(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3603491号
(P3603491)
(45)発行日　平成16年12月22日(2004.12.22)　(24)登録日　平成16年10月8日(2004.10.8)

(51)Int.Cl.[7]　F I
G02F　1/1337　G02F　1/1337　525

請求項の数 4　(全 19 頁)

(21)出願番号　特願平8-204309
(22)出願日　平成8年7月15日(1996.7.15)
(65)公開番号　特開平10-31218
(43)公開日　平成10年2月3日(1998.2.3)
審査請求日　平成14年9月10日(2002.9.10)

(73)特許権者　000004178
ＪＳＲ株式会社
東京都中央区築地五丁目６番１０号
(72)発明者　西川　通則
東京都中央区築地二丁目１１番２４号
日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者　保田　慶友
東京都中央区築地二丁目１１番２４号
日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者　河村　繁生
東京都中央区築地二丁目１１番２４号
日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者　山本　圭一
東京都中央区築地二丁目１１番２４号
日本合成ゴム株式会社内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】液晶挟時基板および液晶表示素子

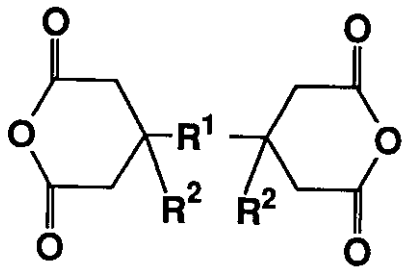
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
透明電極上に形成された液晶配向膜を有する液晶挟持基板において、上記液晶配向膜がイミド化率の異なる２種以上の重合体を含有する液晶配向剤から形成され且つ表面から３０Åの深さまでの部分における酸素元素濃度が表面から３０Åよりも深い部分における酸素濃度よりも小さい、ことを特徴とする液晶挟持基板。
【請求項２】
イミド化率の異なる２種以上の重合体がポリアミック酸およびそのイミド化重合体よりなる群から選ばれる２種以上の重合体である請求項１に記載の液晶挟持基板。
【請求項３】
液晶配向膜の膜厚が０．００１～１μｍの範囲にある請求項１に記載の液晶挟持基板。
【請求項４】
請求項１に記載の液晶挟持基板を具備する液晶表示素子。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、液晶表示素子を構成する液晶挟持基板および液晶表示素子に関し、さらに詳しくは、電圧印加時の残像消去時間が短い液晶表示素子を与える液晶挟持基板および当該液晶表示素子に関する。
【０００２】

【従来の技術】
現在、液晶表示素子としては、透明導電膜が設けられている基板の当該表面に液晶配向膜を形成して液晶表示素子用基板とし、その２枚を対向配置してその間隙内に、例えば正の誘電異方性を有するネマチック型液晶の層を形成してサンドイッチ構造のセルとし、当該液晶分子の長軸が一方の基板から他方の基板に向かって連続的に９０度捻れるようにした、いわゆるＴＮ（Ｔｗｉｓｔｅｄ　Ｎｅｍａｔｉｃ）型液晶セルを有するＴＮ型液晶表示素子が知られている。
このＴＮ型液晶表示素子などの液晶表示素子における液晶分子の配向は、通常、ラビング処理により液晶分子に対する配向能が付与された液晶配向膜により実現される。そして、液晶表示素子を構成する液晶配向膜の材料としては、従来より、ポリアミック酸またはポリアミック酸を脱水閉環したポリイミドが知られており、これは、耐熱性、液晶との親和性、機械的強度などに優れているため多くの液晶表示素子に使用されている。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、従来知られているポリアミック酸やそれを脱水閉環したイミド系重合体を含有する液晶配向剤を用いて液晶挟持基板を形成し、それを用いて液晶表示素子を作製した場合、電圧印加時の残像消去時間が長く、液晶表示素子に残像が生じてしまう問題を有している。
【０００４】
本発明は以上のような事情に基いてなされたものであって、その目的は、電圧印加時の残像消去時間の短い液晶表示素子を与える液晶挟持基板および当該液晶表示素子を提供することにある。
【０００５】
【課題を解決するための手段】
本発明の液晶挟持基板は、透明電極上に形成された液晶配向膜を有する液晶挟持基板において、上記液晶配向膜がイミド化率の異なる２種以上の重合体を含有する液晶配向剤から形成され且つ表面から３０Åの深さまでの部分における酸素元素濃度が表面から３０Åよりも深い部分における酸素濃度よりも小さいことを特徴とする。
【０００６】
【発明の実施の形態】
以下、本発明について、具体的に説明する。
本発明の液晶挟持基板に用いられる液晶配向膜は、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させて得られるポリアミック酸および／またはポリアミック酸を脱水閉環して得られる構造を有するイミド化重合体を含有する液晶配向剤を透明電極を有する基板上に塗布し、焼成して得られた被膜に液晶配向能を付与することによって形成される。
【０００７】
［テトラカルボン酸二無水物］
本発明に用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２－ジメチル－１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，３－ジメチル－１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，３－ジクロロ－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－テトラメチル－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、３，３’，４，４’－ジシクロヘキシル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、３，５，６－トリカルボキシノルボルナン－２－酢酸二無水物、２，３，４，５－テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）－ナフト［１，２－ｃ］－フラン－１，３－ジオン、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５－メチル－５（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）－ナ

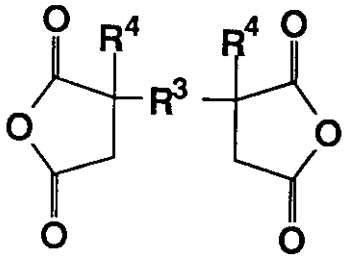
フト［１，２－ｃ］－フラン－１，３－ジオン、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５－エチル－５（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）－ナフト［１，２－ｃ］－フラン－１，３－ジオン、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－７－メチル－５（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）－ナフト［１，２－ｃ］－フラン－１，３－ジオン、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－７－エチル－５（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）－ナフト［１，２－ｃ］－フラン－１，３－ジオン、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－８－メチル－５（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）－ナフト［１，２－ｃ］－フラン－１，３－ジオン、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－８－エチル－５（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）－ナフト［１，２－ｃ］－フラン－１，３－ジオン、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５，８－ジメチル－５（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）－ナフト［１，２－ｃ］－フラン－１，３－ジオン、５－（２，５－ジオキソテトラヒドロフラル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸二無水物、ビシクロ［２，２，２］－オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、下記式（Ｉ）および（ＩＩ）で表される化合物などの脂肪族および脂環式テトラカルボン酸二無水物；

