

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-328524

(43) 公開日 平成4年(1992)11月17日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1333	5 0 0	7724-2K		
C 0 8 G 73/10	N T F	9285-4 J		
C 0 8 J 5/18	C F G	9267-4 F		
G 0 9 F 9/30	3 1 6 C	7926-5 G		
// C 0 8 L 79:08				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-122939

(22) 出願日 平成3年(1991)4月26日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72) 発明者 ▲高▼ 橋 和枝

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72) 発明者 安藤 慎治

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72) 発明者 松浦 徹

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

最終頁に続く

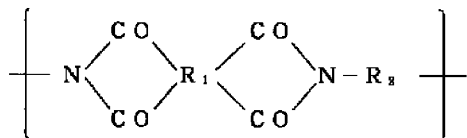
(54) 【発明の名称】 液晶曲面表示素子

(57) 【要約】

【目的】 透明性がよく、耐熱性、はっ水性に優れた光学的等方性フィルムを用いて、曲面表示可能な液晶表示素子を提供する。

【構成】 プラスチックフィルム基板が、一般式(化1)：

【化1】



(式中R₁ 及びR₂ は、ベンゼン環の1～3個からなり、2以上の場合には、R₁ では間接に、R₂ では直接又は間接に結合しており、このポリイミド中の水素は、すべてフッ素又はパーフルオロアルキル基で置換されている)で表される繰返し単位を含有する全フッ素化ポリイミドによって形成されている液晶表示素子。

1

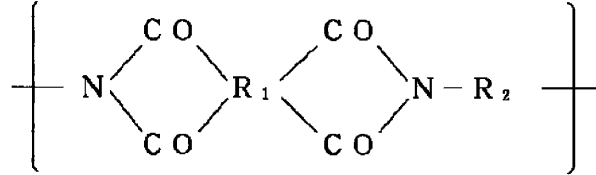
2

【特許請求の範囲】

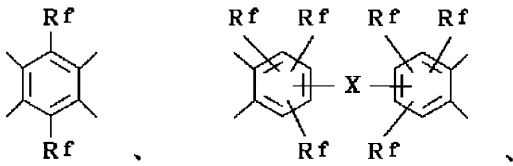
【請求項1】 液晶層と該液晶層を挟持する一対の透明電極を形成したプラスチックフィルム基板から構成され*

*た液晶表示素子において、前記プラスチックフィルム基板が下記一般式(化1)：

【化1】

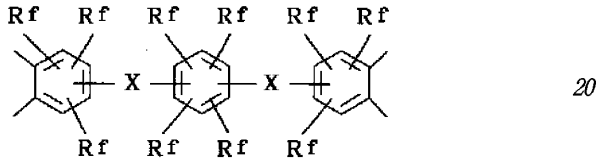
【式中R₁ は下記式(化2)：

【化2】



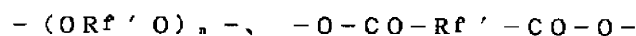
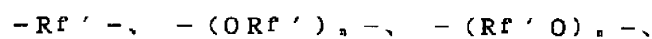
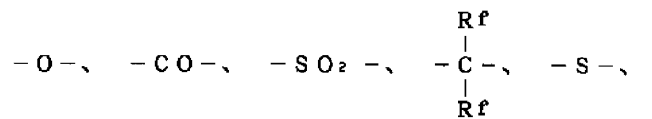
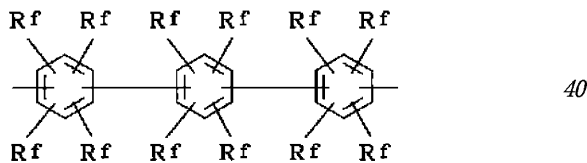
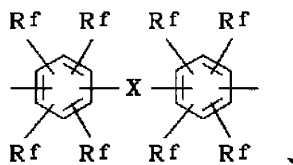
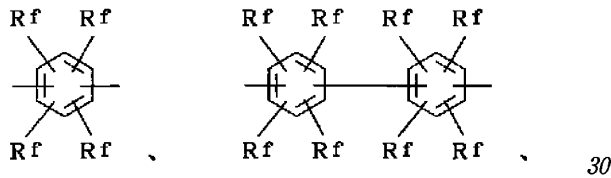
10 で表される基のうちのいずれかの基であり、ここで式中Rf はフッ素、又はパーフルオロアルキル基、Xは下記式(化4)：

