

發明專利說明書 200406623

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92126379

※申請日期：92 年 09 月 24 日

※IPC 分類：G02F 1/1337

壹、發明名稱：

(中) 液晶配向處理劑及液晶顯示元件

(外) 液晶配向處理劑および液晶表示素子

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 日產化學工業股份有限公司

(英) 日產化学工業株式会社

代表人：(中) 1. 藤本修一郎

(英)

地 址：(中) 日本國東京都千代田區神田錦町三丁目七番地一

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 近藤光正

(英) 近藤光正

地 址：(中) 日本國千葉縣船橋市坪井町七二二番地一 日產化学工業株式会社
電子材料研究所內

(英)

2. 姓 名：(中) 秋本雅史

(英) 秋本雅史

地 址：(中) 日本國千葉縣船橋市坪井町七二二番地一 日產化学工業株式会社
電子材料研究所內

(英)

3. 姓 名：(中) 澤畑清

(英) 沢畑清

地 址：(中) 日本國千葉縣船橋市坪井町七二二番地一 日產化学工業株式会社
電子材料研究所內

(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/09/25 ; 2002-278810 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關作為使用向列液晶（nematic liquid crystal）的顯示元件用途，而能賦與電氣特性、信賴性優異、且液晶配向膜、對塗膜之研磨（rubbing）處理的耐性優異的液晶配向膜用的液晶配向處理劑、以及使用該配向膜的液晶顯示元件。

【先前技術】

現在，已經實用化者有：使用向列液晶顯示元件之經 90° 扭轉的扭轉向列（TN）元件、通常經 180° 以上扭轉的超扭轉向列（STN）元件、使用薄膜電晶體的所謂 TFT 液晶元件、以及經改良視角特性的橫電場型之液晶顯示元件、垂直配向型之液晶顯示元件等採用種種方式的顯示元件等。

此等顯示元件用之液晶配向膜而言，工業上廣泛採用將聚醯亞胺先驅物或可溶性聚醯亞胺之溶液，或者此等混合溶液塗佈、燒成後，進行依研磨的配向處理的方法。

在此液晶配向膜所需特性而言，除透明性、耐熱性、耐藥品性等基礎性物性以外，尚需要具備：良好的液晶配向性，如具有安定而適當大小的液晶傾向配向角等之與液晶之間的界面特性、以及如當驅動液晶顯示元件時之電壓保持特性或電荷存儲特性等之電氣性特性等。

另一方面，由液晶顯示元件之製造上的觀點來看，液

(2)

晶配向處理劑之保存安定性，對基板的印刷性等的清漆（varnish）特性、或當進行其塗膜之研磨處理時之傷痕、抗切削性、靜電之易產生或易除脫等的特性亦很重要。

於上述特性中，可能會影響餘像現象的電荷存儲量或存儲電荷之易除脫等之特性係特別重要者，而關於此已有種種作法的提案。例如，有將不具有如醚鍵等極性原子，而增大分子量的特定構造之二元胺作為聚醯亞胺之原料使用以降低施加 DC（直流）時之 C-V（電腦視覺）滯後現象（hysteresis）的液晶配向膜的提案（日本專利特開平 6-228061 號公報）。又，亦有餘聚醯亞胺以外，尚使用具有氮原子的可溶性聚醯亞胺，以縮短消去餘像的時間的提案（日本專利特開平 10-104638 號公報）。

然而，隨著液晶顯示元件之高性能化，顯示裝置之省電化，對種種環境的耐久性之提升等之進展，因高溫環境下的電壓保持率低而對比會降低的問題，或當連續驅動長時間特電荷即被存儲而發生顯示之燒結（seizuring）的問題已逐漸突顯出來。此時，僅靠以往所提案的技術，則難於同時解決此兩種問題。

【發明內容】

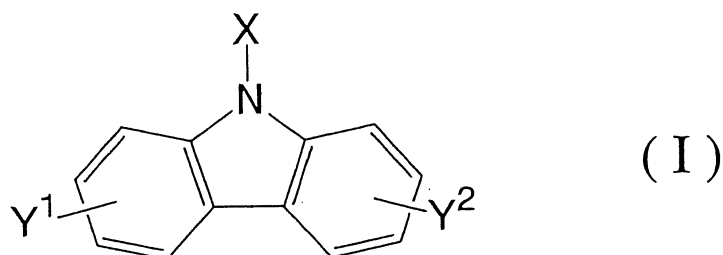
本發明所欲解決的課題，在於作為使用向列液晶顯示元件用途，而提供能製得電壓保持率優異，能降低電荷存儲，並且液晶配向性及對塗膜之研磨處理的耐性優異的聚醯亞胺系之液晶配向膜用的液晶配向處理劑、以及使用該

(3)

配向膜的液晶顯示元件。

本發明人經盡力研究為解決上述問題用的手段的結果，發現如使聚醯亞胺系之液晶配向處理劑中含有特定構造，即可使液晶配向性，對塗膜之研磨處理的耐性優異，且提升如電壓保持特性等的電氣特性的事實，終於完成本發明。