【０００８】

【化１】



(I)



(II)

【０００９】

（式中、R^1およびR^3は、芳香環を有する２価の有機基を示し、R^2およびR^4は、水素原子またはアルキル基を示し、複数存在するR^2およびR^4は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。）

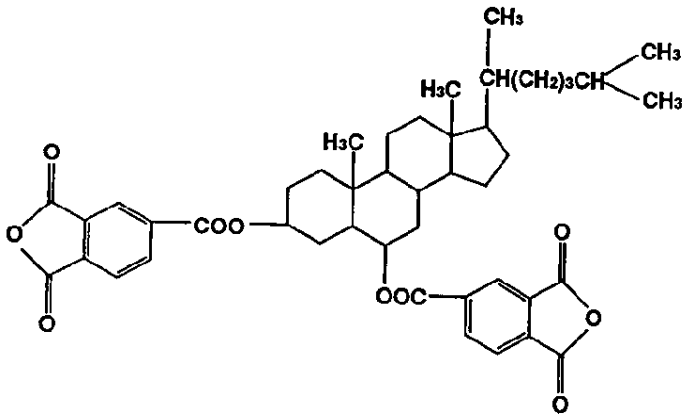
【００１０】

ピロメリット酸二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、２，３，６，７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、３，

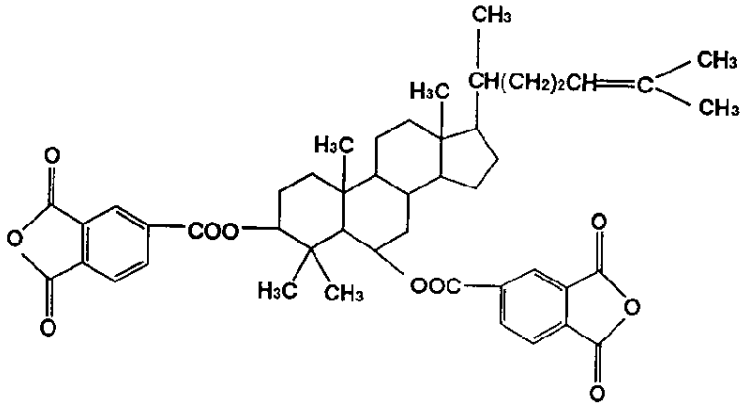
３’，４，４’－ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－フランテトラカルボン酸二無水物、４，４’－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルフィド二無水物、４，４’－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルホン二無水物、４，４’－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルプロパン二無水物、３，３’，４，４’－パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス（フタル酸）フェニルホスフィンオキサイド二無水物、ｐ－フェニレン－ビス（トリフェニルフタル酸）二無水物、ｍ－フェニレン－ビス（トリフェニルフタル酸）二無水物、ビス（トリフェニルフタル酸）－４，４’－ジフェニルエーテル二無水物、ビス（トリフェニルフタル酸）－４，４’－ジフェニルメタン二無水物、エチレングリコール－ビス（アンヒドロトリメリテート）、プロピレングリコール－ビス（アンヒドロトリメリテート）、１，４－ブタンジオール－ビス（アンヒドロトリメリテート）、１，６－ヘキサンジオール－ビス（アンヒドロトリメリテート）、１，８－オクタンジオール－ビス（アンヒドロトリメリテート）、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン－ビス（アンヒドロトリメリテート）、下記式（１）～（４）で表される化合物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。これらは単独でまたは２種以上組み合わせて用いられる。

【００１１】

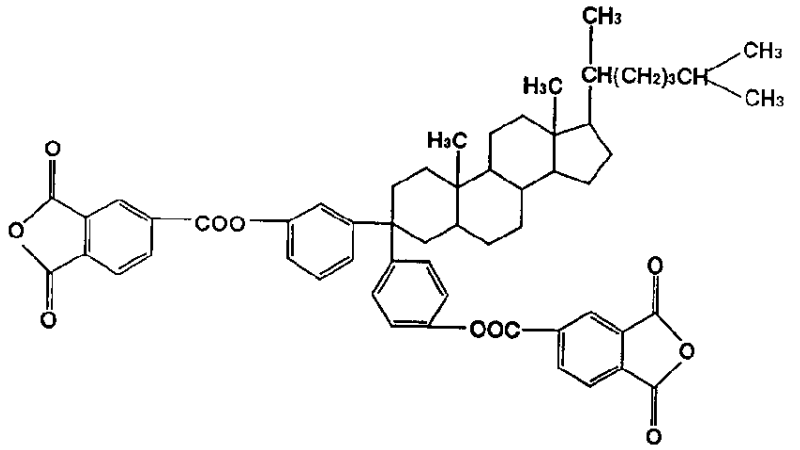
【化２】



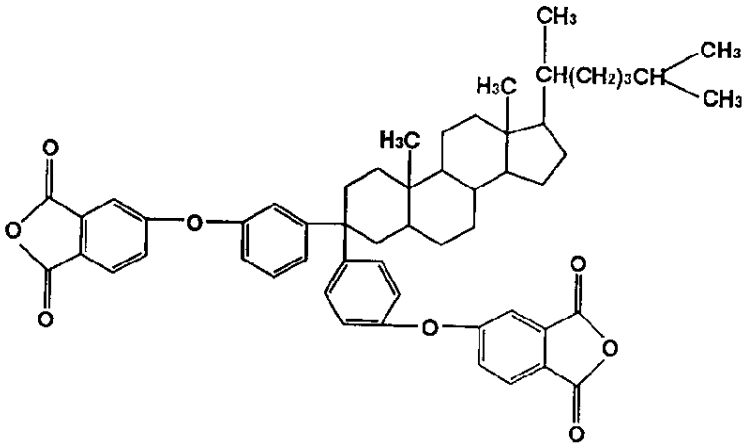
(1)



