

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4013052号
(P4013052)

(45) 発行日 平成19年11月28日(2007.11.28)

(24) 登録日 平成19年9月21日(2007.9.21)

(51) Int. Cl.

G02F 1/1337 (2006.01)

F I

G02F 1/1337 525

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-278810 (P2002-278810)	(73) 特許権者	000003986
(22) 出願日	平成14年9月25日(2002.9.25)		日産化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2004-117634 (P2004-117634A)		東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(43) 公開日	平成16年4月15日(2004.4.15)	(72) 発明者	近藤 光正
審査請求日	平成17年9月6日(2005.9.6)		千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内
		(72) 発明者	秋本 雅史
			千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内
		(72) 発明者	沢畑 清
			千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内
		審査官	藤岡 善行
			最終頁に続く

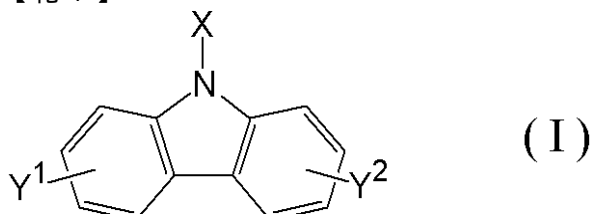
(54) 【発明の名称】 液晶配向処理剤および液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

塗膜形成後にラビング処理をしてネマティック液晶の配向膜とする為の液晶配向処理剤であって、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 4 - ジカルボキシ - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロ - 1 - ナフタレンコハク酸二無水物、ビスクロ[3, 3, 0]オクタン - 2, 4, 6, 8 - テトラカルボン酸二無水物から選ばれるテトラカルボン酸二無水物を含有するテトラカルボン酸二無水物群と、下記式(I)で示される構造を有するジアミンを含有するジアミン群とを反応させて得られるポリアミク酸または、該ポリアミク酸を脱水閉環させたポリイミドの、少なくとも一方を含有する液晶配向処理剤。

【化1】

(式中、Xは水素原子または1価の有機基を表し、Y¹、Y²は一級アミノ基または一級

アミノ基を1つ有する1価の有機基を表す)

【請求項2】

式(I)で示される構造を有するジアミンが、3,6-ジアミノカルバゾールである請求項1に記載の液晶配向処理剤。

【請求項3】

請求項1又は請求項2に記載の液晶配向処理剤を、電極を有する一对の基板に塗布して塗膜を形成し、該塗膜面をラビングして液晶配向膜とし、該一对の基板に形成された液晶配向膜間にネマティック液晶を挟持してなる液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、ネマティック液晶を用いた表示素子用途として、電気特性、信頼性に優れ、また液晶配向性、塗膜のラビング処理に対する耐性に優れる液晶配向膜を与える液晶配向処理剤、およびこの配向膜を用いた液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、ネマティック液晶を用いた表示素子は、90°ツイストしたツイストネマティック(TN)素子、通常180°以上ツイストしたスーパーツイストネマティック(STN)素子、薄膜トランジスターを使用したいわゆるTFT液晶素子、更には、視角特性を改良した横電界型の液晶表示素子、垂直配向型の液晶表示素子など種々の方式による表示素子などが実用化されている。

20

【0003】

これら表示素子用の液晶配向膜としては、ポリイミド前駆体や可溶性ポリイミドの溶液、もしくはこれらの混合溶液を塗布、焼成した後、ラビングによる配向処理をする方法が工業的に広く用いられている。

【0004】

この液晶配向膜に求められる特性としては、透明性、耐熱性、耐薬品性などの基礎的な物性はもとより、良好な液晶配向性、安定で適切な大きさを持った液晶傾斜配向角といった液晶との界面特性、さらには液晶表示素子を駆動させた際の、電圧保持特性や電荷蓄積特性といった電気的な特性など、様々な要求が挙げられる。

30

【0005】

一方、液晶表示素子の製造上の観点からは、液晶配向処理剤の保存安定性、基板に対する印刷性などのワニス特性や、その塗膜をラビング処理する際の傷、削れ耐性、静電気の発生し易さ抜け易さなどの特性も重要となる。