【化4】



で表される基のうちのいずれかの基、R₂ は下記式(化3)：

【化3】



3

(ここで式中 Rf' はパーフルオロアルキレン基、 n は1~10の数を示す)で表される基のうちのいずれかの基である〕で表される繰返し単位を含有する全フッ素化ポリイミドによって形成されていることを特徴とする液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はフィルム形成可能な高分子液晶あるいはその組成物と、耐湿性と光学特性を改良したプラスチックフィルム基板を用いた曲面表示可能な液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示素子は小型、軽量、低消費電力という特徴を有するもので、近年、実用化の検討が進み、また、その多様化が注目されている。その中で、曲面での表示を目指したものとして高分子液晶表示素子がある。液晶表示媒体にフィルム形成能を持ち、かつ、電界等の外的因子に対して応答する高分子液晶を用い、これをプラスチックフィルム製の基板で挟むことにより信頼性に優れ、素子作製も容易な液晶表示素子を提供することができる。従来このような液晶基板には例えば、ポリエーテルスルホン(PES)や一軸延伸ポリエチレン*

4

*テレフタレート(PET)からなるフィルムを用いることが提案されている。

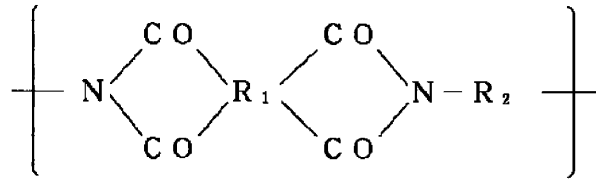
【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところが、PESフィルムや、一軸延伸PETフィルムにインジウムスズ酸化物(ITO)等からなる透明電極を形成し基板とした場合、吸水率が1%に及ぶため空気中の水分の影響を受け易く信頼性に問題があった。一方、光学的異方性が強いこれらのフィルムでは偏光板と偏光方向のズレがコントラストの低下を招く。このため従来の液晶表示素子は作製に手間がかかり、その改善が望まれていた。本発明はこのような問題点をかんがみてなされたものであり、その目的は透明性がよく耐熱性、はっ水性に優れた光学的等方性フィルムを用いて、曲面表示可能な液晶表示素子を提供することにある。

【0004】

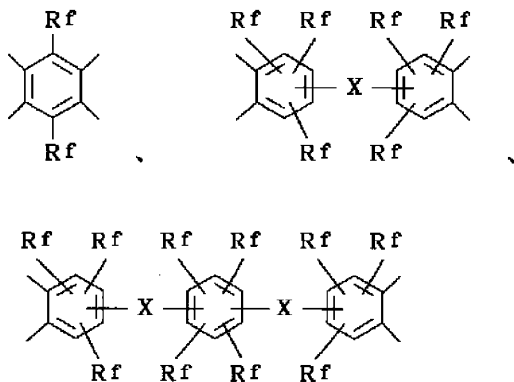
【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明は液晶表示素子に関する発明であって、液晶層と該液晶層を挟持する一対の透明電極を形成したプラスチックフィルム基板から構成された液晶表示素子において、前記プラスチックフィルム基板が下記一般式(化1)：

【化1】



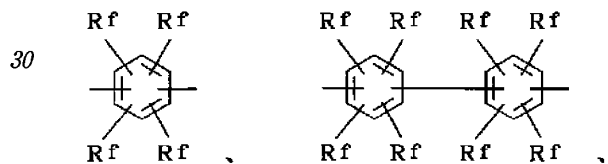
〔式中 R_1 は下記式(化2)：

【化2】

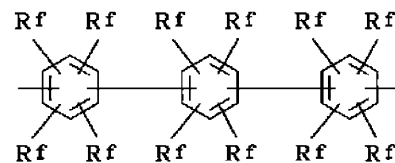
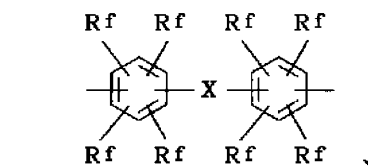


