



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104238169 B

(45)授权公告日 2017.04.12

(21)申请号 201410345153.X

(22)申请日 2010.08.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104238169 A

(43)申请公布日 2014.12.24

(30)优先权数据

2009-198596 2009.08.28 JP

(62)分案原申请数据

201080037219.9 2010.08.26

(73)专利权人 国立大学法人九州大学

地址 日本福岡县福岡市东区箱崎六丁目10
番1号

专利权人 捷恩智株式会社

捷恩智石油化学株式会社

(72)发明人 菊池裕嗣 山本真一 长谷场康宏

国信隆史

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理

有限公司 11205

代理人 臧建明

(51)Int.Cl.

G02F 1/1333(2006.01)

G02F 1/137(2006.01)

G09K 19/52(2006.01)

(56)对比文件

CN 101203949 A, 2008.06.18,

CN 1306222 A, 2001.08.01,

US 2009135368 A1, 2009.05.28,

US 2007206129 A1, 2007.09.06,

JP 2003294941 A, 2003.10.15,

Kikuchi etc..Fast Electro-Optical

Switching in Polymer-Stabilized Liquid
Crystal Blue Phases for Display

Application.《SID 07 DIGEST》.2007, 1737-
1740.

审查员 秦琦冰

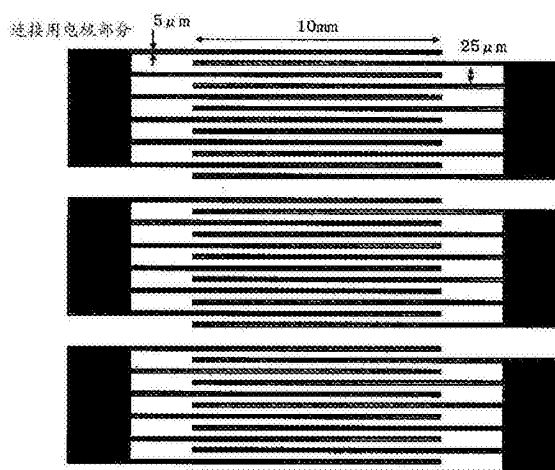
权利要求书7页 说明书93页 附图9页

(54)发明名称

液晶显示元件以及该元件使用的基板

(57)摘要

一种基板,用于包含对向配置的两个以上基板以及所述基板之间表现蓝相的液晶材料的液晶显示元件,且与液晶材料接触的基板表面的表面自由能的极性成分小于 $5\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。又一种基板,用于包含对向配置的两个以上基板以及所述基板之间表现蓝相的液晶材料的液晶显示元件,且与液晶材料接触的基板表面的表面自由能的极性成分为 $5\sim 20\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$,此基板表面与液晶材料的等向相的接触角为 50° 以下。



1. 一种基板,用于液晶显示元件,所述液晶显示元件包含对向配置的两个基板以及所述基板之间表现蓝相的液晶材料,且与该液晶材料接触的基板表面的表面自由能的极性成分小于 $5\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

2. 根据权利要求1所述的基板,其中该基板表面的表面自由能的极性成分为 $3\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 以下。

3. 根据权利要求1所述的基板,其中该基板表面的表面自由能的极性成分为 $2\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的基板,其中该基板表面的总表面自由能为 $30\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 以下。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的基板,其中该基板表面与水的接触角为 10° 以上。

6. 根据权利要求1~3中任一项所述的基板,其中该基板经过硅烷偶合处理。

7. 根据权利要求1~3中任一项所述的基板,其还包含聚酰亚胺树脂薄膜。

8. 一种液晶显示元件,于基板间配置有表现蓝相的液晶材料,且配置有电场施加机构,并经由配置于所述基板的一或两个上的电极对液晶介质施加电场,其中所述基板的一个以上为根据权利要求1~7中任一项所述的基板,且该液晶材料的蓝相的晶格面为单一面。

9. 一种液晶显示元件,于基板间配置有表现蓝相的液晶材料,且配置有电场施加机构,并经由配置于所述基板的一或两个上的电极对液晶介质施加电场,其中所述基板的一个以上为根据权利要求1~7中任一项所述的基板,且该液晶材料的蓝相I的晶格面为单一面。

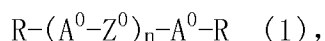
10. 一种液晶显示元件,于基板间配置有表现蓝相的液晶材料,且配置有电场施加机构,并经由配置于所述基板中的一或两个上的电极对液晶介质施加电场,其中所述基板的一个以上为权利要求1~7中任一项所述的基板,且仅可观察到来自蓝相I的(110)面的绕射。

11. 一种液晶显示元件,于基板间配置有表现蓝相的液晶材料,且配置有电场施加机构,并经由配置于所述基板中的一或两个上的电极对液晶介质施加电场,其中所述基板的一个以上为权利要求1~7中任一项所述的基板,且仅可观察到来自蓝相II的(110)面的绕射。

12. 一种液晶显示元件,于基板间配置有表现蓝相的液晶材料,且配置有电场施加机构,经由配置于所述基板中的一或两个上的电极对液晶介质施加电场,其中所述基板中的一个以上为根据权利要求1~7中任一项所述的基板,仅可观察到来自蓝相I的(110)面的绕射,且来自(110)面的绕射光的波长为 $700 \sim 1000\text{nm}$ 。

13. 根据权利要求8~12中任一项所述的液晶显示元件,其中该液晶材料相对于其整体含有 $1 \sim 40\text{wt}\%$ 的手性剂以及合计 $60 \sim 99\text{wt}\%$ 的非光学活性液晶材料,且表现光学等向性液晶相。

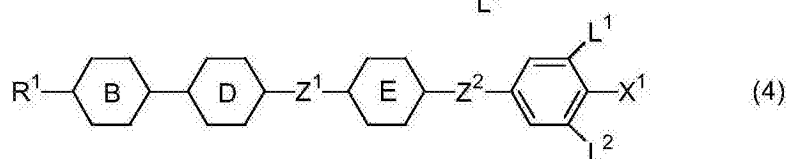
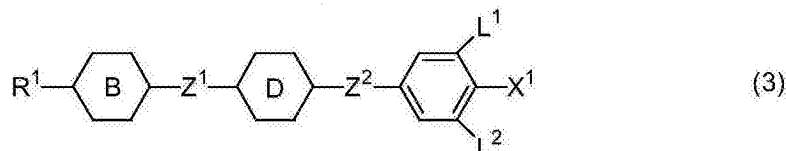
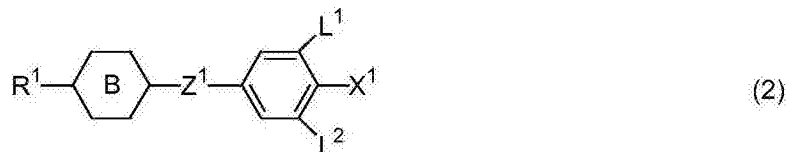
14. 根据权利要求8~12中任一项所述的液晶显示元件,其中该液晶材料包含:包括选自式(1)所示化合物的任一个或两个以上化合物的液晶组成物:



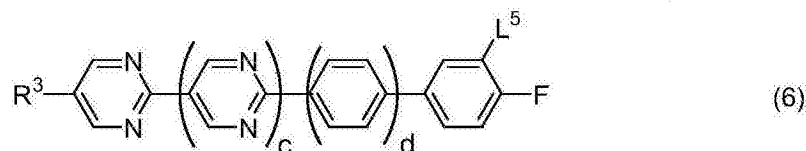
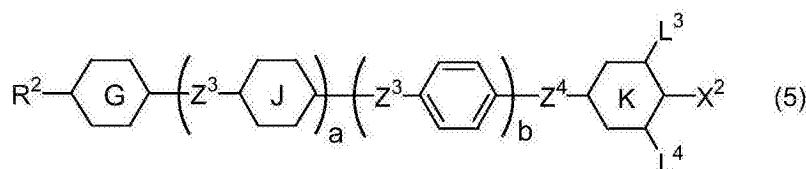
式(1)中, A^0 独立为芳香性或非芳香性的 $3 \sim 8$ 元环,或碳数9以上的缩合环,且所述环的至少一个氢可被卤素、碳数 $1 \sim 3$ 的烷基或卤化烷基取代, $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{NH}-$ 取代, $-\text{CH}=\text{}$ 可被 $-\text{N}=\text{}$ 取代; R 独立为氢、卤素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 或碳数 $1 \sim 20$ 的烷基,该烷基中任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代,该烷基中任

意的氢可被卤素取代； Z^0 独立为单键、碳数1~8的亚烷基，且任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CSO-$ 、 $-OCS-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N(O)=N-$ 、 $-N=N(O)-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 或 $-C\equiv C-$ 取代，任意的氢可被卤素取代； n 为1~5。

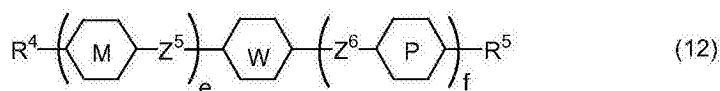
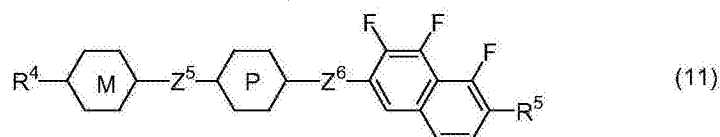
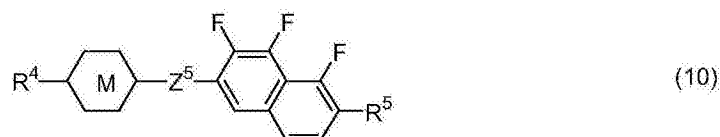
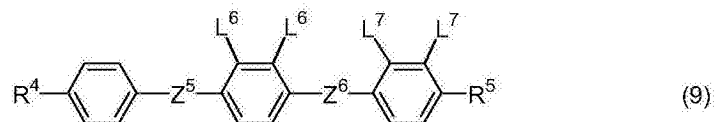
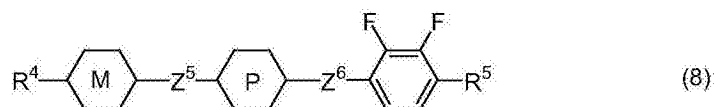
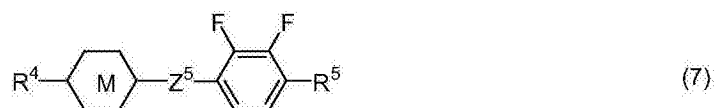
15. 根据权利要求14所述的液晶显示元件，其中该液晶材料含有选自式(2)~(15)所示化合物族群的至少一种化合物：



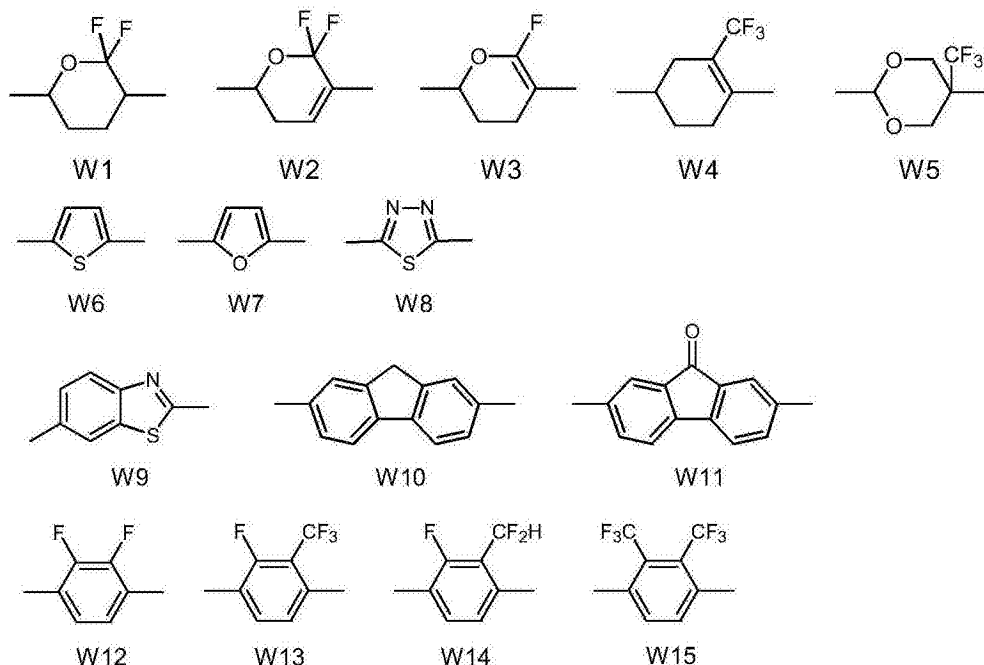
式(2)~(4)中， R^1 为碳数1~10的烷基，该烷基中任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 或 $-CH=CH-$ 取代，且任意的氢可被氟取代； X^1 为氟、氯、 $-OCF_3$ 、 $-OCHF_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-CHF_2$ 、 $-CH_2F$ 、 $-OCF_2CHF_2$ 、 $-OCHF_3$ 或 $-OCF_2CHFCF_3$ ；环B及环D独立为1,4-亚环己基、1,3-二恶烷-2,5-二基或任意的氢可被氟取代的1,4-亚苯基，环E为1,4-亚环己基或任意的氢可被氟取代的1,4-亚苯基； Z^1 及 Z^2 独立为 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-COO-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-(C\equiv C)_2-$ 、 $-(C\equiv C)_3-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH_2O-$ 或单键；另外， L^1 及 L^2 独立为氢或氟；

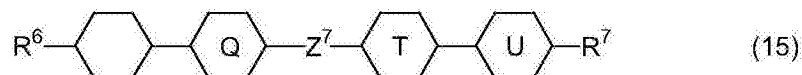
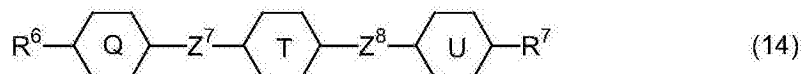
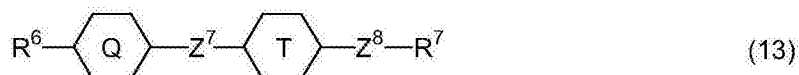


式(5)及(6)中， R^2 及 R^3 独立为碳数1~10的烷基，该烷基中任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 或 $-CH=CH-$ 取代，且任意的氢可被氟取代； X^2 为 $-CN$ 或 $-C\equiv C-CN$ ；环G为1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、1,3-二恶烷-2,5-二基或嘧啶-2,5-二基；环J为1,4-亚环己基、嘧啶-2,5-二基或任意的氢可被氟取代的1,4-亚苯基；环K为1,4-亚环己基、嘧啶-2,5-二基、吡啶-2,5-二基或1,4-亚苯基； Z^3 及 Z^4 为 $-(CH_2)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-(C\equiv C)_2-$ 、 $-(C\equiv C)_3-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 或单键； L^3 、 L^4 及 L^5 独立为氢或氟； a 、 b 、 c 及 d 独立为0或1；



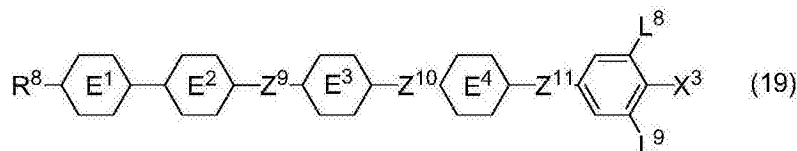
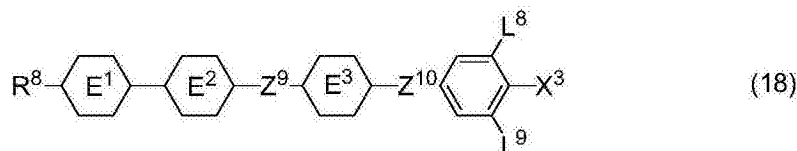
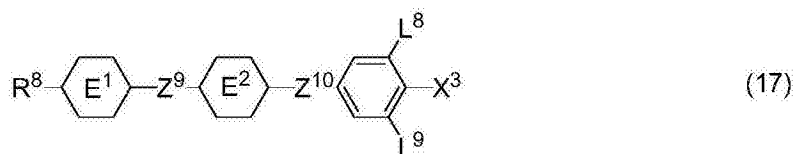
式(7)~(12)中, R^4 及 R^5 独立为碳数1~10的烷基,该烷基中任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 取代,且任意的氢可被氟取代,或者 R^5 亦可为氟;环M及环P独立为1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、萘-2,6-二基或八氢萘-2,6-二基; Z^5 及 Z^6 独立为 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-(\text{C}\equiv\text{C})_2-$ 、 $-(\text{C}\equiv\text{C})_3-$ 、 $-\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{SCO}-$ 或单键; L^6 及 L^7 独立为氢或氟,且 L^6 与 L^7 中至少一个为氟;各环W独立为下述W1~W15; e 及 f 独立为0、1或2,但 e 及 f 不同时为0;





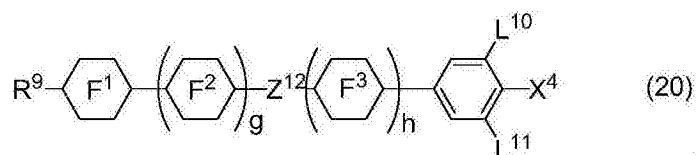
式(13)~(15)中, R^6 及 R^7 独立为氢、碳数1~10的烷基,该烷基中任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代,且任意的氢可被氟取代;环Q、环T及环U独立为1,4-亚环己基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基或任意的氢可被氟取代的1,4-亚苯基; Z^7 及 Z^8 独立为 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-(\text{C}\equiv\text{C})_2-$ 、 $-(\text{C}\equiv\text{C})_3-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或单键。

16. 根据权利要求15所述的液晶显示元件,其中该液晶材料还含有选自式(16)、(17)、(18)及(19)所示化合物族群的至少一种化合物:



式(16)~(19)中, R^8 为碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基或碳数2~10的炔基,该烷基、烯基及炔基中任意的氢可被氟取代,任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 取代; X^3 为氟、氯、 $-\text{SF}_5$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCHF}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 或 $-\text{OCF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$;环 E^1 、环 E^2 、环 E^3 及环 E^4 独立为1,4-亚环己基、1,3-二恶烷-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、四氢吡喃-2,5-二基、1,4-亚苯基、萘-2,6-二基、任意的氢被氟或氯取代的1,4-亚苯基、或任意的氢被氟或氯取代的萘-2,6-二基; Z^9 、 Z^{10} 及 Z^{11} 独立为 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 或单键,其中当环 E^1 、环 E^2 、环 E^3 及环 E^4 的任一个为3-氯-5-氟-1,4-亚苯基时, Z^9 、 Z^{10} 及 Z^{11} 不为 $-\text{CF}_2\text{O}-$; L^8 及 L^9 独立为氢或氟。

17. 根据权利要求15所述的液晶显示元件,其中该液晶材料还含有选自式(20)所示化合物族群的至少一种化合物:



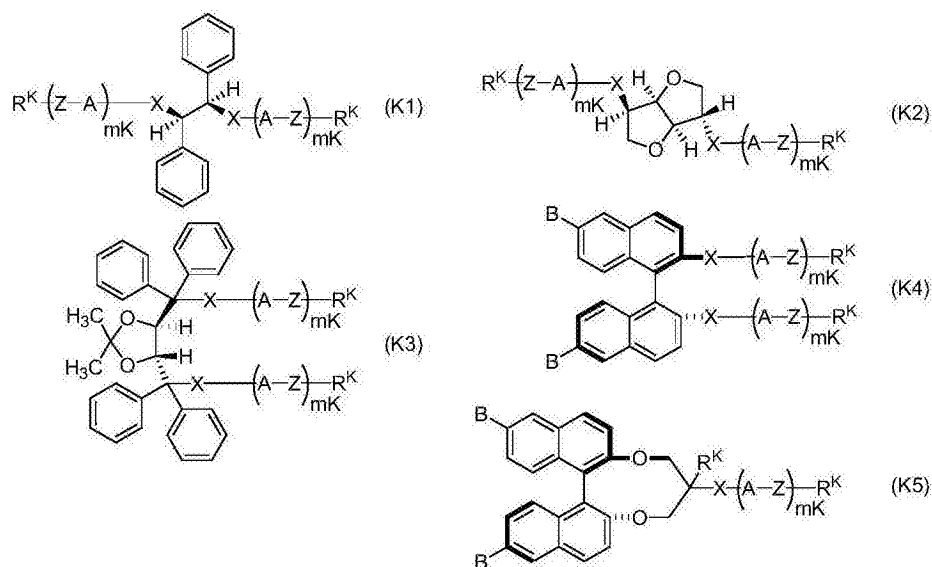
式(20)中, R^9 为碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基或碳数2~10的炔基,该烷基、烯基及炔基中任意的氢可被氟取代,任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 取代; X^4 为 $-C\equiv N$ 、 $-N=C=S$ 、或 $-C\equiv C-C\equiv N$;环 F^1 、环 F^2 及环 F^3 独立为1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、任意的氢被氟或氯取代的1,4-亚苯基、萘-2,6-二基、任意的氢被氟或氯取代的萘-2,6-二基、1,3-二恶烷-2,5-二基、四氢吡喃-2,5-二基或嘧啶-2,5-二基; Z^{12} 为 $-(CH_2)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH_2O-$ 或单键; L^{10} 及 L^{11} 独立为氢或氟; g 为0、1或2, h 为0或1, $g+h$ 为0、1或2。

18.根据权利要求8~12中任一项所述的液晶显示元件,其中该液晶材料含有至少一种抗氧化剂和/或紫外线吸收剂。

19.根据权利要求8~12中任一项所述的液晶显示元件,其中该液晶材料相对于其整体含1~20wt%的手性剂。

20.根据权利要求8~12中任一项所述的液晶显示元件,其中该液晶材料相对于其整体含1~10wt%的手性剂。

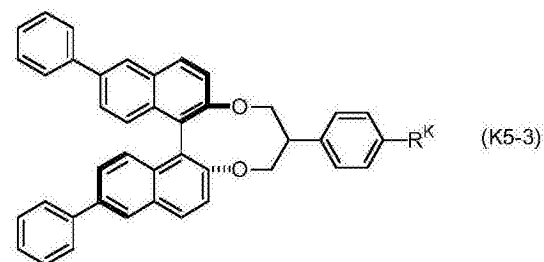
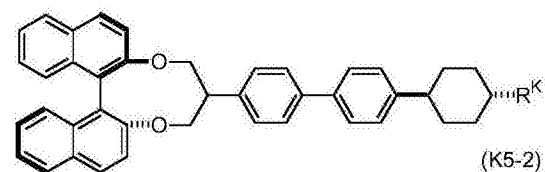
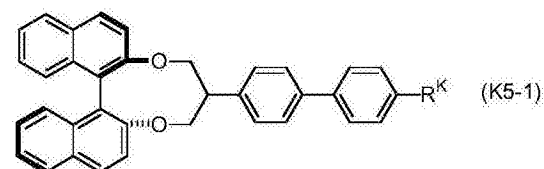
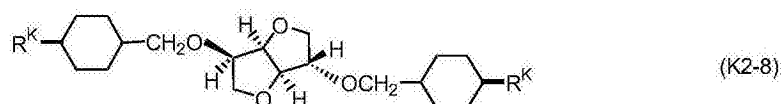
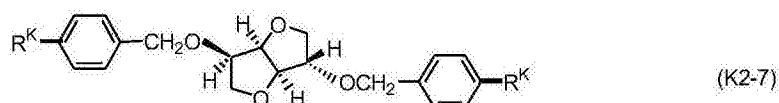
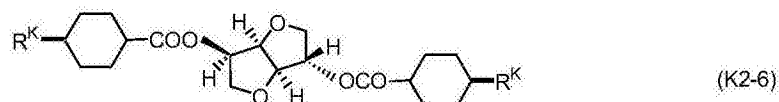
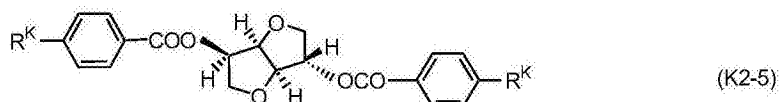
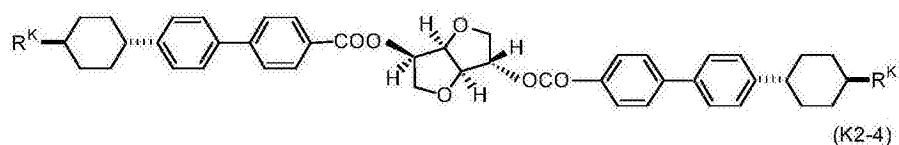
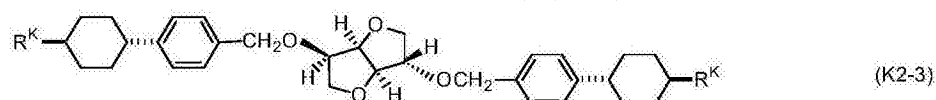
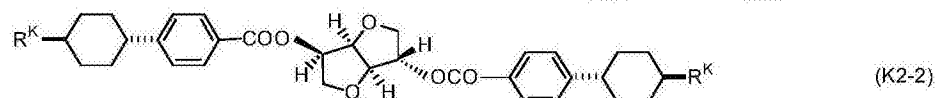
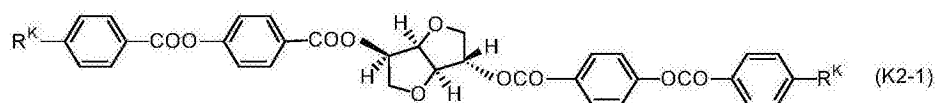
21.根据权利要求19所述的液晶显示元件,其中该手性剂含一种以上的式(K1)~(K5)中任一式所示的化合物:



式(K1)~(K5)中,各 R^K 独立为氢、卤素、 $-CN$ 、 $-N=C=O$ 、 $-N=C=S$ 或碳数1~20的烷基,该烷基中任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 或 $-C\equiv C-$ 取代,该烷基中的任意的氢可被卤素取代;各 A 独立为芳香性或非芳香性的3~8元环,或者碳数9以上的缩合环,所述环中任意的氢可被卤素、碳数1~3的烷基或卤烷基取代,所述环中的 CH_2- 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NH-$ 取代,所述环中的 $CH=$ 可被 $-N=$ 取代; B 独立为氢、卤素、碳数1~3的烷基、碳数1~3的卤烷基、芳香性或非芳香性的3~8元环,或者碳数9以上的缩合环,所述环中任意的氢可被卤素、碳数1~3的烷基或卤烷基取代, $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NH-$ 取代, $-CH=$ 可被 $-N=$ 取代;各 Z 独立为单键或碳数1~8的亚烷基,该亚烷基中任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CSO-$ 、 $-OCS-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N(O)=N-$ 、 $-N=N(O)-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-$

CF=CF-或-C≡C-取代,该亚烷基中任意的氢可被卤素取代;X为单键、-COO-、-CH₂O-、-CF₂O-或-CH₂CH₂-;mK为1~4的整数。

22. 根据权利要求19所述的液晶显示元件,其中该手性剂含有一种以上的式(K2-1)~(K2-8)及(K5-1)~(K5-3)中任一式所示的化合物:



式(K2-1)~(K2-8)及(K5-1)~(K5-3)中,各R^K独立为碳数3~10的烷基,该烷基中与环

邻接的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 取代,该烷基中任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 取代。

23.根据权利要求8~12中任一项所述的液晶显示元件,其中该液晶材料于 $70\sim-20^\circ\text{C}$ 温度下显示手性向列相,且于该温度范围的至少一部分温度下螺距为 700nm 以下。

24.根据权利要求8~12中任一项所述的液晶显示元件,其中该液晶材料还含有聚合性单体。

25.根据权利要求24所述的液晶显示元件,其中该聚合性单体为光聚合性单体或热聚合性单体。

26.根据权利要求8~12中任一项所述的液晶显示元件,其中该液晶材料为高分子/液晶复合材料。

27.根据权利要求26所述的液晶显示元件,其中该高分子/液晶复合材料是使该液晶材料中的聚合性单体聚合而得。

28.根据权利要求26所述的液晶显示元件,其中该高分子/液晶复合材料是使该液晶材料中的聚合性单体于非液晶等向相或光学等向性液晶相下聚合而得。

29.根据权利要求26所述的液晶显示元件,其中该高分子/液晶复合材料中所含的高分子具有液晶原部位。

30.根据权利要求26所述的液晶显示元件,其中该高分子/液晶复合材料中所含的高分子具有交联结构。

31.根据权利要求26所述的液晶显示元件,其中该高分子/液晶复合材料含有 $60\sim 99\text{wt}\%$ 的液晶组成物以及 $1\sim 40\text{wt}\%$ 的高分子。

32.根据权利要求8~12中任一项所述的液晶显示元件,其中至少一个基板为透明,且于基板外侧配置偏光板。

33.根据权利要求8~12中任一项所述的液晶显示元件,其中该电场施加机构可于至少两个方向上施加电场。

34.根据权利要求8~12中任一项所述的液晶显示元件,其中所述基板相互平行配置。

35.根据权利要求8~12中任一项所述的液晶显示元件,其中该电极为矩阵状配置的像素电极,各像素包含主动元件,且该主动元件为薄膜晶体管。

液晶显示元件以及该元件使用的基板

[0001] 本申请为2010年08月26日递交的申请号为201080037219.9,发明名称为液晶显示元件以及该元件使用的基板的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种液晶显示元件,以及该元件使用的基板。更详细而言,本发明涉及一种使用表现蓝相的液晶材料的液晶显示元件,以及该元件使用的基板。

背景技术

[0003] 使用液晶组成物的液晶显示元件广泛用于钟表、电子计算器、文字处理机等显示器。这些液晶显示元件利用液晶化合物的折射率异向性、介电常数异向性等。液晶显示元件的动作模式主要已知有:用一片以上的偏光板作显示的相变(PC)模式、扭转向列(TN)模式、超扭转向列(STN)模式、双稳态扭转向列(BTN)模式、电控双折射(ECB)模式、光学补偿弯曲(OCB)模式、横向电场切换(IPS)模式、垂直配向(VA)模式等。另外,近年来亦对于对光学等向性液晶相施加电场而表现电致双折射的模式展开广泛研究(专利文献1~9、非专利文献1~3)。

[0004] 此外还提出有利用光学等向性液晶相之一的蓝相的电致双折射的波长可变滤光片、波前控制元件、液晶透镜、像差修正元件、孔径控制元件、光学头装置等(专利文献10~12)。这些元件依驱动方式分类为被动矩阵(PM)与主动矩阵(AM)。PM分为静态与多工(multiplex)等,AM分为薄膜晶体管(TFT)、金属-绝缘层-金属(MIM)等。

[0005] 蓝相被定位为双扭转结构与缺陷共存的受抑相(frustrated phase),是一种在等向相附近狭窄的温度范围内表现的相。在蓝相中形成7~8wt%的少量高分子,可将温度范围扩大至数十℃以上,此种相被称为高分子稳定蓝相(非专利文献1)。一般认为这是因为高分子会浓缩于构成蓝相的缺陷中,使缺陷对热稳定,而使蓝相稳定。

[0006] 高分子稳定蓝相的显示元件的课题在对比度及驱动电压。当源于蓝相的三维周期结构的绕射光在可见光区时,高分子稳定蓝相显示元件的对比度降低。制备高手性的液晶可使来自蓝相的绕射光在紫外线区内,而可抑制对比度降低,但会使驱动电压上升,其是由于用以解散高手性的手性液晶组成物的螺旋结构的临界电压高而引起。

[0007] 多种绕射光是源于蓝相的三维周期结构。蓝相是一种将双扭转结构三维扩展而成的液晶相。根据多年的蓝相研究历史,本领域技术人员提出蓝相的结构是使双扭转正交的立方结构。蓝相I与蓝相II分别形成为具有体心立方、简单立方的对称性的复杂层级结构。

[0008] 在蓝相中,可依源于晶格结构的绕射来确认与基板平行的晶格面。在光绕射方面,蓝相I自长波长起出现来自晶格面110、晶格面200、晶格面211等晶格面的绕射,蓝相II出现来自晶格面100、晶格面110等晶格面的绕射,且该些绕射现象满足下式(I)。

$$[0009] \quad \lambda = \frac{2na}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (I)$$

[0010] (上式中 λ 表示入射波长, n 表示折射率, a 表示晶格常数。另外, h 、 k 及 l 为米勒指数

(Miller indices))

[0011] 由于蓝相中会出现多个反射波峰,故分析蓝相的绕射即可确认与基板平行配向的晶格面。

[0012] 一般可增加手性而使蓝相及高分子稳定蓝相的绕射光自可见光区中消失。利用使蓝相的可见光区绕射移至紫外线区而得的无色蓝相,可得无色透明的高分子稳定蓝相。但是,该方法中解散螺旋的临界电压提高,而伴有液晶显示元件的驱动电压提高的问题。另一方面,亦期待将仅呈现单一色的蓝相应用于各种光学元件。