【0006】

上記特性の内、残像現象に影響すると考えられている、電荷蓄積量や蓄積電荷の抜けやすさなどの電気特性は特に重要となっており、様々な手法が提案されている。例えば、エーテル結合の様な極性原子を持たず、分子量を大きくした特定構造のジアミンをポリイミドの原料として用いることにより、DC印可時のC-Vヒステリシスを低減させた液晶配向膜が提案されている(特許文献1参照)。また、イミド基以外に窒素原子を有する可溶性ポリイミドを用いることにより、残像が消去されるまでの時間を短くすることが提案されている(特許文献2参照)。

40

【0007】

しかしながら、液晶表示素子の高性能化、表示デバイスの省電力化、様々な環境に対する耐久性の向上等が進むにつれて、高温環境における電圧保持率が低い為にコントラストが低下するといった問題や、長時間連続駆動した際に電荷が蓄積されて表示の焼き付きが発生するといった問題が顕著になってきており、従来提案されている技術のみでは、この両者を同時に解決することが難しくなっている。

【0008】

【特許文献1】

50

特開平 6 - 2 2 8 0 6 1 号公報

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 2 】

特開平 1 0 - 1 0 4 6 3 8 号公報

【 0 0 1 0 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明が解決しようとする課題は、ネマティック液晶を用いた種々の表示素子用途として、電圧保持率に優れ、電荷蓄積が低減され、なおかつ、液晶配向性および塗膜のラビング処理に対する耐性に優れるポリイミド系の液晶配向膜を得るための液晶配向処理剤、およびそれを用いた液晶表示素子を提供することにある。

10

【 0 0 1 1 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者は上述した問題を解決するための手段を鋭意検討した結果、ポリイミド系の液晶配向処理剤に特定の構造を含有させることによって、液晶配向性、塗膜のラビング処理に対する耐性に優れ、かつ蓄積電荷特性、電圧保持特性といった電気特性を向上させることを見出すに至ったものである。

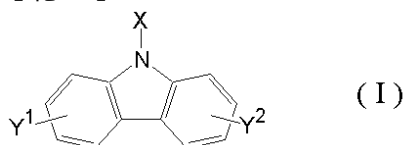
【 0 0 1 2 】

即ち、本発明の液晶配向処理剤は、塗膜形成後にラビング処理をしてネマティック液晶の配向膜とする為の液晶配向処理剤であって、テトラカルボン酸二無水物群と、下記式 (I) で示される構造を有するジアミンを含有するジアミン群とを反応させて得られるポリアミミック酸、または該ポリアミミック酸を脱水閉環させたポリイミドの、少なくとも一方を含有する液晶配向処理剤。

20

【 0 0 1 3 】

【 化 3 】



【 0 0 1 4 】

(式中、X は水素原子または 1 価の有機基を表し、Y¹、Y² は一級アミノ基または一級アミノ基を 1 つ有する 1 価の有機基を表す)

30

および、テトラカルボン酸二無水物群と上記式 (I) で示される構造を有するジアミンを含有するジアミン群とを反応させて得られるポリアミミック酸、または、該ポリアミミック酸を脱水閉環させたポリイミドの少なくとも一方を含有する液晶配向処理剤を、電極を有する一对の基板に塗布して塗膜を形成し、該塗膜面をラビングして液晶配向膜とし、該一对の基板に形成された液晶配向膜間にネマティック液晶を挟持してなる液晶表示素子である。

【 0 0 1 5 】

【 発明の実施の形態 】

以下に本発明を詳細に説明する。

40

【 0 0 1 6 】

本発明の液晶配向処理剤は、テトラカルボン酸二無水物群と、上記式 (I) で示される構造を有するジアミンを含有するジアミン群とを反応させて得られるポリアミミック酸、または該ポリアミミック酸を脱水閉環させたポリイミドの少なくとも一方 (以下これらをまとめて特定重合体という) を含有する液晶配向処理剤である。なお、本発明におけるテトラカルボン酸二無水物群とは、1 種類または複数種からなるテトラカルボン酸二無水物を示すものであり、ジアミン群とは、1 種類または複数種からなるジアミンを示すものである。また、液晶配向処理剤とは液晶配向膜を形成するのに用いられる重合体溶液を示すものである。

