

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-40979

(P2018-40979A)

(43) 公開日 平成30年3月15日(2018.3.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G02F 1/1337 (2006.01)</b>	G02F 1/1337 525	2H088
<b>G02F 1/13 (2006.01)</b>	G02F 1/13 101	2H290
<b>C08G 73/10 (2006.01)</b>	C08G 73/10	4J043

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2016-175600 (P2016-175600)	(71) 出願人	000003986 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(22) 出願日	平成28年9月8日(2016.9.8)	(72) 発明者	作本 直樹 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
		(72) 発明者	杉山 崇明 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
		(72) 発明者	小澤 智行 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社富山工場内
		(72) 発明者	高山 浩 千葉県船橋市坪井西2丁目10番1号 日産化学工業株式会社物質科学研究所内 最終頁に続く

(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

(57) 【要約】

【課題】 光照射によって生成した低分子化合物の残存量が少ない液晶配向膜の製造方法、該製造方法によって得られる液晶配向膜、及び該液晶配向膜を有する液晶表示素子を提供する

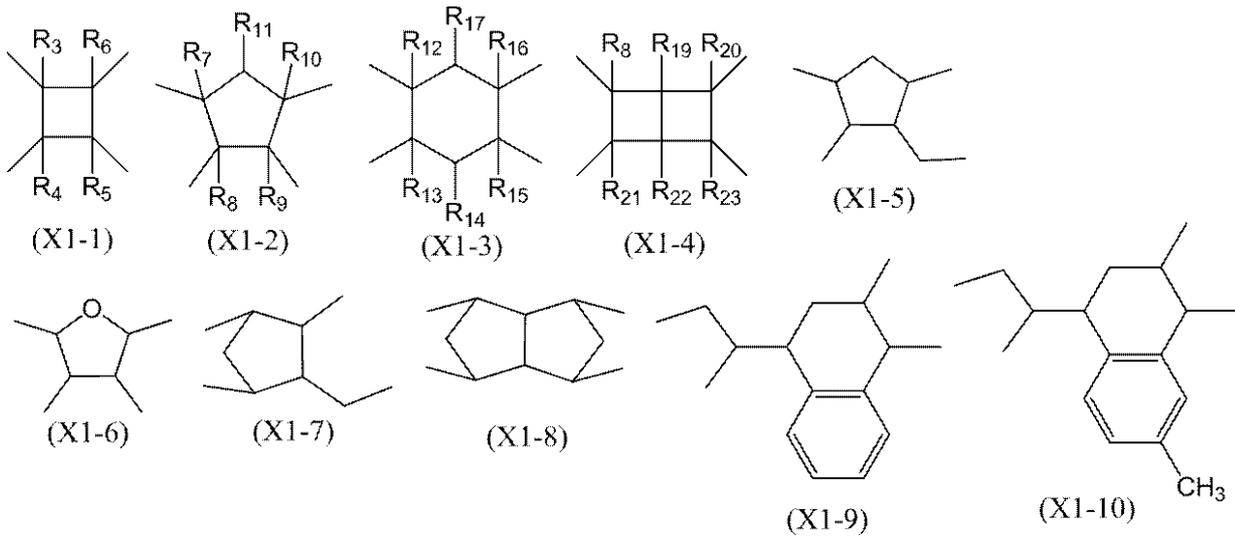
【解決手段】

ポリイミド、又はポリイミド前駆体からなる群から選ばれる少なくとも1種類の重合体と有機溶媒とを含有する液晶配向剤を基板上に塗布、焼成して得られるイミド化した膜に、ラビング又は偏光紫外線照射による配向処理を行い、次いで、炭酸水とアルコール系有機溶媒を任意の割合で混合した混合溶液で接触処理することを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

【選択図】なし



## 【化 2】



10

式 (X1-1) ~ (X1-4) において、 $R_3$  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。

20

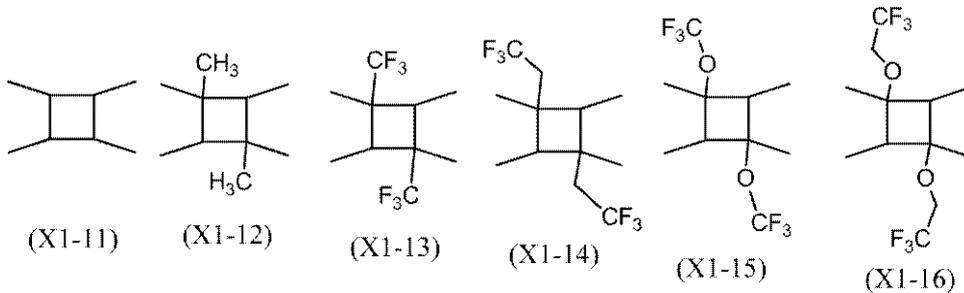
## 【請求項 7】

前記式 (1) 及び (2) において、 $X_1$  が上記式 (X1-1) である請求項 6 に記載の液晶配向膜の製造方法。

## 【請求項 8】

上記式 (1) 及び (2) において、 $X_1$  の構造が下記式 (X1-11) ~ (X1-16) で表される構造から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 6 に記載の液晶配向膜の製造方法。

## 【化 3】

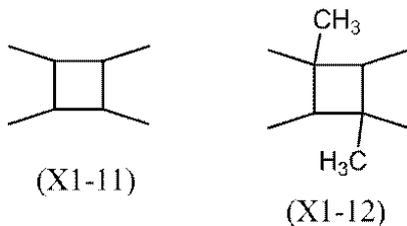


30

## 【請求項 9】

上記式 (1) 及び (2) において、 $X_1$  の構造が下記式 (X1-11) ~ (X1-12) で表される構造から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 6 に記載の液晶配向膜の製造方法。

## 【化 4】

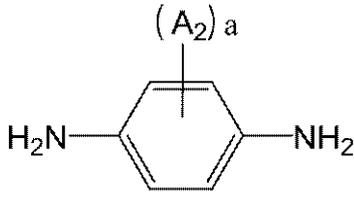


40

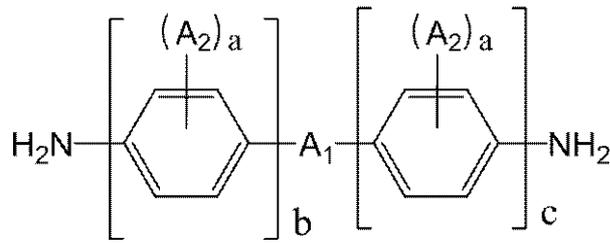
## 【請求項 10】

前記式 (1) 及び (2) の  $Y_1$  が下記式 (3) 及び (4) から選ばれる少なくとも 1 種のジアミンである請求項 6 に記載の液晶配向膜の製造方法。

【化 5】



(3)



(4)

式(3)及び(4)において、 $A_1$ 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。

10

【請求項11】

請求項1から請求項10のいずれか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。

【請求項12】

請求項11に記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

【請求項13】

請求項12に記載の液晶表示素子が、横電界で液晶を駆動することを特徴とする請求項11に記載の液晶表示素子。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光配向法用の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、液晶ディスプレイなど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。

30

【0003】

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ック酸及び/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(以下、ラビングとも称する)を行うことで作製されている。

【0004】

液晶配向膜の配向過程における膜面のラビング処理は、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、大型化への要求は益々高まり、ラビング処理によって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などの種々の問題が明らかとなっている。

40

【0005】

ラビング処理に代わる方法としては、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などが提案されている(非特許文献1参照)。

【0006】

一方、ポリイミドを光配向用液晶配向膜に用いる場合、他に比べて高い耐熱性を有することからその有用性が期待されている。

50

## 【 0 0 0 7 】

特許文献 1 では、主鎖にシクロブタン環など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生産できる利点があるだけでなく、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は、上記の光配向法で得られる液晶配向膜を用いることで、ラビング処理法で得られる液晶配向膜に比べて、ラビング処理で生じる発塵起因の表示欠陥を防止出来るとともに、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など液晶表示素子の性能を向上させることが可能であるため、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としては、優れた液晶配向性や電気特性などの基本特性に加えて、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必要とされる。

しかしながら、光配向法により得られる液晶配向膜は、ラビングによるものに比べて、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、残像が発生するなどの問題が発生する。これに対して、光配向法により得ら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、光照射によって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 】

## 【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 日本特開平 9 - 2 9 7 3 1 3 号公報

【 特許文献 2 】 日本特開 2 0 1 1 - 1 0 7 2 6 6 号公報

## 【 非特許文献 】

## 【 0 0 0 9 】

【 非特許文献 1 】 「液晶光配向膜」木戸脇、市村 機能材料 1 9 9 7 年 1 1 月号 V o l . 1 7、 N o . 1 1 1 3 ~ 2 2 ページ

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 1 0 】

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などの不具合が発生することがわかった。光配向法を用いた液晶ディスプレイの性能を更に高めるためには、上記低分子量成分をより効率的に除去する必要がある。

本発明は、光照射によって生成した低分子化合物の残存量が少ない液晶配向膜の製造方法、該製造方法によって得られる液晶配向膜、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 】

## 【 0 0 1 1 】

本発明者らは、上記の目的を達成するため、鋭意検討を重ねた結果、紫外線照射によって主鎖が切断されることを特徴とするポリイミド、又はポリイミド前駆体を含有する光配向用液晶配向剤を塗布、焼成して得られる膜に偏光された紫外線を照射し、次いで、炭酸水とアルコール系有機溶媒の混合溶液を用いて浸漬などの接触処理を実施することにより、上記の目的を達成し得ることを見出した。

## 【 0 0 1 2 】

かくして、本発明は、下記を要旨とするものである。

1 . ポリイミド、又はポリイミド前駆体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の

10

20

30

40

50

重合体と有機溶媒とを含有する液晶配向剤を基板上に塗布、焼成して得られるイミド化した膜に、ラビング又は偏光紫外線照射による配向処理を行い、次いで、炭酸水とアルコール系有機溶媒を任意の割合で混合した混合溶液で接触処理することを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明の液晶配向膜の製造方法によって得られる液晶配向膜は、ラビングによって生じた発塵や、光照射によって生成した低分子化合物の残存量が少ない。これにより、配向ムラや輝点のない高品質な液晶表示素子が得られる。とりわけ、偏光紫外線照射による配向処理（以下、光配向処理とも称する）を行った液晶配向膜については、その効果が高い。よって、本発明の方法によって製造された光配向用液晶配向膜を具備する液晶表示素子は、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などに好適に利用することができる。

また、本発明の液晶配向膜の製造方法は、短時間の洗浄においても低分子化合物が除去できる。そのため、液晶表示素子の製造にかかる時間を短縮することが可能である。

【発明を実施するための形態】

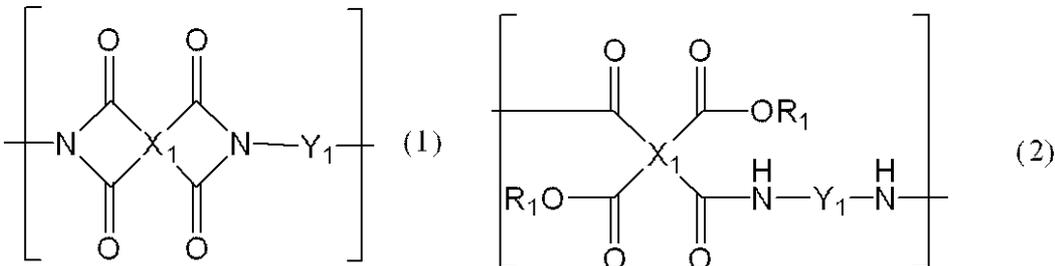
【0014】

< 特定重合体 >

本発明の製造方法で製造される液晶配向膜に含有されるポリイミド及びポリイミド前駆体の構造は特に限定されないが、紫外線照射によって、主鎖が切断されることを特徴とするポリイミド、又はポリイミド前駆体であることが好ましい。即ち、下記式（1）及び（2）の構造単位を有するポリイミド及びポリイミド前駆体が好ましい。

