

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6187473号  
(P6187473)

(45) 発行日 平成29年8月30日(2017.8.30)

(24) 登録日 平成29年8月10日(2017.8.10)

(51) Int.Cl.		F I	
GO2F	1/1337 (2006.01)	GO2F	1/1337 525
GO2F	1/13 (2006.01)	GO2F	1/13 500
CO8G	73/10 (2006.01)	CO8G	73/10
CO9K	19/12 (2006.01)	CO9K	19/12
CO9K	19/32 (2006.01)	CO9K	19/32

請求項の数 16 (全 114 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-544566 (P2014-544566)  
 (86) (22) 出願日 平成25年10月31日(2013.10.31)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/079482  
 (87) 国際公開番号 W02014/069550  
 (87) 国際公開日 平成26年5月8日(2014.5.8)  
 審査請求日 平成28年4月13日(2016.4.13)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-241048 (P2012-241048)  
 (32) 優先日 平成24年10月31日(2012.10.31)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2013-14249 (P2013-14249)  
 (32) 優先日 平成25年1月29日(2013.1.29)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 311002067  
 JNC株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
 (73) 特許権者 596032100  
 JNC石油化学株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
 (72) 発明者 片野 裕子  
 日本国千葉県市原市五井海岸5番地の1 J  
 NC石油化学株式会社 市原研究所内  
 (72) 発明者 平野 幸夫  
 日本国千葉県市原市五井海岸5番地の1 J  
 NC石油化学株式会社 市原研究所内  
 (72) 発明者 伊澤 啓介  
 日本国千葉県市原市五井海岸5番地の1 J  
 NC石油化学株式会社 市原研究所内  
 最終頁に続く

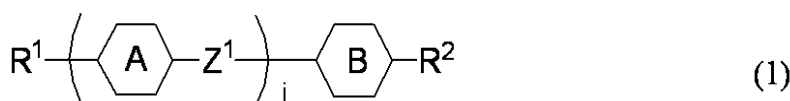
(54) 【発明の名称】 液晶表示素子およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

対向配置されている一对の基板と、  
 前記一对の基板それぞれの対向している面の一方または両方に形成されている電極群と、  
 前記電極群に接続された複数のアクティブ素子と、  
 前記一对の基板それぞれの対向している面に形成された液晶配向膜と、  
 前記一对の基板間に形成された液晶層とを有し；  
 前記液晶配向膜は、主鎖に光異性化構造を有するポリアミック酸またはその誘導体から得られる塗膜またはこの塗膜を焼成する工程を経て得られる膜に、直線に偏光した光を照射して配向制御能を付与する工程を経て作製され；そして、  
 前記液晶層は、第一成分として下記式(1)で表される液晶化合物の群から選択される少なくとも一つの液晶化合物を含有する、負の誘電率異方性を有する液晶組成物である、  
 液晶表示素子；

【化1】



ここで、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は独立して、炭素数 1 ~ 12 のアルキル、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ、炭素数 2 ~ 12 のアルケニル、または任意の水素がフッ素で置き換えられた炭素

数 2 ~ 12 のアルケニルであり；

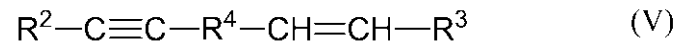
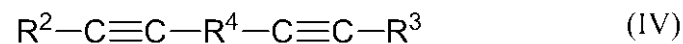
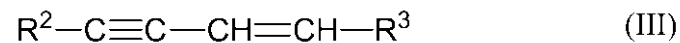
環 A および環 B は独立して、1, 4 - シクロヘキシレン、テトラヒドロピラン - 2, 5 - ジイル、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 3 - クロロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 6 - メチル - 1, 4 - フェニレン、2, 6 - ナフタレンジイル、または 7, 8 - ジフルオロクロマン - 2, 6 - ジイルであり、環 A および環 B の少なくとも 1 つは 2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 3 - クロロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 6 - メチル - 1, 4 - フェニレン、または 7, 8 - ジフルオロクロマン - 2, 6 - ジイルであり；

Z<sup>1</sup> は独立して、単結合、- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> -、- CH<sub>2</sub>O -、- COO -、または - CF<sub>2</sub>O - であり；

j は 1、2、または 3 であり；

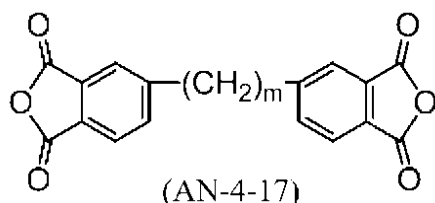
光異性化構造を有するポリアミック酸またはその誘導体が、下記式 (I) ~ (VII) から選択される光異性化構造を有するテトラカルボン酸二無水物またはジアミンの少なくとも 1 つ、および下記式 (AN - 4 - 17) で表されるテトラカルボン酸二無水物を含む原料からの反応生成物であり；

【化 2】



式 (I) ~ (VII) において、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は独立して - NH<sub>2</sub> または - CO - O - CO - を有する 1 価の有機基であり、R<sup>4</sup> は芳香環を有する 2 価の有機基であり；そして

【化 3】



式 (AN - 4 - 17) において、m は 2 ~ 12 の整数である。

【請求項 2】

液晶層に印加する電界が、基板面に対して平行な成分をもっていることを特徴とする、請求項 1 に記載の液晶表示素子。

【請求項 3】

光異性化構造を有するテトラカルボン酸二無水物が、下記式 (PAN - 1) および (PAN - 2) から選択される少なくとも 1 つである、請求項 1 に記載の液晶表示素子。

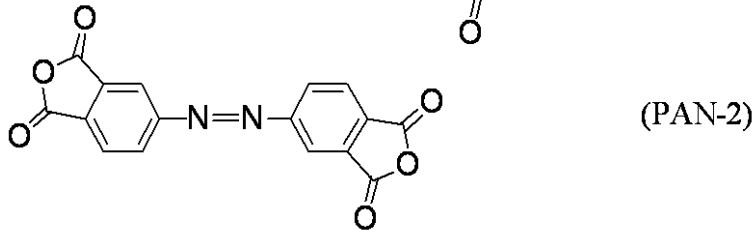
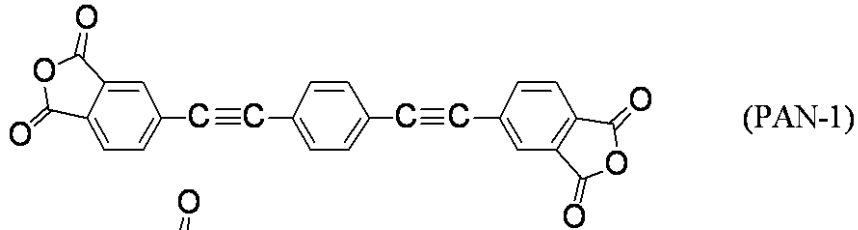
10

20

30

40

## 【化4】

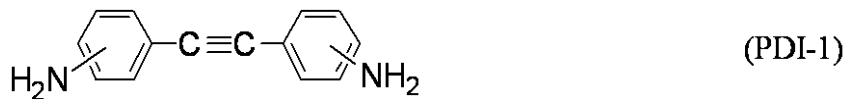


10

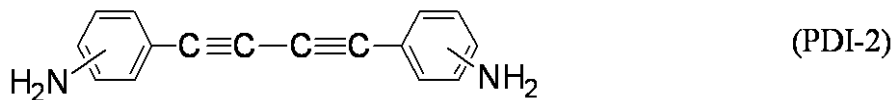
## 【請求項4】

光異性化構造を有するジアミンが、下記式(PDI-1)~(PDI-8)から選択される少なくとも1つである、請求項1に記載の液晶表示素子；

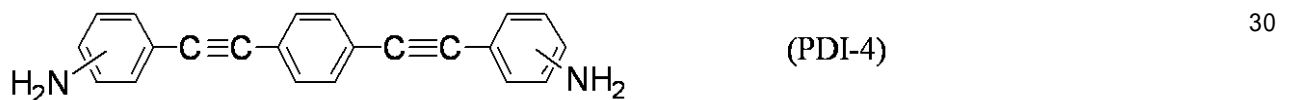
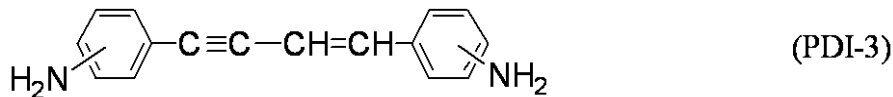
## 【化5】



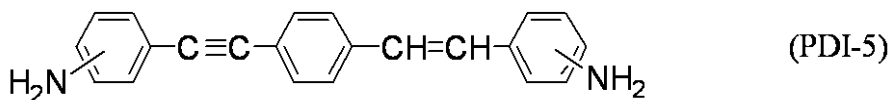
20



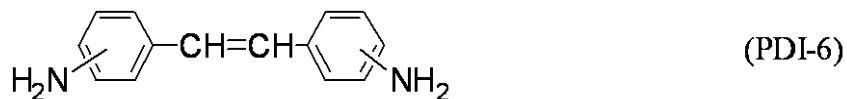
## 【化6】



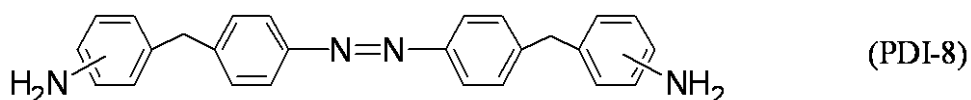
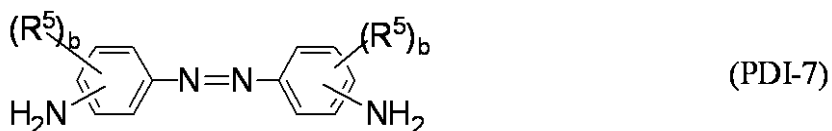
30



## 【化7】



40



式(PDI-1)~(PDI-8)において、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し、

式(PDI-7)において、R<sup>5</sup>は独立して-CH<sub>3</sub>、-OCH<sub>3</sub>、-CF<sub>3</sub>、または-

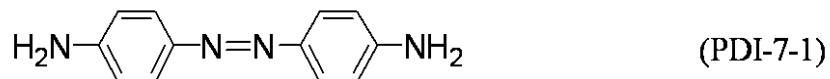
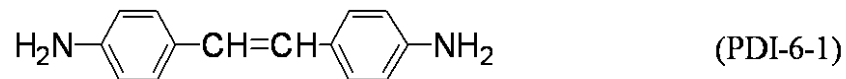
50

COOCH<sub>3</sub>であり、  
 そして、bは0～2の整数である。

【請求項5】

光異性化構造を有するジアミンが、下記式(PDI-6-1)および(PDI-7-1)から選択される少なくとも1つである、請求項4に記載の液晶表示素子。

【化8】

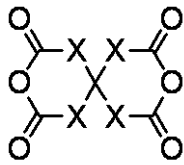


10

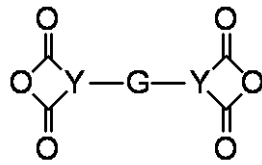
【請求項6】

式(I)～(VII)から選択される光異性化構造を有するテトラカルボン酸二無水物以外のその他のテトラカルボン酸二無水物として、下記式(AN-I)～(AN-VII)で表されるテトラカルボン酸二無水物の群から選択される少なくとも1つを含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の液晶表示素子；

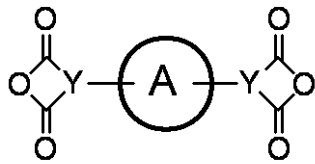
## 【化9】



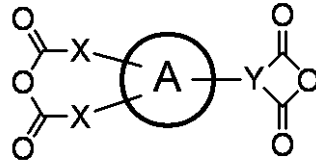
(AN-I)



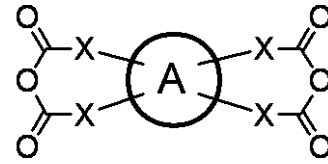
(AN-II)



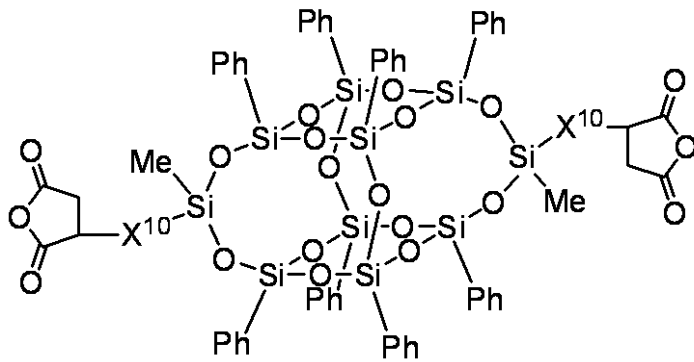
(AN-III)



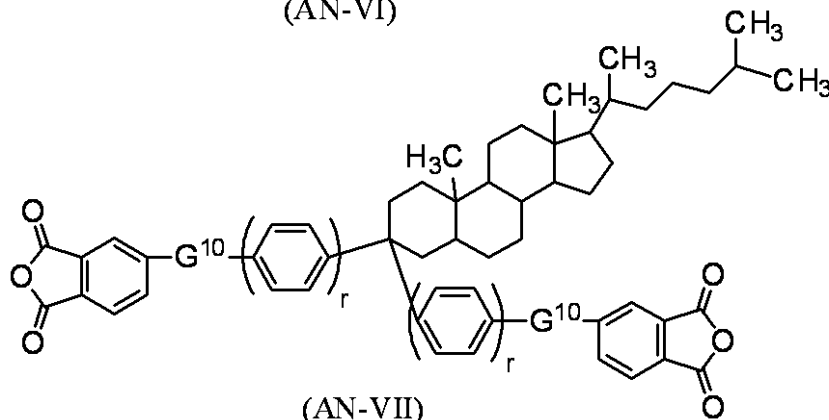
(AN-IV)



(AN-V)



(AN-VI)



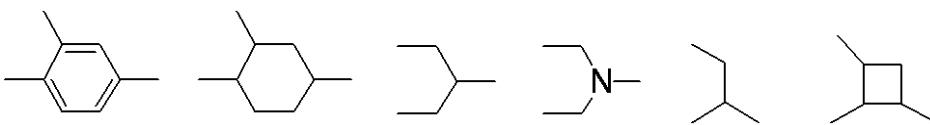
(AN-VII)

式(AN-I)、(AN-IV)および(AN-V)において、Xは独立して単結合または $-CH_2-$ であり；

式(AN-II)において、Gは単結合、炭素数1~20のアルキレン、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または $-C(CF_3)_2-$ であり；

式(AN-II)~(AN-IV)において、Yは独立して下記の3価の基の群から選択される1つであり；

## 【化10】



これらの基の任意の水素はメチル、エチルまたはフェニルで置き換えられてもよく；

式(AN-II)において、Yが

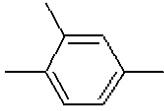
10

20

30

40

## 【化 1 1】



であるとき、Gは炭素数1～20のアルキレンではなく；

式(AN-III)～(AN-V)において、環Aは炭素数3～10の単環式炭化水素の基または炭素数6～30の縮合多環式炭化水素の基であり、この基の任意の水素はメチル、エチルまたはフェニルで置き換えられていてもよく、環に掛かっている結合手は環を構成する任意の炭素に連結しており、2本の結合手が同一の炭素に連結してもよく；

式(AN-VI)において、X<sup>10</sup>は炭素数2～6のアルキレンであり；

Meはメチルであり；

Phはフェニルであり；

式(AN-VII)において、G<sup>10</sup>は独立して-O-、-COO-または-OCO-であり；そして、

rは独立して0または1である。

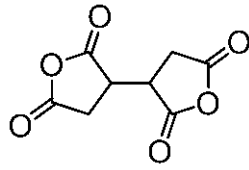
## 【請求項7】

式(I)～(VII)から選択される光異性化構造を有するテトラカルボン酸二無水物以外のその他のテトラカルボン酸二無水物として、下記式(AN-1-1)、(AN-1-13)、(AN-2-1)、(AN-3-1)、(AN-3-2)、(AN-4-5)、(AN-4-21)、(AN-4-28)、(AN-4-29)、(AN-7-2)、(AN-10)、および(AN-11-3)からなる群から選択される少なくとも1つを含有する、請求項6に記載の液晶表示素子。

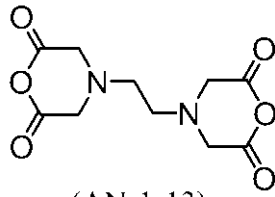
10

20

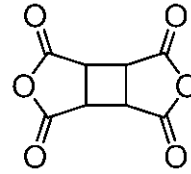
## 【化 1 2】



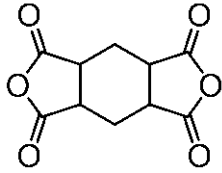
(AN-1-1)



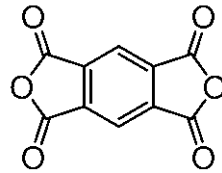
(AN-1-13)



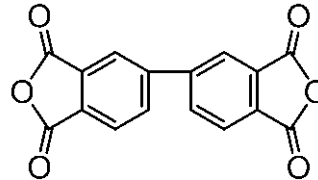
(AN-2-1)



(AN-3-1)

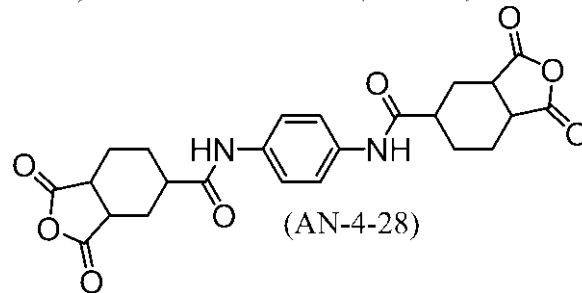


(AN-3-2)



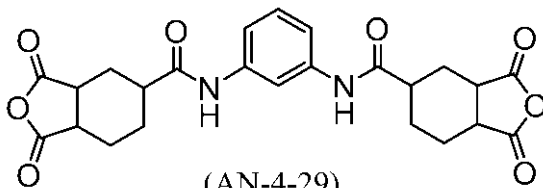
(AN-4-5)

10

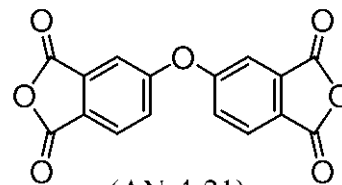


(AN-4-28)

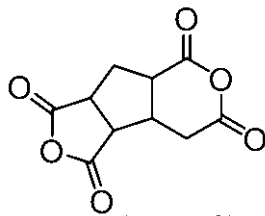
20



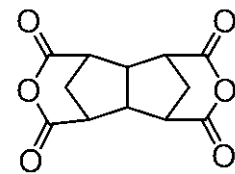
(AN-4-29)



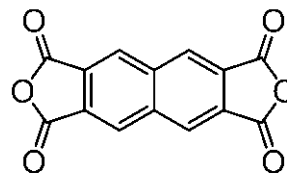
(AN-4-21)



(AN-7-2)



(AN-10)



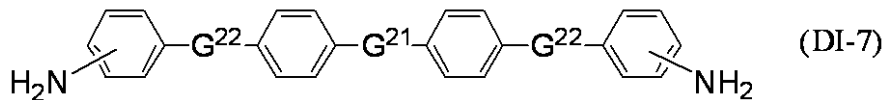
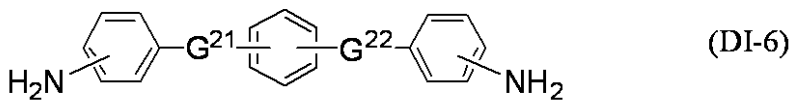
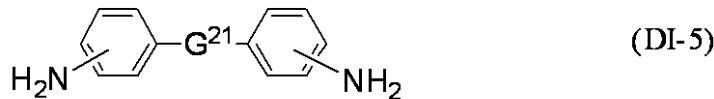
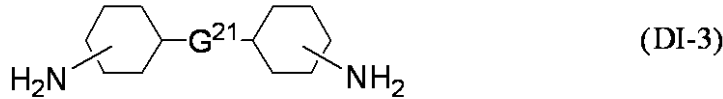
(AN-11-3)

30

## 【請求項 8】

式 ( I ) ~ ( V I I ) から選択される光異性化構造を有するジアミン以外のその他のジアミンとして、下記式 ( D I - 1 ) ~ ( D I - 1 5 ) からなる群から選択される少なくとも 1 つを含有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の液晶表示素子；

## 【化 1 3】



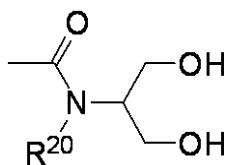
式 (DI-1) において、 $m$  は 1 ~ 12 の整数であり；

(DI-3) および (DI-5) ~ (DI-7) において、 $G^{21}$  は独立して単結合、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CONCH}_3-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_k-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、または  $-\text{S}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-$  であり、 $m'$  は独立して 1 ~ 12 の整数であり、 $k$  は 1 ~ 5 の整数であり；

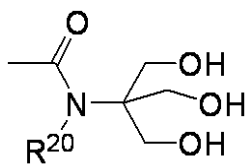
(DI-6) および (DI-7) において、 $G^{22}$  は独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、または炭素数 1 ~ 10 のアルキレンであり；

式 (DI-2) ~ (DI-7) 中のシクロヘキサン環およびベンゼン環の任意の  $-\text{H}$  は、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、またはベンジルで置き換えられていてもよく、加えて式 (DI-4) においては、下記式 (DI-4-a) ~ (DI-4-c) で置き換えられていてもよく、

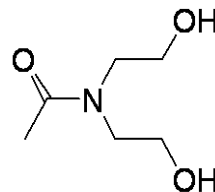
## 【化 1 4】



(DI-4-a)



(DI-4-b)



(DI-4-c)

式 (DI-4-a) および (DI-4-b) において、 $R^{20}$  は独立して  $-\text{H}$  または  $-\text{CH}_3$  であり；

式 (DI-2) ~ (DI-7) において、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し；

そして、シクロヘキサン環またはベンゼン環への  $-\text{NH}_2$  の結合位置は、 $G^{21}$  または  $G^{22}$  の結合位置を除く任意の位置であり；

10

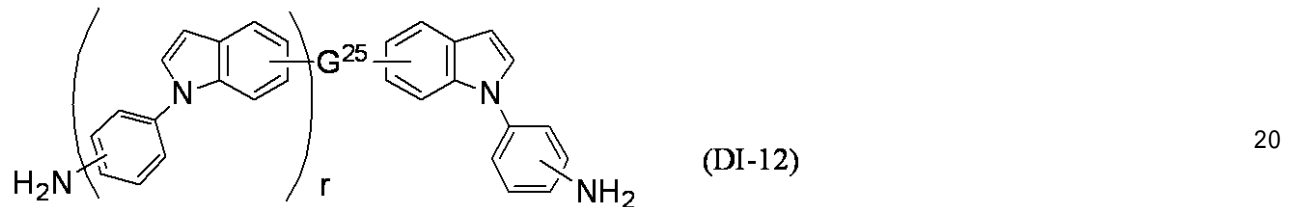
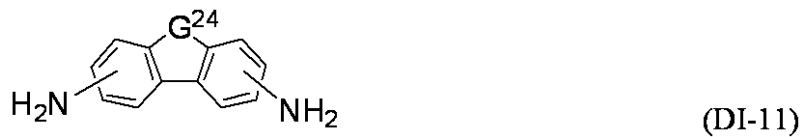
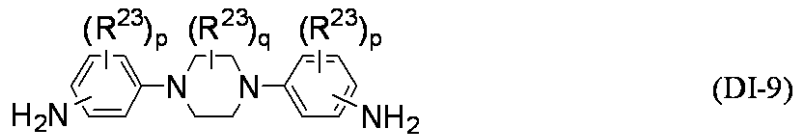
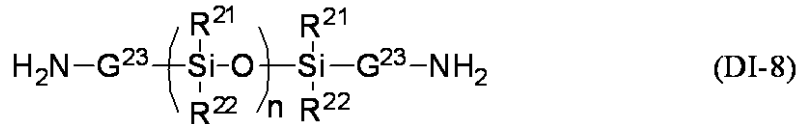
20

30

40

50

【化 1 5】



式 (DI-8) において、 $\text{R}^{21}$  および  $\text{R}^{22}$  は独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキルまたはフェニルであり；

$\text{G}^{23}$  は独立して炭素数 1 ~ 6 のアルキレン、フェニレンまたはアルキル置換されたフェニレンであり；

$n$  は 1 ~ 10 の整数であり；

式 (DI-9) において、 $\text{R}^{23}$  は独立して炭素数 1 ~ 5 のアルキル、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシまたは -Cl であり；

$p$  は独立して 0 ~ 3 の整数であり；

$q$  は 0 ~ 4 の整数であり；

式 (DI-10) において、 $\text{R}^{24}$  は -H、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、フェニル、またはベンジルであり；

式 (DI-11) において、 $\text{G}^{24}$  は -CH<sub>2</sub>- または -NH- であり；

式 (DI-12) において、 $\text{G}^{25}$  は単結合、炭素数 2 ~ 6 のアルキレンまたは 1,4-フェニレンであり；

$r$  は 0 または 1 であり；

式 (DI-12) において、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し；

そして、式 (DI-9)、(DI-11) および (DI-12) において、ベンゼン環に結合する -NH<sub>2</sub> の結合位置は任意の位置であり；

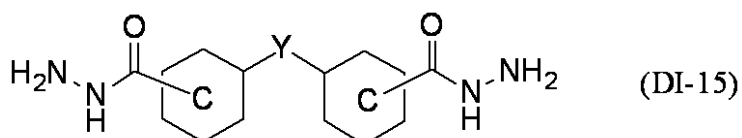
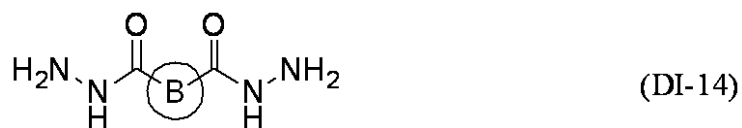
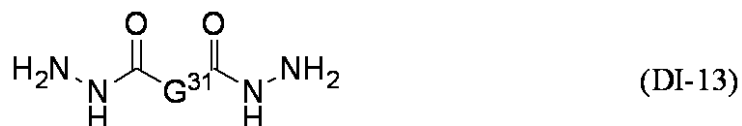
10

20

30

40

## 【化 1 6】



10

式 (DI-13) において、 $G^{31}$  は単結合、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または  $-C(CF_3)_2-$  であり；  
 式 (DI-14) において、環 B はシクロヘキサン環、ベンゼン環またはナフタレン環であり、この基の任意の水素はメチル、エチル、またはフェニルで置き換えられてもよく；  
 式 (DI-15) において、環 C はそれぞれ独立してシクロヘキサン環、またはベンゼン環であり、この基の任意の水素はメチル、エチル、またはフェニルで置き換えられてもよく；そして、

20

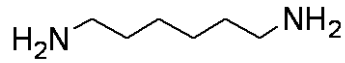
Y は単結合、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または  $-C(CF_3)_2-$  である。

## 【請求項 9】

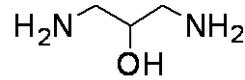
式 (I) ~ (VII) から選択される光異性化構造を有するジアミン以外のその他のジアミンとして、下記式 (DI-1-3)、(DI-1-4)、(DI-4-1)、(DI-5-1)、(DI-5-5)、(DI-5-9)、(DI-5-12)、(DI-5-21)、(DI-5-28)、(DI-5-30)、(DI-5-31)、(DI-7-3)、(DI-9-1)、(DI-13-1)、(DI-13-2)、(DI-14-1)、または (DI-14-2) からなる群から選択される少なくとも 1 つを含有する、請求項 8 に記載の液晶表示素子；

30

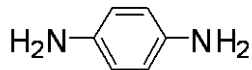
## 【化 1 7】



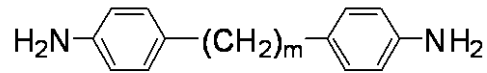
(DI-1-3)



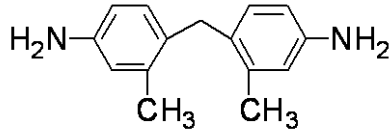
(DI-1-4)



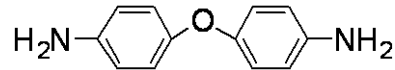
(DI-4-1)



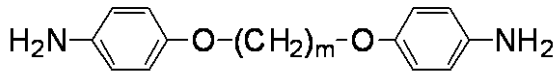
(DI-5-1)



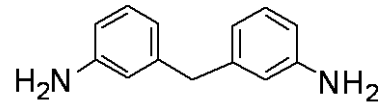
(DI-5-5)



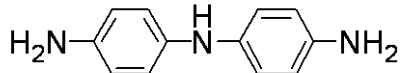
(DI-5-9)



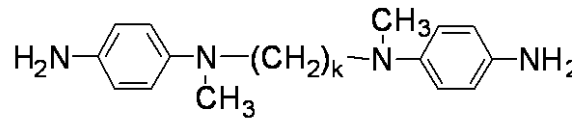
(DI-5-12)



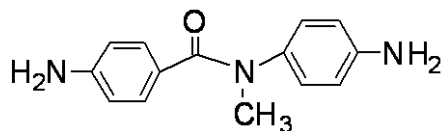
(DI-5-21)



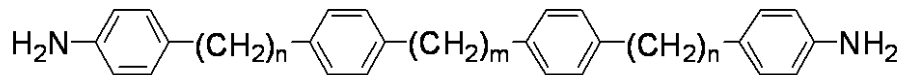
(DI-5-28)



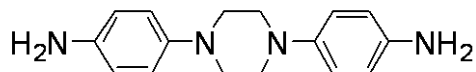
(DI-5-30)



(DI-5-31)

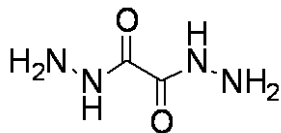


(DI-7-3)

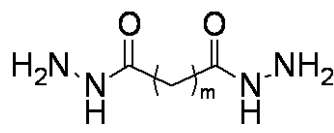


(DI-9-1)

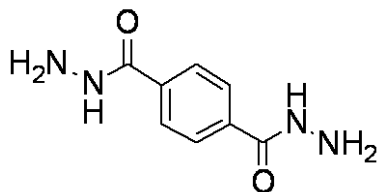
## 【化 1 8】



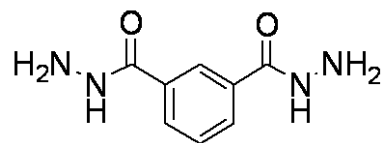
(DI-13-1)



(DI-13-2)



(DI-14-1)



(DI-14-2)

において、 $m$ は1～12の整数であり；

式(DI-5-30)において、 $k$ は1～5の整数であり；

そして、式(DI-7-3)において、 $n$ は1または2ある。

【請求項10】

液晶配向膜が、請求項1～9のいずれか1項に記載の主鎖に光異性化構造を有するポリアミック酸またはその誘導体と、その他のポリマーを含有する液晶配向剤から形成された液晶表示素子。

【請求項11】

液晶配向膜が、アルケニル置換ナジイミド化合物、ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物、オキサジン化合物、オキサゾリン化合物、およびエポキシ化合物からなる化合物の群から選択される少なくとも1つをさらに含有する液晶配向剤から形成された、請求項1～10のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

10

【請求項12】

液晶配向剤を基板に塗布する工程と、液晶配向剤を塗布した基板を加熱乾燥する工程の後に、直線に偏光した光を照射して配向制御能を付与する工程を経る、請求項1～11のいずれか1項に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項13】

液晶配向剤を基板に塗布する工程と、液晶配向剤を塗布した基板を加熱乾燥する工程の後に、直線に偏光した光を照射して配向制御能を付与する工程を経て、次いでその膜を加熱焼成する工程を経る、請求項1～11のいずれか1項に記載の液晶表示素子の製造方法。

20

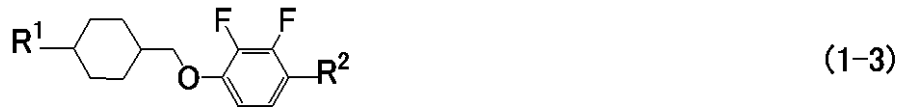
【請求項14】

液晶配向剤を基板に塗布する工程と、液晶配向剤を塗布した基板を加熱乾燥する工程と、乾燥した膜を加熱焼成する工程と、その後に、直線に偏光した光を照射して配向制御能を付与する工程とを経る、請求項1～11のいずれか1項に記載の液晶表示素子の製造方法。

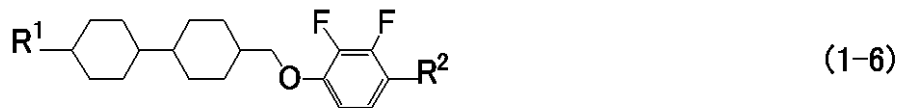
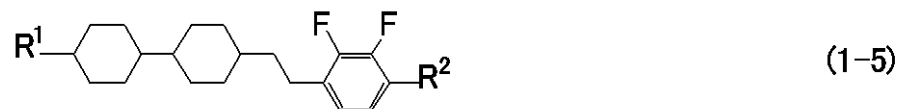
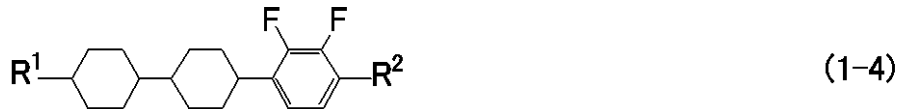
【請求項15】

負の誘電率異方性を有する液晶組成物が、第一成分として式(1-1)～式(1-32)で表される液晶化合物の群から選択される少なくとも1つの液晶化合物を含有する、請求項1～11のいずれか1項に記載の液晶表示素子；

【化 1 9】



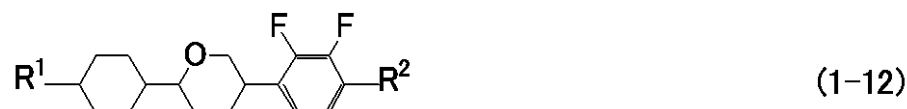
10



20

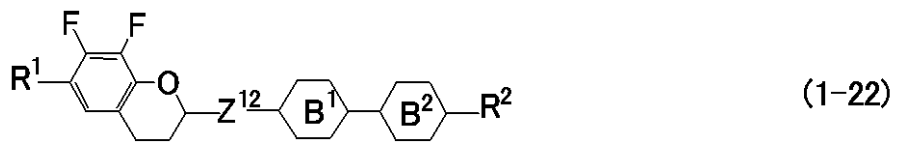
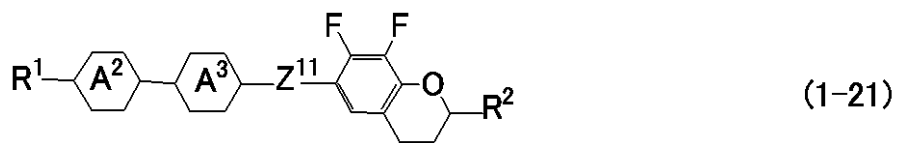
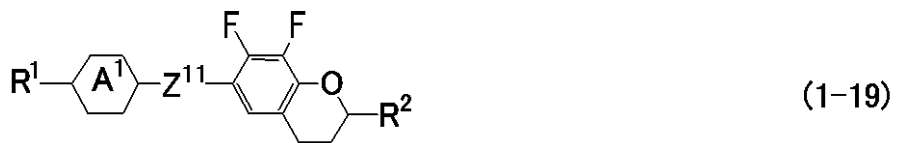
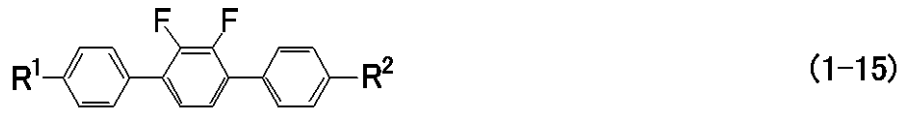
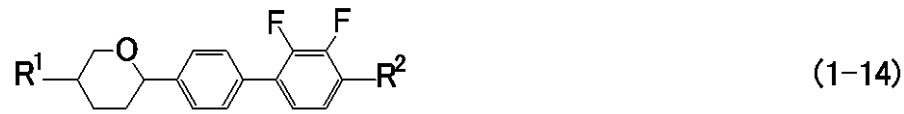
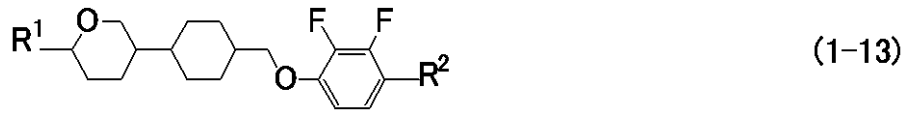


30



40

【化 2 0】



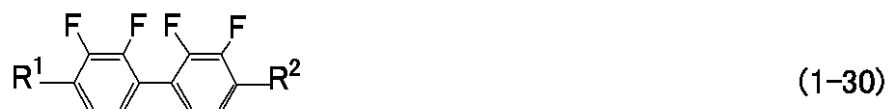
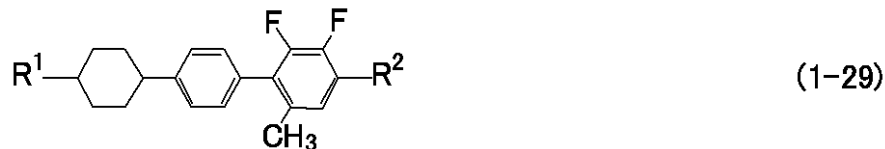
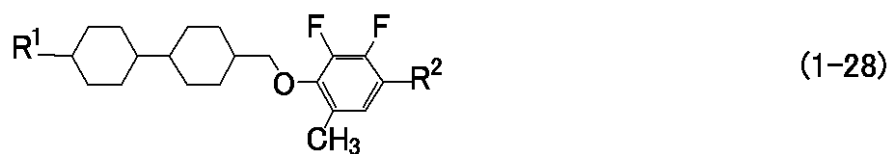
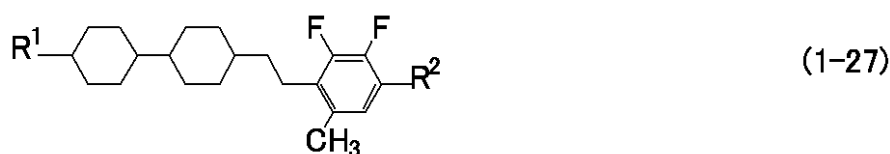
10

20

30

40

## 【化 2 1】



ここで、 $R^1$  および  $R^2$  は独立して、炭素数 1 ~ 12 のアルキル、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ、炭素数 2 ~ 12 のアルケニル、または任意の水素がフッ素で置き換えられた炭素数 2 ~ 12 のアルケニルであり；環  $A^1$ 、環  $A^2$ 、環  $A^3$ 、環  $B^1$ 、および環  $B^2$  は独立して、1, 4 - シクロヘキシレンまたは 1, 4 - フェニレンであり； $Z^{11}$  および  $Z^{12}$  は独立して単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、または  $-COO-$  である。

【請求項 16】

10

20

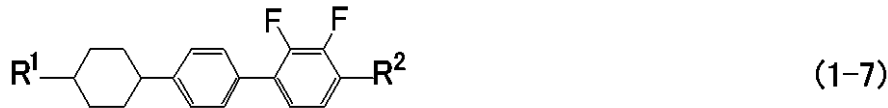
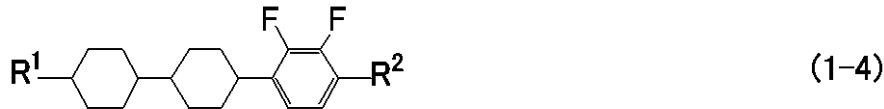
30

40

50

負の誘電率異方性を有する液晶組成物が、第一成分として式(1-1)、(1-4)、(1-7)、および(1-32)で表される液晶化合物の群から選択される少なくとも1つの液晶化合物を含有する、請求項15に記載の液晶表示素子；

【化22】



ここで、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は独立して、炭素数 1 ~ 12 のアルキル、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ、炭素数 2 ~ 12 のアルケニル、または任意の水素がフッ素で置き換えられた炭素数 2 ~ 12 のアルケニルである。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光配向膜を有する液晶表示素子およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶ディスプレイは、視野角拡大技術、動画技術の開発・進歩に伴い、さまざまな用途で広く一般に普及してきた。

【0003】

近年、さらに高精細、広視野角の液晶表示装置を提供するため、液晶の駆動方法の改良が行われてきた。例えば、特許文献1では、ガラス基板の面に平行な電界を利用したIPSモード(In Plane Switching Mode)の液晶表示素子が開示された。また、特許文献2では、IPS技術をさらに改良したFFS(Fringe-Field Switching)技術を用いて開口率を向上させる液晶表示装置が開示されている。

【0004】

また、素子のみならず、液晶表示装置を構成する液晶組成物、配向膜材料等についても改良が進められてきた。例えば、IPSモードやFFS方式の素子は液晶層に基板面に平行な電界によって液晶分子を駆動するが、電極の近傍では電気力線の方向が基板面に垂直に近くなる、いわゆる「縦電界」が発生する。これらの方式の素子に正の誘電率異方性を有する液晶組成物を用いると、電圧を印加した状態では液晶分子は電気力線の方向に沿って配列するため、電極近傍では液晶分子が縦方向に配列し、これが原因で表示不良を引き起こす。液晶表示装置として使用するにはこの表示不良部分をマスクしなければならないので、開口率を十分高くできない問題があった。それに対して、FFS素子に負の誘電率異方性を有する液晶組成物を用いると、液晶分子の長軸は印加される電界の方向に対して垂直な方向に回転するため、縦電界が液晶分子に印加される領域でも、液晶分子の長軸は基板にほぼ水平な方向を向くように駆動される。つまり、電極近傍の「縦電界」が発生する領域でも、素子の表示不良を防ぐことができるため、開効率の向上が可能になった(特許文献3、4を参照。)

【0005】

10

20

30

40

50

一方、配向膜材料においては、従来のラビング処理に代わり、配向膜に偏光紫外線を照射し、配向膜の光分解反応、光二量化反応、または光異性化反応を起こさせることにより液晶分子にプレチルト角および方向性を付与する光配向法が提案された（特許文献5、6を参照。）。光配向法はラビング法に比べて配向の均一性が高く、また非接触の配向法であるため膜に傷が付かず、発塵や静電気等の液晶表示素子の表示不良を発生させる原因を低減できる等の利点がある。

【0006】

しかし、配向膜の光分解反応を利用する方法（以降、「光分解法」と略記することがある。）の場合、配向膜の分解生成物（短分子成分）が残存し、残像特性、熱的安定性、電気的安定性の低下など、表示性能を劣化させる問題があり（特許文献7）、改善の余地があった。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平10-062767号公報

【特許文献2】特開平11-202356号公報

【特許文献3】特開2003-322869号公報

【特許文献4】特開2010-66645号公報

【特許文献5】特開平07-318942号公報

【特許文献6】特開2009-173792号公報

20

【特許文献7】特開2007-199681号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は、主鎖に光異性化構造を有するポリアミック酸またはその誘導体を含有する配向膜と負の誘電率異方性を持つ液晶分子を用いて、残像特性に優れ、かつ配向安定性の良い液晶表示素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は以下の構成からなる。

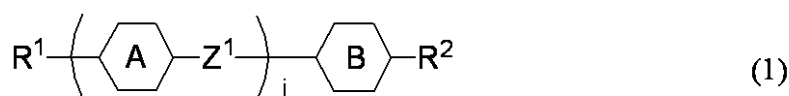
30

【0010】

[1] 対向配置されている一对の基板と、  
前記一对の基板それぞれの対向している面の一方または両方に形成されている電極群と、  
前記電極群に接続された複数のアクティブ素子と、  
前記一对の基板それぞれの対向している面に形成された液晶配向膜と、  
前記一对の基板間に形成された液晶層とを有し；  
前記液晶配向膜は、主鎖に光異性化構造を有するポリアミック酸またはその誘導体から得られる塗膜またはこの塗膜を焼成する工程を経て得られる膜に、直線に偏光した光を照射して配向制御能を付与する工程を経て作製され；そして、  
前記液晶層は、第一成分として下記式(1)で表される液晶化合物の群から選択される少なくとも1つの液晶化合物を含有する、負の誘電率異方性を有する液晶組成物である、液晶表示素子。

40

【化1】



ここで、 $R^1$  および  $R^2$  は独立して、炭素数1~12のアルキル、炭素数1~12のアルコキシ、炭素数2~12のアルケニル、または任意の水素がフッ素で置き換えられた炭素数2~12のアルケニルであり；環Aおよび環Bは独立して、1,4-シクロヘキシレン、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、1,3-ジオキサソ-2,5-ジイル、1,4

