

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4620438号

(P4620438)

(45) 発行日 平成23年1月26日(2011.1.26)

(24) 登録日 平成22年11月5日(2010.11.5)

(51) Int.Cl.

F I

G O 2 F 1/1337 (2006.01)

G O 2 F 1/1337 5 0 0

C O 8 J 7/00 (2006.01)

G O 2 F 1/1337 5 2 5

C O 8 L 79/08 (2006.01)

C O 8 J 7/00 3 0 4

C O 8 J 7/00 C F G

C O 8 L 79:08

請求項の数 3 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2004-350788 (P2004-350788)  
 (22) 出願日 平成16年12月3日(2004.12.3)  
 (65) 公開番号 特開2005-275364 (P2005-275364A)  
 (43) 公開日 平成17年10月6日(2005.10.6)  
 審査請求日 平成19年7月26日(2007.7.26)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-53220 (P2004-53220)  
 (32) 優先日 平成16年2月27日(2004.2.27)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

特許法第30条第1項適用 2003年8月30日 ( 社) 応用物理学会発行の「2003年(平成15年)秋季 第64回応用物理学会学術講演会講演予稿集 第3分冊」に発表

(73) 特許権者 000002071  
 チッソ株式会社  
 大阪府大阪市北区中之島三丁目3番23号  
 (73) 特許権者 503359821  
 独立行政法人理化学研究所  
 埼玉県和光市広沢2番1号  
 (72) 発明者 坂本 謙二  
 茨城県つくば市並木2-8-135-104  
 (72) 発明者 宇佐美 清章  
 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉512-1399 独立行政法人 理化学研究所 フォトダイナミクス研究センター

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向膜、液晶配向剤、及び液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

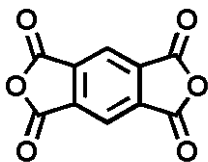
テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸を溶剤に溶解した液晶配向剤を基板上に塗布し、溶剤を乾燥したのちポリアミック酸膜に、直線偏光紫外光を照射した後に熱イミド化する配向処理を施すことにより形成される液晶配向膜であり、該液晶配向膜は次式(1)で表される配向膜上の液晶単分子層の配向指数を0.4以上とすることができる液晶配向膜であり、テトラカルボン酸二無水物が(1)アゾ基を有するテトラカルボン酸二無水物、(2)式1-1~1-38で表されるテトラカルボン酸二無水物から選ばれる少なくとも一種または(3)アゾ基を有するテトラカルボン酸二無水物と式1-1~1-38で表されるテトラカルボン酸二無水物から選ばれる少なくとも一種との混合物であり、ジアミンが(1)アゾ基を有するジアミン、(2)式2-1~2-36で表されるジアミンから選ばれる少なくとも一種または(3)アゾ基を有するジアミンと式2-1~2-36で表されるジアミンから選ばれる少なくとも一種との混合物であり、テトラカルボン酸二無水物の少なくとも一種、および/またはジアミンの少なくとも一種が、アゾ基を有するものである、液晶配向膜。

$$\Delta = \frac{|A_{\perp} - A_{\parallel}|}{A_{\perp} + A_{\parallel}} \quad (1)$$

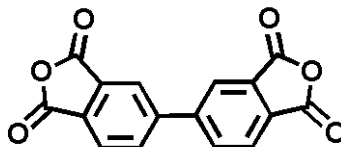
式中、A<sub>⊥</sub> は配向処理方向に平行な偏光成分を有する赤外光を液晶単分子層に入射させたときの液晶の特性基振動による吸光度であり、A<sub>∥</sub> は配向処理方向に垂直な偏光成分を有

