

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年10月4日(04.10.2018)



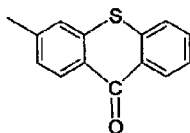
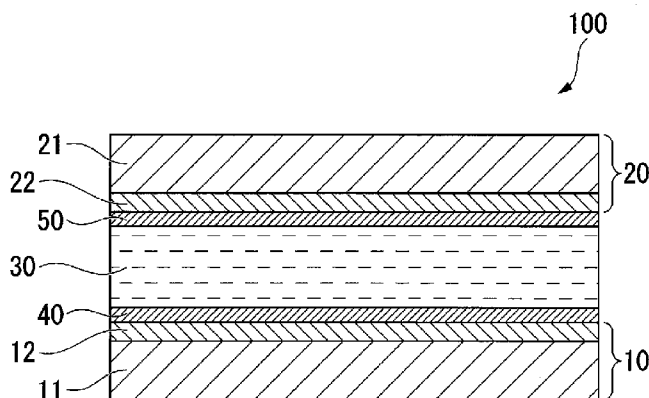
(10) 国際公開番号

WO 2018/181372 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/012530
- (22) 国際出願日: 2018年3月27日(27.03.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-069987 2017年3月31日(31.03.2017) JP
- (71) 出願人: シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5908522 大阪府堺市堺区匠町1番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 中村 公昭(NAKAMURA Kimiaki). 水崎 真伸(MIZUSAKI Masanobu). 片山 崇(KATAYAMA Takashi).
- (74) 代理人: 西澤 和純, 外(NISHIZAWA Kazuyoshi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE, ALIGNMENT FILM FORMING MATERIAL, AND POLYMER COMPOUND

(54) 発明の名称: 液晶表示装置、配向膜の形成材料及び高分子化合物



... (1)

(57) Abstract: A liquid crystal display device (100) provided with: a pair of substrates (11, 21); a liquid crystal layer (30) sandwiched between the pair of substrates (11, 21); an alignment film (12) disposed between the liquid crystal layer (30) and at least one substrate (11); and an alignment maintaining layer (40) for regulating the inclination direction of at least liquid crystal molecules in the vicinity of the alignment film (12) from among the liquid crystal molecules constituting the liquid crystal layer (30), the alignment maintaining layer (40) being provided between the alignment film (12) and the

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

liquid crystal layer (30); the alignment film (12) containing a polymer compound having a functional group represented by formula (1).

(57) 要約: 一对の基板 (11, 21) と、一对の基板 (11, 21) 間に挟持された液晶層 (30) と、液晶層 (30) と少なくとも一方の基板 (11) との間に配置された配向膜 (12) と、配向膜 (12) と液晶層 (30) との間に設けられ、液晶層 (30) を構成する液晶分子のうち少なくとも配向膜 (12) に近接する液晶分子の傾斜方向を規定する配向維持層 (40) と、を備える液晶表示装置 (100) であって、配向膜 (12) が、下記式 (1) に示す官能基を有する高分子化合物を含有する。

明 細 書

発明の名称：液晶表示装置、配向膜の形成材料及び高分子化合物 技術分野

[0001] 本発明のいくつかの態様は液晶表示装置、配向膜の形成材料及び高分子化合物に関する。

本願は、2017年3月31日に、日本に出願された特願2017-069987号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置は、一対の基板と、これらの間に設けられた液晶層とを備え、液晶層に印加される電圧に応じて液晶分子の配向方向が変化することを利用して表示を行う。液晶層に電圧を印加しない状態の液晶分子の配向方向（プレチルト方向）は、従来、配向膜によって規定されていた。例えば、TNモードの液晶表示装置においては、水平配向膜にラビング処理を施すことによって、液晶分子のプレチルト方位を規定していた。ここで、プレチルト方位は、電圧を印加していない液晶層内の液晶分子の配向方向を示すベクトルのうち、液晶層面内（基板面内）における成分をいう。なお、配向膜と液晶分子とのなす角であるプレチルト角は、主に配向膜と液晶材料との組み合わせで決まる。プレチルト方向は、プレチルト方位とプレチルト角とによって表される。

[0003] 近年、液晶分子のプレチルト方向を制御する技術として、Polymer Sustained Alignment Technology（以下、「PSA技術」という）が開発された（特許文献1等）。PSA技術は、少量の重合性化合物（典型的には光重合性モノマーである。）が混合された液晶材料を液晶パネルに封入した後、モノマーを重合することによって、液晶層と配向膜との間に重合体から構成される配向維持層（Alignment Sustaining Layer）を形成することによって、液晶分子のプレチルト方向を制御する技術である。

[0004] PSA技術を用いると、重合体が生成されときの液晶分子の配向状態が

、電圧を取り去った後（電圧を印加しない状態）においても維持（記憶）される。従って、P S A技術は、液晶層に形成される電界等を制御することによって、液晶分子のプレチルト方位およびプレチルト角を調整することができるという利点を有している。また、P S A技術はラビング処理を必要としないので、特に、ラビング処理によってプレチルト方向を制御することが難しい垂直配向型の液晶層を形成するのに適している。

[0005] 特許文献1では、モノマー及び重合開始剤のいずれか一方又は両方を配向膜に添加して、液晶層にモノマー及び重合開始剤のいずれか一方又は両方を流出させて、液晶層中でモノマーを重合させ、液晶分子を配向させる技術が提案されている。

[0006] また、P S A技術は、上述したT Nモードの垂直配向型の液晶層を用いる液晶表示装置に加え、近年では、I P S（In-Plane Switching）モードやF F S（Fringe Field Switching）モードのような横電界モードの液晶表示装置においても、水平配向型の液晶層を形成するために、光重合性モノマーの重合体である配向維持層を、水平配向膜と組み合わせることが可能である（特許文献2）。

[0007] 特許文献2では、配向膜材料中にモノマーを添加するか、又は、配向膜を構成する高分子化合物自身にアクリレート基若しくはメタクリレート基を導入することで、配向膜と配向維持層との密着性を高める技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2004-286984号公報

特許文献2：国際公開第2013/115130号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献1に開示された技術では、液晶層中のモノマーが

液晶層中で重合し、一部のポリマーが巨大化（数百ナノメートルサイズの塊となる）してしまい、液晶層中にネットワーク状のポリマーが形成され、焼付きの増加、コントラストの低下が発生してしまう。巨大サイズのポリマー塊形成については、液晶層中のモノマー自体から重合が開始してしまうためと考えられる。つまり一部の液晶層中のモノマーからラジカルが発生し、該ラジカル発生モノマーが重合開始起点となることで、その後の生長反応により分子量が増大し相分離する。相分離した重合体が、配向膜上に均一に分布せず、既に相分離したポリマー近傍に集まってしまうことで、ポリマーの巨大化が起こると考えられる。

また、低分子量の重合開始剤を配向膜に添加するだけでは、重合開始剤が液晶層中に溶出し、ラジカル発生に伴い、耐久試験前後で、液晶表示装置のVHR（Voltage Holding ratio：電圧保持率）を低下させ、残留DC（rDC：残留直流電圧）を増加させてしまい、画像の焼き付き、シミなどの画質劣化が顕在化しやすいと考えられる。

[0010] 特許文献2に開示された技術では、配向膜中又は配向膜表面のアクリレート基及びメタクリレート基はラジカルになる確率が低いため、その重合反応が遅くなる。また、化学分析では検出限界未満であっても、液晶層中にモノマーが残存していると考えられ、液晶表示装置の使用時にチルト角が変化することに伴う焼き付きが発生してしまう。

[0011] 本発明の一態様は、このような事情に鑑みてなされたものであって、液晶分子のプレチルト方向を制御する配向維持層及び配向膜を備え、VHRの低下及び残留DCの増加が少なく、チルト角変化量が改善し、コントラストの低下を抑えて画像品質に優れる液晶表示装置を提供することを目的とする。

また、本発明の一態様は、そのような液晶表示装置を可能にする配向膜の形成材料、及び、その配向膜に用いられる高分子化合物、並びに、液晶表示装置の製造方法を提供することを目的とする。

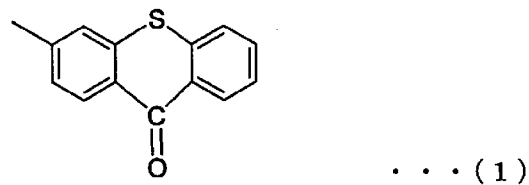
課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、配向膜材料に、チオキサントン基を

含む官能基が共有結合されている高分子化合物を含有させることにより、液晶層中のモノマーが配向膜表面で速やかに重合し、液晶層中にモノマーが残存しにくくすることができ、結果、VHR、残留DC、及びチルト角変化量（ Δ チルト）の改善を見出し、本発明のいくつかの態様を完成させた。

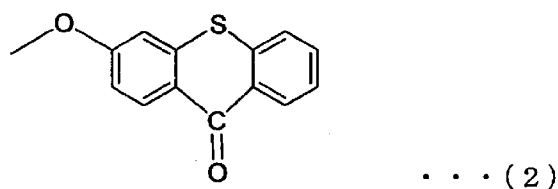
[0013] すなわち、本発明の一形態は、一对の基板と、該一对の基板間に挟持された液晶層と、該液晶層と該一对の基板のうち少なくとも一方の基板との間に配置された配向膜と、該配向膜と該液晶層との間に設けられ、該液晶層を構成する液晶分子のうち少なくとも該配向膜に近接する液晶分子の傾斜方向を規定する配向維持層と、を備える液晶表示装置であって、該配向膜は、下記式（1）に示す官能基を有する高分子化合物を含有する液晶表示装置を提供する。

[0014] [化1]



[0015] 本発明の一形態において、前記高分子化合物は、下記式（2）に示す官能基が共有結合されていてもよい。

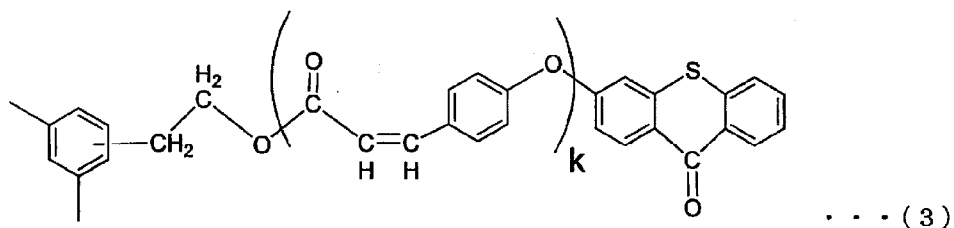
[0016] [化2]



[0017] 本発明の一形態において、前記高分子化合物は、下記式（3）に示す2価の官能基が共有結合されていてもよい。

[0018]

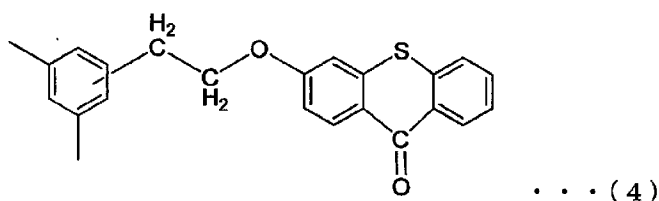
[化3]



(k は 0 ～ 3 の整数を示す。)

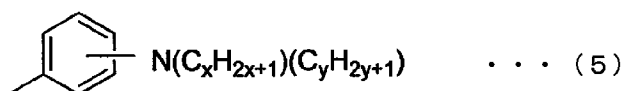
[0019] 本発明の一形態において、前記高分子化合物は、下記式 (4) に示す 2 価の官能基が共有結合されていてもよい。

[0020] [化4]



[0021] 本発明の一形態において、前記配向膜は、下記式 (5) に示す官能基が共有結合されている高分子化合物を含有していてもよい。

[0022] [化5]



(x は 1 ～ 4 の整数を示す。y は 1 ～ 4 の整数を示す。)

[0023] 本発明の一形態において、前記配向膜は、ポリイミド、ポリアミック酸、又は、ポリシロキサンであってもよい。

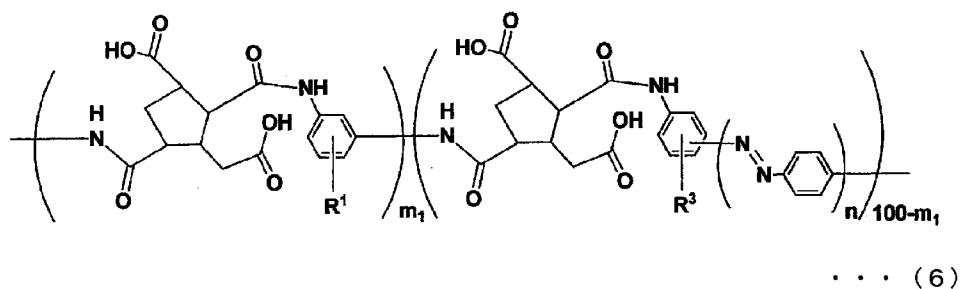
[0024] 本発明の一形態において、前記配向膜は、光反応性官能基が共有結合されている高分子化合物を含有していてもよい。

[0025] 本発明の一形態において、前記光反応性官能基が、シンナメート基、カルコン基、クマリン基、アゾベンゼン基、又は、トラン基を有する基であってもよい。

[0026] 本発明の一形態において、前記配向膜は、下記式 (6) に示す構成単位を

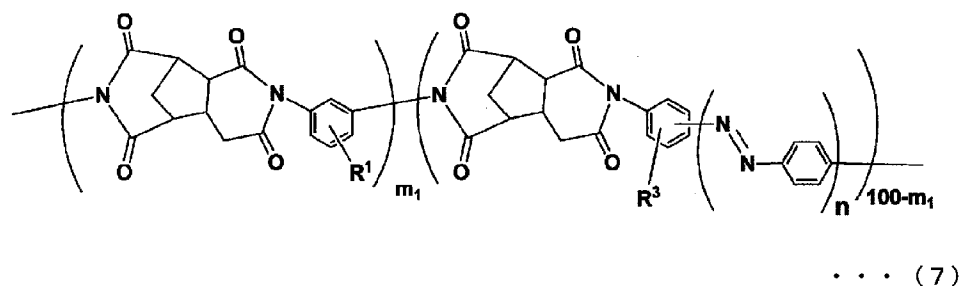
有するポリアミック酸、又は、下記式（7）に示す構成単位を有するポリイミドであってもよい。

[0027] [化6]



(m_1 及び $(100 - m_1)$ はそれぞれの構成単位の共重合比 (モル%) を示し、 m_1 は 0 より大きく 100 以下である。n は 0 又は 1 を示す。R¹ は下記式 (8) に示す官能基を示し、下記式 (8) に示す官能基の一部は、下記式 (9) に示す官能基に置換されていてもよい。R³ は光反応性官能基、垂直配向性基、又は、水平配向性基を示す。)

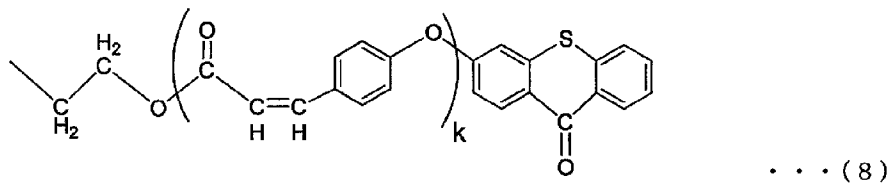
[0028] [化7]



(m_1 及び $(100 - m_1)$ はそれぞれの構成単位の共重合比 (モル%) を示し、 m_1 は 0 より大きく 100 以下である。n は 0 又は 1 を示す。R¹ は下記式 (8) に示す官能基を示し、下記式 (8) に示す官能基の一部は、下記式 (9) に示す官能基に置換されていてもよい。R³ は光反応性官能基、垂直配向性基、又は、水平配向性基を示す。)

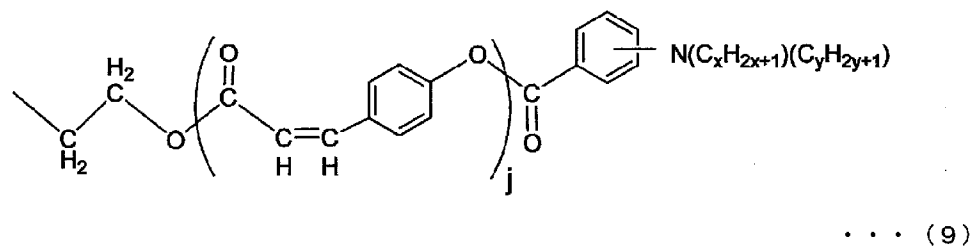
[0029]

[化8]



(k は 0 ～ 3 の整数を示す。)

[0030] [化9]

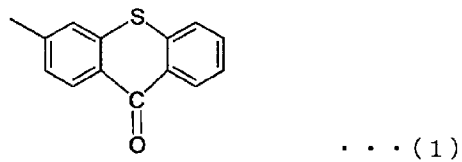


(j は 0 ～ 3 の整数を示す。x は 1 ～ 4 の整数を示す。y は 1 ～ 4 の整数を示す。)

[0031] 本発明の一形態において、前記配向維持層は、ラジカル重合性モノマーのラジカル重合によって形成されていてもよい。

[0032] 本発明の別の形態は、下記式(1)に示す官能基が共有結合されている高分子化合物を含有する配向膜の形成材料を提供する。

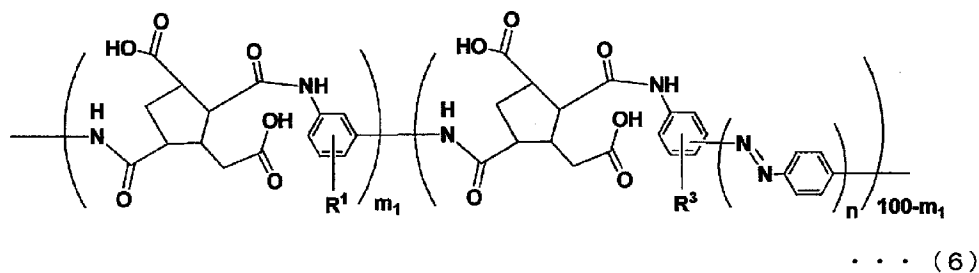
[0033] [化10]



[0034] 本発明の別の形態は、下記式(6)に示す構成単位を有するポリアミク酸を提供する。

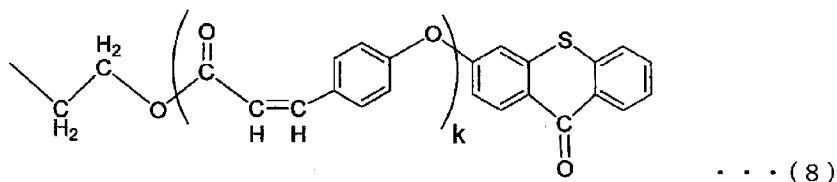
[0035]

[化11]



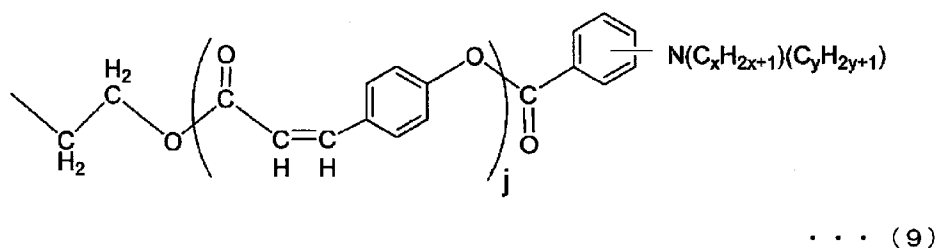
(m_1 及び $(100 - m_1)$ はそれぞれの構成単位の共重合比 (モル%) を示し、 m_1 は 0 より大きく 100 以下である。 n は 0 又は 1 を示す。 R^1 は下記式 (8) に示す官能基を示し、下記式 (8) に示す官能基の一部は、下記式 (9) に示す官能基に置換されていてもよい。 R^3 は光反応性官能基、垂直配向性基、又は、水平配向性基を示す。)

[0036] [化12]



(k は 0 ~ 3 の整数を示す。)

[0037] [化13]