で表される基のうちのいずれかの基、 R_2 は下記式(化3)：

【化3】

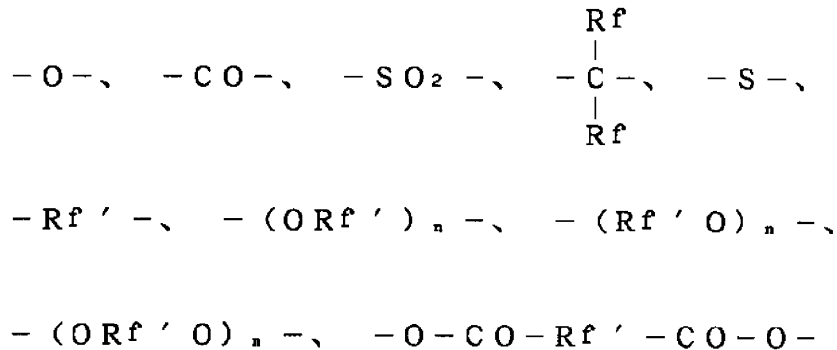


40



で表される基のうちのいずれかの基であり、ここで式中 Rf はフッ素、又はパーフルオロアルキル基、 X は下記式(化4)：

【化4】



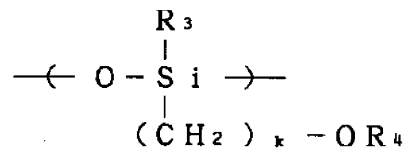
(ここで式中Rf'はパーフルオロアルキレン基、nは1～10の数を示す)で表される基のうちのいずれかの基である]で表される繰返し単位を含有する全フッ素化ポリイミドによって形成されていることを特徴とする。

【0005】これらの全フッ素化ポリイミドは耐熱性が良いだけでなく、フッ素基の導入により透明性、はっ水性が優れている。また、光学的異方性が極めて小さい。この液晶表示素子の透明電極を形成する材料としては、ITO等を例示できる。この透明電極を形成するには、ポリイミドフィルムを200～400℃に加熱した状態でITOをエレクトロンサイクロトロンレゾナンス(ECR)スパッタする方法などが好適である。本発明の液晶表示素子の液晶層をなす高分子液晶としては下記一般式(化5)～(化7)で示される繰返し単位を有する高分子、共重合体あるいはそれらに他の高分子や低分子液晶化合物を配合した液晶組成物が好適に用いられ*

*る。以下に例示する高分子液晶は、電界に対する応答が強く、動画表示に適している。また、それ自体がフィルム形成能を有するため、大画面表示素子や曲面表示素子に好適である。

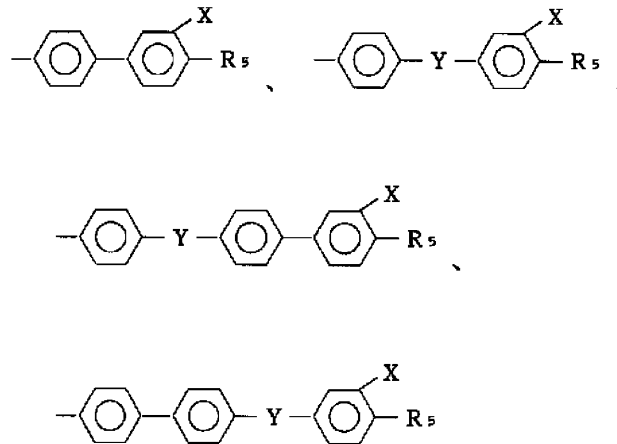
【0006】(1)ポリシロキサンを主鎖とする高分子液晶

【化5】



〔式(化5)中、R₃は低級アルキル基、kは1～20の整数、R₄は下記式(化8)：

【化8】

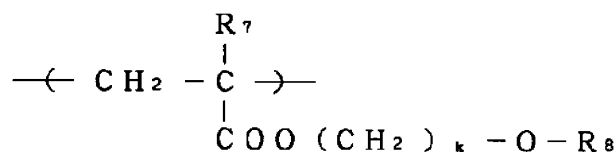


(Xは水素、水酸基、ハロゲン、又はニトリル基、Yは-COO-、-OCOCH₂O-、又は-OCH₂-、R₅は-COR₆、-COOR₆、-OCOR₆、-OR₆、又は-R₆、R₆は光学活性アルキル基を示す)※

