

(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
2017年5月18日(18.05.2017)



(10) 国際公開番号

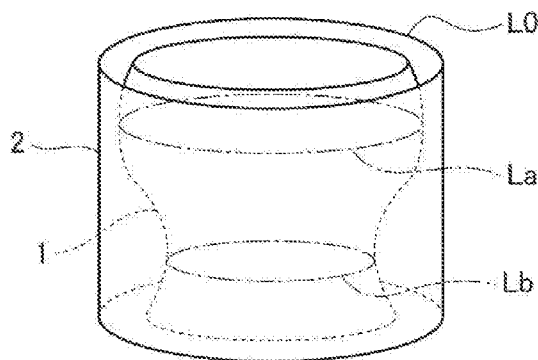
WO 2017/082387 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1333 (2006.01) G02F 1/1337 (2006.01)
G02F 1/13 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/083507
- (22) 国際出願日: 2016年11月11日(11.11.2016)
- (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 2015-221766 2015年11月12日(12.11.2015) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 平方 純一(HIRAKATA Junichi); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6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, 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, JP, KE, KG, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT FILM PRODUCTION METHOD, THREE-DIMENSIONAL LIQUID CRYSTAL CELL PRODUCTION METHOD, AND THREE-DIMENSIONAL LIQUID CRYSTAL CELL

(54) 発明の名称: 液晶配向膜の製造方法、および三次元液晶セルの製造方法、ならびに三次元液晶セル

[図1A]



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a liquid crystal alignment film production method, a three-dimensional liquid crystal cell production method that uses the liquid crystal alignment film production method, and a three-dimensional liquid crystal cell that is manufactured using the three-dimensional liquid crystal cell production method, wherein the function of the liquid crystal cell is not lost if the liquid crystal cell is shaped with a high degree of three-dimensional freedom. This liquid crystal alignment film production method includes: a step wherein a liquid crystal alignment agent is distributed on a heat-shrinkable film that has a heat shrinkage coefficient of 5%-75%; and a step wherein the distributed liquid crystal alignment agent is dried at 40°C-150°C and a liquid crystal alignment film is formed.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/082387 A1



本発明は、三次元的に自由度の高い成型を行っても、液晶セルとしての機能を失わない液晶配向膜の製造方法、および液晶配向膜の製造方法を用いた三次元液晶セルの製造方法、ならびに三次元液晶セルの製造方法により作製された三次元液晶セルを提供することを課題とする。本発明の液晶配向膜の製造方法は、熱収縮率が５％以上７５％以下を満たす熱収縮性フィルムに液晶配向剤を配置する工程と、配置した液晶配向剤を４０℃以上１５０℃以下で乾燥し、液晶配向膜を形成する工程とを含む、液晶配向膜の製造方法である。

明 細 書

発明の名称：

液晶配向膜の製造方法、および三次元液晶セルの製造方法、ならびに三次元液晶セル

技術分野

[0001] 本発明は、液晶配向膜の製造方法、および液晶配向膜の製造方法を用いた三次元液晶セルの製造方法、ならびに三次元液晶セルの製造方法により作製された三次元液晶セルに関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶表示装置は様々な形態へ進化しており、軽量で、曲げることができるフレキシブルディスプレイが注目されている。このようなフレキシブルディスプレイに用いられる液晶セルにおいては、従来用いられてきたガラス基板では、軽量で曲げられる要求に応えるのは困難であるため、ガラス基板の代替として各種プラスチック基板が検討されている。

[0003] また、インテリア、建材、車両用途などでは、液晶セルを用いた調光装置の利用が広がっており、これら調光装置においても、軽くて曲げられるフレキシブル性が望まれており、これらの用途における基板においても、ガラス基板の代替としてプラスチック基板の実用化が求められている。

[0004] このような状況から、軽くて曲げることが可能なプラスチック製の液晶セルを形成する技術については色々な観点からの提案がある。

例えば、特許文献1は、表示パネルのプラスチック基板を形成するポリマーのガラス転移温度以上の温度領域で表示パネルを曲面形状に保持する技術を開示している。

また、特許文献2は、調光素子を3次曲面ガラスに合わせた形状とする際に、歪み応力によるシワが発生しないよう、周縁端部に切り込みを形成する技術を開示している。

さらに、特許文献3は、アモルファス状態の透明電極を有するプラスチッ

ク基板からなる表示セルを湾曲させながら加熱して、アモルファス状態の透明電極を結晶化する工程とすることで、電極の剥がれやクラックの発生を抑える技術を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平7－140451号公報

特許文献2：特開平6－18856号公報

特許文献3：特開2010－224110号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] また、最近では、上記のように単に曲がることだけでなく、表示装置を衣服やメガネなど複雑な曲面をもつ形状に加工する要求や、調光装置を三次元的に湾曲した成型体として設置することも求められるようになった。

しかしながら、本発明者が検討したところ、特許文献1や特許文献3のように、単に湾曲させる技術では、複雑な曲面や三次元的に湾曲した成型体への成型を伴うことは難しいことが明らかとなり、同様に、特許文献2の技術でも、三次元的に湾曲した成型体への追従は困難であることが明らかとなった。

そのため、複雑な曲面や三次元的に湾曲した成型体への成型（以下、「三次元的に自由度の高い成型」という。）を実現した液晶セルを得るのは困難なのが実情である。

[0007] 一方、上述した液晶セルは、液晶分子の配向を制御する手段が必要であり、配向膜を形成する手段が一般的に使用される。

また、液晶セルは、一对の基板（第1基板及び第2基板2）と、液晶層と、スペーサと、シール材と、配向膜とを備えており、一对の基板と液晶層との間に形成された配向膜によって液晶層中の液晶分子を配向制御している。

一般的に、配向膜とは、液晶分子の配列状態を制御する膜であり、ポリイ

ミドをベースとした組成物から形成される。また、基板に対して垂直方向に液晶分子を配向させる場合、長鎖アルキル基やフッ素含有基などの疎水構造がポリイミドに導入される。しかしながら、このようなポリイミドを用いると、液晶配向剤を基板に塗布して液晶配向膜を形成する上で不都合が生じる場合があると考えられる。

[0008] 具体的には、このようなポリイミドを用いる場合、配向膜の形成に際してポリアミック酸を高温（200℃以上）で加熱を行う必要があり、特に基板としてプラスチック基板を用いた場合、この加熱プロセスで基板が変形することとなり、液晶セルとして機能しなくなってしまう。

[0009] そこで、本発明は、三次元的に自由度の高い成型を行っても、液晶セルとしての機能を失わない液晶配向膜の製造方法、および液晶配向膜の製造方法を用いた三次元液晶セルの製造方法、ならびに三次元液晶セルの製造方法により作製された三次元液晶セルを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、鋭意検討の結果、液晶セルに用いるプラスチック基板を所定の熱収縮率を有する熱収縮性フィルムで作製し、また、液晶配向剤を比較的低温の加熱（40℃以上150℃以下）で乾燥させて液晶配向膜を形成した積層体を用いて、所望の三次元的な自由度の高い形状に追従するように熱収縮させることで、三次元的に自由度の高い成型を行っても、液晶セルとしての機能を失わないことを見出し、本発明を完成させた。

[0011] すなわち、以下の構成により上記課題を達成することができることを見出した。

[0012] [1] 熱収縮率が5%以上75%以下を満たす熱収縮性フィルムに液晶配向剤を配置する工程と、配置した液晶配向剤を40℃以上150℃以下で乾燥し、液晶配向膜を形成する工程とを含む、液晶配向膜の製造方法。

[2] 液晶配向膜が、棒状液晶性化合物の垂直配向能を有する、[1]に記載の液晶配向膜の製造方法。

[3] 液晶配向剤が、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアミック酸エ

ステル、アクリル酸コポリマー、メタクリル酸コポリマー、アルキル基含有アルコキシシラン、アルキル基含有アンモニウムおよびピリジニウムからなる群から選択される少なくとも一種の化合物を含有する、〔１〕または〔２〕に記載の液晶配向膜の製造方法。

