

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年2月12日(12.02.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/019958 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/070343
- (22) 国際出願日: 2014年8月1日(01.08.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-164555 2013年8月7日(07.08.2013) JP
- (71) 出願人: シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 寺岡 優子(TERAOKA Yuko). 箱井 博之(HAKOI Hiroyuki). 水 ▲崎 ▼ 真伸(MIZUSAKI Masanobu).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

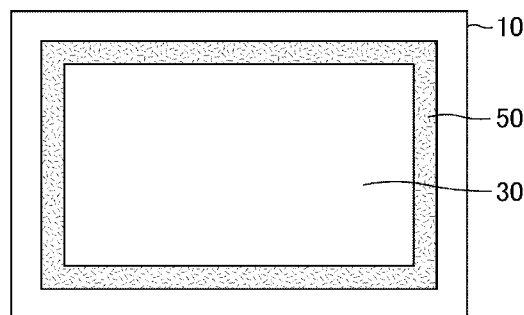
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 液晶表示装置及びその製造方法



(57) Abstract: The present invention provides a liquid crystal display device that includes an orientation film suitable for uniformly spreading liquid crystal droplets in a liquid crystal dropping method (one-drop filling), and that has exceptional display uniformity. This liquid crystal display device has a pair of substrates, a liquid crystal layer sandwiched between the pair of substrates, and an orientation film disposed between at least one of the substrates and the liquid crystal layer, wherein the orientation film contains a first component and a second component, the first component is a polymer in which at least two liquid crystal orientation side chains are bonded to a polysiloxane main chain, the second component comprises polyamic acid and/or a polyimide, the two or more liquid crystal orientation side chains include a first side chain having a fluorine atom at the distal end thereof and a second side chain which does not have a fluorine atom at the distal end thereof, the first component is present in a ratio of 2 mass% or more relative to the total amount of the second component, and the liquid crystal display device has a liquid crystal sealed between the pair of substrates by the dropping-bonding method.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/019958 A1



本発明は、液晶滴下方式（ODF方式）において液晶液滴を均一に拡げるのに適した配向膜を備え、表示均一性に優れた液晶表示装置を提供する。本発明の液晶表示装置は、一対の基板と、上記一対の基板間に挟持された液晶層と、上記一対の基板の少なくとも一方と上記液晶層との間に配置された配向膜と、を有する液晶表示装置であって、上記配向膜は、第一成分及び第二成分を含有し、上記第一成分は、ポリシロキサン主鎖に少なくとも2種の液晶配向側鎖が結合した重合体であり、上記第二成分は、ポリアミック酸及びポリイミドの一方又は両方からなり、上記少なくとも2種の液晶配向側鎖は、その先端にフッ素原子を有する第一側鎖と、その先端にフッ素原子を有さない第二側鎖と、を含み、上記第一成分の比率は、上記第二成分の全量に対して、2質量%以上であり、上記液晶表示装置は、滴下貼り合せ方式にて上記一対の基板間に液晶を封入したものである。

明 細 書

発明の名称：液晶表示装置及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、液晶表示装置、その製造方法及び液晶配向剤に関する。より詳しくは、液晶分子の配向を制御する配向膜が形成された液晶表示装置、その製造方法、及び、配向膜の材料となる液晶配向剤に関するものである。

背景技術

[0002] 液晶表示装置は、表示のために液晶組成物を利用する表示装置であり、その代表的な表示方式は、一対の基板間に封入された液晶組成物に対して電圧を印加し、印加した電圧に応じて液晶組成物中の液晶分子の配向状態を変化させることにより、光の透過量を制御するものである。このような液晶表示装置は、薄型、軽量及び低消費電力といった特長を活かし、幅広い分野で用いられている。

[0003] 電圧が印加されていない状態において、液晶分子の配向は、基板の表面に成膜された配向膜によって制御されるのが一般的である。配向膜の材料（液晶配向剤）としては、従来、ポリアミック酸、ポリイミドが多く用いられてきた。ポリアミック酸及びポリイミドは、有機樹脂の中では耐熱性、液晶との親和性、機械的強度等において優れた物性を示す。しかしながら、液晶パネルの用途が拡大し、使用環境が多様化したことに伴い、更に優れた耐熱性を有する材料が求められるようになってきた。そこで、ポリシロキサンを主骨格とするポリマーを用いた配向膜が提案されている（例えば、特許文献1、2参照）。

[0004] 特許文献1には、シロキサン構造と熱架橋基（エポキシ基）を持つ垂直配向膜において、ケイ素に結合している炭素－炭素二重結合を持つ液晶配向側鎖を含む配向膜材料を使用することで、垂直配向性を上げて液晶滴下工程起因のムラを改善することが開示されている。

[0005] 特許文献2には、特定の構造の側鎖を繰り返し単位中に有するポリシロキサ

ン、その加水分解物及び加水分解物の縮合物よりなる群から選択される少なくとも一種と、特定の化合物との反応生成物を含有する液晶配向剤が開示されている。また、この液晶配向剤が、ポリアミック酸及びポリイミドよりなる群から選択される少なくとも一種を更に含有してよいことや、液晶表示素子に用いられることについても開示されている。

[0006] また、液晶パネルに液晶を充填する方法としては、真空注入方式、液晶滴下方式（One Drop Filling方式：ODF方式）が広く知られている。真空注入方式は、毛細管現象を利用するものであるが、特にテレビ受像機やサイネージ用等の大型ディスプレイに液晶を注入するには相当の時間を要し、その中でも特に垂直配向の液晶パネルでは液晶が拡がり難いため、液晶の封入が非常に困難であった。このため、大型の基板・パネルの製造においてはODF方式が主に採用されている。図15及び図16は、ODF方式を説明する図であり、図15は、一方の基板上に液晶液滴を滴下した様子を示し、図16は、一对の基板を真空中にて貼り合わせて液晶液滴を基板全面に押し広げる様子を示している。ODF方式では、図15に示したように、配向膜が形成された一方の基板上の所定の箇所に、液晶液滴31を必要量だけ滴下した後、図16に示したように、もう一方の基板と真空中にて貼り合わせて液晶液滴31を基板全面に押し広げ、周辺のシール材は紫外光、熱又はその併用によって硬化させ、液晶を充填する。

[0007] 一方で、ODF方式を用いた場合には、特有の表示ムラが発生することがあった。具体的には、液晶液滴の滴下位置や液晶液滴が拡がる際の形状や圧力で、表示に濃淡が発生していた。これに対して、ポリイミド配向膜材料に添加材を導入することで配向膜上の液晶液滴が拡がり易くなり、その液晶の滴下ムラが解消されることが提案されている（例えば、特許文献3、4参照）。しかしながら、ポリイミド配向膜材料であるため信頼性の面で改善の余地があった。また、液晶の滴下ムラを改善するために、配向膜上の液晶液滴をより拡がり易くすることが求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2012-141567号公報

特許文献2：国際公開第2009/025385号

特許文献3：特開平6-342137号公報

特許文献4：特開2009-237018号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] これまで、ODF方式による滴下ムラの原因について種々の検討がなされてきたが、2枚の基板が貼り合わされて液晶液滴が拡がる際に配向膜に不均一に負荷がかかることがその最大の原因と考えられていた。したがって、滴下ムラの対策は、これまで、吐出された液晶液滴が配向膜に負荷をかけることなく拡がり易くすることに注力されてきた。

[0010] 最近の液晶表示装置は、その大画面化や3D表示等における高周波駆動に対応するために、高速応答性能が必要とされるため、低粘度の液晶材料が好適に用いられている。低粘度の液晶材料は、その液滴が拡がりやすいため、滴下ムラに対しては好適な材料と予想された。しかしながら、本発明者らの検討の結果、液晶液滴を拡がり易くしても解決しないモードによって生じるムラの存在が明らかとなった。

[0011] 例えば、図17に示したように、液晶液滴が拡がる前の真空状態のときに、ある特定の液晶成分が揮発することによって、液晶成分比が異なる箇所が生じるために、ムラが発生する。また、液晶液滴が拡がる際に起こるクロマト現象又はその逆の掃き寄せによってもムラが発生する。更に、配向膜の配向規制力が不足する際にもムラが発生する。図18(a)、(b)及び(c)はそれぞれ、表示ムラの一例を示した図である。

[0012] 上記低粘度液晶は、その構成成分のうちに低粘度成分の占める割合がこれまでの一般的な液晶材料よりも増加している。低粘度成分はその粘度を低くするために、分子間力の小さい、また分子量の小さい分子で構成されることが多い。そのような低粘度成分は揮発しやすい特性がある。すなわち、ODF

工程で真空下に曝されるときに低粘度液晶中の低粘度成分が液晶液滴表面から揮発してしまい、狙い通りの低粘度化効果が表れにくくなる。さらに、低粘度液晶の液滴は従来の液晶液滴よりも拡がりやすいため、その表面積がより大きくなり、揮発量が増えてしまう。

[0013] また、低粘度成分の揮発量は真空度に依存する。ODF装置のチャンバー内の真空度が均一でない場合には、揮発量が不均一になり、その結果として液晶組成成分比が不均一となる。これによって、液晶の粘性や電気光学特性が均一でなくなり、ムラを発症してしまう。貼り合せ時の真空度を均一に調整するために、装置、プロセスの面から改善が重ねられているが、基板サイズの大型化のために、その改善には限界があった。

[0014] 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、液晶滴下方式（ODF方式）において液晶液滴を均一に拡げるのに適した配向膜を備え、表示均一性に優れた液晶表示装置、並びに、そのような配向膜を形成できる液晶表示装置の製造方法及び液晶配向剤を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者らは、ODF方式において液晶液滴を均一に拡げるのに適した配向膜について種々検討するにあたり、最初に、その先端にフッ素原子を有する側鎖（以下、「フッ素末端側鎖」ともいう）のみを使用した配向膜に着目した。フッ素末端側鎖のみを使用した配向膜を用いるとその側鎖の疎水性により、その上に滴下された液晶液滴は拡がりにくくなるため、その表面積を小さくすることができる。したがって、真空下に曝される液晶液滴の表面積を減らすことができ、その結果、真空下における液晶成分の揮発量を減らし、液晶液滴中の液晶組成の変化を抑制することが可能となる。図19は、液晶液滴の表面積が大きく、揮発量が多いときを表し、図20は、液晶液滴の表面積が小さく、揮発量が少ないときを表している。以上のようにして、液晶組成の成分比が変わることなく、またODF工程における真空度の不均一性の影響を受けにくい、結果として表示ムラのない高速応答性能を持つ液晶表示装置が得られる。更に、フッ素末端側鎖のみを使用した配向膜によれば、

フッ素末端の疎水性によって垂直配向性に優れた配向膜の表面を実現できる。図21は、配向膜の表面の垂直配向性が乏しく、液晶が拡がる際に配向乱れが生じた状態を表したものであり、図22は、配向膜の表面の垂直配向性が充分であり、液晶が拡がる際に配向乱れが生じなかった状態を表したものである。図22中の液晶分子32は、それらの長軸が図22中に示した一点鎖線に沿った方向に揃っており、互いに平行に配列している。これに対して、図21中の液晶分子は、それらの長軸が一定の方向に揃っていない。

[0016] 一方で、フッ素末端側鎖のみを使用した配向膜については、液晶液滴の滴下ムラを抑制できるが、その配向膜材料の表面張力が高くなってしまい、基板に塗布する際に配向膜材料（インクジェット法で塗布する場合には「配向膜インク」とも呼ばれる）が基板上で拡がらず、均一な配向膜を成膜することが困難であった。その結果、配向膜の膜厚の不均一性に起因するムラが発生してしまうという課題が発生した。特に、インクジェット方式ではノズル痕として視認される。したがって、液晶液滴の滴下ムラは解消できたものの、別の原因、すなわち配向膜の不均一性に起因する表示ムラが発生してしまい、結果的には均一な表示を得ることができなかった。

[0017] 一方、その先端にフッ素原子を有さない側鎖（以下、「非フッ素末端側鎖」ともいう）のみであれば、その配向膜インクはその表面張力が小さく塗布には好適であり、配向膜を基板上に均一に成膜できる。すなわち、配向膜の不均一性に起因するムラが発生しない。しかしながら、非フッ素末端側鎖のみを使用した配向膜についても、次のような課題があることが分かった。非フッ素末端側鎖のみの配向膜の場合にも、フッ素末端側鎖のみの配向膜と同様に配向膜表面を疎水性にする効果はあるもののフッ素末端側鎖に比べると弱い。そのため、液晶液滴は大きく拡がり、その結果滴下ムラが発生してしまう。その課題を克服するために非フッ素末端側鎖の疎水性を上げる手段として、嵩高い側鎖末端や長鎖アルキル基を用いることがある。しかしながら、例えばコレスタンで代表されるステロイド系のような嵩高い側鎖末端は、光感応部が反応しようとしてもその嵩高さ故に追従することができず、結果と

して光反応が阻害され所望の方位方向の配向制御が付与されないので、光感応部を有する側鎖の末端としては不適である。また、長鎖アルキル基は長鎖の自由度から垂直性を安定して保持することが困難である。具体的には、長鎖アルキル部分の折れ曲りが起こることで配向性が維持できず、例えば液晶への電圧印加時に液晶分子と共になぎ倒され、その状態で配向が固定されてしまう焼付残像が発生しやすくなる。以上の理由から、非フッ素末端側鎖には適度な大きさのアルキル基が好適であるが、そのような非フッ素末端側鎖のみでは十分な疎水性が得られず、滴下ムラをなくすことが出来なかった。

[0018] 以上のように、本発明者らの検討から、フッ素末端側鎖のみを持つ上記配向膜では、ODF方式における滴下ムラの防止と、配向膜塗布時の膜厚ムラの防止を両立し、表示ムラの無い均一な表示をできる液晶表示装置を得ることが困難であることが明らかになった。また、同様に非フッ素末端側鎖のみの配向膜でも両立が困難であることが明らかとなった。

[0019] そこで、本発明者らは、鋭意検討した結果、ポリシロキサン主鎖にフッ素末端側鎖と非フッ素末端側鎖とを少なくとも1種ずつ結合させた構造を有する重合体成分（第一成分）と、ポリアミック酸及びポリイミドよりなる群から選択される少なくとも一種を含有する成分（第二成分）とを含む配向膜を用いることに想到した。

[0020] なお、特許文献2は、多数のポリシロキサン主鎖に導入する側鎖の構造を開示しており、その中には、上記のような成分を含む配向膜が含まれている。すなわち、特許文献2の第204頁に記載された第20表中の実施例IE-133～実施例IE-137や、第209頁に記載された第24表中の実施例ArIE-6及び実施例ArIE-7が該当する。しかしながら、特許文献2では、液晶滴下痕やインク塗布性に関する検討はされていない。

[0021] 本発明者らは、ODF方式による滴下ムラの防止と、配向膜塗布時の膜厚ムラの防止を両立できる配向膜を検討する中で、上記のような第一成分及び第二成分を含む配向膜を見だし、それによって高信頼性の液晶表示装置を得ることができることを見いだしたものである。また、検討を進める中で、第

一成分及び第二成分の成分比を特定範囲にすることにより、表示ムラがない優れた表示性能と良好な信頼性を合せ持つ液晶表示装置を得ることができることも見いだした。以上のようにして、本発明者らは、上記課題をみごとに解決することができることに想到し、本発明に到達した。

[0022] すなわち、本発明の一態様は、一对の基板と、上記一对の基板間に挟持された液晶層と、上記一对の基板の少なくとも一方と上記液晶層との間に配置された配向膜と、を有する液晶表示装置であって、上記配向膜は、第一成分及び第二成分を含有し、上記第一成分は、ポリシロキサン主鎖に少なくとも2種の液晶配向側鎖が結合した重合体であり、上記第二成分は、ポリアミック酸及びポリイミドの一方又は両方からなり、上記少なくとも2種の液晶配向側鎖は、その先端にフッ素原子を有する第一側鎖と、その先端にフッ素原子を有さない第二側鎖と、を含み、上記第一成分の比率は、上記第二成分の全量に対して、2質量%以上であり、上記液晶表示装置は、滴下貼り合せ方式にて上記一对の基板間に液晶を封入したものである液晶表示装置である。

[0023] また、本発明の別の態様は、一对の基板を用意する工程と、上記一对の基板の少なくとも一方の表面上に配向膜を形成する工程と、上記一对の基板間に液晶層を形成する工程と、を有する液晶表示装置の製造方法であって、上記配向膜は、第一成分及び第二成分を含有し、上記第一成分は、ポリシロキサン主鎖に少なくとも2種の液晶配向側鎖が結合した重合体であり、上記第二成分は、ポリアミック酸及びポリイミドの一方又は両方からなり、上記少なくとも2種の液晶配向側鎖は、その先端にフッ素原子を有する第一側鎖と、その先端にフッ素原子を有さない第二側鎖と、を含み、上記第一成分の比率は、上記第二成分の全量に対して、2質量%以上であり、上記一对の基板間に液晶層を形成する工程は、滴下貼り合せ方式にて上記一对の基板間に液晶を封入することを含む液晶表示装置の製造方法である。

[0024] また、本発明の更に別の態様は、ポリシロキサン主鎖に少なくとも2種の液晶配向側鎖が結合した重合体である第一成分と、ポリアミック酸及びポリイミドの一方又は両方からなる第二成分と、を含有し、上記少なくとも2種

の液晶配向側鎖は、その先端にフッ素原子を有する第一側鎖と、その先端にフッ素原子を有さない第二側鎖と、を含み、上記第一成分の比率は、上記第二成分の全量に対して、2質量%以上である液晶配向剤である。

発明の効果

[0025] 本発明の液晶表示装置は、上述のような配向膜を備えるので、液晶滴下方式（ODF方式）において液晶液滴を均一に拡げることができ、高い表示品位を実現することができる。また、本発明の液晶表示装置の製造方法は、上述のような配向膜を形成するので、ODF方式において液晶液滴を均一に拡げることができ、高い表示品位の液晶表示装置を製造することができる。本発明の液晶配向剤もまた、上述のような組成を有するので、ODF方式において液晶液滴を均一に拡げることができ、高い表示品位の液晶表示装置を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]実施形態の液晶表示装置を示した断面模式図である。

[図2]実施形態の液晶表示パネルを示した平面模式図である。

[図3]VA TNモードの液晶表示装置における光配向処理方向と液晶分子のプレチルト方向との関係を示す斜視模式図である。

[図4] (a) は、VA TNモードの液晶表示装置がモノドメインを有する場合における、一画素（1ピクセル又は1サブピクセル）内の平均の液晶ダイレクターの方向と一对の基板（上下基板）に対する光配向処理方向とを示す平面模式図であり、(b) は、(a) で示した液晶表示装置に設けられる偏光板の吸収軸方向を示す模式図である。

[図5]アライメントマスクを用いるプロキシミティ露光法によって配向分割を行うための光配向処理プロセスにおける基板及びフォトマスクの第一の配置関係を示す断面模式図である。

[図6]アライメントマスクを用いるプロキシミティ露光法によって配向分割を行うための光配向処理プロセスにおける基板及びフォトマスクの第二の配置関係を示す断面模式図である。

[図7] (a) は、液晶表示装置が4ドメインを有する場合における、一画素（1ピクセル又は1サブピクセル）内の平均の液晶ダイレクターの方向と、一对の基板（上下基板）に対する光配向処理方向と、ドメインの分割パターンとを示す平面模式図であり、(b) は、(a) で示した液晶表示装置に設けられる偏光板の吸収軸方向を示す模式図である。

[図8] (a) は、液晶表示装置が別の4ドメインを有する場合における、一画素（1ピクセル又は1サブピクセル）内の平均の液晶ダイレクターの方向と、一对の基板（上下基板）に対する光配向処理方向と、ドメインの分割パターンとを示す平面模式図であり、(b) は、(a) で示した液晶表示装置に設けられる偏光板の吸収軸方向を示す模式図であり、(c) は、一对の基板の間に閾値以上のAC電圧が印加された時の(a)のA-B線における断面模式図であり、液晶分子の配向方向を示す。

[図9] P S A技術を適用した液晶表示装置の断面模式図であり、P S重合工程前を示す。

[図10] P S A技術を適用した液晶表示装置の断面模式図であり、P S重合工程後を示す。

[図11] 液晶表示装置の電極配置を示す平面模式図であり、I P Sモードの場合を示す。

[図12] 液晶表示装置の電極配置を示す平面模式図であり、F F Sモードの場合を示す。

[図13] O D F方式により基板上に液晶液滴を配置した状態を示した模式図である。

[図14] O D F方式による表示ムラを示した模式図である。

[図15] O D F方式を説明する図であり、一方の基板上に液晶液滴を滴下した様子を示した図である。

[図16] O D F方式を説明する図であり、一对の基板を真空中にて貼り合わせて液晶液滴を基板全面に押し広げる様子を示した図である。

[図17] 液晶液滴が拡がる前の真空状態のときに液晶成分が揮発する様子を示

した図である。

[図18] (a)、(b) 及び (c) はそれぞれ、表示ムラの一例を示した図である。

[図19] 液晶液滴の表面積が大きく、揮発量が多いときの液晶液滴を示した図である。

[図20] 液晶液滴の表面積が小さく、揮発量が少ないときの液晶液滴を示した図である。

[図21] 配向膜の表面の垂直配向性が乏しく、液晶が拡がる際に配向乱れが生じた状態を表した図である。

[図22] 配向膜の表面の垂直配向性が充分であり、液晶が拡がる際に配向乱れが生じなかった状態を表した図である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明の実施形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の構成を充足する範囲内で、適宜設計変更を行うことが可能である。