50

- フェニレン、2 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 3 - クロロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 6 - メチル - 1, 4 - フェニレン、2, 6 - ナフトレンジル、または 7, 8 - ジフルオロクロマン - 2, 6 - ジイルであり、環 A および環 B の少なくとも 1 つは 2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 3 - クロロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 6 - メチル - 1, 4 - フェニレン、または 7, 8 - ジフルオロクロマン - 2, 6 - ジイルであり；Z<sup>1</sup> は独立して、単結合、- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> -、- CH<sub>2</sub>O -、- COO -、または - CF<sub>2</sub>O - であり；j は 1、2、または 3 である。

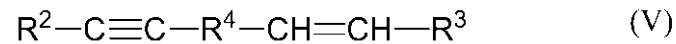
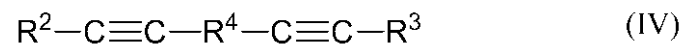
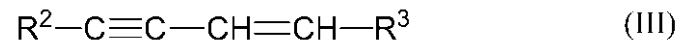
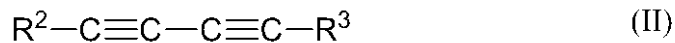
【0011】

[2] 液晶層に印加する電界が、前記基板面に対して平行な成分をもっていることを特徴とする、[1] 項に記載の液晶表示素子。

【0012】

[3] 光異性化構造を有するポリアミック酸またはその誘導体が、下記式 (I) ~ (VII) から選択される光異性化構造を有するテトラカルボン酸二無水物またはジアミンの少なくとも 1 つを反応させて得られたポリアミック酸またはその誘導体である、[1] 項または [2] 項に記載の液晶表示素子。

【化2】



式 (I) ~ (VII) において、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は独立して -NH<sub>2</sub> または -CO-O-CO- を有する 1 価の有機基であり、R<sup>4</sup> は芳香環を含有する 2 価の有機基である。

【0013】

[4] 光異性化構造を有するテトラカルボン酸二無水物が、下記式 (PAN-1) および (PAN-2) から選択される少なくとも 1 つである、[3] 項に記載の液晶表示素子。

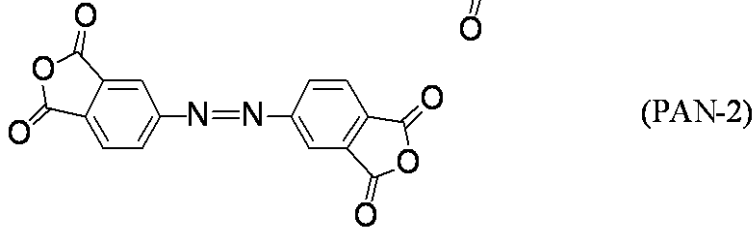
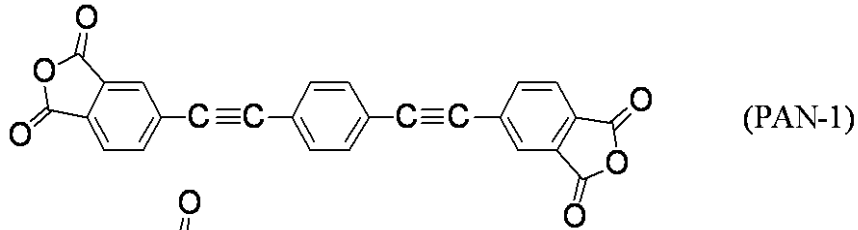
。

10

20

30

## 【化3】

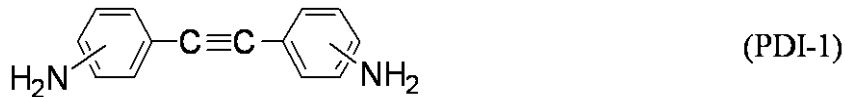


10

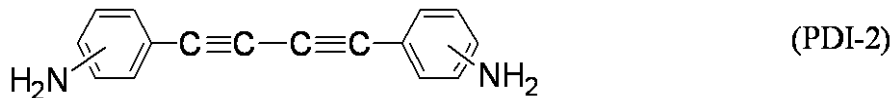
## 【0014】

[5] 光異性化構造を有するジアミンが、下記式(PDI-1)~(PDI-8)から選択される少なくとも1つである、[3]項に記載の液晶表示素子。

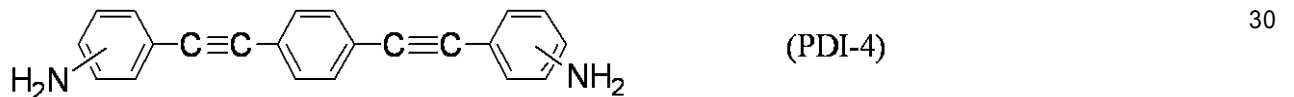
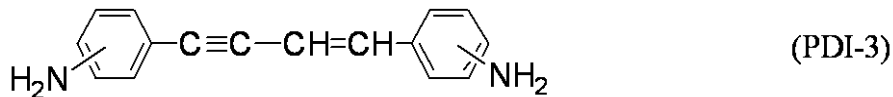
## 【化4】



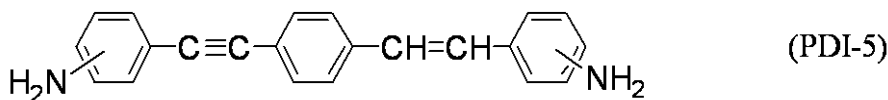
20



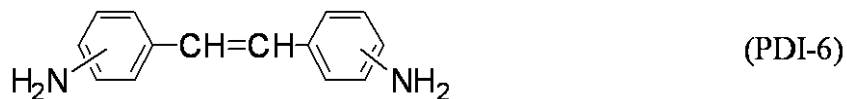
## 【化5】



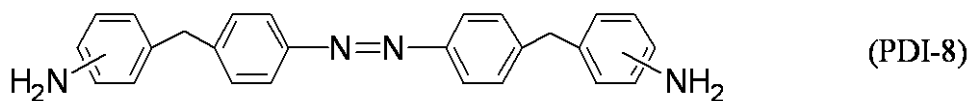
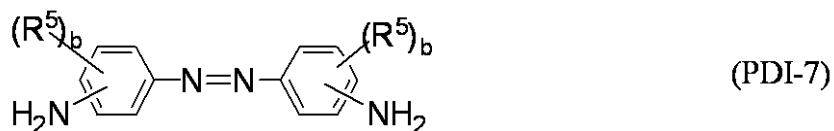
30



## 【化6】



40



式(PDI-1)~(PDI-8)において、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し、

式(PDI-7)において、R<sup>5</sup>は独立して-CH<sub>3</sub>、-OCH<sub>3</sub>、-CF<sub>3</sub>、または-

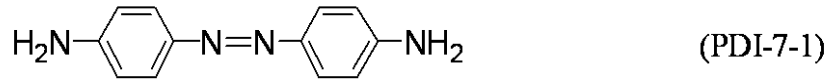
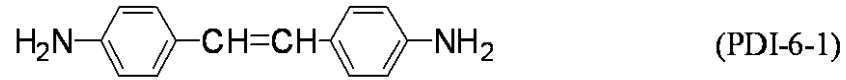
50

COOCH<sub>3</sub> であり、  
 そして、bは0～2の整数である。

【0015】

[6] 光異性化構造を有するジアミンが、下記式(PDI-6-1)および(PDI-7-1)から選択される少なくとも1つである、[5]項に記載の液晶表示素子。

【化7】

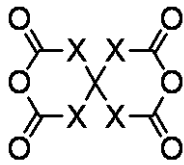


10

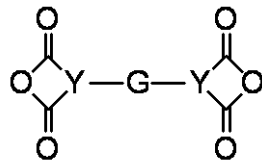
【0016】

[7] 光異性化構造を有するテトラカルボン酸二無水物以外のその他のテトラカルボン酸二無水物として、下記式(AN-I)～(AN-VII)で表されるテトラカルボン酸二無水物の群から選択される少なくとも1つを含有する、[3]～[6]のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

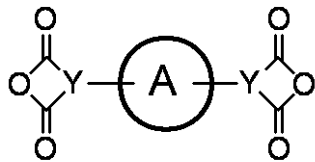
## 【化 8】



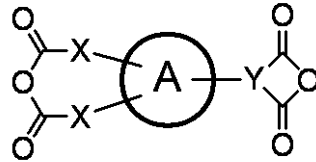
(AN-I)



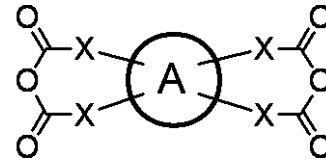
(AN-II)



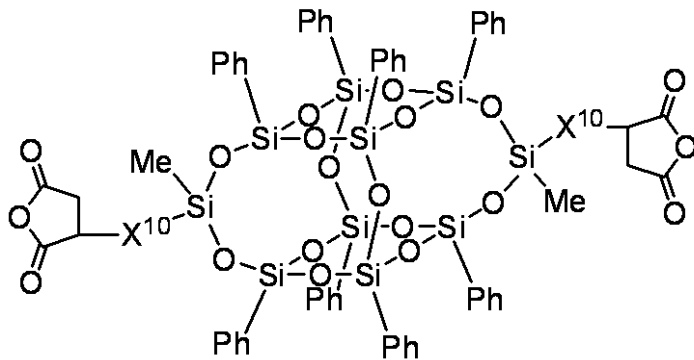
(AN-III)



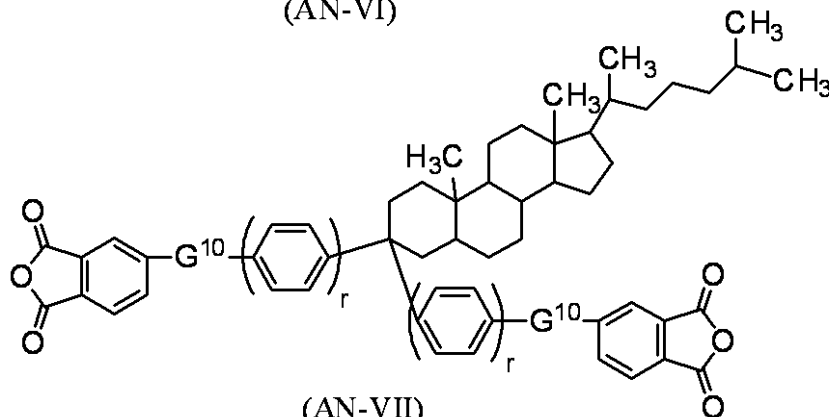
(AN-IV)



(AN-V)



(AN-VI)



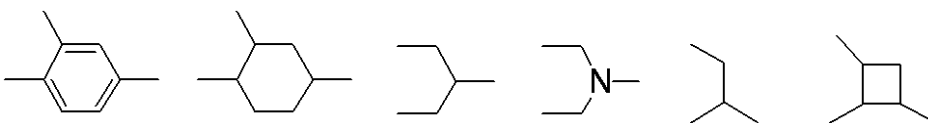
(AN-VII)

式 (AN-I)、(AN-IV) および (AN-V) において、X は独立して単結合または  $-CH_2-$  であり；

式 (AN-II) において、G は単結合、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または  $-C(CF_3)_2-$  であり；

式 (AN-II) ~ (AN-IV) において、Y は独立して下記の 3 種の基の群から選択される 1 つであり；

## 【化 9】



これらの基の任意の水素はメチル、エチルまたはフェニルで置き換えられてもよく；

式 (AN-III) ~ (AN-V) において、環 A は炭素数 3 ~ 10 の単環式炭化水素の基または炭素数 6 ~ 30 の縮合多環式炭化水素の基であり、この基の任意の水素はメチル、エチルまたはフェニルで置き換えられていてもよく、環に掛かっている結合手は環を構

10

20

30

40

50

成する任意の炭素に連結しており、2本の結合手が同一の炭素に連結してもよく；

式(AN-VI)において、 $X^{10}$ は炭素数2～6のアルキレンであり；

Meはメチルであり；

Phはフェニルであり；

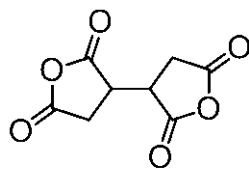
式(AN-VII)において、 $G^{10}$ は独立して-O-、-COO-または-OCO-であり；そして、

rは独立して0または1である。

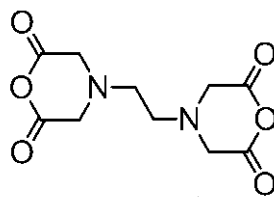
【0017】

[8] 式(I)～(VII)から選択される光異性化構造を有するテトラカルボン酸二無水物以外のその他のテトラカルボン酸二無水物として、下記式(AN-1-1)、(AN-1-13)、(AN-2-1)、(AN-3-1)、(AN-3-2)、(AN-4-5)、(AN-4-17)、(AN-4-21)、(AN-4-28)、(AN-4-29)、(AN-7-2)、(AN-10)、および(AN-11-3)からなる群から選択される少なくとも1つを含有する、[7]項に記載の液晶表示素子。

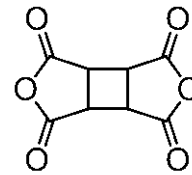
【化10】



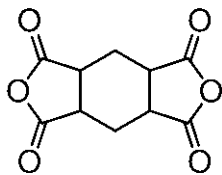
(AN-1-1)



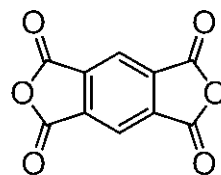
(AN-1-13)



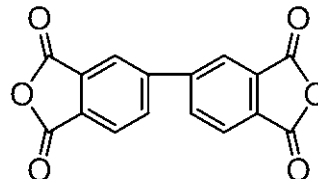
(AN-2-1)



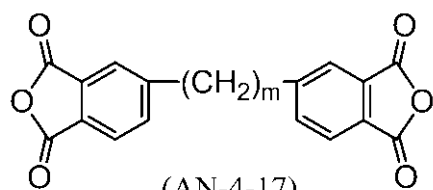
(AN-3-1)



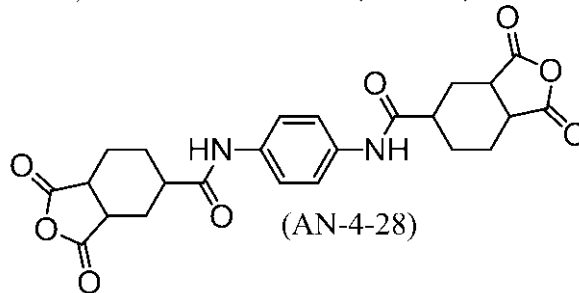
(AN-3-2)



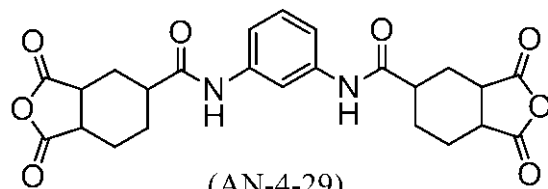
(AN-4-5)



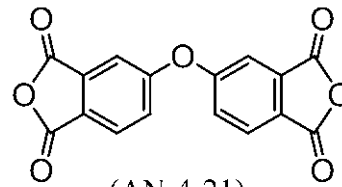
(AN-4-17)



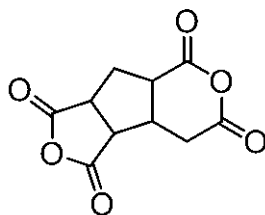
(AN-4-28)



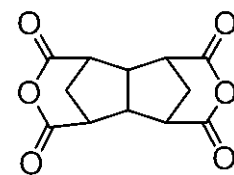
(AN-4-29)



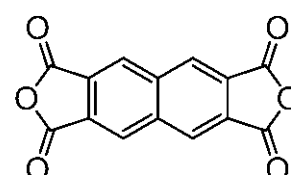
(AN-4-21)



(AN-7-2)



(AN-10)



(AN-11-3)

式(AN-4-17)において、mは1～12の整数である。

【0018】

10

20

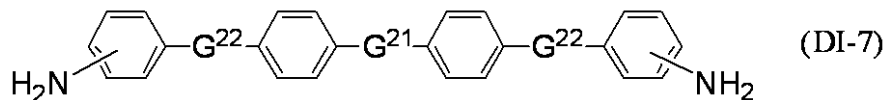
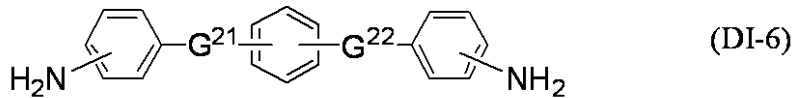
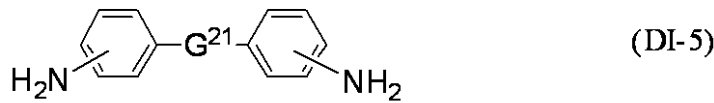
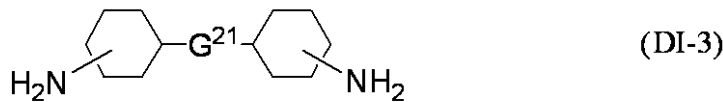
30

40

50

[ 9 ] 式 ( I ) ~ ( V I I ) から選択される光異性化構造を有するジアミン以外のその他のジアミンとして、下記式 ( D I - 1 ) ~ ( D I - 1 5 ) からなる群から選択される少なくとも1つを含有する、[ 3 ] ~ [ 8 ] のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

【化11】



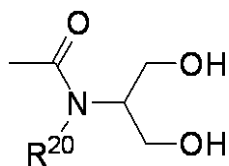
式 ( D I - 1 ) において、 $m$  は 1 ~ 1 2 の整数であり；

( D I - 3 ) および ( D I - 5 ) ~ ( D I - 7 ) において、 $G^{21}$  は独立して単結合、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CONCH}_3-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_k-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、または  $-\text{S}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-$  であり、 $m'$  は独立して 1 ~ 1 2 の整数であり、 $k$  は 1 ~ 5 の整数であり；

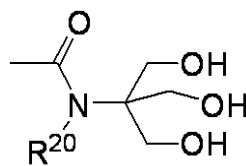
( D I - 6 ) および ( D I - 7 ) において、 $G^{22}$  は独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、または炭素数 1 ~ 1 0 のアルキレンであり；

式 ( D I - 2 ) ~ ( D I - 7 ) 中のシクロヘキサン環およびベンゼン環の任意の  $-\text{H}$  は、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、またはベンジルで置き換えられていてもよく、加えて式 ( D I - 4 ) においては、下記式 ( D I - 4 - a ) ~ ( D I - 4 - c ) で置き換えられていてもよく、

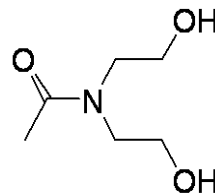
【化12】



(DI-4-a)



(DI-4-b)



(DI-4-c)

式 ( D I - 4 - a ) および ( D I - 4 - b ) において、 $R^{20}$  は独立して  $-\text{H}$  または  $-\text{CH}_3$  であり；

式 ( D I - 2 ) ~ ( D I - 7 ) において、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が

10

20

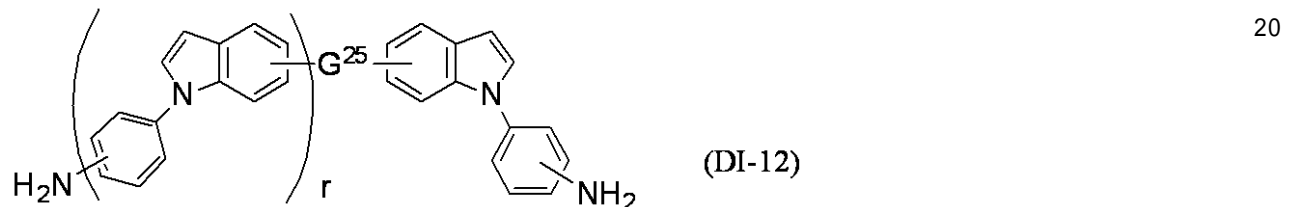
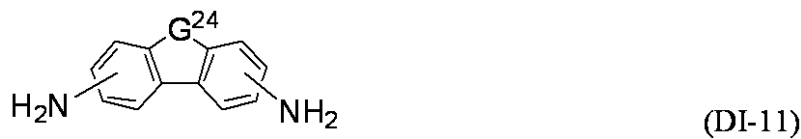
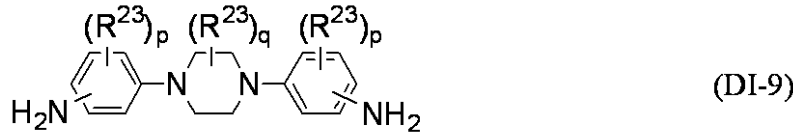
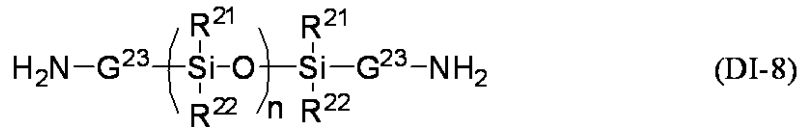
30

40

50

固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し；  
 そして、シクロヘキサン環またはベンゼン環への -NH<sub>2</sub> の結合位置は、G<sup>2 1</sup> または G<sup>2 2</sup> の結合位置を除く任意の位置である。

【化 1 3】



式 (DI-8) において、R<sup>2 1</sup> および R<sup>2 2</sup> 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；

G<sup>2 3</sup> は独立して炭素数 1 ~ 6 のアルキレン、フェニレンまたはアルキル置換されたフェニレンであり；

n は 1 ~ 10 の整数であり；

式 (DI-9) において、R<sup>2 3</sup> は独立して炭素数 1 ~ 5 のアルキル、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシまたは -Cl であり；

p は独立して 0 ~ 3 の整数であり；

q は 0 ~ 4 の整数であり；

式 (DI-10) において、R<sup>2 4</sup> は -H、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、フェニル、またはベンジルであり；

式 (DI-11) において、G<sup>2 4</sup> は -CH<sub>2</sub>- または -NH- であり；

式 (DI-12) において、G<sup>2 5</sup> は単結合、炭素数 2 ~ 6 のアルキレンまたは 1, 4 - フェニレンであり；

r は 0 または 1 であり；

式 (DI-12) において、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し；

そして、式 (DI-9)、(DI-11) および (DI-12) において、ベンゼン環に結合する -NH<sub>2</sub> の結合位置は任意の位置である。

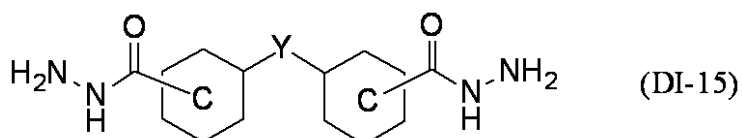
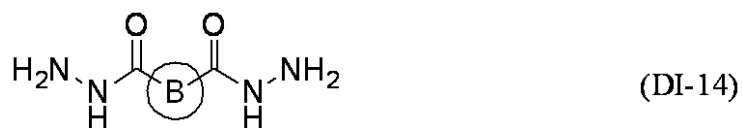
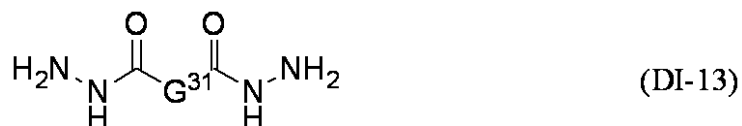
10

20

30

40

## 【化 1 4】



10

式 (DI-13) において、 $G^{31}$  は単結合、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または  $-C(CF_3)_2-$  であり；  
 式 (DI-14) において、環 B はシクロヘキサン環、ベンゼン環またはナフタレン環であり、この基の任意の水素はメチル、エチル、またはフェニルで置き換えられてもよく；  
 式 (DI-15) において、環 C はそれぞれ独立してシクロヘキサン環、またはベンゼン環であり、この基の任意の水素はメチル、エチル、またはフェニルで置き換えられてもよく；

20

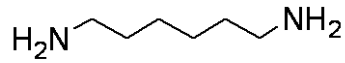
そして、Y は単結合、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または  $-C(CF_3)_2-$  である。

## 【0019】

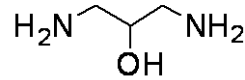
[10] 式 (I) ~ (VII) から選択される光異性化構造を有するジアミン以外のその他のジアミンとして、下記式 (DI-1-3)、(DI-1-4)、(DI-4-1)、(DI-5-1)、(DI-5-5)、(DI-5-9)、(DI-5-12)、(DI-5-21)、(DI-5-28)、(DI-5-30)、(DI-5-31)、(DI-7-3)、(DI-9-1)、(DI-13-1)、(DI-13-2)、(DI-14-1)、または (DI-14-2) からなる群から選択される少なくとも 1 つを含有する、[9] 項に記載の液晶表示素子。

30

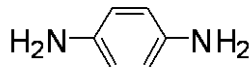
## 【化 1 5】



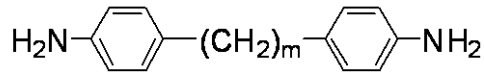
(DI-1-3)



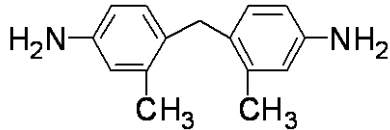
(DI-1-4)



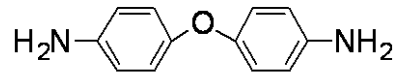
(DI-4-1)



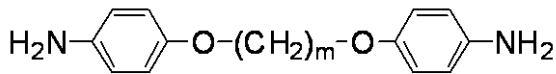
(DI-5-1)



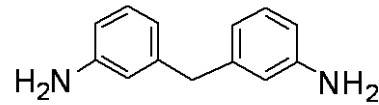
(DI-5-5)



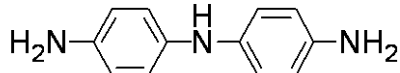
(DI-5-9)



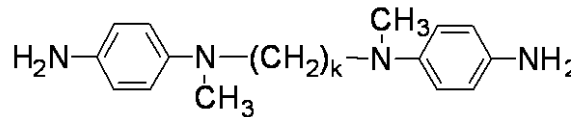
(DI-5-12)



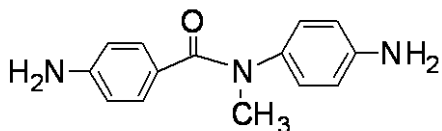
(DI-5-21)



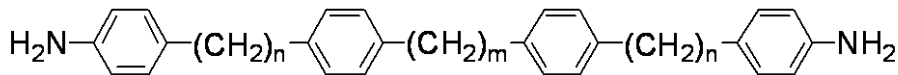
(DI-5-28)



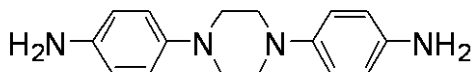
(DI-5-30)



(DI-5-31)

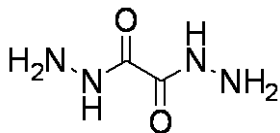


(DI-7-3)

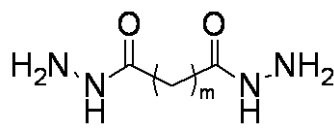


(DI-9-1)

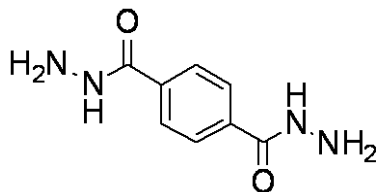
## 【化 1 6】



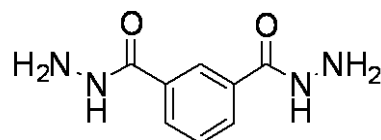
(DI-13-1)



(DI-13-2)



(DI-14-1)



(DI-14-2)

において、 $m$ は1～12の整数であり；

式(DI-5-30)において、 $k$ は1～5の整数であり；

そして、式(DI-7-3)において、 $n$ は1または2ある。

【0020】

[11] 液晶配向膜が、[1]～[10]のいずれか1項に記載の主鎖に光異性化構造を有するポリアミック酸またはその誘導体と、その他のポリマーを含有する液晶配向剤から形成された液晶表示素子。

【0021】

[12] 液晶配向膜が、アルケニル置換ナジイミド化合物、ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物、オキサジン化合物、オキサゾリン化合物、およびエポキシ化合物からなる化合物の群から選択される少なくとも1つをさらに含有する液晶配向剤から形成された、[1]～[11]のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

10

【0022】

[13] 液晶配向剤を基板に塗布する工程と、液晶配向剤を塗布した基板を加熱乾燥する工程の後に、直線に偏光した光を照射して配向制御能を付与する工程を経て作製される、[1]～[12]のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

【0023】

[14] 液晶配向剤を基板に塗布する工程と、液晶配向剤を塗布した基板を加熱乾燥する工程の後に、直線に偏光した光を照射して配向制御能を付与する工程を経て、次いでその膜を加熱焼成する工程を経て形成される、[1]～[12]のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

20

【0024】

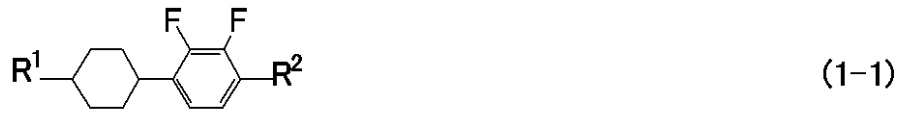
[15] 液晶配向剤を基板に塗布する工程と、液晶配向剤を塗布した基板を加熱乾燥する工程と、乾燥した膜を加熱焼成する工程と、その後に、直線に偏光した光を照射して配向制御能を付与する工程とを経て形成される、[1]～[12]のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

【0025】

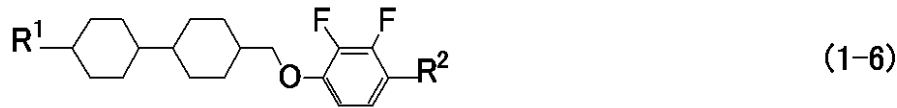
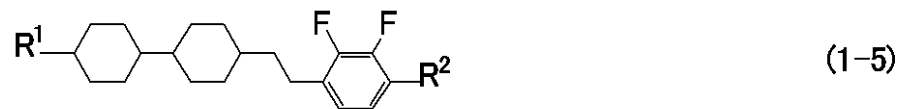
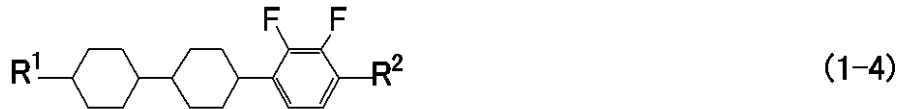
[16] 負の誘電率異方性を有する液晶組成物が、第一成分として式(1-1)から式(1-32)で表される液晶化合物の群から選択される少なくとも1つの液晶化合物を含有する、[1]～[15]のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

30

【化 1 7】



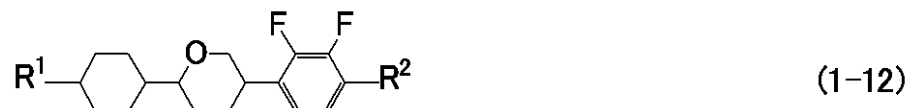
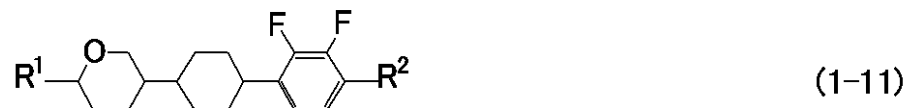
10



20

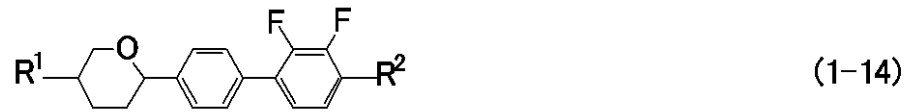
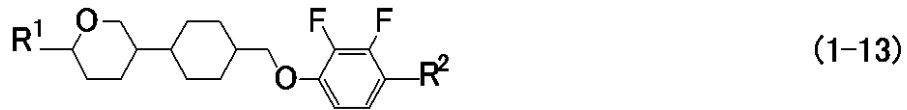


30

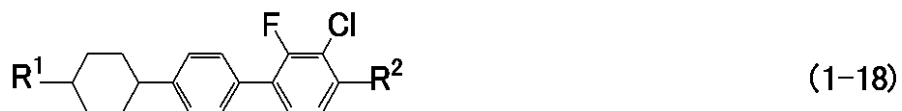


40

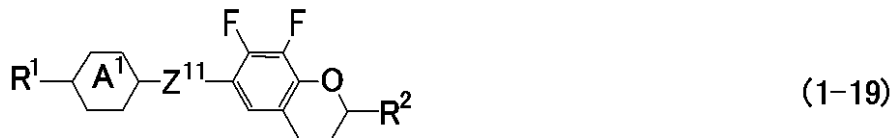
【化 1 8】



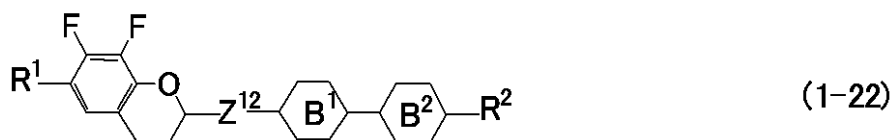
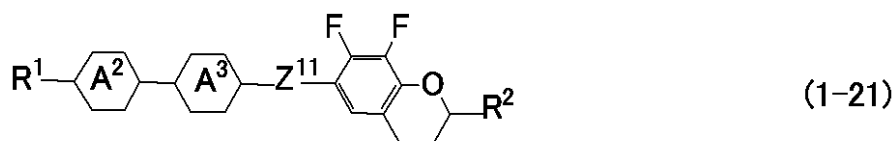
10



20

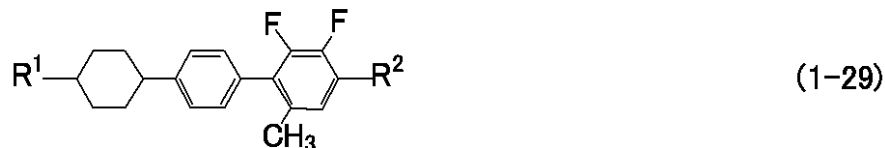
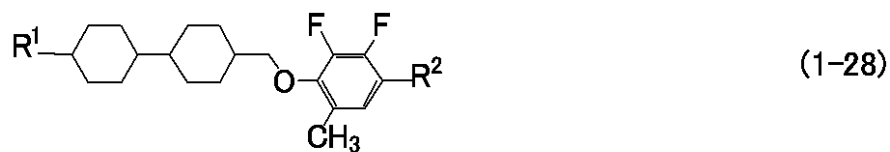
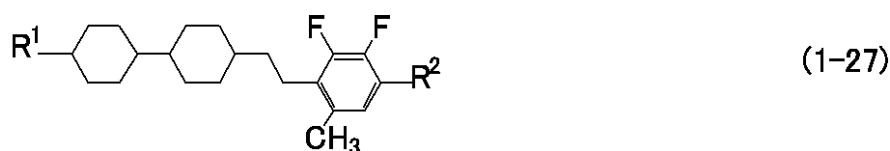
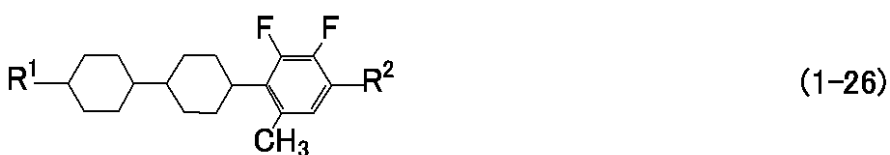
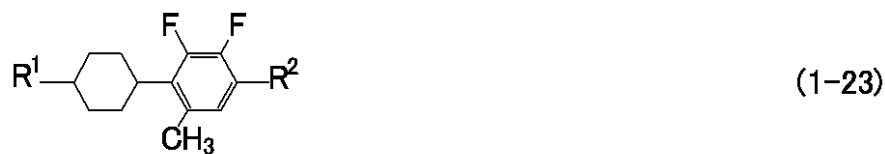


30



40

【化 1 9】



ここで、 $R^1$  および  $R^2$  は独立して、炭素数 1 ~ 12 のアルキル、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ、炭素数 2 ~ 12 のアルケニル、または任意の水素がフッ素で置き換えられた炭素数 2 ~ 12 のアルケニルであり；環  $A^1$ 、環  $A^2$ 、環  $A^3$ 、環  $B^1$ 、および環  $B^2$  は独立して、1, 4 - シクロヘキシレンまたは 1, 4 - フェニレンであり； $Z^{11}$  および  $Z^{12}$  は独立して単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、または  $-COO-$  である。

【0026】

10

20

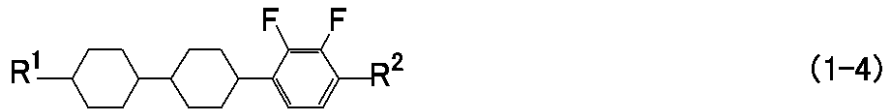
30

40

50

[ 1 7 ] 負の誘電率異方性を有する液晶組成物が、第一成分として式( 1 - 1 )、( 1 - 4 )、( 1 - 7 )、および( 1 - 3 2 )で表される液晶化合物の群から選択される少なくとも1つの液晶化合物を含有する、[ 1 6 ]項に記載の液晶表示素子。

【化 2 0】



ここで、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は独立して、炭素数 1 ~ 12 のアルキル、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ、炭素数 2 ~ 12 のアルケニル、または任意の水素がフッ素で置き換えられた炭素数 2 ~ 12 のアルケニルである。

【発明の効果】

【 0 0 2 7 】

本発明の、主鎖に光異性化構造を有するポリアミック酸またはその誘導体を含有する配向膜と負の誘電率異方性を持つ液晶分子を用いて液晶表示素子を作製すると、配向性に優れ、かつ残像特性の良い液晶表示素子を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 8 】

本発明は、対向配置されている一对の基板と、前記一对の基板それぞれの対向している面の一方または両方に形成されている電極群と、前記電極群に接続された複数のアクティブ素子と、前記一对の基板それぞれの対向している面に形成された液晶配向膜と、前記一对の基板間に形成された液晶層とを有し、前記配向膜は、主鎖に光異性化構造を有するポリアミック酸またはその誘導体を含有し、直線に偏光した光を照射して配向制御能を付与する工程を経て作製され、そして、前記液晶層は、負の誘電率異方性を有する液晶組成物であることを特徴とする。

【 0 0 2 9 】

また、本発明は、前記液晶層に印加する電界が、前記基板面に対して平行な成分をもっていることを特徴とする。

【 0 0 3 0 】

前記負の誘電率異方性を有する液晶組成物を単に「ネガ液晶組成物」、正の誘電率異方性を有する液晶組成物を単に「ポジ液晶組成物」と表すこともある。

【 0 0 3 1 】

また、本発明の液晶表示素子に用いられる液晶配向膜は、主鎖に光異性化構造を有するポリアミック酸またはその誘導体であり、光異性化構造をポリマー主鎖に導入するため、光異性化構造を有するテトラカルボン酸二無水物または光異性化構造を有するジアミンのうちの少なくとも1種類を必須成分とし、その他のテトラカルボン酸二無水物とその他のジアミンとの反応生成物から成る。その他のテトラカルボン酸二無水物としては、脂肪族テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物、芳香族テトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。その他のジアミンとしては、例えば、非側鎖型ジアミン、側鎖型ジアミン、ヒドラジドが挙げられる。このようなポリアミック酸の誘導体としては、例えば可溶性ポリイミド、ポリアミック酸エステル、ポリヒドラジド酸、ポリアミック酸ア

10

20

30

40

50

ミド、およびポリヒドラジド酸 - アミド酸等が挙げられ、より具体的には 1 ) ポリアミック酸の全てのアミノとカルボキシルとが脱水閉環反応したポリイミド、 2 ) 部分的に脱水閉環反応した部分ポリイミド、 3 ) ポリアミック酸のカルボキシルがエステルに変換されたポリアミック酸エステル、 4 ) テトラカルボン酸二無水物化合物に含まれる酸二無水物の一部を有機ジカルボン酸に置き換えて反応させて得られたポリアミック酸 - ポリアミド共重合体、さらに 5 ) 該ポリアミック酸 - ポリアミド共重合体の一部もしくは全部を脱水閉環反応させたポリアミドイミド等が挙げられる。前記ポリアミック酸またはその誘導体は、1 種の化合物であってもよいし、2 種以上であってもよい。

【 0 0 3 2 】

前記主鎖に光異性化構造を有するポリアミック酸またはその誘導体から形成される配向膜を単に「光配向膜」と表すこともある。

10

【 0 0 3 3 】

本発明の液晶表示素子に用いられる光配向膜は、直線に偏光した光を照射して配向制御能を付与する光配向膜である。

【 0 0 3 4 】

光照射によって配向制御能を付与する際には、本発明の液晶配向剤を基板に塗付し、予備加熱によって乾燥させた後、偏光板を介して紫外線の直線偏光を照射すると、偏光方向に概ね平行しているポリマー主鎖の感光性基が光異性化を起こす。偏光方向に概ね平行しているポリマーの主鎖が選択的に光異性化されることによって、膜を形成しているポリマーの主鎖は、照射した紫外線の偏光方向に対して概ね直角方向に向いた成分が支配的になる。そのため、基板を加熱してポリアミック酸を脱水・閉環させてポリイミド膜とした後、この基板を用いて組み立てたセルに注入された液晶組成物の液晶分子は、照射した紫外線の偏光方向に対して直角の方向に長軸を揃えて配向する。膜に紫外線の直線偏光を照射する工程は、ポリイミド化のための加熱工程の前でもよく、加熱してポリイミド化した後であってもよい。

20

【 0 0 3 5 】

本発明で用いる用語について説明する。化学構造式を定義する際に用いる「任意の」は、位置だけでなく個数についても任意であることを示す。化学構造式において、文字（例えば A）を六角形で囲った基は環構造の基（環 A）であることを意味する。

【 0 0 3 6 】

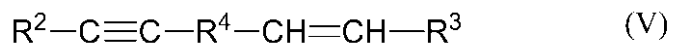
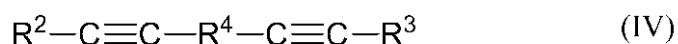
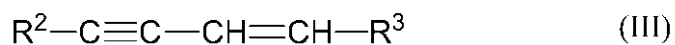
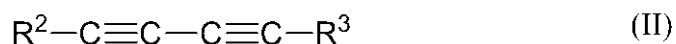
本発明の液晶表示素子に用いられるポリアミック酸またはその誘導体を製造する為に使用するテトラカルボン酸二無水物について説明する。以下において「テトラカルボン酸二無水物」との記載はテトラカルボン酸二無水物が単独で用いられる場合を表すだけでなく、複数のテトラカルボン酸二無水物が混合物として用いられる場合をも表している。

30

【 0 0 3 7 】

本発明の光異性化構造を有するポリアミック酸またはその誘導体は、下記式 ( I ) ~ ( V I I ) から選択される光異性化構造を有するテトラカルボン酸二無水物またはジアミンの少なくとも 1 つを反応させることによって得られる。

## 【化21】



10

式(I)～(VII)において、 $R^2$ および $R^3$ は独立して $-NH_2$ または $-CO-O-CO-$ を有する1価の有機基であり、 $R^4$ は芳香環を含有する2価の有機基である。

## 【0038】

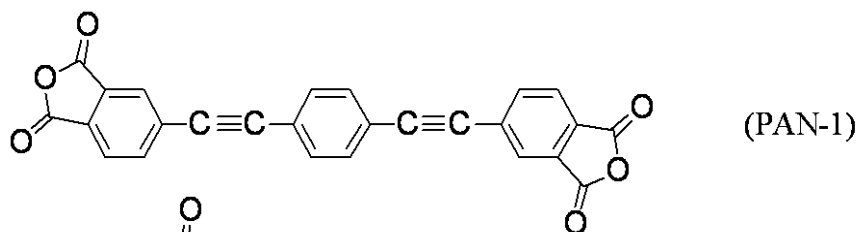
本発明で用いられる光配向膜は、上記式(I)～(VII)から選択される少なくとも一つの光異性化構造を有するテトラカルボン酸二無水物またはジアミンの少なくとも一つを材料に用いることで、良好な感光性を発揮することができる。