【 0 0 1 7 】

50

式(Ⅰ)において、 Y^1 および Y^2 は一級アミノ基または一級アミノ基を1つ有する1価の有機基を表しており、式(Ⅰ)で示される構造を有するジアミンは、カルバゾール構造の1~4位のいずれかの一箇所、および5~8位のいずれかの一箇所に、それぞれ一級アミノ基が直接または他の有機基を介して結合した構造を特徴とするジアミンである。一級アミノ基を1つ有する1価の有機基としては特に限定されないが、例えばアミノアルキル基、アミノアルコキシ基、アミノフェニル基、アミノフェノキシ基、アミノベンジル基、アミノベンゾイル基などが挙げられる。式(Ⅰ)において、カルバゾール構造の1~8位で残った箇所は水素原子のままで良く、また、一級アミノ基以外の置換基、例えばアルキル基、アルコキシ基、芳香族基、ハロゲン原子、ハロゲン置換されたアルキル基、ハロゲン置換されたアルコキシ基、ハロゲン置換された芳香族基等で置換されていても良い。

10

【0018】

式(Ⅰ)において、Xは水素原子または1価の有機基を表す。カルバゾール構造のN位にあたるXは、基本的には水素原子であることが好ましいが、1価の有機基で置換されていても構わない。この1価の有機基としては、炭素数1~20のアルキル基やアルケニル基、シクロアルキル基、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、およびこれらの組み合わせからなる基などが挙げられる。また、カルバゾール構造のN位は置換基の導入が比較的容易であるため、更なる特性の付与を目的として特定の置換基を導入しても良い。例えば、炭素数6~20のアルキル基、シクロアルキル基、フルオロアルキル基等の置換基の導入は、液晶のプレチルト角を高める効果がある。

20

【0019】

本発明の特定重合体を得るのに用いられる、式(Ⅰ)で示される構造を有するジアミンは、上記した要件を満たしていれば特に限定されないが、ポリアミック酸またはポリイミドとしたときにカルバゾール構造の密度を高くできるという理由から、式(Ⅰ)で示される構造を有するジアミンの分子量はなるべく小さいものが好ましい。その具体例を示すならば、式(Ⅰ)において、 Y^1 および Y^2 が一級アミノ基であり、カルバゾール構造の1~8位で残った箇所は水素原子であり、Xが水素原子であるジアミンであり、より具体的には、1,5-ジアミノカルバゾール、1,6-ジアミノカルバゾール、1,7-ジアミノカルバゾール、1,8-ジアミノカルバゾール、2,5-ジアミノカルバゾール、2,6-ジアミノカルバゾール、2,7-ジアミノカルバゾール、3,5-ジアミノカルバゾール、3,6-ジアミノカルバゾール、4,5-ジアミノカルバゾールである。これらのジアミノカルバゾールのなかでは、テトラカルボン酸二無水物との反応性が高く、高分子量の重合体を得られる3,6-ジアミノカルバゾールが最も好ましい。

30

【0020】

本発明の特定重合体を得るのに用いられるジアミン群は、式(Ⅰ)で示される構造を有するジアミンを少なくとも1種類は含有させる必要がある。ジアミン群として複数種のジアミンを併用する場合は、その他のジアミンを併用しても良い。その他のジアミンは特に限定されないが、あえてその具体例を挙げるならば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2,2'-ジアミノジフェニルプロパン、ビス(3,5-ジエチル-4-アミノフェニル)メタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、9,10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどの芳香族ジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジアミンおよび1,2-ジアミノエタン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノ

40

50

ヘキサンなどの脂肪族ジアミン、1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンなどのシリコンジアミンなどが挙げられる。さらに、液晶傾斜配向角を高める目的で、側鎖にアルキル基、フルオロアルキル基、ステロイド骨格などを有するジアミンを併用しても構わない。液晶傾斜配向角の大きさは、これら側鎖を有するジアミンの、側鎖の大きさや導入量によって変化するが、側鎖の炭素数が6未満ではその導入効果が期待できず、炭素数が6以上であっても、そのジアミンの使用量が5モル%未満では導入効果が小さい。

【0021】

ジアミン群に占める式(I)で示される構造を有するジアミンの割合は、好ましくは5~100モル%であり、より好ましくは30~100モル%である。式(I)で示される構造を有するジアミンが少ないと、電荷蓄積を低減させる効果が十分に得られない場合がある。

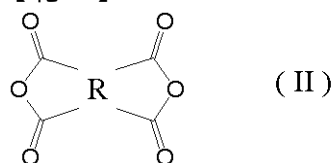
10

【0022】

本発明の特定重合体を得るのに用いられるテトラカルボン酸二無水物群は、1種類のテトラカルボン酸二無水物であっても、複数種のテトラカルボン酸二無水物を併用するものであっても構わない。このテトラカルボン酸二無水物の構造は特に限定されないが、下記式(II)で表されるテトラカルボン酸二無水物を少なくとも1種類用いることが好ましい。