(2)



(3)



(4)

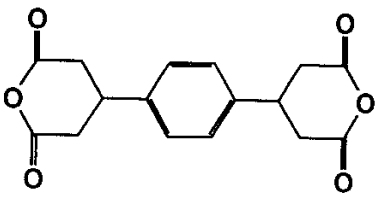
【００１２】

これらのうち、ブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロブタンテトラ

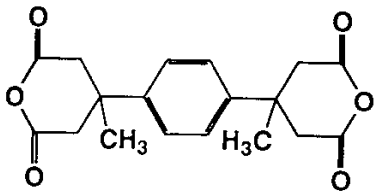
カルボン酸二無水物、１，３－ジメチル－１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、５－（２，５－ジオキソテトラヒドロフラル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸二無水物、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５－（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）－ナフト［１，２－ｃ］フラン－１，３－ジオン、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－８－メチル－５－（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）－ナフト［１，２－ｃ］フラン－１，３－ジオン、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５，８－ジメチル－５－（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）－ナフト［１，２－ｃ］フラン－１，３－ジオン、ビシクロ［２，２，２］－オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、上記式（Ｉ）で表される化合物のうち下記式（５）～（７）で表される化合物および上記式（ＩＩ）で表される化合物のうち下記式（８）で表される化合物が、良好な液晶配向性を発現させることができる観点から好ましく、特に好ましいものとして、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，３－ジメチル－１，２，３，４－シクロブタ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、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５－（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）－ナフト［１，２－ｃ］フラン－１，３－ジオン、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－８－メチル－５－（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）－ナフト［１，２－ｃ］フラン－１，３－ジオン、ピロメリット酸二無水物および下記式（５）で表される化合物を挙げることができる。

【００１３】

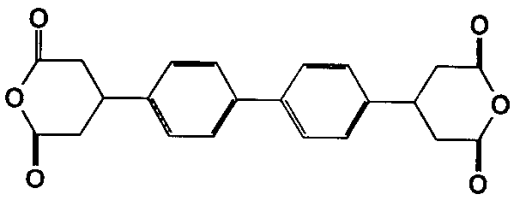
【化３】



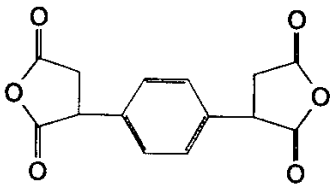
（５）



（６）



（７）



（８）

【００１４】

［ジアミン化合物］

本発明に用いられるジアミン化合物としては、例えば、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルエタン、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、４，４’－ジアミノベンズアニリド、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、１，５－ジアミノナフタレン、３

，３－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、５－アミノ－１－（４’－アミノフェニル）－１，３，３－トリメチルインダン、６－アミノ－１－（４’－アミノフェニル）－１，３，３－トリメチルインダン、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノベンゾフェノン、３，４’－ジアミノベンゾフェノン、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、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－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、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］スルホン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、９，９－ビス（４－アミノフェニル）－１０－ヒドロアントラセン、２，７－ジアミノフルオレン、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、４，４’－メチレン－ビス（２－クロロアニリン）、２，２’，５，５’－テトラクロロ－４，４’－ジアミノビフェニル、２，２’－ジクロロ－４，４’－ジアミノ－５，５’－ジメトキシビフェニル、３，３’－ジメトキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、１，４．４’－（ｐ－フェニレンイソプロピリデン）ビスアニリン、４，４’－（ｍ－フェニレンイソプロピリデン）ビスアニリン、２，２’－ビス［４－（４－アミノ－２－トリフルオロメチルフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、４，４’－ジアミノ－２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ビフェニル、４，４’－ビス［（４－アミノ－２－トリフルオロメチル）フェノキシ］－オクタフルオロビフェニルなどの芳香族ジアミン；

【００１５】

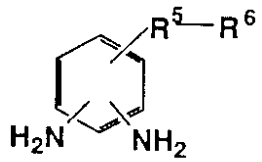
１，１－メタキシリレンジアミン、１，３－プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、４，４－ジアミノヘプタメチレンジアミン、１，４－ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ－４，７－メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ［６，２，１，０２．７］－ウンデシレンジメチルジアミン、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）などの脂肪族および脂環式ジアミン；

【００１６】

下記式（ＩＩＩ）で表されるモノ置換フェニレンジアミン類；下記式（ＩＶ）で表されるジアミノオルガノシロキサン；

【００１７】

【化４】



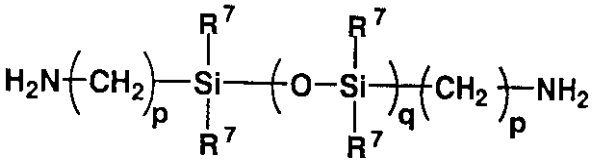
(III)

【００１８】

（式中、R^5は、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨ－および－ＣＯ－から選ばれる２価の有機基を示し、R^6は、ステロイド骨格またはトリフルオロメチル基を有する１価の有機基を示す。）

