

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5198577号  
(P5198577)

(45) 発行日 平成25年5月15日(2013.5.15)

(24) 登録日 平成25年2月15日(2013.2.15)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>GO2F</b>	<b>1/1337</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2F 1/1337 525
<b>CO8F</b>	<b>2/44</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 2/44 C
<b>CO8F</b>	<b>20/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 20/00
<b>CO8G</b>	<b>73/10</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 73/10
<b>CO8F</b>	<b>283/04</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 283/04

請求項の数 25 (全 60 頁)

(21) 出願番号 特願2010-534653 (P2010-534653)  
 (86) (22) 出願日 平成21年6月23日(2009.6.23)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2009/002862  
 (87) 国際公開番号 W02010/047011  
 (87) 国際公開日 平成22年4月29日(2010.4.29)  
 審査請求日 平成23年5月9日(2011.5.9)  
 (31) 優先権主張番号 特願2008-271376 (P2008-271376)  
 (32) 優先日 平成20年10月21日(2008.10.21)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005049  
 シャープ株式会社  
 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号  
 (74) 代理人 100101683  
 弁理士 奥田 誠司  
 (74) 代理人 100155000  
 弁理士 喜多 修市  
 (74) 代理人 100139930  
 弁理士 山下 亮司  
 (74) 代理人 100125922  
 弁理士 三宅 章子  
 (72) 発明者 水崎 真伸  
 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号  
 シャープ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 配向膜、配向膜材料および配向膜を有する液晶表示装置ならびにその形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1ポリイミドの前駆体と、  
 前記第1ポリイミドとは異なる第2ポリイミドおよびその前駆体の少なくとも一方と、  
 ビニル基を有するビニル系モノマーと

を含有する、配向膜材料であって、

前記ビニル系モノマーは、一般式(1) P1 - A1 - (Z1 - A2)n - P2 (一般式(1)において、P1およびP2は、独立に、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミドまたはメタクリルアミドであり、A1およびA2は、独立に、1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキササンまたは2,5-チオフェン、もしくは、ナフタレン-2,6-ジイルまたはアントラセン-2,7-ジイルを表し、A1およびA2の少なくとも一方は少なくとも1個のフッ素基で置換されており、Z1は -COO-、-OCO-、-O-、-CONH-基または単結合であり、nは0または1である) で表される、配向膜材料。

【請求項2】

前記ビニル系モノマーは対称な構造を有する2官能モノマーである、請求項1に記載の配向膜材料。

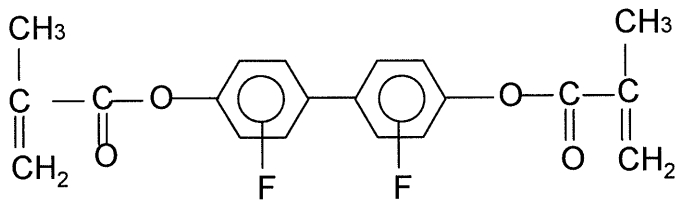
【請求項3】

前記ビニル系モノマーはジメタクリレートモノマーである、請求項1または2に記載の配向膜材料。

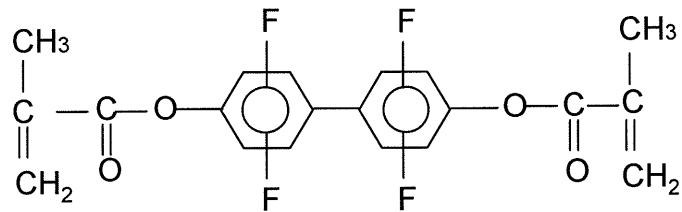
【請求項4】

前記ビニル系モノマーは構造式(1a)

【化1】

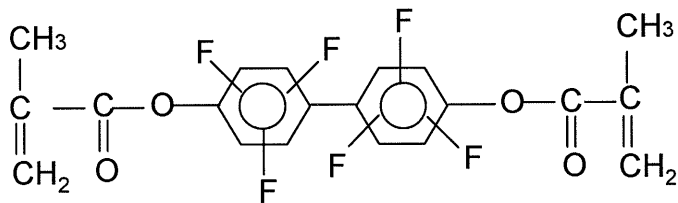


10



(1a)

20



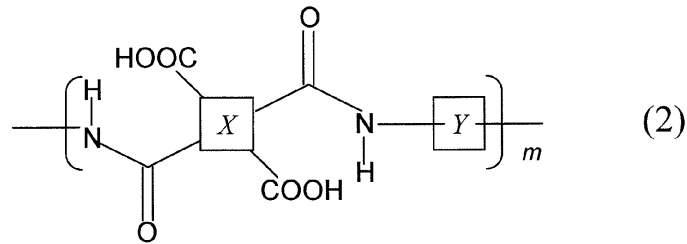
で表される、請求項1から3のいずれかに記載の配向膜材料。

【請求項5】

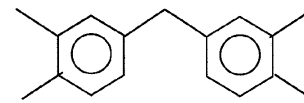
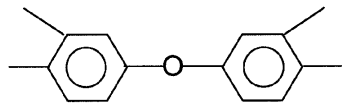
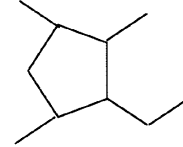
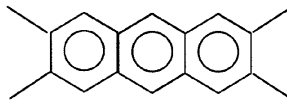
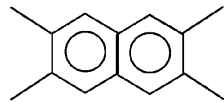
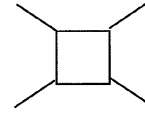
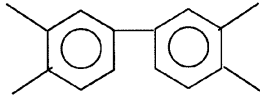
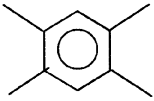
前記第1ポリイミドの前駆体は一般式(2)

30

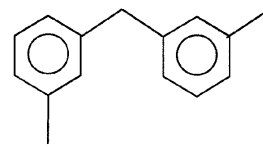
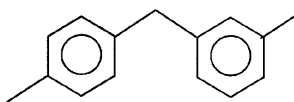
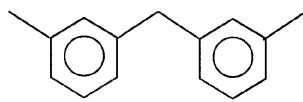
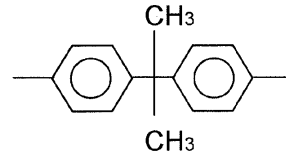
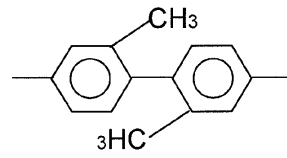
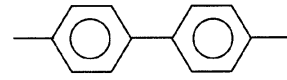
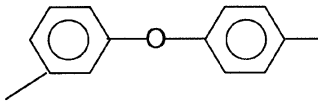
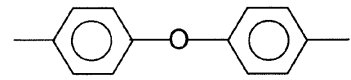
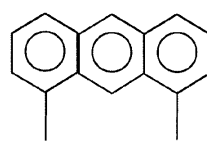
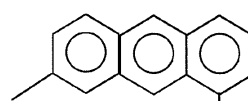
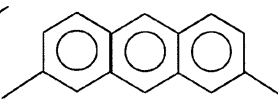
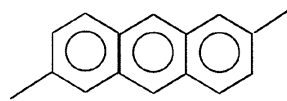
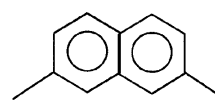
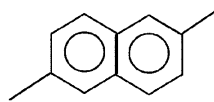
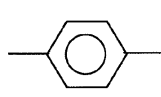
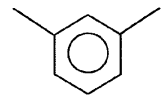
## 【化 2】



X



Y



10

20

30

40

で表される、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の配向膜材料。

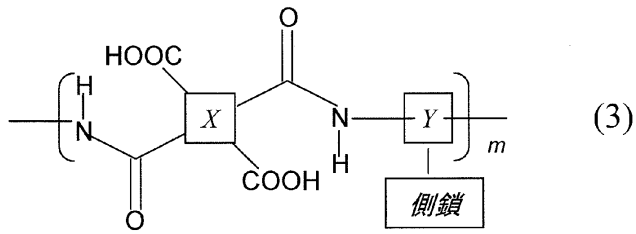
## 【請求項 6】

前記第 1 ポリイミドの前駆体の側鎖は垂直配向性基を有しない、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の配向膜材料。

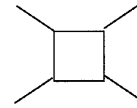
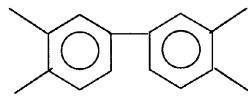
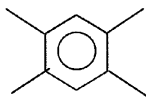
## 【請求項 7】

前記第 2 ポリイミドの前駆体は一般式 (3)

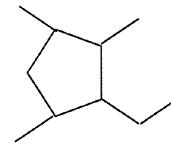
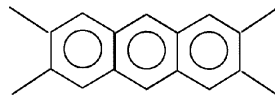
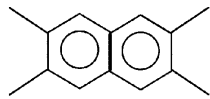
【化3】



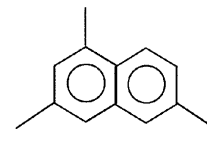
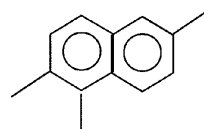
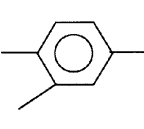
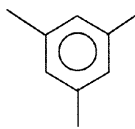
X



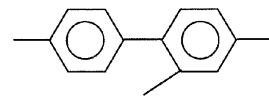
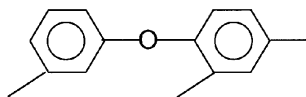
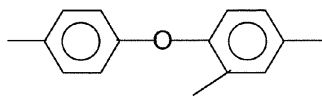
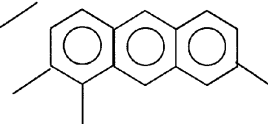
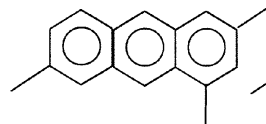
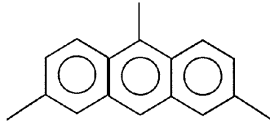
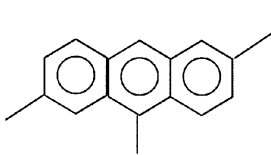
10



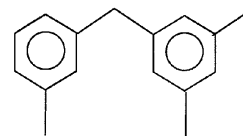
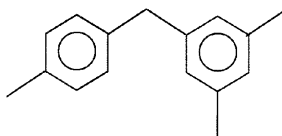
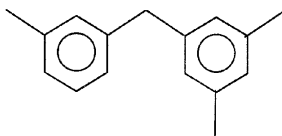
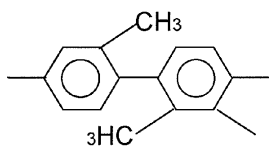
Y



20



30

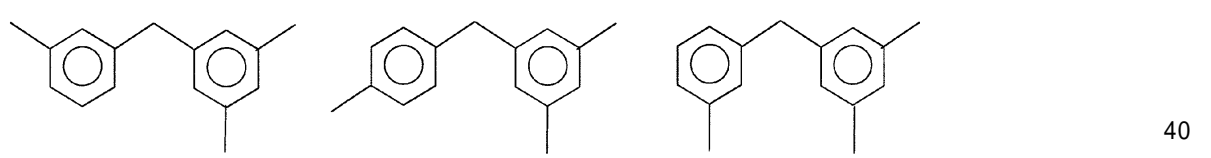
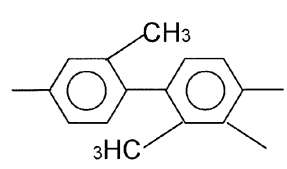
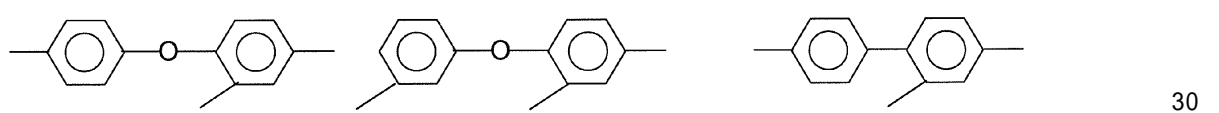
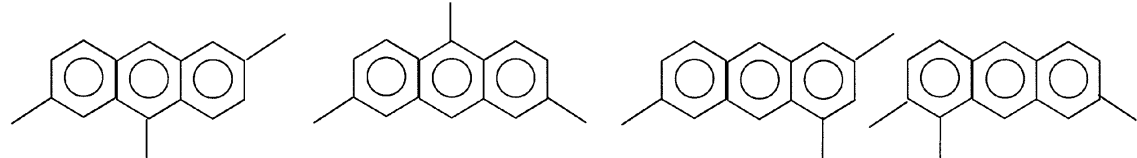
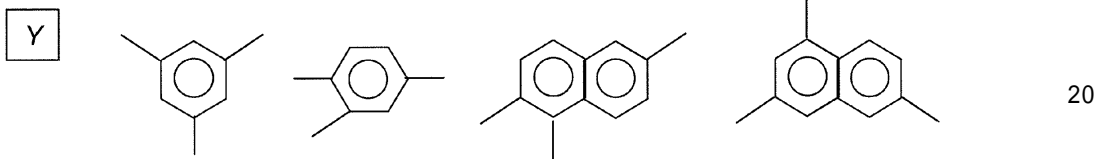
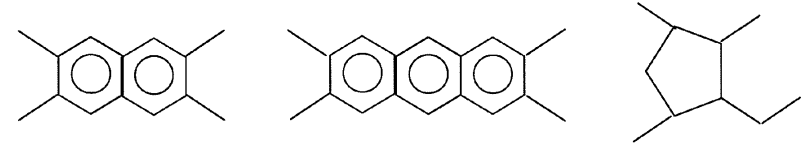
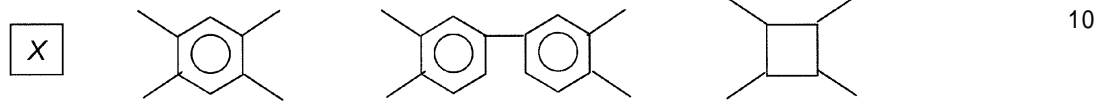
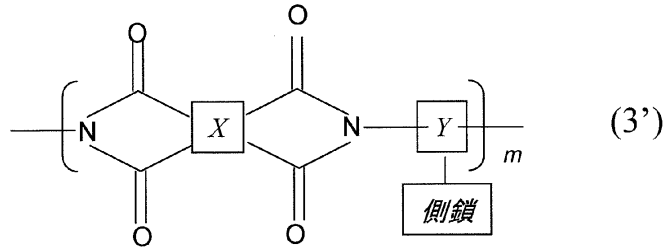


40

で表され、

前記第2ポリイミドは一般式(3')

【化4】



で表される、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の配向膜材料。

【請求項 8】

前記第 2 ポリイミドはフッ素基を含む側鎖を有する、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の配向膜材料。

【請求項 9】

前記第 2 ポリイミドは光反応性官能基を有する、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の配向膜材料。

【請求項 10】

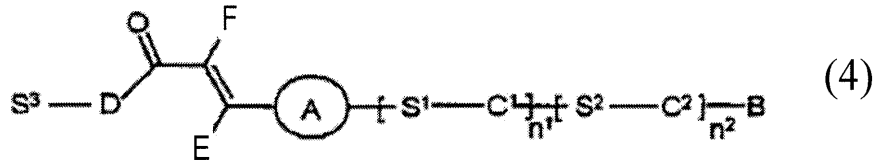
前記光反応性官能基は、シンナメート基、カルコン基、トラン基、クマリン基およびア

ゾベンゼン基からなる群から選択された少なくとも一つである、請求項 9 に記載の配向膜材料。

【請求項 1 1】

前記第 2 ポリイミドおよびその前駆体の少なくとも一方は一般式 (4)

【化 5】



10

で表される側鎖を有しており、

A は、場合によりフッ素、塩素、シアノから選択される基によるか、または C<sub>1-18</sub> 環式、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル残基（これは、場合により 1 個のシアノ基または 1 個以上のハロゲン原子で置換されており、そして、場合により、アルキルの隣接しない 1 個以上の -CH<sub>2</sub>- 基は、基 Q で置き換えられている）で置換されている、ピリミジン - 2, 5 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、2, 5 - チオフェニレン、2, 5 - フラニレン、1, 4 - 若しくは 2, 6 - ナフチレンまたはフェニレンを表し、

B は、非置換か、シアノ若しくはハロゲンで単置換されているか、またはハロゲンで多置換されている、炭素原子 3 ~ 18 個を有する直鎖状または分岐鎖状のアルキル残基（ここで、隣接しない 1 個以上の CH<sub>2</sub> 基は、独立して基 Q で置き換えられていてもよい）であり、

20

C<sup>1</sup> および C<sup>2</sup> は、互いに独立して、芳香族または脂環式基（これは、非置換か、あるいはフッ素、塩素、シアノまたは環式、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル残基（これは、非置換か、シアノ若しくはハロゲンで単置換されているか、またはハロゲンで多置換されており、炭素原子 1 ~ 18 個を有し、隣接しない 1 個以上の CH<sub>2</sub> 基は、独立して基 Q で置き換えられていてもよい）で置換されている）を表し、

D は、酸素原子または -NR<sup>1</sup>-（ここで、R<sup>1</sup> は、水素原子または低級アルキルを表す）を表し、

S<sup>1</sup> および S<sup>2</sup> は、互いに独立して、共有単結合またはスペーサ単位を表し、

30

S<sup>3</sup> は、スペーサ単位を表し、

Q は、-O-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-NR<sup>1</sup>-、-NR<sup>1</sup>-CO-、-CO-NR<sup>1</sup>-、-NR<sup>1</sup>-CO-O-、-O-CO-NR<sup>1</sup>-、-NR<sup>1</sup>-CO-NR<sup>1</sup>-、-CH=CH-、-C(C)- および -O-CO-O-（ここで、R<sup>1</sup> は、水素原子または低級アルキルを表す）から選択される基を表し、

E、F は、互いに独立して、水素、フッ素、塩素、シアノ、場合によりフッ素で置換され、炭素原子 1 ~ 12 個を有するアルキル（ここで、場合により隣接しない 1 個以上の CH<sub>2</sub> 基は、-O-、-CO-O-、-O-CO- および / または -CH=CH- で置き換えられている）を表し、

40

n<sup>1</sup>、n<sup>2</sup> は、正の整数である、請求項 9 または 10 に記載の配向膜材料。

【請求項 1 2】

前記第 2 ポリイミドおよびその前駆体の少なくとも一方は垂直配向性基を含む側鎖を有する、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の配向膜材料。

【請求項 1 3】

前記配向膜材料に対する前記ビニル系モノマーの濃度は 2 wt % 以上 20 wt % 以下である、請求項 1 から 12 のいずれかに記載の配向膜材料。

【請求項 1 4】

第 1 ポリイミドと、

前記第 1 ポリイミドとは異なる第 2 ポリイミドと、

50

ビニル系モノマーの重合したポリビニル化合物とを備える、配向膜であって、

前記ビニル系モノマーは、一般式(1)  $P1 - A1 - (Z1 - A2)_n - P2$  (一般式(1)において、P1およびP2は、独立に、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミドまたはメタクリルアミドであり、A1およびA2は、独立に、1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキサンまたは2,5-チオフェン、もしくは、ナフタレン-2,6-ジイルまたはアントラセン-2,7-ジイルを表し、A1およびA2の少なくとも一方は少なくとも1個のフッ素基で置換されており、Z1は -COO-、-OCO-、-O-、-CONH-基または単結合であり、nは0または1である)で表される、配向膜。

【請求項15】

前記配向膜は、前記第1ポリイミドを含む第1配向層と、前記第2ポリイミドを含む第2配向層とを有している、請求項14に記載の配向膜。

【請求項16】

前記ポリビニル化合物は、前記第2配向層内および前記第2配向層の表面に存在する、請求項15に記載の配向膜。

【請求項17】

画素電極を有するアクティブマトリクス基板と、対向電極を有する対向基板と、前記アクティブマトリクス基板と前記対向基板との間に設けられた垂直配向型の液晶層とを備える、液晶表示装置であって、

前記アクティブマトリクス基板および前記対向基板の少なくとも一方は前記液晶層側に設けられた配向膜をさらに有しており、

前記配向膜は、

第1ポリイミドと、

前記第1ポリイミドとは異なる第2ポリイミドと、

ビニル系モノマーの重合したポリビニル化合物と

を有しており、

前記ビニル系モノマーは、一般式(1)  $P1 - A1 - (Z1 - A2)_n - P2$  (一般式(1)において、P1およびP2は、独立に、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミドまたはメタクリルアミドであり、A1およびA2は、独立に、1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキサンまたは2,5-チオフェン、もしくは、ナフタレン-2,6-ジイルまたはアントラセン-2,7-ジイルを表し、A1およびA2の少なくとも一方は少なくとも1個のフッ素基で置換されており、Z1は -COO-、-OCO-、-O-、-CONH-基または単結合であり、nは0または1である)で表される、液晶表示装置。

【請求項18】

前記配向膜は、前記第1ポリイミドを含む第1配向層と、前記第2ポリイミドを含む第2配向層とを有している、請求項17に記載の液晶表示装置。

【請求項19】

前記第2配向層は前記第1配向層よりも前記液晶層側に設けられており、前記ポリビニル化合物は前記第2配向層内および前記第2配向層の表面に存在する、請求項18に記載の液晶表示装置。

【請求項20】

前記配向膜は、電圧無印加時に前記液晶層の液晶分子が前記配向膜の主面の法線方向から傾くように前記液晶分子を規定する、請求項17から19のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項21】

前記液晶表示装置は複数の画素を有しており、

前記液晶層は、前記複数の画素のそれぞれに対して、基準配向方位の互いに異なる複数

10

20

30

40

50

の液晶ドメインを有している、請求項 17 から 20 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 22】

前記複数の液晶ドメインは 4 つの液晶ドメインである、請求項 21 に記載の液晶表示装置。

【請求項 23】

第 1 ポリイミドの前駆体と、前記第 1 ポリイミドとは異なる第 2 ポリイミドおよびその前駆体の少なくとも一方と、ビニル系モノマーとを含有する配向膜材料を用意する工程と

、前記配向膜材料を塗布する工程と、

前記配向膜材料を加熱する工程であって、前記第 1 ポリイミドの前駆体の少なくとも一部を前記第 1 ポリイミドにイミド化し、前記ビニル系モノマーを重合してポリビニル化合物を形成する工程と

を包含し、

前記配向膜材料を用意する工程において、前記ビニル系モノマーは、一般式(1) P1 - A1 - (Z1 - A2) n - P2 (一般式(1)において、P1およびP2は、独立に、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミドまたはメタクリルアミドであり、A1およびA2は、独立に、1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキサンまたは2,5-チオフェン、もしくは、ナフタレン-2,6-ジイルまたはアントラセン-2,7-ジイルを表し、A1およびA2の少なくとも一方は少なくとも1個のフッ素基で置換されており、Z1は-COO-、-OCO-、-O-、-CONH-基または単結合であり、nは0または1である)で表される、配向膜の形成方法。