20

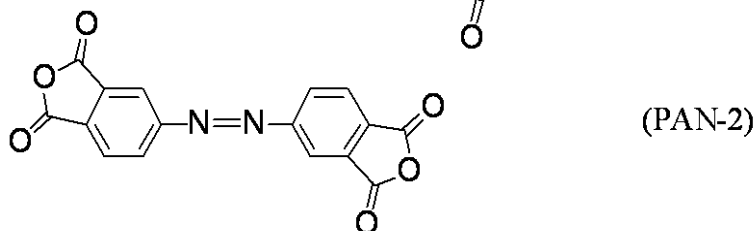
## 【0039】

好適な光異性化構造を有するテトラカルボン酸二無水物材料として下記式(PAN-1)または(PAN-2)を挙げることができる。

## 【化22】



30

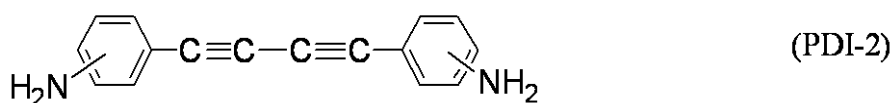
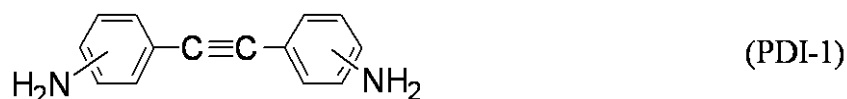


## 【0040】

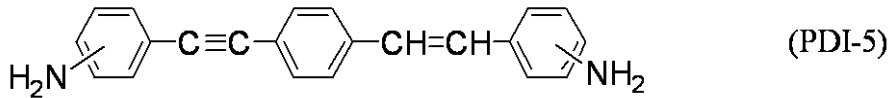
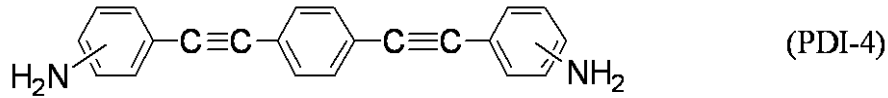
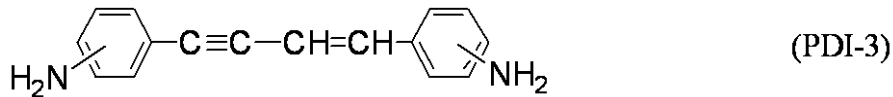
好適な光異性化構造を有するジアミン材料として下記式(PDI-1)～(PDI-8)を挙げることができる。

40

## 【化23】

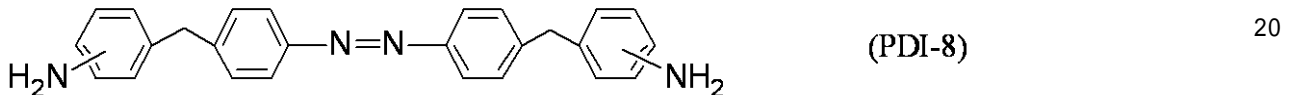
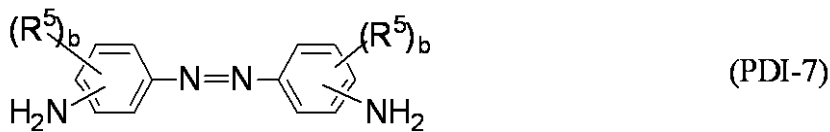
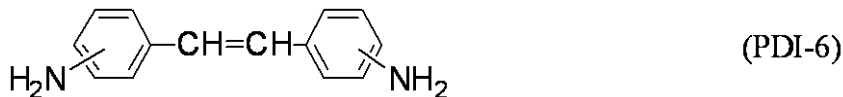


## 【化24】



10

## 【化25】



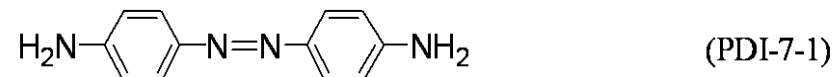
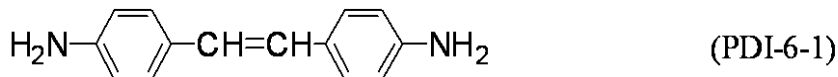
20

式(PDI-1)~(PDI-8)において、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し、式(PDI-7)において、 $R^5$ は独立して $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CF_3$ 、または $-COOCH_3$ であり、そして、 $b$ は0~2の整数である。

## 【0041】

さらに反応性および感光性の点から、下記式(PDI-6-1)または(PDI-7-1)がより好ましい。

## 【化26】



30

## 【0042】

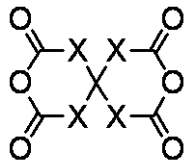
上記光異性化構造を有するテトラカルボン酸二無水物以外のテトラカルボン酸二無水物をさらに使用することができ、公知のテトラカルボン酸二無水物から制限されることなく選択することができる。このようなテトラカルボン酸二無水物は、芳香環に直接ジカルボン酸二無水物が結合した芳香族系(複素芳香環系を含む)、および芳香環に直接ジカルボン酸二無水物が結合していない脂肪族系(複素環系を含む)の何れの群に属するものであってもよい。

40

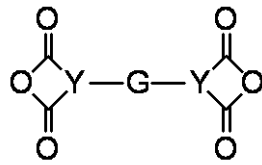
## 【0043】

このようなテトラカルボン酸二無水物の好適な例としては、原料入手の容易さや、ポリマー重合時の容易さ、膜の電気特性の点から、式(AN-I)~(AN-VII)で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

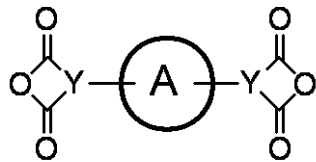
## 【化27】



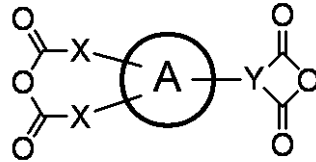
(AN-I)



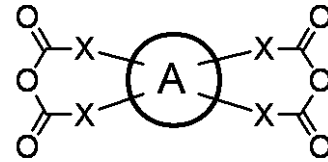
(AN-II)



(AN-III)

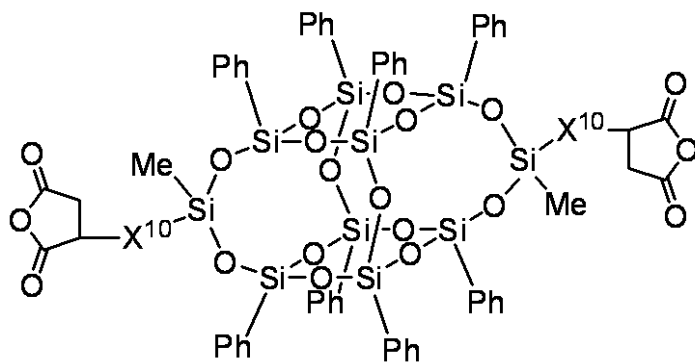


(AN-IV)



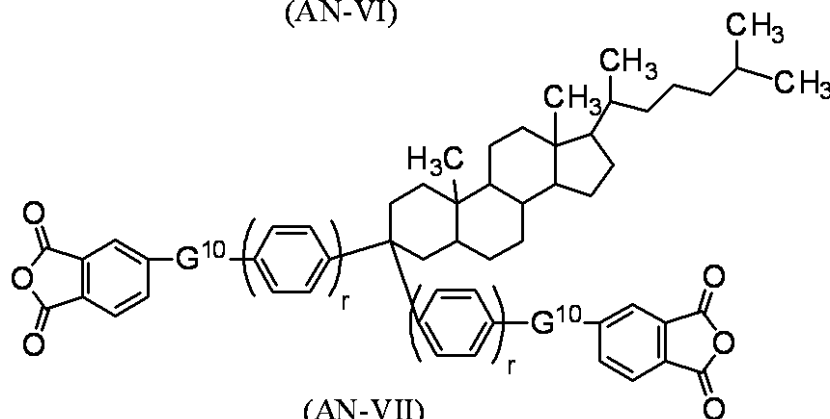
(AN-V)

10



(AN-VI)

20



(AN-VII)

30

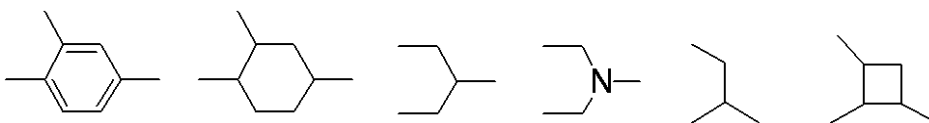
式(AN-I)、(AN-IV)および(AN-V)において、Xは独立して単結合または $-CH_2-$ であり；

式(AN-II)において、Gは単結合、炭素数1~20のアルキレン、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または $-C(CF_3)_2-$ であり；

式(AN-II)~(AN-IV)において、Yは独立して下記の3種の基の群から選択される1つであり、

40

## 【化28】



これらの基の任意の水素はメチル、エチルまたはフェニルで置き換えられてもよく；

式(AN-III)~(AN-V)において、環Aは炭素数3~10の単環式炭化水素の基または炭素数6~30の縮合多環式炭化水素の基であり、この基の任意の水素はメチル、エチルまたはフェニルで置き換えられていてもよく、環に掛かっている結合手は環を構

50

成する任意の炭素に連結しており、2本の結合手が同一の炭素に連結してもよく；

式(AN-VI)において、 $X^{10}$ は炭素数2～6のアルキレンであり；

Meはメチルであり；

Phはフェニルであり；

式(AN-VII)において、 $G^{10}$ は独立して-O-、-COO-または-OCO-であり；そして、

rは独立して0または1である。

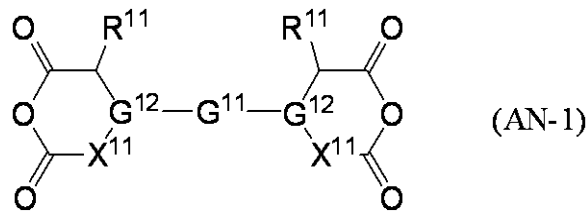
【0044】

さらに詳しくは以下の式(AN-1)～(AN-16-14)の式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

10

【0045】

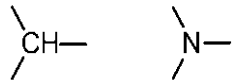
【化29】



式(AN-1)において、 $G^{11}$ は単結合、炭素数1～12のアルキレン、1,4-フェニレン、または1,4-シクロヘキシレンである。 $X^{11}$ は独立して単結合または-CH<sub>2</sub>-である。 $G^{12}$ は独立して下記の3価の基のどちらかである。

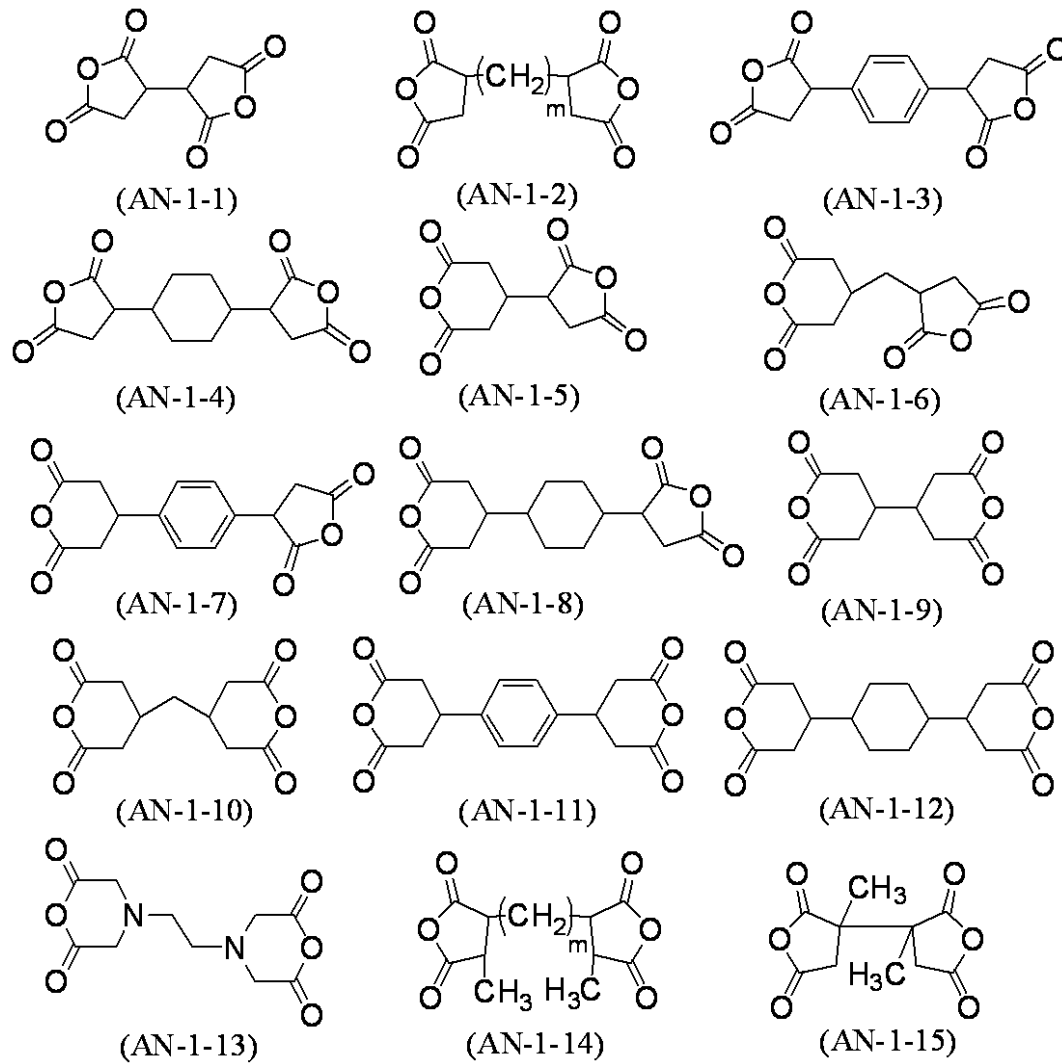
20

【化30】



$G^{12}$ がCHであるとき、CHの水素は-CH<sub>3</sub>に置き換えられてもよい。 $G^{12}$ がNであるとき、 $G^{11}$ が単結合および-CH<sub>2</sub>-であることはなく、 $X^{11}$ は単結合であることはない。そして $R^{11}$ は-Hまたは-CH<sub>3</sub>である。式(AN-1)で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

## 【化 3 1】



10

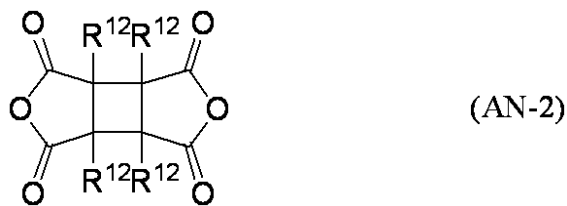
20

式 (AN-1-2) および (AN-1-14) において、 $m$  は 1 ~ 12 の整数である。

30

## 【0046】

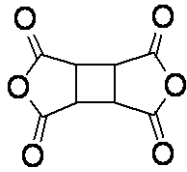
## 【化 3 2】



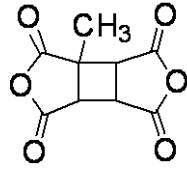
式 (AN-2) において、 $R^{12}$  は独立して  $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、またはフェニルである。式 (AN-2) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

40

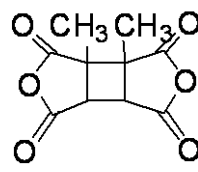
## 【化 3 3】



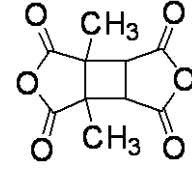
(AN-2-1)



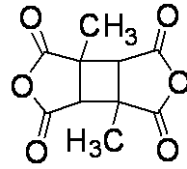
(AN-2-2)



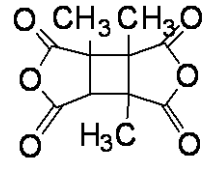
(AN-2-3)



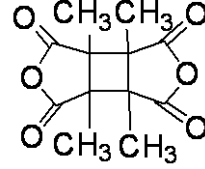
(AN-2-4)



(AN-2-5)



(AN-2-6)

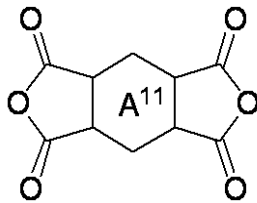


(AN-2-7)

10

## 【 0 0 4 7】

## 【化 3 4】

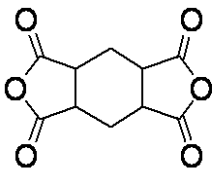


(AN-3)

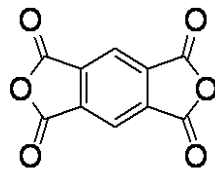
20

式 (AN-3) において、環 A<sup>11</sup> はシクロヘキサン環もしくはベンゼン環である。式 (AN-3) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

## 【化 3 5】



(AN-3-1)

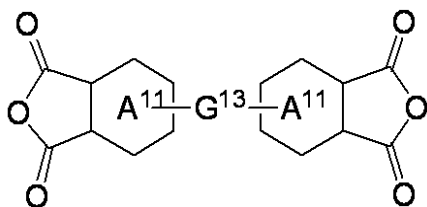


(AN-3-2)

30

## 【 0 0 4 8】

## 【化 3 6】

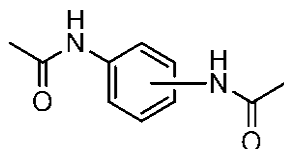


(AN-4)

40

式 (AN-4) において、G<sup>13</sup> は単結合、-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-O-、-S-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、または下記の式 (G13-1) で表される 2 価の基である。

## 【化 3 7】



(G13-1)

式 (G13-1) におけるフェニレンは、1,4-フェニレンおよび 1,3-フェニレン

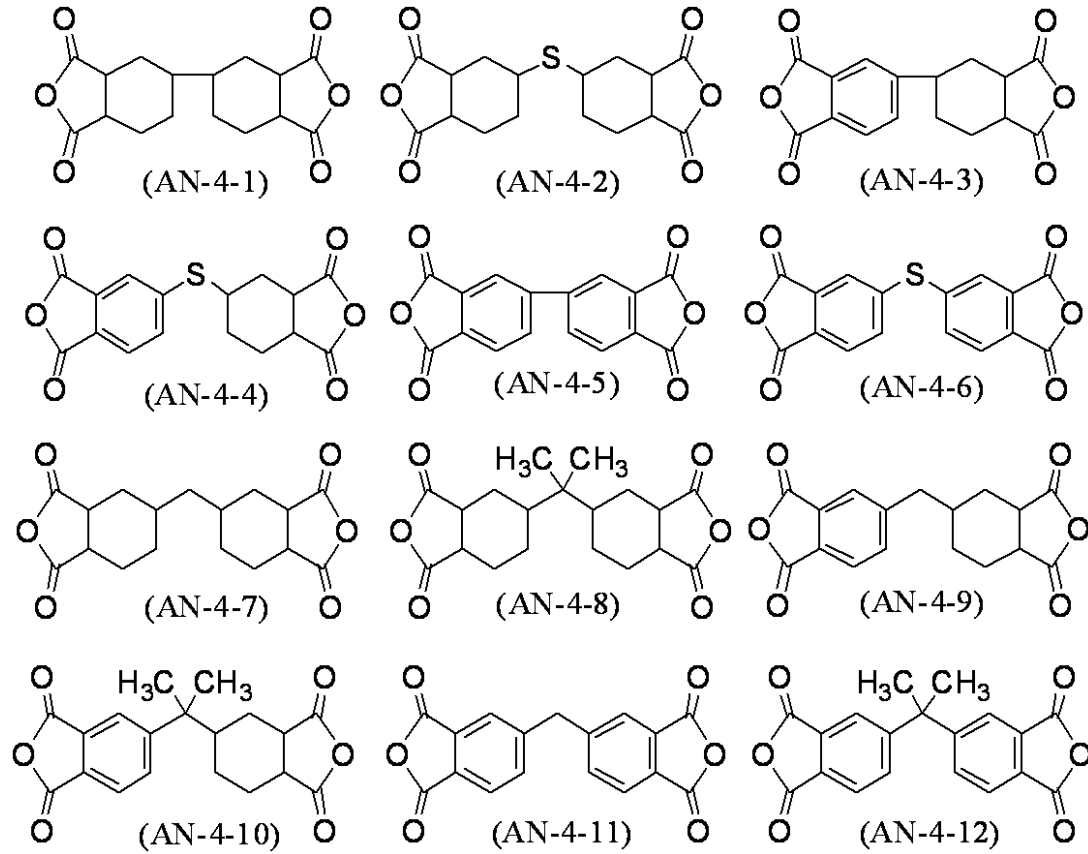
50

が好ましい。

【0049】

環 A<sup>1</sup> はそれぞれ独立してシクロヘキサン環またはベンゼン環である。G<sup>1</sup> は環 A<sup>1</sup> の任意の位置に結合してよい。式 (AN-4) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

【化38】

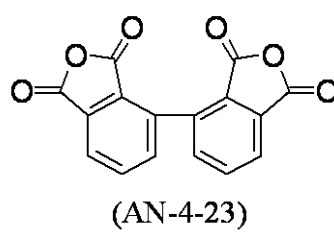
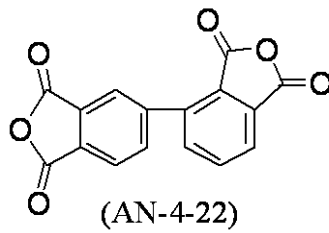
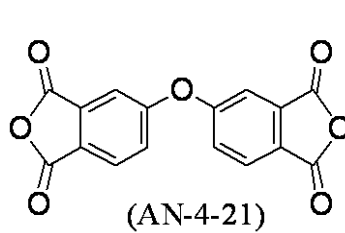
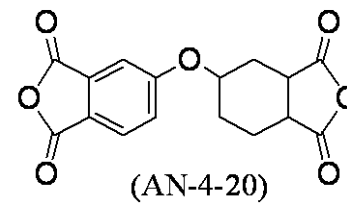
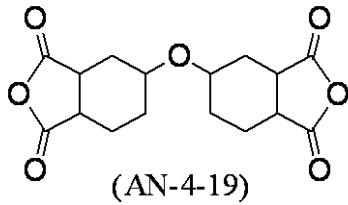
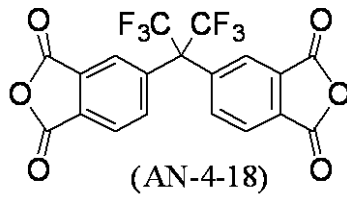
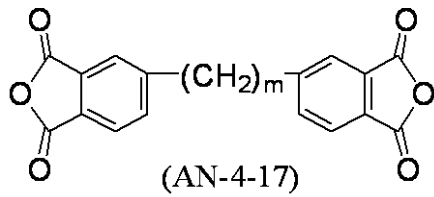
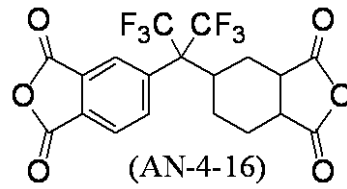
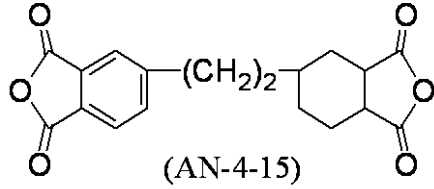
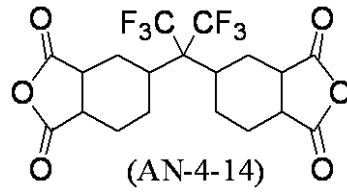
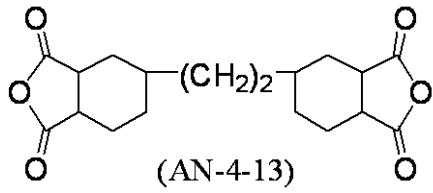


10

20

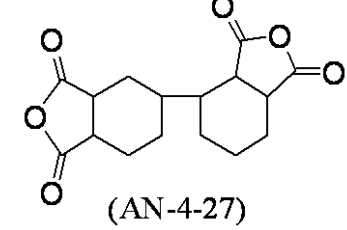
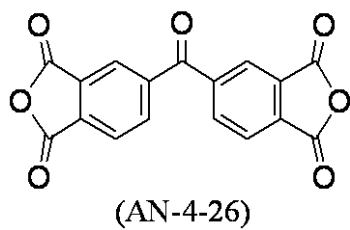
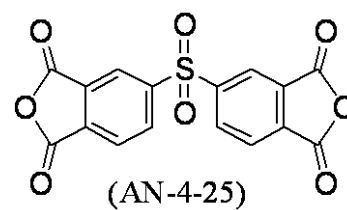
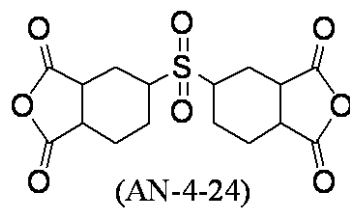
30

## 【化 3 9】



式 (AN-4-17) において、 $m$  は 1 ~ 12 の整数である。

## 【化 4 0】



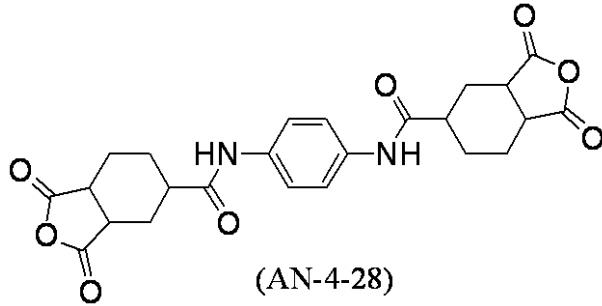
10

20

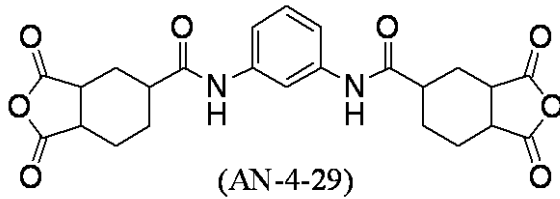
30

40

## 【化41】

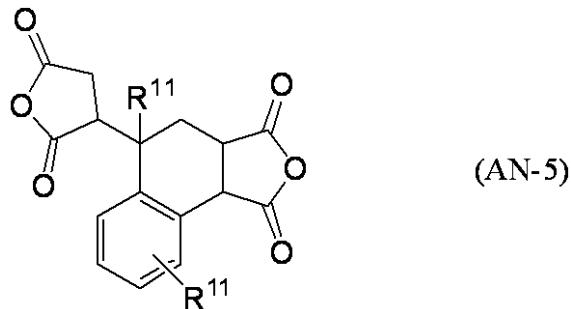


10



## 【0050】

## 【化42】

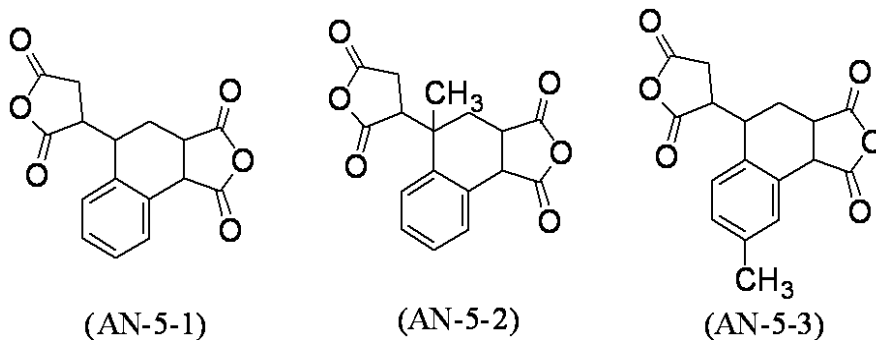


20

式(AN-5)において、 $R^{11}$ は-H、または- $CH_3$ である。ベンゼン環を構成する炭素原子に結合位置が固定されていない $R^{11}$ は、ベンゼン環における結合位置が任意であることを示す。式(AN-5)で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

30

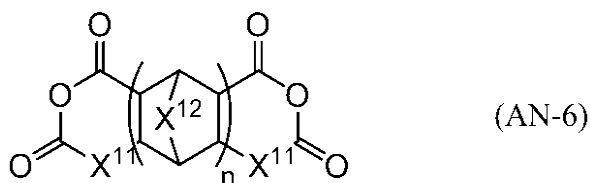
## 【化43】



40

## 【0051】

## 【化44】

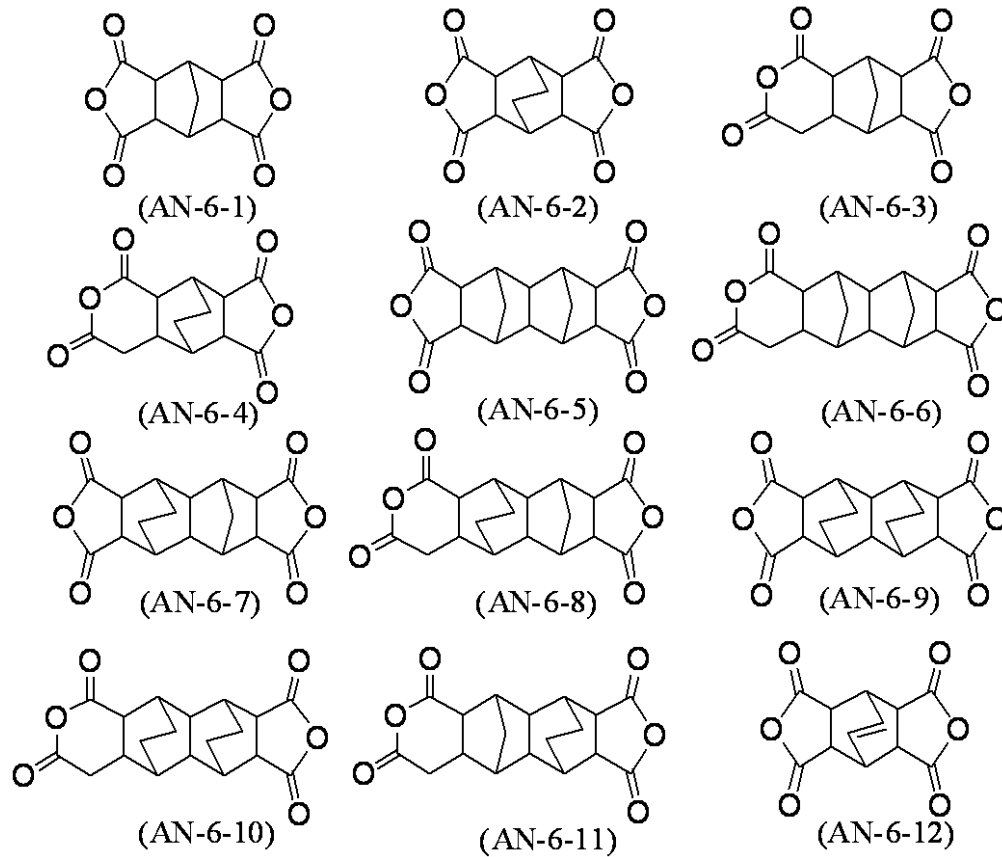


式(AN-6)において、 $X^{11}$ は独立して単結合または- $CH_2$ -である。 $X^{12}$ は- $CH_2$ -、- $CH_2CH_2$ -または- $CH=CH$ -である。 $n$ は1または2である。式(AN-6)で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合

50

物を挙げることができる。

【化 4 5】

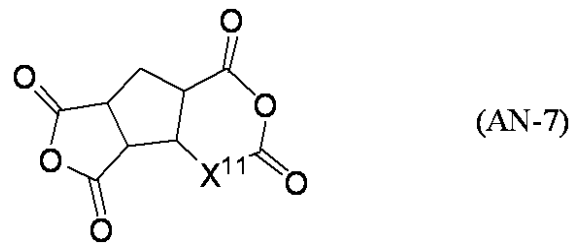


10

20

【 0 0 5 2】

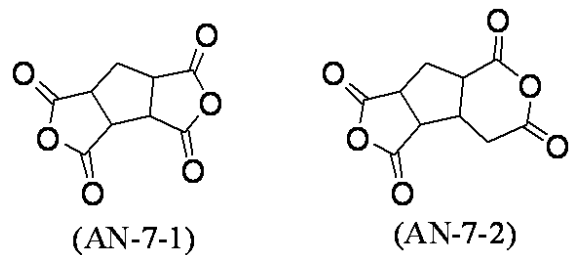
【化 4 6】



30

式 (AN-7) において、 $X^{11}$  は単結合または  $-CH_2-$  である。式 (AN-7) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

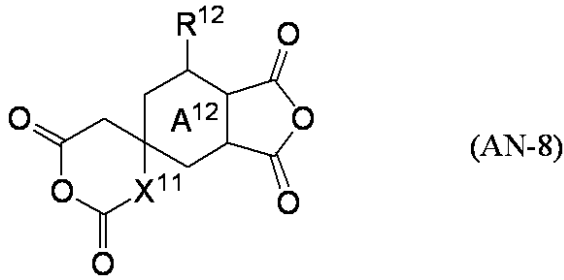
【化 4 7】



40

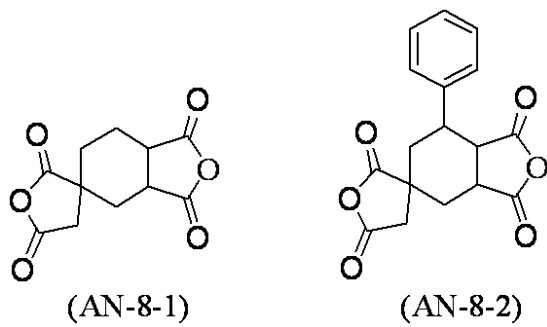
【 0 0 5 3】

## 【化48】



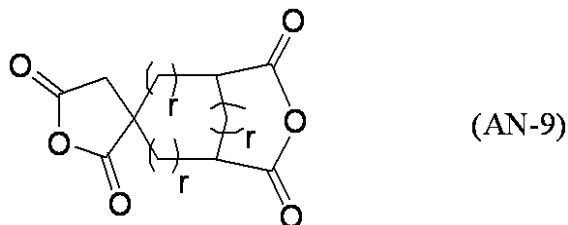
式(AN-8)において、 $X^{11}$ は単結合または $-CH_2-$ である。 $R^{12}$ は $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、またはフェニルであり、環 $A^{12}$ はシクロヘキサン環もしくはシクロヘキセン環である。式(AN-8)で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

## 【化49】



## 【0054】

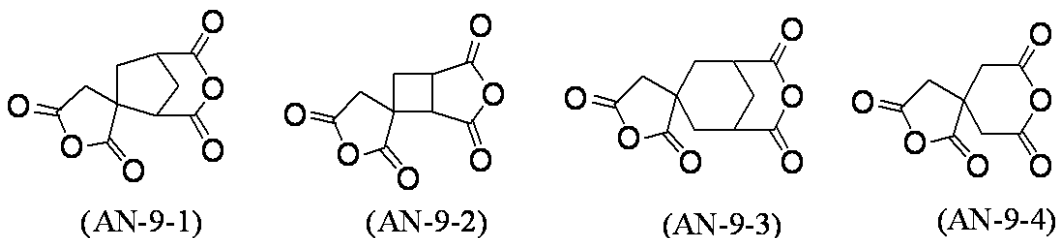
## 【化50】



式(AN-9)において、 $r$ はそれぞれ独立して0または1である。式(AN-9)で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

## 【0055】

## 【化51】



式(AN-10)は下記のテトラカルボン酸二無水物である。

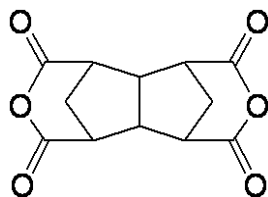
10

20

30

40

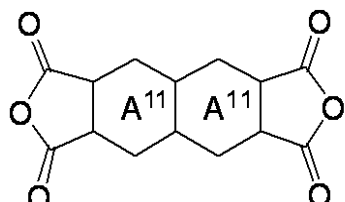
【化52】



(AN-10)

【0056】

【化53】

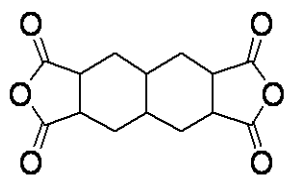


(AN-11)

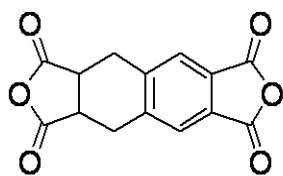
10

式(AN-11)において、環A<sup>11</sup>は独立してシクロヘキサン環またはベンゼン環である。式(AN-11)で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

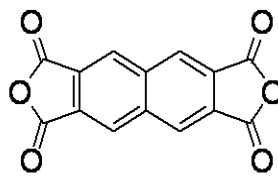
【化54】



(AN-11-1)



(AN-11-2)

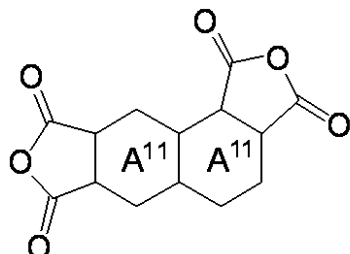


(AN-11-3)

20

【0057】

【化55】

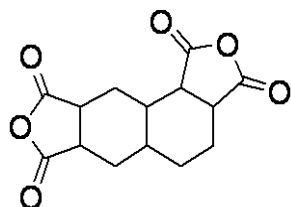


(AN-12)

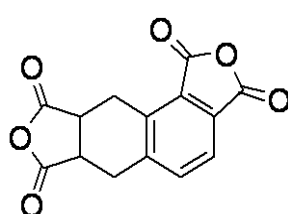
30

式(AN-12)において、環A<sup>11</sup>はそれぞれ独立してシクロヘキサン環またはベンゼン環である。式(AN-12)で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

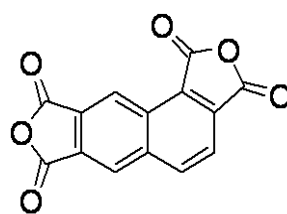
【化56】



(AN-12-1)



(AN-12-2)

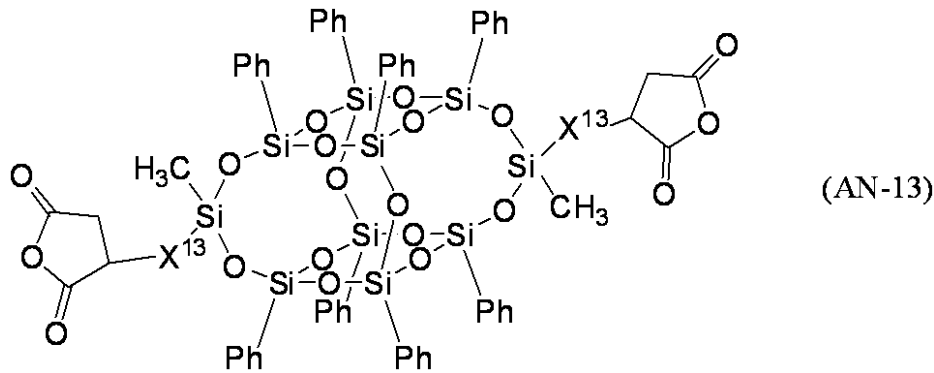


(AN-12-3)

40

【0058】

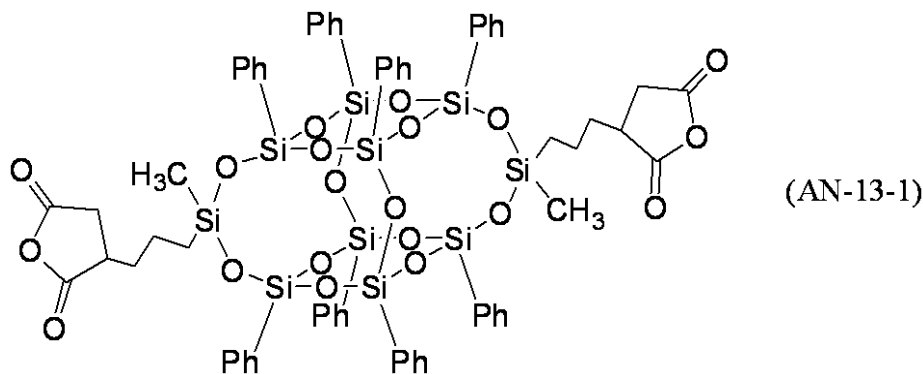
【化57】



10

式(AN-13)において、 $X^{13}$ は炭素数2~6のアルキレンであり、Phはフェニルである。式(AN-13)で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

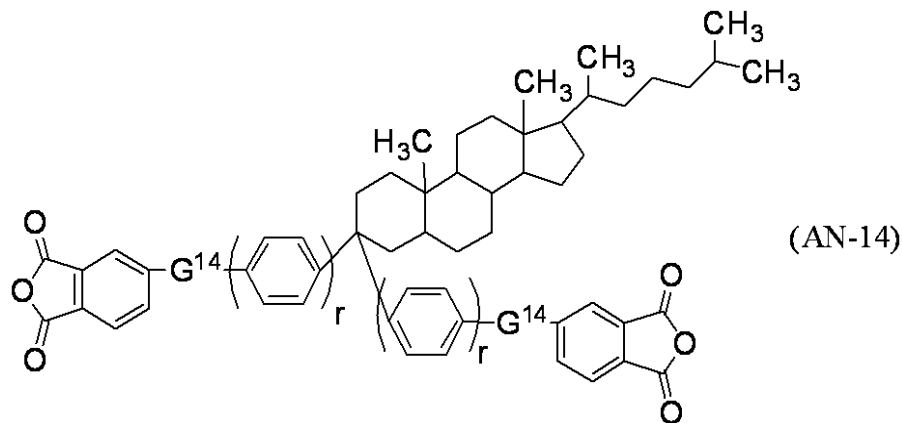
【化58】



20

【0059】

【化59】

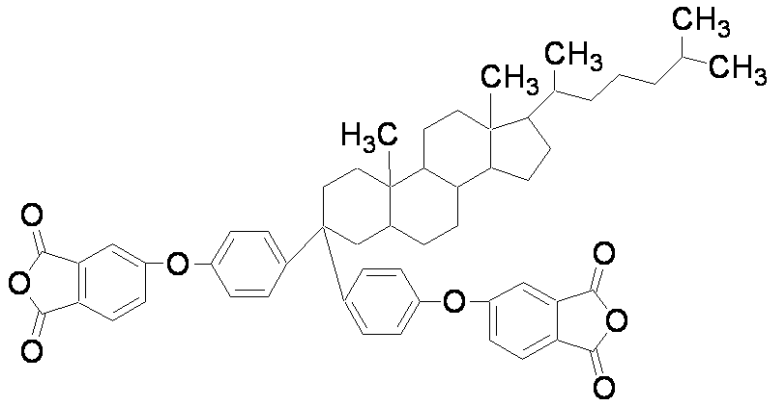


30

式(AN-14)において、 $G^{14}$ は独立して-O-、-COO-または-OCO-であり、 $r$ は独立して0または1である。式(AN-14)で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

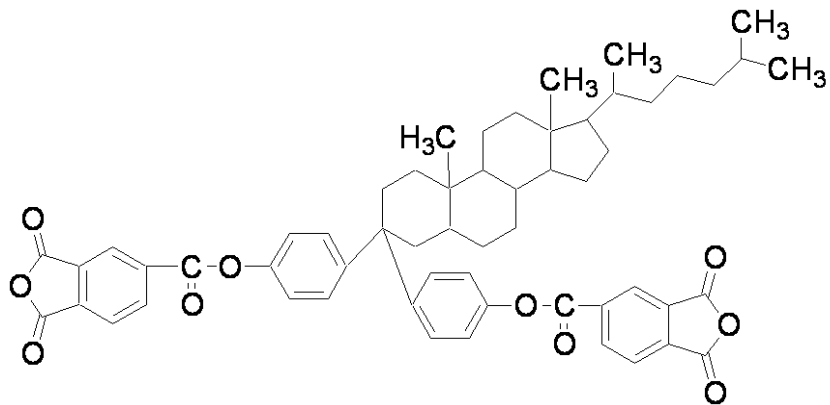
40

【化60】



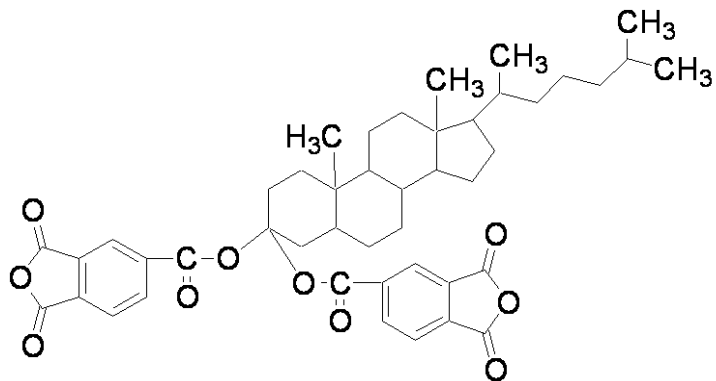
(AN-14-1)