亦即，本發明之液晶配向處理劑，係為在塗膜形成後實施研磨處理以作成向列液晶之配向膜用的液晶配向處理劑，而其特徵為：含有使一種或複數種四羧酸二酐與至少含有一種以下述式（I）所示構造之二元胺一種或複數種之二元胺反應所得的多醯胺酸、或經使該多醯胺酸脫水閉環的聚醯亞胺之至少一方之聚合物者。



（式中，X 表示氫原子或一元有機基，Y¹、Y² 表示一級胺基或具有 1 個一級胺基的一元有機基）

又，本發明之液晶顯示元件之特徵為：將含有使一種或複數種之四羧酸二酐與至少含有一種以上述式（I）所示構造之二元胺一種或複數種之二元胺反應所得的多醯胺酸、或經使該多醯胺酸脫水閉環的聚醯亞胺之少一方之複合物的液晶配向處理劑，塗佈於具有電極的一對基板上以形成塗膜，並研磨該塗膜面以作成液晶配向膜，於該一對基板上所形成的液晶配向膜間夾持有向列液晶而成者。

(4)

實施發明之最佳形態

茲將本發明詳細說明如下。

本發明之液晶配向處理劑，係含有使一種或複種四羧酸二酐、與至少含有一種以上上述式（I）所示構造之二元胺一種或複數種之二元胺反應所得的多醯胺酸、或使該多醯胺酸脫水閉環的聚醯亞胺之至少一方之聚合物（以下將此等聚合物總括稱為特定聚合物）的液晶配向處理劑。另外，本發明中的液晶配向處理劑，係指為形成液晶配向膜所用的上述特定聚合物之溶液之意。

式（I）中， Y^1 及 Y^2 係表示一級胺基或具有 1 個一級胺基的一元有機基者，而具有以式（I）所示構造的二元胺，係以在咔唑（carbazole）構造之 1 位至 4 位之任一處、以及 5 位至 8 位之任一處，分別一級胺基經直接或介由其他有機基而結合的構造為特徵的二元胺。具有一個一級胺基的一元有機基並不特別限定，惟可例舉：胺烷基、胺烷氧基、胺苯基、胺苯氧基、胺苄基、胺苯甲醯基等。式（I）中，在咔唑構造之 1 位至 8 位所殘留處可為原來的氫原子，亦可被一級胺基以外之取代基，例如烷基、烷氧基、芳香族基、鹵原子、經鹵取代的烷基、經鹵取代的烷氧基、經鹵取代的芳香族基等所取代。

式（I）中，X 表示氫原子或一元有機基。相當於咔唑構造之 N 位的 X，基本上較佳為氫原子，惟亦可為經以 1 元有機基所取代者。此種 1 元之有機基而言，可例舉：

(5)

碳數 1 至 20 之烷基、碳數 1 至 20 之烯基、環烷基、苯基、聯二苯基、聯三苯基以及由此等基之組合而成的基等。又，由於呋唑構造之 N 位係取代基之導入較為容易之故，可以為更進一步的特性之賦予而導入特定之取代基。例如，碳數 6 至 20 之烷基、環烷基、氟烷基等之取代基之導入，具有提升液晶之預傾斜角（pretilt angle）的效果。

為製得本發明之特定聚合物所用之具有以式（I）所示構造的二元胺，只要是符合上述要件時則並不特別限定，惟從能在作成多醯胺酸或聚醯亞胺時增高呋唑構造之密度的理由來看，具有以式（I）所示構造的二元胺之分子量，較佳為儘量小者。較佳的具體例，係在式（I）中， Y^1 及 Y^2 為一級胺基，在呋唑構造之 1 位至 8 位所殘留處為氫原子，X 為氫原子。更具體而言，為 1, 5-二胺呋唑、1, 6-二胺呋唑、1, 7-二胺呋唑、1, 8-二胺呋唑、2, 5-二胺呋唑、2, 6-二胺呋唑、2, 7-二胺呋唑、3, 5-二胺呋唑、3, 6-二胺呋唑、4, 6-二胺呋唑。此等之二胺呋唑中，最佳為與四羧酸二酐的反應性高，能製得高分子量之聚合物的 3, 6-二胺呋唑。

為製得本發明之特定聚合物所用的二元胺中，需要至少含有 1 種具有以式（I）所示構造的二元胺。如併用複數種之二元胺時，則可併用其他二元胺。其他二元胺並不特別限定，惟如特意舉其具體例時，則可例舉：對伸苯基

(6)

