

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5587294号
(P5587294)

(45) 発行日 平成26年9月10日(2014.9.10)

(24) 登録日 平成26年8月1日(2014.8.1)

(51) Int.Cl.	F I
GO2F 1/1337 (2006.01)	GO2F 1/1337 505
CO8F 2/46 (2006.01)	GO2F 1/1337 520
CO8F 20/00 (2006.01)	CO8F 2/46
	CO8F 20/00

請求項の数 30 (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願2011-508186 (P2011-508186)	(73) 特許権者	000005049
(86) (22) 出願日	平成21年11月18日(2009.11.18)		シャープ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/069565		大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号
(87) 国際公開番号	W02010/116564	(74) 代理人	110000914
(87) 国際公開日	平成22年10月14日(2010.10.14)		特許業務法人 安富国際特許事務所
審査請求日	平成23年11月25日(2011.11.25)	(72) 発明者	水▲崎▼ 真伸
(31) 優先権主張番号	特願2009-92146 (P2009-92146)		日本国大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 シャープ株式会社内
(32) 優先日	平成21年4月6日(2009.4.6)	(72) 発明者	仲西 洋平
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		日本国大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 シャープ株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2009-209690 (P2009-209690)	(72) 発明者	片山 崇
(32) 優先日	平成21年9月10日(2009.9.10)		日本国大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 シャープ株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置、液晶表示装置の製造方法、PSA層形成用組成物、及び、液晶層形成用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一対の基板と、該一対の基板間に挟持された液晶層とを備える液晶表示装置であって、該一対の基板の少なくとも一方は、配向膜、及び、該配向膜上にPSA層を有し、該PSA層は、重合性モノマーに対する光照射によるラジカル重合によって形成され、該ラジカル重合は、該重合性モノマーに対して1モル%以下であるラジカル重合開始剤によって開始され、
該ラジカル重合開始剤は、該ラジカル重合を停止させる機能を有する
ことを特徴とする液晶表示装置。

【請求項2】

前記一対の基板は、いずれも電極を有し、
前記PSA層は、該電極を通じて液晶層に対して閾値以上の電圧が印加された状態での重合性モノマーの重合で形成されたものである
ことを特徴とする請求項1記載の液晶表示装置。

【請求項3】

前記配向膜は、光反応性官能基を有する化合物を含む材料で構成されていることを特徴とする請求項1又は2記載の液晶表示装置。

【請求項4】

前記配向膜は、樹脂膜であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の液晶表示装置。

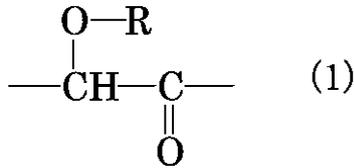
【請求項 5】

前記 P S A 層を構成する重合体の分子量分布は 8 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の液晶表示装置。

【請求項 6】

前記ラジカル重合開始剤は、更に、下記一般式 (1)；

【化 1】

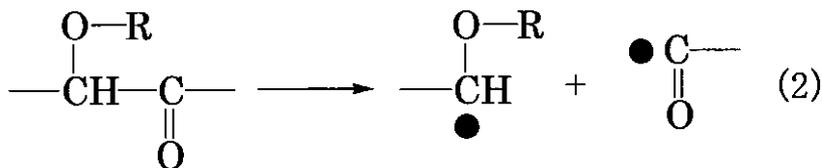


10

(式中、RはH、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 又は $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{CF}_3$ を表し、nは1~18のいずれかの整数である。)で表される化学構造を含み、

前記ラジカル重合は、更に、下記反応式(2)；

【化 2】



20

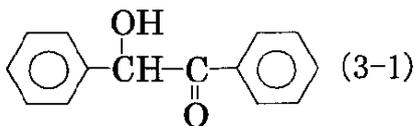
(式中、RはH、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 又は $\text{C}_n\text{H}_2\text{CF}_3$ を表し、nは1~18のいずれかの整数である。)で表される化学反応を含み、

該化学反応は、紫外光によりラジカルを生成し重合を開始することを特徴とする請求項 5 記載の液晶表示装置。

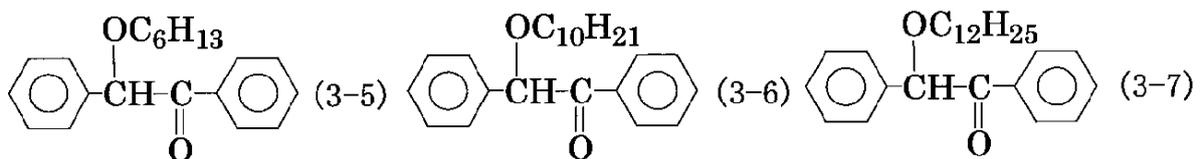
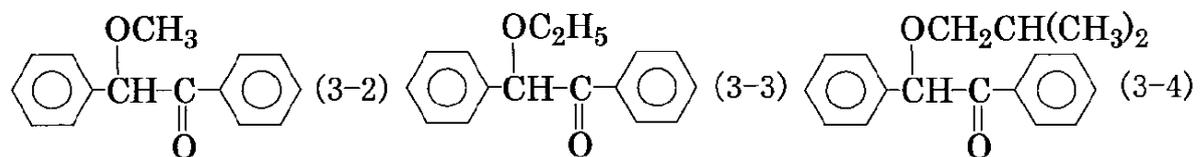
【請求項 7】

前記ラジカル重合開始剤は、更に、下記一般式(3-1)~(3-8)；

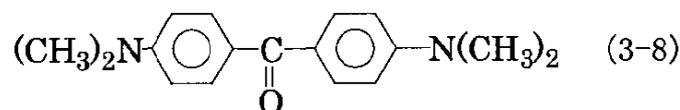
【化 3】



30

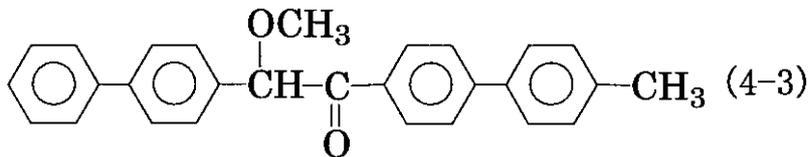
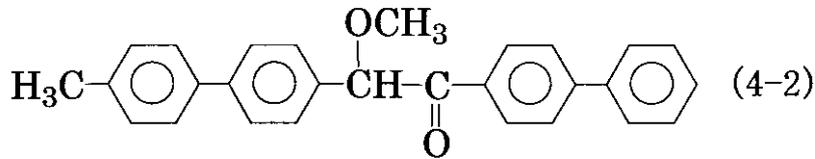
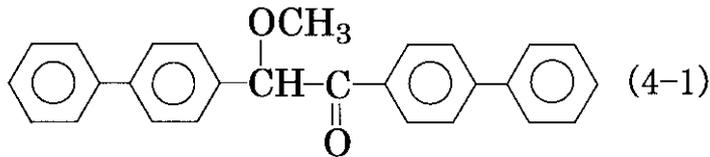


40



及び下記一般式(4-1)~(4-3)；

【化4】

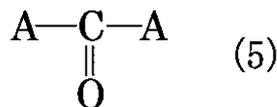


からなる群より選択される少なくとも一つの化合物を含むことを特徴とする請求項5又は6記載の液晶表示装置。

【請求項8】

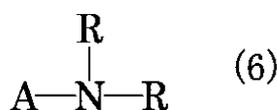
一对の基板と、該一对の基板間に挟持された液晶層とを備える液晶表示装置であって、
 該一对の基板の少なくとも一方は、配向膜、及び、該配向膜上にPSA層を有し、
 該PSA層は、重合性モノマーに対して1モル%以下であるラジカル重合開始剤によって
 重合性モノマーが反応を開始するラジカル重合で形成されたものであり、
 該PSA層を構成する重合体の分子量分布は8以下であり、
 該ラジカル重合開始剤は、下記一般式(5)；

【化5】



(式中、Aは芳香族化合物を表す。)及び下記一般式(6)；

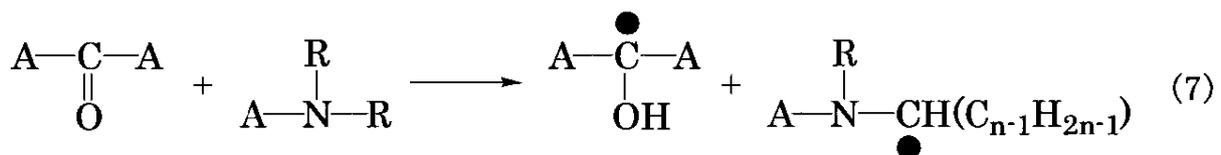
【化6】



(式中、Rは $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ を表し、nは1~18のいずれかの整数であり、Aは芳香族化合物を表す。)で表される二つの化合物を含み、

該ラジカル重合は、下記反応式(7)；

【化7】



(式中、Rは $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ を表し、nは1~18のいずれかの整数であり、Aは芳香族化合物を表す。)で表される化学反応を含み、

該化学反応は、紫外光によりラジカルを生成し重合を開始することを特徴とする液晶表示装置。

【請求項9】

一对の基板と、該一对の基板間に挟持された液晶層とを備える液晶表示装置であって、
 該一对の基板の少なくとも一方は、配向膜、及び、該配向膜上にPSA層を有し、

10

20

30

40

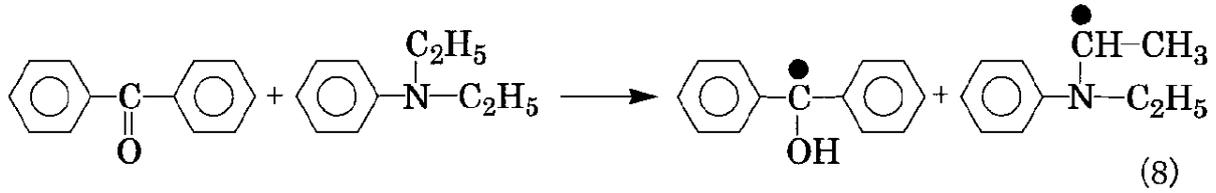
50

該 P S A 層は、重合性モノマーに対して 1 モル % 以下であるラジカル重合開始剤によって重合性モノマーが反応を開始するラジカル重合で形成されたものであり、

該 P S A 層を構成する重合体の分子量分布は 8 以下であり、

該ラジカル重合は、下記反応式 (8) ;

【化 8】



10

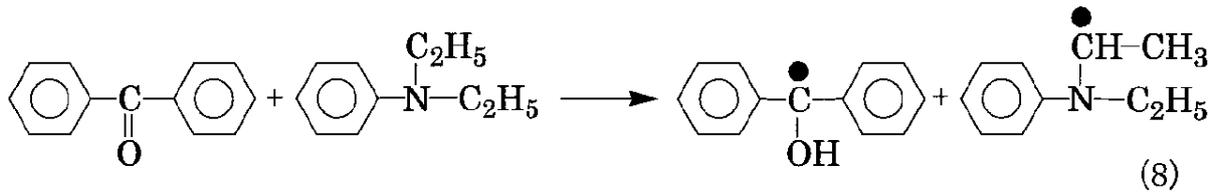
で表される化学反応を含む

ことを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 10】

前記ラジカル重合は、下記反応式 (8) ;

【化 9】



20

で表される化学反応を含む

ことを特徴とする請求項 8 記載の液晶表示装置。

【請求項 11】

一対の基板と、該一対の基板間に挟持された液晶層とを備える液晶表示装置であって、

該一対の基板の少なくとも一方は、配向膜、及び、該配向膜上に P S A 層を有し、

該 P S A 層は、重合性モノマーに対して 1 モル % 以下であるラジカル重合開始剤によって重合性モノマーが反応を開始するラジカル重合で形成されたものであり、

該 P S A 層を構成する重合体の分子量分布は 8 以下であり、

該ラジカル重合開始剤は、ラジカル重合を停止させる機能を有することを特徴とする液晶表示装置。

30

【請求項 12】

一対の基板と、該一対の基板間に挟持された液晶層とを備える液晶表示装置であって、

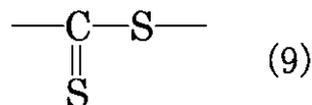
該一対の基板の少なくとも一方は、配向膜、及び、該配向膜上に P S A 層を有し、

該 P S A 層は、重合性モノマーに対して 1 モル % 以下であるラジカル重合開始剤によって重合性モノマーが反応を開始するラジカル重合で形成されたものであり、

該 P S A 層を構成する重合体の分子量分布は 8 以下であり、

該ラジカル重合開始剤は、下記一般式 (9) ;

【化 10】



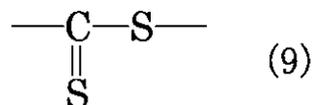
40

で表される化学構造を含むことを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 13】

前記ラジカル重合開始剤は、下記一般式 (9) ;

【化 11】

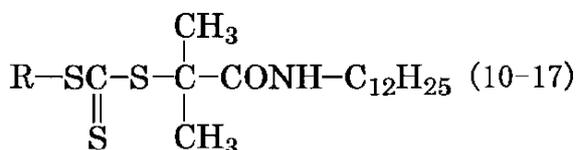
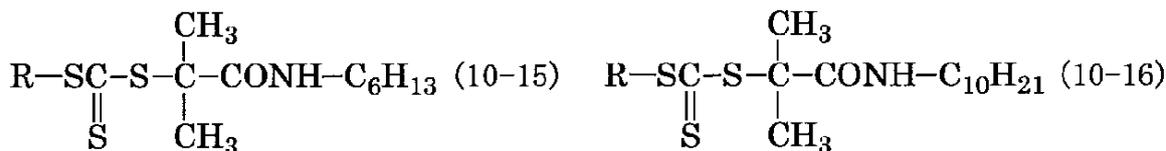
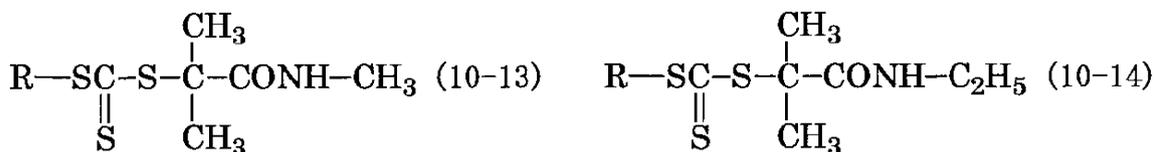
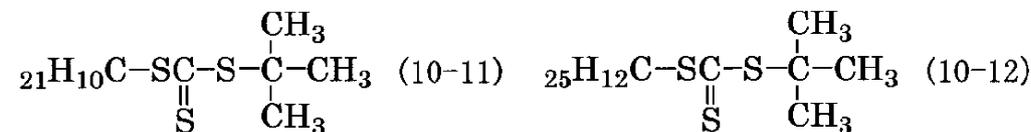
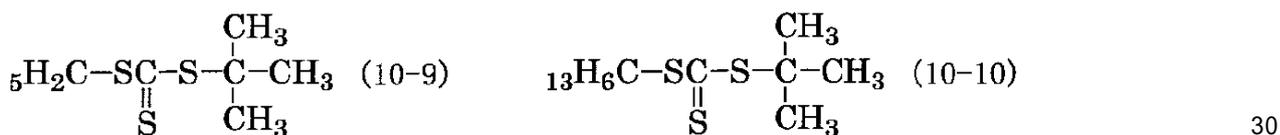
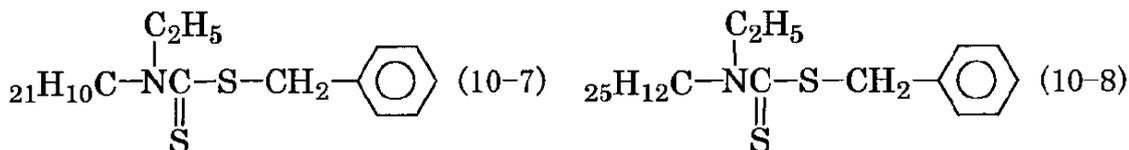
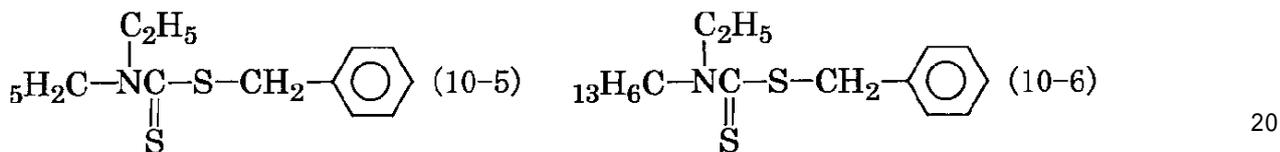
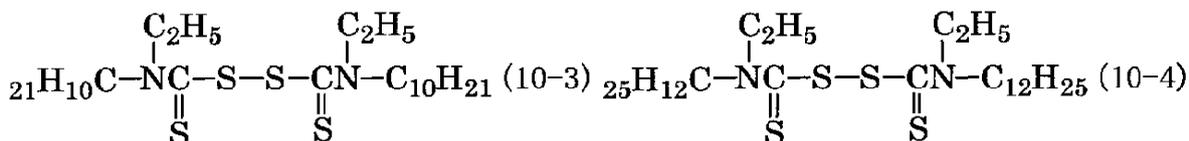
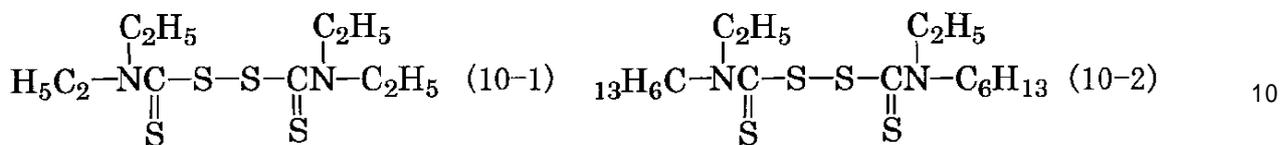


で表される化学構造を含むことを特徴とする請求項 11 記載の液晶表示装置。

【請求項 14】

50

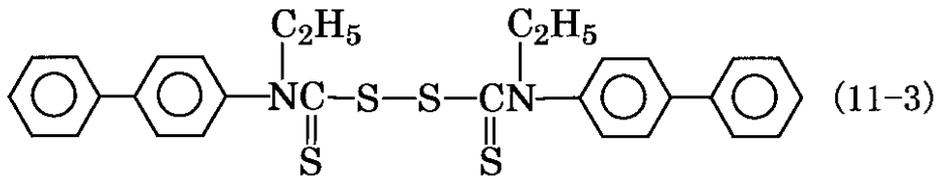
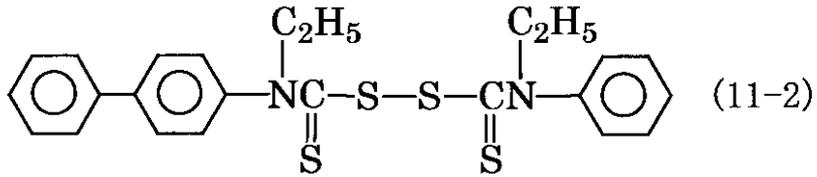
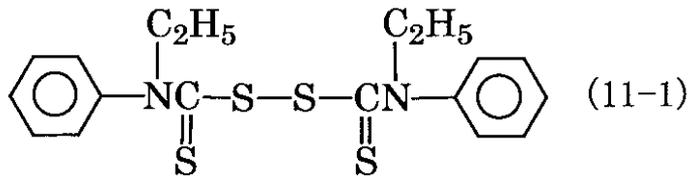
一対の基板と、該一対の基板間に挟持された液晶層とを備える液晶表示装置であって、
 該一対の基板の少なくとも一方は、配向膜、及び、該配向膜上にP S A層を有し、
 該P S A層は、重合性モノマーに対して1モル%以下であるラジカル重合開始剤によって
 重合性モノマーが反応を開始するラジカル重合で形成されたものであり、
 該P S A層を構成する重合体の分子量分布は8以下であり、
 該ラジカル重合開始剤は、下記一般式(10-1)~(10-17)；
 【化12】



