

(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2009-86243

(P2009-86243A)

(43) 公開日 平成21年4月23日 (2009.4.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G 0 2 F 1/1337 (2006.01)	G O 2 F 1/1337 5 2 5	2 H O 9 0
C O 8 F 20/30 (2006.01)	C O 8 F 20/30	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 19 頁)

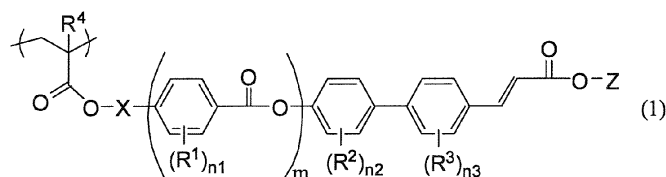
(21) 出願番号	特願2007-255234 (P2007-255234)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成19年9月28日 (2007. 9. 28)		富士フイルム株式会社
			東京都港区西麻布2丁目26番30号
		(74) 代理人	110000109
			特許業務法人特許事務所サイクス
		(72) 発明者	松海 法隆
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	森島 慎一
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	相木 康弘
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 配向膜、その製造方法及び配向膜形成用組成物、ならびにそれを有する液晶セル及び液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】新規な垂直配向膜を提供する。

【解決手段】分子中に、下記一般式 (I) で表される構造を有する高分子化合物を含有することを特徴とする配向膜である。式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、置換基を表し、 n^1 、 n^2 及び n^3 は0～4であり、それぞれが0のとき各ベンゼン環は無置換であり； R^4 は、水素原子又はメチル基を表し；Xは単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^5-$ (R^5 は水素原子又はメチル基)、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 及びアルキレン基の連結基群から選ばれる2価の連結基又は下記の連結基群から選ばれる2つ以上を組み合わせ形成される2価の連結基を表し；mは、1～3であり；ならびにZは置換もしくは無置換のアルキル基を表す。



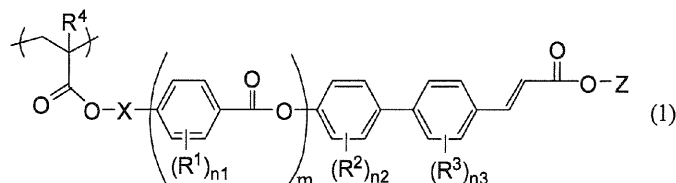
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（Ⅰ）で表される構造を分子中に有する高分子化合物を含有することを特徴とする配向膜。

【化 1】



10

（式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、置換基を表し、 n^1 、 n^2 及び n^3 は0～4であり、それぞれが0のとき各ベンゼン環は無置換であり； R^4 は、水素原子又はメチル基を表し；Xは下記の連結基群から選ばれる2価の連結基又は下記の連結基群から選ばれる2つ以上を組み合わせ形成される2価の連結基を表し；mは、1～3であり；ならびにZは置換もしくは無置換のアルキル基を表す。

（連結基群）

単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^5-$ （ R^5 は水素原子又はメチル基）、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 及びアルキレン基。）

【請求項 2】

20

垂直配向膜であることを特徴とする請求項 1 に記載の配向膜。

【請求項 3】

一对の基板間に液晶組成物を挟持する液晶セルであって、前記一对の基板の少なくとも一方の内面に、請求項 1 又は 2 に記載の配向膜を有する液晶セル。

【請求項 4】

マルチドメイン構造であることを特徴とする請求項 3 に記載の液晶セル。

【請求項 5】

請求項 3 に記載の液晶セルを有することを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 6】

V A モード液晶表示装置であることを特徴とする請求項 5 に記載の液晶表示装置。

30

【請求項 7】

請求項 1 中に記載の一般式（Ⅰ）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を少なくとも含有する配向膜形成用組成物。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の組成物を表面に塗布する工程と、その後加熱する工程とを含むことを特徴とする配向膜の製造方法。

【請求項 9】

50 ～ 240 で加熱することを特徴とする請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

請求項 7 に記載の組成物を表面に塗布する工程と、その後該組成物に、偏光又は非偏光を照射することを含むことを特徴とする配向膜の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は配向膜、特に、垂直配向膜に関する。また、本発明は、その製造に有用な方法及び組成物、ならびに該配向膜を有する液晶セル及び液晶表示装置に関する。

さらに、液晶分子を、その分子軸が基板面内の一定の方位に、かつ基板面法線に対してプレチルト角を持つように配向させることができる配向膜に関する。

【背景技術】

【0002】

50

液晶表示素子においては、従来ツイステッドネマティックモードの液晶表示素子が広く使用されていたが、近年、コントラスト比が高く、視野角依存性の小さい表示方式として、負の誘電異方性を有する液晶分子を基板に対して垂直に配向させた、垂直配向（VA）モードの液晶表示素子の開発が盛んに行われている。

この垂直配向モードの液晶表示素子を表示させるためには、液晶分子に方位角方向の配向規制力を与え、電圧印加時に液晶分子が基板面に対して平行に配向するときの方位を制御しなければならず、そのためには、電圧無印加時の液晶分子を、基板面法線に対して一定のプレチルト角を持ちながら、かつその分子軸を基板面内の一定の方位に配向させることが必要である。

【0003】

10

基板面法線に対して一定のプレチルト角を持つように配向させる配向膜に関する技術として特許文献1に記載の技術がある。この技術を用いると、液晶分子を一定角度に配向させることが可能であるが、基板面内の一定の方位への配向が不十分となる。

【0004】

これに対し、基板面法線に対して一定のプレチルト角を持ちながら、かつその分子軸を基板面内の一定の方位に配向させる技術として、特許文献1及び2に記載の技術がある。ここでは、長鎖のアルキル基及び光反応性基であるシンナモイル基を側鎖に有する垂直配向膜に斜め光照射を行い液晶分子に基板面法線に対するプレチルト角を与える方法が開示されている。

20

【特許文献1】特開平9-118717号公報

【特許文献2】特表2002-536686号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

前記特許文献に記載の配向膜は、その形成において多量の光照射を必要とし、より低照射量で形成できることが望まれていた。

本発明は、新規な配向膜、ならびにその製造に有用な方法及びその組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、該配向膜を有する液晶セル及び液晶表示装置を提供することを課題とする。

30

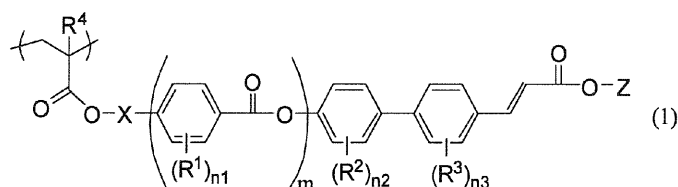
【課題を解決するための手段】

【0006】

前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

[1] 下記一般式(I)で表される構造を分子中に有する高分子化合物を含有することを特徴とする配向膜。

【化1】



40

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、置換基を表し、 n^1 、 n^2 及び n^3 は0～4であり、それぞれが0のとき各ベンゼン環は無置換であり； R^4 は、水素原子又はメチル基を表し；Xは下記の連結基群から選ばれる2価の連結基又は下記の連結基群から選ばれる2つ以上を組み合わせ形成される2価の連結基を表し；mは、1～3であり；ならびにZは置換もしくは無置換のアルキル基を表す。

