

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 12 月 21 日 (21.12.2007)

PCT

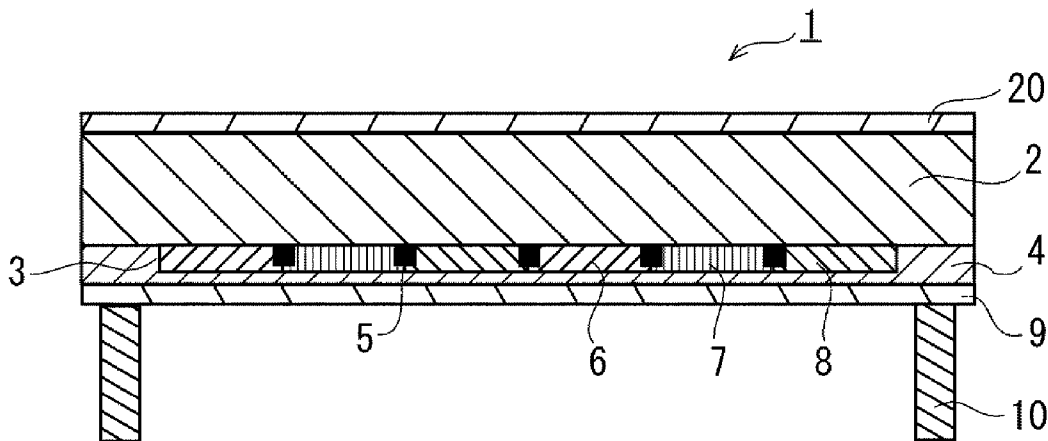
(10) 国際公開番号
WO 2007/145339 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 19/38 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01) G02F 1/13363 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/062170
- (22) 国際出願日: 2007 年 6 月 15 日 (15.06.2007)
- (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2006-165543 2006 年 6 月 15 日 (15.06.2006) JP
特願2006-165850 2006 年 6 月 15 日 (15.06.2006) JP
特願2006-166438 2006 年 6 月 15 日 (15.06.2006) JP
特願2006-166716 2006 年 6 月 15 日 (15.06.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.)
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林 慎二 (HAYASHI, Shinji) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 守谷 徳久 (MORIYA, Norihisa) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 細井 勇, 外 (HOSOI, Isamu et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座 8-1-9 銀座竹葉亭ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

[続葉有]

(54) Title: LIQUID CRYSTAL COMPOSITION, COLOR FILTER AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY

(54) 発明の名称: 液晶組成物、カラーフィルタおよび液晶表示装置



(57) Abstract: Disclosed is a liquid crystal composition which enables to easily form a retardation layer, which is excellent in mechanical strength such as hardness and adhesion to a base, at low cost. Also disclosed are a color filter using such a liquid crystal composition and a liquid crystal display using such a color filter. Specifically disclosed is a liquid crystal composition characterized by containing one or more crosslinkable liquid crystal compounds, at least one silane coupling agent selected from sulfide silane coupling agents, mercapto silane coupling agents, amino silane coupling agents and (meth)acryloyl silane coupling agents, a polyfunctional (meth)acrylate having an alcoholic hydroxyl group and a polyfunctional (meth)acryloyl group in the molecular structure, and an alicyclic epoxy compound. Also specifically disclosed is a color filter (1) comprising a retardation layer (4) formed by coating and immobilizing the liquid crystal composition onto a transparent substrate (2), and a liquid crystal display (11) using the color filter (1) as a display side substrate (12).

(57) 要約: 安価且つ容易に、硬度などの機械強度、および基材密着性に優れた位相差層を形成することのできる液晶組成物、それを用いたカラーフィルタ、およびこのカラーフィルタを用いた液晶表示装置を提供する。1種または2種以上の架橋性液晶化合物と、スルフィド系シランカップリング剤、メルカプト系シランカップリング剤、アミノ系シランカップリング剤または(メタ)アクリロイル系シランカップリング剤より選ばれた少なくとも1種のシランカップリング剤と、分子構造中にアルコール性水酸基および多官能(メタ)アクリロイル

[続葉有]

WO 2007/145339 A1



GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

液晶組成物、カラーフィルタおよび液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、液晶組成物、該液晶組成物よりなる位相差層を有するカラーフィルタ、および該カラーフィルタを用いた液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶表示装置は、薄型軽量、低消費電力という大きな利点を持つため、パーソナルコンピュータや携帯電話、電子手帳等の表示装置に積極的に用いられている。これらの液晶表示装置は、駆動用液晶材料の複屈折性を利用して光のスイッチングを行っている。したがって、液晶表示装置は駆動用液晶材料の複屈折性に由来する視野角依存性という問題が存在する。この問題を解決するために各種の位相差層形成フィルムが開発されている。この位相差層形成フィルムは通常、ポリアクリレート、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース等のフィルムの延伸によって作製され、2枚の基板で駆動用液晶材料を挟み込んでなる液晶セルの外側に粘着剤を用いて貼り付けられる。しかしこの場合、粘着剤の屈折率は位相差層形成フィルムの屈折率とは異なるため、透過光に光散乱を生じるという問題がある。

[0003] これに対し最近では、透過光を赤(R)・緑(G)・青(B)などに着色する着色層が基材上に積層されたカラーフィルタにおいて、架橋性液晶材料や高分子液晶材料を着色層の上面に塗布することによって液晶セルの内側に位相差層を設置する方法が提案されている(下記特許文献1参照)。この場合は粘着剤が不要となるため上記光散乱の問題は発生せず、また位相差層が基板に保護されるため高い機械的強度と耐熱性が得られ、さらには吸湿変形を抑制することができる。

[0004] また、これらの位相差層についてはその耐熱性や耐薬品性をさらに向上させるため、重合性液晶中に多官能(メタ)アクリレート(下記特許文献2および3参照)を添加し、硬化させる方法が提案されている。

特許文献1:特開2000-221506号公報

特許文献2:特開2002-265421号公報

特許文献3:特開2002-308832号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、上記特許文献2または3のように、重合性液晶中に多官能(メタ)アクリレートを追加しただけの方法では、基材や着色層などの下地層に対する位相差層の密着力が弱く、外部からの応力により位相差層が下地層から剥がれてしまうといった問題があった。本発明は上記の問題に鑑みてなされたものであり、安価且つ容易に、硬度や下地層との密着性に優れた位相差層を形成することのできる液晶組成物、それを用いたカラーフィルタ、およびこのカラーフィルタを用いた液晶表示装置を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明にかかる液晶組成物は、架橋性液晶化合物に対し、添加物として特定のシランカップリング剤と、アルコール性の多官能性化合物とをともに添加することによって位相差層の垂直配向性と硬度が向上し、さらにエポキシ化合物を配合することにより前記添加物と相乗的に位相差層の耐久性や、下地層との密着性(以下、本発明では「基材密着性」という場合がある。)が向上するという知見に基づくものである。
- [0007] 即ち本発明は、1種または2種以上の架橋性液晶化合物と、スルフィド系シランカップリング剤、メルカプト系シランカップリング剤、アミノ系シランカップリング剤または(メタ)アクリロイル系シランカップリング剤より選ばれた少なくとも1種のシランカップリング剤と、分子構造中にアルコール性水酸基および重合性官能基を有する多官能性化合物と、エポキシ化合物と、を含有することを特徴とする液晶組成物を要旨とする。
- [0008] 上記本発明の液晶組成物は、前記架橋性液晶化合物の少なくとも1種が、1分子中に1個または2個以上の(メタ)アクリロイル基を有していてもよい。
- [0009] 上記本発明の液晶組成物は、前記アミノ系シランカップリング剤がケチミン系シランカップリング剤であってもよい。
- [0010] 上記本発明の液晶組成物は、前記多官能性化合物が、多官能(メタ)アクリレートであってもよい。
- [0011] 上記本発明の液晶組成物は、前記多官能(メタ)アクリレートが、2-ヒドロキシ1-3

ジメタクリロキシプロパン、2-ヒドロキシ1-3ジメタクリロキシプロパン、2-ヒドロキシ、1-アクリロキシ、3-メタクリロキシプロパン、エチレンビス[オキシ(2-ヒドロキシプロパン-1, 3-ジイル)]ジメタクリレート、(1-メチル-1, 2-エタンジイル)ビス[オキシ(2-ヒドロキシ-3, 1-プロパンジイル)]ジアクリレート、ビスフェノールA-グリシジルメタクリレート、ビスフェノールA-グリシジルアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレートからなる群より選ばれる1種または2種以上であってもよい。

[0012] 上記本発明の液晶組成物は、前記多官能(メタ)アクリレートがペンタエリスリトールトリアクリレートであってもよい。

[0013] 上記本発明の液晶組成物は、前記多官能(メタ)アクリレートがジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレートであってもよい。

[0014] 上記本発明の液晶組成物は、前記エポキシ化合物が、脂環アルキル基内にエポキシ基を有する脂環エポキシ化合物であってもよい。

[0015] 上記本発明の液晶組成物は、前記エポキシ化合物が、分子構造中にエポキシ基を2以上有していてもよい。

[0016] 上記本発明の液晶組成物は、前記エポキシ化合物が低分子量体として含有されていてよい。

[0017] 上記本発明の液晶組成物は、前記エポキシ化合物の数平均分子量が1000以下であってもよい。

[0018] 上記本発明の液晶組成物は、前記シランカップリング剤を、対配合物換算値で0.01~20重量%含有していてもよい。

[0019] 上記本発明の液晶組成物は、前記多官能性化合物を、対配合物換算値で5~20重量%含有していてもよい。

[0020] 上記本発明の液晶組成物は、前記エポキシ化合物を、対配合物換算値で1~20重量%含有していてもよい。

[0021] またさらなる本発明は、透明基板上に直接または間接に、少なくとも着色層と位相差層とがこの順にまたは逆順に積層されたカラーフィルタであって、前記位相差層が、請求項1に記載の液晶組成物に含有される架橋性液晶化合物を配向させた状態

で互いに架橋重合させることによって形成されていることを特徴とするカラーフィルタを要旨とする。

[0022] またさらなる本発明は、透明基板上に直接または間接に、着色層と位相差層とがこの順に積層されたカラーフィルタであって、前記位相差層が、請求項1に記載の液晶組成物を前記着色層上に直接塗布して液晶塗布膜とし、該液晶塗布膜に含有される架橋性液晶化合物を配向させ、ついで該液晶塗布膜の表面に活性放射線を照射することにより前記架橋性液晶化合物を互いに架橋重合させて形成されていることを特徴とするカラーフィルタを要旨とする。

[0023] またさらなる本発明は、透明基板上に直接または間接に、着色層と位相差層とがこの順に積層されたカラーフィルタであって、前記位相差層が、対配合物換算値で少なくとも(a)93.89～70重量%の前記架橋性液晶化合物、(b)0.1～10重量%の光重合開始剤、(c)0.01～20重量%の前記シランカップリング剤、(d)5～20重量%の前記多官能性化合物、および(e)1～20重量%の前記エポキシ化合物(ただし上記(b)～(e)の合計が30重量%を超えることはない)を含む請求項1に記載の液晶組成物を前記着色層上に直接塗布して液晶塗布膜とし、該液晶塗布膜に含有される架橋性液晶化合物を配向させ、ついで該液晶塗布膜の表面に活性放射線を照射することにより前記架橋性液晶化合物を互いに架橋重合させ、さらに架橋重合した液晶塗布膜を焼成することにより形成され、かつ、前記位相差層の鉛筆硬度が、JISK5600-5-4の評価基準で2H以上であることを特徴とするカラーフィルタを要旨とする。

[0024] またさらなる本発明は、透明基板上に直接または間接に、着色層と位相差層とがこの順に積層されたカラーフィルタであって、前記位相差層が、対配合物換算値で少なくとも(a)93.89～70重量%の前記架橋性液晶化合物、(b)0.1～10重量%の光重合開始剤、(c)0.01～20重量%の前記シランカップリング剤、(d)5～20重量%の前記多官能性化合物、および(e)1～20重量%の前記エポキシ化合物(ただし上記(b)～(e)の合計が30重量%を超えることはない)を含む請求項1に記載の液晶組成物を前記着色層上に直接塗布して液晶塗布膜とし、該液晶塗布膜に含有される架橋性液晶化合物を配向させ、ついで該液晶塗布膜の表面に活性放射線を照射

することにより前記架橋性液晶化合物を互いに架橋重合させ、さらに架橋重合した液晶塗布膜を焼成することにより形成され、かつ、前記位相差層の剥離強度が、JISK5600-5-6の評価基準で0または1であることを特徴とするカラーフィルタを要旨とする。

[0025] 上記本発明のカラーフィルタは、位相差層がホメオトロピック配向していてもよい。

[0026] またさらなる本発明は、上記本発明のカラーフィルタと、透明基板上に少なくとも液晶駆動用電極を備える駆動用回路側基板とが、前記位相差層および前記液晶駆動用電極とともに内側にして対向させて配置され、前記カラーフィルタと前記駆動用回路側基板との間に駆動用液晶材料が封入されてなる液晶表示装置を要旨とする。

[0027] 尚、本明細書において用いられるいくつかの用語について以下のとおり定義する。

「(メタ)アクリロイル基」とは、「アクリロイル基」および「メタアクリロイル基」の2つの官能基の総称として用いるものとする。尚、アクリロイル基の例としてはアクリロイロキシ基(アクリレート基)等、メタアクリロイル基の例としてはメタクリロイロキシ基(メタクリレート基)等が挙げられる。同様に、「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレート」および「メタクリレート」を意味する。

[0028] 「液晶組成物」とは、(a)少なくとも架橋性液晶化合物と、スルフィド系、メルカプト系、アミノ系または(メタ)アクリロイル系のシランカップリング剤と、アルコール性の多官能性化合物と、エポキシ化合物とを含み、さらに位相差層を形成するために用いられる他の物質が配合された混合物である組成物(混合形態組成物)と、(b)上記混合物を配合物成分とし、これを溶媒に溶解もしくは懸濁させて調製した溶液状態である組成物(溶液形態組成物)の両方を意味する。また本明細書中、特に上述した「溶液状態である組成物」である本発明の液晶組成物のことを、便宜上「液晶組成物溶液」とも呼ぶ。

[0029] 「対配合物換算値」とは、本発明の液晶組成物が混合形態組成物である場合には、該混合物を構成する物質として配合される各配合物の総重量を100としたときの各配合物の重量比を意味し、また、本発明の液晶組成物が溶液形態組成物である場合には、溶液の重量から溶媒の重量を引いた重量(即ち、溶媒に溶解或いは懸濁する前の各配合物の総重量)を100としたときの各配合物の重量比を意味する。なお、

本発明において特に断りなく重量%と表記した場合は、対配合物換算値を意味するものとする。

[0030] 「位相差層」とは、光の位相差(リタレーション)変化に対して光学補償することができる位相差制御機能を有する層を意味する。

[0031] 「ホメオトロピック配向」とは、位相差層を構成する液晶分子の光軸が基板面に対して垂直または略垂直に立ち上がっている配向状態をいう。また「位相差層がホメオトロピック配向している」とは、位相差層を構成する液晶分子が垂直配向していることをいう。尚、本発明において、位相差層の理想的なホメオトロピック配向とは、位相差層の厚さ方向をz軸にしてxyz直交座標を想定したとき、x軸方向の屈折率 n_x とy軸方向の屈折率 n_y がほぼ同じ値になり、かつ測定角度が 0° の時の位相差値が4nm以下の場合をいい、好ましくは3.5nm以下、より好ましくは3nm以下の場合をいう。

発明の効果

[0032] 本発明の液晶組成物をガラス基板等の基材上に塗布して液晶塗布膜とし、これに含まれる液晶分子を配向させ、ついで該液晶塗布膜を硬化させて得られる位相差層は、硬度および下地層に対する基材密着性に優れる。このため本発明の液晶組成物により位相差層を形成したカラーフィルタやこのカラーフィルタを表示側基板として用いた液晶表示装置は、安価に作製され、かつ長期間に亘って優れた視野角改善効果と、硬度および基材密着性を発揮するという効果を奏する。

また本発明の液晶組成物は、スルフィド系、メルカプト系、アミノ系または(メタ)アクリロイル系のシランカップリング剤を架橋性液晶化合物に添加したことにより、液晶分子の垂直配向性が向上する。したがって、基材や着色層などの下地層の表面に洗浄処理や表面改質処理を施した場合など、液晶分子の垂直配向性を良好に得ることが困難な場合であっても、垂直配向膜を用いることなく液晶分子を垂直配向させることができる。

