

(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  
2010年1月21日(21.01.2010)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2010/007758 A1

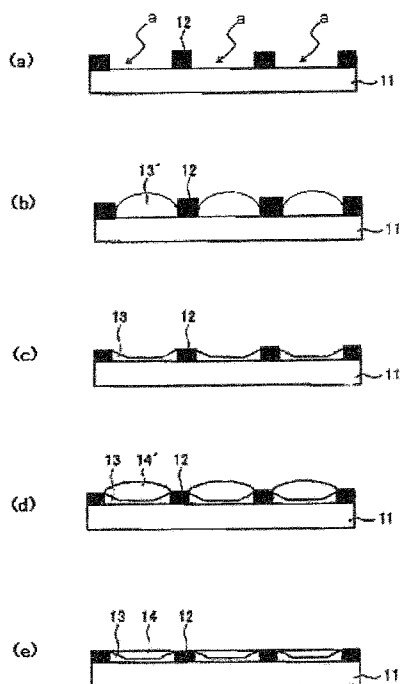
- (51) 国際特許分類:  
*G02B 5/30* (2006.01)      *G02F 1/1335* (2006.01)  
*C09K 19/38* (2006.01)      *G02F 1/13363* (2006.01)  
*C09K 19/54* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/003289
- (22) 国際出願日: 2009年7月14日(14.07.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
 特願 2008-182495 2008年7月14日(14.07.2008) JP  
 特願 2009-003327 2009年1月9日(09.01.2009) JP  
 特願 2009-003328 2009年1月9日(09.01.2009) JP  
 特願 2009-069748 2009年3月23日(23.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1060031 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木村正臣 (KIMURA, Masaomi) [JP/JP]; 〒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). 渡部英俊 (WATANABE, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒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). 相木康弘 (AIKI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒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). 網盛一郎 (AMIMORI, Ichiro) [JP/JP]; 〒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). 森 篤 慎 一 (MORISHIMA, Shinichi) [JP/JP]; 〒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: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & Co.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: OPTICAL ANISOTROPIC FILM, PROCESS FOR PRODUCING OPTICAL ANISOTROPIC FILM, SUBSTRATE FOR LIQUID CRYSTAL CELL, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 光学異方性膜、光学異方性膜の製造方法、液晶セル用基板、及び液晶表示装置

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a novel optical anisotropic film useful for optical compensation of a liquid crystal display device. The optical anisotropic film has a deformed twisted spiral structure formed from a liquid crystal composition comprising an optically active compound that undergoes a change in twisting force upon exposure to light. The optical anisotropic film is produced, for example, by a process comprising the following sequences of steps (1) and (2): (1) heating the liquid crystal composition to a temperature of  $T_1$  and (2) applying polarized light to the liquid crystal composition at a temperature of  $T_2$  wherein  $T_{NI} < T_1 < 150^\circ\text{C}$  (XI) and  $T_{CN} < T_2 < T_{NI}$  (XII). In the formulae,  $T_{NI}$  represents a temperature at which the liquid crystal composition undergoes phase transition from a cholesteric phase to an isotropic phase; and  $T_{CN}$  represents a temperature at which the liquid crystal composition undergoes phase transition from a crystal phase to a cholesteric phase.

(57) 要約: 液晶表示装置の光学補償有用な新規な光学異方性膜を提供する。光により捩れ力が変化する光学活性化合物を含む液晶組成物から形成される変形したねじれらせん構造の光学異方性膜であって、例えば前記液晶組成物を、(1)  $T_1$  の温度に加熱すること、及び(2)  $T_2$  の温度で前記液晶組成物に偏光を照射することをこの順に含む製造方法により製造される光学異方性膜(ただし、 $T_{NI} < T_1 < 150^\circ\text{C}$  (XI)、 $T_{CN} < T_2 < T_{NI}$  (XII) である(式中、 $T_{NI}$  は前記液晶組成物がコレステリック相から等方相へと相転移するときの温度であり、 $T_{CN}$  は前記液晶組成物が結晶相からコレステリック相へと相転移するときの温度である))。



WO 2010/007758 A1



(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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, 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, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

(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,

## 明 細 書

### 発明の名称：

### 光学異方性膜、光学異方性膜の製造方法、液晶セル用基板、及び液晶表示装置

#### 技術分野

[0001] 本発明は、光学異方性膜、及びその製造方法、並びに前記光学異方性膜を有する液晶セル用基板、及び液晶表示装置に関する。

#### 背景技術

[0002] 液晶表示装置として、種々のモードの液晶表示装置が提案されている。中でもVA (Vertically Aligned) モードは、広視野角モードとして全方位にわたり広いコントラスト視野角特性を有するようになり、テレビ用途として既に家庭に普及しており、更には近年30インチを超える大サイズディスプレイも登場してきた。VAモード液晶表示装置では、黒表示時の斜め方向に生じる光漏れ及びカラーシフトを軽減するため、種々の特性の光学異方性膜等が光学補償に利用されている。

[0003] 例えば、VAモード液晶表示装置の色視野角特性の改善に寄与する光学補償シートとして、所定の光学特性を満足する位相差板が提案され、その材料として変性ポリカーボネートが用いられている（特許文献1参照）。

また、歪んだねじれらせん構造の二軸性フィルム、及び均一なねじれらせん構造の二軸性フィルムを、液晶表示装置の光学補償に利用することが提案されている（特許文献2及び3参照）。特許文献2に記載の変形したねじれらせん構造の二軸性フィルムに関しては、面内位相差の発現性はあるが、窒素素下でUV照射を行う必要があり、工程段階での負荷が大きかった。また、特許文献3に記載の均一なねじれらせん構造の二軸性フィルムに関しては、非偏光照射の後に偏光照射を行うので、最初の非偏光を照射した段階でマトリックスが硬化してしまい、その後の偏光照射では面内位相差の発現性に乏しい。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2004-37837号公報  
特許文献2：特表2008-505369号公報  
特許文献3：特表2008-505370号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、液晶表示装置の光学補償に有用な、新規な光学異方性膜、及び液晶表示装置の光学補償に有用な光学異方性膜を容易に製造可能な方法を提供することを課題とする。また、本発明は、該光学異方性膜を利用した液晶セル及び液晶表示装置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

- [0006] 前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

[1] 変形したねじれらせん構造の二軸性光学異方性膜であって、下記[21]～[30]のいずれかの液晶組成物に偏光を照射することにより形成される光学異方性膜。

[2] 照射される偏光と平行方向に面内の遅相軸が存在することを特徴とする[1]の光学異方性膜。

[3] 反射波長400nm未満、及び380～780nmの波長の光に対して実質的に透明であることを特徴とする[1]又は[2]の光学異方性膜。

- [0007] [14] 基板と、該基板上に、[1]～[3]のいずれかの光学異方性膜とを有する液晶セル用基板。

[15] [1]～[3]のいずれかの光学異方性膜を有する液晶表示装置。

[16] VAモード液晶表示装置である[15]の液晶表示装置。

[17] 光学異方性膜を、液晶セル内に有する[15]又は[16]の液

晶表示装置。

[18] 光学異方性膜が、液晶セル内の各画素に対応する各領域に配置されている [17] の液晶表示装置。

[0008] [20] 変形したねじれらせん構造の二軸性光学異方性膜を作製するための、光により振れ力が変化する少なくとも 1 種の光学活性化合物と液晶化合物とを含む液晶組成物。

[21] 前記少なくとも 1 種の光学活性化合物が、光異性化基又は光 2 量化基を有する化合物であることを特徴とする [20] の液晶組成物。

[22] 少なくとも 1 種のアキラルな液晶性化合物を含有することを特徴とする [20] 又は [21] の液晶組成物。

[23] 前記少なくとも 1 種のアキラルな液晶性化合物が、光異性化及び光 2 量化基を有しない化合物であることを特徴とする [22] の液晶組成物。

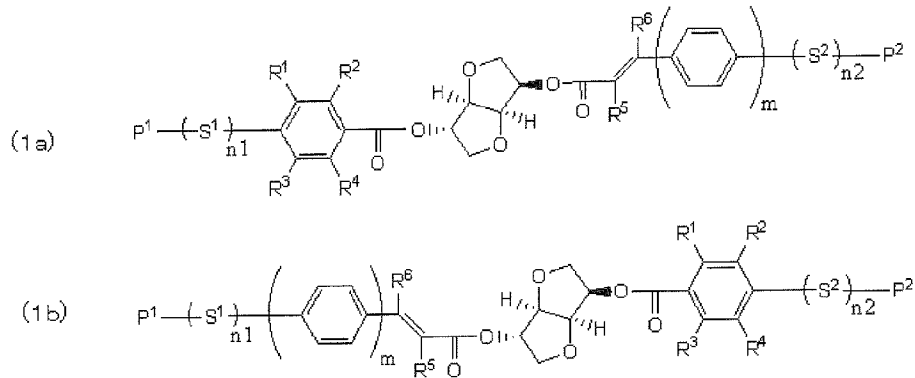
[24] 前記少なくとも 1 種の光学活性化合物の前記少なくとも 1 種のアキラルな液晶性化合物に対する割合が、10～30 質量%であることを特徴とする [22] 又は [23] の液晶組成物。

[25] 前記少なくとも 1 種の光学活性化合物が、シナメート基、ステルベン基、又はアゾベンゼン基を有することを特徴とする [20] ～ [24] のいずれかの液晶組成物。

[0009] [26] 前記少なくとも 1 種の光学活性化合物が、下記一般式 (1 a) 又は (1 b) で表される化合物であることを特徴とする [20] ～ [25] のいずれかの液晶組成物：

[0010]

[化1]

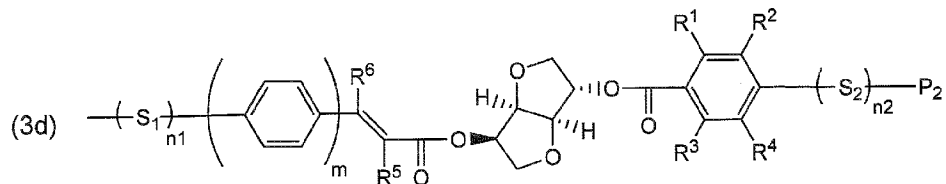
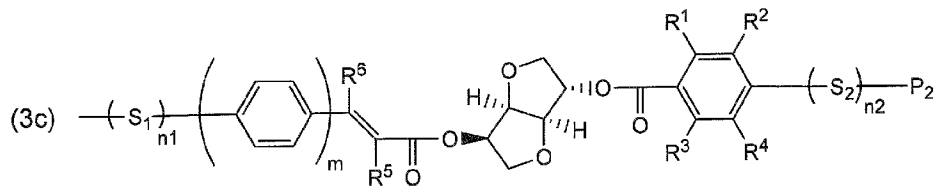
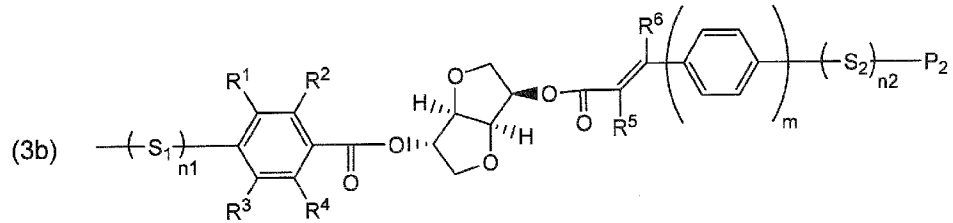
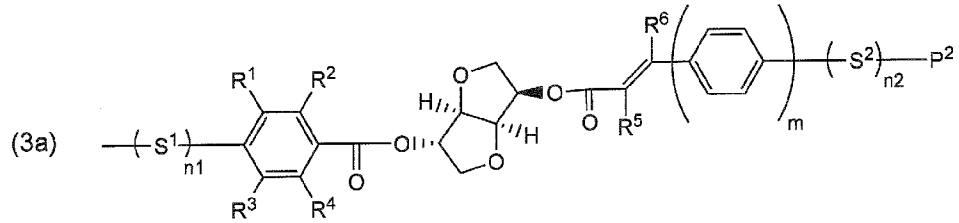


- [0011] R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>5</sup>はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し；  
 R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、又はCN基を表し；  
 P<sup>1</sup>及びP<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の、アルキル基又はアリール基を表し；  
 S<sup>1</sup>及びS<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、2価の連結基を表し；  
 mは2～4の整数を表し、n<sub>1</sub>及びn<sub>2</sub>はそれぞれ0～4の整数を表す。

- [0012] [27] 前記少なくとも1種の光学活性化合物が、下記一般式(3a)～(3d)のいずれかで表される部分構造を側鎖中に有する、少なくとも1種の繰り返し単位を有するポリマーであることを特徴とする[20]～[26]のいずれかの液晶組成物：

[0013]

[化2]

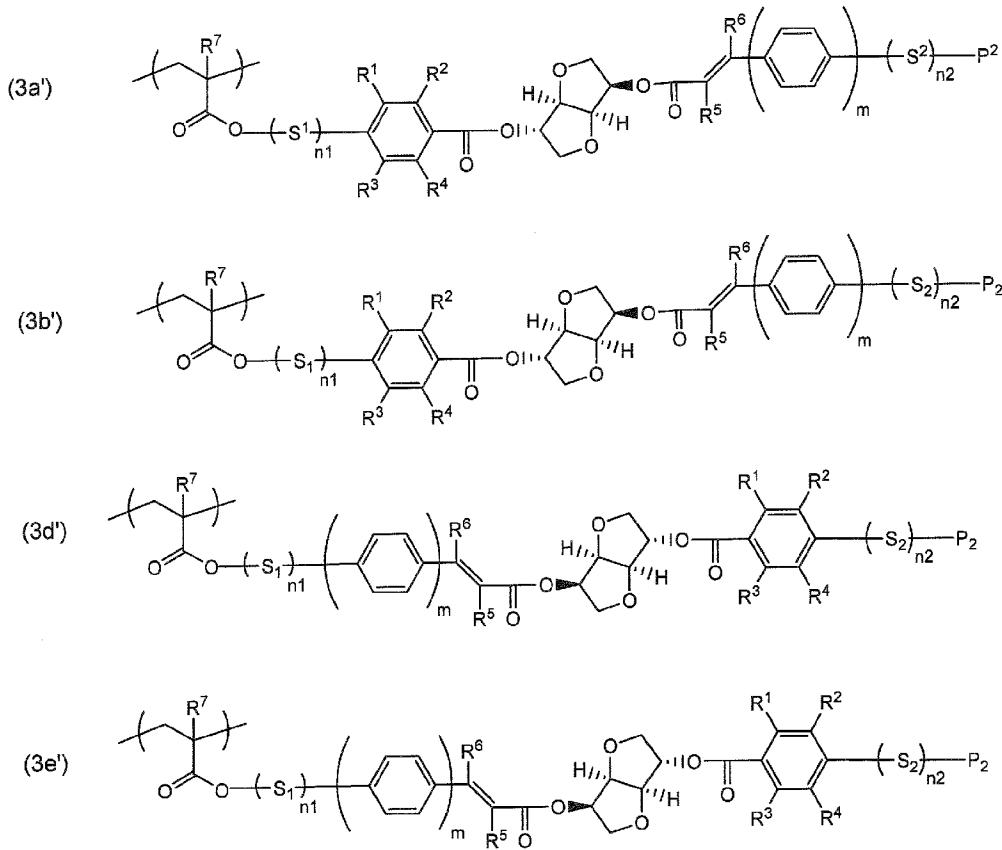


- [0014] R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>5</sup>はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し；  
 R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、又はCN基を表し；  
 P<sup>1</sup>及びP<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の、アルキル基又はアリール基を表し；  
 S<sup>1</sup>及びS<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、2価の連結基を表し；  
 mは2～4の整数を表し、n<sub>1</sub>及びn<sub>2</sub>はそれぞれ0～4の整数を表す。

[0015] [28] 前記繰り返し単位が、下記式(3a')～(3e')のいずれかで表される繰り返し単位であることを特徴とする[27]の液晶組成物：

[0016]

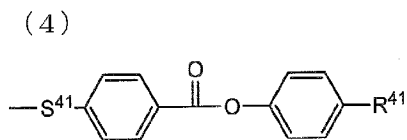
[化3]



式中、式(3a)～(3d)中と同一の記号についてはそれぞれ同義であり、R<sup>7</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。

[0017] [29] 前記ポリマーが、下記式(4)で表される少なくとも1種の部分構造を側鎖中に有する繰り返し単位をさらに有することを特徴とする[27]又は[28]の液晶組成物：

[0018] [化4]



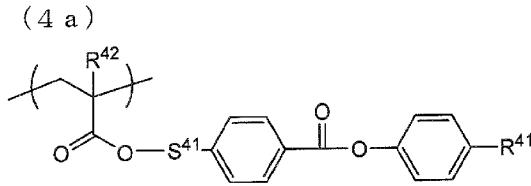
式中、S<sup>41</sup>は、2価の連結基を表し；R<sup>41</sup>は水素原子又は置換基を表す。

[0019] [30] 前記ポリマーが、前記式(3a)～(3d)のいずれかで表される少なくとも1種の繰り返し単位と、下記式(4a)で表される少なくとも1種の繰り返し単位とを有するポリマーであることを特徴とする[27]～



[ 2 9 ] のいずれかの液晶組成物 :

[化5]



式中、式 ( 4 ) 中と同一の記号についてはそれぞれ同義であり、R<sup>42</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。

[0020] [ 3 1 ] ねじれらせん構造の光学異方性膜の製造方法であって、下記 ( 1 ) 及び ( 2 ) をこの順に含む製造方法 :

( 1 ) 光により捩れ力が変化する少なくとも 1 種の光学活性化合物を含む液晶組成物を、T<sub>1</sub>の温度に加熱すること、及び

( 2 ) T<sub>2</sub>の温度で前記液晶組成物に偏光を照射すること、  
ただし、T<sub>1</sub>及びT<sub>2</sub>はそれぞれ下記の式 ( X I ) および式 ( X I I ) を満たす :

$$T_{N1} < T_1 < 150 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{X I})$$

$$T_{CN} < T_2 < T_{N1} \quad (\text{X I I})$$

式中、T<sub>N1</sub>は前記液晶組成物がコレステリック相から等方相へと相転移するときの温度であり、T<sub>CN</sub>は前記液晶組成物が結晶相からコレステリック相へと相転移するときの温度である。

[ 3 2 ] 前記偏光照射の前に非偏光を照射する工程を含まない [ 3 1 ] に記載の光学異方性膜の製造方法。

[ 3 3 ] 変形したねじれらせん構造の、面内異方性を有する光学異方性膜の製造方法であって、光により捩れ力が変化する光学活性化合物を含む液晶組成物を面に塗布すること、液晶組成物をコレステリック配向させること、及びその後、偏光を照射する工程を含み、前記偏光を照射する工程の前に非偏光を照射する工程を含まないことを特徴とする光学異方性膜の製造方法。

[ 3 4 ] 前記液晶組成物が上記 [ 2 1 ] ~ [ 3 0 ] のいずれかの液晶組成物である [ 3 1 ] ~ [ 3 3 ] のいずれかの製造方法。

[0021] [35] 液晶セル用基板の製造方法であって、下記(11)～(13)をこの順に含む製造方法：

(11) 基板上に光により振れ力が変化する少なくとも1種の光学活性化化合物を含む液晶組成物を塗布すること；

(12) 前記液晶組成物を、 $T_1$ の温度に加熱すること；及び

(13)  $T_2$ の温度で前記液晶組成物に偏光を照射すること、  
ただし、 $T_1$ 及び $T_2$ はそれぞれ下記の式(XI)および式(XII)を満たす：

$$T_{N1} < T_1 < 150 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{X I})$$

$$T_{CN} < T_2 < T_{N1} \quad (\text{X I I})$$

式中、 $T_{N1}$ は前記液晶組成物がコレステリック相から等方相へと相転移するときの温度であり、 $T_{CN}$ は前記液晶組成物が結晶相からコレステリック相へと相転移するときの温度である。

[36] 前記偏光照射の前に非偏光を照射する工程を含まない[35]に記載の液晶セル用基板の製造方法。

[37] 前記液晶組成物が上記[21]～[30]のいずれかの液晶組成物である[35]又は[36]のいずれかの製造方法。

### 図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の光学異方性膜を内部に有する液晶セルの作製方法の一例を説明するための概略図である。

[図2]本発明の液晶セル用基板を有する液晶セルの一例を示す概略断面図である。

[図3]本発明の液晶表示装置の一例を示す概略断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において、「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。また、本明細書において、重合体には、1種類のモノマーからなる重合体のほか、2種類以上のモノマーからなるいわゆる共重合体も含む趣旨で

ある。また、本明細書において、アルキル基等の「基」は、特に述べない限り、置換基を有していてもよいし、置換基を有していなくてもよい。よって、例えば、「炭素数A～Bのアルキル基」という場合、該アルキル基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。また、置換基を有する場合は、該置換基中の炭素数も、炭素数A及びBに含まれると解釈する。

[0024] 本明細書において、 $R_e(\lambda)$ 、 $R_{th}(\lambda)$ は各々、波長 $\lambda$ における面内のレターデーション(nm)及び厚さ方向のレターデーション(nm)を表す。測定波長 $\lambda$  nmの選択にあたっては、波長選択フィルタをマニュアルで交換するか、または測定値をプログラム等で変換して測定することができる。 $R_e(\lambda)$ はKOBRA 21ADH又はWR(王子計測機器株式会社製)において波長 $\lambda$  nmの光をフィルム法線方向に入射させて測定される。測定されるフィルムが1軸又は2軸の屈折率楕円体で表されるものである場合には、以下の方法により $R_{th}(\lambda)$ は算出される。