[0013] 专利文献1:日本专利公开2003-327966号公报

[0014] 专利文献2:国际公开2005/90520号公报

[0015] 专利文献3:日本专利公开2005-336477号公报

[0016] 专利文献4:日本专利公开2006-89622号公报

[0017] 专利文献5:日本专利公开2006-299084号公报

[0018] 专利文献6:日本专利特表2006-506477号公报

[0019] 专利文献7:日本专利特表2006-506515号公报

[0020] 专利文献8:国际公开2006/063662号公报

[0021] 专利文献9:日本专利公开2006-225655号公报

[0022] 专利文献10:日本专利公开2005-157109号公报

[0023] 专利文献11:国际公开2005/80529号公报

[0024] 专利文献12:日本专利公开2006-127707号公报

[0025] 非专利文献1:自然材料(Nature Materials),1,64,(2002)

[0026] 非专利文献2:先进材料(Adv.Mater.),17,96,(2005)

[0027] 非专利文献3:国际信息显示学会会志(Journal of the SID),14,551,(2006)

发明内容

[0028] 发明欲解决的课题

[0029] 在上述状况下,谋求利用与液晶接触的基板来控制源于蓝相结构引起的圆偏光的多种布拉格(Bragg)绕射光。并且谋求对特定晶格面平行面向液晶元件所用基板的蓝相的手性作控制以使蓝相的布拉格绕射光移至可见光区外,从而表现无色的低驱动电压蓝相的液晶显示元件。另外,谋求含有呈单一色的蓝相的光学元件。例如,若使110面平行面向基板来抑制高阶绕射光,且使晶格面110位于较可见光区更长波长侧以调整手性,则可以低手性制备高对比度的蓝相。结果由于手性低,而可使驱动电压降低。

[0030] 现在谋求可于广温度范围内使用,可实现短应答时间、高对比度及低驱动电压的使用表现蓝相的液晶材料的液晶显示元件。

[0031] 解决课题的手段

[0032] 本发明人们努力研究而发现以下新见解,即上述课题与基板表面的表面自由能(surface free energy)以及液晶材料的蓝相中接触该基板表面的晶格面比例有关。

[0033] 亦即,本发明提供下述液晶显示元件以及该元件使用的基板等。

[0034] [1]一种基板,用于液晶显示元件,所述液晶显示元件包含对向配置的两个基板及该些基板间表现蓝相的液晶材料,且与液晶材料接触的表面的表面自由能的极性成分小于

5mJm^{-2} 。

[0035] [2]如[1]所述的基板,其中基板表面的表面自由能的极性成分为 3mJm^{-2} 以下。

[0036] [3]如[1]所述的基板,其中基板表面的表面自由能的极性成分为 2mJm^{-2} 以下。

[0037] [4]如[1]至[3]中任一项所述的基板,其中基板表面的总表面自由能为 30mJm^{-2} 以下。

[0038] [5]如[1]至[4]中任一项所述的基板,其中基板表面与水的接触角为 10° 以上。

[0039] [6]如[1]至[5]中任一项所述的基板,其中该基板经过硅烷偶合处理(silane coupling treatment)。

[0040] [7]一种基板,用于液晶显示元件,所述液晶显示元件包含对向配置的两个基板及该些基板间表现蓝相的液晶材料,且与液晶材料接触的表面的表面自由能的极性成分为 $5\sim 20\text{mJm}^{-2}$,上述基板表面与液晶材料的等向相的接触角为 50° 以下。

[0041] [8]如[7]所述的基板,其中基板表面的表面自由能的极性成分为 $5\sim 15\text{mJm}^{-2}$,接触角为 30° 以下。

[0042] [9]如[7]或[8]所述的基板,其中等向相的液晶材料在基板表面的接触角为 20° 以下。

[0043] [10]如[7]或[8]所述的基板,其中等向相的液晶材料在基板表面的接触角为 $5^\circ\sim 10^\circ$ 。

[0044] [11]如[7]至[10]中任一项所述的基板,其中基板表面的总表面自由能为 30mJm^{-2} 以上。

[0045] [12]如[7]至[11]中任一项所述的基板,其中基板表面与水的接触角为 10° 以上。

[0046] [13]如[7]至[12]中任一项所述的基板,其中基板表面经过硅烷偶合处理。

[0047] [14]如[7]至[13]中任一项所述的基板,其中基板表面经过摩擦处理(rubbing treatment)。

[0048] [15]一种元件,其是液晶显示元件,于基板间配置有表现蓝相的液晶材料,且配置有电场施加机构,经由配置于上述基板中的一或两个上的电极对液晶介质施加电场,其中上述基板的一个以上为如[1]至[14]中任一项所述的基板,且液晶材料的蓝相的晶格面是单一的。

[0049] [16]一种元件,其是液晶显示元件,于基板间配置有表现蓝相的液晶材料,且配置有电场施加机构,经由配置于上述基板中的一或两个上的电极对液晶介质施加电场,其中上述基板的一个以上为如[1]至[14]中任一项所述的基板,且液晶材料的蓝相I的晶格面是单一的。

[0050] [17]一种元件,其是液晶显示元件,于基板间配置有表现蓝相的液晶材料,且配置有电场施加机构,经由配置于上述基板中的一或两个上的电极对液晶介质施加电场,其中上述基板的一个以上为如[1]至[6]中任一项所述的基板,且仅可观察到来自蓝相I的(110)面的绕射。

[0051] [18]一种元件,其是液晶显示元件,于基板间配置有表现蓝相的液晶材料,且配置有电场施加机构,经由配置于上述基板中的一或两个上的电极对液晶介质施加电场,其中上述基板的一个以上为如[1]至[6]中任一项所述的基板,且仅可观察到来自蓝相II的(110)面的绕射。

[0052] [19]一种元件,其是液晶显示元件,于基板间配置有表现蓝相的液晶材料,且配置

有电场施加机构,经由配置于上述基板中的一或两个上的电极对液晶介质施加电场,其中上述基板的一个以上为如[7]至[14]中任一项所述的基板,且可观察到来自蓝相I的(110)面或(200)面的绕射。

[0053] [20]一种元件,其是液晶显示元件,于基板间配置有表现蓝相的液晶材料,且配置有电场施加机构,经由配置于上述基板中的一或两个上的电极对液晶介质施加电场,其中上述基板的一个以上为如[7]至[14]中任一项所述的基板,且仅可观察到来自蓝相II的(110)面的绕射。

[0054] [21]一种元件,其是液晶显示元件,于基板间配置有表现蓝相的液晶材料,且配置有电场施加机构,经由配置于上述基板中的一或两个上的电极对液晶介质施加电场,其中上述基板的一个以上为如[1]至[14]中任一项所述的基板,仅可观察到来自蓝相I的(110)面的绕射,且来自(110)面的绕射光的波长为700nm~1000nm。

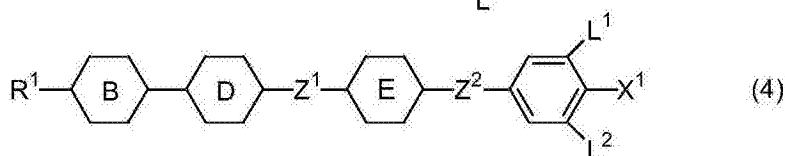
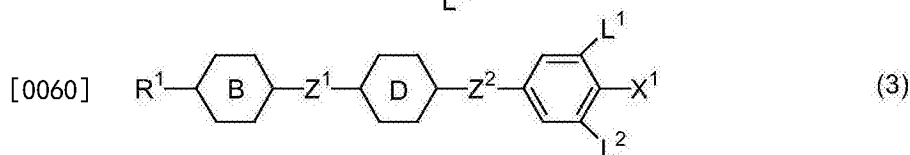
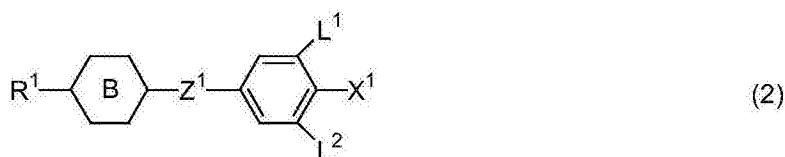
[0055] [22]如[15]至[21]中任一项所述的元件,其中液晶材料相对于其整体含有1~40wt%的手性剂及合计60~99wt%的非光学活性的液晶材料,且表现光学等向性液晶相。

[0056] [23]如[15]至[22]中任一项所述的元件,其中液晶材料或非光学活性的液晶材料包含:包括选自式(1)所示化合物的任一种或两种以上化合物的液晶组成物:

[0057] $R-(A^0-Z^0)_n-A^0-R$ (1),

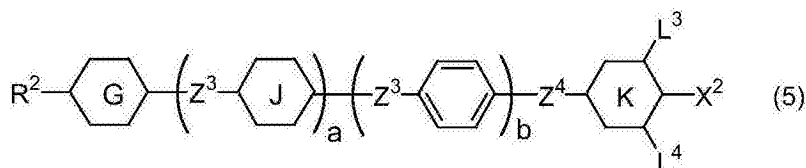
[0058] 式(1)中, A^0 独立为芳香性或非芳香性的3~8元环或碳数9以上的缩合环,该些环的至少一个氢可被卤素、碳数1~3的烷基或卤化烷基取代, $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NH-$ 取代, $-CH=$ 可被 $-N=$ 取代; R 独立为氢、卤素、 $-CN$ 、 $-N=C=O$ 、 $-N=C=S$ 或碳数1~20的烷基,该烷基中任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 或 $-C\equiv C-$ 取代,该烷基中任意的氢可被卤素取代; Z^0 独立为单键、碳数1~8的亚烷基,且任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CSO-$ 、 $-OCS-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N(O)=N-$ 、 $-N=N(O)-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 或 $-C\equiv C-$ 取代,任意的氢可被卤素取代; n 为1至5。

[0059] [24]如[23]所述的元件,其中液晶材料含有选自式(2)~(15)所示化合物族群的至少一种化合物:

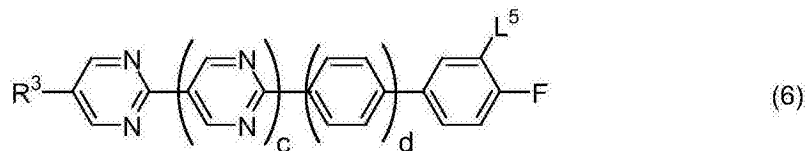


[0061] 式(2)~(4)中, R^1 为碳数1~10的烷基,该烷基中任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 或 $-CH=CH-$ 取代,任意的氢可被氟取代; X^1 为氟、氯、 $-OCF_3$ 、 $-OCHF_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-CHF_2$ 、 $-CH_2F$ 、 $-OCF_2CHF_2$ 、 $-OCHF_3$ 或 $-OCF_2CHFCF_3$;环B及环D独立为1,4-亚环己基、1,3-二恶烷-2,5-二基或任意的氢可被氟取代的1,4-亚苯基,环E为1,4-亚环己基或任意的氢可被氟取代的1,4-亚苯基; Z^1 及 Z^2 独立为-

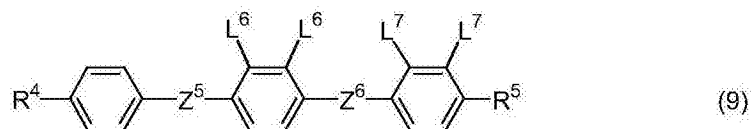
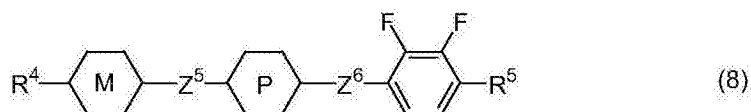
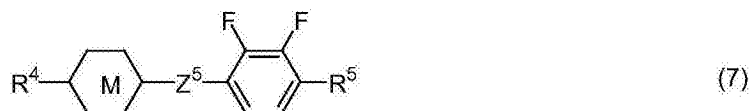
$(\text{CH}_2)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_4$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-(\text{C}\equiv\text{C})_2$ 、 $-(\text{C}\equiv\text{C})_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 或单键； L^1 及 L^2 独立为氢或氟；



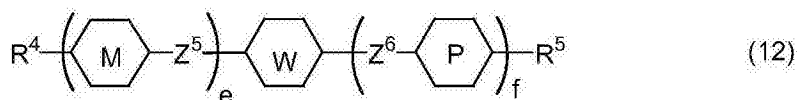
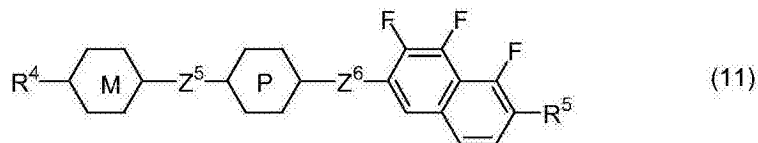
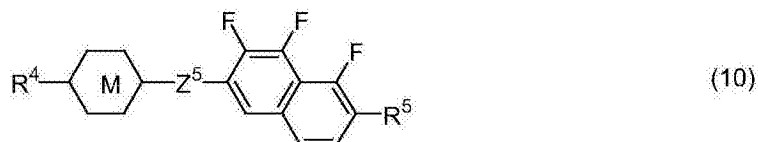
[0062]



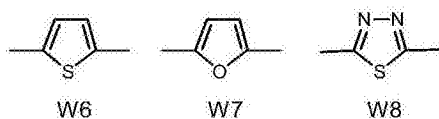
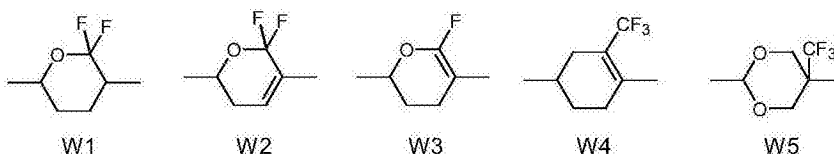
[0063] 式(5)及(6)中, R^2 及 R^3 独立为碳数1~10的烷基,该烷基中任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 取代,任意的氢可被氟取代; X^2 为 $-\text{CN}$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$;环G为1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、1,3-二恶烷-2,5-二基或嘧啶-2,5-二基;环J为1,4-亚环己基、嘧啶-2,5-二基或任意的氢可被氟取代的1,4-亚苯基;环K为1,4-亚环己基、嘧啶-2,5-二基、吡啶-2,5-二基或1,4-亚苯基; Z^3 及 Z^4 为 $-(\text{CH}_2)_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-(\text{C}\equiv\text{C})_2$ 、 $-(\text{C}\equiv\text{C})_3$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 或单键; L^3 、 L^4 及 L^5 独立为氢或氟; a 、 b 、 c 及 d 独立为0或1;



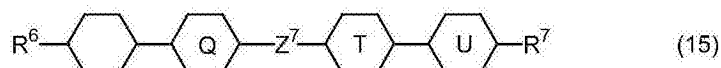
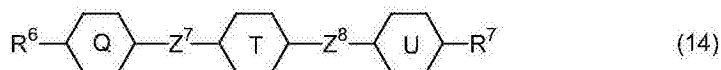
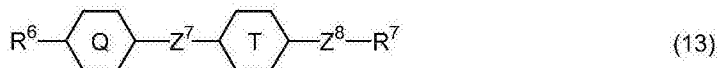
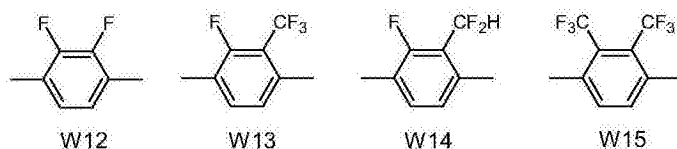
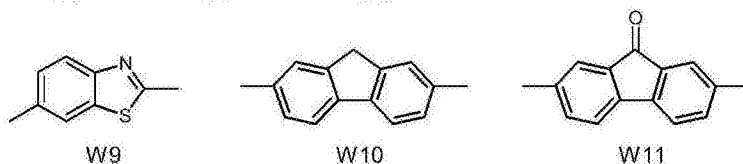
[0064]



[0065] 式(7)~(12)中, R^4 及 R^5 独立为碳数1~10的烷基,该烷基中任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 取代,任意的氢可被氟取代,或者 R^5 亦可为氟;环M及环P独立为1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、萘-2,6-二基或八氢萘-2,6-二基; Z^5 及 Z^6 独立为 $-(\text{CH}_2)_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-(\text{C}\equiv\text{C})_2$ 、 $-(\text{C}\equiv\text{C})_3$ 、 $-\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{SC}(\text{O})-$ 或单键; L^6 及 L^7 独立为氢或氟,且 L^6 与 L^7 中至少一个为氟,各环W独立为下式W1~W15; e 及 f 独立为0、1或2,但 e 及 f 不同时为0;

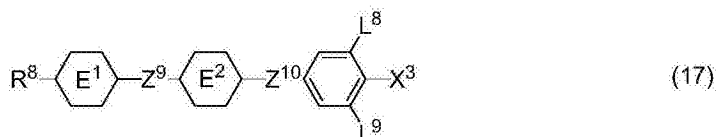
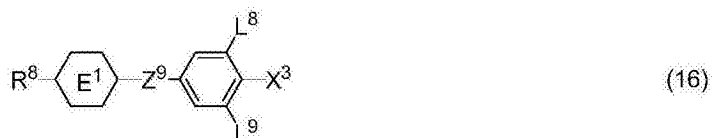


[0066]

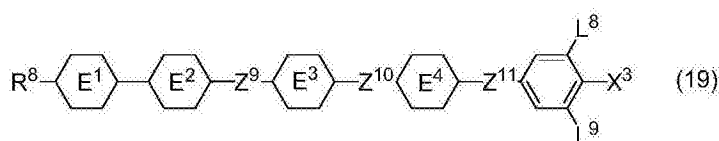
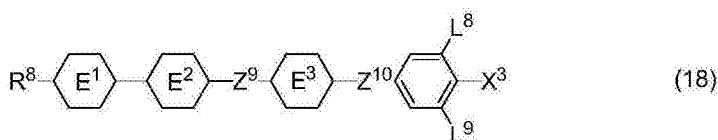


[0067] 式(13)~(15)中 R^6 及 R^7 独立为氢、碳数1~10的烷基,该烷基中任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代,任意的氢可被氟取代;环Q、环T及环U独立为1,4-亚环己基、吡啶-2,5-二基、噻吩-2,5-二基或任意的氢可被氟取代的1,4-亚苯基; Z^7 及 Z^8 独立为 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-(\text{C}\equiv\text{C})_2-$ 、 $-(\text{C}\equiv\text{C})_3-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或单键。

[0068] [25]如[24]所述的元件,其中液晶材料还含有选自式(16)、(17)、(18)及(19)所示化合物族群的至少一种化合物:

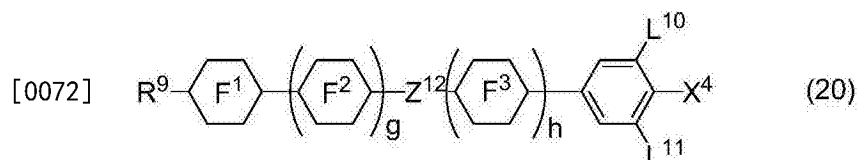


[0069]



[0070] 式(16)~(19)中 R^8 为碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基或碳数2~10的炔基,烷基、烯基及炔基中任意的氢可被氟取代,任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 取代; X^3 为氟、氯、 $-\text{SF}_5$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCHF}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 或 $-\text{OCF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$;环 E^1 、环 E^2 、环 E^3 及环 E^4 独立为1,4-亚环己基、1,3-二恶烷-2,5-二基、噻啉-2,5-二基、四氢吡喃-2,5-二基、1,4-亚苯基、萘-2,6-二基、任意的氢被氟或氯取代的1,4-亚苯基、或任意的氢被氟或氯取代的萘-2,6-二基; Z^9 、 Z^{10} 及 Z^{11} 独立为 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 或单键,其中当环 E^1 、环 E^2 、环 E^3 及环 E^4 中任一个为3-氯-5-氟-1,4-亚苯基时, Z^9 、 Z^{10} 及 Z^{11} 不为 $-\text{CF}_2\text{O}-$; L^8 及 L^9 独立为氢或氟。

[0071] [26]如[24]或[25]所述的元件,其中还含有选自式(20)所示化合物族群的至少一种化合物:



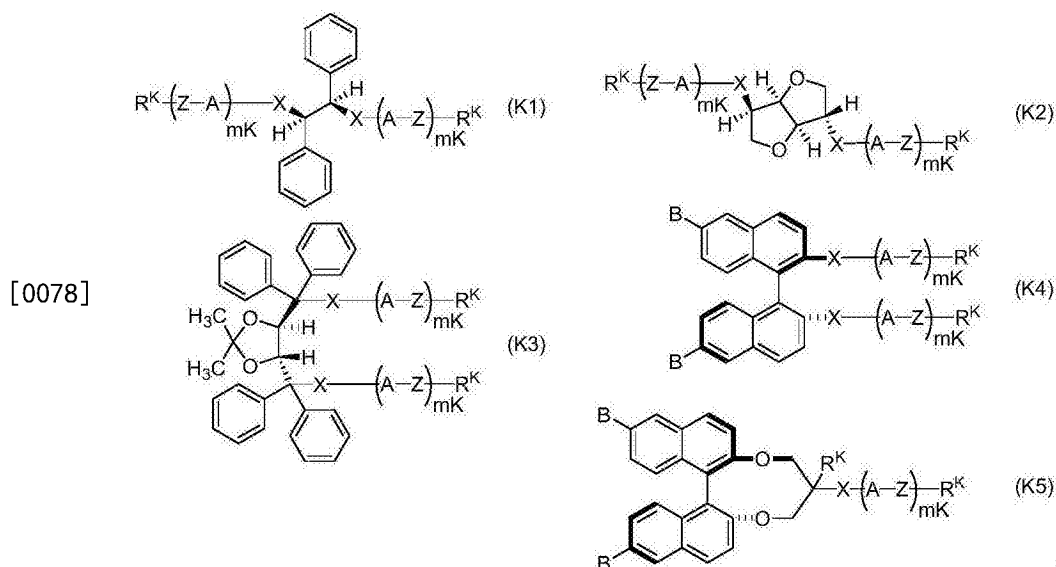
[0073] 式(20)中, R^9 为碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基或碳数2~10的炔基,烷基、烯基及炔基中任意的氢可被氟取代,任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 取代; X^4 为 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 、或 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$;环 F^1 、环 F^2 及环 F^3 独立为1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、任意的氢被氟或氯取代的1,4-亚苯基、萘-2,6-二基、任意的氢被氟或氯取代的萘-2,6-二基、1,3-二恶烷-2,5-二基、四氢吡喃-2,5-二基、或噻啉-2,5-二基; Z^{12} 为 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 或单键; L^{10} 及 L^{11} 独立为氢或氟; g 为0、1或2, h 为0或1, $g+h$ 为0、1或2。

[0074] [27]如[15]至[26]中任一项所述的元件,其中液晶材料含有至少一种抗氧化剂和/或紫外线吸收剂。

[0075] [28]如[15]至[27]中任一项所述的元件,其中液晶材料相对于其整体含有1~20wt%的手性剂。

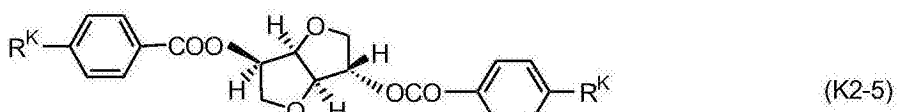
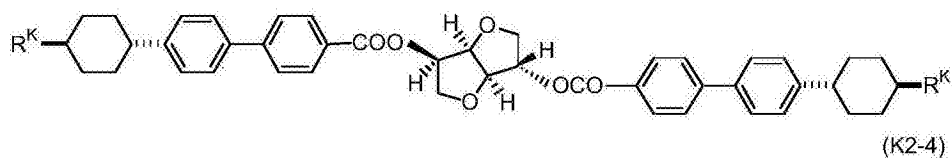
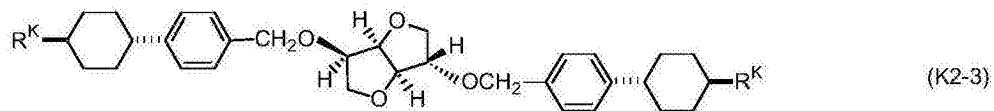
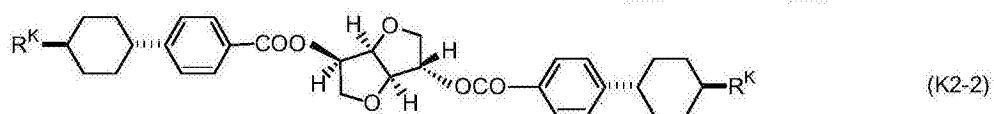
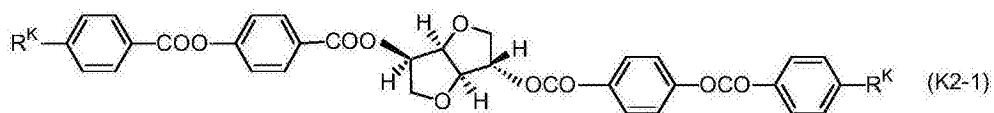
[0076] [29]如[15]至[27]中任一项所述的元件,其中液晶材料相对于其整体含有1~10wt%的手性剂。

[0077] [30]如[28]或[29]所述的元件,其中手性剂含有一种以上的下式(K1)~(K5)中任一式所示的化合物:

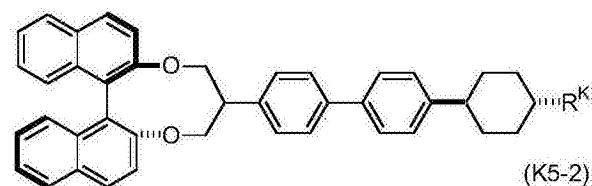
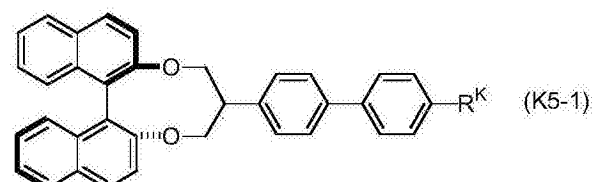
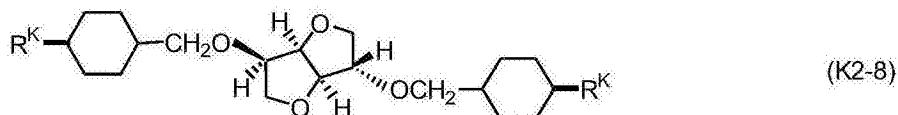
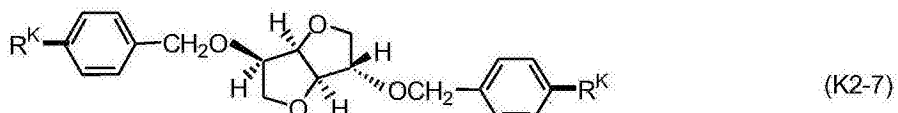
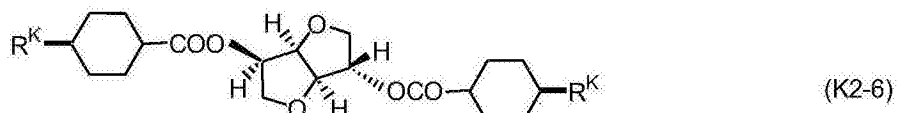


[0079] 式(K1)~(K5)中,各 R^K 独立为氢、卤素、-CN、-N=C=O、-N=C=S或碳数1~20的烷基,该烷基中任意的-CH₂-可被-O-、-S-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-、-CF=CF-或-C≡C-取代,该烷基中任意的氢可被卤素取代;各A独立为芳香性或非芳香性的3至8元环或碳数9以上的缩合环,该些环中任意的氢可被卤素、碳数1~3的烷基或卤烷基取代,该些环中CH₂-可被-O-、-S-或-NH-取代,该些环中CH=可被-N=取代;B独立为氢、卤素、碳数1~3的烷基、碳数1~3的卤烷基、芳香性或非芳香性的3至8元环或碳数9以上的缩合环,该些环中任意的氢可被卤素、碳数1~3的烷基或卤烷基取代,-CH₂-可被-O-、-S-或-NH-取代,-CH=可被-N=取代;各Z独立为单键或碳数1~8的亚烷基,亚烷基中任意的-CH₂-可被-O-、-S-、-COO-、-OCO-、-CSO-、-OCS-、-N=N-、-CH=N-、-N=CH-、-N(O)=N-、-N=N(O)-、-CH=CH-、-CF=CF-或-C≡C-取代,亚烷基中任意的氢可被卤素取代;X为单键、-COO-、-CH₂O-、-CF₂O-或-CH₂CH₂-;mK为1~4的整数。

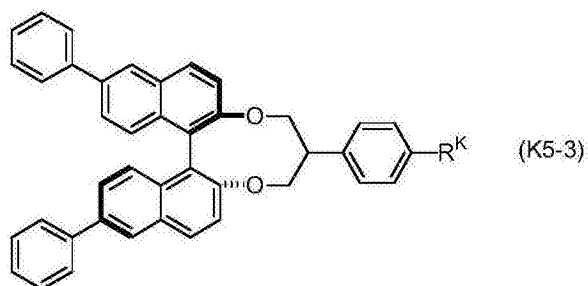
[0080] [31]如[28]至[30]中任一项所述的元件,其中手性剂含有一种以上的下式(K2-1)~(K2-8)及(K5-1)~(K5-3)中任一式所示的化合物:



[0081]



[0082]



[0083] 式(K2-1)~(K2-8)及(K5-1)~(K5-3)中,各R^K独立为碳数3~10的烷基,该烷基中

与环邻接的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 取代,烷基中任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 取代。

[0084] [32]如[15]至[31]中任一项所述的元件,其中液晶材料于 $70\sim-20^\circ\text{C}$ 的温度下显示手性向列相,且于该温度范围的至少一部分温度下螺距(helical pitch)为700nm以下。

[0085] [33]如[15]至[32]中任一项所述的元件,其中液晶材料还含有聚合性单体。

[0086] [34]如[33]所述的元件,其中聚合性单体为光聚合性单体或热聚合性单体。

[0087] [35]如[15]至[32]中任一项所述的元件,其中液晶材料为高分子/液晶复合材料。

[0088] [36]如[35]所述的元件,其中高分子/液晶复合材料是使液晶材料中的聚合性单体聚合而得。

[0089] [37]如[35]所述的元件,其中高分子/液晶复合材料是使液晶材料中的聚合性单体于非液晶等向相或光学等向性液晶相下聚合而得。

[0090] [38]如[35]至[37]中任一项所述的元件,其中高分子/液晶复合材料所含的高分子具有液晶原(mesogen)部位。

[0091] [39]如[35]至[38]中任一项所述的元件,其中高分子/液晶复合材料所含的高分子具有交联结构。

[0092] [40]如[35]至[39]任一项所述元件,其中高分子/液晶复合材料含60~99wt%的液晶组成物及1~40wt%的高分子。

[0093] [41]如[15]至[40]中任一项所述的元件,其中至少一个基板为透明,且于基板的外侧配置有偏光板。

[0094] [42]如[15]至[41]中任一项所述的元件,其中电场施加机构可于至少两个方向上施加电场。

[0095] [43]如[15]至[42]中任一项所述的元件,其中基板相互平行配置。

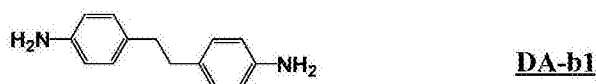
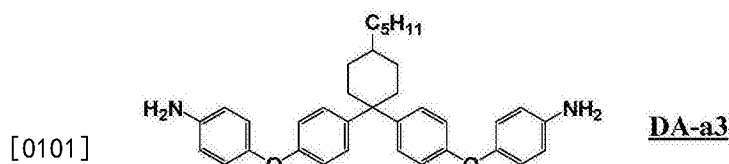
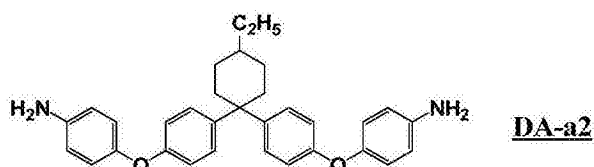
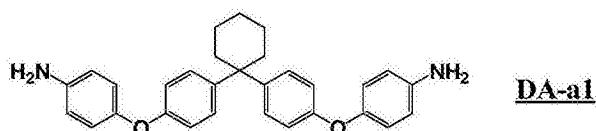
[0096] [44]如[15]至[43]中任一项所述的元件,其中电极为矩阵状配置的像素电极,各像素包含主动元件,且主动元件为薄膜晶体管(TFT)。