[0028] 本実施形態の液晶表示装置は、一对の基板と、上記一对の基板間に挟持された液晶層と、上記一对の基板の少なくとも一方と上記液晶層との間に配置された配向膜と、を有する液晶表示装置であって、上記配向膜は、第一成分及び第二成分を含有し、上記第一成分は、ポリシロキサン主鎖に少なくとも2種の液晶配向側鎖が結合した重合体であり、上記第二成分は、ポリアミック酸及びポリイミドの一方又は両方からなり、上記少なくとも2種の液晶配向側鎖は、その先端にフッ素原子を有する第一側鎖と、その先端にフッ素原子を有さない第二側鎖と、を含み、上記第一成分の比率は、上記第二成分の全量に対して、2質量%以上であり、上記液晶表示装置は、滴下貼り合せ方式にて上記一对の基板間に液晶を封入したものである。

[0029] [液晶表示装置の構成]

本実施形態の液晶表示装置は、液晶表示パネル；TCP（テープ・キャリア・パッケージ）、PCB（プリント配線基板）等の外部回路；視野角拡大フ

ィルム、輝度向上フィルム等の光学フィルム；バックライトユニット；ベゼル（フレーム）等の複数の部材により構成されるものであり、部材によっては、他の部材に組み込まれていてもよい。液晶表示パネルを除く部材については特に限定されず、液晶表示装置の分野において通常使用されるものを用いることができるので、説明を省略する。

[0030] 図1は、実施形態の液晶表示パネルを示した断面模式図であり、図2は、実施形態の液晶表示パネルを示した平面模式図である。図1に示したように、本実施形態の液晶表示装置は、一对の基板10、20を有し、一对の基板10、20の間には液晶層30が挟持されている。一对の基板10、20の一方又は両方には、液晶層30に電圧を印加するための電極が設けられる。また、一对の基板10、20の少なくとも一方と液晶層30との間には、配向膜40が介在している。図1においては、一方の基板10と液晶層30との間、及び、他方の基板20と液晶層30との間の両方に配向膜40が設けられているが、いずれか一方のみであってもよい。上記電極を通じて液晶層30に電圧が印加されないときには、主に配向膜40の働きによって液晶層30の配向が制御され、上記電極を通じて液晶層30に電圧が印加されると、印加された電圧の大きさに応じて液晶層30の液晶分子の配向が変化する。

[0031] 一对の基板10、20は、シール材50によって貼り合わされている。図2に示したように、シール材50は、液晶層30の周囲を囲むように配置されている。本実施形態の液晶表示パネルは、滴下貼り合せ方式にて一对の基板間に液晶を封入したものであることから、真空注入方式で作製されたものとは異なり、シール材50の一部に液晶注入用の開口は設けられず、そのため開口部を封止する処理も行われない。言い換えれば、シール材50は、液晶層30を構成する液晶材を封じ込めるように、液晶層30の周囲に途切れることなく配置されている。

[0032] 基板10、20を基準にして配向膜40が配置された側とは反対側である液晶表示パネルの外側には、それぞれ偏光板60が配置されている。偏光板60と基板10、20の間には、位相差フィルム等の光学フィルムが配置され

ていてもよい。

- [0033] 一对の基板 10、20としては、例えば、アクティブマトリクス基板及びカラーフィルタ基板の組み合わせが挙げられる。アクティブマトリクス基板としては、液晶表示装置の分野において通常使用されるものを用いることができる。アクティブマトリクス基板を平面視したときの構成としては、透明基板上に、複数本の平行なゲート信号線；ゲート信号線に対して直交する方向に伸び、かつ互いに平行に形成された複数本のソース信号線；ゲート信号線とソース信号線との交点に対応して配置された薄膜トランジスタ；ゲート信号線とソース信号線とによって区画された領域にマトリクス状に配置された画素電極等が設けられた構成が挙げられる。
- [0034] 上記カラーフィルタ基板としては、液晶表示装置の分野において通常使用されるものを用いることができる。カラーフィルタ基板の構成としては、透明基板上に、格子状に形成されたブラックマトリクス、格子すなわち画素の内側に形成されたカラーフィルタ、ブラックマトリクス及びカラーフィルタを覆って形成された共通電極等が設けられた構成が挙げられる。
- [0035] また、一对の基板 10、20は、カラーフィルタ及びアクティブマトリクスの両方が片側の基板に形成され、もう一方の側の基板に共通電極が設けられたものであってもよい。
- [0036] 上記アクティブマトリクス基板及び上記カラーフィルタ基板に用いられる透明基板としては、例えば、フロートガラス、ソーダガラス等のガラス；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、脂環式ポリオレフィン等のプラスチック等からなるものが挙げられる。
- [0037] 上記アクティブマトリクス基板の画素電極及び上記カラーフィルタ基板の共通電極は、通常、配向膜の下地となる層である。画素電極及び共通電極を構成する材料としては、酸化インジウム錫（Indium Tin Oxide：ITO）、酸化インジウム亜鉛（Indium Zinc Oxide：IZO）等の透明導電材料が挙げられる。

[0038] 液晶層30には、例えば、ネマティック型液晶、スメクティック型液晶等を用いることができる。TN型液晶セル又はSTN型液晶セルを有する液晶表示素子の場合、ネマティック型液晶のうち正の誘電異方性を有するもの（ポジ型の液晶）が好ましく、例えばビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビスクロオクタン系液晶、キュバン系液晶等が用いられる。これら液晶に、例えばコレステルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネート等のコレステリック液晶；商品名C-15、CB-15（メルク社製）として販売されているようなカイラル剤；p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシンナメート等の強誘電性液晶等を、更に添加して使用してもよい。一方、垂直配向型液晶セルの場合には、ネマティック型液晶のうち負の誘電異方性を有するもの（ネガ型の液晶）が好ましく、例えばジシアノベンゼン系液晶、ピリダジン系液晶、シッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶等が用いられる。

[0039] 液晶表示装置の表示モードが垂直配向（Vertical Alignment：VA）モードである場合を例にとると、液晶層30は、負の誘電率異方性を有する液晶分子を含み、配向膜40は、垂直配向膜である。液晶層30に印加される電圧が閾値電圧未満のオフ状態では、液晶分子は、配向膜40の表面（基板面）に対してほぼ垂直に配向する。そして、液晶層30に印加される電圧が閾値電圧を超えたオン状態では、液晶分子は、負の誘電率異方性を有することから、印加電圧に応じて基板面に対して平行方向に倒れる。これにより、液晶層30は、透過光に対して複屈折性を示すことになる。配向膜40近傍の液晶分子のプレチルト角は、 86° 以上、 90° 未満であることが好ましく、より好ましくは 89.5° 以下である。なお、本明細書において「プレチルト角」とは、基板面と平行な方向からの液晶分子の傾きの角度を表し、基板面と平行な角度が 0° 、基板面の法線の角度が 90° である。

[0040] 配向膜40は、液晶層30中の液晶分子の配向を制御する機能を有するものである。詳細については、後で詳しく説明する。

[0041] シール材50としては、例えば無機フィラー又は有機フィラー及び硬化剤を含有するエポキシ樹脂等を用いることができる。

[0042] 偏光板60としては、典型的には、ポリビニルアルコール（PVA）フィルムに、二色性を有するヨウ素錯体等の異方性材料を、吸着配向させたものが挙げられる。通常は、PVAフィルムの両面にトリアセチルセルロースフィルム等の保護フィルムをラミネートして実用に供される。

[0043] [配向膜の構成]

上記配向膜は、第一成分としてのポリシロキサン主鎖に少なくとも2種の液晶配向側鎖が結合した重合体、及び、第二成分としてのポリアミック酸及びポリイミドの一方又は両方を含有するものである。配向膜は、第一成分が液晶層側に主に含有され、第二成分が基板側に主に含有されることが好ましく、液晶配向性ポリシロキサンからなる上層と、ポリアミック酸及びポリイミドの一方又は両方からなる下層と、を備える2層構造であることが好ましい。

[0044] 上記配向膜における上記第一成分の比率（以下、「変性比」ともいう）は、上記第二成分の全量に対して、2質量%以上である。上記変性比が2質量%未満であると、配向膜表面の配向力は弱くなってしまう。そのような場合には、2つの基板が貼り合わされて液晶液滴が広がる際に液晶によって膜面に不均一な圧力負荷がかかり、配向がダメージを受け、その結果滴下ムラが発生してしまう。また、上記変性比は、30質量%以下であることが好ましい。30質量%を超えると、残留DC等の電気特性が低下するおそれがある。上記変性比は、2.5質量%以上であることがより好ましく、3質量%以上であることが更に好ましい。これらの範囲では、より安定した配向力が得られ、滴下ムラの発生を十分に抑えることができる。また、上記変性比は、28質量%未満であることがより好ましく、25質量%未満であることが更に好ましい。これらの範囲では、電気特性が良好で、高信頼性の液晶表示装置

をより良い再現性で得ることができる。

[0045] A) 配向膜の第一成分

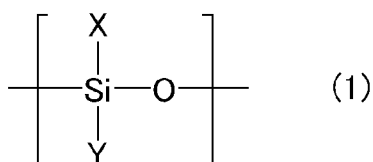
上記配向膜の第一成分は、ポリシロキサン主鎖に少なくとも2種の液晶配向側鎖が結合した重合体であって、上記少なくとも2種の液晶配向側鎖は、その先端にフッ素原子を有する第一側鎖と、その先端にフッ素原子を有さない第二側鎖と、を含むものである。上記第一側鎖は、少なくとも1種の側鎖で構成されるものであり、1種の側鎖のみで構成されてもよいし、2種以上の側鎖で構成されてもよい。同様に上記第二側鎖も、少なくとも1種の側鎖で構成されるものであり、1種の側鎖のみで構成されてもよいし、2種以上の側鎖で構成されてもよい。

[0046] 上記重合体は、液晶配向側鎖が結合していないポリシロキサン（以下、「反応性ポリシロキサン」ともいう）を、その先端にフッ素原子を有する化合物（以下、「第一側鎖用の化合物」ともいう）及びその先端にフッ素原子を有さない化合物（以下、「第二側鎖用の化合物」ともいう）と反応させた生成物として得ることができる。

[0047] 1. 反応性ポリシロキサン

上記反応性ポリシロキサンとしては、下記式（1）で表される繰り返し単位を有するものが挙げられる。

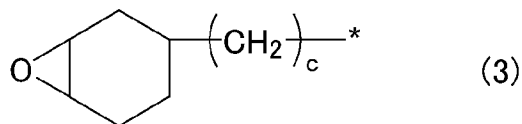
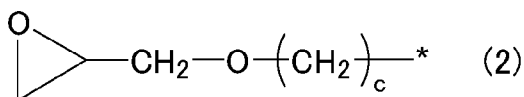
[0048] [化1]



[0049] 上記式（1）中のXは特に限定されず、好ましくはエポキシ基を含んで構成される基である。そのような基としては、例えば、下記式（2）で表される基、下記式（3）で表される基が挙げられる。

[0050]

[化2]



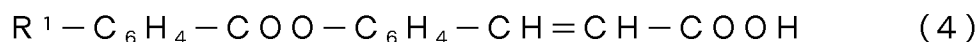
[0051] 上記式（２）及び（３）中の c は１～１０の整数であり、「＊」は、それぞれ、これを付した結合手がケイ素原子と結合することを示す。例えば、上記Ｘ中のエポキシ基が、上記第一側鎖用の化合物及び上記第二側鎖用の化合物中のカルボキシル基と反応することにより、液晶配向性ポリシロキサンが生成される。なお、上記式（３）で表される基のような、脂環式エポキシ化合物は酸と反応し易い。

[0052] 上記式（１）中のＹとしては特に限定されない。Ｙとしては、例えば、水酸基、炭素数１～１０のアルコキシル基、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基が挙げられる。Ｙの好ましい例としては、水酸基、炭素数１～１０のアルコキシル基が挙げられる。より具体的には、例えば、メトキシル基、エトキシル基等を挙げることができる。

[0053] 上記反応性ポリシロキサンは、市販品として入手することができるか、又は有機化学の定法を適宜に組み合わせることにより合成することができる。また、上記反応性ポリシロキサンを製造する方法については、上記特許文献２に開示された製法を用いてもよい。

[0054] ２．第一側鎖用の化合物

上記第一側鎖用の化合物の例としては、下記式（４）で表される化学構造を有するものが挙げられる。



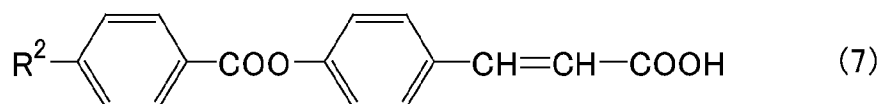
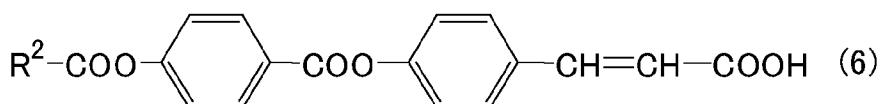
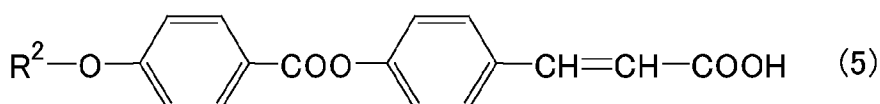
上記式（４）中、 R^1 は、炭素数１～２０のフッ素含有基を表す。

[0055] 上記 R^1 における炭素数１～２０のフッ素含有基としては、例えばトリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、３，３，３-トリフルオロプロピル基

、4, 4, 4-トリフルオロブチル基、4, 4-5, 5, 5-ペンタフルオロペンチル基、4, 4-5, 5-6, 6, 6-ヘプタフルオロヘキシル基等のフルオロアルキル基が挙げられる。

[0056] 上記第一側鎖用の化合物の好適な例としては、下記式(5)、(6)、(7)で表される化合物が挙げられる。

[0057] [化3]



[0058] 式中、 R^2 は、炭素数1～10のフルオロアルキル基を表す。

[0059] 上記第一側鎖用の化合物は、 $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$ で表される構造を含むので、光配向法によって配向規制力を発現させることができる。

[0060] 上記第一側鎖用の化合物は、市販品として入手することができるか、又は有機化学の定法を適宜に組み合わせることにより合成することができる。また、上記第一側鎖用の化合物を製造する方法については、上記特許文献2に開示された製法を用いてもよい。

[0061] 3. 第二側鎖用の化合物

上記第二側鎖用の化合物の例としては、下記式(8)で表される化学構造を有するものが挙げられる。



上記式(1)中、 R^3 は、炭素数4～10のアルキル基を表し、 R^4 は、炭素数6～10の脂環式炭化水素から2つの水素原子が失われて生じる基を表す。

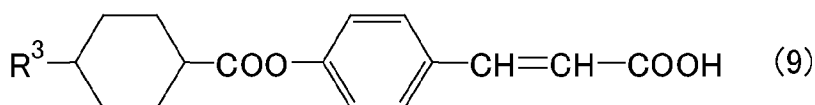
[0062] 上記 R^3 における炭素数4～10のアルキル基としては、例えばn-ブチル基

、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基等が挙げられる。

[0063] 上記R⁴における炭素数6～10の脂環式炭化水素としては、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の飽和炭化水素（シクロアルカン）、シクロアルケン、シクロアルキン等の不飽和炭化水素が挙げられる。また、脂環式炭化水素は、単環性であってもよく、多環性であってもよい。

[0064] 上記第二側鎖用の化合物の好適な例としては、下記式（9）で表される化合物が挙げられる。

[0065] [化4]



[0066] 式中、R³は、炭素数4～10のアルキル基を表す。

[0067] 上記第二側鎖用の化合物は、上記第一側鎖用の化合物と同様に、C₆H₄-CH=CH-COOで表される構造を含むので、光配向法によって配向規制力を発現させることができる。

[0068] 上記第二側鎖用の化合物は、市販品として入手することができるか、又は有機化学の定法を適宜に組み合わせることにより合成することができる。また、上記第二側鎖用の化合物を製造する方法については、上記特許文献2に開示された製法を用いてもよい。

[0069] 4. 液晶配向性ポリシロキサン生成反応

上記反応性ポリシロキサンと上記第一側鎖用の化合物及び上記第二側鎖用の化合物とを反応させることにより、上記液晶配向性ポリシロキサンが得られる。なお、上記反応性ポリシロキサンには、上記第一側鎖用の化合物及び上記第二側鎖用の化合物だけでなく、その他の化合物を反応させて側鎖を形成してもよい。また、上記第一側鎖用の化合物として、1種の化合物のみが用いられてもよいし、複数種の化合物が用いられてもよい。同様に、上記第二側鎖用の化合物として、1種の化合物のみが用いられてもよいし、複数種の化合物が用いられてもよい。

[0070] 上記液晶配向性ポリシロキサン生成反応は、触媒の存在下で行うことが好ましい。触媒としては、例えば有機塩基、又はエポキシ基とカルボキシル基との反応を促進するいわゆる硬化促進剤として公知の化合物を用いることができる。

[0071] 上記生成反応は、必要に応じて有機溶剤の存在下に行うことができる。かかる有機溶媒としては、例えばエーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物が、原料及び生成物の溶解性並びに生成物の精製のし易さの観点から好ましい。

[0072] B) 配向膜の第二成分：ポリアミック酸、ポリイミド

上記配向膜の第二成分は、ポリアミック酸及びポリイミドの一方又は両方を含有するものである。上記第二成分におけるポリアミック酸は、1種のポリアミック酸のみで構成されてもよいし、2種以上のポリアミック酸で構成されてもよい。同様に、上記第二成分におけるポリイミドは、1種のポリイミドのみで構成されてもよいし、2種以上のポリイミドで構成されてもよい。

[0073] 1. ポリアミック酸

上記ポリアミック酸は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させることにより得ることができる。

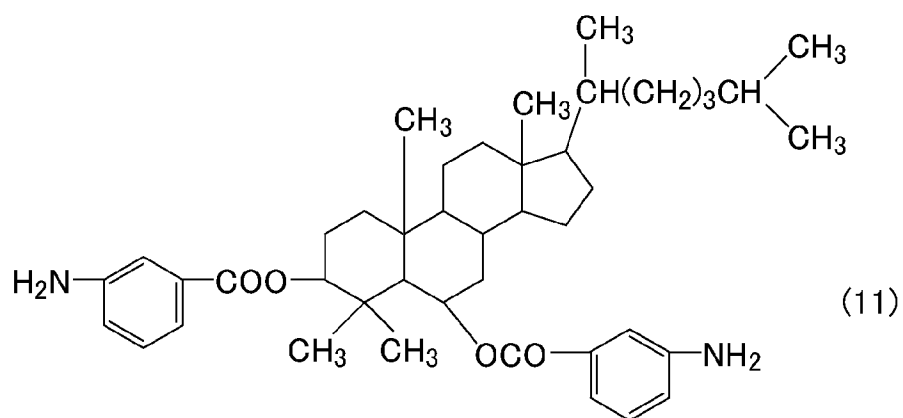
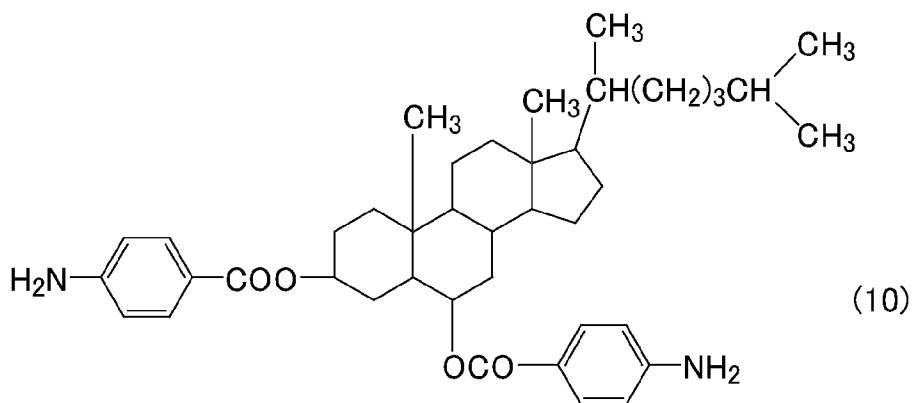
[0074] ポリアミック酸の合成に用いることのできるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-8-メチル-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナ

フタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。これらテトラカルボン酸二無水物は単独で又は二種以上を組み合わせ使用できる。