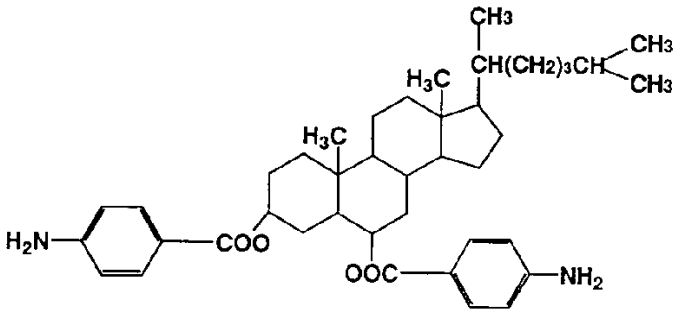
【００１９】

【化５】

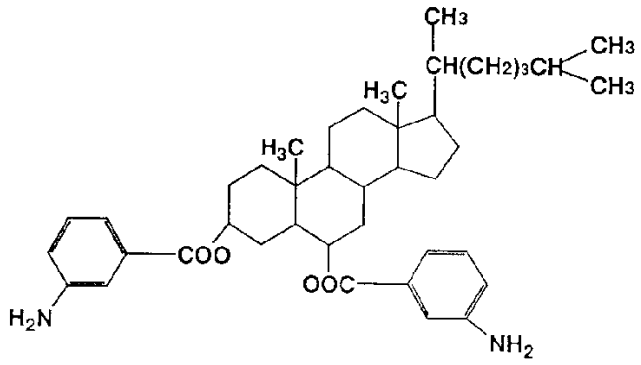


(IV)

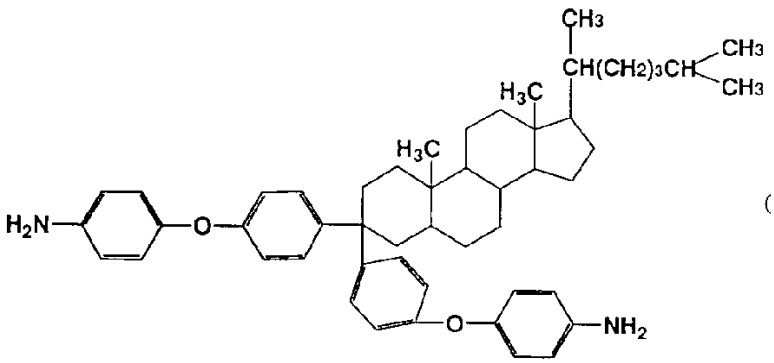
【００２０】
（式中、R^7は炭素数１～１２の炭化水素基を示し、複数存在するR^7は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、ｐは１～３の整数であり、ｑは１～２０の整数である。）
【００２１】
下記式（９）～（１３）で表される化合物などを挙げることができる。これらのジアミン化合物は、単独でまたは２種以上組み合わせて用いることができる。
【００２２】
【化６】



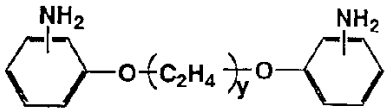
(9)



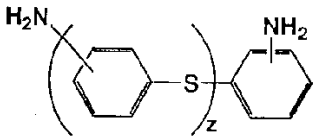
(10)



(11)



(12)



(13)

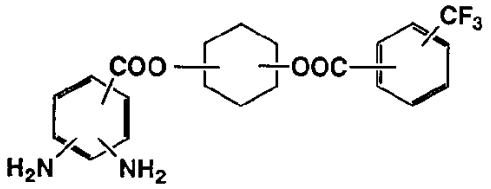
【００２３】
（式中、ｙは２～１２の整数であり、ｚは１～５の整数である。）

【００２４】
これらのうち、ｐ－フェニレンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、１，５－ジアミノナフタレン、２，７－ジアミノフルオレン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン　、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、２，２－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、４，４’－（ｐ－フェニレンジイソプロピリデン）ビスアニリン、４，４’－（ｍ－フェニレンジイソプロピリデン）ビスアニリン、１，４－シクロヘキサンジアミン、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、４，４’－ビス（４－ア

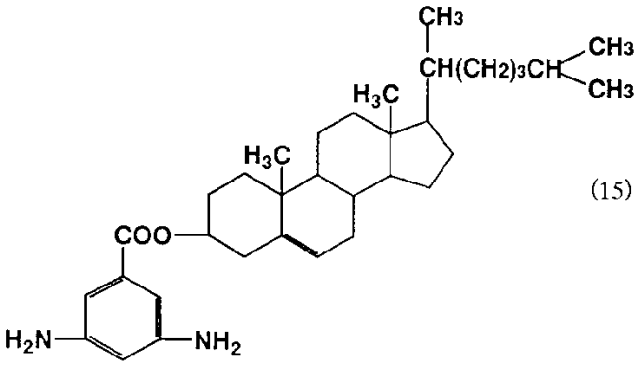
ミノフェノキシ）ビフェニル、上記式（９）～（１３）で表される化合物、上記式（ＩＩＩ）で表される化合物のうち下記式（１４）～（１８）で表される化合物が好ましい。

【００２５】

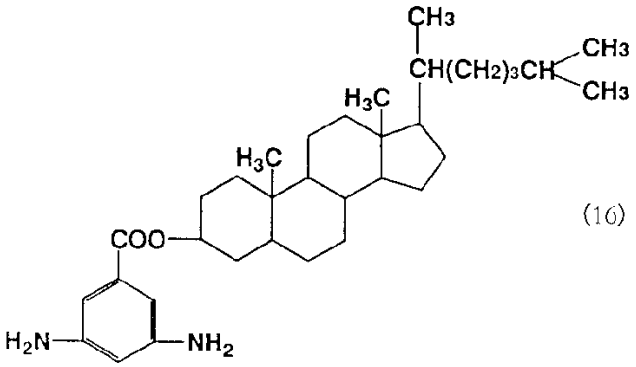
【化７】



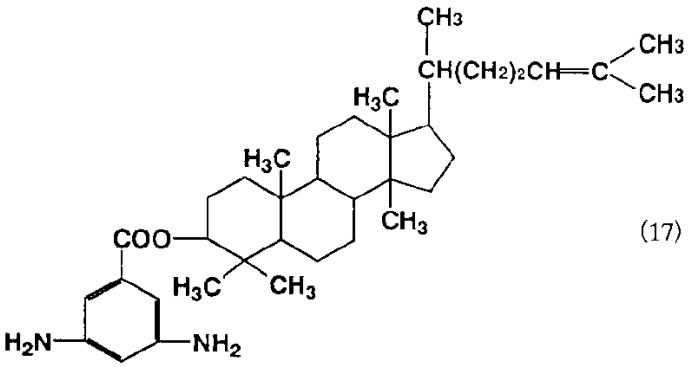
(14)



