

(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 - 72786

(P2001 - 72786A)

(43)公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int. Cl ⁷	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/06	CER		C 0 8 J 7/06	CER Z
G 0 2 F 1/1337	520		G 0 2 F 1/1337	520
// C 0 8 L101:00				

審査請求 未請求 請求項の数 48 O L (全 17数)

(21)出願番号 特願2000 - 203218(P2000 - 203218)

(22)出願日 平成12年7月5日(2000.7.5)

(31)優先権主張番号 特願平11 - 190437

(32)優先日 平成11年7月5日(1999.7.5)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(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 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 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

(74)代理人 100101823

弁理士 大前 要

最終頁に続く

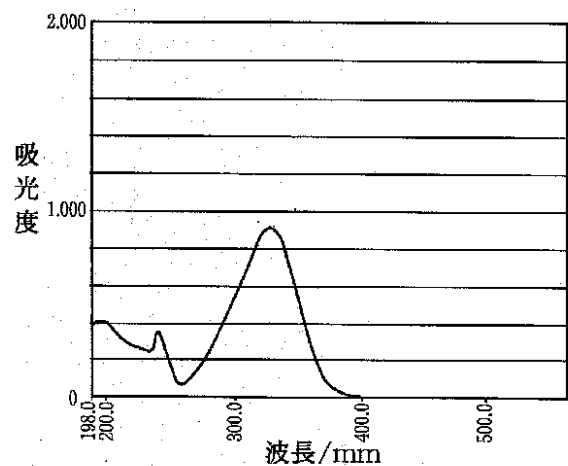
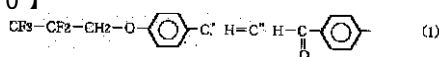
(54)【発明の名称】 有機薄膜とその製造方法、液晶配向膜とその製造方法、並びに液晶表示装置とその製造方法

(57)【要約】

【課題】 新規な化学吸着物質を用いて、基板に均一かつ強固に固定され、配向の熱安定性や配向規制力に優れ、かつ透明で広い視野角を実現でき、しかも生産性よく製造できるナノメートルレベルの膜厚を有する液晶配向膜と、そ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】 対向する一对の基板と、前記一对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、前記対向する一对の基板間に設けられたセルギャップ内に収容された液晶とを備える液晶表示装置に於いて、前記液晶配向膜は、電極の形成された基板表面に直接又は他の物質層を介して化学結合により化学吸着された吸着分子の集合群からなる液晶配向膜であって、前記吸着分子は、下記化学式(1)で表される特性基と分子末端基に - O - Si 結合基を有するものであることを特徴とする。

【化30】

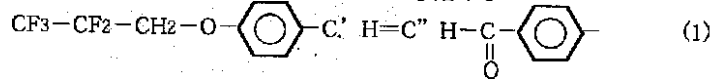


1

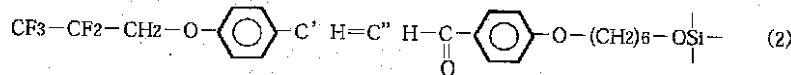
2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体表面に直接又は他の物質層を介して化学吸着により結合固定された吸着分子の集合群からなる有機薄膜であって、



【請求項 2】 上記化学式 (1) で表される特性基と分子末端部分に -O-Si 結合基を有する前記吸着分子は、下記化学式 (2) で表される化合物であることを特



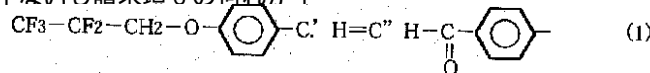
【請求項 3】 前記有機薄膜を構成する吸着分子集合群は、所定方向に配向していることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機薄膜。

【請求項 4】 前記有機薄膜を構成する吸着分子集合群は、隣り合う分割領域の吸着分子長軸の基体面に対する傾き及び / 又は配向方位が異なるように吸着しており、前記分割領域は一画素が複数かつパターン状に分割されたものであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機薄膜。

【請求項 5】 前記有機薄膜を構成する吸着分子相互は、上記化学式 (1) 又は (2) に示された C' 及び / 又は C'' の結合手を介して架橋結合していることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 の何れか 1 つに記載の有機薄膜。

【請求項 6】 前記有機薄膜の膜厚は、0.5 nm 以上、10 nm 未満であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 5 の何れか 1 つに記載の有機薄膜。

【請求項 7】 前記有機薄膜は、単分子層状の薄膜であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 6 の何れか 1 つ



【請求項 10】 前記液切り乾燥工程の後に、基体面の吸着分子に紫外偏光光を照射して、上記化学式 (1) の炭素・炭素二重結合部分の結合手を介して吸着分子相互を架橋結合させる紫外偏光光照射工程を備えることを特徴とする請求項 9 に記載の有機薄膜の製造方法。

【請求項 11】 前記液切り乾燥工程と紫外偏光光照射工程とからなる一連の配向処理工程を、前記紫外偏光光照射工程の後、再び液切り乾燥工程に戻る方法で、繰り返し毎に液切り乾燥方向を異ならせると共に、紫外偏光光の照射領域と照射方向、又は照射領域と照射角度、又は照射領域と照射方向と照射角度とを異ならせて、複数回繰り返し行うことにより、一画素に対応する領域が複数かつパターン状に分割された分割領域毎に吸着分子長軸の基体面に対する傾き及び / 又は配向方位を異ならせることを特徴とする請求項 10 に記載の有機薄膜の製造方法。

*前記吸着分子の集合群には、下記化学式 (1) で表される特性基と分子末端基に -O-Si 結合基を有する吸着分子を含むことを特徴とする有機薄膜。

【化 1】

*徴とする請求項 1 に記載の有機薄膜。

【化 2】

*つに記載の有機薄膜。

【請求項 8】 前記有機薄膜が、複数種の吸着分子の集合群からなることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 7 に記載の有機薄膜。

【請求項 9】 基体表面に直接又は他の物質層を介して化学吸着により結合固定された吸着分子の集合群からなる有機薄膜の製造方法であって、

下記化学式 (1) で表される特性基と分子末端部分に -O-Si 結合基とを有する化学吸着物質を少なくとも非水系溶剤に溶解させて化学吸着液を調製する工程と、前記化学吸着液を上記基体面に接触させて化学吸着液中の化学吸着物質を基体面に化学吸着させる化学吸着工程と、

前記化学吸着物質が結合した基体面を洗浄用の非水系溶剤で洗浄し、しかる後基体を一定方向に立てて前記洗浄液を液切り乾燥する液切り乾燥工程とを備えることを特徴とする有機薄膜の製造方法。

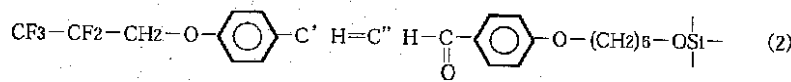
【化 3】

【請求項 12】 前記洗浄用の非水系溶剤として、非プロトン系溶剤を用い、未反応な化学吸着物質を基体面から洗浄し除去して単分子層状の薄膜となすことを特徴とする請求項 9 ないし請求項 11 に記載の有機薄膜の製造方法。

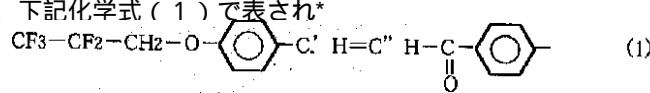
【請求項 13】 前記洗浄用の非水系溶剤として、非プロトン系溶剤とプロトン系溶剤の混合溶剤を用い、未反応な化学吸着物質を基体面から洗浄し除去して単分子層状の薄膜となすことを特徴とする請求項 9 ないし請求項 12 に記載の有機薄膜の製造方法。

【請求項 14】 上記化学式 (1) で表される特性基と分子末端部分に -O-Si 結合基とを有する化学吸着物質が、下記化学式 (2) で表される化合物であることを特徴とする請求項 9 ないし請求項 13 の何れか 1 つに記載の有機薄膜の製造方法。

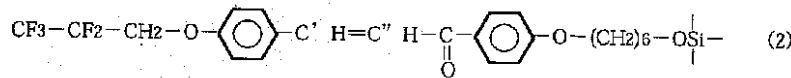
【化 4】



【請求項 15】 電極の形成された基板表面に直接又は他の物質層を介して化学吸着により結合固定された吸着分子の集合群からなる液晶配向膜であって、前記吸着分子の集合群には、下記化学式(1)で表され*



【請求項 16】 上記化学式(1)で表される特性基と分子末端部分に - O - Si 結合基を有する前記吸着分子は、下記化学式(2)で表される化合物であることを特*



【請求項 17】 前記液晶配向膜を構成する吸着分子集合群は、所定方向に配向していることを特徴とする請求項 15 又は請求項 16 に記載の液晶配向膜。

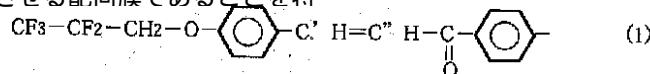
【請求項 18】 前記液晶配向膜を構成する吸着分子集合群は、隣り合う分割領域の吸着分子長軸の基板面に対する傾き及び/又は配向方位が異なるように吸着しており、前記分割領域は一画素が複数かつパターン状に分割されたものであることを特徴とする請求項 15 又は請求項 16 に記載の液晶配向膜。

【請求項 19】 前記液晶配向膜を構成する吸着分子相互は、上記化学式(1)又は(2)に示された C' 及び/又は C'' の結合手を介して架橋結合していることを特徴とする請求項 15 ないし請求項 18 の何れか 1 つに記載の液晶配向膜。

【請求項 20】 前記液晶配向膜の膜厚は、0.5 nm 以上、10 nm 未満であることを特徴とする請求項 15 ないし請求項 19 の何れか 1 つに記載の液晶配向膜。

【請求項 21】 前記液晶配向膜は、単分子層状の薄膜であることを特徴とする請求項 15 ないし請求項 20 の何れか 1 つに記載の液晶配向膜。

【請求項 22】 前記液晶配向膜が、液晶分子に対して所望のプレチルト角を発現させる配向膜であることを特*



【請求項 25】 前記液切り乾燥工程の後に、基板面の吸着分子に紫外偏光光を照射して、上記化学式(1)の炭素・炭素二重結合部分の結合手を介して吸着分子相互を架橋結合させる紫外偏光光照射工程を備えることを特徴とする請求項 24 に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 26】 前記液切り乾燥工程と紫外偏光光照射工程とからなる一連の配向処理工程を、前記紫外偏光光照射工程の後、再び液切り乾燥工程に戻る方法で、繰り返し毎に液切り乾燥方向を異ならせると共に、紫外偏光光の照射領域と照射方向、又は照射領域と照射角度、又は照射領域と照射方向と照射角度とを異ならせて、複数