【0015】

【化1】



【0016】

式（1）において、X<sub>1</sub>は下記式（X1-1）～（X1-10）で表される構造であり、Y<sub>1</sub>は2価の有機基であり、R<sub>1</sub>は、水素原子、又は炭素数1～4のアルキル基である。

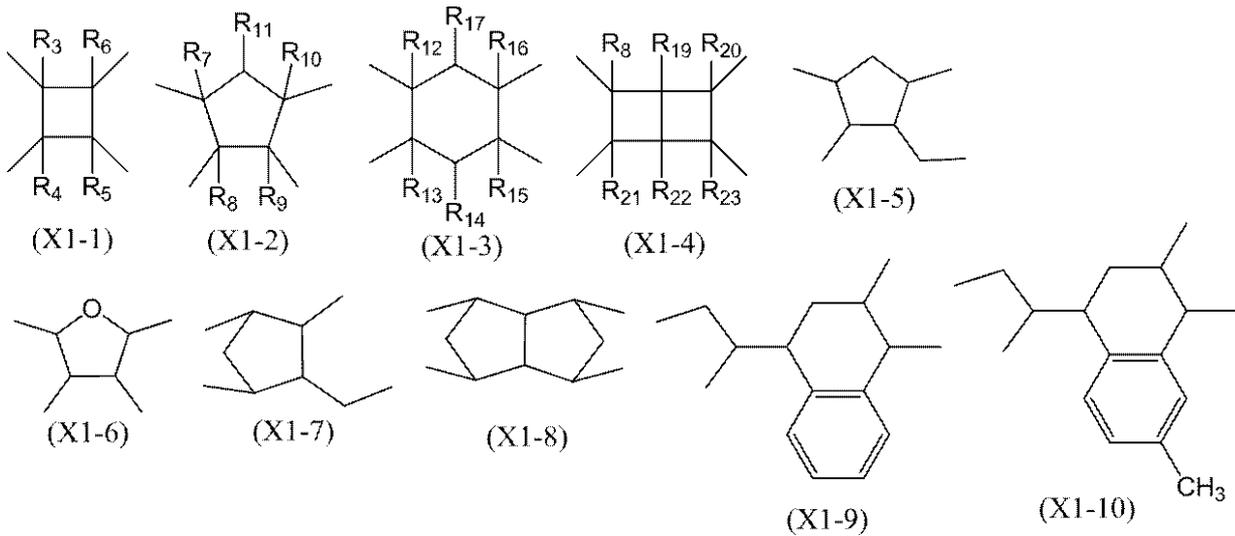
【0017】

10

20

30

## 【化2】



10

## 【0018】

式(X1-1)~(X1-4)において、 $R_3$ 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。

20

加熱時のイミド化反応の進行のしやすさの観点から、 $R_1$ は水素原子、メチル基、エチル基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましい。

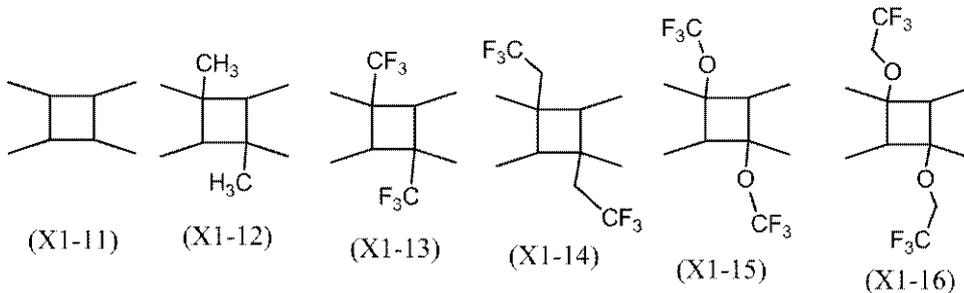
以下、重合体をなす原料となる各成分について詳述する。

式(X1-1)~(X1-4)において、 $R_3$ 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。液晶配向性の観点から、 $R_3$ から $R_{23}$ は、水素原子、ハロゲン原子、メチル基、又はエチル基が好ましく、水素原子、又はメチル基がより好ましい。式(X1-1)の具体的な構造としては、下記式(X1-11)~(X1-16)で表される構造が挙げられる。液晶配向性及び光反応の感度の観点から、(X1-11)が特に好ましい。

30

## 【0019】

## 【化3】



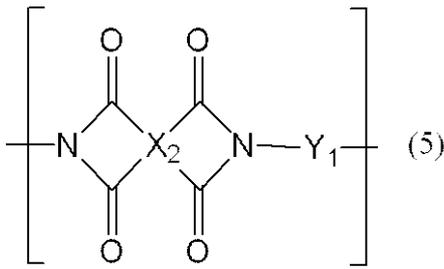
40

## 【0020】

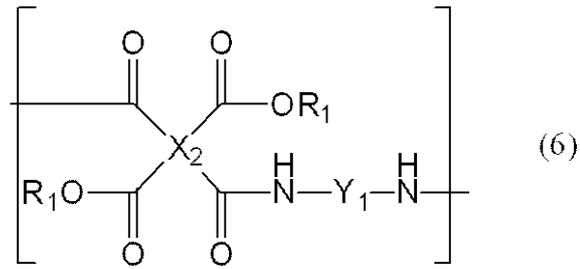
本発明に用いられるポリイミド及びポリイミド前駆体は、上記式(1)及び(2)で表される構造単位以外に、下記式(5)及び(6)で表される構造単位を含んでもよい。

## 【0021】

## 【化4】



(5)



(6)

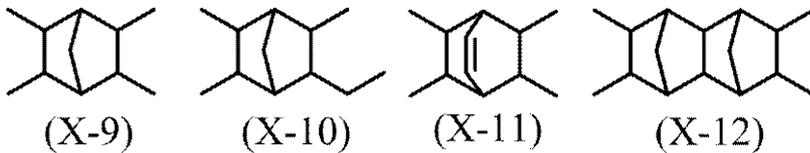
## 【0022】

式(5)及び(式(6)において、 $X_2$ 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-42)の構造が挙げられる。化合物の入手性の観点から、Xの構造は、X-17、X-25、X-26、X-27、X-28、X-32、X-35、X-37及びX-39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。

10

## 【0023】

## 【化5】



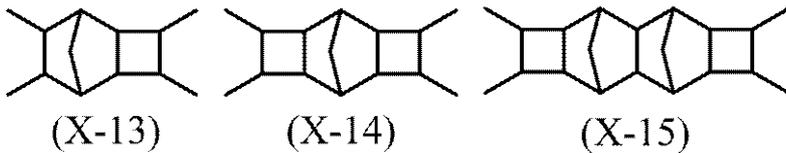
(X-9)

(X-10)

(X-11)

(X-12)

20



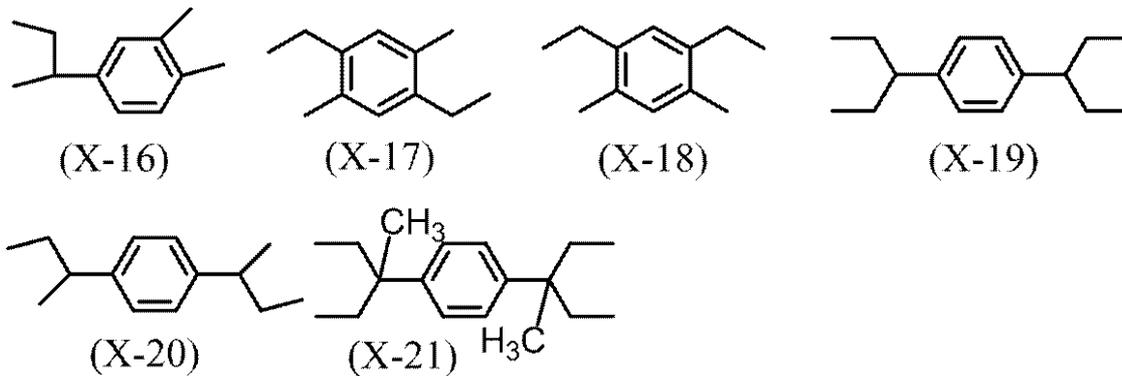
(X-13)

(X-14)

(X-15)

## 【0024】

## 【化6】



(X-16)

(X-17)

(X-18)

(X-19)

(X-20)

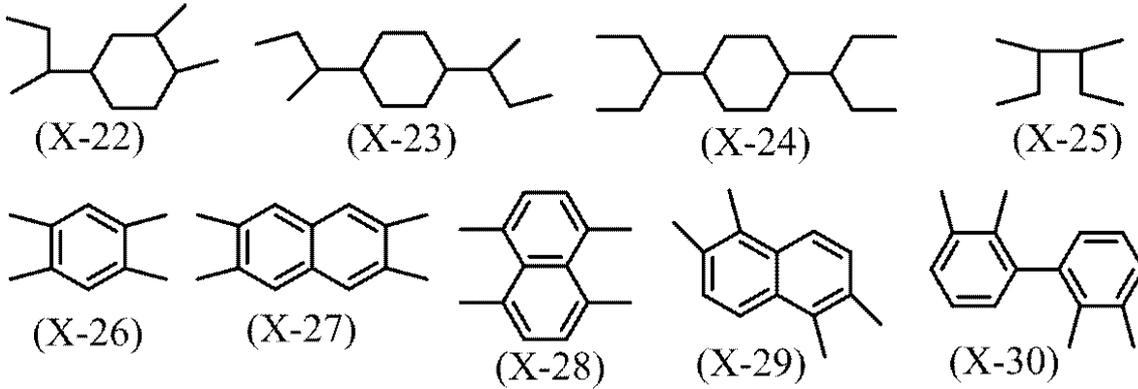
(X-21)