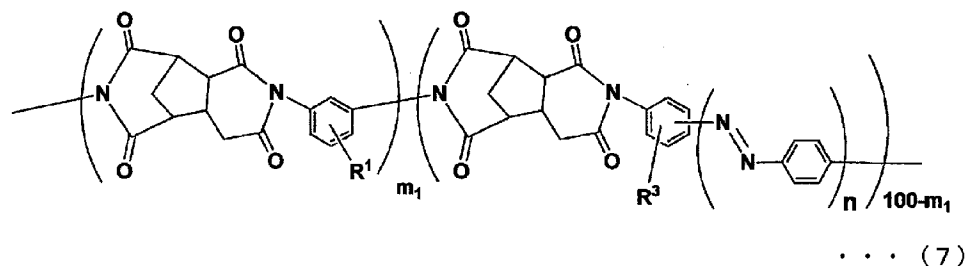


(j は 0 ~ 3 の整数を示す。 x は 1 ~ 4 の整数を示す。 y は 1 ~ 4 の整数を示す。)

[0038] 本発明の別の形態は、下記式 (7) に示す構成単位を有するポリイミドを提供する。

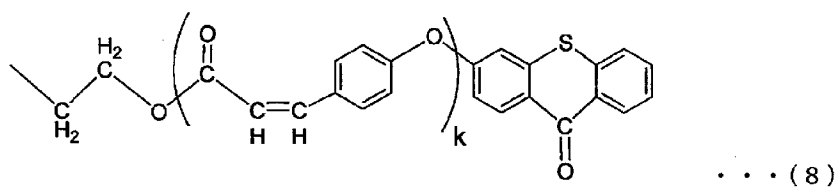
[0039]

[化14]



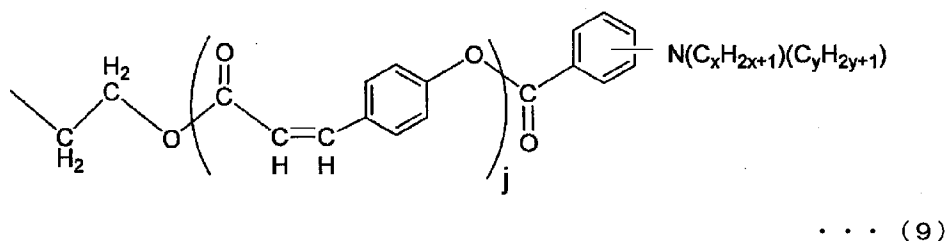
(m_1 及び($100 - m_1$)はそれぞれの構成単位の共重合比(モル%)を示し、 m_1 は0より大きく100以下である。 n は0又は1を示す。 R^1 は下記式(8)に示す官能基を示し、下記式(8)に示す官能基の一部は、下記式(9)に示す官能基に置換されていてもよい。 R^3 は光反応性官能基、垂直配向性基、又は、水平配向性基を示す。)

[0040] [化15]



(k は0～3の整数を示す。)

[0041] [化16]

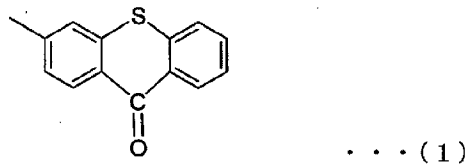


(j は0～3の整数を示す。 x は1～4の整数を示す。 y は1～4の整数を示す。)

[0042] 本発明の別の形態は、基板上に、下記式(1)に示す官能基を有する高分子化合物を含有する配向膜の形成材料を製膜し、製膜された該形成材料を配向処理して、該基板上に配向膜を形成し、該配向膜と、対向基板との間に

、モノマーを含む液晶材料を注入して液晶層を形成した後、該モノマーを重合することによって、該配向膜と該液晶層との間に、該液晶層を構成する液晶分子のうち少なくとも該配向膜に近接する液晶分子の傾斜方向を規定する配向維持層を形成する液晶表示装置の製造方法を提供する。

[0043] [化17]



発明の効果

[0044] 本発明の一態様による液晶表示装置は、配向維持層を形成する際、配向膜材料に、チオキサントン基を含む官能基を有する高分子化合物を含有させたことにより、液晶層中のモノマーが配向膜表面で速やかに重合し、液晶層中にモノマーが残存しにくくすることができ、VHRの低下及び残留DCの増加が少なく、チルト角変化量が改善し、コントラストの低下を抑えた画像品質に優れるものとすることができる。

[0045] また、本発明のいくつかの態様は、画像品質に優れる液晶表示装置を可能にする配向膜、及び、その配向膜に用いられる新規な高分子化合物、並びに、液晶表示装置の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0046] [図1]本発明の一態様に係る液晶表示装置の例を示す。

発明を実施するための形態

[0047] 以下、図を参照しながら、本発明の第1実施形態に係る液晶表示装置について説明する。なお、以下の全ての図面においては、図面を見やすくするため、各構成要素の寸法や比率などは適宜異ならせてある。

[0048] 図1は、本実施形態の液晶表示装置を模式的に示す断面図である。図1に示すように、本実施形態の液晶表示装置100は、一对の基板11、21と、一对の基板11、21間に挟持された液晶層30と、液晶層30と少なく

とも一方の基板 11 との間に配置された配向膜 12 と、配向膜 12 と液晶層 30 との間に設けられ、液晶層 30 を構成する液晶分子のうち少なくとも配向膜 12 に近接する液晶分子の傾斜方向を規定する配向維持層 40 とを備える。本実施形態の液晶表示装置 100 は、V A (Vertical Alignment) 方式 E C B モードの装置構成を採用している。液晶表示装置の表示方式は、特に限定されない。表示方式としては、I P S (In-Plane Switching) 方式、F F S (Fringe-Field Switching) 方式、O C B (Optically Compensated Bend) 方式、T N (Twisted Nematic) 方式など、公知の種々の表示方式が採用されうる。

[0049] [素子基板]

素子基板 10 は、T F T 基板である一方の基板 11 と、一方の基板 11 の液晶層 30 側の面に設けられた配向膜 12 と、一方の基板 11 の液晶層 30 とは反対側に設けられた第 1 偏光板 19 (不図示) と、を有している。また、配向維持層 40 が、配向膜 12 に接し配向膜 12 の表面に設けられている。偏光板 19 は、通常知られた構成のものを用いることができる。

[0050] T F T 基板には、不図示の駆動用 T F T 素子を有している。駆動用 T F T 素子のドレイン電極、ゲート電極、およびソース電極は、それぞれ画素電極、ゲートバスライン、およびソースバスラインに電氣的に接続されている。各画素は、ソースバスライン、ゲートバスラインの電気配線を介して電氣的に接続されている。

[0051] T F T 基板の各部材の形成材料は、通常知られた材料を用いることができる。駆動用 T F T の半導体層の材料としては、I G Z O (インジウム (I n)、ガリウム (G a)、亜鉛 (Z n)、酸素 (O) を含む 4 元混晶半導体材料) を用いることが好ましい。I G Z O を半導体層の形成材料として用いた場合、得られる半導体層ではオフリーク電流が小さいため、電荷のリークが抑制される。これにより、液晶層に電圧印加後の休止期間を長くすることができる。その結果、画像を表示する期間中の電圧印加回数を減らすことができ、液晶表示装置の消費電力を低減することができる。

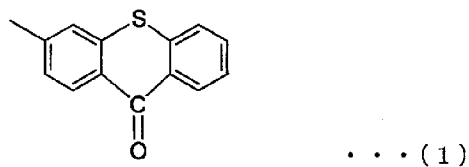
[0052] TFT基板は、各画素に駆動用TFTを備えるアクティブマトリクス方式であってもよく、各画素が駆動用TFTを備えていない単純マトリクス方式の液晶表示装置であってもよい。

[0053] [配向膜]

配向膜12は、表面に接する液晶材料に配向規制力を与える機能を有する。配向膜12は、垂直配向膜であってもよく、平行配向膜であってもよく、液晶材料に対してプレチルト角を与える光配向膜であってもよい。光配向膜は、配向膜の形成材料が光反応性官能基を有し、光照射することで配向規制力を付与したものである。

[0054] 配向膜12の形成材料は、下記式(1)に示す官能基を有する高分子化合物を含有する。

[0055] [化18]



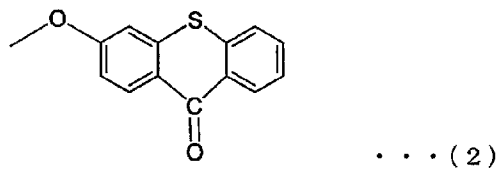
[0056] 式(1)に示すチオキサントン基は、420nm付近までの長波長光を吸収し、ラジカル形成できることと、励起状態が三重項状態であることから、ラジカルが安定である。すなわち、式(1)に示すチオキサントン基は、ラジカル重合開始機能を有する。

[0057] 配向膜12の形成材料に式(1)に示すチオキサントン基が含まれていることから、液晶材料に含まれるモノマーを重合する際に、式(1)に示すチオキサントン基が配向膜12の表面において重合開始剤(重合開始基)として機能し、液晶材料中のモノマーの重合開始点を配向膜12の表面に均一に分布させることができ、結果、均質なポリマーからなる配向維持層40を配向膜12の表面に均一に密着させて形成させることができ、液晶層におけるポリマーの巨大化を防ぐことができ、液晶表示装置100にあっては、液晶層中の液晶の配向挙動制御を容易にし、焼付きの増加とコントラストの低下を防ぐことができる。

[0058] また、配向膜 1 2 の形成材料に式 (1) に示すチオキサントン基が含まれていることから、重合開始反応の速度定数が向上し短時間に重合を完了させることができ、液晶層中の残存モノマーを実質的になくすことができ、液晶表示装置 1 0 0 にあっては、チルト角変化量を改善し、コントラストの低下を抑えて画像品質の向上に寄与すると考えられる。

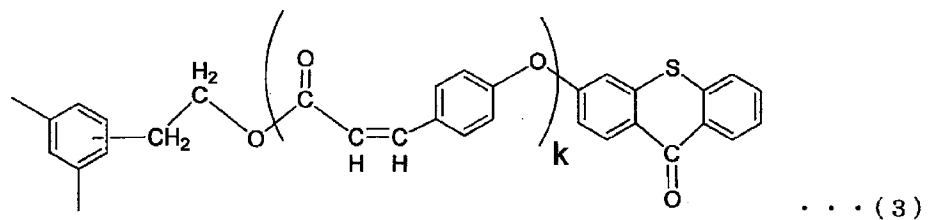
[0059] 前記高分子化合物は、下記式 (2) に示す官能基を有していてもよい。

[0060] [化19]



[0061] 前記高分子化合物は、下記式 (3) に示す 2 価の官能基を有していてもよい。

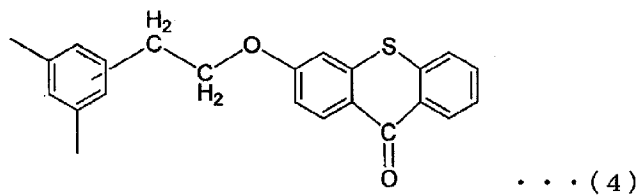
[0062] [化20]



(k は 0 ~ 3 の整数を示す。)

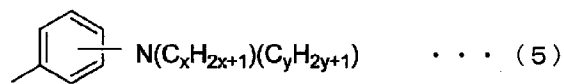
[0063] 前記高分子化合物は、下記式 (4) に示す 2 価の官能基を有していてもよい。

[0064] [化21]



[0065] 前記配向膜の形成材料は、下記式 (5) に示す官能基を有する高分子化合物を含有していてもよい。

[0066] [化22]

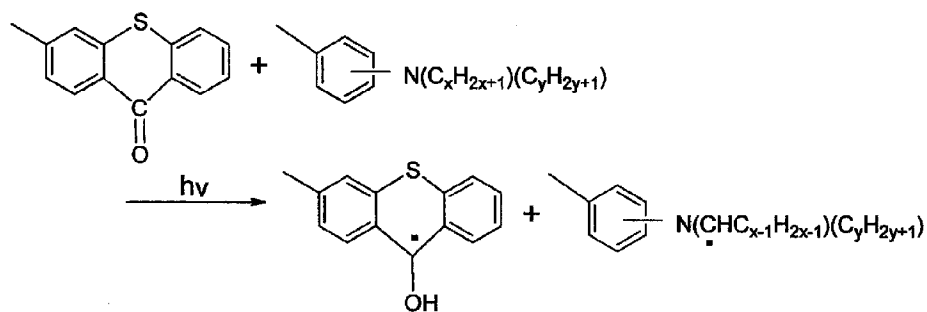


(x は 1 ～ 4 の整数を示す。 y は 1 ～ 4 の整数を示す。)

[0067] 式 (5) に示す 3 級アミノ基は、式 (1) に示すチオキサントン基と共に、ラジカル重合開始機能を有する。

[0068] 配向膜 1 2 の形成材料が、チオキサントン基と三級アミノ基の両方の官能基を有する高分子化合物を含有することにより、下記式に示すように、420 nm 付近までの長波長光を吸収し、チオキサントン基が三級アミノ基から容易に水素を引き抜くことができ、発生するラジカルを、配向膜 1 2 の表面で均一に分布させることができ、液晶材料中のモノマーの重合において、配向膜 1 2 の表面でラジカル重合開始点を均一に分布させることができる。

[0069] [化23]



[0070] 本発明の一形態において、前記配向膜の形成材料は、光反応性官能基を有する高分子化合物を含有していてもよい。

[0071] 光反応性官能基とは、光を照射することで液晶分子の配向方位を規定することができる官能基をいう。

[0072] 本発明の一形態において、前記光反応性官能基が、シンナメート基、カルコン基、クマリン基、アゾベンゼン基、又は、トラン基を有する基であってもよい。

[0073] 光反応性官能基は、前記配向膜の形成材料の主鎖骨格に含まれることとしてもよく、前記配向膜の形成材料の側鎖に含まれることとしてもよい。光反

応が容易であり光反応を生じさせるための光照射量を抑制可能であることから、光反応性官能基は、前記高分子化合物の側鎖に含まれる方が好ましい。光反応性官能基を前記高分子化合物の側鎖骨格に含ませることにより、前記配向膜を垂直配向膜とすることができ、光反応性官能基を前記高分子化合物の主鎖骨格に含ませることにより、前記配向膜を水平配向膜とすることができるが、これらに限られない。

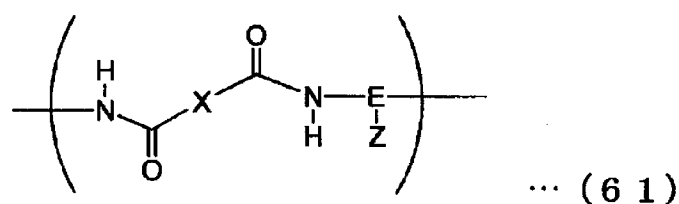
[0074] 本発明の一形態において、前記配向膜は、ポリイミド、ポリアミック酸、又は、ポリシロキサンであってもよい。

[0075] 前記配向膜としてのポリイミドは、ポリアミック酸を前駆体とし、ポリアミック酸を分子内環化（イミド化）することで得られる。

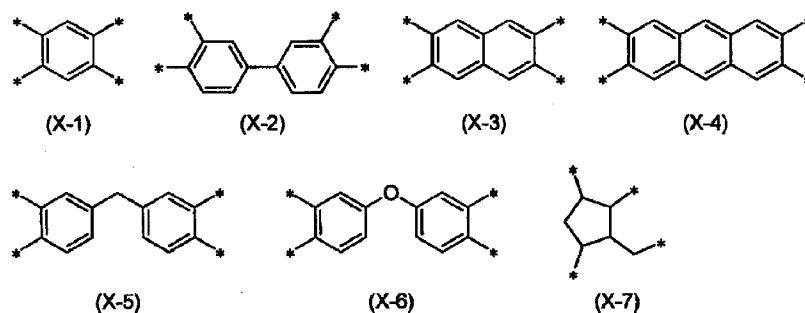
[0076] （ポリアミック酸、ポリイミド）

前記配向膜の形成材料に用いられるポリアミック酸、及び前記配向膜の形成材料に用いられるポリイミドの前駆体としてのポリアミック酸としては、下記式（61）に示す構成単位を有するポリアミック酸であって、ポリアミック酸骨格に含まれるXユニットが下記式（X-1）～（X-7）であるもの、およびEユニットが下記式（E-21）～（E-36）であるものに、さらに、Zユニットとして、前記式（1）に示す官能基を有する基が含まれるものが挙げられる。なお、Xユニットとしては、結合可能部位を4箇所示している。4箇所の結合可能部位には、下記式（61）のXの位置に導入される際に結合する2つのカルボニル基と、不図示の2つのカルボキシ基とが結合する。複数のXユニットは同じであってもよく、異なってもよい。複数のEユニットは同じであってもよく、異なってもよい。複数のZユニットは同じであってもよく、異なってもよい。

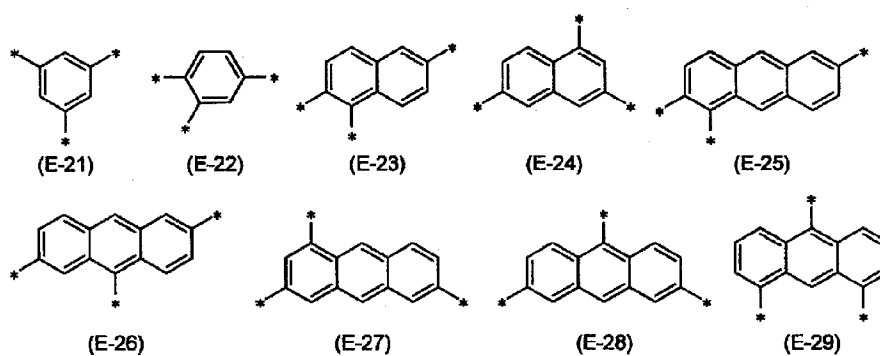
[0077] [化24]



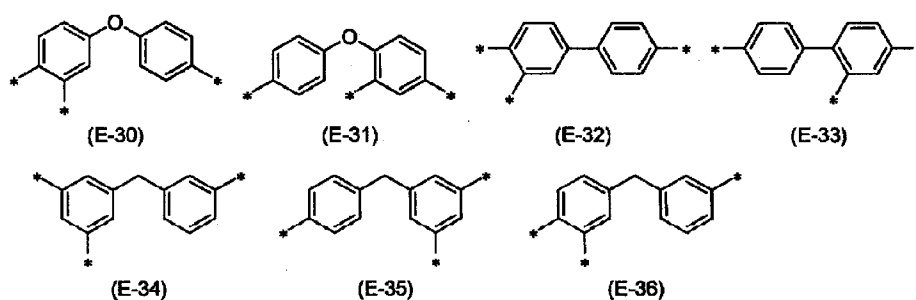
[0078] [化25]



[0079] [化26]

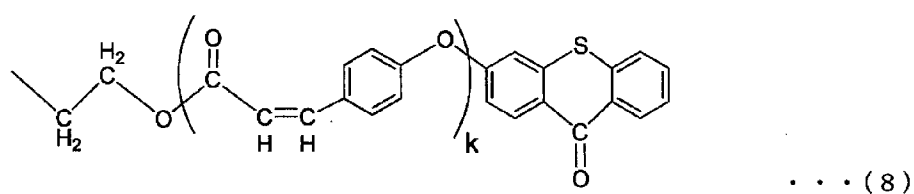


[0080] [化27]



[0081] 前記配向膜の形成材料であるポリイミド（ポリアミック酸）に含まれる複数のZユニットのうち、少なくとも一としては、下記式（8）を例示することができる。

[0082] [化28]

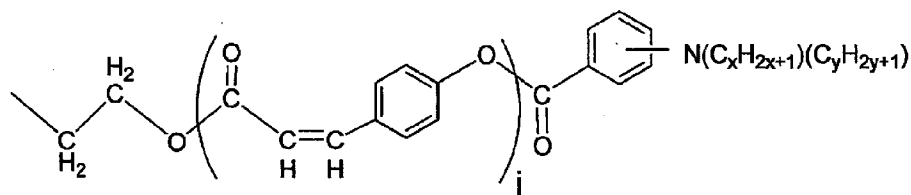


(k は 0～3 の整数を示す。)

