

(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2006-284651
(P2006-284651A)

(43) 公開日 平成18年10月19日(2006.10.19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO2F 1/1337 (2006.01)	GO2F 1/1337 525	2H090
CO8G 73/10 (2006.01)	CO8G 73/10	4J043

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2005-101005 (P2005-101005)</p> <p>(22) 出願日 平成17年3月31日 (2005.3.31)</p>	<p>(71) 出願人 000228349 日本カーリット株式会社 東京都千代田区神田和泉町1番地</p> <p>(72) 発明者 岡田 実 群馬県渋川市半田2470番地日本カーリット株式会社研究開発本部R&Dセンター内</p> <p>(72) 発明者 桐生 俊幸 群馬県渋川市半田2470番地日本カーリット株式会社研究開発本部R&Dセンター内</p> <p>Fターム(参考) 2H090 HB08Y LA09 LA16 MB01</p>
--	---

最終頁に続く

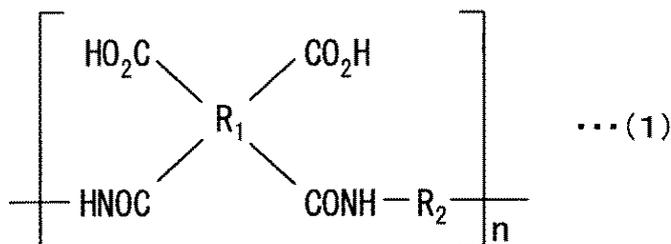
(54) 【発明の名称】 液晶配向膜用組成物、液晶配向膜及び液晶装置

(57) 【要約】

【課題】 物理的接触を伴うラビング法を用いることなく、光配向法によって液晶分子に適正なプレチルト角を付与することのできる液晶配向膜及びそれを与える液晶配向膜用組成物、並びに前記液晶配向膜を用いた液晶装置の提供。

【解決手段】 下記一般式(1)で表されるポリアミド酸を含有する液晶配向膜用組成物及び該液晶配向膜用組成物からなる液晶配向膜、並びに前記液晶配向膜を用いた液晶装置。

【化1】



10

(上記一般式(1)において、R₁は芳香環または脂環であり、R₂は、側鎖に結合基として、N=Nで結合された環状置換基を有する芳香環であり、nは正の整数を表す。)

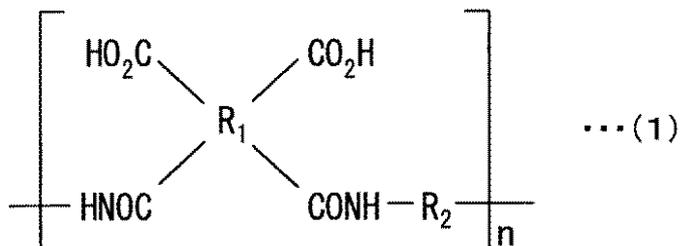
20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表されるポリアミド酸を含有することを特徴とする液晶配向膜用組成物。

【化 1】



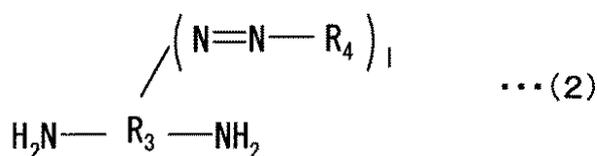
10

(式中、 R_1 は芳香環または脂環であり、 R_2 は、側鎖に結合基として、 $N=N$ で結合された環状置換基を有する芳香環であり、 n は正の整数を示す。)

【請求項 2】

前記ポリアミド酸が、下記一般式(2)で表される芳香族ジアミン化合物と酸無水物とからなることを特徴とした請求項第1項記載の液晶配向膜用組成物。

【化 2】



20

(式中、 R_3 は芳香環であり、 R_4 は環状置換基であり、 1 は $1 \sim 4$ までの整数を示す。)

30

【請求項 3】

請求項1または請求項2に記載のポリアミド酸を脱水閉環し、さらに直線偏光、または斜め方向から非偏光の光を照射することにより形成させてなることを特徴とする液晶配向膜。