(連結基群)

単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^5-$ (R^5 は水素原子又はメチル基)、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 及びアルキレン基。)

50

【 0 0 0 7 】

- [2] 垂直配向膜であることを特徴とする [1] の配向膜。
 [3] 一对の基板間に液晶組成物を挟持する液晶セルであって、前記一对の基板の少なくとも一方の内面に、[1] 又は [2] の配向膜を有する液晶セル。
 [4] マルチドメイン構造であることを特徴とする [3] の液晶セル。
 [5] [3] の液晶セルを有することを特徴とする液晶表示装置。
 [6] V A モード液晶表示装置であることを特徴とする [5] の液晶表示装置。
 [7] 前記一般式 (I) で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を少なくとも含有する配向膜形成用組成物。
 [8] [7] の組成物を表面に塗布する工程と、その後加熱する工程とを含むことを特徴とする配向膜の製造方法。
 [9] 5 0 ~ 2 4 0 で加熱することを特徴とする [8] の方法。
 [1 0] [7] の組成物を表面に塗布する工程と、その後該組成物に、偏光又は非偏光を照射することを含むことを特徴とする配向膜の製造方法。

10

【 発明の効果 】

【 0 0 0 8 】

本発明によれば、新規な配向膜、ならびにその製造方法及びその製造に有用な配向膜形成用材料を提供することができる。

また、本発明によれば、該配向膜を有する液晶セル及び液晶表示装置を提供することができる。

20

【 発明の実施の形態 】

【 0 0 0 9 】

以下、本発明について詳細に説明する。

尚、本願明細書において「 ~ 」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

また、本願明細書において、重合体には、1種類のモノマーからなる重合体のほか、2種類以上のモノマーからなるいわゆる共重合体も含む趣旨である。また、本明細書において、アルキル基等の「基」は、特に述べない限り、置換基を有していてもよいし、置換基を有していなくてもよい。よって、例えば、「炭素数 A ~ B のアルキル基」という場合、該アルキル基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。また、置換基を有する場合は、該置換基中の炭素の数も、炭素数 A 及び B に含まれると解釈する。

30

【 0 0 1 0 】

[配向膜]

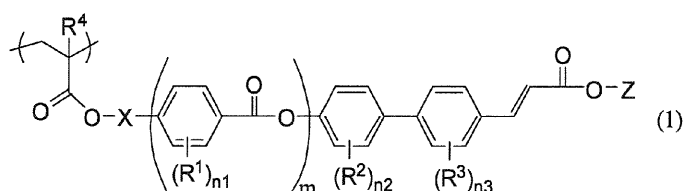
本発明は、下記一般式 (I) で表される構造を分子中に有する高分子化合物を含有することを特徴とする配向膜に関する。前記高分子化合物は、液晶分子を垂直配向させる垂直配向膜用の形成材料として有用である。特に、基板上に塗布された後、加熱されることによって、垂直配向能がさらに向上する。また、基板上に塗布された後、光照射を所定の方角から行うことで、液晶分子を、その分子軸が基板面内の一定の方位に、かつ基板面法線に対して所定のプレチルト角を持つように配向させることができるので、V A モード用液晶セルの垂直配向膜として有用であり、特にマルチドメイン構造の V A モード液晶セルの垂直配向膜として有用である。

40

以下、本発明の配向膜の形成に用いられる前記高分子化合物について詳細に説明する。

【 0 0 1 1 】

【 化 2 】



50

【 0 0 1 2 】

式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、置換基を表し、 n^1 、 n^2 及び n^3 は0～4であり、それぞれが0のとき各ベンゼン環は無置換であり； R^4 は、水素原子又はメチル基を表し；Xは下記の連結基群から選ばれる2価の連結基又は下記の連結基群から選ばれる2つ以上を組み合わせ形成される2価の連結基を表し；mは、1～3であり；ならびにZは置換もしくは無置換のアルキル基を表す。

(連結基群)

単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^5-$ (R^5 は水素原子又はメチル基)、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 及びアルキレン基。

【 0 0 1 3 】

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

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

【 0 0 1 4 】

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

【 0 0 1 5 】

10

20

30

40

50

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

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

【0016】

R^1 、 R^2 及び R^3 で表される置換基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、又はハロゲン原子であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子であり、よりさらに好ましくは、アルキル基（メチル基）、アルコキシ基（メトキシ基）、又はハロゲン原子（F、Cl）である。

【0017】

n_1 、 n_2 及び n_3 は好ましくは 0 ~ 2 であり、さらに好ましくは 0 又は 1 である。

即ち、 R^1 、 R^2 及び R^3 が存在しない（ n_1 、 n_2 又は n_3 は 0）か、又は R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれ存在する場合は、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子であるのが好ましい。

【0018】

R^4 は、水素原子又はメチル基である。

【0019】

Xとしては、単結合、-O-、-CO-、-NR⁵-、アルキレン基を含むことが好ましく、-O-、-CO-、-NR⁵-、アルキレン基を含んでいることが特に好ましく、-O-、-CO-、アルキレン基を含んでいることが最も好ましい。Xがアルキレン基を含む場合、アルキレン基の炭素数は好ましくは 1 ~ 10、より好ましくは 1 ~ 8、特に好ましくは 2 ~ 8 である。

【0020】

Zは置換もしくは無置換のアルキル基を表す。アルキル基は、炭素数 1 ~ 20 個であり、1 ~ 15 個が好ましく、1 ~ 10 が特に好ましい。アルキル基は、上記炭素数の範囲で、分岐であってもよい。また、アルキル基は置換基を含んでいてもよく、該置換基の例に

10

20

30

40

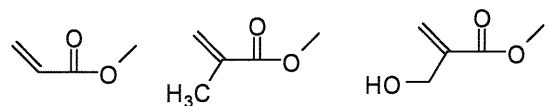
50

は、 R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれ表す置換基の例が含まれる。また、該置換基は重合性基を含んでいてもよく、Zは無置換のアルキル基か、又は重合性基を含む置換基で置換されたアルキル基であるのが好ましい。

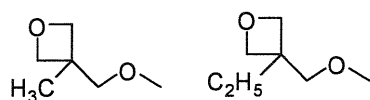
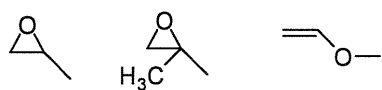
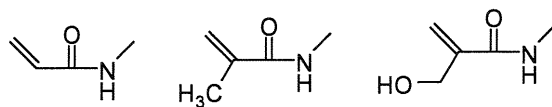
重合性基としては特に限定されないが付加重合反応又は縮合重合反応が可能な重合性基であることが好ましい。重合性基の例は、

