

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-120343

(P2005-120343A)

(43) 公開日 平成17年5月12日(2005.5.12)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 79/08	C O 8 L 79/08 Z	2 H O 9 O
C O 8 J 5/18	C O 8 J 5/18 C F G	2 H O 9 2
G O 2 F 1/1337	G O 2 F 1/1337 5 2 5	4 F O 7 1
G O 2 F 1/1343	G O 2 F 1/1343	4 J O O 2
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 36 頁)		
(21) 出願番号	特願2004-219852 (P2004-219852)	(71) 出願人 000002071
(22) 出願日	平成16年7月28日 (2004. 7. 28)	チッソ株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2003-335090 (P2003-335090)	大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
(32) 優先日	平成15年9月26日 (2003. 9. 26)	(71) 出願人 596032100
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	チッソ石油化学株式会社
		東京都中央区勝どき三丁目13番1号
		(72) 発明者 谷岡 聡
		千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ
		石油化学株式会社五井研究所内
		(72) 発明者 横田 純一郎
		千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ
		石油化学株式会社五井研究所内
		Fターム (参考) 2H090 HB08Y HC06 LA01 MB01
		2H092 GA14 MA10 NA04 PA02
最終頁に続く		

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子用の配向膜を形成するためのポリイミド系ワニス、配向膜および該配向膜を有する液晶表示素子

(57) 【要約】

【課題】 特に高い一軸配向性を有する配向膜を形成することのできるポリイミド系配向剤ワニス、該ワニス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。

【解決手段】 液晶表示素子用の配向膜を形成するためのポリイミド系ワニスであって、次式(1)で表される液晶処理後の配向指数Δが1.3以上の配向膜を形成することができるポリイミド系ワニス。

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

式中、 $A_{||}$ は配向処理方向に平行な偏光成分を有する赤外光を配向膜に入射させたときのイミド環のC-N伸縮振動による吸光度であり、 $A_{\perp}$ は配向処理方向に垂直な偏光成分を有する赤外光を配向膜に入射させたときのイミド環のC-N伸縮振動による吸光度である。 d は配向膜の膜厚(単位はnm)である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液晶表示素子用の配向膜を形成するためのポリイミド系ワニスであって、次式(1)で表される液晶処理後の配向指数 Δ が1.3以上の配向膜を形成することができるポリイミド系ワニス。

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

10

式中、 $A_{\parallel}$ は配向処理方向に平行な偏光成分を有する赤外光を配向膜に入射させたときのイミド環のC-N伸縮振動による吸光度であり、 $A_{\perp}$ は配向処理方向に垂直な偏光成分を有する赤外光を配向膜に入射させたときのイミド環のC-N伸縮振動による吸光度である。 d は配向膜の膜厚(単位はnm)である。

【請求項 2】

液晶表示素子が、基板の表面に対し支配的に平行な電界が形成されることにより表示を行う横電界方式のものである請求項1記載のポリイミド系ワニス。

【請求項 3】

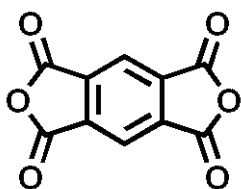
請求項1に記載の式(1)で表される液晶処理後の配向指数 Δ が、1.5～10.0である請求項1または2記載のポリイミド系ワニス。

20

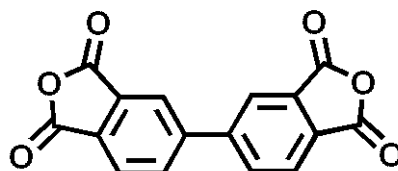
【請求項 4】

ポリイミド系ワニスの高分子成分が、以下に表すテトラカルボン酸二無水物の少なくとも1種と、以下に表すジアミンの少なくとも1種とから得られる可溶性ポリイミドまたはその前駆体であるポリアミック酸である、請求項1～3のいずれか1項記載のポリイミド系ワニス。ここに、下記式中の n は1～20の整数であり、 R は水素または炭素数1～20のアルキルであり、このアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられてもよい。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。

