

(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
2012年2月9日(09.02.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/017884 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) C08F 20/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/067051
- (22) 国際出願日: 2011年7月27日(27.07.2011)
- (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 2010-174501 2010年8月3日(03.08.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):
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). 東洋合成工業株式会社 (Toyo Gosei Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 日鐵日本橋ビル4F Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 水▲崎▼真伸 (MIZUSAKI Masanobu) [JP/—]. 仲西 洋平 (NAKANISHI Youhei) [JP/—]. 野間 健史 (NOMA Takeshi) [JP/—]. 山田 祐一郎 (YAMADA Yuichiro) [JP/—]. 榎本 智至 (ENOMOTO Satoshi) [JP/JP]; 〒

2701609 千葉県印西市若萩四丁目2番地1 東洋合成工業株式会社感光材研究所内 Chiba (JP). 原 祐樹 (HARA Yuki) [JP/JP]; 〒2701609 千葉県印西市若萩四丁目2番地1 東洋合成工業株式会社感光材研究所内 Chiba (JP). 菊地 英夫 (KIKUCHI Hideo) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 日鐵日本橋ビル4F 東洋合成工業株式会社内 Tokyo (JP).

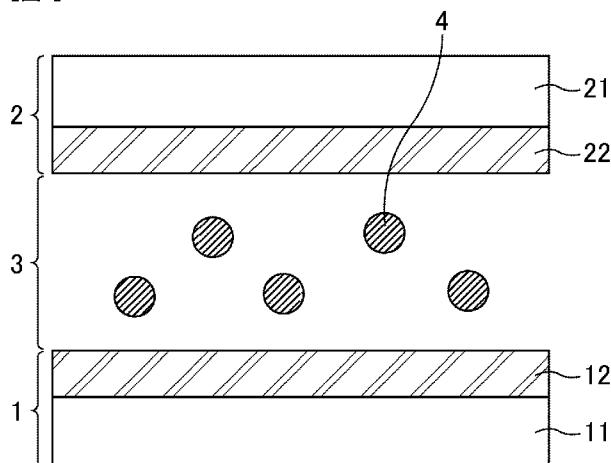
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & Associates); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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,

[続葉有]

(54) Title: LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE AND PROCESS FOR PRODUCING LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 液晶表示装置及び液晶表示装置の製造方法

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a liquid crystal display device in which high wettability to substrates can be achieved and in which burn-in is less likely to occur. The liquid crystal display device of the invention comprises a pair of substrates, and a liquid crystal layer sandwiched between the pair of substrates, wherein: the liquid crystal layer contains a liquid crystal material having negative dielectric anisotropy; at least one of the substrates includes an alignment film that vertically aligns nearby liquid crystal molecules, and a polymer layer that is formed on the alignment film and that controls the alignment of the nearby liquid crystal molecules; the polymer layer is formed as a result of at least one type of monomer producing radicals by light absorption and undergoing polymerization; the alignment film is made of a polymeric compound having a main chain containing an imide structure; and the imidization rate of the main chain is less than 50%.

(57) 要約:

[続葉有]



MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、基板への高い濡れ性が得られるとともに、焼き付きが発生しにくい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を備える液晶表示装置であって、上記液晶層は、負の誘電率異方性を有する液晶材料を含有し、上記一対の基板の少なくとも一方は、近接する液晶分子を垂直配向させる配向膜、及び、上記配向膜上に形成され、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、少なくとも 1 種のモノマーが光吸収によりラジカルを発生し重合することによって形成されたものであり、上記配向膜は、イミド構造を含む主鎖をもつ高分子化合物で構成されており、上記主鎖のイミド化率は、50%未満である液晶表示装置である。

明 細 書

発明の名称 : 液晶表示装置及び液晶表示装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、液晶表示装置及び液晶表示装置の製造方法に関する。より詳しくは、液晶の配向規制力を長時間維持するために配向膜上にポリマー層が形成された液晶表示装置、及び、配向膜上にポリマー層を形成するのに適した液晶表示装置の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 液晶表示装置は薄型、軽量及び低消費電力であることから、テレビ、パソコン、PDA等の表示機器として広く使用されている。特に近年、テレビ用液晶表示装置等に代表されるように、液晶表示装置の大型化が急速に進んでいる。大型化を行うにあたっては、大きな面積であっても高い歩留まりで製造でき、かつ広視野角を有するマルチドメイン垂直配向モード(MVA: Multi-domain Vertical Alignment)が好適に用いられる。マルチドメイン垂直配向モードでは、液晶層内に電圧が印加されていない時点において液晶分子が基板面に対して垂直に配向するため、従来のTNモード(TN: Twisted Nematic)と比べ高いコントラスト比を得ることができる。

[0003] しかしながらMVAモードはリブ(突起物)を用いているため、開口率が低下しその結果白輝度が低くなるという欠点を有している。この欠点を改善するため、リブの配置間隔を十分広くすればよいが、配向規制用構造物であるリブの数が少なくなるため、液晶に所定電圧を印加しても配向が安定するまでに時間がかかるようになり、応答速度が遅くなるという問題が生じる。このような問題を改善し、高輝度及び高速応答を可能にするためにポリマーを用いたプレチルト角付与技術(以下、PSA(Polymer Sustained Alignment: 配向維持)層ともいう。)が提案されている(例えば、特許文献1～4参照)。PSA技術では、液晶にモノマー、オリゴマー等の重合性成分(以下、モノマー等と略称する。)を混合した液晶組成物を基板間に封入し、基

板間に電圧を印加して液晶分子を傾斜させた状態でモノマー等を重合してポリマー化させる。これにより、電圧印加を取り去っても液晶は所定のプレチルト角を有し、液晶配向方位を規定することが可能となる。モノマー等の重合は熱又は光（紫外線）照射で行われる。本P S A技術を用いることにより、リブが不要となり開口率が向上すると同時に、表示領域全般に渡って90°より低いプレチルト角が付与されており、高速応答が可能となった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2009／118086号

特許文献2：中国特許第101008784号明細書

特許文献3：米国特許出願公開第2008／179565号明細書

特許文献4：米国特許第7169449号明細書

特許文献5：特開昭63－233952号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：J. Mater. Chem、2003年、13巻、1622－1630頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、本発明者らが検討を行ったところ、液晶材料、重合性モノマー及び重合開始剤を含む液晶層組成物を一對の基板間に注入し、所定の条件で重合反応を生じさせて配向膜上に配向規制力を維持するためのポリマー層を形成したとしても、従来のP S A技術では長時間同じパターンの表示を行うと、表示に「焼き付き」が発生することがあった。「焼き付き」の原因の一つとしては、電荷を持つ物質（イオン、ラジカル発生剤等）が存在することにより直流オフセット電圧がセル内部で発生するため、外部から電圧を印加すると液晶の配向状態が異なってしまうことが挙げられる。

[0007] 本発明者らは、液晶表示装置に焼き付きが生じる原因についてより詳細に検

討し、重合反応を行った後の液晶層中に含まれる成分に着目した。そして、一連の重合反応が完了した後であっても、液晶層中には未反応のモノマー、重合開始剤等が残存していることを見いだすとともに、未反応のモノマー及び重合開始剤のような電荷を帯び易い物質が液晶層中に残存していると完成後の一般的な使用態様でのバックライト光の影響、又は、組立工程後の検査用エージング工程の影響により電荷が他の物質に転移しイオン性不純物の発生が起こり易くなり、液晶表示に焼き付きが生じてしまっていたことを見いだした。

[0008] また、本発明者らは、配向膜の材料としてポリイミドを用いる場合について種々検討を行っていたところ、ポリイミドのイミド化率に着目した。そして、詳しく検討を行ったところ、ポリイミドのイミド化率が50%以上である材料を用いると、基板へ塗布する際の濡れ性が低いという問題があることを見いだした。

[0009] 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、基板への高い濡れ性が得られるとともに、焼き付きが発生しにくい液晶表示装置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

[0010] 本発明者らは、「焼き付き」を防止することができる方法について種々検討したところ、配向膜上に形成する配向規制力維持のためのPSA層と、PSA層の下地となる配向膜との組み合わせに着目した。そして、配向膜の主成分としてイミド化率が50%未満のポリイミドを用いるとともに、PSA層形成用の重合性モノマーとして、重合性モノマー自体が光吸収によりラジカルを発生し、重合が進行する重合性モノマーを用いることで、重合開始剤を用いなくとも重合反応を進行させることができるとともに、基板への濡れ性が向上するため、基板に膜厚の均一な配向膜を形成しやすくなるという利点が見いだされ、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、本発明に到達したものである。

[0011] すなわち、本発明の一側面は、一対の基板と、上記一対の基板間に挟持され

た液晶層とを備える液晶表示装置であって、上記液晶層は、負の誘電率異方性を有する液晶材料を含有し、上記一对の基板の少なくとも一方は、近接する液晶分子を垂直配向させる配向膜、及び、上記配向膜上に形成され、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、少なくとも1種のモノマーが光吸収によりラジカルを発生し重合することによって形成されたものであり、上記配向膜は、イミド構造を含む主鎖をもつ高分子化合物で構成されており、上記主鎖のイミド化率は、50%未満である液晶表示装置である。

- [0012] 本発明の液晶表示装置が備える一对の基板は、例えば、一方をアレイ基板、他方をカラーフィルタ基板として用いられる。アレイ基板は、複数の画素電極を備え、これにより画素単位で液晶の配向が制御される。カラーフィルタ基板は、複数色のカラーフィルタが、アレイ基板の画素電極とそれぞれ重畳する位置に配置され、画素単位で表示色が制御される。
- [0013] 本発明の液晶表示装置が備える一对の基板の少なくとも一方は、近接する液晶分子を垂直配向させる配向膜を有する。本発明において配向膜は、近接する液晶分子を垂直配向させる垂直配向膜であり、配向処理がなされていないもの、及び、配向処理がなされたもののいずれであってもよい。
- [0014] 本発明の液晶表示装置が備える液晶層内には、負の誘電率異方性を有する液晶材料が充填されている。したがって、液晶層内に電圧が印加されていない状態においては、液晶分子は基板面に対して垂直な配向を維持し、液晶層内に閾値以上の電圧が印加された状態においては、液晶分子は基板面に対して水平な配向に傾く。このように、本発明の液晶表示装置の液晶モードは、V Aモードの一形態である。
- [0015] 本発明の液晶表示装置が備える一对の基板の少なくとも一方は、上記配向膜上に形成され、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、少なくとも1種のモノマーが光吸収によりラジカルを発生し重合することによって形成されたものである。本発明においてポリマー層は、重合開始剤なしで重合反応が行われるので、未反応重合開始剤の残存の影響

による表示特性変化がない。そのため、表示に焼き付きが起こる可能性を低減させることができる。

[0016] 上記ポリマー層を形成することにより、上記配向膜に対して配向処理を施さなかったとしても、配向膜及びポリマー層に近接する液晶分子の初期傾斜を一定の方向に傾かせることができる。例えば、液晶分子がプレチルト配向している状態でモノマーを重合させ、ポリマー層を形成した場合には、上記配向膜が配向処理されているか否かに関わらず、ポリマー層は液晶分子に対してプレチルト配向させる構造を有する形で形成されることになる。

[0017] 上記配向膜は、イミド構造を含む主鎖をもつ高分子化合物で構成されており、上記主鎖のイミド化率は、50%未満である。すなわち、本発明の液晶表示装置が備える配向膜は、イミド化率が調整されたポリイミドで構成されている。本明細書において「イミド化率」とは、ポリイミド化合物の前駆体であるポリアミック酸のアミド基、カルボキシル基のうち、イミド化によって脱水又は環化した比率（モル%）をいう。イミド化率が50%未満となるように調整されたポリイミドを用いることで、基板への濡れ性が向上するため、基板に膜厚の均一な配向膜を形成しやすくなる。

[0018] 本発明の液晶表示装置の構成としては、このような構成要素を必須として形成されるものである限り、その他の構成要素により特に限定されるものではない。

[0019] 本発明の他の一側面は、一对の基板と、上記一对の基板に挟持された液晶層とを備える液晶表示装置の製造方法であって、上記製造方法は、上記一对の基板の少なくとも一方の基板に、近接する液晶分子を垂直配向させる配向膜を形成する工程と、上記配向膜上に、近接する液晶分子を配向制御するポリマー層を形成する工程とを有し、上記ポリマー層を形成する工程は、光吸収によりラジカルを発生させる少なくとも1種のモノマーに対して光を照射して重合を行う工程を含み、上記配向膜は、イミド構造を含む主鎖をもつ高分子化合物で構成されており、上記主鎖のイミド化率は、50%未満である液晶表示装置の製造方法である。

[0020] 本発明の製造方法によって製造される液晶表示装置の特徴は、上述の本発明の液晶表示装置で説明した特徴と同様である。

[0021] 配向膜上に形成され、近接する液晶分子を配向制御するポリマー層を形成する材料として、光吸収によりラジカルを発生し重合するモノマーを用いることで、重合開始剤なしで重合反応が行われるので、未反応重合開始剤の残存の影響による特性変化がなく、表示に焼き付きが発生する可能性を低下させることができる。

[0022] また、イミド化率が50%未満となるようにポリイミドを形成する方法によれば、基板への濡れ性が向上するため、基板に膜厚の均一な配向膜を形成しやすくなる。

