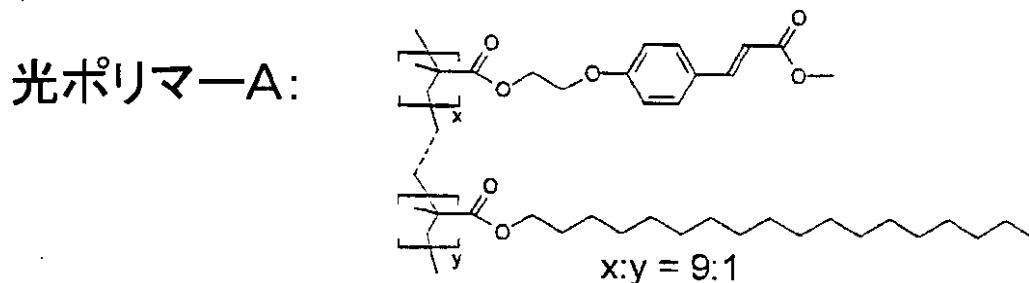
【0013】

実施例1 - 垂直配列ネマチック(VAN)セル

シクロペンタノン中、光ポリマーAの2%溶液S1を調製し、室温で30分間撹拌した。

【化1】

20



30

【0014】

溶液S1は、2つのインジウム-スズ-オキシドガラス板基板上にスピン-コートされ、それから130℃の熱板上で30分間乾燥された。これらすべての操作は、減少された紫外線の環境で行われた。

そのコートされた基板は、引き続き200Wの高圧水銀ランプから、基板の法線に対して65°の入射角で、6分間、等方性紫外線にさらされた。露光の際、各基板の一縁が、基板の法線と入射光の方向を含む面に対して平行に位置するように配置された。

【0015】

紫外線フィルターWG295(Schott)及びバンドパスフィルターUG11(Schott)を使用して、光のバンド幅を制限し、320nmに設定されたプローブを有する光強度計1000(Carl Suss)を用いて、基板(入射線に対して直交するが)で測定された強度が 2 mW/cm^2 であることがわかった。平行側面のあるセルは、これら2つの基板を使用し、コーティングを相互に対向させ、かつプラスチックシムで $2.7 \mu\text{m}$ に間隔を空けて構成された。そして、セルは、室温で、スイスのRolic Research Ltdから入手可能な、 $\gamma = -3.5$ の誘電異方性、 $n = 0.096$ の光学異方性、及び 77.3°C の液晶-等方性遷移温度 T_c を有する「液晶混合物8987」で充填された。

40

セルが交差偏光子間に見られたとき、その偏光子について、セルのすべての方位角度で暗く見え、すなわち、該液晶混合物はホメオトロピックだった。

【0016】

50

基板の電極間に 5 V 90Hzの交流をかけると、(i) その交差偏光子の偏光の方向に対して 45° にセルの縁が配置されたとき、セルは光に対して最高に透過性になり、かつ(ii) 交差偏光子の偏光の方向に対してセルの縁が平行又は垂直に配置されたとき、セルは最高に暗くなった。これは、該液晶混合物が、ある程度まで、最初の層 - 照射光の入射面（思い出されるように、基板ひいてはセルの縁に平行だった）によって配向されたことを示している

チルト補償板を用いて、その切り換えられた液晶の光軸が、基板と最初の入射紫外線の面との交差する線に平行に位置するように設置された。

【0017】

3 Vのみの電位差であるが、上記交流の印加を繰返すと、視察条件下、(i) セルはその面に直交してほんの弱くしか透過して見えず、すなわち、該液晶ディレクター n は、わずかしき傾かなかった。液晶のチルト方向を確かめるため、 n を含む面に垂直なセルの面内に位置する当該軸の回りに、セルが再び暗く見えるまで、セルが傾けられた。この方向で、セルは光軸、すなわち n に沿って効率的に見えた。これは、セルの法線についての液晶のチルトの方向が、最初の紫外線の入射方向の逆であることを明らかにした。