30

## 【0025】

40

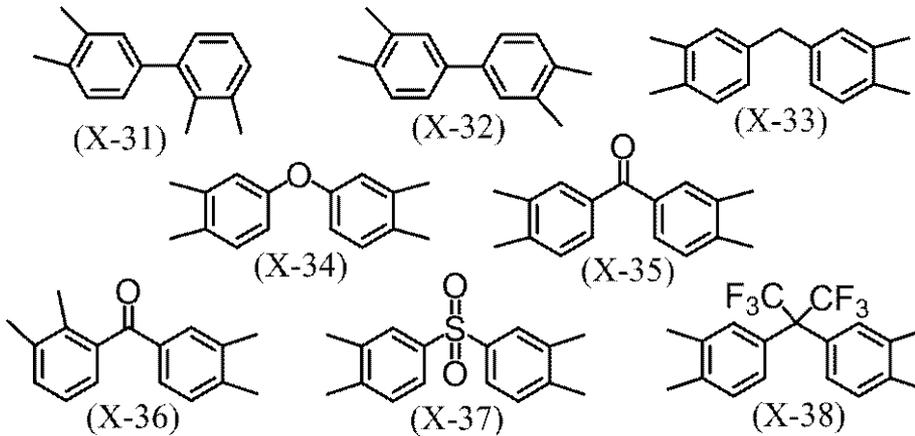
## 【化7】



10

## 【0026】

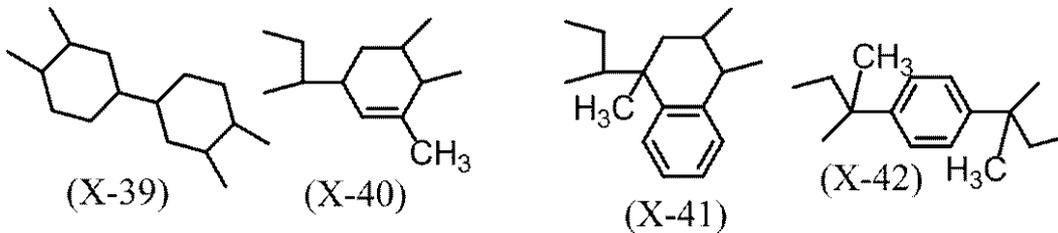
## 【化8】



20

## 【0027】

## 【化9】



30

## 【0028】

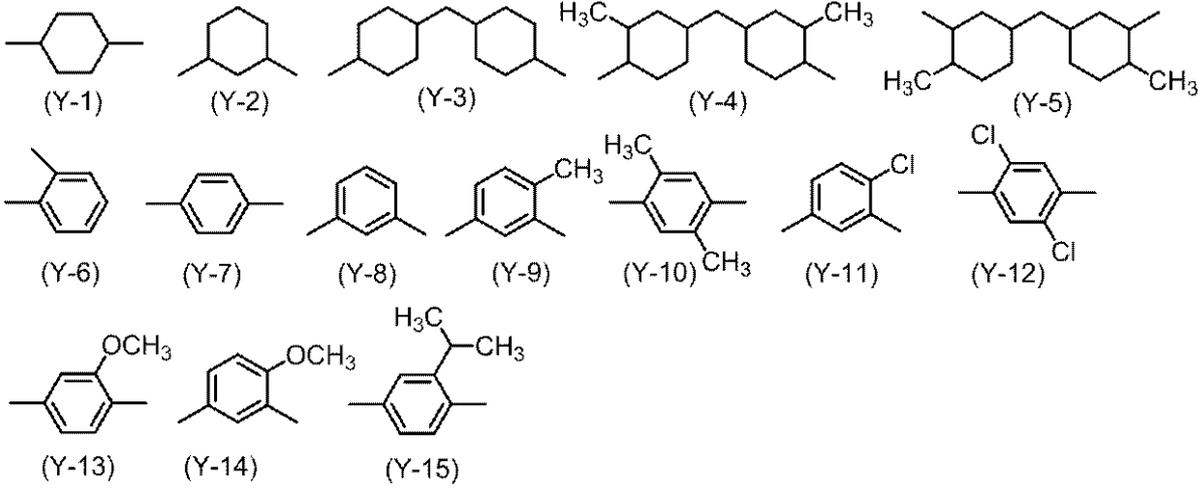
本発明に記載のポリイミド前駆体及びポリイミドは、全構造単位1モルに対して、上記式(1)及び上記式(2)の構造単位を60~100モル%含むことが好ましい。良好な液晶配向性を有する液晶配向膜が得られるため、80モル%~100モル%がより好ましく、90モル%~100モル%がさらに好ましい。

上記式(1)及び(2)において、 $Y_1$ は2価の有機基であり、その構造は特に限定されない。構造を例示すると、下記式(Y-1)~(Y-167)が挙げられる。

40

## 【0029】

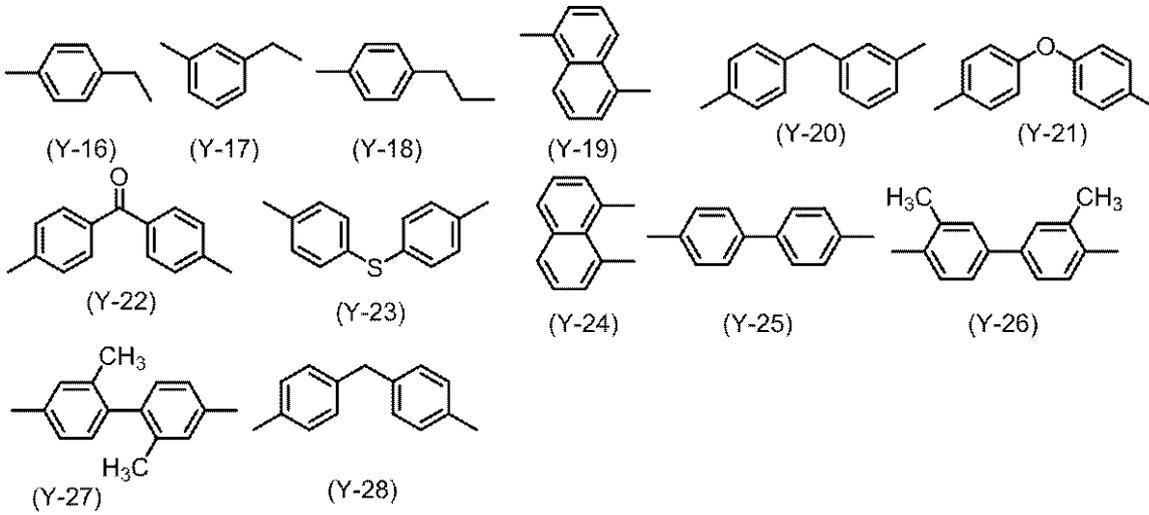
【化 1 0】



10

【 0 0 3 0】

【化 1 1】

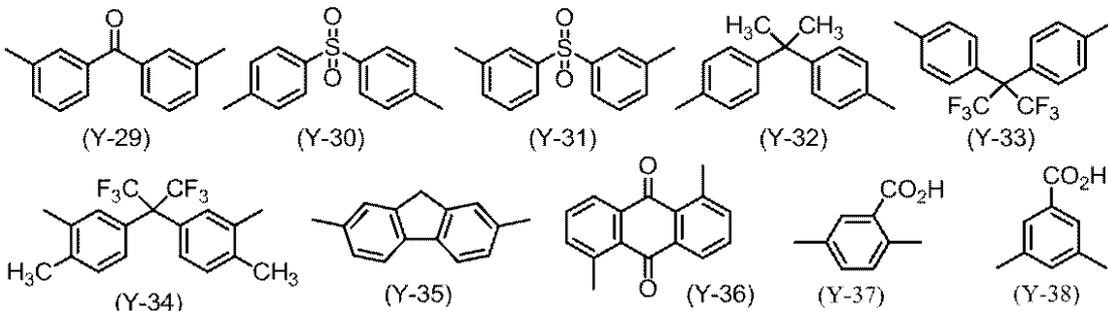


20

30

【 0 0 3 1】

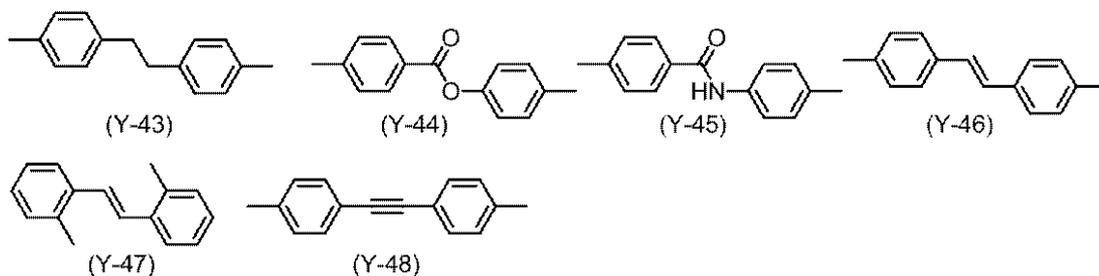
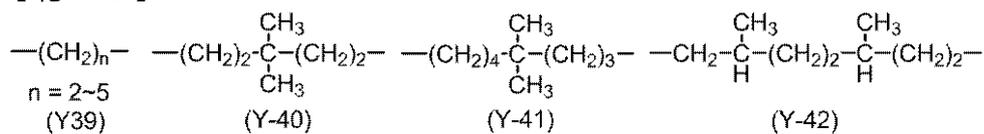
【化 1 2】



40

【 0 0 3 2】

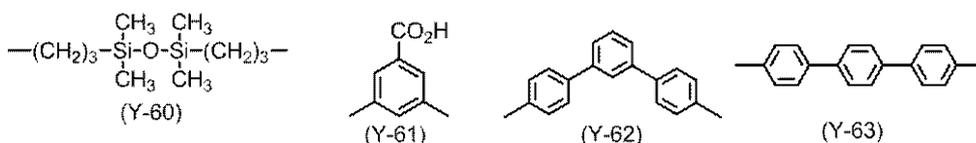
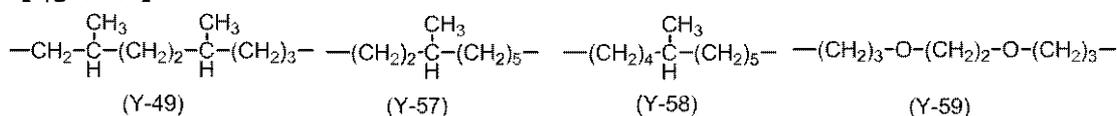
## 【化 1 3】



10

## 【 0 0 3 3】

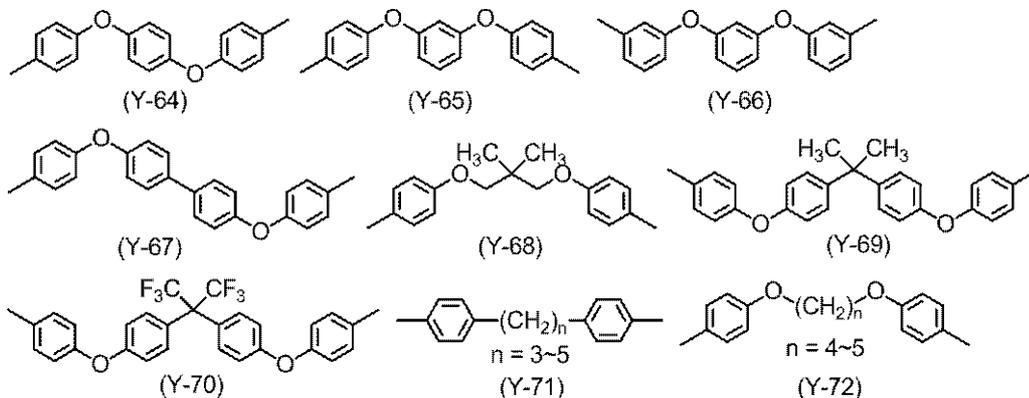
## 【化 1 4】



20

## 【 0 0 3 4】

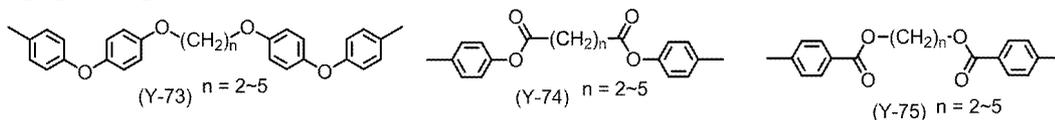
## 【化 1 5】



30

## 【 0 0 3 5】

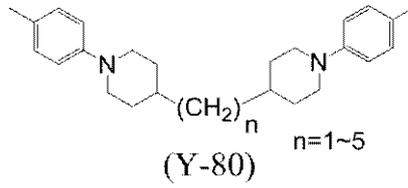
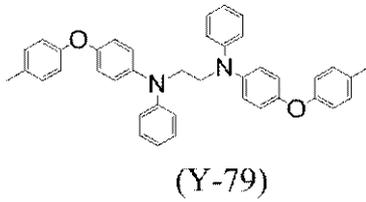
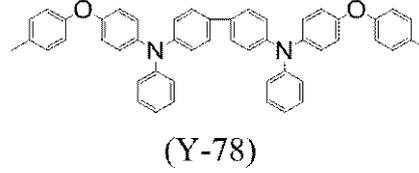
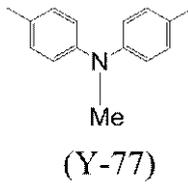
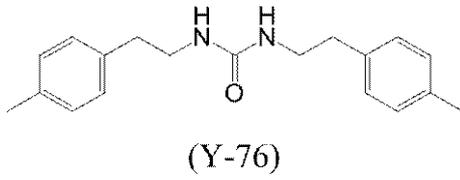
## 【化 1 6】



