(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3603292号
(P3603292)
(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 2　(全 24 頁)

(21)出願番号　特願平8-230863
(22)出願日　平成8年8月30日(1996.8.30)
(65)公開番号　特開平10-73821
(43)公開日　平成10年3月17日(1998.3.17)
審査請求日　平成14年8月12日(2002.8.12)

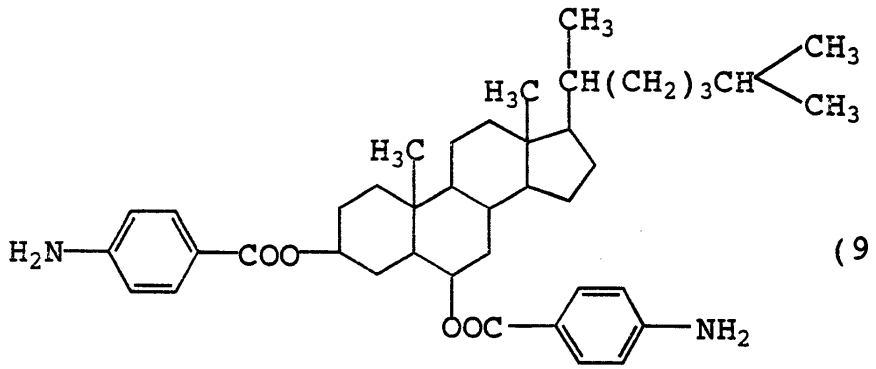
(73)特許権者　000004178
ＪＳＲ株式会社
東京都中央区築地五丁目６番１０号
(74)代理人　100080609
弁理士　大島　正孝
(72)発明者　飯村　靖文
東京都府中市是政五丁目６番６号　ライオンズプラザ府中是政駅前３１６号室
(72)発明者　西川　通則
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者　松木　安生
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内

最終頁に続く

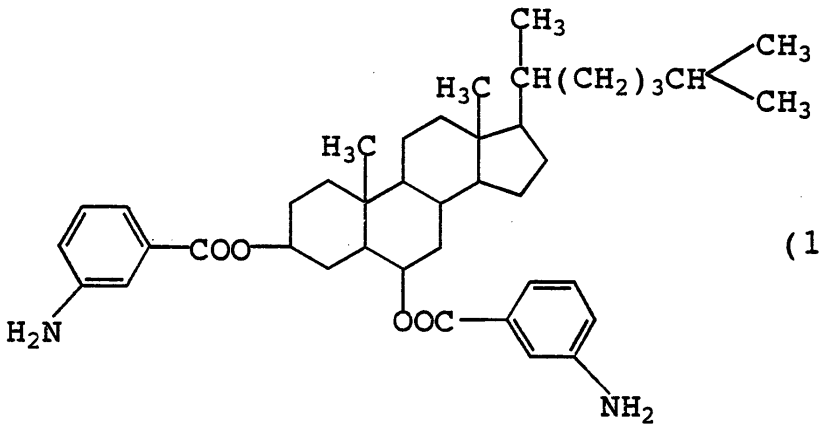
(54)【発明の名称】液晶配向膜の製造方法および液晶表示素子

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
液晶分子を垂直配向させる薄膜を基板上に形成する工程およびこの形成された薄膜に直線偏光光線を照射する工程からなり、そして上記薄膜を形成する材料が、炭素数４以上の脂環式骨格を、主鎖または側鎖に有する芳香族基を含有するポリアミック酸および／またはそのイミド化重合体であり且つ該ポリアミック酸はテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応により得られそして上記炭素数４以上の脂環式骨格を、主鎖または側鎖に有する芳香族基は、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）シクロヘキサンまたは下記式（９）～（１５）

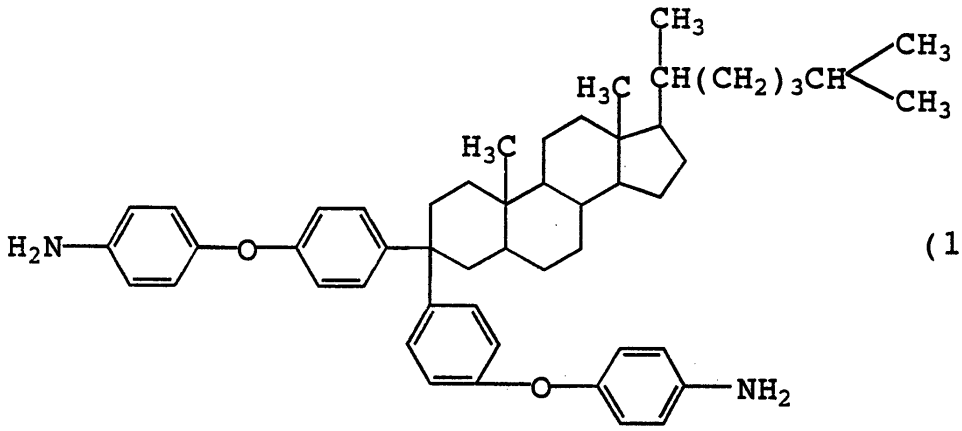
【化１】



(9)

