

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-93853

(P2007-93853A)

(43) 公開日 平成19年4月12日(2007.4.12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02F 1/1339 (2006.01)	G02F 1/1339 505	2H089
G02F 1/1341 (2006.01)	G02F 1/1341	2H090
G02F 1/1333 (2006.01)	G02F 1/1333 500	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2005-281408 (P2005-281408)	(71) 出願人	304053854
(22) 出願日	平成17年9月28日 (2005.9.28)		三洋エプソンイメージングデバイス株式会社
			東京都港区浜松町二丁目4番1号
		(74) 代理人	100095728
			弁理士 上柳 雅普
		(74) 代理人	100107076
			弁理士 藤綱 英吉
		(74) 代理人	100107261
			弁理士 須澤 修
		(72) 発明者	帯川 剛
			東京都港区浜松町二丁目4番地1号 三洋
			エプソンイメージングデバイス株式会社内
		F ターム (参考)	2H089 LA41 MA03Y NA22 NA39 NA44
			PA15 QA01 QA05 QA12 TA12
			2H090 JA15 JC11 JD03 LA03 LA15

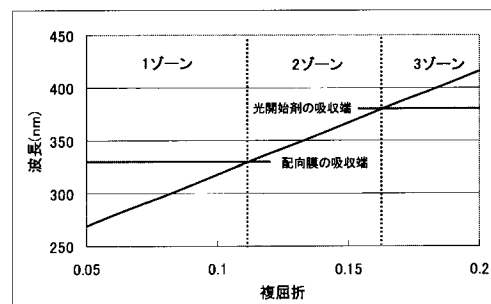
(54) 【発明の名称】 液晶表示素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 第1の電極基板に紫外線硬化型シール剤を形成し、シール剤で囲まれた基板表面に液晶を滴下し、前記第1の電極基板と第2の電極基板を真空中で貼合わせ、前記シール剤に紫外線を照射して硬化させる工程において、液晶組成物及び配向膜の分解または劣化を防止して高表示品質及び高信頼性な液晶表示素子の製造方法を提供する。

【解決手段】 シール剤に紫外線を照射して硬化させる工程において、液晶組成物の複屈折を n とするとき、 n が 0.08 未満のときには 330 nm 以下、 n が 0.08 以上のときには $630 \times n + 280 \text{ nm}$ 以下の波長領域の光線を除去した紫外線を照射して硬化させる。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の電極基板上に紫外線硬化型シール剤を所定のパターンに形成する工程と、
シール剤で囲まれた基板表面に液晶組成物を滴下する工程と、
前記第 1 の電極基板と第 2 の電極基板を真空中で貼合わせる工程と、
前記液晶組成物の複屈折 n の値によって規定される所定の波長領域の光線を除去した紫外線を前記シール剤に照射して硬化させる工程と、
を有することを特徴とする液晶表示素子の製造方法。

【請求項 2】

前記液晶組成物の複屈折 n の値によって規定される所定の波長領域の光線は、 n が 10
0 . 0 8 未満のときには 330 nm 以下の、 n が 0 . 0 8 以上のときには $630 \times n + 280\text{ nm}$ 以下の、波長領域の光線であり、該波長領域の光線を除去した紫外線を前記シール剤に照射して硬化させることを特徴とする請求項 1 に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項 3】

前記紫外線硬化型の前記シール剤には、光増感剤が添加されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項 4】

前記紫外線硬化型の前記シール剤には、熱硬化型シール剤が添加されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のうちいずれか一項に記載の液晶表示素子の製造方法。 20

【請求項 5】

前記液晶組成物の複屈折 n の値によって規定される所定の波長領域の光線を除去した紫外線を照射して前記シール剤を硬化させる工程は、紫外線照射光源からの光をフィルターを介して前記シール剤に照射するものであって、前記フィルターによって所定の波長領域の光線を除去することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のうちいずれか一項に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項 6】

前記フィルターの光透過率曲線の急峻性が 1 . 3 以下であること特徴とする請求 5 に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項 7】

前記フィルターが光干渉フィルターであること特徴とする請求 5 または 6 に記載の液晶表示素子の製造方法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シール剤硬化工程で照射する紫外線による液晶組成物及びポリイミド配向膜の光劣化を防止することにより、表示品質及び信頼性を向上させた液晶滴下方式による液晶表示素子の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、液晶滴下方式による液晶表示素子の製造方法は以下に示す通りである。一対の透明基板に透明電極を形成し、次に配向膜を塗布してから配向処理をする。第 1 の透明基板の表示領域の周囲に紫外線硬化型シール剤または紫外線・熱硬化併用型シール剤を所定のパターンに形成し、シール剤で囲まれた基板表面に液晶組成物を滴下する。第 2 の透明基板の配向膜面にギャップ制御用のスペーサーを散布する。第 1 及び第 2 の電極基板を真空中で一定の間隔を保って貼合わせる。紫外線硬化型シール剤の場合には、シール剤に紫外線を照射して硬化させることにより液晶表示素子を得る。また、紫外線・熱硬化併用型シール剤の場合には、シール剤に紫外線を照射して紫外線硬化型樹脂を硬化させることによりシール剤を仮硬化した後、加熱して熱硬化型樹脂を硬化させることにより液晶表示素子を得る 40

【 0 0 0 3 】

上記の製造工程でつくられる液晶表示素子において、シール剤に照射した紫外線は同時に液晶組成物及び配向膜にも照射される。液晶組成物及び配向膜を構成する分子は特定領域の紫外線を吸収して励起状態となり、励起された分子の一部が自己分解または液晶セル中の不純物と反応して分解して発生したイオン性または中性の分解物が原因となって、焼付き現象や表示異常が発生する。そこで、液晶組成物及び配向膜の分解を防止する方法として、光源から出射される紫外線のうち、液晶組成物または配向膜に有害な特定波長領域の光線を除去した紫外線をシール剤に照射して硬化させる方法が、下記の特許文献に開示されている。