10



(AN-14-2)

20

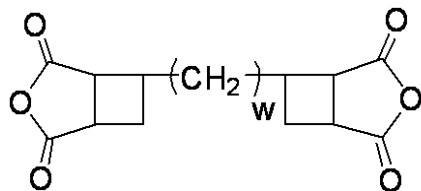


(AN-14-3)

30

【0060】

【化61】



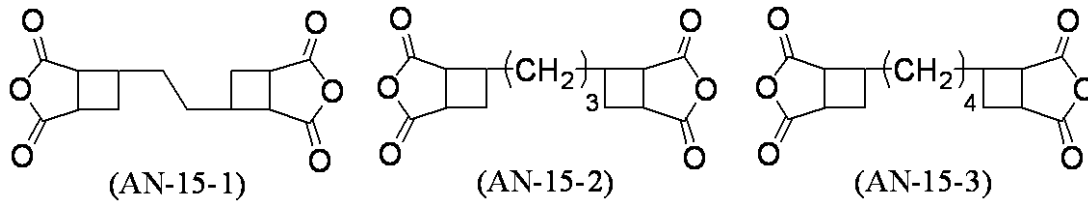
(AN-15)

40

式(AN-15)において、wは1～10の整数である。式(AN-15)で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

。

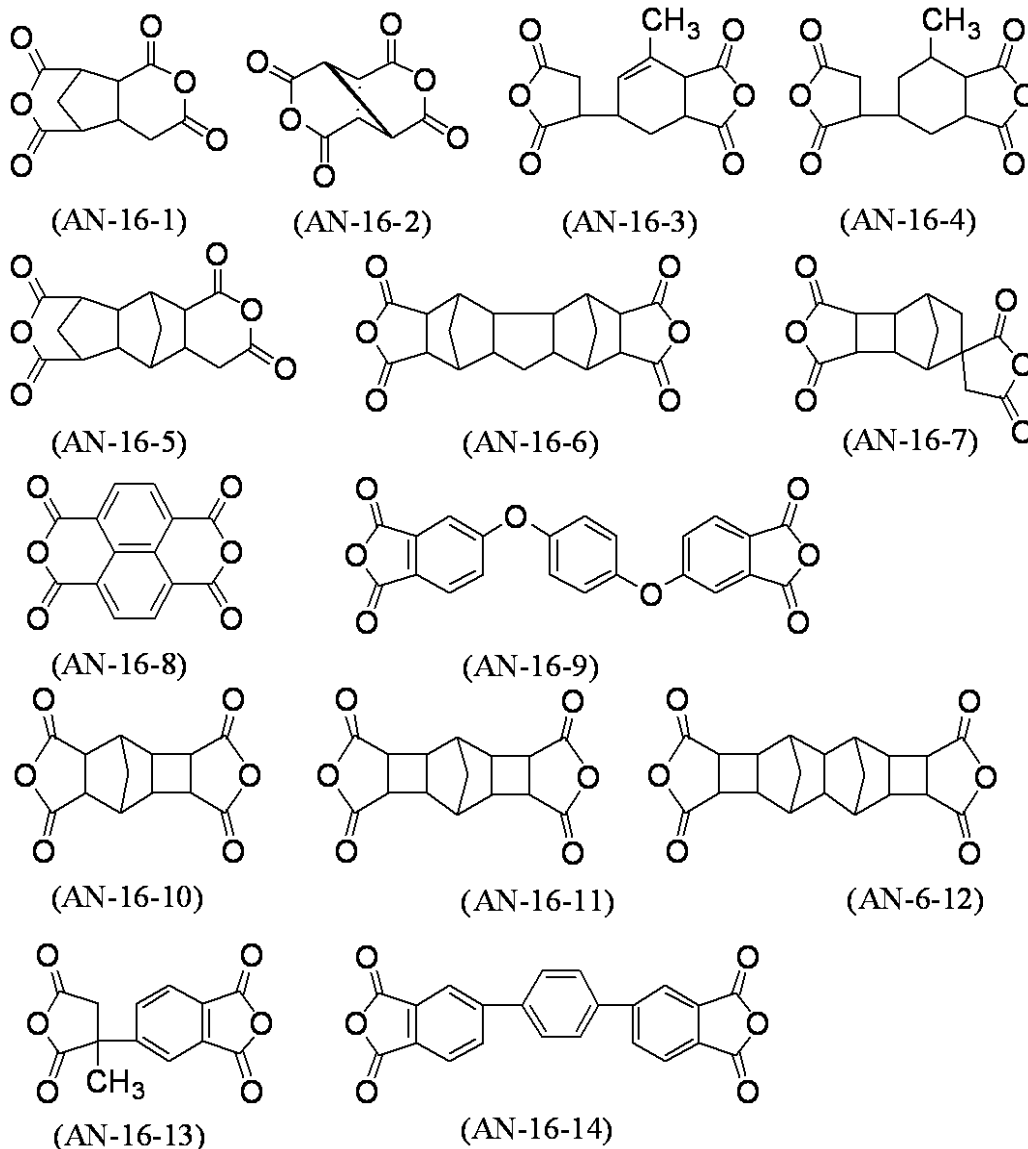
## 【化62】



## 【0061】

上記以外のテトラカルボン酸二無水物として、下記の化合物が挙げられる。

## 【化63】



## 【0062】

液晶表示素子の配向性を向上させることを重視する場合には、上記の酸二無水物のうち、式(AN-1-1)、(AN-1-13)、(AN-2-1)、(AN-3-1)、(AN-4-17)、(AN-4-28)、および(AN-4-29)で表される化合物が特に好ましい。

## 【0063】

液晶表示素子の透過率を向上させることを重視する場合には、上記の酸二無水物のうち、式(AN-1-1)、(AN-1-13)、(AN-2-1)、(AN-3-1)、(AN-4-28)、(AN-4-29)、(AN-7-2)および(AN-10)で表される化合物が特に好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0064】

液晶表示素子の電気特性を向上させることを重視する場合には、上記の酸二無水物のうち、式(AN-3-2)、(AN-4-5)、(AN-4-17)、(AN-4-21)、(AN-7-2)、(AN-10)、および(AN-11-3)で表される化合物が特に好ましい。

## 【0065】

本発明の液晶表示素子に用いられるポリアミック酸およびその誘導体を製造する為に使用するジアミンについて説明する。本発明のポリアミック酸またはその誘導体を製造するにあたっては、上述した光異性化構造を有するジアミン化合物以外のジアミン化合物をさらに使用することができ、公知のジアミン化合物から制限されることなく選択することができる。

10

## 【0066】

ジアミン化合物はその構造によって2種類に分けることができる。即ち、2つのアミノ基を結ぶ骨格を主鎖として見たときに、主鎖から分岐する基、即ち側鎖基を有するジアミンと側鎖基を持たないジアミンである。この側鎖基はプレチルト角を大きくする効果を有する基である。このような効果を有する側鎖基は炭素数3以上の基である必要があり、具体的な例として炭素数3以上のアルキル、炭素数3以上のアルコキシ、炭素数3以上のアルコキシアルキル、およびステロイド骨格を有する基を挙げることができる。1つ以上の環を有する基であって、その末端の環が置換基として炭素数1以上のアルキル、炭素数1以上のアルコキシおよび炭素数2以上のアルコキシアルキルのいずれか1つを有する基も側鎖基としての効果を有する。以下の説明では、このような側鎖基を有するジアミンを側鎖型ジアミンと称することがある。そして、このような側鎖基を持たないジアミンを非側鎖型ジアミンと称することがある。

20

## 【0067】

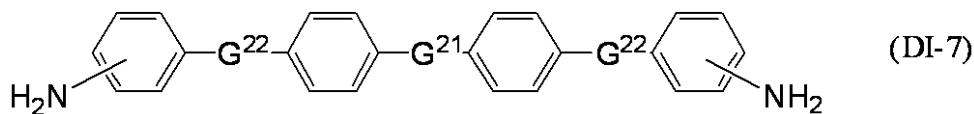
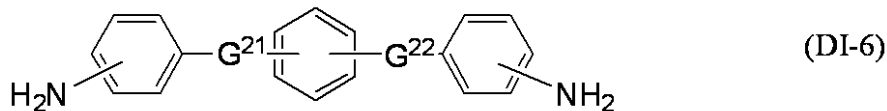
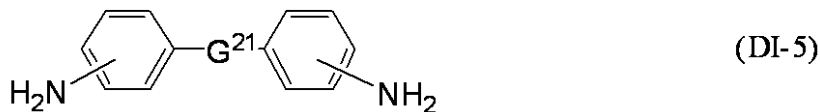
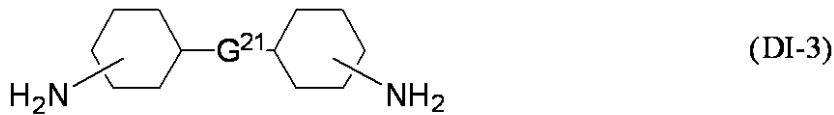
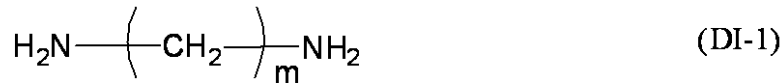
非側鎖型ジアミンと側鎖型ジアミンを適切に使い分けることにより、それぞれに必要なプレチルト角に対応することができる。側鎖型ジアミンは、本発明の特性を損なわない程度に併用するのが好ましい。また側鎖型ジアミンおよび非側鎖型ジアミンについて、液晶に対する垂直配向性、電圧保持率、焼き付き特性および配向性を向上させる目的で取捨選択して使用することが好ましい。

## 【0068】

非側鎖型ジアミンについて説明する。既知の側鎖を有さないジアミンとしては、以下の式(DI-1)~(DI-15)のジアミンを挙げることができる。

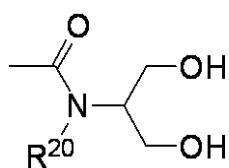
30

## 【化64】

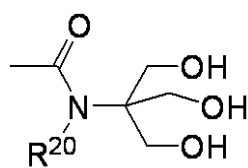


上記の式(DI-1)において、 $m$ は1~12の整数であり、アルキレンの任意の水素は-OHに置き換えられてもよい。(DI-3)および(DI-5)~(DI-7)において、 $G^{21}$ は独立して単結合、-NH-、-O-、-S-、-S-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-CONH-、-CONCH<sub>3</sub>-、-NHCO-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-、-N(CH<sub>3</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-N(CH<sub>3</sub>)-、または-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-S-であり、 $m'$ は独立して1~12の整数であり、 $k$ は1~5の整数である。(DI-6)および(DI-7)において、 $G^{22}$ は独立して単結合、-O-、-S-、-CO-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、または炭素数1~10のアルキレンである。式(DI-2)~(DI-7)中のシクロヘキサン環およびベンゼン環の任意の-Hは、-F、-CH<sub>3</sub>、-OH、-CF<sub>3</sub>、-CO<sub>2</sub>H、-CONH<sub>2</sub>、またはベンジルで置き換えられてもよく、加えて式(DI-4)においては、下記式(DI-4-a)~(DI-4-c)で置き換えられていてもよい。環を構成する炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示す。そして、シクロヘキサン環またはベンゼン環への-NH<sub>2</sub>の結合位置は、 $G^{21}$ または $G^{22}$ の結合位置を除く任意の位置である。

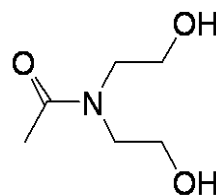
## 【化65】



(DI-4-a)



(DI-4-b)



(DI-4-c)

式(DI-4-a)および(DI-4-b)において、 $R^{20}$ は独立して-Hまたは-C

10

20

30

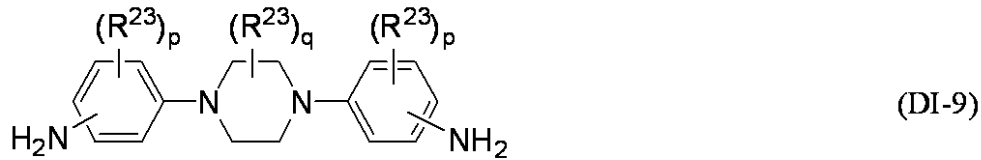
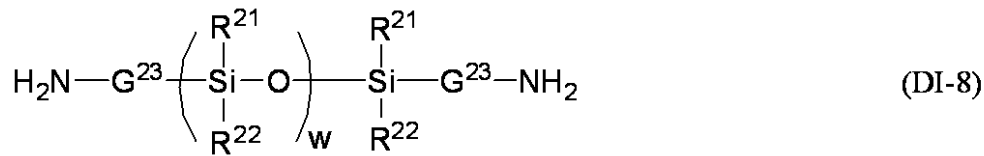
40

50

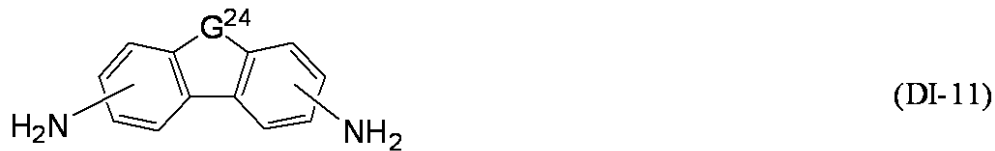
H<sub>3</sub> である。

【 0 0 6 9 】

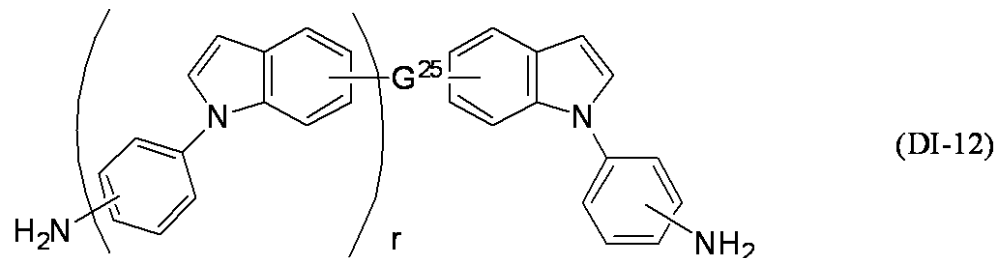
【 化 6 6 】



10



20



30

式 (DI-8) において、R<sup>21</sup> および R<sup>22</sup> 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、G<sup>23</sup> は独立して炭素数 1 ~ 6 のアルキレン、フェニレンまたはアルキル置換されたフェニレンであり、w は 1 ~ 10 の整数である。

式 (DI-9) において、R<sup>23</sup> は独立して炭素数 1 ~ 5 のアルキル、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシまたは -Cl であり、p は独立して 0 ~ 3 の整数であり、q は 0 ~ 4 の整数である。

式 (DI-10) において、R<sup>24</sup> は -H、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、フェニル、またはベンジルである。

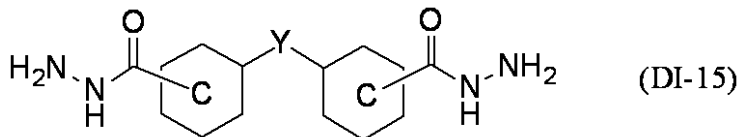
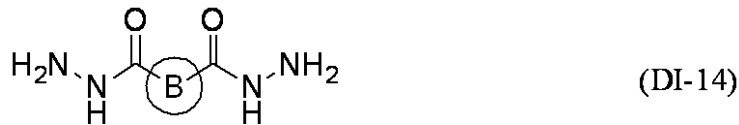
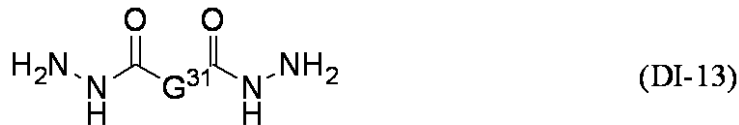
式 (DI-11) において、G<sup>24</sup> は -CH<sub>2</sub>- または -NH- である。

40

式 (DI-12) において、G<sup>25</sup> は単結合、炭素数 2 ~ 6 のアルキレンまたは 1,4-フェニレンであり、r は 0 または 1 である。そして、環を構成する炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示す。

式 (DI-9)、式 (DI-11) および式 (DI-12) において、ベンゼン環に結合する -NH<sub>2</sub> の結合位置は、任意の位置である。

【化67】



10

式(DI-13)において、 $G^{31}$ は単結合、炭素数1~20のアルキレン、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または $-C(CF_3)_2-$ であり；式(DI-14)において、環Bはシクロヘキサン環、ベンゼン環またはナフタレン環であり、この基の任意の水素はメチル、エチル、またはフェニルで置き換えられてもよく；式(DI-15)において、環Cはそれぞれ独立してシクロヘキサン環、またはベンゼン環であり、この基の任意の水素はメチル、エチル、またはフェニルで置き換えられてもよく；そして、Yは単結合、炭素数1~20のアルキレン、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または $-C(CF_3)_2-$ である。

20

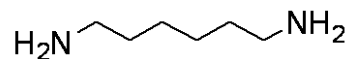
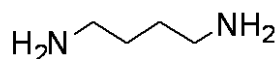
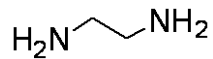
【0070】

上記式(DI-1)~(DI-15)の側鎖を有さないジアミンとして、以下の式(DI-1-1)~(DI-15-6)の具体例を挙げることができる。

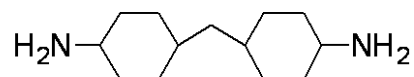
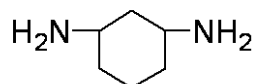
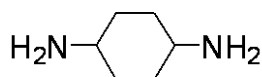
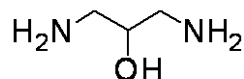
【0071】

式(DI-1)~(DI-3)で表されるジアミンの例を以下に示す。

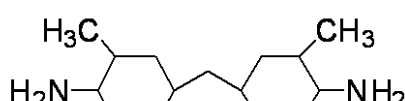
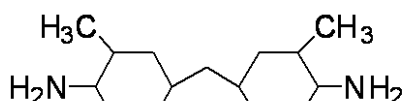
【化68】



30



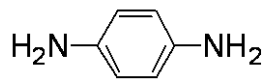
40



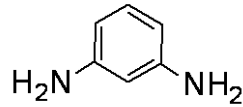
【0072】

式(DI-4)で表されるジアミンの例を以下に示す。

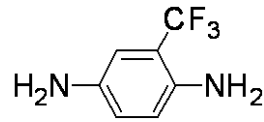
## 【化 6 9】



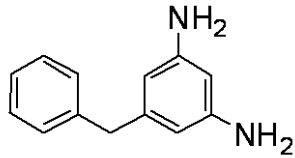
(DI-4-1)



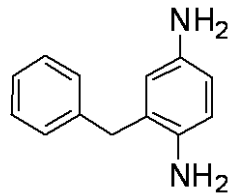
(DI-4-2)



(DI-4-3)



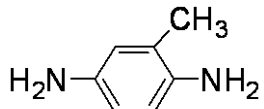
(DI-4-4)



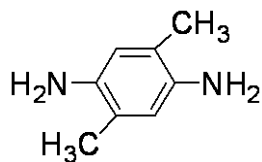
(DI-4-5)

10

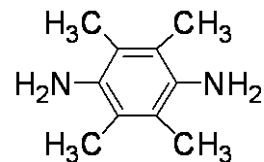
## 【化 7 0】



(DI-4-6)

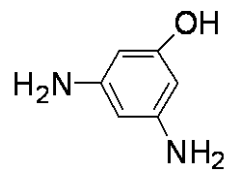


(DI-4-7)

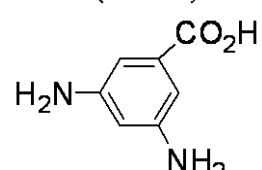


(DI-4-8)

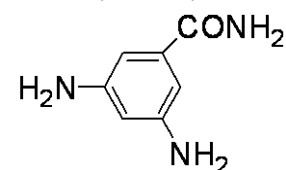
20



(DI-4-9)

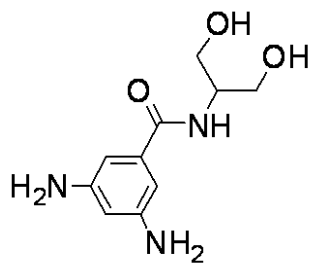


(DI-4-10)

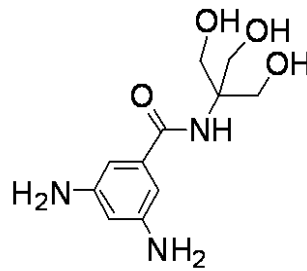


(DI-4-11)

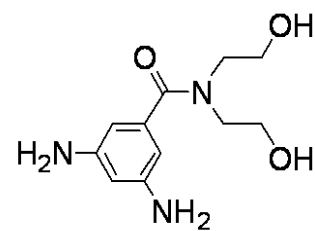
## 【化 7 1】



(DI-4-12)



(DI-4-13)



(DI-4-14)

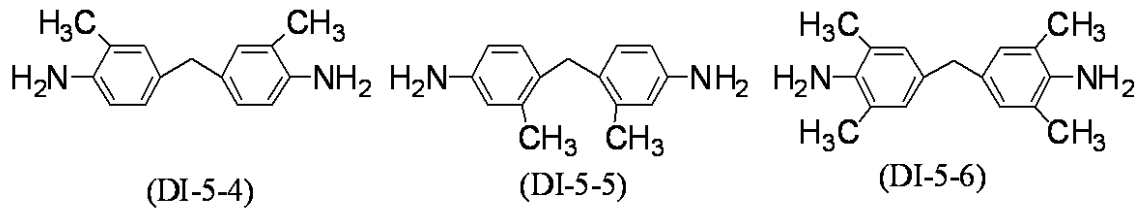
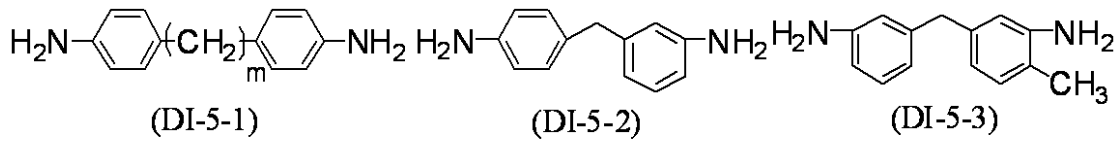
30

## 【0073】

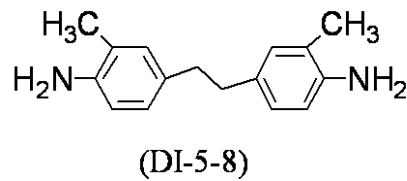
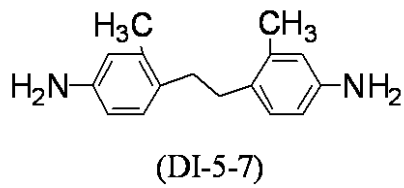
式(DI-5)で表されるジアミンの例を以下に示す。

40

【化72】

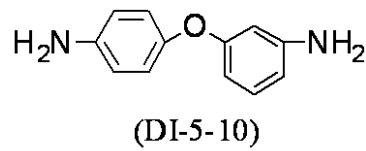
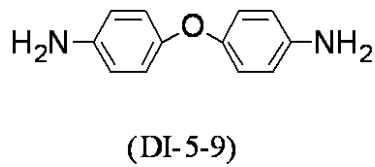


10

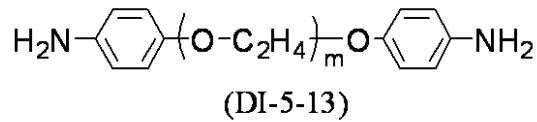
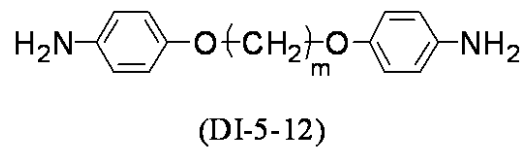
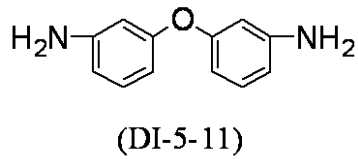


式(DI-5-1)において、mは1~12の整数である。

【化73】



20

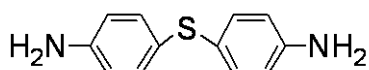


30

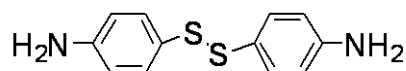
式(DI-5-12)および式(DI-5-13)において、mは1~12の整数である。

。

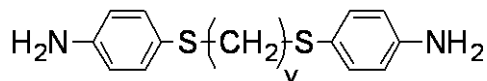
【化74】



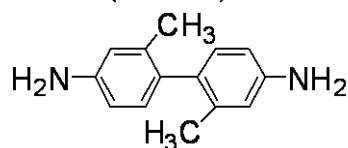
(DI-5-14)



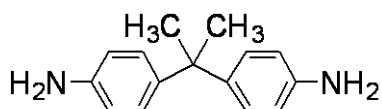
(DI-5-15)



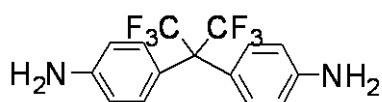
(DI-5-16)



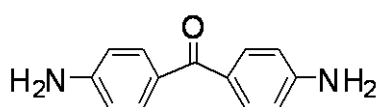
(DI-5-17)



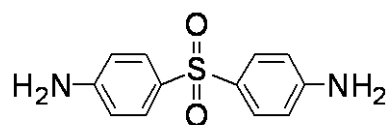
(DI-5-18)



(DI-5-19)



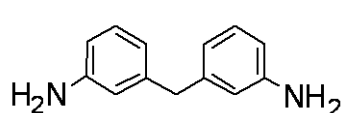
(DI-5-20)



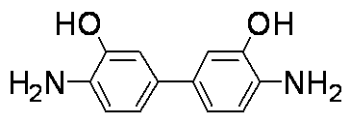
(DI-5-21)

式(DI-5-16)において、 $v$ は1~6の整数である。

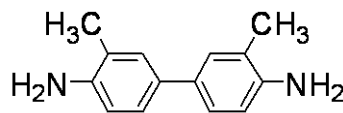
【化75】



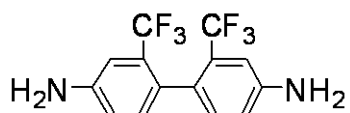
(DI-5-22)



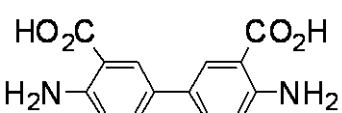
(DI-5-23)



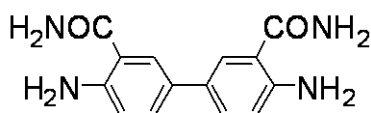
(DI-5-24)



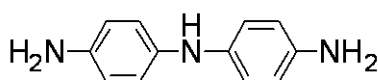
(DI-5-25)



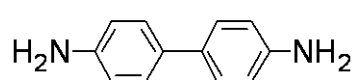
(DI-5-26)



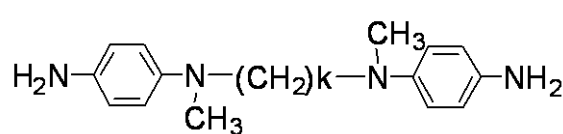
(DI-5-27)



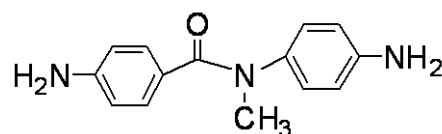
(DI-5-28)



(DI-5-29)



(DI-5-30)



(DI-5-31)

式(DI-5-30)において、 $k$ は1~5の整数である。

【0074】

式(DI-6)で表されるジアミンの例を以下に示す。

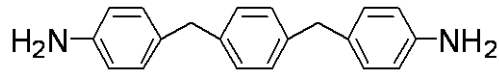
10

20

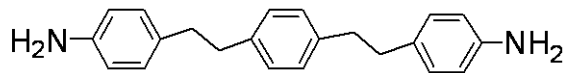
30

40

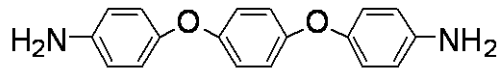
【化76】



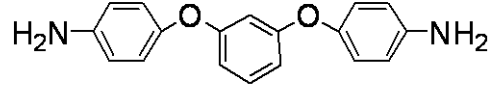
(DI-6-1)



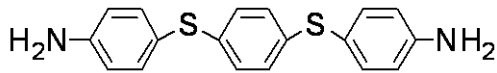
(DI-6-2)



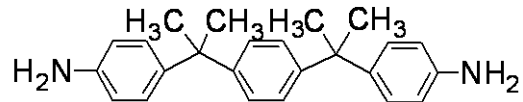
(DI-6-3)



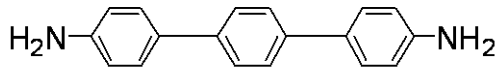
(DI-6-4)



(DI-6-5)



(DI-6-6)

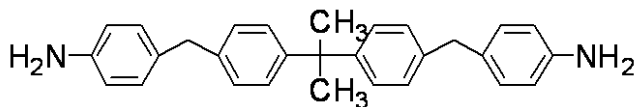


(DI-6-7)

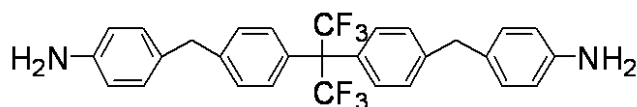
【0075】

式(DI-7)で表されるジアミンの例を以下に示す。

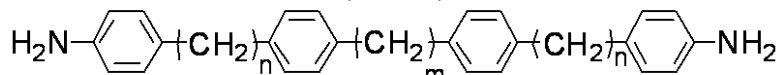
【化77】



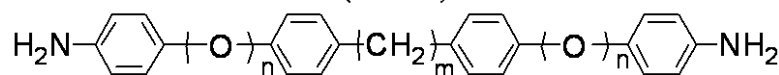
(DI-7-1)



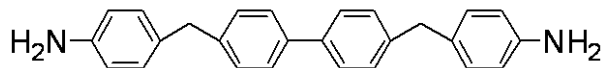
(DI-7-2)



(DI-7-3)



(DI-7-4)



(DI-7-5)

式(DI-7-3)および(DI-7-4)において、mは1~12の整数であり、nは独立して1または2である。

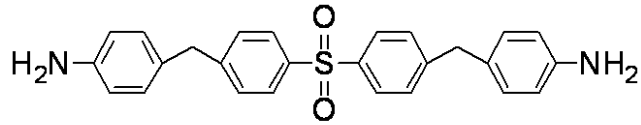
10

20

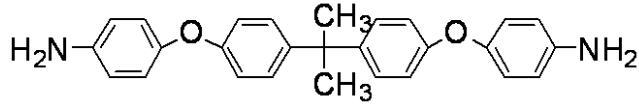
30

40

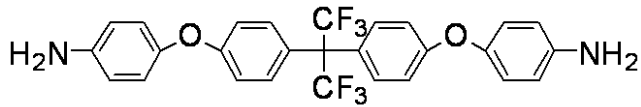
【化78】



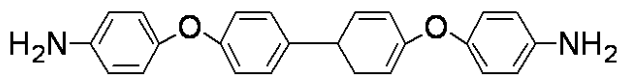
(DI-7-6)



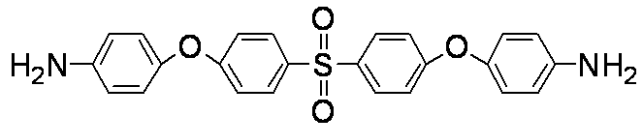
(DI-7-7)



(DI-7-8)



(DI-7-9)

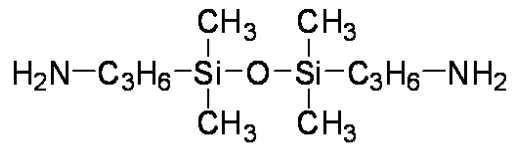


(DI-7-10)

【0076】

式(DI-8)で表されるジアミンの例を以下に示す。

【化79】

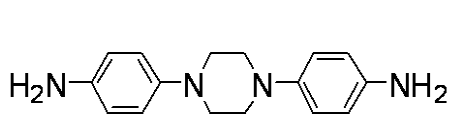


(DI-8-1)

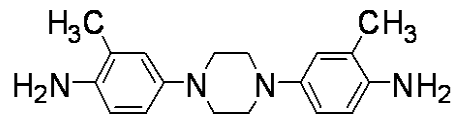
【0077】

式(DI-9)で表されるジアミンの例を以下に示す。

【化80】



(DI-9-1)



(DI-9-2)

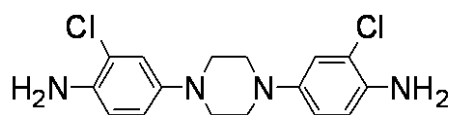
10

20

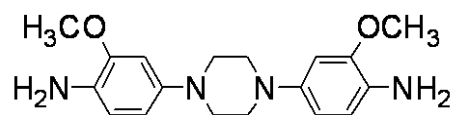
30

40

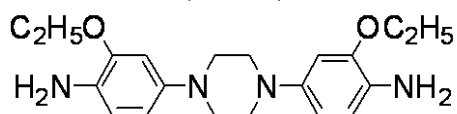
## 【化 8 1】



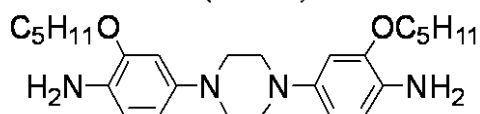
(DI-9-3)



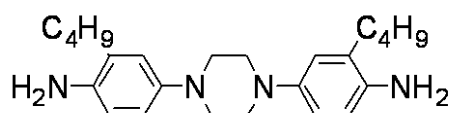
(DI-9-4)



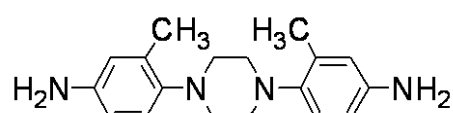
(DI-9-5)



(DI-9-6)

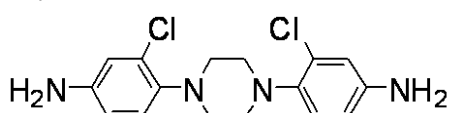


(DI-9-7)

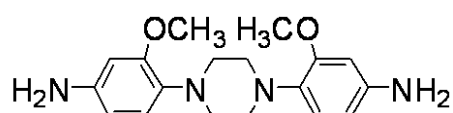


(DI-9-8)

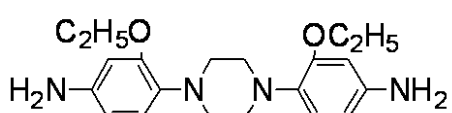
## 【化 8 2】



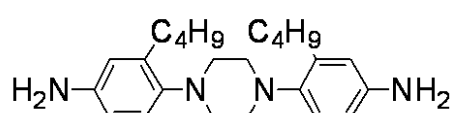
(DI-9-9)



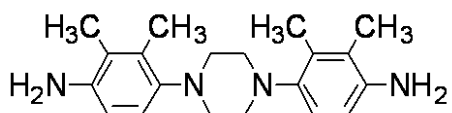
(DI-9-10)



(DI-9-11)



(DI-9-12)

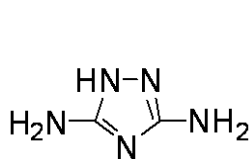


(DI-9-13)

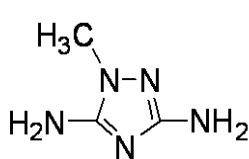
## 【0078】

式(DI-10)で表されるジアミンの例を以下に示す。

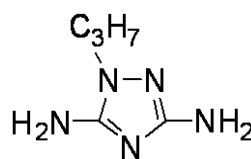
## 【化 8 3】



(DI-10-1)



(DI-10-2)

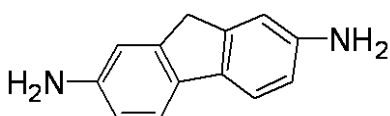


(DI-10-3)

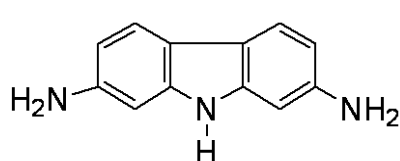
## 【0079】

式(DI-11)で表されるジアミンの例を以下に示す。

## 【化 8 4】



(DI-11-1)



(DI-11-2)

10

20

30

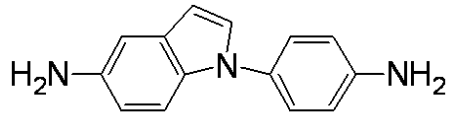
40

50

【 0 0 8 0 】

式 ( D I - 1 2 ) で表されるジアミンの例を以下に示す。

【 化 8 5 】

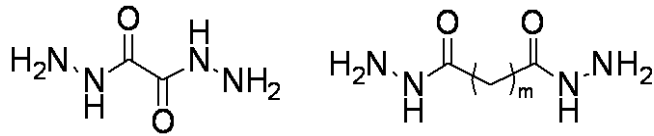


(DI-12-1)

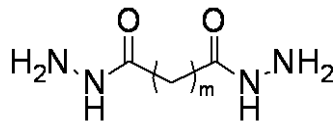
【 0 0 8 1 】

式 ( D I - 1 3 ) で表されるジアミンの例を以下に示す。

【 化 8 6 】



(DI-13-1)



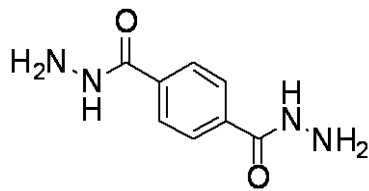
(DI-13-2)

式 ( D I - 1 3 - 2 ) において、mは1～12の整数である。

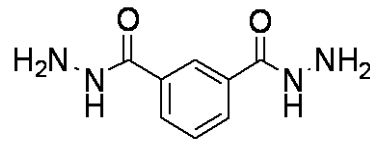
【 0 0 8 2 】

式 ( D I - 1 4 ) で表されるジアミンの例を以下に示す。

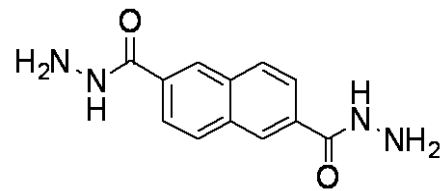
【 化 8 7 】



(DI-14-1)



(DI-14-2)



(DI-14-3)

【 0 0 8 3 】

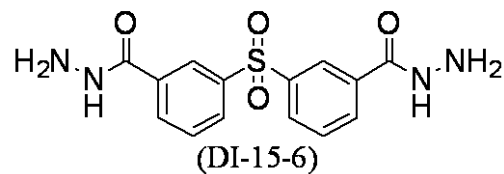
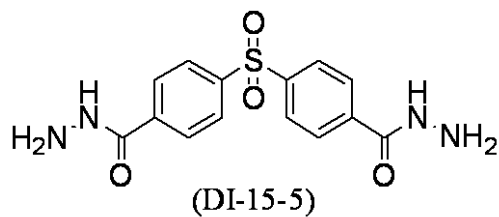
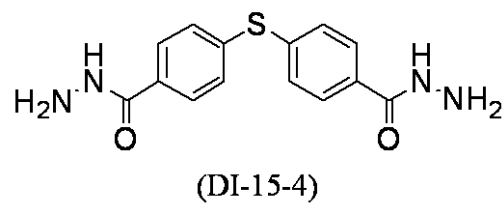
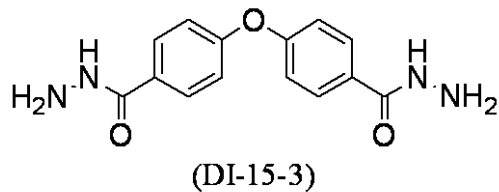
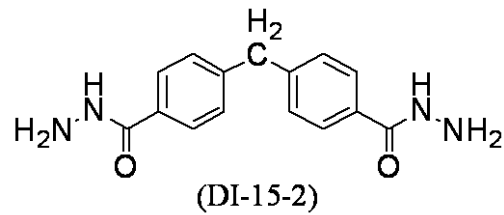
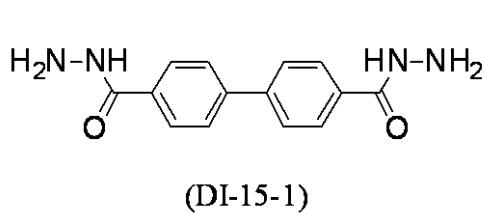
式 ( D I - 1 5 ) で表されるジアミンの例を以下に示す。

10

20

30

## 【化 8 8】



10

20

## 【 0 0 8 4】

側鎖型ジアミンについて説明する。側鎖型ジアミンの側鎖基としては、以下の基をあげることができる。

## 【 0 0 8 5】

側鎖基としてまず、アルキル、アルキルオキシ、アルキルオキシアルキル、アルキルカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、アルキルオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アルケニル、アルケニルオキシ、アルケニルカルボニル、アルケニルカルボニルオキシ、アルケニルオキシカルボニル、アルケニルアミノカルボニル、アルキニル、アルキニルオキシ、アルキニルカルボニル、アルキニルカルボニルオキシ、アルキニルオキシカルボニル、アルキニルアミノカルボニル等を挙げることができる。これらの基におけるアルキル、アルケニルおよびアルキニルは、いずれも炭素数 3 以上の基である。但し、アルキルオキシアルキルにおいては、基全体で炭素数 3 以上であればよい。これらの基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

30

## 【 0 0 8 6】

次に、末端の環が置換基として炭素数 1 以上のアルキル、炭素数 1 以上のアルコキシまたは炭素数 2 以上のアルコキシアルキルを有することを条件に、フェニル、フェニルアルキル、フェニルアルキルオキシ、フェニルオキシ、フェニルカルボニル、フェニルカルボニルオキシ、フェニルオキシカルボニル、フェニルアミノカルボニル、フェニルシクロヘキシルオキシ、炭素数 3 以上のシクロアルキル、シクロヘキシルアルキル、シクロヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシカルボニル、シクロヘキシルフェニル、シクロヘキシルフェニルアルキル、シクロヘキシルフェニルオキシ、ビス(シクロヘキシル)オキシ、ビス(シクロヘキシル)アルキル、ビス(シクロヘキシル)フェニル、ビス(シクロヘキシル)フェニルアルキル、ビス(シクロヘキシル)オキシカルボニル、ビス(シクロヘキシル)フェニルオキシカルボニル、およびシクロヘキシルビス(フェニル)オキシカルボニル等の環構造の基を挙げることができる。

40

## 【 0 0 8 7】

さらに、2 個以上のベンゼン環を有する基、2 個以上のシクロヘキサン環を有する基、またはベンゼン環およびシクロヘキサン環で構成される 2 環以上の基であって、結合基が独立して単結合、-O-、-COO-、-OCO-、-CONH- もしくは炭素数 1 ~ 3 のアルキレンであり、末端の環が置換基として炭素数 1 以上のアルキル、炭素数 1 以上のフ

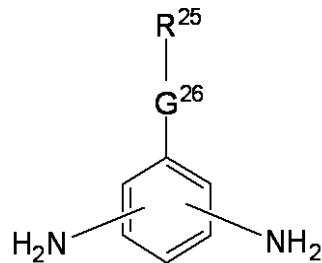
50

フッ素置換アルキル、炭素数 1 以上のアルコキシ、または炭素数 2 以上のアルコシアルキルを有する環集合基を挙げることができる。ステロイド骨格を有する基も側鎖基として有効である。

【0088】

側鎖を有するジアミンとしては、以下の式 (DI-16) ~ (DI-20) で表される化合物を挙げることができる。

【化89】



(DI-16)

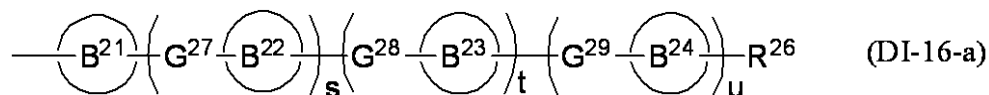
10

式 (DI-16) において、 $G^{26}$  は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、または  $-(CH_2)_m-$  であり、 $m'$  は 1 ~ 12 の整数である。 $G^{26}$  の好ましい例は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、および炭素数 1 ~ 3 のアルキレンであり、特に好ましい例は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-$  および  $-CH_2CH_2-$  である。 $R^{25}$  は炭素数 3 ~ 30 のアルキル、フェニル、ステロイド骨格を有する基、または下記の式 (DI-16-a) で表される基である。このアルキルにおいて、任意の  $-H$  は  $-F$  で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$  または  $-C=C-$  で置き換えられていてもよい。このフェニルの  $-H$  は、 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 、 $-OCF_3$ 、炭素数 3 ~ 30 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 30 のアルコキシで置き換えられていてもよく、このシクロヘキシルの  $-H$  は炭素数 3 ~ 30 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 30 のアルコキシで置き換えられていてもよい。ベンゼン環に結合する  $-NH_2$  の結合位置はその環において任意の位置であることを示すが、その結合位置はメタまたはパラであることが好ましい。即ち、基「 $R^{25}-G^{26}$ 」の結合位置を 1 位としたとき、2 つの結合位置は 3 位と 5 位、または 2 位と 5 位であることが好ましい。