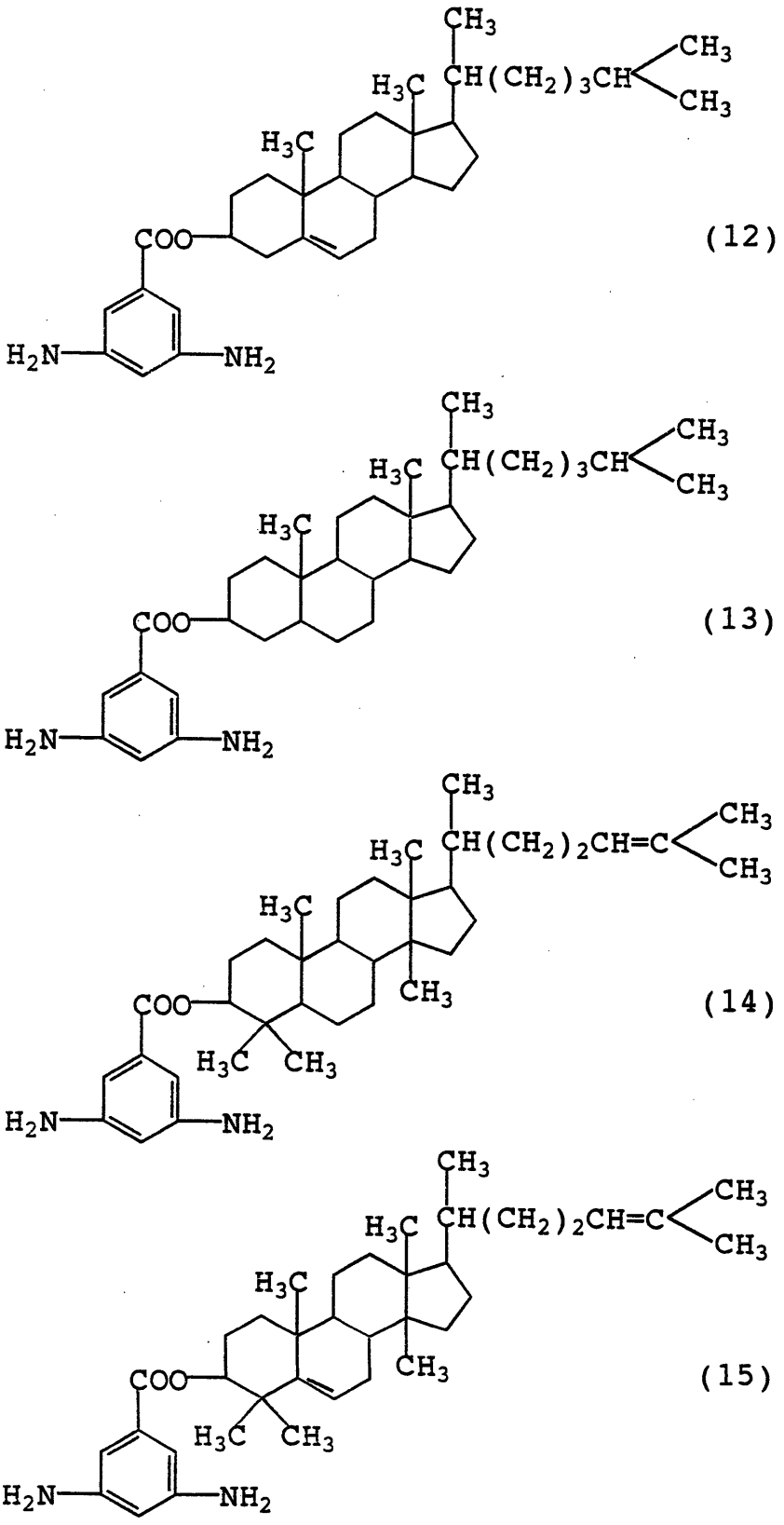


(10)



(11)

【化２】

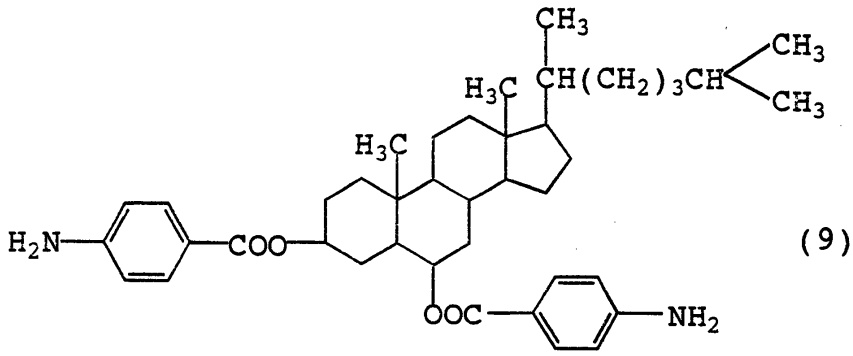


のそれぞれで表わされるジアミンに由来することを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

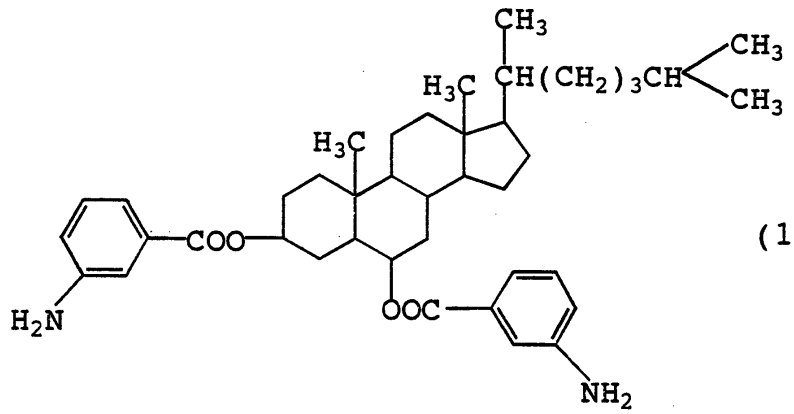
【請求項２】

請求項１記載の液晶配向膜の製造方法により得られた液晶配向膜を具備してなる、液晶表示素子。

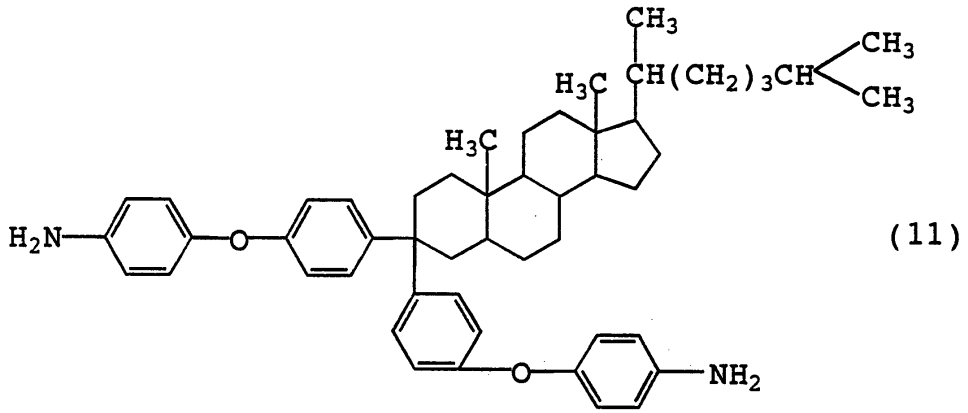
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、液晶配向膜の製造方法に関する。さらに詳しくは、ラビング処理を行わずに、直線偏光光線の照射によってプレチルト角を制御することが可能な、液晶配向膜を製造する方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、正の誘電異方性を有するネマチック型液晶を、液晶配向膜を有する透明電極付き基板でサンドイッチ構造にし、液晶分子の長軸が基板間で９０度以上連続的に捻れるようにしてなるＴＮ（Ｔｗｉｓｔｅｄ　Ｎｅｍａｔｉｃ）型、ＳＴＮ（Ｓｕｐｅｒ　Ｔｗｉｓｔｅｄ　Ｎｅｍａｔｉｃ）型液晶セルを有する液晶表示素子が知られている。
上記、液晶セルにおける液晶を配向させる手段には、基板表面に有機膜を形成し、次いでその有機膜表面をレーヨンなどの布材で一方向に擦ることにより液晶配向能を付与する（ラビング処理を施す）という方法、基板表面に酸化珪素を斜方蒸着する方法、ラングミュア・ブロジェット法（ＬＢ法）を用いて長鎖アルキル基を有する分子膜を形成する方法などがあるが、処理する基板のサイズに制約があったり、処理時間や処理コストの面で工業的にはラビング処理による液晶の配向が一般的である。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、液晶の配向をラビング処理によって行うと、ラビング処理工程中に静電気が発生しやすいという問題点がある。静電気が発生すると、配向膜表面にほこりが付着して、表示不良が発生する原因となり、また、ＴＦＴ（ｔｈｉｎ　ｆｉｌｍ　ｔｒａｎｓｉｓｔｅｒ）素子を有する液晶セルの場合、発生した静電気によってＴＦＴ素子の回路破壊が起こり、歩留まり低下の原因ともなる。さらに、今後ますます高精細化される液晶表示素子においては、画素密度が高まるため、ラビング処理の均一性が問題になる。
また、上記問題を解決するため、ポリビニルシンナメートを配向膜に用い、直線偏光光線を照射させ液晶分子を配向させる方法（Ｊｐｎ．Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．，　２１，２１５５－２１６４（１９９２）参照）が提案されているが、得られるプレチルト角が小さいため、電圧印加時に液晶表示素子に配向不良が生じるという問題がある。
【０００４】
本発明の目的は、静電気が発生することがなく、量産性にも優れている液晶配向能を備えた液晶配向膜の製造方法を提供することにある。
本発明の他の目的は、上記従来の問題点を解決して、ラビング処理を行わず、かつ高い表示品位の液晶配向膜の製造方法を提供することにある。
本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかとなろう。
【０００５】
【課題を解決するための手段】
本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、液晶分子を垂直配向させる薄膜を基板上に形成する工程およびこの形成された薄膜に直線偏光光線を照射する工程からなり、そして上記薄膜を形成する材料が、炭素数４以上の脂環式骨格を、主鎖または側鎖に有する芳香族基を含有するポリアミック酸および／またはそのイミド化重合体であり且つ該ポリアミック酸はテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応により得られそして上記炭素数４以上の脂環式骨格を、主鎖または側鎖に有する芳香族基は、１,４－ビス（４－アミノフェノキシ）シクロヘキサンまたは下記式（９）～（１５）
【化３】



