

(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2003－50385

(P2003－50385A)

(43)公開日 平成15年2月21日(2003.2.21)

| (51)Int.Cl <sup>7</sup> | 識別記号 | F I            | テ-マコード <sup>*</sup> ( 参考 ) |           |
|-------------------------|------|----------------|----------------------------|-----------|
| G 0 2 F 1/1333          | 505  | G 0 2 F 1/1333 | 505                        | 2 H 0 9 0 |
| 1/1335                  | 505  | 1/1335         | 505                        | 2 H 0 9 1 |
| 1/1337                  |      | 1/1337         |                            | 2 H 0 9 2 |
| 1/1343                  |      | 1/1343         |                            | 5 C 0 9 4 |
| 1/1368                  |      | 1/1368         |                            |           |

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L ( 全 13数) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001－239369(P2001－239369)

(22)出願日 平成13年8月7日(2001.8.7)

(71)出願人 000190024

触媒化成工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町580番地

(72)発明者 吉 田 宣 昭

福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業株式会社若松工場内

(72)発明者 中 島 昭

福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業株式会社若松工場内

(74)代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 ( 外 3 名 )

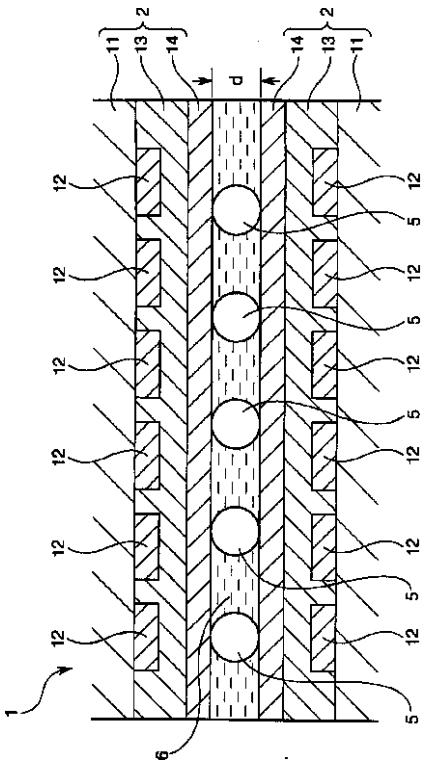
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶表示セルおよび該液晶表示セル用塗布液

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 耐擦傷性、耐酸性、耐アルカリ性、耐水性、絶縁性に優れ、電極膜あるいはポリイミド樹脂などの疎水性の強い樹脂からなる膜などとの密着性にも優れ、特に下層の配線見えを抑制することができる透明絶縁膜が形成された液晶表示セルを提供する。

【解決手段】 少なくとも一方の基板の表面にカラーフィルター、透明絶縁膜、透明電極膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板間の間隙に液晶が封入されている液晶表示セルにおいて、透明絶縁膜を、マトリックス (A) および強誘電性微粒子 (B) からなる構成とした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一方の基板の表面に透明電極膜、透明絶縁膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間にあけられた間隙に液晶が封入されている液晶表示セルにおいて、透明絶縁膜が、マトリックス（A）および強誘電性微粒子（B）からなることを特徴とする液晶表示セル。

【請求項2】少なくとも一方の基板の表面にカラーフィルター、透明絶縁膜、透明電極膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間にあけられた間隙に液晶が封入されている液晶表示セルにおいて、透明絶縁膜が、マトリックス（A）および強誘電性微粒子（B）からなることを特徴とする液晶表示セル。

【請求項3】少なくとも一方の基板の表面にTFTEレイ、透明絶縁膜、透明電極膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間にあけられた間隙に液晶が封入されている液晶表示セルにおいて、透明絶縁膜が、マトリックス（A）および強誘電性微粒子（B）からなることを特徴とする液晶表示セル。

【請求項4】前記強誘電性微粒子（B）が、Ba、Ca、Sr、Pb、Fe、Ti、Zr、Sb、Nb、Sn、TaおよびLaから選ばれる2種以上の元素および酸素から構成される化合物からなる微粒子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セル。

【請求項5】前記強誘電性微粒子が $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ （Xは1未満）、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{CdTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ から選ばれる1種または2種以上からなる結晶性酸化物微粒子であることを特徴とする請求項4に記載の液晶表示セル。

【請求項6】前記強誘電性微粒子（B）の平均粒子径が1～100nmの範囲にあり、屈折率が1.7～3の範囲にあることを特徴とする請求項4または5に記載の液晶表示セル。

【請求項7】マトリックスが、アセチルアセトナトキレート化合物、有機ケイ素化合物、金属アルコキシドおよびポリシラザンから選ばれる1種、または2種以上の混合物から選ばれるマトリックス形成成分から形成されたものであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の液晶表示セル。

【請求項8】マトリックス形成成分（A）および強誘電性微粒子（B）が、水と有機溶媒とからなる混合溶媒中に分散されてなることを特徴とする液晶表示セル用透明絶縁膜形成用塗布液。

【請求項9】前記強誘電性微粒子（B）が、Ba、Ca、Sr、Pb、Fe、Ti、Zr、Sb、Nb、Sn、TaおよびLaから選ばれる2種以上の元素および酸素から構成される化合物からなる微粒子であることを特徴とする請求項8に記載の液晶表示セル用透明絶縁膜形成用塗布液。

【請求項10】前記強誘電性微粒子（B）の平均粒子径が1～100nmの範囲にあり、屈折率が1.7～3の範囲にあることを特徴とする請求項8または9に記載の液晶表示セル用透明絶縁膜形成用塗布液。

【請求項11】マトリックス形成成分が、アセチルアセトナトキレート化合物、有機ケイ素化合物、金属アルコキシドおよびポリシラザンから選ばれる1種または2種以上の混合物からなることを特徴とする請求項8～10のいずれかに記載の液晶表示セル用透明絶縁膜形成用塗布液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、耐擦傷性、耐酸性、耐アルカリ性、耐水性、配向膜との密着性などに優れ、数 $\mu\text{m}$ 程度の微細な凹凸を有する基板を平坦化することができ、透明性を有するとともに所望の屈折率を有する絶縁膜を、低温の加熱処理で形成することのできる透明絶縁膜形成用塗布液、およびこのような透明絶縁膜形成用塗布液から形成された透明絶縁膜付基材ならびにこのような透明絶縁膜付基材を有する液晶表示セルに関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】従来より、ガラス基板の表面にITOなどの透明電極膜、ポリイミドなどの高分子からなる配向膜が順次積層されている一対の透明電極付基板を、それぞれの透明電極膜同士が対向するようにスペーサを介して対向させ、このスペーサによって所定の間隔に開けられた隙間に液晶を封入した液晶表示セルが知られている。

【0003】このタイプの液晶表示セルは、製造工程で液晶セル内部に混入した異物やスペーサによって配向膜が傷つけられ、その結果、上下の電極間に導通が生じ、この導通に起因する表示不良が発生することがあった。このため、上記のような液晶表示セルでは、透明電極付基板の透明電極膜と配向膜との間に絶縁膜が形成されている（特開昭60-260021号公報、特開平1-150116号公報、特開平2-221923号公報など参照）。

【0004】ところで、上記配向膜としてはポリイミド樹脂などの疎水性の強い樹脂が多く用いられている。このような疎水性の強い樹脂からなる配向膜を絶縁膜上に形成すると、絶縁膜と配向膜との密着性が不十分となり、液晶表示セルにラビング傷などによる表示むらが生じることがあった。このため、本願出願人は特開平4-247427号公報において、配向膜との密着性に優れ

た絶縁膜を形成可能な塗布液として特定の粒子径を有する無機化合物を含むものを提案している。

【0005】また、透明電極と配向膜との間にこのような絶縁膜を形成すると、配向膜のラビング時に発生する静電気などによって配向膜に傷や配向不良などが生じることもあった。このため本願出願人は、特開平5-232459号公報において、導電性微粒子とマトリックスからなり、かつ表面抵抗が $10^9 \sim 10^{13} \Omega/\square$ である保護膜を透明電極表面に形成することを提案している。