[0097] [45]一种聚酰亚胺树脂薄膜,其使用于如[1]至[5]中任一项所述的基板中。

[0098] [46]一种聚酰亚胺树脂薄膜,其使用于如[7]至[12]中任一项所述的基板中。

[0099] [47]如[46]所述的聚酰亚胺树脂薄膜,其是由具侧链结构的二胺A、不具侧链结构的二胺B、脂环式四羧酸二酐C及芳香族四羧酸二酐D而得。

[0100] [48]如[47]所述的聚酰亚胺树脂薄膜,其中具侧链结构的二胺A为选自下式DA-a1~DA-a3所示化合物的至少一种化合物,不具侧链结构的二胺B为下式DA-b1所示化合物,脂环式四羧酸二酐C为下式AA-c1所示化合物,芳香族四羧酸二酐D为式AA-d1所示化合物:



[0102] [49]一种有机硅烷薄膜,其使用于如[7]至[12]中任一项所述的基板中。

[0103] 本说明书中,“液晶化合物”是具向列相、层列相等液晶相的化合物及虽不具液晶相但可用作液晶组成物成分的化合物的总称。本说明书中“手性剂”为光学活性化合物,是为赋予液晶组成物所需的扭转分子排列而添加。本说明书中“手性”是指藉手性剂于液晶组成物中引起的扭转的强度,以间距(pitch)的倒数表示。本说明书中“液晶显示元件”是液晶显示面板及液晶显示模组等的总称。有时将“液晶化合物”、“液晶组成物”、“液晶显示元件”分别简称为“化合物”、“组成物”、“元件”。

[0104] 另外,本说明书中有时将式(1)所示化合物简称为化合物(1)。该简称有时亦应用于式(2)等所示化合物。式(1)~(19)中,由六边形包围的B、D、E等符号分别对应环B、环D、环E等。以百分比表示的化合物的量是基于组成物总重量的重量百分比(wt%)。环A¹、Y¹、B等多个相同符号记载于同一式或不同式中,该些符号分别可相同或亦可不同。

[0105] 本说明书中“任意的”表示不仅位置任意,个数亦为任意,但不包括个数为0的情况。任意的A可被B、C或D取代的表述,表示除了任意的A被B取代、任意的A被C取代及任意的A被D取代的情况以外,亦包括多个A被B~D中的至少两个取代的情况。例如,任意的-CH₂-可被-O-或-CH=CH-取代的烷基包括烷基、烯基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基烯基、烯氧基烷

基等。另外,本发明中,连续两个 $-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{O}-$ 取代而成为 $-\text{O}-\text{O}-$ 的情况不佳。而且,烷基的末端的 $-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{O}-$ 取代的情况亦不佳。

[0106] [发明的效果]

[0107] 根据本发明的较佳型态,可利用与液晶接触的基板来控制源于蓝相结构所引起的圆偏光的多种布拉格绕射光。

[0108] 根据本发明的较佳型态,对特定晶格面平行面向液晶元件所用基板的蓝相的手性进行控制,而使蓝相的布拉格绕射光移至可见光区外,藉此表现无色的低驱动电压蓝相。

[0109] 根据本发明的较佳型态的液晶显示元件,可于广温度范围内使用,可实现短应答时间、高对比度及低驱动电压。

附图说明

[0110] 图1显示本发明的基板所使用的梳齿电极。

[0111] 图2显示使用本发明的基板的光学系统。

[0112] 图3A是拍摄液晶胞PA1~PF1的光学组织所得图像。

[0113] 图3B是拍摄液晶胞SA1~SF1的光学组织所得图像。

[0114] 图4A是拍摄液晶胞PA1~PF1的光学组织所得图像。

[0115] 图4B是拍摄液晶胞SA1~SF1的光学组织所得图像。

[0116] 图5A是表示基板PA1~PF1及SA1~SF1的总表面自由能与液晶组成物Y的晶格面(110)比例的关系的图表。

[0117] 图5B是表示基板PA1~PF1及SA1~SF1的表面自由能(γ^d)与液晶组成物Y的晶格面(110)比例的关系的图表。

[0118] 图5C是表示基板PA1~PF1及SA1~SF1的表面自由能(γ^p)与液晶组成物Y的晶格面(110)比例的关系的图表。

[0119] 图6是表示基板PB1~PF1及SA1~SC1对液晶组成物Y的接触角与Y的晶格面(110)比例的关系的图表。

[0120] 图7是表示基板PA1~PF1及SA1~SF1的总表面自由能与液晶组成物Y的晶格面(110)比例的关系的图表。

[0121] 图8是表示基板PA1~PF1及SA1~SF1的总表面自由能(γ^T)与液晶组成物Y的晶格面(110)比例的关系的图表。

[0122] 图9是表示基板PB1~PF1及SA1~SC1对液晶组成物Y的接触角与Y的晶格面(200)比例的关系的图表。

[0123] 图10是拍摄实例13~15的梳齿电极胞的光学组织所得图像。

[0124] 图11显示实例14及15的梳齿电极胞的VT特性。

具体实施方式

[0125] 本发明的液晶显示元件及该元件使用的基板等详细说明如下。

[0126] 通常,基板的表面自由能依分子间力而分为配向力、诱导力、分散力及氢键结力部分。本说明书中只要无特别说明,则将基板的总表面自由能称为 γ^T ,表面自由能的极性成分称为 γ^p ,另将总表面自由能的分散成分称为 γ^d ,该些值是由60℃的基板表面的接触角而

计算出的值。

[0127] 所谓于基板上表现的蓝相,是指经规定的表面处理的两片基板或未经处理的玻璃基板所夹持的光学等向性液晶组成物所表现的液晶相。

[0128] 所谓晶格面比例,是由使用偏光显微镜观察的蓝相的晶格面(如晶格面110)在观察区内的占有率所计算的值。

[0129] 1本发明的基板

[0130] 本发明的基板是用于光学元件,特别是液晶显示元件的具有规定的表面自由能的基板。

[0131] 具体而言,本发明第1型态是一种基板,用于液晶显示元件,所述液晶显示元件包含对向配置的两个基板及该些基板间表现蓝相的液晶材料,且与液晶材料接触的基板表面的表面自由能的极性成分(γ^p)小于 5mJm^{-2} 。于本发明第1型态的基板中,基板表面的表面自由能的极性成分(γ^p)较佳为 3.0mJm^{-2} 以下,更佳 1.5mJm^{-2} 以下,特佳 1.0mJm^{-2} 以下。藉由使用此种基板,蓝相1的(110)面容易统一。

[0132] 本发明第2型态是一种基板,用于液晶显示元件,所述液晶显示元件包含相互对向配置的两个基板及该些基板间表现蓝相的液晶材料,且与液晶材料接触的基板表面的表面自由能的极性成分(γ^p)为 $5\sim 20\text{mJm}^{-2}$ 。于本发明第2型态的基板中,基板表面的表面自由能的极性成分(γ^p)较佳为 7.0mJm^{-2} 以上,更佳 9.0mJm^{-2} 以上,特佳 10.0mJm^{-2} 以上。当等向相的液晶材料在基板表面的接触角为 $20^\circ\sim 50^\circ$ 时,藉由使用此种基板,蓝相1的(110)面以外的面容易统一。

[0133] 另于本发明第2型态的基板中,当等向相的液晶材料在基板表面的接触角为 8° 以下时,藉使用此种基板,蓝相1的(110)面容易统一。于本发明第2型态的基板中,为容易统一蓝相1的(110)面,等向相的液晶材料在基板表面的接触角较佳为 8.0° 以下,更佳 5.0° 以下,特佳 3.0° 以下。

[0134] 于本发明的基板中,对基板表面的 γ^d 相同的基板彼此比较发现, γ^p 值愈小的固体表面基板,晶格面(110)的比例愈高,故使用基板表面的 γ^p 值较小的基板的液晶元件较容易表现单一色的蓝相。

[0135] 本发明的液晶材料的手性大小无特别限制。液晶材料的手性愈小,则于降低驱动电压方面愈佳。

[0136] 本发明的基板只要基板表面为规定的表面自由能值,则无特别限定。

[0137] 本发明的基板只要具规定的表面自由能值,则无特别限定,且该基板的形状并不限定于平板状,亦可为曲面状。

[0138] 另外,本发明可用的基板材质并无特别限定,例如:玻璃,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)等聚酯类树脂,聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂,聚氯乙烯、氟树脂、丙烯酸系树脂、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺等塑胶膜,赛路凡(cellophane)、乙酸酯(acetate)、金属箔、聚酰亚胺与金属箔的积层膜,具有填孔效果的透明纸(glassine paper)、羊皮纸(parchment paper)或以聚乙烯、黏土黏合剂(clay binder)、聚乙烯醇、淀粉、羧甲基纤维素(CMC)等进行填孔处理后的纸等。另外,该些构成基板的物质中,可于不对本发明的效果造成不良影响的范围内更含颜料、染料、抗氧化剂、防劣化剂、填充剂、紫外线吸收剂、抗静电剂和/或抗电磁波剂等添加剂。

[0139] 上述基板的厚度无特别限定, 常为10~2mm左右, 可依使用目的适宜调整, 较佳为15~1.2mm, 更佳20~0.8mm。

[0140] 较佳为于基板表面, 特别是与液晶材料接触的基板表面设置薄膜。设于基板上的薄膜的种类无特别限定, 较佳的薄膜例如聚酰亚胺树脂薄膜、有机硅烷薄膜等。

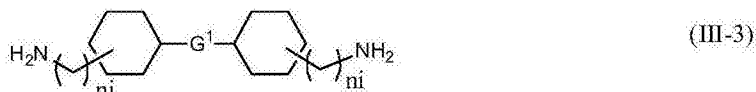
[0141] 1.1聚酰亚胺树脂薄膜

[0142] 聚酰亚胺树脂薄膜是由二胺及酸酐而得的聚酰亚胺。较佳的二胺例如为选自二胺A及二胺B的至少一种二胺, 较佳的酸酐例如为选自酸酐C及酸酐D的至少一种酸酐。其中, 二胺A为具侧链结构的二胺, 二胺B为不具侧链结构的二胺, 酸酐C为脂环式四羧酸二酐, 酸酐D为芳香族四羧酸二酐。

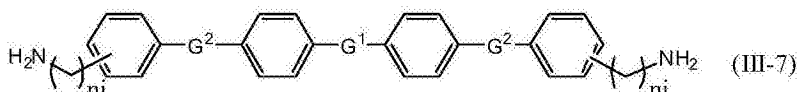
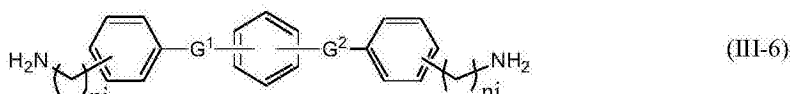
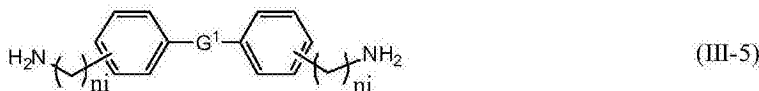
[0143] 下文依序说明本发明的聚酰亚胺树脂薄膜中所含的聚合物的原料, 即“二胺”及“四羧酸二酐”。

[0144] 1.1.1二胺

[0145] 本发明的聚酰亚胺树脂薄膜所用的二胺的示例为式(111-1)~(111-7)所示化合物。可自该些二胺中选择一种单独使用, 亦可自该些二胺中选择两种以上混合使用, 或者还可将自该些二胺中选择的至少一种与其他二胺(化合物(111-1)~(111-7)以外的二胺)混合使用。



[0146]



[0147] 上述式(111-1)~(111-7)中, 各 m_i 独立为1~12的整数, 各 n_i 独立为0~2的整数;

[0148] 各 G^1 独立为单键、-O-、-S-、-S-S-、-SO₂-、-CO-、-CONH-、-NHC(=O)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-(CH₂)_p-、-O-(CH₂)_p-O-、或-S-(CH₂)_p-S-, 各 p 独立为1~12的整数; G^2 独立为单键、-O-、-S-、-CO-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-或碳数1~10的亚烷基;

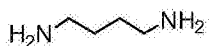
[0149] 式中的环己烷环及苯环中任意的-H可被-F、-OH、-CF₃、-CH₃或苄基取代; 而且

[0150] 环己烷环或苯环上的-NH₂的键结位置为除了 G^1 或 G^2 的键结位置以外的任意的位

[0151] 化合物(111-1)~(111-3)的例子如下。



(III-1-1)



(III-1-2)



(III-1-3)

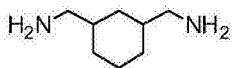


(III-2-1)

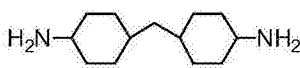


(III-2-2)

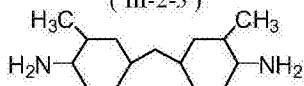
[0152]



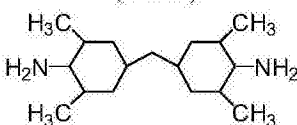
(III-2-3)



(III-3-1)

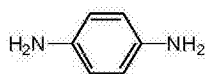


(III-3-2)

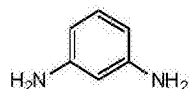


(III-3-3)

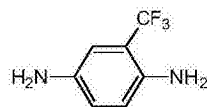
[0153] 化合物(111-4)的例子如下。



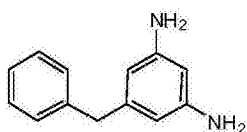
(III-4-1)



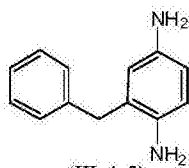
(III-4-2)



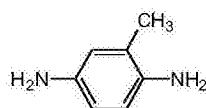
(III-4-3)



(III-4-4)

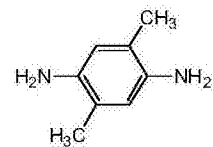


(III-4-5)

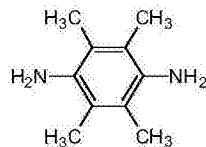


(III-4-6)

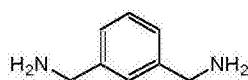
[0154]



(III-4-7)

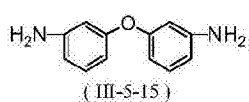
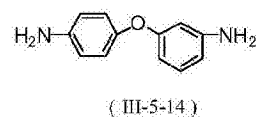
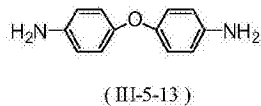
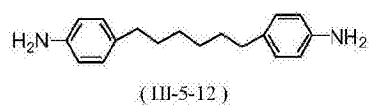
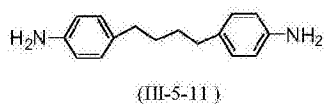
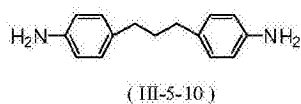
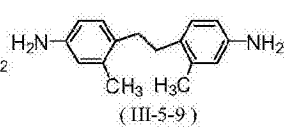
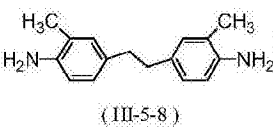
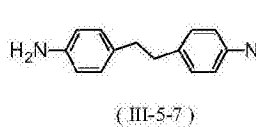
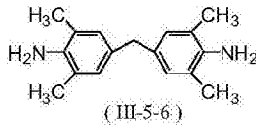
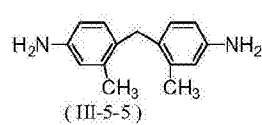
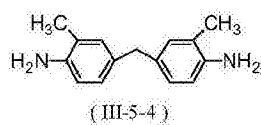
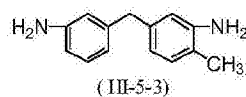
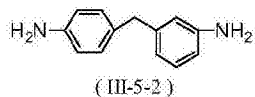
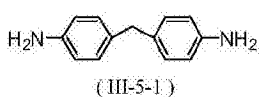


(III-4-8)

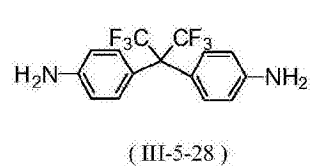
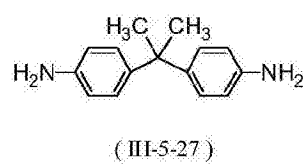
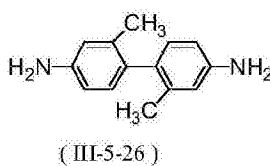
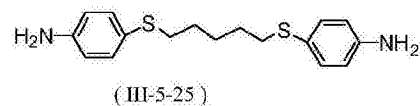
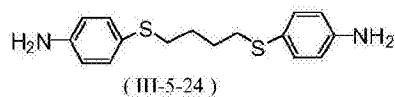
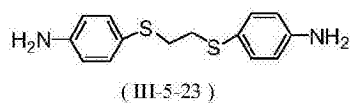
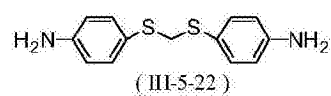
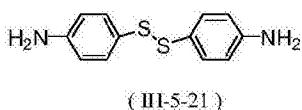
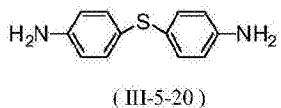
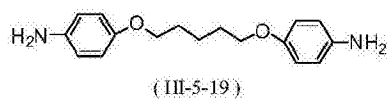
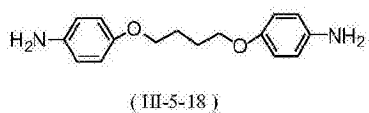
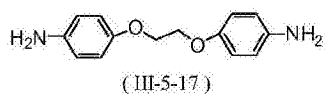
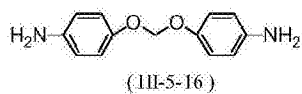


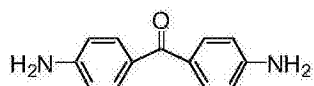
(III-4-9)

[0155] 化合物(111-5)的例子如下。

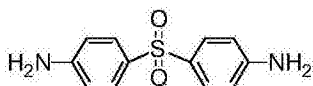


[0156]



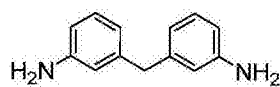


(III-5-29)

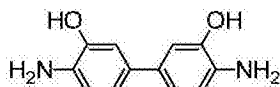


(III-5-30)

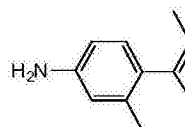
[0157]



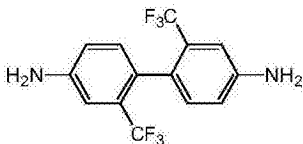
(III-5-31)



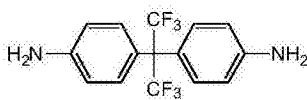
(III-5-32)



(III-5-33)



(III-5-34)



(III-5-35)

[0158]

化合物(111-6)的例子如下。



(III-6-1)

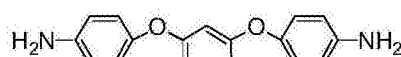


(III-6-2)

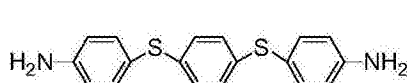
[0159]



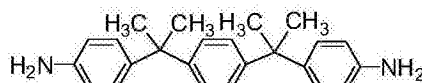
(III-6-3)



(III-6-4)



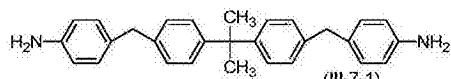
(III-6-5)



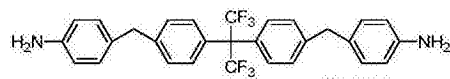
(III-6-6)

[0160]

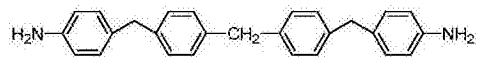
化合物(111-7)的例子如下。



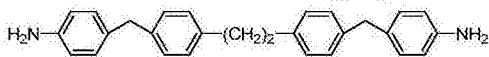
(III-7-1)



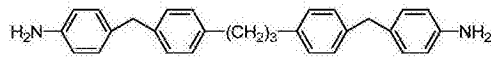
(III-7-13)



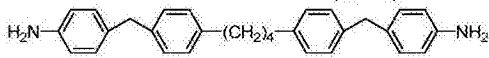
(III-7-2)



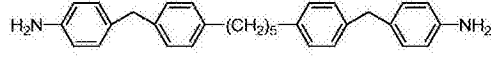
(III-7-14)



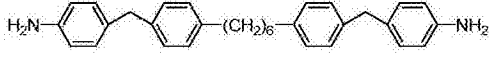
(III-7-3)



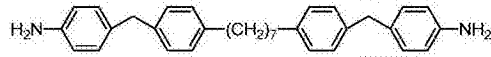
(III-7-15)



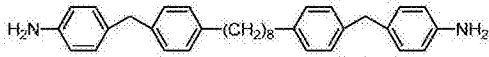
(III-7-4)



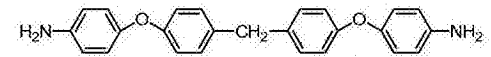
(III-7-16)



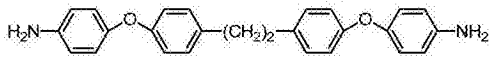
(III-7-5)



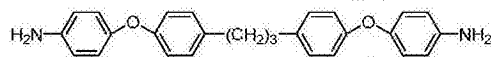
(III-7-17)



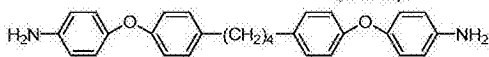
(III-7-6)



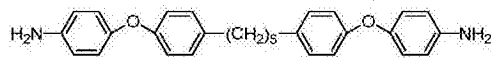
(III-7-18)



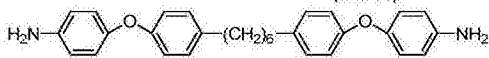
(III-7-7)



(III-7-19)

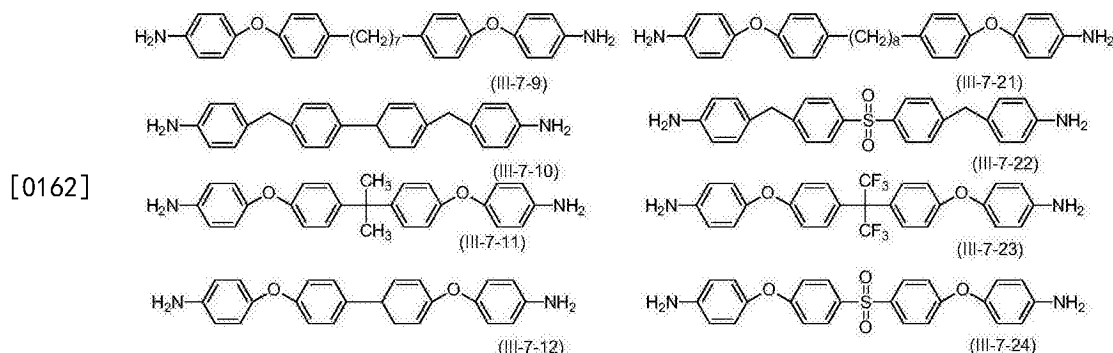


(III-7-8)



(III-7-20)

[0161]



[0163] 化合物(111-1)~(111-7)的上述具体例中,更佳例为式(111-2-3)、(111-4-1)~(111-4-5)、(111-4-9)、(111-5-1)~(111-5-12)、(111-5-26)、(111-5-27)、(111-5-31)~(111-5-35)、(111-6-1)、(111-6-2)、(111-6-6)、(111-7-1)~(111-7-5)及(111-7-15)~(111-7-16)所示者,特佳例为式(111-2-3)、(111-4-1)~(111-4-5)、(111-4-9)、(111-5-1)~(111-5-12)、(111-5-31)~(111-5-35)及(111-7-3)所示者。

[0164] 本发明中当使用化合物(111-1)~(111-7)时,化合物(111-1)~(111-7)相对于所用二胺的总量的比例可根据所选择的二胺的结构以及所需的电压保持率及残留直流电流减少效果而调整。化合物(111-1)~(111-7)的比例较佳为20~100mol%,更佳为50~100mol%,再佳为70~100mol%。

[0165] 较佳的二胺的另一例是具侧链结构的二胺。本说明书中,具侧链结构的二胺是指当将连结两胺基的链作为主链时,具有位于该主链侧方的取代基的二胺。亦即,具侧链结构的二胺可藉由与四羧酸二酐反应,提供于高分子主链侧方具有取代基的聚酰胺酸、聚酰胺酸衍生物或聚酰亚胺(分枝聚酰胺酸、分枝聚酰胺酸衍生物或分枝聚酰亚胺)。

[0166] 因此,具侧链结构的二胺的侧方取代基依所需的表面自由能适宜选择即可。例如,该侧方取代基较佳例如为碳数3以上的基团。具体而言,例如:

[0167] 1)可有取代基的苯基、可有取代基的环己基、可有取代基的环己基苯基、可有取代基的双(环己基)苯基,或者碳数3以上的烷基、烯基或炔基;

[0168] 2)可有取代基的苯氧基、可有取代基的环己氧基、可有取代基的双(环己基)氧基、可有取代基的苯基环己氧基、可有取代基的环己基苯氧基,或者碳数3以上的烷氧基、烯氧基或炔氧基;

[0169] 3)苯羰基或碳数3以上的烷羰基、烯羰基或炔羰基;

[0170] 4)苯羰氧基或碳数3以上的烷羰氧基、烯羰氧基或炔羰氧基;

[0171] 5)可有取代基的苯氧羰基、可有取代基的环己氧羰基、可有取代基的双环己氧羰基、可有取代基的双环己基苯氧羰基、可有取代基的环己基联苯氧羰基,或者碳数3以上的烷氧羰基、烯氧羰基或炔氧羰基;

[0172] 6)苯胺羰基或碳数3以上的烷胺羰基、烯胺羰基或炔胺羰基;

[0173] 7)碳数3以上的环烷基;

[0174] 8)可有取代基的环己基烷基、可有取代基的苯烷基、可有取代基的双环己基烷基、可有取代基的环己基苯烷基、可有取代基的双环己基苯烷基、可有取代基的苯烷氧基、烷苯氧羰基或烷基联苯氧羰基;

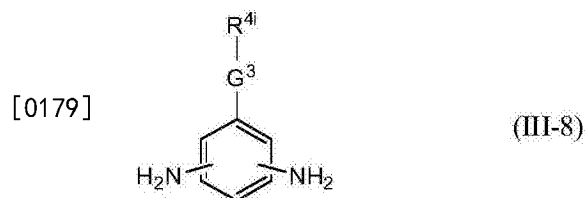
[0175] 9)可有取代基的苯环和/或可有取代基的环己烷环经单键、-O-、-COO-、-OCO-、-

CONH-或碳数1~3的亚烷基键结的有两个以上的环的基团,或具有类固醇骨架的基团

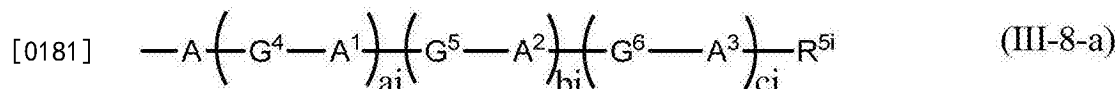
[0176] 等等,但并不限于该些基团。

[0177] 上述取代基的例子如:烷基、氟取代烷基、烷氧基及烷氧烷基。另外,本说明书中未特别说明而使用的“烷基”可表示直链烷基与支链烷基中任一种。“烯基”及“炔基”亦同。为将蓝相的晶格面统一为(110)面,上述取代基较佳为烷基、氟取代烷基。

[0178] 具侧链结构的二胺的较佳例为选自式(111-8)~(111-12)所示化合物族群的化合物。

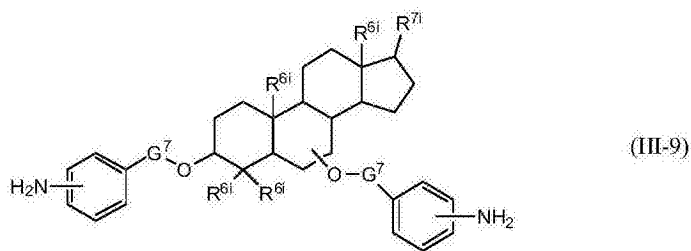


[0180] 式(111-8)中的符号定义如下。 G^3 为单键、-O-、-COO-、-OCO-、-CO-、-CONH-或-(CH₂)_{mh}-,mh为1~12的整数。 R^{4i} 为碳数3~20的烷基、苯基、具类固醇骨架的基团或下式(111-8-a)所示基团。烷基中任意的-H可被-F取代,任意的-CH₂-可被-O-、-CH=CH-或-C≡C-取代。苯基的-H可被-F、-CH₃、-OCH₃、-OCH₂F、-OCHF₂、-OCF₃、碳数3~20的烷基或碳数3~20的烷氧基取代;环己基的-H可被碳数3~20的烷基或碳数3~20的烷氧基取代。苯环上NH₂的键结位置为任意,但两NH₂的键结位置关系较佳为间位或对位。亦即,基团“ $R^{4i}-G^3-$ ”的键结位置为1位时,两个NH₂较佳分别键结于3位与5位,或2位与5位。

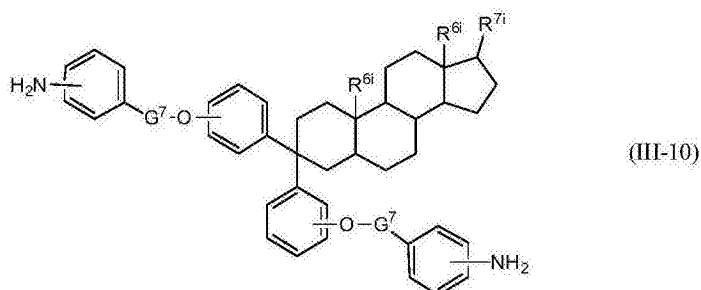


[0182] 式(111-8-a)中, R^{5i} 为-H、-F、碳数1~20的烷基、碳数1~20的氟取代烷基、碳数1~20的烷氧基、-CN、-OCH₂F、-OCHF₂或-OCF₃; G^4 、 G^5 及 G^6 为键结基,独立为单键或碳数1~12的亚烷基;该亚烷基中一个以上-CH₂-可被-O-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-CH=CH-取代;

[0183] A 、 A^1 、 A^2 及 A^3 为环,独立为1,4-亚苯基、1,4-亚环己基,1,3-二恶烷-2,5-二基、噻啉-2,5-二基、吡啉-2,5-二基、萘-1,5-二基、萘-2,7-二基或蒽-9,10-二基; A 、 A^1 、 A^2 及 A^3 中,任意的-H可被-F或-CH₃取代; ai 、 bi 及 ci 独立为0~2的整数,其合计值为1~5;当 ai 、 bi 或 ci 为2时,各括弧内的两键结基可相同可不同,且两环可相同可不同。



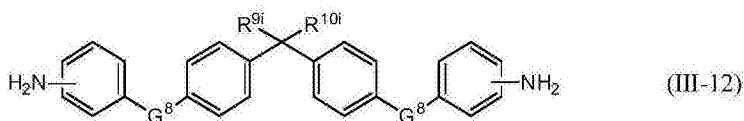
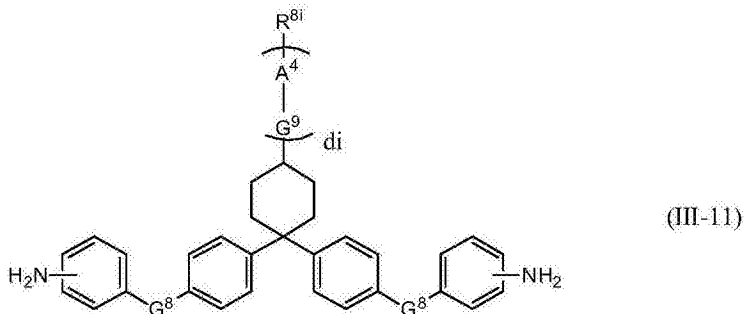
[0184]



[0185] 式(111-9)及(111-10)中的符号定义如下。 R^{6i} 独立为-H或-CH₃。 R^{7i} 独立为-H、碳数1~20的烷基或碳数2~20的烯基。 G^7 独立为单键、-CO-或-CH₂-。式(111-10)中苯环的一个-H可被碳数1~20的烷基或苯基取代。另外,键结位置未定于环的某一碳原子的基团在环上的键结位置为任意。

[0186] 式(111-9)中两个“NH₂-亚苯基- G^7 -O-”基团较佳为一个键结于类固醇核的3位,另一个键结于类固醇核的6位。式(111-10)中两个“NH₂-亚苯基- G^7 -O-”基团在苯环上的键结位置较佳为相对于类固醇核的键结位置分别为间位或对位。式(111-9)及(111-10)中,NH₂相对于苯环的键结位置较佳为相对于 G^7 的键结位置为间位或对位。

