

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4459417号  
(P4459417)

(45) 発行日 平成22年4月28日(2010.4.28)

(24) 登録日 平成22年2月19日(2010.2.19)

(51) Int.Cl.

F I

G O 2 F 1/1337 (2006.01)  
C O 8 J 7/00 (2006.01)G O 2 F 1/1337 5 2 0  
C O 8 J 7/00 3 0 2

請求項の数 5 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2000-272769 (P2000-272769)  
 (22) 出願日 平成12年9月8日(2000.9.8)  
 (65) 公開番号 特開2002-82336 (P2002-82336A)  
 (43) 公開日 平成14年3月22日(2002.3.22)  
 審査請求日 平成18年8月15日(2006.8.15)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許  
 出願(平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機  
 構 超先端電子技術開発再委託研究、産業活力再生特別  
 措置法第30条の適用を受けるもの)

(73) 特許権者 000004178  
 J S R株式会社  
 東京都港区東新橋一丁目9番2号  
 (73) 特許権者 301021533  
 独立行政法人産業技術総合研究所  
 東京都千代田区霞が関1-3-1  
 (74) 代理人 100080609  
 弁理士 大島 正孝  
 (72) 発明者 木村 雅之  
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ  
 ェイエスアール株式会社内  
 (72) 発明者 横山 浩  
 茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技  
 術院電子技術総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向処理方法および液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光により励起される構造を有するポリマー膜が形成された基板を水平に保ちつつ、  
 前記ポリマー膜を、そのガラス転移温度からガラス転移温度より100 高い温度の範囲  
 に加熱するかまたは該ポリマーに対して1~20重量%の範囲で溶剤を含有させた状態で

前記ポリマー膜表面に対して垂直方向から光を照射して線幅10μm~100mmの線状  
 露光部を形成し、

前記線状露光部が前記ポリマー膜表面上を並進速度1~800mmで並進するように前記  
 ポリマー膜表面を連続的に線状露光する  
 ことを特徴とする、液晶配向処理方法。

【請求項2】

上記光が直線偏光の放射線である、請求項1に記載の液晶配向処理方法。

【請求項3】

上記光の照射がエキシマレーザ - を光源とするものである、請求項1または2に記載の  
 液晶配向処理方法。

【請求項4】

上記光により励起される構造がカルコン構造である、請求項1~3のいずれか一項に記  
 載の液晶配向処理方法。

【請求項5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の液晶配向処理方法を用いて形成された液晶配向膜を備えた液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は基板上に形成された液晶配向膜に液晶配向性を付与する液晶配向処理方法および得られた液晶配向膜を基板上に備えた液晶表示素子に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

ノートパソコンのモニターや携帯電話、携帯情報端末などの画像表示装置に液晶表示素子は広く用いられている。

10

【 0 0 0 3 】

これらの液晶表示素子には、少なくとも片方に透明電極が形成されたガラス基板に液晶材料を挟持して得られる多数の画素からなるパネルを構成し、前記画素に形成した電極に対し選択的に電圧を印加して所望の電極における液晶分子の電圧印加による光スイッチングにより点灯、非点灯を行う表示方式の液晶素子と、前記画素毎に電極の選択を行う能動素子を形成した基板と対電極を形成したもう一方の基板より前記液晶パネルを構成し能動素子を選択することにより所望の画素の点灯と非点灯を行う表示方式の液晶素子がある。前者はマルチプレックス駆動型、後者はアクティブ駆動型と呼ばれている。このような液晶表示素子の電気光学的表示特性を最適にするためには電極基板上で液晶分子を均一に配向させる必要がある。

20

【 0 0 0 4 】

配向膜の液晶配向処理にはラビングと呼ばれる配向処理や光照射による液晶配向処理がある。ラビングによる液晶配向処理は基板上に配向膜を形成し、コットン、レイヨン、ナイロンで配向膜の表面を擦る方法であり、広く液晶表示素子の生産に用いられている。しかし、ラビングによる液晶配向処理は配向膜表面を直接布で擦る処理方法であるため、ラビング配向処理を行う際に配向膜が削れたり、静電気が発生する問題がある。

【 0 0 0 5 】

配向膜が削れると発塵の原因となったり、配向膜表面に傷が付き前記マルチプレックス駆動型では点灯表示の際の表示品質不良が顕著となる。またアクティブ駆動型では、静電気の発生により能動素子である T F T 素子の破壊につながる。いずれも液晶表示素子のコントラストの低下や生産性の低下の原因となる。

30

一方、光照射による液晶配向処理では前記ラビング処理とは異なり配向膜表面に接することなく非接触で液晶配向性能が得られるため発塵や傷発生および静電気発生が防止される。この方法は配向膜基板上の所望の方位に偏光を照射することで、当該偏光方向に液晶配向制御性能を発現させることができる。

【 0 0 0 6 】

ところで、従来の光照射による液晶配向処理ではプレチルト角を発現させるために一括平面露光を採用しており、照射光を光配向塗布基板面に対して何らかの方法で斜めに入射させることが必要とされていた（添付図面の図 4 参照）。従って、この従来の方法では照射光を基板面に斜めに照射させる必要から露光装置において基板を斜めに保つ機構あるいは照射光を基板面に対し斜めに照射するための機構が必要とされさらにこれに基板加熱用のヒーターを設置すると装置が複雑化する問題が大きかった。特に前者では大型基板を斜めにする必要から基板面と光源との距離を長くする必要がある。この基板面と光源との距離を長くすると照射光の強度が低下するという問題が発生する。

40

また、斜め照射により基板面に対し照射光エネルギーが均一にならなく、重要な特性であるプレチルト角が不均一になる問題があった。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記問題を解決するため、ラビング液晶配向処理を行わずに、非接触で

50

液晶表示素子に必要な強い液晶配向制御能を配向膜に発現させる液晶配向処理方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記問題を解決するため、斜め照射を行わずに光配向処理法において液晶表示素子に必要な液晶プレチルト角を発現させる方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記本発明方法により得られた液晶配向膜を基板上に備えた、点灯表示の際の表示品質不良やＴＦＴ素子破壊のない液晶表示素子を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになるう。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第１に、  
光により励起される構造を有するポリマー膜が形成された基板を水平に保ちつつ、  
前記ポリマー膜を、そのガラス転移温度からガラス転移温度より１００ 高い温度の範囲  
に加熱するかまたは該ポリマーに対して１～２０重量％の範囲で溶剤を含有させた状態で

、  
前記ポリマー膜表面に対して垂直方向から光を照射して線幅１０μｍ～１００mmの線状  
露光部を形成し、

前記線状露光部が前記ポリマー膜表面上を並進速度１～８００mmで並進するように前記  
ポリマー膜表面を連続的に線状露光する

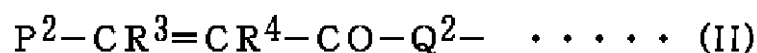
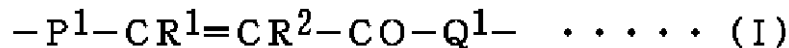
ことを特徴とする、液晶配向処理方法によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第２に、  
本発明の方法で得られた液晶配向膜を基板上に備えた液晶表示素子によって達成される。

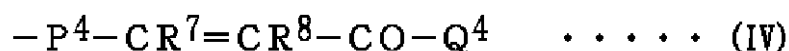
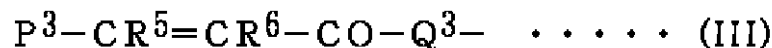
【０００９】

【発明の好ましい実施態様】

本発明において液晶配向膜のために用いられるポリマーは、光により励起される構造を有するものであれば特に限定されないが、カルコン構造すなわち  $\text{Ph}-\text{CR}=\text{CR}'-\text{CO}-\text{Ph}$ （ $\text{R}$ および $\text{R}'$ は互いに独立に水素原子または１価の有機基）で表される構造を有することが好ましい。カルコン構造としては、例えば、下記式（Ⅰ）～（Ⅴ）：



|



|

上記式中、 $\text{P}^1$ 、 $\text{P}^4$ 、 $\text{Q}^1$ および $\text{Q}^3$ は、互いに独立に、芳香環を含有する２価の有機基であり、 $\text{P}^2$ 、 $\text{P}^3$ 、 $\text{Q}^4$ および $\text{Q}^5$ は、互いに独立に、芳香環を含有する１価の有機基であり、 $\text{P}^5$ および $\text{Q}^2$ は、互いに独立に、芳香環を含有する３価の有機基でありそして $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ は、互いに独立に、水素原子または炭素数１～６のアルキル基である、  
で表される構造（以下、「特定構造」ともいう）が挙げられる。

【００１０】

上記式中、芳香環を含有する 1 価、2 価および 3 価の有機基はいずれも、好ましくは炭素数 6 ~ 20、より好ましくは炭素数 6 ~ 14 を有する。これらの有機基にはハロゲン原子が含有されていてもよい。具体的には、上記 2 価の有機基として、1,2 - フェニレン基、1,3 - フェニレン基、1,4 - フェニレン基、4,4' - ビフェニレン基等が挙げられる。また 1 価の有機基としては、フェニル基、4 - メトキシフェニル基、4 - エトキシフェニル基、4 - シアノフェニル基、4 - ペンチルフェニル基、4 - フルオロフェニル基、3,4 - ジフルオロフェニル基、3,4,5 - トリフルオロフェニル基、4 - (トリフルオロメチル)フェニル基、3,5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、4 - オクチルフェニル基、4 - ペンチルビフェニル基、4 - オクチルビフェニル基、4 - フルオロビフェニル基、3,4 - ジフルオロビフェニル基、3,4,5 - トリフルオロビフェニル基、4 - オクチル - 1 - ナフチル基、5 - ペンチル - 1 - ナフチル基、6 - オクチル - 2 - ナフチル基、9 - アントラセニル基、10 - ペンチル - 9 - アントラセニル基などが挙げられる。さらに、3 価の有機基としては、上記 1 価および 2 価の有機基と同じ骨格を持つ有機基が挙げられる。

10

また、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

#### 【0011】

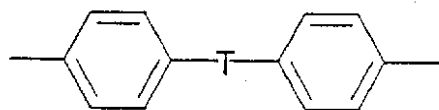
さらに、本発明において、上記式 (IV) で表される特定構造のうち、下記式 (IV) - 4 -  $P^{41} - CR^7 = CR^8 - CO - Q^4$  ... (IV) - 4

ここで、 $Q^4$ 、 $R^7$ および $R^8$ の定義は上記式 (IV) に同じであり、 $P^{41}$ は下記式 (IV) - 4'または (IV) - 4''

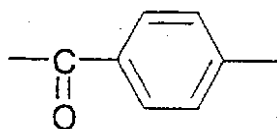
20

#### 【0012】

##### 【化1】



(IV) - 4'



(IV) - 4''