【特許文献 1】特開平 8 - 1 0 1 3 9 5 号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

上記特許文献では、所定のパターンを有するマスクを用いることにより、紫外線照射による液晶組成物の劣化・分解を防止し、また、特定波長（320 nm）以下の波長の紫外線をカットするフィルターを介して、紫外線を照射することにより、マスクから漏れて液晶組成物に照射される有害な紫外線をカットしている。

【 0 0 0 5 】

一般に、有機化合物はその分子構造により紫外線の吸収波長領域が異なることが知られている。液晶組成物及び配向膜を構成する液晶分子及びポリイミドは有機化合物の一種であり、その分子構造により紫外線の吸収波長領域が異なる。上記特許文献においては、特定波長（320 nm）以下の波長の紫外線をカットしているため、液晶組成物及び配向膜の分子構造が変わり、紫外線吸収波長領域が320 nmより長波長に移動した場合には有害波長領域を確実に除去できない欠点がある。

20

【 0 0 0 6 】

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであって、液晶滴下方式による液晶表示素子の製造方法において、シール剤に紫外線を照射するに際し、液晶組成物の複屈折に応じて、除去する波長領域を変化させた紫外線を照射して硬化させることにより、高表示品質及び高信頼性な液晶表示素子の製造方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

30

【 0 0 0 7 】

上記課題を解決するために、本発明の液晶表示素子の製造方法は、第1の電極基板上に紫外線硬化型シール剤を所定のパターンに形成する工程と、シール剤で囲まれた基板表面に液晶組成物を滴下する工程と、前記第1の電極基板と第2の電極基板を真空中で貼合わせる工程と、前記液晶組成物の複屈折 n の値によって規定される所定の波長領域の光線を除去した紫外線を前記シール剤に照射して硬化させる工程と、を有することを特徴とする。このような製造方法を用いることにより、使用する複屈折の異なる全ての液晶組成物に対して、高表示品質及び高信頼性な液晶表示素子を得ることができる。

【 0 0 0 8 】

また、上記課題を解決するために、本発明の液晶表示素子の製造方法は、前記液晶組成物の複屈折 n の値によって規定される所定の波長領域の光線は、 n が 0.08 未満のときには 330 nm 以下の、 n が 0.08 以上のときには $630 \times n + 280$ nm 以下の波長領域の光線であり、該波長領域の光線を除去した紫外線を前記シール剤に照射して硬化させることを特徴とする。このような製造方法を用いることにより、充填した複屈折の異なる全ての液晶組成物に対して、さらに高表示品質及び高信頼性な液晶表示素子を得ることができる。

40

【 0 0 0 9 】

また、上記課題を解決するために、本発明の液晶表示素子の製造方法は、光増感剤を添加したシール剤を用いて、液晶組成物の複屈折を n とするとき、 n が 0.08 未満のときには 330 nm 以下の、 n が 0.08 以上のときには $630 \times n + 280$ nm 以

50

下の波長領域の光線を除去した紫外線を照射して硬化させることを特徴とする。このような製造方法を用いることにより、特に複屈折の大きな液晶組成物を充填したとき、高表示品質及び高信頼性な液晶表示素子を得ることができる。

【0010】

また、上記課題を解決するために、本発明の液晶表示素子の製造方法は、熱硬化型シール剤を添加したシール剤を用いて、液晶組成物の複屈折を n とするとき、 n が 0.08 未満のときには 330 nm 以下の、 n が 0.08 以上のときには $630 \times n + 280\text{ nm}$ 以下の波長領域の光線を除去した紫外線を照射して硬化させることを特徴とする。このような製造方法を用いることにより、特に複屈折の大きな液晶組成物を充填したとき、高表示品質及び高信頼性な液晶表示素子を得ることができる。

10

【0011】

また、上記課題を解決するために、本発明の液晶表示素子の製造方法は、前記液晶組成物の複屈折 n の値によって規定される所定の波長領域の光線を除去した紫外線を照射して前記シール剤を硬化させる工程は、紫外線照射光源からの光をフィルターを介して前記封止剤に照射するものであって、前記フィルターによって所定の波長領域の光線を除去することを特徴とする。このような製造方法を用いることにより、充填した複屈折の異なる全ての液晶組成物に対して、液晶組成物に有害な波長領域の光線を除去することができ、高表示品質及び高信頼性な液晶表示素子を得ることができる。

【0012】

また、上記課題を解決するために、本発明の液晶表示素子の製造方法は、前記フィルターの光透過率曲線の急峻性が 1.3 以下であること特徴とする。このような製造方法を用いることにより、充填した複屈折の異なる全ての液晶組成物に対して、液晶組成物に有害な波長領域の光線を除去することができ、また封止剤の硬化に有効な波長領域の光の透過率を高くすることができ、高表示品質及び高信頼性な液晶表示素子を得ることができる。