【0023】

【化4】



20

【0024】

(式中、Rは脂環構造を有する4価の有機基を表す)

式(II)で表されるテトラカルボン酸二無水物を用いることで、本発明の液晶配向処理剤から得られる液晶配向膜の耐ラビング性と電圧保持特性がさらに向上する。このとき、テトラカルボン酸二無水物群に占める式(II)で表されるテトラカルボン酸二無水物の割合は20~100モル%が好ましく、より好ましくは50~100モル%である。式(II)で表されるテトラカルボン酸二無水物の割合が20モル%未満である場合は、耐ラビング性と電圧保持特性をさらに向上させる効果は少なくなる。

30

【0025】

式(II)で表されるテトラカルボン酸二無水物の好ましい例としては、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、1,3-ジメチル-1,2,3,4-テトラカルボキシシクロブタン、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸、ビスシクロ[3,3,0]オクタン-2,4,6,8-テトラカルボン酸などの二無水物が挙げられる。

【0026】

また、テトラカルボン酸二無水物群として用いることができる、その他のテトラカルボン酸二無水物の具体例をあえて挙げるならば、ピロメリット酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸、1,2,5,6-アントラセンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン、2,3,4,5-ピリジンテ

40

50

ラカルボン酸、2,6-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ピリジンなどの芳香族テトラカルボン酸の二無水物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸の二無水物などが挙げられる。

【0027】

本発明の特定重合体を得るために、テトラカルボン酸二無水物群とジアミン群とを反応させる方法は特に限定されないが、有機溶媒中でテトラカルボン酸二無水物群とジアミン群とを反応させてポリアミック酸とする方法が簡便であり好ましい。

【0028】

テトラカルボン酸二無水物群とジアミン群とを有機溶媒中で反応させる方法としては、ジアミン群を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液を攪拌させ、テトラカルボン酸二無水物群をそのまま、または有機溶媒に分散あるいは溶解させて添加する方法、逆にテトラカルボン酸二無水物群を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液にジアミン群を添加する方法、テトラカルボン酸二無水物群とジアミン群とを交互に添加する方法などが挙げられ、本発明においてはこれらのいずれの方法であっても良い。また、テトラカルボン酸二無水物群またはジアミン群が複数種の化合物からなる場合は、あらかじめ混合した状態で反応させても良く、個別に順次反応させても良い。

【0029】

テトラカルボン酸二無水物群とジアミン群とを有機溶媒中で反応させる場合の反応温度は、通常0～150℃、好ましくは5～100℃である。また、反応は任意の濃度で行うことができるが、濃度が低すぎると高分子量の重合体を得ることが難しくなり、濃度が高すぎると反応液の粘性が高くなり過ぎて均一な攪拌が困難となるので、好ましくは1～50重量%、より好ましくは5～30重量%である。反応初期は高濃度で行い、その後、有機溶媒を追加しても構わない。

【0030】

上記反応の際に用いられる有機溶媒は、生成した重合体が溶解するものであれば特に限定されないが、あえてその具体例を挙げるならば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン等を挙げることができる。これらは単独でも、また混合して使用してもよい。さらに、ポリアミック酸を溶解させない溶媒であっても、生成したポリアミック酸が析出しない範囲で、上記溶媒に混合して使用してもよい。また、有機溶媒中の水分は重合反応を阻害し、さらには生成したポリアミック酸を加水分解させる原因となるので、有機溶媒はなるべく脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。

【0031】

ポリアミック酸の合成反応に用いるテトラカルボン酸二無水物群とジアミン群の比率は、モル比で1:0.8～1:1.2であることが好ましい。通常の重縮合反応と同様に、このモル比が1:1に近いほど得られるポリアミック酸の分子量は大きくなる。

【0032】

ポリアミック酸の分子量が小さすぎると、そこから得られる塗膜の強度が不十分となる場合があり、逆にポリアミック酸の分子量が大きすぎると、そこから製造される液晶配向処理剤の粘度が高くなり過ぎて、塗膜形成時の作業性、塗膜の均一性が悪くなる場合がある。従って、本発明の液晶配向処理剤に用いるポリアミック酸は還元粘度(濃度0.5dl/g、NMP中30℃)で0.1～2.0が好ましく、より好ましくは0.2～1.5である。