※を示す]

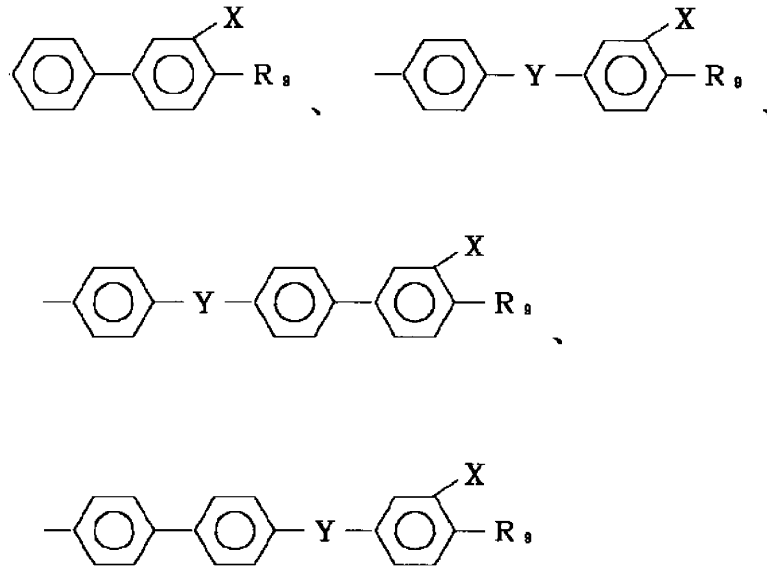
【0007】(2)ポリアクリレートあるいはポリメタクリレートを主鎖とする高分子液晶

【化6】

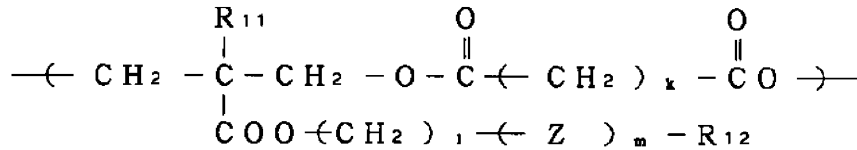


〔式(化6)中、kは1～20の整数、R₈は下記式(化9)：

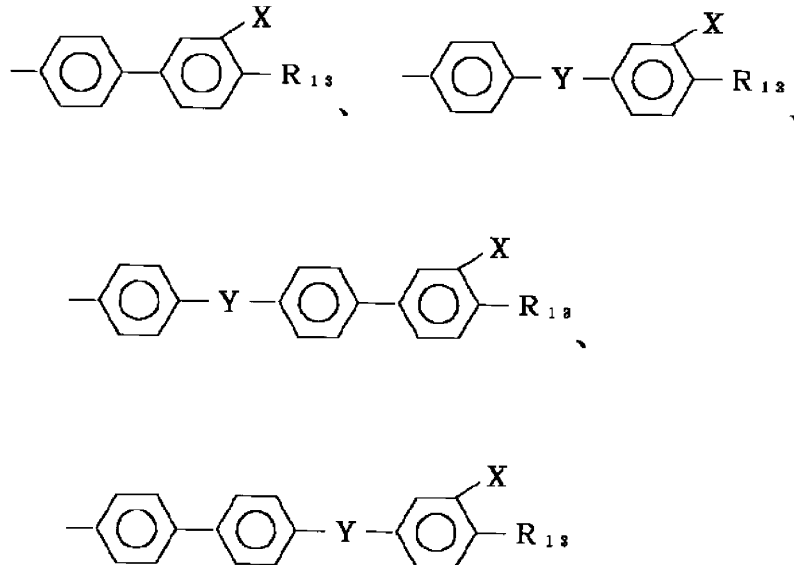
【化9】



(Xは水素、水酸基、ハロゲン、又はニトリル基、Yは *す)、R₇ は水素又はCH₃ を示す]
 -COO-、-OCOCH₂ O-、又は-OCH₂ -、 20 【0008】 (3) ポリエステルを主鎖とする高分子液
 R₉ は-COR₁₀、-COOR₁₀、-OCOR₁₀、-O 晶
 R₁₀、又は-R₁₀、R₁₀は光学活性アルキル基を示* 【化7】