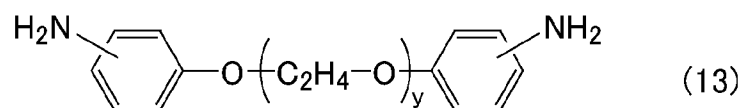
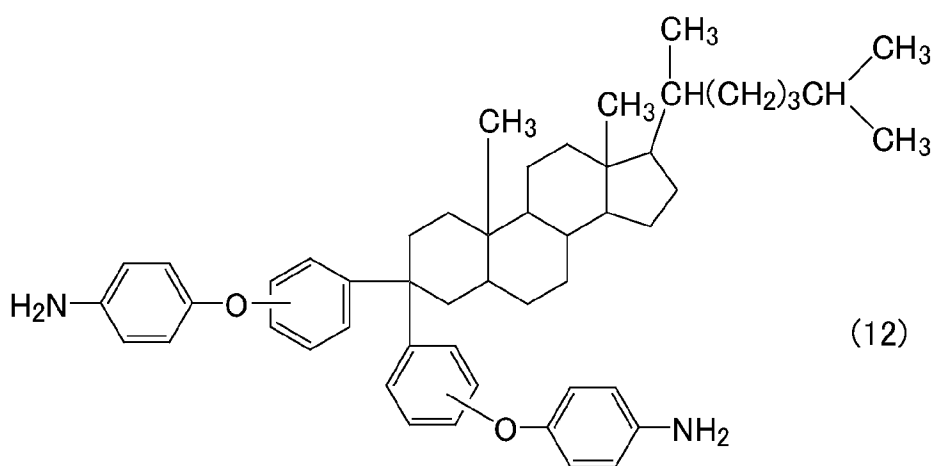
[0075] 上記ポリアミック酸の合成に用いることのできるジアミンとしては、例えば、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノフルオレン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4, 4'-ビス[(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニル、1-ヘキサデシルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-オクタデシルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-コレステリルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-コレスタニルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、ヘキサデシルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、オクタデシルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、コレステリルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、コレスタニルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)及び下記式(10)～(13)のそれぞれで表されるジアミンを挙げることができる。なお、下記式(13)におけるyは2～12の整数である。これらジアミンは単独で又は二種以上を組み合わせ使用できる。

[0076]

[化5]



[0077] [化6]



[0078] ポリアミック酸の合成反応は、好ましく有機溶媒中にて行われる。ポリアミ

ック酸を溶解してなる反応溶液は、そのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液中に含まれるポリアミック酸を単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、又は単離したポリアミック酸を精製したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。

[0079] 2. ポリイミド

上記ポリイミドは、上記の如くして得られたポリアミック酸の有するアミック酸構造を脱水閉環することにより製造することができる。このとき、アミック酸構造の全部を脱水閉環して完全にイミド化してもよく、又はアミック酸構造のうちの一部のみを脱水閉環してアミック酸構造とイミド構造とが併存する部分イミド化物としてもよい。

[0080] ポリアミック酸の脱水閉環は、(i) ポリアミック酸を加熱する方法により、又は(ii) ポリアミック酸を有機溶媒に溶解した溶液中に脱水剤及び脱水閉環触媒を添加し必要に応じて加熱する方法により行われる。

[0081] 上記方法(i)において得られるポリイミドは、これをそのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、又は得られるポリイミドを精製したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。一方、上記方法(ii)においてはポリイミドを含有する反応溶液が得られる。この反応溶液は、これをそのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液から脱水剤及び脱水閉環触媒を除いたうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、ポリイミドを単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、又は単離したポリイミドを精製したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。反応溶液から脱水剤及び脱水閉環触媒を除くには、例えば溶媒置換等の方法を適用することができる。

[0082] C) 配向膜の他の成分

上記配向膜は、上記第一成分及び上記第二成分のほかに、さらに他の成分を含有していてもよい。他の成分としては、後述する液晶配向剤中の任意成分に由来するものが挙げられる。

[0083] [液晶配向剤]

配向膜の材料となる液晶配向剤は、上述の通り、ポリシロキサン主鎖に少な

くとも2種の液晶配向側鎖が結合した重合体（第一成分）と、ポリアミック酸及びポリイミドの一方又は両方（第二成分）を含有するものであるが、必要に応じて他の任意成分を含有してもよく、好ましくは各成分が有機溶媒に溶解された溶液状の組成物として調製される。

[0084] 上記他の任意成分としては、例えば、架橋剤（硬化剤）、硬化触媒、上記第一成分及び上記第二成分以外の重合体、分子内に少なくとも一つのオキシラン基を有する化合物、官能性シラン化合物、界面活性剤等を挙げることができる。

[0085] 上記硬化剤及び上記硬化触媒は、それぞれ、上記第一成分の架橋をより強固とし、液晶配向膜の強度をより高める目的で液晶配向剤に含有されることができる。液晶配向剤が硬化剤を含有する場合には、さらに硬化促進剤を併用してもよい。

[0086] 上記硬化剤としては、エポキシ基を有する硬化性化合物又はエポキシ基を有する化合物を含有する硬化性組成物の硬化用として一般に用いられている硬化剤を用いることができる。このような硬化剤の例としては、例えば、多価アミン、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸、多価カルボン酸エステル等が挙げられる。多価カルボン酸の具体例としてはシクロヘキサンー1，2，4-トリカルボン酸、シクロヘキサンー1，3，5-トリカルボン酸、シクロヘキサンー1，2，3-トリカルボン酸、ベンゼンー1，2，4-トリカルボン酸、ナフタレンー1，2，4-トリカルボン酸等が挙げられる。また、シクロヘキサントリカルボン酸無水物としては、例えばシクロヘキサンー1，3，4-トリカルボン酸ー3，4-無水物、シクロヘキサンー1，3，5-トリカルボン酸ー3，5-無水物、シクロヘキサンー1，2，3-トリカルボン酸ー2，3-酸無水物、4-メチルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルナジック酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物等を挙げることができる。

[0087] 上記第一成分及び上記第二成分以外の重合体は、液晶配向剤の溶液特性及び得られる液晶配向膜の電気特性をより改善するために使用することができる。

。

[0088] 上記分子内に少なくとも一つのオキシラニル基を有する化合物は、形成される配向膜の基板表面に対する接着性をより向上する観点から、液晶配向剤に含有されることができる。

[0089] 上記官能性シラン化合物は、得られる液晶配向膜の基板との接着性を向上する目的で使用するすることができる。

[0090] 上記液晶配向剤を調製するために使用することのできる有機溶媒としては、上記第一成分、上記第二成分、及び任意的に使用される他の任意成分を溶解し、これらと反応しないものが好ましい。有機溶媒は、単独で又は二種以上組み合わせて使用することができる。好ましい有機溶媒としては、例えば、 γ -ブチラクトン（BL）、N-メチルピロリドン（NMP）、ブチルセルソルブ（BC）、ジエチルエーテルジブチルグリコール（DEDG）、ジペンチルエーテル（DPE）等の溶媒を含有する混合溶媒が挙げられる。

[0091] 上記液晶配向剤の固形分濃度、すなわち液晶配向剤中の溶媒以外の全成分の重量が液晶配向剤の全重量に占める割合は、粘性、揮発性等を考慮して選択されるが、好ましくは1～10重量%の範囲である。上記液晶配向剤は、基板表面に塗布され、配向膜となる塗膜を形成するが、固形分濃度が1重量%未満である場合には、この塗膜の膜厚が過小となって良好な配向膜を得難い場合がある。一方、固形分濃度が10重量%を超える場合には、塗膜の膜厚が過大となって良好な配向膜を得難く、また、液晶配向剤の粘性が増大して塗布特性が不足する場合がある。特に好ましい固形分濃度の範囲は、基板に液晶配向剤を塗布する方式によって異なる。インクジェット法の場合には、固形分濃度を1～5重量%の範囲とし、溶液粘度を3～15 mPa・sの範囲とするのが好ましい。スピナー法では1.5～4.5重量%の範囲が好ましい。印刷法の場合には、固形分濃度を3～9重量%の範囲とし、溶液粘度を12～50 mPa・sの範囲とするのが好ましい。

[0092] [配向膜の成膜方法]

本実施形態の液晶表示パネルは、上記のような液晶配向剤から形成された配

向膜を具備する。液晶配向剤を基板上に塗付し、次いで加熱して塗膜を形成し、更に塗膜上に光を照射して配向処理することにより、液晶配向剤から配向膜を形成することができる。上記塗布の方法としては、ロールコーター法、スピナー法、印刷法、インクジェット法等が挙げられる。上記加熱は、予備加熱（プレバーク）、焼成（ポストバーク）の２段階で行ってもよい。上記塗膜の膜厚は、好ましくは１０nm以上であり、より好ましくは４０nm以上であり、更に好ましくは４５nm以上であり、特に好ましくは５０nm以上であり、また、好ましくは３００nm以下であり、より好ましくは１５０nm以下であり、更に好ましくは１４５nm以下であり、特に好ましくは１４０nm以下である。

[0093] 上記配向処理に利用される光としては、直線偏光、無偏光を使用することができ、例えば１５０nm～８００nmの波長の光を含む紫外線及び可視光線を用いることができるが、２５０nm～４００nmの波長の光を含む紫外線が好ましい。直線偏光を用いる場合には、照射は基板面に垂直の方向から行っても、プレチルト角を付与するために斜め方向から行ってもよく、また、これらを組み合わせて行ってもよい。無偏光を照射する場合には、照射の方向は斜め方向である必要がある。

[0094] 使用する光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、エキシマーレーザー等を使用することができる。前記の好ましい波長領域の紫外線は、前記光源を、例えばフィルタ、回折格子等と併用する手段等により得ることができる。

[0095] 放射線の照射量としては、好ましくは $0.1\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上、 $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 未満であり、より好ましくは $1\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上、 $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 未満である。

[0096] [各種変形例]

A) VATNモード

上記液晶表示装置の表示モードは特に限定されないが、例えば、Verti

cal Alignment Twisted Nematic (VATN) モードに適用することができる。以下に、VATNモードの液晶表示装置について、図3～図7を参照しながら説明する。

[0097] 図3は、VATNモードの液晶表示装置における光配向処理方向と液晶分子のプレチルト方向との関係を示す斜視模式図である。図4(a)は、VATNモードの液晶表示装置がモノドメインを有する場合における、一画素(1ピクセル又は1サブピクセル)内の平均の液晶ダイレクターの方向と一对の基板(上下基板)に対する光配向処理方向との関係を示す平面模式図であり、図4(b)は、図4(a)で示した液晶表示装置に設けられる偏光板の吸収軸方向を示す模式図である。なお、図4(a)は、光配向処理方向が一对の基板の間で直交し、かつ一对の基板の間に閾値以上のAC電圧が印加された状態を示す。また、図4(a)中、実線矢印は、上基板に対する光照射方向(光配向処理方向)を示し、点線矢印は、下基板に対する光照射方向(光配向処理方向)を示す。図5は、アライメントマスクを用いるプロキシミティ露光法によって配向分割を行うための光配向処理プロセスにおける基板及びフォトリソマスクの第一の配置関係を示す断面模式図である。図6は、アライメントマスクを用いるプロキシミティ露光法によって配向分割を行うための光配向処理プロセスにおける基板及びフォトリソマスクの第二の配置関係を示す断面模式図である。図7(a)は、液晶表示装置が4ドメインを有する場合における、一画素(1ピクセル又は1サブピクセル)内の平均の液晶ダイレクターの方向と、一对の基板(上下基板)に対する光配向処理方向と、ドメインの分割パターンとを示す平面模式図であり、図7(b)は、図7(a)で示した液晶表示装置に設けられる偏光板の吸収軸方向を示す模式図である。なお、図7(a)は、一对の基板の間に閾値以上のAC電圧が印加された状態を示す。また、図7(a)中、実線矢印は、上基板に対する光照射方向(光配向処理方向)を示し、点線矢印は、下基板に対する光照射方向(光配向処理方向)を示す。

[0098] VATNモードの液晶表示装置は、一对の基板(上下基板)の間に、誘電率

異方性が負の液晶分子を含む液晶層が挟持されている。一对の基板は、ガラス等からなる絶縁性の透明基板を有し、一对の基板の液晶層に接する側の面にそれぞれ透明電極が形成され、更に、透明電極上には垂直配向性を示す上述の配向膜がそれぞれ形成されている。また、一对の基板はそれぞれ、一画素（1ピクセル又は1サブピクセル）毎に駆動素子（スイッチング素子）が形成された駆動素子基板（例えば、TFT基板）と、駆動素子基板の各画素に対応してカラーフィルタが形成されたカラーフィルタ基板として機能する。

[0099] また、駆動素子基板において、駆動素子に接続され、マトリクス状に形成された透明電極は、画素電極として機能する。一方、カラーフィルタ基板において、表示領域の全面に一様に形成された透明電極は、対向電極（共通電極）として機能する。更に、一对の基板の液晶層と反対側の面にはそれぞれ偏光板が例えばクロスニコルに配置されるとともに、一对の基板の間には、セル厚を一定に保つためのセル厚保持体（スペーサ）が所定の位置（非表示領域）に配置されている。なお、基板及び透明電極の材質、液晶分子の材料等は特に限定されない。

[0100] 配向膜110は、図3に示すように、入射面に平行に偏光した紫外線（UV光、図3中の白抜き矢印）が基板面法線方向から、例えば40°傾けて照射されると、その光照射方向側に液晶分子111のプレチルト角を発生することができる。なお、配向膜110の露光は、一括露光により行われてもよいし、スキャン露光により行われてもよい。すなわち、基板及び光源を固定した状態で配向膜110を照射してもよいし、図3中の点線矢印に示すように、UV光を光照射方向に沿って走査しながら配向膜110を照射してもよい。

[0101] 図4（a）に示すように、一对の基板（上下基板112）に対する光照射方向が、基板を平面視したときに、それぞれ略直交するように、配向膜の露光と基板の貼り合わせとが行われる。また、上下基板112それぞれに設けられた配向膜近傍の液晶分子のプレチルト角は略同一である。液晶層にはカイ

ラル材を含まない液晶材料が注入されてもよい。この形態において、上下基板 112 の間に閾値以上の AC 電圧が印加されると、液晶分子は上下基板 112 間の基板面法線方向において 90° ねじれた構造を有するとともに、AC 電圧印加時の平均の液晶ダイレクター方向 117 は、図 4 に示すように、基板を平面視したときに、上下基板 112 に対する光照射方向を二分する向きとなる。また、図 4 (b) に示すように、上基板側に配置された偏光板（上偏光板）の吸収軸方向は、上基板の光配向処理方向と一致し、一方、下基板側に配置された偏光板（下偏光板）の吸収軸方向は、下基板の光配向処理方向と一致している。

[0102] 次に、図 7 に示すように、液晶表示装置における各画素が配向分割された場合について説明する。液晶表示装置に 4 ドメインを形成するための露光工程においては、まず、図 5 に示すように、液晶表示装置の 1 画素の幅を二分する大きさの遮光部 114 を有するフォトマスク 113 を用いて、1 画素の半分に相当する領域を一方向（図 5 中、紙面手前から奥の方向）に露光するとともに、残りの半分の領域を遮光部 114 によって遮光する。次のステップでは、図 6 に示すように、フォトマスク 113 を画素の半ピッチ程ずらして、露光済みの領域を遮光部 114 で遮光して、遮光していないところ（図 5 で示したステップにおいて露光されなかった未露光領域）を図 5 とは逆方向（図 6 中、紙面奥から手前の方向）に露光する。これにより、液晶表示装置の 1 画素の幅を二分するように、互いに逆方向に液晶プレチルトを発現する領域がストライプ状に形成されることになる。

[0103] 上述のように、それぞれの基板の各画素を二分割するように等ピッチで配向分割しておく。そして、基板を平面視したときに、上下基板 112 で分割方向（光配向処理方向）が互いに直交するように両基板を配置し（貼り合わせ）、更に、液晶層にカイラル材を含まない液晶材料を注入する。これにより、図 7 (a) に示すように、液晶層の厚み方向における中央付近に位置する液晶分子の配向方向が、4 つの領域（図 7 (a) 中、 $i \sim iv$ ）において、互いに異なる、より具体的には略直交する四分割ドメインを形成することが

できる。すなわち、AC電圧印加時の平均の液晶ダイレクター方向117は、図7(a)に示すように、基板を平面視したときに、各ドメインにおいて、上下基板112に対する光照射方向を二分する向きとなる。また、図7(b)に示すように、基板を平面視したときに、上基板（カラーフィルタ基板）の光配向処理方向（図7(a)中、実線矢印）は、上基板側に配置された偏光板の吸収軸方向115と同一方向となり、下基板（駆動素子基板）の光配向処理方向（図7(a)中、点線矢印）は、下基板側に配置された偏光板の吸収軸方向116と同一方向となっている。

[0104] なお、それぞれのドメイン境界においては、一方の基板上の液晶分子の配向方向が偏光板の吸収軸方向と一致し、他方の基板上の液晶分子の配向方向は基板に対してほぼ垂直となっている。したがって、ドメイン境界は、偏光板をクロスニコルに配置した場合、基板間に電圧を印加したときにおいても光を透過しないので暗線（暗い線）となる。

[0105] 以上説明したように、VATNモードの液晶表示装置において、液晶分子の配向方向が互いに異なる（略直交する）4つのドメインを形成した場合には、優れた視角特性、すなわち広視野角を実現することができる。

[0106] VATNモードの液晶表示装置におけるドメインのレイアウトは、図7(a)に示したような四分割に限らず、図8(a)に示すような形態であってもよい。図8(a)は、液晶表示装置が別の4ドメインを有する場合における、一画素（1ピクセル又は1サブピクセル）内の平均の液晶ダイレクターの方向と、一对の基板（上下基板）に対する光配向処理方向と、ドメインの分割パターンとを示す平面模式図であり、図8(b)は、図8(a)で示した液晶表示装置に設けられる偏光板の吸収軸方向を示す模式図であり、図8(c)は、一对の基板の間に閾値以上のAC電圧が印加された時の図8(a)のA-B線における断面模式図であり、液晶分子の配向方向を示す。なお、図8(a)中、点線矢印は、下基板に対する光照射方向（光配向処理方向）を示し、実線矢印は、上基板に対する光照射方向（光配向処理方向）を示す。また、図8(c)中、点線は、ドメイン境界を示す。

[0107] 図8の形態の作製方法としては、まず、図8(a)に示すように、それぞれの基板の各画素を二分割するように等ピッチで配向分割しておく。そして、基板を平面視したときに、上下基板112で分割方向（光配向処理方向）を互いに直交するように両基板を配置する（貼り合わせる）ことによって、図8(a)に示すように、液晶層の厚み方向における中央付近に位置する液晶分子の配向方向が、4つの領域（図8(a)中、i~iv）において、互いに異なる、より具体的には略直交する四分割ドメインを形成することができる。すなわち、AC電圧印加時の平均の液晶ダイレクター方向117は、図8(a)に示すように、基板を平面視したときに、各ドメインにおいて、上下基板112に対する光照射方向を二分する向きとなる。また、図8(b)に示すように、この形態においては、基板を平面視したときに、上基板（カラーフィルタ基板）の光配向処理方向（図8(a)中、実線矢印）は、上基板側に配置された偏光板の吸収軸方向115と同一方向となり、下基板（駆動素子基板）の光配向処理方向（図8(a)中、点線矢印）は、下基板側に配置された偏光板の吸収軸方向116と同一方向となっている。そして、上下基板の間に電圧が印加されない時には、液晶分子は、配向膜の配向規制力によって、上下基板に略垂直な方向に配向している。一方、上下基板の間に閾値以上の電圧を印加した時には、図8(c)に示すように、液晶分子111は、上下基板間でほぼ90°ツイストし、かつ4つのドメインで異なる4つの配向状態が存在することになる。

[0108] B) Polymer Sustained Alignment (PSA) 技術

上記液晶表示装置には、PSA技術を適用してもよい。以下に、PSA技術を適用した液晶表示装置について説明を行う。

[0109] 図9及び図10は、PSA技術を適用した液晶表示装置の断面模式図である。図9はPS重合工程前を示し、図10はPS重合工程後を示す。図9及び図10に示すように、液晶表示装置は、アレイ基板210と、カラーフィルタ基板220と、アレイ基板210及びカラーフィルタ基板220からなる

一対の基板間に挟持された液晶層 230 とを備える。アレイ基板 210 は、ガラス等を材料とする絶縁性の透明基板 211 を有し、更に、透明基板 211 上に形成された各種配線、画素電極、TFT等を備える。カラーフィルタ基板 220 は、ガラス等を材料とする絶縁性の透明基板 221、及び、透明基板 221 上に形成されたカラーフィルタ、ブラックマトリクス、共通電極等を備える。例えば、TNモード、STNモード、強誘電液晶を使用したモード、VAモードの場合には、アレイ基板 210 及びカラーフィルタ基板 220 に画素電極及び共通電極が設けられる。IPS又はFFSモードである場合には、アレイ基板 210 にのみ電極が形成される。

[0110] 図11及び図12は、液晶表示装置の電極配置を示す平面模式図であり、図11はIPSモードの場合を示し、図12はFFSモードの場合を示す。IPSモードの場合は、画素電極 214 及び共通電極 215 が一対の櫛歯電極からなり、同一階層において互いが交互にかみ合わさって配置される。FFSモードの場合は、画素電極 214 及び共通電極 215 の一方が、櫛歯電極又はスリット入り電極からなり、他方が平板状の電極となる。また、画素電極 214 と共通電極 215 とは絶縁膜を介して異なる階層に配置される。なお、上記画素電極 214 及び上記共通電極 215 は、透明電極である。アレイ基板 210 は配向膜（下地膜） 212 を備え、カラーフィルタ基板 220 もまた配向膜（下地膜） 222 を備える。

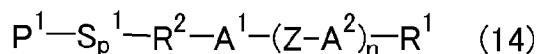
[0111] 図9に示すように、PS重合工程前において液晶層 230 中には、重合性モノマー 203 が存在している。そして、PS重合工程によって重合性モノマー 203 は重合を開始し、図10に示すように、配向膜 212、222 上でPS層 213、223 となって、配向膜 212、222 の持つ配向規制力を向上させる。重合性モノマー 203 は、複数種を混合させて用いてもよい。

[0112] PS層 213、223 は、液晶材料と重合性モノマーとを含む液晶組成物をアレイ基板 210 とカラーフィルタ基板 220 との間に注入し、液晶層 230 に対して一定量の光の照射又は加熱を行い、重合性モノマー 203 を重合させることによって、形成することができる。なお、このとき、配向膜表面

