

(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6月28日(28.06.2018)



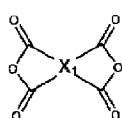
(10) 国際公開番号

WO 2018/117239 A1

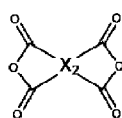
- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01) 橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/046015 (74) 代理人: 栗原 浩之, 外 (KURIHARA, Hiroyuki et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾1丁目3番15号 岩崎ビル6階 栗原国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2017年12月21日(21.12.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-247885 2016年12月21日(21.12.2016) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 国見 奈穂 (KUNIMI, Naho); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 宮本 泰宏 (MIYAMOTO, Yasuhiro); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 小西 玲久 (KONISHI, Reiku); 〒2740052 千葉県船
- (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, 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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT FILM, LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT FILM, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(54) 発明の名称: 液晶配向膜の製造方法、液晶配向膜、及び液晶表示素子



(1)



(2)

(57) Abstract: Provided is a method for producing a liquid crystal alignment film that comprises the steps (A), (B), (C), and (D) indicated below and in which the steps (B) and (C) are performed continuously. Step (A) is a step for applying a liquid crystal alignment agent containing a polyimide that is an imidized product of a polyimide precursor obtained from: a tetracarboxylic acid derivative component containing at least one substance selected from among a tetracarboxylic acid dianhydride represented by formula (1) and derivatives thereof and at least one substance selected from among a tetracarboxylic acid dianhydride represented by formula (2) and derivatives thereof; and a diamine component. Step (B) is a step in which the applied liquid crystal alignment agent is heated under conditions in which thermal imidization does not substantially proceed and a film is obtained. Step (C) is a step in which the film obtained in step (B) is irradiated with polarized ultraviolet rays. Step (D) is a step in which the film irradiated with ultraviolet rays in step (C) is fired at a temperature that is 100°C or more and that is higher than the temperature at which heating was performed in step (B).

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：下記（A）、（B）、（C）、及び（D）の工程を有し、かつ工程（B）と工程（C）を連続して行う液晶配向膜の製造方法。工程（A）：下記式（1）で表されるテトラカルボン酸二無水物、及びその誘導体から選ばれる少なくとも1種類と、下記式（2）で表されるテトラカルボン酸二無水物、及びその誘導体から選ばれる少なくとも1種類を含有するテトラカルボン酸誘導体成分と、ジアミン成分と、から得られるポリイミド前駆体のイミド化物であるポリイミドを含有する液晶配向剤を塗布する工程。工程（B）：塗布した液晶配向剤を熱イミド化が実質的に進行しない条件で加熱して膜を得する工程。工程（C）：工程（B）で得られた膜に偏光された紫外線を照射する工程。工程（D）：工程（C）で紫外線を照射した膜を、100℃以上、かつ、工程（B）で加熱した温度よりも高い温度で焼成する工程。

明 細 書

発明の名称：

液晶配向膜の製造方法、液晶配向膜、及び液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、液晶配向膜の製造方法、この製造方法によって得られる液晶配向膜、及び得られた液晶配向膜を具備する液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 液晶テレビ、液晶ディスプレイ等に用いられる液晶表示素子は、通常、液晶の配列状態を制御するための液晶配向膜が素子内に設けられている。現在、工業的に最も普及している液晶配向膜は、電極基板上に形成された、ポリアミク酸及び／又はこれをイミド化したポリイミドからなる膜の表面を、綿、ナイロン、ポリエステル等の布で一方向に擦る、いわゆるラビング処理を行うことで作製されている。

[0003] ラビング処理は、簡便で生産性に優れた工業的に有用な方法である。しかし、液晶表示素子の高性能化、高精細化、大型化に伴い、ラビング処理で発生する配向膜の表面の傷、発塵、機械的な力や静電気による影響、更には、配向処理面内の不均一性等の種々の問題が明らかとなっている。ラビング処理に代わる液晶配向処理方法としては、偏光された放射線を照射することにより、液晶配向能を付与する光配向法が知られている。光配向法による液晶配向処理は、光異性化反応を利用したもの、光架橋反応を利用したもの、光分解反応を利用したもの等が提案されている（非特許文献１参照）。

[0004] また、特許文献１では、主鎖にシクロブタン環等の脂環構造を有するポリイミド膜を光配向法に用いることが提案されている。上記のような光配向法は、ラビング処理を省略可能なラビングレス配向処理方法として、工業的にも簡便な製造プロセスで液晶配向能を付与することができる。それだけでなく、IPS駆動方式やフリンジフィールドスイッチング（以下、FFS）駆動方式の液晶表示素子において、光配向法により液晶配向能が付与される液

晶配向膜は、ラビング処理により液晶配向能が付与される液晶配向膜に比べて、液晶表示素子のコントラストや視野角特性の向上が期待できる。これらのため、上記のような光配向法は、有望な液晶配向処理方法として注目されている。IPS駆動方式やFFS駆動方式の液晶表示素子に用いられる液晶配向膜には、優れた液晶配向性や電気特性等の基本特性に加えて、長期交流駆動による残像の抑制が必要とされる。

[0005] しかしながら、光配向法により液晶配向能が付与される液晶配向膜は、ラビングにより液晶配向能が付与されるものに比べて、高分子膜の配向方向に対する異方性が小さいという問題がある。異方性が小さいと十分な液晶配向性が得られず、液晶表示素子とした場合に、残像等の問題が発生する。これに対して、光配向法により液晶配向能が付与される液晶配向膜の、異方性を高める方法として、光照射後に、その光照射によってポリイミドの主鎖が切断されて生成した低分子量成分を、除去することが提案されている（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平9-297313号公報

特許文献2：特開2011-107266号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：「液晶光配向膜」木戸脇、市村 機能材料 1997年11月号 Vol. 17、 No. 11 13～22ページ

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明者らが検討した結果、前記ポリイミドの主鎖が切断されて生成した低分子量成分の除去が不十分である場合に、残存した低分子化合物が液晶ディスプレイの性能を悪化させることがわかった。具体的には、残存した低分子化合物が液晶の配向を阻害し配向ムラが発生する、残存した低分子化合物

が原因で輝点が発生する等の不具合が発生することがわかった。しかしながら、上記低分子量成分を除去するためには、加熱処理や、有機溶媒での接触処理を実施する必要があるため、液晶配向膜を製造するための工程が多くなり、液晶表示素子の製造における歩留りが悪化し、より高品位の液晶表示素子が得られない問題があった。

[0009] 本発明は、IPS駆動方式やFFS駆動方式の液晶表示素子において発生する長期交流駆動による残像が抑制でき、低分子量化合物が残存することで発生する不具合がない液晶配向膜を、従来よりも少ない工程数で製造が可能な、液晶配向膜の製造方法、該製造方法によって得られる上記液晶配向膜、及び該液晶配向膜を有する液晶表示素子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

[0010] 本発明者らは、上記の目的達成のため、鋭意検討を重ねた結果、下記要旨の発明により、上記の目的を達成し得ることを見出した。

[0011] 1. 下記（A）、（B）、（C）、及び（D）の工程を有し、かつ工程（B）と工程（C）を連続して行う液晶配向膜の製造方法。

工程（A）：下記式（1）で表されるテトラカルボン酸二無水物、及びその誘導体から選ばれる少なくとも1種類と、下記式（2）で表されるテトラカルボン酸二無水物、及びその誘導体から選ばれる少なくとも1種類を含有するテトラカルボン酸誘導体成分と、ジアミン成分と、から得られるポリイミド前駆体のイミド化物であるポリイミドを含有する液晶配向剤を塗布する工程。

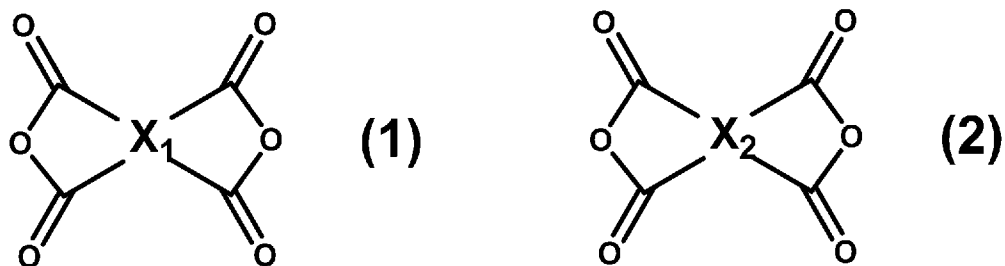
工程（B）：塗布した液晶配向剤を熱イミド化が実質的に進行しない条件で加熱して膜を得る工程。

工程（C）：工程（B）で得られた膜に偏光された紫外線を照射する工程。

工程（D）：工程（C）で紫外線を照射した膜を、100℃以上、かつ、工程（B）で加熱した温度よりも高い温度で焼成する工程。

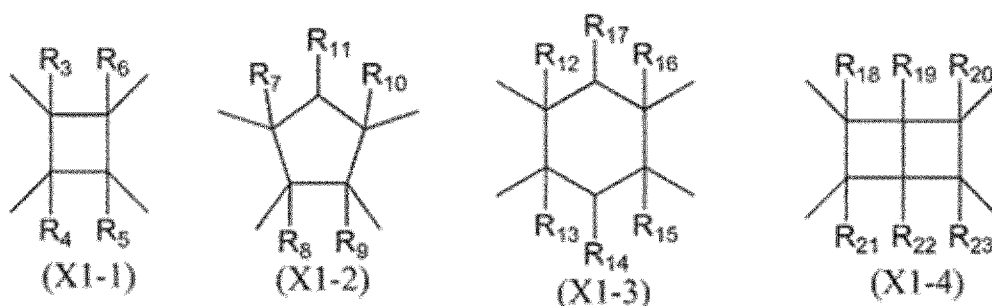
[0012]

[化1]



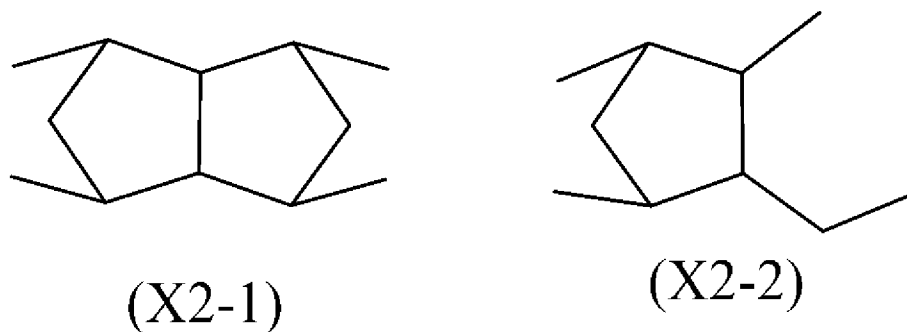
X_1 は下記式 (X1-1) ~ (X1-4) で表される構造である。 X_2 は下記式 (X2-1) ~ (X2-2) で表される構造である。

[0013] [化2]



R_3 から R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数2~6のアルキニル基、フッ素原子を含有する炭素数1~6の1価の有機基、又はフェニル基であり、同一でも異なってもよいが、少なくとも一つは水素原子以外である。 R_7 から R_{23} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数2~6のアルキニル基、フッ素原子を含有する炭素数1~6の1価の有機基、又はフェニル基であり、同一でも異なってもよい。

[0014] [化3]

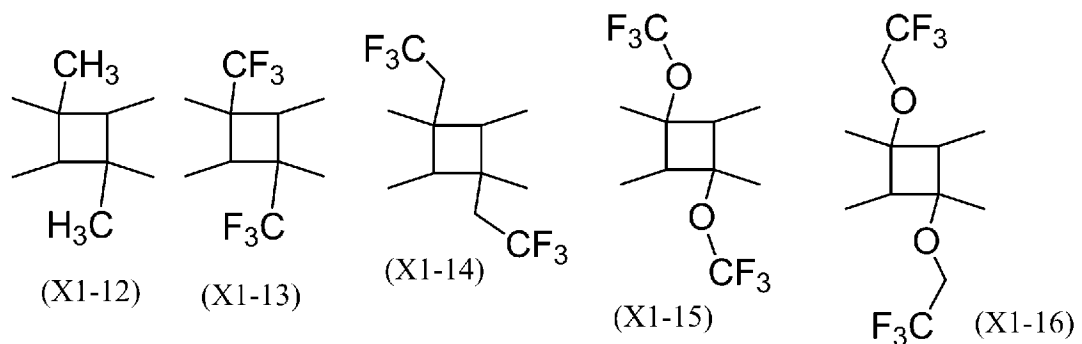


[0015] 2. 前記工程 (A) における、前記ポリイミドのイミド化率が 10%～100%である、1. に記載の液晶配向膜の製造方法。

[0016] 3. 前記式 (2) で表されるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体を、全テトラカルボン酸誘導体成分 1 モルに対して、1～30モル%含有する、1. 又は 2. に記載の液晶配向膜の製造方法。

[0017] 4. 前記式 (1) における X_1 の構造が、下記式 (X1-12)～(X1-16) で表される構造から選ばれる少なくとも 1 種である、1.～3. の何れか一つに記載の液晶配向膜の製造方法。

[0018] [化4]

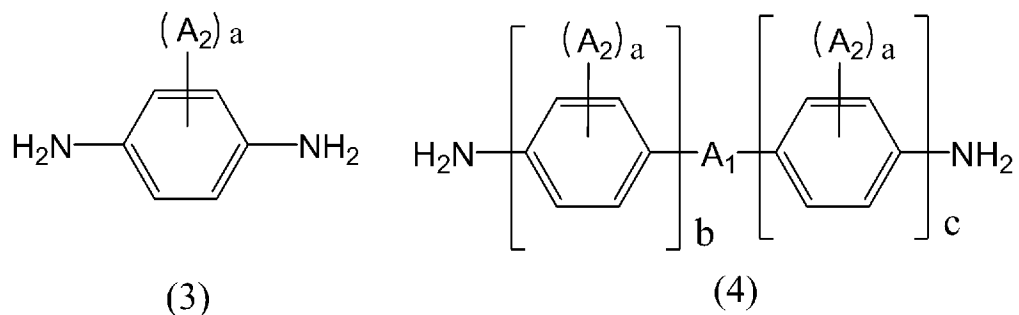


[0019] 5. 前記式 (1) における X_1 の構造が、前記式 (X1-12) で表される構造である、1.～4. の何れか一つに記載の液晶配向膜の製造方法。

[0020] 6. 前記式 (2) における X_2 の構造が、前記式 (X2-1) で表される構造である、1.～5. の何れか一つに記載の液晶配向膜の製造方法。

[0021] 7. 前記ジアミン成分が下記式 (3)～下記式 (4) で表される構造から選ばれる少なくとも 1 種である、1.～6. の何れか一つに記載の液晶配向膜の製造方法。

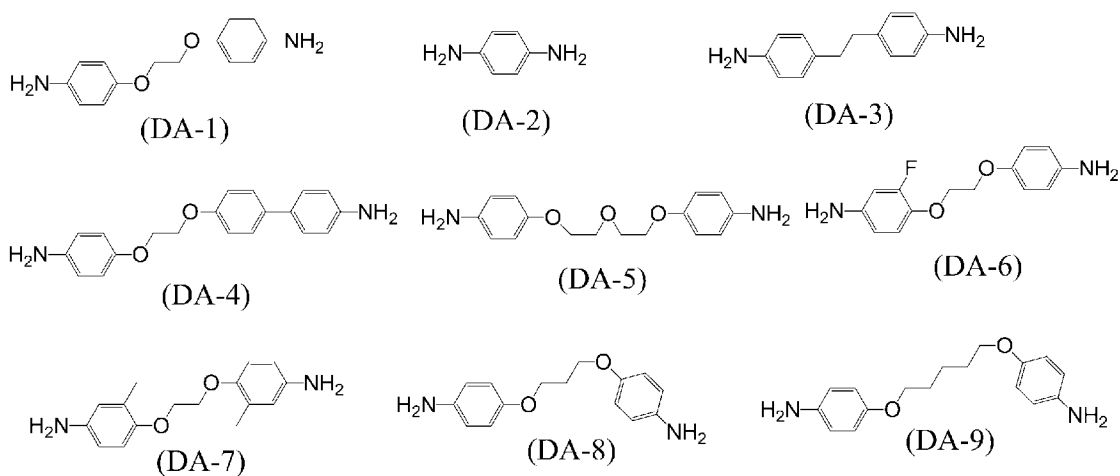
[0022] [化5]



