

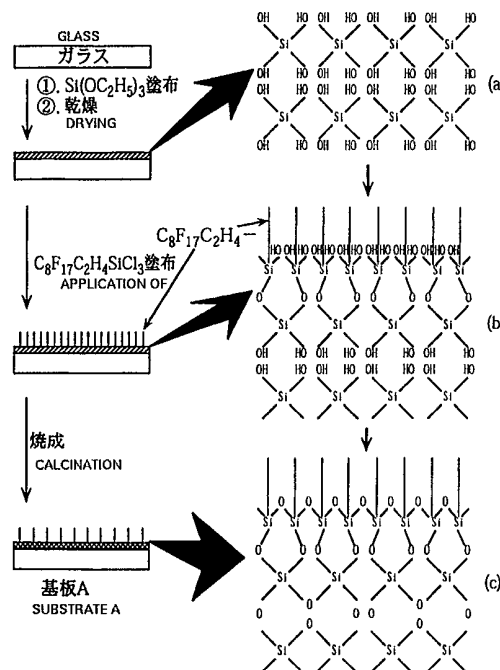
<p>(51) 国際特許分類6 B32B 9/00, G02F 1/1337</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/15428</p> <p>(43) 国際公開日 2000年3月23日(23.03.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05059</p> <p>(22) 国際出願日 1999年9月16日(16.09.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/262031 1998年9月16日(16.09.98) JP 特願平11/246661 1999年8月31日(31.08.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD)[JP/JP] 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 野村幸生(NOMURA, Takaiki)[JP/JP] 〒546-0003 大阪府大阪市東住吉区今川4-19-16 Osaka, (JP) 小川一文(OGAWA, Kazufumi)[JP/JP] 〒630-8101 奈良県奈良市青山2-3-50 Nara, (JP) 大竹 忠(OTAKE, Tadashi)[JP/JP] 〒572-0816 大阪府寝屋川市河北中町30-15 Osaka, (JP) 武部尚子(TAKEBE, Takako)[JP/JP] 〒576-0054 大阪府交野市幾野4-9-203 Osaka, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 大前 要(OHMAE, Kaname) 〒540-0037 大阪府大阪市中央区内平野町2-3-14 ライオンズビル大手前2階 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54) Title: FUNCTIONAL FILM AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT USING THE SAME AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(55) 発明の名称 機能性膜及びその製造方法、並びにそれを用いた液晶表示素子及びその製造方法

(57) Abstract

A method for preparation of a functional film derived from a silane type compound which is used for modifying the property of the surface of a substrate, characterized by comprising applying to a substrate a solution for an undercoating layer containing a hydrolyzable compound represented by $X-(SiOX_2)_n-SiX_3$ wherein X is at least one compound selected from the group consisting of a halogen atom, an alkoxy group and an isocyanate group and n is an integer of 0 or more, drying the solution to thereby form an undercoating layer, applying a solution containing a silane type compound to the undercoating layer to render molecules of the silane type compound to be adsorbed thereon, and calcining the resultant substrate at a temperature of 300 °C or higher. The method can be used for providing a aforementioned functional film having improved water repellency, durability and resistance to water.



① ... APPLICATION OF $Si(OEt)_3$,

(57)要約

基材表面で、 $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ (ただしXはハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物であり、nは0以上の整数である。)で表される、加水分解させることのできる化合物を含む下地層溶液を接触させ、300℃未満の温度で乾燥して下地層を形成し、この下地層の表面にシラン系化合物を含む溶液を接触させ、シラン系化合物分子を化学吸着させた後、当該基材を300℃以上の温度で焼成することを特徴とする。これにより、基材表面の性質を改質することを目的とするシラン系化合物からなる機能性膜の撥水性、耐久性、耐熱性を向上させることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EES	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GDE	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノールウェー	YU	ユーゴスラヴィア
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CA	チェッコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明 細 書

機能性膜及びその製造方法、
並びにそれを用いた液晶表示素子及びその製造方法

5

技 術 分 野

本発明は、基材表面の性質を改質するために基材表面に形成される機能性膜およびその製造方法、並びにそれを液晶配向膜として用
10 いた液晶表示素子及びその製造方法に関する。

背 景 技 術

従来より、基材表面の性質を改質して基材表面に撥水性、防汚性
15 や液晶を配向させる機能を付与する手段が用いられており、このよ
うな手段の1つとして、トリクロロシラン系化合物やシランカップ
リング剤等を溶解した溶液を基材に塗布し被膜成分を基材表面に化
学吸着させる方法がある。この方法によると、被膜成分である溶質
分子が化学吸着により基材に強力に結合するので、耐久性に優れた
20 被膜が形成できる。しかし、基材表面に水酸基等の活性水素が少な
いと、吸着分子密度が小さい粗な被膜となる。このような被膜では
、十分に表面改質の目的を達成することはできない。

そこで、活性水素密度の小さい基材に対しては、予め SiO_2 な
どを主剤するゾルゲル溶液を塗布し焼成して、基材表面に活性水素
25 密度の高い下地層を形成した後、シランカップリング剤等を含むコー
ーティング溶液を塗布する手法により、下地層を介して基材にコー

5 ティング膜を結合・固定する方法が採用されている。この方法によると、基材に直接コーティング溶液を塗布する方法に比べて、被膜の耐久性を高めることができる。しかしながら、この手法を用いて作製された従来技術にかかる機能性膜は、基材との密着性、被膜の均一性、耐久性等の点で未だ十分とは言えず、更なる改善が望まれている。

ところで、シランカップリング剤やトリクロロシラン系化合物等を含む溶液に、予め SiO_2 を混合しておき、混合物を直接基材に塗布することにより、下地層形成作業を簡便化し、かつ活性水素密度を高める方法も考えられる。しかしこの方法によると、溶液を乾燥する過程でシランカップリング剤やトリクロロシラン系化合物等が基板と機能性膜の間の界面に偏析し、基板と機能性膜の密着力をあげることはできない。

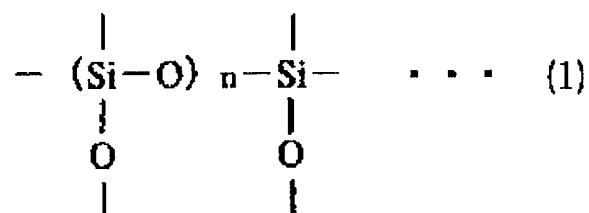
また、機能性膜の耐久性は、下地層の耐久性にも依存し、更なる耐久性の向上には SiO_2 膜よりも耐久性に優れた下地層が望まれる。

発 明 の 開 示

20 本発明は上記に鑑みなされたものであり、基材に対する被覆均一性や密着性、耐久性に優れた機能性膜を作製することのできる機能性膜およびその製造方法を提供することを目的とする。また、該機能性膜を液晶配向膜として用いた液晶表示素子、及びその製造方法を提供することを目的とする。

25 上記の目的を達成するために、本発明の機能性膜は以下に述べる構成を有する。

(1) 本発明の第1の態様に係る機能性膜は、基材表面に下地層を介して形成された機能性膜に於いて、前記下地層は、 $X - (SiO_x)_n - SiX_3$ (ただし、Xはハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基であり、nは0以上の整数である。) で表される、加水分解させることのできる化合物により形成された薄膜であって、シロキサン結合を介して該基材上に結合固定され、下記構造式(1)で表される構造単位を含む薄膜であり、前記機能性膜は、分子末端基に $-O-Si$ 結合基を有するシラン系化合物分子の集合群が前記下地層に化学結合により化学吸着されてなる薄膜である。

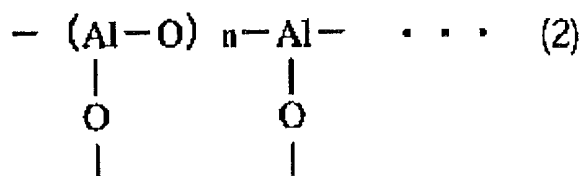


(但し、nは0以上の整数である。)

上記の構成によれば、上記構造式(1)で示すように、下地層の構成分子相互が重合すると共に、構成分子の一部は基材と化学結合しているため、基材に強力に固着した下地層とすることができる。さらに、この下地層に、機能性膜を構成するシラン系化合物分子が高密度に化学吸着するので、耐久性に優れた均一で良質の機能性膜とすることができる。

(2) 本発明の第2の態様に係る機能性膜は、基材表面に下地層を介して形成された機能性膜に於いて、前記下地層は、 $X' - (AlO_x)_n - AlX'_2$ (ただし、X'はアルコキシ基を表し、nは0以上の整数である。) で表される、加水分解させることのできる

化合物により形成された薄膜であって、 $-O-Al$ 結合を介して該
 基材上に結合固定され、下記構造式(2)で表される構造単位を含
 む薄膜であり、前記機能性膜は、分子末端基に $-O-Si$ 結合基を
 有するシラン系化合物分子の集合群が前記下地層に化学結合により
 5 化学吸着されてなる薄膜である。

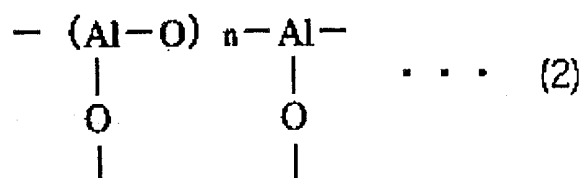
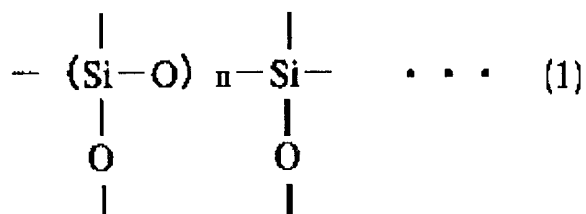


(但し、 n は0以上の整数である。)

下地層は、上記構造式(2)で表される構造単位を含み、 $-O-$
 Al 結合を介して基材上に結合固定されているので、耐久性、例え
 ば耐磨耗性や耐熱性に優れている。よって、上記構成によると、上
 10 記下地層上に機能性膜を形成することにより、極めて耐久性などに
 優れた薄膜とすることができる。

(3) 本発明の第3の態様に係る機能性膜は、基材表面に下地層
 を介して形成された機能性膜に於いて、前記下地層は、 $X-(Si$
 $O X_2)_n - Si X_3$ (ただし、 X はハロゲン、アルコキシ基および
 15 イソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基
 であり、 n は0以上の整数である。)で表される、加水分解させるこ
 とのできる化合物、および $X'-(Al O X')_n - Al X'_2$ (た
 だし、 X' はアルコキシ基を表し、 n は0以上の整数である。)で表
 される、加水分解させることのできる化合物により形成された薄膜
 20 であって、シロキサン結合および $-O-Al$ 結合を介して前記基材
 上に結合固定され、下記構造式(1)および構造式(2)で表され

る構造単位を含む薄膜であり、前記機能性膜は、分子末端基に—O—Si結合基を有するシラン系化合物分子の集合群が前記下地層に化学結合により化学吸着されてなる薄膜である。



(但し、nは0以上の整数である。)

- 5 上記の構成において、下地層は、上記構造式(1)および(2)で表される、相互に異なる構造単位を含んだ薄膜であり、Si系とAl系の化合物同士が分子レベルで相互に入り乱れた緻密な構造を有している。よって、この下地層を介して基材上に設けられる機能性膜は、緻密性が高く耐久性に優れたものとする事ができる。下
- 10 地層の緻密性が高いと、表層に於ける吸着部位が高密度に存在する結果、より多くのシラン系化合物分子が該吸着部位に化学吸着するからである。

- 上記第1～第3の態様に係る機能性膜においては、さらに以下に
- 15 述べる構成要素を付加することができる。

すなわち、上記(1)～(3)に於ける上記シラン系化合物分子は、トリクロロシラン系化合物分子とすることができる。トリクロ

ロシラン系化合物分子であると、それ自身の重合反応を起こすことなく、下地層に露出したOH基に直接共有結合により結合（化学吸着）するため、該トリクロロシラン系化合物分子を高密度に化学吸着させることができ、撥水性、液晶配向性等の表面改質効果が劣化し難い機能性膜を製造できる。

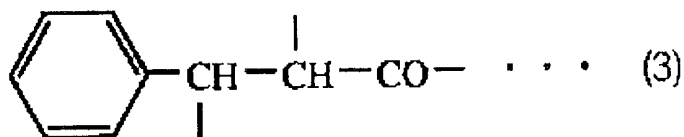
また、上記シラン系化合物分子は直鎖状炭素鎖を有しているのが好ましい。直鎖状炭素鎖を備えていると、シラン系化合物分子が基板上で整然と配列して、高密度に化学吸着でき、撥水性、液晶配向性等の表面改質効果が劣化し難いからである。

10 上記直鎖状炭素鎖はアルキル基もしくはフルオロアルキル基を備えさせることができる。アルキル基もしくはフルオロアルキル基を有するシラン化合物からなる被膜は撥水性や防汚性に優れる点で好ましく、また撥水性に優れる被膜であると、下地層と基材の間に水分が侵入するのを防止する。よって、一層耐久性が向上する。また
15 、液晶配向膜として使用する場合には、ホモジニアス、ブレチルト、ホメオトロピック配向などあらゆる配向に制御できる。

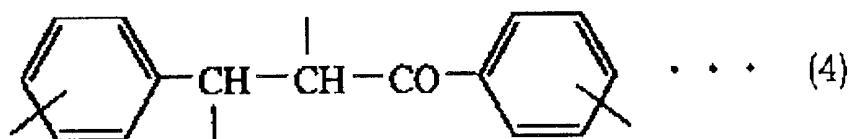
上記直鎖状炭素鎖は感光性基を備えさせることができる。

また、上記直鎖状炭素鎖に於ける感光性基部は、所望の方向に重合固定させることができる。これにより、耐久性が向上した機能性
20 膜を提供することができると共に、該機能性膜を液晶配向膜として使用する場合には、配向安定性に優れたものとすることができる。

さらに、上記感光性基が、下記化学式（3）で表されるシンナモイル基とすることができる。



また、上記感光性基は、下記化学式（４）で表されるカルコニル基とすることも可能である。



感光性基としてシンナモイル基やカルコニル基を用いれば、少ない偏光紫外線照射量で重合させることができるので、紫外線の照射工程におけるタクトタイムの短縮を図ることが可能である。

上記（１）～（３）に於ける機能性膜は、単分子層状の薄膜とすることができる。単分子層状の薄膜であると、膜表面側に同一の官能基が配列するので、該官能基に起因して発揮される機能性膜の機能の向上が図れる。例えば上記官能基が CF_3 基である場合、単分子層でない薄膜に比べて CF_3 基が機能性膜の膜表面側に多く露出するため撥水性を向上させることができる。また、配向性に優れた機能性膜とすることができ、液晶配向膜として好適に形成することができる。

上記（１）～（３）に於ける機能性膜を構成する上記シラン系化合物分子の集合群は、所定方向に配向させることができる。このような構成とすることにより、近傍の液晶分子を所望の方向に配向させることが可能な液晶配向膜とすることができる。

上記基材は、ガラス、ステンレスおよびアルミ酸化物より選択さ

れる何れか1つからなるものとすることができる。これにより、ガラス、ステンレスまたはアルミ酸化物からなる基材に、耐久性に優れた機能性膜を形成することができる。

- 5 以上に述べた機能性膜を製造する方法としては、以下に述べる(4)～(6)の態様を採用することができる。ここで、(4)～(6)は上記した第1～第3の態様にそれぞれ対応する。

(4) 上記第1の態様に対応する、本発明の機能性膜の製造方法は、基材表面に、 $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ (ただしXはハロ
10 ゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基であり、nは0以上の整数である。)で表される、加水分解させることのできる化合物を含む下地層溶液を接触させ、乾燥して下地層を形成する下地層形成工程と、前記下地層の形成された基材表面にシラン系化合物を含む溶液を接触させ、
15 シラン系化合物を基材表面に化学吸着させることにより薄膜を形成する薄膜形成工程と、薄膜形成工程の後、当該基材を焼成する焼成工程と、を備える。

上記方法では、下地層形成工程においては下地層の乾燥に止め、
焼成を行わないが、この方法であると乾燥過程で下地層の表面近傍
20 に存在する SiX_3 が水分と反応してOH基を有するものに変化し、シラン系化合物の吸着部位としての活性水素の密度が高まる一方、焼成を行わないので焼成時の温度により活性水素が失われることがない。このような下地層にシラン系化合物を含む溶液を接触させると、高密度に存在する活性水素部位にシラン系化合物分子が化学
25 結合(化学吸着ともいう)するので、シラン系化合物分子が高密度に化学吸着してなる薄膜を形成させることができる。

そして、上記方法では、製造工程の最終段階で基材に対する焼成を行うが、この焼成により、下地層の構成分子相互が重合固化して一層強く基材に結着するとともに、構成分子の一部は基材と化学結合する。よって、下地層を基材に強力に固着させることができる。

- 5 以上から、上記製造方法によると、基材に強力に固着した下地層を介してシラン系化合物からなる薄膜が均一に基材に結合固定されてなる良質の機能性膜を製造することができ、この機能性膜は耐久性等に優れる。

10 なお、シラン系化合物は、 $R_p Si(O-)_3-p$ (Rは置換基、Pは1～3の整数である。)の形で下地層を有する基材表面に共有結合により結合(化学吸着)する。

(5) 上記第2の態様に対応する、本発明の機能性膜の製造方法は、基材表面に、 $X'-(AlOX')_n-AlX'_2$ (ただし、X'はアルコキシ基を表し、nは0以上の整数である。)で表される加水分解させることのできる化合物を含む下地層溶液を接触させ、乾燥して、下地層を形成する下地層形成工程と、前記下地層の形成された基材表面にシラン系化合物を含む被膜形成溶液を接触させ、シラン系化合物分子を基材表面に化学吸着させることにより被膜となす被膜形成工程と、前記被膜形成工程の後、当該基材を焼成する焼成工程と、を備える。

15
20

上記方法における下地層形成工程においては、下地層の乾燥に止め、焼成を行わないことを特徴とする。この構成であると、乾燥過程で下地層の表面近傍に存在する $Al-X'$ が水分と反応して $Al-OH$ 基を有するものに変化し、シラン系化合物分子の吸着部位としての活性水素の密度が高まる一方、焼成を行わないので焼成時の温度により活性水素が失われることがない。このような下地層にシ

25

ラン系化合物を含む溶液を接触させると、高密度に存在する活性水素部位にシラン系化合物分子が化学結合（化学吸着ともいう）する。よって、シラン系化合物分子が高密度かつ均一に化学吸着してなる薄膜を形成することができる。

- 5 また、上記方法では、製造工程の最終段階で基材に対する焼成を行うが、この焼成により、下地層の構成分子相互が重合・固化して一層強く基材に結着するとともに、構成分子の一部は基材と化学結合する。よって、下地層を基材に強力に固着させることができる。

更に、機能性膜の耐久性、例えば耐磨耗性や耐熱性は、下地層の
 10 耐磨耗性や耐熱性などにより大きく影響されるが、 $X' - (AlO X')_n - Al X'_2$ で表される化合物からなる下地層は、 SiO_2 単独層（機能性膜の本体）よりも耐久性に優れるので、上記構成によると耐久性に優れた機能性膜が得れる。すなわち、上記構成によると、強力に基材に固着した下地層を介してシラン系化合物分子を
 15 基材に高密度かつ均一に結合固定させることができる。そして、このようにして形成した機能性膜は極めて耐久性等に優れたものとなる。

なお、シラン系化合物は、 $R_p Si(O-)_3-p$ （Rは置換基、Pは1～3の整数である。）の形で下地層を有する基材表面に共有結
 20 合により結合（化学吸着）する。

（6）上記第3の態様に対応する、本発明の機能性膜の製造方法は、基材表面に、 $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ （ただしXはハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基であり、nは0以上の整数である。）で表
 25 される加水分解させることのできる化合物と、 $X' - (AlOX')$
 $)_n - Al X'_2$ （ただし、X'はアルコキシ基、nは0以上の整数

である。)で表される加水分解させることのできる化合物とからなる
2成分系混合物を含む下地層溶液を接触させ、乾燥して、下地層を
形成する下地層形成工程と、前記下地層の形成された基材表面にシ
ラン系化合物を含む被膜形成溶液を接触させ、シラン系化合物分子
5 を基材表面に化学吸着させることにより被膜となす被膜形成工程と
、前記被膜形成工程の後、当該基材を焼成する焼成工程と、を備え
る。

この方法は、下地層形成用として $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$
と $X' - (AlOX')_n - AlX'_2$ とを含む2成分系下地層溶液
10 を用いることを特徴とする。そしてその他の事項については前記請
求項1の場合と同様にして機能性膜を製造する方法である。この構
成であると乾燥過程で下地層の表面近傍に存在する $Al - X'$ と $Si - X$
とがそれぞれ水分と反応して $Al - OH$ 基、 $Si - OH$ 基を
15 有する化合物に変化し、シラン系化合物分子の吸着部位としての活
性水素の密度を高める。また、この構成においても前記請求項1と
同様、焼成を行わないので焼成時の温度により活性水素が失われる
ことがない。

更に、この構成では、化合物 $[X - (SiOX_2)_n - SiX_3]$
と化合物 $[X' - (AlOX')_n - AlX'_2]$ との2成分系下地
20 層溶液を使用するが、上記Si系とAl系の化合物からなる2成分
系であると、異なる構造の化合物同士が分子レベルで相互に入り乱
れて、各々単独で使用する場合に比較して、緻密な構造の下地層を
形成する。この下地層は、緻密性が高い分、表層の水酸基密度が大
きいので、より多くの被膜形成分子が化学吸着する。よって、より
25 緻密な機能性膜が形成され、その結果として熱エネルギーに起因す
る撥水性の劣化が小さくなる。

上記第1～第3の態様に係る機能性膜の製造方法においては、さらに以下に述べる構成要素を付加することができる。

すなわち、前記2成分系混合物のSiとAlのモル比Si/Alを1以上とすることができる。即ち、Si系化合物とAl系化合物よりなる2成分系下地層溶液を用いてなる下地層のSiとAlのモル比Si/Alを1以上とすると、SiO₂単独の下地層や、Al₂O₃単独の下地層に比較して、耐摩耗性、耐熱性に優れるとともに、モル比Si/Alが1未満の2成分系下地層よりも耐摩耗性、耐熱性に優れた下地層が形成できる。そして、前記したように機能性膜の耐久性は下地層の耐久性等に大きく依存するので、この構成によると、耐摩耗性、耐熱性に優れた機能性膜を製造することができる。

また、前記 $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ で示される化合物は、アルコキシシランとすることができる。アルコキシシランは、水分との反応や重合反応を温度で制御しやすいとともに、水分と反応する際に塩酸等の有害生成物を生じないので取り扱い易いという利点を有する。したがって、上記構成であると、製造作業性よく化学吸着部位の多い良質の下地層を形成することができる。また、製造の最終段階で行う焼成により下地層を基材に強固に固着させることができ、その結果として撥水性や耐久性に優れた機能性膜が製造できる。

上記下地層形成工程に於ける乾燥は、下地層溶液に含まれる溶媒を蒸発させることを特徴とする。上記下地層形成工程における前記乾燥は300℃未満の温度で行うことができる。下地層の乾燥を300℃未満の温度で行うと、下地層の表面に露出したAl-X'、ま

たは $\text{Si}-\text{X}$ を適度に水分と反応させて $\text{Al}-\text{OH}$ や $\text{Si}-\text{OH}$ と
なすことができる一方、無用な分解反応により水酸基 (OH) が失
われぬ。よって、この構成であると基材表面の活性水素密度が顕
著に高まり、その結果、薄膜形成工程において、シラン系化合物分
5 子を高密度に化学吸着させることができる。

上記焼成工程は、上記下地層に於ける構成分子相互を重合・固化
させることを特徴とする。焼成工程における前記焼成は 300°C 以
上の温度で行うことができる。焼成温度が 300°C 以上であると、
下地層に含まれる未反応分子の重合反応が十分に促進される。よっ
10 て、上記構成によると、下地層の硬度を高め、下地層を基材に強力
に固着させることができ、その結果として、密着性、耐久性に優れた
機能性膜が形成できる。