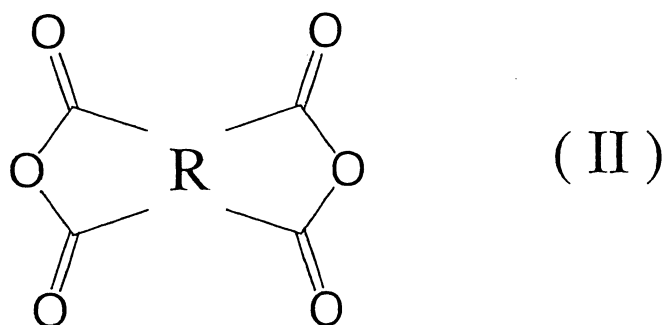
二胺、間伸苯基二胺、2, 5-二胺甲苯、2, 6-二胺甲苯、4, 4'-二胺甲苯、4, 4'-二胺基聯二苯、3, 3'-二甲基-4, 4'-二胺基聯二苯、3, 3'-二甲氧基-4, 4'-二胺基聯二苯、二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基醚、2, 2'-二胺基二苯基丙烷、雙(3, 5-二乙基-4-胺苯基)甲烷、二胺基二苯基砒、二胺基二苯基酮、二胺基萘、1, 4-雙(4-胺苯氧基)苯、1, 4-雙(4-胺苯基)苯、9, 10-雙(4-胺苯基)蒽、1, 3-雙(4-胺苯氧基)苯、4, 4'-雙(4-胺苯氧基)二苯基砒、2, 2-雙〔-(4-胺苯氧基)苯基〕丙烷、2, 2-雙(4-胺苯基)六氟丙烷、2, 2-雙〔4-(4-胺苯氧基)苯基〕六氟丙烷等之芳香族二胺、雙(4-胺環己基)甲烷、雙(4-胺基-3-甲基環己基)甲烷等之脂環式二胺及 1, 2-二胺基乙烷、1, 3-二胺基丙烷、1, 4-二胺基丁烷、1, 6-二胺基己烷等之脂肪族二胺、1, 3-雙(3-胺丙基)-1, 1, 3, 3-四甲基二矽氧烷等之矽二胺等。再者，以提高液晶傾斜配向角為目的，亦可在支鏈上併用具有烷基、氟烷基、巢(steroid)骨架的二元胺。液晶傾斜配向角之大小，係會視此等具有支鏈的二元胺之支鏈之大小或導入量而變化，惟如上述二元胺之支鏈之碳數在 6 以下時，則不能期望其導入效果，惟碳數在 6 以上而其二元胺之使用量在 5 莫耳%以上時，導入效果大而較佳。

對特定聚合物所使用的全二元胺所估之具有以 (I) 所示構造的二元胺之比例，較佳為 5 至 100 莫耳%，更佳

(7)

為 30 至 100 莫耳 %。如具有以式 (I) 所示構造的二元胺少時，則可能難於獲得充分降低電荷存儲的效果。

為製得本發明之特定聚合物所用的四羧二酐可為 1 種四羧酸二酐，亦可為併用複數種四羧酸二酐者。此種四羧酸二酐之構造並不特別限定，惟較佳為至少使用 1 種以下述 (II) 所示四羧酸二酐。



(式中，R 表示具有脂環構造的四元有機基)

由於以式 (II) 所表示的四羧酸二酐之使用，從本發明之液晶配向處理劑所得液晶配向膜之耐研磨性及電壓保持特性將獲改善。此時，對特定聚合物所使用全四羧酸二酐所佔以式 (II) 所表示的四羧酸二酐之比例，較佳為 20 至 100 莫耳 %，更佳為 50 至 100 莫耳 %。如以式 (II) 所表示的四羧酸四羧酸二酐之比例為 20 莫耳 % 以下時，則再改善耐研磨性及電壓保持特性的效果將會減少。

以式 (II) 所表示的四羧酸二酐之較佳的例而言，可例舉：1, 2, 3, 4-環丁烷四羧酸、1, 3-二甲基-1, 2, 3, 4-四羧基環丁烷、1, 2, 3, 4-環戊烷四羧酸、1, 2, 4, 5-環己烷四羧酸、2, 3, 5-三羧基環戊基乙酸、3, 4-二羧基-1, 2, 3, 4-四氫化-1-萘琥珀酸、二環 [3.3.0] 辛烷-2, 4, 6, 8-四羧酸等之二酐。

(8)

又，可用為特定聚合物之其他四羧酸二酐之具體例，如特意舉其具體例時，則可例舉：均苯四甲酸、2, 3, 6, 7-萘四羧酸、1, 2, 5, 6-萘四羧酸、1, 4, 5, 8-萘四羧酸、2, 3, 6, 7-蒽四羧酸、1, 2, 5, 6-蒽四羧酸、3, 3', 4, 4'-聯二苯基四羧酸、2, 3, 3', 4'-聯二苯基四羧酸、雙(3, 4-二羧苯基)醚、3, 3', 4, 4'-二苯基酮四羧酸、雙(3, 4-二羧苯基)砒、雙(3, 4-羧苯基)甲烷、2, 2-雙(3, 4-二羧苯基)丙烷、1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟代-2, 2-雙(3, 4-二羧苯基)丙烷、雙(3, 4-二羧苯基)二甲基矽烷、雙(3, 4-二羧苯基)二苯基矽烷、2, 3, 4, 5-吡啶四羧酸、2, 6-雙(3, 4-二羧苯基)吡啶等之芳香族四羧酸之二酐、1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸等之脂肪族四羧酸之二酐等。