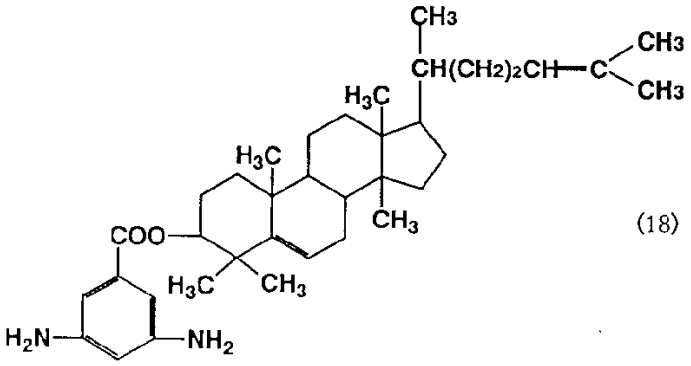
(15)



(16)



(17)



(18)

【００２６】

［ポリアミック酸］

ポリアミック酸の合成反応に供されるテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物の使用割合は、ジアミン化合物に含まれるアミノ基１当量に対して、テトラカルボン酸二無水物

の酸無水物基が０．２～２当量となる割合が好ましく、より好ましくは０．３～１．２当量となる割合である。
ポリアミック酸の合成反応は、有機溶媒中で、通常０～１５０℃、好ましくは０～１００℃の反応温度で１～４８時間にわたって行われる。上記有機溶媒としては、反応で生成する反応物を溶解しうるものであれば特に制限はない。例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ－ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒；ｍ－クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を挙げることができる。有機溶媒の使用量は、通常、テトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物の総量が、反応溶液の全量に対して０．１～３０重量％になるようにするのが好ましい。

【００２７】
なお、上記有機溶媒には、ポリアミック酸の貧溶媒であるアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類などを、生成するポリアミック酸が析出しない範囲で併用することができる。かかる貧溶媒の具体例としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、トリエチレングリコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールメチルフェニルエーテル、エチレングリコールエチルフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン、２－ヒドロキシプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－３－メチルブタン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－メチル－３－メトキシブタノール、３－エチル－３－メトキシブタノール、２－メチル－２－メトキシブタノール、２－エチル－２－メトキシブタノール、３－メチル－３－エトキシブタノール、３－エチル－３－エトキシブタノール、２－メチル－２－メトキシブタノール、２－エチル－２－エトキシブタノール、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、１，２－ジクロロエタン、１，４－ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロルベンゼン、ｏ－ジクロルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを挙げることができる。これらは単独でまたは２種以上を組み合わせて用いられる。

【００２８】
以上の合成反応によって、ポリアミック酸を溶解してなる反応溶液が得られる。そして、この反応溶液を大量の貧溶媒中に注いで析出物を得、この析出物を減圧下乾燥することによりポリアミック酸を得ることができる。また、得られたポリアミック酸を再び有機溶媒に溶解させ、次いで貧溶媒で析出する工程を１回または数回行うことにより、ポリアミック酸の精製を行うことができる。

【００２９】
［イミド化重合体］
本発明に用いられるイミド化重合体は、下記（１）～（３）の方法により調製することができる。なお、本明細書における「イミド化重合体」は、ポリイミドまたはポリイソイミドである。

【００３０】

方法（１）：ポリアミック酸を加熱して脱水閉環する方法。
この方法における反応温度は、通常５０～２００℃とされ、好ましくは６０～１７０℃とされる。反応温度が５０℃未満では脱水閉環反応が十分に進行せず、反応温度が２００℃を超えると得られるイミド化重合体の分子量が低下することがある。
【００３１】
方法（２）：ポリアミック酸を有機溶媒に溶解し、この溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加し、必要に応じて加熱する方法。
この方法において、脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、ポリアミック酸の繰り返し単位１モルに対して０．０１～２０モルとするのが好ましい。また、脱水閉環触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの３級アミンを用いることができるが、これらに限定されるものではない。脱水閉環触媒の使用量は、使用する脱水剤１モルに対して０．０１～１０モルとするのが好ましい。
なお、脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成反応に用いられるものとして例示した有機溶媒を挙げることができる。そして、脱水閉環反応の反応温度は、通常０～１８０℃、好ましくは１０～１５０℃とされる。
【００３２】
方法（３）：テトラカルボン酸二無水物とジイソシアネート化合物とを混合し、必要に応じて加熱することによって縮合させる方法。
この方法に使用されるジイソシアネート化合物の具体例としては、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート化合物；シクロヘキサンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート化合物；ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルエーテル－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルスルホン－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルスルフィド－４，４’－ジイソシアネート、１，２－ジフェニルエタン－ｐ，ｐ’－ジイソシアネート、２，２－ジフェニルプロパン－ｐ，ｐ’－ジイソシアネート、２，２－ジフェニル－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン－ｐ，ｐ’－ジイソシアネート、２，２－ジフェニルブタン－ｐ，ｐ’－ジイソシアネート、ジフェニルジクロロメタン－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルフルオロメタン－４，４’－ジイソシアネート、ベンゾフェノン－４，４’－ジイソシアネート、Ｎ－フェニル安息香酸アミド－４，４’－ジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物を挙げることができ、これらは単独でまたは２種以上組み合わせて用いることができる。なお、この方法には特に触媒は必要とされず、反応温度は、通常５０～２００℃、好ましくは１００～１６０℃である。
上記方法（１）～（３）により得られるイミド化重合体の溶液に対し、ポリアミック酸の精製方法と同様の操作を行うことにより、イミド化重合体を精製することができる。
【００３３】
［末端修飾型の重合体］
本発明に用いる液晶配向剤を構成するポリアミック酸および／またはイミド化重合体は、分子量が調節された末端修飾型のものであってもよい。この末端修飾型の重合体を用いることにより、本発明の効果が損われることなく液晶配向剤の塗布特性などを改善することができる。このような末端修飾型のものは、ポリアミック酸を合成する際に、酸一無水物、モノアミン化合物、モノイソシアネート化合物などを反応系に添加することにより合成することができる。ここで、酸一無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、ｎ－デシルサクシニック酸無水物、ｎ－ドデシルサクシニック酸無水物、ｎ－テトラデシルサクシニック酸無水物、ｎ－ヘキサデシルサクシニック酸無水物などを挙げることができる。また、モノアミン化合物としては、例えばアニリン、シクロヘキシルアミン、ｎ－ブチルアミン、ｎ－ペンチルアミン、ｎ－ヘキシルアミン、ｎ－ヘプチルアミン、ｎ－オクチルアミン、ｎ－ノニルアミン、ｎ－デシルアミン、ｎ－ウンデシルアミン、ｎ－ドデシルアミン、ｎ－トリデシルアミン、ｎ－テトラデシルアミン、ｎ－ペンタデシルアミン、ｎ－ヘキサデシルアミン、ｎ－ヘプタデシルアミン、ｎ－オクタデ