[0023] 本発明の液晶表示装置の製造方法としては、このような工程を必須として形成されるものである限り、その他の工程により特に限定されるものではない。上記ポリマー層を形成する工程は、液晶層に対して閾値以上の電圧を印加した状態で光を照射して重合を行う工程であっても、液晶層に対して閾値以上の電圧を印加しない状態で光を照射して重合を行う工程であってもいずれであってもよい。

[0024] 本発明の液晶表示装置、及び、本発明の液晶表示装置の製造方法における好ましい態様について以下に詳しく説明する。

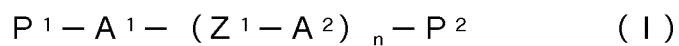
[0025] ポリイミドのイミド化率が50%未満であれば、基板への濡れ性が向上するため、基板に膜厚の均一な配向膜を形成しやすくなるという利点がある。ただし、ポリイミドのイミド化率が50%未満であるものを用いると、液晶表示装置を長時間使用した後の電圧保持率（VHR：Voltage Holding Ratio）が低下し、信頼性が低下する場合がある。そこで、以下の工夫を行うことが考えられる。

[0026] 上記ポリマー層を形成するモノマーの少なくとも1種のモノマーは、330 nm以上の波長をもつ光の照射によりラジカルを発生するモノマーであることが好ましい。より好ましくは、340 nm以上である。また、更に好ましくは、430 nm以下である。図5は、参考用のモノマーの吸光度（ $a \cdot u$

．）と配向膜成膜基板の透過率（％）との関係をまとめたグラフである。また、図6は、本発明のモノマーの一例の吸光度（ $a.u.$ ）と配向膜成膜基板の透過率（％）との関係をまとめたグラフである。図5に示すように、一般的なモノマー（参考用のモノマー）は、 320 nm 以下の波長をもつ光の照射によりラジカルを発生するモノマーが多く用いられているが、一般的に液晶表示装置に用いられる配向膜を表面に有する基板は、配向膜を構成する高分子主鎖及び側鎖の影響により 330 nm 未満の波長をもつ光を透過させるにくい傾向にある。そのため、参考用のモノマーを十分に光重合させるためには、 310 nm の紫外光を長時間又は複数回照射する必要がある。しかしながら、このような紫外光を長時間又は複数回照射すると、液晶表示装置の構成部材（例えば、配向膜及び液晶層）の劣化が進行し、焼き付き等の欠陥を生じさせる場合がある。一方で、配向膜及び液晶層の劣化の進行を止めるために短時間の紫外線照射を行った場合、モノマーが十分に重合せず、不完全なPSA層ができ、焼き付き等の欠陥を生じさせる場合がある。更に、一般的な紫外光光源は、 310 nm に小さな発光強度を有し、 330 nm 以上で大きな発光強度を持つ光を照射するものが多い。これに対し、本形態によれば、図6に示すように、 330 nm 以上の波長をもつ光を吸収するモノマーを用いており、より光利用効率を高めることができるので、短時間かつ一回の照射であっても安定なPSA層を形成することができる。具体的には、イミド化率が50％未満であるポリイミドの配向膜を用いたとしても、液晶表示装置を長時間使用した後の電圧保持率（VHR）を高く維持することができ、かつ表示の焼き付きを低減することができる。

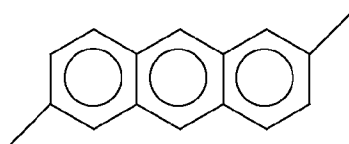
[0027] 上記モノマーの少なくとも1種のモノマーは、二官能モノマーであることが好ましい。二官能モノマーを使用することで単官能モノマーを使用する場合と比べて短時間の照射であっても配向膜の表面を覆う安定なPSA層を形成することができ、また液晶表示装置を長時間使用した後の電圧保持率（VHR）を高く維持することができる。

[0028] 上記二官能モノマーの少なくとも1種のモノマーは、下記一般式（I）：

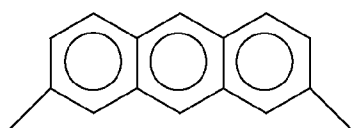


(式中、 P^1 及び P^2 は、同一又は異なって、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、又は、メタアクリロイルアミノ基を表す。 A^1 及び A^2 は、同一又は異なって、下記化学式(1-1)～(1-15)；

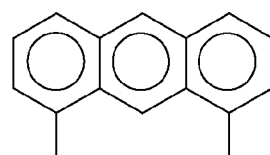
[0029] [化1]



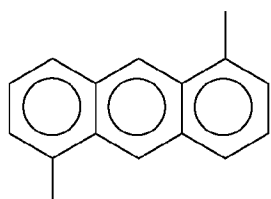
(1-1)



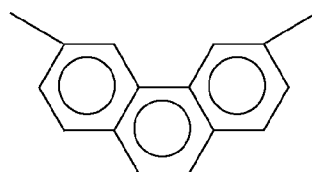
(1-2)



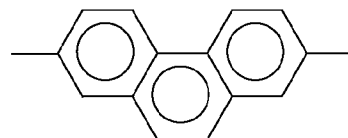
(1-3)



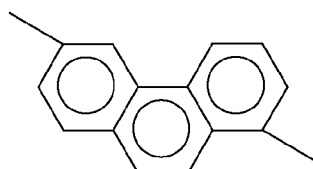
(1-4)



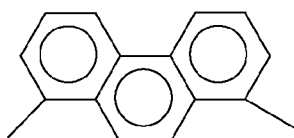
(1-5)



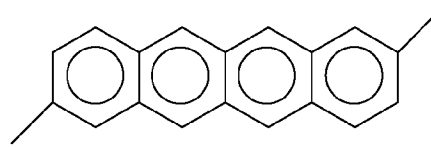
(1-6)



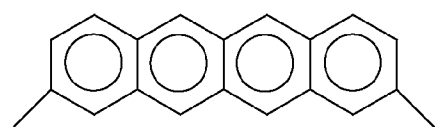
(1-7)



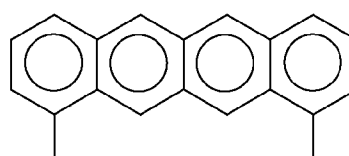
(1-8)



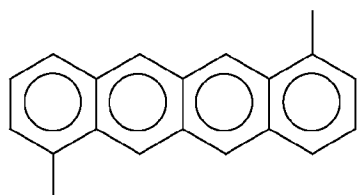
(1-9)



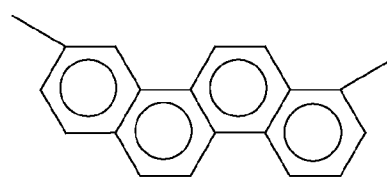
(1-10)



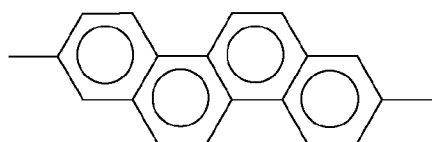
(1-11)



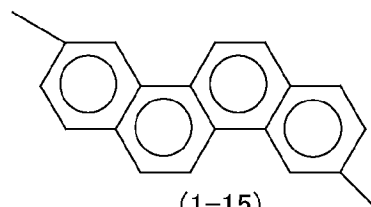
(1-12)



(1-13)



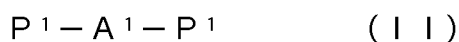
(1-14)



(1-15)

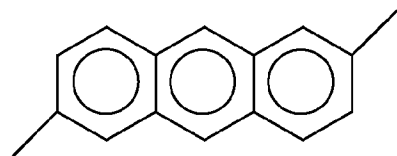
[0030] からなる群より選択されるいずれかを表す。A¹及びA²が有する水素原子は、ハロゲン基、メチル基、エチル基又はプロピル基に置換されていてもよい。Z¹は、複数ある場合は同一又は異なって、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 若しくは $-\text{S}-$ 、又は、A¹とA²若しくはA²とA²とが直接結合していることを表す。nは、0、1又は2である。)で表される縮合芳香族化合物であることが好ましい。上記モノマーが上記化学式(1-1)～(1-15)で示されるようなアントラセン、フェナントレン等のベンゼン環が3つ以上の縮合環をもつ場合、330nmよりも長波長側の光を吸収することができるので、上記参考用モノマーと比較して光の利用効率が高く、安定なPSA層を作製することができる。なお、フェナントレン系のモノマーは、アントラセン系のモノマーと比べて液晶材料に対する溶解性が高いため、光の利用効率の点でより優れているといえることができる。ただし、アントラセン系のモノマーであっても、他の液晶材料に対する溶解性が高いモノマーに少量混ぜ合わせて用いるのみで、フェナントレン系のモノマーと同等の吸光度を得ることができ、光利用効率が向上する。

[0031] 更に好ましくは、上記二官能モノマーの少なくとも1種のモノマーは、下記一般式(11)：

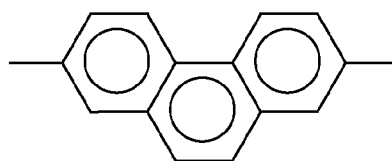


(式中、P¹は、同一又は異なって、好ましくは同一の、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、又は、メタアクリロイルアミノ基を表す。A¹は、下記化学式(2-1)及び(2-2)；

[0032] [化2]



(2-1)



(2-2)

[0033] のいずれかを表す。A¹が有する水素原子は、ハロゲン基、メチル基、エチル

基又はプロピル基に置換されていてもよい。)で表される縮合芳香族化合物であることが好ましい。上記モノマーが上記化学式(2-1)又は(2-2)で示されるようなアントラセン、フェナントレン等のベンゼン環が3つ以上の縮合環をもつ場合、330nmよりも長波長側の光を吸収することができるので、上記参考用モノマーと比較して光の利用効率が高く、安定なPSAを作製することができる。

[0034] バックライト上で1000時間放置した後の上記液晶層に対して1Vのパルス電圧を印加後、16.61ms経過した後の電圧保持率は、99.0%以上であり、かつ、バックライト上で1000時間放置した後の上記液晶層に対して、2VのDCオフセット電圧を10時間印加した後の残留DC電圧は、50mV以下であることが好ましい。これにより、信頼性が高く、かつ焼き付きの少ない液晶表示装置を得ることができる。なお、電圧保持率は、例えば、東陽テクニカ社製の液晶物性評価システム6254型で測定することができる。

発明の効果

[0035] 本発明の液晶表示装置によれば、「焼き付き」の発生を防止するとともに、基板への濡れ性が向上するため、基板に膜厚の均一な配向膜を形成しやすくなるという利点を得られる。

図面の簡単な説明

[0036] [図1]実施形態1に係る液晶表示装置の断面模式図であり、PSA重合工程前を示す。

[図2]実施形態1に係る液晶表示装置の断面模式図であり、PSA重合工程後を示す。

[図3]化学式(3)及び(4)で表される化合物の吸収スペクトル、及び、一般的な配向膜成膜基板の透過スペクトルを示すグラフである。

[図4]化学式(3)及び(6)で表される化合物の吸収スペクトル、及び、一般的な配向膜成膜基板の透過スペクトルを示すグラフである。

[図5]参考用のモノマーの吸光度(a.u.)と配向膜成膜基板の透過率(%)

）との関係をまとめたグラフである。

[図6]本発明のモノマーの一例の吸光度（a. u.）と配向膜成膜基板の透過率（％）との関係をまとめたグラフである。

発明を実施するための形態

[0037] 以下に実施形態を掲げ、本発明について図面を参照して更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施形態のみに限定されるものではない。

[0038] 実施形態 1

図 1 及び図 2 は、実施形態 1 に係る液晶表示装置の断面模式図である。図 1 は P S A 重合工程前を示し、図 2 は P S A 重合工程後を示す。図 1 及び図 2 に示すように実施形態 1 に係る液晶表示装置は、アレイ基板 1 と、カラーフィルタ基板 2 と、アレイ基板 1 及びカラーフィルタ基板 2 からなる一対の基板間に挟持された液晶層 3 とを備える。アレイ基板 1 は、ガラス等を材料とする絶縁性の透明基板と、透明基板上に形成された各種配線、画素電極、T F T（Thin Film Transistor：薄膜トランジスタ）等とを備える支持基板 1 1 を有する。カラーフィルタ基板 2 は、ガラス等を材料とする絶縁性の透明基板と、透明基板上に形成されたカラーフィルタ、ブラックマトリクス、共通電極等とを備える支持基板 2 1 を有する。

[0039] また、アレイ基板 1 は、支持基板 1 1 上に配向膜 1 2 を備え、カラーフィルタ基板 2 は、支持基板 2 1 上に配向膜 2 2 を備える。配向膜 1 2、2 2 は、イミド構造を含む主鎖をもつ高分子化合物（ポリイミド）で構成されている。例えば、配向膜 1 2、2 2 として垂直配向膜を用いることにより、配向処理が施されなくとも、液晶分子に対し略 90° のプレチルト角を付与することができる。また、垂直配向膜の表面に対し、配向処理が施されることで、液晶分子のプレチルト角を略 90° から一定角度傾斜させる（初期傾斜させる）ことができる。垂直配向膜材料には、一般的なポリマーよりも長い側鎖を有する化合物が用いられる。

[0040] 図 1 に示すように、P S A 重合工程前において液晶層 3 中には、1 種又は 2 種以上の重合性モノマー 4 が存在している。そして、P S A 重合工程によっ