(9)

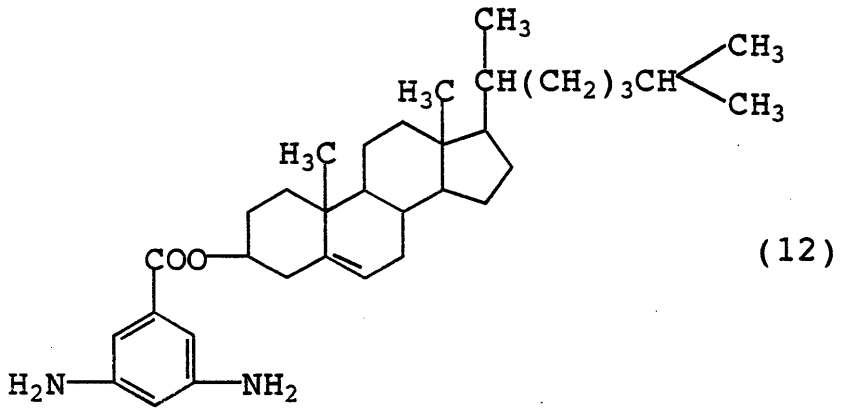


(10)

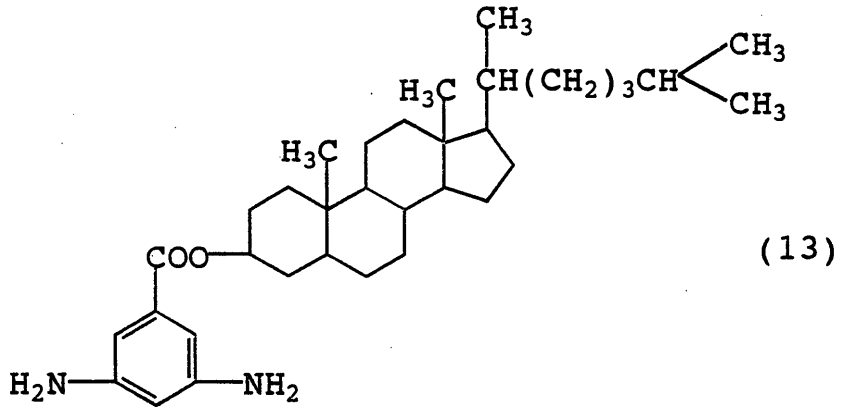


(11)

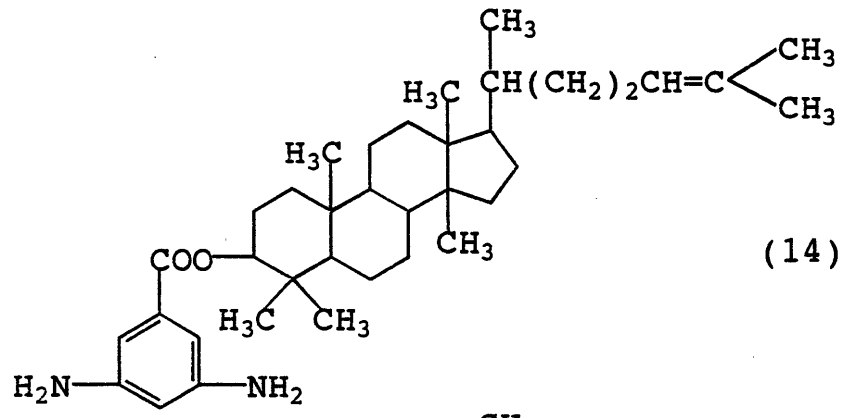
【化４】



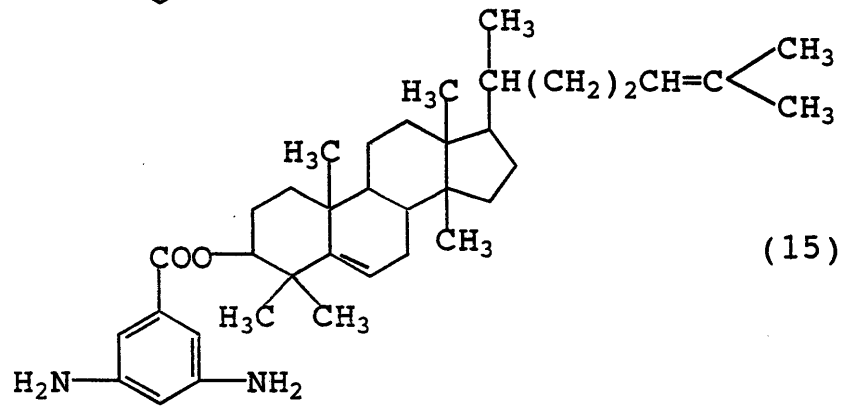
(12)



(13)



(14)



(15)

のそれぞれで表わされるジアミンに由来することを特徴とする液晶配向膜の製造方法によって達成される。

【０００６】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に関して、具体的に説明する。

本発明の液晶配向膜は、液晶分子を垂直配向させる薄膜からなる。このような薄膜を形成する材料としては、炭素数４以上の脂環式骨格を、主鎖または側鎖に有する芳香族基（以下、「特定有機基」ともいう。）を含有するポリアミック酸および／またはそのイミド化重合体が、長期に亘る良好な液晶の配向性を示し好ましい。

【０００７】

上記ポリアミック酸およびそのイミド化重合体は、例えばテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを有機溶剤中で反応させ、あるいはこれをさらに必要に応じて脱水閉環して合成することができる。この際、特定有機基を有するテトラカルボン酸二無水物および／またはジアミン化合物を用いることにより、液晶分子を垂直配向させる薄膜を形成するポリアミック酸およびそのイミド化重合体を合成することができる。