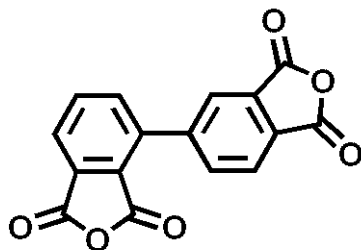
1-1



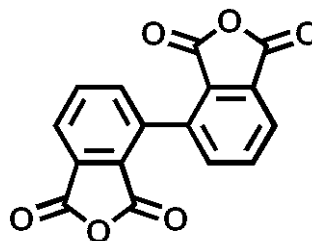
1-2



1-3

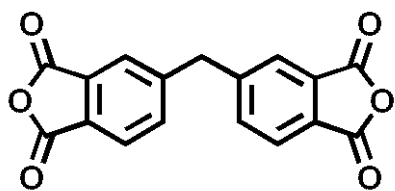


1-4

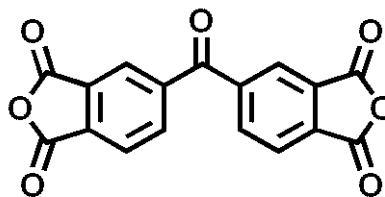


10

1-5

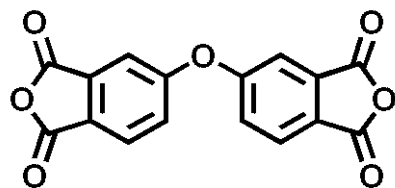


1-6

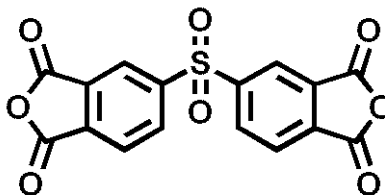


20

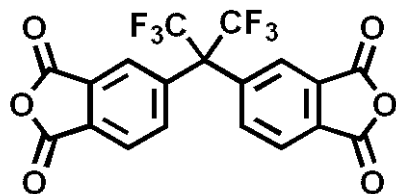
1-7



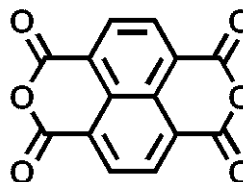
1-8



1-9

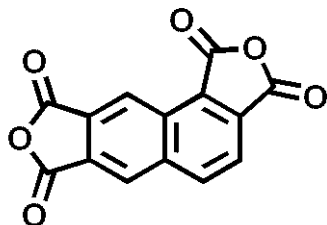


1-10

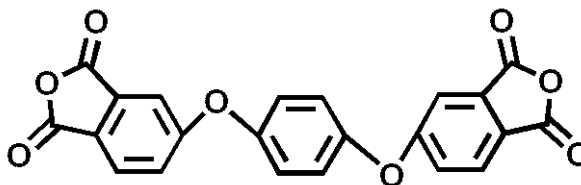


30

1-11

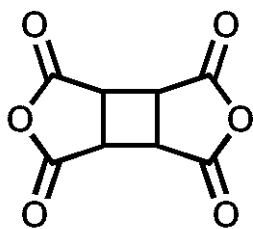


1-12

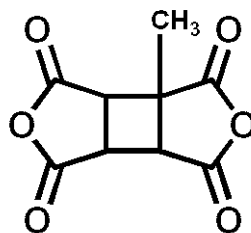


40

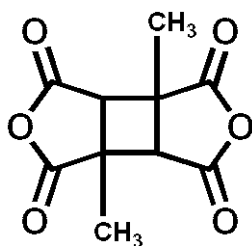
1-13



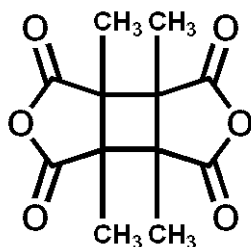
1-14



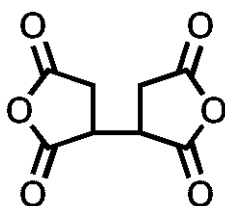
1-15



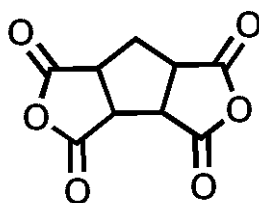
1-16



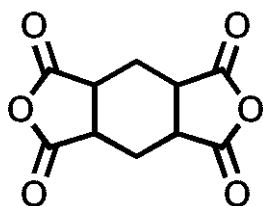
1-17



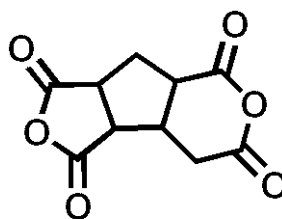
1-18



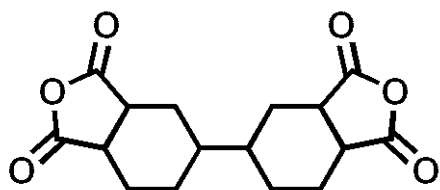
1-19



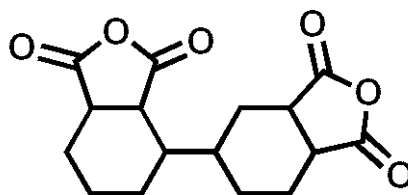
1-20



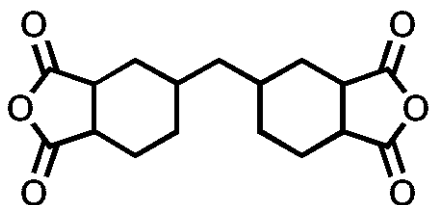
1-21



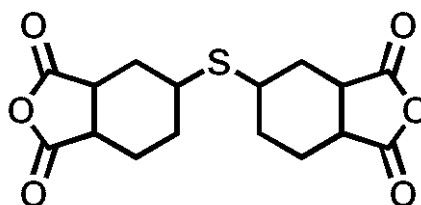
1-22



1-23



1-24



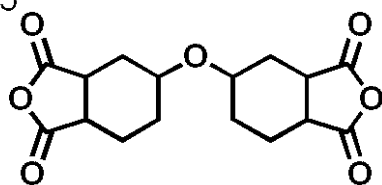
10

20

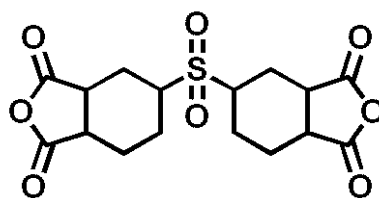
30

40

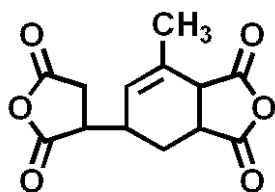
1-25



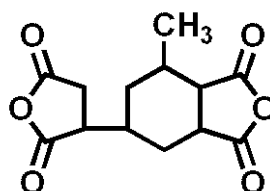
1-26



1-27

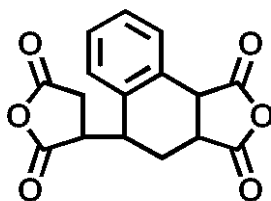


1-28

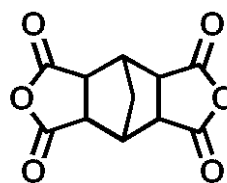


10

1-29

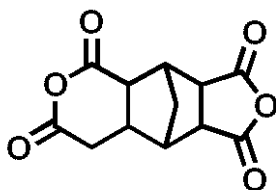


1-30

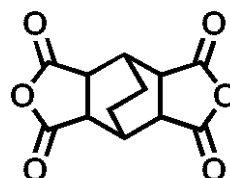


20

1-31

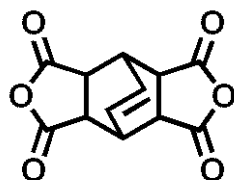


1-32

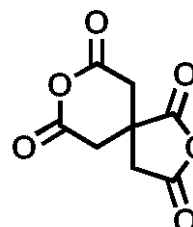


30

1-33

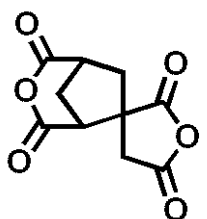


1-34

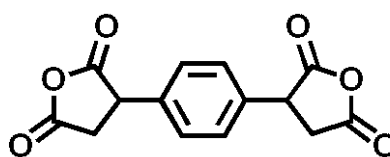


40

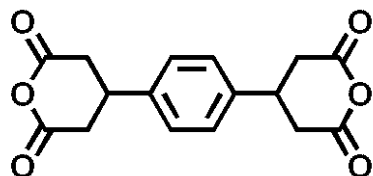
1-35



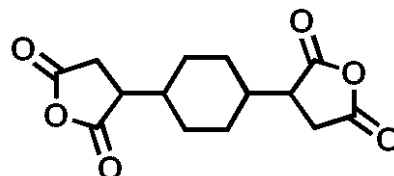
1-36

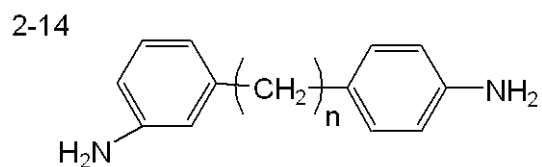
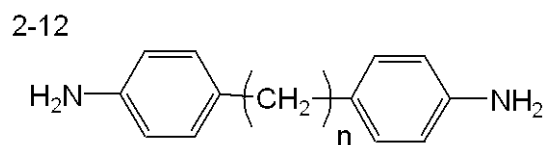
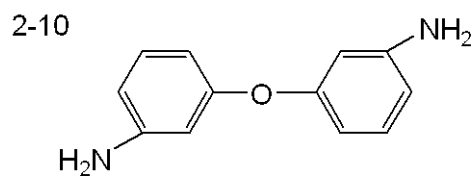
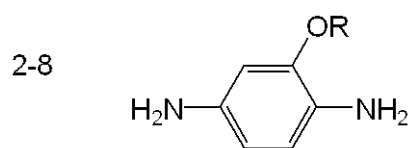
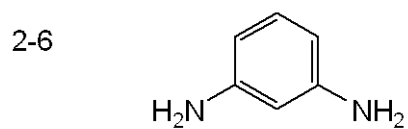
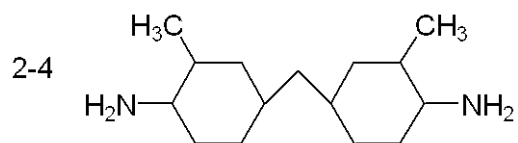
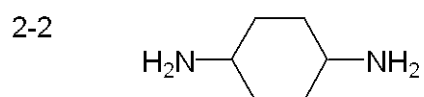
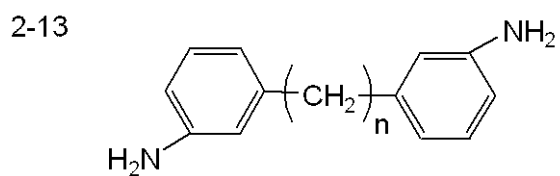
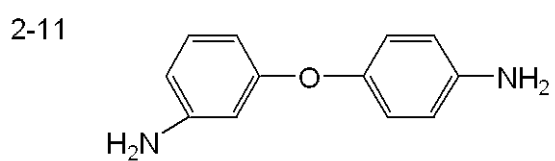
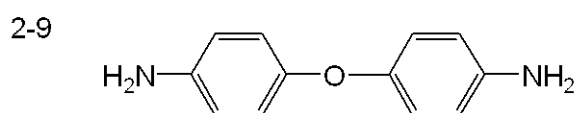
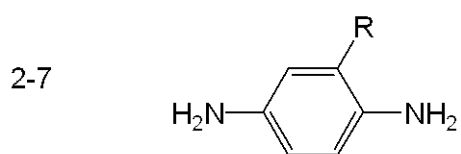
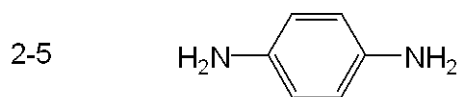
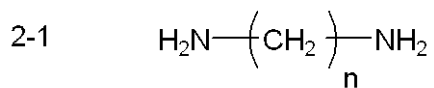


1-37



1-38

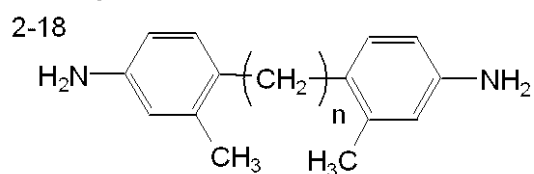
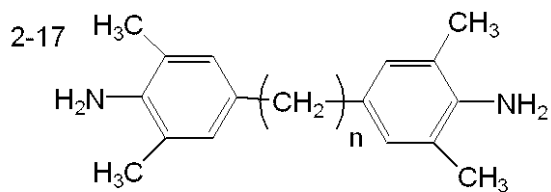
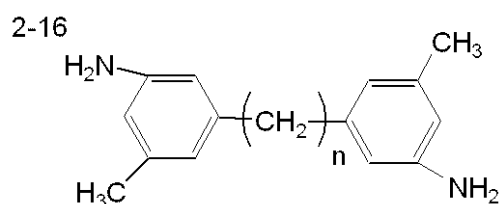
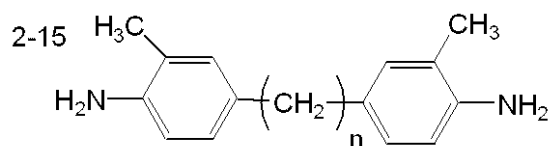




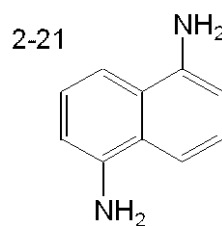
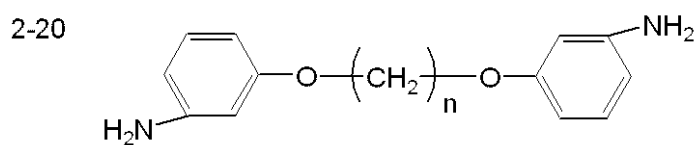
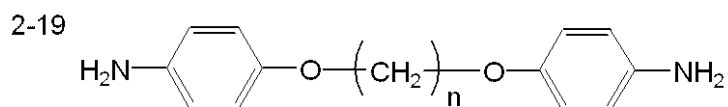
10

20

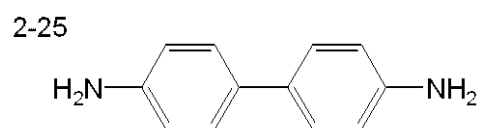
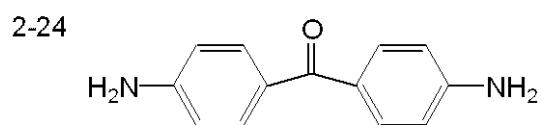
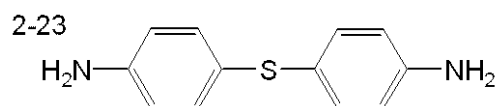
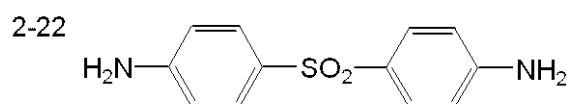
30



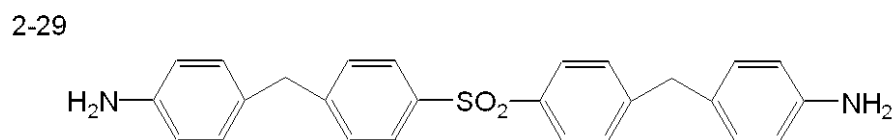
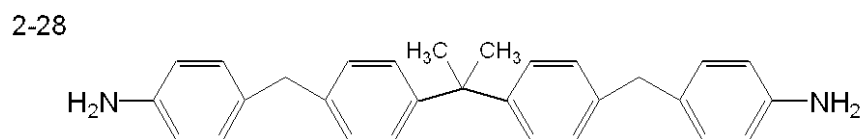
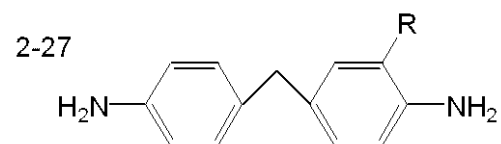
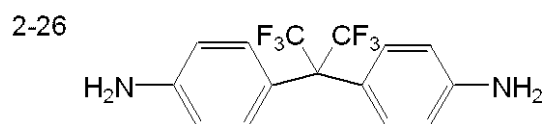
10