【0033】

本発明の液晶配向処理剤に含有される特定重合体は、以上のようにして得られたポリアミック酸であっても構わないが、加熱または触媒により脱水閉環させたポリイミドであっても構わない。ただし、ポリアミック酸の構造によっては、イミド化反応により不溶化して液晶配向処理剤に用いることが困難となる場合がある。この場合はポリアミック酸中のアミック酸基全てをイミド化させず、適度な溶解性が保てる範囲でイミド化させたものであっても構わない。

10

20

30

40

50

【0034】

ポリアミック酸を脱水閉環させるイミド化反応は、ポリアミック酸の溶液をそのまま加熱する熱イミド化、ポリアミック酸の溶液に触媒を添加する化学的イミド化が一般的であるが、比較的低温でイミド化反応が進行する化学的イミド化の方が、得られるポリイミドの分子量低下が起こりにくく好ましい。

【0035】

化学的イミド化は、ポリアミック酸を有機溶媒中において、塩基性触媒と酸無水物の存在下で反応温度が - 20 ~ 250 、好ましくは 0 ~ 180 、反応時間 1 ~ 100 時間で行うことができる。塩基性触媒の量はアミック酸基の 0.5 ~ 30 モル倍、好ましくは 2 ~ 20 モル倍であり、酸無水物の量はアミック酸基の 1 ~ 50 モル倍、好ましくは 3 ~ 30 モル倍である。塩基性触媒や酸無水物の量が少ないと反応が十分に進行せず、また多すぎると反応終了後に完全に除去することが困難となる。この時に用いる塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができ、中でもピリジンは反応を進行させるのに適度な塩基性を持つので好ましい。また、酸無水物としては無水酢酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などを挙げることができ、中でも無水酢酸を用いると反応終了後の精製が容易となるので好ましい。有機溶媒としては前述したポリアミック酸合成時に用いる溶媒を使用することができる。化学的イミド化によるイミド化率は、触媒量と反応温度、反応時間を調節することにより制御することができる。

【0036】

本発明の液晶配向処理剤は、以上のようにして得られたポリアミック酸またはポリイミドの反応溶液をそのまま用いても構わないが、反応液を貧溶媒に投入して特定重合を沈殿回収し、再溶解して用いても良い。特に化学的イミド化をさせたポリイミド溶液中には、塩基性触媒や酸無水物が残存するため、沈殿回収して用いる方が好ましい。この際に用いる貧溶媒としては特に限定されないが、メタノール、アセトン、ヘキサン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、トルエン、ベンゼンなどを挙げることができる。貧溶媒に投入して沈殿させた重合体成分は濾過して回収した後、常圧あるいは減圧下で、常温あるいは加熱乾燥してパウダーとすることが出来る。また、沈殿回収した重合体を、有機溶媒に再溶解させ、再沈殿回収する操作を 2 ~ 10 回繰り返すと、重合体中の不純物を少なくすることができる。この際の貧溶媒として例えばアルコール類、ケトン類、炭化水素など 3 種類以上の貧溶媒を用いると、より一層精製の効率上がるので好ましい。

【0037】

回収された特定重合体を再溶解させる溶媒としては、特定重合体が溶解するものであれば特に限定されないが、あえてその具体例を挙げるならば、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - メチルカプロラクタム、2 - ピロリドン、N - エチルピロリドン、N - ビニルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、- ブチロラクトン等を挙げることができ、これらは 1 種類でも複数種類を混合して用いても良い。

【0038】

本発明の液晶配向処理剤は、以上のようにして得られた特定重合体の溶液を濃度調節したものである。本発明の液晶配向処理剤の固形分濃度は、形成させようとする液晶配向膜の厚みの設定によって適宜変更することができるが、1 ~ 10 重量%とすることが好ましい。1 重量%未満では均一で欠陥のない塗膜を形成させることが困難となり、10 重量%よりも多いと溶液の保存安定性が悪くなる場合がある。

【0039】

濃度調節に使用する溶媒としては、前記した特定重合体の再溶解溶媒の他、単独では溶解させない溶媒であっても、重合体成分が析出しない範囲であれば混合して使用することができる。特に、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルピトール、ブチルカル