〔４〕 熱収縮性フィルムが、未延伸の熱可塑性樹脂フィルムである、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法。

〔５〕 熱収縮性フィルムが、０％を超え３００％以下延伸された熱可塑性樹脂フィルムである、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法。

[0013] 〔６〕 プラスチック基板、導電層、液晶配向膜、液晶層、液晶配向膜、導電層およびプラスチック基板をこの順で有し、プラスチック基板の少なくとも一方が、熱収縮率が５％以上７５％以下を満たす熱収縮性フィルムである積層体を用いた三次元液晶セルの製造方法であって、

１）２枚のプラスチック基板のそれぞれに導電層を配置する工程と、

２）２枚のプラスチック基板に配置された導電層のそれぞれに請求項１～５のいずれか１項に記載の液晶配向膜の製造方法を用いて液晶配向膜を配置する工程と、

３）導電層および液晶配向膜が配置された２枚のプラスチック基板と液晶層とを、プラスチック基板、導電層、液晶配向膜、液晶層、液晶配向膜、導電層およびプラスチック基板の順に配置し、積層体を作製する積層体作製工程と、

４）液晶層を封止して二次元液晶セルを作製する二次元液晶セル作製工程と、

５）二次元液晶セルを加熱して三次元加工する三次元加工工程と、
をこの順で含む三次元液晶セルの製造方法。

〔７〕 プラスチック基板の両方が、熱収縮率が５％以上７５％以下を満たす熱収縮性フィルムである、〔６〕に記載の三次元液晶セルの製造方法。

〔８〕 三次元加工工程が、加熱によるプラスチック基板の収縮を伴う三

次元加工工程である、〔6〕または〔7〕に記載の三次元液晶セルの製造方法。

〔9〕 少なくとも一方のプラスチック基板の収縮後の厚みが $10\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ である、〔6〕～〔8〕のいずれかに記載の三次元液晶セルの製造方法。

〔10〕 二次元液晶セル作製工程における液晶層の封止が、2枚のプラスチック基板の端部における隙間を埋めるように、シール材を配置することによる封止である、〔6〕～〔9〕のいずれかに記載の三次元液晶セルの製造方法。

〔11〕 二次元液晶セル作製工程における液晶層の封止が、2枚のプラスチック基板の端部を熱融着することによる封止である、〔6〕～〔9〕のいずれかに記載の三次元液晶セルの製造方法。

〔12〕 積層体作製工程が、導電層および液晶配向膜が配置されたプラスチック基板の一方の液晶配向膜上に液晶層を配置した後に、導電層および液晶配向膜が配置されたプラスチック基板の他の一方を配置する工程である、〔6〕～〔11〕のいずれかに記載の三次元液晶セルの製造方法。

〔13〕 積層体作製工程が、導電層および液晶配向膜が配置されたプラスチック基板の一方と、導電層および液晶配向膜が配置されたプラスチック基板の他の一方とを隙間を空けて配置した後に、隙間に液晶層を配置する工程である、〔6〕～〔11〕のいずれかに記載の三次元液晶セルの製造方法。

〔14〕 〔6〕～〔13〕のいずれかに記載の三次元液晶セルの製造方法で作製された三次元液晶セル。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、三次元的に自由度の高い成型を行っても、液晶セルとしての機能を失わない液晶配向膜の製造方法、およびその液晶配向膜を用いた三次元液晶セルの製造方法、ならびに三次元液晶セルを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1A]図 1 Aは、本発明の三次元液晶セルの製造方法における三次元加工工程の一例を示す模式的な図であり、加熱成型前の状態を示す模式図である。

[図1B]図 1 Bは、本発明の三次元液晶セルの製造方法における三次元加工工程の一例を示す模式的な図であり、加熱成型後の状態を示す模式図である。

[図2A]図 2 Aは、本発明の三次元液晶セルの製造方法における三次元加工工程の他の一例を示す模式的な図であり、加熱成型前の状態を示す模式図である。

[図2B]図 2 Bは、本発明の三次元液晶セルの製造方法における三次元加工工程の他の一例を示す模式的な図であり、加熱成型後の状態を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基いてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

また、本明細書において、平行、直交とは厳密な意味での平行、直交を意味するのではなく、平行または直交から $\pm 5^\circ$ の範囲を意味する。

[0017] <液晶配向膜の製造方法>

本発明の液晶配向膜の製造方法は、熱収縮率が5%以上75%以下を満たす熱収縮性フィルムに液晶配向剤を配置する工程と、配置した液晶配向剤を40℃以上150℃以下で乾燥し、液晶配向膜を形成する工程と、を含む。

なお、本明細書において、液晶配向膜を作製するための組成物を「液晶配向剤」といい、液晶配向剤を用いて膜としたものを「液晶配向膜」という。

[0018] [液晶配向剤]

本発明の液晶配向膜の製造方法に用いられる液晶配向剤は、液晶配向膜上

に、液晶性化合物を配置した際に、液晶性化合物の配向能を有する化合物を含んでいれば特に限定はない。

本発明においては、液晶配向膜が、棒状液晶性化合物の垂直配向能を有する化合物を含んでいることが好ましい。

[0019] 液晶配向剤としては、可溶性ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル、（メタ）アクリル酸コポリマー、アルキル基含有アルコキシシラン、アルキル基含有アンモニウムおよびピリジニウムからなる群から選択される少なくとも一種の化合物を含有することが好ましく、可溶性ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステルから選ばれる少なくとも一種の化合物を含有することがより好ましい。

ここで、「（メタ）アクリル酸コポリマー」とは、アクリル酸コポリマーまたはメタクリル酸コポリマーを表す表記である。

[0020] {ポリイミド}

本発明に用いられるポリイミドは、各種公知のものを用いることができる。例えば、「プラスチックLCDの材料技術と低温プロセス 技術情報協会出版」の第105頁に記載されたポリイミドを挙げることができる。

[0021] {ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル}

本発明に用いられるポリアミック酸、ポリアミック酸エステルは、各種公知のものを用いることができる。例えば、特開2014-238564号公報に記載されたものを挙げることができる。

[0022] {(メタ)アクリル酸コポリマー}

本発明に用いられる（メタ）アクリル酸コポリマーは、各種公知のものを用いることができる。例えば、特開2002-98828号公報、特開2002-294240号公報などに記載されたものを挙げることができる。特に好ましくは、カルバゾール基を含有する（メタ）アクリル酸コポリマーを挙げることができる。

[0023] {アルキル基含有アルコキシシラン}

本発明に用いられるアルキル基含有アルコキシシランは、各種公知のもの

を用いることができる。例えば、特開昭59-60423号公報、特開昭62-269119号公報、特開昭62-269934号公報、特開昭62-270919号公報、国際公開第2012/165354号などに記載されたものを挙げることができる。特に好ましくは、炭素数8～18の長鎖アルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基を含有するアルコキシシランを挙げることができる。

[0024] {アルキル基含有アンモニウム}

本発明に用いられるアルキル基含有アンモニウムは、各種公知のものを用いることができる。例えば、特開2005-196015号公報などに記載されたものを挙げることができる。特に好ましくは、炭素数8～18の長鎖アルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基を含有するアンモニウムを挙げることができる。

[0025] {ピリジニウム}

本発明に用いられるピリジニウムは、各種公知のものを用いることができる。例えば、特開2005-196015号公報、特開2005-272422号公報などに記載されたものを挙げることができる。特に好ましくは、特開2005-272422号公報に記載された一般式(1)で表されるピリジニウムを挙げることができる。

[0026] {その他の成分}

本発明に用いられる液晶配向剤は、必要に応じてその他の成分を含有していてもよい。

このようなその他の成分としては、例えば、上述した液晶性化合物の配向能を有する化合物以外のその他の重合体等が挙げられ、溶液特性や電気特性の改善のために使用することができる。

その他の重合体としては、例えば、ポリエステル、ポリアミド、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-フェニルマレイミド)誘導体、ポリ(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。その他の重合体を液晶配向剤に配合する場合、その配合比率は、上述し

