

(19)日本国特許庁( J P )

# (12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11)特許出願公開番号

特開2001 - 281669

(P2001 - 281669A)

(43)公開日 平成13年10月10日(2001.10.10)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード ( 参考 )
G 0 2 F 1/1337	520	G 0 2 F 1/1337	2 H 0 9 0
C 0 8 G 77/04		C 0 8 G 77/04	4 J 0 3 5
77/24		77/24	

審査請求 有 請求項の数 21 O L ( 全 14数 )

(21)出願番号 特願2000 - 95646(P2000 - 95646)

(22)出願日 平成12年3月30日(2000.3.30)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 小川 一文

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 野村 幸生

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 100101823

弁理士 大前 要

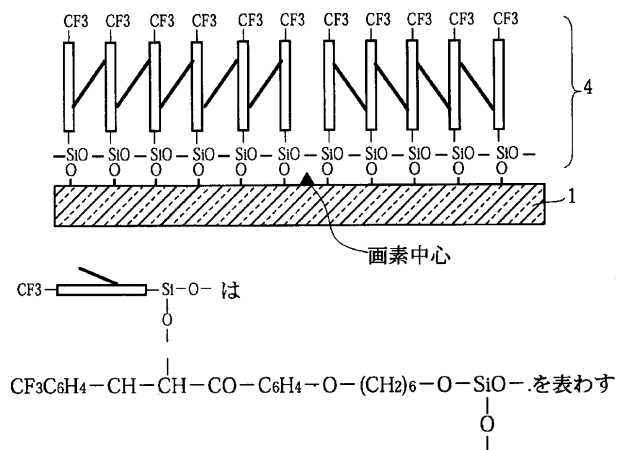
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶配向膜とその製造方法、およびそれを用いた液晶表示装置とその製造方法

## (57)【要約】

【課題】垂直配向用の液晶配向膜、及びそのような液晶配向膜の製造方法を提供することを目的とし、又ラビングすることなく、マルチドメイン配向を実現できる垂直配向用の液晶配向膜、並びにこのような液晶配向膜を用いた液晶表示装置を提供する。

【解決手段】液晶配向膜4は、電極を有するTFT基板1の表面に形成された単分子膜状の薄膜からなり、前記薄膜の薄膜構成分子がフッ化炭素基及び感光性基を有すると共に、薄膜構成分子の一端で基板表面に結合固定されており、かつ、前記薄膜の各領域毎でパターン状に複数の方向に配向され、薄膜構成分子同士が前記感光性基により重合又は架橋されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電極を有する基板の表面に形成された単分子膜状の薄膜からなり、

前記薄膜はフッ化炭素基および感光性基を有すると共に、薄膜を構成する薄膜構成分子の一端が基板表面に結合固定されており、かつ、前記薄膜の各領域毎でパターン状に複数の方向に配向され、薄膜構成分子同士が前記感光性基により重合又は架橋されていることを特徴とする液晶配向膜。

【請求項 2】 前記薄膜構成分子が、その分子構造中に直鎖状炭素鎖又は直鎖状シロキサン結合鎖を有することを特徴とする請求項 1 に記載の液晶配向膜。

【請求項 3】 前記直鎖状炭素鎖又は直鎖状シロキサン結合鎖を有する薄膜構成分子は、その分子長軸の長さを前記直鎖状炭素鎖又は直鎖状シロキサン結合鎖の炭素数により制御した分子であることを特徴とする請求項 2 に記載の液晶配向膜。

【請求項 4】 前記薄膜は、分子長軸の長さが相互に異なる複数種の薄膜構成分子で構成されており、かつ、前記複数種の薄膜構成分子には、感光性基を有する分子およびフッ化炭素基を有する分子の双方が少なくとも含まれ、又は感光性基およびフッ化炭素基を有する分子が少なくとも含まれ、前記感光性基を有する分子同士、又は感光性基およびフッ化炭素基を有する分子同士が所定の方向に向かって重合または架橋されていることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 の何れか 1 項に記載の液晶配向膜。

【請求項 5】 前記薄膜は、前記分子長軸の長さが相互に異なる複数種の薄膜構成分子の混合組成比または分子長軸の長さを制御することにより、相互の比較に於ける分子長軸の最も長い薄膜構成分子の前記基板に対する傾きが制御されていることを特徴とする請求項 4 に記載の液晶配向膜。

【請求項 6】 少なくとも感光性基及びフッ化炭素基を含むシラン系化学吸着物質と、非水系有機溶媒とを含有する化学吸着液を、電極を有する基板面に接触させ、化学吸着液中の化学吸着分子を基板面に化学吸着させて単分子層状の薄膜を形成する薄膜形成工程と、前記単分子層状の薄膜を非水系有機溶媒からなる洗浄液で洗浄した後、薄膜面に異なる偏光方向を有するパターン状の偏光を照射し、薄膜構成分子同士を特定方向に架橋結合させる配向性付与工程とを備えることを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

【請求項 7】 前記配向性付与工程は、照射ごとに偏光方向の異なる偏光を用い、かつ照射ごとに照射領域が異なるようにして 2 回以上の偏光照射を行い、1 画素に対応する区画を複数かつパターン状に分割した分割領域ごとに薄膜構成分子の基板面に対するプレチルト角及び / 又はプレチルト方位を異ならせる工程であることを特徴とする請求項 6 に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 8】 前記シラン系化学吸着物質として、少なくとも、感光性基を有するシラン系化合物とフッ化炭素基を有するシラン系化合物、又は感光性基及びフッ化炭素基を有するシラン系化合物とその他のシラン系化合物を混合して用いることを特徴とする請求項 6 又は請求項 7 に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 9】 前記感光性基を有するシラン系化合物とフッ化炭素基を有するシラン系化合物、又は感光性基及びフッ化炭素基を有するシラン系化合物とその他のシラン系化合物は、相互に分子長軸の長さが異なる化合物であることを特徴とする請求項 8 に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 10】 前記感光性基を有するシラン系化合物とフッ化炭素基を有するシラン系化合物、又は感光性基及びフッ化炭素基を有するシラン系化合物とその他のシラン系化合物の混合比を変えずに、相互の比較における短い分子の長さを変えることにより、最も長い分子の基板に対する傾きを制御して、液晶配向膜に於ける薄膜構成分子に所望のプレチルト角及び / 又はプレチルト方位を付与することを特徴とする請求項 9 に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 11】 前記感光性基を有するシラン系化合物若しくはフッ化炭素基を有するシラン系化合物、又は感光性基及びフッ化炭素基を有するシラン系化合物若しくはその他のシラン系化合物の少なくとも何れか一方は、直鎖状炭素鎖及びシロキサン結合鎖からなる群より選ばれる少なくとも一つの鎖を有し、前記鎖の長軸の長さを変えることにより分子長軸の長さを変化させ、最も長軸の長い分子の基板に対する傾きを制御することを特徴とする請求項 9 又は請求項 10 に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 12】 前記感光性基を有するシラン系化合物とフッ化炭素基を有するシラン系化合物、又は感光性基及びフッ化炭素基を有するシラン系化合物とその他のシラン系化合物の混合比を変えることにより、最も長い分子の基板に対する傾きを制御して、液晶配向膜に於ける薄膜構成分子に所望のプレチルト角及び / 又はプレチルト方位を付与することを特徴とする請求項 8 に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 13】 前記シラン系化学吸着物質として、直鎖状炭素鎖及びシロキサン結合鎖からなる群より選ばれる少なくとも一つの鎖と、クロロシリル基、アルコキシシラン基及びイソシアネートシラン基からなる群より選ばれる少なくとも一つの有機基とを含む化合物を用いることを特徴とする請求項 6 又は請求項 7 に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 14】 前記化合物は、更に 3 フッ化炭素基 ( $-CF_3$ ) 及び / 又は 2 フッ化炭素基 ( $-CF_2-$ ) と、炭素鎖又はシロキサン結合鎖と、カルコン基又はシンナモイル基と、分子の末端又は分子構造中の一部に含