30

#### 【0013】

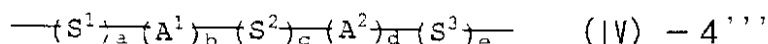
ここで、Tは単結合または酸素原子を含有していてもよい炭素数 1 ~ 15 の 2 価の有機基である、

で表されるカルコン構造が特に好ましいものとして例示できる。

式 (IV) - 4'において、Tは単結合または酸素原子を含有していてもよい炭素数 1 ~ 15 の 2 価の有機基である。酸素原子を含有していてもよい炭素数 1 ~ 15 の 2 価の有機基としては、例えば下記式 (IV) - 4'''で表される有機基を挙げることができる。

#### 【0014】

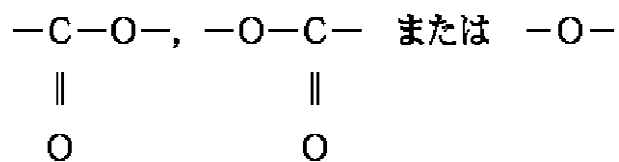
##### 【化2】



40

#### 【0015】

ここで、 $S^1$ 、 $S^2$ および $S^3$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 15 のアルキレン基またはシクロアルキレン基であり、 $A^1$ および $A^2$ は、それぞれ独立に、



で表される 2 価の有機基であり、a、b、c、d および e は、それぞれ独立に 0 または 1 であり、a ~ e のうち少なくとも 1 つは 1 である。

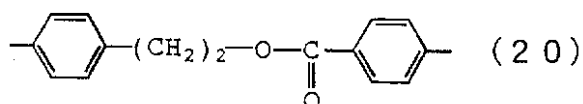
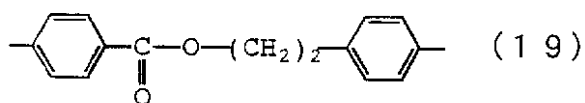
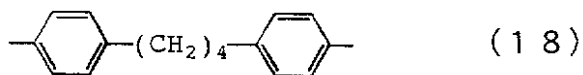
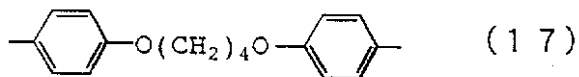
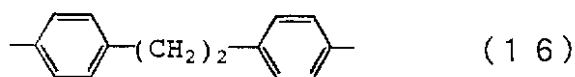
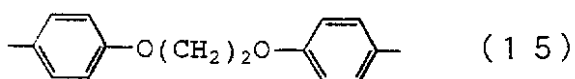
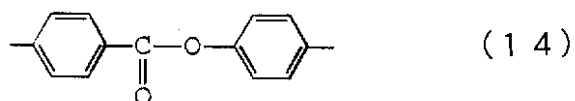
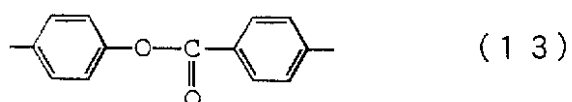
【0016】

式(IV) - 4' で表される 2 価の有機基の具体例としては 4,4'-ビフェニレン基および下記式(13) ~ (30) で表される有機基を挙げることができる。

10

【0017】

【化3】



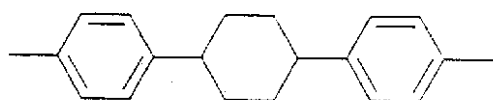
20

30

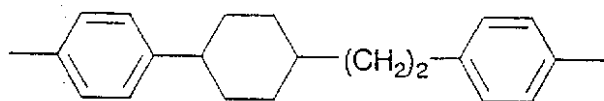
【0018】

【化4】

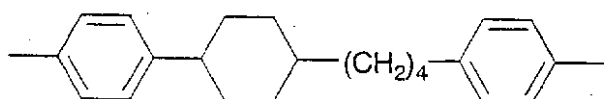
40



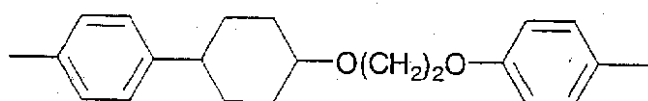
(21)



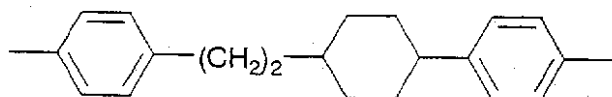
(22)



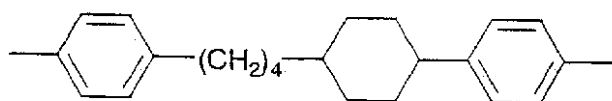
(23)



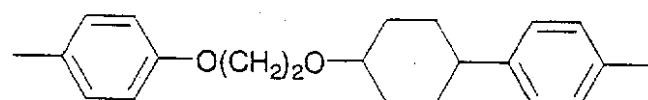
(24)



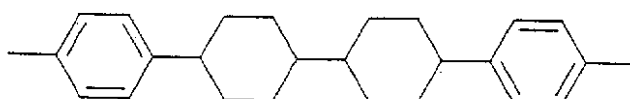
(25)



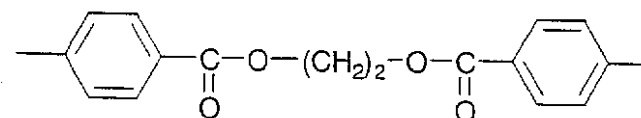
(26)



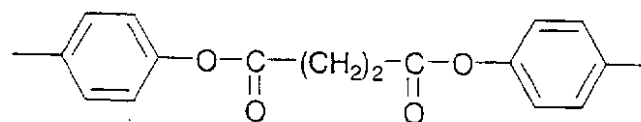
(27)



(28)



(29)



(30)

## 【0019】

本発明の液晶配向剤を構成する上記ポリマーは、上記特定構造(I)～(V)を主鎖または側鎖に有するポリマーであることが好ましい。ポリマーの骨格には特に制限はないが、(1)ポリイミド、(2)ポリエステル、(3)ポリアミド、(4)ポリ(メタ)アクリレート、(5)ポリシロキサンおよび(6)マレイミド重合体、スチレン重合体またはマレイミド/スチレン共重合体から選ばれるものが好ましい。これらのポリマーは、ポリマ

10

20

30

40

50

一分子を熱劣化の恐れなく容易に運動可能な状態にしうることから、ガラス転移温度が 200 未満であることが望ましい。

【0020】

前記ポリイミドは、

(イ) テトラカルボン酸二無水物と、

(ロ) ジアミン化合物

とを反応させ、中間体のポリアミック酸を経て得られる。本発明において用いられるポリイミドは、(イ) テトラカルボン酸二無水物成分と(ロ) ジアミン成分の少なくともひとつの成分に、上記特定構造を有する化合物が用いられる。

【0021】

特定構造を有するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば 3,3',4,4' - カルコンテトラカルボン酸二無水物、4,4',5,5' - カルコンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,5' - カルコンテトラカルボン酸二無水物、4,4' - ジヒドロキシカルコンビストリメリテート、3,4' - ジヒドロキシカルコンビストリメリテート、3',5' - ジヒドロキシカルコンビストリメリテート、2,4 - ジヒドロキシカルコンビストリメリテート、2,2' - ビス(4(4 - カルコニル)フェノキシ) - 3,3',4,4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3' - ビス(4(4 - カルコニル)フェノキシ) - 4,4',5,5' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2' - ビス(4(4 - カルコニル)フェノキシ) - 4,4',5,5' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4' - ビス(4(4 - カルコニル)フェノキシ) - 2,2',3,3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、6,6' - ビス(4(4 - カルコニル)フェノキシ) - 2,2',3,3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、5,5' - ビス(4(4 - カルコニル)フェノキシ) - 2,2',3,3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2' - ビス(4(4 - カルコニル)フェノキシ) - 3,3',4,4' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3' - ビス(4(4 - カルコニル)フェノキシ) - 4,4',5,5' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2,2' - ビス(4(4 - カルコニル)フェノキシ) - 4,4',5,5' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、4,4' - ビス(4(4 - カルコニル)フェノキシ) - 2,2',3,3' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、6,6' - ビス(4(4 - カルコニル)フェノキシ) - 2,2',3,3' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、5,5' - ビス(4(4 - カルコニル)フェノキシ) - 2,2',3,3' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、下記式(31) ~ (40) で表される化合物などが挙げられる。

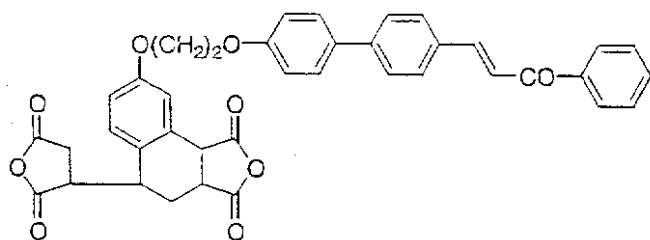
【0022】

【化5】

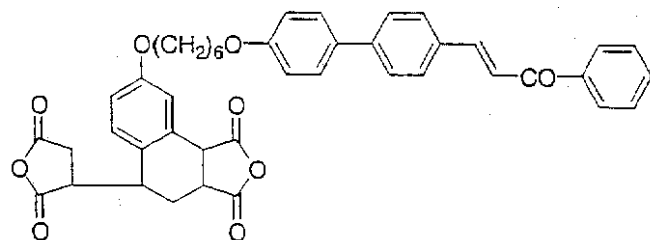
10

20

30

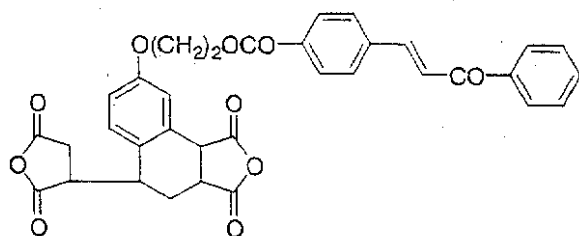


(31)



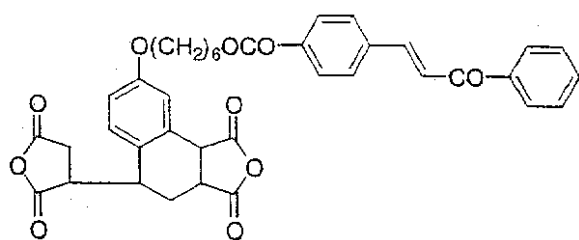
(32)

10



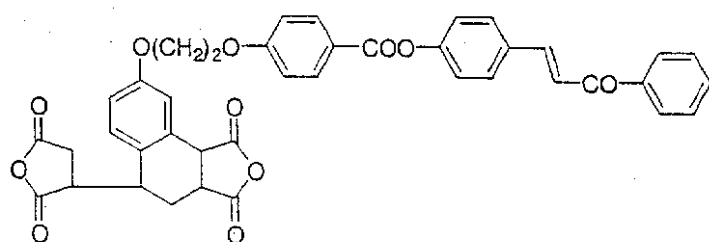
(33)