【請求項 4】

請求項3の液晶配向膜を形成させた基板と、これと同一、または異なった液晶配向膜を形成させた基板とを対向配置し、これらの基板の間に液晶が封入されてなることを特徴とする液晶装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、液晶配向膜用組成物、液晶配向膜及び液晶装置に関し、より詳しくは光配向法によって液晶分子に適正なプレチルト角を付与することのできる液晶配向膜、及びそれを与える液晶配向膜用組成物、並びに該液晶配向膜を使用した液晶装置に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置に用いられる液晶表示素子は、一般に、所定の隙間を有するように対向させて配した透明基板の内側面の透明電極の表面に液晶配向膜が形成されている。液晶は、この対向配置された液晶配向膜の間に封入され、その液晶層に電圧を印加することにより、液晶配向のスイッチングに基づく表示が可能となる。

50

【0003】

液晶配向膜は、液晶を同一方向に配向させ、液晶表示装置の光学特性を向上させるために使用される。この液晶配向膜には、従来、ポリイミド膜が広く使用されている。ポリイミド膜は、その前駆体のポリアミド酸を有機溶剤に溶解してなる液晶配向膜用組成物を透明電極上に塗布し、加熱脱水閉環することにより形成される。

【0004】

従来、基板表面に平行、且つ、同一方向に配向した液晶層を形成させるために、基板表面上に形成させた液晶配向膜表面を布で一方向に擦るラビング処理が広く使用されている。しかしながらこのラビング法では、布で擦るといった物理的接触を伴うことから、発塵や静電気の発生により、液晶表示素子の歩留まりを低下させるといった問題がある。

10

【0005】

近年、ラビング法に代わる処理方法として、UV光を照射して液晶配向規制力を発現させる光配向法が注目されている。これは、液晶配向膜に、光により異性化反応を起こす分子を含む層を用い、この層に直線偏光の光を照射することにより、その分子構造、または分子配列が変化するのに伴って液晶の配向を変化させ、規定された方向に液晶を配向させる方法である。光配向法は、非接触法である、大面積の処理に対応が可能である、フォトリソグラフィ技術の転用により、領域により異なった配向など、微細な配向制御が可能である、など従来のラビング法より優れる利点が挙げられる。

【0006】

前述の通り液晶配向膜は、液晶を同一方向に配向させ、液晶表示装置の光学特性を向上させるために使用されるものである。ところで、液晶表示装置で最も一般的なTN型表示装置においては、電圧に対する応答特性を向上させるためや、配向欠陥を防止するために、液晶分子長軸を基板面外にわずかな傾きをもって配向させたほうが良い場合がある。この傾き角度はプレチルト角と呼ばれ、適正なプレチルト角は液晶表示装置の駆動方式等によって異なるが、多くのアクティブマトリクス型液晶表示素子においては、数°程度であることが要求される。

20

【0007】

前記、光配向法によってプレチルト角を付与することの出来る液晶配向膜およびそのような液晶配向膜を与える液晶配向膜用組成物について、特許文献1が開示されている。しかし、該文献に記載されている組成物から得られる液晶配向膜によって付与されるプレチルト角は小さく、該液晶配向膜を用いた液晶装置においては、配向欠陥の発生や電圧応答特性が不十分であるという解決すべき問題がある。

30

【0008】

【特許文献1】特開平8-328005号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明が解決しようとする課題は、物理的接触を伴うラビング法を用いることなく、光配向法によって液晶分子に適正なプレチルト角を付与することのできる液晶配向膜及びそれを与える液晶配向膜用組成物を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは鋭意検討した結果、特定のポリアミド酸を含有する組成物を基板上に塗布後、脱水閉環し、次いで、直線偏光、または斜め方向から非偏光の光を照射することによって得られる液晶配向膜が、液晶分子に適正なプレチルト角を付与できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