20

【0013】

また、上記課題を解決するために、本発明の液晶表示素子の製造方法は、前記フィルターが光干渉フィルターであること特徴とする。このような製造方法を用いることにより、充填した複屈折の異なる全ての液晶組成物に対して、液晶組成物に有害な波長領域の光線を必要とする任意の波長で除去することができ、またシール剤の硬化に有効な波長領域の光の透過率を高くすることができ、さらに高表示品質及び高信頼性な液晶表示素子を得ることができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明で用いる光源としては、可視光及び紫外光を出射する高圧水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ等が有用である。しかし、これらの光源から出射される光線には液晶組成物及び配向膜を光分解または光劣化させる有害な波長成分が含まれる。液晶組成物及び配向膜を構成する液晶分子及びポリイミドは特定領域の紫外光または可視光を吸収して励起状態となり、励起状態にある不安定な液晶分子及びポリイミドは、その大部分は蛍光または熱を発生してもとの安定な基底状態の液晶分子及びポリイミドに戻るが、その一部分は自己分解または液晶表示素子中の不純物と反応して分解物を生成する。このようにしてできた分解生成物にはイオン性の物質と電気的に中性な物質がある。イオン性の物質は波長が 250 nm 以下の高エネルギーの紫外線により化学結合がヘテロ解裂することにより生成する。反応例としては弗素系の液晶分子の光分解による弗素イオンの発生等がある。また、ポリイミド配向膜の劣化により、配向膜表面に吸着していた無機イオンが脱離することにより液晶組成物中のイオンが増加することが考えられる。電気的に中性な物質は 300 nm 以上の紫外線により化学結合がホモ解裂することにより生成する。カルボニル基の励起状態を介して生成するものが多く、反応例としてはエステル系液晶分子の加水分解によるカルボン酸とフェノールの生成、ポリイミドの Norrish I 型反応による脱カルボニル反応及び Norrish II 型反応による水素引き抜き反応、主鎖切断反応等がある。

40

50

【0015】

イオン性の物質と電氣的に中性な物質では液晶表示素子の表示品質及び信頼性に与える影響が異なる。イオン性の物質は液晶表示素子の消費電力の増加や液晶表示素子の点灯時に透明電極表面または配向膜表面に吸着することにより液晶層にかかる電圧が低下して焼付きまたは残像現象を引き起こす。液晶表示素子中のイオン性物質の量及び吸着状態を推定する手段としては、イオン密度測定、抵抗測定、電圧保持率測定、残留DC測定等が用いられる。電氣的に中性な物質には低分子化合物と高分子化合物があり、低分子化合物が液晶中に溶解している場合には、液晶組成物のネマチック-等方性液体転移温度、屈折率等の物性値が変化して表示品質に異常が発生する。また低分子化合物が配向膜表面に吸着した場合には、液晶分子のプレチルトが変化して閾値電圧等の表示品質が変化する。高分子化合物は配向膜として用いたポリイミドの一部が光劣化したものであり、液晶分子の配向を乱して表示品質に異常が発生する場合と、初期的な表示品質には変化が見られないが高温高湿放置試験、高温放置/動作試験等の信頼性試験後に表示品質に異常が発生する場合がある。

10

【0016】

液晶分子及びポリイミドの吸収波長領域はその分子構造により変化し、特にその分子中に屈折率を大きくするような分子構造または官能基が存在すると、吸収波長領域が長波長側に移動(レッドシフト)し、屈折率を小さくする分子構造または官能基が存在すると、短波長側に移動(ブルーシフト)することが知られている。また液晶分子及びポリイミドは吸収を持たない波長領域においては励起されず、したがって分解することはない。吸収波長領域の最も長波長側で吸光度が0となる波長を吸収端という。液晶化合物の吸収端の波長位置を示す例を図1に示した。吸収端より長波長領域では光は吸収されないので、液晶分子及びポリイミドは分解されることはない。

20

【0017】

そこで、液晶組成物及びポリイミドの吸収端と屈折率の関係を調べることにより、それぞれの有害波長領域が特定できる。液晶組成物は複屈折性を示すことから、屈折率の代りに複屈折(液晶分子軸方向の屈折率からその垂直方向の屈折率を引いた値)を用いた。紫外-可視分光器を用いて、複屈折が0.06から0.22の間にある複数の市販液晶組成物の吸光度を測定した。まず、光路長が0.2mmの石英製の吸収セルに液晶組成物を満たして紫外-可視分光器にセットして、波長-吸光度曲線を測定した。液晶組成物の吸収端は吸光度が2.0、即ち液晶層の厚みが1μmのときに吸光度が0.01となる波長とした。このようにして得られた液晶組成物の複屈折をx軸、及び吸収端をy軸としてプロットして図2を得た。この図から、右上がりの直線 $y = 630x + 280$ が得られた。液晶組成物はこの直線(吸収端)より上方の(長い)波長領域の光は吸収しないため分解されることはない。

30

【0018】

また、種々の市販の配向剤を石英基板上にスピンナーを用いて塗布し、それぞれの配向剤の推奨条件で焼成した。ポリイミド配向膜の膜厚と屈折率を測定後、紫外-可視分光器にセットして、波長-吸光度曲線を測定した。ポリイミドの吸収端は液晶と同様に、ポリイミド膜の厚みが1μmのときに吸光度が0.01となる波長とした。その結果、ポリイミドの吸収端の屈折率依存性は小さく、吸収端は最も長波長な材料において330nm以下であった。

40

【0019】

以上の結果から、液晶組成物の吸収端 $630n + 280nm$ がポリイミドの吸収端330nmと等しくなるnの値は0.08となる。従って、nが0.08未満のときには $330 > 630n + 280$ となるから、除去する紫外線の波長領域は330nm以下、nが0.08以上のときには $630 \times n + 280 > 330$ となるから、除去する紫外線の波長領域は $630 \times n + 280nm$ 以下となる。