【０００８】

［テトラカルボン酸二無水物］

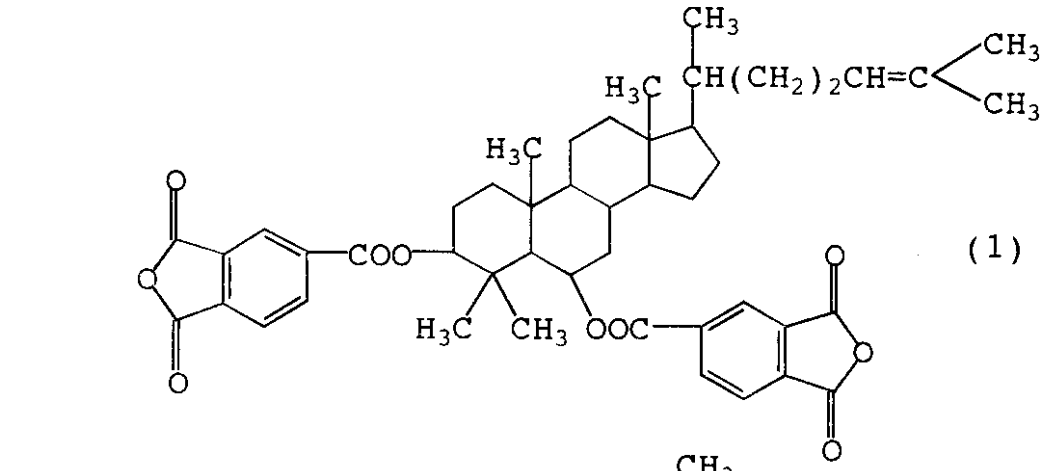
上記ポリアミック酸の合成に用いられる、特定有機基を有するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば１，４－ブタンジオール－ビス（アンヒドロトリメリテート）、１，６－ヘキサンジオール－ビス（アンヒドロトリメリテート）、１，８－オクタンジオール－ビス（アンヒドロトリメリテート）、１，１０－デカンジオール－ビス（アンヒドロトリメリテート）、１，１２－ドデカンジオール－ビス（アンヒドロトリメリテート）などの分岐鎖状または直鎖状アルキル骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物；

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などのフッ素原子を有するテトラカルボン酸二無水物；

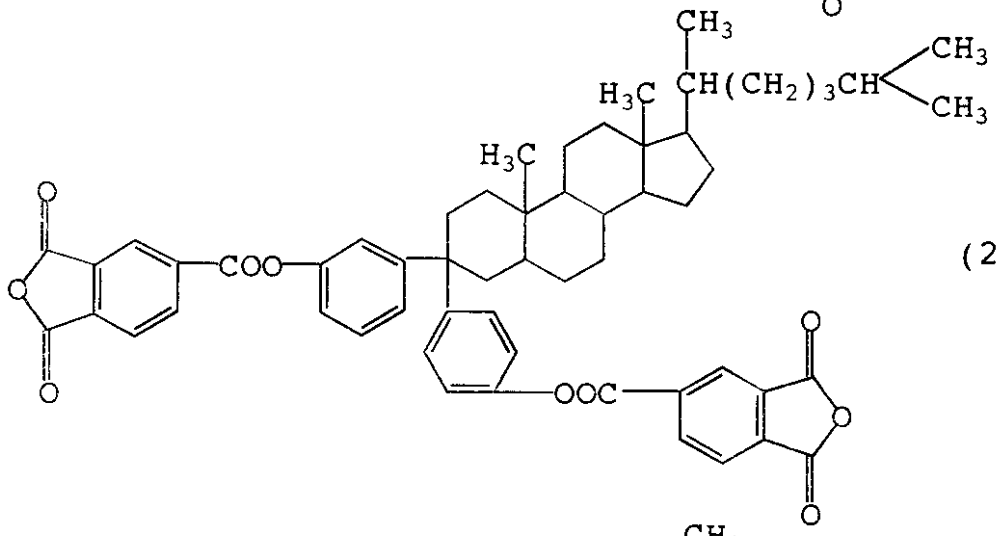
１，４－シクロヘキサンジオール－ビス（アンヒドロトリメリテート）、３，６－ビス（アンヒドロトリメリテート）コレスタン、下記式（１）～（３）で表される化合物などの脂環式骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。これらは１種単独または２種以上組合せて用いられる。

【０００９】

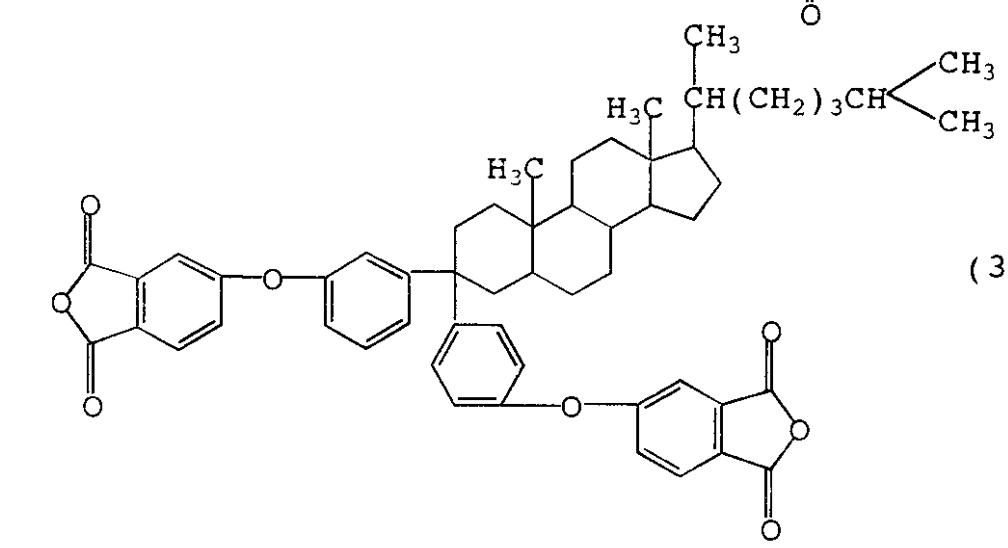
【化１】



(1)



(2)



(3)

【００１０】
また、上記ポリアミック酸の合成においては、上記特定有機基を有するテトラカルボン酸二無水物および／または特定有機基を有するジアミンと併用して、その他のテトラカルボン酸二無水物を用いることができる。これらのその他の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、１，３－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－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

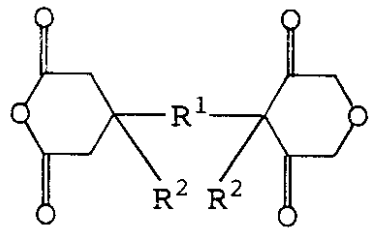
－トリカルボキシノルボルナン－２－酢酸二無水物、２，３，４，５－テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、５－（２，５－ジオキソテトラヒドロフラル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸二無水物、ビシクロ［２．２．２］－オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物などの脂肪族および脂環式テトラカルボン酸二無水物；