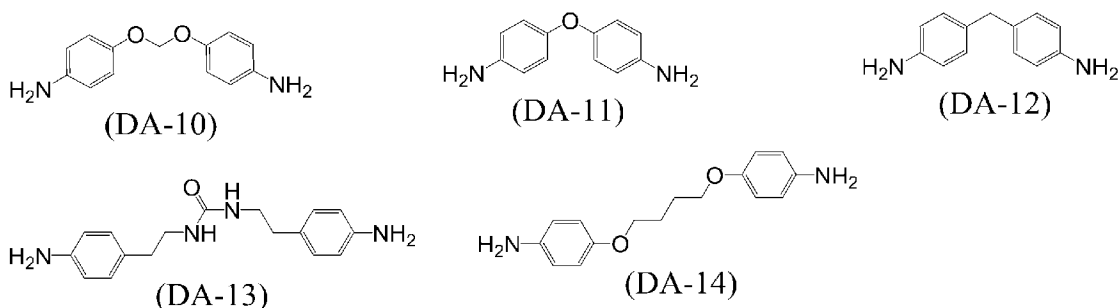
A_1 は単結合、エステル結合、アミド結合、チオエステル結合、又は炭素数2～20の2価の有機基であり、 A_2 は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基、ニトロ基、リン酸基、又は炭素数1～20の1価の有機基であり、 a は1～4の整数であり、 a が2以上の場合、 A_1 の構造は同一でも異なってもよい。 b 及び c はそれぞれ独立して1～2の整数である。

[0023] 8. 前記ジアミン成分が下記式(DA-1)～(DA-20)から選ばれる少なくとも1種である、1.～7.の何れか一つに記載の液晶配向膜の製造方法。

[0024] [化6]

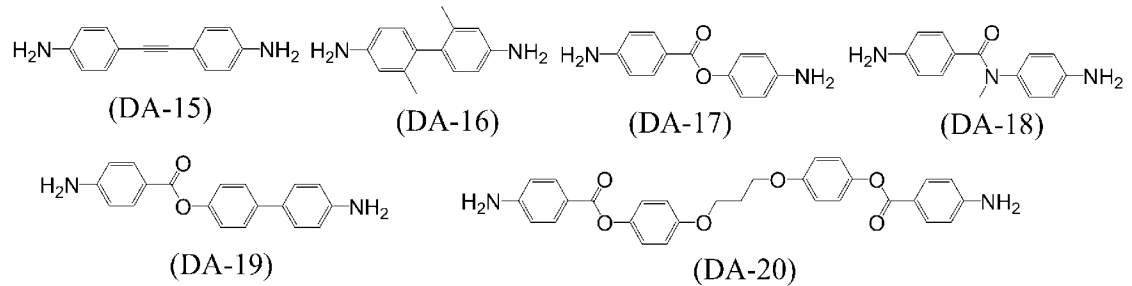


[0025] [化7]



[0026]

[化8]



[0027] 9. 前記工程（B）において、50～150℃で焼成する、1.～8.の何れか一つに記載の液晶配向膜の製造方法。

[0028] 10. 前記工程（D）において、膜を150～300℃で焼成することを特徴とする、1.～9.の何れか一つに記載の液晶配向膜の製造方法。

[0029] 11. 1.～10.の何れか1つに記載の液晶配向膜の製造方法によって得られる、液晶配向膜。

[0030] 12. 11.に記載の液晶配向膜を具備する、液晶表示素子。

[0031] 13. 前記液晶表示素子が、横電界で液晶を駆動するものである、12.に記載の液晶表示素子。

発明の効果

[0032] 本発明に係る、液晶配向膜を製造する製造方法によれば、IPS駆動方式やFFS駆動方式の液晶表示素子において発生する長期交流駆動による残像が抑制でき、低分子量化合物が残存することで発生する不具合がない液晶配向膜を、従来よりも少ない工程数で製造することができる。また、本発明に係る製造方法によって得られる液晶配向膜は、少ない工程数での製造が可能であるため、液晶表示素子の歩留りを向上でき、より効率的に液晶表示素子を製造することが可能となる。また、本発明に係る製造方法によって得られる液晶配向膜を用いることにより、IPS駆動方式やFFS駆動方式の液晶表示素子において発生する長期交流駆動による残像の抑制が可能である。

[0033] さらに、本発明に係る製造方法によって得られる液晶配向膜は、ポリイミドの主鎖が切断されて生成した低分子量化合物の発生量が少ないため、配向不良や輝点の発生等、低分子量化合物が残存することで発生する不具合を抑制

でき、より良質な液晶表示素子の製造が可能となる。よって、本発明に係る製造方法によって得られる液晶配向膜を具備する液晶表示素子は、残像特性や信頼性に優れたものとなり、大画面で高精細の液晶テレビや中小型のカーナビゲーションシステムやスマートフォン等に好適に利用することができる。

発明を実施するための形態

[0034] 本発明に係る、液晶配向膜を製造する製造方法は、特定構造を有するテトラカルボン酸誘導体を有するテトラカルボン酸誘導体成分と、ジアミン成分と、から得られるポリイミド前駆体のイミド化物であるポリイミド（以下、特定重合体とも称する）を含有する液晶配向剤を用いる。

[0035] <特定重合体>

本発明に係る製造方法に用いられる特定重合体は、特定構造を有するポリイミド前駆体のイミド化物であるポリイミドである。ポリイミド前駆体としては、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル等の加熱又は触媒による化学イミド化によって、イミド環を形成するポリイミド前駆体であれば、特に限定されない。加熱、又は化学イミド化が進行しやすいという観点から、ポリイミド前駆体としては、ポリアミック酸、又はポリアミック酸エステルがより好ましい。ポリイミドのイミド化率は、特に限定されないが、10～100%が好ましく、50～100%がより好ましく、50～80%がさらに好ましい。以下、上記特定重合体をなす原料となる各成分について詳述する。

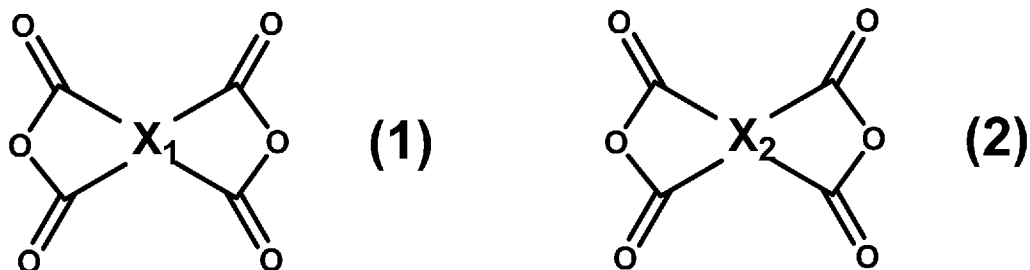
[0036] <テトラカルボン酸誘導体成分>

本発明に係る製造方法で使用する、特定重合体の重合に用いられるテトラカルボン酸誘導体成分としては、テトラカルボン酸二無水物だけでなく、そのテトラカルボン酸誘導体であるテトラカルボン酸、テトラカルボン酸ジハライド化合物、テトラカルボン酸ジアルキルエステル化合物又はテトラカルボン酸ジアルキルエステルジハライド化合物を用いることもできる。

[0037] 特定重合体の重合に用いられるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体

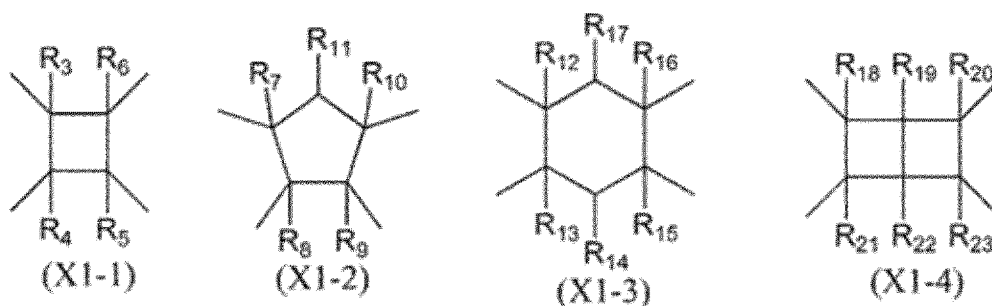
は、下記式（１）で表されるテトラカルボン酸二無水物及びその誘導体から選ばれる少なくとも１種類と、下記式（２）で表されるテトラカルボン酸二無水物及びその誘導体から選ばれる少なくとも１種類と、を含有する。

[0038] [化9]



X_1 は下記式（ $X1-1$ ）～（ $X1-4$ ）で表される構造である。

[0039] [化10]

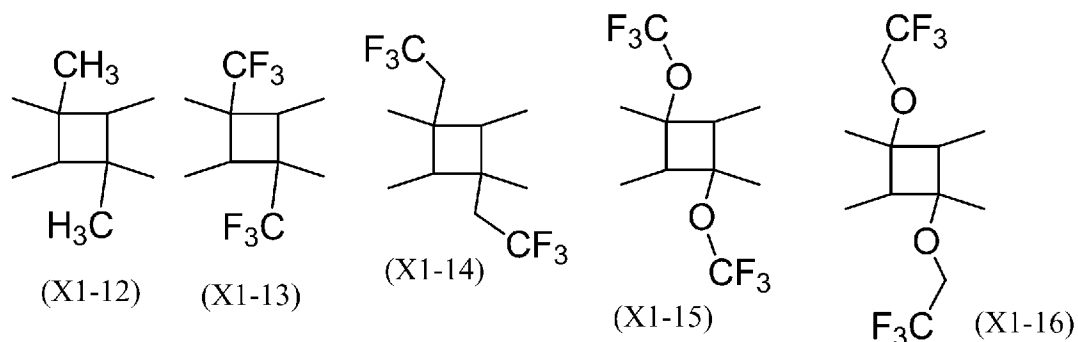


R_3 から R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアルケニル基、炭素数２～６のアルキニル基、フッ素原子を含有する炭素数１～６の１価の有機基、又はフェニル基であり、同一でも異なってもよいが、少なくとも一つは水素原子以外である。 R_7 から R_{23} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアルケニル基、炭素数２～６のアルキニル基、フッ素原子を含有する炭素数１～６の１価の有機基、又はフェニル基であり、同一でも異なってもよい。

[0040] 長期交流駆動による残像の抑制等の観点からは、 X_1 の構造は下記式（ $X1-12$ ）～（ $X1-16$ ）で表される構造から選ばれる少なくとも１種であることが好ましく、下記式（ $X1-12$ ）が特に好ましい。

[0041]

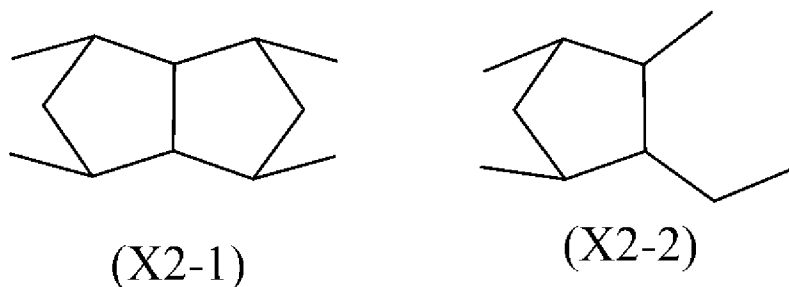
[化11]



[0042] 上記式（１）で表されるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体の割合は、全テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体１モルに対して５０モル％以上が好ましく、７０モル％以上がより好ましく、８０モル％以上がさらに好ましい。

[0043] 上記式（２）において、 X_2 は下記式（ $X2-1$ ）～（ $X2-2$ ）で表される構造である。

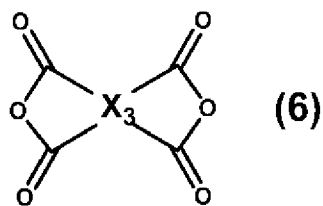
[0044] [化12]



[0045] 長期交流駆動による残像の抑制等の観点からは、 X_2 の構造は上記式（ $X2-1$ ）で表される構造が好ましい。上記式（２）で表されるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体の割合は、全テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体（全テトラカルボン酸誘導体成分）１モルに対して１～３０モル％であることが好ましく、１０～３０％がより好ましく、１０～２０％がさらに好ましい。

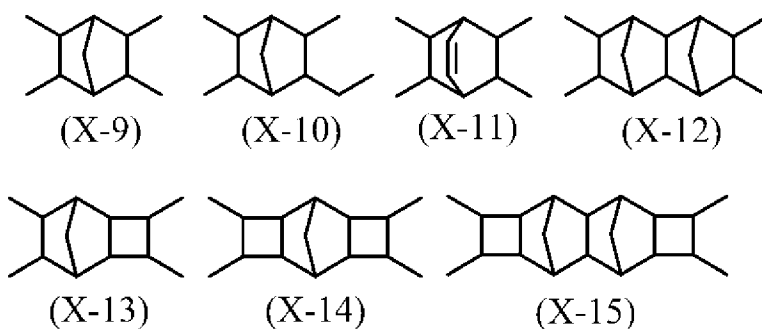
[0046] 特定重合体の重合に用いられるテトラカルボン酸二無水物及びその誘導体は、上記式（１）及び（２）以外に、下記式（６）で表されるテトラカルボン酸二無水物及びその誘導体を用いてもよい。

[0047] [化13]

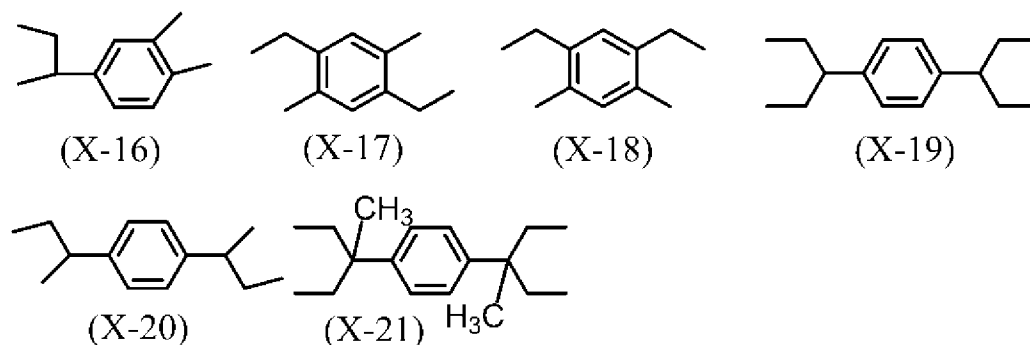


X_3 は4価の有機基であり、その構造は特に限定されない。具体例を挙げるならば、下記式(X-9)～(X-47)の構造が挙げられる。化合物の入手の容易性の観点から、 X_3 の構造は、X-17、X-25、X-26、X-27、X-28、X-32、X-35、X-37、X-39、X-43、X-44、X-45、X-46、及びX-47が挙げられる。また、直流電圧により蓄積した残留電荷の緩和が早い液晶配向膜を得られるという観点から芳香族環構造を有するテトラカルボン酸二無水物を用いることが好ましく、 X_3 の構造としては、X-26、X-27、X-28、X-32、X-35、及びX-37がより好ましい。

[0048] [化14]

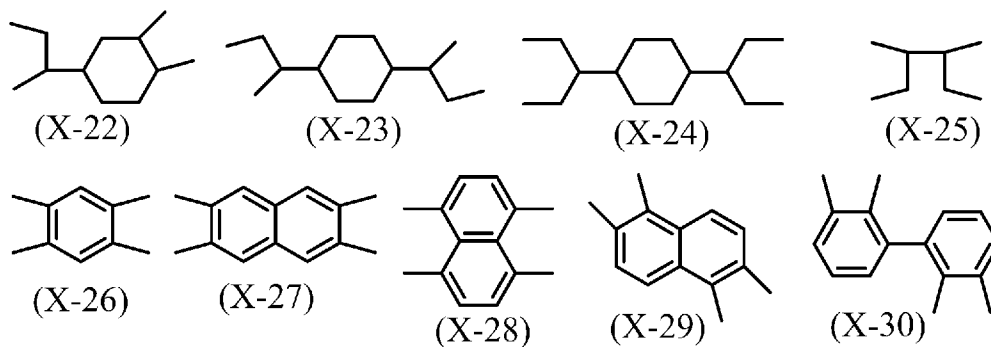


[0049] [化15]