10

20

30

40

50

ビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール、1 - ブトキシ - 2 - プロパノール、1 - フェノキシ - 2 - プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール - 1 - モノメチルエーテル - 2 - アセテート、プロピレングリコール - 1 - モノエチルエーテル - 2 - アセテート、ジプロピレングリコール、2 - (2 - エトキシプロポキシ) プロパノール、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸 n - プロピルエステル、乳酸 n - ブチルエステル、乳酸イソアミルエステルなどの低表面張力を有する溶媒を適度に混在させることにより、塗布時の塗膜均一性が向上することが知られており、本発明の液晶配向処理剤においても、単独溶媒組成では均一な塗膜を形成させることが困難な場合には好適に用いられる。

10

【 0 0 4 0 】

そのほか、本発明の液晶配向処理剤には、基板に対する塗膜の密着性を向上させるために、シランカップリング剤などの添加剤を加えてもよく、また 2 種以上の特定重合体を混合したり、他のポリマー成分を添加してもよい。

【 0 0 4 1 】

以上のようにして得られた本発明の液晶配向処理剤は、濾過した後、基板に塗布し、乾燥、焼成して塗膜とすることができ、この塗膜面をラビング処理することにより、ネマティック液晶用の液晶配向膜として使用されるものである。

【 0 0 4 2 】

この際、用いる基板としては透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス基板、アクリル基板やポリカーボネート基板などのプラスチック基板などを用いることができ、液晶駆動のためのITO電極などが形成された基板を用いることがプロセスの簡素化の観点から好ましい。また、反射型の液晶表示素子では片側の基板のみにならばシリコンウエハー等の不透明な物でも使用でき、この場合の電極はアルミ等の光を反射する材料も使用できる。

20

【 0 0 4 3 】

液晶配向処理剤の塗布方法としては、スピンコート法、印刷法、インクジェット法などが挙げられるが、生産性の面から工業的には転写印刷法が広く用いられており、本発明の液晶配向処理剤においても好適に用いられる。

【 0 0 4 4 】

液晶配向処理剤を塗布した後の乾燥の工程は、必ずしも必要とされないが、塗布後～焼成までの時間が基板ごとに一定していない場合や、塗布後ただちに焼成されない場合には、乾燥工程を含める方が好ましい。この乾燥は、基板の搬送等により塗膜形状が変形しない程度に溶媒が蒸発していれば良く、その乾燥手段については特に限定されない。具体例を挙げるならば、50～150、好ましくは80～120 のホットプレート上で、0.5～30分、好ましくは1～5分乾燥させる方法がとられる。

30

【 0 0 4 5 】

液晶配向処理剤の焼成は、100～350 の任意の温度で行うことができるが、好ましくは150～300 であり、さらに好ましくは200～250 である。液晶配向処理剤中にポリアミック酸を含有する場合は、この焼成温度によってポリアミック酸からポリイミドへの転化率が変化するが、本発明における液晶配向処理剤は、必ずしも100%イミド化させる必要は無い。ただし、液晶セル製造行程で必要とされる、シール剤硬化などの熱処理温度より、10 以上高い温度で焼成することが好ましい。

40

【 0 0 4 6 】

焼成後の塗膜の厚みは、厚すぎると液晶表示素子の消費電力の面で不利となり、薄すぎると液晶表示素子の信頼性が低下する場合があるので、5～300nm、好ましくは10～100nmである。

【 0 0 4 7 】

本発明の液晶配向処理剤の塗膜をネマティック液晶用の液晶配向膜とするには、塗膜表面を市販のラビング布によって一定方向に擦る操作、即ちラビング処理によってなされる。

50

ラビング布の材質としては、ナイロン、レーヨン、コットンなどが挙げられるが、これらは特に限定されるものではない。

【0048】

本発明の液晶表示素子は、上記した手法により本発明の液晶配向処理剤から液晶配向膜付き基板を得た後、ネマティック液晶を用いて公知の方法で液晶セルを作成し、液晶表示素子としたものである。液晶セル作成の一例を挙げるならば、液晶配向膜の形成された1対の基板を、1～30 μm、好ましくは2～10 μmのスペーサーを挟んで、ラビング方向が0～270°の任意の角度となるように設置して周囲をシール剤で固定し、液晶を注入して封止する方法が一般的である。液晶封入の方法については特に制限されず、作製した液晶セル内を減圧にした後液晶を注入する真空法、液晶を滴下した後封止を行う滴下法などが例示できる。

