

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5211845号
(P5211845)

(45) 発行日 平成25年6月12日(2013.6.12)

(24) 登録日 平成25年3月8日(2013.3.8)

(51) Int.Cl. F 1
G 0 2 B 5/30 (2006.01) G 0 2 B 5/30
G 0 2 F 1/13363 (2006.01) G 0 2 F 1/13363

請求項の数 11 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2008-129472 (P2008-129472)	(73) 特許権者	000002886
(22) 出願日	平成20年5月16日(2008.5.16)		D I C株式会社
(65) 公開番号	特開2009-276665 (P2009-276665A)		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(43) 公開日	平成21年11月26日(2009.11.26)	(74) 代理人	100124970
審査請求日	平成23年5月2日(2011.5.2)		弁理士 河野 通洋
		(72) 発明者	長谷部 浩史
			埼玉県北足立郡伊奈町小室4472-1
			D I C株式会社
			埼玉工場内
		(72) 発明者	山崎 修
			埼玉県北足立郡伊奈町小室4472-1
			D I C株式会社
			埼玉工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン化位相差フィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板に重合性液晶組成物を担持させて重合性液晶組成物層を形成する第一工程、重合性液晶組成物層にマスクを介して活性エネルギー線を照射することにより露光部を硬化させる第二工程、未硬化部を除去する第三工程を含んでなるパターン化位相差フィルムの製造方法において、マスクと重合性液晶組成物層との距離 d (μm) と活性エネルギー線の平行度 (度) が、以下式 (1)

$$d \times \tan (\quad) \quad \text{式 (1)}$$

で計算される値が5.3以下であり、かつ、重合性液晶組成物層が含有する重合禁止剤の濃度 (ppm) を、重合性液晶組成物層が含有する重合開始剤の濃度 (質量%) で除した値が33

10

3 ~ 3750の範囲であることを特徴とするパターン化位相差フィルムの製造方法。

【請求項2】

活性エネルギー線が紫外線であり、かつ照射量が80 ~ 300mJ/cm²である請求項1記載のパターン化位相差フィルムの製造方法。

【請求項3】

未硬化部を除去する工程が、未硬化部を有機溶媒を用いて溶解洗浄する手段を含んでなり、かつ洗浄処理時間が20秒以上である請求項1記載のパターン化位相差フィルムの製造方法。

【請求項4】

第三工程の後に、再度活性エネルギー線を照射する工程を有する請求項1記載のパターン

20

化位相差フィルムの製造方法。

【請求項 5】

重合性液晶組成物が一般式 (I)

【化 1】



(式中、Pは反応性官能基を表し、Spは炭素原子数 1 ~ 20 のスペーサー基を表し、mは 0 又は 1 を表し、MGはメソゲン基又はメソゲン性支持基を表し、R¹は、ハロゲン原子、シアノ基又は炭素原子数 1 ~ 25 のアルキル基を表すが、該アルキル基は 1 つ以上のハロゲン原子又はCNにより置換されていても良く、この基中に存在する 1 つのCH₂基又は隣接して 10
いない 2 つ以上のCH₂基はそれぞれ相互に独立して、酸素原子が相互に直接結合しない形で、-O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCOO-、-SCO-、-COS-又は-C C-により置き換えられていても良く、あるいはR¹は一般式 (I-a)

【化 2】

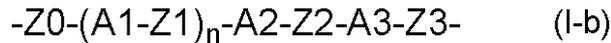


(式中、Pは反応性官能基を表し、Spは炭素原子数 1 ~ 20 のスペーサー基を表し、mは 0 又は 1 を表す。) で表される構造を表す。) で表される化合物を含有する請求項 1 記載の 20
パターン化位相差フィルムの製造方法。

【請求項 6】

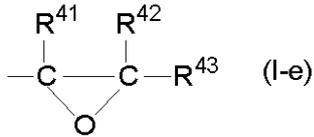
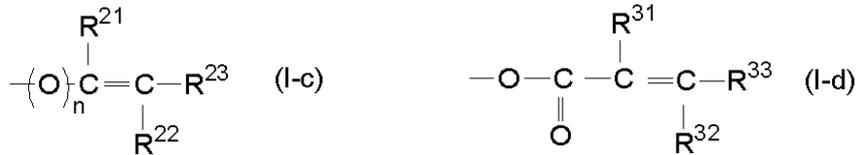
一般式 (I) において、Spがアルキレン基を表し (該アルキレン基は 1 つ以上のハロゲン原子又はCNにより置換されていても良く、この基中に存在する 1 つのCH₂基又は隣接して 30
いない 2 つ以上のCH₂基はそれぞれ相互に独立して、酸素原子が相互に直接結合しない形で、-O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCOO-、-SCO-、-COS-又は-C C-により置き換えられていても良い。) 、MGが一般式 (I-b)

【化 3】



(式中、A1、A2及びA3はそれぞれ独立的に、1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニル基、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル基、1,3-ジオキサソ-2,5-ジ 30
イル基、テトラヒドロチオピラン-2,5-ジイル基、1,4-ビスクロ(2,2,2)オクチレン基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、ピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基、ピラジン-2,5-ジイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、2,6-ナフチレン基、フェナントレン-2,7-ジイル基、9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル基、1,2,3,4,4a,9,10a-オクタヒドロフェナントレン2,7-ジイル基又はフルオレン2,7-ジイル基を表し、該1,4-フェニレン基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、2,6-ナフチレン基、フェナントレン-2,7-ジイル基、9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル基、1,2,3,4,4a,9,10a-オクタヒドロフェナントレン2,7-ジイル基及びフルオレン2,7-ジ 40
イル基は置換基として 1 個以上のF、Cl、CF₃、OCF₃、シアノ基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、アルカノイルオキシ基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基、アルケニルオキシ基、アルケノイル基又はアルケノイルオキシ基を有していても良く、Z0、Z1、Z2及びZ3はそれぞれ独立して、-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂-、-OCH₂-、-CH₂O-、-CH=CH-、-C C-、-CH=CHCOO-、-OCOCH=CH-、-CH₂CH₂COO-、-CH₂CH₂OCO-、-COO C H₂CH₂-、-OCOCH₂CH₂-、-CONH-、-NHCO-又は単結合を表し、nは 0、1 又は 2 を表す。) で表される構造を表し、Pが一般式 (I-c)、一般式 (I-d) 及び一般式 (I-e)

【化4】

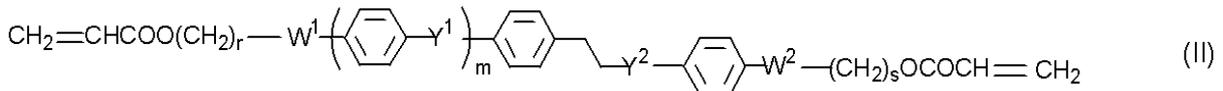


(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} はそれぞれ独立的に水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子数1～5のアルキル基を表し、 n は0又は1を表す。)で表される置換基からなる群より選ばれる置換基を表す、で表される化合物を含有する請求項5記載のパターン化位相差フィルムの製造方法。

【請求項7】

重合性液晶組成物が一般式(II)

【化5】

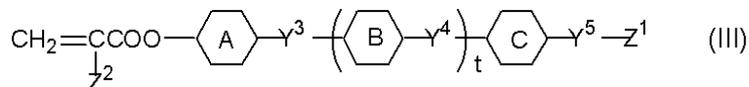


(式中、 m は0又は1を表し、 W^1 及び W^2 はそれぞれ独立的に単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ を表し、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立的に $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ を表し、 r 及び s はそれぞれ独立的に2～18の整数を表すが、式の中に存在する1,4-フェニレン基は炭素原子数1～7のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、シアノ基、又はハロゲン原子で一つ以上置換されていても良い。)で表される化合物を含有する請求項6記載のパターン化位相差フィルムの製造方法。

【請求項8】

重合性液晶組成物が一般式(III)

【化6】

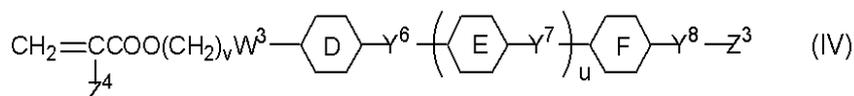


(式中、 Z^1 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、 Z^2 は水素原子又はメチル基を表し、 t は0又は1を表し、A、B及びCはそれぞれ独立的に、1,4-フェニレン基、隣接しないCH基が窒素で置換された1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1つ又は隣接しない2つの CH_2 基が酸素又は硫黄原子で置換された1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニレン基を表すが、式の中に存在する1,4-フェニレン基は炭素原子数1～7のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、シアノ基又はハロゲン原子で一つ以上置換されていても良く、 Y^3 及び Y^4 はそれぞれ独立的に単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{C}-\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCOO}-$ 、 $-\text{OCOCH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 又は $-\text{OCOCH}_2\text{CH}_2-$ を表し、 Y^5 は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 又は $-\text{CH}=\text{CHCOO}-$ を表す。)で表される化合物を含有する請求項6記載のパターン化位相差フィルムの製造方法。

【請求項9】

重合性液晶組成物が一般式(IV)

【化7】



10

20

30

40

50

(式中、 Z^3 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、 Z^4 は水素原子又はメチル基を表し、 W^3 は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ を表し、 v は2～18の整数を表し、 u は0又は1を表し、 D 、 E 及び F はそれぞれ独立的に、1,4-フェニレン基、隣接しない CH 基が窒素で置換された1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1つ又は隣接しない2つの CH_2 基が酸素又は硫黄原子で置換された1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニレン基を表すが、式中に存在する1,4-フェニレン基は炭素原子数1～7のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、シアノ基又はハロゲン原子で一つ以上置換されていても良く、 Y^6 及び Y^7 はそれぞれ独立的に単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-C-C-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2O-$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CHCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH=CH-$ 、 $-CH=CHCOO-$ 、 $-OCOCH=CH-$ 、 $-CH_2CH_2COO-$ 、 $-CH_2CH_2OCO-$ 、 $-COOCH_2CH_2-$ 又は $-OCOCH_2CH_2-$ を表し、 Y^8 は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は $-CH=CHCOO-$ を表す。)で表される化合物を含有する請求項6記載のパターン化位相差フィルムの製造方法。

10

【請求項10】

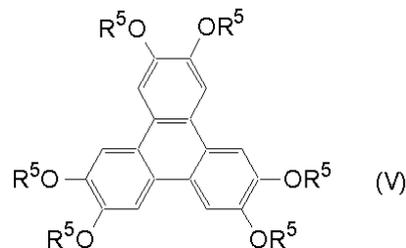
重合性液晶組成物がベンゼン誘導体、トリフェニレン誘導体、トルキセン誘導体、フタロシアニン誘導体又はシクロヘキサン誘導体を分子の中心の母核とし、直鎖のアルキル基、直鎖のアルコキシ基又は置換ベンゾイルオキシ基がその側鎖として放射状に置換した構造である円盤状液晶化合物を含有する請求項1記載のパターン化位相差フィルムの製造方法。