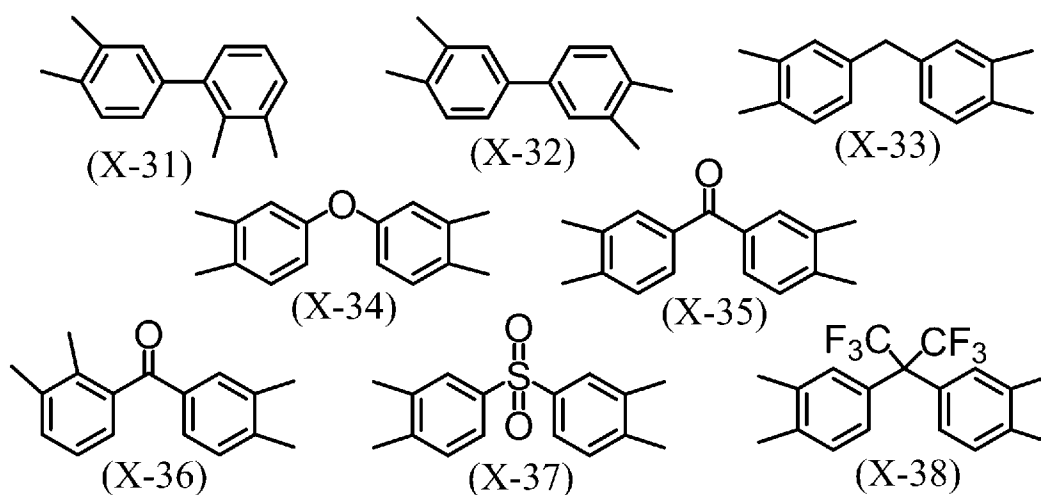


[0050]

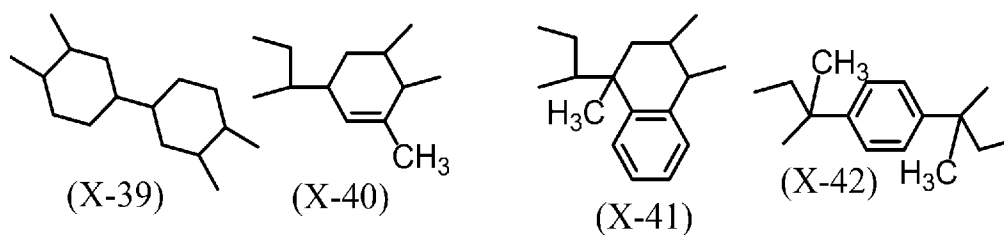
[化16]



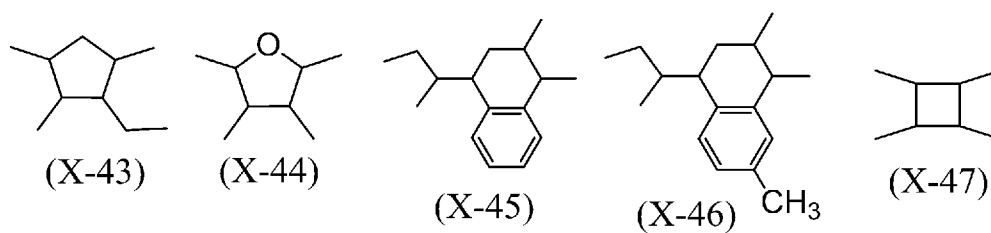
[0051] [化17]



[0052] [化18]



[0053] [化19]

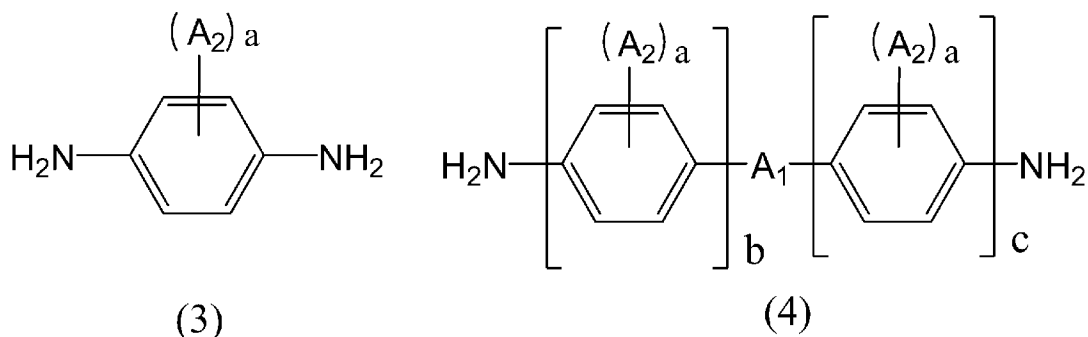


[0054] <ジアミン>

本発明に係る製造方法で使用する、特定重合体の重合に用いられるジアミ

ン成分は、公知のジアミンであれば特に限定されない。長期交流駆動による残像の抑制の観点から、下記式（３）及び下記式（４）から選ばれる少なくとも１種類であることが好ましい。

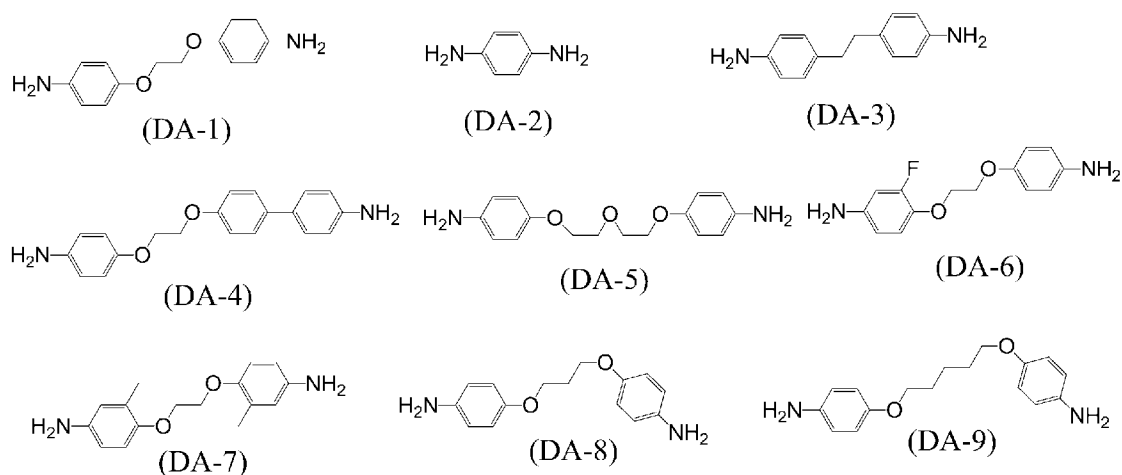
[0055] [化20]



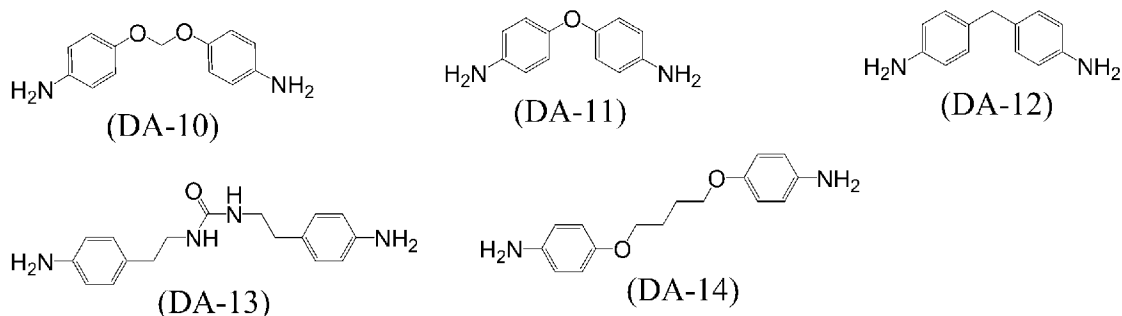
A_1 は単結合、エステル結合、アミド結合、チオエステル結合、又は炭素数２～２０の２価の有機基であり、 A_2 は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基、ニトロ基、リン酸基、又は炭素数１～２０の１価の有機基であり、 a は１～４の整数であり、 a が２以上の場合、 A_1 の構造は同一でも異なってもよい。 b 及び c はそれぞれ独立して１～２の整数である。

[0056] 長期交流駆動による残像の抑制等の観点からは、上記式（３）及び上記式（４）の具体的構造として、下記式（ＤＡ－１）～（ＤＡ－２０）の構造が好ましい。なかでも、ＤＡ－１、ＤＡ－２、ＤＡ－４、ＤＡ－５、ＤＡ－７がより好ましい。

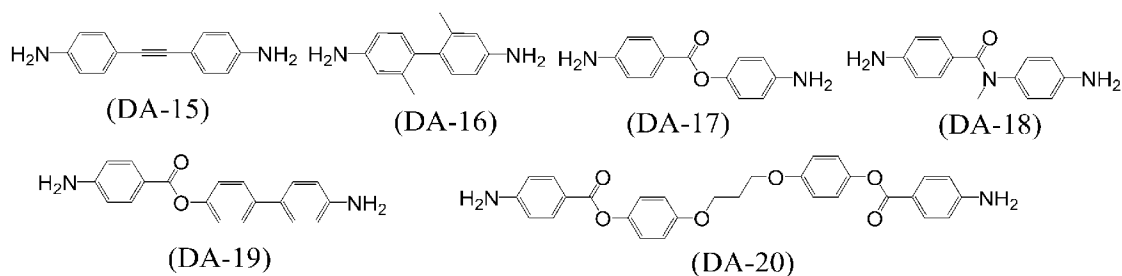
[0057] [化21]



[0058] [化22]

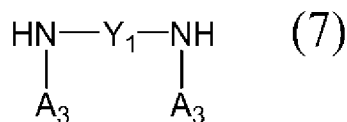


[0059] [化23]



[0060] 上記式（３）及び上記式（４）で表されるジアミンの含有量は、全ジアミン成分１モルに対して、５０～１００モル％が好ましく、７０～１００モル％であることがより好ましい。特定重合体の重合に用いられるジアミンは、上記式（３）及び（４）以外に、下記式（７）で表されるジアミンを含んでもよい。

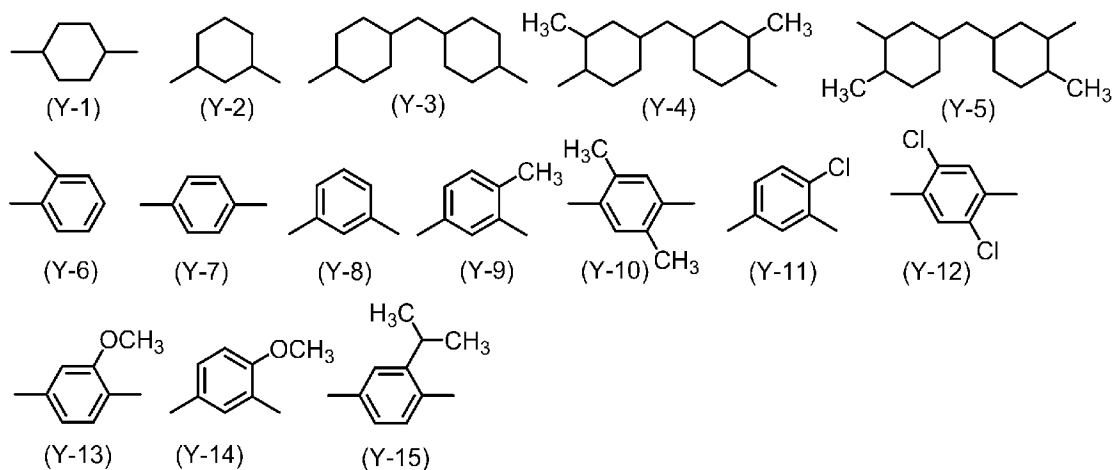
[0061] [化24]



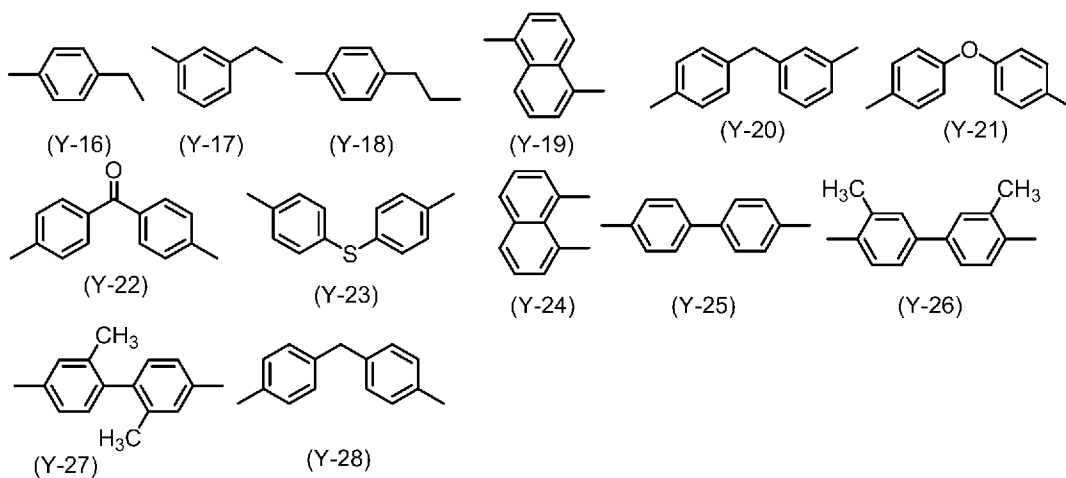
A_3 は、それぞれ独立して、水素原子又は、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基、炭素数２～５のアルキニル基であり、同一でも異なってもよい。液晶配向性の観点から、 A_3 は水素原子、又はメチル基が好ましい。 Y_1 は２価の有機基であり、下記式（Ｙ－１）～（Ｙ－４９）及び（Ｙ－５７）～（Ｙ－１６７）が挙げられる。

[0062]

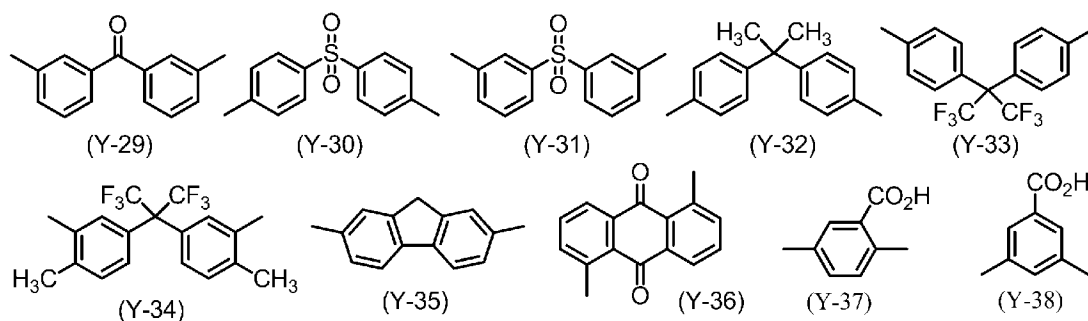
[化25]



[0063] [化26]

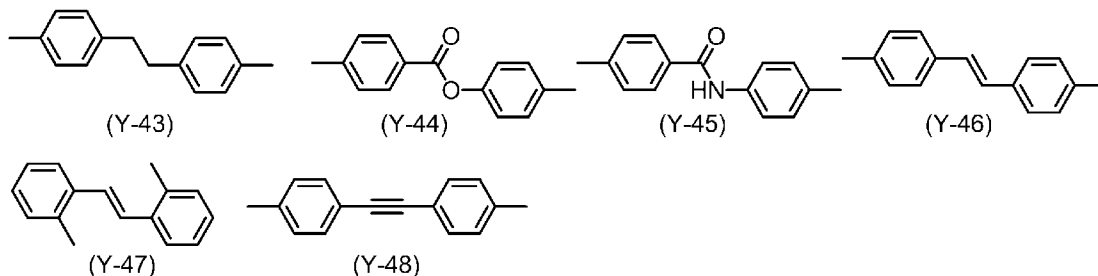
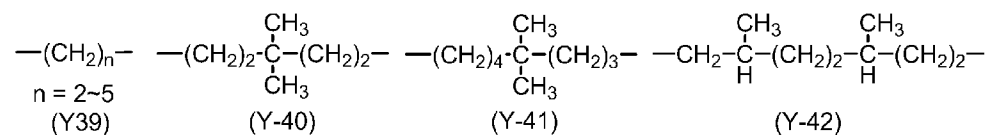


[0064] [化27]