印加電圧の有無にかかわらず、液晶の方向は、混乱又はドメイン境界なく均一だった。特に、切り換え時に、配向層のチルト角が小さすぎて、ある領域で液晶分子が逆チルトされたならば起こるような、いわゆる逆チルト領域は生成されなかった。

【0018】

実施例 2 - プレチルト角の測定

実施例 1 におけるように、2つのITOコートガラス板が、溶液 S 1 でスピン - コートされ、30分間130 °Cで乾燥された。

引き続き、両基板が、6分間、基板法線に対して65°の入射角を有する等方性紫外線にさらされた。光のスペクトル範囲は、uv - カットオフフィルターWG295 (Schott) 及びバンドパスフィルターUG11 (Schott) で制限された。感光性層の位置における紫外線の強度は、320nmプローブ (Carl Suss) と共に、Carl Sussの光強度測定装置で 2 mW/cm²まで測定された。

【0019】

配列層によって誘導されるプレチルト角を測定するため、上記の照射された基板で平行セルが組み立てられた。セルギャップは、スペーサーとして2つの石英ファイバーを用いて 20 μmに設定された。-5.1の誘電異方性、0.0984の光学異方性 n 、及び75.8 °Cの液晶 - 等方性遷移温度 T_c を有するネガティブ誘電液晶混合物（混合物番号9383、Rolic Research Ltd, スイスから入手可能）による充填の前に、セルは90 °Cに加熱され、該液晶混合物の等方性相内で充填手順が確実に行われるようにした。充填後、セルは、1 / 分の割合で室温まで冷却された。プレチルト角測定のため、結晶回転法が採用された。その測定の結果として、液晶ディレクターが、基板法線から 3 ° だけ傾いていることがわかった。

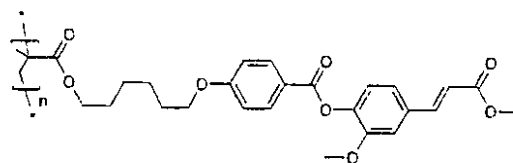
【0020】

実施例 3 - 液晶ポリマー (LCP) 成分

まず、光配列材料 B の 2 質量%の溶液 S 2 が、溶媒としてシクロヘキサノンを用いて調製された。その溶液が、30分間室温で撹拌された。

【化 2】

光ポリマーB:

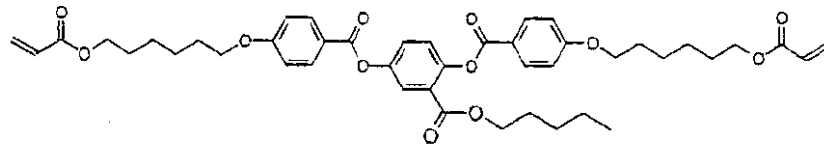


そして、以下の液晶ジアクリレートモノマーを含む混合物 M_{LCP} が調製された。

Mon 1 :

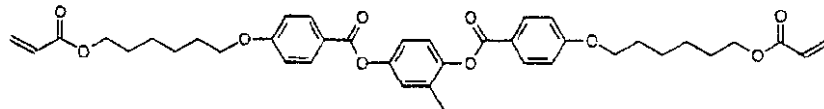
【化 3】

Mon1:

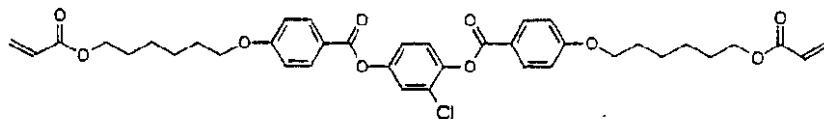


10

Mon2:



Mon3:



20

【 0 0 2 1 】

ジアクリレートモノマーに加え、Ciba SCからの光インヒビターIRGACURE 369及びインヒビターとして役立つBHT(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール/「ブチルヒドロキシトルエン」)が、混合物に添加された。このようにして、混合物M_{LCP}の組成は、以下の通りだった。