[0083] 式 (8) に示す官能基を有するモノマーとして、 $k = 1$ のときのモノマーの合成方法を、後述の実施例で示し、実施例 1～5 のランダム共重合体の合成に用いた。式 (8) に示す官能基を有するモノマーとして、 $k = 2 \sim 3$ のときのモノマーも、 $k = 1$ のときのモノマーの合成方法を参考にして合成することができる。式 (8) に示す官能基を有するモノマーとして、 $k = 0$ のときのモノマーを、後述の、実施例 11～15 のランダム共重合体の合成に用いた。

[0084] 前記配向膜の形成材料であるポリイミド（ポリアミック酸）に含まれる複数の Z ユニットのうち、少なくとも一は、下記式 (9) であってもよい。

[0085] [化29]



(j は 0～3 の整数を示す。 x は 1～4 の整数を示す。 y は 1～4 の整数を示す。)

[0086] 式 (9) に示す官能基を有するモノマーとして、 $j = 1$ 、 $x = 1$ 、 $y = 1$ のときのモノマーの合成方法を、後述の実施例で示し、実施例 1～5 のランダム共重合体の合成に用いた。式 (9) に示す官能基を有するモノマーとして、 $j = 2 \sim 3$ のときのモノマーも、 $j = 1$ のときのモノマーの合成方法を参考にして合成することができる。式 (9) に示す官能基を有するモノマーとして、 $j = 0$ 、 $x = 1$ 、 $y = 1$ のときのモノマーを、後述の、実施例 11～15 のランダム共重合体の合成に用いた。

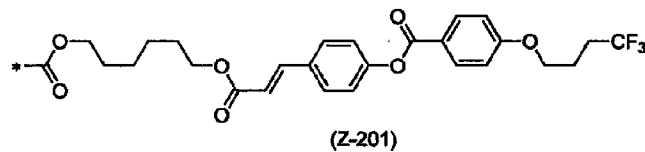
[0087] 前記配向膜の形成材料であるポリイミド（ポリアミック酸）に含まれる複数の Z ユニットのうち、少なくとも一としては、光反応性官能基であってもよく、垂直配向性基であってもよく、水平配向性基であってもよく、これら

の組み合わせであってもよい。

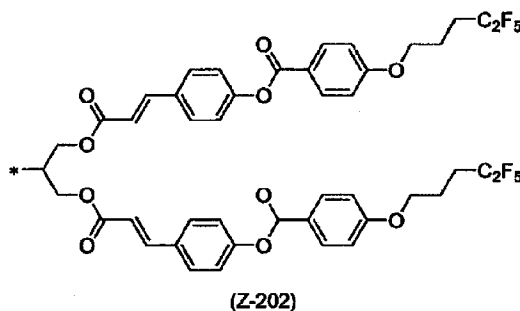
[0088] 垂直配向性基とは、液晶分子を基板面に対して垂直配向させる官能基をいい、垂直配向とは、基板面に対する液晶分子の平均初期傾斜角が、 $60^{\circ} \sim 90^{\circ}$ の場合をいい、好ましくは $80^{\circ} \sim 90^{\circ}$ である。また、上記水平配向性基とは、液晶分子を基板面に対して水平配向させる官能基をいい、水平配向とは、基板面に対する液晶分子の平均初期傾斜角が、 $0 \sim 30^{\circ}$ の場合をいい、好ましくは $0 \sim 10^{\circ}$ である。「傾斜角」は、液晶分子の長軸と基板面とがなす角度を $0^{\circ} \sim 90^{\circ}$ の範囲で表したものであり、「平均傾斜角」を「チルト角」ともいう。また、電圧無印加時における液晶分子の各基板に対する傾斜角の平均を「平均初期傾斜角」といい、以下、単純に「プレチルト角」ともいう。

[0089] 本発明の一態様による液晶表示装置を、垂直配向膜を有する液晶表示装置に適用する場合、垂直配向膜の形成材料であるポリイミド（ポリアミック酸）に含まれる複数のZユニットのうち、少なくとも一としては、下記式（Z-201）～（Z-223）に示す垂直配向性基であってもよい。

[0090] [化30]

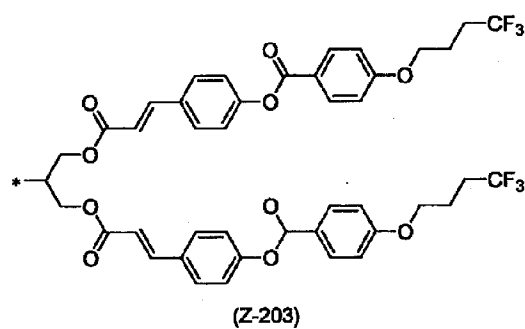


[0091] [化31]

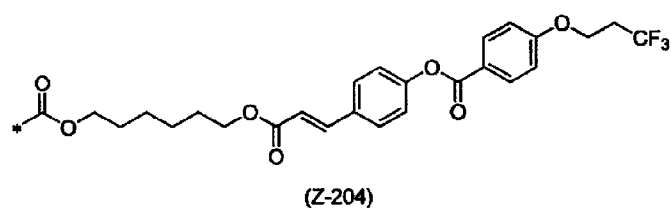


[0092]

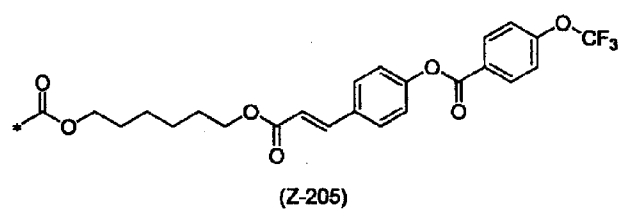
[化32]



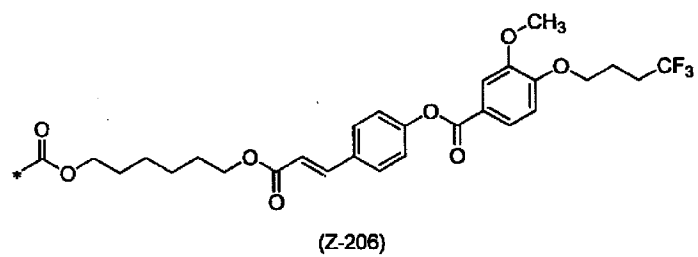
[0093] [化33]



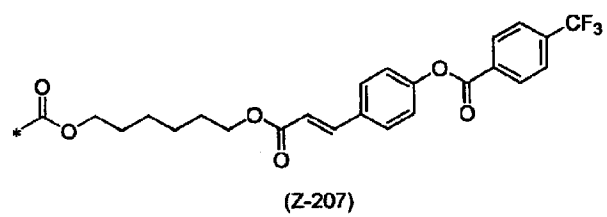
[0094] [化34]



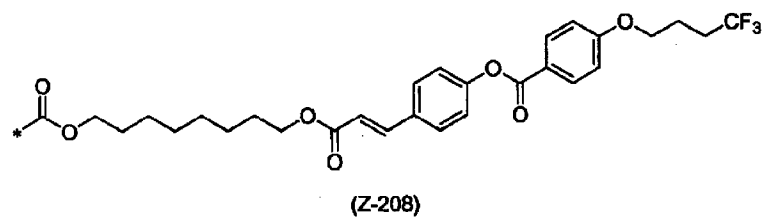
[0095] [化35]



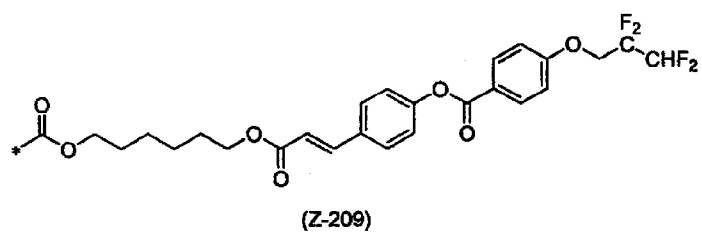
[0096] [化36]



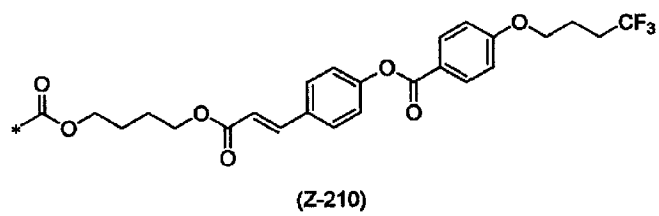
[0097] [化37]



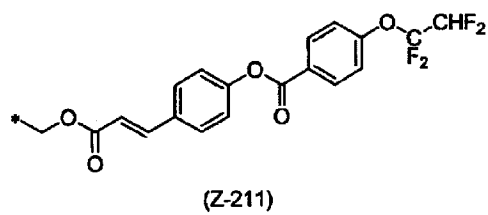
[0098] [化38]



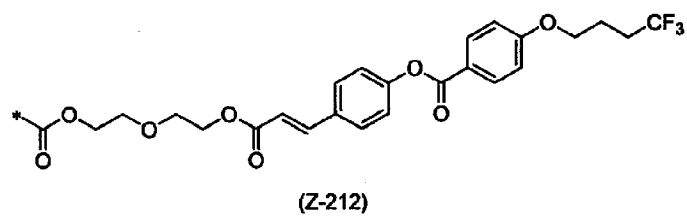
[0099] [化39]



[0100] [化40]

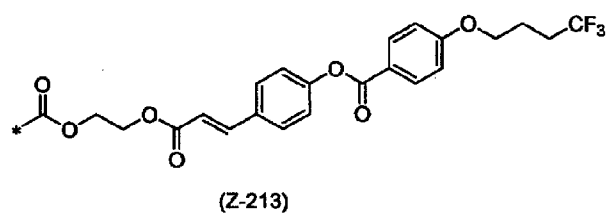


[0101] [化41]

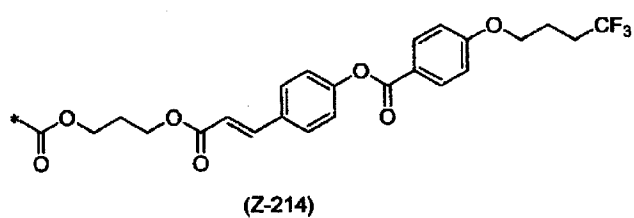


[0102]

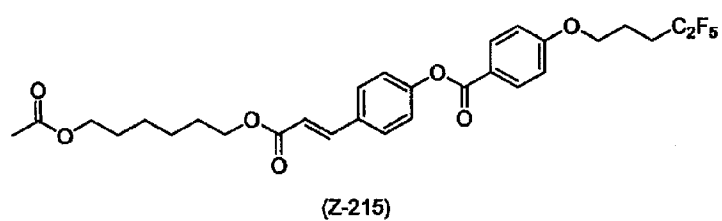
[化42]



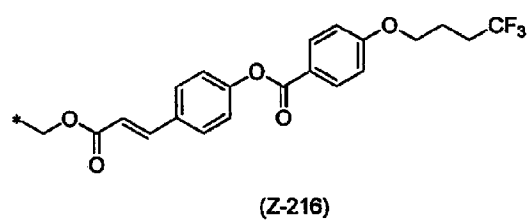
[0103] [化43]



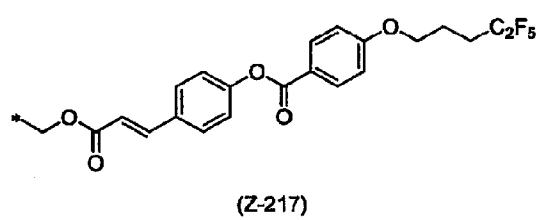
[0104] [化44]



[0105] [化45]

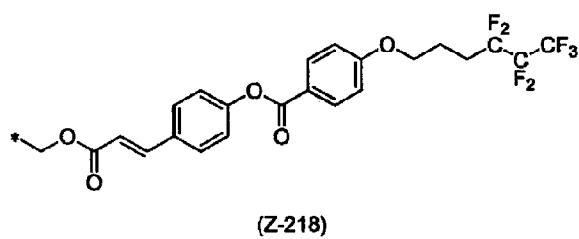


[0106] [化46]

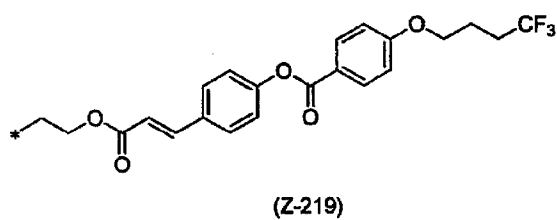


[0107]

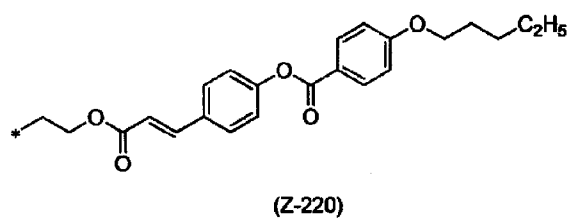
[化47]



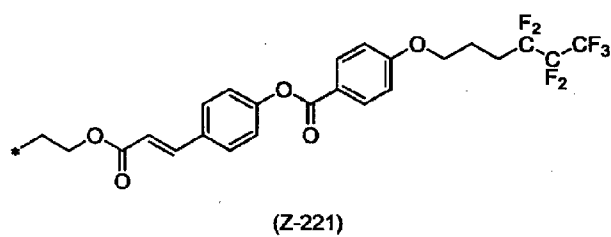
[0108] [化48]



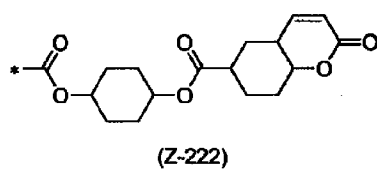
[0109] [化49]



[0110] [化50]

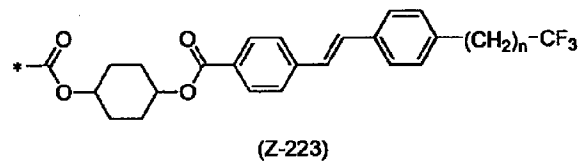


[0111] [化51]



[0112]

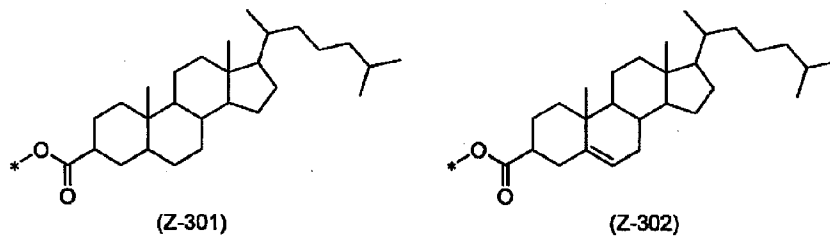
[化52]



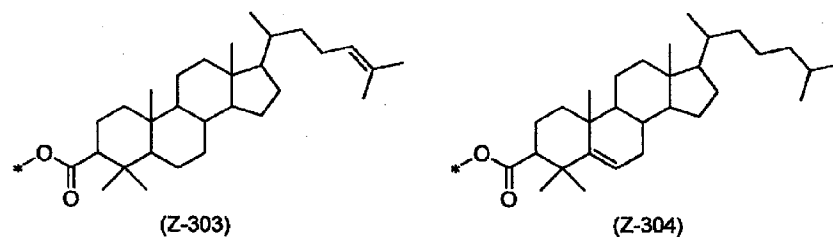
[0113] 式 (Z-201) ~ (Z-221) に示す垂直配向性基は、シンナメート基を有する光反応性官能基であり、式 (Z-222) に示す垂直配向性基は、クマリン基を有する光反応性官能基であり、式 (Z-223) に示す垂直配向性基は、スチルベン基を有する光反応性官能基でもある。

[0114] 複数のZユニットのうち、少なくとも一が、下記式 (Z-301) ~ (Z-307) のいずれかであってもよい。

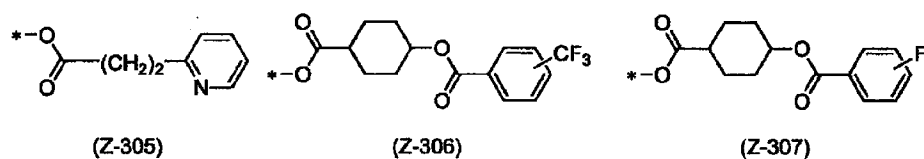
[0115] [化53]



[0116] [化54]



[0117] [化55]

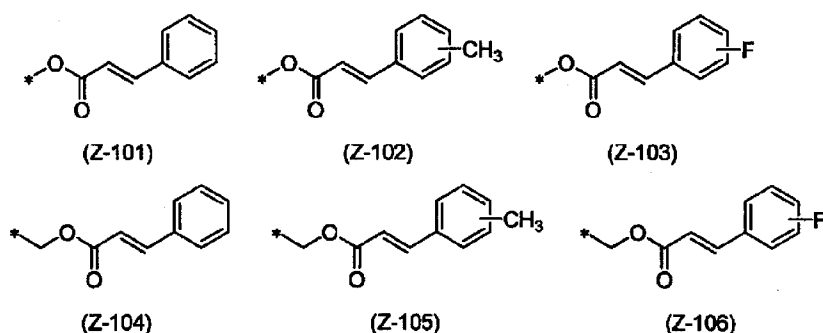


[0118] 本発明の一態様による液晶表示装置を、水平配向膜を有する液晶表示装置に適用する場合、水平配向膜の形成材料であるポリイミド（ポリアミック酸

）に含まれる複数のZユニットのうち、少なくとも一は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、又は、炭素数4～8の芳香族基の水平配向性基であってもよい。アルキル基、シクロアルキル基、芳香族基については、1以上の水素原子がフッ素原子または塩素原子に置換されていてもよい。

[0119] 複数のZユニットのうち、少なくとも一は光反応性官能基を有するものであってもよい。光反応性官能基としては、下記式（Z-101）～（Z-106）を例示することができる。

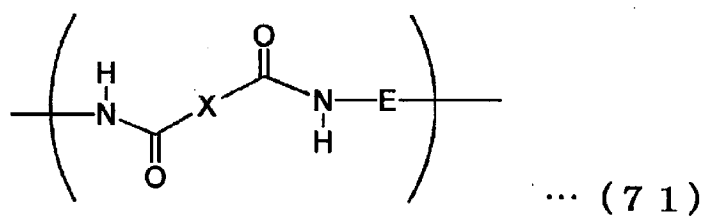
[0120] [化56]



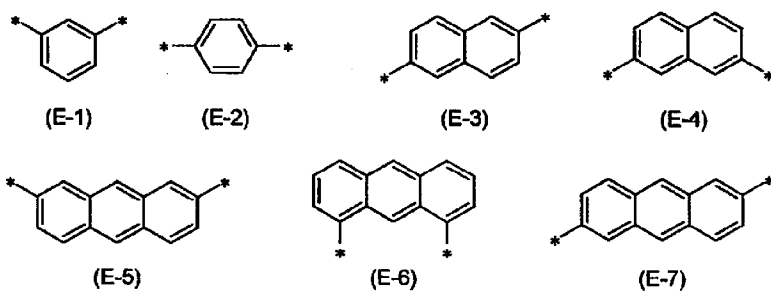
[0121] 前記配向膜に用いられるポリアミック酸、及び前記配向膜に用いられるポリイミドの前駆体としてのポリアミック酸としては、下記式（71）に示す構成単位であって、ポリアミック酸骨格に含まれるXユニットが前記式（X-1）～（X-7）であるもの、およびEユニットが下記式（E-1）～（E-14）であるものに、さらに、XユニットおよびEユニットのいずれかに光反応性官能基を有する基が含まれていてもよい。なお、Xユニットとしては、結合可能部位を4箇所示している。4箇所の結合可能部位には、下記式（61）のXの位置に導入される際に結合する2つのカルボニル基と、不図示の2つのカルボキシ基とが結合する。Xユニットが採用し得る光反応性官能基としては、下記式（X-101）～（X-105）、Eユニットが採用し得る光反応性官能基としては、下記式（E-101）～（E-105）を例示することができる。複数のEユニットは同じであってもよく、異なってもよい。複数のZユニットは同じであってもよく、異なってもよい。

