

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4647782号  
(P4647782)

(45) 発行日 平成23年3月9日(2011.3.9)

(24) 登録日 平成22年12月17日(2010.12.17)

(51) Int. Cl.		F I
<b>CO8L 101/12</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 101/12
<b>CO8F 220/20</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 220/20
<b>GO2F 1/1334</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2F 1/1334
<b>GO2F 1/13357</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2F 1/13357
<b>CO9K 19/38</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9K 19/38

請求項の数 20 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2000-553861 (P2000-553861)	(73) 特許権者	596098438
(86) (22) 出願日	平成11年6月3日(1999.6.3)		ロリク アーゲー
(65) 公表番号	特表2002-517605 (P2002-517605A)		ROLIC AG
(43) 公表日	平成14年6月18日(2002.6.18)		スイス国 ツェーハー6301 ツーク
(86) 国際出願番号	PCT/IB1999/001001		シャメルシュトラッセ 50
(87) 国際公開番号	W01999/064924	(74) 代理人	100059959
(87) 国際公開日	平成11年12月16日(1999.12.16)		弁理士 中村 稔
審査請求日	平成18年6月5日(2006.6.5)	(74) 代理人	100067013
(31) 優先権主張番号	9812636.0		弁理士 大塚 文昭
(32) 優先日	平成10年6月11日(1998.6.11)	(74) 代理人	100082005
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100065189
			弁理士 宍戸 嘉一
		(74) 代理人	100096194
			弁理士 竹内 英人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学部材、配向層及び層状化可能な重合性混合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (i) 架橋性の基を有する液晶モノマー、及び  
(ii) 光配向性ポリマー

を含む重合性混合物。

【請求項 2】

架橋性液晶物質(i)が100部の量で存在し、かつ光配向性物質(ii)が少なくとも0.1部の量で存在する請求項1記載の混合物。

【請求項 3】

光配向性物質(ii)が少なくとも1部の量で存在する、請求項2記載の混合物。

10

【請求項 4】

光配向性物質(ii)が少なくとも10部の量で存在する、請求項2記載の混合物。

【請求項 5】

光配向性物質(ii)が直鎖光重合性ポリマーである、請求項1から4のいずれか1項に記載の混合物。

【請求項 6】

架橋性液晶物質(i)がアクリレート又はジアクリレートであるかこれを含む、請求項1~5のいずれか1項に記載の混合物。

【請求項 7】

溶媒に溶解している、請求項1から6のいずれか1項に記載の混合物。

20

## 【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の混合物の層を有する支持体を含むプレゼンタ  
イズしたフィルム先駆体。

## 【請求項 9】

請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の混合物の層を有する電気伝動性表面を有する支  
持体。

## 【請求項 10】

請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の混合物の少なくとも部分的に重合した層を含む  
光学部材。

## 【請求項 11】

該層が光異方性である請求項 10 記載の光学部材。

10

## 【請求項 12】

該層が好ましい配向方位で重合されている、請求項 10 又は 11 記載の光学部材。

## 【請求項 13】

該層が局部的に変化する好ましい配向方位で重合されている、請求項 12 記載の光学部  
材。

## 【請求項 14】

該層が配向層の機能を持つ、請求項 10 から 13 のいずれか 1 項に記載の光学部材。

## 【請求項 15】

該層が抑制剤又は光フィルター又は偏光子又は偏光エミッタ - の機能を持つ、請求項 1  
0 から 13 のいずれか 1 項に記載の光学部材。

20

## 【請求項 16】

該層が配向層、抑制剤又は光フィルター又は偏光子、又は偏光エミッタ - の機能を持つ  
、請求項 10 から 13 のいずれか 1 項に記載の光学部材。

## 【請求項 17】

(a) 物質(i)の重合又は架橋を本質的に防止する状態を維持しながら、その混合物を  
直線偏光にさらし、それによって物質(i)の分子を少なくともいくつか光配向させ、そ  
して

