

(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2006-145992
(P2006-145992A)

(43) 公開日 平成18年6月8日(2006.6.8)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO2F 1/1337 (2006.01)	GO2F 1/1337 520	2H089
CO8F 2/50 (2006.01)	CO8F 2/50	2H090
GO2F 1/1341 (2006.01)	GO2F 1/1341	4J011

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2004-337916 (P2004-337916)	(71) 出願人	000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(22) 出願日	平成16年11月22日 (2004.11.22)	(74) 代理人	100101214 弁理士 森岡 正樹
		(72) 発明者	片岡 真吾 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通ディスプレイテクノロジーズ株式会社内
		Fターム(参考)	2H089 NA24 NA43 QA12 RA08 TA04 2H090 HB07Y HB16Y HB17Y HC06 HD11 KA07 LA03 MA01 MB12 MB14 4J011 AC04 FB01 PA22 PC02 QA07 SA01 SA62 UA01 VA05 WA10

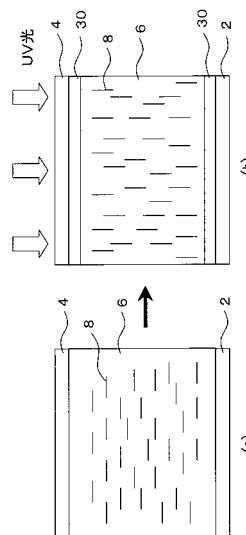
(54) 【発明の名称】 液晶表示装置及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、垂直配向型の液晶表示装置及びその製造方法に関し、製造コストをさらに低減できる液晶表示装置及びその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】対向配置された一対の基板2、4と、基板2、4間に封止された液晶6と、液晶6に混入された重合性成分が、塩素原子を含まない光開始剤により反応が促進されて重合し、基板2、4との界面近傍に形成され、液晶6を配向制御する光硬化物30とを有するように構成する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

対向配置された一对の基板と、
前記一对の基板間に封止された液晶と、
前記液晶に混入された重合性成分が、塩素原子を含まない光開始剤により反応が促進されて重合し、前記一对の基板との界面近傍に形成され、前記液晶を配向制御する光硬化物と
を有することを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 2】

請求項 1 記載の液晶表示装置において、
前記光開始剤は光により開裂し、いずれも環構造を有するラジカルを生成することを特徴とする液晶表示装置。

10

【請求項 3】

請求項 1 記載の液晶表示装置において、
前記光開始剤は、光により分子間水素引抜き型のラジカルを生成することを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 4】

請求項 3 記載の液晶表示装置において、
前記光開始剤はキサントン構造を有することを特徴とする液晶表示装置。

20

【請求項 5】

請求項 4 記載の液晶表示装置において、
前記光開始剤は対称構造を有することを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置において、
前記液晶中に残存する未反応の前記重合性成分の総量は、前記液晶に対し重量比で 1 . 0 % 以下であることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置において、
前記液晶は、滴下注入法を用いて封止されていることを特徴とする液晶表示装置。

30

【請求項 8】

請求項 7 記載の液晶表示装置において、
前記一对の基板は、可視光により硬化可能なシール材を用いて互いに貼り合わされていることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置において、
前記液晶は、可視光により硬化可能な封止材を用いて封止されていることを特徴とする液晶表示装置。

40

【請求項 10】

重合性成分と、塩素原子を含まない光開始剤とが混入された液晶を一对の基板間に封止し、
前記液晶に光を照射して、前記光開始剤により反応を促進させて前記重合性成分を重合し、
光硬化物を前記一对の基板との界面近傍に形成することを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶表示装置及びその製造方法に関し、特に、液晶分子が電圧無印加時に基板面にほぼ垂直に配向する垂直配向型の液晶表示装置及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、アクティブマトリクス型の液晶表示装置(LCD)としては、正の誘電率異方性を持つ液晶材料を基板面に水平に、かつ対向する基板間で90度ツイストするように配向させたTN(Twisted Nematic)モードの液晶表示装置が広く用いられている。しかし、TNモードの液晶表示装置は視角特性が悪いという問題を有しているため、視角特性を改善すべく種々の検討が行われている。 10

【0003】

TNモードに替わる方式として、負の誘電率異方性を持つ液晶材料を垂直配向させ、かつ基板表面に設けた突起やスリットにより電圧印加時の液晶分子の傾斜方向を規制するMVA(Multi-domain Vertical Alignment)方式の液晶表示装置が開発されている。MVA方式の液晶表示装置では、視角特性の大幅な改善に成功している。

【0004】

一般的なMVA方式の液晶表示装置について図9及び図10を用いて説明する。図9は、MVA方式の液晶表示装置の断面を斜めから見た概念図である。図10は、MVA方式の液晶表示装置の3画素分の構成及び液晶分子の配向方向を示す概念図である。図9(a)、(b)に示すように、MVA方式の液晶表示装置では、負の誘電率異方性を有する液晶材料の液晶分子108が、2枚のガラス基板110、111の間で基板面にほぼ垂直に配向している。図示していないが、一方のガラス基板110上には薄膜トランジスタ(TFT)に接続された画素電極が画素領域毎に形成されており、他方のガラス基板111上の全面には共通電極が形成されている。画素電極上には突起120が形成され、共通電極上には突起121が形成されている。突起120、121は交互に配列するように配置されている。画素電極、共通電極及び突起120、121上には、不図示の垂直配向膜が塗布形成されている。 20