い。

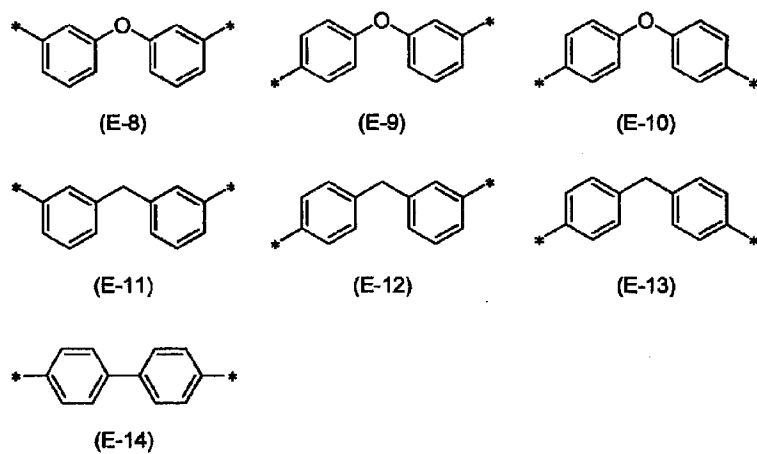
[0122] [化57]



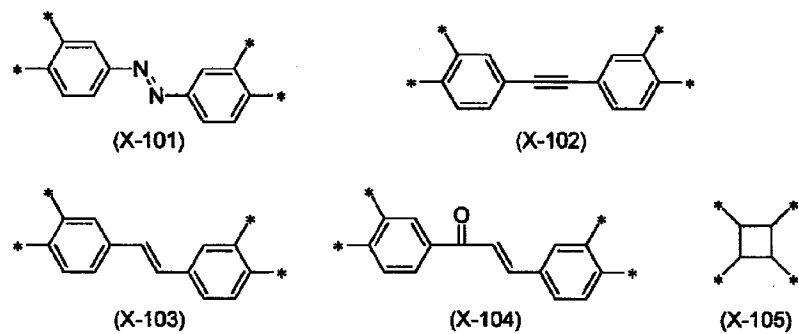
[0123] [化58]



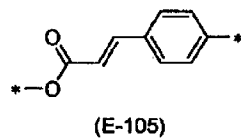
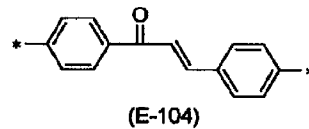
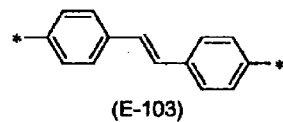
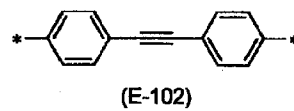
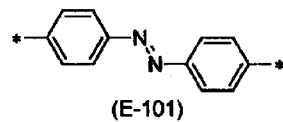
[0124] [化59]



[0125] [化60]

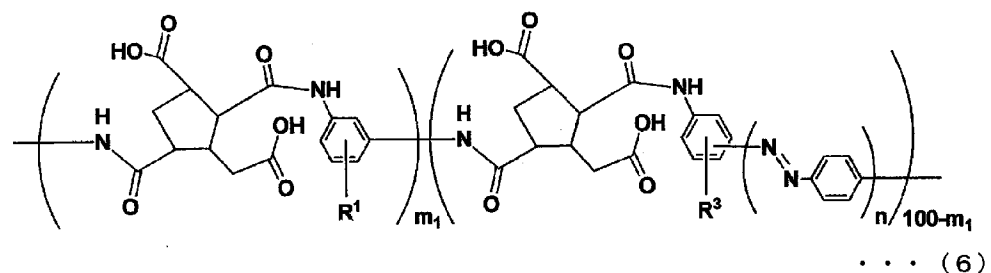


[0126] [化61]



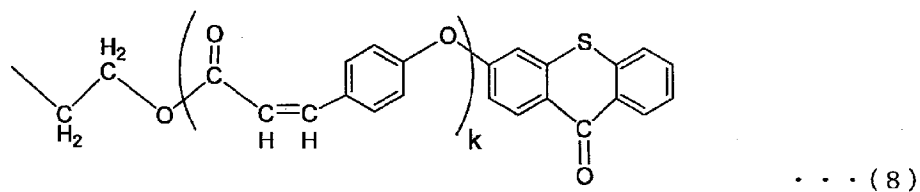
[0127] 前記配向膜に用いられるポリアミック酸、及び前記配向膜に用いられるポリイミドの前駆体としてのポリアミック酸としては、下記式（6）に示す構成単位を有するポリアミック酸であってもよい。

[0128] [化62]



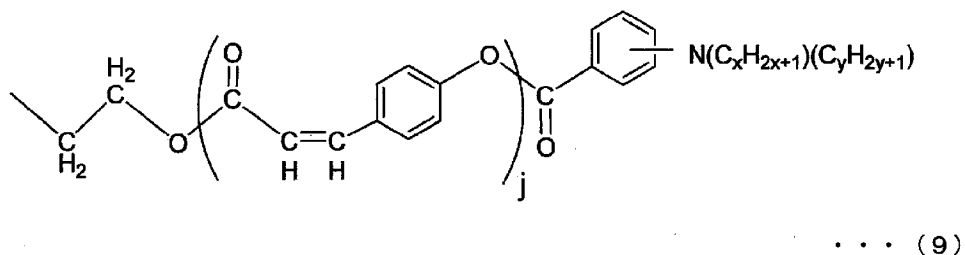
(m_1 及び $(100 - m_1)$ はそれぞれの構成単位の共重合比(モル%)を示し、 m_1 は0より大きく100以下である。 n は0又は1を示す。 R^1 は下記式(8)に示す官能基を示し、下記式(8)に示す官能基の一部は、下記式(9)に示す官能基に置換されていてもよい。 R^3 は光反応性官能基、垂直配向性基、又は、水平配向性基を示す。)

[0129] [化63]



(k は 0 ～ 3 の整数を示す。)

[0130] [化64]



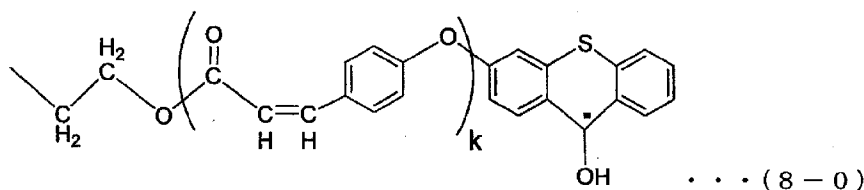
(j は 0 ～ 3 の整数を示す。x は 1 ～ 4 の整数を示す。y は 1 ～ 4 の整数を示す。)

[0131] 式 (8) に示す官能基中のチオキサントン基は、420 nm 付近までの長波長光を吸収し、ラジカル形成できることと、励起状態が三重項状態であることから、ラジカルが安定である。すなわち、式 (8) に示す官能基は、ラジカル重合開始機能を有する。

[0132] 下記式 (6) に示す構成単位を有するポリアミック酸において、式 (8) に示す官能基の一部は、式 (9) に示す官能基に置換されていてもよく、このとき、式 (8) に示す官能基中のチオキサントン基は、420 nm 付近までの長波長光を吸収し、式 (8) に示す官能基中のチオキサントン基が式 (9) に示す官能基中の三級アミノ基から容易に水素を引き抜くことができる。これにより、発生するラジカルを、配向膜 12 の表面で均一に分布させることができ、液晶材料中のモノマーの重合において、配向膜 12 の表面でラジカル重合開始点を均一に分布させることができる。

[0133] 式 (8) に示す官能基中のチオキサントン基が水素を引き抜くと、式 (8) に示す官能基は、下記式 (8-0) に示すラジカルになると考えられる。

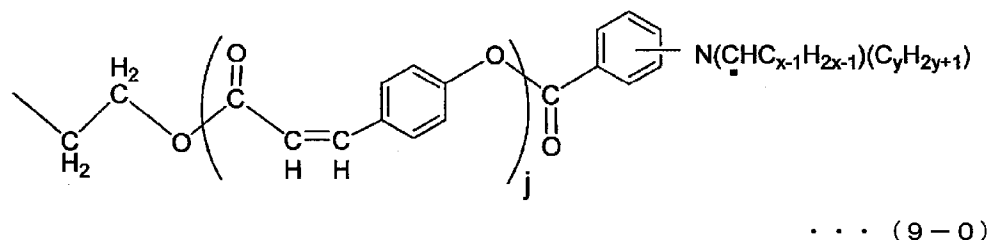
[0134] [化65]



(k は 0 ～ 3 の整数を示す。)

[0135] 式 (8) に示す官能基中のチオキサントン基が式 (9) に示す官能基中の三級アミノ基から水素を引き抜くと、式 (9) に示す官能基は、下記式 (9-0) に示すラジカルになると考えられる。

[0136] [化66]



(j は 0 ～ 3 の整数を示す。x は 1 ～ 4 の整数を示す。y は 1 ～ 4 の整数を示す。)

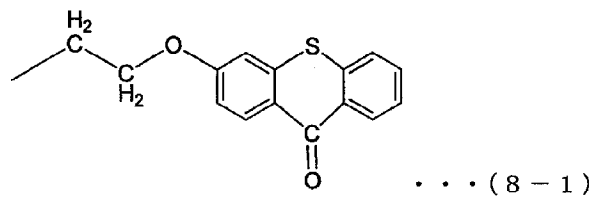
[0137] 前記配向膜に用いられるポリアミック酸、及び前記配向膜に用いられるポリイミドの前駆体としてのポリアミック酸として、式 (6) に示す構成単位を有するポリアミック酸はランダム共重合体であってもよく、ブロック共重合体であっても良い。配向膜 1 2 の表面でラジカル重合開始点を均一に分布させることから、式 (6) に示す構成単位を有するポリアミック酸はランダム共重合体であることが好ましい。

[0138] 前記配向膜に用いられるポリアミック酸、及び前記配向膜に用いられるポリイミドの前駆体としてのポリアミック酸として、式 (6) に示す構成単位を有するポリアミック酸、式 (6 1) に示す構成単位を有するポリアミック酸、式 (7 1) に示す構成単位を有するポリアミック酸の重量平均分子量 (Mw) は、いずれも、3000～1000000の範囲内であってもよく、10000～100000の範囲内であってもよい。分子量分布 (Mw/Mn) は、1～4の範囲内であってもよく、2～3の範囲内であってもよい。

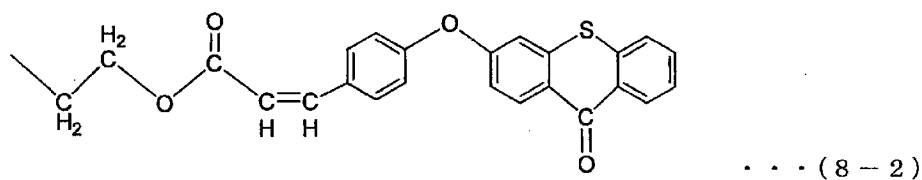
[0139] 式 (8) に示す官能基としては、下記式 (8-1) に示す官能基であってもよく、下記式 (8-2) に示す官能基であってもよい。

[0140]

[化67]

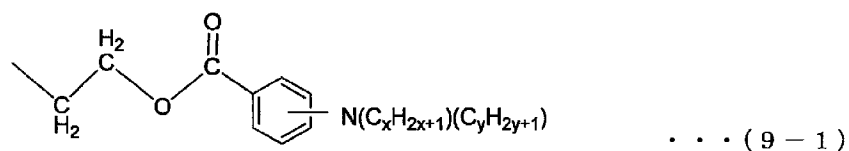


[0141] [化68]



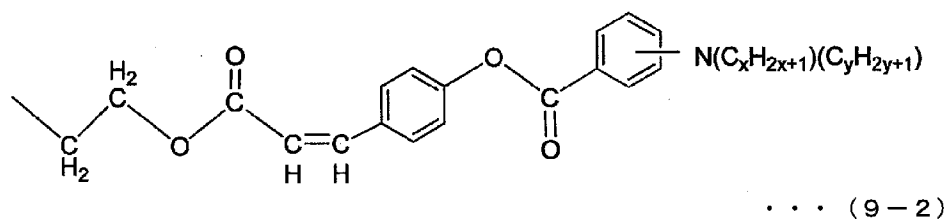
[0142] 式(9)に示す官能基としては、下記式(9-1)に示す官能基であってもよく、下記式(9-2)に示す官能基であってもよい。

[0143] [化69]



(x は1～4の整数を示す。 y は1～4の整数を示す。)

[0144] [化70]

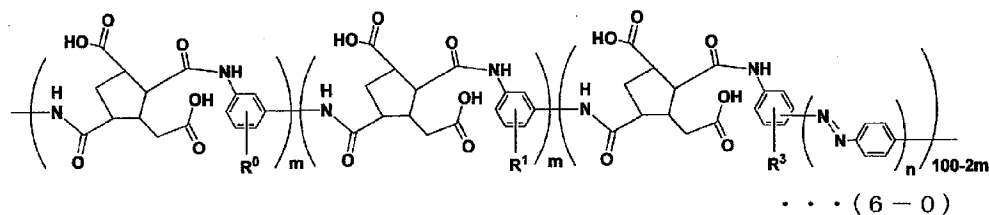


(x は1～4の整数を示す。 y は1～4の整数を示す。)

[0145] 式(6)に示す構成単位を有するポリアミック酸としては、下記式(6-0)に示す構成単位を有するポリアミック酸であってもよく、下記式(6-1)に示す構成単位を有するポリアミック酸であってもよく、下記式(6-2)に示す構成単位を有するポリアミック酸であってもよく、下記式(6-3)に示す構成単位を有するポリアミック酸であってもよい。

[0146]

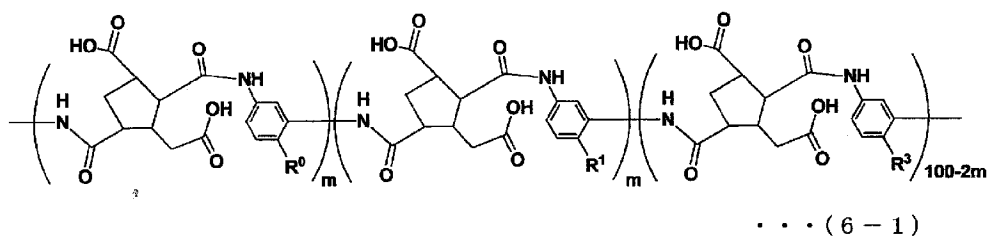
[化71]



(m 及び $(100-2m)$ はそれぞれの構成単位の共重合比(モル%)を示し、 m は0より大きく50以下である。 R^0 は下記式(8)に示す官能基を示し、 R^1 は下記式(9)に示す官能基を示す。 R^3 は光反応性官能基、垂直配向性基、又は、水平配向性基を示す。)

[0147] R^3 の、光反応性官能基、垂直配向性基、及び、水平配向性基としては、前記の一価の光反応性官能基、垂直配向性基、及び、水平配向性基を例示することができる。ただし、 R^0 、 R^1 であるものは除かれる。

[0148] [化72]

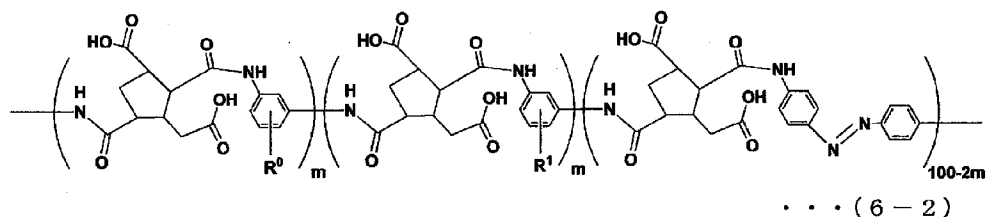


(m 及び $(100-2m)$ はそれぞれの構成単位の共重合比(モル%)を示し、 m は0より大きく50以下である。 R^0 は前記式(8)に示す官能基を示し、 R^1 は前記式(9)に示す官能基を示す。 R^3 は光反応性官能基、又は、垂直配向性基を示す。)

[0149] R^3 の、光反応性官能基及び、垂直配向性基としては、前記の一価の光反応性官能基及び、垂直配向性基を例示することができる。ただし、 R^0 、 R^1 であるものは除かれる。

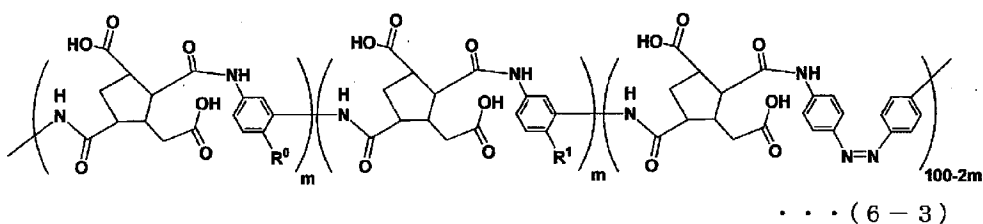
[0150]

[化73]



(m 及び $(100-2m)$ はそれぞれの構成単位の共重合比(モル%)を示し、 m は0より大きく50以下である。 R^0 は前記式(8)に示す官能基を示し、 R^1 は前記式(9)に示す官能基を示す。)

[0151] [化74]



(m 及び $(100-2m)$ はそれぞれの構成単位の共重合比(モル%)を示し、 m は0より大きく50以下である。 R^0 は前記式(8)に示す官能基を示し、 R^1 は前記式(9)に示す官能基を示す。)

[0152] 前記配向膜に用いられるポリアミック酸、及び前記配向膜に用いられるポリイミドの前駆体としてのポリアミック酸として、式(6-0)に示す構成単位を有するポリアミック酸、式(6-1)に示す構成単位を有するポリアミック酸、式(6-2)に示す構成単位を有するポリアミック酸、式(6-3)に示す構成単位を有するポリアミック酸は、いずれも、ランダム共重合体であってもよく、ブロック共重合体であっても良い。配向膜12の表面でラジカル重合開始点を均一に分布させることから、これらのポリアミック酸は、いずれも、ランダム共重合体であることが好ましい。

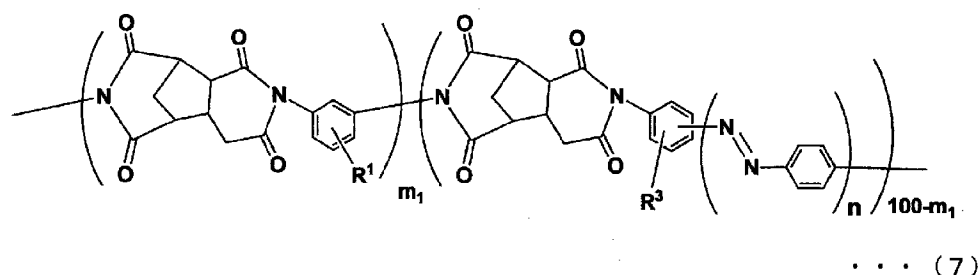
[0153] 前記配向膜に用いられるポリアミック酸、及び前記配向膜に用いられるポリイミドの前駆体としてのポリアミック酸として、式(6-0)に示す構成単位を有するポリアミック酸、式(6-1)に示す構成単位を有するポリアミック酸、式(6-2)に示す構成単位を有するポリアミック酸、式(6-

3) に示す構成単位を有するポリアミック酸の重量平均分子量 (M_w) は、いずれも、3000～1000000の範囲内であってもよく、10000～100000の範囲内であってもよい。分子量分布 (M_w/M_n) は、1～4の範囲内であってもよく、2～3の範囲内であってもよい。

[0154] 前記配向膜としてのポリイミドは、前記ポリアミック酸を前駆体とし、ポリアミック酸の一部又は全部を分子内環化 (イミド化) することで得られる。

[0155] 前記配向膜は、下記式 (7) に示す構成単位を有するポリイミドであってもよい。

[0156] [化75]