まれる有機基であって、メチル基 ( $-CH_3$ )、ビニル基 ( $-CH=CH_2$ )、アリール基 ( $-CH=CH-$ )、アセチレン基 (炭素-炭素の3重結合)、フェニル基 ( $-C_6H_5$ )、アリール基 ( $-C_6H_4-$ )、ハロゲン原子、アルコキシ基 ( $-OR$ ;  $R$ はアルキル基を示す)、シアノ基 ( $-CN$ )、アミノ基 ( $-NH_2$ )、水酸基 ( $-OH$ )、カルボニル基 ( $=CO$ )、カルボキシ基 ( $-COO-$ ) 及びカルボキシル基 ( $-COOH$ ) からなる群より選ばれる少なくとも一つの有機基とを有することを特徴とする請求項 13 に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 15】 前記非水系有機溶媒として、アルキル基、ふっ化炭素基、塩化炭素基及びシロキサン基からなる群より選ばれる少なくとも一つの有機基を含む有機溶媒を用いることを特徴とする請求項 6～請求項 14 の何れか 1 項に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 16】 前記薄膜形成工程の前に、 $SiO$ 基を有する内層膜を基板面に形成する内層膜形成工程を付加したことを特徴とする請求項 6～請求項 15 の何れか 1 項に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 17】 少なくとも、対向する一対の基板と、前記一対の基板のうち少なくとも電極を有する基板の表面に形成された液晶配向膜と、前記対向する一対の基板間に液晶層とを備える液晶表示装置であって、前記液晶配向膜は、フッ化炭素基及び感光性基を有する化学吸着分子が基板表面に結合し、かつ化学吸着分子同士が架橋結合してなる単分子層状の薄膜であり、かつ 1 画素がパターン状に分割された分割画素ごとに化学吸着分子長軸の基板面に対するプレチルト角及び/又はプレチルト方位が異なるものであり、前記液晶層に於ける液晶分子のプレチルト角及び/又はプレチルト方位は、前記吸着分子長軸の基板面に対するプレチルト角及び/又はプレチルト方位により制御されていることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 18】 少なくとも、対向する一対の基板と、前記一対の基板のうち少なくとも電極を有する基板の表面に形成された液晶配向膜と、前記対向する一対の基板間に液晶層とを備える液晶表示装置の製造方法であって、

前記電極を有する基板面に、少なくとも感光性基及びフッ化炭素基を含むシラン系化学吸着物質と、非水系有機溶媒とを含有する化学吸着液を接触させ、前記化学吸着液中の化学吸着物質分子を分子長軸方向の一端で基板面に化学吸着させて単分子層状の薄膜を形成する薄膜形成工程と、前記単分子層状の薄膜を非水系有機溶媒からなる洗浄液で洗浄した後、薄膜面に異なる偏光方向をもったパターン状の偏光を照射し、薄膜構成分子同志を特定方向に架橋結合させる配向性付与工程とを備えることを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

\*【請求項 19】 前記シラン系化学吸着物質として、感光性基を有するシラン系化合物とフッ化炭素基を有するシラン系化合物、又は感光性基及びフッ化炭素基を有するシラン系化合物とその他のシラン系化合物を混合して用いることを特徴とする請求項 18 に記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項 20】 前記感光性基を有するシラン系化合物とフッ化炭素基を有するシラン系化合物、又は感光性基及びフッ化炭素基を有するシラン系化合物とその他のシラン系化合物の混合比を変えずに、相互の比較における短い分子の長さを変えることにより、最も長い分子の基板に対する傾きを制御して、液晶配向膜に於ける薄膜構成分子に所望のプレチルト角及び/又はプレチルト方位を付与することを特徴とする請求項 19 に記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項 21】 前記感光性基を有するシラン系化合物とフッ化炭素基を有するシラン系化合物、又は感光性基及びフッ化炭素基を有するシラン系化合物とその他のシラン系化合物の混合比を変えることにより、最も長い分子の基板に対する傾きを制御して、液晶配向膜に於ける薄膜構成分子に所望のプレチルト角及び/又はプレチルト方位を付与することを特徴とする請求項 19 に記載の液晶表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶配向膜とその製造方法、及びそれを用いた液晶表示装置とその製造方法に関する。より詳細には、テレビジョン (TV) 画像やコンピュータ画像等を、液晶を用いて表示可能な平面表示パネルに使用できる液晶配向膜とその製造方法、及びそれを用いた液晶表示装置とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、カラー表示の可能な液晶表示パネルの利用が急速に拡大しているが、この液晶表示パネルは次の様な構造を有しているのが一般的である。即ち、従来の液晶表示パネルは、第 1 のガラス基板と、これに対向する第 2 のガラス基板と、第 1 のガラス基板及び第 2 のガラス基板間に介在する液晶層とを備えた構造を有している。第 1 のガラス基板の内側面には、マトリックス状に配置された画素電極及び薄膜トランジスタ (TFT) アレイが形成され、更に画素電極上には液晶配向膜が形成されている。一方、第 2 のガラス基板の内側面には、 $R$  (赤)・ $G$  (緑)・ $B$  (青) のドットパターンを有するカラーフィルター層が形成されている。また、カラーフィルター層上には共通透明電極が形成され、更にこの共通透明電極上には液晶配向膜が形成されている。さらに、上記液晶層は、第 1 のガラス基板及び第 2 のガラス基板間に、ツイストネマチック (TN) 等の液晶を注入することにより形成されたものである。

【0003】また、上記第1のガラス基板及び第2のガラス基板間にはスペーサが散布されており、セルギャップが所定の値となるように形成されている。さらに、液晶表示パネルの両外側面、即ち第1及び第2のガラス基板の外側面には偏光板が設けられると共に、第1のガラス基板側からバックライトが装着されている。そして、このバックライトから光を照射すると共に、TFTにより画素電極及び共通透明電極間の電圧を制御することにより、液晶の配列状態を制御して透過率を制御してカラー画像を表示する。

【0004】なお、液晶配向膜の材料としては、従来よりポリビニルアルコールや、ポリイミド、その前駆体であるポリアミック酸等の高分子材料が広く用いられており、液晶配向膜の成膜方法としては、例えばポリイミド等を有機溶媒に溶解させた溶液をスピナー等により回転塗布し、焼成する等の方法が行われている。さらに、液晶配向膜の配向処理としてはフェルト布等を用いてラビングするラビング法が行われており、該ラビング法を施すことにより液晶配向能が付与されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記成膜方法によると、基板表面には種々の配線やTFT等が形成されていることに起因して凹凸や段差が存在しており、これらの凹凸や段差が塗布むらを生じさせている。これにより、膜厚の不均一な液晶配向膜が形成されるという問題があった。

【0006】一方、上記ラビング法によると、凹凸や段差の存在によりラビングむらを生じさせる。これらの塗布むらやラビングむらは、パネル面積の拡張（例えば14インチのディスプレイ）に伴い一層大きくなり、面内に於ける液晶配向能が不均一となる為、液晶の配向乱れが生じるという問題があった。

【0007】さらに、ラビング法に於いては液晶配向膜をラビング布で擦る手法である為に、静電気が発生してTFTが損傷を受ける。さらに、微細なゴミも発生する為、表示ムラ等の表示欠陥が生じたりするという問題もある。

【0008】その上、ラビング法を用いていわゆるマルチドメイン型の液晶表示装置を製造するには、マスキングとラビングとを交互に繰り返す煩雑な工程を複数回行わなければならない。ラビングを繰り返すこの方法によると、TFTの損傷やゴミの発生といった上述の問題が一層深刻になると共に、工程が複雑であるので液晶パネルの生産効率が大幅に低下するという問題がある。

【0009】本発明は、上記従来の問題を解決する為に、垂直配向用の液晶配向膜およびそのような液晶配向膜の製造方法を提供することを目的とし、又ラビングすることなく、マルチドメイン配向を実現できる垂直配向用の液晶配向膜、並びにこのような液晶配向膜を用いた液晶表示装置を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決する為に、本発明に係る液晶配向膜は、電極を有する基板の表面に形成された単分子膜状の薄膜からなり、前記薄膜はフッ化炭素基および感光性基を有すると共に、薄膜を構成する薄膜構成分子の一端が基板表面に結合固定されており、かつ、前記薄膜の各領域毎でパターン状に複数の方向に配向され、薄膜構成分子同士が前記感光性基により重合又は架橋されていることを特徴とする。

10 【0011】上記構成の液晶配向膜は、分子の一端を基板面に結合させる一方、他端を基板面と離れる方向に配向させた薄膜構成分子の個々が、基板面に沿って配列した構造をしている。しかも、薄膜構成分子の分子構造中には臨界面張力の極めて低いフッ化炭素基を有していることから、基板面と分子長軸とのなす角が極めて高い状態で、各薄膜構成分子は基板面に結合している。このような膜構造の液晶配向膜であると、薄膜構成分子と薄膜構成分子との間に近傍の液晶分子が入り込み、該液晶分子に配向性が付与される。また、薄膜構成分子の分子構造中にはフッ化炭素基が存在することから、液晶分子は高プレチルト角にて配向させられる。よって、上記構成によれば、垂直配向構造に適した液晶配向膜が実現できる。