【００１１】

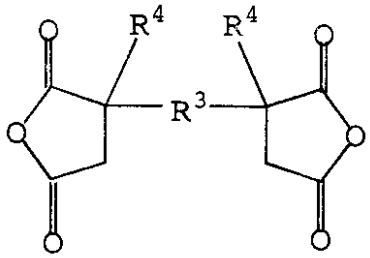
１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５－（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）－ナフト［１，２－ｃ］フラン－１，３－ジオン、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５－メチル－５－（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）－ナフト［１，２－ｃ］フラン－１，３－ジオン、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５－エチル－５－（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）－ナフト［１，２－ｃ］フラン－１，３－ジオン、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－７－メチル－５－（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）－ナフト［１，２－ｃ］フラン－１，３－ジオン、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－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、下記式（Ｉ）で表される化合物、下記式（ＩＩ）で表される化合物などの芳香環を有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物；

【００１２】

【化２】



(I)



(II)

【００１３】

（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。）

【００１４】

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

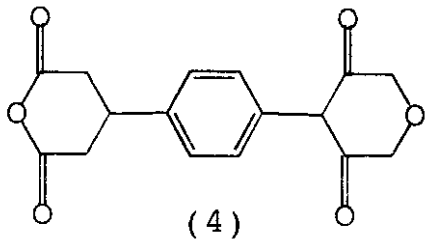
ルフィド二無水物、４，４’－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルホン二無水物、４，４’－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルプロパン二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス（フタル酸）フェニルホスフィンオキサイド二無水物、ｐ－フェニレン－ビス（トリフェニルフタル酸）二無水物、ｍ－フェニレン－ビス（トリフェニルフタル酸）二無水物、ビス（トリフェニルフタル酸）－４，４’－ジフェニルエーテル二無水物、ビス（トリフェニルフタル酸）－４，４’－ジフェニルメタン二無水物、エチレングリコール－ビス（アンヒドロトリメリテート）、プロピレングリコール－ビス（アンヒドロトリメリテート）、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）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１種単独でまたは２種以上組み合わせて用いられる。

【００１５】

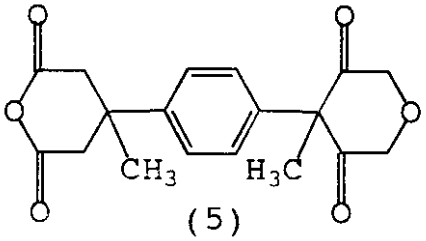
これらのその他のテトラカルボン酸二無水物のうち、ブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，３－ジメチル－１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、５－（２，５－ジオキソテトラヒドロフラル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸二無水物、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－８－メチル－５－（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）－ナフト［１，２－ｃ］フラン－１，３－ジオン、ビシクロ［２，２，２］－オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、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、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、下記式（４）～（６）で表される化合物および下記式（７）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（４）で表される化合物を挙げることができる。

【００１６】

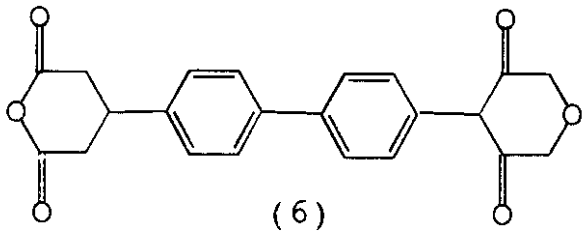
【化３】



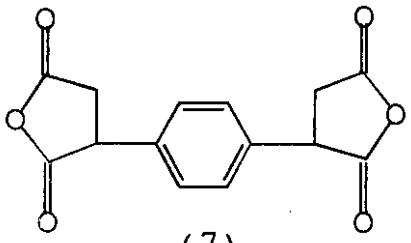
(4)



(5)

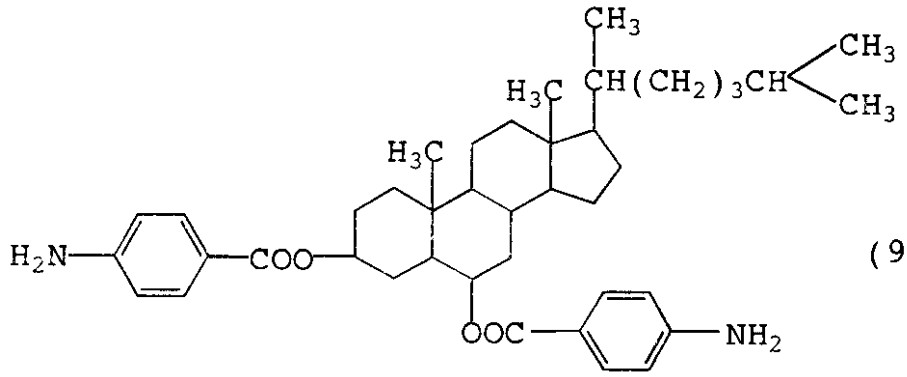


(6)

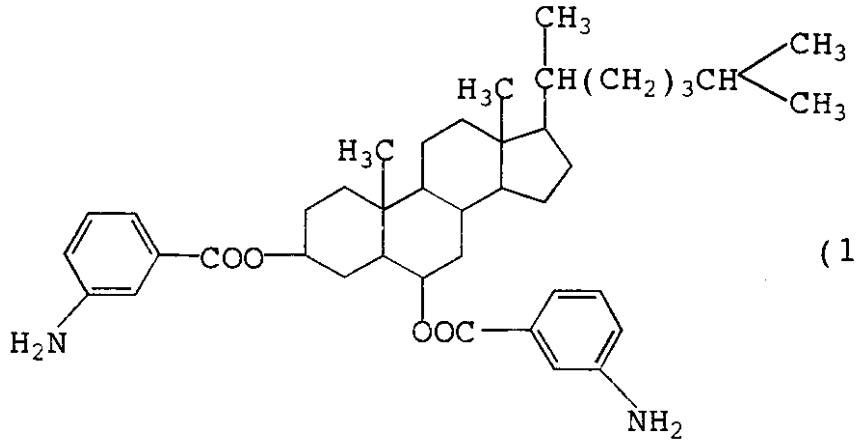


(7)

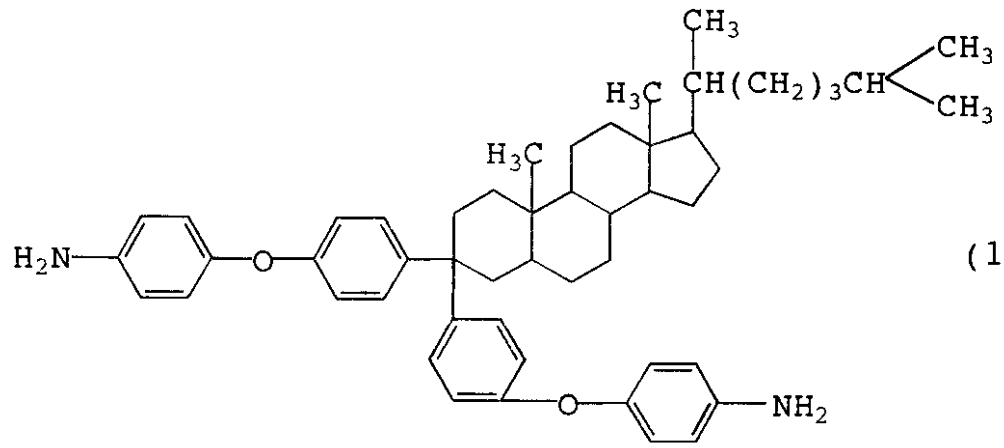
【００１７】
［ジアミン化合物］
上記ポリアミック酸の合成に使用される、特定有機基を有するジアミン化合物としては、
【００１９】
１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）シクロヘキサン、下記式（９）～（１５）で表される化合物などの脂環式骨格を有する芳香族ジアミンを挙げることができる。これらは１種単独でまたは２種以上組合せて用いられる。
【００２０】
【化５】