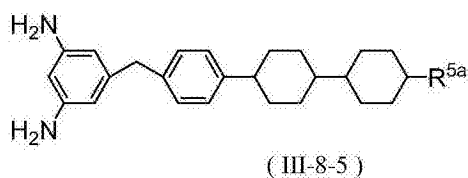
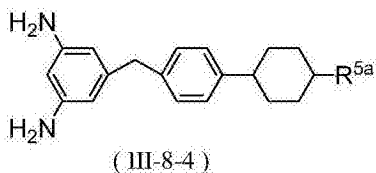
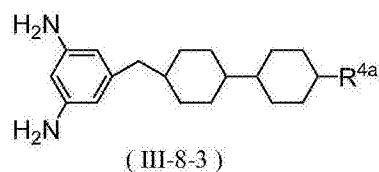
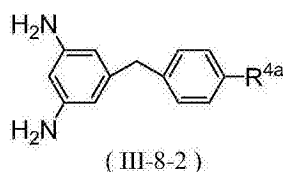
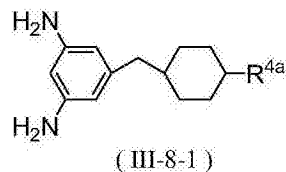
[0187]



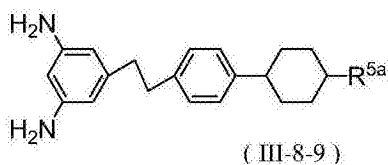
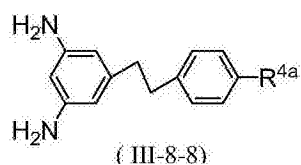
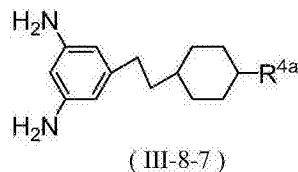
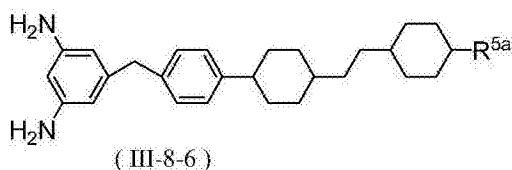
[0188] 式(111-11)及(111-12)中的符号定义如下。 R^{8i} 为-H或碳数1~20的烷基,该烷基中任意的-CH₂-可被-O-、-CH=CH-或-C≡C-取代。 R^{9i} 为碳数6~22的烷基, R^{10i} 为-H或碳数1~22的烷基。 G^8 为-O-或碳数1~6的亚烷基。 A^4 为1,4-亚苯基或1,4-亚环己基, G^9 为单键或碳数1~3的亚烷基,di为0或1。苯环上的NH₂的键结位置为任意,但较佳为相对于 G^8 的键结位置为间位或对位。

[0189] 本发明中,使用化合物(111-8)~(111-12)作二胺原料时,可自该些二胺中选至少一种使用,或可将该(些)二胺与其他二胺(化合物(111-8)~(111-12)以外者)混合使用。此时,其他二胺的选择范围亦包含上述化合物(111-1)~(111-7)。

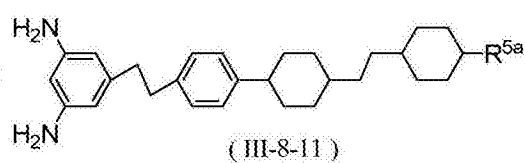
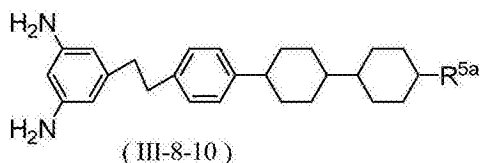
[0190] 化合物(111-8)的例子如下。



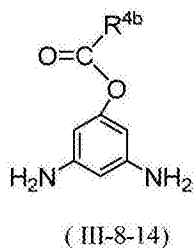
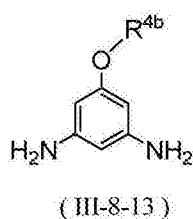
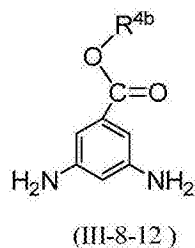
[0191]



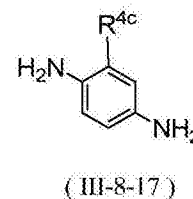
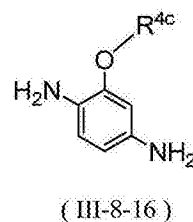
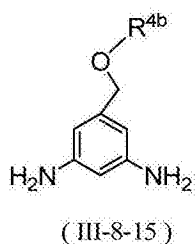
[0192]



[0193] 该些式中, R^{4a} 为碳数3~20的烷基或碳数3~20的烷氧基, 较佳为碳数5~20的烷基或碳数5~20的烷氧基。 R^{5a} 为碳数1~18的烷基或碳数1~18的烷氧基, 较佳为碳数3~18的烷基或碳数3~18的烷氧基。

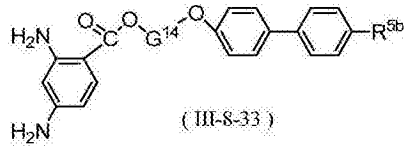
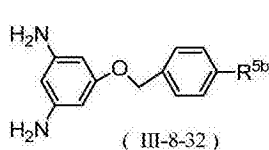
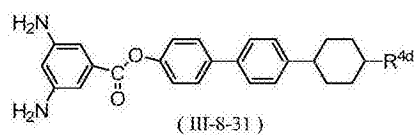
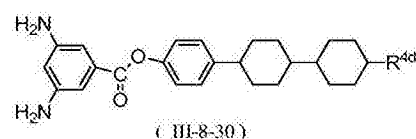
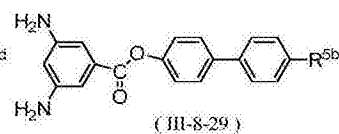
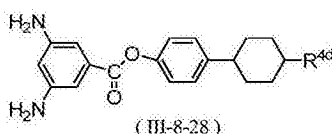
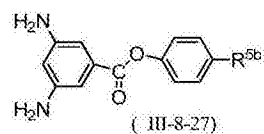
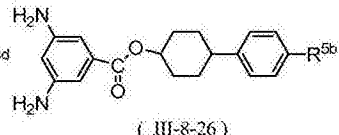
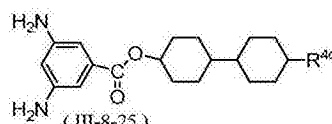
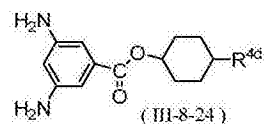
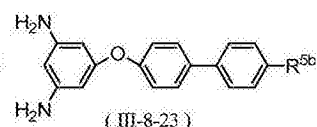
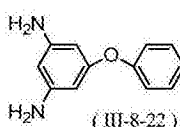
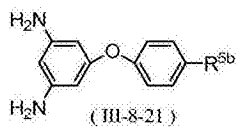
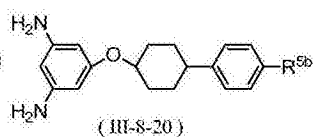
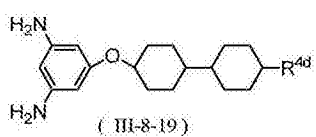
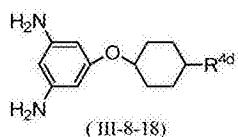


[0194]

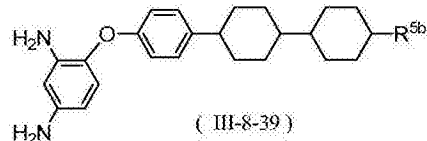
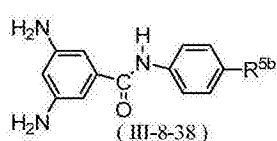
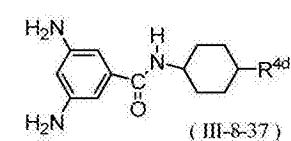
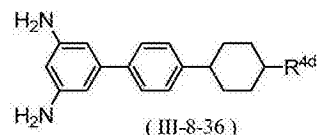
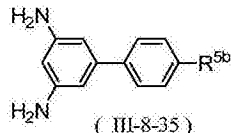
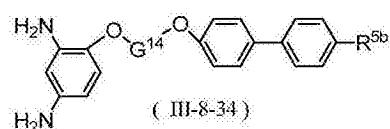


[0195] 该些式中, R^{4b} 为碳数4~16的烷基, 较佳为碳数6~16的烷基。 R^{4c} 为碳数6~20的烷基, 较佳碳数8~20的烷基。

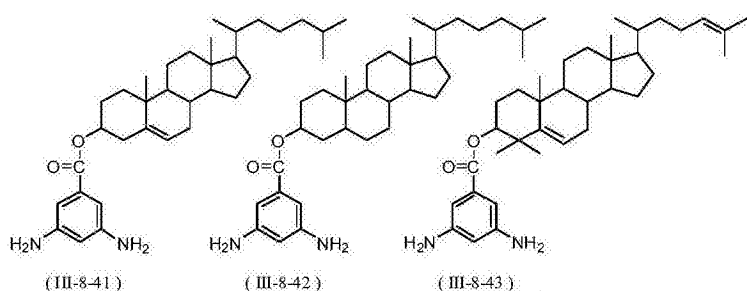
[0196]



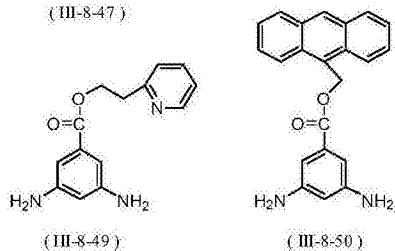
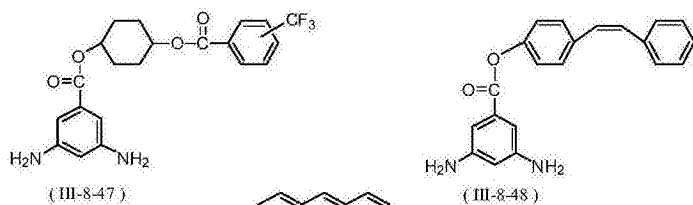
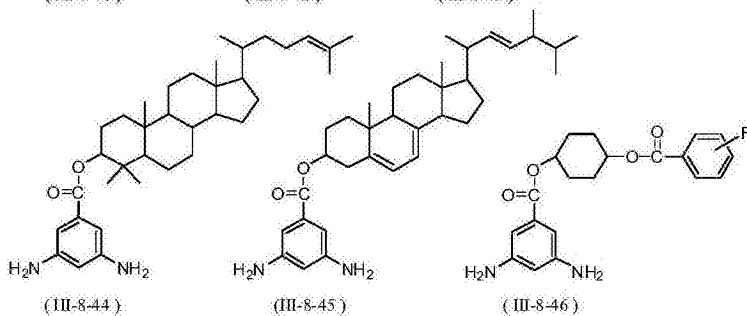
[0197]



[0198] 该些式中, R^{4d} 为碳数1~20的烷基或碳数1~20的烷氧基, 较佳为碳数3~20的烷基或碳数3~20的烷氧基。 R^{5b} 为-H、-F、碳数1~20的烷基、碳数1~20的烷氧基、-CN、-OCH₂F、-OCHF₂或-OCF₃, 较佳为碳数3~20的烷基或碳数3~20的烷氧基。另外, G^{14} 为碳数1~20的亚烷基。

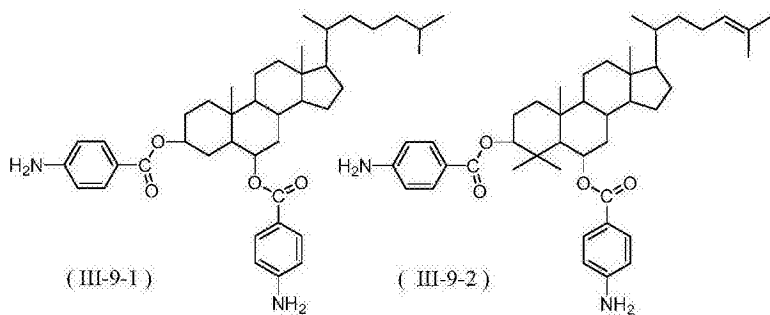


[0199]

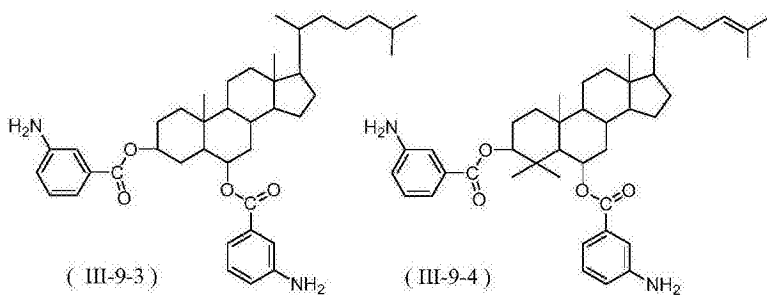


[0200] 化合物(111-8)的上述具体例中,较佳为化合物(111-8-1)~(111-8-11)、(111-8-39)及(111-8-41),更佳为化合物(111-8-2)、(111-8-4)、(111-8-5)、(111-8-6)、(111-8-39)及(111-8-41)。

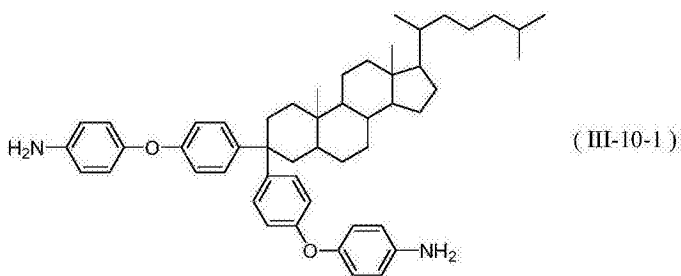
[0201] 化合物(111-9)的例子如下。



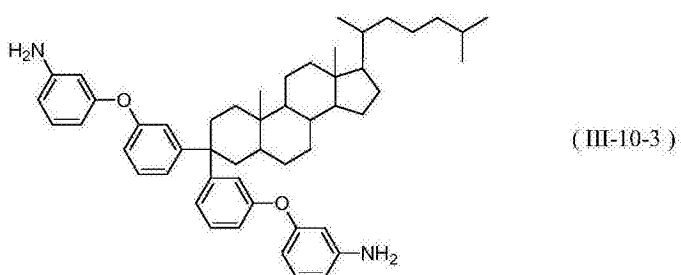
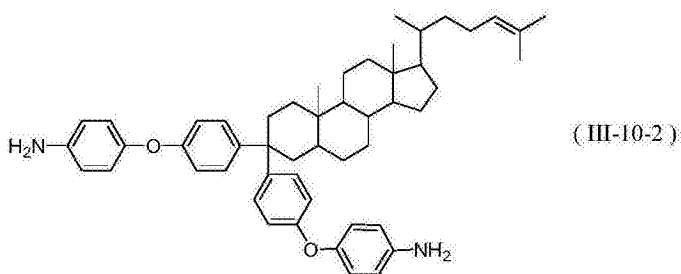
[0202]

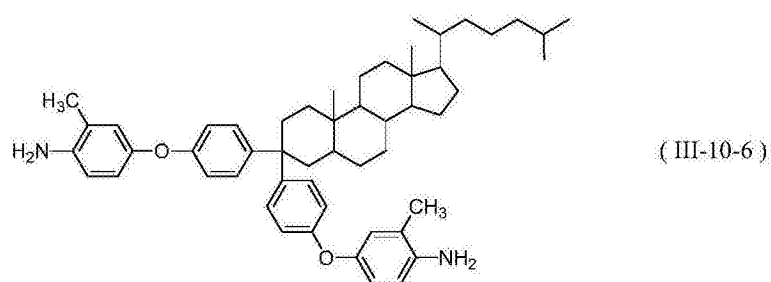
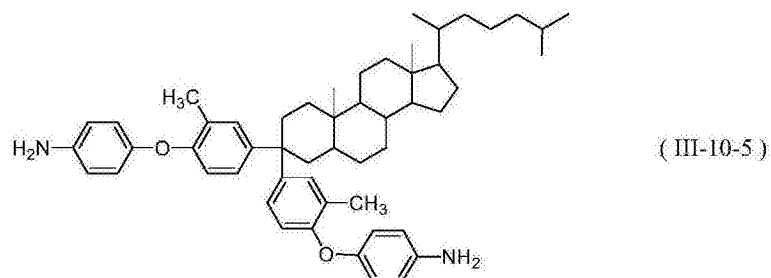
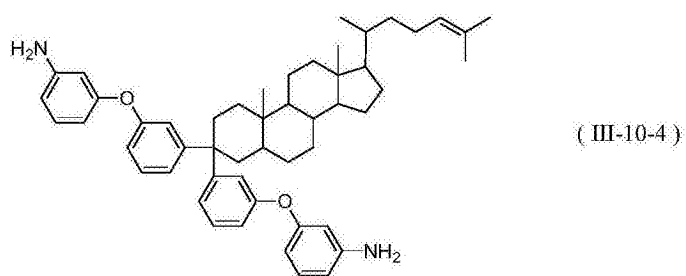


[0203] 化合物(III-10)的例子如下。

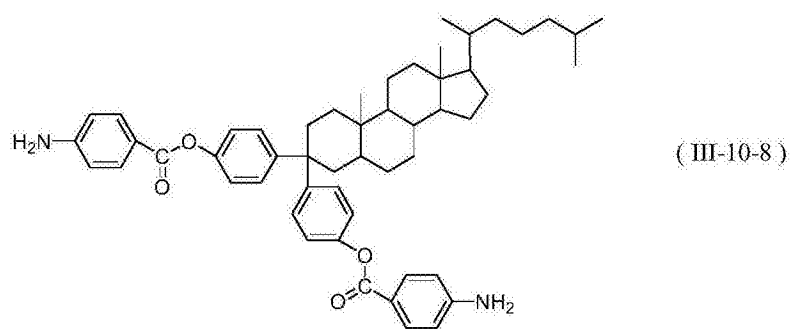
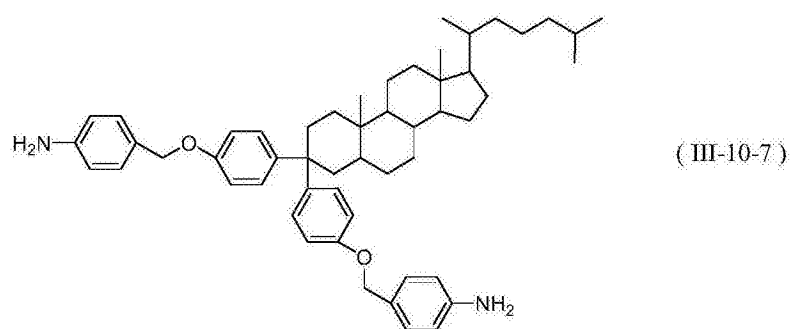


[0204]

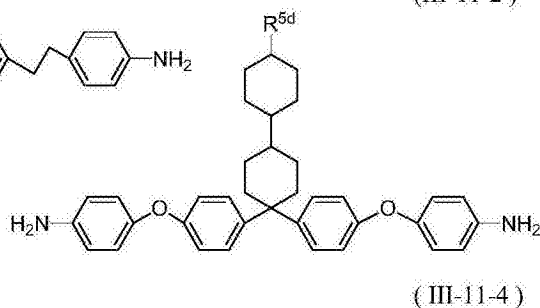
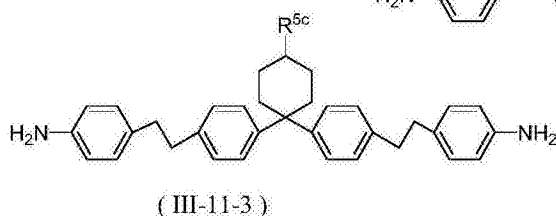
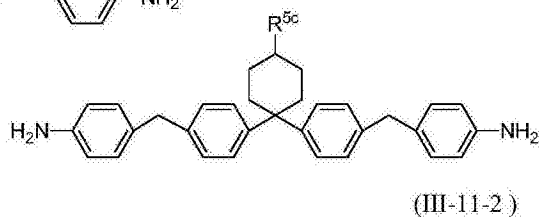
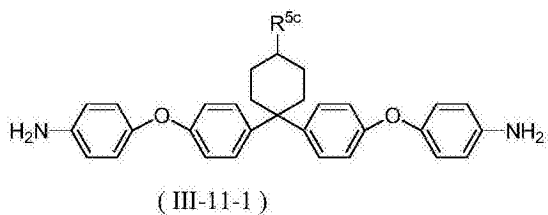




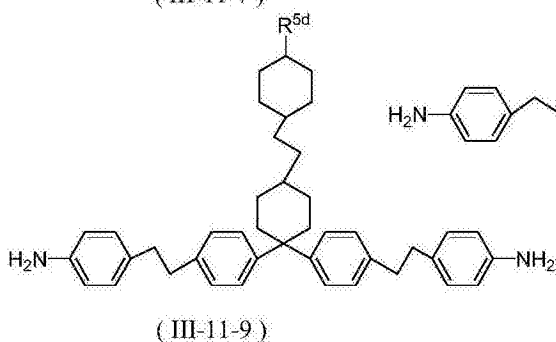
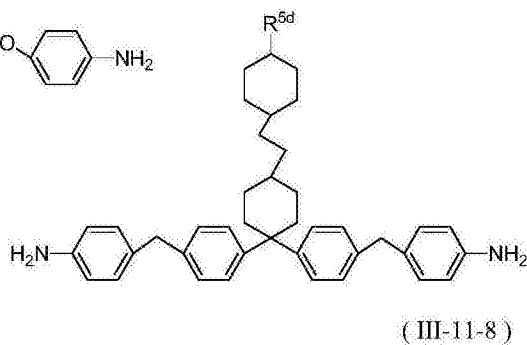
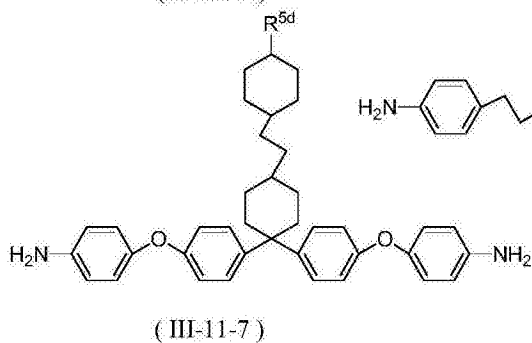
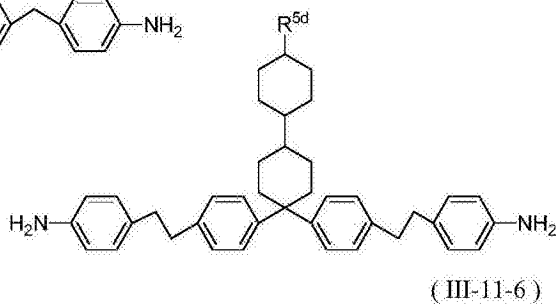
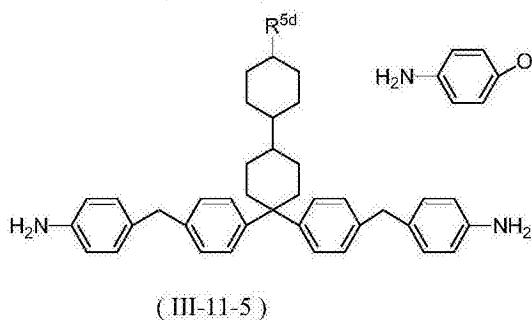
[0205]



[0206] 化合物(III-11)的例子如下。



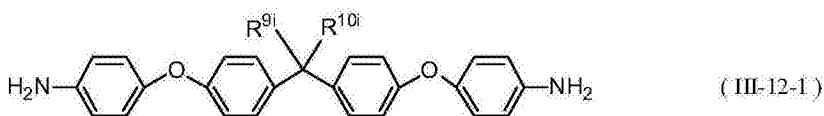
[0207]

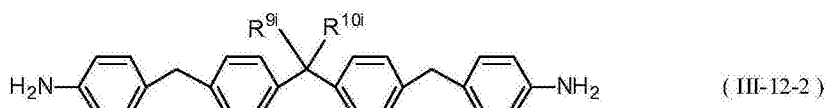


[0208] 该些式中 R^{5c} 为-H或碳数1~20的烷基,较佳为-H或碳数1~10的烷基,另外 R^{5d} 为-H或碳数1~10的烷基。

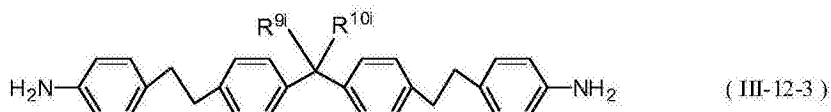
[0209] 化合物(III-12)的例子如下。

[0210]

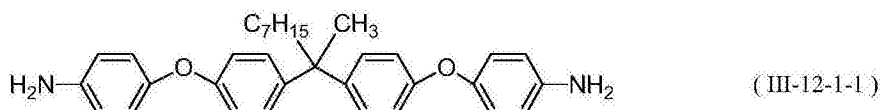




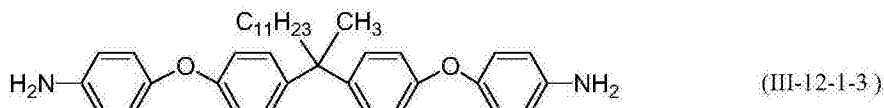
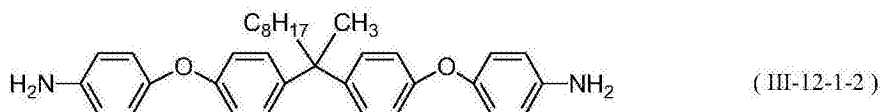
[0211]

[0212] 于该些式中, $\text{R}^{9\text{i}}$ 为碳数6~20的烷基, $\text{R}^{10\text{i}}$ 为-H或碳数1~10的烷基。

[0213] 更详细而言, 为以下的二胺。



[0214]

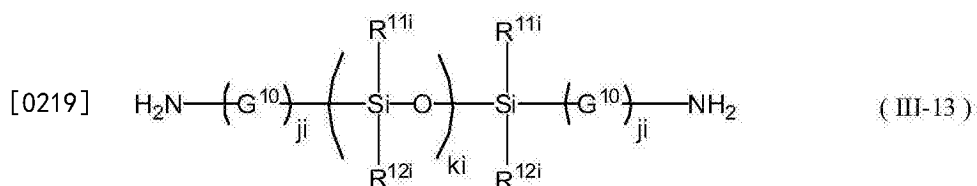


[0215] 通式(III-12)所示的特佳二胺例如式(III-12-1-1)、(III-12-1-2)、(III-12-1-3)。

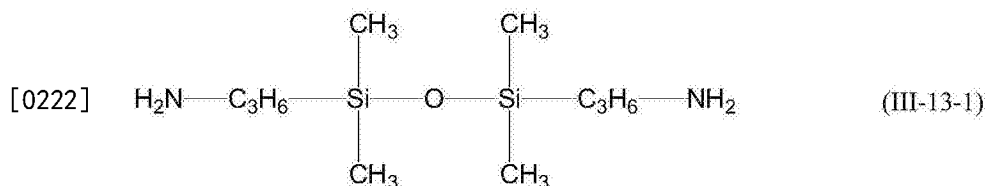
[0216] 本发明中, 当使用化合物(III-8)~(III-12)时, 化合物(III-8)~(III-12)相对于所用二胺的总量的比例可根据所选择的具侧链结构的二胺的结构及所需的预倾角(pretilt angle)而调整。化合物(III-8)~(III-12)的比例为1~100mol%, 较佳比例为5~80mol%。

[0217] 本发明中, 可使用既不为化合物(III-1)~(III-7)亦不为化合物(III-8)~(III-12)的二胺。此种二胺的例子为萘系二胺、具茈环的二胺、具硅氧烷键的二胺等, 亦例如化合物(III-8)~(III-12)以外的具侧链结构的二胺。

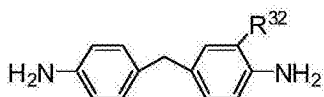
[0218] 具硅氧烷键的二胺的例子为下式(III-13)所示者。

[0220] 式(III-13)中, $\text{R}^{11\text{i}}$ 及 $\text{R}^{12\text{i}}$ 独立为碳数1~3的烷基或苯基, G^{10} 为亚甲基、亚苯基或被烷基取代的亚苯基。Ji表示1~6的整数, ki表示1~10的整数。

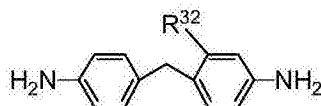
[0221] 化合物(III-13)的例子如下。



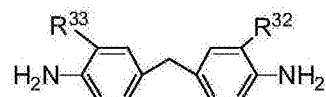
[0223] 化合物(III-1)~(III-13)以外的具侧链结构的二胺的例子如下。



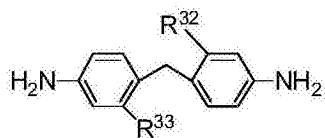
(III-14-1)



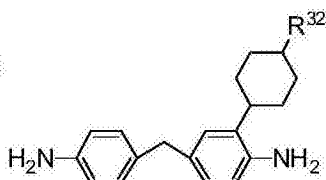
(III-14-2)



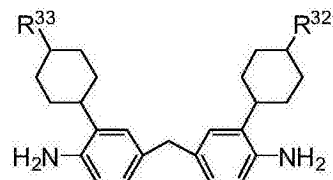
(III-14-3)



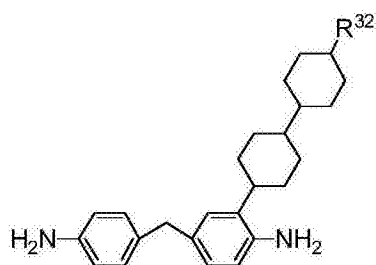
(III-14-4)



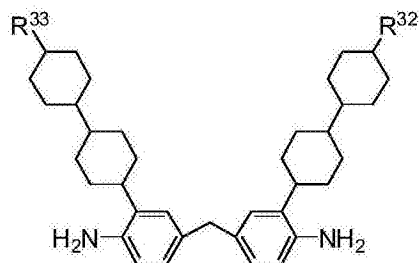
(III-14-5)



(III-14-6)



(III-14-7)

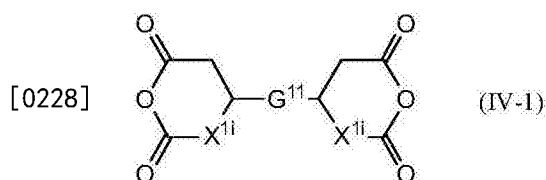


(III-14-8)

