(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
2003年8月21日 (21.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/069400 A1

(51) 国際特許分類7: G02F 1/1337

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/01664

(22) 国際出願日: 2003年2月17日 (17.02.2003)

(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2002-39376 2002年2月15日 (15.02.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都 新宿区市谷加賀町 一丁目 1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 富雄 (TANAKA,Tomio) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都 新宿区市谷加賀町 一丁目 1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 小林 弘典 (KOBAYASHI,Hironori) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都 新宿区市谷加賀町 一丁目 1番 1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 山下 昭彦, 外(YAMASHITA,Akihiko et al.); 〒104-0031 東京都 中央区京橋 一丁目16番10号 オークビル京橋4階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

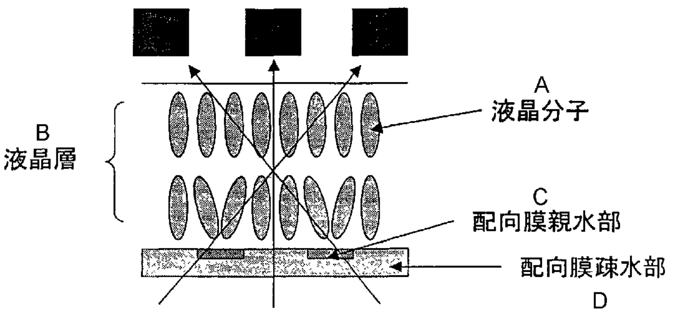
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: ALIGNMENT LAYER, PROCESS FOR PRODUCING ALIGNMENT LAYER, SUBSTRATE WITH ALIGNMENT LAYER AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY

(54) 発明の名称: 配向膜、配向膜の製造方法、配向膜付基板および液晶表示装置



A...LIQUID CRYSTAL MOLECULE
B...LIQUID CRYSTAL LAYER
C...HYDROPHILIC ZONE OF ALIGNMENT LAYER
D...HYDROPHOBIE ZONE OF ALIGNMENT LAYER

(57) Abstract: An alignment layer capable of carrying out appropriate alignment of liquid crystals without forming structures such as protrusions and without performing rubbing. The alignment layer is characterized by having, over a surface on its side brought into contact with a liquid crystal layer, a pattern composed of water repellent zones and hydrophilic zones exhibiting an angle of contact with water that is smaller than that of the water repellent zones.

(57) 要約:

本発明は、突起部等の構造物を形成することなく、もしくはラビングを行うことなく、液晶の好適な配向を行うことができる配向膜を提供することを主目的とするものである。

上記目的を達成するために、本発明は、液晶層が接触する側の表面に、撥水性領域とこの撥水性領域より水との接触角が小さい領域である親水性領域とからなるパターンを有することを特徴とする配向膜を提供する。

WO 03/069400 A1

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

配向膜、配向膜の製造方法、配向膜付基板および液晶表示装置

［技術分野］

本発明は、液晶分子を基板に対し好適な方向に配向させることが可能であり、コスト面で有利な配向膜に関するものであり、特に視野特性を改善するために画素内での配向分割を容易に可能にした配向膜および前記配向膜を備えた配向膜基板、前記配向膜基板を用いた液晶表示装置に関するものである。

［背景技術］

液晶セルは、液晶の電気光学的変化を利用した表示素子であり、装置的に小型軽量であり、消費電力が小さい等の特性が注目され、近年、各種ディスプレー用の表示装置として目覚ましい発展を遂げている。なかでも正の誘電異方性を有するネマティック液晶を用い、相対向する一対の電極基板のそれぞれの界面で、液晶分子を基板に対し平行に配列したいわゆるホモジニアス配向をとらせ、且つ、液晶分子の配向方向が互いに直交するように両基板を組み合わせた、ツイステッドネマティック型（ＴＮ型）の電界効果型液晶セルはその代表的なものである。

一方、負の誘電異方性を有するネマティック液晶を用いた場合には、相対向する一対の電極基板のそれぞれの界面で、液晶分子を基板に対し垂直に配列したいわゆるホメオトロピク配向をとらせ、電圧を印加した際の液晶層の複屈折の変化を利用した電界制御複屈折型（ＥＣＢ型）、液晶の相構造変化を利用した相転移型（ＰＣ型）、色素分子を混合したゲスト・ホスト型（ＧＨ型）などの多くの電界効果型液晶セルが知られている。

このような垂直配向モードの液晶表示装置について、図１を用いて簡単に説明する。垂直配向方式は、負の誘電率異方性を有するネガ型液晶材料と垂直方向の配向膜を組み合わせた方式で、図１の（ａ）に示すように、電圧無印加時には液晶分子は垂直方向に配向して、黒表示になる。図１の（ｃ）に示すように、所定の電圧を印加すると液晶分子は水平方向に配向して、白表示になる。このような

垂直配向方式は、ＴＮ方式に比べて表示のコントラストが高く、黒白レベル応答速度も速いといった利点を有する。

しかしながら、垂直配向方式で中間調表示を行う場合には、表示状態の視角依存が生じるという問題がある。すなわち、垂直配向方式で中間調を表示する場合には、白表示の時より小さな電圧を印加するが、その場合図１（ｂ）に示すように、液晶分子は斜めの方向に配向することになる。この場合、図示のように、右下から左上に向かう光に対しては液晶分子は平行に配向されることになる。したがって、液晶はほとんど複屈折効果を発揮しないため左側から見ると黒く見えることになる。これに対して、左下から右上に向かう光に対して液晶分子は垂直に配向されるので、液晶は入射した光に対して大きな複屈折効果を発揮し、白に近い表示になる。このように、垂直配向方式は、表示状態の視角依存が生じるという問題があった。

このような問題を解決するために、液晶分子の配向方向を画素内で複数の異なる方向に分割することにより、視角特性が改善されることが知られている。特開平６－３０１０３６号公報は、対向電極の画素電極の中央に向き合う部分に開口部を設けることにより、画素中央部に電界が傾斜した部分を生じさせ、液晶分子の配向方向を２方向又は４方向に分割する垂直配向方式の液晶表示装置を開示している。しかし、特開平６－３０１０３６号公報に開示された液晶表示装置では、応答速度が遅いという問題があり、特に電圧を印加していない状態から印加する状態に変化する時の応答速度が遅いということが分かった。これは、画素内に形成される配向方向の連続した領域の長さが、画素の長さの半分程度であるため、領域内のすべての液晶の配向が揃うまで時間を要するためと思われる。

一方、特開平７－１９９１９３号公報は、電極上に方向の異なる傾斜面を設けることにより液晶の配向方向を画素内で複数の領域に分割する垂直配向方式の液晶表示装置を開示している。しかし、開示された構成では、傾斜面が画素全体に設けられているため、電圧を印加しない時には配向面に接触する液晶は全て傾斜面に沿って配向されるため、完全な黒表示を得ることができず、コントラストが低下するという問題が生じた。また、傾斜面が画素全体に設けられているため、傾斜面が緩く、液晶の配向方向を規定するには十分とはいえないことが分かった。

傾斜面を急峻にするには構造物を厚くする必要があるが、誘電体の構造物を厚くすると装置の動作中に構造物に電荷が蓄積され、蓄積された電荷のために電極間に電圧を印加しても液晶分子の方向が変化しないという、いわゆる焼き付きと言われる現象が生じることが分かった。

さらに、このような問題点を解決したものとして、特許掲載公報第２９４７３５０号には、ドメイン規制手段として、基板上に突起部を形成する手法が開示されている。図２は、その原理を説明する図であり、図２の（ａ）に示すように、電圧を印加しない状態では液晶分子は基板表面に対して垂直に配向する。中間の電圧を印加すると、図２の（ｂ）に示すように、電極スリット部（電極エッジ部）で基板表面に対して斜めの電界が発生する。また、突起部２０の液晶分子は、電圧無印加の状態からわずかに傾斜する。この突起の傾斜面と斜め電界の影響で液晶分子の傾斜方向が決定され、突起部２０とスリットの真ん中で液晶の配向方向が分割される。この時、例えば真下から真上に透過する光は液晶分子が多少傾斜しているため、若干の複屈折の影響を受け、透過が抑えられ、グレイの中間調表示が得られる。右下から左上に透過する光は液晶が左方向に傾斜した領域では透過しにくい、右方向に傾斜した領域では非常に透過し易い、平均するとグレイの中間調表示が得られる。左下から右上に透過する光も同様の原理でグレイ表示となり、全方位で均一な表示が得られる。さらに、所定の電圧を印加すると液晶分子はほぼ水平になり、白表示が得られる。従って、黒、中間調、白の表示状態のすべての状態において、視角依存性の少ない良好な表示が得られるというものである。

しかしながら、このような方法では液晶基板上に突起部といった構造物を形成する必要があることから、製造プロセスが複雑化し、コストが高くなり、歩留りも低下するといった種々の問題点を有するものである。

［発明の開示］

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、上述したような突起部等の構造物を形成することなく、もしくはラビングを行うことなく、液晶分子の好適な配向を行うことができる配向膜を提供することを主目的とするものである。

上記目的を達成するために、本発明は、液晶層が接触する側の表面に、撥水性領域とこの撥水性領域より水との接触角が小さい領域である親水性領域とからなるパターンを有することを特徴とする配向膜を提供する。このように、撥水性領域内に親水性領域をパターン状に形成することにより、例えば垂直配向モードの液晶表示装置においては、撥水性領域では垂直に配向する液晶分子が、親水性領域では傾く性質を利用することにより、垂直に配向した液晶分子の画素内での配向分割を可能とすることができる。したがって、このような配向膜を用いることにより、容易に画素内での配向分割を可能とし、上記突起部を形成した例と同様の作用により視角依存性の少ない液晶表示装置とすることができる。

本発明においては、上記撥水性領域における水との接触角が、上記親水性領域における水との接触角より１０°～１２０°の範囲内で大きいことが好ましい。撥水性領域と親水性領域との間の濡れ性の違いを上記範囲内とすることにより、液晶分子の画素内での配向をより効果的に行うことができるからである。

また、本発明においては、上記撥水性領域における水との接触角が、４０°～１２０°の範囲内であることが好ましい。例えば垂直配向モードの液晶表示装置に用いた場合、撥水性領域において液晶分子を垂直に配向させるためには、上述した程度の撥水性を有することが好ましいからである。

本発明においてはまた、上記配向膜が、主鎖としてポリイミド、ポリアミド、もしくはオルガノポリシロキサンを有し、側鎖として炭素数４～２２の直鎖のアルキル基または含フッ素アルキル基を有する化合物からなり、上記撥水性領域における側鎖の密度が上記親水性領域における側鎖の密度より小さいものであることが好ましい。

例えば垂直配向モードの液晶表示装置に用いた場合、上述したように、本発明は撥水性領域において液晶分子が垂直に配向し、親水性領域において液晶分子が傾く性質を利用したものであるが、さらに配向膜表面に液晶分子を垂直に配向させるための側鎖が形成されたものを用いることが、液晶分子の配向特性を向上させる上で好ましい。このような観点から上述したような化合物からなる配向膜が好ましいのであり、さらに親水性領域においては液晶分子が傾いた方が好ましい点から、側鎖の密度は撥水性領域よりも親水性領域の方が小さく形成することが

好ましいのである。

上記撥水性領域において、上記側鎖の重量が全重量に対して５重量％以上有するものであることが好ましい。この程度の側鎖を有すれば、配向膜として十分な配向特性を有するものとなるからである。

本発明においては、上記オルガノポリシロキサンが、フルオロアルキル基を含有するポリシロキサンであり、さらに上記オルガノポリシロキサンが、$Y_nSiX_{(4-n)}$（ここで、Yはアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基、フェニル基またはエポキシ基を示し、Xはアルコキシル基またはハロゲンを示す。nは０～３までの整数である。）で示される珪素化合物の１種または２種以上の加水分解縮合物もしくは共加水分解縮合物であるオルガノポリシロキサンであることが好ましい。このようなオルガノポリシロキサンを用い、後述するような光触媒含有層側基板で処理することにより、比較的容易に撥水性領域中に親水性領域を形成することが可能であり、かつ撥水性領域と親水性領域との濡れ性の差を大きくとれることから、液晶分子の画素内における配向に対して好適であるといえるからである。

本発明においてはまた、上記ポリイミドが、少なくともテトラカルボン酸成分と、直鎖状アルキル基を含有するジアミン成分とを反応重合することにより、直鎖状アルキル基を含有するポリイミド前駆体とし、これをイミド化してなるポリイミドであることが好ましい。このようなポリイミドは従来より配向膜として用いられてきたものであり、この材料を用いて配向膜を形成した際に不具合が生じる可能性が極めて小さいからである。

また、本発明は、基板上に配向膜を形成する配向膜形成工程と、上記配向膜表面に対して撥水性領域とこの撥水性領域より水との接触角が小さい領域である親水性領域とからなるパターンを形成するパターン形成工程とを有することを特徴とする配向膜の製造方法を提供する。

本発明においては、このように配向膜上に撥水性領域と撥水性領域とからなる濡れ性のパターンを形成することのみで、画素内における配向を行うことが可能であることから、例えば突起部等の構造物を形成する等の方法よりも容易に製造することができるといった利点を有する。

また、上記基板上に形成された配向膜が、光触媒の作用により表面の濡れ性が変化する濡れ性変化層であり、

上記パターン形成工程が、

光触媒を含有する光触媒含有層および基材を有する光触媒含有層側基板を調製する光触媒含有層側基板調製工程と、

上記光触媒含有層と上記濡れ性変化層との間隙が２００μm以下となるように間隙をおいて配置した後、所定の方向からエネルギーを照射することにより、上記濡れ性変化層表面に親水性領域と撥水性領域とからなるパターンを形成する光触媒処理工程とを有することが好ましい。

このように、濡れ性変化層を用い、上記光触媒含有層を上記濡れ性変化層と所定の間隙を有するように配置した後、エネルギーを照射することのみで、濡れ性変化層、即ち配向膜上に濡れ性の異なるパターンを形成することが可能であるので、極めて容易に濡れ性パターンを配向膜上に形成でき、画素内における配向が良好な配向膜を容易に形成することができるからである。

本発明においては、上記光触媒含有層側基板が、基材と、上記基材上にパターン状に形成された光触媒含有層とからなることが好ましい。このように、光触媒含有層をパターン状に形成することにより、フォトマスクを用いることなく濡れ性変化層上に濡れ性の異なる撥水性領域と親水性領域とからなるパターンを形成することが可能となるからである。また、光触媒含有層との接触面のみ親水性領域に変化するものであるので、照射するエネルギーは特に平行なエネルギーに限られるものではなく、また、エネルギーの照射方向も特に限定されるものではないことから、エネルギー源の種類および配置の自由度が大幅に増加するという利点を有するからである。

また、上記光触媒含有層側基板調製工程において調製される上記光触媒含有層側基板が、基材と、上記基材上に形成された光触媒含有層と、パターン状に形成された光触媒含有層側遮光部とからなり、上記パターン形成工程におけるエネルギーの照射が、光触媒含有層側基板から行なわれるものであってもよい。

このように光触媒含有層側基板に光触媒含有層側遮光部を有することにより、露光に際してフォトマスク等を用いる必要がないことから、フォトマスクと位置

合わせ等が不要となり、工程を簡略化することが可能となるからである。

さらに、上記光触媒含有層側基板において、上記光触媒含有層側遮光部が上記基材上にパターン状に形成され、さらにその上に上記光触媒含有層が形成されているものであってもよく、また上記光触媒含有層側基板において、上記基材上に光触媒含有層が形成され、上記光触媒含有層上に上記光触媒含有層側遮光部がパターン状に形成されているものであってもよい。