【0005】

TFTがオフ状態で液晶分子108に電圧が印加されていない場合には、図9(a)に示すように、液晶分子108は基板界面にほぼ垂直に配向している。そして、TFTをオン状態にした場合には、液晶分子108に所定の電圧が印加され、突起120、121の形成構造によって液晶分子108の傾斜方向が規制される。これにより液晶分子108は、図9(b)に示すように複数の方向に配向する。例えば、図10のように突起120、121が形成されている場合には、液晶分子108は一画素内でA、B、C及びDの4方向にそれぞれ配向する。このようにMVA方式の液晶表示装置では、TFTをオン状態にした際に液晶分子108が一画素内で複数の方向に配向するので、良好な視角特性が得られる。 30

【0006】

MVA方式の液晶表示装置では、液晶分子108の傾斜方向は配向膜により規制されている訳ではない。したがってMVA方式は、TNモードを代表とする水平配向方式では必須であるラビング等の配向処理工程を必要としない。これにより、ラビングにより生じる静電気やゴミの問題をなくし、配向処理後の洗浄工程も不要であるというプロセス上の利点がある。また、プレティルトのばらつきによる表示むらが生じないという表示品質上の利点もある。上記のようにMVA方式の液晶表示装置は、製造プロセスの簡略化及び製造歩留りの向上により低コスト化が可能であり、また高い表示品質が得られるという特徴を有している。 40

【0007】

しかしながら、ラビングが不要なMVA方式の液晶表示装置といえども配向膜の塗布形 50

成は必要である。このため、配向膜印刷工程で生じる膜厚むらや異物の混入などによって製造歩留りが低下し、部材費やタクトタイムが増加してしまう。このように、従来のMVA方式の液晶表示装置には、配向膜印刷工程に起因して製造コストが増加してしまうという問題が依然として存在する。

【0008】

また、近年は液晶表示装置の大型化等に対応してマザーガラスの超大型化が進んでいる。ところが配向膜印刷装置は、超大型化が進むマザーガラスに対応していくことが困難である。さらに近年は、薄型で柔軟なフィルム状の基板や、平面ではなく屈曲した形状の基板なども用いられるようになってきている。これらの基板に配向膜を印刷するのは極めて困難である。このため、大型のマザーガラスや特殊な形状の基板を用いた液晶表示装置は、良好な液晶配向を得るのが困難であるという問題を有している。

10

【0009】

【特許文献1】特開平11-95221号公報

【特許文献2】特開平5-249471号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、製造コストをさらに低減できる液晶表示装置及びその製造方法を提供することにある。

【0011】

また本発明の目的は、大型のマザーガラスや特殊な形状の基板を用いても良好な液晶配向の得られる液晶表示装置及びその製造方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的は、対向配置された一对の基板と、前記一对の基板間に封止された液晶と、前記液晶に混入された重合性成分が、塩素原子を含まない光開始剤により反応が促進されて重合し、前記一对の基板との界面近傍に形成され、前記液晶を配向制御する光硬化物とを有することを特徴とする液晶表示装置によって達成される。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、製造コストをさらに低減できる液晶表示装置を実現できる。また、本発明によれば、大型のマザーガラスや特殊な形状の基板を用いても良好な液晶配向の得られる液晶表示装置を実現できる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の一実施の形態による液晶表示装置及びその製造方法について図1乃至図8を用いて説明する。図1は、本実施の形態による液晶表示装置の概略構成及びその製造方法を示している。まず、図1(a)に示すように、重合性成分と塩素原子を含まない光開始剤とが混入され、負の誘電率異方性を有する液晶6を一对の基板2、4間に封止する。本実施の形態では基板2、4上に垂直配向膜を塗布形成していないため、この段階の液晶分子8は基板面にほぼ平行に配向する。次に、図1(b)に示すように、紫外線(又は可視光)を液晶6に照射し、光開始剤により反応を促進させて重合性成分を重合させる。これにより、紫外線硬化物(光硬化物)30が、基板2、4との界面近傍に形成される。紫外線硬化物30は液晶6を配向規制する機能を有し、液晶分子8は基板面にほぼ垂直に配向する。

40

【0015】

本願出願人による日本国特許出願(特願2003-85220号、及び特願2003-420578号)では、配向膜を塗布形成せずに良好な液晶配向を得るための紫外線硬化物の構造及び形成方法が提案されている。これらの特許出願には、配向膜を塗布形成した液晶表示装置と同レベルの初期特性が得られる液晶表示装置が記載されている。しかしな