【0006】このような液晶表示セルを用いた液晶表示装置として、TFT型液晶表示装置およびSTN型液晶表示装置が知られている。TFT型液晶表示装置は、透明基板上にTFT（薄膜トランジスタ）素子、データ電極などのTFTアレイが設けられている。このTFTアレイによる凹凸を平坦化膜により平坦化した後、その上にITOなどの表示電極を取り付ける構成にすることにより、開口率の向上とTFTアレイの凹凸による液晶の配向乱れをなくすようにしている。さらにカラーフィルターを有する液晶表示装置においても、カラーフィルター画素の平坦化あるいは信頼性の向上のために絶縁性保護被膜が設けられている。

【0007】このような電子材料分野における平坦化被膜、絶縁性保護被膜の形成材料として、アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂などの有機樹脂、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ などの無機系被膜、有機・無機複合系のアルキルトリヒドロキシシランの重合物などが用いられている。しかしながらこれらの被膜形成材では、耐熱性、クラックの発生、被膜の強度、該被膜上へのレジスト膜の形成性などに問題があった。このため、本願出願人はWO97/49775号において、無機化合物粒子と特定の有機ケイ素化合物の加水分解物を含む透明被膜形成用塗布液を提案している。

【0008】また、上記した絶縁膜を形成した液晶パネルにおいて、電圧駆動時以外にも下層基板上的透明電極の配線形状が見える問題（以下、配線見えということがあった。）があった。このため、マトリックス形成成分に高屈折率の $\text{TiO}_2$ 成分を配合することによって絶縁膜の屈折率を調節し、配線見えを抑制することが行われてきた。しかしながら、 $\text{TiO}_2$ 成分の配合量が多いと、日光や蛍光灯の光に長時間暴露された部位と未暴露部位とでは液晶分子の挙動が異なり、光が暴露された部位の形状が長時間ムラとして表示される（以下、光焼き付き現象ということがあった。）問題があった。

【0009】このため、前記被膜形成材として強誘電性化合物を形成しうると例えばアルカリ金属とチタン酸を単独で、あるいは前記材料に混入して用いることが検討されてきた。しかしながら、これらが強誘電性の効果を発揮するためには結晶性が高い $\text{BaTiO}_3$ 等に変換する必要がある、このためにはたとえば $500^\circ\text{C}$ 以上の高温で加熱処理する必要がある。特にマトリックス形成成

分としてシリカ系成分を用いた場合は、さらに高温の加熱処理を必要とし、耐熱性の低い基材には用いることができず、低温で処理した場合は得られる絶縁膜の絶縁性、光安定性には優れているものの、基材との密着性や耐薬品性、配線見え等に劣る欠点があった。

#### 【0010】

【発明の目的】本発明は、前記のような従来技術における問題点を解決すべくなされたものであり、すなわち耐擦傷性、耐酸性、耐アルカリ性、耐水性、絶縁性に優れ、電極膜あるいはポリイミド樹脂などの疎水性の強い樹脂からなる膜などとの密着性にも優れ、特に下層の配線見えを抑制することができる透明絶縁膜が形成された液晶表示セルを提供することを目的としている。

#### 【0011】

【発明の概要】本発明に係る第1の液晶表示セルは、少なくとも一方の基板の表面に透明電極膜、透明絶縁膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間にあけられた間隙に液晶が封入されている液晶表示セルにおいて、透明絶縁膜が、マトリックス（A）および強誘電性微粒子（B）からなることを特徴としている。

【0012】本発明に係る第2の液晶表示セルは、少なくとも一方の基板の表面にカラーフィルター、透明絶縁膜、透明電極膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間にあけられた間隙に液晶が封入されている液晶表示セルにおいて、透明絶縁膜が、マトリックス（A）および強誘電性微粒子（B）からなることを特徴としている。

【0013】本発明に係る第3の液晶表示セルは、少なくとも一方の基板の表面にTFTアレイ、透明絶縁膜、透明電極膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間にあけられた間隙に液晶が封入されている液晶表示セルにおいて、透明絶縁膜が、マトリックス（A）および強誘電性微粒子（B）からなることを特徴としている。

【0014】前記強誘電性微粒子（B）が、Ba、Ca、Sr、Pb、Fe、Ti、Zr、Sb、Nb、Sn、TaおよびLaから選ばれる2種以上の元素および酸素から構成される化合物からなる微粒子が好ましく、特に $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ （Xは1未満）、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{CdTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ から選ばれる1種または2種以上からなる結晶性酸化物微粒子であることが好ましい。

【0015】前記強誘電性微粒子（B）の平均粒子径は、 $1 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲にあり、屈折率が $1.7 \sim 3$

の範囲にあることが好ましい。マトリックスは、アセチルアセトナトキレート化合物、有機ケイ素化合物、金属アルコキシドおよびポリシラザンから選ばれる 1 種または 2 種以上の混合物から選ばれるマトリックス形成成分から形成されたものであることが好ましい。

#### 【0016】

【発明の具体的説明】以下本発明に係る液晶表示セルについて具体的に説明する。

[液晶表示セル]次に、本発明に係る液晶表示セルについて具体的に説明する。本発明に係る液晶表示セルは、い 10 ずれもマトリックス (A) および強誘電性微粒子 (B) からなる透明絶縁膜を有する透明電極付基板を用いたものである。

【0017】本発明に係る第 1 の液晶表示セルは、少なくとも一方の基板の表面に透明電極膜、透明絶縁膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間に設けられた間隙に液晶が封入されている液晶表示セルである。

【0018】図 1 は、本発明に係る第 1 の液晶表示セルの 1 態様例を模式的に表す断面図である。この液晶表示セル 1 は、ガラス基板 11 の表面に透明電極膜 12、透明絶縁膜 13 および配向膜 14 が順次積層されてなる一対の透明電極付基板 2 が、それぞれの透明電極膜 12、12 同士が対向するように複数のスペーサ粒子 5 により所定の間隔 d を開けて配置され、この所定間隔 d に開けられた透明電極膜 12、12 間の隙間に液晶 4 が封入されて形成されている。

【0019】透明絶縁膜 13 は、上記透明絶縁膜形成用 30 塗布液を透明電極膜 12 上に塗布することにより形成した膜であり、この膜は、表面硬度が高く、透明性および耐擦傷性に優れ、絶縁抵抗が高く、透明絶縁膜 13 と配向膜 14 との密着性が良好である上に、配線見えすることがなく、イオン吸着性微粒子を含む場合は液晶パネル中の可動イオンを効果的に低減することができる。

【0020】なお、本発明に係る第 1 の液晶表示セルでは、ガラス基板 11 と透明電極膜 12 との間にさらに  $\text{SiO}_2$  膜などのアルカリパッシベーション膜を形成した透明電極付基板を用いてもよいなど、様々な変形が可能 40 である。本発明に係る第 2 の液晶表示セルは、少なくとも一方の基板の表面にカラーフィルター、透明絶縁膜、透明電極膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間に設けられた間隙に液晶が封入されている液晶表示セルである。

【0021】図 2 は、本発明に係る第 2 の液晶表示セルの 1 態様例を模式的に表す断面図である。この図 2 にその特徴的部分が示されているカラー液晶表示装置 1' 50

は、ガラス基板 21a 上にアルカリパッシベーション膜 21b、複数の画素電極 21c、透明イオンゲッター膜 21d および配向膜 21e が順次積層された電極板 21 と、ガラス基板 22a 上にアルカリパッシベーション膜 22b、カラーフィルター 22c、透明絶縁膜 22d、透明電極 22e および配向膜 22f が順次積層された対向電極板 22 を有する液晶表示セル 2' と、この液晶表示セルの両側に一対の偏光板 3、4 とを備えている。このうち、透明絶縁膜 21d および 22d は、前記透明絶縁膜形成用塗布液を塗布して形成された膜である。