て重合性モノマー４は重合を開始し、図２に示すように、配向膜１２、２２上にＰＳＡ層１３、２３が形成される。

[0041] 具体的にはＰＳＡ層１３、２３は、１種又は２種以上の重合性モノマー４と、負の誘電率異方性を有する液晶材料とを含む液晶層形成用組成物をアレイ基板１とカラーフィルタ基板２との間に注入して液晶層を形成し、一定量の光を液晶層３に照射して重合性モノマー４を光重合させることによって、形成することができる。なお、図２においてＰＳＡ層は、配向膜一面に形成された図を示しているが、実際には、点状に複数形成されていてもよく、膜厚にバラツキがあってもよい。

[0042] 実施形態１で用いる重合性モノマー４は、重合性モノマー４単独で光吸収を行い、ラジカルを発生して連鎖重合を開始するので、重合開始剤を投与する必要がない。

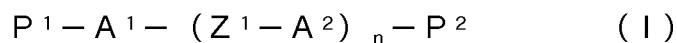
[0043] 実施形態１においては、ＰＳＡ重合工程を行う際に、液晶層３に対し閾値以上の電圧を印加した状態で光照射を行うことで、閾値以上の電圧印加状態で配向した液晶分子になった形で重合体が形成されるので、形成されるＰＳＡ層が、後に電圧無印加状態となっても液晶分子に対し初期プレチルト角を規定する配向膜として機能するような構造をもつことになる。

[0044] 実施形態１においては、液晶層３に対し閾値以上の電圧が印加された状態で光照射が行われなくてもよい。例えば、配向膜１２、２２自体が液晶分子に対しプレチルト配向を付与する特性を有する場合、配向膜１２、２２上に形成されるＰＳＡ層１３、２３は、配向膜のもつ配向安定性をより高める膜として機能する。これにより配向規制力が長時間維持されることで、配向の時間的な変化が少なくなる上、表示に焼き付きが生じにくくなる。なお、実施形態１においては、配向膜１２、２２に対し配向処理がなされた上で、更に液晶層３に対し閾値以上の電圧を印加した状態で光照射が行われてＰＳＡ層１３、２３が形成されてもよく、これにより、より配向安定性の高い膜を得ることができる。

[0045] 実施形態１は、液晶分子の配向が、例えば、支持基板１１が有する画素電極

内、又は、支持基板 21 が有する共通電極内に設けられた線状のスリットによって規定される形態であってもよい。画素電極内及び／又は共通電極内に細い線状のスリットを形成した場合、液晶分子は電圧印加時において線状のスリットに向かって一律に並んだ配向性を有するので、配向膜に配向処理が施されていなくとも、液晶分子に対しプレチルト角を付与する P S A 層を形成することができる。

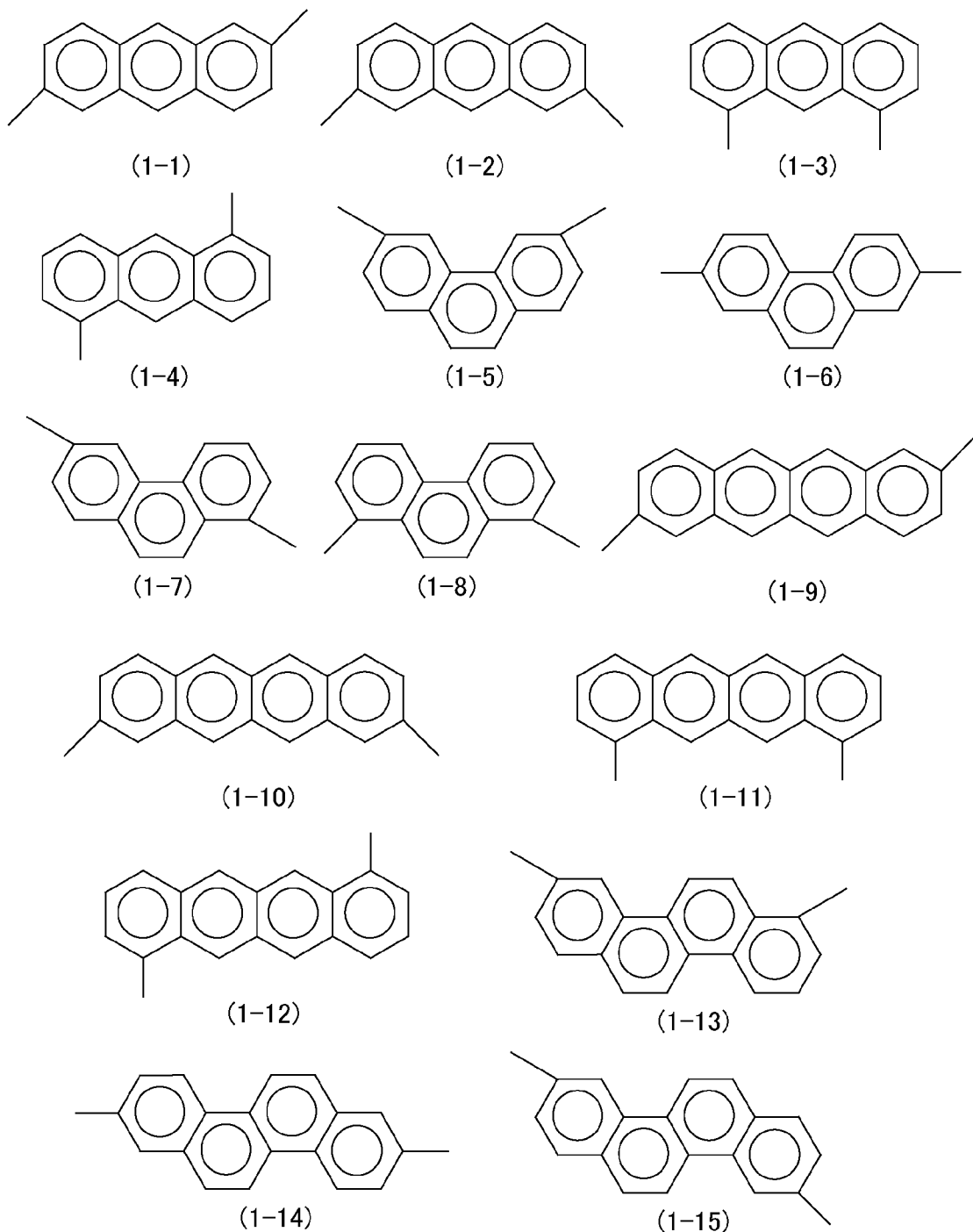
[0046] 実施形態 1 において用いる重合性モノマーの少なくとも 1 種は、330 nm 以上の波長をもつ光の照射によりラジカルを発生するモノマーであり、下記一般式 (I) :



(式中、 P^1 及び P^2 は、同一又は異なって、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、又は、メタアクリロイルアミノ基を表す。 A^1 及び A^2 は、同一又は異なって、下記化学式 (1-1) ~ (1-15) ;

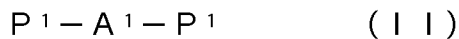
[0047]

[化3]



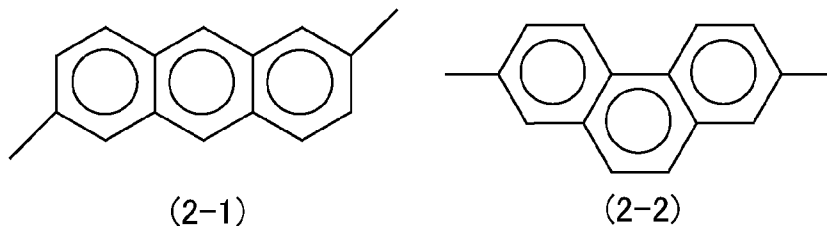
[0048] からなる群より選択されるいずれかを表す。A¹及びA²が有する水素原子は、ハロゲン基、メチル基、エチル基又はプロピル基に置換されていてもよい。Z¹は、複数ある場合は同一又は異なって、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 若しくは $-\text{S}-$ 、又は、A¹とA²若しくはA²とA²とが直接結合していることを表す。nは、0、1又は2で

ある。)で表される縮合芳香族化合物、更に好ましくは、下記一般式(11) :



(式中、 P^1 は、同一又は異なって、好ましくは同一の、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、又は、メタアクリロイルアミノ基を表す。 A^1 は、下記化学式(2-1)及び(2-2) ;

[0049] [化4]



[0050] のいずれかを表す。 A^1 が有する水素原子は、ハロゲン基、メチル基、エチル基又はプロピル基に置換されていてもよい。)で表される縮合芳香族化合物である。

[0051] これらの重合性モノマーは、二官能モノマーである。二官能モノマーによれば、液晶材料と混合させたときに単官能モノマーと比べて、安定なPSA層を形成することができる。また、一般的に液晶表示装置に用いられる配向膜を表面に有する基板は、配向膜を構成する高分子主鎖及び側鎖の影響により330nm未満の光を多く吸収する傾向にあるので、330nm以上の光を吸収するモノマーを用いることで、より光利用効率を高めることができる。アントラセン、フェナントレン等のベンゼン環が3つ以上の縮合芳香族化合物は、330nmよりも長波長側に吸収波長域を有するので、これにより、紫外線照射による重合速度を高めることができ、安定なPSA層を作製することができる。

[0052] 実施形態1に係る液晶表示装置の他の構成要素について詳述する。

[0053] 実施形態1に係る液晶表示装置においては、アレイ基板1、液晶層3及びカラーフィルタ基板2が、液晶表示装置の背面側から観察面側に向かってこの順に積層されている。アレイ基板1が有する支持基板11の背面側には、偏

光板が備え付けられている。また、カラーフィルタ基板 2 が有する支持基板 2 1 の観察面側にも、偏光板が備え付けられている。これらの偏光板に対しては、更に位相差板が配置されていてもよく、上記偏光板は、円偏光板であってもよい。

[0054] 実施形態 1 に係る液晶表示装置は、透過型、反射型及び反射透過両用型のいずれであってもよい。透過型又は反射透過両用型であれば、実施形態 1 の液晶表示装置は、更に、バックライトを備えている。バックライトは、アレイ基板 1 の更に背面側に配置され、アレイ基板 1、液晶層 3 及びカラーフィルタ基板 2 の順に光が透過するように配置される。反射型又は反射透過両用型であれば、アレイ基板 1 は、外光を反射するための反射板を備える。また、少なくとも反射光を表示として用いる領域においては、カラーフィルタ基板 2 の偏光板は、いわゆる $\lambda/4$ 位相差板を備える円偏光板である必要がある。

[0055] 実施形態 1 に係る液晶表示装置は、カラーフィルタをアレイ基板 1 に備えるカラーフィルタオンアレイ (Color Filter On Array) の形態であってもよい。また、実施形態 1 に係る液晶表示装置はモノクロディスプレイであってもよく、その場合、カラーフィルタは配置される必要はない。

[0056] 液晶層 3 には、一定電圧が印加されることで特定の方向に配向する特性をもつ液晶材料が充填されている。液晶層 3 内の液晶分子は、閾値以上の電圧の印加によってその配向性が制御される。実施形態 1 において液晶分子は、V A モードの挙動を行う。

[0057] 実施形態 1 に係る液晶表示装置は、液晶表示装置（例えば、液晶 TV（テレビジョン）、D I D（デジタルインフォメーションディスプレイ））を分解し、核磁気共鳴分析法（NMR : Nuclear Magnetic Resonance）、フーリエ変換赤外分光法（F T - I R : Fourier Transform Infrared Spectroscopy）、質量分析法（M S : Mass Spectrometry）等を用いた化学分析を行うことにより、配向膜の成分の解析、P S A 層中に存在する P S A 層形成用モノマー（重合性モノマー）の成分の解析、液晶層中に含まれる P S A 層形成用モノ

マー（重合性モノマー）の混入量、P S A層中のP S A層形成用モノマー（重合性モノマー）の存在比等を確認することができる。

[0058] 実施例 1

以下に、実施形態 1 に係る液晶表示装置が備える液晶セルを実際に作製した実施例 1 を示す。まず、一对の支持基板を用意し、垂直配向膜用の材料であるポリアミック酸溶液を一对の支持基板の表面にそれぞれ塗布し、80℃の条件下で5分間プリベークを行い、続いて200℃の条件下で60分間ポストベークを行った。

[0059] ポストベーク後の配向膜のF T - I Rスペクトルから、下記式を用いてイミド化率を算出したところ、イミド化率は30%～40%の範囲内であった。

$$\text{イミド化率 (\%)} = [A_s (C-N) / A_s (C=C)] / [A_r (C-N) / A_r (C=C)]$$

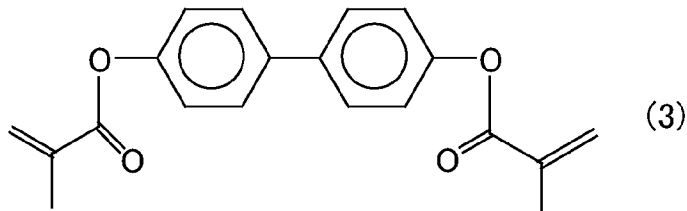
なお、 $A (C-N)$ は、イミドC-N伸縮振動（ $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ ）の吸光度を示し、 $A (C=C)$ は、芳香族C=C伸縮振動（ $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ ）の吸光度を示す。また、 A_s は、サンプル塗膜（実施例 1 の配向膜）の吸光度であり、 A_r は、参照用の塗膜の吸光度である。参照用の塗膜は、サンプル塗膜の本焼成条件を、300℃、90分間に変更することによって形成された配向膜であり、この参照用の塗膜のイミド化率を100%と仮定する。なお、イミド化率の程度は、ポストベーク温度によって調節することができる。