【請求項 24】

前記加熱する工程の後、前記第 2 ポリイミドのイミド化率は前記第 1 ポリイミドのイミド化率よりも大きい、請求項 23 に記載の配向膜の形成方法。

【請求項 25】

前記配向膜材料を塗布する工程は、前記配向膜材料の塗布を印刷法、インクジェット法またはスピンコート法で行う工程を含む、請求項 23 または 24 に記載の配向膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、配向膜、配向膜材料および上記配向膜を有する液晶表示装置ならびにその形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置は、携帯電話の表示部等の小型の表示装置だけでなく大型テレビジョンとしても利用されている。従来しばしば用いられた TN (Twisted Nematic) モードの液晶表示装置は比較的狭い視野角を有していたが、近年、IPS (In-Plane Switching) モードおよび VA (Vertical Alignment) モードといった広視野角の液晶表示装置が作製されている。そのような広視野角のモードの中でも、VA モードは高コントラスト比を実現できるため、多くの液晶表示装置に採用されている。

【0003】

液晶表示装置には、その近傍の液晶分子の配向方向を規定する配向膜を有しており、VA モードの液晶表示装置において、配向膜は、液晶分子をその主面に略垂直に配向する。一般的な配向膜は、耐熱性、耐溶媒性および吸湿性等の点で利点を有するポリイミドから形成されている。

【0004】

VA モードの一種として、1 つの画素領域に複数の液晶ドメインを形成する MVA (Multi-domain Vertical Alignment) モードが知られてい

10

20

30

40

50

る。MVAモードの液晶表示装置には、垂直配向型液晶層を挟んで対向する一对の基板のうち少なくとも一方の液晶層側に配向規制構造が設けられている。配向規制構造は、例えば、電極に設けられた線状のスリット（開口部）またはリブ（突起構造）である。配向規制構造により、液晶層の一方または両側から配向規制力が付与され、配向方向の異なる複数の液晶ドメイン（典型的には4つの液晶ドメイン）が形成され、視野角特性の改善が図られている。

【0005】

また、VAモードの別の一種として、CPA（Continuous Pinwheel Alignment）モードも知られている。一般的なCPAモードの液晶表示装置では対称性の高い形状を有する画素電極が設けられるとともに液晶ドメインの中心に対応して対向電極に突起物が設けられている。この突起物はリベットとも呼ばれる。電圧を印加すると、対向電極と対称性の高い画素電極とによって形成される斜め電界にしたがって液晶分子は放射形状に傾斜配向する。また、リベットの傾斜側面の配向規制力によって液晶分子の傾斜配向が安定化される。このように、1画素内の液晶分子が放射形状に配向することにより、視野角特性の改善が行われている。

10

【0006】

配向膜によって液晶分子のプレチルト方向を規定しているTNモードの液晶表示装置とは異なり、MVAモードの液晶表示装置では、線状のスリットやリブによって配向規制力が液晶分子に付与されているため、画素領域内の液晶分子に対する配向規制力はスリットやリブからの距離に応じて異なり、画素内の液晶分子の応答速度に差が生じる。同様に、CPAモードでも画素内の液晶分子の応答速度に差が生じ、また、画素電極のサイズが大きくなるほど、応答速度の差が顕著になる。さらに、VAモードの液晶表示装置においてスリット、リブまたはリベットが設けられている領域の光の透過率が低いので、高輝度の実現が困難である。

20

【0007】

上述の問題を回避するために、VAモードの液晶表示装置についても、電圧無印加時に配向膜の主面の法線方向から傾くように液晶分子に配向規制力を付与する配向膜を用いることが知られている（例えば、特許文献1、2参照）。

【0008】

特許文献1に開示されている液晶表示装置には、配向膜に対してラビング等の配向処理が行われており、配向膜により、液晶分子が電圧無印加時においてもその主面の法線方向から傾いて配向するように規定され、これにより、応答速度の向上が実現される。さらに、1画素内の液晶分子が対称的に配向するように配向膜が液晶分子のプレチルト方位を規定することにより、視野角特性の改善が行われる。特許文献1に開示されている液晶表示装置では、液晶層には、第1配向膜の2つの配向領域と第2配向膜の2つの配向領域との組み合わせに応じて4つの液晶ドメインが形成されており、これにより、広視野角化が図られている。

30

【0009】

また、特許文献2に開示されている配向膜は光反応性官能基を側鎖に有する感光性材料から形成されており、この配向膜に対して斜めから光を照射することにより、電圧無印加状態において液晶分子が配向膜の主面の法線方向から傾くようにプレチルトが付与される。このような光配向処理によってプレチルトが付与される配向膜は光配向膜とも呼ばれる。特許文献2に開示されている光配向膜は、光反応性官能基の結合構造を含む配向膜材料を用いることによってプレチルト角のばらつきが1°以下に制御されている。

40

【0010】

1つのポリマーを用いて形成された配向膜では十分な特性が得られないことがある。このため、2つの異なるポリマーから配向膜を形成することが検討されている（特許文献3および非特許文献1参照）。

【0011】

特許文献3に開示されている配向膜は、分子量および/または極性の大きい第1のポリ

50

マーから形成された主体層と、分子量および/または極性の小さい第2のポリマーから形成された表面層とを有している。第1のポリマーとして、内部DCバイアス電圧がほとんど生じない芳香族を含む材料(例えば、日産化学工業株式会社製 SE7690)が用いられている。また、第2のポリマーは紫外線照射に対するプレチルト角の変化の大きい材料であり、シクロブタン系のポリマーの材料である。特許文献3では、第2のポリマーとして日産化学工業製 SE7210が用いられている。

【0012】

また、非特許文献1には、ポリアミック酸を主成分とする下側層と、ポリイミドを主成分とする上側層とを含む配向膜が開示されている。非特許文献1では、プリベークの温度および時間を適切に設定することにより、上側層および下側層の二層分離が行われている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開平11-352486号公報

【特許文献2】国際公開第2006/121220号パンフレット

【特許文献3】特開平8-334771号公報

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献1】ム・スンクワク(Mu-Sun Kwak)ら、「オブザベーションオブハイブリッドタイプアラインメントフィルムインティエフティー-エルシーディ(Observation of Hybrid Type Alignment Film in TFT-LCD)」、2007年日本液晶学会討論会講演予稿集、2007年9月、PA03、p138

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

一般に、液晶表示装置では同一のパターンを長時間表示し続けると、表示を切り替えても前のパターンが残ってしまうことがある。このような現象は焼き付きとも呼ばれている。例えば、画面の一部の領域に白を、別の領域に黒を長時間表示した後で、液晶パネル全体に同じ中間階調を表示すると、前に黒を表示していた領域よりも前に白を表示していた領域がわずかに明るく見えることがある。

30

【0016】

このような焼き付きの原因の1つは電荷の蓄積による。黒を表示していた領域に蓄積された電荷量は、白を表示していた領域に蓄積された電荷量とは異なり、液晶中の不純物イオンが配向膜と液晶層の界面に蓄積することに起因して電界が発生する。このため、全体を同じ階調に切り替えた場合、白および黒を表示していた領域の各々の液晶層に異なる電圧が印加されて焼き付きとして認識される。

【0017】

なお、このような電荷の蓄積に起因する焼き付きは、各画素に極性の反転した電圧を印加することにより、ある程度抑制可能である。このため、電荷の蓄積に起因する焼き付きはDC焼き付きとも呼ばれている。また、DC焼き付きを抑制するために極性の反転した電圧を印加する駆動は極性反転駆動とも呼ばれている。なお、実際には、極性反転駆動を行っても、極性の完全に対称な電圧を印加することは困難であり、発生した焼き付きがフリッカーとして認識されることもある。

40

【0018】

また、プレチルト角が微小に変化しても焼き付きが生じる。プレチルト角が変化するとV-T特性に影響が生じるため、同じ電圧を印加しても透過率が変化してしまう。白表示時の印加電圧は黒表示時の印加電圧とは異なるため、印加電圧に応じてチルト角の変化量が異なり、その後、全体を同じ階調に切り替えた場合、チルト角の変化に起因して焼き付

50

きが認識されることがある。このような焼き付きは極性反転駆動を行っても抑制できず、AC焼き付きとも呼ばれている。

【0019】

本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、その目的は、プレチルト角の変化に起因する焼き付きを抑制する配向膜、上記配向膜を形成するための配向膜材料、および、上記配向膜を有する液晶表示装置、ならびに、その形成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明による配向膜材料は、第1ポリイミドの前駆体と、前記第1ポリイミドとは異なる第2ポリイミドおよびその前駆体の少なくとも一方と、ビニル基を有するビニル系モノマーとを含有する、配向膜材料であって、前記ビニル系モノマーは、一般式(1) P1-A1-(Z1-A2)<sub>n</sub>-P2 (一般式(1)において、P1およびP2は、独立に、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミドまたはメタクリルアミドであり、A1およびA2は、独立に、1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキサンまたは2,5-チオフェン、もしくは、ナフタレン-2,6-ジイルまたはアントラセン-2,7-ジイルを表し、A1およびA2の少なくとも一方は少なくとも1個のフッ素基で置換されており、Z1は-COO-、-OCO-、-O-、-CONH-基または単結合であり、nは0または1である)で表される。

10

【0021】

ある実施形態において、前記ビニル系モノマーは対称な構造を有する2官能モノマーである。

20

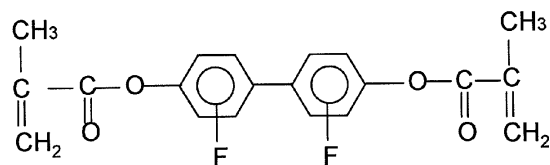
【0022】

ある実施形態において、前記ビニル系モノマーはジメタクリレートモノマーである。

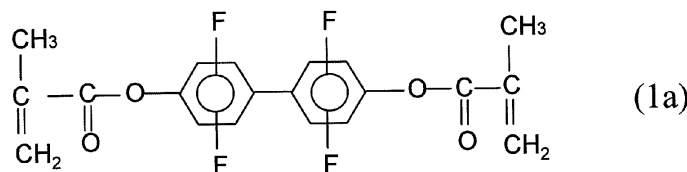
【0023】

ある実施形態において、前記ビニル系モノマーは構造式(1a)

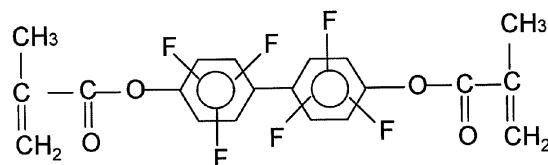
【化1】



30



40



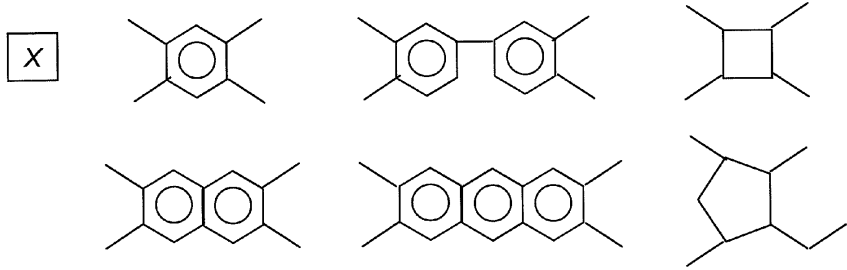
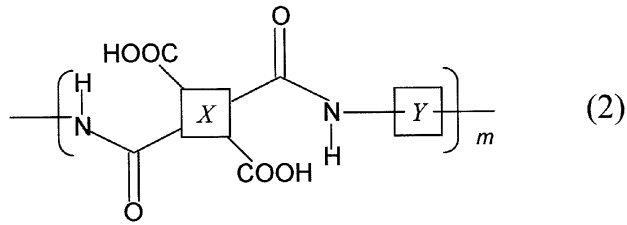
で表される。

【0024】

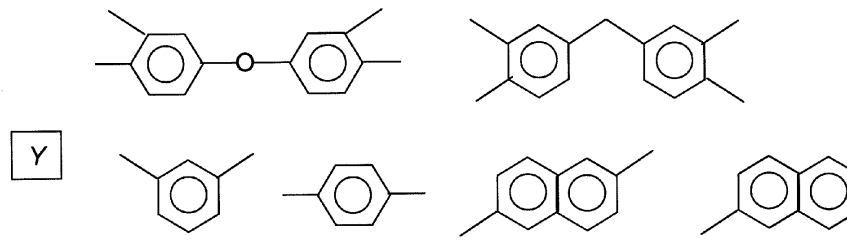
ある実施形態において、前記第1ポリイミドの前駆体は一般式(2)

50

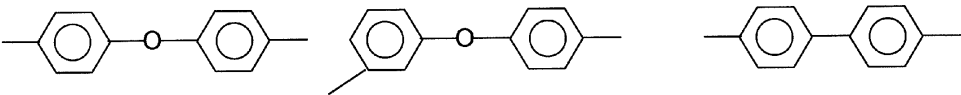
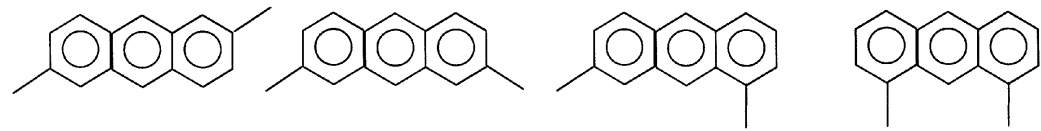
【化2】



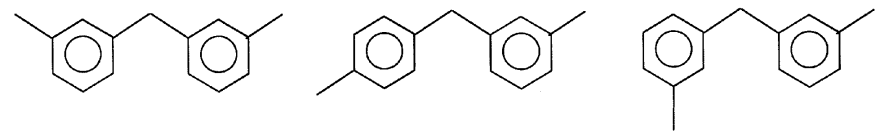
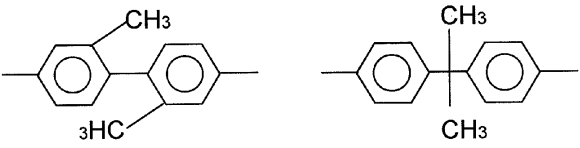
10



20



30



で表される。

40

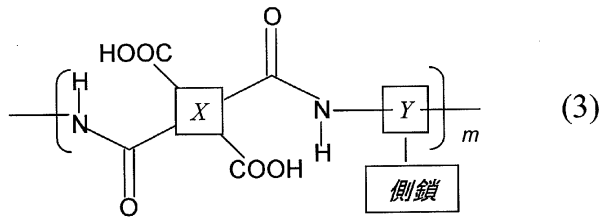
【0025】

ある実施形態において、前記第1ポリイミドの前駆体の側鎖は垂直配向性基を有しない。

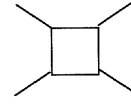
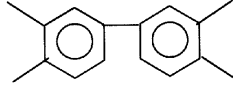
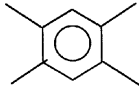
【0026】

ある実施形態において、前記第2ポリイミドの前駆体は一般式(3)

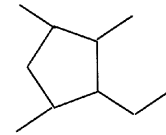
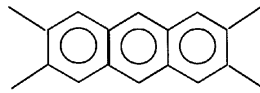
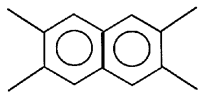
【化 3】



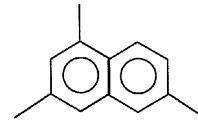
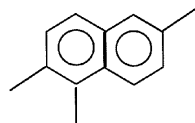
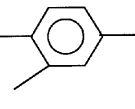
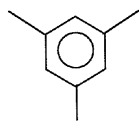
X



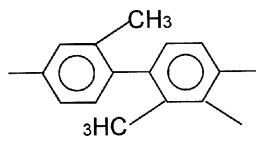
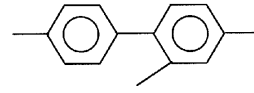
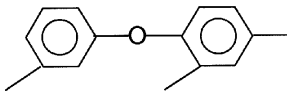
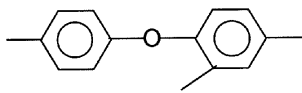
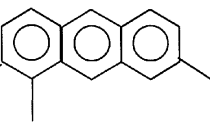
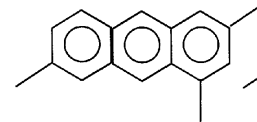
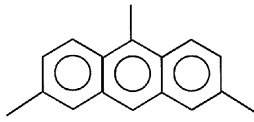
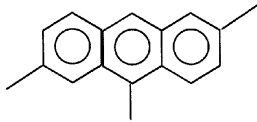
10



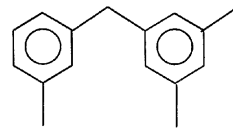
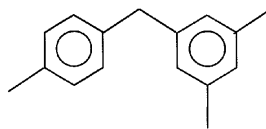
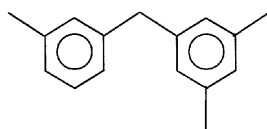
Y



20

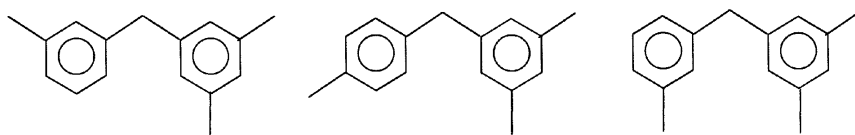
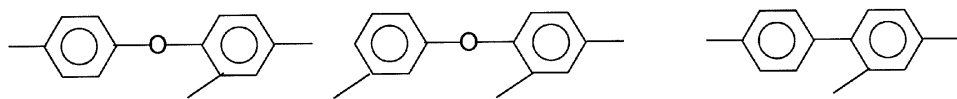
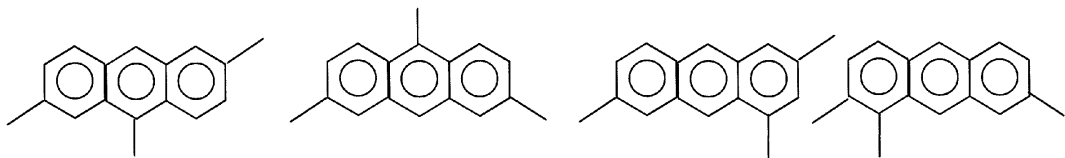
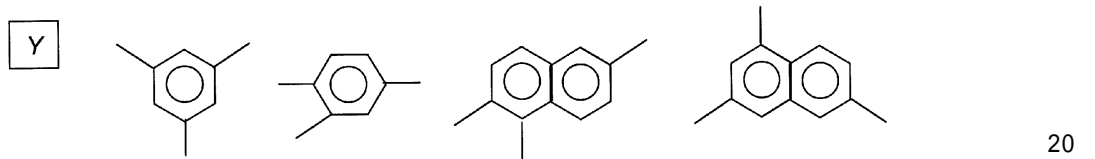
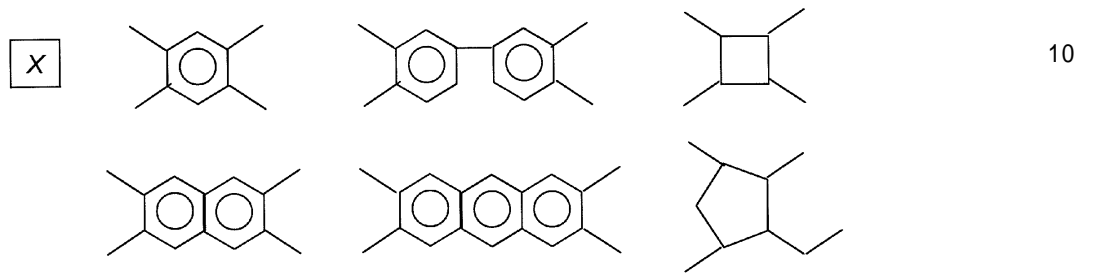
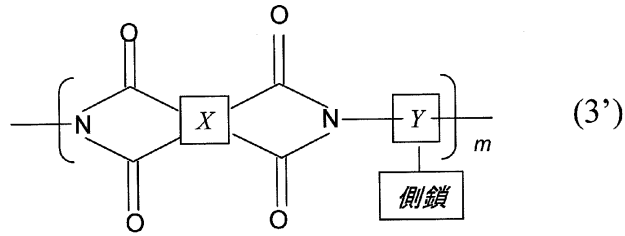


30



で表され、前記第 2 ポリイミドは一般式 ( 3 ' )

【化4】



で表される。

40

【0027】

ある実施形態において、前記第2ポリイミドはフッ素基を含む側鎖を有する。

【0028】

ある実施形態において、前記第2ポリイミドは光反応性官能基を有する。

【0029】

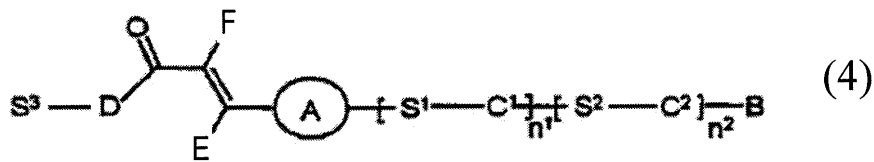
ある実施形態において、前記光反応性官能基は、シンナメート基、カルコン基、トラン基、クマリン基およびアゾベンゼン基からなる群から選択された少なくとも一つである。

【0030】

ある実施形態において、前記第2ポリイミドおよびその前駆体の少なくとも一方は一般式(4)

50

【化5】



で表される側鎖を有する。

【0031】

ある実施形態において、前記第2ポリイミドおよびその前駆体の少なくとも一方は垂直配向性基を含む側鎖を有する。

【0032】

ある実施形態において、前記配向膜材料に対する前記ビニル系モノマーの濃度は2wt%以上20wt%以下である。

【0033】

本発明による配向膜は、第1ポリイミドと、前記第1ポリイミドとは異なる第2ポリイミドと、ビニル系モノマーの重合したポリビニル化合物とを備える、配向膜であって、前記ビニル系モノマーは、一般式(1) P1-A1-(Z1-A2)n-P2 (一般式(1)において、P1およびP2は、独立に、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミドまたはメタクリルアミドであり、A1およびA2は、独立に、1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキサンまたは2,5-チオフェン、もしくは、ナフタレン-2,6-ジイルまたはアントラセン-2,7-ジイルを表し、A1およびA2の少なくとも一方は少なくとも1個のフッ素基で置換されており、Z1は-COO-、-OCO-、-O-、-CONH-基または単結合であり、nは0または1である)で表される。