【請求項11】

円盤状液晶化合物が一般式(V)で表される重合性液晶組成物を含有する請求項10記載のパターン化位相差フィルムの製造方法。

20

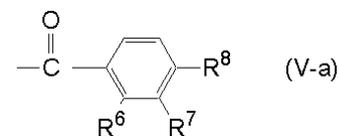
【化8】



30

(式中、 R^5 はそれぞれ独立して一般式(V-a)で表される置換基を表す。)

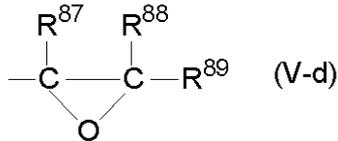
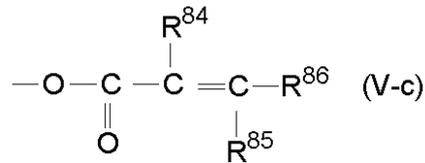
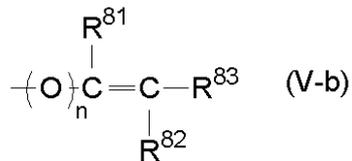
【化9】



(式中、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立的に水素原子、ハロゲン原子又はメチル基を表し、 R^8 は炭素原子数1～20アルコキシ基を表すが、該アルコキシ基中の水素原子は一般式(V-b)、一般式(V-c)又は一般式(V-d)で表される置換基によって置換されていても良い。)

40

【化 1 0】



10

(式中、 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 、 R^{86} 、 R^{87} 、 R^{88} 及び R^{89} はそれぞれ独立的に水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基を表し、 n は 0 又は 1 を表す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願発明は、液晶ディスプレイ等の光学補償に使用される重合性液晶組成物を用いたパターン化位相差フィルムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

20

半透過型液晶ディスプレイの性能向上に有用な技術として、パターン化位相差フィルムの利用が提案されている(非特許文献 1 ~ 3、特許文献 1 ~ 2)。これは、一画素を透過領域と反射領域に分け、一方の領域にのみ位相差フィルムを設けるもので、20 ~ 100 μm 程度の幅で位相差フィルムの有り無しがパターン化された位相差フィルムを使用するものである。

【0003】

このようなパターン化位相差フィルムは例えば、図 1 ~ 3 に示すような手順で作製することができる。

しかし、従来技術の製造方法によって作製されたパターン化位相差フィルムの断面形状は、矩形状ではなく、図 4 に示すような外形をしている。

30

図 4 で示された側壁角が小さいと、透過領域と反射領域の境界部分において位相差が連続的に変化する領域が大きくなってしまふという問題がある。この領域は、図 4 に示した「幅」に相当する。この部分は表示品位を下げてしまうので、なるべく小さくする必要がある。しかしながら、従来の技術では側壁角は通常 17 度程度しか実現できておらず、パターン化位相差フィルム応用の障害となっていた。

【0004】

【非特許文献 1】C.Doornkamp, B.M.I. van der Zande, S.J. Roosendaal, L.W.G. Stofmeel, J.J. van Glabbeek, J.T.M. Osenga, J.A.M. Steenbakkens, "Next generation mobile LCDs with in-cell retarders", IDW '03, 685(2003).

【非特許文献 2】S.J.Roosendaal, B.M.I. van der Zande, A.C.Nieuwkerk, C.A. Renders, J.T.M. Osenga, C. Doornkamp, E.Peeters, J. Bruinink, J.A.M.M. van Haaren and S.Takahashi, "Novel High Performance Transflective LCD with a Patterned Retarder", SID '03, 78(2003).

40

【非特許文献 3】C.Doornkamp, S.J.Roosendaal, B.M.I. van der Zande, L.W.G. Stofmeel, J.J. van Glabbeek, J.T.M. Osenga, "Novel Transflective LCD with Ultra-wide Viewing Angle", SID '04, 670(2004).

【特許文献 1】特開 2005 - 338256 号公報

【特許文献 2】特開 2006 - 98623 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 5 】

本願発明の目的は、パターン化位相差フィルムの上記で定義した側壁角を大きくする製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定の製造条件を設定することが有効であることを見出し、本願発明の完成に至った。

【 0 0 0 7 】

本願発明は、基板に重合性液晶組成物を担持させて重合性液晶組成物層を形成する第一工程、重合性液晶組成物層にマスクを介して活性エネルギー線を照射することにより露光部を硬化させる第二工程、未硬化部を除去する第三工程を含んでなるパターン化位相差フィルムの製造方法において、マスクと重合性液晶組成物層との距離 d (μm) と活性エネルギー線の平行度 (度) が、以下式 (1)

$$d \times \tan(\theta) \text{ 式 (1)}$$

で計算される値が5.3以下であり、かつ、重合性液晶組成物層が含有する重合禁止剤の濃度 (ppm) を、重合性液晶組成物層が含有する重合開始剤の濃度 (%) で除した値が333~750の範囲であることを特徴とするパターン化位相差フィルムの製造方法を提供する。

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本願発明の製造方法を適用してパターン化位相差フィルムを作製すると、側壁角を大きくできる。得られたパターン化位相差フィルムを用いると、ディスプレイの表示品位を向上できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 9 】

以下に本願発明による重合性液晶組成物の最良の形態について説明する。本願発明は式 (1) で計算される値 (以後、この値をパラメータAと呼ぶ) が5.3以下であることを特徴とするが、3.0以下が好ましく、1.5以下が更に好ましい。

【 0 0 1 0 】

マスクと重合性液晶組成物層との距離 d は、 $150 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $100 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $80 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。 $50 \mu\text{m}$ 以下にすれば更に良い結果が得られるものの、距離 d をあまり小さくするとマスクと重合性液晶組成物層が接触してしまうので、実用上は $10 \mu\text{m}$ 以上にすることが好ましい。平行度は5度以下が好ましく、4度以下が更に好ましく、3度以下が特に好ましい。

【 0 0 1 1 】

重合性液晶組成物には3~5質量%の重合開始剤、1000~15000ppmの重合性禁止剤を含有させることが好ましい。重合開始剤としては、ベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、ベンジルケタール類、アシルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。具体的には、「Irgarue-819」、「Irgarue-651」、「Irgarue-184D」、「Irgarue-1800」、「Irgarue-907」、「Irgarue-369」(以上、チバスペシャリティケミカルズ社製)、「ルシリンTPO」(BASF社製)が挙げられる。これらの中でも、硬化時の雰囲気

を窒素置換をしなくても硬化性を確保できる「Irgarue-907」、「Irgarue-369」が好ましく、硬化性が優れる「Irgacure-907」が最も好ましい。

【 0 0 1 2 】

重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノアルキルエーテル類、第三ブチルカテコール類、ピロガロール類、チオフェノール類、ニトロ化合物類、 β -ナフチルアミン類、 β -ナフトール類、ニトロソ化合物等が挙げられる。より具体的にはメトキシフェノール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノールを挙げることができる。重合開始剤と重合禁止剤の好ましい組み合わせの一例は、重合開始剤として「Irgacure-907」、重合禁止剤として「メトキシフェノール」の組み合わせである。重合禁止剤の添加濃度をB (ppm)、重合開始剤の濃度をC (%) としたとき、B/C (以後、この値をパラメータDと呼ぶ) が

10

20

30

40

50

333～3750になるように設定することが好ましく、600～2500が更に好ましく、800～2000が特に好ましい。パラメータDが小さいと解像度と側壁角が悪化する傾向があり、パラメータDが大きいと硬化性が悪化する傾向がある。パラメータAが3.0以上5.3以下の場合には、パラメータDを800～3750に設定するのが好ましく、パラメータAが1.5以上3.0未満の場合には、パラメータDを600～2500に設定するのが好ましく、パラメータAが1.5未満の場合には、パラメータDを300～2000に設定するのが好ましい。

【0013】

また、パラメータDをパラメータAで除した値は190以上に設定することが好ましく、380以上に設定することが更に好ましく、830以上に設定することが特に好ましい。

基板に重合性液晶組成物を担持させて重合性液晶組成物層を形成する第一工程としては、例えば、重合性液晶組成物を溶媒に溶解させ、これを基板上に塗布し、さらに溶媒を揮発させる方法を挙げることができる。重合性液晶を溶剤に溶解させないで、そのまま、基板上に塗布することも可能である。好適な有機溶媒として例えばトルエン、キシレン、クメンなどのアルキル置換ベンゼンやプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸ブチル、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等を挙げることができる。さらにこれらの溶媒にジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトン、N-メチルピロリジノン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等を添加しても良い。溶媒を揮発させる方法としては60～150、さらに好ましくは80～120での加熱を、15～120秒、さらに好ましくは30～90秒の間行う方法を例示することができる。この加熱の他に、減圧乾燥を組み合わせることもできる。塗布の方法としては、スピンコーティング、ダイコーティング、エクストルージョンコーティング、ロールコーティング、ワイヤーバーコーティング、グラビアコーティング、スプレーコーティング、ディッピング、プリント法等を挙げることができる。

【0014】

活性エネルギー線としては紫外線を使用することが好ましい。

【0015】

照射量は50～900mJ/cm²が好ましく、60～500mJ/cm²が更に好ましく、80～300mJ/cm²が特に好ましい。照射量が少ないと、得られる位相差フィルムの機械的特性や耐熱性が悪化する傾向がある。一方、照射量が多いと機械的特性や耐熱性は良くなるものの、解像度が悪くなり、細かいパターンを形成することが困難になる傾向や、側壁角が小さくなってしまいう傾向がある。また、紫外線の強度の設定も重要である。紫外線強度は2～100mW/cm²が好ましく、10～50mW/cm²が更に好ましい。紫外線強度が弱いとマスク露光に必要な時間が長くなり生産性が悪化する傾向がある。紫外線強度が強いと、解像度や側壁角が小さくなってしまいう傾向がある。

【0016】

未硬化部を除去する工程としては、溶剤を用いて溶解洗浄する方法を挙げることができる。溶剤としては、重合性液晶材料組成物を溶解し、かつ硬化した重合性液晶組成物にダメージを与えない有機溶媒を選択することが好ましい。有機溶媒としては、トルエン、キシレン、クメンなどのアルキル置換ベンゼンやプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸ブチル、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等を挙げることができる。溶媒に接触させる時間は10秒以上が好ましく、20秒以上が好ましい。溶媒の中に浸漬させて良いし、溶媒をシャワー状に吹きかけても良い。溶媒に接触させる時間が短いと、未硬化部分が残存する傾向があり、5分以上溶媒に接触させると、得られた位相差フィルムが溶媒を含んで膨潤する傾向が強くなる。

【0017】

マスク露光時のUV照射量が少ないと得られる位相差フィルムの機械的特性や耐熱性が悪化する傾向があると上述した。これを改善するためには、第三工程の後に再度活性エネルギー線を照射することが有効である。照射量は100mJ/cm²～2000mJ/cm²が好ましく、150～1500mJ/cm²が更に好ましく、200～1000mJ/cm²が特に好ましい。

重合性液晶組成物としては、一般式(1)