為製得本發明之特定聚合物而使四羧酸二酐與二元胺反應的方法並不特別限定，惟在有機溶媒中使四羧酸二酐與二元胺反應以作成多醯胺酸的方法較為簡單且合適。

使四羧酸二酐與二元胺在有機溶劑中進行反應的方法而言，可例舉：攪拌有機溶劑中分散或溶解有二元胺的溶液，使四羧酸二酐直接或經分散或溶解於有機溶劑添加的方法，相反地，對有機溶劑中分散或溶解有四羧酸二酐的溶液中添加二元胺的方法，交互方式添加四羧酸二酐與二元胺的方法等，本發明中可為此等方法中之任一種方法。又，如四羧酸二酐或二元胺係由複數種化合物而成時，則可在預先經混合的狀態下使其反應，亦可個別依序使其反

(9)

應。

在有機溶劑中使四羧酸二酐與二元胺進行反應時之溫度通常為 0 至 150℃，較佳為 5 至 100℃。又，雖然可在任意濃度下進行反應，惟由於濃度過低時，則難於獲得高分子量之聚合物，而如濃度過高時，則反應液之粘性增高以致難於均勻攪拌之故，較佳為 1 至 50 重量%，更佳為 5 至 30 重量%。亦可在反應初期係以高濃度進行，其後，追加有機溶劑。

上述反應時所用的有機溶劑，只要是能溶解所生成的聚合物者，則並不特別限定，惟如特意舉其具體例時，則可例舉：N，N-二甲基甲醯胺、N，N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基己內醯胺、二甲基亞碲、四甲脲、吡啶、二甲碲、六甲基亞碲、 γ -丁內酯等。此等可以單獨或混合使用。再者，即使溶劑係不會溶解多醯胺酸者，仍在不會析出所生成的多醯胺酸的範圍內，可混合於上述溶劑中使用。又，由於有機溶劑中之水分會阻礙聚合反應，更會成為使所生成的多醯胺酸加水分解的原因之故，有機溶劑較佳為儘量使用經脫水乾燥者。

多醯胺酸之合成反應所用的四羧酸二酐與二元胺之比例，較佳為按莫耳比計，在 1：0.8 至 1：1.2。與通常之聚縮反應同樣，此莫耳比愈接近 1：1，所得多醯胺酸之分子量會愈大。

如多醯胺酸之分子量過小時，可能從此所得的塗膜之強度會不足，相反地，如多醯胺酸之分子量過大時，則從

(10)

此所製造的液晶配晶處理劑之粘度過度，而可能塗膜形成時之作業性、塗膜之均勻性會惡化。因而，本發明之液晶配向處理劑所用的多醯胺酸較佳為折合粘度（濃度 0.5 dl/g，N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）中，30℃）計，在 0.1 至 2.0，更佳為在 0.2 至 1.5。

本發明之液晶配向處理劑中所含有的特定聚合物，亦可按上述方式所得的多醯胺酸，惟亦可為依加熱或觸媒以脫水閉環的聚醯亞胺。但，有時因多醯胺酸之構造，可能由於醯亞胺化反應而變成不溶化以致難於用為液晶配向處理劑的情形。在此情形，不要使多醯胺酸中之醯胺酸基全部醯亞胺化，而可為在能保持適度的溶解性之範圍內使其醯亞胺化者。

使多醯胺酸脫水閉環的醯亞胺化反應，一般係將多醯胺酸之溶液直接加熱的熱醯亞胺化、於多醯胺酸之溶液中添加觸媒的化學式醯亞胺化，其中，較佳為能在較低溫下進行醯亞胺化反應的化學式醯亞胺化者，因不易發生所得聚醯亞胺之分子量低落之故較佳。

化學式醯亞胺化，可於有機溶劑中在鹼性觸媒與酸酐之存在下將多醯胺酸按反應溫度為 -20 至 250℃，較佳為 0 至 180℃，反應時間為 1 至 100 小時之條件進行反應。鹼性觸媒之量為醯胺酸基之 0.5 至 30 莫耳倍，較佳為 2 至 20 莫耳倍，而酸酐之量為醯胺酸基之 1 至 50 莫耳倍，較佳為 3 至 30 莫耳倍。如鹼性觸媒或酸酐之量少時，則反應不能充分進行，又過多時，則在反應終了後難於完全

(11)

去除。此時可使用的鹼性觸媒而言，可例舉：吡啶、三乙胺、三甲胺、三丁胺、三辛胺等，其中，由於吡啶在反應進行上具有適度鹼性之故較佳。又，酸酐而言，可例舉無水乙酸、無水偏苯三甲酸、無水均苯四甲酸等，其中，由於使用無水乙酸時反應終了後之精製容易之故較佳。有機溶劑則可使用前述的多醯胺酸合成時所用的溶劑。採用化學性醯亞胺化的醯亞胺化率，可藉由觸媒量與反應溫度、反應時間之調節而加以控制。