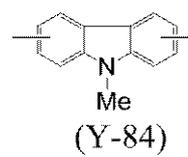
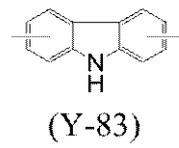
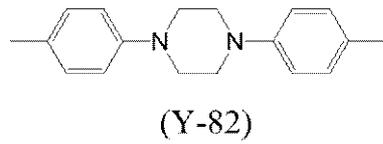
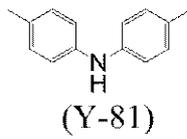
40

## 【 0 0 3 6】

【化 1 7】



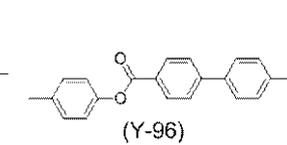
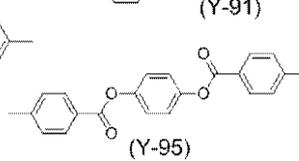
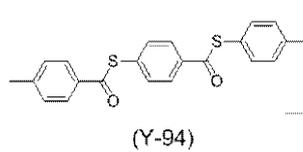
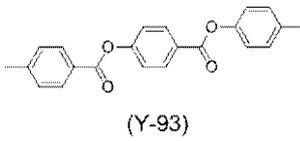
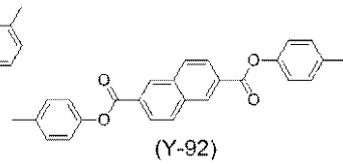
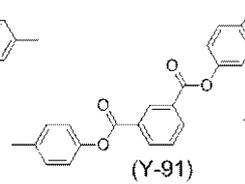
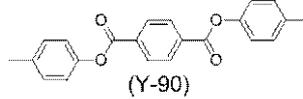
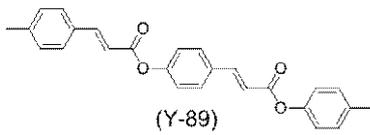
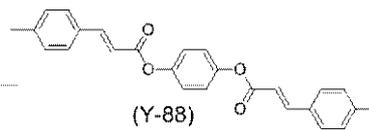
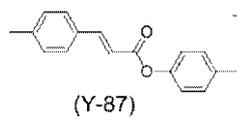
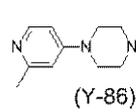
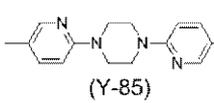
10



【 0 0 3 7】

【化 1 8】

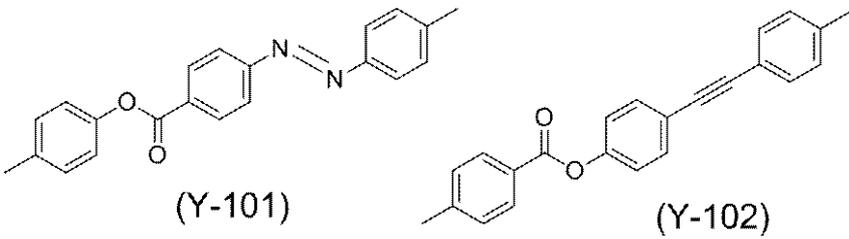
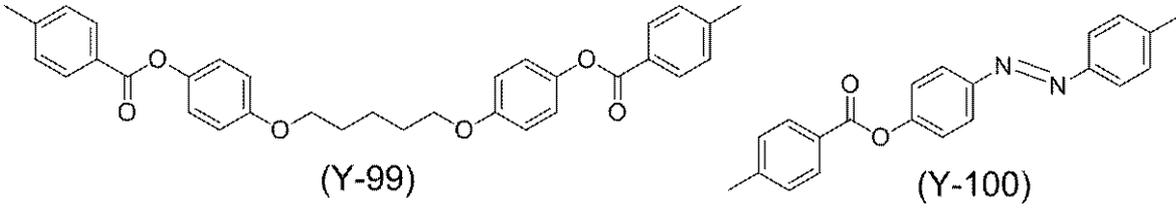
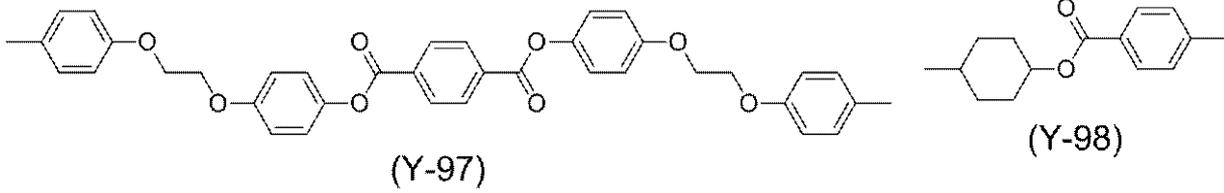
20



30

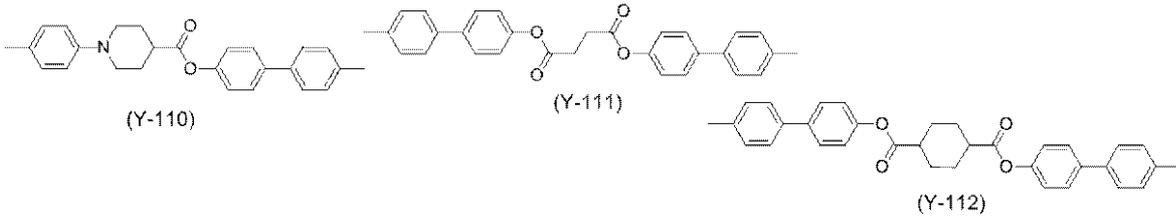
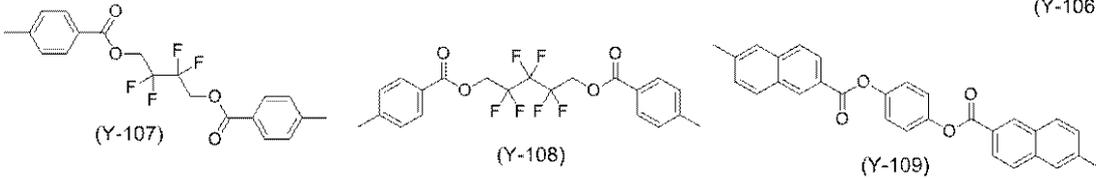
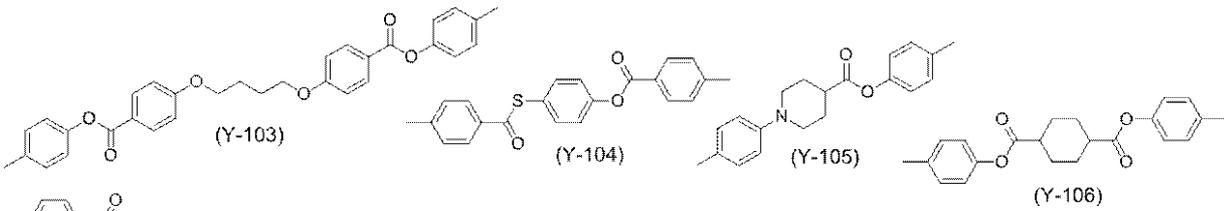
【 0 0 3 8】

【化 1 9】



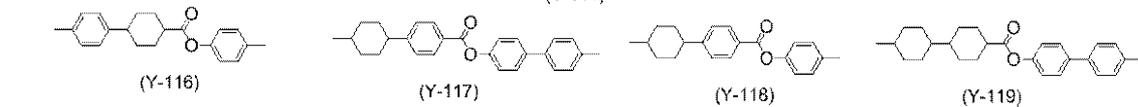
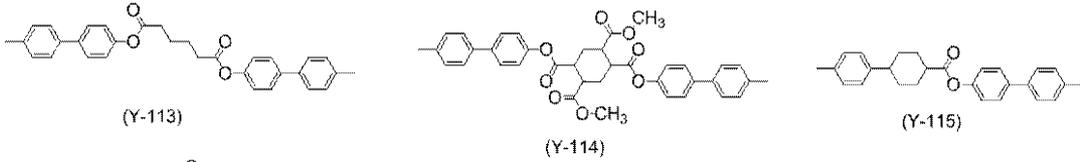
【 0 0 3 9】