被膜形成用の前記シラン系化合物として、トリクロロシラン系化
合物を用いることができる。トリクロロシラン系化合物は、 OH 基
15 との反応性が高いので、無水雰囲気下で基板と接触させると、下地
層表面の OH 基のみに化学結合する。したがって、被膜形成させる
に際して、酸、アルカリ、水等を使用する必要がないので、トリク
ロロシラン系化合物自体の重合反応を生じさせない。つまり、被膜
形成成分がトリクロロシラン系化合物であると、下地層表面の OH
20 基に結合すべき官能基が、重合反応によって失われてしまうという
ことがないので、被膜形成物質が高密度に存在する下地層表面の OH
基に確実に結合する。この結果、撥水性や耐久性に優れた機能性
膜が製造できる。

被膜形成用の前記シラン系化合物として、アルキル基またはフル
25 オロアルキル基を有するシラン系化合物を用いることができる。ア
ルキル基もしくはフルオロアルキル基系のシラン化合物からなる被

膜は撥水性や防汚性に優れる点で好ましく、また撥水性に優れる被膜であると、下地層と基材との間に水分が侵入するのを防止する。よって、一層耐久性が向上する。

前記被膜形成溶液の溶剤として、非水系溶剤を使用することができる。非水溶剤を用いる上記構成であると、溶剤によりトリクロロシラン系化合物が加水分解して反応性を失うことがないので、シラン系化合物が下地層表面の親水性基部分に効率的に化学吸着する。よって、下地層に強固に結合してなる機能性膜を形成することができる。

10 さらに、前記非水系溶剤はシリコーンとすることができる。シリコーンは、水分の存在が少なく、吸湿しにくいとともに、クロロシラン系化合物と溶媒和してクロロシラン系化合物が水分と直接接触するのを防止するように作用する。したがって、クロロシラン系化合物とシリコーンからなる溶液であると、下地層に接触させる際に
15 、周囲雰囲気中の水分による悪影響を防止しつつ、下地層の親水性基（OH基）部分にクロロシラン系化合物を化学吸着させることができる。

前記被膜形成工程に於いては、前記基材表面に対する被膜形成溶液の接触を、相対湿度35%以下の雰囲気中で行うことが好ましい
20 。相対湿度を35%以下に保持した雰囲気中でトリクロロシラン化合物を含む溶液を接触させる上記構成であると、実質的に雰囲気中の水分の悪影響（水分とトリクロロシラン化合物との反応）を抑制できる。

上記焼成工程の後、未吸着のシラン系化合物分子を除去する洗浄
25 工程を行うことができる。これにより、基板上に化学吸着したシラン系化合物からなる均一な単分子膜を形成することができ、均一な

配向性を備えた機能性膜を実現できる。

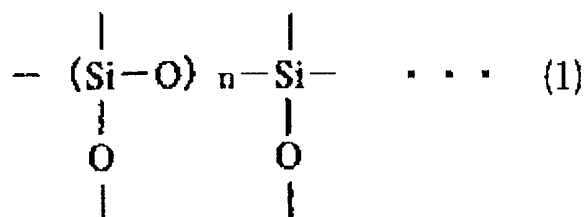
上記洗浄工程における洗浄剤として非水系溶剤を使用することができる。これにより、未反応のシラン系化合物を水と反応させることなく除去できる。

- 5 さらに、上記非水系溶剤として、クロロホルムを用いることができる。クロロホルムは低沸点であるため、洗浄後の乾燥性に優れるので好ましい。

- また、上記非水系溶剤として、N-メチル-2ピロリジノンを用いることができる。N-メチル-2ピロリジノンは、例えばシラン
- 10 系化合物としてクロロシラン化合物を使用した場合に、薄膜形成工程または焼成工程で該クロロシランと水との反応で生じたクロロシランポリマーを溶解させるなど除去性に優れている。

また、本発明の液晶表示素子は、以下に述べる構成を有する。

- 15 (7) 本発明の第4の態様に係る液晶表示素子は、それぞれ電極と液晶配向膜とを備え、対向して配置された一对の基板の間に、液晶層が設けられた液晶表示素子に於いて、前記液晶配向膜は、前記電極表面に下地層を介して形成されており、前記下地層は、 $X-(SiOX_2)_n-SiX_3$ (ただし、Xはハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基であり、nは0以上の整数である。) で表される、加水分解させることのできる化合物により形成された薄膜であって、シロキサン結合を介して前記基材上に結合固定され、下記構造式(1)で表される構造単位を含む薄膜であり、前記液晶配向膜は、分子末端基に
- 20 $-O-Si$ 結合基を有するシラン系化合物分子の集合群が前記下地層に化学結合により化学吸着されてなる配向膜である。

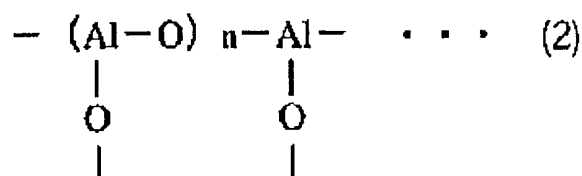


(但し、 n は0以上の整数である。)

上記の構成によれば、基板に強力に固着した下地層を介して、該
 基板にシラン系化合物分子が高密度にかつ均一に結合固定されてい
 る。そして、この様にして液晶配向膜が基板上に設けられること
 により、耐久性等に優れたものとすることができる。

上記構成により、超薄膜の液晶配向膜を提供でき、電気光学特性
 に優れた液晶表示素子を実現することができる。

(8) 本発明の第5の態様に係る液晶表示素子は、それぞれ電極
 と液晶配向膜とを備え、対向して配置された一对の基板の間に、液
 晶層が設けられた液晶表示素子に於いて、前記液晶配向膜は、前記
 電極表面に下地層を介して形成されており、前記下地層は、 $X' -$
 $(\text{AlO}X')_n - \text{Al}X'_2$ (ただし、 X' はアルコキシ基を表し
 n は0以上の整数である。)で表される、加水分解させることので
 きる化合物により形成された薄膜であって、 $-O - \text{Al}$ 結合を介し
 て前記基材上に結合固定され、下記構造式(2)で表される構造単
 位を含む薄膜であり、前記液晶配向膜は、分子末端基に $-O - \text{Si}$
 結合基を有するシラン系化合物分子の集合群が前記下地層に化学結
 合により化学吸着されてなる配向膜である。



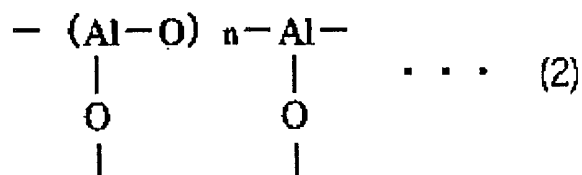
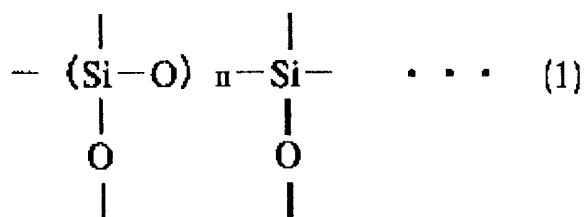
(但し、nは0以上の整数である。)

上記の構成によれば、下地層は、その構成分子相互が重合・固化して一層強く基板に結合固定されることにより基板に固着して形成されているので、耐摩耗性や耐熱性に優れたものとする事ができ
 5 る。これにより、該下地層上に形成された液晶配向膜は、耐摩耗性や耐熱性に優れたものとする事ができる。

また、従来の、例えばポリイミド樹脂などからなる配向膜を備えた液晶表示素子に於いては、液晶層に電界を印加する際に、該配向膜での自発分極によって電荷が蓄積される結果、焼き付き現象が視
 10 認されていた。しかし、本発明に係る液晶配向膜は、上記構成のように、シラン系化合物分子の集合群が下地層に化学吸着してなる構成であるため、超薄膜とすることができる。これにより、自発分極にて蓄積される電荷は、上記従来の配向膜と比較して極めて小さく、よって焼き付きの発生を低減し、電気光学特性に優れた液晶表示
 15 素子を実現することができる。

(9) 本発明の第6の態様に係る液晶表示素子は、それぞれ電極と液晶配向膜とを備え、対向して配置された一对の基板の間に、液晶層が設けられた液晶表示素子に於いて、前記液晶配向膜は、前記電極表面に下地層を介して形成されており、前記下地層は、X-(
 20 SiOX₂)_n-SiX₃ (ただし、Xはハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官

能基であり、 n は0以上の整数である。)で表される、加水分解させることのできる化合物、および $X' - (AlOX')_n - AlX'_2$ (ただし、 X' はアルコキシ基を表し、 n は0以上の整数である。)で表される、加水分解させることのできる化合物により形成された薄膜であって、シロキサン結合および $-O-Al$ 結合を介して前記基材上に結合固定され、下記構造式(1)および構造式(2)で表される構造単位を含む薄膜であり、前記液晶配向膜は、分子末端基に $-O-Si$ 結合基を有するシラン系化合物分子の集合群が前記下地層に化学結合により化学吸着されてなる薄膜である。



10 (但し、 n は0以上の整数である。)

上記構成により、焼き付きの発生を低減し、電気光学特性に優れた液晶配向膜を実現することができる。

ここで、上記第4～第6の態様に係る液晶表示素子においては、さらに以下に述べる構成要素を付加することができる。

15 上記液晶配向膜を構成するシラン系化合物分子の集合群は、パターン状となるように所定の方向に、または複数の方向に配向させることができる。

上記シラン系化合物分子が、感光性基を備えた直鎖状炭素鎖を有しており、該感光性基が所望の方向に重合固定させることができる。

上記液晶層はプレチルト配向とすることができる。また、上記液晶層はホモジニアス配向とすることができる。さらに、上記液晶層はホメオトロピック配向とすることができる。

上記液晶表示素子は、対向する上記電極が片方の基板表面に形成されているインプレーンスイッチング型液晶表示素子とすることができる。これによりインプレーンスイッチングモードで焼き付きの少ない電気光特性に優れた液晶表示素子を提供できる。

以上に述べた液晶表示素子を製造する方法としては、以下に述べる(10)～(12)の態様を採用することができる。ここで、(10)～(12)は上記した第4～第6の態様に対応する製造方法である。

(10) 上記第4の態様に対応する液晶表示素子の製造方法は、少なくとも何れか一方の内側に液晶配向膜を備えた一对の基板と、上記基板間に設けられた液晶層であって、上記液晶配向膜により所定の配向構造を有する液晶層とを備えた液晶表示素子の製造方法において、上記基板上に、 $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ (ただしXはハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基であり、nは0以上の整数である。)で表される、加水分解させることのできる化合物を含む下地層溶液を接触させ、乾燥して下地層を形成する下地層形成工程と、前記下地層の形成された基板表面にシラン系化合物を含む溶液を接触させ、シラン系化合物分子を基板表面に化学吸着させることにより液

晶配向膜を形成する薄膜形成工程と、上記基板を焼成する焼成工程と、上記液晶配向膜を配向処理する配向処理工程と、を備える。

(11) 上記第5の態様に対応する液晶表示素子の製造方法は、
 少なくとも何れか一方の内側に液晶配向膜を備えた一对の基板と、
 5 上記基板間に設けられた液晶層であって、上記液晶配向膜により所定の配向構造を有する液晶層とを備えた液晶表示素子の製造方法において、上記基板上に、 $X' - (AlOX')_n - AlX'_2$ (ただし、 X' はアルコキシ基を表し、 n は0以上の整数である。) で表される、加水分解させることのできる化合物を含む下地層溶液を接触
 10 させ、乾燥して下地層を形成する下地層形成工程と、前記下地層の形成された基板表面にシラン系化合物を含む溶液を接触させ、シラン系化合物分子を基板表面に化学吸着させることにより液晶配向膜を形成する薄膜形成工程と、上記基板を焼成する焼成工程と、上記液晶配向膜を配向処理する配向処理工程と、を備える。

(12) 上記第6の態様に対応する液晶表示素子の製造方法は、
 15 少なくとも何れか一方の内側に液晶配向膜を備えた一对の基板と、上記基板間に設けられた液晶層であって、上記液晶配向膜により所定の配向構造を有する液晶層とを備えた液晶表示素子の製造方法において、上記基板上に、 $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ (ただし X
 20 はハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基であり、 n は0以上の整数である。) で表される、加水分解させることのできる化合物と、 $X' - (AlOX')_n - AlX'_2$ (ただし、 X' はアルコキシ基、 n は0以上の整数である。) で表される加水分解させることのできる化合物と
 25 からなる2成分系混合物を含む下地層溶液を接触させ、乾燥して下地層を形成する下地層形成工程と、前記下地層の形成された基板表

面にシラン系化合物を含む溶液を接触させ、シラン系化合物分子を基板表面に化学吸着させることにより液晶配向膜を形成する薄膜形成工程と、上記基板を焼成する焼成工程と、上記液晶配向膜を配向処理する配向処理工程と、を備える。

5

上記第4～第6の態様に係る液晶表示素子の製造方法においては、さらに以下に述べる構成要素を付加することができる。

すなわち、上記焼成工程の後、未吸着のシラン系化合物分子を除去する洗浄工程を行うことができる。

- 10 さらに、上記洗浄工程の後、上記洗浄剤を所望の液切り方向に液切りして、上記液晶配向膜を構成するシラン系化合物分子を該液切り方向に配向させる液切り配向工程を行うことができる。これにより、液切り方向に配向したシラン系化合物分子の集合群からなる液晶配向膜を形成することができる。液切り配向工程後に配向処理を
- 15 行う際に、例えば光配向法に於いては紫外線の照射量を低減させたり、或いはラビング処理法に於いては処理回数を低減させるなど、該配向処理の処理条件を緩和することができる。

- さらに、上記配向処理工程は、ラビング処理により上記液晶配向膜に於けるシラン系化合物分子を所望の方向に配向させるラビング
- 20 配向工程とすることができる。これにより、ラビング条件が緩和され、ラビング法により膜が削りとられることなくラビング方向に配向する化学吸着した膜を製造できる。

- また、上記液晶配向膜が感光性基を備えたシラン系化合物分子の集合群からなる場合、上記配向処理工程は、上記液晶配向膜の形成
- 25 された基板面に偏光を照射し、シラン系化合物分子相互を架橋反応させることにより、液晶分子を特定方向に配向させることができる

配向規制力を付与する偏光配向工程とすることができる。化学吸着した感光性基を有する膜を配向させる液切り配向工程あるいはラビング配向工程により、感光性基を所望の方向へ異方的な光反応を起こしやすくなり、従来の光配向法（偏光配向工程）よりも偏光紫外線照射量を少なくすることができる。また、静電気の発生の原因となるラビング処理を行うことなく配向処理を行うことができ、焼き付きの発生を抑制するなど電気光学特性に優れた液晶表示素子を提供することができる。

さらに、上記偏光配向工程において照射する偏光の光強度は波長 365 nm で $1 \text{ J} / \text{cm}^2$ 以上とすることができる。これにより、液晶層の配向構造をホモジニアス配向とすることができ、インプレースイッチングモードの液晶表示素子などに好適に適用することができる。

また、上記シラン系化合物を含む溶液に、5 mol % 以下のフロロアルキル基を有するシラン化合物を混合することができる。これにより、液晶層に於ける配向構造をホメオトロピック配向とすることができる。

本発明のさらに他の目的、特徴、及び優れた点は、以下に示す記載によって充分わかるであろう。又、本発明の利点は、添付図面を参照した次の説明で明白になるであろう。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明にかかる機能性膜の製造方法を説明するための概念図である。

図 2 は、従来の方法にかかる機能性膜の製造方法を説明するため

の概念図である。

図 3 は、下地層を形成しない従来方法にかかる機能性膜の製造方法を説明するための概念図である。

図 4 は、擦り回数と接触角の関係を示すグラフである。

5 図 5 は、加熱耐久試験における接触角の経時的変化を示すグラフである。

図 6 は、加熱耐久試験における接触角の経時的変化を示すグラフである。

10 図 7 は、加熱耐久試験における接触角の経時的変化を示すグラフである。

図 8 は、本発明にかかる機能性膜の製造方法を説明するための概念図である。

図 9 は、擦り回数と接触角の関係を示すグラフである。

図 10 は、擦り回数と接触角の関係を示すグラフである。

15 図 11 は、加熱耐久試験における接触角の経時的変化を示すグラフである。

図 12 は、加熱耐久試験における接触角の経時的変化を示すグラフである。

20 図 13 は、加熱耐久試験における接触角の経時的変化を示すグラフである。

図 14 は、加熱耐久試験における接触角の経時的変化を示すグラフである。

図 15 は、従来の方法にかかる機能性膜の製造方法を説明するための概念図である。

25 図 16 は、下地層を形成しない従来方法にかかる機能性膜の製造方法を説明するための概念図である。

図 17 は、本発明に係る液晶表示素子の構成を示す断面模式図である。

図 18 は、本発明にかかる液晶配向膜の製造方法を説明するための概念図である。

5

発明を実施するための最良の形態

(実施の形態)

本発明の機能性膜の製造方法では、

10 (1) $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ (ただし、X はハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基であり、n は 0 以上の整数である。) で表される、加水分解させることができる化合物、

15 (2) $X' - (AlOX')_n - AlX'_2$ (但し、X' はアルコキシ基、n は 0 以上の整数である。) で表される加水分解させることができる化合物 (以下、下地層形成物質)、

または

20 (3) $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ (但し、X はハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基であり、n は 0 以上の整数である。) で表される加水分解させることができる化合物と、 $X' - (AlOX')_n - AlX'_2$ (但し、X' はアルコキシ基、n は 0 以上の整数である。) で表される加水分解させることのできる化合物との混合物

25 を用いて作製した下地層溶液を、例えばガラス製の基板表面に塗布し、溶剤を乾燥することにより、ガラス製基板上に下地層を形成する。

次いで、この下地層の上にシラン系化合物を含む溶液を塗布し、溶剤を乾燥する。これにより、シラン系化合物の分子が下地層表面に化学吸着するので、この後、ガラス製基材を焼成し、下地層を基板に強固に固着させる。

5 この製造方法によると、シラン系化合物分子を下地層に強力かつ均一に結合させることができるとともに、製造の最終段階で行う焼成により下地層を基材に強力に固着させることができる。よって、全体としてガラス製基板に強固かつ均一に結合固定された機能性膜を製造することができる。このような機能性膜であると、長期に渡
10 って表面改質被膜として好適に機能する。これに対し、下地層形成時に焼成を行う従来の製法によると、焼成時の温度により下地層表面の水酸基が失われるため、十分にシラン系化合物の吸着部位（OH基）を確保できない。したがって、従来法で製造された機能性膜は、本発明法で製造された機能性膜に比べ、密着性、均一性、耐久
15 性が劣るものとなる。

ここで、上記本発明製造方法においては、下地層形成時の乾燥を300℃未満の温度で行うのがよく、好ましくは50℃～200℃、より好ましくは80℃～150℃で行うのがよい。乾燥温度を300℃以上とすると、下地層成分である $X' - (AlOX')_n - AlX'_2$
20 $1X'_2$ が重合し、または $X' - (AlOX')_n - AlX'_2$ と $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ とが重合し、下地層表面の活性水素が失われるからである。そして、乾燥効率と下地層形成物質の重合の両面を考慮すると、50℃～200℃の温度が好ましく、より好ましい乾燥温度としては80℃～150℃が推奨される。80℃～1
25 50℃の温度であると、下地層表面の $Al - X'$ 、または2成分系における $Al - X'$ と $Si - X$ が適度に水分と反応して下地層表面の

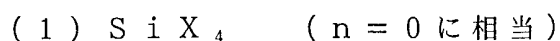
活性水素が増加する一方、過度な分解を招かない。

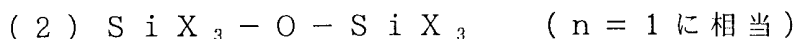
他方、製造の最終段階で行う焼成工程における焼成は、300℃以上の温度で行うのがよく、好ましくは300℃～500℃、より好ましくは400℃～500℃の温度で行うのがよい。300℃未
 5 満の温度であると、下地層成分である $X' - (AlOX')_n - AlX'_2$ の重合反応、または $X' - (AlOX')_n - AlX'_2$ と $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ との重合反応が十分に進行しないため、硬度の小さい下地層となり、基材との結合力も弱いものとなる。その一方、焼成温度を500℃以上とすると、下地層形成物質や薄
 10 膜成分であるシラン系化合物が分解する恐れが生じる。よって、焼成効率と分解の両面からすると、400℃～500℃の温度で焼成するのがよい。

なお、上記シラン系化合物を含む溶液とは、シラン系化合物が溶剤に溶解した溶液を意味するが、シラン系化合物の一部が未溶解状
 15 態であってもよい。このような溶液の典型としては、過飽和状態の溶液がある。

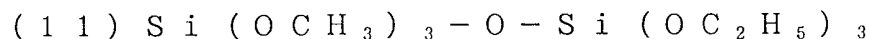
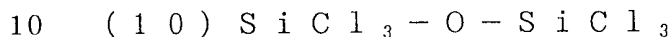
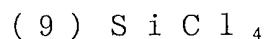
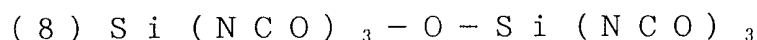
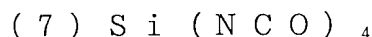
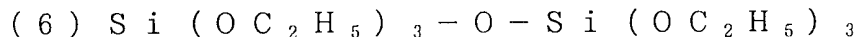
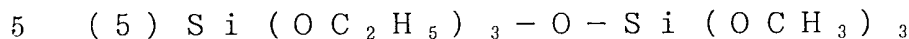
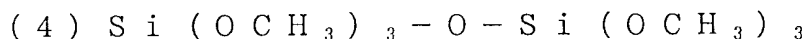
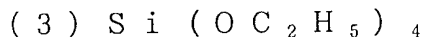
上記本発明製造方法において、 $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ （ただしXはハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基であり、nは0以上の整
 20 数である。）で示される化合物としては、例えば下記する一般式で表される化合物が挙げられる。

なお、上記したごとく、水分との反応や重合反応を温度で制御し易いととも、水分と反応した際に塩酸等の有害生成物を生じないので取扱い易い等の理由から、下記化合物のうち特にアルコキシシ
 25 ランが好ましい。



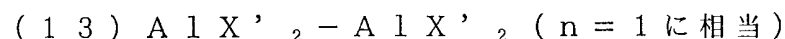
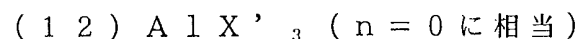


さらに具体的な化合物としては

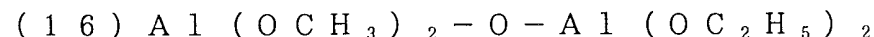
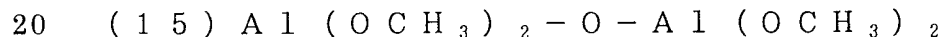
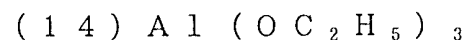


上記本発明製造方法において、 $\text{X}' - (\text{AlOX}')_n - \text{AlX}'_2$ (但し、 X' はアルコキシ基、 n は 0 以上の整数である。) で示される化合物としては、例えば下記する一般式で表される化合物が挙げられる。

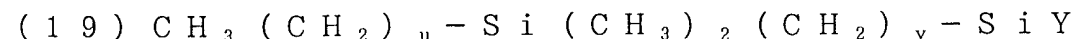
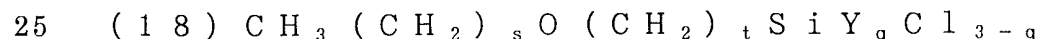
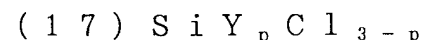
15

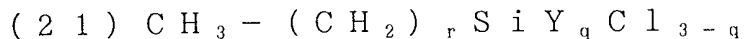
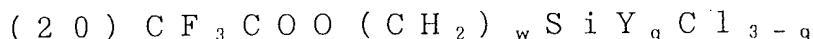
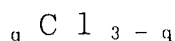