に光照射等を行うことにより、方位角方向に配向力が予め付与されている場合には、液晶層 230 に電圧を印加させることなく無印加の状態で重合を行うことができる。また、配向膜表面に方位角方向の配向力が付与されていない場合には、液晶層 230 に対し閾値以上の電圧を印加した状態で重合を行うことで、液晶分子の初期傾斜に沿った形状をもつ PS 層 213、223 が形成される。また、予め方位角方向に配向力が付与されている場合も、更に閾値以上の電圧を印加した状態で重合を行うことで、より配向安定性の高い PS 層 213、223 を得ることができる。なお、液晶組成物には、必要に応じて重合開始剤を添加してもよい。

[0113] 用いることができる重合性モノマー 203 としては、一種以上の環構造を有する単官能又は多官能の重合性基を有するモノマーが挙げられる。そのようなモノマーとしては、例えば、下記化学式 (14) で表される化合物が挙げられる。

[0114] [化7]



[0115] 上記式 (14) において、n は 0、1 又は 2 である。P¹ は、重合性基を表す。Sp¹ は、炭素数 1～6 の直鎖状、分枝状若しくは環状のアルキレン基若しくはアルキレンオキシ基、又は、直接結合を表す。R¹ は、-R²-Sp¹-P¹ 基、水素原子、ハロゲン原子、-CN 基、-NO₂ 基、-NCO 基、-NCS 基、-OCN 基、-SCN 基、-SF₅ 基、又は、炭素数 1～12 の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基である。R¹ が有する水素原子は、フッ素原子又は塩素原子に置換されていてもよい。

[0116] R¹ が有する -CH₂- 基は、酸素原子及び硫黄原子が互いに隣接しない限り -O- 基、-S- 基、-NH- 基、-CO- 基、-COO- 基、-OCO- 基、-O-COO- 基、-OCH₂- 基、-CH₂O- 基、-SCH₂- 基、-CH₂S- 基、-N(CH₃)- 基、-N(C₂H₅)- 基、-N(C₃H₇)- 基、-N(C₄H₉)- 基、-CF₂O- 基、-OCF₂- 基、-CF₂S- 基、-SCF₂- 基、-N(CF₃)- 基、-CH₂CH₂- 基、-CF₂CH₂- 基

、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2$ -基、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2$ -基、 $-\text{CH}=\text{CH}$ -基、 $-\text{CF}=\text{CF}$ -基、 $-\text{C}\equiv\text{C}$ -基、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}$ -基、又は、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}$ -基で置換されていてもよい。

[0117] R^2 は、 $-\text{O}$ -基、 $-\text{S}$ -基、 $-\text{NH}$ -基、 $-\text{CO}$ -基、 $-\text{COO}$ -基、 $-\text{OCO}$ -基、 $-\text{O}-\text{COO}$ -基、 $-\text{OCH}_2$ -基、 $-\text{CH}_2\text{O}$ -基、 $-\text{SCH}_2$ -基、 $-\text{CH}_2\text{S}$ -基、 $-\text{N}(\text{CH}_3)$ -基、 $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)$ -基、 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)$ -基、 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)$ -基、 $-\text{CF}_2\text{O}$ -基、 $-\text{OCF}_2$ -基、 $-\text{CF}_2\text{S}$ -基、 $-\text{SCF}_2$ -基、 $-\text{N}(\text{CF}_3)$ -基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -基、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2$ -基、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2$ -基、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2$ -基、 $-\text{CH}=\text{CH}$ -基、 $-\text{CF}=\text{CF}$ -基、 $-\text{C}\equiv\text{C}$ -基、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}$ -基、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}$ -基、又は、直接結合を表す。

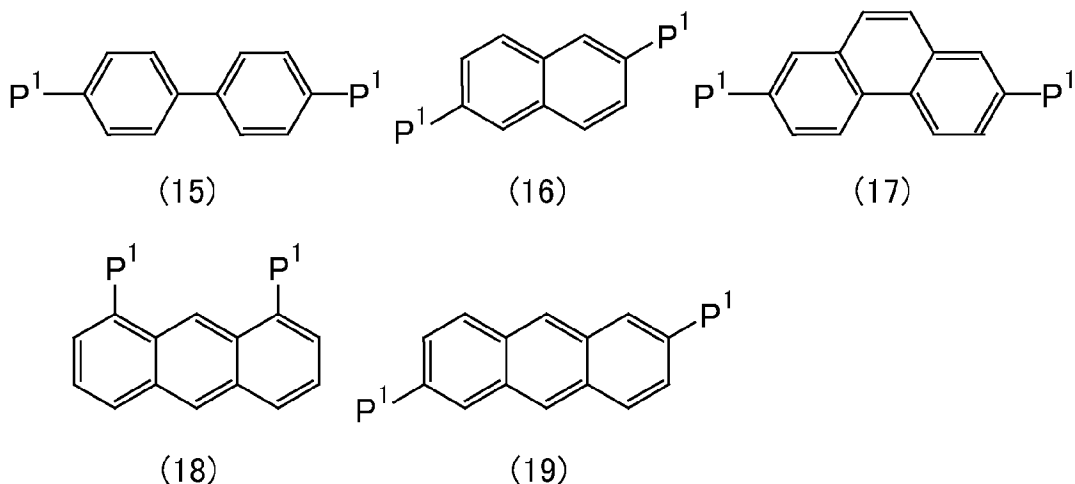
[0118] A^1 及び A^2 は、同一又は異なって、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-1, 5-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、1, 4-シクロヘキシレン基、1, 4-シクロヘキセニレン基、1, 4-ビスクロ[2. 2. 2]オクチレン基、ピペリジン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基、インダン-1, 3-ジイル基、インダン-1, 5-ジイル基)、インダン-2, 5-ジイル基、フェナントレン-1, 6-ジイル基、フェナントレン-1, 8-ジイル基、フェナントレン-2, 7-ジイル基、フェナントレン-3, 6-ジイル基、アントラセン-1, 5-ジイル基、アントラセン-1, 8-ジイル基、アントラセン-2, 6-ジイル基、又は、アントラセン-2, 7-ジイル基を表す。

[0119] A^1 及び A^2 が有する $-\text{CH}_2$ -基は、互いに隣接しない限り $-\text{O}$ -基又は $-\text{S}$ -基で置換されていてもよい。 A^1 及び A^2 が有する水素原子は、フッ素原子、塩素原子、 $-\text{CN}$ 基、又は、炭素数1~6のアルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基若しくはアルキルカルボニルオキシ基で置換されていてもよい。

[0120] Zは、同一又は異なって、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基、 $-NH-$ 基、 $-CO-$ 基、 $-COO-$ 基、 $-OCO-$ 基、 $-O-COO-$ 基、 $-OCH_2-$ 基、 $-CH_2O-$ 基、 $-SCH_2-$ 基、 $-CH_2S-$ 基、 $-N(CH_3)-$ 基、 $-N(C_2H_5)-$ 基、 $-N(C_3H_7)-$ 基、 $-N(C_4H_9)-$ 基、 $-CF_2O-$ 基、 $-OCF_2-$ 基、 $-CF_2S-$ 基、 $-SCF_2-$ 基、 $-N(CF_3)-$ 基、 $-CH_2CH_2-$ 基、 $-CF_2CH_2-$ 基、 $-CH_2CF_2-$ 基、 $-CF_2CF_2-$ 基、 $-CH=CH-$ 基、 $-CF=CF-$ 基、 $-C\equiv C-$ 基、 $-CH=CH-COO-$ 基、 $-OCO-CH=CH-$ 基、又は、直接結合を表す。

[0121] 上記化学式(14)で表される化合物の具体例としては、例えば、下記化学式(15)～(19)で表されるいずれかの化合物が挙げられる。

[0122] [化8]



[0123] 上記式(15)～(19)において、 P^1 は、同一又は異なって、重合性基を表す。ベンゼン環が有する水素原子の一部又は全部は、ハロゲン原子、又は、炭素数1～12のアルキル基若しくはアルコキシ基に置換されていてもよい。また、上記炭素数1～12のアルキル基若しくはアルコキシ基が有する水素原子の一部又は全部は、ハロゲン原子に置換されていてもよい。

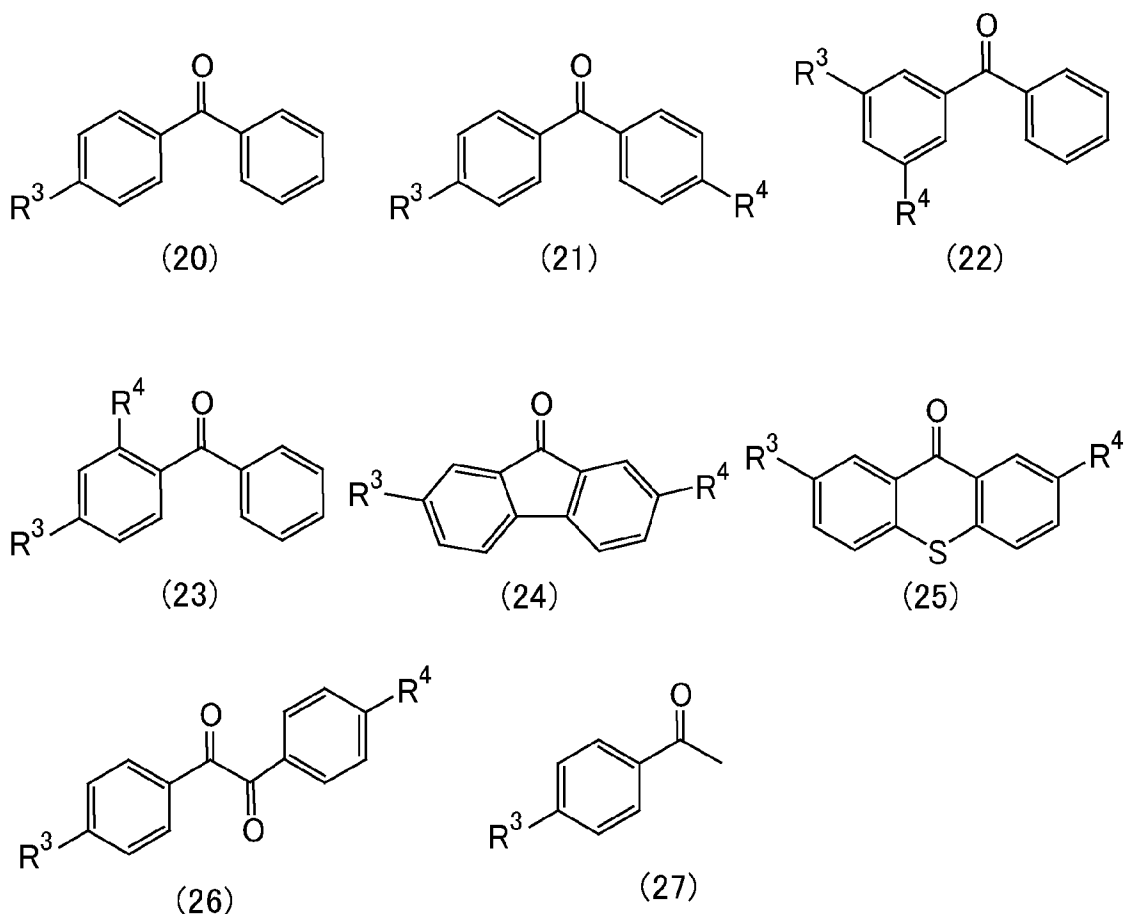
[0124] 上記 P^1 としては、例えば、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイルアミノ基、又は、メタアクリロイルアミノ基が挙げられる。

[0125] 上記化学式(15)～(19)で表される化合物は、紫外線を照射すること

で光開裂を引き起こし、ラジカルを生成するモノマーであるため、重合開始剤がなくとも重合反応を進行することができ、P S工程終了後も重合開始剤等が残存することが原因で起こる焼き付き等の表示品位の低下を防ぐことができる。

[0126] 用いることができる他の重合性モノマー 203 としては、例えば、下記化学式 (20) ~ (27) で表されるいずれかの化合物が挙げられる。

[0127] [化9]



[0128] 上記式 (20) ~ (27) において、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、 $-Sp^2-P^2$ 基、水素原子、ハロゲン原子、 $-CN$ 基、 $-NO_2$ 基、 $-NCO$ 基、 $-NCS$ 基、 $-OCN$ 基、 $-SCN$ 基、 $-SF_5$ 基、又は、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、アラルキル基若しくはフェニル基を表す。

[0129] R^3 及び R^4 の少なくとも一方は、 $-Sp^2-P^2$ 基を含む。 P^2 は、重合性基を

表す。上記 P^2 としては、例えば、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイルアミノ基、又は、メタアクリロイルアミノ基が挙げられる。 Sp^2 は、炭素数 1～6 の直鎖状、分枝状若しくは環状のアルキレン基若しくはアルキレンオキシ基、又は、直接結合を表す。

[0130] R^3 及び R^4 の少なくとも一方が、炭素数 1～12 の直鎖状又は分枝状のアルキル基、アラルキル基又はフェニル基であるとき、上記 R^3 及び R^4 の少なくとも一方が有する水素原子は、フッ素原子、塩素原子又は $-Sp^2-P^2$ 基に置換されていてもよい。

[0131] R^3 及び R^4 が有する $-CH_2-$ 基は、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子が互いに隣接しない限り $-O-$ 基、 $-S-$ 基、 $-NH-$ 基、 $-CO-$ 基、 $-COO-$ 基、 $-OCO-$ 基、 $-O-COO-$ 基、 $-OCH_2-$ 基、 $-CH_2O-$ 基、 $-SCH_2-$ 基、 $-CH_2S-$ 基、 $-N(CH_3)-$ 基、 $-N(C_2H_5)-$ 基、 $-N(C_3H_7)-$ 基、 $-N(C_4H_9)-$ 基、 $-CF_2O-$ 基、 $-OCF_2-$ 基、 $-CF_2S-$ 基、 $-SCF_2-$ 基、 $-N(CF_3)-$ 基、 $-CH_2CH_2-$ 基、 $-CF_2CH_2-$ 基、 $-CH_2CF_2-$ 基、 $-CF_2CF_2-$ 基、 $-CH=CH-$ 基、 $-CF=CF-$ 基、 $-C\equiv C-$ 基、 $-CH=CH-COO-$ 基、又は、 $-OCO-CH=CH-$ 基で置換されていてもよい。

[0132] R^3 及び R^4 中のベンゼン環が有する水素原子の一部又は全部は、ハロゲン原子、又は、炭素数 1～12 のアルキル基若しくはアルコキシ基に置換されていてもよい。また、上記炭素数 1～12 のアルキル基若しくはアルコキシ基が有する水素原子の一部又は全部は、ハロゲン原子に置換されていてもよい。

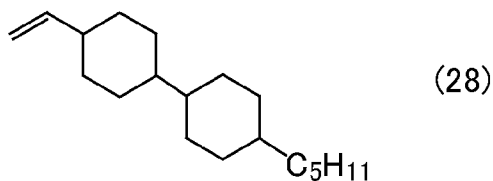
[0133] 上記化学式 (20)～(27) で表される化合物は、可視光線を照射することで水素が引き抜かれてラジカルを生成する化合物であるため、重合開始剤がなくとも重合反応を進行することができ、PS 工程終了後も重合開始剤が残存することが原因で起こる焼き付き等の表示品位の低下を防ぐことができる。

[0134] P S 処理のための紫外線照射は、カラーフィルタを有さない基板側から行うことが好ましい。カラーフィルタを有する基板側から照射すると、カラーフィルタにより紫外線が吸収されてしまう。

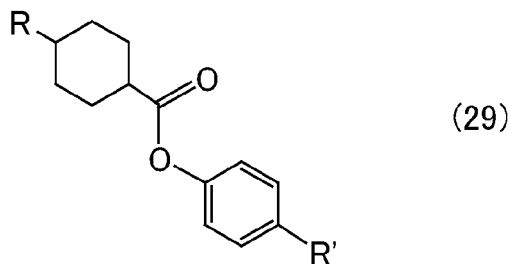
[0135] なお、液晶材料となる分子の構造中に、アルケニル基等の多重結合を有する官能基を加えることで、より P S 化反応の進行を促進し、焼付きを改善することができる。具体的には、分子構造内にベンゼン環の共役二重結合以外の多重結合を有する液晶材料が好適である。

[0136] そのような液晶分子の例としては、ベンゼン環、シクロヘキシレン及びシクロヘキセンのうち少なくとも 1 種の環構造 2 つが直接結合又は連結基によってパラ位で連結された構造をコア部とし、炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基及びシアノ基のうち少なくとも 1 種が該コア部の両側（パラ位）に結合した構造を有する液晶分子が挙げられる。該コア部は、置換基を有していてもよく、不飽和結合を有していてもよい。具体的には、下記化学式（28）～（32）で表される化合物が挙げられる。液晶材料としては、このような液晶分子を複数含むものが好適に用いられる。

[0137] [化10]

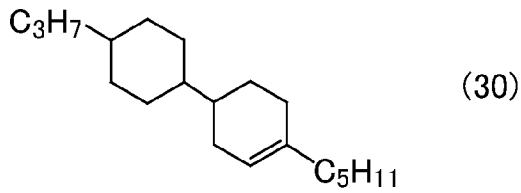


[0138] [化11]

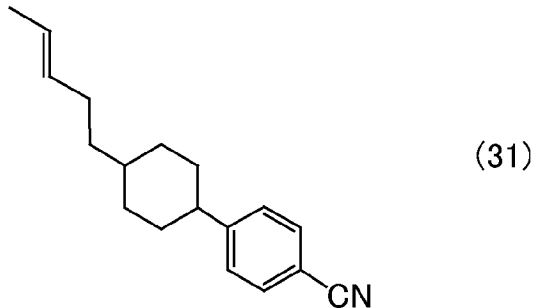


[0139]

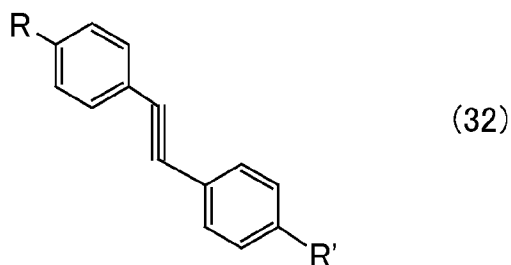
[化12]



[0140] [化13]



[0141] [化14]



[0142] 上記化学式（29）及び（32）中、R及びR'は、同一又は異なって、炭素数1～30の炭化水素基を表す。上記炭化水素基は、置換基を有していてもよく、不飽和結合を有していてもよい。

[0143] 以上、本発明の実施形態について説明したが、上記実施形態に関する説明として記載された個々の事項は、すべて本発明全般に関する好ましい形態の説明を兼ねるものであり、図面に記載された本発明の一形態に限るものではない。

[0144] 以下に液晶配向剤の合成例及び実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの合成例及び実施例のみに限定されるものではない。

[0145] 1. 液晶配向剤の調製

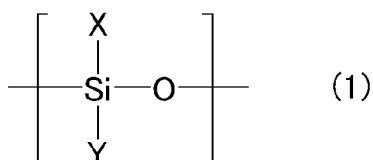
（合成例1）

液晶配向剤の第一成分である重合体は、反応性ポリシロキサンに対して、液

晶配向側鎖として、その先端にフッ素原子を有する第一側鎖と、その先端にフッ素原子を有さない第二側鎖とを結合させたものを用いた。

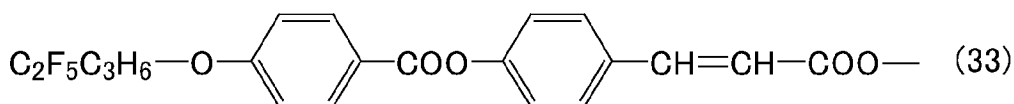
[0146] 上記反応性ポリシロキサン（液晶配向側鎖が結合する前のポリシロキサン）としては、下記式（１）において、Xが２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル基で、Yがメトキシ基である化合物を用いた。

[0147] [化15]

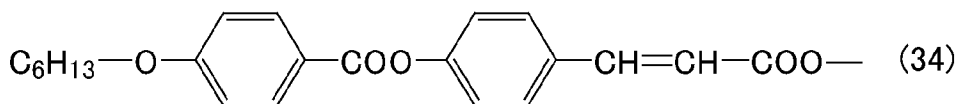


[0148] 上記第一側鎖としては、光官能基を含む下記式（３３）で表される基を用いた。上記第一側鎖の導入量は、シロキサン主鎖（反応性ポリシロキサン）の有するケイ素原子１モルに対して、０．３モルとした。上記第二側鎖としては、光官能基を含む下記式（３４）で表される基を用いた。上記第二側鎖の導入量は、シロキサン主鎖（反応性ポリシロキサン）の有するケイ素原子１モルに対して、０．２モルとした。なお、上記導入量から分かるように、上記式（１）中のX及びYについても少なくとも一部は、重合体中に残存した。

[0149] [化16]



[0150] [化17]



[0151] 液晶配向剤の第二成分としては、酸無水物としての１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンとしての４，４’－ジアミノジフェニルエーテルとの反応物であるポリアミック酸（１）を用いた。

[0152] 合成例１の液晶配向剤は、上記第一成分及び上記第二成分からなる固形成分を、溶媒に溶解させることにより調製した。固形成分において、上記第二成

分（ポリアミック酸）の重量を１００としたときの上記第一成分（重合体）の重量を１５とした。すなわち、配向膜における上記変性比が１５重量％となるように調整した。また、溶媒は、NMP（N－メチルピロリドン）とBC（エキレングリコールモノブチルエーテル、ブチルセルソルブ）を１：１の重量比にした混合溶媒を用いた。固形成分の濃度は３．０重量％とした。