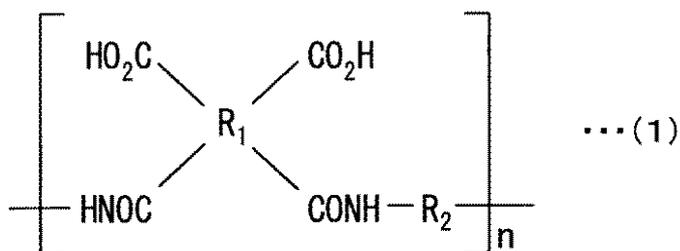
【0011】

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表されるポリアミド酸を含有することを特徴とする液晶配向膜用組成物である。

【0012】

50

【化1】



10

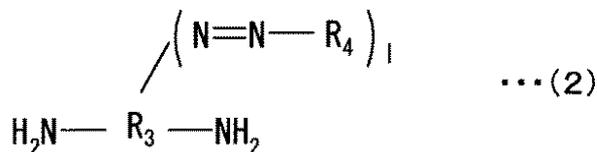
(上記一般式(1)において、 R_1 は芳香環または脂環であり、 R_2 は、側鎖に結合基として、 $N=N$ で結合された環状置換基を有する芳香環であり、 n は正の整数を表す。)

【0013】

また、前記ポリアミド酸が、下記一般式(2)で表される芳香族ジアミン化合物と酸無水物とからなることを特徴とした液晶配向膜用組成物である。

【0014】

【化2】



20

(式中、 R_3 は芳香環であり、 R_4 は環状置換基であり、 1 は $1 \sim 4$ までの整数を示す。)

【0015】

また、下記一般式(1)で表されるポリアミド酸を脱水閉環し、さらに直線偏光、または斜め方向から非偏光の光を照射することにより形成させてなることを特徴とする液晶配向膜である。

30

【0016】

また、前記液晶配向膜を形成させた基板と、これと同一、または異なった液晶配向膜を形成させた基板とを対向配置し、これらの基板の間に液晶が封入されてなることを特徴とする液晶装置である。

【発明の効果】

【0017】

本発明の液晶配向膜用組成物は、光配向法によって液晶分子に適正なプレチルト角、すなわち、約 1° から 6° 程度のプレチルト角を付与させることが出来る液晶配向膜を与える。また、本発明の液晶配向膜を用いた液晶装置は、コントラスト及び視覚特性に優れる

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明の液晶配向膜用組成物は、前記一般式(1)のポリアミド酸を含有する。

【0019】

一般式(1)で表されるポリアミド酸は、酸無水物と、側鎖に結合基として $N=N$ で結合された環状置換基を有する芳香族ジアミン化合物とを作用させることにより得られる。

【0020】

一般式(1)で表されるポリアミド酸に使用される酸無水物としては、例えば、ピロメリット酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,5,6-ナフタレン

50

テトラカルボン酸、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7 - アントラセンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6 - アントラセンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4 - ビフェニルテトラカルボン酸、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エ - テル、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)メタン、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン、2, 3, 4, 5 - ピリジンテトラカルボン酸、2, 6 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ピリジンなどの芳香族テトラカルボン酸の2無水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸、2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸、3, 4 - ジカルボキシ - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロ - 1 - ナフタレンコハク酸などの脂環式テトラカルボン酸の2無水物などが挙げられる。

10

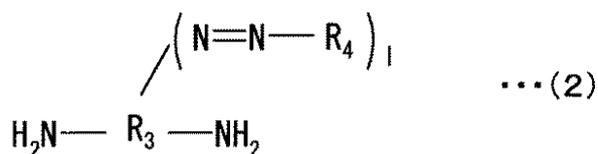
【0021】

一般式(1)で表されるポリアミド酸に使用される、側鎖に結合基としてN = Nで結合された環状置換基を有する芳香族ジアミン化合物は、下記一般式(2)で表される化合物が好適である。

【0022】

20

【化3】



【0023】

30

上記一般式(2)において、R₃は芳香環であり、R₄は環状置換基、1は1, 2, 3または4を表す。

【0024】

一般式(2)で表される芳香族ジアミン化合物において、R₃の芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタリン環、ビフェニル環等が挙げられる。