【0020】

本発明で用いられるシール剤には、紫外線硬化型シール剤または紫外線及び熱硬化併用

50

型シール剤がある。紫外線硬化型シール剤は紫外線硬化樹脂からなり、紫外線の照射のみで硬化させる。一方、紫外線及び熱硬化併用型シール剤は紫外線硬化樹脂と熱硬化樹脂の混合物からなり、最初に紫外線を照射して紫外線硬化樹脂を硬化させ（仮硬化）、次に加熱して熱硬化樹脂を硬化させる（本硬化）。紫外線硬化型シール剤は主剤であるラジカルまたはカチオン重合型光硬化樹脂、光重合開始剤、充填剤、カップリング剤、光増感剤、及びカチオン重合型光硬化樹脂では光カチオン発生剤等の混合物である。また、紫外線及び熱硬化併用型シール剤は紫外線硬化型シール剤の成分に、さらに熱硬化型樹脂と潜在性熱硬化剤を加えた混合物である。

【0021】

ラジカル重合型光硬化樹脂としてはアクリルまたはメタクリル系樹脂が用いられ、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート/メタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート/メタクリレート、ベンジルアクリレート/メタクリレート等のモノマー、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート等の変性オリゴマーなどがある。

10

【0022】

カチオン重合型光硬化樹脂及び熱硬化樹脂としてはエポキシ系樹脂が用いられ、例えば、ビスフェノール型樹脂、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、グリシジルアミン樹脂、グリシジルエーテル樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂等がある

【0023】

光重合開始剤が存在しない封止剤組成物に紫外線を照射しても重合は起こらないため、シール剤を硬化させるには光重合開始剤を用いなければならない。光重合開始剤に特定の紫外線を照射すると光分解してラジカルを発生し、このラジカルが主剤と反応することにより、重合反応が進行してシール剤が硬化する。光重合開始剤としては300nmから380nmの波長領域に(n-*)励起吸収帯を有し、高い光収率でラジカルに分解するケトン化合物、例えば、ベンゾインイソプロピルエーテル、2,2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾイン、チオキサントン、アントラキノン等が用いられる。光重合開始剤の添加量は主剤100重量部に対して0.1から5重量部が好ましい。0.1重量部以下では発生するラジカルが少なく、また酸素阻害または基板表面との反応に消費されて、重合反応が充分進行しない。5重量部以上ではラジカル発生量が多すぎ、重合度が低くなり、またラジカル同士の再結合等の副反応が起こって必要とされる特性が出ない。

20

30

【0024】

充填剤には応力緩和剤、可塑剤、無機質微粒子がある。応力緩和剤にはポリクロロブレン、スチレン-ブタジエン共重合体等の液状ゴム類があり、重合物の内部応力を緩和する目的で添加される。可塑剤にはポリサルファイドチオール、ウレタンプレポリマー、ポリプロピレングリコール等があり、可とう性向上の目的で添加される。無機質微粒子としてはシリカ、アルミナ、タルク等が塗布性の向上、応力緩和、機械強度向上の目的で添加される。充填剤の添加量は主剤100重量部に対して0.1から10重量部が好ましい。0.1重量部以下では少なすぎて添加剤の効果がでない。10重量部以上では多すぎるため主剤のもつ特性を損なう場合がある。

【0025】

カップリング剤は接着表面との密着性を向上させるために添加され、例えば、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等が用いられる。カップリング剤の添加量は主剤100重量部に対して0.1から10重量部が好ましい。

40

【0026】

光増感剤は光重合開始剤の吸収波長領域よりさらに長波長側に吸収波長領域を持つ化合物であり、光重合開始剤が吸収しない長波長の光で光重合を行なおうとする場合に、この波長領域の光で励起し、その励起エネルギーを光重合開始剤に与えてラジカルを発生させる化合物である。光重合開始剤の吸収端は長いものでも380nm程度であり、これより長波長の光でラジカルを発生させるためには光増感剤が必要となる。光増感剤は光触媒作

50

用を行い、光重合開始剤のように分解してラジカルを発生することはない。光増感剤としては、アクリジン、アクリジンオレンジ、アクリジンイエロー、ピレン、フルオレセン、ローダミンB、エオシン、アントラセン、ローズベンガル、ペリレン、アズレン、ホスフィンR、ベンゾフラビン、セトフラビンT等の有機色素またはその類似化合物が用いられる。光増感剤は複屈折が大きく液晶組成物の吸収端が光重合開始剤の吸収端より長い場合に特に有効である。封止剤組成物に液晶組成物の吸収端より長い波長領域に吸収帯を有する光増感剤を添加し、液晶組成物の吸収端より短波長の光をカットフィルターで除去した光線を照射することにより、高複屈折液晶組成物の分解を防止しながらシール剤を重合することができる。

【0027】

カチオン重合型光硬化樹脂は光カチオン発生剤に紫外線を照射して発生したルイス酸（水素カチオン）と樹脂が反応して重合する。光カチオン発生剤としては、芳香族ジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩等が用いられる。一般に、光カチオン発生剤の吸収端は短波長であり、光増感剤を用いて光カチオン発生剤の分解速度を加速している。光増感剤としては、ラジカル重合型光硬化樹脂に使用されるものと同様な化合物が用いられる。

【0028】

一般に、シール剤に用いられる熱硬化樹脂は一液性の樹脂であり、樹脂と硬化剤が接触しているため室温で重合反応が進行して、ポットライフが存在しない。そこで、室温以上の所定温度にしたときに初めて活性化して重合を開始させる働きを持たせた潜在性熱硬化剤が用いられる。熱硬化樹脂に用いられる潜在性熱硬化剤は活性化の手段により、分散型硬化剤、熱分解型硬化剤に分類される。分散型硬化剤は室温では固体で樹脂には溶解しないが、融点付近まで加熱すると溶解して反応を開始する化合物であり、微粒子状で樹脂に分散して用いる。例えば、トリフルオロホウ素錯体、イミダゾール誘導体、ジシアンジアミド、酸ヒドラジド等がある。熱分解型硬化剤は室温では安定であるが、加熱すると第三アミンとイソシアナートに分解する化合物であり、樹脂に溶解させて用いる。例えば、アミンイミド化合物がある。