【0021】

【化3】

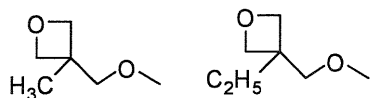
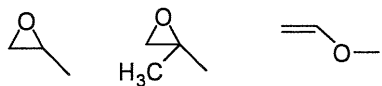
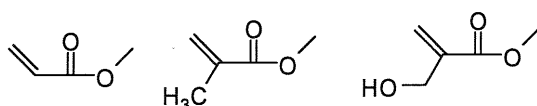


10



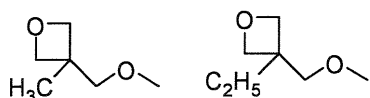
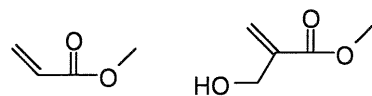
20

であり、



30

が好ましく、



40

であることが特に好ましい。

【0022】

mは1～3であり、好ましくは1～2である。

【0023】

前記一般式(1)で表される構造を分子内に有する高分子化合物の一例は、前記一般式(1)で表される繰り返し単位を少なくとも1種含む高分子化合物である。一般式(1)で表される繰り返し単位構造を1種含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。また、一般式(1)で表される繰り返し単位構造を分子内に有する高分子化合物は、上記繰り返し単位以外のほかの繰り返し単位を1種又は2種以上有していてもよい。また、本明細書では、前記一般式(1)中に重合性基を有する(例えば、Z中に重合性基を含む)

50

場合は、該重合性基が重合して、架橋された高分子も、前記一般式(1)で表される構造を分子内に有する高分子化合物である。

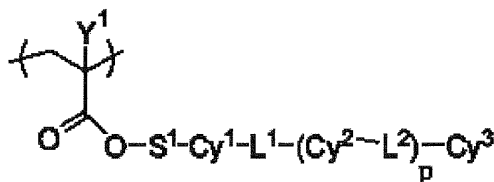
【0024】

上記式(1)の繰り返し単位以外の繰り返し単位については、特に制限されないが、通常のラジカル重合反応可能なモノマーから誘導される繰り返し単位が好ましく、特に好ましくは、下記一般式(2)で表される繰り返し単位である。

【0025】

【化4】

一般式(2)



10

【0026】

式中、 Y^1 は水素原子又はメチル基を表し、 S^1 は、一般式(1)のXと同義であり、好ましい範囲も同一である。 L^1 及び L^2 は、それぞれ、単結合又は二価の連結基を表し、 Cy^1 、 Cy^2 及び Cy^3 は、それぞれ、二価の環状基を表し、 p は0～5の整数を表す。 p が2以上の場合、2つ以上の $\text{---} \text{Cy}^1 \text{---} \text{L}^2 \text{---}$ は同じであっても異なってもよい。

20

【0027】

L^1 又は L^2 は、好ましくは、それぞれ、 $\text{---} \text{O} \text{---}$ 、 $\text{---} \text{S} \text{---}$ 、 $\text{---} \text{CO} \text{---}$ 、 $\text{---} \text{NR}^7 \text{---}$ 、 $\text{---} \equiv \text{---}$ 及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基、又は、単結合である。 $\text{---} \text{O} \text{---}$ 、 $\text{---} \text{CO} \text{---}$ 、 $\text{---} \equiv \text{---}$ が特に好ましい。上記 R^7 は、水素原子又はメチル基である。

【0028】

p は、 p は0～5であり、0～3であることが好ましい。

【0029】

Cy^1 、 Cy^2 及び Cy^3 は、それぞれ独立に二価の環状基である。環状基に含まれる環は、5員環、6員環又は7員環であることが好ましく、5員環又は6員環であることがより好ましく、6員環であることがさらに好ましい。環状基に含まれる環は、単環でも縮合環でもよく、単環が好ましい。環状基に含まれる環は、芳香族環、脂肪族環及び複素環のいずれでもよい。芳香族環の例には、ベンゼン環及びナフタレン環が含まれる。脂肪族環の例には、シクロヘキサン環が含まれる。複素環の例には、ピリジン環及びピリミジン環が含まれる。ベンゼン環を有する環状基としては、1,4-フェニレン基が好ましい。ナフタレン環を有する環状基としては、ナフタレン-1,5-ジイル基及びナフタレン-2,6-ジイル基が好ましい。シクロヘキサン環を有する環状基としては1,4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。ピリジン環を有する環状基としてはピリジン-2,5-ジイル基が好ましい。ピリミジン環を有する環状基としては、ピリミジン-2,5-ジイル基が好ましい。

30

40

環状基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～15のアルキル基、重合性基で置換された炭素数1～15のアルキル基、炭素数1～15のアルコキシ基、重合性基で置換された炭素数1～15のアルコキシ基、炭素数1～15のアルキルチオ基、重合性基で置換された炭素数1～15のアルキルチオ基、炭素数2～15のアシルオキシ基、重合性基で置換された炭素数2～15のアシルオキシ基、炭素数2～15のアルコキシカルボニル基、重合性基で置換された炭素数2～15のアルコキシカルボニル基、炭素数が2～15のアシルアミノ基、重合性基で置換された炭素数2～15のアシルアミノ基が含まれる。重合性基で置換された炭素数1～15アルコキシ基、重合性基で置換された炭素数2～15のアシルオキシ基、重合性基で置換された炭素数2～15のアルコキシカルボニル基が好ましい。重合性基としては、一般

50

式(1)中、Zに含まれる重合性基と同義であり、好ましい範囲も同一である。

【0030】

前記一般式(1)及び前記一般式(2)でそれぞれ表される繰り返し単位の比率は、各繰り返し単位のモル百分率比が、100/0～5/95であるのが好ましく、90/10～10/90であるのがより好ましく、85/15～15/85であるのが特に好ましい。

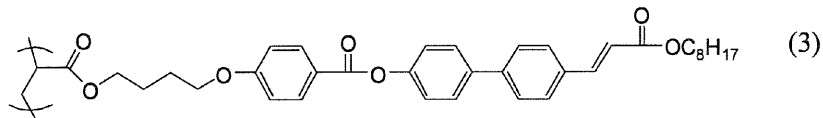
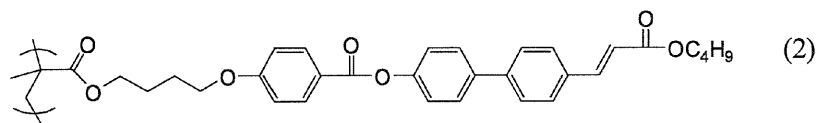
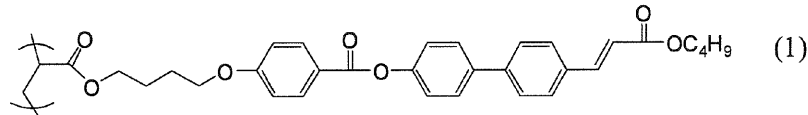
【0031】