20



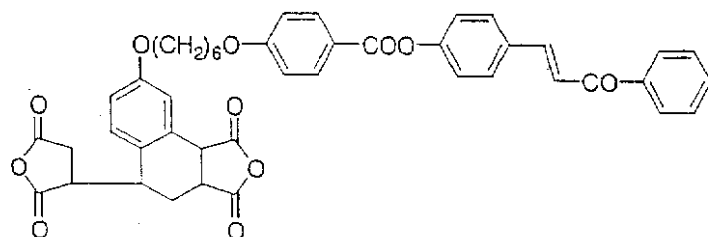
(34)

30

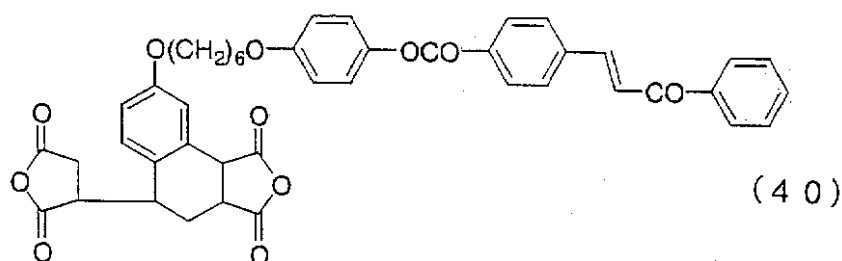
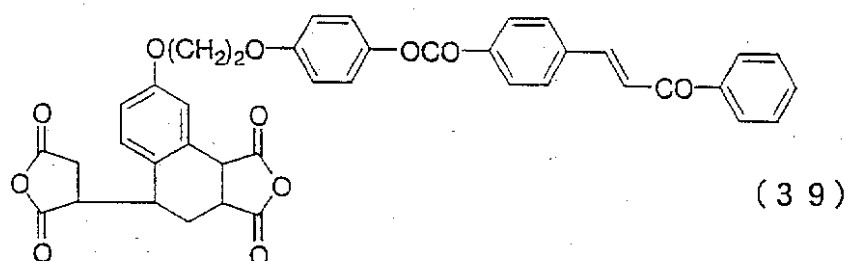
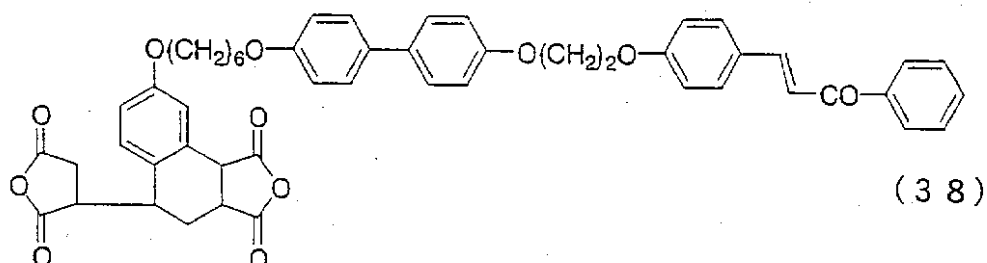
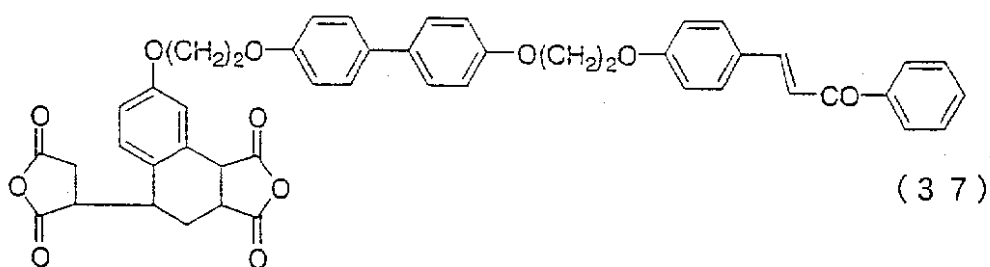


(35)

40



(36)



## 【 0 0 2 4 】

特定構造を有するジアミン化合物としては、例えば 3,3'-ジアミノカルコン、4,4'-ジアミノカルコン、3,4'-ジアミノカルコン、3,4-ジアミノカルコン、4(3,5-ジアミノフェノキシ)カルコン、4'(2,4-ジアミノフェノキシ)カルコン、4(4(2,4-ジアミノフェノキシ)フェニル)カルコン、4(4(2(2,4-ジアミノフェノキシ)エトキシ)フェニル)カルコン、4(4(6(2,4-ジアミノフェノキシ)ヘキサノキシ)フェニル)カルコン、4(2(2,4-ジアミノフェノキシ)エチル)カルコンカルボキシラート、4(6(2,4-ジアミノフェノキシ)ヘキシル)カルコンカルボキシラート、4(4(2,4-ジアミノフェノキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4(4(2,4-ジアミノフェノキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、4(4(2(2,4-ジアミノフェノキシ)エトキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4(4(2(2,4-ジアミノフェノキシ)エトキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、4(4(6(2,4-ジアミノフェノキシ)ヘキサノキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4(4(6(2,4-ジアミノフェノキシ)ヘキサノキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、4(4(3,5-ジアミノベンゾイルオキシ)フェニル)カルコン、4(4(2(3,5

10

20

30

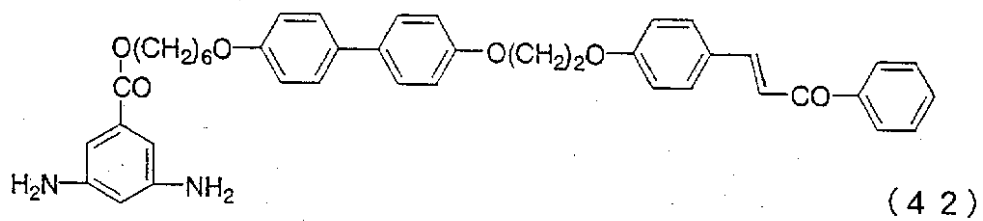
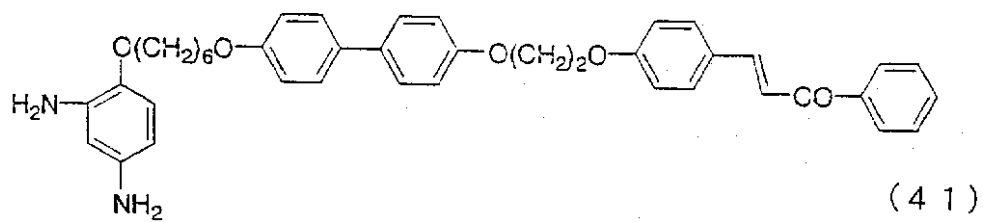
40

50

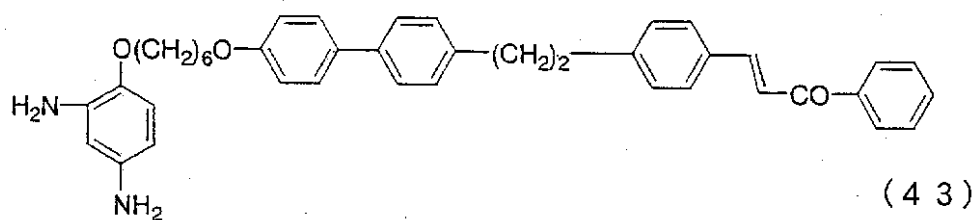
- ジアミノベンゾイルオキシ)エトキシ)フェニル)カルコン、4(4(6(3,5-ジアミノベンゾイルオキシ)ヘキサノキシ)フェニル)カルコン、4(2(3,5-ジアミノベンゾイルオキシ)エチル)カルコンカルボキシラート、4(6(3,5-ジアミノベンゾイルオキシ)ヘキシル)カルコンカルボキシラート、4(4(3,5-ジアミノベンゾイルオキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4(4(3,5-ジアミノベンゾイルオキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、4(4(2(3,5-ジアミノベンゾイルオキシ)エトキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4(4(2(3,5-ジアミノベンゾイルオキシ)エトキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、4(4(6(3,5-ジアミノベンゾイルオキシ)ヘキサノキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4(4(6(3,5-ジアミノベンゾイルオキシ)ヘキサノキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、  
下記式(41)~(46)で表される化合物、

【0025】

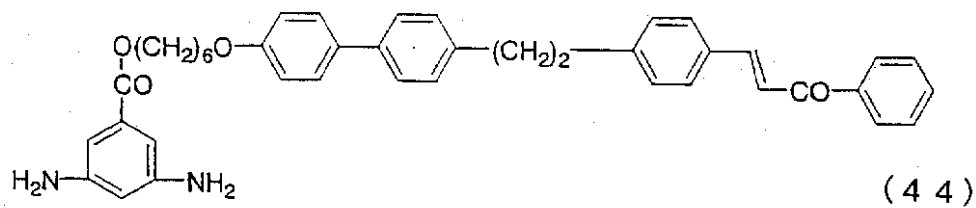
【化7】



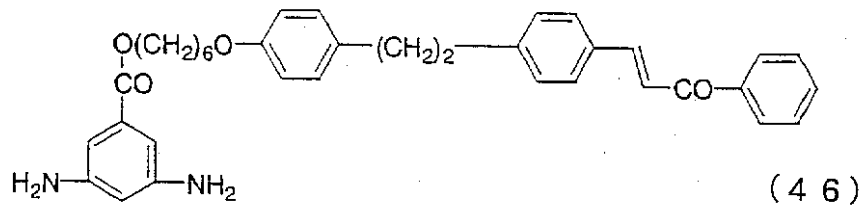
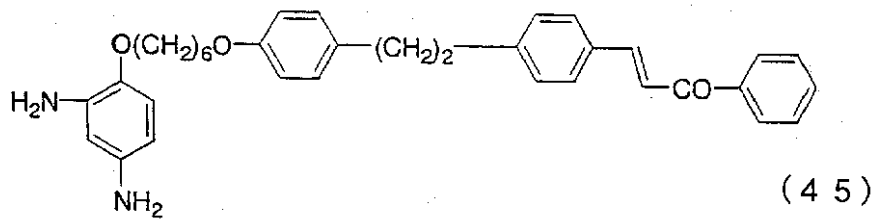
10



20



30



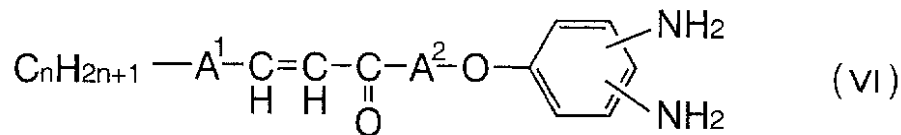
40

【0026】

下記式(VI)で表される化合物などが挙げられる。

【0027】

【化8】



## 【 0 0 2 8 】

(式中、 $\text{A}^1$ および $\text{A}^2$ は2価の芳香族基を表し、 $n$ は1～10の整数を表す。)上記式(VI)中、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ -で表されるアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、直鎖状のものがより好ましい。 $\text{A}^1$ および $\text{A}^2$ で表される2価の芳香族基としては、例