する赤外光を液晶単分子層に入射させたときの液晶の特性基振動による吸光度である。

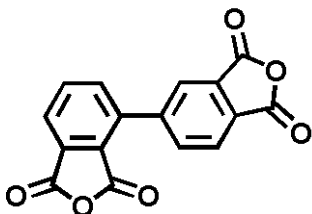
1-1



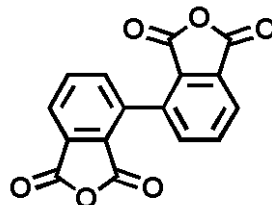
1-2



1-3

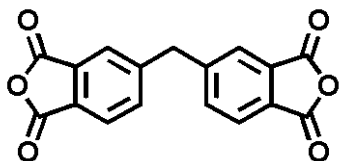


1-4

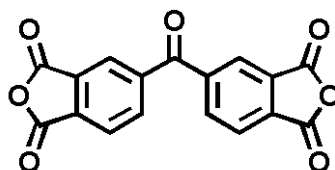


10

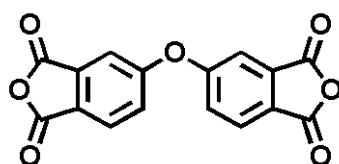
1-5



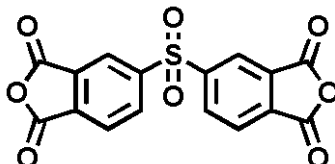
1-6



1-7

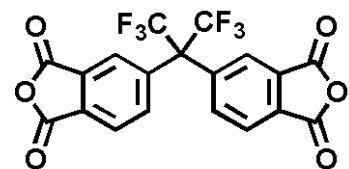


1-8

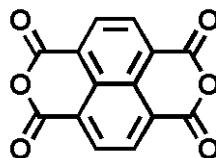


20

1-9

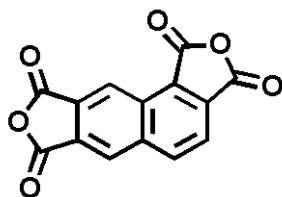


1-10

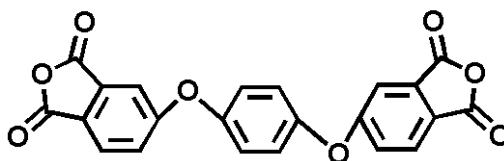


30

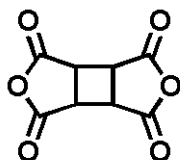
1-11



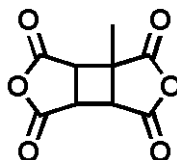
1-12



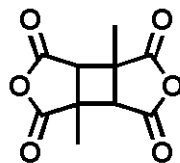
1-13



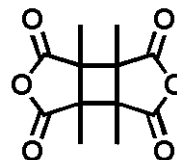
1-14



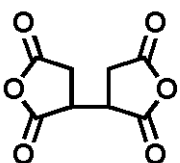
1-15



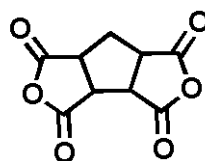
1-16



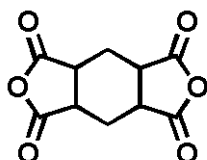
1-17



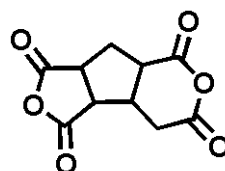
1-18



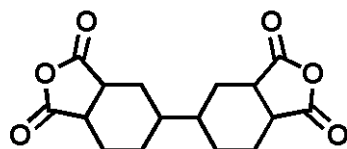
1-19



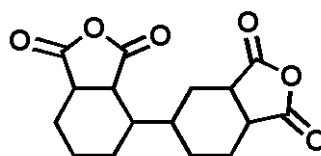
1-20



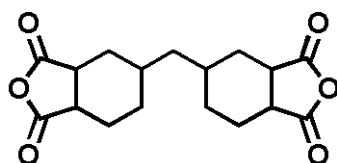
1-21



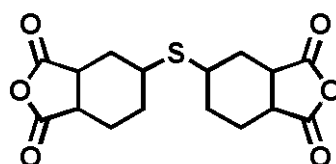
1-22



1-23



1-24

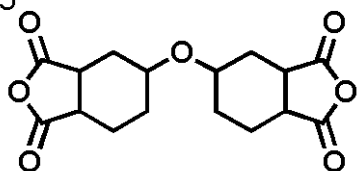


10

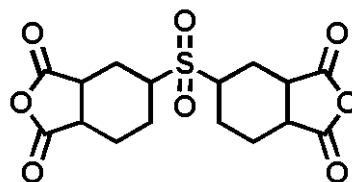
20

30

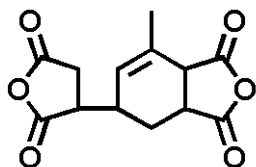
1-25



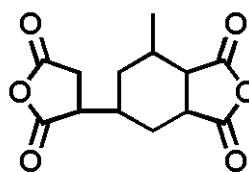
1-26



1-27

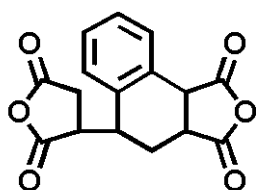


1-28

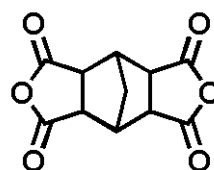


10

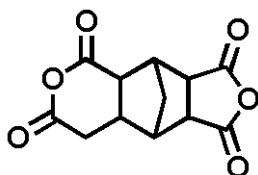
1-29



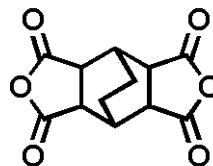
1-30



1-31

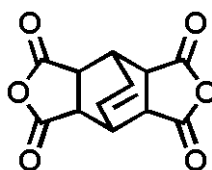


1-32

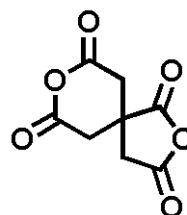


20

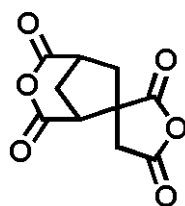
1-33



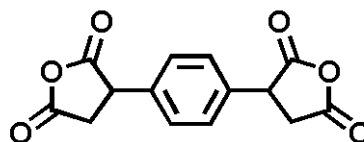
1-34



1-35

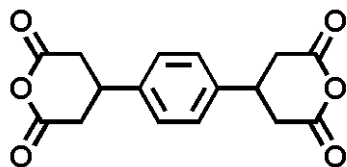


1-36

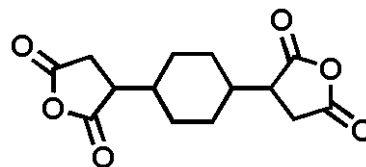


30

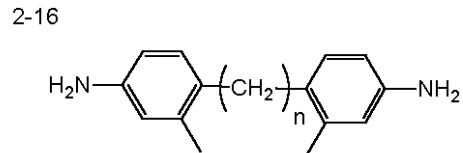
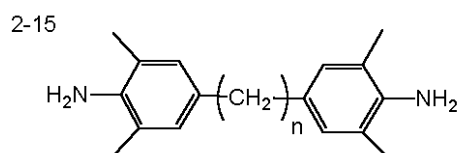
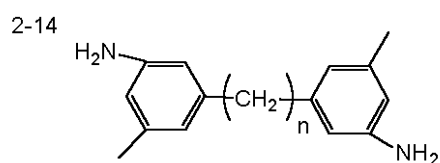
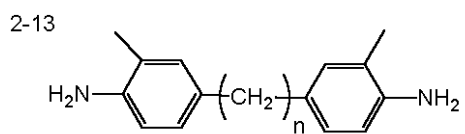
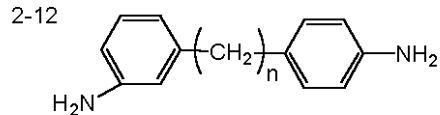
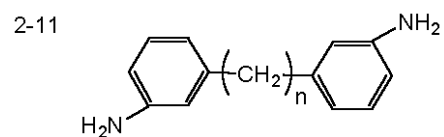
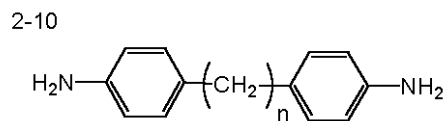
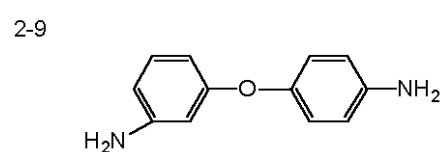
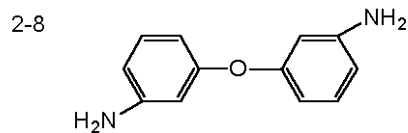
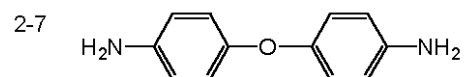
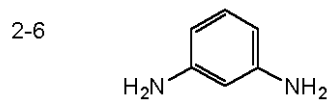
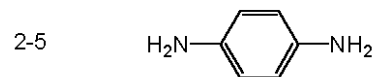
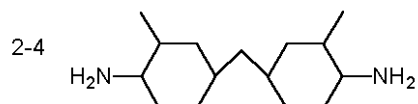
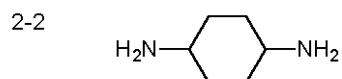
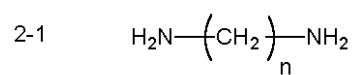
1-37



1-38



40



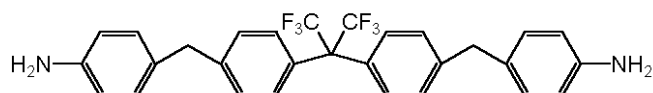
10

20

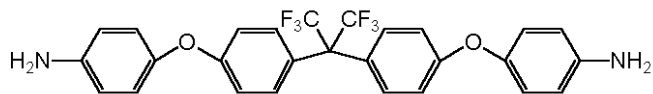
30



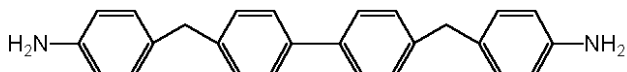
2-29



2-30

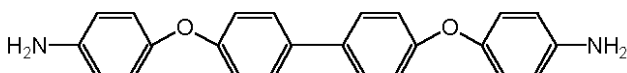


2-31

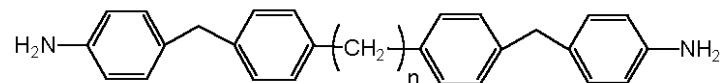


10

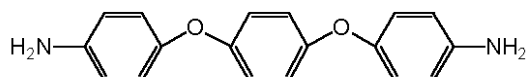
2-32



2-33

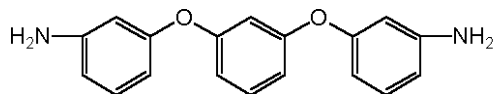


2-34

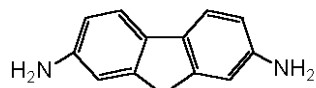


20

2-35



2-36



30

ジアミン中における  $n$  は 1 ~ 20 の整数であり、シクロヘキサン環およびベンゼン環の任意の水素は、ハロゲンまたは炭素数 1 ~ 5 のアルキルで置き換えられてもよい。

#### 【請求項 2】

請求項 1 記載の液晶配向膜を形成することができる液晶配向剤。

#### 【請求項 3】

請求項 1 記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は、光を照射して配向処理を施すことにより、特定式で表される配向膜上の液晶単分子層の配向指数を 0.4 以上にすることができる配向膜、それを形成することができる液晶配向剤、および該配向膜を有する液晶表示素子に関する。

40

#### 【背景技術】

#### 【0002】

液晶表示素子はノートパソコンやデスクトップパソコンのモニターをはじめ、ビデオカメラのビューファインダー、投写型のディスプレイなどの様々な液晶表示装置に使われており、最近ではテレビとしても用いられるようになってきた。さらに、光プリンターヘッド、光フーリエ変換素子、ライトバルブなどのオプトエレクトロニクス関連素子としても利用されている。従来の液晶表示素子としては、ネマチック液晶を用いた表示素子が主流であり、90度ツイストした TN (Twisted Nematic) 型液晶表示素子、

50

通常180度以上ツイストしたSTN(Super Twisted Nematic)型液晶表示素子、薄膜トランジスタを使用したいわゆるTFT(Thin-film-transistor)型液晶表示素子が実用化されている。

【0003】

しかしながら、これらの液晶表示素子は画像が適正に視認できる視野角が狭く、斜め方向から見たときに、輝度やコントラストの低下、および中間調で輝度反転を生じるという欠点を有している。近年、この視野角の問題については、光学補償フィルムを用いたTN型液晶表示素子、垂直配向と突起構造物の技術を併用したMVA(Multi-domain Vertical Alignment)型液晶表示素子、または横電界方式のIPS(In-Plane Switching)型液晶表示素子(特許文献1~3参照)などの技術により改良され実用化されている。

10

【0004】

液晶表示素子の性能を表す指標の一つとして黒表示の輝度に対する白表示の輝度の比率であるコントラストが用いられている。一般的に白表示の輝度は大きく変わらないため、コントラストは分母の黒表示の輝度に大きく左右される。したがって、コントラストを高めるためには黒表示の輝度を下げることが重要である。この黒表示の輝度を下げる方法としては、例えば旋光モードのTN型液晶表示素子においては、液晶の $n$ (複屈折)とセルギャップをファーストミニマム条件に最適化する方法(非特許文献1参照)等が挙げられるが、配向膜の一軸配向性が充分でないと、オーダーパラメーターで表される液晶の配向方向の分布に起因する光漏れにより、黒表示特性が悪化することがある。

20

【0005】

特に、IPS型液晶表示素子は、一般的にクロスニコル下で片方の偏光板の方向に液晶の配向方向を合わせることにより、電圧の無印加時に黒表示を行うノーマリーブラック表示である。このような素子構成のとき、液晶の配向方向の分布に起因する光漏れが顕著であり、黒表示特性が悪化し易く問題である。さらに、IPS型液晶表示素子においてもラビング処理により配向膜は一軸配向性を付与される。しかし、櫛歯状に配置された電極の段差近傍の領域が特にラビング処理されにくいことから、配向膜の一軸配向性は不完全となる。この領域は、無秩序な方向に配向するため光漏れが生じてコントラストの悪化を招いていた。

【0006】

30

以上の様に、液晶表示素子のコントラストを向上するためには、一軸配向性の良好な配向膜を用いて液晶の分子配向状態を制御することが重要である。

【0007】

これまで、ラビング処理により配向処理を施された配向膜上における液晶の配向機構として、次の2つが提案されている。

(1)ラビング処理により発生するマイクログループに起因する表面形状効果

(2)ラビング処理により一軸配向した配向膜と該液晶と接する液晶単分子層との分子間相互作用

近年では(1)の表面形状効果の寄与は比較的小さく、(2)の分子間相互作用の寄与が支配的であることが確認されている。

40

【0008】

一方、光を照射して配向処理を施す光配向法については、光分解法、光異性化法、光二量化法、光架橋法など多くの配向機構が提案されている。特に光配向法はラビング法と異なり非接触の配向処理方法であるので、液晶の配向機構としては(2)の分子間相互作用のみが作用すると考えられる。

したがって、特に光配向法により配向処理を施された一軸配向性の良好な配向膜を用いることにより、配向膜に接している液晶単分子層の分子配向状態を制御して液晶表示素子としての性能を改善することが期待できる。

