

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年1月25日(25.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/016263 A1

(51) 国際特許分類:

G02F 1/1337 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2017/023099

(22) 国際出願日:

2017年6月22日(22.06.2017)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2016-141543 2016年7月19日(19.07.2016) JP

(71) 出願人: J S R 株式会社(JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 井上 雄介(INOUE, Yuusuke); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 孝人(KATO, Takahito); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 山 田 強 (YAMADA, Tsuyoshi); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅三丁目13番24号 第一はせ川ビル6階 Aichi (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING LIQUID CRYSTAL ELEMENT

(54) 発明の名称: 液晶素子の製造方法

(57) Abstract: In the present invention, a liquid crystal element is manufactured by a method including a film formation step for applying a liquid crystal alignment agent on each of a first substrate and a second substrate and forming a coating film, a contact step for bringing the coating film formed on only one of the first substrate and the second substrate into contact with a solvent or bringing the coating film formed on each of the first substrate and the second substrate into contact with a solvent under different conditions for each substrate, and a step for arranging the first substrate and the second substrate so that the coating films face each other after the contact step and constructing a liquid crystal cell.

(57) 要約: 第1基板及び第2基板の各基板上に液晶配向剤を塗布して塗膜を形成する膜形成工程と、第1基板及び第2基板のうち一方の基板についてのみ当該基板上に形成された塗膜を溶剤と接触させるか、又は第1基板及び第2基板のそれぞれの基板上に形成された塗膜を、基板間で異なる条件で溶剤と接触させる接触工程と、接触工程の後に、第1基板と第2基板とを塗膜が相対するように対向配置して液晶セルを構築する工程と、を含む方法により液晶素子を製造する。



WO 2018/016263 A1

明 細 書

発明の名称：液晶素子の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、液晶素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 液晶素子としては、TN (Twisted Nematic) 型、STN (Super Twisted Nematic) 型などに代表される、正の誘電異方性を有するネマチック液晶を用いる水平配向モードの液晶素子のほか、負の誘電異方性を有するネマチック液晶を用いる垂直（ホメオトロピック）配向モードのVA (Vertical Alignment) 型液晶素子など、各種液晶素子が知られている。これら液晶素子は、液晶分子を一定の方向に配向させる機能を有する液晶配向膜を具備している。この液晶配向膜を構成する材料としては、ポリアミック酸、ポリイミド、ポリアミック酸エステル、ポリアミド、ポリエステル、ポリオルガノシロキサンなどが知られており、特にポリアミック酸又はポリイミドからなる液晶配向膜が、耐熱性、機械的強度、液晶分子との親和性に優れることなどから、古くから好ましく使用されている（特許文献1～3参照）。

[0003] また、配向処理方式としては、PSA (Polymer Sustained Alignment) 方式が知られている。PSA方式は、一対の基板の間隙に設けられた液晶層に重合性化合物を含有させ、基板間に電圧を印加した状態で紫外線を照射して重合性化合物を重合することにより、プレチルト角特性を発現させて液晶の配向方向を制御しようとする技術である。この技術によると、視野角の拡大及び液晶分子応答の高速化を図ることができ、MVA型パネルにおいて不可避であった透過率及びコントラストの不足の問題も解消することが可能である。PSA方式において、近年では、液晶配向膜中に重合性化合物を含有させ、基板間に電圧を印加した状態で紫外線を照射することにより液晶の配向方向を制御することも行われている。

[0004] また近年では、液晶パネルの用途の拡大に伴い、表示面が湾曲した曲面デ

ィスプレイのような複雑な形状の液晶パネルの開発が進められている。曲面ディスプレイは一般に、一对の基板を、基板間に液晶層が配置された状態となるように貼り合わせて液晶セルを作成し、その後、液晶セルを湾曲させることによって製造される。しかしながら、曲面ディスプレイを製造するために液晶セルを湾曲させることにより、一对の基板における一方の基板と他方の基板との間でプレチルト角のずれが生じる領域が発生することがある。この場合、画質の低下を招くことが懸念される。

[0005] こうした点を考慮し、一方の基板の液晶配向膜と他方の基板の液晶配向膜とでプレチルト角を異ならせ、これら基板を貼り合わせて構築した液晶セルを用いて曲面ディスプレイを製造することで、液晶セルを湾曲させたときの基板間でのプレチルト角のずれを抑制することが提案されている（特許文献4参照）。この特許文献4には、プレチルト角を基板間で異ならせる方法として、基板上に形成した液晶配向膜のうち、一方の基板の液晶配向膜についてのみ紫外線照射を照射する方法、及び膜形成時のベーク温度を基板間で異ならせる方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平4－153622号公報
特許文献2：特開昭56－91277号公報
特許文献3：特開平11－258605号公報
特許文献4：特開2005－26074号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 特許文献4のように、紫外線照射を照射する方法や膜形成時のベーク温度を異ならせる方法では、一方の基板と他方の基板との間に十分なプレチルト角の差を生じさせることが困難であり、そのため、画質を十分に確保することが難しいという問題がある。

[0008] 本開示は上記事情に鑑みなされたものであり、その一つの目的は、一对の基板における一方の基板と他方の基板との間でプレチルト角の違いを十分に生じさせることができる液晶素子の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本開示によれば、上記課題を解決するべく、以下の手段が提供される。

[1] 第1基板及び第2基板の各基板上に液晶配向剤を塗布して塗膜を形成する膜形成工程と、前記第1基板及び前記第2基板のうち一方の基板についてのみ当該基板上に形成された塗膜を溶剤と接触させるか、又は前記第1基板及び前記第2基板のそれぞれの基板上に形成された塗膜を、基板間で異なる条件で溶剤と接触させる接触工程と、前記接触工程の後に、前記第1基板と前記第2基板とを前記塗膜が相対するように対向配置して液晶セルを構築する工程と、を含む液晶素子の製造方法。

発明の効果

[0010] 本開示の製造方法によれば、一对の基板における一方の基板と他方の基板との間でプレチルト角の違いを十分に生じさせることができる。また、基板上に塗膜を形成した後の溶剤との接触処理の相違によって、基板間にプレチルト角の違いを生じさせるため、同一の液晶配向剤を用いて液晶配向膜を形成した場合にも、基板間での十分なプレチルト角の違いを生じさせることが可能であり、生産性も良好である。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]曲面ディスプレイで生じる配向ずれを説明するための模式図。(a)は湾曲させる前の液晶セル、(b)は湾曲させた後の液晶セル、(c)は本開示の一態様の液晶セルを表す。

発明を実施するための形態

[0012] 本開示の液晶素子の製造方法は、以下の工程A、工程B及び工程Cを含む。

工程A；第1基板及び第2基板からなる一对の基板の各表面上に液晶配向剤

を塗布して塗膜を形成する工程。

工程 B ; 工程 A で得られた一対の基板のうち一方の基板についてのみ当該基板上に形成された塗膜を溶剤と接触させるか、又は第 1 基板及び第 2 基板のそれぞれの基板上に形成された塗膜を、一対の基板間で異なる条件で溶剤と接触させる工程。

工程 C ; 工程 B の後に、第 1 基板と第 2 基板とを塗膜が相対するように対向配置して液晶セルを構築する工程。

以下、本開示の液晶素子の製造方法について詳しく説明する。

[0013] 《工程 A》

工程 A では、第 1 基板及び第 2 基板からなる一対の基板上に液晶配向剤を塗布し、好ましくは塗布面を加熱することにより、基板上に塗膜を形成する。基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリ（脂環式オレフィン）などのプラスチックからなる透明基板を用いることができる。基板の一面に設けられる透明導電膜としては、酸化スズ（ SnO_2 ）からなる NE SA 膜（米国 P P G 社登録商標）、酸化インジウム－酸化スズ（ $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ ）からなる I T O 膜などを用いることができる。TN 型、STN 型又は VA 型の液晶素子を製造する場合には、パターニングされた透明導電膜が設けられている基板 2 枚を用いる。一方、IPS 型又は FFS 型の液晶素子を製造する場合には、橢圓型にパターニングされた電極が設けられている基板と、電極が設けられていない対向基板とを用いる。基板への液晶配向剤の塗布は、電極形成面上に、好ましくはオフセット印刷法、スピコート法、ロールコーター法又はインクジェット印刷法により行う。

[0014] 液晶配向剤を塗布した後、塗布した液晶配向剤の液垂れ防止などの目的で、予備加熱（プレベーク）を実施することが好ましい。この場合、プレベークによって基板上に塗膜が形成される。プレベーク温度は、好ましくは $30 \sim 200^\circ\text{C}$ であり、プレベーク時間は、好ましくは $0.25 \sim 10$ 分である

。基板上への塗布後は、好ましくはプレベークの実施後に、溶剤を完全に除去することを目的として焼成（ポストベーク）が実施される。このときの焼成温度（ポストベーク温度）は、好ましくは80～300℃であり、ポストベーク時間は、好ましくは5～200分である。ポストベーク後の膜厚は、好ましくは0.001～1 μmである。