20

30

【化90】



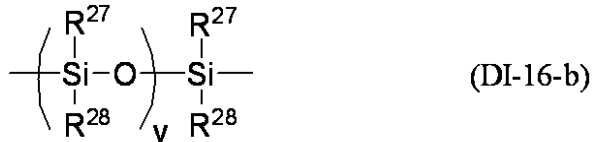
(DI-16-a)

式 (DI-16-a) において、 $G^{27}$ 、 $G^{28}$  および  $G^{29}$  は結合基であり、これらは独立して単結合、または炭素数 1 ~ 12 のアルキレンであり、このアルキレンの 1 以上の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH=CH-$  で置き換えられていてもよい。環  $B^{21}$ 、環  $B^{22}$ 、環  $B^{23}$  および環  $B^{24}$  は独立して 1, 4-フェニレン、1, 4-シクロヘキシレン、1, 3-ジオキサソ - 2, 5-ジイル、ピリジン - 2, 5-ジイル、ピリジン - 2, 5-ジイル、ナフタレン - 1, 5-ジイル、ナフタレン - 2, 7-ジイルまたはアントラセン - 9, 10-ジイルであり、環  $B^{21}$ 、環  $B^{22}$ 、環  $B^{23}$  および環  $B^{24}$  において、任意の  $-H$  は  $-F$  または  $-CH_3$  で置き換えられてもよく、 $s$ 、 $t$  および  $u$  は独立して 0 ~ 2 の整数であって、これらの合計は 1 ~ 5 であり、 $s$ 、 $t$  または  $u$  が 2 であるとき、各々の括弧内の 2 つの結合基は同じであっても異なってもよく、そして、2 つの環は同じであっても異なってもよい。 $R^{26}$  は  $-F$ 、 $-OH$ 、炭素数 1 ~ 30 のアルキル、炭素数 1 ~ 30 のフッ素置換アルキル、炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ、 $-CN$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 、または  $-OCF_3$  であり、この炭素数 1 ~ 30 のアルキルの任意の  $-CH_2-$  は下記式 (DI-16-b) で表される 2 価の基で置き換えられていてもよい。

40

50

【化 9 1】

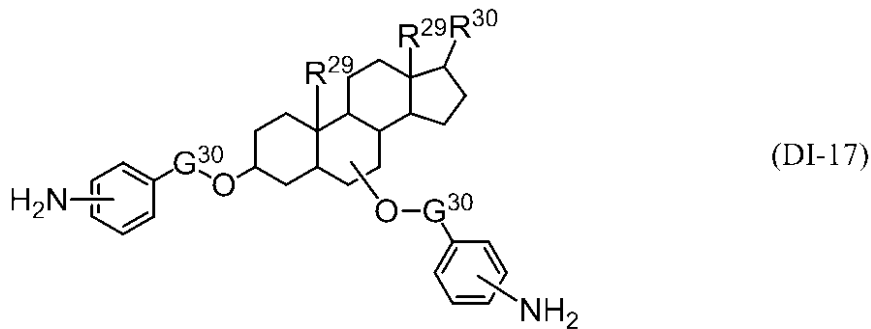


式 (DI-16-b) において、 $\text{R}^{27}$  および  $\text{R}^{28}$  は独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキルであり、 $v$  は 1 ~ 6 の整数である。 $\text{R}^{26}$  の好ましい例は炭素数 1 ~ 30 のアルキルおよび炭素数 1 ~ 30 のアルコキシである。

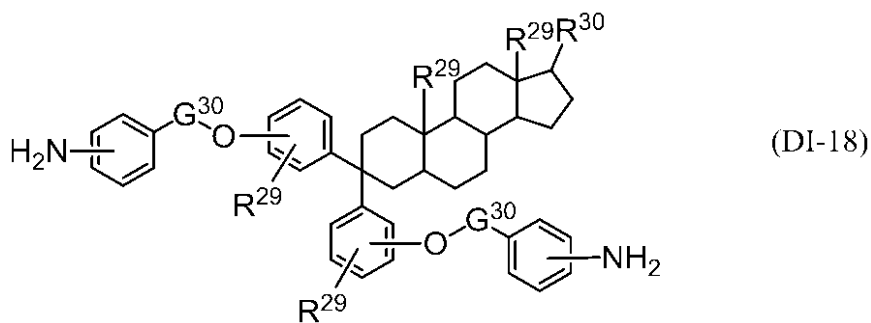
【0089】

10

【化 9 2】



20



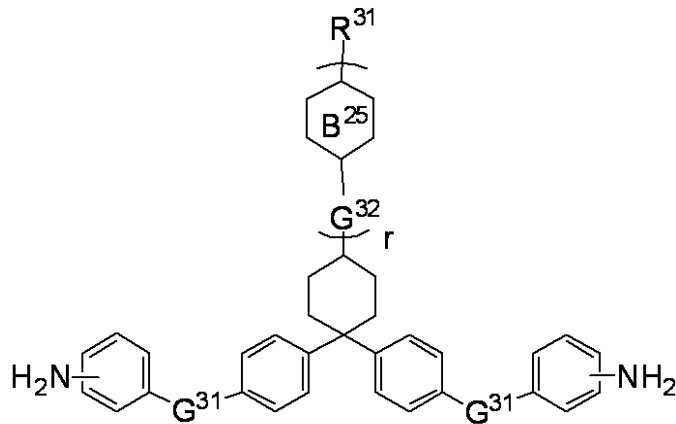
式 (DI-17) および式 (DI-18) において、 $\text{G}^{30}$  は独立して単結合、 $-\text{CO}-$  または  $-\text{CH}_2-$  であり、 $\text{R}^{29}$  は独立して  $-\text{H}$  または  $-\text{CH}_3$  であり、 $\text{R}^{30}$  は  $-\text{H}$ 、炭素数 1 ~ 20 のアルキル、または炭素数 2 ~ 20 のアルケニルである。式 (DI-18) におけるベンゼン環の 1 つの  $-\text{H}$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキルまたはフェニルで置き換えられてもよい。そして、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示す。式 (DI-17) における 2 つの基「 $-\text{フェニレン}-\text{G}^{30}-\text{O}-$ 」の一方はステロイド核の 3 位に結合し、もう一方はステロイド核の 6 位に結合していることが好ましい。式 (DI-18) における 2 つの基「 $-\text{フェニレン}-\text{G}^{30}-\text{O}-$ 」のベンゼン環への結合位置は、ステロイド核の結合位置に対して、それぞれメタ位またはパラ位であることが好ましい。式 (DI-17) および式 (DI-18) において、ベンゼン環に結合する  $-\text{NH}_2$  はその環における結合位置が任意であることを示す。

30

40

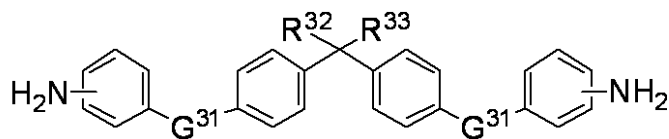
【0090】

## 【化 9 3】



(DI-19)

10



(DI-20)

式 (DI-19) および式 (DI-20) において、 $G^{31}$  は独立して  $-O-$  または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであり、 $G^{32}$  は単結合または炭素数 1 ~ 3 のアルキレンである。 $R^{31}$  は  $-H$  または炭素数 1 ~ 20 のアルキルであり、このアルキルの任意の  $-CH_2-$  は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$  または  $-C-C-$  で置き換えられてもよい。 $R^{32}$  は炭素数 6 ~ 22 のアルキルであり、 $R^{33}$  は  $-H$  または炭素数 1 ~ 22 のアルキルである。環  $B^{25}$  は 1, 4-フェニレンまたは 1, 4-シクロヘキシレンであり、 $r$  は 0 または 1 である。そしてベンゼン環に結合する  $-NH_2$  はその環における結合位置が任意であることを示すが、独立して  $G^{31}$  の結合位置に対してメタ位またはパラ位であることが好ましい。

20

## 【0091】

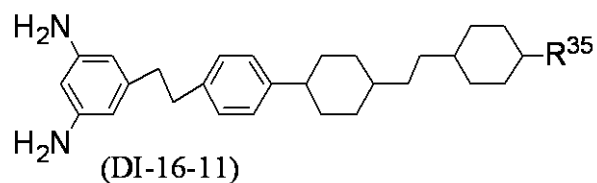
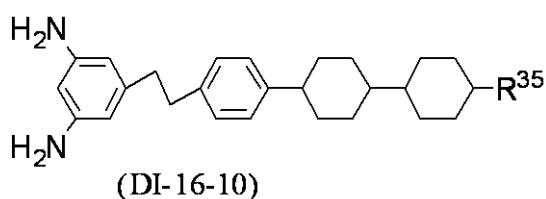
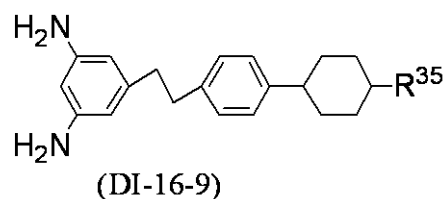
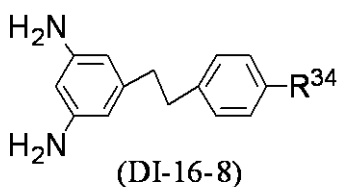
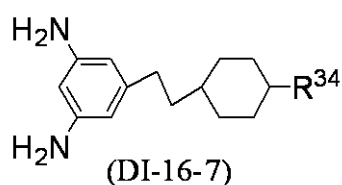
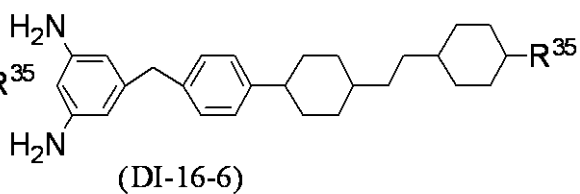
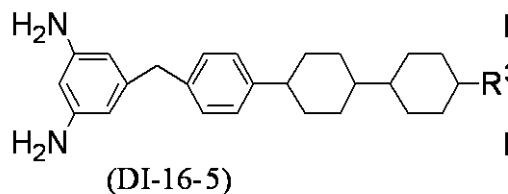
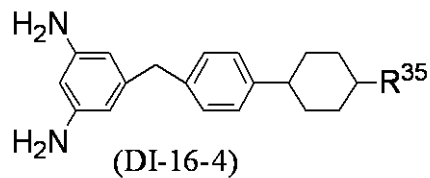
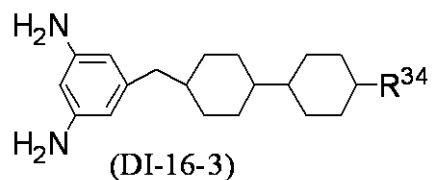
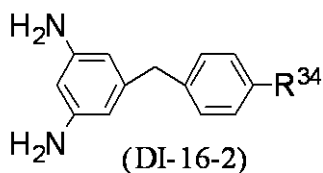
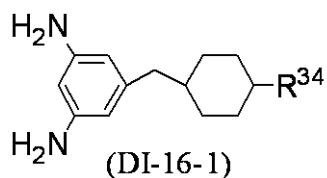
側鎖型ジアミンの具体例を以下に例示する。上記式 (DI-16) ~ (DI-20) の側鎖を有するジアミン化合物として、下記の式 (DI-16-1) ~ (DI-20-3) で表される化合物を挙げるができる。

## 【0092】

式 (DI-16) で表される化合物の例を以下に示す。

30

【化 9 4】



式(DI-16-1)~(DI-16-11)において、 $R^{34}$ は炭素数1~30のアルキルまたは炭素数1~30のアルコキシであり、好ましくは炭素数5~25のアルキルまたは炭素数5~25のアルコキシである。 $R^{35}$ は炭素数1~30のアルキルまたは炭素数1~30のアルコキシであり、好ましくは炭素数3~25のアルキルまたは炭素数3~25のアルコキシである。

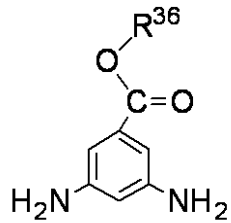
【0093】

10

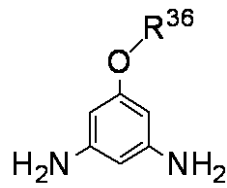
20

30

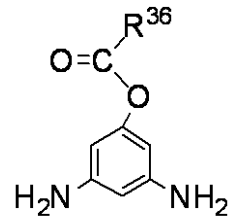
【化95】



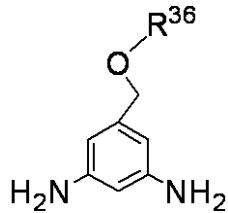
(DI-16-12)



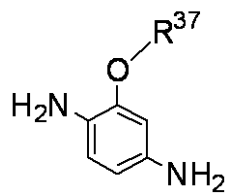
(DI-16-13)



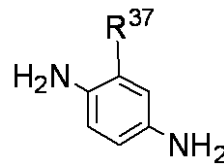
(DI-16-14)



(DI-16-15)



(DI-16-16)

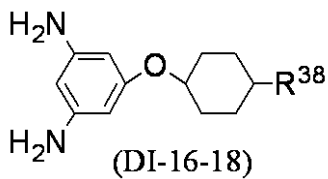


(DI-16-17)

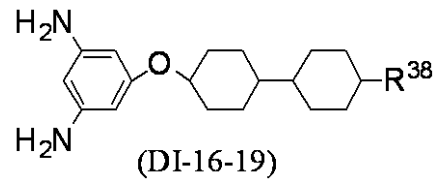
式(DI-16-12)~(DI-16-17)において、 $R^{36}$ は炭素数4~30のアルキルであり、好ましくは炭素数6~25のアルキルである。 $R^{37}$ は炭素数6~30のアルキルであり、好ましくは炭素数8~25のアルキルである。

【0094】

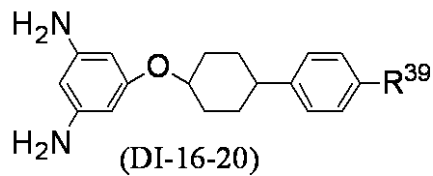
【化96】



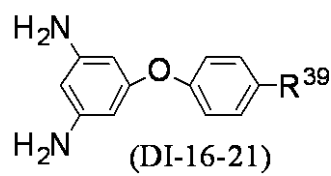
(DI-16-18)



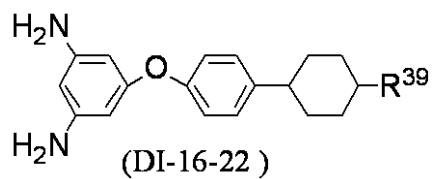
(DI-16-19)



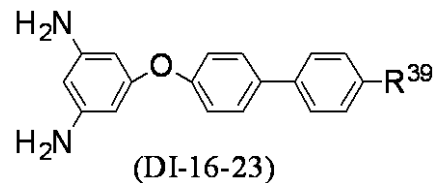
(DI-16-20)



(DI-16-21)



(DI-16-22)



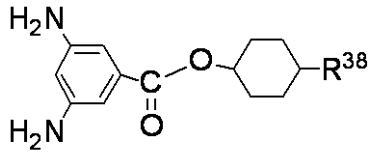
(DI-16-23)

10

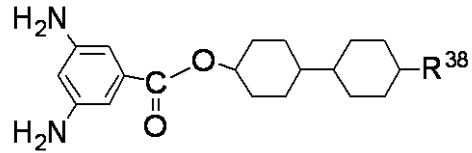
20

30

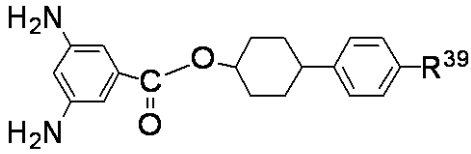
【化 9 7】



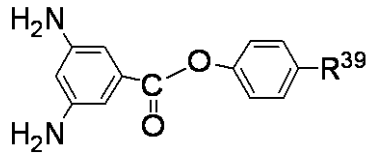
(DI-16-24)



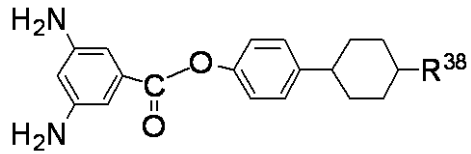
(DI-16-25)



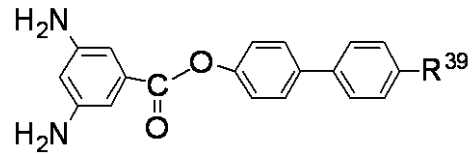
(DI-16-26)



(DI-16-27)



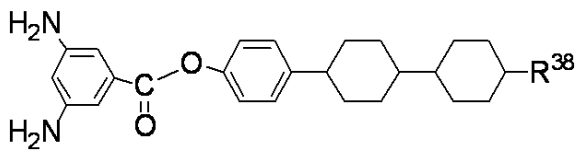
(DI-16-28)



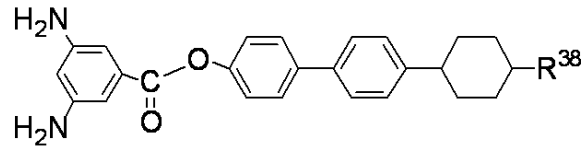
(DI-16-29)

10

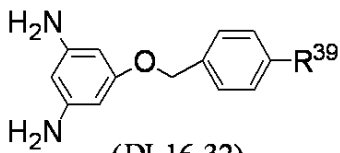
【化 9 8】



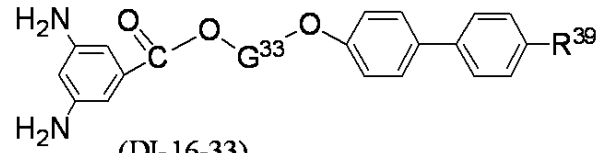
(DI-16-30)



(DI-16-31)



(DI-16-32)

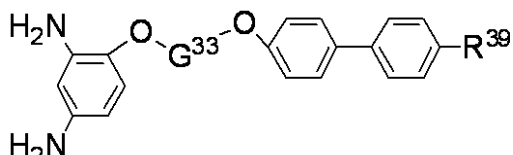


(DI-16-33)

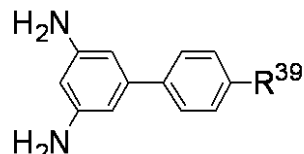
20

30

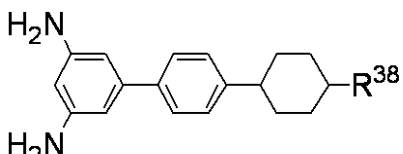
【化 9 9】



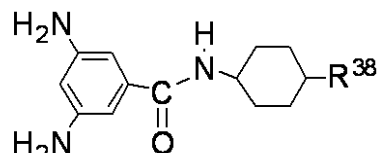
(DI-16-34)



(DI-16-35)



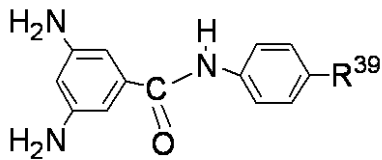
(DI-16-36)



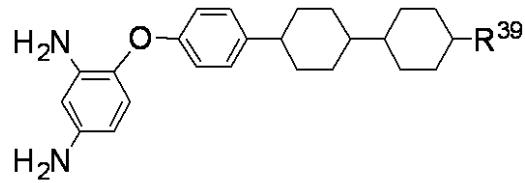
(DI-16-37)

40

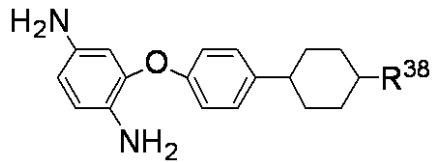
【化100】



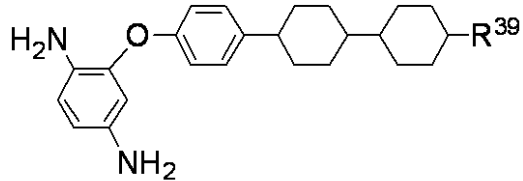
(DI-16-38)



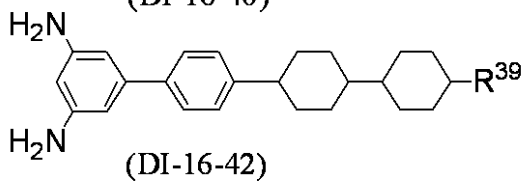
(DI-16-39)



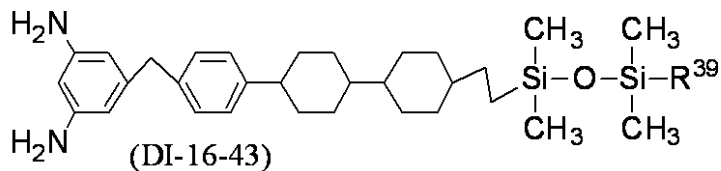
(DI-16-40)



(DI-16-41)



(DI-16-42)

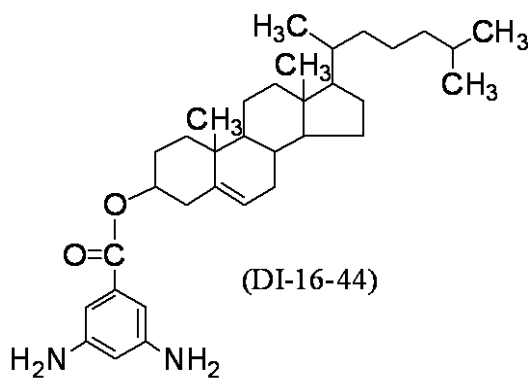


(DI-16-43)

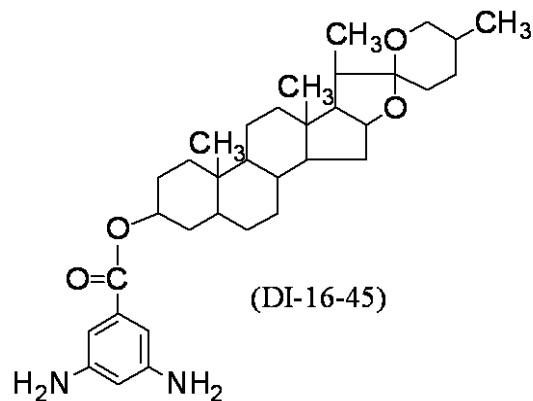
式(DI-16-18)~(DI-16-43)において、 $R^{38}$ は炭素数1~20のアルキルまたは炭素数1~20のアルコキシであり、好ましくは炭素数3~20のアルキルまたは炭素数3~20のアルコキシである。 $R^{39}$ は-H、-F、炭素数1~30のアルキル、炭素数1~30のアルコキシ、-CN、-OCH<sub>2</sub>F、-OCHF<sub>2</sub>または-OCF<sub>3</sub>であり、好ましくは炭素数3~25のアルキル、または炭素数3~25のアルコキシである。そして $G^{33}$ は炭素数1~20のアルキレンである。

【0095】

【化101】



(DI-16-44)



(DI-16-45)

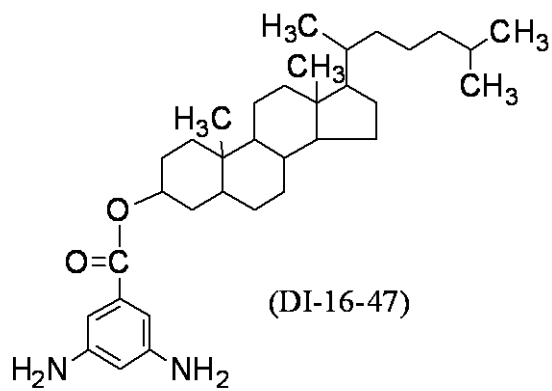
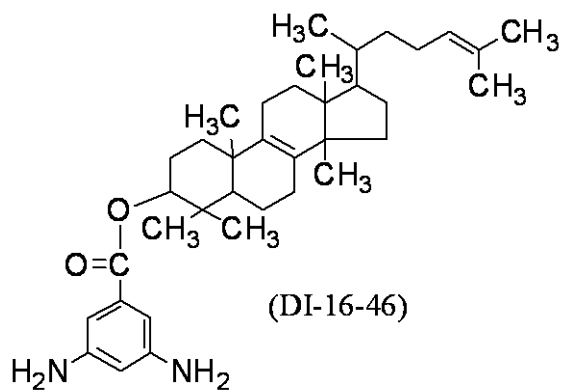
10

20

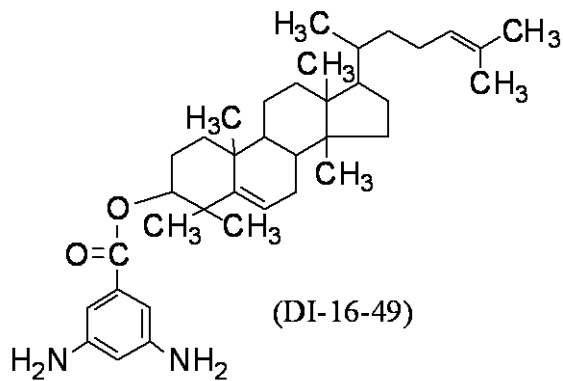
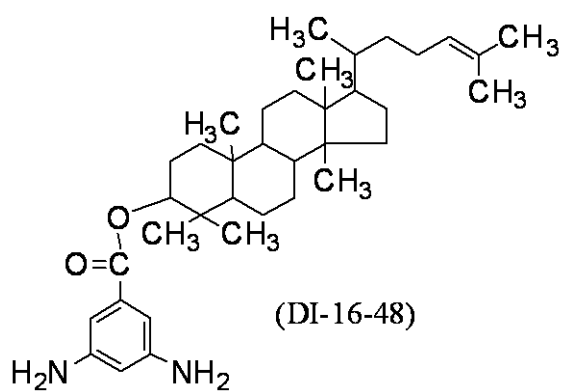
30

40

【化 1 0 2】

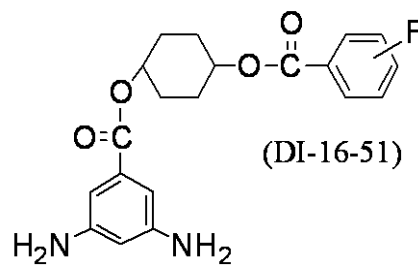
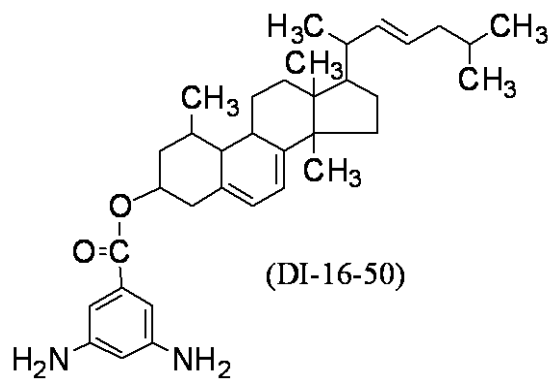


10



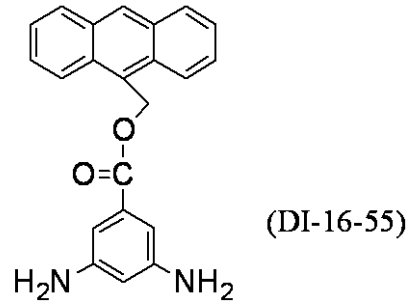
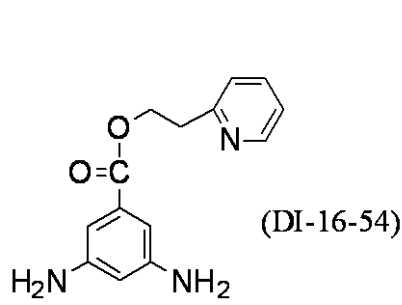
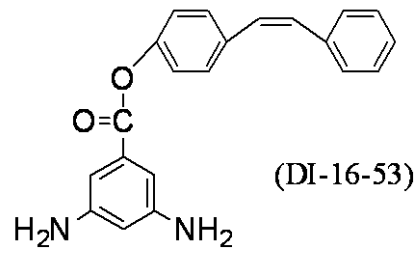
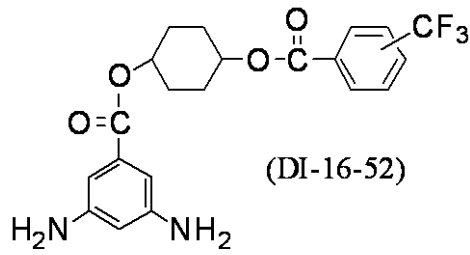
20

【化 1 0 3】



30

【化104】

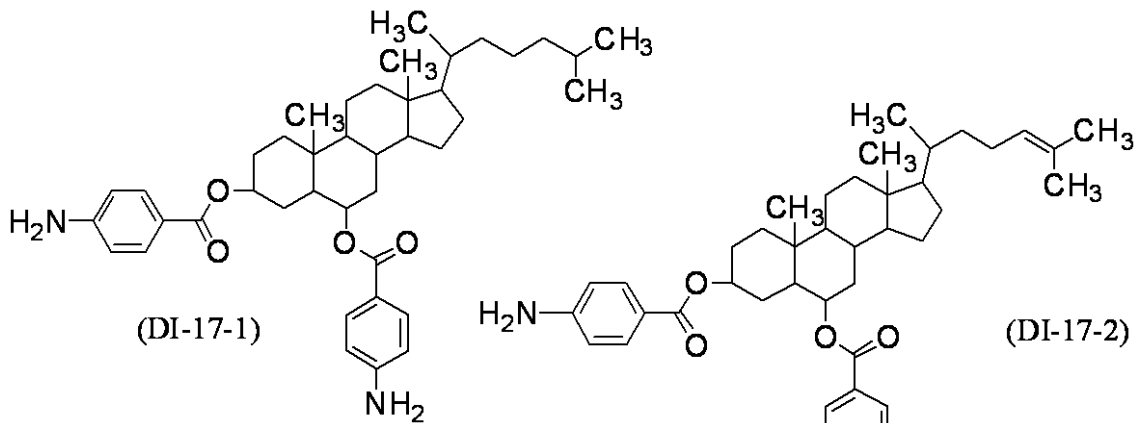


10

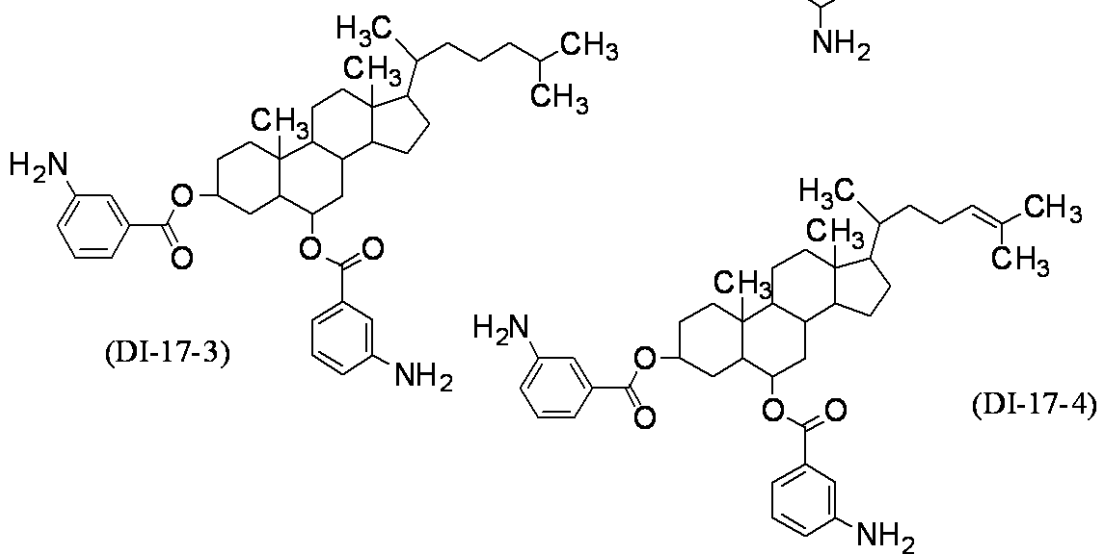
【0096】

式(DI-17)で表される化合物の例を以下に示す。

【化105】



20



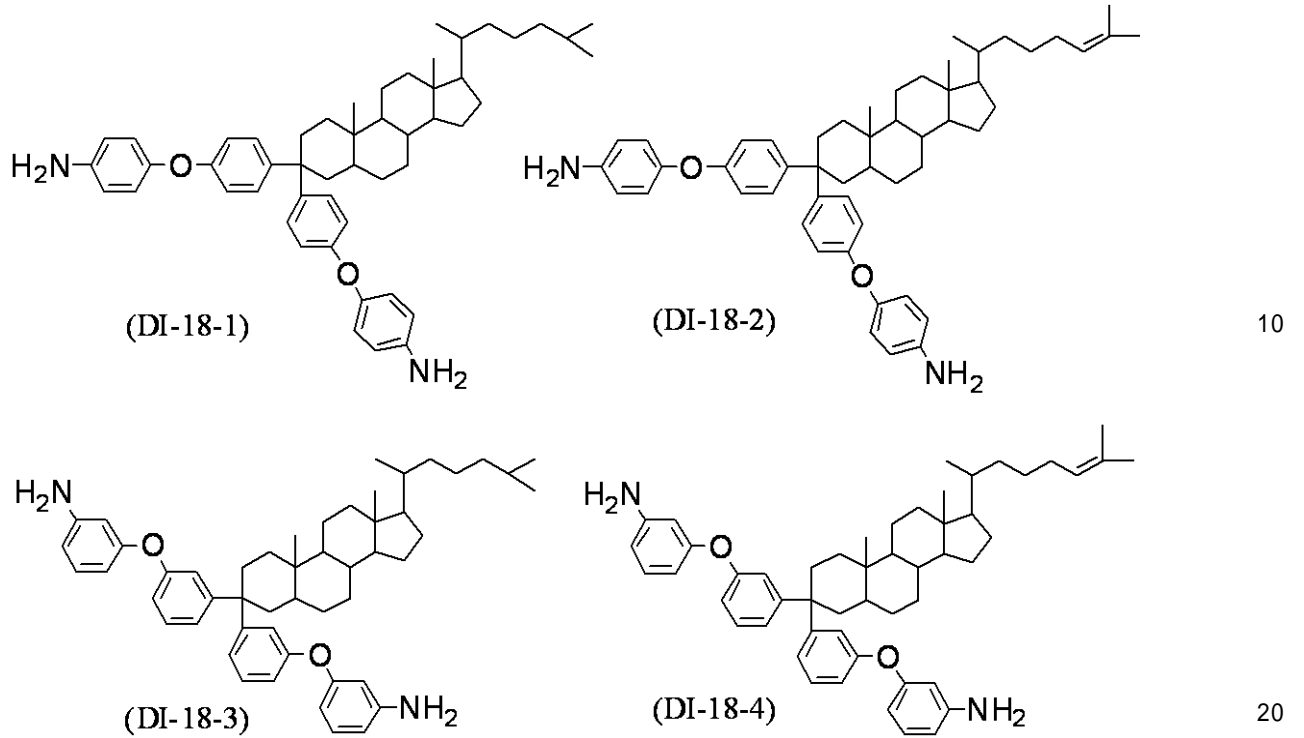
30

40

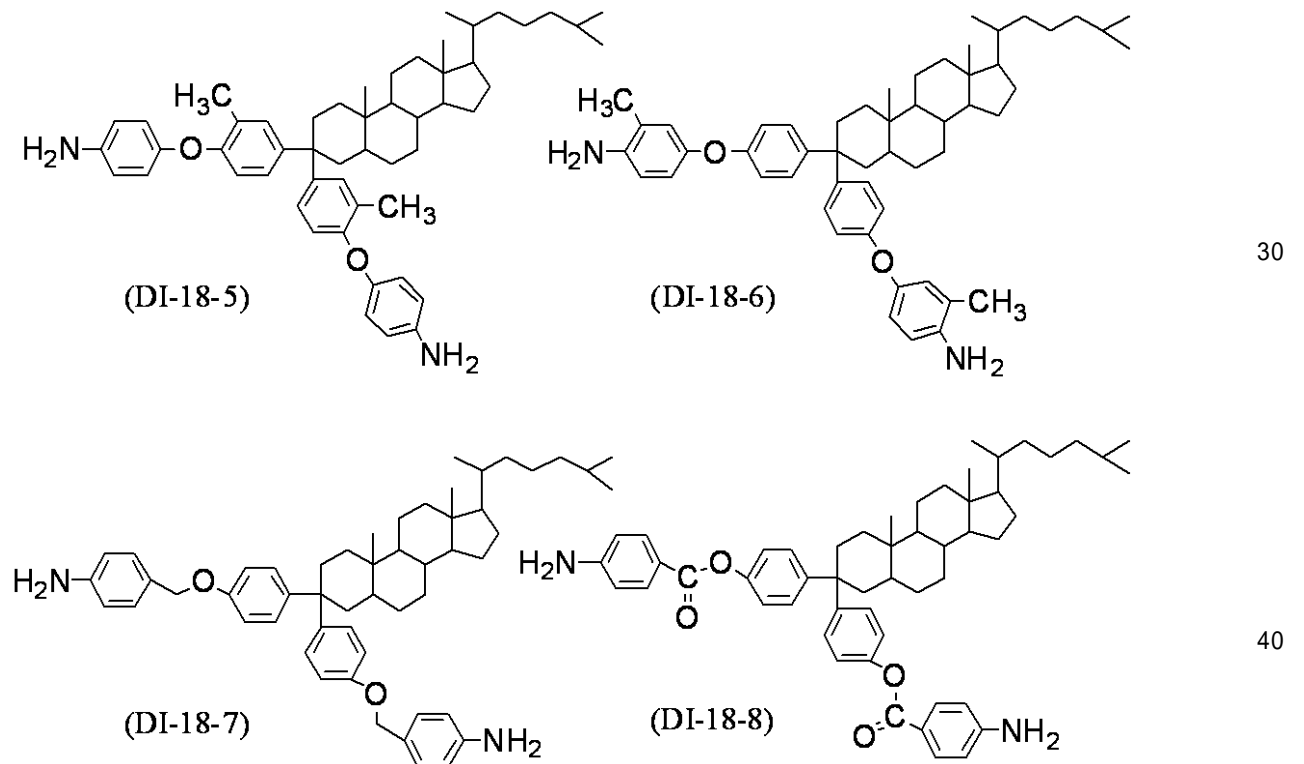
【0097】

式(DI-18)で表される化合物の例を以下に示す。

## 【化106】



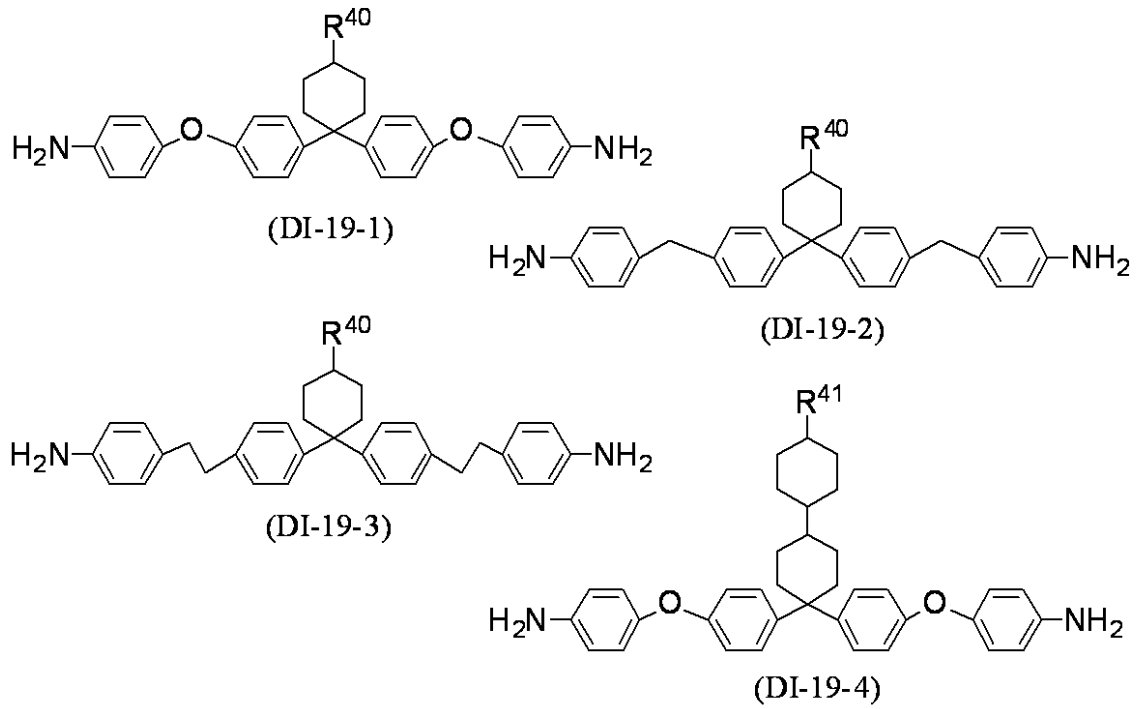
## 【化107】



## 【0098】

式(DI-19)で表される化合物の例を以下に示す。

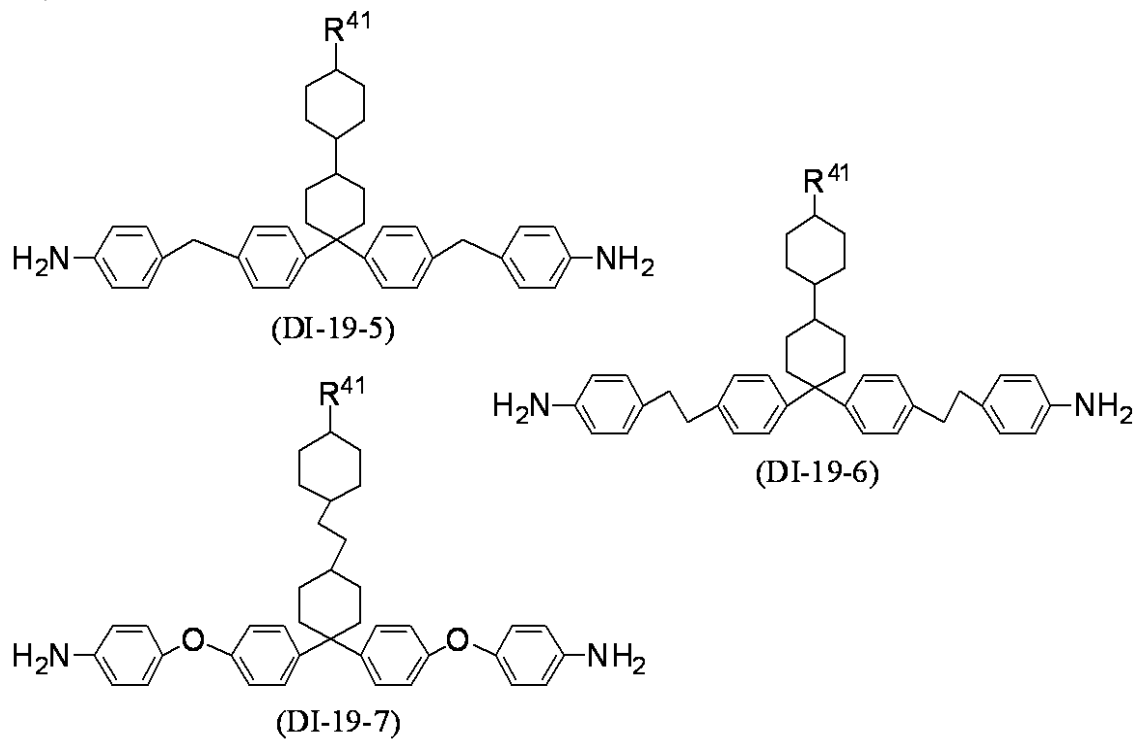
## 【化 1 0 8】



10

20

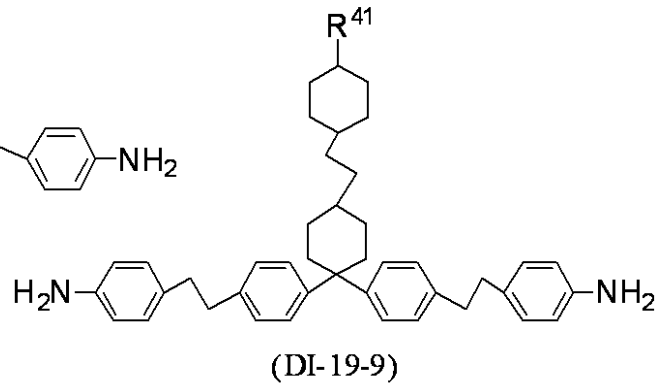
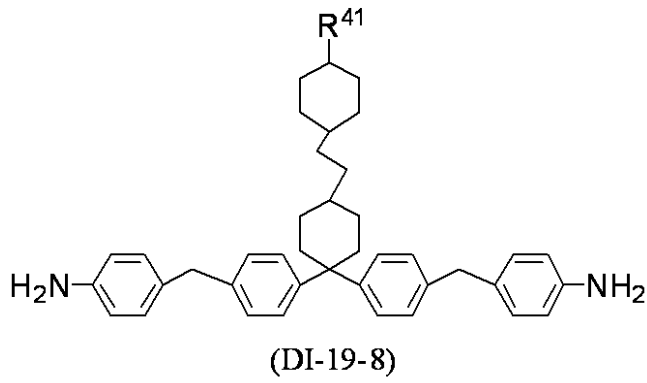
## 【化 1 0 9】