10

## 【 0 0 2 9 】

上記式(VI)で表される化合物の具体例としては、4-イソプロピル-4'-(3,5-ジアミノフェノキシ)カルコン、4-アミル-4'-(3,5-ジアミノフェノキシ)カルコン、4-ペンチル-4'-(3,5-ジアミノフェノキシ)カルコン、4-オクチル-4'-(3,5-ジアミノフェノキシ)カルコン、4-ペンチル-2-メチル-4'-(2,4-ジアミノフェノキシ)カルコン、4-ペンチル-2,5ジメチル-4'-(3,5-ジアミノフェノキシ)カルコン、4-オクチル-2-メチル-4'-(3,5-ジアミノフェノキシ)カルコン、

20

## 【 0 0 3 0 】

本発明において用いられるポリイミドには、本発明の効果を損なわない程度に他のテトラカルボン酸二無水物および/またはジアミン化合物を併用することができる。他のテトラカルボン酸二無水物および/または他のジアミン化合物は、特定構造を有するテトラカルボン酸二無水物および特定構造を有するジアミン化合物の合計量に対し80モル%以下の割合で用いるのが好ましい。

30

## 【 0 0 3 1 】

他のテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、3,5,6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-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、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、ピシクロ[2.2.2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物などの脂肪族および脂環式テトラカルボン酸二無水物；

40

ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-フランテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水

50

物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3,3',4,4'-パーフルオロイソプロピリデンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルメタン二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。

#### 【0032】

これらのうち、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物が好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

#### 【0033】

他のジアミン化合物としては、例えばp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノベンズアニリド、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3'-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3'-トリメチルインダン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)-10-ヒドロアントラセン、2,7-ジアミノフルオレン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4,4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメトキシビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、1,4,4'-((p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-((m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2,2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ビス[(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニルなどの芳香族ジアミン；ジアミノテトラフェニルチオフエンなどのヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；1,1-メタキシリレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]-ウンデシレンジメチルジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などの脂肪族および脂環式ジアミン；ジアミノヘキサメチルジシロキサンなどのジアミノオルガノシロキサンが挙げられる。

#### 【0034】

これらのうち、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,5-ジアミノナフタレン、2,7-ジアミノフルオレン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテ

10

20

30

40

50

ル、4,4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ピフェニル、4,4'-ビス[(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニルが好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

#### 【0035】

本発明において用いられるポリイミドは、前記(イ)テトラカルボン酸二無水物成分と(ロ)ジアミン成分を重縮合させてポリアミック酸を得て、次いで必要に応じて脱水剤およびイミド化触媒の存在下で加熱して、イミド化することにより得られる。加熱によりイミド化する場合の反応温度は、通常60~300、好ましくは100~170である。反応温度が60未満では反応の進行が遅れ、また300を越えるとポリアミック酸の分子量が大きく低下することがある。また、脱水剤およびイミド化触媒の存在下でイミド化する場合の反応は、有機溶媒中で行うことができる。反応温度は、通常0~180、好ましくは60~150である。前記脱水剤としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。また、イミド化触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの3級アミン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。脱水剤の使用量は、ポリアミック酸の繰り返し単位1モルに対して1.6~20モルとするのが好ましい。また、イミド化触媒の使用量は使用する脱水剤1モルに対し、0.5~10モルとするのが好ましい。このイミド化触媒、脱水剤の使用量によって、ポリイミド中のアミック酸残基の含率を調整することができる。

#### 【0036】

前記ポリエステルは、

(ハ)ジカルボン酸類(ジカルボン酸、ジカルボン酸エステルまたはジカルボン酸ハロゲン化物)と、

(ニ)ジオール化合物

とを反応させて得られる。本発明において用いられるポリエステルは、(ハ)ジカルボン酸類成分と、(ニ)ジオール化合物の少なくともひとつの成分に、上記特定構造を有する化合物が用いられる。

#### 【0037】

特定構造を有するジカルボン酸類としては、例えばカルコン-3,3'-ジカルボン酸、カルコン-3,4'-ジカルボン酸、カルコン-4,4'-ジカルボン酸およびそれぞれのアルキルエステル、4(4(3,5-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)カルコン、4(4(2-(3,5-ジカルボキシフェノキシ)エトキシ)フェニル)カルコン、4(4(6(3,5-ジカルボキシフェノキシ)ヘキサノキシ)フェニル)カルコン、4(2(3,5-ジカルボキシフェノキシ)エチル)カルコンカルボキシラート、4(6(3,5-ジカルボキシフェノキシ)ヘキシル)カルコンカルボキシラート、4(4(3,5-ジカルボキシフェノキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4(4(3,5-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、4(4(2(3,5-ジカルボキシフェノキシ)エトキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4(4(2(3,5-ジカルボキシフェノキシ)エトキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、4(4(6(3,5-ジカルボキシフェノキシ)ヘキサノキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4(4(6(3,5-ジカルボキシフェノキシ)ヘキサノキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、それぞれのアルキルエステルなどのエステル化合物、カルボン酸クロリドなどのカルボン酸ハロゲン化物が挙げられる。

#### 【0038】

特定構造を有するジオール化合物としては、例えば3,3'-ジヒドロキシカルコン、4,4'-ジヒドロキシカルコン、3,4'-ジヒドロキシカルコン、4,4'-ジヒドロキシカ

ルコン、4(4(3,5-ジヒドロキシフェノキシ)フェニル)カルコン、4(4(2-(3,5-ジヒドロキシフェノキシ)エトキシ)フェニル)カルコン、4(4(6-(3,5-ジヒドロキシフェノキシ)ヘキサノキシ)フェニル)カルコン、4(2(3,5-ジヒドロキシフェノキシ)エチル)カルコンカルボキシラート、4(6(3,5-ジヒドロキシフェノキシ)ヘキシル)カルコンカルボキシラート、4(4(3,5-ジヒドロキシフェノキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4(4(3,5-ジヒドロキシフェノキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、4(4(2(3,5-ジヒドロキシフェノキシ)エトキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4(4(2-(3,5-ジヒドロキシフェノキシ)エトキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、4(4(6(3,5-ジヒドロキシフェノキシ)ヘキサノキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4(4(6(3,5-ジヒドロキシフェノキシ)ヘキサノキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、などが挙げられる。

10

#### 【0039】

これらのうち、カルコン-4,4'-ジカルボン酸、4,4'-ジヒドロキシカルコンが好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。他のジカルボン酸類および/または他のジオール化合物は、特定構造を有するジカルボン酸類および特定構造を有するジオール類の合計量に対し80モル%以下の割合で好ましく用いられる。

本発明において用いられるポリエステルには、本発明の効果を損なわない程度に他のジカルボン酸類および/またはジオール化合物を併用することができる。

#### 【0040】

20

他のジカルボン酸類化合物としては、例えばシュウ酸、マロン酸、ジフルオロマロン酸、アルキルマロン酸、コハク酸、テトラフルオロコハク酸、アルキルコハク酸、(±)-リンゴ酸、meso-酒石酸、イタコン酸、マレイン酸、メチルマレイン酸、フマル酸、メチルフマル酸、アセチレンジカルボン酸、グルタル酸、ヘキサフルオログルタル酸、メチルグルタル酸、グルタコン酸、アジピン酸、ジチオアジピン酸、メチルアジピン酸、ジメチルアジピン酸、テトラメチルアジピン酸、メチレンアジピン酸、ムコン酸、ガラクトール酸、ピメリン酸、スベリン酸、パーフルオロスベリン酸、3,3,6,6-テトラメチルスベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、パーフルオロセバシン酸、ブラシル酸、ドデシルジカルボン酸、トリデシルジカルボン酸、テトラデシルジカルボン酸などの脂肪族カルボン酸；

30

シクロアルキルジカルボン酸、アジピン酸、ヘキサヒドロフタル酸、1,4-(ノルボルネン)ジカルボン酸、ビスシクロアルキルジカルボン酸、アダマンタンジカルボン酸、スピロヘプタンジカルボン酸などの脂環式カルボン酸；

フタル酸、イソフタル酸、ジチオイソフタル酸、メチルイソフタル酸、ジメチルイソフタル酸、クロロイソフタル酸、ジクロロイソフタル酸、テレフタル酸、メチルテレフタル酸、ジメチルテレフタル酸、クロロテレフタル酸、ブロモテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オキシフルオレンジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ビフェレンジカルボン酸、ジメチルビフェレンジカルボン酸、4,4'-p-テレフェニレンジカルボン酸、4,4'-p-クワレルフェニルジカルボン酸、ビベンジルジカルボン酸、アゾベンゼンジカルボン酸、ホモフタル酸、フェニレン二酢酸、フェニレンジプロピオン酸、ナフタレンジカルボン酸、ナフタレンジプロピオン酸、ビフェニル二酢酸、ビフェニルジプロピオン酸、3,3'-[4,4'-(メチレンジ-p-ビフェニレン)ジプロピオン酸、4,4'-ビベンジル二酢酸、3,3'-(4,4'-ビベンジル)ジプロピオン酸、オキシジ-p-フェニレン二酢酸などの芳香族ジカルボン酸およびそれぞれのアルキルエステルなどのエステル化合物、カルボン酸クロリドなどのカルボン酸ハロゲン化合物が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

40

#### 【0041】

他のジオール化合物としては、例えばカテコール、アルキルカテコール、ヒドロキノンなどの多価フェノール類；メチレンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール、ブチリデンビスフェノール、チオビスフェノール、スルフィニルビスフェノール、スルフォ

50

ニルンビスフェノール、オキシビスフェノールなどのビスフェノール類が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせで使用できる。

【0042】

本発明において用いられるポリエステルは、前記(ハ)ジカルボン酸類成分と(ニ)ジオール化合物成分とを、必要に応じて触媒存在下で加熱し重縮合させて得られる。ジカルボン酸とジオール化合物との重縮合の場合は、触媒として、硫酸、p-トルエンスルホン酸等のプロトン酸、重金属の酸化物または塩、チタン、スズ、鉛などの有機金属化合物等が用いられる。ジカルボン酸エステルとジオール化合物との反応の場合は、触媒として、鉛、亜鉛、マンガン、カルシウム、コバルト、カドミウムなどの酢酸塩や炭酸塩化合物、金属マグネシウム、亜鉛、鉛、アンチモン、ゲルマニウムなどの酸化物が用いられる。ジカルボン酸ハロゲン化合物とジオール化合物との反応の場合は、触媒として、ピリジン、トリエリルアミンなどの塩基性触媒が用いられる。