$R_{th}(\lambda)$ は前記 $R_e(\lambda)$ を、面内の遅相軸(KOBRA 21ADH又はWRにより判断される)を傾斜軸(回転軸)として(遅相軸がない場合にはフィルム面内の任意の方向を回転軸とする)のフィルム法線方向に対して法線方向から片側50度まで10度ステップで各々その傾斜した方向から波長 $\lambda$  nmの光を入射させて全部で6点測定し、その測定されたレターデーション値と平均屈折率の仮定値及び入力された膜厚値を基にKOBRA 21ADH又はWRが算出する。上記において、法線方向から面内の遅相軸を回転軸として、ある傾斜角度にレターデーションの値がゼロとなる方向をもつフィルムの場合には、その傾斜角度より大きい傾斜角度でのレターデーション値はその符号を負に変更した後、KOBRA 21ADH又はWRが算出する。なお、遅相軸を傾斜軸(回転軸)として(遅相軸がない場合にはフィルム面内の任意の方向を回転軸とする)、任意の傾斜した2方向からレターデーション値を測定し、その値と平均屈折率の仮定値及び入力された膜厚値を基に、以下の式(11)及び式(12)より $R_{th}$ を算出することもできる。

[0025] [数1]

$$R_e(\theta) = \left[ n_x - \frac{n_y \times n_z}{\sqrt{\{n_y \sin(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{n_x}))\}^2 + \{n_z \cos(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{n_x}))\}^2}} \right] \times \frac{d}{\cos(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{n_x}))}$$

----式 (11)

$$R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

----式 (12)

注記：上記の  $R_e(\theta)$  は法線方向から角度  $\theta$  傾斜した方向におけるレターデーション値を表し、 $n_x$  は面内における遅相軸方向の屈折率を表し、 $n_y$  は面内において  $n_x$  に直交する方向の屈折率を表し、 $n_z$  は  $n_x$  及び  $n_y$  に直交する方向の屈折率を表す。 $d$  は膜厚を表す。

[0026] 測定されるフィルムが1軸や2軸の屈折率楕円体で表現できないもの、いわゆる光学軸 (optical axis) がないフィルムの場合には、以下の方法により  $R_{th}(\lambda)$  は算出される。

$R_{th}(\lambda)$  は前記  $R_e(\lambda)$  を、面内の遅相軸 (KOBRA 21ADH又はWRにより判断される) を傾斜軸 (回転軸) としてフィルム法線方向に対して-50度から+50度まで10度ステップで各々その傾斜した方向から波長  $\lambda_{nm}$  の光を入射させて11点測定し、その測定されたレターデーション値と平均屈折率の仮定値及び入力された膜厚値を基にKOBRA 21ADH又はWRが算出する。上記の測定において、平均屈折率の仮定値はポリマーハンドブック (JOHN WILEY & SONS, INC)、各種光学フィルムのカタログの値を使用することができる。平均屈折率の値が既知でないものについてはアッペ屈折計で測定することができる。主な光学フィルムの平均屈折率の値を以下に例示する：セルロースアシレート (1.48)、シクロオレフィンポリマー (1.52)、ポリカーボネート (1.59)、ポリメチルメタクリレート (1.49)、ポリスチレン (1.59) である。

これら平均屈折率の仮定値と膜厚を入力することで、KOBRA 21ADH又はWRは  $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$  を算出する。

[0027] また、 $R_{th}$ の符号は面内の遅相軸を傾斜軸（回転軸）としてフィルム法線方向に対して $+20^\circ$  傾斜した方向から波長 $550\text{ nm}$ の光を入射させて測定した位相差が $R_e$ を超える場合を正とし、 $R_e$ を下回る場合を負とする。ただし、 $|R_{th}/R_e|$ が9以上の試料では、回転自由台座付きの偏光顕微鏡を用いて、面内の進相軸を傾斜軸（回転軸）としてフィルム法線方向に対して $+40^\circ$  傾斜した状態で、偏光板の検板を用いて決定できる試料の遅相軸がフィルム平面に平行にある場合を正とし、また遅相軸がフィルムの厚み方向にある場合を負とする。

[0028] また、本明細書において、角度について「実質的に」とは、厳密な角度との誤差が $\pm 5^\circ$  未満の範囲内であることを意味する。更に、厳密な角度との誤差は、 $4^\circ$  未満であることが好ましく、 $3^\circ$  未満であることがより好ましい。レターデーションについて「実質的に」とは、レターデーションが $\pm 5\%$ 以内の差であることを意味する。更に、 $R_e$ が0でないとは、 $R_e$ が $5\text{ nm}$ 以上であることを意味する。また、屈折率の測定波長は特別な記述がない限り、波長 $550\text{ nm}$ を指す。また、本明細書において、「可視光」とは、波長が $400\text{ nm}\sim 700\text{ nm}$ の光のことをいう。

[0029] 1. 光学異方性膜

本発明は、変形したねじれらせん構造の光学異方性膜に関する。変形したねじれらせん構造の光学異方性膜とは、変形したねじれらせん構造を形成した光学異方性材料を含む光学異方性膜を意味する。ここで、光学異方性材料は通常コレステリック構造を形成できる重合性材料であればよく、このような材料として本発明においては、光により振れ力が変化する光学活性化合物の少なくとも1種を含む液晶組成物が用いられる。すなわち、本発明は、より詳細には、光により振れ力が変化する光学活性化合物の少なくとも1種を含む液晶組成物をコレステリック配向（コレステリック配列に配向した状態をいう。）させた後、偏光を照射することにより形成される、変形したねじれらせん構造の光学異方性膜に関する。本発明の光学異方性膜は、らせん構造が変形することに由来して発生する位相差、すなわち光学的二軸性を示し

、液晶表示装置、特にVAモード液晶表示装置、の光学補償に有用である。

以下、本発明の光学異方性膜の製造に利用可能な材料、及び製造方法について説明する。

[0030] 1. - 1 光により振れ力が変化する光学活性化合物

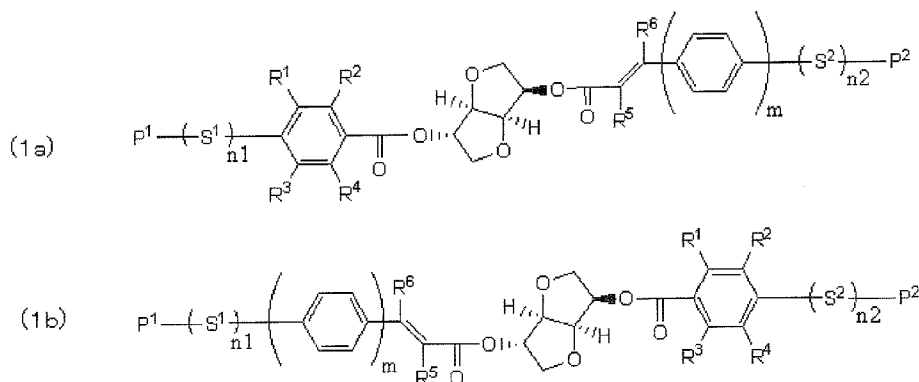
本発明では、光学異方性膜の製造に、光により振れ力が変化する光学活性化合物を利用する。該光学活性化合物は、併存する液晶性化合物の分子等に対して、所定の振れ方向のらせん振れを誘発し得る化合物であり、且つ光照射によって異なる振れ力を示す少なくとも2つの状態間を変換可能な化合物である。光学活性化合物の一例は、キラルな部位とともに、光異性化基又は光2量化基を部分分子中に有する化合物である。該化合物は、光照射によって異性化又は2量化し、振れ力の異なる他の状態に変換される。光異性化基及び光2量化基の例には、シナメート基、スチルベン基、及びアゾベンゼン基が含まれる。

本発明では、上記特性を満足する光学活性化合物であれば、いずれも使用することができる。光により振れ力の変化する光学活性化合物の例としては、特開2003-306490号公報、特開2003-306491号公報に記載の化合物が挙げられる、それらのいずれも使用することができる。

[0031] 1. - 1 - 1 光学活性化合物の例：イソソルビト化合物類

本発明では、前記光学活性化合物として、イソソルビト化合物類を用いることが好ましく、その例には、下記一般式(1a)又は(1b)で表される化合物が含まれる。

[0032] [化6]



- [0033]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^5$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し；  
 $R^5$ 及び $R^6$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、又はCN基を表し；  
 $P^1$ 及び $P^2$ はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の、アルキル基又はアリール基を表し；  
 $S^1$ 及び $S^2$ はそれぞれ独立に、2価の連結基を表し；  
 $m$ は2～4の整数を表し、 $n_1$ 及び $n_2$ はそれぞれ0～4の整数を表す。

- [0034] 前記 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ で表される置換基としては、以下の基を挙げることができる。

アルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリール基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基などが挙げられる）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8のアルキニル基であり、例えば、プロパルギル基、3-ペンチニル基などが挙げられる）、アリール基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12のアリール基であり、例えば、フェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基などが挙げられる）、置換もしくは無置換のアミノ基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～10、特に好ましくは炭素数0～6のアミノ基であり、例えば、無置換アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アニリノ基などが挙げられる）、

- [0035] アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20であり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが挙げられる）、アルコキシカルボニル基（好

ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは2~10であり、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは2~10であり、例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10のアシルアミノ基であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12のアルコキシカルボニルアミノ基であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~12のアリーロキシカルボニルアミノ基であり、例えば、フェニルオキシカルボニルアミノ基などが挙げられる)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12のスルホニルアミノ基であり、例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基などが挙げられる)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~16、特に好ましくは炭素数0~12のスルファモイル基であり、例えば、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基などが挙げられる)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12のカルバモイル基であり、例えば、無置換のカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基などが挙げられる)、

[0036] アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12のアルキルチオ基であり、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基などが挙げられる)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数



6～12のアリールチオ基であり、例えば、フェニルチオ基などが挙げられる)、スルホニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12のスルホニル基であり、例えば、メシル基、トシル基などが挙げられる)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12のスルフィニル基であり、例えば、メタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基などが挙げられる)、ウレイド基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12のウレイド基であり、例えば、無置換のウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基などが挙げられる)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12のリン酸アミド基であり、例えば、ジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基などが挙げられる)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは1～12のヘテロ環基であり、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を有するヘテロ環基であり、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基などが挙げられる)、シリル基(好ましくは、炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、特に好ましくは、炭素数3～24のシリル基であり、例えば、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる)が含まれる。

これらの置換基は更にこれらの置換基によって置換されていてもよい。また、置換基が二つ以上有する場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに結合して環を形成していてもよい。

[0037] R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>で表される置換基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、ア

シルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、又はハロゲン原子であり、より好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子であり、更に好ましくはアルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子である。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子であるのが好ましい。

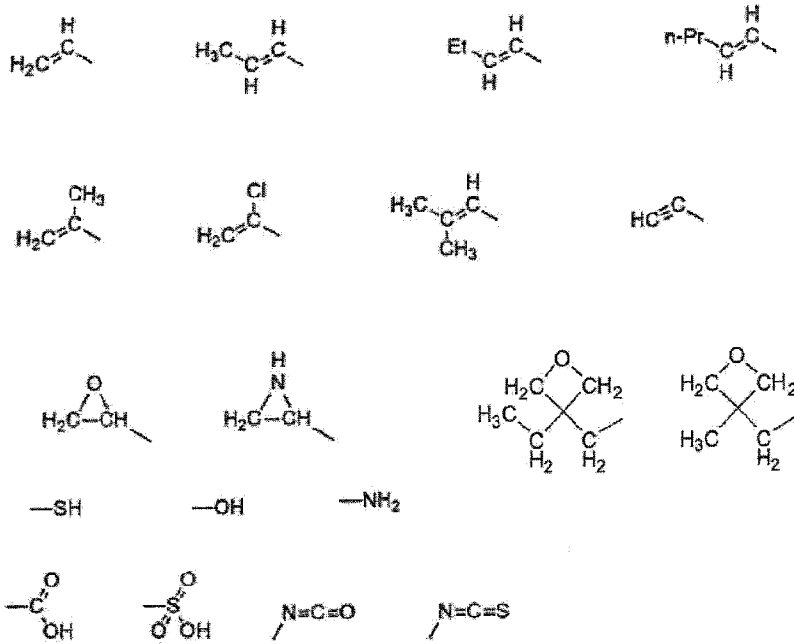
[0038] R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>がそれぞれ表す置換もしくは無置換のアルキル基の例も上記と同様である。

[0039] P<sup>1</sup>及びP<sup>2</sup>はそれぞれ、置換もしくは無置換の、アルキル基又はアリール基を表す。P<sup>1</sup>及びP<sup>2</sup>で表されるアルキル基の炭素数は、好ましくは1~10、より好ましくは1~8、特に好ましくは1~6である。アルキル基は、分岐していてもまた環状であってもよい。P<sup>1</sup>及びP<sup>2</sup>で表されるアリール基の炭素数は、好ましくは6~24、より好ましくは6~18、特に好ましくは6~12である。特に好ましいアリール基の具体例として、フェニル基、ナフタレン基等が挙げられる。P<sup>1</sup>及びP<sup>2</sup>は、好ましくは、置換もしくは無置換のアルキル基である。P<sup>1</sup>及びP<sup>2</sup>で表されるアルキル基、アリール基は置換基を有していてもよく、該置換基の例には、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>の例が含まれる。P<sup>1</sup>及びP<sup>2</sup>が置換基を有するアルキル基又はアリール基である場合は、該置換基は、重合性基を含んでいてもよい。重合性基を含んでいると、硬膜性が高くなり、また形成される光学異方性膜の光学特性の変動もより軽減できるので好ましい。また、前記化合物は重合性基を2以上含んでいてもよく、例えば、一方の末端であるP<sup>1</sup>中に重合性基を含むとともに、他末端であるP<sup>2</sup>側の末端部にも重合性基を有していてもよい。

重合性基としては特に限定されないが、付加重合（開環重合を含む）反応又は縮合重合反応が可能な重合性基であることが好ましい。以下に重合性基の例を示す。

[0040]

[化7]



[0041] 重合性基としては、ラジカル重合又はカチオン重合する重合性基が好ましい。ラジカル重合性基としては、一般に知られているラジカル重合性基を用いることができ、好適なものとして、(メタ)アクリレート基(アクリレート基及びメタクリレート基の双方を含む意味の用語として用いる)とを挙げることができる。カチオン重合性基としては、一般に知られているカチオン重合性を用いることができ、具体的には、脂環式エーテル基、環状アセタール基、環状ラクトン基、環状チオエーテル基、スピロオルソエステル基、ビニルオキシ基などを挙げることができる。なかでも脂環式エーテル基、ビニルオキシ基が好適であり、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルオキシ基が特に好ましい。前記化合物は、重合性基を2種以上含んでいてもよく、その場合は、ラジカル重合性基とカチオン重合性基等、重合反応機構が異なる重合性基をそれぞれ有していてもよいし、同一の重合性基を有していてもよい。

[0042] S<sup>1</sup>及びS<sup>2</sup>はそれぞれ、-O-、-CO-、-NR<sup>6</sup>-、アルキレン基、又はアリーレン基を含むことが好ましく、-O-、-CO-、-NR<sup>6</sup>-、アルキレン基を含んでいることが特に好ましく、-O-、-CO-、アルキレン基

を含んでいることがより更に好ましい。S<sup>1</sup>およびS<sup>2</sup>がアルキレン基を含む場合、アルキレン基の炭素数は好ましくは1~10、より好ましくは1~8、特に好ましくは1~6である。特に好ましいアルキレン基の具体例には、メチレン、エチレン、トリメチレン、テトラブチレン、ヘキサメチレン基が含まれる。S<sup>1</sup>およびS<sup>2</sup>が、アリーレン基を含む場合、アリーレン基の炭素数は、好ましくは6~24、より好ましくは6~18、特に好ましくは6~12である。特に好ましいアリーレン基の具体例として、フェニレン、ナフタレン基等が挙げられる。S<sup>1</sup>およびS<sup>2</sup>が、アルキレン基とアリーレン基を組み合わせて得られる2価の連結基（即ちアラルキレン基）を含む場合、アラルキレン基の炭素数は、好ましくは7~34、より好ましくは7~26、特に好ましくは7~16である。特に好ましいアラルキレン基の具体例として、フェニレンメチレン基、フェニレンエチレン基、メチレンフェニレン基等が挙げられる。S<sup>1</sup>およびS<sup>2</sup>として挙げられた基は、適当な置換基を有していてもよい。

[0043] 前記式中、mは2~3の整数であることが好ましい。

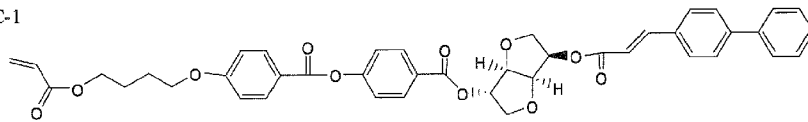
前記式中、n<sub>1</sub>及びn<sub>2</sub>はそれぞれ0~2の整数であることが好ましい。

[0044] 以下に、前記一般式(1a)又は(1b)で表される化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

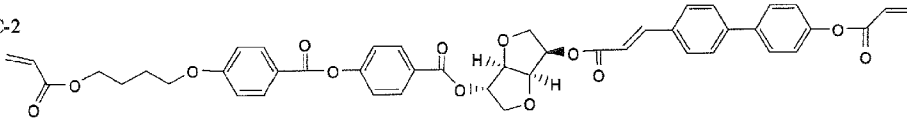
[0045]

[化8]

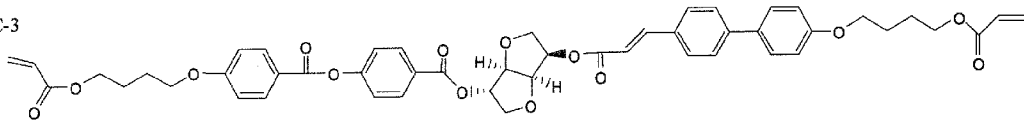
C-1



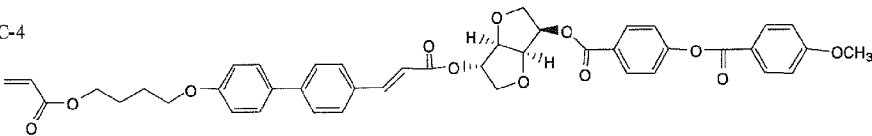
C-2



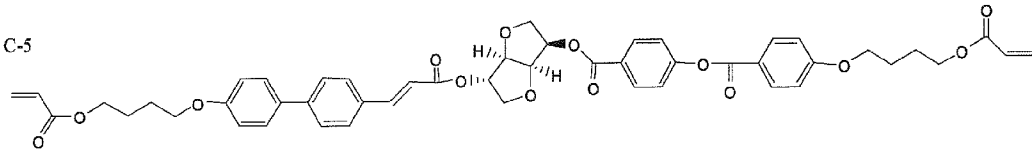
C-3



C-4

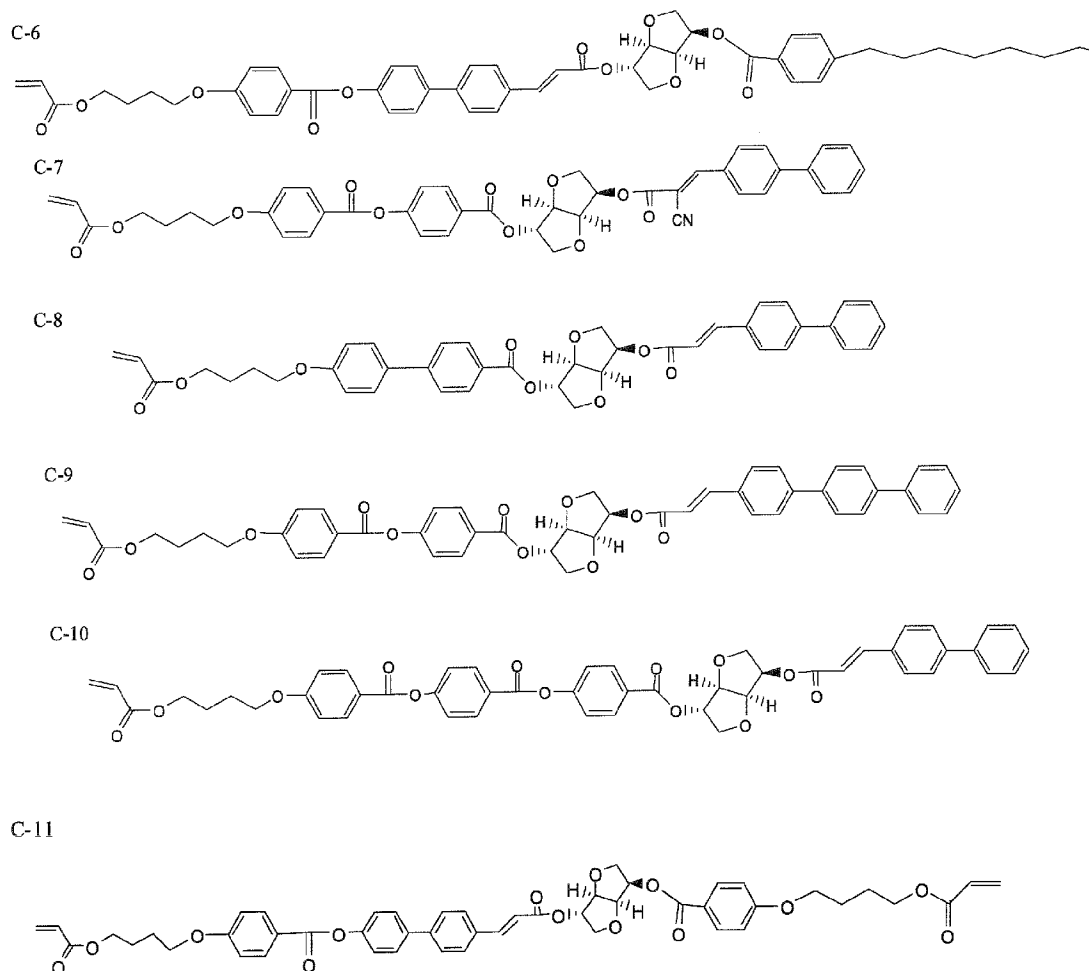


C-5



[0046]