*特性基と分子末端基に - O - Si 結合基を有する吸着分子を含まれることを特徴とする液晶配向膜。

【化 5】

*徴とする請求項 15 に記載の液晶配向膜。

【化 6】

*徴とする請求項 15 ないし請求項 21 の何れか 1 項に記載の液晶配向膜。

【請求項 23】 前記液晶配向膜が複数種の吸着分子の集合群からなり、当該複数種の吸着分子の構成割合を変えることにより、液晶分子を所望のプレチルト角で配向させることを特徴とする請求項 22 に記載の液晶配向膜。

【請求項 24】 電極の形成された基板表面に直接又は他の物質層を介して化学吸着により結合固定された吸着分子の集合群からなる液晶配向膜の製造方法であって、下記化学式(1)で表される特性基と分子末端部分に - O - Si 結合基とを有する化学吸着物質を少なくとも非水系溶剤に溶解させて化学吸着液を調製する工程と、前記化学吸着液を上記電極の形成された基板面に接触させて化学吸着液中の化学吸着物質を基板面に化学吸着させる化学吸着工程と、前記化学吸着物質が結合した基板面を洗浄用の非水系溶剤で洗浄し、しかる後基板を一定方向に立てて前記洗浄液を液切り乾燥する液切り乾燥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。

【化 7】

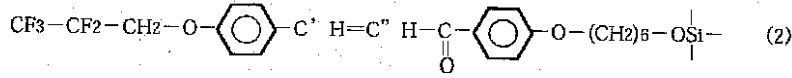
回繰り返して行うことにより、一画素に対応する領域が複数かつパターン状に分割された分割領域毎に吸着分子長軸の基板面に対する傾き及び/又は配向方位を異ならせることを特徴とする請求項 25 に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 27】 前記洗浄用の非水系溶剤として、非プロトン系溶剤を用い、未反応な化学吸着物質を基板面から洗浄し除去して単分子層状の薄膜となすことを特徴とする請求項 24 ないし請求項 26 に記載の液晶配向膜の製造方法。

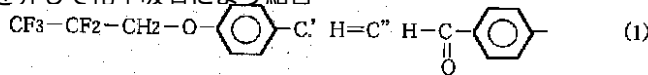
【請求項 28】 前記洗浄用の非水系溶剤として、非プ

ロトン系溶剤とプロトン系溶剤の混合溶剤を用い、未反応な化学吸着物質を基板面から洗浄し除去して単分子層状の薄膜となすことを特徴とする請求項 2 4 ないし請求項 2 7 に記載の液晶配向膜の製造方法。

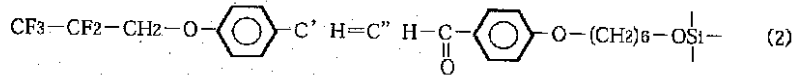
【請求項 2 9】 上記化学式 (1) で表される特性基と*



【請求項 3 0】 対向する一对の基板と、前記一对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、前記対向する一对の基板間に設けられたセルギャップ内に収容された液晶とを備える液晶表示装置に於いて、前記液晶配向膜は、電極の形成された基板面に直接又は他の物質層を介して化学吸着により結合*



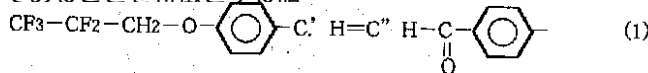
【請求項 3 1】 上記化学式 (1) で表される特性基と分子末端部分に - O - S i 結合基とを有する前記吸着分子は、下記化学式 (2) で表される化合物であることを*



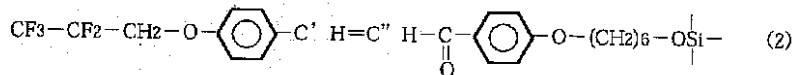
【請求項 3 2】 前記セルギャップ内に収容された液晶分子のプレチルト角及び/又はプレチルト方位は、前記吸着分子の長軸の基板面に対する傾き及び/又は配向方位により制御されていることを特徴とする請求項 3 0 又は請求項 3 1 に記載の液晶表示装置。

【請求項 3 3】 前記吸着分子の長軸の基板面に対する傾き及び/又は配向方位は、一画素が複数かつパターン状に分割された隣り合う分割領域毎で異なることを特徴とする請求項 3 2 に記載の液晶表示装置。

【請求項 3 4】 前記液晶表示装置に於ける表示モードが、TN (Twisted Nematic) モード、STN (Super Twisted Nematic) モード、OCB (Optically self-Compensated Birefringence) モードまたはVA (Vertical Alignment) モードの何れかであることを特徴とする請*



【請求項 3 6】 上記化学式 (1) で表される特性基と分子末端部分に - O - S i 結合基とを有する前記吸着分子は、下記化学式 (2) で表される化合物であることを*



【請求項 3 7】 前記セルギャップ内に収容された液晶分子のプレチルト角及び/又はプレチルト方位は、前記吸着分子の長軸の基板面に対する傾き及び/又は配向方位により制御されていることを特徴とする請求項 3 5 又は請求項 3 6 に記載の液晶表示装置。

【請求項 3 8】 前記液晶配向膜を構成する吸着分子相

*分子末端部分に - O - S i 結合基とを有する化学吸着物質が、下記化学式 (2) で表される化合物であることを特徴とする請求項 2 4 ないし請求項 2 8 の何れか 1 つに記載の液晶配向膜の製造方法。

【化 8】

*固定されてなる吸着分子の集合群からなり、前記吸着分子は、下記化学式 (1) で表される特性基と分子末端部分に - O - S i 結合基とを有するものであることを特徴とする液晶表示装置。

【化 9】

*特徴とする請求項 3 0 に記載の液晶表示装置。

【化 1 0】

*求項 3 0 ないし請求項 3 3 の何れか 1 項に記載の液晶表示装置。

【請求項 3 5】 画素電極と対向電極とが同一基板に配置されると共に、前記電極の配置された基板表面に液晶配向膜が形成されたインプレーンスイッチング型の液晶表示装置に於いて、前記液晶配向膜は、電極の形成された基板面に直接又は他の物質層を介して化学吸着により結合固定されてなる吸着分子の集合群からなり、前記吸着分子は、下記化学式 (1) で表される特性基と分子末端部分に - O - S i 結合基とを有するものであることを特徴とする液晶表示装置。

【化 1 1】

特徴とする請求項 3 5 に記載の液晶表示装置。

【化 1 2】

互は、上記化学式 (1) 又は (2) に示された C' 及び/又は C'' の結合手を介して架橋結合していることを特徴とする請求項 3 0 ないし請求項 3 7 の何れか 1 つに記載の液晶表示装置。

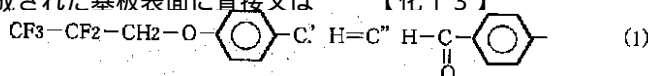
【請求項 3 9】 前記液晶配向膜の膜厚は、0.5 nm 以上、10 nm 未満であることを特徴とする請求項 3 0

ないし請求項 38 の何れか 1 つに記載の液晶表示装置。
 【請求項 40】 前記液晶配向膜は、単分子層状の薄膜であることを特徴とする請求項 30 ないし請求項 39 の何れか 1 つに記載の液晶表示装置。

【請求項 41】 前記液晶配向膜が、液晶分子に対して所望のプレチルト角を発現させる配向膜であることを特徴とする請求項 30 ないし請求項 40 の何れか 1 項に記載の液晶表示装置。

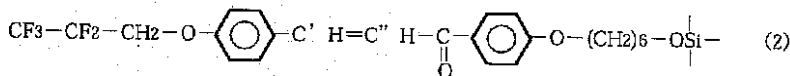
【請求項 42】 前記液晶配向膜が複数種の吸着分子の集合群からなり、当該複数種の吸着分子の構成割合を変えることにより、液晶分子を所望のプレチルト角で配向させることを特徴とする請求項 41 に記載の液晶表示装置。

【請求項 43】 電極の形成された基板表面に直接又は*



【請求項 44】 前記液切り乾燥工程の後に、基板面の吸着分子に紫外偏光光を照射して、上記化学式 (1) の炭素・炭素二重結合部分の結合手を介して吸着分子相互を架橋結合させる紫外偏光光照射工程を備えることを特徴とする請求項 43 に記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項 45】 前記液切り乾燥工程と紫外偏光光照射工程とからなる一連の配向処理工程を、前記紫外偏光光照射工程の後、再び液切り乾燥工程に戻る方法で、繰り返し毎に液切り乾燥方向を異ならせると共に、紫外偏光光の照射領域と照射方向、又は照射領域と照射角度、又は照射領域と照射方向と照射角度とを異ならせて、複数回繰り返し行うことにより、一画素に対応する領域が複数かつパターン状に分割された分割領域毎に吸着分子長軸の基板面に対する傾き及び/又は配向方位を異ならせることを特徴とする請求項 44 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、有機薄膜とその製造方法に関するものである。また、本発明は液晶配向膜とその製造方法、そして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り、より詳しくは、テレビジョン (TV) 画像やコンピュータ画像等を表示する液晶を用いた平面表示パネルに用い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に関するものである。

【0002】

【従来の技術】液晶表示装置は、マトリックス状に配置された透明電極とこの透明電極の上に形成された液晶配向膜とを有する一対の基板を、液晶配向膜面を内側にし

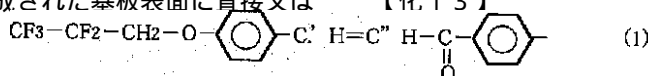
て一定の間隙を持たせて対向させ、この間隙内に液晶が

*他の物質層を介して化学吸着により結合固定された吸着分子の集合群からなる液晶配向膜が設けられた液晶表示装置の製造方法であって、

下記化学式 (1) で表される特性基と分子末端部分に -O-Si 結合基とを有する化学吸着物質を非水系溶剤に溶解させて化学吸着液を調製する工程と、前記化学吸着液を上記電極の形成された基板面に接触させて化学吸着液中の化学吸着物質を基板面に化学吸着させる化学吸着工程と、

10 前記化学吸着物質が結合した基板面を洗浄用の非水系溶剤で洗浄し、しかる後基板を一定方向に立てて前記洗浄液を液切り乾燥する液切り乾燥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。