【0022】前記液晶表示セル 2 の電極板 21 と対向電極板 22 とは、それぞれのガラス基板 21a および 22a を外側にして、複数の画素電極 21c のそれぞれと複数のカラーフィルター R、G、B のそれぞれとが対向するように配置されている。また、この電極 21 と対向電極板 22 との間の間隙には液晶 23 が封入されている。

【0023】さらに複数の画素電極 21c のそれぞれと透明電極 22e との間には不図示の回路が形成され、この回路はカラー液晶表示装置 1' 本体に接続されてい

る。また、対向電極板 22 のアルカリパッシベーション膜 22b 上に形成されたカラーフィルター 22c は、R (レッドフィルター)、G (グリーンフィルター)、B (ブルーフィルター) の複数のカラー要素からなり、各カラー要素が互いに隣接するように規則正しく配列され、これにより液晶表示装置 1' 本体から送られてくる表示信号により特定の画素電極 21c と透明電極 22e との間に形成された回路が作動し、表示信号に対応したカラー画像が対向電極板 22 の外側に配置された偏光板 4 を通して観察できるようになっている。

【0024】本発明に係る第 3 の液晶表示セルは、少なくとも一方の基板の表面に TFT アレイ、透明絶縁膜、透明電極膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間に設けられた間隙に液晶が封入されている液晶表示セルである図 3 は、本発明に係る第 3 の液晶表示セルの 1 態様例を模式的に表す断面図である。

【0025】この液晶表示セル 1'' は、表面に TFT アレイ 32 が形成され、この TFT アレイ 32 表面に、透明絶縁膜 33、画素電極 34 および配向膜 35 が順次積層された透明絶縁性基板 31 と、表面にブラックマトリクス (遮蔽膜) 42、カラーフィルター 43、透明絶縁膜 44、対向電極 45 および配向膜 46 が順次積層された対向基板 41 とが、液晶層 51 とを挟んで配向膜 35 および 46 が対峙するように構成されている。

【0026】なお、図 1 のように配向膜 35 および 46 の間にはスペーサ粒子が介在していてもよい。TFT アレイ 32 は、TFT (薄膜トランジスタ) 素子、データ電極、補助容量などからなるものである。上記第 1 ~ 第 3 の液晶表示セルでは、透明絶縁膜の細孔容積が 0、

0.1～0.3ml/gの範囲にあり、平均細孔径が1～20nmの範囲にあることが好ましい。

#### 【0027】透明絶縁膜

透明絶縁膜は、マトリックス(A)および強誘電性微粒子(B)からなる。

#### マトリックス(A)

マトリックス(A)は、以下に示すマトリックス形成成分から誘導される金属酸化物または水酸化物から構成される。

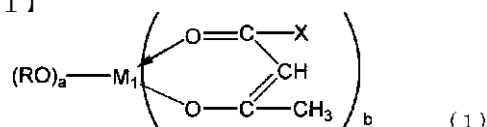
【0028】マトリックス形成成分(A)は、(a)アセチルアセトナトキレート化合物、(b)有機ケイ素化合物、(c)金属アルコキシドおよび(d)ポリシラザンから選ばれる1種または2種以上の混合物から選択される。

#### (a)アセチルアセトナトキレート化合物

アセチルアセトナトキレート化合物はアセチルアセトンに配位子とするキレート化合物で、下記化学式(1)で表される化合物またはその縮合体である。

#### 【0029】

#### 【化1】



【0030】〔ただし、式中、a+bは2～4であり、aは0～3であり、bは1～4であり、Rは $-C_nH_{2n+1}$  (n=3または4)であり、Xは $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-C_2H_5$ または $-OC_2H_5$ である。M<sub>1</sub>は周期率表一般式  $R_a-Si(OR')_{4-a}$

(ただし、式中、Rは $-C_nH_{2n+1}$ であり、R'は $-C_nH_{2n+1}$ または $-C_2H_4C_nH_{2n+1}$ であり、aは0ないし3の整数であり、nは1ないし4の整数である。)で示される有機ケイ素化合物が用いられる。

【0034】このような有機ケイ素化合物としては、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、モノメチルトリメトキシシラン、モノエチルトリエトキシシラン、モノエチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、ビニルシラン、エポキシシランなどが好ましく用いられる。上記有機ケイ素化合物からマトリックスが構成されていると、耐擦傷性、耐酸性、耐アルカリ性、耐水性および絶縁性に優れた被膜が形成される。

【0035】特に、後述する(結晶性で高屈折率の)強誘電性微粒子(B)が配合されているので低温で加熱処理することができ光学特性に優れた被膜が形成される。

#### (c)金属アルコキシド

マトリックス形成成分として使用される金属アルコキシドとしては、M<sub>2</sub>(OR)<sub>n</sub> (式中、M<sub>2</sub>は金属原子であり、Rはアルキル基または $-C_mH_{2m}O_2$  (m=3～10)であり、nはM<sub>2</sub>の原子価と同じ整数である。)で表される化合物またはそれらの縮合体が好ましく、これ

第IB族、第IIA、B族、第III A、B族、第IVA、B族、第VA、B族、第VIA族、第VII A族、第VIII族から選ばれる元素またはバナジウム(VO)である。この内、これらの元素などとa、bの好ましい組み合わせは、次表の通りである。】

#### 【0031】

#### 【表1】

表1

| a              | 0～1                                        | 0～2                             | 0～3            |
|----------------|--------------------------------------------|---------------------------------|----------------|
| b              | 1～2                                        | 1～3                             | 1～4            |
| a+b            | 2                                          | 3                               | 4              |
| M <sub>1</sub> | Co, Cu, Mg, Mn, Pb, Ni, Zn, Sn, Ba, Be, VO | Al, Cr, Fe, V, Co, In, Ta, Y, B | Ti, Zr, Hf, Sb |

【0032】このような化合物の具体例としては、たとえばジブトキシビスアセチルアセトナトジルコニウム、トリブトキシモノアセチルアセトナトジルコニウム、ビスアセチルアセトナト鉛、トリスアセチルアセトナト鉄、ジブトキシビスアセチルアセトナトハフニウム、モノアセチルアセトナトトリブトキシハフニウムなどが挙げられる。

#### 【0033】(b)有機ケイ素化合物

有機ケイ素化合物としては、

#### (2)

らの化合物またはその縮合体から選ばれる1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。上記式中のM<sub>2</sub>は、金属であれば特に限定されることはないが、好ましいM<sub>2</sub>は、Be、Al、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Ni、Zn、Ga、Ge、As、Se、Y、Zr、Nb、In、Sn、Sb、Te、Hf、Ta、W、Pb、Bi、CeまたはCuである。

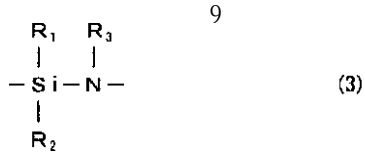
【0036】このような金属アルコキシドとしては、具体的には、テトラブトキシジルコニウム、ジイソプロポキシジオクチルオキシチタニウム、ジエトキシ鉛などが好ましく用いられる。上記金属アルコキシドからマトリックスが形成されていると、この金属アルコキシドの重合硬化により、耐擦傷性、耐酸性、耐アルカリ性、耐水性および絶縁性に優れた被膜が形成される。

#### 【0037】(d)ポリシラザン

また、マトリックス形成成分として使用されるポリシラザンとしては下記式(3)で表される繰り返し単位を有するポリシラザンが用いられる。

#### 【0038】

#### 【化2】



【0039】〔ただし、式中、 $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ は、それぞれ水素原子または炭素原子数1～8のアルキル基である。〕

マトリックス形成成分として、前記式(3)で表されるポリシラザンを用いる場合、アルキル基がメチル基、エチル基、またはプロピル基であるポリシラザンが好ましく、このようなポリシラザンを使用すると、加熱時に分解するアルキル基がなく、加熱時に膜の収縮が少なく、このため収縮ストレス時にクラックが生じることが少なくなり、クラックのほとんどない透明絶縁膜が得られる。