10

【0043】

前記ポリアミドは、

(ホ)ジカルボン酸類(ジカルボン酸、ジカルボン酸エステル、ジカルボン酸ハロゲン化合物)と、

(ヘ)ジアミン化合物

とを反応させて得られる。本発明において用いられるポリアミドは、(ホ)ジカルボン酸類成分と(ヘ)ジアミン化合物成分の少なくともひとつの成分に、特定構造を有する化合物が用いられる。

20

【0044】

特定構造を有するジカルボン酸類としては、先に挙げたジカルボン酸類(ハ)が用いられる。また、特定構造を有するジアミン化合物としては、先に挙げたジアミン化合物(ロ)が用いられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせで使用できる。

【0045】

本発明において用いられるポリアミドには、本発明の効果を損なわない程度に他のジカルボン酸類化合物、ジアミン化合物を併用することができる。他のジカルボン酸類化合物、ジアミン化合物としては、先に挙げた他のジカルボン酸類化合物およびジアミン化合物が用いられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせで使用できる。他のジカルボン酸類および/または他のジアミン化合物は、特定構造を有するジカルボン酸類および特定構造をジアミン化合物の合計量に対し80モル%以下で好ましく用いられる。

30

【0046】

本発明において用いられるポリアミドは、前記(ホ)ジカルボン酸類成分と(ヘ)ジアミン成分とを、必要に応じて、パラトルエンスルホン酸、硫酸、塩酸、などの酸性触媒存在下で重縮合させて得られる。

前記ポリ(メタ)アクリレートは、

(ト)(メタ)アクリレート化合物

を重合させて得られる。本発明において用いられるポリ(メタ)アクリレートは、(ト)(メタ)アクリレート化合物に、特定構造を有する化合物が用いられる。

【0047】

特定構造を有する(メタ)アクリレート化合物としては、4'-(メタ)アクリロイロキシカルコン、4-フェニル-4'-(メタ)アクリロイロキシカルコン、4-ペンチル-4'-(メタ)アクリロイロキシカルコン、4-(4-ペンチルフェニル)-4'-(メタ)アクリロイロキシカルコン、4-(4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)カルコン、4-(4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル)カルコン、4-(4-(6-(メタ)アクリロイルオキシヘキサノキシ)フェニル)カルコン、4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)カルコンカルボキシラート、4-(6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシル)カルコンカルボキシラート、4-(4-(メタ)アクリロイルオキシベンゾイルオキシ)カルコン、4-(4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)カルコンカルボキシラート、4-(4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ

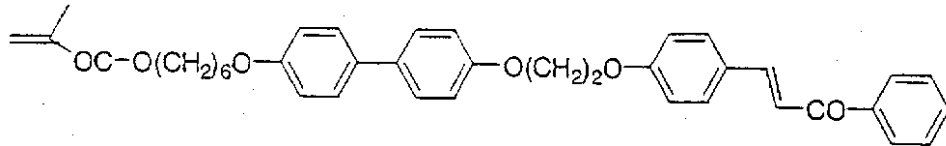
40

50

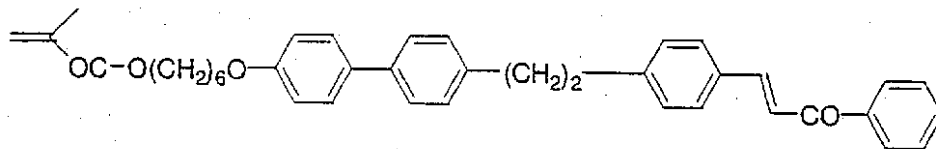
）ベンゾイルオキシ）カルコン、4 - （4 - （2 - （メタ）アクリロイルオキシエトキシ）フェニル）カルコンカルボキシラート、4 - （4 - （6 - （メタ）アクリロイルオキシヘキサノキシ）ベンゾイルオキシ）カルコン、4 - （4 - （6 - （メタ）アクリロイルオキシヘキサノキシ）フェニル）カルコンカルボキシラート、下記式（47）～（49）で表される化合物などが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0048】

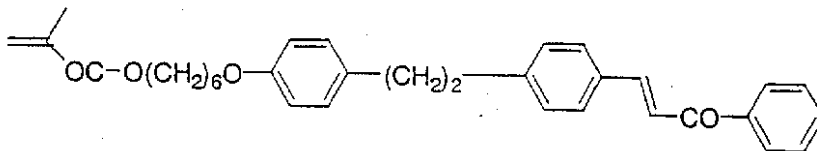
【化9】



（47）



（48）



（49）

【0049】

上記ポリ（メタ）アクリレートには、本発明の効果を損なわない程度に上述した他の（メタ）アクリレート化合物を併用することができる。他の（メタ）アクリレート化合物は、特定構造を有するメタアクリレート化合物に対し300モル％以下の割合で好ましく用いられる。

【0050】

他の（メタ）アクリレート化合物としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n - ブチル（メタ）アクリレート、i - ブチル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2 - エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートなどの脂肪族（メタ）アクリレート化合物；

テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエン（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレートなどの脂環式（メタ）アクリレート化合物；

ベンジル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェニルオキシプロピル（メタ）

10

20

30

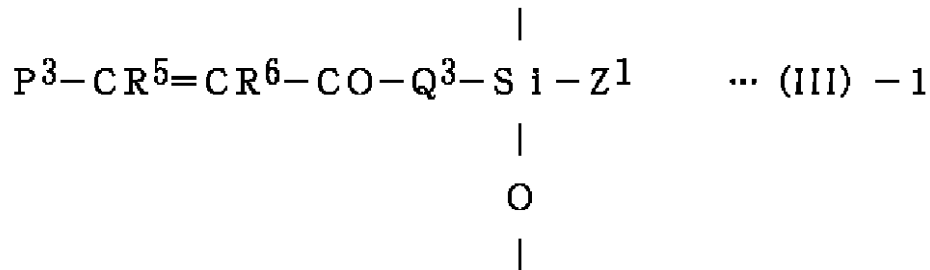
40

50

アクリレート、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレートなどの芳香族（メタ）アクリレート化合物などが挙げられる。これらは単独でまたは２種以上を組み合わせ使用できる。

【００５１】

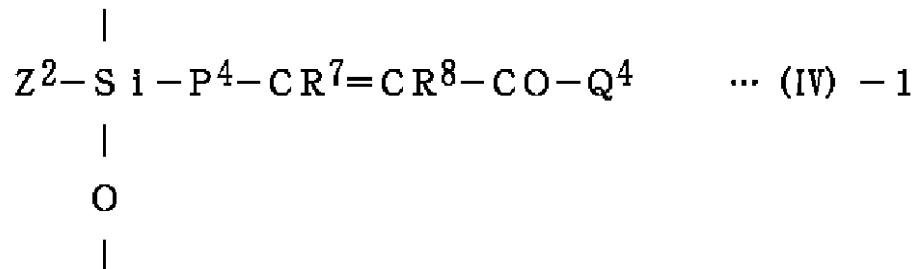
前記ポリシロキサンは、上記特定構造（III）を有する下記式（III）－１



10

ここで、 $\text{P}^3$ 、 $\text{Q}^3$ 、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ の定義は上記式（III）に同じであり、そして $\text{Z}^1$ は水酸基またはメチル基である、

および／または上記特定構造（IV）を有する下記式（IV）－１



20

ここで、 $\text{P}^4$ 、 $\text{Q}^4$ 、 $\text{R}^7$ および $\text{R}^8$ の定義は上記式（IV）に同じでありそして $\text{Z}^2$ は水酸基またはメチル基である、

で表されるカルコン構造を有する。

【００５２】

前記ポリシロキサンは、環状オリゴシロキサン誘導体を酸または塩基触媒下で開環重合するか、ジクロロシラン誘導体を加水分解することにより得られる。本発明において用いられるポリシロキサンは、環状オリゴシロキサン誘導体またはジクロロシラン誘導体の少なくとも１部として、上記特定構造を有する化合物を用いることにより得られる。本発明において用いられるポリシロキサンを得る別の方法は、 $\text{Si-H}$ 結合を有するポリシロキサン誘導体と、上記特定構造およびアリル基を有する化合物を、塩化白金の様な触媒の存在下で反応させる方法である。

30

【００５３】

特定構造を有する環状オリゴシロキサン誘導体としては、例えば１，３，５，７－テトラ（４－カルコニル）－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン，１，３，５，７－テトラ（４’－カルコニル）－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン，１，３，５，７－テトラ（３－（４－カルコニルオキシ）プロピル）－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン，１，３，５，７－テトラ（３－（４’－カルコニルオキシ）プロピル）－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン，１，３，５，７－テトラ（３－（４－カルコニル）プロピル）－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン，１，３，５，７－テトラ（３－（４’－カルコニル）プロピル）－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン，１，３，５，７－テトラ（６－（４－カルコニルオキシ）ヘキシル）－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン，１，３，５，７－テトラ（６－（４’－カルコニルオキシ）ヘキシル）－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン，１，３，５，７－テトラ（６－（４－カルコニル）ヘキシル）－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン，１，３，５，７－テトラ（６－（４’－カルコニル）ヘキシル）－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサンなどが挙げられる。これらは

40

50

単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

【0054】

これらの特定構造を有する環状オリゴシロキサン誘導体は、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンなどの環状オリゴシロキサンと、4-アリルオキシカルコンなどの特定構造を有する化合物とを、白金触媒などの存在下で反応させることにより得られる。

【0055】

特定構造を有するジクロロシラン誘導体としては、例えばモノメチルモノ(4-カルコニル)ジクロロシラン,モノメチルモノ(4'-カルコニル)ジクロロシラン,モノメチルモノ(3-(4-カルコニルオキシ)プロピル)ジクロロシラン,モノメチルモノ(3-(4'-カルコニルオキシ)プロピル)ジクロロシラン,モノメチルモノ(3-(4-カルコニル)プロピル)ジクロロシラン,モノメチルモノ(3-(4'-カルコニル)プロピル)ジクロロシランなどが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

【0056】

これらの特定構造を有するジクロロシラン誘導体は、ジクロロメチルシランなどのジクロロシラン類と、4-アリルオキシカルコンなどの特定構造を有する化合物とを、白金触媒などの存在下で反応させることにより得られる。

これらのうち、1,3,5,7-テトラ(3-(4-カルコニルオキシ)プロピル)-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンから誘導される重合体が好ましい。

【0057】

本発明において用いられるポリシロキサンには、本発明の効果を損なわない程度に他の環状オリゴシロキサン誘導体または他のジクロロシラン誘導体を併用することができる。

他の環状オリゴシロキサン誘導体としては、例えば1,1,3,3,5,5,7,7-オクタメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラヒドロキシ-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,1,3,3,5,5,7,7-オクタヒドロキシシクロテトラシロキサン、1,1,3,3,5,5,7,7-オクタフェニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラヒドロキシ-1,3,5,7-テトラフェニルシクロテトラシロキサンを挙げることができる。