本發明之液晶配向處理劑，可直接使用如上方式所得多醯胺酸或聚醯亞胺之反應溶液，惟亦可將反應液投入弱溶劑以沈澱回收特定聚合物，並再溶解使用。特別是由於經化學式醯亞胺化的聚醯亞胺溶液中會殘留鹼性觸媒或酸酐之故，較佳為沈澱回收使用。此時所用的弱溶液而言，並不特別限定，惟可例舉：甲醇、丙酮、己烷、丁基溶纖素、庚烷、甲基乙基甲酮、甲基異丁基甲酮、乙醇、甲苯、苯等。經投入弱溶劑中並沈澱的聚合物成分，過濾以回收後，可在常壓或減壓下，實施常溫或加熱乾燥以作成粉末。又，如將經沈澱回收的聚合物再溶解於有機溶劑中以再沈澱回收的操作重複 2 至 10 次，則可減少聚合物中之不純物。如此時之弱溶劑例如使用醇類、酮類、烴類等 3 種以上之弱溶劑時，則可更提升精製效率之故很合適。

使所回收的特定聚合物再溶解的溶劑而言，只要是能溶解特定聚合物者則並不特別限定，惟如特意舉其具體例時，則可例舉：N，N-二甲基甲醯胺、N，N-二甲基乙

(12)

醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基己內醯胺、2-吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、二甲基亞碸、四甲脲、吡啶、二甲基碸、六甲亞碸、 γ -丁內酯等，而此等可以1種或混合複數種使用。

本發明之液晶配向處理劑，係將如上方式所得特定聚合物之溶液加以濃度調節者。本發明之液晶配向處理劑之固體成分濃度，係可依將形成的液晶配向膜之厚度之設定而適當變更，惟較佳為作成1至10重量%。如在1重量%以下時則可能難於形成均勻而無缺點的塗膜，而如在10重量%以上時則溶液之保存安定性可能會惡化。

為濃度調節所使用的溶劑而言，除前述的特定聚合物之再溶解溶劑之外，即使單獨使用時不能溶解的溶劑，只要是在聚合物成分不會析出的範圍，則仍然可混合使用。特別是，周知有使乙基溶纖素、丁基溶纖素、乙基卡必醇、丁基卡必醇、乙基卡必醇乙酸酯、乙二醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-丁氧基-2-丙醇、1-苯氧基-2-丙醇、丙二醇-乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、丙二醇-1-乙基醚-2-乙酸酯、二丙二醇、2-(2-乙氧基丙氧基)丙醇、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸正丁酯、乳酸異戊酯等具有低表面張力的溶劑適度混在，即可改善塗佈時之塗膜均勻性。於本發明之液晶配向處理劑中，在使用單獨溶劑組成時難於形成塗膜的情形，即可適合使用。

此外，本發明之液晶配向處理劑中，為改善對基板的

(13)

塗膜之密合性起見，亦可添加矽烷偶合劑等添加劑，而可混合 2 種以上之特定聚合物，或添加其他聚合物成分。

如上方式所得本發明之液晶配向處理劑係可在過濾後塗佈於基板上，乾燥，燒成以作成塗膜，並將此塗膜面研磨處理，即可作為向列液晶用之液晶配向膜使用者。

此時，所用的基板只要是透明性高的基板，則並不特別限定而可使用玻璃基板、丙烯酸基板或聚碳酸酯基板等塑膠基板等，從製程之簡化來看，較佳為使用形成有為液晶驅動的 ITO（銦錫氧化物）電極等的基板。又，在反射型之液晶顯示元件時，如僅為單側之基板時則亦可使用矽晶圓等之不透明的物質，而在此情形之電極則亦可使用鋁等能反射光的材料。

液晶配向處理劑之塗佈方法而言，可例舉：旋塗法、印刷法、噴墨法等，惟從生產面來看，工業上廣用複製印刷法，而在本發明之液晶配向處理劑，亦很適合採用。

經塗佈液晶配向處理劑後之乾燥過程，不一定需要，惟在塗佈後至燒成止的時間按基板有不相同時，或塗佈後不立即乾燥時，則較佳為包括乾燥過程。此種乾燥只要是不因基板之搬運等而塗膜形狀產生變形之程度已蒸發溶劑即可，而其乾燥手段則並不特別限定。可舉具體例有：在 50 至 150℃，較佳為 80 至 120℃ 之熱板上乾燥 0.5 至 30 分鐘，較佳為 1 至 5 分鐘。

液晶配向處理劑之燒成，可在 100 至 350℃ 之任意溫度下實施，而較佳為 150 至 300℃，更佳為 200℃ 至 250

(14)