た液晶性化合物の配向能を有する化合物の合計 100 質量部に対して、その他の重合体を 20 質量部以下とすることが好ましく、10 質量部以下とすることが特に好ましい。

[0027] {溶媒}

本発明に用いられる液晶配向剤は、上述した液晶性化合物の配向能を有する化合物、及び、必要に応じて使用されるその他の成分が、適当な溶媒中に分散又は溶解してなる液状の組成物として調製されることが好ましい。

[0028] 好ましい有機溶媒としては、例えば N-メチル-2-ピロリドン、 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、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0029] 本発明に用いられる液晶配向剤における固形分濃度（液晶配向剤中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。

すなわち、本発明に用いられる液晶配向剤は、後述するようにプラスチック基板表面に塗布され、40℃以上150℃以下で加熱、乾燥されることにより、液晶配向膜である塗膜又は液晶配向膜となる塗膜が形成される。

[0030] このとき、固形分濃度を1質量%以上とすることで、塗膜の膜厚が、配向能を有するのに十分な膜厚とすることが容易になる。一方、固形分濃度を10質量%以下とすることで液晶配向剤の粘性を、適切に調整でき、塗布性を良好とすることができる。

[0031] 特に好ましい固形分濃度の範囲は、液晶配向剤の用途や、プラスチック基板に液晶配向剤を塗布する際に用いる方法によって異なる。例えば印刷法による場合には、固形分濃度を3～9質量%の範囲とし、それにより溶液粘度を12～50 mPa・sの範囲とすることが特に好ましい。インクジェット法による場合には、固形分濃度を1～5質量%の範囲とし、それにより、溶液粘度を3～15 mPa・sの範囲とすることが特に好ましい。

[0032] 本発明に用いられる液晶配向剤を乾燥する際の温度は、好ましくは60～140℃であり、特に好ましくは80～130℃である。

[0033] [熱収縮性フィルム]

本発明の液晶配向膜の製造方法に用いられる熱収縮性フィルムは、熱可塑性樹脂を用いることが好ましく、熱可塑性樹脂としては、光学的な透明性、機械的強度、熱安定性、などに優れるポリマー樹脂が好ましい。

[0034] 上記熱可塑性樹脂に含まれるポリマーとしては、例えば、ポリカーボネート系ポリマー；ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル系ポリマー；ポリメチルメタクリレート（PMMA）等のアクリル系ポリマー；ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体（AS樹脂）等のスチレン系ポリマー；などが挙げられる。

また、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ノルボルネン系樹脂、エチレン・プロピレン共重合体等のポリオレフィン系ポリマー；塩化ビニル系ポリマー、ナイロンや芳香族ポリアミド等のアミド系ポリマー；イミド系ポリマー；スルホン系ポリマー；ポリエーテルスルホン系ポリマー

；ポリエーテルエーテルケトン系ポリマー；ポリフェニレンスルフィド系ポリマー；塩化ビニリデン系ポリマー；ビニルアルコール系ポリマー；ビニルブチラール系ポリマー；アリレート系ポリマー；ポリオキシメチレン系ポリマー；エポキシ系ポリマー；トリアセチルセルローズに代表されるセルローズ系ポリマー；またはこれらのポリマーのモノマー単位で共重合させた共重合体；などが挙げられる。

また、上記熱可塑性樹脂としては、上記で例示したポリマーを2種以上混合したポリマーも例として挙げられる。

[0035] 本発明に用いられる熱収縮性フィルムが、収縮するための手段としては特に限定されないが、製膜の過程で延伸しておくことによる収縮が例として挙げられる。また、フィルムそのものの収縮、製膜時の残留歪みによる収縮、残留溶剤による収縮などによる効果も用いることができる。

[0036] {熱収縮率}

本発明に用いられる熱収縮性フィルムの熱収縮率は、5%以上75%以下であり、7%以上60%以下であることが好ましく、10%以上45%以下であることがより好ましい。

本発明に用いられる熱収縮性フィルムが、熱収縮性フィルムの面内方向における最大の熱収縮率が5%以上75%以下であることが好ましく、7%以上60%以下であることがより好ましく、10%以上45%以下であることがさらに好ましい。なお、収縮するための手段として延伸が施されている場合、熱収縮率が最大となる面内方向は、延伸方向と略一致する。

また、本発明に用いられる熱収縮性フィルムにおいて、熱収縮率が最大となる面内方向と直交する方向の熱収縮率は、0%以上5%以下であることが好ましく、0%以上3%以下であることがより好ましい。

なお、熱収縮率が最大となる面内方向は、後述する条件で熱収縮率を測定する際に、5°刻みで測定サンプルを切り出し、全ての測定サンプルの面内方向の熱収縮率を測定し、その最大値となる方向により特定することができる。

[0037] 本発明において、熱収縮率は下記の条件で測定した値である。

熱収縮率の測定には、測定方向を長辺として長さ15cm、幅3cmの測定サンプルを切り出し、フィルム長さを測定するため、フィルムの一方向の表面に1cm方眼マスをスタンプした。幅3cmの中心線上でかつ長辺15cmのうち上部から3cmの点をA、長辺下部から2cmの点をBとして、両者の距離AB=10cmを初期のフィルム長さ L_0 とした。長辺上部から1cmまでを幅5cmのクリップで挟み、フィルムのガラス転移温度(T_g)に加熱したオーブンの天井からクリップで挟んだフィルムを吊るした。この際フィルムには重りは下げず、テンションフリーの状態とした。フィルム全体に十分均等な加熱がなされて5分後にクリップごとフィルムをオーブンから取り出し、熱収縮後の点AB間の長さLを測定し、下記式1により、熱収縮率を求めた。

$$(\text{式1}) \quad \text{熱収縮率}(\%) = 100 \times (L_0 - L) / L_0$$

[0038] 〈ガラス転移温度(T_g)〉

本発明に用いられる熱収縮性フィルムの T_g は、示差走査熱量計を用いて計測することが出来る。

具体的には、日立ハイテクサイエンス社製、示差走査熱量計DSC7000Xを用いて、窒素雰囲気、昇温速度を20℃/分とする条件で測定を行い、得られた結果の時間微分DSC曲線(DDSC曲線)のピークトップ温度と、ピークトップ温度-20℃の温度とにおけるそれぞれのDSC曲線の接線が交差する点における温度を T_g とした。

[0039] 〈延伸工程〉

本発明に用いられる熱収縮性フィルムは、未延伸の熱可塑性樹脂フィルムであってもよいが、延伸が施された熱可塑性樹脂フィルムであることが好ましい。

[0040] 延伸倍率は、特に限定されないが、0%超300%以下であることが好ましく、実用上の延伸工程から、0%超200%以下であることがより好ましく、0%超100%以下であることがさらに好ましい。

また、延伸はフィルム搬送方向（縦方向）に行っても、フィルム搬送方向に直交する方向（横方向）に行っても、両方向に行ってもよい。

[0041] 延伸温度は、用いる熱収縮性フィルムのガラス転移温度 T_g の前後であることが好ましく、 $T_g \pm 0 \sim 50^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $T_g \pm 0 \sim 40^\circ\text{C}$ であることがさらに好ましく、 $T_g \pm 0 \sim 30^\circ\text{C}$ であることが特に好ましい。

[0042] 本発明では、延伸工程において同時に2軸方向に延伸してもよいし、逐次に2軸方向に延伸してもよい。逐次に2軸方向に延伸する場合は、それぞれの方向における延伸ごとに延伸温度を変更してもよい。

一方、逐次2軸延伸する場合、先にフィルム搬送方向に平行な方向に延伸し、その次にフィルム搬送方向に直交する方向に延伸することが好ましい。上記逐次延伸を行う延伸温度のより好ましい範囲は上記同時2軸延伸を行う延伸温度範囲と同様である。

[0043] <三次元液晶セルの製造方法>

本発明の三次元液晶セルの製造方法は、プラスチック基板、導電層、液晶配向膜、液晶層、液晶配向膜、導電層およびプラスチック基板をこの順で有し、プラスチック基板の少なくとも一方が、熱収縮率が5%以上75%以下を満たす熱収縮性フィルムである積層体を用いた三次元液晶セルの製造方法であって、