さらに具体的な化合物としては



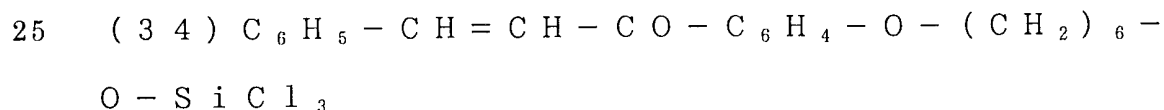
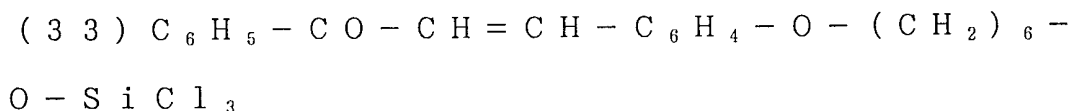
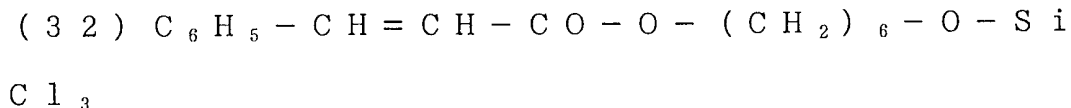
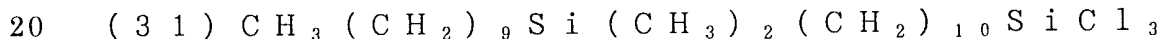
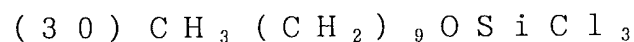
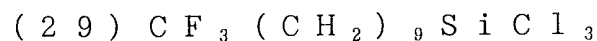
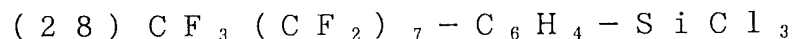
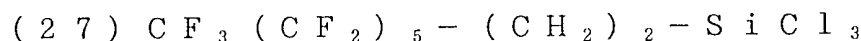
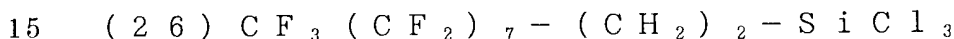
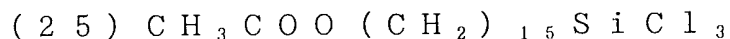
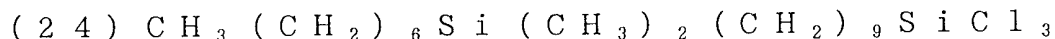
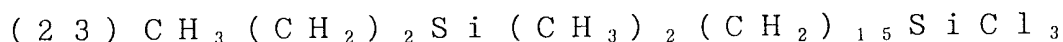
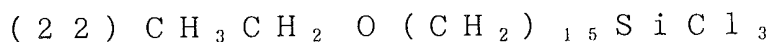
他方、本発明で用いることができるシラン化合物としては、下記の化合物を例示することができる。





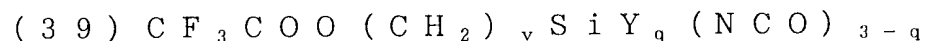
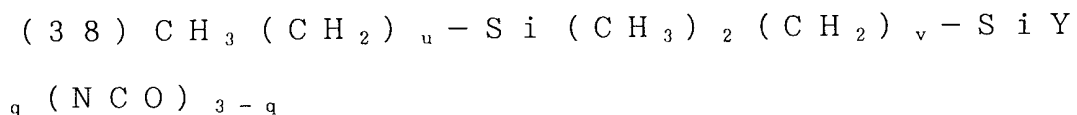
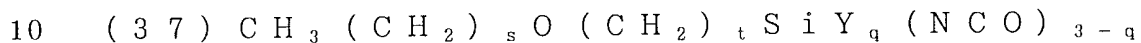
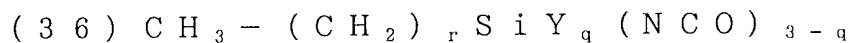
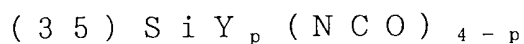
但し、 p は 0 ~ 3 の整数、 q は 0 ~ 2 の整数、 r は 1 ~ 25 の整数、 s は 0 ~ 12 の整数、 t は 1 ~ 20 の整数、 u は 0 ~ 12 の整数、 v は 1 ~ 20 の整数、 w は 1 ~ 25 の整数を示す。また、 Y は、水素、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基または含フッ素アルコキシ基である。

トリクロロシラン系化合物の具体例としては、下記 (22) - (34) に示す化合物が例示できる。



ここで化合物(32)は感光性基としてのシンナモイル基を有し、化合物(33)および(34)も感光性基としてのカルコニル基を有しており、紫外線を照射することにより、感光性基部を重合させることができる。

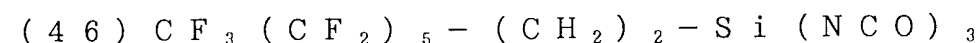
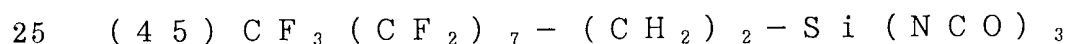
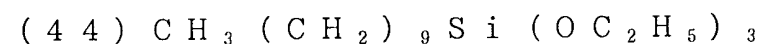
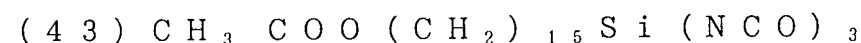
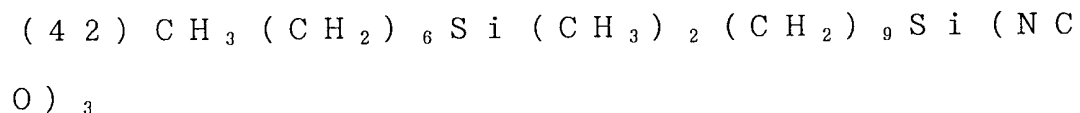
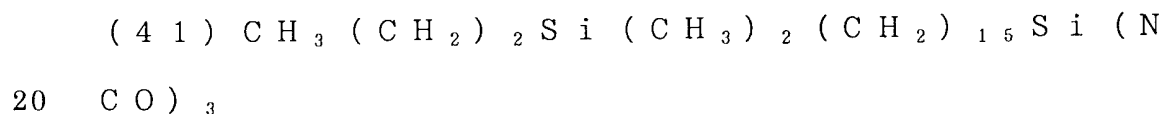
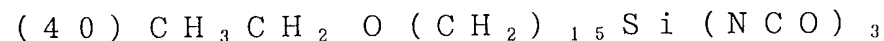
- 5 さらに、上記クロロシラン系化合物の代わりに、クロロシリル基をイソシアネート基に置き扱えた下記一般式(35) - (39)で表されるイソシアネート系シラン化合物を用いることができる。



但し、p、q、r、s、t、u、v、wおよびxは、前記と同様で

- 15 ある。

イソシアネート系シラン化合物の具体例としては、下記(40) - (47)に示す化合物が例示できる。



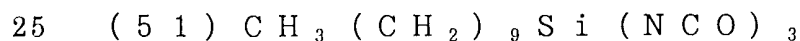
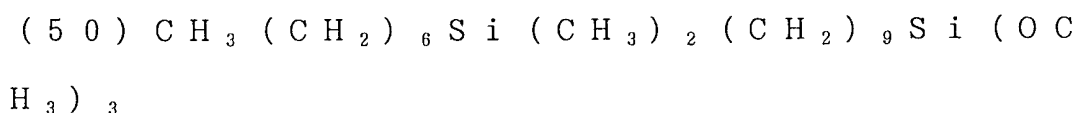
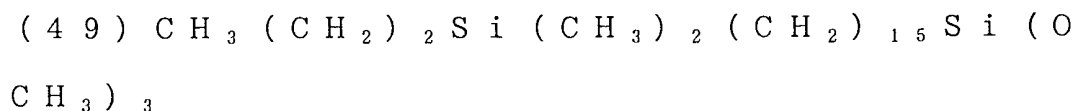
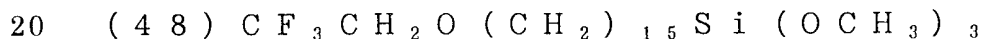
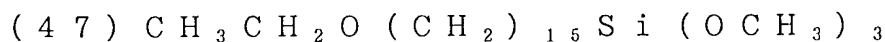


さらに、本発明では、一般式 $\text{SiY}_k(\text{OA})_{4-k}$ (但し、Yは前記と同様、Aはアルキル基、kは0、1、2または3) で表されるアルコキシ系シラン化合物を用いることが可能である。中でも、C

5 $\text{F}_3-(\text{CF}_2)_n-(\text{R})_1-\text{SiY}_p(\text{OA})_{3-p}$ (nは1以上の整数、好ましくは1~22の整数、Rはアルキル基、ビニル基、エチニル基、アリール基、シリコンもしくは酸素原子を含む置換基、lは0または1、Y、Aおよびpは前記と同様) で表されるアルコキシ系シラン化合物が、防汚性を高める点で優れている。

- 10 但し、本発明で使用できるアルコキシ系シラン化合物は上記に限定されるものではなく、これ以外にも、例えば一般式 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_r-\text{SiY}_q(\text{OA})_{3-q}$ および $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_s-\text{O}-(\text{CH}_2)_t-\text{SiY}_q(\text{OA})_{3-q}$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_u-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_v-\text{SiY}_q(\text{OA})_{3-q}$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}-(\text{CH}_2)_v-\text{SiY}_q(\text{OA})_{3-q}$ (但し、p、q、r、s、t、u、v、w、YおよびAは、前記と同様) などが使用できる。
- 15

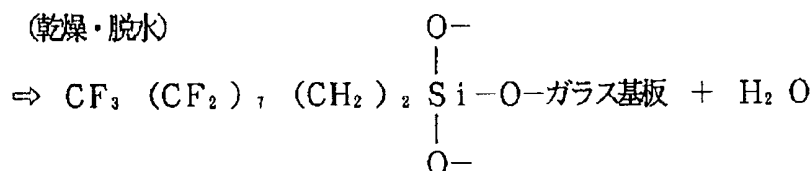
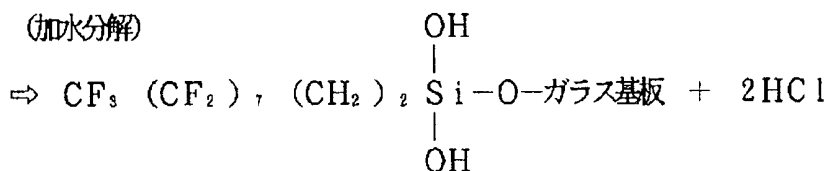
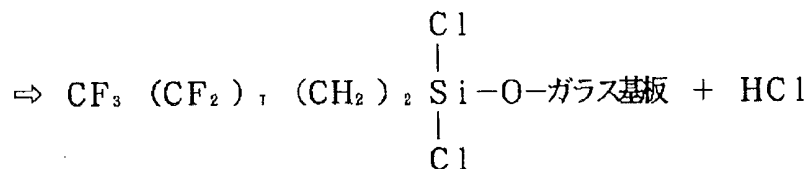
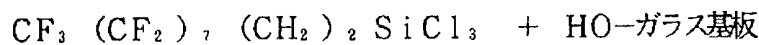
アルコキシ系シラン系化合物の具体例としては、たとえば下記に示す(47) - (71) を挙げることができる。



- (53) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (54) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (55) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (56) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (57) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (58) $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- 10 (59) $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (60) $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (61) $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (62) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (63) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- 15 (64) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (65) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (66) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (67) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (68) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
- 20 (69) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$
- (70) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5$
- (71) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$

なお、イソシアネート系またはアルコキシ系のシラン化合物として例示した(20) - (71)の化合物を用いると、化学結合に際し塩酸が発生しないため、装置の損傷がなく作業がしやすいというメリットがある。

ここで、シラン化合物を用いて基材表面に薄膜を形成するプロセスを説明するとともに、本発明を実施するための要素としての溶剤および基材について説明する。シラン系化合物として $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_7 - (\text{CH}_2)_2 - \text{SiCl}_3$ をガラス製基板（ガラス板）に接触させた場合の反応を、下記化学反応式に示す。なお、このガラス製基板にはすでに下地層が形成されているものとする。



上記化学反応式に示す最初の反応ステップ（脱塩化水素反応）は、一般に化学吸着反応と呼ばれている反応であり、OH基を有する基材にシラン化合物溶液を接触させると、脱塩化水素反応が生じて

シラン化合物分子の一端が基材表面のOH基部分に化学結合する。
この反応はシラン化合物のSiCl基とOH基との反応であるから、シラン化合物溶液中に水分が多く含まれていると、基材との反応が阻害される。よって、反応を円滑に進行させるには、OH基等の
5 活性水素を含まない非水系溶剤を用いるのが好ましく、また湿度の低い雰囲気中で行うことが好ましい。なお、湿度条件については、下記実験の部で詳細に説明する。

本発明で好適に使用できるシラン化合物の溶剤としては、水を含まない炭化水素系溶剤、フッ化炭素系溶剤、シリコーン系溶剤などが例示でき、石油系の溶剤で使用可能なものとしては、例えば石油ナフサ、ソルベントナフサ、石油エーテル、石油ベンジン、イソパラフィン、ノルマルパラフィン、デカリン、工業ガソリン、灯油、リグロイン、ジメチルシリコーン、フェニルシリコーン、アルキル変性シリコーン、ポリエステルシリコーンなどを挙げるこ
10 ができる。また、フッ化炭素系溶剤としては、フロン系溶剤や、フロリナート（3M社製品）、アフルード（旭ガラス社製品）などが使用できる。これらの溶剤は1種を単独で用いてもよく、或いは相溶するもの同志を2種以上組み合わせて用いてもよい。

また、本発明を適用できる基材の要件としては、組成式 $X' - (AlOX')_n - AlX'_2$ （但し、 X' はアルコキシ基、 n は0以上の整数である。）で表される化合物を含む溶液、または組成式 $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ （但し、 X はハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基、 n は0以上の整数である。）で表される化合物と、組成式 $X' - (AlOX')_n - AlX'_2$ （但し、 X' はアルコキシ基、 n は0以上の整数である。）で表される化合物との混合物を含む2成分系溶液を塗布、添着、付着等（これらを接触と総称
25

する) することができ、かつ焼成に耐えるのであればよい。このような条件を満たす基材としては、ガラス、セラミックス、アルミ酸化物や、アルミニウム、ステンレスなどの金属が例示できる。なお、耐熱性を有するプラスチックに対しても本発明製造方法が適用できることは勿論である。

また、本発明の機能性膜を液晶配向膜として液晶表示素子に適用する場合には、該機能性膜は以下の方法で製造することができる。

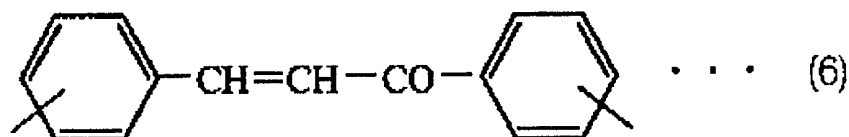
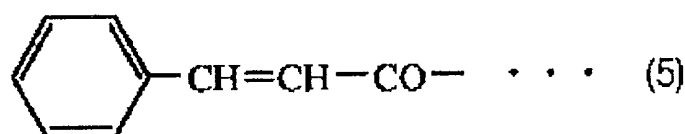
先ず、上記したのと同様の手順にて、ITOからなる電極などが形成された基板の上に下地層を形成する(下地層形成工程)。さらに、
10 該下地層上に液晶配向膜としての機能性膜を形成した後(薄膜形成工程)、基板を焼成する(焼成工程)。

焼成工程の後、未反応のシラン系化合物を除去するため、液晶配向膜が形成された基板を、洗浄剤にて洗浄する(洗浄工程)。ここで、前記洗浄剤としては、水を含まない炭化水素系溶剤、フッ化炭素系溶剤、シリコーン系溶剤などが例示でき、石油系の溶剤として使用可能なものとしては、たとえば石油ナフサ、ソルベントナフサ、石油エーテル、石油ベンジン、イソパラフィン、ノルマルパラフィン、デカリン、工業ガソリン、灯油、リグロイン、ジメチルシリコーン、フェニルシリコーン、アルキル変性シリコーン、ポリエステルシリコーンなどを挙げる
15
20
25
ことができる。また、フッ化炭素系溶媒には、フロン系溶媒や、フロリナート(3M社製品)、アフルード(旭ガラス社製品)などが使用できる。これらは単独で用いてもく、或いは相溶するものなら2種以上を組み合わせ用いてもよい。特に、クロロホルムは洗浄後の乾燥性に優れるため好ましい。また、N-メチル-2ピロリジノン
は薄膜形成工程もしくは焼成工程でクロロシランと水との反応で生じたクロロシランポリマーの除去性に

優れる。

続いて、上記洗浄工程の後、洗浄剤の液切りを行う。このとき、
 洗浄液の液切り方向が、液晶配向膜を配向処理する際の配向処理方
 向に概ね一致するように、基板を引き上げる（液切り配向方向）。こ
 5 れにより、液晶配向膜を構成する膜構成分子を液切り方向に傾斜さ
 せ、仮配向させることができる。さらに、上記基板を乾燥させるこ
 とにより、洗浄剤を除去する。

次に、液切り方向に仮配向させた液晶配向膜を配向処理する。例
 えば、液晶配向膜を構成する膜構成分子が感光性基を有する場合に
 10 は、偏光紫外線を照射することにより配向処理する（偏光配向工程
 ）。このとき、液切り方向と偏光紫外線の偏光方向とはほぼ一致する
 ように設定されている。これにより、感光性基同士による光重合反
 応により、偏光方向に沿うようにして架橋結合させることができ、
 膜構成分子の配向を固定させることができる。ここで、上記感光性
 15 基としては、下記化学式（5）に示すシンナモイル基や、下記化学
 式（6）に示すカルコニル基等が例示できる。



これらの感光性基が偏光紫外線を照射されると、上記化学式（5）
 および（6）に於ける炭素-炭素二重結合部分の少なくとも1つの

結合手を介して隣り合う膜構成分子が架橋結合した構造となる。尚、上記カルコニル基がシンナモイル基よりも偏光紫外線に対する感度が良好な点を勘案すると、感光性基としてカルコニル基を使用するが好ましい。これにより、偏光紫外線の照射量を低減することができ、偏光配向工程に於けるタクトタイムの短縮が図れる。上記偏光配向工程に於ける、偏光紫外線の照射条件としては、偏光紫外線の波長分布が300～400nm付近に分布していればよく、また照射量は波長365nmにおいて約50～2000mJ/cm²の範囲内であればよい。特に、1000mJ/cm²以上では、ホモジニアス配向構造とすることができる。その反対に100mJ/cm²未満ではプレチルト配向構造とすることができる。

一方、液晶配向膜を構成する膜構成分子に感光性基が存在しない場合には、光配向法に代えてラビング処理をする。この場合においても、液切り方向とラビング処理方向とがほぼ一致するように設定する。これにより、膜構成分子は予めラビング処理方向に配向しているため強く擦る必要がなく、従来のラビング処理と比較してラビング条件を緩和することができる。上記ラビング処理に於けるラビング条件としては、ラビングの溝部分の幅および深さが概ね0.01～0.5μmの範囲内であればよい。

20

以下、実施例に基づいて、本発明の内容を具体的に説明する。

(実施例1)

本実施例は、第1の態様に係る機能性膜に対応する。

$X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ (ただしXはハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基であり、nは0以上の整数である。)で示される化合物と

25

して、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を用意し、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/\text{HCl}$
/水/イソプロピルアルコール = 1/0.01/5/25 (モル比)
の下地層溶液を作製した。この下地層溶液にガラス板を浸漬した
後、1mm/秒の速度で引き上げガラス板の表面に下地層溶液を塗
5 布し、80℃の温度で15分間乾燥して $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ からなる
未焼成の下地層をガラス板の表面に形成した。

次に、シラン化合物として $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ を用意し、
 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3/\text{C}_8\text{F}_{18} = 1/99$ (体積比)のシラン
化合物溶液を作製した。そして、相対湿度を5%以下とした無水
10 雰囲気下で、このシラン化合物溶液に、下地層(未焼成)の形成さ
れた前記ガラス板を浸漬し、1mm/秒の速度で引き上げる手法に
よりガラス板表面にシラン化合物溶液を塗布した。この後、ガラス
板表面の溶剤(C_8F_{18})を蒸発させ、更にこのガラス板を400
℃で15分焼成した。このようにして機能性膜を有する基材A1を
15 作製した。

この方法の製造フローを説明する概念図を図1に示す。図1(a)
はガラス板に下地層溶液を塗布し乾燥したとき、下地層成分であ
る $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ が加水分解してOH基が導入された様を示し
ている。また図1(b)は、前記下地層にシラン化合物溶液を塗布
20 したとき、シラン系化合物($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$)がOH基
部分に化学吸着した様を示している。更に、図1(c)は、基板を
焼成することにより、下地層成分が重合した様を示している。

なお、以下では、機能性膜の形成されたガラス板を基板と称し、
また下地層形成時に焼成を行わずに、シラン化合物溶液を塗布した
25 後に焼成を行う方法を後焼成法と称することとする。

(比較例1)

前記下地層溶液が塗布されたガラス板に対し、80℃・15分間の乾燥に代えて、400℃・15分間の焼成を行う方法により下地層（焼成下地層）を形成したこと、及びシラン化合物溶液が塗布されたガラス板に対し、400℃・15分間の後焼成を行わなかったこと以外は、前記実施例1同様にして、機能性膜を有する基板B1を作製した。

この方法の概念図を図2に示す。図2(a)はガラス板に下地層溶液を塗布し乾燥したとき、下地層成分である $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ が加水分解してOH基が導入された様を示している。また図2(b)は、前記下地層を焼成したために、下地層表面のOH基の一部が失われた様を示している。更に、図2(c)は、少ないOH基にシラン系化合物($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$)が化学吸着した様を示している。

なお、比較例1は従来技術にかかる方法であり、この方法で下地層形成時に行う焼成を前焼成法と称することとする。

(比較例2)

下地層を全く施さない無処理のガラス板を用い、このガラス板を前記シラン化合物溶液に浸漬し1mm/秒の速度で引き上げ、 C_8F_{18} を蒸発させて比較例2にかかる機能性膜を有する基板C1を作製した。この方法における概念図を図3に示す。

図3(a)はガラス板表面におけるOH基の存在状態を示すものであり、図3(b)は、少ないOH基にシラン系化合物($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$)が化学吸着した様を示している。

〔膜作製条件と耐久性〕

上述の基板A1、B1、C1を用いて、下地層の有無、焼成条件の違いと接触角との関係を調べた。接触角の測定は次のようにして

行った。基板 A 1 ~ C 1 の各々について、食器洗い用スポンジを用い 2 k g f の荷重を加えて 1 0 0 0 0 回擦り、この間、2 0 0 0 回毎に基板の汚れをエタノールを用いた超音波洗浄により除去し、しかる後に被膜形成面に水 1 0 μ l を滴下し接触角を測定した。測定結果を図 4 に示す。

図 4 より明らかなように、本発明にかかる製造方法で製造した基板 A 1 (実施例 1) は、当初の接触角が大きく、またスポンジでの擦りによっても接触角の低下が殆ど認められなかった。これに対し、前焼成法にかかる基板 B 1 (比較例 1) は、上記基板 A 1 に比較し当初の接触角が小さく、またスポンジでの擦りによって接触角が大幅に低下する傾向が認められた。更に、下地層を設けなかった基板 C 1 (比較例 2) は、上記基板 B 1 よりも当初の接触角が小さく、またスポンジでの擦りによる接触角の低下も大きかった。

以上の結果から、本発明にかかる製造方法によると、撥水性および耐久性に優れた機能性膜が形成できることが確認された。

なお、上記結果は次のように考察できる。すなわち、基板 A 1 では、下地層が基板面に強固に固着され、この下地層にシラン化合物の分子が均一かつ強力に化学結合し、良質の薄膜を形成しているために、当初の接触角が大きく、かつ擦りによっても接触角の低下を招く薄膜の剥離が生じなかったものと考えられる。他方、下地層を前焼成した基板 B 1 では、焼成により基板表面の水酸基が失われたために、基板 A 1 に比べ均一性や結着強度の小さい被膜が形成されたと考えられる。また、下地層を有しない基板 C 1 では、シラン化合物分子が結合すべき活性水素部位が少ないために、基板に直接結合していない宙ぶらりんのシラン化合物分子を有する不均一な薄膜が形成され、その結果として当初の接触角が小さく、擦りに対する抵

抗性が小さくなったものと考えられる。

(実施例 2)

$X - (\text{SiO}X_2)_n - \text{Si}X_3$ (ただし X はハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも一
5 種の官能基であり、n は 0 以上の整数である。) で示される化合物として、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ に代えて、 $\text{Si}(\text{NCO})_4$ を用いたこと以外は前記実施例 1 と同様にして、実施例 2 にかかる基板 D 1 を作製した。