【0029】

また、液晶滴下方式のシール剤は未硬化の状態で液晶組成物と接触するため、シール剤中のイオン性不純物、樹脂成分の原料化合物や低分子成分、硬化剤等が液晶中に溶解して液晶表示素子の表示特性や信頼性に悪影響を与えることがわかっている。従って、シール剤の構成成分毎に、充分精製してイオン性及び低分子の不純物をできるだけ除去したシール剤を用いる必要がある。また、シール剤の構成成分は液晶組成物に対する溶解度ができるだけ小さい材料を選択し、硬化剤、光増感剤、カップリング剤等の添加剤は高分子化することが好ましい。

【0030】

さらに、真空張合わせした後、液晶が急激に展開してシール剤面を押すため、シール剤の粘性が低い場合には、シール剤中に液晶が浸入または貫通することがある。従って、シール剤の粘性は100000mPa以上であることが好ましい。

【0031】

カットフィルターに要求される特性としては、特定波長(カット波長)以下の光をできるだけ遮断し、これより長波長の光をできるだけ透過させること、即ちフィルターの光透過率曲線の急峻性が良好で、且つ、光透過領域の光透過率が高いことである。ここで、急峻性は、図3に示すように、遮断領域の光透過率を0%、透過領域の光透過率を100%としたとき、 $(\text{光透過率}80\% \text{に対する波長}) \div (\text{光透過率}10\% \text{に対する波長})$ により表され、1に近いほど良好である。

【0032】

また、カット波長は液晶組成物、ポリイミド配向膜及び光硬化剤の吸収端の位置関係から決まる。それぞれの吸収端とカット波長の関係を図4に示した。図4において、

(1ゾン)は液晶組成物の n が0.08未満の領域であり、それぞれの吸収端は光硬

10

20

30

40

50

化剤＞ポリイミド配向膜＞液晶組成物の関係にあり、ポリイミド配向膜の吸収端が液晶組成物の吸収端より長いため、カット波長はポリイミド配向膜の吸収端の330nmで一定となる。

(2ゾーン)は液晶組成物の n が0.08以上の領域であり、それぞれの吸収端は光硬化剤＞液晶組成物＞ポリイミド配向膜の関係にあり、液晶組成物の吸収端がポリイミド配向膜の吸収端より長いため、カット波長は液晶組成物の吸収端の $630 \times n + 280 \text{ nm}$ となる。

(3ゾーン)は液晶組成物の n が0.08以上の領域であり、それぞれの吸収端は液晶組成物＞光硬化剤＞ポリイミド配向膜の関係にあり、カット波長は2ゾーンと同様に液晶組成物の吸収端の $630 \times n + 280 \text{ nm}$ となるが、液晶組成物の吸収端が光硬化剤の吸収端の380nmより長いためシール剤は硬化しない。そこで、液晶組成物の吸収端より長い波長領域に吸収を有する光増感剤を添加する必要がある。

また、フィルターのカット波長(吸収端)における光透過率は10%以下であることが好ましく、さらに光透過率が5%以下であることがより好ましい。

【0033】

本発明で用いるフィルターの急峻性は1.3以下であることが好ましい。急峻性が1.3以上では、カットした波長の長波長側近傍に封止剤硬化に有効な光源の発光ピーク存在する場合には、光透過率曲線の傾斜部で透過率が低下して必要とする照射光量を得るまでの光源照射時間を伸ばすか、または出力の大きな光源に替えなければならない。

【0034】

本発明で用いるフィルターとしては、光吸収フィルターまたは多層蒸着膜から成る光干渉フィルターがある。特に、光干渉フィルターは急峻性が良好で、光透過率が高く、また任意の波長でカットしたフィルターを作ることが可能であるため有効である。このようにして、液晶組成物及びポリイミド配向膜吸収端に合わせて、有害波長光を除去した適正なカットフィルターを選択することができる。

【0035】

[第1実施形態]

ITOからなる透明電極を形成した2枚のガラス基板上に、スピナーを用いて日産化学(株)製の液晶配向膜用のポリアミック酸/ポリイミド溶液RN-7492を塗布し、210℃で1時間焼成して膜厚60nmのポリイミド塗膜を形成した。この塗膜をレーヨンを巻き付けたラッピングマシンを用いてラッピング処理した。次に、一方のガラス基板のラッピング処理した側の外周に直径3μmのSiO₂球を分散させた(株)スリーボンド社製の光カチオン硬化型シール剤(エポキシ系)をスクリーン印刷した。このガラス基板のシール剤で囲まれた内側に、ディスペンサーを用いてメルク(株)製のTN用液晶組成物ZLI-1695(複屈折0.063)を所定量滴下した。もう一枚のガラス基板の配向膜面に、静電散布機を用いて直径3μmのSiO₂球を散布した。真空プレス中で、2枚のガラス基板のポリイミド膜面が対峙するように、さらにラッピング方向が90°となるように貼り合わせて圧着してから大気圧に戻した。

【0036】

シール剤の硬化は図5に示した紫外・可視光源、光干渉フィルター、及び液晶表示素子の構成で行った。紫外・可視光源としては、ウシオ電気(株)製の500W高圧水銀灯を用いた。複屈折が0.063の液晶組成物の光吸収端は前記の計算式を用いて計算すると320nmとなる。また、配向剤RN-7492の光吸収端は330nmである。従って、330nmにおける光透過率が5%以下の光干渉フィルターとして、(株)保谷硝子製のUV-36(透過率87%、急峻性1.09)を使用した。紫外線の露光量は中心波長が365nmでの測定値が3000mJ/cm²とした。紫外線照射後の封止剤は表面にべたつきがなく完全に硬化できた。このようにして作成した液晶表示素子の平面図を図6に示した。