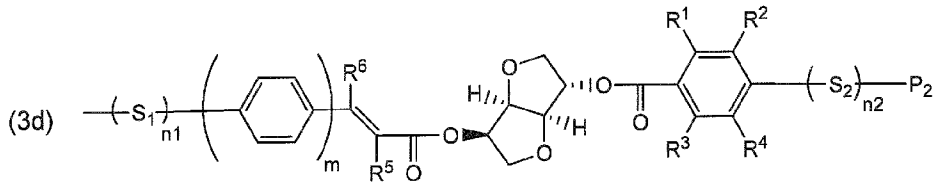
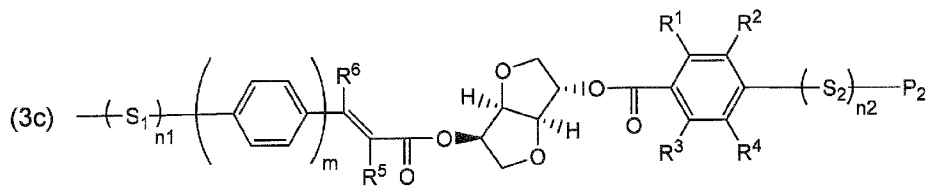
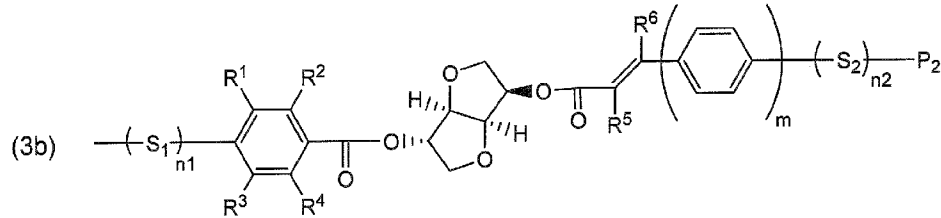
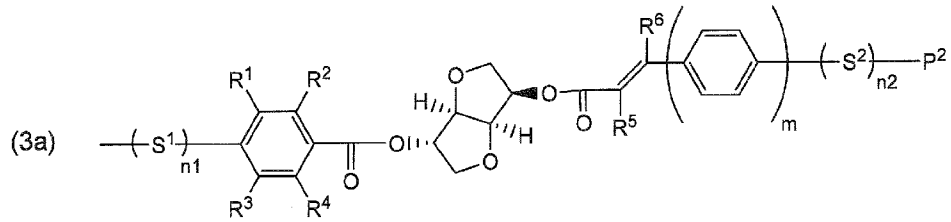
## [化9]



[0047] 本発明に用いられる光学活性化合物は、ポリマーであってもよい。その一例として、側鎖に下記一般式（3 a）～（3 d）で表される部分構造を有する繰り返し単位を少なくとも1種有するポリマーが挙げられる。

[0048]

[化10]



[0049] 前記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^5$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し；

$R^5$ 及び $R^6$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、又はCN基を表し；

$P^1$ 及び $P^2$ はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の、アルキル基又はアリール基を表し；

$S^1$ 及び $S^2$ はそれぞれ独立に、2価の連結基を表し；

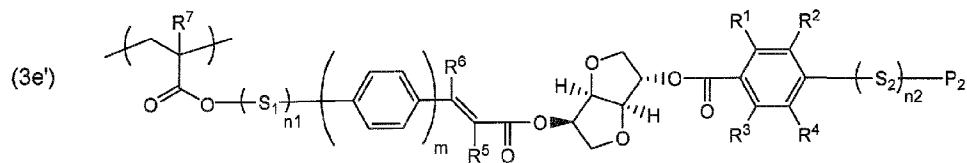
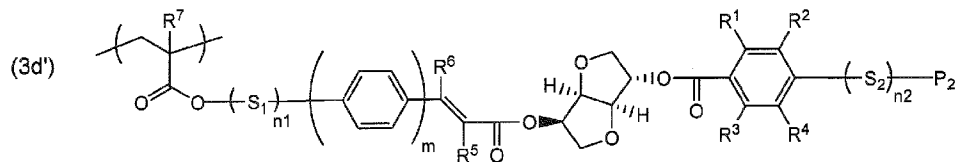
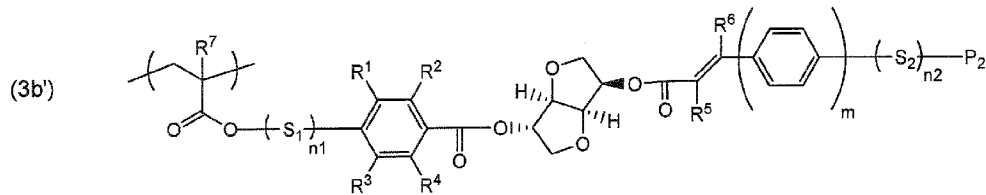
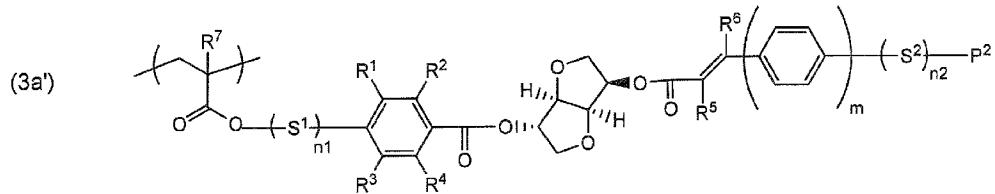
$m$ は2～4の整数を表し、 $n_1$ 及び $n_2$ はそれぞれ0～4の整数を表す。

これらの具体例、及び好ましい範囲については、上記式(1a)及び(1b)中のそれぞれの具体例及び好ましい範囲と同様である。

[0050] 前記側鎖が結合している、ポリマーの主鎖の一部又は全部を構成する基については、特に制限はない。選択するモノマーの種類によって決定される。

前記繰り返し単位の例には、前記一般式(3a)～(3d)で表される部分構造をエステル部に有する(メタ)アクリレート類から誘導される下記一般式(3a')～(3d')で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0051] [化11]



[0052] 式中、式(3a)～(3d)中と同一の記号についてはそれぞれ同義であり、R<sup>7</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。

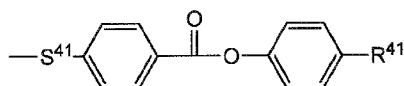
[0053] また、本発明には、前記式(3a)～(3d)で表される部分構造を側鎖に有する繰り返し単位とともに、メソゲン構造を側鎖に有する繰り返し単位を有するポリマーを用いることができる。メソゲン構造を側鎖に有する繰り返し単位を有するポリマーを用いることにより、別途、液晶性化合物を用いなくても、所望の光学異方性膜を作製できる場合がある。ここで、「メソゲン」とは、液晶の基本骨格をいい、通常、液晶分子は硬い(rigid)部分構造と1以上の柔軟な(flexible)部分構造とからなる。この硬い部分構造が分子を配向させ、一方、柔軟な部分構造は液晶に流動性を与える。この硬い部



分構造であって、液晶に不可欠な部分構造を「メソゲン」という。一例としては、下記式（４）で表されるメソゲン構造が挙げられる。前記光学活性化化合物として、下記式（４）で表される部分構造の少なくとも１種を側鎖中に有する繰り返し単位をさらに有するポリマーを用いることができる。

[0054] [化12]

(4)



[0055] 式中、 $S^{41}$ は、２価の連結基を表し； $R^{41}$ は水素原子又は置換基を表す。

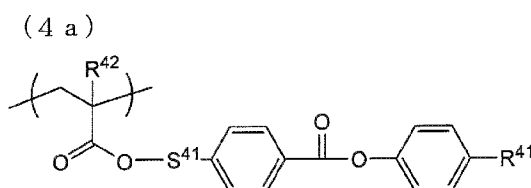
[0056]  $S^{41}$ で表される２価の連結基としては、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^6-$ 、アルキレン基、又はアリーレン基を含むことが好ましく、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^6-$ 、アルキレン基を含んでいることが特に好ましく、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、アルキレン基を含んでいることがより更に好ましい。 $S^{41}$ がアルキレン基を含む場合、アルキレン基の炭素数は好ましくは１～１０、より好ましくは１～８、特に好ましくは１～６である。特に好ましいアルキレン基の具体例には、メチレン、エチレン、トリメチレン、テトラブチレン、ヘキサメチレン基が含まれる。 $S^{41}$ が、アリーレン基を含む場合、アリーレン基の炭素数は、好ましくは６～２４、より好ましくは６～１８、特に好ましくは６～１２である。特に好ましいアリーレン基の具体例として、フェニレン、ナフタレン基等が挙げられる。 $S^1$ および $S^2$ が、アルキレン基とアリーレン基を組み合わせ得られる２価の連結基（即ちアラルキレン基）を含む場合、アラルキレン基の炭素数は、好ましくは７～３４、より好ましくは７～２６、特に好ましくは７～１６である。特に好ましいアラルキレン基の具体例として、フェニレンメチレン基、フェニレンエチレン基、メチレンフェニレン基等が挙げられる。 $S^{41}$ として挙げられた基は、適当な置換基を有していてもよい。

[0057]  $R^{41}$ が表す置換基については特に制限はない。 $R^1$ 等が表す置換基の例と同様であり。その好ましい例には、ハロゲン原子、シアノ基、 $C_1\sim C_8$ の置換もしくは無置換のアルキル基、及び $C_1\sim C_8$ の置換もしくは無置換のアルコキシ基

等が含まれる。また、 $R^{41}$ は、末端に重合性基を有していてもよく、重合性基の例は、 $P^1$ 等の重合性基の例と同様である。

[0058] 前記式(4)で表される部分構造の側鎖が結合している、ポリマーの主鎖の一部又は全部を構成する基については、特に制限はない。選択するモノマーの種類によって決定される。前記繰り返し単位の例には、上記一般式(4)の側鎖をエステル部に有する(メタ)アクリレート類から誘導される下記一般式(4a)で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0059] [化13]



[0060] 式中、式(4)中と同一の記号についてはそれぞれ同義であり、 $R^{42}$ は、水素原子又はメチル基を表す。

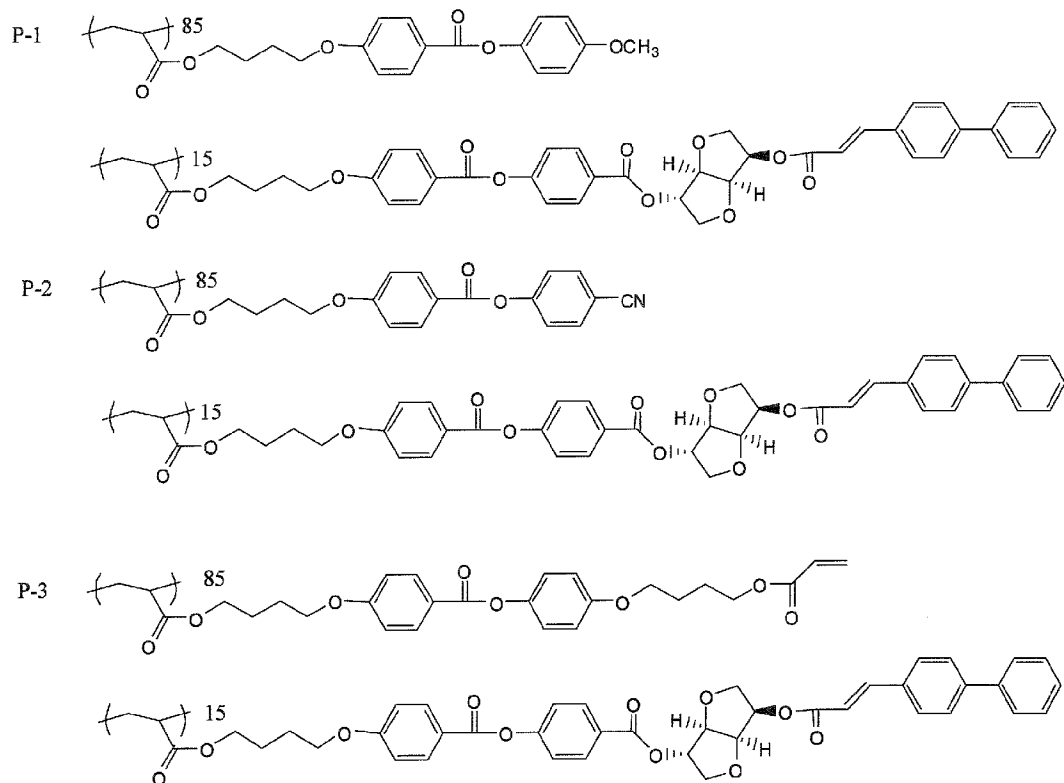
[0061] 前記光学活性化合物が、前記一般式(3a)～(3d)のいずれかで表される部分構造の少なくとも1種を側鎖中に有する繰り返し単位(以下、「繰り返し単位A」という場合がある)の少なくとも1種と、上記式(4)で表される部分構造の少なくとも1種を側鎖中に有する繰り返し単位(以下、「繰り返し単位B」という場合がある)を有するポリマーである態様では、繰り返し単位Aと繰り返し単位Bとの割合については特に制限はない。繰り返し単位Aが5質量%～40質量%であり、繰り返し単位Bが60質量%～95質量%であるのが好ましく、繰り返し単位Aが10質量%～30質量%であり、繰り返し単位Bが70質量%～90質量%であるのがより好ましい。また、ポリマーの分子量についても特に制限はなく、一般的に高分子として認識される分子量10000以上の範囲であるのは勿論のこと、分子量が1000以上10000未満の準高分子として認識される範囲、及び重合度が2～20程度のオリゴマーとして認識される範囲も含むものとする(岩波理化学辞典、第3版増補版、玉虫文一ら編集、449頁、岩波書店、1982

）。即ち、本明細書で「高分子」及び「重合体」というときは、分子量が1000以上で、かつ重合度が20以上であるものを意味するものとする。前記重合体は、質量平均分子量は1,000~1,000,000であることが好ましく、1,000~500,000であることが特に好ましく、5,000~100,000であることがより更に好ましい。

前記質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて、ポリスチレン（PS）換算の値として測定できる。

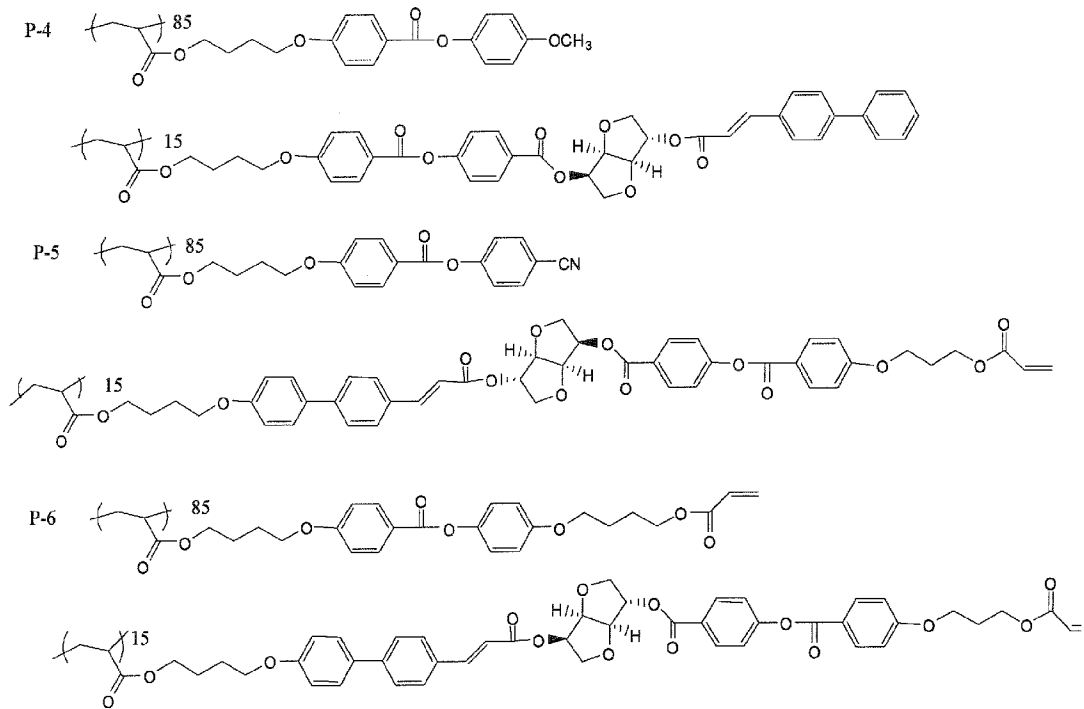
[0062] 本発明に、光学活性化合物として利用可能なポリマーの例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

[0063] [化14]



[0064]

## [化15]



[0065] 前記ポリマーは、種々の方法で製造することができる。例えば、ビニル基を利用したカチオン重合やラジカル重合、又は、アニオン重合などの重合方法を用いることができ、これらの中ではラジカル重合が汎用に利用でき、特に好ましい。ラジカル重合の重合開始剤としては、ラジカル熱重合開始剤やラジカル光重合開始剤などの公知の化合物を使用することができるが、特に、ラジカル熱重合開始剤を使用することが好ましい。ここで、ラジカル熱重合開始剤は、分解温度以上に加熱することにより、ラジカルを発生させる化合物である。

このようなラジカル熱重合開始剤としては、例えば、ジアシルパーオキシド（例えばアセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等）；ケトンパーオキシド（例えばメチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等）；ヒドロパーオキシド（例えば過酸化水素、*tert*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等）；ジアルキルパーオキシド（例えばジ-*tert*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド等）；パー

オキシエステル類（例えば *tert*-ブチルパーオキシアセテート、*tert*-ブチルパーオキシピバレート等）；アゾ系化合物（例えばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等）；過硫酸塩類（例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等）、などが挙げられる。このようなラジカル熱重合開始剤は、一種を単独で使用することもできるし、あるいは二種以上を組み合わせることもできる。

[0066] 前記ラジカル重合方法は、特に制限されるものではなく、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法などを行うことができる。典型的なラジカル重合方法である溶液重合については、更に具体的に説明する。他の重合方法についても概要は同等であり、その詳細は例えば「高分子化学実験法」高分子学会編（東京化学同人、1981年）などに記載されている。

[0067] 前記溶液重合を行うためには有機溶媒を使用する。これらの有機溶媒は本発明の目的、効果を損なわない範囲で任意に選択可能である。これらの有機溶媒は通常、大気圧下での沸点が50～200℃の範囲内の値を有する有機化合物であり、各構成成分を均一に溶解させる有機溶媒が好ましい。好ましい有機溶媒の例を示すと、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類；ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のエステル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン、などが挙げられる。なお、これらの有機溶媒は、一種単独又は二種以上を組み合わせることもできる。更に、モノマーや生成するポリマーの溶解性の観点から上記有機溶媒に水を併用した水混合有機溶媒も適用可能である。

[0068] また、溶液重合条件も特に制限されるものではないが、例えば、50℃～200℃の温度範囲内で10分間～30時間加熱することが好ましい。更に、発生したラジカルが失活しないように、溶液重合中はもちろんのこと、溶

液重合開始前にも不活性ガスパージを行うことが好ましい。不活性ガスとしては通常窒素ガスが好適に用いられる。

[0069] 前記重合体を好ましい分子量範囲で得るためには、連鎖移動剤を用いたラジカル重合法を利用するのが有効である。上記連鎖移動剤としては、メルカプタン類（例えばオクチルメルカプタン、デシルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン、オクタデシルメルカプタン、チオフェノール、*p*-ニルチオフェノール等）；ポリハロゲン化アルキル（例えば四塩化炭素、クロロホルム、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 1-トリブロモオクタン等）；低活性モノマー類（例えば $\alpha$ -メチルステレン、 $\alpha$ -メチルステレンダイマー等）のいずれも用いることができるが、好ましくは炭素数4~16のメルカプタン類である。これらの連鎖移動剤の使用量は、連鎖移動剤の活性やモノマーの組み合わせ、重合条件などにより著しく影響され、精密な制御が必要であるが、通常は使用するモノマーの全モル数に対して0.01mol%~50mol%程度であり、好ましくは0.05mol%~30mol%、特に好ましくは0.08mol%~25mol%である。これらの連鎖移動剤は、重合過程において重合度を制御すべき対象のモノマーと同時に系内に存在させればよく、その添加方法については特に問わない。モノマーに溶解して添加してもよいし、モノマーと別途に添加することも可能である。

[0070] 1. -2 液晶性化合物

本発明の光学異方性膜の作製には液晶組成物を利用する。該液晶組成物の一例は、前記光学活性化合物の少なくとも1種と、液晶性化合物の少なくとも1種とを含有する組成物である。一般的に、液晶性化合物はその形状から、棒状タイプと円盤状タイプに分類できる。更にそれぞれ低分子と高分子タイプがある。高分子とは一般に重合度が100以上のものを指す（高分子物理・相転移ダイナミクス，土井 正男 著，2頁，岩波書店，1992）。本態様では、いずれの液晶性化合物を用いることもできるが、棒状液晶性化合物を用いるのが好ましい。

[0071] なお、本発明に用いる液晶性化合物は、前記光学活性化合物の存在下で、コレステリック配向可能な液晶性化合物であればよく、液晶性化合物そのものが、光学活性体である必要はなく、アキラルな液晶性化合物を利用することができる。光学異方性膜の製造過程において、光学特性発現の制御が容易である等の観点から、本発明では、アキラルな液晶性化合物を利用することが好ましい。同様の観点から、本発明では、光異性化基や光2量基などの官能基を含まない液晶性化合物を利用することが好ましい。

[0072] 棒状液晶性化合物としては、例えばアゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類、アルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。以上のような低分子液晶性化合物だけではなく、高分子液晶性化合物も用いることができる。上記高分子液晶性化合物は、低分子の重合性基を有する棒状液晶性化合物が重合した高分子化合物である。特に好ましく用いられる上記低分子の重合性基を有する棒状液晶性化合物としては、下記一般式（I）で表される棒状液晶性化合物である。