(b) 物質(i)に組付けた配向をとり入れさせ、かつ混合物を光にさらし、それによ  
って、物質(i)の分子の少なくともいくつかを重合又は架橋させること  
を含む、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の混合物の少なくとも部分的に重合した光  
異方性層を形成する方法。

30

## 【請求項 18】

工程(a)の間、その混合物を等方性相に維持する、請求項 17 記載の方法。

## 【請求項 19】

工程(a)の間、その混合物を異なる部分において、偏光の異方の光にさらす、請求項 1  
7 又は 18 記載の方法。

## 【請求項 20】

請求項 17 から 19 のいずれか 1 項に記載の方法で作られた光学部材。

## 【発明の詳細な説明】

40

## 【0001】

本発明は層として適用できる、重合性混合物、混合物の配向層、及び混合物が先駆体であ  
る層を有する光学部材(optical component)(抑制剤又は液晶ディスプレイのようなもの)  
に関する。

均一な又は個々の場所に設定された、光軸の 3 次元配向を有する異方性で透明又は有色架  
橋ポリマー層は、ディスプレイ技術、集積光学などの多くの部門で大きな関心を持たれて  
いる。

ここ数年、原則的にこの特性を持つ物質、すなわちある種の架橋性液晶ジアクリレートお  
よびシエポキシドが知られるようになってきた。架橋前、これらの物質は、2つのガラス  
板の表面の従来の配向層の助け又は外部、例えば強力な磁場及び電場、の影響下で、挿入

50

されたモノマー層を有するガラス板からなるサンドイッチセル中の液晶相で配向でき、第二相で、モノマー層の2つの側に作用する壁の力又は与えられたフィールドが架橋過程の間に設定配向を保持するようなセル中で光架橋できる。

架橋した液晶モノマー又はオリゴマー又はポリマーは、又、以下の本文においてLCPs(液晶ポリマー)と指称する。

【0002】

部分的に可変の配向特性を持つ配向層の製造を可能にする方法も知られるようになっている。

米国特許第4,974,941号(ギボンズら)は、好ましい方位を染料のシス-トランス異性によって適切な波長の直線偏光(linearly polarised light)の照射にตอบสนองして誘導する方法を開示する。このように暴露された表面に接触している液晶は、この好ましい方位に従って配向される。この配向方法は可逆性、つまり、二次偏光方位の光に該層を更に暴露することによって、配向方位は再び回転できる。

米国特許5,389,689号(チグリノブラ)に開示されている光構造型(photostructurable)配向層の場合、不可逆性異方性ポリマー網状構造が使われる。直線偏光の照射の間、異方性配向特性は光重合性層に誘導され、同時にポリマー網状構造が造られる。そのような直線光重合(linear photo-polymerised)ポリマー網状構造(LPP)は、光延伸ポリマー網状構造(PPN)としても知られており、安定、構造又は非構造液晶配向層が必要な場所ならどこでも使用される。

【0003】

直線光重合ポリマー網状構造(LLP)の配向層に接触しているLCPsの異方性フィルムを含む層構造体は、米国特許第5,602,661号(Schadtら)に開示されている。これらの層構造体の製造は、LPP層との相互作用による液晶の配向及びその後の架橋段階において配向を固定することによって行なわれる。この技術を用いると、例えば、欧州出願第0689084号(Schadtら)に示されるような、いくつかの配向液晶ポリマーからなる多重層構造体の製造も可能である。

よく知られているように、アジムタル(azimuthal)整合に加えて、傾斜角度、つまり層の面に関する液晶層の光軸の傾斜が、しばしば必要である。これは表面上に傾斜角度を有するLPP配向層によって成し遂げられ、例えば欧州出願第0756193号(Schadtら)に開示されている。

要するに、LCP層は普通、配向層と組合せて、抑制剤(retarder)、光フィルター、偏光子などの多くの光学部材のベースであると言える。局部的に変化する光軸を持つ上記の型の層構造体は、模造及びコピーに対する保護手段としても使え、例えば、欧州出願第0689065号(Schadtら)に開示されている。