光触媒含有層側遮光部は、濡れ性変化層との接触位置と近い位置に配置されることが、得られる濡れ性パターンの精度上好ましいものであるといえる。したがって、上述した位置に光触媒含有層側遮光部を配置することが好ましいのである。また、光触媒含有層上に光触媒含有層側遮光部を形成した場合は、上記濡れ性パターン形成工程における光触媒含有層と濡れ性変化層とを間隙をおいて配置するに際してのスペーサとして用いることができるという利点を有するものである。

本発明においては、上記光触媒含有層が、光触媒からなる層であることが好ましい。光触媒含有層が光触媒のみからなる層であれば、濡れ性変化層の濡れ性を変化させる効率を向上させることが可能であり、効率的に配向膜表面に濡れ性のパターンを形成することができるからである。

本発明においてはまた、上記光触媒含有層が、光触媒を真空製膜法により基材上に製膜してなる層であることが好ましい。このように真空製膜法により光触媒含有層を形成することにより、表面の凹凸が少なく均一な膜厚の均質な光触媒含有層とすることが可能であり、濡れ性変化層表面への濡れ性パターンの形成を均一にかつ高効率で行うことができるからである。

また、上記光触媒含有層が、光触媒とバインダとを有する層であってもよい。このようにバインダを用いることにより、比較的容易に光触媒含有層を形成することが可能となり、結果的に低コストでパターン形成体の製造を行うことができるからである。

さらに本発明は、基板と、上記基板上に形成され、液晶層が接触する側の表面に、撥水性領域とこの撥水性領域より水との接触角が小さい領域である親水性領域とからなるパターンを有する配向膜とを有することを特徴とする配向膜付基板を提供する。このように、撥水性領域内に親水性領域をパターン状に形成された

配向膜を有することにより、例えば垂直配向モードの液晶表示装置に用いた場合、撥水性領域では垂直に配向する液晶分子が、親水性領域では傾く性質を利用することにより、垂直に配向した液晶分子の画素内での配向分割を可能とすることができる。

本発明においては、また上記配向膜の表面側に液晶層が配置されているものであっても、さらに、上記基板表面には着色層が形成されており、上記着色層表面には透明電極層が形成されており、上記透明電極層上に上記配向膜が形成されているものであってもよい。

さらにまた、本発明は、第１基板と、上記第１基板上に形成された着色層と、上記着色層上に形成された透明電極層と、上記透明電極層上に形成され、液晶層が接触する側の表面に、撥水性領域とこの撥水性領域より水との接触角が小さい領域である親水性領域とからなるパターンを有する配向膜とを有するカラーフィルタ側基板、および、

第２基板と、上記第２基板上に形成された透明電極層と、上記透明電極層表面に形成され、液晶層が接触する側の表面に、撥水性領域とこの撥水性領域より水との接触角が小さい領域である親水性領域とからなるパターンを有する配向膜とを有する対向基板を、

上記カラーフィルタ側基板の配向膜と、上記対向基板側の配向膜とが向かい合うように配置し、

上記二つの配向膜間に液晶を封入してなることを特徴とする液晶表示装置を提供する。

このような液晶表示装置は、撥水性領域内に親水性領域をパターン状に形成された配向膜を有するものであるので、例えば垂直配向モードの液晶表示装置においては、撥水性領域では垂直に配向する液晶分子が、親水性領域では傾く性質を利用することにより、垂直に配向した液晶分子の画素内での配向分割を可能とすることができる。

［図面の簡単な説明］

図１は、垂直配向モードの液晶表示装置を説明するための説明図である。

図２は、画素内における配向分割が行われた垂直配向モード液晶表示装置の従来例を示す説明図である。

図３は、ＭＶＡモードに用いる配向膜に用いられる親水性パターンを示す平面図である。

図４は、図３に示す親水性パターン上に液晶分子を配置した例を示す平面図である。

図５は、図４に示す例を断面から見た状態を示す概略断面図である。

図６は、ＩＰＳモードに用いる配向膜に用いられる親水性パターンを示す平面図である。

図７は、図６に示す親水性パターン上に液晶分子を配置した例を示す平面図である。

図８は、図７に示す例を断面から見た状態を示す概略断面図である。

図９は、ＴＮモードに用いる配向膜に用いられる親水性パターンを示す平面図である。

図１０は、図９に示す親水性パターン上に液晶分子を配置した例を示す平面図である。

図１１は、図１０に示す例を断面から見た状態を示す概略断面図である。

図１２は、本発明に用いられる光触媒含有層側基板の一例を示す概略断面図である。

図１３は、本発明に用いられる光触媒含有層側基板の他の例を示す概略断面図である。

図１４は、本発明に用いられる光触媒含有層側基板の他の例を示す概略断面図である。

図１５は、本発明に用いられる光触媒含有層側基板の他の例を示す概略断面図である。

図１６は、本発明の配向膜付基板の一例を示す概略断面図である。

図１７は、本発明の配向膜付基板の他の例を示す概略断面図である。

図１８は、本発明の配向膜付基板の他の例を示す概略断面図である。

図１９は、本発明の液晶表示装置の一例を示す概略断面図である。

図２０は、実施例に示す本発明の配向膜を含む垂直配向モード液晶表示装置を示す概略断面図である。

［発明を実施するための最良の形態］

以下、本発明について、具体的に説明する。本発明は、配向膜、配向膜の製造方法、配向膜付基板、および液晶表示装置を含むものである。以下、それぞれについて、項を分けて説明する。

Ａ．配向膜

本発明の配向膜は、液晶層が接触する側の表面に、撥水性領域とこの撥水性領域より水との接触角が小さい領域である親水性領域とからなるパターンを有することを特徴とするものである。

本発明においては、このように配向膜表面を撥水性領域とし、その中に親水性領域のパターンを形成することにより、画素内において液晶分子の配向を行うことが可能となる。これは、以下の理由によるものである。

すなわち、例えば垂直配向モード（以下、ＭＶＡモードとする場合がある。）の液晶表示装置においては、画素を形成する領域内の配向膜の撥水性を有する表面に、所定のパターンで親水性領域を形成する。液晶分子は、その性質上撥水性領域内では垂直に配向されているが、親水性領域においてはやや斜めに配向される。したがって、この親水性領域の濡れ性の度合い、形状等を調整することにより、同一画素内において液晶分子の配向方向を２方向もしくは４方向の異なる方向となるように制御することが可能となる。したがって、このような配向膜を用いることにより視角依存性の少ない液晶表示装置とすることができるのである。

また、ＩＰＳモードやＴＮモード等の液晶分子が基板に対して平行に配列した場合は、液晶分子が、親水性領域のパターンに沿って配向することから、ストライプ状の親水性領域のパターンを形成することにより、液晶分子の配向を行うことができる。本発明においては、これにより、従来行われてきたラビング工程を行うことなく、配向層を形成することができるという利点を有する。

（撥水性領域および親水性領域）

本発明の配向膜は、上述したよう液晶層が接触する側の表面に、撥水性領域と

親水性領域とからなるパターンが形成されたところに特徴を有するものである。この親水性領域は、撥水性領域より水との接触角が小さい領域であれば、特に限定されるものではなく、親水性領域内の濡れ性が均一であっても、不均一であってもよい。

また、撥水性領域との濡れ性の差は、特に限定されるものではないが、配向方向を制御する容易さ等の観点から、撥水性領域における水との接触角と親水性領域における水との接触角との差が１０°～１２０°の範囲内、特に６０°～１２０°の範囲内であることが好ましい。

親水性領域と撥水性領域とを形成する材料は通常は同一のものを用い、その表面を後述する光触媒含有層等を利用した表面処理を行うことにより濡れ性の差を生じさせたものであることが好ましいが、本発明は特にこれに限定されるものではなく、親水性領域と撥水性領域とを異なる材料で形成してもよい。

画素が形成される領域内における親水性領域のパターン形状は、配向膜が用いられる液晶表示装置の種類によって種々のものが挙げられる。

例えば、ＭＶＡモードの液晶表示装置においては、その画素内において、液晶分子の配向方向を複数の方向に分割・制御することができる形状であれば、いかなるパターンであってもよい。この形状は、親水性領域と撥水性領域との濡れ性の差、液晶分子の種類等に異なるものであり、それぞれの条件に応じて適宜決定されるものである。

具体的には、図３に示すように、親水性領域を楔型に並べて配置したパターンを挙げることができる。このようなパターンであれば、図４に示すように、無電界状態で垂直に配置された液晶分子が、電界を印加することにより、この楔型のパターンに沿って配向することから、同一画素内において液晶分子の配向方向を４方向の異なる方向となるように制御することが可能となり、視角依存性の少ない液晶表示装置とすることができる。このような親水性領域のパターンは、カラーフィルタ側基板および対向側基板の両方にパターンで形成されることが好ましい。なお、図５は、液晶分子を断面から見た状態を示したものである。

また、ＩＰＳモードの液晶表示装置においては、図６に示すように、ストライプ状に親水性領域がパターニングされており、この場合、例えばカラーフィルタ

側基板である上基板と、対向基板である下基板とで、このストライプは平行に形成される。このように上基板と下基板とで親水性領域のストライプパターンが平行に形成されることにより、図７に示すように、無電界状態では液晶分子は親水性領域に平行に配向された状態となる。また、電界が印加されると液晶分子は親水性領域のストライプのパターンに交差するような向きとなる。なお、図８は、液晶分子を断面から見た状態を示すものである。

このようにストライプ状に親水性領域を形成することにより、配向膜に対してラビング工程を行うことなく、液晶分子を配向させることが可能となる。

さらに、ＴＮモードの液晶表示装置においては、図９に示すように、ストライプ状に親水性領域がパターニングされているが、ＴＮモードの場合、例えばカラーフィルタ側基板である上基板と、対向基板である下基板とで、このストライプは直交するように形成される。このように上基板と下基板とで親水性領域のストライプパターンが直交するように形成されることにより、図１０に示すように、液晶分子は無電界状態では下基板から上基板にかけて９０度ねじれた状態の配向となる。また、電界が印加されると液晶分子は基板に対して垂直に配向する。この状態は、液晶分子を断面から見た状態を示す図１１に示されている。

この場合も、配向膜をラビングすることなく、液晶分子を配向させることができる配向膜として用いることができる。

また､画素が形成される領域内における親水性領域と撥水性領域との面積比も､上述した親水性領域のパターン形状と同様に、用いられる液晶表示装置の種類、条件等により大きく異なるものではあるが、親水性領域が大きすぎる場合は制御が通常困難となる等の観点から、画素が形成される領域を１００％とした場合に０．１％～９０％の範囲内、特に０．１％～５０％の範囲内で親水性領域が形成される。

一方、撥水性領域は、通常は上述したような光触媒含有層等を用いた表面処理が行われない領域であるが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば表面処理を施して撥水性領域のパターンを形成したものであってもよい。

このような撥水性領域は、上述したように親水性領域より水との接触角が高い領域であれば特に限定されるものはないが、液晶分子を垂直に配向させるために

は、所定の撥水性を有することが好ましい。このような観点から、本発明における撥水性領域における水との接触角は、４０°～１２０°の範囲内、特に７０°～１２０°の範囲内とすることが好ましい。

なお、本発明における水との接触角とは、水との接触角を接触角測定器（協和界面科学（株）製ＣＡ－Ｚ型）を用いて測定（マイクロシリンジから液滴を滴下して３０秒後）して得た値である。

（配向膜の材料）

本発明の配向膜は、上述した撥水性領域および親水性領域を有するものであれば、特にその材料は限定されるものではない。しかしながら、以下の理由により所定の側鎖を有する高分子材料が好適に用いられる。

まず、後述するように本発明においては、撥水性領域の表面に対し光触媒含有層を用いて表面処理を施すことにより、親水性領域からなるパターンを形成することが好ましいが、この光触媒含有層による表面処理が、例えばアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を側鎖に有する方が、表面処理による濡れ性の差が出やすい点で好ましいのである。

また、上述したように、本発明における撥水性領域においては、液晶分子が垂直に配向されることが好ましいが､配向膜の撥水性に加えて､所定の側鎖を有し、これをラビング処理した場合に、より効果的に液晶分子を配向させることが可能となるからである。

このような側鎖としては、特に限定されるものではないが、炭素数が４～２２好ましくは５～１０の範囲内である直鎖のアルキル基若しくは含フッ素アルキル基である。

また、本発明においては、上記撥水性領域において、上記側鎖の重量が全重量に対して５重量%以上有するものであることが好ましい。側鎖の密度がこの程度であれば、液晶分子の配向能を十分に発揮することができるからである。

一方､このような側鎖を有する主鎖としては､特に限定されるものではないが、ポリイミド系､ポリアミド系､もしくはポリシロキサン系であることが好ましい。

以下、このような配向膜に好ましい材料について、ポリイミド系、ポリアミド系、もしくはポリシロキサン系に分けて説明する。

ａ．ポリイミド系

本発明の配向膜に用いられるポリイミド樹脂としては、ポリイミドが、少なくともテトラカルボン酸成分と、直鎖状アルキル基を含有するジアミン成分とを反応重合することにより、直鎖状アルキル基を含有するポリイミド前駆体とし、これをイミド化してなるポリイミドであることが好ましい。

本発明においては、例えば特開平６－３６７８号公報に開示されているポリイミド等を用いることができる。すなわち、直鎖状アルキル基を含有するポリイミドが、テトラカルボン酸成分と直鎖状アルキル基を含有しないジアミン成分及び／又は直鎖状アルキル基を含有するジアミン成分及び／又は直鎖状アルキル基を含有するモノアミン成分及び／又は直鎖状アルキル基を含有するジカルボン酸成分を反応重合することにより、直鎖状アルキル基を含有するポリイミド前駆体とし、これをイミド化することにより得られるポリイミドである。

具体的には、直鎖状アルキル基を含有しないポリイミドに対し、直鎖状アルキル基を含有するジイミド化合物を混合して用いてもよく、ポリイミド側鎖に直鎖状アルキル基を含有するポリイミドを用いてもよく、直鎖状アルキル基を含有しないポリイミドの分子鎖末端に直鎖状アルキル基を反応させて用いてもよい。ただし、本発明の目的とする安定した垂直配向を得るためには、直鎖状アルキル基の炭素数が１２以上でその含有量はアルキル基の重量換算で全ポリイミド重量に対し５％以上でなければならない。

本発明に用いられるポリイミドを得るために使用されるテトラカルボン酸成分は、特に限定されない。その具体例を挙げると、ピロメリット酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸、1,2,5,6-アントラセンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4- ビフェニルテトラカルボン酸, ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）エーテル、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）スルホン、ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）メタン、2,2-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2- ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）プロパン、ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）ジメチル

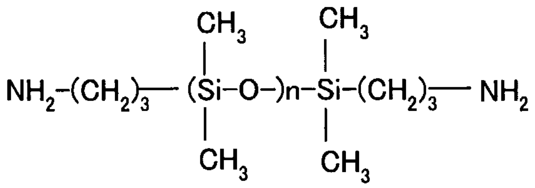
シラン、ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）ジフェニルシラン、2,3,4,5-ピリジンテトラカルボン酸、2,6-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）ピリジンなどの芳香族テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4- テトラヒドロ-1- ナフタレンコハク酸などの脂環式テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物などが挙げられる。

特に、塗膜の透明性の点から脂環式テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物が好ましく、更に、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物が好ましい。また、これらのテトラカルボン酸及びその誘導体の１種又は２種以上を混合して使用することもできる。

本発明に用いられるポリイミドを得るために使用される直鎖状アルキル基を含有しないジアミン成分は、一般にポリイミド合成に使用されるジアミンであって、特に限定されるものではない。

例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、4,4'- ジアミノビフェニル、3,3'- ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'- ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ジアミノジフェニルプロパン、ビス（3,5-ジエチル-4- アミノフェニル）メタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレン、1,4-ビス(4- アミノフェノキシ）ベンゼン、1,4-ビス（4-アミノフェニル）ベンゼン、9,10- ビス（4-アミノフェニル）アントラセン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ）ベンゼン、4,4'-ビス(4- アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ）フェニル]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-アミノフェノキシ）フェニル]ヘキサフルオロプロパン等の芳香族ジアミン、ビス(4- アミノシクロヘキシル）メタン、ビス(4- アミノ-3-