[0060] 次に、ポストベーク後の配向膜に対して配向処理を行った。次に、片側基板にシールを塗布し、該片側基板上に、負の誘電率異方性を有する液晶材料と、P S A層形成用の重合性モノマーとを含む液晶層形成用組成物を滴下後、他方の基板と貼り合わせを行った。

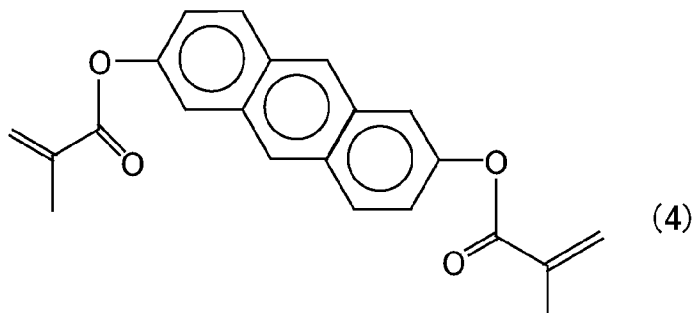
[0061] 実施例 1 では、下記化学式（3）～（5）で表される重合性モノマーを1種又は2種を組み合わせて用いている。下記化学式（3）で表される化合物は、ビフェニル系の二官能メタクリレートモノマーであり、下記化学式（4）で表される化合物は、アントラセン系の二官能メタクリレートモノマーであ

り、下記化学式（５）で表される化合物は、アントラセン系の単官能メタクリレートモノマーである。

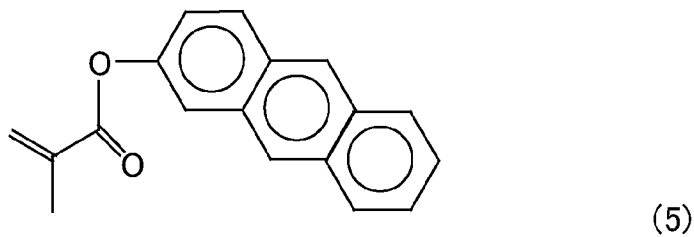
[0062] [化5]



[0063] [化6]



[0064] [化7]



[0065] 実施例 1 に示す液晶セル作成のため、PSA 層形成用モノマーとして用いる上記化学式（４）及び（５）で表される化合物の合成を行った。上記化合物は以下に示す方法に従って合成を行ったが、方法はこれに限られるものではない。

[0066] 合成例 1

< 2，6－ジメタアクリルオキシアントラセン（上記化学式（４））の合成 >

市場より入手可能な 2，6－ジヒドロキシアントラキノンを出発原料として、上記非特許文献 1 に記載の合成方法を用いて 2，6－ジヒドロキシアント

ラセンを合成し、これを原料として2, 6-ジメタアクリルオキシアントラセンを調製した。

[0067] まず、2, 6-ジヒドロキシアントラセン3 gを塩化メチレン30 gに溶解後にメタクリル酸クロライド3.6 gを添加して20℃とした。その後トリエチルアミン3.4 gを25℃以下で滴下し、室温で1時間攪拌した。その後、攪拌溶液に対し1%塩酸水を58 g滴下した。その後、得られた溶液を分液操作して塩化メチレン層を回収した。その後、回収した塩化メチレンを1%NaHCO₃で洗浄し、水洗して、その後塩化メチレンを留去した。留去後の残渣をアセトン：トルエン（1：4）の混合溶媒で再結晶させ、析出した結晶をろ過して乾燥することで、目的物の2, 6-ジメタアクリルオキシアントラセンを3.2 g得た。

[0068] 得られた化合物の分析結果は以下に示すとおりであり、¹H-NMRより、2, 6-ジメタアクリルオキシアントラセンであることが確認された。

¹H-NMR (CDCl₃, ppm) : δ = 2.12 (s, 6H, メチル基), 5.80 (s, 2H, ビニル基), 6.42 (s, 2H, ビニル基), 7.27 (dd, 2H, アントラセン環), 7.74 (s, 2H, アントラセン環), 7.99 (d, 2H, アントラセン環), 8.37 (s, 2H, アントラセン環)

[0069] 合成例2

＜2-メタアクリルオキシアントラセン（上記化学式（5））の合成＞

市場より入手可能な2-ヒドロキシアントラキノンを出発原料として、上記非特許文献1に記載の合成方法に倣って合成した2-ヒドロキシアントラセンを原料とした。

[0070] まず、2-ヒドロキシアントラセン3 gを塩化メチレン30 gに溶解後にメタクリル酸クロライド1.8 gを添加して20℃とした。その後トリエチルアミン1.7 gを25℃以下で滴下し、室温で1時間攪拌した。その後、攪拌溶液に対し1%塩酸水を29 g滴下した。その後、得られた溶液を分液操作して塩化メチレン層を回収した。その後、回収した塩化メチレンを1%N

a H C O₃で洗浄し、水洗して、その後塩化メチレンを留去した。留去後の残渣をアセトン：トルエン（１：４）の混合溶媒で再結晶させ、析出した結晶をろ過して乾燥することで、目的物の２－メタアクリルオキシアントラセンを２．６ｇ得た。

[0071] 得られた化合物の分析結果は以下に示すとおりであり、¹H-NMRより、２－メタアクリルオキシアントラセンであることが確認された。

¹H-NMR (C D C l₃, p p m) : δ = 2. 1 2 (s, 6 H, メチル基), 5. 8 1 (s, 1 H, ビニル基), 6. 4 3 (s, 1 H, ビニル基), 7. 2 5 – 7. 2 8 (m, 1 H, アントラセン環), 7. 4 6 – 7. 4 9 (m, 2 H, アントラセン環), 7. 5 5 (s, 1 H, アントラセン環), 7. 9 8 – 8. 0 4 (m, 3 H, アントラセン環), 8. 3 8 (s, 1 H, アントラセン環), 8. 4 4 (s, 1 H, アントラセン環)

[0072] 図３は、上記化学式（３）及び（４）で表される化合物の吸収スペクトル、及び、一般的な配向膜成膜基板の透過スペクトルを示すグラフである。上記化学式（３）で表される化合物は、波長３２０nmを上限として、より短波長の光を吸収する。上記化学式（４）で表される化合物は、波長４３０nmを上限として、より短波長の光を吸収する。したがって、上記化学式（４）で表される化合物は、上記化学式（３）で表される化合物では吸収が起こらない波長３３０nm～４３０nmの光を吸収することができ、上記化学式（３）で表される化合物に比べてより広い吸収波長範囲を有しているといえる。

[0073] ここでの配向膜成膜基板とは、ガラス基板上にITO（インジウム酸化スズ）膜が形成され、該ITO膜上に配向膜が成膜されてできた基板をいう。一般的な配向膜成膜基板の透過率は、波長３４０nmよりも短波長の光を透過しにくい。

[0074] 以上のことから、一般的な配向膜成膜基板を通して液晶層内に光を照射してPSA処理を行う場合、上記化学式（３）で表される化合物のみでは、重合反応が終わりきるまでに長時間かかってしまう。

[0075] 実施例1において調製したサンプルは、以下のサンプルA～Eである。サンプルAは、液晶層形成用組成物中に、上記化学式(3)で表される二官能メタクリレートモノマーを0.2wt%含み、上記化学式(4)で表される二官能メタクリレートモノマーを0.1wt%含む。サンプルBは、液晶層形成用組成物中に、上記化学式(3)で表される二官能メタクリレートモノマーを0.3wt%含む。サンプルCは、液晶層形成用組成物中に、上記化学式(3)で表される二官能メタクリレートモノマーを0.2wt%含み、上記化学式(5)で表される単官能メタクリレートモノマーを0.1wt%含む。サンプルDは、液晶層形成用組成物中に、上記化学式(4)で表される二官能メタクリレートモノマーを0.1wt%含む。サンプルEは、重合性モノマーを含まない。

[0076] 次に、一对の基板によって挟持された液晶層に対し、電圧無印加の状態ではバックライト(300～370nmにピーク波長がある紫外光)を80分間照射し、重合反応を行うことで、PSA層が垂直配向膜上に形成された液晶セルをそれぞれ完成させた。紫外光光源としては、東芝ライテック社製のFHF-32BLBを用いた。なお、FHF-32BLBは、310nmに小さな発光強度を有し、330nm以上で大きな発光強度を持つ紫外光光源である。

[0077] 続いて、完成した各液晶セルに対して、それぞれ電圧保持率(VHR)の測定を行った。VHRは、1Vのパルス電圧を印加後、16.61ms間の電荷保持を確認することで決定した。また、VHRの測定は、初期段階と、冷陰極管(CCL: Cold Cathode Fluorescent Lamp)バックライトで光を照射しながら通電後1000時間が経過してからの段階との計2回行った。表1は、上記各サンプルを用いたVHR(%)の測定結果を示す表である。

[0078]

[表1]

		初期VHR(%)	1000時間後VHR(%)
サンプルA	化学式(3)−0.2wt% +化学式(4)−0.1wt%	99.4	99.5
サンプルB	化学式(3)−0.3wt%	99.3	98.5
サンプルC	化学式(3)−0.2wt% +化学式(5)−0.1wt%	98.8	70%以下
サンプルD	化学式(4)−0.1wt%	99.4	96.5
サンプルE	未添加	99.4	98.5

[0079] 上記化学式(3)で表される二官能ビフェニル系モノマーを0.2wt%含み、上記化学式(4)で表される二官能アントラセン系モノマーを0.1wt%含む組成物を用いることにより、1000時間経過後であってもVHR99.0%以上を維持し、長期信頼性を得ることができた。これは二官能アントラセン系モノマーを用いることにより、紫外光照射による重合速度が上がり、安定なPSA層が形成されたためである。

[0080] 上記化学式(3)で表される二官能ビフェニル系モノマーを0.3wt%含む組成物では、紫外光の長時間照射（例えば、10時間以上）が必要であり、80分の照射では安定なPSA層が形成されておらず、1000時間経過後のVHRは、98%台まで低下した。

[0081] 上記化学式(3)で表される二官能ビフェニル系モノマーを0.2wt%含み、上記化学式(5)で表される単官能アントラセン系モノマーを0.1wt%含む組成物を用いると、1000時間経過後のVHRは70%以下まで低下した。これによりアントラセン系モノマーであっても、単官能モノマーを用いると信頼性は低下することが示された。

[0082] 上記化学式(4)で表される二官能アントラセン系モノマーを0.1wt%含む組成物では、PSA層の形成が不十分であり、1000時間経過後のVHRは96%台まで低下した。これにより、液晶材料への溶解性の低い二官能アントラセン系モノマーのみでは、UV照射による配向膜劣化の影響が強くなるため信頼性は低下することが示された。

[0083] モノマーを添加せずPSA層を形成しない場合、VHRは1000時間で98%台まで低下した。これはイミド化率が30~40%と低いためである。

[0084] 以上のことから、上記化学式(4)で表される二官能アントラセン系モノマ

ーを0.1wt%含み、かつ上記化学式(3)で表される二官能ビフェニル系モノマーを0.2wt%含む組成物を用いてPSA層を形成することにより、長期に渡ってVHRの高い液晶表示装置を設計することができることがわかった。

[0085] また、波長330～430nm付近に吸収を示す上記化学式(4)で表される二官能アントラセン系モノマーを少量(例えば、0.1wt%程度)添加するのみで、紫外光照射による重合時間を短縮できるとともに、液晶表示装置の焼き付きを低減させることができることがわかった。

[0086] 更に、イミド化率が50%未満のポリイミド配向膜を用いたとしても、PSA層で配向膜を覆うので、VHRの低下を抑制し長期信頼性を改善できることがわかった。

[0087] 以下に、各サンプルについて残留DC電圧の測定を行ったときの結果を示す。表2は、上記各サンプルを用いた残留DC電圧(mV)の測定結果を示す表である。実施例1において残留DC電圧の値は、DCオフセット電圧2Vを10時間印加した後、フリッカ消去法を用いることで決定している。

[0088] [表2]

	組成物重量比	残留DC電圧(mV)
サンプルA	化学式(3)－0.2wt% ＋化学式(4)－0.1wt%	10
サンプルB	化学式(3)－0.3wt%	160
サンプルC	化学式(3)－0.2wt% ＋化学式(5)－0.1wt%	260
サンプルD	化学式(4)－0.1wt%	20
サンプルE	未添加	210

[0089] 上記化学式(3)で表される二官能ビフェニル系モノマーを0.2wt%含み、上記化学式(4)で表される二官能アントラセン系モノマーを0.1wt%含む組成物を用いることにより、残留DC電圧は10mVと小さくなり、焼き付き残像の改善効果が得られた。これは二官能アントラセン系モノマーを用いることにより、紫外光照射による重合速度が上がり、安定なPSA層が形成されたためである。

[0090] 上記化学式(3)で表される二官能ビフェニル系モノマーを0.3wt%含む組成物では、紫外光の長時間照射(例えば、10時間以上)が必要であり

、80分の照射では安定なPSA層が形成されておらず、残留DC電圧は160mVとなった。

[0091] 上記化学式(3)で表される二官能ビフェニル系モノマーを0.2wt%含み、上記化学式(5)で表される単官能アントラセン系モノマーを0.1wt%含む組成物を用いると、残留DC電圧は260mVと悪化した。これによりアントラセン系モノマーであっても、単官能モノマーを用いると焼き付き残像は顕著になることが示された。