【0004】

さらに、配向層はLCP部材を製造するだけでなく、液晶ディスプレイ、光バルブなどにおける液晶を整列させることに用いられることは、当業者によく知られており、文脈からも理解できる。

本発明は特に前記の種類光学部材と、液晶配向層の両方に新しい可能性を提供し、開くものである。

発明によると、重合性混合物は、

(i) 架橋性基を有する液晶モノマー又はプレポリマー、および

(ii) 光配向性モノマー又はオリゴマー又はポリマー

を含む。

関与する分子の別の機能にもかかわらず、それらの混合物は液晶ポリマーに配向及び架橋できることを驚くべきことに発見した。これらの混合物は今後、一方では光学部材における異方性層として使用でき、また他方では配向層として通常、より薄く施すことができる。

。

このことにより、従来入手不可能であった多様な利点をもたらす。

【0005】

光学部材用の異方性層の場合、従来二つ必要だった層の代わりに一つだけの層を施す必要があり、それにより処理工程数を減らす。

配向層の場合、配向は層の表面だけでなく、深い所でも進行し得る。

例えば、LCP層が適用される前のパターンのある配向層を適用及び適切に(例えばイメージワイズ)暴露又は照射することはもはや必要ではなく、換言すると全層適用工程は暴露/照射工程の前に完了できる。これらの工程は完全に独立してかつ離れた場所でさえ行い得る。秘密の整合パターンをLPP層上に組みつける場合、これは安全性の目的にとって重要なもので、LPP層を適用する製造者に模造に対する保護手段を改良する秘密のパターンを与える必要が無い(従来どおり)。

本発明による混合物の多様な化学部材のタイプと比率を変更することは、混合物の粘度及び塗布性のような特性に影響を与える有用な手段である。例えば、そのような混合物の適用した層の液滴に融合できないものは、その粘度を増加させることにより防ぐことができる。

#### 【0006】

“光配向性”は、直線偏光光で照射して液晶の整合を誘発するときに、物質(i i)が好ましい方向に発達(develop)できることを意味する。

物質(i)もLCP混合物であってもよく、つまり二つかそれ以上の異なった液晶分子型を含んでもよいことが理解される。同様に、物質(i i)は光配向性分子の混合物であってもよい。

架橋性液晶物質(i)が100部の量で存在すると仮定すると、光配向性物質(i i)は好ましくは少なくとも0.1部の量で存在し、より好ましくは少なくとも1部で、最も好ましいのは少なくとも10部の量で存在する。

好ましい光配向性物質(i i)は、シス-トランス異性を示す分子、特にアゾ染料を含む。他の好ましい光配向性物質(i i)は、直線光重合性モノマー又はオリゴマー又はポリマーを含む。

意図した適用に従い、架橋性液晶物質(i)はネマティック層又はコレステリック層又はフェロエレクトリック層をそれぞれ有してもよい。

該物質(i)は好ましくはアクリレートまたはジアクリレートである。

#### 【0007】

本発明の好ましい実施態様において、混合物は更にキラル分子を含む。

他の好ましい実施態様において、混合物は染料分子を更に含む。

他の好ましい実施態様において、混合物は二色性分子を更に含む。

他の好ましい実施態様において、混合物は蛍光分子を更に含む。

本発明のプレセンシタイズしたフィルム先駆体は、上述したように、混合物の層(例えば、0.1から5ミクロンの厚さ)を有する支持体(プラスチックフィルムのようなもの)を含む。