【0037】

上記の液晶表示素子に対して、点灯試験を行った結果、表示品質に異常は認められな

10

20

30

40

50

った。また、液晶表示素子中のイオン性物質の量を推定するためにイオン密度測定を行った。イオン密度測定には東陽テクニカ製の液晶セルイオン密度測定装置 M T R - 1 型を使用した。温度が 25 °C において、電圧範囲が - 10 V から + 10 V、周波数が 10 V / 0 . 1 H z の三角波を用いて液晶表示素子のイオン密度測定した結果、 $1030 \text{ pC} / \text{cm}^2$ の値が得られた。また、液晶組成物及びポリイミド配向膜の光劣化を観察するために高温高湿放置試験を行った。温度 60 °C で湿度 90 % の高温高湿槽中に液晶表示素子を 500 時間放置後、点灯試験を行った結果、表示品質に異常は認められなかった。

【0038】

[比較例 1]

シール剤の硬化を 320 nm における光透過率が 5 % 以下の光干渉フィルターとして、(株)保谷硝子製の UV - 34 (透過率 89 %、急峻性 1 . 11) を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして液晶表示素子を作製した。紫外線照射後の封止剤は表面にべたつきがなく完全に硬化できた。この液晶表示素子に対して、点灯試験を行った結果、表示品質に異常は認められなかった。また、イオン密度を測定した結果、 $2130 \text{ pC} / \text{cm}^2$ の値が得られた。また、高温高湿放置後に点灯試験を行った結果、焼付き現象が観察された。

10

【0039】

[比較例 2]

シール剤の硬化時にフィルターを使用しなかったこと以外は第 1 実施形態と同様にして液晶表示素子を作製した。紫外線照射後の封止剤は表面にべたつきがなく完全に硬化できた。この液晶表示素子に対して、点灯試験を行った結果、焼付き現象が観察された。また、イオン密度を測定した結果、 $5100 \text{ pC} / \text{cm}^2$ の値が得られた。また、高温高湿放置後に点灯試験を行った結果、焼付き現象と表示異常が観察された。

20

【0040】

[第 2 実施形態]

液晶組成物としてメルク(株)製の TN 用液晶組成物 Z L I - 2222 - 100 (複屈折 0 . 107、吸収端 347 nm)、波長 350 nm における光透過率が 5 % 以下の光干渉フィルターとして、(株)保谷硝子製の L - 37 (透過率 90 %、急峻性 1 . 13) を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして液晶表示素子を作製した。この液晶表示素子に対して、点灯試験を行った結果、表示品質に異常は認められなかった。また、イオン密度を測定した結果、 $1300 \text{ pC} / \text{cm}^2$ の値が得られた。また、高温高湿放置後に点灯試験を行った結果、表示特性に異常は認められなかった。

30

【0041】

[第 3 実施形態]

I T O からなる透明電極を形成した 2 枚のガラス基板上に、スピナーを用いて日産化学(株)製の液晶配向膜用のポリアミック酸/ポリイミド溶液 R N - 7492 を塗布し、210 °C で 1 時間焼成して膜厚 60 nm のポリイミド塗膜を形成した。この塗膜をレーヨン巻き付けたラッピングマシンを用いてラッピング処理した。次に、一方のガラス基板のラッピング処理した側の外周に直径 3 μm の SiO_2 球を分散させた協立化学産業(株)社製の紫外線及び熱硬化併用型シール剤(アクリル系/エポキシ系)をスクリーン印刷した。このガラス基板のシール剤で囲まれた内側に、ディスペンサーを用いてメルク(株)製の TN 用液晶組成物 Z L I - 2222 - 100 (複屈折 0 . 107、吸収端 347 nm) を所定量滴下した。もう一枚のガラス基板の配向膜面に、静電散布機を用いて直径 3 μm の SiO_2 球を散布した。真空プレス中で、2 枚のガラス基板のポリイミド膜面が対峙するように、さらにラッピング方向が 90 ° となるように貼り合わせて圧着してから大気圧に戻した。実施例 2 と同様にして、貼り合せた液晶表示素子に紫外線を照射してシール剤を仮硬化した。仮硬化した液晶表示素子を 120 °C のオーブン中で 1 時間加熱してシール剤を本硬化した。この液晶表示素子に対して、点灯試験を行った結果、表示品質に異常は認められなかった。また、イオン密度を測定した結果、 $1180 \text{ pC} / \text{cm}^2$ の値が得られた。また、高温高湿放置後に点灯試験を行った結果、表示特性に異常は認められなかった。

40

【0042】

50

[比較例 3]

シール剤の硬化時にフィルターを使用しなかったこと以外は第2実施形態と同様にして液晶表示素子を作製した。この液晶表示素子に対して、点灯試験を行った結果、焼付き現象が観察された。また、イオン密度を測定した結果、 6300 pC/cm^2 の値が得られた。また、高温高湿放置後に点灯試験を行った結果、焼付き現象と表示異常が観察された。

【0043】

[第4実施形態]

液晶組成物としてメルク(株)製のTN用液晶組成物MLC-6621-000(複屈折 0.208 、光吸収端 411 nm)を使用し、波長 410 nm における光透過率が 5% 以下の光干渉フィルターとして、(株)保谷硝子製のL-42(透過率 90% 、急峻性 1.03)使用し、光増感剤として 460 nm に吸収ピークを持つベンゾフラピンを 0.5% 添加したこと以外は実施例1と同様にして液晶表示素子を作製した。この液晶表示素子に対して、点灯試験を行った結果、表示品質に異常は認められなかった。また、イオン密度を測定した結果、 1450 pC/cm^2 の値が得られた。また、高温高湿放置後に点灯試験を行った結果、表示特性に異常は認められなかった。