【0040】また、上記式(3)で表わされる繰り返し単位を有するポリシラザンは、直鎖状であっても、環状であってもよく、直鎖状のポリシラザンと環状のポリシラザンとが混合して含まれていてもよい。

#### 強誘電性微粒子(B)

本発明でいう強誘電体とは、自発分極を持つ結晶に外部から電界を加えると自発分極の方向が反転する性質をもつ強誘電性を示す結晶を指す。これらの強誘電体としては、Ba、Ca、Sr、Pb、Fe、Ti、Zr、Sb、Nb、Sn、TaおよびLaから選ばれる2種以上の元素および酸素から構成される化合物であり、代表的な化合物としては、ペロブスカイト型の結晶構造をもつ化合物、イルメナイト型の結晶構造をもつ化合物およびパイロクロア型の結晶構造をもつ化合物が挙げられる。本発明では、このような化合物の具体例としては、BaTiO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>およびPbTiO<sub>3</sub>などのペロブスカイト化合物、FeTiO<sub>3</sub>などのイルメナイト化合物、Pb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>6</sub>などのパイロクロア型化合物が挙げられる。特にBaTiO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、Ba<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>(Xは1未満)、PbTiO<sub>3</sub>、CdTiO<sub>3</sub>、CaTiO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>から選ばれる1種または2種以上からなる微粒子であることが好ましい。

【0041】本発明においては加熱等の処理により上記結晶構造をとり得る化合物(水和物等)も本発明にいう強誘電体に含まれる。上記のような強誘電体微粒子の調製方法としては、特に制限はなく、従来公知の方法で調製されたものが使用し得る。たとえば、ペロブスカイト型化合物であるチタン酸バリウムの調製法として、酸化チタン粉末と炭酸バリウムに粉末を混合し、1,000℃以上の高温で焼成したのち微粉碎する固相法、バリウム塩とチタン塩の混合水溶液をシュウ酸水溶液中で沈澱させ、濾別、加熱処理して微粉末を得る方法、チタンアルコキシドとバリウムアルコキシドとを有機溶媒中で加水分解することにより、チタン酸バリウムゾルを得る方法等があげられる。

【0042】このような強誘電体微粒子は、表面がシリカで被覆されていることが好ましい。被覆用のシリカ原料としては、ケイ酸液(水ガラス水溶液を陽イオン交換樹脂等で脱アルカリして得られる)またはテトラアルコキシシランなどの加水分解性有機ケイ素化合物の加水分解物が挙げられる。また、その被覆法としては特に制限はなく、たとえばゾル中にこれらのシリカ原料を添加し、所定時間反応させることによって、表面がシリカで被覆された強誘電体微粒子が得られる。シリカの被覆量は、被覆後の微粒子に対し、SiO<sub>2</sub>として1～80重量%、好ましくは5～50重量%の範囲であることが好ましい。1重量%未満では、被覆効果が不十分である。また、80重量%を越すと微粒子の屈折率の低下が著しくなり、このような微粒子からは高屈折率の透明被膜が得られない。

【0043】さらに、強誘電体微粒子は、その表面を有機シラン化合物で改質すると、有機溶媒中での長期分散安定性が増し、かつ強誘電体等とマトリックスとの反応性および親和性が向上する。このように強誘電体微粒子またはシリカ被覆強誘電体微粒子を有機シラン化合物と接触させて表面改質する際には、シランカップリング剤として通常用いられている有機シラン化合物が用いられ、その種類は、マトリックスの種類などに応じて適宜選定される。このような表面改質用有機シラン化合物としては、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどのテトラアルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリプロポキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-(β-グリシドキシエトキシ)プロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシランなどのトリアルコキシまたはトリアシルオキシシラン類、およびジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルフェニルジエトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのジアルコキシシランまたはジアシルオキシシ

ラン類またはトリメチルクロロシランなどが挙げられ、単独または2種以上組合せることも可能である。

【0044】強誘電体微粒子等の表面改質は、例えば上記有機シラン化合物のアルコール溶液中に強誘電体微粒子等を分散し、一定時間、一定温度で反応させ後、溶媒を除去することにより行われる。または有機シラン化合物分解触媒を添加し、一定時間、一定温度反応させた後、溶媒を除去することにより行われる。あるいは上記有機シラン化合物のアルコール溶液と強誘電体微粒子等の水分散を混合し、一定温度、一定時間反応後、混合液中の水を分離し、濃縮することにて行われる。

【0045】強誘電性微粒子(B)の平均粒子径が1~100nm、さらには1~50nmの範囲にあることが望ましい。強誘電性微粒子(B)の平均粒子径が1nm未満の場合は結晶性が不十分となり、強誘電体としての特性を充分発現できないことがある。強誘電性微粒子

(B)の平均粒子径が100nmを越えると絶縁膜の透明性が不十分となることがある。また、得られる絶縁膜表面の凹凸が大きくなり、液晶分子の配向乱れによる表示不良を起こすことがある。

【0046】強誘電性微粒子(B)の屈折率は1.7~3、さらには2~3の範囲にあることが望ましい。強誘電性微粒子(B)の屈折率が1.7未満の場合は、強誘電性微粒子(B)の配合量や絶縁膜の膜厚等によっても異なるが、絶縁膜の屈折率が1.6未満となることがあり、下層の配線見えを抑制できないことがある。

【0047】透明絶縁膜中にはイオン吸着性微粒子が含まれていても良い。イオン吸着性微粒子が含まれていると液晶中に存在する不純物の無機、有機の可動イオンを吸着することができるので表示不良を起こすことがなく、また消費電力が少なく、長期信頼性に優れた透明絶縁膜を形成することができる。イオン吸着性微粒子としては、具体的には $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 等の金属酸化物およびこれらの複合金属酸化物等の他イオン交換樹脂などが挙げられる。

【0048】さらに、必要に応じて前記強誘電性微粒子およびイオン吸着性微粒子以外に、絶縁性または導電性の無機化合物微粒子あるいは樹脂微粒子が含まれていてもよい。このようにして透明電極上に屈折率がコントロールされた透明絶縁膜を形成することにより、たとえばこの上に形成される配向膜の屈折率より高くして電極などが透けて見えるのを防止することができる。特に前記強誘電性微粒子(B)が配合されているので焼き付きが起きることがなく、得られる表示装置は表示ムラが無い。

【0049】このような透明絶縁膜は、前記したマトリックス形成成分と強誘電性微粒子とが、水と有機溶媒とからなる混合溶媒に分散されてなる透明絶縁膜形成用塗布液を公知の方法で塗布し、乾燥、焼成して硬化することで形成される。マトリックス形成成分(A)として

は、(a)アセチルアセトナトキレート化合物、(b)有機ケイ素化合物、(c)金属アルコキシド、(d)ポリシラザンが使用され、これらを2種以上併用する場合、(a)アセチルアセトナトキレート化合物、(b)有機ケイ素化合物、(c)金属アルコキシド、(d)ポリシラザンをそれぞれ、酸化物、窒化物に換算したとき、すなわち(a)アセチルアセトナトキレート化合物を( $\text{M}_1\text{O}_x$ )で表し、(b)有機ケイ素化合物を( $\text{SiO}_2$ )であらわし、(c)金属アルコキシド( $\text{M}_2\text{O}_x$ )で表し、(d)ポリシラザンを( $\text{SiN}$ )であらわしたとき、各成分の重量比が、以下のような関係を満たしていることが好ましい。

【0050】 $0.001 \leq \text{M}_1\text{O}_x / (\text{SiO}_2 + \text{SiN} + \text{M}_2\text{O}_x) \leq 1.0$

アセチルアセトナトキレート化合物を使用する場合、この値が0.001以上であると、耐アルカリ性、耐酸性、耐塩水性、耐水性、耐溶剤性に優れた被膜を得ることができる。また、有機ケイ素化合物およびポリシラザンと金属アルコキシドとの配合割合は、 $0.001 \leq \text{M}_2\text{O}_x / (\text{SiO}_2 + \text{SiN} + \text{M}_2\text{O}_x) \leq 1.0$ であることが好ましい。