【化 2 0】



【 0 0 4 0】

【化 2 1】



【 0 0 4 1】

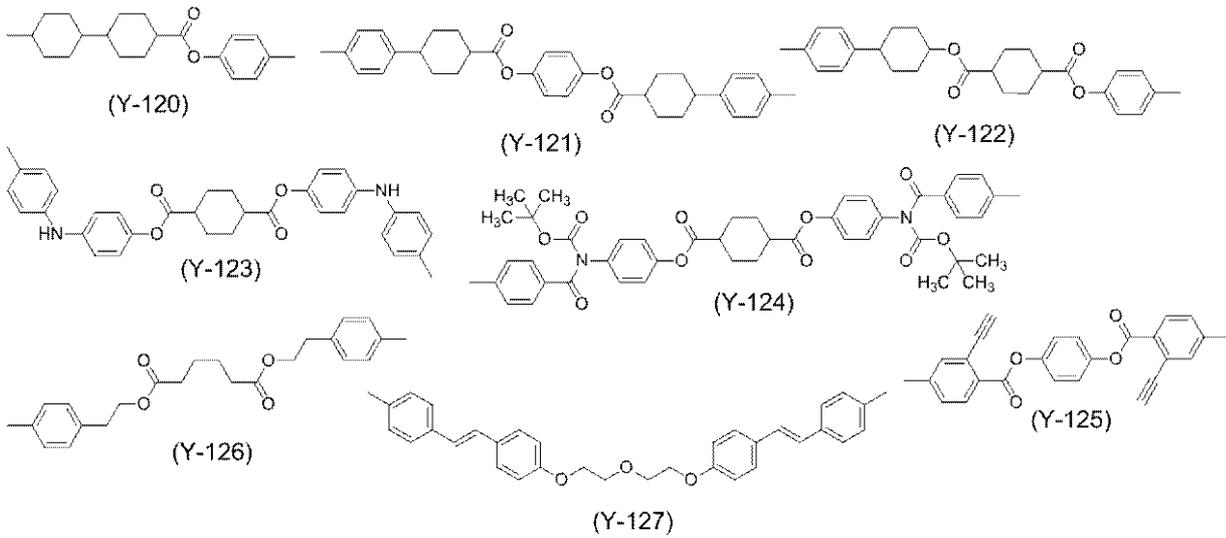
10

20

30

40

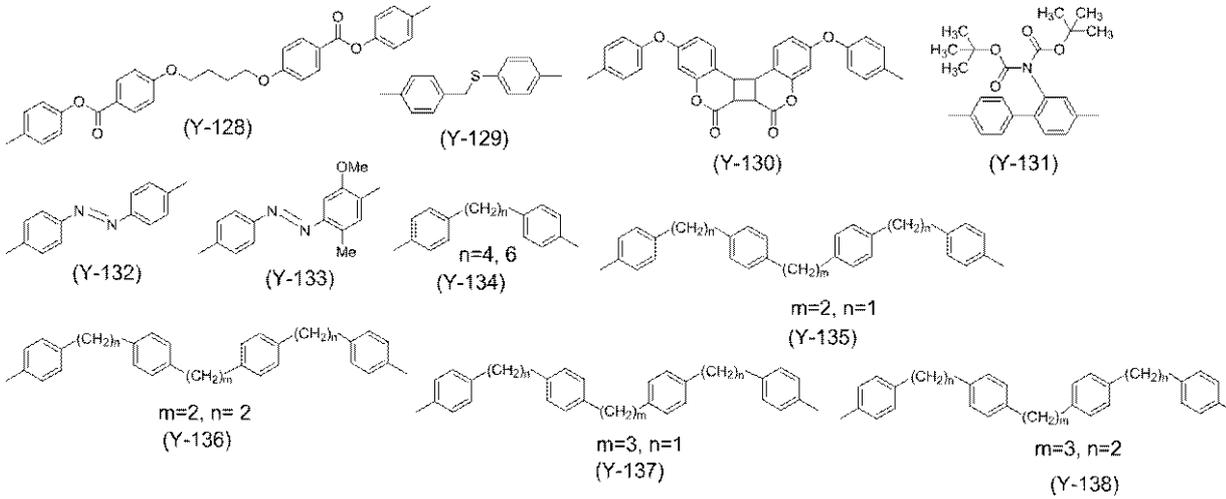
【化 2 2】



10

【 0 0 4 2】

【化 2 3】

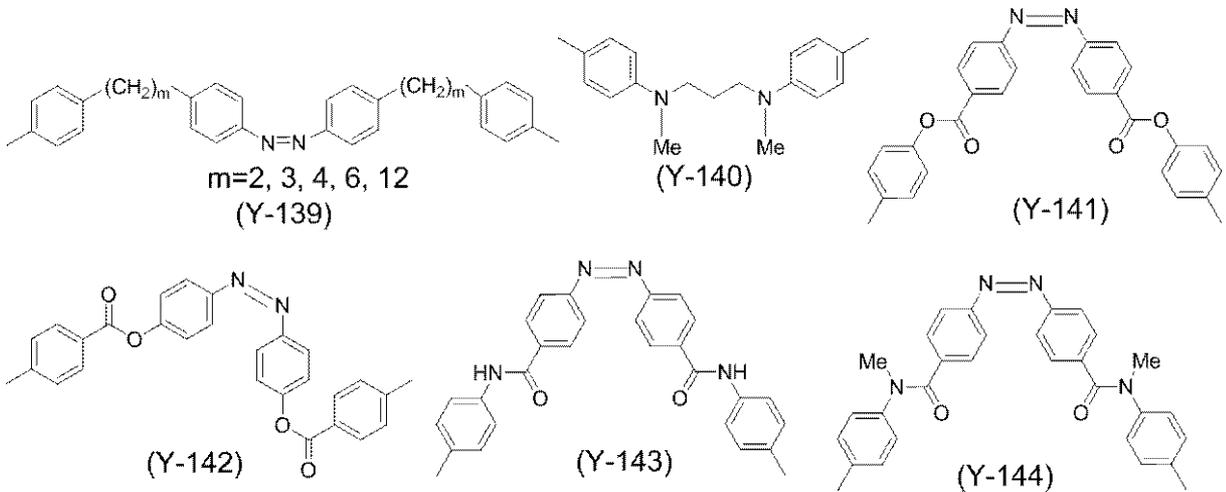


20

30

【 0 0 4 3】

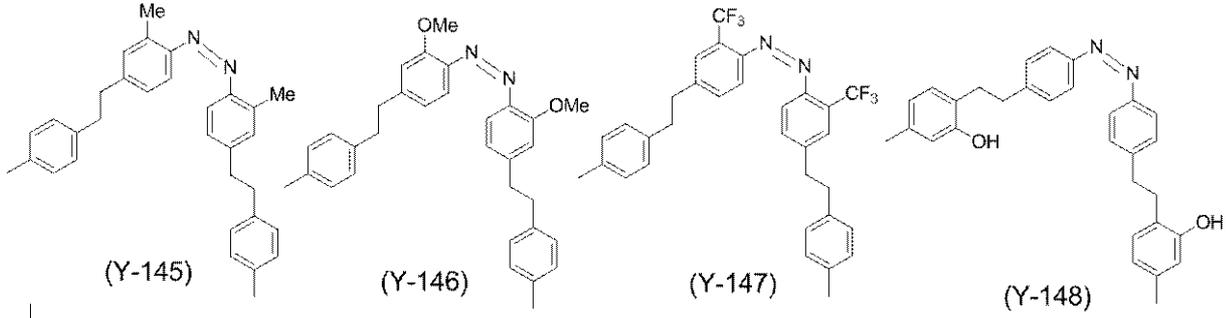
【化 2 4】



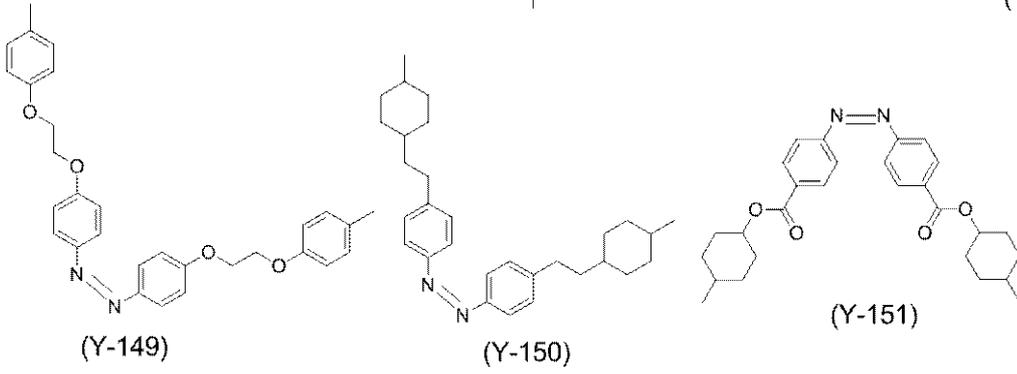
40

【 0 0 4 4】

【化 2 5】



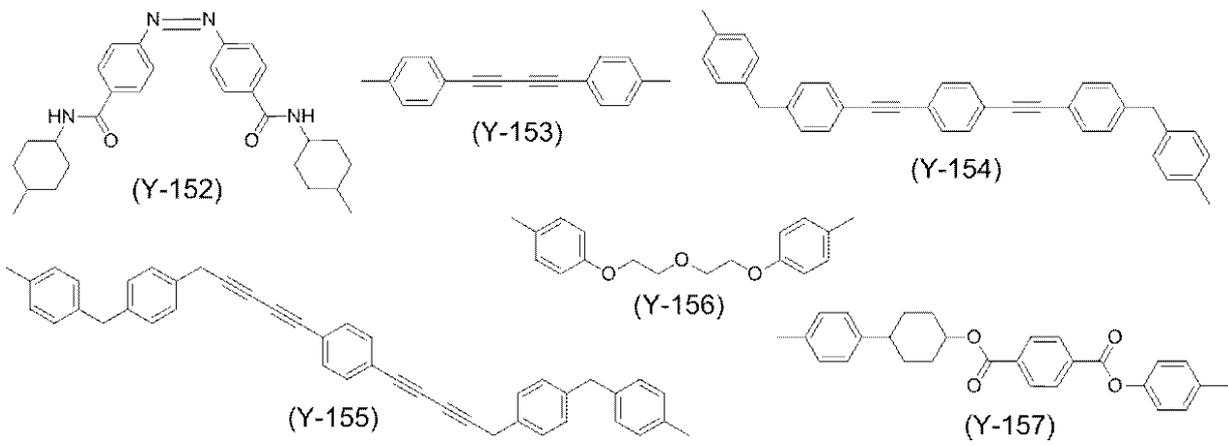
10



20

【 0 0 4 5】

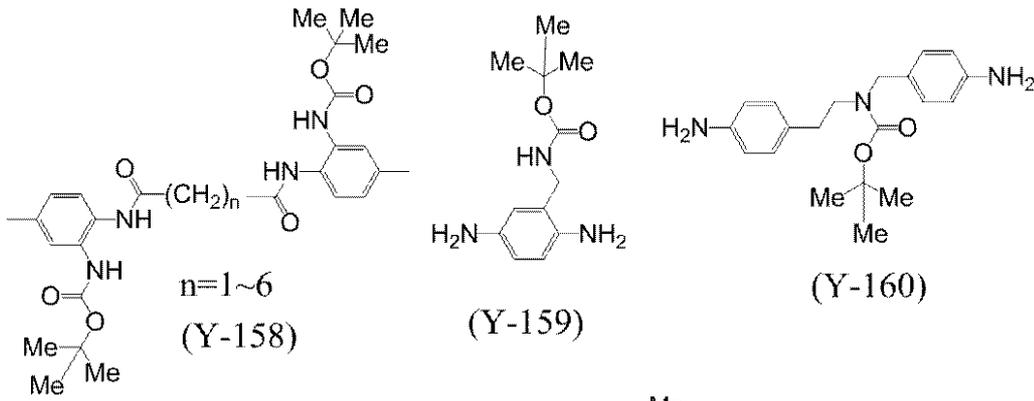
【化 2 6】



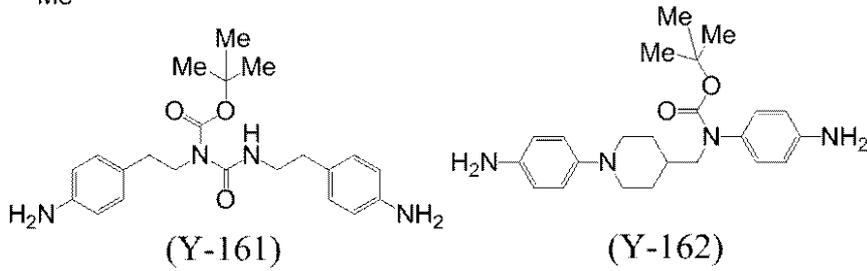
30

【 0 0 4 6】

【化27】

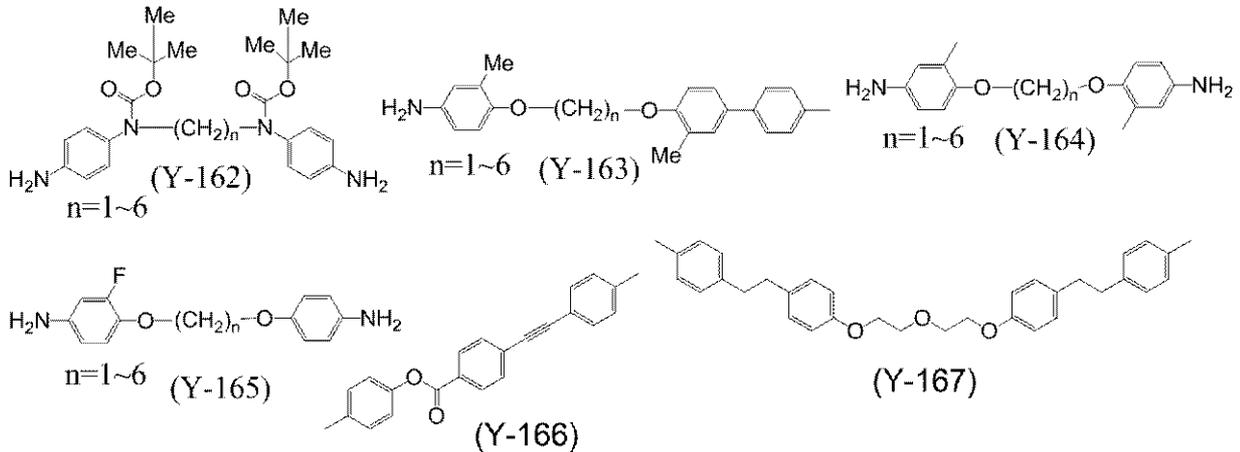


10



【0047】

【化28】



20

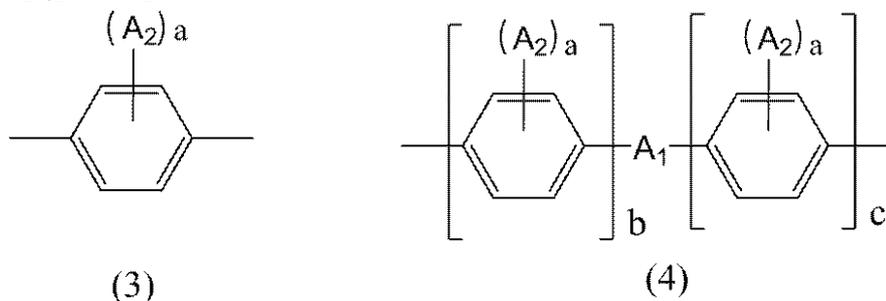
30

【0048】

液晶配向性の観点から、 $Y_1$ の構造としては直線性の高い構造が好ましく、下記式(3)及び下記式(4)で表される構造が挙げられる。

【0049】

【化29】



40

【0050】

式(3)及び(4)において、 $A_1$ 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

50

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。

上記式(3)及び上記式(4)で表される構造の具体例としては、Y-7、Y-25、Y-26、Y-27、Y-43、Y-44、Y-45、Y-46、Y-48、Y-71、Y-72、Y-73、Y-74、Y-75、Y-76、Y-82、Y-87、Y-88、Y-89、Y-90、Y-92、Y-93、Y-94、Y-95、Y-96、Y-100、Y-101、Y-102、Y-103、Y-104、Y-105、Y-106、Y-110、Y-111、Y-112、Y-113、Y-115、Y-116、Y-121、Y-122、Y-126、Y-127、Y-128、Y-129、Y-132、Y-134、Y-153、Y-156、Y-157、Y-158、Y-159、Y-160、Y-161、Y-162、Y-163、Y-164、Y-165、Y-166、Y-167、及びY-168が挙げられる