〔下地層成分の違いと耐久性〕

10 上記実施例 1 にかかる基板 A 1 と実施例 2 にかかる基板 D 1 とを、 300°C に加熱した空気中に 100 時間放置した。この間、20 時間毎に基板の汚れをエタノールを用いて超音波洗浄し除去し、しかる後に被膜形成面に水 $10\ \mu\text{l}$ を滴下して接触角を測定した。この測定法を以下、加熱耐久試験法という。

15 測定結果を図 5 に示す。なお、基板 A 1 と基板 D 1 とは、下地層を形成する物質が異なるのみである。

図 5 から明らかなように、下地層成分として、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を用いた実施例 1 の基板 A 1 が、 $\text{Si}(\text{NCO})_4$ を用いた実施例 2 の基板 D 1 より当初の接触角が大きく、また接触角の経時的な
20 低下も小さかった。この結果より、下地層成分としてはイソシアネートシランよりもアルコキシシランの方が、機能性膜の撥水性および耐久性を高めることができる点で優れていることが判る。

(実施例 3)

シラン化合物 (薄膜成分) として、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ に
25 代えて、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 にかかる基板 E 1 を作製した。

〔シラン化合物の違いと耐久性〕

実施例 3 の基板 E 1 と前記実施例 1 の基板 A 1 を用いて、薄膜成分の違いと耐久性の関係を、上記加熱耐久試験法で調べた。

測定結果を図 6 に示す。図 6 より、両基板の当初の接触角は同じ
5 であつたが、シラン化合物として $C_8F_{17}C_2H_4SiCl_3$ を用いた基板 A 1 (実施例 1) は、 $C_8F_{17}C_2H_4Si(OC_2H_5)_3$ を用いた基板 E 1 (実施例 3) よりも経時的な接触角の低下が少ないことが認められた。この結果から、シラン化合物としては、耐久性の点でトリクロロシラン系化合物が優れていることが判る。

10 (実施例 4)

シラン系化合物を溶解するための溶剤として、 C_8F_{18} に代えてヘキサメチルジシロキサン (直鎖状シリコーン) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 4 にかかる基板 F 1 を作製した。

15 〔溶剤の違いと耐久性〕

前記加熱耐久試験法を用いて、実施例 4 の基板 F 1 と実施例 1 の基板 A 1 の性能を比較した。

測定結果を図 7 に示す。図 7 より、両基板の当初の接触角は同じ
20 であつたが、シラン化合物を溶解するための溶剤として、ヘキサメチルジシロキサンを用いた基板 F 1 (実施例 4) は、 C_8F_{18} を用いた基板 A 1 (実施例 1) よりも経時的な接触角の低下が少ないことが認められた。この結果から、シラン化合物を溶解するための溶剤としては、高温耐久性の機能性膜が得られる点で、ヘキサメチルジシロキサンが優れていることが判る。

25 なお、シクロヘキサメチルトリシロキサン (環状シリコーン) を用いた場合においても、上記と同様な結果が得られた。

(実施例 5)

シラン系化合物として、 $C_{10}H_{21}SiCl_3$ を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 5 にかかる基板 G 1 を作製した。

5 (実施例 6)

シラン化合物として $SiCl_4$ を用いたこと以外は前記実施例 1 と同様にして、実施例 6 にかかる基板 H 1 を作製した。

〔防汚性試験〕

上記基板 G 1 (実施例 5) と基板 H 1 (実施例 6)、及び前記基板
10 A 1 (実施例 1) の被膜性能を比較するため、各々の基板について防汚性試験を行った。防汚性試験の方法は、次の通りである。先ず、砂糖／醤油 = 1 / 1 (重量比) からなるシロップを基板上に 0.2 cc 滴下し、300 °C で 15 分焼き付ける。この後、こびりつきを濡れふきんで拭き取り、再び上記シロップ 0.2 cc を基板上に
15 滴下し、300 °C で 15 分焼き付け、上記と同様にしてこびりつきを拭き取る。このサイクルをこびりつきが拭き取れなくなるまで繰り返す。その回数を数えた。その結果を表 1 に示す。

(表 1)

基板名	A 1	G 1	H 1
焼き付きに至るまでの回数	28	12	1

20

表 1 の結果をシラン化合物の種類と防汚性との関係で防汚性が良い順に表すと、 $C_8F_{17}C_2H_4SiCl_3$ (基板 A 1) >> $C_{10}H_{21}SiCl_3$ (基板 G 1) >> $SiCl_4$ (基板 H 1) であり、 C_8

$F_{17}C_2H_4SiCl_3$ と $C_{10}H_{21}SiCl_3$ とが良好な防汚性を示し、特に $C_8F_{17}C_2H_4SiCl_3$ の防汚性が優れていた。他方、 $SiCl_4$ は、殆ど防汚性を有していなかった。

これらの結果から、防汚性を高めるためには、アルキル基やフル
5 オロアルキル基を有するシラン系化合物を用いるのが好ましい。

〔実験〕

以上に記載した実施例ではシラン化合物溶液への浸漬引上げを無
水雰囲気下で行ったが、ここでは下地層の形成された基板にシラン
化合物溶液を塗布する際における周囲雰囲気中の湿度の影響を調べ
10 た。実験方法としては、シラン化合物溶液への基板の浸漬引き上げ
時における周囲雰囲気の相対湿度を5、10、15、20、25、
30、35、40%の8通り設定して行ったこと以外は、上記実施
例4と同様にして機能性膜の形成された基板の作製を行い、機能性
膜の形成時と形成後における基板の外観状態を肉眼観察するという
15 ものである。

上記各湿度条件で作製した基板を観察したところ、30%以下の
湿度条件では、無水雰囲気下（5%以下）と同様な外観の基板が得
られた。その一方、40%以上の湿度条件では、明らかに雰囲気中
の水分とシラン化合物との反応物と思われる白色の生成物が確認さ
20 れた。また、このような白色生成物は、湿度35%では殆ど観察さ
れなかった。これらのことから、基板に対するシラン化合物溶液の
接触は、相対湿度35%以下の雰囲気中で行うことが好ましい。

（実施例7）

本実施例は、第2の態様に係る機能性膜に対応する。

25 $X' - (AlOX')_n - AlX'_2$ （但し、 X' はアルコキシ基
、 n は0以上の整数である。）で表される化合物として、 $Al(O$

2 H₅)₃を用意し、Al(O C₂ H₅)₃/H C l /水/イソプロピ
ルアルコール = 1 / 0 . 0 1 / 5 / 2 5 (モル比)の下地層溶液を
作製した。この下地層溶液にガラス板を浸漬した後、1 m m / 秒の
速度で引き上げガラス板の表面に下地層溶液を塗布し、8 0 °Cの温
5 度で1 5 分間乾燥してAl(O C₂ H₅)₃からなる未焼成の下地層
をガラス板の表面に形成した。

次に、シラン化合物としてC₈ F_{1 7} C₂ H₄ S i C l₃を用意し、
またこの化合物を溶解する溶剤としてC₈ F_{1 8}を用意して、C₈ F_{1 7}
C₂ H₄ S i C l₃ / C₈ F_{1 8} = 1 / 9 9 の組成比(容積比)のシラ
10 ン化合物溶液を作製した。そして、相対湿度を5 %以下とした無水
雰囲気下で、このシラン化合物溶液に、下地層(未焼成)の形成さ
れた前記ガラス板を浸漬し、1 m m / 秒の速度で引き上げる手法に
よりガラス板表面にシラン化合物溶液を塗布した。この後、ガラス
板表面の溶剤(C₈ F_{1 8})を蒸発させ、更にこのガラス板を4 0 0
15 °Cで1 5 分焼成した。このようにして機能性膜を有する基板-A 2
を作製した。

この方法の製造フローを説明するための概念図を図8に示す。図
8 (a) はガラス板に下地層溶液を塗布し乾燥したときにおける下
地層の状態を模式的に表した図である。図8 (a) に示すように、
20 下地層溶液を塗布し焼成温度以下の温度で乾燥すると、先ずガラス
板表面近傍に位置するAl(O C₂ H₅)₃がガラス板表面のO H基
と脱アルコール反応して結合(-O-)する一方、基板のO H基と
結合しない大多数のAl(O C₂ H₅)₃分子は、周囲に微量に存在
する水分(例えば空気中の湿度)と反応する。これにより下地層が
25 基板に結合固定されるとともに、下地層の表面のO H基が増大する
。

図 8 (b) は、前記下地層にシラン化合物溶液を塗布したときの状態を示す模式図であり、シラン系化合物 ($C_8F_{17}C_2H_4SiCl_3$) が下地層表面の OH 基部分に化学結合 (吸着) した様子を示している。更に、図 8 (c) は、焼成後の基板の状態を示す図であり、下地層の構成分子同士が重合した様子を示している。

なお、以下では、機能性膜の形成されたガラス板を基板と称し、また下地層形成時に焼成を行わずに、シラン化合物溶液を塗布した後に焼成を行う方法を後焼成法と称することとする。

(比較例 3)

10 前記下地層溶液が塗布されたガラス板に対し、 $80^{\circ}C \cdot 15$ 分間の乾燥に代えて、 $400^{\circ}C \cdot 15$ 分間の焼成を行う方法により下地層 (焼成下地層) を形成したこと、及びシラン化合物溶液が塗布されたガラス板に対し、 $400^{\circ}C \cdot 15$ 分間の後焼成を行わなかったこと以外は、前記実施例 7 同様にして、機能性膜を有する基板 - B
15 2 を作製した。

この方法の概念図を図 15 に示す。図 15 (a) はガラス板に下地層溶液を塗布し乾燥したときの様子を模式的に示した図であり、この図は前記図 1 (a) と同様である。図 15 (b) は、前記下地層を焼成した状態を示しており、焼成により下地層表面の OH 基の一部が失われる様子を示している。更に、図 15 (c) は、少ない
20 OH 基にシラン系化合物 ($C_8F_{17}C_2H_4SiCl_3$) が化学吸着した様子を示している。

なお、比較例 3 は従来技術にかかる方法であり、この方法で下地層形成時に行う焼成を前焼成法と称することとする。

25 (比較例 4)

下地層を全く施さない無処理のガラス板を用い、このガラス板を

前記シラン化合物溶液に浸漬し1mm/秒の速度で引き上げ、 C_8F_{18} を蒸発させて比較例4にかかる機能性膜を有する基板-C2を作製した。この方法を説明するための概念図を図16に示す。

図16(a)はガラス表面の状態を示す図であり、図16(b)はガラス板表面に下地層成分である $Al(OCH_2CH_3)_3$ を塗布した様子を示す図である。図16(b)に示すがごとく、ガラスに直接被膜形成用のシラン系化合物($C_8F_{17}C_2H_4SiCl_3$)を塗布した場合には、ガラス基板上に存在する少ない量のOH基にシラン系化合物($C_8F_{17}C_2H_4SiCl_3$)が化学吸着することになるので、密度が粗な被膜が形成されることになる。

〔膜作製条件と耐久性〕

上述の基板-A2、B2、C2を用いて、下地層の有無、焼成条件の違いと接触角との関係を調べた。接触角の測定は次のようにして行った。基板-A2~C2の各々について、食器洗い用スポンジを用い2kgfの荷重を加えて50000回擦り、この間、5000回毎に基板の汚れをエタノールを用いた超音波洗浄により除去し、しかる後に被膜形成面に水10 μ lを滴下し接触角を測定した。この測定法を以下、擦り耐久試験法という。測定結果を図9に示した。

図9より明らかのように、本発明にかかる製造方法で製造した基板-A2(実施例7)は、当初の接触角が大きく、またスポンジでの擦りによっても接触角の低下が殆ど認められなかった。これに対し、前焼成法にかかる基板-B2(比較例3)は、上記基板-A2に比較し当初の接触角が小さく、またスポンジでの擦りにより接触角が低下する傾向が認められた。更に、下地層を設けなかった基板-C2(比較例4)については、上記基板-B2よりも当初の接触

角が小さく、スポンジでの擦りによる接触角の低下も大きかった。

以上の結果から、本発明にかかる製造方法によると、撥水性および耐久性に優れた機能性膜が形成できることが確認された。

上記結果を図 8、15、16 に基づいて考察する。前焼成を行わない基板 - A 2 において優れた接触角および擦り耐久性が得られたのは、被膜形成溶液の塗布時に下地層表面の OH 基密度が高いため、下地層表面にシラン化合物の分子が均一かつ高密度に化学結合した良質の薄膜が形成され、かつその後の焼成により下地層構成分子相互や被膜構成分子相互が重合して強固な構造を形成するためであると考えられる。

これに対し、基板 - A 2 に比較し下地層を前焼成した基板 - B 2 の擦り耐久性等が劣るのは、前焼成により基板表面の水酸基が失われるために不均一で結着点の少ない被膜が形成されるためと考えられる。また、下地層を有しないガラス基板をそのまま用いた基板 - C 2 では、シラン化合物分子が結合すべき活性水素部位が少ないために、基板に直接結合していない宙ぶらりんのシラン化合物分子を有する不均一な薄膜が形成され、その結果として当初の接触角が小さく、擦りに対する抵抗性が小さくなったものと考えられる。

(実施例 8)

本実施例は、第 3 の態様に係る機能性膜に対応する。

$X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ (但し、X はハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基であり、n は 0 以上の整数である) で示される化合物と、 $X' - (AlOX')_n - AlX'_2$ (但し、X' はアルコキシ基、n は 0 以上の整数である。) で表される化合物からなる混合物 (加水分解できるもの) として、 $Si(OC_2H_5)_4$ および $Al(OC$

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を用意して、両化合物の混合比をSiのモル数/A1モル数(分子/分母)で表すとき、10/90、25/75、50/50、75/25、90/10、100/0の6通りの混合比の2成分系下地層溶液を作製した。そして、これらの2成分系下地層溶液を用いて下地層を形成した。これ以外の事項については、前記実施例7と同様にして、実施例8にかかる基板-D2、E2、F2、G2、H2、I2を作製した。

〔下地層成分の違いと擦り耐久性〕

上記実施例7にかかる基板-A2と実施例8にかかる基板-D2~I2の耐久性の違いを、上記擦り耐久試験法で調べた。測定結果を図10に示した。

図10から明らかなように、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を単独で用いた基板-A2は、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を単独で用いた基板-I2よりも、初期接触角および擦り耐久性が顕著に優れていた。また、接触角の経時的低下は、基板-A2(実施例7)、基板-D2、基板-E2、基板-F2、基板-G2、基板-H2、基板-I2(基板-D2~I2;実施例8)の順に大きくなった。

上記結果から、 $\text{X}' - (\text{AlOX}')_n - \text{AlX}'_2$ (但し、Xはアルコキシ基、nは0以上の整数である。)で表される化合物を単独で使用すると、耐磨耗性に優れた機能性膜を得ることができることが判った。なお、擦りによって接触角が小さくなるのは、表面改質被膜を構成する分子($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4-$)が擦りによって次第に基板表面から失われるためと考えられる。このことから上記結果は、下地層の強度ないし硬度を反映したものであり、Siの配合割合が増加するに従い下地層の強度ないし硬度が小さくなり、その結果として擦りによって接触角がより大きく劣化したものと考えられる

。

〔下地層成分の違いと温度耐性〕

上記実施例 7 にかかる基板 - A 2 と実施例 8 にかかる基板 - D 2
 ~ I 2 の温度耐性の違いを加熱耐久試験法で調べた。具体的には、
 5 300℃に加熱した空気中に1000時間放置した。この間、10
 0時間ごとに基板の汚れをエタノールを用いて超音波洗浄して除去
 し、しかる後に被膜形成面に水10μlを滴下して接触角を測定
 した。測定結果を図11に示した。

図11より、加熱耐久試験法における接触角の経時的変化は、基
 10 板 - I 2 (100 / 0) > 基板 - A 2 (0 / 100) > 基板 - D 2
 (10 / 90) > 基板 - E 2 (25 / 75) > 基板 - F 2 (50 /
 50) > 基板 - G 2 (75 / 25) > 基板 - H 2 (90 / 10) の
 順に小さくなることが認められた。

これらの結果から、下地層溶液を $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$
 15 (但し、X' はハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基、
 n は 0 は以上の整数である。) で表される化合物と、 $X' - (AlO$
 $X')_n - AlX'_2$ (但し、X はアルコキシ基、n は 0 は以上の整
 数である。) で表される化合物とを混合して用いると、撥水性におけ
 る耐熱性が向上することが確認された。更に、上記 2 成分系下地層
 20 溶液における Si / Al 比を 1 以上にすると、一層耐熱性に優れた
 機能性膜が製造できることが判った。なお、上記結果は、下地層の
 緻密性と密接に関係しており、下地層が緻密な基板ほど優れた温度
 耐性が得られるものと考えられる。

(実施例 9)

25 $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ (但し、X はハロゲン、アルコキ
 シ基およびイソシアネート基) で表される化合物として、Si (O

$C_2H_5)_4$ に代えて $Si(NCO)_4$ を用いたこと以外は前記実施例 8 の基板 - H 2 ($Si/Al = 90/10$) と同様にして、実施例 9 にかかる基板 - J 2 を作製した。

[下地層成分の種類と耐久性]

- 5 上記実施例 8 にかかる基板 - H 2 と実施例 9 にかかる基板 - J 2 の温度耐性を上記加熱耐久試験法で調べた。その結果を図 1 2 に示した。

図 1 2 から明らかなように、下地層の成分として、 $Si(OC_2H_5)_4$ と $Al(OC_2H_5)_3$ を用いた実施例 8 の基板 - H 2 は、
10 $Si(NCO)_4$ と $Al(OC_2H_5)_3$ を用いた実施例 9 の基板 - J 2 に比較し、当初の接触角が大きいとともに、接触角の経時的変化も小さかった。この結果より、イソシアネートシランを用いた 2 成分系下地層溶液よりもアルコキシシランを用いた 2 成分系下地層溶液の方が、機能性膜の撥水性および耐久性を高めることができる
15 点で優れていることが判る。

(実施例 1 0)

シラン化合物 (機能性膜の主剤) として、 $C_8F_{17}C_2H_4SiCl_3$ に代えて、 $C_8F_{17}C_2H_4Si(OC_2H_5)_3$ を用いたこと
20 以外は、実施例 7 と同様にして実施例 1 0 にかかる基板 - K 2 を作製した。なお、実施例 1 0 は 1 成分系の下地層が用いられたものである。

[シラン化合物の違いと耐久性]

実施例 1 0 にかかる基板 - K 2 と前記実施例 7 の基板 - A 2 を用いて、薄膜成分 (機能性膜の主剤) の違いと耐久性の関係を、上記加熱耐久試験法で調べた。その結果を図 1 3 に示した。
25

図 1 3 より両基板の当初の接触角は同じであったが、シラン化合

物として $C_8F_{17}C_2H_4Si(O C_2H_5)_3$ を用いた基板 - K 2
(実施例 10) よりも、 $C_8F_{17}C_2H_4SiCl_3$ を用いた基板 -
A 2 (実施例 7) の方が、接触角の経時的な低下が顕著に少ないこ
とが認められた。この結果から、機能性膜の主剤としてのシラン化
5 合物としては、耐久性の点でトリクロロシラン系化合物が好ましい
。

(実施例 11)

シラン化合物を溶解させる溶剤として、 C_8F_{18} に代えて、ヘキサ
サメチルジシロキサン (直鎖状シリコーン) を用いたこと以外は、
10 実施例 7 と同様にして実施例 11 にかかる基板 - L 2 を作製した。

[溶剤の違いと耐久性]

上記加熱耐久試験法を用いて、実施例 11 の基板 - L 2 と実施例 7
の基板 - A 2 の性能を比較し、シラン化合物を溶解させる溶剤の違
いと耐久性の関係を調べた。その結果を図 14 に示した。

15 図 14 より両基板の当初の接触角は同じであったが、ヘキサメチ
ルジシロキサンを用いた基板 - L 2 (実施例 11) は、 C_8F_{18} を
用いた基板 - A 2 (実施例 7) よりも経時的な接触角の変化が少な
いことが認められた。この結果から、シラン化合物を溶解するた
めの溶剤としては、高温耐久性に優れた機能膜が得られる点で、ヘキ
20 サメチルジシロキサンが好ましい。

なお、シクロヘキサメチルトリシロキサン (環状シリコーン) を用
いた場合においても、上記と同様な結果が得られた。

(実施例 12)

機能性膜の主剤としてのシラン化合物として、 $C_8F_{17}C_2H_4$
25 $SiCl_3$ に代えて、 $C_{10}H_{21}SiCl_3$ を用いたこと以外は、実
施例 7 と同様にして、実施例 12 にかかる基板 - M 2 を作製した。

(実施例 13)

機能性膜の主剤としてのシラン化合物として、 $C_8F_{17}C_2H_4SiCl_3$ に代えて、 $SiCl_4$ を用いたこと以外は、実施例 7 と同様にして、実施例 13 にかかる基板 - N 2 を作製した。

5 〔シラン化合物の種類と防汚性の関係〕

機能性膜の主剤としてのシラン化合物の種類のみが相違する上記基板 - A 2 (実施例 7)、基板 - M 2 (実施例 12)、基板 - N 2 (実施例 13) を用いて、基板表面の防汚性の良否を防汚性試験により調べた。

- 10 防汚性試験は、次のようにして行った。まず、砂糖 / 醤油 = 1 / 1 (重量比) からなるシロップを基板上に 0.2 cc 滴下し、300 °C で 15 分間焼き付ける。この後、こびりつきを濡れふきんで拭き取り、再び上記シロップ 0.2 cc を基板上に滴下し、300 °C で 15 分焼き付け、上記と同様に拭き取る。このサイクルをこびり
- 15 つきが拭き取れなくなるまで繰り返し、その回数を数えた。その結果を表 2 に示した。

(表 2)

基板名	A 2	M 2	N 2
焼き付きに至るまでの回数	3 1	1 3	1

- 20 表 2 から明らかなように、防汚性 (良い順) は、基板 - A 2 ($C_8F_{17}C_2H_4SiCl_3$) >> 基板 - M 2 ($C_{10}H_{21}SiCl_3$) >> 基板 - N 2 ($SiCl_4$) であり、基板 - N 2 に比較して基板 - A 2、M 2 が高い防汚性を示し、特に基板 - A 2 の防汚性が優

れていた。この結果から、機能性膜の防汚性を高めるためには、好ましくはアルキル基やフルオロアルキル基を有するシラン化合物を用い、より好ましくはフルオロアルキル基を有するシラン化合物を用いるのがよいことが判る。

5 〔製造雰囲気中の湿度の影響〕

10 以上の実施例 7 ~ 13 等ではシラン化合物溶液への浸漬・引き上げを相対湿度 5 % 以下の無水雰囲気下で行った。しかし、シラン化合物溶液を塗布する際における周囲雰囲気中の相対湿度の高低は、薄膜形成反応に大きく影響を与える。そこで、下地層の形成された基板にシラン化合物溶液を塗布する際における周囲雰囲気中の湿度の影響を調べる実験を行った。

15 実験方法としては、シラン化合物溶液への基板の浸漬・引き上げ時における周囲雰囲気の相対湿度を 5、10、15、20、25、30、35、40 % の 8 通り設定して行ったこと以外は、上記実施例 11 と同様にして機能性膜の形成された基板の作製を行い、機能性膜の形成時と形成後における基板の外観状態を肉眼観察するというものである。

20 上記各湿度条件で作製した基板を観察したところ、30 % 以下の湿度条件では、無水雰囲気下（5 % 以下）と同様な外観の基板が得られた。その一方、40 % 以上の湿度条件下では、明らかに雰囲気中の水分とシラン化合物との反応物と思われる白色の生成物が認められた。これらのことから、基板に対するシラン化合物溶液の接触は、相対湿度 35 % 以下の雰囲気中で行うことが好ましい。

25 次に、本発明の機能性膜を液晶配向膜に適用した場合の実施例について述べる。

(実施例 14)

本実施例に係る液晶表示素子は、以下に述べる方法にて作製した。先ず、図 17 に示すように、マトリックス状に形成された第 1 の電極群 1 と、この電極を駆動するトランジスタ群 2 とを有する第 1 の基板 3 上に、下地層 7 を形成した。