[0015] <液晶配向剤>

次に、液晶配向剤について詳しく説明する。本開示の製造方法で用いる液晶配向剤は、重合体成分を含有するとともに、必要に応じてその他の成分を含有する。

[0016] 液晶配向剤中の重合体成分について、重合体の主骨格は特に限定されず、例えばポリアミック酸、ポリイミド、ポリアミック酸エステル、ポリアミド、ポリオルガノシロキサン、ポリエステル、セルロース誘導体、ポリアセタール、ポリスチレン誘導体、ポリ（スチレンーフェニルマレイミド）誘導体、ポリ（メタ）アクリレート等を主骨格とする重合体が挙げられる。なお、本明細書において「（メタ）アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートを含む意味である。これらのうち、液晶との親和性や機械的強度、電圧保持率、耐熱性等の観点から、ポリアミック酸、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル、ポリアミド、ポリオルガノシロキサン及び（メタ）アクリレートよりなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましく、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル、ポリイミド、及びポリオルガノシロキサンよりなる群から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。なお、重合体成分としては、1種を単独で使用していてもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0017] その他の成分としては、本開示の効果を妨げない限り特に限定されないが、例えば、分子内に少なくとも一つのエポキシ基を有する化合物、官能性シラン化合物、酸化防止剤、金属キレート化合物、架橋剤、バインダー樹脂、硬化促進剤、界面活性剤、充填剤、分散剤、光増感剤、重合性化合物等が挙げられる。なお、その他の成分の配合割合は、本開示の効果を損なわない範

囲で、各化合物に応じて適宜選択することができる。

[0018] 本開示の製造方法における液晶配向剤は、一成分系であってもよいが、基板間で同一の液晶配向剤を用いた場合にも、下記の接触工程によって基板間に十分なプレチルト角の違いを生じさせることができる点で、第1成分と、当該第1成分とは異なる第2成分を含む複数成分系であることが好ましい。特に好ましくは、液晶配向剤が、第1成分として、架橋性基、光配向性基及びラジカル発生基よりなる群から選ばれる少なくとも一種を有する化合物[A]を含み、第2成分として、重合体[P]（ただし、化合物[A]に該当するものを除く。）を含むものである。

[0019] （化合物[A]）

化合物[A]は、架橋性基、光配向性基及びラジカル発生基よりなる群から選ばれる少なくとも一種を有する。

架橋性基としては、光又は熱によって同一又は異なる分子間に共有結合を形成可能な基であることが好ましく、具体例としては、例えば、（メタ）アクリル酸又はその誘導体を基本骨格とする（メタ）アクリル含有基、ビニル基を有する基（アルケニル基、ビニルフェニル基など）、エチニル基、エポキシ基（オキシラニル基、オキセタニル基）等が挙げられる。

[0020] 光配向性基は、光照射による光異性化反応、光二量化反応又は光分解反応によって膜に異方性を付与する官能基である。光配向性基の具体例としては、例えばアゾベンゼン又はその誘導体を基本骨格として含むアゾベンゼン含有基、桂皮酸又はその誘導体（桂皮酸構造）を基本骨格として含む桂皮酸構造含有基、カルコン又はその誘導体を基本骨格として含むカルコン含有基、ベンゾフェノン又はその誘導体を基本骨格として含むベンゾフェノン含有基、ベンゾエート又はその誘導体を基本骨格として含むベンゾエート含有基、クマリン又はその誘導体を基本骨格として含むクマリン含有基、シクロブタン又はその誘導体を基本骨格として含むポリイミド構造等が挙げられる。化合物[A]が有する光配向性基としては、光に対する感度が高い点で、中でも、桂皮酸構造含有基が好ましい。

[0021] ラジカル発生基は、光又は熱によってラジカルを発生する官能基であれば特に限定されない。ラジカル発生基としては、公知のラジカル発生剤に由来する官能基を用いることができる。当該ラジカル発生剤としては、例えばアルキルフェノン系化合物、ベンゾイン系化合物、ケタール系化合物、アセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物、及びアントラキノン系化合物等のラジカル発生基含有化合物が挙げられる。

[0022] 化合物[A]は、第1基板と第2基板との間のプレチルト角の違い（チルト差）をより十分にできる点で、これらの中でも、架橋性基及び光配向性基の少なくともいずれかを有していることが好ましく、架橋性基及び光配向性基の少なくともいずれかを合計2個以上有していることがより好ましい。中でも、（メタ）アクリロイル基又は桂皮酸構造含有基を有していることが特に好ましい。化合物[A]が架橋性基及び光配向性基の少なくともいずれかを有することにより、液晶配向膜中に残存する架橋性基又は光配向性基と液晶分子とが相互作用し、プレチルト角の安定性が高まることに起因するものと考えられる。

[0023] 化合物[A]は、低分子化合物（例えば分子量1,000未満の化合物）であってもよく、モノマーを重合してなる重合体であってもよい。第1基板と第2基板との間でチルト差を十分に生じさせるとともに、液晶層への不純物の流入による表示品位の低下を抑制できる点で、化合物[A]は、架橋性基、光配向性基及びラジカル発生基よりなる群から選ばれる少なくとも一種を有する重合体であることが好ましい。化合物[A]が重合体である場合、その主骨格は特に限定されないが、本開示の効果が十分に得られる点で、（メタ）アクリレート及びポリオルガノシロキサン of the 少なくともいずれかであることが好ましく、中でもポリオルガノシロキサンであることが特に好ましい。

[0024] 化合物[A]としてのポリオルガノシロキサンは、公知の方法に従って合成することができる。例えば、エポキシ基を有する加水分解性のシラン化合物（以下、「エポキシ基含有シラン化合物」ともいう。）を含む単量体を加

水分解・縮合してエポキシ基含有ポリオルガノシロキサンを合成し、次いで、得られたエポキシ基含有ポリオルガノシロキサンと、架橋性基、光配向性基及びラジカル発生基よりなる群から選ばれる少なくとも一種を有するカルボン酸と、を反応させる。こうした反応によれば、簡便であり、しかも官能基の導入率を調整しやすく好適である。

[0025] エポキシ基含有シラン化合物としては、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0026] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの合成に際しては、エポキシ基含有シラン化合物とともにその他のシラン化合物を用いてもよい。当該その他のシラン化合物としては、例えばテトラメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン等のアルコキシシラン化合物；3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(3-シクロヘキシルアミノ)プロピルトリメトキシシラン等の窒素・硫黄含有アルコキシシラン化合物；3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシオクチルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン等の不飽和結合含有アルコキシシラン化合物；トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物などを挙げることができる。「(メタ)アクリロキシ」は、「アクリロキシ」及び「メタクリロキシ」を含む意味である。その他のシラン化合物の使用割合は、重合に使用するシラン化合物の合計に対して、70モル%以下とすることが好ましく、50モル%以下とすることがより好ましい。

[0027] 上記加水分解・縮合反応は、上記の如きシラン化合物の1種又は2種以上と水とを、好ましくは適当な触媒及び有機溶媒の存在下で反応させることにより行う。反応に際し、水の使用割合は、シラン化合物（合計量）1モルに対して、好ましくは1～30モルである。使用する触媒としては、例えば酸、アルカリ金属化合物、有機塩基、チタン化合物、ジルコニウム化合物などが挙げられる。触媒の使用量は、触媒の種類、温度などの反応条件などにより異なり、適宜に設定されるべきであるが、例えばシラン化合物の合計量に対して0.01～3倍モルである。使用する有機溶媒としては、例えば炭化水素、ケトン、エステル、エーテル、アルコール等が挙げられ、これらのうち、非水溶性又は難水溶性の有機溶媒を用いることが好ましい。有機溶媒の使用割合は、反応に使用するシラン化合物の合計100質量部に対して、好ましくは10～10,000質量部である。

[0028] 上記の加水分解・縮合反応は、例えば油浴などにより加熱して実施することが好ましい。その際、加熱温度は130℃以下とすることが好ましく、加熱時間は0.5～12時間とすることが好ましい。反応終了後において、反応液から分取した有機溶媒層を、必要に応じて乾燥剤で乾燥した後、溶媒を除去することにより、目的とするポリオルガノシロキサンが得られる。なお、ポリオルガノシロキサンの合成方法は上記の加水分解・縮合反応に限らず、例えば加水分解性シラン化合物をシュウ酸及びアルコールの存在下で反応させる方法などにより行ってもよい。

[0029] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンとカルボン酸との反応は、好ましくは適当な触媒の存在下、有機溶媒中で行われる。エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンとカルボン酸との反応において、カルボン酸の使用割合は、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンが有するエポキシ基に対して、1～70モル%とすることが好ましく、5～50モル%とすることがより好ましい。

[0030] 上記反応に際し、触媒としては、例えばエポキシ基の硬化促進剤として一般に用いられているものを使用することができる。触媒としては、例えば3

級アミン、イミダゾール誘導体、有機リン化合物、4級ホスフォニウム塩、ジアザビシクロアルケン、有機金属化合物、ハロゲン化4級アンモニウム、金属ハロゲン化合物、潜在性硬化促進剤等が挙げられる。触媒の使用割合は、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン の 100 質量部 に対して、好ましくは 0.01 ~ 100 質量部 であり、より好ましくは 0.1 ~ 20 質量部 である。