50

がら、鋭意試行の結果、液晶の良好な垂直配向性と長期的な信頼性とを両立させるためには、紫外線硬化物の形成条件のより一層の最適化が必要であることが分かった。

【0016】

液晶の劣化による電圧保持率の低下を考慮すると、液晶に照射できる紫外線の照射強度および照射量には上限がある。このため、光開始剤を液晶に添加していない場合、紫外線照射後の液晶中のモノマー残存率は一般に40%以上であり、かなり高くなっている。このように高い残存率でモノマーが残存していても、配向膜が塗布形成された従来の液晶表示装置と同レベルの初期特性（電圧保持率、残留DC値等）を得ることは可能である。しかし、長期放置試験での特性劣化が大きいこと、及びMVA方式の液晶表示装置に適用した場合にはコモン電圧が時間により変動すること等の問題が生じるため、配向膜が塗布形成された従来の液晶表示装置と真に同レベルの特性が得られるとは言えない。

10

【0017】

これに対し、液晶を劣化させることなく、できる限り多くのモノマーを反応させるためには、波長310nm以上の光でラジカルを発生させる光開始剤を添加する必要がある。このような光開始剤を液晶に添加することにより、モノマーの残存率を10%前後に低減できることが分かった。しかし、不純物を液晶中に放出するような光開始剤を添加してしまると、反応性が高まるものの電圧保持率は低下してしまう。塩素原子がラジカルとして作用する光開始剤は極めて高い反応性を有するが、上記の点からこの光開始剤を用いることはできないことが分かった。

【0018】

さらに試行を重ねた結果、塩素原子ほど小さくなく、ある程度分子量の大きい分子がラジカルとして作用する光開始剤を添加した場合であっても、電圧保持率が低下してしまうことが多いことが分かった。そして、良好な電圧保持率を得るためには、開裂後に生成されるラジカルがいずれも環構造を有するような光開始剤を用いることが重要であることが見出された。また、開裂することにより信頼性を低下させる要因が生じるため、開裂せずにラジカルを生成する光開始剤、すなわち分子間水素引抜き型の光開始剤を用いればよいことが分かった。これらの光開始剤を用いて紫外線硬化物を形成することにより、初期の電圧保持率が向上するとともに長期信頼性が大幅に改善される。

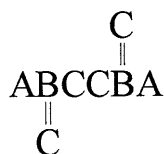
20

【0019】

また、従来の配向膜と同レベルの電気的特性面での信頼性（初期の電圧保持率及び残留DC値の大きさや、これらの特性の長期間放置での劣化度）を得るためには、モノマー（多官能モノマー）の構造の対称性が極めて重要であることが見出されている。このことを光開始剤にも応用した結果、優れた特性が得られることが分かった。すなわち、キサントン（xanthone）構造を有し、かつ対称構造を有する光開始剤を液晶に添加して紫外線硬化物を形成することにより、配向膜の塗布形成された液晶表示装置より良好な電圧保持率が得られ、長期信頼性の極めて高い液晶表示装置が得られる。ここで、「対称構造を有する」とは、その分子（原子）配列において、線対称もしくは点对称といった対称性を有することをいう。例えば原子もしくは分子A、B、Cからなる化学式1

30

【化1】



40

は「対称構造を有する」構造の1つである。また、この光開始剤を用いて紫外線硬化物が形成されたMVA方式の液晶表示装置では、配向膜が塗布形成されたMVA方式の液晶表示装置と比較して表示の焼付き等が発生し難くなる。

【0020】

50

ここで、紫外線硬化物30を形成する際に照射する光の波長領域が問題となる。電氣的に安定した紫外線硬化物30を形成できたとしても、その形成段階で液晶6そのものが劣化してしまえば表示装置としての信頼性を得ることはできない。液晶6を劣化させないためには、フィルタを用いて310nm未満の短波長領域をカットした紫外線を照射した方がよく、さらに紫外線の波長310nmでの強度が $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$ 以下であることが望ましいことが分かった。ただし、波長310nmでの強度が完全にゼロである紫外線を用いると所望の液晶配向が得難くなる。そのため、波長310nmでの強度が $0.02\sim 0.05\text{mW}/\text{cm}^2$ 程度である紫外線を照射するのが望ましい。したがって、光開始剤としても、上記の条件下でラジカル発生が可能な構造を有している必要がある。

【0021】

10

また、上記のような光開始剤を用いて基板界面に紫外線硬化物を形成したとしても、全ての条件において信頼性に優れた液晶表示装置を実現できる訳ではない。紫外線硬化物形成後の液晶の電氣的特性及び長期信頼性は、モノマーの反応量に大きく依存するためである。具体的には、紫外線硬化物形成後の液晶中に含まれる未反応モノマーの総量が、液晶に対し重量比で1.0%以下であることが望ましい。さらには、モノマーの反応量に飽和が見られ始めた時点で紫外線硬化物形成プロセスを止めることが望ましい。紫外線の照射を一定以上続けると、照射エネルギーがモノマーの重合反応にではなく液晶に対するダメージの蓄積に寄与し、特性の劣化が始まってしまうためである。

【0022】

また本実施の形態は、滴下注入(ODF)法と組み合わせることで利点を最大限に発揮する。モノマーを混合した液晶を従来のようなディップ式の真空注入により大型パネルに注入すると、液晶注入口に対向する端部にモノマーの分布に起因する配向異常が生じ、表示むらとして視認されてしまう。