(式中、RはCH₃、C₂H₅、C₆H₁₃、C₁₀H₂₁及びC₁₂H₂₅のいずれか 50

を表す。) 及び下記一般式 (11-1) ~ (11-3) ;

【化13】



からなる群より選択される少なくとも一つの化合物を含むことを特徴とする液晶表示装置。

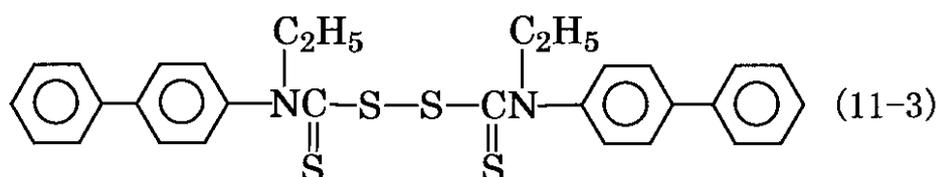
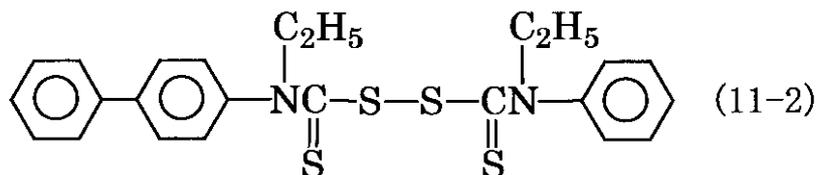
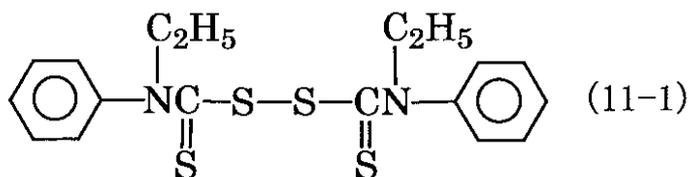
【請求項15】

前記ラジカル重合開始剤は、下記一般式 (10-1) ~ (10-17) ;

10

20

【化 15】



からなる群より選択される少なくとも一つの化合物を含むことを特徴とする請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 1 6】

前記配向膜は、電圧無印加時に液晶層内の液晶分子を垂直配向させることを特徴とする請求項 1 ~ 1 5 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 1 7】

前記配向膜は、光反応性官能基を有する化合物を含む材料で構成されていることを特徴とする請求項 1 6 記載の液晶表示装置。

【請求項 1 8】

前記光反応性官能基は、シナメート基、カルコン基、トラン基、クマリン基又はアゾベンゼン基であることを特徴とする請求項 1 7 記載の液晶表示装置。

【請求項 1 9】

前記配向膜は、光反応性官能基を含む側鎖を有するモノマー単位と、光反応性官能基を含まない側鎖を有するモノマー単位とを含む共重合体で構成されていることを特徴とする請求項 1 6 ~ 1 8 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 2 0】

前記配向膜は、電圧無印加時に、液晶層内の液晶分子を、配向膜表面に対する法線方向に対して斜め方向に傾かせるものであることを特徴とする請求項 1 7 ~ 1 9 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 2 1】

前記液晶表示装置は複数の画素を有しており、前記液晶層の、複数の画素のうち一つあたりの画素と対応する領域は、液晶分子を配向方向が互いに異なる複数の領域に分割されていることを特徴とする請求項 1 ~ 2 0 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 2 2】

前記複数の領域は、4つの領域であることを特徴とする請求項 2 1 記載の液晶表示装置。

【請求項 2 3】

一对の基板と、該一对の基板間に挟持された液晶層とを備える液晶表示装置の製造方法であって、該製造方法は、該一对の基板の少なくとも一方に配向膜を形成する工程と、該配向膜上に、ラジカル重合開始剤により開始反応を行った重合体による P S A 層を形成する工程を有し、該 P S A 層を構成する重合体の分子量分布は 8 以下であり、該ラジカル重合開始剤は、ラジカル重合を停止させる機能を有することを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

【請求項 2 4】

10

20

30

40

50

前記製造方法は、P S A層を形成する工程の前に、モノマーと、モノマーに対して1モル%以下の濃度のラジカル重合開始剤を液晶材料に溶解させる工程を有することを特徴とする請求項23記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項25】

前記P S A層を形成する工程は、液晶層に対して閾値以上の電圧印加状態で、ラジカル重合開始剤による開始反応により重合を開始し、垂直配向膜上にP S A層を形成する工程であることを特徴とする請求項23又は24記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項26】

前記製造方法は、光反応性官能基を有する化合物を含む材料で構成されている配向膜に光照射を行って配向処理を行う工程を含むことを特徴とする請求項23又は24記載の液晶表示装置の製造方法。

10

【請求項27】

前記光反応性官能基は、シナメート基、カルコン基、トラン基、クマリン基又はアゾベンゼン基であることを特徴とする請求項26記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項28】

前記配向膜は、光反応性官能基を含む側鎖を有するモノマー単位と、光反応性官能基を含まない側鎖を有するモノマー単位とを含む共重合体で構成されていることを特徴とする請求項26又は27のいずれかに記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項29】

P S A層形成用の重合性モノマー及びラジカル重合開始剤を含むP S A層形成用組成物であって、

20

該P S A層形成用の重合性モノマーは、光照射により重合するモノマーであり、

該ラジカル重合開始剤の濃度は、該P S A層形成用の重合性モノマーに対して1モル%以下であり、

該ラジカル重合開始剤は、重合を停止させる機能を有することを特徴とするP S A層形成用組成物。

【請求項30】

請求項29記載のP S A層形成用組成物と、液晶材料とを含むことを特徴とする液晶層形成用組成物。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶表示装置、液晶表示装置の製造方法、重合体層形成用組成物、及び、液晶層形成用組成物に関する。より詳しくは、配向膜上に重合体層が形成された液晶表示装置、その液晶表示装置の製造方法、重合体層の形成に好適な重合体層形成用組成物、及び、液晶層形成用組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置(LCD:Liquid Crystal Display)は、複屈折性を有する液晶分子の配向を制御することにより光の透過/遮断(表示のオン/オフ)を制御する表示装置である。LCDの表示方式としては、負の誘電率異方性を有する液晶分子を基板面に対して垂直配向させた垂直配向(VA:Vertical Alignment)モードや、正の誘電率異方性を有する液晶分子を基板面に対して水平配向させて液晶層に対し横電界を印加する面内スイッチング(IPS:In-Plane Switching)モード等が挙げられる。

40

【0003】

中でも、負の誘電率異方性を有する液晶分子を用い、配向規制用構造物として土手(線状突起)や電極の抜き部(スリット)を設けたMVA(Multi-domain Vertical Alignment)モードについては、配向膜にラビング処理を施さなくても電圧印加時の液晶配向方位を複数方位に制御可能であり、視角特性に優れている。しかしながら、従来のMVA-LCDにおいては、突起上方やスリット上方が液晶分子の配向分割の境界となって白表示時の

50

透過率が低くなり、表示に暗線が見られることがある点で改善の余地があった。

【0004】

そのため、高輝度かつ高速応答可能なLCDを得る方法として、ポリマーを用いたプレチルト角付与技術を用いることが提案されている（例えば、特許文献1及び2参照。）。ポリマーを用いたプレチルト角付与技術では、重合性を有するモノマー、オリゴマー等の重合性成分を混合した液晶組成物を基板間に封入し、基板間に電圧を印加して液晶分子をチルト（傾斜）させた状態でモノマーを重合させ、ポリマーを形成する。これにより、電圧印加を取り除いた後であっても、所定のプレチルト角でチルトする液晶分子が得られ、液晶分子の配向方位を一定方向に規定することができる。モノマーとしては、熱、光（紫外線）等で重合する材料が選択される。また、液晶組成物に、モノマーの重合反応を開始させるための重合開始剤を混入させることもある。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2003-177418号公報

【特許文献2】特開2004-286984号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、本発明者らが検討を行ったところ、液晶材料、重合性モノマー及び重合開始剤を含む液晶層組成物を一对の基板間に注入し、所定の条件で重合反応を生じさせて配向膜上に重合体層を形成したとしても、完成した液晶表示装置に焼き付きが見られることがあり、更に改善の余地があることが明らかとなった。

20

【0007】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、焼き付きが低減された液晶表示装置を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、液晶表示装置に焼き付きが生じる原因について種々検討したところ、重合反応を行った後の液晶層中に含まれる成分に着目した。そして、一連の重合反応が完了した後であっても、液晶層中には未反応のモノマーや重合開始剤が残存していることを見いだすとともに、未反応のモノマーが液晶層中に残存していると、完成後の一般的な使用態様でのバックライト光の影響、又は、組立工程後の検査用エージング工程の影響により、未反応のモノマーがゆっくりと重合反応を開始し、その結果、プレチルト角を変化させてしまうことが原因となって、液晶表示に焼き付きが生じてしまっていたことを見いだした。

30

【0009】

また、本発明者らは更に鋭意検討を行ったところ、プレチルト角の変化が原因の焼き付きに対しては、液晶層における重合開始剤の濃度を一定以下に調整することで、液晶表示に見られる焼き付きの原因を解消し、上記課題をみごとに解決することができることに想到し、本発明に到達したものである。

40

【0010】

すなわち、本発明は、一对の基板と、上記一对の基板間に挟持された液晶層とを備える液晶表示装置であって、上記一对の基板の少なくとも一方は、配向膜、及び、上記配向膜上に重合体層を有し、上記重合体層は、重合性モノマーに対して1モル%以下である重合開始剤によって重合性モノマーが反応を開始する重合で形成されたものである液晶表示装置である。本発明の液晶表示装置が備える液晶層の制御モードは、ツイステッド・ネマチック（TN: Twisted Nematic）モード、VAモード、IPSモード等、特に限定されない。また、一对の基板の一方又は両方が、誘電体からなる突起物等の配向制御用構造物、及び/又は、電極内に設けられたスリットを備えるMVAモード、4D-RTN（4 domai

50

n Reverse TN) モードとすることで、広視野角を実現することができる。

【0011】

本発明の液晶表示装置が備える一対の基板は、例えば、一方をアレイ基板、他方をカラーフィルタ基板として用いられる。アレイ基板は、複数の画素電極を備え、これにより画素単位で液晶の配向が制御される。カラーフィルタ基板は、例えば、R(赤)、G(緑)、B(青)等で構成されるカラーフィルタが、アレイ基板の画素電極とそれぞれ重畳する位置に配置され、画素単位で表示色が制御される。

【0012】

本発明の液晶表示装置が備える一対の基板の少なくとも一方は、配向膜を有する。本発明において配向膜は、隣接する液晶分子を一定の方向に配向させるものをいい、配向処理を行わないもの、及び、配向処理を施したもののいずれも含む。上記配向膜としては、例えば、樹脂膜が挙げられる。上記配向膜は、配向処理を行わずに、例えば、一般的な垂直配向膜材料を用いて形成された垂直配向膜、一般的な水平配向膜材料を用いて形成された水平配向膜を用いてもよい。配向処理を施す場合の配向処理の手段としては、例えば、ラビング処理、光配向処理が挙げられる。

10

【0013】

本発明の液晶表示装置が備える一対の基板の少なくとも一方は、上記配向膜上に重合体層を有し、上記重合体層は、重合性モノマーに対して1モル%以下である重合開始剤によって重合性モノマーが反応を開始する重合で形成されたものである。好ましくは、上記重合開始剤は、重合性モノマーに対して0.1モル%以下であり、更に好ましくは、上記重合開始剤は、重合性モノマーに対して0.01モル%以下である。ただし、重合開始剤を全く投与しないと、重合反応が充分に行われず、未重合モノマーの残存の影響によりプレチルト角の変化、又は、架橋密度が充分でないことによる、液晶の弾性エネルギーの影響によるプレチルト角の変化によって、表示に焼き付きが起こりやすくなる。言い換えれば、本発明の液晶表示装置が有する重合体層は、重合開始剤の作用により重合反応が開始して形成された重合体で構成されているため、未重合モノマーの残存が原因となるプレチルト角の変化に基づく焼き付きが抑制され、かつ十分な重合反応が行われることにより架橋密度の高い重合体層が得られるため、外部からの応力によるプレチルト角の変化に基づく焼き付きが抑制される。上記重合性モノマーとしては、光の照射によって重合反応を開始する重合性モノマー、加熱によって重合反応を開始する重合性モノマー等が挙げられ、その結果、重合体層が形成される。また、上記重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が挙げられ、上記重合としては、ラジカル重合が挙げられる。

20

30

【0014】

上記重合体層により、上記配向膜は、配向処理を施さなくとも、隣接する液晶分子に対して一定の方向に規則的に傾かせることが可能となる。例えば、液晶分子がプレチルト配向している状態でモノマーを重合させ、重合体層を形成した場合には、上記配向膜が配向処理されているか否かに関わらず、重合体層は液晶分子に対してプレチルト配向させる構造を有する形で形成されることになる。

【0015】

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

40

【0016】

上記重合体層は、光照射によって形成され、上記重合性モノマーは、光照射により重合し、上記重合開始剤は、ラジカル重合開始剤であり、上記重合は、光照射によるラジカル重合であることが好ましい。これにより、常温でかつ容易に重合反応を開始することができる。

【0017】

ラジカル重合は、開始反応、成長反応、及び、停止反応の3つの素反応から成り立っており、通常は以下のようなラジカル重合反応機構となる。

【0018】

50

【化 1】



(開始反応)



(成長反応)



【0019】

(上記反応式中、Iはラジカル重合開始剤を表し、Mは重合性モノマーを表す。)

【0020】

上記重合開始剤がラジカル重合開始剤である場合には、上記ラジカル重合開始剤は、ラジカル重合を停止させる機能を有することが好ましい。ラジカル重合開始剤を液晶層中に添加することで、ラジカル重合反応の反応速度は大きく向上するため、未反応のモノマーが残りにくくなり、プレチルト角の変化に基づく焼き付きが抑制される。ただし、液晶層中に含まれるモノマーは、ラジカル重合開始剤に基づくラジカル重合を起こす場合、形成される重合体の末端にラジカルが残存し、これが配向膜内及び重合体層内に残留DC電圧を生じさせる原因となりうる。

10

【0021】

上記ラジカル重合開始剤が、モノマーと結合することにより開始反応を生じさせ、更に、ポリマーの末端と結合することでラジカル重合反応を停止させることができれば、重合体層を構成する重合体にラジカルを残存させにくくすることができ、配向膜及び重合体層に蓄積される残留DC電圧を減少させることができる。そしてその結果、残留DC電圧に基づく焼き付きの発生を抑制することができる。

20

【0022】

上記重合体層を構成する重合体の分子量分布は8以下であることが好ましい。ここで分子量分布とは、重合体の重量平均分子量/数平均分子量で定義される。重合体の分子量分布が8以下であれば、十分に重合が進行していることを意味し、プレチルト角の変化に基づく焼き付きが抑制される。分子量分布は、例えば、ゲル浸透クロマトグラフィー法(GPC: Gel Permeation Chromatography)を用いて測定することができる。重合体の分子量分布が8以下である重合体層を形成する場合、上記重合開始剤は、ラジカル重合開始剤であり、上記重合は、ラジカル重合であることが好ましい。

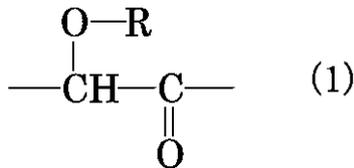
30

【0023】

上記ラジカル重合開始剤は、下記一般式(1)；

【0024】

【化 2】



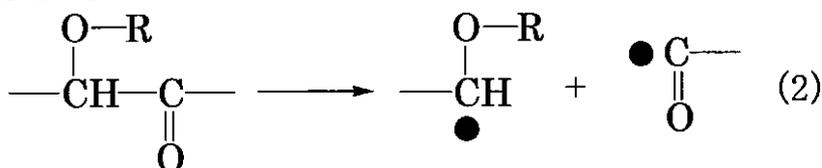
40

【0025】

(式中、RはH、 $C_n H_{2n+1}$ 又は $C_n H_{2n} C F_3$ を表し、nは1~18のいずれかの整数である。)で表される化学構造を含み、上記ラジカル重合は、下記反応式(2)；

【0026】

【化 3】



50

【0027】

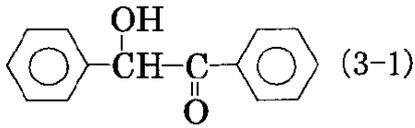
(式中、RはH、 C_nH_{2n+1} 又は $C_nH_{2n}CF_3$ を表し、nは1～18のいずれかの整数である。)で表される化学反応を含み、上記化学反応は、紫外光によりラジカルを生成し重合を開始することが好ましい。

【0028】

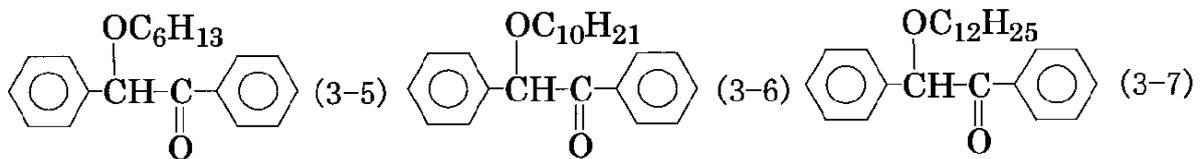
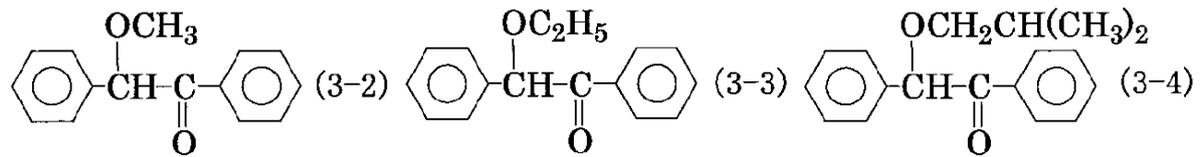
上記ラジカル重合開始剤は、下記一般式(3-1)～(3-8)；