10

【0049】

このようにして、本発明の液晶配向処理剤を用いて作製した液晶表示素子は、優れた電気特性を有しているため、コントラストの低下や焼き付きの起こり難い液晶表示デバイスとすることができ、TN素子、STN素子、TFE液晶素子、更には、横電界型の液晶表示素子、垂直配向型の液晶表示素子などネマティック液晶を用いた種々の方式による表示素子に好適に用いられる。

【0050】

以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20

【0051】

【実施例】

<合成例1> 窒素気流下中、100mLの四つ口フラスコに、3,6-ジアミノカルバゾール(以下DCAと略す)0.99g(0.005mol)を、N-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと略す)10gに溶解させた後、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物(以下CBDAと略す)0.94g(0.0048mol)をNMP 7.35gに懸濁させた溶液を入れ、20時間重合しポリアミック酸(A-1)の溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、このポリアミック酸の還元粘度は1.50 dl/g(濃度 0.5 dl/g、NMP中 30)であった。

【0052】

<合成例2> 窒素気流下中、100mLの四つ口フラスコに、DCA 1.06g(0.0054mol)と1,3-ジアミノ-4-オクタデシルオキシベンゼン 0.23g(0.0006mol)をNMP 10gに溶解させた後、CBDA 1.15g(0.0059mol)をNMP 7.35gに懸濁させた溶液を入れ、20時間重合しポリアミック酸(A-2)の溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、このポリアミック酸の還元粘度は1.20 dl/g(濃度 0.5 dl/g、NMP中 30)であった。

30

【0053】

<合成例3> 窒素気流下中、100mLの四つ口フラスコに、DCA 0.95g(0.0048mol)と4,4'-ジアミノジフェニルメタン(以下DDMと略す)1.43g(0.0072mol)をNMP 15gに溶解させた後、CBDA 2.34g(0.0119mol)をNMP 11.72gに懸濁させた溶液を入れ、20時間重合しポリアミック酸(A-3)の溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、このポリアミック酸の還元粘度は0.90 dl/g(濃度 0.5 dl/g、NMP中 30)であった。

40

【0054】

<合成例4> 窒素気流下中、p-フェニレンジアミン 10.38g(0.096mol)とCBDA 19.61g(0.1mol)をNMP 341.2g中、室温にて、5時間反応させポリアミック酸(B-1)の溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、このポリアミック酸の還元粘度は1.20 dl/g(濃度 0.5 dl/g、NMP中 30)であった。

【0055】

<合成例5> 窒素気流下中、2,6-ジアミノピリジン 10.91g(0.1mol)とCBDA 19.52g(0.0995mol)をNMP 121.7g中、室温にて、20時間反応させポリアミック酸(B-2)の溶液を得た。得られたポリアミック酸の還元粘度は0.55 dl/g(濃度 0.5 dl/g、NMP中 30)であった。

50

【0056】

<合成例6> 窒素気流下中、DDM 13.88g (0.07mol)、CBDA 13.66g (0.0696mol) をNMP 156.04 g中、室温にて、20時間反応させポリアミック酸 (B-3) の溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、このポリアミック酸の還元粘度は 1.10 dl/g (濃度 0.5 dl/g、NMP中 30)であった。

【0057】

<実施例1>

合成例1で得られたポリアミック酸 (A-1) の溶液をNMPで希釈し、樹脂濃度 4 wt% である本発明の液晶配向処理剤を得た。

【0058】

液晶セルの作成

上記の液晶配向処理剤をITO電極付ガラス基板のITO面にスピンコートし、80 にて5分間乾燥した後、250 で60分間焼成して膜厚100nmの塗膜を得た。塗膜面をロール径120mm、レーヨン布のラビング装置にて、回転数500rpm、移動速度20mm/sec、押し込み量0.6mmの条件でラビング処理し、液晶配向膜とした。このような液晶配向膜付き基板を2枚用意し、片方の基板の液晶配向膜面に6μmのスペーサーを散布した後、ラビング方向が直交するように組み合わせ、液晶注入口を残して周囲をシールし、セルギャップ6μmの空セルを作成した。このセルにネマチック液晶 (メルク社製: MLC-2003C) を常温で真空注入し、注入口を封止してツイストネマチック液晶セルとした。