さらに本発明によれば、水酸基および重合性官能基を有する多官能性化合物を用いることにより、架橋性液晶化合物と上記シランカップリング剤との相溶性が向上するという効果を奏する。

[0033] なお、液晶組成物に含まれる液晶分子を重合固定してなる位相差層と下地層との

密着性を向上するという観点のみから言えば、例えば両者の間に粘着層を別途形成する方法も採り得るところである。しかし、かかる方法では、位相差層の形成に先立って粘着層を下地層の上に塗工および固定する工程を経る必要がある。またかかる方法では、カラーフィルタや液晶表示装置全体の厚さが増してしまうほか、該粘着層によって透過光の散乱が生じ、カラーフィルタ等の光学特性が低下する虞がある。これに対し、本発明のように液晶組成物中に上記特定のシランカップリング剤を混合することにより、位相差層の作製工程数の増大、位相差層厚さの拡大および光学特性の低下のいずれの問題をも伴うことなく本発明の上記効果を得ることができる。

[0034] また本発明の液晶組成物を用いて得られた位相差層は上記のように配向安定性に優れるため、優れた位相差制御機能を発揮して液晶表示装置の視野角改善効果に大きく寄与する。即ち、クロスニコル状態に設置した一对の直線偏光板に挟んで本発明のカラーフィルタを偏光顕微鏡により観察したときには光漏れがない。また該カラーフィルタを液晶表示装置に用いた場合には、光漏れのない暗表示(黒表示)と、高輝度の明表示(白表示)とが得られ、高いコントラスト比による高品質な表示を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]本発明のカラーフィルタの一実施例を示す縦断面図である。

[図2]本発明のカラーフィルタを用いた液晶表示装置の一例を示す縦断面図である。

[図3]サンプルの位相差測定方向を示した図である。

符号の説明

[0036]	1	カラーフィルタ
	2	透明基板
	3	着色層
	4	位相差層
	11	液晶表示装置
	12	表示側基板
	13	駆動用回路側基板
	14	駆動用液晶材料

15 液晶セル

発明を実施するための最良の形態

[0037] 本発明の架橋性液晶組成物(以下、単に「液晶組成物」という場合がある。)は、(1)架橋性液晶化合物と、(2)スルフィド系シランカップリング剤、メルカプト系シランカップリング剤、アミノ系シランカップリング剤または(メタ)アクリロイル系シランカップリング剤より選ばれた少なくとも1種のシランカップリング剤と、(3)分子構造中にアルコール性水酸基および重合性官能基を有する多官能化合物と、(4)エポキシ化合物とが(5)溶媒に添加されてなるものである。上記各成分について、以下具体的に説明する。

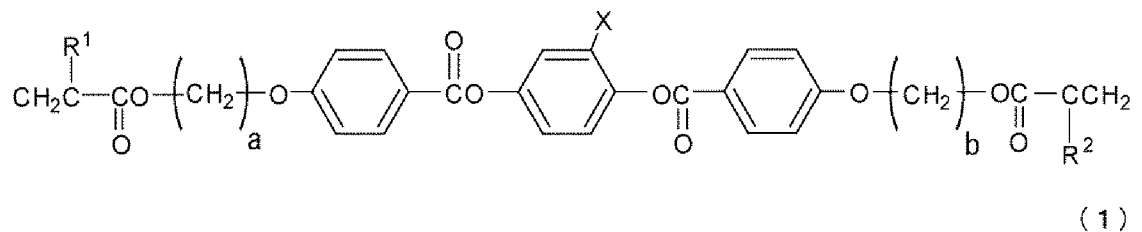
[0038] <架橋性液晶化合物について>

本発明の液晶組成物に用いる架橋性液晶化合物としては、架橋性のネマチック液晶を用いることができ、架橋性ネマチック液晶としては例えば、1分子中に(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、オキタセン基、イソシアネート基等の重合性基を少なくとも1個有するモノマー、オリゴマー、ポリマー等が挙げられる。このような架橋性液晶としては、下記、化1に示す一般式(1)または下記、化2に示す一般式(2)で表される化合物のうちの1種の化合物もしくは2種以上の混合物、化3または化4に示す化合物のうちの1種の化合物もしくは2種以上の混合物、またはこれらを組み合わせた混合物を用いることができる。特に、本発明における架橋性液晶化合物を構成する架橋性ネマチック液晶化合物の少なくとも1種が、1分子中に1個または2個以上の(メタ)アクリロイル基を有することが好ましい。

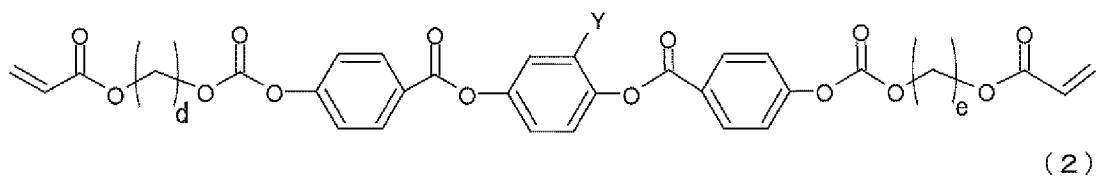
[0039] 上述の通り、本発明は、架橋性液晶化合物を含有する液晶組成物に、スルフィド系、メルカプト系、アミノ系または(メタ)アクリロイル系のシランカップリング剤が添加されている。この結果本発明の液晶組成物を用いて基板などの下地層の表面に位相差層を形成したときに、該位相差層を構成する架橋性液晶化合物を下地層に対し良好に垂直配向させることが可能である。本発明によって上記良好な垂直配向が実現される機構については明らかではない。しかしながら上記機構について以下のことが考察される。即ち、本発明の液晶組成物を下地層に塗布して塗膜を形成した際に、該塗膜中には分散されて上記シランカップリング剤が存在する。そして該シランカップリ

ング剤の存在により、上記塗膜を構成する架橋性液晶化合物が良好に垂直配向する。より詳しく述べると、該シランカップリング剤は、上記塗膜と下地層との界面領域、あるいは該塗膜と空気層との界面領域に存在する架橋性液晶化合物の配向だけではなく、該塗膜の中間領域に存在する架橋性液晶化合物の配向に対しても良好な作用を与える。したがって、下地層の表面性状の変化あるいは凹凸の存在により、下地層界面に存在する架橋性液晶化合物の配向が不安定な場合であっても、上記塗膜の中間領域に存在する架橋性液晶化合物は、上記シランカップリング剤の存在により良好なホメオトロピック配向を示す。そして上記中間領域の架橋性液晶化合物の良好なホメオトロピック配向に支配されて、塗膜と下地層との界面領域および塗膜と空気層との界面領域に存在する架橋性液晶化合物も良好にホメオトロピック配向するものと考えられる。

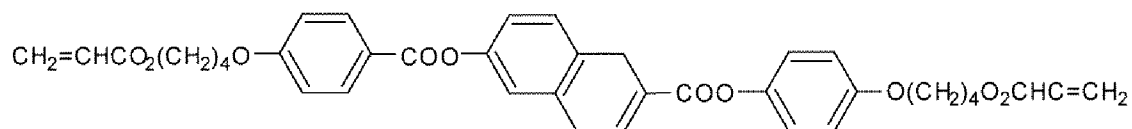
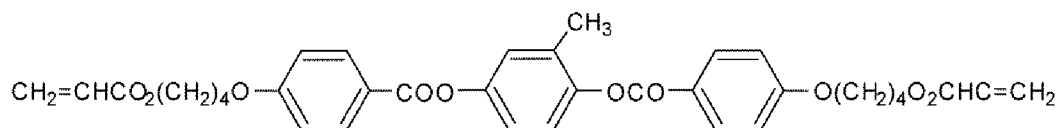
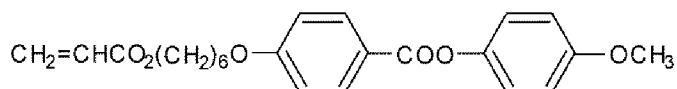
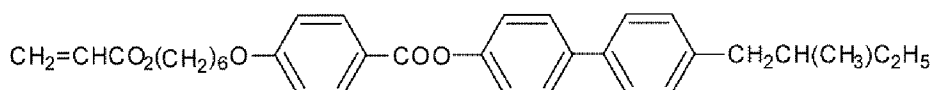
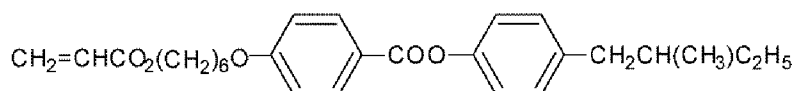
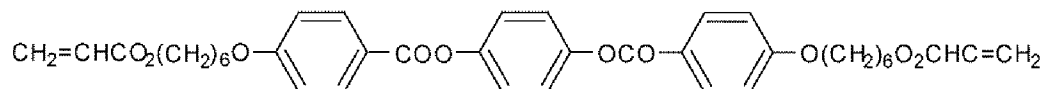
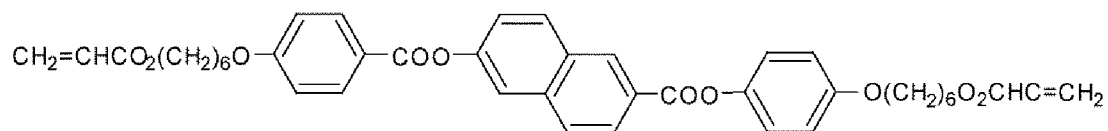
[0040] [化1]



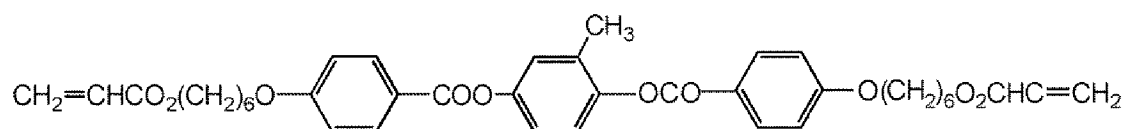
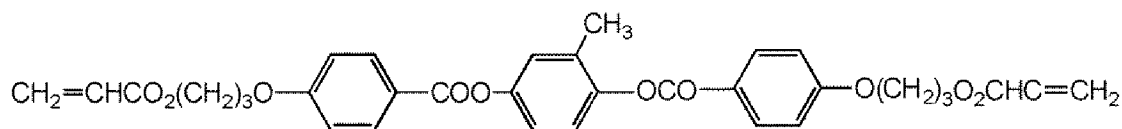
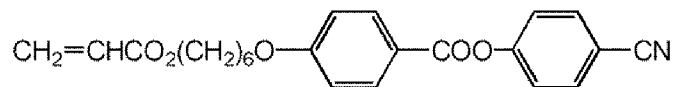
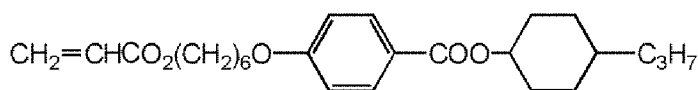
[0041] [化2]



[0042] [化3]



[0043] [化4]



[0044] 化1に示す一般式(1)において、 R^1 および R^2 は、それぞれに、水素またはメチル基を示す。架橋性液晶化合物が液晶相を示す温度の範囲をより広くするためには、少なくとも R^1 または R^2 のいずれか一方が水素であることが好ましく、両方が水素であることがより好ましい。また一般式(1)におけるX、および一般式(2)におけるYは、水素、塩素、臭素、ヨウ素、炭素数1～4のアルキル基、メキシ基、シアノ基またはニトロ基のいずれであってもよい。特に、上記Xおよび上記Yは、塩素またはメチル基であることが好ましい。一般式(1)および(2)に示される架橋性液晶化合物は、分子鎖両端に位置する(メタ)アクリロイロキシ基と、中間に位置する芳香環との間にアルキレン基を有する。アルキレン基の鎖長を示すaおよびb、ならびにdおよびeは、それぞれ個別に2～12の範囲の整数として任意に決定することができ、4～10の範囲であることが好ましく、6～9の範囲であることがさらに好ましい。a=b=0である一般式(1)の化合物、またはd=e=0である一般式(2)の化合物は安定性に乏しく、加水分解を受けやすく、その上、化合物自体の結晶性が高くなる傾向にある。また、aおよびb、あるいはdおよびeがそれぞれ13以上である一般式(1)の化合物または一般式(2)の化合物は、等方相転移温度(TI)が低い傾向にある。この理由から、これら一般式(1)または(2)の化合物は、aおよびb、あるいはdおよびeがそれぞれ13以上であると、液晶性を示す温度範囲(液晶相を維持する温度範囲)が狭いものとなり、本発明の液晶組成物に用いるには好ましくない。

- [0045] 上記化1、化2、化3、化4では架橋性液晶のモノマーを例示した。しかしながら本発明の架橋性液晶化合物としては、架橋性を有する液晶性のオリゴマーやポリマー等も、従来用いられているもののなかから適宜選択して用いることができる。
- [0046] 一般に位相差層のリタレーション量および配向特性は、架橋性液晶化合物の複屈折 Δn と、位相差層の膜厚により決定される。このため、架橋性液晶化合物の Δn は0.03~0.20程度が好ましく、0.05~0.15程度が更に好ましい。かかる複屈折率を達成することで、一般的な塗布装置による液晶組成物の塗工により、波長 λ の可視光を透過させた場合に $\lambda/4$ や $\lambda/2$ などの所望の位相差を得ることのできる位相差層が形成される。
- [0047] 本発明の液晶組成物において、架橋性液晶化合物は対配合物換算値で70重量%以上、好ましくは75重量%以上となるように配合されることが好ましい。含有量を70重量%以上とすることにより液晶性が向上し、位相差層における配向不良の発生を良好に抑制できる。したがって本発明の液晶組成物においては、架橋性液晶化合物に対して添加されるシランカップリング剤、多官能性化合物、エポキシ化合物、および光重合開始剤などの成分の合計は、対配合物換算値で30重量%を超えないことが好ましい。
- [0048] ただし架橋性液晶化合物に特定の作用を付与し、あるいは本発明の液晶組成物を用いて形成される位相差層に特定の機能を付与するためのさらなる添加剤を添加することが必要な場合には、架橋性液晶化合物の添加量は上述の範囲に制限されるものではない。かかる場合には、他の添加剤の添加量を考慮し、適宜、架橋性液晶化合物の添加量を決定してよい。例えば、後述するカイラル剤を添加して一般に形成される所謂負のCプレートを得る場合などについては、架橋性液晶化合物の添加量が70重量%未満になることを除外するものではない。
- [0049] <正のCプレートについて>
- 上記液晶分子を下地層に対して垂直配向(ホメオトロピック配向)させて固定化することにより、液晶分子の光軸が位相差層の法線方向を向くとともに常光線屈折率よりも大きな異常光線屈折率を位相差層の法線方向に有する、いわゆる正のCプレートを形成することができる。この場合、液晶組成物の塗布面には垂直配向膜を予め形

成するか、または液晶組成物に垂直配向助剤を混合するとよい。

[0050] 垂直配向助剤の例としては、例えばレシチンや第四級アンモニウム界面活性剤などの垂直に整列したアルキル鎖またはフルオロカーボン鎖を有する表面カップリング剤、HTAB(ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド)、DMOAP(N,N-ジメチル-N-オクタデシル-3-アミノプロピルトリメトキシシリクロリド)、N-パーフルオロオクチルスルホニル-3-アミノプロピルトリメチルアンモニウムヨージド、長鎖アルキルアルコール、シランポリマーなどを挙げることができる。

[0051] なお本発明にかかる液晶組成物によれば、架橋性液晶化合物に後述する特定のシランカップリング剤が添加されたことにより、ガラス基板上に着色層が形成された基材等の表面に本発明の液晶組成物を塗布し配向、硬化させた場合に、配向膜を用いずとも基材の表面性状によらず、該液晶組成物中の液晶分子を安定して垂直配向させることができる。特に、基材表面を洗浄処理し該基材表面の性状が変化した場合であっても、かかる基材表面に直接本発明の液晶組成物を塗布し、該組成物に含まれる液晶分子の配向を乱すことなく位相差層を形成することができる。

さらに上記垂直配向助剤を添加することで上記ホメオトロピック配向性を安定化させる効果が相乗的に高められることが本発明者らの知見によって明らかとなっている。上記相乗効果の具体的なメカニズムは必ずしも明らかではないが、液晶組成物に添加されるアミノ系シランカップリング剤の少なくとも一部が上記垂直配向助剤とカップリングすることで、位相差層における基材界面や空気界面に臨む液晶分子のみならず、位相差層の中間部分を含む全体にわたって、液晶分子を垂直配向させる規制力が発揮されるものと推察される。