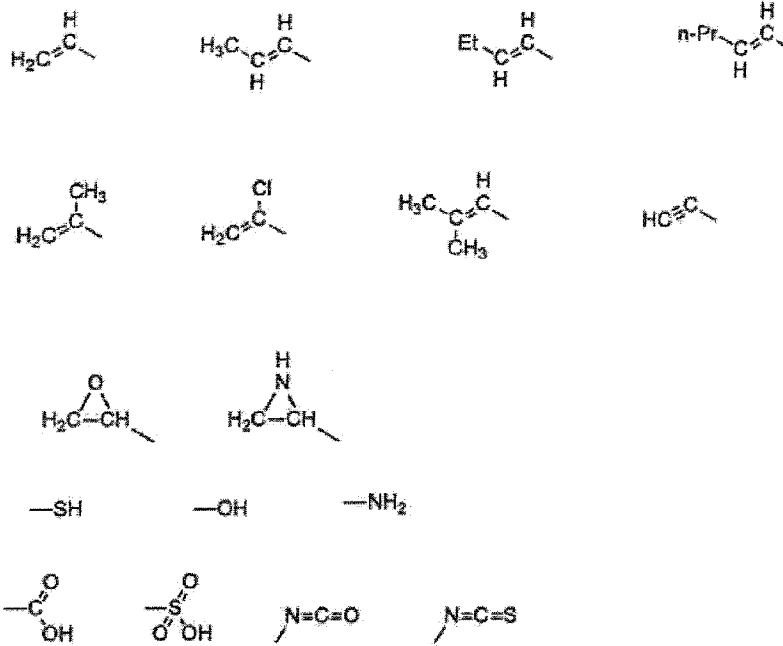
[0073] 一般式（I）： $Q^1-L^1-A^1-L^3-M-L^4-A^2-L^2-Q^2$

ただし、前記一般式（I）中、 $Q^1$ 及び $Q^2$ はそれぞれ独立に、反応性基であり、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 及び $L^4$ はそれぞれ独立に、単結合又は二価の連結基を表すが、 $L^3$ 及び $L^4$ の少なくとも一方は、 $-O-$ 又は $O-CO-O-$ が好ましい。 $A^1$ 及び $A^2$ はそれぞれ独立に、炭素原子数2～20のスペーサ基を表す。Mはメソゲン基を表す。

[0074] 以下に、上記一般式（I）で表される重合性基を有する棒状液晶性化合物について更に詳細に説明する。式中、 $Q^1$ 及び $Q^2$ は、それぞれ独立に、重合性基である。重合性基は付加重合反応又は縮合重合反応が可能な重合性基であることが好ましい。以下に重合性基の例を示す。

[0075]

[化16]

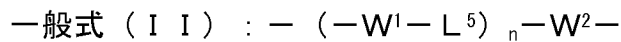


[0076] L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、及びL<sup>4</sup>で表される二価の連結基としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NR^2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-NR^2-$ 、 $-NR^2-CO-O-$ 、及び $NR^2-CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。上記R<sup>2</sup>は炭素原子数が1～7のアルキル基又は水素原子である。この場合、L<sup>3</sup>及びL<sup>4</sup>の少なくとも一方は、 $-O-$ 又は $O-CO-O-$ （カーボネート基）であることが好ましい。前記式（I）中、Q<sup>1</sup>-L<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>-L<sup>2</sup>は、 $CH_2=CH-CO-O-$ 、 $CH_2=C(CH_3)-CO-O-$ 及び $CH_2=C(Cl)-CO-O-CO-O-$ が好ましく、 $CH_2=CH-CO-O-$ が最も好ましい。

[0077] A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、炭素原子数2～20を有するスペーサ基を表す。炭素原子数2～12の脂肪族基が好ましく、特にアルキレン基が好ましい。スペーサ基は鎖状であることが好ましく、隣接していない酸素原子、又は硫黄原子を含んでいてもよい。また、前記スペーサ基は、置換基を有していてもよく、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素）、シアノ基、メチル基、エチル基が置換していてもよい。



[0078] Mで表されるメソゲン基としては、すべての公知のメソゲン基が挙げられる。特に下記一般式 (I I) で表される基が好ましい。



ただし、前記一般式 (I I) 中、 $W^1$  及び  $W^2$  は各々独立して、二価の環状脂肪族基、二価の芳香族基又は二価のヘテロ環基を表し、 $L^5$  は単結合又は連結基を表し、連結基の具体例としては、前記式 (I) 中、 $L^1 \sim L^4$  で表される基の具体例、 $-CH_2-O-$ 、及び  $O-CH_2-$  が挙げられる。 $n$  は 1、2 又は 3 を表す。

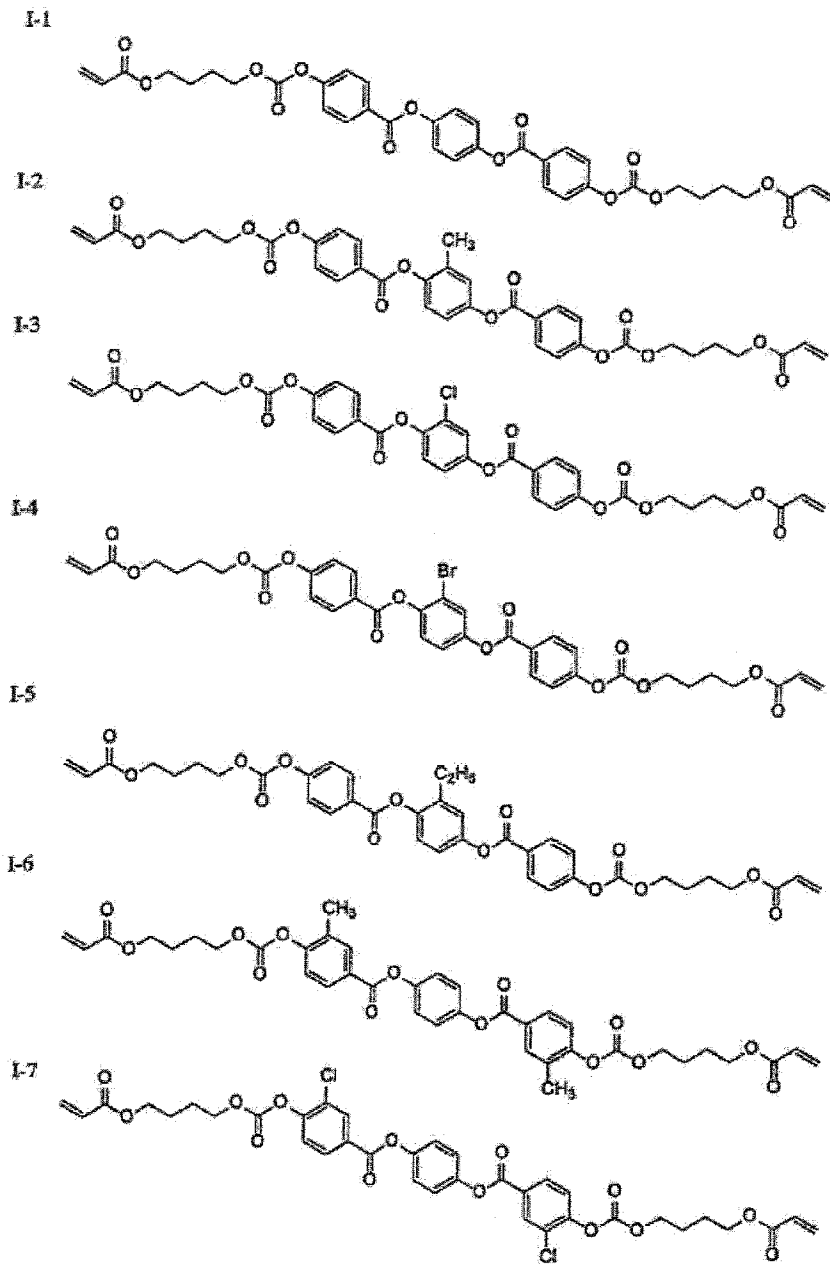
[0079]  $W^1$  及び  $W^2$  としては、例えば 1, 4-シクロヘキサンジイル、1, 4-フェニレン、ピリミジン-2, 5-ジイル、ピリジン-2, 5-ジイル、1, 3, 4-チアジアゾール-2, 5-ジイル、1, 3, 4-オキサジアゾール-2, 5-ジイル、ナフタレン-2, 6-ジイル、ナフタレン-1, 5-ジイル、チオフェン-2, 5-ジイル、ピリダジン-3, 6-ジイル、などが挙げられる。1, 4-シクロヘキサンジイルの場合、トランス体及びシス体の構造異性体があるが、どちらの異性体であってもよく、任意の割合の混合物でもよい。トランス体であることがより好ましい。 $W^1$  及び  $W^2$  は、それぞれ置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等）、シアノ基、炭素原子数 1~10 のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基等）、炭素原子数 1~10 のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基等）、炭素原子数 1~10 のアシル基（例えばホルミル基、アセチル基等）、炭素原子数 1~10 のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等）、炭素原子数 1~10 のアシルオキシ基（例えばアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等）、ニトロ基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、などが挙げられる。

[0080] 前記一般式 (I I) で表されるメソゲン基の基本骨格で好ましいものを、以下に例示する。これらに上記置換基が置換していてもよい。

[0081]

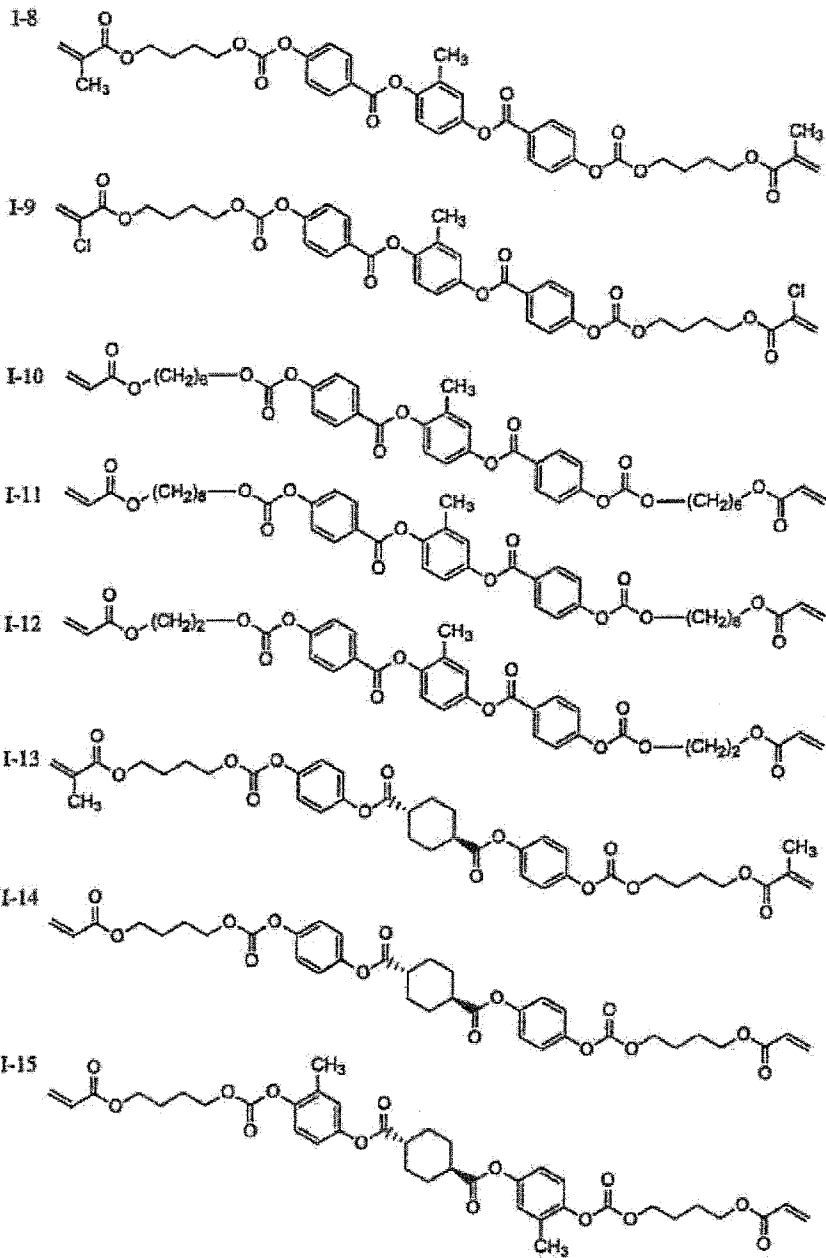


[化18]



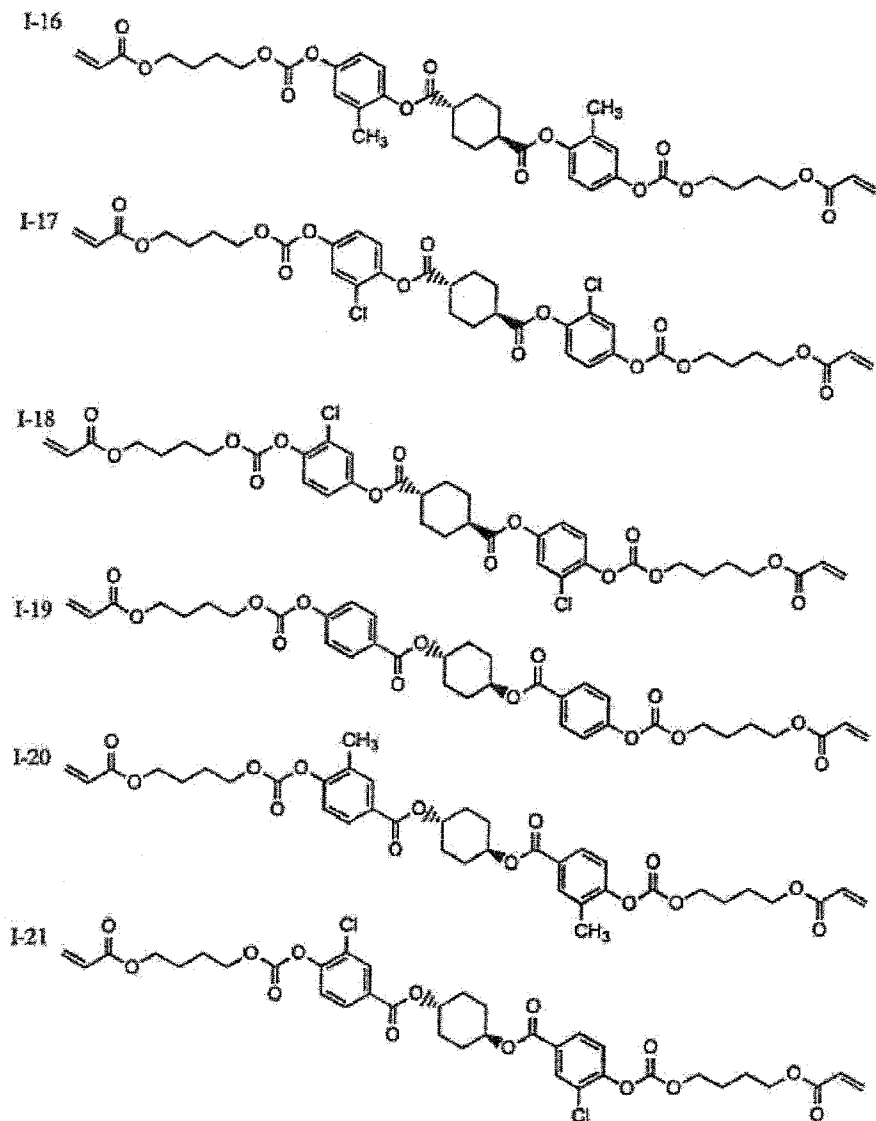
[0084]

[化19]



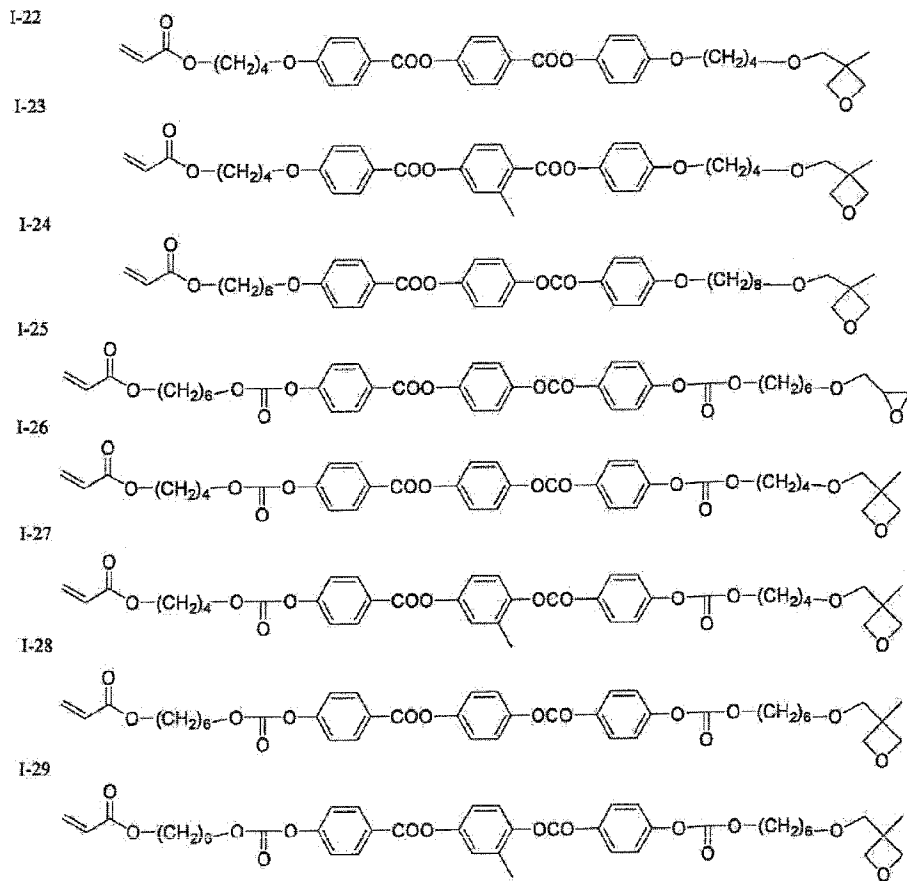
[0085]

[化20]



[0086]

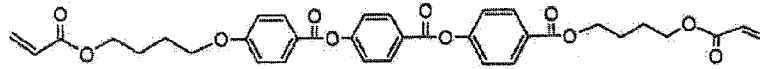
[化21]



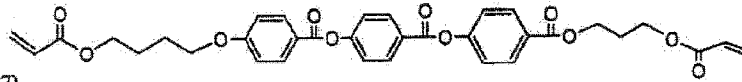
[0087]

[化22]

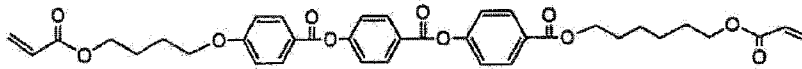
(II-25)



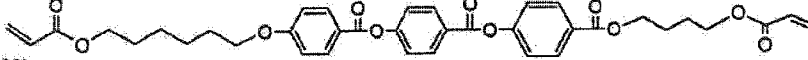
(II-26)



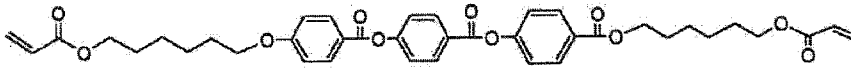
(II-27)



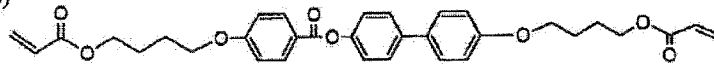
(II-28)



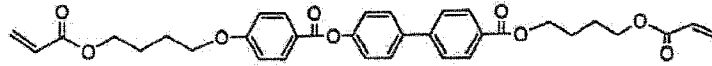
(II-29)



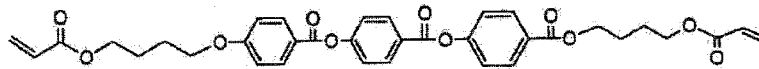
(II-30)



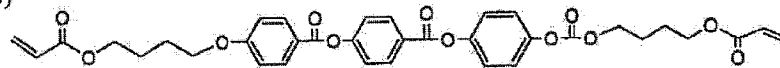
(II-31)



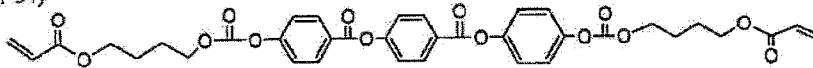
(II-32)



(II-33)

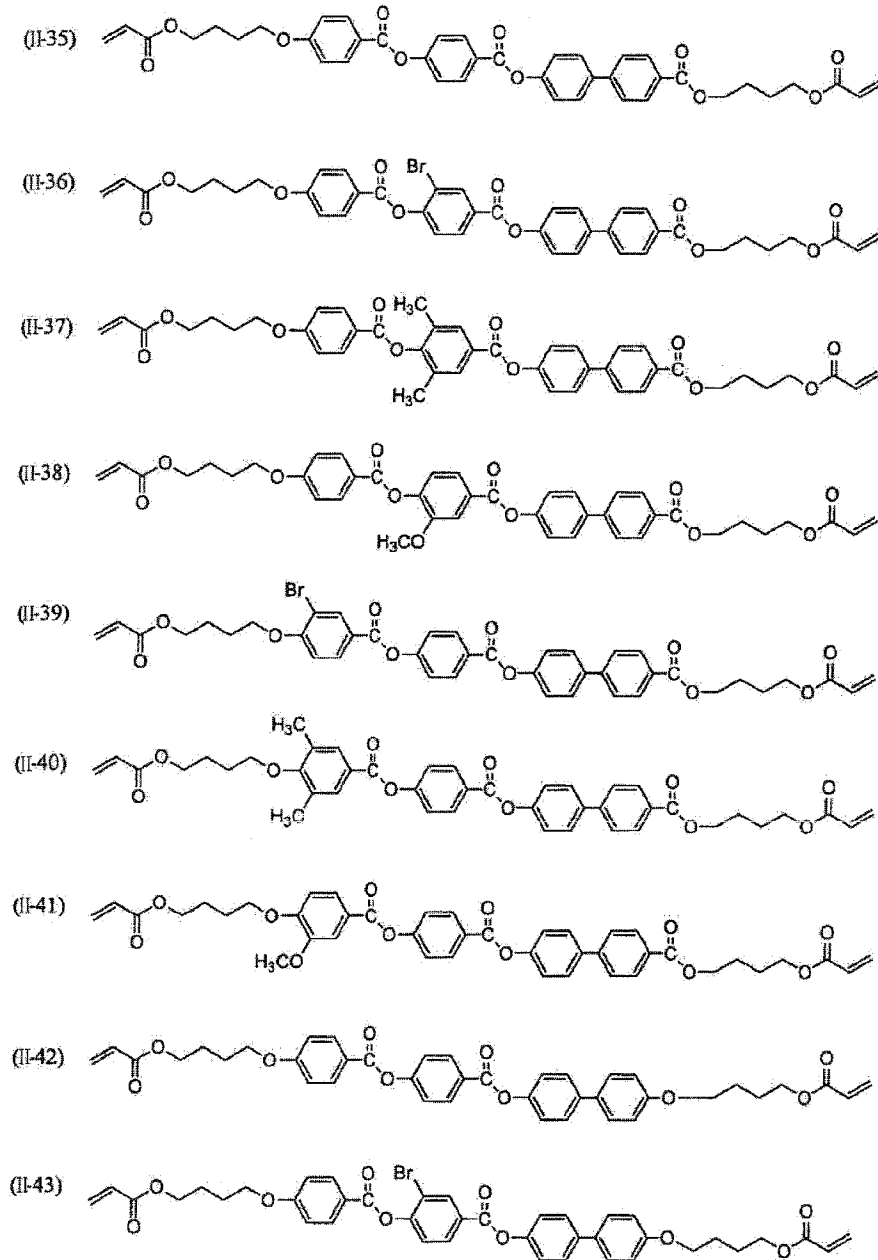


(II-34)