℃。如液晶配向處理劑中含有多醯胺酸時，將因此燒成溫度而從多醯胺酸轉化為聚醯亞胺的轉化率會變化，惟本發明之液晶配向處理劑，則不一定需要 100% 醯亞胺化。但，較佳為較液晶單元製造過程所需要的密封劑固化等之熱處理溫度為高 10℃ 以上的溫度燒成。

燒成後之塗膜之厚度，由於如過厚時則在液晶顯示元件之耗電上不利，而如過薄膜時則液晶顯示元件之信賴性會降低之故，為 5 至 300nm，較佳為 10 至 100nm。

如將本發明之液晶配向處理劑之塗膜作成向列液晶用之液晶配向膜時，則藉由使用市售之研磨布而將塗膜表面往一方向擦拭的操作，亦即研磨處理進行。研磨布之材質而言，可例舉：耐綸（Nylon）、嫻縈（Rayon）、木棉等，惟此等並不特別限定。

本發明之液晶顯示元件，係依上述的作法從本發明之液晶配向處理劑製得附有液晶配向膜之基板後，使用向列液晶按周知之方法製作液晶單元以作成液晶顯示元件者。製作液晶單元之一例可舉：一般，將形成有液晶配向膜的 1 對基板，夾介 1 至 30 μm ，較佳為 2 至 10 μm 之間隔片（spacer），按研磨方向能成為 0 至 270° 之任意角度設置並使用密封劑固定周圍，注入液晶以密封的方法。液晶封入之方法而言，並不特別限定，惟可例示：將所製作的液晶單元內作成減壓後注入液晶的真空法，滴下液晶後進行密封進行密封的滴下法。

由於如此方式，使用本發明之液晶配向處理劑的液晶

(15)

顯示元件，係具有優異的電氣特性之故，可作成爲不易發生對比之低落或燒結的液晶顯示裝置。例如，很適合用爲 TN 元件、STN 元件、TFT 液晶元件、以及橫電場型之液晶顯示元件、垂直配向型之液晶顯示元件等依使用向列液晶的種種方式的顯示元件。

茲舉實施例，以更詳細說明本發明如下，惟本發明並不因此等實施例所限定。在此，下述中，多醯胺酸之折合粘度係濃度 0.5dl/g 之 NMP 中，在 30℃ 之值。

【實施方式】

實施例

<合成例 1>氮氣流中，於 100mL 之四口燒瓶內將 3，6-二胺基吡啶（以下簡稱 DCA）0.99g（0.005 莫耳）溶解於 N-甲基-2-吡咯烷酮（以下簡稱 NMP）10g 中後，裝入 NMP 7.35g 中懸浮有 1，2，3，4-環丁烷四羧酸二酐（以下簡稱 CBDA）0.94g（0.0048 莫耳）的溶液，聚合 20 小時以製得多醯胺酸（A-1）之溶液。聚合反應已容易且均勻地進行，而此多醯胺酸之折合粘度爲 1.50dl/g。

<合成例 2>氮氣流中，於 100mL 之四口燒瓶內將 DCA 1.06g（0.0054 莫耳）及 1，3-二胺基-4-十六烷基羥基苯 0.23g（0.0006 莫耳）溶解於 NMP 10g 後，裝入 NMP 7.35g 中懸浮有 CBDA 1.15g（0.0059 莫耳）的溶液，聚合 20 小時以製得多醯胺酸（A-2）之溶液。聚合反

(16)

應已容易且均勻地進行，而此多醯胺酸之折合粘度為 1.20 dl/g。

<合成例 3>氮氣流中，於 100 mL 之四口燒瓶內將 DCA 0.95 g (0.0048 莫耳) 與 4, 4'-二胺基苯基甲烷 (以下簡稱 DDM) 1.43 g (0.0072 莫耳) 溶解於 NMP 15 g 中後，裝入 NMP 中懸浮有 CBDA 2.34 g (0.0119 莫耳) 的溶液，聚合 20 小時以製得多醯胺酸 (A-3) 之溶液。聚合反應已容易且均勻地進行，而此多醯胺酸之折合粘度為 0.90 dl/g。

<合作例 4>氮氣流中，在室溫下，使對伸苯基二胺 10.38 g (0.096 莫耳) 與 CBDA 19.6 g (0.1 莫耳)，於 NMP 341.2 g 中反應 5 小時，以製得多醯胺酸 (B-1) 之溶液。聚合反應已容易且均勻地進行，而此多醯胺酸之折合粘度為 1.20 d/g。

<合成例 5>氮氣流中，在室溫下，使 2, 6-二胺基吡啶 10.91 g (0.1 莫耳) 與 CBDA 19.52 g (0.0095 莫耳)，於 NMP 121.7 g 中反應 20 小時以製得多醯胺酸 (B-2) 之溶液。所得多醯胺酸之折合粘度為 0.55 dl/g。