【0034】

ある実施形態において、前記配向膜は、前記第1ポリイミドを含む第1配向層と、前記第2ポリイミドを含む第2配向層とを有している。

【0035】

ある実施形態において、前記ポリビニル化合物は、前記第2配向層内および前記第2配向層の表面に存在する。

【0036】

本発明による液晶表示装置は、画素電極を有するアクティブマトリクス基板と、対向電極を有する対向基板と、前記アクティブマトリクス基板と前記対向基板との間に設けられた垂直配向型の液晶層とを備える、液晶表示装置であって、前記アクティブマトリクス基板および前記対向基板の少なくとも一方は前記液晶層側に設けられた配向膜をさらに有しており、前記配向膜は、第1ポリイミドと、前記第1ポリイミドとは異なる第2ポリイミドと、ビニル系モノマーの重合したポリビニル化合物とを有しており、前記ビニル系モノマーは、一般式(1) P1-A1-(Z1-A2)n-P2 (一般式(1)において、P1およびP2は、独立に、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミドまたはメタクリルアミドであり、A1およびA2は、独立に、1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキサンまたは2,5-チオフェン、もしくは、ナフタレン-2,6-ジイルまたはアントラセン-2,7-ジイルを表し、A1およびA2の少なくとも一方は少なくとも1個のフッ素基で置換されており、Z1は-COO-、-OCO-、-O-、-CONH-基または単結合であり、nは0または1である)で表される。

【0037】

ある実施形態において、前記配向膜は、前記第1ポリイミドを含む第1配向層と、前記第2ポリイミドを含む第2配向層とを有している。

【0038】

ある実施形態において、前記第2配向層は前記第1配向層よりも前記液晶層側に設けら

10

20

30

40

50

れており、前記ポリビニル化合物は前記第2配向層内および前記第2配向層の表面に存在する。

【0039】

ある実施形態において、前記配向膜は、電圧無印加時に前記液晶層の液晶分子が前記配向膜の主面の法線方向から傾くように前記液晶分子を規定する。

【0040】

ある実施形態において、前記液晶表示装置は複数の画素を有しており、前記液晶層は、前記複数の画素のそれぞれに対して、基準配向方位の互いに異なる複数の液晶ドメインを有している。

【0041】

ある実施形態において、前記複数の液晶ドメインは4つの液晶ドメインである。

【0042】

本発明による配向膜の形成方法は、第1ポリイミドの前駆体と、前記第1ポリイミドとは異なる第2ポリイミドおよびその前駆体の少なくとも一方と、ビニル系モノマーとを含有する配向膜材料を用意する工程と、前記配向膜材料を塗布する工程と、前記配向膜材料を加熱する工程であって、前記第1ポリイミドの前駆体の少なくとも一部を前記第1ポリイミドにイミド化し、前記ビニル系モノマーを重合してポリビニル化合物を形成する工程とを包含する。

【0043】

ある実施形態では、前記配向膜材料を用意する工程において、前記ビニル系モノマーは、一般式(1)  $P1-A1-(Z1-A2)_n-P2$  (一般式(1)において、P1およびP2は、独立に、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミドまたはメタクリルアミドであり、A1およびA2は、独立に、1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキサンまたは2,5-チオフェン、もしくは、ナフタレン-2,6-ジイルまたはアントラセン-2,7-ジイルを表し、A1およびA2の少なくとも一方は少なくとも1個のフッ素基で置換されており、Z1は-COO-、-OCO-、-O-、-CONH-基または単結合であり、nは0または1である)で表される。

【0044】

ある実施形態では、前記加熱する工程の後、前記第2ポリイミドのイミド化率は前記第1ポリイミドのイミド化率よりも大きい。

【0045】

ある実施形態では、前記配向膜材料を塗布する工程は、前記配向膜材料の塗布を印刷法、インクジェット法またはスピンコート法で行う工程を含む。

【発明の効果】

【0046】

本発明によれば、プレチルト角の変化に起因する焼き付きを抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】本発明による配向膜の実施形態の模式的な断面図である。

【図2】(a)は本発明による液晶表示装置の実施形態の模式図であり、(b)は本実施形態の液晶表示装置における液晶パネルの模式図である。

【図3】配向層の厚さとポリイミドの側鎖にあるフッ素基の密度との関係を示すグラフである。

【図4】(a)~(c)は、それぞれ、本実施形態の液晶表示装置の製造方法を説明するための模式図である。

【図5】(a)は本実施形態の液晶表示装置における配向膜の模式図であり、(b)は配向膜の模式図であり、(c)は液晶ドメインの中央の液晶分子の配向方向を示す模式図である。

【図6】(a)は、実施例1-1の液晶表示装置における液晶分子の配向状態を示す模式図であり、(b)は、観察者側からみた第1、第2配向膜の配向処理方向を示す模式図で

10

20

30

40

50

ある。

【図7】実施例4の液晶表示装置において、観察者側からみた第1、第2配向膜の配向処理方向を示す模式図である。

【図8】実施例5の液晶表示装置において、観察者側からみた第1、第2配向膜の配向処理方向を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0048】

以下、図面を参照して、本発明による配向膜、配向膜材料および配向膜を有する液晶表示装置の実施形態を説明する。

【0049】

図1に、本実施形態の配向膜100の模式図を示す。配向膜100は、第1ポリイミドp1と、第2ポリイミドp2と、ポリビニル化合物pvとを含有している。配向膜100は、第1ポリイミドp1を含む第1配向層102と、第2ポリイミドp2を含む第2配向層104とに二層分離されている。第1配向層102の主成分は第1ポリイミドp1であり、第2配向層104の主成分は第2ポリイミドp2である。第1ポリイミドp1は、電圧印加後の電気的特性の変動の小さいものである。第2ポリイミドp2は、配向処理に対する液晶分子のプレチルト角の変化の大きいものである。

【0050】

第2配向層104は、第1配向層102よりも上側に位置しており、一般的に、第2配向層104は第1配向層102よりも薄い。また、配向膜100はこのように完全に二層分離されていなくてもよい。

【0051】

配向膜100において、第1、第2ポリイミドp1、p2の主鎖はほぼ一方向に配列されている。第2ポリイミドp2の主鎖または側鎖は光反応性官能基を有していてもよい。光反応性官能基は、例えば、シナメート基、カルコン基、トラン基、クマリン基およびアゾベンゼン基のいずれかである。あるいは、第2ポリイミドp2の側鎖は垂直配向性基を有していてもよい。第1、第2ポリイミドp1、p2は、異なるポリイミド前駆体のイミド化(重合)によって形成される。

【0052】

本実施形態の配向膜100のポリビニル化合物pvはフッ素基を有しており、ポリビニル化合物pvはフッ素基を有するビニル系モノマーの重合によって形成される。ポリビニル化合物pvは、第2配向層104内および第2配向層104の表面に存在している。重合は、ビニル系モノマーに熱または光を付与することによって行われる。

【0053】

配向膜100は以下のように形成される。まず、配向膜材料を用意する。配向膜材料は、第1ポリイミドp1の前駆体と、第2ポリイミドp2およびその前駆体の少なくとも一方と、フッ素基を有するビニル系モノマーとを溶媒に溶解させたものである。配向膜材料に対するビニル系モノマーの濃度は2wt%以上20wt%以下である。

【0054】

配向膜材料における第2ポリイミドp2のイミド化率は0%以上100%以下であってもよい。なお、第1ポリイミドp1のイミド化率が低いほど残留DC電圧の抑制効果が高いと考えられる。

【0055】

配向膜材料において、第2ポリイミドp2のイミド化率は第1ポリイミドp1のイミド化率よりも高いことが好ましい。例えば、イミド化率0%である水平配向用ポリイミドの前駆体と、イミド化率が0%よりも高い垂直配向用ポリイミドおよび前駆体とを用意し、これらを溶媒に溶解させ、さらに、フッ素基を有するビニル系モノマーを溶媒に溶解させてもよい。なお、第2ポリイミドおよびその前駆体の濃度は第1ポリイミドの前駆体の濃度よりも低い。

【0056】

10

20

30

40

50

配向膜材料の塗布は、印刷法、インクジェット法またはスピンコート法で行われる。次に、配向膜材料の溶媒を除去する。例えば、加熱処理を行うことにより、溶媒の除去が行われる。また、加熱処理により、第1ポリイミドp1の前駆体が第1ポリイミドp1にイミド化し、第2ポリイミドp2の前駆体が第2ポリイミドp2にイミド化する。このとき、二層分離が起こり、第1ポリイミドp1を含む第1配向層102および第2ポリイミドp2を含む第2配向層104が形成される。なお、配向膜100においても、第2ポリイミドp2のイミド化率は第1ポリイミドp1のイミド化率よりも高いことが好ましい。

【0057】

また、加熱処理により、ビニル系モノマーが重合してポリビニル化合物pvが形成される。ビニル系モノマーはフッ素基を有しているため、フッ素基の表面張力により、ポリビニル化合物pvは第2配向層104内および第2配向層104の表面に形成される。このように、ポリビニル化合物pvが配向膜100の表面およびその近傍に存在することにより、液晶分子のプレチルト角の変化を効率的に抑制することができる。

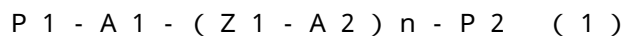
10

【0058】

ここで、ビニル系モノマーは複数のビニル基( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ )を有する多官能モノマーであり、ポリビニル化合物pvは多官能モノマーの重合体である。例えば、多官能モノマーはジメタクリレート、ジアクリレート、ジアクリルアミドまたはジメタクリルアミドである。このような多官能モノマーのビニル基は、例えば、メタクリレート基、アクリレート基、アクリルアミド基またはメタクリルアミド基の一部である。

【0059】

ビニル系モノマーは一般式(1)で表される。



20

【0060】

なお、一般式(1)において、P1およびP2は、独立に、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミドまたはメタクリルアミドであり、A1およびA2は、独立に、1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキサンまたは2,5-チオフェン、もしくは、ナフタレン-2,6-ジイルまたはアントラセン-2,7-ジイルを表し、A1およびA2の少なくとも一方は少なくとも1個のフッ素基で置換されており、Z1は-COO-、-OCO-、-O-、-CONH-基または単結合であり、nは0または1である。

【0061】

このように、多官能モノマーが複数のビニル基を有していることにより、多官能モノマーの重合によって形成されたポリビニル化合物pvは3次元的な網目構造を有する。また、この多官能モノマーは、複数のビニル基の間に、2以上の直接結合された環構造または1以上の縮環構造を有しており、変形に対する自由度が低く、ポリビニル化合物は応力に対して変形しにくい。このようなポリビニル化合物pvを含有することにより、配向膜100は構造的に安定化され、配向特性の変動が抑制される。

30

【0062】

また、本実施形態では、異なるポリイミドの前駆体を混合した配向膜材料の塗布、および、加熱処理による2つの配向層102、104の形成を一括的に行っている。これにより、配向膜100の形成のための処理工程および時間の短縮を図ることができる。

40

【0063】

以下、図2を参照して、本実施形態の配向膜110、120を有する液晶表示装置200を説明する。図2(a)に、液晶表示装置200の模式図を示す。液晶表示装置200は、液晶パネル300と、液晶パネル300を駆動する駆動回路350と、駆動回路350を制御する制御回路360とを備えている。また、図示していないが、液晶表示装置200は必要に応じてバックライトを備えていてもよい。

【0064】

図2(b)に示すように、液晶パネル300は、第1配向膜110を有するアクティブマトリクス基板220と、第2配向膜120を有する対向基板240と、アクティブマトリクス基板220と対向基板240との間に設けられた液晶層260とを備えている。ア

50

クティブマトリクス基板 220 は、第 1 絶縁基板 222 と、画素電極 224 とをさらに有しており、第 1 配向膜 110 は画素電極 224 を覆っている。また、対向基板 240 は、第 2 絶縁基板 242 と、対向電極 244 とをさらに有しており、第 2 配向膜 120 は対向電極 244 を覆っている。液晶層 260 は、アクティブマトリクス基板 220 と対向基板 240 との間に挟まれている。例えば、第 1、第 2 絶縁基板 222、242 は透明なガラス基板である。

#### 【0065】

液晶表示装置 200 には、複数の行および複数の列に沿ったマトリクス状の画素が設けられている。アクティブマトリクス基板 220 には、各画素に対して少なくとも 1 つのスイッチング素子（例えば、薄膜トランジスタ（Thin Film Transistor: TFT））（ここでは図示せず）が設けられており、アクティブマトリクス基板 220 は TFT 基板とも呼ばれる。本明細書において「画素」とは、表示において特定の階調を表現する最小の単位を指し、カラー表示においては、例えば、R、G および B のそれぞれの階調を表現する単位に対応し、ドットとも呼ばれる。R 画素、G 画素および B 画素の組み合わせが、1 つのカラー表示画素を構成する。「画素領域」は、表示の「画素」に対応する液晶パネル 300 の領域を指す。

10

#### 【0066】

なお、図示していないが、アクティブマトリクス基板 220 および対向基板 240 のそれぞれには、偏光板が設けられている。したがって、2 つの偏光板は液晶層 260 を挟んで互いに対向するように配置されている。2 つの偏光板の透過軸（偏光軸）は、互いに直交するように配置されており、一方が水平方向（行方向）、他方が垂直方向（列方向）に沿うように配置されている。

20

#### 【0067】

第 1 配向膜 110 は、第 1 ポリイミド p1、第 2 ポリイミド p2 およびポリビニル化合物 pv を含有している。第 1 配向膜 110 は、第 1 ポリイミド p1 を含む第 1 配向層 112 および第 2 ポリイミド p2 を含む第 2 配向層 114 に二層分離されている。第 2 配向層 114 は第 1 配向層 112 よりも液晶層 260 側に位置している。

#### 【0068】

同様に、第 2 配向膜 120 は、第 1 ポリイミド p1、第 2 ポリイミド p2 およびポリビニル化合物 pv を含有しており、第 2 配向膜 120 は、第 1 ポリイミド p1 を含む第 1 配向層 122 および第 2 ポリイミド p2 を含む第 2 配向層 124 に二層分離されている。第 2 配向層 124 は第 1 配向層 122 よりも液晶層 260 側に位置している。

30

#### 【0069】

第 1 ポリイミド p1 はその前駆体をイミド化することによって形成される。また、第 2 ポリイミド p2 もその前駆体をイミド化することによって形成される。ポリビニル化合物 pv はビニル系モノマーの重合によって形成される。重合は、ビニル系モノマーに対して熱または光を付与することによって行われる。

#### 【0070】

第 1 配向膜 110 は配向膜材料から形成される。配向膜材料は、例えば、第 1 ポリイミド p1 の前駆体と、第 2 ポリイミド p2 および / またはその前駆体と、ビニル系モノマーとを溶媒に溶解させたものである。例えば、配向膜材料を画素電極 224 上に塗布した後、加熱処理を行い、溶媒の蒸発およびイミド化・重合を行うことにより、第 1 ポリイミド p1、第 2 ポリイミド p2 およびポリビニル化合物 pv を含有する第 1 配向膜 110 が形成される。加熱処理は、例えば、異なる温度で 2 回行われる。同様に、配向膜材料を対向電極 244 上に塗布した後、加熱処理を行い、溶媒の蒸発およびイミド化・重合を行うことにより、第 1 ポリイミド p1、第 2 ポリイミド p2 およびポリビニル化合物 pv を含有する第 2 配向膜 120 が形成される。

40

#### 【0071】

液晶層 260 は負の誘電率異方性を有するネマティック液晶材料（液晶分子 262）を含有している。第 1 配向膜 110 および第 2 配向膜 120 は、それぞれ、垂直配向膜の表

50

面に対して、液晶分子 262 のプレチルト角が 90°未満となるように処理される。液晶分子 262 のプレチルト角は、第 1 配向膜 110 および第 2 配向膜 120 の主面と、プレチルト方向に規定された液晶分子 262 の長軸とのなす角度である。

【0072】

液晶層 260 は垂直配向型であるが、第 2 ポリイミド p2 を含む第 2 配向層 114、124 により、その近傍の液晶分子 262 は第 1、第 2 配向膜 110、120 の主面の法線方向からわずかに傾いている。プレチルト角は、例えば 85°から 89.7°の範囲内である。プレチルト角は、例えば、クリスタルローテーション法で測定される。また、第 2 ポリイミド p2 の側鎖により、液晶分子 262 のプレチルト方向が規定される。以下の説明において、この成分をプレチルト角発現成分とも呼ぶことがある。

10

【0073】

なお、第 1 配向膜 110 による液晶分子 262 のプレチルト方位は第 2 配向膜 120 による液晶分子 262 のプレチルト方位とは異なる。例えば、第 1 配向膜 110 による液晶分子 262 のプレチルト方位は第 2 配向膜 120 による液晶分子 262 のプレチルト方位と 90°交差している。なお、ここでは、液晶層 260 にカイラル剤は添加されておらず、液晶層 260 に電圧を印加すると、液晶層 260 内の液晶分子は第 1、第 2 配向膜 110、120 の配向規制力に従ってツイスト配向をとる。ただし、必要に応じて液晶層 260 にカイラル剤が添加されていてもよい。液晶層 260 はクロスニコル配置された偏光板と組み合わせられてノーマリーブラックモードの表示を行う。

【0074】

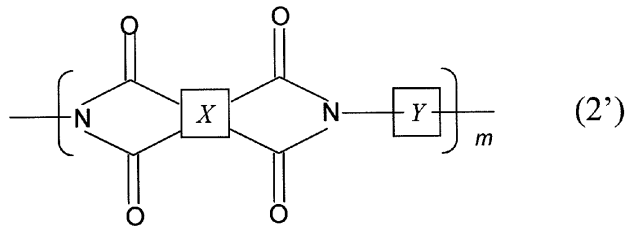
20

また、第 1、第 2 配向膜 110、120 のそれぞれは画素ごとに複数の配向領域を有してもよい。例えば、第 1 配向膜 110 の一部をマスクングして、第 1 配向膜 110 の所定の領域にある方向から光を照射した後、光の照射されなかった別の領域に異なる方向から光を照射する。さらに、第 2 配向膜 120 も同様に形成される。このようにして、第 1、第 2 配向膜 110、120 のそれぞれに、異なる配向規制力を付与する領域を形成することができる。

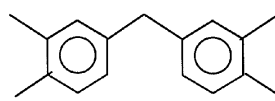
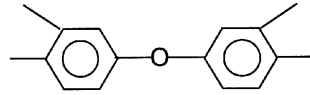
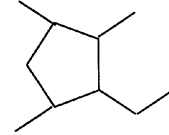
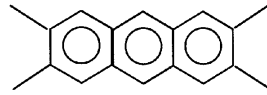
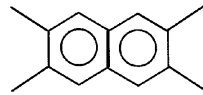
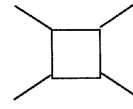
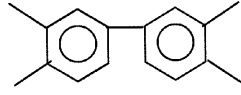
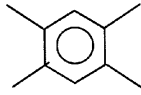
【0075】

例えば、第 1 ポリイミド p1 は一般式(2')で表される。

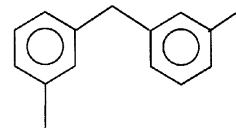
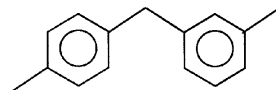
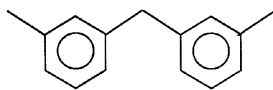
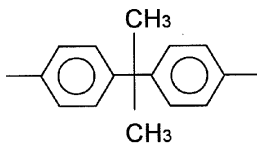
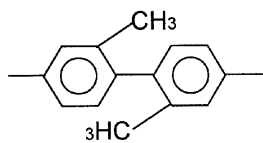
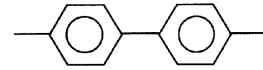
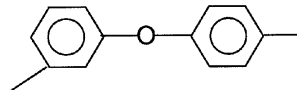
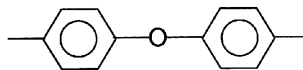
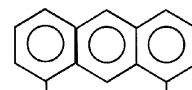
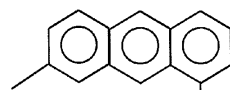
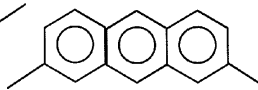
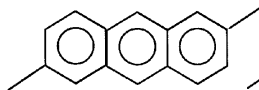
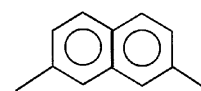
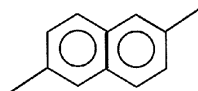
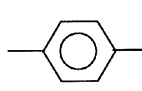
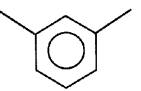
【化6】



X



Y



10

20

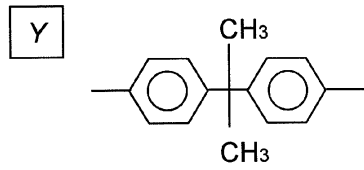
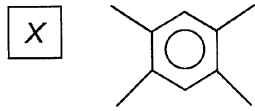
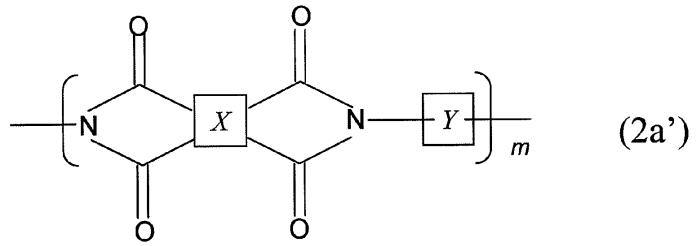
30

40

【0076】

さらに具体的には、第1ポリイミドp1は構造式(2a')で表される。

【化 7】



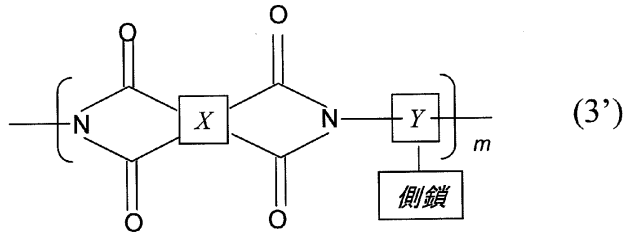
10

20

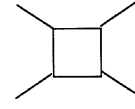
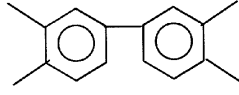
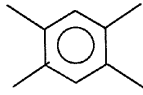
【 0 0 7 7 】

例えば、第 2 ポリイミド p 2 は一般式 ( 3 ' ) で表される。

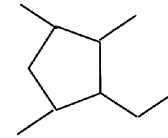
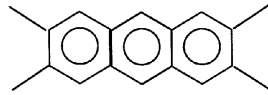
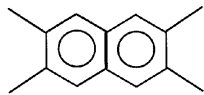
【化 8】



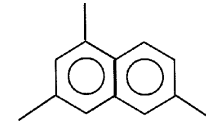
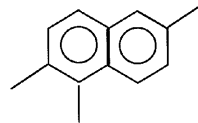
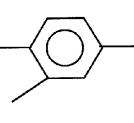
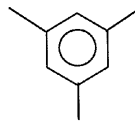
X



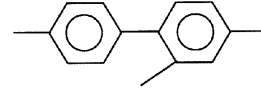
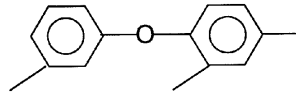
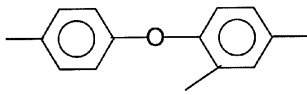
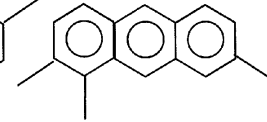
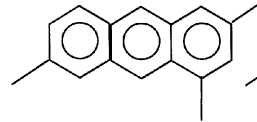
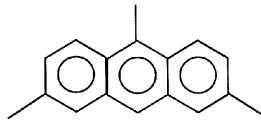
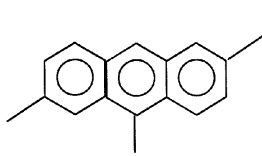
10