[0031] 上記反応に使用する有機溶媒としては、例えばケトン、エーテル、エステル、アミド、アルコール等が挙げられる。有機溶媒の使用割合は、反応溶液中の有機溶媒以外の成分の合計質量が反応溶液の全量に占める割合として、0.1 ~ 50 質量% となる割合とすることが好ましく、5 ~ 50 重量% となる割合とすることがより好ましい。上記反応の反応温度は、-20℃ ~ 200℃ が好ましく、0℃ ~ 160℃ がより好ましい。反応時間は、1時間 ~ 48時間が好ましく、2時間 ~ 12時間がより好ましい。得られる反応溶液は、公知の単離方法を用いて、反応溶液中に含まれるポリオルガノシロキサンを単離したうえで液晶配向剤の調製に供するとよい。

[0032] 化合物 [A] としてのポリオルガノシロキサンにつき、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) は、1,000 ~ 50,000 の範囲にあることが好ましく、1,200 ~ 10,000 の範囲にあることがより好ましい。なお、化合物 [A] は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0033] (重合体 [P])

重合体 [P] は、化合物 [A] とは異なる重合体、つまり架橋性基、光配向性基及びラジカル発生基のいずれも有さない重合体である。重合体 [P] は、化合物 [A] が重合体である場合には、化合物 [A] とは主鎖が異なる重合体であることが好ましい。液晶との親和性や機械的強度、電圧保持率の観点から、重合体 [P] は、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミドよりなる群から選ばれる少なくとも一種であることがより好まし

い。中でも、化合物 [A] がポリオルガノシロキサンであって、重合体 [P] が、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミドよりなる群から選ばれる少なくとも一種である組み合わせが特に好ましい。

[0034] (ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミド)

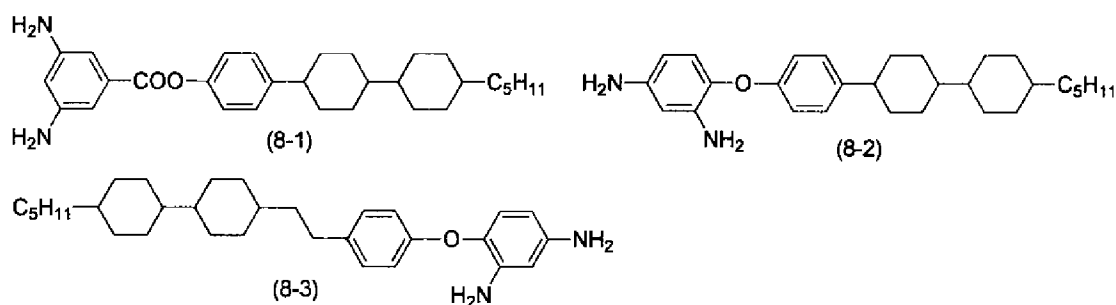
液晶配向剤に含有させるポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミドは、従来公知の方法に従って合成することができる。例えば、ポリアミック酸は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させることにより得ることができる。ポリアミック酸エステルは、例えば、上記で得られたポリアミック酸とエステル化剤（例えばメタノールやエタノール、N, N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール等）とを反応させる方法等により得ることができる。ポリイミドは、例えば、上記で得られたポリアミック酸を脱水閉環してイミド化することにより得ることができる。使用するポリイミドにつき、そのイミド化率が20～95%であることが好ましく、30～90%であることがより好ましい。このイミド化率は、ポリイミドのアミック酸構造の数とイミド環構造の数との合計に対するイミド環構造の数の占める割合を百分率で表したものである。

[0035] 重合に使用するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ブタンテトラカルボン酸二無水物、エチレンジアミン四酢酸二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸二無水物；2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-3a, 4, 5, 9b-テトラヒドロナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-8-メチル-3a, 4, 5, 9b-テトラヒドロナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、2, 4, 6, 8-テトラカルボキシビシクロ[3.3.0]オクタン-2:4, 6:8-二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物等の脂環式テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル

無水物)、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、1, 3-プロピレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)等の芳香族テトラカルボン酸二無水物、等を挙げることができるほか、特開2010-97188号公報に記載のテトラカルボン酸二無水物を用いることができる。なお、テトラカルボン酸二無水物は1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0036] また、上記重合に使用するジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン；p-シクロヘキサレンジアミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)等の脂環式ジアミン；ヘキサデカノキシジアミノベンゼン、コレスタニルオキシジアミノベンゼン、ジアミノ安息香酸コレスタニル、ジアミノ安息香酸コレステリル、ジアミノ安息香酸ラノスタニル、3, 6-ビス(4-アミノベンゾイルオキシ)コレスタン、3, 6-ビス(4-アミノフェノキシ)コレスタン、1, 1-ビス(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル-4-ブチルシクロヘキサン、2, 5-ジアミノ-N, N-ジアリルアニリン、下記式(8-1)～式(8-3)

[化1]



[0037] のそれぞれで表される化合物等の側鎖型の芳香族ジアミン；p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、4-アミノフェニル-4'-アミノベンゾエート、4, 4'-ジアミノアゾベンゼン、3, 5-ジアミノ安息香酸、1, 5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン、ビス[2-(4-アミノフェニル)エチル]ヘキサン二酸、ビス(4-アミノフェニル)アミン、N, N-ビス(4-ア

ミノフェニル)メチルアミン、N, N' -ビス(4-アミノフェニル)-ベンジジン、2, 2' -ジメチル-4, 4' -ジアミノビフェニル、2, 2' -ビス(トリフルオロメチル)-4, 4' -ジアミノビフェニル、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4' -(フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4-(4-アミノフェノキシカルボニル)-1-(4-アミノフェニル)ピペリジン、4, 4' -[4, 4'-プロパン-1, 3-ジイルビス(ピペリジン-1, 4-ジイル)]ジアニリン等の非側鎖型の芳香族ジアミン; 1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-テトラメチルジシロキサン等のジアミノオルガノシロキサン、等を挙げることができるほか、特開2010-97188号公報に記載のジアミンを用いることができる。なお、ジアミンは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0038] 液晶配向剤に含有させるポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミドにつき、GPCにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは1,000~500,000であり、より好ましくは2,000~300,000である。分子量分布(Mw/Mn)は、好ましくは7以下であり、より好ましくは5以下である。なお、液晶配向剤に含有させるポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミドは、1種のみでもよく、又は2種以上を組み合わせてもよい。

[0039] 化合物[A]と重合体[P]との配合割合について、チルト差を十分に生じさせる観点から、液晶配向剤中に含まれる重合体[P]100質量部に対して、化合物[A]の配合割合を1~100質量部とすることが好ましく、3~50質量部とすることがより好ましく、5~40質量部とすることがさらに好ましい。

[0040] (溶剤)

液晶配向剤は、重合体成分及び必要に応じて任意に配合されるその他の成分が、好ましくは有機溶媒に溶解又は分散された溶液状の組成物として調製

される。使用する有機溶媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、1,2-ジメチル-2-イミダゾリジノン、 γ -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクタム、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、乳酸ブチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネート、エチルエトキシプロピオネート、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール-n-プロピルエーテル、エチレングリコール-i-プロピルエーテル、エチレングリコール-n-ブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジイソブチルケトン、イソアミルプロピオネート、イソアミルイソブチレート、ジイソペンチルエーテル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等を挙げることができる。これらは、1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0041] 液晶配向剤における固形分濃度（液晶配向剤の溶媒以外の成分の合計質量が液晶配向剤の全質量に占める割合）は、粘性、揮発性などを考慮して適宜に選択されるが、好ましくは1～10質量%の範囲である。固形分濃度が1質量%未満である場合には、塗膜の膜厚が過小となって良好な液晶配向膜が得にくくなる。一方、固形分濃度が10質量%を超える場合には、塗膜の膜厚が過大となって良好な液晶配向膜が得にくく、また、液晶配向剤の粘性が増大して塗布性が低下する傾向にある。

[0042] 《工程B》

次に、工程Bについて説明する。工程Bは、各基板上に形成された塗膜に対する溶剤との接触態様を異ならせることにより、基板間でチルト差を生じ

させる工程である。具体的には、（１）第１基板及び第２基板のうち一方の基板については、塗膜と溶剤とを接触させる処理を行わず、もう一方の基板のみについて、塗膜と溶剤とを接触させる方法（以下「第１の方法」ともいう。）、及び、第１基板及び第２基板の両方で塗膜と溶剤とを接触させる処理を行うが、溶剤に接触させる条件を、第１基板と第２基板との間で異なる条件とする方法（以下「第２の方法」ともいう。）を含む。

[0043] 第１の方法で、塗膜との接触に用いる溶剤としては、有機溶媒又はアルカリ性水溶液が好ましく用いられる。有機溶媒は、アルコール、エーテル、ケトン及び炭化水素からなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。これらの具体例としては、アルコールとして、例えばエタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、１－メトキシ－２－プロパノール、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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ブチルセロソルブ（エチレングリコールモノブチルエーテル）、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル、１－ヘキサノール、４－メチル－２－ペンタノール等を；