そのような先駆体は工業用サイズのロールで製造でき、最終使用者まで運べる(わからずに)。適用した層は、特に剥離層で保護されたときに、輸送の厳しさに耐え得る。

多くの用途に対して、本発明の混合物の層を有する支持体は、該層の下で伝動性であるべきである。

本発明の光学部材は、上述したように混合物の層を含み、そこで液晶モノマー又はプレポリマーは少なくとも部分的に重合される。そのような層は普通光異方性である。

#### 【0008】

好ましくは、その層は好ましい配向方向又は局部的に変化する好ましい配向方向を有し、それは支持体の面に対する角度であってよく、言いかえると傾斜角度でよい。

層の厚さはその使用に依存する。従って、例えば抑制剤、光フィルター、偏光子又は偏光光エミッターなどの、それ自身の正しい状態で使用されることを意図した光学部材には、例えば0.3から5 $\mu\text{m}$ の比較的厚い層が好ましい。有意の固有の光特性無しで配向層として振舞うことを意図した層には、0.01~1 $\mu\text{m}$ のようなより薄いコーティングが好ましい。光配向性化合物、特にLPP化合物はそれら自身で配向層として使用できるが、LCP

10

20

30

40

50

化合物は光配向性化合物において、好ましい方向を保持する網状化力を有利に与える。上述したように、混合物の少なくとも部分的に重合した光異方性層を形成する本発明の方法は、該混合物(特に等方性層において、例えば暖めることによって)を直線偏光(層の異なる部分において任意に異なる配向、例えば、イメージワイズ、パターンワイズ及び画素化配列(pixelated arrangement))にさらすことを含み、それは物質(i)の重合又は架橋が本質的に防げる状態を保っている間に行われ、それによって物質(i)の少なくともいくつかの分子が光配向される。最初、物質(i)の分子、つまり液晶プレポリマーは架橋してはいけない。しかし、それらは一度好ましい配向をとり入れ、これに光配向された物質(i)の適切な比率で同時に起こると、物質(i)の分子は(偏光又は非偏光した)光で嫌気性状態下(例えば窒素の流れで酸素をパージする又は吸引する)で重合又は架橋されてもよい。又は好ましい方法は酸素分圧の調整を残しているが、(i)次いで(i)の特異的(differential)重合を励起放射線の異なる波長によって行ってもよい。

10

【0009】

偏光した光の入射角によると、傾斜角度は液晶分子がとり入れられるように構築できる。特別な状態の下では、本発明の方法は光整合に使われる光が偏光する必要の無いように変更してもよい。例えばその層がコレステリック相にあったとしたら、そこでは液晶分子が螺旋構造中で自ら組織化し、螺旋の軸の整合は入射光の方向によって誘導してもよい。本発明を実施例により説明する。

## 実施例 1

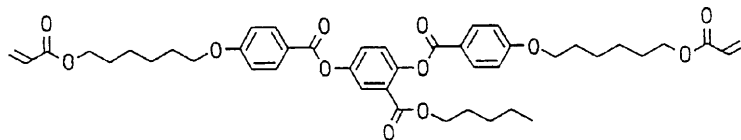
LPP(直線光重合性ポリマー)/LCP(液晶ポリマー)混合物の溶液の製造

20

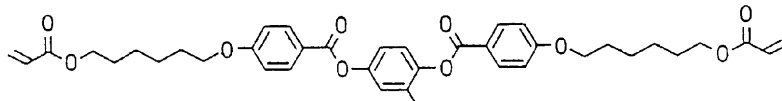
以下の光架橋性物質を、LPP/LCP混合物を造るのに使い、Mon 1, Mon 2 及び Mon 3 に示されている LCP 成分は、架橋性ジアクリレートモノマーである。

【化 1】

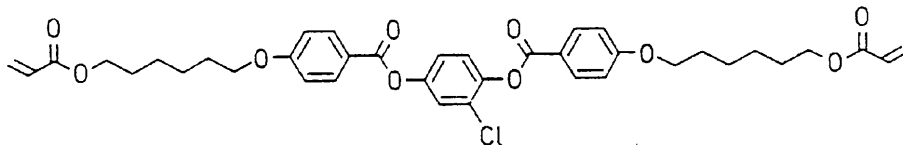
Mon 1:



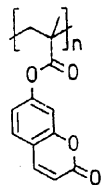
Mon 2:



Mon 3:



LPP A:



LPP AはPCT公表WO96/10049実施例1に開示されているようにして製造した。

【0010】

次いで、LPP/LCP混合物M1を、

50

54.4重量% = 224.0mgのモノマー1

10.2% = 42.2mgのモノマー2

3.4% = 14.2mgのモノマー3

29.2% = 120.2mgのLPP A

1.4% = 5.6mgの光開始剤(CIBAのIrgacure(商標)369)、及び反応抑制剤としての1.4% = 5.6mgのBHT(ブチルヒドロキシトルエン)から製造した。

混合物M1の5重量%の溶液を、Nメチル-ピロリドン(NMP)中で製造し、次いで50°Cで30分攪拌し、0.2µmのフィルターでろ過した。

【0011】

10

#### 実施例2

##### 配向層の製造

実施例1の溶液を、2つのITO(酸化インジウム錫)塗布ガラスプレートに2000rpmで薄くスピンコーティングし、それをホットプレート上で130°Cで30分乾燥させた。

乾燥したプレートを75°Cまで暖め、70°の入射角度を有する200W水銀高圧ランプからの紫外線偏光光の下で6分間照射した。この手順において、光の偏光方向はプレートに垂直な面に位置し、入射光方向を含む。偏光子は、ポラロイドのフィルム偏光子HNP'Bであった。光の波長を、更にuvフィルターWG295(schott)及びバンドパスフィルターUG11(schott)で制限した。プレートでのuv光の強さは2mW/cm<sup>2</sup>に決定した。

20

この照射のあと、層を1°C/minで65°Cまで冷却し、次いで5°C/minで50°Cまで冷却した。層はなお液体であった。

【0012】

その層を次いで、4.1mW/cm<sup>2</sup>の強さの紫外線で、水銀ランプからの等方性(非偏光)光を用いて、室温窒素下で10分間照射した。干渉ガラス(窒素を含む)が存在するので、入射光はもはやガラスが吸収した350nm以下の波長を含まなかった。

この照射の後、層はもはや液体ではなく架橋していた。

#### 実施例3

##### 並行サイドのセルの製造

内部に面するコーティングした側で、実施例2の2つのプレートを、20µmの厚さのガラスファイバーをスペーサーとして使用することによって、並行サイドのセルに組み付けた。そのセルをすぐに液晶等方性遷移温度(この場合89°Cと考えられる)よりほんの少し上の温度の時にネマティック液晶混合物MLC120000000(Merck)を充填し、ゆっくり冷却した。

30

交差する偏光子の間に充填したセルを保つことは、液晶混合物が等しく配向されることを示した。傾斜補正装置及び偏光顕微鏡を使用することにより、コーティングされたプレートがネマティック液晶混合物上に組み付けられる配向方向が、プレートを照射していたuv光の偏光方向に並行となるようにした。

【0013】

40

回転結晶技術により、液晶によってとり入れられた傾斜角度が強い(hefty)25°であることを示した。

#### 実施例4

##### LPP(直線光重合性ポリマー)/LCP(液晶ポリマー)混合物の溶液の製造

NMP中の混合物M1の25重量%溶液を使用することを除いて、実施例1を繰り返した。

#### 実施例5

##### ガラスプレートのコーティング

実施例4の溶液をガラスプレートに1500rpmでスピンコーティングし、それをホットプレート上で130°Cで10分間乾燥した。偏光顕微鏡で観測すると、得られた層は液晶であるが好ましい配向を持たないことが分かった。ホットプレート(メトラ-FP5)と偏光