【0009】

【特許文献1】特公昭63-21907号公報

50



【特許文献2】特開平6 - 160878号公報

【特許文献3】特開平9 - 15650号公報

【非特許文献1】吉野勝美、尾崎雅則共著、液晶とディスプレイ応用の基礎、コロナ社、P107～109

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の課題は、光を照射して配向処理を施す光配向材料に関するものであり、配向膜上の液晶単分子層に良好な分子配向状態を付与することのできる液晶配向剤、該液晶配向剤を用いて形成された配向膜および該配向膜を有する、黒表示特性の良好な液晶表示素子を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは前記課題を解決するために鋭意検討した。その結果、特定条件で調製した液晶配向剤から得られた液晶配向膜に光を照射して配向処理を施すことにより、次式(1)で表される、配向膜上の液晶単分子層の配向指数を0.4以上にすることができる配向膜が得られ、該液晶配向膜を用いた液晶表示素子は、黒表示特性が飛躍的に改善できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。

$$\Delta = \frac{|A_{\perp} - A_{\parallel}|}{A_{\perp} + A_{\parallel}} \quad (1)$$

20

式中、 $A_{\perp}$  は配向処理方向に平行な偏光成分を有する赤外光を液晶単分子層に入射させたときの液晶の特性基振動による吸光度であり、 $A_{\parallel}$  は配向処理方向に垂直な偏光成分を有する赤外光を液晶単分子層に入射させたときの液晶の特性基振動による吸光度である。

本発明は、下記の構成からなる。

【0012】

[1] 光を照射して配向処理を施すことにより、前記式(1)で表される配向膜上の液晶単分子層の配向指数を0.4以上にすることができる液晶配向膜。

【0013】

[2] 配向処理がアゾ基の光異性化反応を利用したものである項[1]記載の液晶配向膜。

30

【0014】

[3] 配向処理がポリアミク酸膜に直線偏光紫外光を照射した後に、熱イミド化することである項[1]記載の液晶配向膜。

【0015】

[4] 項[1]～[3]の何れか1項記載の液晶配向膜を形成することができる液晶配向剤。

【0016】

[5] 項[1]～[3]の何れか1項記載の配向膜を有する液晶表示素子。

【発明の効果】

40

【0017】

本発明によれば、特に優れた黒表示特性を有する液晶表示素子を提供することを可能にすると共に、それを可能にした配向膜および該配向膜を形成することができる液晶配向剤を提供することを可能にしたものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明は、光を照射して配向処理を施した配向膜上の液晶単分子層の配向指数を0.4以上にすることができる配向膜を用いることにより、優れた黒表示特性を有する液晶表示素子を実現したものである。

【0019】

50

本発明では、前記式(1)で表される、配向膜上の液晶単分子層の配向指数により液晶の分子配向状態を評価する。

#### 【0020】

配向膜の配向処理方法としてはラビング法、光配向法、転写法などが一般に知られているが、本発明においては光を照射して配向処理を施す方法すなわち光配向法が用いられる。光配向法には光分解法、光異性化法、光二量化法、光架橋法など多くの配向機構が提案されているが、本発明の目的が達成される範囲内である限り同様に適用可能である。なお、本発明における配向処理方向とは、配向処理に用いる光の偏光方向のことをいう。本発明において特に好ましく用いることのできる光配向法は、アゾ基等の光異性化反応を利用したものであり、アゾ基等を主鎖に含むポリアミック酸膜に直線偏光紫外光を照射した後、熱イミド化することにより配向処理を施すものである。この配向処理方法によると、従来のラビング法や転写法では困難であった0.4以上の大きな配向指数が容易に得られ、特に優れた黒表示特性を有する液晶表示素子を作製可能である。

#### 【0021】

配向膜上の液晶単分子層の配向指数は、偏光赤外光を用いた赤外線吸収分光法により評価することができる。この方法は、試料に直交する2つの直線偏光赤外光を入射したときの赤外線吸収量が分子配向方位によって違うという赤外二色性を検出して、分子配向を評価するものである。すなわち、赤外線分光光度計(好ましくはFT-IR)の光源と液晶単分子層を有する試料を保持する試料ホルダーとの間に偏光子を配置し、配向処理方向が偏光子の偏光方向と平行になるようにして試料ホルダーに前記試料を固定し、赤外吸光度を測定する。次に、試料を試料ホルダーに固定した状態で試料ホルダーを90度回転させて偏光子を通過した偏光赤外光が配向処理方向と垂直に試料に入射するようにして赤外吸光度を測定する。このようにして得られた赤外吸光度において、液晶の分子軸に平行に分極した分子振動に起因する吸収のピーク波長における値からが算出される。なお、この方法の適用範囲は、シリコンやフッ化カルシウム(ホタル石:  $\text{CaF}_2$ )など赤外光が透過する基板上に作成された試料に限られる。赤外光はガラス基板を透過しないため、この方法は、ガラス基板上に作成した試料の分子配向を測定できない。

#### 【0022】

本発明においては配向膜上の液晶単分子層の配向指数を測定する。単分子層以上の厚さの液晶組成物(液晶化合物1種類からなる場合も含む、以下同様)を用いた場合は、液晶バルク配向秩序度の影響を受けることになるため好ましくない。

本発明における液晶単分子層は蒸着法により形成する。蒸着条件は使用する液晶組成物により異なるが、大気中または真空中( $10^{-1} \sim 10^{-6}$  Pa)にて、液晶を好ましくは200以下、より好ましくは150以下の温度で加熱し、好ましくは5~600分間、より好ましくは10~180分間蒸着処理を実施する。なお、単分子層の液晶の蒸着量は、液晶単分子層のみから光第二次高調波が発生することを利用して、光第二次高調波発生(SHG)の信号強度をモニターしながら、SHG強度が飽和したとき蒸着を止めることにより決定する(伊藤 et al. 液晶討論会第23回、3PB06、P420~421参照)。

#### 【0023】

また、本発明の配向膜上の液晶単分子層の赤外線吸収スペクトルの吸光度を測定する際には、それが単分子層に関するものであるがために試料1枚あたりのピーク強度が弱すぎて評価不能となる場合がある。このような場合は、2~10枚の試料を重ねて赤外線吸収スペクトルを測定することによりS/N比を向上させて測定することが望ましい(伊藤 et al. 液晶討論会第23回、3PB06、P420~421参照)。

#### 【0024】

本発明に係わる配向指数を測定するために液晶単分子層を形成する液晶組成物は、シアノ基を有するものが好ましい。特に好ましくは下記に示す化合物(以下、8CBと略記する)のみからなる液晶組成物である。

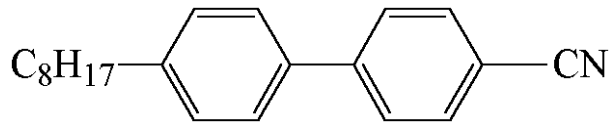
10

20

30

40

50



## 【 0 0 2 5 】

本発明における液晶の特性基振動数は、例えば強い赤外線吸収スペクトルのピークは  $2250\text{ cm}^{-1}$  付近 (C—N 伸縮振動)、 $1510\text{ cm}^{-1}$  付近 (ベンゼン環の C—C 伸縮) などに現れる。配向膜等の特性基振動と重ならない限りどの赤外線吸収スペクトルを用いてもよいが、例えば  $2225\text{ cm}^{-1}$  付近 (C—N 伸縮振動) の吸光度より配向指数を評価するのが好ましい。本発明における  $2225\text{ cm}^{-1}$  付近の吸光度とは、 $2175 \sim 2275\text{ cm}^{-1}$  の範囲にある吸光スペクトルの最大値のピークの高さを示す。

10

## 【 0 0 2 6 】

本発明の配向膜は、前記式 (1) で表される配向膜上の液晶単分子層の配向指数  $\gamma$  を 0.4 以上にすることができる配向膜である。液晶単分子層の配向指数  $\gamma$  が 0.4 以上であれば分子配向性が充分であり、得られる液晶表示素子の黒表示特性は良好となる。

## 【 0 0 2 7 】

本発明の配向膜の膜厚は、通常  $10 \sim 500\text{ nm}$  である。

## 【 0 0 2 8 】

本発明の配向膜を形成することができる液晶配向剤は、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル、可溶性ポリイミド、ポリアミドイミドなどの高分子成分を溶剤に溶解した状態のワニスである。この液晶配向剤を基板上に塗布し、溶剤を乾燥したのち配向処理を施すことにより配向膜が形成される。該高分子成分は、ランダム共重合体、ブロック共重合体などの共重合体であってもよく、複数種の高分子成分を併用してもよい。

20

## 【 0 0 2 9 】

本発明の配向膜を形成するための特に好ましい液晶配向剤は、テトラカルボン酸二無水物などとジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸または該ポリアミック酸の脱水反応などによって得られる可溶性ポリイミドを含有するワニスである。

## 【 0 0 3 0 】

本発明において、光配向処理は光異性化反応、光分解反応、光二量化反応または光架橋反応等を利用する場合がある。配向膜を形成している高分子が、光照射により、このような反応を惹起させる分子構造を有するものである必要がある。

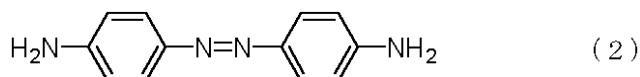
30

## 【 0 0 3 1 】

光異性化反応を利用して光配向処理を施す場合であって、例えば、液晶配向剤がポリアミック酸または可溶性ポリイミドである場合には、その原料であるテトラカルボン酸二無水物の少なくとも一種、および/またはジアミンの少なくとも一種は、アゾ基等の光異性化反応をする構造を有するものであることが好ましい。

## 【 0 0 3 2 】

特に好ましくは、式 (2) で表されるジアミンなどを使用することである。



(2)

40

## 【 0 0 3 3 】

また、光分解反応により光配向処理を施す場合であって、例えば、液晶配向剤がポリアミック酸または可溶性ポリイミドである場合には、その原料であるテトラカルボン酸二無水物及びジアミンに特に制限はない。