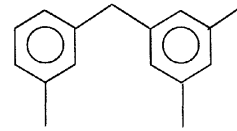
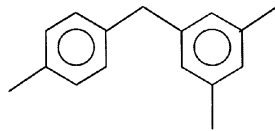
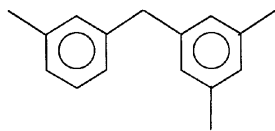
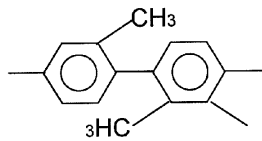
Y



20



30



【0078】

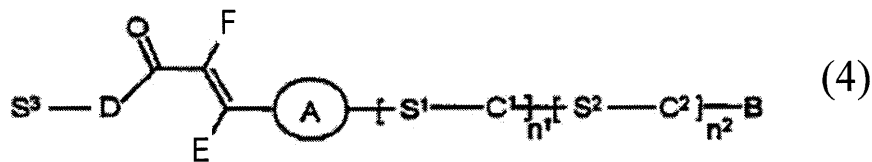
40

なお、第2ポリイミドp2の側鎖はフッ素原子を含んでいてもよい。側鎖がフッ素原子を含むことにより、上述した焼き付きがある程度抑制される。

【0079】

また、第2ポリイミドp2は光反応性官能基を含んでいてもよい。この場合、光照射により、二量化サイトが形成される。このような第2ポリイミドp2を含む第2配向層114、124は光配向層とも呼ばれる。例えば、第2ポリイミドp2は側鎖(Side Chain)に光反応性官能基を有してもよく、第2ポリイミドp2の側鎖は一般式(4)で表される。

## 【化9】



## 【0080】

ここで、Aは、場合によりフッ素、塩素、シアノから選択される基によるか、またはC<sub>1-18</sub>環式、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル残基（これは、場合により1個のシアノ基または1個以上のハロゲン原子で置換されており、そして、場合により、アルキルの隣接しない1個以上の-CH<sub>2</sub>-基は、基Qで置き換えられている）で置換されている、ピリミジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、2,5-チオフェニレン、2,5-フラニレン、1,4-若しくは2,6-ナフチレンまたはフェニレンを表す。

10

## 【0081】

また、Bは、非置換か、シアノ若しくはハロゲンで単置換されているか、またはハロゲンで多置換されている、炭素原子3～18個を有する直鎖状または分岐鎖状のアルキル残基（ここで、隣接しない1個以上のCH<sub>2</sub>基は、独立して基Qで置き換えられていてもよい）である。

20

## 【0082】

また、C<sup>1</sup>およびC<sup>2</sup>は、互いに独立して、芳香族または脂環式基（これは、非置換か、あるいはフッ素、塩素、シアノまたは環式、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル残基（これは、非置換か、シアノ若しくはハロゲンで単置換されているか、またはハロゲンで多置換されており、炭素原子1～18個を有し、隣接しない1個以上のCH<sub>2</sub>基は、独立して基Qで置き換えられていてもよい）で置換されている）を表す。また、Dは、酸素原子またはNR<sup>1</sup>-（ここで、R<sup>1</sup>は、水素原子または低級アルキルを表す）を表す。

## 【0083】

S<sup>1</sup>およびS<sup>2</sup>は、互いに独立して、共有単結合またはスペーサ単位を表す。また、S<sup>3</sup>は、スペーサ単位を表す。

30

## 【0084】

また、Qは、-O-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-NR<sup>1</sup>-、-NR<sup>1</sup>-CO-、-CO-NR<sup>1</sup>-、-NR<sup>1</sup>-CO-O-、-O-CO-NR<sup>1</sup>-、-NR<sup>1</sup>-CO-NR<sup>1</sup>-、-CH=CH-、-C=C-および-O-CO-O-（ここで、R<sup>1</sup>は、水素原子または低級アルキルを表す）から選択される基を表す。E、Fは、互いに独立して、水素、フッ素、塩素、シアノ、場合によりフッ素で置換され、炭素原子1～12個を有するアルキル（ここで、場合により隣接しない1個以上のCH<sub>2</sub>基は、-O-、-CO-O-、-O-CO-および/または-CH=CH-で置き換えられている）を表す。

## 【0085】

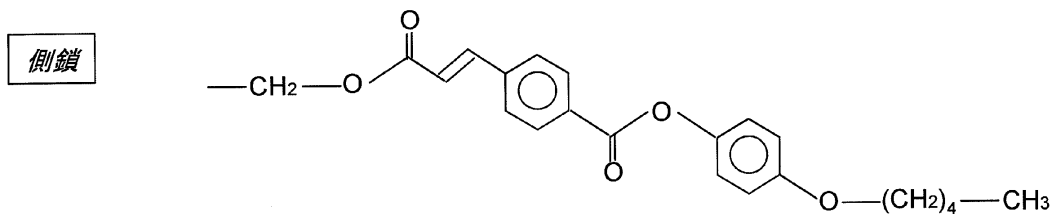
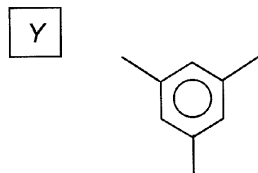
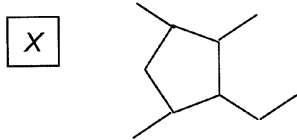
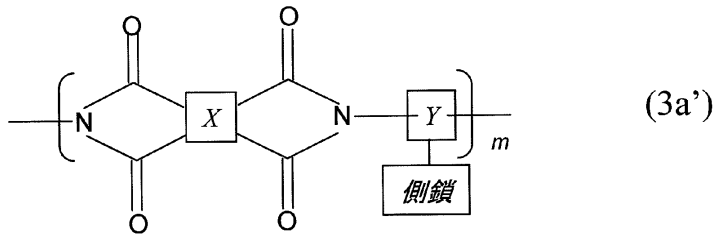
なお、Aに芳香族化合物があること、Bに炭化フッ素があること、Dに少なくとも1個以上の炭化水素基があること、E、Fに水素原子があることが好ましい。

40

## 【0086】

具体的には、第2ポリイミドp2は構造式(3a')で表される。

## 【化10】



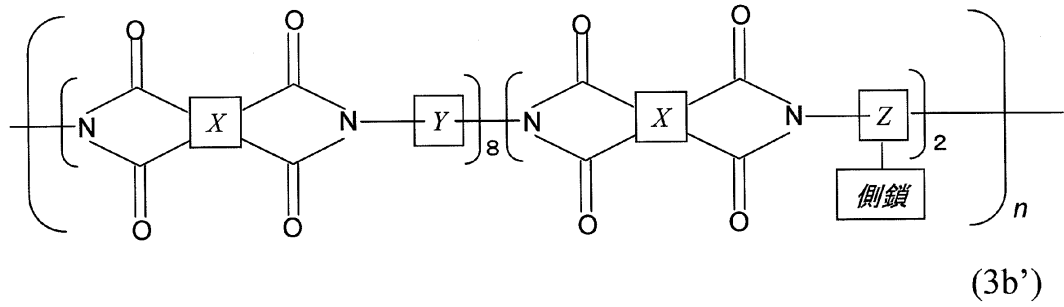
## 【0087】

この場合、第1、第2配向膜110、120に対してその主面の法線方向の斜め方向から光を照射することにより、第2ポリイミドp2に、電圧無印加時において液晶分子262が第1、第2配向膜110、120の主面の法線方向から傾いて配向するように配向規制力が付与される。構造式(3a')で表される第2ポリイミドp2は光配向性ポリイミドとも呼ばれており、このような処理は光配向処理とも呼ばれる。光配向処理は非接触で行われるので、ラビング処理のように摩擦による静電気の発生が無く、歩留まりを向上させることができる。

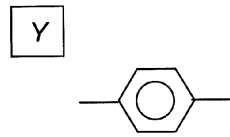
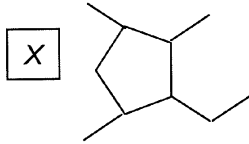
## 【0088】

また、上述した説明では、第2ポリイミドp2は光反応性官能基を有しており、配向処理として光配向処理が行われるが、本発明はこれに限定されない。第2ポリイミドp2の側鎖は垂直配向性基を有しており、配向処理としてラビング処理またはイオンビームの照射を行ってもよい。例えば、第2ポリイミドp2は構造式(3b')で表される。

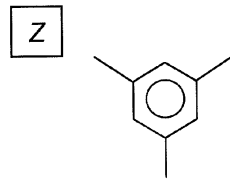
## 【化 1 1】



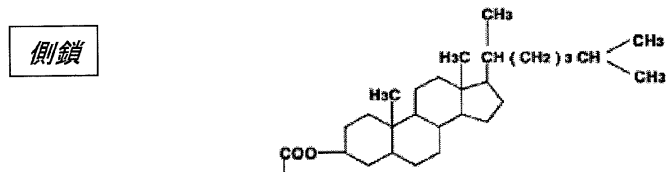
10



20



30



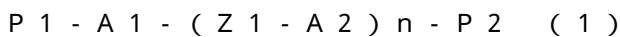
## 【0089】

第2ポリイミドp2は垂直配向性基を含む側鎖を有しており、第2ポリイミドp2は垂直配向性ポリイミドとも呼ばれている。第1、第2配向膜110、120の形成後に、第1、第2配向膜110、120に対してラビング処理またはイオンビームの照射を行うことにより、液晶分子262にプレチルトを付与することができる。

40

## 【0090】

ポリビニル化合物pvはビニル系モノマーを重合したものである。ビニル系モノマーは、一般式(1)で表される。



## 【0091】

なお、一般式(1)において、P1およびP2は、独立に、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミドまたはメタクリルアミドであり、A1およびA2は、独立に、1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキサンまたは2,5-チオフェン、もしくは、ナフタレン-2,6-ジイルまたはアントラセン-2,7-ジイルを表し、A1およびA2の少

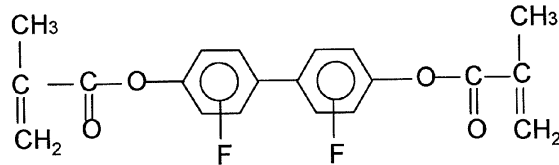
50

なくとも一方は少なくとも1個のフッ素基で置換されており、Z1は-COO-、-OCO-、-O-、-CONH-基または単結合であり、nは0または1である。

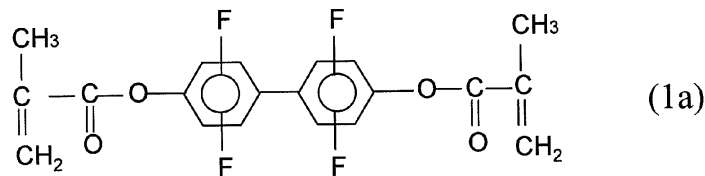
【0092】

ビニル系モノマーは、例えば構造式(1a)で表される。

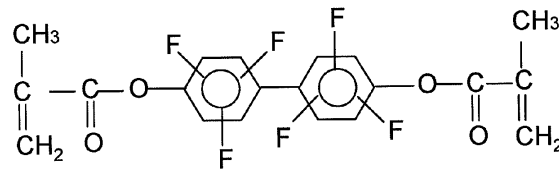
【化12】



10



20



【0093】

構造式(1a)に示したビニル系モノマーはビフェニルジメタクリレートである。ビニル系モノマーの主鎖は2つの環状構造を有していてもよく、また、2つの環状構造のそれぞれがフッ素基に置換されていてもよい。また、1つの環状構造が1、2または3のフッ素基を有していてもよい。また、ビニル系モノマーは対称な構造を有する2官能モノマーであることが好ましい。

30

【0094】

なお、第1配向膜110の第2配向層114の内部および表面のそれぞれに第2ポリイミドp2およびポリビニル化合物pvの両方が存在している。しかしながら、第1配向層112には第1ポリイミドp1は存在しているが、ポリビニル化合物pvは存在していない。同様に、第2配向膜120の第2配向層124の内部および表面のそれぞれに第2ポリイミドp2およびポリビニル化合物pvの両方が存在している。しかしながら、第1配向層122には第1ポリイミドp1は存在しているが、ポリビニル化合物pvは存在していない。

40

【0095】

このように、ポリビニル化合物pvが第1、第2配向膜110、120の表面およびその近傍に存在していることにより、第1、第2配向膜110、120が構造的に安定化され、配向機能の変化が抑制され、液晶層260の液晶分子262のプレチルト角が維持される。なお、ビニル系モノマーは単官能モノマーである場合、重合体として形成される細長い直鎖状のポリマーは変形しやすいので、配向機能の変化を十分に抑制することはできないが、ビニル系モノマーが多官能モノマーであることにより、その重合体は配向機能の変化を十分に抑制できる。なお、配向膜110、120は、ポリビニル化合物pvだけでなくポリイミドp1、p2を含有しており、配向膜110、120の耐熱性、耐溶媒性および吸湿性等の特性は、ポリイミドのみから形成された一般的な配向膜と比べて実質的に

50

低下しない。

【0096】

第1、第2配向膜110、120の表面におけるポリビニル化合物pvの濃度は第1、第2配向膜110、120の内部よりも極めて高い。ポリビニル化合物pvの濃度は、例えば、飛行時間型2次イオン質量分析法(Time Of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry: TOF-SIMS)またはX線電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)で測定される。なお、XPSでは、例えばアルバック・ファイ社製の装置を用いてC60でエッチングしながら深さ方向の原子を分析することができる。

【0097】

上述したように、ビニル系モノマーはフッ素基を有しているため、フッ素基の表面張力により、ポリビニル化合物pvは第2配向層114、124の表面およびその近傍に存在している。このように、ポリビニル化合物pvが第1、第2配向膜110、120の表面およびその近傍に存在することにより、液晶分子262のプレチルト角の変化を効率的に抑制することができる。

【0098】

なお、第2ポリイミドおよびその前駆体の側鎖がフッ素基を含む場合、ビニル系モノマーがフッ素基を有しないと、表面張力が低いため、第1、第2配向膜の表面およびその近傍に形成されるポリビニル化合物の量が著しく低下してしまう。しかしながら、ビニル系モノマーがフッ素基を有することにより、第2ポリイミドおよびその前駆体の側鎖がフッ素基を含んでいても、ポリビニル化合物pvは第1、第2配向膜110、120の表面に形成される。なお、第2ポリイミドの側鎖はフッ素基を有していてもよいが、プレチルト角の変化の抑制の観点から、第2ポリイミドの側鎖のフッ素基は少ないほど好ましい。

【0099】

また、プレチルト角の変化に起因する焼き付きを抑制するための別の技術としてPolymer Sustained Alignment Technology(以下、「PSA技術」という)が知られている。PSA技術では、少量の重合性化合物(例えば光重合性モノマー)の混合された液晶層に電圧を印加した状態で重合性化合物に活性エネルギー線(例えば紫外光)を照射して生成される重合体によって液晶分子のプレチルト方向が制御される。

【0100】

ここで、一般的なPSA技術において形成される配向維持層と、本実施形態の液晶表示装置200の配向膜110、120におけるポリビニル化合物pvとの違いを説明する。

【0101】

PSA技術では、配向維持層が配向膜上に存在しており、液晶パネルを分解してアクティブマトリクス基板または対向基板表面をTOF-SIMSやXPSで分析すると、基板の最表面からは重合成分由来のイオンや原子が検出される。これに対して、本実施形態の表示装置200では、ポリビニル化合物pvは配向膜110、120に含有されており、液晶パネルを分解して同様にアクティブマトリクス基板220または対向基板240の表面を分析すると、ポリビニル化合物pv由来のイオンまたは原子だけでなく第2配向層114、124の第2ポリイミドp2由来のイオンまたは原子が検出される。このことから、アクティブマトリクス基板220の表面に第2ポリイミドp2およびポリビニル化合物pvが存在しており、同様に、対向基板240表面に第2ポリイミドp2およびポリビニル化合物pvが存在していることがわかる。

【0102】

また、PSA技術では、配向膜を備えた液晶パネルを作製した後で光を照射して重合体を形成しているが、本実施形態の液晶表示装置200では、第1、第2配向膜110、120がポリビニル化合物pvを含有しており、アクティブマトリクス基板220と対向基板240とを貼り合わせる前に、ポリビニル化合物pvが形成されている。このため、アクティブマトリクス基板220および対向基板240を貼り合わせる場所がアクティブマ

10

20

30

40

50

トリクス基板 220 や対向基板 240 を作製した場所と異なる場合でも、貼り合わせる場所においてポリビニル化合物の形成を行わなくてもよく、液晶表示装置 200 を簡便に製造することができる。

【0103】

また、PSA 技術では、液晶層中に未反応のモノマーが残存すると、電圧保持率が低下してしまう。このため、PSA 技術では、残存モノマーを減少させるためには、紫外線を長時間照射させる必要がある。これに対して、本実施形態の液晶表示装置 200 では、プレチルト角の変化を抑制する重合体を配向膜に形成しているため、電圧保持率の低下を抑制するとともに紫外線の長時間照射を省略することができる。

【0104】

本実施形態の液晶表示装置 200 では、上述したように、配向膜 110、120 がポリビニル化合物 pv を含有しており、これにより、液晶分子 262 のプレチルト方向が固定化される。これは、ポリビニル化合物 pv により、プレチルト角発現成分の変形が抑制され、その結果、第 2 ポリイミド p2 による液晶分子 262 の配向方向は、配向膜 110、120 の主面に対しほぼ垂直方向に維持されるからと考えられる。また、ポリビニル化合物 pv により、配向処理時における損傷によって発生した不純物などが固定されて不純物イオンの発生が抑制され焼き付きの発生が抑制される。

【0105】

本実施形態の液晶表示装置 200 では、配向膜材料に上記一般式(1)で示すビニル系モノマーを導入し、通常の方法で成膜することによって、ビニル系モノマーの重合によって形成されたポリビニル化合物 pv が第 1、第 2 配向膜 110、120 の液晶層 260 側に存在する。このため、液晶分子 262 のプレチルト角を安定化させることができ、電圧保持率を高く、また残留 DC 電圧が低く維持されるので焼き付きが防止される。また、PSA 技術とは異なり、液晶材料を付与した後に光重合を行う必要がないため、簡便な工程で製造でき、液晶材料に残存したモノマーによる電圧保持率の低下の問題も生じない。

【0106】

なお、参考のために、ビニルモノマーを添加することなく、第 1 ポリイミドと、側鎖にフッ素基を有する第 2 ポリイミドとを混合した配向膜材料を用いて形成した配向膜を X 線電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) で測定した結果を図 3 に示す。配向膜内においてフッ素基は表面近傍に存在していることから、第 2 ポリイミドは第 1 ポリイミドよりも配向膜表面に存在していることが理解される。

【0107】

残留 DC 電圧の抑制の観点からは、配向膜 110、120 が高抵抗であることが好ましい。配向膜 110、120 が高抵抗であると、画素電極 224 と対向電極 244 との間の電圧に対して配向膜 110、120 に印加される電圧が増大し、液晶層 260 に印加される電圧が減少し、液晶層 260 と配向膜 110、120 との界面に蓄積される不純物濃度が減少するからである。配向膜 110、120 のうち、特に残留 DC 電圧の抑制に主として寄与する第 1 配向層 112、122 の抵抗が高いことが特に好ましい。

【0108】

以下、図 4 を参照して、液晶表示装置 200 の製造方法を説明する。

【0109】

まず、図 4(a) に示すように、第 1 絶縁基板 222 上に画素電極 224 を形成する。なお、図 4(a) には図示していないが、第 1 絶縁基板 222 と画素電極 224 との間には、TFT およびそれらに接続された配線等が設けられている。次に、画素電極 224 を覆う第 1 配向膜 110 を形成する。

【0110】

第 1 配向膜 110 の形成は以下のように行われる。まず、配向膜材料を用意する。配向膜材料は、第 1 ポリイミド p1 の前駆体と、第 2 ポリイミド p2 およびその前駆体の少なくとも一方と、ビニル系モノマーとを含む溶媒に溶解させたもの(混合物)である。

10

20

30

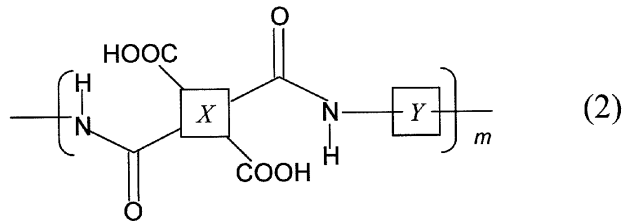
40

50

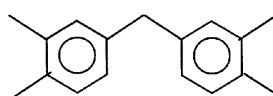
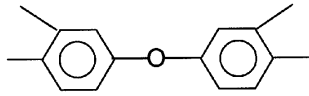
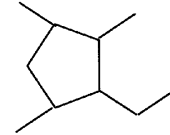
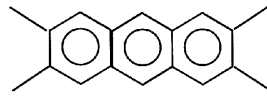
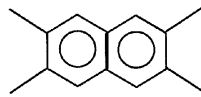
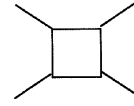
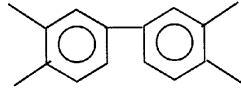
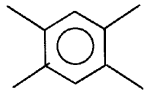
## 【 0 1 1 1 】

例えば、第 1 ポリイミド p 1 の前駆体は一般式 ( 2 ) で表される。

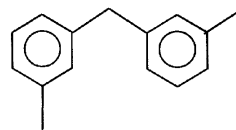
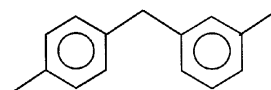
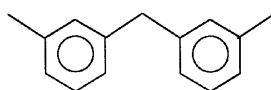
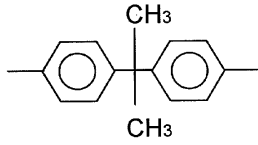
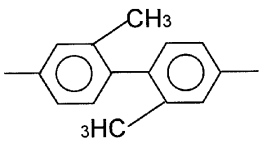
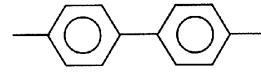
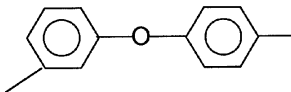
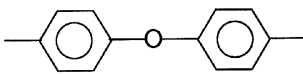
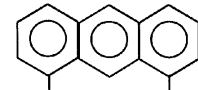
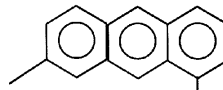
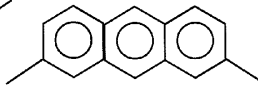
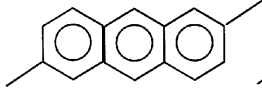
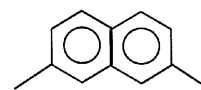
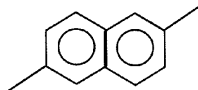
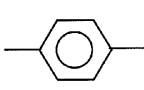
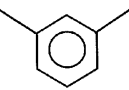
## 【 化 1 3 】