- 1) 2枚のプラスチック基板のそれぞれに導電層を配置する工程と、
- 2) 2枚のプラスチック基板に配置された導電層のそれぞれに上述した本発明の液晶配向膜の製造方法を用いて液晶配向膜を配置する工程と、
- 3) 導電層および液晶配向膜が配置された2枚のプラスチック基板と液晶層とを、プラスチック基板、導電層、液晶配向膜、液晶層、液晶配向膜、導電層およびプラスチック基板の順に配置し、積層体を作製する積層体作製工程と、
- 4) 液晶層を封止して二次元液晶セルを作製する二次元液晶セル作製工程と、

5) 二次元液晶セルを加熱して三次元加工する三次元加工工程と、
をこの順で含む三次元液晶セルの製造方法である。

[0044] [プラスチック基板]

本発明の三次元液晶セルの製造方法に用いられる二次元液晶セルは、三次元的に自由度の高い成型性を実現するため、従来のガラス基板ではなく、プラスチック基板により形成される。プラスチック基板としては、熱可塑性樹脂を用いることが好ましく、熱可塑性樹脂としては、光学的な透明性、機械的強度、熱安定性、などに優れるポリマー樹脂が好ましい。

[0045] 上記プラスチック基板に含まれるポリマーとしては、例えば、ポリカーボネート系ポリマー；ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル系ポリマー；ポリメチルメタクリレート（PMMA）等のアクリル系ポリマー；ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体（AS樹脂）等のスチレン系ポリマー；などが挙げられる。

また、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ノルボルネン系樹脂、エチレン・プロピレン共重合体等のポリオレフィン系ポリマー；塩化ビニル系ポリマー、ナイロンや芳香族ポリアミド等のアミド系ポリマー；イミド系ポリマー；スルホン系ポリマー；ポリエーテルスルホン系ポリマー；ポリエーテルエーテルケトン系ポリマー；ポリフェニレンスルフィド系ポリマー；塩化ビニリデン系ポリマー；ビニルアルコール系ポリマー；ビニルブチラール系ポリマー；アリレート系ポリマー；ポリオキシメチレン系ポリマー；エポキシ系ポリマー；トリアセチルセルローズに代表されるセルローズ系ポリマー；またはこれらのポリマーのモノマー単位で共重合させた共重合体；などが挙げられる。

また、上記プラスチック基板としては、上記で例示したポリマーを2種以上混合して形成した基板も例として挙げられる。

[0046] {熱収縮性フィルム}

本発明の三次元液晶セルの製造方法に用いられる二次元液晶セルにおいて、2枚のプラスチック基板の少なくとも一方が、熱収縮率が5%以上75%

以下を満たす熱収縮性フィルムであり、2枚のプラスチック基板が、熱収縮率が5%以上75%以下を満たす熱収縮性フィルムであることが好ましい。

用いられる熱収縮性フィルムとしては、上述した液晶配向膜の製造方法に用いられる熱収縮性フィルムと同様である。

[0047] 〔液晶層〕

本発明の三次元液晶セルの製造方法に用いられる液晶層は、流動性のある連続体であれば特に限定はない。特に好ましい物質状態としては、棒状液晶体であることが好ましく、液晶として、棒状液晶性組成物を用い、液晶セルとすることが最も好ましい。

[0048] 液晶セルの駆動モードとしては、水平配向型（In-Plane-Switching：IPS）、垂直配向型（Vertical Alignment：VA）、ツイストネマチック型（Twisted Nematic：TN）、スーパーツイストネマチック型（Super Twisted Nematic：STN）をはじめ、各種の方式を用いることができる。特に好ましい配向状態としては、電圧OFF時に垂直配向であり、電圧ON時にコレステリック配向状態となる、いわゆるWhite-Taylor型の駆動モードであることが好ましい。

[0049] 〔導電層〕

本発明に用いられる任意の導電層は、基材上に配置され、導電性を有する層である。

本発明において、「導電性を有する」とは、シート抵抗値が $0.1\Omega/\square \sim 10,000\Omega/\square$ であることをいい、一般的には電気抵抗層と呼ばれるものも含む。

シート抵抗値が低いことが好ましく、具体的には、 $300\Omega/\square$ 以下であることが好ましく、 $200\Omega/\square$ 以下であることが特に好ましく、 $100\Omega/\square$ 以下であることが最も好ましい。

[0050] 本発明に用いられる任意の導電層は、透明であることが好ましい。本発明において、透明であるとは、透過率が60%以上99%以下であることを意

味する。

導電層の透過率としては、75%以上であることが好ましく、80%以上であることが特に好ましく、90%以上であることが最も好ましい。

[0051] 本発明に用いられる任意の導電層の熱収縮率は、基材の熱収縮率と近いことが好ましい。そのような導電層を用いることで、基材の収縮に追随し、導電層内で短絡を起きにくくしたり、電気抵抗率の変化を小さく抑えたりすることができる。

具体的には、導電層の熱収縮率は、基材の熱収縮率に対して50%～150%の熱収縮率であることが好ましく、80～120%の熱収縮率であることがより好ましく、90～110%の熱収縮率であることが更に好ましい。

[0052] 本発明に用いられる任意の導電層に使用できる素材としては、金属酸化物（Indium Tin Oxide：ITOなど）、カーボンナノチューブ（Carbon Nanotube：CNT、Carbon Nanobud：CNBなど）、グラフェン、高分子導電体（ポリアセチレン、ポリピロール、ポリフェノール、ポリアニリン、PEDOT/PSSなど）、金属ナノワイヤー（銀ナノワイヤー、銅ナノワイヤーなど）、メタルメッシュ（銀メッシュ、銅メッシュなど）などを挙げることができる。メタルメッシュの導電層は、金属のみで形成されたものよりも、銀、銅などの導電性微粒子がマトリクスに分散されて形成されたものが、熱収縮率の観点から好ましい。

[0053] ITOなどの金属酸化物は、セラミック材料であり、従来技術のように、収縮を利用せずに成型する場合には、延伸作用によって、簡単にクラックが形成されてシート抵抗値が著しく上昇する問題があった。一方、本発明は収縮を利用することでクラックの発生を抑制でき、従来問題になっていた高いシート抵抗値を示す問題を改良し、導電層として用いることが可能になる。

[0054] メタルメッシュ形態、カーボンナノチューブ形態、金属ナノワイヤー等の粒子をマトリクスに分散した導電層は、マトリクスのガラス転移温度（ T_g ）を基材の収縮温度以下とすることで、基材の収縮に追随しやすくすることが可能であり、金属酸化物や高分子導電体を用いた導電層よりも、シワの発

生を抑制することができ、ヘイズの上昇を抑えることができるため好ましい。
。

[0055] 〔積層体作製工程〕

本発明に用いられる積層体作製工程は、導電層および液晶配向膜が配置された2枚のプラスチック基板と液晶層とを、プラスチック基板、導電層、液晶配向膜、液晶層、液晶配向膜、導電層およびプラスチック基板の順に配置し、積層体を作製する工程である。

[0056] 上記積層順となるように配置する方法としては、導電層および液晶配向膜が配置されたプラスチック基板の一方の液晶配向膜上に液晶層を配置した後に、導電層および液晶配向膜が配置されたプラスチック基板の他の一方を配置する方法や、導電層および液晶配向膜が配置されたプラスチック基板の一方と、導電層および液晶配向膜が配置されたプラスチック基板の他の一方とを隙間を空けて配置した後に、隙間に液晶層を配置する方法等が挙げられる。
。