[0088]

[化23]



## [0089] 1. - 3 液晶組成物の調製

本発明の光学異方性膜の形成に用いられる液晶組成物中、上記特性を満足する光学活性化合物の含有量は、組成物の全質量（塗布液等、溶媒を含む態様では、溶媒を除いた固形分の全質量）中、5～40質量%であるのが好ましく、10～30質量%であるのがより好ましい。2種以上利用する場合は、合計が前記範囲であるのが好ましい。また、液晶性化合物を含有する態様



では、液晶性化合物は、組成物の全質量中、60～95質量%であることが好ましく、70～90質量%であることがより好ましい。

[0090] また、光学活性な部分構造を側鎖に有する繰り返し単位と、メソゲン構造を側鎖に有する繰り返し単位とを有するポリマーを、光学活性化合物として利用する態様では、上記した通り、液晶性化合物を別途用いなくてもよい。従って、本態様では、前記ポリマーは、上記光学活性化合物及び液晶性化合物の好ましい含有量の合計となり、具体的には、50～99質量%であるのが好ましく、70～99質量%であることがより好ましい。勿論、当該ポリマーと液晶性化合物を併用してもよい。

[0091] また、前記液晶組成物が、前記光学活性化合物とともにアキラルな液晶性化合物を含有する態様では、前記光学活性化合物の前記アキラルな液晶性化合物に対する割合が、10～30質量%であることが好ましい。前記光学活性化合物のアキラルな液晶性化合物に対する割合が、10質量%以下であると、反射波長が可視域となってしまう、光学異方性膜が着色する場合がある。また、前記光学活性化合物のアキラルな液晶性化合物に対する割合が、30質量%を超えると、コレステリック配向状態とならない場合がある。

[0092] 1. -3-1 添加剤

前記液晶組成物は、添加剤を含有していてもよい。

配向剤：

前記組成物は、光学活性化合物として用いるポリマー中のメソゲン構造の配向性、所望により添加される液晶性化合物の配向性の改善のために、配向剤を含有していてもよい。例えば、国際公開WO2006/104252、第35～36頁に記載の式(1)～(3)で表される化合物の少なくとも一種を含有させることで、液晶化合物を実質的に水平配向させることができ、光学活性化合物と併用することにより、安定なコレステリック配向を得ることができる。

[0093] 配向剤の添加量は、前記液晶組成物の全質量（塗布液等、溶媒を含む態様では、溶媒を除いた固形分の全質量）の0.01質量%～20質量%が好ま

しく、0.01質量%～10質量%がより好ましく、0.02質量%～1質量%が特に好ましい。なお、配向剤は、単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0094] 重合開始剤：

本発明に用いる液晶組成物は、硬化性であることが好ましく、そのためには、前記光学活性化合物、及び所望により添加される液晶性化合物等の成分のいずれか少なくとも1種が、重合性基を有していればよい。重合反応を迅速に行い、十分な硬度の硬化膜を得るためには、前記液晶組成物は、重合開始剤を含有していることが好ましい。重合開始剤は、進行させる重合反応に応じて、選択される。利用可能な重合反応は、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応のいずれでもよいが、光重合反応がより好ましい。光重合開始剤の例には、 $\alpha$ -カルボニル化合物（米国特許第2367661号、同2367670号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許第2448828号明細書記載）、 $\alpha$ -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許第2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許第3046127号、同2951758号の各明細書記載）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許第3549367号明細書記載）、アクリジン及びフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報、米国特許第4239850号明細書記載）及びオキサジアゾール化合物（米国特許第4212970号明細書記載）が含まれる。

[0095] 前記光重合開始剤の使用量は、前記液晶組成物中、固形分として0.01質量%～20質量%であることが好ましく、0.5質量%～5質量%であることが更に好ましい。

本発明の光学異方性膜の作製に用いられる液晶組成物は二色性重合開始剤を含まないことが好ましい。

[0096] 1. - 3 - 2 溶媒

本発明の光学異方性膜を形成するのに用いる組成物は、塗布液として調製

することが好ましい。塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。該有機溶媒としては、アミド（例えばN，N-ジメチルホルムアミド）；スルホキシド（例えばジメチルスルホキシド）；ヘテロ環化合物（例えばピリジン）；炭化水素（例えばベンゼン、ヘキサン）；アルキルハライド（例えばクロロホルム、ジクロロメタン）；エステル（例えば酢酸メチル、酢酸ブチル）；ケトン（例えばアセトン、メチルエチルケトン）；エーテル（例えばテトラヒドロフラン、1，2-ジメトキシエタン）；1，4-ブタンジオールジアセテートなどが含まれる。これらの中でも、アルキルハライド及びケトンが特に好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

[0097] 塗布液として調製された液晶組成物で使用されている溶媒の沸点が $T_{NI}$ 以上の場合のみならず、該溶媒の沸点が $T_{NI}$ より低く溶媒の除去（乾燥）に $T_{NI}$ 以上での加熱を必要としない場合でも、偏光照射前に $T_{NI}$ より高温の $T_1$ での加熱を行ってもよい。 $T_1$ での加熱により製造される光学異方性膜に面内位相差を効率的に与えることができるからである。

## [0098] 2. 光学異方性膜の製造方法

本発明の光学異方性膜は、光により振れ力が変化する光学活性化合物を含む液晶組成物を表面に塗布し、コレステリック配向させた後、偏光を照射することにより形成することができる。

液晶組成物はコレステリック配向させる際、基板又は膜の作製後に剥離可能な仮支持体等の表面に塗布されていけばよい。

前記組成物の表面への塗布は、従来公知の種々の方法で行うことができる。後述する様に、本発明の光学異方性膜を液晶セル内に配置して、各画素に対応する領域ごとに形成する場合は、インクジェット方式を利用して、表面に塗布することが好ましい。

[0099] 前記組成物を表面に塗布した後、塗膜を乾燥すると、溶媒の蒸発とともに、光学活性化合物の振れ力により、例えば、併存するアキラルな液晶性化合物の分子がコレステリック配向する。所望により、液晶相温度範囲で1～5

分間加熱熟成してもよい。

- [0100] また、コレステリック配向させてコレステリック相を形成する際に、前記液晶組成物を  $T_1$  の温度で加熱することも好ましい。すなわち、偏光照射の前に  $T_1$  の温度で加熱することも好ましい。さらに、 $T_1$  の温度で加熱後かつ偏光照射の前に  $T_2$  の温度とし、 $T_2$  の温度のまま偏光照射を行うことが好ましい。なお、 $T_1$  および  $T_2$  はそれぞれ下記の式 (X I) および (X I I) を満たす：

$$T_{NI} < T_1 < 150 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{X I})$$

$$T_{CN} < T_2 < T_{NI} \quad (\text{X I I})$$

式中、 $T_{NI}$  は前記液晶組成物がコレステリック相から等方相へと相転移するときの温度であり、 $T_{CN}$  は前記液晶組成物が結晶相からコレステリック相へと相転移するときの温度である。

- [0101] 特定の理論に拘泥するものではないが、コレステリック相形成の際に  $T_{NI}$  よりも高い温度に液晶組成物を保持することによって、液晶性組成物における光学異方性材料の配向がランダムとなり、その後液晶相形成温度 ( $T_{CN}$  から  $T_{NI}$  の温度) となった際に、面内位相差の発現が望ましい形態で生じると考えられる。また、 $T_1$  は化合物の安定性のために  $150 \text{ } ^\circ\text{C}$  より低く設定されることが好ましい。

- [0102] これら  $T_{NI}$  及び、 $T_{CN}$  としては、製造材料に用いる液晶組成物に既知の値があればそれらの値を用いてもよいが、上記の工程前にそれぞれ測定を行って決定した値を用いてもよい。

$T_{NI}$  及び、 $T_{CN}$  の測定方法としては特に限定されないが、温度可変装置を備えたホットプレート上に、液晶性組成物を塗布したプレパラートを載せ、偏光顕微鏡を用いた直交ニコル下における観察を行い、結晶相から温度を上昇させ、それぞれ、複屈折があり、かつ流動性のない状態から、複屈折があり、かつ流動性のある状態へ転移する温度を  $T_{CN}$ 、複屈折があり、かつ、流動性のある状態から、複屈折が観察されなくなる状態へ転移する温度を  $T_{NI}$  とする方法を用いればよい

- [0103]  $T_1$  での保持時間は  $1 \sim 30$  分であればよく、 $2 \sim 10$  分であることが好ましい

。

$T_2$ は $T_{NI}-1\sim T_{NI}-40$  °Cであればよく、 $T_{NI}-10\sim T_{NI}-30$  °Cであることが好ましい。また、 $T_2$ での保持時間は1~30分であればよく、2~10分であることが好ましい。

[0104] コレステリック配向状態にある組成物に、偏光を照射することにより、コレステリック配向のねじれらせん構造を歪ませることができる。この歪みは、偏光照射によって、光学活性化合物の分子の中の光異性化基等が、照射された偏光の振動面に異性化基が存在している分子のみが異性化等して、異性化前の状態とは振れ力が異なる他の状態に変化することに由来すると考えられる。その状態の光学活性化合物分子の近傍のねじれらせん構造は、振れ力の変化により歪む。その結果、変形した振れ配向の光学異方性膜となり、該光学異方性膜は、均一なねじれらせん配向では得られない、面内異方性を示す。

[0105] 本発明の光学異方性膜を作製するために、照射される偏光の照度の強さやエネルギー量の大きさを変えることによって、面内異方性の大きさを調節することができる。これは、照射される偏光の照度の強さやエネルギー量の大きさによって、光学活性化合物分子の光異性化基等の異性化等の反応速度や到達反応率が異なるため、光学活性化合物の振れ力の変化の度合いも異なってくるためと考えられる。すなわち、その結果、コレステリック配向のねじれらせん構造の歪み度合いも異なり、光学異方性膜としての面内異方性の大きさも異なってくるためと考えられる。

なお、本発明の光学異方性膜は、照射される偏光と振動面が平行な方向に面内の遅相軸が存在する。

[0106] 偏光照射の照度は $10\sim 1000$  mW/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、 $20\sim 500$  mW/cm<sup>2</sup>であることがより好ましく、 $50\sim 350$  mW/cm<sup>2</sup>であることが更に好ましい。照射エネルギーは、 $20$  mJ/cm<sup>2</sup>~ $10$  J/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、 $100\sim 800$  mJ/cm<sup>2</sup>であることが更に好ましい。照射波長としては $300\sim 450$  nmにピークを有することが好まし

く、350～400 nmにピークを有することが更に好ましい。

[0107] 偏光照射後に加熱すると、配向が熟成されて、より大きな面内レターレーションを得ることができる。

前記加熱温度は50℃～250℃であることが好ましく、50℃～200℃がより好ましく、70℃～170℃が更に好ましい。

[0108] 本発明の方法では、偏光を照射する工程の前に、非偏光を照射する工程を含まないことが好ましい。非偏光を照射する工程を含まないことにより、面内位相差を十分に発現させることができる。なお、偏光を照射した後に、耐熱性の改善のために、さらに光照射を実施するのが好ましい。偏光照射を実施した後の、耐熱性改善のための光照射は、偏光照射であっても、非偏光照射であってもよい。硬化のための照度は20～1000 mW/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、50～500 mW/cm<sup>2</sup>であることがより好ましく、100～350 mW/cm<sup>2</sup>であることが更に好ましい。光照射エネルギーは、20 mJ/cm<sup>2</sup>～10 J/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、100～800 mJ/cm<sup>2</sup>であることが更に好ましい。照射波長としては偏光照射の場合は300 nm～450 nmにピークを有することが好ましく、350 nm～400 nmにピークを有することが更に好ましい。非偏光照射の場合は200 nm～450 nmにピークを有することが好ましく、250 nm～400 nmにピークを有することが更に好ましい。

[0109] 本発明の光学異方性膜の厚さは、0.1 μm～20 μmであることが好ましく、0.5 μm～10 μmであることが更に好ましい。

[0110] 3. 光学異方性膜の光学特性

本発明の光学異方性膜は、面内レターレーションR<sub>e</sub>が発現しているので、例えば二軸性フィルムに要求される特性を満足し得る。

本発明の光学異方性膜は、二軸性を有するため、特にVAモードの液晶表示装置の光学補償に用いるのに適する。二軸性フィルムは、一般的には、 $n_x$ 、 $n_y$ 及び $n_z$ が全て異なるものと理解されている。一例としては、 $n_x > n_y > n_z$ を満足する光学特性を示すものが挙げられる。本発明の光学異

方性膜は、 $R_e(550)$ が20~300nm程度であり、 $N_z$ 値（ただし、 $N_z = R_{th}(550) / R_e(550) + 0.5$ ）が、1.1~7.0程度の特徴を示す二軸性フィルムとして機能し得る。即ち、本発明の光学異方性膜は、従来用いられている二軸性フィルムの代替として、液晶表示装置の光学補償に利用することができ、特にVAモードの液晶表示装置の光学補償に用いるのに適する。本発明の光学異方性膜を二軸性フィルムとして（例えば、VAモードの液晶表示装置の光学補償に）利用する場合は、 $N_z$ は、1.5~8.0であるのが好ましく、2.0~7.0であるのが好ましい。

[0111] また、波長550nmにおける面内レターデーション $R_e(550)$ は、20nm~300nmであることが好ましく、20nm~200nmがより好ましく、20nm~100nmがより更に好ましい。なお、 $R_e$ は、値が大きい方が、二軸性が高いことを表すパラメーターである。一方、 $N_z$ ファクターは値が小さい方が二軸性が高いことを表すパラメーターである。VAの補償に必要な二軸性光学異方性膜の $R_e$ は約50nmであり、適した $R_e$ と $N_z$ ファクターから外れると、視野角依存性などが低下することがある。

[0112] 本発明の光学異方性膜の一態様は、反射波長400nm未満、及び380~780nmの波長の光に対して実質的に透明であることを特徴とする光学異方性膜である。反射波長は、液晶材料の屈折率とらせんのピッチとの積であり、らせんのピッチは、光により振れ力が変化する光学活性化合物（カイラル剤として機能する）の添加量に反比例する。すなわち、光により振れ力が変化する光学活性化合物の添加量が少ないほど、らせんのピッチは大きい。液晶材料の屈折率に従って光学活性化合物の添加量を調整することにより、反射波長の値を決定することができる。

[0113] 光学異方性膜の反射波長を可視光領域の780nmよりも長くすると、液晶表示装置の光学補償の性能が損なわれる場合がある。また、光学異方性膜の反射波長が380~780nmの波長範囲にあると、液晶表示装置の光学補償の性能が損なわれるとともに、光学異方性膜が実質的に着色したようになり、透明性が損なわれる場合がある。

さらに、本発明の光学異方性膜を作製するためには偏光を照射するが、一般的に用いられるUV照射光に含まれる波長405nm付近の光、365nm付近の光、335nm付近の光を効率よく利用できることが好ましい。

これらを併せて考慮すると、光学異方性膜の反射波長は、400nm未満が好ましく、360nm未満がより好ましく、330nm未満が特に好ましい。

液晶材料の屈折率は一般的に1.5~1.6程度であるので、らせんのピッチは265nm未満が好ましく、240nm未満がより好ましく、220nm未満が特に好ましい。らせんのピッチの下限值としては特に限定はないが、80nm程度以上であればよい。らせんのピッチを短くするには、光学活性化合物の添加量を増やしていけばよいが、添加量が多すぎると、液晶化合物の配向性への影響が大きくなり過ぎてコレステリック配向状態がとれなくなるため、通常らせんのピッチは80nm程度以上となっていると考えられる。

#### [0114] 4. 光学異方性膜の用途

##### 4. -1 インセル光学異方性膜

本発明の光学異方性膜は、配向膜を必要とせずに、偏光を利用して、所望の光学特性を発現できるので、微細な領域ごとに形成するのに有利であり、特に、液晶セル内の各画素に対応した領域に形成するのに有利である。

液晶セル内に形成する態様では、前記光学異方性膜の光学特性は、R光、G光及びB光が入射した際の視野角補償に最適な光学特性にそれぞれ調整されているのが好ましい。即ち、カラーフィルタ層のR層に対応する領域に形成する光学異方性膜は、その光学特性が、R光が入射した際の視野角補償に対して最適に調整され、G層に対応する領域に形成する光学異方性膜の光学特性は、G光が入射した際の視野角補償に対して最適に調整され、かつB層に対応する領域に形成する光学異方性膜の光学特性は、B光が入射した際の視野角補償に対して最適に調整されているのが好ましい。光学異方性膜の光学特性は、例えば、光学活性化合物及び液晶性化合物の種類や、配向制御剤



の種類又はその添加量、膜厚、及び偏光照射条件（照射される偏光の照度の強さやエネルギー量の大きさ）のいずれかによって好ましい範囲に調整することができる。

また、光学異方性膜そのものをカラーフィルタとしても機能させてもよい。その場合は、光学異方性膜形成用の組成物中に、R色、G色及びB色それぞれの顔料等を添加する。

[0115] 本発明の光学異方性膜を、液晶セル基板の表面上に、各画素に対応する領域ごとに形成する方法の一例として、インクジェット方式を利用する方法が挙げられる。より具体的には、前記光学活性化合物を含有する流体を、ブラックマトリクスによって隔てられた領域内にインクジェット方式で塗布し、その後、偏光照射によって所望の光学特性を発現させた後、所望により加熱熟成して作製することができる。

[0116] 以下に、本発明の光学異方性膜を内部に有する液晶セルの作製方法の一例を、図1を参照して詳細に説明する。

ガラス等からなる透明基板11上に、例えば、ネガ型ブラックマトリクスレジスト材料を使用し、フォトリソ法を用いてドットパターンのブラックマトリクス12（隔壁）を形成し、隔壁12によって隔てられた複数の微細領域aを形成する（図1（a））。なお、ブラックマトリクス12の形成においては、ブラックマトリクスの形成材料及び形成プロセスについては特に限定はなく、レジスト材料によるフォトリソ法を利用する方法以外の方法であっても、ブラックマトリクスパターンが形成できれば問題ない。ブラックマトリクス12のパターンは、ドットパターンに限定されるものではなく、形成するカラーフィルタの配列については特に制限はなく、ドット配列、ストライプ配列、モザイク配列、デルタ配列等いずれであってもよい。

[0117] ブラックマトリクス12は、パターン形成後にF原子を含むガス（ $CF_4$ 等）でプラズマ処理され、その表面が撥インク化処理されるのが好ましい。ブラックマトリクス12の撥インク化処理は、上記プラズマ処理以外に、ブラックマトリクス材料中に撥インク剤を含有させてもよいし、ブラックマト

リックスを、ガラス基板 1 1 に対して撥インク性を示す材料から形成してもよい。

[0118] 次に、所望により撥インク化処理したブラックマトリクス 1 2 で隔てられた微細領域 a へ、前記光学活性化合物を含有する流体 1 3' を、インクジェット装置を用いて吐出して、微細領域 a 内に前記流体からなる層 (図 1 (b)) を形成する。前記溶液の吐出が完了した後、加熱熟成によりコレステリック配向させ、偏光照射することによって、ねじれらせん構造を歪ませて、面内異方性を発現し、光学異方性膜 1 3 を形成する (図 1 (c))。偏光照射前、偏光照射中、又は偏光照射後に所望により加熱してもよく、その場合は、加熱装置を使用してもよい。

[0119] このようにして形成された 1 層目の光学異方性膜 1 3 の上に、カラーフィルタ用インク液 1 4' によって 2 回目のインク吐出を行い (図 1 (d))、これを乾燥、及び所望により露光等して、2 層目のカラーフィルタ層 1 4 が形成される ((e))。

[0120] 光学異方性膜 1 3 及びカラーフィルタ層 1 4 を形成する際のインク等の射出条件については特に制限されないが、光学異方性膜形成用の流体やカラーフィルタ層形成用のインクの粘度が高い場合は、室温あるいは加熱下 (例えば、20°C~70°C) において、インク粘度を下げて射出することが射出安定性の点で好ましい。インク等の粘度変動は、そのまま液滴サイズ、液滴射出速度に大きく影響を与え、画質劣化を起こすため、インク等の温度を出来るだけ一定に保つことが好ましい。

[0121] 前記インクジェットヘッド (以下、単にヘッドともいう) は、特に制限されず、公知の種々のものを使用することができる。コンティニアスタイプ、ドットオンデマンドタイプが使用可能である。ドットオンデマンドタイプのうち、サーマルヘッドでは、吐出のため、特開平 9-323420 号公報に記載されているような稼動弁を持つタイプが好ましい。ピエゾヘッドでは、例えば、欧州特許 A 277, 703 号公報、欧州特許 A 278, 590 号公報などに記載されているヘッドを使うことができる。ヘッドは組成物の温度