< ポリアミック酸エステルの製造方法 >

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は、以下に示す(1)～(3)の方法で合成することができる。

(1) ポリアミック酸から合成する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸二無水物とジアミンから得られるポリアミック酸をエステル化することによって合成することができる。

【0051】

具体的には、ポリアミック酸とエステル化剤を有機溶媒の存在下で-20～150、好ましくは0～50において、30分～24時間、好ましくは1～4時間反応させることによって合成することができる。

【0052】

エステル化剤としては、精製によって容易に除去できるものが好ましく、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール、N,N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール、N,N-ジメチルホルムアミドジプロピルアセタール、N,N-ジメチルホルムアミドジネオペンチルブチルアセタール、N,N-ジメチルホルムアミドジ-t-ブチルアセタール、1-メチル-3-p-トリルトリアゼン、1-エチル-3-p-トリルトリアゼン、1-プロピル-3-p-トリルトリアゼン、4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロリドなどが挙げられる。エステル化剤の添加量は、ポリアミック酸の繰り返し単位1モルに対して、2～6モル当量が好ましく、2～4モル当量がより好ましい。

【0053】

上記の反応に用いる有機溶媒は、重合体の溶解性からN,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、-ブチロラクトンなどが好ましく、これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。

【0054】

合成時における有機溶媒中の重合体の濃度は、重合体の析出が起こりにくく、かつ高分子量体が得やすいという観点から、1～30質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。

(2) テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンとの反応により合成する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンから合成することができる。

【0055】

具体的には、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンとを、塩基と有機溶媒の存在下で-20～150、好ましくは0～50において、30分～24時間、好ましくは1～4時間反応させることによって合成することができる。

【0056】

前記塩基には、ピリジン、トリエチルアミン、4-ジメチルアミノピリジンなどが使用できるが、反応が穏和に進行するためにピリジンが好ましい。塩基の添加量は、除去が容易な量で、かつ高分子量体が得やすいという観点から、テトラカルボン酸ジエステルジク

10

20

30

40

50

ロリドに対して、2～4倍モルであることが好ましく、2～3倍モルがより好ましい。

【0057】

上記の反応に用いる有機溶媒は、モノマーおよび重合体の溶解性からN-メチル-2-ピロリドン、 $\epsilon$ -ブチロラクトンなどが好ましく、これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。

【0058】

合成時における有機溶媒中の重合体濃度は、重合体の析出が起こりにくく、かつ高分子量が得やすいという観点から、1～30質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。また、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドの加水分解を防ぐため、ポリアミック酸エステルの合成に用いる有機溶媒は、できるだけ脱水されていることが好ましく、反応は窒素雰囲気中で行い、外気の混入を防ぐのが好ましい。

(3) テトラカルボン酸ジエステルとジアミンからポリアミック酸を合成する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸ジエステルとジアミンを重縮合することにより合成することができる。

【0059】

具体的には、テトラカルボン酸ジエステルとジアミンを縮合剤、塩基、及び有機溶媒の存在下で0～150℃、好ましくは0～100℃において、30分～24時間、好ましくは3～15時間反応させることによって合成することができる。

【0060】

前記縮合剤には、トリフェニルホスファイト、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩、N,N'-カルボニルジイミダゾール、ジメトキシ-1,3,5-トリアジニルメチルモルホリニウム、O-(ベンゾトリアゾール-1-イル)-N,N,N',N'-テトラメチルウロニウム、テトラフルオロボラート、O-(ベンゾトリアゾール-1-イル)-N,N,N',N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスファート、(2,3-ジヒドロ-2-チオキソ-3-ベンゾオキサゾリル)ホスホン酸ジフェニルなどが使用できる。縮合剤の添加量は、テトラカルボン酸ジエステルに対して2～3倍モルであることが好ましく、2～2.5倍モルがより好ましい。

【0061】

前記塩基には、ピリジン、トリエチルアミンなどの3級アミンが使用できる。塩基の添加量は、除去が容易な量で、かつ高分子量が得やすいという観点から、ジアミン成分に対して2～4倍モルが好ましく、2～3倍モルがより好ましい。

【0062】

前記有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、 $\epsilon$ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

【0063】

また、上記反応において、ルイス酸を添加剤として加えることで反応が効率的に進行する。ルイス酸としては、塩化リチウム、臭化リチウムなどのハロゲン化リチウムが好ましい。ルイス酸の添加量はジアミン成分に対して0～1.0倍モルが好ましく、2.0～3.0倍モルがより好ましい。

【0064】

上記3つのポリアミック酸エステルの合成方法の中でも、高分子量のポリアミック酸エステルが得られるため、上記(1)又は上記(2)の合成法が特に好ましい。

【0065】

上記のようにして得られるポリアミック酸エステルの溶液は、よく攪拌させながら貧溶媒に注入することで、重合体を析出させることができる。析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥して精製されたポリアミック酸エステルの粉末を得ることができる。貧溶媒は、特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ヘキサン、ブチルセロソルブ、アセトン、トルエン等が挙げられ、水、メタノール、エタノール、2-プロパノールなどが好ましい。

10

20

30

40

50

#### < ポリアミック酸の製造方法 >

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は、以下に示す方法により合成することができる。

##### 【0066】

具体的には、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを有機溶媒の存在下で - 20 ~ 150、好ましくは 0 ~ 50 において、30分 ~ 24時間、好ましくは 1 ~ 12時間反応させることによって合成できる。

##### 【0067】

上記の反応に用いる有機溶媒は、モノマーおよび重合体の溶解性から N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、 $\gamma$  - ブチロラクトンなどが好ましく、これらは 1 種又は 2 種以上を混合して用いてもよい。

##### 【0068】

重合体の濃度は、重合体の析出が起こりにくく、かつ高分子量体が得やすいという観点から、1 ~ 30質量%が好ましく、5 ~ 20質量%がより好ましい。

##### 【0069】

上記のようにして得られたポリアミック酸は、反応溶液をよく攪拌させながら貧溶媒に注入することで、重合体を析出させて回収することができる。また、析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥することで精製されたポリアミック酸の粉末を得ることができる。貧溶媒は、特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、2 - プロパノール、ヘキサン、ブチルセロソルブ、アセトン、トルエン等が挙げられ、水、メタノール、エタノール、2 - プロパノールなどが好ましい。

#### < ポリイミドの製造方法 >

本発明に用いられるポリイミドは、前記ポリアミック酸エステル又はポリアミック酸をイミド化することにより製造することができる。

##### 【0070】

ポリアミック酸エステルからポリイミドを製造する場合、前記ポリアミック酸エステル溶液、又はポリアミック酸エステル樹脂粉末を有機溶媒に溶解させて得られるポリアミック酸溶液に塩基性触媒を添加する化学的イミド化が簡便である。化学的イミド化は、比較的低温でイミド化反応が進行し、イミド化の過程で重合体の分子量低下が起こりにくいので好ましい。

##### 【0071】

化学的イミド化は、イミド化させたいポリアミック酸エステルを、有機溶媒中において塩基性触媒存在下で攪拌することにより行うことができる。有機溶媒としては前述した重合反応時に用いる溶媒を使用することができる。塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができる。中でもトリエチルアミンは反応を進行させるのに十分な塩基性を持つので好ましい。

##### 【0072】

イミド化反応を行うときの温度は、- 20 ~ 140、好ましくは 0 ~ 100 であり、反応時間は 1 ~ 100時間で行うことができる。塩基性触媒の量はアミック酸エステル基の 0.5 ~ 30倍モル、好ましくは 2 ~ 20倍モルである。得られる重合体のイミド化率は、触媒量、温度、反応時間を調節することで制御することができる。

##### 【0073】

ポリアミック酸からポリイミドを製造する場合、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物との反応で得られた前記ポリアミック酸の溶液に触媒を添加する化学的イミド化が簡便である。化学的イミド化は、比較的低温でイミド化反応が進行し、イミド化の課程で重合体の分子量低下が起こりにくいので好ましい。

##### 【0074】

化学的イミド化は、イミド化させたい重合体を、有機溶媒中において塩基性触媒と酸無水物の存在下で攪拌することにより行うことができる。有機溶媒としては前述した重合反

10

20

30

40

50

応時に用いる溶媒を使用することができる。塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができる。中でもピリジンは反応を進行させるのに適度な塩基性を持つので好ましい。また、酸無水物としては無水酢酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等を挙げることができ、中でも無水酢酸を用いると反応終了後の精製が容易となるので好ましい。

#### 【0075】

イミド化反応を行うときの温度は、 $-20 \sim 140$ 、好ましくは $0 \sim 100$ であり、反応時間は $1 \sim 100$ 時間で行うことができる。塩基性触媒の量はポリアミック酸基の $0.5 \sim 30$ 倍モル、好ましくは $2 \sim 20$ 倍モルであり、酸無水物の量はポリアミック酸基の $1 \sim 50$ 倍モル、好ましくは $3 \sim 30$ 倍モルである。得られる重合体のイミド化率は、触媒量、温度、反応時間を調節することで制御することができる。

10

#### 【0076】

ポリアミック酸エステル又はポリアミック酸のイミド化反応後の溶液には、添加した触媒等が残存しているので、以下に述べる手段により、得られたイミド化重合体を回収し、有機溶媒で再溶解して、本発明の液晶配向剤とすることが好ましい。

#### 【0077】

上記のようにして得られるポリイミドの溶液は、よく攪拌させながら貧溶媒に注入することで、重合体を析出させることができる。析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥して精製された重合体の粉末を得ることができる。

#### 【0078】

前記貧溶媒は、特に限定されないが、メタノール、2-プロパノール、アセトン、ヘキサン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、トルエン、ベンゼン等が挙げられ、メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトンなどが好ましい。

20

#### <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 $2,000 \sim 500,000$ が好ましく、より好ましくは $5,000 \sim 300,000$ であり、さらに好ましくは、 $10,000 \sim 100,000$ である。また、数平均分子量は、好ましくは、 $1,000 \sim 250,000$ であり、より好ましくは、 $2,500 \sim 150,000$ であり、さらに好ましくは、 $5,000 \sim 50,000$ である。

30

#### 【0079】

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、 $2 \sim 8$ 質量%である。

#### 【0080】

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、 $\gamma$ -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。