液晶層を配置する方法としては、特に限定はなく、塗布や、毛細管現象を利用した注入等各種公知の方法を用いることができる。

[0057] なお、本発明では、後述の三次元加工工程で、加熱により熱収縮させて三次元加工するため、積層体作製工程で、例えば、液晶配向剤の乾燥工程等の加熱する温度条件としては、熱収縮する温度以下であること、すなわち60℃以上140℃以下であることが好ましい。80℃以上130℃以下であることがより好ましく、90℃以上130℃以下であることがさらに好ましい。加熱の時間としては、十分に熱が均一にゆきわたりつつも極端な加熱により熱収縮性フィルムの変形が起こらないこと、すなわち3秒以上30分以下であることが好ましい。10秒以上10分以下であることがより好ましく、30秒以上5分以下であることがさらに好ましい。

[0058] 〔二次元液晶セル作製工程〕

本発明に用いられる二次元液晶セル作製工程は、配置工程にて作製した、2枚のプラスチック基板で挟まれた液晶層に対して、封止を行う工程である

。

封止の方法としては特に限定はなく、2枚のプラスチック基板の端部の隙間を埋めるようにシール材を配置する方法や、2枚のプラスチック基板の端部を熱融着する方法など、各種の方法を用いることができる。

[0059] 後述の三次元加工工程の前までに封止が完了していればよく、例えば液晶層の注入口を開けた状態で他の部分を埋め、液晶層を注入した後に注入口を埋め、封止としてもよい。

[0060] 〔三次元加工工程〕

本発明に用いられる三次元加工工程は、二次元液晶セルを加熱して三次元加工する工程である。

[0061] 本発明に用いられる三次元加工工程において、加熱により、熱収縮性フィルムを収縮させて三次元加工することが好ましい。

熱収縮性フィルムを加熱する温度条件としては、フィルムの T_g を超えて成型しつつも、フィルムが溶融（メルト）する温度以下であること、すなわち 60°C 以上 260°C 以下であることが好ましい。 80°C 以上 230°C 以下であることがより好ましく、 100°C 以上 200°C 以下であることがさらに好ましい。加熱の時間としては、十分に熱が均一にゆきわたりつつも極端な加熱によりフィルムの分解が起こらないこと、すなわち3秒以上30分以下であることが好ましい。10秒以上10分以下であることがより好ましく、30秒以上5分以下であることがさらに好ましい。フィルムの熱収縮率としては、三次元的に自由度の高い成型性を実現するため、5%以上75%以下であることが好ましい。7%以上60%以下であることがより好ましく、10%以上45%以下であることがさらに好ましい。また、収縮後の熱収縮性フィルムの厚みは特に限定されないが、 $10\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $20\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0062] 上記のような、収縮挙動を実現するにあたり、一部の熱可塑性樹脂は、結晶化など樹脂の特徴により収縮しづらい例外もある。例としてポリエチレンテレフタレート（PET）は、非晶質であれば収縮する能力が高いが、強い

延伸によるポリマー鎖の配向と結晶固定化の過程を経ると熱安定が増す一方で収縮しづらい場合がある。このような結晶化により収縮しづらいものは、好ましくないものもある。

[0063] また、二次元液晶セルを筒状形状とした三次元液晶セル前駆体とした後に、三次元加工を行うことも好ましい。

筒状形状とする方法には特に限定はなく、シート状の二次元液晶セルを丸めた後、向かい合う辺を圧着する方法等が挙げられる。筒状形状の筒内部の形状は特に限定はなく、筒を上から見たときに円形や楕円であってもよいし、曲面を持った自由な形状であってもよい。また、三次元液晶セル前駆体の全ての辺が封止されていることが好ましい。

[0064] 本発明の三次元液晶セルの製造方法により、例えば飲料ボトルのような形状体に対して、追従するように収縮させて成型することによって、ボトル上に表示装置や調光装置を設置することや、円筒形の建造物の周囲を覆うような表示装置の製造を実現することができる。

[0065] 本発明の三次元液晶セルの製造方法は、収縮前の周長 L_0 と、収縮したあとの周長 L とが、下記式2を満たすように作製することが好ましい。

$$(式2) \quad 5 \leq 100 \times (L_0 - L) / L_0 \leq 75$$

このとき、収縮したあとの周長 L は、上記式を満たす範囲であれば、複数の場所で異なる周長であってもよい。すなわち、本発明の三次元液晶セルの製造方法は、上記式を満たす範囲の、より自由度の高い三次元成型体に加工することができる。

また、作製した三次元液晶セルの一部の領域で上記式2を満たしていればよく、全ての領域で上記式2を満たしていることが好ましい。

[0066] この成型加工において、収縮前の周長 L_0 よりも小さい周長をもつような自由度の高い成型体を内側に用いることで、本発明に用いられる熱収縮性フィルムが筒状形状の内側に向けて収縮し、筒状の内側へ向いた圧力がかかることになるが、封止された液晶セル内の液晶層は、液晶セルの形状に無関係に、ある一点に加圧された圧力であっても、液晶層の他の全領域に、その圧

力が均等に伝播されるため（いわゆる、パスカル定理）、液晶セル内部がフィルム収縮により均一に押し付けられ、セルギャップを一定に保持することができる。ただし、予め、液晶セル内に各種スペーサーを配置してセルギャップを一定に保つことも特に好ましい態様である。

実施例

[0067] 以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、以下の実施例に示す素材、試薬、物質と割合、条件、操作等は、本発明の主旨から逸脱しない限りにおいて適宜変更することができる。したがって本発明の範囲は以下の実施例に制限されるものではない。

[0068] [実施例 1]

<液晶配向膜 101 の作製>

[熱収縮性フィルム（プラスチック基板）の作製]

厚み 300 μm のポリカーボネート（帝人株式会社製）を 155℃ で 1 分間加熱して倍率 50% で TD（Transverse Direction）方向に延伸したのち、MD（Machine Direction）方向 10 cm、TD 方向 30 cm に切り出し、厚み 150 μm の延伸ポリカーボネートフィルムを得、熱収縮性フィルムとした。

[0069] 上記作製した延伸ポリカーボネートフィルムのガラス転移温度（ T_g ）は 150℃ であり、上述した方法により TD 方向の熱収縮率を測定したところ、15% であった。

また、熱収縮率が最大となる面内方向は、TD 方向に略一致し、それと直交する MD 方向の熱収縮率は 1% であった。

[0070] [導電層の作製]

上記作製した熱収縮性フィルムの表面に、Ag ナノワイヤを US 2013/0341074 号公報の実施例 1 に記載された方法にて導電層を作製し、延伸されたポリカーボネートを含む熱収縮性フィルムに、Ag ナノワイヤを含む導電層が積層された積層体を作製した。導電層の塗布膜厚は 15 μm であった。

[0071] 上記作製した積層体を10cm角に裁断した後、透過率、シート抵抗値およびヘイズを測定した。その結果、透過率は90%であり、シート抵抗値は40Ω/□、ヘイズは0.65であった。

[0072] [ポリマー層の作製]

下記処方でポリマー層塗布液を作製した。

ポリマー層塗布液の処方

下記のブレンマーGLM（日油（株）製） 100質量部

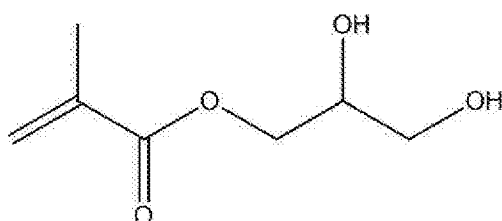
光重合開始剤（IRGACURE 819（BASF社製）） 3質量部

下記の界面活性剤 A 0.5 質量部

エタノール 固形分が30質量%となる量

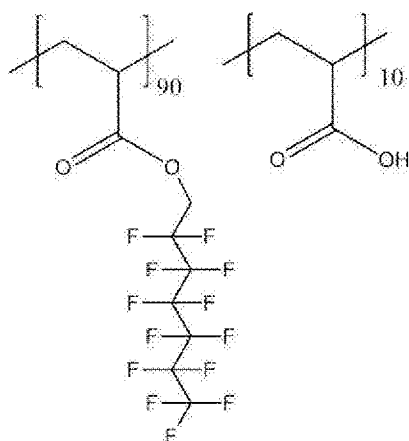
[0073] ブレンマーGLM

[化1]



[0074] 界面活性剤 A

[化2]