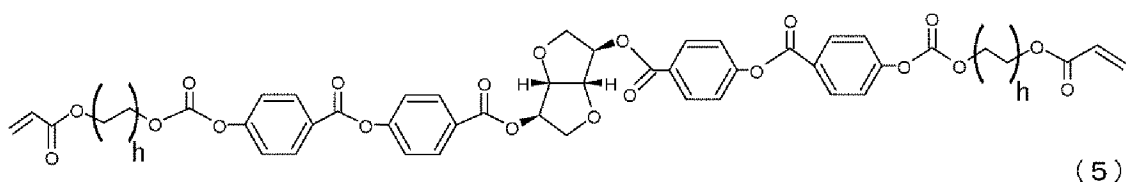
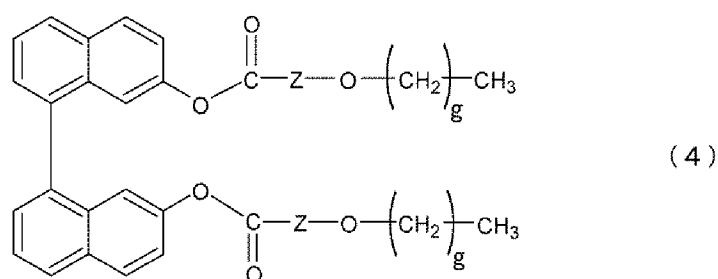
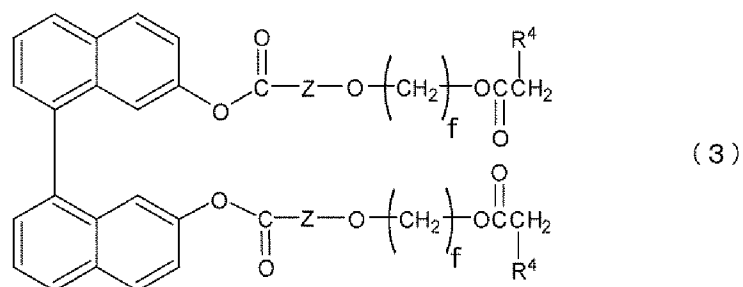
[0052] <負のCプレートについて>

上記液晶分子を下地層に対して水平配向(ホモジニアス配向)させて固定化することにより、液晶分子の光軸が位相差層と並行するとともに常光線屈折率よりも小さな異常光線屈折率を位相差層の法線方向に有する、いわゆる負のCプレートを形成することができる。この場合、架橋性ネマチック液晶化合物としては、カイラル剤を添加したコレステリック規則性を有するカイラルネマチック液晶化合物を好適に用いることができる。

[0053] カイラル剤は分子内に光学活性な部位を有する低分子量化合物である。本発明の液晶組成物に添加するカイラル剤の分子量は1500以下であることが好ましい。カイラル剤は、上記化1～化4に示す架橋性液晶化合物が発現する正の一軸ネマチック規則性に、螺旋ピッチを誘起させる目的で用いられる。カイラル剤としては下記、化5に示す化合物を例示することができる。このほか、上記化1から化4に示す架橋性液晶化合物と溶液状態または熔融状態で相溶性を有し、かつ上記架橋性液晶化合物の液晶性を損なうことなく螺旋ピッチを誘起できるものであれば、化5に示す化合物に限定されない。しかしながら分子の両末端に架橋性官能基を有するものが、耐熱性の良い光学素子を得る上で好ましい。

[0054] 本発明で使用可能なカイラル剤としては、例えば1つもしくは2つ以上の不斉炭素を有する化合物、キラルなアミン、キラルなスルフォキシド等のようにヘテロ原子上に不斉点がある化合物、またはクムレン、ビナフトール等の軸不斉を持つ化合物等が挙げられる。例えば市販のカイラルネマチック液晶化合物、より具体的にはMerck社製S-811等を用いることができる。選択したカイラル剤の性質によっては、架橋性液晶化合物のもつネマチック規則性の破壊や配向性の低下を招く虞がある。また非重合性のカイラル剤を本発明の液晶組成物に添加した場合には、架橋性液晶化合物の硬化性の低下や、架橋性液晶化合物を硬化してなる位相差層の電氣的信頼性の低下を招く虞がある。さらに、光学活性な部位を有するカイラル剤を多量に使用した場合はコストアップを招く。従って本発明で用いるカイラル剤としては、液晶性高分子の配向に螺旋ピッチを誘発する効果の大きなカイラル剤を選択することが好ましく、具体的には下記一般式(3)～(5)で表されるような化合物であって、分子内に軸不斉を有する低分子化合物の使用が好ましい。

[0055] [化5]



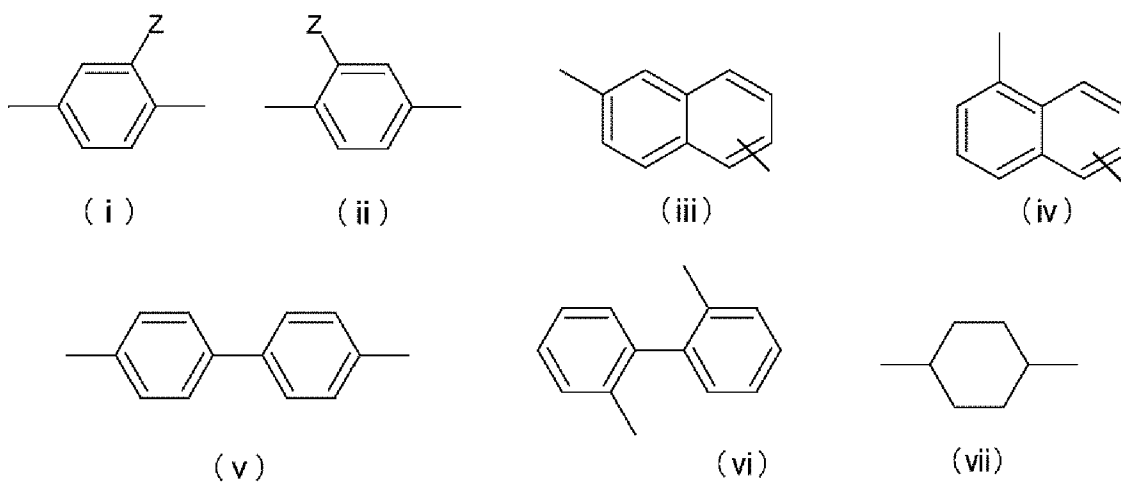
[0056] 上記一般式(3)において、 R^4 は水素又はメチル基を示す。

また上記一般式(3), (4)中のZは、下記、化6、化7に示す(i)～(xxiv)のうちの任意の一つである。このうち、式(i)、(ii)、(iii)、(v)及び(vii)のうちの何れか一つであることが好ましい。また一般式(3), (4)中のfとgは、アルキレン基の繰り返し数を示す。fとgは、同一でも異なってもよく、それぞれ2～12の範囲であることがさらに好ましい。fが0または1である一般式(3)の化合物、およびgが0または1である一般式(4)の化合物は、安定性に欠け、加水分解を受けやすく、結晶性も高いため好ましくない。一方、fが13以上である一般式(3)の化合物、およびgが13以上である一般式(4)の化合物は、融点(T_m)が低いため好ましくない。換言すると、fとgの値がそれぞれ2～12であるカイラル剤を用いると、上記化1～化4に例示される架橋性液晶化合物との相溶性が十分に得られるという利点がある。

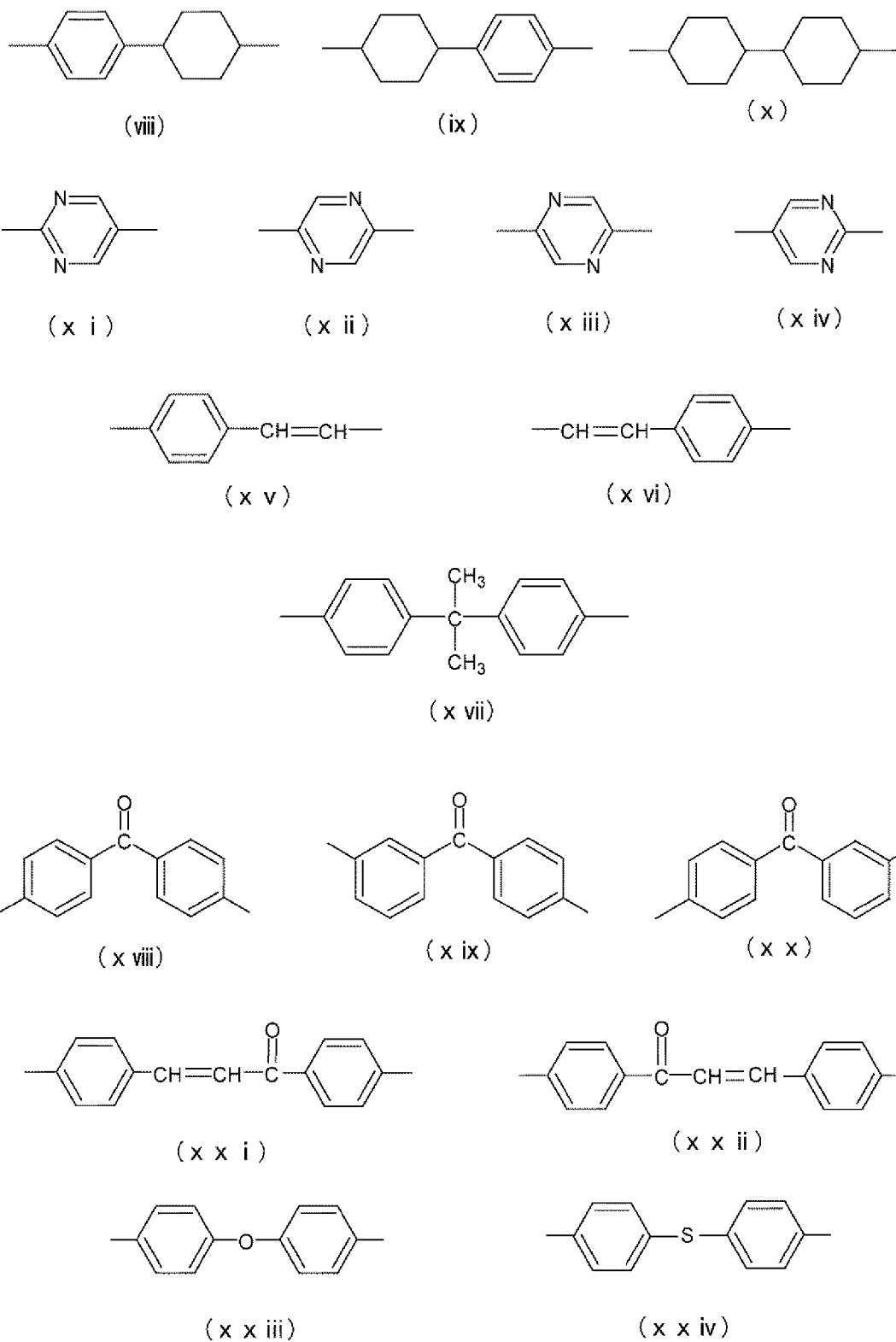
一般式(5)中のhは2～5の整数が好ましい。また、下記、化6に示す式(i), (ii)中のZは、水素、塩素、臭素、ヨウ素、炭素数1～4のアルキル基、メキシ基、シアノ基

またはニトロ基のいずれかである。

[0057] [化6]



[0058] [化7]



[0059] カイラル剤の配合量の最適範囲は、架橋性液晶化合物を構成する液晶分子に誘起させるべき螺旋ピッチや、最終的に得ようとする位相差層に含まれる液晶分子のコレステリック規則性の程度などを考慮して適宜決められ、液晶分子の種類等により大

きく異なる。具体的には、カイラル剤は、一般的に、対配合物換算値で0.01～30重量%、好ましくは0.1～20重量%、更に好ましくは0.5～15重量%となるように配合される。特に好ましいカイラル剤の配合量は、対配合物換算値で1～15重量%となる量である。配合物成分中におけるカイラル剤の含有率が0.01重量%未満の場合は、液晶組成物に含まれる液晶分子に対して十分にコレステリック規則性を付与できない場合がある。またカイラル剤の含有率が30重量%を超える場合は、液晶組成物における液晶分子の配向性能が阻害され、液晶分子同士を架橋重合させて液晶組成物を硬化させる際に、硬化速度の低下や架橋密度の低下をきたすといった問題を生じる虞がある。カイラル剤の配合量が上記好適な数値範囲内である場合、負のCプレートの配向性と架橋硬化性をともに十分に高め、位相差層の良好な光学特性を得ることができる。

[0060] 尚、本発明で用いるカイラル剤は、特に架橋性を有することを必須とするものではない。ただし、得られる位相差層の熱安定性等を考慮すると、上述した架橋性液晶化合物と重合し、コレステリック規則性を固定化することが可能な架橋性カイラル剤を用いることが好ましい。特に、分子の両末端に架橋性官能基があることが、耐熱性のよい光学素子を得る上で好ましい。

[0061] <正のAプレートについて>

上記カイラル剤を用いることなく、液晶分子を下地層に対して水平配向（ホモジニアス配向）させて固定化することにより、液晶分子の光軸が位相差層と並行するとともに、常光線屈折率よりも大きな異常光線屈折率を位相差層の面内方向に有する、いわゆる正のAプレートを形成することができる。この場合、ラビング処理などを施した水平配向膜による配向規制力を液晶分子に負荷するか、または空気界面に対する液晶分子の表面自由エネルギーを抑制するためのレベリング剤を液晶組成物に添加することで、液晶分子を水平配向させることができる。

[0062] <シランカップリング剤について>

本発明の液晶組成物にはシランカップリング剤が配合される。シランカップリング剤としては、その分子構造中に官能基として、スルフィド基を有するシランカップリング剤（すなわちスルフィド系シランカップリング剤）、メルカプト基を有するシランカップリ

ング剤(すなわちメルカプト系シランカップリング剤)、アミノ基を有するシランカップリング剤(すなわちアミノ系シランカップリング剤)、(メタ)アクリロイル基を有するシランカップリング剤(すなわち(メタ)アクリロイル系シランカップリング剤)のいずれかを少なくとも1種、あるいは2種以上を混合して用いる。上記特定の官能基を備えるシランカップリング剤を本発明の液晶組成物に配合することにより、後述するアルコール性水酸基を有する多官能性化合物と相まって、位相差層の硬度や基材密着性を向上する効果が発揮される。

さらに本発明においては、上記シランカップリング剤を配合したことにより、架橋性液晶化合物の垂直配向性の向上の効果も併せて享受することができる。

[0063] 本発明に用いられる具体的なスルフィド系シランカップリング剤としては、例えば、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]テトラスルフィド(信越化学社製KBE-846)、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ジスルフィド(Gelest社製SIB1824. 6)、ビス[m-(2-トリエトキシシリルエチル)トリル]ポリスルフィド(Gelest社製SIB1820. 5)等を挙げることができる。

[0064] また本発明に用いられる具体的なメルカプト系シランカップリング剤としては、例えば、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン(信越化学社製KBM-802)、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製KBM-803、東芝シリコン社製TSL8380)、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン(Gelest社製SIM6475. 0)、11-メルカプトウンデシルトリメトキシシラン(Gelest社製SIM6480. 0)、メルカプトメチルメチルジエトキシシラン(Gelest社製SIM6473. 0)、S-(オクタノイル)メルカプトプロピルトリエトキシシラン(Gelest社製SIM6704. 0)等を挙げることができる。

[0065] なお、本発明に用いられるアミノ系シランカップリング剤には、所謂、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミンとして分類される化合物に加えて、「分子内に、アミノ基が可逆的にマスクされた構造を有する化合物」も含まれる。ここで「分子内に、アミノ基が可逆的にマスクされた構造を有する化合物」としては、具体的に、ケチミン系シランカップリング剤を挙げることができる。また「アミノ基が可逆的にマスクされた構造」とは、具体的には、ケチミン構造を挙げることができる。上記ケチミン構造は、ケトン基を有する化合物における該ケトン基と、第1級のアミノ基を有する化合物における該アミノ