【0051】塗布液に使用される有機溶媒としては、有機溶媒を用いる場合、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールなどのグリコール類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素およびN,N-ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上混合して用いられる。

【0052】混合溶媒中の水濃度は、0.1~50重量%の範囲であることが好ましい。この値が0.1重量%未満であると、アセチルアセトナトキレート化合物、有機ケイ素化合物、ポリシラザンおよび金属アルコキシドの加水分解、縮重合、複合化などが充分になされず、得られる絶縁膜の耐擦傷性、耐久性が低下する傾向にあり、また、この値が50重量%を越えると、塗布の際、塗布液が基材からはじかれやすくなり、絶縁膜を形成しにくくなることがある。

【0053】塗布液中に含まれるマトリックス形成成分(A)と強誘電性微粒子(B)の混合割合、マトリックス形成成分(A)に含まれる金属種などによって、得られる絶縁膜の屈折率および誘電率を自由にコントロールすることができる。塗布液中の強誘電微粒子の濃度は0.1~10重量%、好ましくは0.5~8重量%の範囲にあることが望ましい。

【0054】また塗布液中のマトリックス形成成分の濃度は0.01~10重量%、好ましくは0.1~8重量

%の範囲にあることが望ましい。透明絶縁膜形成用塗布液には、前記したようにイオン吸着性微粒子が含まれていてもよく、さらに、必要に応じて前記強誘電性微粒子以外に、絶縁性または導電性の無機化合物微粒子あるいは樹脂微粒子が含まれていてもよい。この場合、塗布液中には、絶縁性または導電性の無機化合物微粒子あるいは樹脂微粒子が形成した透明絶縁膜中に、酸化物、窒化物、樹脂を含む固形分として65重量%以下の量で存在していることが好ましい。

【0055】透明絶縁膜は、まず、前記のような透明絶縁膜形成用塗布液を、ディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、フレキソ印刷などの方法で塗布し、ついでこのようにして基材表面に形成された絶縁膜を常温〜80℃で乾燥し、必要に応じてさらに120℃以上、必要に応じて、300℃以上に加熱して硬化するなどの方法により形成される。

【0056】なお、本発明の透明絶縁膜には前記強誘電性微粒子(B)が含まれているので、透明性、絶縁性、光安定性、基材との密着性、耐薬品性、配線見え等に優れた透明絶縁膜を得ることができる。さらにこの基材に形成されている透明絶縁膜は、次のような方法で硬化促進処理が施されていてもよい。

【0057】硬化促進処理として具体的には、上記塗布工程または乾燥工程の後に、あるいは乾燥工程中に、未硬化段階の被膜に可視光線よりも波長の短い電磁波を照射したり、未硬化段階の被膜の硬化反応を促進するガス雰囲気中に晒したりする処理が挙げられる。上記で透明絶縁膜の厚さは、前記第1の液晶表示セル、第2の液晶表示セル、第3の液晶表示セルいずれの場合も30〜150nm、好ましくは40〜100nmの範囲にあることが望ましい。

【0058】透明絶縁膜の厚さが30nm未満の場合は充分な絶縁性が得られないことがあり、150nmを越えるとクラックが発生することがあり、このため膜の強度が不十分となることがある。こうして形成された膜は、表面硬度が高く、密着性、透明性に優れるとともに、耐擦傷性、耐水性、耐アルカリ性などの耐久性にも優れている上、液晶パネル中の可動イオンを効果的に低減でき、絶縁抵抗が高く、絶縁性の膜として好適である。

【0059】

【発明の効果】本発明では、凹凸を有する基板、例えばTFTアレイ付基板あるいはカラーフィルター付基板上に形成された透明絶縁膜の表面は平坦化されており、このため液晶層と接触する配向膜表面も平坦化されているので、表面形状に起因する液晶の表示乱れの抑制、表示ドメインの発生防止、パネル表示時の光抜けの低減およびコントラストの向上などに有効である。また特定の絶縁膜が形成されているので、配線見えや焼き付き現象もなく、得られる液晶表示装置は表示品位、長期信頼性に

優れる。

【0060】

【実施例】以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0061】

【実施例1】塗布液(A)の調製

マトリックス形成成分としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学(株)製:KBM-403, SiO<sub>2</sub>濃度25.4重量%)19.7gとエチルシリケート28(多摩化学工業社製:SiO<sub>2</sub>濃度28.8重量%)17.4gを、ヘキシレングリコール52.4gに添加し、5分間攪拌した後、これに純水10.5gと濃度61%の硝酸0.1gを加えて、室温で24時間攪拌を行いγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとエチルシリケートの共部分加水分解物分散液(A)100gを調製した。

【0062】強誘電性微粒子として、濃度1.0モル/リットルとなるように秤量したジエトキシバリウムとテトライソプロポキシドチタンをメタノールとジメトキシメタノールとの混合溶媒(体積比3:2)に溶解し、この溶液を5℃に維持しながら水を徐々に添加してジエトキシバリウムとテトライソプロポキシドチタンの共加水分解を行い、ついで8時間熟成して結晶性チタン酸バリウムゾル(A)(濃度0.5重量%、平均粒子径20nm)1000gを得た。これにヘキシレングリコール78gを添加し、40℃で12時間攪拌を行った後、減圧蒸留にて濃縮し、酸化物として濃度6.0重量%のチタン酸バリウムのヘキシレングリコール分散ゾル(A)83gを得た。

【0063】ついで、前記γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとエチルシリケートの共部分加水分解物分散液(A)2.5gにヘキシレングリコール1.7gを添加して5分間攪拌した後、前記チタン酸バリウムのヘキシレングリコール分散ゾル(A)80gを添加した。これを、40℃で12時間攪拌して固形分濃度6.0重量%の塗布液(A)を調製した。塗布液の組成は表に示した。

【0064】透明絶縁膜(A)の形成

パターンニングされたITO表示電極つきガラス基板(旭硝子(株)製:30Ω/□以下品)上にフレキソ印刷にて塗布液(A)を塗布し、得られた塗膜を90℃で5分間乾燥させた後、140℃で15分間加熱処理して透明絶縁膜(A)を形成した。得られた透明絶縁膜(A)の膜厚を触針式表面粗さ計(東京精密(株)製:サーフコム)で測定したところ65nmであった。また別途同様にしてシリコンウェハー上に形成した透明絶縁膜の屈折率をエリプソメータ(ULVAC社製、測定波長:631nm)により測定したところ1.90であった。

【0065】液晶表示セル(A)の作成

次に、透明絶縁膜(A)上にポリイミド膜形成用塗料

(日産化学(株)製:サンエバー)をフレクソ印刷で塗布し、100℃で5分間乾燥した後、200℃で20分間加熱処理してポリイミド膜を形成し、ついでラビング処理を行なった。このようにして、硝子基板上に透明電極、透明絶縁膜(A)およびラビング処理した配向膜が順次積層した一对の透明電極付き基板を得た。得られた一对の透明電極付き基板のうち一方の基板には(2枚の基板間距離に相当する粒子径)のスペースを散布し、もう一方の基板にはシーリング用のシール材を印刷し、これらの基板を透明電極同士が互に対向するように貼り合わせ、STN液晶を封入し、ついで封入口を封止材で封止して液晶表示セル(A)を作成した。

#### 【0066】配線見えの観察

液晶表示セル(A)の両面に偏光方向が所定方向になるように偏光板を貼り合わせ、パネルに電圧をかけることなく自然光の下で、パネル内にあって透明絶縁膜(A)の下層のITO表示電極部を目視観察し、以下の基準で評価した。結果を表2に示した。