[0044] エーテルとして、例えばエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ－ n －ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、テトラヒドロフラン、メチル－３－メトキシプロピオネート、ジイソペンチルエーテル等を；

ケトンとして、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、４－

ヒドロキシー４－メチルー２－ペンタノン、メチルイソアミルケトン等を；炭化水素として、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキサンなどを；それぞれ挙げることができる。これらの有機溶媒は、１種を単独で又は２種以上を組み合わせることができる。なお、これら有機溶媒に、例えば水や界面活性剤を適宜添加して使用してもよい。

[0045] 上記有機溶媒としては、これらの中でも、アルコール及びケトンよりなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましく、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びシクロペンタノンよりなる群から選ばれる少なくとも一種であることがより好ましく、イソプロパノール及びアセトンの少なくともいずれかを用いることが特に好ましい。

[0046] 上記アルカリ性水溶液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、*n*－プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ－*n*－プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、１，８－ジアザビシクロ－〔５，４，０〕－７－ウンデセン、１，５－ジアザビシクロ－〔４，３，０〕－５－ノナン等を溶解したアルカリ性水溶液が挙げられる。なお、これらのアルカリ性水溶液に、例えばメタノール、エタノール等のアルコールや、界面活性剤を適宜添加してもよい。

[0047] 塗膜との接触に用いる溶剤としては、液晶配向剤中の第１成分に対する溶解性と、第２成分に対する溶解性が異なる溶剤を用いることが好ましい。特に好ましくは、塗膜との接触に用いる溶剤は、第１成分に対する良溶媒であって、かつ第２成分に対して貧溶又は非溶の溶媒である。こうした溶剤を用いることにより、第１成分及び第２成分を含む液晶配向剤を用いて一對の基板のそれぞれに塗膜を形成した場合に、基板間のチルト差を簡便な方法で

、かつ十分に生じさせることができる。塗膜との接触に用いる溶剤として有機溶媒及びアルカリ性水溶液のいずれを用いるかは、第1成分の溶解性を考慮して選択するとよい。

[0048] 液晶配向剤中の第1成分に対する溶解性と、第2成分に対する溶解性とが異なる溶剤を塗膜との接触に用いる場合、基板間に十分なチルト差を生じさせることができればよく、液晶配向剤中の第1成分及び第2成分、並びに塗膜との接触に用いる溶剤は特に限定されない。好ましい態様は、第1成分をポリオルガノシロキサンとし、第2成分をポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミドよりなる群から選ばれる少なくとも一種とし、かつ塗膜との接触に用いる溶剤を、アルコール及びケトンよりなる群から選ばれる少なくとも一種とする組合せである。

[0049] なお、塗膜に対する溶剤との接触態様を基板間で異ならせることによって、基板間でチルト差が生じるのは、溶剤との接触により塗膜の表面が洗浄され、基板間で塗膜表面の成分が異なることに起因することが考えられる。例えば、第1成分をポリオルガノシロキサンとし、第2成分をポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミドよりなる群から選ばれる少なくとも一種とした場合、溶剤との接触処理を行わない基板では、ポリオルガノシロキサンが膜中に残存することによって、ポリオルガノシロキサン（つまり化合物[A]）の影響を受けてプレチルト角が発現されることが考えられる。一方、溶剤との接触処理を行った基板では、当該接触処理によってポリオルガノシロキサンが溶出され、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル又はポリイミド（つまり重合体[P]）に由来するプレチルト角が発現されることが考えられる。これにより、第1基板と第2基板との間のチルト差が大きくなったものと推測される。ただし、これはあくまでも推測であり、本開示の内容を何ら限定するものではない。

[0050] 第2の方法において、「基板間で異なる条件で溶剤と接触させる」態様としては、第1基板と第2基板との間でチルト差を生じさせることが可能なものであればよい。例えば、塗膜との接触に用いる溶剤の組成を一对の基板間

で変えたり、塗膜と溶剤との接触時間を一对の基板間で変えたり、塗膜と溶剤との接触温度を変えたり、あるいはこれらを2種以上を組み合わせで行う方法等が挙げられる。これらの中でも、好ましくは、第1基板及び第2基板のそれぞれの塗膜を、基板間で溶剤組成が異なる溶剤に接触させる方法である。ここで、「溶剤組成が異なる」とは、塗膜に接触させる溶剤を構成する成分の種類及び成分割合のうち少なくとも一方が異なることを意味する。具体的には、(i) 塗膜に接触させる溶剤の種類を第1基板と第2基板とで異なるものとする方法、(ii) 塗膜に接触させる溶剤に含まれる複数成分の成分比を第1基板と第2基板とで異なるものとする方法、等が挙げられる。

[0051] これらの好ましい具体例としては、上記(i)の方法では、第1基板及び第2基板のうち一方の塗膜を、第1の方法で例示した溶剤と接触させ、他方の塗膜を、液晶配向剤中の第1成分及び第2成分に対して貧溶又は非溶の溶剤と接触させる。また、上記(ii)の方法では、第1の方法で例示した溶剤を、液晶配向剤中の第1成分及び第2成分に対して貧溶又は非溶の溶剤（例えば水等）を用いて濃度を調整することにより行う。第1基板と第2基板とのチルト差を大きくする観点からすると、これらのうち、上記(i)の方法がより好ましい。

[0052] 第2の方法では、第1基板及び前記第2基板のうち一方の塗膜を、第1成分に対する溶解性と第2成分に対する溶解性が異なる溶剤に接触させることが好ましい。この場合、第1成分及び第2成分を含む液晶配向剤を用いて形成した塗膜に対し、一对の基板間で十分なチルト差を簡便な方法によって生じさせることが可能となる。具体的には、例えば、液晶配向剤中の第1成分をポリオルガノシロキサンとし、第2成分をポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミドよりなる群から選ばれる少なくとも一種とする場合、第1基板及び第2基板のうち一方の基板の塗膜を、アルコール及びケトンよりなる群から選ばれる少なくとも一種と接触させ、他方の基板の塗膜を、液晶配向剤中の第1成分及び第2成分に対して貧溶又は非溶の溶剤（水等）と接触させる方法などが挙げられる。

[0053] 基板上の塗膜に溶剤を接触させる方法としては特に制限されず、例えば噴霧（スプレー）処理、シャワー処理、浸漬処理、液盛り処理等が挙げられる。好ましくは、噴霧処理、シャワー処理又は浸漬処理であり、噴霧処理が特に好ましい。噴霧処理とした場合、塗膜に接触させる溶剤の量をできるだけ少なくしつつ、チルト差を十分に生じさせることができる点で好ましい。塗膜と溶剤との接触に際しては、塗膜の一部を溶剤に接触させてもよいが、塗膜の表面全体を溶剤に接触させることが好ましい。このとき、塗膜と溶剤とを十分に接触させるために、例えば基板上の塗膜への溶剤の供給及び接触の一連の処理を複数回行ったり、あるいは浸漬処理の場合には、溶剤を攪拌又は振盪したりすることも有効である。

[0054] 塗膜と溶剤との接触処理は、プレベーク後かつポストベーク前のタイミングで行ってもよく、ポストベーク後のタイミングで行ってもよい。溶剤との接触による洗浄効率を高め、基板間に十分なプレチルト角差を生じさせる観点から、プレベーク後かつポストベーク前のタイミングで行うことが好ましい。溶剤と接触させるときの温度は、好ましくは10～50℃であり、より好ましくは20～30℃である。溶剤との接触時間は、好ましくは5秒～30分であり、より好ましくは5秒～15分である。塗膜に接触させる溶剤の使用量は、当該接触の方法等を考慮して適宜に選択される。塗膜と溶剤との接触後に、さらに加熱等を行うことにより、塗膜から溶剤を完全に除去するようにしてもよい。接触処理に際し、溶剤との接触時間や接触温度は基板間で同じでも異なってもよい。

[0055] 《工程C》

工程Cでは、液晶配向剤を用いて形成された塗膜を有する基板を2枚準備し、対向配置した2枚の基板間に液晶を配置することにより液晶セルを製造する。このとき、塗膜を溶剤に接触させた後の基板をそのまま用いて液晶セルを構築してもよいし、塗膜を溶剤に接触させる前又は後に必要に応じて塗膜面にラビング処理や光配向処理を行った上で液晶セルを構築してもよい。