(9)

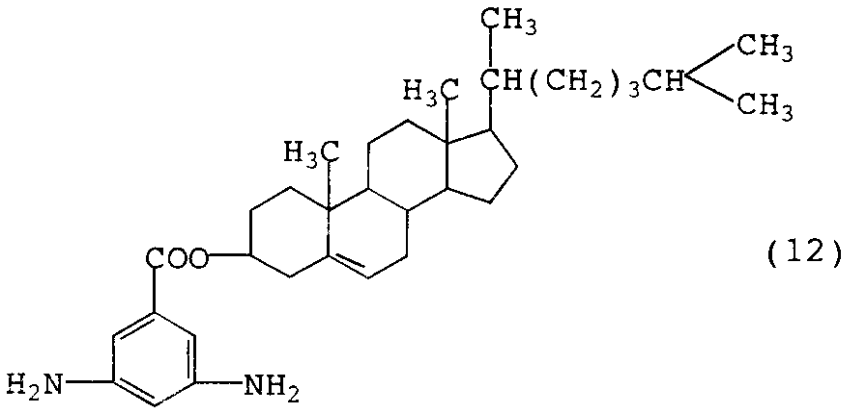


(10)

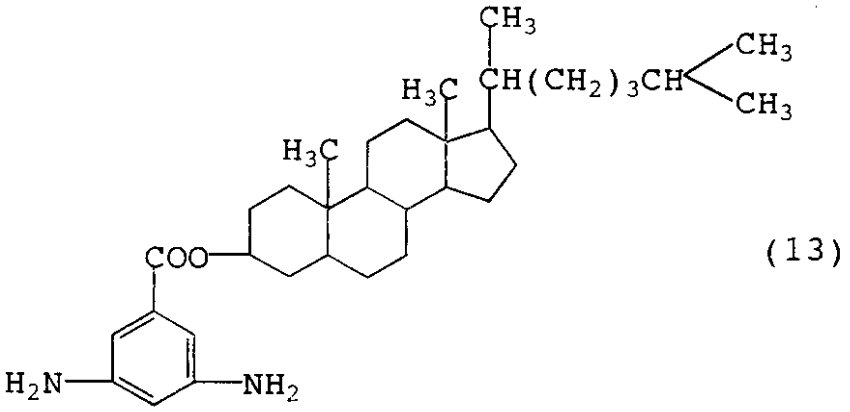


(11)

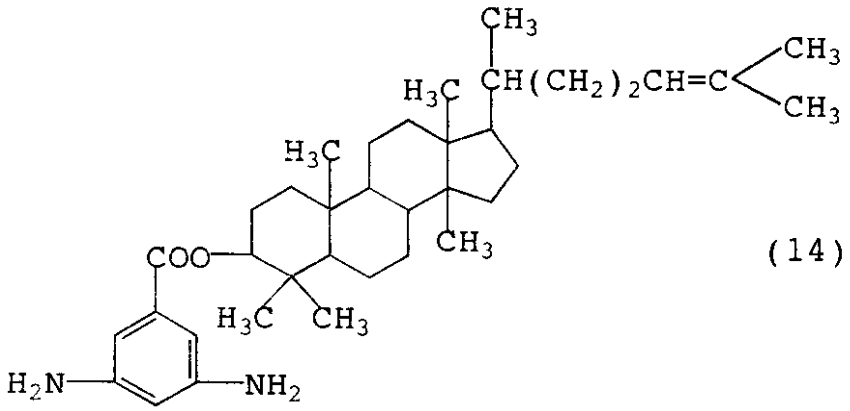
【００２１】
【化６】



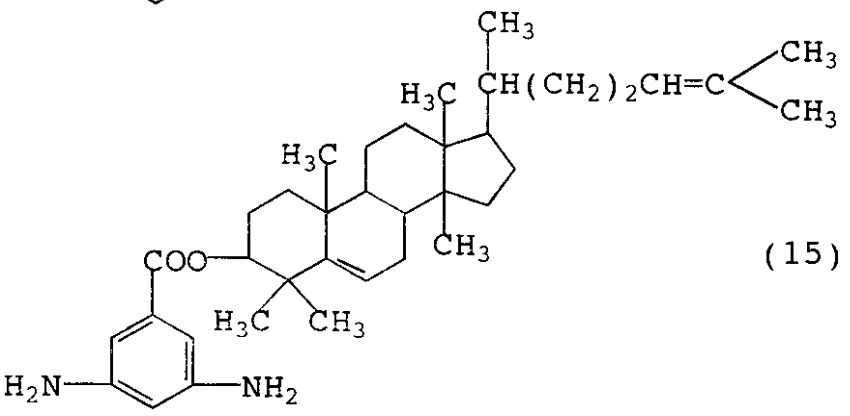
(12)



(13)



(14)



(15)

【００２２】

上記ポリアミック酸の合成においては、上記テトラカルボン酸二無水物および／または上記特定有機基を有するジアミンと併用して、その他のジアミンを用いることができる。これらのその他のジアミンとしては、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、３，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジアミノジフェニルメタン、３，５－ジアミノ安息香酸、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ホン、４,４’－ジアミノジフェニルエーテル、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、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、４,４’－ジアミノベンズアニリド、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、２,７－ジアミノフルオレン、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、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］スルホン、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、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、９,９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、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）ビスアニリンなどの芳香族ジアミン；

【００２３】

ジアミノテトラフェニルチオフェンなどの芳香環に結合された２個のアミノ基と当該アミノ基の窒素原子以外のヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；

【００２４】

１，１－メタキシリレンジアミン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，２－エチレンジアミン、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、１，２－ジアミノシクロヘキサン、１，３－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［６．２．１．０^{2,7}］－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）などの脂肪族または脂環式ジアミン；

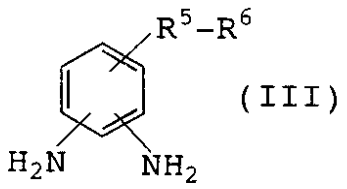
１，１－メタキシリレンジアミン、１，３－プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、４，４－ジアミノヘプタメチレンジアミン、１，４－ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ－４，７－メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ［６．２．１．０^{2,7}］－ウンデシレンジメチルジアミン、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）などの脂肪族および脂環式ジアミン；