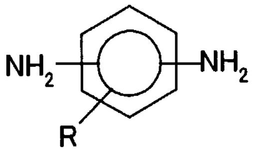
メチルシクロヘキシル）メタン等の脂環式ジアミン及びテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、さらには



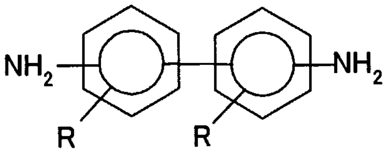
（1）

（式中、ｎは１から１０の整数を表す）等のジアミノシロキサン等が挙げられる。

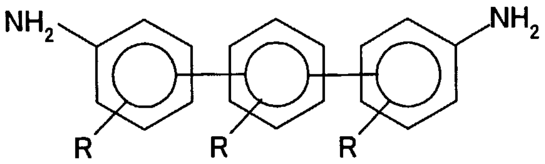
また、これらのジアミンの１種又は２種以上を混合して使用することもできる。本発明に用いられるポリイミドを得るために使用される直鎖状アルキル基を含有するジアミン成分の具体例を挙げると、下記化学式（２）のようなジアミノベンゼン誘導体、化学式（３）のようなジアミノビフェニル誘導体、化学式（４）のようなジアミノターフェニル誘導体、化学式（５）のようなジアミノジフェニルエーテル誘導体、化学式（６）のようなジフェニルメタン誘導体、化学式（７）のようなビス（アミノフェノキシ）フェニル誘導体などが挙げられ、Ｒは炭素数１２以上の直鎖状アルキル基、アルキロキシ基、アルキロキシメチレン基などである。



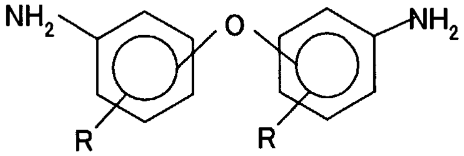
（2）



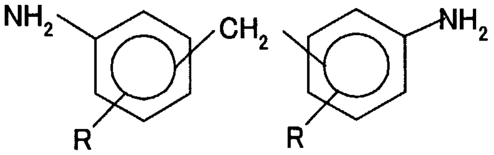
（3）



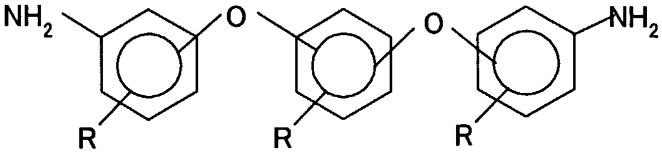
（4）



（5）



（6）



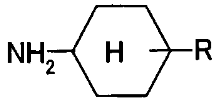
（7）

また、これらのアルキルジアミンの１種又は２種以上を混合して使用することもできる。本発明に用いられるポリイミドを得るために使用される直鎖状アルキル基を含有するモノアミンの具体例を挙げれば、下記化学式（８）のような脂肪族アミン、化学式（９）の様な脂環式ジアミン、化学式（１０）のような芳香族アミンが挙げられ、Ｒは炭素数１２以上の直鎖状アルキル基、アルキロキシ基、アルキロキシメチレン基などである。

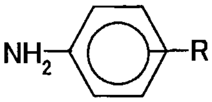
また、これらのアルキルジアミンの１種又は２種以上を混合して使用すること

もできる。

$$NH_2-R \qquad (8)$$



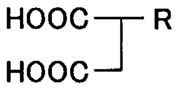
(9)



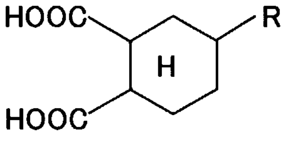
(10)

本発明に用いられるポリイミドを得るために使用される直鎖状アルキル基を含有するジカルボン酸成分の具体例を挙げれば、下記化学式（１１）のような脂肪族ジカルボン酸及びその酸無水物及びその酸ハライド、化学式（１２）のような脂環式ジカルボン酸及びその酸無水物及びその酸ハライド、化学式（１３）のような芳香族ジカルボン酸及びその酸無水物及びその酸ハライドが挙げられ、Ｒは炭素数１２以上の直鎖状アルキル基、アルキロキシ基、アルキロキシメチレン基などである。

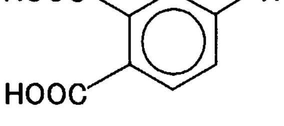
また、これらのジカルボン酸成分の１種又は２種以上を混合して使用することもできる。



(11)



(12)



(13)

テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応、重合させポリイミド樹脂前駆体とした後、これを脱水閉環イミド化するが、この際用いるテトラカルボン酸成分としてはテトラカルボン酸二無水物を用いるのが一般的である。テトラカルボン酸二無水物の総モル数とジアミン成分の総モル数との比は０．８から１．２であることが好ましい。通常の重縮合反応同様、このモル比が１に近いほど生成する重合体の重合度は大きくなる。

重合度が小さすぎると配向膜として使用する際にポリイミド膜の強度が不十分で、液晶の配向が不安定となる。また、重合度が大きすぎるとポリイミド樹脂膜形成時の作業性が悪くなる場合がある。従って本反応における生成物の重合度は、ポリイミド前駆体溶液の還元粘度換算で０．０５～３．０ｄｌ／ｇ（温度３０℃のＮ－メチルピロリドン中、濃度０．５ｇ／ｄｌ）するのが好ましい。

また、本発明に用いられる直鎖状アルキル基を含有するポリイミドを得る方法の一つとして、直鎖状アルキル基を含有するジイミド化合物を混合するする方法がある。このジイミド化合物を得るには、直鎖状アルキル基を含有するジカルボン酸成分とジアミン成分をモル比２対１で反応させジイミド化合物前駆体とした後、これを脱水閉環イミド化する方法及び／又は直鎖状アルキル基を含有するモノアミン成分とテトラカルボン酸二無水物をモル比２対１で反応させジイミド化合物駆体とした後、これを脱水閉環イミド化する方法がある。

さらに、本発明の直鎖状アルキル基を含有するポリイミドを得る方法の一つとして、ポリイミドの分子鎖末端に直鎖状アルキル基を導入する方法がある。この場合には、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応、重合させる際に、直鎖状アルキル基を含有するジカルボン酸成分を反応させる方法、及び／又は、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応、重合させる際に、直鎖状アルキル基を含有するモノアミン成分を反応させる方法がある。直鎖状アルキル基を含有するジカルボン酸成分を反応させる際には、テトラカルボン酸成分及びジカルボン酸成分のカルボン酸残基の総モル数ａとジアミン成分のアミン残基の総モル数ｂの比ａ／ｂは２以下であり、又、直鎖状アルキル基を含有するモノアミン成分を反応させる際には、テトラカルボン酸成分のカルボン酸残基の総モル数ａ’とジアミン成分及びモノアミン成分のアミン残基の総モル数ｂ’との比ａ’／ｂ’

は２以上であることが好ましい。

モル比ａ／ｂが２より大きい場合、又はモル比ａ’／ｂ’が２より小さい場合には、ポリイミド前駆体とした後、これを脱水閉環イミド化した際に、ジカルボン酸成分又はモノアミン成分の反応が不十分となり、液晶配向処理剤としたときに液晶セルの特性に悪影響を及ぼす可能性がある。これらのテトラカルボン酸成分、ジアミン成分、ジカルボン酸成分、モノアミン成分は、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等の有機極性溶媒中で反応させるのが一般的である。

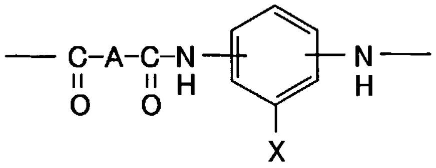
これらを反応させポリイミド前駆体とする際の反応温度は、－２０から１５０℃、好ましくは－５から１００℃の任意の温度を選択することができる。

さらに、このポリイミド前駆体を１００～４００℃で加熱脱水するか、または通常用いられているトリエチルアミン／無水酢酸などのイミド化触媒を用いて化学的イミド化を行うことにより、ポリイミドとすることができる。

ｂ．ポリアミド

一方、本発明に用いられるポリアミドとしては、例えば特開平９－２３０３５４号公報に示されるもの等を用いることができる。

具体的には、繰り返し単位が下記一般式（１４）

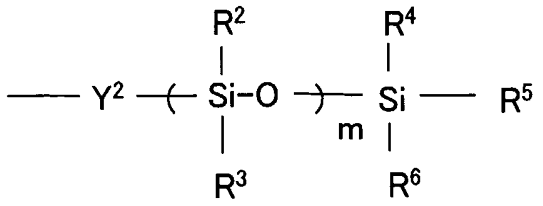


(14)

(式（１４）中、Ａはジカルボン酸を構成する２価の有機基、Ｘは、下記一般式（１５）

$$—Y^1\text{-}R^1 \qquad (15)$$

または下記一般式（１６）



（16）

で表される置換基であり、上記式（１５）または（１６）中、Y^1は酸素原子、または－CH_2O－、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－もしくは－ＯＣ（＝Ｏ）－で表される２価の有機基、R^1は炭素数８～２２のアルキル基または含フッ素アルキル基、Y^2は－（CH_2）$_n$－、－Ｏ（CH_2）$_n$－、－CH_2O（CH_2）$_n$－、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ（CH_2）$_n$－もしくは－ＯＣ（＝Ｏ）（CH_2）$_n$－（ｎは２～６の整数）で表される２価の有機基、R^2～R^6は同一または異なっても良く炭素数１～６のアルキル基、ｍは１以上の整数である。）で表わされ、重量平均分子量が１０００以上であるポリアミド等を挙げることができる。

上記一般式（１５）中R^1で表されるアルキル基としては、オクチル基、ノニル基、ウンデシル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、エイコサニル基及びドコサニル基等の直鎖状アルキル基、１－エチルヘキシル基、２－エチルヘキシル基、３－エチルヘキシル基、１－メチルヘプチル基、２－メチルヘプチル基、３－メチルヘプチル基、１－メチルオクチル基、２－メチルオクチル基、２－エチルオクチル基、１－メチルデシル基、２－メチルデシル基、３－メチルデシル基、１－メチルドデシル基、１－メチルテトラデシル基、１－メチルヘキサデシル基、１－メチルオクタデシル基、１－メチルエイコサニル基及び２－エチルエイコサニル基等の分岐状アルキル基を例示することができる。

また、同じくR^1で表される含フッ素アルキル基としては、上記アルキル基の水素原子が１個以上フッ素原子で置換されたものが挙げられるが、特に好ましいものとしては、ペルフルオロオクチル基、ペルフルオロノニル基、ペルフルオロウンデシル基、ペルフルオロデシル基、ペルフルオロドデシル基、ペルフルオロトリデシル基、ペルフルオロテトラデシル基、ペルフルオロペンタデシル基、ペルフルオロヘキサデシル基、ペルフルオロヘプタデシル基、ペルフルオロオクタデ

シル基、ペルフルオロエイコサニル基、ペルフルオロドコサニル基、1H，1H－ペンタデカフルオロオクチル基、1H, 1H－ヘプタデカフルオロノニル基、1H, 1H－ノナデカフルオロデシル基、1H, 1H－ヘンイコサフルオロウンデシル基、1H, 1H－トリコサフルオロドデシル基、1H, 1H－ペンタコサフルオロトリデシル基、1H, 1H, 2H, 2H－トリデカフルオロオクチル基、1H, 1H, 2H, 2H－ヘプタデカフルオロデシル基、1H, 1H, 2H, 2H－ヘンイコサフルオロドデシル基及び1H, 1H, 2H, 2H－ペンタコサフルオロテトラデシル基等を例示することができる。なお、上記のアルキル基および含フッ素アルキル基は繰り返し単位ごとに任意に異なっても良い。

また、上記一般式（16）中R^2～R^6で表わされるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の直鎖状または分岐状の低級アルキル基が挙げられる。しかしながら、合成の容易さおよび本発明の液晶配向膜としての特性を生かすためには、上記の置換基のうちメチル基が最も好ましい。

c．ポリシロキサン

本発明の配向層に用いられる材料としては、後述するように光触媒含有層により表面処理を行う点から考慮すると、露光により接触する光触媒含有層中の光触媒により濡れ性が変化する材料で、かつ光触媒の作用により劣化、分解しにくい主鎖を有するものが好ましい。この点から、好ましい材料としてはオルガノポリシロキサンを挙げることができる。本発明においては、中でも上記オルガノポリシロキサンが、フルオロアルキル基を含有するオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

このようなオルガノポリシロキサンとしては、例えば、ゾルゲル反応等によりクロロまたはアルコキシシラン等を加水分解、重縮合して大きな強度を発揮するオルガノポリシロキサンを挙げることができる。

上記の場合、一般式：

$Y_nSiX_{(4-n)}$

（ここで、Yはアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基、フェニル基またはエポキシ基を示し、Xはアルコキシル基、アセチル基またはハロゲン

を示す。nは0～3までの整数である。）
で示される珪素化合物の１種または２種以上の加水分解縮合物もしくは共加水分解縮合物であるオルガノポリシロキサンであることが好ましい。なお、ここでYで示される基の炭素数は１～２０の範囲内であることが好ましく、また、Xで示されるアルコキシ基は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基であることが好ましい。

また、特に側鎖として下記に示すようなフルオロアルキル基を含有するオルガノポリシロキサンを好ましく用いることができ、具体的には、下記のフルオロアルキルシランの１種または２種以上の加水分解縮合物、共加水分解縮合物が挙げられる。

$CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$；
$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$；
$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$；
$CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$；
$(CF_3)_2CF(CF_2)_4CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$；
$(CF_3)_2CF(CF_2)_6CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$；
$(CF_3)_2CF(CF_2)_8CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$；
$CF_3(C_6H_4)C_2H_4Si(OCH_3)_3$；
$CF_3(CF_2)_3(C_6H_4)C_2H_4Si(OCH_3)_3$；
$CF_3(CF_2)_5(C_6H_4)C_2H_4Si(OCH_3)_3$；
$CF_3(CF_2)_7(C_6H_4)C_2H_4Si(OCH_3)_3$；
$CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$；
$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$；
$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$；
$CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$；
$(CF_3)_2CF(CF_2)_4CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$；
$(CF_3)_2CF(CF_2)_6CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$；
$(CF_3)_2CF(CF_2)_8CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$；
$CF_3(C_6H_4)C_2H_4SiCH_3(OCH_3)_2$；

$CF_3(CF_2)_3(C_6H_4)C_2H_4SiCH_3(OCH_3)_2$;
$CF_3(CF_2)_5(C_6H_4)C_2H_4SiCH_3(OCH_3)_2$;
$CF_3(CF_2)_7(C_6H_4)C_2H_4SiCH_3(OCH_3)_2$;
$CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$;
$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$;
$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$;
$CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$;および
$CF_3(CF_2)_7SO_2N(C_2H_5)C_2H_4CH_2Si(OCH_3)_3$。

上記のようなフルオロアルキル基を側鎖として含有するポリシロキサンを配向層として用いることにより、濡れ性変化層の未露光部の撥水性が大きく向上し、かつ側鎖が形成されることから、大幅に配向特性を向上させることができる。

（その他）

本発明の配向膜の膜厚としては、特に限定されるものではないが、１０Å～２０００Å範囲内であることが好ましい。また、本発明の配向膜は、通常垂直配向方式の液晶表示装置において配向膜が配置される位置、すなわち液晶層を挟むように配置される。また、本発明の配向膜は、通常液晶層のカラーフィルタ側もしくはアレイ基板側のいずかの表面に配置されるが、必要であれば両方に配置するようにしてもよい。