X



Y



## 【 0 1 1 2 】

さらに具体的には、第 1 ポリイミド p 1 の前駆体は構造式 ( 2 a ) で表される。

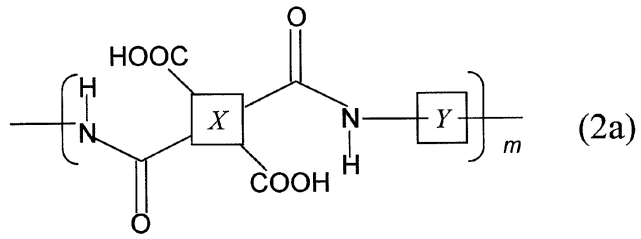
10

20

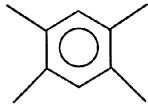
30

40

【化 1 4】

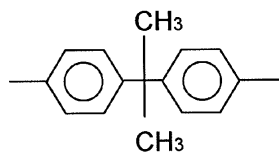


X



10

Y

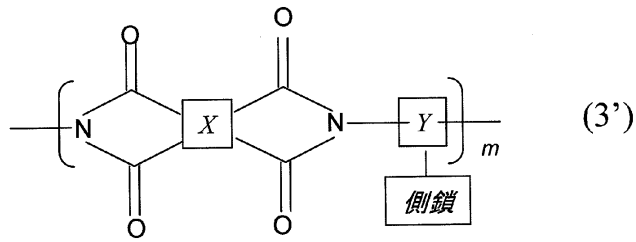


20

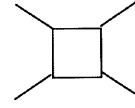
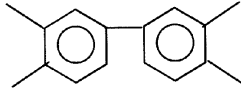
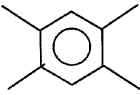
【 0 1 1 3】

例えば、第 2 ポリイミド p 2 は一般式 ( 3 ' ) で表される。

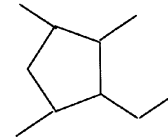
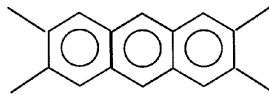
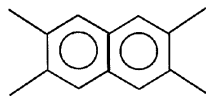
【化 1 5】



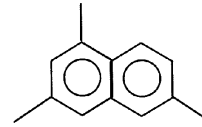
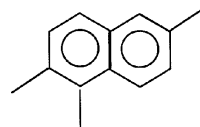
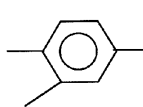
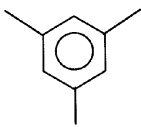
X



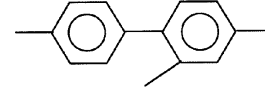
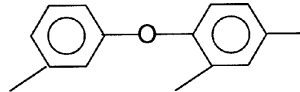
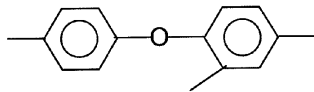
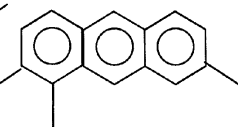
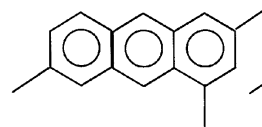
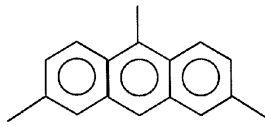
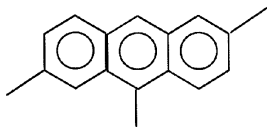
10



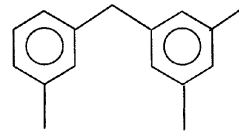
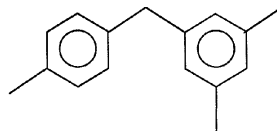
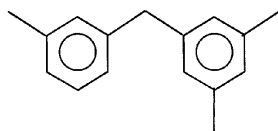
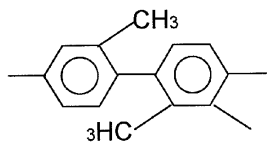
Y



20



30

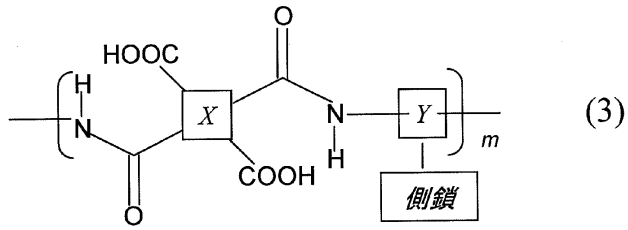


40

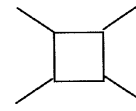
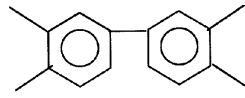
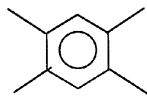
【 0 1 1 4】

また、第 2 ポリイミド p 2 の前駆体（ポリアミック酸）は一般式（3）で表される。

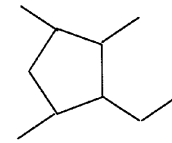
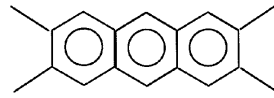
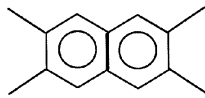
【化 1 6】



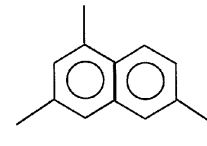
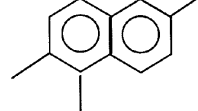
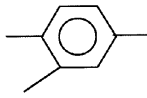
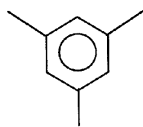
X



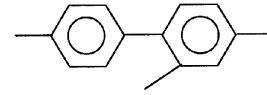
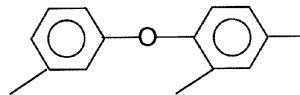
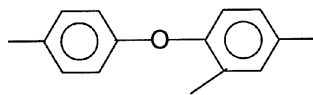
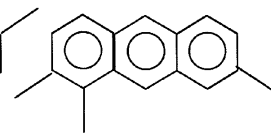
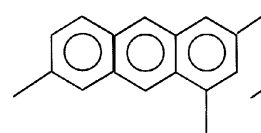
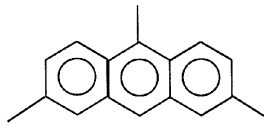
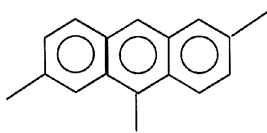
10



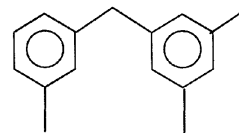
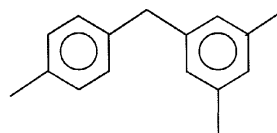
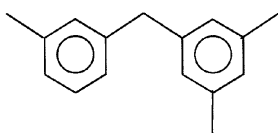
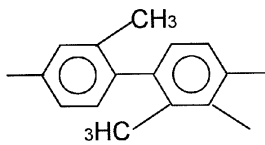
Y



20



30

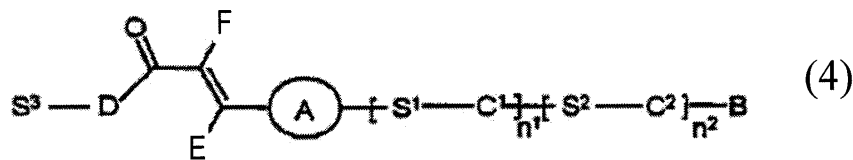


40

【 0 1 1 5】

また、第 2 ポリイミド p 2 および / またはその前駆体の側鎖は一般式 ( 4 ) で表される。

【化17】



【0116】

Aは、場合によりフッ素、塩素、シアノから選択される基によるか、またはC<sub>1-18</sub>環式、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル残基（これは、場合により1個のシアノ基または1個以上のハロゲン原子で置換されており、そして、場合により、アルキルの隣接しない1個以上の-CH<sub>2</sub>-基は、基Qで置き換えられている）で置換されている、ピリミジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、2,5-チオフェニレン、2,5-フラニレン、1,4-若しくは2,6-ナフチレンまたはフェニレンを表す。

10

【0117】

また、Bは、非置換か、シアノ若しくはハロゲンで単置換されているか、またはハロゲンで多置換されている、炭素原子3~18個を有する直鎖状または分岐鎖状のアルキル残基（ここで、隣接しない1個以上のCH<sub>2</sub>基は、独立して基Qで置き換えられていてもよい）である。

20

【0118】

また、C<sup>1</sup>およびC<sup>2</sup>は、互いに独立して、芳香族または脂環式基（これは、非置換か、あるいはフッ素、塩素、シアノまたは環式、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル残基（これは、非置換か、シアノ若しくはハロゲンで単置換されているか、またはハロゲンで多置換されており、炭素原子1~18個を有し、隣接しない1個以上のCH<sub>2</sub>基は、独立して基Qで置き換えられていてもよい）で置換されている）を表す。また、Dは、酸素原子または-NR<sup>1</sup>-（ここで、R<sup>1</sup>は、水素原子または低級アルキルを表す）を表す。

【0119】

S<sup>1</sup>およびS<sup>2</sup>は、互いに独立して、共有単結合またはスペーサ単位を表す。また、S<sup>3</sup>は、スペーサ単位を表す。

30

【0120】

また、Qは、-O-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-NR<sup>1</sup>-、-NR<sup>1</sup>-CO-、-CO-NR<sup>1</sup>-、-NR<sup>1</sup>-CO-O-、-O-CO-NR<sup>1</sup>-、-NR<sup>1</sup>-CO-NR<sup>1</sup>-、-CH=CH-、-C=C-および-O-CO-O-（ここで、R<sup>1</sup>は、水素原子または低級アルキルを表す）から選択される基を表す。E、Fは、互いに独立して、水素、フッ素、塩素、シアノ、場合によりフッ素で置換され、炭素原子1~12個を有するアルキル（ここで、場合により隣接しない1個以上のCH<sub>2</sub>基は、-O-、-CO-O-、-O-CO-および/または-CH=CH-で置き換えられている）を表す。

【0121】

ここで、Aに芳香族化合物があること、Bに炭化フッ素があること、Dに少なくとも1個以上の炭化水素基があること、E、Fに水素原子があることが好ましい。

40

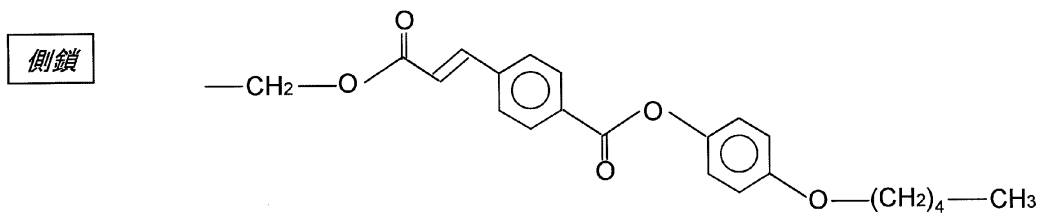
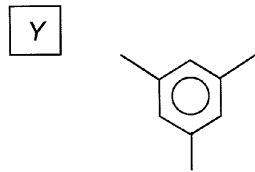
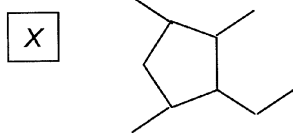
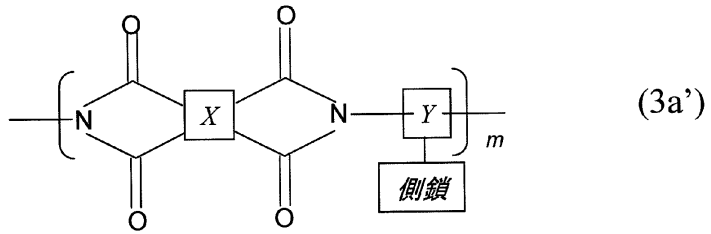
【0122】

また、第2ポリイミドp2の側鎖はフッ素原子を含んでいてもよい。第2ポリイミドp2の側鎖がフッ素原子を含むことにより、上述した焼き付きがある程度抑制される。

【0123】

また、第2ポリイミドp2は、光反応性官能基としてシンナメート基を有してもよい。この場合、光照射により、側鎖には二量化サイトが形成される。具体的には、第2ポリイミドp2は式(3a')で表される。

【化 1 8】



【 0 1 2 4】

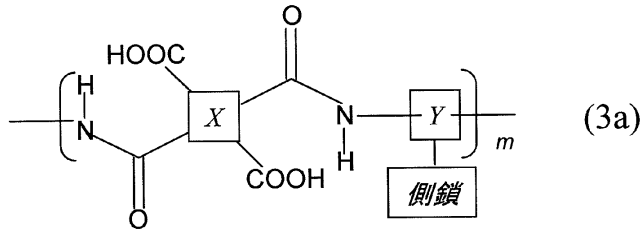
また、この前駆体は式(3a)で表される。

10

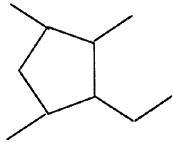
20

30

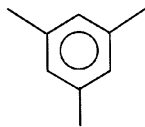
## 【化 19】



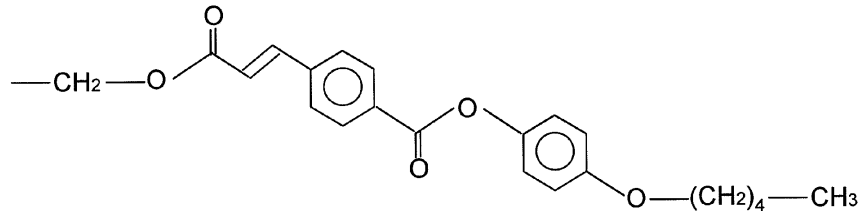
X



Y



側鎖



## 【0125】

なお、第1ポリイミドp1の前駆体と第2ポリイミドp2およびその前駆体との割合は、重量比で50%：50%～80%：20%程度である。なお、ビニル系モノマーは、第1ポリイミドp1の前駆体ならびに第2ポリイミドp2およびその前駆体と共有結合を形成するものではない。

## 【0126】

このように、配向膜材料は、第1ポリイミドp1の前駆体（ポリアミック酸）ならびに第2ポリイミドp2およびその前駆体（ポリアミック酸）を含有している。なお、ここでは、第2ポリイミドp2およびその前駆体は構造式（3a'）、（3a）に示したように、光反応性官能基を有しているのに対して、第1ポリイミドp1の前駆体は構造式（2a）に示したように光反応性官能基を有していない。

## 【0127】

あるいは、第2ポリイミドp2は側鎖に垂直配向性基を有していてもよい。例えば、第2ポリイミドp2の前駆体は構造式（3b'）で表される。

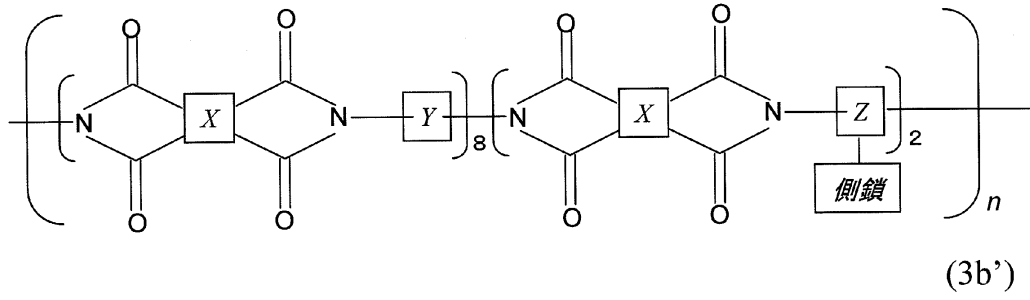
10

20

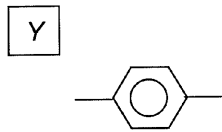
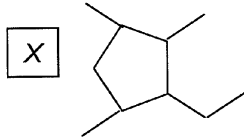
30

40

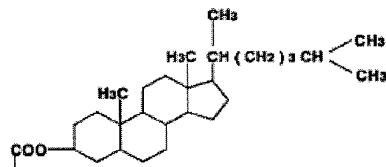
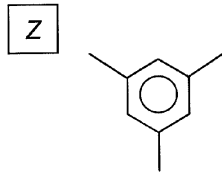
【化20】



10



20

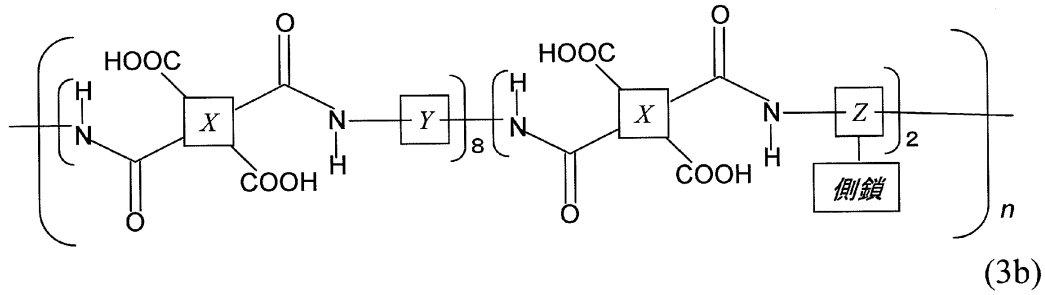


30

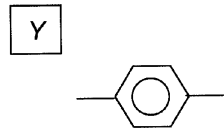
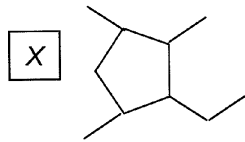
【0128】

また、第2ポリイミドp2の前駆体は構造式(3b)で表される。

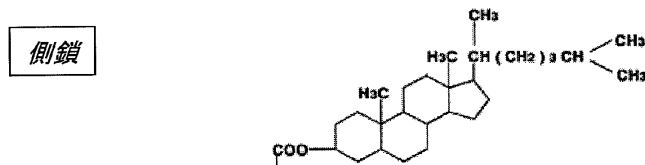
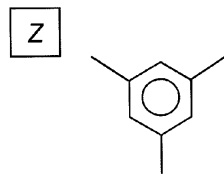
【化 2 1】



10



20



30

【 0 1 2 9】

また、配向膜材料において、例えば、第 2 ポリイミド p 2 のイミド化率はおよそ 5 0 % であるが、配向膜材料において第 1 ポリイミド p 1 はイミド化されておらず、前駆体のままであり、そのイミド化率は 0 % である。

【 0 1 3 0】

なお、仮に、ビニル系モノマーを混合することなく配向膜材料を印刷法、インクジェット法またはスピコート法で電極上に塗布して配向膜を形成すると、第 1 ポリイミドを主成分とする第 1 配向層が下側に形成され、第 2 ポリイミドを主成分とする第 2 配向層が上側（液晶層側）に形成される。

40

【 0 1 3 1】

本実施形態では、上述したように、配向膜材料はビニル系モノマーを含有している。ビニル系モノマーは、例えば、2 以上の直接結合された環構造または 1 以上の縮環構造を有していてもよい。例えば、ビニル系モノマーとして、メタクリレート系モノマー、アクリレート系モノマー、メタクリルアミド系モノマーまたはアクリルアミド系モノマーが用いられる。

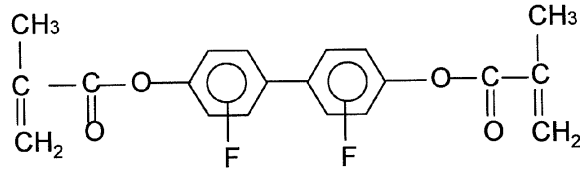
【 0 1 3 2】

ビニル系モノマーは一般式 ( 1 ) P 1 - A 1 - ( Z 1 - A 2 ) n - P 2 ( 一般式 ( 1 )

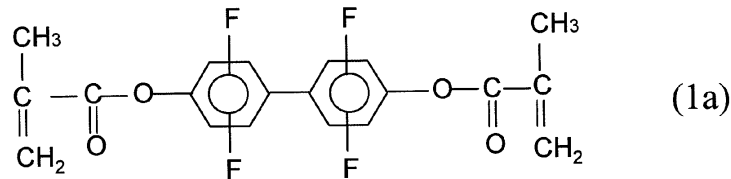
50

において、P 1 および P 2 は、独立に、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミドまたはメタクリルアミドであり、A 1 および A 2 は、独立に、1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキサンまたは 2, 5 - チオフェン、もしくは、ナフタレン - 2, 6 - ジイルまたはアントラセン - 2, 7 - ジイルを表し、A 1 および A 2 の少なくとも一方は少なくとも 1 個のフッ素基で置換されており、Z 1 は - C O O - 、 - O C O - 、 - O - 、 - C O N H - 基または単結合であり、n は 0 または 1 である) で表される。例えば、ビニル系モノマーは構造式 ( 1 a ) で表される。

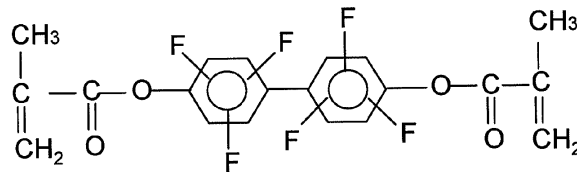
【化 2 2】



10



20



30

【 0 1 3 3】

ここでは、モノマーは、2つのベンゼン環に対称に結合されたフッ素基を有している。

【 0 1 3 4】

また、溶媒は、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトンおよび N - メチルピロリドン ( N - m e t h y l p y r r o l i d o n e : N M P ) を含有している。配向膜材料に対するビニル系モノマーの濃度は、例えば 2 w t % 以上 2 0 w t % 以下である。

【 0 1 3 5】

次に、画素電極 2 2 4 の上に配向膜材料を塗布し、加熱処理を行うことによって第 1 配向膜 1 1 0 を形成する。加熱処理として、例えば、異なる温度で 2 回の加熱処理が行われてもよい。具体的には、第 1 加熱処理を行った後に、第 1 加熱処理よりも高温で第 2 加熱処理が行われる。第 1 加熱処理により、溶媒の大部分は除去される。以下の説明において、溶媒が実質的に除去されたものも配向膜と呼ぶ。また、その後の第 2 加熱処理により、イミド化および重合が進行し、配向膜は安定化する。第 1 加熱処理は仮焼成とも呼ばれ、第 2 加熱処理は本焼成とも呼ばれる。加熱処理により、ポリアミック酸はイミド化して第 1、第 2 ポリイミド p 1、p 2 が形成される。

40

【 0 1 3 6】

また、加熱処理により、ビニル系モノマーが重合してポリビニル化合物 p v が形成される。このようにして第 1 配向膜 1 1 0 が形成される。ポリビニル化合物 p v は、フッ素基を含有しており、第 1 配向膜 1 1 0 の表面およびその近傍に存在している。なお、ポリビニル化合物 p v は、第 1 ポリイミド p 1 および第 2 ポリイミド p 2 と共有結合を形成する