【0029】

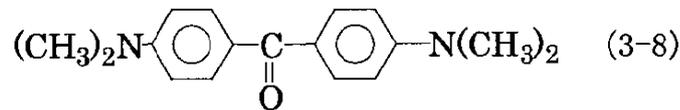
【化4】



10



20

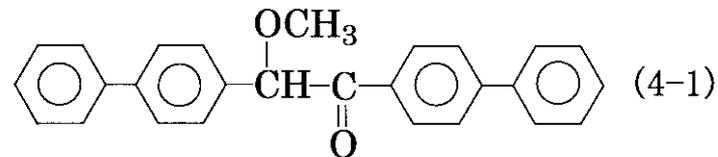


【0030】

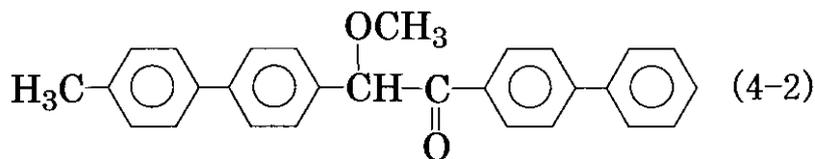
及び下記一般式(4-1)～(4-3)；

【0031】

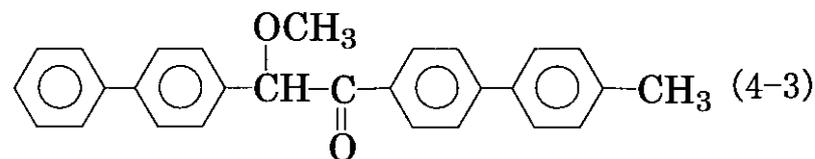
【化5】



30



40



【0032】

からなる群より選択される少なくとも一つの化合物を含むことが好ましい。

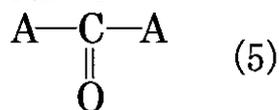
【0033】

上記ラジカル重合開始剤は、下記一般式(5)；

【0034】

50

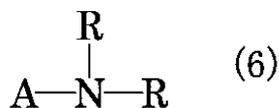
【化 6】



【0035】

(式中、Aは芳香族化合物を表す。)及び下記一般式(6)；

【化 7】

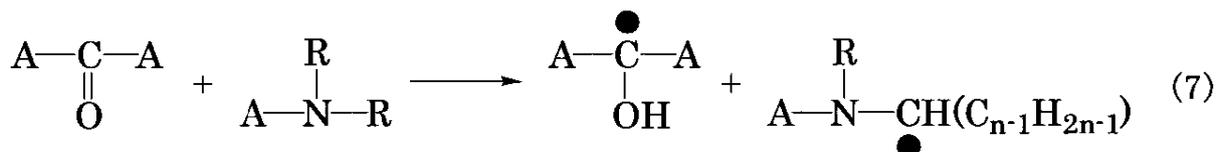


【0036】

(式中、Rは $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ を表し、nは1~18のいずれかの整数であり、Aは芳香族化合物を表す。)で表される二つの化合物を含み、上記ラジカル重合は、下記反応式(7)；

【0037】

【化 8】



【0038】

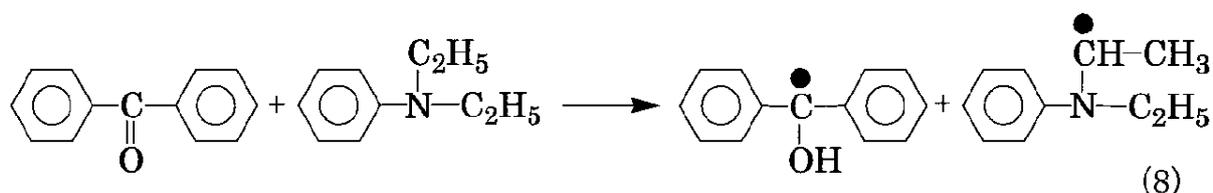
(式中、Rは $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ を表し、nは1~18のいずれかの整数であり、Aは芳香族化合物を表す。)で表される化学反応を含み、上記化学反応は、紫外光によりラジカルを生成し重合を開始することが好ましい。

【0039】

上記ラジカル重合は、下記反応式(8)；

【0040】

【化 9】



【0041】

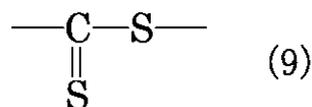
で表される化学反応を含むことが好ましい。

【0042】

上記ラジカル重合開始剤は、下記一般式(9)；

【0043】

【化 10】



【0044】

で表される化学構造を含むことが好ましい。

【0045】

上記ラジカル重合開始剤は、下記一般式(10-1)~(10-17)；

【0046】

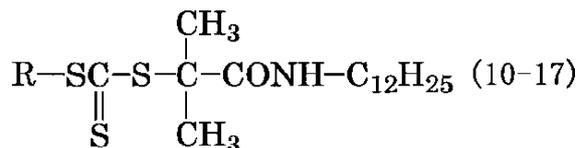
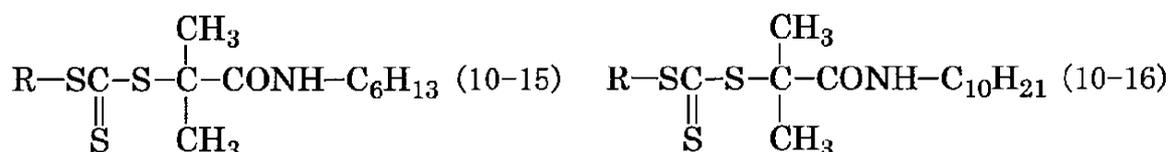
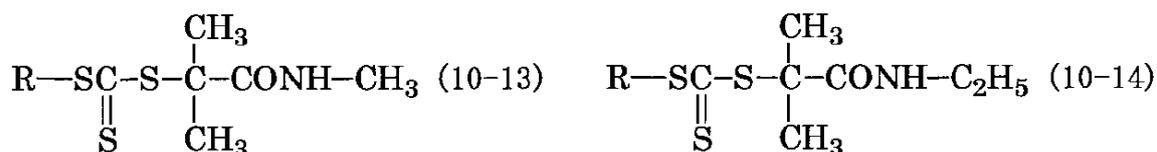
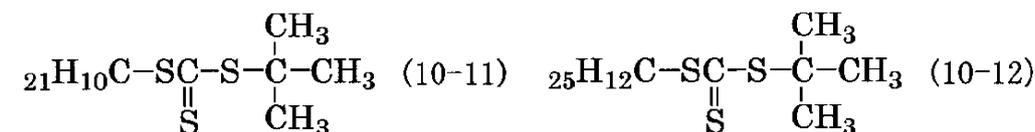
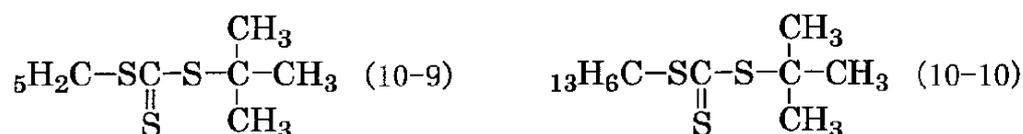
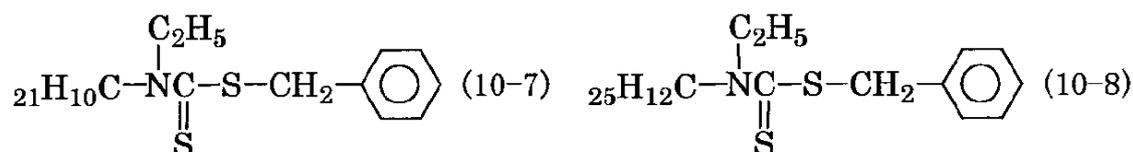
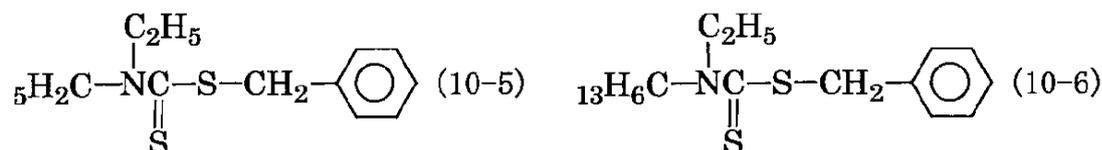
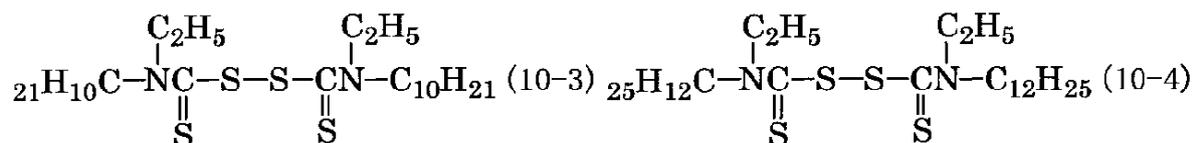
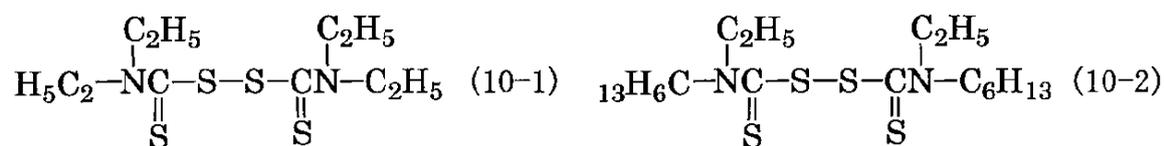
10

20

30

40

【化 1 1】



【 0 0 4 7 】

(式中、RはCH₃、C₂H₅、C₆H₁₃、C₁₀H₂₁及びC₁₂H₂₅のいずれかを表す。)及び下記一般式(11-1)~(11-3);

【 0 0 4 8 】

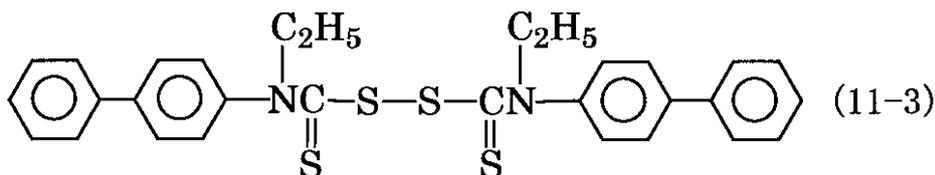
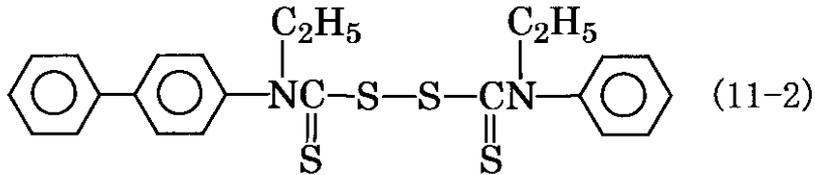
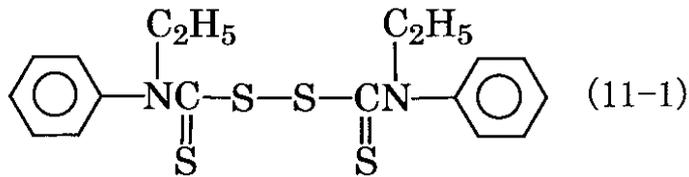
10

20

30

40

【化12】



【0049】

からなる群より選択される少なくとも一つの化合物を含むことが好ましい。

【0050】

上記一对の基板は、いずれも電極を有し、上記重合体層は、上記電極を通じて液晶層に対して閾値以上の電圧が印加された状態での重合性モノマーの重合で形成されたものであることが好ましい。上記重合体層が、液晶層に対して閾値以上の電圧が印加された状態、すなわち、液晶層内の液晶分子の傾きが、電圧無印加時から変化した状態で行われた重合により形成されることで、重合体層の表面形状が変化後の液晶分子の傾きに沿った形状を有することになるため、より、液晶分子のプレチルト配向を安定化させ、電圧の印加状態が切り替わったときの液晶分子の傾斜の伝播速度の向上、すなわち、応答速度の向上を実現することができるようになる。

【0051】

上記配向膜は、光反応性官能基を有する化合物を含む材料で構成されていることが好ましい。すなわち、上記配向膜は、光の照射によって液晶分子に対する配向性が付与される材料で構成された光配向膜であることが好ましい。光配向処理は非接触型の配向処理であるため、光配向処理によって付与される配向性は、光の照射角度、照射する光の波長、強度等により調整可能であり、一つの画素内で互いに異なる4つの配向方向を規定する4D-RTNの形態を容易に得ることができる。

【0052】

上記光反応性官能基は、シナメート基、カルコン基、トラン基、クマリン基又はアゾベンゼン基であることが好ましい。これらの光反応性官能基は、ポリマーの側鎖に比較的容易に形成することができ、また、反応性にも優れている。

【0053】

上記配向膜は、光反応性官能基を含む側鎖を有するモノマー単位と、光反応性官能基を含まない側鎖を有するモノマー単位とを含む共重合体で構成されていることが好ましい。

【0054】

上記配向膜は、電圧無印加時に、液晶層内の液晶分子を、垂直配向させることが好ましい。上記配向膜がこのような特性を有することで、VAモード、MVAモード等の負の誘電率異方性を有する液晶分子を用いるタイプの液晶表示装置の応答速度を高めることができる。

【0055】

上記配向膜は、電圧無印加時に、液晶層内の液晶分子を、配向膜表面に対する法線方向に対して斜め方向に傾かせるものであることが好ましい。このような配向膜は、一般的な樹

10

20

30

40

50

脂材料、垂直配向膜材料、水平配向膜材料に対し、ラビング処理、光配向処理等の配向処理を施すことで得ることができる。このような配向膜上に重合体層が形成されると、重合体層は配向膜の配向規制力を高める方向に作用し、焼き付きの低減につながる。また、この場合、液晶層に対して閾値以上の電圧を印加しながらの重合工程を行う必要なく、すなわち、電圧無印加の状態での重合工程を行ったとしても、液晶層に対して閾値以上の電圧を印加しながらの重合工程を行う場合と同様の焼き付き防止効果を得ることができる。

【 0 0 5 6 】

上記液晶表示装置は複数の画素を有しており、上記液晶層の、複数の画素のうち一つあたりの画素と対応する領域は、液晶分子を配向方向が互いに異なる複数の領域に分割されていることが好ましい。液晶分子の配向方向が互いに異なる複数の領域を、一つの画素領域内に形成することで、異なる角度から表示画面を見たときであっても、同様の見え方を確保することができ、視野角特性が向上する。このような配向分割の手段としては、電極上に誘電体からなる線状の土手状の突起物等の配向制御用構造物、電極内に形成された線状のスリットを形成する手段、光配向膜を形成する際に光の照射角度を調節して配向膜のプレチルト角の向きを異ならせる手段等が挙げられる。

10

【 0 0 5 7 】

上記複数の領域は、4つの領域であることが好ましい。4つに分割することで、表示画面の法線方向に対して、上、下、左及び右のいずれの方向に視角を傾けたときであっても、バランスよく視野角特性が向上する。

【 0 0 5 8 】

上述のような配向膜上に重合体層を形成する特徴を利用した本発明の液晶表示装置を製造する方法としては、一对の基板と、上記一对の基板間に挟持された液晶層とを備える液晶表示装置の製造方法であって、上記製造方法は、上記一对の基板の少なくとも一方に、配向膜を形成する工程と、上記配向膜上に、重合性モノマーに対して1モル%以下であるラジカル重合開始剤によって重合性モノマーのラジカル重合を開始させて重合体層を形成する工程とを有する液晶表示装置の製造方法が好適である。

20

【 0 0 5 9 】

上記製造方法におけるラジカル重合開始剤のモノマーに対する割合は、1モル%以下に調整されているため、全くラジカル重合開始剤を添加しない場合と比べ、未反応重合モノマーが残存してしまうことを抑制し、かつ架橋密度の高い重合体層を得ることができるので、プレチルト角の変化に起因する焼き付きを防止することができる。また、ラジカル重合開始剤が低濃度で調製されることで、ラジカルが残存することによって生じる残留DC電圧を低減することができ、この点からも焼き付き防止の効果を得ることができる。

30

【 0 0 6 0 】

上記製造方法におけるラジカル重合開始剤は、ラジカル重合を停止させる機能を有することが好ましい。上記ラジカル重合開始剤がポリマーの末端と結合して重合反応を停止させる機能も有することで、配向膜及び重合体層を構成する重合体にラジカルが残存しにくくなるため、配向膜及び重合体層に残留DC電圧が蓄積されることを抑制することができ、残留DC電圧に基づく焼き付きの発生を防止することができる。

【 0 0 6 1 】

上記製造方法における重合体層を形成する工程は、液晶層に対して閾値以上の電圧印加状態で重合性モノマーを重合させて重合体層を形成する工程であることが好ましい。これにより、液晶分子のプレチルト配向がより安定化し、電圧の印加状態が切り替わったときの液晶分子の傾斜の伝播速度の向上、すなわち、応答速度の向上が実現される。

40

【 0 0 6 2 】

上記製造方法における配向膜を形成する工程は、光照射を行って配向処理を行う工程を含むことが好ましい。光照射を行って配向処理を行う工程によれば、ラビングのような接触型処理が施されないため、配向膜下の構造物（例えば、TFT）の破損の可能性を低減させることができる。また、光配向処理によって付与される配向性は、光の照射角度、照射する光の波長、強度等により調整可能であるため、一つの画素内で互いに異なる4つの配

50

向方向を規定する4D-RTNの製造特性に優れており、比較的容易に広視野角を得る処理を行うことができる。

【0063】

また、本発明の液晶表示装置の製造方法として、一对の基板と、上記一对の基板間に挟持された液晶層とを備える液晶表示装置の製造方法であって、上記製造方法は、上記一对の基板の少なくとも一方に配向膜を形成する工程と、上記配向膜上に、重合開始剤により開始反応を行った重合体による重合体層を形成する工程とを有し、上記重合体層を構成する重合体の分子量分布は8以下である液晶表示装置の製造方法が挙げられる。上述したように、重合体の分子量分布が8以下であれば、十分に重合が進行していることを意味し、プレチルト角の変化に基づく焼き付きが抑制される。

10

【0064】

上記製造方法は、重合体層を形成する工程の前に、モノマーと、モノマーに対して1モル%以下の濃度の重合開始剤を液晶材料に溶解させる工程を有することが好ましい。上述したように、上記濃度とすることで、未反応重合モノマーが残存してしまうことを抑制し、かつ架橋密度の高い重合体層を得ることができるので、プレチルト角の変化に起因する焼き付きを防止することができる。

【0065】

上記重合体層を形成する工程は、液晶層に対して閾値以上の電圧印加状態で、重合開始剤による開始反応により重合を開始し、垂直配向膜上に重合体層を形成する工程であることが好ましい。これにより、液晶分子のプレチルト配向がより安定化し、電圧の印加状態が切り替わったときの液晶分子の傾斜の伝播速度の向上、すなわち、応答速度の向上が、特にVAモード、MVAモード等の負の誘電率異方性を有する液晶分子を用いるタイプで実現される。

20

【0066】

上記製造方法は、光反応性官能基を有する化合物を含む材料で構成されている配向膜に光照射を行って配向処理を行う工程を含むことが好ましい。これにより、光配向処理を容易に行うことができるようになり、かつ光の照射角度、照射する光の波長、強度等により一つの画素内で互いに異なる4つの配向方向を規定する4D-RTNの形態を容易に得ることができる。

【0067】

上記光反応性官能基は、シンナメート基、カルコン基、トラン基、クマリン基又はアゾベンゼン基であることが好ましい。上述のように、これらの光反応性官能基は、ポリマーの側鎖に比較的容易に形成することができ、また、反応性にも優れている。