が管理できるよう温調機能を持つものが好ましい。射出時の粘度は5～25 mPa・sとなるよう射出温度を設定し、粘度の変動幅が±5%以内になるよう組成物温度を制御することが好ましい。また、駆動周波数としては、1～500kHzで稼動することが好ましい。

[0122] なお、光学異方性膜13及びカラーフィルタ層14は、その形成順序が入れ替わっていてもよく、即ち、カラーフィルタ層14の上に光学異方性膜13が積層された構成であってもよい。かかる態様は、前記製造方法例において、光学異方性膜13を形成する工程とカラーフィルタ層14を形成する工程の順番を入れ替えることにより作製することができる。

また、カラーフィルタ形成用インクに前記光学活性化合物を混合して用いてもよい。

[0123] 光学異方性膜13は、同一種の溶液等の流体を用いて形成されていてもよいし、その上に形成されるカラーフィルタ層14の色相に応じて、それぞれ最適な光学異方性を発現するように、互いに異なる材料を含む及び／又は配合量が互いに異なる流体を用いて形成されていてもよい。光学異方性膜13の形成時において、カラーフィルタ層の色相に応じて異なる溶液等を用いる場合は、それぞれの溶液を全て吐出した後、同時に乾燥を行ってもよいし、1種ずつ吐出及び乾燥のプロセスを行ってもよい。また、カラーフィルタ層14の形成時においても、例えば、R層、G層、及びB層それぞれの形成用のインク液を全て吐出した後、同時に乾燥を行ってもよいし、1種ずつ吐出及び乾燥のプロセスを行ってもよい。また、カラーフィルタの色も、赤、緑、青の3色に限定される必要はなく、多原色のカラーフィルタであってもよい。

[0124] このようにして、第一の基板の各画素に相当する、ブラックマトリクス12で隔てられた領域毎に、光学異方性膜及びカラーフィルタ層を形成した後、この第1の基板と、第2の基板とを貼り合わせる。貼り合わせる前に、カラーフィルタ層14の上に、透明電極層及び／又は配向層を形成してもよい。例えば、特開平11-248921号公報、特許第3255107号公

報に記載のように、カラーフィルタを形成する着色樹脂組成物を重ねることで土台を形成し、その上に透明電極を形成し、更に必要に応じて分割配向用の突起を重ねることでスペーサを形成することが、コストダウンの観点で好ましい。

[0125] 第1の基板と第2の基板の対向面間の空壁に、液晶材料を注入して液晶層を形成して、液晶セルを作製することができる。第一の基板は、前記光学異方性膜とカラーフィルタ層が形成された面を内側にして、即ち、対向面にして配置するのが好ましい。その後、双方の基板の外側表面に、それぞれ偏光板、光学補償フィルム等を貼り付けて、液晶表示装置を作製することができる。

[0126] 前記製造方法の例では、光学異方性膜形成用の流体、及びカラーフィルタ層形成用のインク液を所定の位置に配置するにあたって、隔壁であるブラックマトリクスを形成した後、インクジェット方式を利用しているので、第一の基板上の所定の領域に正確に光学異方性膜及びカラーフィルタ層を形成することができる。従って、構造を複雑化することなく、少ない工程数で製造することができる。

[0127] なお、前記方法では、インクジェット法によるインク吐出を利用して、各微細領域に光学異方性膜及びカラーフィルタ層を形成する例を説明したが、インクジェット法以外の、例えば印刷法等を利用して形成してもよい。

[0128] 照射される偏光の照度の強さやエネルギー量の大きさにより光学異方性膜の面内異方性（面内レターデーション $R_e$ ）を調節する場合には、光学異方性膜の膜厚みは一定でも構わないので、スリットコート法、バーコート法等の塗布方式を利用して形成してもよい。この場合、均一膜厚の光学異方性膜を先に形成した後、ブラックマトリクスを形成し、ついでカラーフィルタ層を形成するという順番にすることにより、より少ない工程数で製造することができる。

[0129] 4. - 2 液晶セル

本発明は、基板と、その上に、本発明の光学異方性膜とを有する液晶セル

用基板にも関する。本発明の液晶セル用基板の一態様は、基板と、液晶セルの視野角補償のための本発明の光学異方性膜と、カラーフィルタ層とを有し、該光学異方性膜が、その下又は上に配置されたカラーフィルタ層の色相に応じて（例えば、R、G、Bの色ごとに）、液晶セルの視野角補償に最適な光学特性を有する液晶セル用基板である。基板の材料としては透明であれば特に限定はなく、例えば、金属性支持体、金属張り合わせ支持体、ガラス、セラミック、合成樹脂フィルム等を使用することができる。複屈折が小さいことが好ましく、ガラスや低複屈折性ポリマー等が好ましい。その他、前記基板の表面には、液晶材料に対して配向規制能を有する配向膜、及び透明電極層が形成されていてもよい。

[0130] 本発明の液晶セル用基板は、前記光学異方性膜が形成された側と反対側の表面（液晶表示装置内に組み込まれるときは、液晶セル外として配置される側の表面）に、更に第2の光学異方性膜を有していてもよい。第2の光学異方性膜は、液晶セル内に配置される本発明の光学異方性膜とともに、液晶セルの光学補償に寄与する。第二の光学異方性膜の光学特性は、用いられる液晶表示装置のモードによって好ましい範囲が異なる。例えば、VAモード用の液晶セル基板とする場合は、基板の内側表面に、本発明の光学異方性膜を配置し、基板外側表面に第2の光学異方性膜を配置してもよい。

[0131] 図2に本発明の液晶セル基板を有する液晶セルの一例の概略断面図を示す。

図2（a）に示す液晶セル用基板は、透明基板21上に、隔壁としてブラックマトリクス22が形成され、隔壁で隔てられた微細領域内にインクジェット方式により吐出して形成された、パターン状のカラーフィルタ層23及び光学異方性膜27が形成されている。更にその上に透明電極層25と配向層26とを有する。図2には、R、G、Bのカラーフィルタ層23を形成した態様を示したが、R、G、B、W（白）の層からなるカラーフィルタ層を形成してもよい。光学異方性膜27はr、g、b領域に分割され、R、G、Bそれぞれのフィルタ層23の色相に対して、それぞれ最適な位相差特性を

有している。

[0132] 更に、図 2 (b) のように光学異方性膜 27 とともに光学補償に寄与する第 2 の光学異方性膜 24 を液晶セル基板の外側表面に配置してもよい。第 2 の光学異方性膜 24 をセル内の光学異方性膜 27 と同じカラーフィルタ側基板側に配置してもよいし、図は省略するが対向基板側に配置してもよい。対向基板側には一般に T F T アレイなどの駆動用電極が配置されていることが多く、対向基板上であればどの位置に配置されてもよいが、T F T を有するアクティブ駆動型の場合、光学異方性膜の耐熱性からシリコン層よりも上であることが好ましい。

[0133] 4. - 3 液晶表示装置

本発明は、本発明の光学異方性膜を有する液晶表示装置に関する。前記光学異方性膜は、液晶セルの外側であって、液晶セルと偏光子との間に配置してもよいし、上記した通り、液晶セル内に配置してもよい。また、本発明の光学異方性膜とともに光学補償に寄与する第 2 の光学異方性膜を更に有してもよい。

図 3 は本発明の液晶表示装置の一例の概略断面図である。

図 3 (a) 及び (b) の例はそれぞれ、図 2 (a) 及び (b) の基板を上側基板として用い、T F T 32 付の透明電極層 25 及びその上に配向層 26 を有するガラス基板 21 を対向基板として配置し、その間に液晶 31 を挟んだ液晶セル 37 を有する液晶表示装置である。液晶セル 37 の両側には、セルロースアセテート (T A C) フィルム等からなる保護層 34 及び 35 に挟まれた偏光層 33 からなる偏光板 36 が配置されている。液晶セル側の保護層 35 は光学補償シートとしての光学特性を満足する T A C フィルム等の高分子フィルムであってもよいし、保護層 34 と同一の高分子フィルムからなってもよい。図には示さないが、反射型液晶表示装置の態様では偏光板は観察側に 1 枚配置したのみでよく、液晶セルの背面あるいは液晶セルの下側基板の内面に反射膜を設置する。もちろんフロントライトを液晶セル観察側に設けることも可能である。更に、表示装置の 1 画素内に、透過部と反射

部を設けた半透過型も可能である。本液晶表示装置の表示モードは特に制限がなく、全ての透過型、半透過型、及び反射型液晶表示装置に用いることが可能である。中でも色視野角特性改良が望まれるVAモードに対して、本発明は効果を発揮する。

[0134] 本発明の液晶表示装置の一例は、VAモード液晶表示装置である。VAモード液晶表示装置には、負のCプレート及びAプレートを光学補償に利用する方式と、二軸性フィルムを一枚光学補償に利用する方式が知られている。本発明の光学異方性膜は、二軸性フィルムとして利用することができる。

[0135] 上記では、VAモード液晶表示装置の例を説明したが、本発明の光学異方性膜は、他のモードの液晶表示装置の光学補償にも利用することができる。TNモードの液晶セル用位相差板（光学補償シート）は、特開平6-214116号公報、米国特許第5583679号、同5646703号、ドイツ特許公報3911620A1号の各明細書に記載がある。また、IPSモード又はFLCモードの液晶セル用位相差板（光学補償シート）は、特開平10-54982号公報に記載がある。更に、OCBモード又はHANモードの液晶セル用位相差板（光学補償シート）は、米国特許第5805253号明細書及び国際公開WO96/37804号パンフレットに記載がある。更にまた、STNモードの液晶セル用位相差板（光学補償シート）は、特開平9-26572号公報に記載がある。そして、VAモードの液晶セル用位相差板（光学補償シート）は、特許第2866372号公報に記載がある。これらの光学補償シートの代替として利用することができる。

更にエレクトロルミネセンス装置やフィールドエミッション表示装置などの反射防止の目的にも偏光板と組み合わせて、本発明の光学異方性膜を使用する効果がある。

## 実施例

[0136] 以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、物質量とその割合、操作等は本発明の趣旨から逸脱しない限

り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下の具体例に制限されるものではない。

(実施例 1)

液晶セル用基板の作製：

無アルカリガラス基板上に、ブラックマトリクスを形成した基板を準備した。

[0137] 光学異方性膜用塗布液 LC-1 の調製：

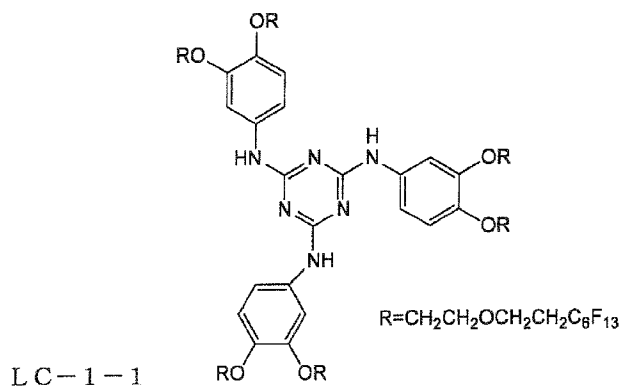
下記の組成物を調製した後、孔径 0.2  $\mu\text{m}$  のポリプロピレン製フィルタでろ過して、光学異方性膜用塗布液 LC-1 として用いた。

なお、LC-1-1 は Tetrahedron Lett. 誌、第 43 巻、6793 頁 (2002) に記載の方法準じて合成した。

光学異方性膜用塗布液 LC-1 の組成：

- |                              |           |
|------------------------------|-----------|
| ・ 重合性液晶 例示化合物 I-2            | 17.4 質量%  |
| ・ 光学活性化合物 例示化合物 C-2          | 2.6 質量%   |
| ・ 1,4-ブタンジオールジアセテート          | 79.28 質量% |
| ・ 下記構造式で表される水平配向剤 (LC-1-1)   | 0.02 質量%  |
| ・ Irg-907 (チバスペシャリティケミカルズ社製) | 0.5 質量%   |
| ・ DETX (日本化薬社製)              | 0.2 質量%   |

[0138] [化24]



[0139] カラーフィルタ用組成物：

表 1 に示す組成の各 RGB 画素用組成物をそれぞれ調製した。



[0140] [表1]

|  | 質量%    |        |       |
|--|--------|--------|-------|
|  | PP-R1  | PP-G1  | PP-B1 |
| R顔料分散物-1   | 4.4    | —      | —     |
| R顔料分散物-2   | 5.0    | —      | —     |
| G顔料分散物   | —      | 2.4    | —     |
| CFイエローEX3393<br>(御国色素(株)製)   | —      | 1.3    | —     |
| CFブルーEX3357<br>(御国色素(株)製)  | —      | —      | 7.2   |
| CFブルーEX3383<br>(御国色素(株)製)  | —      | —      | 1.3   |
| プロピレングリコールモノメチル<br>エーテルアセテート (PGMEA)   | 7.6    | 2.9    | 2.3   |
| メチルエチルケトン  | 37.412 | 25.115 | 35.78 |
| シクロヘキサノン   | —      | 1.3    | —     |
| バインダ1  | —      | 2.9    | —     |
| バインダ2  | 0.7    | —      | —     |
| バインダ3  | —      | —      | 16.9  |
| DPHA溶液   | 4.4    | 4.3    | 3.8   |
| 2-トリクロロメチル-5-<br>(p-スチリルメチル) 1, 3, 4-<br>オキサジアゾール                                | 0.14   | 0.15   | 0.15  |
| 2, 4-ビス (トリクロロメチル) -<br>6- [4- (N, N-<br>ジエトキシカルボニルメチル) -3-プロ<br>モフェニル] -s-トリアジン | 0.058  | 0.060  | —     |
| フェノチアジン  | 0.010  | 0.005  | 0.020 |
| ハイドロキノンモノメチルエーテル   | —      | —      | —     |
| ヘキサフルオルアンチモン酸トリアリル<br>スルホニウム   | 3.37   | 2.00   | 2.00  |
| HIPLAAD ED152<br>(楠本化成(株)製)  | 0.52   | —      | —     |
| メガファックF-176PF<br>(大日本インキ(株)製)  | 0.060  | 0.070  | 0.050 |

[0141] 表1中の組成物の組成は以下の通りである。

[R顔料分散物-1組成]

- ・ C. I. ピグメント・レッド254 8.0質量%
- ・ 5-[3-オキソ-2-[4-[3, 5-ビス(3-ジエチルアミノプロピルアミノカルボニル)フェニル]アミノカルボニル]フェニルアゾ]-  
ブチロイルアミノベンズイミダゾロン 0.8質量%

- ・ベンジルメタクリレート／メタクリル酸＝72／28モル比のランダム  
共重合物  
(重量平均分子量 3.7万) 8.0質量%
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 83.2質量%
- [0142] [R顔料分散物－2組成]
- ・C. I. ピグメント・レッド177 18.0質量%
- ・ベンジルメタクリレート／メタクリル酸＝72／28モル比のランダム  
共重合物  
(重量平均分子量 3.7万) 12.0質量%
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 70.0質量%
- [0143] [G顔料分散物組成]
- ・C. I. ピグメント・グリーン36 18.0質量%
- ・ベンジルメタクリレート／メタクリル酸＝72／28モル比のランダム  
共重合物  
(重量平均分子量 3.7万) 12.0質量%
- ・シクロヘキサノン 35.0質量%
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 35.0質量%
- [0144] [バインダ1組成]
- ・ベンジルメタクリレート／メタクリル酸＝78／22モル比のランダム  
共重合物  
(重量平均分子量 4万) 27.0質量%
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 73.0質量%
- [0145] [バインダ2組成]
- ・ベンジルメタクリレート／メタクリル酸／メチルメタクリレート＝38  
／25／  
37モル比のランダム共重合物 (重量平均分子量 3万) 27.0質量%
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 73.0質量%
- [0146] [バインダ3組成]

・ベンジルメタクリレート／メタクリル酸／メチルメタクリレート＝36  
／22／

42モル比のランダム共重合物（重量平均分子量3万） 27.0質量%

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 73.0質量%

[0147] [DPHA組成]

・KAYARAD DPHA（日本化薬株式会社製） 76.0質量%

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 24.0質量%

[0148] R層形成用液PP-R1の調製：

R層形成用液PP-R1は、まず表1に記載の量のR顔料分散物1、R顔料分散物2、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートをはかり取り、温度24℃（±2℃）で混合して150rpmで10分間攪拌し、次いで、表1に記載の量のメチルエチルケトン、バインダ2、DPHA溶液、2-トリクロロメチル-5-（p-スチリルメチル）-1,3,4-オキサジアゾール、2,4-ビス（トリクロロメチル）-6-[4-（N,N-ジエトキシカルボニルメチル）-3-ブロモフェニル]-s-トリアジン、フェノチアジンをはかり取り、温度24℃（±2℃）でこの順に添加して150rpm10分間攪拌し、次いで、上記表に記載の量のED152をはかり取り、温度24℃（±2℃）で混合して150rpm20分間攪拌し、更に、表1に記載の量のメガファックF-176PFをはかり取り、温度24℃（±2℃）で添加して30rpm30分間攪拌し、ナイロンメッシュ#200で濾過することによって得られた。

[0149] G層形成用液PP-G1の調製：

G層形成用液PP-G1は、まず表1に記載の量のG顔料分散物、CFイエローEX3393、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートをはかり取り、温度24℃（±2℃）で混合して150rpm10分間攪拌し、次いで、表1に記載の量のメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、バインダ1、DPHA溶液、2-トリクロロメチル-5-（p-スチリルメチル）-1,3,4-オキサジアゾール、2,4-ビス（トリクロロメチル）

− 6 − [ 4 − ( N , N − ジエトキシカルボニルメチル ) − 3 − ブロモフェニル ] − s − トリアジン、フェノチアジンをはかり取り、温度 24°C ( ± 2°C ) でこの順に添加して 150 rpm 30 分間攪拌し、更に、表 1 に記載の量のメガファック F − 176 PF をはかり取り、温度 24°C ( ± 2°C ) で添加して 30 rpm 5 分間攪拌し、ナイロンメッシュ # 200 で濾過することによって得られた。

[0150] B 層形成用液 P P − B 1 の調製 :

B 層形成用液 P P − B 1 は、まず表 1 に記載の量の C F ブルー E X 3357、C F ブルー E X 3383、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートをはかり取り、温度 24°C ( ± 2°C ) で混合して 150 rpm 10 分間攪拌し、次いで、表 1 に記載の量のメチルエチルケトン、バインダ 3、D P H A 溶液、2 − トリクロロメチル − 5 − ( p − スチリルメチル ) − 1, 3, 4 − オキサジアゾール、フェノチアジンをはかり取り、温度 25°C ( ± 2°C ) でこの順に添加して、温度 40°C ( ± 2°C ) 下、150 rpm で 30 分間攪拌し、更に、表 1 に記載の量のメガファック F − 176 PF をはかり取り、温度 24°C ( ± 2°C ) で添加して、30 rpm で 5 分間攪拌し、ナイロンメッシュ # 200 で濾過することによって得られた。

[0151] 光学異方性膜の作製 :

R 用光学異方性膜 R − 1 として、上記で得られた光学異方性膜用塗布液 L C − 1 をピエゾ方式のヘッドを用いてブラックマトリックス ( 遮光性隔壁 ) に囲まれた R 層が形成される予定の凹部に打滴し、140°C で 2 分間加熱乾燥した。さらに、温度 65°C で 2 分間熟成後、直ちにこの層に対して偏光 U V を照射 ( 照度 200 mW / c m<sup>2</sup>、照射量 200 mJ / c m<sup>2</sup> ) した後、130°C 加熱熟成し、厚さ 2.8 μ m、反射波長 265 nm、らせんのピッチ 170 nm の光学異方性膜 R − 1 を形成した。

同様にして、G 層及び B 層用光学異方性膜 G − 1 及び B − 1 をそれぞれ、G 層及び B 層が形成される予定の微細領域に形成した。光学異方性膜用塗布液 L C − 1 を用い、打滴量を変えることで、光学異方性膜 G − 1 及び B − 1

のそれぞれの厚みを、 $2.9\ \mu\text{m}$ 及び $2.6\ \mu\text{m}$ とした。このときのそれぞれの反射波長は $235\ \text{nm}$ 及び $205\ \text{nm}$ 、らせんのピッチは $152\ \text{nm}$ 及び $132\ \text{nm}$ であった。

なお、本実施例では、R、G、B各画素に対応する部分に、搬送速度、駆動周波数を制御し、所望するR、G、Bに対応する凹部に各光学異方性膜用塗布液を打滴した。

[0152] 位相差測定：

ファイバ型分光計（KOBRA 21ADH又はWR（王子計測機器株式会社製））を用いた平行ニコル法により、測定波長 $\lambda = 550\ \text{nm}$ における面内レターデーション $R_e(550)$ 、及び遅相軸を回転軸として $\pm 40$ 度サンプルを傾斜させたときのレターデーションをそれぞれ測定し、 $R_{th}(550)$ を算出し、 $N_z$ 値も求めた。

光学異方性膜の位相差は、あらかじめ測定した光学異方性膜のない基板の透過率データで較正を行うことにより、光学異方性膜の位相差のみを求めた。位相差の測定結果を表2に示す。

[0153] [表2]

| 光学異方性層 | $R_e(550)$      | $N_z$ 値 |
|--------|-----------------|---------|
| R-1    | $46\ \text{nm}$ | 3.2     |
| G-1    | $49\ \text{nm}$ | 3.9     |
| B-1    | $34\ \text{nm}$ | 5.6     |

[0154] 表2の結果から、形成された光学異方性膜R-1、G-1及びB-1は、二軸性であることが理解できる。

[0155] 耐熱性試験：

形成された光学異方性膜に対して、 $230^\circ\text{C}$ で3時間の加熱処理を行う前後の $R_e(550)$ 保持率（変動率）を求めた。 $R_e(550)$ 保持率は加熱処理前の $R_e(550)$ に対する加熱処理後の $R_e(550)$ の割合である。 $R_e(550)$ 保持率の結果を表3に示す。

[表3]

| 光学異方性層 | Re (550) 保持率 |
|--------|--------------|
| R-1    | 83%          |
| G-1    | 85%          |
| B-1    | 87%          |