50

ものではない。

【0137】

なお、加熱処理により、第1、第2ポリイミドp1、p2のそれぞれのイミド化率は増大する。例えば、第2ポリイミドp2のイミド化率はおよそ70%~80%であり、第1ポリイミドp1のイミド化率はおよそ40%~50%である。このように、加熱処理後も、第2ポリイミドp2のイミド化率は第1ポリイミドp1のイミド化率よりも高い。

【0138】

次に、第1配向膜110に対して配向処理を行う。配向処理は、第1加熱処理後に行われてもよいし、第2加熱処理後に行われてもよい。配向処理は、例えば、第1配向膜110に対して光を照射することによって行われる。例えば、波長250nm以上400nm以下の範囲内の光が20mJ/cm<sup>2</sup>以上200mJ/cm<sup>2</sup>以下の照射量で、第1配向膜110の主面の法線方向から傾いた方向から第1配向膜110に照射される。なお、照射量が200mJ/cm<sup>2</sup>よりも増大すると配向膜が劣化し電圧保持率等が低下することがある。また、光の照射角度は第1配向膜110の主面の法線方向から5°以上85°以下の範囲であればよく、また、40°以上60°以下であることが好ましい。なお、照射角度が小さいとプレチルト角が付与されにくく、照射角度があまり大きいと同じプレチルトを付与するのに時間がかかる。また、光は無偏光であってもよく、直線偏光、楕円偏光または円偏光であってもよい。ただし、光反応性官能基としてシンナメート基を用いる場合、直線偏光が用いられる。あるいは、配向処理として第1配向膜110にラビング処理またはイオンビームの照射を行ってもよい。

【0139】

図4(b)に示すように、第2絶縁基板242上に対向電極244を形成する。また、配向膜材料を用意する。この配向膜材料は、第1配向膜110と同様のものであってもよい。

【0140】

次に、対向電極244の上に配向膜材料を塗布し、加熱処理を行うことによって第2配向膜120を形成する。加熱処理として、例えば、異なる温度で2回の加熱処理が行われてもよい。加熱処理により、溶媒の蒸発およびイミド化によって第1、第2ポリイミドp1、p2が形成されるとともに、ビニル系モノマーが重合してポリビニル化合物pvが形成される。次に、このように形成された第2配向膜120に対して配向処理を行う。配向処理は、第1配向膜110と同様に行われる。

【0141】

次に、図4(c)に示すように、第1配向膜110および第2配向膜120が向かい合うようにアクティブマトリクス基板220および対向基板240を貼り合わせる。本明細書において、液晶層を形成する前に、アクティブマトリクス基板および対向基板を貼り合わせたものを「空パネル」とも呼ぶ。

【0142】

次に、液晶材料を用意し、空パネルの第1配向膜110と第2配向膜120との間に液晶材料を付与し、液晶層260を形成する。上述したように、第1、第2配向膜110、120には配向処理が行われており、液晶分子262は、電圧無印加時にも第1、第2配向膜110、120の主面の法線方向から傾くように配向している。また、ポリビニル化合物pvは液晶分子262の配向を維持しており、結果として、焼き付きが抑制される。このようにして液晶パネル300が形成される。その後、液晶パネル300に、図2(a)に示した駆動回路350、制御回路360を実装し、液晶表示装置200が作製される。

【0143】

なお、上述したPSA技術では、電圧を印加した状態で重合体を形成している。このように電圧を印加しながら、重合体を形成するための紫外線を照射する場合、液晶パネルに電圧を印加するデバイスと紫外光を照射するデバイスとが一体化された複雑な製造装置が必要となる。また、所定の配向を得るために、液晶パネルに電圧を長時間印加した後で紫

10

20

30

40

50

外光を照射するため、この製造装置を長時間使用する必要がある。また、液晶材料を滴下することによって液晶パネルの液晶層を形成する場合、一般に、大型のマザーガラス基板を用いて複数個の液晶パネルを同時に作製した後、大型のマザーガラス基板を分断して各液晶パネルを取り出す。このように複数個の液晶パネルを同時に作製する場合、複数個の液晶パネルに同時に電圧を印加するためにマザーガラス基板上に特殊な配線を形成するように設計する必要がある。

【0144】

また、特にサイズの大きい液晶パネルを作製する場合、各画素の液晶層に電圧を均一に印加することは困難であり、不均一な電圧を印加した状態で紫外光の照射を行うと、プレチルト角がばらついてしまう。

10

【0145】

また、重合体の形成時に電圧を印加する場合、視野角特性の改善を行うために、画素電極および対向電極にリブ、スリットまたはリベットを設けることが必要となるが、その結果、工程数が増大するとともに実質的な開口率が低下する。

【0146】

これに対して、本実施形態ではポリビニル化合物 p v の形成時に電圧を印加しない。したがって、複雑な製造装置を用いなくても液晶表示装置 200 を容易に製造することができる。また、液晶材料を滴下して液晶層 260 を形成する場合でも液晶パネルを容易に作製することができる。また、ポリビニル化合物 p v の形成時に、すべての画素の液晶層 260 に電圧を印加しなくてもよいため、液晶分子 262 のプレチルト角の変化を抑制することができる。さらに、画素電極 224 および対向電極 244 にリブ、スリットまたはリベットを設けることなく視野角の改善を行うことができ、工程の増加を抑制することができる。

20

【0147】

ただし、画素電極 224 および対向電極 244 にスリット、リブおよび/またはリベットを設けてもよい。あるいは、画素電極 224 および対向電極 244 にスリット、リブおよび/またはリベットが設けられていなくてもよく、対向電極 244 と対称性の高い画素電極 224 とによって形成される斜め電界に従って液晶分子 262 を配向させてもよい。これにより、電圧印加時における液晶分子 262 の配向規制力をさらに増大させることができる。

30

【0148】

なお、上述した説明では、第1、第2配向膜 110、120 は同じ配向膜材料から形成されたが、本発明はこれに限定されない。第1、第2配向膜 110、120 は異なる配向膜材料から形成されてもよい。例えば、第1配向膜 110 の第1、第2ポリイミド p1、p2 およびポリビニル化合物 p v の少なくとも1つは、第2配向膜 120 の第1、第2ポリイミド p1、p2 およびポリビニル化合物 p v の少なくとも1つと異なってもよい。

【0149】

また、上述した説明では、第1、第2配向膜 110、120 はポリビニル化合物 p v をそれぞれ含有していたが、本発明はこれに限定されない。第1、第2配向膜 110、120 の一方のみが対応するポリビニル化合物 p v を含有してもよい。

40

【0150】

また、上述した説明では、アクティブマトリクス基板 220 および対向基板 240 が第1、第2配向膜 110、120 をそれぞれ有していたが、本発明はこれに限定されない。アクティブマトリクス基板 220 および対向基板 240 の一方のみが、対応する第1、第2配向膜 110、120 を有していてもよい。

【0151】

なお、上述した説明では、ポリビニル化合物 p v は、加熱処理によって形成されたが、本発明はこれに限定されない。ポリビニル化合物 p v は、光の照射によって形成されてもよい。例えば、この光照射では、波長 365 nm の紫外光 (i 線) を主に出射する光源が好適に用いられる。照射時間は、例えば約 500 秒であり、光の照射強度は約 20 mW /

50

$\text{cm}^2$ である。光を照射して重合を行う場合、光の照射強度が $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 以下であっても多官能モノマーは十分に重合する。光の波長は $250\text{nm}$ 以上 $400\text{nm}$ 以下の範囲内であることが好ましく、波長は $300\text{nm}$ 以上 $400\text{nm}$ 以下の範囲内であることがさらに好ましい。しかしながら、 $400\text{nm}$ よりも大きい波長の光でも重合は充分に行われる。また、波長 $300\text{nm}$ 以下の光でも重合を行うことができるが、波長 $200\text{nm}$ 近傍の深紫外線を照射すると有機物の分解が起こるので、照射量をできるだけ少なくすることが好ましい。

【0152】

また、液晶表示装置200は、4D RTN (4 Domain Reverse Twisted Nematic) モードであってもよい。以下、図5を参照して4D RTNモードの液晶表示装置を説明する。

10

【0153】

図5(a)には、アクティブマトリクス基板220の配向膜110に規定された液晶分子のプレチルト方向PA1およびPA2を示しており、図5(b)には、対向基板240の配向膜120に規定された液晶分子のプレチルト方向PB1およびPB2を示している。図5(c)には、電圧印加状態において液晶ドメインA~Dの中央の液晶分子の配向方向、および、配向乱れによって暗く見える領域(ドメインライン)DL1~DL4を示している。なお、ドメインラインDL1~DL4は、いわゆるディスクリネーションラインではない。

【0154】

20

図5(a)~図5(c)には、観察者側から見たときの液晶分子の配向方向を模式的に示している。図5(a)~図5(c)では、円柱状の液晶分子の端部(ほぼ円形部分)が観察者に向かうようにチルトしていることを示している。

【0155】

図5(a)に示すように、第1配向膜110は、第1配向領域OR1と第2配向領域OR2とを有している。第1配向領域OR1に規定された液晶分子は、第1配向膜110の主面の法線方向から-y方向に傾いており、第1配向膜110の第2配向領域OR2に規定された液晶分子は、第1配向膜110の主面の法線方向から+y方向に傾いている。また、第1配向領域OR1と第2配向領域OR2の境界線は、列方向(y方向)に延びており、画素の行方向(x方向)の略中心に位置している。このように、第1配向膜110には、プレチルト方位の異なる第1、第2配向領域OR1、OR2が設けられている。

30

【0156】

また、図5(b)に示すように、第2配向膜120は、第3配向領域OR3と第4配向領域OR4とを有している。第3配向領域OR3に規定された液晶分子は第2配向膜120の主面の法線方向から+x方向に傾いており、この液晶分子の-x方向の端部が前面側に向いている。また、第2配向膜120の第4配向領域OR4に規定された液晶分子は第2配向膜120の主面の法線方向から-x方向に傾いており、この液晶分子の+x方向の端部が前面側に向いている。このように、第2配向膜120には、プレチルト方位の異なる第3、第4配向領域OR3、OR4が設けられている。

【0157】

40

配向処理方向は、液晶分子の長軸に沿って配向領域に向かう方向をその配向領域に投影した方位角成分と対応している。第1、第2、第3および第4配向領域の配向処理方向をそれぞれ第1、第2、第3および第4配向処理方向とも呼ぶ。

【0158】

第1配向膜110の第1配向領域OR1には、第1配向処理方向PD1に配向処理が行われおり、第2配向領域OR2には、第1配向処理方向PD1とは異なる第2配向処理方向PD2に配向処理が行われている。第1配向処理方向PD1は第2配向処理方向PD2とほぼ反平行である。また、第2配向膜120の第3配向領域OR3には、第3配向処理方向PD3に配向処理が行われおり、第4配向領域OR4には、第3配向処理方向PD3とは異なる第4配向処理方向PD4に配向処理が行われている。第3配向処理方向PD3

50

は第4配向処理方向PD4とほぼ反平行である。

【0159】

図5(c)に示すように、画素の液晶層には4つの液晶ドメインA、B、CおよびDが形成される。液晶層260のうち、第1配向膜110の第1配向領域OR1と第2配向膜120の第3配向領域OR3とに挟まれる部分が液晶ドメインAとなり、第1配向膜110の第1配向領域OR1と第2配向膜120の第4配向領域OR4とに挟まれる部分が液晶ドメインBとなり、第1配向膜110の第2配向領域OR2と第2配向膜120の第4配向領域OR4とに挟まれる部分が液晶ドメインCとなり、第1配向膜110の第2配向領域OR2と第2配向膜120の第3配向領域OR3とに挟まれる部分が液晶ドメインDとなる。なお、第1、第2配向処理方向PD1、PD2と第3、第4配向処理方向PD3、PD4とのなす角度はほぼ90°であり、各液晶ドメインA、B、C、Dにおけるねじれ角はほぼ90°である。

10

【0160】

液晶ドメインA~Dの中央の液晶分子の配向方向は、第1配向膜110による液晶分子のプレチルト方向と第2配向膜120による液晶分子のプレチルト方向との中間の方向となる。本明細書において、液晶ドメインの中央における液晶分子の配向方向を基準配向方向と呼び、基準配向方向のうち液晶分子の長軸に沿って背面から前面に向かう方向の方位角成分(すなわち、基準配向方向を第1配向膜110または第2配向膜120の主面に投影した方位角成分)を基準配向方位と呼ぶ。基準配向方位は、対応する液晶ドメインを特徴付けており、各液晶ドメインの視野角特性に支配的な影響を与える。ここで、表示画面(紙面)の水平方向(左右方向)を方位角方向の基準とし、左回りに正をとる(表示面を時計の文字盤に例えると3時方向を方位角0°として、反時計回りを正とする)と、4つの液晶ドメインA~Dの基準配向方向は任意の2つの方向の差が90°の整数倍に略等しい4つの方向となるように設定されている。具体的には、液晶ドメインA、B、C、Dの基準配向方位は、それぞれ、225°、315°、45°、135°である。

20

【0161】

図5(c)に示すように、液晶ドメインA、B、C、DにドメインラインDL1~DL4がそれぞれ形成される。画素電極224のエッジ部EG1の一部と平行にドメインラインDL1が生じ、エッジ部EG2の一部と平行にドメインラインDL2が形成される。また、画素電極224のエッジ部EG3の一部と平行にドメインラインDL3が形成され、エッジ部EG4の一部と平行にドメインラインDL4が形成される。また、液晶ドメインA~Dのそれぞれが他の液晶ドメインと隣接する境界領域に、破線で示したディスクリネーションラインCLが観察される。ディスクリネーションラインCLは、上述した中央部の暗線である。ディスクリネーションラインCLとドメインラインDL1~DL4とは連続的であり、逆卍状の暗線が発生している。なお、ここでは、暗線は逆卍状であったが、暗線は8の字状であってもよい。

30

【0162】

また、上述した液晶表示装置は4D-RTNモードであったが、本発明はこれに限定されない。液晶表示装置はCPAモードであってもよい。

【0163】

また、上述した説明では、配向膜は2層の配向層を有しているが、本発明はこれに限定されない。配向膜は3層以上の配向層を有していてもよい。

40

【0164】

以下、本実施例の配向膜および液晶表示装置を説明する。

【0165】

[実施例1]

(実施例1-1)

以下、図2および図6を参照して、実施例1-1の配向膜および液晶表示装置を説明する。実施例1-1の液晶表示装置もRTNモードで動作する。

【0166】

50

まず、第1絶縁基板222の主面の上に、図示しないが、TFTおよびTFTに接続された配線および絶縁層等を形成し、それらの上に画素電極224を形成した。同様に、第2絶縁基板242の主面の上に、図示しないが、カラーフィルタを有する着色層および絶縁層等を形成し、それらの上に対向電極244を形成した。

【0167】

次に、垂直配向型の配向膜材料を用意した。この配向膜材料は、光配向膜用の配向膜材料であった。配向膜材料は、第1ポリイミドp1の前駆体と、第2ポリイミドp2およびその前駆体とを溶媒に溶解させた後に、ビニル系モノマーをさらに添加することによって形成された。第1ポリイミドp1の前駆体は構造式(2a)に示すポリアミック酸であり、第2ポリイミドp2は構造式(3a')に示す光配向性ポリイミドであった。第2ポリイミドのイミド化率はおよそ50%であった。ビニル系モノマーとして、構造式(1a)に示すビフェニルジメタクリレートモノマーを添加し、その濃度は配向膜材料に対して10wt%であった。ここでは、モノマーあたりのフッ素基の数が2、4および6の3種類の配向膜材料を用意した。また、比較のために、モノマーあたりのフッ素基の数が0の配向膜材料も用意した。

10

【0168】

次に、配向膜材料を画素電極224上に印刷法、インクジェット法またはスピンコート法で塗布し、第1加熱処理(仮焼成)として90で1分間加熱して溶媒をある程度除去し、さらに、第2加熱処理(本焼成)として200で40分間加熱した。このような加熱処理により、ポリアミック酸がイミド化し、第1ポリイミドp1を含む第1配向層112および第2ポリイミドp2を含む第2配向層114が形成された。このようにして、画素電極224上に第1配向膜110が形成された。

20

【0169】

その後、第1配向膜110の主面の法線方向に対して斜め40°方向から、ピーク波長330nmのP偏光を50mJ/cm<sup>2</sup>照射することにより、光配向処理を行った。同様に、上述した配向膜材料を塗布して、対向電極244上に第2配向膜120を形成し、光配向処理を行った。なお、第1、第2配向膜110、120を分析したところ、構造式(1a)に示すジメタクリレートは重合しており、配向膜表面にもポリビニル化合物pvは存在していた。

【0170】

次に、第1配向膜110および第2配向膜120が互いに対向するとともに第1配向膜の配向処理方向と第2配向膜の配向処理方向とのなす角が90°となるようにアクティブマトリクス基板220および対向基板240を貼り合わせて、アクティブマトリクス基板220と対向基板240との間隔が4μm程度になるように固定した。

30

【0171】

次に、負の誘電率異方性を有するネマティック液晶材料を用意し、アクティブマトリクス基板220と対向基板240との間に付与した。液晶材料の誘電率異方性は-3、複屈折率nが0.085であった。

【0172】

図6(a)に、実施例1-1の液晶表示装置における液晶分子262の配向状態を示す。図6(b)に示すように、第1配向膜110の配向処理方向PD1と第2配向膜120の配向処理方向PD3とのなす角が90°となるようにアクティブマトリクス基板220および対向基板240を貼り合わせており、液晶分子262のねじれ角は90°であった。なお、ここでは、アクティブマトリクス基板220の偏光板の偏光軸が第1配向膜110の配向処理方向と平行であり、対向基板240の偏光板の偏光軸が第2配向膜120の配向処理方向と平行であった。このようにして液晶パネルを作製した。表1に、モノマーあたりのフッ素基の数とプレチルト角との関係を示す。

40

【0173】

【表 1】

フッ素基の数	0	2	4	6
プレチルト角 (°)	87.7	87.2	87.0	86.9

【0174】

表 1 から理解されるように、フッ素基の数が増加するほど、プレチルト角は低下する。

【0175】

次に、作製した液晶パネルに対して、室温で電圧 ± 10 V を 50 時間印加し続ける通電試験を行った後でチルト角変化量を測定した。表 2 に、その結果を示す。

10

【0176】

【表 2】

フッ素基の数	0	2	4	6
プレチルト角 (°)	87.7	87.2	87.0	86.9
チルト角変化量 (°)	0.12	0.05	0.04	0.04

【0177】

表 2 から理解されるように、モノマーがフッ素基を有していることにより、チルト角変化量が抑制されている。これは、フッ素基により、第 1、第 2 配向膜 110、120 の表面に存在するビニル系モノマーまたはポリビニル化合物 p v の密度が高くなり、ポリビニル化合物 p v と液晶分子 262 との相互作用により、液晶分子 262 のチルト角変化が抑えられたと考えられる。なお、チルト角変化量が 0.10° を超えると、焼き付きが顕著になる傾向がある。なお、通電試験終了後に測定した電圧保持率は 99.5% 以上であったことから、通電が充分行われていることが確認された。

20

【0178】

実施例 1 - 1 の液晶表示装置では、MVA モードのようにリブやスリットを設けておらず高開口率を実現できた。また、重合時に電圧を印加しないため、複雑な製造装置を用いることなく、実施例 1 - 1 の液晶表示装置を製造することができた。

【0179】

(実施例 1 - 2)

以下、図 2 および図 6 を参照して、実施例 1 - 2 の配向膜および液晶表示装置を説明する。実施例 1 - 2 の液晶表示装置も RTN モードで動作する。

30

【0180】

まず、第 1 絶縁基板 222 の主面の上に、図示しないが、TF T および TF T に接続された配線および絶縁層等を形成し、それらの上に画素電極 224 を形成した。同様に、第 2 絶縁基板 242 の主面の上に、図示しないが、カラーフィルタを有する着色層および絶縁層等を形成し、それらの上に対向電極 244 を形成した。

【0181】

次に、垂直配向型の配向膜材料を用意した。この配向膜材料は、光配向膜用の配向膜材料であった。配向膜材料は、第 1 ポリイミド p 1 の前駆体と、第 2 ポリイミド p 2 およびその前駆体とを溶媒に溶解させた後に、ビニル系モノマーを添加することによって形成された。第 1 ポリイミド p 1 の前駆体は構造式 (2 a) に示すポリアミック酸であり、第 2 ポリイミド p 2 は構造式 (3 a') に示す光配向性ポリイミドであった。第 2 ポリイミド p 2 のイミド化率はおよそ 50% であった。ビニル系モノマーとして、式 (1 a) に示すジメタクリレートモノマーを添加し、その濃度は配向膜材料に対して 10 wt% であった。ここでは、モノマーあたりのフッ素基の数が 2、4 および 6 の 3 種類の配向膜材料を用意した。また、比較のために、モノマーあたりのフッ素基の数が 0 の配向膜材料も用意した。

40

【0182】

次に、配向膜材料を画素電極 224 上に印刷法、インクジェット法またはスピンコート

50

法で塗布し、第1加熱処理（仮焼成）として90℃で1分間加熱して溶媒をある程度除去した。その後、第1配向膜110の主面の法線方向に対して斜め40°方向から、ピーク波長330nmのP偏光を50mJ/cm<sup>2</sup>照射することにより、光配向処理を行った。その後、第2加熱処理（本焼成）として150℃で40分間加熱した。このような加熱処理により、ポリアミック酸がイミド化し、第1ポリイミドp1を含む第1配向層112および第2ポリイミドp2を含む第2配向層114が形成された。このようにして、画素電極224上に第1配向膜110を形成した。

## 【0183】

同様に、上述した配向膜材料を塗布して、対向電極244上に第2配向膜120を形成し、光配向処理を行った。なお、第1、第2配向膜110、120を分析したところ、式(1a)に示すジメタクリレートは重合しており、配向膜表面にもポリビニル化合物pvは存在していた。

10

## 【0184】

次に、第1配向膜110および第2配向膜120が互いに対向するとともに第1配向膜の配向処理方向と第2配向膜の配向処理方向とのなす角が90°となるようにアクティブマトリクス基板220および対向基板240を貼り合わせて、アクティブマトリクス基板220と対向基板240との間隔が4μm程度になるように固定した。

## 【0185】

次に、負の誘電率異方性を有するネマティック液晶材料を用意し、アクティブマトリクス基板220と対向基板240との間に付与した。液晶材料の誘電率異方性 $\epsilon_{11} - \epsilon_{33}$ は-3、複屈折率nが0.085であった。このようにして液晶パネルを作製した。表3に、モノマーあたりのフッ素基の数とプレチルト角との関係を示す。