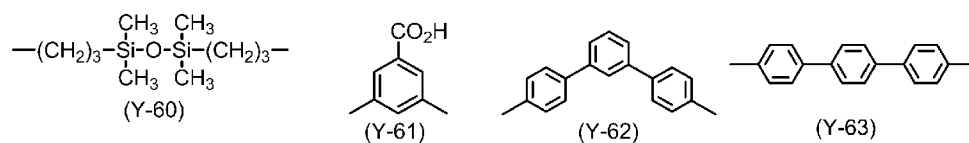
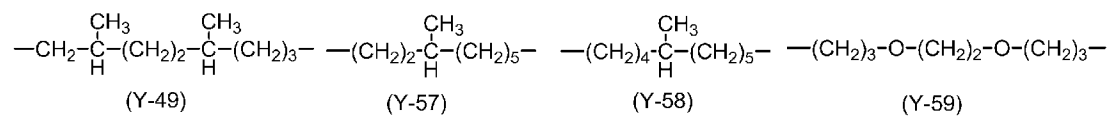


[0065]

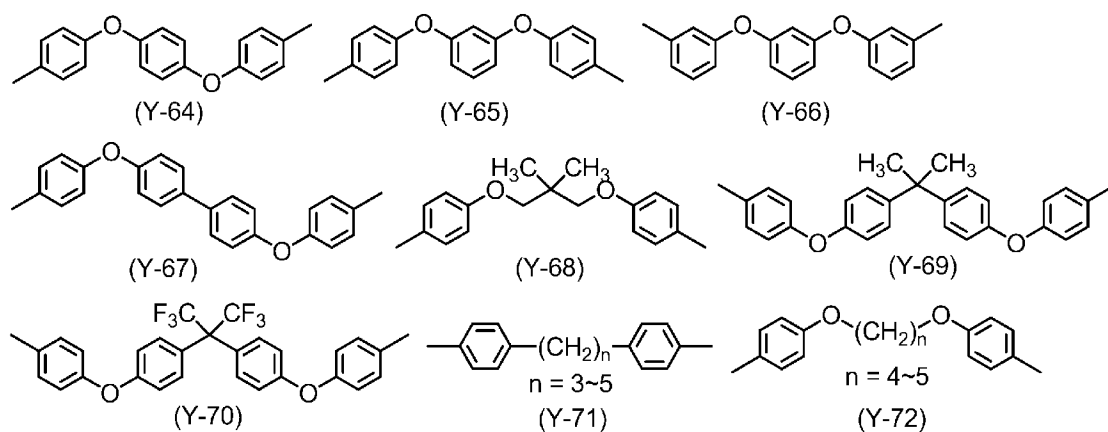
[化28]



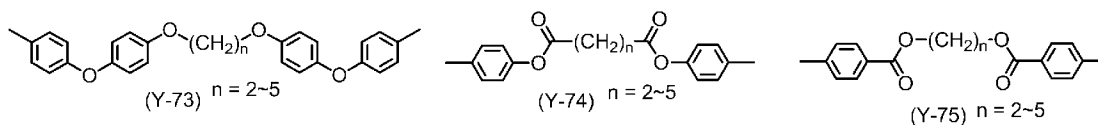
[0066] [化29]



[0067] [化30]

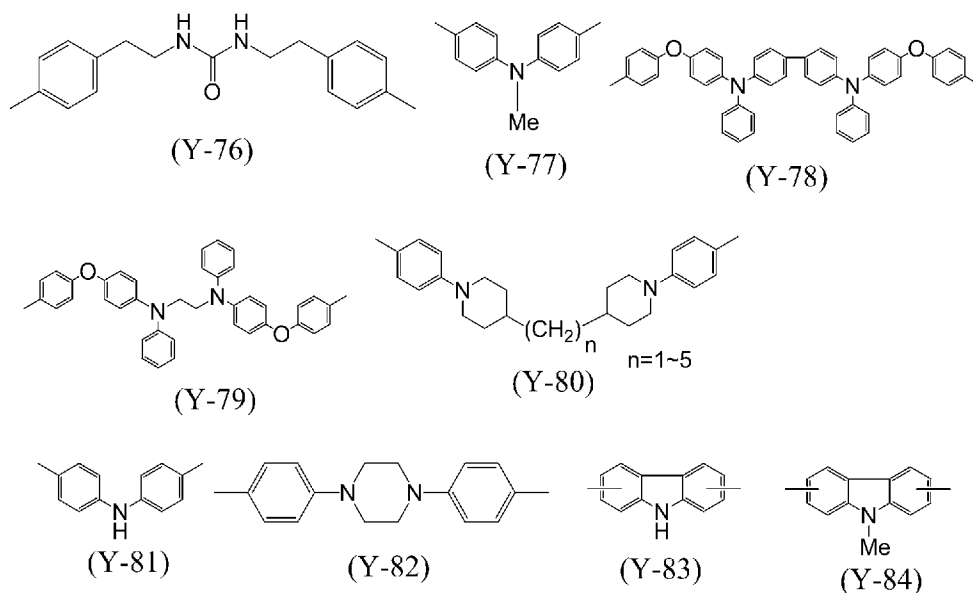


[0068] [化31]

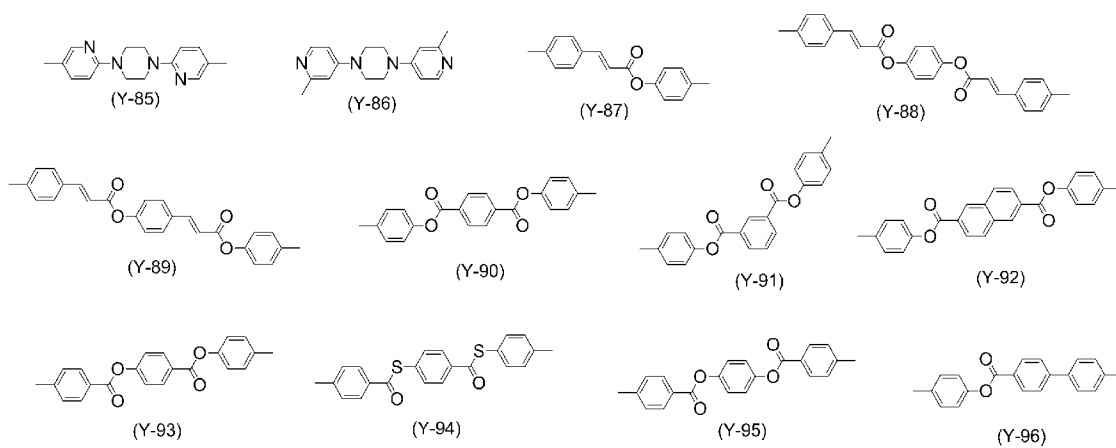


[0069]

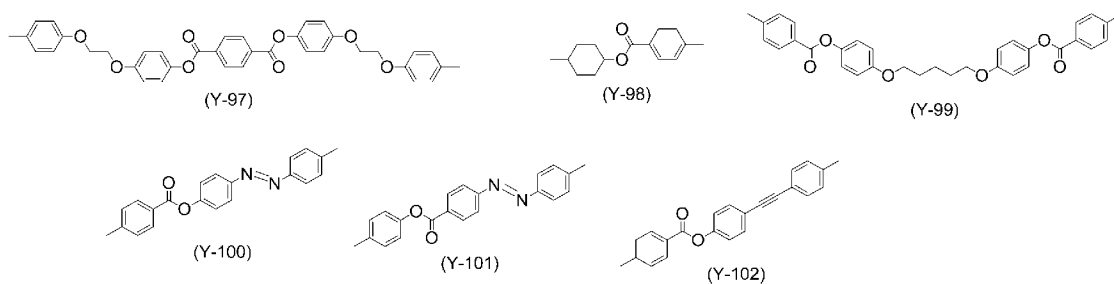
[化32]



[0070] [化33]

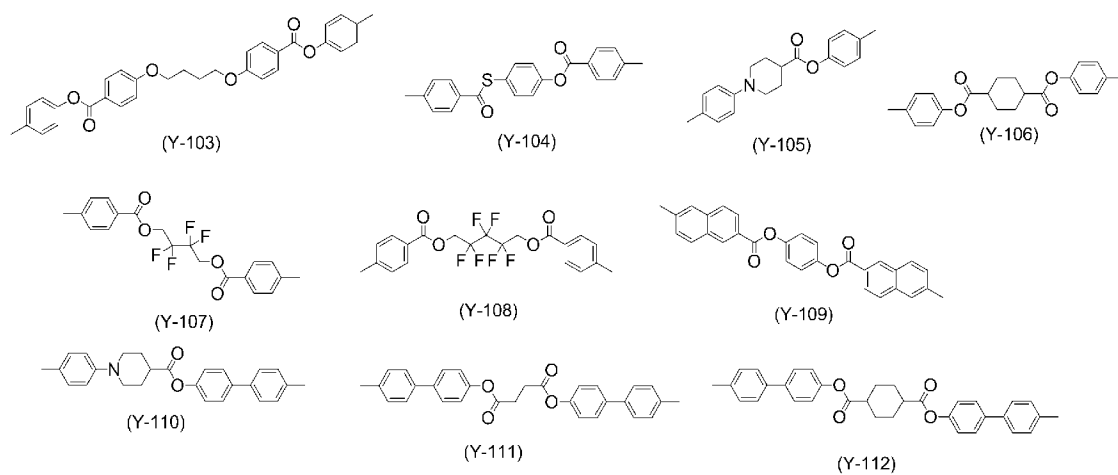


[0071] [化34]

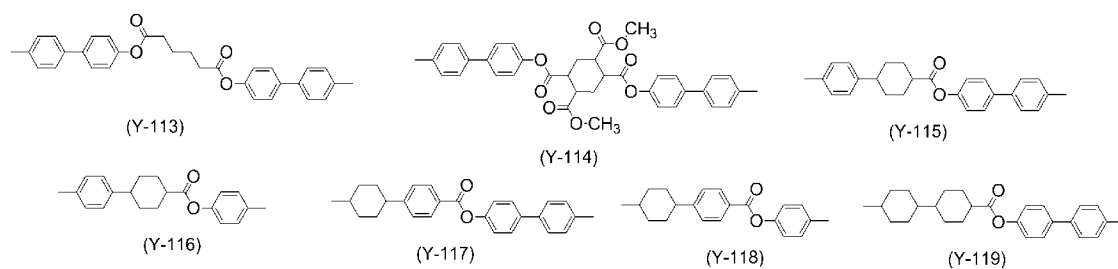


[0072]

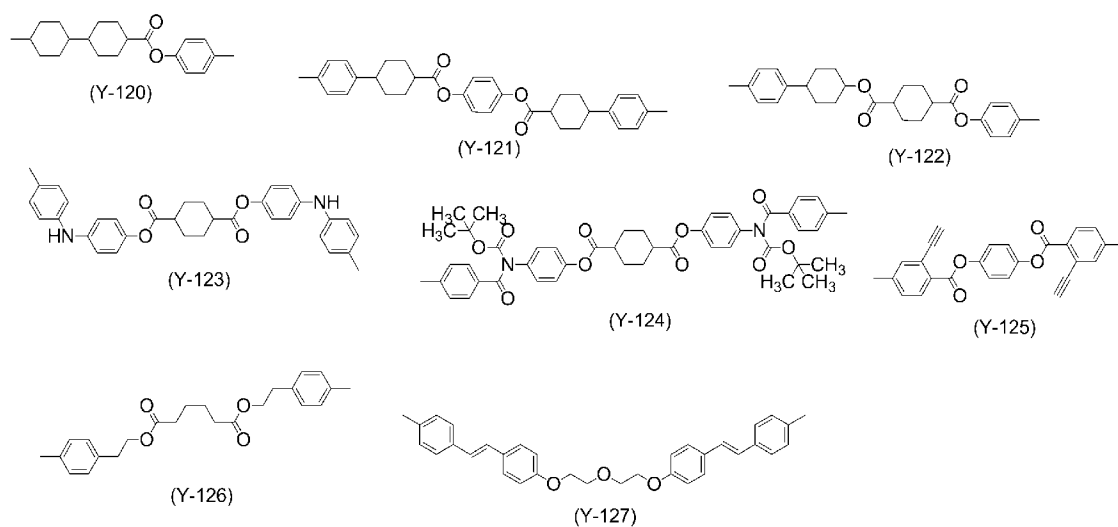
[化35]



[0073] [化36]

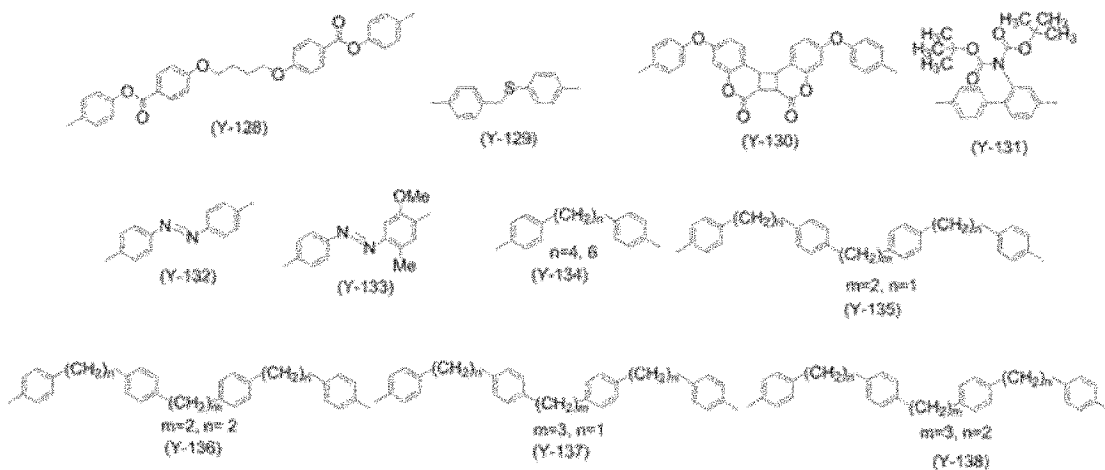


[0074] [化37]

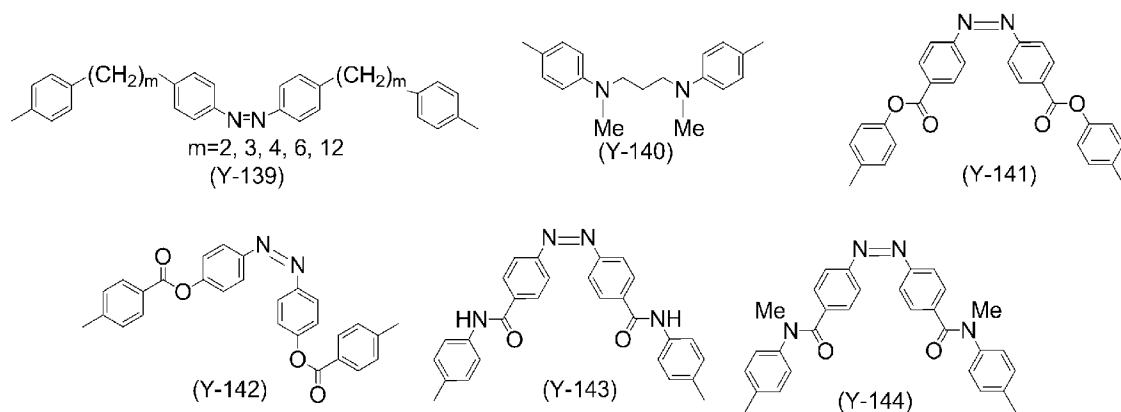


[0075]