Ｂ．配向膜の製造方法

次に、本発明に含まれる配向膜の製造方法について説明する。本発明の配向膜の製造方法は、基板上に配向膜を形成する配向膜形成工程と、上記配向膜表面に対して撥水性領域とこの撥水性領域より水との接触角が小さい領域である親水性領域とからなるパターンを形成するパターン形成工程とを有することを特徴とするものである。

本発明においては、このように配向膜上に撥水性領域と撥水性領域とからなる濡れ性のパターンを形成することのみで、画素内における液晶分子の配向を行うことが可能である。したがって、液晶表示装置がＭＶＡモードの液晶表示装置の場合、例えば突起部等の構造物を形成する等の方法よりも容易に画素内における液晶分子の配向方向を分割することを可能とすることができる。

（配向膜形成工程）

本発明の配向膜形成工程においては、まず基板上に配向膜を形成する配向膜形成工程が行われる。

ここで、本発明に用いられる基板としては、透明な材料であればガラス等の可撓性の無い材料であっても、また樹脂性フィルム等の可撓性を有する材料であっても用いることが可能である。

一般的には、このような基板上に透明電極層等の種々の機能層が形成され、その上に配向膜が形成される。

この配向膜形成工程は、用いる材料によりその処理が大きく異なるものである。したがって、用いる材料を考慮して適宜形成方法が選択され、配向膜が形成される。

（パターン形成工程）

本発明においては、上記配向膜形成工程の後、配向膜表面に対して撥水性領域とこの撥水性領域より水との接触角が小さい領域である親水性領域とからなるパターンを形成するパターン形成工程が行われる。

本発明において、このような撥水性領域および親水性領域からなるパターンを形成する方法としては、特に限定されるものではなく、例えば紫外線等の所定の活性エネルギー線を長時間照射する方法等を挙げることができるが、中でも光触媒含有層を用いる方法が好適に用いられる。光触媒含有層を用いることにより、短時間で効率的に撥水性領域内に親水性領域のパターンを形成することができるからである。

具体的には、上記基板上に形成された配向膜が、光触媒の作用により表面の濡れ性が変化する濡れ性変化層であり、上記パターン形成工程が、

光触媒を含有する光触媒含有層および基材を有する光触媒含有層側基板を調製する光触媒含有層側基板調製工程と、

上記光触媒含有層と上記濡れ性変化層との間隙が２００μm以下となるように間隙をおいて配置した後、所定の方向からエネルギーを照射することにより、上記濡れ性変化層表面に親水性領域と撥水性領域とからなるパターンを形成する光触媒処理工程とを有する方法を用いることが好ましいのである。

以下、このような光触媒を用いて濡れ性変化層、すなわち配向膜上に濡れ性の異なるパターンを形成する方法について説明する。

1．濡れ性変化層

本発明においては、基板上に形成された配向膜が、光触媒の作用により表面の濡れ性が変化する濡れ性変化層であることが好ましい。このような濡れ性変化層とは、一般的には光触媒により分解可能なアルキル基や含フッ素アルキル基等からなる側鎖を有する化合物を挙げることができる。このような化合物としては、具体的には、上記「Ａ．配向膜」の欄で説明したポリイミド系化合物、ポリアミド系化合物およびポリシロキサン系化合物を挙げることができる。

2．光触媒含有層側基板調整工程

本発明における光触媒含有層側基板調整工程は、光触媒を含有する光触媒含有層および基材を有する光触媒含有層側基板を調製する工程である。

この工程で製造される光触媒含有層側基板は、このように、少なくとも光触媒含有層と基材とを有するものであり、通常は基材上に所定の方法で形成された薄膜状の光触媒含有層が形成されてなるものである。また、この光触媒含有層側基板には、パターン状に形成された光触媒含有層側遮光部が形成されたものも用いることができる。

ａ．光触媒含有層

本発明に用いられる光触媒含有層は、光触媒含有層中の光触媒が、接触する濡れ性変化層の濡れ性を変化させるような構成であれば、特に限定されるものではなく、光触媒とバインダとから構成されているものであってもよいし、光触媒単体で製膜されたものであってもよい。また、その表面の濡れ性は特に親水性であっても撥水性であってもよい。

本発明において用いられる光触媒含有層は、例えば図１２に示すように、基材１上に全面に光触媒含有層２が形成されて光触媒含有層側基板３としたものであってもよいが、例えば図１３に示すように、基材１上に光触媒含有層２がパターン状に形成されたものであってもよい。

このように光触媒含有層をパターン状に形成することにより、後述する光触媒処理工程において説明するように、光触媒含有層を濡れ性変化層と接触させてエ

ネルギーを照射する際に、フォトマスク等を用いるパターン照射をする必要がなく、全面に照射することにより、濡れ性変化層上に親水性領域と撥水性領域とからなる濡れ性パターンを形成することができる。

この光触媒含有層のパターニング方法は、特に限定されるものではないが、例えばフォトリソグラフィ法等により行うことが可能である。

また、実際に光触媒含有層と接触する濡れ性変化層上の部分のみの濡れ性が変化するものであるので、エネルギーの照射方向は上記光触媒含有層と濡れ性変化層とが接触する部分にエネルギーが照射されるものであれば、いかなる方向から照射されてもよく、さらには、照射されるエネルギーも特に平行光等の平行なものに限定されないという利点を有するものとなる。

このよう光触媒含有層における、後述するような二酸化チタンに代表される光触媒の作用機構は、必ずしも明確なものではないが、光の照射によって生成したキャリアが、近傍の化合物との直接反応、あるいは、酸素、水の存在下で生じた活性酸素種によって、有機物の化学構造に変化を及ぼすものと考えられている。本発明においては、このキャリアが光触媒含有層上で接触する濡れ性変化層中の化合物に作用を及ぼすものであると思われる。

本発明で使用する光触媒としては、光半導体として知られる例えば二酸化チタン（TiO_2）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）、酸化スズ（SnO_2）、チタン酸ストロンチウム（$SrTiO_3$）、酸化タングステン（WO_3）、酸化ビスマス（Bi_2O_3）、および酸化鉄（Fe_2O_3）を挙げることができ、これらから選択して１種または２種以上を混合して用いることができる。

本発明においては、特に二酸化チタンが、バンドギャップエネルギーが高く、化学的に安定で毒性もなく、入手も容易であることから好適に使用される。二酸化チタンには、アナターゼ型とルチル型があり本発明ではいずれも使用することができるが、アナターゼ型の二酸化チタンが好ましい。アナターゼ型二酸化チタンは励起波長が３８０ｎｍ以下にある。

このようなアナターゼ型二酸化チタンとしては、例えば、塩酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（石原産業（株）製ＳＴＳ－０２（平均粒径７ｎｍ）、石原産業（株）製ＳＴ－Ｋ０１）、硝酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（日産化

学（株）製ＴＡ－１５（平均粒径１２ｎｍ））等を挙げることができる。

光触媒の粒径は小さいほど光触媒反応が効果的に起こるので好ましく、平均粒径か５０ｎｍ以下が好ましく、２０ｎｍ以下の光触媒を使用するのが特に好ましい。

本発明における光触媒含有層は、上述したように光触媒単独で形成されたものであってもよく、またバインダと混合して形成されたものであってもよい。

光触媒のみからなる光触媒含有層の場合は、濡れ性変化層上の濡れ性の変化に対する効率が向上し、処理時間の短縮化等のコスト面で有利である。一方、光触媒とバインダとからなる光触媒含有層の場合は、光触媒含有層の形成が容易であるという利点を有する。

光触媒のみからなる光触媒含有層の形成方法としては、例えば、スパッタリング法、ＣＶＤ法、真空蒸着法等の真空製膜法を用いる方法を挙げることができる。真空製膜法により光触媒含有層を形成することにより、均一な膜でかつ光触媒のみを含有する光触媒含有層とすることができる。これにより、濡れ性変化層上の濡れ性を均一に変化させることが可能であり、かつ光触媒のみからなることから、バインダを用いる場合と比較して効率的に濡れ性変化層上の濡れ性を変化させることが可能となる。

また、光触媒のみからなる光触媒含有層の形成方法としては、例えば光触媒が二酸化チタンの場合は、基材上に無定形チタニアを形成し、次いで焼成により結晶性チタニアに相変化させる方法等が挙げられる。ここで用いられる無定形チタニアとしては、例えば四塩化チタン、硫酸チタン等のチタンの無機塩の加水分解、脱水縮合、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ－ｎ－プロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラメトキシチタン等の有機チタン化合物を酸存在下において加水分解、脱水縮合によって得ることができる。次いで、４００℃～５００℃における焼成によってアナターゼ型チタニアに変性し、６００℃～７００℃の焼成によってルチル型チタニアに変性することができる。

また、バインダを用いる場合は、バインダの主骨格が上記の光触媒の光励起により分解されないような高い結合エネルギーを有するものが好ましく、例えば上記配向膜の材料の欄で説明したポリシロキサン系の材料等を挙げることができる。

このようにポリシロキサンをバインダとして用いた場合は、上記光触媒含有層は、光触媒とバインダであるポリシロキサンとを必要に応じて他の添加剤とともに溶剤中に分散して塗布液を調製し、この塗布液を基材上に塗布することにより形成することができる。使用する溶剤としては、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系の有機溶剤が好ましい。塗布はスピンコート、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、ビードコート等の公知の塗布方法により行うことができる。バインダとして紫外線硬化型の成分を含有している場合、紫外線を照射して硬化処理を行うことにより光触媒含有層を形成することかできる。

また、バインダとして無定形シリカ前駆体を用いることができる。この無定形シリカ前駆体は、一般式SiX_4で表され、Xはハロゲン、メトキシ基、エトキシ基、またはアセチル基等であるケイ素化合物、それらの加水分解物であるシラノール、または平均分子量３０００以下のポリシロキサンが好ましい。

具体的には、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ－ｎ－プロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラメトキシシラン等が挙げられる。また、この場合には、無定形シリカの前駆体と光触媒の粒子とを非水性溶媒中に均一に分散させ、基材上に空気中の水分により加水分解させてシラノールを形成させた後、常温で脱水縮重合することにより光触媒含有層を形成できる。シラノールの脱水縮重合を１００℃以上で行えば、シラノールの重合度が増し、膜表面の強度を向上できる。また、これらの結着剤は、単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。

バインダを用いた場合の光触媒含有層中の光触媒の含有量は、5～６０重量%、好ましくは２０～４０重量%の範囲で設定することができる。また、光触媒含有層の厚みは、０．０５～１０μｍの範囲内が好ましい。

また、光触媒含有層には上記の光触媒、バインダの他に、界面活性剤を含有させることができる。具体的には、日光ケミカルズ（株）製ＮＩＫＫＯＬ　ＢＬ、ＢＣ、ＢＯ、ＢＢの各シリーズ等の炭化水素系、デュポン社製ＺＯＮＹＬ　ＦＳＮ、ＦＳＯ、旭硝子（株）製サーフロンＳ－１４１、１４５、大日本インキ化学工業（株）製メガファックＦ－１４１、１４４、ネオス（株）製フタージェントＦ－２００、Ｆ２５１、ダイキン工業（株）製ユニダインＤＳ－４０１、４０２、

スリーエム（株）製フロラードＦＣ－１７０、１７６等のフッ素系あるいはシリコーン系の非イオン界面活性剤を挙げることかでき、また、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤を用いることもできる。

さらに、光触媒含有層には上記の界面活性剤の他にも、ポリビニルアルコール、不飽和ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ジアリルフタレート、エチレンプロピレンジエンモノマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリベンズイミダゾール、ポリアクリルニトリル、エピクロルヒドリン、ポリサルファイド、ポリイソプレン等のオリゴマー、ポリマー等を含有させることができる。

ｂ．基材

本発明においては、図１２に示すように、光触媒含有層側基板３は、少なくとも基材１とこの基材１上に形成された光触媒含有層２とを有するものである。

この際、用いられる基材を構成する材料は、後述する光触媒処理工程におけるエネルギーの照射方向により適宜選択される。すなわち、後述する光触媒処理工程において、光触媒含有層側基板の背面から露光を行う場合は、透明な材料であることが必要であるが、濡れ性変化層側から露光が行われる場合は、特に透明な材料に限定されるものではない。

また本発明に用いられる基材は、可撓性を有するもの、例えば樹脂製フィルム等であってもよいし、可撓性を有さないもの、例えばガラス基板等であってもよい。これも、後述する光触媒処理工程におけるエネルギー照射方法により適宜選択されるものである。

このように、本発明における光触媒含有層側基板に用いられる基材は特にその材料を限定されるものではないが、本発明においては、この光触媒含有層側基板は、繰り返し用いられるものであることから、所定の強度を有し、かつその表面が光触媒含有層との密着性が良好である材料が好適に用いられる。

具体的には、ガラス、セラミック、金属、プラスチック等を挙げることができる。

なお、基材表面と光触媒含有層との密着性を向上させるために、基材上にプライマー層を形成するようにしてもよい。このようなプライマー層としては、例えば、シラン系、チタン系のカップリング剤等を挙げることができる。

ｃ，光触媒含有層側遮光部

本発明に用いられる光触媒含有層側基板には、パターン状に形成された光触媒含有層側遮光部が形成されたものを用いても良い。このように光触媒含有層側遮光部を有する光触媒含有層側基板を用いることにより、露光に際して、フォトマスクを用いたり、レーザ光による描画照射を行う必要がない。したがって、光触媒含有層側基板とフォトマスクとの位置合わせが不要であることから、簡便な工程とすることが可能であり、また描画照射に必要な高価な装置も不必要であることから、コスト的に有利となるという利点を有する。

このような光触媒含有層側遮光部を有する光触媒含有層側基板は、光触媒含有層側遮光部の形成位置により、下記の二つの実施態様とすることができる。

一つが、例えば図１４に示すように、基材１上に光触媒含有層側遮光部１３を形成し、この光触媒含有層側遮光部１３上に光触媒含有層２を形成して、光触媒含有層側基板３とする実施態様である。もう一つは、例えば図１５に示すように、基材１上に光触媒含有層２を形成し、その上に光触媒含有層側遮光部１３を形成して光触媒含有層側基板３とする実施態様である。

いずれの実施態様においても、フォトマスクを用いる場合と比較すると、光触媒含有層側遮光部が、上記光触媒含有層と濡れ性変化層との接触部分の近傍に配置されることになるので、基材内等におけるエネルギーの散乱の影響を少なくすることができることから、エネルギーのパターン照射を極めて正確に行うことが可能となる。

さらに、上記光触媒含有層上に光触媒含有層側遮光部を形成する実施態様においては、光触媒含有層と濡れ性変化層とを所定の間隙をおいて配置する際に、後述するように所定の間隙を有して配置することが好ましい場合において、この光触媒含有層側遮光部の膜厚をこの間隙の幅と一致させておくことにより、上記光触媒含有層側遮光部を上記間隙を一定のものとするためのスペーサとしても用いることができるという利点を有する。

すなわち、所定の間隙をおいて上記光触媒含有層と濡れ性変化層とを所定の間隙をおいて配置する際に、上記光触媒含有層側遮光部と濡れ性変化層とを密着させた状態で配置することにより、上記所定の間隙を正確とすることが可能となり、そしてこの状態で光触媒含有層側基板からエネルギーを照射することにより、濡れ性変化層上に濡れ性パターンを精度良く形成することが可能となるのである。

このよう光触媒含有層側遮光部の形成方法は、特に限定されるものではなく、光触媒含有層側遮光部の形成面の特性や、必要とするエネルギーに対する遮蔽性等に応じて適宜選択されて用いられる。

例えば、スパッタリング法、真空蒸着法等により厚み１０００～２０００Å程度のクロム等の金属薄膜を形成し、この薄膜をパターニングすることにより形成されてもよい。このパターニングの方法としては、スパッタ等の通常のパターニング方法を用いることができる。