【0044】

[比較例 4]

光増感剤を添加しなかったこと以外は第3実施形態と同様にして液晶表示素子を作製した。この液晶表示素子に対して、点灯試験を行った結果、シール剤周辺に表示異常が見られた。また、イオン密度を測定した結果、 1320 pC/cm^2 の値が得られた。また、高温高湿放置後に点灯試験を行った結果、液晶表示素子のシール剤周辺に表示異常が拡大した。

【0045】

[比較例 5]

光増感剤を添加しなかったこと、シール剤の硬化時にフィルターを使用しなかったこと以外は第3実施形態と同様にして液晶表示素子を作製した。この液晶表示素子に対して、点灯試験を行った結果、注入口側に表示異常が見られた。また、イオン密度を測定した結果、 7300 pC/cm^2 の値が得られた。また、高温高湿放置後に点灯試験を行った結果、液晶表示素子の注入口側の表示異常が拡大した。

【0046】

[比較例 6]

シール剤の硬化を 330 nm における光透過率が 5% 以下のフィルターとして、紫外線吸収剤をスピンコートした硝子基板(透過率 88% 、急峻性 1.4)を使用し、紫外線の露光時間を等しくしたこと以外は実施例1と同様にして液晶表示素子を作製した。この液晶表示素子に対して、点灯試験を行った結果、シール剤周辺に表示異常が見られた。

【0047】

第1実施形態においては、液晶組成物の n が 0.063 であり、それぞれの吸収端の波長位置関係は光硬化剤の吸収端(380 nm)>ポリイミドの吸収端(330 nm)>液晶組成物の吸収端(320 nm)の順序であり、図4の1ゾーンに属する実施例である。カット波長をポリイミドの吸収端の 330 nm とすることにより、ポリイミド及び液晶組成物の光劣化を防止できた。比較例1ではカット波長を液晶の吸収端の 320 nm としたことにより、ポリイミドの光劣化が起こってイオン密度が増加し、高温高湿試験で焼付き現象が発生した。比較例2ではカットフィルターを使用していないため、液晶組成物及びポリイミドが光分解または光劣化して、イオン密度が非常に増加し、初期点灯で焼付き現象が発生した。これらの結果より、1ゾーン、即ち液晶組成物の n が 0.08 未満、に属するシール剤硬化工程においてはカットフィルターの波長はポリイミドの吸収端(330 nm)に合わせることで、液晶組成物及びポリイミドにダメージを与えない良好なシール剤ができる。

【0048】

第2実施形態においては、液晶組成物の n が 0.107 であり、吸収端の波長位置

10

20

30

40

50

関係は光硬化剤の吸収端(380nm)>液晶組成物の吸収端(350nm)>ポリイミドの吸収端(330nm)の順序であり、図4の2ゾーンに属する実施例である。カット波長を液晶組成物の吸収端の350nmとすることにより、液晶組成物及びポリイミドの光劣化を防止できた。比較例3ではカットフィルターを使用していないため、液晶組成物及びポリイミドが光分解または光劣化して、イオン密度が非常に増加し、初期点灯で焼付き現象が発生した。この結果より、2ゾーン、即ち液晶組成物の n が0.08以上、に属するシール剤硬化工程においてはカットフィルターの波長は液晶組成物の吸収端に合わせることであり、液晶組成物及びポリイミドにダメージを与えない良好なシール剤ができる。

【0049】

第3実施形態においては、シール剤として紫外線及び熱硬化併用型シール剤を用いている。吸収端の位置関係は実施例2と同様である。350nm以下の波長をカットした紫外線を照射後、120℃に加熱しているが、焼付き現象や表示異常は発生しなかった。よって、本発明は紫外線及び熱硬化併用型シール剤を用いた場合にも有効である。

10

【0050】

第4実施形態においては、液晶組成物の n が0.208であり、吸収端の位置関係は液晶組成物の吸収端(410nm)>光硬化剤の吸収端(380nm)>ポリイミドの吸収端(330nm)の順序であり、図4の3ゾーンに属する実施例である。カット波長を液晶組成物の吸収端の410nmとし、シール剤組成物に光増感剤として液晶組成物の吸収端より長い460nmに吸収ピークを持つベンゾフラビンを追加することにより、シール剤を完全に硬化し、液晶組成物及びポリイミドの光劣化を防止できた。比較例4ではシール剤組成物に光増感剤を追加しなかったためシール剤が未硬化でシール剤組成物中のイオン性不純物及び低分子成分または不純物が液晶組成物に溶出してイオン密度が増加し、シール剤周辺に表示異常が発生した。比較例5ではカットフィルターを使用していないため、光増感剤は添加していないが、シール剤は完全に硬化した。しかし、液晶組成物及びポリイミドは光分解または光劣化して、イオン密度が非常に増加し、初期点灯で焼付き現象が発生した。この結果より、3ゾーンに属するシール剤硬化工程においてはカットフィルターの波長は液晶組成物の吸収端に合わせ、液晶組成物の吸収端より長波長領域に吸収端を有する光増感剤を追加することにより、液晶組成物及びポリイミドにダメージを与えない良好なシール剤ができる。

20

【0051】

比較例6においては急峻性が1.4のフィルターを用いたことにより、通常の紫外線照射時間では光量が足りないためシール剤は未硬化であった。紫外線ランプの出力と照射時間を大幅に変化させることなく、シール剤を完全に硬化させるにはフィルターの急峻性は1.3以下であることが必要である。