[0153] 以上のようにして、合成例１の液晶配向剤を調製した。この液晶配向剤は、垂直配向膜用の材料であり、光配向処理に適用可能なものであった。

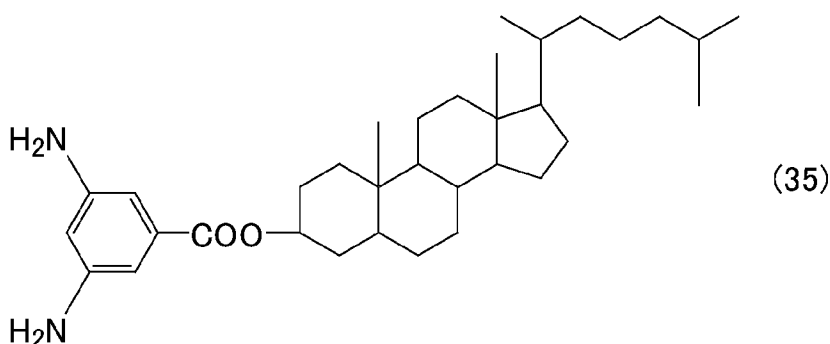
[0154] （合成例２）

本合成例では、液晶配向剤の第一成分である重合体における第一側鎖の導入量、第二側鎖の導入量、及び、液晶配向剤の第二成分であるポリアミック酸の種類以外は、合成例１と同様に行った。

[0155] 液晶配向剤の第一成分である重合体については、上記第一側鎖の導入量を、シロキサン主鎖（反応性ポリシロキサン）の有するケイ素原子１モルに対して、０．１モルとし、上記第二側鎖の導入量を、シロキサン主鎖（反応性ポリシロキサン）の有するケイ素原子１モルに対して、０．４モルとした。

[0156] 液晶配向剤の第二成分としては、酸無水物としての２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物と、ジアミンとしてのp－フェニレンジアミン（９０モル％）及び下記式（３５）で表される化合物（１０モル％）との反応物であるポリアミック酸（２）を用いた。

[0157] [化18]



[0158] 以上のようにして得られた合成例２の液晶配向剤は、垂直配向膜用の材料で

あり、光配向処理に適用可能なものであった。

[0159] (合成例 3)

本合成例では、液晶配向剤の第一成分である重合体における第一側鎖の導入量及び第二側鎖の導入量以外は、合成例 2 と同様に行った。

[0160] 液晶配向剤の第一成分である重合体は、上記第一側鎖の導入量を、シロキサン主鎖（反応性ポリシロキサン）の有するケイ素原子 1 モルに対して、0.15 モルとし、上記第二側鎖の導入量を、シロキサン主鎖（反応性ポリシロキサン）の有するケイ素原子 1 モルに対して、0.35 モルとした。

[0161] 以上のようにして得られた合成例 3 の液晶配向剤は、垂直配向膜用の材料であり、光配向処理に適用可能なものであった。

[0162] (合成例 4)

本合成例の液晶配向剤は、架橋剤を含有すること以外は、合成例 3 の液晶配向剤と同じ組成を有する。架橋剤としては、シクロヘキサン-1, 2, 3-トリカルボン酸-2, 3-酸無水物を用いた。架橋剤の添加量（重量比）は、ポリアミック酸の重量を 100 としたときに 20 とした。合成例 4 の液晶配向剤は、垂直配向膜用の材料であり、光配向処理に適用可能なものであった。

[0163] (合成例 5)

本合成例では、液晶配向剤の第一成分である重合体における第一側鎖の導入量及び第二側鎖の導入量以外は、合成例 2 と同様に行った。

[0164] 液晶配向剤の第一成分である重合体は、上記第一側鎖の導入量を、シロキサン主鎖（反応性ポリシロキサン）の有するケイ素原子 1 モルに対して、0.25 モルとし、上記第二側鎖の導入量を、シロキサン主鎖（反応性ポリシロキサン）の有するケイ素原子 1 モルに対して、0.25 モルとした。

[0165] 以上のようにして得られた合成例 5 の液晶配向剤は、垂直配向膜用の材料であり、光配向処理に適用可能なものであった。

[0166] (合成例 6)

本合成例では、液晶配向剤の第一成分である重合体における第一側鎖の導入

量及び第二側鎖の導入量以外は、合成例 1 と同様に行った。

[0167] 液晶配向剤の第一成分である重合体は、上記第一側鎖の導入量を、シロキサン主鎖（反応性ポリシロキサン）の有するケイ素原子 1 モルに対して、0.25 モルとし、上記第二側鎖の導入量を、シロキサン主鎖（反応性ポリシロキサン）の有するケイ素原子 1 モルに対して、0.15 モルとした。

[0168] 以上のようにして得られた合成例 6 の液晶配向剤は、垂直配向膜用の材料であり、光配向処理に適用可能なものであった。

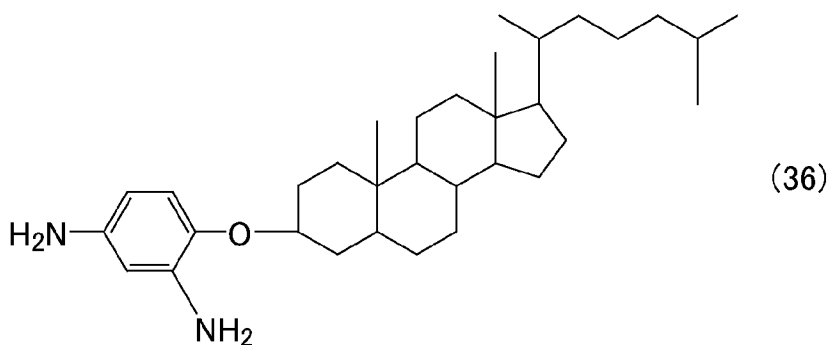
[0169] （合成例 7）

本合成例では、液晶配向剤の第一成分である重合体における第一側鎖の導入量、及び、液晶配向剤の第二成分であるポリアミック酸の種類以外は、合成例 1 と同様に行った。

[0170] 液晶配向剤の第一成分である重合体については、上記第一側鎖の導入量を、シロキサン主鎖（反応性ポリシロキサン）の有するケイ素原子 1 モルに対して、0.25 モルとし、上記第二側鎖の導入量を、シロキサン主鎖（反応性ポリシロキサン）の有するケイ素原子 1 モルに対して、0.2 モルとした。

[0171] 液晶配向剤の第二成分としては、酸無水物としての 2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物と、ジアミンとしての p-フェニレンジアミン（90 モル%）及び下記式（36）で表される化合物（10 モル%）との反応物であるポリアミック酸（3）を用いた。

[0172] [化19]



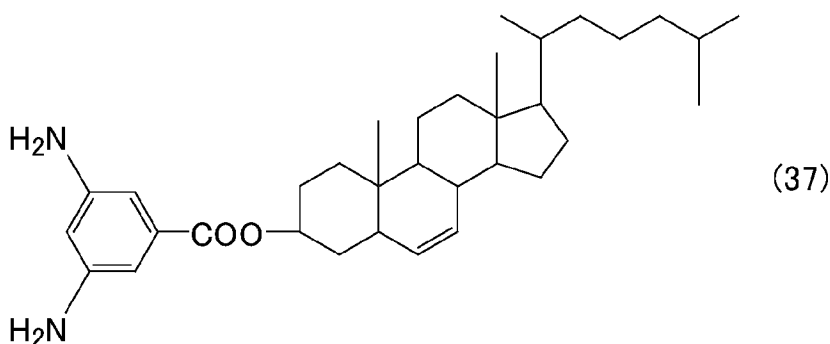
[0173] 以上のようにして得られた合成例 7 の液晶配向剤は、垂直配向膜用の材料であり、光配向処理に適用可能なものであった。

[0174] (合成例 8)

本合成例では、液晶配向剤の第二成分であるポリアミック酸の種類以外は合成例 5 と同様に行った。

[0175] 液晶配向剤の第二成分としては、酸無水物としての 2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物と、ジアミンとしての p-フェニレンジアミン (90 モル%) 及び下記式 (37) で表される化合物 (10 モル%) との反応物であるポリアミック酸 (4) を用いた。

[0176] [化20]



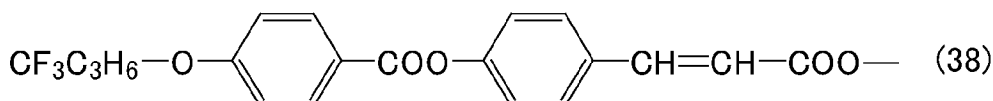
[0177] 以上のようにして得られた合成例 8 の液晶配向剤は、垂直配向膜用の材料であり、光配向処理に適用可能なものであった。

[0178] (合成例 9)

本合成例では、液晶配向剤の第一成分である重合体における第一側鎖の種類以外は合成例 5 と同様に行った。

[0179] 液晶配向剤の第一成分である重合体については、第一側鎖として、光官能基を含む下記式 (38) で表される基を用いた。

[0180] [化21]



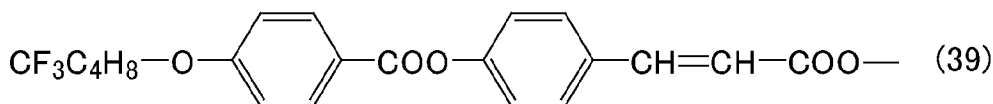
[0181] 以上のようにして得られた合成例 9 の液晶配向剤は、垂直配向膜用の材料であり、光配向処理に適用可能なものであった。

[0182] (合成例 10)

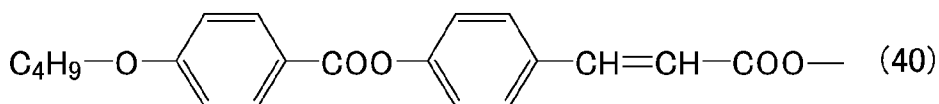
本合成例では、液晶配向剤の第一成分である重合体における第一側鎖の種類

以外は合成例 5 と同様に行った。液晶配向剤の第一成分である重合体については、第一側鎖として、光官能基を含む下記式 (39) で表される基を用い、第二側鎖として、光官能基を含む下記式 (40) で表される基を用いた。

[0183] [化22]



[0184] [化23]



[0185] 以上のようにして得られた合成例 10 の液晶配向剤は、垂直配向膜用の材料であり、光配向処理に適用可能なものであった。

[0186] (比較合成例 1)

本比較合成例では、液晶配向剤の第一成分である重合体における側鎖以外は、合成例 1 と同様に行った。液晶配向剤の第一成分である重合体は、合成例 1 と同じ種類の反応性ポリシロキサン及び第二側鎖 (上記式 (34)) を用いたが、第一側鎖は用いなかった。また、上記第二側鎖の導入量を、シロキサン主鎖 (反応性ポリシロキサン) の有するケイ素原子 1 モルに対して、0.5 モルとした。

[0187] 比較合成例 1 の液晶配向剤は、上記第一成分及び上記第二成分からなる固形成分を、溶媒に溶解させることにより調製した。固形成分において、上記第二成分 (ポリアミック酸) の重量を 100 としたときの上記第一成分 (重合体) の重量は 15 とした。すなわち、配向膜における上記変性比が 15 重量 % となるように調整した。また、溶媒は、NMP (N-メチルピロリドン) と BC (エキレングリコールモノブチルエーテル、ブチルセルソルブ) を 1 : 1 の重量比にした混合溶媒を用いた。固形成分の濃度は 3.0 重量 % とした。

[0188] 以上のようにして、比較合成例 1 の液晶配向剤を調製した。この液晶配向剤は、垂直配向膜用の材料であり、光配向処理に適用可能なものであった。

[0189] (比較合成例 2)

本比較合成例では、液晶配向剤の第二成分であるポリアミック酸の種類以外は、比較例 1 と同様に行った。液晶配向剤の第二成分は、合成例 2 と同じポリアミック酸 (2) を用いた。以上のようにして得られた比較合成例 2 の液晶配向剤は、垂直配向膜用の材料であり、光配向処理に適用可能なものであった。

[0190] (比較合成例 3)

本比較合成例では、液晶配向剤の第一成分である重合体における側鎖以外は、合成例 1 と同様に行った。液晶配向剤の第一成分である重合体は、合成例 1 と同じ種類の反応性ポリシロキサン及び第一側鎖 (上記式 (33)) を用いたが、第二側鎖は用いなかった。また、上記第一側鎖の導入量を、シロキサン主鎖 (反応性ポリシロキサン) の有するケイ素原子 1 モルに対して、0.5 モルとした。以上のようにして得られた比較合成例 3 の液晶配向剤は、垂直配向膜用の材料であり、光配向処理に適用可能なものであった。

[0191] (比較合成例 4)

本比較合成例では、液晶配向剤の第一成分と第二成分の比率、すなわち上記変性比 (第一成分の重量 / 第二成分の重量) を 1 重量%とする以外は、合成例 5 と同様に行った。

[0192] 以上のようにして得られた比較合成例 4 の液晶配向剤は、垂直配向膜用の材料であり、光配向処理に適用可能なものであった。

[0193] 2. 液晶表示素子の作製 (1)

(実施例 1 ~ 10、比較例 1 ~ 4)

合成例 1 ~ 10 及び比較合成例 1 ~ 4 の液晶配向剤を用いて、以下の工程 (1) ~ (6) を行うことにより、実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 ~ 4 の液晶表示素子をそれぞれ作製した。これらの液晶表示素子の表示モードは、いずれも VA TN モードであり、各画素は複数のドメインを含んで構成されるものであった。

[0194] (1) TFT 素子と酸化インジウム錫 (Indium Tin Oxide

：ITO製の透明電極とを有する厚さ0.7mmのガラス基板（TF基板）を準備するとともに、ブラックマトリクス、カラーフィルタ、フォトスペーサ及びITO製の透明電極を有する厚さ0.7mmのガラス基板（カラーフィルタ基板）を準備した。

[0195] (2) 洗浄した両基板の透明電極側の面上に、液晶配向剤をインクジェット法により塗布した。次に、80℃で2分間仮乾燥を行った。続いて、窒素雰囲気下にて200℃で40分間焼成し、その後室温まで冷却し、膜厚100nmの塗膜を作製した。主に上記焼成において、液晶配向剤中のポリアミク酸が熱イミド化し、部分ポリイミドとなった。

[0196] (3) 各基板の表面に対し、配向処理として波長313nmの消光比10:1の直線偏光紫外線を基板法線から40°傾いた方向から20mJ/cm²のエネルギーにて照射し、配向膜を得た。なお、上記直線偏光紫外線の照射の際には、フォトマスクを用い、各画素内に4つのドメインが形成されるように配向処理を行った。

[0197] (4) 一方の基板に、ディスペンサを使用して紫外線硬化性シール剤（積水化学社製、商品名：フォトレックS-WB）を描画した。また、もう一方の基板上の所定の位置に、ネガ型液晶組成物（メルク社製、商品名：MLC-6610）を滴下した。そして、各画素内に4つのドメインが形成されるように一对の基板を配置し、真空下にてこれらを貼り合わせた。更に、貼り合せた基板のシール剤を紫外光にて硬化させた。

[0198] (5) 液晶の流動配向を消すために、液晶セルを130℃で40分間加熱し、液晶を等方相にする再配向処理を行い、その後室温まで冷却し液晶セルを得た。

[0199] (6) 液晶セルを挟みこむように、クロスニコルに配置された一对の偏光板をその偏光軸が配向膜に照射された紫外線の照射方向と一致するように配置し、液晶表示素子を作製した。

[0200] (実施例11)

以下の工程(1)～(6)を行い、実施例11の液晶表示素子を作製した。

液晶配向剤は、実施例5と同じものを用いた。この液晶表示素子の表示モードは、VA TNモードであり、各画素は複数のドメインを含んで構成されるものであった。また、PSA処理を行った。

- [0201] (1) TFT素子と酸化インジウム錫 (Indium Tin Oxide : ITO) 製の透明電極とを有する厚さ0.7 mmのガラス基板 (TFT基板) を準備するとともに、ブラックマトリクス、カラーフィルタ、フォトスペーサ及びITO製の透明電極を有する厚さ0.7 mmのガラス基板 (カラーフィルタ基板) を準備した。
- [0202] (2) 洗浄した両基板の透明電極側の面上に、液晶配向剤をインクジェット法により塗布した。次に、80℃で2分間仮乾燥を行った。続いて、窒素雰囲気下にて200℃で40分間焼成し、その後室温まで冷却し、膜厚100 nmの塗膜を作製した。主に上記焼成において、液晶配向剤中のポリアミク酸が熱イミド化し、部分ポリイミドとなった。
- [0203] (3) 各基板の表面に対し、配向処理として波長313 nmの消光比10 : 1の直線偏光紫外線を基板法線から40°傾いた方向から20 mJ / cm²のエネルギーにて照射し、配向膜を得た。なお、上記直線偏光紫外線の照射の際には、フォトマスクを用い、各画素内に4つのドメインが形成されるように配向処理を行った。
- [0204] (4) 一方の基板に、ディスペンサを使用して紫外線硬化性シール剤 (積水化学社製、商品名 : フォトレックS-WB) を描画した。また、もう一方の基板上の所定の位置に、ビフェニル-4, 4'-ジイルビス (2-メチルアクリレート) を0.3質量%溶解させたネガ型液晶組成物 (メルク社製、商品名 : MLC-6610) を滴下した。そして、照射された紫外線の偏光方向が直交するように一对の基板を配置し、真空下にてこれらを貼り合わせた。更に、貼り合せた基板のシール剤を紫外光にて硬化させた。
- [0205] (5) 液晶の流動配向を消すために、液晶セルを130℃で40分間加熱し、液晶を等方相にする再配向処理を行い、その後室温まで冷却した。更に、ブラックライトから16 J / cm²の無偏光紫外線を照射し、液晶セルを得た。

。なお、照射の際、液晶層に対して電圧は印加しなかった。

[0206] (6) 液晶セルを挟みこむように、クロスニコルに配置された一对の偏光板をその偏光軸が配向膜に照射された紫外線の照射方向と一致するように配置し、液晶表示素子を作製した。

[0207] (実施例 12)

以下の工程 (1) ~ (6) を行い、実施例 12 の液晶表示素子を作製した。液晶配向剤は、実施例 5 と同じものを用いた。この液晶表示素子の表示モードは、V A T N モードであり、各画素は複数のドメインを含んで構成されるものであった。また、液晶はアルケニル成分を含有するものであった。

[0208] (1) T F T 素子と酸化インジウム錫 (I n d i u m T i n O x i d e : I T O) 製の透明電極とを有する厚さ 0.7 mm のガラス基板 (T F T 基板) を準備するとともに、ブラックマトリクス、カラーフィルタ、フォトスペーサ及び I T O 製の透明電極を有する厚さ 0.7 mm のガラス基板 (カラーフィルタ基板) を準備した。

[0209] (2) 洗浄した両基板の透明電極側の面上に、液晶配向剤をインクジェット法により塗布した。次に、80℃で2分間仮乾燥を行った。続いて、窒素雰囲気下にて200℃で40分間焼成し、その後室温まで冷却し、膜厚100 nm の塗膜を作製した。主に上記焼成において、液晶配向剤中のポリアミク酸が熱イミド化し、部分ポリイミドとなった。

[0210] (3) 各基板の表面に対し、配向処理として波長 313 nm の消光比 10 : 1 の直線偏光紫外線を基板法線から 40° 傾いた方向から 20 m J / c m² のエネルギーにて照射し、配向膜を得た。なお、上記直線偏光紫外線の照射の際には、フォトマスクを用い、各画素内に 4 つのドメインが形成されるように配向処理を行った。

[0211] (4) 一方の基板に、ディスペンサを使用して紫外線硬化性シール剤 (積水化学社製、商品名 : フォトレック S - W B) を描画した。また、もう一方の基板上の所定の位置に、ネガ型液晶組成物 (メルク社製、商品名 : M L C - 6610) に、アルケニル基を含有する液晶性分子 t r a n s - d - プロピル

－4'－ビニル－1，1'－ビスクロヘキサンを液晶成分全体に対し10質量%となるように添加したネガ型液晶生成物を滴下した。そして、各画素内に4つのドメインが形成されるように一对の基板を配置し、真空下にてこれらを貼り合わせた。更に、貼り合せた基板のシール剤を紫外光にて硬化させた。

[0212] (5) 液晶の流動配向を消すために、液晶セルを130℃で40分間加熱し、液晶を等方相にする再配向処理を行い、その後室温まで冷却し液晶セルを得た。

[0213] (6) 液晶セルを挟みこむように、クロスニコルに配置された一对の偏光板をその偏光軸が配向膜に照射された紫外線の照射方向と一致するように配置し、液晶表示素子を作製した。

[0214] 3. 評価試験 (1)

以上のようにして作製した実施例1～12及び比較例1～4の液晶表示素子に関連した以下の評価試験を行った。なお、下記(1)及び(2)の試験では、液晶表示素子に液晶駆動回路及びバックライトを取り付け、液晶モジュールの状態にしてから評価試験を行った。また、下記(3)及び(4)の試験では、完成後の液晶表示素子ではなく、液晶表示素子が完成する前の配向膜形成(上記工程(3))後の基板を用いて評価試験を行った。評価試験の結果を下記の表1にまとめて示した。

[0215] (1) ODF方式による表示ムラ(滴下ムラの評価)