すなわち、 $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ (但し、X はハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基であり、n は 0 以上の整数である。) で表される化合物として、 $Si(OC_2H_5)_4$ を用意し、 $Si(OC_2H_5)_4 / HCl / 水 / イソプロピルアルコール = 1 / 0.01 / 5 / 25$ (モル比) の下地層溶液を調製した。そして、この下地層溶液を、第 1 の基板 3 に於ける第 1 の電極群 1 が形成されている領域に印刷機を用いて塗布した。このときの塗布膜は約 $1 \mu m$ となるようにした。さらに、この塗布膜を $80^\circ C$ で 15 分間乾燥して $Si(OC_2H_5)_4$ からなる未焼成の下地層 7 を第 1 の基板 3 の表面に形成した (下地層形成工程)。

次に、シラン系化合物として $C_6H_5 - CH = CH - CO - C_6H_4 - O - (CH_2)_6 - O - SiCl_3$ を用意し、またこの化合物を溶解させる溶剤としてヘキサメチルジシロキサンを用意して、 $10^{-3} mol / L$ の $C_6H_5 - CH = CH - CO - C_6H_4 - O - (CH_2)_6 - O - SiCl_3 /$ ヘキサメチルジシロキサンのシラン化合物溶液を調製した。そして、相対湿度を 5% 以下とした無水雰囲気下で、このシラン化合物溶液に、下地層 7 (未焼成) の形成された第 1 の基板 3 に印刷機を用いて塗布した (薄膜形成工程)。塗布した液膜の厚みは約 $1 \mu m$ とした。この後、第 1 の基板 3 表面に残存する溶剤 (ヘキサメチルジシロキサン) を蒸発させ、さらにこの第 1

の基板 3 を 3 0 0 °C で 1 5 分間焼成して液晶配向膜 4 を形成した（焼成工程）。

上記焼成工程の後、液晶配向膜 4 が形成された第 1 の基板 3 を、非水系溶剤であるクロロホルム中に浸漬して洗浄した（洗浄工程）
5 。さらに、第 1 の基板 3 を所望の方向に立てた状態でクロロホルムより引き上げてクロロホルムを液切りした（液切り配向工程）。これにより、液晶配向膜 4 を構成する分子を、引き上げ方向とは反対側の液切り方向に傾斜させて配向させることができた。

液切り配向工程の後、液切り方向と偏光方向が同じ方向になるように、
10 $400 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ （波長：365nm）の偏光紫外線を照射した（偏光配向工程）。これにより、液晶配向膜 4 としての機能性膜を構成する分子を、偏光方向に沿って感光性基の部分で架橋結合させた。このようにして、第 1 の基板 3 上に、膜構成分子が偏光方向に配向した液晶配向膜 4 としての機能性膜を形成した。

15 一方、順にカラーフィルター群 1 3 と、第 2 の電極 1 4 とが設けられた第 2 の基板 6 についても、上記と同様の工程を行うことにより、下地層 5 および所定の方向に配向処理された液晶配向膜 5 を形成した。

さらに、第 1 の基板 3 上にビーズを散布しておき、かつ該基板 3
20 の縁部に、塗布形状が枠状となるようにスペーサ入り接着剤 8 を塗布した。続いて、第 1 の電極群 1 と第 2 の電極 1 4 とが平行に相対し、セルギャップが約 $5 \mu\text{m}$ となるように第 1 の基板 3 と第 2 の基板 6 とを貼り合わせた。このとき、第 1 の基板 3 上に設けられた液晶配向膜 4 の配向処理方向と、第 2 の基板 6 上に設けられた液晶配
25 向膜 5 に於ける配向処理方向との相対的な交差角が、 90° となるように位置合わせしておいた。

次いで、第1の基板3および第2の基板6間に、液晶材料を注入して捻れ角が90°のTN配向を有する液晶層10を形成した。また、第1の基板3および第2の基板6の外面には、ノーマリーホワイトモードとなるように光学軸方向を設定した偏光板11・12をそれぞれ設けた。以上により、本実施例に係るTN型の液晶表示素子0を作製した。

この方法の製造フローを説明するための概念図を図18に示す。図18(a)は第1の基板3に下地層溶液を塗布し乾燥したときにおける下地層7の状態を模式的に表した図である。図18(a)に示すように、下地層溶液を塗布し焼成温度以下の温度で乾燥すると、先ず第1の基板3表面近傍に位置する $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ が第1の基板3および第1の電極群1表面のOH基と脱アルコール反応して結合(-O-)する一方、第1の基板3のOH基と結合しない大多数の $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 分子は、周囲に微量に存在する水分(例えば空気中の湿度)と反応する。これにより下地層7が第1の基板3に結合固定されるとともに、下地層7の表面のOH基が増大する。

図18(b)は、前記下地層7にシラン化合物溶液を塗布したときの状態を示す模式図であり、シラン系化合物($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{SiCl}_3$)が下地層7表面のOH基部分に化学結合(吸着)した様子を示している。更に、図18(c)は、焼成後の基板の状態を示す図であり、下地層7の構成分子同士が重合した様子を示している。

図18(d)は、下地層7表面に化学吸着したシラン系化合物を液切り配向したときの状態を示す模式図であり、洗浄液の液切り方向に液晶配向膜5の構成分子が傾斜して配向している様子を示して

いる。さらに、図18(e)は、偏光配向工程後の液晶配向膜5の配向状態を示す図であり、液晶配向膜5の構成分子における感光性基同士が偏光方向に平行な方向に沿うようにして架橋した状態を示している。

5 (比較例5)

前記下地層溶液が塗布された第1および第2の基板に対し、80℃・15分間の乾燥に代えて、300℃・15分間の焼成を行う方法により下地層(焼成下地層)を形成したこと、及びシラン化合物溶液が塗布された第1および第2の基板に対し、400℃・15分
10 間の後焼成を行わなかったこと以外は、前記実施例14と同様にしてTN型の液晶表示素子Pを製作した。

(比較例6)

下地層を全く施さない第1および第2の基板を用い、これらの基板に前記シラン化合物溶液を実施例7と同様に塗布し、ヘキサメチ
15 ルジシロキサンを蒸発させて、液晶配向膜としての機能性膜を形成した。さらに、前記実施例14と同様にして比較例6に係るTN型の液晶表示素子Qを製作した。

[膜作製条件と表示特性]

上述の液晶表示素子O、P、Qを用いて、液晶の初期配向と、表
20 示特性を評価するためのコントラストとを調べた。結果を表3に併記する。

(表 3)

液晶表示素子	O	P	Q
初期配向	所望の方向に配向 配向欠陥なし	所望の方向に配向 配向欠陥あり	所望の方向に配向せず（無配向） 配向欠陥極めて多い
コントラスト	高い	やや低い	かなり低い

配向欠陥＝ドメインのムラ、ディスクリネーション

この表から明らかなように、本発明の機能性膜を液晶配向膜として用いた液晶表示素子Oには、配向欠陥が全くみられないことが確認された。

一方、液晶表示素子Qの液晶の初期配向および表示特性がかなり劣化しているのは、第1および第2の基板表面の電極材料ITOには、シラン化合物の吸着サイトとなる活性水素を有する表面水酸基がほとんど存在しないためと考えられる。よって、シラン系化合物が下地層に吸着するための吸着サイトを増やす本発明の効果は、液晶配向膜として使用した場合においても極めて高いと言える。

なお、本願発明者等は、洗浄工程および液切り配向工程を行わない以外は、上記実施例14と同様の方法で作製した液晶表示素子についても、初期配向およびコントラストを調べた。また、液切り配向工程に於ける液切り方向と偏光配向工程に於ける偏光方向とを相違させた以外は、上記実施例14と同様の方法で作製した液晶表示素子についても同様に調べた。その結果、液晶配向膜を構成する分子は偏光方向に配向し、該液晶配向膜近傍の液晶分子も偏光方向に配向することがわかったが、液晶表示素子Oと同様の初期配向性および表示特性は得られなかった。そこで、偏光配向工程に於ける偏

光紫外線照射量を、上記実施例 14 の場合よりも増やすことで、液晶表示素子 O の特性に近づけることが分かった。以上のことから、予め洗浄剤の液切り方向を偏光紫外線の偏光方向と平行となるようにすることで、従来の光配向法よりも偏光紫外線の照射量を低減でき
5 きることが分かった。これは、偏光紫外線を照射する前に、洗浄剤の液切りにより液晶配向膜の膜構成分子を偏光方向に平行となるように予め仮配向させた結果、偏光紫外線照射の際には偏光方向に感光性基の異方的な光反応が起こしやすくなり、これにより偏光紫外線照射量を少なくできたと考えられる。

10 また、下地層溶液 $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ (ただし X はハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基、n は 0 は以上の整数である。) で表される化合物と $X' - (AlOX')_n - AlX'_2$ (ただし X' はアルコキシ基) で表される化合物との、加水分解させることができる混合物の組成を変えて、実施例 7 の同様にして液
15 晶表示素子を作製したが、いずれの場合も、液晶表示素子 O とほぼ同じ表示液晶の初期配向および表示特性を示した。

また、 $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ (但し、X はハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基であり、n は 0 以上の整数である) で示される化
20 合物と、 $X' - (AlOX')_n - AlX'_2$ (但し、X' はアルコキシ基、n は 0 以上の整数である。) で表される化合物からなる混合物 (加水分解できるもの) として、 $Si(OC_2H_5)_4$ および $Al(OC_2H_5)_3$ を用意して、両化合物の混合比を変えて、上記実施例 14 と同様にして液晶表示素子を作製した場合も、液晶表示素子
25 O とほぼ同様の初期配向および表示特性を示すことが分かった。

(実施例 15)

シラン化合物（薄膜成分）として、 $C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_4-O-(CH_2)_6-O-SiCl_3$ （カルコニル基含有）に代えて、 $C_6H_5-CH=CH-CO-O-(CH_2)_6-O-SiCl_3$ （シンナモイル基含有）を用いた以外は、実施例 1 4 と同様に、実施例 1 5 に係る TN 型の液晶表示素子 R を製作した。（実施例 1 6）

シラン化合物（薄膜成分）として、 $C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_4-O-(CH_2)_6-O-SiCl_3$ （カルコニル基含有）に代えて、 $C_{10}H_{21}SiCl_3$ （感光性基なし）を用いた以外は、実施例 1 4 と同様に、実施例 1 6 に係る TN 型の液晶表示素子 S を製作した。

[シラン化合物の違いと表示特性]

実施例 1 5 および実施例 1 6 にかかる TN 型の液晶表示素子 R、S と、上記実施例 1 4 に係る液晶表示素子 O を用いて、液晶の初期配向および表示特性としてコントラストを調べた。その結果を表 4 に併記する。

(表 4)

液晶表示素子	O	R	S
初期配向	・ 所望の方向に配向 ・ 配向欠陥なし	・ 所望の方向に配向 ・ 配向欠陥あり	・ 所望の方向に配向せず ・ 配向欠陥極めて多い
コントラスト	高い	低い	かなり低い

配向欠陥 = ドメインのムラ、ディスクリネーション

20

表 4 から明らかな様に、カルコニル基を有するシラン化合物のほ

うが、シナモイル基を有するものより、液晶の初期配向および表示特性が優れていることがわかる。ただし、シナモイル基を有するシラン化合物からなる液晶配向膜の場合でも、偏光紫外線の照射量を増大させることにより、液晶分子の初期配向状態および表示特性を改善できることがわかった。これは、偏光紫外線に対する感光性基の感度がカルコニル基>シナモイル基であるためと考えられる。また、感光性基を有しないシラン化合物からなる液晶配向膜を備えた液晶表示素子Sでは、液晶分子が所望の方向に配向せず、配向特性が劣化していることが分かった。以上のことから、液晶表示素子O、Rに於いては、偏光紫外線の照射よりも偏向方向に沿うようにして感光性基が重合した結果、液晶分子が配向したためと考えられる。

(実施例17)

偏光配向工程をラビング配向工程に代えたこと以外は、実施例14と同様にしてTN型の液晶表示素子Tを製作した。なお、ラビング処理に於けるラビング方向は、液切り配向方向と平行として、ナイロン布(繊維径16~20 μ m、毛の長さ3mm)を使用し、押し込み0.4mm、スピード500m/分で液晶配向膜表面をこすった。

20 [配向方法と表示特性]

実施例17にかかるTN型の液晶表示素子Tと、上記実施例14に係るTN型の液晶表示素子Oを用いて、液晶の初期配向および表示特性としてコントラストを調べた。その結果を表5に併記する。

25 (表5)

液晶表示素子	O	T
初期配向	<ul style="list-style-type: none"> ・ 所望の方向に配向 ・ 配向欠陥なし 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 所望の方向に配向 ・ 配向欠陥なし ・ 顕微鏡観察により、表面に傷多数あり
コントラスト	高い	高い

配向欠陥＝ドメインのムラ、ディスクリネーション

表 5 から明らかな様に、顕微鏡観察では液晶配向膜の表面に多数のラビング筋が見られたが、液晶配向膜 O と同様に液晶分子は所望の方向に配向し、配向欠陥は確認されなかった。また、コントラストの高い表示特性も得られた。

なお、シラン化合物（薄膜成分）として、 $C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_4-O-(CH_2)_6-O-SiCl_3$ （カルコニル基含有）に代えて、 $C_{10}H_{21}SiCl_3$ （感光性基なし）を用いることにより、液晶表示素子 T に於いて感光性基の存在が液晶分子の初期配向や表示特性に影響を与えるかどうかについて検討した。その結果、 $C_{10}H_{21}SiCl_3$ を用いた場合であっても、液晶表示素子 T と同様の初期配向を示し、かつ表示特性が得られた。よって、液晶分子の初期配向はラビング処理によるものと確認された。

また、本願発明者等は、洗浄工程および液切り配向工程を行わない以外は、上記実施例 1 4 と同様の方法で作製した液晶表示素子についても、初期配向およびコントラストについて調べた。また、液切り配向工程に於ける液切り方向とラビング工程に於けるラビング処理方向とを相違させた以外は、上記実施例 1 4 と同様の方法で作製した液晶表示素子についても同様に調べた。その結果、液晶配向膜を構成する分子はラビング処理方向に配向する結果、該液晶配向

膜近傍の液晶分子もラビング処理方向に配向することがわかったが、液晶表示素子 T と同様の良好な初期配向性および表示特性は得られなかった。そこで、ラビング工程に於けるラビング条件を変え、強く擦ることで、上記実施例 17 の液晶表示素子 T の特性に近づけることが分かった。ただし、このとき液晶配向膜表面にラビングく
5
ずが認められた。以上のことから、予め洗浄剤の液切り方向をラビング処理方向と平行となるようにすることで、従来のラビング処理よりも強く擦らないで済み、かつ液晶配向膜が削り取られるのを防止できることが分かった。これは、ラビング処理を行う前に、洗浄
10
剤の液切りにより液晶配向膜の膜構成分子をラビング処理方向に平行となるように予め仮配向させた結果、ラビング処理の際には膜構成分子を配向処理しやすくなったことによる。

[実験 2]

以上に記載した実施例では、洗浄工程における洗浄剤として非水系溶剤を使用した場合について述べたが、本実験では洗浄剤として
15
水を使用した。実験方法としては、洗浄工程における洗浄剤を水で行ったこと以外は、上記実施例 14 と同様にして液晶配向膜を形成した。さらに、形成された液晶配向膜の外観状態を肉眼観察を行った。

20
上記洗浄工程で作製した基板を観察したところ、明らかに水とシラン化合物との反応によると思われる白色の生成物が確認され、それを取り除くことができなかった。これらのことから、洗浄工程における溶媒として水を含まない非水系溶剤で行うことが好ましい。

(実施例 18)

25
洗浄工程における洗浄剤としてクロロホルムに代えて、N-メチル-2-ピロリジノンを用いた以外は、上記実施例 14 と同様にし

て液晶表示素子を製作した。

本実施例では、洗浄工程に於いて、過剰に存在する未反応のシラン化合物の除去性を観察した。実施例 14 に使用したクロロホルムに比べ、本実施例に於いて使用した N-メチル-2-ピロリジノン
5 は、その除去性に優れていることがわかった。したがって、洗浄工程における N-メチル-2-ピロリジノンの使用は薬液の安全性を考慮すれば量産性を向上させることができる。

(実施例 19)

シラン化合物(薄膜成分)として、 $C_6H_5-CH=CH-CO-$
10 $C_6H_4-O-(CH_2)_6-O-SiCl_3$ (カルコニル基含有)に、混合比で 1 mol% の $C_8F_{17}C_2H_4SiCl_3$ を混合させた混合物を使用した以外は、上記実施例 14 と同様にして、本実施例 19 に係る液晶表示素子 U を作製した。

(実施例 20)

15 偏光配向工程に於いて偏光紫外線の照射量として 400 mJ/cm^2 に代えて、 100 mJ/cm^2 にした以外は、上記実施例 14 と同様にして本実施例に係る TN 型の液晶表示素子 V を製作した。

(実施例 21)

20 偏光配向工程に於いて偏光紫外線の照射量として 400 mJ/cm^2 に代えて、 1000 mJ/cm^2 にした以外は、上記実施例 14 と同様にして本実施例に係る TN 型の液晶表示素子 W を製作した。

[液晶の配向モード]

上記実施例 19 にかかる液晶表示素子 U、実施例 20 にかかる液晶表示素子 V および実施例 21 にかかる液晶表示素子 W と、前記実施例 14 の液晶表示素子 O とについて、液晶配向膜近傍の液晶分子のプレチルト角をそれぞれ調べた。その結果を、下記表 6 に併記す
25

る。

(表 6)

液晶表示素子	O	U	V	W
プレチルト角	3 ~ 5 °	85 ~ 90 °	5 ~ 10 °	1 ° 以下
配向	プレチルト	ホメオトロピック	プレチルト	ホモジニアス

- 5 以上のことから、シラン化合物に 5 mol % 以下のフロオロアルキル基を有するシラン化合物を混合することにより、ホメオトロピック配向が可能な液晶配向膜にできることが確認された。

- また、本発明の機能性膜では、偏光配向工程で $1 \text{ J} / \text{cm}^2$ (波長: 365 nm) 以上の照射量にて偏光紫外線を照射することより、
- 10 ホモジニアス配向が可能な液晶配向膜にできることが確認された。さらに、照射量が $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下では、TN液晶に最適なプレチルト角 5 ~ 10 ° のプレチルト配向にできることが確認された。

- 発明の詳細な説明の項においてなされた具体的な実施態様は、あ
- 15 くまでも、本発明の技術内容を明確にするものであって、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と次に記載する特許請求事項との範囲内で、種々に変更して実施することができるものである。

20

産業上の利用可能性

以上で説明したように、本発明では、ガラス板等の基材に水酸基

等を有する下地層を形成し、この下地層を焼成することなく、その表面にシラン系化合物を化学吸着させ、しかる後に焼成を行う製造方法を採用した。このような製造方法であると、下地層表面により多くの活性水素を存在させることができるので、シラン系化合物の

5 接触により、高密度でシラン系化合物分子を化学結合させることができる。

そして、本発明では製造の最終段階で行う焼成により、下地層を強力に固化させ基材に強固に結着させる。このような本発明製造方法によると、均一かつ強力に基材に結合固定してなる機能性膜が形成でき、このような機能性膜であると、撥水性や液晶配向性等の所望の表面改質効果が長期にわたって発揮される。

10

更に、本発明では、 $X - (SiOX)_n - SiX_2$ (但し、Xはハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基、nは0以上の整数である。)を下地層形成成分として使用するが、この化合物を用いると極めて堅固な下地層を形成でき、その結果として撥水性や擦り耐久性に優れた機能性膜が製造できる。

15

更に、本発明の他の態様では、 $X' - (AlOX')_n - AlX'_2$ (但し、X'はアルコキシ基、nは0以上の整数である。)を下地層形成成分として使用するが、この化合物を用いると極めて堅固な下地層を形成でき、その結果として撥水性や擦り耐久性に優れた機能性膜が製造できる。

20

また、本発明のさらに他の態様では、 $X' - (AlOX')_n - AlX'_2$ (但し、Xはアルコキシ基、nは0以上の整数である。)と、 $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ (但し、Xはハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基、nは0以上の整数である。)とを混合した2成分系下地層形成成分を使用するが、これによると撥水性等

25

の所望の表面改質効果が熱劣化しにくい優れた機能性膜が形成できる。

また、上記機能性膜に、液切り乾燥法や紫外線を用いた偏光照射法を適用すると、所望の液晶配向特性を有した液晶配向膜が得られる。

更にまた、このような本発明にかかる液晶配向膜を用いると、表示性能に優れた液晶表示素子が提供できる。

なお、下地層形成成分としての $X' - (AlOX')_n - AlX'_2$ を単独で使用する製造方法は、擦り洗い等を必要とする例えば料理器具等に好適に適用できる。また、 $X' - (AlOX')_n - AlX'_2$ と $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ との2成分系下地層形成溶液を使用する製造方法は、例えば電気アイロンの底部に好適に適用でき、これにより長期にわたって皺伸ばし機能が劣化しにくいアイロンが得られる。よって、本発明の産業上の意義は大である。

15

20

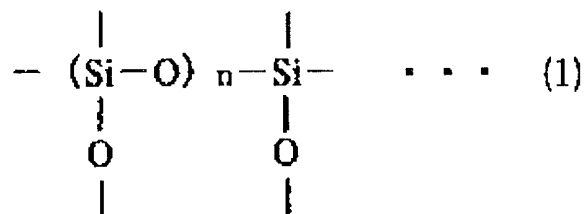
25

請 求 の 範 囲

(1) 基材表面に下地層を介して形成された機能性膜に於いて、
前記下地層は、 $X - (SiO_x)_n - SiX_3$ (ただし、Xはハ
5 ロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ば
れる少なくとも一種の官能基であり、nは0以上の整数である。)で
表される、加水分解させることのできる化合物により形成された薄
膜であって、シロキサン結合を介して該基材上に結合固定され、下
記構造式(1)で表される構造単位を含む薄膜であり、

10 前記機能性膜は、分子末端基に $-O-Si$ 結合基を有するシラン
系化合物分子の集合群が前記下地層に化学結合により化学吸着され
てなる薄膜である、

ことを特徴とする機能性膜。

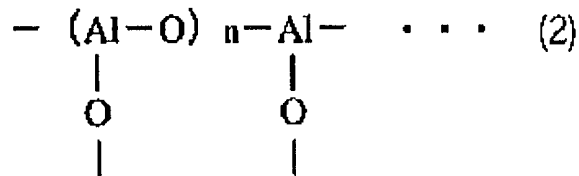


(但し、nは0以上の整数である。)

15

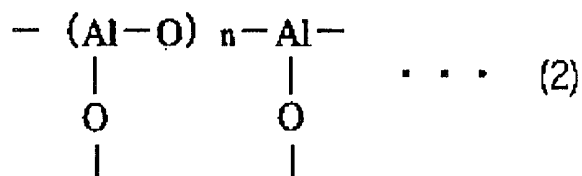
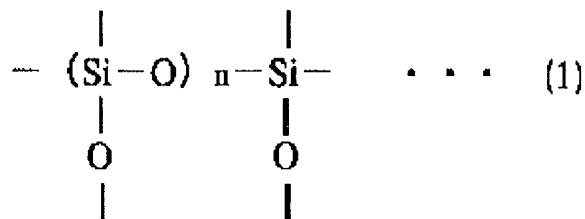
(2) 基材表面に下地層を介して形成された機能性膜に於いて、
前記下地層は、 $X' - (AlO_x')_n - AlX'_2$ (ただし、X
'はアルコキシ基を表し、nは0以上の整数である。)で表される、
加水分解させることのできる化合物により形成された薄膜であって
20 、 $-O-Al$ 結合を介して該基材上に結合固定され、下記構造式(2)
で表される構造単位を含む薄膜であり、前記機能性膜は、分子
末端基に $-O-Si$ 結合基を有するシラン系化合物分子の集合群が

前記下地層に化学結合により化学吸着されてなる薄膜である、



(ただし、nは0以上の整数である。)

- 5 (3) 基材表面に下地層を介して形成された機能性膜に於いて、
前記下地層は、 $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ (ただし、Xはハ
ロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ば
れる少なくとも一種の官能基であり、nは0以上の整数である。)で
表される、加水分解させることのできる化合物、および $X' - (Al$
10 $OX')$ $_n - AlX'_2$ (ただし、X'はアルコキシ基を表し、n
は0以上の整数である。)で表される、加水分解させることのできる
化合物により形成された薄膜であって、シロキサン結合および $-O$
 $-Al$ 結合を介して前記基材上に結合固定され、下記構造式(1)
および構造式(2)で表される構造単位を含む薄膜であり、
- 15 前記機能性膜は、分子末端基に $-O-Si$ 結合基を有するシラン
系化合物分子の集合群が前記下地層に化学結合により化学吸着され
てなる薄膜である、
ことを特徴とする機能性膜。