<合成例 6>氮氣流中，在室溫下，使 DDM 13.88 g (0.07 莫耳) 與 CBDA 13.66 g (0.069 莫耳)，於 NMP 156.04 g 中反應 20 小時，以製得多醯胺酸 (B-3) 之溶液。聚合反應已容易且均勻地進行，而此多醯胺酸之折合粘度為 1.10 dl/g。

(17)

<實施例 1>

使用 NMP 稀釋合成例 1 所得的多醯胺酸 (A-1) 之溶液，製得樹脂濃度 4wt% 的本發明之液晶配向處理劑。

液晶單元之製作

將上述之液晶配向處理劑於附有 ITO 電極之玻璃基板之 ITO 面上實施旋塗，在 80℃ 下乾燥 5 分鐘後，在 250℃ 下燒成 60 分鐘以製得膜厚 100 μm 之塗膜。將塗膜面使用輥子直徑 120mm、螺縐布之研磨裝置，依旋轉數 500rpm、移動速度 20mm/秒，押痕量 0.6mm 之條件實施研磨處理而作成液晶配向膜。準備如此的附有液晶配向膜之基板 2 片，於基板單面之液晶配向膜面上散佈直徑 6 μm 之間隔玻璃 (spacer) 後，按研磨方向能垂直相交的組合，留下液晶注入口並將周圍密封，以製作單元間隙 6 μm 之空單元。對此空單元在常溫下真空注入向列液晶 (墨爾克社製：MLC-2003C)，密封注入口以作成扭轉向列液晶單元。

研磨耐性及液晶配向性之評估。

研磨耐性之評估，係使用偏光顯微鏡觀察研磨處理後之液晶配向膜表面，將膜上有削痕者作成不良品。又，液晶配向性之評估，係在十字偏光鏡 (cross nicol) 下觀察剛製作完後之液晶單元，將觀察到流動配向者作成不良品。

(18)

電壓保持率及電荷存儲之評估

電壓保持率之評估，係對經設定於 23℃ 或 90℃ 之溫度的液晶單元施加 4V 電壓 60 μ 秒鐘，測定 16.67m 秒鐘後之電壓，將能保持電壓多久作為電壓保持率計算。又，電荷存儲之評估，係將經重疊直流 3V 的 30Hz/ ± 3 V 之矩形波在 23℃ 下施加 60 分鐘，依光學閃爍消除法測定剛斷開 3V 之直流電壓後之液晶單元內所殘留的存儲電壓。

上述評估之結果，研磨後之膜上並無削痕，液晶單元上並未觀察到流動配向。又，該液晶單元在 23℃ 下之電壓保持率為 99%，在 90℃ 下之電壓保持率為 96%，存儲電壓為 0V。此結果，亦表示於後述之表 1。

<實施例 2>

實施例 1 中，除將塗膜之燒成時間作成 220℃ /30 分鐘以外，其餘則按與實施例 1 同樣方式製作液晶單元並加以評估。評估結果係如後述之表 1 所示。

<實施例 3>

使用 NMP 稀釋合成例 2 中所得多醯胺酸 (A-2) 之溶液，製得樹脂濃度為 4wt% 的本發明之液晶配向處理劑。使用該液晶配向處理劑，按與實施例 1 同樣方式製作液晶單元並加以評估。評估結果係如後述之表 1 所示。

(19)

<實施例 4>

使用 NMP 稀釋合成例 3 中所得多醯胺酸 (A-3) 之溶液，製得樹脂濃度為 4wt% 的本發明之液晶配向處理劑。使用該液晶配向處理劑，按與實施例 1 同樣方式製作液晶單元並加以評估。評估結果係如後述之表 1 所示。

<比較例 1>

使用 NMP 稀釋合成例 4 中所得多醯胺酸 (B-1) 之溶液，製得樹脂濃度為 4wt% 的液晶配向處理劑。使用該液晶配向處理劑，按與實施例 1 同樣方式製作液晶單元並加以評估。評估結果係如後述之表 1 所示。

<比較例 2>

使用 NMP 稀釋合成例 5 中所得多醯胺酸 (B-2) 之溶液，製得樹脂濃度為 4wt% 的液晶配向處理劑。使用該液晶配向處理劑，按與實施例 1 同樣方式製作液晶單元並加以評估。評估結果係如後述之表 1 所示。

<比較例 3>

使用 NMP 稀釋合成例 6 中所得多醯胺酸 (B-3) 之溶液，製得樹脂濃度為 4wt% 的液晶配向處理劑。使用該液晶配向處理劑，按與實施例 1 同樣方式製作液晶單元並加以評估。評估結果係如後述之表 1 所示。

(20)

表 1

	聚 合 物	電 壓 保 持 率 (%)		存 儲 電 壓 (V)	液 晶 配 向 性	研 磨 耐 性
		23℃	90℃			
實 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