また、樹脂バインダ中にカーボン微粒子、金属酸化物、無機顔料、有機顔料等の遮光性粒子を含有させた層をパターン状に形成する方法であってもよい。用いられる樹脂バインダとしては、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ゼラチン、カゼイン、セルロース等の樹脂を１種または２種以上混合したものや、感光性樹脂、さらにはO／Wエマルジョン型の樹脂組成物、例えば、反応性シリコーンをエマルジョン化したもの等を用いることができる。このような樹脂製遮光部の厚みとしては、０．５～１０μmの範囲内で設定することができる。このよう樹脂製遮光部のパターニングの方法は、フォトリソ法、印刷法等一般的に用いられている方法を用いることができる。

なお、上記説明においては、光触媒含有層側遮光部の形成位置として、基材と光触媒含有層との間、および光触媒含有層表面の二つの場合について説明したが、その他、基材の光触媒含有層が形成されていない側の表面に光触媒含有層側遮光部を形成する態様も採ることが可能である。この態様においては、例えばフォトマスクをこの表面に着脱可能な程度に密着させる場合等が考えられ、濡れ性パターンを小ロットで変更するような場合に好適に用いることができる。

３．光触媒処理工程

本発明においては、次に、上記光触媒含有層および上記濡れ性変化層が接触するように配置した後、所定の方向からエネルギーを照射することにより、上記濡れ性変化層表面に親水性領域と撥水性領域とからなる濡れ性パターンを形成する光触媒処理工程が行われる。

ａ．光触媒含有層と濡れ性変化層との配置

この工程においては、まずエネルギー照射時に光触媒含有層と濡れ性変化層とが２００μｍ以下の間隙をおいて配置される。

本発明において上記間隙は、光触媒含有層および特性変化層を密着させてもよいが、パターン精度および特性変化層上の特性の変化の効率の面を考慮して、１００μｍ以下、特に０．２μｍ～１０μｍの範囲内とすることが好ましい。

このように光触媒含有層と特性変化層表面とを所定の間隔で離して配置することにより、酸素と水および光触媒作用により生じた活性酸素種が脱着しやすくなる。すなわち、上記範囲より光触媒含有層と特性変化層との間隔を狭くした場合は、上記活性酸素種の脱着がしにくくなり、結果的に特性の変化速度を遅くしてしまう可能性があることから好ましくなく、上記範囲より間隔を離して配置した場合は、生じた活性酸素種が特性変化層に届き難くなり、この場合も特性の変化速度を遅くしてしまう可能性があることから好ましくないのである。

本発明においては、このような間隙をおいた配置状態は、少なくとも露光の間だけ維持されればよい。

このような極めて狭い間隙を均一に形成して光触媒含有層と濡れ性変化層とを配置する方法としては、例えばスペーサを用いる方法を挙げることができる。そして、このようにスペーサを用いることにより、均一な間隙を形成することができると共に、このスペーサが接触する部分は、光触媒の作用が濡れ性変化層表面に及ばないことから、このスペーサを上述した濡れ性パターンと同様のパターンを有するものとすることにより、濡れ性変化層上に所定の濡れ性パターンを形成することが可能となる。

本発明においては、このようなスペーサを一つの部材として形成してもよいが、工程の簡略化等のため、上記光触媒含有層側基板調整工程の欄で説明したように、光触媒含有層側基板の光触媒含有層表面に形成することが好ましい。なお、上記

光触媒含有層側基板調製工程における説明においては、光触媒含有層側遮光部として説明したが、本発明においては、このようなスペーサは濡れ性変化層表面に光触媒の作用が及ばないように表面を保護する作用を有すればよいものであることから、特に照射されるエネルギーを遮蔽する機能を有さない材料で形成されたものであってもよい。

ｂ．間隙部分へのエネルギー照射

次に、上述したような間隙をおいて配置した状態を維持した状態で、間隙部分へのエネルギー照射が行われる。なお、本発明でいうエネルギー照射（露光）とは、光触媒含有層による濡れ性変化層表面の濡れ性を変化させることが可能ないかなるエネルギー線の照射をも含む概念であり、可視光の照射に限定されるものではない。

通常このような露光に用いる光の波長は、４００ｎｍ以下の範囲、好ましくは３８０ｎｍ以下の範囲から設定される。これは、上述したように光触媒含有層に用いられる好ましい光触媒が二酸化チタンであり、この二酸化チタンにより光触媒作用を活性化させるエネルギーとして、上述した波長の光が好ましいからである。

このような露光に用いることができる光源としては、水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、エキシマランプ、その他種々の光源を挙げることができる。

上述したような光源を用い、フォトマスクを介したパターン照射により行う方法の他、エキシマ、ＹＡＧ等のレーザを用いてパターン状に描画照射する方法を用いることも可能である。

また、露光に際してのエネルギーの照射量は、濡れ性変化層表面が光触媒含有層中の光触媒の作用により濡れ性変化層表面の濡れ性の変化が行われるのに必要な照射量とする。

この際、光触媒含有層を加熱しながら露光することにより、感度を上昇させことが可能となり、効率的な濡れ性の変化を行うことができる点で好ましい。具体的には３０℃～８０℃の範囲内で加熱することが好ましい。

本発明における露光方向は、光触媒含有層側遮光部が形成されているか否か等

の濡れ性パターンの形成方法や、光触媒含有層側基板が透明であるか否かにより決定される。

すなわち、光触媒含有層側遮光部が形成されている場合は、光触媒含有層側基板側から露光が行なわれる必要があり、かつこの場合は光触媒含有層側基板が照射されるエネルギーに対して透明である必要がある。なお、この場合、光触媒含有層上に光触媒含有層側遮光部が形成され、かつこの光触媒含有層側遮光部を上述したようなスペーサとしての機能を有するように用いた場合においては、露光方向は光触媒含有層側基板側からでもパターン形成体用基板側からであってもよい。

また、光触媒含有層がパターン状に形成されている場合における露光方向は、上述したように、光触媒含有層と濡れ性変化層との間隙部分にエネルギーが照射されるのであればいかなる方向から照射されてもよい。

同様に、上述したスペーサを用いる場合も、上記部分にエネルギーが照射されるのであればいかなる方向から照射されてもよい。

フォトマスクを用いる場合は、フォトマスクが配置された側からエネルギーが照射される。

c．光触媒含有層側基板の取り外し

上述したようなエネルギー照射が終了すると、光触媒含有層側基板が濡れ性変化層と対向する位置から離され、これにより、親水性領域と撥水性領域とからなる濡れ性パターンが濡れ性変化層上に形成される。

4．その他

本発明におけるその他の点、例えば撥水性領域および親水性領域等の事項に関しては、上記「A．配向膜」の欄で説明したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

C．配向膜付基板

次に、本発明の配向膜付基板について説明する。本発明の配向膜付基板は、基板と、上記基板上に形成され、液晶層が接触する側の表面に、撥水性領域とこの撥水性領域より水との接触角が小さい領域である親水性領域とからなるパターンを有する配向膜とを有することを特徴とする。このように、撥水性領域内に親水

性領域をパターン状に形成された配向膜を有することにより、例えば垂直配向モードの液晶表示装置に用いた場合、撥水性領域では垂直に配向する液晶分子が、親水性領域では傾く性質を利用することにより、垂直に配向した液晶分子の画素内での配向分割を可能とすることができる。

図１６は、このような本発明の配向膜付基板の一例を示すものであり、基板４上に透明電極層９を介して配向膜５が形成された状態を示すものである。

本発明の配向膜付基板に用いられる配向膜は、上記「Ａ．配向膜」の欄で説明したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

また、本発明で用いられる基板は、通常は透明基板であり、ガラス等の可撓性を有さないものであっても、透明樹脂等の可撓性を有するものであってもよい。

本発明においては、例えば図１７に示すように、通常、上記配向膜の表面側に液晶層６が配置される。

なお、本発明の配向膜を利用して、硬化性のコレステリック液晶（例えば、硬化性のネマチック液晶と硬化性のカイラル剤との混合物）を配向させ硬化させることで半透過反射膜を作成することもでき、また、硬化性のネマチック液晶、硬化性の短ピッチのコレステリック液晶、硬化性のディスコティック液晶を用いて、同様に、本発明の配向膜で配向させ硬化させることで、複屈折率を持つ位相差層となり、光学補償シートとして利用することができる。

上記液晶層に用いられる液晶分子としては、負の誘電率異方性を有するネガ型液晶材料であって、常温において、ネマティック相を有するものであれば特に限定されるものでない。具体的には、メルク社のＭＬＣ－６６０８、ＭＬＣ－２０３７、ＭＬＣ－２０３８、およびＭＬＣ－２０３９（それぞれ商品名）等を挙げることができる。

本発明の配向膜付基板は、基板と配向膜との間に他の層が形成されたものであってもよく、例えば図１８に示すように、基板４上に、着色層７およびその境界部分に形成された遮光部（ブラックマトリックス）８が設けられ、その上に透明電極層９が設けられ、その上に上記配向膜５が形成されたもの等であってもよい。

このような本発明に用いられる着色層および遮光部は、通常カラーフィルタにおいて用いられるものであれば特に限定されるものではなく、着色層としては通常の顔料分散法等に用いられる赤、青、または緑の顔料を含有する感光性樹脂が

好適に用いられ、遮光部としては、クロム等の金属やカーボンブラック等の遮光性を有する粒子が分散された樹脂等が好適に用いられる。

また、透明電極層は、特に限定されるものではないが、一般的にはＩＴＯが好適に用いられる。

D．液晶表示装置

最後に、本発明の液晶表示装置について説明する。本発明の液晶表示装置は、第１基板と、上記第１基板上に形成された着色層と、上記着色層上に形成された透明電極層と、上記透明電極層上に形成され、液晶層が接触する側の表面に、撥水性領域とこの撥水性領域より水との接触角が小さい領域である親水性領域とからなるパターンを有する配向膜とを有するカラーフィルタ側基板、および、

第２基板と、上記第２基板上に形成された透明電極層と、上記透明電極層表面に形成され、液晶層が接触する側の表面に、撥水性領域とこの撥水性領域より水との接触角が小さい領域である親水性領域とからなるパターンを有する配向膜とを有する対向基板を、

上記カラーフィルタ側基板の配向膜と、上記対向基板側の配向膜とが向かい合うように配置し、

上記二つの配向膜間に液晶を封入してなることを特徴とする。

このような液晶表示装置は、撥水性領域内に親水性領域をパターン状に形成された配向膜を有するものであるので、例えば垂直配向モードの液晶表示装置においては、撥水性領域では垂直に配向する液晶分子が、親水性領域では傾く性質を利用することにより、垂直に配向した液晶分子の画素内での配向分割を可能とすることができる。

このような液晶表示装置の一例を図１９に示す。まず、カラーフィルタが形成されているカラーフィルタ側基板は、第１基板２１上に通常は、赤、緑、および青のパターンを有する着色層７が形成されており、さらにその表面には透明電極層９が形成され、さらにその表面に上述したような配向膜５が形成されている。

一方、カラーフィルタ側基板に対向する対向基板は、第２基板２２上に透明電極９が形成され、透明電極９上に上述した配向膜５が形成されている。

なお、上記カラーフィルタ側基板の透明電極層もしくは対向基板側の透明電極

層のいずれかが、アクティブマトリックス方式であってもよい。

上記カラーフィルタ側基板の配向膜５と、対向基板側の配向膜５とが対向するように配置され、これらの間隙に液晶分子が封入されることにより液晶層６が形成され、本発明の液晶表示装置とされる。

このような本発明の液晶表示装置に用いられる配向膜は、上記「A．配向膜」において説明したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。また、他の第１および第２基板は、「C．配向膜付基板」で説明した基板と同様であり、さらに、着色層および透明電極層、さらには液晶層に関しても、「C．配向膜付基板」で説明したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

［実施例］

以下、本発明について実施例を用いて具体的に説明する。

（実施例１）

まず、上下の各基板に配向膜を塗布し、下側の基板の配向膜は、疎水性領域と親水性領域とを有する濡れ性パターンが形成されたものを用いた。

配向膜は、以下のように作製した。クロム製の遮光層パターンが形成された石英ガラス基板上に、石原産業（株）製の光触媒用酸化チタンコーティング剤 ST-K03 をコーティングし、150℃で 15 分間乾燥させ、光触媒含有層付きフォトマスク（パターン付与基板）を完成させた。

次に、フルオロアルキルシラン 5g、テトラエトキシシラン 2g に 0.1N 塩酸水 3g を添加し１時間室温にて攪拌した溶液を基板上にコーティングし、150℃で 10 分間乾燥させ濡れ性変化層を形成した。

これに、先のフォトマスクを密着させ、フォトマスク側から超高圧水銀ランプにて 20mW/cm^2（365nm）の照度で１８０秒間、紫外線照射し濡れ性変化層表面に

濡れ性のパターンを形成した。このとき、未露光部の水の接触角は108° であり、露光部の水の接触角が７° であった。また、基板間の間隙は、５μｍであった。なお、この間隙は、液晶層に配置されているスペーサによって、制御されていて、表示パネル面内は、ほぼ均一であった。スペーサは、積水ファインケミカル製ＳＰシリーズを使用した。

基板間は、熱硬化性シール材を外周に塗布し、貼り合わせた。基板間の間隙制御するため、セルをプレスしながら過熱し、シールを硬化する。シール材は、三井化学製XN-５Aを使用した。このセル内には、真空注入方式によって液晶材料が充填された。液晶材料は、メルク社製ＭＬＣ６６０８（商品名）を使用した。この液晶は、負の誘電異方性を有し、電界印加すると、分子長軸が電界方向と垂直になる性質がある。

このようにて得た液晶表示装置の無電界の状態、中間となる電圧を加えた状態、さらには電圧を加えた状態を図７に示した。

図２０（ａ）は無電界における配向状態を示し、上下基板の配向膜は、ほぼ疎水性を示すため、液晶分子は、ほぼ垂直配向している。下基板の配向膜親水性領域及び近傍では、液晶分子は、やや傾斜配向をしているが、ほぼ垂直に近いため、入射光が液晶層を通過しても偏光面が変わらず、出射側の偏光板に吸収され、黒表示となった。

図２０（ｂ）は、液晶が水平配向と垂直配向の中間の傾斜配向の状態となる電圧を印加した図である。この状態が表示の中間調になる。配向膜親水性領域で、予め傾斜した分子を起点として、傾き方向が定まり、配向が分割される。液晶分子の傾きの異なる領域が画素内に複数形成されるため、視野角による、透過光量の差が、相補的に平均化され、視野角依存性が良好になった。

図２０（ｃ）は、電圧が十分にかかって液晶はほぼ水平に配向し、白表示となった。

（実施例２：ポリイミド製配向膜）

垂直配向膜材料として、JSR製JALS－６８８、JALS－２０４、JALS－２０２１、JALS-２０２２、日産化学製SE—７５１１L、およびSE-１２１１を用いた。ＩＴＯ付きガラス基板にスピンコート法で、上記の PI それぞれを塗布し、220℃、１

時間で焼成した。

スピンコートは、６００rpmで５秒、続いて、２４００rpmで１５秒の条件で行った。配向膜の膜厚は、直針式膜厚計で測定した結果、６００Åであった。このポリイミド膜は、疎水性膜であったが、光触媒含有層が最表面に塗布された露光マスクを介して、紫外線露光することにより、親水性領域のパターンを疎水性領域内に形成することができた。

本実施例においては、幅50μmのストライプ状の遮光領域および、幅25μmのストライプ状透過領域の露光マスクに光触媒含有層が形成されているものを用いた。

その結果、基板上に50μm幅の疎水性領域と、25μmの親水性領域が形成された。疎水性領域表面の水との接触角は、96°であり、十分な撥水性を示した。また、遮光パターンを持たない光触媒含有層を有する基板を介して露光し、親水性領域とした部分では、水との接触角が10～30°前後に変化することから、十分、濡れ性が変化し、親水性化していることが観察された。