以下に、本発明の配向膜の作製に用いられる高分子化合物の例を示すが、これらに限定されるものではない。

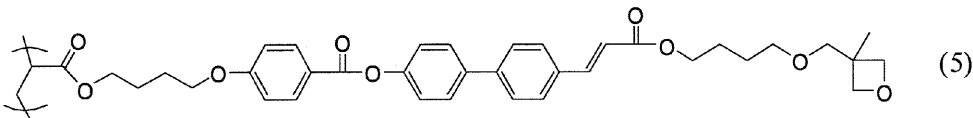
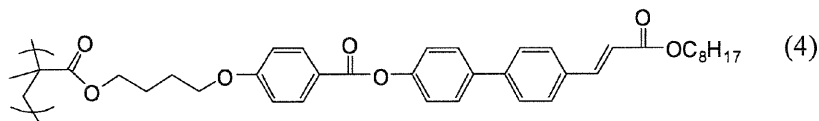
【0032】

10

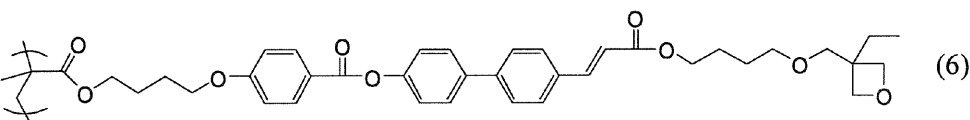
【化5】



20

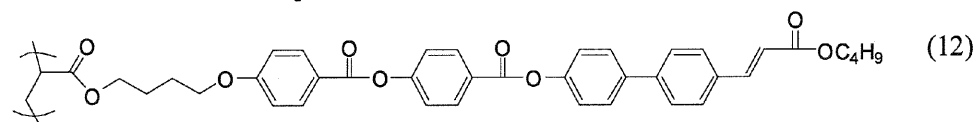
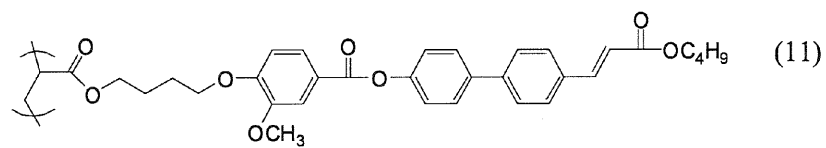
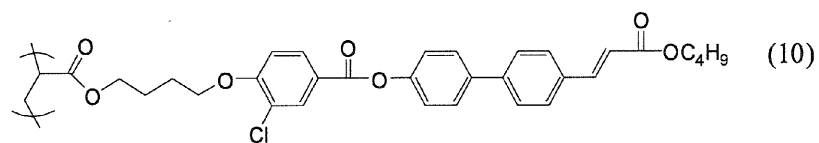
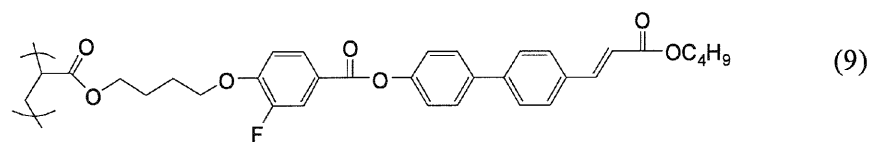
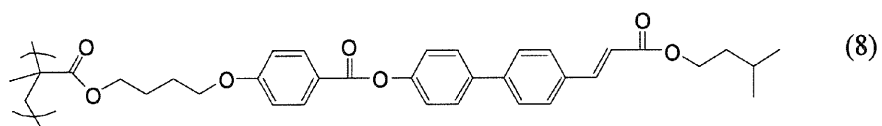
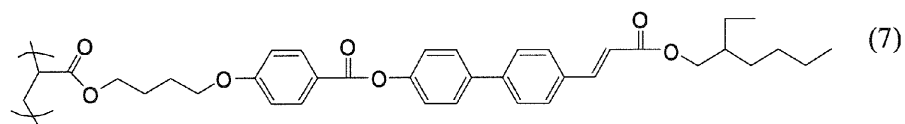


30



【0033】

【化 6】

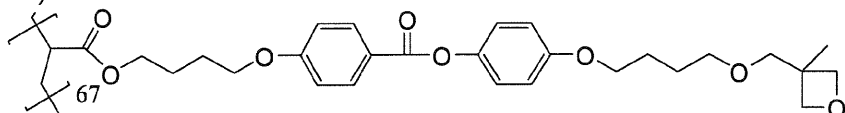
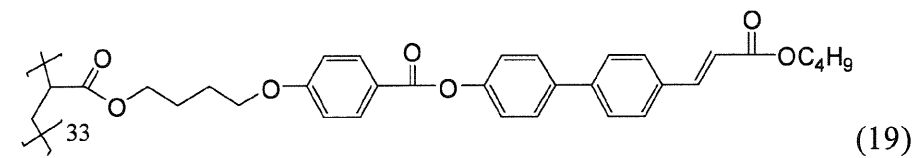
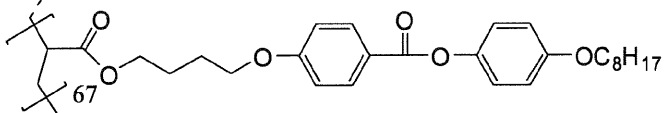
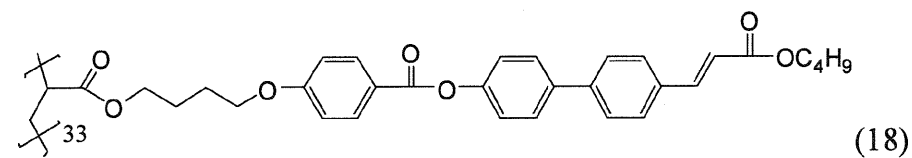
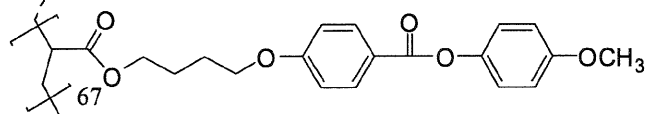
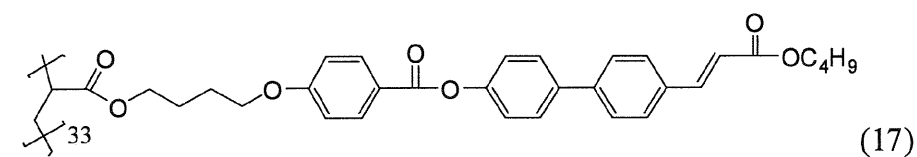
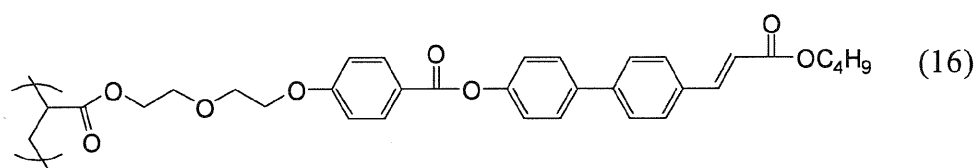
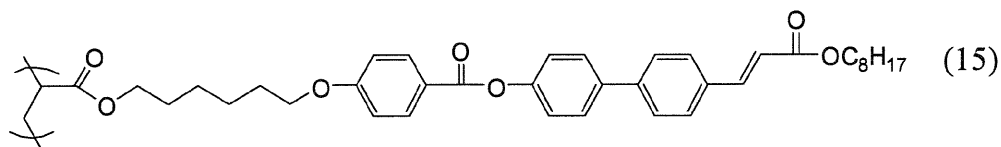
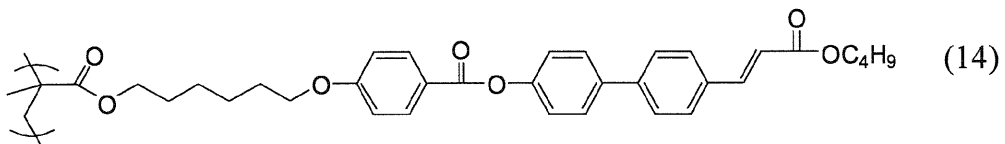
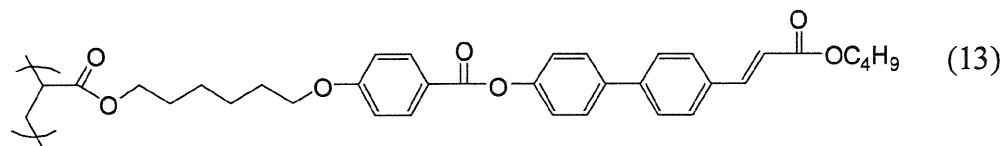