30

【0068】

上記配向膜は、光反応性官能基を含む側鎖を有するモノマー単位と、光反応性官能基を含まない側鎖を有するモノマー単位とを含む共重合体で構成されていることが好ましい。

【0069】

また、本発明は、重合性モノマー及び重合開始剤を含む重合体層形成用組成物であって、上記重合開始剤の濃度は、重合性モノマーに対して1モル%以下である重合体層形成用組成物でもある。好ましくは、上記重合開始剤の割合は、重合性モノマーに対して0.1モル%以下であり、より好ましくは、上記重合開始剤の割合は、重合性モノマーに対して0.01モル%以下である。重合性モノマーに対する重合開始剤の割合を低濃度で調製することで、例えば、液晶表示装置の配向膜上に本発明の重合体層形成用組成物を材料とする重合体層を形成したときに、未重合モノマーが残存することを抑制しつつ、架橋密度の高い重合体層が得られるため、事後的にプレチルト角の変化が起こりにくい重合体層を得ることができる。その結果、応答速度に優れ、かつ焼き付きが起こりにくい液晶表示装置を得ることができる。

40

【0070】

本発明の重合体層形成用組成物の構成としては、このような構成要素を必須として形成されるものである限り、その他の構成要素により特に限定されるものではない。上記重合体

50

層形成用組成物の例としては、光照射により重合体層を形成する組成物が挙げられる。

【0071】

上記重合性モノマーは、光照射により重合するモノマーであり、上記重合開始剤は、ラジカル重合開始剤であることが好ましい。これにより、常温でかつ容易に重合反応を開始することができる。

【0072】

上記重合開始剤は、重合を停止させる機能を有することが好ましい。上述のように、モノマーと結合することにより開始反応を生じさせ、かつ、ポリマーの末端と結合することで重合反応を停止させる機能を有する重合開始剤を用いることで、例えば、重合体層を構成する重合体にラジカルを残存しにくくさせ、配向膜及び重合体層に残留DC電圧が蓄積されることを抑制することができる。そして、例えば、液晶表示装置の配向膜上に本形態の重合体層形成用組成物を材料とする重合体層を形成したときに、残留DC電圧に基づく焼き付きの発生を抑制することができる。

10

【0073】

本発明の重合体層形成用組成物は、液晶材料に添加されることで、効率よく、液晶層に対して閾値以上の電圧印加状態でモノマーを重合させて重合体層を形成することが可能となる。すなわち、本発明は、上記重合体層形成用組成物と、液晶材料とを含む液晶層形成用組成物でもある。

【発明の効果】

【0074】

本発明の液晶表示装置は、配向膜上に、モノマーに対して低濃度であるラジカル重合開始剤を用いて形成された重合体層を備えているため、焼き付きが起こりにくい。

20

【図面の簡単な説明】

【0075】

【図1】実施形態1に係る液晶表示装置の断面模式図であり、PSA重合工程前を表す。

【図2】実施形態1に係る液晶表示装置の断面模式図であり、PSA重合工程後を表す。

【発明を実施するための形態】

【0076】

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

30

【0077】

実施形態1

実施形態1は、本発明の重合体層形成用組成物及び液晶層形成用組成物を用いて作製を行った本発明の液晶表示装置の一例である。実施形態1に係る液晶表示装置は、配向膜上に重合性モノマーが光照射によりラジカル重合することによって形成された重合体層を備える。このような重合体層を形成することで液晶の配向を制御する。以下、このように配向膜上に形成された重合体層をPSA(Polymer Sustained Alignment)層ともいう。

【0078】

実施形態1においてラジカル重合は、ラジカル重合開始剤の作用によって反応が開始する。実施形態1において液晶層を形成するために用いられる組成物(液晶層形成用組成物)は、液晶材料のほかに重合性モノマーとラジカル重合開始剤とを含む組成物(重合体層形成用組成物)を含有しており、重合性モノマーに対するラジカル重合開始剤の濃度は、1モル%以下に調整されている。

40

【0079】

ラジカル重合開始剤の添加がないと重合反応の反応速度が上がらず、未反応モノマーが液晶層中に残存してしまう可能性が高くなる。そうすると、完成後の一般的な使用態様でのバックライト光、又は、組立工程後の検査用エージング工程の影響により、未反応のモノマーがゆっくりと重合反応を開始し、その結果、重合工程によって形成されたPSA層のプレチルト角の大きさが変化し、表示に焼き付きが起こりやすくなる。また、十分な重合反応が行われないと、架橋密度の低いPSA層が得られることになるため、液晶分子の弾

50

性エネルギー等の影響を受け、P S A層のプレチルト角の大きさが変化しやすく、表示に焼き付きが起りやすくなる。

【0080】

一方で、例えば、重合性モノマーに対するラジカル重合開始剤の濃度が2モル%以上と多く、ラジカル重合反応によって全てのラジカル重合開始剤が消費されない場合、ラジカル重合開始剤のもつラジカル部位の影響により、配向膜及びP S A層に残留DC電圧が生じやすくなる。また、配向膜及びP S A層にDC電圧が残留していると、表示には焼き付きが起りやすくなる。

【0081】

これに対し、実施形態1では、ラジカル重合開始剤の添加量が低濃度に調節されているので、プレチルト角の変化に基づく焼き付き、及び、残留DC電圧に基づく焼き付きの両方を抑制することができる。また、低濃度であっても、ラジカル重合開始剤が添加されることで重合反応は開始し、重合反応の進行速度も速くなるので、スループット向上につながる。

10

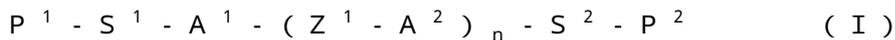
【0082】

実施形態1においてラジカル重合反応を開始するための光の照射は、液晶層に対して閾値以上の電圧が印加された状態で行われることが好ましい。これにより、P S A層の表面形状が電圧印加に基づく変化後の液晶分子の傾きに沿った形状を有することになるため、液晶分子のプレチルト配向をより安定化させることができ、かつ電圧の印加状態が切り替わったときの液晶分子の傾斜の伝播速度の向上、すなわち、応答速度の向上を実現することができる。

20

【0083】

実施形態1において重合性モノマーは、例えば、以下の一般式(I)で表されるものを用いることができる。



(式中、 P^1 及び P^2 は、同一若しくは異なるアクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基、ビニロキシ基又はエポキシ基を表す。 A^1 及び A^2 は、1,4-フェニレン基、ナフタレン-2,6-ジイル基、アントラセン-2,6-ジイル基又はフェナントレン-2,6-ジイル基を表す。 Z^1 は、COO、OCO若しくはO、又は、 A^1 と A^2 若しくは A^2 と A^2 とが直接結合していることを表す。 n は、0、1又は2である。 S^1 及び S^2 は、同一若しくは異なる $-(CH_2)_m-$ ($0 < m < 6$)、 $-(CH_2-CH_2-O)_m-$ ($0 < m < 6$)、又は、 P^1 と A^1 、 A^1 と P^2 若しくは A^2 と P^2 とが直接結合していることを表す。 A^1 及び A^2 が有する水素原子は、ハロゲン基又はメチル基に置換されていてもよい。)

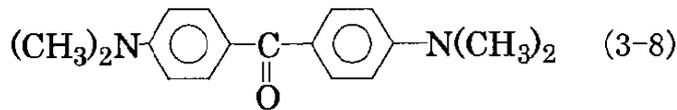
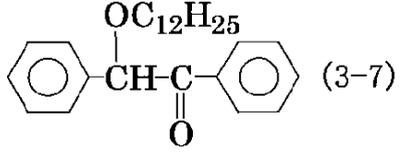
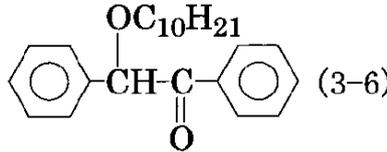
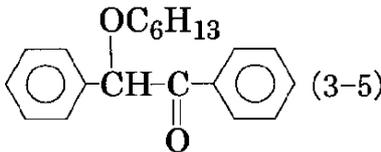
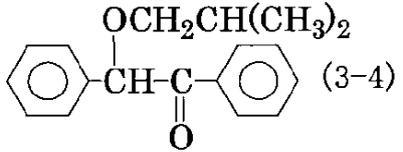
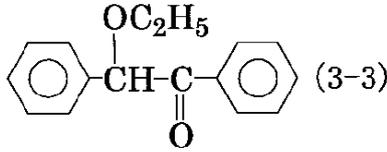
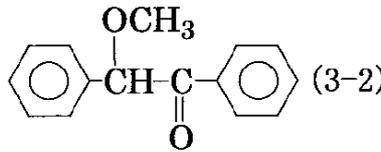
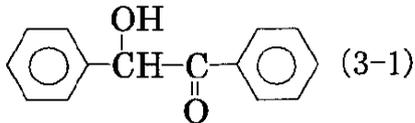
30

【0084】

実施形態1において用いることができるラジカル重合開始剤としては、下記化学式(3-1)~(3-8)で表される化合物が挙げられる。

【0085】

【化 1 3】

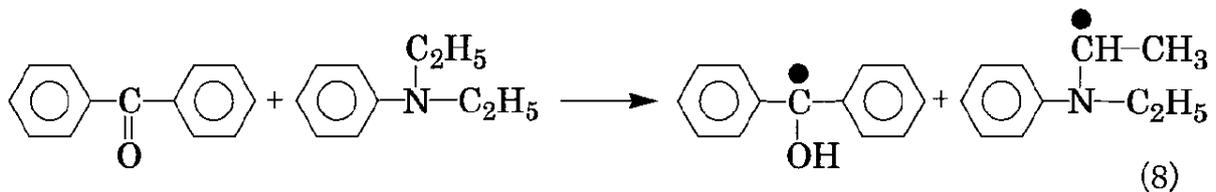


【 0 0 8 6 】

また、実施形態 1 においては、ラジカル重合開始剤として下記反応式 (8) で用いられる 2 種類の化合物が用いられてもよい。

【 0 0 8 7 】

【化 1 4】



【 0 0 8 8 】

上記化学式 (3-1) ~ (3-8)、又は、上記反応式 (8) で用いられる化合物は、ラジカル重合が開始する際に二酸化炭素 (CO₂) 等の気体を発生しない化合物であり、実施形態 1 で用いられるラジカル重合開始剤として、焼き付きを抑制する観点から非常に最適な材料である。気体の発生と焼き付きとの関係については、下記実施例 1 において説明する。

【 0 0 8 9 】

実施形態 1 においてより液晶層内での溶解性が高いラジカル重合開始剤としては、下記化学式 (4-1) ~ (4-3) で表される化合物が挙げられる。

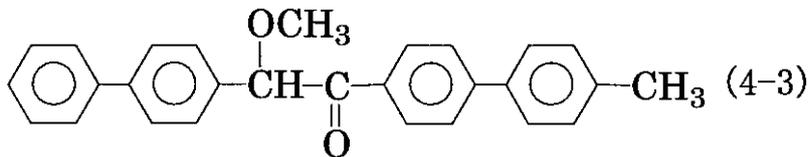
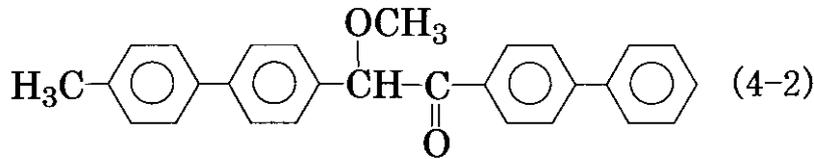
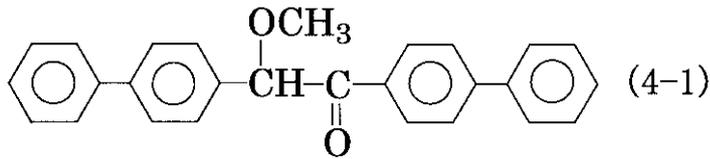
【 0 0 9 0 】

10

20

30

【化15】



【0091】

上記化学式(4-1)~(4-3)で表される化合物はいずれも、重合開始点となる片方の末端又は両方の末端が1,4-フェニレン基を有しているため、液晶材料に対する溶解度が高い。このように液晶材料に対する溶解度が高いラジカル重合開始剤を用いることで、より効率的に開始剤が消費されることになるため、重合反応の反応速度がより向上し、未反応モノマーが残存する可能性をより低減させることができる。

【0092】

以下、実施形態1に係る液晶表示装置について詳述する。図1及び図2は、実施形態1に係る液晶表示装置の断面模式図である。図1はPSA重合工程前を示し、図2はPSA重合工程後を示す。図1及び図2に示すように実施形態1の液晶表示装置は、アレイ基板10と、カラーフィルタ基板20と、アレイ基板10及びカラーフィルタ基板20からなる一対の基板間に挟持された液晶層30とを備える。アレイ基板10は、ガラス等を材料とする絶縁性の透明基板を有し、更に、透明基板上に形成された各種配線、画素電極、TFT等を備える支持基板11を有する。カラーフィルタ基板20は、ガラス等を材料とする絶縁性の透明基板、及び、透明基板上に形成されたカラーフィルタ、ブラックマトリクス、共通電極等を備える支持基板21を有する。

【0093】

また、アレイ基板10は、支持基板11上に配向膜12を備え、カラーフィルタ基板20は、支持基板21上に配向膜22を備える。配向膜12,22は、ポリイミド、ポリアミド、ポリビニル、ポリシロキサン等を主成分とする膜であり、配向膜を形成することで、電圧印加前の液晶分子を一定方向にプレチルト配向(初期傾斜)させることができる。VAモードであれば、これらの配向膜12,22は、プレチルト角が80°以上の垂直配向膜であることが好ましい。

【0094】

なお、配向膜12,22材料中にはモノマーが添加されていてもよい。モノマーで構成される重合体を内部に含む配向膜は、通電を行ったとしても、プレチルト角の変化に乱れを生じさせにくいので、例えば、上記式(I)で表される重合性モノマーを、配向膜のポリマーを構成するモノマーに対して5~20モル%の濃度となるように添加して配向膜の形成を行うことで、より配向安定性に優れた配向膜を得ることができる。

【0095】

実施形態1に係る液晶表示装置は、支持基板11が有する画素電極内、及び/又は、支持基板21が有する共通電極内に、支持基板面に対して法線方向から見たときに線状となるスリットを有する。

【0096】

10

20

30

40

50

画素電極内及びノ又は共通電極内に線状のスリットを形成した場合、電圧を印加することにより基板の法線方向に対して斜めの電界が発生する。そのため、液晶層30に対し閾値以上の電圧が印加されると、液晶分子はスリットに向かって斜め方向に傾斜する。従って光照射によって重合モノマーがラジカル重合反応を開始することで、液晶分子に対しプレチルト配向を付与する配向膜として機能するPSA層を形成することができる。

【0097】

画素電極内及びノ又は共通電極内に設けられる線状のスリットの代わりに、画素電極上及びノ又は共通電極上に、支持基板面に対して法線方向から見たときに線状となる誘電体突起物を形成してもよい。この場合、液晶分子は電圧無印加時において誘電体突起物に向かって斜め方向に傾斜する。そのため、液晶層30に対し閾値以上の電圧が印加された状態

10

【0098】

実施形態1に係る液晶表示装置は、画素電極内又は共通電極内に設けられる線状のスリットと、画素電極上及びノ又は共通電極上に設けられる線状の誘電体突起物との両方を有するものであってもよいが、透過率の向上、並びに、誘電体突起物の形成工程を省くことによるスループットの向上及びコストダウンという点では、誘電体突起物を用いず、線状のスリットのみを用いることが好ましい。

20

【0099】

上記スリット及びノ又は誘電体突起物は、画素電極の各辺に対して斜め方向（例えば、約45°又は135°）の角度をなす方向に延伸されて配置されることが好ましい。また、上記スリット及びノ又は誘電体突起物は、屈曲部を有し、支持基板面に対して法線方向から見たときにU字状、V字状、W字状、又は、これらを組み合わせたような形状であることが、視野角特性を広げる観点から好ましい。

【0100】

図1に示すように、PSA重合工程前において液晶層30中には、重合性モノマー41が存在している。そして、PSA重合工程によって重合性モノマー41は重合を開始し、図2に示すように、配向膜12, 22上でPSA層13, 23となって、配向膜12, 22

30

【0101】

上述のようにPSA層13, 23は、液晶材料に対し、重合性モノマーとラジカル重合開始剤とを含む重合体層形成用組成物を加えた液晶層形成用組成物をアレイ基板とカラーフィルタ基板との間に注入し、一定量の光を液晶層30に照射して重合性モノマーをラジカル重合させることによって、形成することができる。また、このとき、液晶層30に対し閾値以上の電圧を印加した状態で光照射を行うことで、より配向安定性の高いPSA層を得ることができる。

40

【0102】

実施形態1に係る液晶表示装置においては、アレイ基板10、液晶層30及びカラーフィルタ基板20が、液晶表示装置の背面側から観察面側に向かってこの順に積層されている。アレイ基板10が有する支持基板11の背面側には、偏光板が備え付けられている。また、カラーフィルタ基板20が有する支持基板21の観察面側にも、偏光板が備え付けられている。これらの偏光板に対しては、更に位相差板が配置されていてもよく、上記偏光板は、円偏光板であってもよい。

【0103】

実施形態1に係る液晶表示装置は、透過型、反射型及び反射透過両用型のいずれであってもよい。透過型又は反射透過両用型であれば、実施形態1の液晶表示装置は、更に、パッ

50

クライトを備えている。バックライトは、アレイ基板10の更に背面側に配置され、アレイ基板10、液晶層30及びカラーフィルタ基板20の順に光が透過するように配置される。反射型又は反射透過両用型であれば、アレイ基板10は、外光を反射するための反射板を備える。また、少なくとも反射光を表示として用いる領域においては、カラーフィルタ基板20の偏光板は、いわゆる $\lambda/4$ 位相差板を備える円偏光板である必要がある。

【0104】

実施形態1に係る液晶表示装置は、カラーフィルタをアレイ基板10に備えるカラーフィルタオンアレイ(Color Filter On Array)の形態であってもよい。また、実施形態1に係る液晶表示装置はモノクロディスプレイであってもよく、その場合、カラーフィルタは配置される必要はない。

10

【0105】

液晶層30には、一定電圧が印加されることで特定の方向に配向する特性をもつ液晶材料が充填されている。液晶層30内の液晶分子は、閾値以上の電圧の印加によってその配向性が制御されるものであり、実施形態1に係る液晶表示装置の液晶分子の制御モードは、一对の基板の一方又は両方が、電極内に設けられたスリットを備えるモードであり、広視野角が実現される。

【0106】

なお、実施形態1に係る液晶表示装置を分解し、核磁気共鳴分析法(NMR: Nuclear Magnetic Resonance)、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy)、質量分析法(MS: Mass Spectrometry)等を用いた化学分析を行うことにより、配向膜の成分の解析、液晶層に含まれるPSA層形成用モノマー又はラジカル重合開始剤の成分の解析、PSA層中に存在するPSA層形成用モノマーの成分の解析、液晶層中に含まれるPSA層形成用モノマー又はラジカル重合開始剤の混入量、PSA層中のPSA層形成用モノマー又はラジカル重合開始剤の存在比等を確認することができる。

20

【0107】

実施例1

以下、実施形態1に係る液晶表示装置が備える液晶セルを実際に作製した例を示す。まず、一对の支持基板を用意し、垂直配向膜の材料となるポリイミド系溶液を一对の支持基板の表面にそれぞれ塗布し、80℃の条件下でプリベークを行い、続いて200℃の条件下でポストベークを行った。なお、上記一对の支持基板が有する画素電極のそれぞれには、支持基板面に対して法線方向から見たときに線状となる複数のスリットが設けられている。