基とが反応することで形成される構造である。

- [0066] 本発明に用いられる具体的なアミノ系シランカップリング剤としては、例えば、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン(信越化学社製KBM-602、東芝シリコン社製TSL8345)、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製KBM-603、東芝シリコン社製TSL8340)、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学社製KBE-603、東芝シリコン社製TSL8331)、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製KBM-903)、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学社製KBE-903)、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン(信越化学社製KBE-9103)、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製KBM-573)等を挙げることができる。

ただし本発明の液晶組成物を用いて位相差層を形成した際に、透明性に飛躍的に優れた位相差層を形成できるという観点からは、上記複数のアミノ系シランカップリング剤の中でも、ケチミン系シランカップリング剤が好適に使用される。

- [0067] ケチミン系シランカップリング剤の具体的な例としては、上記した3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン(信越化学社製KBE-9103)のほか、3-トリメトキシシリル-N-(ジエチル-メチリデン)プロピルアミン、3-トリメトキシシリル-N-(1エチル-プロピリデン)プロピルアミン、3-トリメトキシシリル-N-(1エチル-ペンチリデン)プロピルアミン、3-トリメトキシシリル-N-(1メチル-ブチリデン)プロピルアミン、3-トリメトキシシリル-N-(1,3ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、3-トリメトキシシリル-N-(2,2'ジメチル-ペンチリデン)プロピルアミン、3-トリメトキシシリル-N-(1,2メチル-プロピリデン)プロピルアミン、3-トリメトキシシリル-N-(ジプロピル-メチリデン)プロピルアミン、3-トリメトキシシリル-N-(シクロペンチリデン)プロピルアミン、3-トリメトキシシリル-N-(シクロヘキシリデン)プロピルアミン、3-トリメトキシシリル-N-(2メチルシクロヘキシリデン)プロピルアミン、3-トリメトキシシリル-N-(4メチルシクロヘキシリデン)プロピルアミン、3-トリメトキシシリル-N-(ベンジリデン)プロピルアミン、3-トリメトキシシリル-N-(ヘキシリデン)プロピルアミン、3-トリメトキシシリル-N-(ヘプチリデン)プロピル

ルアミン、6-トリメトキシシリル-N-(1, 3ジメチル-ブチリデン)ヘキシルアミン、10-トリメトキシシリル-N-(1, 3メチル-ブチリデン)デシルアミン、10-トリメトキシシリル-N-(1, 3ジメチル-ブチリデン)デシルアミン、トリメトキシシリル-N-(1, 3メチル-ブチリデン)メチルアミン、(トリメトキシシリル)エチル-N-(1, 3メチル-ブチリデン)ベンジルアミン、3-トリエトキシシリル-N-(1メチル-プロピリデン)プロピルアミン、3-トリエトキシシリル-N-(1メチル-ブチリデン)プロピルアミン、3-トリエトキシシリル-N-(1, 3ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、3-トリエトキシシリル-N-(1ジメチル-ペンチリデン)プロピルアミン、3-メチルジメトキシシリル-N-(1, 3ジメチル-ブチリデン)プロピルアミンを挙げることができる。

[0068] 本発明に用いられる具体的な(メタ)アクリロイル系シランカップリング剤としては、例えば、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン(信越化学社製KBM-502、東芝シリコン社製TSL8375)、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製KBM-503、東芝シリコン社製TSL8370)、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン(信越化学社製KBE-502)、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン(信越化学社製KBE-503)、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製KBM-5103)、(3-アクリロキシプロピル)トリメトキシシラン(Gelest社製SIA0200. 0)、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン(Gelest社製6482. 0)、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン(Gelest社製6483. 0)等を挙げることができる。

[0069] 上記シランカップリング剤は、異なる2種以上を組み合わせることもできる。具体的には、スルフィド系、メルカプト系、アミノ系または(メタ)アクリロイル系シランカップリング剤のうち、同じ系のシランカップリング剤より2種以上を選択して組み合わせることもよく、または、異なる系のシランカップリング剤より1種または2種以上を選択して組み合わせることもよい。

[0070] シランカップリング剤の配合量としては、液晶組成物の対配合物換算値で0.01~20重量%、好ましくは0.01~5重量%、より好ましくは0.01~2重量%、さらに好ましくは0.1~2重量%となるように添加する。0.01重量%以上を添加することにより、液晶分子の良好な垂直配向性と、位相差層の十分な基材密着性を得ることができる。また20重量%以下とすることにより、位相差層中の液晶の配向不良の発生や、位

相差層の電気信頼性の低下の虞を抑えることができ良好である。

また本発明の液晶組成物に用いられる架橋性液晶化合物とシランカップリング剤との配合比は、好ましくは、100:0.01～5.5、より好ましくは、100:0.01～1.1、特に好ましくは、100:0.01～0.5である。

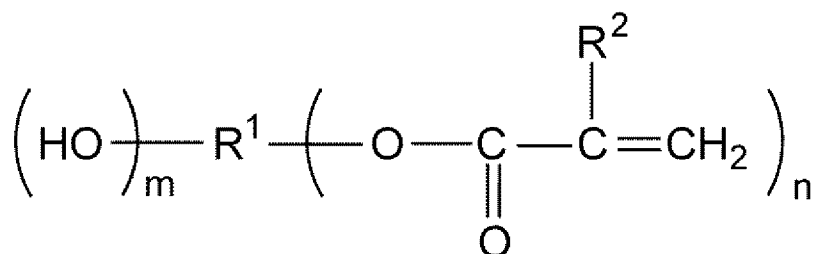
[0071] <多官能性化合物について>

本発明の液晶組成物に用いる多官能性化合物は、分子構造中に重合性官能基を2以上含む分子であり、この多官能性化合物としては、分子構造中にアルコール性水酸基を有するものを好ましく用いることができる。この多官能性化合物に含まれるアルコール性水酸基の数は1～3であることが好ましく、1または2であることが、効果的に液晶分子の配向性を乱れ難くすることからさらに好ましい。

[0072] また、多官能性化合物における重合性官能基としては、(メタ)アクリレート基またはエポキシ基、オキセタン基を挙げることができる。反応性が高いという利点から、重合性官能基として(メタ)アクリレートを含有する多官能(メタ)アクリレートが好ましい。

[0073] アルコール性水酸基を有する多官能(メタ)アクリレートとしては例えば、1分子中にアルコール性水酸基を少なくとも1個有するモノマー、オリゴマー、ポリマー等が挙げられる。このようなアルコール性多官能(メタ)アクリレートとしては、下記、化8に示す化合物のうちの1種の化合物または2種以上の混合物を用いることができる。

[0074] [化8]



[0075] 化8に示す一般式において、mは1～3、nは2以上の整数を示す。また同式において、R¹は1以上の炭素原子を有する有機炭化水素構造を示し、R²はそれぞれ水素またはメチル基を示す。

化8に示す化合物としては、具体的には、2-ヒドロキシ1-3ジメタクリロキシプロパン、2-ヒドロキシ1-3ジメタクリロキシプロパン、2-ヒドロキシ、1-アクリロキシ、3-

メタクリロキシプロパン、エチレンビス[オキシ(2-ヒドロキシプロパン-1, 3-ジイル)]ジメタクリレート、(1-メチル-1, 2-エタンジイル)ビス[オキシ(2-ヒドロキシ-3, 1-プロパンジイル)]ジアクリレート、ビスフェノールA-グリシジルメタクリレート、ビスフェノールA-グリシジルアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレートなどを挙げることができる。

また本発明の液晶組成物に配合される多官能性化合物の分子量は特に限定されるものではないが、架橋性液晶化合物との相溶性の観点から、分子量は1000以下が好ましい。

[0076] 多官能性化合物は、液晶の配向を大きく損なわない範囲で添加することが必要であり、液晶組成物の対配合物換算値で5.0～20重量%、好ましくは10～15重量%となるように添加する。添加量を5.0重量%以上とすることにより、位相差層の硬度を十分に向上することができ、これを20重量%以下とすることにより、架橋性液晶を配向させる際の乱れを生じる虞が抑制される。

[0077] <エポキシ化合物について>

本発明の液晶組成物に配合されるエポキシ化合物には、特に脂環アルキル基内にエポキシ基を有する脂環エポキシ化合物が好適に用いられる。本発明者らの知見によれば、鎖式エポキシ化合物に比べ脂環エポキシ化合物を添加した場合に、液晶組成物を重合硬化してなる位相差層の基材密着性をより好適に向上できることが判った。

また本発明の液晶組成物においては、分子構造中にエポキシ基を2以上有するものが、特に好適に上記基材密着性を向上する効果を発揮する。したがってかかるエポキシ系化合物を用いることにより、良好な垂直配向性および重合硬化時の高い硬度をともに有する本発明の液晶組成物がさらに有用なものとなる。

[0078] 本発明に用いるエポキシ化合物は、低分子量体(モノマー、オリゴマー)として液晶組成物に含有されていることが好ましい。平均重合度が10以上であるエポキシ系の高分子(ポリマー)化合物を用いた場合には、架橋性液晶化合物との相溶性が十分に得られず、また該高分子が液晶分子の配向性を阻害する要因となる虞がある。こ

れに対しエポキシ化合物の低分子量体を用いた場合は、かかる虞がない。

また本発明にエポキシ化合物の低分子量体を用いた場合は、高分子を用いた場合に比べて、位相差層の基材密着性を向上する効果が、エポキシ化合物の単位配合量あたりでより高くなるために好ましい。

[0079] したがって本発明に用いられるエポキシ化合物の低分子量体としては、平均重合度が1以上10未満のものが好ましく、特に平均重合度が1、すなわち単量体(モノマー)が好ましい。

[0080] また本発明に好適に用いられるエポキシ化合物の低分子量体を数平均分子量で規定した場合には、これが1000以下であることが好ましく、800以下であることが更に好ましい。

[0081] 具体的には、例えば3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート(ダイセル化学社製:セロキサイド2021)、エポキシ化3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ビス(3-シクロヘキセニルメチル)修飾 ϵ -カプロラクトン(ダイセル化学社製:エポリッドGT301)、エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス-(3-シクロヘキセニルメチル)修飾 ϵ -カプロラクトン(ダイセル化学社製:エポリッドGT401)、アリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジペート、ビニルシクロヘキセンジオキッドなどの脂環エポキシ化合物を挙げることができる。脂環エポキシ化合物は異なる2種以上を組み合わせることもできる。

[0082] またエポキシ化合物の好ましい配合量は、液晶組成物における対配合物換算値で1~20重量%、好ましくは5~10重量%である。1重量%以上を添加することにより、架橋性液晶化合物を重合硬化して得られた位相差層に有意な基材密着性を付与することができる。さらに5重量%以上を添加することにより、他の積層間の剥離強度を上回る十分な基材密着性を得ることができる。

[0083] 本発明の液晶組成物に任意で添加されるその他の配合物成分について以下説明する。

[0084] <光重合開始剤について>

液晶組成物に含有される架橋性液晶化合物が光重合性であって、これを紫外線な

どの活性放射線の露光によって重合硬化させる場合、液晶組成物には光重合開始剤を配合するとよい。光重合開始剤は、基材などの下地層の上に本発明の液晶組成物を塗布して液晶塗布膜を形成し、これに含まれる液晶分子を所定の方向に配向させ、ついで該液晶塗布膜に活性放射線を照射することによって液晶分子同士を架橋重合させて位相差層を製膜する際に、液晶分子を架橋重合させるための開始剤として働くものである。

[0085] 光重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤を使用することができる。ラジカル重合開始剤は活性放射線のエネルギーによりフリーラジカルを発生する化合物である。ラジカル重合性開始剤としては、例えばベンゾイン、ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン誘導体またはそれらのエステルなどの誘導体；キサントンおよびチオキサントン誘導体；クロロスルフォニル、クロロメチル多核芳香族化合物、クロロメチル複素環式化合物、クロロメチルベンゾフェノン類などの含ハロゲン化合物；トリアジン類；フルオレノン類；ハロアルカン類；光還元性色素と還元剤とのレドックスカップル類；有機硫黄化合物；過酸化物等を用いることができる。

[0086] より具体的な光重合開始剤としては、イルガキュアー184、イルガキュアー369、イルガキュアー651、イルガキュアー907（いずれもチバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）、ダロキュアー（メルク社製）、アデカ1717（旭電化工業株式会社製）、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 5, 4'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール（黒金化成株式会社製）等のケトン系、ビイミダゾール系化合物等が好ましい。これらの光重合開始剤は、1種のみ又は2種以上を組み合わせる用いることができる。2種以上を併用する場合には、それぞれの吸収分光特性を阻害しないように、吸収波長の異なる光重合開始剤を組み合わせるのがよい。

[0087] 光重合開始剤は、架橋性液晶化合物の配向を大きく損なわない範囲で添加することが必要である。具体的には、液晶組成物に対し、対配合物換算値で0.01～15重量%、好ましくは0.1～12重量%、より好ましくは0.1～10重量%、特に0.5～10重量%となるように光重合開始剤を添加するとよい。尚、本発明の目的が損なわれない範囲で光重合開始剤の他に、重合禁止剤、増感剤および／または界面活性剤などを添加することもできる。

重合禁止剤としては、例えば、p-ベンゾキノ、ヒドロキノ、p-tert-ブチルカテコール、ジ-tert-ブチル・パラクレゾール、2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェノール、ヒドロキノモノメチルエーテル、 α -ナフトールまたはアセトアニジンアセテートなどを用いることができる。

[0088] 本発明における架橋性液晶化合物、スルフィド系、メルカプト系、アミノ系または(メタ)アクリロイル系のシランカップリング剤、アルコール性の多官能性化合物、エポキシ化合物、さらには光重合開始剤の含有量は、上述した好ましい含有量を示す数値範囲の中で、それぞれより選択される具体的な化合物や、後述する溶媒の種類によって適宜調整することができる。たとえば、液晶組成物中に含有される各配合物の量は、対配合物換算値で、(a) (メタ)アクリロイル基を含有する架橋性液晶化合物を93.89～70重量%、(b) 上記シランカップリング剤を0.01～20重量%、(c) アルコール性多官能(メタ)アクリレート5～20重量%、(d) エポキシ化合物を1～20重量%、(e) 光重合開始剤を0.1～10重量%とし、上記(b)～(e)の合計を30重量%以下とするとよい。

[0089] <溶媒について>

本発明の液晶組成物は、下地層への塗布性を向上させるために上記配合物成分を溶媒に溶解した溶液として用いるとよい。溶媒としては、上述した架橋性液晶化合物やシランカップリング剤等の配合物成分を溶解することが可能であり、かつ塗布する相手側素材の性能を阻害しないものであれば特に限定されるものではない。

[0090] 具体的な溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、n-ブチルベンゼン、ジエチルベンゼン、テトラリン等の炭化水素類；メキシベンゼン、1, 2-ジメキシベンゼン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、2, 4-ペンタジオン等のケトン類；酢酸エチル、エチ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メ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、 γ -ブチロラクトン等のエステル類；2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエ

チレン、クロロベンゼン、オルソジクロロベンゼン等のハロゲン系溶媒；*t*-ブチルアルコール、ジアセトンアルコール、グリセリン、モノアセチン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ヘキシレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のアルコール類；フェノール、パラクロロフェノール等のフェノール類等の1種または2種以上が使用可能である。

[0091] 単一種の溶媒を使用しただけでは、架橋性液晶化合物等の配合物成分の溶解性が不充分である場合や、液晶組成物溶液が塗布される相手方の素材が侵される虞がある場合等には、2種以上の溶媒を混合使用することにより、これらの不都合を回避することができる。上記した溶媒のなかにあつて、単独で好適に用いられる溶媒としては、炭化水素系溶媒やグリコールモノエーテルアセテート系溶媒を挙げることができる。一方、2種以上を混合使用する混合溶媒として好ましいものとしては、エーテル類又はケトン類と、グリコール類との組み合わせが挙げられる。

液晶組成物溶液の配合物成分の濃度は、液晶組成物に用いる配合物成分の溶媒への溶解性や、位相差層に望まれる層厚み等により異なる。具体的には、1～60重量%、好ましくは3～40重量%の範囲とすることが好ましい。尚、上記濃度は、液晶組成物溶液の重量から溶媒の重量を引いた重量を、液晶組成物溶液の総重量で除して100を乗じて求めることができる。

[0092] <液晶組成物を用いたカラーフィルタについて>

本発明の液晶組成物は、液晶表示装置において視野角を調整するための位相差層を形成するために用いることができる。位相差層は例えば液晶表示装置のカラーフィルタに代表される光学素子に設けることができる。以下、上記位相差層を備える本発明のカラーフィルタについて図面に基づいて例示的に説明する。