20

## 【0186】

## 【表3】

フッ素基の数	0	2	4	6
プレチルト角(°)	87.5	87.0	87.0	86.9

## 【0187】

表3から理解されるように、モノマーあたりのフッ素基の数がゼロであるとプレチルト角は大きいですが、モノマーがフッ素基を有していると、プレチルト角が低下する。なお、光配向処理後の本焼成を200℃で行うと、全ての条件でプレチルト角は89.9°以上になった。

30

## 【0188】

次に、作製した液晶パネルに対して、室温で電圧±10Vを50時間印加し続ける通電試験を行った後でチルト角変化量を測定した。表4に、その結果を示す。

## 【0189】

## 【表4】

フッ素基の数	0	2	4	6
プレチルト角(°)	87.5	87.0	87.0	86.9
チルト角変化量(°)	0.10	0.04	0.04	0.04

40

## 【0190】

以上の結果から、実施例1-1と同様に、モノマーがフッ素基を有していることにより、第1、第2配向膜110、120の表面に存在するモノマーおよびポリビニル化合物の密度は高くなり、チルト角変化が抑えられたと考えられる。なお、通電試験終了後に測定した電圧保持率は99.5%以上であったことから、通電が充分行われていることが確認された。

## 【0191】

50

(実施例 1 - 3)

以下、図 2 および図 6 を参照して、実施例 1 - 3 の配向膜および液晶表示装置を説明する。実施例 1 - 3 の液晶表示装置も R T N モードで動作する。

【 0 1 9 2 】

まず、第 1 絶縁基板 2 2 2 の主面の上に、図示しないが、T F T および T F T に接続された配線および絶縁層等を形成し、それらの上に画素電極 2 2 4 を形成した。同様に、第 2 絶縁基板 2 4 2 の主面の上に、図示しないが、カラーフィルタを有する着色層および絶縁層等を形成し、それらの上に対向電極 2 4 4 を形成した。

【 0 1 9 3 】

次に、垂直配向型の配向膜材料を用意した。この配向膜材料は、光配向膜用の配向膜材料であった。配向膜材料は、第 1 ポリイミド p 1 の前駆体と、第 2 ポリイミド p 2 およびその前駆体とを溶媒に溶解させた後に、ビニル系モノマーを添加することによって形成された。第 1 ポリイミド p 1 の前駆体は構造式 ( 2 a ) に示すポリアミック酸であり、第 2 ポリイミド p 2 は構造式 ( 3 a ' ) に示す光配向性ポリイミドであった。第 2 ポリイミド p 2 のイミド化率はおよそ 5 0 % であった。ビニル系モノマーとして、式 ( 1 a ) に示すジメタクリレートモノマーを添加した。ここでは、モノマーあたりのフッ素基の数が 4 のジメタクリレートモノマーを用いた。なお、その濃度は配向膜材料に対して 5、10、15、20 および 30 w t % であった。また、比較のために、ジメタクリレートモノマーの濃度ゼロ ( すなわち、ジメタクリレートモノマーを添加してない ) の配向膜材料も用意した。

【 0 1 9 4 】

次に、配向膜材料を画素電極 2 2 4 上に印刷法、インクジェット法またはスピンコート法で塗布し、第 1 加熱処理 ( 仮焼成 ) として 9 0 ° で 1 分間加熱して溶媒をある程度除去し、さらに、第 2 加熱処理 ( 本焼成 ) として 2 0 0 ° で 4 0 分間加熱した。このような加熱処理により、ポリアミック酸がイミド化し、第 1 ポリイミド p 1 を含む第 1 配向層 1 1 2 および第 2 ポリイミド p 2 を含む第 2 配向層 1 1 4 が形成された。このようにして、画素電極 2 2 4 上に第 1 配向膜 1 1 0 が形成された。

【 0 1 9 5 】

その後、第 1 配向膜 1 1 0 の主面の法線方向に対して斜め 4 0 ° 方向から、ピーク波長 3 3 0 n m の P 偏光を 5 0 m J / c m <sup>2</sup> 照射することにより、光配向処理を行った。同様に、上述した配向膜材料を塗布して、対向電極 2 4 4 上に第 2 配向膜 1 2 0 を形成し、光配向処理を行った。なお、第 1、第 2 配向膜 1 1 0、1 2 0 を分析したところ、式 ( 1 a ) に示すジメタクリレートは重合しており、配向膜表面にもポリビニル化合物 p v は存在していた。

【 0 1 9 6 】

次に、第 1 配向膜 1 1 0 および第 2 配向膜 1 2 0 が互いに対向するとともに第 1 配向膜の配向処理方向と第 2 配向膜の配向処理方向とのなす角が 9 0 ° となるようにアクティブマトリクス基板 2 2 0 および対向基板 2 4 0 を貼り合わせて、アクティブマトリクス基板 2 2 0 と対向基板 2 4 0 との間隔が 4 μ m 程度になるように固定した。

【 0 1 9 7 】

次に、負の誘電率異方性を有するネマティック液晶材料を用意し、アクティブマトリクス基板 2 2 0 と対向基板 2 4 0 との間に付与した。液晶材料の誘電率異方性は - 3、複屈折率 n が 0 . 0 8 5 であった。このようにして液晶パネルを作製した。表 5 に、ビニル系モノマー濃度とプレチルト角との関係を示す。

【 0 1 9 8 】

【表 5】

ビニル系モノマー濃度 ( w t % )	0	5	10	15	20	30
プレチルト角 ( ° )	88.5	87.1	87.0	87.1	87.0	87.0

【 0 1 9 9 】

表 5 から理解されるように、ビニル系モノマー濃度がゼロであるとプレチルト角は大きい、ビニル系モノマーが導入されると、プレチルト角は低下する。

【 0 2 0 0 】

次に、作製した液晶パネルに対して、室温で電圧 ± 1 0 V を 5 0 時間印加し続ける通電試験を行った後でチルト角変化量を測定した。表 6 に、その結果を示す。

【 0 2 0 1 】

【表 6】

モノマー濃度 (wt%)	0	5	10	15	20	30
プレチルト角 (°)	88.5	87.1	87.0	87.1	87.0	87.0
チルト角変化量 (°)	0.17	0.06	0.04	0.04	0.04	0.04

10

【 0 2 0 2 】

表 6 から理解されるように、配向膜材料に対するモノマーの濃度が 5 wt% 以上である場合、チルト角変化は充分小さく抑えることができる。ただし、モノマーの濃度が 30 wt% 以上となると、配向膜はポリビニル化合物によってやや白濁して見えた。これは、重合性成分の濃度が高すぎたためと考えられる。

【 0 2 0 3 】

なお、配向膜材料に対するモノマー濃度が 30 wt% であってもプレチルト角を安定させる効果があったが、基板の白濁状態が顕著になり、これ以上濃度を上げると散乱によるコントラスト低下が観測された。通電試験終了後に測定した電圧保持率は 99.5% 以上であったことから、通電が充分行われていることが確認された。

20

【 0 2 0 4 】

( 実施例 1 - 4 )

以下、図 2 および図 6 を参照して、実施例 1 - 4 の配向膜および液晶表示装置を説明する。実施例 1 - 4 の液晶表示装置も RTN モードで動作する。

【 0 2 0 5 】

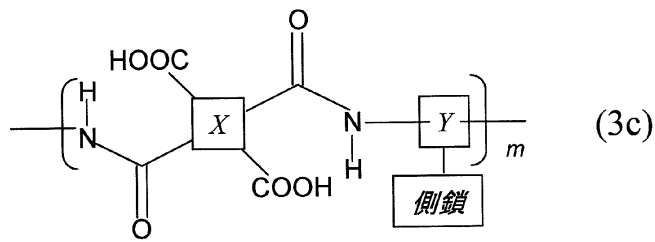
まず、第 1 絶縁基板 2 2 2 の主面の上に、図示しないが、TFT および TFT に接続された配線および絶縁層等を形成し、それらの上に画素電極 2 2 4 を形成した。同様に、第 2 絶縁基板 2 4 2 の主面の上に、図示しないが、カラーフィルタを有する着色層および絶縁層等を形成し、それらの上に対向電極 2 4 4 を形成した。

30

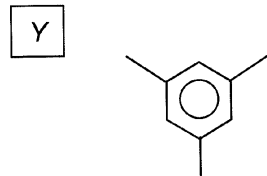
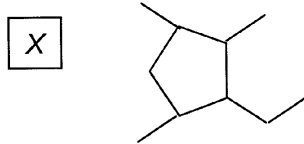
【 0 2 0 6 】

次に、垂直配向型の配向膜材料を用意した。この配向膜材料は、光配向膜用の配向膜材料であった。配向膜材料は、第 1 ポリイミド p 1 の前駆体と、第 2 ポリイミド p 2 の前駆体とを溶媒に溶解させた後に、ビニル系モノマーを添加することによって形成された。第 1 ポリイミド p 1 の前駆体は構造式 ( 2 a ) に示すポリアミック酸であり、第 2 ポリイミド p 2 の前駆体は構造式 ( 3 c ) に示すポリアミック酸であった。

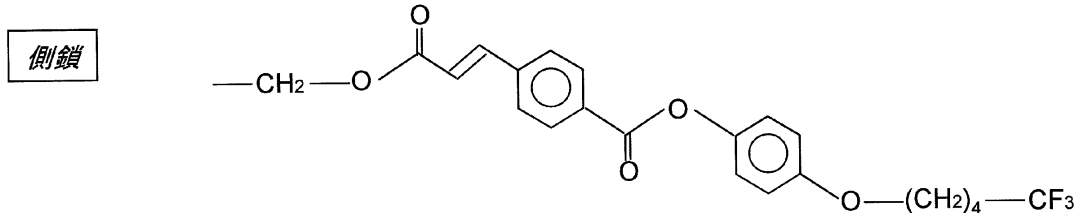
## 【化 2 3】



10



20



30

## 【 0 2 0 7 】

ここでは、第 2 ポリイミドのイミド化率は第 1 ポリイミドのイミド化率と同様に 0 % であった。ビニル系モノマーとして、式 ( 1 a ) に示すジメタクリレートモノマーを添加し、その濃度は配向膜材料に対して 1 0 w t % であった。ここでは、モノマーあたりのフッ素基の数が 4 の配向膜材料を用意した。また、比較のために、モノマーあたりのフッ素基の数が 0 の配向膜材料も用意した。

## 【 0 2 0 8 】

次に、配向膜材料を画素電極 2 2 4 上に印刷法、インクジェット法またはスピンコート法で塗布し、第 1 加熱処理 ( 仮焼成 ) として 9 0 ° で 1 分間加熱して溶媒をある程度除去し、さらに、第 2 加熱処理 ( 本焼成 ) として 2 0 0 ° で 4 0 分間加熱した。このような加熱処理により、ポリアミック酸がイミド化して第 1、第 2 ポリイミド p 1、p 2 が形成されるとともにビニル系モノマーが重合してポリビニル化合物 p v が形成された。このようにして、画素電極 2 2 4 上に第 1 配向膜 1 1 0 が形成された。

40

## 【 0 2 0 9 】

その後、第 1 配向膜 1 1 0 の主面の法線方向に対して斜め 4 0 ° 方向から、ピーク波長 3 3 0 n m の P 偏光を 5 0 m J / c m<sup>2</sup> 照射することにより、光配向処理を行った。同様に、上述した配向膜材料を塗布して、対向電極 2 4 4 上に第 2 配向膜 1 2 0 を形成し、光配向処理を行った。

50

## 【0210】

次に、第1配向膜110および第2配向膜120が互いに対向するとともに第1配向膜の配向処理方向と第2配向膜の配向処理方向とのなす角が90°となるようにアクティブマトリクス基板220および対向基板240を貼り合わせて、アクティブマトリクス基板220と対向基板240との間隔が4μm程度になるように固定した。

## 【0211】

次に、負の誘電率異方性を有するネマティック液晶材料を用意し、アクティブマトリクス基板220と対向基板240との間に付与した。液晶材料の誘電率異方性は-3、複屈折率nが0.085であった。このようにして液晶パネルを作製した。表7に、ビニル系モノマー濃度とプレチルト角との関係を示す。

## 【0212】

## 【表7】

フッ素基の数	0	4
プレチルト角(°)	87.9	87.3

## 【0213】

次に、作製した液晶パネルに対して、室温で電圧±10Vを50時間印加し続ける通電試験を行った後でチルト角変化量を測定した。表8に、その結果を示す。

## 【0214】

## 【表8】

フッ素基の数	0	4
プレチルト角(°)	87.9	87.3
チルト角変化量(°)	0.14	0.09

## 【0215】

表8から理解されるように、実施例1-1と同様に、モノマーがフッ素基を有していることにより、第1、第2配向膜110、120の表面に存在するモノマーおよびポリビニル化合物pvの密度は高くなり、チルト角変化が抑えられたと考えられる。なお、通電試験終了後に測定した電圧保持率は99.5%以上であったことから、通電が充分行われていることが確認された。

## 【0216】

(参考例)

以下、参考例の配向膜および液晶表示装置を説明する。参考例の液晶表示装置もRTNモードで動作する。

## 【0217】

まず、第1絶縁基板の主面の上に、TFTおよびTFTに接続された配線および絶縁層等を形成し、それらの上に画素電極を形成した。同様に、第2絶縁基板の主面の上に、カラーフィルタを有する着色層および絶縁層等を形成し、それらの上に対向電極を形成した。

## 【0218】

次に、垂直配向型の配向膜材料を用意した。この配向膜材料は、光配向膜用の配向膜材料であった。配向膜材料は、第1ポリイミドの前駆体と、第2ポリイミドおよびその前駆体とを溶媒に溶解させた後に、ビニル系モノマーを添加することによって形成された。第1ポリイミドの前駆体は構造式(2a)に示すポリアミック酸であり、第2ポリイミドは構造式(3a')に示す光配向性ポリイミドであった。第2ポリイミドのイミド化率はおよそ50%であった。

## 【0219】

ここでは、ビニル系モノマーとして、構造式(1r)に示すジアクリレートモノマーを添加した。

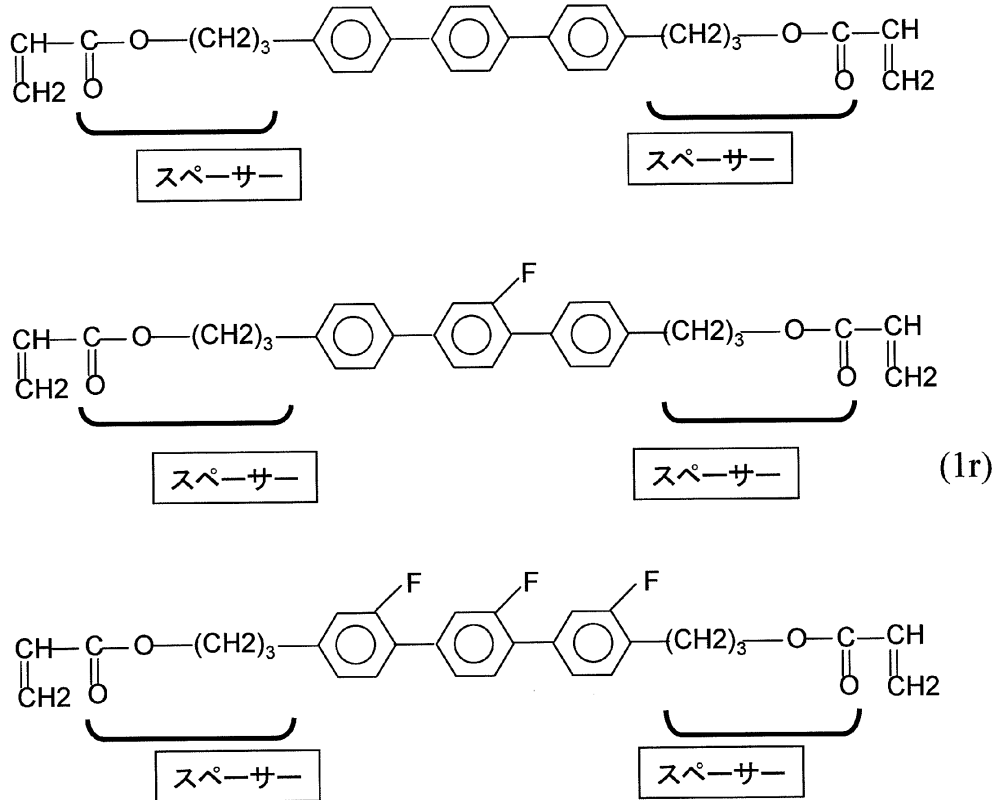
10

20

30

40

## 【化 2 4】



10

20

## 【 0 2 2 0 】

構造式 ( 1 r ) から理解されるように、このジアクリレートモノマーにはスペーサが付与されており、構造式 ( 1 a ) に示したモノマーよりも長いモノマーであった。

## 【 0 2 2 1 】

なお、ジアクリレートモノマーの濃度は配向膜材料に対して 1 0 w t % であった。ここでは、モノマーあたりのフッ素基の数が 0、1 および 3 の 3 種類の配向膜材料を用意した

30

## 【 0 2 2 2 】

次に、配向膜材料を画素電極上に印刷法、インクジェット法またはスピンコート法で塗布した後、第 1 加熱処理 ( 仮焼成 ) として 9 0 ° で 1 分間加熱して溶媒をある程度除去し、さらに第 2 加熱処理として 2 0 0 ° で 4 0 分間加熱した。これにより、画素電極上に第 1 配向膜が形成された。この第 1 配向膜にはポリビニル化合物は形成されなかった。

## 【 0 2 2 3 】

次に、第 1 配向膜の主面の法線方向に対して斜め 4 0 ° 方向から、ピーク波長 3 3 0 n m の P 偏光を 5 0 m J / c m <sup>2</sup> 照射することにより、光配向処理を行った。このように光照射を行うとシナメート基が二量化反応を起こして、二量化サイトが形成された。同様に、上述した配向膜材料を塗布して対向電極上に第 2 配向膜を形成し、光配向処理を行った。

40

## 【 0 2 2 4 】

次に、第 1 配向膜および第 2 配向膜が対向するとともに第 1 配向膜の配向処理方向と第 2 配向膜の配向処理方向とのなす角が 9 0 ° となるようにアクティブマトリクス基板および対向基板を貼り合わせて、アクティブマトリクス基板と対向基板との間隔が 4 μ m 程度になるように固定した。

## 【 0 2 2 5 】

次に、負の誘電率異方性を有するネマティック液晶材料を用意し、アクティブマトリクス基板と対向基板との間に付与した。液晶材料の誘電率異方性  $\epsilon_{11} - \epsilon_{33}$  は - 3、複屈折率  $n_o - n_e$

50

が 0.085 であった。このようにして液晶パネルを作製した。表 9 に、モノマーあたりのフッ素基の数とプレチルト角との関係を示す。

【0226】

【表 9】

フッ素基の数	0	1	3
プレチルト角(°)	88.8	88.9	88.8

【0227】

表 9 から理解されるように、フッ素基の数によらずプレチルト角は略一定である。これは、連結された CH<sub>2</sub> 基により、フッ素基が液晶配向に及ぼす影響が小さくなったためと考えられる。

【0228】

次に、作製した液晶パネルに対して、実施例 1 - 1 から 1 - 4 と同様に、室温で電圧 ±10V を 50 時間印加し続ける通電試験を行った後でチルト角変化量を測定した。表 10 に、その結果を示す。

【0229】

【表 10】

フッ素基の数	0	1	3
プレチルト角(°)	88.8	88.9	88.8
チルト角変化量(°)	0.21	0.21	0.21

【0230】

表 10 から理解されるように、構造式(1r)に示したモノマーを添加した場合、フッ素基の有無によらず、通電によるチルト角変化量も大きかった。これは、構造式(1r)に示したモノマーのスペーサ部分は構造式(1a)に示したモノマーよりも長く、構造式(1r)に示したモノマーでは、柔軟性の比較的高い CH<sub>2</sub> 基が複数連結しているためと考えられる。なお、通電試験終了後に測定した電圧保持率は 99.5% 以上であったことから、通電が充分行われていることが確認された。

【0231】

[実施例 2]

以下、図 2 および図 6 を参照して、実施例 2 の配向膜および液晶表示装置を説明する。実施例 2 の液晶表示装置も RTN モードで動作する。

【0232】

まず、第 1 絶縁基板 222 の主面の上に、図示しないが、TFT および TFT に接続された配線および絶縁層等を形成し、それらの上に画素電極 224 を形成した。同様に、第 2 絶縁基板 242 の主面の上に、図示しないが、カラーフィルタを有する着色層および絶縁層等を形成し、それらの上に対向電極 244 を形成した。

【0233】

次に、垂直配向型の配向膜材料を用意した。配向膜材料は、第 1 ポリイミド p1 の前駆体と、第 2 ポリイミド p2 およびその前駆体とを溶媒に溶解させた後に、ビニル系モノマーを添加することによって形成された。第 1 ポリイミド p1 の前駆体は構造式(2a)に示すポリアミック酸であり、第 2 ポリイミド p2 は構造式(3b')に示す垂直配向性ポリイミドであった。第 2 ポリイミド p2 のイミド化率はおよそ 50% であった。ビニル系モノマーとして、式(1a)に示すジメタクリレートモノマーを添加し、その濃度は配向膜材料に対して 10wt% であった。ここでは、モノマーあたりのフッ素基の数が 2、4 および 6 の 3 種類の配向膜材料を用意した。また、比較のために、フッ素基の数がゼロのモノマーの配向膜材料も用意した。

【0234】

次に、配向膜材料を画素電極 2 2 4 上に印刷法、インクジェット法またはスピンコート法で塗布し、第 1 加熱処理（仮焼成）として 9 0 ° で 1 分間加熱して溶媒をある程度除去し、さらに、第 2 加熱処理（本焼成）として 2 0 0 ° で 4 0 分間加熱した。このような加熱処理により、ポリアミック酸がイミド化して第 1、第 2 ポリイミド p 1、p 2 が形成されるとともにビニル系モノマーが重合してポリビニル化合物 p v が形成された。このようにして、画素電極 2 2 4 上に第 1 配向膜 1 1 0 が形成された。

【 0 2 3 5 】

その後、第 1 配向膜 1 1 0 にラビング処理を行った。同様に、上述した配向膜材料を塗布して、対向電極 2 4 4 上に第 2 配向膜 1 2 0 を形成し、ラビング処理を行った。

【 0 2 3 6 】

次に、第 1 配向膜 1 1 0 および第 2 配向膜 1 2 0 が互いに対向するとともに第 1 配向膜の配向処理方向と第 2 配向膜の配向処理方向とのなす角が 9 0 ° となるようにアクティブマトリクス基板 2 2 0 および対向基板 2 4 0 を貼り合わせて、アクティブマトリクス基板 2 2 0 と対向基板 2 4 0 との間隔が 4 μ m 程度になるように固定した。

【 0 2 3 7 】

次に、負の誘電率異方性を有するネマティック液晶材料を用意し、アクティブマトリクス基板 2 2 0 と対向基板 2 4 0 との間に付与した。液晶材料の誘電率異方性  $\epsilon_{11} - \epsilon_{33}$  は - 3、複屈折率  $n_o - n_e$  が 0 . 0 8 5 であった。このようにして液晶パネルを作製した。表 1 1 に、ビニル系モノマーあたりのフッ素基の数とプレチルト角との関係を示す。