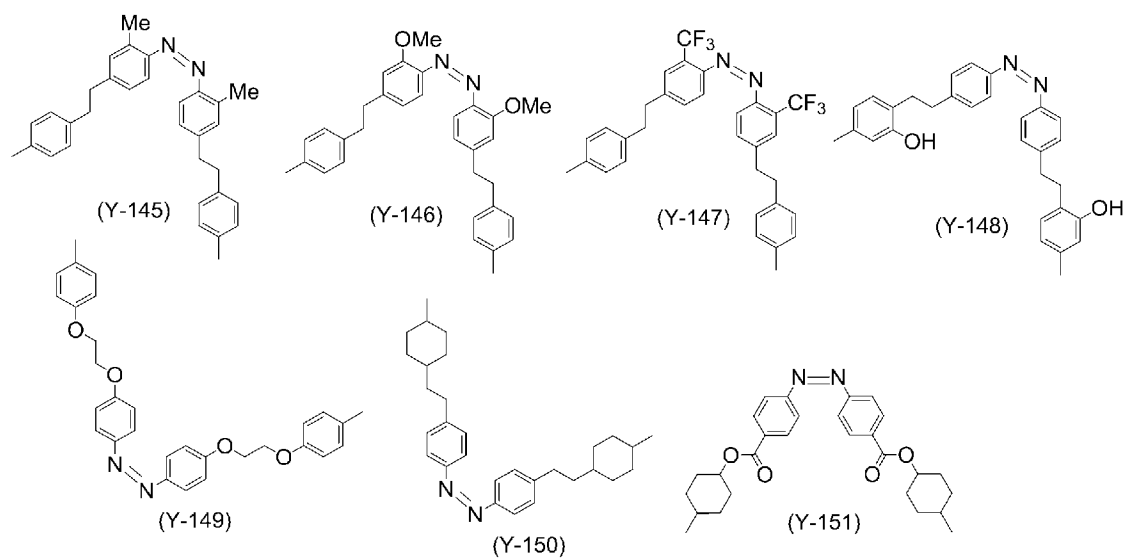
[化38]



[0076] [化39]

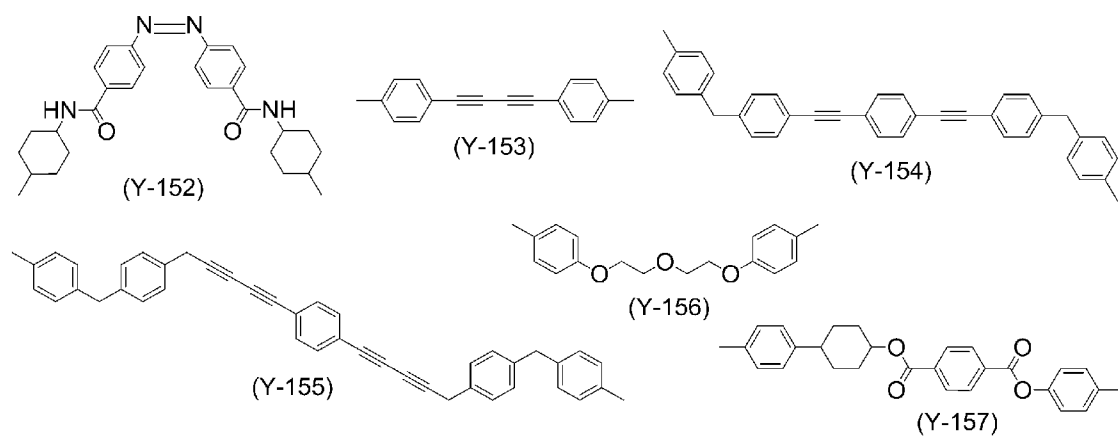


[0077] [化40]

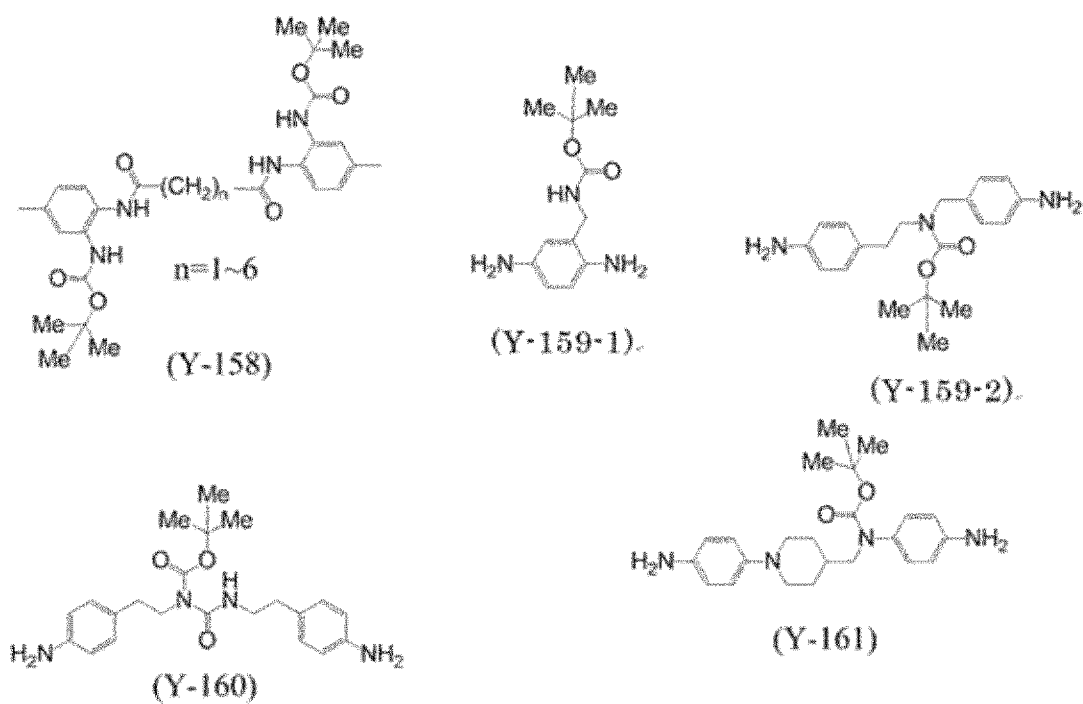


[0078]

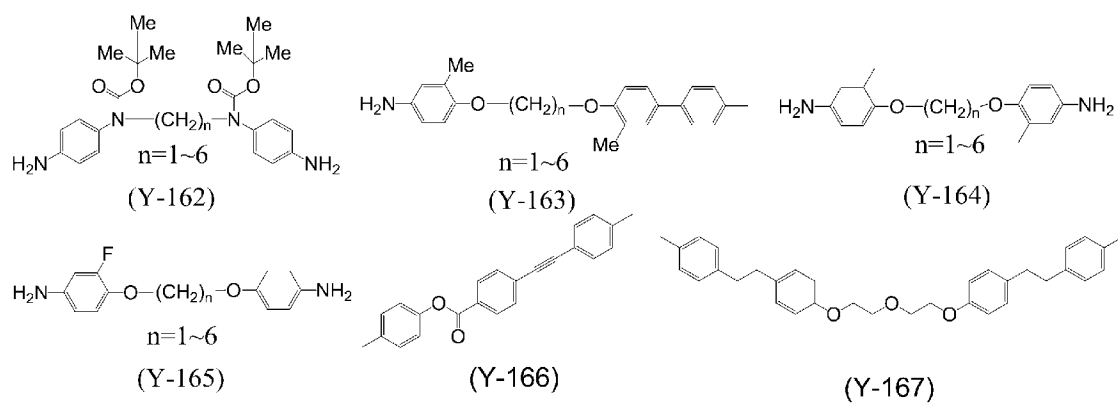
[化41]



[0079] [化42]

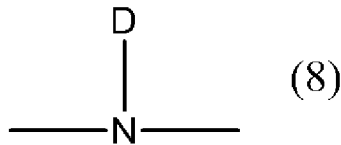


[0080] [化43]



[0081] ポリマーの溶解性が向上するという観点で、 Y_1 の構造中に、下記式(8)で表される構造を含むことが好ましい。

[0082] [化44]



Dはt-ブトキシカルボニル基である。

[0083] 上記式(8)で表される構造を含む Y_1 の具体例としては、Y-158、Y-159、Y-160、Y-161、Y-162、Y-163が挙げられる。

[0084] <ポリアミック酸エステル、ポリアミック酸及びポリイミドの製造方法>

本発明に用いられるポリイミド前駆体である、ポリアミック酸エステル、ポリアミック酸及びポリイミドは、例えば、国際公開公報WO2013/157586に記載されるような公知の方法で合成できる。

[0085] <液晶配向剤>

本発明に用いられる液晶配向剤は、重合体成分が有機溶媒中に溶解された溶液の形態を有する。重合体の分子量は、重量平均分子量で2,000~500,000が好ましく、より好ましくは5,000~300,000であり、さらに好ましくは、10,000~100,000である。また、数平均分子量は、好ましくは、1,000~250,000であり、より好ましくは、2,500~150,000であり、さらに好ましくは、5,000~50,000である。

[0086] 本発明に用いられる液晶配向剤の重合体の濃度は、形成させようとする塗膜の厚みの設定によって適宜変更することができるが、均一で欠陥のない塗膜を形成させるという点から1質量%以上であることが好ましく、溶液の保存安定性の点からは10質量%以下とすることが好ましい。特に好ましい重合体の濃度は、2~8質量%である。

[0087] 本発明に用いられる液晶配向剤に含有される有機溶媒は、重合体成分が均

一に溶解するものであれば特に限定されない。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－ジエチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチル－2－ピロリドン、N－エチル－2－ピロリドン、N－メチルカプロラクタム、2－ピロリドン、N－ビニル－2－ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、 γ －ブチロラクトン、1，3－ジメチル－イミダゾリジノン、3－メトキシ－N，N－ジメチルプロパンアミド等を挙げることができる。これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。また、単独では重合体成分を均一に溶解できない溶媒であっても、重合体が析出しない範囲であれば、上記の有機溶媒に混合してもよい。

[0088] 本発明に用いられる液晶配向剤は、重合体成分を溶解させるための有機溶媒の他に、液晶配向剤を基板へ塗布する際の塗膜均一性を向上させるための溶媒を含有してもよい。かかる溶媒は、一般的に上記有機溶媒よりも低表面張力の溶媒が用いられる。その具体例としては、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、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、ブチルセロソルブアセテート、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等が挙げられる。これらの溶媒は2種以上を併用してもよい。

[0089] 本発明の液晶配向剤には、上記の他、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、特定重合体以外の重合体、液晶配向膜の誘電率や導電性等の電気特性を変化させる目的の誘電体若しくは導電物質、液晶配向膜と基板との密着

性を向上させる目的のシランカップリング剤、液晶配向膜にした際の膜の硬度や緻密度を高める目的の架橋性化合物、さらには塗膜を焼成する際にポリアミク酸のイミド化を効率よく進行させる目的のイミド化促進剤等を添加してもよい。

[0090] <液晶配向膜の製造方法>

本発明に係る、液晶配向膜を製造する製造方法は、上述した特定重合体を含有した液晶配向剤を基板に塗布して得られた塗膜を、特定重合体の熱イミド化が実質的に進行しない条件で加熱し、その後、従来の液晶配向膜製造工程において行われている、特定重合体の熱イミド化を進行させ、かつ、残存溶媒をほぼ完全に蒸発させる工程（以後、焼成工程とも称する）を経ずに偏光紫外線照射を行い、その後、焼成工程を行う。

[0091] これにより、製造工程数を減らすことができるとともに、得られた液晶配向膜を具備して得られる液晶表示素子は驚くべきことに長期交流駆動による残像が抑制でき、低分子量化合物が残存することで発生する輝点等の不具合が生じないものとなる。

[0092] 具体的には、特定重合体を含有する液晶配向剤を塗布する工程（工程（A））、塗布した液晶配向剤を熱イミド化が実質的に進行しない条件で加熱して膜を得る工程（工程（B））、工程（B）で得られた膜に偏光された紫外線を照射する工程（工程（C））、工程（C）で紫外線を照射した膜を、100℃以上、かつ、工程（B）よりも高い温度で焼成する工程（工程（D））を有し、かつ工程（B）と工程（C）を連続して行うことを特徴とする。

[0093] <工程（A）>

本発明に係る製造方法に用いられる液晶配向剤を、塗布する基板としては、透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス基板、窒化珪素基板とともに、アクリル基板やポリカーボネート基板等のプラスチック基板等を用いることもできる。その際、液晶を駆動させるためのITO電極等が形成された基板を用いると、プロセスの簡素化の点から好ましい。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、この場合の電極にはアルミニウム等の光を反射する材料も使用できる。

[0094] 液晶配向剤の塗布方法は、特に限定されないが、工業的には、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷又はインクジェット法等で行う方法が一般的である。その他の塗布方法としては、ディップ法、ロールコータ法、スリットコータ法、スピナー法又はスプレー法等があり、目的に応じてこれらを用いてもよい。

[0095] <工程（B）>

工程（B）は、基板上に塗布した液晶配向剤を、熱イミド化が実質的に進行しない条件で加熱し、膜を形成する工程である。液晶配向剤を基板上に塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オープン又はIR（赤外線）型オープン等の加熱手段により、溶媒を蒸発させて液晶配向膜とすることができる。この工程では、任意の温度と時間を選択することができる。液晶配向剤の有機溶媒を除去できる温度であれば、特に限定されないが、通常は、含有される溶媒を十分に除去するために50～150℃で1～10分加熱することが好ましく、50～120℃で1～5分加熱することがより好ましい。

[0096] <工程（C）>

工程（C）は、工程（B）で得られた膜に偏光された紫外線を照射する工程である。なお、工程（B）と工程（C）は連続して行われる。紫外線としては、200～400nmの波長を有する紫外線を用いることが好ましく、なかでも、200～300nmの波長を有する紫外線がより好ましい。液晶配向性を改善するために、液晶配向膜が塗膜された基板を50～250℃で加熱しながら、紫外線を照射してもよい。また、前記放射線の照射量は、1～10,000mJ/cm²が好ましい。なかでも、100～5,000mJ/cm²が好ましい。このようにして作製した液晶配向膜は、液晶分子を一定の方向に安定して配向させることができる。偏光された紫外線の消光比が高いほど、より高い異方性が付与できるため、好ましい。具体的には、直線に偏光された紫外線の消光比は、10：1以上が好ましく、20：1以上がよ

り好ましい。

[0097] <工程 (D)>

工程 (D) は、工程 (C) で紫外線を照射した膜を焼成する工程である。具体的には、100℃以上、かつ、工程 (B) で加熱した温度よりも高い温度で焼成する工程である。焼成温度は、100℃以上、かつ、工程 (B) での加熱温度よりも高ければ、特に限定されないが、150～300℃が好ましく、150～250℃がより好ましく、200～250℃がさらに好ましい。焼成時間は、5～120分が好ましく、より好ましくは5～60分、更に好ましくは、5～30分である。焼成後の液晶配向膜の厚みは、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が好ましく、10～200nmがより好ましい。更に、前記工程 (D) の後、得られた液晶配向膜を、水や溶媒を用いて、接触処理をすることもできる。

[0098] 上記接触処理に使用する溶媒としては、紫外線の照射によって液晶配向膜から生成した分解物を溶解する溶媒であれば、特に限定されるものではない。具体例としては、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート、ブチルセロソルブ、乳酸エチル、乳酸メチル、ジアセトンアルコール、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル又は酢酸シクロヘキシル等が挙げられる。なかでも、汎用性や溶媒の安全性の点から、水、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール又は乳酸エチルが好ましい。より好ましいのは、水、1-メトキシ-2-プロパノール又は乳酸エチルである。溶媒は、1種類でも、2種類以上組み合わせてもよい。

[0099] 上記の接触処理、すなわち、偏光された紫外線を照射した液晶配向膜に水や溶媒を接触させる処理としては、浸漬処理や噴霧処理（スプレー処理ともいう）が挙げられる。これらの処理における処理時間は、紫外線によって液晶配向膜から生成した分解物を効率的に溶解させる点から、10秒～1時間であることが好ましい。なかでも、1分～30分間浸漬処理をすることが好

ましい。また、前記接触処理時の溶媒は、常温でも加温してもよいが、好ましくは、 $10\sim 80^{\circ}\text{C}$ である。なかでも、 $20\sim 50^{\circ}\text{C}$ が好ましい。加えて、分解物の溶解性の点から、必要に応じて、超音波処理等を行ってもよい。

[0100] 上記の接触処理の後に、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトン又はメチルエチルケトン等の低沸点溶媒によるすすぎ（リンスともいう）や、液晶配向膜の焼成を行うことが好ましい。その際、リンスと焼成のどちらか一方を行っても、又は、両方を行ってもよい。焼成の温度は、 $150\sim 300^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。なかでも、 $180\sim 250^{\circ}\text{C}$ が好ましい。より好ましいのは、 $200\sim 230^{\circ}\text{C}$ である。また、焼成の時間は、 $10\text{秒}\sim 30\text{分}$ が好ましい。なかでも、 $1\sim 10\text{分}$ が好ましい。

[0101] 本発明の液晶配向膜は、IPS方式やFFS方式等の横電界方式の液晶表示素子の液晶配向膜として好適であり、特に、FFS方式の液晶表示素子の液晶配向膜として有用である。液晶表示素子は、本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜付きの基板を得た後、既知の方法で液晶セルを作製し、該液晶セルを使用して得られる。液晶セルの作製方法の一例として、パッシブマトリクス構造の液晶表示素子を例にとり説明する。なお、画像表示を構成する各画素部分にTFT（Thin Film Transistor）等のスイッチング素子が設けられたアクティブマトリクス構造の液晶表示素子であってもよい。