[0225] 上述各式中, R^{32} 及 R^{33} 独立为碳数3~20的烷基。

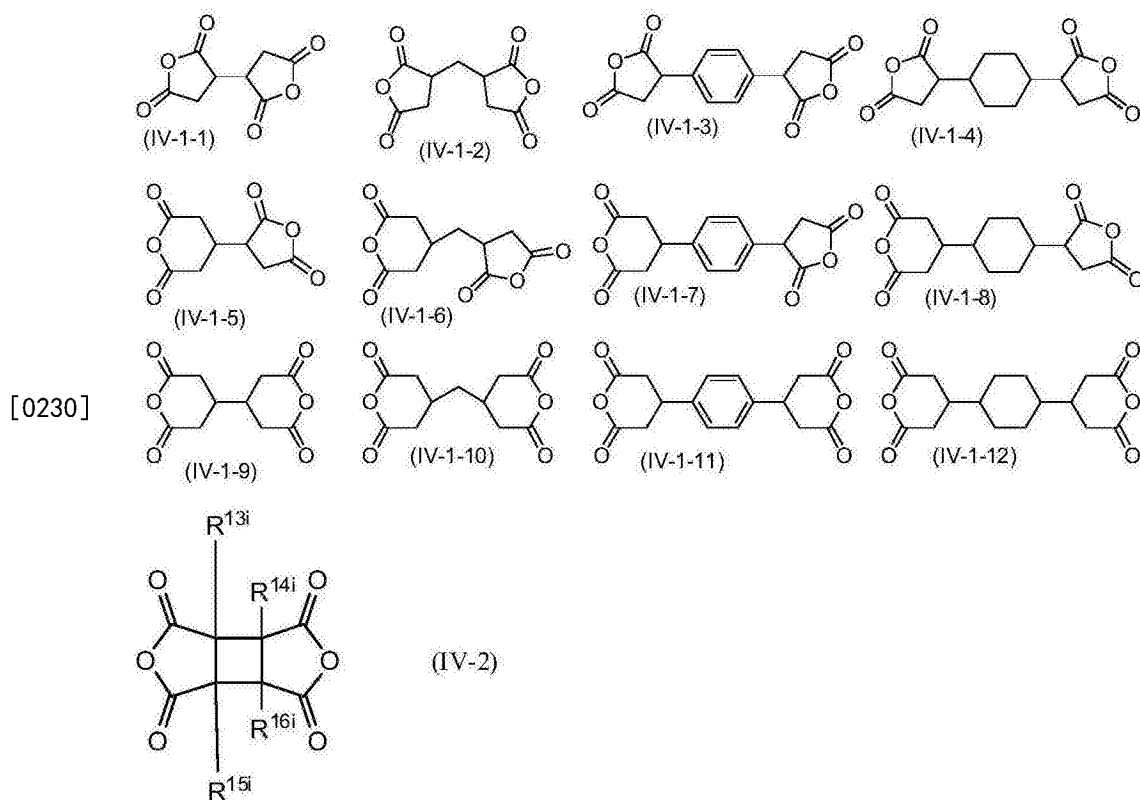
[0226] 1.1.2四羧酸二酐

[0227] 本发明的聚酰亚胺树脂膜所使用的四羧酸二酐例如式(IV-1)~(IV-13)所示的四羧酸二酐。

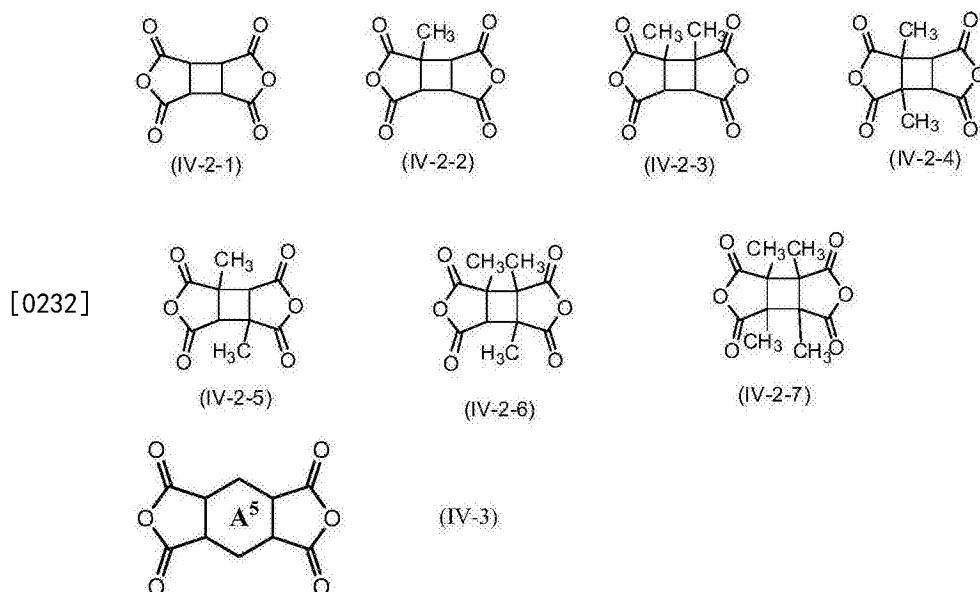


(IV-1)

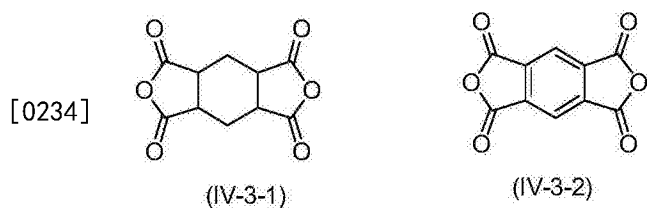
[0229] 式(IV-1)中, G^{11} 表示单键、碳数1~12的亚烷基、1,4-亚苯基环或1,4-亚环己基环, 各 X^{11} 独立表示单键或 CH_2 , 例如下方结构式所示的四羧酸二酐。

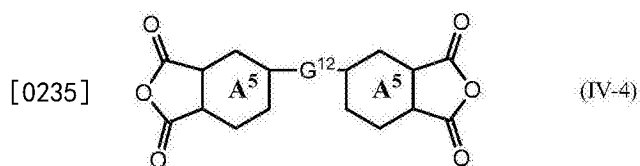


[0231] 式(IV-2)中, R^{13i} 、 R^{14i} 、 R^{15i} 及 R^{16i} 表示-H、-CH₃、-CH₂CH₃或苯基, 例如下方结构式所示的四羧酸二酐。

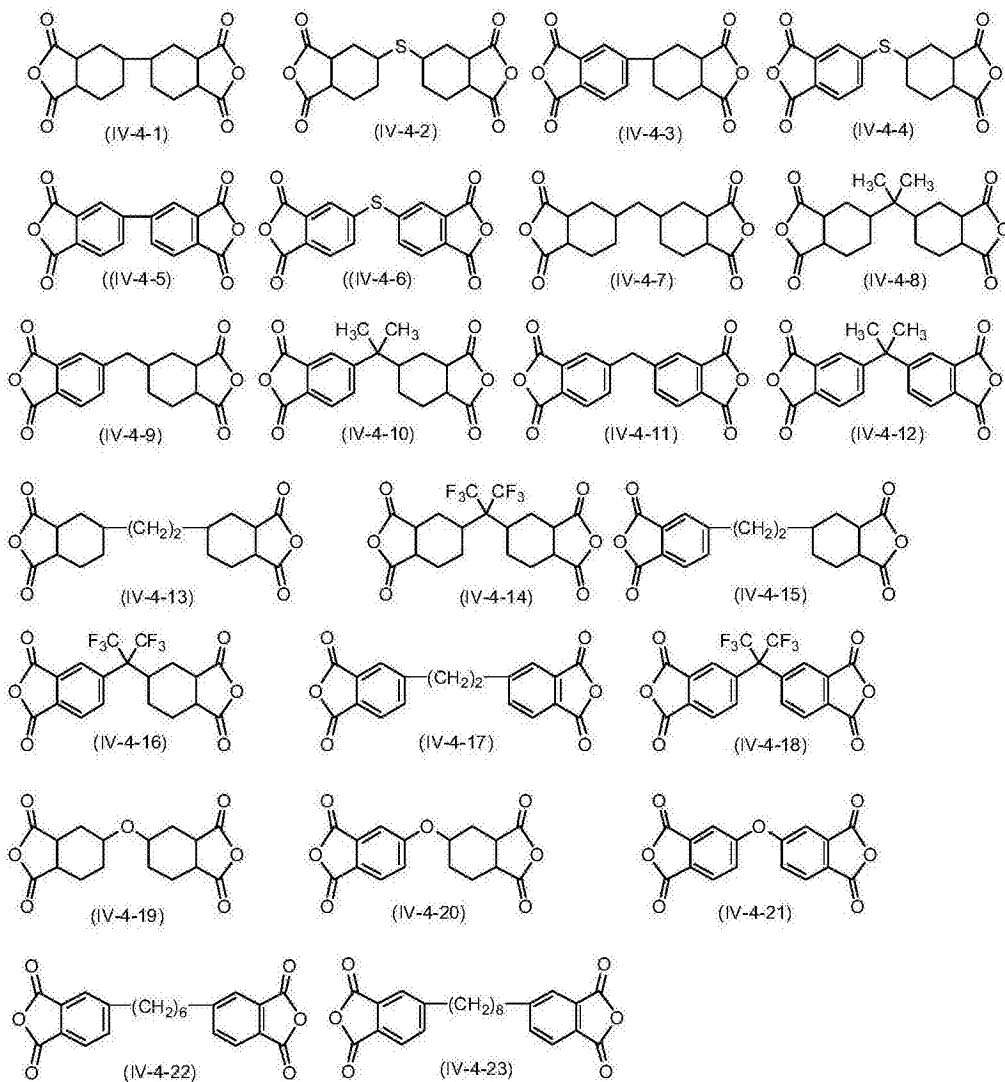


[0233] 式(IV-3)中, 环 A^5 表示环己烷环或苯环, 例如下方结构式所示的四羧酸二酐。

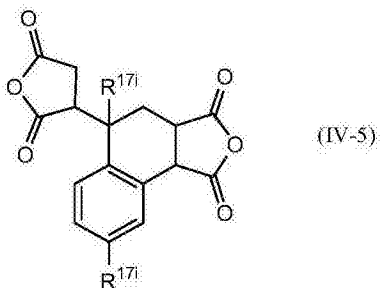




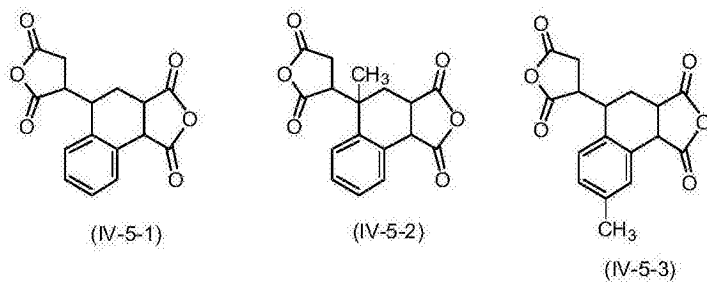
[0236] 式(IV-4)中, G^{12} 表示单键、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、或 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, 各环 A^5 独立表示环己烷环或苯环, 例如下方结构式所示的四羧酸二酐。



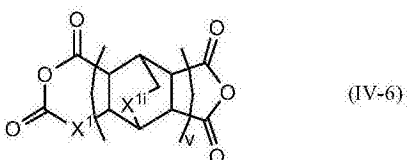
[0237]



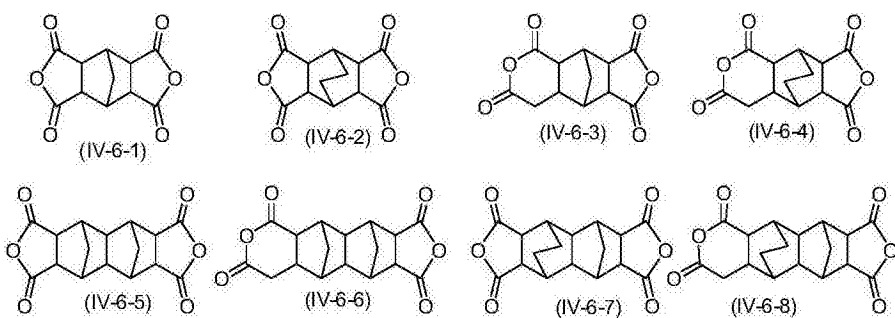
[0238] 式(IV-5)中, 各 R^{17i} 独立表示 $-\text{H}$ 、或 $-\text{CH}_3$, 例如下方结构式所示的四羧酸二酐。



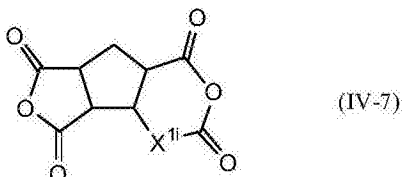
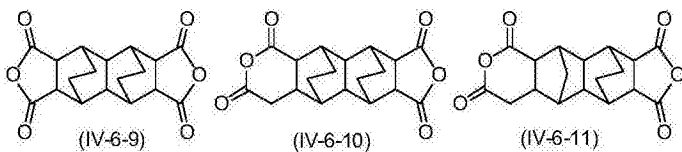
[0239]



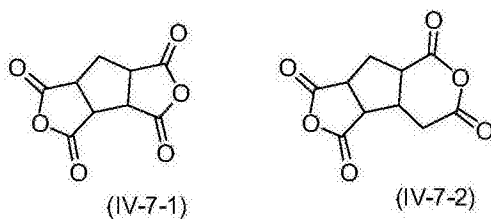
[0240] 式(IV-6)中,各 X^{1i} 独立表示单键或 $-\text{CH}_2-$, v 表示1或2,例如下方结构式所示的四羧酸二酐。



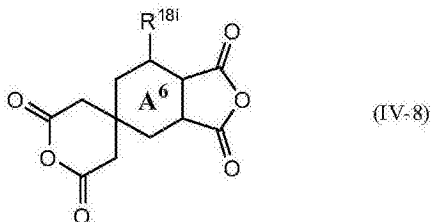
[0241]



[0242] 式(IV-7)中, X^{1i} 表示单键或 $-\text{CH}_2-$,例如下方结构式所示的四羧酸二酐。

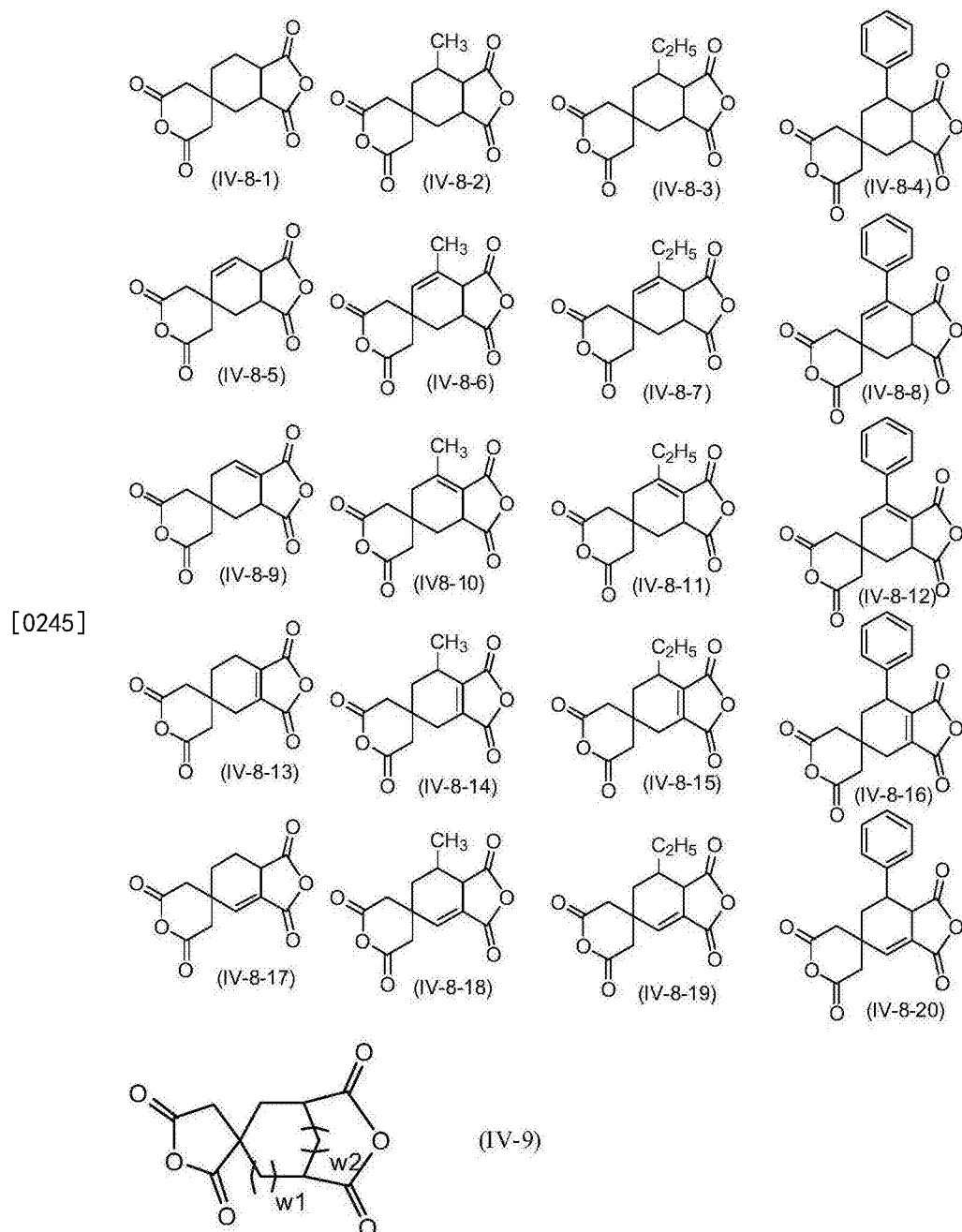


[0243]

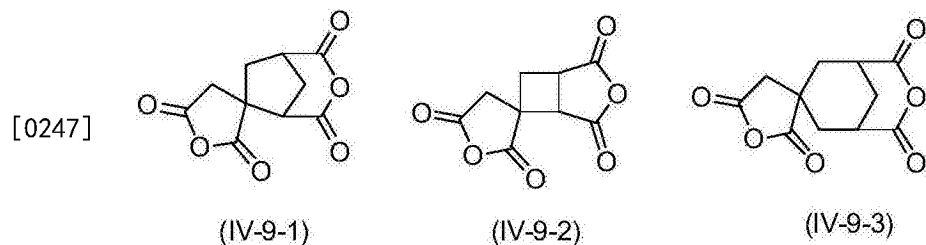


[0244] 式(IV-8)中, R^{18i} 表示 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或苯基,环 A^6 表示环己烷环或环己烯环,例

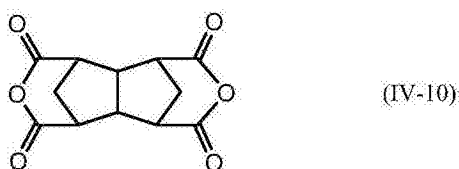
如下方结构式所示的四羧酸二酐。



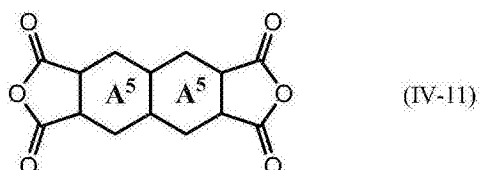
[0246] 式(IV-9)中, w_1 及 w_2 表示0或1。例如下方结构式所示的四羧酸二酐。



[0248] 式(IV-10)为以下的四羧酸二酐。

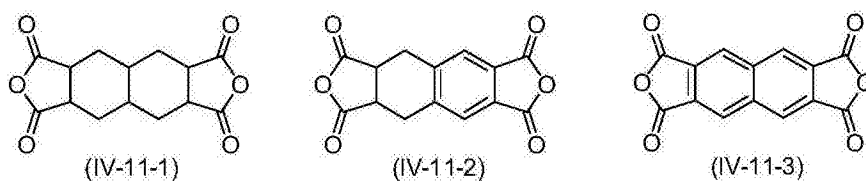


[0249]

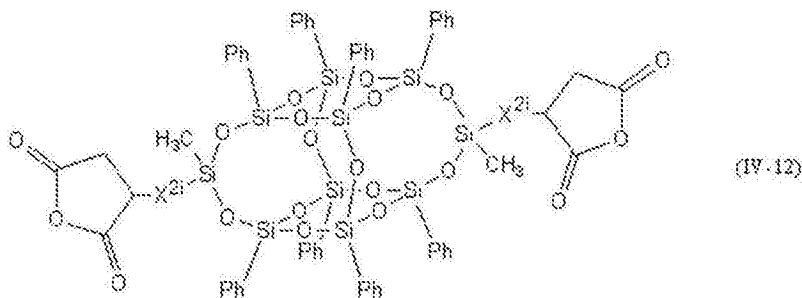


[0250] 式(IV-11)中,各环A⁵独立表示环己烷环或苯环。例如下方结构式所示的四羧酸二酐。

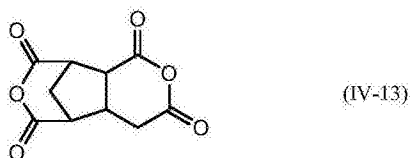
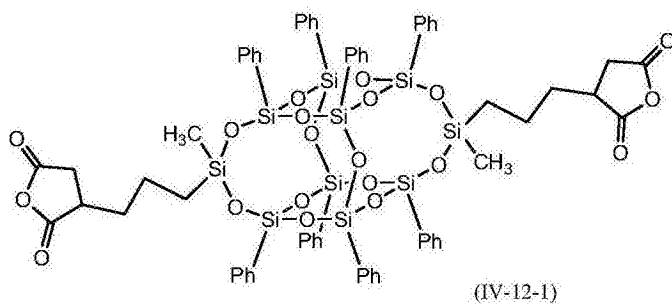
[0251]



[0252] 式(IV-12)中,X²ⁱ表示碳数2~6的亚烷基,例如下方结构式所示的四羧酸二酐。

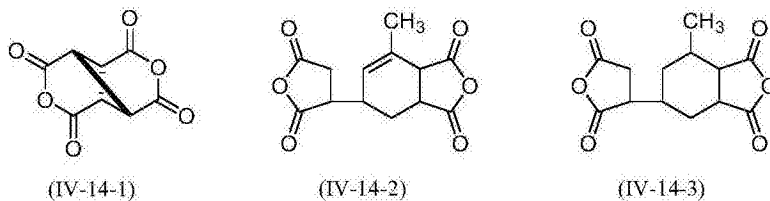


[0253]

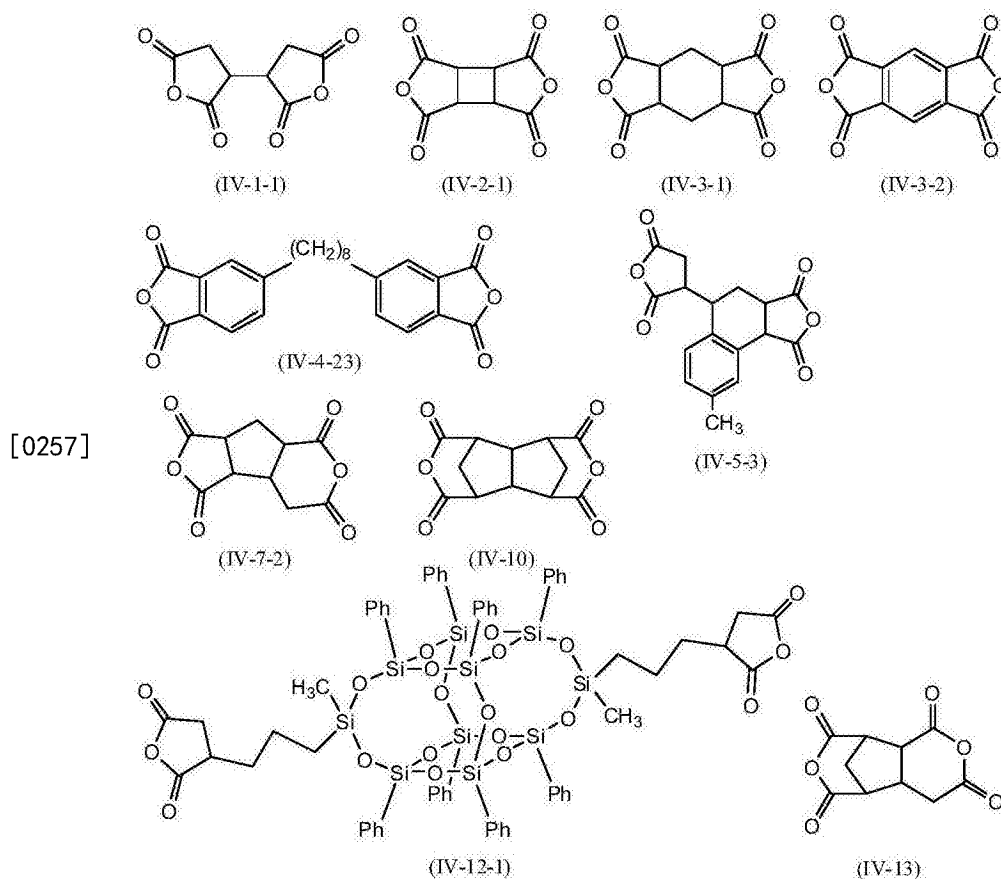


[0254] 上述者以外的四羧酸二酐例如下方的化合物。

[0255]



[0256] 较佳的四羧酸二酐例如为以下的结构。



[0258] 1.1.3 聚酰亚胺树脂薄膜的制作

[0259] 本发明的聚酰亚胺树脂薄膜可藉由使含有作为四羧酸二酐与二胺的反应产物的聚酰胺酸或其衍生物的组成物(以下亦称“清漆(vernish)”)硬化而制作。

[0260] 上述所谓聚酰胺酸的衍生物,是当制成含溶剂的后述清漆时溶解于溶剂中,且使用该清漆来形成后述聚酰亚胺树脂薄膜时,可形成以聚酰亚胺为主成分的薄膜的成分。此种聚酰胺酸的衍生物例如为可溶性聚酰亚胺、聚酰胺酸酯及聚酰胺酸酰胺等,更具体例如:
 1) 聚酰胺酸的全部胺基与羧基行脱水闭环反应所得的聚酰亚胺; 2) 聚酰胺酸的部分胺基与羧基行脱水闭环反应所得的部分聚酰亚胺; 3) 聚酰胺酸的羧基转换成酯所得的聚酰胺酸酯; 4) 四羧酸二酐化合物所含酸二酐的一部分被有机二羧酸取代并反应所得的聚酰胺酸-聚酰胺共聚物; 及 5) 使该聚酰胺酸-聚酰胺共聚物的部分或全部行脱水闭环反应所得聚酰胺酸亚胺。聚酰胺酸或衍生物可单独用于清漆中,亦可同时使用多种。

[0261] 本发明的聚酰胺酸或衍生物可于单体中更含单异氰酸酯化合物。将单异氰酸酯化合物含于单体中可修饰所得聚酰胺酸或其衍生物的末端,调节分子量。藉由使用该末端修饰型的聚酰胺酸或衍生物,即例如可在不损害本发明的效果的情况下改善清漆的涂布特性。

[0262] 本发明所用聚酰胺酸或衍生物的分子量以聚苯乙烯换算的重量平均分子量(Mw)计较佳为10,000~500,000,更佳为20,000~200,000。上述聚酰胺酸或其衍生物的分子量可利用凝胶渗透层析(GPC)法测出。

[0263] 可利用红外线、核磁共振对使用大量不良溶剂沉淀所得的固体成分进行分析,来确认本发明所用聚酰胺酸或衍生物的存在。另可利用KOH或NaOH等强碱的水溶液分解本发

明的聚酰胺酸或衍生物,然后利用有机溶剂自分解物中萃取,并以气相层析法(GC)、高效液相层析法(HPLC)或气相层析-质谱分析(GC-MS)分析萃取得的成分,藉此确认所使用的单体。

[0264] 本发明所用的清漆亦可还含有上述的聚酰胺酸或衍生物以外的其他成分。其他成分可为一种,亦可为两种以上。

[0265] 就使液晶显示元件的电特性长期稳定的观点而言,本发明所使用的清漆例如可还含有烯基取代的纳迪酰亚胺化合物(Nadiimide compound)。

[0266] 另就使液晶显示元件的电特性长期稳定的观点,本发明所使用的清漆例如可还含有具有自由基聚合性不饱和双键的化合物。

[0267] 另就液晶显示元件的电特性的长期稳定性的观点,本发明所用的清漆例如可还含有恶嗪(oxazine)化合物。

[0268] 另就液晶显示元件的电特性的长期稳定性的观点,本发明所用的清漆例如可还含有恶唑啉(oxazoline)化合物。

[0269] 另就液晶显示元件的电特性的长期稳定性的观点,本发明所用的清漆例如可还含有环氧化合物。

[0270] 另外,本发明所用的清漆例如可还含有各种添加剂。各种添加剂的例子为聚酰胺酸及衍生物以外的高分子化合物及低分子化合物,可依各种目的选择使用。

[0271] 另外,本发明所用的清漆例如可于不损害本发明效果的范围内(较佳聚酰胺酸或衍生物总量的20wt%以内)更含丙烯酸聚合物、丙烯酸酯聚合物以及作为四羧酸二酐、二羧酸或其衍生物与二胺的反应产物的聚酰胺酰亚胺等其他聚合物成分。

[0272] 另就清漆的涂布性或调整聚酰胺酸或衍生物的浓度的观点,本发明所用的清漆例如可更含溶剂。溶剂只要具有溶解高分子成分的能力的溶剂,即可无特别限制地应用。溶剂广泛地包括聚酰胺酸、可溶性聚酰亚胺等高分子成分的制造步骤或用途中常使用的溶剂,可依使用目的适宜选择。溶剂可为一种,亦可将两种以上制成混合溶剂来使用。

[0273] 本发明所用的清漆可将上述含聚酰胺酸或衍生物的高分子成分用溶剂稀释,而以溶液形态供实际使用。此时高分子成分的浓度无特别限定,较佳为0.1~40wt%。将该清漆涂布于基板上时,为调整膜厚,有时需要预先用溶剂稀释所含的高分子成分。此时,就将清漆的黏度调整为适于使溶剂容易混合于清漆中的值的观点而言,上述高分子成分的浓度较佳为40wt%以下。

[0274] 有时亦依清漆的涂布方法调整清漆中高分子成分的浓度。当清漆涂布方法为旋涂法或印刷法时,为保持膜厚良好,通常多将高分子成分浓度设为10wt%以下。于其他涂布方法,如浸渍法或喷墨法时,亦可更降低浓度。另一方面,当高分子成分浓度0.1wt%以上时,易使所得聚酰亚胺树脂薄膜的膜厚最适合。因此于通常的旋涂法或印刷法等时,高分子成分浓度为0.1wt%以上,较佳0.5~10wt%。但依清漆涂布方法的不同,有时亦可于更低浓度下使用。

[0275] 另外,用于制作聚酰亚胺树脂薄膜时,本发明的清漆的黏度可依形成清漆膜的装置或方法来决定。例如,使用印刷机形成清漆膜时,就得到充分的膜厚的观点,清漆的黏度较佳为5mPa·s以上,另就抑制印刷不均的观点,清漆的黏度较佳为100mPa·s以下,更佳为10~80mPa·s。当藉旋涂法涂布清漆来形成清漆膜时,就同样的观点,清漆黏度较佳为5~

200mPa·s,更佳为10~100mPa·s。清漆的黏度可利用溶剂稀释或伴随搅拌的熟化(curing)而降低。

[0276] 本发明的清漆可为含一种聚酰胺酸或衍生物的形态,亦可为混合两种以上聚酰胺酸或衍生物,即所谓聚合物掺合物的形态。

[0277] 本发明的聚酰亚胺树脂薄膜是对上述本发明的清漆涂膜加热而形成者,可利用由液晶配向剂制作液晶配向膜的通常方法而得,例如可藉由形成本发明的清漆的涂膜的步骤及对该涂膜加热煅烧的步骤而得。对本发明的聚酰亚胺树脂薄膜,亦可视需要对煅烧步骤获得的膜进行摩擦处理。

[0278] 与通常制作液晶配向膜时同样,清漆涂膜可将本发明的清漆涂布于液晶显示元件的基板上而形成。基板上可配置氧化铟锡(ITO)电极等电极或彩色滤光片等。

[0279] 清漆涂布于基板的方法通常已知有旋涂法、印刷法、浸渍法、滴下法、喷墨法等,其于本发明中亦可同样应用。

[0280] 煅烧涂膜可于聚酰胺酸或衍生物产生脱水-闭环反应所需条件下进行。煅烧涂膜的方法通常已知有:于烘箱或红外线炉中加热处理、于加热板上加热处理等。该方法亦可同样应用于本发明中。通常较佳为于150~300℃左右的温度下进行1分钟~3小时的加热处理。

[0281] 摩擦处理可与通常用来对液晶配向膜进行配向处理的摩擦处理同样进行,对本发明的聚酰亚胺树脂薄膜,只要是可得足够的相延迟的条件即可。特佳条件如下:毛压入量0.2~0.8mm,平台移动速度5~250mm/sec,辊旋转速度500~2,000rpm。聚酰亚胺树脂薄膜的配向处理方法除摩擦法以外,通常还已知有光配向法或转印法等。可于获得本发明效果的范围内,将该些其他配向处理方法同时用于上述摩擦处理中。

[0282] 本发明的聚酰亚胺树脂薄膜可藉由更包含上述步骤以外的其他步骤的方法而较佳地获得。此种其他步骤例如:使涂膜干燥或用洗净液洗净摩擦处理前后的膜的步骤等。

[0283] 与煅烧步骤同样,干燥步骤通常已知有于烘箱或红外线炉中加热处理、于加热板上加热处理的方法等,其亦可同样应用于干燥步骤。干燥步骤较佳在可使溶剂蒸发的温度范围内实施,更佳在低于煅烧步骤的温度下实施。

[0284] 用洗净液洗净配向处理前后的聚酰亚胺树脂薄膜的方法例如:刷洗、喷雾、蒸汽洗净或超音波洗净等,其可单独进行亦可同时进行。洗净液可用纯水或甲醇、乙醇、异丙醇等各种醇类,苯、甲苯、二甲苯等芳香烃类,二氯甲烷等卤素系溶剂,丙酮、甲乙酮等酮类,但不限于此。当然,该些洗净液须使用充分纯化杂质少的液体。此种洗净法亦适于形成本发明的聚酰亚胺树脂薄膜时的洗净步骤。

[0285] 本发明的聚酰亚胺树脂薄膜膜厚无特别限定,较佳为10~300nm,更佳30~150nm。本发明的聚酰亚胺树脂薄膜膜厚可用阶差计或椭圆偏光计等周知膜厚测定装置测定。