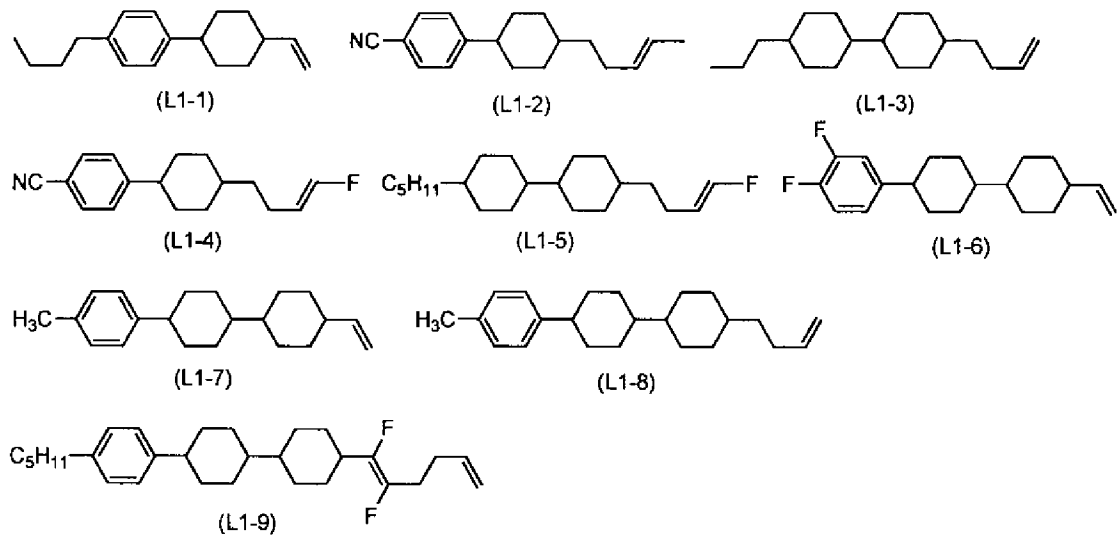
[0056] 液晶セルを製造するには、例えば、液晶配向膜が対向するように間隙を介

して2枚の基板を対向配置し、2枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合わせ、基板表面とシール剤で囲まれたセルギャップ内に液晶を注入充填して液晶層を形成し、その後注入孔を封止する方法、ODF方式による方法等が挙げられる。シール剤としては、例えば硬化剤及びスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有するエポキシ樹脂等を用いることができる。液晶としては、ネマチック液晶及びスメクチック液晶を挙げることができ、その中でもネマチック液晶が好ましい。液晶セルの構築後に、一对の基板の有する導電膜間に電圧を印加した状態で液晶セルに光照射する処理を行ってもよい。

[0057] P S A方式の液晶素子を製造する場合には、液晶層中に液晶性化合物及び光重合性化合物を存在させた上で、液晶セルの構築後に、一对の基板の有する導電膜間に電圧を印加した状態で液晶セルに光照射する処理を行う。光重合性化合物としては、例えば（メタ）アクリロイル基、ビニル基等といったラジカル重合が可能な官能基を有する化合物が用いられる。光重合性化合物の配合割合は、使用する液晶性化合物の全体量に対して0.1～0.5質量%とすることが好ましい。

[0058] 液晶性化合物としては、負の誘電異方性を有するネマチック液晶を好ましく用いることができる。液晶性化合物は、P S A方式の液晶素子の応答速度をより速くできる点で、アルケニル系液晶を含むことが好ましい。アルケニル系液晶としては、従来公知のものを使用することができるが、中でも、アルケニル基及びフルオロアルケニル基のうちいずれかを1個有する単官能性のアルケニル系液晶を含むものが好ましい。アルケニル系液晶の具体例としては、例えば下記式（L1-1）～式（L1-9）のそれぞれで表される化合物等が挙げられる。アルケニル系液晶の配合割合は、使用する液晶性化合物の全体量に対して0.1～10質量%とすることが好ましい。

[化2]



[0059] P S A 処理において、液晶セルに照射する光としては、例えば 150～800 nm の波長の光を含む紫外線又は可視光線を用いることができる。中でも、300～400 nm の波長の光を含む紫外線が好ましい。照射光の光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマーレーザー等が使用される。光の照射量としては、好ましくは 1,000～100,000 J/m² であり、より好ましくは 1,000～50,000 J/m² である。なお、P S A 方式として、液晶配向膜中に重合性基を有する化合物（低分子又は重合体）を含有させ、液晶セルの構築後に、一対の基板の有する導電膜間に電圧を印加した状態で液晶セルに光照射する処理を行う方式を採用してもよい。

[0060] 曲面ディスプレイに適用する場合、上記で得られた液晶セルを湾曲させることによって製造することができる。ここで、液晶セルを湾曲させると、一対の基板における一方の基板と他方の基板との間でプレチルト角のずれが生じる領域が発生することがある。具体的には、図 1 (a) に示すように、液晶セル 10 を湾曲させる前では、一方の基板 11 と他方の基板 12 との間の液晶分子 15 は、液晶配向膜 13, 14 による配向制御によって液晶の配向に乱れが生じていない。ところが、図 1 (a) の液晶セル 10 を湾曲させると、図 1 (b) に示すように、一方の基板 11 上に形成された液晶配向膜 1

3のプレチルト角と、他方の基板12上に形成された液晶配向膜14のプレチルト角とにずれが生じる領域 θ が発生することがあり、この場合、画質の低下を招くことが懸念される。

[0061] これに対し、湾曲させる前の液晶セル10を、図1(c)に示すように、一对の基板11, 12のうちいずれかの基板(図1(c)では基板12)側のチルト角をほぼ垂直な角度とし、もう一方の基板(図1(c)では基板11)側のチルト角を、垂直方向に対して傾斜した角度としておく、つまり基板間でチルト差を生じさせておくことで、液晶セル10を湾曲させた場合に、基板間でのプレチルト角のずれが発生しないようにすることが可能となる。特に、本開示の製造方法によれば、基板間でのチルト差を十分に生じさせることができ、よって、曲面ディスプレイに適用した場合にも画質を十分に確保することができる。また、第1基板及び第2基板に液晶配向膜を形成する際には、同一の液晶配向剤を用いればよく、簡便な方法で上記の効果を達成することが可能である。

[0062] 続いて、必要に応じて液晶セルの外側表面に偏光板を貼り合わせ、液晶素子とする。偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながらヨウ素を吸収させた「H膜」と称される偏光フィルムを酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板又はH膜そのものからなる偏光板が挙げられる。

[0063] 本開示における液晶素子は、種々の用途に有効に適用することができ、例えば、時計、携帯型ゲーム、ワープロ、ノート型パソコン、カーナビゲーションシステム、カムコーダー、PDA、デジタルカメラ、携帯電話、スマートフォン、各種モニター、液晶テレビ、インフォメーションディスプレイなどの各種表示装置や、調光フィルム等に用いることができる。また、本開示の液晶配向剤を用いて形成された液晶素子は位相差フィルムに適用することもできる。

実施例

[0064] 以下、実施例により具体的に説明するが、本開示の内容はこれらの実施例に制限されるものではない。

本実施例において重合体の重量平均分子量 M_w 及びポリイミドのイミド化率は以下の方法により測定した。

[重量平均分子量 M_w]

重量平均分子量 M_w は、以下の条件におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算値である。

カラム：東ソー（株）製、TSKGelGRCXLII

溶剤：テトラヒドロフラン

温度：40℃

圧力：68kgf/cm²

[ポリイミドのイミド化率]

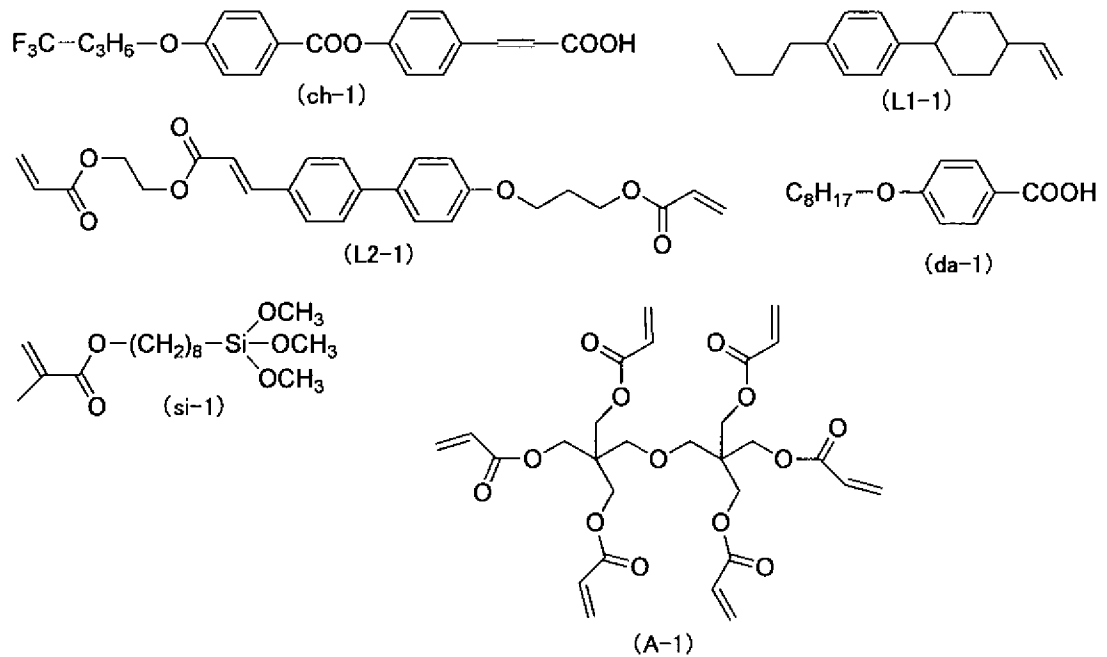
ポリイミドの溶液を純水に投入し、得られた沈殿を室温で十分に減圧乾燥した後、重水素化ジメチルスルホキシドに溶解し、テトラメチルシランを基準物質として室温で¹H-NMRを測定した。得られた¹H-NMRスペクトルから、下記数式（1）で示される式によりイミド化率[%]を求めた。

$$\text{イミド化率}[\%] = (1 - A^1 / A^2 \times \alpha) \times 100 \quad \dots (1)$$

（数式（1）中、 A^1 は化学シフト10ppm付近に現れるNH基のプロトン由来のピーク面積であり、 A^2 はその他のプロトン由来のピーク面積であり、 α は重合体の前駆体（ポリアミック酸）におけるNH基のプロトン1個に対するその他のプロトンの個数割合である。）