20

【0023】

一方、滴下注入法を用い、配向膜を形成した基板上に液晶を滴下して作製した液晶表示パネルでは、図2に示すような表示むら(滴下痕)50が、表示領域52内の液晶を滴下した箇所に視認され易いという問題がある。ところが、本実施の形態では基板上に配向膜が形成されていないので、滴下注入法を用いても滴下痕50が極めて視認され難い。

【0024】

従来のパネル工程では、配向膜印刷装置、基板貼合せ装置、及び液晶注入装置の3つの装置を設置した生産ラインを構築する必要があった。しかし、本実施の形態を滴下注入法と組み合わせることによって、上記の3つの装置を滴下注入装置1台のみに置き換えることができる。したがって、簡素な生産ラインで信頼性に優れた液晶表示装置を低コストで製造できる。

30

【0025】

ところで滴下注入法では、一般に紫外線硬化型のシール材を一方の基板の外周部に切れ目なく塗布し、他方の基板と貼り合わせた後に紫外線を照射してシール材を硬化させる。ところが、滴下注入法では基板貼合せと同時に液晶が充填されるので、シール材近傍の液晶にも紫外線が照射されることになる。このため、液晶中のモノマーの重合反応が局所的に進行してしまう。重合反応の局所的な進行を防ぐためには、可視光により硬化可能なシール材を用い、シール材を可視光により硬化させるのが望ましい。こうすることにより、シール材近傍の液晶に照射されるのが可視光になるため、モノマーの重合が開始されることはない。なお、ディップ式の真空注入を用いる場合であっても、上記と同様の理由により、可視光により硬化可能な封止材を用いて液晶を封止するのが望ましい。

40

【0026】

また、本実施の形態では配向膜を印刷する必要がないため、大型のマザーガラスや、薄型で柔軟なフィルム状の基板、平面ではなく屈曲した形状の基板などを用いて作製される液晶表示装置でも良好な液晶配向が容易に得られる。

以下、本実施の形態による液晶表示装置及びその製造方法について、実施例を用いてより具体的に説明する。

50

【0027】

(実施例1)

メルク社製のネガ型液晶Aにラウリルアクリレートを質量モル濃度 1.3×10^{-4} mol/g で溶かした。次に、ラウリルアクリレートを溶かした液晶に、図3に示す二官能モノマーaを上記の1/10の質量モル濃度にあたる 1.3×10^{-5} mol/g で溶かし、混合液晶を作製した。続いて、上記の混合液晶を4つに分け、そのうち1つには光開始剤を添加せず、他の3つには図4(a)~(c)に示す3種類の光開始剤A~Cをモノマーに対して2.0mol%となるようにそれぞれ添加した。ここで、光開始剤A~Cはいずれもアセトフェノン構造を有している。光開始剤A、Bは塩素原子を含んでおり、光開始剤Cは塩素原子を含んでいない。

10

【0028】

ITOからなる電極がそれぞれ形成された一对のガラス基板をセル厚 $4.25 \mu\text{m}$ となるように貼り合わせ、4つの空セルを作製した。両ガラス基板には配向膜を塗布形成しなかった。次に、4種類の混合液晶を各空セルに注入して封止し、4種類の評価セルを作製した。次に、無偏光の紫外線を各評価セルの混合液晶に照射した。紫外線の照射強度は 1 mW/cm^2 とし、照射エネルギーは 9000 mJ/cm^2 とした。

【0029】

4種類の評価セルに対して液晶の配向状態の観察と電圧保持率等の測定とを行った。その結果を表1に示す。

【0030】

20

【表1】

光開始剤	垂直配向	初期電圧保持率 (%) (保持期間16.7ms)	モノマー残存率 (%)	保持率低下率 (%) (70°C、1000時間)
なし	○	96.9	75	7.8
A	○	2.2	29	—
B	○	7.8	32	—
C	○	95.4	27	4.2

30

【0031】

紫外線を照射する前は、全ての評価セルの液晶は方位角方向にランダムな水平配向であったが、紫外線を照射した後は、表1に示すように全ての評価セルの液晶で垂直配向が得られた。ガスクロマトグラフィを用い、各評価セルのモノマーの残存率(紫外線照射後のモノマー量/紫外線照射前のモノマー量)を測定した。光開始剤を添加した3種類の評価セルのモノマー残存率は、光開始剤を添加していない評価セルのモノマー残存率の半分以下である30%前後にまで低減されていた。光開始剤を添加した評価セルのモノマーの総量は、液晶に対して重量比で1.0%以下であった。初期電圧保持率については高い評価セルと低い評価セルとに2分された。塩素原子を含む光開始材A、Bを添加した評価セルでは、初期電圧保持率が極めて低くなってしまうことが分かった。光開始剤Cを添加した評価セルと光開始剤を添加していない評価セルとを比較すると、光開始剤を添加していない評価セルの方が初期電圧保持率は高かった。しかし、70で1000時間放置した後の電圧保持率を比較したところ、光開始剤Cを添加した評価セルの電圧保持率(91.4%(=0.954×(1-0.042)))の方が、光開始剤を添加していない評価セルの電圧保持率(89.3%(=0.969×(1-0.078)))よりも高かった。

40

【0032】

50

(実施例2)