20 【0012】さらに、各薄膜構成分子は、各領域毎でパターン状に複数の方向に配向されているので、各領域毎にプレチルト角及び配向の方位を異ならせて液晶分子を配向制御できる。これは、薄膜構成分子が、その分子長軸の基板面に対する傾き及び／又は方位を、各領域毎に異ならせた状態で基板面に結合しており、液晶分子が薄膜構成分子の傾き及び方位に合致した配向方向（即ち、プレチルト角及び方位から一義的に決定される方向）に配向するからである。その上、膜面内で各領域に対応させて液晶分子を種々の方向に配向可能なことから、いわゆるマルチドメイン配向の液晶配向膜が実現できる。

30 【0013】さらに、薄膜構成分子同士が前記感光性基により重合又は架橋されているので、薄膜構成分子の傾斜及び方位の自由度を安定的に拘束することができ、これにより液晶分子を安定的に配向規制できる。この結果、各領域毎に安定的かつ均一な液晶の配列状態も実現でき、良好な配向特性を有する液晶配向膜を提供できる。

【0014】ここで、薄膜構成分子は、前記の構成に加えて、その分子構造中に直鎖状炭素鎖又は直鎖状シロキサン結合鎖を有するものとすることができる。薄膜構成分子の分子構造中に直鎖を有すると液晶分子を一層安定的に配向規制することができ、この結果配向安定性に優れた配向膜が得られる。

50 【0015】さらに、前記直鎖状炭素鎖又は直鎖状シロキサン結合鎖を有する薄膜構成分子は、その分子長軸の長さを前記直鎖状炭素鎖又は直鎖状シロキサン結合鎖の

炭素数により制御した分子とすることも可能である。この様な構成としたのは、分子構造中に含まれる直鎖状炭素鎖又は直鎖状シロキサン結合鎖の炭素数を制御することにより、薄膜構成分子の分子長軸を容易に制御できるからである。

【0016】また、前記薄膜は、分子長軸の長さが相互に異なる複数種の薄膜構成分子で構成されており、かつ、前記複数種の薄膜構成分子には、感光性基を有する分子およびフッ化炭素基を有する分子の双方が少なくとも含まれ、又は感光性基およびフッ化炭素基を有する分子が少なくとも含まれ、前記感光性基を有する分子同士、又は感光性基およびフッ化炭素基を有する分子同士が所定の方

向に向かって重合または架橋されていることを特徴とする。液晶配向膜が、分子長軸の長さが相互に異なる複数種の薄膜構成分子から構成されるものとであると、液晶分子が薄膜構成分子と薄膜構成分子との隙間に入り込みやすくでき、これにより液晶分子を安定的に配向させることができる。さらに、複数種の薄膜構成分子のうち少なくとも一種が感光性基を有し架橋した構造であると、液晶分子の配向規制を安定したものとできる。よって、上記構成であると、配向安定性に優れた液晶配向膜が得られる。

【0017】前記薄膜は、前記分子長軸の長さが相互に異なる複数種の薄膜構成分子の混合組成比または分子長軸の長さを制御することにより、相互の比較に於ける分子長軸の最も長い薄膜構成分子の前記基板に対する傾きが制御されたものとできる。分子長軸の最も長い薄膜構成分子の傾きを制御した場合、所望の方向に配向させる液晶分子のプレチルト角もこれに応じて変化させることができる。よって、上記構成であると、所望のプレチルト角に液晶分子を配向制御可能な、汎用性の高い液晶配向膜を実現することができる。

【0018】上記の課題を解決する為に、本発明の液晶配向膜の製造方法は、少なくとも感光性基及びフッ化炭素基を含むシラン系化学吸着物質と、非水系有機溶媒とを含有する化学吸着液を、電極を有する基板面に接触させ、化学吸着液中の化学吸着分子を基板面に化学吸着させて単分子層状の薄膜を形成する薄膜形成工程と、前記単分子層状の薄膜を非水系有機溶媒からなる洗浄液で洗浄した後、薄膜面に異なる偏光方向を有するパターン状の偏光を照射し、薄膜構成分子同志を特定方向に架橋結合させる配向性付与工程とを備えることを特徴とする。

【0019】上記の方法によれば、先ず薄膜形成工程を行うことにより、シラン系化学吸着物質と非水系有機溶媒とを含有する化学吸着液を電極面に接触させることにより、電極面に存在する水酸基等の親水性基（活性水素を有する官能基）にシラン系化学吸着物質の分子（化学吸着分子）が化学吸着して単分子層状の薄膜が形成される。

【0020】続いて、配向性付与工程にて非水系有機溶

媒からなる洗浄液でこの薄膜を洗浄すると、未反応の化学吸着分子を除去でき、液晶分子が入り込むことのできる隙間の多い良質な単分子層状の薄膜となすことができる。さらに、前記配向性付与工程では、洗浄後の薄膜にパターン状の偏光を照射することにより、パターン状の架橋結合領域を複数有する配向膜を生産性よく製造できる。

【0021】以上から、上記構成の製造方法によると、薄膜構成分子の基板に対する傾きや方位が異なる複数の領域を有する液晶配向膜が得られ、この液晶配向膜は上記複数の領域ごとに配向方向を異ならせて液晶分子を配向規制できるという特性を有するものとなる。

【0022】前記配向性付与工程は、照射ごとに偏光方向の異なる偏光を用い、かつ照射ごとに照射領域が異なるようにして2回以上の偏光照射を行い、1画素に対応する区画を複数かつパターン状に分割した分割領域ごとに薄膜構成分子の基板面に対するプレチルト角及び／又はプレチルト方位を異ならせる工程とすることができ

る。【0023】上記の方法によれば、1画素に対応する区画を複数かつパターン状に分割した分割領域ごとに薄膜構成分子の基板面に対するプレチルト角及び／又はプレチルト方位を異ならせることができる。この結果、各画素に於いて、各領域毎に複数の異なる方向に液晶分子を配向方向させることが可能なマルチドメイン配向の液晶配向膜を製造することができる。

【0024】更に、前記シラン系化学吸着物質として、少なくとも、感光性基を有するシラン系化合物とフッ化炭素基を有するシラン系化合物、又は感光性基及びフッ化炭素基を有するシラン系化合物とその他のシラン系化合物を混合して用いることができる。

【0025】又、前記感光性基を有するシラン系化合物とフッ化炭素基を有するシラン系化合物、又は感光性基及びフッ化炭素基を有するシラン系化合物とその他のシラン系化合物は、相互に分子長軸の長さが異なる化合物とすることができ

る。【0026】前記感光性基を有するシラン系化合物とフッ化炭素基を有するシラン系化合物、又は感光性基及びフッ化炭素基を有するシラン系化合物とその他のシラン系化合物の混合比を変えずに、相互の比較における短い分子の長さを変えることにより、最も長い分子の基板に対する傾きを制御して、液晶配向膜に於ける薄膜構成分子に所望のプレチルト角及び／又はプレチルト方位を付与することができる。

【0027】更に、前記感光性基を有するシラン系化合物若しくはフッ化炭素基を有するシラン系化合物、又は感光性基及びフッ化炭素基を有するシラン系化合物若しくはその他のシラン系化合物の少なくとも何れか一方は、直鎖状炭素鎖及びシロキサン結合鎖からなる群より選ばれる少なくとも一つの鎖を有し、前記鎖の長軸の長

さを変えることにより分子長軸の長さを変化させ、最も長軸の長い分子の基板に対する傾きを制御することができる。

【0028】又、前記感光性基を有するシラン系化合物とフッ化炭素基を有するシラン系化合物、又は感光性基及びフッ化炭素基を有するシラン系化合物とその他のシラン系化合物の混合比を変えることにより、最も長い分子の基板に対する傾きを制御して、液晶配向膜に於ける薄膜構成分子に所望のプレチルト角及び／又はプレチルト方位を付与することができる。

【0029】分子長軸の短い分子としては炭素数が1～20の長さの分子を用い、長い分子としては炭素数が21～30の分子を用いる。また、長い分子と短い分子の好ましい混合比は、相互の関係により決定されるべきものであり、予め制限を設けることはできないが、一般には両者の混合比としては、長い分子の分子数／短い分子の分子数＝1／1～200／1の範囲で変化させるのが適当である。この範囲であれば十分な混合効果が得られるからである。但し、分子数の大きい方が感光性基を含む分子であることが好ましい。

【0030】ここで、前記シラン系化学吸着物質として、直鎖状炭素鎖及びシロキサン結合鎖からなる群より選ばれる少なくとも一つの鎖と、クロロシリル基、アルコキシシラン基及びイソシアネートシラン基からなる群より選ばれる少なくとも一つの有機基とを含む化合物を用いることができる。