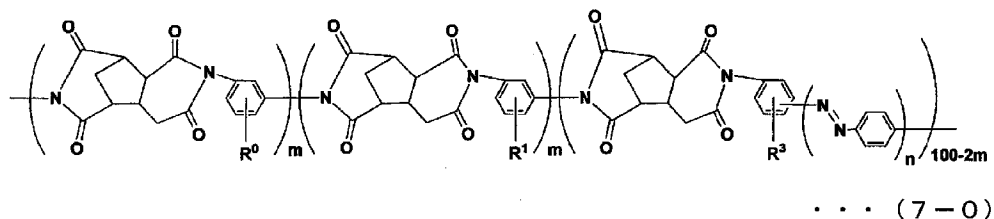


(m_1 及び $(100 - m_1)$) はそれぞれの構成単位の共重合比 (モル%) を示し、 m_1 は0より大きく100以下である。 n は0又は1を示す。 R^1 は下記式 (8) に示す官能基を示し、下記式 (8) に示す官能基の一部は、下記式 (9) に示す官能基に置換されていてもよい。 R^3 は光反応性官能基、垂直配向性基、又は、水平配向性基を示す。)

[0157] 式 (7) に示す構成単位を有するポリイミドは、式 (6) に示す、ポリイミドの前駆体としてのポリアミック酸の少なくとも一部が分子内環化 (イミド化) することで得られる。

[0158] 式 (7) に示す構成単位を有するポリイミドとしては、下記式 (7-0) に示す構成単位を有するポリイミドであってもよく、下記式 (7-1) に示す構成単位を有するポリイミドであってもよく、下記式 (7-2) に示す構成単位を有するポリイミドであってもよく、下記式 (7-3) に示す構成単位を有するポリイミドであってもよい。

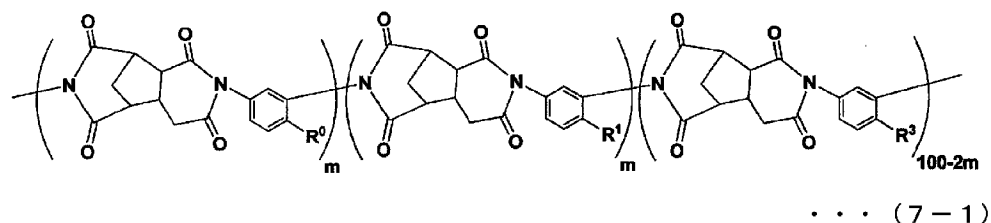
[0159] [化76]



(m 及び $(100-2m)$ はそれぞれの構成単位の共重合比(モル%)を示し、 m は0より大きく50以下である。 R^0 は前記式(8)に示す官能基を示し、 R^1 は前記式(9)に示す官能基を示す。 R^3 は光反応性官能基、垂直配向性基、又は、水平配向性基を示す。)

[0160] R^3 の、光反応性官能基、垂直配向性基、及び、水平配向性基としては、前記の一価の光反応性官能基、垂直配向性基、及び、水平配向性基を例示することができる。ただし、 R^0 、 R^1 であるものは除かれる。

[0161] [化77]

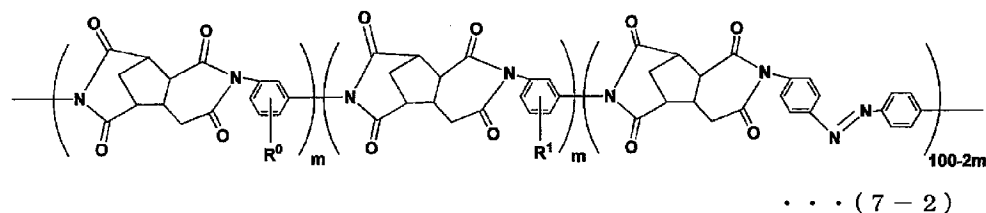


(m 及び $(100-2m)$ はそれぞれの構成単位の共重合比(モル%)を示し、 m は0より大きく50以下である。 R^0 は前記式(8)に示す官能基を示し、 R^1 は前記式(9)に示す官能基を示す。 R^3 は光反応性官能基、又は、垂直配向性基を示す。)

[0162] R^3 の、光反応性官能基及び、垂直配向性基としては、前記の一価の光反応性官能基及び、垂直配向性基を例示することができる。ただし、 R^0 、 R^1 であるものは除かれる。

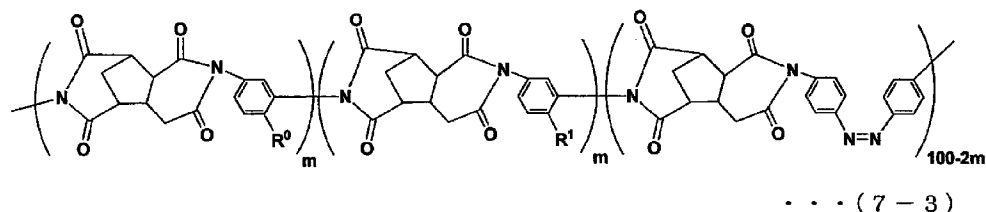
[0163]

[化78]



(m 及び $(100-2m)$ はそれぞれの構成単位の共重合比(モル%)を示し、 m は0より大きく50以下である。 R^0 は前記式(8)に示す官能基を示し、 R^1 は前記式(9)に示す官能基を示す。)

[0164] [化79]



(m 及び $(100-2m)$ はそれぞれの構成単位の共重合比(モル%)を示し、 m は0より大きく50以下である。 R^0 は前記式(8)に示す官能基を示し、 R^1 は前記式(9)に示す官能基を示す。)

[0165] 前記配向膜の形成材料のポリイミドのイミド化率は、10%以上であってもよく、30%以上であってもよく、40%以上であってもよく、50%以上であってもよく、60%以上であってもよい。

[0166] 前記ポリイミドのイミド化率は、配向膜のFT-IR測定によって求めることができる。配向膜を350℃で十分に加熱し、完全にイミド化反応させたもの(イミド化率100%)とし、FT-IRによるアミド基由来のピーク強度から求めることができる。

[0167] 製造時においては、配向膜のFT-IRスペクトルにおいて、1510 cm^{-1} 付近に現れ、芳香環のC-C結合に由来すると同定できるピークを規格化の基準として用いる。

当該C-C結合に由来するピークは、熱処理によってもピーク強度・面積が

変化しないと考えられる。一方、イミド基のC—N伸縮振動に対応しイミド環に由来すると同定できるピークは、 1370 cm^{-1} 付近に現れ、熱処理の進行に伴って増加する。そのため、 1370 cm^{-1} 付近のピークを 1510 cm^{-1} 付近のピークで規格化して各計算を行う。

[0168] 配向膜を 350°C で十分に加熱した時のイミド化率を 100% とし、イミド化率 100% の配向膜のFT-IR測定を行う。得られるFT-IRスペクトルの 1370 cm^{-1} 付近のピークを 1510 cm^{-1} 付近のピークで規格化する。得られた値を「A」とする。

測定対象物である配向膜のFT-IRスペクトルにおいても、同様に 1370 cm^{-1} 付近のピークを 1510 cm^{-1} 付近のピークで規格化する。得られた値を「B」とする。

それぞれ得られた値を用い、下記式からイミド化率を求める。

$$(\text{イミド化率}) (\%) = B / A \times 100$$

[0169] 前記配向膜に用いられるポリイミドとして、式(7)に示す構成単位を有するポリイミド、式(7-0)に示す構成単位を有するポリイミド、式(7-1)に示す構成単位を有するポリイミド、式(7-2)に示す構成単位を有するポリイミドは、いずれも、ランダム共重合体であってもよく、ブロック共重合体であっても良い。配向膜12の表面でラジカル重合開始点を均一に分布させることから、これらのポリイミドは、いずれも、ランダム共重合体であることが好ましい。

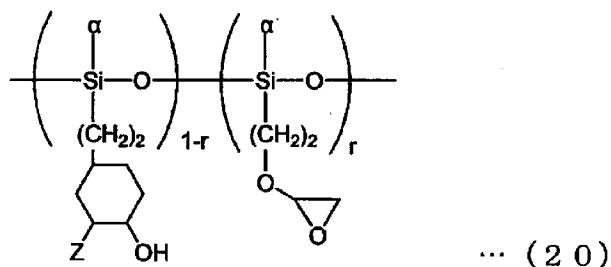
[0170] 前記配向膜に用いられるポリイミドとして、これらのポリイミドの重量平均分子量(Mw)は、いずれも、 $3000 \sim 1000000$ の範囲内であってもよく、 $10000 \sim 100000$ の範囲内であってもよい。分子量分布(Mw/Mn)は、 $1 \sim 4$ の範囲内であってもよく、 $2 \sim 3$ の範囲内であってもよい。

[0171] (ポリシロキサン)

前記配向膜としては、下記式(20)に示すシロキサン骨格、または下記式(21)に示すシロキサン骨格を有し、側鎖として備えるZユニットに、

前記式（１）に示す官能基が共有結合されているポリシロキサンを例示することができる。

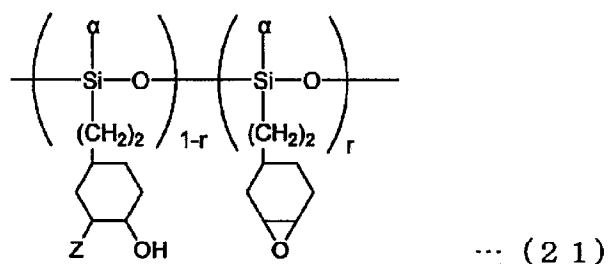
[0172] [化80]



（式中、 α は水素原子、水酸基、アルコキシ基のいずれかである。複数の α は同一でもよく、互いに異なってもよい。

r は $0 < r \leq 0.5$ である。（ $1-r$ ）及び r は、それぞれの構成単位の共重合比を示す。）

[0173] [化81]

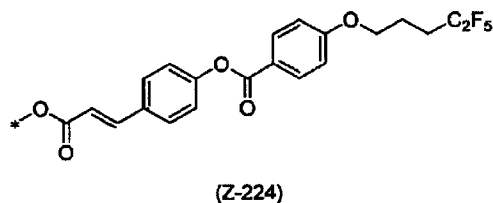


（式中、 α は水素原子、水酸基、アルコキシ基のいずれかである。複数の α は同一でもよく、互いに異なってもよい。

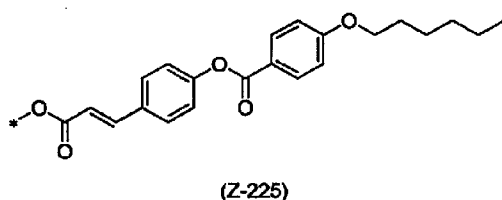
r は $0 < r \leq 0.5$ である。（ $1-r$ ）及び r は、それぞれの構成単位の共重合比を示す。）

[0174] シロキサン酸骨格を有する前記配向膜としては、上記式（２０）に示すシロキサン骨格、または上記式（２１）に示すシロキサン骨格を有し、側鎖として備えるＺユニットに光反応性官能基を有するものを例示することができる。光反応性官能基としては、下記式（Ｚ－２２４）～（Ｚ－２２５）を例示することができる。

[0175] [化82]



[0176] [化83]



[0177] 複数のZユニットのうち、少なくとも一が、光反応性官能基を有していても良い。光反応性官能基としては、前記式（Z-101）～（Z-103）のいずれかであってもよい。

複数のZユニットのうち、少なくとも一が、前記式（Z-301）～（Z-307）のいずれかであってもよい。

[0178] 光反応性官能基は、上述したシロキサン骨格に含まれるケイ素原子に直接結合していてもよく、ケイ素原子に結合する側鎖中に含まれていてもよい。光反応が容易であり光反応を生じさせるための光照射量を抑制可能であることから、光反応性官能基は、側鎖に含まれるほうが好ましい。また、すべての側鎖が光反応性官能基を含んでいる必要はなく、熱・化学安定性を向上させることを目的として、熱的に架橋する重合性官能基など非光反応性の側鎖を含んでいてもよい。

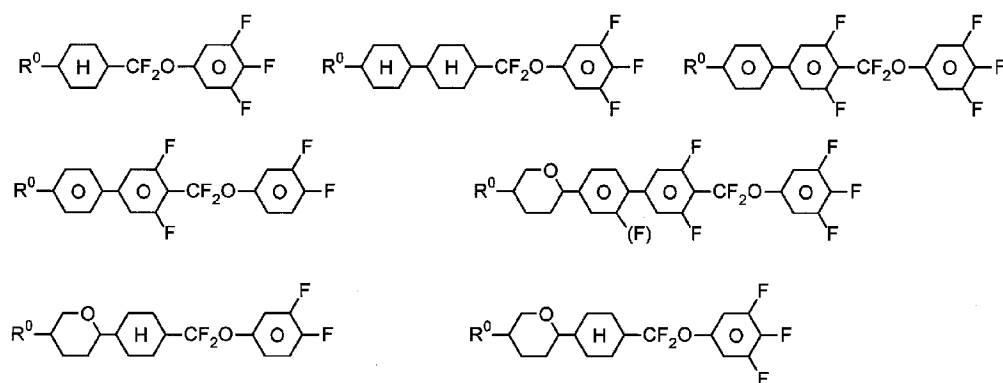
[0179] これらの光反応性官能基は、各光反応性官能基の吸収帯域の偏光を吸収することで、光異性化や二量化反応を生じる。その結果、光反応性官能基は構造が変化し、配向膜12は、表面に近接する液晶材料の配向方向を任意の方向に規定する。すなわち、配向膜12は、形成時の照射する偏光の照射方向に応じて、液晶材料の配向方向を任意の方向に規定することができる。

[0180] [液晶層]

液晶層 30 は、液晶材料を含んでいる。液晶材料は、液晶性を有する液晶分子を含む組成物である。液晶材料は、単独で液晶性を発現する液晶分子のみで構成されていてもよく、単独で液晶性を発現する液晶分子と、単独では液晶性を発現しない有機化合物とが混合した組成物であって、組成物全体として液晶性を発現するものであってもよい。液晶材料は、誘電異方性が負のネガ型液晶材料を用いてもよく、誘電異方性が正のポジ型液晶材料を用いてもよい。液晶分子には、電圧無印加状態において、配向膜 12、第 2 配向膜 22 の配向規制力に応じた配向性が付与されている。

[0181] 誘電異方性が正のポジ型液晶材料としては、誘電異方性が正の極性液晶化合物と、非極性液晶化合物との混合物が挙げられる。誘電異方性が正の極性液晶化合物としては、例えば、以下の化合物などが挙げられる。

[0182] [化84]

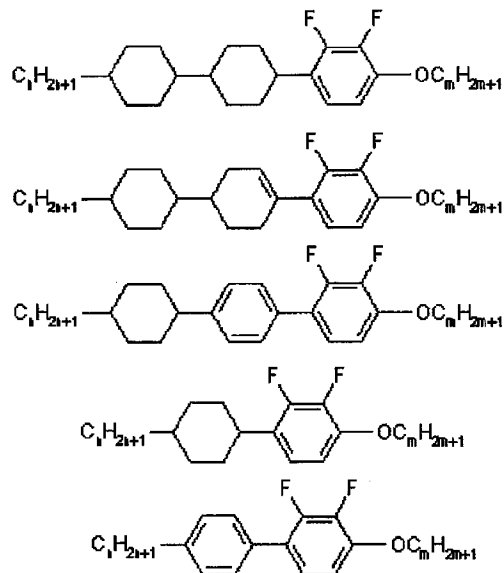


(式中、 R^0 は、炭素数が 1 ～ 12 の飽和アルキル基を示す。)

[0183] 誘電異方性が負のネガ型液晶材料としては、誘電異方性が負の極性液晶化合物と、非極性液晶化合物との混合物が挙げられる。誘電異方性が負の極性液晶化合物としては、例えば、以下の化合物などが挙げられる。

[0184]

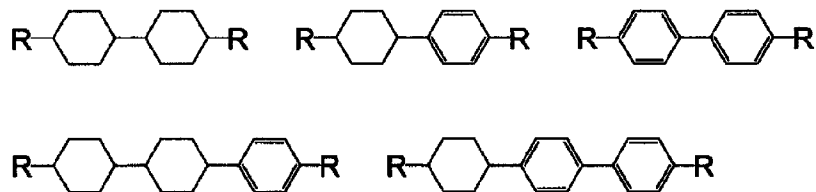
[化85]



(式中、 n 及び m は、1 ～ 18 のいずれかの整数である。)

[0185] 非極性液晶化合物は、ポジ型液晶材料及びネガ型液晶材料で共通であり、例えば、以下の化合物などが挙げられる。

[0186] [化86]



(式中、 R は、炭素数が 1 ～ 8 の直鎖アルキル基を示す。)

[0187] その他、液晶表示装置 100 は、素子基板 10 と対向基板 20 とに挟持され、液晶層 30 の周囲を囲むシール部や、液晶層 30 の厚さを規定するための柱状構造物であるスペーサを有していてもよい。

[0188] このような構成の液晶表示装置は、コントラストの低下を抑制しながらプレチルト角を変更することが容易となる。

[0189] [配向維持層]

配向膜 12 と液晶層 30 との間には、液晶層 30 を構成する液晶分子のうち少なくとも配向膜 12 に近接する液晶分子の傾斜方向を規定する配向維持

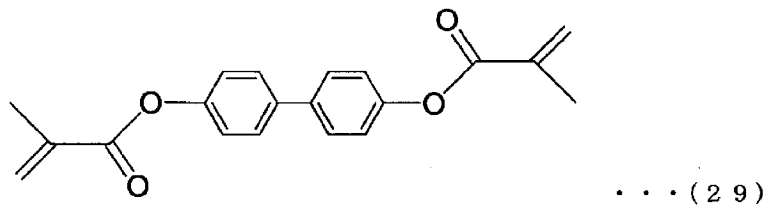
層 4 0 が設けられている。

対向基板 2 0 側にも、第 2 配向膜 2 2 と液晶層 3 0 との間に、液晶層 3 0 を構成する液晶分子のうち少なくとも第 2 配向膜 2 2 に近接する液晶分子の傾斜方向を規定する第 2 配向維持層 5 0 が設けられていてもよい。

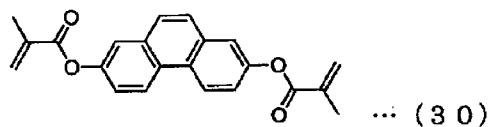
[0190] 配向維持層 4 0 及び第 2 配向維持層 5 0 は、ラジカル重合性モノマーのラジカル重合によって形成されていてもよい。

[0191] 配向維持層 4 0 及び第 2 配向維持層 5 0 は、光重合物を形成材料とし、液晶層 3 0 に電圧を印加していない時に、液晶層 3 0 の液晶分子の配向方向を規定し、配向規制力を向上させる機能を規定する機能を有する。配向維持層 4 0 及び第 2 配向維持層 5 0 は、例えば、光重合性モノマーとして、下記式 (29) で表されるジメタクリレート、下記式 (30) で表されるジメタクリレートや下記式 (31) で表されるジメタクリレートを形成材料とすることができる。

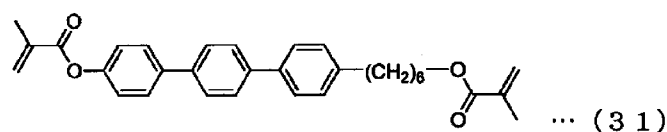
[0192] [化87]



[0193] [化88]



[0194] [化89]



[0195] 配向維持層を形成する際には、たとえば、液晶層 3 0 で用いられる液晶材料 1 0 0 質量% に対し、上述したようなジメタクリレートを 0.5 質量% 以

下添加したものをを用いる。

このような液晶材料を用い、一对の基板を貼り合わせた後に、電圧印加又は電圧無印加の状態で400nm以下をカットするフィルターを介して400nm以上の光（蛍光灯使用）を15分間照射する。これにより、上述したようなジメタクリレートは、配向膜の表面に降り積もったような配向維持層を形成する。

[0196] このような配向維持層40, 50を有する液晶表示装置100は、VHR（Voltage Holding Ratio、電圧保持率）、残留DC、プレチルト角の変化が抑制された高品質なものとなる。

[0197] [対向基板]