【0025】

一般式(2)で表される芳香族ジアミン化合物において、R₄の環状置換基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、テルフェニル基、ナフチル基、インデニル基、アントリル基、フェナントリル基、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフチル基、アントラキノニル基等といった芳香族基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等といった脂肪族環基、フラニル基、ピリジル基、インドール基等といった複素環基が挙げられる。なお、これらの環状置換基には、さらに置換基があっても良い。

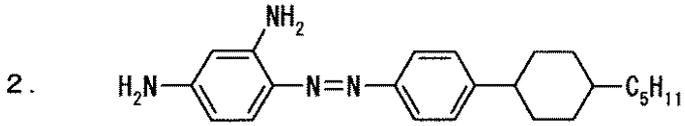
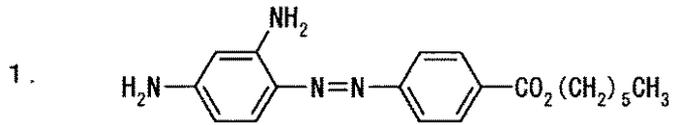
40

【0026】

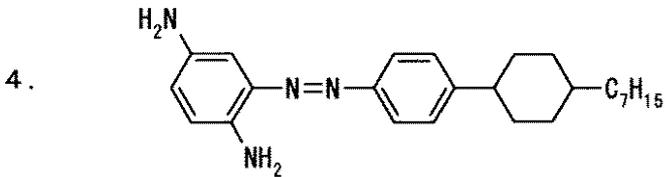
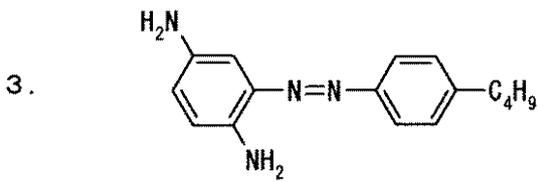
一般式(2)で表される芳香族ジアミン化合物の具体例を下記に挙げる。なお、化合物No.は実施例においても共通に用いる。

【0027】

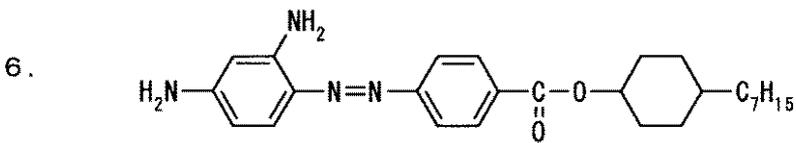
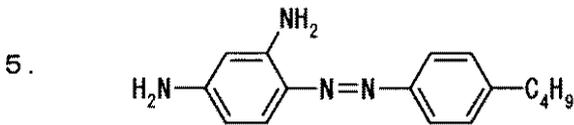
【化 4】