【0058】

これらのうち、1,1,3,3,5,5,7,7-オクタメチルシクロテトラシロキサンが好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

他のジクロロシラン誘導体としては、例えばジクロロジメチルシラン、ジクロロジフェニルシラン、ジクロロメチルフェニルシラン、ジクロロジエチルシランが挙げられる。

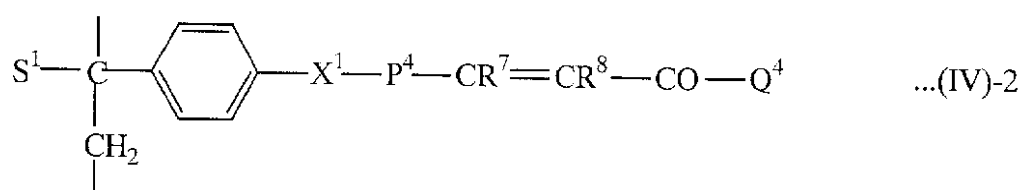
これらのうち、ジクロロジメチルシランが好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

本発明で用いられるポリシロキサン重合体のポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「 $M_w$ 」ともいう)は、通常、5,000~100,000である。

また、マレイミド重合体、スチレン重合体およびマレイミド/スチレン共重合体としては、上記特定構造(IV)を有する下記式(IV)-2

【0059】

【化10】

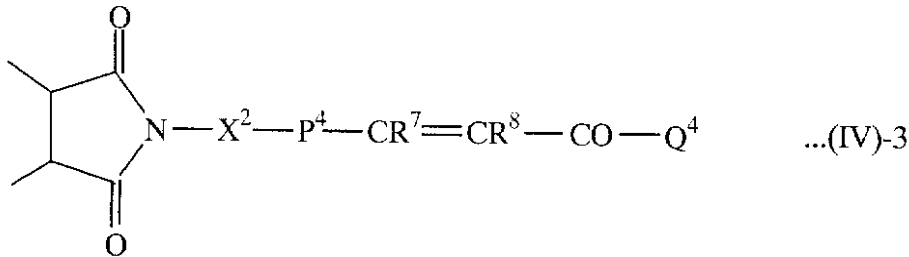


【0060】

ここで、 $R^4$ 、 $Q^4$ 、 $R^7$ および $R^8$ の定義は上記式(IV)に同じであり、 $S^1$ は水素原子または1価の有機基でありそして $X^1$ は2価の結合基または単結合である、  
および/または下記式(IV) - 3

【0061】

【化11】



10

【0062】

ここで $R^4$ 、 $Q^4$ 、 $R^7$ および $R^8$ の定義は上記式(IV)に同じであり、そして $X^2$ は2価の結合基または単結合を表す、

で表されるカルコン構造を有するポリマーが用いられる。すなわち、上記式(IV) - 2で表されるカルコン構造を有するスチレン重合体、上記式(IV) - 3で表されるカルコン構造を有するマレイミド重合体および上記式(IV) - 2および(IV) - 3で表されるカルコン構造を共に含有する共重合体である。

20

【0063】

また、上記式(IV) - 2および(IV) - 3における $X^1$ および $X^2$ は、2価の結合基または単結合である。2価の結合基としては、好ましくは、エーテル結合および/またはエステル結合を含む有機基であり、さらに好ましくはエーテル結合および/またはエステル結合を含む炭素数6～24の有機基であり、中でも特に好ましくはエーテル結合および/またはエステル結合と、炭素数6個以上の直鎖アルキレン構造を含有する有機基である。また、 $S^1$ は水素原子または一価の有機基であり、好ましくは水素原子またはメチル基である。

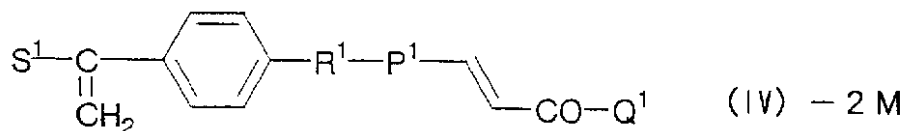
【0064】

上記ポリマーは、下記式(IV) - 2 Mで表される共役エノン構造を有するスチレン誘導体および下記式(IV) - 3 Mで表される共役エノン構造を有するマレイミド誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体を含む単量体成分を、開始剤の存在下でラジカル重合することにより得られる。

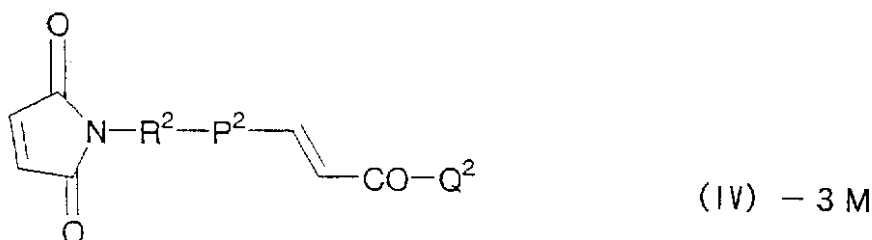
30

【0065】

【化12】



40



【0066】

50

50

50

シル)  $\alpha$  - メチルスチレン、4 - ( 8 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニルカルボキシ) オクチル) スチレン、4 - ( 8 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニルカルボキシ) オクチル)  $\alpha$  - メチルスチレン、4 - ( 2 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニル) エチル) スチレン、4 - ( 2 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニル) エチル)  $\alpha$  - メチルスチレン、4 - ( 4 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニル) ブチル) スチレン、4 - ( 4 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニル) ブチル)  $\alpha$  - メチルスチレン、4 - ( 6 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニル) ヘキシル) スチレン、4 - ( 6 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニル) ヘキシル)  $\alpha$  - メチルスチレン、4 - ( 8 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニル) オクチル) スチレン、4 - ( 8 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニル) オクチル)  $\alpha$  - メチルスチレン、4 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシメチル) スチレン、- ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシメチル)  $\alpha$  - メチルスチレン、4 - ( 2 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ) エトキシメチル) スチレン、4 - ( 2 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ) エトキシメチル)  $\alpha$  - メチルスチレン、4 - ( 4 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ) ブトキシメチル) スチレン、4 - ( 4 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ) ブトキシメチル)  $\alpha$  - メチルスチレン、4 - ( 6 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ) ヘキサノキシメチル) スチレン、4 - ( 6 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ) ヘキサノキシメチル)  $\alpha$  - メチルスチレン、4 - ( 8 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ) オクタノキシメチル) スチレン、4 - ( 8 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ) オクタノキシメチル)  $\alpha$  - メチルスチレン、4 - ( 2 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニル) エトキシメチル) スチレン、4 - ( 2 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニル) エトキシメチル)  $\alpha$  - メチルスチレン、4 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニルカルボキシメチル) スチレン、4 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニルカルボキシメチル)  $\alpha$  - メチルスチレン、4 - ( 2 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニルカルボキシ) エトキシメチル) スチレン、4 - ( 2 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニルカルボキシ) エトキシメチル)  $\alpha$  - メチルスチレン、4 - ( 4 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニルカルボキシ) ブトキシメチル) スチレン、4 - ( 4 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニルカルボキシ) ブトキシメチル)  $\alpha$  - メチルスチレン、4 - ( 6 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニルカルボキシ) ヘキサノキシメチル) スチレン、4 - ( 6 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニルカルボキシ) ヘキサノキシメチル)  $\alpha$  - メチルスチレン、4 - ( 8 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニルカルボキシ) オクタノキシメチル) スチレン、4 - ( 8 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニルカルボキシ) オクタノキシメチル)  $\alpha$  - メチルスチレン、4 - ( 2 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニル) エトキシメチル) スチレン、4 - ( 2 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニル) エトキシメチル)  $\alpha$  - メチルスチレン、4 - ( 4 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニル) ブトキシメチル) スチレン、4 - ( 4 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニル) ブトキシメチル)  $\alpha$  - メチルスチレン、4 - ( 6 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニル) ヘキサノキシメチル) スチレン、4 - ( 6 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニル) ヘキサノキシメチル)  $\alpha$  - メチルスチレン、4 - ( 8 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニル) オクタノキシメチル) スチレン、4 - ( 8 - ( 4' - フルオロ - 4 - カルコニル) オクタノキシメチル)  $\alpha$  - メチルスチレン、4 - ( ( 3 - ( 4 - ビニルフェニル) ) プロピオニルオキシ) - 4' - フルオロカルコン、4 - ( ( 3 - ( 4 - ビニルフェニル) ) プロピオニルオキシ) カルコン、下記式 ( 1 ) ~ ( 8 ) で表される化合物等が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

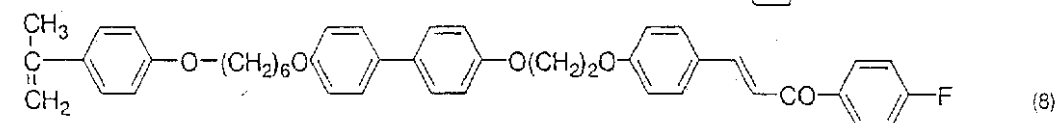
【 化 1 3 】

10

20

30

40

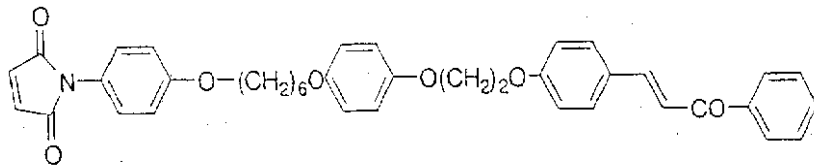
[illegible]