対向基板20は、例えばカラーフィルタ基板21と、カラーフィルタ基板21の液晶層30側の面に設けられた第2配向膜22と、カラーフィルタ基板21の液晶層30とは反対側に設けられた第2偏光板29（不図示）と、を有している。偏光板29は、通常知られた構成のものをを用いることができる。

[0198] カラーフィルタ基板21は、例えば、入射する光の一部を吸収し赤色光を透過させる赤色カラーフィルタ層、入射する光の一部を吸収し緑色光を透過させる緑色カラーフィルタ層、入射する光の一部を吸収し青色光を透過させる青色カラーフィルタ層を有している。

さらに、カラーフィルタ基板21は、基板表面の平坦化とカラーフィルタ層からの色材成分の溶出を防ぐことを目的として、表面を覆うオーバーコート層を有していてもよい。

[0199] [第2配向膜]

第2配向膜22は、表面に接する液晶材料に配向規制力を与える機能を有する。第2配向膜22は、垂直配向膜であってもよく、平行配向膜であってもよく、液晶材料に対してプレチルト角を与える光配向膜であってもよい。

[0200] 配向膜12と第2配向膜22とがいずれも光配向膜である場合、配向膜12が液晶材料に与えるプレチルト角と、第2配向膜22が液晶材料に与える

プレチルト角は、同じであってもよく、異なってもよい。

[0201] 配向膜 1 2 と第 2 配向膜 2 2 とがいずれも光配向膜である場合、配向膜 1 2 による液晶材料の配向方向と、第 2 配向膜 2 2 による液晶材料の配向方向とは、T F T 基板 1 1 の法線方向からの視野（T F T 基板を平面視したときの視野）において反平行配向に設定されているとよい。「反平行配向」とは、T F T 基板を平面視したときの視野において、液晶材料の方位角が同じであることをいう。

[0202] [液晶表示装置の製造方法]

本実施形態の液晶表示装置 1 0 0 の製造方法は、基板 1 1 上に、前記式（1）に示す官能基が共有結合されている高分子化合物を含有する配向膜の形成材料を製膜し、製膜された該形成材料を配向処理して、基板 1 1 上に配向膜 1 2 を形成し、配向膜 1 2 と、対向基板 2 0 との間に、モノマーを含む液晶材料を注入して液晶層 3 0 を形成した後、該モノマーを重合することによって、配向膜 1 2 と液晶層 3 0 との間に、液晶層 3 0 を構成する液晶分子のうち少なくとも配向膜 1 2 に近接する液晶分子の傾斜方向を規定する配向維持層 4 0 を形成する。

[0203] 以上、添付図面を参照しながら本発明に係る好適な実施の形態例について説明したが、本発明は係る例に限定されないことは言うまでもない。上述した例において示した各構成部材の諸形状や組み合わせ等は一例であって、本発明の主旨から逸脱しない範囲において設計要求等に基づき種々変更可能である。

実施例

[0204] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

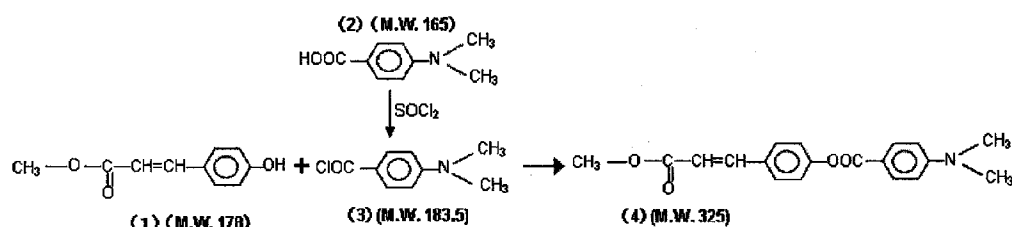
[0205] [ジアミンモノマーの合成（三級アミン側）]

重合開始官能基を有するジアミンモノマー（原料モノマー（A））の合成の一例を以下に示す。なお、反応式中でM.W.として示す数値は各化合物の分子量である。

[0206] (工程A)

まず、下記式(2)に示す4-(ジメチルアミノ)安息香酸が0.83 g (5 mmol)の含まれるベンゼン溶液(20 mL)中に塩化チオニルを滴下し、(3)に示す4-(ジメチルアミノ)安息香酸クロリド(4.65 mmol, yield 93%)を合成した。引き続き、(1)に示すtrans-4-ヒドロキシけい皮酸メチルが0.45 g (2.5 mmol)含まれるとともに、トリエチルアミンが0.5 g (5 mmol)が含まれるベンゼン(20 mL)溶液中に、下記式(3)に示す4-(ジエチルアミノ)安息香酸クロリド0.46 g (2.5 mmol)を含むベンゼン溶液(5 mL)を室温、窒素雰囲気下で滴下した。その後、2時間、室温で反応させた。反応終了後、不純物を水で抽出させた後、カラムクロマトグラフィー(トルエン/酢酸エチル(4/1))にて精製し、下記式(4)で示される目的の化合物を得た(0.692 g、収率86%)。

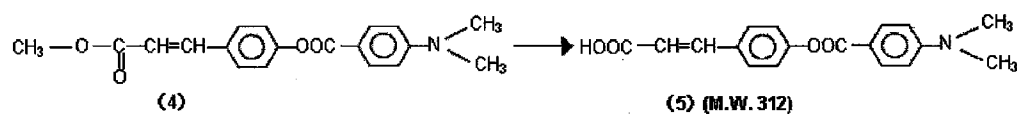
[0207] [化90]



[0208] (工程B)

上記式(4)に示す化合物が0.65 g (2 mmol)を含むTHF/メタノール混合溶液(20 mL)中に水酸化ナトリウム水溶液、引き続き塩酸を滴下し、1時間攪拌することにより、下記式(5)に示すカルボン酸化合物を合成した(0.59 g, 1.9 mmol)。

[0209] [化91]



[0210] (工程C)

下記式(6)に示すジニトロフェニル酢酸3 gをTHF 20 mLに溶解させ、硫化

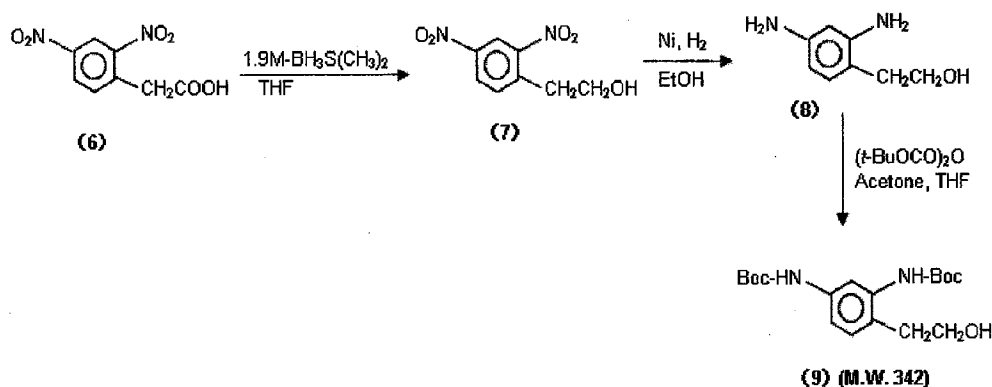
ジメチルボラントルエン溶液 (7 mL) を滴下した。室温で一晩放置し、50 % メタノール水溶液 10 mL を滴下して反応を停止させた。その後クロロホルム 10 mL で抽出し、5 % 重曹水、水で洗浄し、有機層への抽出が無くなるまで濃縮した。得られた液体をクロロホルム 20 mL に溶解させアルミナカラムクロマトグラフィーで精製した。留出液を濃縮し、濃縮物にトルエン／*n*-ヘプタン溶液 (6 / 4) を加え、70 °C で熱抽出した成分を分離させた。上層成分をデカンテーションし、冷却することにより、下記式 (7) に示す 2, 4-ジニトロフェニルエタノールを得た (1.2 g、収率 42.7 %)。

[0211] 下記式 (7) に示す 2, 4-ジニトロフェニルエタノール 0.4 g をソルミックス (登録商標) A P - I (日本エタノール販売 (株)) 8 mL に溶解させ、ラネー N i 0.06 g を加え、オートクレーブ中に仕込んだ。系内を水素置換し、室温で一晩 0.4 MPa の圧力下で放置した。H P L C で反応停止を確認し、セライト (登録商標) を通して反応液をろ過した。

ろ液を留出が無くなるまで濃縮した。得られた粗液体を減圧蒸留し、下記式 (8) に示す 2, 4-ジアミノフェニルエタノール (0.69 g、収率 80 %) を得た。

[0212] 下記式 (8) に示す 2, 4-ジアミノフェニルエタノール 0.6 g をアセトン 5 mL に溶解させ、*t*-ブトキシカルボニル無水物 (1.8 g / T H F 5 mL) を滴下した。滴下後、加熱還流温度まで昇温させ一晩放置した。反応終了後反応液を濃縮、乾燥させ、下記式 (9) に示す *t*-B o c 体を得た (0.13 g、収率 94 %)。

[0213] [化 92]



[0214] (工程D)

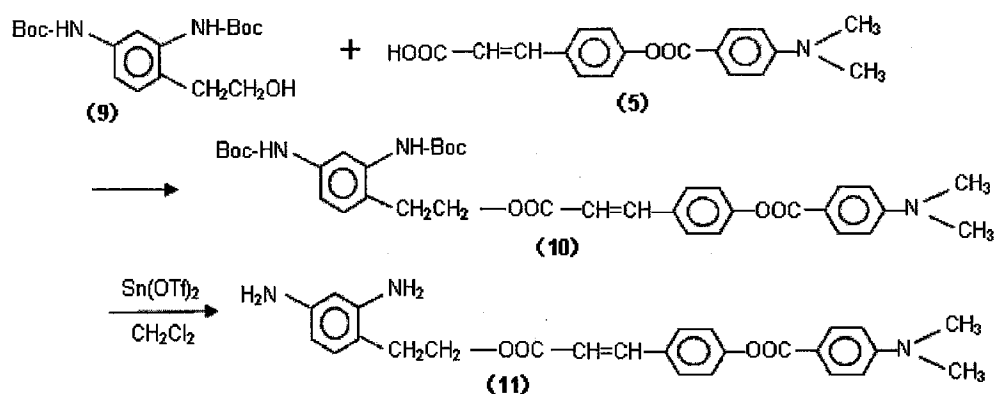
下記式(9)に示す t -Boc 体と下記式(5)に示すカルボン酸化合物を、前記(工程A)に示した方法と同等の方法で反応させることにより、下記式(10)に示す t -Boc 体を合成した。

更に下記式(10)に示す t -Boc 体をジアミンに戻すことにより、目的の下記式(11)に示すジアミンモノマーを合成した。

[0215] 式(10)から式(11)の合成方法を以下に示す。

式(10)に示す t -Boc 体を塩化メチレンに溶解させ、 0°C にてトリフルオロメタンスルホン酸スズ(II) ($\text{Sn}(\text{OTf})_2$)を分割投入した。室温で反応させた後、5% NaHCO_3 aqを加えて中和した。その後水で中性になるまで洗浄し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させセライトを通してろ別した。ろ液を濃縮することにより下記式(11)に示すジアミンモノマーを得た。

[0216] [化93]



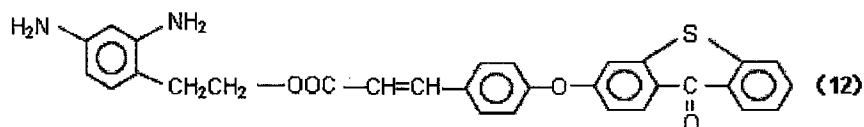
[0217] 式(11)に示すジアミンモノマーは、前述の、 $j = 1$ 、 $x = 1$ 、 $y = 1$ のときのモノマーに該当する。 $j = 2$ 、 $x = 1$ 、 $y = 1$ のときのモノマーは、前記式(2)の化合物を前記式(5)の化合物に代えて、前記(工程A)～前記(工程B)を繰り返して、(工程A)→(工程B)→(工程A)→(工程B)→(工程C)→(工程D)の合成ルートを経ることにより合成することができる。 $j = 3$ 、 $x = 1$ 、 $y = 1$ のときのモノマーは、同様に、前記(工程A)～前記(工程B)を繰り返して、(工程A)→(工程B)→(工程A)→(

工程 B) → (工程 A) → (工程 B) → (工程 C) → (工程 D) の合成ルートを経ることにより合成することができる。

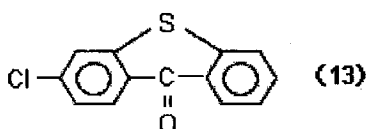
[0218] [チオキサントン基を有するジアミンモノマーの合成 (チオキサントン側)]

下記式(12)に示すチオキサントン基を有するジアミンモノマーは、前記 (工程 A) における合成スタート化合物(3)を、下記式(13)に示す 2-クロロチオキサントンに変更して用いることにより、前記 (工程 A) ~ 前記 (工程 D) と全く同じ合成ルートで合成することができる。

[0219] [化94]



[0220] [化95]



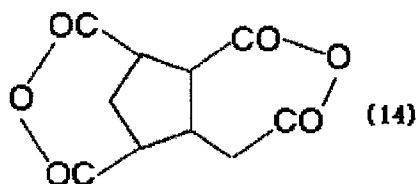
[0221] 式(12)に示すジアミンモノマーは、前述の、 $k = 1$ のときのモノマーに該当する。 $k = 2$ のときのモノマーは、同様に、前記 (工程 A) ~ 前記 (工程 B) を繰り返して、(工程 A) → (工程 B) → (工程 A) → (工程 B) → (工程 C) → (工程 D) の合成ルートを経ることにより合成することができる。 $k = 3$ のときのモノマーは、同様に、前記 (工程 A) ~ 前記 (工程 B) を繰り返して、(工程 A) → (工程 B) → (工程 A) → (工程 B) → (工程 A) → (工程 B) → (工程 C) → (工程 D) の合成ルートを経ることにより合成することができる。

[0222] [実施例 1 ~ 5、比較例 1]

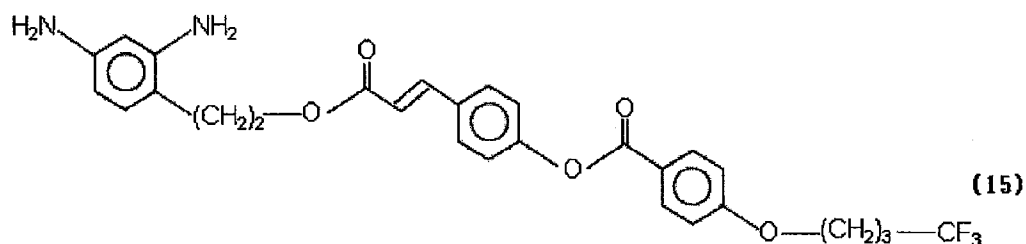
以下に、ラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が 40 モル% (実施例 2 : $m = 20$ 、 $m_1 = 2m = 40$) のポリアミック酸の合成を例にして、実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 のポリアミック酸の合成方法を示す。

下記式(15)に示す光反応性官能基を有するジアミンモノマー（0.06モル）と、下記式(11)に示すラジカル重合開始機能を有するジアミンモノマー（0.02モル）と、下記式(12)に示すラジカル重合開始機能を有するジアミンモノマー（0.02モル）とを、 γ -ブチロラクトンに溶かし、この溶液に、下記式(14)に示す酸無水物（0.10モル）を加え、60℃で12時間反応させることにより、前記式（6-1）に示すうち、 R^0 が下記式(8-2)に示すラジカル重合開始機能を有する官能基であり、 R^1 が下記式(9-2-1)に示すラジカル重合開始機能を有する官能基であり、 R^3 が下記式(Z-219)に示す光反応性官能基でもある垂直配向性基である、ポリアミック酸が得られた。得られたポリアミック酸（実施例2）の重量平均分子量（ M_w ）は30,000、分子量分布（ M_w/M_n ）は2.5であった。

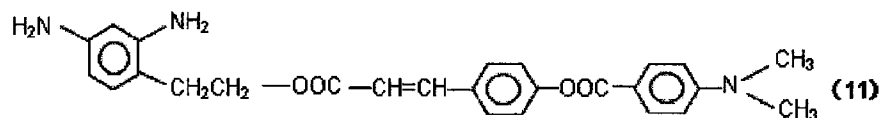
[0223] [化96]



[0224] [化97]

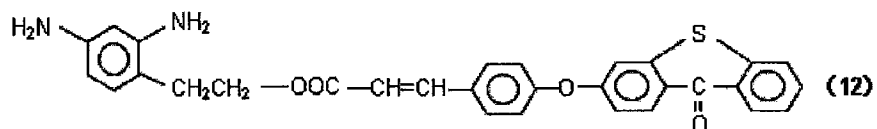


[0225] [化98]

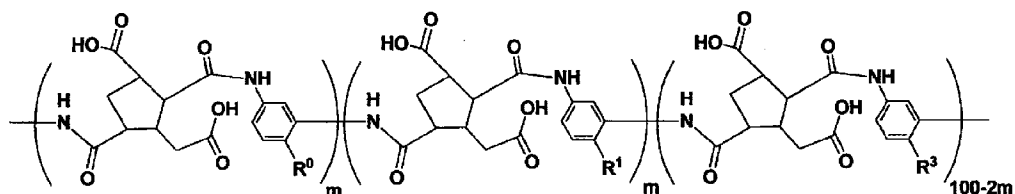


[0226]

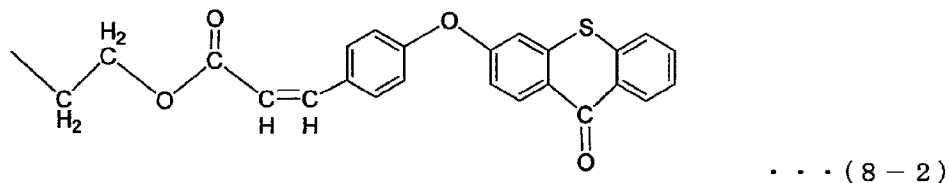
[化99]



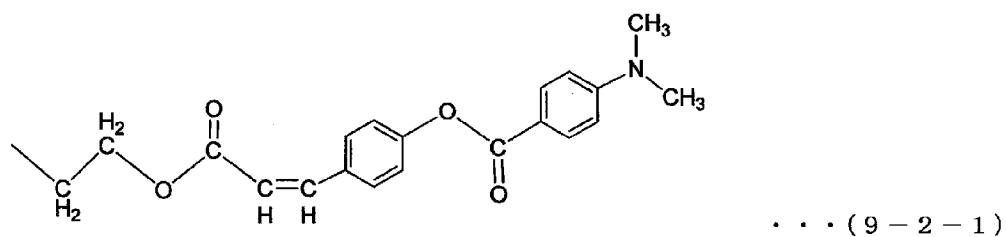
[0227] [化100]



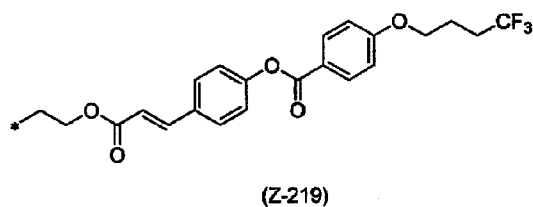
[0228] [化101]



[0229] [化102]



[0230] [化103]



[0231] 同様に、ラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が0モル% ($m=0$, $m=2$ $m=0$) の重合体構造のポリアミック酸を合成した。得られたポリアミック酸(比較例1)の重量平均分子量(M_w)は30,000、

分子量分布 (M_w/M_n) は 2.5 であった。

[0232] 同様にして、ラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が 20 モル% ($m=10$ 、 $m_1=2m=20$) のランダム共重合体構造のポリアミック酸を合成した。得られたポリアミック酸 (実施例 1) の重量平均分子量 (M_w) は 30,000、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.5 であった。

[0233] 同様にして、ラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が 60 モル% ($m=30$ 、 $m_1=2m=60$) のランダム共重合体構造のポリアミック酸を合成した。得られたポリアミック酸 (実施例 3) の重量平均分子量 (M_w) は 30,000、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.5 であった。

[0234] 同様にして、ラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が 80 モル% ($m=40$ 、 $m_1=2m=80$) のランダム共重合体構造のポリアミック酸を合成した。得られたポリアミック酸 (実施例 4) の重量平均分子量 (M_w) は 30,000、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.5 であった。

[0235] 同様にして、ラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が 100 モル% ($m=50$ 、 $m_1=2m=100$) の重合体構造のポリアミック酸を合成した。得られたポリアミック酸 (実施例 5) の重量平均分子量 (M_w) は 30,000、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.5 であった。

[0236] [実施例 6～10、比較例 2]

実施例 2 で得られたポリアミック酸をイミド化するために以下の処理を行った。

得られた実施例 2 ポリアミック酸の γ -ブチロラクトン溶液に過剰のピリジン (0.5 モル) と無水酢酸 (0.3 モル) を添加した状態で、150℃ で 3 時間反応させた。

このようにして得られた実施例 7 のポリイミドの重量平均分子量 (M_w) は 30,000、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.5 であった。また、イミド化率は 20% 以上であった。

[0237] 同様にして、比較例 1 で得られたポリアミック酸をイミド化したところ、重量平均分子量 (M_w) は 30,000、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.