10



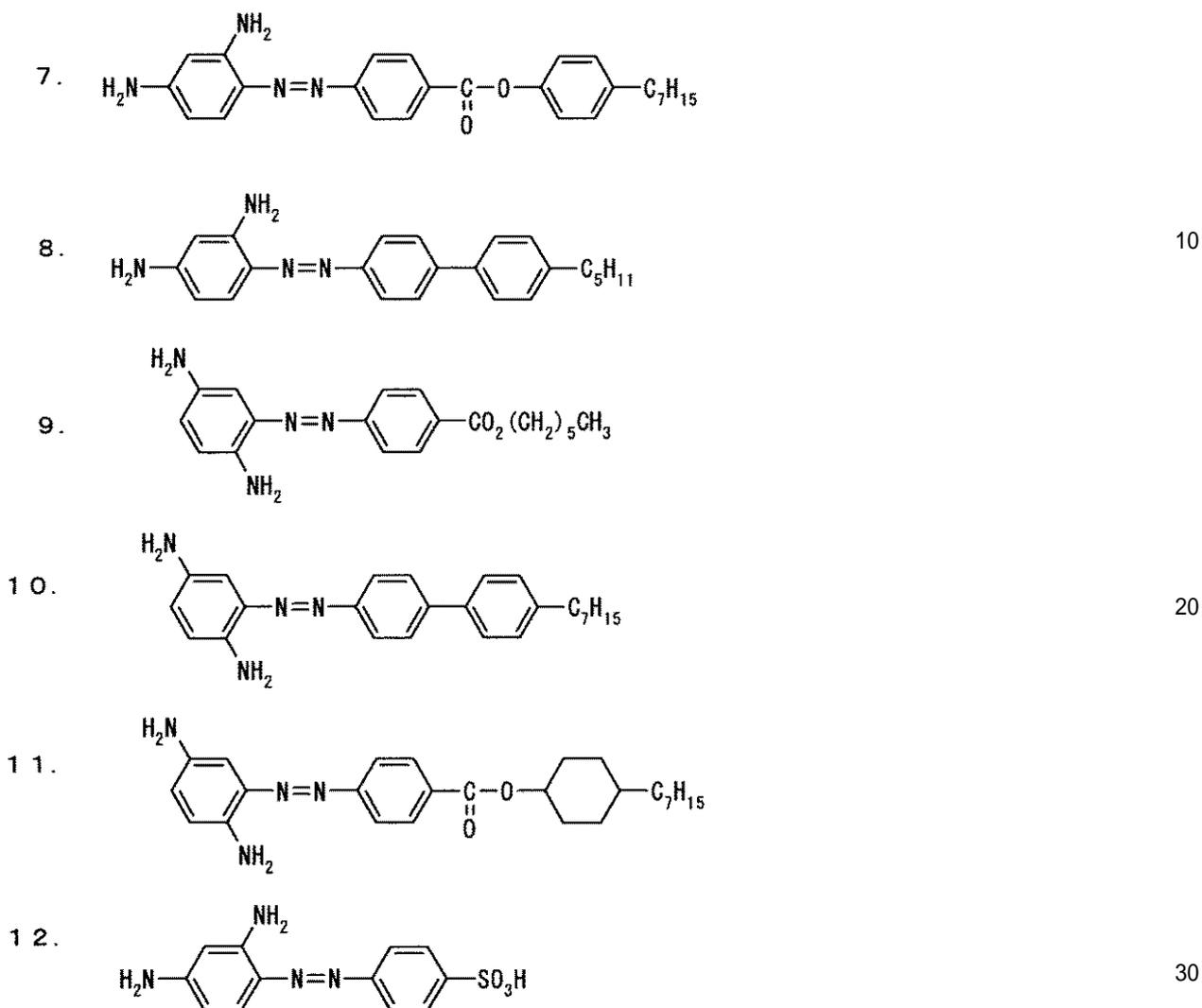
20



30

【 0 0 2 8 】

【化5】



10

20

30

【0029】

本発明の液晶配向膜は以下のように形成される。すなわち前記酸無水物及び、側鎖に結合基として、N=Nで結合された環状置換基を有する芳香族ジアミン化合物をそれぞれ一種または二種以上を有機溶媒中、無水条件下、好ましくは50以下の温度で反応させ、ポリアミド酸の溶液とする。ポリアミド酸を好ましくは有機溶媒中0.1~20重量%溶液とし、これをディップ法、スピンコート法、スプレーコート法、印刷法などにより、液晶を構成する電極上に塗布する。

40

【0030】

ポリアミド溶液を塗布後、100~400、好ましくは150~250で加熱処理して、上記ポリアミド酸を脱水閉環してポリイミド皮膜を得、この皮膜に対して直線偏光や、非偏光を斜め方向から照射することにより、液晶配向膜とする。

【0031】

ここで用いる有機溶媒としては、比較的揮散しやすい、生成するポリアミド酸を溶解し得る極性溶媒、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

【0032】

また、ガラス基板、金属類等との接着性の向上を目的として、反応成分にシランカップ

50

リング剤やジアミノシロキサン類を併用することも何ら差し支えない。シランカップリング剤としては、例えば、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(γ -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0033】

ジアミノシロキサン類としては、例えば、1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、 γ -ビス(3-アミノプロピル)-ポリジメチルシロキサン、1,4-ビス(3-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン等が挙げられる。