[0093] 図1は本発明にかかるカラーフィルタ1の一実施例を示し、2は透明基板、3は着色層、4は本発明の液晶組成物により形成した位相差層をそれぞれ示す。カラーフィルタ1は、透明基板2の上に、ブラックマトリクス5(BM)、赤(R)のサブ画素6、緑(G)のサブ画素7、青(B)のサブ画素8を設けることによって着色層3を形成し、さらに着色層3の表面に、本発明の液晶組成物を用いて成膜した位相差層4を積層したものである。

[0094] 透明基板2は光透過性を有し、光学的に等方性のものが好ましく用いられる。ただし透明基板2には、必要に応じて局所的に光学的異方性または遮光性の領域が設けられた基板を用いることもできる。また透明基板2の光透過率はカラーフィルタの用途に応じて適宜選定可能である。

[0095] 具体的な透明基板2としては、ガラス、シリコン、または石英等の無機基材のほか、次に列挙するような有機基材を用いることができる。有機基材としては、ポリメチルメタクリレート等のアクリル、ポリアミド、ポリアセタール、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、トリアセチルセルロース、もしくはシンジオタクティック・ポリスチレン等、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂、もしくはポリエーテルニトリル等、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリシクロヘキセン、もしくはポリノルボルネン系樹脂等、または、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリプロピレン、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、もしくは熱可塑性ポリイミド等からなるものを挙げることができる。また、一般的なプラスチックからなるものも透明基板2として使用可能である。

このうち、液晶ディスプレイ表示装置に本発明のカラーフィルタを用いる場合には、ガラス中にアルカリ成分を含まない無アルカリガラスを透明基板2として用いることが好ましい。透明基板2の厚さについては、カラーフィルタの用途に応じて適宜決定され、例えば $5\mu\text{m}$ ～3mm程度のものが使用される。

[0096] 透明基板2上には、RGB3色のサブ画素の予定配置位置を区画するため、遮光性または吸光性のブラックマトリクス(BM)5がストライプ状やモザイク状などに予め形成しておくといよい。

[0097] かかる透明基板2の上に、フォトリソグラフィ法やインクジェット法などでRGB各色の着色レジストを塗布し、さらにこれを加熱焼成することで赤色(R)のサブ画素6、緑色(G)のサブ画素7、青色(B)のサブ画素8を順次設けることで着色層3を形成する。着色レジストは、顔料など各色の着色材料を溶媒に分散させて得ることができる。

[0098] 着色層3は表面の不純物を除去し、また液晶組成物に対する濡れ性を改善するため、UV洗浄処理やコロナ処理などの表面改質処理が施されることが一般的である。

かかる処理を行うことにより、後の工程において着色層3の表面に液晶組成物を塗布する際に、これに含まれる液晶分子の濡れ性を改善することができる。

UV洗浄処理を行う場合、紫外線照射量は $500\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、より好ましくは $900\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の範囲で行われる。

[0099] しかしながら、かかる表面改質処理を行った場合、着色層の表面の濡れ性は好ましく改善されるものの、着色層3の表面の性状は大きく変化する。その結果、従来の液晶組成物を用いて、 $900\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上の紫外線照射量で洗浄した着色層の表面に、垂直配向膜を設けることなく該液晶組成物を直接に塗布して液晶塗布膜を形成し、これに含まれる液晶分子を垂直配向させようとすると、該液晶分子の配向が乱れてしまい、良好にホメオトロピック配向した位相差層を得ることができなかった。これに対し、本発明の液晶組成物であれば、上記 $900\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上の紫外線照射量で洗浄した着色層の表面であっても、垂直配向膜の存在なしに、液晶組成物中の液晶分子を良好に垂直配向させることが可能である。これにより本発明の液晶組成物によれば、液晶分子が安定して垂直配向した位相差層、すなわち高品質の正のCプレートを提供することができる。

[0100] 着色層3の表面には、本発明の液晶組成物を塗布し、液晶塗布膜を形成する。液晶組成物の塗布には、グラビア印刷法、オフセット印刷法、凸版印刷法、スクリーン印刷法、転写印刷法、静電印刷法、無版印刷法といった各種印刷方法や、グラビアコート法、ロールコート法、ナイフコート法、エアナイフコート法、バーコート法、ディップコート法、キスコート法、スプレーコート法、ダイコート法、コンマコート法、インクジェット法、スピコート法、スリットコート法などの方法を適宜用いることができる。着色層3上に液晶塗布膜を形成した後、常圧乾燥または減圧乾燥などによって溶媒を気化させるとともに、該液晶塗布膜に含まれる液晶分子に配向性を付与する。

[0101] 例えば、液晶塗布膜を正のCプレートとしての機能を有する位相差層4となす場合には、液晶塗布膜中の液晶分子を垂直配向させた状態で、液晶分子同士を架橋重合させる。液晶分子に垂直配向を付与することは、赤外線で加熱する手段などを用いて液晶塗布膜を加熱して、その液晶塗布膜の温度を、その中に含まれる架橋性液晶が液晶相となる温度(液晶相転移温度)以上、架橋性液晶が等方相(液体相)とな

る温度(等方相転移温度)未満にする。

[0102] 特に本発明者らの知見によれば、スルフィド系、メルカプト系、アミノ系または(メタ)アクリロイル系シランカップリング剤を架橋性液晶化合物に配合することにより、その垂直配向性を向上することができることが明らかとなった。このため、特に上記のように $900\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上の紫外線照射量で着色層3の表面にUV洗浄処理や表面改質処理を行った場合であっても、その上に直接に塗布された液晶組成物に含有される液晶分子には十分な垂直配向性が与えられる。換言すると、本発明の液晶組成物によれば、UV洗浄処理や表面改質処理による着色層3の高い清浄度や基材密着性と、液晶分子の良好な配向性による高い光学特性を有する正のCプレートの機能とを両立することができる。さらにかかる正のCプレートをいわゆるインセル型により液晶セルの内側に備えたカラーフィルタ1を得ることができるものである。

[0103] また、液晶塗布膜中で配向を付与された液晶分子同士の架橋重合は、液晶組成物に含まれる液晶分子や光重合開始剤などの感光波長の活性放射線を液晶塗布膜に照射することで進行させることができる。このとき、液晶塗布膜に照射される活性放射線の波長は、液晶組成物の吸収波長に応じて適宜選択される。本発明で照射する活性放射線には、 $200\sim 500\text{nm}$ の波長の紫外線を用いるとよい。紫外線源としては高圧水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ等が用いられる。照射光量は架橋性液晶化合物の種類や組成、光重合開始剤の種類や量等によっても異なるが、例えば $10\sim 3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度とするとよい。なお、液晶塗布膜に照射される活性放射線は、単色光に限らず、液晶組成物の感光波長を含む一定の波長域を持った光であってもよい。

[0104] こうして、液晶塗布膜に含まれる液晶分子が重合されると、この液晶塗布膜が位相差層4をなし、カラーフィルタ1が製造される。

尚、位相差層4は、所望の位相差量が発揮される限り、その厚みには特に制限はない。一般的には、位相差層4の厚みは、生産性等を考慮して、 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

[0105] なお、液晶塗布膜を位相差層4となすにあたり、液晶塗布膜に活性放射線を照射して液晶分子の架橋重合反応を進行させたうえ、さらに、液晶塗布膜の焼成が行われ

てもよい。このような焼成工程を行うことで、位相差層4をより硬化させることができ、位相差層4表面を硬化させたカラーフィルタ1を得ることができる。

上記焼成工程は、位相差層4における架橋工程を終了した上記基板を一定温度に加温したオープン等に設置して、加熱することにより行うことができる。例えば、空気雰囲気下且つ大気圧下において、アズワン「熱風循環オープンKLO-60M」などの市販のオープンを用いて、上記焼成工程を行うことができる。焼成温度及び焼成時間は、上記位相差層4を備える基板の厚み、及び位相差層4自体の厚み、あるいは用いられた架橋性液晶化合物の種類などによって適宜決定することができる。一般的には、上記焼成時間は、0.5時間以上2.5時間以下であって、上記焼成温度は200℃以上250℃以下であることが好ましい。焼成工程における焼成時間が2.5時間を越えると、上記基板に黄変等が発生し、該基板の透過率を下げる虞があり、また一方、0.5時間未満であると、該基板の密着性、耐熱性、硬化度が低くなることによって、十分な耐久性が得られない虞がある。

[0106] 上記本実施の形態のカラーフィルタ1のように、透明基板2上に液晶組成物を塗布してこれを配向および固定化して位相差層4を形成することにより、いわゆるインセル型の位相差層4を得ることができる。これにより、シート状に成形した位相差フィルムを接着剤などにより液晶セルの外側に貼り付ける従来の方式に比べ、カラーフィルタ1の全体を薄型化することができ、また該接着剤による光の散乱が防止でき、さらに、位相差層4が透明基板2で保護されることからその耐熱性の向上や吸湿変形の抑制などの効果を得ることができる。

[0107] <カラーフィルタの硬度および基材密着性の評価方法について>

位相差層4の硬度を向上することのできる本発明のカラーフィルタ1は、位相差層4の鉛筆硬度が、JISK5600-5-4の評価基準で2H以上であることが好ましい。位相差層4の鉛筆硬度は、具体的には以下の試験方法により測定される。

[0108] (鉛筆硬度試験)

この鉛筆硬度の試験方法には、細長円柱状の芯と該芯の周囲を取り巻く木部でなる鉛筆を用いる。まず、鉛筆削り器にて、この鉛筆の端部より長手方向に木部を除いて5～6mm程度芯を露出させる。このとき、鉛筆の芯が傷つけられて大きな欠けを生

じずにおおよそ滑らかな円柱状になるように注意する。そして、鉛筆の芯の先端を研磨紙に対して垂直に接触させ、およそ 90° の角度を保持しながら鉛筆を研磨紙に対して前後に動かし、芯の先端を平らにしておく。次に、硬度を測定しようとする位相差層が表面に形成されたサンプル基板を、先端を平らにした鉛筆が取り付けられた鉛筆硬度試験器に設置する。鉛筆硬度試験器は、鉛筆の先端が $45 \pm 1^\circ$ の角度でサンプル基板の表面に接する時に、鉛筆からサンプル基板に与えられる荷重が0gとなるように設定する。そのうえで、鉛筆に $750 \pm 10\text{g}$ の荷重を負荷する。鉛筆の先端がサンプル基板上に載った後、サンプル基板を、鉛筆が $45 \pm 1^\circ$ に傾いた方向に $0.5 \sim 1\text{mm/sec}$ の速度で7mm移動させる。サンプル基板の表面を鉛筆の先端が上記のように移動した後、サンプル基板の表面部位(試験部位)の状態を肉眼で検査して、鉛筆の圧痕の種類を調べる。検査結果としては、鉛筆の圧痕が生じる場合(すなわち位相差層に傷跡が生じる場合)と、圧痕が生じない場合がある。圧痕が生じた場合には、その状況に応じて次の(a)から(c)のとおりに分類定義する。

[0109] (a)塑性変形: サンプル基板の表面の位相差層に永久くぼみを生じるが、凝集破壊はない状態。

(b)凝集破壊: 位相差層を構成する材料が剥れ落ちるか、または位相差層に引っかかり傷又は破壊が生じたことが、肉眼で認められる。

(c)上記の組合せ: すべての欠陥が同時に生じることがある状態。

[0110] 上記いずれの圧痕も生じない場合は、鉛筆の硬度スケールを上げて試験を繰り返す。圧痕が生じた場合は、鉛筆の硬度スケールを下げて試験を繰り返す。ただし、このような繰り返し行われる試験においては、鉛筆の先端とサンプル基板とを接触させる位置は、試験ごとに重なりあわないような別異の位置にする。

[0111] この鉛筆硬度試験は、試験部位に、上記いずれかの圧痕として少なくとも長さ3mm以上の傷跡が生じるようになる鉛筆の硬度を特定する。なお、鉛筆硬度試験は、2回実施して、2回の結果が一単位以上異なる時は破棄し、試験を再度実施する。すなわち、1回目の鉛筆硬度試験で、鉛筆の硬度が2Hの場合に傷跡の長さが3mm以上となり、2回目の鉛筆硬度試験では、5Hになる場合、この2回の試験の結果は破棄して、再度試験を行う。

[0112] (剥離強度試験)

また透明基板2や着色層3との密着強度を向上することのできる本発明のカラーフィルタ1は、加速寿命試験後の位相差層4の剥離強度が、JISK5600-5-6の評価基準で0または1、すなわち1以下であることが好ましい。加熱寿命試験には、タバイ製の加速寿命試験機EHS-411Mを用い、100℃、100%RHで1時間行うものとする。

具体的な剥離試験は以下のようにして行う。位相差層4を塗工形成したサンプル基板に対して、まず加速寿命試験をおこなう。ついで、温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 5\%$ の環境において、直交格子状に、各方向に対して1mm間隔で位相差層4を6回カット(クロスカット)することにより、 5×5 個の格子目を設ける。次に、幅25mm、幅25mmあたりの付着力 $10 \pm 1\text{N}$ を有するテープを約75mm用い、テープの長手方向が格子の何れかの辺に平行となるように格子状に貼り付け、指でこすり付ける。さらに、テープの端をつまみ上げ、テープ非粘着面に対し約 60° となる角度で、0.5～1秒かけて引き剥がした後の格子の状態を以下の6段階で評価する。

[0113] 評価基準0: カットされた位相差層の縁が完全に滑らかで、どの格子の目にもはがれない状態。

評価基準1: カットの交差点における位相差層に小さなはがれはあるが、クロスカット部分で影響を受けるのは、5%以下である状態。

評価基準2: カットされた位相差層の縁に沿って、及び／又は交差点において、位相差層がはがれている状態。クロスカット部分で影響を受けているのは明確に5%を超えるが、15%を上回ることはない状態。

評価基準3: カットされた縁に沿って、位相差層が部分的又は全面的に大はがれを生じており、及び／又はクロスカットされた格子の目のいろいろな部分が、部分的又は全面的に位相差層がはがれている状態。クロスカット部分ではがれの影響を受けるのは、明確に15%を超えるが、35%を上回ることはない状態。

評価基準4: カットされた縁に沿って、位相差層が部分的又は全面的に大はがれを生じており、及び／又は数か所の目が部分的又は全面的に位相差層がはがれている状態。クロスカット部分で影響を受けるのは、明確に35%を超えるが65%を上回る

ことはない状態。

評価基準5: はがれの程度が、上記評価基準4を超える状態(クロスカットされた格子の全面が剥離している状態を含む)。

[0114] <その他の層について>

図1に示すように、位相差層4の表面には必要に応じて更に保護層9、スペーサー10を順次設けてもよい。保護層9は、多官能アクリレートを含むアクリル系、アミド系もしくはエステル系ポリマー等の材料からなる透明樹脂材料、または多官能エポキシを含むアクリル系、アミド系もしくはエステル系ポリマー等の材料からなる透明樹脂塗料を位相差層4の表面に塗布し、ついで、これを乾燥および硬化させて形成することができる。保護層9の硬化には、透明樹脂材料の性質に応じて、例えばUV光を照射する方法を採ることができる。

[0115] スペーサー10は、多官能アクリレートを含むアクリル系、アミド系またはエステル系ポリマー等の材料からなる光硬化性の感光性塗料を、位相差層4、保護層9、または透明基板2の上に塗布してこれを乾燥させ、ついで、スペーサー10の形成予定位置に対応したマスクパターンを介して該塗料を露光硬化させた後、未硬化部分をエッチング除去し、さらに全体を焼成することにより形成される。

[0116] このほか、カラーフィルタ1には、透明基板2と位相差層4の間、または位相差層4の上に、他の位相差制御層等を備えてもよい。他の位相差制御層としては、例えば光軸が透明基板2の面に平行するように形成された液晶材料を配向および固定化してなる正のAプレートを挙げることができる。

[0117] 一方、カラーフィルタ1のうち、透明基板2を挟んで位相差層4の反対側には、その他の機能層20を備えてもよい。機能層20の例としては、後述する駆動用電極との間に電場を形成する透明導電膜、上記正または負のCプレートや正のAプレートなどの位相差制御層、または偏光板などを例示することができる。これらを1種または2種以上選択し、透明基板2に積層することにより、本発明のカラーフィルタ1を後述する液晶表示装置として用いた場合に所望の光学的機能が発揮される。