5の、比較例2のポリイミドが得られた。イミド化率は20%以上であった。

[0238] 同様に、実施例1で得られたポリアミック酸をイミド化したところ、重量平均分子量(M_w)は30,000、分子量分布(M_w/M_n)は2.5の、実施例6のポリイミドが得られた。イミド化率は20%以上であった。

[0239] 同様に、実施例3で得られたポリアミック酸をイミド化したところ、重量平均分子量(M_w)は30,000、分子量分布(M_w/M_n)は2.5の、実施例8のポリイミドが得られた。イミド化率は20%以上であった。

[0240] 同様に、実施例4で得られたポリアミック酸をイミド化したところ、重量平均分子量(M_w)は30,000、分子量分布(M_w/M_n)は2.5の、実施例9のポリイミドが得られた。イミド化率は20%以上であった。

[0241] 同様に、実施例5で得られたポリアミック酸をイミド化したところ、重量平均分子量(M_w)は30,000、分子量分布(M_w/M_n)は2.5の、実施例10のポリイミドが得られた。イミド化率は20%以上であった。

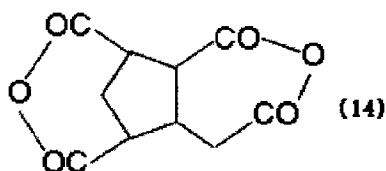
[0242] [実施例11～15、比較例3]

以下に、ラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が30モル%（実施例13：m=15、m₁=2m=30）のポリアミック酸の合成を例にして、実施例11～15及び比較例3のポリアミック酸の合成方法を示す。

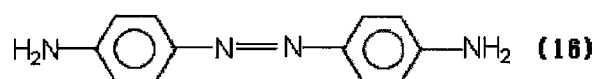
下記式(16)に示す光反応性官能基を有するジアミンモノマー（0.070モル）と、下記式(17)に示すラジカル重合開始機能を有するジアミンモノマー（0.015モル）と、下記式(18)に示すラジカル重合開始機能を有するジアミンモノマー（0.015モル）とを、γ-ブチロラクトンに溶かし、この溶液に、下記式(14)に示す酸無水物（0.10モル）を加え、60℃で12時間反応させることにより、下記式(6-3)に示すうち、R⁰が下記式(8-1)

に示すラジカル重合開始機能を有する官能基であり、 R^1 が下記式(9-1-1)に示すラジカル重合開始機能を有する官能基である、ランダム共重合体構造のポリアミック酸が得られた。

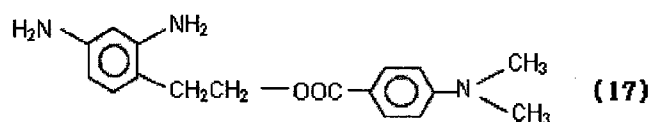
[0243] [化104]



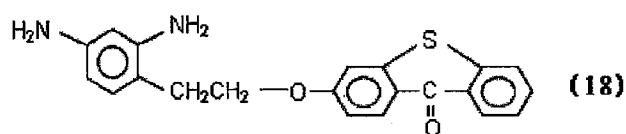
[0244] [化105]



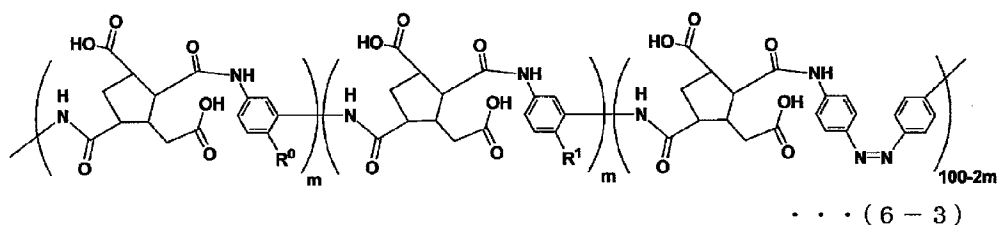
[0245] [化106]



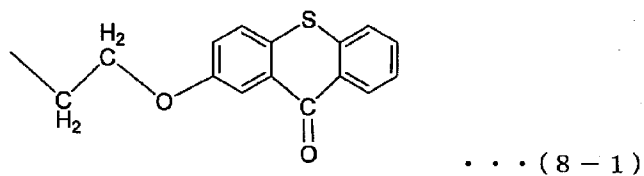
[0246] [化107]



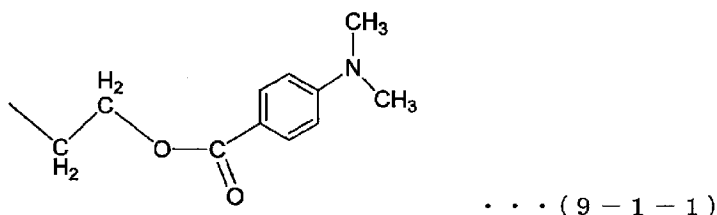
[0247] [化108]



[0248] [化109]



[0249] [化110]



[0250] 同様にして、ラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が0モル% ($m=0$, $m_1=2$ $m=0$) の重合体構造のポリアミック酸を合成した。得られたポリアミック酸 (比較例2) の重量平均分子量 (M_w) は30,000、分子量分布 (M_w/M_n) は2.5であった。

[0251] 同様にして、ラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が10モル% ($m=5$, $m_1=2$ $m=10$) のランダム共重合体構造のポリアミック酸を合成した。得られたポリアミック酸 (実施例11) の重量平均分子量 (M_w) は30,000、分子量分布 (M_w/M_n) は2.5であった。

[0252] 同様にして、ラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が20モル% ($m=10$, $m_1=2$ $m=20$) のランダム共重合体構造のポリアミック酸を合成した。得られたポリアミック酸 (実施例12) の重量平均分子量 (M_w) は30,000、分子量分布 (M_w/M_n) は2.5であった。

[0253] 同様にして、ラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が40モル% ($m=20$, $m_1=2$ $m=40$) のランダム共重合体構造のポリアミック酸を合成した。得られたポリアミック酸 (実施例14) の重量平均分子量 (M_w) は30,000、分子量分布 (M_w/M_n) は2.5であった。

[0254] 同様にして、ラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が50モル% ($m=25$, $m_1=2$ $m=50$) のランダム共重合体構造のポリアミック酸を合成した。得られたポリアミック酸 (実施例15) の重量平均分子量 (M_w) は30,000、分子量分布 (M_w/M_n) は2.5であった。

[0255] [実施例16～20, 比較例4]

(液晶セル作成工程)

アクティブマトリクス基板として、表示領域のサイズが10インチで厚さ

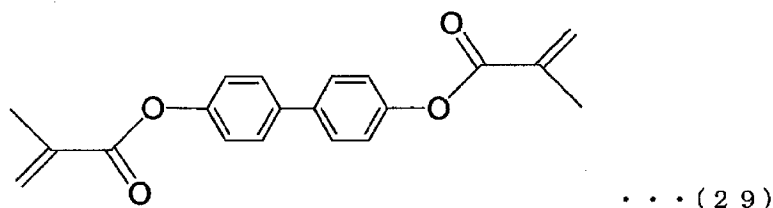
が0.7 mmのTF T基板と、カラーフィルタを有するカラーフィルタ基板を用意し、TF T基板の表面に実施例1で得られたチオキサントンおよびジメチルアミノ系のラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が10モル% ($m=10$ 、 $m_1=2m=20$)であるポリアミック酸の溶液を塗布し、80℃で仮焼成後、200℃で60分加熱し本焼成をして、100 nmの厚さに成膜した。溶媒には、N-メチルピロリドン (NMP) とγ-ブチロラクトンとの1:1混合溶媒 (質量比) を用いた。

[0256] 次に、400 nm以上の波長をカットするカットフィルターを介した上で、斜め方向から直線偏光紫外光照射を行うことによって配向処理を施した。側鎖に光反応性官能基でもある垂直配向性基である式(Z-219)に示す官能基を有するポリアミック酸を用いているので、得られた配向膜は、ポリアミック酸系垂直配向膜として機能する。

[0257] そして、このポリアミック酸系垂直配向膜を備えたTF T基板にシールを塗布し、カラーフィルタ基板にビーズを散布後貼り合せを行い、負の誘電率異方性を示す液晶材料 ($T_{ni}: 75^\circ\text{C}$ 、 $\Delta\epsilon: -3.5$) を注入した。液晶材料中には、下記式(29)に示す二官能モノマーを0.25質量%含有している。

[0258] 液晶材料の注入後、液晶材料のネマティック相転移温度 (T_{ni}) 以上の温度である130℃まで加熱し急冷し、引き続き、配向処理を壊さないように、400 nm以下をカットするフィルターを介して、セルに400 nm以上の光 (蛍光灯使用) を20分間照射することによりモノマーの重合を行い、実施例16のポリアミック酸系垂直配向膜を有するUV2Aモードセルを作製した。

[0259] [化111]



- [0260] 同様に、実施例2で得られたチオキサントンおよびジメチルアミノ系のラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が20モル% ($m = 20$ 、 $m_1 = 2m = 40$)であるポリアミック酸を用いて、実施例17のポリアミック酸系垂直配向膜を有するUV2Aモードセルを作製した。
- [0261] 同様に、実施例3で得られたチオキサントンおよびジメチルアミノ系のラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が30モル% ($m = 30$ 、 $m_1 = 2m = 60$)であるポリアミック酸を用いて、実施例18のポリアミック酸系垂直配向膜を有するUV2Aモードセルを作製した。
- [0262] 同様に、実施例4で得られたチオキサントンおよびジメチルアミノ系のラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が40モル% ($m = 40$ 、 $m_1 = 2m = 80$)であるポリアミック酸を用いて、実施例19のポリアミック酸系垂直配向膜を有するUV2Aモードセルを作製した。
- [0263] 同様に、実施例5で得られたチオキサントンおよびジメチルアミノ系のラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が50モル% ($m = 50$ 、 $m_1 = 2m = 100$)であるポリアミック酸を用いて、実施例20のポリアミック酸系垂直配向膜を有するUV2Aモードセルを作製した。
- [0264] 同様に、比較例1で得られたチオキサントンおよびジメチルアミノ系のラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が0モル% ($m = 0$ 、 $m_1 = 2m = 0$)であるポリアミック酸を用いて、比較例4のポリアミック酸系垂直配向膜を有するUV2Aモードセルを作製した。
- [0265] 実施例16～20、比較例4の、ポリアミック酸系垂直配向膜を有する液晶セル（UV2Aモードセル）について、下記方法により物性評価を行った。
- [0266] 作製したUV2Aモードセルを偏光板で挟み、バックライト上で100時間通電を行った。通電は10V、30Hzの条件で行った。バックライト上での通電後のVHR、残留DC（rDC）、及びチルト角変化量（ Δ チルト）の測定を行った。VHR測定は、東陽テクニカ社製6254型VHR測定システムを用いて、1V（70℃）で行った。rDCの測定は、DCオフセ

ット電圧を2 Vとし、2時間印加後のrDCを、フリッカ消去法により求めた。プレチルト角変化量(Δ チルト)の測定は、通電前のプレチルト角と、7.5 VのAC電圧による通電後のプレチルト角との変化量を求めた。コントラスト(CR)は、TOPCOM社製BM-5ASを用いて、測定温度は25℃、測定波長範囲は380~780 nmにて求めた。残存モノマーは、ガスクロマトグラフィー(GC)を用いて、初期のモノマーピークと蛍光灯照射後モノマーピークの比より決定した。

なお、VHRは電荷が保持される割合を意味する。VHRが大きい液晶表示装置の方が良品であると判断できる。rDCが小さい液晶表示装置の方が良品であると判断できる。

プレチルト角変化量が小さい液晶表示装置の方が良品であると判断できる。

[0267] 評価結果を、表1-1に示す。

表1-1に示すように、比較例4の液晶表示装置では、20分の蛍光灯照射では残存モノマーは26%と多く、VHR、rDC、 Δ チルト、CRとも低い結果となった。

これに対し、ラジカル重合開始機能を有する式(1)に示す官能基が共有結合されている高分子化合物を用いた実施例16~20の液晶表示装置では、VHR、rDC、 Δ チルト、CRとも改善された。

また、実施例16~20のポリアミック酸系垂直配向膜を有する液晶セル(UV2Aモードセル)では、式(1)に示すチオキサントン系ラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が多くなるほど、VHR、rDC、 Δ チルト、CRがともに改善された。また、残存モノマーは $m=30$ 以上、 $m_1=2m=60$ 以上でGCの検出限界以下となったことから、巨大サイズのポリマー形成が無く、均質なポリマーからなる配向維持層40を配向膜12の表面に均一に密着させて形成させることができたと推定される。

[0268]

[表1]

(表1-1)

	比較例4 ($m_1 = 0$)	実施例16 ($m = 10$)	実施例17 ($m = 20$)	実施例18 ($m = 30$)	実施例19 ($m = 40$)	実施例20 ($m = 50$)
重合開始機能を有する官能基の 導入量 (mol%)	$m_1 = 0$	$m_1 = 20$	$m_1 = 40$	$m_1 = 60$	$m_1 = 80$	$m_1 = 100$
VHR (%)	98.1	99.2	99.3	99.3	99.3	99.3
rDC (mV)	90	30	20	0	0	0
Δ チルト($^\circ$)	0.09	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
コントラスト(CR)	1000	4500	4900	5000	5100	5200
残存モノマー率 (%)	26	5	0.5	0.1以下 (検出限界以下)	0.1以下 (検出限界以下)	0.1以下 (検出限界以下)

(表1-2)

	比較例5 ($m = 0$)	実施例21 ($m = 5$)	実施例22 ($m = 10$)	実施例23 ($m = 15$)	実施例24 ($m = 20$)	実施例25 ($m = 25$)
重合開始機能を有する官能基の 導入量 (mol%)	$m_1 = 0$	$m_1 = 10$	$m_1 = 20$	$m_1 = 30$	$m_1 = 40$	$m_1 = 50$
VHR (%)	97	99.3	99.5	99.5	99.5	99.6
rDC (mV)	110	40	10	0	0	0
バンド安定性(バンド配向→スプレ イ配向への戻りの有無)	24hでスプレイ配 向に戻った	24hで一部スプレ イ配向に戻った	スプレイ配向へ の戻り無し	スプレイ配向へ の戻り無し	スプレイ配向へ の戻り無し	スプレイ配向へ の戻り無し
残存モノマー率 (%)	20	2	0.1以下 (検出限界以下)	0.1以下 (検出限界以下)	0.1以下 (検出限界以下)	0.1以下 (検出限界以下)

[0269] [実施例 21～25, 比較例 5]

(液晶セル作成工程)

アクティブマトリクス基板として、表示領域のサイズが 10 インチで厚さが 0.7 mm の TFT 基板と、カラーフィルタを有するカラーフィルタ基板を用意し、TFT 基板の表面に実施例 11 で得られたチオキサントンおよびジメチルアミノ系のラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が 10 モル% ($m=5$ 、 $m_1=2m=10$) であって、かつ、主鎖に光反応性のアゾベンゼン基を有するポリアミック酸の溶液を塗布し、80℃で仮焼成後、200℃で 60 分加熱し本焼成をして、100 nm の厚さに成膜した。溶媒には、N-メチルピロリドン (NMP) と γ -ブチロラクトンとの 1:1 混合溶媒 (質量比) を用いた。

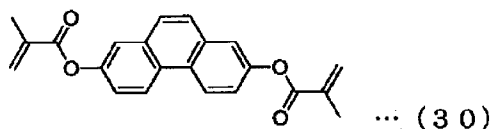
[0270] 次に、400 nm 以上の波長をカットするカットフィルターを介した上で、基板に対して斜め 40° 方向から直線偏光紫外光照射を行うことによって、基板貼り合わせ時にスプレイ配向となるように配向処理を施した。主鎖に光反応性のアゾベンゼン基を有するポリアミック酸を形成材料に用いているので、得られた配向膜は、ポリアミック酸系水平配向膜として機能する。

[0271] そして、このポリアミック酸系水平配向膜を備えた TFT 基板にシールを塗布し、カラーフィルタ基板にビーズを散布後貼り合せを行い、正の誘電率異方性を示す液晶材料 ($T_{ni}: 85^\circ\text{C}$ 、 $\Delta\epsilon: 8.5$) を注入した。液晶材料中には、下記式(30)に示す二官能モノマーを 0.30 質量% 含有している。

[0272] 液晶材料の注入後、液晶材料のネマティック相転移温度 (T_{ni}) 以上の温度である 130℃まで加熱し急冷し、引き続き、セルにベンド配向となるように高電圧 (8 V) 印加を行い、続いてベンド配向を壊さないようにしながら印加電圧を 2 V まで下げてから、400 nm 以下をカットするフィルターを介して 400 nm 以上の光 (蛍光灯使用) を 15 分間照射することによりモノマーの重合を行い、実施例 21 のポリアミック酸系水平配向膜を有する OCB モード (ベンド配向) セルを作製した。

[0273]

[化112]



[0274] 同様に、実施例 1 2 で得られたチオキサントンおよびジメチルアミノ系のラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が 20 モル% ($m = 10$ 、 $m_1 = 2m = 20$) であって、かつ、主鎖に光反応性のアゾベンゼン基を有するポリアミック酸を用いて、実施例 2 2 のポリアミック酸系水平配向膜を有する OCB モード（ベンド配向）セルを作製した。

[0275] 同様に、実施例 1 3 で得られたチオキサントンおよびジメチルアミノ系のラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が 30 モル% ($m = 15$ 、 $m_1 = 2m = 30$) であって、かつ、主鎖に光反応性のアゾベンゼン基を有するポリアミック酸を用いて、実施例 2 3 のポリアミック酸系水平配向膜を有する OCB モード（ベンド配向）セルを作製した。

[0276] 同様に、実施例 1 4 で得られたチオキサントンおよびジメチルアミノ系のラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が 40 モル% ($m = 20$ 、 $m_1 = 2m = 40$) であって、かつ、主鎖に光反応性のアゾベンゼン基を有するポリアミック酸を用いて、実施例 2 4 のポリアミック酸系水平配向膜を有する OCB モード（ベンド配向）セルを作製した。

[0277] 同様に、実施例 1 5 で得られたチオキサントンおよびジメチルアミノ系のラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が 50 モル% ($m = 25$ 、 $m_1 = 2m = 50$) であって、かつ、主鎖に光反応性のアゾベンゼン基を有するポリアミック酸を用いて、実施例 2 5 のポリアミック酸系水平配向膜を有する OCB モード（ベンド配向）セルを作製した。

[0278] 同様に、比較例 3 で得られたチオキサントンおよびジメチルアミノ系のラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が 0 モル% ($m = 0$ 、 $m_1 = 2m = 0$) であって、かつ、主鎖に光反応性のアゾベンゼン基を有するポリアミック酸を用いて、比較例 5 のポリアミック酸系水平配向膜を有する OCB モード