[0102] 具体的には、透明なガラス製の基板を準備し、一方の基板の上にコモン電極を、他方の基板の上にセグメント電極を設ける。これらの電極は、例えばITO電極とすることができ、所望の画像表示ができるようパターンニングされている。次いで、各基板の上に、コモン電極とセグメント電極を被覆するようにして絶縁膜を設ける。絶縁膜は、例えば、ゾルーゲル法によって形成された $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ の膜とすることができる。

[0103] 次に、各基板の上に液晶配向膜を形成し、一方の基板に他方の基板を互いの液晶配向膜面が対向するようにして重ね合わせ、周辺をシール剤で接着する。シール剤には、基板間隙を制御するために、通常、スペーサーを混入し

ておき、また、シール剤を設けない面内部分にも、基板間隙制御用のスペーサーを散布しておくことが好ましい。シール剤の一部には、外部から液晶を充填可能な開口部を設けておく。次いで、シール剤に設けた開口部を通じて、2枚の基板とシール剤で包囲された空間内に液晶材料を注入し、その後、この開口部を接着剤で封止する。注入には、真空注入法を用いてもよい、大気中で毛細管現象を利用した方法を用いてもよい。液晶材料は、ポジ型液晶材料やネガ型液晶材料のいずれを用いてもよい。次に、偏光板の設置を行う。具体的には、2枚の基板の液晶層とは反対側の面に一對の偏光板を貼り付ける。

[0104] 上記のようにして、本発明に係る製造方法を用いることで、IPS駆動方式やFFS駆動方式の液晶表示素子において発生する長期交流駆動による残像が抑制でき、低分子量化合物が残存することで発生する不具合がなく、かつ、従来よりも少ない工程数での製造が可能な液晶配向膜を得ることができる。

実施例

[0105] 以下に実施例を挙げ、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下における化合物の略号及び各特性の測定方法は、次のとおりである。

NMP：N-メチル-2-ピロリドン

GBL：γ-ブチロラクトン

BCS：ブチルセロソルブ

DA-1：下記式（DA-1）参照

DA-2：下記式（DA-2）参照

DA-3：下記式（DA-3）参照

DA-4：下記式（DA-4）参照

DA-5：下記式（DA-5）参照

DA-6：下記式（DA-6）参照

DA-7：下記式（DA-7）参照

DA-8 : 下記式 (DA-8) 参照

DA-9 : 下記式 (DA-9) 参照

CA-1 : 下記式 (CA-1) 参照

CA-2 : 下記式 (CA-2) 参照

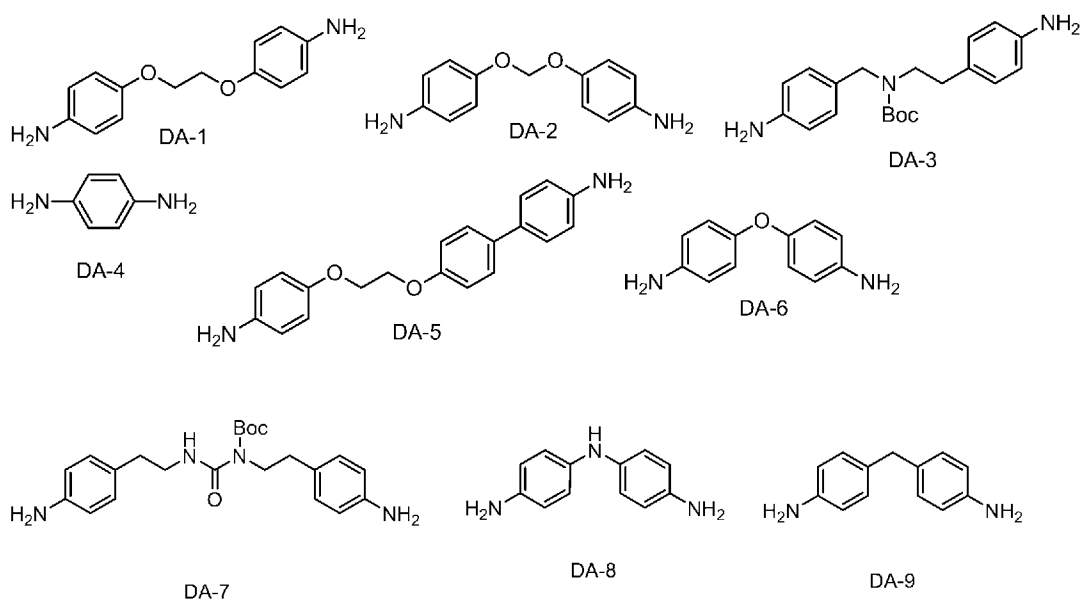
CA-3 : 下記式 (CA-3) 参照

CA-4 : 下記式 (CA-4) 参照

CA-5 : 下記式 (CA-5) 参照

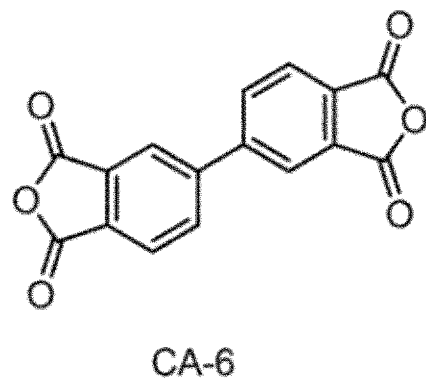
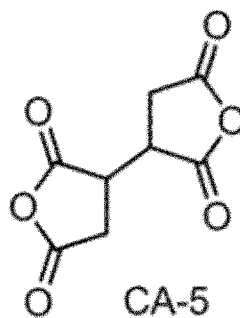
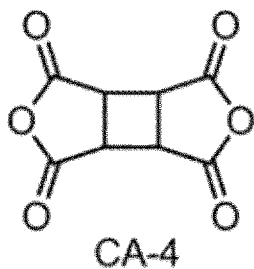
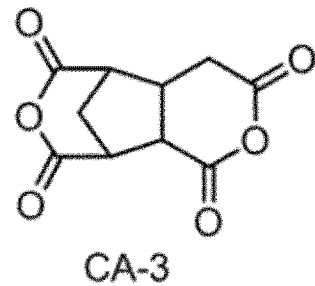
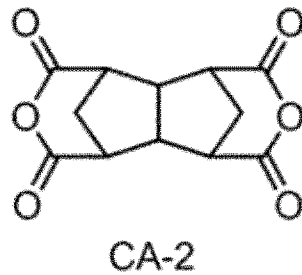
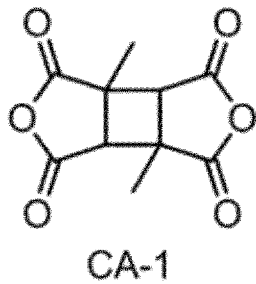
CA-6 : 下記式 (CA-6) 参照

[0106] [化45]



[0107]

[化46]



[0108] [粘度]

溶液の粘度は、E型粘度計TVE-22H（東機産業社製）を用い、サンプル量1.1ml、コーンロータTE-1（1°34'、R24）、温度25℃で測定した。

[0109] [分子量]

分子量は、GPC（常温ゲル浸透クロマトグラフィー）装置によって測定し、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド換算値として数平均分子量（ M_n ）と重量平均分子量（ M_w ）を算出した。

GPC装置：Shodex社製（GPC-101）、カラム：Shodex社製（KD803、KD805の直列）、カラム温度：50℃、溶離液：N,N-ジメチルホルムアミド（添加剤として、臭化リチウム水和物（ $LiBr \cdot H_2O$ ）が30mmol/L、リン酸・無水結晶（オーリン酸）が30mmol/L、テトラヒドロフラン（THF）が10ml/L）、流速：1.0ml/分

[0110] 検量線作成用標準サンプル：東ソー社製 TSK 標準ポリエチレンオキサイド（重量平均分子量（M_w） 約900,000、150,000、100,000、30,000）、及び、ポリマーラボラトリー社製 ポリエチレングリコール（ピークトップ分子量（M_p） 約12,000、4,000、1,000）。測定は、ピークが重なるのを避けるため、900,000、100,000、12,000、1,000の4種類を混合したサンプル、及び150,000、30,000、4,000の3種類を混合したサンプルの2サンプルを別々に測定した。

[0111] <イミド化率の測定>

ポリイミド粉末20mgをNMRサンプル管（NMRサンプリングチューブスタンダード、φ5（草野科学社製））に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド（DMSO-d₆、0.05%TMS（テトラメチルシラン）混合品）（0.53ml）を添加し、超音波をかけて完全に溶解させた。この溶液をNMR測定機（JNW-ECA500）（日本電子データム社製）にて500MHzのプロトンNMRを測定した。イミド化率は、イミド化前後で変化しない構造に由来するプロトンを基準プロトンとして決め、このプロトンのピーク積算値と、9.5ppm～10.0ppm付近に現れるアミド酸のNH基に由来するプロトンピーク積算値とを用い以下の式によって求めた。

$$\text{イミド化率 (\%)} = (1 - \alpha \cdot x / y) \times 100$$

[0112] 上記式において、xはアミド酸のNH基由来のプロトンピーク積算値、yは基準プロトンのピーク積算値、αはポリアミド酸（イミド化率が0%）の場合におけるアミド酸のNH基プロトン1個に対する基準プロトンの個数割合である。

[0113] [液晶配向性評価用液晶セルの作製及び評価]

30mm×40mmのITO基板に、液晶配向剤をスピンコート法により塗布し、80℃のホットプレート上で2分間乾燥させ、塗膜面に消光比10:1以上の直線偏光した波長254nmの紫外線を照射した後、150～230℃の熱風循環式オーブンで30分間焼成を行い、膜厚100nmの液晶

配向膜（ポリイミド膜）付きの基板を得た。上記2枚の基板を一組とし、膜面を内側にして6 μm のスペーサーを挟み、基板上にシール剤を印刷し、もう1枚の基板を、液晶配向膜面が向き合い配向方向が0°になるようにして張り合わせた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶MLC-3019（メルク株式会社製）を注入し、注入口を封止して、液晶セルを得た。上記で作製した液晶セルの配向状態を偏光顕微鏡（ECLIPSE E600WPOL）（ニコン社製）にて観察し、配向欠陥がないものを「良好」、配向欠陥があるものは「不良」とした。

[0114] [FFSモード用液晶セルの作製]

フリンジフィールドスイッチング（Fringe Field Switching : FFS）モード液晶表示素子の構成を備えた液晶セルを作製する。始めに、電極付きの基板を準備した。基板は、30mm×50mmの大きさで、厚さが0.7mmのガラス基板である。基板上には第1層目として対向電極を構成する、ベタ状のパターンを備えたITO電極が形成されている。第1層目の対向電極の上には第2層目として、CVD法により成膜されたSiN（窒化珪素）膜が形成されている。第2層目のSiN膜の膜厚は500nmであり、層間絶縁膜として機能する。第2層目のSiN膜の上には、第3層目としてITO膜をパターニングして形成された櫛歯状の画素電極が配置され、第1画素及び第2画素の2つの画素を形成している。各画素のサイズは、縦10mmで横約5mmである。このとき、第1層目の対向電極と第3層目の画素電極とは、第2層目のSiN膜の作用により電氣的に絶縁されている。

[0115] 第3層目の画素電極は、中央部分が屈曲したくの字形状の電極要素を複数配列して構成された櫛歯状の形状を有する。各電極要素の短手方向の幅は3 μm であり、電極要素間の間隔は6 μm である。各画素を形成する画素電極が、中央部分の屈曲したくの字形状の電極要素を複数配列して構成されているため、各画素の形状は長方形状ではなく、電極要素と同様に中央部分で屈

曲する、太字のくの字に似た形状を備える。そして、各画素は、その中央の屈曲部分を境にして上下に分割され、屈曲部分の上側の第1領域と下側の第2領域を有する。

[0116] 各画素の第1領域と第2領域とを比較すると、それらを構成する画素電極の電極要素の形成方向が異なるものとなっている。すなわち、後述する液晶配向膜のラビング方向を基準とした場合、画素の第1領域では画素電極の電極要素が $+10^\circ$ の角度（時計回り）をなすように形成され、画素の第2領域では画素電極の電極要素が -10° の角度（時計回り）をなすように形成されている。すなわち、各画素の第1領域と第2領域とでは、画素電極と対向電極との間の電圧印加によって誘起される液晶の、基板面内での回転動作（インプレーン・スイッチング）の方向が互いに逆方向となるように構成されている。

[0117] 次に、液晶配向剤を $1.0\mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後、準備された上記電極付き基板と、裏面にITO膜が成膜されている高さ $4\mu\text{m}$ の柱状スペーサーを有するガラス基板に、スピコート法により塗布した。 80°C のホットプレート上で2分間乾燥させ、塗膜面に偏光板を介して消光比 $10:1$ 以上の直線偏光した波長 254nm の紫外線を照射した後、 230°C の熱風循環式オーブンで30分間焼成を行い、膜厚 100nm の塗膜を形成させた。上記、2枚の基板を一組とし、基板上にシール剤を印刷し、もう1枚の基板を、液晶配向膜面が向き合い配向方向が 0° になるようにして張り合わせした後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶MLC-3019（メルク社製）を注入し、注入口を封止して、FFS駆動液晶セルを得た。その後、得られた液晶セルを 110°C で1時間加熱し、一晩放置してから各評価に使用した。

[0118] [長期交流駆動による残像評価]

上記した残像評価に使用した液晶セルと同様の構造の液晶セルを準備した。この液晶セルを用い、 60°C の恒温環境下、周波数 60Hz で $\pm 5\text{V}$ の交流電圧を120時間印加した。その後、液晶セルの画素電極と対向電極との

間をショートさせた状態にし、そのまま室温に一日放置した。放置の後、液晶セルを偏光軸が直交するように配置された2枚の偏光板の間に設置し、電圧無印加の状態バックライトを点灯させておき、透過光の輝度が最も小さくなるように液晶セルの配置角度を調整した。そして、第1画素の第2領域が最も暗くなる角度から第1領域が最も暗くなる角度まで液晶セルを回転させたときの回転角度を角度 Δ として算出した。第2画素でも同様に、第2領域と第1領域とを比較し同様の角度 Δ を算出した。

[0119] [液晶セルの輝点の評価（コントラスト）]

上記で作製した液晶セルの輝点の評価を行った。液晶セルの輝点の評価は、液晶セルを偏光顕微鏡（ECLIPSE E600WPOL）（ニコン社製）で観察することで行った。具体的には、液晶セルをクロスニコルで設置し、倍率を5倍にした偏光顕微鏡で液晶セルを観察して確認された輝点の数を数え、輝点の数が10個未満を「良好」、輝点の数が10個以上を「不良」とした。

[0120] <合成例1>

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの100ml四つ口フラスコに、DA-1を4.76g（19.5mmol）、DA-3を4.44g（13.0mmol）、DA-4を1.41g（13.0mmol）、DA-5を6.25g（19.5mmol）を取り、NMPを122g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながらCA-1を11.4g（50.6mmol）、CA-2を2.44g（9.75mmol）添加し、更に固形分濃度が15質量%になるようにNMPを52.1g加え、40℃で24時間攪拌してポリアミック酸溶液（A）（粘度：549mPa・s）を得た。ポリアミック酸の分子量は、 $M_n=11500$ 、 $M_w=27600$ であった。

[0121] <合成例2～20>

下記表1-1に示す、ジアミン成分、テトラカルボン酸成分を使用し、それぞれ、表1-2に示すNMP量、反応温度、固形分濃度にて、合成例1と

同様に実施することにより、ポリアミック酸溶液（B）～（T）を得た。また、得られたポリアミック酸の粘度、及び分子量は、下記表1－2に示す。

[0122] [表1-1]