メルク社製のネガ型液晶Aにラウリルアクリレートを質量モル濃度 1.3×10^{-4} mol/g で溶かした。次に、ラウリルアクリレートを溶かした液晶に、図3に示した二官能モノマーaを上記の1/10の質量モル濃度にあたる 1.3×10^{-5} mol/g で溶かし、混合液晶を作製した。続いて、上記の混合液晶を3つに分け、そのうち1つには光開始剤を添加せず、他の2つには図5(a)、(b)に示す2種類の光開始剤D、Eをモノマーに対して2.0mol%となるようにそれぞれ添加した。ここで、光開始剤D、Eはいずれも2つの環構造を有し、光により開裂したときにいずれも環構造を有するラジカルを生成する。

【0033】

ITOからなる電極がそれぞれ形成された一对のガラス基板をセル厚 $4.25 \mu\text{m}$ となるように貼り合わせ、3つの空セルを作製した。両ガラス基板には配向膜を塗布形成しなかった。次に、3種類の混合液晶を各空セルに注入して封止し、3種類の評価セルを作製した。次に、無偏光の紫外線を各評価セルの混合液晶に照射した。紫外線の照射強度は 1 mW/cm^2 とし、照射エネルギーは 9000 mJ/cm^2 とした。

【0034】

3種類の評価セルに対して液晶の配向状態の観察と電圧保持率等の測定とを行った。その結果を表2に示す。

【0035】

【表2】

光開始剤	垂直配向	初期電圧保持率 (%) (保持期間16.7ms)	モノマー残存率 (%)	保持率低下率 (%) (70°C、1000時間)
なし	○	96.9	75	7.8
D	○	97.2	28	3.9
E	○	98.1	27	3.4

【0036】

実施例1と同様に、紫外線を照射する前は、全ての評価セルの液晶は方位角方向にランダムな水平配向であったが、紫外線を照射した後には、表2に示すように全ての評価セルの液晶で垂直配向が得られた。ガスクロマトグラフィを用い、各評価セルのモノマーの残存率を測定した。光開始剤を添加した2種類の評価セルのモノマー残存率は、どちらも30%未満にまで低減されていた。光開始剤を添加した評価セルのモノマーの総量は、液晶に対して重量比で1.0%以下であった。初期電圧保持率を比較すると、光開始剤を添加した評価セルの電圧保持率の方が、光開始剤を添加していない評価セルの電圧保持率より高かった。また、70で1000時間放置した後の電圧保持率を比較しても、光開始剤Dを添加した評価セルの電圧保持率 ($93.4\% (= 0.972 \times (1 - 0.039))$) 及び光開始剤Eを添加した評価セルの電圧保持率 ($94.8\% (= 0.981 \times (1 - 0.034))$) の方が、光開始剤を添加していない評価セルの電圧保持率 (89.3%) より高かった。光開始剤D、Eを比較すると、光開始剤Eを添加した評価セルの方が優れた結果を示した。

【0037】

(実施例3)

メルク社製のネガ型液晶Aに、図6に示す単官能モノマーを質量モル濃度 1.3×10

10

20

30

40

50

10^{-4} mol/g で溶かした。次に、単官能モノマーを溶かした液晶に、図 3 に示した二官能モノマー a を上記の 1/10 の質量モル濃度にあたる 1.3×10^{-5} mol/g で溶かし、混合液晶を作製した。続いて、上記の混合液晶を 5 つに分け、そのうち 1 つには光開始剤を添加せず、他の 4 つには図 7 (a) ~ (d) に示す 4 種類の光開始剤 F ~ I をモノマーに対して 2.0 mol% となるようにそれぞれ添加した。ここで、光開始剤 F ~ I は、開裂せずに水素引抜きにより分子間水素引抜き型のラジカルを生成する。また、光開始剤 F ~ I はいずれもキサントン構造を有し、そのうち光開始剤 F、H は対称構造を有している。

【0038】

ITO からなる電極がそれぞれ形成された一対のガラス基板をセル厚 $4.25 \mu\text{m}$ となるように貼り合わせ、5 つの空セルを作製した。両ガラス基板には配向膜を塗布形成しなかった。次に、5 種類の混合液晶を各空セルに注入して封止し、5 種類の評価セルを作製した。次に、無偏光の紫外線を各評価セルの混合液晶に照射した。紫外線の照射強度は 1 mW/cm^2 とし、照射エネルギーは 8000 mJ/cm^2 とした。

10

【0039】

5 種類の評価セルに対して液晶の配向状態の観察と電圧保持率等の測定とを行った。その結果を表 3 に示す。

【0040】

【表 3】

20

光開始剤	垂直配向	初期電圧保持率 (%) (保持期間16.7ms)	モノマー残存率 (%)
なし	○	88.3	78
F	○	98.5	<20
G	○	97.4	<20
H	○	98.4	22
I	○	97.2	<20