10

【0034】

本発明の液晶配向膜用組成物を塗布、脱水閉環して得られる皮膜の光配向は、皮膜に直線偏光や、非偏光を斜め方向から照射することによって行う。偏光は、偏光フィルターを使用するので照射光の強度が低下する傾向がある。一方、非偏光を斜め方向から照射する場合には、偏光フィルターを必要とせず、大きな光強度が得られ、照射時間を短縮できる利点がある。照射する光は、アゾ化合物が吸収する波長領域の光であり、350~400nmの範囲の紫外線が特に好ましい。

【実施例】

【0035】

以下、本発明を、実施例を挙げより詳細に説明する。なお、本発明は実施例により、な

20

んら限定されない。なお実施例中の「部」とは、「質量部」を表す。

【0036】

実施例 1

N,N-ジメチルアセトアミド64部に化合物No.3の芳香族ジアミン化合物2.26部を溶解し、窒素雰囲気下、等モルの無水ピロメリト酸2.18部を加え、20~30で24時間反応させた。得られたポリアミド酸の溶液にN,N-ジメチルアセトアミドを加え5重量%の溶液を調製して液晶配向膜用組成物とした。これをスピンコーターにて、ITOの透明ガラス電極(3cm×3cm、厚さ1mm)上に塗布した。塗布後250で1時間加熱して脱水閉環させ、ポリイミド皮膜を形成させた。

【0037】

次にこの皮膜に対して、ピーク強度が365nmの超高压水銀ランプを使用して、干渉フィルターを通して得られたエネルギー密度40mW/cm²の非偏光の平行紫外線を、基板面に対して45°の角度から積算光量が5J/cm²となるように照射し、ITO電極上に液晶配向膜を作製した。

30

【0038】

次に、同様にして作製した液晶配向膜と配向面が相対し、且つ照射した斜め非偏光の入射角が反平行となるように重ね合わせて圧着し、メルク社製ネマチック液晶ZLI-2214を封入して液晶表示装置(厚み6μm)を作製した。プレチルト角をクリスタルローテーション法により測定した結果を表1に示す。なお、本装置に電圧を印加して、立ち上がり特性及びコントラストを観察したところ極めて良好であった。

40

【0039】

実施例 2~7

実施例1において、使用した芳香族ジアミン化合物、酸無水物及び有機溶媒を表1に示したものに変わった以外、同様の操作によって液晶配向膜及び液晶表示装置を作製した。得られた液晶表示装置から同様の操作を行うことによってプレチルト角を測定した。その結果を表1に示す。また、いずれの場合においても実施例1と同様、良好な立ち上がりコントラストが観察された。

【0040】

なお、表1において、PMDAは無水ピロメリト酸、BPDAは無水3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、DMAはN,N-ジメチルアセトアミド、NMPはN-

50

メチル - 2 - ピロリドンを示す。

【 0 0 4 1 】

【 表 1 】

	化合物No.	酸無水物	溶媒	プレチルト角 (°)
実施例 1	3	PMD A	DMA	1. 6
実施例 2	2	B P D A	DMA	1. 0
実施例 3	4	PMD A	NMP	2. 4
実施例 4	5	PMD A	NMP	3. 0
実施例 5	6	PMD A	NMP	2. 0
実施例 6	9	PMD A	NMP	4. 0
実施例 7	1 1	PMD A	NMP	2. 2

10

【 0 0 4 2 】

比較例 1

実施例 1 において、化合物 No. 3 の芳香族ジアミン化合物の代わりに 4、4' - ジアミノジフェニルエーテルを用いて液晶配向膜を作製した。その後、プレチルト角を測定したところ、0. 4° であり液晶層の配向は認められなかった。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J043 PA02 PA19 PC015 PC016 PC075 PC076 PC165 PC166 QB15 QB26
QB31 RA35 SA06 SA22 SA42 SA46 SA47 SA63 SB01 TA22
TB01 UA022 UA032 UA041 UA042 UA052 UA122 UA131 UA132 UA152
UA222 UA232 UA252 UA262 UA362 UB012 UB022 UB062 UB122 UB152
UB302 UB312 YA05 ZB23

【要約の続き】

【選択図】 なし