10

20

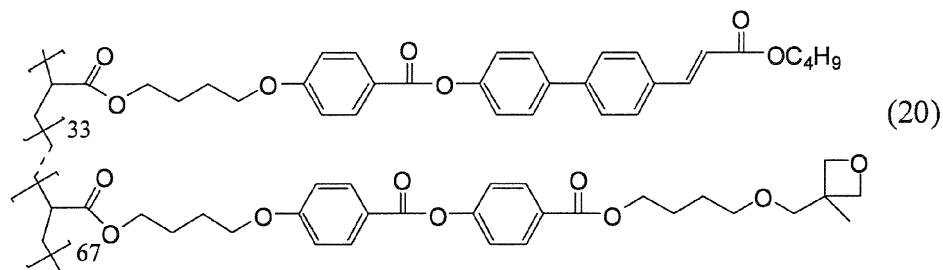
【 0 0 3 4 】

【化 7】

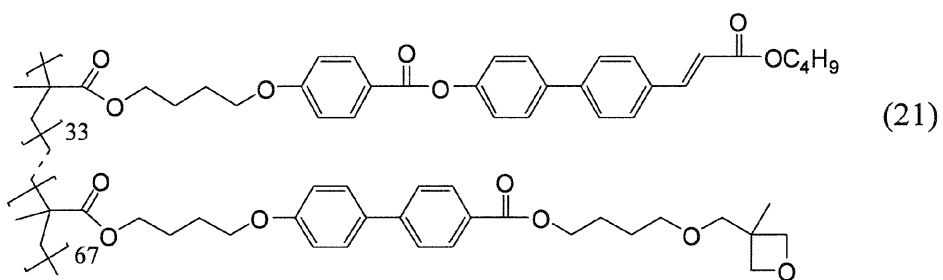


【 0 0 3 5 】

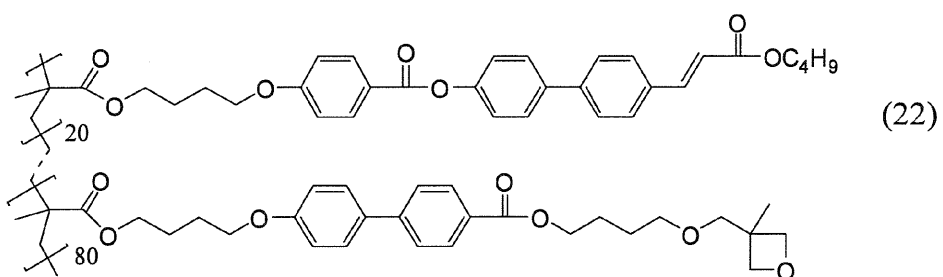
【化 8】



10

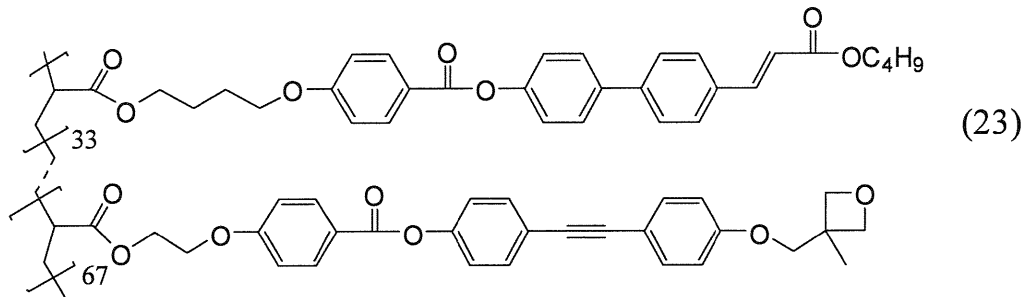


20

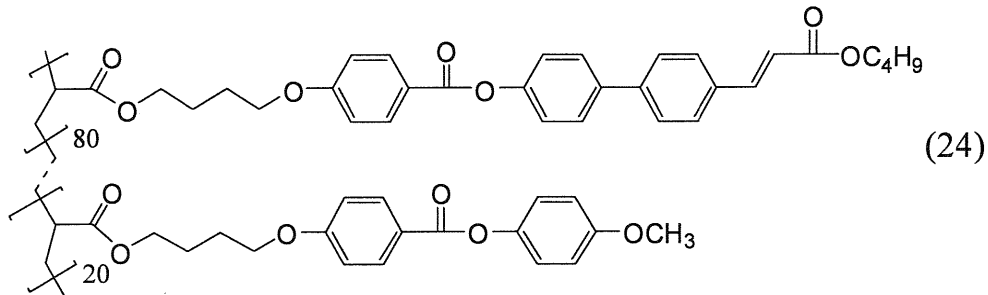


【 0 0 3 6 】

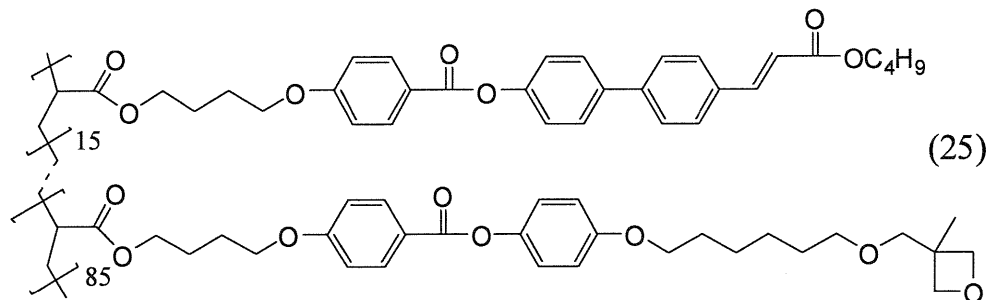
【化 9】



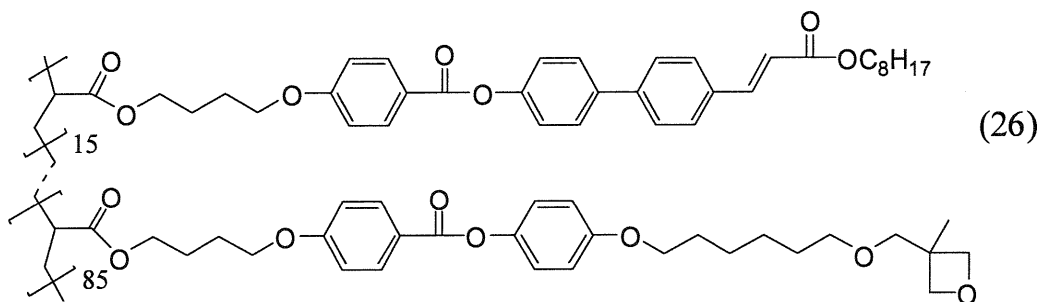
10



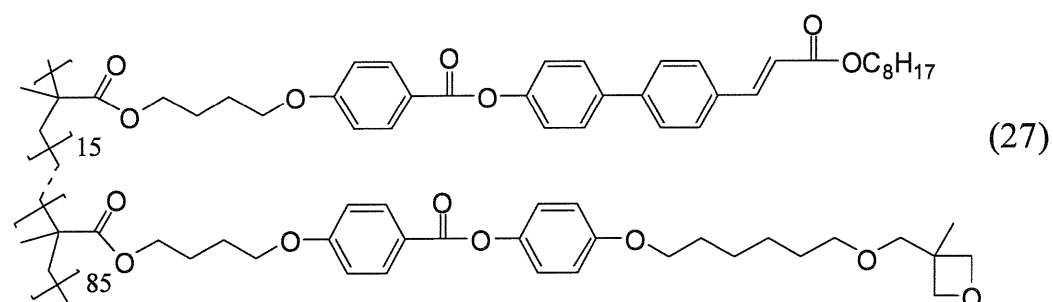
20



30



40



【 0 0 3 7 】

本発明の配向膜の形成に用いる前記高分子の分子量については特に制限はないが、一般的に高分子として認識される分子量 10000 以上の範囲であるのは勿論のこと、分子量が 1000 以上 10000 未満の準高分子として認識される範囲、及び重合度が 2 ~ 20 程度のオリゴマーとして認識される範囲も含むものとする（岩波理化学辞典、第 3 版増補

50

版、玉虫文一ら編集、449頁、岩波書店、1982)。即ち、本明細書で「高分子」及び「重合体」というときは、分子量が1000以上で、かつ重合度が20以上であるものを意味するものとする。前記重合体は、質量平均分子量は1,000~1,000,000であることが好ましく、1,000~500,000であることが特に好ましく、5,000~100,000であることがよりさらに好ましい。上記質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて、ポリスチレン(PS)換算の値として測定できる。

【0038】

本発明の配向膜は、前記一般式(1)で表される構造を分子内に有する高分子化合物のみからなっているもよいし、それ以外の材料を、本発明の効果を損なわない範囲で含んでいるもよい。前記配向膜中、前記一般式(1)で表される構造を分子内に有する高分子化合物の含有量は、20~100質量%であるのが好ましく、30~100質量%であるのがより好ましい。

10

【0039】

本発明の配向膜形成用の組成物中には、前記高分子化合物とともに、前記一般式(1)又は前記一般式(2)を誘導するモノマーを含有しているもよい。本態様では、上記高分子化合物とモノマーの比率は、質量比で、10:90~100:0であるのが好ましく、20:80~100:0であるのがより好ましく、20:80~99.9:0.1であるのが特に好ましい。