[0118] <液晶表示装置について>

図2に示すように、本発明のカラーフィルタ1は、液晶表示装置11の表示側基板と

して用いることができる。図示の液晶表示装置11においては、カラーフィルタ1と駆動用回路側基板13との間に駆動用液晶材料14を封入して液晶セル15が形成されている。これによりカラーフィルタ1は、液晶表示装置11の観察者側(図中上方に相当)に設置される表示側基板12として用いられる。カラーフィルタ1が備える位相差層4は、上記のように液晶分子が透明基板2に対して垂直配向した状態で固定化された正のCプレートを構成している。ここで、位相差層4はカラーフィルタ1の透明基板2と、駆動用回路側基板13を構成する透明基板31との間に挟まれるよう配置され、いわゆるインセル型をなす。

[0119] 液晶表示装置11がIPSモードの場合には、表示側基板12の直線偏光板23と、駆動用回路側基板13の直線偏光板32とは、互いの透過軸が直交するように配置されている。

[0120] 駆動用回路側基板13は、透明基板31のインセル側(駆動用液晶材料14の封入される側)に駆動用回路33と、これにより電圧の負荷量を制御される液晶駆動用電極34とが設けられている。一方、表示側基板12には、機能層20として、透明導電膜21、正のAプレート22、および直線偏光板23を、透明基板2の観察者側に備えている。

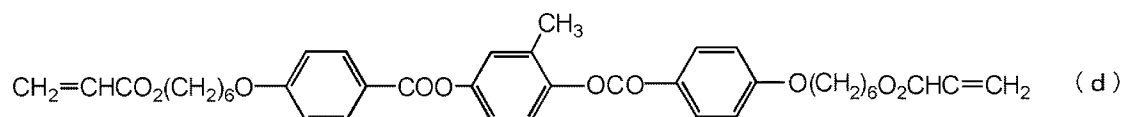
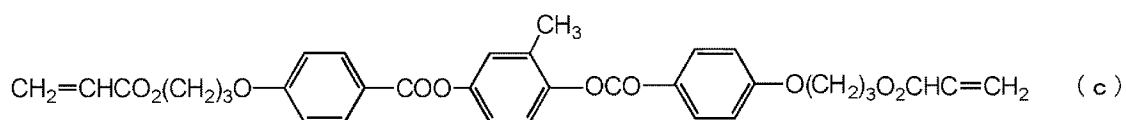
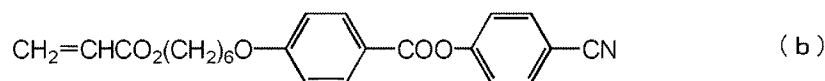
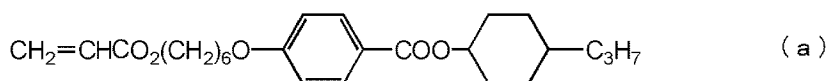
実施例

[0121] 次に、本発明の液晶組成物を用いた位相差層につき、液晶組成物に含まれる液晶の分子をホメオトロピック配向させ、位相差層を正のCプレートとなす場合を例として詳細に説明する。

[0122] (実施例1-1)

下記、化9に示す化合物(a)～(d)の混合物を架橋性液晶化合物として用い、下記組成の組成物Aを調整した。組成物Aには、重合禁止剤としてBHT(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン)、重合開始剤としてイルガキュアー907、そのほか添加剤としてドデカノールを配合した。組成物Aは、特表2004-524385号公報の記載に準じて作製した。尚、以下に示す組成物Aにおける各物質の重量比は、組成物Aの総重量に対する各物質の重量比である。

[0123] [化9]



[0124] 架橋性液晶組成物

化合物(a)	32.67重量%
化合物(b)	18.67重量%
化合物(c)	21.00重量%
化合物(d)	21.00重量%
ドデカノール	1.02重量%
BHT	0.04重量%
イルガキュアー907	5.60重量%

[0125] 上記液晶組成物に対して、スルフィド系シランカップリング剤として、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]テトラスルフィド(信越化学社製KBE-846)を対配合物換算値で1重量%、多官能性化合物としてペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート(東亜合成社製M-233)を5重量%、脂環エポキシ化合物として3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート(ダイセル化学社製セロキサイド2021)を1重量%となるように添加した後、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)で溶解し、濃度20%の液晶組成物を得た。

[0126] 次に、適当な洗浄処理を施し、清浄とした透明基板として大きさ100×100mm、厚み0.7mmのガラス基板(コーニング社製、1737ガラス)をスピコーター(ミカサ社製、1H-360S)にセットし、前記液晶組成物をガラス基板上にスピコーティングし

た後、減圧乾燥した。次いで超高圧水銀灯を有する紫外線照射装置(ハリソン東芝ライティング社製、「商品名TOSCURE 751」)により、波長365nmの紫外線を20mW/cm²で10秒照射して架橋性液晶を架橋させ、次いで230℃のオープンを用いて30分焼成して膜厚1.5 μmの位相差層を形成した。

[0127] 得られた位相差層につき、液晶分子の配向状態、硬度、基材密着性および透明性を、それぞれ以下のように測定した。

[0128] <液晶分子の配向状態>

位相差層を構成する液晶分子の配向状態は、波長589nmの光が位相差層を透過する際に生じる位相差を、次のように測定することによって評価した。なお、位相差の測定には、大塚電子社製のRETS-1250AVを用いた。

[0129] 図3に示すように、位相差は位相差層の表面上に互いに直交するx軸とy軸をとるとともにx軸とy軸に対して垂直なz軸を想定した。そして特定波長において、z軸に対してx軸方向に傾斜する方向、及びy軸方向に傾斜する方向から位相差層の位相差値を測定した。またx軸方向に傾斜する方向について測定された場合と、y軸方向に傾斜する方向について測定された場合とで、いずれの場合でも光学素子に生じる位相差は、z軸を基準として対称性を示しているか否かを測定した。また測定角度が0°の時の位相差値の数値により、該位相差層がホメオトロピック配向しているか否かを評価することができる。これらの測定結果に基づき、液晶分子が良好に垂直配向をしているか否かという配向性の良否を、次のように評価した。結果を表1に示す。

[0130] 位相差はx軸方向、y軸方向ともに対称性を示し、且つ、z軸方向の位相差の値が4nm以下◎

位相差はx軸方向、y軸方向ともに対称性を示す、又は、z軸方向の位相差の値が4nm以下、についていずれか一方を満たす○

位相差はx軸方向、y軸方向ともに対称性に乱れがあり、且つ、z軸方向の位相差の値が4nmより大きい×

[0131] なお、上記の位相差4nmの基準に関し、クロスニコルに配した2枚の直線偏光板の間で位相差を生じさせ、2枚の偏光板を可視光が透過するか否かを調べた場合に、目視上、可視光の透過が確認できない程度に収まる位相差の基準値が4nmである

。

[0132] <位相差層の硬度>

光学素子に形成された位相差層の硬度の測定は、JIS K5600-5-4に準じた鉛筆硬度の測定によって実施した。得られた光学素子に形成された位相差層の硬度については、次に示すように評価した。結果を表1にあわせて示す。

[0133] 鉛筆硬度が2Hのものと同等もしくは硬い(鉛筆硬度が2H以上) …… ◎

鉛筆硬度が2Hのものより軟らかくBのものより硬いもしくは同等 …… ○

鉛筆硬度がBのものより軟らかい …………… ×

[0134] <位相差層の基材密着性>

光学素子に形成された位相差層の基材密着性の測定は、温度100℃、湿度100%で1時間の加速寿命試験に供した後の剥離強度を、JIS K5600-5-6に準じて実施した。測定された剥離強度については、次のように評価した。結果を表1に示す。

。

[0135] 剥離強度の測定による評価基準が0または1(すなわち1以下) …… ◎

剥離強度の測定による評価基準が2 …………… ○

剥離強度の測定による評価基準が3乃至5(すなわち3以上) …… ×

[0136] <位相差層の透明性>

光学素子に形成された位相差層の透明性の評価は、位相差層の厚さ方向についてのヘイズを測定することによって実施した。位相差層のヘイズの測定は、JIS K7136に準じて行った。なお、位相差層のヘイズの測定にあたり、測定機として、日本電色工業社製「NDH-2000」を用いた。結果を表1に示す。

[0137] (実施例1-2)

多官能性化合物の対配合物換算値を10重量%とした以外は、実施例1-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0138] (実施例1-3)

多官能性化合物としてビスフェノールA-グリシジルメタクリレート(共栄社化学社製エポキシエステル3000M)を用いた以外は、実施例1-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0139] (実施例1-4)

多官能性化合物としてペンタエリスリトールトリアクリレート(東亜合成社製M-305)を用いた以外は、実施例1-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0140] (実施例1-5)

脂環エポキシ化合物としてエポキシ化3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ビス(3-シクロヘキセニルメチル)修飾 ϵ -カプロラクトン(ダイセル化学社製GT301)を5重量%用いた以外は、実施例1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0141] (実施例1-6)

スルフィド系シランカップリング剤としてビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ジスルフィド(Gelest社製SIB1824. 6)を1重量%用いた以外は、実施例1と同様にして位相差層を作製した。評価結果を表1に示す。

[0142] (実施例1-7)

下記着色レジストを用いて、ガラス基板と位相差層との間に着色層を形成した以外は実施例1-1と同様にして位相差層を作製し、位相差層の配向状態、硬度、および基材密着性について評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0143] <赤色(R)着色画素用フォトレジスト組成>

・赤顔料.....5.0重量部

(C. I. PR254(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製、クロモフタールDPP Red BP))

・黄顔料.....1.0重量部

(C. I. PY139(BASF社製、パリオトールイエローD1819))

・分散剤.....3.0重量部

(ゼネカ(株)製、ソルスパース24000)

・多官能アクリレートモノマー.....4.0重量部

(サートマー(株)製、SR399)

・ポリマー.....5.0重量部

(昭和高分子(株)製VR60)

・光重合開始剤1……1.4重量部

(チバガイギー社製、イルガキュアー907)

・光重合開始剤2……0.6重量部

(2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール)

・溶媒……80.0重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

[0144] 上記着色レジストをスピコート法で上記透明基板上に塗布し、90℃、3分間の条件でプリバークし、アライメント露光(100mJ/cm²)した後、230℃、30分間ポストバークし、膜厚2.0μmの赤色単色の着色層を形成した。続いて紫外線洗浄装置として岩崎電気社製:商品名OC-2506を用い、波長254nmの紫外線により着色層を900mJ/cm²のエネルギーで紫外線洗浄した。

[0145] (参考例1-1)

多官能性化合物の対配合物換算値を3.0重量%とした以外は、実施例1-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0146] (参考例1-2)

多官能性化合物の対配合物換算値を25重量%とした以外は、実施例1-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0147] (参考例1-3)

脂環エポキシ化合物の対配合物換算値を0.05重量%とした以外は、実施例1-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0148] (参考例1-4)

脂環エポキシ化合物の対配合物換算値を25重量%とした以外は、実施例1-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0149] (参考例1-5)

脂環エポキシ化合物に代えて芳香族エポキシ化合物であるヒドロキノンジグリシジルエーテル(ナガセケムテックス社製デナコールEX-203)を20重量%用いた以外

は、実施例1-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0150] (参考例1-6)

脂環エポキシ化合物に代えて直鎖型エポキシ化合物であるエチレングリコールジグリシジルエーテル(共栄社化学社製エポライト40E)を20重量%用いた以外は、実施例1-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0151] (参考例1-7)

脂環エポキシ化合物として、1, 2:8, 9ジエポキシリモネン(ダイセル化学社製セロキサイド3000)を重合して作製した、数平均分子量3000のエポキシポリマーを用いた以外は、実施例1-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0152] (比較例1-1)

多官能性化合物を用いなかった以外は実施例1-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0153] (比較例1-2)

脂環エポキシ化合物を用いなかった以外は実施例1-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0154] (比較例1-3)

スルフィド系シランカップリング剤を用いなかった以外は実施例1-7と同様にして着色層および位相差層を作製し、位相差層の配向状態、硬度、および基材密着性について評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0155] (比較例1-4)

多官能性化合物として、アルコール系水酸基を分子構造中に有しないトリメチロールプロパントリアクリレート(東亜合成社製M-309)を20重量%用いた以外は、実施例1-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0156] (比較例1-5)

多官能性化合物として、アルコール系水酸基を分子構造中に有しないペンタエリスリトールテトラアクリレート(共栄社化学社製ライトアクリレートPE-4A)を用いた以外

は、実施例1－1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0157] (比較例1－6)

スルフィド系シランカップリング剤に代えて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(信越化学社製KBM－303)を20重量%用いた以外は、実施例1－1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0158] (比較例1－7)

スルフィド系シランカップリング剤に代えて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(信越化学社製KBM－303)を20重量%用いた以外は、実施例1－7と同様にして着色層および位相差層を作製し、位相差層の配向状態、硬度、および基材密着性について評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0159] (表1)

	配向性	硬度	基材密着性	ヘイズ
実施例 1－1	◎	◎	◎	1. 8
実施例 1－2	◎	◎	◎	2. 1
実施例 1－3	◎	◎	◎	1. 8
実施例 1－4	◎	◎	◎	1. 8
実施例 1－5	◎	◎	◎	1. 8
実施例 1－6	◎	◎	◎	1. 8
実施例 1－7	◎	◎	◎	—
参考例 1－1	◎	○	◎	1. 8
参考例 1－2	○	◎	◎	2. 3
参考例 1－3	◎	◎	○	1. 8
参考例 1－4	○	◎	◎	2. 3
参考例 1－5	◎	◎	○	2. 3
参考例 1－6	◎	◎	○	2. 3
参考例 1－7	○	◎	○	3. 8
比較例 1－1	◎	×	○	1. 8
比較例 1－2	◎	◎	×	1. 8
比較例 1－3	×	◎	○	—
比較例 1－4	○	×	○	2. 3
比較例 1－5	○	×	○	1. 8
比較例 1－6	×	◎	○	2. 5
比較例 1－7	×	◎	○	—

[0160] (実施例2－1)

シランカップリング剤として、メルカプト系シランカップリング剤である3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン(信越化学社製KBM-802)を用いた以外は、実施例1-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0161] (実施例2-2)

多官能性化合物の対配合物換算値を10重量%とした以外は、実施例2-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0162] (実施例2-3)

多官能性化合物としてビスフェノールA-グリシジルメタクリレート(共栄社化学社製エポキシエステル3000M)を用いた以外は、実施例2-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0163] (実施例2-4)

多官能性化合物としてペンタエリスリトールトリアクリレート(東亜合成社製M-305)を用いた以外は、実施例2-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0164] (実施例2-5)

脂環エポキシ化合物としてエポキシ化3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ビス(3-シクロヘキセニルメチル)修飾 ϵ -カプロラクトン(ダイセル化学社製GT301)を5重量%用いた以外は、実施例2-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0165] (実施例2-6)

メルカプト系シランカップリング剤として3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製KBM-803)を1重量%用いた以外は、実施例2-1と同様にして位相差層を作製した。評価結果を表2に示す。

[0166] (実施例2-7)

実施例1-7と同様の着色層をガラス基板と位相差層との間に形成した以外は実施例2-1と同様にして位相差層を作製し、位相差層の配向状態、硬度、および基材密着性について評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0167] (参考例2-1)

多官能性化合物の対配合物換算値を3.0重量%とした以外は、実施例2-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0168] (参考例2-2)

多官能性化合物の対配合物換算値を25重量%とした以外は、実施例2-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0169] (参考例2-3)

脂環エポキシ化合物の対配合物換算値を0.05重量%とした以外は、実施例2-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0170] (参考例2-4)

脂環エポキシ化合物の対配合物換算値を25重量%とした以外は、実施例2-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0171] (参考例2-5)

脂環エポキシ化合物に代えて芳香族エポキシ化合物であるヒドロキノンジグリシジルエーテル(ナガセケムテックス社製デナコールEX-203)を20重量%用いた以外は、実施例2-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0172] (参考例2-6)

脂環エポキシ化合物に代えて直鎖型エポキシ化合物であるエチレングリコールジグリシジルエーテル(共栄社化学社製エポライト40E)を20重量%用いた以外は、実施例2-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0173] (参考例2-7)

脂環エポキシ化合物として、1, 2:8, 9ジエポキシリモネン(ダイセル化学社製セロキサイド3000)を重合して作製した、数平均分子量3000のエポキシポリマーを用いた以外は、実施例2-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0174] (比較例2-1)

多官能性化合物を用いなかった以外は実施例1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0175] (比較例2-2)

脂環エポキシ化合物を用いなかった以外は実施例2-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0176] (比較例2-3)