【0018】

10

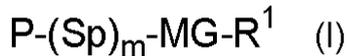
20

30

40

50

【化1】

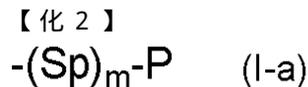


【0019】

(式中、Pは反応性官能基を表し、Spは炭素原子数1～20のスペーサー基を表し、mは0又は1を表し、MGはメソゲン基又はメソゲン性支持基を表し、R¹は、ハロゲン原子、シアノ基又は炭素原子数1～25のアルキル基を表すが、該アルキル基は1つ以上のハロゲン原子又はCNにより置換されていても良く、この基中に存在する1つのCH₂基又は隣接していない2つ以上のCH₂基はそれぞれ相互に独立して、酸素原子が相互に直接結合しない形で、-O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCOO-、-SCO-、-COS-又は-C C-

10

【0020】



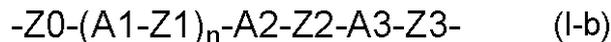
(式中、Pは反応性官能基を表し、Spは炭素原子数1～20のスペーサー基を表し、mは0又は1を表す。)で表される構造を表す。)で表される化合物を含有する請求項1記載のパターン化位相差フィルムの製造方法。

一般式(I)において、Spがアルキレン基を表し(該アルキレン基は1つ以上のハロゲン原子又はCNにより置換されていても良く、この基中に存在する1つのCH₂基又は隣接していない2つ以上のCH₂基はそれぞれ相互に独立して、酸素原子が相互に直接結合しない形で、-O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCOO-、-SCO-、-COS-又は-C C-

20

【0021】

【化3】



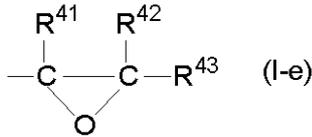
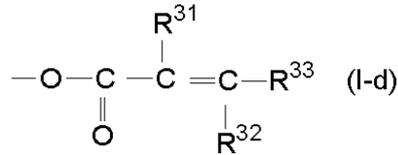
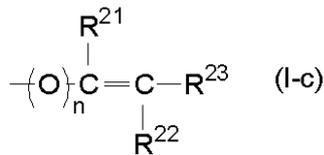
(式中、A1、A2及びA3はそれぞれ独立的に、1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニル基、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル基、1,3-ジオキササン-2,5-ジイル基、テトラヒドロチオピラン-2,5-ジイル基、1,4-ビスクロ(2,2,2)オクチレン基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、ピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基、ピラジン-2,5-ジイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、2,6-ナフチレン基、フェナントレン-2,7-ジイル基、9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル基、1,2,3,4,4a,9,10a-オクタヒドロフェナントレン2,7-ジイル基又はフルオレン2,7-ジイル基を表し、該1,4-フェニレン基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、2,6-ナフチレン基、フェナントレン-2,7-ジイル基、9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル基、1,2,3,4,4a,9,10a-オクタヒドロフェナントレン2,7-ジイル基及びフルオレン2,7-ジイル基は置換基として1個以上のF、Cl、CF₃、OCF₃、シアノ基、炭素原子数1～8のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、アルカノイルオキシ基、炭素原子数2～8のアルケニル基、アルケニルオキシ基、アルケノイル基又はアルケノイルオキシ基を有して

30

40

【0022】

【化4】



10

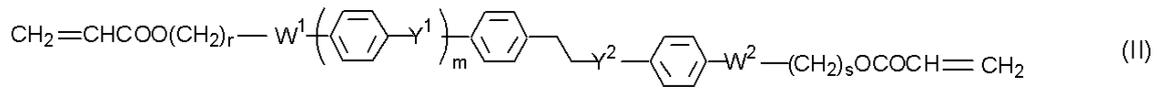
【0023】

(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} はそれぞれ独立的に水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子数1~5のアルキル基を表し、 n は0又は1を表す。)で表される置換基からなる群より選ばれる置換基を表す、で表される化合物を含有するものが好ましい。

ここで、重合性液晶組成物に含有される化合物として、より具体的には一般式(II)

【0024】

【化5】



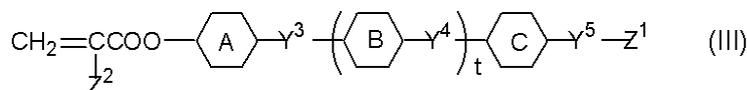
20

式中、 m は0又は1を表し、 W^1 及び W^2 はそれぞれ独立的に単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ を表し、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立的に $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ を表し、 r 及び s はそれぞれ独立的に2~18の整数を表すが、式中に存在する1,4-フェニレン基は炭素原子数1~7のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、シアノ基、又はハロゲン原子で一つ以上置換されていても良い。)で表される化合物を用いると、機械的強度や耐熱性に優れた位相差フィルムが得られるので好ましい。

又、一般式(III)

【0025】

【化6】



30

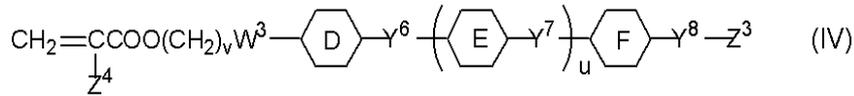
(式中、 Z^1 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は炭素原子数1~20の炭化水素基を表し、 Z^2 は水素原子又はメチル基を表し、 t は0又は1を表し、A、B及びCはそれぞれ独立的に、1,4-フェニレン基、隣接しないCH基が窒素で置換された1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1つ又は隣接しない2つの CH_2 基が酸素又は硫黄原子で置換された1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニレン基を表すが、式中に存在する1,4-フェニレン基は炭素原子数1~7のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、シアノ基又はハロゲン原子で一つ以上置換されていても良く、 Y^3 及び Y^4 はそれぞれ独立的に単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{C}-\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCOO}-$ 、 $-\text{OCOCH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 又は $-\text{OCOCH}_2\text{CH}_2-$ を表し、 Y^5 は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 又は $-\text{CH}=\text{CHCOO}-$ を表す。)で表される化合物を用いると、重合性液晶組成物の粘度低減が可能で、また液晶温度範囲を室温もしくは室温付近まで低減できるので好ましい。

40

又、一般式(IV)

【0026】

【化7】



【0027】

(式中、 Z^3 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、 Z^4 は水素原子又はメチル基を表し、 W^3 は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ を表し、 v は2～18の整数を表し、 u は0又は1を表し、D、E及びFはそれぞれ独立的に、1,4-フェニレン基、隣接しないCH基が窒素で置換された1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1つ又は隣接しない2つの CH_2 基が酸素又は硫黄原子で置換された1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニレン基を表すが、式中に存在する1,4-フェニレン基は炭素原子数1～7のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、シアノ基又はハロゲン原子で一つ以上置換されていても良く、 Y^6 及び Y^7 はそれぞれ独立的に単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{C}-\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCOO}-$ 、 $-\text{OCOCH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 又は $-\text{OCOCH}_2\text{CH}_2-$ を表し、 Y^8 は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 又は $-\text{CH}=\text{CHCOO}-$ を表す。)で表される化合物を用いると、重合性液晶組成物の粘度を大幅に増加させることなく液晶物性を調節できるので好ましい。

10

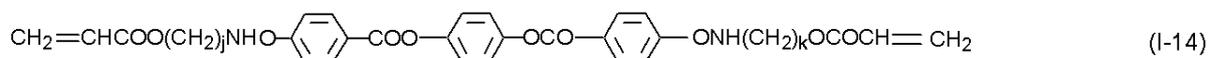
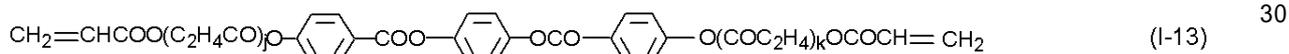
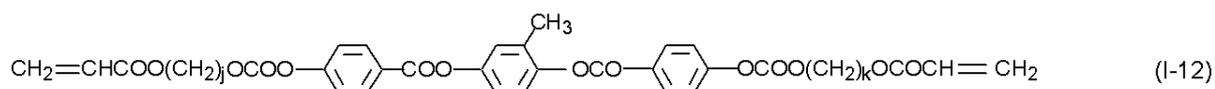
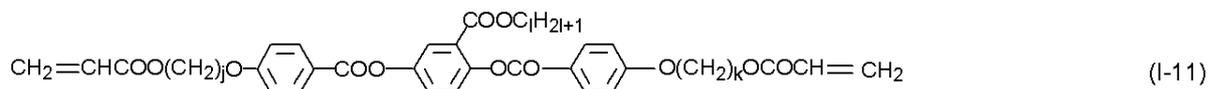
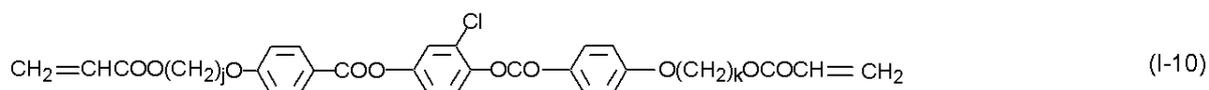
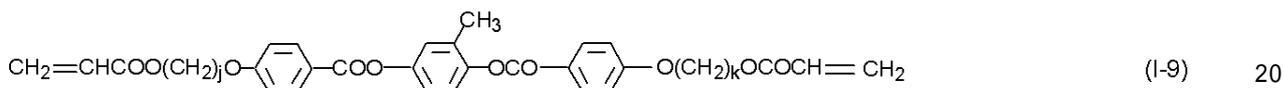
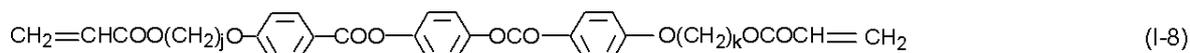
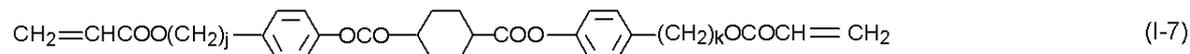
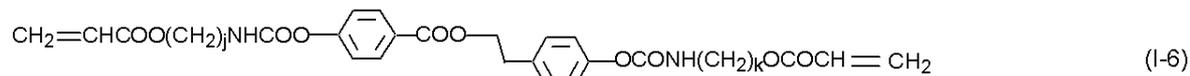
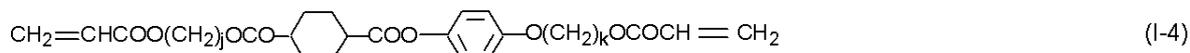
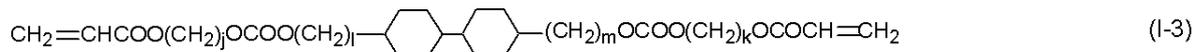
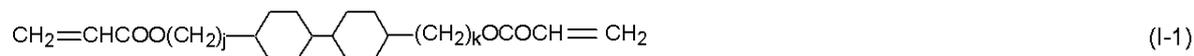
【0028】