上記基板を、同様の垂直配向ポリイミドが配置されている、もう一方の基板と貼り合せ接着した。その際、基板間のギャップをほぼ、５μmにするため、もう一方の基板に、積水ファインケミカル製SPシリーズ散布した。散布密度は、10～200個／mm^{2}程度となるように制御した。散布方法は、ドライ散布で行った。

上下基板の接着と液晶が充填される閉鎖空間を確保するため、外周にシール材を幅ほぼ１mmで塗布し、プレスした後、熱硬化させた。

メルク社製ネガ型液晶材料MLC－6608を注入し、液晶セル作製した。偏光顕微鏡で観察したところ、初期配向は、垂直配向が得られた。そして、当該液晶セルに電圧を印加したところ、液晶のダイレクタが、親水性境域と疎水性領域の境界線とほぼ平行になる様子が観察され、十分電圧を印加すると、ダイレクタが上記境界線に沿った、水平配向が得られた。

（実施例３：ＩＰＳモード）

ＩＰＳモードは、水平配向液晶モードであり、基板は、水平配向処理が施される。本実施例では、濡れ性変化層として、フッ素系シリコーン用い、親水性の占める領域を疎水性の占める領域に対して、同等かそれ以上に設計することにより、

水平配向が得られた。

ＩＴＯ付きガラス基板にスピンコート法で、実施例１で用いたフッ素系シリコーンを塗布し成膜した。このフッ素系シリコーン膜は、疎水性膜であるが、光触媒含有層を最表面に塗布された露光マスクを介して、紫外線露光することで、親水性領域と疎水性領域とのパターンを基板上に配置することができた。このパターンを図６に示す。本実施例においては、幅２０μmのストライプ状の遮光領域および、幅２０μmのストライプ状の透過領域の露光マスクに光触媒層が形成されている。

具体的には、図６に示すように、基板上に20μm幅の疎水性領域と、20μmの親水性領域が形成された。

フッ素系シリコーン膜の水との接触角は、110°前後で十分な撥水性を有する。また、遮光パターンを持たない光触媒含有層を有する基板を介して露光して親水性領域を形成すると、水との接触角が0～10°前後に変化することから、十分、濡れ性が変化し、親水性化していることが観察された。

上記基板を、同様の親疎水パターンが配置されている、もう一方の基板と貼り合せ接着する。その際、基板間のギャップをほぼ、3～4μmにするため、もう一方の基板に、積水ファインケミカル製SPシリーズ散布した。

散布密度は、10～200個／mm^2程度となるように制御した。上下基板の接着と液晶が充填される閉鎖空間を確保するため、外周にシール材を幅ほぼ１mmで塗布し、プレスした後、熱硬化させた。

メルク社製IPS用液晶材料MLC－2042を注入し、液晶セル作製した。偏光顕微鏡で観察したところ、ダイレクタが親水性境域と疎水性領域の境界線とほぼ平行になる様子が観察された。

そして、当該液晶セル内の液晶ダイレクタは、印加電界の強度に応じて、印加電界の電気力線方向に近づいて行く様子が観察された。

（実施例４：ＴＮモード）

ＴＮモードの基板表面は、水平配向液晶モードであり、基板は、水平配向処理が施される。本実施例では、濡れ性変化層は、実施例１で示したフッ素系シリコーンを用いた。

親水性の占める領域を疎水性の占める領域に対して、同等かそれ以上に設計して水平配向処理を行ない、図９に示すような上基板の配向方向と下基板の配向方向が直交した状態のセル設計を行った。

ＩＴＯ付きガラス基板にスピンコート法で、実施例１と同様のフッ素系シリコーンを塗布し成膜した。当該フッ素系シリコーン膜は、疎水性膜であった。一方、光触媒含有層を最表面に塗布された露光マスクを介して、UV露光することで、親水性領域と疎水性領域とを基板上に配置することができた。本実施例においては、幅20μmのストライプ状遮光領域および、幅20μmのストライプ状透過領域の露光マスクに光触媒層が形成された。

これを用いて基板上に20μm幅の疎水性領域と、20μmの親水性領域が形成された。フッ素系シリコーン膜の水との接触角は、110°前後で十分な撥水性を有する。また、遮光パターンを持たない光触媒含有層を有する基板を介して露光すると、水との接触角が0～10°前後に変化することから、十分、濡れ性が変化し、親水性化していることが観察された。

上記基板を、同様の親疎水パターンが配置されている、もう一方の基板と貼り合せ接着する。その際、基板間の間隙（ギャップ）をほぼ、4～5μmにするため、もう一方の基板に、積水ファインケミカル製SPシリーズ散布した。

散布密度は、10～200個／mm^{2}程度となるように制御した。上下基板の接着と液晶が充填される閉鎖空間を確保するため、外周にシール材を幅ほぼ１ｍｍで塗布し、プレスした後、熱硬化させた。

メルク製TN用液晶材料ZLI－2293を注入し、液晶セル作製した。偏光顕微鏡で観察したところ、ダイレクタが基板界面で親水性境域と疎水性領域の境界線とほぼ平行になる作用が、基板の上下で起り、液晶層厚み方向でダイレクタが90°ツイストする様子が観察された。

そして、当該液晶セル内の液晶ダイレクタは、印加電界の強度に応じて、印加電界の電気力線方向に近づいて、基板に垂直になる様子が観察できた。

（実施例５：ＭＶＡモード）

ＭＶＡモードの基板表面には、垂直配向処理が施される。ここで、本実施例では、濡れ性変化層は、フッ素系シリコーン用いた。また、疎水性の占める領域を

親水性の占める領域に対して、同等かそれ以上に設計し垂直配向処理を行なった。

また、上基板と下基板表面には、液晶が特定の方向に予め傾いた領域が、もしくは、傾きやすい領域とするための、親水性パターン形状を備えるように、図３に示すように設計した。

本実施例では、底辺20μm高さ50μmの二等辺三角形を10〜50μm間隔で配置した。当該三角形の各先端を、基板領域内４方向に配分されるようにパターンを作製した。当該三角形の配置パターンは、ＭＶＡモードのリブ稜線近傍に沿って配置し、当該三角形先端の向きは稜線に対して、対向する配置を取った。当該三角形先端近傍の各液晶分子は、電界印加時、親水性領域に傾くことを利用しているからである。

ＩＴＯ付きガラス基板にスピンコート法で、上記のフッ素系シリコーンを塗布し成膜した。当該フッ素系シリコーン膜は、疎水性膜であり、光触媒含有層を最表面に塗布された露光マスクを介して、UV露光することで、親水性領域と疎水性領域とを基板上に配置することができ、フッ素系シリコーン膜の水との接触角は、110°前後で十分な撥水性を有するものであった。

また、遮光パターンを持たない光触媒含有層を有する基板を介して露光すると、水との接触角が0〜10°前後に変化することから、十分、濡れ性が変化し、親水性化していることが観察された。

上記基板を、同様の親疎水パターンが配置されている、もう一方の基板と貼り合せ接着する。その際、基板間のギャップをほぼ、3.5〜4.5μmにするため、もう一方の基板に、積水ファインケミカル製SPシリーズ散布した。

散布密度は、10〜200個／mm²程度となるように制御した。上下基板の接着と液晶が充填される閉鎖空間を確保するため、外周にシール材を幅ほぼ１ｍｍで塗布し、プレスした後、熱硬化させた。

メルク製ネガ型液晶材料MLC−6608を注入し、液晶セル作製した。偏光顕微鏡で観察したところ、初期配向は、垂直配向が得られた。そして、当該液晶セルに電圧を印加したところ、三角形状親水性境域からダイレクタが極角方向に傾斜する様子が観察された。

そして、領域内各三角形鋭角先端は、４方向のいずれかを向いているため、４

つの液晶分子の傾斜を示す領域に配分される、４分割配向が観察された。

請求の範囲

1．液晶層が接触する側の表面に、撥水性領域とこの撥水性領域より水との接触角が小さい領域である親水性領域とからなるパターンを有することを特徴とする配向膜。

2．前記撥水性領域における水との接触角が、前記親水性領域における水との接触角より１０°～１２０°の範囲内で大きいことを特徴とする請求の範囲第１項に記載の配向膜。

3．前記撥水性領域における水との接触角が、４０°～１２０°の範囲内であることを特徴とする請求の範囲第１項または第２項に記載の配向膜。

4．前記配向膜が、主鎖としてポリイミド、ポリアミド、もしくはオルガノポリシロキサンを有し、側鎖として炭素数４～２２の直鎖のアルキル基または含フッ素アルキル基を有する化合物からなり、前記撥水性領域における側鎖の密度が前記親水性領域における側鎖の密度より小さいことを特徴とする請求の範囲第１項から第３項までのいずれかに記載の配向膜。

5．前記撥水性領域において、前記側鎖の重量が全重量に対して５重量％以上有するものであることを特徴とする請求の範囲第４項に記載の配向膜。

6．前記オルガノポリシロキサンが、フルオロアルキル基を含有するポリシロキサンであり、さらに前記オルガノポリシロキサンが、$Y_nSiX_{(4-n)}$（ここで、Ｙはアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基、フェニル基またはエポキシ基を示し、Ｘはアルコキシル基またはハロゲンを示す。ｎは０～３までの整数である。）で示される珪素化合物の１種または２種以上の加水分解縮合物もしくは共加水分解縮合物であるオルガノポリシロキサンであることを特徴とする請求の範囲第４項または第５項に記載の配向膜。

7．前記ポリイミドが、少なくともテトラカルボン酸成分と、直鎖状アルキル基を含有するジアミン成分とを反応重合することにより、直鎖状アルキル基を含有するポリイミド前駆体とし、これをイミド化してなるポリイミドであることを特徴とする請求の範囲第４項または第５項に記載の配向膜。

8．基板上に配向膜を形成する配向膜形成工程と、前記配向膜表面に対して撥

水性領域とこの撥水性領域より水との接触角が小さい領域である親水性領域とからなるパターンを形成するパターン形成工程とを有することを特徴とする配向膜の製造方法。

９．前記基板上に形成された配向膜が、光触媒の作用により表面の濡れ性が変化する濡れ性変化層であり、

前記パターン形成工程が、

光触媒を含有する光触媒含有層および基材を有する光触媒含有層側基板を調製する光触媒含有層側基板調製工程と、

前記光触媒含有層と前記濡れ性変化層との間隙が２００μm以下となるように間隙をおいて配置した後、所定の方向からエネルギーを照射することにより、前記濡れ性変化層表面に親水性領域と撥水性領域とからなるパターンを形成する光触媒処理工程とを有することを特徴とする請求の範囲第８項に記載の配向膜の製造方法。

１０．前記光触媒含有層側基板が、基材と、前記基材上にパターン状に形成された光触媒含有層とからなることを特徴とする請求の範囲第９項に記載の配向膜の製造方法。

１１．前記光触媒含有層側基板調製工程において調製される前記光触媒含有層側基板が、基材と、前記基材上に形成された光触媒含有層と、パターン状に形成された光触媒含有層側遮光部とからなり、

前記パターン形成工程におけるエネルギーの照射が、光触媒含有層側基板から行なわれることを特徴とする請求の範囲第９項に記載の配向膜の製造方法。

１２．前記光触媒含有層側基板において、前記光触媒含有層側遮光部が前記基材上にパターン状に形成され、さらにその上に前記光触媒含有層が形成されていることを特徴とする請求の範囲第１１項に記載の配向膜の製造方法。

１３．前記光触媒含有層側基板において、前記基材上に光触媒含有層が形成され、前記光触媒含有層上に前記光触媒含有層側遮光部がパターン状に形成されていることを特徴とする請求の範囲第１１項に記載の配向膜の製造方法。

１４．前記光触媒含有層が、光触媒からなる層であることを特徴とする請求の範囲第９項から第１３項までのいずれかに記載の配向膜の製造方法。

１５．前記光触媒含有層が、光触媒を真空製膜法により基材上に製膜してなる層であることを特徴とする請求の範囲第１４項に記載の配向膜の製造方法。

１６．前記光触媒含有層が、光触媒とバインダとを有する層であることを特徴とする請求の範囲第９項から第１３項までのいずれかに記載の配向膜の製造方法。

１７．基板と、前記基板上に形成され、液晶層が接触する側の表面に、撥水性領域とこの撥水性領域より水との接触角が小さい領域である親水性領域とからなるパターンを有する配向膜とを有することを特徴とする配向膜付基板。

１８．前記配向膜の表面側に液晶層が配置されていることを特徴とする請求の範囲第１７項に記載の配向膜付基板。

１９．前記基板表面には着色層が形成されており、前記着色層表面には透明電極層が形成されており、前記透明電極層上に前記配向膜が形成されていることを特徴とする請求の範囲第１８項に記載の配向膜付基板。

２０．第１基板と、前記第１基板上に形成された着色層と、前記着色層上に形成された透明電極層と、前記透明電極層上に形成され、液晶層が接触する側の表面に、撥水性領域とこの撥水性領域より水との接触角が小さい領域である親水性領域とからなるパターンを有する配向膜とを有するカラーフィルタ側基板、および、

第２基板と、前記第２基板上に形成された透明電極層と、前記透明電極層表面に形成され、液晶層が接触する側の表面に、撥水性領域とこの撥水性領域より水との接触角が小さい領域である親水性領域とからなるパターンを有する配向膜とを有する対向基板を、