30

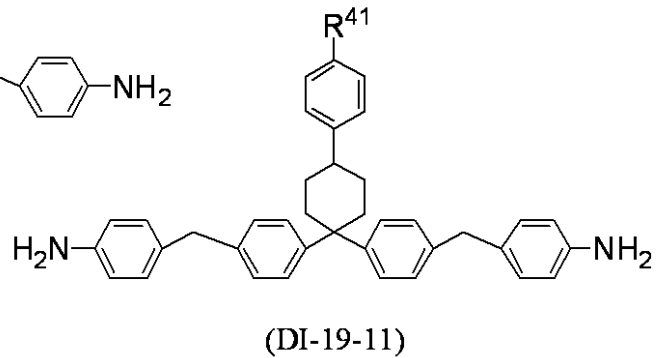
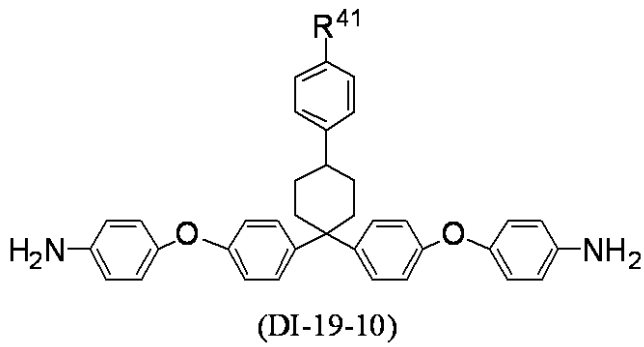
40

## 【化 1 1 0】

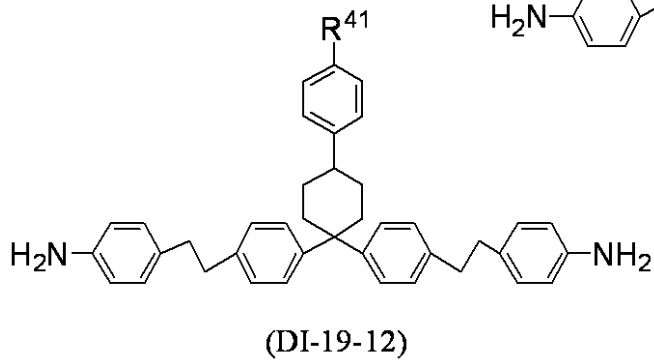


10

## 【化 1 1 1】



20



30

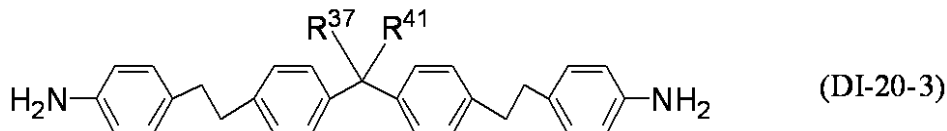
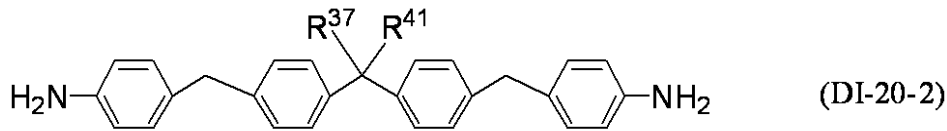
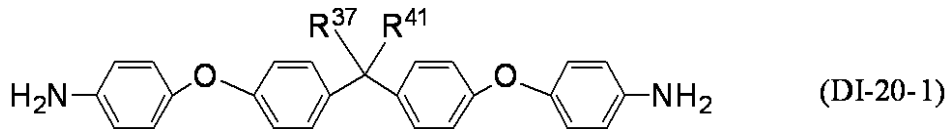
式 (DI-19-1) ~ (DI-19-12) において、 $R^{40}$  は -H または炭素数 1 ~ 20 のアルキル、好ましくは -H または炭素数 1 ~ 10 のアルキルであり、そして  $R^{41}$  は -H または炭素数 1 ~ 12 のアルキルである。

40

## 【0099】

式 (DI-20) で表される化合物の例を以下に示す。

## 【化 1 1 2】



式 (DI-20-1) ~ (DI-20-3) において、 $R^{37}$  は炭素数 6 ~ 30 のアルキルであり、 $R^{41}$  は -H または炭素数 1 ~ 12 のアルキルである。

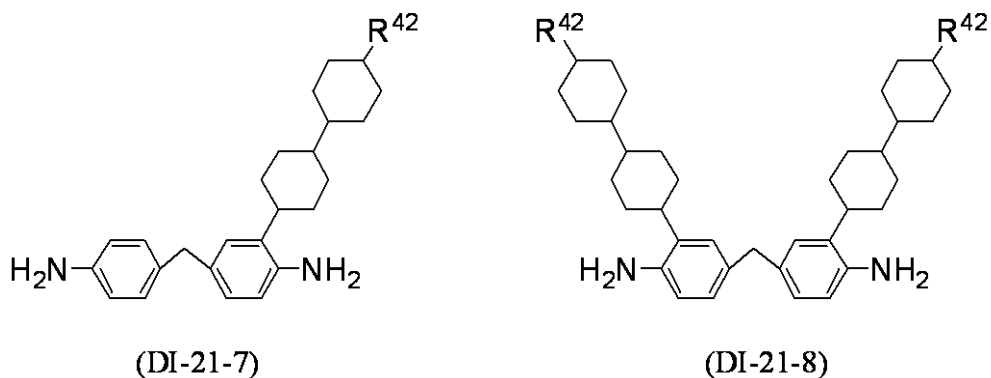
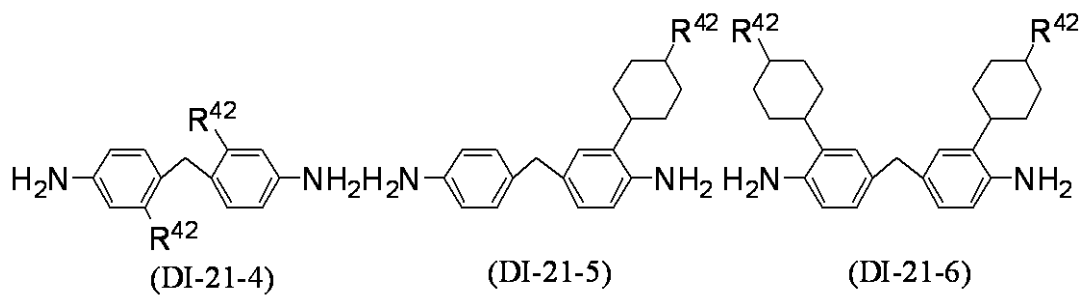
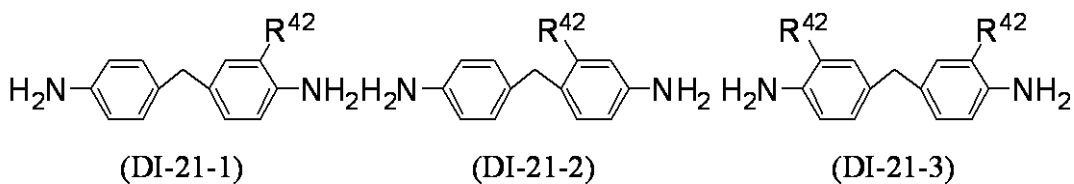
## 【0100】

本発明におけるジアミンとしては、前述した式 (PDI-1) ~ (PDI-8) で表される感光性ジアミンおよび式 (DI-1-1) ~ (DI-20-3) で表されるジアミン以外のジアミンも用いることができる。このようなジアミンとしては、例えば、式 (DI-16-1) ~ (DI-20-3) 以外の側鎖構造を有するジアミンが挙げられる。

## 【0101】

例えば下記式 (DI-21-1) ~ (DI-21-8) で表される化合物が挙げられる。

## 【化 1 1 3】



式 (DI-21-1) ~ (DI-21-8) 中、 $R^{42}$  はそれぞれ独立して炭素数 3 ~ 3

10

20

30

40

50

0のアシル基を表す。

【0102】

各ジアミンにおいて、ジアミンに対するモノアミンの比率が40モル%以下の範囲で、ジアミンの一部がモノアミンに置き換えられていてもよい。このような置き換えは、ポリアミック酸を生成する際の重合反応のターミネーションを起こすことができ、それ以上の重合反応の進行を抑えることができる。このため、このような置き換えによって、得られる重合体（ポリアミック酸またはその誘導体）の分子量を容易に制御することができ、例えば本発明の効果が損われることなく液晶配向剤の塗布特性を改善することができる。モノアミンに置き換えられるジアミンは、本発明の効果が損なわれなければ、一種でも二種以上でもよい。前記モノアミンとしては、例えばアニリン、4-ヒドロキシアニリン、シクロヘキシルアミン、n-ブチルアミン、n-ペンチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、n-ウンデシルアミン、n-ドデシルアミン、n-トリデシルアミン、n-テトラデシルアミン、n-ペンタデシルアミン、n-ヘキサデシルアミン、n-ヘプタデシルアミン、n-オクタデシルアミン、およびn-エイコシルアミンが挙げられる。

10

【0103】

前記ポリアミック酸またはその誘導体は、そのモノマーにモノイソシアネート化合物をさらに含んでもよい。モノイソシアネート化合物をモノマーに含むことによって、得られるポリアミック酸またはその誘導体の末端が修飾され、分子量が調節される。この末端修飾型のポリアミック酸またはその誘導体を用いることにより、例えば本発明の効果が損

20

【0104】

上記のジアミンの具体例のうち、液晶の配向性をさらに向上させることを重視する場合には、ジアミンが、式(DI-1-3)、(DI-5-1)、(DI-5-12)、(DI-7-3)、(DI-13-2)、(DI-14-1)または(DI-14-2)で表されるジアミンが好ましい。

30

【0105】

上記のジアミンの具体例のうち、反応性、感光性をさらに向上させることを重視する場合には、ジアミンが、式(DI-1-4)、(DI-4-1)、(DI-5-1)、(DI-5-12)、(DI-5-28)、(DI-5-30)、(DI-9-1)、(DI-13-1)、(DI-13-2)、(DI-14-1)または(DI-14-2)で表されるジアミンが好ましい。

【0106】

上記のジアミンの具体例のうち、透過率をさらに向上させることを重視する場合には、ジアミンが、式(DI-1-3)、(DI-1-4)、(DI-13-1)、(DI-13-2)、(DI-14-1)または(DI-14-2)で表されるジアミンが好ましい。

40

【0107】

上記のジアミンの具体例のうち、電気特性をさらに向上させることを重視する場合には、ジアミンが、式(DI-4-1)、(DI-5-5)、(DI-5-9)、(DI-5-21)、(DI-5-28)、(DI-5-30)、(DI-5-31)、(DI-9-1)、(DI-14-1)、または(DI-14-2)で表されるジアミンが好ましい。

【0108】

本発明で用いられる配向膜を製造するための液晶配向剤に用いるポリアミック酸は、酸二無水物とジアミン成分を溶剤中で反応させることによって得られる。この合成反応においては、原料の選択以外に特別な条件は必要でなく、通常のポリアミック酸合成における条

50

件をそのまま適用することができる。使用する溶剤については後述する。

【0109】

前記液晶配向剤は、いわゆるブレンドタイプでもよく、ポリアミック酸またはその誘導体をさらに含有していてもよいし、ポリアミック酸またはその誘導体以外の他の成分をさらに含有していてもよい。他の成分は、1種であっても2種以上であってもよい。

【0110】

また例えば、前記液晶配向剤は、本発明の効果が損なわれない範囲（好ましくは前記ポリアミック酸またはその誘導体の20重量%以内の量）で、アクリル酸ポリマー、アクリレートポリマー、および、テトラカルボン酸二無水物、ジカルボン酸またはその誘導体とジアミンとの反応生成物であるポリアミドイミド等の他のポリマー成分をさらに含有して

10

【0111】

前記ポリアミック酸またはその誘導体は、ポリイミドの膜の形成に用いられる公知のポリアミック酸またはその誘導体と同様に製造することができる。テトラカルボン酸二無水物の総仕込み量は、ジアミンの総モル数とほぼ等モル（モル比0.9~1.1程度）とすることが好ましい。

【0112】

前記ポリアミック酸またはその誘導体の分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）で、10,000~500,000であることが好ましく、20,000~200,000であることがより好ましい。前記ポリアミック酸またはその誘導体の分子量は、

20

【0113】

前記ポリアミック酸またはその誘導体は、多量の貧溶剤で沈殿させて得られる固形分をIR、NMRで分析することによりその存在を確認することができる。またKOHやNaOH等の強アルカリの水溶液による前記ポリアミック酸またはその誘導体の分解物の有機溶剤による抽出物をGC、HPLCもしくはGC-MSで分析することにより、使用されているモノマーを確認することができる。

【0114】

<アルケニル置換ナジイミド化合物>

30

例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶表示素子の電気特性を長期に安定させる目的から、アルケニル置換ナジイミド化合物をさらに含有していてもよい。アルケニル置換ナジイミド化合物は1種で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。アルケニル置換ナジイミド化合物の含有量は、上記の目的から、ポリアミック酸またはその誘導体に対して1~100重量%であることが好ましく、1~70重量%であることがより好ましく、1~50重量%であることがさらに好ましい。

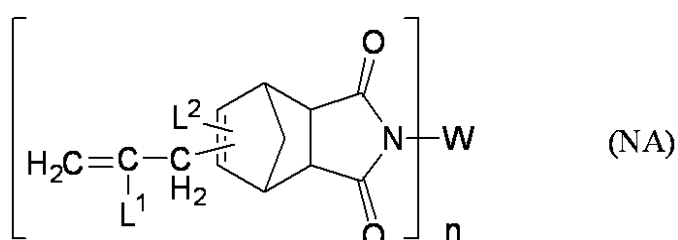
【0115】

以下にナジイミド化合物について具体的に説明する。

アルケニル置換ナジイミド化合物は、本発明で用いられるポリアミック酸またはその誘導体を溶解する溶剤に溶解させることができる化合物であることが好ましい。このようなアルケニル置換ナジイミド化合物の例は、下記の式（NA）で表される化合物が挙げられる。

40

【化114】



50

式 (NA) において、 $L^1$  および  $L^2$  は独立して -H、炭素数 1 ~ 12 のアルキル、炭素数 3 ~ 6 のアルケニル、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキル、アリールまたはベンジルであり、 $n$  は 1 または 2 である。

【0116】

式 (NA) において、 $n = 1$  のとき、 $W$  は炭素数 1 ~ 12 のアルキル、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキル、炭素数 6 ~ 12 のアリール、ベンジル、 $-Z^1 - (O)_r - (Z^2 O)_k - Z^3 - H$  (ここで、 $Z^1$ 、 $Z^2$  および  $Z^3$  は独立して炭素数 2 ~ 6 のアルキレンであり、 $r$  は 0 または 1 であり、そして、 $k$  は 1 ~ 30 の整数である。) で表される基、 $-(Z^4)_r - B - Z^5 - H$  (ここで、 $Z^4$  および  $Z^5$  は独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキレンまたは炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキレンであり、 $B$  はフェニレンであり、そして、 $r$  は 0 または 1 である。) で表される基、 $-B - T - B - H$  (ここで、 $B$  はフェニレンであり、そして、 $T$  は  $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、または  $-SO_2-$  である。) で表される基、またはこれらの基の 1 ~ 3 個の -H が -OH で置換された基である。

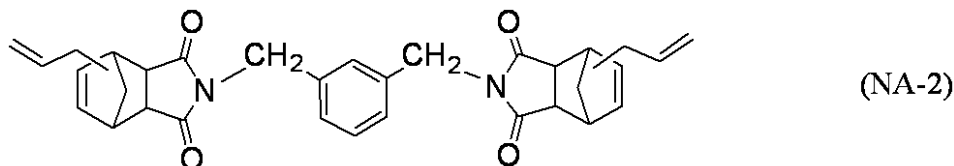
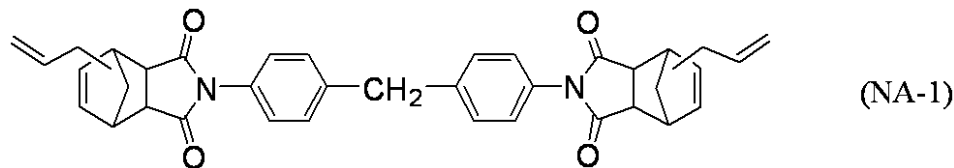
10

【0117】

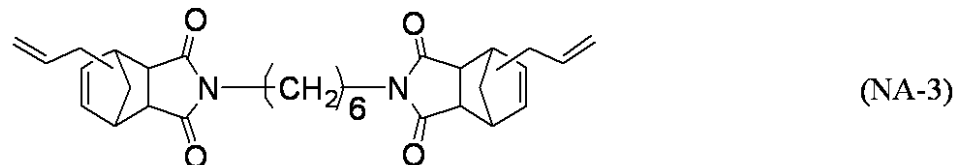
好ましいアルケニル置換ナジイミド化合物としては、下記式 (NA-1) で表されるビス {4-(アリルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)フェニル}メタン、式 (NA-2) で表される  $N, N' - m$ -キシリレン-ビス(アリルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、および式 (NA-3) で表される  $N, N' -$ ヘキサメチレン-ビス(アリルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド) が挙げられる。

20

【化115】



30



【0118】

<ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物>

例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶表示素子の電気特性を長期に安定させる目的から、ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物をさらに含有していてもよい。ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物は一種の化合物であってもよいし、二種以上の化合物であってもよい。なお、ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物にはアルケニル置換ナジイミド化合物は含まれない。ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物の含有量は、上記の目的から、ポリアミック酸またはその誘導体に対して 1 ~ 100 重量%であることが好ましく、1 ~ 70 重量%であることがより好ましく、1 ~ 50 重量%であることがさらに好ましい。

40

【0119】

以下にラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物について具体的に説明する。

ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物としては、(メタ)アクリル酸エステル、

50

(メタ)アクリル酸アミド等の(メタ)アクリル酸誘導体、およびビスマレイミドが挙げられる。ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物は、ラジカル重合性不飽和二重結合を2つ以上有する(メタ)アクリル酸誘導体であることがより好ましい。

【0120】

好ましい(メタ)アクリル酸誘導体としては、N, N' - メチレンビスアクリルアミド、N, N' - ジヒドロキシエチレン - ビスアクリルアミド、エチレンビスアクリレート、および4, 4' - メチレンビス(N, N - ジヒドロキシエチレンアクリレートアニリン)が挙げられる。

【0121】

ビスマレイミドとしては、例えばケイ・アイ化成(株)製のBMI - 70およびBMI - 80、並びに大和化成工業(株)製のBMI - 1000、BMI - 3000、BMI - 4000、BMI - 5000およびBMI - 7000が挙げられる。

10

【0122】

<オキサジン化合物>

例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶表示素子における電気特性を長期に安定させる目的から、オキサジン化合物をさらに含有していてもよい。オキサジン化合物は一種の化合物であってもよいし、二種以上の化合物であってもよい。オキサジン化合物の含有量は、上記の目的から、ポリアミック酸またはその誘導体に対して0.1~50重量%であることが好ましく、1~40重量%であることがより好ましく、1~20重量%であることがさらに好ましい。

20

【0123】

以下にオキサジン化合物について具体的に説明する。

オキサジン化合物は、ポリアミック酸またはその誘導体を溶解させる溶媒に可溶であり、加えて、開環重合性を有するオキサジン化合物が好ましい。

【0124】

またオキサジン化合物におけるオキサジン構造の数は、特に限定されない。

【0125】

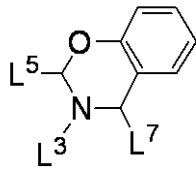
オキサジンの構造には種々の構造が知られている。本発明では、オキサジンの構造は特に限定されないが、オキサジン化合物におけるオキサジン構造には、ベンゾオキサジンやナフトオキサジン等の、縮合多環芳香族基を含む芳香族基を有するオキサジンの構造が挙げられる。

30

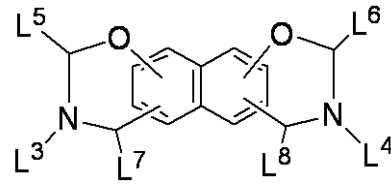
【0126】

オキサジン化合物としては、例えば下記式(OX - 1) ~ (OX - 6)に示す化合物が挙げられる。なお下記式において、環の中心に向けて表示されている結合は、環を構成しかつ置換基の結合が可能ないずれかの炭素に結合していることを示す。

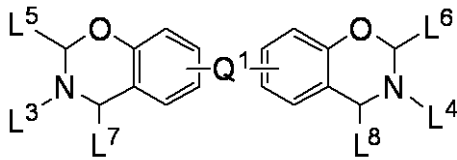
## 【化 1 1 6】



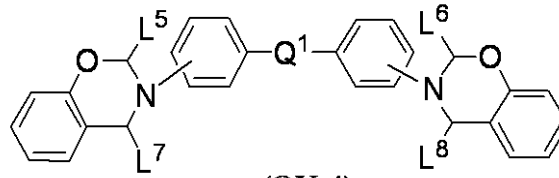
(OX-1)



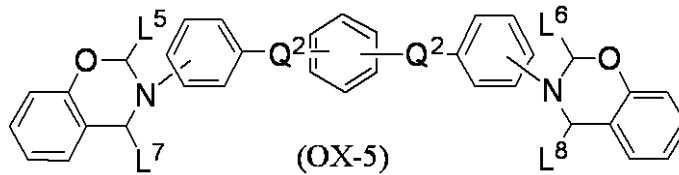
(OX-2)



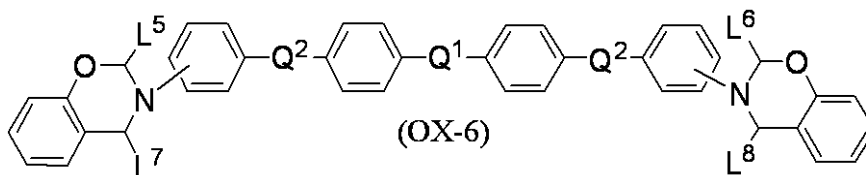
(OX-3)



(OX-4)



(OX-5)



(OX-6)

式 (OX-1) ~ (OX-3) において、 $L^3$  および  $L^4$  は炭素数 1 ~ 30 の有機基であり、式 (OX-1) ~ (OX-6) において、 $L^5$  ~  $L^8$  は -H または炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基であり、式 (OX-3)、式 (OX-4) および式 (OX-6) において、 $Q^1$  は単結合、-O-、-S-、-S-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-CONH-、-NHCO-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>-、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>-O-、-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>-S- であり、ここで  $v$  は 1 ~ 6 の整数であり、式 (OX-5) および式 (OX-6) において、 $Q^2$  は独立して単結合、-O-、-S-、-CO-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- または炭素数 1 ~ 3 のアルキレンであり、 $Q^2$  におけるベンゼン環、ナフタレン環に結合している水素は独立して -F、-CH<sub>3</sub>、-OH、-COOH、-SO<sub>3</sub>H、-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> と置き換えられていてもよい。

## 【0127】

また、オキサジン化合物には、オキサジン構造を側鎖に有するオリゴマーやポリマー、オキサジン構造を主鎖中に有するオリゴマーやポリマーが含まれる。

## 【0128】

前記式 (OX-1) ~ (OX-6) のオキサジン化合物のうち、より好ましい具体例は、書き式 (OX-2-1)、(OX-3-1)、(OX-3-3)、(OX-3-5)、(OX-3-7)、(OX-3-9)、(OX-4-1) ~ (OX-4-6)、(OX-5-3)、(OX-5-4)、および (OX-6-2) ~ (OX-6-4) で表されるオキサジン化合物が挙げられる。

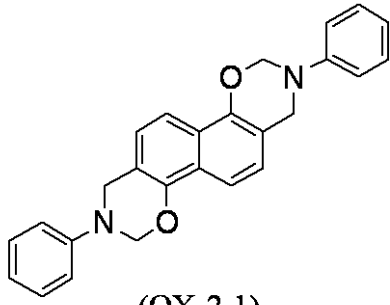
10

20

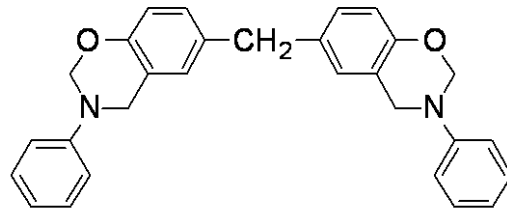
30

40

## 【化 1 1 7】

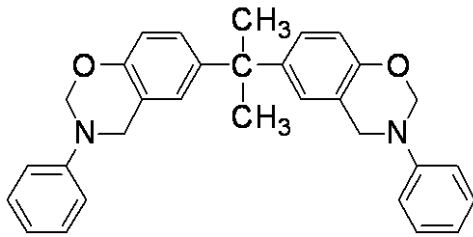


(OX-2-1)

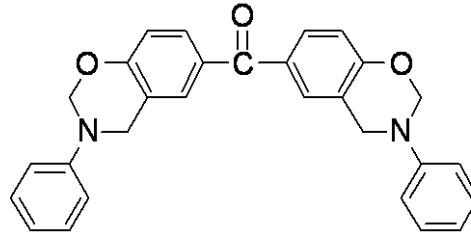


(OX-3-1)

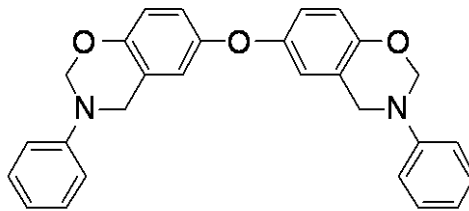
10



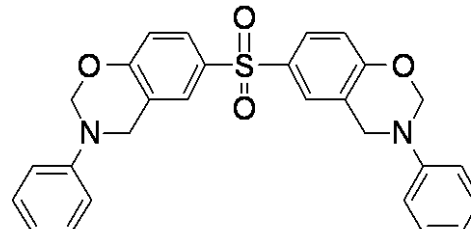
(OX-3-3)



(OX-3-5)



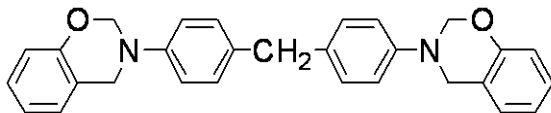
(OX-3-7)



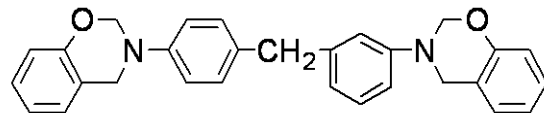
(OX-3-9)

20

## 【化 1 1 8】

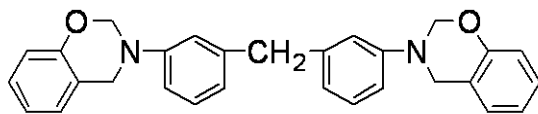


(OX-4-1)

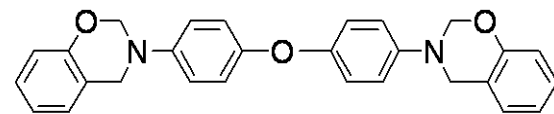


(OX-4-2)

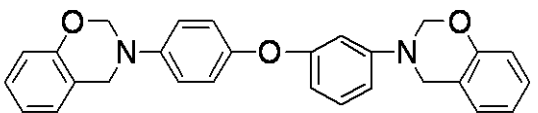
30



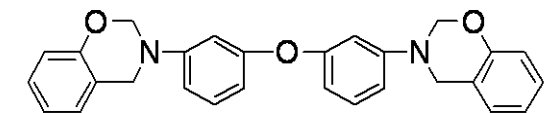
(OX-4-3)



(OX-4-4)



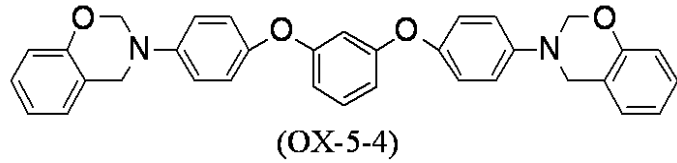
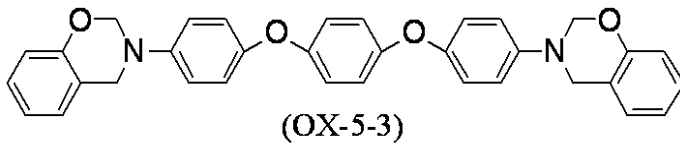
(OX-4-5)



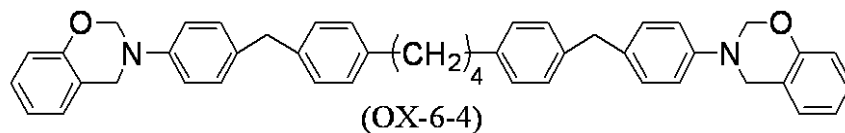
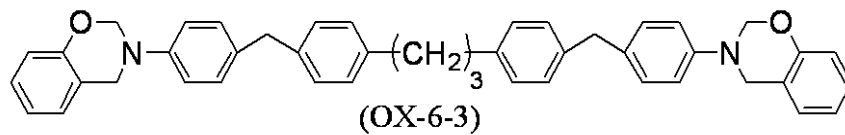
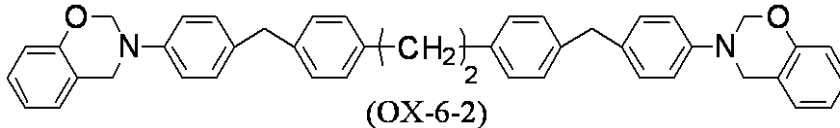
(OX-4-6)

40

## 【化 1 1 9】



## 【化 1 2 0】



## 【0 1 2 9】

## &lt; オキサゾリン化合物 &gt;

例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶表示素子における電気特性を長期に安定させる目的から、オキサゾリン化合物をさらに含有していてもよい。オキサゾリン化合物はオキサゾリン構造を有する化合物である。オキサゾリン化合物は一種の化合物であってもよいし、二種以上の化合物であってもよい。オキサゾリン化合物の含有量は、上記の目的から、ポリアミック酸またはその誘導体に対して0.1～50重量%であることが好ましく、1～40重量%であることがより好ましく、1～20重量%であることが好ましい。または、オキサゾリン化合物の含有量は、オキサゾリン化合物中のオキサゾリン構造をオキサゾリンに換算したときに、ポリアミック酸またはその誘導体に対して0.1～40重量%であることが、上記の目的から好ましい。

## 【0 1 3 0】

以下にオキサゾリン化合物について具体的に説明する。

オキサゾリン化合物は、1つの化合物中にオキサゾリン構造を1種だけ有していてもよいし、2種以上有していてもよい。またオキサゾリン化合物は、1つの化合物中にオキサゾリン構造を1個有していればよいが、2個以上有することが好ましい。またオキサゾリン化合物は、オキサゾリン環構造を側鎖に有する重合体であってもよいし、共重合体であってもよい。オキサゾリン構造を側鎖に有する重合体は、オキサゾリン構造を側鎖に有するモノマーの単独重合体であってもよいし、オキサゾリン構造を側鎖に有するモノマーとオキサゾリン構造を有しないモノマーとの共重合体であってもよい。オキサゾリン構造を側鎖に有する共重合体は、オキサゾリン構造を側鎖に有する2種以上のモノマーの共重合体であってもよいし、オキサゾリン構造を側鎖に有する2種以上のモノマーとオキサゾリン構造を有しないモノマーとの共重合体であってもよい。

## 【0 1 3 1】

オキサゾリン構造は、オキサゾリン構造中の酸素および窒素の一方または両方とポリアミック酸のカルボニル基とが反応し得るようにオキサゾリン化合物中に存在する構造であることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 3 2 】

オキサゾリン化合物としては、例えば 2, 2' - ビス ( 2 - オキサゾリン )、1, 2, 4 - トリス - ( 2 - オキサゾリニル - 2 ) - ベンゼン、4 - フラン - 2 - イルメチレン - 2 - フェニル - 4 H - オキサゾール - 5 - オン、1, 4 - ビス ( 4, 5 - ジヒドロ - 2 - オキサゾリル ) ベンゼン、1, 3 - ビス ( 4, 5 - ジヒドロ - 2 - オキサゾリル ) ベンゼン、2, 3 - ビス ( 4 - イソプロペニル - 2 - オキサゾリン - 2 - イル ) ブタン、2, 2' - ビス - 4 - ベンジル - 2 - オキサゾリン、2, 6 - ビス ( イソプロピル - 2 - オキサゾリン - 2 - イル ) ピリジン、2, 2' - イソプロピリデンビス ( 4 - tert - ブチル - 2 - オキサゾリン )、2, 2' - イソプロピリデンビス ( 4 - フェニル - 2 - オキサゾリン )、2, 2' - メチレンビス ( 4 - tert - ブチル - 2 - オキサゾリン )、および 2, 2' - メチレンビス ( 4 - フェニル - 2 - オキサゾリン ) が挙げられる。これらの他、エポクロス ( 商品名、(株)日本触媒製 ) のようなオキサゾリルを有するポリマーやオリゴマーも挙げられる。これらのうち、より好ましくは、1, 3 - ビス ( 4, 5 - ジヒドロ - 2 - オキサゾリル ) ベンゼンが挙げられる。

10

## 【 0 1 3 3 】

< エポキシ化合物 >

例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶表示素子における電気特性を長期に安定させる目的から、エポキシ化合物をさらに含有していてもよい。エポキシ化合物は一種の化合物であってもよいし、二種以上の化合物であってもよい。エポキシ化合物の含有量は、上記の目的から、ポリアミック酸またはその誘導体に対して 0.1 ~ 50 重量% であることが好ましく、1 ~ 40 重量% であることがより好ましく、1 ~ 20 重量% であることがさらに好ましい。

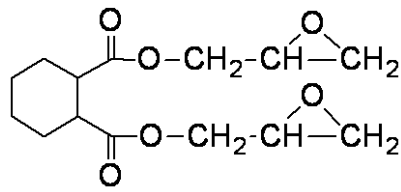
20

## 【 0 1 3 4 】

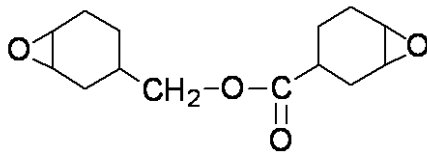
以下にエポキシ化合物について具体的に説明する。

エポキシ化合物としては、例えばビスフェノール A 型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、オキシランを有するモノマーの重合体、およびオキシランを有するモノマーと他のモノマーとの共重合体、下記構造式 ( E 1 ) から ( E 3 )、( E 5 ) で表される化合物、および下記一般式 ( E 4 ) で表される化合物、等が挙げられる。

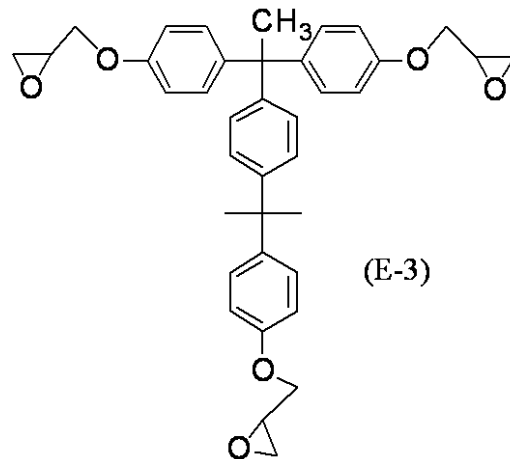
## 【化 1 2 1】



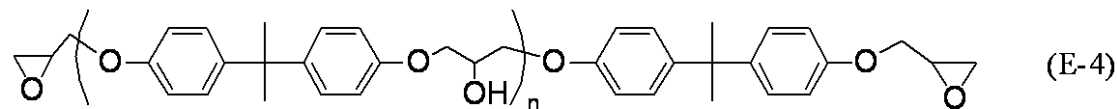
(E-1)



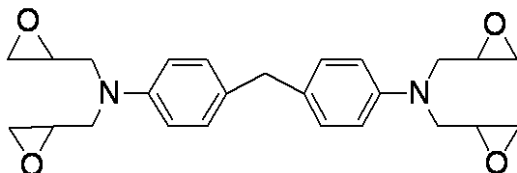
(E-2)



(E-3)



(E-4)



(E-5)

一般式 (E 4) 中、 $n$  は 0 から 10 の整数を表す。

## 【0135】

さらに具体的には、前記エポキシ樹脂としては、商品名「エピコート 807」、「エピコート 815」、「エピコート 825」、「エピコート 827」が挙げられる。

一般式 (E 4) で表される化合物としては、商品名「エピコート 828」、「エピコート 190P」、「エピコート 191P」、商品名「エピコート 1004」、「エピコート 1256」(以上、ジャパンエポキシレジン(株)製)、商品名「アラルダイト CY177」が挙げられる。

## 【0136】

構造式 (E 1) で表される化合物としては、商品名「アラルダイト CY184」(チバ・ジャパン(株)製)が挙げられる。

構造式 (E 2) で表される化合物としては、商品名「セロキサイド 2021P」、「EHP E-3150」(ダイセル化学工業(株)製)が挙げられる。

## 【0137】

構造式 (E 3) で表される化合物としては、商品名「テクモア VG3101L」(三井化学(株)製)が挙げられる。

構造式 (E 5) で表される化合物としては、「4,4'-メチレンビス(N,N-ジグリシジルアニリン)」(シグマ・アルドリッチ社製)が挙げられる。

## 【0138】

これらの中でも、前記エポキシ化合物が、一般式 (E 4) で表される化合物 ( $n = 0$  から 4 の化合物の混合物)である「エピコート 828」、構造式 (E 1) で表される化合物である「アラルダイト CY184」(日本チバガイギー(株)製)、構造式 (E 2) で表される化合物である商品名「セロキサイド 2021P」(ダイセル化学工業(株)製)、構造式 (E 3) で表される化合物である商品名「テクモア VG3101L」(三井化学(株)製)、および構造式 (E 5) で表される化合物「4,4'-メチレンビス(N,N-ジグリシジルアニリン)」(シグマ・アルドリッチ社製)を含むことが、配向層における透明性と平坦性を良好にする観点から好ましい。

## 【0139】

10

20

30

40

50

また例えば、前記液晶配向剤は各種添加剤をさらに含有していてもよい。各種添加剤としては、例えばポリアミック酸およびその誘導体以外の高分子化合物、および低分子化合物が挙げられ、それぞれの目的に応じて選択して使用することができる。

【0140】

例えば、前記高分子化合物としては、有機溶媒に可溶性の高分子化合物が挙げられる。このような高分子化合物を本発明の液晶配向剤に添加することは、形成される液晶配向膜の電気特性や配向性を制御する観点から好ましい。該高分子化合物としては、例えばポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエステル、ポリエポキシサイド、ポリエステルポリオール、シリコーン変性ポリウレタン、およびシリコーン変性ポリエステルが挙げられる。

10

【0141】

また、前記低分子化合物としては、例えば1)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、2)帯電防止の向上を必要とするときは帯電防止剤、3)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、また、4)低温でイミド化を進行させる場合はイミド化触媒、が挙げられる。

【0142】

シランカップリング剤としては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、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、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、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロピルアミン、およびN,N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミンが挙げられる。好ましいシランカップリング剤は3-アミノプロピルトリエトキシシランである。

20

【0143】

イミド化触媒としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等の脂肪族アミン類；N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、メチル置換アニリン、ヒドロキシ置換アニリン等の芳香族アミン類；ピリジン、メチル置換ピリジン、ヒドロキシ置換ピリジン、キノリン、メチル置換キノリン、ヒドロキシ置換キノリン、イソキノリン、メチル置換イソキノリン、ヒドロキシ置換イソキノリン、イミダゾール、メチル置換イミダゾール、ヒドロキシ置換イミダゾール等の環式アミン類が挙げられる。前記イミド化触媒は、N,N-ジメチルアニリン、o-, m-, p-ヒドロキシアニリン、o-, m-, p-ヒドロキシピリジン、およびイソキノリンから選択される1種または2種以上であることが好ましい。

30

【0144】

シランカップリング剤の添加量は、通常、ポリアミック酸またはその誘導体の総重量の0~20重量%であり、0.1~10重量%であることが好ましい。

40

【0145】

イミド化触媒の添加量は、通常、ポリアミック酸またはその誘導体のカルボニル基に対して0.01~5等量であり、0.05~3等量であることが好ましい。

【0146】

その他の添加剤の添加量は、その用途に応じて異なるが、通常、ポリアミック酸またはその誘導体の総重量の0~100重量%であり、0.1~50重量%であることが好ましい。

【0147】

また例えば、前記液晶配向剤は、液晶配向剤の塗布性や前記ポリアミック酸またはその誘

50

導体の濃度の調整の観点から、溶剤をさらに含有していてもよい。前記溶剤は、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。前記溶剤は、ポリアミック酸、可溶性ポリイミド等の高分子成分の製造工程や用途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。前記溶剤は1種でも2種以上の混合溶剤であってもよい。

【0148】

溶剤としては、前記ポリアミック酸またはその誘導体の親溶剤や、塗布性改善を目的とした他の溶剤が挙げられる。

【0149】

ポリアミック酸またはその誘導体に対し親溶剤である非プロトン性極性有機溶剤としては、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、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトンが挙げられる。

【0150】

塗布性改善等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等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等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メチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル、マロン酸ジエチル等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等のジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、これらアセテート類等のエステル化合物が挙げられる。

【0151】

これらの中で、前記溶剤は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、 $\gamma$ -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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、およびジプロピレングリコールモノメチルエーテルが特に好ましい。

【0152】

前記配向剤中のポリアミック酸の濃度は0.1~40重量%であることが好ましい。この配向剤を基板に塗布するときには、膜厚の調整のために、含有されているポリアミック酸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。

【0153】

前記配向剤における固形分濃度は特に限定されるものではなく、下記の種々の塗布法に合わせ最適な値を選べばよい。通常、塗布時のムラやピンホール等を抑えるため、ワニス重量に対し、好ましくは0.1~30重量%、より好ましくは1~10重量%である。

【0154】

本発明の液晶配向膜について、詳細に説明する。本発明の液晶配向膜は、前述した本発明の液晶配向剤の塗膜を加熱することによって形成される膜である。本発明の液晶配向膜は、液晶配向剤から液晶配向膜を作製する通常の方法によって得ることができる。例えば本発明の液晶配向膜は、本発明の液晶配向剤の塗膜を形成する工程と、加熱乾燥する工程と、加熱焼成する工程を経ることによって得ることができる。また、必要に応じて、塗膜工程、加熱乾燥工程の後に光を照射して、または加熱焼成工程の後に光を照射して異方性を付与してもよい。

【0155】

塗膜は、通常の液晶配向膜の作製と同様に、液晶表示素子における基板に本発明の液晶配向剤を塗布することによって形成することができる。基板には、ITO(Indium TinOxide)電極、IZO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO)電極、IGZO(In-Ga-ZnO<sub>4</sub>)電極やカラーフィルタ等が設けられていてもよいガラス製の基板が挙げられる

10

20

30

40

50

。

【0156】

液晶配向剤を基板に塗布する方法としてはスピンナー法、印刷法、ディッピング法、滴下法、インクジェット法等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。