シルアミン、ｎ－エイコシルアミンなどを挙げることができる。また、モノイソシアネート化合物としては、例えばフェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネートなどを挙げることができる。

【００３４】

［重合体の対数粘度］

本発明に用いられる液晶配向剤を構成するポリアミック酸および／またはイミド化重合体は、その対数粘度（ηｌｎ）の値が、好ましくは０．０５～１０ｄｌ／ｇ、さらに好ましくは０．０５～５ｄｌ／ｇのものである。ここに、対数粘度（ηｌｎ）の値は、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを溶媒として用い、重合体の濃度が０．５ｇ／１００ミリリットルである溶液について３０℃で粘度の測定を行い、下記数式（１）で示される式によって求められるものである。

【００３５】

【数１】

$$\eta ln = \frac{ln(\text{溶液流下時間}/\text{溶媒流下時間})}{(\text{ポリマーの重量濃度})} \quad \cdots (1)$$

【００３６】

［液晶配向剤］

本発明に用いられる液晶配向剤におけるポリアミック酸および／またはイミド化重合体の含有割合は、粘性、揮発性などを考慮して選択されるが、好ましくは液晶配向剤全体に対して０．１～２０重量％、さらに好ましくは１～１０重量％の範囲とされる。すなわち、重量体溶液からなる液晶配向剤は、印刷法、スピンコート法などにより基板表面に塗布され、次いで、これを乾燥することにより、配向膜材料である被膜が形成されるのであるが、重合体の含有割合が０．１重量％未満である場合には、この被膜の膜厚が過少となって良好な液晶配向膜を得ることができない場合があり、２０重量％を越える場合には、被膜の膜厚が過大となって良好な液晶配向膜を得難く、また、液晶配向剤の粘度が増大して塗布特性に劣るものとなる場合がある。

重合体を溶解させる有機溶媒としては、重合体を溶解できるものであれば特に制限されるものではなく、例えばポリアミック酸の合成反応や脱水閉環反応に用いられるものとして例示した溶媒を挙げることができる。また、ポリアミック酸の合成反応の際に併用することができるものとして例示した貧溶媒も適宜選択して併用することができる。

【００３７】

本発明に用いられる液晶配向剤は、ポリアミック酸および／またはイミド化重合体と塗布される基板表面との接着性を向上させる観点から、官能性シラン含有化合物やエポキシ基含有化合物が配合されていてもよい。このような官能性シラン含有化合物としては、例えば３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、２－アミノプロピルトリメトキシシラン、２－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－ウレイドプロピルトリメトキシシラン、３－ウレイドプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－エトキシカルボニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－エトキシカルボニル－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、Ｎ－トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、１０－トリメトキシシリル－１，４，７－トリアザデカン、１０－トリエトキシシリル－１，４，７－トリアザデカン、９－トリメトキシシリル－３，６－ジアザノニルアセテート、９－トリエトキシシリル－３，６－ジアザノニルアセテート、Ｎ－ベンジル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－ベンジル－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－ビス（オキ

シエチレン）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－ビス（オキシエチレン）－３－アミノプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができる。
また、エポキシ基含有化合物としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、２，２－ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、１，３，５，６－テトラグリシジル－２，４－ヘキサンジオール、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジル－ｍ－キシレンジアミン、１，３－ビス（Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジル－４、４’－ジアミノジフェニルメタン、ジグリシジルアニリン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジル－ｍ－フェニレンジアミンなどを好ましいものとして挙げることができる。これら官能性シラン含有化合物およびエポキシ基含有化合物の配合割合は、重合体１００重量部に対して、通常、４０重量部以下、好ましくは０．１～３０重量部である。

【００３８】
［液晶挟持基板］
本発明の液晶挟持基板は、例えば次の方法によって製造することができる。
（１）パターニングされた透明導電膜が設けられた基板の透明導電膜側に、上記液晶配向剤を、例えばロールコーター法、スピンナー法、印刷法などの方法によって塗布し、次いで塗布面をホットプレート、オーブン、赤外線加熱炉などを用いて焼成することにより被膜を形成する。ここで「焼成」とは、溶剤を除去すると共に、必要に応じて液晶配向剤中のポリアミック酸を脱水閉環させる加熱工程を指す。ここに基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネートなどのプラスチックフィルムなどからなる透明基板を用いることができる。基板の一面に設けられた透明導電膜としては、SnO_2からなるＮＥＳＡ膜、In_2O_3－SnO_2からなるＩＴＯ膜などを用いることができ、これらの透明導電膜のパターニングには、フォト・エッチング法、予めマスクを用いる方法などが用いられる。
液晶配向剤の塗布に際しては、基板および透明導電膜と被膜との接着性をさらに良好にするために、基板及び透明導電膜上に、予め官能性シラン含有化合物、チタネートなどを塗布することもできる。また加熱温度は、８０～２５０℃とされ、好ましくは１２０～２００℃とされる。形成される被膜の膜厚は、通常、０．００１～１μｍ、好ましくは０．００５～０．５μｍである。