30

【0041】

実施例 1 及び 2 と同様に、紫外線を照射する前は、全ての評価セルの液晶は方位角方向にランダムな水平配向であったが、紫外線を照射した後は、表 3 に示すように全ての評価セルの液晶で垂直配向が得られた。ガスクロマトグラフィを用い、各評価セルのモノマーの残存率を測定した。光開始剤を添加した 4 種類の評価セルのモノマー残存率は、いずれも 20% 前後にまで低減されていた。初期電圧保持率を比較すると、光開始剤を添加した評価セルの電圧保持率の方が、光開始剤を添加していない評価セルの電圧保持率より大幅に高かった。光開始剤 F ~ I を比較すると、対称構造を有する光開始剤 F、H を添加した評価セルの方が優れた結果を示した。

40

【0042】

(実施例 4)

ガラス基板 111 側の突起 121 に代えてスリットを形成したこと以外は図 9 及び図 10 に示した構成と同様の 4 つの空セルを作製した。突起 120 の形成材料として、フォトレジストを用いた。突起 120 の幅は $10 \mu\text{m}$ とし、高さは $1.5 \mu\text{m}$ とした。空セルの 1 つには、JSR 社製ポリイミド材料 X をガラス基板 110、111 の対向面に塗布して配向膜を形成した。他の 3 つの空セルには配向膜を形成しなかった。空セルのセル厚は全

50

て $4.25 \mu\text{m}$ とした。

【0043】

メルク社製のネガ型液晶 A に、図 6 に示した単官能モノマーを質量モル濃度 $1.3 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ で溶かした。次に、単官能モノマーを溶かした液晶に、図 3 に示した二官能モノマー a を上記の $1/10$ の質量モル濃度にあたる $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ で溶かし、混合液晶を作製した。続いて、上記の混合液晶を 3 つに分け、そのうち 1 つには光開始剤を添加せず、他の 2 つには図 5 (b) に示した光開始剤 E、及び図 7 (a) に示した光開始剤 F をモノマーに対して $2.0 \text{ mol}\%$ となるようにそれぞれ添加した。配向膜の形成された空セルにはモノマーや光開始剤を添加していないネガ型液晶 A を注入し、配向膜の形成されていない 3 つの空セルには 3 種類の混合液晶をそれぞれ注入した。これにより、MVA 方式の 4 種類の評価セルを作製した。次に、モノマーの添加された 3 種類の評価セルの混合液晶に、スリットの形成されたガラス基板 111 側から無偏光の紫外線を照射した。紫外線の照射強度は 1 mW/cm^2 とし、照射エネルギーは 8000 mJ/cm^2 とした。

10

【0044】

4 種類の評価セルを用いて、電圧保持率 (保持期間 16.67 ms) の経時変化を比較した。図 8 (a) は配向膜の形成された評価セル (標準 MVA セル) の電圧保持率の経時変化を示すグラフであり、図 8 (b) は光開始剤の添加されていない評価セルの電圧保持率の経時変化を示すグラフである。図 8 (c) は光開始剤 E の添加された評価セルの電圧保持率の経時変化を示すグラフであり、図 8 (d) は光開始剤 F の添加された評価セルの電圧保持率の経時変化を示すグラフである。図 8 (a) ~ (d) の横軸は測定時間 (分) を表し、縦軸は電圧保持率 (%) を表している。また、印を結ぶ線は、スリットの形成されたガラス基板 111 側が + 電位になった状態 (Upper) での電圧保持率の変化を示し、印を結ぶ線は、スリットの形成されたガラス基板 111 側が - 電位になった状態 (Lower) での電圧保持率の変化を示している。印を結ぶ線は、両状態での電圧保持率の平均値を示している。

20

【0045】

図 8 (a) に示すように、標準 MVA セルでは、時間の経過とともに電圧保持率の極性依存が強まり、平均値も低下していった。図 8 (b) に示すように、光開始剤の添加されていない評価セルでは、標準 MVA セルと比較すると電圧保持率の極性差が若干少なく、平均値の低下も抑えられているが、標準 MVA セルとほとんど同様の結果であった。これに対し、図 8 (c) に示すように光開始剤 E の添加された評価セルでは、電圧保持率の平均値の変化がほとんど見られず、極性依存もかなり抑えられることが確認できた。さらに、図 8 (d) に示すように光開始剤 F の添加された評価セルでは、電圧保持率の平均値が標準 MVA セルよりも高く、しかも極性依存がほとんど生じない、極めて優れた特性が得られた。

30

【0046】

(実施例 5)

配向膜を両基板に印刷し、メルク社製のネガ型液晶 A を滴下注入法により充填して、MVA 方式の 17 インチワイド (1280×768 ドット) TFT 液晶表示パネルを作製した。中間調表示を行った結果、液晶を滴下した位置に図 2 に示したような滴下痕 50 が観察された。

40

【0047】

次に、配向膜を印刷することなく、ネガ型液晶 A に単官能モノマー及び二官能モノマーを溶かして光開始剤 F を添加した混合液晶を滴下注入法により充填して、上記と同様に MVA 方式の 17 インチワイド TFT 液晶表示パネルを作製した。モノマーの種類や濃度、光開始剤 F の添加量等は、実施例 4 と同様とした。初期状態での液晶は全面で水平配向であった。液晶を滴下した位置には、電圧無印加の状態で滴下痕が観察された。次に、この液晶表示パネルに対し、無偏光の紫外線を 1 mW/cm^2 で 9000 mJ/cm^2 だけ照射した。これにより、液晶は全面で垂直配向となった。中間調表示を行ったところ、全階