【0031】更に、前記化合物として、更に3フッ化炭素基(－CF<sub>3</sub>)及び／又は2フッ化炭素基(－CF<sub>2</sub>－)と、炭素鎖又はシロキサン結合鎖と、カルコン基又はシンナモイル基と、分子の末端又は分子構造中の一部に含まれる有機基であって、メチル基(－CH<sub>3</sub>)、ビニル基(－CH＝CH<sub>2</sub>)、アリール基(－CH＝CH－)、アセチレン基(炭素－炭素の3重結合)、フェニル基(－C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)、アリール基(－C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>－)、ハロゲン原子、アルコキシ基(－OR；Rはアルキル基を示す)、シアノ基(－CN)、アミノ基(－NH<sub>2</sub>)、水酸基(－OH)、カルボニル基(＝CO)、カルボキシ基(－COO－)及びカルボキシル基(－COOH)からなる群より選ばれる少なくとも一つの有機基とを有するものを使用できる。

【0032】又、前記非水系有機溶媒として、アルキル基、フッ化炭素基、塩化炭素基及びシロキサン基からなる群より選ばれる少なくとも一つの有機基を含む有機溶媒を用いることができる。

【0033】又、前記薄膜形成工程の前に、SiO基を有する内層膜を基板面に形成する内層膜形成工程を付加することも可能である。SiO基を有する内層膜を形成した基板において、SiO基が親水性基として作用するので、化学吸着物質を高密度に化学吸着させることができる点で優れる。この結果、配向規制力の強い液晶配向

膜を製造することができる。

【0034】上記の課題を解決する為に、本発明に係る液晶表示装置は、少なくとも、対向する一対の基板と、前記一対の基板のうち少なくとも電極を有する基板の表面に形成された液晶配向膜と、前記対向する一対の基板間に液晶層とを備える液晶表示装置であって、前記液晶配向膜は、フッ化炭素基及び感光性基を有する化学吸着分子が基板表面に結合し、かつ化学吸着分子同士が架橋結合してなる単分子層状の薄膜であり、かつ1画素がパターン状に分割された分割画素ごとに化学吸着分子長軸の基板面に対するプレチルト角及び／又はプレチルト方位が異なるものであり、前記液晶層に於ける液晶分子のプレチルト角及び／又はプレチルト方位は、前記吸着分子長軸の基板面に対するプレチルト角及び／又はプレチルト方位により制御されていることを特徴とする。

【0035】上記構成によると、例えばTNモード等の、視野角の広いマルチドメイン型の液晶表示装置を生産性よく製造でき、しかも液晶配向膜の配向特性が劣化しにくいので長期にわたって優れた表示性能を発揮する液晶表示装置とすることができる。

【0036】上記の課題を解決する為に、本発明に係る液晶表示装置の製造方法は、少なくとも、対向する一対の基板と、前記一対の基板のうち少なくとも電極を有する基板の表面に形成された液晶配向膜と、前記対向する一対の基板間に液晶層とを備える液晶表示装置の製造方法であって、前記電極を有する基板面に、少なくとも感光性基及びフッ化炭素基を含むシラン系化学吸着物質と、非水系有機溶媒とを含有する化学吸着液を接触させ、前記化学吸着液中の化学吸着物質分子を分子長軸方向の一端で基板面に化学吸着させて単分子層状の薄膜を形成する薄膜形成工程と、前記単分子層状の薄膜を非水系有機溶媒からなる洗浄液で洗浄した後、薄膜面に異なる偏光方向をもったパターン状の偏光を照射し、薄膜構成分子同志を特定方向に架橋結合させる配向性付与工程とを備えることを特徴とする。

【0037】この製造方法によると、視野角の広いマルチドメイン型の液晶表示装置を生産性よく製造でき、しかも液晶配向膜の配向特性が劣化しにくいので長期にわたって優れた表示性能を発揮する液晶表示装置が製造できる。

【0038】更に、前記シラン系化学吸着物質として、感光性基を有するシラン系化合物とフッ化炭素基を有するシラン系化合物、又は感光性基及びフッ化炭素基を有するシラン系化合物とその他のシラン系化合物を混合して用いることができる。

【0039】又、前記感光性基を有するシラン系化合物とフッ化炭素基を有するシラン系化合物、又は感光性基及びフッ化炭素基を有するシラン系化合物とその他のシラン系化合物の混合比を変えずに、相互の比較における短い分子の長さを変えることにより、最も長い分子の基

板に対する傾きを制御して、液晶配向膜に於ける薄膜構成分子に所望のプレチルト角及び／又はプレチルト方位を付与することができる。

【0040】その一方、前記感光性基を有するシラン系化合物とフッ化炭素基を有するシラン系化合物、又は感光性基及びフッ化炭素基を有するシラン系化合物とその他のシラン系化合物の混合比を変えることにより、最も長い分子の基板に対する傾きを制御して、液晶配向膜に於ける薄膜構成分子に所望のプレチルト角及び／又はプレチルト方位を付与することができる。

【0041】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を本発明にかかるマルチドメイン型液晶表示装置の製造方法を例にして説明する。

【0042】マトリックス状に形成された第1の電極群とTFTとが形成された第1の基板に直接、または下地層としてSiO<sub>2</sub>層を形成した後、感光性基と直鎖状炭素鎖または直鎖状シロキサン結合鎖とを有するシラン系化学吸着物質を非水系有機溶媒に溶解してなる化学吸着液を接触させ、吸着液中の化学吸着物質分子を基板表面に化学吸着させる。これにより化学吸着物質分子がその一端を基板表面に結合してなる単分子層状の薄膜を形成することができる。ここで、化学吸着液の接触は、好ましくは低湿度雰囲気（例えば相対湿度35%以下）で行う。

【0043】次に、薄膜面に、偏光板に第1のパターン状のマスクを重ねかつ偏光方向を所定方向と平行となる様に調整したパターン状の偏光を照射する。これにより薄膜構成分子（吸着分子）の感光性基を選択的に光重合させることができ、基板表面の薄膜構成分子（吸着分子）同志を特定方向に架橋結合したパターン状の領域を形成できる。なお、パターン状の偏光の照射に際しては、パターンを構成する各々の領域が異なる画素に照射されるように調整して照射する。

【0044】続いて、第1回目における未照射部分に前記パターンと異なる第2のパターン状のマスクを重ね、偏光方向が第1回目の偏光の偏光方向と異なるパターン状の偏光を照射し、第1回目と同様に選択的に光重合して薄膜構成分子を架橋結合させる。以下、必要に応じて、同様の操作を繰り返し薄膜面にパターン状に配向方向（基板に対する構成分子の傾き及び／又は方位）の異なる複数の領域を形成させる。これにより、基板上に本発明に係る垂直配向用の液晶配向膜とすることができる。

【0045】次に、前記第1の電極群を有する第1の基板と別途用意した第2の電極群を有する第2の基板（配向膜を有していても有していなくともよい）を、電極面を内側にして所定の間隙を保ちつつ位置合わせをし、基板の周縁を接着固定し、しかる後、第1と第2の基板の間に例えばネマチック液晶を注入し液晶セルとなす。こ

の液晶セルに常法に従って偏光板およびバックライトを配置して本発明にかかるマルチドメイン型液晶表示装置を作製する。

【0046】上記製造方法に従って作製された液晶表示装置は、分割画素ごとにプレチルト角及び／又はプレチルト方位が異なるものであるが、このような特性は液晶配向膜を構成する吸着分子（薄膜構成分子）の基板に対する傾き及び／又は方位を各領域ごとに異ならせる手段により実現されている。薄膜構成分子の基板に対する傾き及び／又は方位を各領域ごとに異ならせる手段や態様については、上記〔課題を解決する手段〕で詳説した。よって、ここでの説明は省略するが、薄膜構成分子の方位は、偏光方向によって制御でき、薄膜構成分子の基板に対する傾きは、分子長の異なる複数種類の吸着分子を混合して用いる方法等により制御できる。

【0047】また、本発明に係るシラン系化学吸着物質のうち、感光性基及びフッ化炭素基を有する化学吸着物質として、以下の化合物が挙げられる。

(1)  $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$  (nは整数で3～24が好ましい。)

(2)  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{OSiCl}_3$  (nは整数で1～25が好ましい。)

(3)  $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{OSiCl}_3$  (nは整数で1～25が好ましい。)