20

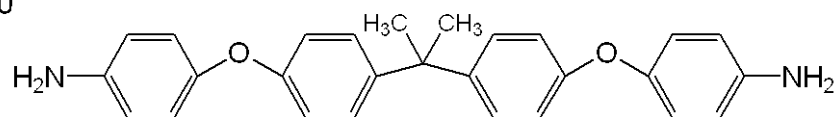


30

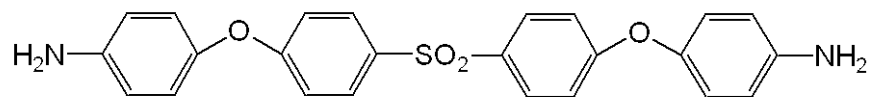


40

2-30

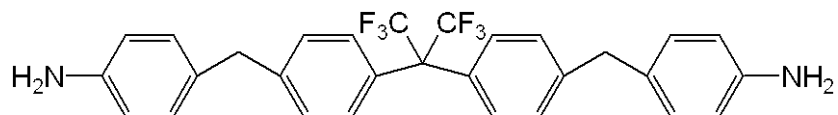


2-31

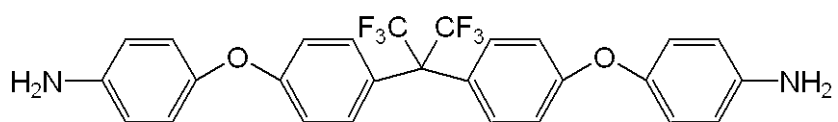


10

2-32

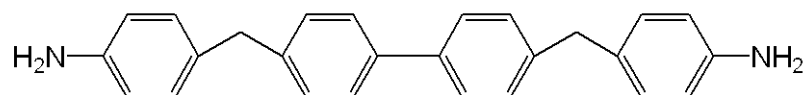


2-33

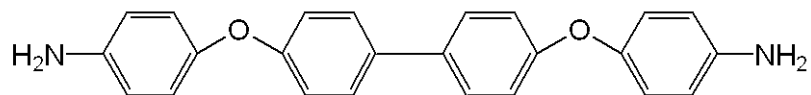


20

2-34

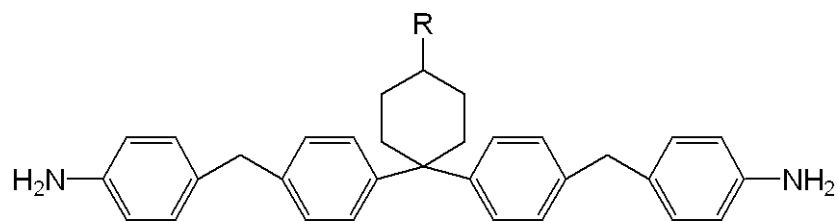


2-35



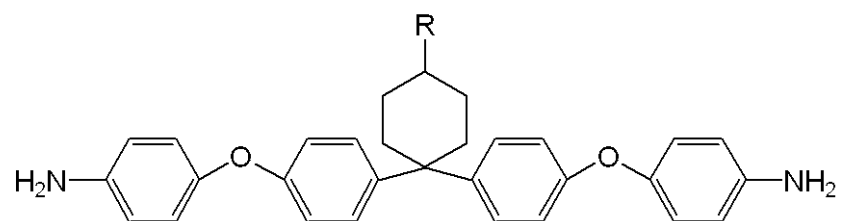
30

2-36

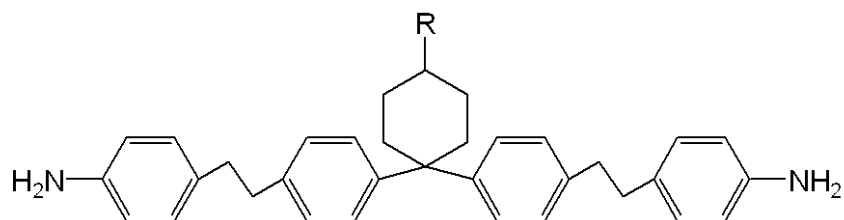


40

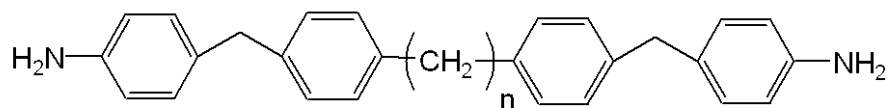
2-37



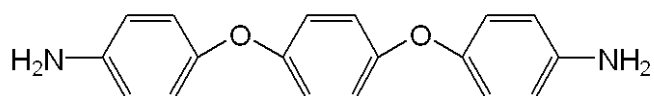
2-38



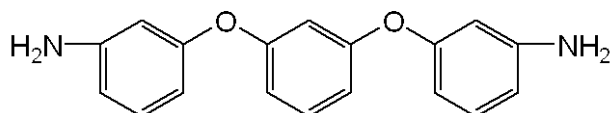
2-39



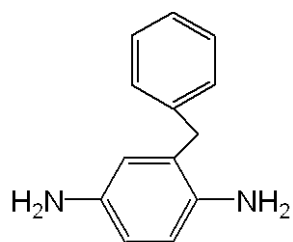
2-40



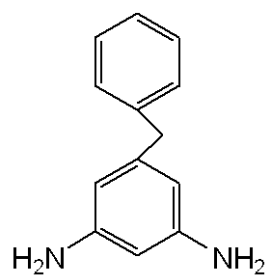
2-41



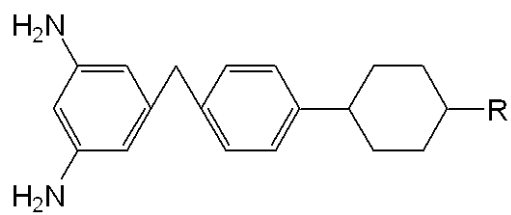
2-42



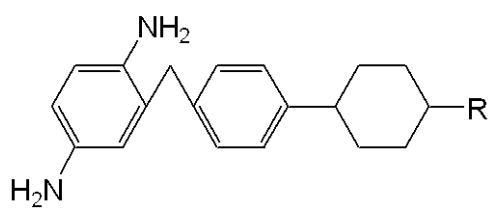
2-43



2-44



2-45

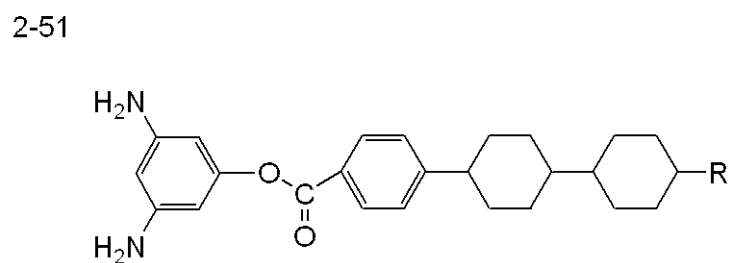
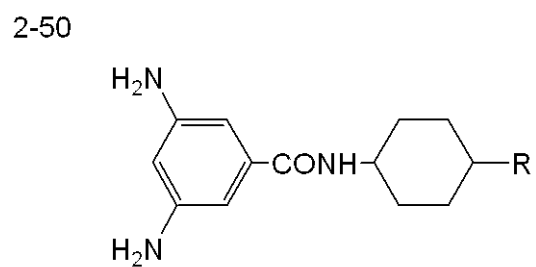
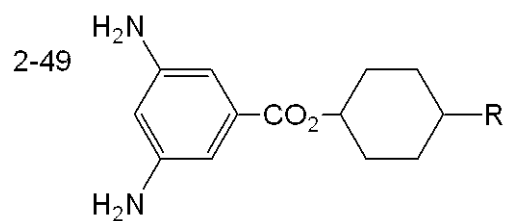
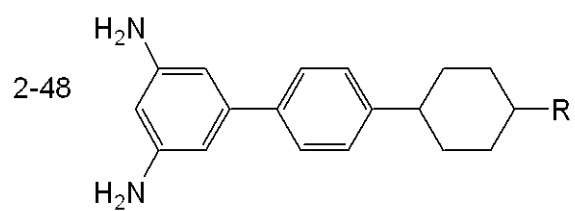
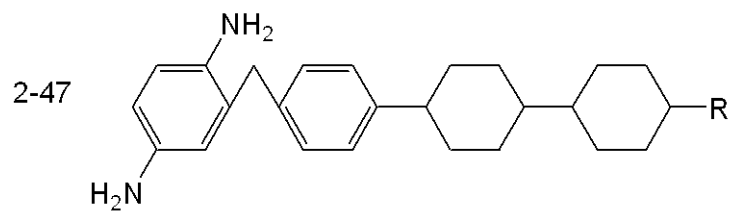
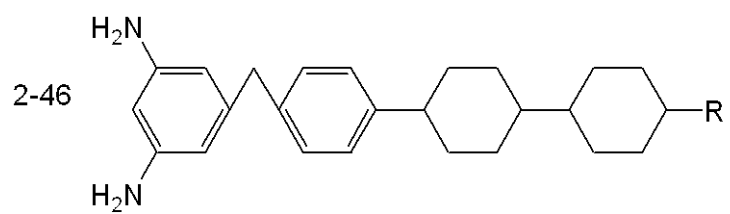


10

20

30

40



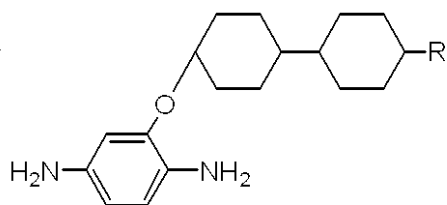
10

20

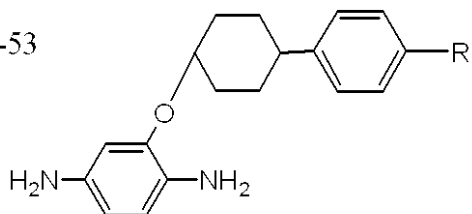
30

40

2-52

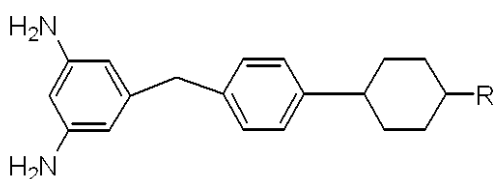


2-53



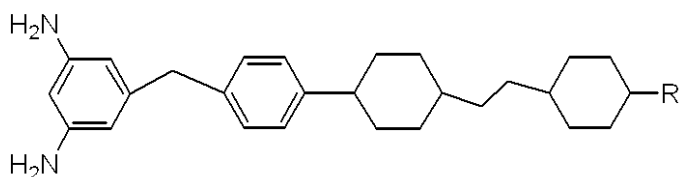
10

2-54

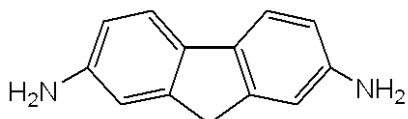


20

2-55



2-56



30

【請求項 5】

テトラカルボン酸二無水物が、式 1 - 1、式 1 - 2、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 のそれぞれで表されるテトラカルボン酸二無水物から選択される少なくとも 1 種である請求項 4 記載のポリイミド系ワニス。

【請求項 6】

ジアミンが、式 2 - 5、式 2 - 6、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 - 19、式 2 - 20、式 2 - 30、式 2 - 35、式 2 - 39、式 2 - 40、式 2 - 41、式 2 - 42、式 2 - 43、および式 2 - 56 のそれぞれで表されるジアミンから選択される少なくとも 1 種である請求項 4 記載のポリイミド系ワニス。ここに、これらの式中の n は 2 ~ 10 の整数であり、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。

40

【請求項 7】

ジアミンが、式 2 - 12、式 2 - 13、式 2 - 14、式 2 - 15、式 2 - 16、式 2 - 17、式 2 - 18、式 2 - 19、式 2 - 20、および式 2 - 39 のそれぞれで表されるジア

50

ミンから選択される少なくとも１種のジアミンである請求項４記載のポリイミド系ワニス。ここに、これらの式中の n は２～１０の整数であり、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８】

請求項１～７のいずれか１項記載のポリイミド系ワニスを用いて形成される配向膜。

【請求項９】

配向膜の配向処理条件が毛足押し込み量０．２～０．８ｍｍ、ステージ移動速度５～２５０ｍｍ／ｓｅｃ、ローラー回転速度５００～２，０００ｒｐｍでラビング処理することである請求項８に記載の配向膜。

【請求項１０】

請求項８または９記載の配向膜を有する液晶表示素子。

【請求項１１】

請求項８または９記載の配向膜を有する横電界方式の液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、特定式で表される液晶処理後の配向指数 Δ が１．３以上の配向膜を形成することができる液晶表示素子用のポリイミド系ワニス（*varnish*）、該ワニスを用いて形成される配向膜および該配向膜を有する液晶表示素子に関する。特に好ましくは基板の表面に対し支配的に平行な電界が形成されることにより表示を行う横電界方式、すなわちIPS（*In Plane Switching*）型の液晶表示素子用のポリイミド系ワニス、該ワニスを用いて形成される配向膜および該配向膜を有するIPS型液晶表示素子に関する。

【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、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、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、および中間調での輝度反転を生じるといった欠点を有している。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型液晶表示素子（例えば、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。

【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 Δn （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（例えば、非特許文献１参照。）などが挙げられるが、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

10

20

30

40

50

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。

【 0 0 0 5 】

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であり、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。

10

【 0 0 0 6 】

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、配向膜の一軸配向性を制御することが重要である。

【 0 0 0 7 】

これまで、ラビング処理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液晶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。したがって、配向膜の一軸配向性を制御することにより、配向膜に接している液晶の配向状態、さらには液晶表示素子としての性能についても改善することが期待できる。

20

【 0 0 0 8 】

配向膜のような高分子化合物からなる膜の分子配向を直接評価する方法として、偏光赤外光を用いた赤外線吸収分光法が広く用いられている。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。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： CaF_2 ）など赤外光が透過する基板上に作成された膜に限られる。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配向膜の分子配向を測定できない。

30

【 0 0 0 9 】

配向膜の赤外二色性を評価する方法としては、(1)赤外二色比を評価する方法（例えば、特許文献4、非特許文献2参照）、(2)二色差を評価する方法（例えば、非特許文献3、非特許文献4参照）などが提案されている。

【 0 0 1 0 】

配向膜の赤外二色性は、配向処理方向に平行な偏光成分を有する赤外光を配向膜に入射したときの吸光度と、配向処理方向に垂直な偏光成分を有する赤外光を配向膜に入射したときの吸光度から求められる。なお、赤外二色比の測定方法は、非特許文献2において記載されている。すなわち、赤外線分光光度計（好ましくはFT-IR）の光源と配向膜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、配向膜のラビング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、配向膜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ラビング配向処理方向と垂直に配向膜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、強い吸収（ピーク）を示す波長における値から二色比が算出される。

40

【 0 0 1 1 】

【特許文献1】特公昭63-21907号公報

【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

【特許文献4】特開昭64-35419号公報

50

【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、P 1 0 7 ~ 1 0 9

【非特許文献 2】S. Ishibashi 他、Liquid Crystals, 4, 669 (1989)

【非特許文献 3】R. Hasegawa et al., Mol. Cryst. & Liq. Cryst., 262 (1995) 7

【非特許文献 4】長谷川 et al、液晶討論会第 2 1 回 , 1A07, P14 ~ 157

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 1 2】

本発明の課題は、高い一軸配向性を有する配向膜を形成することのできるポリイミド系ワニス、該ワニス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】

【0 0 1 3】

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、液晶表示素子用の配向膜を形成するためのポリイミド系ワニスであって、次式 (1) で表される、液晶処理後の配向指数 Δ が 1 . 3 以上の配向膜を形成することができるポリイミド系ワニスを用いることによって、液晶表示素子の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。