30

【0108】

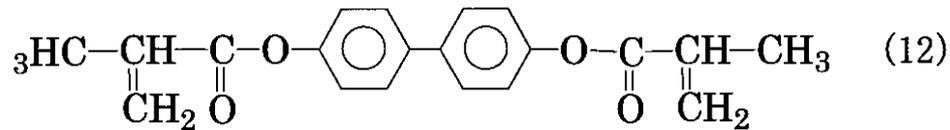
次に、一方の支持基板にシールを塗布し、もう一方の支持基板にビーズを散布し、一对の支持基板を互いに貼り合わせ、更に、一对の支持基板間に負の誘電率異方性を有する液晶材料を含む液晶層形成用組成物を注入した。本実施例で用いる液晶層形成用組成物には、下記化学式(12)で示される化合物で表される二官能モノマーと、下記化学式(13)で示される化合物で表されるラジカル重合開始剤とを含むサンプル、下記化学式(12)で示される化合物で表される二官能モノマーと、下記化学式(14)で示される化合物で表されるラジカル重合開始剤とを含むサンプル、及び、下記化学式(12)で示される化合物で表される二官能モノマーと、下記化学式(15)で表される2つのラジカル重合開始剤(ベンゾフェノン及びN,N-ジエチルアニリン)とを含むサンプルをそれぞれ用意し、更に、各サンプルについて、二官能モノマー濃度に対するラジカル重合開始剤の濃度が、それぞれ0.01モル%、0.1モル%、1モル%、2.5モル%、及び、5モル%となるように調製された計15種類のサンプルを作製した。なお、下記化学式(15)に基づくサンプルを調製するに当たっては、ベンゾフェノンとN,N-ジエチルアニリンとを等モル%添加した。上記モル%はベンゾフェノン及びN,N-ジエチルアニリンのそれぞれの添加量である。

40

【0109】

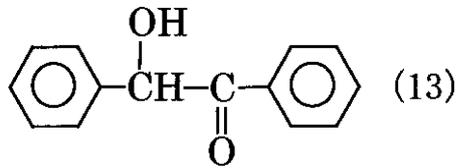
50

【化16】



【0110】

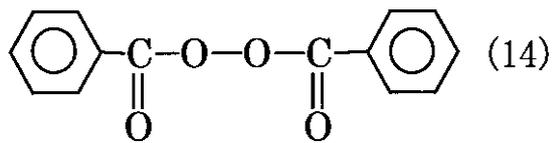
【化17】



10

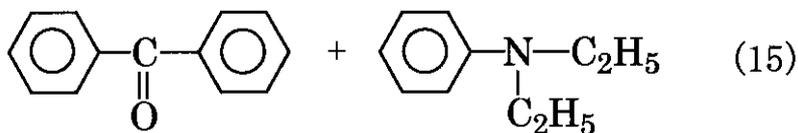
【0111】

【化18】



【0112】

【化19】



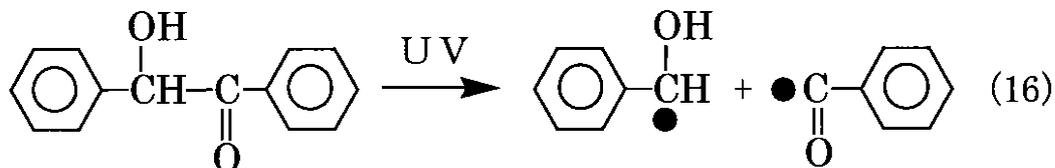
20

【0113】

下記化学反応式(16)は、上記化学式(13)で示される化合物で表されるラジカル重合開始剤が紫外線の照射を受けてラジカルを形成する様子を示している。

【0114】

【化20】



30

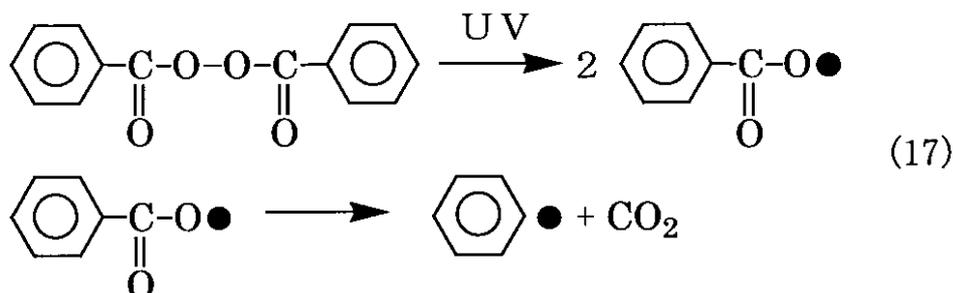
【0115】

下記化学反応式(17)は、上記化学式(14)で示される化合物で表されるラジカル重合開始剤が紫外線の照射を受けてラジカルを形成する様子を示している。なお、この場合、上記化学反応式(16)と異なり、ラジカルの形成とともに、二酸化炭素(CO₂)が発生することになる。

40

【0116】

【化21】



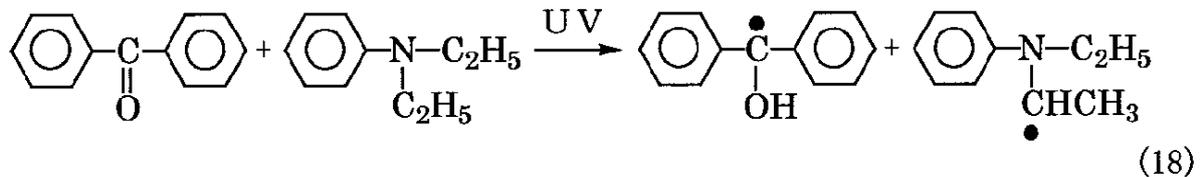
50

【0117】

下記化学反応式(18)は、上記化学式(15)で示される化合物で表される2つのラジカル重合開始剤が紫外線の照射を受けてラジカルを形成する様子を示している。

【0118】

【化22】



10

【0119】

次に、液晶層形成用組成物が間に注入された一对の支持基板に対し、130℃で加熱急冷を行い、更に、閾値以上の電圧を印加しながらバックライト(300~350nmにピーク波長がある紫外線)を20分間照射し、二官能モノマーの重合反応を行うことで、PSA層が垂直配向膜上に形成された液晶セルをそれぞれ完成させた。

【0120】

続いて、完成した各液晶セルに対して5Vで約100時間、AC通電を行いながらバックライト光の照射を行い、照射後の各液晶セルについて、それぞれ電圧保持率(VHR: Voltage Holding Ratio)、残留DC(Direct Current)電圧、及び、プレチルト角変化量を測定した。

20

【0121】

VHRは、1V、70°の条件で測定した。残留DC電圧は、DCオフセット電圧を1V、40°とし、フリッカ消去法により測定を行った。プレチルト角変化量については、バックライト光照射通電後のプレチルト角からバックライト光照射前のプレチルト角を差し引くことで算出した。

【0122】

また、液晶層形成用組成物中にラジカル重合体を含まないこと以外は本実施例のサンプルと同様の液晶セルを、これらのサンプルと対比するためのリファレンスセルとして作製し、同様の方法で、VHR、残留DC電圧、及び、バックライト光照射通電に基づくチルト角変化量を測定した。

30

【0123】

表1は、上記各サンプルを用いた、約100時間バックライト光を照射した後のVHR(%)の測定結果を示す表である。

【0124】

【表1】

	0mol%	0.01mol%	0.1mol%	1mol%	2.5mol%	5mol%
化学式(13)	—	99.5	99.2	99.0	98.1	95.5
化学式(14)	—	99.1	97.5	93.2	84.2	75.0
化学式(15)	—	99.5	99.0	98.9	98.5	95.5
重合開始剤なし	99.5	—	—	—	—	—

40

【0125】

表1に示すように、同一のラジカル重合開始剤濃度をもつサンプルであっても、重合反応開始時において上記化学式(13)及び(15)で表される化合物をラジカル重合開始剤として用いた例と、重合反応開始時において上記化学式(14)で表される化合物をラジカル重合開始剤として用いた例とでは、VHRの低下は、上記化学式(14)で表される化合物をラジカル重合開始剤として用いた例において、より大きくなることが確認された。これは、上記化学式(14)で表される化合物がラジカル重合の開始反応において二酸化炭素(CO₂)を発生させ、液晶層中に混在する気体密度が増加してしまったためと考えられる。

50

【 0 1 2 6 】

上記化学式(13)で表される化合物、上記化学式(14)で表される化合物、及び、上記化学式(15)で表される化合物のいずれを用いた場合であっても、ラジカル重合開始剤の濃度が0.01モル%であるときには、99%以上のVHRが得られ、高い信頼性が得られた。

【 0 1 2 7 】

また、ラジカル重合開始剤として上記化学式(13)で表される化合物を用いた場合には、1モル%以下であればどの値であっても99%以上のVHRが得られ、高い信頼性が得られた。

【 0 1 2 8 】

なお、ラジカル重合開始剤が全く添加されていないサンプルについては、未反応ラジカル濃度が少ない分、VHRの低下はほとんど見られなかった。

【 0 1 2 9 】

表2は、上記各サンプルを用いた、約100時間バックライト光を照射した後の残留DC電圧(mV)の測定結果を示す表である。なお、残留DC電圧の値は、DC電圧印加後1時間後の測定値である。

【 0 1 3 0 】

【表2】

	0mol%	0.01mol%	0.1mol%	1mol%	2.5mol%	5mol%
化学式(13)	—	30以下	50	100	180	260
化学式(14)	—	70	300	500	650	750
化学式(15)	—	30以下	30以下	40	70	160
重合開始剤なし	30以下	—	—	—	—	—

【 0 1 3 1 】

表2に示すように、同一のラジカル重合開始剤濃度をもつサンプルであっても、重合反応開始時において上記化学式(13)及び(15)で表される化合物をラジカル重合開始剤として用いた例と、重合反応開始時において上記化学式(14)で表される化合物をラジカル重合開始剤として用いた例とでは、残留DC電圧は、上記化学式(14)で表される化合物をラジカル重合開始剤として用いた例において、より大きくなることが確認された。これは、上記化学式(14)で表される化合物がラジカル重合の開始反応において二酸化炭素(CO₂)を発生させ、液晶層中に混在する気体密度が増加してしまったためと考えられる。

【 0 1 3 2 】

上記化学式(13)で表される化合物、上記化学式(14)で表される化合物、及び、上記化学式(15)で表される化合物のいずれを用いた場合であっても、ラジカル重合開始剤の濃度が0.01モル%であるときには、残留DC電圧は100(mV)以下となり、焼き付きの改善に良好な結果が得られた。

【 0 1 3 3 】

また、ラジカル重合開始剤として上記化学式(13)及び(15)で表される化合物を用いた場合には、1モル%以下であればどの値であっても、残留DC電圧は100以下となり、焼き付きの改善に良好な結果が得られた。

【 0 1 3 4 】

なお、ラジカル重合開始剤が全く添加されていないサンプルについては、未反応ラジカル濃度がない分、残留DC電圧はほとんど見られなかった。

【 0 1 3 5 】

表3は、上記各サンプルを用いた、約100時間バックライト光を照射しながら5VでAC通電をしたときのプレチルト角変化量(°)の測定結果を示す表である。

【 0 1 3 6 】

10

20

30

40

【表 3】

	0mol%	0.01mol%	0.1mol%	1mol%	2.5mol%	5mol%
化学式(13)	—	0.05	0.02	0.01	0.01	0.01
化学式(14)	—	0.06	0.03	0.03	0.03	0.02
化学式(15)	—	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01
重合開始剤なし	0.3	—	—	—	—	—

【0137】

表3に示すように、各サンプルにおいて、重合反応開始時において上記化学式(13)及び(15)で表される化合物をラジカル重合開始剤として用いた例と、重合反応開始時において上記化学式(14)で表される化合物をラジカル重合開始剤として用いた例とを比較すると、プレチルト角変化量にほとんど差は見られなかった。これに対し、ラジカル重合開始剤を添加した例と、ラジカル重合開始剤を全く添加しなかった例とを対比すると、プレチルト角変化量は、ラジカル重合開始剤を全く添加しなかった例の方が一桁大きい値が確認された。これは、上記化学式(13)、(14)又は(15)で表される化合物で構成されるラジカル重合開始剤を添加した場合、すでに十分に重合が進行しており、バックライト光の照射によって新たな重合が起こりにくいためであり、ラジカル重合開始剤を全く添加しない場合、未反応のモノマーが残存しており、バックライト光の照射によって新たな重合が起こり、結果として、プレチルト角に変化を生じさせてしまうためであると考えられる。

【0138】

また、測定終了後の液晶セルを分解し、重合体層の分子量分布をGPCで評価したところ、上記化学式(13)、(14)及び(15)で表される重合開始剤を用いて重合体層を形成した重合体の分子量分布はいずれも5であり、重合開始剤なしの条件で重合体層を形成した重合体の分子量分布は15以上であった。

【0139】

以上の結果から、液晶層形成用組成物の中に重合性モノマーに対してラジカル重合開始剤を混入させることでプレチルト角の変化に基づく焼き付きの発生を減らすことができ、ラジカル重合開始剤の混入量を重合性モノマーに対して1モル%以下に調製することで、焼き付きの発生を抑制することができることがわかった。また、ラジカル重合開始剤としては、重合反応開始時に二酸化炭素(CO₂)等の気体を生じさせない材料を用いることが、VHRの低下、及び、残留DC電圧の増加を抑制する観点から好ましく、より焼き付きの発生を抑制することができることがわかった。更に、ラジカル重合開始剤の混入濃度は、1モル%であるときよりも0.1モル%であるときに、よりVHRの低下、及び、残留DC電圧の増加を抑制する効果が得られ、更に、0.1モル%であるときよりも0.01モル%であるときに、更にVHRの低下、及び、残留DC電圧の増加を抑制する効果が得られることがわかった。

【0140】

実施形態2

実施形態2は、本発明の重合体層形成用組成物及び液晶層形成用組成物を用いて作製を行った本発明の液晶表示装置の一例である。実施形態2に係る液晶表示装置は、実施形態1に係る液晶表示装置と同様、配向膜上に重合性モノマーがラジカル重合することによって形成されたPSA層を備えるが、配向処理がなされた配向膜が用いられており、それによってプレチルト角が80°以上90°未満となっている点で、実施形態1に係る液晶表示装置と異なっている。なお、実施形態2に係る液晶表示装置は、配向膜以外の構成については、実施形態1に係る液晶表示装置とほぼ同様である。また、実施形態2においても、PSA層を形成する際には、液晶層に対し閾値以上の電圧を印加した状態で光の照射を行うことが好ましいが、配向処理を施しているため、液晶層に対し閾値以上の電圧を印加した状態で光の照射を行わなくとも、比較的高い配向規制力を有するPSA層を得ることができる。

【0141】

なお、実施形態2においても、実施形態1と同様、配向膜材料中にはモノマーが添加されていてもよい。

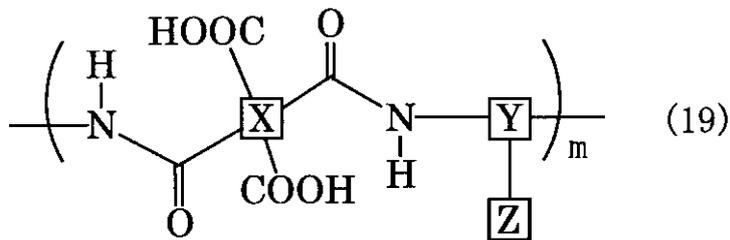
【0142】

以下、配向処理として光配向処理を行う方法、すなわち、光配向膜を形成する方法について、詳述する。まず、配向膜を形成する支持基板の上に、光反応性官能基を有する光配向膜材料を溶媒に溶かした溶液を印刷法等により塗布し、プリベークを行い、更に焼成を行い、溶媒成分を蒸発させて下地となる膜を形成する。光官能基は光結合型、光分解型のいずれであってもよい。光反応性官能基を有する化合物としては、例えば、下記一般式(19)で示されるポリアミド化合物、下記一般式(20)で示されるポリイミド化合物が挙げられる。なお、下記一般式においてZで表される官能基が、光反応性官能基として機能する。

10

【0143】

【化23】



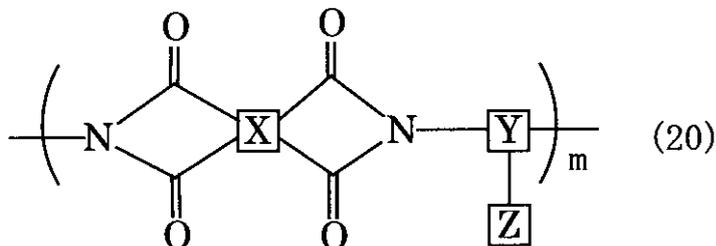
20

【0144】

(式中、Xは下記一般式(21-1)~(21-8)のいずれかを表し、Yは下記一般式(22-1)~(22-15)のいずれかを表し、Zは下記一般式(23-1)~(23-6)のいずれかの光反応性官能基を含む官能基を表す。mは括弧内の繰り返し構造の数を表し、正の整数である。)

【0145】

【化24】



30

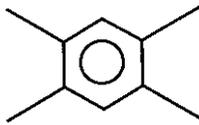
【0146】

(式中、Xは下記一般式(21-1)~(21-8)のいずれかを表し、Yは下記一般式(22-1)~(22-15)のいずれかを表し、Zは下記一般式(23-1)~(23-6)のいずれかの光反応性官能基を含む官能基を表す。mは括弧内の繰り返し構造の数を表し、正の整数である。)

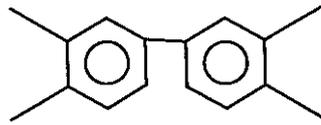
40

【0147】

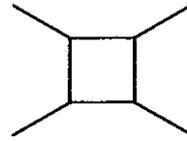
【化 2 5】



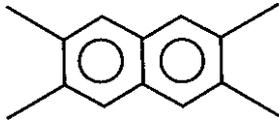
(21-1)



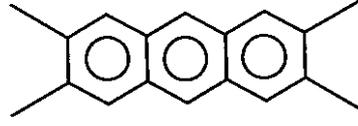
(21-2)



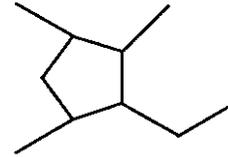
(21-3)



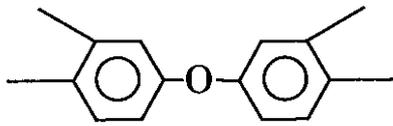
(21-4)



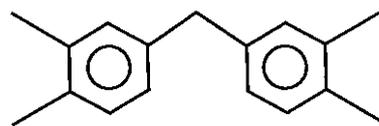
(21-5)



(21-6)



(21-7)



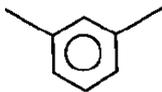
(21-8)

10

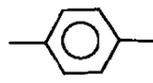
20

【 0 1 4 8】

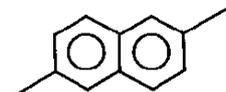
【化 2 6】



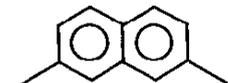
(22-1)



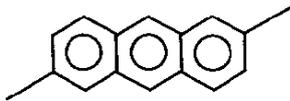
(22-2)



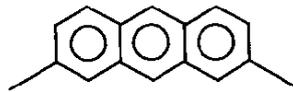
(22-3)