【００３９】
（２）形成された被膜は、ナイロンなどの合成繊維からなる布を巻き付けたロールで一定方向に擦るラビング処理を行うことにより、液晶分子の配向能が被膜に付与されて液晶配向膜となり、液晶挟持基板が製造される。また、ラビング処理による方法以外に、被膜表面に偏光紫外線を照射して配向能を付与する方法や、一軸延伸法、ラングミュア・ブロジェット法などで被膜を得る方法などにより、液晶配向膜を形成することもできる。なお、ラビング処理時に発生する微粉末（異物）を除去して表面を清浄な状態とするために、液晶配向膜面をイソプロピルアルコールなどによって洗浄することが好ましい。また、形成された液晶配向膜に、例えば特開平６－２２２３６６号公報や特開平６－２８１９３７号公報に示されているような、紫外線を部分的に照射することによってプレチルト角を変化させるような処理、あるいは特開平５－１０７５４４号公報に示されているような、ラビング処理された液晶配向膜上にレジスト膜を部分的に形成し、先行のラビング処理とは異なる方向にラビング処理を行った後、上記レジスト膜を除去して液晶配向膜の配向能を変化させるような処理を行うことによって、本発明の液晶挟持基板から得られる液晶表示素子の視界特性を改善することが可能である。

【００４０】
本発明の液晶挟持基板は、透明電極上に形成された液晶配向膜中の酸素元素濃度が、液晶配向膜の表面に近いほど小さくなるような分布を持つことを特徴とする。具体的には、液晶配向膜の表面から３０Åの深さまでの部分における酸素元素濃度が、表面から３０Åより深い部分における酸素元素の濃度よりも小さい。このような特徴を有する液晶挟持基板を得るための具体的な方法としては、イミド化率の異なる２種以上の重合体を含有する液晶配向剤を用いて塗膜を形成し、例えば液晶配向剤を塗布した後に塗布面を焼成する際、塗布面の上方から加熱して液晶挟持基板を得る。上記方法においては、得られる液晶挟持基板が、表面に近いほどイミド化率が高くなるような分布を持つ液晶配向膜を有するものとなる。上記方法において、塗布面の上方から加熱するための手段としては、赤外線加熱炉などが用いられる。また、イミド化率の異なる２種以上の重合体は、イミド化率の最も大きな重合体と最も小さな重合体とのイミド化率の差が５％以上であることが好ましい。
【００４１】
［液晶表示素子］
本発明の液晶挟持基板を２枚作成し、それぞれの液晶挟持基板に形成された液晶配向膜におけるラビング方向が直交または逆平行となるように、２枚の基板を間隙（セルギャップ）を介して対向させ、２枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合わせ、液晶挟持基板の表面およびシール剤により区画されたセルギャップ内に液晶を充填し、充填孔を封止して液晶セルを構成する。そして、液晶セルの外表面、すなわち、液晶セルを構成するそれぞれの基板の他面側に、偏光板を、その偏光方向が当該基板の一面に形成された液晶配向膜のラビング方向と一致または直交するように貼り合わせることにより、液晶表示素子が得られる。
上記シール剤としては、例えば硬化剤およびスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有したエポキシ樹脂などを用いることができる。
上記液晶としては、ネマティック型液晶、スメクティック型液晶を挙げることができ、その中でもネマティック型液晶が好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶などが用いられる。また、これらの液晶に、例えばコレスチルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック液晶や商品名「Ｃ－１５」、「ＣＢ－１５」（メルク社製）として販売されているようなカイラル剤などを添加して使用することもできる。さらに、ｐ－デシロキシベンジリデン－ｐ－アミノ－２－メチルブチルシンナメートなどの強誘電性液晶も使用することができる。
また、液晶表示素子の外側に使用される偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながらヨウ素を吸収させたＨ膜と呼ばれる偏光膜を、酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板またはＨ膜そのものからなる偏光板などを挙げることができる。
【００４２】
【実施例】
以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。
以下の実施例および比較例により作製された各液晶表示素子における評価方法を以下に示す。
【００４３】
［液晶の配向性］
液晶表示素子に電圧をオン・オフさせた時の液晶セル中の異常ドメインの有無を偏光顕微鏡で観察し、異常ドメインのない場合を「良好」と判断した。
［残像消去時間］
液晶セルに１２Ｖ直流電圧を１時間印加した後電圧をＯＦＦとし、目視で残像が消去するまでの時間を測定した。

【００４４】
［液晶配向膜の酸素元素濃度、窒素元素濃度測定］
液晶挟持基板上に形成された液晶配向膜に関して、ＵＬＶＡＬ　ＰＨＩ社製Ｘ線光電子分光分析（以下、「ＸＰＳ」ともいう。）機器（モデル５４００）を用いて、液晶配向膜の表面から約３０Åの深さおよび表面から約１２０Åの深さにおける液晶配向膜中の炭素元素、酸素元素および窒素元素の全量に対する酸素元素濃度および窒素元素濃度を測定した。なお、該測定における測定深さは、下記数式（２）で示される式によって求められるものである。
【００４５】
【数２】

$$(\text{測定深さ}) = 3\sin\theta \times \left(\frac{49}{10^{-3}\rho E^{2}} + \frac{0.11E^{0.5}}{10^{-3}\rho} \right) \quad \cdots (2)$$

θ；試料表面から測った光電子の検出極角（試料と検出器との角度。以下、「出射角」ともいう。）
ρ；試料の密度（＝１ｇ／ｃｍ^3）
Ｅ；光電子の運動エネルギー（＝１２５３．６ｅＶ）