メルカプト系シランカップリング剤を用いなかった以外は実施例2-7と同様にして着色層および位相差層を作製し、位相差層の配向状態、硬度、および基材密着性について評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0177] (比較例2-4)

多官能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(東亜合成社製M-309)を20重量%用いた以外は、実施例2-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0178] (比較例2-5)

多官能性化合物としてペンタエリスリトールテトラアクリレート(共栄社化学社製ライトアクリレートPE-4A)を用いた以外は、実施例2-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0179] (比較例2-6)

メルカプト系シランカップリング剤に代えて3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製KBM-403)を1.0重量%用いた以外は、実施例2-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0180] (比較例2-7)

メルカプト系シランカップリング剤に代えて3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製KBM-403)を1.0重量%用いた以外は、実施例2-7と同様にして着色層および位相差層を作製し、位相差層の配向状態、硬度、および基材密着性について評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0181] (表2)

	配向性	硬度	基材密着性	ヘイズ
実施例 2-1	◎	◎	◎	1. 3
実施例 2-2	◎	◎	◎	1. 6
実施例 2-3	◎	◎	◎	1. 3
実施例 2-4	◎	◎	◎	1. 3
実施例 2-5	◎	◎	◎	1. 3
実施例 2-6	◎	◎	◎	1. 3
実施例 2-7	◎	◎	◎	—
参考例 2-1	◎	○	◎	1. 3
参考例 2-2	○	◎	◎	1. 8
参考例 2-3	◎	◎	○	1. 3
参考例 2-4	○	◎	◎	1. 8
参考例 2-5	◎	◎	○	1. 8
参考例 2-6	◎	◎	○	1. 8
参考例 2-7	○	◎	○	3. 5
比較例 2-1	◎	×	○	1. 3
比較例 2-2	◎	◎	×	1. 3
比較例 2-3	×	◎	○	—
比較例 2-4	○	×	○	1. 8
比較例 2-5	○	×	○	1. 3
比較例 2-6	×	◎	○	2. 0
比較例 2-7	×	◎	○	—

[0182] (実施例3-1)

シランカップリング剤として、アミノ系シランカップリング剤であるN-2(アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン(信越化学社製KBM-602)を対配合物換算値で0.01重量%用いた以外は、実施例1-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0183] (実施例3-2)

多官能性化合物の対配合物換算値を10重量%とした以外は、実施例3-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0184] (実施例3-3)

多官能性化合物としてビスフェノールA-グリシジルメタクリレート(共栄社化学社製エポキシエステル3000M)を用いた以外は、実施例3-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0185] (実施例3-4)

多官能性化合物としてペンタエリスリトールトリアクリレート(東亜合成社製M-305

)を用いた以外は、実施例3-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0186] (実施例3-5)

脂環エポキシ化合物としてエポキシ化3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ビス(3-シクロヘキセニルメチル)修飾 ϵ -カプロラクトン(ダイセル化学社製GT301)を5重量%用いた以外は、実施例3-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0187] (実施例3-6)

アミノ系シランカップリング剤として3-トリエトキシシリル-N-(1, 3-ジメチル- γ -ブチリデン)プロピルアミン(信越化学社製KBE-9103)を0.01重量%用いた以外は、実施例3-1と同様にして位相差層を作製した。評価結果を表3に示す。

[0188] (実施例3-7)

アミノ系シランカップリング剤としてN-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製KBM-603)を0.01重量%用いた以外は、実施例3-1と同様にして位相差層を作製した。評価結果を表3に示す。

[0189] (実施例3-8)

アミノ系シランカップリング剤として3-アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製KBM-903)を0.01重量%用いた以外は、実施例3-1と同様にして位相差層を作製した。評価結果を表3に示す。

[0190] (実施例3-9)

アミノ系シランカップリング剤として3-トリエトキシシリル-N-(1, 3-ジメチル- γ -ブチリデン)プロピルアミン(信越化学社製KBE-9103)を20.0重量%用いた以外は、実施例3-1と同様にして位相差層を作製した。評価結果を表3に示す。

[0191] (実施例3-10)

実施例1-7と同様の着色層をガラス基板と位相差層との間に形成した以外は実施例3-1と同様にして位相差層を作製し、位相差層の配向状態、硬度、および基材密着性について評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0192] (参考例3-1)

多官能性化合物の対配合物換算値を3.0重量%とした以外は、実施例3-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0193] (参考例3-2)

多官能性化合物の対配合物換算値を25重量%とした以外は、実施例3-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0194] (参考例3-3)

脂環エポキシ化合物の対配合物換算値を0.05重量%とした以外は、実施例3-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0195] (参考例3-4)

脂環エポキシ化合物の対配合物換算値を25重量%とした以外は、実施例3-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0196] (参考例3-5)

脂環エポキシ化合物に代えて芳香族エポキシ化合物であるヒドロキノンジグリシジルエーテル(ナガセケムテックス社製デナコールEX-203)を20重量%用いた以外は、実施例3-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0197] (参考例3-6)

脂環エポキシ化合物に代えて直鎖型エポキシ化合物であるエチレングリコールジグリシジルエーテル(共栄社化学社製エポライト40E)を20重量%用いた以外は、実施例3-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0198] (参考例3-7)

脂環エポキシ化合物として、1, 2:8, 9ジエポキシリモネン(ダイセル化学社製セロキサイド3000)を重合して作製した、数平均分子量3000のエポキシポリマーを用いた以外は、実施例3-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0199] (比較例3-1)

多官能性化合物を用いなかった以外は実施例3-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0200] (比較例3-2)

脂環エポキシ化合物を用いなかった以外は実施例3-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0201] (比較例3-3)

アミノ系シランカップリング剤を用いなかった以外は実施例3-7と同様にして着色層および位相差層を作製し、位相差層の配向状態、硬度、および基材密着性について評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0202] (比較例3-4)

多官能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(東亜合成社製M-309)を20重量%用いた以外は、実施例3-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0203] (比較例3-5)

多官能性化合物としてペンタエリスリトールテトラアクリレート(共栄社化学社製ライトアクリレートPE-4A)を用いた以外は、実施例3-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0204] (比較例3-6)

アミノ系シランカップリング剤に代えて3-クロロプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製KBM-703)を10.0重量%用いた以外は、実施例3-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0205] (比較例3-7)

アミノ系シランカップリング剤に代えて3-クロロプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製KBM-703)を10.0重量%用いた以外は、実施例3-7と同様にして着色層および位相差層を作製し、位相差層の配向状態、硬度、および基材密着性について評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0206] (比較例3-8)

シランカップリング剤を用いなかった以外は実施例3-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0207] (表3)

	配向性	硬度	基材密着性	ヘイズ
実施例 3-1	◎	◎	◎	0.8
実施例 3-2	◎	◎	◎	1.1
実施例 3-3	◎	◎	◎	0.8
実施例 3-4	◎	◎	◎	0.8
実施例 3-5	◎	◎	◎	0.8
実施例 3-6	◎	◎	◎	0.05
実施例 3-7	◎	◎	◎	0.8
実施例 3-8	◎	◎	◎	1.5
実施例 3-9	◎	◎	◎	0.08
実施例 3-10	◎	◎	◎	—
参考例 3-1	◎	○	◎	0.8
参考例 3-2	○	◎	◎	1.3
参考例 3-3	◎	◎	○	0.8
参考例 3-4	○	◎	◎	1.3
参考例 3-5	◎	◎	○	1.3
参考例 3-6	◎	◎	○	1.3
参考例 3-7	○	◎	○	3.7
比較例 3-1	◎	×	○	0.8
比較例 3-2	◎	◎	×	0.8
比較例 3-3	×	◎	○	—
比較例 3-4	○	×	○	1.3
比較例 3-5	○	×	○	0.8
比較例 3-6	×	◎	○	3.1
比較例 3-7	×	◎	○	—
比較例 3-8	○	×	×	0.2

[0208] (実施例4-1)

シランカップリング剤として、(メタ)アクリロイル系シランカップリング剤である3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン(信越化学社製KBE-502)を用いた以外は、実施例1-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0209] (実施例4-2)

アルコール性多官能分子の対配合物換算値を10重量%とした以外は、実施例4-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0210] (実施例4-3)

多官能性化合物としてビスフェノールA-グリシジルメタクリレート(共栄社化学社製エポキシエステル3000M)を用いた以外は、実施例4-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0211] (実施例4-4)

多官能性化合物としてペンタエリスリトールトリアクリレート(東亜合成社製M-305)を用いた以外は、実施例4-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0212] (実施例4-5)

脂環エポキシ化合物としてエポキシ化3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ビス(3-シクロヘキセニルメチル)修飾 ϵ -カプロラクトン(ダイセル化学社製GT301)を5重量%用いた以外は、実施例4-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0213] (実施例4-6)

(メタ)アクリロイル系シランカップリング剤として3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン(信越化学社製KBE-503)を1重量%用いた以外は、実施例4-1と同様にして位相差層を作製した。評価結果を表4に示す。

[0214] (実施例4-7)

実施例1-7と同様の着色層をガラス基板と位相差層との間に形成した以外は実施例4-1と同様にして位相差層を作製し、位相差層の配向状態、硬度、および基材密着性について評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0215] (参考例4-1)

多官能性化合物の対配合物換算値を3.0重量%とした以外は、実施例4-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0216] (参考例4-2)

多官能性化合物の対配合物換算値を25重量%とした以外は、実施例4-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0217] (参考例4-3)

脂環エポキシ化合物の対配合物換算値を0.05重量%とした以外は、実施例4-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0218] (参考例4-4)

脂環エポキシ化合物の対配合物換算値を25重量%とした以外は、実施例4-1と

同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0219] (参考例4-5)

脂環エポキシ化合物に代えて芳香族エポキシ化合物であるヒドロキノンジグリシジルエーテル(ナガセケムテックス社製デナコールEX-203)を20重量%用いた以外は、実施例4-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0220] (参考例4-6)

脂環エポキシ化合物に代えて直鎖型エポキシ化合物であるエチレングリコールジグリシジルエーテル(共栄社化学社製エポライト40E)を20重量%用いた以外は、実施例4-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0221] (参考例4-7)

脂環エポキシ化合物として、1, 2:8, 9ジエポキシリモネン(ダイセル化学社製セロキサイド3000)を重合して作製した、数平均分子量3000のエポキシポリマーを用いた以外は、実施例4-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0222] (比較例4-1)

多官能性化合物を用いなかった以外は実施例4-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0223] (比較例4-2)

脂環エポキシ化合物を用いなかった以外は実施例4-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0224] (比較例4-3)

(メタ)アクリロイル系シランカップリング剤を用いなかった以外は実施例4-7と同様にして着色層および位相差層を作製し、位相差層の配向状態、硬度、および基材密着性について評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0225] (比較例4-4)

多官能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(東亜合成社製M-309)を20重量%用いた以外は、実施例4-1と同様にして位相差層を作製し、評価を

行った。評価結果を表1に示す。

[0226] (比較例4-5)

多官能性化合物としてペンタエリスリトールテトラアクリレート(共栄社化学社製ライトアクリレートPE-4A)を用いた以外は、実施例4-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0227] (比較例4-6)

(メタ)アクリロイル系シランカップリング剤に代えてビニルトリメトキシシラン(信越化学社製KBM-1003)を20.0重量%用いた以外は、実施例4-1と同様にして位相差層を作製し、評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0228] (比較例4-7)

(メタ)アクリロイル系シランカップリング剤に代えてビニルトリメトキシシラン(信越化学社製KBM-1003)を20.0重量%用いた以外は、実施例4-7と同様にして着色層および位相差層を作製し、位相差層の配向状態、硬度、および基材密着性について評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0229] (表4)

	配向性	硬度	基材密着性	ヘイズ
実施例 4-1	◎	◎	◎	1.5
実施例 4-2	◎	◎	◎	1.8
実施例 4-3	◎	◎	◎	1.5
実施例 4-4	◎	◎	◎	1.5
実施例 4-5	◎	◎	◎	1.5
実施例 4-6	◎	◎	◎	1.5
実施例 4-7	◎	◎	◎	—
参考例 4-1	◎	○	◎	1.5
参考例 4-2	○	◎	◎	2.0
参考例 4-3	◎	◎	○	1.5
参考例 4-4	○	◎	◎	2.0
参考例 4-5	◎	◎	○	2.0
参考例 4-6	◎	◎	○	2.0
参考例 4-7	○	◎	○	3.3
比較例 4-1	◎	×	○	1.5
比較例 4-2	◎	◎	×	1.5
比較例 4-3	×	◎	○	—
比較例 4-4	○	×	○	2.0
比較例 4-5	○	×	○	1.5
比較例 4-6	×	◎	○	3.8
比較例 4-7	×	◎	○	—

[0230] 上記表1～4に示すように、本発明の各実施例にかかる液晶組成物により得られた位相差層は、これに含まれる液晶分子の垂直配向性を良好に保持しつつ、硬度、基材密着性および透明性をともに向上させることができるものと判る。一方、比較例では液晶分子の垂直配向性、位相差層の硬度、基材密着性または透明性のいずれかが不良となった。

以上より、本発明の液晶組成物にスルフィド系、メルカプト系、アミノ系または(メタ)アクリロイル系のシランカップリング剤を添加したことにより液晶分子の垂直配向性が向上し、またアルコール性の多官能性化合物と脂環エポキシ化合物とを共に添加することにより位相差層の硬度と基材密着性が相乗的に向上することが理解される。

[0231] また本発明を達成するための研究において、驚くべきことに、ケチミン系シランカップリング剤を含有する液晶組成物を用いて形成された位相差層を備える実施例3-6および3-9は非常にヘイズが低いということが見出された。

[0232] ヘイズは、一般的に位相差層の透明性を示す指標として理解される。ヘイズのみが

カラーフィルタの性能を決定するための指標ではないが、ヘイズが低い位相差層を備えるカラーフィルタを用いた表示装置では、高いコントラスト比と視野角改善効果が得られ、高品質な画像を提供可能である。

[0233] 上記実施例および比較例において示されたヘイズの傾向は以下のとおりである。即ち、シランカップリング剤を配合しない比較例3-8のヘイズと比較して、シランカップリング剤を配合した比較例1-6, 2-6, 3-6, 4-6のヘイズは明らかに高かった。これは、シランカップリング剤を配合した後者の比較例では、位相差層を形成するために用いられる液晶組成物にシランカップリング剤という新たな添加物が含まれていることが要因の1つと考えられる。

これに対し、実施例3-6及び実施例3-9を除く他の実施例や参考例においても、ヘイズは比較例3-8に比べて高い値を示し、比較例1-6, 2-6, 3-6, 4-6と同様に、液晶組成物中のシランカップリング剤の存在がヘイズを高めていることが示唆された。

ただし、比較例1-6, 2-6, 3-6, 4-6に比べると、これらの実施例や参考例のヘイズは同等またはこれよりも低い傾向にあった。

以上のことから、本発明の好ましい傾向として、本発明のカラーフィルタであれば、本発明において特定されるシランカップリング剤以外のシランカップリング剤が添加された液晶組成物を用いて形成される位相差層を備えるカラーフィルタと比較して、ヘイズを低く抑える効果があることが示唆された。

[0234] そしてさらに、ケチミン系シランカップリング剤を配合した実施例3-6及び実施例3-9では、比較例1-6, 2-6, 3-6, 4-6及び他の実施例や参考例との比較において、著しくヘイズが低いことが示された。またさらに驚くべきことには、シランカップリング剤を添加しない比較例3-8よりも、実施例3-6及び実施例3-9におけるヘイズの方が明らかに低い値を示した。

[0235] ケチミン系シランカップリング剤の存在に起因すると思われる、上記ヘイズの低下のメカニズムは未だ明らかではない。しかしながら本発明者らは、架橋性液晶組成物にシランカップリング剤を添加すると、一般的に相溶性の悪さが認められるのに対し、ケチミン系シランカップリング剤を添加した場合には、非常に良好な相溶性が示される

ということを確認している。そして上述するケチミン系シランカップリング剤の存在に起因すると思われるヘイズの低下効果は、この良好な相溶性が大きく関与するものと推察される。

- [0236] 以上のとおり、本発明は位相差層の基材面に対する密着性向上という所期の目的を達成している。とりわけケチミン系シランカップリング剤を用いる本発明では、上記密着性向上という課題を解決し、且つ、ヘイズを低い値に抑えることができるという観点から、特に良好に本発明の所期の目的を達成することができ望ましい。