[0286] 1.2有机硅烷薄膜

[0287] 有机硅烷薄膜例如由具有与玻璃、金属、硅石等无机材料反应的反应基的有机硅烷化合物形成。该有机硅烷化合物具有作为有机基的烷基、烷氧基、全氟烷基、芳香环等,或具有乙烯基、环氧基、苯乙烯基、甲基丙烯酰氧基、丙烯酰氧基、胺基、脲基(ureido)、氯丙基、巯基、多巯基(polysulfide group)、异氰酸酯基等反应性基。

[0288] 较佳的有机硅烷化合物是与玻璃基板反应的基团之一有烷基硅烷、烷氧基硅烷、

氯硅烷,且有机基为烷基、烷氧基、全氟烷氧基、胺基、芳香环等的有机硅烷化合物。

[0289] 有机硅烷薄膜是使有机硅烷化合物与基板表面反应,再藉缩合反应于表面附近形成聚硅氧烷结构。具体而言,藉由(1)将基板浸于硅烷化合物的1~5%水溶液或有机溶液中;(2)将基板暴露于硅烷化合物的蒸汽或硅烷化合物的甲苯溶液等的蒸汽中;(3)用旋转器等将硅烷化合物涂布于基板表面等方法作表面处理,并视需要加热、洗净。

[0290] 本发明所用的有机硅烷薄膜详细说明如下。

[0291] 将含下式(S1)所示烷氧基硅烷中至少一种的烷氧基硅烷以化学方式固定于基板表面,而得有机硅烷薄膜的基板。

[0292] $R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$ (S1)

[0293] 式(S1)中的 R^1 为氢原子、卤素原子或碳数1~30的有机基, R^2 表示碳数1~5的烃基, n 表示1~3的整数。

[0294] 式(S1)中有机基 R^1 的第1有机基较佳为碳数8~20,特佳8~18;使有机硅烷薄膜具有第1有机基,即可发挥使液晶配向于一个方向的效果。

[0295] 为改善与基板的密着性、与液晶分子的亲和性等而于不损害本发明效果的范围内具有与上述第1有机基不同的式(S1)的有机基(即第2有机基)的烷氧基硅烷中,有机基的碳数为1~6。第2有机基的例子是:脂肪族烃;脂肪族环、芳香族环或杂环等环结构;不饱和键;或可具有氧原子、氮原子、硫原子等杂原子等,且亦可具有分枝结构的碳数1~3的有机基。另外,第2有机基可具有卤素原子、乙烯基、胺基、缩水甘油氧基(glycidoxy)、巯基、脲基、甲基丙烯酰氧基、异氰酸酯基、丙烯酰氧基等。本发明所使用的有机硅烷薄膜可具有一种或多种的第2有机基。

[0296] 本发明的有机硅烷薄膜容易提高斥水性,而可提供一种致密性高、硬度高且膜的液晶配向性良好、涂布性优异、可靠性高的品格面控制基板。

[0297] 上述第1有机基的例子如:烷基、全氟烷基、烯基、烯丙氧烷基、苯乙基、全氟苯基烷基、苯胺基烷基、苯乙烯基烷基、萘基、苯甲酰氧烷基、烷氧基苯氧烷基、环烷胺烷基、环氧环烷基、N-(胺烷基)胺烷基、N-(胺烷基)胺烷基苯乙基、溴烷基、二苯膦基、N-(甲基丙烯酰氧基羟烷基)胺烷基、N-(丙烯酰氧基羟烷基)胺烷基、可被取代且有至少一个降冰片烷环的一价有机基、可被取代且有至少一个类固醇骨架的一价有机基,或具有选自氟原子、三氟甲基及三氟甲氧基组成族群的取代基且碳数7以上的一价有机基,或桂皮酰基(cinnamoyl)或查尔酮基(chalconyl)的感光性基等。其中,烷基及全氟烷基因容易获得而较佳。本发明所用的有机硅烷薄膜可具有多种上述第1有机基。

[0298] 以下为式(S1)所示烷氧基硅烷的具体例,但不限于此。

[0299] 例如:庚基三甲氧基硅烷、庚基三乙氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、癸基三乙氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十二烷基三乙氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、十六烷基三乙氧基硅烷、十七烷基三甲氧基硅烷、十七烷基三乙氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷、十九烷基三甲氧基硅烷、十九烷基三乙氧基硅烷、十一烷基三乙氧基硅烷、十一烷基三甲氧基硅烷、21-二十二烯基三乙氧基硅烷、烯丙氧基十一烷基三乙氧基硅烷、十三氟辛基三甲氧基硅烷、十三氟辛基三乙氧基硅烷、异辛基三乙氧基硅烷、苯乙基三乙氧基硅烷、五氟苯基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基胺丙基三甲氧基硅烷、苯乙烯基乙基三乙氧基硅烷、(R)-N1-苯乙基-N'-三乙氧基硅烷

基丙基脲、(1-萘基)三乙氧基硅烷、(1-萘基)三甲氧基硅烷、间苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷、对苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷、N-[3-(三乙氧基硅烷基)丙基]邻胺甲酰苯甲酸、1-三甲氧基硅烷基-2-(对胺基甲基)苯基乙烷、1-三甲氧基硅烷基-2-(间胺基甲基)苯基乙烷、苯甲酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(4-甲氧基苯氧基)丙基三甲氧基硅烷、N-三乙氧基硅烷基丙基奎宁胺基甲酸酯、3-(N-环己基胺基)丙基三甲氧基硅烷、1-[(2-三乙氧基硅烷基)乙基]环己烷-3,4-环氧化物、N-(6-胺基己基)胺丙基三甲氧基硅烷、胺乙基胺基甲基苯乙基三甲氧基硅烷、11-溴十一烷基三甲氧基硅烷、2-(二苯膦基)乙基三乙氧基硅烷、N-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)-3-胺丙基三乙氧基硅烷、N-(3-丙烯酰氧基-2-羟丙基)-3-胺丙基三乙氧基硅烷等。式(S1)所示的烷氧基硅烷较佳为十二烷基三乙氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、十三氟辛基三乙氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷或辛基三甲氧基硅烷。

[0300] 式(S1)所示的R¹碳数为1~6的烷氧基硅烷例举如下。

[0301] 当n=1时,例如:甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、3-胺丙基三甲氧基硅烷、3-胺丙基三乙氧基硅烷、N-2-(胺乙基)-3-胺丙基三乙氧基硅烷、N-2-(胺乙基)-3-胺丙基三甲氧基硅烷、3-(2-胺乙基胺基丙基)三甲氧基硅烷、3-(2-胺乙基胺基丙基)三乙氧基硅烷、2-胺乙基胺基甲基三甲氧基硅烷、2-(2-胺乙基胺基乙基)三乙氧基硅烷、3-巯丙基三乙氧基硅烷、3-巯甲基三甲氧基硅烷、3-脲丙基三乙氧基硅烷、3-脲丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、三氟丙基三甲氧基硅烷、氯丙基三乙氧基硅烷、溴丙基三乙氧基硅烷、3-巯丙基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷等。

[0302] 另当n=2时,例如:二甲基二乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基二乙氧基硅烷、甲基二甲氧基硅烷、甲苯基二乙氧基硅烷、甲苯基二甲氧基硅烷、3-胺丙基甲基二乙氧基硅烷、3-胺丙基甲基二甲氧基硅烷、3-脲丙基甲基二乙氧基硅烷、3-脲丙基甲基二甲氧基硅烷等。

[0303] 另当n=3时,例如:三甲基乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、二甲基苯基乙氧基硅烷、二甲基苯基甲氧基硅烷、3-胺丙基二甲基乙氧基硅烷、3-胺丙基二甲基甲氧基硅烷、3-脲丙基二甲基乙氧基硅烷、3-脲丙基二甲基甲氧基硅烷等。

[0304] 式(S1)的烷氧基硅烷中,R²为氢原子或卤素原子的烷氧基硅烷的具体例为:三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、三丙氧基硅烷、三丁氧基硅烷、氯三甲氧基硅烷、氯三乙氧基硅烷等。

[0305] 较佳的烷氧基硅烷如后述的有机硅烷偶合剂SA~SF。

[0306] 使用上述式(S1)所示烷氧基硅烷时,可适宜地依需要使用一种或多种。

[0307] 本发明亦可并用式(S1)所示烷氧基硅烷的多种,更可并用式(S1)所示烷氧基硅烷以外的烷氧基硅烷。

[0308] 本发明的烷氧基硅烷可涂布于基板上后,经干燥、煅烧而形成硬化膜。涂布方法例如旋涂法、印刷法、喷墨法、喷雾法、辊涂法等;于生产性方面考虑,工业上广泛采用转印印刷法,本发明的液晶配向剂亦较佳采用该方法。

[0309] 烷氧基硅烷涂布后的干燥步骤非必需,但各基板自涂布后至煅烧为止的时间不固定,或涂布后不立即煅烧时,较佳包含干燥步骤。该干燥只要除去溶剂至搬送基板等不会使涂膜变形的程度即可,对干燥手段无特别限定。例如,于温度40~150℃,较佳60~100℃的加热板上,干燥0.5~30分钟,较佳1~5分钟的方法。

[0310] 以上述方法涂布烷氧基硅烷而形成的涂膜可藉煅烧形成硬化膜。煅烧温度可为100~350℃的任意温度,较佳为140~300℃,更佳150~230℃,再佳160~220℃。煅烧时间可为5~240分钟的任意时间,较佳为10~90分钟,更佳为20~90分钟。加热可使用通常周知的方法,例如使用加热板、热风循环烘箱、IR烘箱、带炉(belt furnace)等。

[0311] 本发明的有机硅烷薄膜较佳为单分子膜,特佳为自组装单分子膜(Self-Assembled Monolayer, SAM)。藉由自组装,可干式形成膜厚1~2nm的无缺陷的超薄膜。

[0312] 有时于吸附过程中,吸附分子会因彼此相互作用而自发形成聚集体,从而形成吸附分子致密聚集且配向统一的分子膜。当吸附分子层为一层,即形成单分子膜时,即为SAM,多称为自组装或自组织单分子膜。就所完成单分子膜的分子排列结构的观点,自组织的表述较恰当,若以分子聚集的过程为中心来考虑,则自组装的说法较恰当。

[0313] 此种硬化膜可直接用作液晶配向膜,亦可经摩擦、照射偏光或特定波长光等,或者离子束等的处理等而作为液晶配向膜。

[0314] 本发明的有机硅烷薄膜可视为特定有机基固定于基板表面层附近的结构。可藉由测定本发明的液晶配向膜的水接触角来确认是否有此种结构。

[0315] 注入液晶的方法无特别限制,例如:制作的液晶单元内减压后注入液晶的真空法,滴下液晶后密封的滴下法等。

[0316] 1.3基板的结构

[0317] 对向配置的两片基板中,可于两个上分别设置电极,亦可于其中一片上设置一组(两个)电极。于其中一片基板上设置一组电极的型态例如图1所示的梳齿电极。

[0318] 将经表面处理的基板夹着间隔物而贴合,制作空白单元。于该单元中夹持液晶后,控制温度而使蓝相I表现。

[0319] 蓝相I的三维晶格结构的形成会受到前相的历程的影响,故藉由自等向相的降温过程而表现蓝相I,控制晶格面。特别是于高手性的液晶组成物中表现的蓝相会于高温侧经过蓝相II,故容易将蓝相I的晶格面控制均匀。

[0320] 由于蓝相强烈反映手性向列液晶的历程,故较佳于降温过程中表现蓝相,于升温过程中,在手性向列液晶形成沿面配向(planar orientation)的单元中,亦可将蓝相I的晶格面控制均匀。

[0321] 夹持于由经摩擦处理的基板与间隔物所构成单元中的液晶可易于升温、降温过程中获得晶格面受控制的蓝相。

[0322] 2本发明的液晶显示元件所使用的液晶材料

[0323] 本发明的液晶显示元件所使用的液晶材料为光学等向性。所谓液晶材料具有光学等向性,是指宏观上液晶分子排列等向因而显示光学等向性,但微观上存在液晶秩序。

[0324] 另外,本说明书中所谓“光学等向性液晶相”,表示并非由扰动所引起的表现光学等向性液晶相的相,例如表现血小板(platelet)组织的相(狭义的蓝相)即为其一例。

[0325] 本发明的液晶显示元件所使用的液晶材料虽为光学等向性液晶相,但于偏光显微

镜下,有时不能观察到蓝相典型的血小板组织。因此本说明书中将表现血小板组织的相称为蓝相,将含蓝相的光学等向性液晶相称为光学等向性液晶相。亦即,本说明书中蓝相包含于光学等向性液晶相。

[0326] 一般而言,蓝相分为三类(蓝相I、II、III),三类蓝相均为光学活性,且为等向性。于蓝相I或II中,可观察到来自不同晶格面的布拉格反射引起的两种以上绕射光。但如上述,藉本发明的基板可得显示单一绕射光的元件。

[0327] 基于本发明的液晶显示元件所用的液晶材料微观上具有的液晶秩序的间距(以下常简称“间距”)较佳为280~700nm以下,或来自蓝相I的(110)面的绕射光为400~1000nm。

[0328] 由于间距愈长光学等向性液晶相的电致双折射愈大,故可于满足所需光学特性(透射率、绕射波长等)的范围内调整手性剂的种类及含量而将间距设定为长间距,藉此增大电致双折射。

[0329] 使用本发明的基板制作单一色的蓝相I或II且将绕射光设为700nm以上,可制成含有无色蓝相的液晶显示元件,其对比度高且驱动电压低。本显示元件更佳仅可观测来自蓝相I的(110)面的绕射光,其波长为700nm以上。

[0330] 另于本发明的液晶显示元件所用的液晶材料中,显示光学等向性的温度范围可藉由于向列相或手性向列相与等向相的共存温度范围广的液晶组成物中添加手性剂,使该液晶组成物表现光学等向性液晶相的方式而增大。例如,将高透明点的液晶化合物与低透明点的液晶化合物混合,于广温度范围内制备向列相与等向相的共存温度范围广的液晶组成物,并于该液晶组成物中添加手性剂,藉此可制备于广温度范围内表现光学等向性液晶相的组成物。

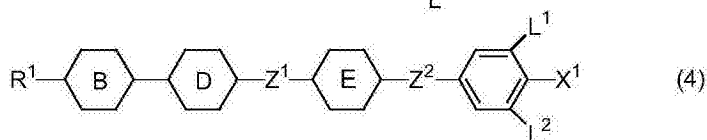
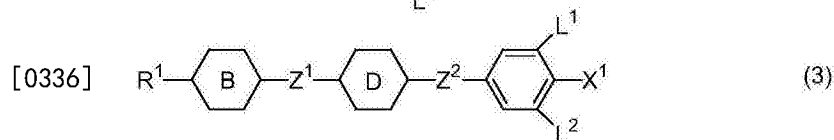
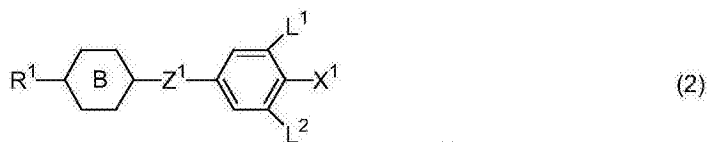
[0331] 另外,本说明书中所谓“非液晶等向相”是指通常定义的等向相,即无序相,是即便局部产生秩序参数不为零的区域,该区域亦是因扰动而产生的等向相。例如于向列相的高温侧表现的等向相即相当于本说明书中的非液晶等向相。本说明书中所谓的手性液晶亦适用同样的定义。

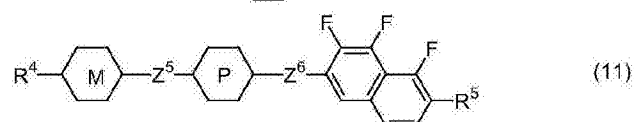
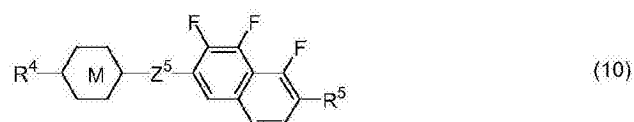
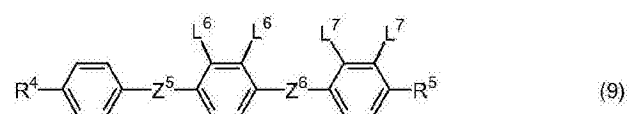
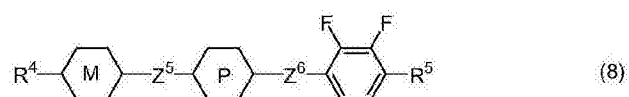
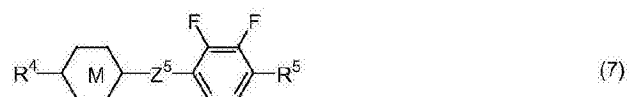
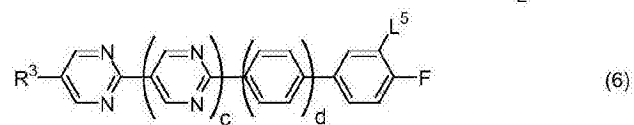
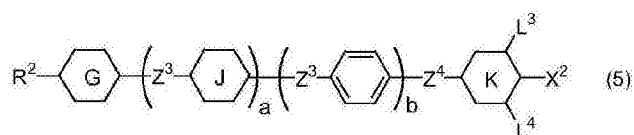
[0332] 本发明的液晶显示元件所用的液晶材料较佳具光学活性,其是合计1~40wt%的一种以上光学活性化合物与合计60~99wt%的非光学活性液晶化合物的混合物。

[0333] 3液晶化合物

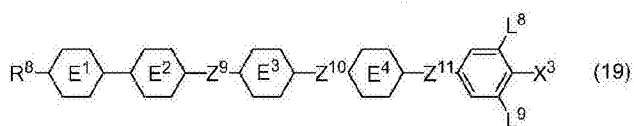
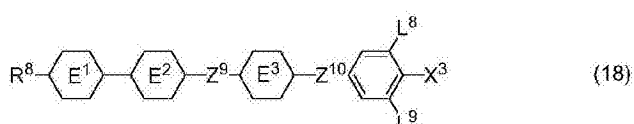
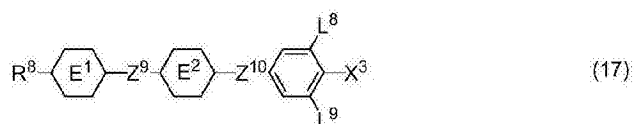
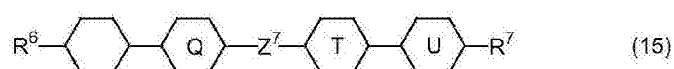
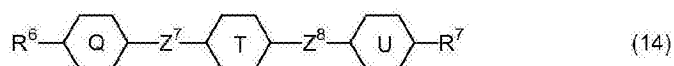
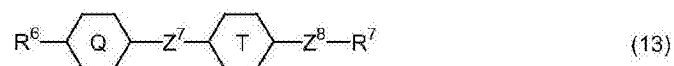
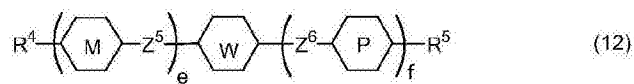
[0334] 非光学活性液晶化合物例如可自下式(1)的化合物中选择,更佳为自式(2)~(20)的液晶化合物中选择。

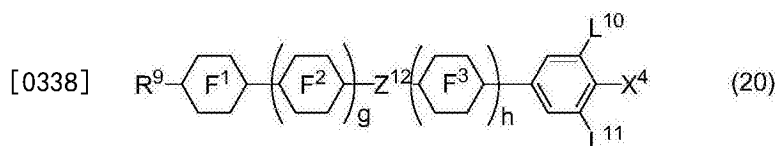
[0335] $R-(A^0-Z^0)_n-A^0-R$ (1)





[0337]





[0339] 以下说明本发明液晶显示元件所用的液晶材料中包含的液晶化合物的例子(式(1)~(20)所示化合物)。以下说明中有时将作为更佳化合物的式(2)~(20)所示化合物依各自的特性分类而称为成分A~F。

[0340] 3.1式(1)所示的化合物

[0341] 式(1)中,R独立为氢、卤素、-CN、-N=C=O、-N=C=S或碳数1~20的烷基,该烷基中任意的-CH₂-可被-O-、-S-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-、-CF=CF-或-C≡C-取代,该烷基中任意的氢可被卤素取代,较佳的R的例子是氢、氟、氯或碳数1~10的烷基、烷氧基、卤化烷基、卤化烷氧基、-CN、-N=C=O、-N=C=S;为得高液晶性,较佳为分子的至少一个末端取代基为非极性基。较佳为分子的另一个末端取代基为-CN、-N=C=O、-N=C=S、卤化烷基、卤化烷氧基,原因在于可得大的Δε及Δn。

[0342] 式(1)中,各A⁰独立为芳香性或非芳香性的3至8元环或碳数9以上的缩合环,且该些环的至少一个氢可被卤素、碳数1~3的烷基或卤烷基取代,-CH₂-可被-O-、-S-或-NH-取代,-CH=可被-N=取代。A⁰较佳为芳香性或非芳香性的5或6元环,或萘-2,6-二基、茚-2,7-二基,该些环的至少一个氢可被卤素、碳数1~3的烷基或氟烷基取代。

[0343] 各式中该些环可左右反向地键结。1,4-亚环己基及1,3-二恶烷-2,5-二基的立体构型较佳为反式。本发明的化合物的各元素即便含有的同位元素多于自然存在的比例,其物性亦不会产生大的差异。

[0344] 式(1)中,各Z⁰独立为单键、碳数1~8的亚烷基,任意的-CH₂-可被-O-、-S-、-COO-、-OCO-、-CSO-、-OCS-、-N=N-、-CH=N-、-N=CH-、-N(O)=N-、-N=N(O)-、-CH=CH-、-CF=CF-或-C≡C-取代,任意的氢可被卤素取代的键结基。Z⁰较佳具有增大Δn及Δε的倾向,另较佳包含不饱和键,原因在于符合本发明的目的,但只要可得所需异向性值,则可使用任一键结基。

[0345] 3.2式(2)~(4)所示化合物(成分A)

[0346] 式(2)~(4)中R¹为碳数1~10的烷基,该烷基中任意的-CH₂-可被-O-或-CH=CH-取代,任意的氢可被氟取代,R¹较佳为碳数1~10烷基、烷氧基、碳数2~10的烯基、炔基。

[0347] 式(2)~(4)中,X¹为氟、氯、-OCF₃、-OCHF₂、-CF₃、-CHF₂、-CH₂F、-OCF₂CHF₂、-OCHF₃或-OCF₂CHF₂CF₃。该些X¹均会引起大Δε,因而较佳,为得大Δε,氟的数目较多为佳。

[0348] 式(2)~(4)中,环B及环D独立为1,4-亚环己基、1,3-二恶烷-2,5-二基或任意的氢可被氟取代的1,4-亚苯基,环E为1,4-亚环己基或任意氢可被氟取代的1,4-亚苯基。含较多芳香环可增大Δn及Δε,符合本发明的目的,故较佳。

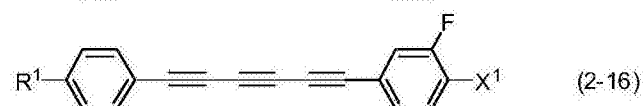
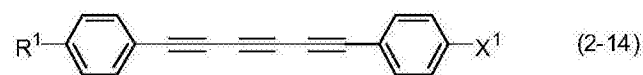
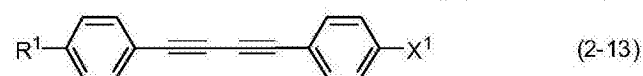
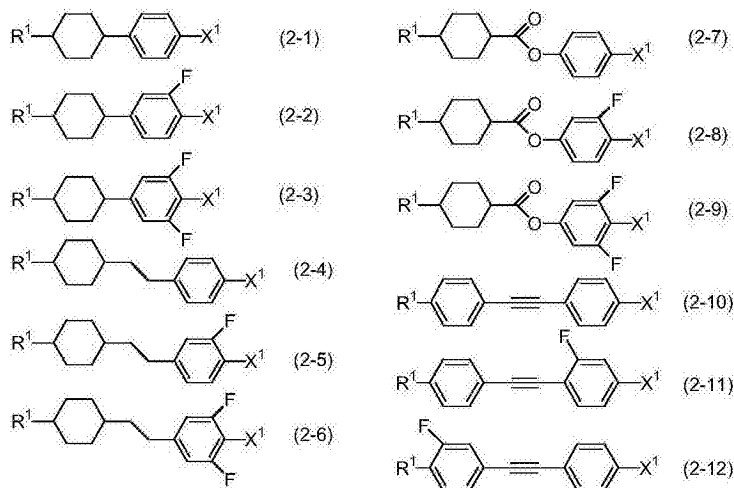
[0349] 式(2)~(4)中Z¹及Z²独立为-(CH₂)₂-、-(CH₂)₄-、-COO-、-(C≡C)_{1,2,3}-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CH=CH-、-CH₂O-或单键,其中-COO-、-(C≡C)_{1,2,3}-、-CF₂O-及-CH=CH-可增大Δn及Δε,故较佳。

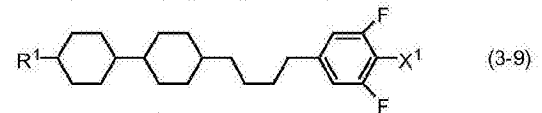
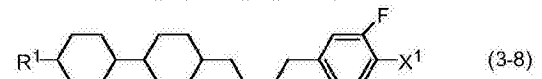
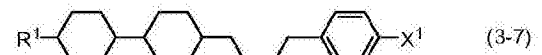
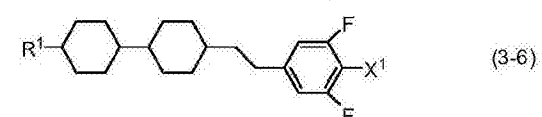
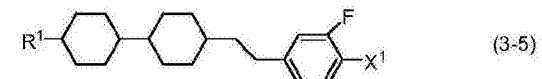
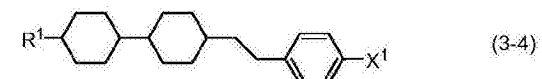
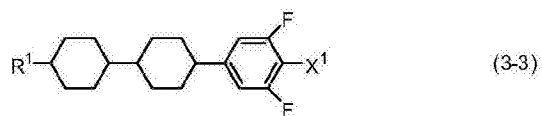
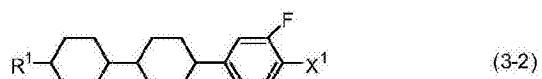
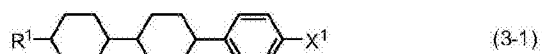
[0350] 式(2)~(4)中,L¹及L²独立为氢或氟,于不损害液晶性的范围内,L¹及L²为氟可增大Δε,故较佳。

[0351] 式(2)~(4)均可较佳用于本发明,更具体而言是式(2-1)~(2-16)、式(3-1)~(3-

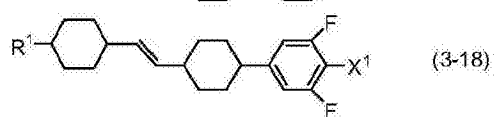
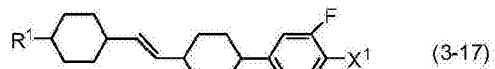
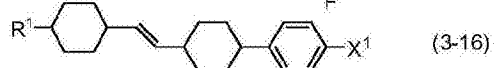
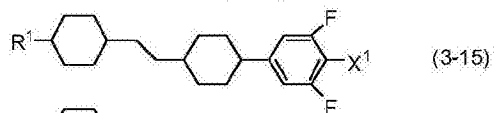
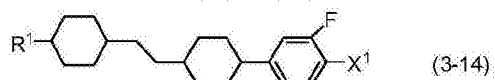
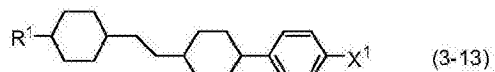
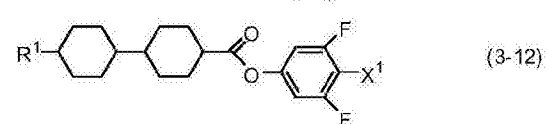
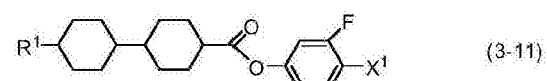
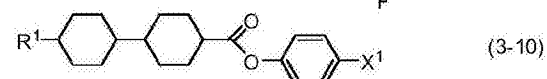
101)以及式(4-1)~(4-36)。该些式中, R^1 、 X^1 定义与上述相同。

[0352]

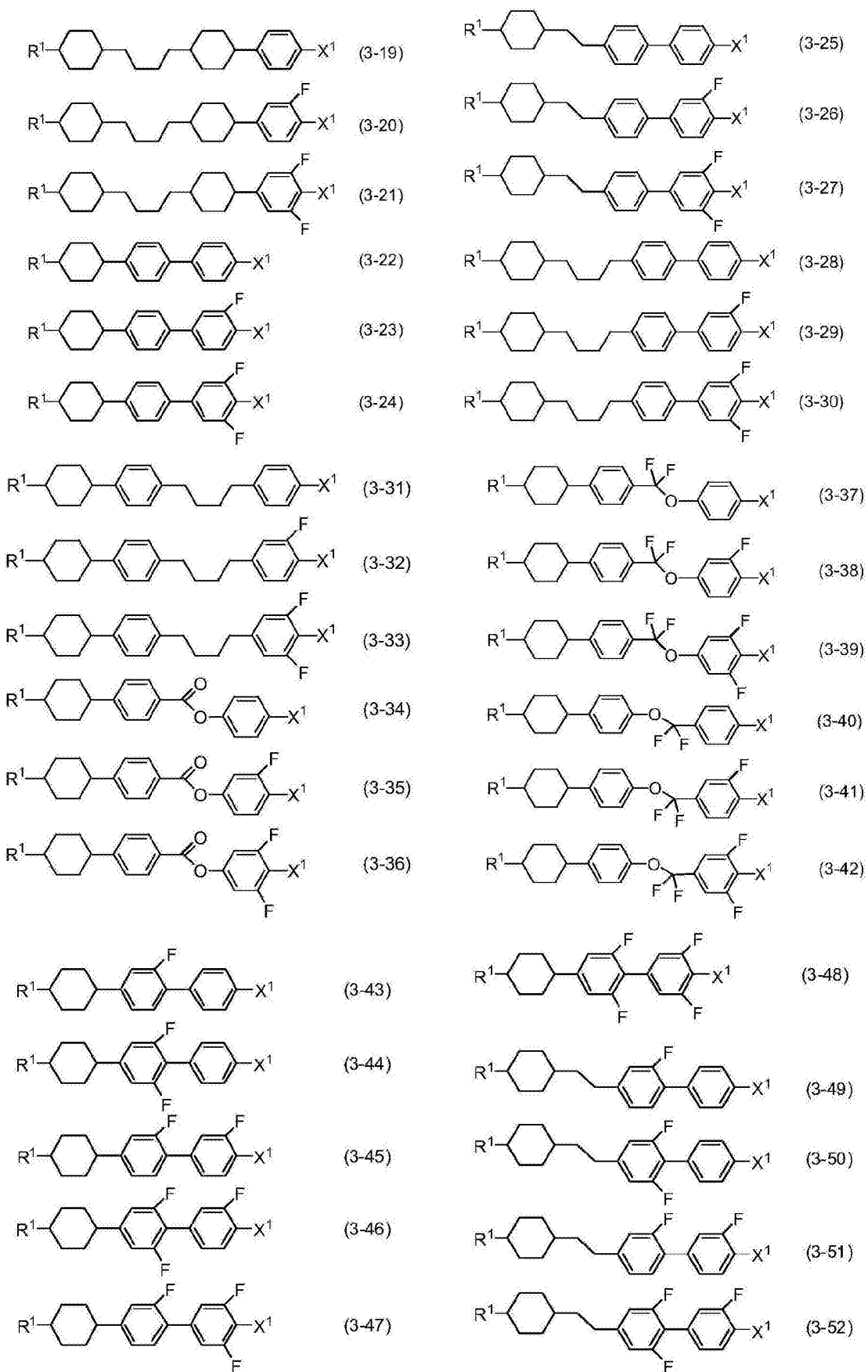


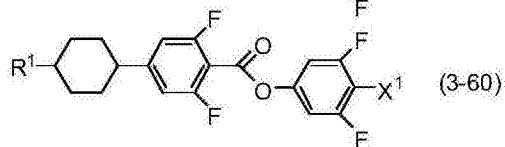
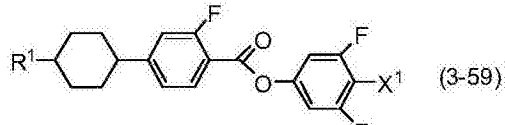
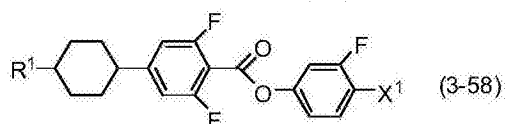
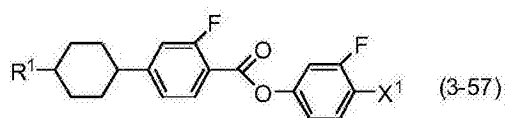
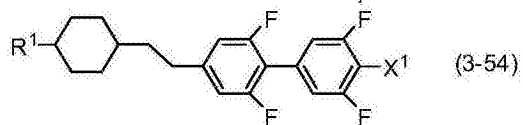
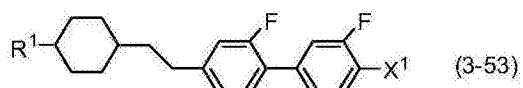