40

#### 【0081】

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

50

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種上を併用してもよい。

#### 【0082】

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、重合体以外の重合体、液晶配向膜の誘電率や導電性など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ッ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良い。

#### <液晶配向膜の製造方法>

本発明の液晶配向膜の製造方法は、液晶配向剤を基板に塗布し、焼成する工程、得られた膜にラビング又は偏光紫外線照射による配向処理を行う工程、炭酸水とアルコール系有機溶媒を任意の割合で混合した混合溶液で接触処理する工程を有する。

#### (1)液晶配向剤を基板に塗布し、焼成する工程

上記のようにして得られた液晶配向剤を基板に塗布し、乾燥し、焼成することによりポリイミド膜、又はポリイミド前駆体がイミド化した膜が得られる。

#### 【0083】

本発明に用いられる光配向用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、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ができ、液晶駆動のためのITO電極等が形成された基板を用いることが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、片側の基板のみならばシリコンウエハー等の不透明な物でも使用でき、この場合の電極はアルミ等の光を反射する材料も使用できる。本発明に用いられる液晶配向剤の塗布方法としては、スピンコート法、印刷法、インクジェット法などが挙げられる。液晶配向剤を塗布した後の乾燥、焼成工程は、任意の温度と時間を選択することができる。通常は、含有される有機溶媒を十分に除去するために、50~120、好ましくは60~100で1~10分乾燥させ、その後150~300、好ましくは200~250で5~120分焼成される。焼成後の塗膜の厚みは、特に限定されないが、薄すぎると液晶表示素子の信頼性が低下する場合があるので、5~300nm、好ましくは10~200nmである。

#### (2)得られた膜にラビング処理又は光配向処理を行う工程

上記(1)の方法で得られた膜に、ラビング処理又は光配向処理を行い、液晶配向膜に異方性を付与する。光配向処理では、偏光方向に対して垂直方向に異方性が付与される。

#### 【0084】

光配向処理の具体例としては、前記塗膜表面に、一定方向に偏光した放射線を照射し、液晶配向能を付与する方法が挙げられる。放射線の波長としては、100~800nmの波長を有する紫外線および可視光線を用いることができる。このうち、100~400nmの波長を有する紫外線が好ましく、200~400nmの波長を有するものが特に好ましい。

#### 【0085】

前記放射線の照射量は、1~10,000mJ/cm<sup>2</sup>の範囲にあることが好ましく、

10

20

30

40

50

100 ~ 5,000 mJ/cm<sup>2</sup> の範囲にあることが特に好ましい。

(3) 炭酸水とアルコール系有機溶媒を任意の割合で混合した混合溶液で接触処理する工程

上記工程を経た液晶配向膜は、次いで、炭酸水とアルコール系有機溶媒を任意の割合で混合した混合溶液で接触処理される。

【0086】

炭酸水とアルコール系有機溶媒の割合は、特に限定されないが、炭酸水：アルコール系有機溶媒 = 1 : 9 ~ 9 : 1 が好ましく、2 : 8 ~ 6 : 4 がより好ましい。

【0087】

本発明に使用する炭酸水は、市販されている入手可能な炭酸水、市販の炭酸水製造装置で製造可能な炭酸水であれば、特に限定されない。炭酸水中の二酸化炭素濃度は特に限定されないが、低分子量成分の除去効果の観点から、溶存している二酸化炭素濃度が高い炭酸水を用いることが好ましい。具体的には、炭酸水中の二酸化炭素濃度が100 ~ 5000 ppmが好ましく、500 ~ 5000 ppmがより好ましく、1000 ~ 5000 ppmがさらに好ましい。

また、炭酸水中の二酸化炭素濃度が高くなるに従って、炭酸水の比抵抗値が低くなることが知られている。炭酸水の比抵抗値としては、比抵抗値0.01 ~ 10 M・cmが好ましく、0.01 ~ 10 M・cmがより好ましく、0.01 ~ 5 M・cmがさらに好ましい。

【0088】

アルコール系有機溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノールが挙げられ、低分子量成分の除去性の観点から、2-プロパノールが好ましい。

【0089】

本発明において、偏光された紫外線を照射した膜と有機溶媒を含む溶液との接触処理は、浸漬処理、噴霧（スプレー）処理などの、膜と液とが好ましくは十分に接触するような処理で行なわれる。なかでも、有機溶媒を含む溶液中に膜を、好ましくは10秒 ~ 30分、より好ましくは30秒 ~ 10分浸漬処理する方法が好ましい。接触処理は常温でも加温してもよいが、好ましくは10 ~ 80、より好ましくは20 ~ 50で実施される。また、必要に応じて超音波などの接触を高める手段を施すことができる。

【0090】

上記接触処理の後に、使用した溶液中の有機溶媒を除去する目的で、水、炭酸水などですすぎ（リンス）や乾燥のいずれか、又は両方を行ってよい。

上記で溶媒による接触処理をした膜は、次いで、溶媒の乾燥及び膜中の分子鎖の再配向を目的に150以上で加熱してもよい。また、溶媒による接触処理の前に加熱処理を行ってもよい。

加熱の温度としては、150 ~ 300が好ましい。温度が高いほど、分子鎖の再配向が促進されるが、温度が高すぎると分子鎖の分解を伴う恐れがある。そのため、加熱温度としては、180 ~ 250がより好ましく、200 ~ 230が特に好ましい。

加熱する時間は、短すぎると本発明の効果が得られない可能性があり、長すぎると分子鎖が分解してしまう可能性があるため、10秒 ~ 30分が好ましく、1分 ~ 10分がより好ましい。

< 液晶表示素子 >

本発明の液晶表示素子は、本発明の製造方法によって得られ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液晶表示素子としたものである。

【0091】

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。尚、画像表示を構成する各画素部分にTFT (Thin Film Transistor) など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。

10

20

30

40

50

## 【0092】

まず、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-ゲル法によって形成された $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ からなる膜とすることができる。

## 【0093】

次に、各基板の上に、本発明の液晶配向膜を形成する。

## 【0094】

次に、一方の基板に他方の基板を互いの配向膜面が対向するようにして重ね合わせ、周辺をシール材で接着する。シール材には、基板間隙を制御するために、通常、スペーサを混入しておく。また、シール材を設けない面内部分にも、基板間隙制御用のスペーサを散布しておくことが好ましい。シール材の一部には、外部から液晶を充填可能な開口部を設けておく。

10

## 【0095】

次に、シール材に設けた開口部を通じて、2枚の基板とシール材で包囲された空間内に液晶材料を注入する。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し、大気中で毛細管現象を利用した方法を用いてもよい。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对の偏光板を貼り付ける。以上の工程を経ることにより、本発明の液晶表示素子が得られる。この液晶表示素子は、液晶配向膜として本発明の液晶配向膜の製造方法により得られた液晶配向膜を使用していることから、残像特性に優れたものとなり、大画面で高精細の液晶テレビなどに好適に利用可能である。

20

## 【実施例】

## 【0096】

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

## 【0097】

実施例及び比較例で使用した化合物の略号、及び各特性の測定方法は、以下のとおりである。

30

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

IPA：2-プロパノール

DA-1：下記式(DA-1)

DA-2：下記式(DA-2)

DA-3：下記式(DA-3)

DAH-1：下記式(DAH-1)

DAH-2：下記式(DAH-2)

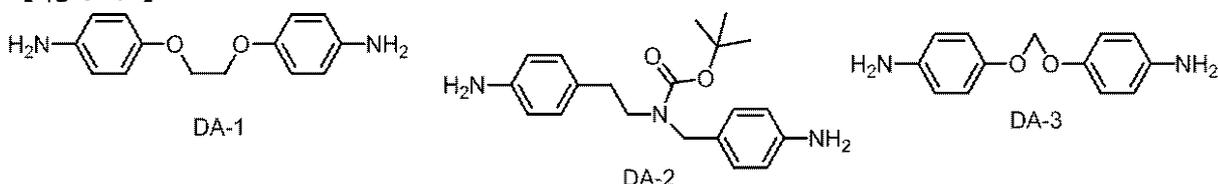
AD-1：下記式(AD-1)

添加剤A：N-(9-フルオレニルメトキシカルボニル)-N-(4-tert-ブトキシカルボニル)-L-ヒスチジン

40

## 【0098】

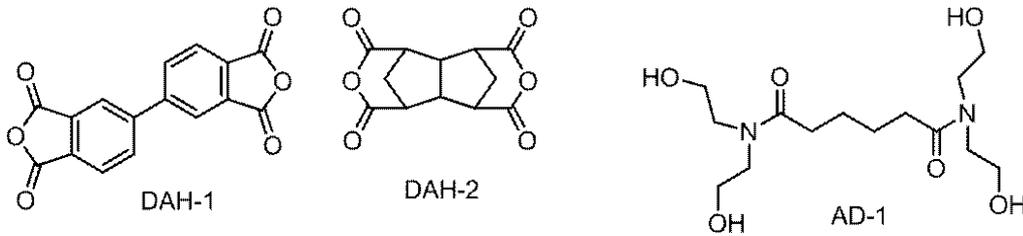
## 【化30】



## 【0099】

50

## 【化 3 1】



## 【0100】

以下に、粘度、分子量、イミド化率、液晶セル作製、及び長期交流駆動による残像評価の方法を示す。

## [粘度]

合成例において、ポリアミック酸エステル及びポリアミック酸溶液の粘度は、E型粘度計 TVE-22H (東機産業社製) を用い、サンプル量 1.1 mL、コーンロータ TE-1 (1°34', R24)、温度 25 で測定した。

## 【0101】

## [イミド化率の測定]

合成例におけるポリイミドのイミド化率は次のようにして測定した。ポリイミド粉末 20 mg を NMR サンプル管 (NMR サプリングチューブスタンダード, 5 (草野科学製)) 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) (0.53 mL) 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) (日本電子データム製) にて 500 MHz 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、9.5 ppm ~ 10.0 ppm 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。

## 【0102】

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

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、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。

## [低分子量成分の分析]

100 mm x 100 mm の大きさで、厚み 0.7 mm のガラス基板を準備した。液晶配向剤を 1.0 μm のフィルターで濾過した後、ガラス基板にスピンコート塗布にて塗布した。80 のホットプレート上で 5 分間乾燥させた後、230 の熱風循環式オープンで 20 分間焼成を行い、膜厚 100 nm の塗膜を形成させた。この塗膜面に偏光板を介して消光比 20:1 以上の直線偏光した波長 254 nm の紫外線を照射し、基板 1 を得た。次に、上記に記載の方法で、液晶配向膜の塗布、焼成、及び紫外線照射を実施した基板を準備した。この基板を炭酸水とアルコール系有機溶媒の混合液に 30 秒間浸漬させ、次いで純水に 1 分間浸漬させて、基板 2 を得た。

## 【0103】

次に、アセトニトリル:メタノール = 9:1 の混合溶液を 10 mL 入れたシャーレを準備し、用意した基板 A と基板 B のそれぞれをアセトニトリルとメタノールの混合液に 10 分間浸漬させた。10 分後、アセトニトリルとメタノールの混合溶液を回収し、溶媒を減圧留去した後、残渣を 1 mL のアセトニトリルに溶解させた。アセトニトリル溶液を LC-MS にて、低分子量成分の分析を実施した。得られた紫外線照射後及び洗浄後の低分子量成分のピーク強度を比較し、下記の式にて残存する低分子量成分の残存率を算出した。低分子量成分残存率 (%) = 基板 B の低分子量成分ピーク強度 / 基板 A の低分子量成分ピーク強度 x 100

## [LC-MS 分析条件]

装置: QExactive (Thermo 社製)

カラム：X B r i d g e C 1 8 ( 2 . 1 X 1 5 0 m m , 5 μ m ) , 4 5  
 溶離液：アセトニトリル：水 = 9 5 : 5  
 流速：0 . 2 2 m l / m i n .  
 イオン化法：A P C I  
 [ 液晶セルの作製 ]