【0040】

本発明の配向膜は、前記高分子化合物と、所望により他の添加剤を含む組成物を、基板表面に塗布することで形成することができる。前記組成物は、塗布液として調製してもよく、前記塗布液中、固形分量が、0.1~10質量%となることが好ましく、1~8質量%となることが特に好ましい。塗布液は、必要に応じて過工程を加えてもよい。塗布方法としては、例えばスピンコーティング、ダイコーティング、グラビアコーティング又は、フレキソ印刷、インクジェットなどの印刷法などが挙げられる。使用する溶媒は、前記高分子化合物を溶解できるものならば特に限定はないが、上記の方法で塗布するためには、比較的室温での蒸気圧が低く、高沸点の溶媒が扱いやすい。例えば、1,1,2-トリクロロエタン、N-メチルピロリドン、ブトキシエタノール、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール、2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、フェノキシエタノール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどがあげられる。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

20

30

【0041】

前記配向膜形成用組成物を基板表面に塗布した後、形成された塗膜を加熱すると、液晶分子に対する垂直配向制御能がさらに向上するので好ましい。加熱温度は、50~240℃が好ましく、80~200℃がより好ましい。加熱時間は特に制限されず、一般的には、10秒~10分間加熱するのが好ましい。

【0042】

また、前記膜に対して、光照射を行うと、光照射の法線方向に対する入射角に応じて、液晶分子を、その分子軸が基板面内の一定の方位に、かつ基板面法線に対してプレチルト角を持つように配向させることができる。光照射された配向膜は、垂直配向膜として機能するとともに、液晶分子が垂直配向状態から基板面方向に傾斜する際に、所定の方位に傾斜するようにコントロールすることができ、いわゆるマルチドメイン構造の液晶セルの垂直配向膜として有用である。

40

【0043】

照射する光は、直線偏光であっても非偏光であってもよい。照射する光は、350nmから400nmの近紫外線が特に好ましい。光源としては例えば、キセノンランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、KrFやArFなどによる紫外線レーザーなどが挙げられる。このような光源から得た紫外光や可視光は干渉フィルタや