## 【 0 0 3 4 】

さらに、光二量化反応により光配向処理を施す場合であって、例えば、液晶配向剤がポリアミック酸または可溶性ポリイミドである場合には、その原料であるテトラカルボン酸二無水物の少なくとも一種、および/またはジアミンの少なくとも一種は、シンナモイル

50

基、クマリン基またはカルコン基等の光二量化反応をする構造を有するものであることが好ましい。

【 0 0 3 5 】

さらに、光架橋反応により光配向処理を施す場合であって、例えば、液晶配向剤がポリアミク酸または可溶性ポリイミドである場合には、その原料であるテトラカルボン酸二無水物の少なくとも一種、および/またはジアミンの少なくとも一種は、ベンゾフェノン基等の光架橋反応をする構造を有するものであることが好ましい。

【 0 0 3 6 】

本発明の液晶配向剤の高分子成分であるポリアミク酸または可溶性ポリイミドを与えるその他のテトラカルボン酸二無水物は、芳香環に直接ジカルボン酸無水物が結合した芳香族系（複素芳香環系を含む）、芳香環に直接ジカルボン酸無水物が結合していない脂肪族系（複素環系を含む）の何れの群に属するものであってもよい。該ポリアミク酸、該ポリアミク酸の脱水反応などによって得られる可溶性ポリイミドは、液晶表示素子の電気特性の低下原因となりやすいエステルやエーテル結合などの酸素や硫黄を含まない構造のものが好ましい。しかし、そのような構造を有していても電気特性に悪影響を与えない範囲内の量であれば何ら問題とはならない。

10

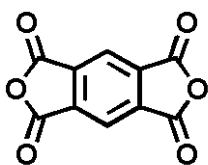
【 0 0 3 7 】

本発明で用いることのできるテトラカルボン酸二無水物の具体例は以下のとおりである。

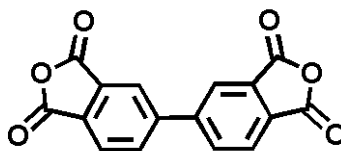
【 0 0 3 8 】

20

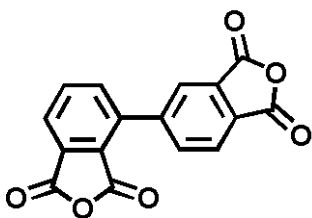
1-1



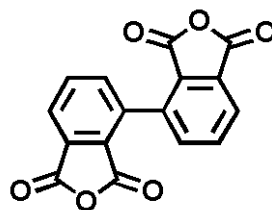
1-2



1-3

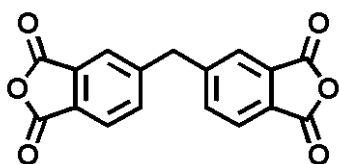


1-4

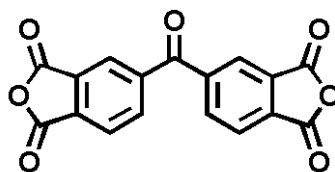


10

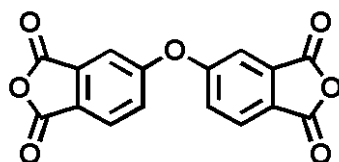
1-5



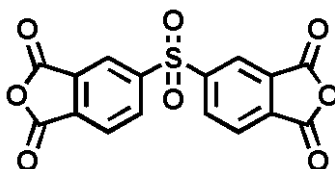
1-6



1-7

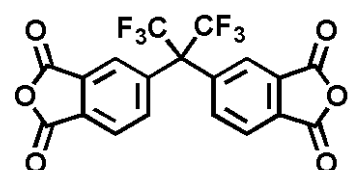


1-8

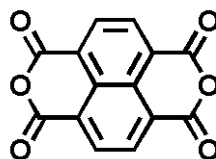


20

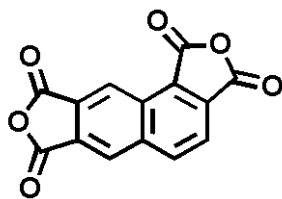
1-9



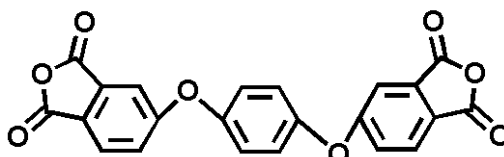
1-10



1-11



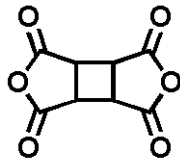
1-12



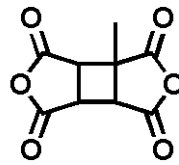
30

【 0 0 3 9 】

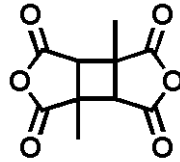
1-13



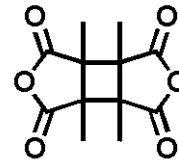
1-14



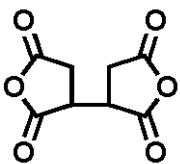
1-15



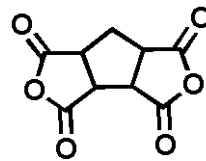
1-16



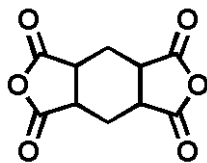
1-17



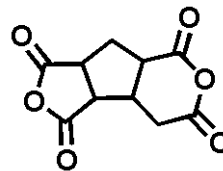
1-18



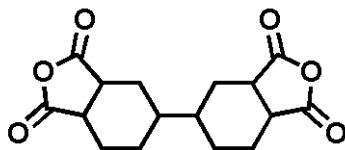
1-19



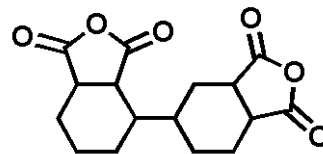
1-20



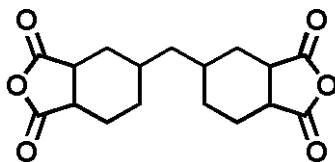
1-21



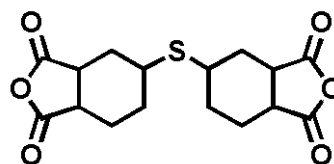
1-22



1-23



1-24

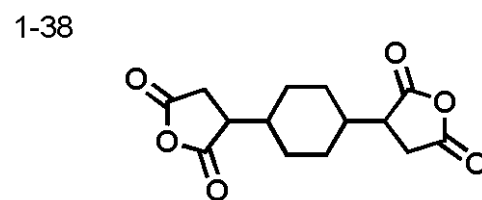
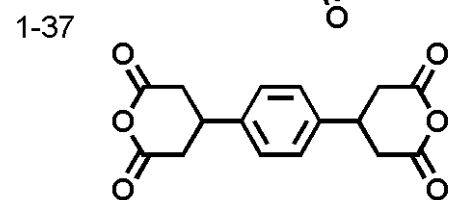
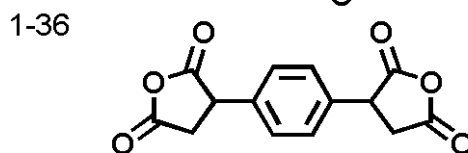
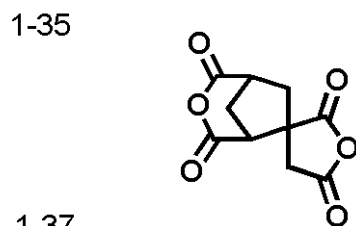
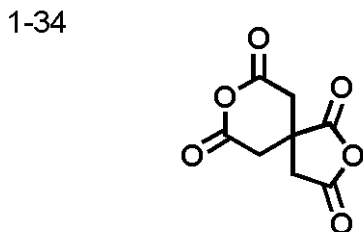
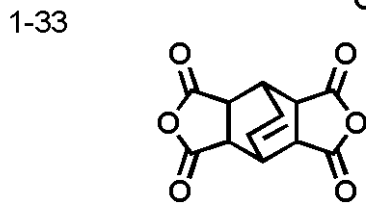
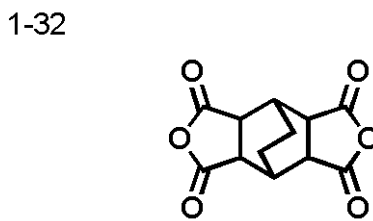
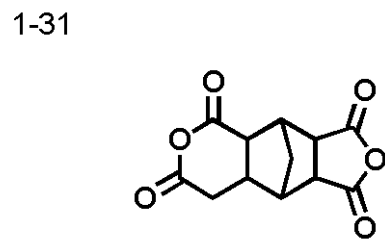
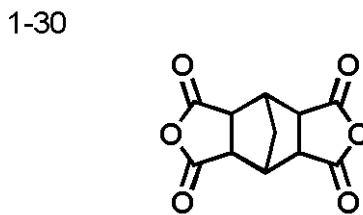
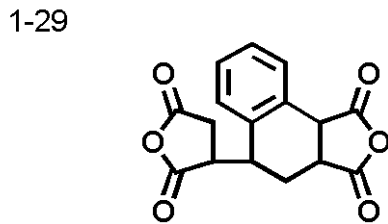
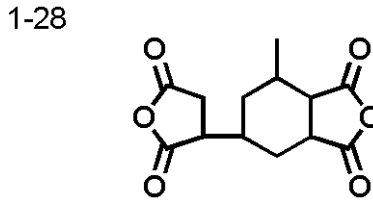
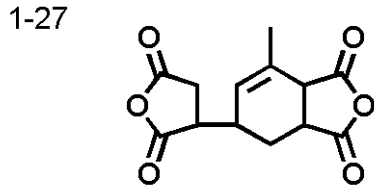
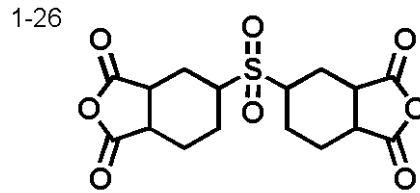
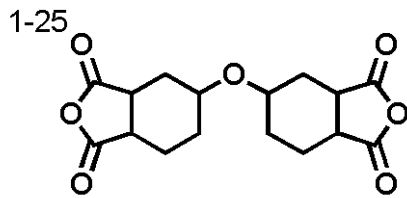