ルカルボキシ)ブチル)フェニルマレイミド、4-(6-(4-カルコニルカルボキシ)ヘキシル)フェニルマレイミド、4-(8-(4-カルコニルカルボキシ)オクチル)フェニルマレイミド、4-(2-(4-カルコニル)エチル)フェニルマレイミド、4-(4-(4-カルコニル)ブチル)フェニルマレイミド、4-(6-(4-カルコニル)ヘキシル)フェニルマレイミド、4-(8-(4-カルコニル)オクチル)フェニルマレイミド、4-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)フェニルマレイミド、4-(2-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)エトキシ)フェニルマレイミド、4-(4-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ブトキシ)フェニルマレイミド、4-(6-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキサノキシ)フェニルマレイミド、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)オクタノキシ)フェニルマレイミド、4-(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ)フェニルマレイミド、4-(2-(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ)エトキシ)フェニルマレイミド、4-(4-(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ)ブトキシ)フェニルマレイミド、4-(6-(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ)ヘキサノキシ)フェニルマレイミド、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ)オクタノキシ)フェニルマレイミド、4-(2-(4'-フルオロ-4-カルコニル)エトキシ)フェニルマレイミド、4-(4-(4'-フルオロ-4-カルコニル)ブトキシ)フェニルマレイミド、4-(6-(4'-フルオロ-4-カルコニル)ヘキサノキシ)フェニルマレイミド、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルコニル)オクタノキシ)フェニルマレイミド、4-(2-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)エチル)フェニルマレイミド、4-(4-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ブチル)フェニルマレイミド、4-(6-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキシル)フェニルマレイミド、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)オクチル)フェニルマレイミド、4-(2-(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ)エチル)フェニルマレイミド、4-(4-(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ)ブチル)フェニルマレイミド、4-(6-(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ)ヘキシル)フェニルマレイミド、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ)オクチル)フェニルマレイミド、4-(2-(4'-フルオロ-4-カルコニル)エチル)フェニルマレイミド、4-(4-(4'-フルオロ-4-カルコニル)ブチル)フェニルマレイミド、4-(6-(4'-フルオロ-4-カルコニル)ヘキシル)フェニルマレイミド、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルコニル)オクチル)フェニルマレイミド、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)オクタノキシメチル)フェニルマレイミド、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ)オクタノキシメチル)フェニルマレイミド、4-(2-(4'-フルオロ-4-カルコニル)エトキシメチル)フェニルマレイミド、4-(4-(4'-フルオロ-4-カルコニル)ブトキシメチル)フェニルマレイミド、4-(6-(4'-フルオロ-4-カルコニル)ヘキサノキシメチル)フェニルマレイミド、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルコニル)オクタノキシメチル)フェニルマレイミド、下記式(9)~(12)で表される化合物等が挙げられる。

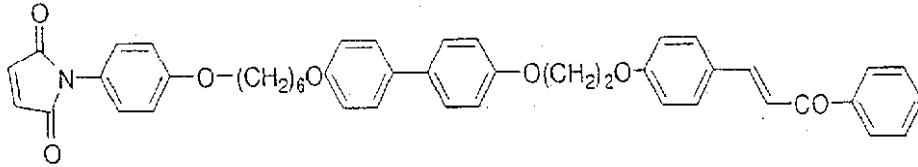
これらのうち、4-(6-(4-カルコニルオキシ)ヘキサノキシ)フェニルマレイミド、4-(8-(4-カルコニルオキシ)オクタノキシ)フェニルマレイミド、4-(6-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキシル)フェニルマレイミド、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)オクチル)フェニルマレイミド、下記式(9)~(12)で表される化合物が好ましい。これらは、単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。又、前記スチレン誘導体と組み合わせ用いることもできる。

【0070】

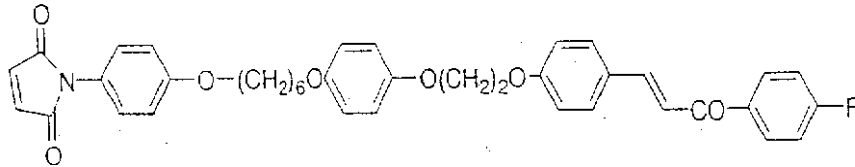
【化14】



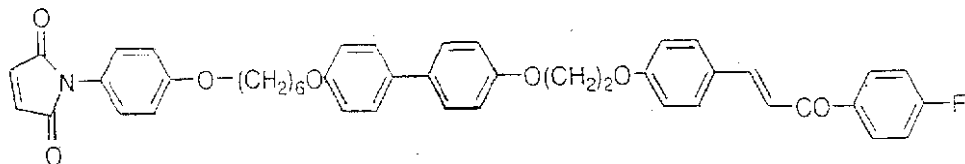
(9)



(10)



(11)



(12)

## 【 0 0 7 1 】

本発明において用いられる上記ポリマーには、本発明の効果を損なわない程度に他のラジカル重合性モノマーを併用することができる。

## 【 0 0 7 2 】

他のラジカル重合性モノマーとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートなどの脂肪族（メタ）アクリレート化合物；

テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエン（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレートなどの脂環式（メタ）アクリレート化合物；

4-（メタ）アクリロイロキシカルコン、4-（メタ）アクリロイロキシ-4'-フェニルカルコン、4-（メタ）アクリロイロキシ-4'-ペンチルカルコン、4-（メタ）アクリロイロキシ-4'-（4-ペンチルフェニル）カルコン、ベンジル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレートなどの芳香族（メタ）アクリレート化合物；

エチレン、プロピレン、ブテン、スチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-トリフルオロメチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-トリフルオロメチル- $\alpha$ -メチルスチレン、4（4-トリフルオロメチルベンゾイルオキシ）スチレン、*p*-セチルオキシスチレン、*p*-パルミトイルオキシスチレン、4-トリフルオロメチルフェニル-3-（4-ビニルフェニル）プロピオネート、4-セチル-3-（4-ビニルフェニル）プロピオネート、4-ステアシル-3-（4-ビニルフェニル）プロピオネート、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル等のビニル化合物；

無水マレイン酸、フェニルマレイミド、4-フルオロフェニルマレイミド、3,5-ジフ

10

20

30

40

50

ルオロフェニルマレイミド、4 - (トリフルオロメチル)フェニルマレイミド、4 - (セチルオキシ)フェニルマレイミド、4 - (パルミトイルオキシ)フェニルマレイミド等のマレイン酸誘導体；

ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン類などが挙げられる。

【0073】

これらのうち、スチレン、p - メチルスチレン、p - トリフルオロメチルスチレン、 $\alpha$  - メチルスチレン、p - トリフルオロメチル -  $\alpha$  - メチルスチレン、p - セチルオキシスチレン、p - パルミトイルオキシスチレン、フェニルマレイミド、4 - フルオロフェニルマレイミド、3,5 - ジフルオロフェニルマレイミド、4 - (トリフルオロメチル)フェニルマレイミド、4 - (セチルオキシ)フェニルマレイミド、4 - (パルミトイルオキシ)フェニルマレイミドが好ましい。

10

これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

上記ポリマーにおける上記式(IV) - 2Mで表されるスチレン誘導体および/または上記式(IV) - 3Mで表されるマレイミド誘導体の重合比は、好ましくは10 ~ 100モル%、特に好ましくは25 ~ 75モル%である。

【0074】

本発明において用いられる上記ポリマーは、前記スチレン誘導体および/またはフェニルマレイミド誘導体を、必要に応じて、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、過酸化ベンゾイルなどの過酸化物などの触媒存在下で重合して得られる。

本発明において、カルコン構造を有するポリマーは1種または2種以上一緒に使用することができる。また、カルコン構造を有するポリマーとしては、カルコン構造を有するマレイミド/スチレン共重合体、カルコン構造を有するポリイミドおよびカルコン構造を有するポリアミドよりなる群から選ばれる少なくとも1種であるのが特に好ましい。

20

【0075】

溶剤

本発明における液晶配向剤は、前記ポリマーの溶液から成る。この際用いられる溶剤としては、該ポリマーを溶解し得る有機溶剤であれば特に制限はない。例えば、ポリイミドを用いる場合には、N - メチル - 2 - ピロリドン、N,N - ジメチルアセトアミド、N,N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$  - ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒；m - クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を例示することができる。これらは、単独または2種以上の溶剤を組み合わせ使用できる。

30

【0076】

また、ポリマーがマレイミド重合体、スチレン重合体またはマレイミド/スチレン共重合体である場合には、例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン、N,N - ジメチルアセトアミド、N,N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$  - ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒；

ブチルセロソルブアセテート、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチルなどのエステル系溶媒；

40

メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンなどのケトン系溶媒；

クロルベンゼン、オルトジクロルベンゼン、テトラクロルエチレン、1,1,1 - トリクロルエタンなどのハロゲン系溶媒；

m - クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を例示することができる。これらは、単独または2種以上組み合わせ使用できる。なお、前記溶剤には、用いられる重合体の貧溶媒を、重合体が析出しない範囲で併用することができる。

本発明の液晶配向剤の固形分濃度は、通常1 ~ 20重量%である。

【0077】

50

#### その他の添加剤

本発明において用いられる液晶配向剤は、本発明の効果を損なわない範囲で、特定重合体以外の重合体を含有することができる。特定重合体以外の重合体としては、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアミド、ポリエステル、ポリ(メタ)アクリレート、ポリシロキサン、ポリスチレン、ポリマレイミド等が挙げられる。これらのうち、耐熱性に優れている点からポリイミドおよびポリアミック酸が好ましい。

#### 【0078】

また、本発明において用いられる液晶配向剤は、プレチルト角の安定化および塗膜強度アップのために、種々の熱硬化性の架橋剤を含有することもできる。熱硬化性架橋剤としては、多官能エポキシ含有化合物が有効であり、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルジアミン系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂などが使用できる。市販品では、例えばエポライト400E、同3002(共栄社油脂化学工業(株)製)、エピコート828、同152、エポキシノボラック180S(油化シェルエポキシ(株)製)などを挙げる  
10  
ことができる。

#### 【0079】

さらに、前述の多官能エポキシ含有化合物を使用する際、架橋反応を効率良く起こす目的で、1-ベンジル-2-メチルイミダゾールなどの塩基触媒を添加することができる。

#### 【0080】

また、本発明における液晶配向剤は、基板との接着性を改善する目的で、官能性シラン含有化合物を含有することができる。官能性シラン含有化合物としては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシイシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランおよび特開昭63-291922号公報記載のテトラカルボン酸二無水物とアミノ基含有シラン化合物との反応物などを挙げる  
20  
30  
ことができる。

本発明における液晶配向剤は、全固形分中の50重量%以上が、前記カルコン構造を有するポリマーであることが好ましい。

#### 【0081】

#### 液晶配向膜

液晶配向剤を用いて液晶配向膜を形成する方法としては、例えば次の方法が挙げられる。まず、透明導電膜が設けられた基板の透明導電膜側に、本発明における液晶配向剤をロールコーター法、スピンナー法、印刷法等により塗布し、40~200の温度で加熱して塗膜を形成させる。塗膜の膜厚は、好ましくは0.001~1μm、より好ましくは0.005~0.5μmである。

前記基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラス等のガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート等のプラスチックフィルム等からなる透明基板を用いることができる。

10

20

30

40

50

## 【0082】

前記透明導電膜としては、 $\text{SnO}_2$ からなるNE SA膜、 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ からなるITO膜等を用いることができる。これらの透明導電膜のパターニングには、フォト・エッチング法、予めマスクを用いる方法等が用いられる。

液晶配向剤の塗布に際しては、基板および透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板および透明導電膜上に、予め官能性シラン含有化合物、チタネート等を塗布することもできる。