1473297692177\_31

フィールドスイッチング ( F r i n g e F i e l d S w i t c h i n g : 以下、F F S という ) 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。

【 0 1 0 4 】

初めに電極付きの基板を準備した。基板は、30 mm × 50 mm の大きさで、厚さが 0 . 7 mm のガラス基板である。基板には第 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 I T O 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、C V D 法により成膜された S i N ( 窒化珪素 ) 膜が形成されている。第 2 層目の S i N 膜の膜厚は 500 nm であり、層間絶縁膜として機能する。第 2 層目の S i N 膜の上には、第 3 層目として I T O 膜をパターン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 画素および第 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 10 mm で横約 5 mm 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 S i N 膜の作用により電氣的に絶縁されている。

【 0 1 0 5 】

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 μ m であり、電極要素間の間隔は 6 μ m 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。

【 0 1 0 6 】

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 ° 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。

【 0 1 0 7 】

次に、得られた液晶配向剤を 1 . 0 μ 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 I T O 膜が成膜されている高さ 4 μ m の柱状スプレーを有するガラス基板に、スピンコート塗布にて塗布した。80 ° のホットプレート上で 5 分間乾燥させた後、230 ° の熱風循環式オーブンで 20 分間焼成を行い、膜厚 100 nm の塗膜を形成させた。この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 254 nm の紫外線を照射した。この基板を、炭酸水とアルコール系有機溶媒の混合液に 30 秒間浸漬させ、次いで純水に 1 分間浸漬させ、150 ~ 300 ° のホットプレート上で 5 分間加熱し、液晶配向膜付き基板を得た。上記、2 枚の基板を一組とし、基板の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 M L C - 2041 ( メルク株式会社製 ) を注入し、注入口を封止して、F F S 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、一晚放置してから各評価に使用した。なお、本実施例では、市販の炭酸水を用いたが、その二酸化炭素濃度は、以下のように簡易的に濃度を測定した。即ち、炭酸水を 3 時間攪拌して、溶解

10

20

30

40

50

している二酸化炭素を除去したのち、攪拌前後で減少した重量から、炭酸水の二酸化炭素濃度を計算した。

[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。

【0108】

この液晶セルを用い、60 の恒温環境下、周波数60 Hzで±5 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。

【0109】

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、同様の角度を算出した。そして、第1画素と第2画素の角度値の平均値を液晶セルの角度として算出した。

(合成例1)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの1000 mL四つ口フラスコに、DA-1を42.75 g (175 mmol)、DA-2を59.7 g (175 mmol)取り、NMPを586 g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DAH-1を74.53 g (332.5 mmol)添加し、更に固形分濃度が18質量%になるようにNMPを加え、室温で24時間攪拌してポリアミック酸(PAA-1)の溶液を得た。このポリアミック酸溶液の温度25における粘度は832 mPa·sであった。

(合成例2)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの1000 mL四つ口フラスコに得られたポリアミック酸溶液(PAA-1)を200 g取り、NMPを100 g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21.78 g、ピリジンを2.81 g加えて、60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624.2 g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、624.2 gのメタノールで3回洗浄し、1248 gのメタノールで2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を得た。

このポリイミド樹脂粉末のイミド化率は、68%、分子量は $M_n = 9189$ 、 $M_w = 18252$ であった。

攪拌子を入れた200 mLサンプル管に得られたポリイミド樹脂粉末32.70 gを取り、NMPを239.8 g加え、70で20時間攪拌し溶解させて、ポリイミド溶液(SPI-1)を得た。

(合成例3)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの1000 mL四つ口フラスコに、DA-3を7.14 g (31 mmol)取り、NMPとGBLの1:1混合溶媒を75.1 g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DAH-3を2.33 g (9.3 mmol)添加し、終夜攪拌した。その後更にDAH-2を6.13 g (20.8 mmol)加え、固形分濃度が15質量%になるようにNMPとGBLの1:1混合溶媒を加え、室温で5時間攪拌してポリアミック酸(PAA-2)の溶液を得た。このポリアミック酸溶液の温度25における粘度は787 mPa·sであった。

(合成例4)

攪拌子を入れた50 mL三角フラスコに、合成例2で得られたポリイミド溶液(SPI-1)2.929 g、合成例3で得られたポリアミック酸溶液(PAA-2)を4.62 g取った。NMPを2.83 g、GBLを3.45 g、PBを3.60 g加え、さらにAD-1の10% NMP溶液を0.495 g、添加剤Aを0.139 g加えマグネチックスターラーで終夜攪拌し液晶配向剤(AL-1)を得た。

10

20

30

40

50

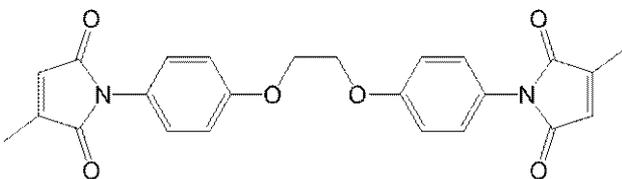
## (実施例 1)

合成例 4 で得られた液晶配向剤 (AL-1) を  $1.0 \mu\text{m}$  のフィルターで濾過した後、透明電極付きガラス基板上にスピコートし、温度  $80^\circ\text{C}$  のホットプレート上で 2 分間乾燥させた。その後、温度  $230^\circ\text{C}$  の熱風循環式オーブンで 20 分間の焼成を経て、膜厚  $110 \text{ nm}$  のイミド化した膜を得た。焼成膜に対して、偏光板を介して消光比  $26:1$  の直線偏光した波長  $254 \text{ nm}$  の紫外線を  $200 \text{ mJ/cm}^2$  照射を行い、基板 1 を得た。次に、上記同様の操作で、液晶配向剤の塗布、焼成、紫外線照射を実施した基板を、炭酸水 (商品名: おいしい炭酸水 ポッカサッポロフード&ビバレッジ株式会社製 上述の簡易測定で測定した二酸化炭素濃度:  $4,630 \text{ ppm}$ ): IPA = 5:5 混合溶媒で 30 秒間基板洗浄し、次に純水に 1 分間浸漬させ、エアガンで純水を除去し、基板 2 を得た。上記の基板 1 及び基板 2 について、下記式 (M-1) の低分子量成分 (分子量:  $433$ ) のピーク強度から低分子量成分の残存量を算出した。結果、低分子量成分の残存量は、 $19\%$  であった。

10

【0110】

【化32】



M-1

20

【0111】

(比較例 1)

紫外線照射後の洗浄を純水: IPA = 5:5 で実施した以外は、実施例 1 と同様の方法で基板 1 と基板 2 を作製した。上記の基板 1 及び基板 2 について、低分子量成分の分析を実施した結果、低分子量成分の残存量は、 $42\%$  であった。

(実施例 2)

合成例 1 で得られた液晶配向剤 (AL-1) 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、スピコート塗布にて塗布した。 $80^\circ\text{C}$  のホットプレート上で 5 分間乾燥させた後、 $230^\circ\text{C}$  の熱風循環式オーブンで 20 分間焼成を行い、膜厚  $100 \text{ nm}$  の塗膜を形成させた。この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  $254 \text{ nm}$  の紫外線を  $0.2 \text{ J/cm}^2$  照射した。この基板を、炭酸水 (商品名: おいしい炭酸水 ポッカサッポロフード&ビバレッジ株式会社製): IPA = 5:5 混合溶媒で 30 秒間基板洗浄し、次に純水に 1 分間浸漬させ、 $230^\circ\text{C}$  のホットプレート上で 10 分間乾燥させて、液晶配向膜付き基板を得た。上記、2 枚の基板を一組とし、基板の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  $0^\circ$  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-7026-100 (メルク株式会社製) 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  $110^\circ\text{C}$  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の値は、 $0.10$  度であった。

30

40

(比較例 2)

紫外線照射後の洗浄を純水: IPA = 5:5 で実施した以外は、実施例 2 と同様の方法で FFS 駆動液晶セルを得た。その後、得られた液晶セルを  $110^\circ\text{C}$  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の値は、 $0.18$  度であった。

【産業上の利用可能性】

【0112】

本発明の液晶配向膜の製造方法から得られる液晶配向膜は、紫外線照射によって生じた低

50

分子量成分の残存量が少ないため、ムラや輝点のない高品質な液晶表示素子を得られる。よって、IPS駆動方式やFFS駆動方式の液晶表示素子や液晶テレビの液晶配向膜として特に有用である。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H088 FA21 HA03  
2H290 BD01 BE04 BF13 BF24 DA03  
4J043 PA05 PA08 QB15 QB26 RA07 RA36 SA06 SA07 SA47 SA63  
SB01 SB03 TA22 TA70 TA71 TB01 TB03 UA052 UA131 UA132  
UA632 UB131 UB221 UB402 XA04 XA16 YA06 YA08 ZB23

专利名称(译)	液晶取向膜的制造方法，液晶取向膜和液晶显示元件		
公开(公告)号	<a href="#">JP2018040979A</a>	公开(公告)日	2018-03-15
申请号	JP2016175600	申请日	2016-09-08
申请(专利权)人(译)	产化学工业株式会社		
[标]发明人	作本直樹 杉山崇明 小澤智行 高山浩		
发明人	作本 直樹 杉山 崇明 小澤 智行 高山 浩		
IPC分类号	G02F1/1337 G02F1/13 C08G73/10		
FI分类号	G02F1/1337.525 G02F1/13.101 C08G73/10		
F-TERM分类号	2H088/FA21 2H088/HA03 2H290/BD01 2H290/BE04 2H290/BF13 2H290/BF24 2H290/DA03 4J043/PA05 4J043/PA08 4J043/QB15 4J043/QB26 4J043/RA07 4J043/RA36 4J043/SA06 4J043/SA07 4J043/SA47 4J043/SA63 4J043/SB01 4J043/SB03 4J043/TA22 4J043/TA70 4J043/TA71 4J043/TB01 4J043/TB03 4J043/UA052 4J043/UA131 4J043/UA132 4J043/UA632 4J043/UB131 4J043/UB221 4J043/UB402 4J043/XA04 4J043/XA16 4J043/YA06 4J043/YA08 4J043/ZB23		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

### 摘要(译)

制造剩余量的液晶取向膜的方法，是在通过光照射，通过该制造方法得到的液晶取向膜制造的低分子化合物小，并且提供一种具有所述液晶取向膜的液晶显示装置 — 至少一种选自聚酰亚胺或聚酰亚胺前体的聚合物并且在基板上施加有机溶剂，并通过摩擦或用偏振紫外线照射对通过烘焙获得的酰亚胺化膜进行取向处理，随后将碳酸水和醇类有机溶剂转化为任意的其中接触处理是用一定比例混合的混合溶液进行的。【选择图】无

(19) 日本国特許庁 (JP)	(12) 公開特許公報 (A)	(11) 特許出願公開番号 特開2018-40979 (P2018-40979A)
	(43) 公開日	平成30年3月15日 (2018. 3. 15)
(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02F 1/1337 (2006.01)	G02F 1/1337	2H088
G02F 1/13 (2006.01)	G02F 1/13	2H290
C08G 73/10 (2006.01)	C08G 73/10	4J043
審査請求 未請求 請求項の数 13 O.L. (全 29 頁)		
(21) 出願番号	特願2016-175600 (P2016-175600)	(71) 出願人
(22) 出願日	平成28年9月8日 (2016. 9. 8)	日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
		(72) 発明者
		作本 直樹 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内
		(72) 発明者
		杉山 崇明 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内
		(72) 発明者
		小澤 智行 富山県富山市穂中町笹倉G335 日産化学工業株式会社富山工場内
		(72) 発明者
		高山 浩 千葉県船橋市坪井西2丁目10番1号 日産化学工業株式会社物質科学研究所内
		最終頁に続く
(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		