【 0 0 4 0 】

10

20

30



#### 【 0 0 4 1 】

これらの中で、式 1 - 1、式 1 - 2、式 1 - 7、式 1 - 13、式 1 - 17、式 1 - 18、式 1 - 19、式 1 - 20、式 1 - 27、式 1 - 28、および式 1 - 29 で表されるテトラカルボン酸二無水物が好ましい。さらに好ましくは式 1 - 1、式 1 - 7、式 1 - 13、式 1 - 17、式 1 - 19、式 1 - 20、および式 1 - 29 で表されるテトラカルボン酸二無水物である。

#### 【 0 0 4 2 】

本発明で用いることのできるその他のテトラカルボン酸二無水物はこれらに限定されることなく、本発明の目的が達成される範囲内で他にも種々の分子構造の化合物が存在する

10

20

30

40

50

ことはいうまでもない。また、これらのテトラカルボン酸二無水物は単独で、または２種以上を組み合わせ用いることもできる。

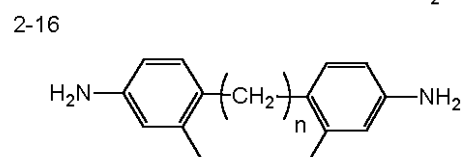
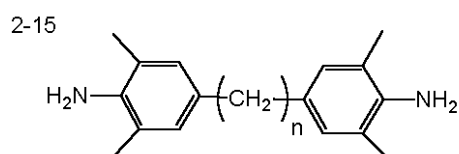
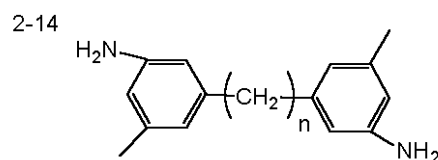
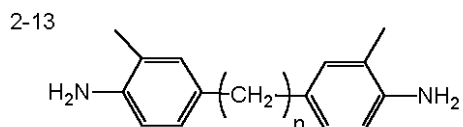
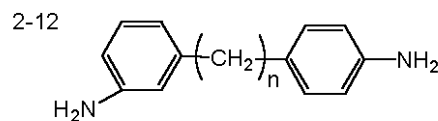
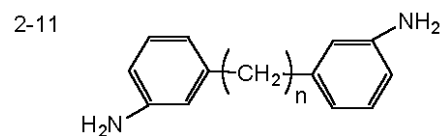
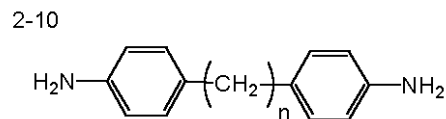
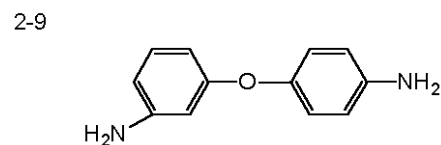
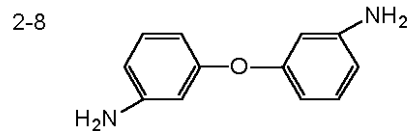
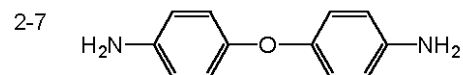
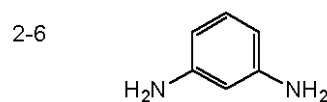
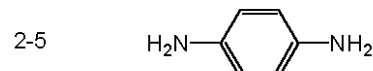
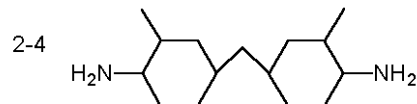
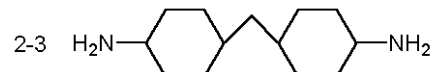
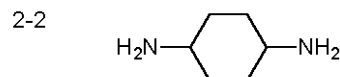
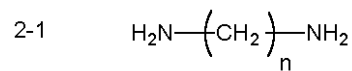
【 0 0 4 3 】

脂肪族系テトラカルボン酸二無水物は電圧保持率などの電気的特性に優れている。しかし、該脂肪族系テトラカルボン酸二無水物はブレチルト角などの配向特性にやや難点があり、特に 180 以下の低温焼成のときは配向が崩れやすいことがある。一方、芳香族系テトラカルボン酸二無水物は配向安定性に優れているが、電気的特性に関しては、脂肪族系テトラカルボン酸二無水物を用いた方がむしろ好ましい。したがって、芳香族系テトラカルボン酸二無水物と脂肪族系テトラカルボン酸二無水物を併用した方がより好ましい。

【 0 0 4 4 】

本発明の液晶配向剤の高分子成分であるポリアミック酸または可溶性ポリイミドを与えるその他のジアミンの具体例は以下のとおりである。下記の具体例中における  $n$  は 1 ~ 20 の整数である。シクロヘキサン環およびベンゼン環の任意の水素は、ハロゲンまたは炭素数 1 ~ 5 のアルキルで置き換えられてもよい。

【 0 0 4 5 】



【 0 0 4 6 】

10

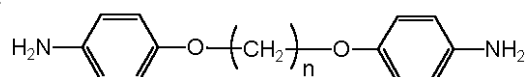
20

30

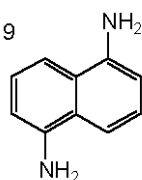
40



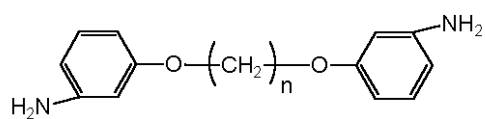
2-17



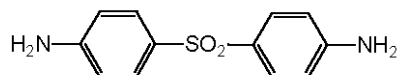
2-19



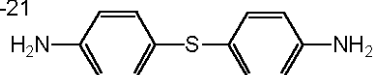
2-18



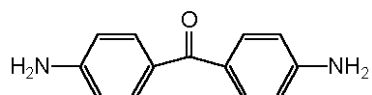
2-20



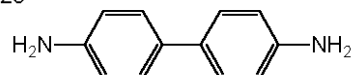
2-21



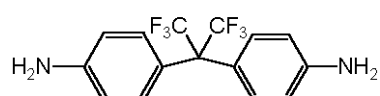
2-22



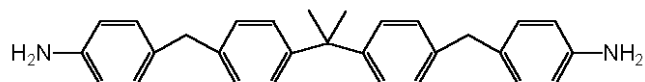
2-23



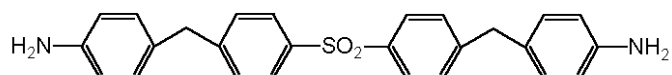
2-24



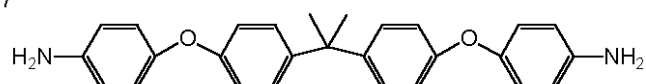
2-25



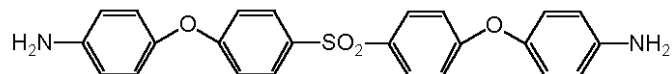
2-26



2-27



2-28



【 0 0 4 7 】

10

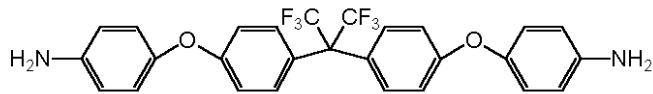
20

30

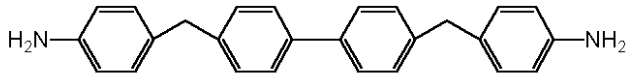
2-29



2-30

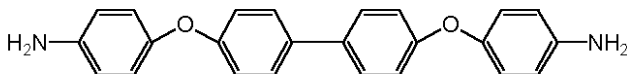


2-31

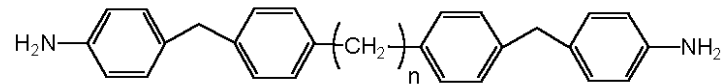


10

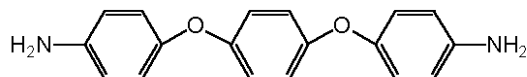
2-32



2-33

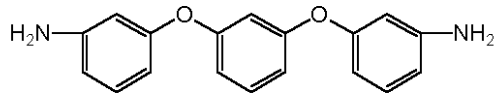


2-34

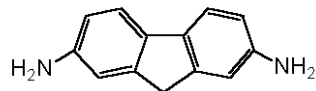


20

2-35



2-36



30

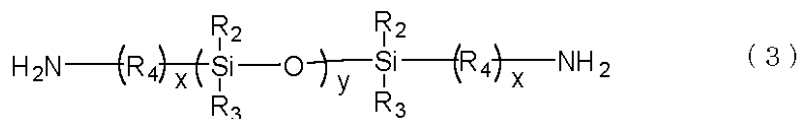
## 【 0 0 4 8 】

これらの中で、式 2 - 5、式 2 - 6、式 2 - 7、式 2 - 8、式 2 - 9、式 2 - 10、式 2 - 11、式 2 - 12、式 2 - 13、式 2 - 14、式 2 - 15、式 2 - 16、式 2 - 17、式 2 - 18、式 2 - 23、式 2 - 27、式 2 - 32、式 2 - 33、式 2 - 34、式 2 - 35、式 2 - 36 で表されるジアミンが好ましい。これらのジアミンを用いることにより、高い配向指数 が得られやすい。

## 【 0 0 4 9 】

さらに、本発明で用いることのできる上記のジアミンと併用することができるその他のジアミンとして、シロキサン結合を有するシロキサン系ジアミンを挙げることができる。該シロキサン系ジアミンは特に限定されるものではないが、式 ( 3 ) で表されるものが本発明において好ましく使用することができる。