一般式(1)で表される化合物の具体例を以下に挙げる事ができる。

20

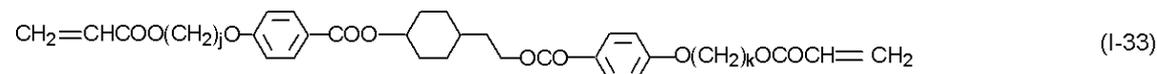
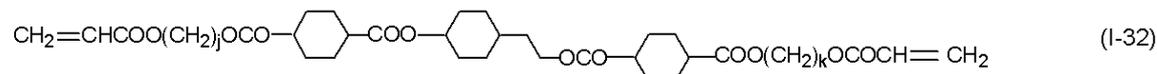
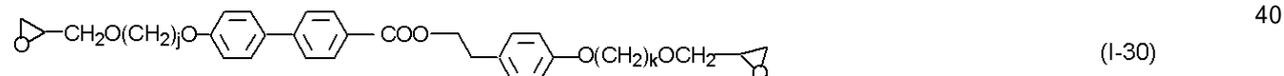
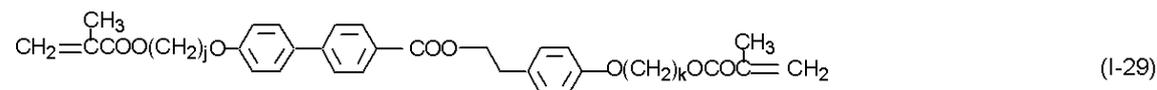
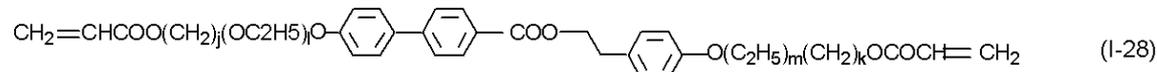
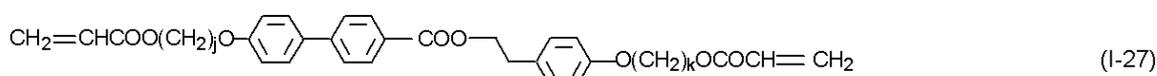
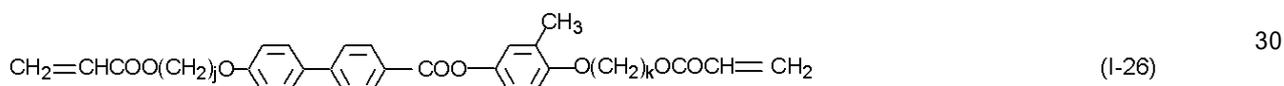
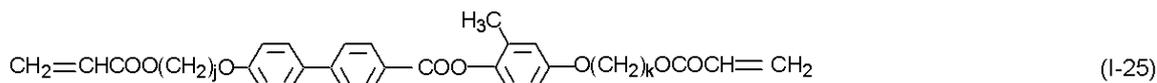
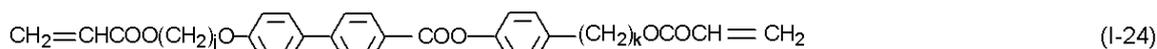
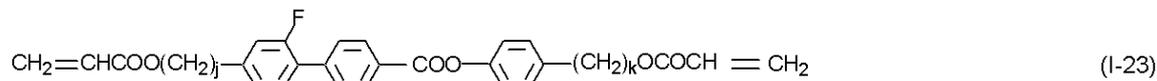
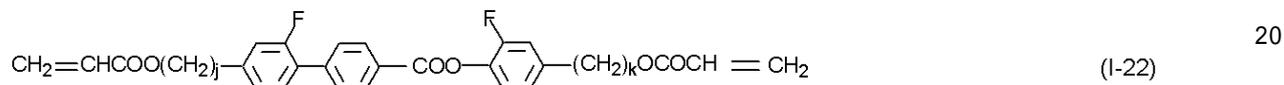
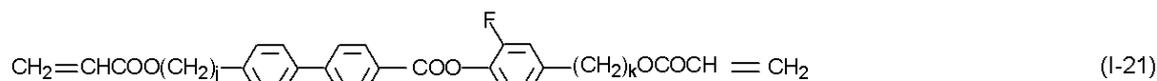
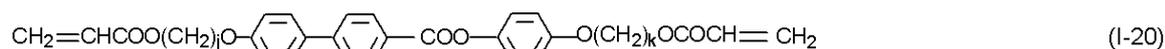
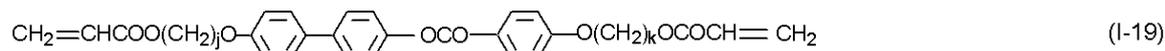
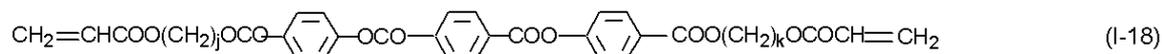
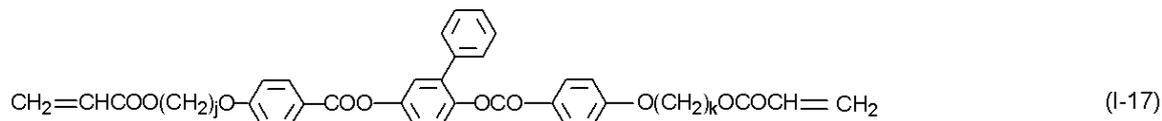
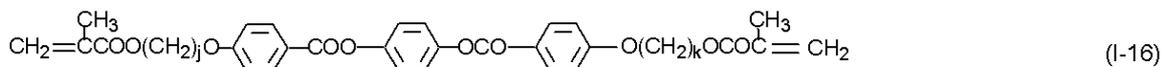
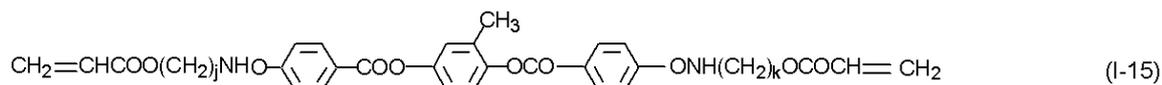
【0029】

【化 8】



【 0 0 3 0 】

【化9】



【0031】

10

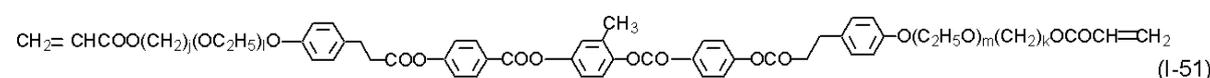
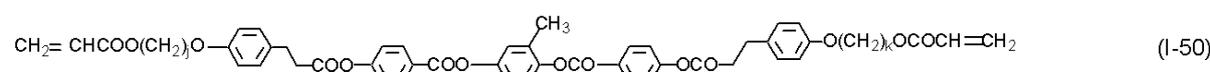
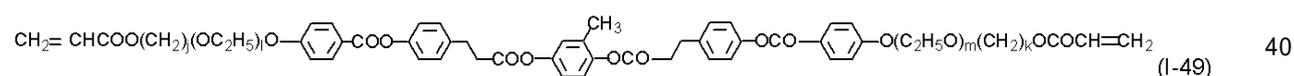
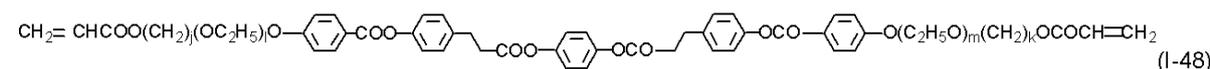
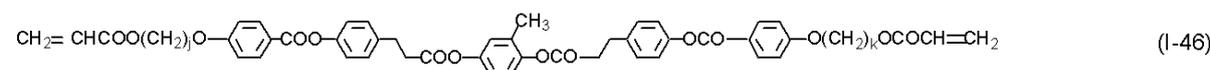
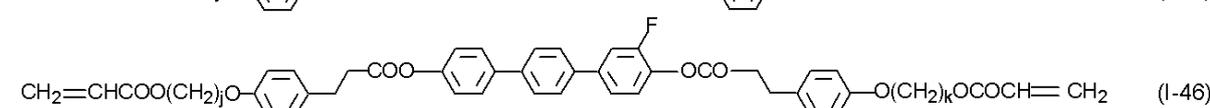
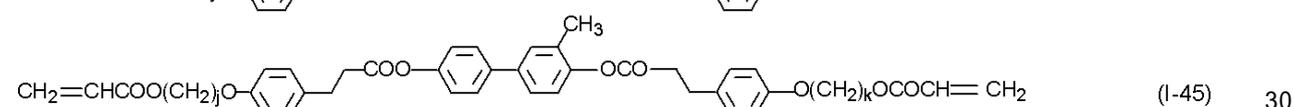
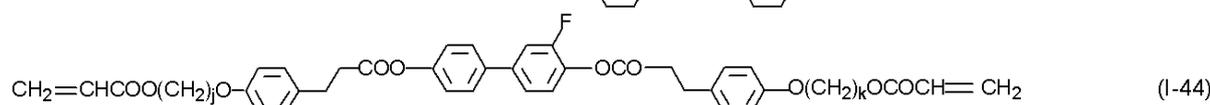
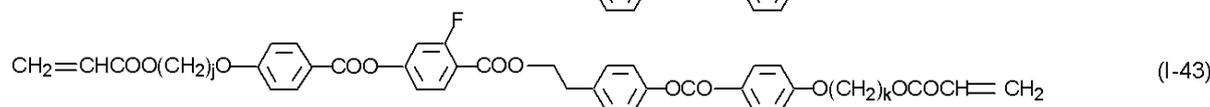
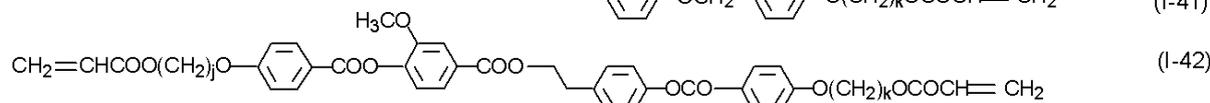
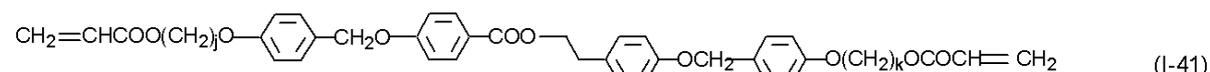
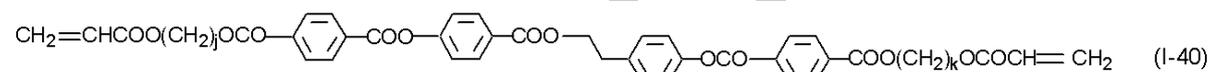
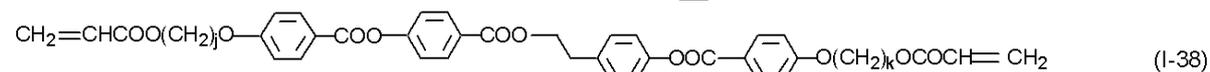
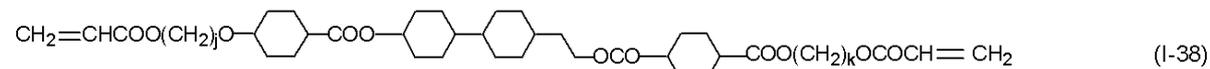
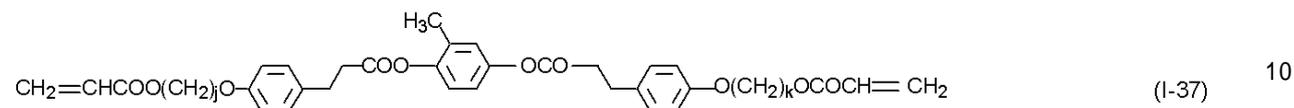
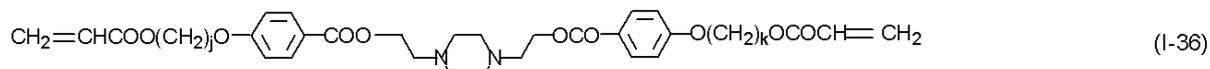
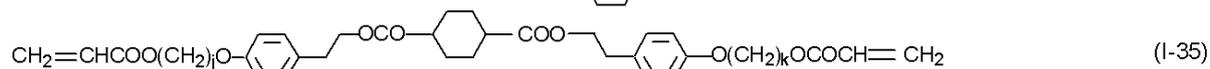
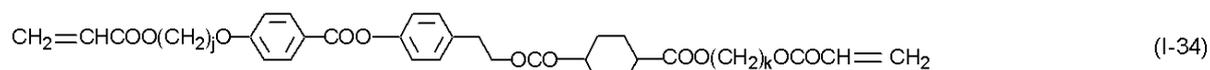
20