#### 【0067】

電極の存在、形状が全く視認できない :◎

電極の存在が僅かに視認できる :○

電極の形状が僅かに視認できる :△

電極の存在、形状が明らかに視認できる :×

#### 液晶パネルの表示ムラ(光焼き付き)の観察

上記パネルの表示エリアの半分が隠れるようにセルをアルミ箔で完全に覆い、115Wの白色蛍光灯下30cmの位置で12時間蛍光灯に曝した。ついで、アルミ箔を取り除き、所定の駆動波形を用いて液晶表示セル(A)を全面表示させ、遮光部と暴露部との表示色の違いを観察し、以下の基準で評価した。

#### 【0068】結果を表2にあわせて示す。

表示色の違いが認められない :○

表示色の違いが僅かに認められる :△

表示色の違いが明らかに認められる :×

#### 【0069】

#### 【実施例2】塗布液(B)の調製

強誘電性微粒子として、濃度1.5モル/リットルとなるように秤量したジエトキシバリウムとテトライソプロポキシドチタンをメタノールとジメトキシメタノールとの混合溶媒(体積比3:2)に溶解し、この溶液を5℃に維持しながら水を徐々に添加してジエトキシバリウムとテトライソプロポキシドチタンの共加水分解を行い、ついで6時間熟成して結晶性チタン酸バリウムゾル(B)(濃度0.5重量%、平均粒子径10nm)1000gを得た。

【0070】この結晶性チタン酸バリウムゾル用い、実施例1と同様にして、酸化物として濃度6.0重量%のチタン酸バリウムのヘキシレングリコール分散ゾル

(B)83gを得た。ついで、実施例1で得たγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとエチルシリケ

トの共部分加水分解物分散液(A)12gにヘキシレングリコール8gを添加して5分間攪拌した後、チタン酸バリウムのヘキシレングリコール分散ゾル(B)80gを添加した。これを、40℃で12時間攪拌して固形分濃度6.0重量%の塗布液(B)を調製した。塗布液の組成は表2にあわせて示した。

#### 【0071】透明絶縁膜(B)の形成

実施例1と同様に、塗布液(B)を用いて透明絶縁膜(B)を形成した。得られた透明絶縁膜(B)の膜厚および別途同様にシリコンウェハー上に形成した透明絶縁膜の屈折率を測定した。

#### 液晶表示セル(B)の作成

実施例1と同様に、透明絶縁膜(B)を用いて液晶表示セル(B)を作成した。

【0072】得られた液晶表示セル(B)について、配線見えの観察および液晶パネルの表示ムラ(光焼き付き)の観察を行った。結果を表2にあわせて示す。

#### 【0073】

#### 【実施例3】塗布液(C)の調製

実施例1で得たγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとエチルシリケートの共部分加水分解物分散液(A)24gにヘキシレングリコール16gを添加して5分間攪拌した後、チタン酸バリウムのヘキシレングリコール分散ゾル(A)80gを添加した。これを、40℃で12時間攪拌して固形分濃度6.0重量%の塗布液(C)を調製した。塗布液の組成は表2に示す。

#### 【0074】透明絶縁膜(C)の形成

実施例1と同様に、塗布液(C)を用いて透明絶縁膜(C)を形成した。得られた透明絶縁膜(C)の膜厚および別途同様にシリコンウェハー上に形成した透明絶縁膜の屈折率を測定した。

#### 液晶表示セル(C)の作成

実施例1と同様に、透明絶縁膜(C)を用いて液晶表示セル(C)を作成した。

【0075】得られた液晶表示セル(C)について、配線見えの観察および液晶パネルの表示ムラ(光焼き付き)の観察を行った。結果を表2にあわせて示す。

#### 【0076】

#### 【実施例4】塗布液(D)の調製

実施例1で得たγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとエチルシリケートの共部分加水分解物分散液(A)3gにヘキシレングリコール8gを添加して5分間攪拌した後、チタン酸バリウムのヘキシレングリコール分散ゾル(A)80g、平均粒子径20nmの $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 微粒子のヘキシレングリコール分散液( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 濃度10重量%)6g、平均粒子径35nmの $\text{SiO}_2$ 微粒子のヘキシレングリコール分散液( $\text{SiO}_2$ 濃度10重量%)3gを順次添加した。これを、40℃で12時間攪拌して固形分濃度6.0重量%の塗布液(D)を調製した。塗布液の組成は表2にあわせて示した。

## 【0077】透明絶縁膜(D)の形成

実施例1と同様に、塗布液(D)を用いて透明絶縁膜(D)を形成した。得られた透明絶縁膜(D)の膜厚および別途同様にシリコンウェハー上に形成した透明絶縁膜の屈折率を測定した。

## 液晶表示セル(D)の作成

実施例1と同様に、透明絶縁膜(D)を用いて液晶表示セル(D)を作成した。

【0078】得られた液晶表示セル(D)について、配線見えの観察および液晶パネルの表示ムラ(光焼き付き)の観察を行った。結果を表2にあわせて示す。

## 【0079】

## 【実施例5】塗布液(E)の調製

強誘電性微粒子として、濃度1.0モル/リットルとなるように秤量したジエトキシストロンチウムとテトライソプロポキシドチタンをメタノールとジメトキシメタノールとの混合溶媒(体積比3:2)に溶解し、この溶液を5℃に維持しながら水を徐々に添加してジエトキシバリウムとテトライソプロポキシドチタンの共加水分解を行い、ついで8時間熟成して結晶性チタン酸ストロンチウム(E)(濃度0.5重量%、平均粒子径15nm)1000gを得た。これにヘキシレングリコール78gを添加し、40℃で12時間攪拌を行った後、減圧蒸留にて濃縮し、酸化物として濃度6.0重量%のチタン酸ストロンチウムのヘキシレングリコール分散ゾル(E)83gを得た。

【0080】ついで、実施例1で得たγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとエチルシリケートの共部分加水分解物分散液(A)12gにヘキシレングリコール8gを添加して5分間攪拌した後、チタン酸ストロンチウムのヘキシレングリコール分散ゾル(E)80gを添加した。これを、40℃で12時間攪拌して固形分濃度6.0重量%の塗布液(E)を調製した。塗布液の組成は表2に示した。

## 【0081】透明絶縁膜(E)の形成

実施例1と同様に、塗布液(E)を用いて透明絶縁膜(E)を形成した。得られた透明絶縁膜(E)の膜厚および別途同様にシリコンウェハー上に形成した透明絶縁膜の屈折率を測定した。

## 液晶表示セル(E)の作成

実施例1と同様に、透明絶縁膜(E)を用いて液晶表示セル(E)を作成した。

【0082】得られた液晶表示セル(E)について、配線見えの観察および液晶パネルの表示ムラ(光焼き付き)の観察を行った。結果を表2にあわせて示す。

## 【0083】

## 【比較例1】塗布液(F)の調製

実施例1で得たγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとエチルシリケートの共部分加水分解物分散液(A)60gにヘキシレングリコール40gを添加し、

3時間攪拌して固形分濃度6.0重量%の塗布液(F)を調製した。塗布液の組成は表2にあわせて示した。

## 【0084】透明絶縁膜(F)の形成

実施例1と同様に、塗布液(F)を用いて透明絶縁膜(F)を形成した。得られた透明絶縁膜(F)の膜厚および別途同様にシリコンウェハー上に形成した透明絶縁膜の屈折率を測定した。

## 液晶表示セル(F)の作成

実施例1と同様に、透明絶縁膜(F)を用いて液晶表示セル(F)を作成した。

【0085】得られた液晶表示セル(F)について、配線見えの観察および液晶パネルの表示ムラ(光焼き付き)の観察を行った。結果を表2にあわせて示す。

## 【0086】

## 【比較例2】塗布液(G)の調製

まず、以下のようにして光屈折率微粒子として酸化チタンゾルを調製した。濃度3重量%に希釈したメタチタン酸にアンモニア水を加えてpH8に調製し、得られた沈殿を洗浄した。この沈殿に4級アミン480gを添加し、95℃で1時間加温してTiO<sub>2</sub>としての濃度が20重量%、平均粒子径が25nmの酸化チタンゾルを調製した。