[0092] 上記化学式(4)で表される二官能アントラセン系モノマーを0.1wt%含む組成物では、PSA層の形成が不十分であり、残留DC電圧低減の効果はあるものの20mVとなり、上記化学式(3)で表される二官能ビフェニル系モノマーを0.2wt%混合した場合に比べて高い値となった。これにより、溶解性の低い二官能アントラセン系モノマーのみでは、配向膜の影響が強く、焼き付き残像の改善は少ないことが示された。

[0093] モノマーを添加せずPSA層を形成しない場合、残留DC電圧は210mVと高い値だった。この理由としては、1000時間バックライト上に放置したことにより、VHRが低下したこと、すなわち、イオン性不純物密度が増加したと考えられること、また、液晶層と配向膜のポリイミド側鎖で構成される界面に電荷が貯まり易いことが要因として考えられる。

[0094] 以上のことから、上記化学式(4)で表される二官能アントラセン系モノマーを0.1wt%含み、かつ上記化学式(3)で表される二官能ビフェニル系モノマーを0.2wt%含む組成物を用いてPSA層を形成することにより、残留DC電圧が少ない液晶表示装置を設計することができることがわかった。

[0095] また、イミド化率が50%未満のポリイミド配向膜を用いたとしても、PSA層で配向膜を覆うので、残留DC電圧を抑制し長期信頼性を改善できることがわかった。

[0096] 実施例2

以下に、実施形態1に係る液晶表示装置が備える液晶セルを実際に作製した

実施例 2 を示す。実施例 2 で用いた液晶セルは、配向膜に配向処理を施さなかったこと、及び、P S A 層の形成の際に、閾値以上の電圧を印加した状態で光の照射を行ったこと以外は、実施例 1 と同様の方法を用いて各サンプルを作製している。

[0097] 実施例 2 において調製したサンプルは、以下のサンプル F ～ J である。サンプル F は、液晶層形成用組成物中に、上記化学式 (3) で表される二官能メタクリレートモノマーを 0.2 w t % 含み、上記化学式 (4) で表される二官能メタクリレートモノマーを 0.1 w t % 含む。サンプル G は、液晶層形成用組成物中に、上記化学式 (3) で表される二官能メタクリレートモノマーを 0.3 w t % 含む。サンプル H は、液晶層形成用組成物中に、上記化学式 (3) で表される二官能メタクリレートモノマーを 0.2 w t % 含み、上記化学式 (5) で表される単官能メタクリレートモノマーを 0.1 w t % を含む。サンプル I は、液晶層形成用組成物中に、上記化学式 (4) で表される二官能メタクリレートモノマーを 0.1 w t % 含む。サンプル J は、重合性モノマーを含まない。

[0098] 次に、一对の基板によって挟持された液晶層に対し、閾値以上の電圧 (10 V の矩形波電圧) 印加の状態ブラックライト (300 ～ 370 nm にピーク波長がある紫外光) を 80 分間照射し、重合反応を行うことで、P S A 層が垂直配向膜上に形成された液晶セルをそれぞれ完成させた。紫外光光源としては、東芝ライテック社製の F H F - 3 2 B L B を用いた。

[0099] 続いて、完成した各液晶セルに対して、それぞれ電圧保持率 (V H R) の測定を行った。V H R は、1 V のパルス電圧を印加後、16.61 m s 間の電荷保持を確認することで決定した。また、V H R の測定は、初期段階と、C C F L バックライトで光を照射しながら通電後 1000 時間が経過してからの段階との計 2 回行った。表 3 は、上記各サンプルを用いた V H R (%) の測定結果を示す表である。

[0100]

[表3]

		初期VHR(%)	1000時間後VHR(%)
サンプルF	化学式(3)-0.2wt% +化学式(4)-0.1wt%	99.4	99.5
サンプルG	化学式(3)-0.3wt%	99.3	98.6
サンプルH	化学式(3)-0.2wt% +化学式(5)-0.1wt%	99.0	70%以下
サンプルI	化学式(4)-0.1wt%	99.5	95.0
サンプルJ	未添加	99.5	98.5

[0101] 上記化学式(3)で表される二官能ビフェニル系モノマーを0.2wt%含み、上記化学式(4)で表される二官能アントラセン系モノマーを0.1wt%含む組成物を用いることにより、1000時間経過後であってもVHR99.0%以上を維持し、長期信頼性を得ることができた。これは二官能アントラセン系モノマーを用いることにより、紫外光照射による重合速度が上がり、安定なPSA層が形成されたためである。

[0102] 上記化学式(3)で表される二官能ビフェニル系モノマーを0.3wt%含む組成物では紫外光の長時間照射(例えば、10時間以上)が必要であり、80分の照射では安定なPSA層が形成されておらず、1000時間経過後のVHRは、98%台まで低下した。

[0103] 上記化学式(3)で表される二官能ビフェニル系モノマーを0.2wt%含み、上記化学式(5)で表される単官能アントラセン系モノマーを0.1wt%含む組成物を用いると、1000時間経過後のVHRは70%以下まで低下した。これによりアントラセン系モノマーであっても単官能モノマーを用いると信頼性は低下することが示された。

[0104] 上記化学式(4)で表される二官能アントラセン系モノマーを0.1wt%含む組成物では、PSA層の形成が不十分であり、1000時間経過後のVHRは95%台まで低下した。これにより、液晶材料への溶解性の低い二官能アントラセン系モノマーのみでは、UV照射による配向膜劣化の影響が強くなるため信頼性は低下することが示された。

[0105] モノマーを添加せずPSA層を形成しない場合、VHRは1000時間で98%台まで低下した。これはイミド化率が30~40%と低いためである。

[0106] 以上のことから、上記化学式(4)で表される二官能アントラセン系モノマ

ーを0.1wt%含み、かつ上記化学式(3)で表される二官能ビフェニル系モノマーを0.2wt%含む組成物を用いてPSA層を形成することにより、長期に渡ってVHRの高い液晶表示装置を設計することができることがわかった。

[0107] また、波長330～430nm付近に吸収を示す上記化学式(4)で表される二官能アントラセン系モノマーを少量(例えば、0.1wt%程度)添加するのみで、紫外光照射による重合時間を短縮できるとともに、液晶表示装置の焼き付きを低減させることができることがわかった。

[0108] 更に、イミド化率が50%未満のポリイミド配向膜を用いたとしても、PSA層で配向膜を覆うので、VHRの低下を抑制し長期信頼性を改善できることがわかった。

[0109] 以下に、各サンプルについて残留DC電圧の測定を行ったときの結果を示す。表4は、上記各サンプルを用いた残留DC電圧(mV)の測定結果を示す表である。実施例2において残留DC電圧の値は、DCオフセット電圧2Vを10時間印加した後、フリッカ消去法を用いることで決定している。

[0110] [表4]

		残留DC電圧(mV)
サンプルF	化学式(3)－0.2wt% +化学式(4)－0.1wt%	0
サンプルG	化学式(3)－0.3wt%	120
サンプルH	化学式(3)－0.2wt% +化学式(5)－0.1wt%	250
サンプルI	化学式(4)－0.1wt%	10
サンプルJ	未添加	180

[0111] 上記化学式(3)で表される二官能ビフェニル系モノマーを0.2wt%含み、上記化学式(4)で表される二官能アントラセン系モノマーを0.1wt%含む組成物を用いることにより、残留DC電圧は0mVとなり、焼き付き残像の改善効果が得られた。これは二官能アントラセン系モノマーを用いることにより、紫外光照射による重合速度が上がり、安定なPSA層が形成されたためである。

[0112] 上記化学式(3)で表される二官能ビフェニル系モノマーを0.3wt%含む組成物では、紫外光の長時間照射(例えば、10時間以上)が必要であり

、80分の照射では安定なPSA層が形成されておらず、残留DC電圧は120mVとなった。

[0113] 上記化学式(3)で表される二官能ビフェニル系モノマーを0.2wt%含み、上記化学式(5)で表される単官能アントラセン系モノマーを0.1wt%含む組成物を用いると、残留DC電圧は250mVと悪化した。これによりアントラセン系モノマーであっても、単官能モノマーを用いると焼き付き残像は顕著になることが示された。

[0114] 上記化学式(4)で表される二官能アントラセン系モノマーを0.1wt%含む組成物では、PSA層の形成が不十分であり、残留DC電圧低減の効果はあるものの10mVとなり、上記化学式(3)で表される二官能ビフェニル系モノマーを0.2wt%を混合した場合に比べて高い値となった。これにより、溶解性の低い二官能アントラセン系モノマーのみでは、配向膜の影響が強く、焼き付き残像の改善は少ないことが示された。

[0115] モノマーを添加せずPSA層を形成しない場合、残留DC電圧は180mVと高い値だった。この理由としては、1000時間バックライト上に放置したことによりVHRが低下したこと、すなわち、イオン性不純物密度が増加したと考えられること、また、液晶層と配向膜のポリイミド側鎖で構成される界面に電荷が貯まり易いことが要因として考えられる。

[0116] 以上のことから、上記化学式(4)で表される二官能アントラセン系モノマーを0.1wt%含み、かつ上記化学式(3)で表される二官能ビフェニル系モノマーを0.2wt%含む組成物を用いてPSA層を形成することにより、残留DC電圧が少ない液晶表示装置を設計することができることがわかった。

[0117] 更に、イミド化率が50%未満のポリイミド配向膜を用いたとしても、PSA層で配向膜を覆うので、残留DC電圧を抑制し長期信頼性を改善できることがわかった。

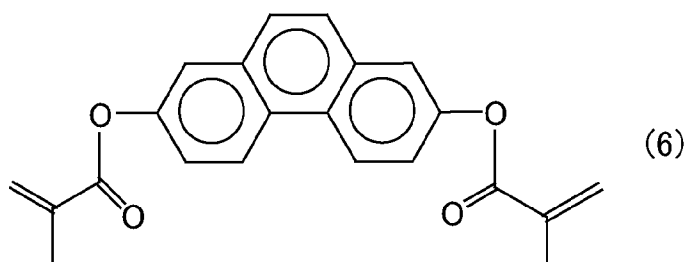
[0118] 実施例3

以下に、実施形態1に係る液晶表示装置が備える液晶セルを実際に作製した

実施例 3 を示す。実施例 3 で用いた液晶セルは、液晶層形成用組成物に含まれる重合性モノマーの成分及び重量比が異なること以外は、実施例 1 と同様の方法を用いてサンプルを作製している。

[0119] 実施例 3 では、上記化学式 (3) 及び下記化学式 (6) で表される重合性モノマーを 1 種又は 2 種を組み合わせ用いている。下記化学式 (6) で表される化合物は、フェナントレン系の二官能メタクリレートモノマーである。

[0120] [化8]



[0121] 実施例 3 に示す液晶セル作製のため、P S A 層形成用モノマーとして用いる上記化学式 (6) で表される化合物の合成を行った。上記化合物は以下に示す方法に従って合成を行ったが、方法はこれに限られるものではない。

[0122] 合成例 3

< 2, 7-ジメタアクリルオキシフェナントレン (上記化学式 (6)) の合成 >

市場より入手可能なフェナントレンを出発原料として上記特許文献 5 に記載の合成方法を用いて 2, 7-ジメタアクリルオキシフェナントレンを調製した。

[0123] 得られた化合物の分析結果は以下に示すとおりであり、¹H-NMR より、2, 7-ジメタアクリルオキシフェナントレンであることが確認された。

¹H-NMR (CDCl₃, ppm) : δ = 2.12 (s, 6H, メチル基), 5.81 (s, 2H, ビニル基), 6.43 (s, 2H, ビニル基), 7.44 (d, 2H, フェナントレン環), 7.66 (s, 2H, フェナントレン環), 7.71 (s, 2H, フェナントレン環), 8.66 (d, 2H, フェナントレン環)

[0124] 図4は、上記化学式(3)及び(6)で表される化合物の吸収スペクトル、及び、一般的な配向膜成膜基板の透過スペクトルを示すグラフである。上記化学式(3)で表される化合物は、波長320nmを上限として、より短波長の光を吸収する。上記化学式(6)で表される化合物は、実質的に波長360nmを上限として、より短波長の光を吸収する。したがって、上記化学式(6)で表される化合物は、上記化学式(3)で表される化合物では吸収が起こらない波長330nm～360nmの光を吸収することができ、上記化学式(3)で表される化合物に比べてより広い吸収波長範囲を有しているといえる。

[0125] 実施例3において調製したサンプルは、以下のサンプルK、Lである。サンプルKは、上記化学式(6)で表される二官能メタクリレートモノマーを0.6wt%含む。サンプルLは、上記化学式(6)で表される二官能メタクリレートモノマーを0.3wt%含む、上記化学式(3)で表される二官能メタクリレートモノマーを0.3wt%含む。

[0126] 次に、一对の基板によって挟持された液晶層に対し、電圧無印加の状態ではバックライト(300～370nmにピーク波長がある紫外光)を80分間照射し、重合反応を行うことで、PSA層が垂直配向膜上に形成された液晶セルをそれぞれ完成させた。紫外光光源としては、東芝ライテック社製のFH-32BLBを用いた。