## [0156] カラーフィルタ層の作製：

上記で得られたR、G及びB層形成用液である、PP-R1、PP-G1、及びPP-B1を、ピエゾ方式のヘッドを用いて遮光性隔壁に囲まれた凹部のあらかじめ決められた位置に、打滴を行い、R層、G層及びB層をそれぞれ形成した。

なお、本実施例では、R、G、B各画素に対応する部分にR、G、Bそれぞれ搬送速度、駆動周波数を制御し、所望するR、G、Bに対応する凹部に各R、G及びB層形成用液PP-R1、PP-G1及びPP-B1を打滴した。

その後、温度100℃にて乾燥させ、更に温度200℃にて1時間熱処理を実施し、光学異方性膜上にカラーフィルタ画素を形成した。

## [0157] 透明電極の形成：

上記作製したカラーフィルタ上に、透明電極膜（膜厚2000Å）をITOのスパッタリングにより形成した。

## [0158] 配向層の形成及び液晶セル形成：

更にその上にポリイミドの配向膜を設けた。次に、粒子径5μmのガラスビーズを散布した。更にカラーフィルタの画素群の周囲に設けられたブラックマトリックスの外枠に相当する位置に、スペーサ粒子を含有するエポキシ樹脂のシール剤を印刷し、カラーフィルタ基板を対向基板と10kg/cmの圧力で貼り合わせた。次いで、貼り合わされたガラス基板を、温度150℃で90分間熱処理し、シール剤を硬化させ、2枚のガラス基板の積層体を得た。このガラス基板積層体を真空下で脱気し、その後大気圧に戻して2枚のガラス基板の間隙に液晶を注入し、液晶セルを得た。この液晶セルの両面

に、株式会社サンリッツ製の偏光板HLC2-2518を貼り付けた。

[0159] VA-LCDの作製：

カラー液晶表示装置用冷陰極管バックライトとしては、BaMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub> : Eu, Mnと、LaPO<sub>4</sub> : Ce, Tbとを質量比50 : 50で混合した蛍光体を緑色（G）、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Euを赤色（R）、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> : Euを青色（B）として、任意の色調を持つ白色の三波長蛍光ランプを作製した。このバックライト上に上記偏光板を付与した液晶セルを設置し、実施例1のVA-LCDを作製した。

[0160] （実施例2）

光学異方性膜用塗布液LC-2の組成：

- ・ポリマー 例示化合物P-3 20.0質量%
- ・1,4-ブタンジオールジアセテート 79.28質量%
- ・水平配向剤LC-1-1 0.02質量%
- ・Irg-907（チバスペシャリティケミカルズ社製） 0.5質量%
- ・DETX（日本化薬社製） 0.2質量%

光学異方性形成用塗布液LC-1中の、重合性液晶I-2と光学活性化合物C-2を、ポリマーP-3に代えた以外は、実施例1と同様にして、光学異方性膜R-2、G-2及びB-2をそれぞれ形成した。得られた光学異方性膜について、実施例1と同様にして、位相差を求めた。位相差の測定結果を表4に示す。

[0161] [表4]

| 光学異方性層 | Re (550) | Nz値 |
|--------|----------|-----|
| R-2    | 47 nm    | 3.1 |
| G-2    | 50 nm    | 3.8 |
| B-2    | 35 nm    | 5.5 |

[0162] 表4の結果から、形成されたR-2、G-2、及びB-2の光学異方性膜は、二軸性であることが理解できる。

[0163] 光学異方性膜を、光学異方性膜用塗布液LC-2を用いて作製した以外は

、実施例 1 と同様にして、実施例 2 の V A - L C D を作製した。

[0164] (実施例 3)

光学異方性膜用塗布液 L C - 3 の組成：

- ・重合性液晶 例示化合物 I - 2 17.4 質量%
- ・光学活性化合物 例示化合物 C - 3 2.6 質量%
- ・1,4-ブタンジオールジアセテート 79.28 質量%
- ・水平配向剤 L C - 1 - 1 0.02 質量%
- ・I r g - 9 0 7 (チバスペシャリティーカーミカルズ社製) 0.5 質量%
- ・D E T X (日本化薬社製) 0.2 質量%

[0165] 光学異方性形成用塗布液 L C - 1 中の、光学活性化合物 C - 2 を、光学活性化合物 C - 3 に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、光学異方性膜 R - 3、G - 3 及び B - 3 をそれぞれ形成した。得られた光学異方性膜について、実施例 1 と同様にして、位相差を求めた。位相差の測定結果を表 5 に示す。

[0166] [表5]

| 光学異方性層 | R <sub>e</sub> (550) | N <sub>z</sub> 値 |
|--------|----------------------|------------------|
| R - 3  | 49 nm                | 2.9              |
| G - 3  | 52 nm                | 3.6              |
| B - 3  | 37 nm                | 5.3              |

[0167] 表 5 の結果から、形成された R - 3、G - 3、及び B - 3 の光学異方性膜は、二軸性であることが理解できる。

[0168] 光学異方性膜を、光学異方性膜用塗布液 L C - 3 を用いて作製した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 の V A - L C D を作製した。

[0169] (実施例 4)

光学異方性膜用塗布液 L C - 4 の組成：

- ・重合性液晶 例示化合物 I - 2 17.4 質量%
- ・光学活性化合物 例示化合物 C - 1 2.6 質量%
- ・1,4-ブタンジオールジアセテート 79.28 質量%



- ・水平配向剤 LC-1-1 0.02 質量%
- ・Irg-907 (チバスペシャリティケミカルズ社製) 0.5 質量%
- ・DETX (日本化薬社製) 0.2 質量%

[0170] 光学異方性形成用塗布液 LC-1 中の、光学活性化合物 C-2 を、光学活性化合物 C-1 に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、光学異方性膜 R-4、G-4 及び B-4 をそれぞれ形成した。得られた光学異方性膜について、実施例 1 と同様にして、位相差を求めた。位相差の測定結果を表 6 に示す。

[0171] [表6]

| 光学異方性層 | Re (550) | Nz 値 |
|--------|----------|------|
| R-4    | 42 nm    | 3.9  |
| G-4    | 44 nm    | 4.6  |
| B-4    | 29 nm    | 7.8  |

[0172] 表 6 の結果から、形成された R-4、G-4、及び B-4 の光学異方性膜は、二軸性であることが理解できる。

光学異方性膜を、光学異方性膜用塗布液 LC-4 を用いて作製した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 4 の VA-LCD を作製した。

[0173] (実施例 1 ~ 4 の VA-LCD の評価)

作製した実施例 1 ~ 4 の液晶表示装置の黒表示の方位角 45 度、極角 60 度方向視野角における黒表示及び、方位角 45 度極角 60 度と方位角 180 度極角 60 度との色ずれを観察した。

作製した実施例 1 ~ 4 の液晶表示装置を観察した結果、正面方向及び視野角方向のいずれにおいても、ニュートラルな黒表示を実現することが確認できた。

[0174] (参考例 1)

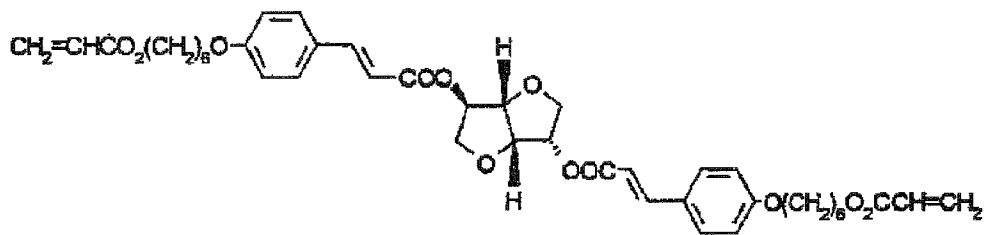
英国特許出願公報 GB 2 3 1 4 8 3 9 A に記載の下記の光反応性カイラル剤を、例示化合物 C-2 の代わりに用いた以外は、実施例 1 と同様にして光学異方性膜 R-1c、G-1c、B-1c をそれぞれ作製した。下記表に

示す通り、R-1c、G-1c、B-1cにおいて、いずれのNz値も8.0以上であり、また、面内レターデーションReも低く、二軸性の発現性に乏しかった。

[0175] [表7]

|      | Re (550) | Nz値 |
|------|----------|-----|
| R-1c | 4 nm     | 8.5 |
| G-1c | 5 nm     | 9.1 |
| B-1c | 3 nm     | 10  |

[0176] [化25]



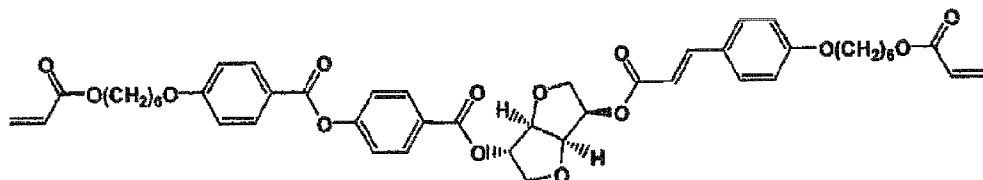
[0177] (参考例2)

WO 03/027119号公報に記載の光反応性カイラル剤を、例示化合物C-2の代わりに用いた以外は、実施例1と同様にして光学異方性膜R-2c、G-2c、B-2cをそれぞれ作製した。下記表に示す通り、R-2c、G-2c、B-2cにおいて、いずれのNz値も8.0以上であり、また、面内レターデーションReも低く、二軸性の発現性に乏しかった。

[0178] [表8]

|      | Re (550) | Nz値 |
|------|----------|-----|
| R-2c | 9 nm     | 8.1 |
| G-2c | 10 nm    | 8.5 |
| B-2c | 8 nm     | 9.2 |

[0179] [化26]



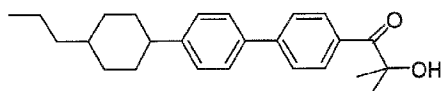
## [0180] (参考例 3)

特表 2008-505369 に記載の二色性光開始剤を、Irg-907 (チバスペシャリティーケミカルズ社製)、DETX (日本化薬社製) の代わりに用いた以外は、実施例 1 と同様にして光学異方性膜 R-3c、G-3c、B-3c をそれぞれ作製した。下記表に示す通り、R-3c、G-3c、B-3c において、いずれの Nz 値も 8.0 以上であり、また、面内レターレーション Re も低く、二軸性の発現性に乏しかった。

## [0181] [表9]

|      | Re (550) | Nz 値 |
|------|----------|------|
| R-3c | 3 nm     | 8.6  |
| G-3c | 4 nm     | 9.2  |
| B-3c | 2 nm     | 10.1 |

## [0182] [化27]



## [0183] (参考例 4)

特表 2008-505369 に記載の二色性光開始剤を、Irg-907 (チバスペシャリティーケミカルズ社製)、DETX (日本化薬社製) の代わりに用い、さらに窒素雰囲気下で作製した以外は、実施例 1 と同様にして光学異方性膜 R-4c、G-4c、B-4c をそれぞれ作製した。下記表に示す通り、R-4c、G-4c、B-4c において、いずれの Nz 値も 8.0 以上であり、また、面内レターレーション Re も低く、二軸性の発現性に乏しかった。

## [0184] [表10]

|      | Re (550) | Nz 値 |
|------|----------|------|
| R-4c | 12 nm    | 8.5  |
| G-4c | 13 nm    | 8.3  |
| B-4c | 11 nm    | 9.0  |

[0185] 耐熱性を調べるため、形成された光学異方性膜に対して、 $230^{\circ}\text{C}$ で3時間の加熱処理を行う前後の $R_e(550)$ 保持率を求めた。 $R_e(550)$ 保持率は加熱処理前の $R_e(550)$ に対する加熱処理後の $R_e(550)$ の割合である。 $R_e(550)$ 保持率の結果を表11に示す。

[0186] [表11]

| 光学異方性層 | $R_e(550)$ 保持率 |
|--------|----------------|
| R-4c   | 62%            |
| G-4c   | 66%            |
| B-4c   | 67%            |

[0187] 表11に示す結果からわかるように、参考例4で形成された光学異方性膜は加熱処理前後の位相差の変化が大きかった。

[0188] (実施例5)

光学異方性膜の作製：

実施例1と同様に準備した、ブラックマトリクスを形成した基板を用い、上記の光学異方性膜用塗布液LC-1をピエゾ方式のヘッドを用いてブラックマトリクス（遮光性隔壁）に囲まれたR層が形成される予定の凹部に打滴し、 $140^{\circ}\text{C}$ で2分間加熱乾燥した。さらに、温度 $65^{\circ}\text{C}$ で2分間熟成後、直ちにこの層に対して偏光UVを照射（照度 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）した後、 $130^{\circ}\text{C}$ 加熱熟成し、厚さ $2.0\mu\text{m}$ の光学異方性膜R-5を形成した。

同様にして、G層及びB層用光学異方性膜G-5及びB-5をそれぞれ、G層及びB層が形成される予定の微細領域に形成した。光学異方性膜用塗布液LC-1を用い、打滴量は一定のままで、偏光UVの照射条件をそれぞれG-5：照度 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、B-5：照度 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ と変えることにより形成した。

[0189] 得られた光学異方性膜について、実施例1と同様にして、位相差を求めた。位相差の測定結果を表12に示す。

[0190]

[表12]

| 光学異方性膜 | Re(550) | Nz値 |
|--------|---------|-----|
| R-5    | 54nm    | 3.4 |
| G-5    | 46nm    | 3.8 |
| B-5    | 28nm    | 5.6 |

[0191] 表12の結果から、形成された光学異方性膜R-5、G-5及びB-5は、二軸性であることが理解できる。

[0192] 耐熱性試験：

形成された光学異方性膜に対して、230℃で3時間の加熱処理を行う前後のRe(550)保持率を求めた。Re(550)保持率の結果を表13に示す。

[表13]

| 光学異方性膜 | Re(550)保持率 |
|--------|------------|
| R-5    | 83%        |
| G-5    | 86%        |
| B-5    | 88%        |

[0193] 得られた光学異方性膜を用いて、カラーフィルタ層の作製、透明電極の形成、配向層の形成及び液晶セル形成を実施例1と同様の手順により行い、さらに、得られた液晶セルを用いて、実施例1と同様の手順でVA-LCDを作製し、実施例5のVA-LCDを作製した。

[0194] (実施例6)

偏光UVの照射条件をそれぞれ以下に示す条件に変えた以外は実施例5と同様にして、光学異方性膜R-6、G-6及びB-6をそれぞれ形成した。

- ・ R-6：照度20mW/cm<sup>2</sup>、照射量200mJ/cm<sup>2</sup>
- ・ G-6：照度100mW/cm<sup>2</sup>、照射量200mJ/cm<sup>2</sup>
- ・ B-6：照度300mW/cm<sup>2</sup>、照射量100mJ/cm<sup>2</sup>

得られた光学異方性膜について、実施例1と同様にして、位相差を求めた。位相差の測定結果を表14に示す。

[0195]

[表14]

| 光学異方性膜 | Re(550) | Nz値 |
|--------|---------|-----|
| R-6    | 52nm    | 3.5 |
| G-6    | 44nm    | 3.9 |
| B-6    | 25nm    | 5.8 |

[0196] 表14の結果から、形成されたR-6、G-6、及びB-6の光学異方性膜は、二軸性であることが理解できる。

[0197] 得られた光学異方性膜を用いて、カラーフィルタ層の作製、透明電極の形成、配向層の形成及び液晶セル形成を実施例1と同様の手順により行い、さらに、得られた液晶セルを用いて、実施例1と同様の手順でVA-LCDを作製し、実施例6のVA-LCDを作製した。

[0198] (実施例5, 6のVA-LCDの評価)

作製した実施例5, 6の液晶表示装置の黒表示の方位角45度、極角60度方向視野角における黒表示及び、方位角45度極角60度と方位角180度極角60度との色ずれを観察した。

作製した実施例5, 6の液晶表示装置を観察した結果、正面方向及び視野角方向のいずれにおいても、ニュートラルな黒表示を実現することが確認できた。

[0199] (実施例7)

#### 光学異方性膜の作製

(光学異方性膜用塗布液LC-11の調製)

下記の組成物を調製した後、孔径0.2 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルタでろ過して、光学異方性膜用塗布液LC-11として用いた。

光学異方性膜用塗布液LC-11の組成:

- ・重合性液晶 例示化合物I-2 17.4質量%
- ・カイラル剤 例示化合物C-3 2.6質量%
- ・メチルエチルケトン (沸点 80 $^{\circ}$ C) 79.28質量%
- ・水平配向剤LC-1-1 0.02質量%
- ・Irg-907 (チバスペシャリティイーケミカルズ社製) 0.5質量%

・ D E T X (日本化薬社製)

0. 2 質量%

[0200] 光学異方性膜用塗布液 L C - 1 1 の  $T_{NI}$  および測定 :

上記光学異方性膜用塗布液 L C - 1 1 の液晶組成物がコレステリック相から等方相へと相転移するときの温度 ( $T_{NI}$ ) および結晶相からコレステリック相へと相転移するときの温度 ( $T_{CN}$ ) を温度制御装置の装備されたホットステージ (METTLER TOLED FP82HT Hot Stage) 上で、偏光顕微鏡 (NIKON ECLIPSE LV100POL) を用いた観察を行うことにより決定した。光学異方性膜用塗布液 L C - 1 の  $T_{NI}$  は  $85^{\circ}\text{C}$  であり、 $T_{CN}$  は  $40^{\circ}\text{C}$  であった。

[0201] R 用光学異方性膜 R - 1 1 として、上記で得られた光学異方性膜用塗布液 L C - 1 1 をピエゾ方式のヘッドを用いてブラックマトリックス (遮光性隔壁) に囲まれた R 層が形成される予定の凹部に打滴し、 $90^{\circ}\text{C}$  で 2 分間加熱した。さらに、温度  $65^{\circ}\text{C}$  で 2 分間熟成後、直ちにこの層に対して偏光 UV を照射 (照度  $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量  $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) した後、 $130^{\circ}\text{C}$  加熱熟成し、厚さ  $2.8\mu\text{m}$  の光学異方性膜 R - 1 1 を形成した。

同様にして、G 層及び B 層用光学異方性膜 G - 1 1 及び B - 1 1 をそれぞれ、G 層及び B 層が形成される予定の微細領域に形成した。光学異方性膜用塗布液 L C - 1 1 を用い、打滴量を変えることで、光学異方性膜 G - 1 1 及び B - 1 1 のそれぞれの厚みを、 $2.9\mu\text{m}$  及び  $2.6\mu\text{m}$  とした。

なお、本実施例では、R、G、B 各画素に対応する部分に、搬送速度、駆動周波数を制御し、所望する R、G、B に対応する凹部に各光学異方性膜用塗布液を打滴した。

[0202] (位相差測定)

ファイバ型分光計 (KOBRA 21ADH 又は WR (王子計測機器株式会社製)) を用いた平行ニコル法により、任意の波長  $\lambda$  における面内レターション  $R_e(\lambda)$ 、及び遅相軸を回転軸として  $\pm 40$  度サンプルを傾斜させたときのレターションをそれぞれ測定し、 $R_{th}(\lambda)$  を算出し、 $N_z$  値も求めた。R、G、B に対して波長  $\lambda$  は、それぞれ  $611\text{nm}$ 、 $545\text{nm}$ 、 $435\text{nm}$  として、レターションを測定した。

光学異方性膜の位相差は、あらかじめ測定した光学異方性膜のない基板の透過率データで較正を行うことにより、光学異方性膜の位相差のみを求めた。位相差の測定結果を表 15 に示す。

[0203] [表15]

| 光学異方性層 | Re (550) | Nz 値 |
|--------|----------|------|
| R-11   | 48 nm    | 3.1  |
| G-11   | 51 nm    | 3.7  |
| B-11   | 36 nm    | 5.4  |

[0204] (実施例 8)

光学異方性形成用塗布液 LC-11 を用い、 $T_1$  として  $90^\circ\text{C}$  の代わりに  $140^\circ\text{C}$  を用いた以外は、実施例 7 と同様にして、光学異方性層をそれぞれ形成した。得られた光学異方性層について光学異方性膜 R-12、G-12 及び B-12 をそれぞれ形成した。得られた光学異方性膜について、実施例 7 と同様にして、位相差を求めた。位相差の測定結果を表 16 に示す。

[0205] [表16]

| 光学異方性層 | Re (550) | Nz 値 |
|--------|----------|------|
| R-12   | 43 nm    | 3.6  |
| G-12   | 45 nm    | 4.4  |
| B-12   | 30 nm    | 6.1  |

[0206] (実施例 9)

光学異方性形成用塗布液 LC-11 を用い、 $T_2$  として  $65^\circ\text{C}$  の代わりに  $50^\circ\text{C}$  を用いた以外は、実施例 7 と同様にして、光学異方性層をそれぞれ形成した。得られた光学異方性層について光学異方性膜 R-13、G-13 及び B-13 をそれぞれ形成した。得られた光学異方性膜について、実施例 7 と同様にして、位相差を求めた。位相差の測定結果を表 17 に示す。

[0207]



[表17]

| 光学異方性層 | Re (550) | Nz値 |
|--------|----------|-----|
| R-13   | 45 nm    | 3.4 |
| G-13   | 47 nm    | 4.2 |
| B-13   | 32 nm    | 5.9 |

## [0208] (比較例1)

光学異方性形成用塗布液 LC-11 を用い、 $T_1$ として90°Cの代わりに80°Cを用いた以外は、実施例7と同様にして、光学異方性層をそれぞれ形成した。得られた光学異方性層について光学異方性膜 R-11c、G-11c 及び B-11c をそれぞれ形成した。得られた光学異方性膜について、実施例7と同様にして、位相差を求めた。位相差の測定結果を表18に示す。下記表に示す通り、R-11c、G-11c、B-11cにおいて、いずれの Nz 値も8.0以上であり、また、面内レターデーション Re も低く、二軸性の発現性に乏しかった。

## [0209] [表18]

| 光学異方性層 | Re (550) | Nz値 |
|--------|----------|-----|
| R-11c  | 10 nm    | 8.3 |
| G-11c  | 15 nm    | 8.1 |
| B-11c  | 13 nm    | 8.7 |