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

20

式中、 $A_{\parallel}$ は配向処理方向に平行な偏光成分を有する赤外光を配向膜に入射させたときのイミド環の C - N 伸縮振動による吸光度であり、 $A_{\perp}$ は配向処理方向に垂直な偏光成分を有する赤外光を配向膜に入射させたときのイミド環の C - N 伸縮振動による吸光度である。 d は配向膜の膜厚 (単位は nm) である。

【0 0 1 4】

本発明は、下記の構成からなる。

[1] 液晶表示素子用の配向膜を形成するためのポリイミド系ワニスであって、次式 (1) で表される液晶処理後の配向指数 Δ が 1 . 3 以上の配向膜を形成することができるポリイミド系ワニス。 30

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

式中、 $A_{\parallel}$ は配向処理方向に平行な偏光成分を有する赤外光を配向膜に入射させたときのイミド環の C - N 伸縮振動による吸光度であり、 $A_{\perp}$ は配向処理方向に垂直な偏光成分を有する赤外光を配向膜に入射させたときのイミド環の C - N 伸縮振動による吸光度である。 d は配向膜の膜厚 (単位は nm) である。 40

【0 0 1 5】

[2] 液晶表示素子が、基板の表面に対し支配的に平行な電界が形成されることにより表示を行う横電界方式の液晶表示素子である前記 [1] 項記載のポリイミド系ワニス。

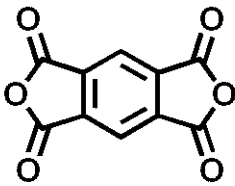
[3] 請求項 1 に記載の式 (1) で表される液晶処理後の配向指数 Δ が、1 . 5 ~ 1 0 . 0 である前記 [1] 項または [2] 項記載のポリイミド系ワニス。

【0 0 1 6】

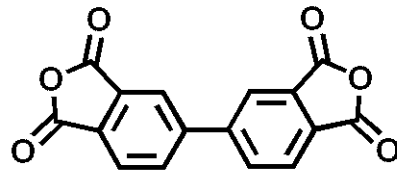
[4] ポリイミド系ワニスの高分子成分が、以下に表すテトラカルボン酸二無水物の少なくとも 1 種と、以下に表すジアミンの少なくとも 1 種とから得られる可溶性ポリイミドまたはその前駆体であるポリアミック酸である、前記 [1] 項 ~ [3] 項のいずれか 1 項記 50

載のポリイミド系ワニス。ここに、下記式中の n は 1 ~ 20 の整数であり、 R は水素または炭素数 1 ~ 20 のアルキルであり、このアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられてもよい。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。