【００４６】
従って該測定においては、液晶配向膜の表面から約３０Åの深さにおける元素濃度は出射角が１５°の時のＸＰＳ測定から求め、液晶配向膜の表面から約１２０Åの深さにおける元素濃度は出射角が９０°の時のＸＰＳ測定から求めた。
【００４７】
合成例１
テトラカルボン酸二無水物として、２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物２２．４２ｇ、ジアミン化合物として、ｐ－フェニレンジアミン１０．８１ｇをＮ－メチル－２－ピロリドン２７７ｇに溶解させ、室温で４時間反応させた。反応溶液を大量のメタノールに注いで沈澱、精製し、固有粘度１．３９ｄｌ／ｇの重合体（Ａ－１）を得た。
合成例２
合成例１において、ジアミン化合物として、ｐ－フェニレンジアミン１０．２７ｇと３，５－ジアミノ安息香酸コレステリル２．６０ｇを用いた以外は合成例１と同様にして、固有粘度１．２７ｄｌ／ｇの重合体（Ａ－２）を得た。
合成例３
合成例２で得られた重合体（Ａ－２）３０．０ｇをγ－ブチロラクトン５７０ｇに溶解させ、ピリジン３３．３ｇおよび無水酢酸２５．８ｇを添加して１１０℃で３時間脱水閉環させた。次いで、合成例１と同様にして、反応生成物の沈殿、精製を行うことにより、固有粘度１．３２ｄｌ／ｇの重合体（Ｂ－２）を得た。
合成例４
合成例１において、テトラカルボン酸二無水物として、ピロメリット酸二無水物２１．８１ｇを用いた以外は合成例１と同様にして、固有粘度１．８９ｄｌ／ｇの重合体（Ａ－３）を得た。
【００４８】
実施例１
合成例１で得られた重合体（Ａ－１）１ｇと合成例３で得られた重合体（Ｂ－２）１ｇとをＮ－メチル－２－ピロリドンに溶解させて、固形分濃度４重量％の溶液とし、この溶液を孔径１μｍのフィルターで濾過し、液晶配向剤を調製した。

上記液晶配向剤を、液晶配向膜塗布用印刷機を用いてＩＴＯ膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上に塗布し、１８０℃のホットプレート上で２０分間乾燥し、乾燥膜厚０．０５μｍの被膜を形成した。
この被膜にレーヨン製の布を巻き付けたロールを有するラビングマシーンにより、ロールの回転数５００ｒｐｍ、ステージの移動速度１ｃｍ／秒、毛足押し込み長さ０．４ｍｍでラビング処理を行って液晶配向能を付与し、本発明の液晶挟持基板を形成した。
次に、一対の上記液晶挟持基板の液晶配向膜を有するそれぞれの外縁に、直径１７μｍの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷塗布した後、２枚の液晶挟持基板を液晶配向膜面が相対するように、しかもラビング方向が直交するように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化させた。
次いで、液晶注入口より一対の基板間に、ネマティック型液晶（メルク社製、ＭＬＣ－２００３）を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止し、基板の外側の両面に偏光板を、偏光板の偏光方向がそれぞれの基板の液晶配向膜のラビング方向と一致するように張り合わせ、液晶表示素子を作製した。
得られた液晶表示素子の液晶の配向性および残像消去時間について評価を行ったところ、液晶の配向性は良好で、残像消去時間は１．５秒と小さい値であった。また、液晶挟持基板上の液晶配向膜の酸素元素濃度および窒素元素濃度を測定したところ、液晶配向膜表面から３０Åの深さまでの部分の液晶配向膜中の酸素元素濃度は１７．５％、窒素元素濃度は８．５％であり、３０Åより深い部分の液晶配向膜中の酸素元素濃度は２４．５％、窒素元素濃度は８．５％であった。結果を表１に示す。

【００５１】

比較例１

実施例１において、合成例３で得られた重合体（Ｂ－３）２ｇを用いて液晶配向剤を調製した以外は実施例１と同様にして、液晶表示素子を作製した。
得られた液晶表示素子の液晶の配向性、残像消去時間並びに液晶挟持基板上の液晶配向膜の酸素元素濃度および窒素元素濃度の測定結果を表１に併せて示す。

【００５３】

【表１】

実施例 比較例	液晶 配向性	残像消去 時間 (秒)	液晶配向膜中の元素濃度(%)	
			30Å	120Å
実施例 1	良好	1.5	酸素;17.4 窒素; 8.5	酸素;24.5 窒素; 8.5
比較例 1	良好	10.2	酸素;17.5 窒素; 8.5	酸素;17.5 窒素; 8.5

【００５４】

【発明の効果】

本発明の液晶挟持基板によれば、液晶表示素子とした場合、液晶配向性が良好で、残像消去時間が短い液晶表示素子が得られる。
本発明の液晶挟持基板を有する液晶表示素子は、ＴＮ型およびＳＴＮ型液晶表示素子に好適に使用できる以外に、使用する液晶を選択することにより、ＳＨ（Ｓｕｐｅｒ　Ｈｏｍｅｏｔｒｏｐｉｃ）型、ＩＰＳ（Ｉｎ－Ｐｌａｎｅ　Ｓｗｉｔｃｉｎｇ）型、強誘電性および反強誘電性の液晶表示素子などにも好適に使用することができる。
さらに、本発明の液晶挟持基板を有する液晶表示素子は、種々の装置に有効に使用でき、例えば卓上計算機、腕時計、置時計、係数表示板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピ

ューター、液晶テレビなどの表示装置に用いられる。

フロントページの続き

(72)発明者　松木　安生
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　　日本合成ゴム株式会社内

審査官　藤岡　善行

(56)参考文献　特開平０３－０５５５２３（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０９３９２３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２５６９２６（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０３６１８３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０３６０４８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－００４７２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２３４４１０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
G02F　1/1337