[0075] 作製したポリマー層塗布液を導電層の上にバーコーター#3を用いて膜厚：1.3 μm となる塗布量で塗布し、膜面温度が50℃になるように加熱、1分間乾燥した。その後、酸素濃度100ppm以下の窒素パージ下で、紫外線照射装置により、500mJ/cm²の紫外線を照射し、重合反応を進行させ、ポリマー層を作製した。照度照射量は、365nm波長で計測した。ランプは水銀を用いた。ポリマー層の膜厚は1.5 μm であった。

[0076] [液晶配向膜の作製]

上記作製したポリマー層上に、液晶配向剤として、ポリアミック酸配向膜塗布液（JSR製JALS684）をバーコーター#1.6を用いて塗布した。その後、膜面温度80℃で3分間乾燥し、液晶配向膜101を作製した。このとき、液晶配向膜の膜厚は60nmであった。

このように作製した、熱収縮性フィルム（プラスチック基板）、導電層、ポリマー層、液晶配向膜がこの順で積層された積層体を2組用意した。

[0077] <三次元液晶セル101の作製>

[液晶層の作製]

上記作製した積層体の、液晶配向膜上に球状スペーサー（積水ファイン製ミクロパールSP208）を撒き、その上から下記組成の液晶組成物を塗布して、液晶層を作製した。

(液晶組成物)

メルク製 駆動液晶 ZLI2806	100質量部
日本感光色素研究所製 二色性色素 G-241	1.0質量部
東京化成工業製 カイラル剤 ペラルゴン酸コレステロール	1.74質量部

[0078] 上記作製した液晶層付きの積層体と、上記作製したもう一組の積層体とを、液晶層を挟むように配置した。この時、積層体の液晶配向膜側が、液晶層

と接するようにした。また、この時のセルギャップは $8\mu\text{m}$ であり、駆動液晶は基板面に対して垂直配向していた。

[0079] 〔二次元液晶セル作製工程〕

上記配置した2枚のプラスチック基板の端部の隙間を埋めるように、UV接着剤をシール材として配置することで封止を行い、二次元液晶セル101を作製した。

[0080] 〔三次元加工工程〕

上記作製した二次元液晶セル101の30cmの長辺を丸めて円筒型の筒状にしたのち、10cmの辺同士を、1cmの重なりしろとするよう重ね、重なった部分に対して200℃で1分間1MPaの圧力をかけて熱圧着して固定して、筒状形状の三次元液晶セル前駆体101を作製した。周長は29cmであった。

[0081] 図1Aに示す形状の型1を用意した。もっとも長い周長は $L_a = 27.5\text{cm}$ 、もっとも短い周長は $L_b = 26\text{cm}$ であった。この型に対して、上記作製した、周長 L_0 が29cmの筒状形状の三次元液晶セル前駆体101（符号2）を図1Aに示す位置に配置し、150℃の温度で5分間加熱成型し、図1Bに示す三次元液晶セル101（符号3）を作製した。周長 L_a の部分および周長 L_b の部分のいずれにおいても三次元構造液晶セル前駆体が追従して成型できており、それぞれの部分における周長は型のとおり27.5cm、26cmとなっていた。

また、周長 L_a の部分および周長 L_b の部分について、周長に沿ってセルギャップを10箇所測定した結果、いずれも $8.5\mu\text{m}$ で一定であり、液晶セルとしての基本性能も変化はなかった。

これは、密閉された液晶セル内に液晶組成物が充填されているため、パスカルの原理に基づき、液晶セル内に均一に圧力がかかるためと考えられる。

[0082] 〔実施例2〕

<三次元液晶セル102の作製>

実施例1において、液晶配向剤をポリイミド配向膜塗布液（JSR製JA

L S - 6 8 2 - R 3) とした以外は、実施例 1 と同様にして三次元液晶セル前駆体 1 0 2 を作製した。

[0083] 上記作製した三次元液晶セル前駆体 1 0 2 を用いて、図 2 A に示すボトル形状の型を用いた以外は実施例 1 と同様に三次元液晶セル 1 0 2 を作製した。

[0084] 図 2 A に示す形状の型 1 において、もっとも長い周長は $L a = 27 \text{ cm}$ 、もっとも短い周長は $L b = 25 \text{ cm}$ であった。この型に対して、上記作製した、周長 $L 0$ が 29 cm の筒状形状の 3 次元構造液晶セル前駆体 1 0 2 (符号 2) を図 2 A に示す位置に配置し、 150°C の温度で 5 分間加熱成型し、図 2 B に示す通り、3 次元構造液晶セル 1 0 2 (符号 3) を作製した。

周長 $L a$ の部分および周長 $L b$ の部分のいずれにおいても三次元構造液晶セル前駆体が追従して成型できており、それぞれの部分における周長は型のとおり 27 cm 、 25 cm となっていた。

また、周長 $L a$ の部分、周長 $L b$ の部分について、周長に沿ってセルギャップを 10 箇所測定した結果、いずれも $8.6 \mu\text{m}$ で一定であり、液晶セルとしての基本性能も変化はなかった。

[0085] [実施例 3]

<三次元液晶セル 1 0 3 の作製>

実施例 1 において、液晶配向膜の作製方法を下記の通りに変更した以外は、実施例 1 と同様にして三次元液晶セル前駆体 1 0 3 を作製した。

[0086] [液晶配向膜の作製]

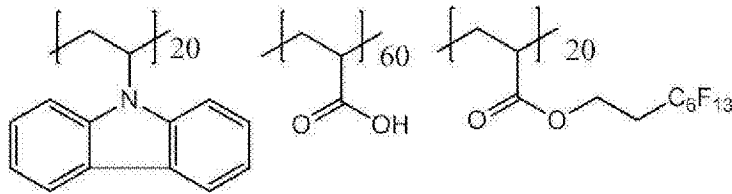
下記処方で液晶配向剤を調製した。

(液晶配向剤)

下記カルバゾール基を含有するアクリル酸コポリマー 1 0 3	4 質量部
アセトン	96 質量部

[0087] アクリル酸コポリマー 103

[化3]



[0088] 調製した液晶配向剤をポリマー層の上にバーコーター# 1. 6を用いて膜厚：100nmとなる塗布量で塗布した。その後、膜面温度50℃で1分間乾燥し液晶配向膜を作製した。液晶配向膜の膜厚は100nmであった。

[0089] 上記作製した三次元液晶セル前駆体103を用いて、実施例1と同様に三次元液晶セル103を作製した。

[0090] 周長Laの部分および周長Lbの部分のいずれにおいても三次元構造液晶セル前駆体が追従して成型できており、それぞれの部分における周長は型のとおり27.5cm、26cmとなっていた。

また、周長Laの部分および周長Lbの部分について、周長に沿ってセルギャップを10箇所測定した結果、いずれも8.5μmで一定であり、液晶セルとしての基本性能も変化はなかった。

[0091] [実施例4]

<三次元液晶セル104の作製>

実施例1において、液晶配向膜の作製方法を下記の通りに変更した以外は、実施例1と同様にして三次元液晶セル前駆体104を作製した。

[0092] [液晶配向膜の作製]

下記処方で液晶配向剤を調製した。

(液晶配向剤)

オクタデシルトリメチルシラン（東京化成工業（株）製） 0.5質量部
IPA（イソプロパノール）／水（95／5） 99.5質量部

[0093] 作製した配向膜塗布液をポリマー層上にスピンコーターを用いて塗布した。その後、膜面温度 80℃で 1 分間乾燥した後で、IPA にて表面を洗浄して液晶配向膜を作製した。

[0094] 上記作製した三次元液晶セル前駆体 104 を用いて、実施例 1 と同様に三次元液晶セル 104 を作製した。

[0095] 周長 La の部分および周長 Lb の部分のいずれにおいても三次元構造液晶セル前駆体が追従して成型できており、それぞれの部分における周長は型のとおり 27.5 cm、26 cm となっていた。

また、周長 La の部分および周長 Lb の部分について、周長に沿ってセルギャップを 10 箇所測定した結果、いずれも 8.5 μm で一定であり、液晶セルとしての基本性能も変化はなかった。