1-1

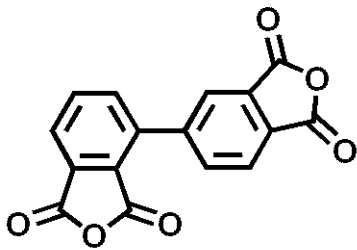


1-2

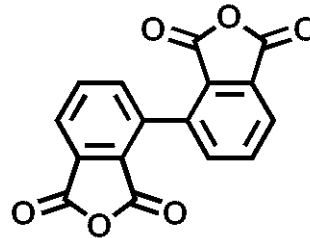


10

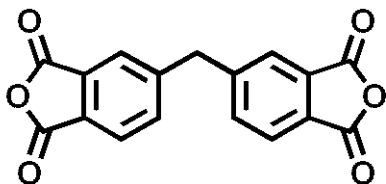
1-3



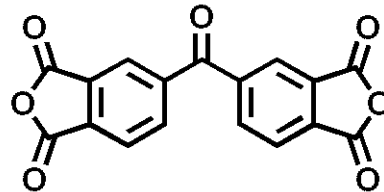
1-4



1-5

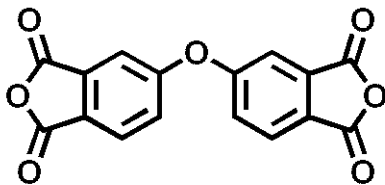


1-6

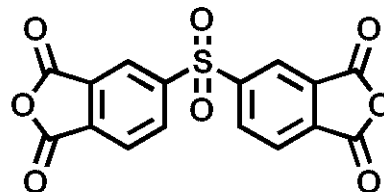


20

1-7

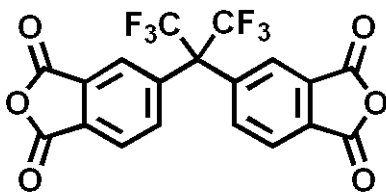


1-8

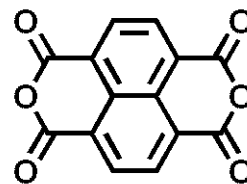


30

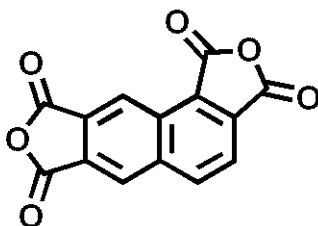
1-9



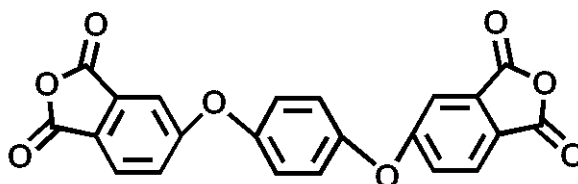
1-10



1-11

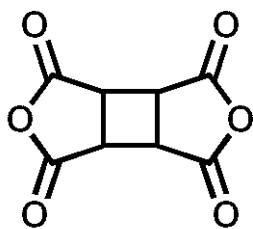


1-12

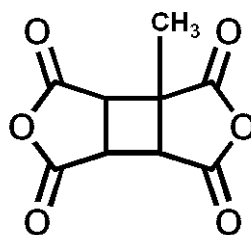


40

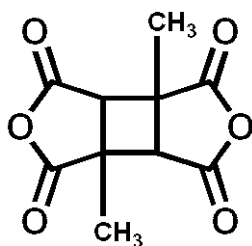
1-13



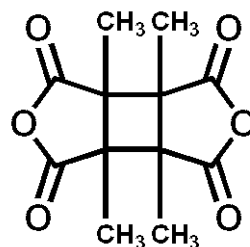
1-14



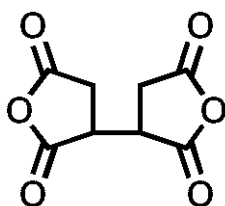
1-15



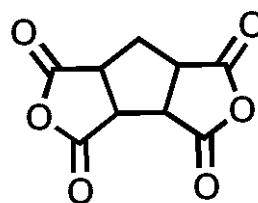
1-16



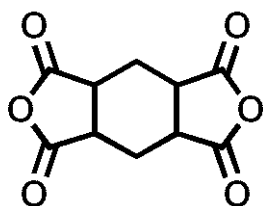
1-17



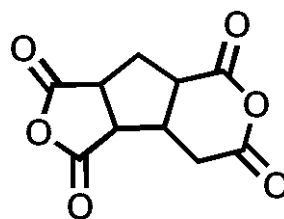
1-18



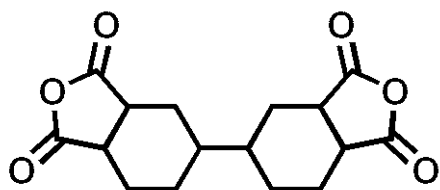
1-19



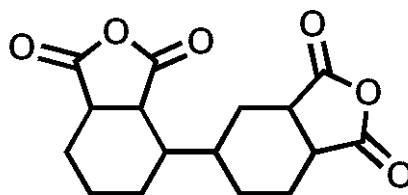
1-20



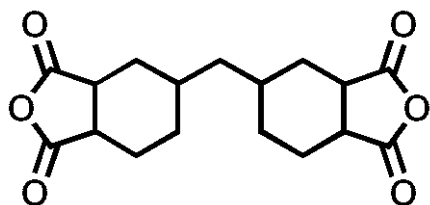
1-21



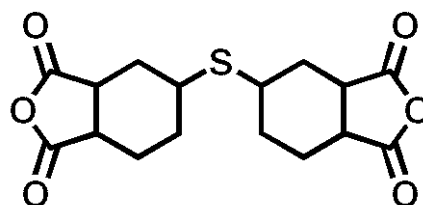
1-22



1-23



1-24



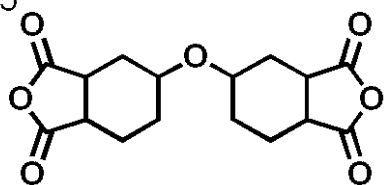
10

20

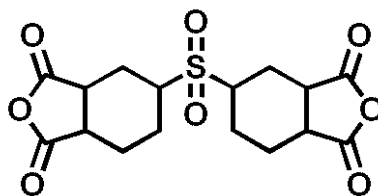
30

40

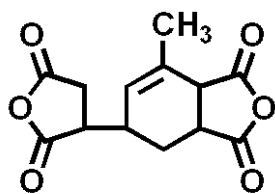
1-25



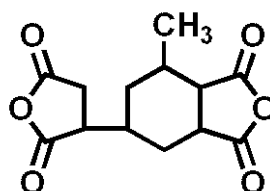
1-26



1-27

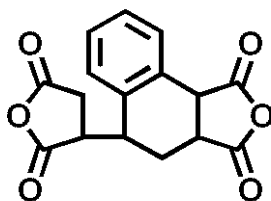


1-28

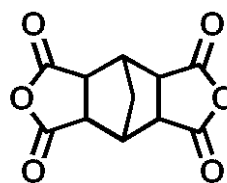


10

1-29

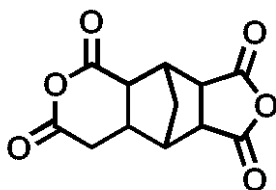


1-30

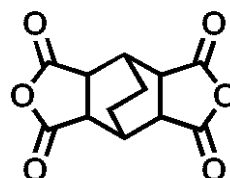


20

1-31

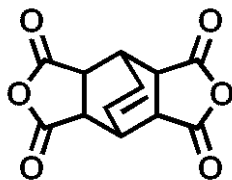


1-32

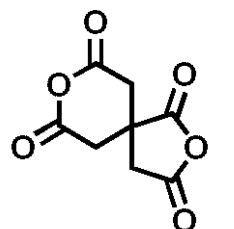


30

1-33

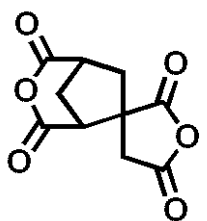


1-34

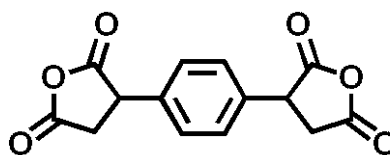


40

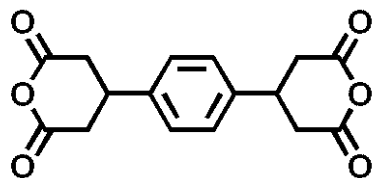
1-35



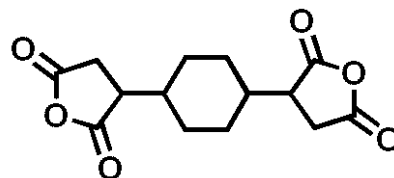
1-36

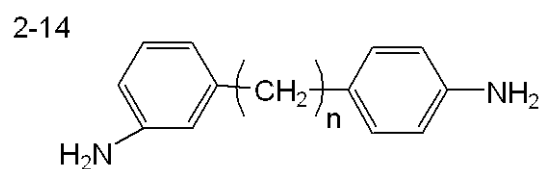
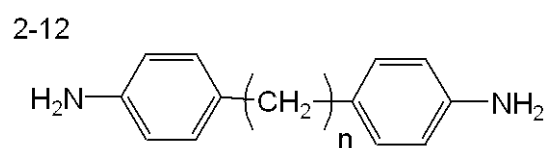
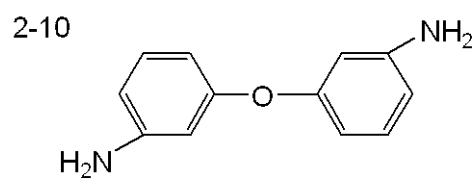
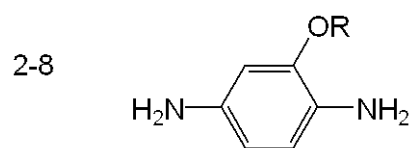
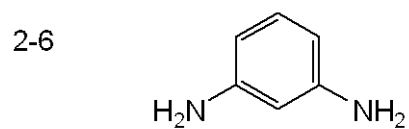
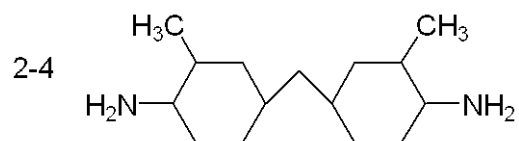
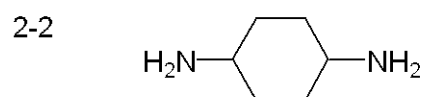
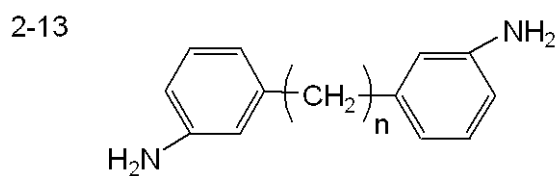
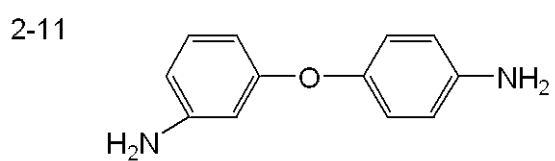
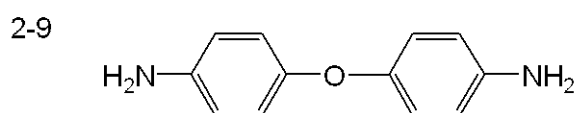
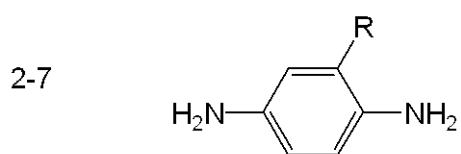
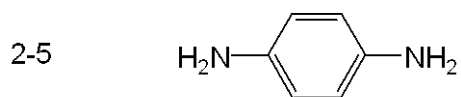
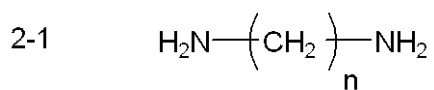


1-37



1-38

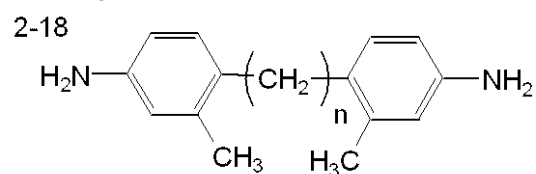
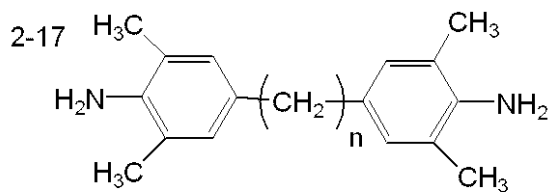
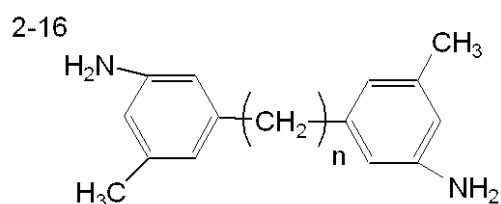
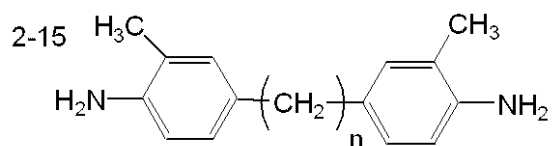




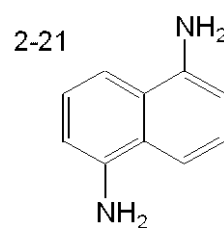
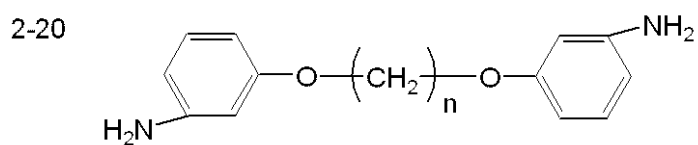
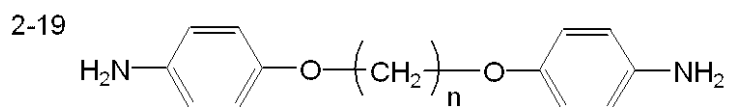
10

20

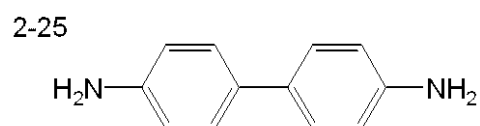
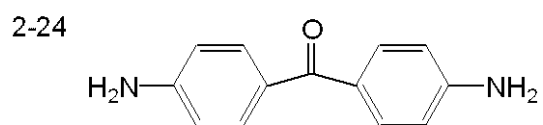
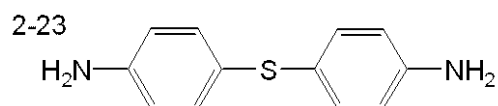
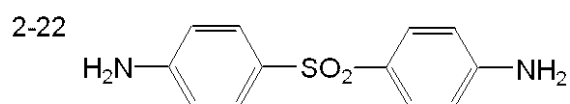
30



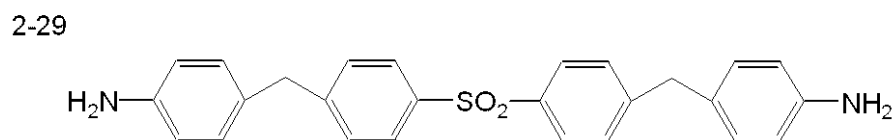
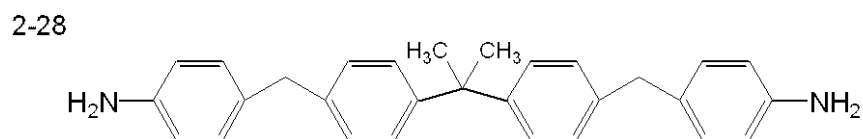
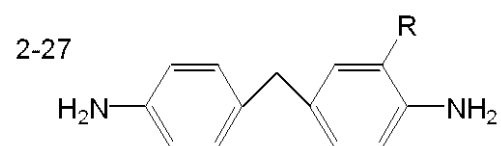
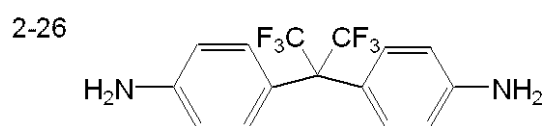
10