40



式中、 $\text{R}_2$  および  $\text{R}_3$  は独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキルまたはフェニルであり、 $\text{R}_4$  はメチレン、フェニレンまたはアルキル置換されたフェニレンである。 $x$  は 1 ~ 6 の整数であり、 $y$  は 1 ~ 10 の整数である。

## 【 0 0 5 0 】

50

本発明で用いることのできるその他のジアミンはこれらに限定されることなく、本発明の目的が達成される範囲内で他にも種々の分子構造の化合物が存在することはいうまでもない。また、これらのジアミンは単独で、または２種以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【００５１】

一方、本発明で用いることのできるジアミンについても前述したテトラカルボン酸二無水物と同様に、芳香環に直接アミノ基が結合した芳香族系（複素芳香環系を含む）、芳香環に直接アミノ基が結合していない脂肪族系（複素環系を含む）の何れの群に属するものであってもよい。中でも環構造を有する芳香族および環構造を有する脂肪族のジアミンは、液晶の配向性を良好に保つため好ましい。さらに、液晶表示素子の電気特性の低下原因となりやすいエステルやエーテル結合などの酸素や硫黄を含まない構造のものが好ましい。しかし、そのような構造を有していても電気特性に悪影響を与えない範囲内の量であれば何ら問題とはならない。

#### 【００５２】

さらに、これらのテトラカルボン酸二無水物およびジアミン以外にポリアミク酸、可溶性ポリイミドの反応末端を形成する、モノアミン、または／およびモノカルボン酸無水物を併用することも可能である。基板への密着性をよくするために、アミノシリコン化合物を導入することもできる。

#### 【００５３】

アミノシリコン化合物の例は、パラアミノフェニルトリメトキシシラン、パラアミノフェニルトリエトキシシラン、メタアミノフェニルトリメトキシシラン、メタアミノフェニルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシランなどである。

#### 【００５４】

本発明の液晶配向剤中の高分子成分の濃度は、特に限定されないが０．１～４０重量％が好ましい。該液晶配向剤を基板に塗布するときには、膜厚調整のため含有されている高分子成分を予め溶剤により希釈する操作が必要とされることがある。高分子成分の濃度が４０重量％以下であると液晶配向剤の粘度は好ましいものとなり、膜厚調整のために液晶配向剤を希釈する必要があるときに、液晶配向剤に対して溶剤を容易に混合できるため好ましい。スピンナール法や印刷法などの塗布方法のときには膜厚を良好に保つために、通常１０重量％以下とすることが多い。その他の塗布方法、例えばディッピング法やインクジェット法ではさらに低濃度とすることもあり得る。一方、高分子成分の濃度が０．１重量％以上であると、得られる配向膜の膜厚が好ましいものとなり易い。従って高分子成分の濃度は、通常のスピンナール法や印刷法などの塗布方法では０．１重量％以上、好ましくは０．５～１０重量％である。しかしながら、該液晶配向剤の塗布方法によっては、さらに希薄な濃度で使用してもよい。

#### 【００５５】

本発明の液晶配向剤において前記高分子成分と共に用いられる溶剤は、高分子成分を溶解する能力を持った溶剤であれば格別制限なく適用可能である。かかる溶剤は、ポリアミク酸、可溶性ポリイミドなどの高分子成分の製造工程や用途方面で通常使用されている溶剤を広く含み、使用目的に応じて、適宜選択できる。これらの溶剤を例示すれば以下のとおりである。

#### 【００５６】

ポリアミク酸や可溶性ポリイミドに対し親溶剤である非プロトン性極性有機溶剤の例として、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、Ｎ－メチルカプロラクタム、Ｎ－メチルプロピオンアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド、及びγ－ブチロラクトンなどのラクトンを挙げることができる。

#### 【００５７】

塗布性改善などを目的とした他の溶剤の例としては、乳酸アルキル、３－メチル－３－

10

20

30

40

50

メトキシブタノール、テトラリン、イソホロン、エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのジエチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールモノアルキル及びフェニルアセテート、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル、マロン酸ジエチルなどのマロン酸ジアルキル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、並びにこれらグリコールモノエーテル類などのエステル化合物を挙げることができる。

【0058】

これらの中で、N - メチル - 2 - ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、 - ブチロラクトン、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどを特に好ましく用いることができる。

【0059】

本発明の液晶配向剤は、必要により各種の添加剤を含むことができる。例えば、塗布性の向上を望むときにはかかる目的に沿った界面活性剤を、帯電防止の向上を必要とするときは帯電防止剤を、また基板との密着性の向上を望むときにはシランカップリング剤やチタン系のカップリング剤を配合してもよい。

【0060】

本発明に係わる液晶表示素子は、通常2枚の透明電極付基板間に挟持される液晶を含有する。該液晶は、TN型液晶表示素子においては90度ツイストしており、STN型液晶表示素子においては通常180度以上ツイストしている。特に、薄膜トランジスタを使用したカラー表示のTFT型液晶素子においては、第1の透明基板上に薄膜トランジスタ、絶縁膜、保護膜および画素電極などが形成されており、第2の透明基板上に画素領域以外の光を遮断するブラックマトリクス、カラーフィルター、平坦化膜および画素電極などを有する。

【0061】

さらに、IPS型液晶表示素子においては、薄膜トランジスタが形成された第1の透明基板、対向する第2の透明基板およびそれらの基板間に挟持される液晶からなる。第1の透明基板は、交互に櫛歯が延びるように形成された画素電極および共通電極を有する。従来の液晶表示素子と同様に第2の透明基板は、画素領域以外の光を遮断するブラックマトリクス、カラーフィルター、平坦化膜などを有する。櫛歯状の電極は、ガラスなどの透明基板上にCrなどの金属をスパッタリング法などを用いて堆積した後、所定の形状のレジストパターンをマスクとしてエッチングを行って形成される。

【0062】

次いで、得られた2枚の透明基板上に液晶配向剤を塗布する工程、好ましくはこれに続く乾燥工程が施される。

【0063】

液晶配向剤塗布工程での塗布方法としてはスピンナー法、印刷法、ディッピング法、滴下法、インクジェット法などが一般に知られている。これらの方法は本発明においても同様に適用可能である。また、乾燥工程の方法として、オープンまたは赤外炉の中で加熱処理する方法、ホットプレート上で加熱処理する方法などが一般に知られている。これらの方法も本発明において同様に適用可能である。乾燥工程は溶剤の蒸発が可能な範囲内の比較的低温で実施することが好ましい。

【0064】

次いで、脱水・閉環反応に必要な加熱処理する工程および得られた塗膜を配向処理する工程が施される。この加熱処理と配向処理の工程は、加熱処理に続き配向処理を施しても良いし、逆に配向処理の後に加熱処理を施しても良い。さらに加熱処理と配向処理を同時に実施することも可能である。これらの方法は配向処理方法により異なるが、適宜ケースバイケースで最適な方法を適用する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 5 】

加熱処理工程の方法としては、前述した乾燥工程と同じ手法が適用可能であり、加熱処理の工程は一般に 1 5 0 ~ 3 0 0 程度の温度で行うことが好ましい。

## 【 0 0 6 6 】

本発明で用いることのできる配向処理方法は、光を照射して配向処理を施す方法すなわち光配向法である。光配向法には前述した様に光分解法、光異性化法、光二量化法、光架橋法など多くの配向機構が提案されているが、本発明の目的が達成される範囲内である限り、これ以外の方法でも同様に適用可能である。本発明において特に好ましく用いることのできる光配向法は、アゾ基等の光異性化反応を利用したものであり、アゾ基等を主鎖に含むポリアミック酸膜に直線偏光紫外光を照射した後に、熱イミド化することにより配向処理を施すものである。

10

## 【 0 0 6 7 】

光配向処理条件は本発明の目的が達成される範囲内である限り、どのようなものであってもよい。配向処理に用いる光源としては、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、D e e p U V ランプ、エキシマレーザ等を使用できる。光異性化法の場合、配向処理に用いる光の波長は 3 0 0 ~ 6 0 0 n m、より好ましくは 3 4 0 ~ 5 0 0 n m である。3 0 0 n m 以上の波長の光では塗膜の光分解が生じ難くなり、6 0 0 n m 以下の波長の光では光異性化反応が進み易くなるためである。また、長波長透過フィルターまたはバンドパスフィルター等を用いて低波長の光を除去することが好ましい。なお、紫外・可視の連続光源とバンドパスフィルターを併用し、紫外光と可視光を同時に照射する方が好ましい。光照射は、偏光フィルターや偏光プリズムを通して直線偏光とした光を基板面垂直方向から行う。配向処理に用いる光の照射光量は、用いる液晶配向剤の種類、光源の波長に依存するが、照射量が大きくなるほど、光配向処理が強くなり配向膜上の液晶単分子層において高い配向指数が得られる。目安としては、D e e p U V ランプと 3 4 0 ~ 5 0 0 n m のバンドパスフィルターを用いて配向処理を行う場合の光照射量は、5 0 J / c m<sup>2</sup>以上、好ましくは 1 5 0 J / c m<sup>2</sup>以上である。

20

## 【 0 0 6 8 】

本発明の液晶表示素子は、洗浄液による洗浄処理を行うこともできる。洗浄方法としては、ジェットスプレー、蒸気洗浄または超音波洗浄などが挙げられる。これらの方法は単独で行ってもよいし、併用してもよい。洗浄液としては純水、メチルアルコール、エチルアルコール若しくはイソプロピルアルコールなどのアルコール類、ベンゼン、トルエン若しくはキシレンなどの芳香族炭化水素類、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素、またはアセトン若しくはメチルエチルケトンなどのケトン類を用いることができるが、これらに限定されるものではない。もちろん、これらの洗浄液は十分に精製された不純物の少ないものが用いられる。