[0096] [実施例 5]

<三次元液晶セル 105 の作製>

実施例 1 において、液晶配向膜の作製方法を下記の通りに変更した以外は、実施例 1 と同様にして三次元液晶セル前駆体 105 を作製した。

[0097] [液晶配向膜の作製]

下記処方で液晶配向剤を調製した。

(液晶配向剤)

セチルトリメチルアンモニウムブロミド

(東京化成工業(株)製)

0.5 質量部

IPA/エタノール(50/50)

99.5 質量部

[0098] 調製した液晶配向剤をポリマー層の上にスピンコーターを用いて塗布した。その後、膜面温度 80℃で 3 分間乾燥し、液晶配向膜を作製した。

[0099] 上記作製した三次元液晶セル前駆体 105 を用いて、実施例 1 と同様に三次元液晶セル 105 を作製した。

[0100] 周長 L_a の部分および周長 L_b の部分のいずれにおいても三次元構造液晶セル前駆体が追従して成型できており、それぞれの部分における周長は型のとおり27.5 cm、26 cmとなっていた。

また、周長 L_a の部分および周長 L_b の部分について、周長に沿ってセルギャップを10箇所測定した結果、いずれも8.5 μ mで一定であり、液晶セルとしての基本性能も変化はなかった。

[0101] [実施例6]

＜三次元液晶セル106の作製＞

実施例1において、厚み150 μ mの延伸ポリカーボネートの代わりに125 μ mの未延伸ポリカーボネートフィルム（帝人株式会社製）に変える以外はすべて実施例1と同様の操作により、三次元液晶セル前駆体106を作製した。

[0102] この三次元液晶セル前駆体106を用いた以外は、実施例1と同様の操作により、三次元液晶セル106を作製した。それぞれの部分の液晶セルの周長27.8 cm、27 cmとなっており、若干収縮は少なかったが、型に追従できていた。

また、周長 L_a の部分および周長 L_b の部分について、周長に沿ってセルギャップを10箇所測定した結果、いずれも8.6 μ mで一定であり、また液晶セルとしての基本性能も変化はなかった。

[0103] [実施例7]

＜三次元液晶セル107の作製＞

実施例1において、UV接着剤で4辺を硬化封止する代わりに、FUJI IMPULSE社製 V-300を用いて、200℃、5秒で熱融着により封止する以外は実施例1と同様の操作により、三次元液晶セル前駆体107を作製した。

[0104] この三次元液晶セル前駆体107を用いて、すべて実施例1と同様の操作により、三次元液晶セル107を作製した。周長 L_a の部分および周長 L_b の部分のいずれにおいても三次元構造液晶セル前駆体が追従して成型できており、それぞれの部分における周長は型のとおり27.5 cm、26 cmと

なっていた。

また、周長 L_a の部分および周長 L_b の部分について、周長に沿ってセルギャップを10箇所測定した結果、いずれも $8.4\mu\text{m}$ で一定であり、液晶セルとしての基本性能も変化はなかった。

[0105] [実施例8]

<三次元液晶セル108の作製>

実施例1において、延伸ポリカーボネートの表面に、Agナノワイヤの代わりにカーボンナノバッドをSID2015DIGEST 1012ページ記載のダイレクト・ドライ・プリンティング(DDP)法で製膜した以外は、実施例1と同様の方法で、導電層としてカーボンナノバッドを用いた実施例8の三次元液晶セル前駆体108を作製した。導電層の膜厚は 100nm であった。作製したセルは液晶が均一に垂直配向しており、薄青色を示した。また、 $400\sim 750\text{nm}$ における平均透過率は70%であった。

[0106] <3次元構造液晶セルの作製>

作製した液晶セルを実施例1で使用した金型に合わせて固定したまま、 155°C で30分加熱し、収縮成型し、3次元構造液晶セルを作製した。このときの寸法変化は-10%だった。作製した3次元構造液晶セルは、形状が金型に沿っており、白化やヒビ割れなく、 $400\sim 750\text{nm}$ における平均透過率は70%を維持していた。

[0107] この三次元液晶セル前駆体108を用いて、すべて実施例1と同様の操作により、三次元液晶セル108を作製した。周長 L_a の部分および周長 L_b の部分のいずれにおいても三次元構造液晶セル前駆体が追従して成型できおり、それぞれの部分における周長は型のとおり 27.5cm 、 26cm となっていた。

また、周長 L_a の部分および周長 L_b の部分について、周長に沿ってセルギャップを10箇所測定した結果、いずれも $8.4\mu\text{m}$ で一定であり、液晶セルとしての基本性能も変化はなかった。

[0108] [比較例1]

＜三次元液晶セル 201 の作製＞

実施例 1 において、液晶配向膜の作製方法を下記の通りに変更した以外は、実施例 1 と同様にして三次元液晶セル前駆体 201 を作製した。

[0109] 〔液晶配向膜の作製〕

実施例 1 において、液晶配向剤を塗布した後に、液晶配向剤のアミック酸をイミド化するために膜面温度 200℃で 3 分間乾燥し、液晶配向膜の作製を試みた。しかしながら、プラスチック基板が高温により変形し、液晶セルを作製することが出来なかった。

符号の説明

- [0110] 1 型
- 2 三次元液晶セル前駆体
- 3 三次元液晶セル
- L 0 収縮前の周長
- L a もっとも長い周長
- L b もっとも短い周長

請求の範囲

- [請求項1] 熱収縮率が5%以上75%以下を満たす熱収縮性フィルムに液晶配向剤を配置する工程と、配置した前記液晶配向剤を40℃以上150℃以下で乾燥し、液晶配向膜を形成する工程とを含む、液晶配向膜の製造方法。
- [請求項2] 前記液晶配向膜が、棒状液晶性化合物の垂直配向能を有する、請求項1に記載の液晶配向膜の製造方法。
- [請求項3] 前記液晶配向剤が、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル、アクリル酸コポリマー、メタクリル酸コポリマー、アルキル基含有アルコキシシラン、アルキル基含有アンモニウムおよびピリジニウムからなる群から選択される少なくとも一種の化合物を含有する、請求項1または2に記載の液晶配向膜の製造方法。
- [請求項4] 前記熱収縮性フィルムが、未延伸の熱可塑性樹脂フィルムである、請求項1～3のいずれか1項に記載の液晶配向膜の製造方法。
- [請求項5] 前記熱収縮性フィルムが、0%を超え300%以下延伸された熱可塑性樹脂フィルムである、請求項1～3のいずれか1項に記載の液晶配向膜の製造方法。
- [請求項6] プラスチック基板、導電層、液晶配向膜、液晶層、液晶配向膜、導電層およびプラスチック基板をこの順で有し、前記プラスチック基板の少なくとも一方が、熱収縮率が5%以上75%以下を満たす熱収縮性フィルムである積層体を用いた三次元液晶セルの製造方法であって、
- 1) 2枚のプラスチック基板のそれぞれに導電層を配置する工程と、
 - 2) 前記2枚のプラスチック基板に配置された前記導電層のそれぞれに請求項1～5のいずれか1項に記載の液晶配向膜の製造方法を用いて液晶配向膜を配置する工程と、
 - 3) 前記導電層および前記液晶配向膜が配置された2枚のプラスチ

ック基板と液晶層とを、プラスチック基板、導電層、液晶配向膜、液晶層、液晶配向膜、導電層およびプラスチック基板の順に配置し、前記積層体を作製する積層体作製工程と、

4) 前記液晶層を封止して二次元液晶セルを作製する二次元液晶セル作製工程と、

5) 前記二次元液晶セルを加熱して三次元加工する三次元加工工程と、

をこの順で含む三次元液晶セルの製造方法。

[請求項7] 前記プラスチック基板の両方が、熱収縮率が5%以上75%以下を満たす熱収縮性フィルムである、請求項6に記載の三次元液晶セルの製造方法。

[請求項8] 前記三次元加工工程が、加熱による前記プラスチック基板の収縮を伴う三次元加工工程である、請求項6または7に記載の三次元液晶セルの製造方法。

[請求項9] 少なくとも一方の前記プラスチック基板の収縮後の厚みが $10\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ である、請求項6～8のいずれか1項に記載の三次元液晶セルの製造方法。