前記カラーフィルタ側基板の配向膜と、前記対向基板側の配向膜とが向かい合うように配置し、

上記二つの配向膜間に液晶を封入してなることを特徴とする液晶表示装置。

図1a

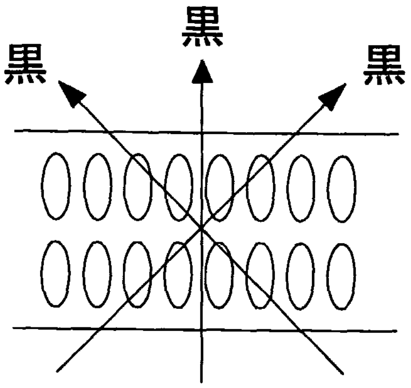


図1b

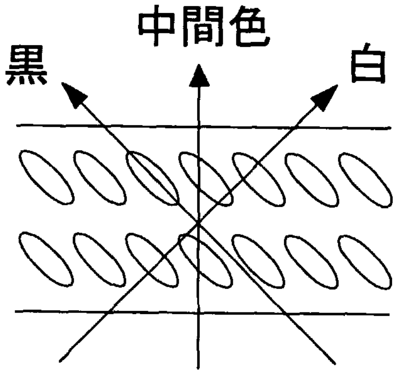


図1c

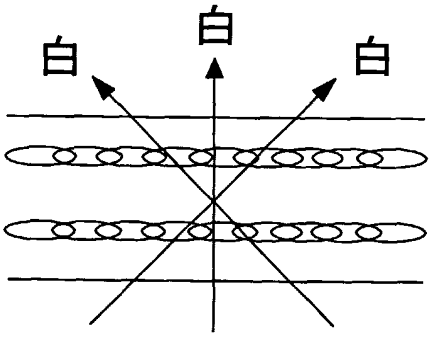


図2a

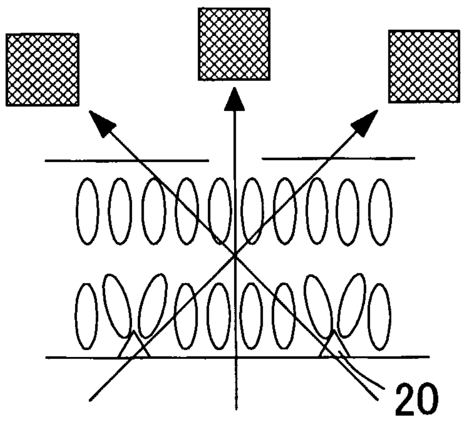


図2b

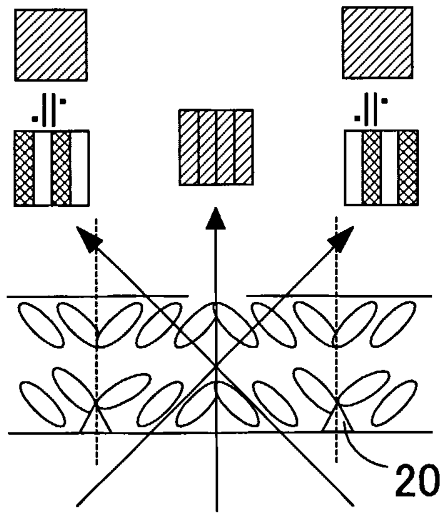


図2c

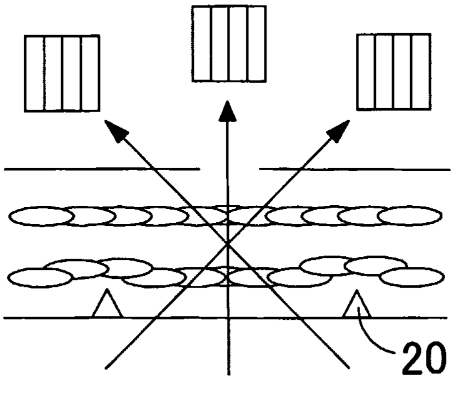


図3

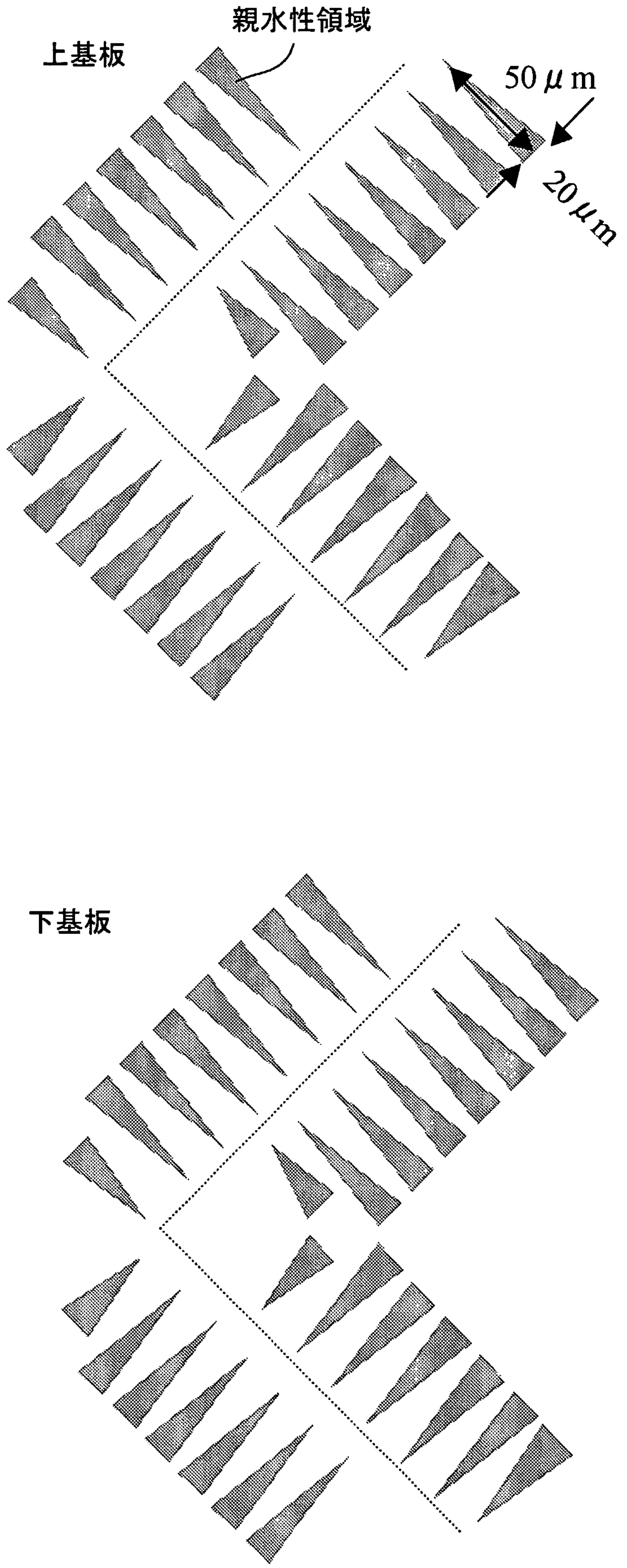
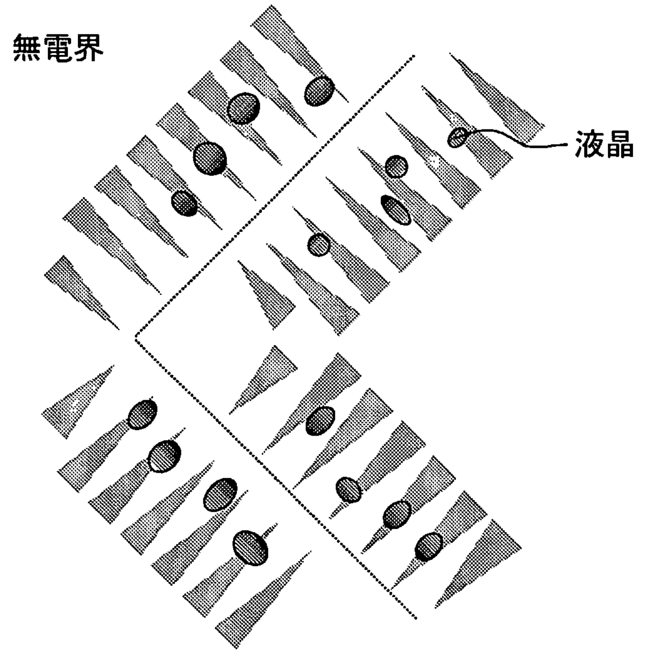
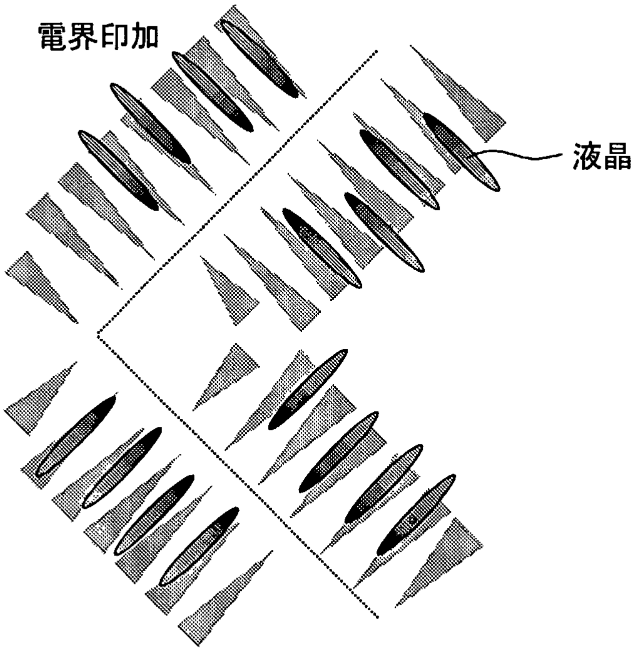


図4

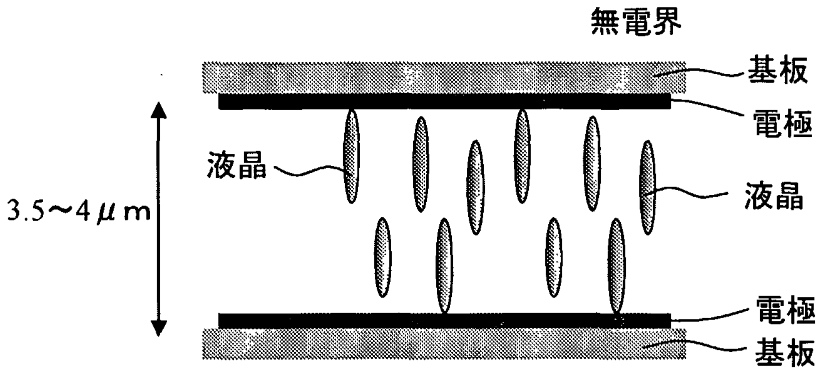


垂直配向



4分割配向

図5



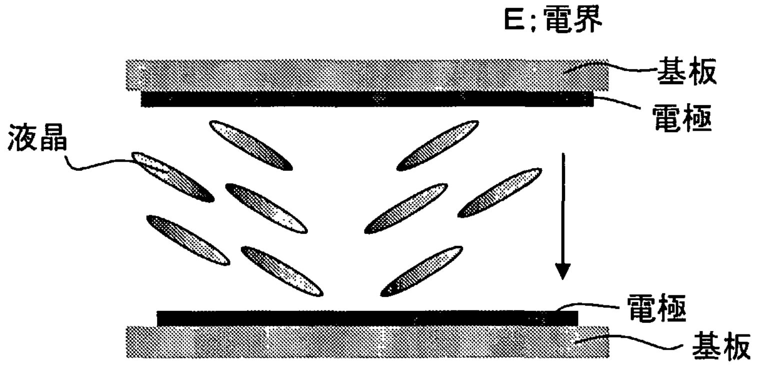


図6

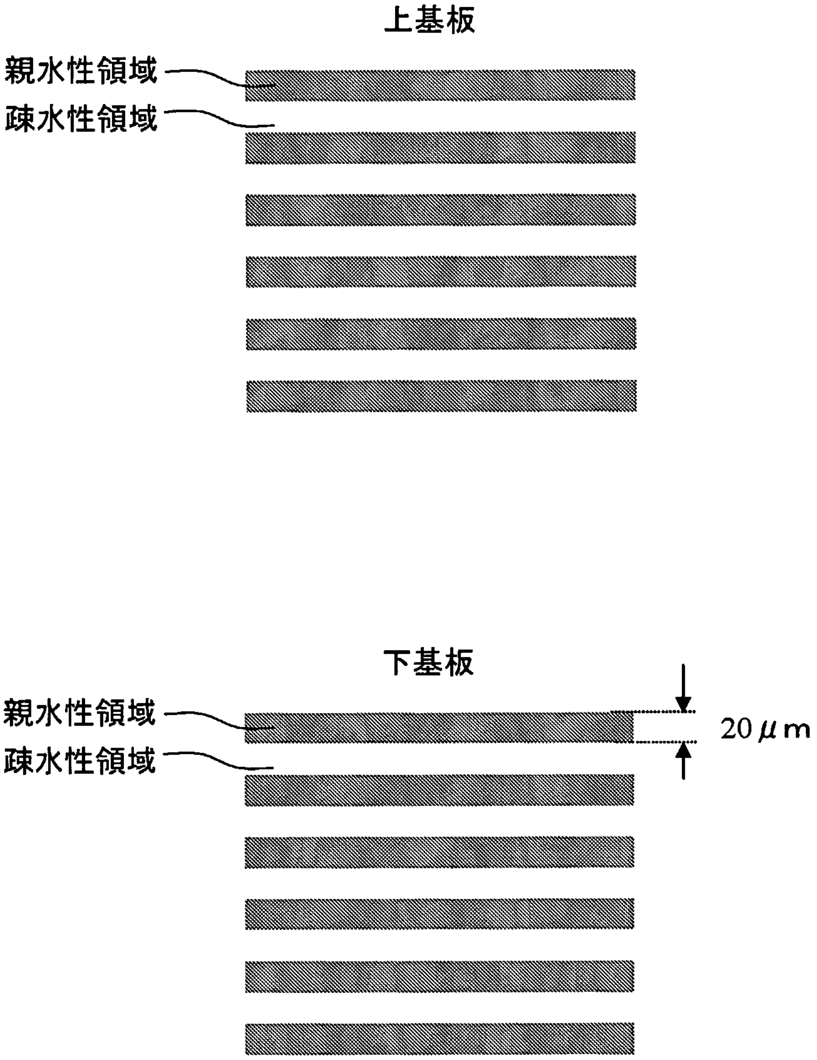
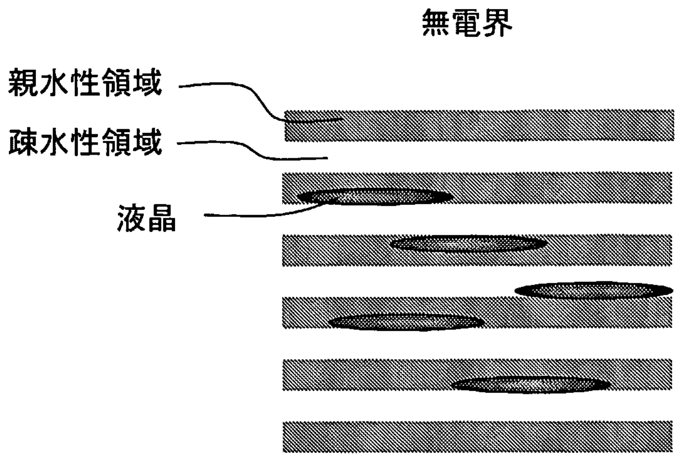


図7



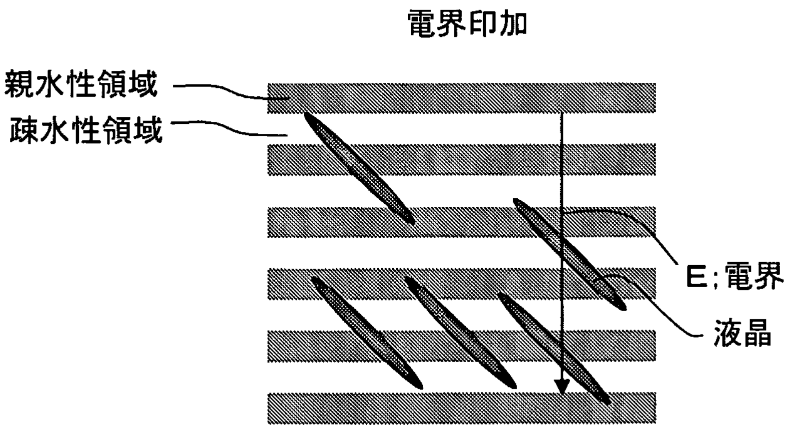
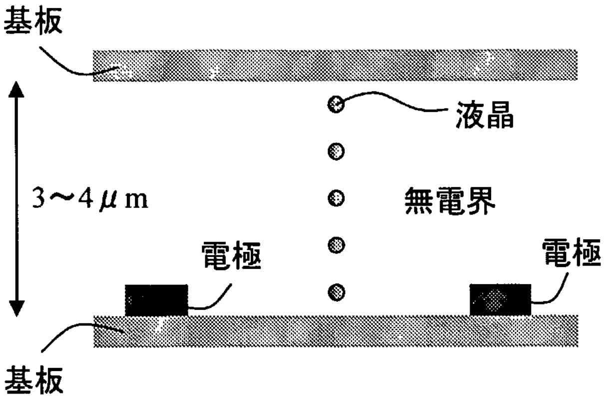