50

色フィルタなどを用いて、照射する波長範囲を制限してもよい。また、これらの光源からの光に、偏光フィルタや偏光プリズムを用いることで直線偏光が得られる。照射エネルギーは、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であり、 $20\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることがより好ましい。照度は $5 \sim 1000\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $10 \sim 500\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることがより好ましい。光を、膜面の法線方向に対して所定の極角 θ ($0^\circ < \theta < 90^\circ$ であり、好ましくは $10^\circ < \theta < 70^\circ$ 、より好ましくは $20^\circ < \theta < 60^\circ$ 、さらに好ましくは $20^\circ < \theta < 50^\circ$)の方向から照射するのが好ましい。光照射の方向の方位角は、例えば、所望のマルチドメイン構造に応じて決定することができる。斜め方向からの偏光照射では、偏光方向の軸と基板法線方向の軸が同一平面上になるように照射するのが好ましい。また、光照射により与えられた基板面法線に対する液晶分子のプレチルト角は、垂直配向膜としての機能を失わないためには、基板法線方向に対して、 $0.1 \sim 10^\circ$ 程度であり、 $0.1 \sim 5^\circ$ 程度であるのが好ましく、 $0.1 \sim 3^\circ$ 程度であるのがより好ましい。

なお、液晶分子のプレチルト角は、結晶回転法による測定その他、面内レタデーションを数点計測することによるパラメーターのフィッティングによっても求めることができる。前者の場合は、PAS-301型（東洋テクニカ（株）製）などを使用することができる。後者の場合には、エリブソメータM-150（日本分光（株）製）またはKOBRA 21 ADH（王子計測機器（株）製）などを使用することができる。

【0044】

前記配向膜用組成物中の成分が有する重合性基を重合させ、硬化させると、光、熱などに対する耐久性を向上させることができる。重合方法として、配向膜用組成物中に重合開始剤を含有させておき重合させる方法と、液晶配向機能を付与した配向膜に重合開始剤の溶液を塗布し、重合させる方法などが挙げられる。液晶配向機能を付与した配向膜に重合開始剤の溶液を塗布し重合させる方法において、重合開始剤を溶解させる溶媒は特に限定されないが、前記液晶配向機能を付与した膜を溶解しない溶媒が採用される。具体的には、例えば酢酸エチル等のエステル類系溶剤、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン系溶媒、又はメタノール、エタノール等のアルコール系溶媒、アクリロニトリル等のニトリル溶媒及びこれらの混合溶剤等が挙げられる。メタノール、エタノール等のアルコール系溶媒、アクリロニトリル等のニトリル溶媒が特に好ましい。また、必要に応じて必要な添加剤を加えてもよい。用いる溶液の固形分量は、 $0.1 \sim 35$ 質量%であることが好ましく、 $0.5 \sim 25$ 質量%であることがさらに好ましい。用いる溶液は必要に応じて、ろ過工程を加えてもよい。塗布方式としては、公知の方法、例えば、カーテンコーティング法、押し出しコーティング法、ロールコーティング法、スピンコーティング法、ディップコーティング法、パーコーティング法、スプレーコーティング法、スライドコーティング法、インクジェット法、印刷コーティング法等が採用される。

【0045】

重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤やカチオン重合開始剤があり、それぞれ、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれる。ラジカル重合における熱重合開始剤の例には、アゾビスイソブチロニトリルなどが挙げられる。光重合開始剤の例には、 α -カルボニル化合物（米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許2448828号明細書記載）、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許3549367号明細書記載）、アクリジン及びフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号明細書記載）及びオキサジアゾール化合物（米国特許4212970号明細書記載）等が挙げられる。また、カチオン重合における熱重合開始剤の例には、ベンジルスルホニウム塩系化合物などが挙げられる。光重合開始剤の例には、有機スルフォニウム塩系、ヨードニウム塩系、フォスフォニウム塩系等を例

示することができる。これら化合物の対イオンとしては、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 等が挙げられる。重合開始剤の添加量は、前記一般式(1)の構造を含む高分子化合物に対して、0.1~10質量%であるのが好ましく、0.1~8質量%であることがより好ましく、0.1~7質量%であることがさらに好ましい。

【0046】

重合を進行させて硬化させるための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 10\text{ J}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $50\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 5\text{ J}/\text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。照度は $10 \sim 1000\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $20 \sim 500\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることがより好ましく、 $25 \sim 350\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。照射波長としては $250 \sim 450\text{ nm}$ にピークを有することが好ましく、 $300 \sim 410\text{ nm}$ にピークを有することがさらに好ましい。重合反応を促進するため、窒素雰囲気下あるいは加熱条件下で光照射を実施してもよい。また、重合に関しては、重合開始剤を添加せず、加熱重合を行ってもよく、加熱温度は、 $50 \sim 240$ であり、 $80 \sim 200$ が好ましく、 $80 \sim 190$ であることがさらに好ましい。

【0047】

前記配向膜の膜厚は、 $10 \sim 1000\text{ nm}$ であるのが好ましく、 $10 \sim 300\text{ nm}$ であるのがより好ましく、 $10 \sim 200\text{ nm}$ であるのがさらに好ましい。

【0048】

[液晶セル及び液晶表示装置]

本発明は、一对の基板間に液晶組成物を挟持する液晶セルであって、前記一对の基板の少なくとも一方の内面に、本発明の配向膜を有する液晶セル；及び該液晶セルを有する液晶表示装置に関する。本発明の配向膜は、液晶分子を垂直配向させる垂直配向膜として有用なので、VAモード液晶表示装置の態様に適する。また、上記した通り、斜め方向からの光照射によって、液晶分子が基板面方向に傾斜する際の方位角、及び液晶分子の膜面法線方向に対するプレチルト角を所望の範囲とすることができ、特にマルチドメイン構造の液晶セルに用いるのに適する。

【0049】

前記基板の材料は、有機材料及び無機材料のいずれも用いることができる。より具体的には、ガラス、シリコンなどの無機材料；及びポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、トリアセチルセルロースなどの有機材料が挙げられる。これらの基板には、ITO、Cr、Alなどの電極層が設けられていてもよい。さらに、カラーフィルタ層なども形成されていてもよい。

【実施例】

【0050】

以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0051】

(実施例1：配向膜1-1、2-1及び3-1の作製)

下記表1に示す通り、例示化合物(1)、(17)及び(23)をそれぞれ1, 1, 2-トリクロロエタンに溶解して、塗布液1-1、2-1及び3-1を調製した。各塗布液を、スピンコート法(3500 rpm 、20秒)によりガラス基板上に塗布した後、 130 で5分間加熱し、配向膜1-1、2-1及び3-1を作製した。

【0052】

(実施例2：液晶セル1-1、2-1及び3-1の作製)

実施例1で得られた配向膜1-1付き基板の外縁部に直径 $4\text{ }\mu\text{m}$ のギャップ剤を含んだ接着剤を液晶注入口が残るように塗布し、もう一枚の $4\text{ }\mu\text{m}$ のギャップ剤を散布した配向膜付基板を、配向膜面がセルの内側になるように重ね合わせて、次いで、液晶注入口より