## [0210] (比較例2)

光学異方性形成用塗布液 LC-11 を用い、 $T_1$ として90°Cの代わりに160°Cを用いた以外は、実施例7と同様にして、光学異方性層をそれぞれ形成した。得られた位相差層は、可視領域に選択反射が観察された。

## [0211] (比較例3)

光学異方性形成用塗布液 LC-11 を用い、 $T_2$ として65°Cの代わりに30°Cを用いた以外は、実施例7と同様にして、光学異方性層をそれぞれ形成した。得られた位相差層は、部分的結晶化により白濁した。

**産業上の利用可能性**

[0212] 本発明により、液晶表示装置の光学補償に有用な、新規な光学異方性膜が提供される。また、本発明により、前記の光学異方性膜を効率的に製造可能な方法前記光学異方性膜を利用した液晶セル及び液晶表示装置が提供される。

### 符号の説明

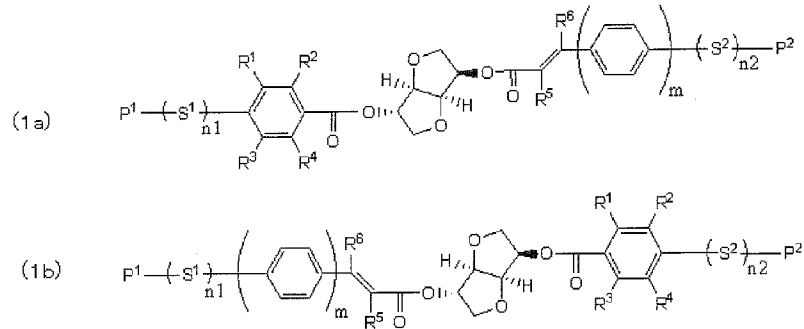
|        |     |                           |
|--------|-----|---------------------------|
| [0213] | 1 1 | 透明基板                      |
|        | 1 2 | ブラックマトリクス（隔壁）             |
|        | 1 3 | 光学異方性膜                    |
|        | 1 4 | カラーフィルタ層                  |
|        | 2 1 | 被転写基板                     |
|        | 2 2 | ブラックマトリクス（隔壁）             |
|        | 2 3 | カラーフィルタ層                  |
|        | 2 4 | ベタ光学異方性膜                  |
|        | 2 5 | 透明電極層                     |
|        | 2 6 | 配向層                       |
|        | 2 7 | パターンニング光学異方性膜             |
|        | 3 1 | 液晶                        |
|        | 3 2 | T F T                     |
|        | 3 3 | 偏光層                       |
|        | 3 4 | セルロースアセテートフィルム（偏光板保護フィルム） |
|        | 3 5 | セルロースアセテートフィルム、又は光学補償シート  |
|        | 3 6 | 偏光板                       |
|        | 3 7 | 液晶セル                      |

## 請求の範囲

- [請求項1] 変形したねじれらせん構造の二軸性光学異方性膜であって、光により振れ力が変化する少なくとも1種の光学活性化合物と液晶化合物とを含む液晶組成物に偏光を照射することにより形成される光学異方性膜。
- [請求項2] 照射される偏光と平行方向に面内の遅相軸が存在することを特徴とする請求項1に記載の光学異方性膜。
- [請求項3] 反射波長400nm未満、及び380～780nmの波長の光に対して実質的に透明であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光学異方性膜。
- [請求項4] 前記少なくとも1種の光学活性化合物が、光異性化基又は光2量化基を有する化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の光学異方性膜。
- [請求項5] 前記液晶組成物が、少なくとも1種のアキラルな液晶性化合物を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の光学異方性膜。
- [請求項6] 前記少なくとも1種のアキラルな液晶性化合物が、光異性化及び光2量化基を有しない化合物であることを特徴とする請求項5に記載の光学異方性膜。
- [請求項7] 前記液晶組成物中における前記少なくとも1種の光学活性化合物の前記少なくとも1種のアキラルな液晶性化合物に対する割合が、10～30質量%であることを特徴とする請求項5又は6に記載の光学異方性膜。
- [請求項8] 前記少なくとも1種の光学活性化合物が、シンナメート基、スチルベン基、又はアゾベンゼン基を有することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の光学異方性膜。
- [請求項9] 前記少なくとも1種の光学活性化合物が、下記一般式(1a)又は(1b)で表される化合物であることを特徴とする請求項1～8のいづ

れか 1 項に記載の光学異方性膜：

[化28]



$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し；

$R^5$ 及び $R^6$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、又はCN基を表し；

$P^1$ 及び $P^2$ はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の、アルキル基又はアリール基を表し；

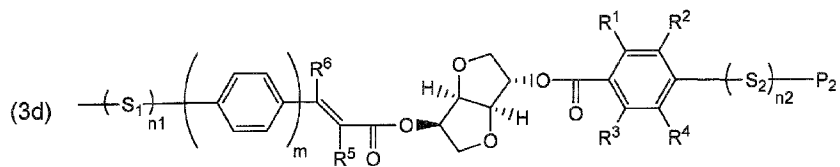
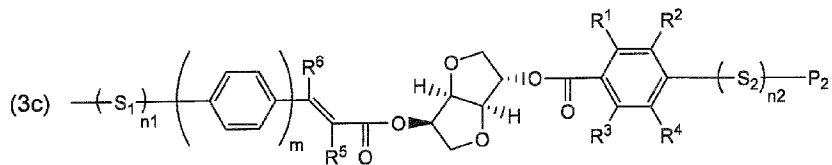
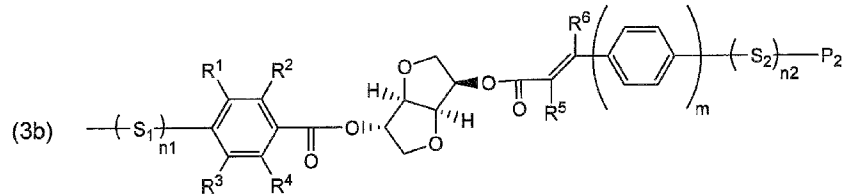
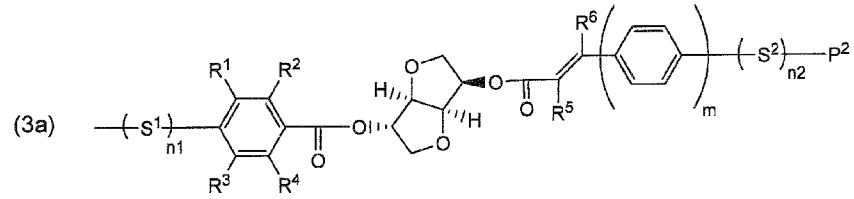
$S^1$ 及び $S^2$ はそれぞれ独立に、2価の連結基を表し；

$m$ は2～4の整数を表し、 $n_1$ 及び $n_2$ はそれぞれ0～4の整数を表す。

[請求項10]

前記少なくとも1種の光学活性化合物が、下記一般式(3a)～(3d)のいずれかで表される部分構造を側鎖中に有する少なくとも1種の繰り返し単位を有するポリマーであることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の光学異方性膜：

[化29]



$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^5$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し；

$R^5$ 及び $R^6$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、又はCN基を表し；

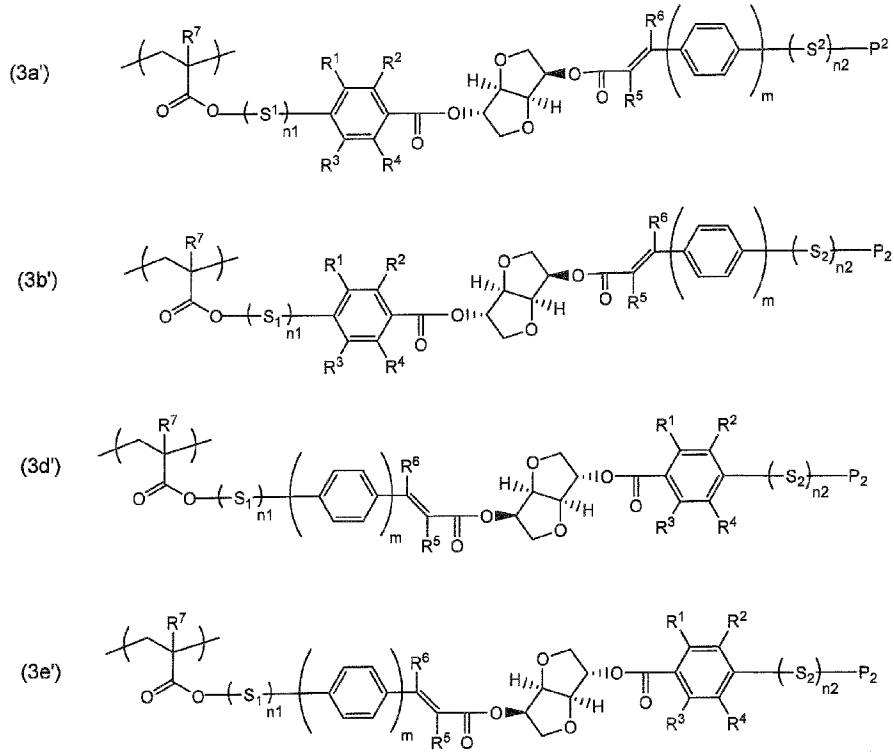
$P^1$ 及び $P^2$ はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の、アルキル基又はアリール基を表し；

$S^1$ 及び $S^2$ はそれぞれ独立に、2価の連結基を表し；

$m$ は2～4の整数を表し、 $n_1$ 及び $n_2$ はそれぞれ0～4の整数を表す。

[請求項11] 前記少なくとも1種の繰り返し単位が、下記式(3a')～(3e')のいずれかで表される繰り返し単位であることを特徴とする請求項10に記載の光学異方性膜：

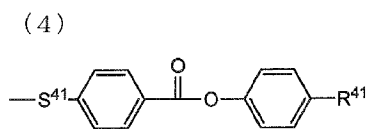
[化30]



式中、式(3a)～(3d)中と同一の記号についてはそれぞれ同義であり、R<sup>7</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。

[請求項12] 前記ポリマーが、下記式(4)で表される少なくとも1種の部分構造を側鎖中に有する繰り返し単位をさらに有することを特徴とする請求項10又は11に記載の光学異方性膜：

[化31]

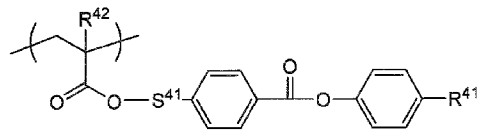


式中、S<sup>41</sup>は、2価の連結基を表し；R<sup>41</sup>は水素原子又は置換基を表す。

[請求項13] 前記ポリマーが、前記式(3a)～(3d)のいずれかで表される少なくとも1種の繰り返し単位と、下記式(4a)で表される少なくとも1種の繰り返し単位とを有するポリマーであることを特徴とする請求項10～12のいずれか1項に記載の光学異方性膜：

[化32]

(4 a)



式中、式(4)中と同一の記号についてはそれぞれ同義であり、R<sup>42</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。

[請求項14] 基板と、該基板上に、請求項1～13のいずれか1項に記載の光学異方性膜とを有する液晶セル用基板。

[請求項15] 請求項1～13のいずれか1項に記載の光学異方性膜を有する液晶表示装置。

[請求項16] VAモード液晶表示装置である請求項15に記載の液晶表示装置。

[請求項17] 光学異方性膜を、液晶セル内に有する請求項15又は16に記載の液晶表示装置。

[請求項18] 光学異方性膜が、液晶セル内の各画素に対応する各領域に配置されている請求項17に記載の液晶表示装置。

[請求項19] ねじれらせん構造の光学異方性膜の製造方法であって、下記(1)及び(2)をこの順に含む製造方法：

(1) 光により捩れ力が変化する少なくとも1種の光学活性化合物を含む液晶組成物を、T<sub>1</sub>の温度に加熱すること、及び

(2) T<sub>2</sub>の温度で前記液晶組成物に偏光を照射すること、  
ただし、T<sub>1</sub>及びT<sub>2</sub>はそれぞれ下記の式(X I)および式(X I I)を満たす：

$$T_{NI} < T_1 < 150 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{X I})$$

$$T_{CN} < T_2 < T_{NI} \quad (\text{X I I})$$

式中、T<sub>NI</sub>は前記液晶組成物がコレステリック相から等方相へと相転移するときの温度であり、T<sub>CN</sub>は前記液晶組成物が結晶相からコレステリック相へと相転移するときの温度である。

[請求項20] 前記偏光照射の前に非偏光を照射する工程を含まない請求項19に記

載の光学異方性膜の製造方法。

[請求項21] 液晶セル用基板の製造方法であって、下記(11)～(13)をこの順に含む製造方法：

(11) 基板上に光により振れ力が変化する少なくとも1種の光学活性化合物を含む液晶組成物を塗布すること；

(12) 前記液晶組成物を、 $T_1$ の温度に加熱すること；及び

(13)  $T_2$ の温度で前記液晶組成物に偏光を照射すること、  
ただし、 $T_1$ 及び $T_2$ はそれぞれ下記の式(XI)および式(XII)を満たす：

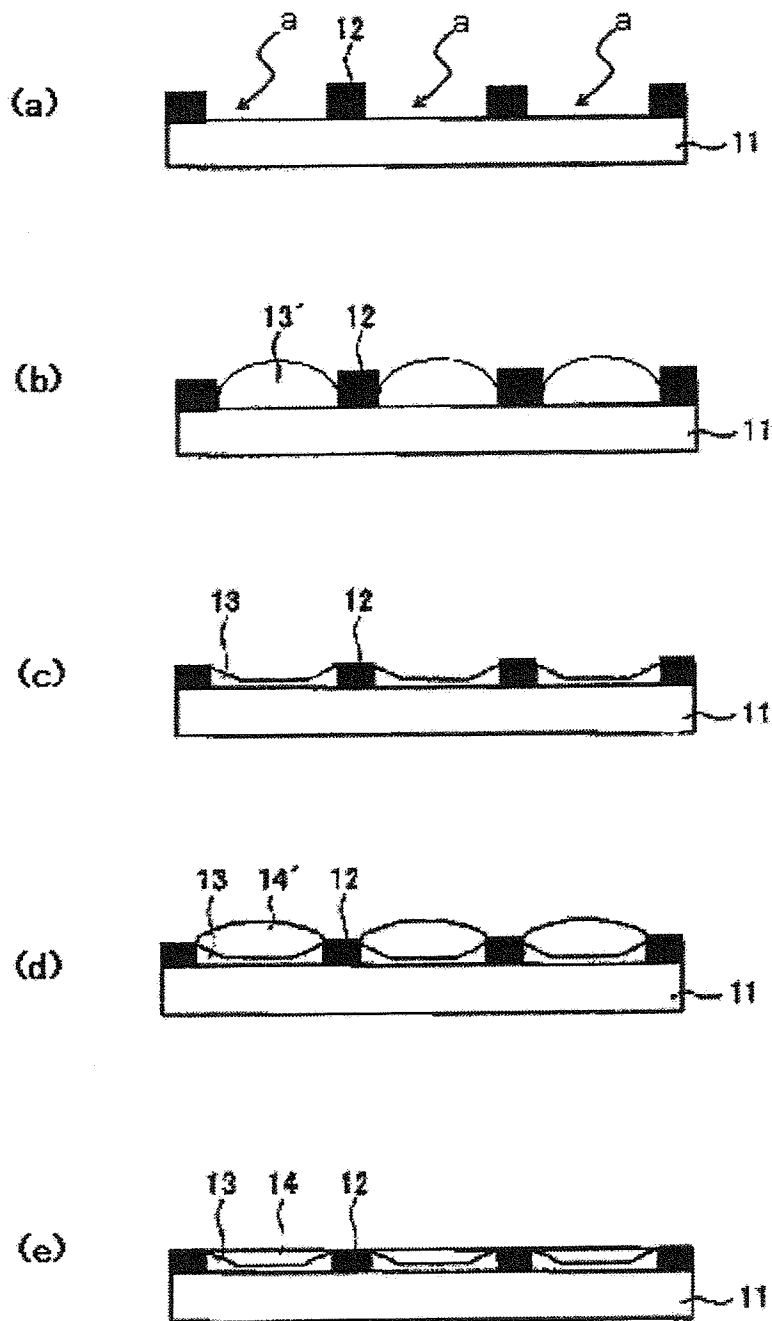
$$T_{NI} < T_1 < 150 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{X I})$$

$$T_{CN} < T_2 < T_{NI} \quad (\text{X I I})$$

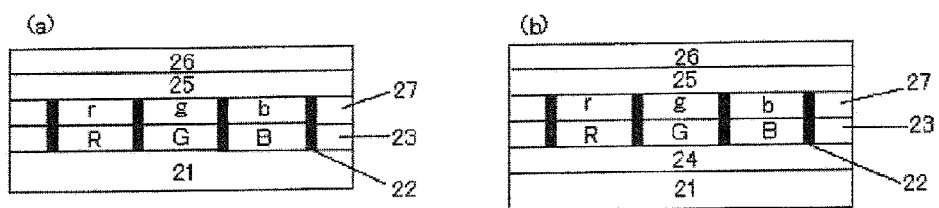
式中、 $T_{NI}$ は前記液晶組成物がコレステリック相から等方相へと相転移するときの温度であり、 $T_{CN}$ は前記液晶組成物が結晶相からコレステリック相へと相転移するときの温度である。



[図1]

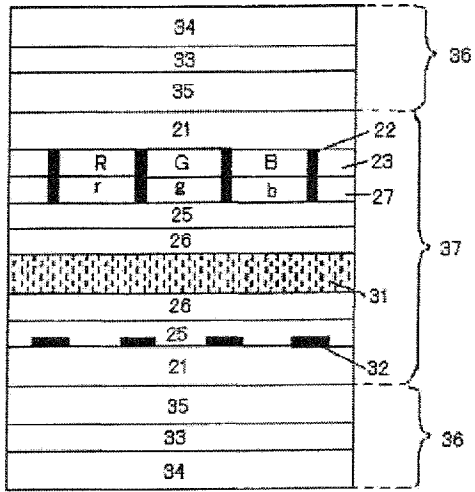


[図2]

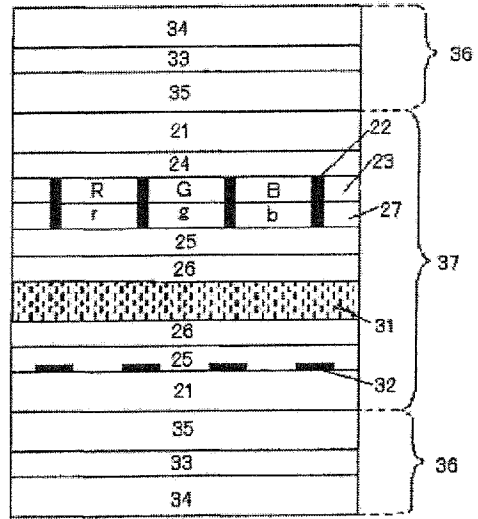


[図3]

(a)



(b)



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2009/003289

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
G02B5/30(2006.01)i, C09K19/38(2006.01)i, C09K19/54(2006.01)i, G02F1/1335(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)  
G02B5/30, G02F1/1335, 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 | 1996-2009 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2009 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2009 |

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 2003-306490 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),<br>28 October, 2003 (28.10.03),<br>Full text; all drawings<br>& US 2004/0019228 A1   | 1-21                  |
| A         | JP 2003-306491 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),<br>28 October, 2003 (28.10.03),<br>Full text; all drawings<br>(Family: none)   | 1-21                  |
| A         | JP 2006-504991 A (Koninklijke Philips<br>Electronics N.V.),<br>09 February, 2006 (09.02.06),<br>Full text<br>& US 2006/0040068 A1 & EP 1561134 A<br>& WO 2004/040339 A1 & KR 10-2005-0065655 A<br>& CN 1708706 A | 1-21                  |

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | “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  |
| “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | “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   |
| “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date   | “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 |
| “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) | “&” document member of the same patent family  |
| “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  |  |

|  |   |
|--|---|
| Date of the actual completion of the international search<br>28 September, 2009 (28.09.09) | Date of mailing of the international search report<br>06 October, 2009 (06.10.09) |
|--|---|

|  |                    |
|--|--------------------|
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office | Authorized officer |
| Facsimile No.  | Telephone No.      |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2009/003289

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | JP 2005-505577 A (Koninklijke Philips Electronics N.V.),<br>24 February, 2005 (24.02.05),<br>Full text; all drawings<br>& US 2004/0232383 A1 & EP 1432716 A<br>& WO 2003/027119 A1 & CN 1556812 A | 1-21                  |
| A         | JP 2002-179633 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),<br>26 June, 2002 (26.06.02),<br>Full text; all drawings<br>(Family: none)   | 1-21                  |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, C09K19/38(2006.01)i, C09K19/54(2006.01)i, G02F1/1335(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 (IPC))

Int.Cl. G02B5/30, G02F1/1335, 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 | 1971-2009年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2009年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2009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)

CA (STN)  
REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--|----------------|
| A               | JP 2003-306490 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 10. 28, 全文、全図 & US 2004/0019228 A1   | 1-21           |
| A               | JP 2003-306491 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 10. 28, 全文、全図 (ファミリーなし)  | 1-21           |
| A               | JP 2006-504991 A (コーニンクレッカ フィリップス エレクトロニクス エヌ ヴィ) 2006. 02. 09, 全文 & US 2006/0040068 A1 & EP 1561134 A & WO 2004/040339 A1 & KR 10-2005-0065655 A & CN 1708706 | 1-21           |

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、一般的な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. 09. 2009

国際調査報告の発送日

06. 10. 2009

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/JP)  
 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)          | 20 | 9225 |
| 藤岡 善行                     |    |      |
| 電話番号 03-3581-1101 内線 3271 |    |      |

C (続き) . 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--|----------------|
|                 | A  |                |
| A               | JP 2005-505577 A (コーニンクレッカ フィリップス エレクトロニクス エヌ ヴィ) 2005. 02. 24, 全文、全図 & US 2004/0232383 A1 & EP 1432716 A & WO 2003/027119 A1 & CN 1556812 A | 1 - 2 1        |
| A               | JP 2002-179633 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 06. 26, 全文、全図 (ファミリーなし)  | 1 - 2 1        |