30

## 【 0 0 6 9 】

本発明においては、次いで、該基板をスペーサーを介して対向させて組み立てる工程、液晶材料を封入する工程及び偏光フィルムを貼り付ける工程を経て液晶表示素子が製造される。

40

## 【 0 0 7 0 】

本発明の液晶表示素子において用いられる液晶組成物は、特に制限はなく、誘電率異性が正の各種の液晶組成物を用いることができる。好ましい液晶組成物の例は、特許第 3 0 8 6 2 2 8 号公報、特許第 2 6 3 5 4 3 5 号公報、特表平 5 - 5 0 1 7 3 5 号公報、特開平 8 - 1 5 7 8 2 8 号公報、特開平 8 - 2 3 1 9 6 0 号公報、特開平 9 - 2 4 1 6 4 4 号公報 ( E P 8 8 5 2 7 2 A 1 明細書 )、特開平 9 - 3 0 2 3 4 6 号公報 ( E P 8 0 6 4 6 6 A 1 明細書 )、特開平 8 - 1 9 9 1 6 8 号公報 ( E P 7 2 2 9 9 8 A 1 明細書 )、特開平 9 - 2 3 5 5 5 2 号公報、特開平 9 - 2 5 5 9 5 6 号公報、特開平 9 - 2 4 1 6 4 3 号公報 ( E P 8 8 5 2 7 1 A 1 明細書 )、特開平 1 0 - 2 0 4 0 1 6 号公報 ( E P 8 4 4 2 2 9 A 1 明細書 )、特開平 1 0 - 2 0 4 4 3 6 号公報、特開平 1 0 - 2 3 1 4 8 2 号公

50

報、特開 2 0 0 0 - 0 8 7 0 4 0 公報、特開 2 0 0 1 - 4 8 8 2 2 公報などに開示されている。

#### 【 0 0 7 1 】

誘電率異方性が負の各種の液晶組成物を用いることができる。好ましい液晶組成物の例は、特開昭 5 7 - 1 1 4 5 3 2 号公報、特開平 2 - 4 7 2 5 号公報、特開平 4 - 2 2 4 8 8 5 号公報、特開平 8 - 4 0 9 5 3 号公報、特開平 8 - 1 0 4 8 6 9 号公報、特開平 1 0 - 1 6 8 0 7 6 号公報、特開平 1 0 - 1 6 8 4 5 3 号公報、特開平 1 0 - 2 3 6 9 8 9 号公報、特開平 1 0 - 2 3 6 9 9 0 号公報、特開平 1 0 - 2 3 6 9 9 2 号公報、特開平 1 0 - 2 3 6 9 9 3 号公報、特開平 1 0 - 2 3 6 9 9 4 号公報、特開平 1 0 - 2 3 7 0 0 0 号公報、特開平 1 0 - 2 3 7 0 0 4 号公報、特開平 1 0 - 2 3 7 0 2 4 号公報、特開平 1 0 - 2 3 7 0 3 5 号公報、特開平 1 0 - 2 3 7 0 7 5 号公報、特開平 1 0 - 2 3 7 0 7 6 号公報、特開平 1 0 - 2 3 7 4 4 8 号公報 ( E P 9 6 7 2 6 1 A 1 明細書 )、特開平 1 0 - 2 8 7 8 7 4 号公報、特開平 1 0 - 2 8 7 8 7 5 号公報、特開平 1 0 - 2 9 1 9 4 5 号公報、特開平 1 1 - 0 2 9 5 8 1 号公報、特開平 1 1 - 0 8 0 0 4 9 号公報、特開 2 0 0 0 - 2 5 6 3 0 7 公報、特開 2 0 0 1 - 0 1 9 9 6 5 公報、特開 2 0 0 1 - 0 7 2 6 2 6 公報、特開 2 0 0 1 - 1 9 2 6 5 7 公報などに開示されている。

#### 【 0 0 7 2 】

前記誘電率異方性が正または負の液晶組成物に一種以上の光学活性化合物を添加して使用することも何ら差し支えない。

#### 【実施例】

#### 【 0 0 7 3 】

以下、本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例で用いるテトラカルボン酸二無水物、ジアミンおよび溶剤の名称を略号で示す。以降の記述にはこの略号を使用することがある。

#### 【 0 0 7 4 】

テトラカルボン酸二無水物

ピロメリット酸二無水物 : P M D A

1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 : C B D A

ジアミン

4, 4' - ジアミノアゾベンゼン : D A Z

4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル : D D E

溶剤

N - メチル - 2 - ピロリドン : N M P

#### 【 0 0 7 5 】

#### 実施例 1

#### 1) 液晶配向剤 A 1 の調製

温度計、攪拌機、原料投入仕込み口および窒素ガス導入口を備えた 2 0 0 m l の四つ口フラスコに D A Z を 2 . 4 6 6 0 g、脱水 N M P を 3 0 . 0 0 g 導入し、乾燥窒素気流下攪拌溶解した。反応系の温度を 5 に保ちながら P M D A を 2 . 5 3 4 0 g 添加し、3 0 時間反応させた後、脱水 N M P を 6 5 . 0 0 g 加えて高分子成分の濃度が 5 重量 % のポリ

#### 【 0 0 7 6 】

#### 2) 赤外光の吸光度、配向膜の膜厚の測定および配向指数 の算出

得られた P M D A / D A Z ( 原料モル比 = 5 0 / 5 0 ) の液晶配向剤 A 1 を N M P で希釈して 1 . 2 8 重量 % とした後、C a F<sub>2</sub> 基板 ( 厚さ 2 m m ) 上にスピンナーにて塗布した。塗布条件は 3 0 0 0 r p m、6 0 秒であった。塗膜後、ウシオ電機株式会社製の 5 0 0 W D e e p U V ランプ ( U X M - 5 0 1 M D ) を光源とし、グランテーラー偏光プリズムを通して直線偏光とした光を基板面垂直方向から照射した後、窒素雰囲気中 2 5 0 にて 6 0 分間加熱処理を行い配向膜を形成した。なお、光配向処理条件は、バンドパス

フィルター（旭テクノグラス株式会社製のUV-D33SとCVILaser株式会社製のLP365を併用）を用いて波長領域365～400nmとし、照射光量は315 J/cm<sup>2</sup>であった。得られた配向膜の膜厚を、株式会社島津製作所製の自動偏光解析装置（APE-100）を用いて、測定波長632.8 nm（He-Neレーザー）、入射角70度で測定したところ15 nmであった。

#### 【0077】

次いで、液晶（8CB）を用いて大気中、ヒーター温度150 の条件で、配向膜上に液晶単分子層を蒸着した。なお、単分子層の液晶の蒸着量は、SHG（励起光源はNd-YAGレーザーの第2次高調波（波長532 nm）を使用）の信号強度をモニターしながら、SHG強度が飽和したとき蒸着を止めることにより決定した

10

#### 【0078】

得られた液晶単分子層の赤外線吸収スペクトルの測定は、FT-IR装置（分光器：Mattson Galaxy 3020、検出器：mercury cadmium telluride）を用いて、測定温度32 、積算7200回の条件で測定した。

#### 【0079】

偏光子を透過した赤外光を配向膜の基板面垂直方向から照射した。サンプルの配向処理方向と偏光方向とが平行で測定したときの赤外光スペクトルおよび垂直で測定したときの赤外光スペクトルを測定した。平行と垂直で測定した赤外光スペクトルのC-N伸縮振動に相当する2225 cm<sup>-1</sup>付近のピーク高さを用いて、液晶単分子層の吸光度の差（A - A ）および液晶単分子層の吸光度の和（A + A ）を算出した。次いで、前記式（1）に従い、得られた（A - A ）および（A + A ）の値より計算すると、配向膜上の液晶単分子層の配向指数 は0.46であった。

20

#### 【0080】

##### 3）黒表示特性の測定

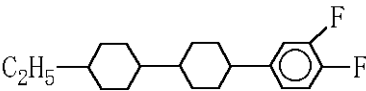
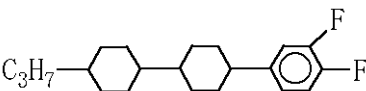
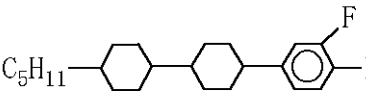
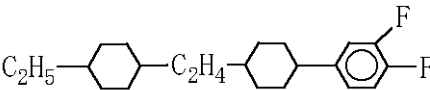
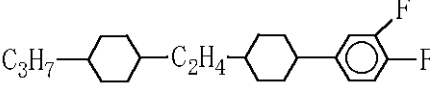
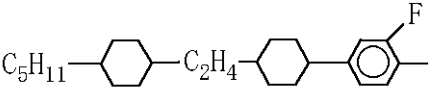
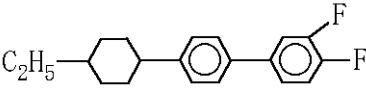
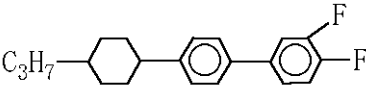
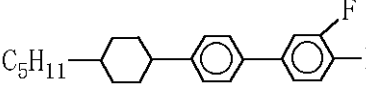
一對のITO透明電極付きガラス基板を用いる以外は、配向指数 の算出に準じた方法で配向膜を形成した。

一方のガラス基板に6 μmのギャップ材を含有させたエポキシ硬化剤をディスペンサーで塗布し、配向膜を形成した面を内側にして他方のガラス基板を対向させた後、硬化させ、ギャップ6 μmの平行セルを作成した。前記セルに液晶組成物Aを注入し、注入口を光硬化剤で封止した。次いで、110 で30分間加熱処理を行って、黒表示特性測定用セルとした。液晶材料として使用した液晶組成物Aの組成を下記に示す。この組成物のNI点は100.0 であり、複屈折は0.093であった。