【化 1 3】

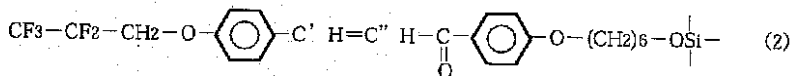


*【請求項 46】 前記洗浄用の非水系溶剤として、非プロトン系溶剤を用い、未反応な化学吸着物質を基板面から洗浄し除去して単分子層状の薄膜となすことを特徴とする請求項 43 ないし請求項 45 の何れか 1 項に記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項 47】 前記洗浄用の非水系溶剤として、非プロトン系溶剤とプロトン系溶剤の混合溶剤を用い、未反応な化学吸着物質を基板面から洗浄し除去して単分子層状の薄膜となすことを特徴とする請求項 43 ないし請求項 46 の何れか 1 項に記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項 48】 上記化学式 (1) で表される特性基と分子末端部分に -O-Si 結合基とを有する化学吸着物質が、下記化学式 (2) で表される化合物であることを特徴とする請求項 43 ないし請求項 47 の何れか 1 項に記載の液晶表示装置の製造方法。

【化 1 4】



封入された構造をしている。この一般的な製造方法をカラー液晶表示装置を例にして説明する。画素電極と薄膜トランジスタ (TFT) アレイとが形成された第 1 のガラス基板と、複数個の赤青緑のカラーフィルターが形成され、さらにその上に共通透明電極が形成された第 2 のガラス基板のそれぞれの表面に高分子被膜を形成し、この被膜面にラビングを施して液晶配向性を付与する。次いで、被膜面を内側にしスペーサを介在させた状態に対向させ、基板の周縁を接着して空セル (パネル構造体) を構成する。

【0003】この空セル内にツイスティッドネマティック (TN) などの液晶を注入し密封して液晶表示素子を構成し、さらにこの素子の両外面に偏光板を配置すると共に、第 1 のガラス基板の外側にバックライトを配置し、光学表示素子としての液晶表示装置を完成する。

【0004】上述のような構造の液晶表示装置では、スイッチング素子であるTFTにより電極間電圧を制御して液晶の配向状態を変化させ、画素単位で光透過をON/OFFして、任意の映像を表示させる。よって、電圧無印加時に於ける液晶の配向状態を規制する配向膜は、装置の表示性能を直接左右する極めて重要な役割を担っている。

【0005】ところで、液晶配向膜の被膜材料としては、従来よりポリイミド膜が広く使用されている。この理由は、ポリイミド膜は液晶との親和性や耐熱性、基板密着性等に優れているからである。ポリイミド膜の作製方法としては、ポリイミドの前駆体ポリマーであるポリアミック酸をキシレン等の有機溶媒に溶解した溶液を基板上に回転塗布した後、これを焼成してポリアミック酸をイミド化しポリイミド膜となす方法と、ポリイミド自身をDMF(N,N-ジメチルフォルムアミド)、DMAc(ジメチルアセトアミド)、ブチルセロソルブアセテート、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒に溶解させた溶液を基板上に回転塗布した後、溶媒を蒸発させて被膜となす方法が用いられている。しかし、このようにして作製されたポリイミド膜は、次のような問題点を有している。

【0006】(1)前駆体物質であるポリアミック酸を用いる製法は、イミド化を充分に行う為に250以上の高温で焼成する必要がある。またポリイミド自体を用いる製法においても、ポリイミドを溶解させる適当な低沸点溶媒が存在しない為、溶媒除去に際してかなりの高温を必要とする。例えば、ポリイミドを溶解させる溶剤として上記したDMF、DMAc、ブチルセロソルブアセテート、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒が使用できる。しかし、何れの溶剤も沸点が高く(それぞれ153、165、192、202)、また可燃性であるので、製膜時に防爆に配慮しつつ溶剤を高温で蒸発乾燥させる必要がある。このようなことから、ポリイミド膜の作製には、加熱のために特別な装置を必要とし、その分、製造コストが高くなる。また、加熱によりTFT等の回路が損傷される恐れもある。

【0007】(2)ポリイミドは製膜性が充分でないの、薄くて均一な膜厚の被膜を作製しにくい。この為、膜厚の不均一に起因する表示ムラが発生し、また厚い被膜が絶縁膜として作用するので、低電圧駆動の液晶表示素子を実現しにくい。

【0008】以上のような種々の問題点を有するポリイミド膜を液晶配向膜として用い、ラビング処理などの配向処理を施すと、更に次の様な問題が生じる。

【0009】被膜に凹凸があると凹部が擦れず、特に大面積のパネルであると均一に擦れないため、配向欠陥の発生、表示ムラの発生、表示焼き付き等の問題が生じる。

【0010】配向膜上に静電気が発生し、この静電気

がTFTの機能を低下させる原因になる。

【0011】更にラビング材(綿布等)からゴミが発生し、このゴミが表示ムラや基板間隙を変化させたりする原因となる。

【0012】上記した問題点は、次のような例の場合に特に顕著となる。例えば、特開平5-173135号公報には、配向膜をある方向にラビングし、さらに当該部分をレジストで被覆した後、逆方向にラビングする方法を繰り返すことにより、液晶の配向方向を異ならせた複数の領域を形成する方法が提案されている。このような方法は、視野角が狭いという本来的な欠点を有するTNモードの液晶表示素子においては、視野角特性の向上を図るという点で効果を発揮する。しかし、液晶配向方向の異なる複数の区画を形成するには、分割した区画毎にマスキングを施してラビングするという煩雑な作業を繰り返さなければならず、配向膜の生産効率が大幅に低下するとともに、ゴミの発生等の問題が一層深刻な問題となる。

【0013】この様な経緯を経て、ラビング方式における上述のような問題点を解消することを目的として、非接触式の配向方式が種々提案されている。

【0014】例えば、特開平5-53118号公報では、基板上に感光性組成物の層を形成し、露光及び熱処理により組成物層に所定のパターンの溝を形成し、この溝により配向性を付与する技術が提案されている。しかし、この技術は、溝の形成のために大きな光エネルギーを必要とする。また、均一な溝を形成し難いために、表示ムラの発生等の問題が生じる。その上、配向規制力も充分でない。

【0015】また、特開平7-72483号公報では、ポリイミド若しくはポリイミド前駆体を含む配向膜形成用化合物層に直線偏光光を照射してポリイミド等を重合することにより、配向性を付与する技術が提案されている。しかし、この技術は、有機高分子であるポリイミドを用いるものであるため、膜厚が厚いと液晶駆動電圧の上昇を招来するという問題を解消できない。更に、配向膜の基板に対する固定力が充分でないという問題もある。

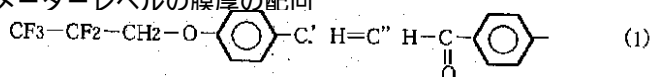
【0016】また、特開平7-318942号公報では、高分子構造を有する配向膜に斜めから光照射し、配向膜の分子鎖に新たな結合または分解反応を起こさせて配向性を有する分子構造となす技術が提案されている。しかし、この技術もポリイミドやポリビニールアルコール、ポリスチレン等の有機高分子からなる配向膜を対象としている。従って、この技術では膜厚が厚い、基板固定力が小さい等の上述した課題を解消できない。またこの技術では、プレチルト角を付与するための配向膜に対し、斜め方向から光照射することを必須とするが、そのような方向から正確に光照射する為には精度の高い光照射装置を必要とするので、その分、生産コストが上昇す

る。

【0017】以上に述べた上記各公報に記載の各技術を応用すれば、液晶の配向方向を異ならせた複数の領域を形成することも可能なので、視野角の狭いTNモードの液晶表示装置に対しても適用できる。しかし、上記各技術は上述のごとく膜厚が厚い、基板固定力が充分でない等の課題を有しているため、これらの技術を用いてもやはり十分に満足し得る液晶配向膜を提供できない。

【0018】他方、高コントラスト及び高速応答の実現が可能なVA (Vertical Alignment) モード (垂直配向) の液晶表示装置が近年注目されているが、この配向モードに於いてはVA配向用液晶配向膜を使用することにより液晶分子の垂直配向を実現している。このVA配向用液晶配向膜とは、側鎖に長鎖アルキル基又はフッ素系の官能基を導入したポリイミドを配向膜材料として形成されたものが挙げられる。しかし、このような配向膜材料は、一般的に表面エネルギーが高い (撥水性が低い等) 為に基板との密着性に劣るという問題点を有している。加えて、ポリマーからなる為、膜厚が厚く不均一であり、絶縁性を有し、光透過や液晶分子を駆動する為の電界を阻害するという、上記した課題も有している。更に、側鎖の作用が液晶分子を垂直配向させる要因であるにもかかわらず、側鎖を効率的に液晶との界面に露出させる制御が不可能であり、液晶分子の配向に寄与する部分の密度が単分子膜に比べ明らかに低く、十分な配向規制力を得難いという問題点も有している。

【0019】ところで、本発明者らは、特開平3-7913号公報において、ナノメートルレベルの膜厚の配向*



【0022】上記構成の有機薄膜は、一端 (-O-Si結合基側) が基体に化学吸着し、他端が基体面から離れる方向に突出した状態で基体面に沿って配列した吸着分子の集合群からなる。そして、上記化学式(1)で表される特性基と-O-Si結合基とを含む吸着分子集合群では、吸着分子の個々が化学結合により基板に強固に結合しているため被膜の剥離といった現象を生じない。よって、優れた耐剥離性を有している。

【0023】また、有機薄膜を液晶配向膜に適用した場合には、この吸着分子集合群では、吸着分子相互の間隙 (谷間) に液晶分子が入り込むことができ、この際、液晶分子の基板に対する傾き及び/又は配向方位 (以下、これらを配向方向と総称する。) に規制される。よって、単分子層状の極めて薄い被膜であるにもかかわらず、強力な配向規制力を発揮する。更に、薄膜構成分子に於ける薄膜表面側の末端基として、臨界面張力の極めて小さなパーフルオロメチル基 (-CF₃基) を有しているため、液晶分子を高プレチルト角にて配向させることができる。また、Si原子を介して基板と強固に結合させることができると共に、Siを介して吸着分子同