[0065] 本実施例において使用した化合物の構造式は以下の通りである。

[化3]



[0066] <重合体の合成>

[合成例 1]

テトラカルボン酸二無水物として 2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 100 モル部、並びに、ジアミンとして 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 70 モル部及び 3, 5-ジアミノ安息香酸コレスタニル 30 モル部を、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に溶解させ、60℃で 6 時間反応させ、ポリアミック酸 (これを重合体 (PA-1) とする。) を 10 質量%含有する溶液を得た。

[合成例 2]

テトラカルボン酸二無水物として 2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 100 モル部、並びに、ジアミンとして 3, 5-ジアミノ安息香酸 80 モル部及びコレスタニルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン 20 モル部を NMP に溶解し、60℃で 6 時間反応させ、ポリアミック酸を 20 質量%含有する溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液に NMP を追加してポリアミック酸濃度 7 質量%の溶液とし、ピリジン及び無水酢酸を、テトラカルボン酸二無水物の全使用量に対してそれぞれ 0.1 倍モルずつ添加

して、110℃で4時間、脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶剤を新たなNMPで溶媒置換することにより、イミド化率約60%のポリイミド（これを重合体（PI-1）とする。）を15質量%含有する溶液を得た。

[0067] [合成例3]

攪拌機、温度計、滴下漏斗及び還流冷却管を備えた反応容器に、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン46.95g、8-メタクリロキシオクチルトリメトキシシラン（上記式（si-1）で表される化合物）22.016g、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート70g及びトリエチルアミン6.897gを仕込み、室温で混合した。次いで、脱イオン水55gを滴下漏斗から30分かけて滴下した後、還流下で混合しつつ、60℃で1時間半反応を行った。反応終了後、有機層を取り出し、これを0.2質量%硝酸アンモニウム水溶液により洗浄後の水が中性になるまで洗浄した後、減圧下で溶媒及び水を留去することにより、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン（ES-1）を粘調な透明液体として得た。得られたエポキシ基含有ポリオルガノシロキサン（ES-1）について、¹H-NMR分析を行ったところ、化学シフト（δ）=3.2ppm付近にエポキシ基に基づくピークが理論強度どおりに得られ、反応中にエポキシ基の副反応が起こっていないことが確認された。

[0068] [合成例4]

200mLの三口フラスコに、合成例3で得たエポキシ基含有ポリオルガノシロキサン（ES-1）19.648g、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート37.28g、4-オクチロキシ安息香酸（上記式（da-1）で表される化合物）2.278g（エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン（ES-1）が有するケイ素原子に対して30モル%に相当）、及びUCAT 18X（商品名、サンアプロ（株）製の4級アミン塩）0.5gを仕込み、80℃で12時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、反応混合物をメタノールに投入して生成した沈殿物を回収し、これ

を酢酸エチルに溶解して溶液とし、該溶液を3回水洗した後、溶剤を留去することにより、ポリオルガノシロキサン（これを重合体（S-1）とする。）を白色粉末として9.2 g得た。

[0069] [合成例5]

使用するモノマーを2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン68.966 gとした以外は、上記合成例3と同様にしてエポキシ基含有ポリオルガノシロキサン（ES-2）を粘調な透明液体として得た。

[0070] [合成例6]

200 mLの三口フラスコに、合成例5で得たエポキシ基含有ポリオルガノシロキサン（ES-2）16.191 g、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート39.69 g、上記式（ch-1）で表されるカルボン酸4.117 g（エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン（ES-2）が有するケイ素原子に対して40モル%に相当）、及びUCAT 18X 0.488 gを仕込み、110℃で7時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、反応混合物をメタノールに投入して生成した沈殿物を回収し、これを酢酸エチルに溶解して溶液とし、該溶液を3回水洗した後、溶剤を留去することにより、ポリオルガノシロキサン（これを重合体（S-2）とする。）を白色粉末として9.6 g得た。

[0071] [合成例7]

冷却管と攪拌機を備えたフラスコに、シクロヘキサノン144質量部を仕込んで窒素置換した。80℃に加熱して、同温度で、シクロヘキサノン48質量部、メタクリル酸28.8質量部、メタクリル酸ブチル18質量部、メタクリル酸メチル18質量部、2-エチルヘキシルEO変性アクリレート（東亜合成株式会社製、M-120）18質量部、シクロヘキシルメタクリレート18質量部、及びグリセロールメタクリレート37.2質量部の混合溶液、並びに、シクロヘキサノン48質量部及び2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）8.4質量部の混合溶液を2時間かけて各々滴下

し、この温度を保持して1時間重合した。その後、反応溶液の温度を90℃に昇温させ、さらに1時間重合を行った。次に、この溶液を室温まで冷却し、不揮発分が33質量%になるようシクロヘキサノンを加えることにより、メタクリル系ポリマー（これを重合体（BP-1）とする。）を含有する溶液を得た。得られた重合体（BP-1）は、 $M_w = 10,700$ 、 $M_n = 5,600$ 、 $M_w/M_n = 1.91$ であった。

冷却管と攪拌機を備えたフラスコに、重合体（BP-1）溶液の全量を入れて溶液の温度を90℃に昇温させた後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（昭和電工株式会社製、カレンズMOI）34.3質量部（グリセロールメタクリレートのモル数に対して95モル%）及び4-メトキシフェノール0.36質量部の混合溶液を空気バブリング条件下、15分かけて滴下し、この温度を保持して1.5時間付加反応を行った。次に、この溶液を室温まで冷却し、不揮発分が36質量%になるようシクロヘキサノンを加えることにより、バインダー樹脂（これを重合体（B-1）とする。）溶液を得た。得られた重合体（B-1）は、 $M_w = 12,800$ 、 $M_n = 6,000$ 、 $M_w/M_n = 2.13$ であった。

[0072] <液晶配向剤の調製>

[調製例1]

重合体（PA-1）を含有する溶液に、重合体（S-1）を、重合体（PA-1）100質量部に対して10質量部加え、さらに、有機溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）及びブチルセロソルブ（BC）を加え、溶媒組成がNMP/BC=42/58（質量比）、固形分濃度が3.5質量%の溶液とした。この溶液を孔径1μmのフィルターで濾過することにより、液晶配向剤（AL-1）を調製した。

[調製例2～10]

配合組成を下記表1に記載の通りとした以外は、調製例1と同様にして液晶配向剤（AL-2）～（AL-10）をそれぞれ調製した。

[0073]

[表1]

	第1成分[質量部]	第2成分[質量部]	架橋剤[質量部]	配向剤名称
調製例1	S-1[10]	PA-1[100]	—	AL-1
調製例2	S-1[10]	PA-1[100]	C-1[5]	AL-2
調製例3	S-1[10]	PA-1[100]	C-1[10]	AL-3
調製例4	S-1[20]	PA-1[100]	—	AL-4
調製例5	S-1[30]	PA-1[100]	—	AL-5
調製例6	B-1[10]	PA-1[100]	—	AL-6
調製例7	A-1[10]	PA-1[100]	—	AL-7
調製例8	A-2[5]	PA-1[100]	—	AL-8
調製例9	S-1[10]	PI-1[100]	—	AL-9
調製例10	S-2[10]	PA-1[100]	—	AL-10

[0074] 表1中、第1成分及び架橋剤の略称は以下のとおりである。

A-1：上記式（A-1）で表される化合物

A-2：Irgacure 369（BASF社製、アルキルフェノン系光重合開始剤）

C-1：N，N，N'，N'-テトラグリシジル-4，4'-ジアミノジフェニルメタン

[0075] <液晶組成物の調製>

ネマチック液晶（メルク社製、MLC-6608）10gに対し、上記式（L1-1）で表される液晶性化合物を5質量%、及び上記式（L2-1）で表される光重合性化合物を0.3質量%、を添加して混合することにより液晶組成物LC1を得た。

[0076] <液晶素子の製造及び評価>

[実施例1]