図8



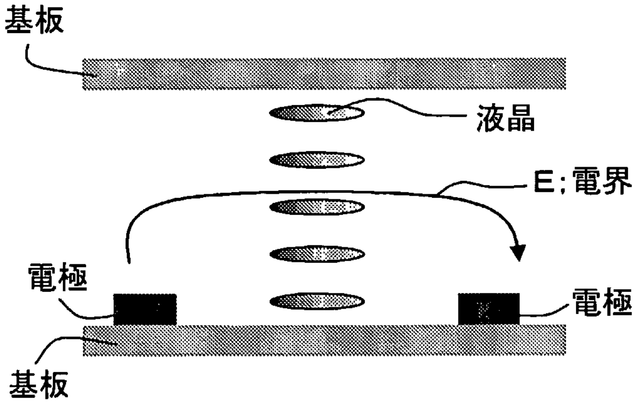


図9

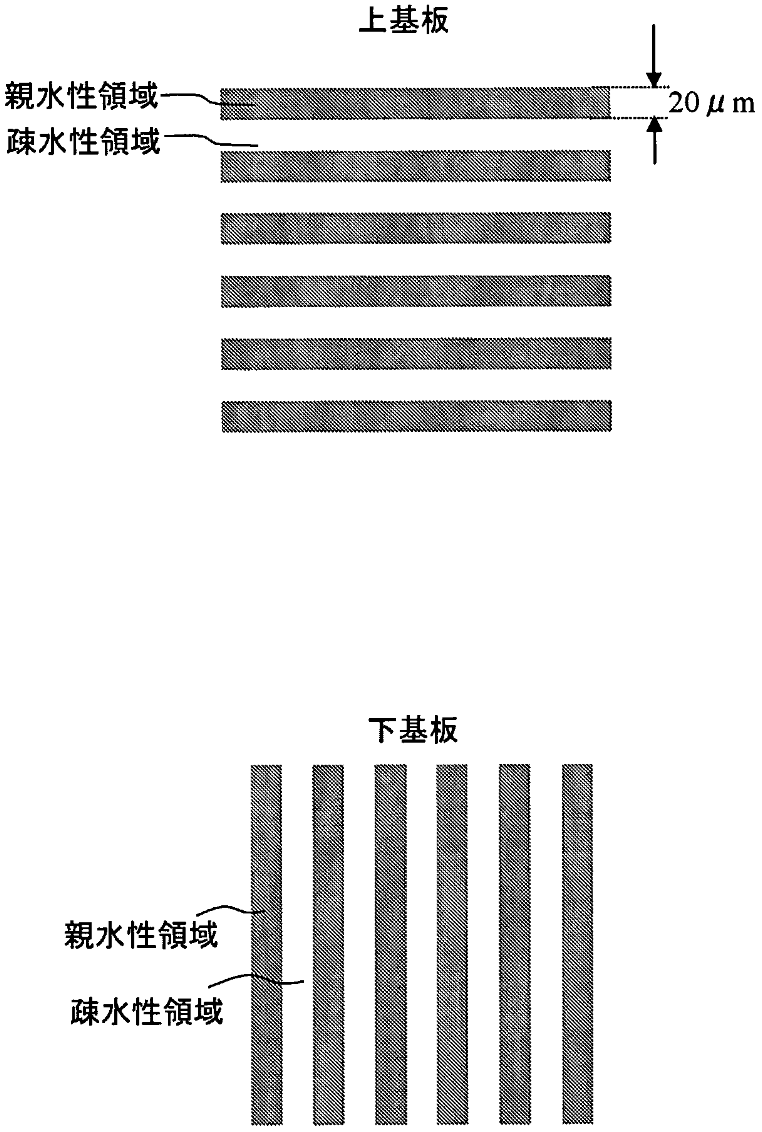
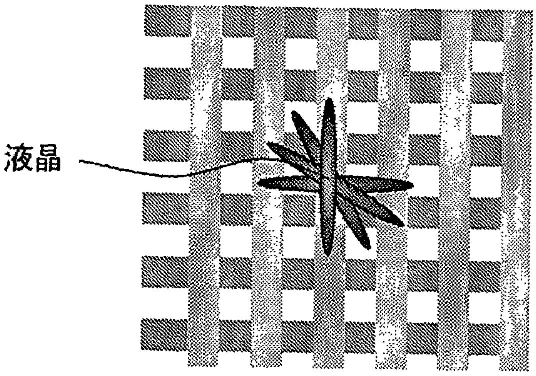


図10



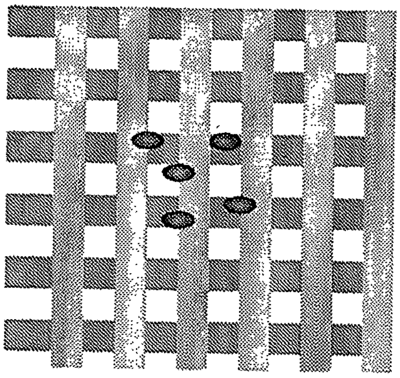
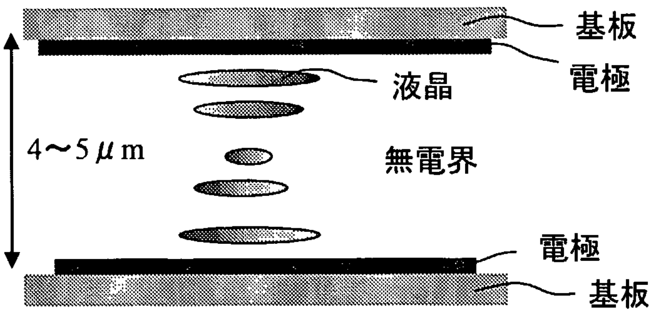


図11



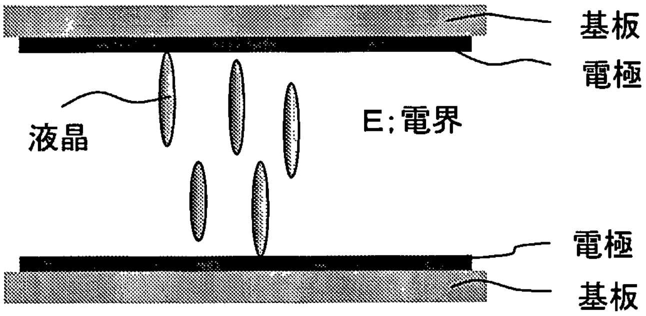


図12

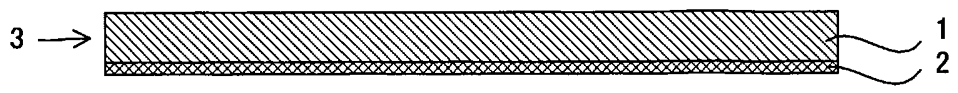


図13

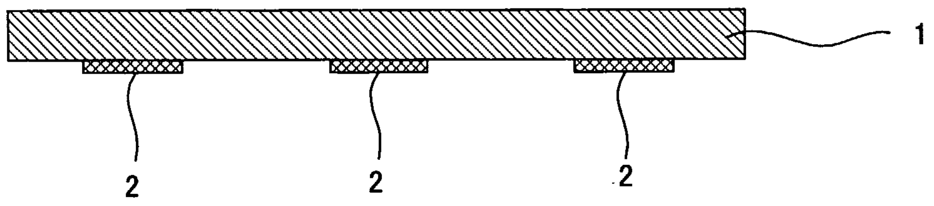


図14

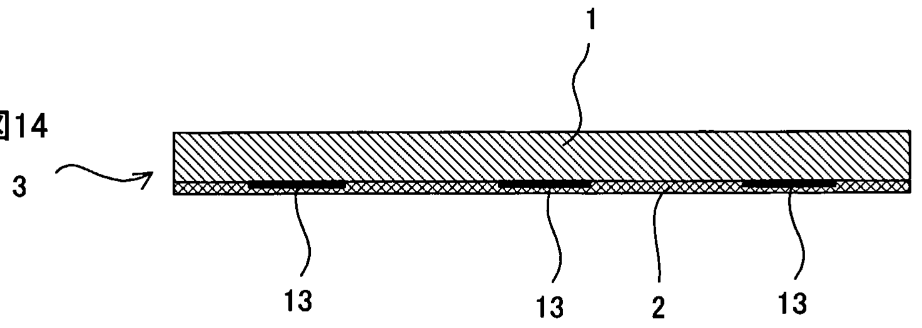


図15

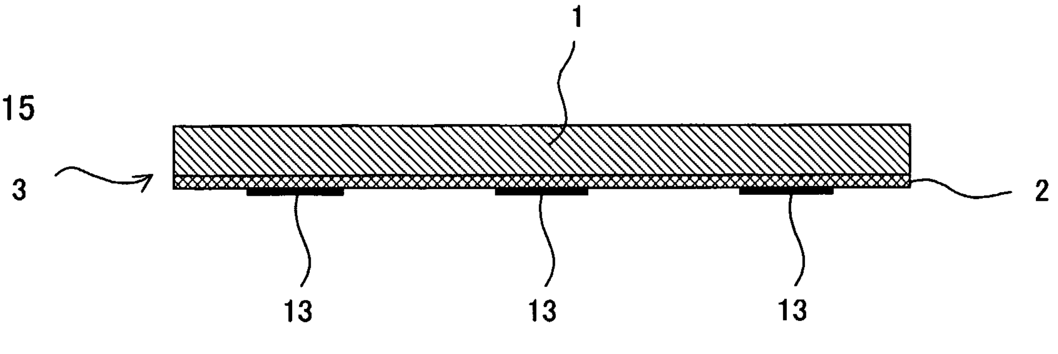


図16

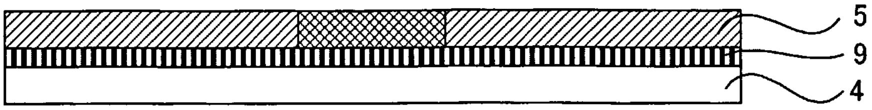


図17

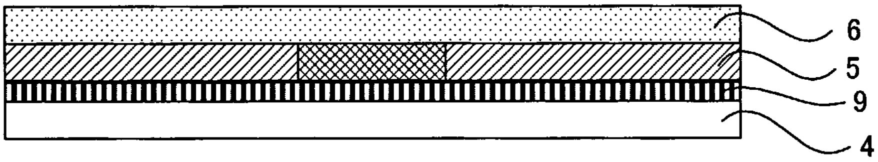


図18

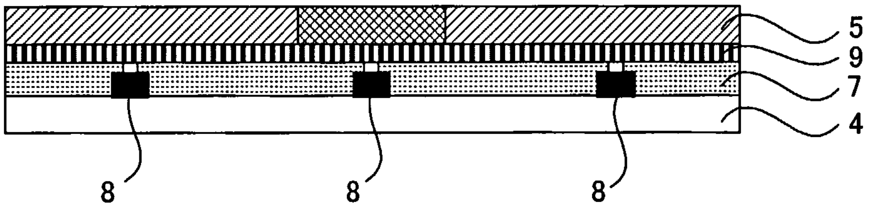
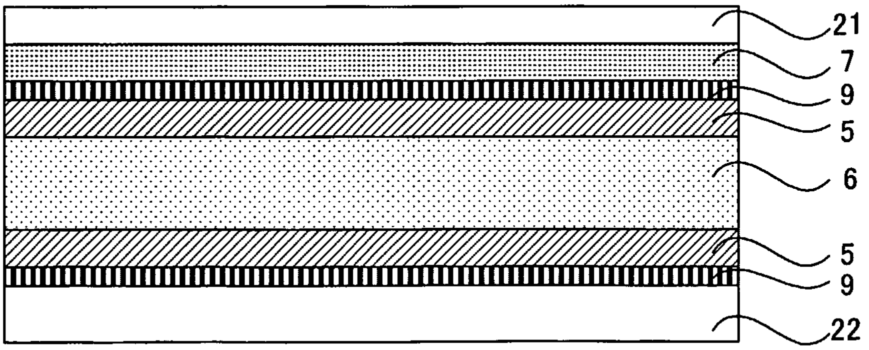


図19



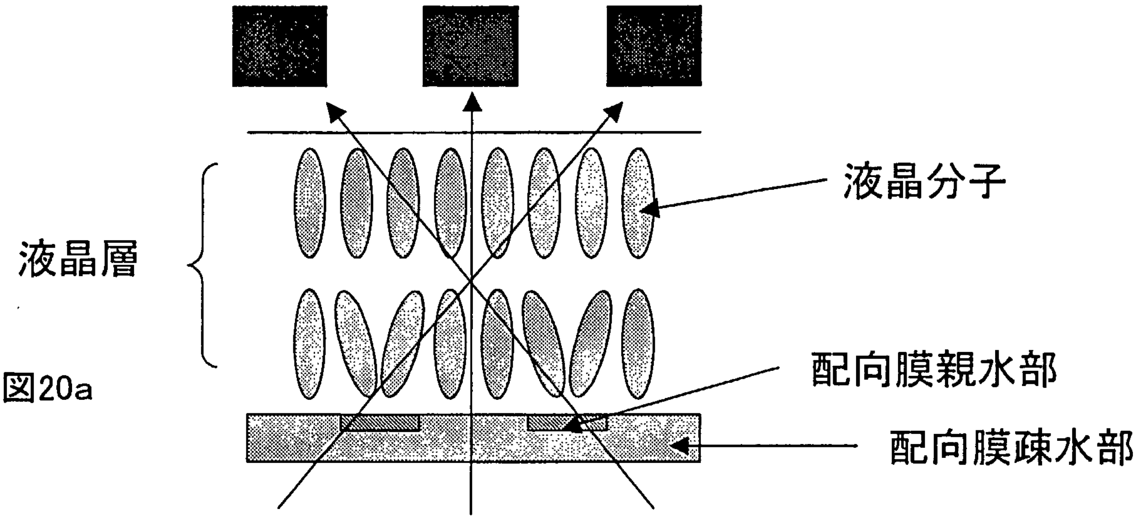


図20a

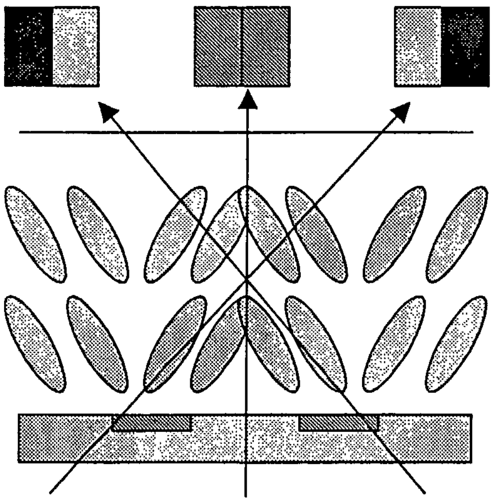


図20b

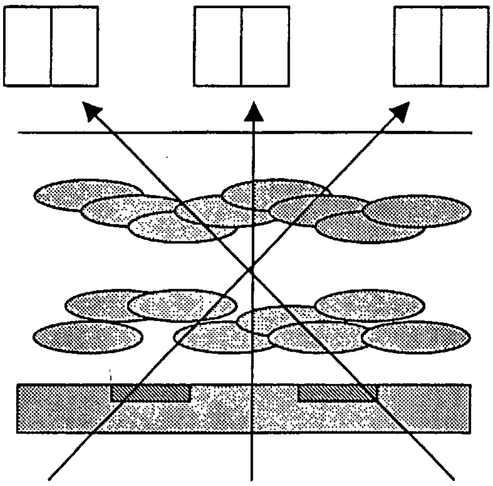


図20c

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/01664

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl^7 G02F1/1337

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)
Int.Cl^7 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	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

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 8-152640 A (Kyocera Corp.), 11 June, 1996 (11.06.96), (Family: none)	1,17
A	JP 10-206834 A (Toshiba Corp.), 07 August, 1998 (07.08.98), (Family: none)	1-20

☐ 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 document 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 19 May, 2003 (19.05.03)	Date of mailing of the international search report 03 June, 2003 (03.06.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０１６６４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ^{7}　Ｇ０２Ｆ１／１３３７

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ^{7}　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	１９７１－２００３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００３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	関連する請求の範囲の番号
Ｘ	ＪＰ　８－１５２６４０　Ａ（京セラ株式会社）１９９６．０６．１１（ファミリーなし）	１，１７
Ａ	ＪＰ　１０－２０６８３４　Ａ（株式会社東芝）１９９８．０８．０７（ファミリーなし）	１－２０

□ 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の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日　１９．０５．０３	国際調査報告の発送日　03.06.03		
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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） 藤岡　善行	２Ｘ	９２２５
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５５		