【0087】ついで、実施例1で得たγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとエチルシリケートの共部分加水分解物分散液(A)15gにヘキシレングリコールを50g加えた後、前記酸化チタンゾルをヘキシレングリコールに分散させたTiO<sub>2</sub>としての濃度が10重量%の酸化チタンのヘキシレングリコール分散ゾル60gを加えて24時間攪拌し、ついで40℃で12時間攪拌して固形分濃度6.0重量%の塗布液(G)を調製した。塗布液の組成は表2に示した。

## 【0088】透明絶縁膜(G)の形成

実施例1と同様に、塗布液(G)を用いて透明絶縁膜(G)を形成した。得られた透明絶縁膜(G)の膜厚および別途同様にシリコンウェハー上に形成した透明絶縁膜の屈折率を測定した。

## 液晶表示セル(G)の作成

実施例1と同様に、透明絶縁膜(G)を用いて液晶表示セル(G)を作成した。

【0089】得られた液晶表示セル(G)について、配線見えの観察および液晶パネルの表示ムラ(光焼き付き)の観察を行った。結果を表2にあわせて示す。

## 【0090】

## 【比較例3】塗布液(H)の調製

マトリックス形成成分としてエチルシリケート28(多摩化学工業(株)製:SiO<sub>2</sub>濃度28.8重量%)9g、ジイソプロポキシ-ジオクチルオキシチタニウムのイソプロピルアルコール溶液(TiO<sub>2</sub>濃度10重量%)104gをチッソガス雰囲気下で混合し、さらに濃度61重量%の硝酸0.2g、純水2gおよびヘキシレング

リコール101gとの混合物を添加し、40℃で24時間攪拌し、エチルシリケートとジイソプロポキシ-ジオクチルオキシチタニウムの共部分加水分解物分散液（固形分濃度6.0重量%）を調製し、これを塗布液（H）とした。なお、塗布液（H）には粒子状成分は含まれていない。

#### 【0091】透明絶縁膜（H）の形成

パターンニングされたITO表示電極つきガラス基板（旭硝子（株）製：30Ω/□以下品）上にフレキシ印刷にて塗布液（H）を塗布し、得られた塗膜を90℃で5分間乾燥させた後、高圧水銀ランプで積算光量6,000 mJ/cm<sup>2</sup>（365nm用センサにて測定）の条件で紫外線を照射し、ついで250℃で15分間加熱処理を行ない\*

表2

|      | 透明絶縁膜形成用塗布液        |     |                 |                |                                |                 |                |                                    |                   | 透明絶縁膜    |      |      |               | 液晶表示パネル |  |
|------|--------------------|-----|-----------------|----------------|--------------------------------|-----------------|----------------|------------------------------------|-------------------|----------|------|------|---------------|---------|--|
|      | 強誘電性微粒子            |     |                 |                | 他の微粒子                          |                 |                | マトリクス形成成分                          |                   | 膜厚<br>nm | 屈折率  | 配線見え | 表示ムラ<br>（焼き付） |         |  |
|      | 種類                 | 屈折率 | 平均<br>粒子径<br>nm | 含有<br>量<br>wt% | 種類                             | 平均<br>粒子径<br>nm | 含有<br>量<br>wt% | 種類                                 | 固形分<br>含有量<br>wt% |          |      |      |               |         |  |
| 実施例1 | BaTiO <sub>3</sub> | 2.3 | 20              | 5.7            | —                              | —               | —              | SiO <sub>2</sub>                   | 0.3               | 65       | 1.90 | ◎    | ○             |         |  |
| 実施例2 | BaTiO <sub>3</sub> | 2.3 | 10              | 4.8            | —                              | —               | —              | SiO <sub>2</sub>                   | 1.2               | 70       | 1.82 | ◎    | ○             |         |  |
| 実施例3 | BaTiO <sub>3</sub> | 2.3 | 20              | 3.0            | —                              | —               | —              | SiO <sub>2</sub>                   | 3.0               | 70       | 1.65 | ○    | ○             |         |  |
| 実施例4 | BaTiO <sub>3</sub> | 2.3 | 20              | 4.8            | Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 20              | 0.6            | SiO <sub>2</sub>                   | 0.3               | 80       | 1.75 | ◎    | ○             |         |  |
|      |                    |     |                 |                | SiO <sub>2</sub>               | 35              | 0.3            | SiO <sub>2</sub>                   |                   |          |      |      |               |         |  |
| 実施例5 | SrTiO <sub>3</sub> | 2.2 | 15              | 4.8            | —                              | —               | —              | SiO <sub>2</sub>                   | 1.2               | 75       | 1.80 | ◎    | ○             |         |  |
| 比較例1 | —                  | —   | —               | —              | —                              | —               | —              | SiO <sub>2</sub>                   | 6.0               | 80       | 1.46 | ×    | △             |         |  |
| 比較例2 | —                  | —   | —               | —              | TiO <sub>2</sub>               | —               | —              | SiO <sub>2</sub>                   | 1.2               | 70       | 1.83 | ◎    | ×             |         |  |
| 比較例3 | —                  | —   | —               | —              | —                              | —               | —              | TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> | 6.0               | 75       | 1.86 | ◎    | ×             |         |  |