*膜を生産性よく製造できる技術を提案した。この技術は、シラン系化学吸着物質 (界面活性剤ともいう) を基板面に化学吸着させてなる単分子層を配向膜として利用するものである。この技術によると、基板面上に結合固定した状態の極めて薄い透明な被膜を容易かつ効率的に形成でき、しかもラビングを施さなくとも液晶分子に対しある程度の配向規制力を有する配向膜を提供できる。しかしながら、この技術は、配向の熱安定性や配向規制力の強さ等に関し、未だ改善の余地を残している。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した問題点を一挙に解消しようとするものであり、その目的は、ナノメートルレベルの極めて薄い薄膜で、基板に均一かつ強力に固定でき、配向の熱安定性や配向規制力に優れるとともに広い視野角を持ち、垂直配向により高速応答、高コントラストな配向制御が可能であり、しかも生産性よく製造できる新規な垂直配向用液晶配向膜とそのような液晶配向膜を用いた液晶表示素子を提供することにある。

【0021】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決する為に、基体表面に直接又は他の物質層を介して化学吸着により結合固定された吸着分子の集合群からなる有機薄膜であって、前記吸着分子は、下記化学式(1)で表される特性基と分子末端基に-O-Si結合基を有するものであることを特徴とする。

【化15】

士を強固に結合させることができるので、耐久性に優れた液晶配向膜が得られる。

【0024】なお、前記基体としては、ガラス等からなる基板や、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、ポリマー、紙、繊維、皮革等からなるものが挙げられる。さらに、前記基板には電極および/またはその他の物質層が形成されていてもよい。

【0025】上記有機薄膜を構成する吸着分子は、上記化学式(1)に示す官能基に於けるカルコン骨格と、-O-SiX基とが直接結合された分子でもよく、或いはカルコン骨格に対して-O-結合を介して以下に例示する官能基が間接的に結合された分子でもよい。

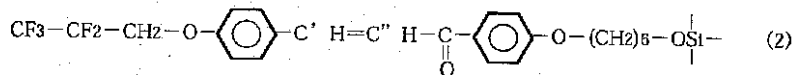
【0026】(1) -(CH₂)_n (但し、nは1~20の整数である。)、-C₆H₅等の炭化水素基。

(2) 上記(1) (但し、-CH₂を除く) の炭化水素基の一部に、炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合を含む炭化水素基。

(3) 上記(1)及び(2)の炭化水素基の水素が他の官能基 (例えば、メチル基、ハロゲン化メチル基、水酸基、シアノ基等) 及び/又は原子 (例えば、F、Cl、

Br、I等)に置換された官能基。

(4) 上記(1)及び(2)の炭化水素基のC-C結合の一部がC-O-C(エーテル)結合若しくはC-C-O-C-(カルボニル)結合置換された官能基。



【0028】また、前記吸着分子集合群は、所定方向に配向させたものとして行うことができる。このようにすることにより、有機薄膜を液晶配向膜として使用した場合には、均一な液晶配向性が得られる。

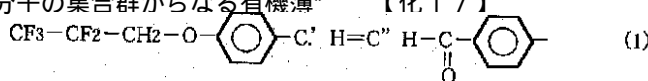
【0029】また、上記構成に於いては、隣り合う分割領域の吸着分子長軸の基板面に対する傾き及び/又は配向方位を異ならせるものとして行うことができる。ここで、上記分割領域とは、一画素が複数かつパターン状に分割された微小領域をいうが、このように一画素が複数かつパターン状に分割された微小領域毎に吸着分子の配向方向が制御された所謂マルチドメインタイプの液晶配向膜とすると、各画素に於ける透過光が、角度の異なる複数の光の束で構成されることになるので、表示に於ける視野角依存性が少なくなる。

【0030】また、上記構成に於いては、吸着分子集合群の吸着分子相互が上記化学式(1)又は化学式(2)に示された炭素C'及び/又はC''の結合手を介して架橋結合された構成とすることができる。吸着分子同士が架橋結合により強固に固定されているので、吸着分子の傾きや配向方位が擦りや熱等の外的刺激によって変化しない。よって、信頼性の高い有機薄膜が得られる。

【0031】また、上記構成に於いては、有機薄膜の膜厚を、0.5nm以上、10nm未満とすることができる。この範囲の膜厚であると、膜厚との関係に於ける配向効率が高いと共に、無用に光透過や電界を阻害しない。よって、液晶配向膜に適用した場合には、その有用性が一段と高まる。

【0032】また、上記構成に於いては、有機薄膜を単分子層状の薄膜からなるものとして行うことができる。単分子層状であると、吸着分子の個々の液晶分子の配向に直接関与できるので、膜厚との関係からする液晶配向効率が格段に向上する。

【0033】また、上記の構成に於いては、前記有機薄膜が、複数種の吸着分子の集合群からなるものとして行うことができる。複数種の吸着分子の集合群からなる有機薄



【0038】上記製造方法は、更に前記液切り乾燥工程の後に、基体面の吸着分子に紫外偏光光を照射して、上記化学式(1)の炭素・炭素二重結合部分の結合手を介して吸着分子相互を架橋結合させる紫外偏光照射工程を備えるものとして行うことができる。

【0039】また、上記製造方法は、前記液切り乾燥工

*【0027】以上のように説明した吸着分子としては、例えば下記化学式(2)で表される化学構造を有するものが挙げられる。

【化16】

*膜であると、複合機能を有する有機薄膜とすることができる。

【0034】また、有機薄膜を液晶配向膜に適用した場合には、当該液晶配向膜が、液晶分子に対して所望のプレチルト角を発現させる配向膜とすることができる。

【0035】さらに上記の構成に於いて、前記液晶配向膜が複数種の吸着分子の集合群からなり、当該複数種の吸着分子の構成割合を変えることにより、液晶分子を所望のプレチルト角で配向させることが可能となる。

【0036】ここで、前記化学式(1)で表される特性基および分子末端基に-O-Si結合基を有する前記吸着分子の他には、例えば下記に例示する吸着分子がある。即ち、-O-Si結合基と、長鎖のアルキル基(炭素数7以上、18以下)とを有する吸着分子、または-O-Si結合基と、長鎖のフッ化炭素基(炭素数7以上、18以下)とを有する吸着分子などが挙げられる。また前記アルキル基およびフッ化炭素基の末端に、シアノ基、エステル基、クロロ基またはプロモ基等が結合された吸着分子などが挙げられる。さらにこれらの吸着分子が、前記化学式(1)で表される特性基を備えた吸着分子であってもよい。

【0037】次に、本発明の有機薄膜の製造方法について説明する。本発明の有機薄膜の製造方法は、基体表面に直接又は他の物質層を介して化学吸着により結合固定された吸着分子の集合群からなる有機薄膜の製造方法であって、下記化学式(1)で表される特性基と分子末端部分に-O-Si結合基とを有する化学吸着物質を少なくとも非水系溶剤に溶解させて化学吸着液を調製する工程と、前記化学吸着液を上記基体面に接触させて化学吸着液中の化学吸着物質を基体面に化学吸着させる化学吸着工程と、前記化学吸着物質が結合した基体面を洗浄用の非水系溶剤で洗浄し、しかる後基体を一定方向に立てて前記洗浄液を液切り乾燥する液切り乾燥工程とを備えることを特徴とする。

【化17】

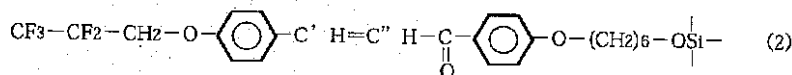
程と紫外偏光照射工程とからなる一連の配向処理工程を、前記紫外偏光照射工程の後、再び液切り乾燥工程に戻る方法で、繰り返し毎に液切り乾燥方向を異ならせると共に、紫外偏光の照射領域と照射方向、又は照射領域と照射角度、又は照射領域と照射方向と照射角度とを異ならせて、複数回繰り返して行うことにより、一画

素に対応する領域が複数かつパターン状に分割された分割領域毎に吸着分子長軸の基体面に対する傾き及びノ又は配向方位を異ならせる構成とすることができる。この構成によると、マルチドメイン配向の液晶配向膜に適した有機薄膜を確実に生産性よく製造することができる。

【0040】また、前記洗浄用の非水系溶剤として、非プロトン系溶剤を用い、未反応な化学吸着物質を基板面から洗浄し除去して単分子層状の薄膜となす構成とすることができる。

【0041】また、前記洗浄用の非水系溶剤として、非プロトン系溶剤とプロトン系溶剤の混合溶剤を用い、未反応な化学吸着物質を基板面から洗浄し除去して単分子層状の薄膜となす構成とすることができる。上記構成の混合溶剤を使用することは、化学吸着物質に対する溶解能や蒸発速度を適度に調整できる点で好ましい。

【0042】上記した各構成の意義を説明する。上記化学式(1)で表される特性基と分子末端部分に-O-Si結合基とを有する化学吸着物質の溶液を基板に接触させると、化学吸着物質が基板表面の活性水素を有する表面官能基と反応して化学吸着し、有機薄膜が形成される。この有機薄膜は、吸着分子長軸方向の一端(-O-Si結合基)が基板面側に結合し、他端が基体と離れる方向に配向した吸着分子の集合群からなるが、このよう*



化学式(2)で表される化学吸着物質であると、基体面に容易に化学吸着させることができ、かつ結合が強固であると共に、炭素・炭素二重結合部分の光感応性が高い。また、この物質は、膜表面側の末端基にパーフルオロメチル基を有しているため、液晶分子を高プレチルト角にて配向させることが可能である。以上から、上記化学式(2)の化合物を用いる製造方法であると、液晶配向膜として好適に使用できる有機薄膜を生産性よく製造することができる。

【0045】上記製造方法の要部をさらに説明する。上記本発明の製造方法に係る液切り乾燥工程に於いては、まず洗浄操作により過剰に存在する未吸着の化学吸着物質を基板面から除去すると共に、液切り乾燥により洗浄用の非水系溶剤を乾燥し除去する。この一連の操作により、基板が液切り乾燥方向に配向した単分子層状の薄膜を形成することができる。但し、液切り乾燥による吸着分子の配向状態は、再度の液切り乾燥によって変動すると共に、外部刺激(例えば、熱や擦り)によっても変化し易い。よって、本明細書ではこの配向を仮配向と称する。

【0046】更に、上記紫外偏光照射工程に於いては、仮配向させた薄膜面(吸着分子集合群)に紫外偏光を照射するが、上記化学式(1)で表される特性基を

*な吸着分子集合群からなる有機薄膜が液晶配向膜であると、液晶分子が吸着分子相互の隙間(谷間)に入り込むことができる。そして、隙間に入り込んだ液晶分子の基体に対する配向方向に規制される。よって、吸着分子の配向方向を規定することにより、液晶分子の配向方向を制御できることになる。