【0157】

前記加熱乾燥工程は、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等が一般に知られている。加熱乾燥工程は溶剤の蒸発が可能な範囲内の温度で実施することが好ましく、加熱焼成工程における温度に対して比較的低い温度で実施することがより好ましい。具体的には加熱乾燥温度は30 ~ 150 の範囲である

10

【0158】

前記加熱焼成工程は、前記ポリアミック酸またはその誘導体が脱水・閉環反応を呈するのに必要な条件で行うことができる。前記塗膜の焼成は、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等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。一般に100 ~ 300 程度の温度で1分間 ~ 3時間行うことが好ましく、120 ~ 280 がより好ましく、150 ~ 250 がさらに好ましい。

【0159】

光配向法による本発明の液晶配向膜の形成方法について詳細に説明する。光配向法を用いた本発明の液晶配向膜は、塗膜を加熱乾燥した後、放射線の直線偏光または無偏光を照射することにより、塗膜に異方性を付与し、その膜を加熱焼成することにより形成することができる。または、塗膜を加熱乾燥し、加熱焼成した後に、放射線の直線偏光または無偏光を照射することにより形成することができる。配向性の点から、放射線の照射工程は加熱焼成工程前に行うのが好ましい。

20

【0160】

さらに、液晶配向膜の液晶配向能を上げるために、塗膜を加熱しながら放射線の直線偏光または無偏光を照射することもできる。放射線の照射は、塗膜を加熱乾燥する工程、または加熱焼成する工程で行っても良いし、加熱乾燥工程と加熱焼成工程の間に行っても良い。該工程における加熱乾燥温度は、30 ~ 150 の範囲であること、さらには50

30

【0161】

放射線としては、例えば150 ~ 800 nmの波長の光を含む紫外線または可視光を用いることができるが、300 ~ 400 nmの光を含む紫外線が好ましい。また、直線偏光または無偏光を用いることができる。これらの光は、前記塗膜に液晶配向能を付与することができる光であれば特に限定されないが、液晶に対して強い配向規制力を発現させたい場合、直線偏光が好ましい。

【0162】

本発明の液晶配向膜は、低エネルギーの光照射でも高い液晶配向能を示すことができる。前記放射線照射工程における直線偏光の照射量は0.05 ~ 20 J/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、0.5 ~ 10 J/cm<sup>2</sup>がより好ましい。また直線偏光の波長は200 ~ 400 nmであることが好ましく、300 ~ 400 nmであることがより好ましい。直線偏光の膜表面に対する照射角度は特に限定されないが、液晶に対する強い配向規制力を発現させたい場合、膜表面に対してなるべく垂直であることが配向処理時間短縮の観点から好ましい。また、本発明の液晶配向膜は、直線偏光を照射することにより、直線偏光の偏光方向に対して垂直な方向に液晶を配向させることができる。

40

【0163】

プレチルト角を発現させたい場合に前記膜に照射する光は、前述同様直線偏光であっても無偏光であってもよい。プレチルト角を発現させたい場合に前記膜に照射される光の照射

50

量は  $0.05 \sim 20 \text{ J/cm}^2$  であることが好ましく、 $0.5 \sim 10 \text{ J/cm}^2$  が特に好ましく、その波長は  $250 \sim 400 \text{ nm}$  であることが好ましく、 $300 \sim 380 \text{ nm}$  が特に好ましい。プレチルト角を発現させたい場合に前記膜に照射する光の前記膜表面に対する照射角度は特に限定されないが、 $30 \sim 60$  度であることが配向処理時間短縮の観点から好ましい。

【0164】

放射線の直線偏光または無偏光を照射する工程に使用する光源には、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、Deep UVランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、ハイパワーメタルハライドランプ、キセノンランプ、水銀キセノンランプ、エキシマランプ、KrFエキシマレーザー、蛍光ランプ、LEDランプ、ナトリウムランプ、マイクロウェーブ励起無電極ランプ、などを制限なく用いることができる。

10

【0165】

本発明の液晶配向膜は、前述した工程以外の他の工程をさらに含む方法によって好適に得られる。例えば、本発明の液晶配向膜は焼成または放射線照射後の膜を洗浄液で洗浄する工程は必須としないが、他の工程の都合で洗浄工程を設けることができる。

【0166】

洗浄液によ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等が挙げられる。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等の各種アルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、塩化メチレン等のハロゲン系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等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。このような洗浄方法は、本発明の液晶配向膜の形成における前記洗浄工程にも適用することができる。

20

【0167】

本発明の液晶配向膜の液晶配向能を高めるために、加熱焼成工程の前後、ラビング工程の前後、または、偏光または無偏光の放射線照射の前後に、熱や光によるアニール処理を用いることができる。該アニール処理において、アニール温度が  $30 \sim 180$ 、好ましくは  $50 \sim 150$  であり、時間は1分～2時間が好ましい。また、アニール処理に使用するアニール光には、UVランプ、蛍光ランプ、LEDランプなどが挙げられる。光の照射量は  $0.3 \sim 10 \text{ J/cm}^2$  であることが好ましい。

30

【0168】

前記液晶配向膜の膜厚は、特に限定されないが、 $10 \sim 300 \text{ nm}$  であることが好ましく、 $30 \sim 150 \text{ nm}$  であることがより好ましい。本発明の液晶配向膜の膜厚は、段差計やエリプソメータ等の公知の膜厚測定装置によって測定することができる。

【0169】

前記配向膜は特に大きな配向の異方性を持つことを特徴とする。このような異方性の大きさは特開2005-275364等に記載の偏光IRを用いた方法で評価する事ができる。また以下の実施例に示すようにエリプソメトリーを用いた方法によっても評価することができる。本発明の配向膜を液晶組成物用配向膜として使用した場合、より大きな膜の異方性を持つ材料が液晶組成物に対し大きな配向規制力を持つと考えられる。

40

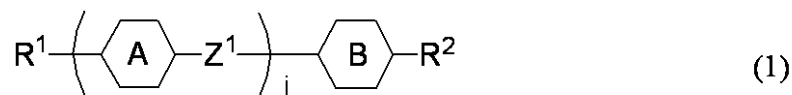
【0170】

本発明の素子に用いられる液晶層について説明する。本発明の素子に用いられる液晶層は負の誘電率異方性を有する液晶組成物である。

【0171】

負の誘電率異方性を有する液晶組成物は、第一成分として下記式(1)で表される液晶化合物の群から選択される少なくとも1つの液晶化合物含有することを特徴とする。

## 【化 1 2 2】



ここで、 $R^1$  および  $R^2$  は独立して、炭素数 1 ~ 12 のアルキル、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ、炭素数 2 ~ 12 のアルケニル、または任意の水素がフッ素で置き換えられた炭素数 2 ~ 12 のアルケニルであり；環 A および環 B は独立して、1, 4 - シクロヘキシレン、テトラヒドロピラン - 2, 5 - ジイル、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 3 - クロロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 6 - メチル - 1, 4 - フェニレン、2, 6 - ナフタレンジイル、または 7, 8 - ジフルオロクロマン - 2, 6 - ジイルであり、ここで、環 A および環 B の少なくとも 1 つは 2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 3 - クロロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 6 - メチル - 1, 4 - フェニレン、または 7, 8 - ジフルオロクロマン - 2, 6 - ジイルであり； $Z^1$  は独立して単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、または  $-CF_2O-$  であり； $j$  は 1、2、または 3 である。

10

## 【0 1 7 2】

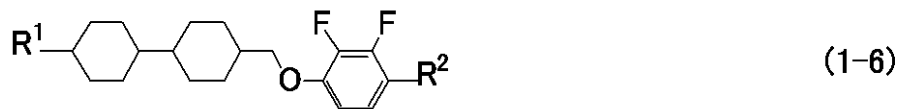
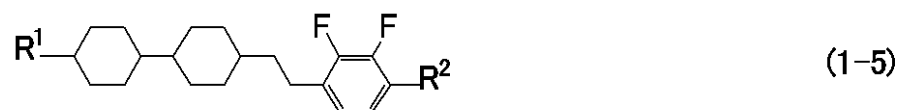
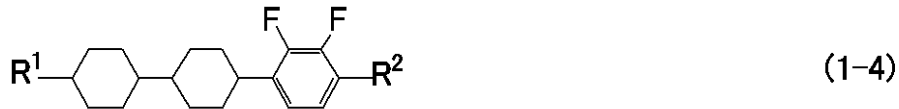
上記式 (1) の液晶化合物の具体例として、下記の式 (1 - 1) ~ (1 - 32) で表される化合物を挙げることができる。

20

【化 1 2 3】



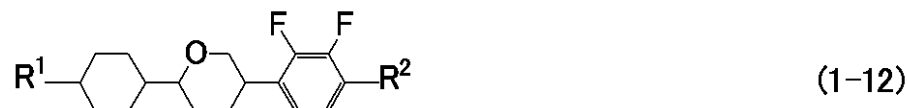
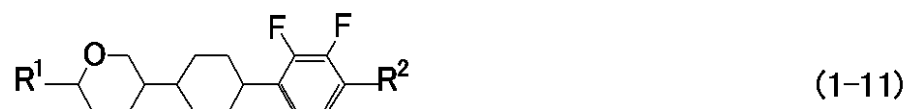
10



20

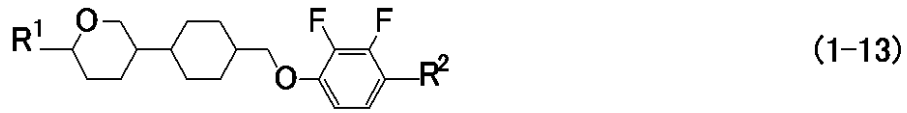


30

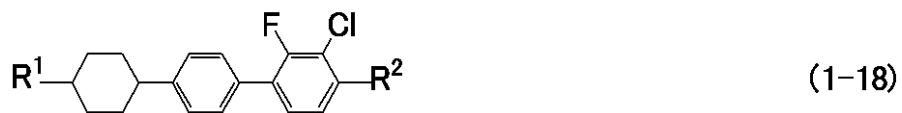
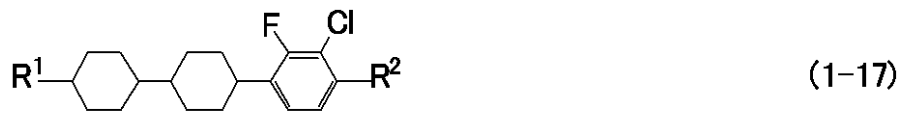


40

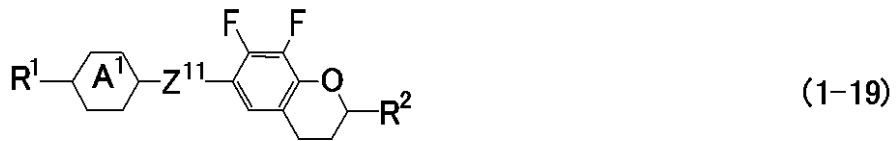
【化 1 2 4】



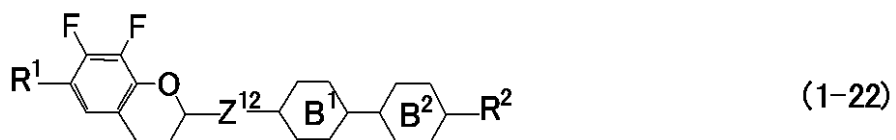
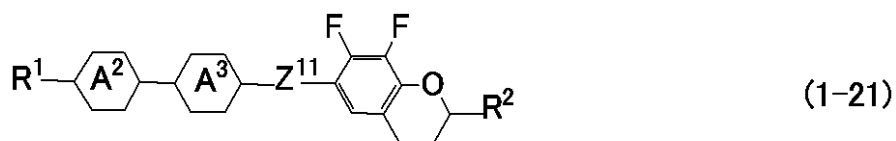
10



20

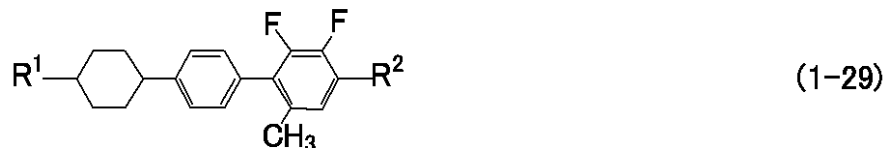
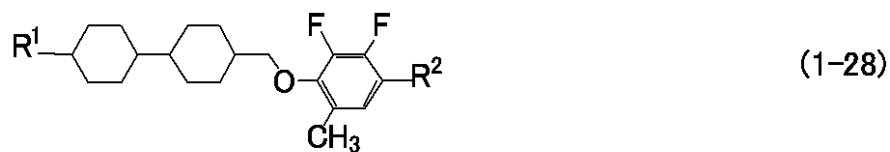
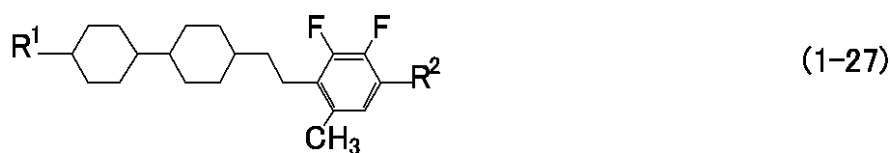
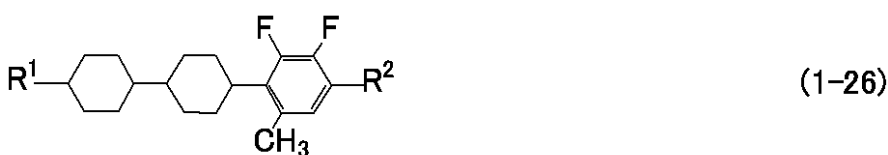


30



40

【化 1 2 5】



ここで、 $R^1$  および  $R^2$  は独立して、炭素数 1 ~ 12 のアルキル、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ、炭素数 2 ~ 12 のアルケニル、または任意の水素がフッ素で置き換えられた炭素数 2 ~ 12 のアルケニルである。好ましい  $R^1$  または  $R^2$  は、紫外線または熱に対する安定性などを上げるために炭素数 1 ~ 12 のアルキル、または誘電率異方性の絶対値を上げるために炭素数 1 ~ 12 のアルコキシである。

【 0 1 7 3】

10

20

30

40

50

好ましいアルキルは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、またはオクチルである。さらに好ましいアルキルは、粘度を下げるためにエチル、プロピル、ブチル、ペンチル、またはヘプチルである。

【0174】

好ましいアルコキシは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、またはヘプチルオキシである。粘度を下げるために、さらに好ましいアルコキシは、メトキシまたはエトキシである。

【0175】

好ましいアルケニルは、ビニル、1-プロペニル、2-プロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、1-ペンテニル、2-ペンテニル、3-ペンテニル、4-ペンテニル、1-ヘキセニル、2-ヘキセニル、3-ヘキセニル、4-ヘキセニル、または5-ヘキセニルである。さらに好ましいアルケニルは、粘度を下げるためにビニル、1-プロペニル、3-ブテニル、または3-ペンテニルである。これらのアルケニルにおける  $\text{CH}=\text{CH}-$  の好ましい立体配置は、二重結合の位置に依存する。粘度を下げるためなどから1-プロペニル、1-ブテニル、1-ペンテニル、1-ヘキセニル、3-ペンテニル、3-ヘキセニルのようなアルケニルにおいてはトランスが好ましい。2-ブテニル、2-ペンテニル、2-ヘキセニルのようなアルケニルにおいてはシスが好ましい。これらのアルケニルにおいては、分岐よりも直鎖のアルケニルが好ましい。

10

【0176】

任意の水素がフッ素で置き換えられたアルケニルの好ましい例は、2, 2-ジフルオロビニル、3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル、4, 4-ジフルオロ-3-ブテニル、5, 5-ジフルオロ-4-ペンテニル、および6, 6-ジフルオロ-5-ヘキセニルである。さらに好ましい例は、粘度を下げるために2, 2-ジフルオロビニル、および4, 4-ジフルオロ-3-ブテニルである。

20

【0177】

環Aおよび環Bは独立して、1, 4-シクロヘキシレン、テトラヒドロピラン-2, 5-ジイル、1, 3-ジオキサソ-2, 5-ジイル、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 5-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、2-フルオロ-3-クロロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-6-メチル-1, 4-フェニレン、2, 6-ナフタレンジイル、7, 8-ジフルオロクロマン-2, 6-ジイルであり、ここで、環Aおよび環Bの少なくとも1つは2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、2-フルオロ-3-クロロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-6-メチル-1, 4-フェニレン、7, 8-ジフルオロクロマン-2, 6-ジイルであり、jが2または3である時、任意の2つの環Aは同じであっても異なってもよい。好ましい環Aおよび環Bはそれぞれ、誘電率異方性を上げるために2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレンまたはテトラヒドロピラン-2, 5-ジイルであり、粘度を下げるために1, 4-シクロヘキシレンである。

30

【0178】

環A<sup>1</sup>、環A<sup>2</sup>、環A<sup>3</sup>、環B<sup>1</sup>、および環B<sup>2</sup>は独立して、1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンである。好ましい環A<sup>1</sup>、環A<sup>2</sup>、環A<sup>3</sup>、環B<sup>1</sup>、および環B<sup>2</sup>はそれぞれ、粘度を下げるために1, 4-シクロヘキシレンである。

40

【0179】

Z<sup>1</sup>は、独立して単結合、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ であり、jが2または3である時、任意の2つのZ<sup>1</sup>は同じであっても異なってもよく、好ましいZ<sup>1</sup>は誘電率異方性を上げるために $-\text{CH}_2\text{O}-$ であり、粘度を下げるために単結合である。

【0180】

Z<sup>11</sup>およびZ<sup>12</sup>は、独立して単結合、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、または $-\text{COO}-$ である。好ましいZ<sup>11</sup>およびZ<sup>12</sup>は誘電率異方性を上げるために $-\text{CH}_2\text{O}-$ であり、粘度を下げるために単結合である。

50

## 【0181】

jは、1、2、または3である。好ましいjは下限温度を下げるために1であり、上限温度を上げるために2である。

## 【0182】

前記負の誘電率異方性を有する液晶組成物が、第一成分として好ましい化合物(1)は、化合物(1-1)、(1-4)、(1-7)または(1-32)である。

## 【0183】

前記負の誘電率異方性を有する液晶組成物の好ましい例として、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(EP967261A1明細書)、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公報、特開2001-019965公報、特開2001-072626公報、特開2001-192657公報、特開2010-037428公報、国際公開第2011/024666号パンフレット、国際公開第2010/072370号パンフレット、特表2010-537010広報、特開2012-077201公報、特開2009-084362公報等に開示されている液晶組成物が挙げられる。

10

20

## 【0184】

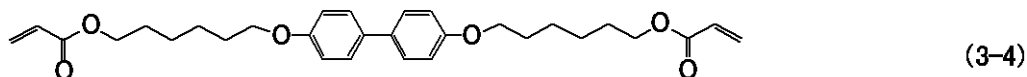
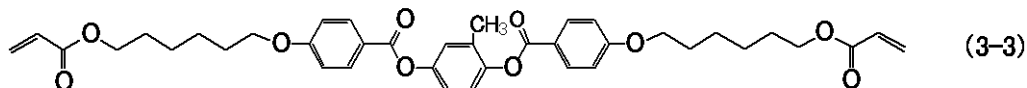
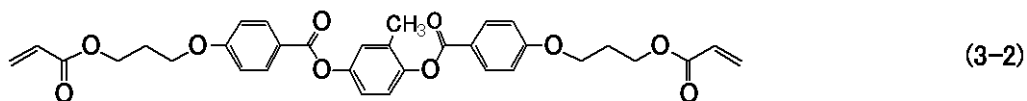
また例えば、本発明の素子に用いる液晶組成物は、例えば配向性を向上させる観点から、添加物をさらに添加してもよい。このような添加物は、光重合性モノマー、光学活性な化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、色素、消泡剤、重合開始剤、重合禁止剤などである。

## 【0185】

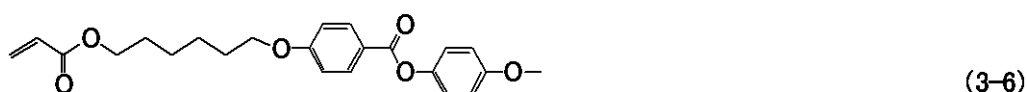
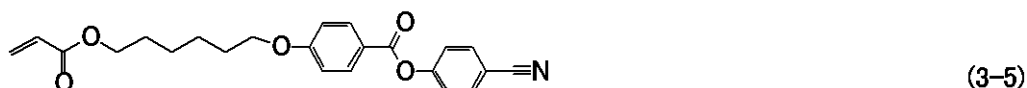
液晶の配向性を改善する目的で光重合性モノマーまたはオリゴマーの最も好ましい構造としては、(3-1)~(3-6)の構造が挙げられる。

30

## 【化126】



40



## 【0186】

光重合性モノマーまたはオリゴマーは、重合後の液晶の傾斜方向を決める効果を発現させ

50

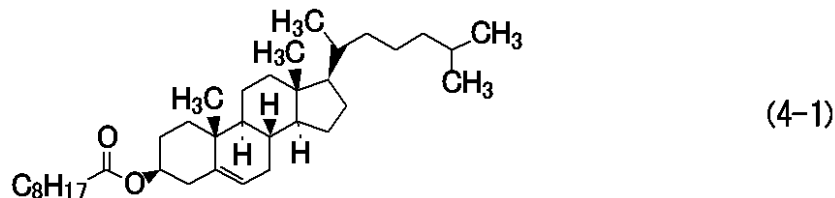
るために、0.01重量%以上であることが望ましい。また、重合後のポリマーの配向効果を適切なものとするため、或いは紫外線照射後に、未反応のモノマーまたはオリゴマーが液晶に溶出することを避けるために、30重量%以下であることが望ましい。

【0187】

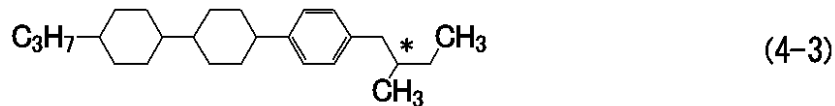
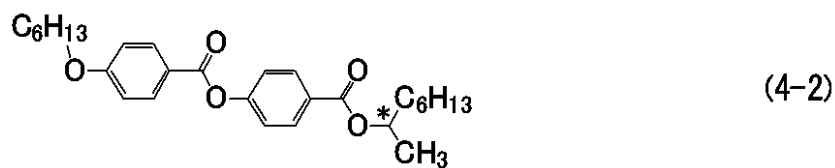
液晶のらせん構造を誘起してねじれ角を与える目的で光学活性な化合物が組成物に混合される。このような化合物の例は、化合物(4-1)から化合物(4-4)である。

光学活性な化合物の好ましい割合は5重量%以下である。さらに好ましい割合は0.01重量%から2重量%の範囲である。

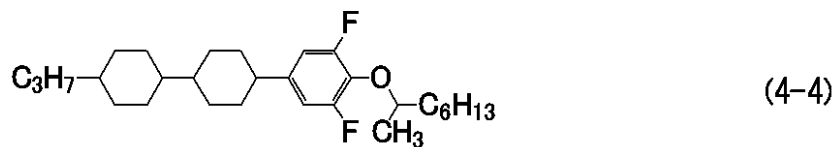
【化127】



10



20

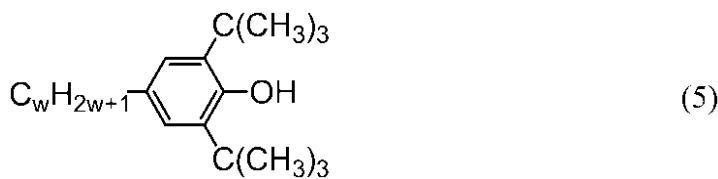


【0188】

大気中での加熱による比抵抗の低下を防止するために、または素子を長時間使用したあと、室温だけではなく高い温度でも大きな電圧保持率を維持するために、酸化防止剤が液晶組成物に混合される。

30

【化128】



【0189】

酸化防止剤の好ましい例は、wが1から9の整数である化合物(5)などである。化合物(5)において、好ましいwは、1、3、5、7、または9である。さらに好ましいwは1または7である。wが1である化合物(5)は、揮発性が大きいので、大気中での加熱による比抵抗の低下を防止するときに有効である。wが7である化合物(5)は、揮発性が小さいので、素子を長時間使用したあと、室温だけではなく高い温度でも大きな電圧保持率を維持するのに有効である。酸化防止剤の好ましい割合は、その効果を得るために50ppm以上であり、液晶組成物のネマチック相の上限温度を下げないように、または液晶組成物のネマチック相の下限温度を上げないように600ppm以下である。さらに好ましい割合は、100ppmから300ppmの範囲である。

40

【0190】

紫外線吸収剤の好ましい例は、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾエート誘導体、トリアゾール誘導体などである。立体障害のあるアミンのような光安定剤もまた好ましい。これらの吸収剤や安定剤における好ましい割合は、その効果を得るために50ppm以上であり、

50

液晶組成物のネマチック相の上限温度を下げないように、または液晶組成物のネマチック相の下限温度を上げないように10000ppm以下である。さらに好ましい割合は100ppmから10000ppmの範囲である。

【0191】

GH (Guest host) モードの素子に適合させるためにアゾ系色素、アントラキノン系色素などのような二色性色素 (dichroic dye) が組成物に混合される。色素の好ましい割合は、0.01重量%から10重量%の範囲である。

【0192】

泡立ちを防ぐために、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイルなどの消泡剤が組成物に混合される。消泡剤の好ましい割合は、その効果を得るために1ppm以上であり、表示の不良を防ぐために1000ppm以下である。さらに好ましい割合は、1ppmから500ppmの範囲である。

10

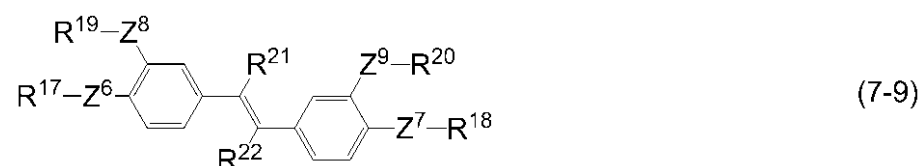
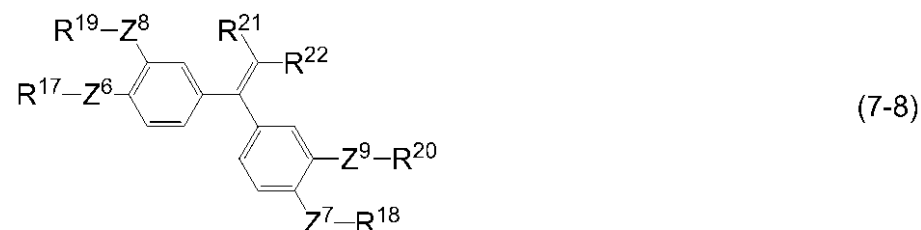
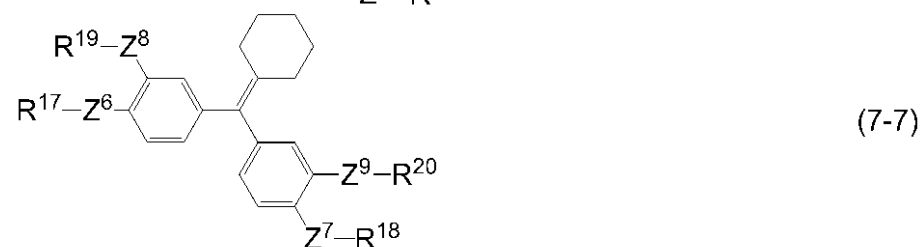
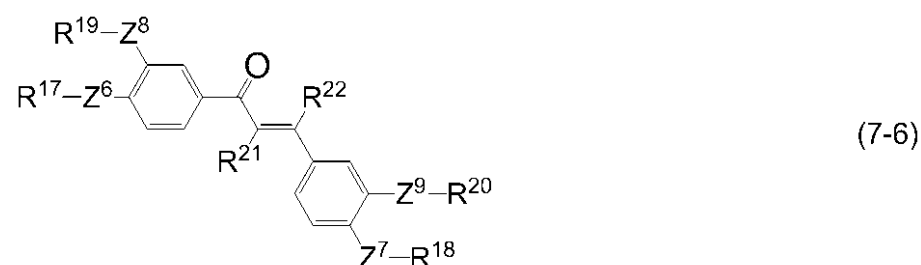
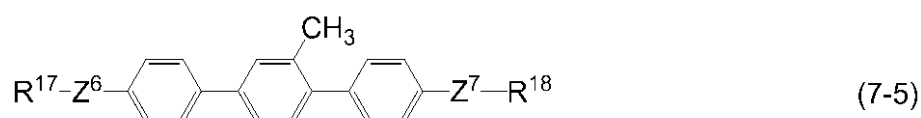
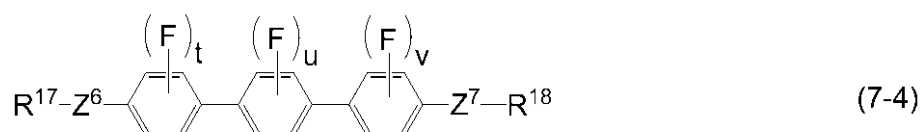
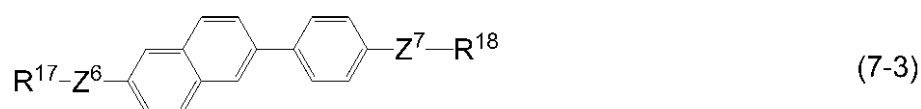
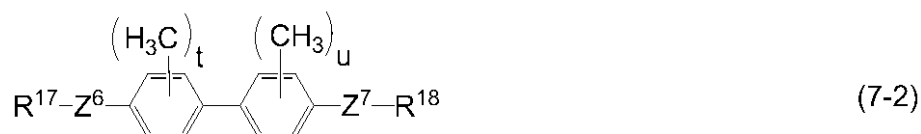
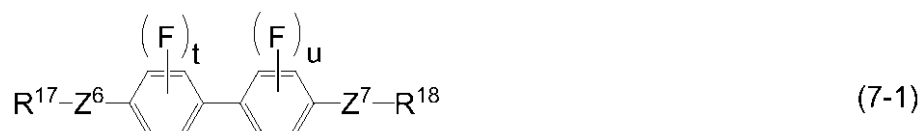
【0193】

PSA (polymer sustained alignment) モードの素子に適合させるために重合可能な化合物が組成物に混合される。重合可能な化合物の好ましい例はアクリレート、メタクリレート、ビニル化合物、ビニルオキシ化合物、プロペニルエーテル、エポキシ化合物 (オキシラン、オキセタン)、ビニルケトンなどの重合可能な基を有する化合物である。特に好ましい例は、アクリレートまたはメタクリレートの誘導体である。このような化合物の例は、化合物(7-1)から化合物(7-9)である。重合可能な化合物の好ましい割合は、その効果を得るために、約0.05重量%以上であり、表示不良を防ぐために約10重量%以下である。さらに好ましい割合は、約0.1重量%から約2重量%の範囲である。

20

【0194】

## 【化 1 2 9】



ここで、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、および $R^{20}$ は独立して、アクリロイルまたはメタク  
リロイルであり、 $R^{21}$ および $R^{22}$ は独立して、水素、ハロゲン、または炭素数1から  
10のアルキルであり、 $Z^6$ 、 $Z^7$ 、 $Z^8$ 、および $Z^9$ は独立して、単結合または炭素数  
1から12のアルキレンであり、少なくとも1つの $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{C}$   
 $\text{H}-$ により置き換えられていてもよく、 $t$ 、 $u$ 、および $v$ は0、1、または2である。

10

20

30

40

50

## 【0195】

ラジカルまたはイオンを容易に生じ、連鎖重合反応を開始させるのに必要な物質として、重合開始剤が混合される。例えば光重合開始剤である I r g a c u r e 6 5 1 (登録商標)、I r g a c u r e 1 8 4 (登録商標)、または D a r o c u r e 1 1 7 3 (登録商標)(C i b a J a p a n K . K .)がラジカル重合に対して適切である。重合可能な化合物は、好ましくは光重合開始剤を0.1重量%から5重量%の範囲で含む。特に好ましくは光重合開始剤を1重量%から3重量%の範囲で含む。

## 【0196】

ラジカル重合系において、重合開始剤あるいは単量体から生じたラジカルと速やかに反応して安定なラジカルまたは中性の化合物に変化し、その結果重合反応を停止させる目的で重合禁止剤が混合される。重合禁止剤は構造上いくつかに分類される。その一つは、トリ-p-ニトロフェニルメチル、ジ-p-フルオロフェニルアミンなどのようなそれ自身安定なラジカルで、もう一方は、重合系に存在するラジカルと容易に反応して安定なラジカルに変わるもので、ニトロ、ニトリソ、アミノ、ポリヒドロキシ化合物などがその代表である。後者の代表としてはヒドロキノン、ジメトキシベンゼンなどがあげられる。重合禁止剤の好ましい割合は、その効果を得るために5ppm以上であり、表示の不良を防ぐために1000ppm以下である。さらに好ましい割合は、5ppmから500ppmの範囲である。

## 【0197】

本発明の液晶表示素子は、対向配置されている一对の基板と、前記一对の基板それぞれの対向している面の一方または両方に形成されている電極群と、前記電極群に接続された複数のアクティブ素子と、前記一对の基板それぞれの対向している面に形成された液晶配向膜と、前記一对の基板間に形成された液晶層とを有する。前記配向層、液晶層にはそれぞれ前述の本発明の配向層、液晶層が用いられる。

## 【0198】

前記基板には、本発明の配向層で前述したガラス製の基板を用いることができ、前記電極は、基板の一面に形成される電極であれば特に限定されない。このような電極には、例えばITO、IZO、IGZOまたは金属の蒸着膜等が挙げられる。また電極は、基板の一方の面の全面に形成されていてもよいし、例えばパターン化されている所望の形状に形成されていてもよい。電極の前記所望の形状には、例えば櫛型またはジグザグ構造等が挙げられる。電極は、一对の基板のうち一方の基板に形成されていてもよいし、両方の基板に形成されていてもよい。電極の形成の形態は液晶表示素子の種類に応じて異なり、例えばIPS型液晶表示素子、FFS型液晶表示素子の場合には前記一对の基板の一方に電極が配置され、その他の液晶表示素子の場合には前記一对の基板の双方に電極が配置される。前記基板または電極の上に前記液晶配向膜が形成される。

## 【0199】

前記液晶層は、前記一对の基板の一方の基板における配向層が形成されている面が他方の基板に向かうように対向する一对の基板間の隙間に密封される液晶組成物によって形成される。

## 【0200】

本発明の液晶表示素子は、一对の基板の少なくとも一方に本発明の配向層を形成し、得られた一对の基板を、配向層を内向きにスペーサを介して対向させ、基板間に形成された隙間に液晶組成物を封入して液晶層を形成することによって得られる。本発明の液晶表示素子における製造には、必要に応じて基板に偏光フィルムを貼り付ける等のさらなる工程が含まれていてもよい。

## 【0201】

前記液晶層は、液晶配向膜が形成された面が対向している前記一对の基板によって液晶組成物が挟持される形で形成される。液晶層の形成では、微粒子や樹脂シート等の、前記一对の基板の間に介在して適当な間隔を形成するスペーサを必要に応じて用いることができる。

## 【実施例】

## 【0202】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例における液晶表示素子の評価法は次の通りである。

## 【0203】

<重量平均分子量 (Mw)>

ポリアミック酸の重量平均分子量は、2695セパレーションモジュール・2414示差屈折計 (Waters製) を用いてGPC法により測定し、ポリスチレン換算することにより求めた。得られたポリアミック酸をリン酸 - DMF混合溶液 (リン酸 / DMF = 0.6 / 100 : 重量比) で、ポリアミック酸濃度が約2重量%になるように希釈した。カラムはHSPgel RT MB-M (Waters製) を使用し、前記混合溶液を展開剤として、カラム温度50、流速0.40 mL/minの条件で測定を行った。標準ポリスチレンは東ソー (株) 製TSK標準ポリスチレンを用いた。

10

## 【0204】

<液晶表示素子の評価法>

<1. プレチルト角>

分光エリプソメータM-2000U (J.A. Woollam Co. Inc. 製) を使用して求めた。

## 【0205】

<2. AC残像 (輝度変化率)>

後述する液晶表示素子の輝度 - 電圧特性 (B-V特性) を測定した。これをストレス印加前の輝度 - 電圧特性 : B (before) とする。次に、素子に4.5V、60Hzの交流を20分間印加した後、1秒間ショートし、再び輝度 - 電圧特性 (B-V特性) を測定した。これをストレス印加後の輝度 - 電圧特性 : B (after) とする。これらの値をもとに、輝度変化率 B (%) を、

20

$$B(\%) = [B(\text{after}) - B(\text{before})] / B(\text{before}) \quad (\text{式1})$$

の式を用いて見積もった。これらの測定は国際公開2000/43833号パンフレットを参考に行った。電圧0.75Vにおける B (%) の値が小さいほど、AC残像の発生を防止できるといえる。

## 【0206】

<3. 配向安定性 (液晶配向軸安定性)>

後述する液晶表示素子の電極側の液晶配向軸の変化率を求めた。ストレス印加前の電極側の液晶配向角度 (before) を測定し、その後、素子に矩形波4.5V、60Hzを20分間印加した後、1秒間ショートし、1秒後および5分後に再び電極側の液晶配向角度 (after) を測定した。これらの値をもとに、1秒後および5分後の液晶配向角度の変化 (deg.) を、

30

$$(\text{deg.}) = (\text{after}) - (\text{before}) \quad (\text{式2})$$

の式を用いて見積もった。これらの測定はJ. Hilfiker, B. Johs, C. Herzinger, J. F. Elman, E. Montbach, D. Bryant, and P. J. Bos Thin Solid Films, 455-456, (2004) 596-600を参考に行った。が小さいほうが液晶配向軸の変化率が小さく、液晶配向軸の安定性が良いといえる。

40

## 【0207】

実施例において用いる溶剤、添加剤、液晶組成物は次の通りである。

<溶剤>

N-メチル-2-ピロリドン : NMP

ブチルセロソルブ (エチレングリコールモノブチルエーテル) : BC

<添加剤>

添加剤 (Ad1) : ビス [4 - (アリルビシクロ [2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド)フェニル]メタン

添加剤 (Ad2) : N, N, N', N' - テトラグリシジル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン

50

添加剤 ( A d 3 ) : 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン

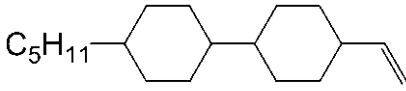
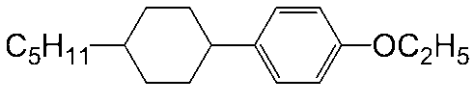
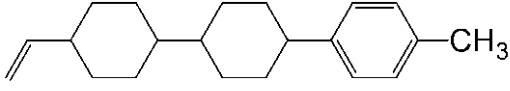
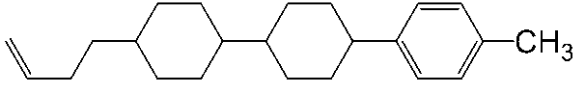
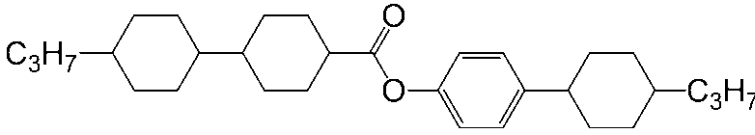
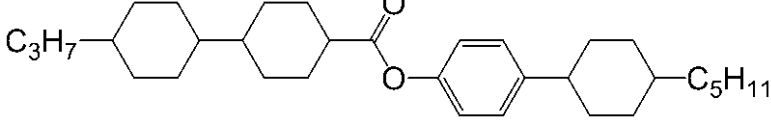
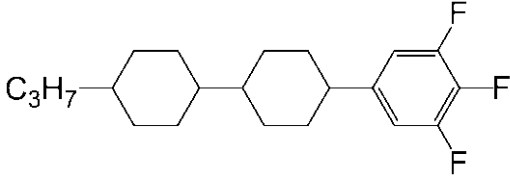
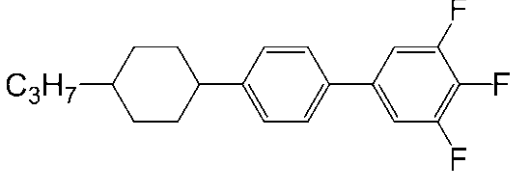
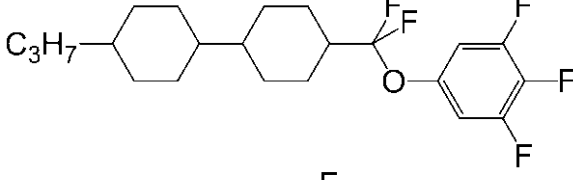
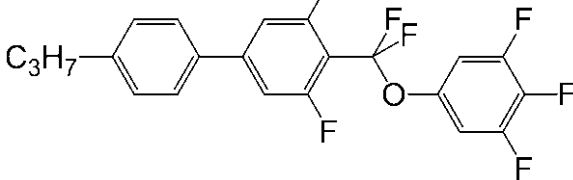
添加剤 ( A d 4 ) : 2 - ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキシル ) エチルトリメトキシシラ  
ン

【 0 2 0 8 】

< 液晶組成物 >

ポジ液晶組成物 :

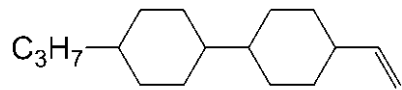
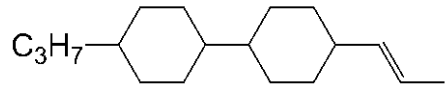
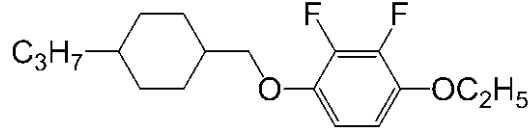
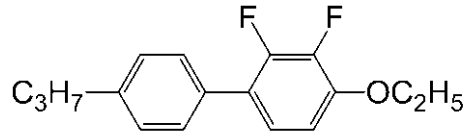
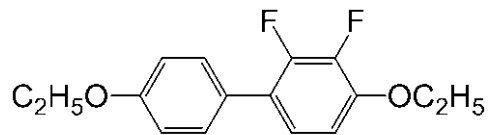
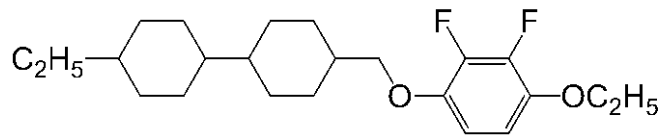
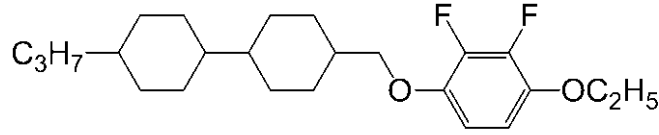
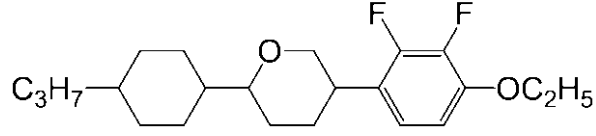
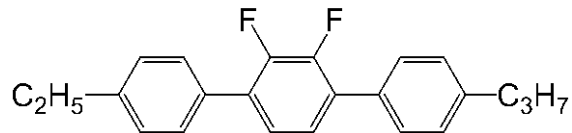
## 【化 1 3 0】

	16wt%	
	5wt%	
	10wt%	10
	7wt%	
	4wt%	20
	3wt%	
	5wt%	30
	14wt%	
	15wt%	
	21wt%	40

## 【 0 2 0 9】

ネガ液晶組成物 A :