より詳細には、下記の一般式で示される化合物を使用できる。

(a)  $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$

(b)  $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$

(c)  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OSiCl}_3$

【0048】又、本発明に係るシラン系化学吸着物質のうち、フッ化炭素基を含まず感光性基を有する化学吸着物質として、以下の化合物が例示できる。

(1)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOC}_6\text{H}_4\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$  (nは整数で1～25が好ましい。)

(2)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CO}(\text{CH}_2)_p\text{SiCl}_3$  (m+pは整数で1～25が好ましい。)

【0049】また、添加用のシラン系化学吸着物質としては、具体的には、例えば以下に列挙する官能基等を有する化合物が例示できる。

【0050】即ち、フッ化炭素基としては3フッ化炭素基(-CF<sub>3</sub>)、2フッ化炭素基(-CF<sub>2</sub>-)等が挙げられる。また、感光性基としては、カルコン基、シンナモイル基等が挙げられる。さらに、分子構造中に含まれるその他の官能基としては、メチル基(-CH<sub>3</sub>)、ビニル基(-CH=CH<sub>2</sub>)、アリル基(-CH=CH<sub>2</sub>-)、アセチレン基(炭素-炭素の3重結合)、フェニ



ル基(-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)、アリール基(-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-)、ハロゲン原子、アルコキシ基(-OR; Rはアルキル基を表す。特に、炭素数1~3の範囲のアルキル基が好ましい。)、シアノ基(-CN)、アミノ基(-NH<sub>2</sub>)、水酸基(-OH)、カルボニル基(=CO)、カルボキシ基(-COO-)及びカルボキシル基(-COOH)から選ばれる少なくとも一つの有機基が例示でき、あるいは光学活性を有する炭化水素基で置換されたものも使用可能である。

【0051】さらにクロロシラン系界面活性剤以外に、以下に示したようなアルコキシシリル基またはイソシアネートシリル基を含むシラン系の界面活性剤が使用できた。

(1) Ha(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Haは塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等のハロゲン原子を表し、nは整数で1~24が好ましい。)

(2) CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(NCO)<sub>3</sub> (nは整数で0~24が好ましい。)

(3) CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (p, qは整数で0~10が好ましい。)

なお、上記(1)に示したHa(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SiCl<sub>3</sub> (Haは塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等のハロゲン原子を表し、nは整数で1~24が好ましい。)で示されるクロロシラン系界面活性剤も使用できる。

【0052】さらに具体的には、下記の化合物も使用できる。

(a) Br(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>SiCl<sub>3</sub>

(b) CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>

(c) CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>SiCl<sub>3</sub>

(d) CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>SiCl<sub>3</sub>

(e) CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>SiCl<sub>3</sub>

(f) CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>SiCl<sub>3</sub>

(g) CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>SiCl<sub>3</sub>

(h) CF<sub>3</sub>COO(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>SiCl<sub>3</sub>

(i) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>SiCl<sub>3</sub>

(j) CN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>

(k) Cl<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>

【0053】なお、感光性基を含む分子にフッ化炭素基が含まれていない場合、添加用物質としてフッ化炭素基を有するシラン系化学吸着物質と併用する必要があり、具体的には下記化合物が例示できる。

(1) CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SiCl<sub>3</sub> (nは整数で0~24が好ましい。)

(2) CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>SiCl<sub>3</sub> (p, qは整数で0~10が好ましい。)

(3) CF<sub>3</sub>COO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> (nは整数で7~24が好ましい。)

(4) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2n</sub>SiCl<sub>3</sub> (nは整数で0~24が好ましい。)

(5) CN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> (nは整数で0~24が好ましい。)

(6) Cl<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> (nは整数で1~10が好ましい。)

(7) HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (nは整数で7~24が好ましい。)

(8) H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (nは整数で7~24が好ましい。)

(9) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(NCO)<sub>3</sub> (nは整数で0~24が好ましい。)

(10) CN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (nは整数で0~24が好ましい。)

【0054】さらにより具体的には下記の化合物が挙げられる。

(a) CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>

(b) CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>

(c) CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>

(d) (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl

(e) CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>SiCl<sub>3</sub>

(f) CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>SiCl<sub>3</sub>

(g) CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>SiCl<sub>3</sub>

(h) CF<sub>3</sub>COO(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>SiCH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>

(i) CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>

(j) CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHC\*H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCO(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>SiCl<sub>3</sub> (C\*は光学活性の不斉炭素を示す。)

(k) CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHC\*H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCOC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OCOC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>SiCl<sub>3</sub>

【0055】また、シロキサン結合鎖とクロロシリル基を含む下記(1)および(2)の化合物も使用できる。この場合も、薄膜構成分子の分子長軸が基板面に対しほぼ垂直な状態で薄膜構成分子を化学吸着させてなる液晶配向膜が得られる。

(1) FSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl

(2) CF<sub>3</sub>SiOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub>

【0056】

【実施例】以下に、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。

【0057】(実施例1) 先ず、表面に透明電極アレイ及びTFT等が形成されたTFT基板1と、透明電極の形成されたカラーフィルター基板2とを準備し、それぞれについて十分な洗浄と、脱脂を行った。

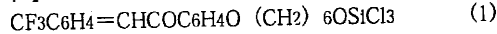
【0058】次に、反応容器に化学吸着溶液3を満たし、乾燥雰囲気中(相対湿度30%以下)でTFT基板1を約1時間程度浸漬した(図1参照)。

【0059】ここで、化学吸着溶液3は、分子内にフッ



化炭素基、感光性基及びSiを含むシラン系界面活性剤（以下、化学吸着物質ともいう。下記化学式（1）参照）を非水系の溶媒に溶かして、濃度が約1重量%となる様に調製した吸着溶液である。

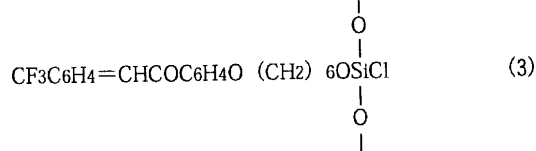
【化1】



また非水系溶媒としては、良く脱水したヘキサデカンを用いた。

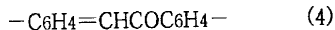
【0060】その後、化学吸着溶液3からTFT基板1を取り出して、非水系の溶媒であるn-ヘキサンで洗浄した後、水分を含む空气中に暴露した。n-ヘキサンは予め良く脱水された、水を含まない溶媒である。

【0061】これら一連の工程を行うことにより、前記化学吸着物質に於けるSiCl基と、TFT基板1表面\*



ここで、TFT基板1上に化学吸着した化学吸着物質は、その分子内の末端に臨界面張力が最小であるフッ化炭素基（-CF<sub>3</sub>基）を備えていることから、表面が親水性のTFT基板1に対して分子が立ち上がって吸着している（図2参照）。なお、分子内に於ける感光性基（下記化学式（4））はカルコン骨格を有しており、300～350nmの範囲内に吸収域を有している。

【化4】



【0063】以上の処理により、前記化学吸着物質がTFT基板1表面に吸着してなる化学吸着単分子膜としての液晶配向膜4を形成することができた。ここで、液晶配向膜4の膜厚は1.8μmであった。また、液晶配向膜4を構成する薄膜構成分子は互いにシロキサン結合を介して化学結合した構造であった。

【0064】さらに、カラーフィルター基板2に対しても、前記と同様の操作を繰り返すことにより、該カラーフィルター基板2上に液晶配向膜4を形成した。

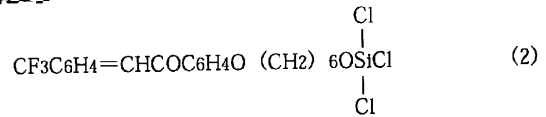
【0065】続いて、TFT基板1及びカラーフィルター基板2上に形成された液晶配向膜4同士が対向する様に、両者を貼り合わせて空セルを組み立てた。セルギャップは5μmとした。さらに、この空セルに誘電率異方性が負の液晶（商品名：MJ951152、メルク社製）を注入して、図3に示すように、液晶セル5を作製した。さらに、液晶セル5に於ける液晶の配列状態を確認すると、各液晶分子6...は基板面に対してほぼ垂直方向に配向していた。