【0059】

ラビング耐性および液晶配向性の評価

ラビング耐性の評価は、ラビング処理後の液晶配向膜表面を偏光顕微鏡で観察し、膜に削れのあるものを不良とした。また、液晶配向性の評価は、作成直後の液晶セルをクロスニコル下で観察し、流動配向が見られるものを不良とした。

【0060】

電圧保持率および電荷蓄積の評価

電圧保持率の評価は、23 または90 の温度に設定した液晶セルに、4Vの電圧を60μs間印加し、16.67ms後の電圧を測定して、電圧がどのくらい保持できているかを電圧保持率として計算した。また、電荷蓄積の評価は、直流3Vを重畳した30Hz / ±3Vの矩形波を23 で60分間印加し、3Vの直流電圧を切った直後の液晶セル内に残る蓄積電圧を光学的フリッカー消去法で測定した。

【0061】

上記評価の結果、ラビング後の膜に削れは無く、液晶セルに流動配向は見られなかった。また、液晶セルの23 の電圧保持率は99%、90 の電圧保持率は96%、蓄積電圧は0Vであった。この結果は後述する表1にも示す。

【0062】

<実施例2>

実施例1において、塗膜の焼成時間を220 / 30分とした以外は、実施例1と同様にして液晶セルを作成し評価した。評価結果は、後述する表1に示す。

【0063】

<実施例3>

合成例2で得られたポリアミック酸 (A-2) の溶液をNMPで希釈し、樹脂濃度 4 wt% である本発明の液晶配向処理剤を得た。この液晶配向処理剤を用いて、実施例1と同様にして液晶セルを作成し評価した。評価結果は、後述する表1に示す。

【0064】

<実施例4>

合成例3で得られたポリアミック酸 (A-3) の溶液をNMPで希釈し、樹脂濃度 4 wt% である本発明の液晶配向処理剤を得た。この液晶配向処理剤を用いて、実施例1と同様にして液晶セルを作成し評価した。評価結果は、後述する表1に示す。

【 0 0 6 5 】

< 比較例 1 >

合成例 4 で得られたポリアミック酸 (B - 1) の溶液を N M P で希釈し、樹脂濃度 4 w t % である液晶配向処理剤を得た。この液晶配向処理剤を用いて、実施例 1 と同様にして液晶セルを作成し評価した。評価結果は、後述する表 1 に示す。

【 0 0 6 6 】

< 比較例 2 >

合成例 5 で得られたポリアミック酸 (B - 2) の溶液を N M P で希釈し、樹脂濃度 4 w t % である液晶配向処理剤を得た。この液晶配向処理剤を用いて、実施例 1 と同様にして液晶セルを作成し評価した。評価結果は、後述する表 1 に示す。

【 0 0 6 7 】

< 比較例 3 >

合成例 6 で得られたポリアミック酸 (B - 3) の溶液を N M P で希釈し、樹脂濃度 4 w t % である液晶配向処理剤を得た。この液晶配向処理剤を用いて、実施例 1 と同様にして液晶セルを作成し評価した。評価結果は、後述する表 1 に示す。

【 0 0 6 8 】

【 表 1 】

	重合体	電圧保持率(%)		蓄積電圧(V)	液晶配向性	ラビング耐性
		23℃	90℃			
実施例						
1	A-1	99	96	0	良	良
2	A-1	99	86	0	良	良
3	A-2	99	97	0	良	良
4	A-3	99	94	0.2	良	良
比較例						
1	B-1	99	77	0.8	良	不良
2	B-2	99	93	0.3	不良	不良
3	B-3	99	88	1.5	良	良

【 0 0 6 9 】

【 発明の効果 】

本発明の液晶配向処理剤によれば、ネマティック液晶を用いた種々の表示素子用途として、電圧保持率に優れ、電荷蓄積が低減され、なおかつ、液晶配向性および塗膜のラビング処理に対する耐性に優れる液晶配向膜を得ることができ、この液晶配向膜を用いた液晶表示素子はコントラストの低下や焼き付きが起こり難く、T N 素子、S T N 素子、T F T 液晶素子、更には、横電界型の液晶表示素子、垂直配向型の液晶表示素子などネマティック液晶を用いた種々の方式による表示素子として好適に用いられる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平03 - 153786 (JP, A)
特開平06 - 202118 (JP, A)
特開平09 - 080440 (JP, A)

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