ード（ベンド配向）セルを作製した。

[0279] 実施例 21～25、比較例 5 の液晶セル（OCB モード（ベンド配向））について、下記方法により物性評価を行った。

[0280] 作製したベンド配向セルを 24 時間室温放置し、スプレイ配向に戻るかどうかの確認を行った。その後それぞれのセルを偏光板で挟み、バックライト上で 100 時間通電を行った。通電は 10 V、30 Hz の条件で行った。バックライト上での通電後の VHR および rDC 測定を行った。VHR 測定は 1 V（70℃）で行った。rDC 測定の際の DC オフセット電圧は 2 V とし、フリッカ消去法により行った。残存モノマーは、ガスクロマトグラフィー（GC）を用いて、初期のモノマーピークと蛍光灯照射後モノマーピークの比より決定した。配向については、偏光顕微鏡を用いて配向状態（ベンド配向もしくはスプレイ配向）を確認した。

[0281] 評価結果を、表 1-2 に示す。

表 1-2 に示すように、比較例 5 の液晶表示装置では、15 分の蛍光灯照射では残存モノマーは 20% と多く、VHR、rDC、ベンド安定性とも低い結果となった。

これに対し、ラジカル重合開始機能を有する式（1）に示す官能基が共有結合されている高分子化合物を用いた実施例 21～25 の液晶表示装置では、VHR、rDC、ベンド安定性とも改善された。

また、実施例 21～25 のポリアミック酸系水平配向膜を有する液晶セル（OCB モード（ベンド配向）セル）でも、式（1）に示すチオキサントン系ラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量が多くなるほど、VHR、rDC、ベンド安定性とも改善された。

また、残存モノマーは $m = 10$ 以上、 $m_1 = 2m = 20$ 以上で GC の検出限界以下となったことから、巨大サイズのポリマー形成が無く、均質なポリマーからなる配向維持層 40 を配向膜 12 の表面に均一に密着させて形成させることができたと推定される。

[0282] なお、ポリアミック酸系水平配向膜を有する液晶セルでは、ラジカル重合

開始機能を有する官能基の導入量が多いと、プレチルト角が高くなり過ぎるおそれがある。そこで、ポリアミック酸系水平配向膜における、ラジカル重合開始機能を有する官能基の導入量 (m_1) は、60 mol %以下が好ましく、50 mol %以下が好ましく、40 mol %以下であってもよく、30 mol %以下であってもよい。

産業上の利用可能性

[0283] 本発明のいくつかの態様によれば、液晶分子のプレチルト方向を制御する配向維持層及び配向膜を備え、VHRの低下及び残留DCの増加が少なく、チルト角変化量が改善し、コントラストの低下を抑えて画像品質に優れることが求められる液晶表示装置、配向膜及び高分子化合物などに適用することができる。

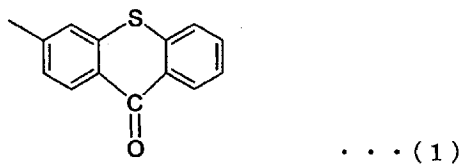
符号の説明

[0284] 10・・・素子基板、11・・・一方の基板、12・・・配向膜、20・・・対向基板、21・・・カラーフィルタ基板、22・・・第2配向膜、30・・・液晶層、40・・・配向維持層、50・・・第2配向維持層、100・・・液晶表示装置

請求の範囲

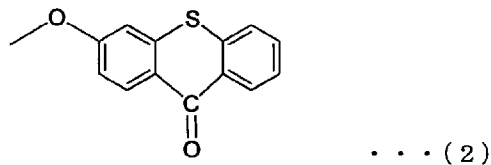
【請求項1】 一対の基板と、該一対の基板間に挟持された液晶層と、該液晶層と該一対の基板のうち少なくとも一方の基板との間に配置された配向膜と、該配向膜と該液晶層との間に設けられ、該液晶層を構成する液晶分子のうち少なくとも該配向膜に近接する液晶分子の傾斜方向を規定する配向維持層と、を備える液晶表示装置であって、該配向膜は、下記式（1）に示す官能基を有する高分子化合物を含有する液晶表示装置。

【化1】



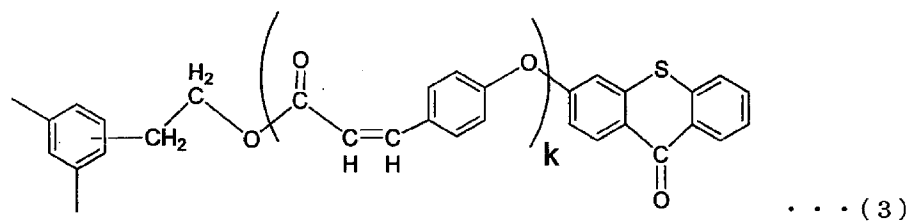
【請求項2】 前記高分子化合物は、下記式（2）に示す官能基を有する請求項1に記載の液晶表示装置。

【化2】



【請求項3】 前記高分子化合物は、下記式（3）に示す2価の官能基を有する請求項2に記載の液晶表示装置。

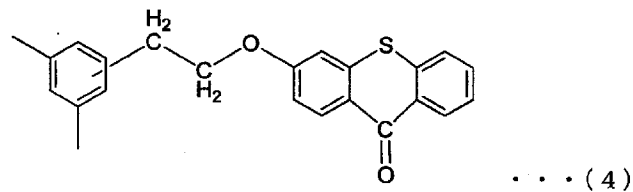
【化3】



（k は 0 ～ 3 の整数を示す。）

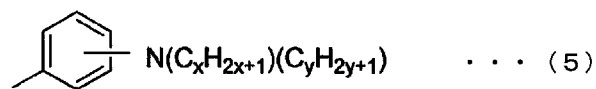
[請求項4] 前記高分子化合物は、下記式（４）に示す２価の官能基を有する請求項３に記載の液晶表示装置。

[化4]



[請求項5] 前記配向膜は、下記式（５）に示す官能基を有する高分子化合物を含有する請求項１～４のいずれか１項に記載の液晶表示装置。

[化5]



（ x は 1 ～ 4 の整数を示す。 y は 1 ～ 4 の整数を示す。）

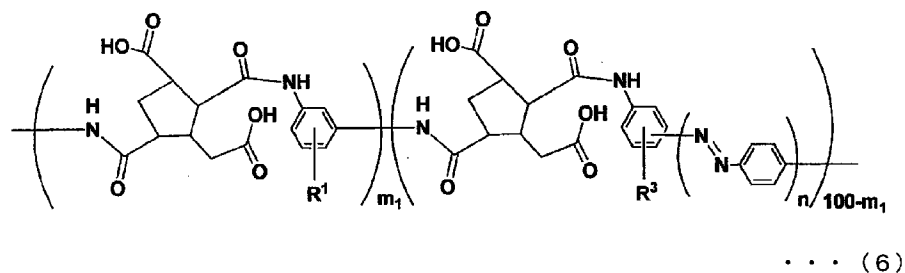
[請求項6] 前記配向膜は、ポリイミド、ポリアミック酸、又は、ポリシロキサンである請求項１～５のいずれか１項に記載の液晶表示装置。

[請求項7] 前記配向膜は、光反応性官能基を有する高分子化合物を含有する請求項１～６のいずれか１項に記載の液晶表示装置。

[請求項8] 前記光反応性官能基が、シンナメート基、カルコン基、クマリン基、アゾベンゼン基、又は、トラン基を有する基である請求項７に記載の液晶表示装置。

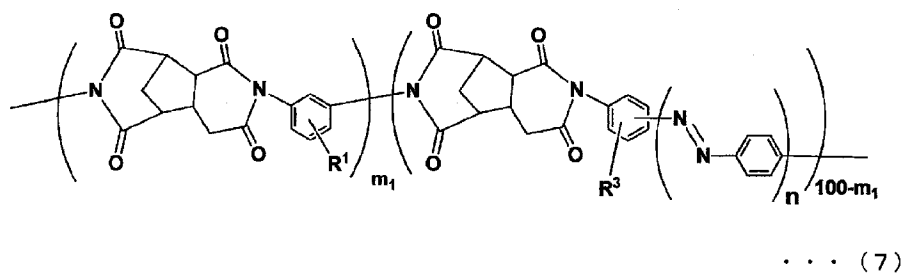
[請求項9] 前記配向膜は、下記式（６）に示す構成単位を有するポリアミック酸、又は、下記式（７）に示す構成単位を有するポリイミドである請求項１～８のいずれか１項に記載の液晶表示装置。

[化6]



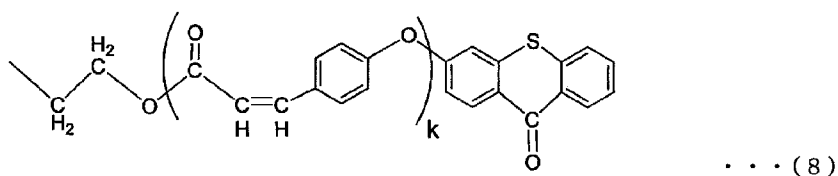
(m_1 及び $(100 - m_1)$ はそれぞれの構成単位の共重合比 (モル %) を示し、 m_1 は 0 より大きく 100 以下である。 n は 0 又は 1 を示す。 R^1 は下記式 (8) に示す官能基を示し、下記式 (8) に示す官能基の一部は、下記式 (9) に示す官能基に置換されていてもよい。 R^3 は光反応性官能基、垂直配向性基、又は、水平配向性基を示す。)

[化7]



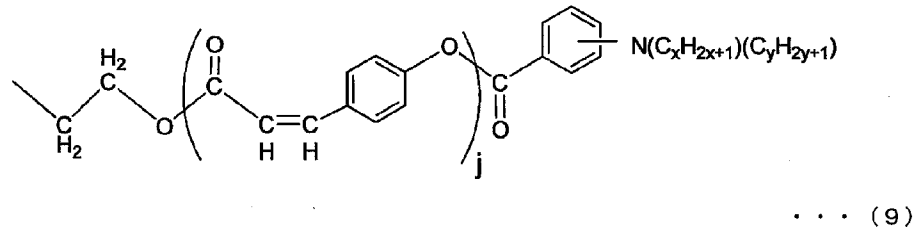
(m_1 及び $(100 - m_1)$ はそれぞれの構成単位の共重合比 (モル %) を示し、 m_1 は 0 より大きく 100 以下である。 n は 0 又は 1 を示す。 R^1 は下記式 (8) に示す官能基を示し、下記式 (8) に示す官能基の一部は、下記式 (9) に示す官能基に置換されていてもよい。 R^3 は光反応性官能基、垂直配向性基、又は、水平配向性基を示す。)

[化8]



(k は 0 ～ 3 の整数を示す。)

[化9]

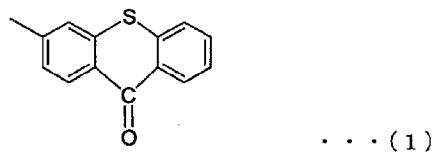


(j は 0 ～ 3 の整数を示す。x は 1 ～ 4 の整数を示す。y は 1 ～ 4 の整数を示す。)

[請求項10] 前記配向維持層は、ラジカル重合性モノマーのラジカル重合によって形成されている請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置。

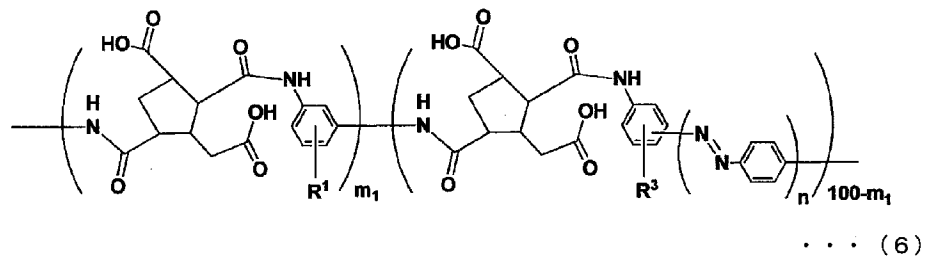
[請求項11] 下記式 (1) に示す官能基を有する高分子化合物を含有する配向膜の形成材料。

[化10]



[請求項12] 下記式 (6) に示す構成単位を有するポリアミック酸。

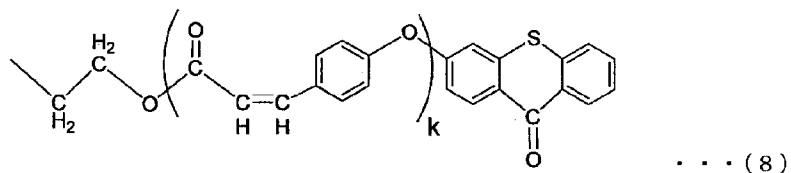
[化11]



(m_1 及び $(100 - m_1)$ はそれぞれの構成単位の共重合比 (モル %) を示し、 m_1 は 0 より大きく 100 以下である。n は 0 又は 1 を示す。R¹ は下記式 (8) に示す官能基を示し、下記式 (8) に示す

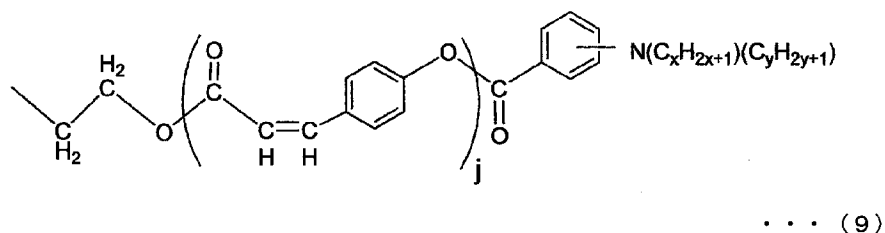
官能基の一部は、下記式（９）に示す官能基に置換されていてもよい。
 R^3 は光反応性官能基、垂直配向性基、又は、水平配向性基を示す。）

[化12]



（ k は 0 ～ 3 の整数を示す。）

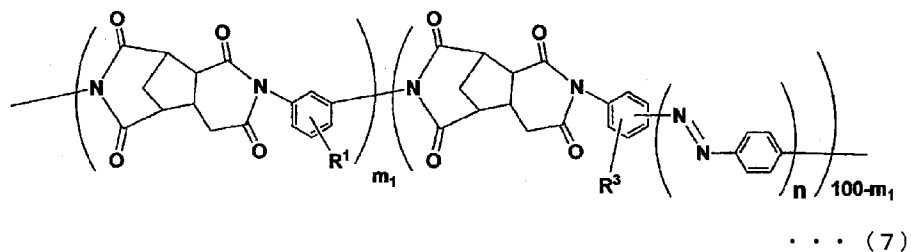
[化13]



（ j は 0 ～ 3 の整数を示す。 x は 1 ～ 4 の整数を示す。 y は 1 ～ 4 の整数を示す。）

[請求項13] 下記式（７）に示す構成単位を有するポリイミド。

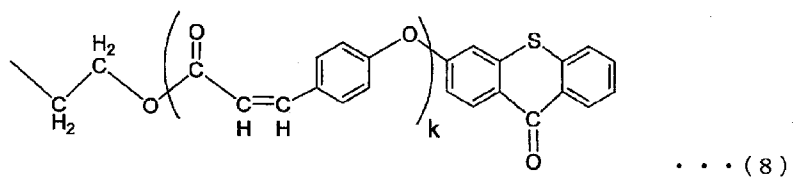
[化14]



（ m_1 及び $(100 - m_1)$ はそれぞれの構成単位の共重合比（モル％）を示し、 m_1 は 0 より大きく 100 以下である。 n は 0 又は 1 を示す。 R^1 は下記式（８）に示す官能基を示し、下記式（８）に示す官能基の一部は、下記式（９）に示す官能基に置換されていてもよい。
 R^3 は光反応性官能基、垂直配向性基、又は、水平配向性基を示す

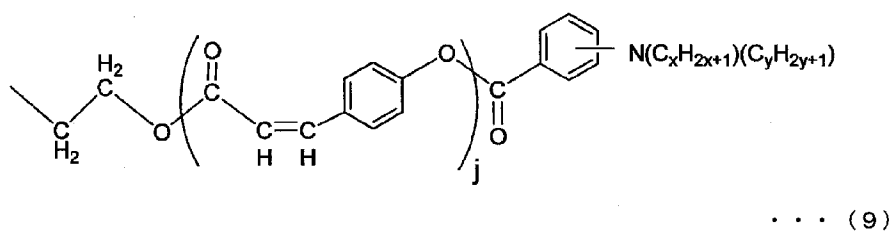
。)

[化15]



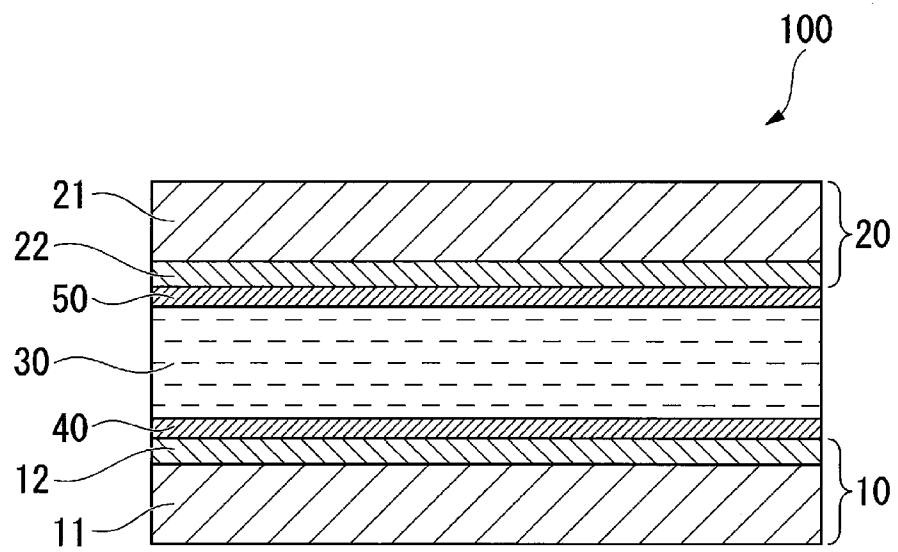
(k は 0 ～ 3 の整数を示す。)

[化16]



(j は 0 ～ 3 の整数を示す。x は 1 ～ 4 の整数を示す。y は 1 ～ 4 の整数を示す。)

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/012530

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G02F1/1337 (2006.01) i, C08G73/10 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G02F1/1337, C08G73/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2016/0170268 A1 (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 16 June 2016, paragraphs [0077], [0079]-[0103], fig. 1, 8-13 & KR 10-2016-0071301 A & CN 105700245 A	1, 6-7, 10-11 2-5, 8-9, 12-13
X	JP 5-257149 A (TOSHIBA CORP.) 08 October 1993, paragraphs [0068]-[0073], formula 26 (Family: none)	11
A	WO 2012/077668 A1 (SHARP CORP.) 14 June 2012, paragraphs [0107]-[0179] & US 2013/0271712 A1, paragraphs [0106]-[0156]	1-13
A	WO 2012/032857 A1 (SHARP CORP.) 15 March 2012, claim 5, paragraphs [0014]-[0042] & US 2013/0169916 A1, claim 5, paragraphs [0019]-[0072] & CN 103080824 A	1-13

☐

Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 June 2018 (20.06.2018)

Date of mailing of the international search report

03 July 2018 (03.07.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02F1/1337, C08G73/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	US 2016/0170268 A1 (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 2016.06.16, 段落[0077], [0079]-[0103], 図 1, 8-13 & KR 10-2016-0071301 A & CN 105700245 A	1, 6-7, 10-11 2-5, 8-9, 12-13
X	JP 5-257149 A (株式会社東芝) 1993.10.08, 段落[0068]-[0073], [化 26] (ファミリーなし)	11

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.06.2018

国際調査報告の発送日

03.07.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岩村 貴

2 L

6 0 0 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3295

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/077668 A1 (シャープ株式会社) 2012.06.14, 段落[0107]-[0179] & US 2013/0271712 A1, 段落[0106]-[0156]	1-13
A	WO 2012/032857 A1 (シャープ株式会社) 2012.03.15, 請求項 5, 段落[0014]-[0042] & US 2013/0169916 A1, 請求項 5, 段落[0019]-[0072] & CN 103080824 A	1-13