【0066】そこで、TFT基板1及びカラーフィルター基板2を新たに用意し、上記と同様の処理を繰り返し行って液晶配向膜4を形成し。

【0067】続いて、偏光照射による液晶配向膜4の配

\*に多数存在する水酸基との間で脱塩酸反応が生じ、下記化学式（2）に示すように、基板面に化学吸着物質が吸着した。

【化2】



【0062】さらに、洗浄後、空气中に曝露されることにより空气中的水分と反応して、下記化学式（3）に示す様に、化学吸着物質がTFT基板1上に化学吸着した。

【化3】

向処理を行った。このとき、偏光照射は、図4に示すように、1画素に対応する領域に対して4分の1に相当する領域が、等間隔に配列して開口したフォトマスク11を用いて行った。まず、同図（a）に示すように、TFT基板1上に形成された液晶配向膜4に対して矢印Aで示す方向から回転角（=45°）だけ回転した直線（即ち、対角線）に平行で、画素領域の中心部分から頂点に向かう方向に紫外線を照射した。このとき紫外線は、TFT基板1の法線に対して入射角5°だけ傾斜した方向から入射するように設定した。また、紫外線の偏光面は基板面に対して垂直となる様に設定し、照射強度も500mJ/cm<sup>2</sup>とした。これにより、紫外線が照射された領域aでは液晶配向膜4の薄膜構成分子が紫外線の入射側と反対側で、偏光方向を液晶配向膜4に投影した方向に架橋した。

【0068】次に、同図（b）に示すように、前記フォトマスク11を半ピッチだけ矢印Aで示す方向とは逆方向にずらし、各画素に於ける領域bが開口する様にフォトマスクを位置合わせした。そして、回転角を135°とした以外は前記と同様にして紫外線照射を行った。さらに、同図（c）に示すように、フォトマスク11を矢印Bで示す方向にずらして、各画素に於ける領域cが開口する様にフォトマスクを位置合わせした。そして、回転角を225°とした以外は前記と同様にして紫外線照射を行った。続いて、同図（d）に示すように、フォトマスク11を矢印Aで示す方向にずらし、各画素に於ける領域dが開口する様にフォトマスクを位置合わせした。そして、回転角を315°とした以外は前記と同様にして紫外線照射を行った。

【0069】これにより、TFT基板1上に形成された液晶配向膜4に於ける薄膜構成分子は、それぞれ4つの

領域a～d毎に、対角線と平行な方向に画素中心から頂点に向かって架橋させることができた。

【0070】一方、液晶配向膜4が形成されたカラーフィルター基板2に対しても、前記したのと同様の方法にて紫外線照射を行った。但し、照射方向は、画素領域の対角線上を角から中心部分に向かう方向とし、カラーフィルター基板2の法線に対して入射角-5°だけ傾斜した方向から入射するように設定した。以上のような照射条件にて各画素毎に、領域e～hについて紫外線照射を行った。

【0071】この結果、前記と同様に、カラーフィルター基板2上に形成された液晶配向膜4に於ける薄膜構成分子を、それぞれ4つの領域e～h毎に、対角線と平行な方向に頂点から画素中心に向かって架橋させることができた。

【0072】次に、前記と同様にして、偏光照射後の液晶配向膜4を各々備えたTFT基板1及びカラーフィルター基板2を、液晶配向膜4同士が対向する様に貼り合わせて空セルを組み立てた。このとき、各画素領域に於いて配向分割された領域a～dと領域e～hとがアンチ

【0073】この様にして作製した液晶セルに於ける液晶の配向状態を観察した結果、次の様であった。即ち、図6に示すように、電界無印加時に於いて液晶分子は、各画素毎に薄膜構成分子の傾斜方向に沿って画素中心部分から4つの角に向かって配向していた。液晶分子のプレチルト角は約87°であった。また、TFT基板1上に形成された液晶配向膜4に於ける薄膜構成分子の吸着状態は、図7に示す通りであった。

【0074】その一方、TFT基板1及びカラーフィルター基板2に於ける透明電極間に7Vの電圧を印加して電界を印加すると(電界印加時)、図8に示すように、液晶分子は予め傾斜している方向に更に傾斜し、チルト角約0°で配向した。

【0075】なお、液晶配向膜の形成領域を選択的に行う場合には、化学吸着物質を基板面に吸着させる工程に於いて、印刷機を用いて所望のパターン形状となる様に、基板表面に化学吸着溶液を印刷する方法も利用できた。また、基板表面に所定の形状にパターンニングされたレジストを形成し、該基板を化学吸着溶液中に浸漬させた後、レジストを除去することにより、基板面に液晶配向膜を位置選択的に形成することができる。但しこの場合、形成された液晶配向膜は有機溶媒による剥離除去は困難であるので、レジスト材料としては有機溶媒で容易に溶解除去できるものを採用するのが、作業性等の観点から好ましい。

【0076】また、本実施例に於いては、クロロシリル\*

\*基を有する化学吸着物質を用いたが、その他にもアルコキシシリル基や、イソシアネートシリル基を有する化学吸着物質からなるシラン系の界面活性剤を使用しても、本実施例と同様の方法にて同様の液晶配向膜を形成することができた。

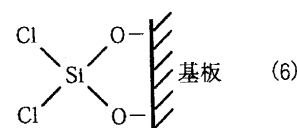
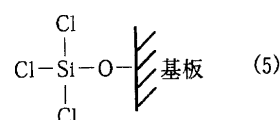
【0077】本実施例に於いては、洗浄用の水を含まない溶媒としてアルキル基を含む炭化水素系のn-ヘキサンを用いたが、本発明はこれに何ら限定されるものではなく、水を含まず界面活性剤が可溶化を示す溶媒であればどのような溶媒でも使用可能である。例えばフッ化炭素基、塩化炭素基またはシロキサン基等を分子内に有する有機化合物からなる溶媒、具体的にはフレオン113(商品名、duPont社、 $C_2Cl_3F_3$ )、クロロホルムやヘキサメチルジシロキサン等が挙げられる。

【0078】(実施例2)本実施例2に於いては、基板面に直接液晶配向膜を形成した前記実施例1と比較して、基板上に下地層を介して液晶配向膜を形成した点が異なる。

【0079】下地層の形成は次の様にして行った。先ず、n-オクタンに所定の濃度となる様にテトラクロロシラン( $SiCl_4$ )を溶解させ、吸着溶液を調製した。次に、この吸着溶液中に、乾燥雰囲気下でTFT基板1を浸漬した。前述の様に、TFT基板1表面には-OH基が存在するので、 $SiCl_4$ と-OH基とが脱塩酸反応することにより、テトラクロロシランがTFT基板1表面にシロキサン結合を介して化学吸着する(下記化学式(5)及び(6)参照)。

【0080】

【化5】



【0081】次に、非水系の溶媒、例えばクロロホルムで洗浄し、TFT基板1上の未吸着の $SiCl_4$ を除去した。さらに、クロロホルムを乾燥させるなどして除去した後、TFT基板1を空気中に取り出し、該空気中の水分と、TFT基板1上に吸着したテトラクロロシランに於けるクロロシリル基とを脱塩酸反応させた。これにより、図9に示すように、-OH基を備えたシロキサン単分子膜からなる下地層12を形成することができた。

【0082】本実施例2に於いて、基板上に下地層12を形成したのは次に述べる理由による。即ち、下地層12の膜中に含まれる-OH基(吸着サイト)の数は、TFT基板1の表面に存在する-OH基の数よりも約2～3倍程度多くすることができる。この為、下地層12の

形成領域では極めて親水性の高いものとすることができた。よって、下地層12の形成により、TFT基板1表面に直接化学吸着物質を吸着させるよりも、より多くの化学吸着物質が下地層12上に吸着させることができ、膜密度の極めて高い液晶配向膜の形成が可能となる。

【0083】なお、クロロホルム等による非水系の溶媒で洗浄する工程を省略して空気中の水分と反応させれば、未吸着の $\text{SiCl}_4$ は、 $-\text{OH}$ 基が導入された上記化学式(6)及び/又は(7)に示す吸着分子と反応して架橋結合することにより、ポリシロキサン化学吸着膜からなる下地層を形成することも可能である。また、クロル基を複数個含むシリル化合物としては特に限定されるものではなく、前記 $\text{SiCl}_4$ の他に、例えば、 $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_2-\text{SiCl}_3$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_n-\text{SiCl}_3$  ( $n$ は整数)等を使用することもできる。

【0084】続いて、前記実施例1と同様の操作を繰り返すことにより、下地層12が形成されたTFT基板1上に、膜密度の高い液晶配向膜4を形成することができた。液晶配向膜4の膜厚は $1.8\mu\text{m}$ であった。

【0085】次に、前記実施例1と同様に、TFT基板1及びカラーフィルター基板2上に設けられている液晶配向膜の配向処理を行った。但し、紫外線の照射強度は $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ とした。