50

調で滴下痕は観察されず、極めて良好な液晶配向を得ることができた。

【0048】

以上説明したように、本実施の形態によれば、液晶表示装置、特にMVA方式に代表される垂直配向型の液晶表示装置において、配向膜形成工程が不要となるため、製造コストを大幅に削減できる。また、同時に長期信頼性に優れた液晶表示装置が実現可能である。さらに、従来方式の配向膜印刷装置では対応し切れない超大型のマザーガラスを用いても、その大きさに影響を受けることなく、液晶を配向制御する紫外線硬化物を容易に形成できる。同様に、凹凸の大きな基板や、平面状ではなく曲面状の基板などの配向膜印刷が困難な基板を用いても、液晶を配向制御する紫外線硬化物を容易に形成できる。したがって本実施の形態によれば、大型のマザーガラスや特殊な形状の基板を用いても良好な液晶配向の得られる液晶表示装置を実現できる。

10

【0049】

本発明は、上記実施の形態に限らず種々の変形が可能である。

例えば、上記実施の形態では透過型の液晶表示装置を例に挙げたが、本発明はこれに限らず、反射型や半透過型等の他の液晶表示装置にも適用できる。

【0050】

また、上記実施の形態ではアクティブマトリクス型の液晶表示装置を例に挙げたが、本発明はこれに限らず、単純マトリクス型の液晶表示装置にも適用できる。

【0051】

以上説明した実施の形態による液晶表示装置及びその製造方法は、以下のようにまとめられる。

20

(付記1)

対向配置された一对の基板と、

前記一对の基板間に封止された液晶と、

前記液晶に混入された重合性成分が、塩素原子を含まない光開始剤により反応が促進されて重合し、前記一对の基板との界面近傍に形成され、前記液晶を配向制御する光硬化物と

を有することを特徴とする液晶表示装置。

(付記2)

付記1記載の液晶表示装置において、

前記光開始剤は光により開裂し、いずれも環構造を有するラジカルを生成することを特徴とする液晶表示装置。

30

(付記3)

付記1記載の液晶表示装置において、

前記光開始剤は、光により分子間水素引抜き型のラジカルを生成することを特徴とする液晶表示装置。

(付記4)

付記3記載の液晶表示装置において、

前記光開始剤はキサントン構造を有することを特徴とする液晶表示装置。

40

(付記5)

付記4記載の液晶表示装置において、

前記光開始剤は対称構造を有することを特徴とする液晶表示装置。

(付記6)

付記1乃至5のいずれか1項に記載の液晶表示装置において、

前記液晶中に残存する未反応の前記重合性成分の総量は、前記液晶に対し重量比で1.0%以下であること

を特徴とする液晶表示装置。

(付記7)

50

付記 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置において、
前記一对の基板と前記液晶との界面近傍に、前記液晶を配向制御する配向膜が塗布形成
されていないこと
を特徴とする液晶表示装置。

(付記 8)

付記 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置において、
前記液晶は、滴下注入法を用いて封止されていること
を特徴とする液晶表示装置。

(付記 9)

付記 8 記載の液晶表示装置において、
前記一对の基板は、可視光により硬化可能なシール材を用いて互いに貼り合わされていること
を特徴とする液晶表示装置。

10

(付記 10)

付記 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置において、
前記液晶は、可視光により硬化可能な封止材を用いて封止されていること
を特徴とする液晶表示装置。

(付記 11)

付記 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置において、
前記液晶は、負の誘電率異方性を有するとともに電圧無印加時に前記基板面に対してほ
ぼ垂直に配向し、
電圧印加時の前記液晶の配向方向を規制する配向規制用構造物が前記一对の基板の少な
くとも一方に形成されていること
を特徴とする液晶表示装置。

20

(付記 12)

重合性成分と、塩素原子を含まない光開始剤とが混入された液晶を一对の基板間に封止
し、
前記液晶に光を照射して、前記光開始剤により反応を促進させて前記重合性成分を重合
し、
光硬化物を前記一对の基板との界面近傍に形成すること
を特徴とする液晶表示装置の製造方法。