【0043】他方、上記化学式(1)で表される特性基を有する化合物は、可視光領域で透明で化学的に安定である一方、炭素・炭素二重結合部分の紫外光に対する感応性が高いという特性を有する。よって、基板に化学吸着させた後、紫外光に照射することにより、炭素・炭素二重結合を介して吸着分子同士を架橋結合することができ、この際、紫外偏光光を用いることにより架橋結合の方向を偏光光の偏光方向に対応する一定方向に制御することができる。そして、偏光光の照射により基板面の吸着分子が再配向され、この再配向は分子相互が架橋結合されてなるものであるため、熱や擦り等の外部刺激によって変化しにくいものとなる。

【0044】ここで、前記化学式(1)で表される特性基と分子末端部分に-O-Si結合基とを有する化学吸着物質としては、下記化学式(2)で表される化合物を用いることができる。

【化18】

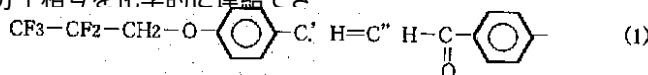
有する吸着分子は光感応性が高い。よって、紫外偏光光の照射により、炭素・炭素二重結合部分で分子相互が反応して、当該炭素の結合手を介して吸着分子同士が偏光方向に対応する一定方向に架橋結合する。ここで、偏光方向としては上記仮配向方向と一致させてもよく、また仮配向方向と異なる方向とすることもでき、何れの場合に於いても偏光光の照射により偏光方向に対応する一定方向に再配向させることができる。但し、液切り方向と偏光方向とを完全に90°で交差するのではなく、多少、好ましくは数度以上ずらすのがよい。完全に90°で交差させた場合、個々の分子がランダムな2方向に向いてしまう恐れがあるからである。

【0047】尚、その理由は十分に明らかになっていないが、仮配向させた後に紫外偏光光を照射すると、架橋結合が一定方向に円滑に進行し、紫外偏光光による配向処理効果が高まることが実験的に確かめられている。

【0048】また、本明細書では、上記仮配向と区別する為、紫外偏光光の照射による配向を再配向と称する。更に、基板に化学吸着した分子を吸着分子と称し、吸着前のものを化学吸着物質と称する。更に、基板面に吸着分子が化学吸着してなる薄膜の厚みは、概ね吸着分子の分子長(ナノメートルレベル)であることを実験的に確認している。

【0049】ちなみに、本発明に係る液晶配向膜としての有機薄膜と従来の液晶配向膜との違いは次のようである。長い主鎖が絡み合った状態で密に構成された従来の液晶配向膜（例えば前記ポリアミドからなる高分子膜等）は、表面部分のみが液晶の配向に寄与できるに過ぎないため、十分な配向規制力を得難い。また、ラビングにより配向性を付与する従来の配向膜では、熱や擦れ等の外部刺激が加わると配向性が変化または劣化してしまう。更にポリアミド等の高分子膜は、膜厚が厚く、しかも電気抵抗性が高いので、光透過や液晶駆動における阻

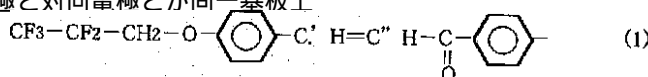
害要因となる。
【0050】他方、単分子層状の薄膜からなる液晶配向膜であっても、吸着分子相互が架橋していない配向膜は、配向安定性が不十分である。例えば、上記した特開平3-7913号公報に記載した化学吸着物質は、感光性を有しないので、吸着分子相互を化学的に連結でき*



【0052】上記構成に於いて、前記セルギャップ内に收容された液晶分子のプレチルト角及び/又はプレチルト方位は、前記吸着分子の長軸の基板面に対する傾き及び/又は配向方位により制御されている。

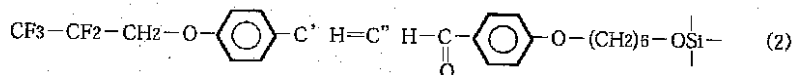
【0053】また、上記構成の液晶表示装置に於いては、前記吸着分子の長軸の基板面に対する傾き及び/又は配向方位は、一画素が複数かつパターン状に分割された隣り合う分割領域毎で異ならせた構成とすることができる。

【0054】また、画素電極と対向電極とが同一基板上*



【0055】また、上記液晶表示装置（インプレーンスイッチング型を含む、以下同様。）に於ける前記セルギャップ内に收容された液晶分子のプレチルト角及び/又はプレチルト方位が、前記吸着分子の長軸の基板面に対する傾き及び/又は配向方位により制御された装置とすることができる。

【0056】また、前記液晶配向膜を構成する吸着分子



また、前記液晶配向膜の膜厚は、0.5nm以上、10nm未満とすることができる。

【0058】また、前記液晶配向膜は、単分子層状の薄膜とすることができる。単分子層状の薄膜であると、液晶駆動の為の電界を阻害する程度が極めて小さいと共に、光透過経路に配置しても光透過を阻害しない。よって、低電圧で駆動でき、かつ輝度に優れた液晶表示装置が実現できる。

【0059】ところで、理想的な単分子層は、個々の構成分子が基板面と沿って並び、分子の重なりがない層を

*ず、この物質を用いてなる液晶配向膜は、200前後の熱が加わると配向特性が劣化し易い。

【0051】次に、上記有機薄膜を液晶配向膜として用いた本発明の液晶表示装置について説明する。本発明の液晶表示装置は、対向する一对の基板と、前記一对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、前記対向する一对の基板間に設けられたセルギャップ内に收容された液晶とを備える液晶表示装置であって、前記液晶配向膜は、電極の形成された基板面に直接又は他の物質層を介して化学吸着により結合固定されてなる吸着分子の集合群からなり、前記吸着分子の集合群には、下記化学式(1)で表される特性基と分子末端基に-O-Si結合基を有する吸着分子を含むことを特徴とする。

【化19】

*に配置されると共に、前記電極の配置された基板表面に液晶配向膜が形成されたインプレーンスイッチング型の液晶表示装置であって、前記液晶配向膜は、電極の形成された基板面に直接又は他の物質層を介して化学吸着により結合固定されてなる吸着分子の集合群からなり、前記吸着分子の集合群には、下記化学式(1)で表される特性基と分子末端基に-O-Si結合基を有する吸着分子を含むことを特徴とする。

【化20】

相互は、上記化学式(1)又は(2)に示されたC'及び/又はC''の結合手を介して架橋結合されたものとすることができる。

【0057】また、上記化学式(1)に示す特性基と-O-Si結合基とを有する吸着分子を、下記化学式(2)に示す構造のものとすることができる。

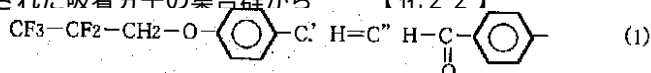
【化21】

意味するが、完全な単分子層を形成することは現実的に容易ではない。そして完全な単分子層でなくとも、本発明の目的を十分に達成することができる。よって、本発明にいう「単分子層状の薄膜」とは、概ね単分子層と認識できる程度の薄膜であればよい。例えば基板に吸着した吸着分子の上に未吸着の分子が乗っかり複数分子層となった部分があってもよく、また自らは直接基板に結合固定されていないが直接固定された分子に結合し、更には直接固定されていない前記分子に更に他の分子が結合する形で複数の分子が連なり、複数分子からなる層を形

成することがあるが、本発明にいう単分子層状の薄膜には、このような複数分子からなる層と部分に含むものをも含む。

【0060】また、上記では、1種類の化学吸着物質のみで組成された吸着分子の集合体を前提にして説明したが、本発明に係る吸着分子に他の吸着物質が混合されたものであってもよい。

【0061】次に、本発明の液晶表示装置の製造方法について説明する。本発明の液晶表示装置の製造方法は、電極の形成された基板表面に直接又は他の物質層を介して化学吸着により結合固定された吸着分子の集合群から*



【0062】これにより、液切り乾燥と偏光光の照射という比較的簡便な手法により、パターン状に分割された分割区画毎に配向方向が異なるマルチドメインタイプの液晶配向膜を備えた液晶表示装置を確実にかつ効率よく製造できる。

【0063】上記製造方法は、前記液切り乾燥工程の後に、基板面の吸着分子に紫外偏光光を照射して、上記化学式(1)の炭素・炭素二重結合部分の結合手を介して吸着分子相互を架橋結合させる紫外偏光光照射工程を備えるものとして行うことができる。

【0064】また、上記製造方法は、前記液切り乾燥工程と紫外偏光光照射工程とからなる一連の配向処理工程を、前記紫外偏光光照射工程の後、再び液切り乾燥工程に戻る方法で、繰り返し毎に液切り乾燥方向を異ならせると共に、紫外偏光光の照射領域と照射方向、又は照射領域と照射角度、又は照射領域と照射方向と照射角度とを異ならせて、複数回繰り返して行うことにより、一画素に対応する領域が複数かつパターン状に分割された分割領域毎に吸着分子長軸の基板面に対する傾き及び/又*

*なる液晶配向膜が設けられた液晶表示装置の製造方法であって、下記化学式(1)で表される特性基と分子末端部分に-O-Si結合基とを有する化学吸着物質を非水系溶剤に溶解させて化学吸着液を調製する工程と、前記化学吸着液を上記電極の形成された基板面に接触させて化学吸着液中の化学吸着物質を基板面に化学吸着させる化学吸着工程と、前記化学吸着物質が結合した基板面を洗浄用の非水系溶剤で洗浄し、しかる後基板を一定方向に立てて前記洗浄液を液切り乾燥する液切り乾燥工程とを備えることを特徴とする。

【化22】

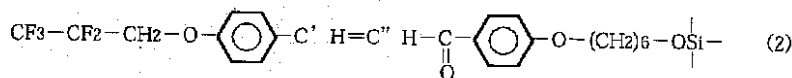
*は配向方位を異ならせる構成とすることができる。この方法によると、パターン状に分割された分割区画毎に配向方向が異なるマルチドメインタイプの液晶配向膜を備えた液晶表示装置を確実にかつ効率よく製造することができる。

【0065】また、前記洗浄用の非水系溶剤として、非プロトン系溶剤を用い、未反応な化学吸着物質を基板面から洗浄し除去して単分子層状の薄膜となす構成とすることができる。