【0086】さらに、前記実施例1と同様に、TFT基板1及びカラーフィルター基板2上に形成された液晶配向膜4同士が対向する様に、両者を貼り合わせて空セルを組み立てた。さらに、この空セルに誘電率異方性が負の液晶を注入して液晶セルを作製した。この液晶セルに於ける液晶の配列状態を確認すると、各画素毎に薄膜構成分子の傾斜方向に沿って画素中心部分から4つの角に向かって配向していた。また、各液晶分子はプレチルト角が約 $8.9^\circ$ で基板面に対してほぼ垂直方向に配向していた(電圧無印加時)。しかも、配向のばらつきも改善されていた。これは、基板上に吸着サイトの多い下地層を設けた結果、より多くの吸着分子が下地層表面に吸着し薄膜構成分子密度の高い液晶配向膜を形成することができた為である。

【0087】(実施例3)化学吸着物質として $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OSiCl}_3$ と $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ をそれぞれ1:1で混合して用いた他は、前記実施例1と同様の操作を行うことにより、本実施例3に係る液晶セルを作製した。この液晶セルに於ける液晶の配列状態を観察すると、液晶分子はプレチルト角約 $8.1^\circ$ で配向していることが確認できた(電圧無印加時)。

【0088】(実施例4)化学吸着物質として、 $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OSiCl}_3$ に替えて直鎖状のシロキサン結合鎖を含んだ $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOC}_6\text{H}_4\text{CO}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\}_3\text{Si}$

$\text{Cl}_3$ を用いた他は、前記実施例1と同様の操作を行うことにより、本実施例3に係る液晶セルを作製した。この液晶セルに於ける液晶の配列状態を観察すると、液晶分子はプレチルト角約 $8.3^\circ$ で配向していることが確認できた(電圧無印加時)。

【0089】(実施例5)本実施例5に於いては、マトリックス状に画素電極が配置された基板を用い、上記実施例1に示したのと同様の方法で液晶配向膜を形成し、この液晶配向膜付き基板を用いて液晶表示装置を作製した。以下、図10を参照しながら本実施例5に係る液晶表示装置の製造プロセスを説明する。

【0090】まず、マトリックス状に形成された第1の透明電極群21とこの電極を駆動するトランジスタ群22を有するTFT基板1上、およびR・G・Bを備えたカラーフィルター群23と第2の透明電極24(共通電極)を有するカラーフィルター基板2上に、それぞれ実施例1と同様にして調製した化学吸着液を接触させ、液晶配向膜4を形成した。

【0091】続いて、前記実施例1と同様に、TFT基板1及びカラーフィルター基板2上に設けられている液晶配向膜4の配向処理を行った。紫外線照射の際には、偏光板HNPB(ポラロイド社製)を介して行った。また、光源として500Wの超高圧水銀灯を使用し、 $313\text{nm}$ と $365\text{nm}$ (i線)の波長の光(偏光板通過後の照射強度 $3.6\text{mW}/\text{cm}^2$ )を45秒間照射した。この液晶配向膜4の配向特性を、実施例1と同様にして調べたところ、電極パターンに沿って再配向した液晶配向膜4が形成できていることが確認された。

【0092】次に、配向処理後の液晶配向膜4・4同士が対向するように、TFT基板1とカラーフィルター基板2とを貼り合わせて空セルを作製した。このとき、液晶配向膜の配向状態がアンチパラレル配向となるようにし、かつスペース25と接着剤26とで約 $5\mu\text{m}$ のセルギャップとなる様に固定した。

【0093】この空セルにネマティック液晶を注入して液晶層27を形成した後、クロスニコル状態となる様に偏光板28、29を設置して、本実施例に係る液晶表示装置を作製した。なお、液晶層27に於ける液晶のプレチルト角は $8.8$ 度であった(電圧無印加時)。

【0094】以上の様にして得られた液晶表示装置について、ノーマルブラックの状態でバックライト光30をTFT基板1側から前面に照射すると共に、ビデオ信号を用いて各々のトランジスタ群22を駆動することにより、矢印Cの方向に映像を表示できた。また、本実施例に係る液晶表示装置の視野角度は、コントラスト10までを許容範囲とすると上下左右とも対称で $80^\circ$ であった。

【0095】なお、参考までに述べると、本実施例に於いては、露光用の紫外線としてカルコン基が吸収する波長で超高圧水銀灯のi線である $313\text{nm}$ 及び $365\text{nm}$

mの光を用いたが、液晶配向膜4の膜物質の光の吸収度合いに応じて436nm、405nm、254nm、248nm(エキシマレーザ光)の光を用いることも可能である。特に、248nmや254nmの光は大部分の物質に吸収され易い為、配向効率が低い。

【0096】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の液晶配向膜によれば、その薄膜中にフッ化炭素基を有するので、液晶分子を高プレチルト角にて配向可能である。さらに、本発明の液晶配向膜は、各画素に於いて各薄膜構成分子が各領域毎でパターン状に複数の方向に配向されているので、各領域毎にプレチルト角及び配向の方位を異ならせて液晶分子を配向可能な、マルチドメイン配向とすることができる。

【0097】また、本発明の液晶配向膜の製造方法によれば、前記被膜を構成する分子として分子長軸の長さが異なる複数種の物質を混合して用いると、プレチルト角が90°に近い状態でも容易に分子の基板に対する傾きを制御した液晶配向膜を製造できる。したがって、従来のようなラビングを用いなくとも、偏光照射のみで注入される液晶のプレチルト角度および配向方向を制御でき、同一面内の配向膜内でパターン状の配向方向のみ異なる部分を複数箇所設けることができ、従来のようなラビングでは難しかった個々の画素の配向が複数種に分割されたマルチドメインの液晶配向膜を効率良く合理的に作製できる。

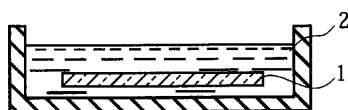
【0098】さらに、このような液晶配向膜を用いることで、従来のようなラビング工程で発生していた欠陥の生じる機会がなくなり、チルト角も所望通りに付与でき、歩留まりが高く極めて低コスト高信頼で且つ広視野角表示が可能な液晶表示装置及びその製造方法を提供できる。

【0099】なお、吸着形成された配向膜は、特定の表面エネルギーを有する液晶、例えばネマティック液晶または強誘電液晶を結合して組み込むことも可能なため、配向方向およびチルト角の制御のみならず配向規制力の大きな配向膜を効率良く合理的に作製できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に係る単分子膜状の液晶配向

【図1】



膜作製に於ける薄膜形成工程を説明するための断面模式図である。

【図2】前記実施例1に於いて、基板上に吸着した化学吸着分子の配向状態を模式的に示す断面図である。

【図3】前記実施例1に係る液晶表示装置の断面を示す断面模式図である。

【図4】前記実施例1に於いて、TFT基板における偏光照射の際の偏光方向と照射領域とを概略的に示す平面図である。

【図5】前記実施例1に於いて、カラーフィルター基板における偏光照射の際の偏光方向と照射領域とを概略的に示す平面図である。

【図6】前記実施例1に於いて、電圧無印加時に於ける液晶の配向状態を概略的に示す平面図である。

【図7】前記実施例1に於いて、薄膜構成分子の吸着状態を示す断面模式図である。

【図8】前記実施例1に於いて、電圧印加時に於ける液晶の配向状態を概略的に示す平面図である。

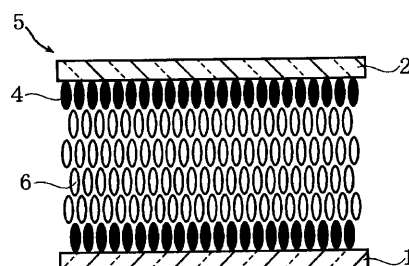
【図9】本発明の実施例2に係る下地層に於ける薄膜構成分子の吸着状態を示す断面模式図である。

【図10】本発明の実施例5に係る液晶表示装置を示す断面模式図である。

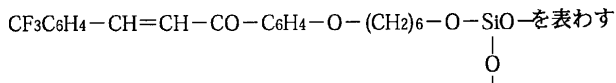
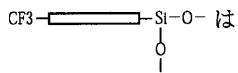
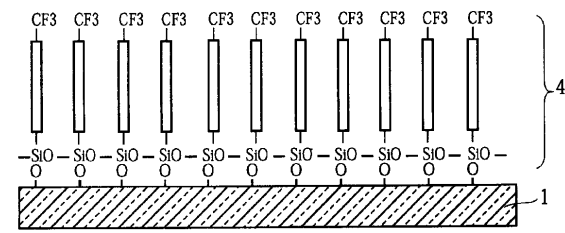
【符号の説明】