50

顕微鏡を使用すると、液晶等方性遷移温度は $T_c = 69^\circ\text{C}$ であった。

【0014】

#### 実施例 6

##### 光抑制層の製造

実施例 5 の層を  $75^\circ\text{C}$  まで暖め、 $200\text{W}$  水銀高圧ランプからの紫外線偏光光下で 3 分間照射した。その偏光子はポラロイドによるフィルム偏光子 HNP 'B であった。光の波長を uv フィルター WG 295 (schott) 及びバンドパスフィルター UG 11 (schott) で更に制限した。プレートでの uv 光の強さは  $2\text{mW}/\text{cm}^2$  に決定した。この照射の後、該層を  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $65^\circ\text{C}$  まで冷却し、次いで  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $50^\circ\text{C}$  まで冷却した。その層をついでホットプレートから取り出し、交差する偏光子の間に置いた。その層をここで均一に配向した。支持体の回転中に、暗い色又は明るい色が現れた。それに触れることによって、層はなお液晶であることを確認した。

10

【0015】

その層を次いで窒素の存在下、室温で、 $4.1\text{mW}/\text{cm}^2$  の強さの紫外線で水銀ランプからの等方性光 (非偏光) によって 10 分間照射した。干渉ガラス (窒素を含む) が存在するので、入射光はもはやガラスが吸収した  $350\text{nm}$  以下の波長を含まなかった。

この照射の後、その層はもはや液体ではなかったが、固まり、かつ架橋した。その厚さは  $670\text{nm}$  であった。

傾斜補正装置及び偏光顕微鏡を使うことにより、その層が  $52.5\text{nm}$  の光抑制 (retardation) を持つことが分かった。該層のいたるところの光軸の配向が最初の紫外線照射で選ばれた偏光方向に平行であるということも確認した。

20

#### 実施例 7

##### 傾斜入射光軸を有する光抑制層

実施例 5 を繰り返した。照射の前、ガラスプレートの下半分を覆い、入射光の方向および偏光方向を含む面に垂直な軸に対してプレートを  $70^\circ$  回転した。直線偏光光で照射している間、ちょうど実施例 6 のように、ガラスプレートの温度を  $75^\circ\text{C}$  に保った。該層上の光の実際の強さをガラスプレートの回転によって減らすことにより、照射時間 6 分を選択した。

【0016】

この最初の照射の後、支持体表面に対してノーマルが光の入射方向について  $-70^\circ$  の角度をつくるようにガラスプレートを反対方向に回転した。また、プレートの上半分だけを覆った (半分のプレートがお互いに一回の照射を受けるように)。続いて二回目の 6 分間の照射に、プレートの下半分だけをさらした。

30

その後、実施例 6 のように、そのコーティングをゆっくり冷却し、もう一度実施例 6 のように、窒素存在下で等方性紫外線光で架橋した。

交差する偏光子を通して層を観察すると、等しい配向が明らかであり、層が回転する時に淡色化と暗色化を交互にもたらず。傾斜補正装置を用いて、実施例 6 のように、光軸が直線偏光紫外線光の偏光面に平行であることを確認した。

その支持体は、次いで、光軸が偏光方向に  $45^\circ$  の角度を作るように交差する偏光子の間に置いた。層の面内にあるが光軸に垂直な軸に対して支持体を傾けることによって、層の半分がより暗くなり、もう半分がより明るくなるのが見えた。傾斜を逆にすることによって、効果を逆に及び転化した。

40

【0017】

直線偏光光で斜めに照らすことによって、層の分子を支持体表面への角度で優先的に配向し、それによって光軸を表面に関して傾いていることを確認した。

## フロントページの続き

(74)代理人 100074228

弁理士 今城 俊夫

(74)代理人 100084009

弁理士 小川 信夫

(74)代理人 100082821

弁理士 村社 厚夫

(74)代理人 100086771

弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(72)発明者 シャット マルティン

スイス ツェーハー 4 4 1 1 ゼルティスベルク リーシュターレルシュトラッセ 77

(72)発明者 ザイベルル ヒューベルト

ドイツ連邦共和国 デー 7 9 5 7 6 ヴェイル アム ライン ボーデンゼーシュトラッセ 1

審査官 大熊 幸治

(56)参考文献 特開平6 - 2 8 9 3 7 4 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 1/00 -101/16

G02F 1/1333- 1/1337