【0066】また、前記洗浄用の非水系溶剤として、非プロトン系溶剤とプロトン系溶剤の混合溶剤を用い、未反応な化学吸着物質を基板面から洗浄し除去して単分子層状の薄膜となす構成とすることができる。

【0067】上記化学式(1)で表される特性基と分子末端部分に-O-Si結合基とを有する化学吸着物質が、下記化学式(2)で表される化合物である構成とすることができる。

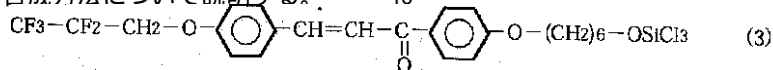
【化23】



【0068】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を実施例に基づいて説明する。

【0069】(実施例1)初めに、本実施例で使用した新規な化学吸着物質の合成方法について説明する。



【0071】反応工程1： 5L反応コルベンに水素化ナトリウム(60%)とHMPA(hexamethylphosphoramide)とを1675ml仕込み、氷冷した。これに、1H,1H-Pentafluoropropanol 380g(2.53mol)を15以下で3時間かけて滴下した。その後室温に戻し、1時間攪拌させた。

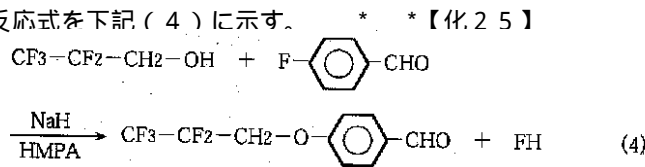
【0072】次に、10以下に冷却した後、p-Fluorobenzaldehyde 209.4g(1.69mol)を1時間

【0070】(1)化学吸着物質の合成
以下で合成した化学吸着物質(シラン系化学吸着物質)は、下記化学式(3)で表される化合物である。

【化24】

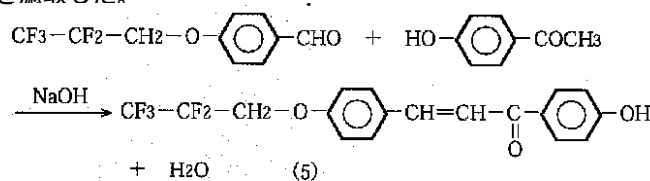
かけて滴下した。同温にて3時間攪拌させた。
【0073】そうして得られた反応物を5%塩酸3.4Lに注入し、酢酸エチル抽出、希塩酸洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒留去した。得られた粗結晶をシリカゲルカラムで精製(移動相:n-ヘキサン/酢酸エチル=10/1)し、330.0gの4-(2,2,3,3,3-Pentafluoropropoxy)benzaldehydeを得た。(GLC純度95%、収率76.9%)

この工程に於ける化学反応式を下記(4)に示す。



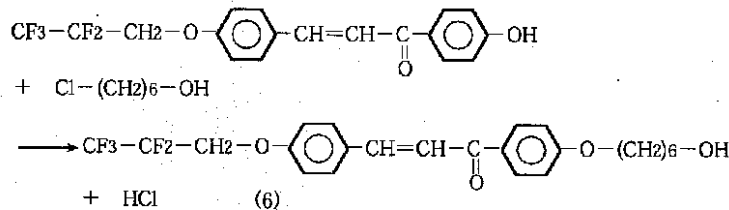
【0074】反応工程2：4-(2,2,3,3,3-Pentafluoropropoxy)benzaldehyde 330g(1.30mol)、4-Hydroxyacetophenone 176.7g(1.30mol)、ピペリジン33.0g、酢酸33ml、トルエン3.3Lを5L反応コルベンに仕込み、110℃で5日10時間攪拌させた。

【0075】室温まで冷却し、反応液を1N塩酸2.1Lに注入し、析出した結晶を濾取した。



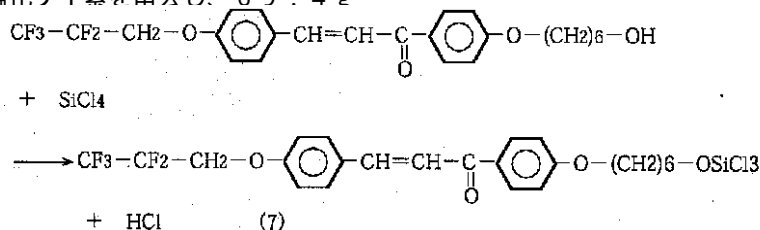
【0077】反応工程3：アルゴン気流下、4-(2,2,3,3,3-Pentafluoropropoxy)-4'-hydroxychalcone 322g(0.866mol)、dry DMF 3Lを5L反応コルベンに仕込み、氷冷下水素化ナトリウム(60%) 34.6g(0.865mol)を30分かけて加えた。その後、室温まで加温し、20時間攪拌させた。

【0078】次に、同温にて6-Chlorohexanol 117.7g(0.865mol)を20分間で滴下し、その後80℃に加熱して23時間反応させた。反応液を氷水中に注入し、反応生成物を酢酸エチル抽出し、この溶液を水洗し、酢酸エチル抽出液に硫酸マグネシウムを加*



【0080】反応工程4：アルゴン気流下、4-(2,2,3,3,3-Pentafluoropropoxy)-4'-(6'-hydroxyhexyloxy)chalcone 60.0g(0.127mol)、四塩化ケイ素 240.0g(1.41mol)を500ml反応コルベンに仕込み、室温にて1時間攪拌させた。

【0081】過剰の四塩化ケイ素を留去し、69.4g



【0082】尚、この最終生成物は¹H-NMRスペクトルを測定して解析した。図1に¹H-NMRスペクトル

【0076】その後、結晶を水洗し、クロロホルム15Lに溶かし、無水硫酸マグネシウムにて乾燥し、溶媒を留去して322.0gの4-(2,2,3,3,3-Pentafluoropropoxy)-4'-hydroxychalconeを得た。(GLC純度98%、収率66.6%)

この工程に於ける化学反応式を下記(5)に示す。

【化26】

*え処理した後、溶媒を留去した。

【0079】得られた粗結晶をシリカゲルカラム精製(移動相:n-ヘキサン/酢酸エチル=2/1)した。これをさらにシリカゲルカラム精製(移動相:n-ヘキサン/酢酸エチル=1/1)にて再結晶し、123.0gの4-(2,2,3,3,3-Pentafluoropropoxy)-4'-(6'-hydroxyhexyloxy)chalconeを得た。(HPLC純度98%、収率30.1%)

この工程に於ける化学反応式を下記(6)に示す。

【化27】

の生成物であるところの4-(2,2,3,3,3-Pentafluoropropoxy)-4'-(6'-trichlorosilyloxyhexyloxy)chalconeを得た。(収率90.2%)

この工程に於ける化学反応式を下記(7)に示す。

【化28】

図1に示す各ピークは、最終生成物が上記化学式(7)で表される化学構造を有するものであること

を裏付けている。

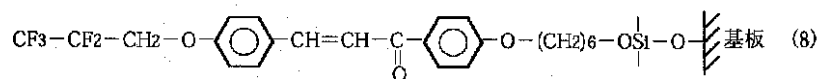
【0083】また、上記最終生成物をクロロホルムに溶解させ、紫外・可視吸収スペクトルを測定した。その結果を図2に示す。図2により、最終生成物は、可視光領域には吸収ピークを有しない一方、紫外光領域である327nmで吸収ピークを有することが確認された。このことから、本実施例に於いて合成された化学吸着物質は、可視光に対する感応性が低く、紫外光に対する感応性が高い物質であることが判った。

【0084】尚、以下の実施例における¹H-NMRスペクトル分析には、日立製作所製のR-1200を用い、IRスペクトル分析には、島津製作所製のFT-IR4300を用い、UV/VISスペクトル分析には、島津製作所製のUV-240を用いた。

【0085】(2)液晶配向膜の作製

図3及び図4を参照しながら液晶配向膜の作成方法について説明する。表面に透明電極の形成されたガラス基板(水酸基を多数含む)の表面をよく洗浄し脱脂して、ガラス基板1となした。他方、よく脱水したシロキサン系溶媒(商品名:KF96L、信越化学社製)及びクロロホルムの混合溶媒に、上記で合成した(シラン系)化学吸着物質を約1重量%濃度に溶解した。この溶液を化学吸着液2とした

【0086】次いで、図3に示すように、相対湿度30%以下の乾燥雰囲気中で化学吸着液2の中にガラス基板1を1時間程度浸漬した(A工程)。その後、図5に示すようにして、ガラス基板1をよく脱水したクロロホルム3(非プロトン系溶媒)中に出し入れして基板表面を洗浄した(B工程)。しかる後に、このガラス基板1を化学吸着液2から矢印4方向に引き上げ、乾燥雰囲気中に於いて該ガラス基板1を垂直に立てた状態で洗浄液を液切り乾燥した(C工程)。次いで、ガラス基板1の表面を、湿度を含む空気(相対湿度50~80%)に暴露*



【0091】上記で作製した単分子膜9の膜厚をエリブソメーター(屈折率を1.45とする。)で測定したところ、約2.5nmであった。

【0092】また、単分子膜9の配向状態をテストセルにより調べた。テストセルは、単分子膜9付きの基板を2枚作製し、各々の膜面を内側にし、液切り方向が反対向き(アンチパラレルな状態)になるようにして約12μmの間隙をとって重ね合わせ、周囲を封止した後、前記間隙内にネマティック液晶(γが約-2、nが約0.08)を注入する方法で作製した。そして、このテストセルの両側面に偏光板を配置し、一方面から可視光を透過させ、多方面で透過光を観察する方法により液晶分子の配向を調べた。その結果、液晶分子は液切り乾燥方向に沿って配向していることが確認された。

*した(D工程)。

【0087】上記工程の意義は次の通りである。化学吸着液2にガラス基板1を浸漬するA工程は、クロロシラン系化学吸着物質のSiCl基と基板表面の水酸基とを脱HCl反応させる工程である。この工程により、クロロシラン系化学吸着物質がガラス基板1の表面に強固に結合する。化学吸着液2から引き上げたガラス基板1をクロロホルム3で洗浄するB工程は、未反応な化学吸着物質を基板面から除去するための工程である。この工程は、単分子層状の薄膜を形成するのに必要な工程である。

【0088】また、上記洗浄後に行う液切り乾燥工程(C工程)は、吸着分子を一定方向に配向させる工程である。薄膜表面に洗浄液が残留している基板を一定方向に立てて洗浄液を液切り乾燥すると、液切り乾燥方向に沿って吸着分子が仮配向する。尚、図4の洗浄後に引き上げたガラス基板1をそのまま垂直に立てかけるときに於ける液切り方向は、矢印5の方向となる。