30

【図面の簡単な説明】

【0052】

【図 1】本発明の一実施の形態による液晶表示装置の概略構成及びその製造方法を示す図
である。

【図 2】滴下注入法を用いて作製した従来の液晶表示パネルの滴下痕を示す図である。

【図 3】本発明の一実施の形態の実施例 1 による液晶表示装置に用いる二官能モノマーを
示す図である。

【図 4】本発明の一実施の形態の実施例 1 による液晶表示装置に用いる光開始剤を示す図
である。

40

【図 5】本発明の一実施の形態の実施例 2 による液晶表示装置に用いる光開始剤を示す図
である。

【図 6】本発明の一実施の形態の実施例 3 による液晶表示装置に用いる単官能モノマーを
示す図である。

【図 7】本発明の一実施の形態の実施例 3 による液晶表示装置に用いる光開始剤を示す図
である。

【図 8】本発明の一実施の形態の実施例 3 による液晶表示装置の電圧保持率の経時変化を
示すグラフである。

【図 9】MVA 方式の液晶表示装置の断面を斜めから見た概念図である。

【図 10】MVA 方式の液晶表示装置の 3 画素分の構成及び液晶分子の配向方向を示す概

50

念図である。

【符号の説明】

【0053】

2、4 基板

6 液晶

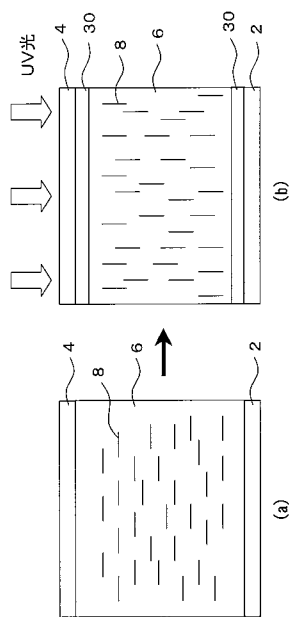
8 液晶分子

30 紫外線硬化物

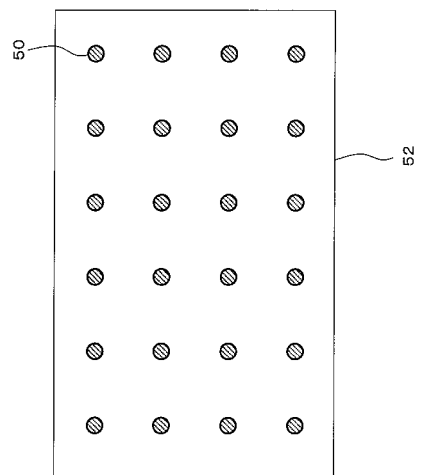
50 滴下痕

52 表示領域

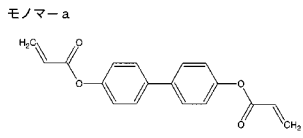
【図1】



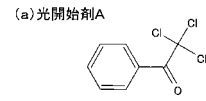
【図2】



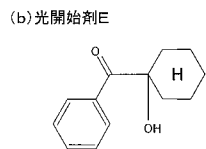
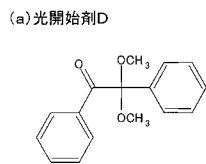
【 図 3 】



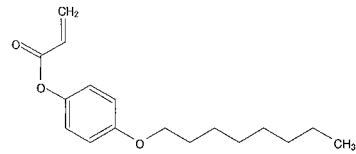
【 図 4 】



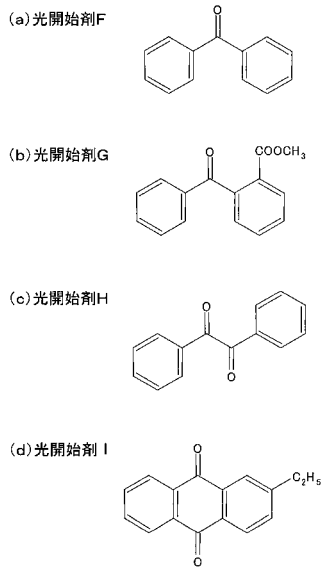
【 図 5 】



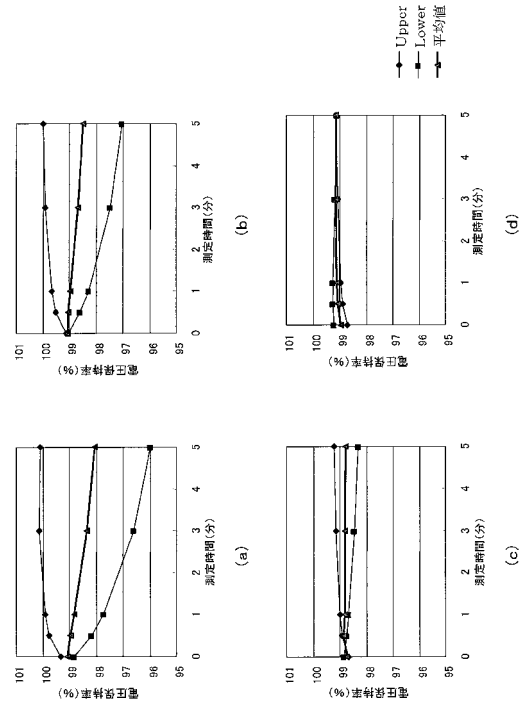
【 図 6 】



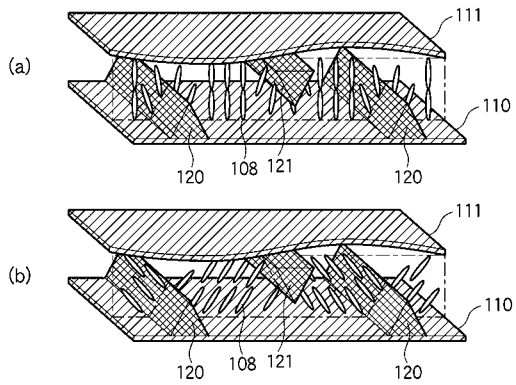
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】