30

40

50

【化10】



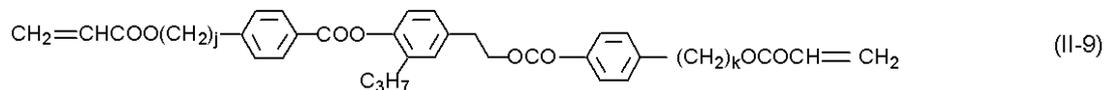
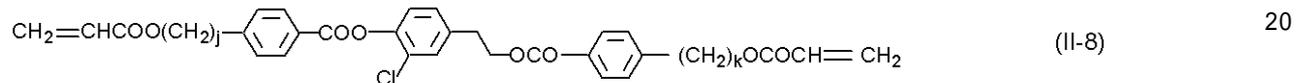
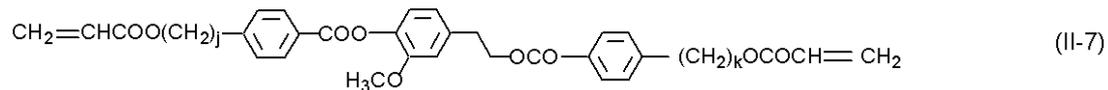
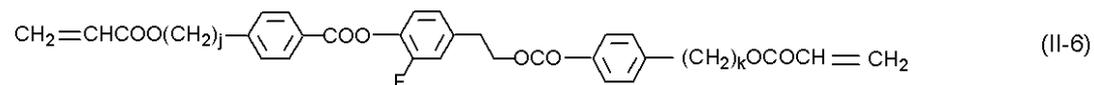
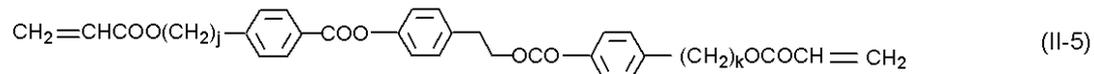
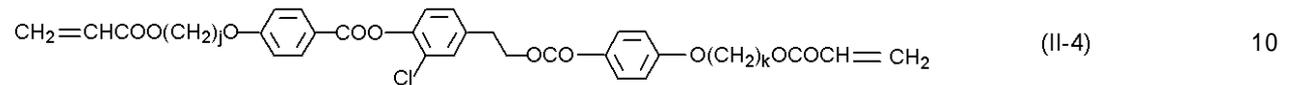
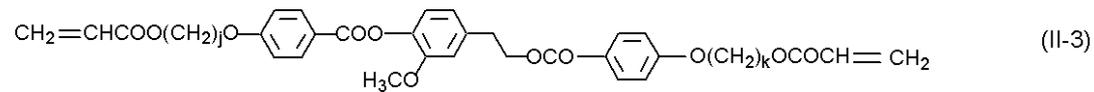
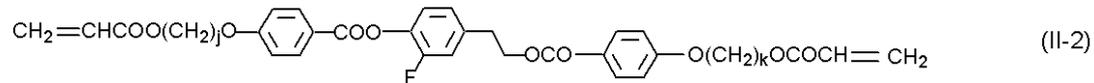
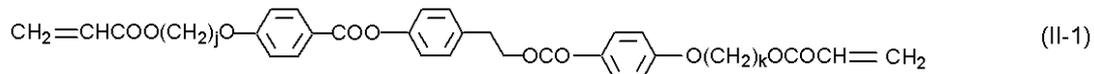
【0032】

(式中、j、k、l及びmはそれぞれ独立的に2～18の整数を表す。)

又、一般式(II)で表される化合物の具体例を以下に挙げる事ができる。

【0033】

【化 1 1】



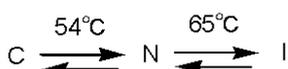
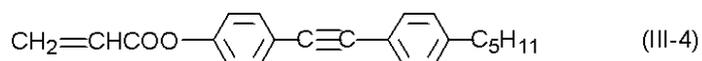
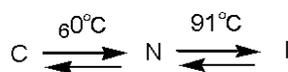
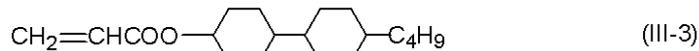
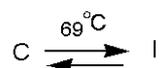
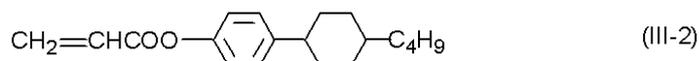
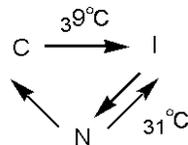
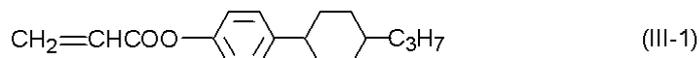
【 0 0 3 4】

(式中、j及びkはそれぞれ独立的に2～18の整数を表す。)

又、一般式(III)で表される化合物の具体的な例として、化合物の構造と相転移温度を以下に挙げる事ができる。

【 0 0 3 5】

【化 1 2】



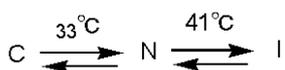
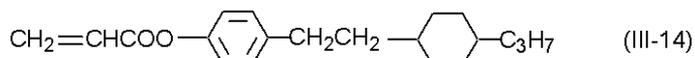
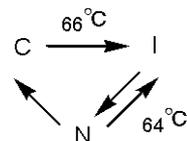
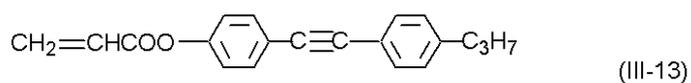
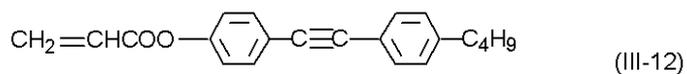
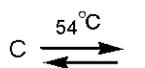
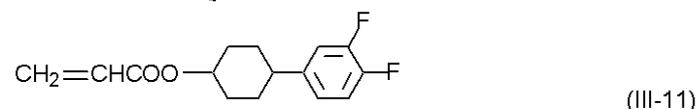
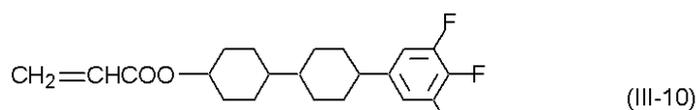
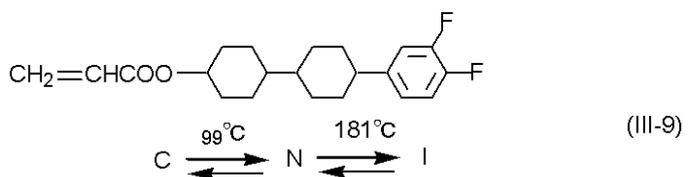
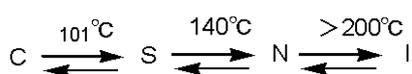
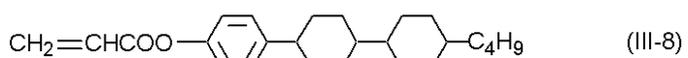
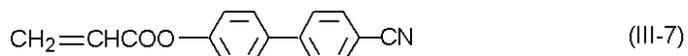
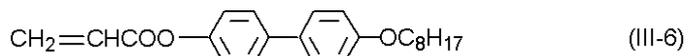
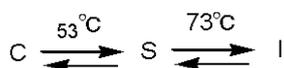
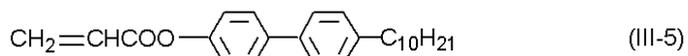
【 0 0 3 6】

30

40

50

【化 1 3】



【 0 0 3 7 】

10

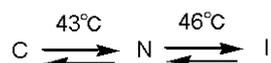
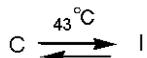
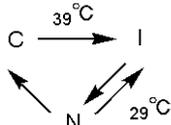
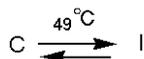
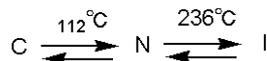
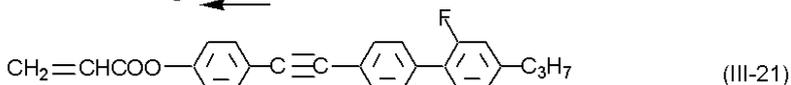
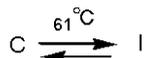
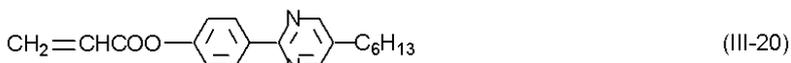
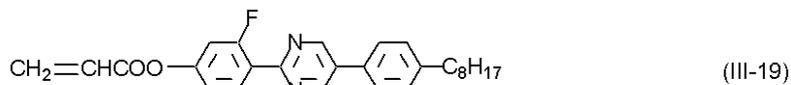
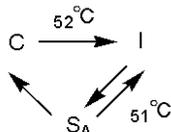
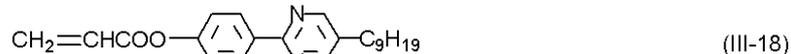
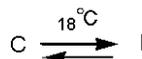
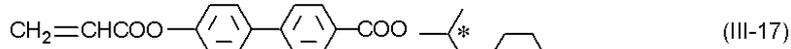
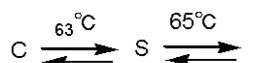
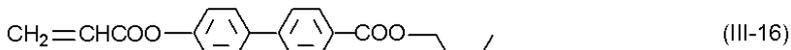
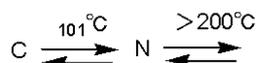
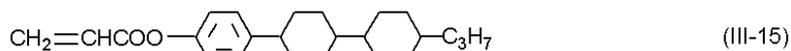
20