[0127] 続いて、完成した各液晶セルに対して、それぞれ電圧保持率(VHR)の測定を行った。VHRは、1Vのパルス電圧を印加後、16.61ms間の電荷保持を確認することで決定した。また、VHRの測定は、初期段階と、CCFLバックライトで光を照射しながら通電後1000時間が経過してから段階との計2回行った。表5は、上記各サンプルを用いたVHR(%)の測定結果を示す表である。

[0128] [表5]

		初期VHR(%)	1000時間後VHR(%)
サンプルK	化学式(6)－0.6wt%	99.1	99.5
サンプルL	化学式(6)－0.3wt% +化学式(3)－0.3wt%	99.4	99.5

[0129] 上記化学式（６）で表される二官能フェナントレン系モノマーを用いてＰＳＡ層を形成することにより、１０００時間経過後であってもＶＨＲ９９．０％以上を維持し、長期信頼性を得ることができた。

[0130] また、上記化学式（３）で表される二官能ビフェニル系モノマーと混合した場合においても、１０００時間経過後のＶＨＲは９９．０％以上であり、長期信頼性を得ることができた。このことから、上記化学式（６）で表される二官能モノマーを用いることで、従来と比べて短時間の紫外光照射でＰＳＡ層が形成されるため、長期信頼性の改善に有効であることがわかった。

[0131] 以下に、各サンプルについて残留ＤＣ電圧の測定を行ったときの結果を示す。表６は、上記各サンプルを用いた残留ＤＣ電圧（ｍＶ）の測定結果を示す表である。実施例３において残留ＤＣ電圧の値は、ＤＣオフセット電圧２Ｖを１０時間印加した後、フリッカ消去法を用いることで決定している。

[0132] [表６]

		残留ＤＣ電圧（ｍＶ）
サンプルＫ	化学式（６）－０．６wt％	０
サンプルＬ	化学式（６）－０．３wt％ ＋化学式（３）－０．３wt％	０

[0133] 上記化学式（６）で表される二官能フェナントレン系モノマーを用いてＰＳＡ層を形成することにより、残留ＤＣ電圧は０ｍＶとなり、焼き付き残像に関して優れた改善効果を得ることができた。

また、上記化学式（３）で表される二官能ビフェニル系モノマーと混合した場合においても、残留ＤＣ電圧は０ｍＶであり、焼き付き残像に関して優れた改善効果を得ることができた。

[0134] 上記化学式（６）で表される二官能フェナントレン系モノマーを用いることで、従来と比べて短時間の紫外光照射でＰＳＡ層が形成されるため、構成部材の劣化を防ぐことができ、焼き付き残像発生の改善に有効であることがわかった。

[0135] 実施例４

以下に、実施形態１に係る液晶表示装置が備える液晶セルを実際に作製した実施例４を示す。実施例４で用いた液晶セルは、液晶層形成用組成物に含ま

れる重合性モノマーの成分及び重量比が異なること以外は、実施例 2 と同様の方法を用いてサンプルを作製している。

[0136] 実施例 4 において調製したサンプルは、以下のサンプル M、N である。サンプル M は、上記化学式 (6) で表される二官能メタクリレートモノマーを 0.6 wt % 含む。サンプル N は、上記化学式 (6) で表される二官能メタクリレートモノマーを 0.3 wt % 含む、上記化学式 (3) で表される二官能メタクリレートモノマーを 0.3 wt % 含む。

[0137] 次に、一对の基板によって挟持された液晶層に対し、閾値以上の電圧を印加した状態でブラックライト (300~370 nm にピーク波長がある紫外光) を 80 分間照射し、重合反応を行うことで、PSA 層が垂直配向膜上に形成された液晶セルをそれぞれ完成させた。紫外光光源としては、東芝ライテック社製の FHF-32BLB を用いた。

[0138] 続いて、完成した各液晶セルに対して、それぞれ電圧保持率 (VHR) の測定を行った。VHR は、1 V のパルス電圧を印加後、16.61 ms 間の電荷保持を確認することで決定した。また、VHR の測定は、初期段階と、CCFL バックライトで光を照射しながら通電後 1000 時間が経過してからの段階との計 2 回行った。表 7 は、上記各サンプルを用いた VHR (%) の測定結果を示す表である。

[0139] [表 7]

		初期 VHR (%)	1000 時間後 VHR (%)
サンプル M	化学式 (6) - 0.6 wt %	99.1	99.5
サンプル N	化学式 (6) - 0.3 wt % + 化学式 (3) - 0.3 wt %	99.2	99.5

[0140] 上記化学式 (6) で表される二官能フェナントレン系モノマーを用いて PSA 層を形成することにより、1000 時間経過後であっても VHR 99.0 % 以上を維持し、長期信頼性を得ることができた。

[0141] また、上記化学式 (3) で表される二官能ビフェニル系モノマーと混合した場合においても、1000 時間経過後の VHR は 99.0 % 以上であり、長期信頼性を得ることができた。このことから、上記化学式 (6) で表される二官能モノマーを用いることで、従来と比べて短時間の紫外光照射で PSA

層が形成されるため、長期信頼性の改善に有効であることがわかった。

[0142] 以下に、各サンプルについて残留DC電圧の測定を行ったときの結果を示す。表8は、上記各サンプルを用いた残留DC電圧（mV）の測定結果を示す表である。実施例4において残留DC電圧の値は、DCオフセット電圧2Vを10時間印加した後、フリッカ消去法を用いることで決定している。

[0143] [表8]

		残留DC電圧(mV)
サンプルM	化学式(6)－0.6wt%	0
サンプルN	化学式(6)－0.3wt% ＋化学式(3)－0.3wt%	0

[0144] 上記化学式(6)で表される二官能フェナントレン系モノマーを用いてPSA層を形成することにより、残留DC電圧は0mVとなり、焼き付き残像に関して優れた改善効果を得ることができた。

また、上記化学式(3)で表される二官能ビフェニル系モノマーと混合した場合においても、残留DC電圧は0mVであり、焼き付き残像に関して優れた改善効果を得ることができた。

[0145] 上記化学式(6)で表される二官能フェナントレン系モノマーを用いることで、従来と比べて短時間の紫外光照射でPSA層が形成されるため、構成部材の劣化を防ぐことができ、焼き付き残像発生の改善に有効であることがわかった。

[0146] なお、本願は、2010年8月3日に出願された日本国特許出願2010-174501号を基礎として、パリ条約ないし移行する国における法規に基づく優先権を主張するものである。該出願の内容は、その全体が本願中に参照として組み込まれている。

符号の説明

[0147] 1：アレイ基板
2：カラーフィルタ基板
3：液晶層
4：重合性モノマー

1 1、2 1 : 支持基板

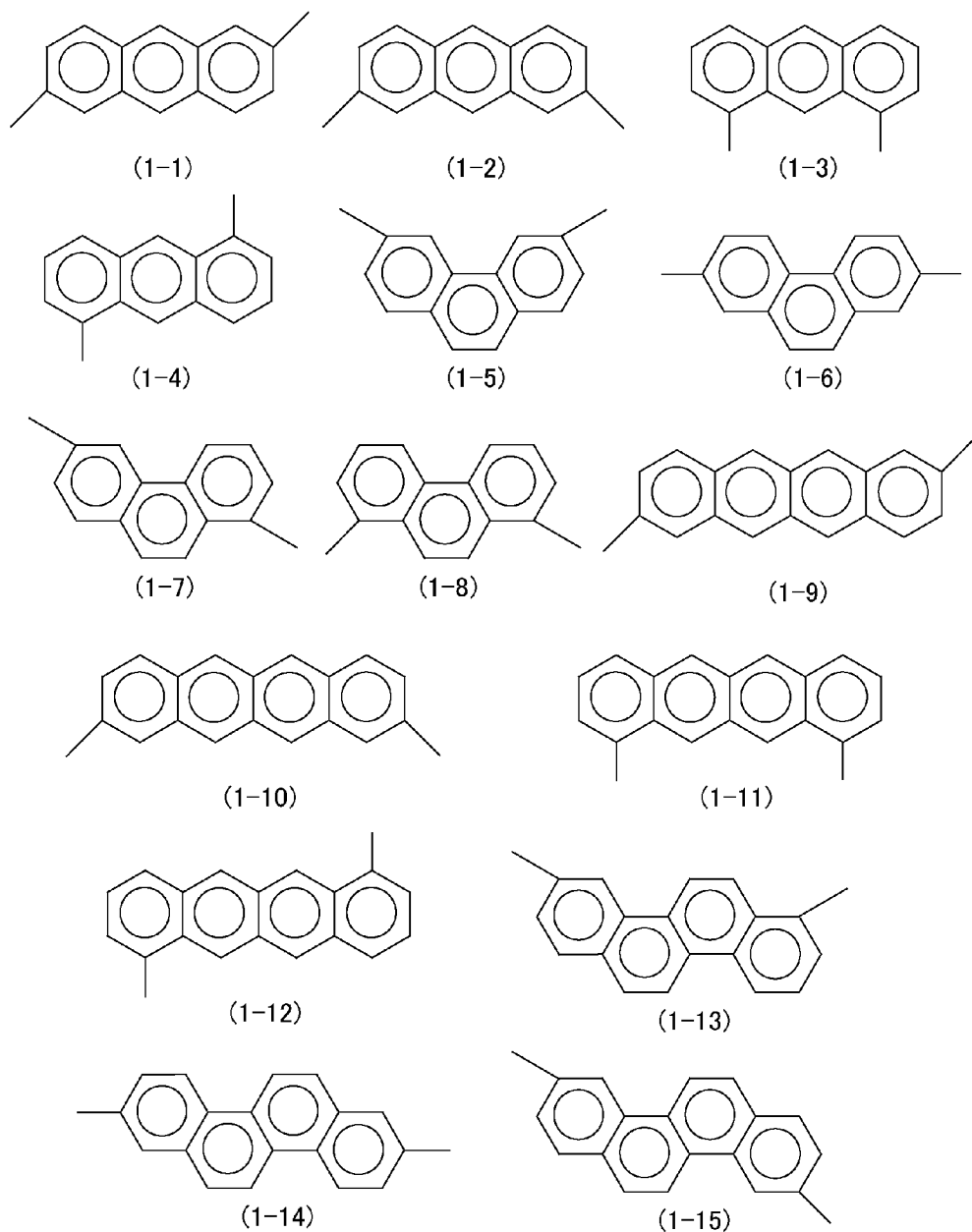
1 2、2 2 : 配向膜

1 3、2 3 : P S A 層 (ポリマー層)

請求の範囲

- [請求項1] 一対の基板と、該一対の基板間に挟持された液晶層とを備える液晶表示装置であって、
 該液晶層は、負の誘電率異方性を有する液晶材料を含有し、
 該一対の基板の少なくとも一方は、近接する液晶分子を垂直配向させる配向膜、及び、該配向膜上に形成され、近接する液晶分子を配向制御するポリマー層を有し、
 該ポリマー層は、少なくとも1種のモノマーが光吸収によりラジカルを発生し重合することによって形成されたものであり、
 該配向膜は、イミド構造を含む主鎖をもつ高分子化合物で構成されており、
 該主鎖のイミド化率は、50%未満であることを特徴とする液晶表示装置。
- [請求項2] 前記少なくとも1種のモノマーは、330nm以上の波長をもつ光の照射によりラジカルを発生するモノマー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] 前記少なくとも1種のモノマーは、二官能モノマーであることを特徴とする請求項1又は2記載の液晶表示装置。
- [請求項4] 前記少なくとも1種のモノマーは、下記一般式(1)：
- $$P^1 - A^1 - (Z^1 - A^2)_n - P^2 \quad (1)$$
- (式中、 P^1 及び P^2 は、同一又は異なって、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、又は、メタアクリロイルアミノ基を表す。 A^1 及び A^2 は、同一又は異なって、下記化学式(1-1)～(1-15)；

[化1]

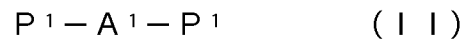


からなる群より選択されるいずれかを表す。 A^1 及び A^2 が有する水素原子は、ハロゲン基、メチル基、エチル基又はプロピル基に置換されていてもよい。 Z^1 は、複数ある場合は同一又は異なって、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 若しくは $-S-$ 、又は、 A^1 と A^2 若しくは A^2 と A^2 とが直接結合していることを表す。 n は、0、1又は2である。)

で表される縮合芳香族化合物である

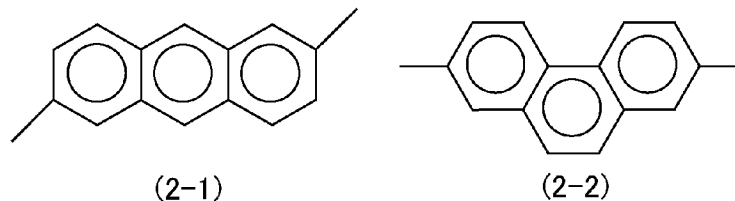
ことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の液晶表示装置。

[請求項5] 前記少なくとも 1 種のモノマーは、下記一般式 (11) :



(式中、 P^1 は、同一又は異なって、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、又は、メタアクリロイルアミノ基を表す。 A^1 は、下記化学式 (2-1) 及び (2-2) ;

[化2]



のいずれかを表す。 A^1 が有する水素原子は、ハロゲン基、メチル基、エチル基又はプロピル基に置換されていてもよい。)