30

#### 【0081】

液晶組成物A

	17wt. %	
	17wt. %	
	16wt. %	10
	10wt. %	
	5wt. %	
	10wt. %	20
	6wt. %	
	6wt. %	
	13wt. %	30

## 【 0 0 8 2 】

次いで、中央精機株式会社製の液晶特性評価装置（O M S - C A 3）を用いて、クロスニコル下で液晶の配向方向を偏光子方向に合わせて光透過率を測定したところ 0 . 0 0 1 1 % であり、これを黒表示特性として評価した。なお、黒表示特性測定用セルの無い状態で偏光子と検光子を平行に配置した場合の光量を 1 0 0 % として光透過率を算出した。また、ラビング筋のような配向むらや配向欠陥は全く認められず、非常に均一な表示が得られた。

40

## 【 0 0 8 3 】

## 比較例 1

実施例 1 における液晶配向剤 A 1 の代わりに、P M D A / D D E（原料モル比 = 5 0 / 5 0）の液晶配向剤 B 1 を調製した。得られた液晶配向剤 B 1 を、実施例 1 に準じた方法で C a F<sub>2</sub> 基板上にスピナーにて塗布した。塗膜後 3 0 0 にて 1 2 0 分間加熱処理を行い膜厚およそ 1 2 . 3 n m の配向膜を形成した。得られた配向膜をラビング処理装置を用いて、ラビングローラー直径 7 0 m m、ラビング布（吉川化工製 Y A - 1 8 R：レーヨン）の毛足押し込み量 0 . 1 0 m m、ステージ移動速度を 1 0 m m / s e c、ローラー回転速度を 4 0 0 r p m、ラビング回数 1 回の条件でラビング処理した。

50



次いで、実施例 1 に準じた方法でラビング処理した配向膜上の液晶単分子層の配向指数を評価したところ 0.35 であった。さらに、一対の ITO 透明電極付きガラス基板を用いる以外は、配向指数の算出に準じた方法でラビング処理した配向膜を形成し、実施例 1 に準じた方法で黒表示特性測定用セルを作製し、黒表示特性を評価したところ 0.0058 % であった。

【0084】

比較例 2

実施例 1 における液晶配向剤 A 1 の代わりに、CBDA / DDE (原料モル比 = 50 / 50) の液晶配向剤 B 2 を調製した。得られた液晶配向剤 B 2 を、実施例 1 に準じた方法で  $\text{CaF}_2$  基板上にスピンナーにて塗布した。塗膜後 300 °C にて 60 分間加熱処理を行い膜厚およそ 26 nm の配向膜を形成した。得られた配向膜を、ラビング回数が 5 回である以外は比較例 1 と同じ条件でラビング処理した。

次いで、実施例 1 に準じた方法でラビング処理した配向膜上の液晶単分子層の配向指数を評価したところ 0.20 であった。さらに、一対の ITO 透明電極付きガラス基板を用いる以外は、配向指数の算出に準じた方法でラビング処理した配向膜を形成し、実施例 1 に準じた方法で黒表示特性測定用セルを作製し、黒表示特性を評価したところ 0.0081 % であった。

【0085】

比較例 3

窒素雰囲気中 250 °C にて 60 分間加熱処理を行った後に直線偏光とした光を基板面垂直方向から照射する以外は、すなわちポリアミック酸膜を熱イミド化した後に直線偏光紫外光を照射して配向処理を施す以外は、実施例 1 に準じた方法で一対の配向膜を形成した。

さらに  $\text{CaF}_2$  基板を用いる以外は実施例 1 に準じた方法で黒表示特性測定用セルを作製した。該黒表示特性測定用セルをクロスニコル状態で偏光顕微鏡で観察したところ、配向欠陥が観察され均一な配向は得られなかった。

【0086】

実施例および各比較例の液晶配向剤の原料モル比を表 1 に示した。

【0087】

【表 1】

	液晶配向剤	テトラカルボン酸二無水物		ジアミン	
		PMDA	CBDA	DAZ	DDE
実施例 1	A 1	50	—	50	—
比較例 1	B 1	50	—	—	50
比較例 2	B 2	—	50	—	50
比較例 3	A 1	50	—	50	—

【0088】

実施例および各比較例の配向膜の膜厚、配向膜上の液晶単分子層の配向指数 および黒表示特性の評価結果を表 2 に示した。

なお、本発明の実施例の試験方法において、優れた黒表示特性とは 0.005 % 以下の値を意味する。

【0089】

【表 2】

	配 向 処 理	液晶配向剤	膜厚 ／ n m	液晶単分子層の 配向指数 $\Delta$	黒表示特性 ／ %
実施例 1	光照射→熱イミド化	A 1	1 5	0 . 4 6	0 . 0 0 1 1
比較例 1	ラビング処理（1 回）	B 1	1 2 . 3	0 . 3 5	0 . 0 0 5 8
比較例 2	ラビング処理（5 回）	B 2	2 6	0 . 2 0	0 . 0 0 8 1
比較例 3	熱イミド化→光照射	A 1	—	注 1）	注 1）

注 1）該黒表示特性測定用セルを偏光顕微鏡で観察したところ配向欠陥が認められたため、黒表示特性および液晶単分子層の配向指数は評価しなかった。配向欠陥が認められる黒表示特性測定用セルの偏光顕微鏡写真を図 1 に示す。

10

## 【 0 0 9 0 】

実施例 1 並びに比較例 1、比較例 2 及び比較例 3 の結果から、光を照射して配向処理をした配向膜上の液晶単分子層の配向指数 を 0 . 4 以上にすることができる配向膜を用いることにより、従来のラビング配向処理をした配向膜では実現できなかった優れた黒表示特性を示す液晶表示素子が得られることがわかる。

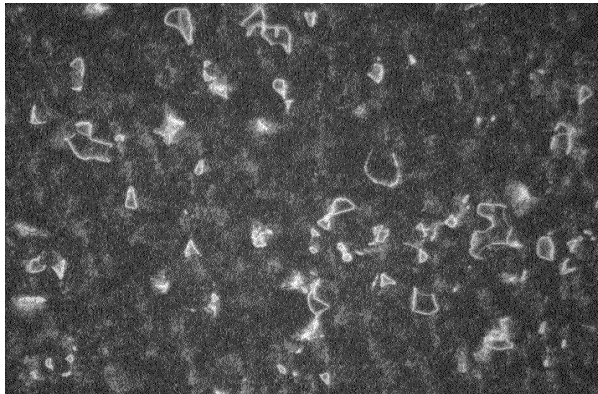
## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 9 1 】

【図 1】比較例 3 の配向欠陥が認められる黒表示特性測定用セルの偏光顕微鏡写真を示す。

20

【図 1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 潮田 資勝

宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉512-1399 独立行政法人 理化学研究所 フォトダイナミクス研究センター

審査官 高松 大

(56)参考文献 特開平10-253963(JP,A)  
特開平09-052951(JP,A)  
特開2000-131700(JP,A)  
特開平11-305256(JP,A)  
特開平11-326912(JP,A)  
特開平08-328005(JP,A)  
特開昭62-156621(JP,A)  
特開2004-083810(JP,A)  
特開2005-049835(JP,A)  
特開2005-120343(JP,A)  
特公昭63-021907(JP,B1)  
特開平06-160878(JP,A)  
特開平09-015650(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/1337  
C08J 7/00  
C08L 79/08

专利名称(译)	液晶配向膜、液晶配向剂、及び液晶表示素子		
公开(公告)号	<a href="#">JP4620438B2</a>	公开(公告)日	2011-01-26
申请号	JP2004350788	申请日	2004-12-03
[标]申请(专利权)人(译)	智索股份有限公司 独立行政法人理化学研究所		
申请(专利权)人(译)	Chisso公司 独立行政法人理化学研究所		
当前申请(专利权)人(译)	Chisso公司 独立行政法人理化学研究所		
[标]发明人	坂本謙二 宇佐美清章 潮田資勝		
发明人	坂本 謙二 宇佐美 清章 潮田 資勝		
IPC分类号	G02F1/1337 C08J7/00 C08L79/08		
FI分类号	G02F1/1337.500 G02F1/1337.525 C08J7/00.304 C08J7/00.CFG C08L79/08		
F-TERM分类号	2H090/HB08Y 2H090/HC06 2H090/HC15 2H090/HD14 2H090/LA04 2H090/LA09 2H090/LA15 2H090/MB12 2H290/AA15 2H290/AA18 2H290/AA72 2H290/BD21 2H290/BF24 2H290/BF42 2H290/CA46 2H290/DA01 2H290/DA03 4F073/AA14 4F073/BA31 4F073/BB01 4F073/CA45 4F073/GA01		
优先权	2004053220 2004-02-27 JP		
其他公开文献	JP2005275364A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

要解决的问题：提供一种液晶取向剂，其在特别优选的取向层上赋予液晶单分子层良好的分子取向状态，并且还提供通过使用上述液晶取向剂形成的取向层，和具有上述取向层并显示出良好的黑色显示特性的液晶显示装置。溶剂：用于形成液晶显示装置元件用取向层的液晶取向剂可以得到这样的取向层，该取向层使得取向指数 $\Delta$ 由下式定义：通过对该层进行光照射，使取向层上的液晶单分子层的公式(1)  $\geq 0.4$ 。通过使用上述液晶取向剂形成液晶取向层，并制造具有取向层的液晶显示装置。在式(1)中，具有平行标记的A表示当使具有平行于取向方向的偏振分量的IR光进入液晶单分子层时，通过液晶的特征组振动的吸光度； $A_{\perp}$ 表示当使具有垂直于取向方向的偏振分量的IR光进入液晶单分子层时，液晶的特征组振动的吸光度。