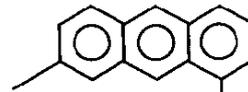
(22-4)



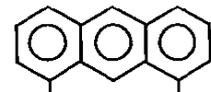
(22-5)



(22-6)

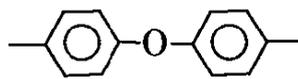


(22-7)

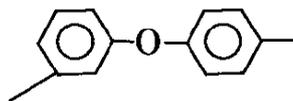


(22-8)

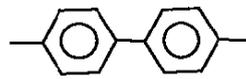
30



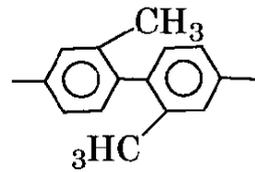
(22-9)



(22-10)

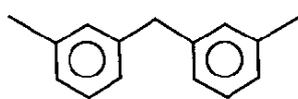


(22-11)

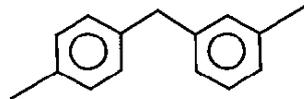


(22-12)

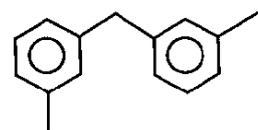
40



(22-13)



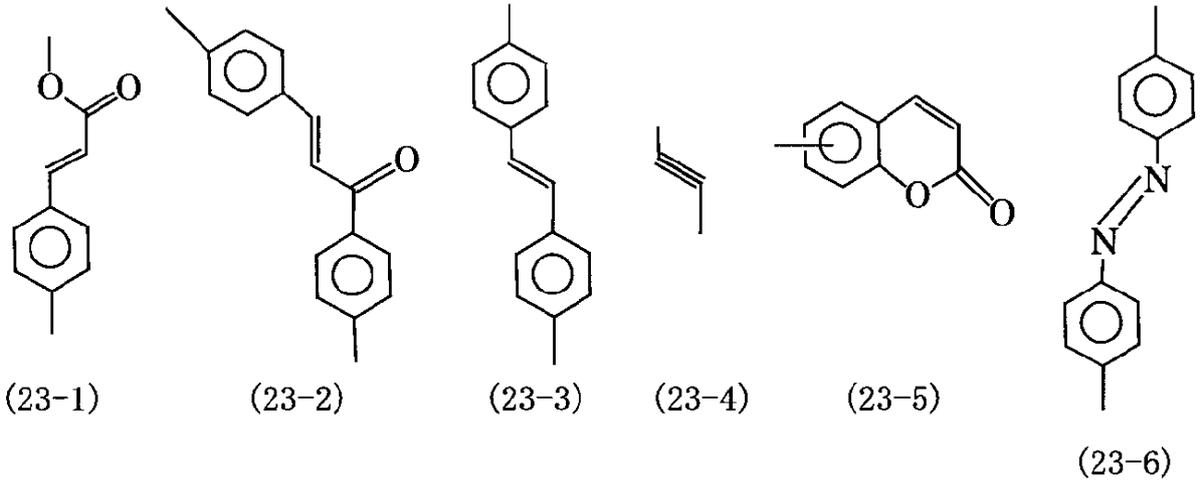
(22-14)



(22-15)

【 0 1 4 9】

【化27】



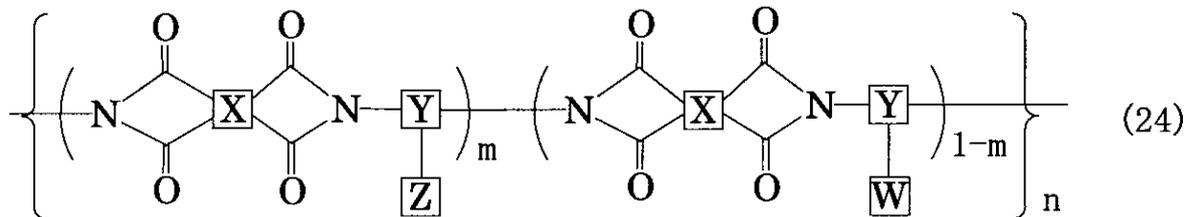
10

【0150】

また、実施形態2において用いられる光配向膜材料は、光反応性官能基を有する側鎖と、光反応性官能基を有さない側鎖とを有するコポリマー（共重合体）であってもよい。そのようなコポリマーとしては、下記化学式(24)又は(25)で示される化合物が挙げられる。

【0151】

【化28】



20

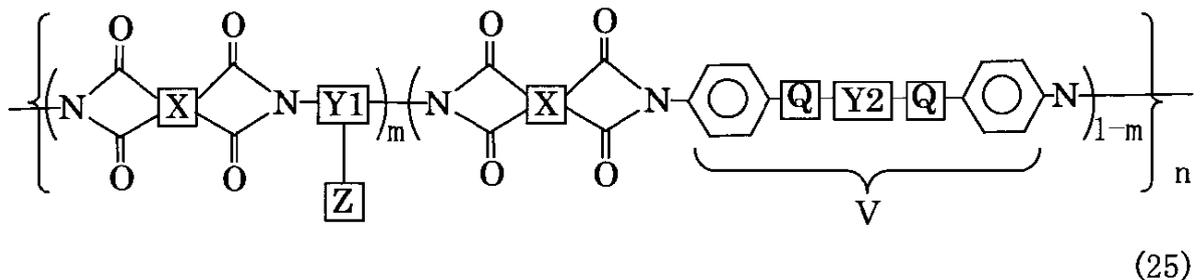
【0152】

(式中、Xは上記一般式(21-1)～(21-8)のいずれかを表し、Yは上記一般式(22-1)～(22-15)のいずれかを表し、Zは上記一般式(23-1)～(23-6)のいずれかの光反応性官能基を含む官能基を表し、Wは下記一般式(26-1)～(26-6)のいずれかを表し、mはコポリマー中のモノマーユニットの組成比を表し0から1の数値であり、nは重合度を表し正の整数である。下記一般式(26-1)～(26-6)においてD及びEは、同一若しくは異なるO、CO、COO、OCO、NHCO、CONH、S、互いに直接結合した2つのフェニレン基、メチレン基、及び、炭素数2～6のアルキレン基からなる一群から選択される2個の基を示す。)

30

【0153】

【化29】



40

【0154】

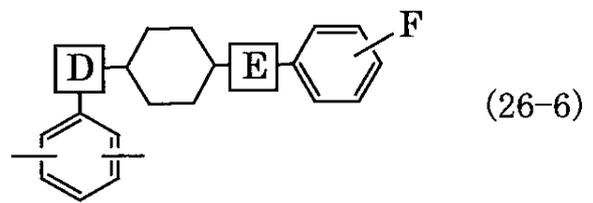
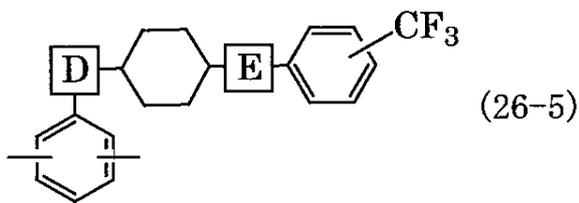
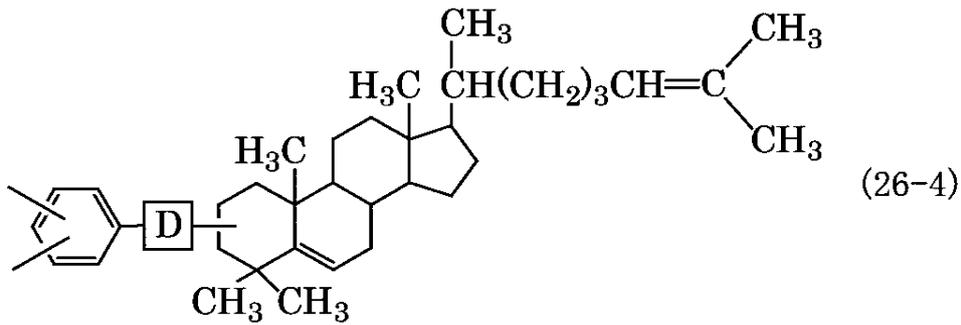
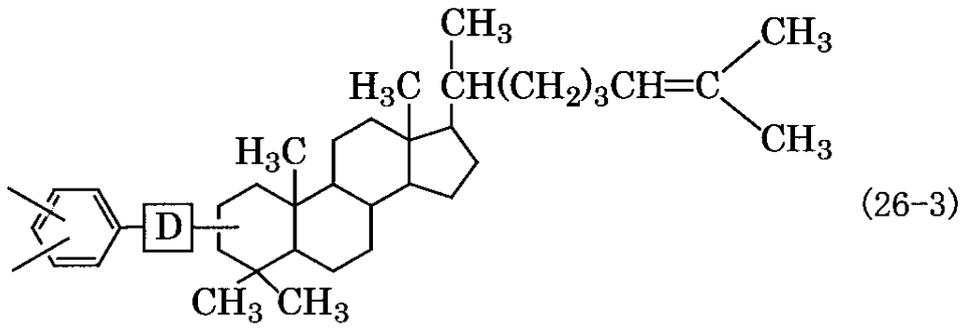
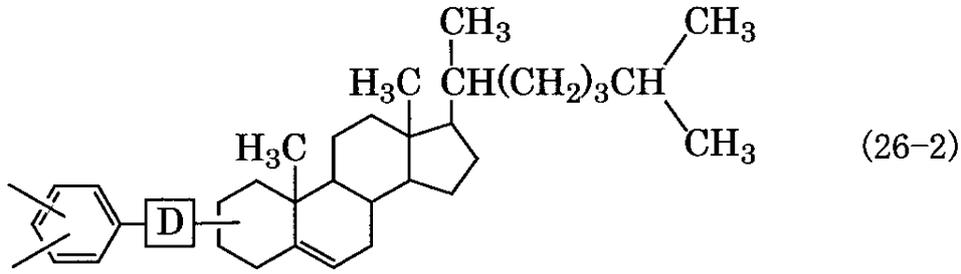
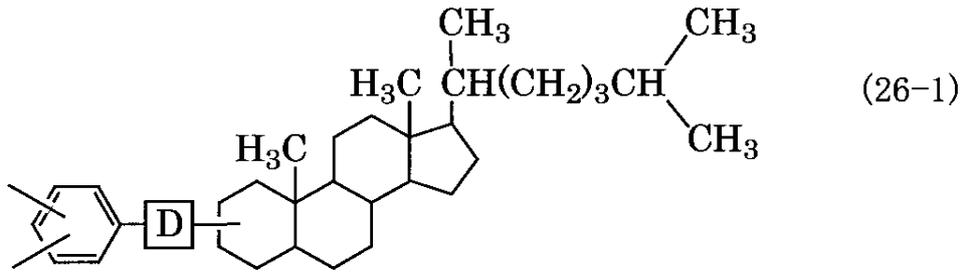
(式中、Xは上記一般式(21-1)～(21-8)のいずれかを表し、Y1は上記一般式(22-1)～(22-15)のいずれかを表し、Y2は炭素数が4～40の脂環式骨

50

格を有する 2 価の有機基を表し、Z は上記一般式 (2 3 - 1) ~ (2 3 - 6) のいずれかの光反応性官能基を含む官能基を表し、Q は O、CO、COO、OCO、NHCO、S、又は、フェニレン基と Y 2 とが直接結合していることを示す。m はコポリマー中のモノマーユニットの組成比を表し 0 から 1 の数値であり、n は重合度を表し正の整数である。V の部分に相当する例としては、下記一般式 (2 7 - 1) ~ (2 7 - 8) が挙げられる。下記一般式 (2 7 - 1) ~ (2 7 - 8) において A は、フェニレン基、又は、A を挟む両側の基が互いに直接結合していることを示し、B 又は C はそれぞれ独立に O、CO、COO、OCO、NHCO、CONH、S、Ar - Ar - CH₂ - (Ar はフェニレン基)、メチレン基、炭素数が 2 ~ 6 のアルキレン基及びフェニレン基から選ばれる 2 価の基を示す。)

【 0 1 5 5 】

【化 3 0】



【 0 1 5 6】

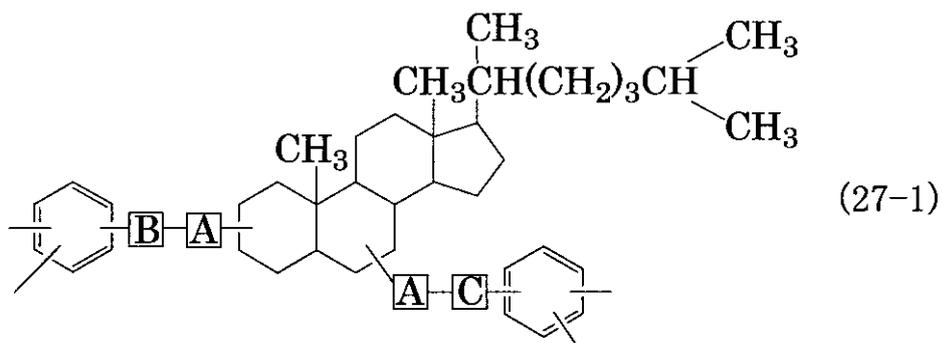
10

20

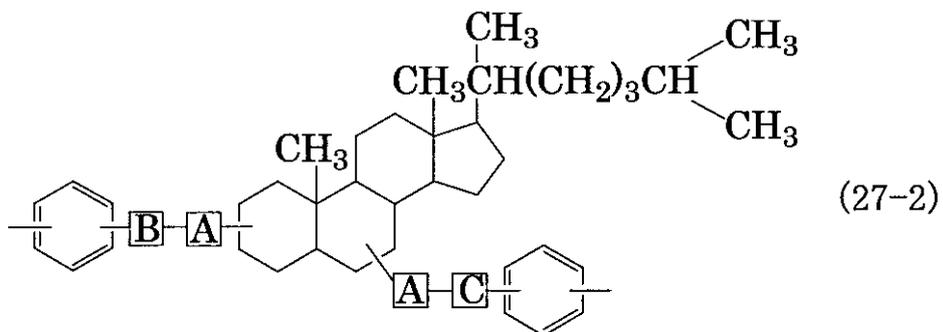
30

40

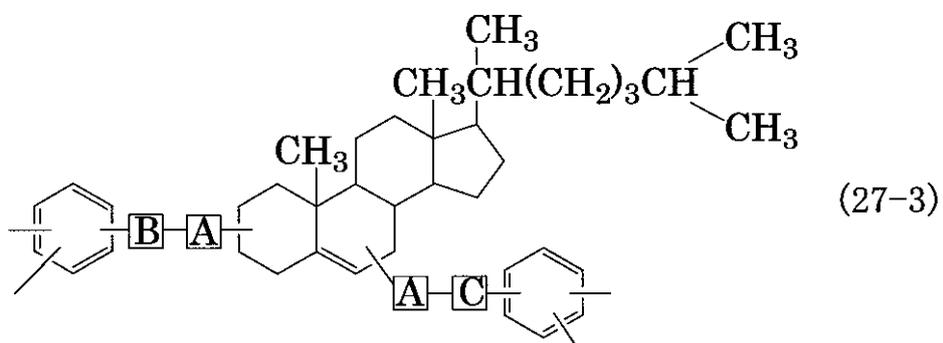
【化 3 1 - 1】



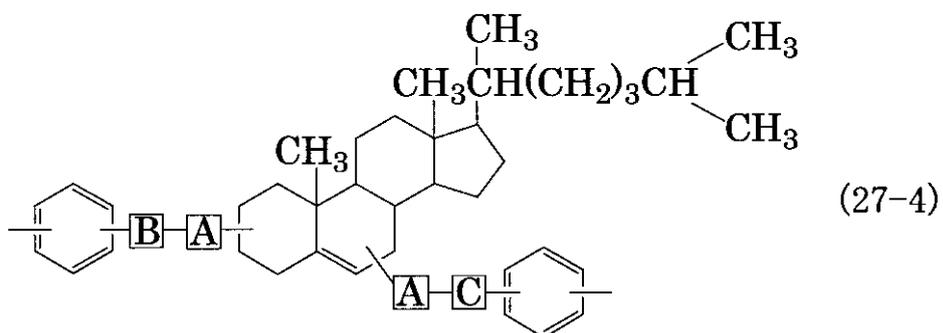
10



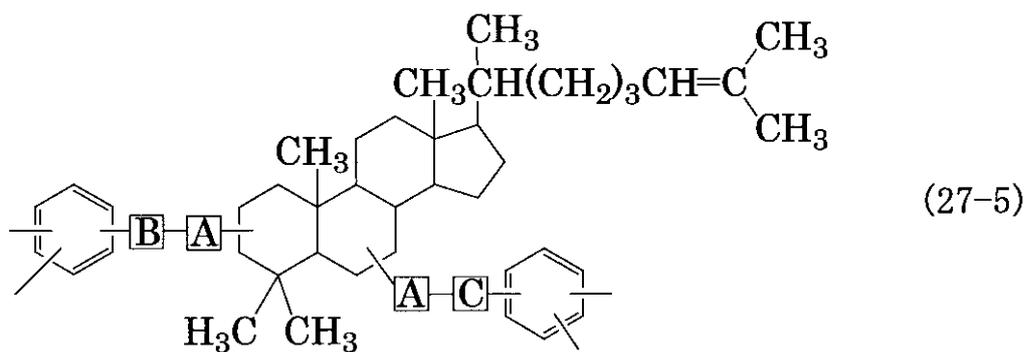
20



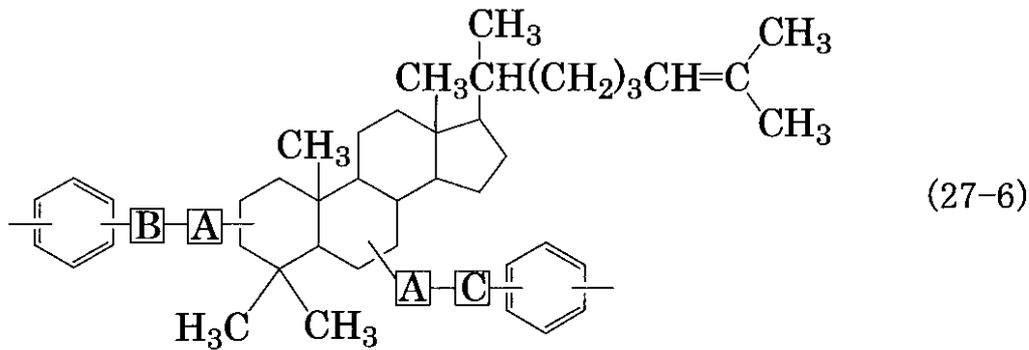
30



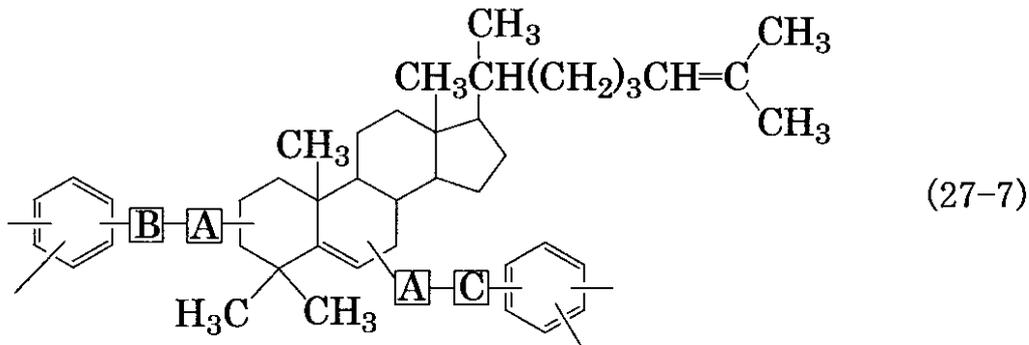
【化 3 1 - 2】



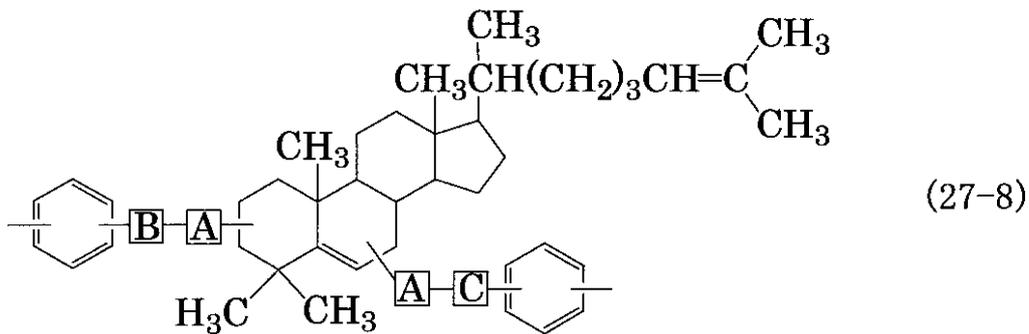
40



10



20



【 0 1 5 7 】

30

次に、斜め方向から、例えば、紫外線、好ましくは偏光紫外線を一定量で照射することにより、光配向膜は形成される。光配向膜によって液晶分子に付与されるプレチルト角の大きさは、光の照射時間、光の照射強度、照射する光の波長、光官能基の種類等により調節することができる。