で表される縮合芳香族化合物である

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6] バックライト上で 1000 時間放置した後の前記液晶層に対して 1 V のパルス電圧を印加後、16.61 ms 経過した後の電圧保持率は、99.0%以上であり、かつ、バックライト上で 1000 時間放置した後の前記液晶層に対して、2 V の DC オフセット電圧を 10 時間印加した後の残留 DC 電圧は、50 mV 以下である

ことを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の液晶表示装置。

[請求項7] 一対の基板と、該一対の基板に挟持された液晶層とを備える液晶表示装置の製造方法であって、該製造方法は、該一対の基板の少なくとも一方の基板に、近接する液晶分子を垂直配向させる配向膜を形成する工程と、該配向膜上に、近接する液晶分子を配向制御するポリマー層を形成する工程とを有し、
該ポリマー層を形成する工程は、光吸収によりラジカルを発生させる少なくとも 1 種のモノマーに対して光を照射して重合を行う工程を含

み、

該配向膜は、イミド構造を含む主鎖をもつ高分子化合物で構成されており、

該主鎖のイミド化率は、50%未満であることを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

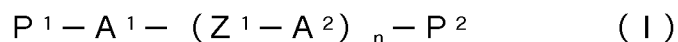
[請求項8] 前記ポリマー層を形成する工程は、液晶層に対して閾値以上の電圧を印加した状態で光を照射して重合を行う工程であることを特徴とする請求項7記載の液晶表示装置の製造方法。

[請求項9] 前記ポリマー層を形成する工程は、液晶層に対して閾値以上の電圧を印加しない状態で光を照射して重合を行う工程であることを特徴とする請求項7記載の液晶表示装置の製造方法。

[請求項10] 前記少なくとも1種のモノマーは、330nm以上の波長をもつ光の照射によりラジカルを発生するモノマーであることを特徴とする請求項7～9のいずれかに記載の液晶表示装置の製造方法。

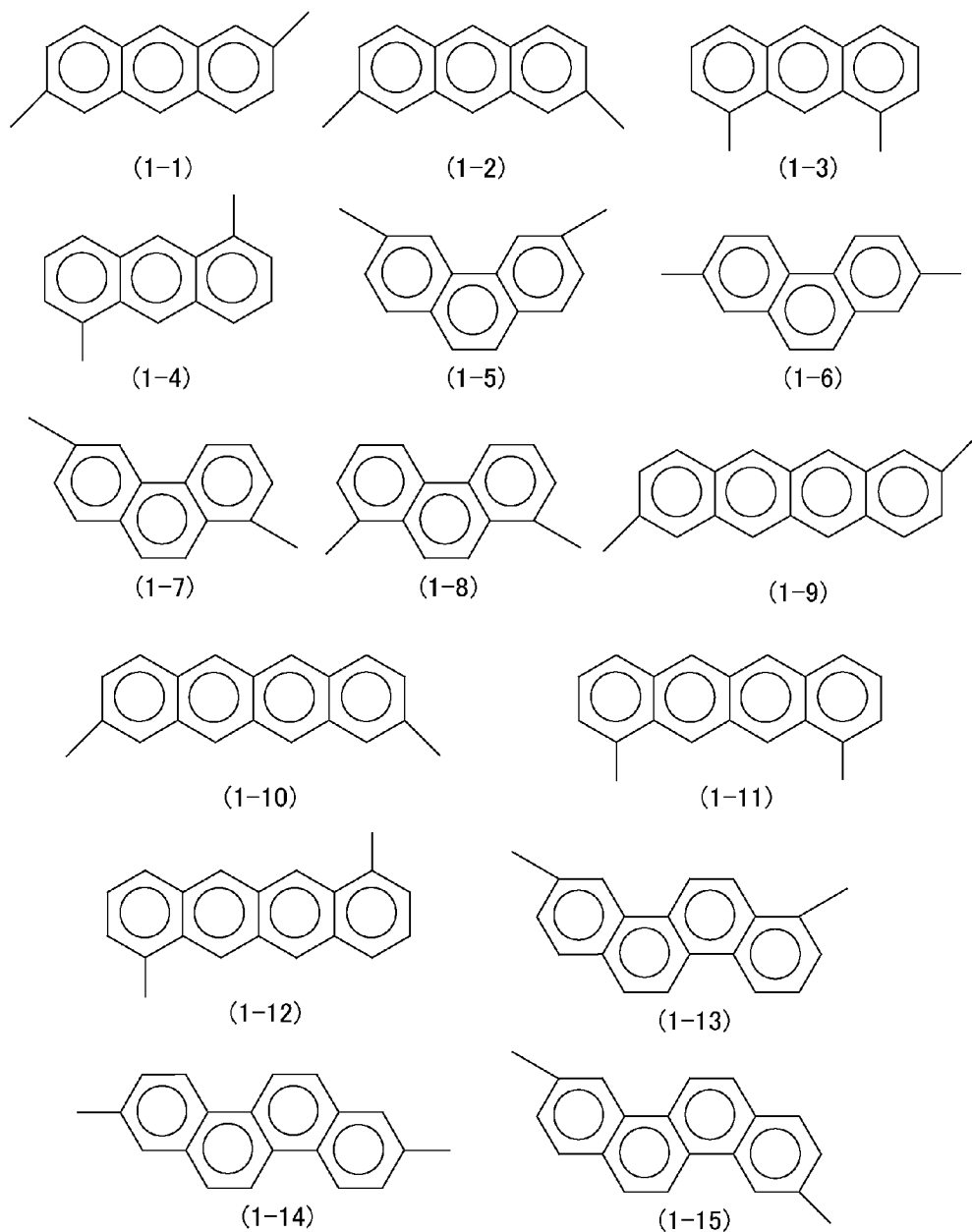
[請求項11] 前記少なくとも1種のモノマーは、二官能モノマーであることを特徴とする請求項7～10のいずれかに記載の液晶表示装置の製造方法。

[請求項12] 前記少なくとも1種のモノマーは、下記一般式(1)：



(式中、 P^1 及び P^2 は、同一又は異なって、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、又は、メタアクリロイルアミノ基を表す。 A^1 及び A^2 は、同一又は異なって、下記化学式(1-1)～(1-15)；

[化3]

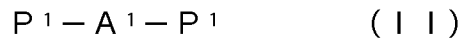


からなる群より選択されるいずれかを表す。 A^1 及び A^2 が有する水素原子は、ハロゲン基、メチル基、エチル基又はプロピル基に置換されていてもよい。 Z^1 は、複数ある場合は同一又は異なって、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 若しくは $-S-$ 、又は、 A^1 と A^2 若しくは A^2 と A^2 とが直接結合していることを表す。 n は、0、1又は2である。)

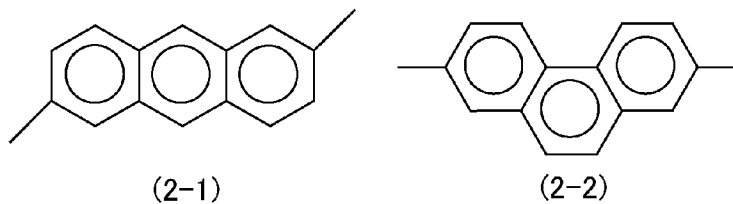
で表される縮合芳香族化合物である

ことを特徴とする請求項 7 ～ 11 のいずれかに記載の液晶表示装置の製造方法。

[請求項13] 前記少なくとも 1 種のモノマーは、下記一般式 (11) :



(式中、 P^1 は、同一又は異なって、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、又は、メタアクリロイルアミノ基を表す。 A^1 は、下記化学式 (2-1) 及び (2-2) ;
[化4]

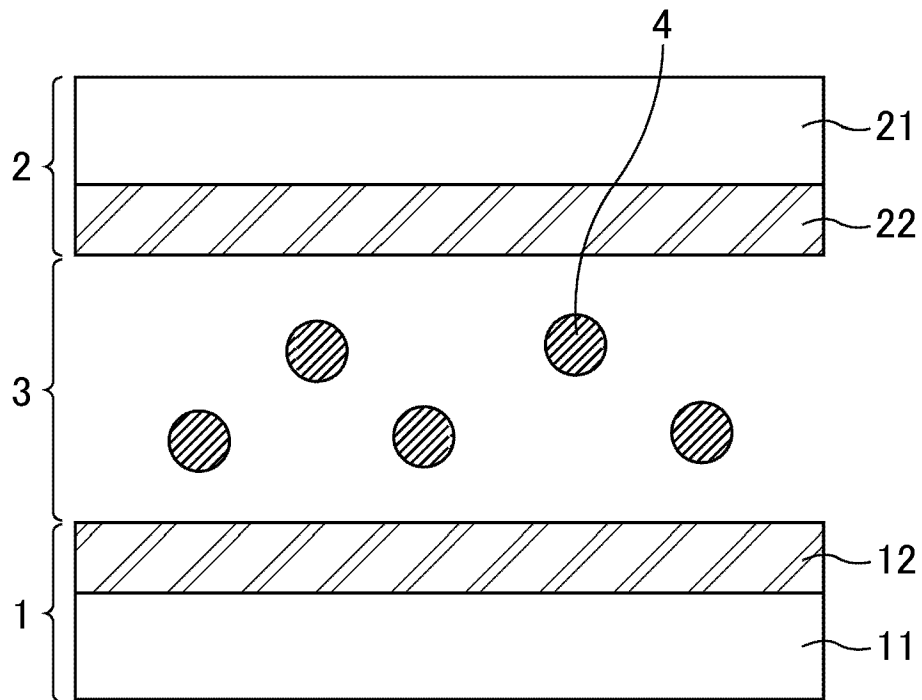


のいずれかを表す。 A^1 が有する水素原子は、ハロゲン基、メチル基、エチル基又はプロピル基に置換されていてもよい。)

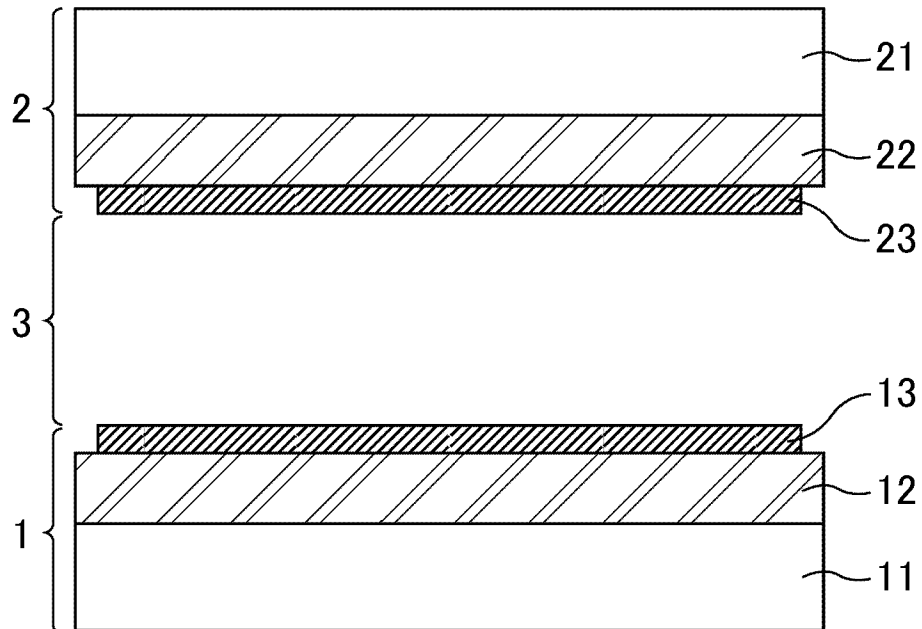
で表される縮合芳香族化合物である

ことを特徴とする請求項 7 ～ 11 のいずれかに記載の液晶表示装置の製造方法。

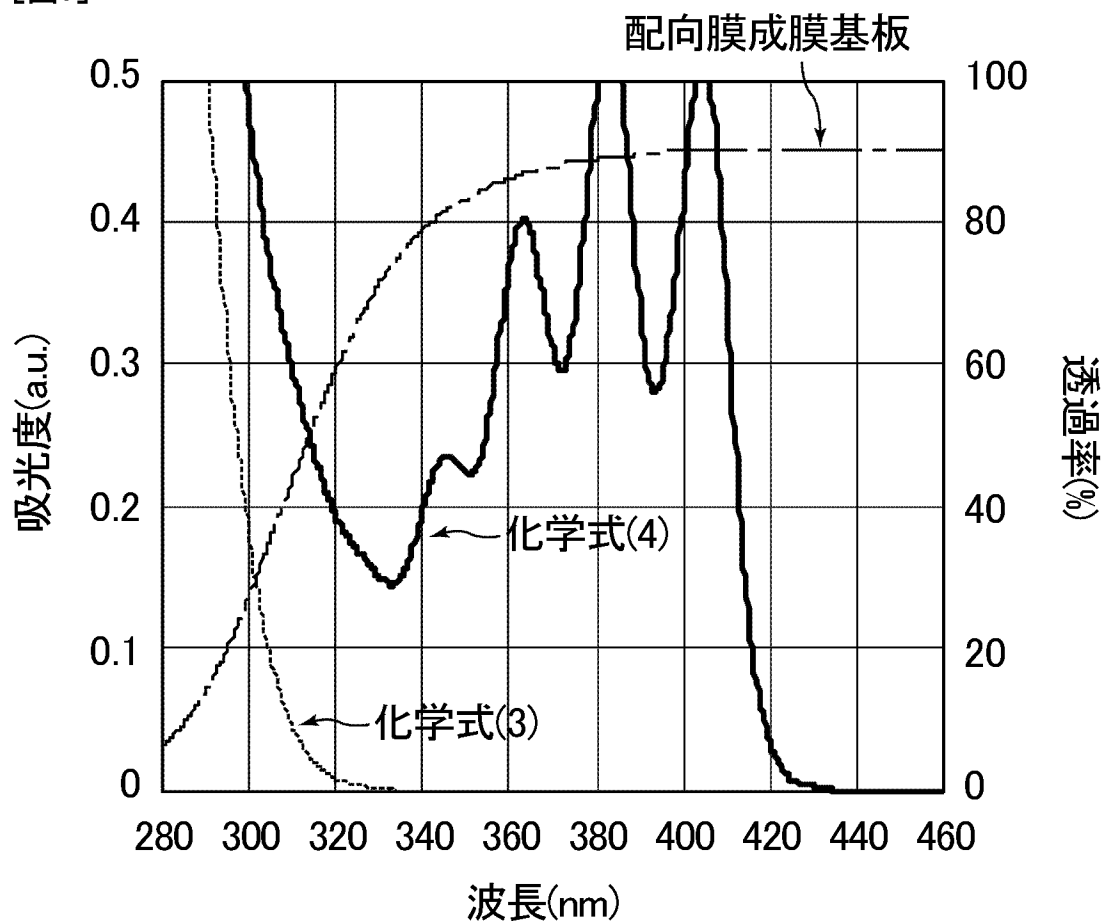
[図1]