10

20

30

40

50

メルク社製の誘電率異方性が負の液晶組成物「MLC-6609」を注入し、接着剤で液晶注入口を封止し、液晶セル1-1を得た。使用する配向膜を2-1及び3-1にそれぞれ代えた以外は、液晶セル1-1の作製と同様にして、液晶セル2-1及び3-1をそれぞれ作製した。

液晶セル1-1、2-1及び3-1のいずれも、交差偏光子間に配置して観察すると、セルのすべての方位角度で暗くなり、すなわち、該液晶セル中の液晶組成物は、垂直配向していることが分かった。

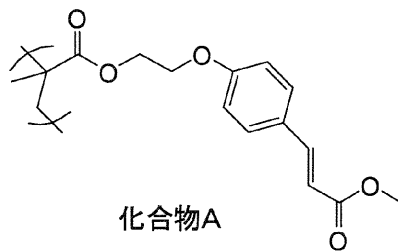
【0053】

(比較例1)

下記表1に示す通り、例示化合物の代わりに、特開平9-118717号公報に記載の下記化合物Aを使用して塗布液を調製し、実施例1及び2と同様にして、液晶セル4を作製した。しかし、セル4中の液晶組成物は、垂直配向していなかった。

【0054】

【化10】



【0055】

【表1】

	塗布液	例示化合物	配向膜1	液晶性組成物の状態
実施例	1-1	(1)	配向膜1-1	垂直配向
	2-1	(17)	配向膜2-1	垂直配向
	3-1	(23)	配向膜3-1	垂直配向
比較例		化合物A	化合物Aを用いた配向膜	垂直配向せず

【0056】

(実施例3：配向膜1-2、2-2及び3-2の作製)

表1の各塗布液をスピンコート法(3500rpm、20秒)によりガラス基板上に塗布した後、130℃で5分間加熱した。続いて、塗布膜の膜面法線方向に対して、60°の入射角で波長365nmの偏光紫外線を500mJ/cm²の照射エネルギーで照射し、配向膜1-2、2-2及び3-2をそれぞれ作製した。

【0057】

(実施例4：液晶セル1-2、2-2及び3-2の作製)

実施例3で得られた配向膜1-2付き基板の外縁部に直径4μmのギャップ剤を含んだ接着剤を液晶注入口が残るように塗布し、もう一枚の4μmのギャップ剤を散布した配向膜付基板を、配向膜面がセルの内側になり、かつ照射した斜め偏光の照射方向が平行となるように重ね合わせて、次いで、液晶注入口よりメルク社製の誘電率異方性が負の液晶組成物「MLC-6609」を注入し、接着剤で液晶注入口を封止し、液晶セル1-2を得た。使用する配向膜を2-2及び3-2にそれぞれ代えた以外は、液晶セル1-2の作製と同様にして、液晶セル2-2及び3-2をそれぞれ作製した。

結晶回転法を用い、それぞれのセル内の液晶組成物のプレチルト角測定を行った結果、基板法線方向に対し、いずれも3度だけ傾いていることが分かった。

【 0 0 5 8 】

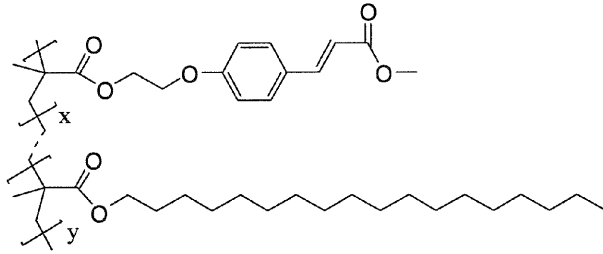
(比較例 2)

表 1 の例示化合物の代わりに、特表 2 0 0 2 - 5 3 6 6 8 6 号公報記載の下記化合物 B を使用し、実施例 4 で得られたセルと同様に液晶組成物の基板法線方向に対するプレチルト角が 3 度の液晶セルを作製した。

配向膜の形成には、7 0 0 m J / c m²以上の照射量で光照射する必要があった。

【 0 0 5 9 】

【 化 1 1 】



化合物B (x:y=9:1)

10

【 0 0 6 0 】

【 表 2 】

	塗布液	例示化合物	配向膜 2	光照射エネルギー
実施例	1-1	(1)	配向膜 1-2	500 mJ/cm ²
	2-1	(17)	配向膜 2-2	500 mJ/cm ²
	3-1	(23)	配向膜 3-2	500 mJ/cm ²
比較例		化合物B	化合物Bを用いた 配向膜	700 mJ/cm ²

20

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H090 HB08Y HC06 HC13 HC15 HD14 MA01 MB08 MB12
4J100 AL08Q AL91P BA02P BA02Q BA05P BA05Q BA15P BA15Q BB01P BB07P
BC43P BC43Q BC53P BC53Q CA01 CA04 DA66 JA39

专利名称(译)	取向膜，其制造方法，取向膜形成用组合物，液晶单元和具有该取向膜的液晶显示装置		
公开(公告)号	JP2009086243A	公开(公告)日	2009-04-23
申请号	JP2007255234	申请日	2007-09-28
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	松海法隆 森崑慎一 相木康弘		
发明人	松海 法隆 森崑 慎一 相木 康弘		
IPC分类号	G02F1/1337 C08F20/30		
FI分类号	G02F1/1337.525 C08F20/30 G02F1/1337.520		
F-TERM分类号	2H090/HB08Y 2H090/HC06 2H090/HC13 2H090/HC15 2H090/HD14 2H090/MA01 2H090/MB08 2H090/MB12 4J100/AL08Q 4J100/AL91P 4J100/BA02P 4J100/BA02Q 4J100/BA05P 4J100/BA05Q 4J100/BA15P 4J100/BA15Q 4J100/BB01P 4J100/BB07P 4J100/BC43P 4J100/BC43Q 4J100/BC53P 4J100/BC53Q 4J100/CA01 4J100/CA04 4J100/DA66 4J100/JA39 2H290/AA35 2H290/BA52 2H290/BD01 2H290/BF24 2H290/BF25 2H290/DA01 2H290/DA03		
其他公开文献	JP4918447B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供新的垂直取向层，可用于制造该垂直取向层的方法和组合物，以及具有取向层的液晶单元和液晶显示装置。解决方案：取向层的特征在于它包含分子中具有通式 (I) 表示的结构的聚合物化合物。在式中，R₁，R₂和R₃分别独立地代表取代基，n₁，n₂，n₃为0-4，当它们各自为0时，相应的苯环未被取代，R₄代表氢X表示选自包含单键的连接基团的二价连接基团-O-，-CO-，-NR-（R₁是氢原子或甲基），-S-，-SO₂-，和亚烷基，或通过组合两个或多个选自一族的连接基团形成的二价连接基团。连接基团，m为1-3，Z表示取代或未取代的烷基。Z