黒表示0階調～白表示255階調のうち、表示のムラが最も視認され易い8階調～126階調の中間調で全面を表示し、表示の均一性を確認した。全面が均一な中間調表示でなく、液晶滴下時の液滴の配置箇所と相関がある輝度差が確認された場合を不良、確認されなかった場合を良と判定した。具体的には、図13に示すように配置した液晶液滴に対応して、図14に示すようなパターンの表示ムラが観察された場合を不良と判定した。図13は、ODF方式により基板上に液晶液滴を配置した状態を示した模式図であり、図14は、ODF方式による表示ムラを示した模式図である。

[0216] 実施例 1 ～ 1 2 及び比較例 3 では、ODF 方式による表示ムラは全く発生しなかった。一方、比較例 1、2 及び 4 では、ODF 方式による表示ムラが発生した。具体的には、図 1 4 に示したように、液滴として配置された液晶が拡がり、その拡がり状態と一致するパターンの濃淡ムラが発生した。

[0217] (2) 配向膜塗布ムラ

黒表示 0 階調～白表示 2 5 5 階調のうち、ムラが最も視認され易い 8 階調～1 2 6 階調の中間調で全面を表示し、表示の均一性を確認した。全面が均一な中間調表示でなく、インクジェット塗布に起因するスジ状のムラによる輝度差が確認された場合を不良、輝度差が塗布端辺等の塗布面積に対して極僅かな領域にのみ確認された場合をやや良、確認されなかった場合を良とした。

[0218] 実施例 1 では配向膜塗布ムラはほとんど発生せず、実施例 2 ～ 1 2 及び比較例 1、2、4 では配向膜塗布ムラは発生しなかった。一方、比較例 3 では、配向膜塗布ムラが発生した。具体的には、インクジェットの塗布方向に液晶配向剤が吐出されるノズルの間隔に対応する極細いスジ状のムラが視認された。

[0219] (3) 液晶液滴の接触角

配向膜上に、針先 0.5 mm のシリンジを用いて液晶を 1 0 μ L 滴下し、滴下後 1 分経過した後に配向膜と液晶の液滴との接触角を測定した。滴下を 3 回行い、それぞれの液滴について測定した値の平均値を接触角とした。滴下する液晶には、実施例 1 ～ 1 2 及び比較例 1 ～ 4 の液晶表示素子において液晶層に用いたものと同じものを用いた。

[0220] 配向膜形成後の基板の配向膜上に液晶の液滴を滴下し、その接触角を測定したところ、実施例 1 ～ 1 2 及び比較例 3 では 1 5 ° 以上であり、一方、比較例 1、2 及び 4 では 1 5 ° よりも小さかった。

[0221] (4) 液晶滴下の拡がり試験

配向膜上に、3 mm の高さから液晶の液滴を 1 0 μ L 滴下し、1 分経過した後にその液晶の液滴の拡がりの度合いを図る指標として液滴の直径を測定し

た。滴下を3回行い、それぞれの液滴について測定した値の平均値を「液滴径」とした。滴下する液晶には、実施例1～12及び比較例1～4の液晶表示素子において液晶層に用いたものと同じものを用いた。

[0222] 配向膜形成後の基板の配向膜上に液晶の液滴を滴下し、その液滴径を測定したところ、実施例1～12及び比較例3では9mm未満であり、一方、比較例1、2及び4では9mmよりも大きかった。

[0223] [表1]

	ODF滴下ムラ	配向膜塗布ムラ	接触角(°)	液滴径(mm)
実施例1	良	やや良	19	5.5
実施例2	良	良	16	8.8
実施例3	良	良	16.5	8.5
実施例4	良	良	16.5	8.5
実施例5	良	良	17	8
実施例6	良	良	17	8
実施例7	良	良	17	8
実施例8	良	良	17	8
実施例9	良	良	16.5	8.5
実施例10	良	良	16.5	8.5
比較例1	不良	良	13	12
比較例2	不良	良	13	10
比較例3	良	不良	20	5
比較例4	不良	良	14.5	11
実施例11	良	良	17	8
実施例12	良	良	16	8.8

[0224] 4. 液晶表示素子の作製(2)

(実施例13)

液晶配向剤の焼成温度を190℃に変更したこと以外は、実施例3と同様にして液晶表示素子を作製した。すなわち、合成例3の液晶配向剤を用い、液晶表示素子の作製においては、インクジェット法で塗布した液晶配向剤を、80℃で2分間仮乾燥した後、窒素雰囲気下にて190℃で40分間焼成を行った。

[0225] (実施例14)

液晶配向剤の焼成温度を230℃に変更したこと以外は、実施例3と同様にして液晶表示素子を作製した。すなわち、合成例3の液晶配向剤を用い、液

晶表示素子の作製においては、インクジェット法で塗布した液晶配向剤を、
80℃で2分間仮乾燥した後、窒素雰囲気下にて230℃で40分間焼成を
行った。

[0226] (実施例15)

液晶配向剤の焼成温度を250℃に変更したこと以外は、実施例3と同様に
して液晶表示素子を作製した。すなわち、合成例3の液晶配向剤を用い、液
晶表示素子の作製においては、インクジェット法で塗布した液晶配向剤を、
80℃で2分間仮乾燥した後、窒素雰囲気下にて250℃で40分間焼成を
行った。

[0227] (実施例16)

液晶配向剤の焼成条件を190℃10分、引き続いて200℃30分の二段
階に変更したこと以外は、実施例3と同様にして液晶表示素子を作製した。
すなわち、合成例3の液晶配向剤を用い、液晶表示素子の作製においては、
インクジェット法で塗布した液晶配向剤を、80℃で2分間仮乾燥した後、
窒素雰囲気下にて190℃10分、引き続いて200℃30分の二段階焼成
を行った。

[0228] (実施例17)

液晶配向剤の焼成条件を140℃10分、引き続いて200℃30分の二段
階に変更したこと以外は、実施例3と同様にして液晶表示素子を作製した。
すなわち、合成例3の液晶配向剤を用い、液晶表示素子の作製においては、
インクジェット法で塗布した液晶配向剤を、80℃で2分間仮乾燥した後、
窒素雰囲気下にて140℃10分、引き続いて200℃30分の二段階焼成
を行った。

[0229] (実施例18)

液晶配向剤の焼成条件を140℃10分、引き続いて230℃30分の二段
階に変更したこと以外は、実施例3と同様にして液晶表示素子を作製した。
すなわち、合成例3の液晶配向剤を用い、液晶表示素子の作製においては、
インクジェット法で塗布した液晶配向剤を、80℃で2分間仮乾燥した後、

窒素雰囲気下にて140℃10分、引き続いて230℃30分の二段階焼成を行った。

[0230] 5. 評価試験 (2)

実施例3、13～18の液晶表示素子について、下記(1)～(6)の試験を行った。試験結果を下記の表2及び表3にまとめて示した。

(1) ODF方式による表示ムラ

(2) 配向膜塗布ムラ

(3) 液晶液滴の接触角

(4) 液晶滴下の拡がり試験

(5) 膜硬度

(6) 液晶表示装置の信頼性

[0231] 上記(1)～(4)の試験内容は、評価試験(1)において説明したとおりである。上記(5)及び(6)の試験内容は、下記のとおりである。

(5) 膜硬度

試験用の鉛筆(三菱鉛筆Uni)は、木部だけを削り、芯は削らずに円柱状に保った。その先端は、研磨紙で研磨し、平滑で円形の断面とした。鉛筆を試料表面に対して斜め45°の向きにセットし、鉛筆の芯を試料表面に押付けながら0.5～1.0mm/sの速度で、少なくとも7mmの距離を動かした。このとき、負荷荷重は750±10gに維持した。傷跡が付かない最も硬い芯を有する鉛筆の種類によって、膜硬度を決定した。

[0232] (6) 液晶表示装置の信頼性

100℃環境下に、液晶表示装置を点灯状態(白表示状態)で保管した。一定時間後に、60℃まで温度を下げて中間調表示を行ったときの表示画面を観察し、染みの有無を確認した。

[0233]

[表2]

	焼成温度 (°C)	ODF 滴下μラ	配向膜 塗布μラ	接触角 (°)	液滴径 (mm)	膜硬度	信頼性
実施例13	190	良	良	16	8.8	2H	100時間で染み発生
実施例3	200	良	良	16.5	8.5	3H	3000時間まで染み発生なし
実施例14	230	良	良	17.5	7.7	4H	5000時間まで染み発生なし
実施例15	250	良	良	18	7.3	4H	5000時間まで染み発生なし

[0234]

[表3]

	第一焼成 温度(°C)	最終焼成 温度(°C)	ODF 滴下ムラ	配向膜 塗布ムラ	接触角 (°)	液滴径 (mm)	膜硬度	信頼性
実施例16	190	200	良	良	16.3	8.5	3H	3000時間まで染み発生なし
実施例17	140	200	良	良	16.3	8.5	3H	3000時間まで染み発生なし
実施例18	140	230	良	良	17.2	7.8	4H	5000時間まで染み発生なし

[0235] 上記表2及び表3に示したように、実施例3、13～18のいずれにおいても、ODF方式による表示ムラ及び配向膜塗布ムラは発生せず、接触角は15°以上、液滴径は9mm未満であり、いずれも許容範囲内であった。また

、焼成温度が高いほど、膜が硬く、信頼性が良好であった。これは、焼成温度を高くすると、配向膜の密度が高くなるためであると考えられる。特に、焼成温度が200℃以上の実施例3、14、15、及び、最終段階の焼成温度が200℃以上の実施例16、17、18では、信頼性が大幅に改善された。

[0236] [付記]

以下に、本発明に係る液晶表示装置の好適な態様の例を挙げる。各例は、本発明の要旨を逸脱しない範囲において適宜組み合わせられてもよい。

[0237] 上記第一側鎖の量は、上記シロキサン主鎖中のケイ素原子の1モルに対して、0.5モル未満であることが好ましい。0.5モル未満であると、配向膜の塗布ムラを効果的に防止することができる。また、上記第一側鎖の量は、上記シロキサン中のケイ素原子の1モルに対して、0.03モル以上であることが好ましい。0.03モル以上であると、ODF方式による液晶の滴下時に、液晶成分の揮発を効果的に抑制でき、液晶表示装置における表示ムラの発生を抑制できる。上記第一側鎖の量は、0.04モル以上であることがより好ましく、0.05モル以上であることが更に好ましい。また、上記第一側鎖の量は、0.4モル未満であることがより好ましく、0.3モル未満であることが更に好ましい。

[0238] 上記第一側鎖は、その先端に炭素数が10以下のフッ化アルキル基を有することが好ましい。また、上記第二側鎖は、その先端に炭素数が10以下のアルキル基を有することが好ましい。これらによれば、十分な配向規制力を得ることができ、焼付きを防止することができる。上記第一側鎖が、その先端に炭素数が10以下のフッ化アルキル基を有し、かつ上記第二側鎖が、その先端に炭素数が10以下のアルキル基を有することがより好ましい。

[0239] 上記第一側鎖及び上記第二側鎖は、イミド構造を含まないことが好ましい。上記第一成分を構成する重合体の側鎖にイミド構造が含まれると、上記第二成分に含まれるイミド構造との親和性が高くなるため、結果として配向規制力が弱くなり、ODFムラが発生しやすくなるおそれがある。

- [0240] 上記第一側鎖及び上記第二側鎖は、光官能基（光照射によって配向を付与する機能を持つ基）を含むことが好ましい。上記第一側鎖及び上記第二側鎖が光官能基を含むことにより、上記配向膜を光配向処理の適用可能な光配向膜とすることができる。
- [0241] 上記第一側鎖及び上記第二側鎖は、ステロイド構造を含まず、光官能基を含むことが好ましい。ステロイド構造は、嵩高いため、光官能基における光反応を阻害するおそれがあり、そのような場合には、所望の方向への配向制御が十分に付与されないことになる。このため、ステロイド構造を光感応側鎖の末端として用いた場合には、十分な配向規制力が得られず、ODFムラを発生しやすくするおそれがある。
- [0242] 上記光官能基は、光異性化型又は光二量化型であることが好ましい。光照射によって配向を付与する機構として、光分解型、光異性化型、光二量化型等が挙げられるが、光分解型では、発生した分解物が信頼性低下の原因となるため、光吸収による異性化反応や架橋反応により配向規制力を発現する材料が好ましい。光官能基の種類は特に限定されず、4-カルコン基、4'-カルコン基、クマリン基、シンナモイル基、スチルベン基、アゾベンゼン基等の感光性基が挙げられるが、中でも、シンナメート基又はその誘導体が好ましい。シンナメート基（ $C_6H_5-CH=CH-COO-$ ）は、合成しやすいという利点を有している。
- [0243] 上記配向膜は、光の照射によって配向処理が施されたもの（光配向膜）であることが好ましい。光配向処理は、面内均一性に優れ、かつダストレスで信頼性の高い液晶配向方法である。また配向膜に直接配向処理がなされるので、突起物や構造物による配向制御手段が不要となり、透過率低下要因をなくすることができるので、高透過率を得ることができる。上記光は、紫外線、可視光線、又は、これらの両方が挙げられる。上記光は、偏光であってもよいし、無偏光であってもよい。
- [0244] 上記液晶表示装置は、上記一对の基板の一方の液晶層側にマトリクス状に配置された画素電極と、上記一对の基板の他方の液晶層側に配置された共通電

極とを備えるマトリクス状に配置された画素を有し、上記画素は、隣接して配置された2以上のドメインを有することが好ましい。このような構成は、広視野角を得るのに適した構成である。

[0245] 上記液晶表示装置は、垂直配向モードの液晶表示装置であることが好ましい。これにより、高コントラストである液晶表示装置を得ることができる。

[0246] 上記液晶表示装置は、4分割V A T Nモードの液晶表示装置であることが好ましい。これにより、製造効率が高く、高い透過率を有する液晶表示装置とすることができる。

[0247] 上記液晶層は、負の誘電率異方性の液晶分子により構成されることが好ましい。これにより、4分割V A T Nモードの液晶表示装置とすることが可能であり、高い透過率を有する液晶表示装置を得ることができる。

[0248] 上記液晶表示装置は、上記画素電極に設けられたスリット、及び、上記画素電極上に設けられた微細構造物（液晶配向制御用の構造物）の少なくとも一方を有し、マトリクス状に配置された画素を有し、上記画素は、隣接して配置される2以上のドメインを有することが好ましい。このような構成は、広視野角を得るのに適した構成である。また、光感応基を持つ配向膜とした場合であっても、光照射によって配向させなくてもよい。

[0249] 上記第一成分の含有率は、上記第二成分の含有量に対して、30質量%以下であることが好ましい。30質量%を超えると、残留DCが悪化し焼付残像が発生しやすくなるおそれがある。27質量%以下であることがより好ましく、25質量%以下であることが更に好ましい。また、上記第一成分の含有率は、上記第二成分の含有量に対して、2質量%以上である。2質量%以上であると、上記第一成分による耐熱性及び耐光性の向上効果を充分に得ることができる。液晶表示装置の使用環境はますます苛酷になっており、シロキサンはその構造から高耐熱性、高耐光性が可能となる。2.5質量%以上であることがより好ましく、3質量%以上であることが更に好ましい。

[0250] 上記液晶層の20℃における粘度は、20 mPa・s以下であることが好ましい。これにより、光学応答が早く、高周波駆動や大画面駆動に適した液晶

表示装置が得られる。19.5 mPa・s以下であることがより好ましく、19 mPa・s以下であることが更に好ましい。また、上記液晶層の20℃における粘度は、10 mPa・s以上であることが好ましい。10 mPa・s以上であると、液晶滴下工程において、安定した液滴量で、所望の滴下箇所液滴を配置することが可能となり、製造効率を高くすることができる。10.5 mPa・s以上であることがより好ましく、11 mPa・s以上であることが更に好ましい。

[0251] 上記液晶層は、分子構造にベンゼン環の共役二重結合以外の多重結合を含む液晶分子を含有することが好ましい。このような液晶分子は、粘性を低減できるので、光学応答が速く、高周波駆動又は大画面駆動に適した液晶表示装置が得られる。また、電圧(V)－透過率(T)曲線における急峻性の向上等にも効果が有る。上記多重結合としては、炭素原子間の二重結合、炭素原子間の三重結合が挙げられる。上記液晶分子としては、分子構造にアルケニル基を含むものが挙げられる。

[0252] 上記配向膜の液晶層側の表面は、上記液晶の液滴に対する接触角が15°以上であることが好ましい。15°未満であると、液晶液滴の表面積が広くなるため、液晶中の低粘度成分が揮発し易く、滴下ムラが発生するおそれがある。15.5°以上であることがより好ましく、16°以上であることが更に好ましい。また、上記配向膜の液晶層側の表面は、上記液晶の液滴に対する接触角が40°以下であることが好ましい。40°を超えると、液晶液滴を基板上に均一に拡げることが困難になる。39°以下であることがより好ましく、35°以下であることが更に好ましい。

[0253] 上記配向膜は、その液晶層側の表面に対して3 mm上方から10 μLの液晶の液滴を滴下し、上記表面上での1分後の液滴の直径を測定したときに、上記直径が9 mm未満となる表面特性を有することが好ましい。9 mm以上であると、液晶液滴の表面積が広くなるため、液晶中の低粘度成分が揮発し易く、滴下ムラが発生するおそれがある。8.9 mm未満であることがより好ましく、8.5 mm未満であることが更に好ましい。また、上記直径が4 m

m以上となる表面特性を有することが好ましい。4 mm未満になると、液晶液滴を基板上に均一に拡げることが困難になる。4.1 mm以上であることがより好ましく、4.5 mm以上であることが更に好ましい。

[0254] 上記配向膜の膜厚は、40 nm以上、150 nm以下であることが好ましい。40 nm未満であると、配向制御能力が不足し、滴下注入時の液晶拡がり圧により配向が均一にならず、滴下ムラが発生するおそれがある。45 nm以上であることがより好ましく、50 nm以上であることが更に好ましい。150 nmを超えると、均一に成膜することが難しく、塗布ムラが発生するおそれがある。145 nm以下であることがより好ましく、140 nm以下であることが更に好ましい。

[0255] 上記液晶表示装置は、更に、LEDバックライトを有することが好ましい。LEDバックライトは紫外線が発生させないため、配向膜及び液晶材料のラジカル化や分解等の分子構造変化が起こらず、高信頼の液晶表示装置を得ることができる。

[0256] 上記液晶表示装置は、更に、上記配向膜の液晶層側に配置され、近接する液晶分子を配向制御するポリマー層を有し、上記ポリマー層は、上記液晶層中に添加されたモノマーを重合させて形成されたものであることが好ましい。これにより、液晶層中の液晶の配向制御をより充分に行うことができる。また、突起物や構造物による配向制御手段を必要しないので、透過率低下要因をなくすることができる。

[0257] 上記モノマーは、アクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、ビニロキシ基、及び、エポキシ基からなる群から選択される少なくとも一つの重合性官能基を有することが好ましい。これらの重合性官能基を有するモノマーは、液晶層中に添加し、光照射により重合させるのに好適である。

[0258] 以下に、本発明に係る液晶表示装置の製造方法の好適な態様の例を挙げる。各例は、本発明の要旨を逸脱しない範囲において適宜組み合わせられてもよい。

[0259] 上記配向膜を形成する工程は、上記表面上に成膜された配向膜の焼成を含み

、上記焼成の温度は、 200°C 以上 250°C 以下であることが好ましい。 200°C 未満の焼成であっても、ODF方式における滴下ムラや、配向膜の塗布ムラを防止できるが、焼成温度を 200°C 以上にするすることで、液晶表示素子の信頼性を向上することができる。また、焼成温度を 250°C より高くとすると、焼成用の加熱装置、及び、該加熱装置から基板を搬送する装置への負荷が大きく、液晶表示素子に含まれるカラーフィルタその他の構成部材が劣化するおそれがある。更に、焼成は、一段階（ステップ）のみで行われてもよいし、多段階（加熱温度の異なる2以上の段階）で行われてもよい。多段階焼成を行うことにより、その他の構成部材の劣化を抑制することができる。なお、多段階焼成における各段階は、一定の温度に設定された環境内に一定時間保持された状態に対応するものである。多段階焼成において、最も高い加熱温度とする段階の温度は 200°C 以上 250°C 以下であることが好ましい。また、多段階焼成は、より低温の段階からより高温の段階へと連続的に昇温するものであることが好ましい。降温用の段階を設けない場合には、最終段階の焼成温度が最も高いことが好ましい。すなわち、上記配向膜を形成する工程の好ましい態様としては、上記表面上に成膜された配向膜の焼成を含み、上記焼成は、加熱温度の異なる2以上の段階を含んで実施されるものであり、上記焼成中で最も高い加熱温度とする段階の温度が 200°C 以上 250°C 以下である態様が挙げられる。

[0260] 上記第一側鎖の量は、上記シロキサン主鎖中のケイ素原子の1モルに対して、0.5モル未満であることが好ましい。0.5モル未満であると、配向膜の塗布ムラを効果的に防止することができる。また、上記第一側鎖の量は、上記シロキサン中のケイ素原子の1モルに対して、0.03モル以上であることが好ましい。0.03モル以上であると、ODF方式による液晶の滴下時に、液晶成分の揮発を効果的に抑制でき、液晶表示装置における表示ムラの発生を抑制できる。上記第一側鎖の量は、0.04モル以上であることがより好ましく、0.05モル以上であることが更に好ましい。また、上記第一側鎖の量は、0.4モル未満であることがより好ましく、0.3モル未満