【0089】また液切り乾燥後の基板面を、湿度を含む空気に暴露するD工程は、SiCl基の残りのClを空気中の水分と反応させる脱HCl反応工程である。この反応により吸着分子同士がシロキサン結合することになる。

【0090】以上の一連の処理工程により、基板表面の水酸基にクロロシラン系化学吸着物質がシロキサン結合してなる単分子膜9(仮配向状態)を形成した。この単分子膜9は、下記化学式(8)に示す化学結合単位により構成された単分子層状の薄膜である。尚、化学吸着液2中にガラス基板1を浸漬する方法に代えて、ガラス基板1の表面に化学吸着液2を塗布する方法を採用してもよい。

【化29】

【0093】[偏光光の照射工程]図5を参照しながら、偏光光照射工程を説明する。図5中、5は液切り乾燥方向、6は紫外偏光光、7は偏光方向、8は透明電極、9は吸着分子集合群(単分子膜)を示す。単分子膜9に対する再配向処理は、図5に示すようにして行った。即ち、単分子膜9に対し偏光方向6が液切り乾燥方向5とほぼ平行方向に向くようにグランティラー型偏光子をセットし、500Wの高圧水銀灯365nmの紫外光8(偏光膜透過後2.1mW/cm²)を480mJ照射する方法により行った。

【0094】次いで、上記で紫外光8を照射した単分子膜9の化学的性状をFT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)を用いて調べた。その結果、偏光方向とこれに直交する方向とでは、IR吸収に差が認

められ、偏光方向に於ける I R 吸収がこれに直交する方向よりも顕著に減少していることが認められた。I R 吸収の減少は、カルコン骨格の炭素・炭素二重結合部分が偏光方向の光エネルギーを受けて架橋結合したことを意味するので、この結果より紫外偏光光の照射より架橋結合が可能なが確認された。

【0095】尚、FT-I R 分析では、分子相互の結合方向を明確にすることはできなかったが、吸着分子相互が架橋結合すると、吸着分子相互の関係が立体構造的に安定となることは明白である。よって、再配向処理後の単分子膜（液晶配向膜）は、上記仮配向状態よりも安定な配向状態となっていることが考えられる。

【0096】また、再配向後の液晶配向膜付き基板を用いて、上記テストセルと同様な手法で液晶セルを作製し、この液晶セルを用いて液晶配向テストを行った。その結果、電圧無印加時にはセル内の光透過が阻止された結果、黒表示であったが、3Vの電圧を印加した状態では、光が透過し白表示となった。このことは、電圧の印加により液晶分子の配向状態がホメオトロピック配向からホモジニアス配向に変化したことを意味する。更に、磁場スレッシュホールド法を用いてプレチルト角を測定したところ、約89.5度のプレチルト角で液晶分子が配向していることが確認された。

【0097】以上の結果より、上記化学式(8)で表される化学結合単位を有する吸着分子の集合群に、仮配向処理に加え架橋結合を伴う再配向処理を施すと、電圧のON/OFFによりコントラスト比の高い表示を実現できる極薄の液晶配向膜が実現できることが確認された。そして、この液晶配向膜は、吸着分子同士が架橋結合されていることが確認された。よって、配向特性が劣化しがたい。

【0098】(実施例2)本実施例2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と同様な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6を参照しながら実施例2の液晶表示装置の製造プロセスを説明する。

【0099】マトリックス状に載置された第1の透明電極群21とこの電極を駆動するトランジスター群22を有する第1の基板23上、およびカラーフィルター群24と第2の透明電極25(共通電極)を有する第2の基板26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、更に実施例1の場合と同様にして液切り乾燥と偏光光照射の一連の処理を行って液晶配向膜付き基板23、26を作製した。

【0100】この液晶配向膜付き基板23、26の配向膜の配向特性を、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27が作製できていた。そこで、この液晶配向膜付き基板23、26を、液晶配向膜の配向状態がホメオトロピック配向と

なるようにし、かつスペーサ28と接着剤29とで4.5μmのセルギャップを形成させて重ね合わせて液晶セルを構成した。

【0101】次いで、上記セルギャップ内にネマティック液晶(γが約-3、nが約0.09)30を注入してセルを完全に密閉し、しかる後、偏光板31、32を組み合わせて液晶表示装置を完成した。

【0102】上記液晶表示装置に於ける液晶分子のプレチルト角を磁場スレッシュホールド法により測定したところ、約89.8度であった。また、前記液晶表示装置の背面からバックライト33を照射しながら、ビデオ信号を用いて装置を駆動させたところ、矢印Aの方向に鮮明な映像を表示できることが確認できた。

【0103】(実施例3)上記実施例2と同様にして、液晶配向膜を基板上に形成した。但し、化学吸着溶液としては、フェニルトリクロロシランと上記実施例1で用いたフッ素系の化学吸着物質(4-(2,2,3,3,3-Pentafluoropropoxy)-4'-(6'-trichlorosilyloxyhexyloxy)chalcone)とを、混合比9:1で混合した混合溶液を使用した

【0104】上記の様にして作製した液晶配向膜について、プレチルト角をクリスタルローテーション法により求めた。その結果、プレチルト角は8.5度であった。

【0105】さらに、上記実施例2と同様にして液晶表示装置を作製した。尚、使用した液晶材料はγが約2.3、nが約0.26のネマティック液晶を使用した。さらに、この液晶表示装置の背面からバックライトを照射しながら、ビデオ信号を用いて装置を駆動させたところ、鮮明な映像を表示できることが確認できた。

【0106】これにより、2種類の化学吸着材料を混合することにより、所望のプレチルト角に制御できる液晶配向膜を供することが可能となり、鮮明な映像が表示可能な、液晶配向性の良好な液晶配向膜を作製できることが確認できた。

【0107】(実施例4)仮配向の後に行う紫外偏光光の照射に際して、偏光板に各々の画素を市松状に4分割するパターン状のマスクを重ねて1回の露光を行うことにより、同一画素内でパターン状に配向方向の異なる分割領域が4箇所設けられたマルチドメインタイプの液晶配向膜を作製、これ以外の条件については実施例2と同様にして、実施例3に係るマルチドメインタイプの液晶表示装置を作製した。

【0108】この液晶表示装置を、上記実施例2と同様にしてビデオ信号を用いて駆動したところ、実施例2の場合に比較して視野角の広い画像を表示できることが確認できた。

【0109】(実施例5)1枚の基板の同一面に互いに接触しない状態で櫛歯形状にかみ合った2つの櫛歯形電極を配置し、更にこれらの電極上に実施例1と同様にして再配向処理済みの液晶配向膜を形成した。但し、化学

吸着溶液としては、前記実施例1で合成したフッ素系の化学吸着物質(4-(2,2,3,3,3-Pentafluoropropoxy)-4'-(6'-trichlorosilyloxyhexyloxy)chalcone)と、実施例1で合成したフッ素系の化学吸着物質に於いてフッ素を含有しない化学吸着物質とを、混合比1:29で混合した混合溶液を使用した。そして、この液晶配向膜付き基板に対向基板を重ね合わせ、常法に従って液晶セルを構成してインプレースイッチング(I P S)方式の液晶表示装置を作製した。

【0110】この液晶表示装置についても、上記実施例2又は実施例3と同様にしてビデオ信号を用いて画像表示テストを行った。その結果、視野角を拡大させて画像を表示できることが確認できた。

【0111】[その他の事項]

(1)上記実施例2~実施例4に於いては、対向する一対の基板面に液晶配向膜を形成したが、片方の基板面のみに液晶配向膜を形成してもよい。但し、対向する一対の基板面の双方に本発明に係る液晶配向膜を形成すると、配向安定性が一層向上する。

【0112】(2)上記実施例1~実施例5では、紫外偏光光として超高圧水銀灯の365nmの光を用いたが、この波長の光に限られるものではない。上記化学式(1)に示した新規な化学吸着物質は、図4に示すように、紫外光領域に於ける吸収幅が広いので、各種の紫外光を使用できる。例えば436nm、405nm、254nmや、KrFエキシマレーザーで得られる248nmの光を用いることも可能である。これらの波長の光のうち、248nmや254nmの光が、本発明にかかる化学吸着物質に吸収され易いので、エネルギー配向効率の点で優れている。

【0113】(3)上記実施例4では、各々の画素を市松状に4分割するパターン状のマスクを重ねて1回の露光を行ったが、この方法に代えて液切り乾燥工程と紫外偏光照射工程を複数回繰り返す方法を採用することができる。具体的には、例えば次のようにすることができる。

【0114】N回目(但し、Nは2以上の整数)に於ける液切り乾燥方向を、(N-1)回目までの液切り乾燥方向と異ならせると共に、N回目の液切り乾燥に続いて行うN回目の紫外偏光照射に於ける基板上的照射領域を(N-1)回目までの照射領域と異ならせる。これにより、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配向膜分割区画毎に薄膜構成分子の長軸の基板面に対する傾き及び/又は配向方位を異ならせることができる。尚、紫外偏光照射領域のみを変えて複数回の照射を行うこともできるが、液切り乾燥工程と紫外偏光照射工程とを繰り返す方法によると、架橋反応方向を制御し易いので、配向特性や配向安定性に優れた配向膜が得られる。

【0115】(4)上記実施例1~実施例5では、洗浄

用溶剤として、水を含まないクロロホルムを用いたが、洗浄溶剤はこれに限定されるものではない。これ以外にも、水を含まず化学吸着物質を溶かす種々の溶剤が使用可能であり、例えば非プロトン系溶媒としては、クロロホルム等の塩素系溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶媒、 γ -ブチラクトン等のラクトン系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒が使用可能である。また、プロトン系溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール系溶媒が使用可能である。

【0116】(5)本発明の液晶表示装置では、ネマティック液晶、スメクティック液晶、ディスコティック液晶、強誘電性液晶等が使用できるが、分子形状の面から特にネマティック液晶が好適に使用できる。ネマティック液晶としては、例えばピフェニル系、ターフェニル系、アゾキシ系、シッフベース系、フェニルシクロヘキサン系、ピフェニルシクロヘキサン系、エステル系、ピリミジン系、ジオキササン系、ピシクロオクタン系、キュバン系等が挙げられる。