[請求項10] 前記二次元液晶セル作製工程における前記液晶層の封止が、前記2枚のプラスチック基板の端部における隙間を埋めるように、シール材を配置することによる封止である、請求項6～9のいずれか1項に記載の三次元液晶セルの製造方法。

[請求項11] 前記二次元液晶セル作製工程における前記液晶層の封止が、前記2枚のプラスチック基板の端部を熱融着することによる封止である、請求項6～9のいずれか1項に記載の三次元液晶セルの製造方法。

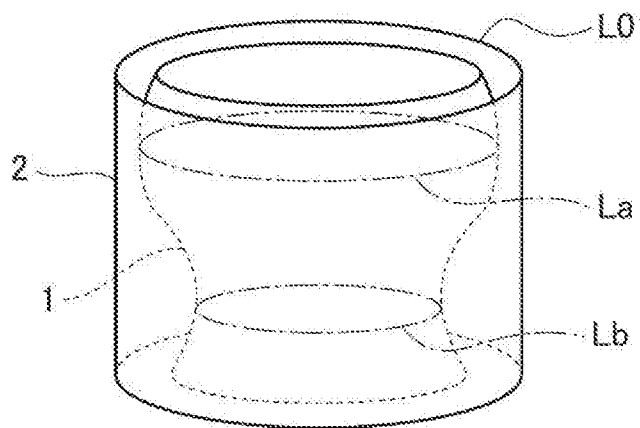
[請求項12] 前記積層体作製工程が、前記導電層および前記液晶配向膜が配置された前記プラスチック基板の一方の前記液晶配向膜上に液晶層を配置した後に、前記導電層および前記液晶配向膜が配置された前記プラスチック基板の他の一方を配置する工程である、請求項6～11のいずれ

れか 1 項に記載の三次元液晶セルの製造方法。

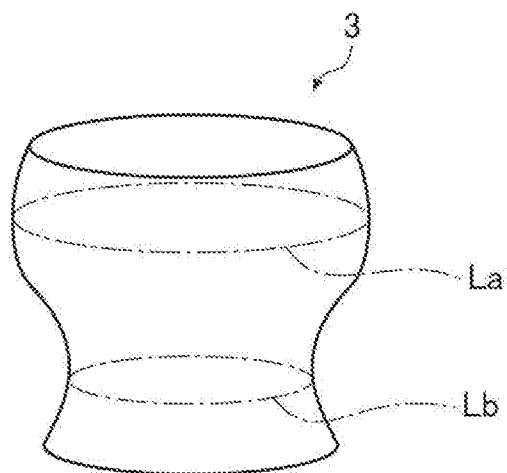
[請求項13] 前記積層体作製工程が、前記導電層および前記液晶配向膜が配置された前記プラスチック基板の一方と、前記導電層および前記液晶配向膜が配置された前記プラスチック基板の他の一方とを隙間を空けて配置した後に、前記隙間に液晶層を配置する工程である、請求項 6 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の三次元液晶セルの製造方法。

[請求項14] 請求項 6 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の三次元液晶セルの製造方法で作製された三次元液晶セル。

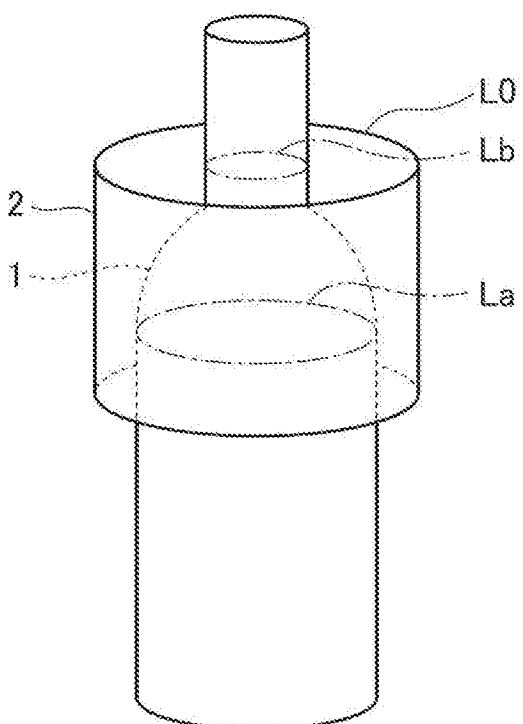
[図1A]



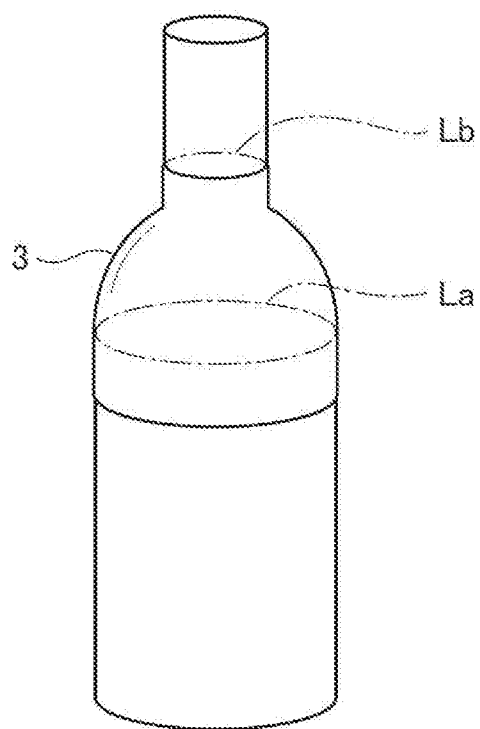
[図1B]



[図2A]



[図2B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083507

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1333(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i, 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)

G02F1/1333, G02F1/13, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y A	JP 2011-224916 A (Oji Paper Co., Ltd.), 10 November 2011 (10.11.2011), paragraphs [0022] to [0023], [0046] to [0050], [0083] to [0087], [0089] to [0092] (Family: none)	1-5 6-14
Y A	JP 2013-76052 A (Fujifilm Corp.), 25 April 2013 (25.04.2013), paragraphs [0102] to [0112], [0172] to [0174], [0183] & US 2014/0192286 A1 paragraphs [0123] to [0144], [0208] to [0210], [0223] to [0228] & CN 103781878 A	1-5 6-14

☒ 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
28 December 2016 (28.12.16)

Date of mailing of the international search report
17 January 2017 (17.01.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083507

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-89884 A (Toshiba Corp.), 17 April 2008 (17.04.2008), paragraphs [0018] to [0019], [0041] to [0044] (Family: none)	3
Y	JP 57-173816 A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), 26 October 1982 (26.10.1982), page 3, lower left column, line 12 to page 4, lower left column, line 4 (Family: none)	5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02F1/1333(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i, 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. G02F1/1333, G02F1/13, 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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
Y A	JP 2011-224916 A（王子製紙株式会社）2011.11.10, [0022]-[0023], [0046]-[0050], [0083]-[0087], [0089]-[0092] （ファミリーなし）	1-5 6-14
Y A	JP 2013-76052 A（富士フイルム株式会社）2013.04.25, [0102]-[0112], [0172]-[0174], [0183] & US 2014/0192286 A1, [0123]-[0144], [0208]-[0210], [0223]-[0228] & CN 103781878 A	1-5 6-14

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

28.12.2016

国際調査報告の発送日

17.01.2017

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）

右田 昌士

2 L

9513

電話番号 03-3581-1101 内線 3295

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 請求項の番号
Y	JP 2008-89884 A (株式会社東芝) 2008. 04. 17, [0018]-[0019], [0041]-[0044] (ファミリーなし)	3
Y	JP 57-173816 A (日東電気工業株式会社) 1982. 10. 26, 3 頁左下欄 12 行-4 頁左下欄 4 行 (ファミリーなし)	5