本発明方法は、上記の如くして、基板上に形成された塗膜に光を照射して液晶配向性を付与する光照射の際に、膜表面を連続的に線状露光することを特徴とする

添付図面の図1および図2には、本発明の露光法の模式的説明図が示されている。図1は側面図であり、図2は平面図（上方から見た図）である。

10

## 【0083】

図1および図2に示すように、照射光光源を露光マスクあるいはレーザーホログラフィックにて膜表面直下で線幅が通常 $10\mu\text{m}$ から $100\text{mm}$ 、好ましくは $50\mu\text{m} \sim 2\text{mm}$ の線状露光部を形成し、その線状露光部を所望のプレチルト角発現方向と逆の方向に並進させることにより、膜形成基板を水平に保ちながら液晶配向性発現とプレチルト角を同時に発現させることが可能となる。線状露光部の並進速度は好ましくは $800\text{mm}/\text{min} \sim 1\text{mm}/\text{min}$ である。線状露光部が膜表面を並進するように露光するには光源および/または露光マスクを移動させてもよいし、膜形成基板を移動させてもよい。

## 【0084】

20

光照射時、ポリマーはそのガラス転移温度から、ガラス転移温度より $100$  高い温度までの範囲の温度に加熱されるかまたは該ポリマーに対し $1 \sim 20$  重量%の範囲で溶剤を含有している。なお、当該溶剤としては、上述した液晶配向剤に用いられる溶剤をそのまま用いることができる。なお、本発明の方法によれば、膜形成基板を水平に保ちながら液晶配向処理を行うので、基板をポリマーのガラス転移温度以上の温度に加熱させるためのヒーターも容易に設置することができる。

## 【0085】

光照射に用いる放射線（光）は偏光および非偏光のいずれでもよい。照射後、場合によってはさらに $150 \sim 250$  の温度で加熱処理を行う。放射線としては、 $150\text{nm} \sim 800\text{nm}$ の波長を有する紫外線および可視光線を用いることができるが、 $320\text{nm} \sim 450\text{nm}$ の波長を有する紫外線が好ましい。

30

前記光源としては、例えば低圧水銀ランプ、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、エキシマーレーザー等が使用できる。

前記の好ましい波長領域の紫外線は、フィルター、回折格子等を前記光源と併用する等の手段により得ることができるが、簡便には、偏光板としてパイレックスガラス製偏光板など $320\text{nm}$ より短い波長の紫外線を透過しないものを、前記光源とともに用いてもよい。

本発明によれば、 $1$ 度ないし $10$ 度の液晶プレチルト角の発現が可能である。

## 【0086】

40

## 液晶表示素子

本発明方法により製造された液晶配向剤を用いて形成される液晶表示素子は、前記液晶配向膜が形成された基板2枚を、液晶配向膜を照射した直線偏光放射線の偏光方向が所定の角度となるよう対向させ、基板の間の周辺部をシール剤でシールし、液晶を充填し、充填孔を封止して液晶セルを構成する。次いで、液晶セルを、用いた液晶が等方相をとる温度まで加熱した後、室温まで冷却して、注入時の流動配向を除去することが望ましい。

## 【0087】

そして、その両面に偏光板の偏光方向がそれぞれ基板の液晶配向膜を照射した直線偏光放射線の偏光方向と所定の角度を成すように偏光板を張り合わせるることにより、液晶表示素子とする。液晶配向膜が形成された2枚の基板における、照射した非偏光の照射方向ある

50

いは直線偏光放射線の偏光方向の成す角度および、それぞれの基板と偏光板との角度を調整することにより、TN型またはSTN型液晶セルを有する液晶表示素子を得ることができる。

前記シール剤としては、例えば硬化剤およびスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有したエポキシ樹脂等を用いることができる。

#### 【0088】

前記液晶としては、ネマティック型液晶、スメクティック型液晶などを用いることができる。TN型液晶セルの場合、ネマティック型液晶を形成させるものが好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ピフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ピフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ピシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶等が用いられる。またSTN型液晶セルの場合、前記液晶に、例えばコレステルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネート等のコレステリック液晶や商品名C-15、CB-15（メルク社製）として販売されているようなカイラル剤等をさらに添加して使用することもできる。さらに、p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシンナメート等の強誘電性液晶も使用することができる。

#### 【0089】

液晶セルの外側に使用される偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながら、ヨウ素を吸収させたH膜と呼ばれる偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板、又はH膜そのものからなる偏光板等を挙げることができる。

以下実施例により本発明をさらに詳述する。本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

#### 【0090】

##### 【実施例】

##### 実施例 1

図1は本発明の実施例1のガラス転移点以上の温度で配向膜基板の加熱をしながら光照射を行う液晶配向処理過程を示している。

#### 【0091】

4-(6-(4-カルコニルオキシ)ヘキサノキシ)フェニルマレミド-4-(6-(4-カルコニルオキシ)ヘキサノキシ)スチレン交互共重合体をγ-ブチロラクトンに4wt%の比率で溶かして液晶配向剤を調製し、これをガラス基板に塗布し、180℃ホットプレートで溶剤を乾燥させることにより800nmの膜厚の塗膜を形成した基板を得た。この基板を図1に示すようにホットプレートに載せガラス転移点以上(160℃)に加熱した。この基板に対し、図1に示すように光源1から25mW/cm<sup>2</sup>の出力の波長365nmの照射光2を露光マスク3を介して照射して線幅1mmの線状露光部を生成した。この基板に対し、露光部を7の方向に移動速度50mm/minで並進移動させた。この露光工程により得た2枚の基板を半平行にセル厚18μmセルを作成し、液晶5CB（メルク社製）を注入した。この液晶セルをクリスタルローテンション法により液晶プレチルト角を測定すると0.5度のプレチルト角が発現されていることが確認された。

基板温度を変えた他は、上記工程と同様にして液晶配向膜を作成した。

測定された基板温度と液晶プレチルト角の関係を図3に示す。

#### 【0092】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、斜め照射を行わずに、液晶配向素子に必要な液晶プレチルト角を発現させることができる。本発明方法の実施には複雑な装置を必要とすることなく、大型基板でも容易に対象としうる利点がある。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法を説明するための概略説明図（側面図）である。

【図2】本発明方法を説明するための概略説明図（平面図）である。

【図3】本発明を実施して得られた基板温度のプレチルト角との関係の一例である。

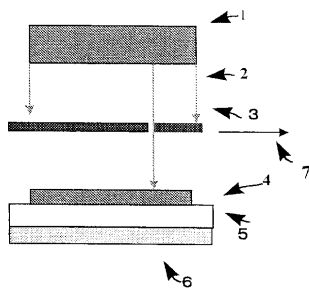
【図4】従来の斜め一括露光法を説明するための概略図（側面図）である。

【符号の簡単な説明】

- 1 光源
- 2 照射光
- 3 露光マスク
- 4 光配向塗布基板
- 5 基板
- 6 ヒーター
- 7 露光マスク移動方向

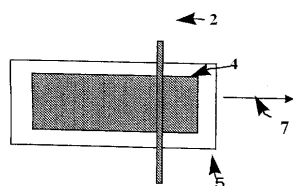
【図1】

図1



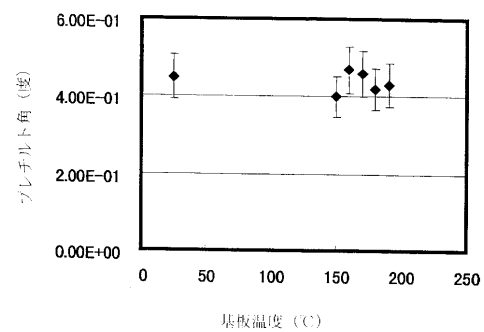
【図2】

図2



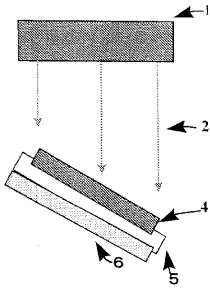
【図3】

図3



【 図 4 】

図 4



---

フロントページの続き

- (72)発明者 中田 正一  
東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内
- (72)発明者 槇田 穰  
東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内
- (72)発明者 松木 安生  
東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

審査官 福田 知喜

- (56)参考文献 特開平 0 9 - 1 3 3 9 2 3 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 2 0 2 3 3 6 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 2 2 7 8 6 7 ( J P , A )  
特開平 0 2 - 3 0 9 3 2 1 ( J P , A )  
特開平 0 6 - 0 5 1 3 1 4 ( J P , A )  
特開平 0 2 - 1 9 6 2 1 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 1 8 7 2 2 1 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 1 8 4 8 3 0 ( J P , A )  
特表 2 0 0 1 - 5 1 2 8 5 0 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
G02F 1/1337

|                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                |         |            |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 液晶取向处理方法和液晶显示元件                                                                                                                                                                                                                                                                                |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">JP4459417B2</a>                                                                                                                                                                                                                                                                    | 公开(公告)日 | 2010-04-28 |
| 申请号            | JP2000272769                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 申请日     | 2000-09-08 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 杰瑟股份有限公司                                                                                                                                                                                                                                                                                       |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | JSR株式会社<br>先进工业科学和技术研究院                                                                                                                                                                                                                                                                        |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | JSR株式会社<br>先进工业科学和技术研究院                                                                                                                                                                                                                                                                        |         |            |
| [标]发明人         | 木村雅之<br>横山浩<br>中田正一<br>榎田穰<br>松木安生                                                                                                                                                                                                                                                             |         |            |
| 发明人            | 木村 雅之<br>横山 浩<br>中田 正一<br>榎田 穰<br>松木 安生                                                                                                                                                                                                                                                        |         |            |
| IPC分类号         | G02F1/1337 C08J7/00                                                                                                                                                                                                                                                                            |         |            |
| FI分类号          | G02F1/1337.520 C08J7/00.302                                                                                                                                                                                                                                                                    |         |            |
| F-TERM分类号      | 2H090/HB08Y 2H090/HC05 2H090/KA05 2H090/KA08 2H090/LA09 2H090/MA10 2H090/MB12 2H090/MB13 2H290/AA15 2H290/AA18 2H290/BD01 2H290/BE04 2H290/BF23 2H290/BF24 2H290/BF34 2H290/BF42 2H290/BF64 2H290/BF93 2H290/DA03 4F073/AA14 4F073/AA32 4F073/BA19 4F073/BB01 4F073/BB08 4F073/CA45 4F073/HA05 |         |            |
| 代理人(译)         | 大岛正孝                                                                                                                                                                                                                                                                                           |         |            |
| 审查员(译)         | 福田 知喜                                                                                                                                                                                                                                                                                          |         |            |
| 其他公开文献         | JP2002082336A                                                                                                                                                                                                                                                                                  |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                                                                                                                                                                      |         |            |

#### 摘要(译)

要解决的问题：在液晶取向层的光学取向处理方法中，提供一种开发液晶显示元件所需的液晶预倾角的方法，即使是从垂直方向进行的光照射。解决方案：在光通过曝光掩模3等会聚成直线形状之后，用来自光源1的出射光照射在基板5上形成的光固化聚合物涂层膜4，并且该膜是通过连续扫描膜的照射位置连续固化，以形成液晶取向层。分子式中具有查尔酮结构的聚合物适合于聚合物膜。