- 1 TFT基板
- 2 カラーフィルター基板
- 3 化学吸着溶液
- 4 液晶配向膜
- 5 液晶セル
- 6 液晶分子
- 11 フォトマスク
- 12 下地層
- 21 第1の透明電極群
- 22 トランジスタ群
- 23 カラーフィルター群
- 24 第2の透明電極
- 25 スペース
- 26 接着剤
- a ~ h 領域

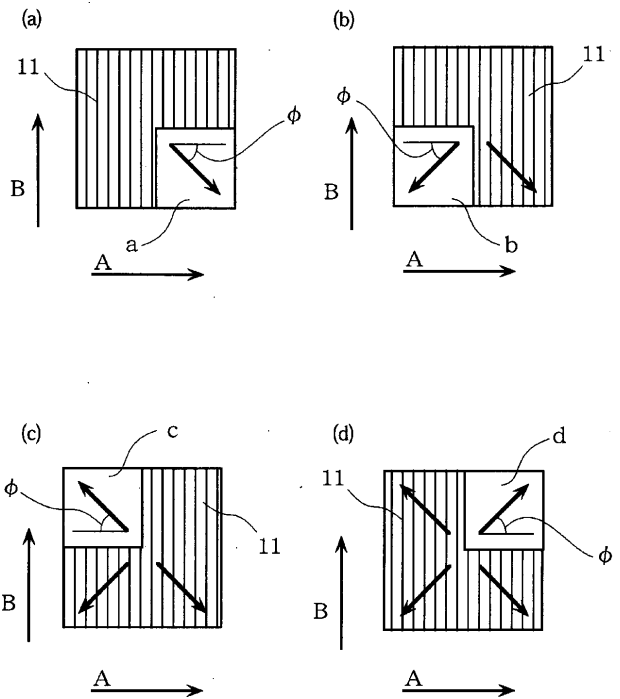
【図3】



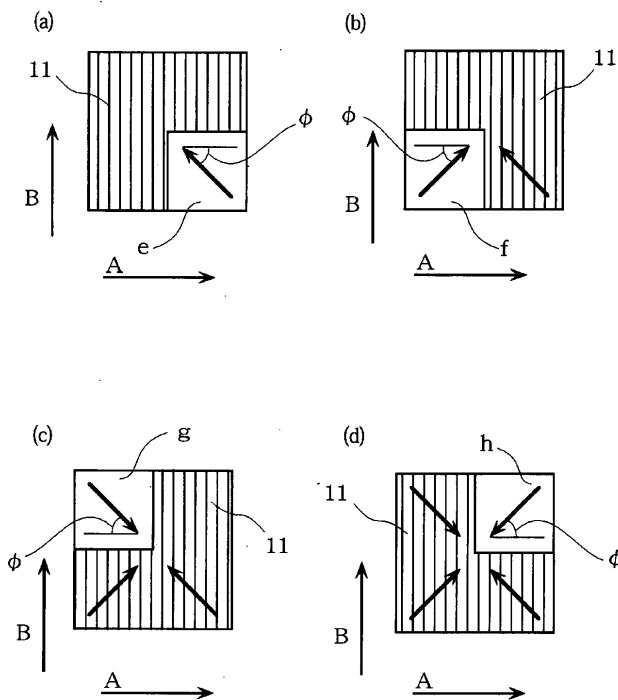
【図2】



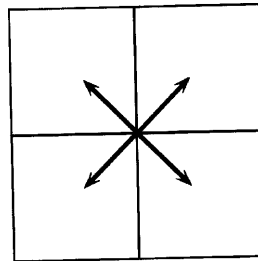
【図4】



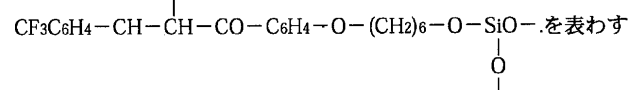
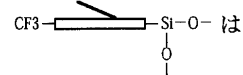
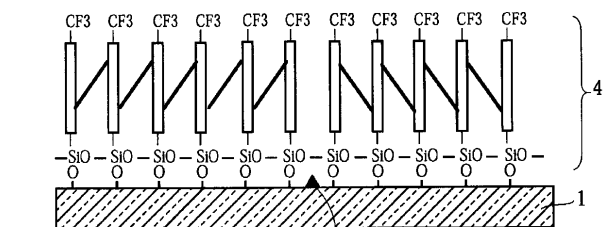
【図5】



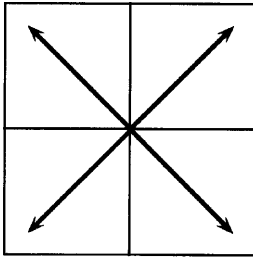
【図6】



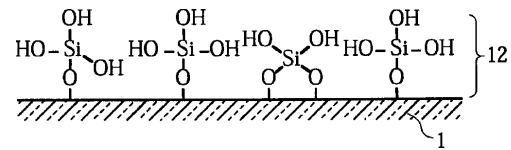
【図7】



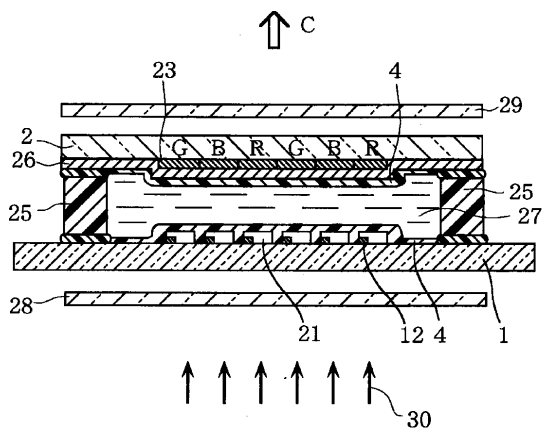
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 大竹 忠  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 武部 尚子  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 上村 強  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

F ターム(参考) 2H090 HA03 HB03X HB07Y HB12Y  
HB15Y HC02 HC10 HC13  
HD14 MA01 MA10 MA14 MA15  
4J035 BA01 BA04 CA042 CA072  
CA082 CA092 CA102 CA131  
CA132 CA161 CA192 CA202  
CA212 CA301 LB20

专利名称(译)	液晶取向膜及其制造方法，使用其的液晶显示装置及其制造方法		
公开(公告)号	<a href="#">JP2001281669A</a>	公开(公告)日	2001-10-10
申请号	JP2000095646	申请日	2000-03-30
申请(专利权)人(译)	松下电器产业有限公司		
[标]发明人	小川一文 野村幸生 大竹忠 武部尚子 上村強		
发明人	小川 一文 野村 幸生 大竹 忠 武部 尚子 上村 強		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G77/04 C08G77/24		
FI分类号	G02F1/1337.520 C08G77/04 C08G77/24		
F-TERM分类号	2H090/HA03 2H090/HB03X 2H090/HB07Y 2H090/HB12Y 2H090/HB15Y 2H090/HC02 2H090/HC10 2H090/HC13 2H090/HD14 2H090/MA01 2H090/MA10 2H090/MA14 2H090/MA15 4J035/BA01 4J035/BA04 4J035/CA042 4J035/CA072 4J035/CA082 4J035/CA092 4J035/CA102 4J035/CA131 4J035/CA132 4J035/CA161 4J035/CA192 4J035/CA202 4J035/CA212 4J035/CA301 4J035/LB20 2H290/AA35 2H290/BA63 2H290/BA64 2H290/BA66 2H290/BD01 2H290/BE02 2H290/BE03 2H290/BF24 2H290/BF25 2H290/DA03 4J246 4J246/AA02 4J246/AA03 4J246/BA22X 4J246/BB020 4J246/BB130 4J246/BB131 4J246/CA140 4J246/CA240 4J246/CA330 4J246/CA340 4J246/CA360 4J246/CA400 4J246/CA440 4J246/CA460 4J246/CA530 4J246/CA56X 4J246/CA560 4J246/CA57X 4J246/CA570 4J246/CA580 4J246/CA630 4J246/CA640 4J246/CA760 4J246/CA780 4J246/HA48		
代理人(译)	大前 要		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

# 摘要(译)

要解决的问题：提供用于垂直取向的液晶取向层及其制造方法，提供用于垂直取向的液晶取向层，能够实现多畴取向而不必摩擦，并提供液晶显示器使用它的设备。解决方案：液晶取向层4由单分子膜状薄膜构成，形成在具有电极的TFT（薄膜晶体管）基板1的表面上。构成薄膜的分子具有氟化碳基团和光敏基团，并且在构成薄膜的分子的末端部分键合并固定到基板表面。此外，构成薄膜的分子在薄膜的每个区域以图案的多个方向排列，并且构成薄膜的分子通过光敏基团自身聚合或交联。