30

40

50

【化 1 4】



【 0 0 3 8 】

10

20

30

40

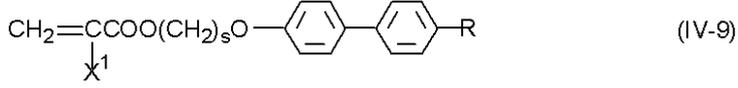
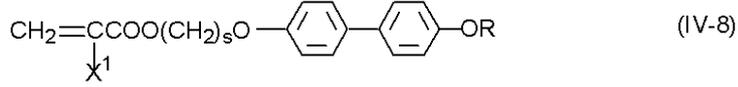
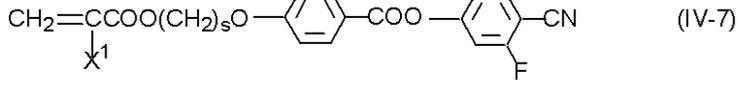
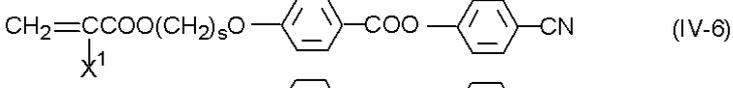
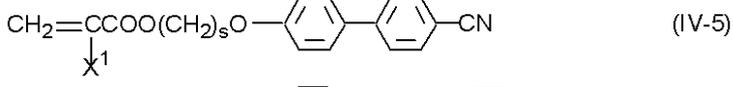
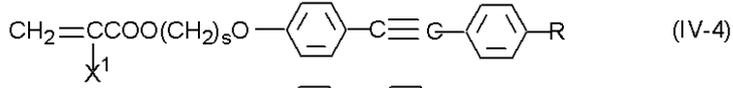
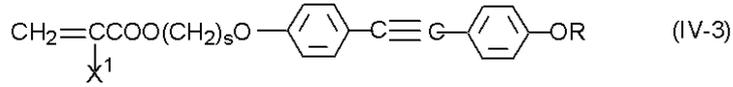
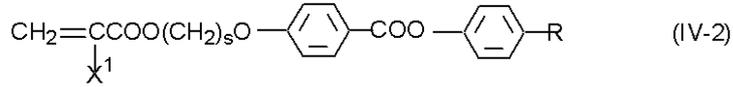
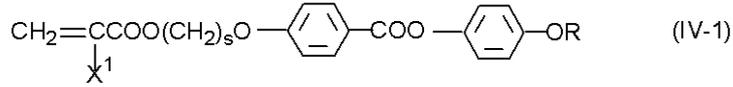
50

(式中、シクロヘキサン環はトランスシクロヘキサン環を表し、数字は相転移温度を表し、Cは結晶相、Nはネマチック相、Sはスメクチック相、Iは等方性液体相をそれぞれ表す。)

又、一般式(IV)で表される化合物の具体例を以下に挙げるができる。

【0039】

【化15】



10

20

【0040】

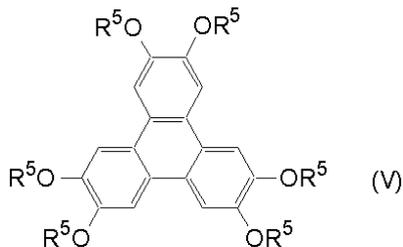
(式中、X¹は水素原子又はメチル基を表し、Rは炭素原子数1から20のアルキル基を表す。)

30

又、円盤状化合物は、ベンゼン誘導体、トリフェニレン誘導体、トルキセン誘導体、フタロシアニン誘導体又はシクロヘキサン誘導体を分子の中心の母核とし、直鎖のアルキル基、直鎖のアルコキシ基又は置換ベンゾイルオキシ基がその側鎖として放射状に置換した構造であることが好ましく、一般式(V)で表される

【0041】

【化16】

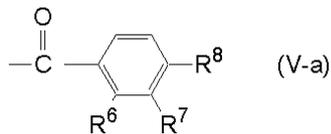


40

(式中、R⁵はそれぞれ独立して一般式(V-a)で表される置換基を表す。)

【0042】

【化17】



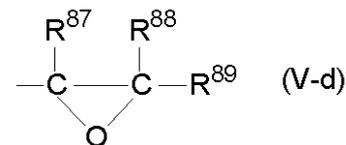
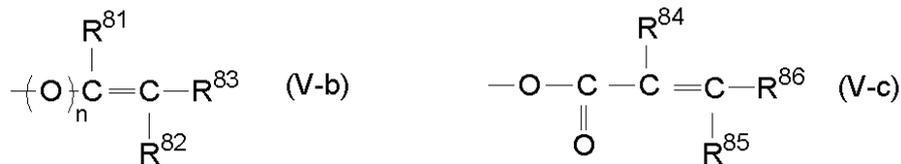
【0043】

(式中、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立的に水素原子、ハロゲン原子又はメチル基を表し、 R^8 は炭素原子数1～20アルコキシ基を表すが、該アルコキシ基中の水素原子は一般式(V-b)、一般式(V-c)又は一般式(V-d)で表される置換基によって置換されていても良い。)

10

【0044】

【化18】



20

【0045】

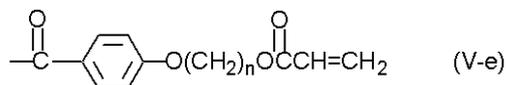
(式中、 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 、 R^{86} 、 R^{87} 、 R^{88} 及び R^{89} はそれぞれ独立的に水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子数1～5のアルキル基を表し、 n は0又は1を表す。)で表される構造を有することがさらに好ましく、一般式(V)において R^8 の内少なくとも一つは一般式(V-b)、一般式(V-c)又は一般式(V-d)で表される置換基によって置換されたアルコキシ基を表すことが好ましく、 R^8 の全てが一般式(V-b)、一般式(V-c)又は一般式(V-d)で表される置換基によって置換されたアルコキシ基を表すことが特に好ましい。

30

さらに、一般式(V-a)は具体的には一般式(V-e)

【0046】

【化19】

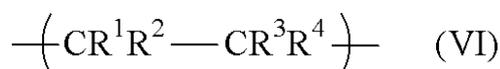


(式中 n は2～9の整数を表す)で表される構造を有することが特に好ましい。

重合性液晶組成物層を形成した時に、液晶分子の配向をホモジニアス配向させることを目的として、重合性液晶組成物に一般式(VI)

【0047】

【化20】



【0048】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立的に水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、該炭化水素基中の水素原子は1つ以上のハロゲン原子で置換されていても良い。)で表される繰り返し単位を有する重量平均分子量が100以上である化合物を含有させることが好ましい。

【0049】

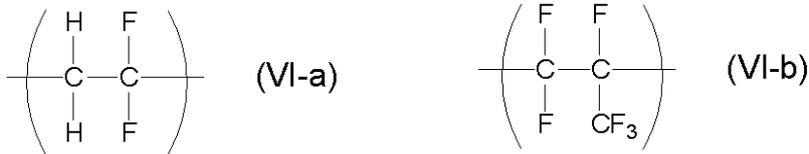
一般式(VI)で表される化合物は、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブ

50

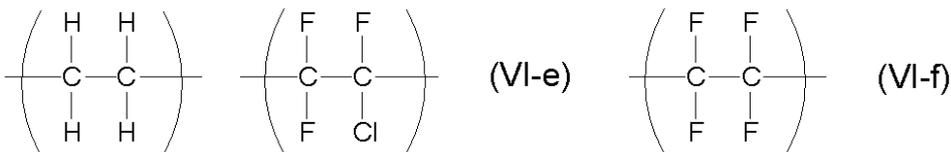
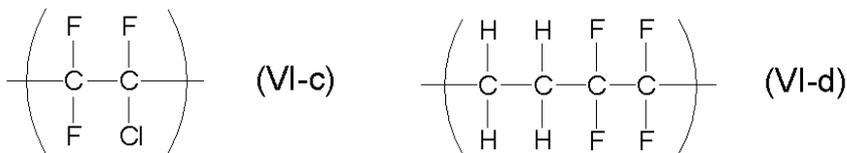
チレン、パラフィン、流動パラフィン、塩素化ポリプロピレン、塩素化パラフィン、又は塩素化流動パラフィンが挙げられる。これ以外にも、フッ素原子が導入された化合物はムラ抑制の観点からも有効である。一般式(VI)で表される繰り返し単位を有する化合物のうち、好適な構造として、式(VI-a)～式(VI-f)

【0050】

【化21】



10



20

【0051】

で表される繰り返し単位を有する化合物が挙げられる。中でも、式(VI-a)～式(VI-e)で表される構造がより好ましく、式(VI-a)及び式(VI-c)で表される構造が特に好ましい。又、式(VI-a)～式(VI-f)で表される繰り返し単位を有する化合物を2種以上共重合させた共重合体も好ましい。この場合、式(VI-a)及び式(VI-b)を有する共重合体、式(VI-a)及び式(VI-c)を有する共重合体、式(VI-a)及び式(VI-f)を有する共重合体、及び、式(VI-a)、(VI-b)及び式(VI-f)を有する共重合体がより好ましく、式(VI-a)及び式(VI-b)を有する共重合体、及び、式(VI-a)、(VI-b)及び式(VI-f)を有する共重合体が特に好ましい。

30

【0052】

該化合物の重量平均分子量は、小さすぎるとチルト角を減じる効果が乏しくなり、大きすぎると配向が長時間安定しないため最適な範囲が存在する。具体的には、200～1000000であることが好ましく、300～1000000であることがさらに好ましく、400～800000であることが特に好ましい。

【0053】

又、該化合物を、重合性液晶組成物中に0.01～5質量%含有することが好ましく、0.05～2質量%含有することがより好ましく、0.1～1質量%含有することが特に好ましい。

40

重合性液晶組成物層の形成した時に表面の平滑性を確保するために、界面活性剤を添加することが好ましい。界面活性剤は、イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤の区別はない。含有することができる界面活性剤としては、アルキルカルボン酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルスルホン酸塩、フルオロアルキルカルボン酸塩、フルオロアルキルリン酸塩、フルオロアルキルスルホン酸塩、ポリオキシエチレン誘導体、フルオロアルキルエチレンオキシド誘導体、ポリエチレングリコール誘導体、アルキルアンモニウム塩、フルオロアルキルアンモニウム塩類、シリコーン誘導体等をあげることができ、特に含フッ素界面活性剤、シリコーン誘導体が好ましい。