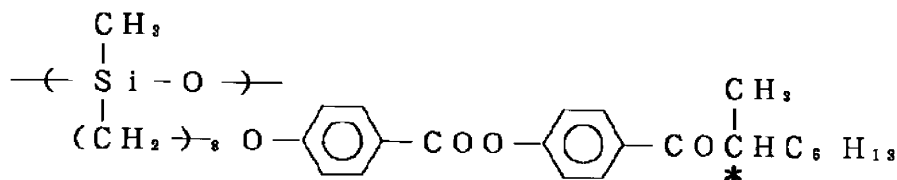
〔式(化7)中、R₁₁は水素、CH₃、又はC₂H₅、 ※はCOO、mは0又は1、R₁₂は下記式(化10) :
 kは1~20の整数、lは1~30の整数、Zは酸素又※ 【化10】



(Xは水素、水酸基、ハロゲン、又はニトリル基、Yは を示す)
 -COO-、-OCOCH₂ O-、又は-OCH₂ -、 【0009】
 R₁₃は-COR₁₄、-COOR₁₄、-OCOR₁₄、-O 【実施例】以下、本発明を実施例により、更に具体的に
 R₁₄、又は-R₁₄、R₁₄は光学活性アルキル基を示す) 50 説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0010】実施例1

図1は本発明の液晶曲面表示素子の一実施例を示す断面図で、断面円弧状に形成されている。図1中符号1は高分子液晶層である。高分子結晶層1は、配向膜2及び透明電極3が形成されたプラスチックフィルム基板4に挟まれており、4の外側には偏光板5が積層されている。この液晶表示素子の高分子液晶層1は膜厚4 μ mに形成*



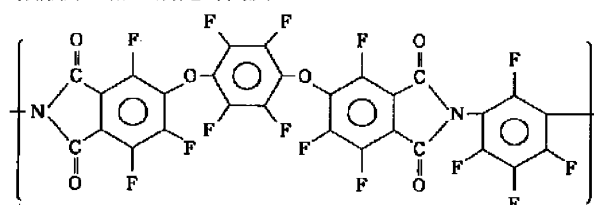
この高分子液晶は本発明者らが先に出願した特願平2-181298号明細書に記載した製造方法と同様に製造されたものである。すなわち、まず4-ヒドロキシ安息香酸と水酸化カリウムをエタノールと水の混合溶液に溶解し、この溶液に8-ブロモオクテンを加えて所定時間還流かくはんした後、溶媒を留去し、ジメチルスルホキシドと希塩酸を加えた。この溶液を冷水に注ぎ、析出した沈殿物を精製して置換安息香酸を得た。更に塩化チオニルで酸塩化物とした。氷冷下、4-(1-オキソ-2-メチルオクチル)フェノールのテトラヒドロフラン溶液にトリエチルアミンを加え、更に先の置換安息香酸塩化物を滴下し、かくはんした。反応後、溶媒除去により得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィ及び再結晶によって精製し中間体を得た。更にこの中間体のトルエン溶液にポリシロキサン、白金酸触媒を加え所定時間反※

*されている。また、基板は厚さ70 μ m、透明電極3は膜厚1800Åに形成されている。この液晶曲面表示素子の高分子液晶層1は、下記構造式(化11)で表される繰返し単位を含有する高分子液晶を一軸延伸処理することによって製造されたものである。