(但し、nは0以上の整数である。)

(4) 上記シラン系化合物分子が、トリクロロシラン系化合物分子であることを特徴とする、請求項1、請求項2または請求項3の
5 何れか1つに記載の機能性膜。

(5) 上記シラン系化合物分子が直鎖状炭素鎖を有することを特徴とする請求項1ないし請求項4の何れか1つに記載の機能性膜

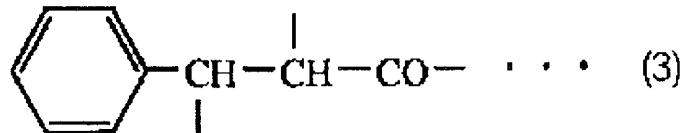
10 (6) 上記直鎖状炭素鎖がアルキル基もしくはフルオロアルキル基を有することを特徴とする請求項5に記載の機能性膜。

(7) 上記直鎖状炭素鎖が感光性基を有することを特徴とする請求項5に記載の機能性膜。

15

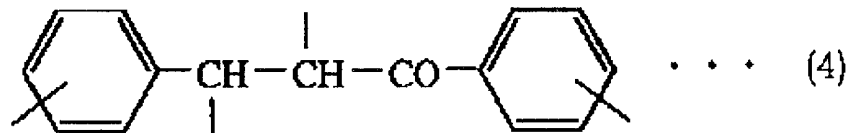
(8) 上記直鎖状炭素鎖に於ける感光性基部が所望の方向に重合固定されていることを特徴とする請求項7に記載の機能性膜。

(9) 上記感光性基が、下記化学式(3)で表されるシンナモイル基であることを特徴とする請求項7または請求項8記載の機能性膜。



5

(10) 上記感光性基が、下記化学式(4)で表されるカルコニル基であることを特徴とする請求項7または請求項8に記載の機能性膜。



10 (11) 上記機能性膜は、単分子層状の薄膜であることを特徴とする請求項1ないし請求項10何れか1つに記載の機能性膜。

(12) 上記機能性膜を構成する上記シラン系化合物分子の集合群は、所定方向に配向していることを特徴とする請求項1ないし請求項11の何れか1つに記載の機能性膜。

15

(13) 上記基材は、ガラス、ステンレスおよびアルミ酸化物よ

り選択される何れか1つからなることを特徴とする請求項1ないし請求項12の何れか1つに記載の機能性膜。

5 (14) 基材表面に、 $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ (ただしXはハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基であり、nは0以上の整数である。) で表される、加水分解させることのできる化合物を含む下地層溶液を接触させ、乾燥して下地層を形成する下地層形成工程と、

10 前記下地層の形成された基材表面にシラン系化合物を含む溶液を接触させ、シラン系化合物を基材表面に化学吸着させることにより薄膜を形成する薄膜形成工程と、

薄膜形成工程の後、当該基材を焼成する焼成工程と、を備える機能性膜の製造方法。

15 (15) 基材表面に、 $X' - (AlOX')_n - AlX'_2$ (ただし、X'はアルコキシ基を表し、nは0以上の整数である。) で表される加水分解させることのできる化合物を含む下地層溶液を接触させ、乾燥して、下地層を形成する下地層形成工程と、

20 前記下地層の形成された基材表面にシラン系化合物を含む被膜形成溶液を接触させ、シラン系化合物分子を基材表面に化学吸着させることにより被膜となす被膜形成工程と、

前記被膜形成工程の後、当該基材を焼成する焼成工程と、を備える機能性膜の製造方法。

25 (16) 基材表面に、 $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ (ただしXはハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より

選ばれる少なくとも一種の官能基であり、 n は0以上の整数である。
)で表される加水分解させることのできる化合物と、 $X' - (AlO X')_n - Al X'_2$ (ただし、 X' はアルコキシ基、 n は0以上の整数である。)で表される加水分解させることのできる化合物とからなる2成分系混合物を含む下地層溶液を接触させ、乾燥して、下地層を形成する下地層形成工程と、

前記下地層の形成された基材表面にシラン系化合物を含む被膜形成溶液を接触させ、シラン系化合物分子を基材表面に化学吸着させることにより被膜となす被膜形成工程と、
 10 前記被膜形成工程の後、当該基材を焼成する焼成工程と、
 を備える機能性膜の製造方法。

(17) 前記2成分系混合物の Si と Al のモル比 Si/Al を1以上とすることを特徴とする、請求項16記載の機能性膜の製造方法。
 15

(18) 前記 $X - (SiO X_2)_n - Si X_3$ で示される化合物がアルコキシシランであることを特徴とする、請求項14、請求項15または請求項16の何れか1つに記載の機能性膜の製造方法。
 20

(19) 上記下地層形成工程に於ける乾燥は、下地層溶液に含まれる溶媒を蒸発させることを特徴とする請求項14ないし請求項18の何れか1つに記載の機能性膜の製造方法。

(20) 下地層形成工程における前記乾燥を $300^\circ C$ 未満の温度で行うことを特徴とする、請求項19に記載の機能性膜の製造方法
 25

。

(21) 上記焼成工程は、上記下地層に於ける構成分子相互を重合・固化させることを特徴とする請求項14ないし請求項19の何れか1つに記載の機能性膜の製造方法。

(22) 焼成工程における前記焼成を300℃以上の温度で行うことを特徴とする、請求項21に記載の機能性膜の製造方法。

10 (23) 被膜形成用の前記シラン系化合物として、トリクロロシラン系化合物を用いることを特徴とする、請求項14ないし請求項22の何れか1つに記載の機能性膜の製造方法。

15 (24) 被膜形成用の前記シラン系化合物として、アルキル基またはフルオロアルキル基を有するシラン系化合物を用いることを特徴とする、請求項14ないし請求項23の何れか1つに記載の機能性膜の製造方法。

20 (25) 前記被膜形成溶液の溶剤として、非水系溶剤を用いることを特徴とする、請求項14ないし24の何れか1つに記載の機能性膜の製造方法

(26) 前記非水系溶剤がシリコンである、請求項25に記載の機能性膜の製造方法。

25

(27) 前記基材表面に対する被膜形成溶液の接触を、相対湿度

35%以下の雰囲気中で行うことを特徴とする、請求項14ないし請求項26の何れか1つに記載の機能性膜の製造方法。

(28) 上記焼成工程の後、未吸着のシラン系化合物分子を除去する洗浄工程を備えることを特徴とする請求項14ないし請求項27の何れか1つに記載の機能性膜の製造方法。

(29) 上記洗浄工程における洗浄剤として非水系溶剤を使用することを特徴とする請求項28に記載の機能性膜の製造方法。

10

(30) 上記洗浄工程における前記非水系溶剤として、クロロホルムを用いることを特徴とする請求項29に記載の機能性膜の製造方法。

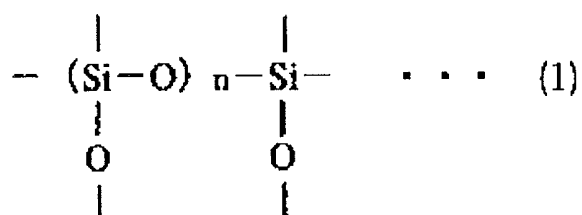
15 (31) 上記洗浄工程における前記非水系溶剤として、N-メチル-2ピロリジノンを用いることを特徴とする請求項29に記載の機能性膜の製造方法。

(32) それぞれ電極と液晶配向膜とを備え、対向して配置された一対の基板の間に、液晶層が設けられた液晶表示素子に於いて、前記液晶配向膜は、前記電極表面に下地層を介して形成されており、

20 前記下地層は、 $X - (SiO_x)_n - SiX_3$ (ただし、Xはハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基であり、nは0以上の整数である。) で表される、加水分解させることのできる化合物により形成された薄

膜であって、シロキサン結合を介して前記基材上に結合固定され、
下記構造式(1)で表される構造単位を含む薄膜であり、

前記液晶配向膜は、分子末端基に $-O-Si$ 結合基を有するシラ
ン系化合物分子の集合群が前記下地層に化学結合により化学吸着さ
5 れてなる配向膜である、
ことを特徴とする液晶表示素子。



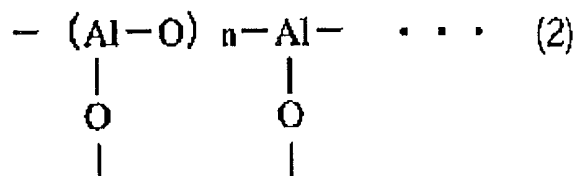
(但し、 n は0以上の整数である。)

10 (33) それぞれ電極と液晶配向膜とを備え、対向して配置され
た一对の基板の間に、液晶層が設けられた液晶表示素子に於いて、
前記液晶配向膜は、前記電極表面に下地層を介して形成されてお
り、

前記下地層は、 $X' - (AlOX')_n - AlX'_2$ (ただし、 X
15 'はアルコキシ基を表し、 n は0以上の整数である。)で表される、
加水分解させることのできる化合物により形成された薄膜であって
、 $-O-Al$ 結合を介して前記基材上に結合固定され、下記構造式
(2)で表される構造単位を含む薄膜であり、

前記液晶配向膜は、分子末端基に $-O-Si$ 結合基を有するシラ
ン系化合物分子の集合群が前記下地層に化学結合により化学吸着さ
20 れてなる配向膜である、

ことを特徴とする液晶表示素子。



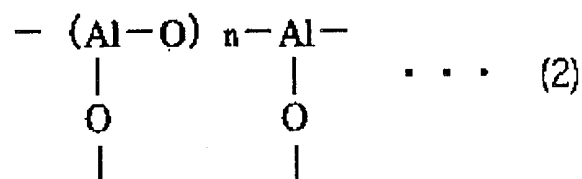
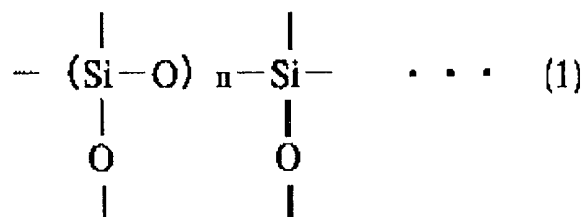
(但し、 n は0以上の整数である。)

(34) それぞれ電極と液晶配向膜とを備え、対向して配置され
 5 た一対の基板の間に、液晶層が設けられた液晶表示素子に於いて、
 前記液晶配向膜は、前記電極表面に下地層を介して形成されてお
 り、

前記下地層は、 $X - (\text{SiOX}_2)_n - \text{SiX}_3$ (ただし、 X はハ
 ロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ば
 10 れる少なくとも一種の官能基であり、 n は0以上の整数である。)で
 表される、加水分解させることのできる化合物、および $X' - (\text{AlOX}')_n - \text{AlX}'_2$ (ただし、 X' はアルコキシ基を表し、 n
 は0以上の整数である。)で表される、加水分解させることのできる
 化合物により形成された薄膜であって、シロキサン結合および $-\text{O}$
 15 $-\text{Al}$ 結合を介して前記基材上に結合固定され、下記構造式(1)
 および構造式(2)で表される構造単位を含む薄膜であり、

前記液晶配向膜は、分子末端基に $-\text{O}-\text{Si}$ 結合基を有するシラ
 ン系化合物分子の集合群が前記下地層に化学結合により化学吸着さ
 れてなる薄膜である、

20 ことを特徴とする液晶表示素子。



(但し、nは0以上の整数である。)

(35) 上記液晶配向膜を構成するシラン系化合物分子の集合群は、パターン状となるように所定の方向に、または複数の方向に配向されていることを特徴とする請求項32、請求項33または請求項34の何れか1つに記載の液晶表示素子。

(36) 上記シラン系化合物分子が、感光性基を備えた直鎖状炭素鎖を有しており、該感光性基が所望の方向に重合固定されていることを特徴とする請求項32ないし請求項35の何れか1つに記載の液晶表示素子。

(37) 上記液晶層はプレチルト配向であることを特徴とする請求項32ないし請求項36の何れか1つに記載の液晶表示素子。

15

(38) 上記液晶層はホモジニアス配向であることを特徴とする請求項32ないし請求項36の何れか1つに記載の液晶表示素子。

(39) 上記液晶層はホメオトロピック配向であることを特徴とする請求項32ないし請求項36の何れか1つに記載の液晶表示素子。

5

(40) 上記液晶表示素子は、対向する上記電極が片方の基板表面に形成されているインプレーンスイッチング型液晶表示素子であることを特徴とする請求項32ないし請求項36、または請求項38の何れか1つに記載の液晶表示素子。

10

(41) 少なくとも何れか一方の内側に液晶配向膜を備えた一对の基板と、

上記基板間に設けられた液晶層であって、上記液晶配向膜により所定の配向構造を有する液晶層とを備えた液晶表示素子の製造方法
15 において、

上記基板上に、 $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ (ただしXはハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ばれ
る少なくとも一種の官能基であり、nは0以上の整数である。)で表
される、加水分解させることのできる化合物を含む下地層溶液を接
20 触させ、乾燥して下地層を形成する下地層形成工程と、

前記下地層の形成された基板表面にシラン系化合物を含む溶液を
接触させ、シラン系化合物分子を基板表面に化学吸着させることに
より液晶配向膜を形成する薄膜形成工程と、

上記基板を焼成する焼成工程と、

25 上記液晶配向膜を配向処理する配向処理工程と、
を備える液晶表示素子の製造方法。

(42) 少なくとも何れか一方の内側に液晶配向膜を備えた一対の基板と、

上記基板間に設けられた液晶層であって、上記液晶配向膜により
5 所定の配向構造を有する液晶層とを備えた液晶表示素子の製造方法
において、

上記基板上に、 $X' - (AlOX')_n - AlX'_2$ (ただし、 X'
' はアルコキシ基を表し、 n は 0 以上の整数である。) で表される、
加水分解させることのできる化合物を含む下地層溶液を接触させ、
10 乾燥して下地層を形成する下地層形成工程と、

前記下地層の形成された基板表面にシラン系化合物を含む溶液を
接触させ、シラン系化合物分子を基板表面に化学吸着させることに
より液晶配向膜を形成する薄膜形成工程と、

上記基板を焼成する焼成工程と、

15 上記液晶配向膜を配向処理する配向処理工程と、
を備える液晶表示素子の製造方法。

(43) 少なくとも何れか一方の内側に液晶配向膜を備えた一対
の基板と、

20 上記基板間に設けられた液晶層であって、上記液晶配向膜により
所定の配向構造を有する液晶層とを備えた液晶表示素子の製造方法
において、

上記基板上に、 $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ (ただし X はハロ
ゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ばれ
25 る少なくとも一種の官能基であり、 n は 0 以上の整数である。) で表
される、加水分解させることのできる化合物と、 $X' - (AlOX$

' $\text{)}_n - \text{A} 1 \text{X}'_2$ (ただし、 X' はアルコキシ基、 n は 0 以上の整数である。)で表される加水分解させることのできる化合物とからなる 2 成分系混合物を含む下地層溶液を接触させ、乾燥して下地層を形成する下地層形成工程と、

- 5 前記下地層の形成された基板表面にシラン系化合物を含む溶液を接触させ、シラン系化合物分子を基板表面に化学吸着させることにより液晶配向膜を形成する薄膜形成工程と、

上記基板を焼成する焼成工程と、

上記液晶配向膜を配向処理する配向処理工程と、

- 10 を備える液晶表示素子の製造方法。

(44) 上記焼成工程の後、未吸着のシラン系化合物分子を除去する洗浄工程を備えることを特徴とする請求項 4 1、請求項 4 2 または請求項 4 3 の何れか 1 つに記載の液晶表示素子の製造方法。

15

(45) 上記洗浄工程における洗浄剤として非水系溶剤を使用することを特徴とする請求項 4 4 に記載の液晶表示素子の製造方法。

- 20 (46) 上記非水系溶剤として、クロロホルムを用いることを特徴とする請求項 4 5 に記載の液晶表示素子の製造方法。

(47) 上記非水系溶剤として、 N -メチル-2ピロリジノンを用いることを特徴とする請求項 4 5 に記載の液晶表示素子の製造方法。

25

(48) 上記洗浄工程の後、上記洗浄剤を所望の液切り方向に液

切りして、上記液晶配向膜を構成するシラン系化合物分子を該液切り方向に配向させる液切り配向工程を備えることを特徴とする請求項 4 1 ないし請求項 4 7 の何れか 1 つに記載の液晶表示素子の製造方法。

5

(49) 上記配向処理工程は、ラビング処理により上記液晶配向膜に於けるシラン系化合物分子を所望の方向に配向させるラビング配向工程であることを特徴とする請求項 4 1 ないし請求項 4 8 の何れか 1 つに記載の液晶表示素子の製造方法。

10

(50) 上記液晶配向膜は感光性基を備えたシラン系化合物分子の集合群からなる場合、

上記配向処理工程は、上記液晶配向膜の形成された基板面に偏光を照射し、シラン系化合物分子相互を架橋反応させることにより、
15 液晶分子を特定方向に配向させることができる配向規制力を付与する偏光配向工程であることを特徴とする請求項 4 1 ないし請求項 4 8 の何れか 1 つに記載の液晶表示素子の製造方法。

(51) 上記偏光配向工程において照射する偏光の光強度は波長
20 365 nm で $1 \text{ J} / \text{cm}^2$ 以上であることを特徴とする請求項 5 0 に記載の液晶表示素子の製造方法。

(52) 上記シラン系化合物を含む溶液に、5 mol % 以下のフロロアルキル基を有するシラン化合物を混合することを特徴とする請求項 4 1 ないし請求項 5 0 の何れか 1 つに記載の液晶表示素子の製造方法。
25

要 約

基材表面に、 $X - (SiOX_2)_n - SiX_3$ (ただしXはハロゲン、アルコキシ基およびイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物であり、nは0以上の整数である。)で表される、加水分解させることのできる化合物を含む下地層溶液を接触させ、300℃未満の温度で乾燥して下地層を形成し、この下地層の表面にシラン系化合物を含む溶液を接触させ、シラン系化合物分子を化学吸着させた後、当該基材を300℃以上の温度で焼成することを特徴とする。これにより、基材表面の性質を改質することを目的とするシラン系化合物からなる機能性膜の撥水性、耐久性、耐熱性を向上させることができる。