【0054】

更に具体的には「MEGAFAC F-110」、「MEGAFAC F-113」、「M

50

EGAFAC F - 120」、**「MEGAFAC F - 812」**、**「MEGAFAC F - 142D」**、**「MEGAFAC F - 144D」**、**「MEGAFAC F - 150」**、**「MEGAFAC F - 171」**、**「MEGAFAC F - 173」**、**「MEGAFAC F - 177」**、**「MEGAFAC F - 183」**、**「MEGAFAC F - 195」**、**「MEGAFAC F - 824」**、**「MEGAFAC F - 833」**、**「MEGAFAC F - 114」**、**「MEGAFAC F - 410」**、**「MEGAFAC F - 493」**、**「MEGAFAC F - 494」**、**「MEGAFAC F - 443」**、**「MEGAFAC F - 444」**、**「MEGAFAC F - 445」**、**「MEGAFAC F - 446」**、**「MEGAFAC F - 470」**、**「MEGAFAC F - 471」**、**「MEGAFAC F - 474」**、**「MEGAFAC F - 475」**、**「MEGAFAC F - 477」**、**「MEGAFAC F - 478」**、**「MEGAFAC F - 479」**、**「MEGAFAC F - 480SF」**、**「MEGAFAC F - 482」**、**「MEGAFAC F - 483」**、**「MEGAFAC F - 484」**、**「MEGAFAC F - 486」**、**「MEGAFAC F - 487」**、**「MEGAFAC F - 489」**、**「MEGAFAC F - 172D」**、**「MEGAFAC F - 178K」**、**「MEGAFAC F - 178RM」**、**「MEGAFAC R - 08」**、**「MEGAFAC R - 30」**、**「MEGAFAC F - 472SF」**、**「MEGAFAC BL - 20」**、**「MEGAFAC R - 61」**、**「MEGAFAC R - 90」**、**「MEGAFAC ESM - 1」**、**「MEGAFAC MCF - 350SF」** (以上、DIC株式会社製)、**「フタージェント100」**、**「フタージェント100C」**、**「フタージェント110」**、**「フタージェント150」**、**「フタージェント150CH」**、**「フタージェントA」**、**「フタージェント100A-K」**、**「フタージェント501」**、**「フタージェント300」**、**「フタージェント310」**、**「フタージェント320」**、**「フタージェント400SW」**、**「FTX-400P」**、**「フタージェント251」**、**「フタージェント215M」**、**「フタージェント212MH」**、**「フタージェント250」**、**「フタージェント222F」**、**「フタージェント212D」**、**「FTX-218」**、**「FTX-209F」**、**「FTX-213F」**、**「FTX-233F」**、**「フタージェント245F」**、**「FTX-208G」**、**「FTX-240G」**、**「FTX-206D」**、**「FTX-220D」**、**「FTX-230D」**、**「FTX-240D」**、**「FTX-207S」**、**「FTX-211S」**、**「FTX-220S」**、**「FTX-230S」**、**「FTX-750FM」**、**「FTX-730FM」**、**「FTX-730FL」**、**「FTX-710FS」**、**「FTX-710FM」**、**「FTX-710FL」**、**「FTX-750LL」**、**「FTX-730LS」**、**「FTX-730LM」**、**「FTX-730LL」**、**「FTX-710LL」** (以上、ネオス社製)、**「BYK - 300」**、**「BYK - 302」**、**「BYK - 306」**、**「BYK - 307」**、**「BYK - 310」**、**「BYK - 315」**、**「BYK - 320」**、**「BYK - 322」**、**「BYK - 323」**、**「BYK - 325」**、**「BYK - 330」**、**「BYK - 331」**、**「BYK - 333」**、**「BYK - 337」**、**「BYK - 340」**、**「BYK - 344」**、**「BYK - 370」**、**「BYK - 375」**、**「BYK - 377」**、**「BYK - 350」**、**「BYK - 352」**、**「BYK - 354」**、**「BYK - 355」**、**「BYK - 356」**、**「BYK - 358N」**、**「BYK - 361N」**、**「BYK - 357」**、**「BYK - 390」**、**「BYK - 392」**、**「BYK - UV3500」**、**「BYK - UV3510」**、**「BYK - UV3570」**、**「BYK - Silclean3700」** (以上、ビックケミー・ジャパン社製)、**「TEGO Rad2100」**、**「TEGO Rad2200N」**、**「TEGO Rad2250」**、**「TEGO Rad2300」**、**「TEGO Rad2500」**、**「TEGO Rad2600」**、**「TEGO Rad2700」** (以上、テゴ社製)等の例をあげることができる。

【0055】

界面活性剤の好ましい添加量は、重合性液晶組成物中に含有される界面活性剤以外の成分や、使用温度等によって異なるが、重合性液晶組成物中に0.01~1質量%含有することが好ましく、0.02~0.5質量%含有することがさらに好ましく、0.03~0.1質量%含有することが特に好ましい。含有量が0.01質量%より低いときは膜厚ムラ

10

20

30

40

50

低減効果が得にくい。一般式(VI)で表される繰り返し単位を有する重量平均分子量が1000以上である化合物の含有量と界面活性剤の含有量の合計が0.02~0.5質量%であることが好ましく、0.05~0.4質量%含有することがさらに好ましく、0.1~0.2質量%含有することが特に好ましい。

【実施例】

【0056】

以下、実施例を挙げて本願発明を更に詳述するが、本願発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例の述べるパターン化位相差フィルムの解像度、幅、側壁角はレーザー顕微鏡(キーエンス社製VK-9510)によって測定した。重量平均分子量は、TSKgel GMHXLを2本と、TSKgel G2000HXL、TSKgel G1000HXL(何れも東ソー製)のカラムを使用

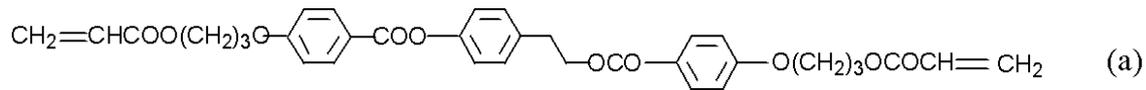
10

(参考例1)

式(a)の化合物40質量%

【0057】

【化22】

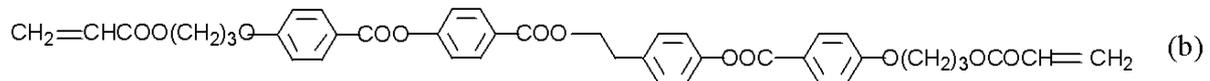


式(b)の化合物20質量%

20

【0058】

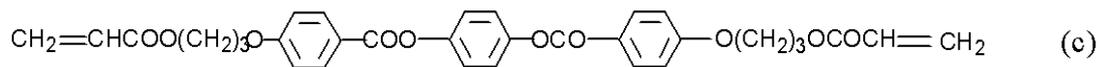
【化23】



式(c)の化合物25質量%

【0059】

【化24】

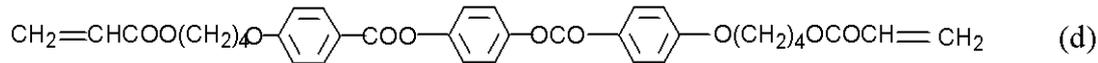


30

式(d)の化合物5質量%

【0060】

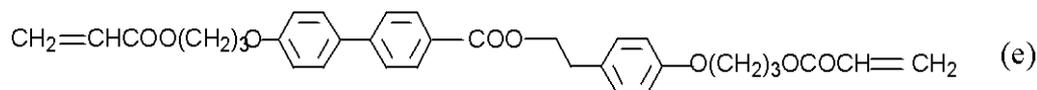
【化25】



式(e)の化合物10質量%

【0061】

【化26】



40

からなる重合性液晶組成物(A)を調整した。重合性液晶組成物(A)質量93.35%に、光重合開始剤Irgacure-907(チバスペシャリティケミカルズ社製)5.0質量%、重量平均分子量600の流動パラフィン(関東化学社製)を0.1質量%、FTX-730LS(ネオス社製)0.05質量%、重合禁止剤4-メトキシフェノールを15000ppm添加した重合性液晶組成物(A1)を調製した。

【0062】

(参考例2)

重合性液晶組成物(A)質量94.35%に、光重合開始剤Irgacure-907(チバスペシャリティケミカルズ社製)5.0質量%、重量平均分子量600の流動パラフィン(関東化学社製)を0

50

.1質量%、FTX-730LS（ネオス社製）0.05質量%、重合禁止剤4-メトキシフェノールを5000ppm添加した重合性液晶組成物（A2）を調製した。

【0063】

（参考例3）

重合性液晶組成物（A）質量94.75%に、光重合開始剤Irgacure-907（チバスペシャリティケミカルズ社製）5.0質量%、重量平均分子量600の流動パラフィン（関東化学社製）を0.1質量%、FTX-730LS（ネオス社製）0.05質量%、重合禁止剤4-メトキシフェノールを1000ppm添加した重合性液晶組成物（A3）を調製した。

【0064】

（実施例1）

重合性液晶組成物（A2）を25%質量含有するプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を調製した。これをラビング処理を施したポリイミド配向膜付きのガラス基板にスピコート（570回転/分、15秒）した。スピコートした基板を70℃で2分間乾燥した。このようにして形成した重合性液晶組成物層に、100μmの間隔をもってマスク（エドモンド社製 1951USAFテストターゲット）設置し、その上から平行度3度のUV光源を照射してマスク露光を行った。UV光源の強度は20mW/cm²に設定し、3秒間照射することにより60mJ/cm²のエネルギー量を照射した。次に基板をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに30秒浸漬することにより、未硬化部を除去した。この処理を行った基板に付着している溶剤をエアブローで揮発させることにより、パターン化位相差フィルムを得た。このようにして得られたパターン化位相差フィルムの解像度は15.6μm、幅は5.7μm、側壁角は18.3度、厚みは1.9μmであった。

位相差フィルムの位相差は342nmであった。また、得られた位相差フィルムを240℃で1時間加熱したところ、位相差は加熱前位相差の83.0%の大きさとなった。

【0065】

（実施例2）

距離を50μmに変更した以外は、実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は6.2μm、幅は1.9μm、側壁角は44.9度であった。

（実施例3）

距離を23μmに変更した以外は、実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は11.0μm、幅は2.8μm、側壁角は34.6度であった。

【0066】

（実施例4）

距離を12μmに変更した以外は、実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は8.8μm、幅は2.9μm、側壁角は33.5度であった。

（実施例5）

照射時間を5秒間にしてUV照射量を100mJ/cm²にした以外は、実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は31.3μm、幅は5.5μm、側壁角は19.2度であった。

【0067】

（実施例6）

照射時間を5秒間にしてUV照射量を100mJ/cm²にし、かつ距離を50μmに変更した以外は、実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は15.6μm、幅は2.9μm、側壁角は33.7度であった。

（実施例7）

照射時間を5秒間にしてUV照射量を100mJ/cm²にし、かつ距離を23μmに変更した以外は、実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は13.9μm、幅は1.9μm、側壁角は44.7度であった。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 8 】

(実施例8)

照射時間を5秒間にしてUV照射量を100mJ/cm²にし、かつ距離を23 μ mに変更した以外は、実施例 1 と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は13.9 μ m、幅は1.9 μ m、側壁角は44.7度であった。

(実施例9)

照射時間を5秒間にしてUV照射量を140mJ/cm²にした以外は、実施例 1 と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は78.7 μ m、幅は4.9 μ m、側壁角は21.2度であった。

【 0 0 6 9 】

(実施例10)

照射時間を7秒間にしてUV照射量を140mJ/cm²にし、かつ距離を50 μ mに変更した以外は、実施例 1 と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は22.1 μ m、幅は2.0 μ m、側壁角は43.0度であった。

(実施例11)

照射時間を5秒間にしてUV照射量を140mJ/cm²にし、かつ距離を23 μ mに変更した以外は、実施例 1 と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は19.7 μ m、幅は2.0 μ m、側壁角は43.7度であった。

【 0 0 7 0 】

(実施例12)

照射時間を5秒間にしてUV照射量を140mJ/cm²にし、かつ距離を12 μ mに変更した以外は、実施例 1 と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は19.7 μ m、幅は1.9 μ m、側壁角は45.0度であった。