30

【図面の簡単な説明】

【0052】

【図1】一般的な液晶組成物の吸収端を示すグラフ。

【図2】本発明の液晶組成物の複屈折と紫外・可視光吸収端の関係を示すグラフ。

【図3】一般的なカットフィルターの透過率曲線を示すグラフ。

【図4】本発明の液晶組成物、ポリイミド配向膜、光開始剤の吸収端の位置関係を示すグラフ。

40

【図5】実施例における紫外・可視光源、光干渉フィルター、及び液晶表示素子の構成を示す図。

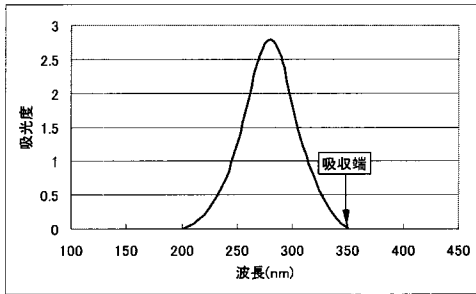
【図6】実施例の液晶表示素子を示す平面模式図。

【符号の説明】

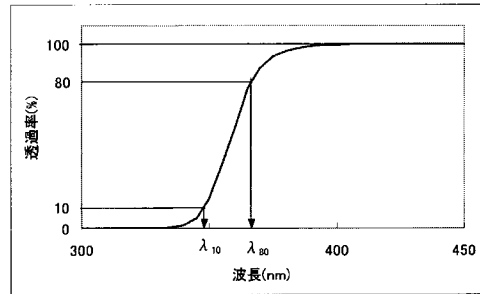
【0053】

1...ガラス基板、2...シール剤、3...液晶層、4...透明電極、5...短波長をカットした紫外・可視光、6...光干渉フィルター、7...紫外・可視光光源。

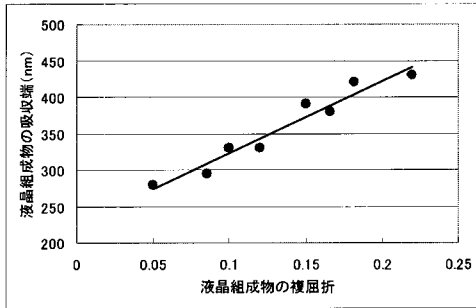
【図 1】



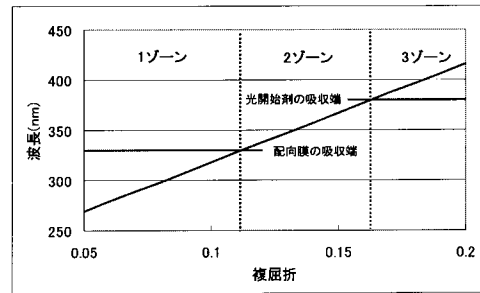
【図 3】



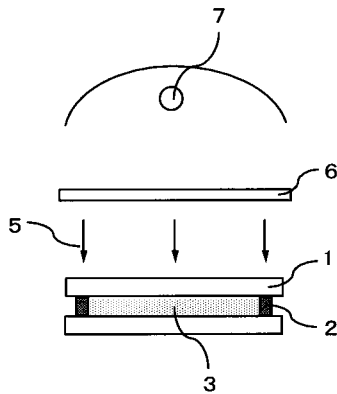
【図 2】



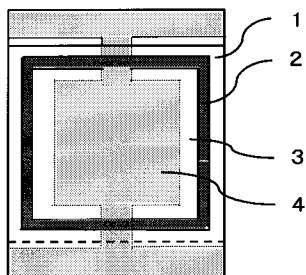
【図 4】



【図 5】



【図 6】



专利名称(译)	液晶显示元件的制造方法		
公开(公告)号	JP2007093853A	公开(公告)日	2007-04-12
申请号	JP2005281408	申请日	2005-09-28
申请(专利权)人(译)	三洋爱普生影像设备公司		
[标]发明人	带川 剛		
发明人	带川 剛		
IPC分类号	G02F1/1339 G02F1/1341 G02F1/1333		
FI分类号	G02F1/1339.505 G02F1/1341 G02F1/1333.500		
F-TERM分类号	2H089/LA41 2H089/MA03Y 2H089/NA22 2H089/NA39 2H089/NA44 2H089/PA15 2H089/QA01 2H089/QA05 2H089/QA12 2H089/TA12 2H090/JA15 2H090/JC11 2H090/JD03 2H090/LA03 2H090/LA15 2H189/DA04 2H189/DA30 2H189/DA34 2H189/EA04 2H189/EA04Y 2H189/EA05 2H189/EA05Y 2H189/EA07 2H189/EA07X 2H189/EA11 2H189/EA11Y 2H189/FA13 2H189/FA23 2H189/FA46 2H189/FA53 2H189/FA54 2H189/FA60 2H189/FA64 2H189/FA66 2H189/HA05 2H189/JA05 2H189/LA05 2H189/LA14 2H190/JA15 2H190/JC11 2H190/JD03 2H190/LA03 2H190/LA15		
代理人(译)	须泽 修		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

在第一电极基板上形成紫外线固化型密封剂，在由该密封剂包围的基板的表面滴下液晶，并在真空中将第一电极基板和第二电极基板粘接。提供一种通过在使用紫外线照射密封剂以固化密封剂的步骤中防止液晶组合物和取向膜的分解或劣化来制造具有高显示质量和高可靠性的液晶显示装置的方法。在使用紫外线照射密封剂以使其固化的步骤中，当液晶组合物的双折射为 Δn 时，当 Δn 小于0.08时，则为330nm以下；当 Δn 为0.08以上时，为 $630 \times \Delta n + 280$ nm以下。照射除去了波长区域的光线的紫外线以使其固化。[选择图]图4