【 0 2 3 8 】

【表 1 1】

フッ素基の数	0	2	4	6
プレチルト角 (°)	88.4	88.3	88.0	88.0

【 0 2 3 9 】

表 1 1 から理解されるように、フッ素基の数がゼロであるとプレチルト角は大きい、モノマーがフッ素基を有していると、プレチルト角は低下する。

【 0 2 4 0 】

次に、作製した液晶パネルに対して、室温で電圧 ± 1 0 V を 5 0 時間印加し続ける通電試験を行った後でチルト角変化量を測定した。表 1 2 に、その結果を示す。

【 0 2 4 1 】

【表 1 2】

フッ素基の数	0	2	4	6
プレチルト角 (°)	88.4	88.3	88.0	88.0
チルト角変化量 (°)	0.11	0.03	0.02	0.02

【 0 2 4 2 】

表 1 2 から理解されるように、モノマーがフッ素基を有していることにより、チルト角変化量が抑制されている。これは、フッ素基に起因して、第 1、第 2 配向膜 1 1 0、1 2 0 の表面に存在するビニル系モノマーまたはポリビニル化合物 p v の密度が高くなり、ポリビニル化合物 p v と液晶分子 2 6 2 との相互作用により、液晶分子 2 6 2 のチルト角変化が抑えられたと考えられる。なお、通電試験終了後に測定した電圧保持率は 9 9 . 5 % 以上であったことから、通電が充分行われていることが確認された。

【 0 2 4 3 】

[ 実施例 3 ]

以下、図 2 および図 6 を参照して、実施例 3 の配向膜および液晶表示装置を説明する。実施例 3 の液晶表示装置も R T N モードで動作する。

【 0 2 4 4 】

まず、第 1 絶縁基板 2 2 2 の主面の上に、図示しないが、T F T および T F T に接続さ

10

20

30

40

50

れた配線および絶縁層等を形成し、それらの上に画素電極 2 2 4 を形成した。同様に、第 2 絶縁基板 2 4 2 の主面の上に、図示しないが、カラーフィルタを有する着色層および絶縁層等を形成し、それらの上に対向電極 2 4 4 を形成した。

【 0 2 4 5 】

次に、垂直配向型の配向膜材料を用意した。配向膜材料は、第 1 ポリイミド p 1 の前駆体と、第 2 ポリイミド p 2 およびその前駆体とを溶媒に溶解させた後に、ビニル系モノマーを添加することによって形成された。第 1 ポリイミド p 1 の前駆体は構造式 ( 2 a ) に示すポリアミック酸であり、第 2 ポリイミド p 2 は構造式 ( 3 b ' ) に示す垂直配向性ポリイミドであった。第 2 ポリイミド p 2 のイミド化率はおよそ 5 0 % であった。ビニル系モノマーとして、式 ( 1 a ) に示すジメタクリレートモノマーを添加し、その濃度は配向膜材料に対して 1 0 w t % であった。ここでは、モノマーあたりのフッ素基の数が 2、4 および 6 の 3 種類の配向膜材料を用意した。また、比較のために、フッ素基の数がゼロのモノマーの配向膜材料も用意した。

10

【 0 2 4 6 】

次に、配向膜材料を画素電極 2 2 4 上に印刷法、インクジェット法またはスピンコート法で塗布し、第 1 加熱処理 ( 仮焼成 ) として 9 0 ° で 1 分間加熱して溶媒をある程度除去し、さらに、第 2 加熱処理 ( 本焼成 ) として 2 0 0 ° で 4 0 分間加熱した。このような加熱処理により、ポリアミック酸がイミド化して第 1、第 2 ポリイミド p 1、p 2 が形成されるとともにビニル系モノマーが重合してポリビニル化合物 p v が形成された。このようにして、画素電極 2 2 4 上に第 1 配向膜 1 1 0 が形成された。

20

【 0 2 4 7 】

その後、第 1 配向膜 1 1 0 に、イオンビームを照射することによって配向処理を行った。同様に、上述した配向膜材料を塗布して、対向電極 2 4 4 上に第 2 配向膜 1 2 0 を形成し、イオンビームを照射することによって配向処理を行った。

【 0 2 4 8 】

次に、第 1 配向膜 1 1 0 および第 2 配向膜 1 2 0 が互いに対向するとともに第 1 配向膜の配向処理方向と第 2 配向膜の配向処理方向とのなす角が 9 0 ° となるようにアクティブマトリクス基板 2 2 0 および対向基板 2 4 0 を貼り合わせて、アクティブマトリクス基板 2 2 0 と対向基板 2 4 0 との間隔が 4 μ m 程度になるように固定した。

30

【 0 2 4 9 】

次に、負の誘電率異方性を有するネマティック液晶材料を用意し、アクティブマトリクス基板 2 2 0 と対向基板 2 4 0 との間に付与した。液晶材料の誘電率異方性  $\epsilon_{11} - \epsilon_{33}$  は - 3、複屈折率  $n_o - n_e$  が 0 . 0 8 5 であった。このようにして液晶パネルを作製した。表 1 3 に、モノマーあたりのフッ素基の数とプレチルト角との関係を示す。

【 0 2 5 0 】

【表 1 3】

フッ素基の数	0	2	4	6
プレチルト角 ( ° )	86.9	86.6	86.5	86.5

【 0 2 5 1 】

表 1 3 から理解されるように、モノマーがフッ素基を有していると、プレチルト角は低下する。なお、ラビング処理を行った場合と比べてプレチルト角が小さいのは、イオンビームの照射により、垂直配向性ポリイミドの一部が分解したためと考えられる。

40

【 0 2 5 2 】

次に、作製した液晶パネルに対して、室温で電圧 ± 1 0 V を 5 0 時間印加し続ける通電試験を行った後でチルト角変化量を測定した。表 1 4 に、その結果を示す。

【 0 2 5 3 】

【表 1 4】

フッ素基の数	0	2	4	6
プレチルト角 (°)	86.9	86.6	86.5	86.5
チルト角変化量 (°)	0.16	0.06	0.04	0.04

## 【0254】

表 1 4 から理解されるように、モノマーがフッ素基を有していると、チルト角変化量が抑制される。これは、フッ素基により、第 1、第 2 配向膜 1 1 0、1 2 0 の表面に存在するビニル系モノマーまたはポリビニル化合物 p v の密度が高くなり、ポリビニル化合物 p v と液晶分子 2 6 2 との相互作用により、液晶分子 2 6 2 のチルト角変化が抑えられたと考えられる。なお、通電試験終了後に測定した電圧保持率は 9 9 . 5 % 以上であったことから、通電が充分行われていることが確認された。

10

## 【0255】

## 〔実施例 4〕

以下、図 2 および図 7 を参照して、実施例 4 の配向膜および液晶表示装置を説明する。実施例 4 の液晶表示装置も R T N モードで動作する。

## 【0256】

まず、第 1 絶縁基板 2 2 2 の主面の上に、図示しないが、T F T および T F T に接続された配線および絶縁層等を形成し、それらの上に画素電極 2 2 4 を形成した。同様に、第 2 絶縁基板 2 4 2 の主面の上に、図示しないが、カラーフィルタを有する着色層および絶縁層等を形成し、それらの上に対向電極 2 4 4 を形成した。

20

## 【0257】

次に、垂直配向型の配向膜材料を用意した。この配向膜材料は、光配向膜用の配向膜材料であった。配向膜材料は、第 1 ポリイミド p 1 の前駆体と、第 2 ポリイミド p 2 およびその前駆体とを溶媒に溶解させた後に、ビニル系モノマーを添加することによって形成された。第 1 ポリイミド p 1 の前駆体は構造式 ( 2 a ) に示すポリアミック酸であり、第 2 ポリイミド p 2 は構造式 ( 3 a ' ) に示す光配向性ポリイミドであった。第 2 ポリイミド p 2 のイミド化率はおよそ 5 0 % であった。ビニル系モノマーとして、式 ( 1 a ) に示すジメタクリレートモノマーを添加し、その濃度は配向膜材料に対して 1 0 w t % であった。ここでは、モノマーあたりのフッ素基の数が 4 のジメタクリレートモノマーを用いた。

30

## 【0258】

次に、配向膜材料を画素電極 2 2 4 上に印刷法、インクジェット法またはスピンコート法で塗布し、第 1 加熱処理 ( 仮焼成 ) として 9 0 ° で 1 分間加熱して溶媒をある程度除去し、さらに、第 2 加熱処理 ( 本焼成 ) として 2 0 0 ° で 4 0 分間加熱した。このような加熱処理により、ポリアミック酸がイミド化し、第 1 ポリイミド p 1 を含む第 1 配向層 1 1 2 および第 2 ポリイミド p 2 を含む第 2 配向層 1 1 4 が形成された。

## 【0259】

その後、第 1 配向膜 1 1 0 のうち各画素の半分に対応する領域に対して、方位角 0 ° および第 1 配向膜 1 1 0 の主面の法線方向に対して斜め 4 0 ° 方向から、ピーク波長 3 3 0 n m の P 偏光を 5 0 m J / c m <sup>2</sup> 照射した。光照射を行うとシナメート基が二量化反応を起こして、二量化サイトが形成された。次いで、第 1 配向膜 1 1 0 の各画素の別の半分に対応する領域に対して、方位角 1 8 0 ° および第 1 配向膜 1 1 0 の主面の法線方向に対して斜め 4 0 ° 方向から、ピーク波長 3 3 0 n m の P 偏光を 5 0 m J / c m <sup>2</sup> 照射した。このようにして光配向処理を行い、配向処理方向の異なる領域を形成した。

40

## 【0260】

また、同様に、上述した配向膜材料を対向電極 2 4 4 上に塗布し、9 0 ° で 1 分間加熱して溶媒をある程度除去し、さらに 2 0 0 ° で 4 0 分間加熱した。第 1 ポリイミド p 1 が形成されるとともにジメタクリレートが重合してポリビニル化合物 p v が形成された。このようにして、対向電極 2 4 4 上に第 2 配向膜 1 2 0 が形成された。その後、第 2 配向膜 1 2 0 の各画素に対して、第 2 配向膜 1 2 0 の主面の法線方向に対して斜め 4 0 ° 方向か

50

ら、ピーク波長330nmのP偏光を50mJ/cm<sup>2</sup>照射した。このようにして光配向処理を行った。なお、第1、第2配向膜110、120を分析したところ、式(1a)に示すジメタクリレートは重合しており、配向膜表面にもポリビニル化合物pvは存在していた。

【0261】

次に、第1配向膜110および第2配向膜120が互いに対向するとともに第1配向膜の配向処理方向と第2配向膜の配向処理方向とのなす角が90°となるようにアクティブマトリクス基板220および対向基板240を貼り合わせて、アクティブマトリクス基板220と対向基板240との間隔が4μm程度になるように固定した。

【0262】

次に、負の誘電率異方性を有するネマティック液晶材料を用意し、アクティブマトリクス基板220と対向基板240との間に付与した。液晶材料の誘電率異方性は-3、複屈折率nが0.085であった。

【0263】

図7に、実施例4の第1、第2配向膜110、120の配向処理方向を示す。上述したように、第1配向膜110の配向処理方向PD1、PD2と第2配向膜120の配向処理方向PD3とのなす角が90°となるようにアクティブマトリクス基板220および対向基板240を貼り合わせており、液晶分子262のねじれ角は90°であった。なお、通電試験終了後に測定した電圧保持率は99.5%以上であったことから、通電が充分行われていることが確認された。

【0264】

[実施例5]

以下、図2および図8を参照して、実施例5の配向膜および液晶表示装置を説明する。実施例5の液晶表示装置もRTNモードで動作する。

【0265】

まず、第1絶縁基板222の主面の上に、図示しないが、TFTおよびTFTに接続された配線および絶縁層等を形成し、それらの上に画素電極224を形成した。同様に、第2絶縁基板242の主面の上に、図示しないが、カラーフィルタを有する着色層および絶縁層等を形成し、それらの上に対向電極244を形成した。

【0266】

次に、垂直配向型の配向膜材料を用意した。この配向膜材料は、光配向膜用の配向膜材料であった。配向膜材料は、第1ポリイミドp1の前駆体と、第2ポリイミドp2およびその前駆体とを溶媒に溶解させた後に、ビニル系モノマーを添加することによって形成された。第1ポリイミドp1の前駆体は構造式(2a)に示すポリアミック酸であり、第2ポリイミドp2は構造式(3a')に示す光配向性ポリイミドであった。第2ポリイミドp2のイミド化率はおよそ50%であった。ビニル系モノマーとして、式(1a)に示すジメタクリレートモノマーを添加し、その濃度は配向膜材料に対して10wt%であった。ここでは、モノマーあたりのフッ素基の数が0、2、4および6の4種類の配向膜材料を用意した。

【0267】

次に、配向膜材料を画素電極224上に印刷法、インクジェット法またはスピンコート法で塗布し、第1加熱処理(仮焼成)として90°で1分間加熱して溶媒をある程度除去し、さらに、第2加熱処理(本焼成)として200°で40分間加熱した。このような加熱処理により、ポリアミック酸がイミド化し、第1ポリイミドp1を含む第1配向層112および第2ポリイミドp2を含む第2配向層114が形成された。このようにして、画素電極224上に第1配向膜110が形成された。

【0268】

その後、第1配向膜110のうち各画素の半分に対応する領域に対して、方位角0°および第1配向膜110の主面の法線方向に対して斜め40°方向から、ピーク波長330nmのP偏光を50mJ/cm<sup>2</sup>照射した。光照射を行うとシナメート基が二量化反応

10

20

30

40

50

を起こして、二量化サイトが形成された。次いで、第1配向膜110の各画素の別の半分に  
 対応する領域に対して、方位角180°および第1配向膜110の主面の法線方向に  
 対して斜め40°方向から、ピーク波長330nmのP偏光を50mJ/cm<sup>2</sup>照射した。  
 このようにして光配向処理を行い、配向処理方向の異なる領域を形成した。

【0269】

また、第1配向膜110と同様に、上述した配向膜材料を対向電極244上に塗布し、  
 90°で1分間加熱して溶媒をある程度除去し、さらに200°で40分間加熱した。こ  
 れにより、ポリアミック酸がイミド化し、第1ポリイミドp1を含む第1配向層122お  
 よび第2ポリイミドp2を含む第2配向層124が形成された。このようにして、対向電  
 極244上に第2配向膜120が形成された。

10

【0270】

その後、第2配向膜120において各画素の半分に  
 対応する領域に対して、方位角90°  
 および第2配向膜120の主面の法線方向に  
 対して斜め40°方向から、ピーク波長3  
 30nmのP偏光を50mJ/cm<sup>2</sup>照射した。光照射を行うとシナメート基が二量化  
 反応を起こして、二量化サイトが形成された。次いで、第2配向膜120において各画素  
 の別の半分に  
 対応する領域に  
 対して、方位角270°  
 および第2配向膜120の主面の法  
 線方向に  
 対して斜め40°  
 方向から、ピーク波長330nmのP偏光を50mJ/cm<sup>2</sup>  
 照射した。このようにして光配向処理を行い、配向処理方向の異なる領域を形成した。な  
 お、第1、第2配向膜110、120を分析したところ、式(1a)に示すジメタクリレ  
 ートは重合しており、配向膜表面にもポリビニル化合物pvは存在していた。

20

【0271】

次に、第1配向膜110および第2配向膜120が互いに対向するとともに第1配向膜  
 の配向処理方向と第2配向膜の配向処理方向とのなす角が90°となるようにアクティブ  
 マトリクス基板220および対向基板240を貼り合わせて、アクティブマトリクス基板  
 220と対向基板240との間隔が4μm程度になるように固定した。

【0272】

次に、負の誘電率異方性を有するネマティック液晶材料を用意し、アクティブマトリク  
 ス基板220と対向基板240との間に付与した。液晶材料の誘電率異方性 は-3、  
 複屈折率 nが0.085であった。

【0273】

図8に、実施例5の第1、第2配向膜110、120の配向処理方向を示す。上述した  
 ように、第1配向膜110の配向処理方向PD1、PD2と第2配向膜120の配向処理  
 方向PD3、PD4とのなす角が90°となるようにアクティブマトリクス基板220お  
 よび対向基板240を貼り合わせており、液晶分子262のねじれ角は90°であった。  
 なお、通電試験終了後に測定した電圧保持率は99.5%以上であったことから、通電が  
 充分行われていることが確認された。

30

【0274】

なお、参考のために、本願の基礎出願である特願2008-271376号の開示内容  
 を本明細書に援用する。

【産業上の利用可能性】

40

【0275】

本発明による配向膜は、プレチルト角の変化に起因する焼き付きを抑制することができ  
 る。また、本発明による液晶表示装置は簡便に製造され得る。例えば、アクティブマトリ  
 クス基板と対向基板を貼り合わせた後に重合を行う必要が無く、製造上の自由度を増大さ  
 せることができる。

【符号の説明】

【0276】

100 配向膜

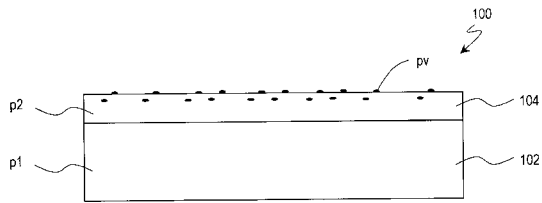
p1 第1ポリイミド

p2 第2ポリイミド

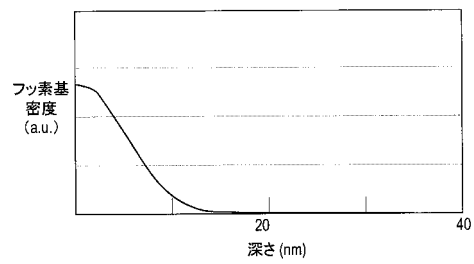
50

- p v ポリビニル化合物
- 1 0 2 第 1 配向層
- 1 0 4 第 2 配向層
- 1 1 0 第 1 配向膜
- 1 1 2 第 1 配向層
- 1 1 4 第 2 配向層
- 1 2 0 第 2 配向膜
- 1 2 2 第 1 配向層
- 1 2 4 第 2 配向層
- 2 0 0 液晶表示装置
- 2 2 0 アクティブマトリクス基板
- 2 2 2 第 1 絶縁基板
- 2 2 4 画素電極
- 2 4 0 対向基板
- 2 4 2 第 2 絶縁基板
- 2 4 4 対向電極
- 2 6 0 液晶層
- 2 6 2 液晶分子
- 3 0 0 液晶パネル

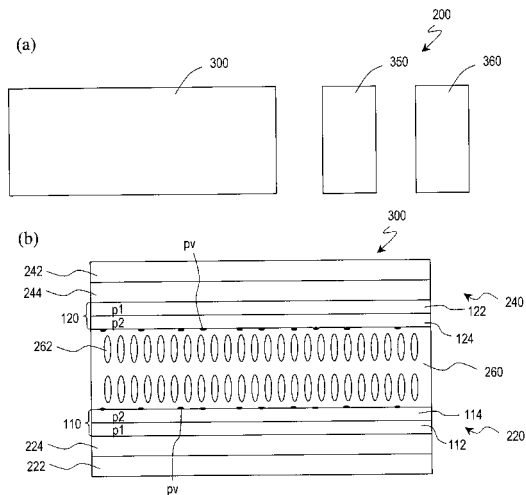
【 図 1 】



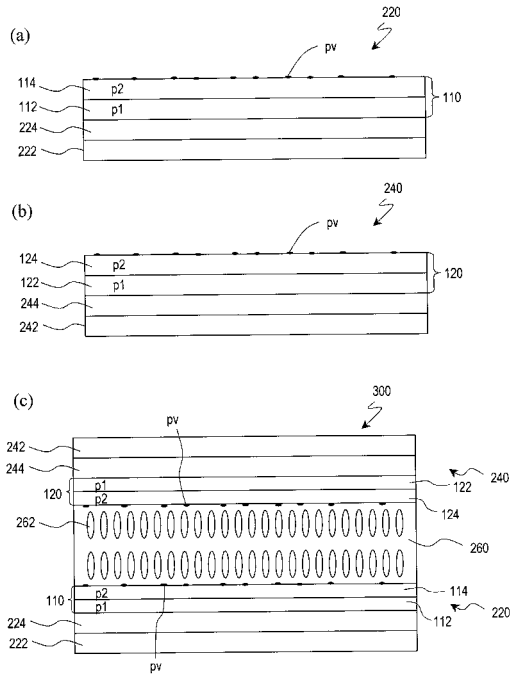
【 図 3 】



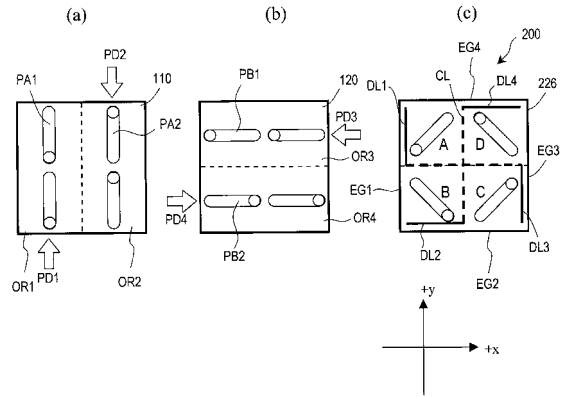
【 図 2 】



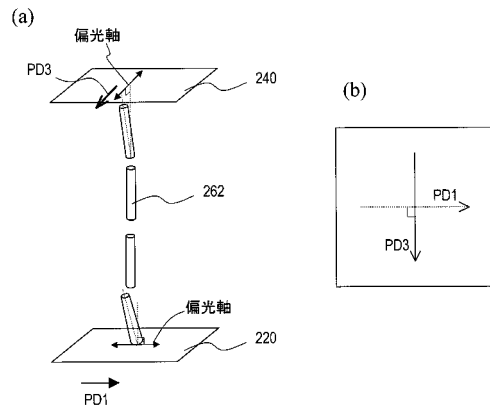
【 図 4 】



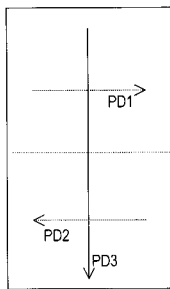
【 図 5 】



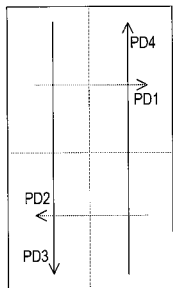
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(72)発明者 仲西 洋平  
大阪府大阪市阿倍野区长池町2番2号 シャープ株式会社内

審査官 磯野 光司

(56)参考文献 特開2007-304509(JP,A)  
特開平06-202118(JP,A)  
特開平09-185066(JP,A)  
特開平07-101904(JP,A)  
特開2003-261511(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/1337

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)