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る第1の液晶表示セルの一態様の概略断面図を示す。

【図2】本発明に係る第2の液晶表示セルの一態様の概略断面図を示す。

【図3】本発明に係る第3の液晶表示セルの一態様の概略断面図を示す。

#### 【符号の説明】

1、1'、1"・・・液晶表示セル

2、2'・・・液晶表示セル

3、4・・・偏光板

5・・・スペーサ粒子

6・・・液晶

11・・・ガラス基板

12・・・透明電極膜

13・・・透明イオンゲッター膜

14・・・配向膜

21・・・電極板

21a・・・ガラス基板

21b・・・アルカリパッシベーション膜

21c・・・複数の画素電極

21d・・・透明イオンゲッター膜

\*透明絶縁膜（H）を形成した。

【0092】得られた透明絶縁膜（H）の膜厚および別途同様にシリコンウェハ上に形成した透明絶縁膜の屈折率を測定した。

#### 液晶表示セル（H）の作成

実施例1と同様に、透明絶縁膜（H）を用いて液晶表示セル（H）を作成した。

【0093】得られた液晶表示セル（H）について、配線見えの観察および液晶パネルの表示ムラ（光焼き付き）の観察を行った。結果を表2にあわせて示す。

#### 【0094】

#### 【表2】

21e・・・配向膜

22・・・対向電極板

22a・・・ガラス基板

22b・・・アルカリパッシベーション膜

22c・・・カラーフィルター

22d・・・透明イオンゲッター膜

22e・・・透明電極

22f・・・配向膜

23・・・液晶

31・・・透明絶縁性基板

32・・・TF Tアレイ

33・・・透明イオンゲッター膜

34・・・画素電極

35・・・配向膜

36・・・絶縁膜

40 41・・・対向基板

42・・・ブラックマトリクス（遮蔽膜）

43・・・カラーフィルター

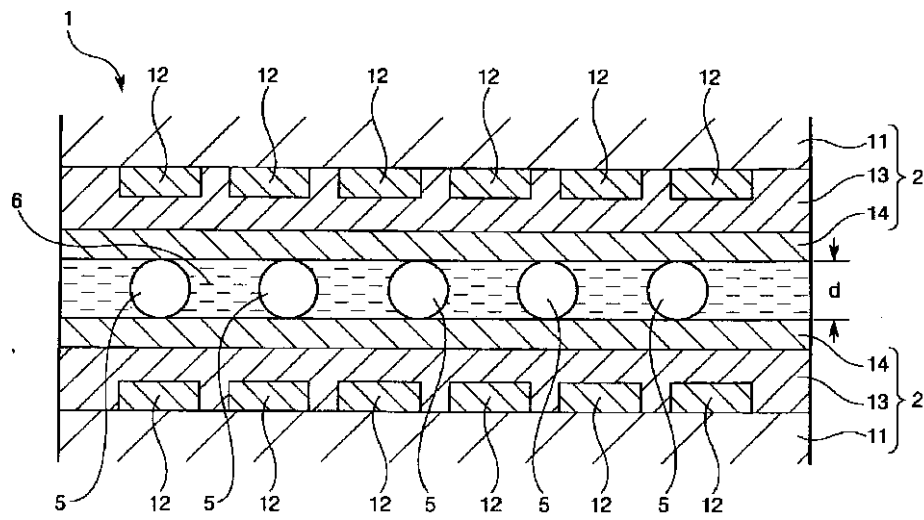
44・・・透明イオンゲッター膜

45・・・対向電極

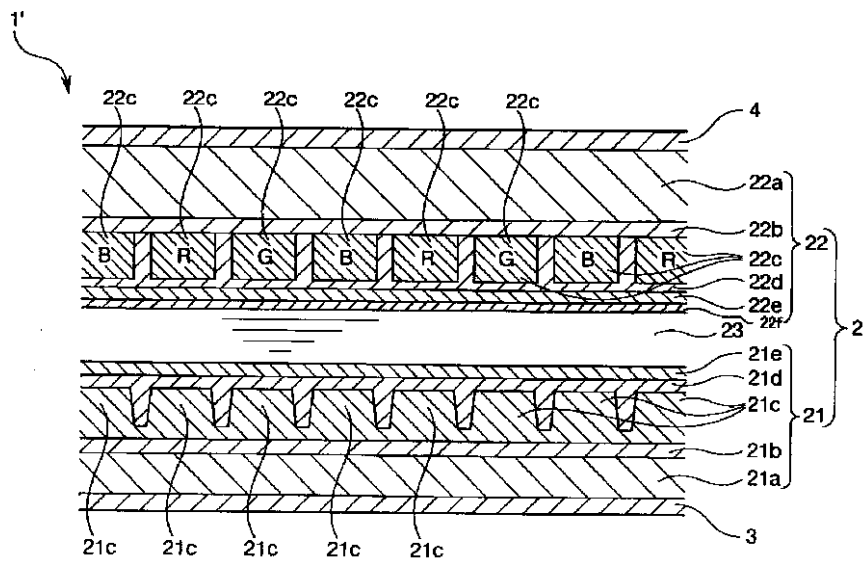
46・・・配向膜

51・・・液晶層

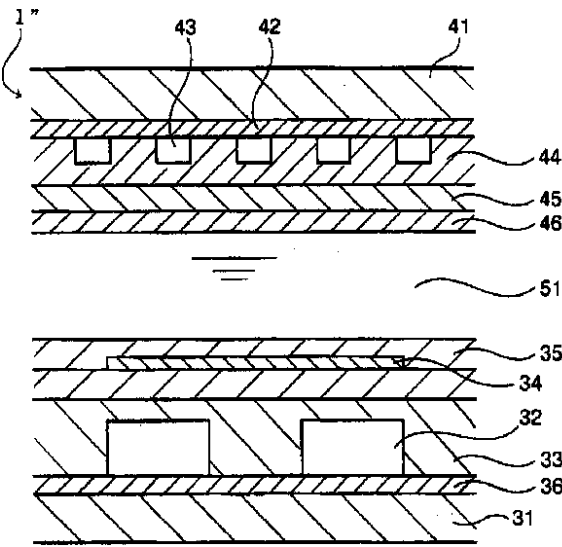
【図1】



【図2】



【図 3】



フロントページの続き

|                          |      |       |                                |                          |         |
|--------------------------|------|-------|--------------------------------|--------------------------|---------|
| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> |      | 識別記号  | F I                            | テーマコード <sup>*</sup> (参考) |         |
| G 0 9 F                  | 9/30 | 3 4 8 | G 0 9 F                        | 9/30                     | 3 4 8 A |
|                          | 9/35 |       |                                | 9/35                     |         |
| (72)発明者 小 松 通 郎          |      |       | F ターム (参考)                     |                          |         |
| 福岡県北九州市若松区北湊町13番 2 号 触   |      |       | 2H090 HA03 HA04 HB07X HB12X    |                          |         |
| 媒化成工業株式会社若松工場内           |      |       | HB14X HB19X HD03 HD04          |                          |         |
|                          |      |       | HD08 LA01 LA04 LA15            |                          |         |
|                          |      |       | 2H091 FA02Y GA03 GA06 GA07     |                          |         |
|                          |      |       | GA13 LA15 LA30                 |                          |         |
|                          |      |       | 2H092 GA17 GA18 JA24 JB58 NA02 |                          |         |
|                          |      |       | NA18 NA19 PA02 PA08            |                          |         |
|                          |      |       | 5C094 AA31 AA37 BA03 BA43 CA19 |                          |         |
|                          |      |       | CA24 DA14 DA15 EA04 EA05       |                          |         |
|                          |      |       | EA07 EB02 EC03 ED03 ED14       |                          |         |
|                          |      |       | ED15                           |                          |         |

|                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |         |            |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 液晶显示单元和液晶显示单元用涂布液                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">JP2003050385A</a>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 公开(公告)日 | 2003-02-21 |
| 申请号            | JP2001239369                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 申请日     | 2001-08-07 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 触媒化成工业株式会社                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 催化剂及化学工业有限公司                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |         |            |
| [标]发明人         | 吉田宣昭<br>中島昭<br>小松通郎                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |         |            |
| 发明人            | 吉 田 宣 昭<br>中 島 昭<br>小 松 通 郎                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |         |            |
| IPC分类号         | G02F1/1333 G02F1/1335 G02F1/1337 G02F1/1343 G02F1/1368 G09F9/30 G09F9/35                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |         |            |
| FI分类号          | G02F1/1333.505 G02F1/1335.505 G02F1/1337 G02F1/1343 G02F1/1368 G09F9/30.348.A G09F9/35                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |         |            |
| F-TERM分类号      | 2H090/HA03 2H090/HA04 2H090/HB07X 2H090/HB12X 2H090/HB14X 2H090/HB19X 2H090/HD03 2H090/HD04 2H090/HD08 2H090/LA01 2H090/LA04 2H090/LA15 2H091/FA02Y 2H091/GA03 2H091/GA06 2H091/GA07 2H091/GA13 2H091/LA15 2H091/LA30 2H092/GA17 2H092/GA18 2H092/JA24 2H092/JB58 2H092/NA02 2H092/NA18 2H092/NA19 2H092/PA02 2H092/PA08 5C094/AA31 5C094/AA37 5C094/BA03 5C094/BA43 5C094/CA19 5C094/CA24 5C094/DA14 5C094/DA15 5C094/EA04 5C094/EA05 5C094/EA07 5C094/EB02 5C094/EC03 5C094/ED03 5C094/ED14 5C094/ED15 2H190/HA03 2H190/HA04 2H190/HB07 2H190/HB12 2H190/HB14 2H190/HB19 2H190/HD03 2H190/HD04 2H190/HD08 2H190/LA01 2H190/LA04 2H190/LA15 2H191/FA02Y 2H191/GA05 2H191/GA08 2H191/GA10 2H191/GA19 2H191/LA19 2H191/LA40 2H291/FA02Y 2H291/GA05 2H291/GA08 2H291/GA10 2H291/GA19 2H291/LA19 2H291/LA40 |         |            |
| 其他公开文献         | JP3914011B2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |         |            |

# 摘要(译)

(带更正) 解决的问题: 提供优异的耐划伤性, 耐酸性, 耐碱性, 防水性和绝缘性, 并且还对电极膜或由聚酰亚胺树脂等具有强疏水性的树脂制成的膜具有优异的粘合性。本发明提供一种液晶显示单元, 在该液晶显示单元中形成有能够抑制上述情况的透明绝缘膜。SOLUTION: 提供一对带有透明电极的基板, 其中滤色器, 透明绝缘膜, 透明电极膜和取向膜依次层压在基板的至少一个表面上, 以使各个透明电极彼此面对的方式提供。在将液晶封闭在具有透明电极的一对基板之间的空间中的液晶显示单元中, 透明绝缘膜由基质(A)和铁电微粒(B)构成。是的