【 0 1 5 8 】

また、このとき、配向処理方向を一对の基板で互いに直交するよう異ならせ、かつ、一つの画素が4つのドメイン (Domain) に分割されるタイプ4D-RTN (Reverse Twisted Nematic) モードの構成によれば、視野角が大きく改善される。4D-RTNにおいては高精度なプレチルト制御が求められるが、実施形態2の液晶表示装置によれば、配向膜上に形成されたPSA層の影響により、安定性に優れたプレチルトを得ることができるため、4D-RTNを用いたとしても十分な配向安定性を得ることができる。

40

【 0 1 5 9 】

なお、実施形態2に係る液晶表示装置を分解し、核磁気共鳴分析法 (NMR: Nuclear Magnetic Resonance)、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy)、質量分析法 (MS: Mass Spectrometry) 等を用いた化学分析により、配向膜の成分の解析、液晶層に含まれるPSA層形成用モノマー又はラジカル重合開始剤の成分の解析、PSA層中に存在するPSA層形成用モノマーの成分の解析、液晶層中に含まれるPSA層形成用モノマー又はラジカル重合開始剤の混入量、PSA層中のPSA層形成用モノマー又はラジカル重合開始剤の存在比等を確認することができる。

【 0 1 6 0 】

50

実施例 2

以下、実施形態 2 に係る液晶表示装置が備える液晶セルを実際に作製した例を示す。まず、一对の支持基板を用意し、垂直配向膜の材料となるポリイミド系溶液を一对の支持基板の表面にそれぞれ塗布し、80 の条件下でプリベークを行い、続いて 200 の条件下でポストベークを行った。

【0161】

次に、支持基板面に対して 40 ~ 50 ° 斜めの方向から、300 nm 付近に波長をもつ紫外偏光の照射を、100 mJ / cm² の照射量で行うことにより、光配向処理を行った。

【0162】

次に、一方の支持基板にシールを塗布し、もう一方の支持基板にビーズを散布し、一对の支持基板を互いに貼り合わせ、更に、一对の支持基板間に負の誘電率異方性を有する液晶材料を含む液晶層形成用組成物を注入した。本実施例で用いる液晶層形成用組成物には、実施例 1 と同様、上記化学式 (12) で示される化合物で表される二官能モノマーと、上記化学式 (13) で示される化合物で表されるラジカル重合開始剤とを含むサンプル、上記化学式 (12) で示される化合物で表される二官能モノマーと、上記化学式 (14) で示される化合物で表されるラジカル重合開始剤とを含むサンプル、及び、上記化学式 (12) で示される化合物で表される二官能モノマーと、上記化学式 (15) で表される 2 つのラジカル重合開始剤 (ベンゾフェノン及び N, N - ジエチルアニリン) とを含むサンプルをそれぞれ用意し、更に、各サンプルについて、二官能モノマー濃度に対するラジカル重合開始剤の濃度が、0.01 モル%、0.1 モル%、1 モル%、2.5 モル%、及び、5 モル% となるように調製された計 15 種類のサンプルを作製した。なお、上記化学式 (15) に基づくサンプルを調製するに当たっては、ベンゾフェノンと N, N - ジエチルアニリンとを等モル% 添加した。上記モル% はベンゾフェノン及び N, N - ジエチルアニリンのそれぞれの添加量である。

【0163】

次に、液晶層形成用組成物が間に注入された一对の支持基板に対し、130 で加熱急冷を行い、更に、電圧無印加の状態ブラックライト (300 ~ 350 nm にピーク波長がある紫外線) を 20 分間照射し、上記二官能モノマーの重合反応を行うことで、PSA 層が垂直配向膜上に形成された液晶セルをそれぞれ完成させた。

【0164】

続いて、完成した各液晶セルに対して 5 V で約 100 時間、バックライト照射を行い、照射後の各液晶セルについて、それぞれ電圧保持率 (VHR)、残留 DC 電圧、及び、チルト角変化量を測定した。

【0165】

VHR は、1 V、70 の条件で測定した。残留 DC 電圧は、DC オフセット電圧を 1 V、40 とし、フリッカ消去法により測定を行った。プレチルト角変化量については、バックライト光照射通電後のチルト角からバックライト光照射前のチルト角を差し引くことで算出した。

【0166】

また、液晶層形成用組成物中にラジカル重合体を含まないこと以外は本実施例のサンプルと同様の液晶セルを、これらのサンプルと対比するためのリファレンスセルとして作製し、同様の方法で、VHR、残留 DC 電圧、及び、バックライト照射通電に基づくチルト角変化量を測定した。

【0167】

表 4 は、上記各サンプルを用いた、約 100 時間バックライト光を照射した後の VHR (%) の測定結果を示す表である。

【0168】

【表 4】

	0mol%	0.01mol%	0.1mol%	1mol%	2.5mol%	5mol%
化学式(13)	—	99.1	98.2	97.0	96.5	94.1
化学式(14)	—	99.1	97.2	93.6	86.8	79.0
化学式(15)	—	99.1	99.0	98.3	97.1	95.6
重合開始剤なし	99.2	—	—	—	—	—

【0169】

表 4 に示すように、同一のラジカル重合開始剤濃度をもつサンプルであっても、重合反応開始時において上記化学式(13)及び(15)で表される化合物をラジカル重合開始剤として用いた例と、重合反応開始時において上記化学式(14)で表される化合物をラジカル重合開始剤として用いた例とを比較すると、VHRの低下は、上記化学式(14)で表される化合物を用いた例において、より大きくなることが確認された。これは、上記化学式(14)で表される化合物がラジカル重合の開始反応において二酸化炭素(CO₂)を発生させ、液晶層中に混在する気体密度が増加してしまったためと考えられる。

【0170】

上記化学式(13)で表される化合物、上記化学式(14)で表される化合物、及び、上記化学式(15)で表される化合物のいずれを用いた場合であっても、ラジカル重合開始剤の濃度が0.01モル%であるときには、99%以上のVHRが得られ、高い信頼性が得られた。

【0171】

なお、ラジカル重合開始剤が全く添加されていないサンプルについては、未反応ラジカル濃度がない分、VHRの低下はほとんど見られなかった。

【0172】

表 5 は、上記各サンプルを用いた、約100時間バックライト光を照射した後の残留DC電圧(mV)の測定結果を示す表である。なお、残留DC電圧の値は、DC電圧印加後1時間後の測定値である。

【0173】

【表 5】

	0mol%	0.01mol%	0.1mol%	1mol%	2.5mol%	5mol%
化学式(13)	—	30以下	70	150	250	320
化学式(14)	—	100	350	500	650	750
化学式(15)	—	30以下	30以下	30以下	40	70
重合開始剤なし	30以下	—	—	—	—	—

【0174】

表 5 に示すように、同一のラジカル重合開始剤濃度をもつサンプルであっても、重合反応開始時において上記化学式(13)及び(15)で表される化合物をラジカル重合開始剤として用いた例と、重合反応開始時において上記化学式(14)で表される化合物をラジカル重合開始剤として用いた例とでは、残留DC電圧は、上記化学式(14)で表される化合物をラジカル重合開始剤として用いた例において、より大きくなることが確認された。これは、上記化学式(14)で表される化合物がラジカル重合の開始反応において二酸化炭素(CO₂)を発生させ、液晶層中に混在する気体密度が増加してしまったためと考えられる。

【0175】

上記化学式(13)で表される化合物、上記化学式(14)、及び、上記化学式(15)で表される化合物のいずれを用いた場合であっても、ラジカル重合開始剤の濃度が0.01モル%であるときには、残留DC電圧は100(mV)以下となり、焼き付きの改善に良好な結果が得られた。

【0176】

なお、ラジカル重合開始剤が全く添加されていないサンプルについては、未反応ラジカル濃度がない分、残留DC電圧はほとんど見られなかった。

【0177】

表6は、上記各サンプルを用いた、バックライト光を照射しながら5Vで約100時間AC通電をしたときのチルト角変化量(°)の測定結果を示す表である。

【0178】

【表6】

	0mol%	0.01mol%	0.1mol%	1mol%	2.5mol%	5mol%
化学式(13)	—	0.05	0.02	0.01	0.01	0.01
化学式(14)	—	0.06	0.03	0.03	0.02	0.02
化学式(15)	—	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01
重合開始剤なし	0.3	—	—	—	—	—

10

【0179】

表6に示すように、各サンプルにおいて、重合反応開始時において上記化学式(13)及び(15)で表される化合物をラジカル重合開始剤として用いた例と、重合反応開始時において上記化学式(14)で表される化合物をラジカル重合開始剤として用いた例とを比較すると、プレチルト角変化量にほとんど差は見られなかった。これに対し、ラジカル重合開始剤を添加した例と、ラジカル重合開始剤を全く添加しなかった例とを対比すると、プレチルト角変化量は、ラジカル重合開始剤を全く添加しなかった例の方が一桁大きい値が確認された。これは、上記化学式(13)、(14)又は(15)で表される化合物で構成されるラジカル重合開始剤を添加した場合、すでに十分に重合が進行しており、バックライトの照射によって新たな重合が起こりにくいためであり、ラジカル重合開始剤を全く添加しない場合、未反応のモノマーが残存しており、バックライトの照射によって新たな重合が起こり、結果として、チルト角に変化を生じさせてしまうためであると考えられる。

20

【0180】

また、測定終了後の液晶セルを分解し、重合体層の分子量分布をGPCで評価したところ、上記化学式(13)、(14)及び(15)で表される重合開始剤を用いて重合体層を形成した重合体の分子量分布はいずれも5であり、重合開始剤なしの条件で重合体層を形成した重合体の分子量分布は15以上であった。

30

【0181】

以上の結果から、液晶層形成用組成物の中に重合性モノマーに対してラジカル重合開始剤を混入させることでプレチルト角の変化に基づく焼き付きの発生を減らすことができ、ラジカル重合開始剤の混入量を重合性モノマーに対して1モル%以下に調製することで、焼き付きの発生を抑制することができることがわかった。また、ラジカル重合開始剤としては、重合反応開始時に二酸化炭素(CO₂)等の気体を生じさせない材料を用いることが、VHRの低下、及び、残留DC電圧の増加を抑制する観点から好ましく、より焼き付きの発生を抑制することができることがわかった。更に、ラジカル重合開始剤の混入濃度は、1モル%であるときよりも0.1モル%であるときに、よりVHRの低下、及び、残留DC電圧の増加を抑制する効果が得られ、更に、0.1モル%であるときよりも0.01モル%であるときに、更にVHRの低下、及び、残留DC電圧の増加を抑制する効果が得られることがわかった。そして、配向処理が施された配向膜を用いることで、重合体層の形成が液晶層に対して電圧無印加状態での重合反応で行われたとしても、十分な配向規制力をもつ配向膜が得られ、焼き付きの低減に効果的であることがわかった。

40

【0182】

実施形態3

実施形態3は、本発明の重合体層形成用組成物及び液晶層形成用組成物を用いて作製を行った本発明の液晶表示装置の一例である。実施形態3に係る液晶表示装置は、実施形態1及び実施形態2に係る液晶表示装置と同様、配向膜上に重合性モノマーがラジカル重合す

50

ることによって形成された P S A 層を備えるが、重合性モノマーの重合反応を開始するために用いられるラジカル重合開始剤が、更に、ラジカル重合を停止させる重合停止剤でもある点で、実施形態 1 及び実施形態 2 と異なっている。以下、このように重合停止剤としても機能するラジカル重合開始剤を、イニファーター (Iniferter) ともいう。実施形態 3 に係る液晶表示装置は、P S A 層以外の構成については、実施形態 1 又は実施形態 2 に係る液晶表示装置とほぼ同様である。実施形態 3 においては、配向膜として、実施形態 1 のように配向処理されていないものを用いたとしても、実施形態 2 のように光配向処理がなされたものを用いたとしてもよい。また、実施形態 3 においても、必ずしも液晶層に対し閾値以上の電圧を印加した状態で光の照射を行う必要はないが、配向膜に高い配向安定性を付与する観点からは、液晶層に対し閾値以上の電圧を印加した状態で光の照射を行うことが好ましい。

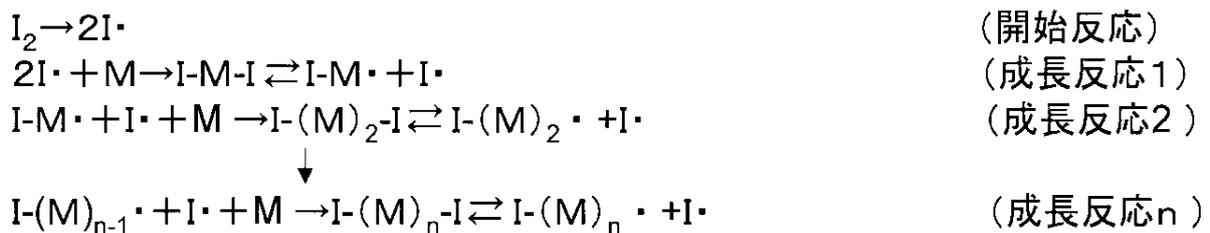
10

【0183】

以下に、イニファーターを用いたときのラジカル重合反応機構を示す。

【0184】

【化32】



20

【0185】

このように、上記イニファーターは、モノマーと結合することにより開始反応を生じさせ、更に、ポリマーの末端と結合することで、ラジカル重合反応を停止させる。これにより、重合体層を構成する重合体にラジカルが残存しにくくなるため、配向膜及び重合体層に蓄積される残留 DC 電圧を減少させることができる。そのため、実施形態 3 の液晶表示装置によれば、残留 DC 電圧に基づく焼き付きの発生を抑制することができる。

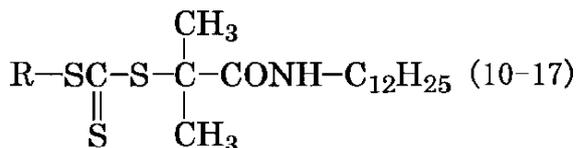
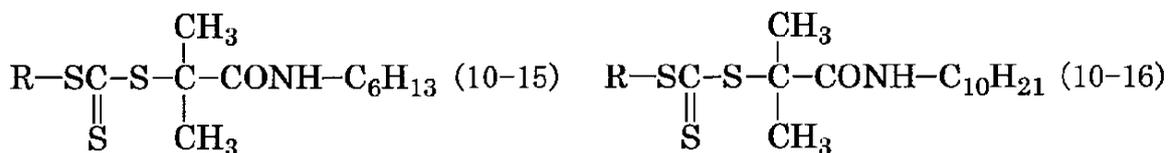
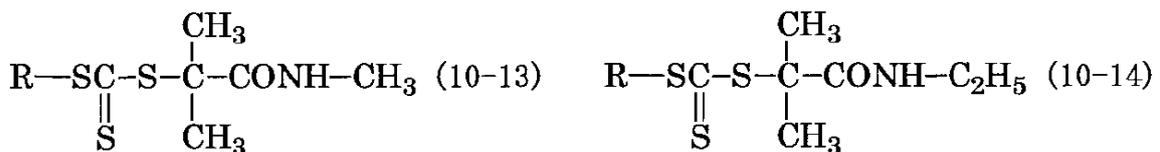
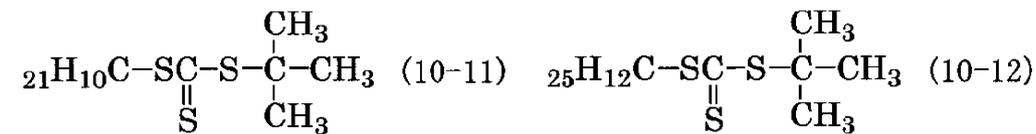
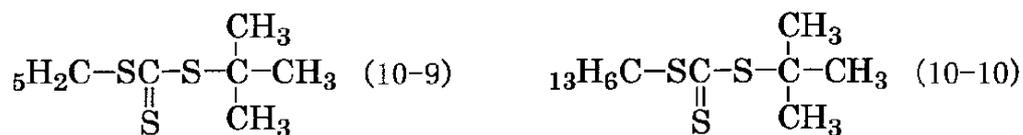
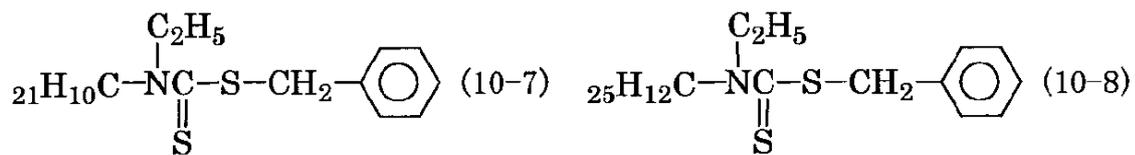
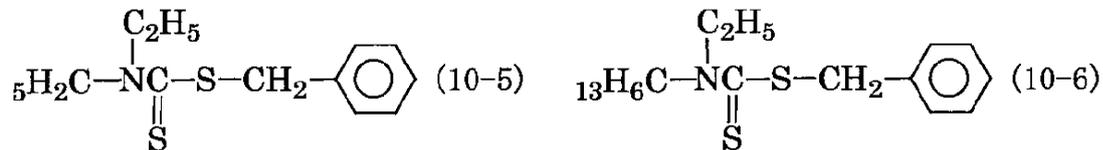
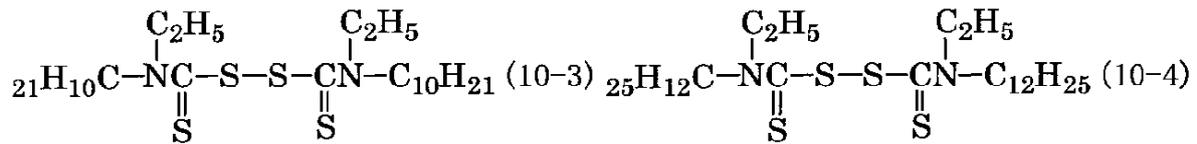
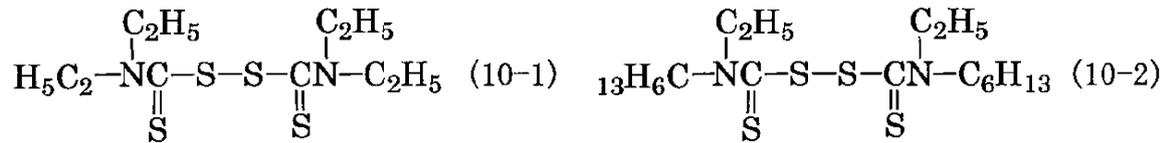
【0186】