## 【化 1 3 1】

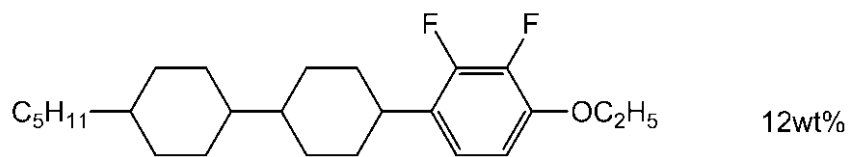
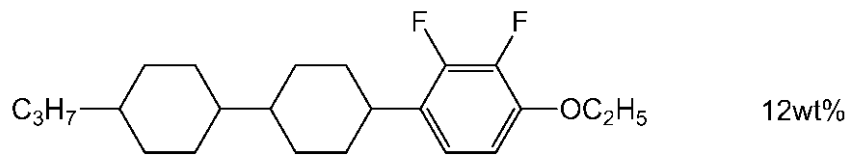
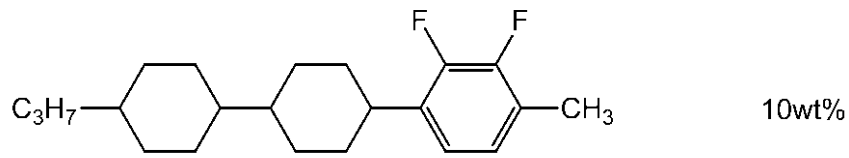
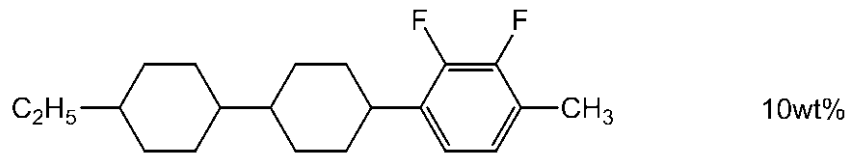
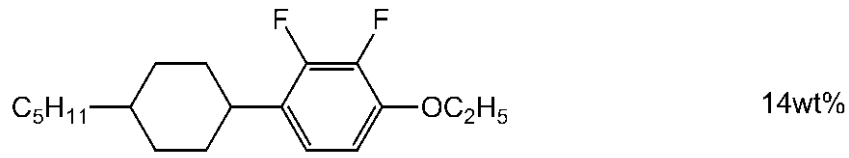
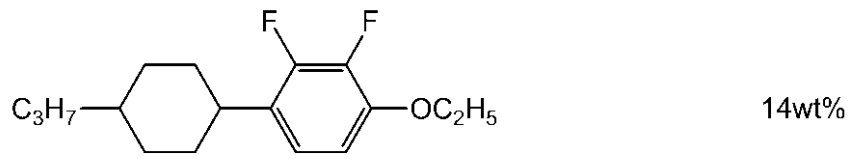
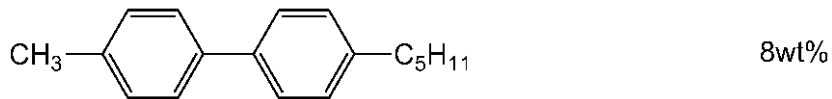
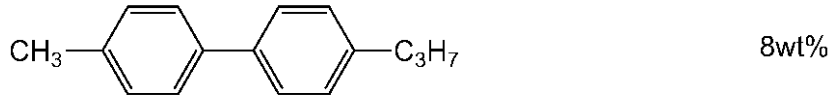
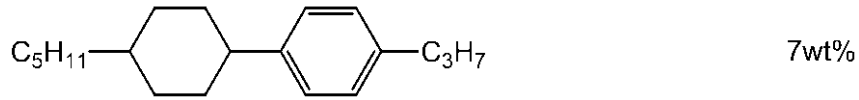
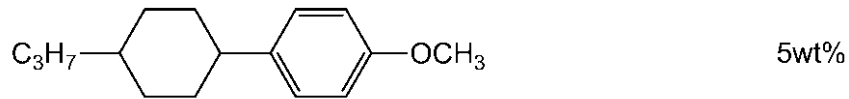
	29wt%	
	10wt%	
	5wt%	10
	11wt%	
	4wt%	20
	10wt%	
	19wt%	30
	4wt%	
	8wt%	

## 【 0 2 1 0】

ネガ液晶組成物 B :

40

【化 1 3 2】



【 0 2 1 1】

ネガ液晶組成物 C :

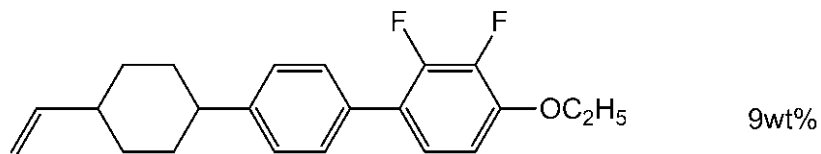
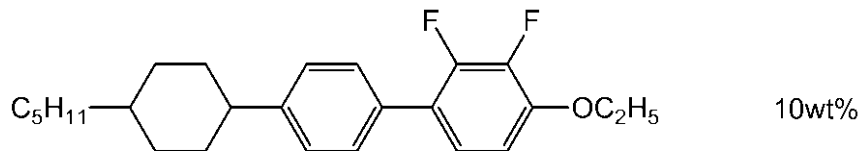
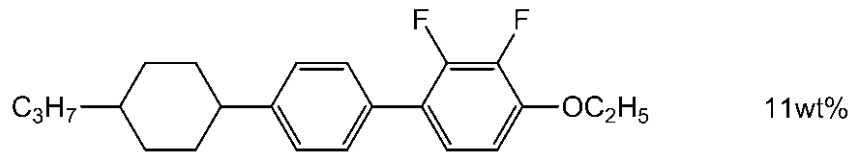
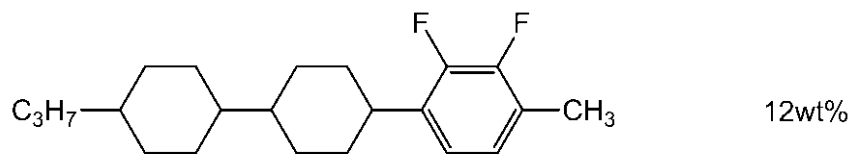
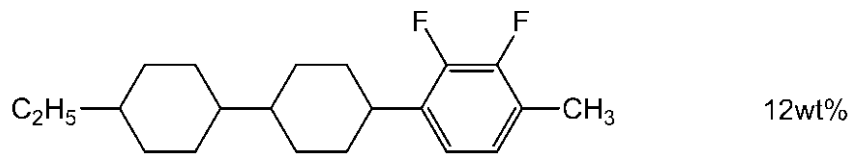
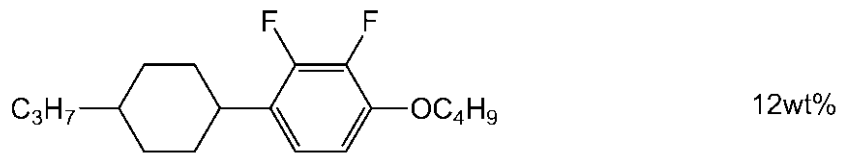
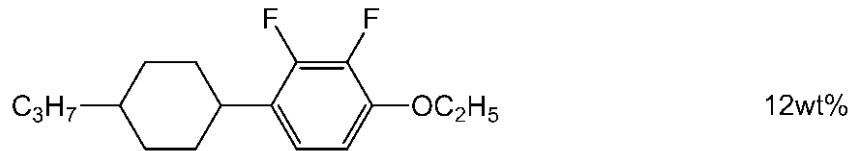
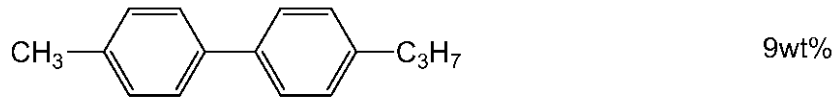
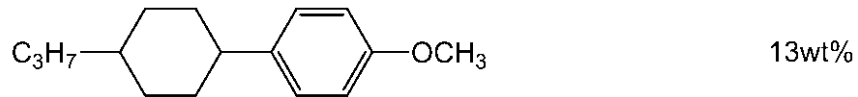
10

20

30

40

## 【化 1 3 3】

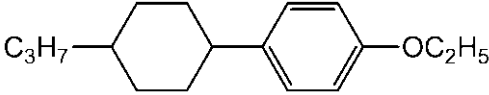
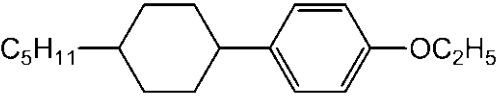
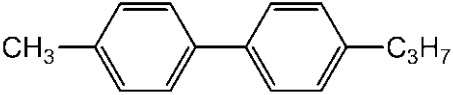
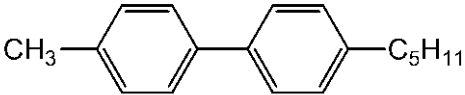
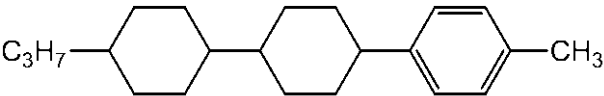
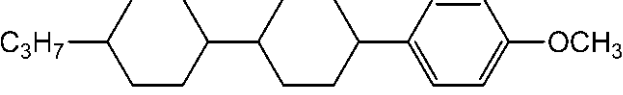
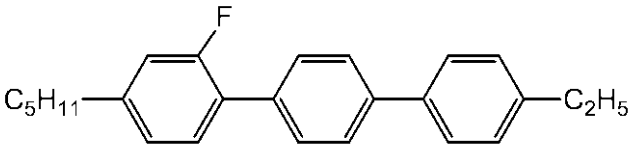
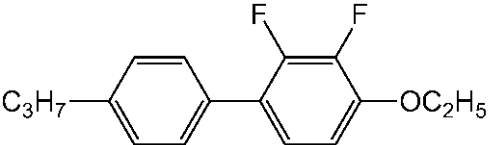
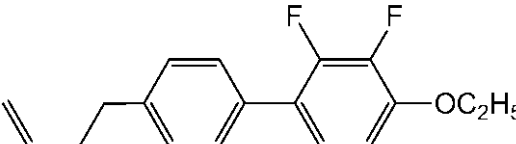
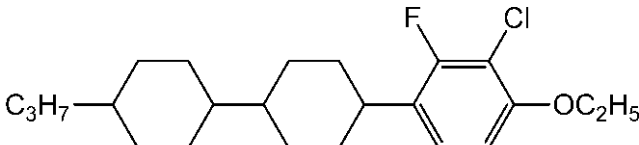
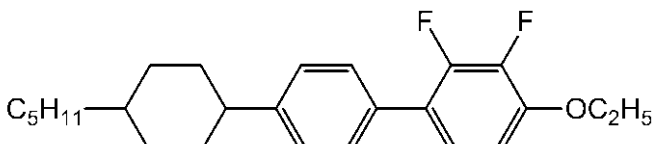


## 【 0 2 1 2】

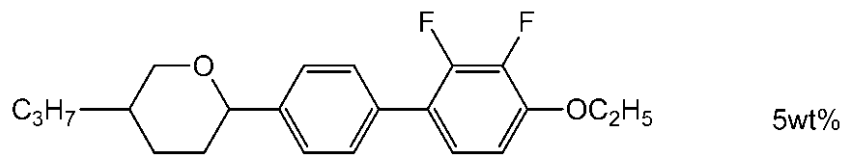
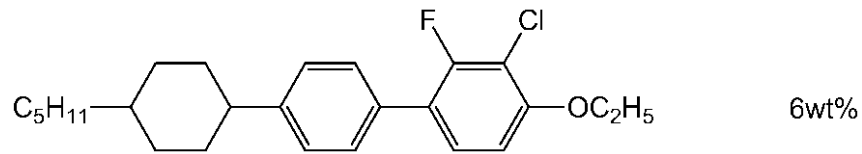
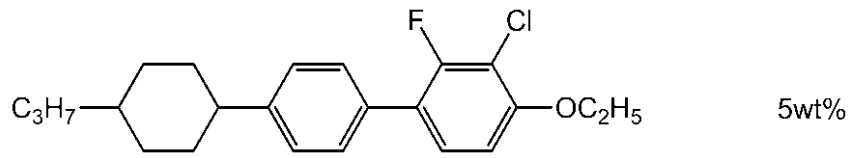
ネガ液晶組成物 D :

40

## 【化 1 3 4】

	11wt%	
	10wt%	
	11wt%	10
	9wt%	
	4wt%	
	3wt%	20
	5wt%	
	9wt%	
	6wt%	30
	4wt%	
	12wt%	40

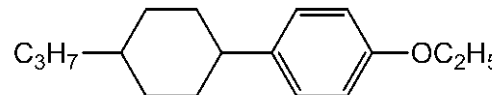
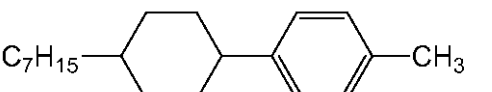
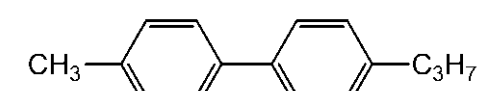
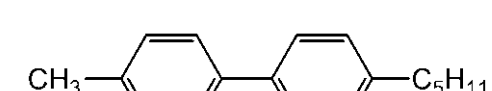

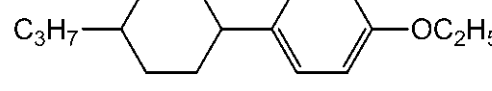
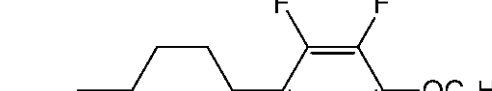
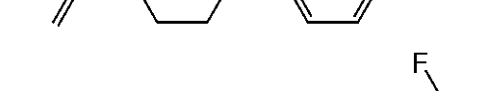
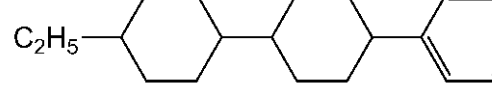
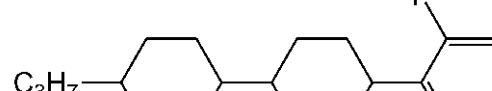
## 【化 1 3 5】



## 【 0 2 1 3 】

ネガ液晶組成物 E :

## 【化 1 3 6】

	5wt%	
	7wt%	
	8wt%	10
	8wt%	
	14wt%	
	14wt%	20
	10wt%	
	10wt%	30
	12wt%	
	12wt%	

## 【 0 2 1 4】

< 1 . [ A ] のポリアミック酸の合成 >

## [ 合成例 1 ]

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 50 mL の褐色四つ口フラスコにジアミン (DI - 5 - 1, m = 2) 0.2102 g、ジアミン (DI - 9 - 1) 0.0664 g、ジアミン (PDI - 6 - 1) 0.2082 g、ジアミン (PDI - 7 - 1) 0.5778 g、および脱水 NMP 18.5 g を入れ、乾燥窒素気流下攪拌溶解した。次いで酸二無水物 (AN - 1 - 13) 0.1268 g、酸二無水物 (AN - 4 - 17, m = 8) 1.8106 g、および脱水 NMP 18.5 g を入れ、室温で 24 時間攪拌を続けた。この反応溶液に BC 10.0 g を加えて、ポリマー固形分濃度が 6 重量% のポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液を PA 1 とする。PA 1 に含まれるポリ

40

50

アミック酸の重量平均分子量は39,400であった。

【0215】

[合成例2~8]

表1に示したようにテトラカルボン酸二無水物およびジアミンを変更した以外は、合成例1に準拠してポリマー固形分濃度が6重量%のポリアミック酸溶液(PA2)~(PA8)を調製した。合成例1結果を含めて、得られたポリアミック酸の重量平均分子量の測定結果を表1にまとめた。

【0216】

【表1】

表1

合成例 No.	ポリアミック酸 No.	テトラカルボン酸二無水物 (モル%)	ジアミン (モル%)	重量平均分子量
1	PA1	AN-1-13 (10) AN-4-17 (m=8) (90)	DI-5-1 (m=2) (20) DI-9-1 (5) PDI-6-1 (20) PDI-7-1 (55)	39,400
2	PA2	AN-3-1 (30) AN-4-17 (m=8) (70)	DI-5-1 (m=2) (50) PDI-7-1 (50)	42,000
3	PA3	AN-4-17 (m=8) (100)	DI-5-1 (m=4) (40) PDI-7-1 (60)	32,000
4	PA4	AN-4-21 (100)	DI-5-1 (m=4) (25) PDI-7-1 (75)	21,700
5	PA5	AN-4-21 (100)	DI-5-4 (50) PDI-7-1 (50)	28,600
6	PA6	PAN-2 (100)	DI-2-1 (20) PDI-7-1 (80)	40,700
7	PA7	AN-4-17 (m=8) (100)	DI-19-7(R <sup>41</sup> =C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ) (3) PDI-7-1 (97)	17,500
8	PA8	AN-4-17 (m=8) (100)	DI-4-13 (10) DI-16-5(R <sup>35</sup> =C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) (5) PDI-7-1 (85)	15,200

【0217】

<2. [B]のポリアミック酸の合成>

[合成例9]

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50mLの褐色四つ口フラスコにジアミン(DI-4-1)0.7349gおよび脱水NMP18.5gを入れ、乾燥窒素気流下攪拌溶解した。次いで酸二無水物(AN-1-1)0.6732g、酸二無水物(AN-4-28)1.5918g、および脱水NMP18.5gを入れ、室温で24時間攪拌を続けた。この反応溶液にBC10.0gを加えて、ポリマー固形分濃度が6重量%のポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液をPA7とする。PA9に含まれるポリアミック酸の重量平均分子量は51,500であった。

【0218】

[合成例10~24]

表2に示したようにテトラカルボン酸二無水物およびジアミンを変更した以外は、合成例7に準拠してポリマー固形分濃度が6重量%のポリアミック酸溶液(PA10)~(PA24)を調製した。合成例9結果を含めて、得られたポリアミック酸の重量平均分子量の

10

20

30

40

50

測定結果を表 2 にまとめた。

【 0 2 1 9 】

【 表 2 】

表 2

合成例 No.	ホリアミック酸 No.	テトラカルボン酸二無水物 (モル%)	ジアミン (モル%)	重量平均 分子量
9	PA9	AN-1-1 (50) AN-4-28 (50)	DI-4-1 (100)	51,000
10	PA10	AN-1-1 (5) AN-2-1 (95)	DI-5-1 (m=1) (90) DI-5-4 (10)	79,200
11	PA11	AN-1-1 (5) AN-2-1 (95)	DI-5-1 (m=8) (100)	72,200
12	PA12	AN-1-13 (40) AN-3-2 (60)	DI-5-1 (m=4) (100)	84,000
13	PA13	AN-1-13 (40) AN-3-2 (40) AN-4-28 (20)	DI-5-1 (m=4) (80) DI-14-1 (20)	71,100
14	PA14	AN-1-13 (20) AN-4-28 (80)	DI-14-1 (100)	100,600
15	PA15	AN-2-1 (100)	DI-2-1 (50) DI-9-1 (50)	90,200
16	PA16	AN-2-1 (100)	DI-4-1 (100)	86,400
17	PA17	AN-2-1 (100)	DI-5-1 (m=1) (80) DI-9-1 (20)	90,800
18	PA18	AN-2-1 (80) AN-3-1 (20)	DI-5-1 (m=1) (100)	69,900
19	PA19	AN-2-1 (70) AN-3-2 (30)	DI-5-1 (m=1) (80) DI-9-1 (20)	74,000
20	PA20	AN-2-1 (100)	DI-5-1 (m=2) (80) DI-5-30 (20)	90,500
21	PA21	AN-3-1 (10) AN-3-2 (50) AN-4-28 (40)	DI-4-1 (100)	68,600
22	PA22	AN-3-1 (100)	DI-1-3 (100)	101,000
23	PA23	AN-4-5 (100)	DI-1-3 (100)	75,200
24	PA24	AN-2-1 (50) AN-3-2 (50)	DI-4-1 (100)	76,000

【 0 2 2 0 】

ポリマー〔A〕として、合成例 1 で合成したホリアミック酸 PA 1 と、ポリマー〔B〕として合成例 7 で合成したホリアミック酸 PA 9 を重量比で〔A〕/〔B〕= 3 . 0 / 7 . 0 で混合し、PA 2 5 とした。

【 0 2 2 1 】

〔A〕成分と〔B〕成分ホリアミック酸の種類および〔A〕/〔B〕混合比を変更した以外は、PA 2 5 に準拠してポリマー固形分濃度が 6 重量%のホリアミック酸溶液 ( PA 2

10

20

30

40

50

6) ~ (PA43) を調製した。PA25 を含めて、〔A〕成分と〔B〕成分ポリアミク酸の種類および〔A〕/〔B〕混合比を表3にまとめた。

【0222】

【表3】

表3

ポリアミク酸 No.	〔A〕成分の ポリアミク酸No.	〔B〕成分の ポリアミク酸No.	〔A〕/〔B〕混合比 (重量比)
PA25	PA1	PA9	3.0/7.0
PA26	PA2	PA10	3.0/7.0
PA27	PA2	PA11	3.0/7.0
PA28	PA2	PA12	3.0/7.0
PA29	PA3	PA13	3.0/7.0
PA30	PA3	PA14	2.0/8.0
PA31	PA4	PA15	2.0/8.0
PA32	PA4	PA16	2.0/8.0
PA33	PA5	PA17	3.0/7.0
PA34	PA5	PA18	3.0/7.0
PA35	PA6	PA19	3.0/7.0
PA36	PA3	PA20	3.0/7.0
PA37	PA3	PA21	3.0/7.0
PA38	PA4	PA22	2.5/7.5
PA39	PA4	PA23	2.5/7.5
PA40	PA7	PA12	3.0/7.0
PA41	PA7	PA24	3.0/7.0
PA42	PA8	PA19	3.0/7.0
PA43	PA8	PA24	3.0/7.0

【0223】

表4に示すように、合成例3で調製したポリマー固形分濃度6重量%のポリアミク酸溶液(PA3)に、添加剤(Ad1)をポリマー重量当たり5重量%の割合で添加した。得られたポリアミク酸溶液をPA44とする。

【0224】

表4に示したようにポリアミク酸溶液に添加剤(Ad2)~(Ad4)を表に示す割合で添加し、ポリアミク酸溶液(PA45)~(PA48)を調製した。

【0225】

【表4】

表4

ポリアミク酸No.	ポリアミク酸溶液	添加剤	添加量(重量%)
PA44	PA3	Ad1	5
PA45	PA30	Ad2	5
PA46	PA35	Ad3	4
PA47	PA37	Ad4	3
PA48	PA41	Ad4	0.5

【0226】

[比較合成例1]

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100mLの褐色四つ口フラスコにジアミン(DI-4-1)2.1325gおよび脱水NMP74gを入れ、乾燥窒素気流下攪拌溶解した。次いで酸二無水物(AN-2-1)3.8675gおよびBC10.0gを入れ、室温で24時間攪拌し、ポリマー固形分濃度が6重量%のポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液をPA49とする。PA49に含まれるポリアミック酸の重量平均分子量は120,500であった。

【0227】

<2.液晶表示素子の作製>

[実施例1]

<液晶表示素子の作製方法>

合成例1で調製したポリマー固形分濃度6重量%のポリアミック酸溶液(PA1)に、NMP/BC=4/1(重量比)の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度4重量%に希釈して液晶配向剤とした。液晶配向剤をカラムスパーサー付きガラス基板とITO電極付きガラス基板それぞれ1枚ずつにスピナー(ミカサ株式会社製、スピネーター(1H-DX2))にて塗布した。なお、以降の実施例、比較例をも含めて、液晶配向剤の粘度に応じてスピナーの回転速度を調整し、配向膜が下記の膜厚になるようにした。ポリアミック酸溶液塗膜後、ホットプレート(アズワン株式会社製、ECホットプレート(EC-1200N))上で70℃にて80秒間加熱乾燥した。次いで、ウシオ電機(株)製マルチライトML-501C/Bを用い、基板に対して鉛直方向から、偏光板を介して紫外線の直線偏光を照射した。この時の露光エネルギーは、ウシオ電機(株)製紫外線積算光量計UIT-150(受光器UV-D-S365)を用いて光量を測定し、波長365nmで2.0±0.1J/cm<sup>2</sup>になるよう、露光時間を調整した。次いで、クリーンオープン(エスベック株式会社製、クリーンオープン(PVHC-231))中で230℃にて15分間加熱処理して、膜厚100±10nmの配向膜を形成した。

【0228】

基板上に配向膜が形成された基板2枚の配向膜が形成されている面を対向させ、それぞれの配向膜に照射された紫外線の偏光方向が平行になるように、さらに対向する配向膜の間に液晶組成物を注入させるための空隙を形成して貼り合わせ、セル厚4μmの空FFSセルを組み立てた。また、この空FFSセルに液晶を注入するための注入口は、注入時に液晶の流動する方向が、配向膜に照射された紫外線の偏光方向とほぼ平行するような位置に設けた。作製した空FFSセルに上記ネガ液晶組成物Aを真空注入して、液晶表示素子を作製した。

【0229】

上記で作製したFFS液晶表示素子を用いて上記記載の方法でプレチルト角を測定したところ、0.0°であった。また、流動配向は確認されず、配向性は良好であった。

【0230】

上記で作製したFFS液晶表示素子を用いて上記記載の方法で輝度変化率B(%)を測定したところ、5.2%であった。

【0231】

上記で作製したFFS液晶表示素子を用いて上記記載の方法で液晶配向軸安定性(deg.)を測定したところ、初期値は0.024deg.、5分後の値は0.017deg.であった。

【0232】

[実施例2~21]

ポリマー固形分濃度6重量%のポリアミック酸溶液PA2、PA25~PA39およびPA44~PA47のそれぞれに、NMP/BC=4/1(重量比)の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度4重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、実施例1に準じた方法でFFS液晶表示素子を作製し、ネガ液晶組成物を注入した。得られたFFS液晶表示素子のプレチルト角、輝度変化率B(%)、そして液晶配向軸安定性(deg.)を測定した。得られた結果は、実施例1の結果と合わせて表5にまと

10

20

30

40

50

めた。

【0233】

[比較例1、2]

ポリマー固形分濃度6重量%のポリアミック酸溶液PA1またはPA25に、NMP/BC=4/1(重量比)の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度4重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、実施例1に準じた方法でFFS液晶表示素子を作製し、ポジ液晶組成物を注入した。得られたFFS液晶表示素子のプレチルト角、輝度変化率B(%）、そして液晶配向軸安定性(deg.)を測定した。得られた結果は、実施例1~21の結果と合わせて表5にまとめた。

【0234】

[比較例3、4]

ポリマー固形分濃度6重量%のポリアミック酸溶液PA49に、NMP/BC=4/1(重量比)の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度4重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を基板に塗膜後、70℃にて80秒間加熱乾燥した。次いで、230℃にて15分間加熱処理して、膜厚100±10nmの配向膜を形成した。次いで、ウシオ電機(株)製マルチライトML-501C/Bを用い、基板に対して鉛直方向から、偏光板を介して紫外線の直線偏光を照射した。この時の露光エネルギーは、ウシオ電機(株)製紫外線積算光量計UIT-150(受光器UVD-S254)を用いて光量を測定し、波長254nmで2.0±0.1J/cm<sup>2</sup>になるよう、露光時間を調整した。その後、実施例1に準じた方法でFFS液晶表示素子を作製し、それぞれポジ液晶組成物、ネガ液晶組成物Aを注入した。

得られたFFS液晶表示素子のプレチルト角、輝度変化率B(%）、そして液晶配向軸安定性(deg.)を測定した。得られた結果は、実施例1~21および比較例1、2の結果と合わせて表5にまとめた。

【0235】

[実施例22]

ポリマー固形分濃度6重量%のポリアミック酸溶液(PA27)に、NMP/BC=4/1(重量比)の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度4重量%に希釈して液晶配向剤とした。液晶配向剤をガラス基板にスピンナー(ミカサ株式会社製、スピンコーター(1H-DX2))にて塗布した。ポリアミック酸溶液塗布後、ホットプレート(アズワン株式会社製、ECホットプレート(EC-1200N))上で70℃にて80秒間加熱乾燥し、ウシオ電機(株)製マルチライトML-501C/Bを用い、基板に対して鉛直方向から、偏光板を介して紫外線の直線偏光を照射した。この時の露光エネルギーは、ウシオ電機(株)製紫外線積算光量計UIT-150(受光器UVD-S365)を用いて光量を測定し、波長365nmで0.7±0.1J/cm<sup>2</sup>になるよう、露光時間を調整した。紫外線露光中、基板の温度は50℃に加熱した。紫外線の照射は、装置全体を紫外線防止フィルムで覆い、室温、空気中で行った。次いで、クリーンオープン(エスベック株式会社製、クリーンオープン(PVHC-231))中で、230℃にて15分間加熱処理して、膜厚100±10nmの配向膜を形成した。

【0236】

基板上に配向膜が形成された基板2枚の配向膜が形成されている面を対向させ、それぞれの配向膜に照射された紫外線の偏光方向が平行になるように、さらに対向する配向膜の間に液晶組成物を注入させるための空隙を形成して貼り合わせ、セル厚4μmの空FFSセルを組み立てた。また、この空FFSセルに液晶を注入するための注入口は、注入時に液晶の流動する方向が、配向膜に照射された紫外線の偏光方向とほぼ平行するような位置に設けた。作製した空FFSセルに上記ネガ液晶組成物Bを真空注入して、液晶表示素子を作製した。

【0237】

上記で作製したFFS液晶表示素子を用いて上記記載の方法でプレチルト角を測定したところ、0.0°であった。また、流動配向は確認されず、配向性は良好であった。

10

20

30

40

50

## 【0238】

上記で作製した F F S 液晶表示素子を用いて上記記載の方法で輝度変化率 B (%) を測定したところ、2.1%であった。

## 【0239】

上記で作製した F F S 液晶表示素子を用いて上記記載の方法で液晶配向軸安定性 (deg.) を測定したところ、初期値は 0.019 deg.、5分後の値は 0.010 deg. であった。

## 【0240】

[実施例 23 ~ 25]

ポリマー固形分濃度 6 重量%のポリアミック酸溶液 (PA40、PA42、および PA48) に、NMP / BC = 4 / 1 (重量比) の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度 4 重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、実施例 22 に準じた方法で液晶表示素子を作製した。得られた F F S 液晶表示素子のプレチルト角、輝度変化率 B (%)、そして液晶配向軸安定性 (deg.) の結果は、実施例 22 の結果と合わせて表 5 にまとめた。

10

## 【0241】

[実施例 26]

ポリマー固形分濃度 6 重量%のポリアミック酸溶液 (PA34) に、NMP / BC = 4 / 1 (重量比) の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度 4 重量%に希釈して液晶配向剤とした。液晶配向剤をガラス基板にスピンナー (ミカサ株式会社製、スピコート (1H-DX2)) にて塗布した。ポリアミック酸溶液塗布後、ホットプレート (アズワン株式会社製、EC ホットプレート (EC-1200N)) 上で 70 にて 80 秒間加熱乾燥し、ウシオ電機 (株) 製 UV ランプ (UVL-1500M2-N1) を用い、基板に対して鉛直方向から、偏光板を介して紫外線の直線偏光を照射した。この時の露光エネルギーは、ウシオ電機 (株) 製紫外線積算光量計 UIT-150 (受光器 UVD-S365) を用いて光量を測定し、波長 365 nm で  $1.0 \pm 0.1 \text{ J/cm}^2$  になるよう、露光時間を調整した。紫外線の照射は、装置全体を紫外線防止フィルムで覆い、室温、空気中で行った。次いで、クリーンオープン (エスベック株式会社製、クリーンオープン (PVHC-231)) 中で、230 にて 15 分間加熱処理して、膜厚  $100 \pm 10 \text{ nm}$  の配向膜を形成した。

20

30

## 【0242】

基板上に配向膜が形成された基板 2 枚の配向膜が形成されている面を対向させ、それぞれの配向膜に照射された紫外線の偏光方向が平行になるように、さらに対向する配向膜の間に液晶組成物を注入させるための空隙を形成して貼り合わせ、セル厚 4  $\mu\text{m}$  の空 F F S セルを組み立てた。また、この空 F F S セルに液晶を注入するための注入口は、注入時に液晶の流動する方向が、配向膜に照射された紫外線の偏光方向とほぼ平行するような位置に設けた。作製した空 F F S セルに上記ネガ液晶組成物 B を真空注入して、液晶表示素子を作製した。

## 【0243】

上記で作製した F F S 液晶表示素子を用いて上記記載の方法でプレチルト角を測定したところ、0.0°であった。また、流動配向は確認されず、配向性は良好であった。

40

## 【0244】

上記で作製した F F S 液晶表示素子を用いて上記記載の方法で輝度変化率 B (%) を測定したところ、2.3%であった。

## 【0245】

上記で作製した F F S 液晶表示素子を用いて上記記載の方法で液晶配向軸安定性 (deg.) を測定したところ、初期値は 0.013 deg.、5分後の値は 0.010 deg. であった。

## 【0246】

[実施例 27、28]

50

ポリマー固形分濃度 6 重量%のポリアミック酸溶液 ( P A 4 1 および P A 4 3 ) に、 N M P / B C = 4 / 1 ( 重量比 ) の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度 4 重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、実施例 2 6 に準じた方法で液晶表示素子を作製した。実施例 2 6 の結果と合わせて表 5 にまとめた。

【 0 2 4 7 】

[ 実施例 2 9 ]

ポリマー固形分濃度 6 重量%のポリアミック酸溶液 ( P A 3 3 ) に、 N M P / B C = 4 / 1 ( 重量比 ) の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度 4 重量%に希釈して液晶配向剤とした。液晶配向剤をカラムスパーサー付きガラス基板と I T O 電極付きガラス基板それぞれ 1 枚ずつにスピナー ( ミカサ株式会社製、スピナーコート ( 1 H - D X 2 ) ) にて塗布した。なお、以降の実施例、比較例をも含めて、液晶配向剤の粘度に応じてスピナーの回転速度を調整し、配向膜が下記の膜厚になるようにした。ポリアミック酸溶液塗膜後、ホットプレート ( アズワン株式会社製、 E C ホットプレート ( E C - 1 2 0 0 N ) ) 上で 7 0 にて 8 0 秒間加熱乾燥した。次いで、ウシオ電機 ( 株 ) 製マルチライト M L - 5 0 1 C / B を用い、基板に対して鉛直方向から、偏光板を介して紫外線の直線偏光を照射した。この時の露光エネルギーは、ウシオ電機 ( 株 ) 製紫外線積算光量計 U I T - 1 5 0 ( 受光器 U V D - S 3 6 5 ) を用いて光量を測定し、波長 3 6 5 n m で  $2.0 \pm 0.1 \text{ J} / \text{cm}^2$  になるよう、露光時間を調整した。次いで、クリーンオープン ( エスベック株式会社製、クリーンオープン ( P V H C - 2 3 1 ) ) 中で 2 3 0 にて 1 5 分間加熱処理して、膜厚  $100 \pm 10 \text{ nm}$  の配向膜を形成した。

【 0 2 4 8 】

基板上に配向膜が形成された基板 2 枚の配向膜が形成されている面を対向させ、それぞれの配向膜に照射された紫外線の偏光方向が平行になるように、さらに対向する配向膜の間に液晶組成物を注入させるための空隙を形成して貼り合わせ、セル厚  $4 \mu\text{m}$  の空 F F S セルを組み立てた。また、この空 F F S セルに液晶を注入するための注入口は、注入時に液晶の流動する方向が、配向膜に照射された紫外線の偏光方向とほぼ平行するような位置に設けた。作製した空 F F S セルに上記ネガ液晶組成物 C を真空注入して、液晶表示素子を作製した。

【 0 2 4 9 】

上記で作製した F F S 液晶表示素子を用いて上記記載の方法でプレチルト角を測定したところ、  $0.0^\circ$  であった。また、流動配向は確認されず、配向性は良好であった。

【 0 2 5 0 】

上記で作製した F F S 液晶表示素子を用いて上記記載の方法で輝度変化率 B ( % ) を測定したところ、 5 . 2 % であった。

【 0 2 5 1 】

上記で作製した F F S 液晶表示素子を用いて上記記載の方法で液晶配向軸安定性 ( d e g . ) を測定したところ、初期値は  $0.024 \text{ deg.}$ 、5 分後の値は  $0.017 \text{ deg.}$  であった。

【 0 2 5 2 】

[ 実施例 3 0 ~ 3 4 ]

ポリマー固形分濃度 6 重量%のポリアミック酸溶液 P A 4 1、P A 4 4、P A 4 4、P A 4 1、P A 3 3 および P A 4 3 のそれぞれに、 N M P / B C = 4 / 1 ( 重量比 ) の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度 4 重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、実施例 1 に準じた方法で F F S 液晶表示素子を作製し、ネガ液晶組成物 C ~ E を注入した。得られた F F S 液晶表示素子のプレチルト角、輝度変化率 B ( % )、そして液晶配向軸安定性 ( d e g . ) を測定した。得られた結果は、実施例 1 の結果と合わせて表 5 にまとめた。

【 0 2 5 3 】

10

20

30

40

【表5】

表5

実施例 No.	ワニス No.	液晶	プレチルト角 (deg)	流動配向 (有・無)	AC残像 $\Delta B(\%)$	液晶配向軸安定性 $\Delta \phi(\text{deg})$	
						初期	5分後
実施例1	PA1	ネガA	0.0	無	5.2	0.024	0.017
実施例2	PA2	ネガA	0.0	無	4.8	0.024	0.013
実施例3	PA25	ネガA	0.0	無	2.8	0.021	0.010
実施例4	PA26	ネガA	0.0	無	1.7	0.019	0.011
実施例5	PA27	ネガA	0.0	無	3.5	0.023	0.013
実施例6	PA28	ネガA	0.0	無	1.6	0.013	0.008
実施例7	PA29	ネガA	0.0	無	1.6	0.015	0.009
実施例8	PA30	ネガA	0.0	無	2.0	0.022	0.010
実施例9	PA31	ネガA	0.0	無	2.4	0.027	0.015
実施例10	PA32	ネガA	0.0	無	2.8	0.024	0.011
実施例11	PA33	ネガA	0.0	無	3.1	0.025	0.013
実施例12	PA34	ネガA	0.0	無	2.5	0.011	0.010
実施例13	PA35	ネガA	0.0	無	1.8	0.014	0.009
実施例14	PA36	ネガA	0.0	無	2.2	0.016	0.014
実施例15	PA37	ネガA	0.0	無	1.5	0.017	0.010
実施例16	PA38	ネガA	0.0	無	1.3	0.019	0.011
実施例17	PA39	ネガA	0.0	無	1.5	0.020	0.011
実施例18	PA44	ネガA	0.0	無	5.0	0.023	0.015
実施例19	PA45	ネガA	0.0	無	2.0	0.021	0.010
実施例20	PA46	ネガA	0.0	無	1.5	0.015	0.009
実施例21	PA47	ネガA	0.0	無	1.5	0.016	0.010
実施例22	PA27	ネガB	0.0	無	2.1	0.019	0.010
実施例23	PA40	ネガB	0.0	無	1.2	0.015	0.009
実施例24	PA42	ネガB	0.0	無	1.1	0.015	0.008
実施例25	PA48	ネガB	0.0	無	1.5	0.018	0.011
実施例26	PA34	ネガB	0.0	無	2.3	0.013	0.010
実施例27	PA41	ネガB	0.0	無	1.4	0.020	0.011
実施例28	PA43	ネガB	0.0	無	1.0	0.014	0.009
実施例29	PA33	ネガC	0.0	無	2.5	0.021	0.013
実施例30	PA41	ネガC	0.0	無	2.0	0.026	0.013
実施例31	PA44	ネガD	0.0	無	3.1	0.019	0.01
実施例32	PA41	ネガD	0.0	無	1.6	0.019	0.009
実施例33	PA33	ネガE	0.0	無	2.3	0.021	0.014
実施例34	PA43	ネガE	0.0	無	1.1	0.015	0.008
比較例1	PA1	ポジ	0.0	無	8.0	0.039	0.022
比較例2	PA25	ポジ	0.0	無	5.2	0.035	0.020
比較例3	PA49	ポジ	0.0	無	12.3	0.090	0.041
比較例4	PA49	ネガA	0.0	無	9.1	0.063	0.046

実施例 1 ~ 3 4 と比較例 1 ~ 4 の比較により、本発明の液晶表示素子は A C 残像を低下させ、液晶配向性軸の安定性が高いことが分かる。

【産業上の利用可能性】

【 0 2 5 5 】

本発明により、主鎖に光異性化構造を有するポリアミック酸またはその誘導体を含有する配向膜と負の誘電率異方性を持つ液晶分子を用いて、残像特性に優れ、かつ配向安定性の良い液晶表示素子を提供することができる。

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
C 0 9 K 19/34 (2006.01) C 0 9 K 19/34  
C 0 9 K 19/42 (2006.01) C 0 9 K 19/42

(72) 発明者 近藤 史尚  
日本国千葉県市原市五井海岸5番地の1 J N C 石油化学株式会社 市原研究所内

審査官 磯野 光司

(56) 参考文献 特開2010-049230(JP, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G 0 2 F 1 / 1 3  
G 0 2 F 1 / 1 3 3 7  
C 0 9 K 1 9 / 0 0 - 1 9 / 6 0

专利名称(译)	液晶显示装置及其制造方法		
公开(公告)号	<a href="#">JP6187473B2</a>	公开(公告)日	2017-08-30
申请号	JP2014544566	申请日	2013-10-31
[标]申请(专利权)人(译)	捷恩智株式会社		
申请(专利权)人(译)	家长株式会社 家长石油化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	家长株式会社 家长石油化学株式会社		
[标]发明人	片野裕子 平野幸夫 伊澤啓介 近藤史尚		
发明人	片野 裕子 平野 幸夫 伊澤 啓介 近藤 史尚		
IPC分类号	G02F1/1337 G02F1/13 C08G73/10 C09K19/12 C09K19/32 C09K19/34 C09K19/42		
CPC分类号	C08G73/1042 C08G73/1067 C08G73/1071 C08G73/1078 C08G73/1096 C08K5/353 C08K5/357 C08L63/00 C09D179/08 C09K19/2007 C09K19/24 C09K19/3402 C09K19/3809 C09K2019/122 C09K2019/123 C09K2019/161 C09K2019/181 C09K2019/188 C09K2019/3009 C09K2019/301 C09K2019/3016 C09K2019/3036 C09K2019/3037 C09K2019/325 C09K2019/3408 C09K2019/3422 G02F1/133723 G02F1/133788 G02F2001/133397 G02F2001/13712 C09K19/3003 C09K19/3066 C09K2019/548 Y10T428/10 Y10T428/1005 C09K19/542 G02F1/134363		
FI分类号	G02F1/1337.525 G02F1/13.500 C08G73/10 C09K19/12 C09K19/32 C09K19/34 C09K19/42		
优先权	2012241048 2012-10-31 JP 2013014249 2013-01-29 JP		
其他公开文献	JPWO2014069550A1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本申请涉及一对相对设置的基板，形成在该对基板的一个或两个相对表面上的电极组，以及连接到该电极组的多个有源元件。液晶取向膜形成在一对基板中的每一个的相对表面上，液晶层形成在一对基板之间；取向膜在主链中具有光异构化结构将由聚酰胺酸或其衍生物获得的膜或通过烧制该膜获得的膜用线性偏振光照射以产生取向控制能力；该层涉及液晶显示装置，该液晶显示装置是具有负介电各向异性的液晶组合物。根据本发明，可以提供具有优异的余像特性和良好的取向稳定性的液晶显示装置。

(19) 日本国特許庁(JP)	(12) 特許公報(B2)	(11) 特許番号 特許第6187473号 (P6187473)
(45) 発行日 平成29年8月30日(2017.8.30)	(24) 登録日 平成29年8月10日(2017.8.10)	
(51) Int. Cl.	F I	
G02F 1/1337 (2006.01)	G02F 1/1337 525	
G02F 1/13 (2006.01)	G02F 1/13 500	
C08G 73/10 (2006.01)	C08G 73/10	
C09K 19/12 (2006.01)	C09K 19/12	
C09K 19/32 (2006.01)	C09K 19/32	
請求項の数 16 (全 114 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号 特願2014-544566(P2014-544566)	(73) 特許権者 311002067 JNC株式会社 東京都千代田区大手町二丁目2番1号	
(86) (22) 出願日 平成25年10月31日(2013.10.31)	(73) 特許権者 596032100 JNC石油化学株式会社 東京都千代田区大手町二丁目2番1号	
(88) 国際出願番号 PCT/JP2013/079482	(72) 発明者 片野 裕子 日本国千葉県市原市五井海岸5番地の1 J NC石油化学株式会社 市原研究所内	
(87) 国際公開番号 W02014/068550	(72) 発明者 平野 幸夫 日本国千葉県市原市五井海岸5番地の1 J NC石油化学株式会社 市原研究所内	
(87) 国際公開日 平成26年5月8日(2014.5.8)	(72) 発明者 伊澤 啓介 日本国千葉県市原市五井海岸5番地の1 J NC石油化学株式会社 市原研究所内	
審査請求日 平成28年4月13日(2016.4.13)		
(31) 優先権主張番号 特願2012-241048(P2012-241048)		
(32) 優先日 平成24年10月31日(2012.10.31)		
(33) 優先権主張国 日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号 特願2013-14249(P2013-14249)		
(32) 優先日 平成25年1月29日(2013.1.29)		
(33) 優先権主張国 日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子およびその製造方法

最終頁に続く