【化11】

※応後、メタノールより再沈殿し、高分子液晶を得た。この実施例1の液晶表示素子の基板として下記構造式(化12)で表される繰返し単位を含有する全フッ素ポリイミドフィルムを用いた。このポリイミドフィルムは1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物と2,4,5,6-テトラフルオロ-1,3-フェニレンジアミンを反応させて得たポリアミック酸溶液をシリコン基板上にキャストし、窒素雰囲気中70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、350℃で1時間加熱処理することにより作製した(ポリアミック酸溶液の製造は、本発明者らが出願した特願平1-71737号明細書の実施例によった)。

【化12】



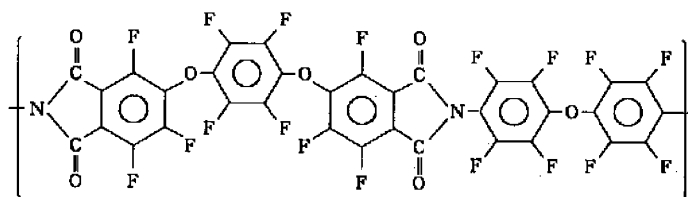
次にECRスパッタ装置を用い、全フッ素化ポリイミドフィルムにITO膜を形成した。得られたフィルムの特徴を他の例と共に後記表1に示す。更にその上にポリイミド配向膜をつけて基板とした。この基板と上記高分子液晶よりなる液晶表示素子は容易にコントラスト良く作製でき、また曲面状態での使用にもなんら問題は生じなかった。また、長時間使用しても動作異常は起こらな★

★った。

【0010】実施例2

基板4をなす全フッ素化ポリイミドフィルムとして下記構造式(化13)で表される繰返し単位を含有するものに変えた点のみ実施例1と異なる液晶曲面表示素子を作製した。

【化13】



この全フッ素化ポリイミドフィルムは、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物とビス(2,3,5,6-

テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテルを反応させて得たポリアミック酸溶液をシリコン基板上にキャストし、窒素雰囲気下で実施例1と同様の熱処理するこ

とにより作製した。次に実施例1と同様の操作によりこのポリイミドフィルムにITO膜を形成した。このフィルムの特性を表1に示す。更にその上にポリイミド配向膜をつけて基板とした。この基板と上記高分子液晶よりなる液晶表示素子は容易にコントラスト良く作製でき、また曲面状態での使用にも十分耐えた。また、長時間使用しても動作異常は起こらなかった。

【0011】比較例1

実施例1のものと比較して、基板を膜厚70 μ mのPESフィルムに変えた点のみ異なる液晶曲面表示素子を製造した。PESフィルムに膜厚1800ÅのITOを蒸*

表 1

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
透明性 (%)	84	84	86	88
吸水率 (%)	<0.2	<0.2	0.8	0.8
複屈折 Δn	0.004	0.005	>0.01	>0.01

【0014】

【発明の効果】以上説明したように本発明の液晶表示素子は、全構成要素がフィルムであるため湾曲状態での携帯及び曲面表示も可能であり、また、基板となる全フッ素化ポリイミドフィルムの光学的異方性が極めて小さいことから、偏光板との方向合せが不要で素子作製が容易である。また、透明度が高いため、コントラストが良好である。同時に従来のプラスチックフィルム液晶表示素

*着したものの特性を表1に示す。この液晶表示素子を長時間使用したところ、動作異常が起こった。

【0012】比較例2

実施例1のものと比較して、基板を膜厚70 μ mのPETフィルムに変えた点のみ異なる液晶曲面表示素子を製造した。PETフィルムに膜厚1800ÅのITOを蒸着したものの特性を表1に示す。この液晶表示素子を長時間使用したところ、動作異常が起こった。

【0013】

【表1】

20 子に比べ、耐湿性に優れていることから信頼性の高い素子を提供することができる。

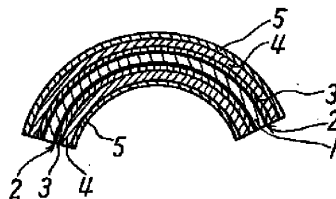
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の液晶表示素子の一実施例を示す断面図である。

【符号の説明】

1…高分子液晶層、2…配向膜、3…透明電極、4…プラスチックフィルム基板、5…偏光板

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 重邦

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内