[0353]

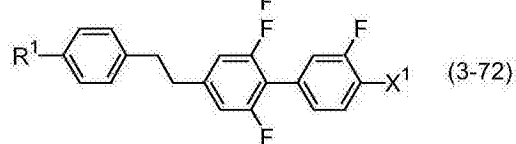
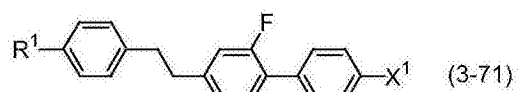
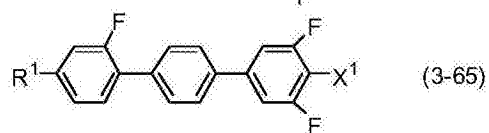
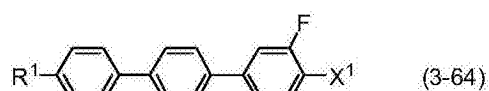
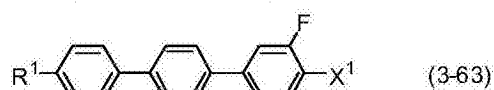
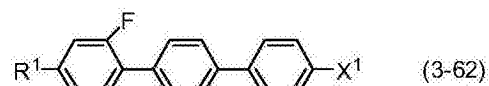
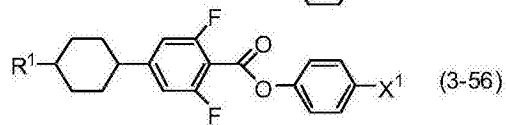
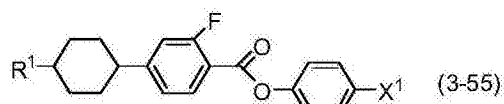
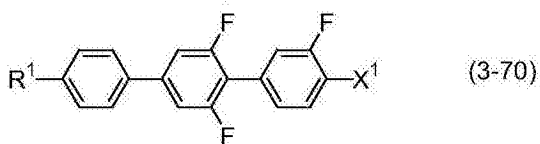
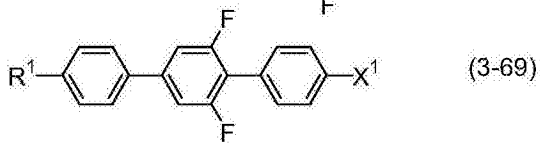
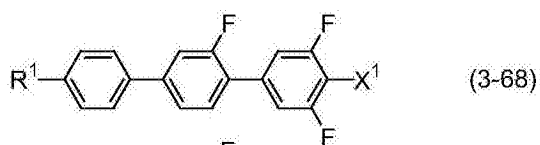
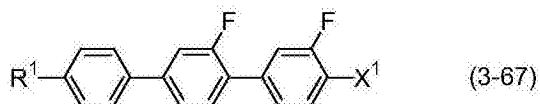
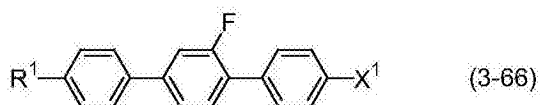
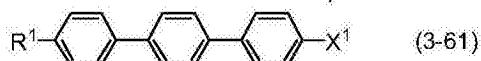


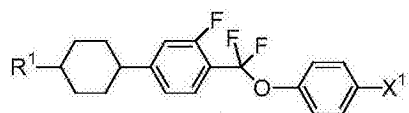
[0354]



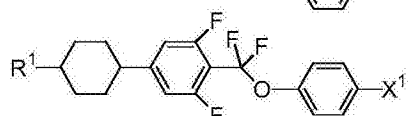


[0355]

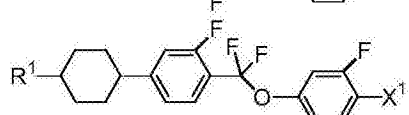




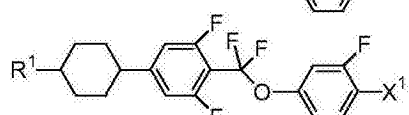
(3-73)



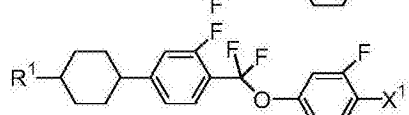
(3-74)



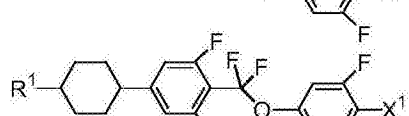
(3-75)



(3-76)

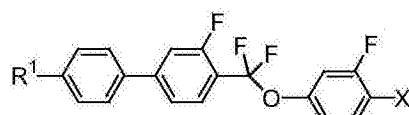


(3-77)

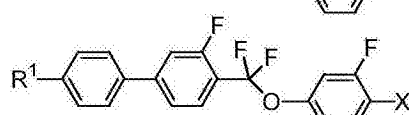


(3-78)

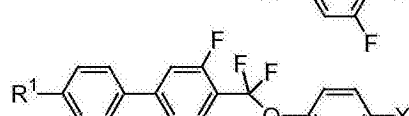
[0356]



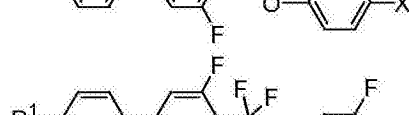
(3-85)



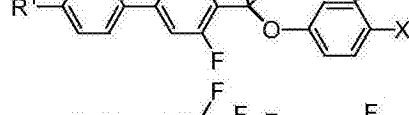
(3-86)



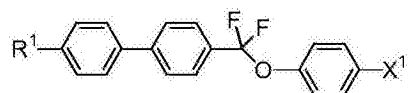
(3-87)



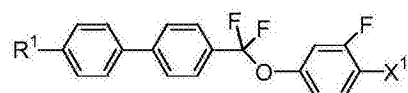
(3-88)



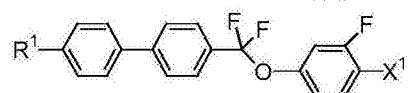
(3-89)



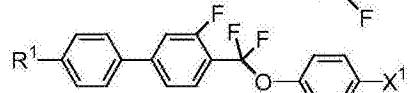
(3-79)



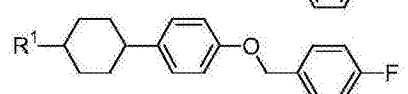
(3-80)



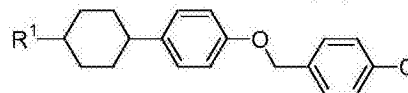
(3-81)



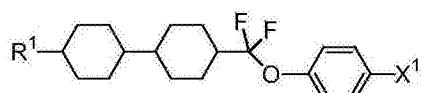
(3-82)



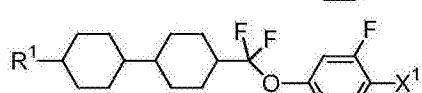
(3-83)



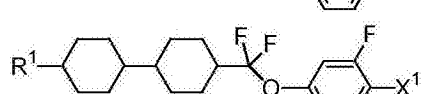
(3-84)



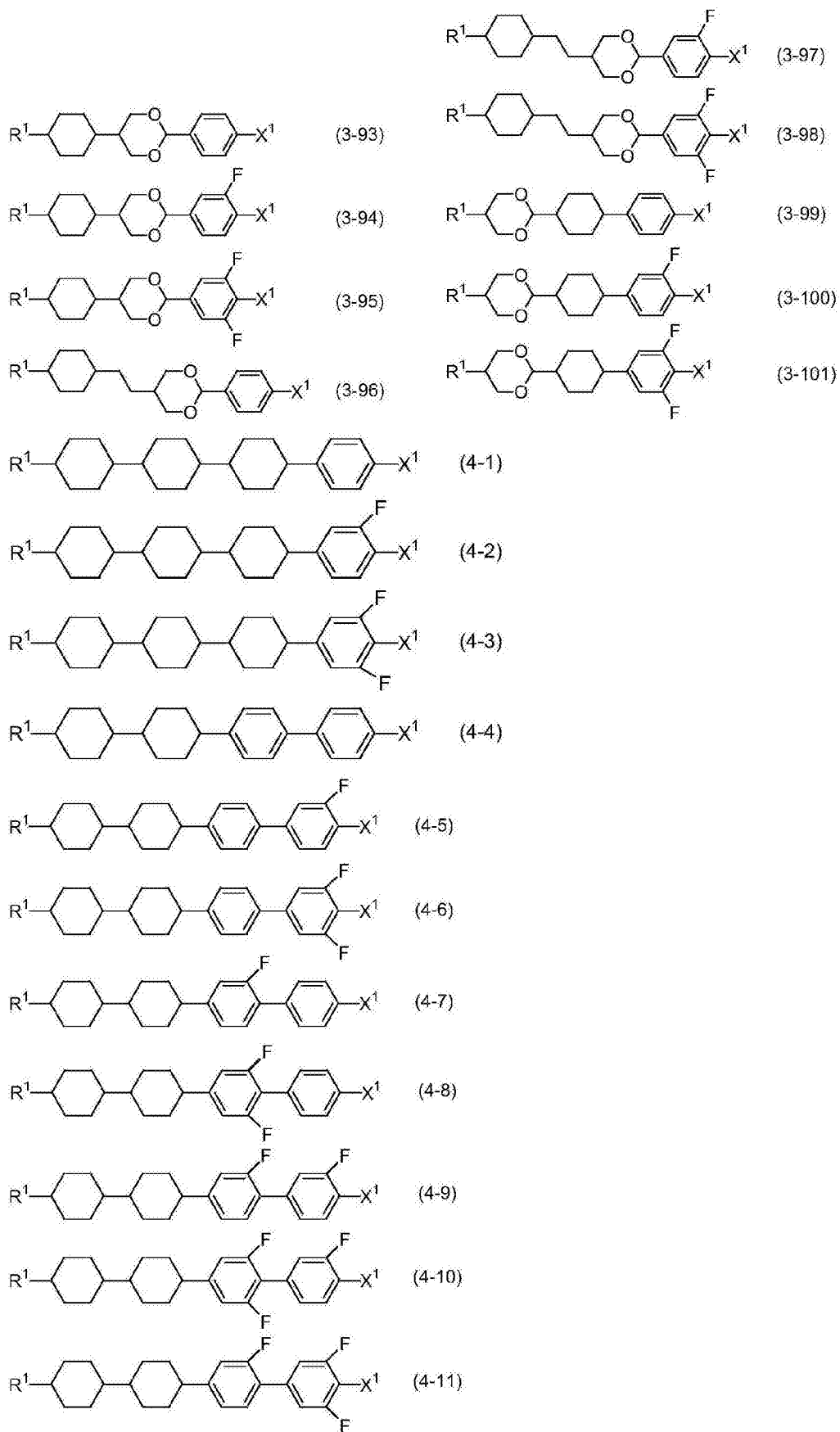
(3-90)

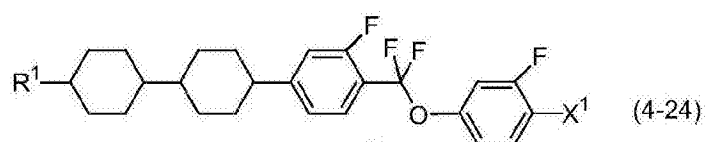
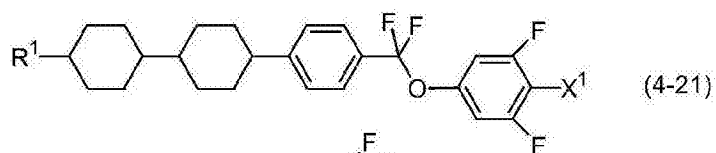
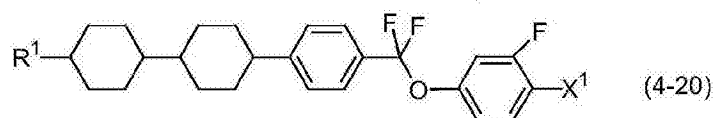
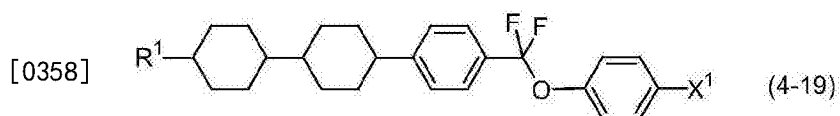
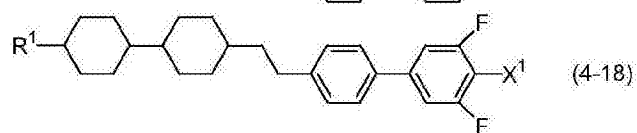
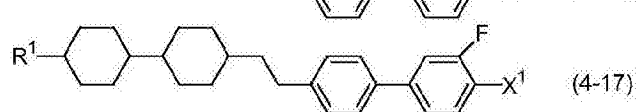
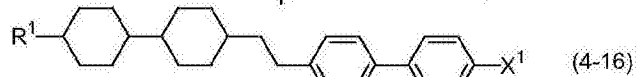
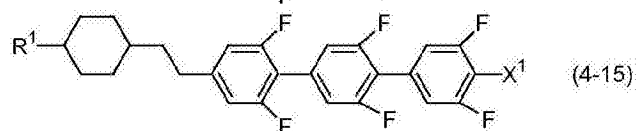
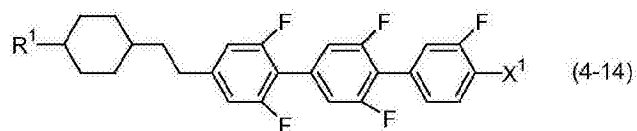
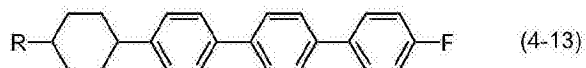
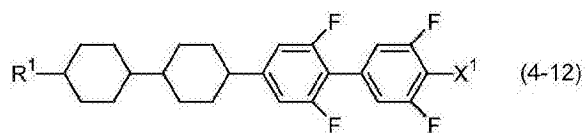


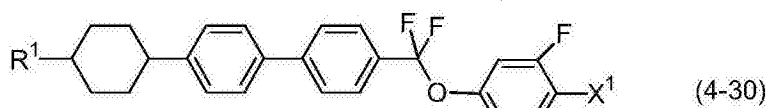
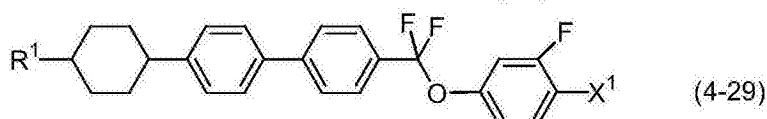
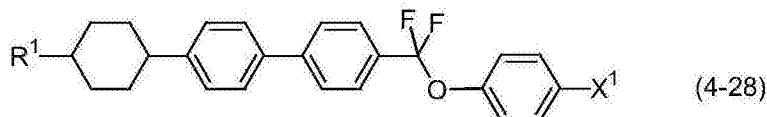
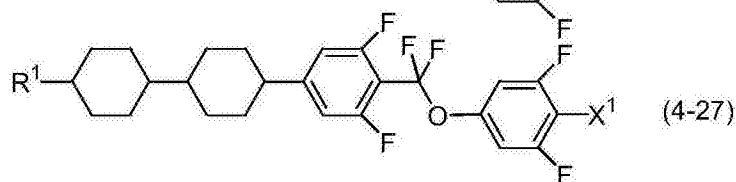
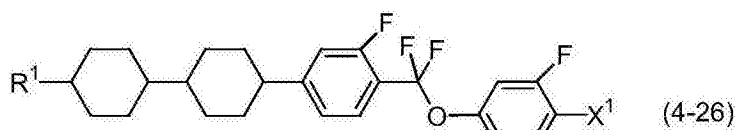
(3-91)



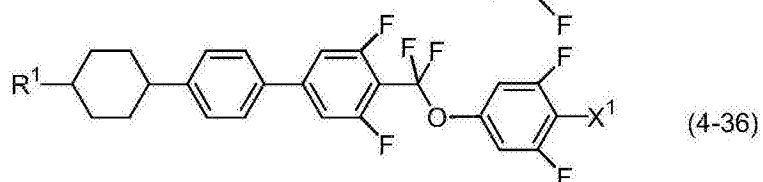
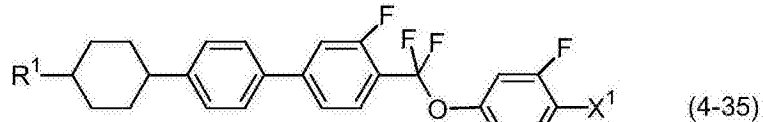
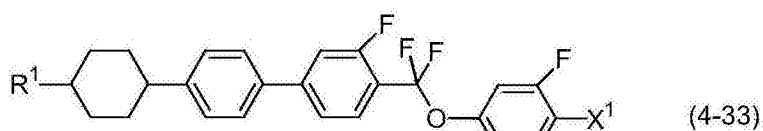
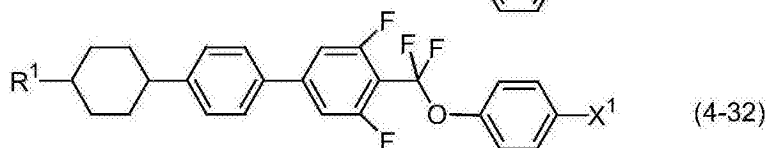
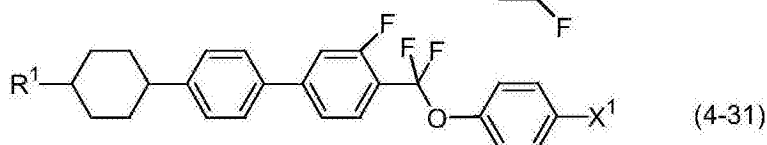
(3-92)







[0359]



[0360] 成分A的介电常数异向性值为正,热稳定性、化学稳定性很好,故在制备TFT用的液晶组成物时使用。本发明的液晶组成物中成分A的含量合适的是相对于液晶组成物总重量为1~99wt%,较佳10~97wt%,更佳40~95wt%。

[0361] 3.3式(5)及(6)所示的化合物(成分B)

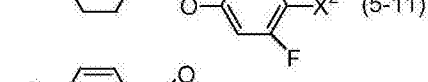
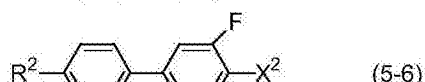
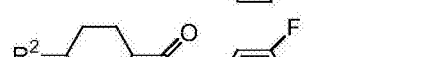
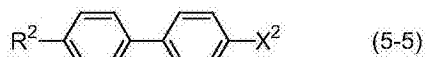
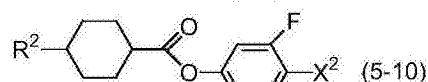
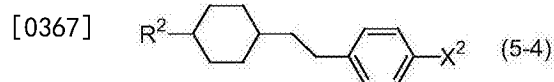
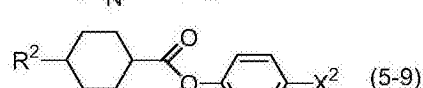
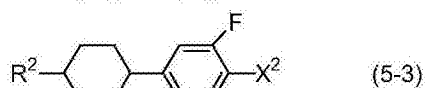
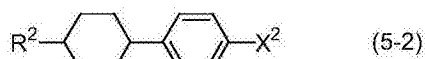
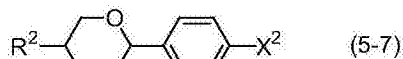
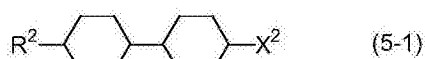
[0362] 式(5)及(6)中, R^2 及 R^3 独立为碳数1~10的烷基,该烷基中任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 取代,且任意的氢可被氟取代。 R^2 及 R^3 较佳为碳数1~10的烷基、烷氧基、碳数2~10的烯基、炔基。

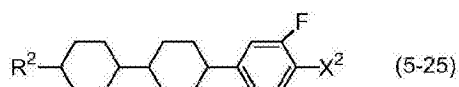
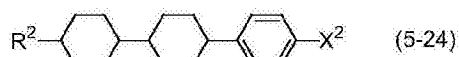
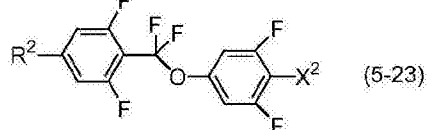
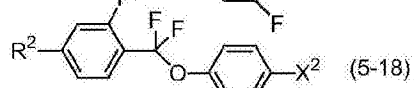
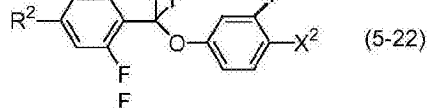
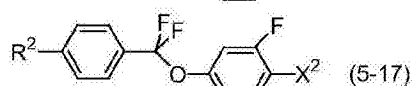
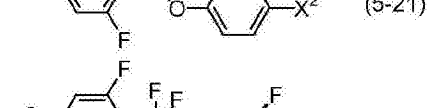
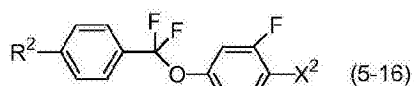
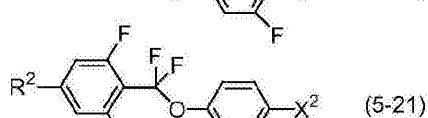
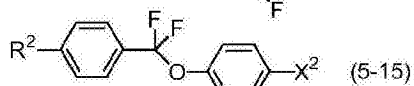
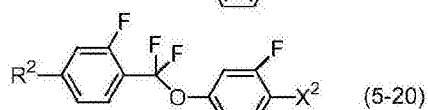
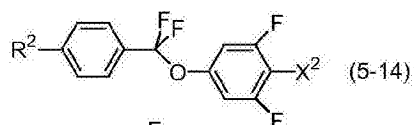
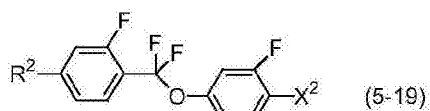
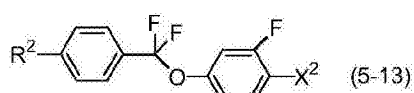
[0363] 式(5)及(6)中, X^2 为 $-\text{CN}$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$ 。环G为1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、1,3-二恶烷-2,5-二基、或嘧啶-2,5-二基,环J为1,4-亚环己基、嘧啶-2,5-二基或任意的氢可被氟取代的1,4-亚苯基,环K为1,4-亚环己基、嘧啶-2,5-二基、吡啶-2,5-二基或1,4-亚苯基,较佳于不损害液晶性的范围内增多芳香环,原因在于藉此可增加极化率异向性,从而增大 Δn 及 $\Delta \epsilon$,而符合本发明的目的。

[0364] 式(5)及(6)中, Z^3 及 Z^4 为 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-(\text{C}\equiv\text{C})_2-$ 、 $-(\text{C}\equiv\text{C})_3-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 或单键;包含 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-(\text{C}\equiv\text{C})_2-$ 、 $-(\text{C}\equiv\text{C})_3-$ 、 $-(\text{CH}=\text{CH})_2-$ 及 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 则于增加极化率异向性方面较佳。

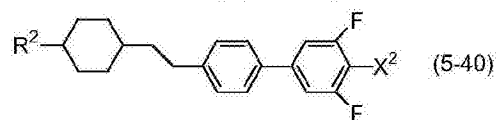
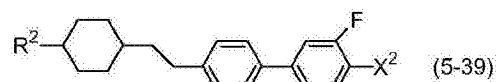
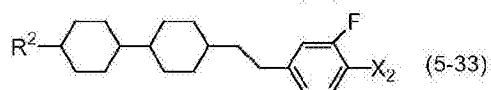
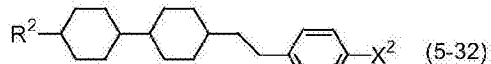
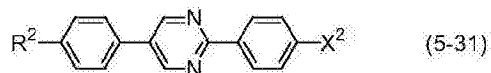
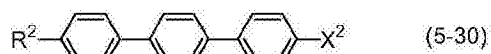
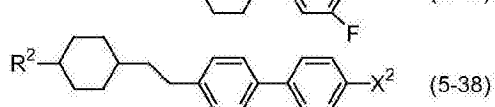
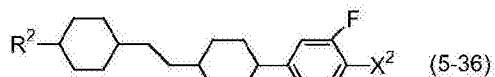
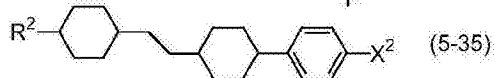
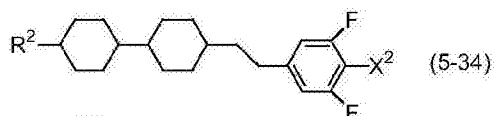
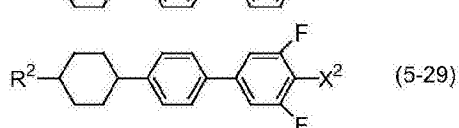
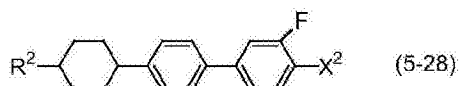
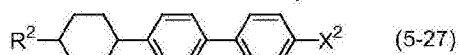
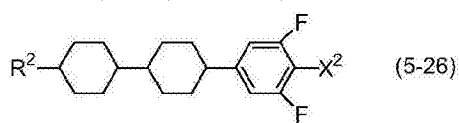
[0365] 式(5)及(6)中 L^3 、 L^4 及 L^5 独立为氢或氟;另外,a、b、c及d独立为0或1。

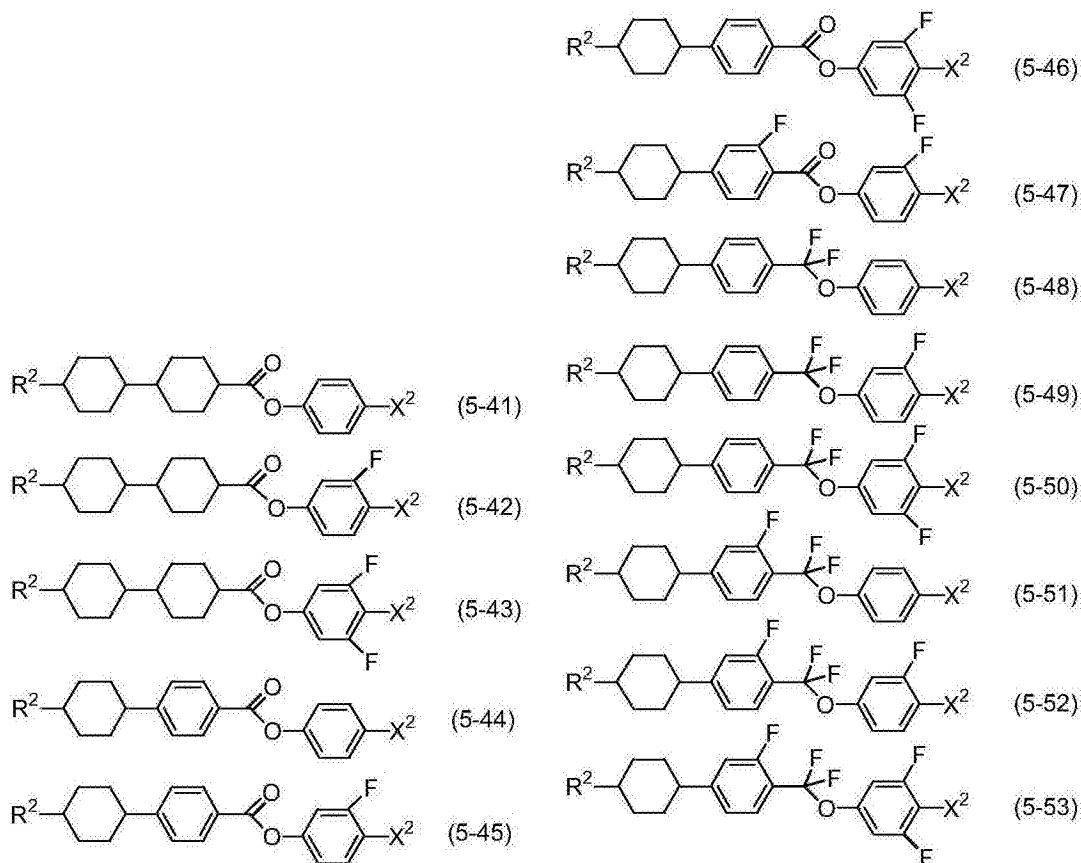
[0366] 式(5)及(6)均可较佳用于本发明,更具体而言是式(5-1)~(5-101)以及式(6-1)~(6-6)。该些式中, R^2 、 R^3 、 X^2 定义与上述相同, R' 表示碳数1~7的烷基。



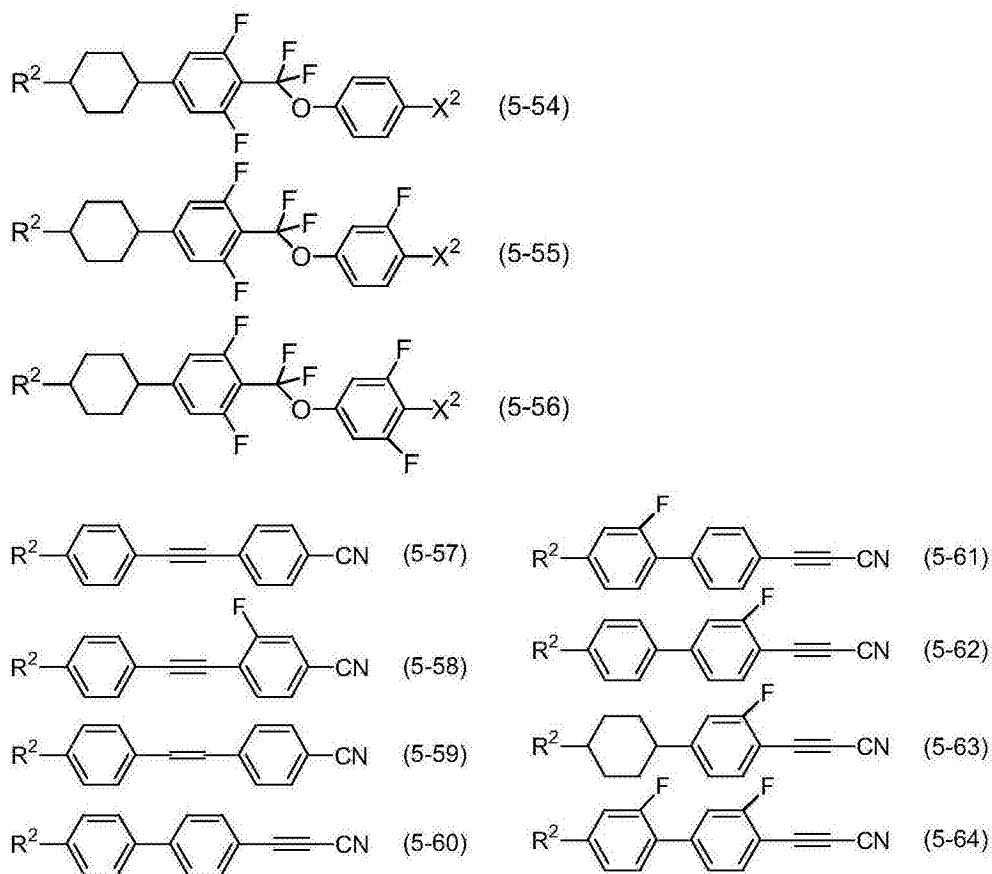


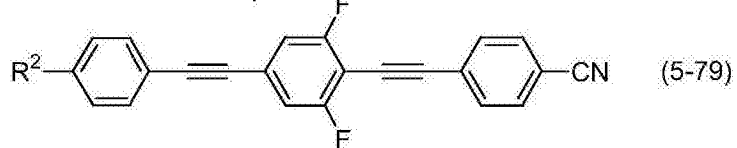
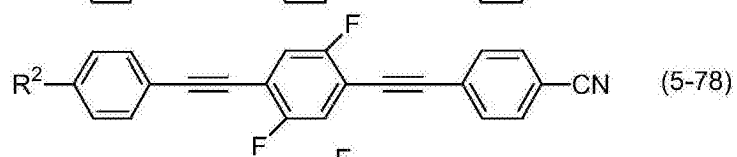
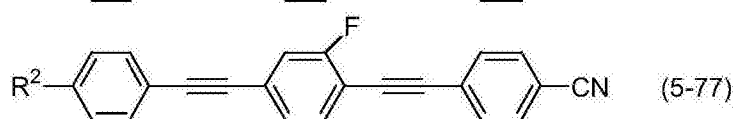
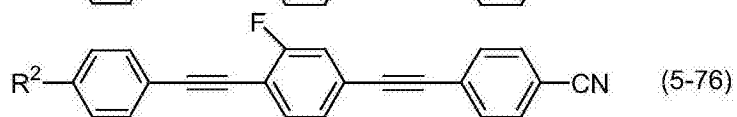
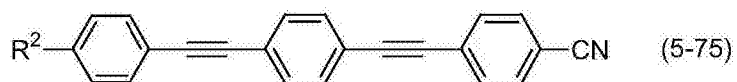
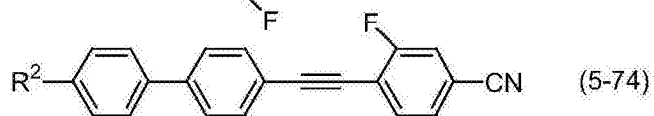
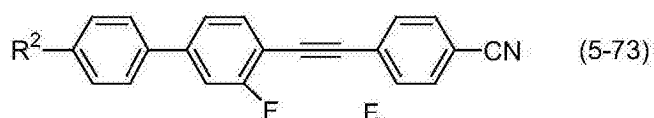
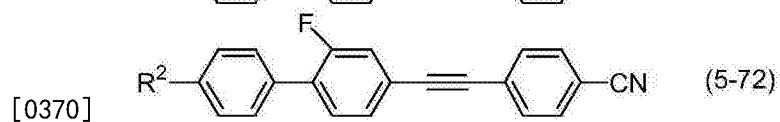
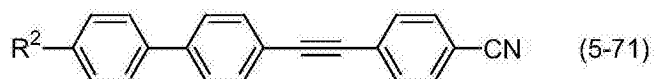
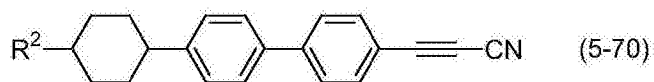
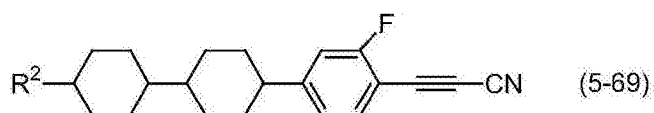
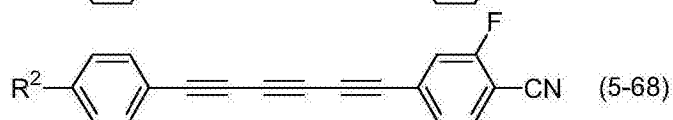
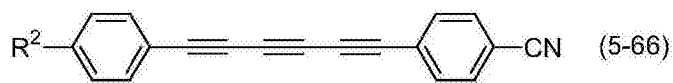
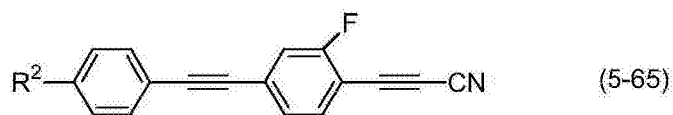
[0368]