20

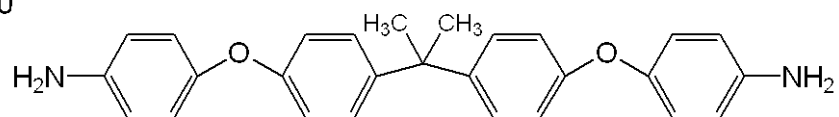


30

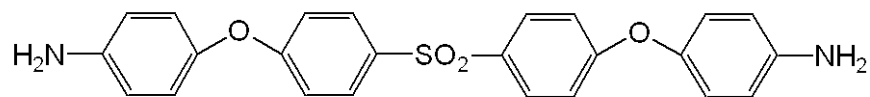


40

2-30

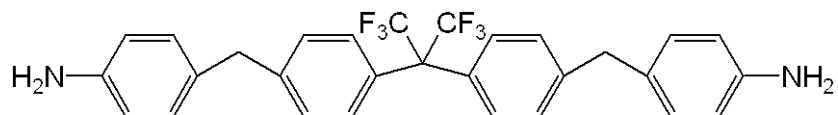


2-31

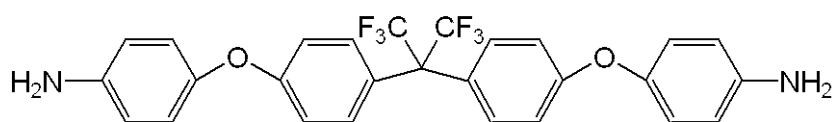


10

2-32

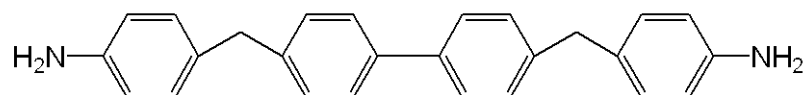


2-33

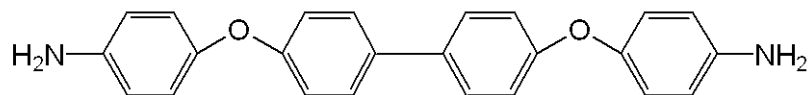


20

2-34

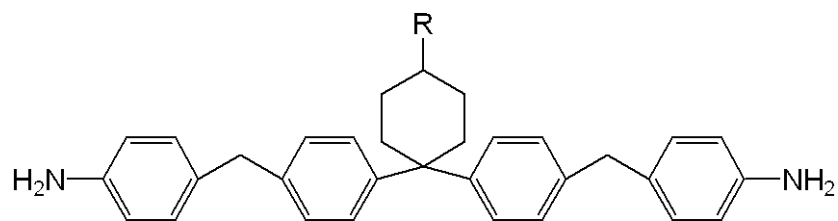


2-35

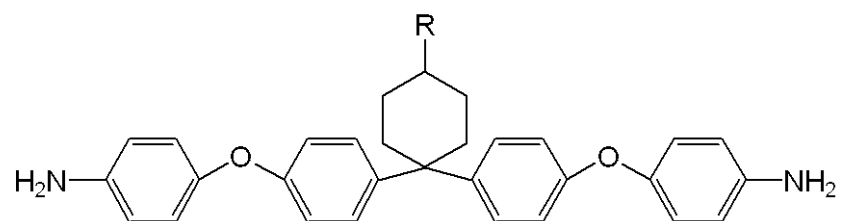


30

2-36

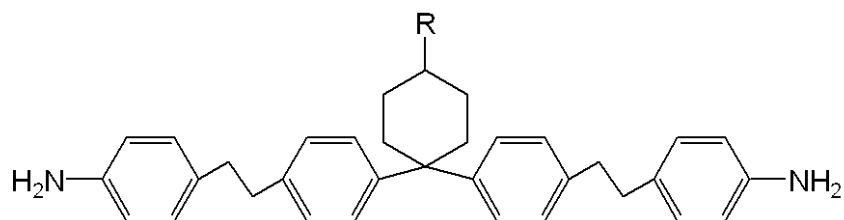


2-37

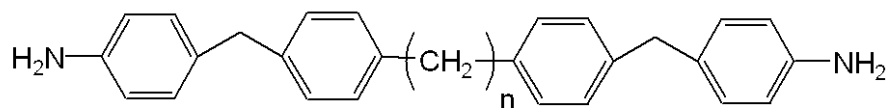


40

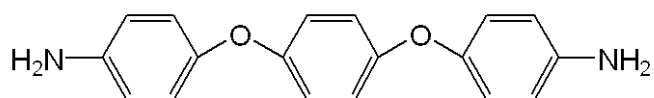
2-38



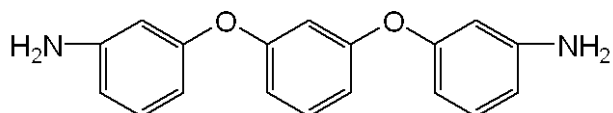
2-39



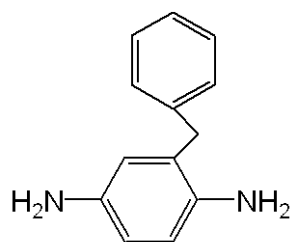
2-40



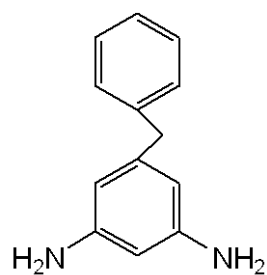
2-41



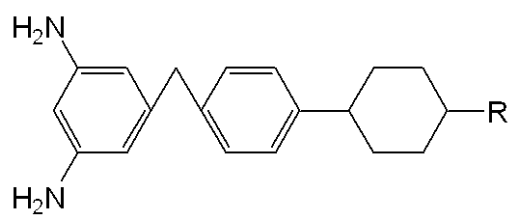
2-42



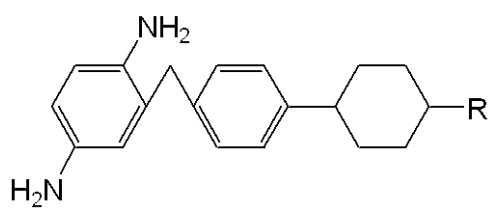
2-43



2-44



2-45

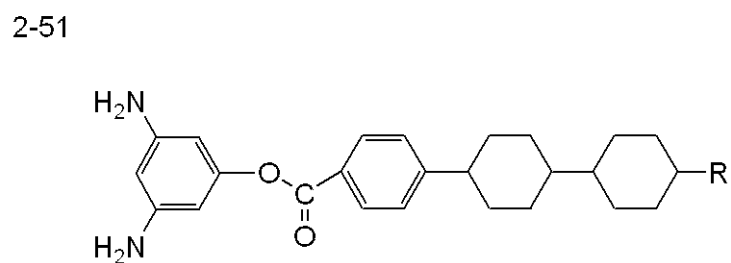
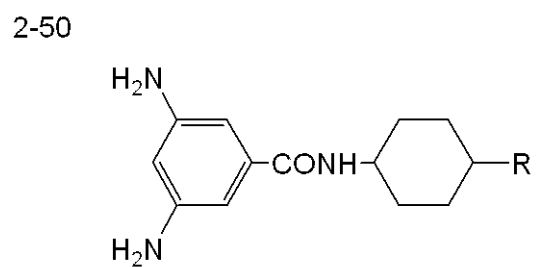
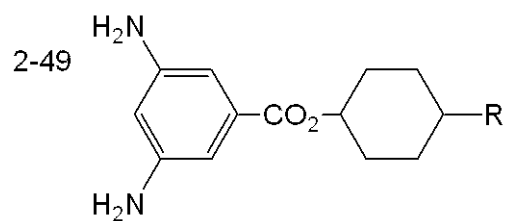
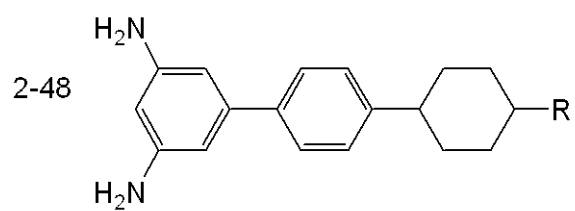
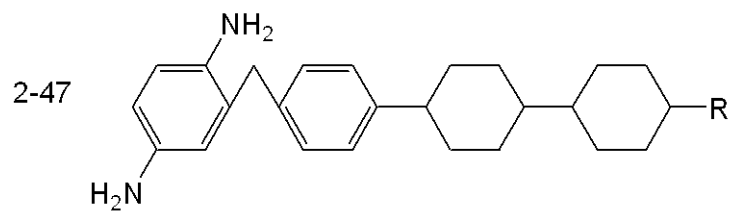
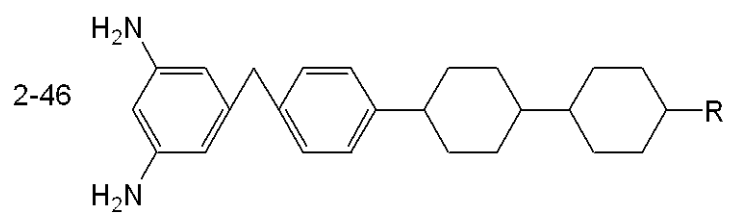


10

20

30

40



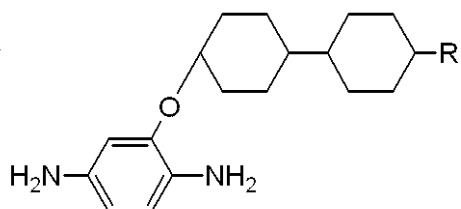
10

20

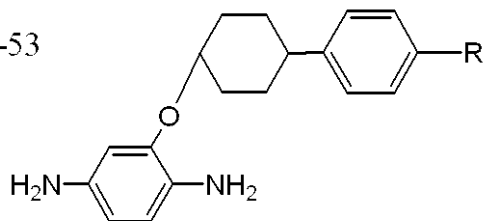
30

40

2-52

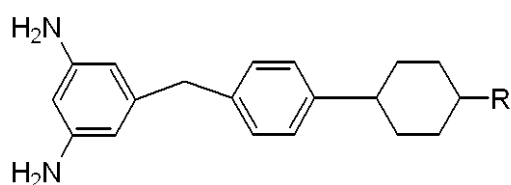


2-53



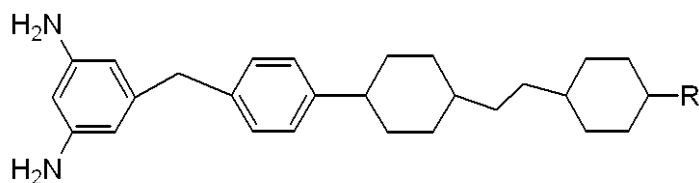
10

2-54

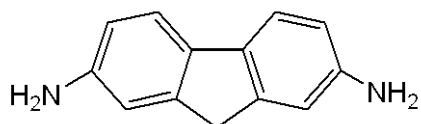


20

2-55



2-56



30

【 0 0 1 7 】

[5] テトラカルボン酸二無水物が、式 1 - 1、式 1 - 2、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 のそれぞれで表されるテトラカルボン酸二無水物から選択される少なくとも 1 種である前記 [4] 項記載のポリイミド系ワニス。

40

【 0 0 1 8 】

[6] ジアミンが、式 2 - 5、式 2 - 6、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 - 19、式 2 - 20、式 2 - 30、式 2 - 35、式 2 - 39、式 2 - 40、式 2 - 41、式 2 - 42、式 2 - 43、および式 2 - 56 のそれぞれで表されるジアミンから選択される少なくとも 1 種である前記 [4] 項記載のポリイミド系ワニス。ここに、これらの式中の n は 2 ~ 10 の整数であり、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。

[7] ジアミンが、式 2 - 12、式 2 - 13、式 2 - 14、式 2 - 15、式 2 - 16、式 2 - 17、式 2 - 18、式 2 - 19、式 2 - 20、および式 2 - 39 のそれぞれで表され

50

るジアミンから選択される少なくとも１種である前記〔４〕項記載のポリイミド系ワニス。ここに、これらの式中の n は 2 ～ 10 の整数であり、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。

【００１９】

〔８〕前記〔１〕項～〔７〕項のいずれか１項記載のポリイミド系ワニスを用いて形成される配向膜。

〔９〕配向膜の配向処理条件が毛足押し込み量 0.2 ～ 0.8 mm、ステージ移動速度 5 ～ 250 mm/sec、ローラー回転速度 500 ～ 2,000 rpm でラビング処理することである前記〔８〕項に記載の配向膜。

【００２０】

10

〔１０〕前記〔８〕項または〔９〕項記載の配向膜を有する液晶表示素子。

〔１１〕前記〔８〕項または〔９〕項記載の配向膜を有する横電界方式の液晶表示素子。

【発明の効果】

【００２１】

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実現するための、配向膜および該配向膜を形成することができるポリイミド系ワニスを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２２】

本発明は、特に高い一軸配向性すなわち液晶処理後の配向指数 Δ が 1.3 以上の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。

20

【００２３】

本発明では、次式（１）で表される、配向処理次いで液晶処理した後の配向膜の配向指数 Δ により配向膜の一軸配向性を評価する。

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

式中、 $A_{\parallel}$ は配向処理方向に平行な偏光成分を有する赤外光を配向膜に入射させたときのイミド環の C - N 伸縮振動による吸光度であり、 $A_{\perp}$ は配向処理方向に垂直な偏光成分を有する赤外光を配向膜に入射させたときのイミド環の C - N 伸縮振動による吸光度である。d は配向膜の膜厚（単位は nm）である。

30

【００２４】

ポリイミド系配向膜を使用するとき、ポリイミドの強い赤外線吸収スペクトルのピークは 1380 cm^{-1} 付近（イミド環の C - N 伸縮振動）、1510 cm^{-1} 付近（フェニルの C - C 伸縮振動）および 1720 cm^{-1} 付近（イミド基の C = O 伸縮振動）などに現れる。本来、どの赤外線吸収スペクトルのピークを用いてもよいが、分子振動によって生じる分極の方向がポリイミド主鎖に沿っていて、ポリイミド組成による赤外線吸収スペクトルのピークの変化が比較的少ない 1380 cm^{-1} 付近（イミド環の C - N 伸縮振動）を特に好ましく用いられる。さらに、赤外二色比は、配向膜の膜厚により異なるときがあるので、赤外二色差を用い膜厚の影響を除去して一軸配向性を評価する方が好ましい。

40

【００２５】

以上のことから、本発明においては 1380 cm^{-1} 付近のイミド環の C - N 伸縮振動の赤外二色差により配向膜の一軸配向性を評価することとした。なお、本発明における 1380 cm^{-1} 付近の吸光度とは、1330 ～ 1430 cm^{-1} の範囲にある吸光スペクトルの最大値のピーク高さを示す。さらに、膜厚の影響を補正するために膜厚（単位は nm）についても測定した。

本来、液晶表示素子は配向膜と液晶が接触した状態で駆動するのであるが、配向膜と液晶が接触することにより配向膜の一軸配向性が変化することがあるため、液晶と接触した後の配向指数 Δ により配向膜の一軸配向性を評価する必要がある。

50

【0026】

本発明における液晶処理とは、液晶を配向処理後の配向膜表面に滴下した後、好ましくは60～140、より好ましくは80～120にて、好ましくは5～600分間、より好ましくは10～180分間加熱処理することをいう。本発明においては、上記液晶処理の後に、適当な溶剤を用いて液晶を除去し、配向膜を室温(22～24)で乾燥した後、配向指数 Δ を測定する。液晶を除去するための溶剤は、本発明の目的を損なわない限り格別制限無く適用可能であるが、*n*-ヘキサンを特に好ましく用いることができる。

本発明の液晶処理において用いる液晶は、特に制限は無いが本発明に係わる液晶表示素子において用いられるものを特に好ましく用いることができる。

【0027】

本発明で用いる液晶表示素子用の配向膜は、前記式(1)で表される液晶処理後の配向指数 Δ が1.3以上である。液晶処理後の配向指数 Δ の上限値は、特に限定されるものではないが、ラビング処理による配向膜の膜削れなどを考慮すると、実用的な上限値は10.0程度である。好ましい液晶処理後の配向指数 Δ は1.5～10.0、さらに好ましくは2.0～8.0である。液晶処理後の配向指数 Δ が1.3以上であれば一軸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。

【0028】

本発明の液晶表示素子用の配向膜の膜厚は、通常10～500nm、好ましくは30～200nmである。

【0029】

本発明に係わる液晶処理後の上記配向指数 Δ を有する配向膜を形成することができるポリイミド系ワニスは、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組成物である。このワニス組成物を基板上に塗布したのち、溶剤を乾燥すると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。

【0030】

配向膜を形成するためのポリイミド系ワニスは、イミド結合を有する高分子化合物であればどのようなものを用いてもよい。特に好ましいイミド結合を有する高分子化合物は、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、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である。

【0031】

該ポリアミック酸、可溶性ポリイミドを与える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。該ポリアミック酸、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-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これらの特性に悪影響を与えない範囲内の使用量であれば何ら問題とはならない。