であることが更に好ましい。

[0261] 上記第一側鎖は、その先端に炭素数が10以下のフッ化アルキル基を有することが好ましい。また、上記第二側鎖は、その先端に炭素数が10以下のアルキル基を有することが好ましい。これらによれば、十分な配向規制力を得ることができ、焼付きを防止することができる。上記第一側鎖が、その先端に炭素数が10以下のフッ化アルキル基を有し、かつ上記第二側鎖が、その先端に炭素数が10以下のアルキル基を有することがより好ましい。

[0262] 上記第一側鎖及び上記第二側鎖は、イミド構造を含まないことが好ましい。上記第一成分を構成する重合体の側鎖にイミド構造が含まれると、上記第二成分に含まれるイミド構造との親和性が高くなるため、結果として配向規制力が弱くなり、ODFムラが発生しやすくなるおそれがある。

[0263] 上記第一側鎖及び上記第二側鎖は、光官能基を含むことが好ましい。上記第一側鎖及び上記第二側鎖が光官能基を含むことにより、上記配向膜を光配向処理の適用可能な光配向膜とすることができる。

[0264] 上記第一側鎖及び上記第二側鎖は、ステロイド構造を含まず、光官能基を含むことが好ましい。ステロイド構造は、嵩高いため、光官能基における光反応を阻害するおそれがあり、そのような場合には、所望の方向への配向制御が十分に付与されないことになる。このため、ステロイド構造を光感応側鎖の末端として用いた場合には、十分な配向規制力が得られず、ODFムラが発生しやすくなるおそれがある。

[0265] 上記光官能基は、光異性化型又は光二量化型であることが好ましい。光照射によって配向を付与する機構として、光分解型、光異性化型、光二量化型等が挙げられるが、光分解型では、発生した分解物が信頼性低下の原因となるため、光吸収による異性化反応や架橋反応により配向規制力を発現する材料が好ましい。光官能基の種類は特に限定されず、4-カルコン基、4'-カルコン基、クマリン基、シンナモイル基、スチルベン基、アゾベンゼン基等の感光性基が挙げられるが、中でも、シンナメート基又はその誘導体が好ましい。シンナメート基 ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$) は、合成しやすい。

という利点を有している。

- [0266] 上記配向膜を形成する工程は、光照射による配向処理を含むことが好ましい。光配向処理は、面内均一性に優れ、かつダストレスで信頼性の高い配向処理方法である。また配向膜に直接配向処理がなされるので、突起物や構造物による配向制御手段が不要となり、透過率低下要因をなくすることができるので、高透過率を得ることができる。上記光は、紫外線、可視光線、又は、これらの両方が挙げられる。上記光は、偏光であってもよいし、無偏光であってもよい。
- [0267] 上記液晶表示装置は、上記一对の基板の一方の液晶層側にマトリクス状に配置された画素電極と、上記一对の基板の他方の液晶層側に配置された共通電極とを備えるマトリクス状に配置された画素を有し、上記画素は、隣接して配置された2以上のドメインを有することが好ましい。このような構成は、広視野角を得るのに適した構成である。
- [0268] 上記液晶表示装置は、垂直配向モードの液晶表示装置であることが好ましい。これにより、高コントラストである液晶表示装置を得ることができる。
- [0269] 上記液晶表示装置は、4分割V A T Nモードの液晶表示装置であることが好ましい。これにより、製造効率が高く、高い透過率を有する液晶表示装置とすることができる。
- [0270] 上記液晶層は、負の誘電率異方性の液晶分子により構成されることが好ましい。これにより、4分割V A T Nモードの液晶表示装置とすることが可能であり、高い透過率を有する液晶表示装置を得ることができる。
- [0271] 上記液晶表示装置は、上記画素電極に設けられたスリット、及び、上記画素電極上に設けられた微細構造物の少なくとも一方を有し、マトリクス状に配置された画素を有し、上記画素は、隣接して配置される2以上のドメインを有することが好ましい。このような構成は、広視野角を得るのに適した構成である。また、光感応基を持つ配向膜とした場合であっても、光照射によって配向させなくてもよい。
- [0272] 上記第一成分の含有率は、上記第二成分の含有量に対して、30質量%以下

であることが好ましい。30質量%を超えると、残留DCが悪化し焼付残像が発生しやすくなるおそれがある。27質量%以下であることがより好ましく、25質量%以下であることが更に好ましい。また、上記第一成分の含有率は、上記第二成分の含有量に対して、2質量%以上である。2質量%以上であると、上記第一成分による耐熱性及び耐光性の向上効果を充分に得ることができる。2.5質量%以上であることがより好ましく、3質量%以上であることが更に好ましい。

[0273] 上記液晶層の20℃における粘度は、20 mPa・s以下であることが好ましい。これにより、光学応答が早く、高周波駆動や大画面駆動に適した液晶表示装置が得られる。19.5 mPa・s以下であることがより好ましく、19 mPa・s以下であることが更に好ましい。また、上記液晶層の20℃における粘度は、10 mPa・s以上であることが好ましい。10 mPa・s以上であると、液晶滴下の際に、安定した液滴量で、所望の滴下箇所に液滴を配置することが可能となり、製造効率を高くすることができる。10.5 mPa・s以上であることがより好ましく、11 mPa・s以上であることが更に好ましい。

[0274] 上記液晶層は、分子構造にベンゼン環の共役二重結合以外の多重結合を含む液晶分子を含有することが好ましい。このような液晶分子は、粘性を低減できるので、光学応答が速く、高周波駆動又は大画面駆動に適した液晶表示装置が得られる。また、電圧(V)－透過率(T)曲線における急峻性の向上等にも効果が有る。上記多重結合としては、炭素原子間の二重結合、炭素原子間の三重結合が挙げられる。上記液晶分子としては、分子構造にアルケニル基を含むものが挙げられる。

[0275] 上記配向膜の液晶層側の表面は、上記液晶の液滴に対する接触角が15°以上であることが好ましい。15°未満であると、液晶液滴の表面積が広くなるため、液晶中の低粘度成分が揮発し易く、滴下ムラが発生するおそれがある。15.5°以上であることがより好ましく、16°以上であることが更に好ましい。また、上記配向膜の液晶層側の表面は、上記液晶の液滴に対

する接触角が 40° 以下であることが好ましい。 40° を超えると、液晶液滴を基板上に均一に拡げることが困難になる。 39° 以下であることがより好ましく、 35° 以下であることが更に好ましい。

[0276] 上記配向膜は、その液晶層側の表面に対して3 mm上方から $10\mu\text{L}$ の液晶の液滴を滴下し、上記表面上での1分後の液滴の直径を測定したときに、上記直径が9 mm未満となる表面特性を有することが好ましい。9 mm以上であると、液晶液滴の表面積が広がるため、液晶中の低粘度成分が揮発し易く、滴下ムラが発生するおそれがある。8.9 mm未満であることがより好ましく、8.5 mm未満であることが更に好ましい。また、上記直径が4 mm以上となる表面特性を有することが好ましい。4 mm未満になると、液晶液滴を基板上に均一に拡げることが困難になる。4.1 mm以上であることがより好ましく、4.5 mm以上であることが更に好ましい。

[0277] 上記配向膜の膜厚は、 40 nm 以上、 150 nm 以下であることが好ましい。 40 nm 未満であると、配向制御能力が不足し、滴下注入時の液晶拡がり圧により配向が均一にならず、滴下ムラが発生するおそれがある。 45 nm 以上であることがより好ましく、 50 nm 以上であることが更に好ましい。 150 nm を超えると、均一に成膜することが難しく、塗布ムラが発生するおそれがある。 145 nm 以下であることがより好ましく、 140 nm 以下であることが更に好ましい。

[0278] 上記液晶表示装置は、更に、LEDバックライトを有することが好ましい。LEDバックライトは紫外線を発生させないため、配向膜及び液晶材料のラジカル化や分解等の分子構造変化が起こらず、高信頼の液晶表示装置を得ることができる。

[0279] 上記液晶表示装置は、更に、上記配向膜の液晶層側に配置され、近接する液晶分子を配向制御するポリマー層を有し、上記ポリマー層は、上記液晶層中に添加されたモノマーを重合させて形成されたものであることが好ましい。これにより、液晶層中の液晶の配向制御をより充分に行うことができる。また、突起物や構造物による配向制御手段を必要しないので、透過率低下要因

をなくすることができる。

[0280] 上記モノマーは、アクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、ビニロキシ基、及び、エポキシ基からなる群から選択される少なくとも一つの重合性官能基を有することが好ましい。これらの重合性官能基を有するモノマーは、液晶層中に添加し、光照射により重合させるのに好適である。

[0281] 以下に、本発明に係る液晶配向剤の好適な態様の例を挙げる。各例は、本発明の要旨を逸脱しない範囲において適宜組み合わせられてもよい。

[0282] 上記第一側鎖の量は、上記シロキサン主鎖中のケイ素原子の1モルに対して、0.5モル未満であることが好ましい。0.5モル未満であると、配向膜の塗布ムラを効果的に防止することができる。また、上記第一側鎖の量は、上記シロキサン中のケイ素原子の1モルに対して、0.03モル以上であることが好ましい。0.03モル以上であると、ODF方式による液晶の滴下時に、液晶成分の揮発を効果的に抑制でき、液晶表示装置における表示ムラの発生を抑制できる。上記第一側鎖の量は、0.04モル以上であることがより好ましく、0.05モル以上であることが更に好ましい。また、上記第一側鎖の量は、0.4モル未満であることがより好ましく、0.3モル未満であることが更に好ましい。

[0283] 上記第一側鎖は、その先端に炭素数が10以下のフッ化アルキル基を有することが好ましい。また、上記第二側鎖は、その先端に炭素数が10以下のアルキル基を有することが好ましい。これらによれば、十分な配向規制力を得ることができ、焼付きを防止することができる。上記第一側鎖が、その先端に炭素数が10以下のフッ化アルキル基を有し、かつ上記第二側鎖が、その先端に炭素数が10以下のアルキル基を有することがより好ましい。

[0284] 上記第一側鎖及び上記第二側鎖は、イミド構造を含まないことが好ましい。上記第一成分を構成する重合体の側鎖にイミド構造が含まれると、上記第二成分に含まれるイミド構造との親和性が高くなるため、結果として配向規制力が弱くなり、ODFムラが発生しやすくなるおそれがある。

[0285] 上記第一側鎖及び上記第二側鎖は、光官能基を含むことが好ましい。上記第

一側鎖及び第二第二側鎖が光官能基を含むことにより、上記配向膜を光配向処理の適用可能な光配向膜とすることができる。

[0286] 上記第一側鎖及び上記第二側鎖は、ステロイド構造を含まず、光官能基を含むことが好ましい。ステロイド構造は、嵩高いため、光官能基における光反応を阻害するおそれがあり、そのような場合には、所望の方向への配向制御が十分に付与されないことになる。このため、ステロイド構造を光感応側鎖の末端として用いた場合には、十分な配向規制力が得られず、ODFムラを発生しやすくするおそれがある。

[0287] 上記光官能基は、光異性化型又は光二量化型であることが好ましい。光照射によって配向を付与する機構として、光分解型、光異性化型、光二量化型等が挙げられるが、光分解型では、発生した分解物が信頼性低下の原因となるため、光吸収による異性化反応や架橋反応により配向規制力を発現する材料が好ましい。光官能基の種類は特に限定されず、4-カルコン基、4'-カルコン基、クマリン基、シンナモイル基、スチルベン基、アゾベンゼン基等の感光性基が挙げられるが、中でも、シンナメート基又はその誘導体が好ましい。シンナメート基 ($C_6H_5-CH=CH-COO-$) は、合成しやすいという利点を有している。

[0288] 上記第一成分の含有率は、上記第二成分の含有量に対して、30質量%以下であることが好ましい。30質量%を超えると、残留DCが悪化し焼付残像が発生しやすくなるおそれがある。28質量%以下であることがより好ましく、25質量%以下であることが更に好ましい。また、上記第一成分の含有率は、上記第二成分の含有量に対して、2質量%以上であることが好ましい。2質量%以上であると、上記第一成分による耐熱性及び耐光性の向上効果を十分に得ることができる。2.5質量%以上であることがより好ましく、3質量%以上であることが更に好ましい。

符号の説明

[0289] 10、20：基板
30：液晶層

- 3 1 : 液晶液滴
- 3 2 : 液晶分子
- 4 0 : 配向膜
- 5 0 : シール材
- 6 0 : 偏光板
- 1 1 0 : 配向膜
- 1 1 1 : 液晶分子
- 1 1 2 : 上下基板
- 1 1 3 : フォトマスク
- 1 1 4 : 遮光部
- 1 1 5 : 上基板側に配置された偏光板の吸収軸方向
- 1 1 6 : 下基板側に配置された偏光板の吸収軸方向
- 1 1 7 : 液晶ダイレクター方向
- 2 0 3 : 重合性モノマー
- 2 1 0 : アレイ基板
- 2 1 1 : 透明基板
- 2 1 2 : 配向膜
- 2 1 3 : P S 層
- 2 1 4 : 画素電極
- 2 1 5 : 共通電極
- 2 2 0 : カラーフィルタ基板
- 2 2 1 : 透明基板
- 2 2 2 : 配向膜
- 2 2 3 : P S 層
- 2 3 0 : 液晶層

請求の範囲

- [請求項1] 一対の基板と、前記一対の基板間に挟持された液晶層と、前記一対の基板の少なくとも一方と前記液晶層との間に配置された配向膜と、を有する液晶表示装置であって、
前記配向膜は、第一成分及び第二成分を含有し、
前記第一成分は、ポリシロキサン主鎖に少なくとも2種の液晶配向側鎖が結合した重合体であり、
前記第二成分は、ポリアミック酸及びポリイミドの一方又は両方からなり、
前記少なくとも2種の液晶配向側鎖は、その先端にフッ素原子を有する第一側鎖と、その先端にフッ素原子を有さない第二側鎖と、を含み、
前記第一成分の比率は、前記第二成分の全量に対して、2質量%以上であり、
前記液晶表示装置は、滴下貼り合せ方式にて前記一対の基板間に液晶を封入したものであることを特徴とする液晶表示装置。
- [請求項2] 前記第一側鎖の量は、前記シロキサン主鎖中のケイ素原子の1モルに対して、0.5モル未満であることを特徴とする請求項1記載の液晶表示装置。
- [請求項3] 前記第一側鎖は、その先端に炭素数が10以下のフッ化アルキル基を有し、前記第二側鎖は、その先端に炭素数が10以下のアルキル基を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の液晶表示装置。
- [請求項4] 前記第一側鎖及び前記第二側鎖は、光官能基を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の液晶表示装置。
- [請求項5] 前記第一成分の含有率は、前記第二成分の含有量に対して、30質量%以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の液晶表示装置。
- [請求項6] 一対の基板を用意する工程と、前記一対の基板の少なくとも一方の表

面上に配向膜を形成する工程と、前記一对の基板間に液晶層を形成する工程と、を有する液晶表示装置の製造方法であって、
前記配向膜は、第一成分及び第二成分を含有し、
前記第一成分は、ポリシロキサン主鎖に少なくとも2種の液晶配向側鎖が結合した重合体であり、
前記第二成分は、ポリアミック酸及びポリイミドの一方又は両方からなり、
前記少なくとも2種の液晶配向側鎖は、その先端にフッ素原子を有する第一側鎖と、その先端にフッ素原子を有さない第二側鎖と、を含み、
前記第一成分の比率は、前記第二成分の全量に対して、2質量%以上であり、
前記一对の基板間に液晶層を形成する工程は、滴下貼り合せ方式にて前記一对の基板間に液晶を封入することを含むことを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

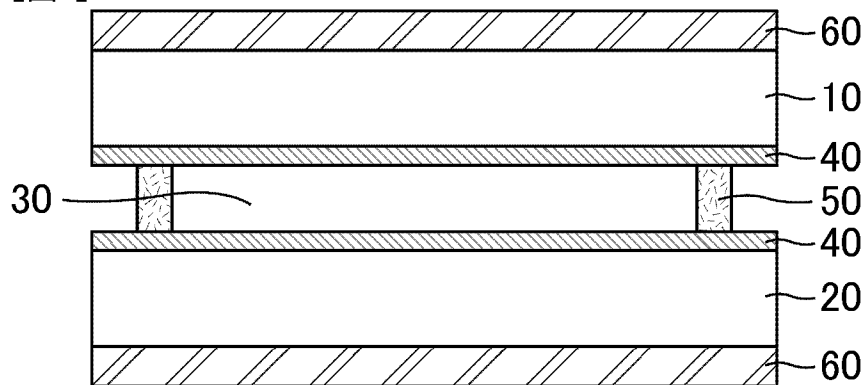
[請求項7] 前記配向膜を形成する工程は、前記表面上に成膜された配向膜の焼成を含み、
前記焼成の温度は、200℃以上250℃以下であることを特徴とする請求項6記載の液晶表示装置の製造方法。

[請求項8] 前記配向膜を形成する工程は、前記表面上に成膜された配向膜の焼成を含み、
前記焼成は、加熱温度の異なる2以上の段階を含んで実施されるものであり、前記焼成中で最も高い加熱温度とする段階の温度が200℃以上250℃以下であることを特徴とする請求項6又は7に記載の液晶表示装置の製造方法。

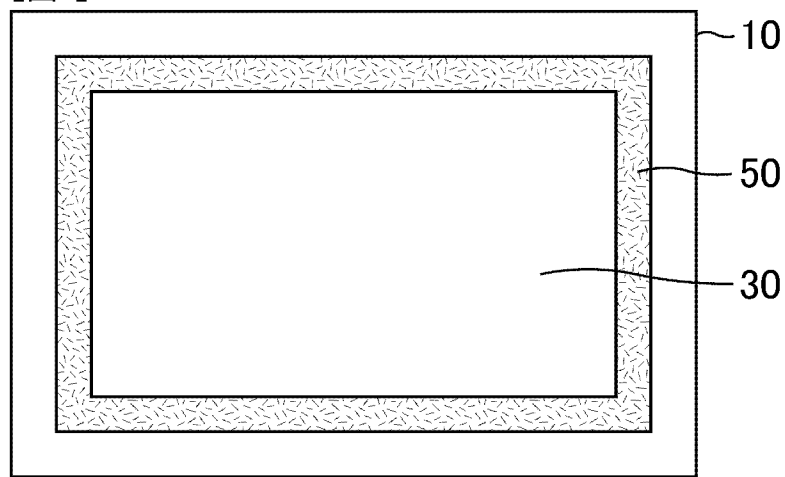
[請求項9] 前記第一側鎖の量は、前記シロキサン主鎖中のケイ素原子の1モルに対して、0.5モル未満であることを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載の液晶表示装置の製造方法。

- [請求項10] 前記第一側鎖は、その先端に炭素数が10以下のフッ化アルキル基を有し、前記第二側鎖は、その先端に炭素数が10以下のアルキル基を有することを特徴とする請求項6～9のいずれかに記載の液晶表示装置の製造方法。
- [請求項11] 前記第一側鎖及び前記第二側鎖は、光官能基を含むことを特徴とする請求項6～10のいずれかに記載の液晶表示装置の製造方法。
- [請求項12] 前記第一成分の含有率は、前記第二成分の含有量に対して、30質量%以下であることを特徴とする請求項6～11のいずれかに記載の液晶表示装置の製造方法。

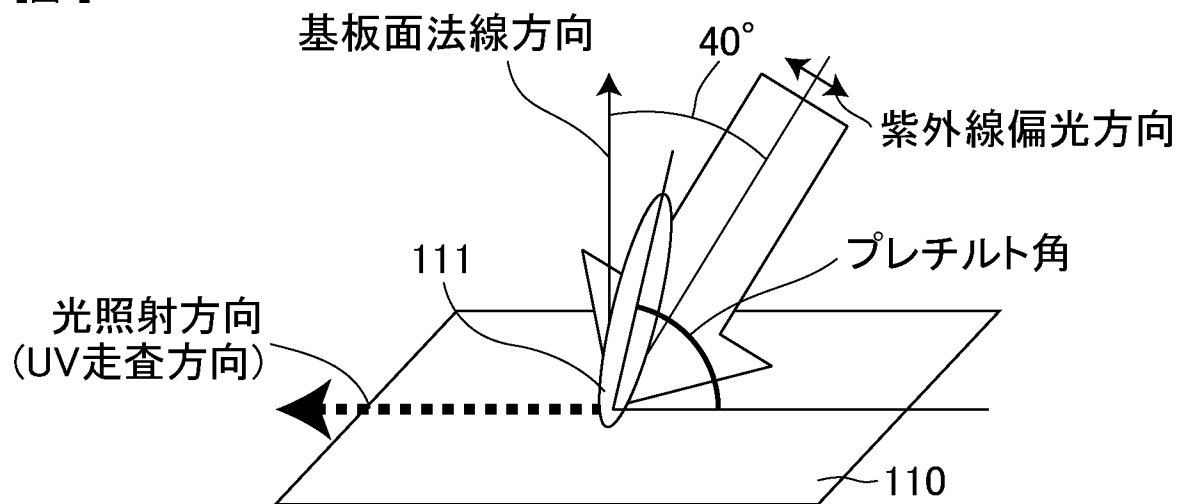
[図1]



[図2]

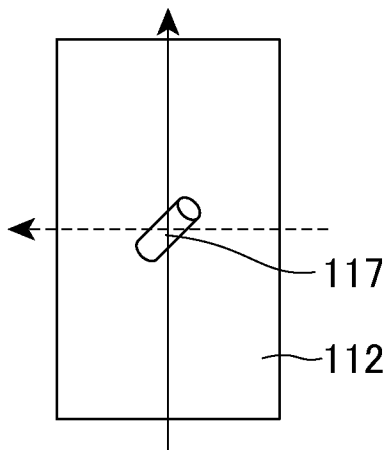


[図3]