Mon 1 77質量%

Mon 2 14.5質量%

Mon 3 4.7質量%

Irgacure 369 1.9質量%

BHT 1.9質量%

30

最後に、10質量%の混合物M_{LCP}をアニソールに溶解して溶液S(LCP)が得られた。

【 0 0 2 2 】

層の調製は、1mm厚さの長方形のガラス基板上に、回転パラメータとして1分間3000rpmで、溶液S2をスピンコーティングすることで開始した。引き続き、層は、130の熱板上で30分間乾燥された。

そして、コートされた基板は、200Wの高圧水銀ランプの等方性紫外線に、基板の法線に対して65°の入射角で、6分間さらされた。基板法線と光の入射方向で定義される紫外線の入射面は、基板の長い縁に対して平行に配列された。光のスペクトル範囲は、uvカットオフフィルターWG295(Schott)及びバンドパスフィルターUG11(Schott)で制限した。感光性層の位置における紫外線の強度は、320nmプローブ(Carl Suss)と共に、Carl Sussの光強度測定装置で2mW/cm²まで測定された。

40

【 0 0 2 3 】

基板が、交差偏光子間に配置された場合、基板の縁と偏光子の透過軸との間の角度に関係なく、基板は暗く見えた。従って、感光性層で誘発される認識可能な複屈折はなかった。次工程として、UV露光された感光性層のトップ上に、1000rpmで2分間溶液S(LCP)をスピンコーティングすることによって、M_{LCP}の層が調製された。そして、基板は、混合物M_{LCP}のクリアリング温度T_c=68より少し高い70まで加熱され、0.1/分の冷却割合で65に冷却された。引き続き、M_{LCP}層は、窒素雰囲気下それを150Wキセノンランプの光に10分間さらすことによって、架橋された。その架橋されたM_{LCP}層の厚さは250nmと測定された。

50

【 0 0 2 4 】

基板が、基板の縁と偏光子の透過軸との間に45°の角度で交差偏光子間に配置されたとき、基板は灰色に見えた。しかし、基板の縁を偏光子の透過軸に対して平行又は垂直に配置したときは、基板は暗く見えた。従って、 M_{LCP} 層は、より長い基板縁に対して平行又は垂直に配列された光軸で複屈折した。しかし、チルト補償板を用い、光配列材料JP265の照明時、UV光の入射面に対して平行に配置される長い基板縁に対して、 M_{LCP} 層の光軸が平行であることがわかった。

【 0 0 2 5 】

方位配列に加え、 M_{LCP} 層の光軸が、それぞれ基板表面に対して、基板面から約30°の平均チルト角で傾斜された。光外観の視角依存から、 M_{LCP} 層の光軸が、光配列層の照明用に使用されるUV光の入射方向に対して反対に傾くと結論された。

従って、斜めに入射する等方性UV光に対する露光は、光配列材料に、混合物 M_{LCP} の液晶モノマーを、UV光の入射面に対して平行に配列すると共に、層面から M_{LCP} 分子を均一に傾けるのに十分に強い配列能力を誘導した。

フロントページの続き

(74)代理人 100074228

弁理士 今城 俊夫

(74)代理人 100084009

弁理士 小川 信夫

(74)代理人 100082821

弁理士 村社 厚夫

(74)代理人 100086771

弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(72)発明者 ザイバーレ フバート

ドイツ連邦共和国 デー - 7 9 5 7 6 ヴァイル アム ライン ボーデンシュトラッセ 1

(72)発明者 シャット マルティン

スイス ツェーハー - 4 4 1 1 ゼルティスベルグ リーシュタラーシュトラッセ 7 7

審査官 磯野 光司

(56)参考文献 特開平 0 8 - 3 0 4 8 2 8 (J P , A)

特開平 0 8 - 0 1 5 6 8 1 (J P , A)

SCHADT M , Photo-Induced Alignment and Patterning of Hybrid Liquid Crystalline Polymer
Films on Single Substrates , JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS , 日本 , 1 9 9 5 年 6
月 1 5 日 , V34 N6B , PL764-L767

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G02F 1/1337

G02F 1/1335

G02B 5/30