【００２５】

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；

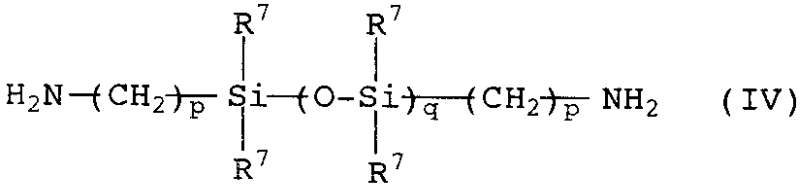
【００２６】

【化７】



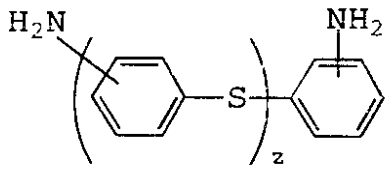
(III)

【００２７】
（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。）
【００２８】
【化８】



(IV)

【００２９】
（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。）
【００３０】
下記式（１６）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。
【００３１】
【化９】



(16)

【００３２】
（式中、ｚは１～５の整数である。）
【００３３】
これらのその他のジアミン化合物のうち、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、３，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－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、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、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、１，４－ジアミノシクロヘキサン、１，３－ジアミノシクロヘキサン、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、ｍ－キシリレンジアミン、上記式（１６）で表される化合物が好ましい。
【００３４】
［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、全ジアミン化合物に含まれるアミノ基１当量に対して、全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。

【００３５】

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。

【００３６】

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、この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。

【００３７】

［イミド化重合体］

本発明の液晶配向膜を構成するイミド化重合体は、上記ポリアミック酸を脱水閉環することにより調製することができる。なお、本明細書において、「イミド化重合体」とは、ポリイミドおよび／またはポリイソイミドを意味する。ポリアミック酸の脱水閉環は、（ｉ）ポリアミック酸を加熱する方法により、または（ｉｉ）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により行われる。

【００３８】
上記（ｉ）のポリアミック酸を加熱する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。
一方、上記（ｉｉ）のポリアミック酸の溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加する方法において、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、重合体Ａ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。しかし、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。また、このようにして得られる反応溶液に対し、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。
【００３９】
［末端修飾型の重合体］
本発明の液晶配向膜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、重合体溶液からなる薄膜形成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。
【００４０】
［重合体の対数粘度］
本発明に用いる薄膜形成剤を構成する重合体は、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。
【００４１】
【数１】

$$\eta \ln = \frac{\ln(\text{溶液流下時間}/\text{溶媒流下時間})}{(\text{ポリマーの重量濃度})} \quad \cdots (2)$$

【００４２】
［薄膜形成剤］
本発明に用いる薄膜形成剤における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、好ましくは薄膜形成剤全体に対して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薄膜形成剤は、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、配向膜材料である薄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、この薄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、薄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、薄膜形成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。
【００４３】
本発明に用いられる薄膜形成剤には、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や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。
【００４４】
［液晶表示素子］
本発明方法を利用して、液晶表示素子は、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、上記薄膜形成剤を、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、次いで塗布面を加熱することにより薄膜を形成する。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る。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。

薄膜形成剤の塗布に際しては、基板および透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板および透明導電膜上に、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。形成される薄膜の膜厚は、通常、０．００１～１μｍ、好ましくは０．００５～０．５μｍである。

【００４５】

（２）次いで形成された薄膜に、直線偏光光線を照射し、場合によってはさらに１５０～２５０℃の温度で加熱処理を行い、プレチルト角が制御された液晶配向膜を形成する。本発明において使用される光線は、１５０ｎｍ～４５０ｎｍの波長を有するものであり、中でも１９０ｎｍ～３８０ｎｍの波長を有する紫外線が好ましい。

上記光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、キセノン－水銀ランプ、エキシマーレーザーなどが使用できる。

【００４６】

直線偏光光線を上記薄膜に照射するには、上記光源から照射された光線を偏光板やグラン偏光子を、薄膜と光源の間に配置することで達成できる。

薄膜への直線偏光光線の照射角度は、通常、薄膜表面に対して９０°未満である。照射角度が９０°であると、液晶分子のプレチルト角の方向を制御することができない。直線偏光光線の照射角度および照射強度は、薄膜を構成する重合体の種類や発現させたいプレチルト角の大きさなどによって任意に選択できる。

【００４７】

また、照射する直線偏光光線の偏光軸の方向、直線偏光光線の角度および直線偏光光線の照射強度を変えて、薄膜に複数回の直線偏光光線を照射することで、液晶分子の配向方向とプレチルト角を液晶配向膜面内で変え、液晶表示素子の視野角特性を改善することが可能である。

【００４８】

（３）上記のようにして直線偏光光線を照射した液晶配向膜形成基板を２枚作製し、それぞれの液晶配向膜における偏光軸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、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偏光軸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。

【００４９】

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、液晶セル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。
【００５０】
【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。
【００５１】
［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。
［液晶表示素子のプレチルト角］
液晶表示素子のプレチルト角は、［Ｔ．Ｊ．Ｓｃｈｆｆｅｒ　ｅｔ　ａｌ．，Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．，１９，２０１３（１９８０）］に記載の方法に準拠し、Ｈｅ－Ｎｅレーザー光を用いる結晶回転法により測定した。
【００５２】
合成例１
２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物２２４．１７ｇ（１．００モル）および上記式（１２）で表されるジアミン５２０．７８ｇ（１．００モル）をＮ－メチル－２－ピロリドン２８００ｇに溶解させ、この溶液を６０℃で６時間反応させた。次いで、得られた反応溶液を大過剰の純水に注いで反応生成物を沈澱させた。その後、固形物を分離して純水で洗浄し、減圧下４０℃で１５時間乾燥させることにより、対数粘度（ηｌｎ）０．７６ｄｌ／ｇのポリアミック酸（Ａ－１）６９２．８ｇを得た。
合成例２
合成例１で得られたポリアミック酸（Ａ－１）３０．０ｇをＮ－メチル－２－ピロリドン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・分離・洗浄・乾燥を行うことにより、対数粘度（ηｌｎ）０．７５ｄｌ／ｇのイミド化重合体（Ｂ－１）２８．０ｇを得た。
【００５３】
合成例３
合成例１において、テトラカルボン酸二無水物として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２２４．１７（１．００モル）を用いた以外は合成例１と同様にして、対数粘度（ηｌｎ）０．６８ｄｌ／ｇのポリアミック酸（Ａ－２）６９２．７ｇを得た。
【００５４】
実施例１
（１）薄膜形成剤の調製
合成例１で得られたポリアミック酸（Ａ－１）５．０ｇ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、薄膜形成剤を調製した。
【００５５】
（２）液晶表示素子の作製
▲１▼厚さ１．１ｍｍのガラス基板の一面に設けられたＩＴＯ膜からなる透明導電膜上に、液晶配向膜塗布用の印刷機を用いて本発明の薄膜形成剤を塗布し、１８０℃で１時間乾燥することにより薄膜を形成した。