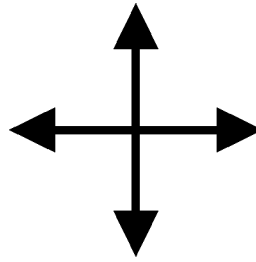


[図4]

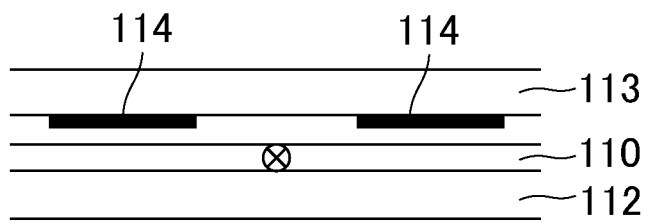
(a)



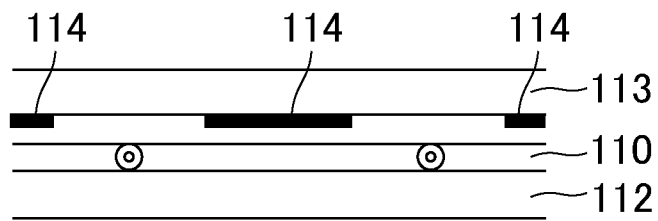
(b)



[図5]

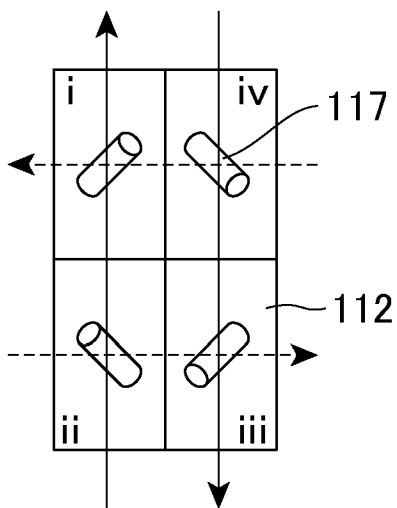


[図6]

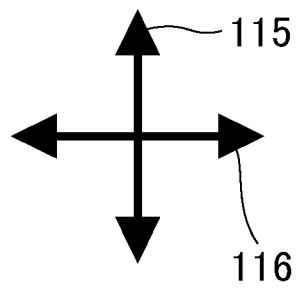


[図7]

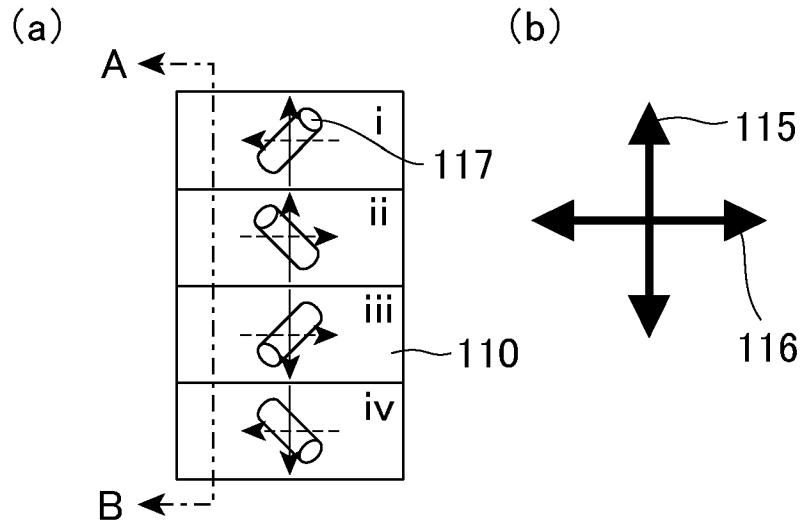
(a)



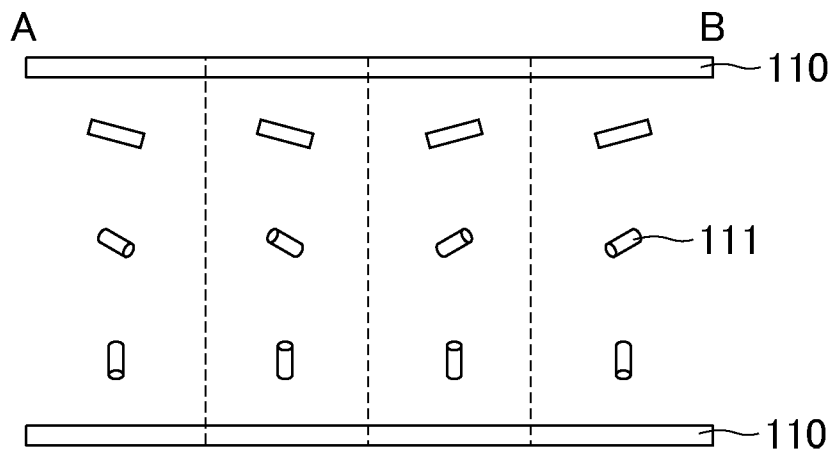
(b)



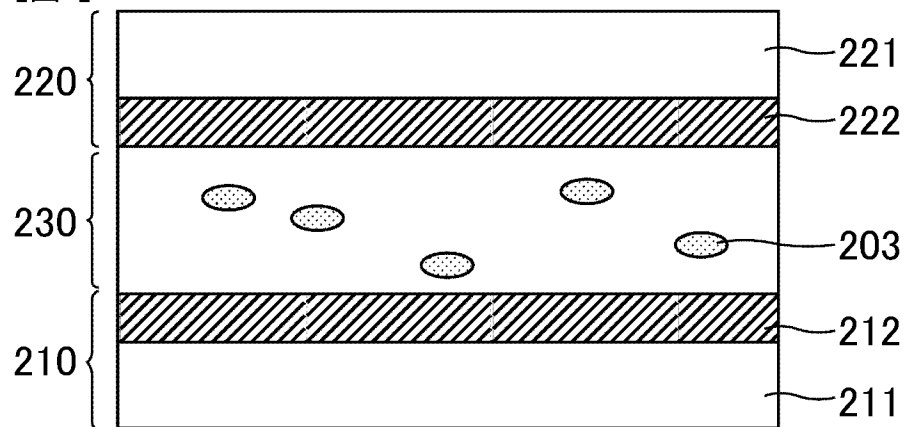
[図8]



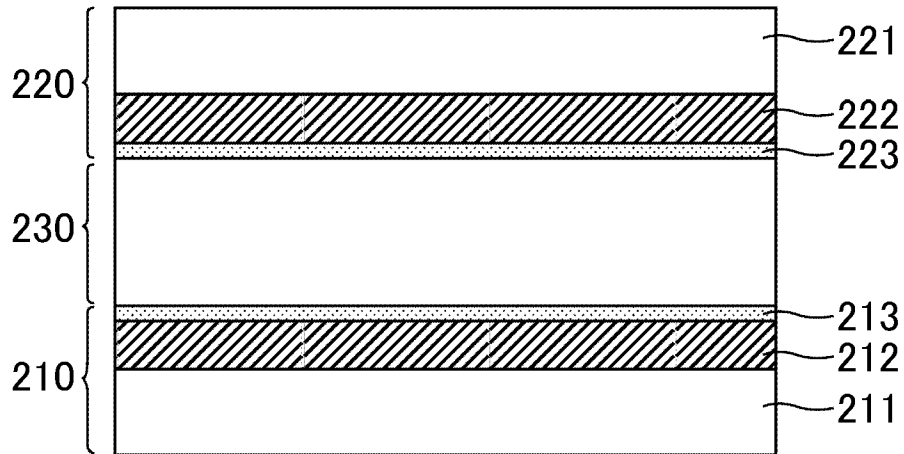
(c)



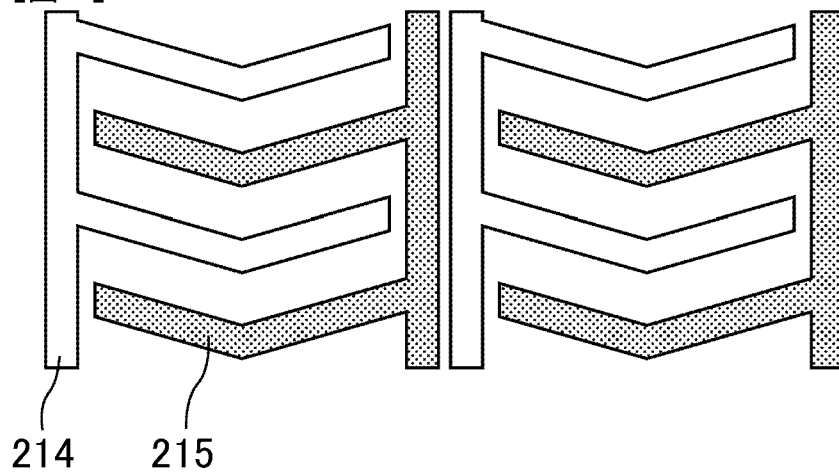
[図9]



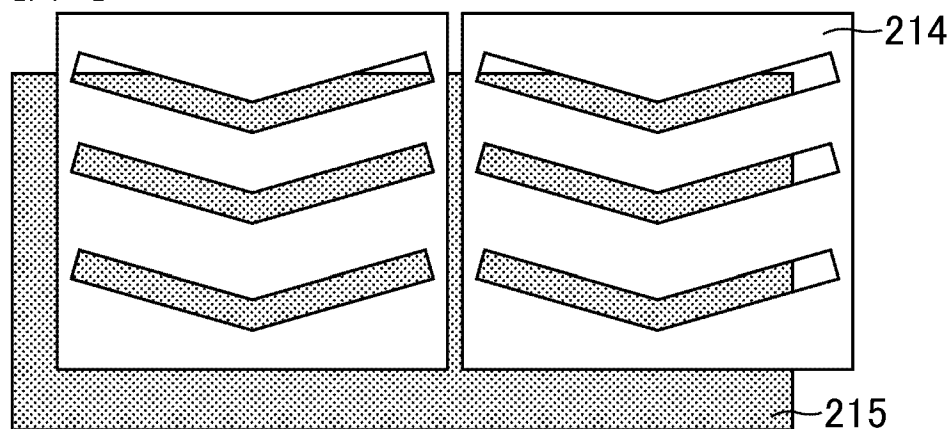
[図10]



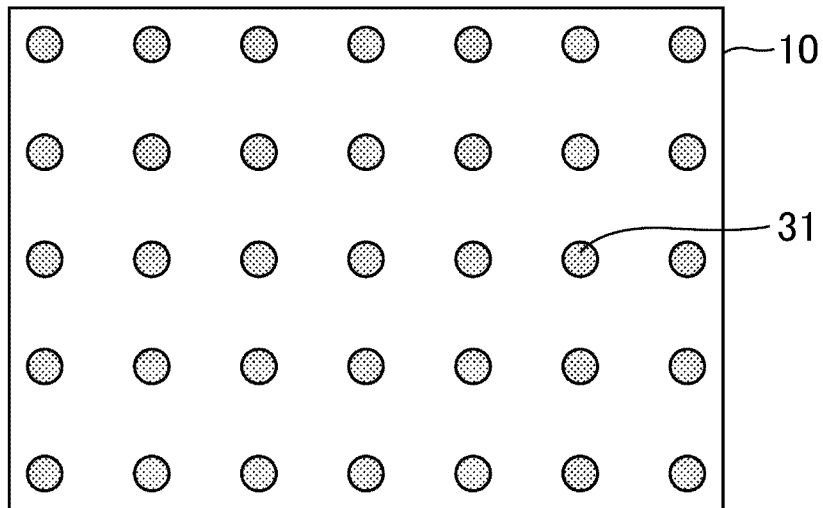
[図11]



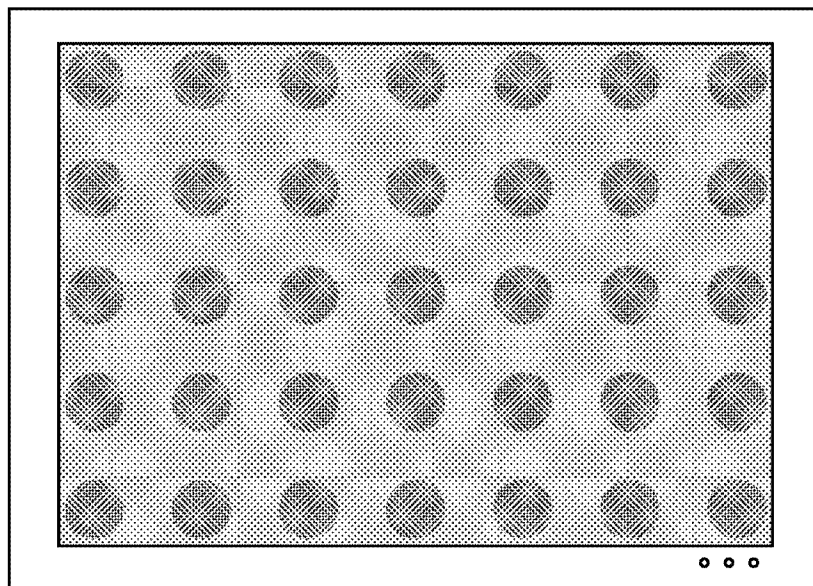
[図12]



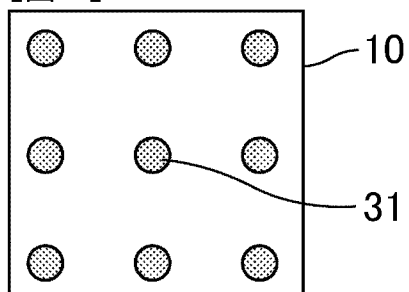
[図13]



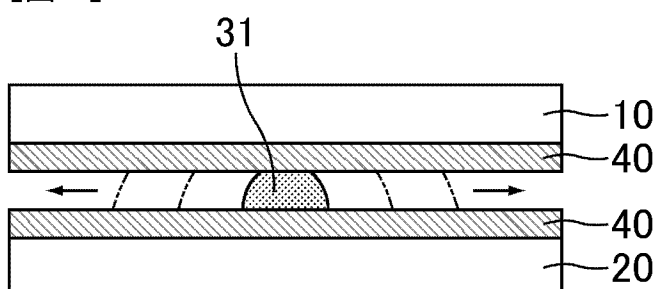
[図14]



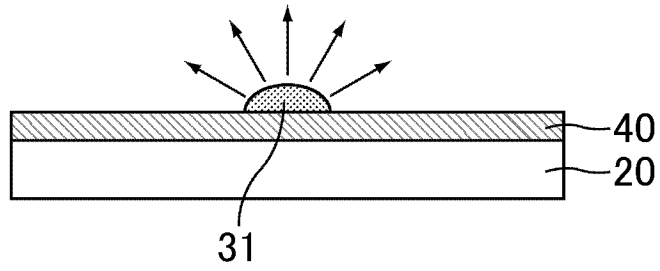
[図15]



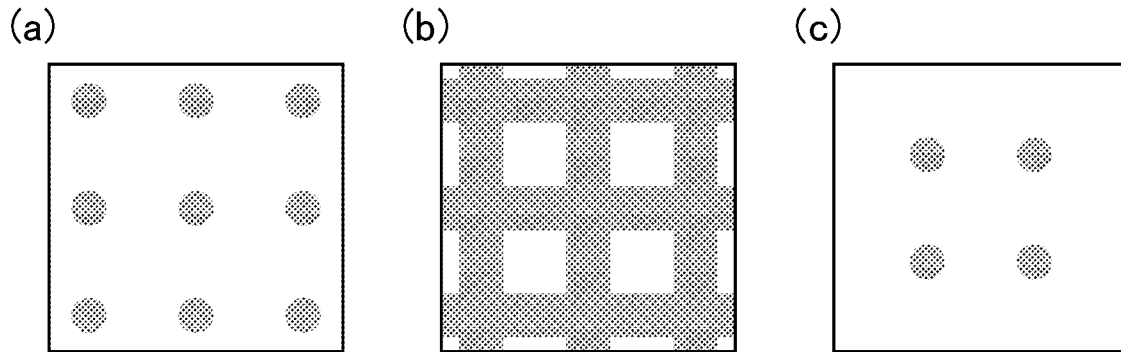
[図16]



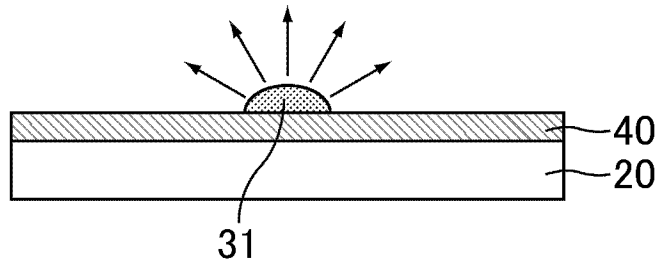
[図17]



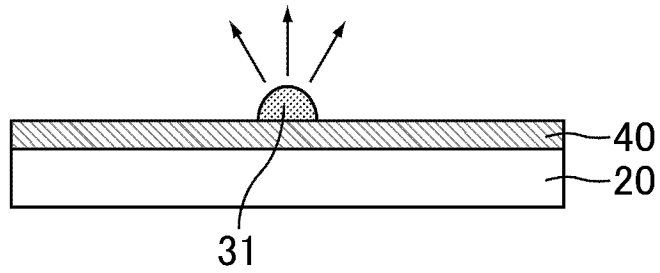
[図18]



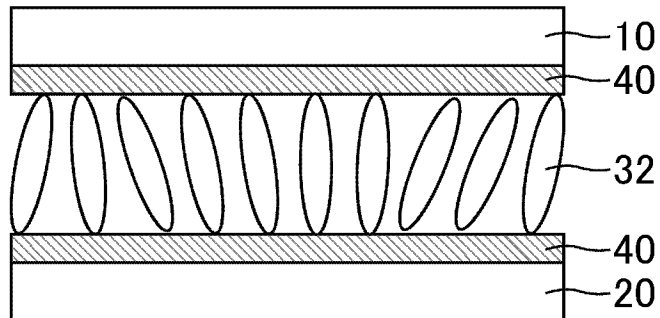
[図19]



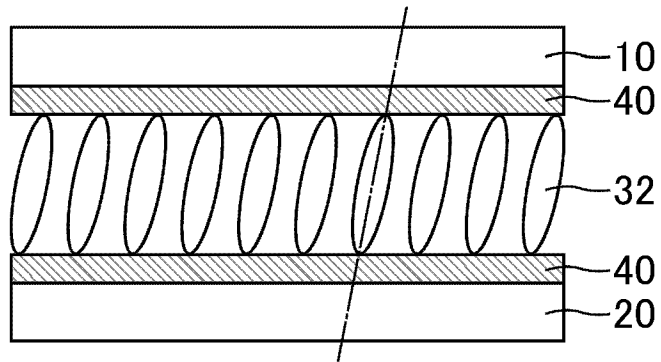
[図20]



[図21]



[図22]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1337(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/1337

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-140010 A (JSR Corp.), 24 June 2010 (24.06.2010), paragraphs [0099] to [0102], [0116], table 7, examples S-49, S-54; paragraphs [0120], [0126], [0136], table 8, examples A-97, A-98, A-107, A-108; paragraph [0142], table 9, examples D-97, D-98, D-107, D-108 & KR 10-2010-0055341 A & CN 101735825 A & TW 201033253 A	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 October, 2014 (06.10.14)

Date of mailing of the international search report
14 October, 2014 (14.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070343

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/25385 A1 (JSR Corp.), 26 February 2009 (26.02.2009), pages 49, 93, 112, 120, 122; page 204, examples IE133 to IE137; page 205, examples IE151 to IE160; page 206, examples IE181 to IE190; page 209, examples ArIE-6, ArIE-7; page 213, examples ArIE-29, ArIE-30; page 220, examples ArIE-75, ArIE-76 & US 2011/0068301 A1 & EP 2182405 A1 & KR 10-2010-0051770 A & CN 101802691 A & TW 200914954 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G02F1/1337			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求項の番号
X	JP 2010-140010 A (J S R株式会社) 2010.06.24, 【0099】～ 【0102】【0116】【表7】(実施例S-49)(実施例S-54) 【0120】【0126】【0136】【表8】(実施例A-97)(実 施例A-98)(実施例A-107)(実施例A-108)【0142】 【表9】(実施例D-97)(実施例D-98)(実施例D-107)(実 施例D-108) & KR 10-2010-0055341 A & CN 101735825 A & TW 201033253 A		1-12
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 06.10.2014		国際調査報告の発送日 14.10.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 廣田 かおり 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	2L 3812

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2009/25385 A1 (J S R株式会社) 2009.02.26, 第49頁、第93頁、第112頁、第120頁、第122頁、第204頁(実施例 IE 1 3 3 ~ 実施例 IE 1 3 7)、第205頁(実施例 IE 1 5 1 ~ 実施例 IE 1 6 0)、第206頁(実施例 IE 1 8 1 ~ 実施例 IE 1 9 0)、第209頁(実施例 ArIE-6、実施例 ArIE-7)、第213頁(実施例 ArIE-29、実施例 ArIE-30)、第220頁(実施例 ArIE-75、実施例 ArIE-76) & US 2011/0068301 A1 & EP 2182405 A1 & KR 10-2010-0051770 A & CN 101802691 A & TW 200914954 A	1-12