実施形態 3 において用いることができるイニファーターとしては、下記化学式 (10-1) ~ (10-17) で表される化合物が挙げられる。

30

【0187】

【化 3 3】



【 0 1 8 8 】

(式中、RはCH₃、C₂H₅、C₆H₁₃、C₁₀H₂₁及びC₁₂H₂₅のいずれかを表す。)

【 0 1 8 9 】

また、イニファーターとなる上記化学式(10-1)~(10-17)で表される化合物は、ラジカル重合が開始する際に二酸化炭素(CO₂)等の気体を発生しない化合物であり、実施形態3で用いられるイニファーターとして、焼き付きを抑制する観点から好適な

10

20

30

40

50

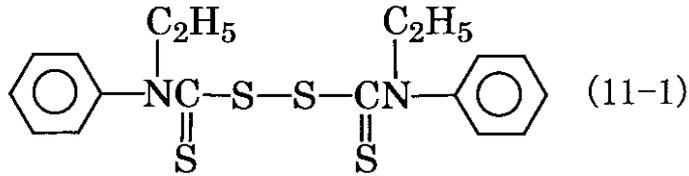
材料である。

【0190】

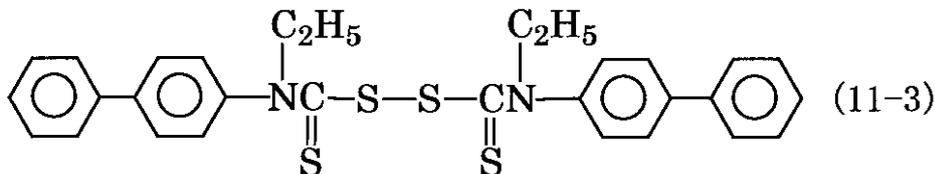
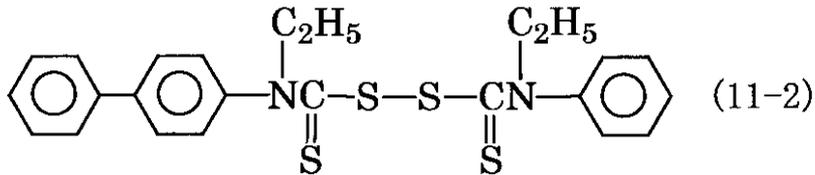
実施形態3においてより液晶層内での溶解性が高いイニファーターとしては、下記化学式(11-1)~(11-3)で表される化合物が挙げられる。

【0191】

【化34】



10



20

【0192】

上記化学式(11-1)~(11-3)で表される化合物はいずれも、重合開始点となる片方の末端又は両方の末端がフェニル基又は1,4-フェニレン基を有しているため、液晶材料に対する溶解度が高い。このように液晶材料に対する溶解度が高いラジカル重合開始剤を用いることで、より効率的にイニファーターが消費されることになるため、重合反応の反応速度がより向上し、未反応モノマーが残存する可能性をより低減させることができる。

【0193】

なお、実施形態3に係る液晶表示装置を分解し、核磁気共鳴分析法(NMR: Nuclear Magnetic Resonance)、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy)、質量分析法(MS: Mass Spectrometry)等を用いた化学分析により、配向膜の成分の解析、液晶層に含まれるPSA層形成用モノマー又はイニファーターの成分の解析、PSA層中に存在するPSA層形成用モノマーの成分の解析、液晶層中に含まれるPSA層形成用モノマー又はイニファーターの混入量、PSA層中のPSA層形成用モノマー又はイニファーターの存在比等を確認することができる。

30

【0194】

実施例3

以下、実施形態3に係る液晶表示装置が備える液晶セルを実際に作製した例を示す。まず、一对の支持基板を用意し、垂直配向膜の材料となるポリイミド系溶液を一对の支持基板の表面にそれぞれ塗布し、80℃の条件下でプリベークを行い、続いて200℃の条件下でポストベークを行った。

40

【0195】

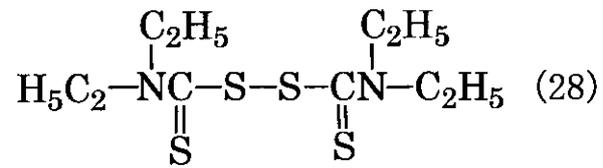
次に、一方の支持基板にシールを塗布し、もう一方の支持基板にビーズを散布し、一对の支持基板を互いに貼り合わせ、更に、一对の支持基板間に負の誘電率異方性を有する液晶材料を含む液晶層形成用組成物を注入した。本実施例で用いる液晶層形成用組成物には、上記化学式(12)で示される化合物で表される二官能モノマー(M)と、下記化学式(28)で示される化合物で表されるイニファーターを含むサンプルを用意し、更に、二官能モノマー濃度に対するイニファーターの濃度が、0.01モル%、0.1モル%、1

50

モル%、2.5モル%、及び、5モル%となるように調製された計5種類のサンプルを
製した。

【0196】

【化35】

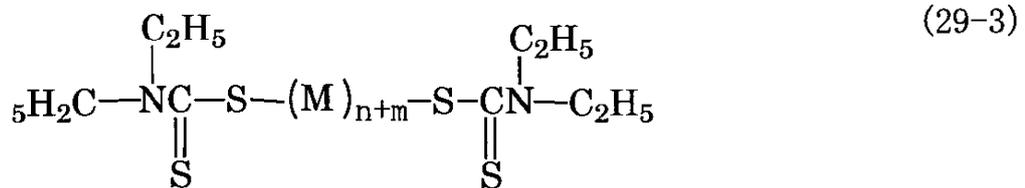
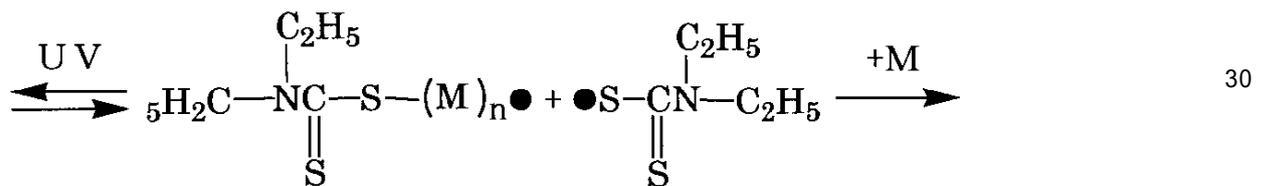
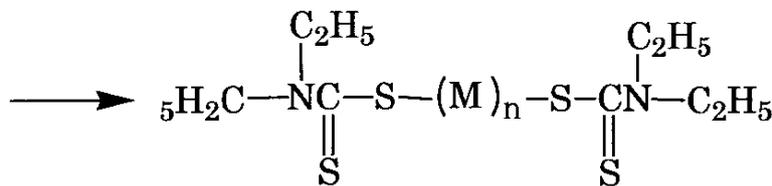
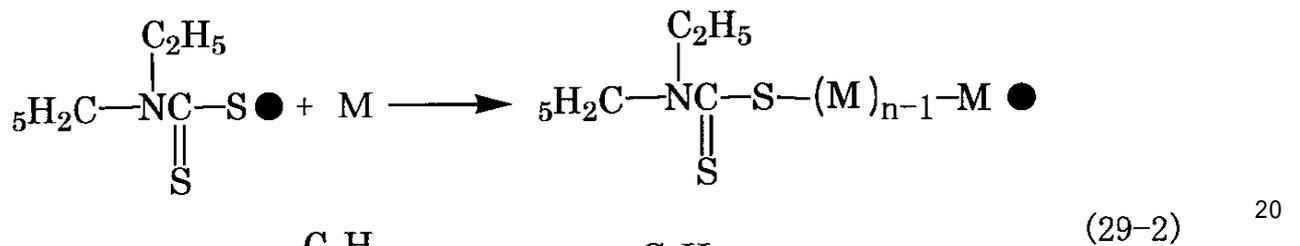
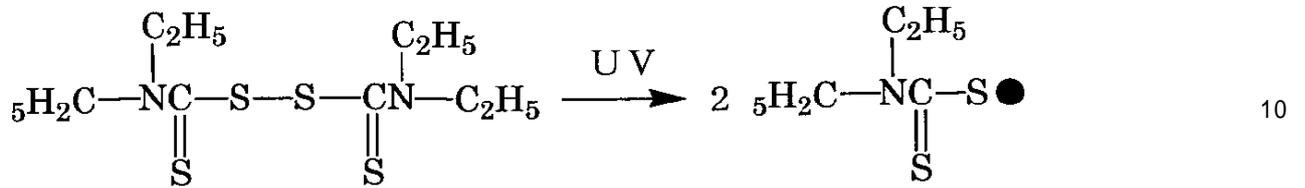
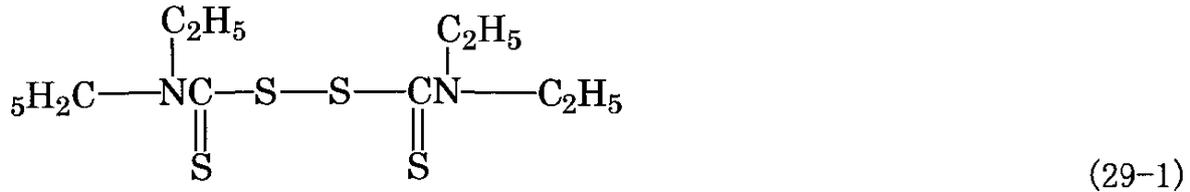


【0197】

ここで、上記化学式(28)で示される化合物で表されるイニファーターの反応機構を以
下に説明する。下記化学反応式(29-1)~(29-3)は、上記化学式(28)で示
される化合物で表されるイニファーターを用いてモノマーが重合する、3段階の反応機構
を示している。

【0198】

【化 3 6】



【 0 1 9 9 】

(式中、Mはモノマーを表し、m, nは正の整数を表す。)

【 0 2 0 0 】

実施例3におけるラジカル重合反応は、まず、上記化学反応式(29-1)で示されるように、イニファーターに対する紫外線の照射によって、イニファーターがラジカルを形成することから始まる。次に、上記化学反応式(29-2)で示されるように、ラジカルとなったイニファーターは、モノマー(M)と結合することでモノマー(M)のラジカル重合を開始させ、モノマー(M)が複数個つながるラジカル重合が進行すると、ラジカル重合末端のラジカルに、チオカルバメート基が共有結合する。また、上記化学反応式(29-2)の系に対して更に光の照射が行われると、上記化学反応式(29-3)で示されるように、チオカルバメート基は解離し、再び、モノマー(M)の重合反応が進行する。すなわち、上記化学反応式(29-3)においてチオカルバメート基は連鎖移動の役割を担

っている。そして、このようなチオカルバメート基の結合と解離とが繰り返し行われ、最終的には、ラジカル重合末端のラジカルに、チオカルバメート基が共有結合し、ラジカル重合反応は停止する。

【0201】

上記化学反応式(29-1)~(29-3)では、モノマー(M)の両末端に対しては、常にイニファーターの開裂した部位が結合している。そのため、通常のラジカル重合開始剤を用いた場合と比べ、液晶層内に存在するラジカルの濃度はより低くなる。

【0202】

このように、重合の開始と停止とを繰り返すイニファーターを用いることは、液晶層中に溶存する、ラジカル末端をもつモノマー及び/又はポリマーを含む系においてラジカル濃度を低く抑える点で好適であり、配向膜及びPSA層に残留DC電圧を生じさせにくくすることができ、その結果、焼き付きの発生を防止することができる。また、上記重合反応において二酸化炭素(CO₂)等の気体は発生しないので、この点からも焼き付きの発生は防止される。

【0203】

実施例3においては、イニファーターを含む液晶層形成用組成物が間に注入された一対の支持基板に対し、130で加熱急冷を行い、更に、液晶層に対して閾値以上の電圧を印加しながらブラックライト(300~350nmにピーク波長がある紫外線)を20分間照射し、上記二官能モノマー(M)の重合反応を行うことで、PSA層が垂直配向膜上に形成された液晶セルをそれぞれ完成させた。

【0204】

続いて、完成した各液晶セルに対して5Vで約100時間、バックライト光の照射を行い、照射後の各液晶セルについて、それぞれ電圧保持率(VHR)、残留DC電圧、及び、プレチルト角変化量を測定した。

【0205】

VHRは、1V、70の条件下で測定した。残留DC電圧は、DCオフセット電圧を1V、40とし、フリッカ消去法により測定を行った。プレチルト角変化量については、バックライト光照射通電後のチルト角からバックライト光照射前のチルト角を差し引くことで算出した。

【0206】

また、液晶層形成用組成物中にイニファーターを含まないこと以外は本実施例のサンプルと同様の液晶セルを、これらのサンプルと対比するためのリファレンスセルとして作製し、同様の方法で、VHR、残留DC電圧、及び、バックライト光照射通電に基づくプレチルト角変化量を測定した。

【0207】

表7は、上記各サンプルを用いた、100時間バックライト光を照射した後のVHR(%)の測定結果を示す表である。

【0208】

【表7】

	0mol%	0.01mol%	0.1mol%	1mol%	2.5mol%	5mol%
化学式(28)	—	99.1	98.8	97.6	97.1	96.4
重合開始剤なし	99.2	—	—	—	—	—

【0209】

上述のように、実施例3における重合反応の中では余分な気体の発生がなく、ラジカルの濃度も低いため、表7に示すように、いずれの濃度であっても十分な信頼性が得られ、特にイニファーターの濃度が0.01モル%であるときに、高い信頼性が得られた。

【0210】

なお、イニファーターが全く添加されていないサンプルについては、未反応ラジカル濃度がない分、VHRの低下はほとんど見られなかった。

【0211】

表8は、上記各サンプルを用いた、約100時間バックライト光を照射した後の残留DC電圧(mV)の測定結果を示す表である。なお、残留DC電圧の値は、DC電圧印加後1時間後の測定値である。

【0212】

【表8】

	0mol%	0.01mol%	0.1mol%	1mol%	2.5mol%	5mol%
化学式(28)	—	30以下	60	100	130	170
重合開始剤なし	30以下	—	—	—	—	—

10

【0213】

上述のように、実施例3における重合反応の中では余分な気体の発生がなく、ラジカルの濃度も低いため、表8に示すように、1モル%以下で残留DC電圧は100(mV)以下となり、焼き付きの改善に良好な結果が得られた。

【0214】

なお、イニファーターが全く添加されていないサンプルについては、未反応ラジカル濃度が少ない分、残留DC電圧はほとんど見られなかった。

【0215】

表9は、上記各サンプルを用いた、約100時間バックライト光を照射しながら5VでAC通電をしたときのチルト角変化量(°)の測定結果を示す表である。

20

【0216】

【表9】

	0mol%	0.01mol%	0.1mol%	1mol%	2.5mol%	5mol%
化学式(28)	—	0.05	0.02	0.01	0.01	0.01
重合開始剤なし	0.3	—	—	—	—	—

【0217】

表9に示すように、イニファーターを添加した例と、イニファーターを全く添加しなかった例とを比較すると、プレチルト角変化量は、イニファーターを全く添加しなかった例の方が一桁大きい値が確認された。イニファーターによる重合反応の停止機能により、バックライトが照射されることによって新たな重合が起こる可能性は大きく低減され、結果として、チルト角の変化の抑制に大きな効果をもたらすことが確認された。

30

【0218】

これは、イニファーターを添加した場合、十分に重合が進行するとともに、重合反応が停止し、バックライト光の照射によって新たな重合が起こりにくいためであり、一方で、イニファーターを全く添加しない場合、未反応のモノマーが残存しているうえ、重合反応が停止せず、バックライト光の照射によって新たな重合が起こり、結果として、プレチルト角に変化を生じさせてしまうためであると考えられる。

【0219】

また、測定終了後の液晶セルを分解し、重合体層の分子量分布をGPCで評価したところ、上記化学式(28)で表されるイニファーターを用いて重合体層を形成した重合体の分子量分布は3であり、イニファーターなしの条件で重合体層を形成した重合体の分子量分布は15以上であった。

40

【0220】

以上の結果から、液晶層形成用組成物の中にモノマーに対してイニファーターを混入させることで、プレチルト角の変化に基づく焼き付きの発生を大幅に減らすことができ、イニファーターの混入量を重合性モノマーに対し1モル%以下に調製することで、残留DC電圧に基づく焼き付きの発生を抑制することができることがわかった。また、イニファーターの混入濃度は、1モル%であるときよりも0.1モル%であるときに、よりVHRの低下、及び、残留DC電圧の増加を抑制する効果が得られ、更に、0.1モル%であるとき

50

よりも0.01モル%であるときに、更にVHRの低下、及び、残留DC電圧の増加を抑制する効果が得られることがわかった。

【0221】

なお、本願は、2009年4月6日に出願された日本国特許出願2009-092146号、及び、2009年9月10日に出願された日本国特許出願2009-209690号を基礎として、パリ条約ないし移行する国における法規に基づく優先権を主張するものである。該出願の内容は、その全体が本願中に参照として組み込まれている。

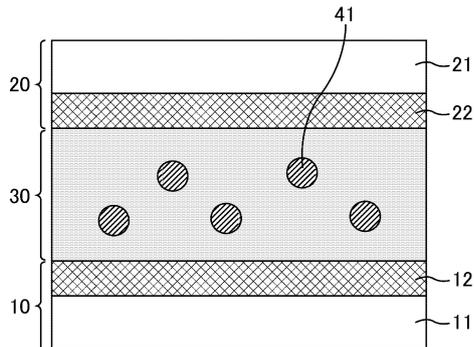
【符号の説明】

【0222】

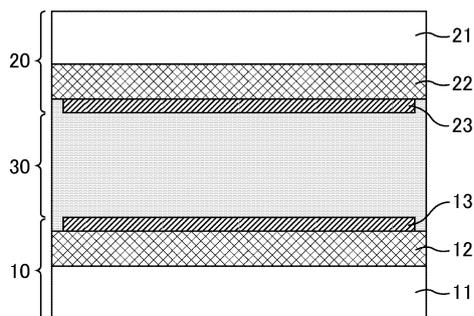
- 10：アレイ基板
- 11，21：支持基板
- 12，22：配向膜
- 13，23：PSA層（重合体層）
- 20：カラーフィルタ基板
- 30：液晶層
- 41：重合性モノマー

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 川平 雄一

日本国大阪府大阪市阿倍野区长池町2番2号 シャープ株式会社内

審査官 磯野 光司

(56)参考文献 特開2003-228050(JP,A)

特開2008-076950(JP,A)

特開平11-109393(JP,A)

特開2009-104119(JP,A)

特開平10-227998(JP,A)

特開2005-338613(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/1337