▲２▼形成された薄膜面に、グラン偏光子を通して高圧水銀ランプの光線を、薄膜に対して４５°の角度で照射した。
▲３▼上記のようにして直線偏光光線が照射された液晶配向膜形成基板を２枚作製し、それぞれの基板の外縁部に、直径１７μｍの酸化アルミニウム球を含有するエポキシ樹脂をスクリーン印刷塗布した後、それぞれの液晶配向膜における直線偏光光線の偏光軸が逆並行となるように２枚の基板を間隙を介して対向配置し、外縁部同士を当接させて圧着して接着剤を硬化させた。
▲４▼基板の表面および外縁部の接着剤により区画されたセルギャップ内に、ネマティック型液晶「ＭＬＣ－２００１」（メルク・ジャパン社製）を注入充填し、次いで、注入孔をエポキシ系接着剤で封止して液晶セルを構成した。その後、液晶セルの外表面に、偏光方向が当該基板の一面に形成された液晶配向膜における直線偏光光線の偏光軸と一致するように偏光板を貼り合わせることにより、液晶表示素子を作製した。
直線偏光光線の照射エネルギー量（２５４ｎｍでの測定）を、０～１０Ｊ／ｃｍ^{2}と変量した場合の液晶表示素子のプレチルト角を図１に示す。また、直線偏光光線を照射した液晶表示素子の液晶配向性はいずれも良好であった。
【００５６】
実施例２
実施例１において、ポリアミック酸（Ａ－１）に変えてイミド化重合体（Ｂ－１）を用いた以外は実施例１と同様にして液晶表示素子を作製した。
直線偏光光線の照射エネルギー量（２５４ｎｍでの測定）を、０～１０Ｊ／ｃｍ^{2}と変量した場合の液晶表示素子のプレチルト角を図２に示す。また、直線偏光光線を照射した液晶表示素子の液晶配向性はいずれも良好であった。
【００５７】
実施例３
実施例１において、ポリアミック酸（Ａ－１）に変えてポリアミック酸（Ａ－２）を用いた以外は実施例１と同様にして液晶表示素子を作製した。
直線偏光光線の照射エネルギー量（２５４ｎｍでの測定）を、０～１０Ｊ／ｃｍ2と変量した場合の液晶表示素子のプレチルト角を図３に示す。また、直線偏光光線を照射した液晶表示素子の液晶配向性はいずれも良好であった。
【００５８】
参考例１
実施例１において、ポリアミック酸（Ａ－１）に変えてポリビニルシンナネートを用い、塗膜の乾燥を１００℃で行った以外は実施例１と同様にして液晶表示素子を作製した。
直線偏光光線の照射エネルギー量（２５４ｎｍでの測定）を、０～１０Ｊ／ｃｍ^{2}と変量した液晶表示素子を作製したが、プレチルト角は発現せず、電圧印加時に液晶分子の配向不良が観察された。
【００５９】
【発明の効果】
本発明によれば、ラビング処理を行わず、従って静電気が発生することなく、かつ高い表示品位の液晶表示素子を与える液晶配向膜を製造する方法が得られる。
本発明の液晶配向膜の製造方法を利用して作製した液晶表示素子は、ＴＮ型液晶表示素子をはじめ、使用する液晶を選択することにより、ＩＰＳ（Ｉｎ Ｐｌａｎｅ Ｓｗｉｔｃｈｉｎｇ）型、ＳＴＮ（Ｓｕｐｅｒ Ｔｗｉｓｔｅｄ Ｎｅｍａｔｉｃ）型、ＳＨ（Ｓｕｐｅｒ Ｈｏｍｅｏｔｒｏｐｉｃ）型、ＯＣＢ（Ｏｐｔｉｃａｌｌｙ Ｃｏｍｐｅｎｓａｔｅｄ Ｂｉｒｅｆｒｉｎｇｅｎｃｅ）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、本発明方法により得られる液晶配向膜を有する液晶表示素子は、液晶の配向性および信頼性に優れ、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。

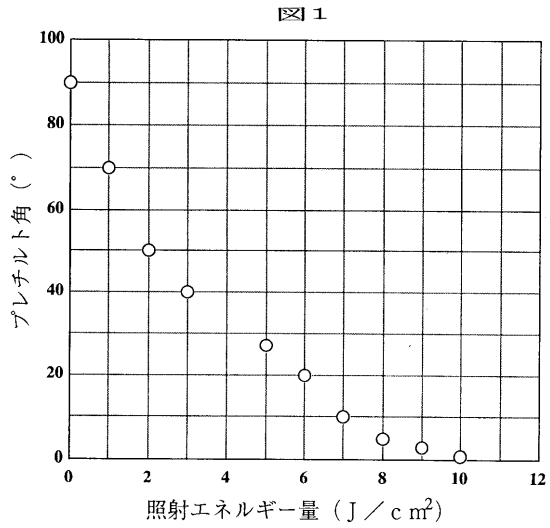
【図面の簡単な説明】

【図１】実施例１において、プレチルト角の直線偏光光線の照射エネルギー量依存性を示す。

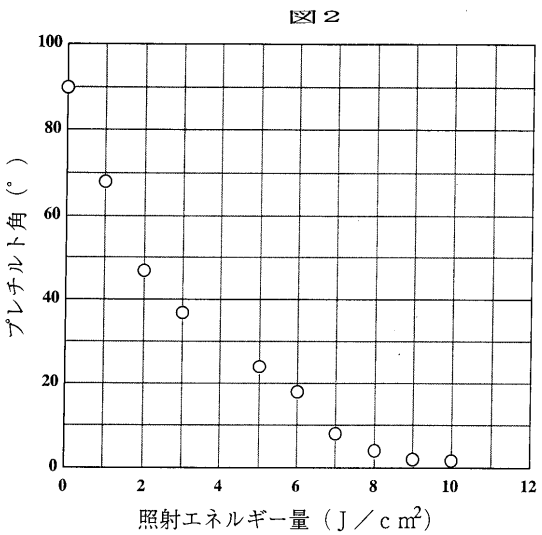
【図２】実施例２において、プレチルト角の直線偏光光線の照射エネルギー量依存性を示す。

【図３】実施例３において、プレチルト角の直線偏光光線の照射エネルギー量依存性を示す。

【図１】

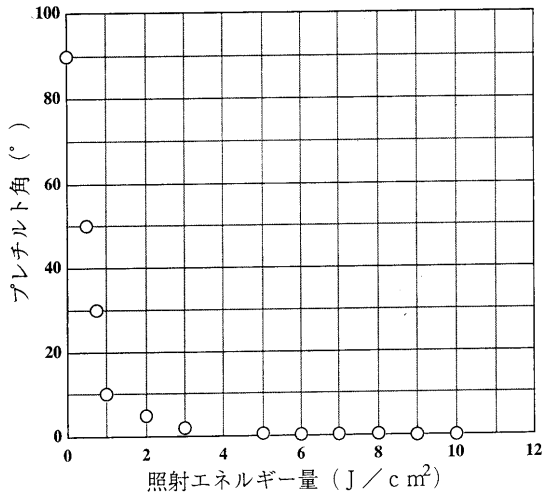


【図２】



【図３】

図３



フロントページの続き

審査官　藤岡　善行

(56)参考文献　特開平０７－１２０７６４（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０３４６９９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－００３６７８（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１００００２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２１２８１５（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２１１４６８（ＪＰ，Ａ）

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