産業上の利用可能性

- [0237] 本発明の架橋性液晶組成物は、垂直配向膜の存在なしに、下地層の上に良好なホメオトロピック配向を示す位相差層を形成することができる。したがって、例えば液晶表示装置などの表示装置において、液晶セルの厚みの薄膜化や光散乱の低減を図り、同時に、高品質な画像表示を提供することが可能である。

請求の範囲

- [1] 1種または2種以上の架橋性液晶化合物と、スルフィド系シランカップリング剤、メルカプト系シランカップリング剤、アミノ系シランカップリング剤または(メタ)アクリロイル系シランカップリング剤より選ばれた少なくとも1種のシランカップリング剤と、分子構造中にアルコール性水酸基および重合性官能基を有する多官能性化合物と、エポキシ化合物と、を含有することを特徴とする液晶組成物。
- [2] 架橋性液晶化合物の少なくとも1種が、1分子中に1個または2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する請求項1に記載の液晶組成物。
- [3] 前記アミノ系シランカップリング剤がケチミン系シランカップリング剤である請求項1に記載の液晶組成物。
- [4] 前記多官能化合物が、多官能(メタ)アクリレートである請求項1に記載の液晶組成物。
- [5] 前記多官能(メタ)アクリレートが、2-ヒドロキシ1-3ジメタクリロキシプロパン、2-ヒドロキシ1-3ジメタクリロキシプロパン、2-ヒドロキシ、1-アクリロキシ、3-メタクリロキシプロパン、エチレンビス[オキシ(2-ヒドロキシプロパン-1, 3-ジイル)]ジメタクリレート、(1-メチル-1, 2-エタンジイル)ビス[オキシ(2-ヒドロキシ-3, 1-プロパンジイル)]ジアクリレート、ビスフェノールA-グリシジルメタクリレート、ビスフェノールA-グリシジルアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレートからなる群より選ばれる1種または2種以上である請求項4に記載の液晶組成物。
- [6] 前記多官能(メタ)アクリレートがペンタエリスリトールトリアクリレートである請求項4に記載の液晶組成物。
- [7] 前記多官能(メタ)アクリレートがジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレートである請求項4に記載の液晶組成物。
- [8] 前記エポキシ化合物が、脂環アルキル基内にエポキシ基を有する脂環エポキシ化合物である請求項1に記載の液晶組成物。
- [9] 前記エポキシ化合物が、分子構造中にエポキシ基を2以上有する請求項8に記載の液晶組成物。
- [10] 前記エポキシ化合物が低分子量体として含有されている請求項9に記載の液晶組

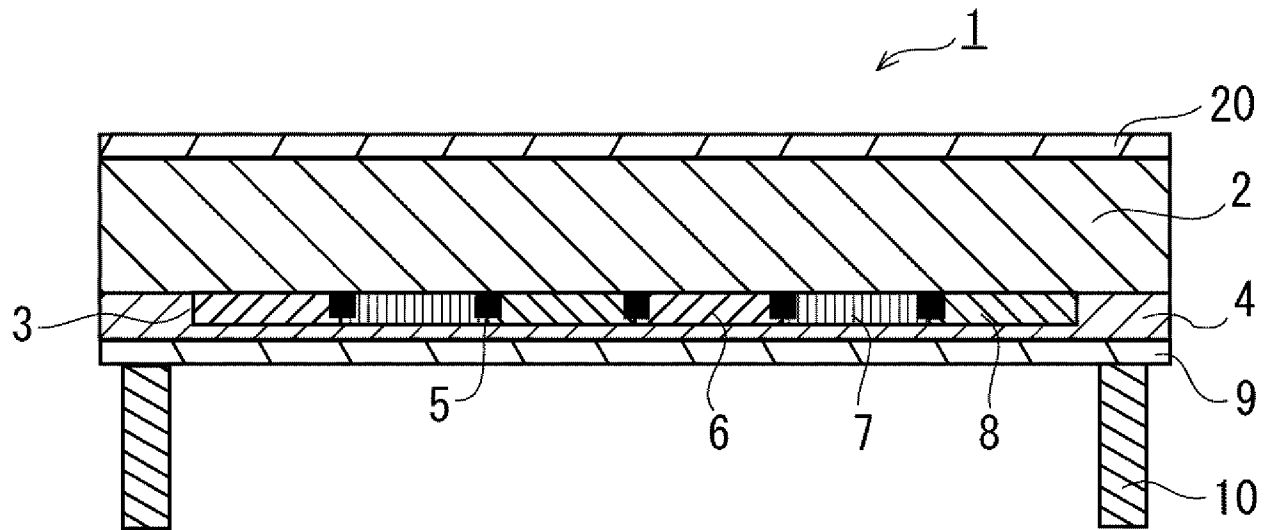
成物。

- [11] 前記エポキシ化合物の数平均分子量が1000以下である請求項9に記載の液晶組成物。
- [12] 前記シランカップリング剤を、対配合物換算値で0.01～20重量%含有する請求項1に記載の液晶組成物。
- [13] 前記多官能性化合物を、対配合物換算値で5～20重量%含有する請求項1に記載の液晶組成物。
- [14] 前記エポキシ化合物を、対配合物換算値で1～20重量%含有する請求項1に記載の液晶組成物。
- [15] 透明基板上に直接または間接に、少なくとも着色層と位相差層とがこの順にまたは逆順に積層されたカラーフィルタであって、前記位相差層が、請求項1に記載の液晶組成物に含有される架橋性液晶化合物を配向させた状態で互いに架橋重合させることによって形成されていることを特徴とするカラーフィルタ。
- [16] 透明基板上に直接または間接に、着色層と位相差層とがこの順に積層されたカラーフィルタであって、前記位相差層が、請求項1に記載の液晶組成物を前記着色層上に直接塗布して液晶塗布膜とし、該液晶塗布膜に含有される架橋性液晶化合物を配向させ、ついで該液晶塗布膜の表面に活性放射線を照射することにより前記架橋性液晶化合物を互いに架橋重合させて形成されていることを特徴とするカラーフィルタ。
- [17] 透明基板上に直接または間接に、着色層と位相差層とがこの順に積層されたカラーフィルタであって、前記位相差層が、対配合物換算値で少なくとも(a)93.89～70重量%の前記架橋性液晶化合物、(b)0.1～10重量%の光重合開始剤、(c)0.01～20重量%の前記シランカップリング剤、(d)5～20重量%の前記多官能性化合物、および(e)1～20重量%の前記エポキシ化合物(ただし上記(b)～(e)の合計が30重量%を超えることはない)を含む請求項1に記載の液晶組成物を前記着色層上に直接塗布して液晶塗布膜とし、該液晶塗布膜に含有される架橋性液晶化合物を配向させ、ついで該液晶塗布膜の表面に活性放射線を照射することにより前記架橋性液晶化合物を互いに架橋重合させ、さらに架橋重合した液晶塗布膜を焼成するこ

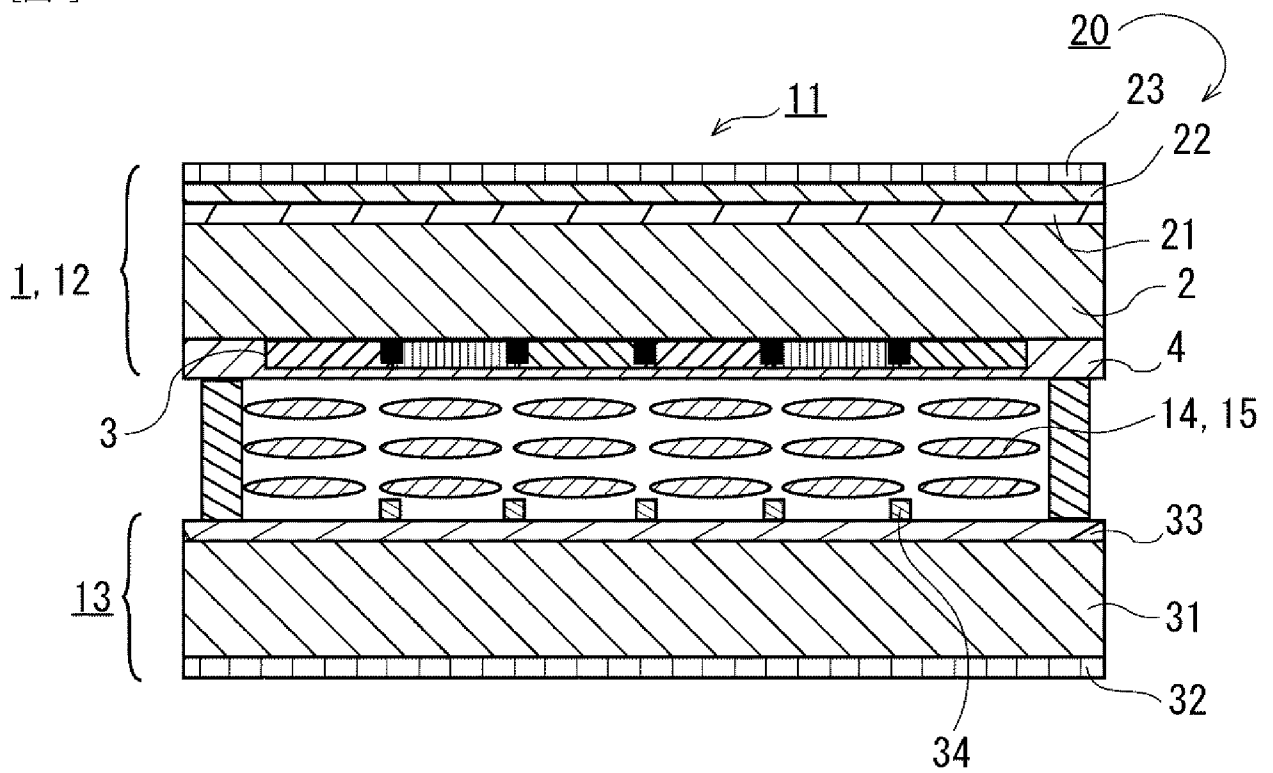
とにより形成され、かつ、前記位相差層の鉛筆硬度が、JISK5600-5-4の評価基準で2H以上であることを特徴とするカラーフィルタ。

- [18] 透明基板上に直接または間接に、着色層と位相差層とがこの順に積層されたカラーフィルタであって、前記位相差層が、対配合物換算値で少なくとも(a)93.89~70重量%の前記架橋性液晶化合物、(b)0.1~10重量%の光重合開始剤、(c)0.01~20重量%の前記シランカップリング剤、(d)5~20重量%の前記多官能性化合物、および(e)1~20重量%の前記エポキシ化合物(ただし上記(b)~(e)の合計が30重量%を超えることはない)を含む請求項1に記載の液晶組成物を前記着色層上に直接塗布して液晶塗布膜とし、該液晶塗布膜に含有される架橋性液晶化合物を配向させ、ついで該液晶塗布膜の表面に活性放射線を照射することにより前記架橋性液晶化合物を互いに架橋重合させ、さらに架橋重合した液晶塗布膜を焼成することにより形成され、かつ、前記位相差層の剥離強度が、JISK5600-5-6の評価基準で0または1であることを特徴とするカラーフィルタ。
- [19] 位相差層がホメオトロピック配向している請求項15に記載のカラーフィルタ。
- [20] 請求項15に記載のカラーフィルタと、透明基板上に少なくとも液晶駆動用電極を備える駆動用回路側基板とが、前記位相差層および前記液晶駆動用電極とともに内側にして対向させて配置され、前記カラーフィルタと前記駆動用回路側基板との間に駆動用液晶材料が封入されてなる液晶表示装置。

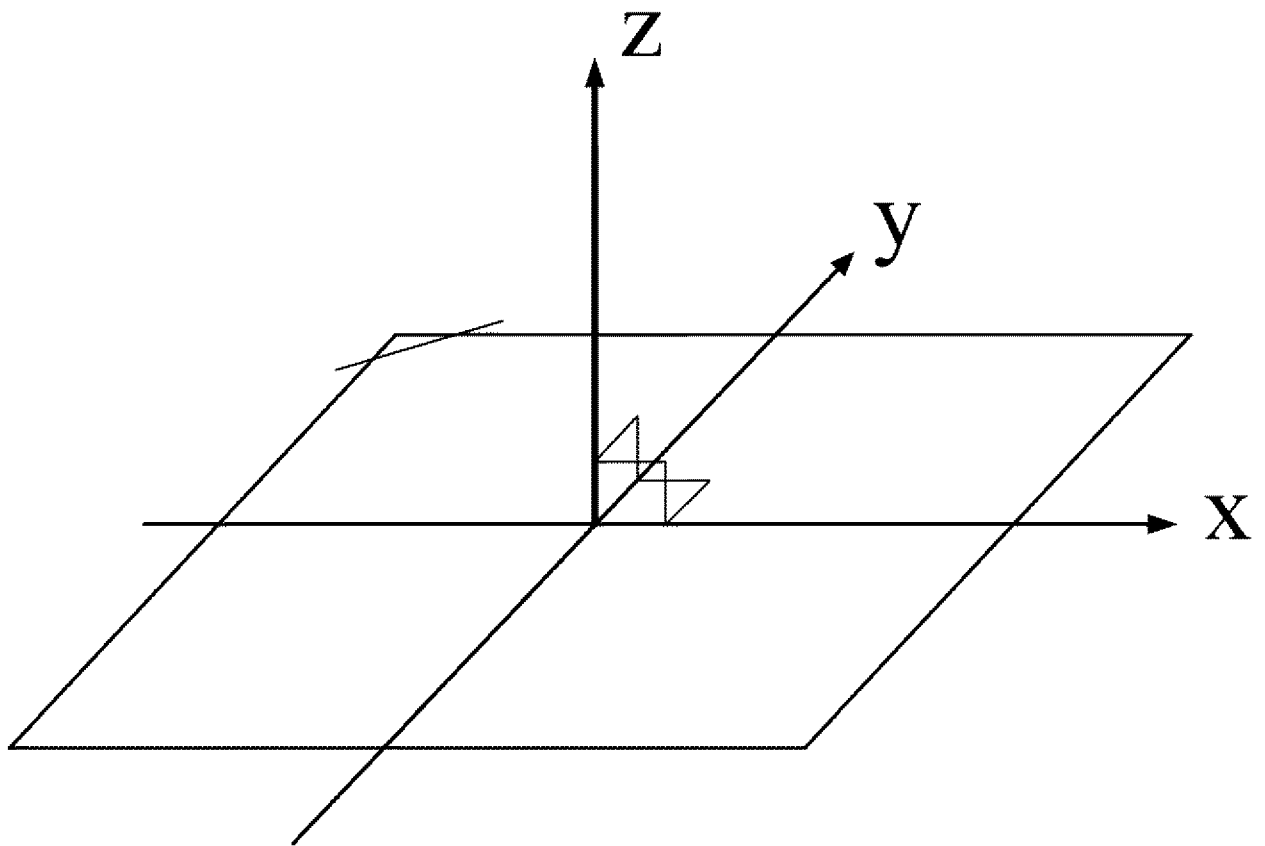
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/062170

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K19/38(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/13363(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K19/38, G02B5/20, G02B5/30, G02F1/13363

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
A	JP 2006-126757 A (Chisso Corp.), 18 May, 2006 (18.05.06), Par. Nos. [0002], [0119], [0121], [0191], [0192] (Family: none)	1-20
A	JP 2003-306491 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 28 October, 2003 (28.10.03), Par. Nos. [0077], [0078] (Family: none)	1-20
A	JP 2005-024920 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 27 January, 2005 (27.01.05), Fig. 3 (Family: none)	15-20

☒ 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
30 July, 2007 (30.07.07)

Date of mailing of the international search report
07 August, 2007 (07.08.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/062170

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Edited by Koji OKANO, Shunsuke KOBAYASHI, Ekisho=Oyohen, Baifukan Co., Ltd., 20 July, 1985 (20.07.85), page 202	20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K19/38(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/13363(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K19/38, G02B5/20, G02B5/30, G02F1/13363

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007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 請求の範囲の番号
A	JP 2006-126757 A（チッソ株式会社）2006.05.18, 段落【0002】，【0119】，【0121】，【0191】，【0192】 （ファミリーなし）	1-20
A	JP 2003-306491 A（富士写真フイルム株式会社）2003.10.28 段落【0077】，【0078】（ファミリーなし）	1-20
A	JP 2005-024920 A（大日本印刷株式会社）2005.01.27, 第3図（ファミリーなし）	15-20

☒ 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

30.07.2007

国際調査報告の発送日

07.08.2007

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号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）

菅原 洋平

4V

3969

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	岡野光治、小林駿介編，液晶＝応用編，培風館，1985.07.20, p.202	20