（1）液晶表示素子の製造

上記で調製した液晶配向剤（AL-1）を、ITO電極からなる導電膜をそれぞれ有するガラス基板2枚の各電極面上に、液晶配向膜印刷機（日本写真印刷（株）製）を用いて塗布し、80℃のホットプレート上で2分間加熱（プレバーク）して溶媒を除去した。得られた2枚の基板のうち一方の基板（「基板A」とする。）を、プレバーク後に150℃のホットプレート上で10分間加熱（ポストバーク）して、平均膜厚0.06μmの塗膜を形成し

た。

また、他方の基板（「基板B」とする。）に対して、プレベーク後に洗浄液としてイソプロパノールを圧力 1 kg f/cm^2 （ノズル径 1 mm ）で吐出することにより、90秒間スプレー洗浄（噴霧処理）を行った。なお、ここでの洗浄液による噴霧処理が「接触工程」に相当する。その後、 150°C のホットプレート上で10分間加熱（ポストベーク）して、平均膜厚 $0.06\text{ }\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。こうした操作により、塗膜を有する基板を一对（2枚）得た。なお、使用した電極のパターンは、PSAモードにおける電極パターンと同種のパターンである。

次いで、上記一对の基板のうち基板Aを対向基板、基板BをTFI基板として用い、一对の基板の液晶配向膜を有するそれぞれの外縁に、直径 $5.5\text{ }\mu\text{m}$ の酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤を塗布した後、液晶配向膜面が相対するように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化した。次いで、液晶注入口より一对の基板間に、上記で調製した液晶組成物LC1を充填した後、アクリル系光硬化接着剤で液晶注入口を封止することにより、液晶セルを製造した。その後、液晶セルの導電膜間に周波数 60 Hz の交流 10 V を印加し、液晶が駆動している状態で、光源にメタルハライドランプを使用した紫外線照射装置を用いて、 $100,000\text{ J/m}^2$ の照射量にて紫外線を照射した。なお、この照射量は、波長 365 nm 基準で計測される光量計を用いて測定した値である。

[0077] （2）プレチルト角の測定

上記（1）で得られた液晶表示素子につき、基板A及び基板Bのプレチルト角をそれぞれ測定した。プレチルト角の測定は、非特許文献「T. J. Schaffer et. al. J. Appl. Phys. vo. 19, p. 2013(1980)」に記載の方法に準拠して、He-Neレーザー光を用いる結晶回転法により液晶分子の基板面からの傾き角の値を測定し、これをプレチルト角 $[\text{ }^\circ\text{ }]$ とした。その結果、基板A（洗浄なし）のプレチルト角は 89° 、基板B（洗浄あり）のプレチルト角は 83° であった。

[0078] [実施例 2, 3, 6 ~ 14, 17, 18]

使用する液晶配向剤を下記表 2 に記載のとおり変更した点、及び用いる洗浄液を下記表 2 に記載のとおり変更した点以外は実施例 1 と同様にして P S A モード液晶表示素子を製造し、プレチルト角を測定した。なお、実施例 10 では、洗浄液 (D-4) による塗膜の洗浄後、超純水中で洗浄を行った後にポストベークを行った。測定結果は下記表 3 及び表 4 に示した。

[実施例 4, 5]

プレベーク条件 (P B 条件) を下記表 2 に記載のとおりとした点以外は実施例 1 と同様にして P S A 型液晶表示素子を製造し、プレチルト角を測定した。その結果を下記表 3 に示した。

[実施例 15]

イソプロピルアルコールによる基板 B の洗浄 (接触工程に相当) を、プレベーク後ポストベーク前に行う代わりにポストベーク後に行うとともに、イソプロピルアルコールによる洗浄処理後に風乾し、その後さらに 100℃で 10 分間加熱した以外は、実施例 1 と同様にして P S A モード液晶表示素子を製造し、プレチルト角を測定した。その結果を下記表 4 に示した。

[実施例 16]

洗浄方法として噴霧処理を行う代わりに、基板を洗浄液中に 1 分間浸漬する処理を行った点以外は実施例 1 と同様にして P S A モード液晶表示素子を製造し、プレチルト角を測定した。その結果を下記表 4 に示した。

[0079] [実施例 19]

(1) 液晶表示素子の製造

実施例 1 と同様の操作により、液晶配向剤 (A L-1) の塗布、プレベーク及びポストベークをこの順で行い、塗膜を有する基板 A を得るとともに、液晶配向剤 (A L-1) の塗布、プレベーク、I P A による塗膜の洗浄 (接触工程)、及びポストベークをこの順で行い、塗膜を有する基板 B を得た。次いで、得られた一对の基板 (基板 A 及び基板 B) のうち、基板 A を対向基板、基板 B を T F T 基板として用い、上記一对の基板のうちの 1 枚の液晶配

向膜を有する面の外周に直径3.5 μm の酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、一对の基板の液晶配向膜面を対向させ、150℃で1時間かけて接着剤を熱硬化させた。次いで、液晶注入口より基板間の間隙に、ネガ型液晶（メルク社製、MLC-6608）を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを130℃で加熱してから室温まで徐冷した。

次に、一对の電極間に周波数60 Hzの交流10 Vを印加し、液晶が駆動している状態で、光源にメタルハライドランプを使用した紫外線照射装置を用いて、100,000 J/m²の照射量にて紫外線を照射した。なお、この照射量は、波長365 nm基準で計測される光量計を用いて計測した値である。

（2）プレチルト角の測定

上記で得られた液晶表示素子を用いて、実施例1と同様にしてプレチルト角を測定したところ、洗浄処理を行わなかった基板Aのチルト角は89°であったのに対し、洗浄処理を行った基板Bのチルト角は86°であり、十分なチルト差を生じることが確認された（表4）。

[0080] [実施例20, 22～29]

基板A及び基板Bの両方をそれぞれ下記表2に記載の洗浄液で洗浄した点以外は、実施例1で基板Bを洗浄したときと同じPB条件及び洗浄態様で洗浄を行うことにより、PSAモード液晶表示素子を製造し、プレチルト角を測定した。なお、実施例24では、基板Bについて、洗浄液による塗膜の洗浄後、超純水中で洗浄を行った後にポストバークを行った。その結果は下記表5に示した。

[実施例21]

基板A及び基板Bの両方をそれぞれ下記表2に記載の洗浄液で洗浄した点以外は、実施例4で基板Bを洗浄したときと同じPB条件及び洗浄態様で洗浄を行うことにより、PSAモード液晶表示素子を製造し、プレチルト角を

測定したところ、基板 A と基板 B とで 3° のチルト差が生じた（表 5）。

〔比較例 1〕

基板 A 及び基板 B の両方を、実施例 1 で基板 B を洗浄したときと同じ P B 条件及び洗浄態様によりイソプロピルアルコールで洗浄した以外は、実施例 1 と同様の操作により P S A モード液晶表示素子を製造し、プレチルト角を測定したところ、基板間でプレチルト角に差は生じなかった（表 5）。

[0081]

[表2]

	配向剤	PB条件	洗浄基板	洗浄条件			
				基板	時期	方法	洗浄液
実施例1	AL-1	80°C, 2min	片側	B	PB前	噴霧	D-1
実施例2	AL-2	80°C, 2min	片側	B	PB前	噴霧	D-1
実施例3	AL-3	80°C, 2min	片側	B	PB前	噴霧	D-1
実施例4	AL-1	100°C, 2min	片側	B	PB前	噴霧	D-1
実施例5	AL-1	120°C, 2min	片側	B	PB前	噴霧	D-1
実施例6	AL-1	80°C, 2min	片側	B	PB前	噴霧	D-2
実施例7	AL-1	80°C, 2min	片側	B	PB前	噴霧	D-3
実施例8	AL-4	80°C, 2min	片側	B	PB前	噴霧	D-1
実施例9	AL-5	80°C, 2min	片側	B	PB前	噴霧	D-1
実施例10	AL-6	80°C, 2min	片側	B	PB前	噴霧	D-4
実施例11	AL-7	80°C, 2min	片側	B	PB前	噴霧	D-1
実施例12	AL-8	80°C, 2min	片側	B	PB前	噴霧	D-1
実施例13	AL-9	80°C, 2min	片側	B	PB前	噴霧	D-1
実施例14	AL-10	80°C, 2min	片側	B	PB前	噴霧	D-1
実施例15	AL-1	80°C, 2min	片側	B	PB後	噴霧	D-1
実施例16	AL-1	80°C, 2min	片側	B	PB前	浸漬	D-1
実施例17	AL-1	80°C, 2min	片側	B	PB前	噴霧	D-5
実施例18	AL-1	80°C, 2min	片側	B	PB前	噴霧	D-6
実施例19	AL-1	80°C, 2min	片側	B	PB前	噴霧	D-1
実施例20	AL-2	80°C, 2min	両側	A	PB前	噴霧	水
				B	PB前	噴霧	D-1
実施例21	AL-1	100°C, 2min	両側	A	PB前	噴霧	水
				B	PB前	噴霧	D-1
実施例22	AL-1	80°C, 2min	両側	A	PB前	噴霧	水
				B	PB前	噴霧	D-2
実施例23	AL-4	80°C, 2min	両側	A	PB前	噴霧	水
				B	PB前	噴霧	D-1
実施例24	AL-6	80°C, 2min	両側	A	PB前	噴霧	水
				B	PB前	噴霧	D-4
実施例25	AL-8	80°C, 2min	両側	A	PB前	噴霧	水
				B	PB前	噴霧	D-1
実施例26	AL-10	80°C, 2min	両側	A	PB前	噴霧	水
				B	PB前	噴霧	D-1
実施例27	AL-1	80°C, 2min	両側	A	PB前	噴霧	水
				B	PB前	噴霧	D-1
実施例28	AL-1	80°C, 2min	両側	A	PB前	噴霧	水
				B	PB前	噴霧	D-5
実施例29	AL-1	80°C, 2min	両側	A	PB前	噴霧	D-6
				B	PB前	噴霧	D-1
比較例1	AL-1	80°C, 2min	両側	A	PB前	噴霧	D-1
				B	PB前	噴霧	D-1