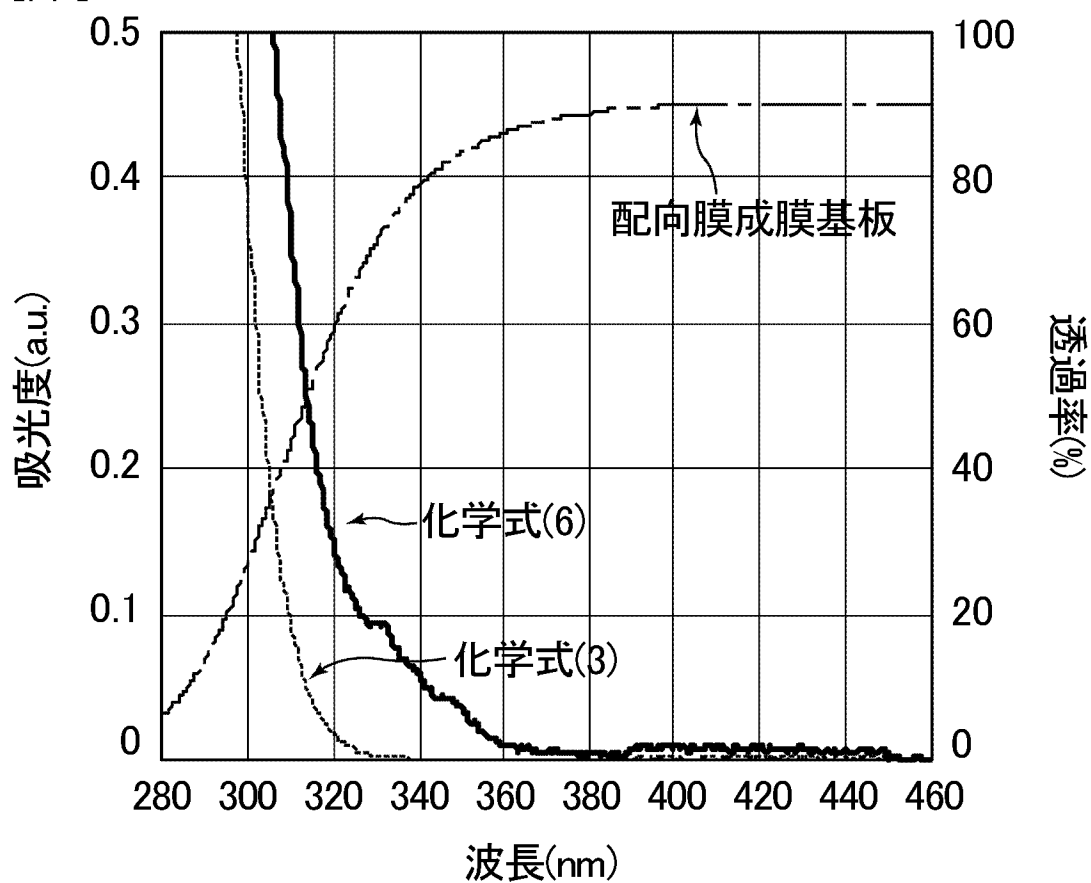
[図2]



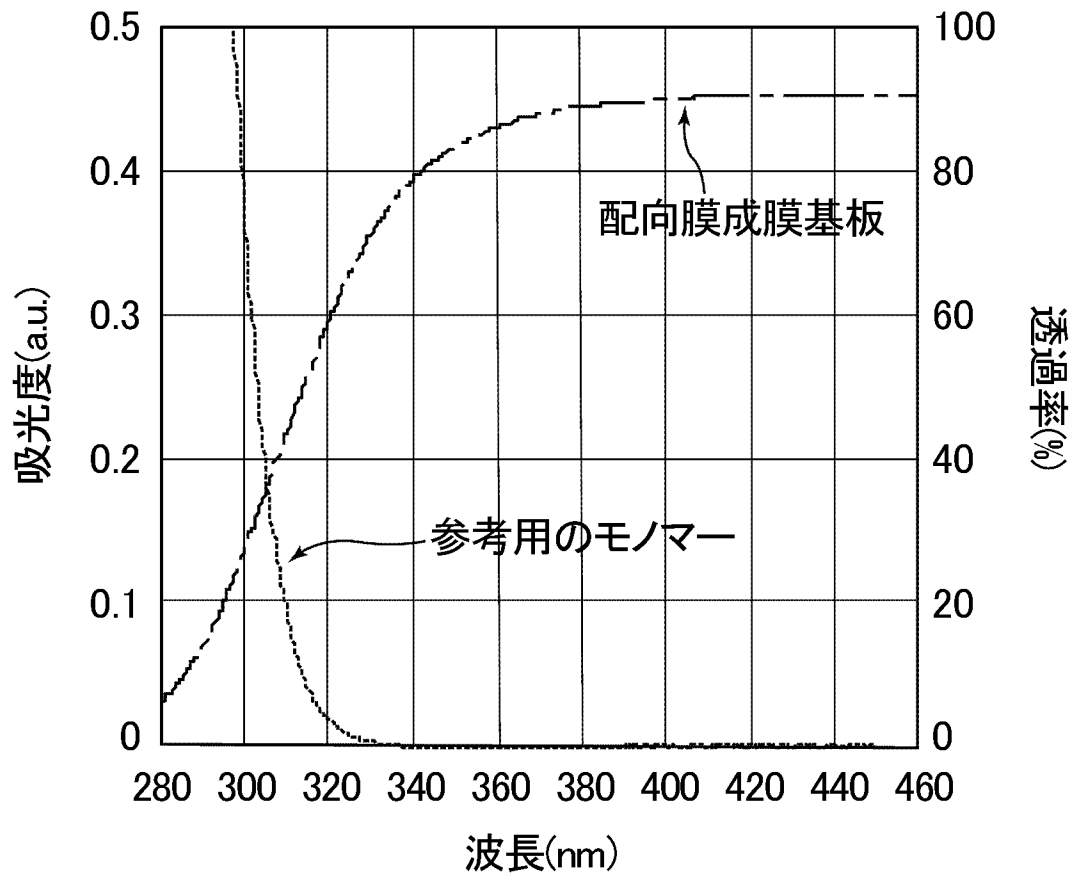
[図3]



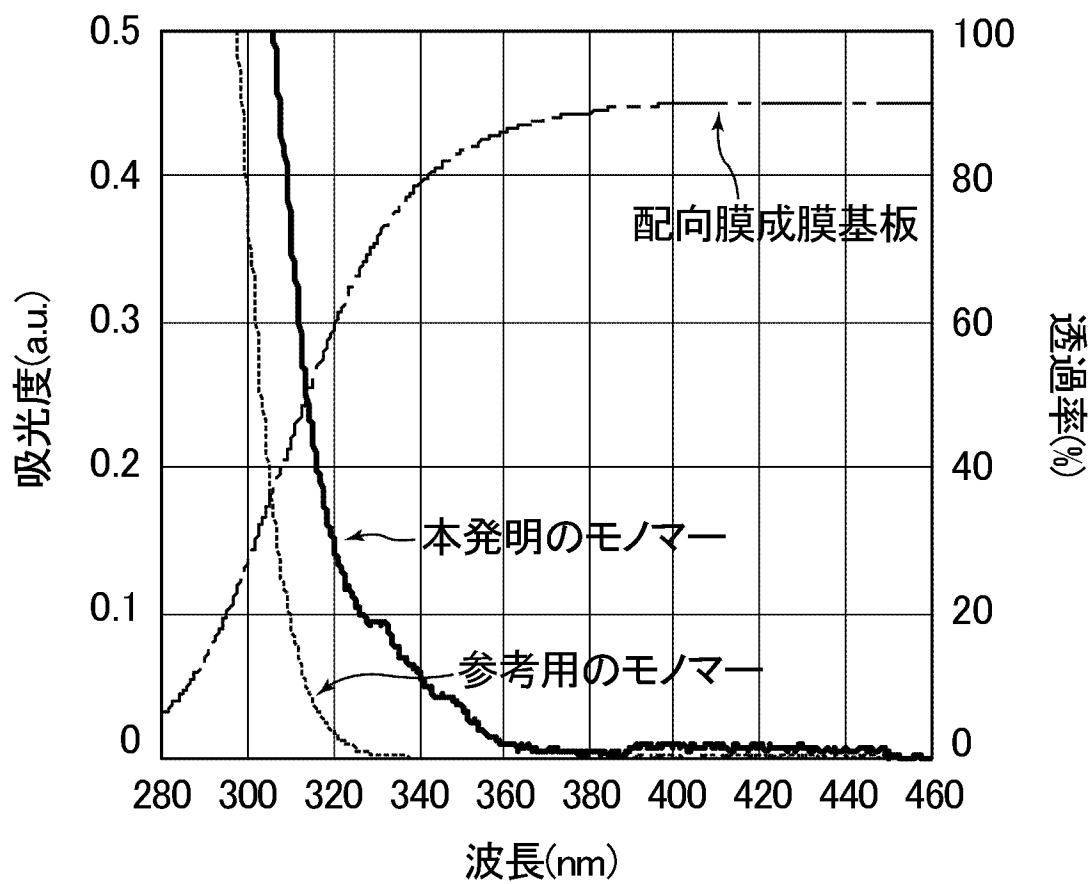
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067051

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1337(2006.01)i, C08F20/20(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, C08F20/20

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
Y A	JP 2005-31288 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 03 February 2005 (03.02.2005), paragraphs [0018] to [0021], [0040] to [0043] (Family: none)	1-3, 6-11 4, 5, 12, 13
Y	WO 2008/78629 A1 (Sharp Corp.), 03 July 2008 (03.07.2008), paragraphs [0149] to [0169] (Family: none)	1-3, 6-11
Y	JP 6-18898 A (Casio Computer Co., Ltd.), 28 January 1994 (28.01.1994), paragraph [0033] (Family: none)	1-3, 6-11

☒ 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
25 August, 2011 (25.08.11)

Date of mailing of the international search report
06 September, 2011 (06.09.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067051

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/41665 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), paragraphs [0042], [0098] to [0099] (Family: none)	6
Y	JP 2008-134666 A (Sharp Corp.), 12 June 2008 (12.06.2008), paragraphs [0086] to [0105] & US 2003/0067579 A1 & WO 2003/032067 A1 & KR 10-2003-0028699 A & CN 1564962 A	8
A	WO 2010/47011 A1 (Sharp Corp.), 29 April 2010 (29.04.2010), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2006-317896 A (Kibi Denshi Kofun Yugen Koshi), 24 November 2006 (24.11.2006), entire text & US 2006/0256276 A1 & KR 10-2006-0116672 A	1-13

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, C08F20/20 (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, C08F20/20

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
Y A	JP 2005-31288 A（大日本印刷株式会社）2005.02.03, 【0018】－【0021】、【0040】－【0043】（ファミリーなし）	1-3, 6-11 4, 5, 12, 13
Y	WO 2008/78629 A1（シャープ株式会社）2008.07.03, [0149]－[0169]（ファミリーなし）	1-3, 6-11
Y	JP 6-18898 A（カシオ計算機株式会社）1994.01.28, 【0033】（ファミリーなし）	1-3, 6-11

☒ 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

2 5 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 9 . 2 0 1 1

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

高 松 大

2 L

3 3 1 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2010/41665 A1 (日産化学工業株式会社) 2010. 04. 15, [0042]、[0098] – [0099] (ファミリーなし)	6
Y	JP 2008-134666 A (シャープ株式会社) 2008. 06. 12, 【0086】 – 【0105】 & US 2003/0067579 A1 & WO 2003/032067 A1 & KR 10-2003-0028699 A & CN 1564962 A	8
A	WO 2010/47011 A1 (シャープ株式会社) 2010. 04. 29, 全文 (ファミリーなし)	1 – 1 3
A	JP 2006-317896 A (奇美電子股▲ふん▼有限公司) 2006. 11. 24, 全文 & US 2006/0256276 A1 & KR 10-2006-0116672 A	1 – 1 3