重合体	テトラカルボン酸成分						ジアミン成分								
	CA-1	CA-2	CA-3	CA-4	CA-5	CA-6	DA-1	DA-2	DA-3	DA-4	DA-5	DA-6	DA-7	DA-8	DA-9
合成例1	ポリアミック酸溶液(A)	11.4g (50.6mmol)	2.44g (9.75mmol)	—	—	—	4.76g (19.5mmol)	—	4.44g (13.0mmol)	1.41g (13.0mmol)	6.26g (19.5mmol)	—	—	—	—
合成例2	ポリアミック酸溶液(B)	6.85g (30.6mmol)	1.43g (5.70mmol)	—	—	—	4.84g (19.0mmol)	1.75g (7.60mmol)	3.89g (11.4mmol)	—	—	—	—	—	—
合成例3	ポリアミック酸溶液(C)	6.54g (29.6mmol)	1.42g (5.70mmol)	—	—	—	2.78g (11.4mmol)	3.50g (15.2mmol)	3.89g (11.4mmol)	—	—	—	—	—	—
合成例4	ポリアミック酸溶液(D)	6.52g (30.4mmol)	1.46g (5.85mmol)	—	—	—	7.62g (31.2mmol)	—	2.65g (7.60mmol)	—	—	—	—	—	—
合成例5	ポリアミック酸溶液(E)	6.29g (28.1mmol)	1.35g (5.40mmol)	—	—	—	2.64g (10.6mmol)	—	2.46g (7.20mmol)	—	5.76g (18.0mmol)	—	—	—	—
合成例6	ポリアミック酸溶液(F)	6.16g (27.9mmol)	1.31g (5.25mmol)	—	—	—	—	2.42g (10.5mmol)	2.39g (7.00mmol)	—	5.61g (17.5mmol)	—	—	—	—
合成例7	ポリアミック酸溶液(G)	6.38g (28.4mmol)	1.35g (5.40mmol)	—	—	—	—	—	2.46g (7.20mmol)	—	5.77g (18.0mmol)	2.16g (10.6mmol)	—	—	—
合成例8	ポリアミック酸溶液(H)	5.70g (25.4mmol)	1.16g (4.65mmol)	—	—	—	2.27g (9.30mmol)	1.43g (6.20mmol)	2.12g (6.20mmol)	—	2.98g (9.30mmol)	1.24g (6.20mmol)	—	—	—
合成例9	ポリアミック酸溶液(I)	5.49g (24.5mmol)	1.16g (4.65mmol)	—	—	—	2.27g (9.30mmol)	—	2.12g (6.20mmol)	—	2.98g (9.30mmol)	1.24g (6.20mmol)	—	—	—
合成例10	ポリアミック酸溶液(J)	4.31g (19.2mmol)	2.33g (9.30mmol)	—	—	—	—	—	2.12g (6.20mmol)	—	4.97g (15.5mmol)	1.86g (9.30mmol)	—	—	—
合成例11	ポリアミック酸溶液(K)	4.31g (19.2mmol)	—	2.08g (9.30mmol)	—	—	—	—	2.12g (6.20mmol)	—	4.97g (15.5mmol)	1.86g (9.30mmol)	—	—	—
合成例12	ポリアミック酸溶液(L)	4.37g (19.5mmol)	1.16g (4.65mmol)	0.912g (4.65mmol)	—	—	—	—	2.12g (6.20mmol)	—	4.97g (15.5mmol)	1.86g (9.30mmol)	—	—	—
合成例13	ポリアミック酸溶液(M)	4.36g (19.5mmol)	1.16g (4.65mmol)	—	0.921g (4.65mmol)	—	—	—	2.12g (6.20mmol)	—	4.97g (15.5mmol)	1.86g (9.30mmol)	—	—	—
合成例14	ポリアミック酸溶液(N)	171g (724mmol)	—	—	—	—	52.6g (240mmol)	—	54.6g (180mmol)	17.3g (180mmol)	76.9g (240mmol)	—	—	—	—
合成例15	ポリアミック酸溶液(O)	51.1g (228mmol)	—	—	—	—	48.9g (200mmol)	—	18.3g (50.0mmol)	—	—	—	—	—	—
合成例16	ポリアミック酸溶液(P)	226g (1018mmol)	48.8g (195mmol)	—	—	—	95.3g (350mmol)	—	—	28.1g (265mmol)	125g (380mmol)	—	104g (260mmol)	—	—
合成例17	ポリアミック酸溶液(Q)	260g (1166mmol)	54.4g (218mmol)	—	—	—	177g (725mmol)	—	99.0g (230mmol)	23.5g (218mmol)	60.7g (218mmol)	—	—	—	—
合成例18	ポリアミック酸溶液(R)	30.2g (134mmol)	4.65g (16.2mmol)	—	—	—	19.8g (81.0mmol)	—	11.1g (32.4mmol)	2.63g (24.3mmol)	2.79g (24.3mmol)	—	—	—	—
合成例19	ポリアミック酸溶液(S)	30.7g (134mmol)	4.68g (16.3mmol)	—	—	—	13.5g (63.2mmol)	—	10.4g (32.6mmol)	3.53g (32.6mmol)	10.4g (32.6mmol)	—	—	—	—
合成例20	ポリアミック酸溶液(T)	—	4.13g (16.5mmol)	—	—	4.56g (15.5mmol)	—	—	—	—	—	—	—	5.26g (26.4mmol)	1.31g (6.61mmol)

[0123]

[表1-2]

	添加NMP (g)	反応温度 (°C)	固形分濃 度	粘度 (mPa·s)	分子量 Mn./Mw.
合成例1	122+52.1	40	15	549	11500/27600
合成例2	46.8+37.7	40	18	760	13800/33000
合成例3	46.3+36.8	40	18	549	11500/27600
合成例4	46.9+37.7	40	18	800	11300/29800
合成例5	49.5+34.8	40	18	800	11000/30000
合成例6	47.4+34.1	40	18	845	11000/31900
合成例7	47.6+34.9	40	18	752	9000/22300
合成例8	37.8+50.6	40	15	745	12300/33000
合成例9	36.8+49.7	40	15	515	11600/29000
合成例10	50.7+37.6	40	15	505	11100/28700
合成例11	50.7+36.2	40	15	480	10000/28000
合成例12	50.7+36.6	40	15	505	11200/28200
合成例13	50.7+36.6	40	15	525	12000/29800
合成例14	1944+833	40	12	426	12400/33000
合成例15	770+90.0	40	12	193	9890/22500
合成例16	2271+1293	40	15	398	12300/30800
合成例17	2092+1782	40	15	472	12600/33000
合成例18	171+256	40	15	570	13600/38000
合成例19	233+197	40	15	540	13500/36700
合成例20	48.2+38.3	70	15	932	14400/40000

[0124] <合成例21>

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの100ml四つ口フラスコに得られたポリアミック酸溶液(A)を67.0g取り、NMPを33.5g加え、30分攪拌した。得られたポリアミック酸溶液に、無水酢酸を5.80g、ピリジンを1.50g加えて、55℃で3時間加熱し、化学イミド化を行った。得られた反応液を427mlのメタノールに攪拌しながら投入し、析出した沈殿物をろ取り、続いて、427mlのメタノールで3回洗浄した。得られた樹脂粉末を60℃で12時間乾燥することで、ポリイミド樹脂粉末(A)を得た。このポリイミド樹脂粉末のイミド化率は62%であり、Mn=12200、Mw=30600であった。

[0125] <合成例22～39>

下記表2に示す、ポリアミック酸溶液、NMP、無水酢酸、ピリジン、及びメタノールを使用した以外は、合成例21と同様に実施することにより、

下記表 2 に示すポリイミド樹脂粉末 (B) ~ (S) を得た。

[0126] [表2]

	重合体	ポリアミック酸溶液	添加NMP (g)	濃度 (%)	無水酢酸 (g)	ピリジン (g)	イミド化率	使用メタノール (ml)	Mn./Mw.
合成例21	ポリイミド樹脂粉末(A)	ポリアミック酸溶液(A) 87.0g	33.5	10	5.90	1.50	62%	472	12200/30600
合成例22	ポリイミド樹脂粉末(B)	ポリアミック酸溶液(B) 50.0g	25.0	12	5.55	0.72	68%	358	7000/12300
合成例23	ポリイミド樹脂粉末(C)	ポリアミック酸溶液(C) 30.0g	15.0	12	3.52	0.43	68%	213	6800/12000
合成例24	ポリイミド樹脂粉末(D)	ポリアミック酸溶液(D) 80g	28.7	8	5.84	3.02	65%	506	9800/20000
合成例25	ポリイミド樹脂粉末(E)	ポリアミック酸溶液(E) 50.0g	25.0	12	5.30	0.68	55%	354	7200/17800
合成例26	ポリイミド樹脂粉末(F)	ポリアミック酸溶液(F) 50.0g	25.0	12	5.31	0.69	60%	354	7400/17000
合成例27	ポリイミド樹脂粉末(G)	ポリアミック酸溶液(G) 50.0g	25.0	12	5.48	0.71	70%	355	8900/20600
合成例28	ポリイミド樹脂粉末(H)	ポリアミック酸溶液(H) 50.0g	25.0	10	4.61	1.19	60%	354	7700/18800
合成例29	ポリイミド樹脂粉末(I)	ポリアミック酸溶液(I) 50.0g	25.0	10	4.57	1.18	66%	363	8000/20000
合成例30	ポリイミド樹脂粉末(J)	ポリアミック酸溶液(J) 50.0g	25.0	10	4.45	1.15	66%	353	10000/27800
合成例31	ポリイミド樹脂粉末(K)	ポリアミック酸溶液(K) 50.0g	25.0	10	4.51	1.16	66%	363	10000/30000
合成例32	ポリイミド樹脂粉末(L)	ポリアミック酸溶液(L) 50.0g	25.0	10	4.53	1.17	70%	353	12000/33000
合成例33	ポリイミド樹脂粉末(M)	ポリアミック酸溶液(M) 80.0g	25.0	10	4.81	1.17	87%	353	7800/19600
合成例34	ポリイミド樹脂粉末(N)	ポリアミック酸溶液(N) 225g	750	9	171	35.4	86%	14028	11000/26000
合成例35	ポリイミド樹脂粉末(O)	ポリアミック酸溶液(O) 1200g	400	8	83.1	24.1	70%	7513	6700/14200
合成例36	ポリイミド樹脂粉末(P)	ポリアミック酸溶液(P) 1200g	600	10	111	28.6	64%	8486	10100/23400
合成例37	ポリイミド樹脂粉末(Q)	ポリアミック酸溶液(Q) 1400g	700	10	226	70.1	68%	8608	11000/23700
合成例38	ポリイミド樹脂粉末(R)	ポリアミック酸溶液(R) 350g	175	10	56.5	17.5	72%	5434	12200/27500
合成例39	ポリイミド樹脂粉末(S)	ポリアミック酸溶液(S) 350g	175	10	67.7	17.5	69%	5476	12100/28500

[0127] <実施例 1>

合成例 21 で得られたポリイミド樹脂粉末 (A) 1.80 g を 100 ml 三角フラスコに取り、固形分濃度が 15 % になるように NMP を 13.2 g 加え、70℃で24時間攪拌し溶解させてポリイミド溶液 (A) を得た。このポリイミド溶液に、NMP を 2.90 g、GBL を 9.00 g、BCS を 6.00 g 添加し、室温で3時間攪拌し、液晶配向剤 (1) を得た。この液晶配向剤に、濁りや析出等の異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0128] <実施例 2 ~ 13、比較例 1 ~ 2>

ポリイミド樹脂粉末 (A) の代わりに、ポリイミド樹脂粉末 (B) ~ (O) を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施することでポリイミド溶液 (B) ~ (O) を得て、これを用いて、液晶配向剤 (2) ~ (15) を得た。

[0129] <実施例 14>

実施例 1 と同様にして得られたポリイミド溶液 (A) 4.80 g と、合成例 20 で得られたポリアミック酸溶液 (T) 7.20 g とを、100 ml 三角フラスコに取り、NMP を 3.00 g、GBL を 9.00 g、BCS を 6.00 g 添加し、室温で 3 時間攪拌し、液晶配向剤 (16) を得た。この液晶配向剤に、濁りや析出等の異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0130] <比較例 3>

合成例 34 で得られたポリイミド樹脂粉末 (N) 1.80 g を 100 ml 三角フラスコに取り、固形分濃度が 15% になるように NMP を 13.2 g 加え、70℃ で 24 時間攪拌し溶解させてポリイミド溶液 (N) を得た。このポリイミド溶液 4.80 g と、合成例 20 で得られたポリアミック酸溶液 (T) 7.20 g とを、100 ml 三角フラスコに取り、NMP を 3.00 g、GBL を 9.00 g、BCS を 6.00 g 添加し、室温で 3 時間攪拌し、液晶配向剤 (17) を得た。この液晶配向剤に、濁りや析出等の異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0131] <比較例 4>

ポリイミド樹脂粉末 (N) に代えてポリイミド樹脂粉末 (O) を用いた以外は、実施例 14 と同様の操作でポリイミド溶液 (O) を得て、これを用いて液晶配向剤 (18) を得た。この液晶配向剤に、濁りや析出等の異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0132] <実施例 15>

ポリイミド樹脂粉末 (N) に代えてポリイミド樹脂粉末 (P) を用いた以外は、実施例 14 と同様の操作でポリイミド溶液 (P) を得て、これを用いて液晶配向剤 (19) を得た。この液晶配向剤に、濁りや析出等の異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0133] <実施例 16>

ポリイミド樹脂粉末 (N) に代えてポリイミド樹脂粉末 (Q) を用いた以外は、実施例 14 と同様の操作でポリイミド溶液 (Q) を得て、これを用い

て液晶配向剤（20）を得た。この液晶配向剤に、濁りや析出等の異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0134] [表3]

	特定重合体	他の重合体	液晶配向剤
実施例 1	ポリイミド溶液 (A)	-	(1)
実施例 2	ポリイミド溶液 (B)	-	(2)
実施例 3	ポリイミド溶液 (C)	-	(3)
実施例 4	ポリイミド溶液 (D)	-	(4)
実施例 5	ポリイミド溶液 (E)	-	(5)
実施例 6	ポリイミド溶液 (F)	-	(6)
実施例 7	ポリイミド溶液 (G)	-	(7)
実施例 8	ポリイミド溶液 (H)	-	(8)
実施例 9	ポリイミド溶液 (I)	-	(9)
実施例 10	ポリイミド溶液 (J)	-	(10)
実施例 11	ポリイミド溶液 (K)	-	(11)
実施例 12	ポリイミド溶液 (L)	-	(12)
実施例 13	ポリイミド溶液 (M)	-	(13)
比較例 1	-	ポリイミド溶液 (N)	(14)
比較例 2	-	ポリイミド溶液 (O)	(15)
実施例 14	ポリイミド溶液 (A)	ポリアミック酸 (T)	(16)
比較例 3	ポリイミド溶液 (N)	ポリアミック酸 (T)	(17)
比較例 4	ポリイミド溶液 (O)	ポリアミック酸 (T)	(18)
実施例 15	ポリイミド溶液 (P)	ポリアミック酸 (T)	(19)
実施例 16	ポリイミド溶液 (Q)	ポリアミック酸 (T)	(20)

[0135] <実施例 17>

実施例 1 で得られた液晶配向剤（1）を $1.0\ \mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後、 $30\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ の ITO 基板に、液晶配向剤をスピコート法により塗布し、 80°C のホットプレート上で 2 分間乾燥させ、塗膜面に偏光板を介して消光比 26 : 1 の直線偏光した波長 254 nm の紫外線を 0.35 J/cm^2 照射した後、 230°C の熱風循環式オーブンで 30 分間焼成を行い、液晶配向膜付き基板を得た。得られた上記 2 枚の基板を一組とし、基板上にシール剤を印刷し、もう 1 枚の基板を、液晶配向膜面が向き合い配向方向が 0° になるようにして張り合わせた後、シール剤を硬化させて空セルを製作した。この空セルに減圧注入法によって、液晶 MLC-3019（メルク社製）を注入し、注入口を封止して、液晶配向性液晶セルを得た。液晶の配向状態を確認した結果、配向欠陥がなく、良好であった。

[0136] <実施例 18～32、比較例 5～8>

液晶配向剤（１）の代わりに、それぞれ、表３に示した液晶配向剤を用い、また、紫外線の照射量、及び焼成温度を表４に示したものにした以外は、実施例 17 と同様の方法で液晶配向性評価用液晶セルを作製した。それぞれにおける液晶配向性の評価結果を表４に示す。

[0137] [表4]