[0082] 表2中、「PB前」は、洗浄液による塗膜の洗浄をプレバーク後ポストバーク前に行ったことを示し、「PB後」は、ポストバーク後に行ったことを

示す。洗浄液の略称は以下のとおりである。

D-1：イソプロピルアルコール（IPA）

D-2：アセトン

D-3：シクロヘキサン

D-4：23℃の0.7質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液

D-5：イソプロピルアルコールと水の混合溶液（IPA：水＝75：25（質量比））

D-6：イソプロピルアルコールと水の混合溶液（IPA：水＝50：50（質量比））

[0083] [表3]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
基板Bチルト角 [°]	83	86	88	86	88	83	83	83	83	83
基板Aチルト角 [°]	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89

[0084] [表4]

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19
基板Bチルト角 [°]	83	83	83	83	88	83	86	88	86
基板Aチルト角 [°]	89	89	89	89	89	89	89	89	89

[0085] [表5]

	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	比較例 1
基板Bチルト角 [°]	86	86	83	83	83	83	83	83	88	83	83
基板Aチルト角 [°]	89	89	89	89	89	89	89	89	89	88	83

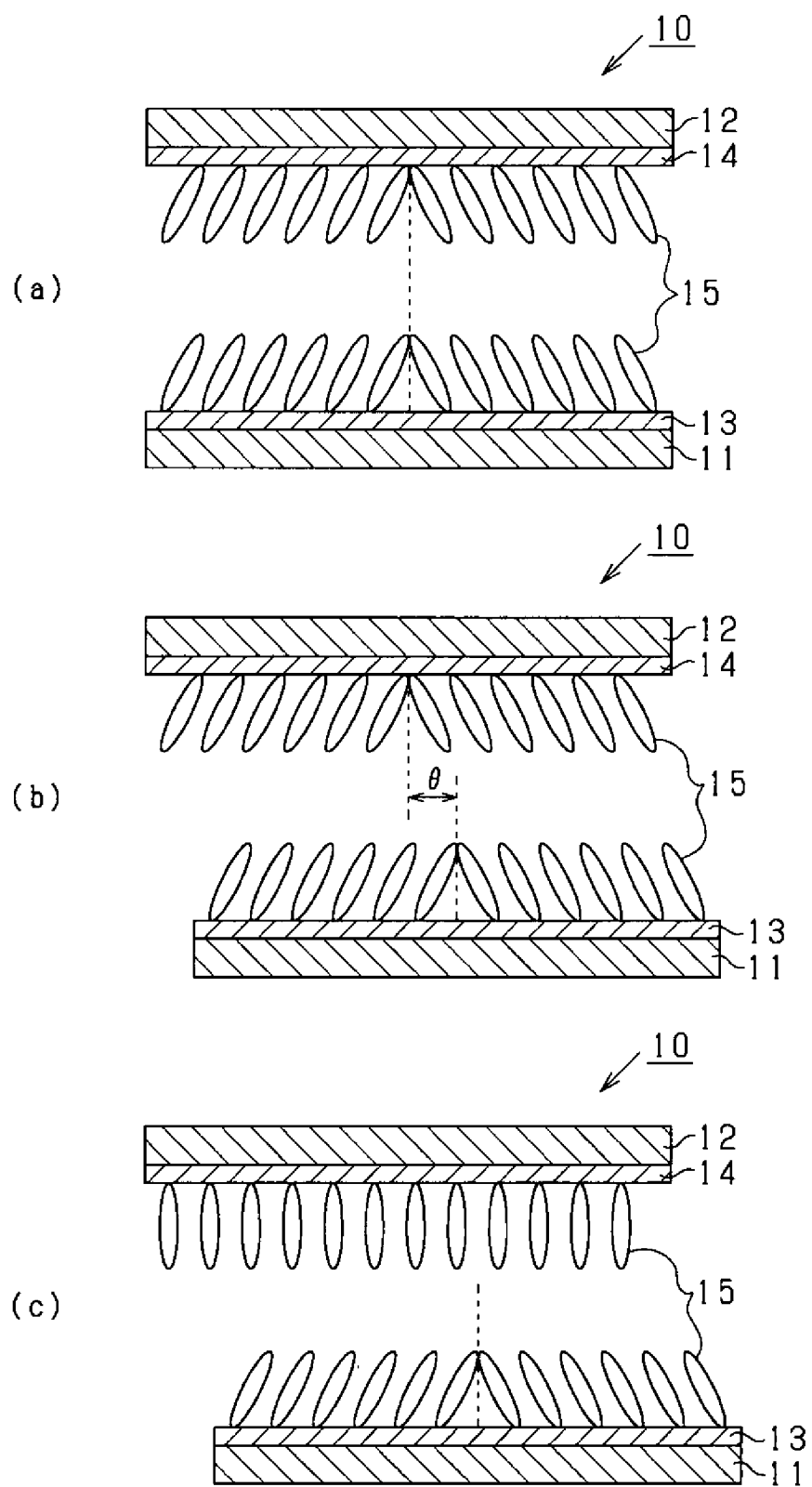
[0086] 以上の結果から、本開示の方法によれば、基板間で十分なチルト差を生じさせることができることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 第1基板及び第2基板の各基板上に液晶配向剤を塗布して塗膜を形成する膜形成工程と、
- 前記第1基板及び前記第2基板のうち一方の基板についてのみ当該基板上に形成された塗膜を溶剤と接触させるか、又は前記第1基板及び前記第2基板のそれぞれの基板上に形成された塗膜を、基板間で異なる条件で溶剤と接触させる接触工程と、
- 前記接触工程の後に、前記第1基板と前記第2基板とを前記塗膜が相対するように対向配置して液晶セルを構築する工程と、を含む液晶素子の製造方法。
- [請求項2] 前記接触工程は、前記第1基板及び前記第2基板のうち一方の基板のみについて当該基板上に形成された塗膜を溶剤と接触させるか、又は前記第1基板及び前記第2基板のそれぞれの基板上に形成された塗膜を、基板間で溶剤組成が異なる溶剤に接触させる工程である、請求項1に記載の液晶素子の製造方法。
- [請求項3] 前記液晶配向剤は、第1成分と、前記第1成分とは異なる第2成分とを含み、
- 前記第1基板及び前記第2基板のうち少なくとも一方の塗膜と接触させる溶剤が、前記第1成分に対する溶解性と前記第2成分に対する溶解性とが異なる溶剤である、請求項2に記載の液晶素子の製造方法。
- [請求項4] 前記液晶配向剤は、架橋性基、光配向性基及びラジカル発生基よりなる群から選ばれる少なくとも一種を有する化合物〔A〕と、重合体〔P〕（ただし、前記化合物〔A〕に該当するものを除く。）と、を含有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の液晶素子の製造方法。
- [請求項5] 前記液晶配向剤は、主鎖が異なる2種以上の重合体を含有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の液晶素子の製造方法。

- [請求項6] 前記塗膜に接触させる溶剤として、有機溶媒又はアルカリ性水溶液を用いる、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の液晶素子の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/023099

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1337(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/1337

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 8-320490 A (Toshiba Corp.), 03 December 1996 (03.12.1996), paragraphs [0100] to [0113]; fig. 10 & US 5654780 A column 19, line 28 to column 21, line 46; fig. 9A, 9B	1-2, 6 3-5
A	US 2016/0097954 A1 (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.), 07 April 2016 (07.04.2016), paragraphs [0065] to [0091]; fig. 5A to 10 (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 September 2017 (08.09.17)

Date of mailing of the international search report
19 September 2017 (19.09.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02F1/1337

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 8-320490 A（株式会社東芝） 1996.12.03, 段落[0100]-[0113], 図10 & US 5654780 A, 第19欄第28行目-第21欄第46行目, 図9A, 9B	1-2, 6 3-5
A	US 2016/0097954 A1（SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.） 2016.04.07, 段落[0065]-[0091], 図5A-10 (ファミリーなし)	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.09.2017

国際調査報告の発送日

19.09.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岩村 貴

2 L

6007

電話番号 03-3581-1101 内線 3295