【0032】

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前記1-1～1-38である。

【0033】

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形態が存在する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。

【0034】

これらの中で、式1-1、式1-2、式1-13、式1-17、式1-18、式1-1

10

20

30

40

50

9、式 1 - 20、式 1 - 27、式 1 - 28、および式 1 - 29 のそれぞれ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 - 13、式 1 - 17、式 1 - 19、式 1 - 20、および式 1 - 29 のそれぞれで表されるテトラカルボン酸二無水物である。

【0035】

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プ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。

10

【0036】

本発明のポリイミド系ワニスの高分子成分であるポリアミック酸、可溶性ポリイミドを与えるジアミンの具体例は前記 2 - 1 ~ 2 - 56 である。

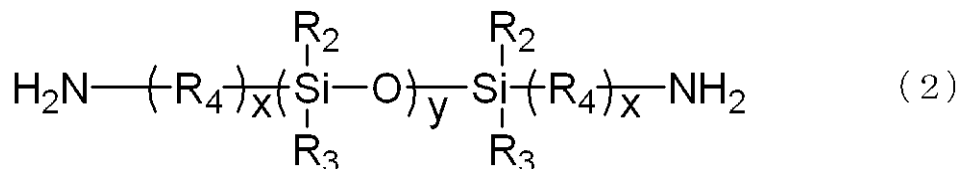
【0037】

さらに、コレステリル、アンドロステリル、β - コレステリル、エピアンドロステリル、エリゴステリル、エストリル、11α - ヒドロキシメチルステリル、11α - プロゲステリル、ラノステリル、メチルテストロステリル、ノルエシステリル、プレグネノニル、β - シトステリル、スチグマステリル、テストステリル、酢酸コレステロ - ルエステルなどのステロイド骨格の側鎖を有するジアミンを挙げることができる。

20

【0038】

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 (2) 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。



30

式中、R₂ および R₃ 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、R₄ 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。

【0039】

本発明で用いることのできる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形態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る用いることができる。

【0040】

これらの中で、式 2 - 5、式 2 - 6、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 - 19、式 2 - 20、式 2 - 30、式 2 - 35、式 2 - 39、式 2 - 40、式 2 - 41、式 2 - 42、式 2 - 43、および式 2 - 56 で表されるジアミンが好ましい。さらに好ましくは、直鎖状のアルキレンを有する式 2 - 12、式 2 - 13、式 2 - 14、式 2 - 15、式 2 - 16、式 2 - 17、式 2 - 18、式 2 - 19、式 2 - 20、および式 2 - 39 で表される芳香族ジアミンの中で n が 2 ~ 10 であるジアミン、ベンゼン環の 3, 3' - 位にアミノを有する式 2 - 13、式 2 - 16 および式 2 - 20 で表されるジアミン、ベンゼン環の 3, 4' - 位にアミノを有する式 2 - 14 で表されるジアミンである。これらのジアミンを用いることにより、高い配向指数 Δ が得られやすい。

40

【0041】

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

50

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これらの特性に悪影響を与えない範囲内の使用量であれば何ら問題とはならない。

【0042】

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ック酸、可溶性ポリイミドの反応末端を形成する、モノアミン化合物、またはノ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。

10

【0043】

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。

【0044】

本発明で用いるポリアミック酸または可溶性ポリイミドの分子量は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）のポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）で、好ましくは10,000～500,000、さらに好ましくは20,000～200,000である。

20

【0045】

本発明のポリイミド系ワニス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。該ワニス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%以下であるとワニスの粘度が最適となり、膜厚調整のためにワニスを希釈する必要があるときに、ワニスに対して溶剤を容易に混合できるため好ましい。スピナ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最適となり易い。従って高分子成分の濃度は、通常スピナ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、該ワニス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。

30

【0046】

本発明のポリイミド系ワニス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、ポリアミック酸、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。ポリアミッ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、ジエチルアセトアミド、 γ -ブチロラクトンなどのラクTONを挙げることができる。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-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または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

40

50

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、これらアセート類などのエステル化合物を挙げることができる。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、 γ -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。

【0047】

本発明のポリイミド系ワニスは、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。

10

【0048】

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。

さらに、本発明に係るIPS型液晶表示素子は、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。

20

【0049】

次いで、得られた2枚の透明基板上にワニスを塗布する工程、これに続く乾燥工程および脱水・閉環反応に必要な加熱処理する工程が施される。

【0050】

ワニス塗布工程での塗布方法としてはスピナー法、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、乾燥工程および脱水・閉環反応に必要な加熱処理を施す工程の方法として、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。

30

【0051】

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。加熱処理の工程は一般に150~300程度の温度で行うことが好ましい。

【0052】

次いで、得られた配向膜を配向処理する工程、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、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。配向処理工程で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。本発明の目的が達成される範囲内である限り、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。

40

【0053】

本発明で特に好ましく用いることのできる配向処理方法はラビング法である。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ラビング処理条件であってもよい。特に好ましい条件は、毛足押し込み量0.2~0.8mm、ステージ移動速度5~250mm/sec、ローラー回転速度500~2,000rpmである。更に好ましいステージ移動

50

速度は31～250mm/secである。毛足押し込み量が大きくなるほど、ステージ移動速度が小さくなるほど、またはローラー回転速度が大きくなるほど、ラビング処理の条件が強くなり液晶処理後に高い配向指数 Δ が得られる。しかし、ラビング処理条件が強くなりすぎると配向膜の膜削れが発生することがある。本発明の配向膜はステージ移動速度を31mm/sec以上にすることができ、生産速度を上げられるという長所も有しているのである。

【0054】

本発明の液晶表示素子は、配向処理の前後に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、ブラッシング、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または、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどの各種アルコール類、ベンゼン、トルエン、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系溶剤、アセトン、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。

10

【0055】

本発明で用いることのできる液晶表示素子において好適なプレチルト角の値は、液晶表示素子の型式により異なる。プレチルト角が小さい場合はIPS型液晶表示素子に好適であり、プレチルト角が3～8度程度の場合は、TN型液晶表示素子に好適である。また、STN型液晶表示素子、VA型液晶表示素子の場合は、さらに大きなプレチルト角が要求

20

特に本発明のIPS型液晶表示素子において好適なプレチルト角は0.1～5.0度であり、より好ましくは0.2～3.0度である。IPS型液晶表示素子においては、駆動原理上あまり大きな液晶のプレチルト角は必要としない。プレチルト角が0.1～5.0度の範囲であれば得られるIPS型液晶表示素子の視野角特性は良好である。

【0056】

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、誘電率異方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3086228号公報、特許第2635435号公報、特表平5-501735号公報、特開平8-157828号公報、特開平8-231960号公報、特開平9-241644号公報(E P 8 8 5 2 7 2 A 1)、特開平9-302346号公報(E P 8 0 6 4 6 6 A 1)、特開平8-199168号公報(E P 7 2 2 9 9 8 A 1)、特開平9-235552号公報、特開平9-255956号公報、特開平9-241643号公報(E P 8 8 5 2 7 1 A 1)、特開平10-204016号公報(E P 8 4 4 2 2 9 A 1)、特開平10-204436号公報、特開平10-231482号公報、特開2000-087040号公報、特開2001-48822号公報などに開示されている。

30

【0057】

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57-114532号公報、特開平2-4725号公報、特開平4-224885号公報、特開平8-40953号公報、特開平8-104869号公報、特開平10-168076号公報、特開平10-168453号公報、特開平10-236989号公報、特開平10-236990号公報、特開平10-236992号公報、特開平10-236993号公報、特開平10-236994号公報、特開平10-237000号公報、特開平10-237004号公報、特開平10-237024号公報、特開平10-237035号公報、特開平10-237075号公報、特開平10-237076号公報、特開平10-237448号公報(E P 9 6 7 2 6 1 A 1)、特開平10-287874号公報、特開平10-287875号公報、特開平10-291945号公報、特開平11-029581号公報、特開平11-080049号公報、特開2000-256307号公報、特開2001-019965号公報、特開2001-072626号公報、特開2001-192657号公報などに開示されている。

40

50

【 0 0 5 8 】

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 5 9 】

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 6 0 】

● テトラカルボン酸二無水物

10

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

1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] フラン - 1, 3 - ジオン : T D A

● ジアミン

1, 3 - ビス (4 - (4 - アミノベンジル) フェニル) プロパン : B Z 3

4, 4' - ジアミノジフェニルエタン : D D E

● 溶剤成分

20

N - メチル - 2 - ピロリドン : N M P

γ - ブチロラクトン : G B L

ブチルセロソルブ : B C

【 0 0 6 1 】

実施例 1

1) ポリイミド系ワニス 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 200 ml の四つ口フラスコに B Z 3 を 2.7760 g、D D E を 0.3624 g、脱水 N M P を 30.00 g 入れ、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 1.8616 g 添加し、30 時間反応させた後、B C を 35.00 g、G B L を 30.00 g 加えて高分子成分の濃度が 5 重量%のポリアミック酸のワニスを調製した。原料の反応中に反応温度により温度が上昇するときは、反応温度を約 70 以下に抑えて反応させた。なお、本発明の実施例では、反応中の粘度をチェックしながら反応を行い、B C を添加後のワニスの粘度が 30 ~ 35 m P a · s (E 型粘度計を使用。25) になった時点で反応を終了とし、低温にて保存した。得られたポリアミック酸の重量平均分子量は 70,000 であった。なお、重量平均分子量は、島津製作所製 G P C 測定装置 (クロマトパック C - R 7 A) を用いてカラム温度 50 にて測定した。

30

前記のようにして得られたワニス A 1 を N M P と B C の 1 対 1 の混合溶剤で希釈して全高分子成分の濃度が 3 重量%となるように調整し塗布用ワニスとした。

【 0 0 6 2 】

40

2) 赤外光の吸光度、配向膜の膜厚の測定および配向指数 Δ の算出

得られた塗布用ワニスをシリコン基板上にスピンナーにて塗布した。塗布条件は 2300 r p m、15 秒であった。塗膜後、80 にて約 5 分間乾燥した後、210 にて 30 分間加熱焼成処理を行い膜厚およそ 80 nm の配向膜を形成した。得られたポリイミド膜を株式会社飯沼ゲージ製作所製のラビング処理装置を用いて、ラビング布 (毛足長 1.9 mm : レーヨン) の毛足押し込み量 0.40 mm、ステージ移動速度を 60 mm / s e c、ローラー回転速度を 1000 r p m の条件で、ラビング処理した。

得られた配向膜 (約 13 mm 角) を直径 30 mm の時計皿の中央に置き、ポリイミド膜の表面を覆うようにして液晶 (4 - シアノ - 4 - ペンチルピフェニル) を乗せた。これを 110 のオープン中で 30 分間加熱した後、取り出して室温 (22 ~ 24) まで放冷し

50

た。次いで、 n -ヘキサンを約 20 ml 入れたビーカーにポリイミド膜を静かに入れて、時々攪拌しながら 15 min 間浸漬した。 n -ヘキサンを捨て、新たに約 20 ml の n -ヘキサンを入れて 15 分間浸漬した。次いで、ポリイミド膜を n -ヘキサンから取り出し、表面の n -ヘキサンを室温で乾燥させてからデシケーター中で 12 時間以上放置した。なお、液晶 (4-シアノ-4-ペンチルビフェニル) がポリイミド膜から除去されたことについては、以下の配向膜の赤外線吸収スペクトルの測定においてシアノ基のピークが検出されないことから確認した。

得られた配向膜の赤外線吸収スペクトルの測定は、パーキンエルマー (Perkin Elmer) 製 FT-IR 装置 (Paragon1000) を用いて、分解能 4 cm^{-1} 、積算 144 回の条件で測定した。また、水蒸気のノイズを除去するために乾燥室素または空気 (露点 -60 以下) を使用して試料室 10 リッター / 分、分光室 5 リッター / 分で各々の室をパージした。 10