(実施例13)

UV光源の強度は8mW/cm²に設定し、12.5秒間照射することにより100mJ/cm²のエネルギー量は照射した以外は、実施例 1 と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は55.7 μ m、幅は5.6 μ m、側壁角は18.7度であった。

【 0 0 7 1 】

(実施例14)

UV光源の強度は8mW/cm²に設定し、12.5秒間照射することにより100mJ/cm²のエネルギー量は照射し、かつ距離を50 μ mに変更した以外は、実施例 1 と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は17.5 μ m、幅は1.9 μ m、側壁角は45.0度であった。

(実施例15)

UV光源の強度は8mW/cm²に設定し、12.5秒間照射することにより100mJ/cm²のエネルギー量は照射し、かつ距離を23 μ mに変更した以外は、実施例 1 と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は12.4 μ m、幅は1.9 μ m、側壁角は44.7度であった。

【 0 0 7 2 】

(実施例16)

UV光源の強度は8mW/cm²に設定し、12.5秒間照射することにより100mJ/cm²のエネルギー量は照射し、かつ距離を12 μ mに変更した以外は、実施例 1 と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は9.8 μ m、幅は1.8 μ m、側壁角は46.5度であった。

(実施例17)

重合性液晶組成物(A2)を、重合性液晶組成物(A1)に変更した以外は実施例 1 と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は8.8 μ m、幅は5.5 μ m、側壁角は19.1度であった。

【 0 0 7 3 】

10

20

30

40

50

(実施例18)

重合性液晶組成物(A2)を、重合性液晶組成物(A1)に変更し、かつ距離を50 μm に変更した以外は実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は8.8 μm 、幅は2.7 μm 、側壁角は34.8度であった。

(実施例19)

重合性液晶組成物(A2)を、重合性液晶組成物(A1)に変更し、照射時間を5秒間にしてUV照射量を100mJ/cm²にした以外は、実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は12.4 μm 、幅は4.1 μm 、側壁角は24.9度であった。

【0074】

(実施例20)

重合性液晶組成物(A2)を、重合性液晶組成物(A1)に変更し、照射時間を7秒間にしてUV照射量を140mJ/cm²にした以外は、実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は17.5 μm 、幅は3.6 μm 、側壁角は28.2度であった。

【0075】

(比較例1)

重合性液晶組成物(A2)を、重合性液晶組成物(A3)に変更した以外は、実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は125.0 μm 、幅は13.4 μm 、側壁角は8.1度であった。

(比較例2)

重合性液晶組成物(A2)を、重合性液晶組成物(A3)に変更し、かつ距離を50 μm に変更した以外は、実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は99.2 μm 、幅は8.2 μm 、側壁角は13.1度であった。

【0076】

(比較例3)

重合性液晶組成物(A2)を、重合性液晶組成物(A3)に変更し、かつ距離を23 μm に変更した以外は、実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は62.5 μm 、幅は6.8 μm 、側壁角は15.6度であった。(比較例4)

重合性液晶組成物(A2)を、重合性液晶組成物(A3)に変更し、かつ距離を12 μm に変更した以外は、実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は31.3 μm 、幅は6.3 μm 、側壁角は16.8度であった。

【0077】

(比較例5)

重合性液晶組成物(A2)を、重合性液晶組成物(A3)に変更し、照射時間を5秒間にしてUV照射量を100mJ/cm²にした以外は、実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は140.4 μm より悪く、幅は19.7 μm 、側壁角は5.5度であった。

(比較例6)

重合性液晶組成物(A2)を、重合性液晶組成物(A3)に変更し、照射時間を5秒間にしてUV照射量を100mJ/cm²にした以外は、実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は111.4 μm 、幅は7.4 μm 、側壁角は14.5度であった。

【0078】

(比較例7)

重合性液晶組成物(A2)を、重合性液晶組成物(A3)に変更し、照射時間を5秒間にしてUV照射量を100mJ/cm²に変更し、かつ距離を23 μm に変更した以外は、実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は88.3 μm 、幅は7.1 μm 、側壁角は15.0度であった。

10

20

30

40

50

(比較例8)

重合性液晶組成物(A2)を、重合性液晶組成物(A3)に変更し、照射時間を5秒間にしてUV照射量を100mJ/cm²に変更し、かつ距離を12μmに変更した以外は、実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は62.5μm、幅は6.1μm、側壁角は17.3度であった。

【0079】

(比較例9)

重合性液晶組成物(A2)を、重合性液晶組成物(A3)に変更し、照射時間を7秒間にしてUV照射量を140mJ/cm²にした以外は、実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は140.4μmより悪く、幅は20.7μm、側壁角は5.2度であった。

10

(比較例10)

重合性液晶組成物(A2)を、重合性液晶組成物(A3)に変更し、照射時間を7秒間にしてUV照射量を140mJ/cm²にした以外は、実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は140.4μmより悪く、幅は11.7μm、側壁角は9.2度であった。

【0080】

(比較例11)

重合性液晶組成物(A2)を、重合性液晶組成物(A3)に変更し、照射時間を7秒間にしてUV照射量を140mJ/cm²に変更し、かつ距離を23μmに変更した以外は、実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は125.0μm、幅は9.6μm、側壁角は11.3度であった。

20

【0081】

(比較例12)

重合性液晶組成物(A2)を、重合性液晶組成物(A3)に変更し、照射時間を7秒間にしてUV照射量を140mJ/cm²に変更し、かつ距離を12μmに変更した以外は、実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は99.2μm、幅は7.6μm、側壁角は14.0度であった。

表1に結果をまとめた。

【0082】

30

【表1】

	開始剤濃度 (質量%): C	MEHQ濃度 (ppm): B	パラメータD	UV照射条件	距離d(μm)	パラメータA	解像度(μm)	幅(μm)	側壁角(度)
実施例1	5	5000	1000	20mW/cm ² × 3sec	100	5.24	15.6	5.7	18.3
実施例2			1000		50	2.62	6.2	1.9	44.9
実施例3			1000		23	1.20	11.0	2.8	34.6
実施例4			1000		12	0.63	8.8	2.9	33.5
実施例5			1000	100	5.24	31.3	5.5	19.2	
実施例6			1000	50	2.62	15.6	2.9	33.7	
実施例7			1000	23	1.20	13.9	1.9	44.7	
実施例8			1000	12	0.63	11.0	1.9	45.0	
実施例9			1000	100	5.24	78.7	4.9	21.2	
実施例10			1000	50	2.62	22.1	2.0	43.0	
実施例11			1000	23	1.20	19.7	2.0	43.7	
実施例12			1000	12	0.63	19.7	1.9	45.0	
実施例13			1000	100	5.24	55.7	5.6	18.7	
実施例14			1000	50	2.62	17.5	1.9	45.0	
実施例15			1000	23	1.20	12.4	1.9	44.7	
実施例16			1000	12	0.63	9.8	1.8	46.5	
実施例17	5	15000	3000	20mW/cm ² × 3sec	100	5.24	8.8	5.5	19.1
実施例18			3000		50	2.62	8.8	2.7	34.8
実施例19			3000	20mW/cm ² × 5sec	100	5.24	12.4	4.1	24.9
実施例20			3000	20mW/cm ² × 7sec	100	5.24	17.5	3.6	28.2
比較例1	5	1000	200	20mW/cm ² × 3sec	100	5.24	125.0	13.4	8.1
比較例2			200		50	2.62	99.2	8.2	13.1
比較例3			200		23	1.20	62.5	6.8	15.6
比較例4			200		12	0.63	31.3	6.3	16.8
比較例5			200	100	5.24	140.4以上	19.7	5.5	
比較例6			200	50	2.62	111.4	7.4	14.5	
比較例7			200	23	1.20	88.3	7.1	15.0	
比較例8			200	12	0.63	62.5	6.1	17.3	
比較例9			200	100	5.24	140.4以上	20.7	5.2	
比較例10			200	50	2.62	140.4以上	11.7	9.2	
比較例11			200	23	1.20	125.0	9.6	11.3	
比較例12			200	12	0.63	99.2	7.6	14.0	

10

20

【0083】

(実施例21)

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに浸漬する時間を60秒に変更した以外は実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は13.9μm、幅は5.5μm、側壁角は19.1度であった。

また、得られた位相差フィルムを240 で1時間加熱したところ、位相差は加熱前位相差の84.0%の大きさとなった。

30

【0084】

(実施例22)

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに浸漬する時間を90秒に変更した以外は実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は13.9μm、幅は5.5μm、側壁角は19.1度であった。

また、得られた位相差フィルムを240 で1時間加熱したところ、位相差は加熱前位相差の84.2%の大きさとなった。

【0085】

(比較例13)

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに浸漬する時間を15秒に変更した以外は実施例1と同様にしてパターン化位相差フィルムを得た。得られたパターン化位相差フィルムの解像度は17.5μm、幅は6.1μm、側壁角は17.3度であった。

また、得られた位相差フィルムを240 で1時間加熱したところ、位相差は加熱前位相差の81.5%の大きさとなった。

40

【0086】

(実施例23)

実施例1と全く同様にしてパターン化位相差フィルムを製造した後、得られた位相差フィルムにUV光源の強度は20mW/cm²に設定し、マスクを介さずに全面にわたって10秒間照射することにより200mJ/cm²のエネルギー量を照射した。このように追加のUV露光をした位相差フィルムを240 で1時間加熱したところ、位相差は加熱前位相差の86.5%の大きさと

50

なった。

【図面の簡単な説明】

【0087】

【図1】重合性液晶組成物の層の形成をした断面図である。

【図2】マスク露光の断面図である。

【図3】未硬化部を除去した断面図である。

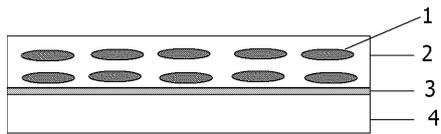
【図4】パターン化位相差フィルムの断面形状図である。

【符号の説明】

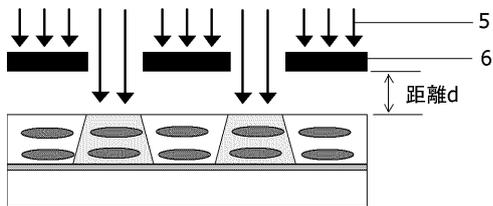
【0088】

- 1 重合性液晶分子
- 2 重合性液晶組成物の層
- 3 配向膜
- 4 基板
- 5 UV (紫外線)
- 6 マスク

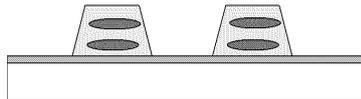
【図1】



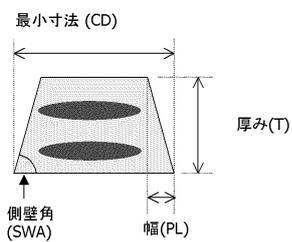
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 竹内 清文

埼玉県北足立郡伊奈町小室4472-1

D I C株式会社 埼玉工場内

審査官 中村 理弘

(56)参考文献 特開2007-279688(JP,A)

特開2007-206241(JP,A)

特開2002-145916(JP,A)

特開2006-126716(JP,A)

特開2007-101742(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 5/30