產業上之利用可能性

如使用本發明之液晶配向處理劑，則作為使用向列液晶的種種顯示元件用途，而可製得電壓保持率優異，經降低電荷存儲，且液晶配向性及對塗膜之研磨處理的耐性優異的液晶配向膜。使用本發明之液晶配向處理劑的液晶顯示元件，係不易發生對比之低落或燒結，且很適合為 TN 元件、STN 元件、TFT 液晶元件、以及橫電場型之液晶顯示元件、垂直配向型之液晶顯示元件等依使用向列液晶的種種方式的顯示元件。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：液晶配向處理劑及液晶顯示元件

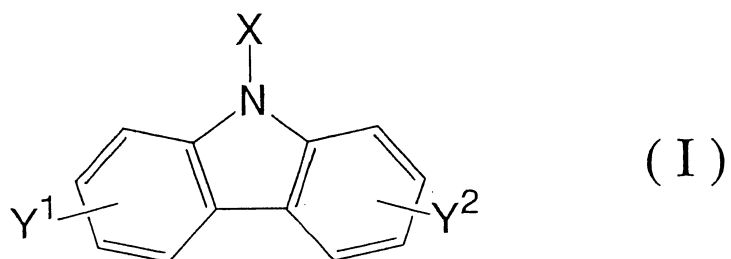
本發明提供作為使用向列液晶的種種顯示元件用途，而為製得電壓保持率優異，降低電荷存儲，且液晶配向性及對塗膜之研磨耐處理的耐性優異的聚醯亞胺系之液晶配向膜之用的液晶配向處理劑、以及使用該處理劑的液晶顯示元件。

其係在塗膜形成後實施研磨處理以作成向列液晶之配向膜之用的液晶配向處理劑，而其特徵為：含有使一種或複數種四羧酸二酐、與含有至少一種以下述式（I）所示構造之二元胺之一種或複數種之二元胺，反應所得的多醯胺酸、或使該多醯胺酸脫水閉環的聚醯亞胺之至少一方之聚合者，以及將此液晶配向處理劑塗佈於具有電極的一對基板上以形成塗膜，並研磨該塗膜面以作成液晶配向膜，於該一對基板上所形成的液晶配向膜間夾持有向列液晶而成的液晶顯示元件。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

伍、中文發明摘要



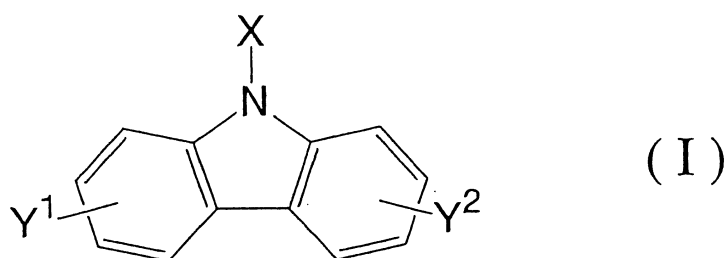
(式中，X 表示氫原子或一元有機基， Y^1 、 Y^2 表示一級胺基或具有 1 個一級胺基的一元有機基。

陸、英文發明摘要

(1)

拾、申請專利範圍

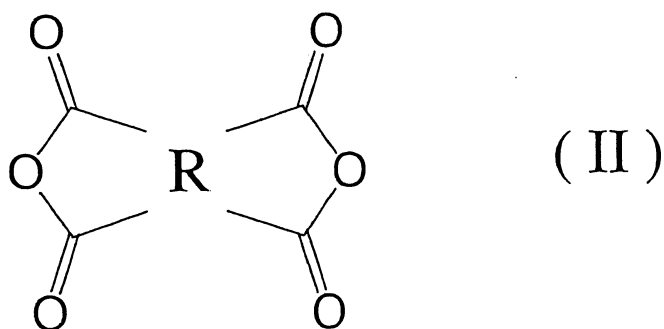
1. 一種液晶配向處理劑，其係在塗膜形成後實施研磨處理以作成向列液晶之配向膜用的液晶配向處理劑，其特徵為：含有使一種或複數種四羧酸二酐，與含有至少一種以下述式（I）所示構造之二元胺之一種或複數種之二元胺，反應所得的多醯胺酸、或使該多醯胺酸脫水閉環的聚醯亞胺之至少一方之聚合物者，



（式中，X 表示氫原子或一元有機基，Y¹、Y² 表示一級胺基或具有 1 個一級胺基的一元有機基）。

2. 如申請專利範圍第 1 項之液晶配向處理劑，其中具有以式（I）所示構造之二元胺，係 3,6-二胺基呌啉。

3. 如申請專利範圍第 1 項之液晶配向處理劑，其中一種或複數種之四羧酸二酐，係至少含有一種以下述式（II）所表示四羧酸二酐的一種或複數種之四羧酸二酐。



（式中，R 表示具有脂環構造的四元有機基）。

(2)

4. 一種液晶顯示元件，其特徵為：將申請專利範圍第1項至第3項中任一項所記載之液晶配向處理劑，塗佈於具有電極的一對基板上以形成塗膜，並研磨該塗膜面以作成液晶配向膜，於該一對基板上所形成的液晶配向膜間夾持有向列液晶而成者。

柒、(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無