【0117】(6)上記実施例1~実施例5では、電極を有する基板の表面に直接、化学吸着物質を接触させる方法により基板表面に吸着分子集合群(薄膜)を形成したが、予め電極を有する基板の表面に親水性基を有する下地層(他の物質層)を形成し、この下地層を介して基板面に化学吸着物質を化学結合させてもよい。この方法は、基板面に親水性基が少ない場合に有効である。下地層としては、表面にOH基、COOH基、NH₂基、NH基、SH基等の親水性基を有する層を用いることができ、より具体的にはSiO₂層やTiO₂層などを用いることができる。

【0118】(7)上記実施例1~実施例5では、各実施例で成膜した液晶配向膜に対して以下に述べる操作を行うことにより、所望のプレチルト角で液晶分子を配向制御が可能な配向膜とすることができる。即ち、例えば実施例3で成膜した液晶配向膜の一部に赤外線スポット照射し、その後当該照射部分に対して加熱温度90、処理時間30分間でアニール処理を行うと、液晶配向膜の一部にプレチルト角約10.3°で液晶分子を配向させることが可能な領域を形成できた。さらに処理条件を加熱温度150、処理時間30分間とした場合には、プレチルト角約11.5°で液晶分子を配向させることが可能な領域を形成できた。

【0119】また、液晶配向膜に於ける液晶配向能の制御は、上記したアニール処理に限定されるものではなく、前記実施例1で合成した化学吸着物質とは液晶に対する親和性が異なる他の化学吸着物質を添加し、かつ両者の混合割合を種々変えることによっても可能である。さらに、化学吸着物質を吸着させた基板の洗浄(前記実施例1に於けるB工程に相当する)で使用する洗浄剤の種類を変えることによっても可能である。

【0120】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明によると、従来の有機高分子系の液晶配向膜に比べて格段に薄く、配向ムラのない均一な液晶配向膜が提供できる。そして、この液晶配向膜は、吸着分子が電極表面に化学吸着により強力に結合固定され、かつ吸着分子同士が架橋結合された構造であるので、基板に対する密着性に優れると共に、熱や擦り等の外的要因によって配向特性が劣化しない。更に、吸着分子に於ける膜表面側の末端部分にはパーフルオロメチル基が存在するので、臨界面張力の極めて大きい液晶配向膜とすることができ、液晶分子を高プレチルト角に配向可能である。しかも、吸着分子の個々が液晶分子の配向制御に関与するので、格段に優れた配向特性が得られる。

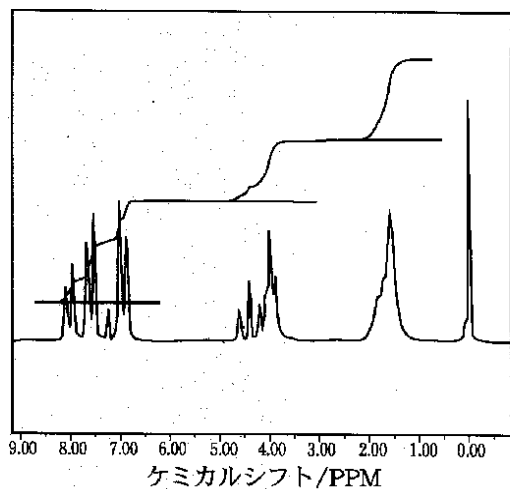
【0121】更に、このような吸着分子の集合群からなる単分子層状の薄膜は、可視光に対する透過性に優れるので光透過を阻害せず、また電気抵抗性が小さいので、液晶駆動電界を阻害しないという、液晶配向膜として極めて好都合な性質を有する。

【0122】また、本発明の製造方法によると、液切り乾燥と偏光光の照射という比較的簡便な手法により、パターン状に分割された分割区画毎に配向方向が異なるマルチドメインタイプの液晶配向膜を確実かつ効率よく製造できる。そして、このように本発明に係る液晶配向膜を用いると、広視野角で高画質、高コントラストであり、しかも高速応答性にも優れたホメオトロピック配向モードのマルチドメイン型の液晶表示装置を殆どコスト増を伴うことなく実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に於いて合成した最終生成物の¹H-NMRスペクトルチャートである。

【図1】



【図2】上記最終生成物の紫外・可視吸収スペクトルチャートである。

【図3】化学吸着工程を説明する為の概念図である。

【図4】洗浄工程を説明する為の概念図である。

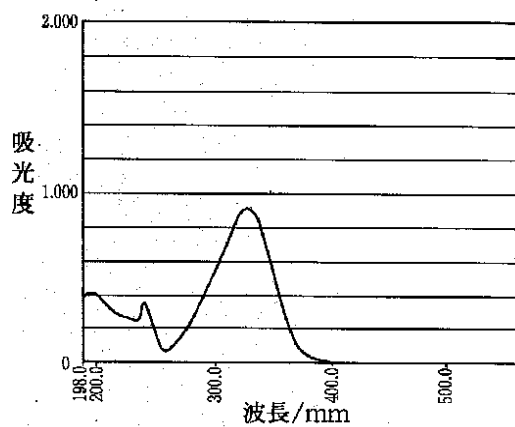
【図5】紫外偏光光照射工程を説明する為の概念図である。

【図6】本発明の実施例2に係る液晶表示装置の断面を模式的に示した断面図である。

【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 化学吸着液
- 3 洗浄液
- 4 洗浄液からの引き上げ方向
- 5 液切り乾燥方向
- 6 紫外偏光光
- 7 偏光方向
- 8 透明電極
- 9 単分子膜
- 21 第1の透明電極群
- 22 TFT群
- 23 第1の基板
- 24 カラーフィルター群
- 25 第2の透明電極
- 26 第2の基板
- 27 液晶配向膜
- 28 スペーサー
- 29 接着剤
- 30 液晶
- 31, 32 偏光板
- 33 バックライト

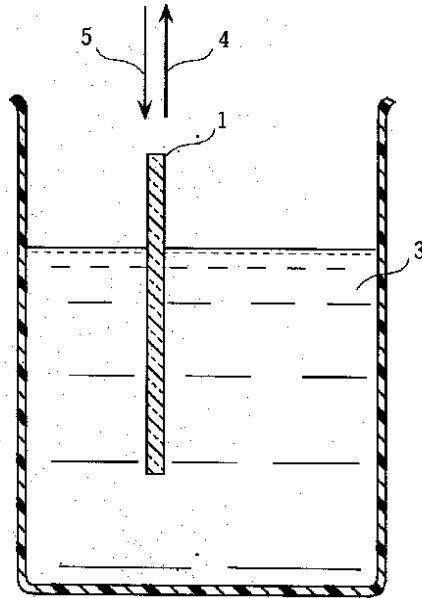
【図2】



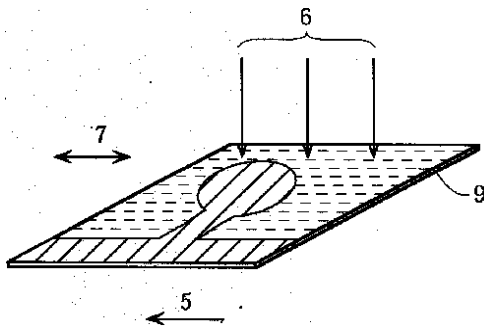
【図3】



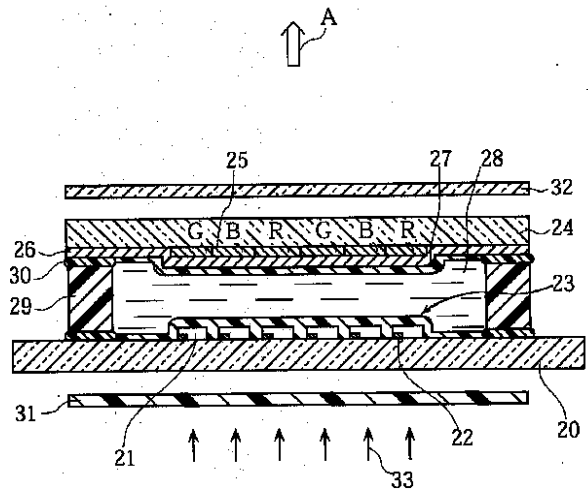
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(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

(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

专利名称(译)	有机薄膜及其制造方法，液晶取向膜及其制造方法，液晶显示装置及其制造方法		
公开(公告)号	JP2001072786A	公开(公告)日	2001-03-21
申请号	JP2000203218	申请日	2000-07-05
申请(专利权)人(译)	松下电器产业有限公司		
[标]发明人	大竹忠 小川一文 野村幸生 武部尚子 上村強		
发明人	大竹 忠 小川 一文 野村 幸生 武部 尚子 上村 強		
IPC分类号	G02F1/1337 C07F7/04 C08J7/06 C08L101/00		
CPC分类号	B82Y30/00		
FI分类号	C08J7/06.CER.Z G02F1/1337.520 C07F7/04.G C08J7/06.Z C08J7/06.ZCE.R		
F-TERM分类号	2H090/HB13Y 2H090/HD14 2H090/JB02 2H090/JB03 2H090/JC19 2H090/LA02 2H090/LA09 2H090/LA15 2H090/MA10 2H090/MB14 2H290/AA15 2H290/AA18 2H290/AA35 2H290/AA53 2H290/AA72 2H290/BA12 2H290/BD01 2H290/BE02 2H290/BE03 2H290/BF24 2H290/BF25 2H290/DA03 4F006/AA00 4F006/AB67 4F006/CA05 4H049/VN01 4H049/VP01 4H049/VQ02 4H049/VQ07 4H049/VQ10 4H049/VQ19 4H049/VQ20 4H049/VR23 4H049/VR41 4H049/VU29		
代理人(译)	大前 要		
优先权	1999190437 1999-07-05 JP		
其他公开文献	JP3497119B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种由新型化学吸附剂物质制成的液晶取向膜，可以均匀紧密地固定在基板上，对准的热稳定性和对准的调节性极佳，透明，可以实现可以以良好的生产率制造宽视角，并且具有纳米级的厚度，并提供具有这种液晶取向膜的液晶显示器。解决方案：在由一对相对基板构成的液晶显示器中，在至少具有电极的基板的表面上形成液晶取向膜，并且在相对基板之间形成的单元间隙中保持液晶，液晶取向层是包含通过化学键直接或通过另一物质层化学吸附到具有电极的基板表面的分子的聚集体，并且每个吸附的分子是具有由式表示的特征基团并具有-O-Si键的分子。分子终端的群体。