15

20

25

図1

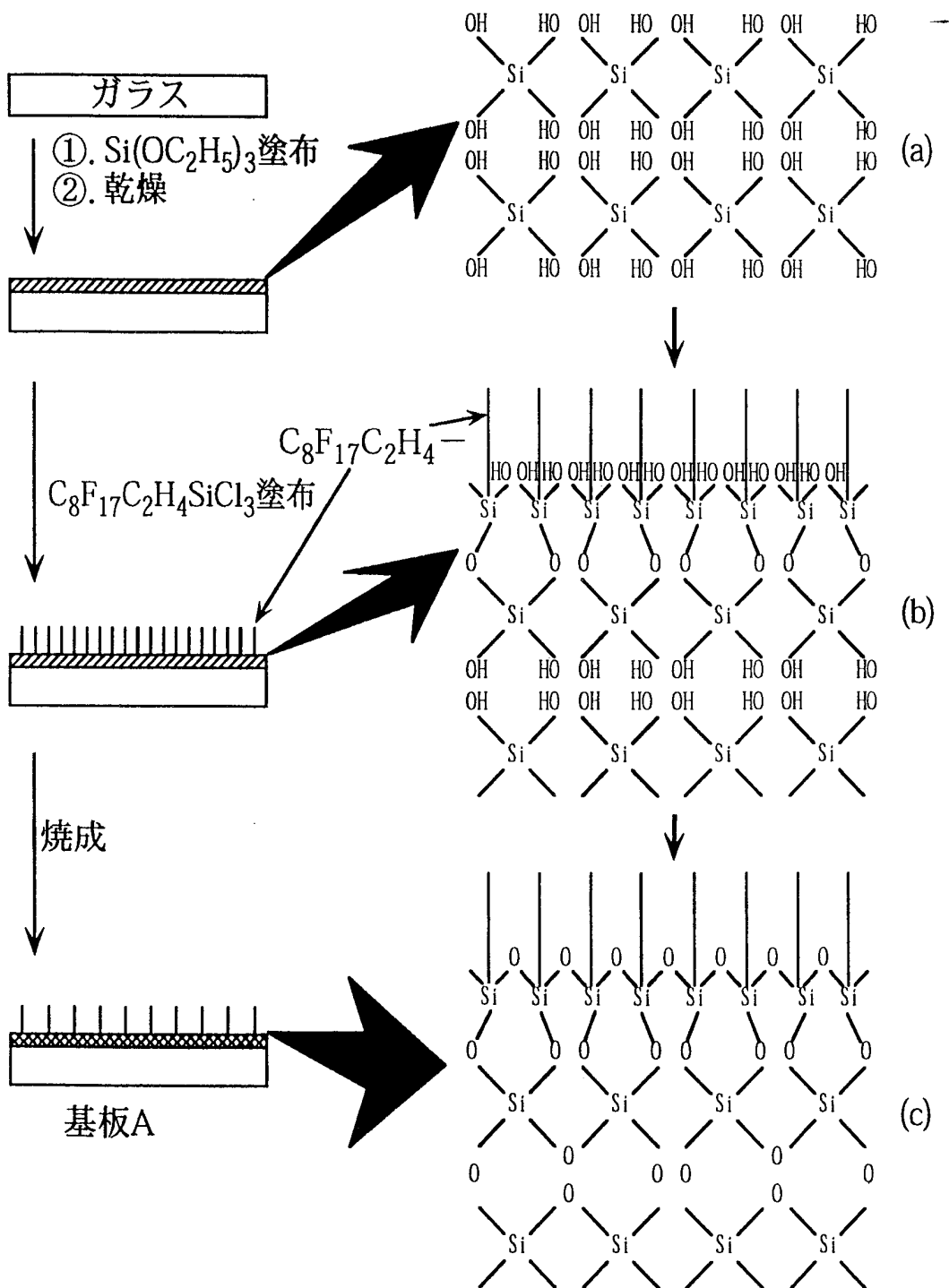


図2

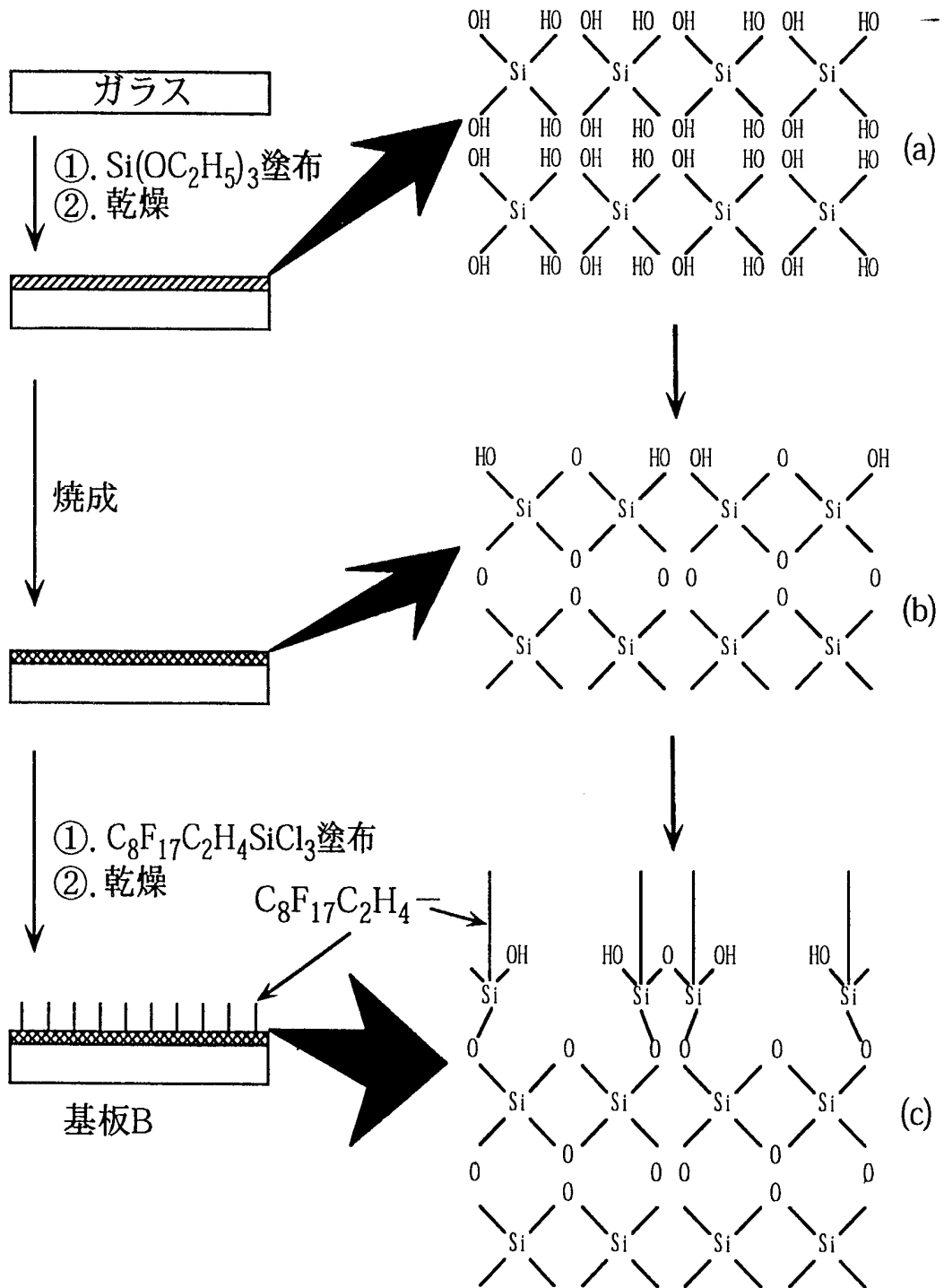
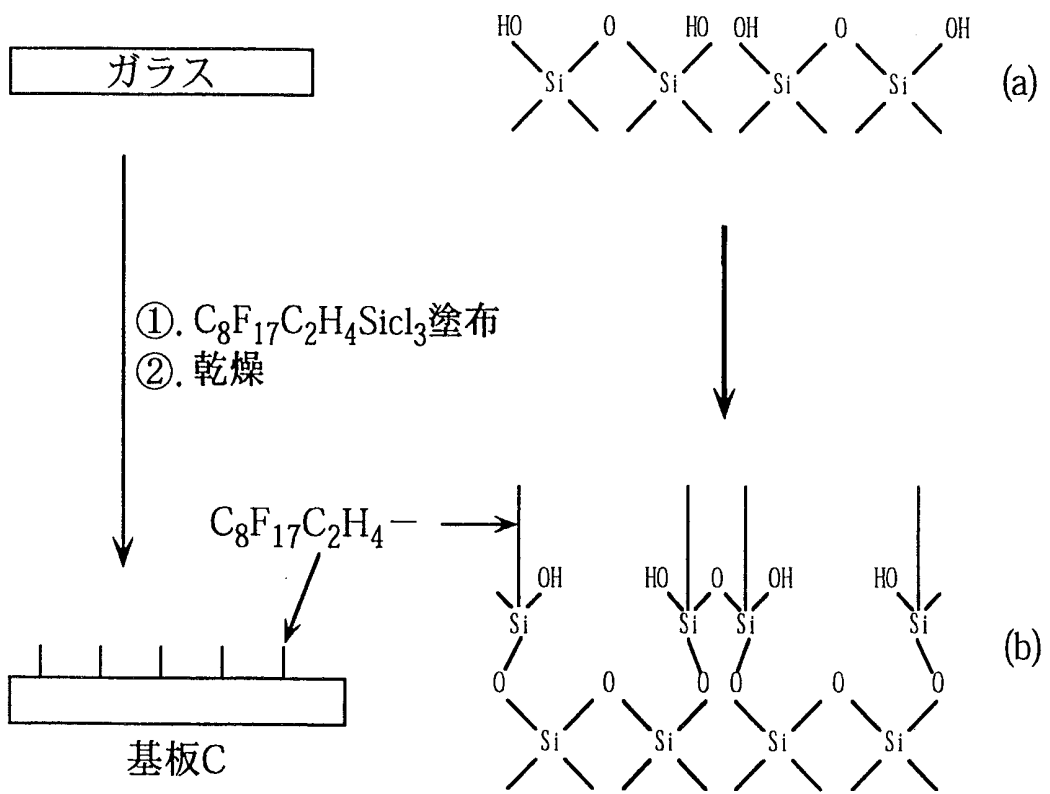
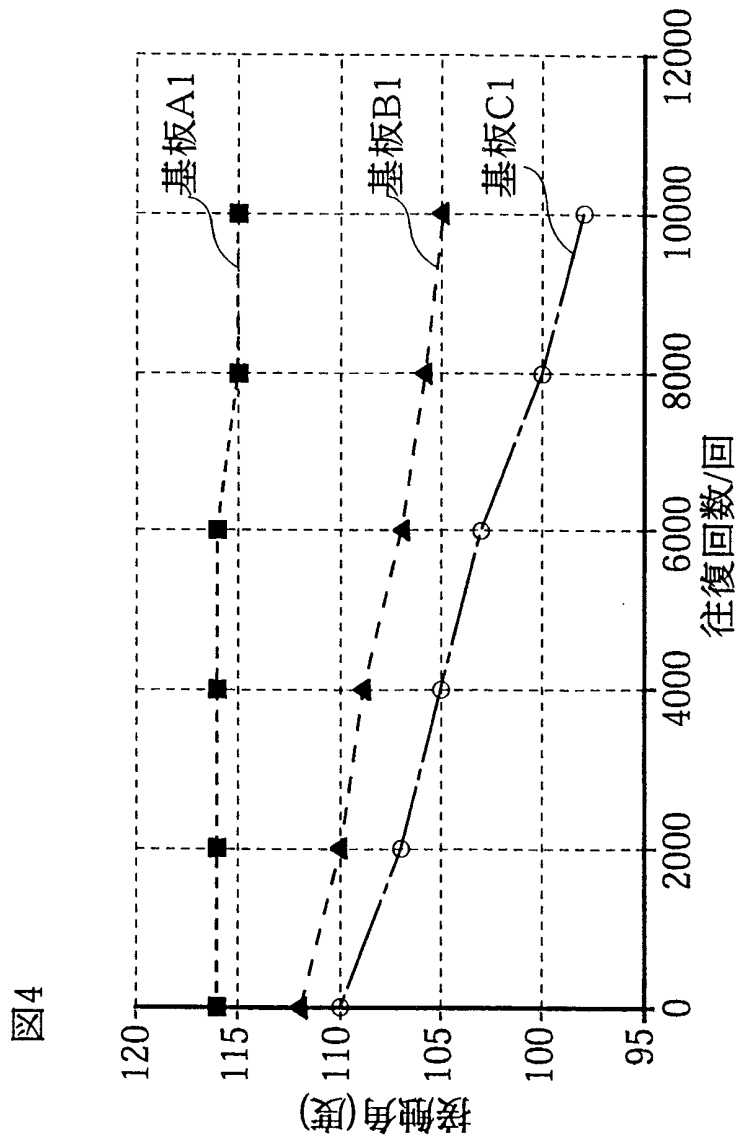


図3





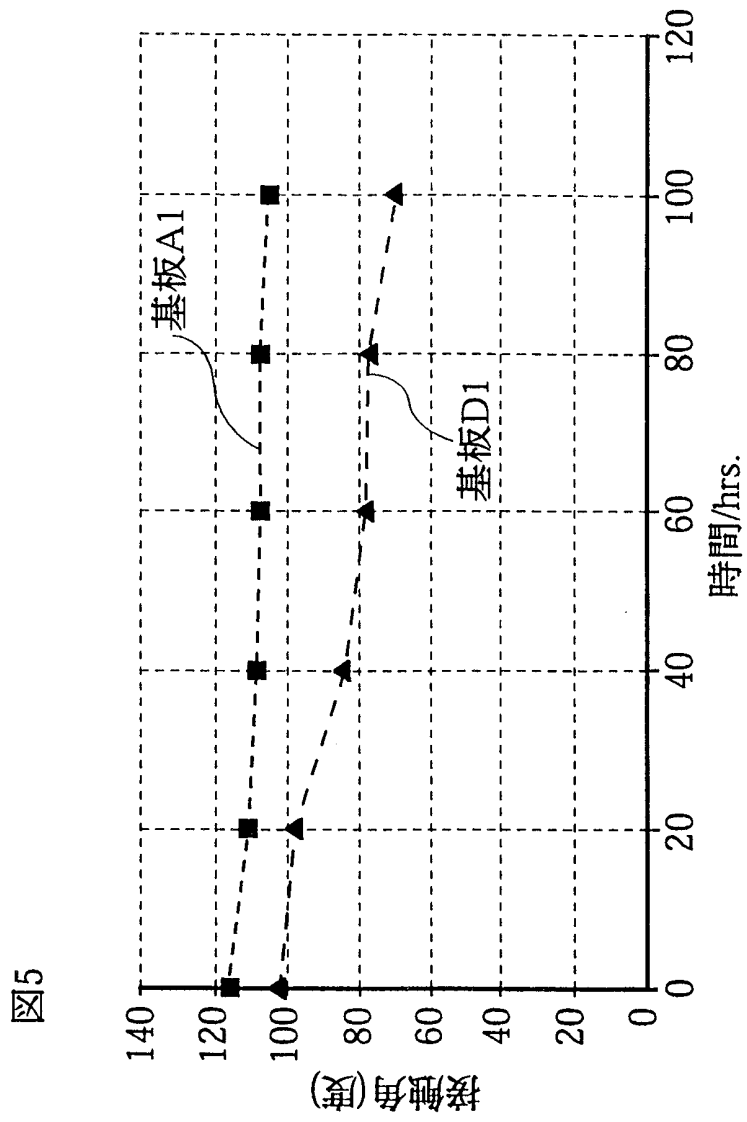
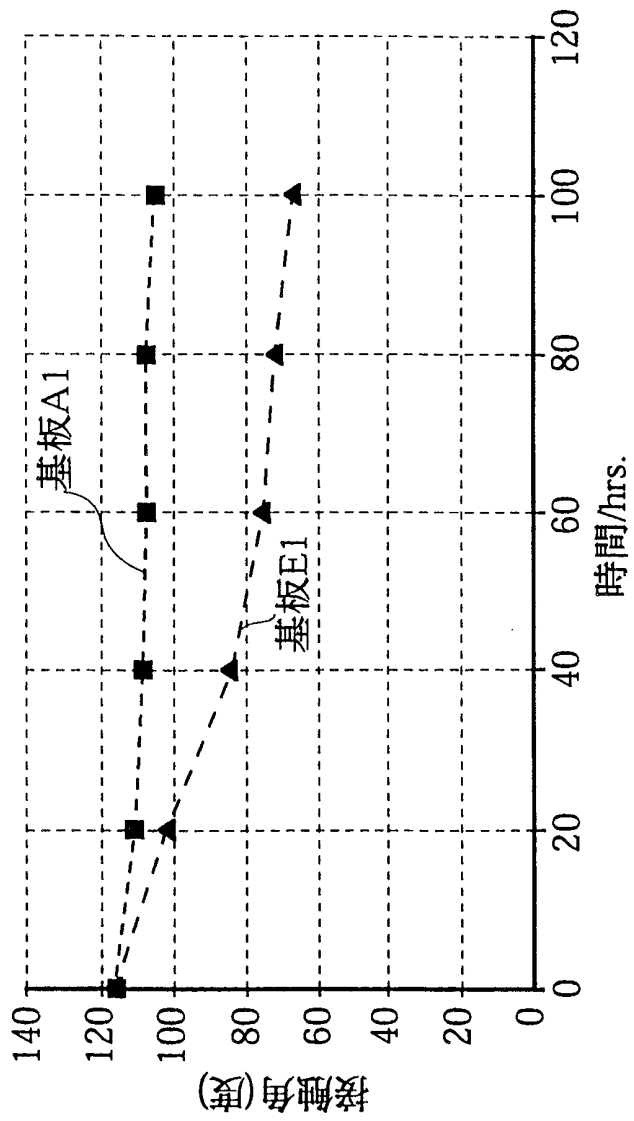