偏光子を透過した赤外光を配向膜に対して垂直に配向膜側から入射した。サンプルのラビング方向 (配向処理方向) と偏光方向とが平行で測定したときの吸光度を $A_{\parallel}$ とし、垂直で測定したときの吸光度を $A_{\perp}$ とした。平行と垂直で測定した赤外光スペクトルの差スペクトルを吸光度で計算し、C-N 伸縮振動に相当するピーク高さを $(A_{\parallel} - A_{\perp})$ とした。また、吸光度で表示した平行と垂直とのスペクトルの C-N 伸縮振動に相当するピーク高さの和 $(A_{\parallel} + A_{\perp})$ を計算した。さらに、配向膜の膜厚 (d) を、株式会社溝尻光学工業所製のエリプソメータ (Ellipsometer; DVA-FL3G) を用いて測定したところ 82.2 nm であった。

次いで、次式 (1) に従い、得られた $(A_{\parallel} - A_{\perp})$ 、 $(A_{\parallel} + A_{\perp})$ および膜厚 (d) の値より計算すると、液晶処理後の配向膜の配向指数 Δ は 2.62 であった。 20

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

【0063】

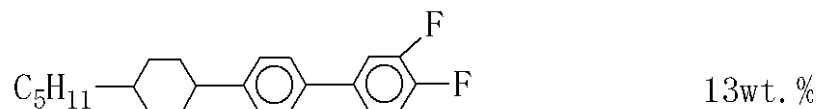
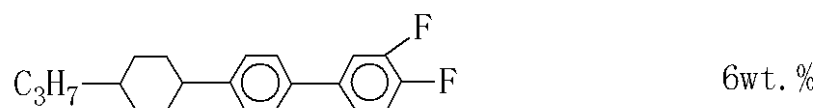
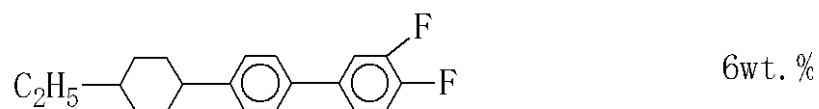
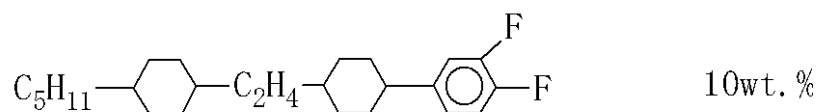
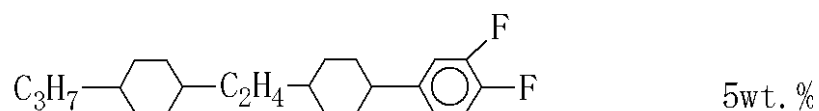
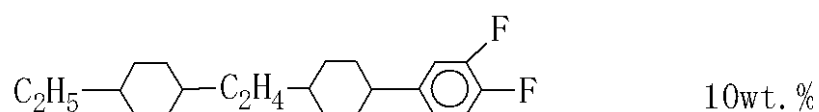
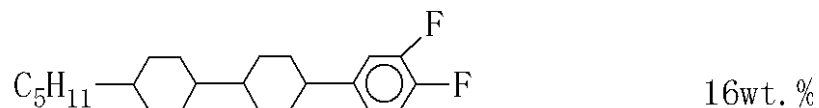
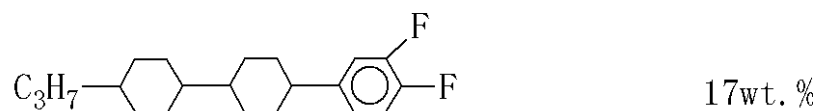
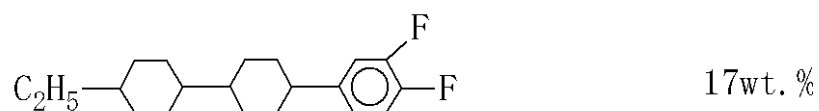
3) 黒表示特性および電圧保持率測定用セルの作製

図 1 に示す IPS 用櫛歯状電極付きガラス基板および電極のないガラス基板の 2 枚のガラス基板を用いる以外は、シリコン基板を用いた方法に準じた方法で配向膜を形成した。 30

上記のようにして得られた配向膜をエタノール中で 5 分間超音波洗浄後、純水にて表面を洗浄してからオープン中 120 度で 30 分間乾燥した。前記 IPS 用櫛歯状電極付きガラス基板に $4\text{ }\mu\text{m}$ のギャップ材を散布し、配向膜を形成した面を内側にして電極のないガラス基板を対向させた後、エポキシ硬化剤でシールし、ギャップ $4\text{ }\mu\text{m}$ 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 度で 30 分間加熱処理を行って、黒表示特性および電圧保持率測定用セルとした。なお、対向する IPS 用櫛歯状電極付きガラス基板および電極のないガラス基板のラビング方向は互いに同方向とした。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。

【0064】

液晶組成物 A



10

20

30

40

【 0 0 6 5 】

次いで、中央精機株式会社製の液晶特性評価装置（OMS-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 2 2 % 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。

【 0 0 6 6 】

さらに、既存の方法（水嶋他、第 1 4 回液晶討論会予稿集 p 7 8 を参照。）にて、こ

50

のセルの電圧保持率を測定したところ 98.3%であった。電圧保持率の測定条件は、ゲート幅 69 μ s、周波数 60 Hz、波高 ± 4.5 V であり、測定温度は 60 である。

【0067】

4) プレチルト角測定用セルの作製

一对のITO透明電極付きガラス基板、20 μ m用のギャップ材を用いて作成し、ラビング方向をアンチパラレルとしたこと以外は、黒表示特性および電圧保持率測定用セルと同様の方法によってプレチルト角測定用セルを作成した。なお、プレチルト角測定における液晶材料も黒表示特性測定時と同じものを用いた。このセルを用いてクリスタルローテーション法にて液晶のプレチルト角を測定したところ、1.7度であった。

【0068】

10

実施例2～6、比較例1～3

実施例1におけるワニスA1の代わりに、ワニスA2～A6およびワニスB1～B3をそれぞれ後記の表1の原料組成で調製し、これを用いて配向指数 Δ 、黒表示特性、電圧保持率およびプレチルト角の評価を実施例1と同様に行なった。

【0069】

各種ワニスの調製

ワニスA2～A6およびワニスB1～B3の調製については、ワニスA1と同様の方法で調製した。反応中に反応熱により温度が上昇するときは、反応温度を約70 以下に抑えて反応させた。なお、ポリアミック酸の合成は、反応混合物の粘度をチェックしながら反応を行い、BCおよびGBLを添加後のポリアミック酸の粘度が30～35 mPa $\cdot$ s (E型粘度計を使用。25) になった時点で反応を終了とし、ポリアミック酸を低温にて保存した。

20

すなわち、当初のポリアミック酸をNMPのみで合成し、次いでBCおよびGBLを加えて最終的にポリアミック酸濃度を5重量%に調整した。

各実施例および比較例の原料モル比および重量平均分子量を表1に示した。

【0070】

【表1】

	ワニス	テトラカルボン酸二無水物			ジアミン		重量平均 分子量
		PMDA	CBDA	TDA	BZ3	DDE	
実施例1	A1	50	—	—	40	10	70,000
実施例2	A2	40	10	—	40	10	68,000
実施例3	A3	30	20	—	40	10	65,000
実施例4	A4	20	30	—	40	10	63,000
実施例5	A5	40	—	10	40	10	60,000
実施例6	A6	30	—	20	40	10	55,000
比較例1	B1	10	40	—	40	10	58,000
比較例2	B2	20	—	30	40	10	53,000
比較例3	B3	10	—	40	40	10	50,000

30

40

【0071】

ワニスA1～A6およびワニスB1～B3を用いて形成した配向膜の膜厚、液晶処理後の配向指数 Δ 、黒表示特性、電圧保持率およびプレチルト角の評価結果を表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、IPS液晶表示素子における好ましいプレチルト角とは0.1～5.0度の範囲を

50

、好ましい電圧保持率とは 97.0%以上の値を意味する。

【0072】

【表2】

	ワニス	膜厚 ／nm	液晶処理後 の配向指数 Δ	黒表示特性 ／%	電圧保持率 ／%	プレチルト 角 度
実施例1	A1	82.2	2.62	0.0022	98.3	1.7
実施例2	A2	79.4	2.12	0.0025	98.3	1.6
実施例3	A3	78.5	1.73	0.0028	98.4	1.5
実施例4	A4	83.7	1.35	0.0040	98.6	1.5
実施例5	A5	75.6	2.00	0.0026	98.4	1.5
実施例6	A6	80.8	1.52	0.0031	98.5	1.5
比較例1	B1	86.6	1.03	0.0067	98.6	1.4
比較例2	B2	75.9	1.22	0.0055	98.7	1.4
比較例3	B3	83.6	0.98	0.0069	98.7	1.4

10

20

【0073】

実施例1～6および比較例1～3の結果から、液晶処理後の配向指数 Δ が1.3以上である配向膜を用いることにより0.005%以下の優れた黒表示特性を示すIPS型液晶表示素子を得られることがわかる。また、実施例1～6の配向膜はIPS型液晶表示素子として好ましい電圧保持率およびプレチルト角を示すことがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0074】

【図1】IPS用櫛歯状電極構造を示す。

30

【 図 1 】

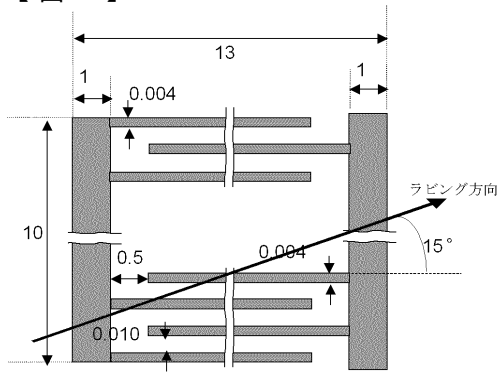


図1 IPS用櫛歯状電極構造

(単位はmm)

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F071 AA60 AF12Y AH12 BA02 BB02 BC10
4J002 CM041 GH00 HA05

专利名称(译)	用于形成液晶显示元件用取向膜的聚酰亚胺清漆，取向膜和具有取向膜的液晶显示元件		
公开(公告)号	JP2005120343A	公开(公告)日	2005-05-12
申请号	JP2004219852	申请日	2004-07-28
[标]申请(专利权)人(译)	智索股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	Chisso公司 チッソ石油化学株式会社		
[标]发明人	谷岡 聡 横田 純一郎		
发明人	谷岡 聡 横田 純一郎		
IPC分类号	G02F1/1337 C08J5/18 C08L79/08 G02F1/1343		
FI分类号	C08L79/08.Z C08J5/18.CFG G02F1/1337.525 G02F1/1343		
F-TERM分类号	2H090/HB08Y 2H090/HC06 2H090/LA01 2H090/MB01 2H092/GA14 2H092/MA10 2H092/NA04 2H092/PA02 4F071/AA60 4F071/AF12Y 4F071/AH12 4F071/BA02 4F071/BB02 4F071/BC10 4J002/CM041 4J002/GH00 4J002/HA05 2H290/AA15 2H290/AA18 2H290/AA73 2H290/BA04 2H290/BA12 2H290/BD01 2H290/BF13 2H290/DA01 2H290/DA03		
优先权	2003335090 2003-09-26 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供能够形成具有特别高的单轴取向的取向层的聚酰亚胺基取向剂清漆，以提供使用该清漆形成的取向层，并提供具有取向层的液晶显示元件，具有良好的黑色显示特性。ŽSOLUTION：该聚酰亚胺基清漆用于形成液晶显示元件的取向层，其中清漆形成取向指数 (Δ) ≥1.3的取向层，其由式 (1) 表示[最前面的术语]式 (1) 中的分母和分子的分子量是由于酰亚胺环的CN伸缩振动引起的吸光度，通过使具有与取向处理方向平行的取向处理方向的偏振成分的红外光入射到取向层上而测定。A_⊥是由于酰亚胺环的C-N伸缩振动引起的吸光度，通过使具有垂直于取向处理方向的偏振分量的红外光入射到取向层上而测量;d是取向层的厚度 (nm) ，在液晶处理后测定。Ž

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