	液晶配向剤	紫外線照射 (J/cm ²)	焼成温度 (℃)	液晶配向性
実施例 17	(1)	0.35	230	○
実施例 18	(2)	0.20	180	○
実施例 19	(3)	0.20	150	○
実施例 20	(4)	0.25	230	○
実施例 21	(5)	0.40	230	○
実施例 22	(6)	0.30	180	○
実施例 23	(7)	0.30	230	○
実施例 24	(8)	0.20	200	○
実施例 25	(9)	0.25	230	○
実施例 26	(10)	0.20	230	○
実施例 27	(11)	0.20	230	○
実施例 28	(12)	0.50	230	○
実施例 29	(13)	0.20	230	○
実施例 30	(16)	0.30	230	○
比較例 5	(17)	0.25	230	×
比較例 6	(18)	0.25	230	×
実施例 31	(19)	0.25	230	○
実施例 32	(20)	0.25	230	○
比較例 7	(14)	0.35	230	×
比較例 8	(15)	0.35	230	×

[0138] <実施例 33>

上記の液晶配向剤（１）を 1.0 μm のフィルターで濾過した後、準備された上記電極付き基板と、裏面にITO膜が成膜されている高さ 4 μm の柱状スペーサーを有するガラス基板に、スピンコート法により塗布にて塗布した。80℃のホットプレート上で2分間乾燥させ、塗膜面に偏光板を介して消光比 26 : 1 の直線偏光した波長 254 nm の紫外線を 0.35 J/cm² 照射した後、230℃の熱風循環式オーブンで30分間焼成を行い、膜厚 1

00nmの液晶配向膜付き基板を得た。得られた上記2枚の基板を一組とし、基板上にシール剤を印刷し、もう1枚の基板を、液晶配向膜面が向き合い配向方向が0°になるようにして張り合わせた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶MLC-3019（メルク社製）を注入し、注入口を封止して、FFS駆動液晶セルを得た。その後、得られた液晶セルを110℃で1時間加熱し、一晩放置して、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度 Δ の値は、0.05であった。また、セル中の輝点観察を行った結果、輝点の数が10個未満であり、良好であった。

[0139] <実施例34～42、比較例9～12>

液晶配向剤（1）の代わりに、それぞれ、表5に示した液晶配向剤を用い、また、紫外線の照射量を表5に示したものにした以外は、実施例33と同様にしてFFS駆動液晶セルを作製し、長期交流駆動による残像評価を実施した。それぞれにおける長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度 Δ の値、及び輝点評価結果を表5に示す。

[0140] [表5]

	液晶配向剤	紫外線照射 (J/cm ²)	液晶セルの 角度 Δ 値 (度)	輝点評価
実施例33	(1)	0.35	0.05	良好
実施例34	(4)	0.25	0.24	良好
実施例35	(5)	0.40	0.10	良好
実施例36	(7)	0.30	0.07	良好
実施例37	(9)	0.25	0.08	良好
実施例38	(10)	0.20	0.13	良好
実施例39	(13)	0.30	0.08	良好
実施例40	(16)	0.30	0.06	良好
比較例9	(17)	0.25	0.4	不良
比較例10	(18)	0.25	1.32	不良
実施例41	(19)	0.25	0.04	良好
実施例42	(20)	0.25	0.04	良好
比較例11	(14)	0.35	0.30	不良
比較例12	(15)	0.25	1.18	不良

産業上の利用可能性

[0141] 本発明に係る製造方法によって得られる液晶配向膜は、少ない工程数での製造が可能であるため、液晶表示素子の歩留りを向上でき、より効率的に液晶表示素子を製造することが可能となる。また、本発明に係る製造方法によって得られる液晶配向膜を用いることにより、IPS駆動方式やFFS駆動方式の液晶表示素子において発生する長期交流駆動による残像の抑制が可能である。さらに、本発明に係る製造方法によって得られる液晶配向膜は、ポリイミドの主鎖が切断されて生成した低分子量成分の発生量が少ないため、配向不良や輝点の発生を抑制でき、より良質な液晶表示素子の製造が可能となる。よって、本発明に係る製造方法によって製造された液晶配向膜を具備する液晶表示素子は、残像特性や信頼性に優れたものとなり、大画面で高精細の液晶テレビや中小型のカーナビゲーションシステムやスマートフォン等に好適に利用することができる。

請求の範囲

〔請求項1〕 下記（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、及び（Ｄ）の工程を有し、かつ工程（Ｂ）と工程（Ｃ）を連続して行うことを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

工程（Ａ）：下記式（１）で表されるテトラカルボン酸二無水物、及びその誘導体から選ばれる少なくとも１種類と、下記式（２）で表されるテトラカルボン酸二無水物、及びその誘導体から選ばれる少なくとも１種類と、を含有するテトラカルボン酸誘導体成分と、

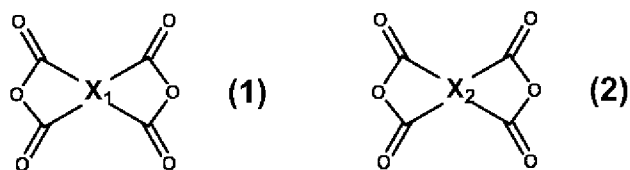
ジアミン成分と、から得られるポリイミド前駆体のイミド化物であるポリイミドを含有する液晶配向剤を塗布する工程。

工程（Ｂ）：塗布した液晶配向剤を熱イミド化が実質的に進行しない条件で加熱して膜を得る工程。

工程（Ｃ）：工程（Ｂ）で得られた膜に偏光された紫外線を照射する工程。

工程（Ｄ）：工程（Ｃ）で紫外線を照射した膜を、１００℃以上、かつ、工程（Ｂ）で加熱した温度よりも高い温度で焼成する工程。

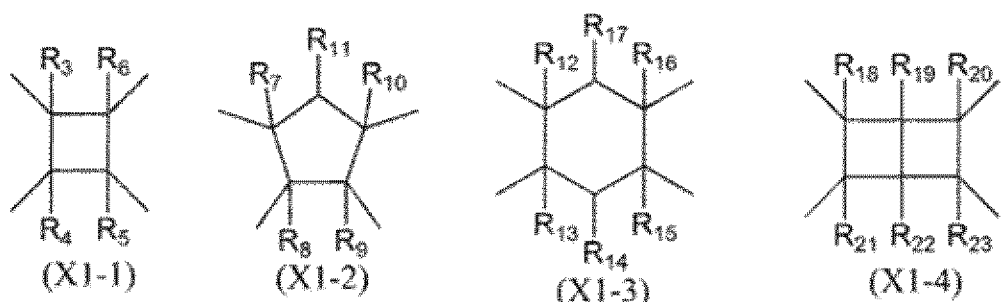
〔化１〕



X_1 は下記式（ X_1-1 ）～（ X_1-4 ）で表される構造である。

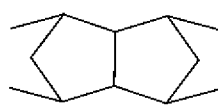
X_2 は下記式（ X_2-1 ）～（ X_2-2 ）で表される構造である。

〔化２〕

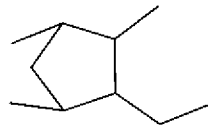


R_3 から R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 2 ～ 6 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 6 のアルキニル基、フッ素原子を含有する炭素数 1 ～ 6 の 1 価の有機基、又はフェニル基であり、同一でも異なってもよいが、少なくとも一つは水素原子以外である。 R_7 から R_{23} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 2 ～ 6 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 6 のアルキニル基、フッ素原子を含有する炭素数 1 ～ 6 の 1 価の有機基、又はフェニル基であり、同一でも異なってもよい。

[化3]



(X2-1)



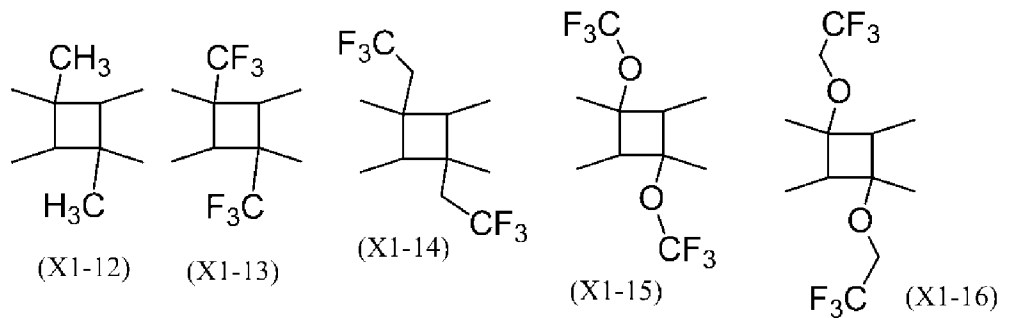
(X2-2)

[請求項2] 前記工程（A）における、前記ポリイミドのイミド化率が 10% ～ 100%であることを特徴とする、請求項 1 に記載の液晶配向膜の製造方法。

[請求項3] 前記式（2）で表されるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体を、全テトラカルボン酸誘導体成分 1 モルに対して、1 ～ 30 モル%含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の液晶配向膜の製造方法。

[請求項4] 前記式（1）における X_1 の構造が、下記式（X1-12）～（X1-16）で表される構造から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れか一項に記載の液晶配向膜の製造方法。

[化4]

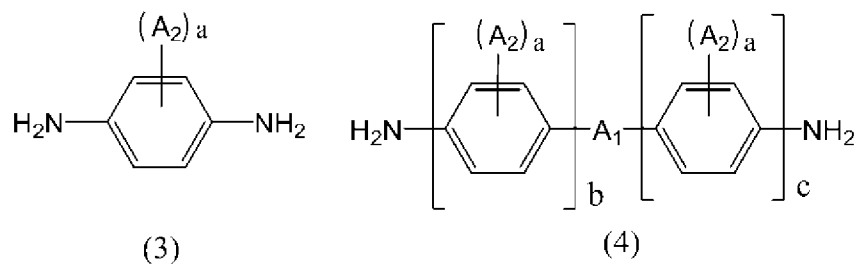


[請求項5] 前記式(1)における X_1 の構造が、前記式(X1-12)で表される構造であることを特徴とする請求項1～4の何れか一項に記載の液晶配向膜の製造方法。

[請求項6] 前記式(2)における X_2 の構造が、前記式(X2-1)で表される構造であることを特徴とする請求項1～5の何れか一項に記載の液晶配向膜の製造方法。

[請求項7] 前記ジアミン成分が下記式(3)～下記式(4)で表される構造から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～6の何れか一項に記載の液晶配向膜の製造方法。

[化5]

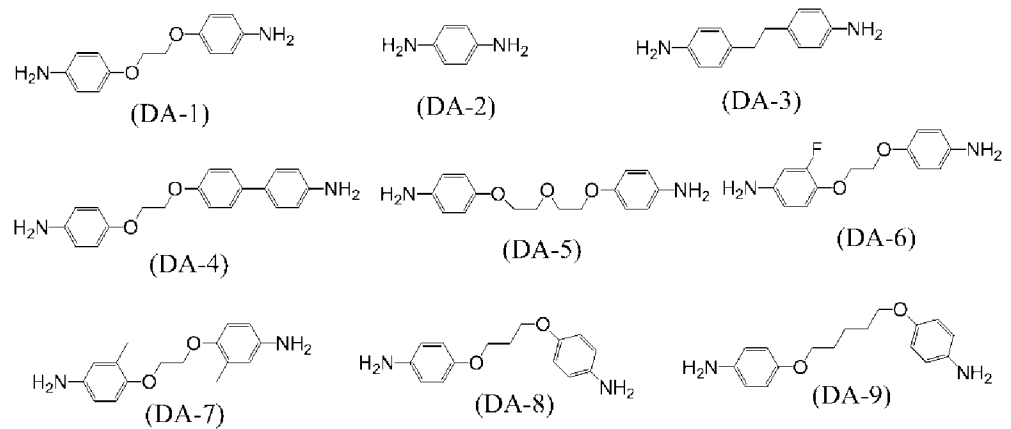


A_1 は単結合、エステル結合、アミド結合、チオエステル結合、又は炭素数2～20の2価の有機基であり、 A_2 は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基、ニトロ基、リン酸基、又は炭素数1～20の1価の有機基であり、 a は1～4の整数であり、 a が2以上の場合、 A_1 の構造は同一でも異なってもよい。 b 及び c はそれぞれ独立して1～2の整数である。

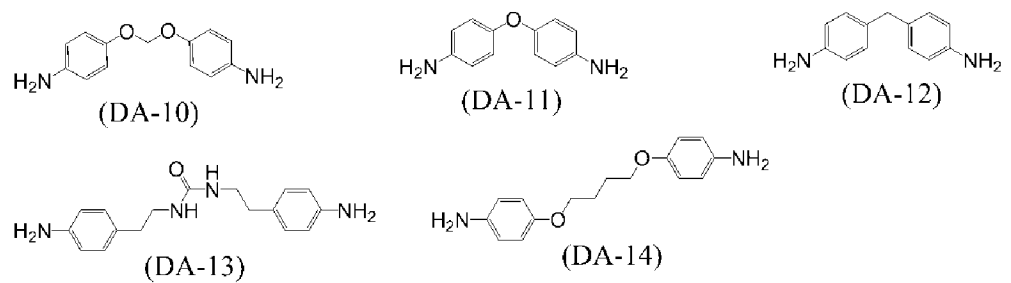
[請求項8] 前記ジアミン成分が下記式(DA-1)～(DA-20)から選ば

れる少なくとも１種であることを特徴とする請求項１～７の何れか一項に記載の液晶配向膜の製造方法。

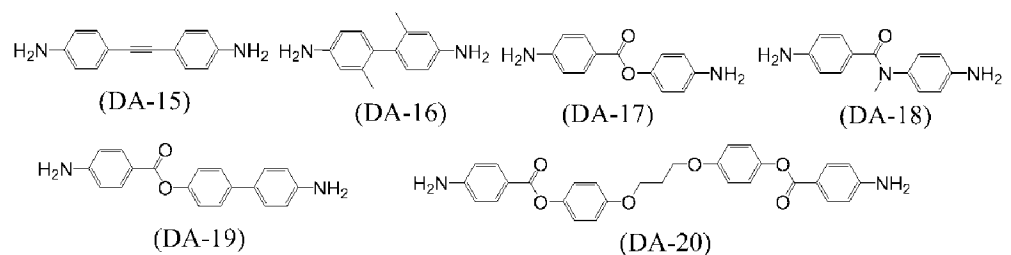
[化6]



[化7]



[化8]



[請求項9] 前記工程（Ｂ）において、５０～１５０℃で焼成することを特徴とする請求項１～８の何れか一項に記載の液晶配向膜の製造方法。

[請求項10] 前記工程（Ｄ）において、膜を１５０～３００℃で焼成することを特徴とする請求項１～９の何れか一項に記載の液晶配向膜の製造方法。

[請求項11] 請求項１～１０の何れか１項に記載の液晶配向膜の製造方法によって得られることを特徴とする液晶配向膜。

[請求項12] 請求項 1 1 に記載の液晶配向膜を具備することを特徴とする液晶表示素子。

[請求項13] 前記液晶表示素子が、横電界で液晶を駆動するものであることを特徴とする請求項 1 2 に記載の液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/046015

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	CN 106190176 A (JNC CORPORATION) 07 December 2016, paragraphs [0120], [0546]-[0554], [0565]-[0569], [0614]-[0665] & JP 2016-224415 A, paragraphs [0031], [0302]-[0310], [0321]-[0324], [0358]-[0378]	1-13
A	JP 2014-219656 A (JSR CORPORATION) 20 November 2014, paragraphs [0012]-[0015], [0057]-[0084] & CN 104099106 A	1-13
A	JP 2015-215462 A (JSR CORPORATION) 03 December 2015, paragraphs [0080], [0084]-[0111] & US 2015/0323837 A1, paragraphs [0140], [0149]-[0184] & CN 105093687 A	1-13

☐	Further documents are listed in the continuation of Box C.	☐	See patent family annex.
--------------------------	--	--------------------------	--------------------------

* Special categories of cited documents:	"T" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 13 March 2018 (13.03.2018)	Date of mailing of the international search report 27 March 2018 (27.03.2018)
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	CN 106190176 A (JNC CORPORATION) 2016.12.07, [0120], [0546]-[0554], [0565]-[0569], [0614]-[0665] & JP 2016-224415 A, 段落[0031], [0302]-[0310], [0321]-[0324], [0358]-[0378]	1-13
A	JP 2014-219656 A (JSR株式会社) 2014.11.20, 段落[0012]-[0015], [0057]-[0084] & CN 104099106 A	1-13

☑ 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

13.03.2018

国際調査報告の発送日

27.03.2018

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

6007

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	JP 2015-215462 A (J S R株式会社) 2015.12.03, 段落[0080], [0084]-[0111] & US 2015/0323837 A1, 段落[0140], [0149]-[0184] & CN 105093687 A	1-13