図6



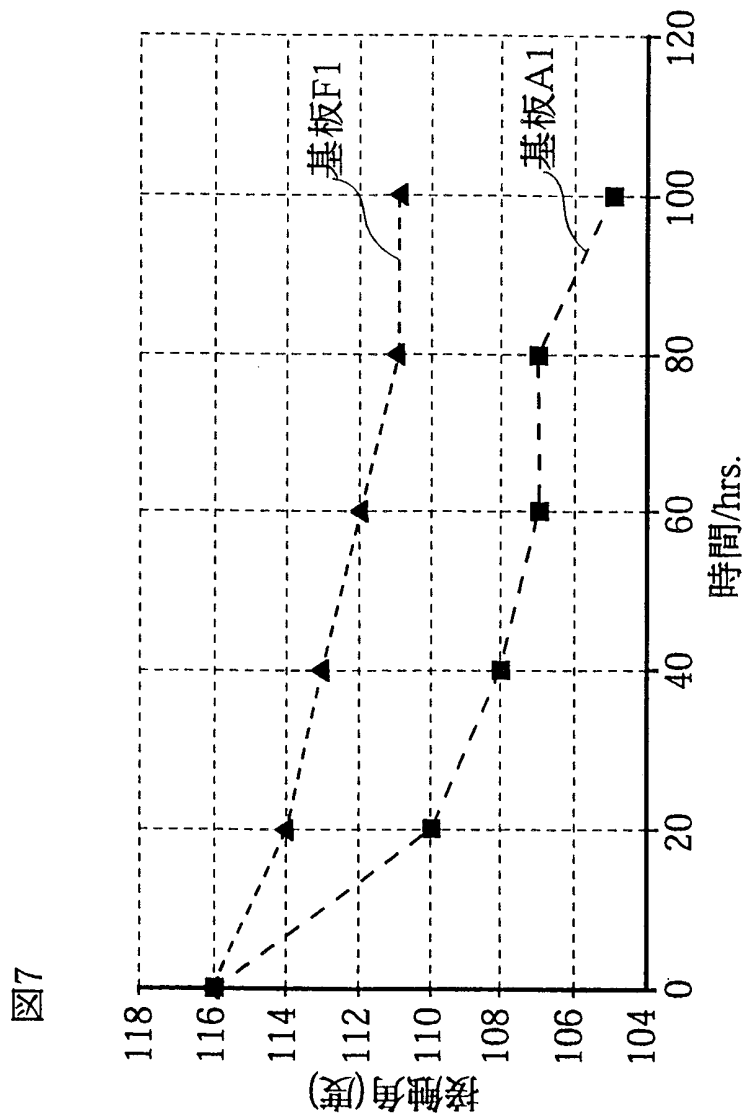


図8

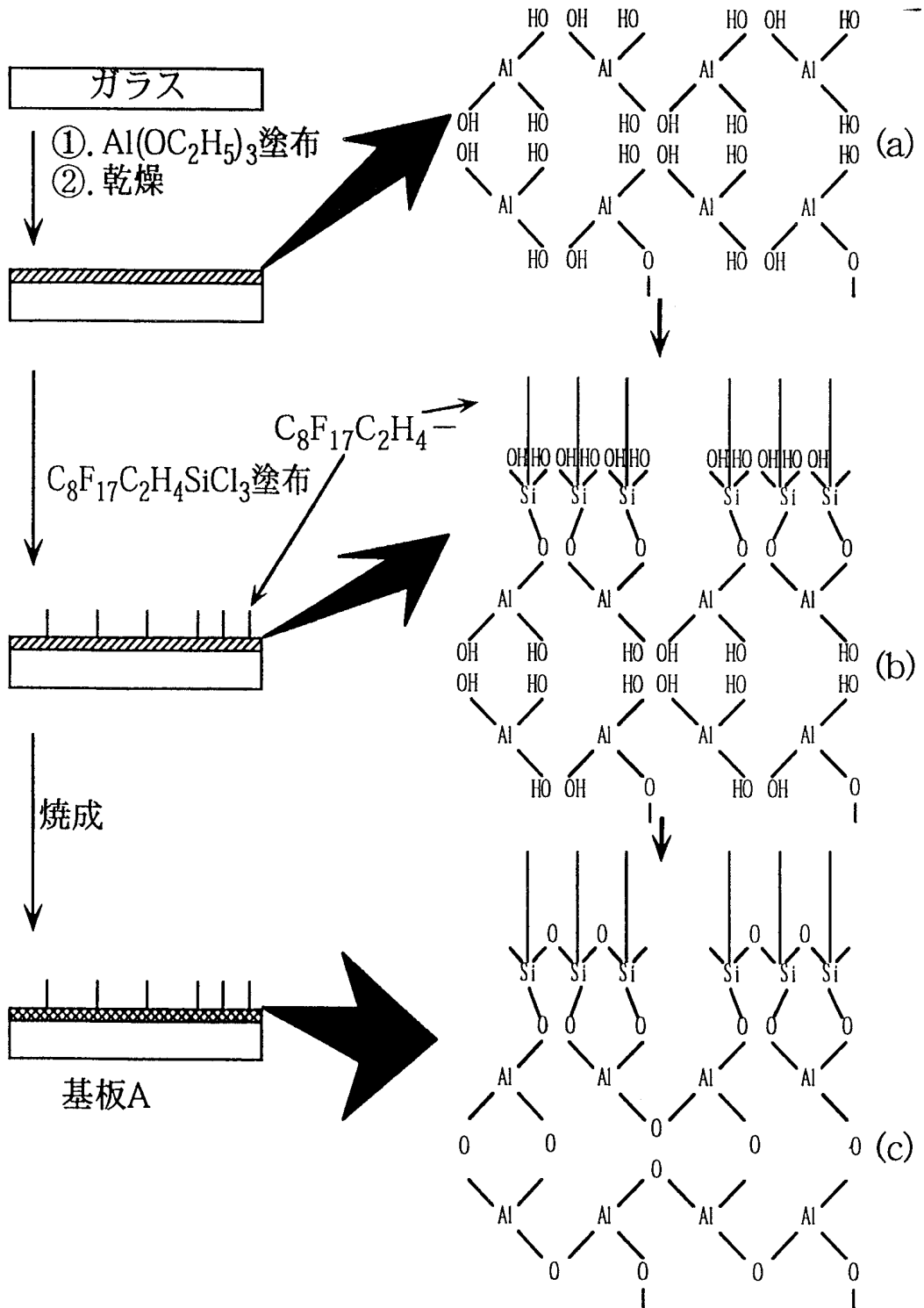


図9

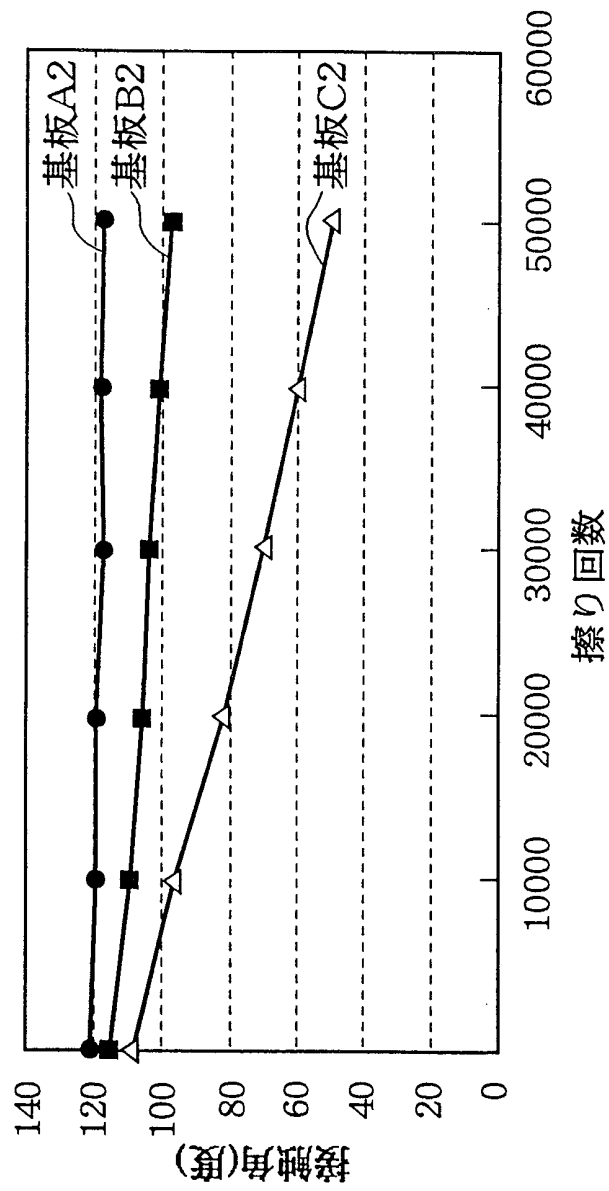


図10

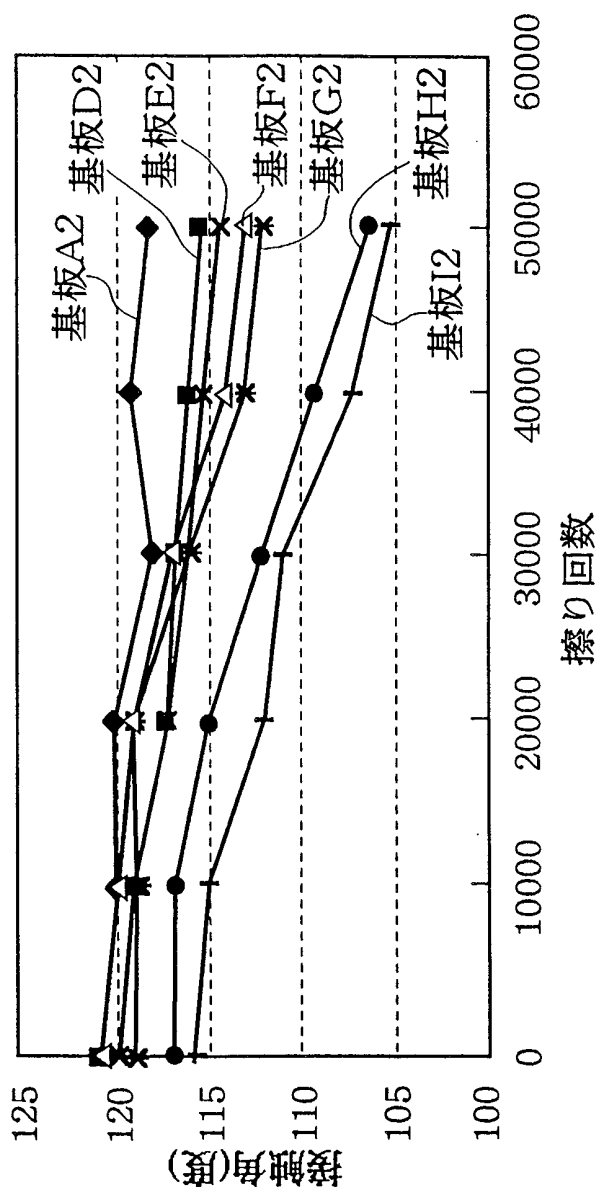
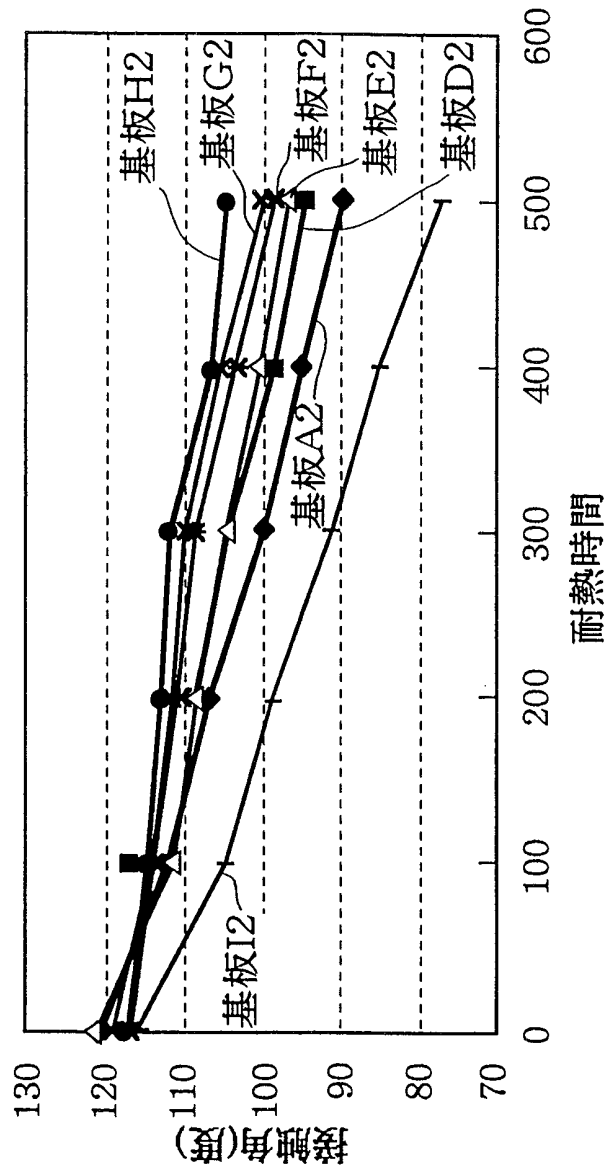
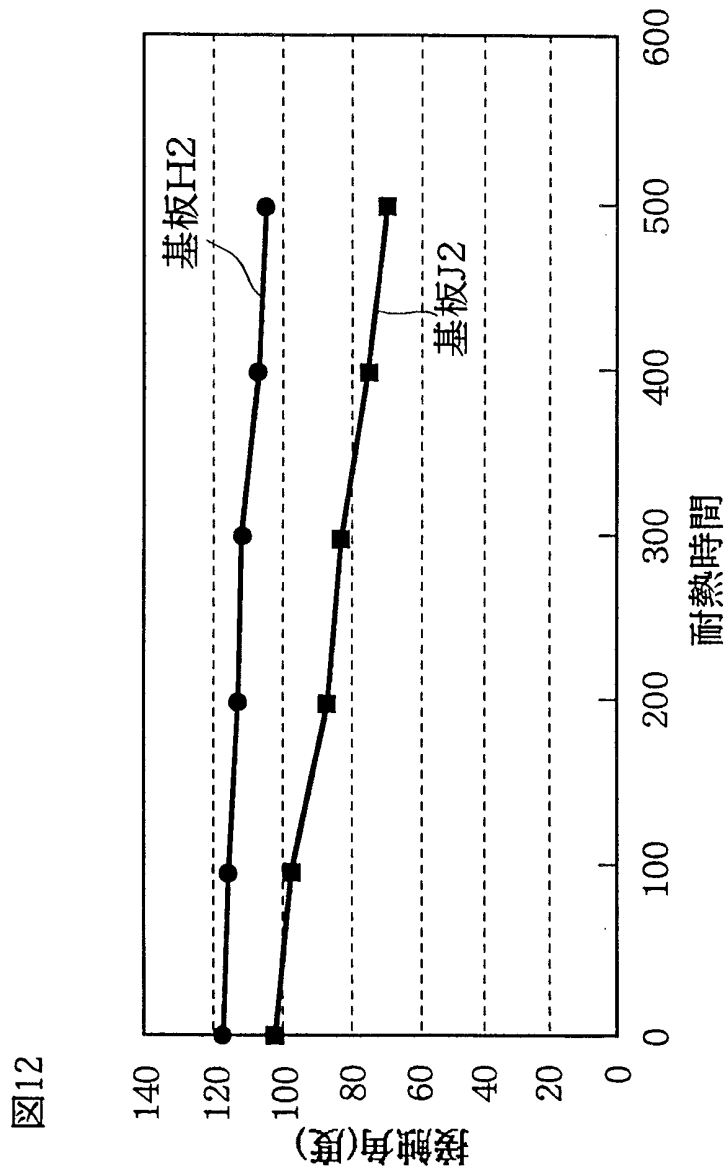
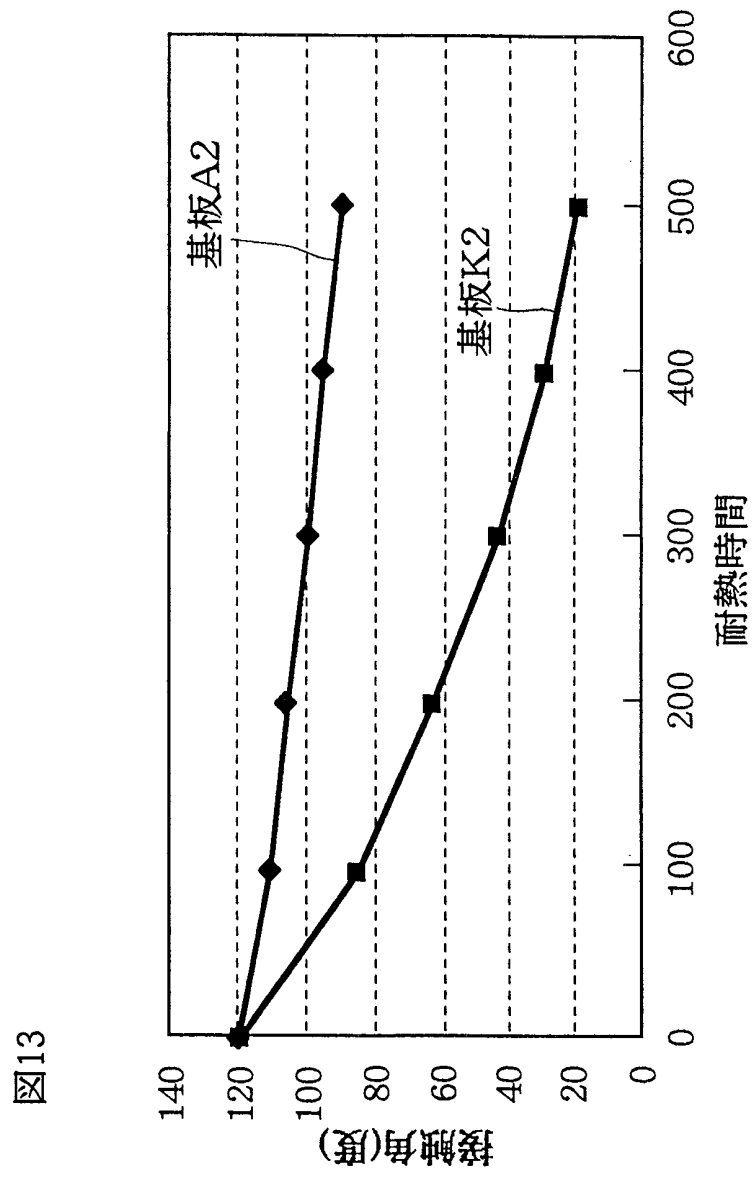


図11







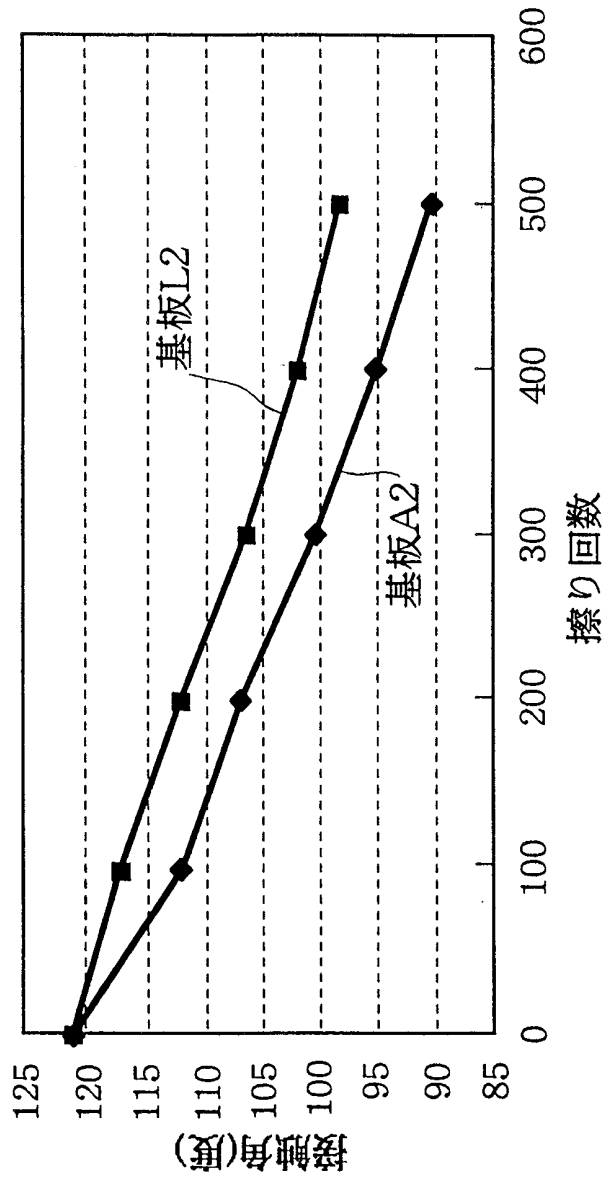


図14

図15

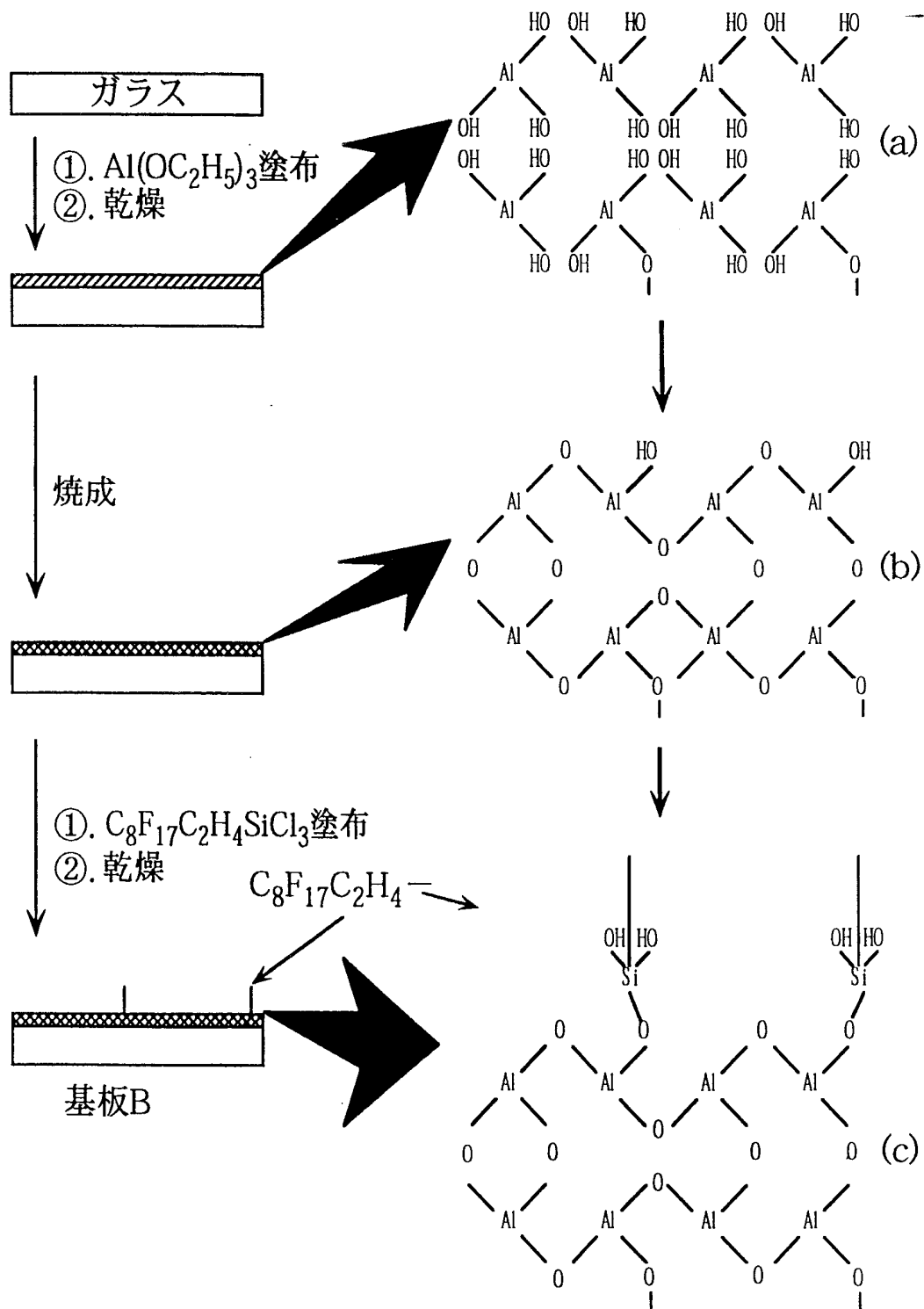


図16

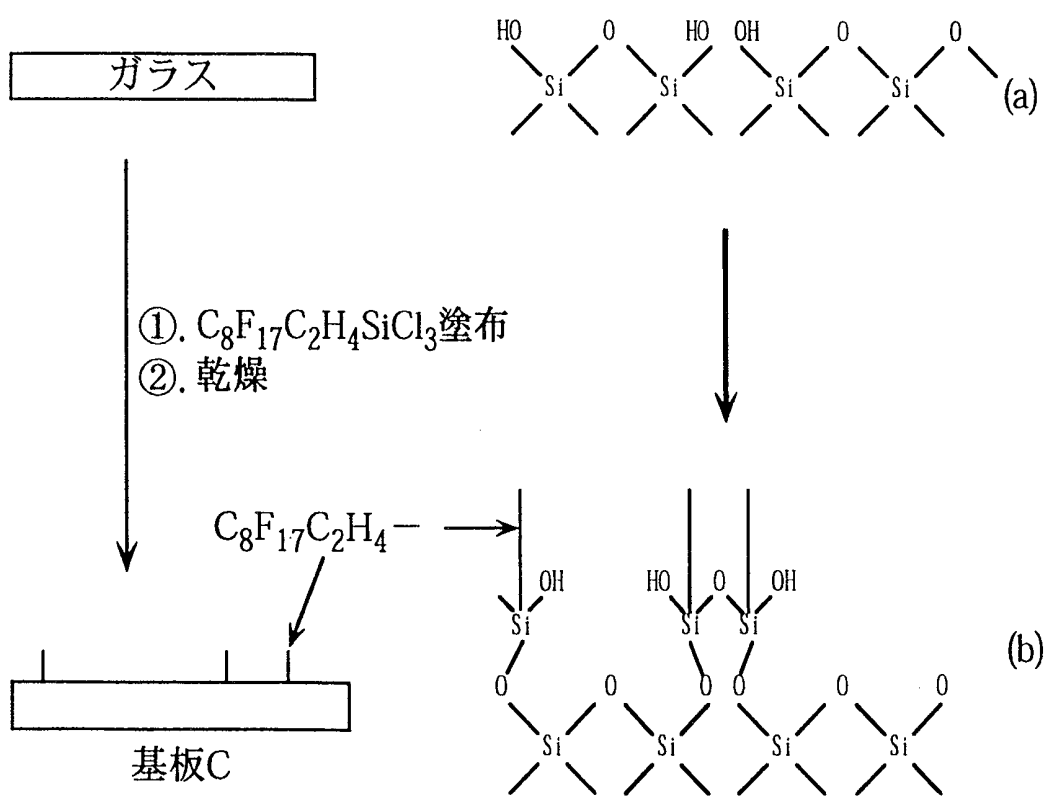


図17

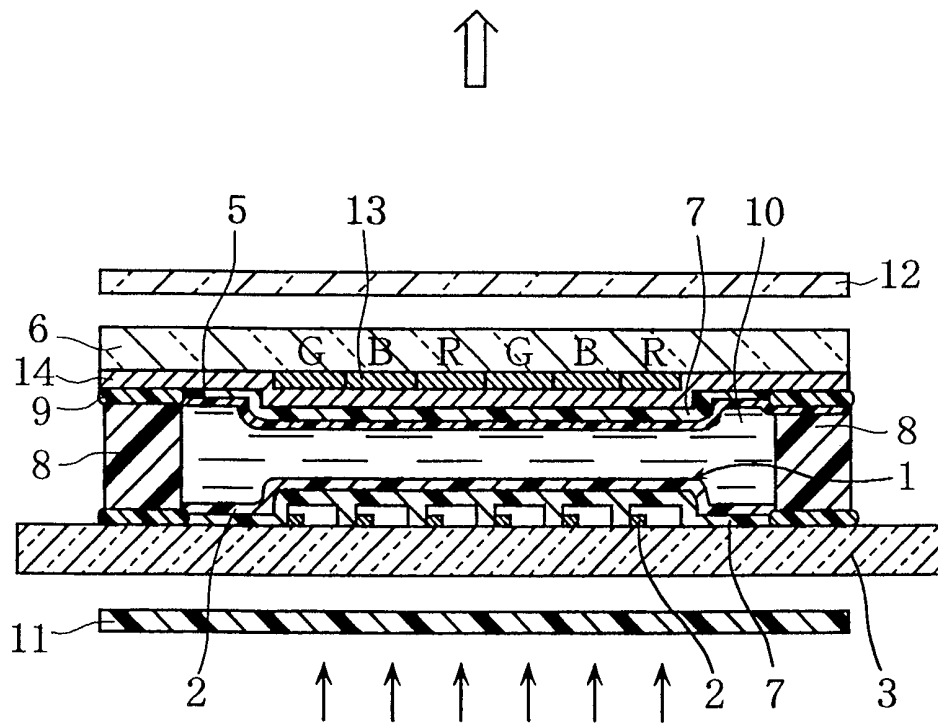
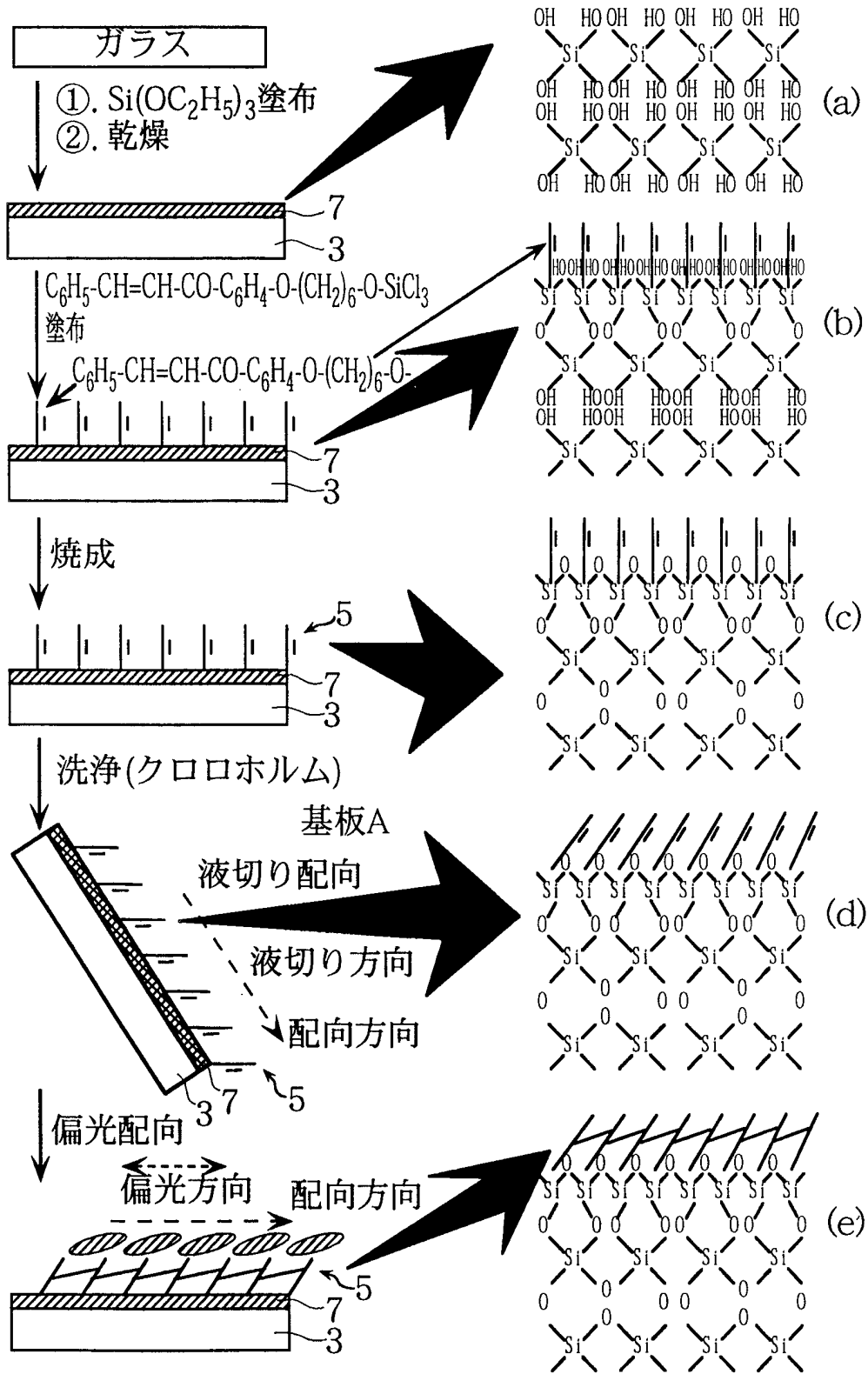


図18



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05059

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Ict.Cl⁶ B32B9/00, G02F1/1337 520

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Ict.Cl⁶ B32B1/00-35/00,
G02F1/1337 500-G02F1/1337 530

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 484746, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 13 May, 1992 (13.05.92), Claims & JP, 5-86353, A	1, 4-6, 11-14, 18-31
Y		7-10, 32, 35-41, 44-52
Y	JP, 7-114029, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 02 May, 1995 (02.05.95), Claims (Family: none)	32, 35, 37-41, 44-52
Y	JP, 6-234775, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 23 August, 1994 (23.08.94), Claims (Family: none)	32, 35, 37-41, 44-52
Y	JP, 6-230394, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 19 August, 1994 (19.08.94), Claims (Family: none)	32, 35, 37-41, 44-52

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
14 December, 1999 (14.12.99)

Date of mailing of the international search report
21 December, 1999 (21.12.99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05059

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP, 476543 (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 25 March, 1992 (25.03.92), Claims & JP, 4-356020, A	7-10,32, 35-41,44-52
Y	EP, 441326 (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 14 August, 1991 (14.08.91), Claims & JP, 3-230156, A	7-10,36
Y	EP, 445534 (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 11 September, 1991 (11.09.91), Claims & JP, 3-229711, A	7-10,36
Y	US, 5196227, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 23 March, 1990 (23.03.90), Claims & JP, 2-46541, A	7-10,36

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) I c t. C1 ⁶ B32B9/00, G02F1/1337 520		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) I c t. C1 ⁶ B32B1/00-35/00, G02F1/1337 500-G02F1/1337 530		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1999年 日本国実用新案登録公報 1996-1999年 日本国登録実用新案公報 1994-1999年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 484746, A (MATSUSHITA ELEC IN D CO LTD), 13. 5月. 1992 (13. 05. 9 2), 特許請求の範囲& JP, 5-86353, A	1, 4-6, 11-14, 18-31 7-10, 32, 35- 41, 44-52
Y		
Y	JP, 7-114029, A (松下電器産業株式会社), 2. 5月. 1995 (02. 05. 95), 特許請求の範囲 (ファミリ ーなし)	32, 35, 37-41, 44-52
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献
国際調査を完了した日 14. 12. 99	国際調査報告の発送日 21.12.90	
国際調査機関の名称及びびあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中島 庸子 印	4S 8416
		電話番号 03-3581-1101 内線 3473

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 6-234775, A (松下電器産業株式会社), 23. 8月. 1994 (23. 08. 94), 特許請求の範囲 (ファミリ ーなし)	32, 35, 37-41, 44-52
Y	J P, 6-230394, A (松下電器産業株式会社), 19. 8月. 1994 (19. 08. 94), 特許請求の範囲 (ファミリ ーなし)	32, 35, 37-41, 44-52
Y	EP, 476543 (MATSUSHITA ELEC IND CO LTD) 25. 3月. 1992 (25. 03. 92), 特許 請求の範囲& J P, 4-356020, A	7-10, 32, 35- 41, 44-52
Y	EP, 441326 (MATSUSHITA ELEC IND CO LTD) 14. 8月. 1991 (14. 08. 91), 特許 請求の範囲& J P, 3-230156, A	7-10, 36
Y	EP, 445534 (MATSUSHITA ELEC IND CO LTD) 11. 9月. 1991 (11. 09. 91), 特許 請求の範囲& J P, 3-229711, A	7-10, 36
Y	US, 5196227, A (MATSUSHITA ELEC I ND CO LTD) 23. 3月. 1990 (23. 03. 9 0), 特許請求の範囲& J P, 2-46541, A	7-10, 36