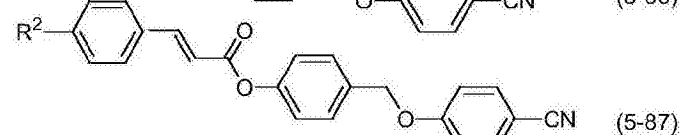
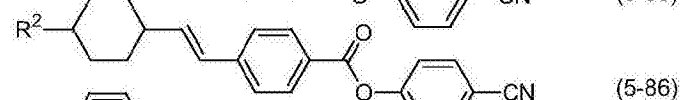
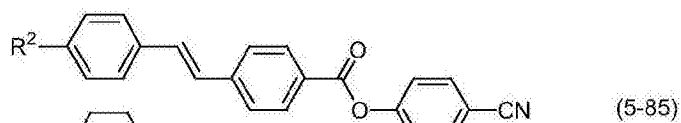
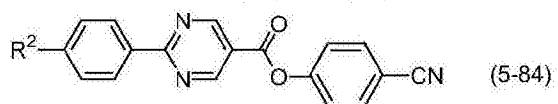
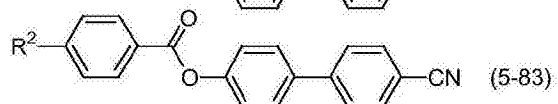
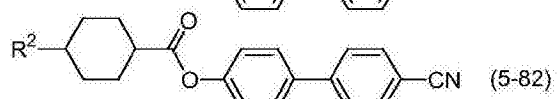
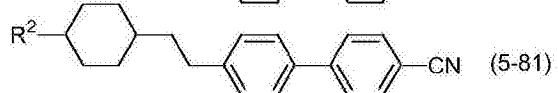
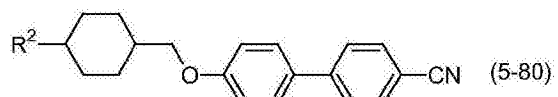




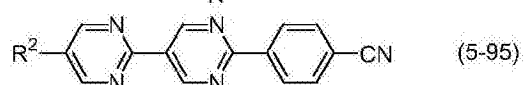
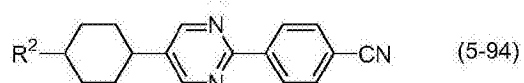
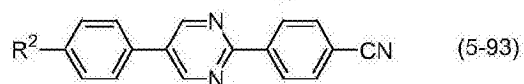
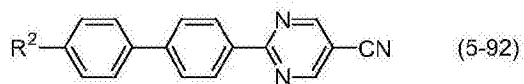
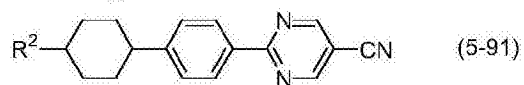
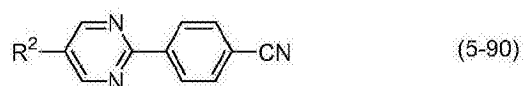
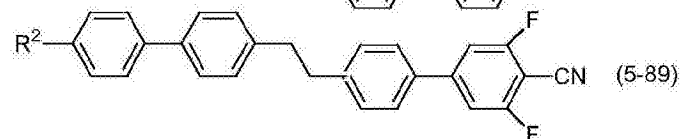
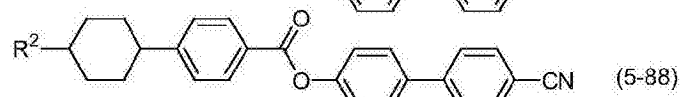
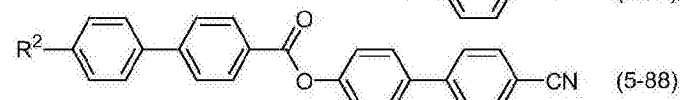
[0369]

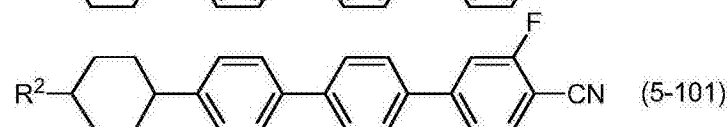
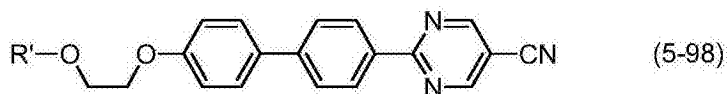
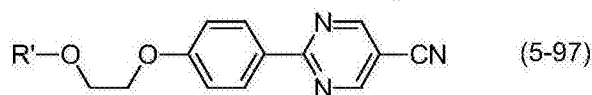
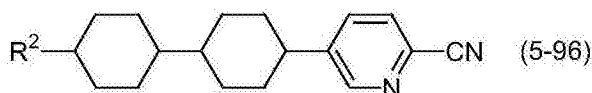




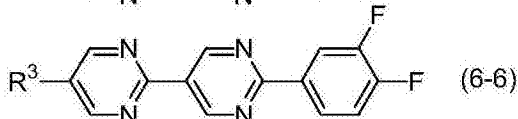
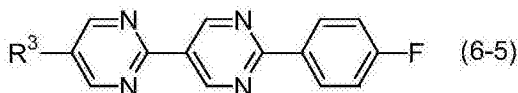
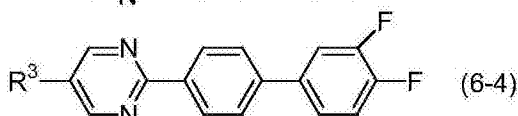
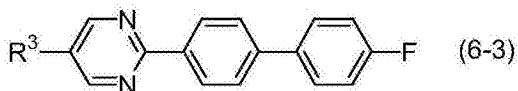
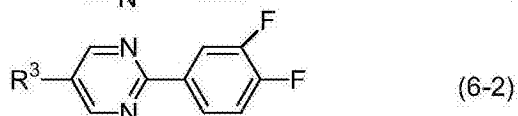
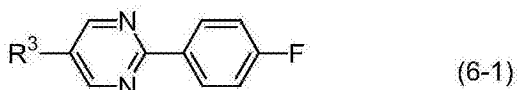


[0371]





[0372]



[0373] 成分B的介电常数异向性值为正,且其绝对值很大。藉由含有成分B,可减小组成物的驱动电压。另外,可调整黏度、调整折射率异向性值以及扩大液晶相温度范围。

[0374] 成分B含量相对于液晶组成物总量较佳为0.1~99.9wt%,更佳为10~97wt%,再佳为40~95wt%。另外,藉由混合后述成分,可调整临限电压、液晶相温度范围、折射率异向性值、介电常数异向性值及黏度等。

[0375] 3.4式(7)~(12)所示化合物(成分C)

[0376] 式(7)~式(12)中, R^4 及 R^5 独立为碳数1~10的烷基,该烷基中任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 取代,且任意的氢可被氟取代,或者 R^5 亦可为 R^4 及 R^5 较佳为碳数1~10的烷基、烷氧基、碳数2~10的烯基、炔基。

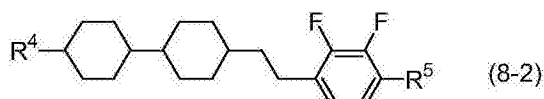
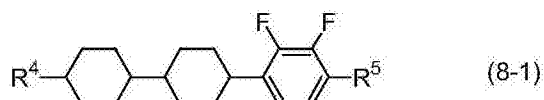
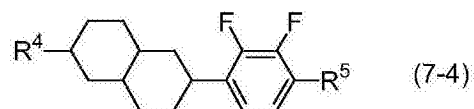
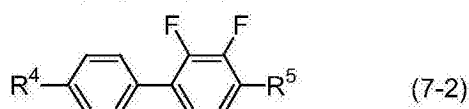
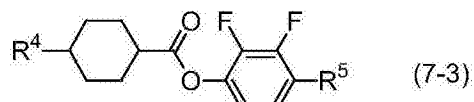
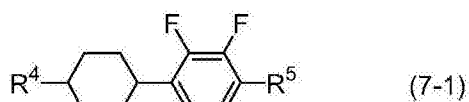
[0377] 式(7)~(12)中,环M及环P独立为1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、萘-2,6-二基或八氢萘-2,6-二基,较佳于不损害液晶性的范围内增多芳香环,原因在于可增大 Δn 及 $\Delta \epsilon$ 而符合

本发明的目的。环W独立为W1~W15,其中W2~W8、W10、W12~15的化学性质更加稳定,因而较佳。

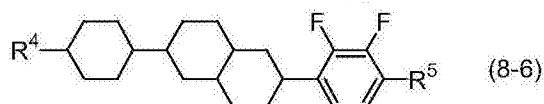
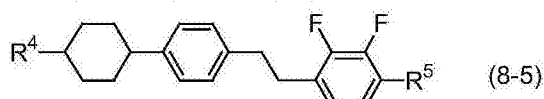
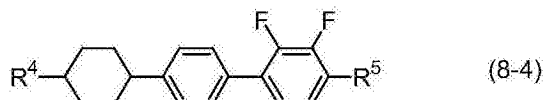
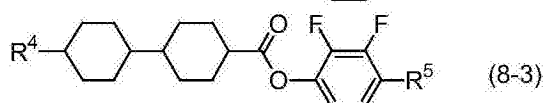
[0378] 式(7)~式(12)中, Z^5 及 Z^6 独立为 $-(CH_2)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-(C\equiv C)_2-$ 、 $-(C\equiv C)_3-$ 、 $-S-CH_2CH_2-$ 、 $-SCO-$ 或单键,包含 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-(C\equiv C)_2-$ 及 $-(C\equiv C)_3-$ 则于增大 Δn 及 $\Delta \epsilon$ 方面较佳。

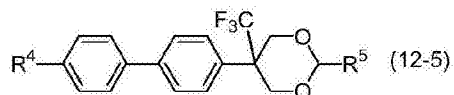
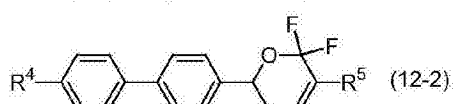
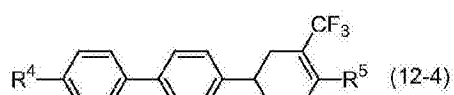
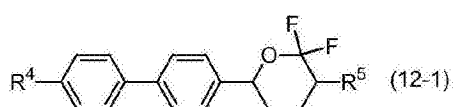
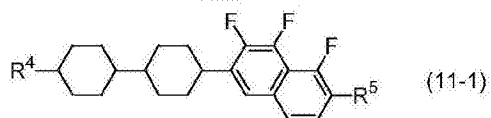
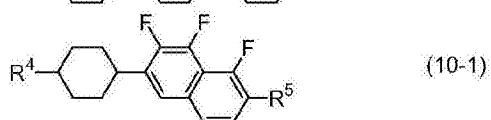
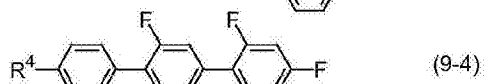
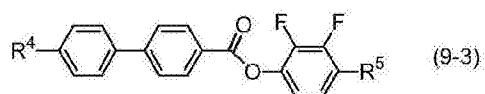
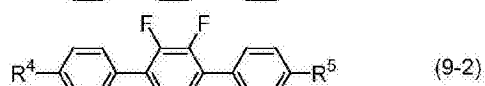
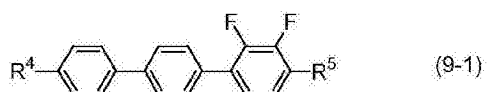
[0379] 式(7)~(12)中, L^6 及 L^7 独立为氢或氟,且 L^6 与 L^7 中的至少一个为氟,较佳于不损害液晶性的范围内增多氟,原因在于可增大 $\Delta \epsilon$ 。

[0380] 式(7)~(12)均可较佳用于本发明,更具体而言是式(7-1)~(7-4)、(8-1)~(8-6)、(9-1)~(9-4)、(10-1)、(11-1)及(12-1)~(12-26)。该些式中, R^4 及 R^5 定义与上述相同。

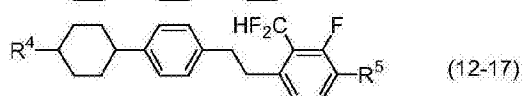
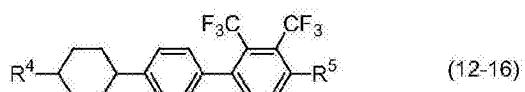
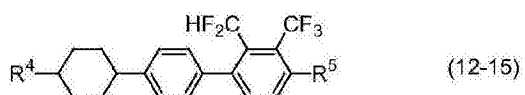
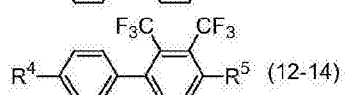
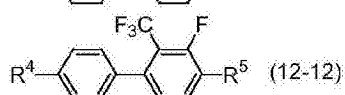
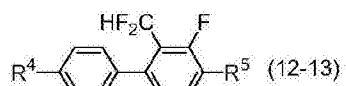
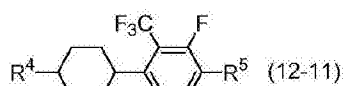
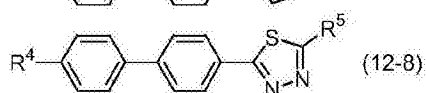
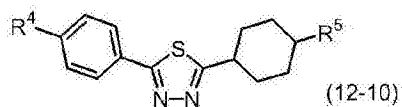
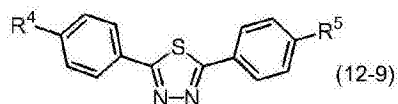
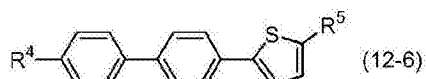
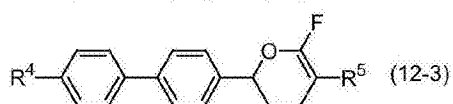


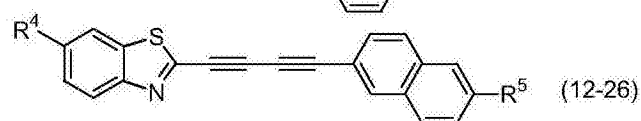
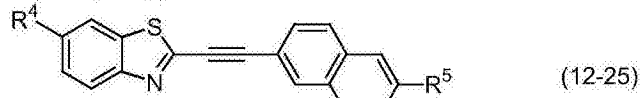
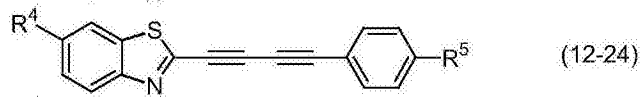
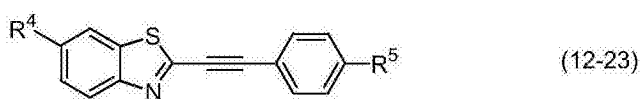
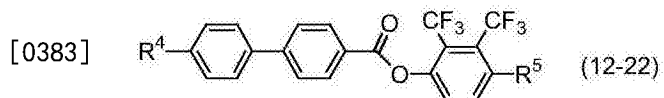
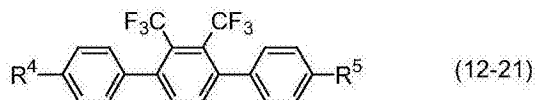
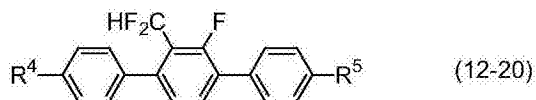
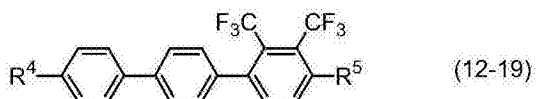
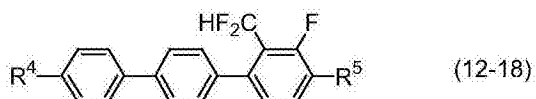
[0381]





[0382]





[0384] 成分C的介电常数异向性值为负,且其绝对值很大。藉由含有该成分C,可减小组成物的驱动电压。另外,可调整黏度、调整折射率异向性值以及扩大液晶相温度范围。

[0385] 成分C含量相对于液晶组成物总量较佳为0.1~99.9wt%,更佳为10~97wt%,再佳为40~95wt%。另外,藉由混合后述成分,可调整临限电压、液晶相温度范围、折射率异向性值、介电常数异向性值及黏度等。

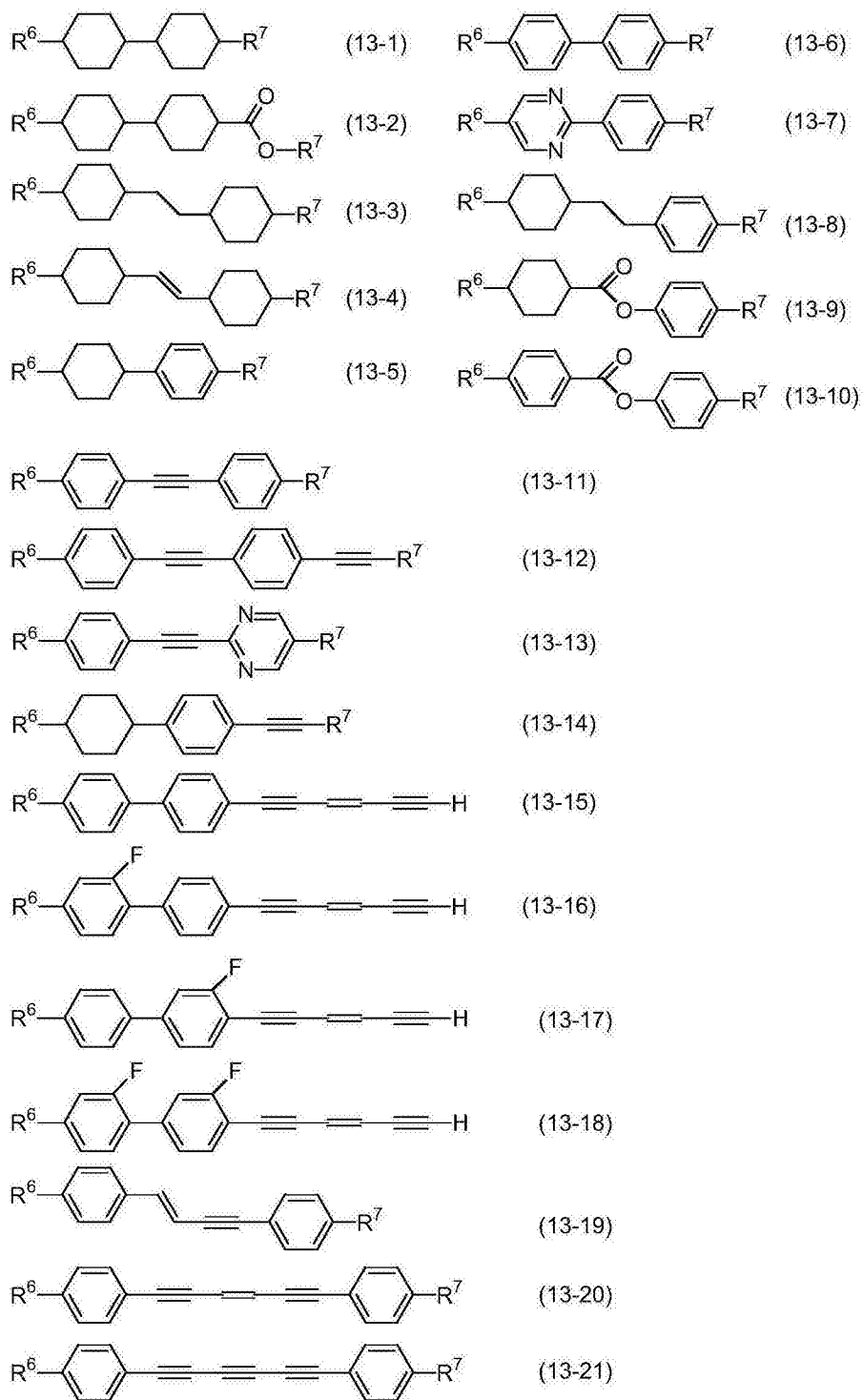
[0386] 3.5式(13)~(15)所示化合物(成分D)

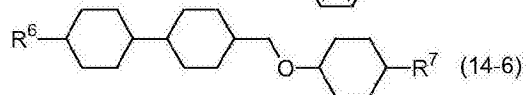
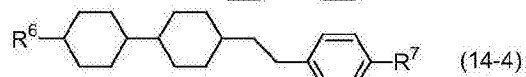
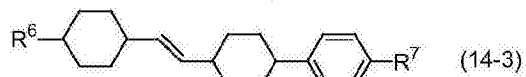
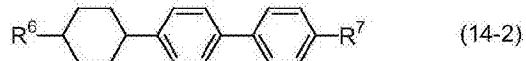
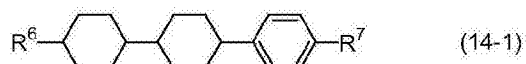
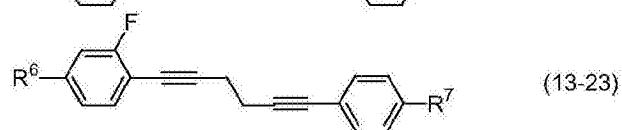
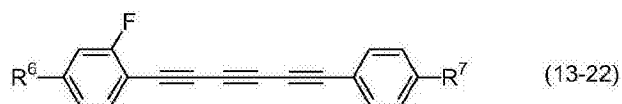
[0387] 式(13)~(15)中, R^6 及 R^7 独立为氢、碳数1~10的烷基,该烷基中任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ 取代,且任意的氢可被氟取代。 R^6 及 R^7 较佳为碳数1~10的烷基、烷氧基、碳数2~10的烯基、炔基。

[0388] 式(13)~(15)中,环Q、环T及环U独立为1,4-亚环己基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基或任意的氢可被氟取代的1,4-亚苯基,较佳于不损害液晶性的范围内增多芳香环,原因在于可增大 Δn 及 $\Delta \epsilon$,而符合本发明的目的。

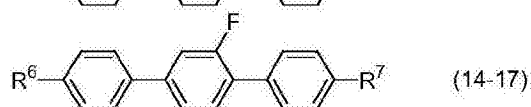
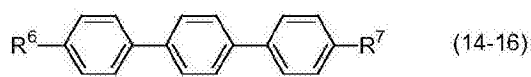
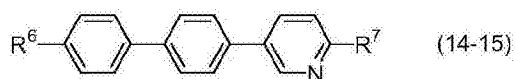
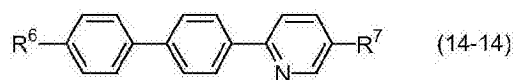
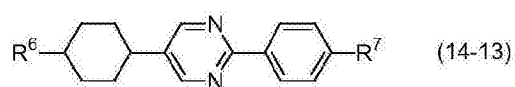
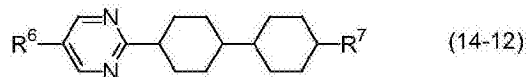
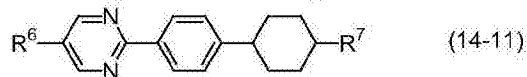
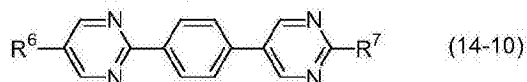
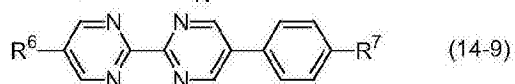
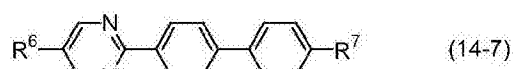
[0389] 式(13)~(15)中, Z^7 及 Z^8 独立为 $-C\equiv C-$ 、 $-(C\equiv C)_2-$ 、 $-(C\equiv C)_3-$ 、 $-CH=CH-C\equiv C-$ 、 $-C\equiv C-CH=CH-C\equiv C-$ 、 $-C\equiv C-(CH_2)_2-C\equiv C-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-CH=CH-$ 或单键,包含 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-(C\equiv C)_2-$ 或 $-(C\equiv C)_3-$ 则于增加极化率异向性方面较佳。

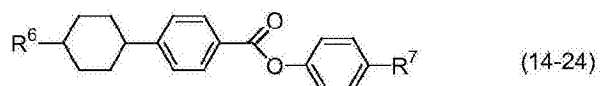
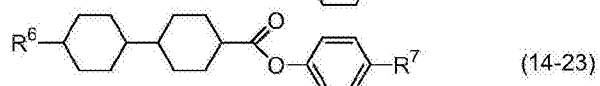
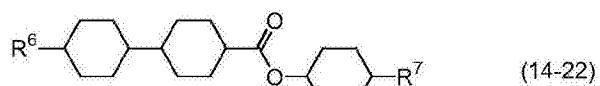
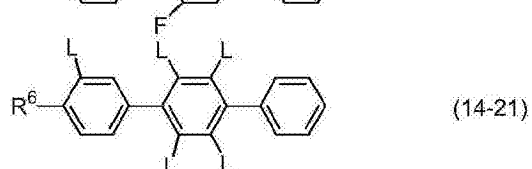
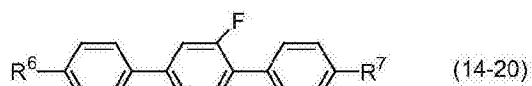
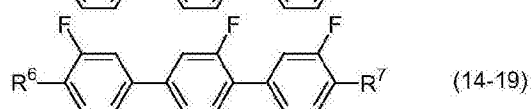
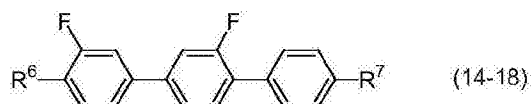
[0390] 式(13)~(15)均可较佳用于本发明,更具体而言是式(13-1)~(13-23)、(14-1)~(14-44)及(15-1)~(15-18)。该些式中, R^6 、 R^7 及 R' 定义与上述相同。 L 独立表示氢或氟。



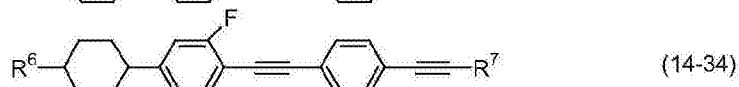
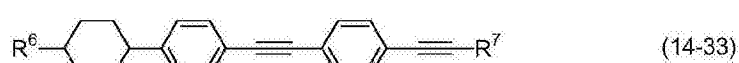
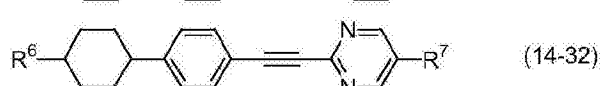
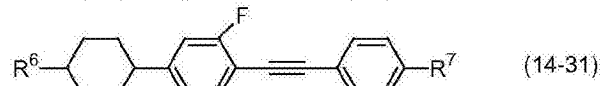
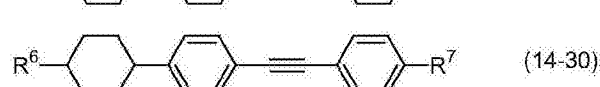
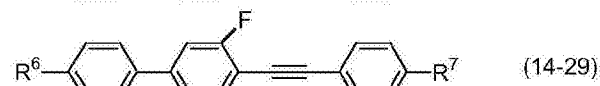
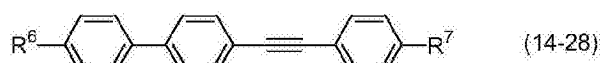
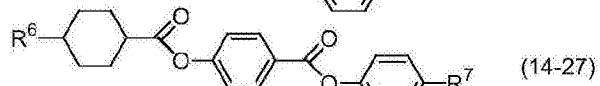
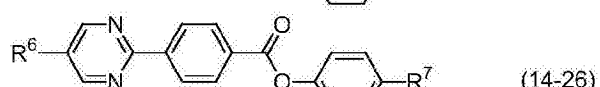
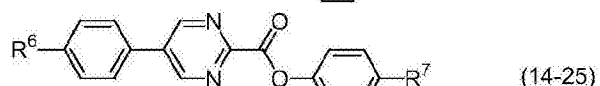


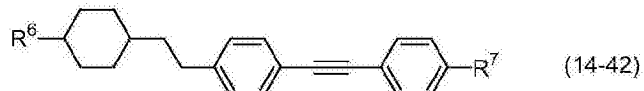
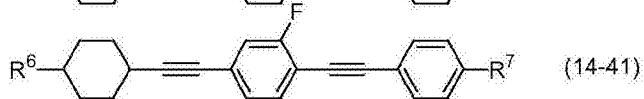
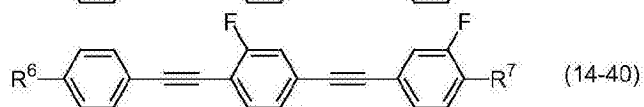
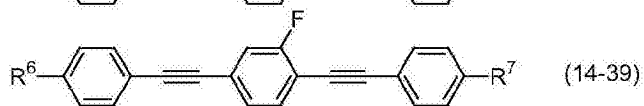
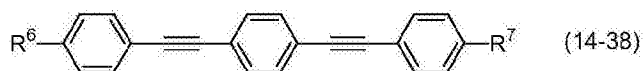
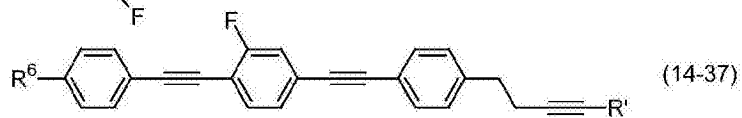
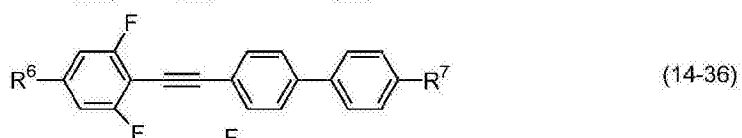
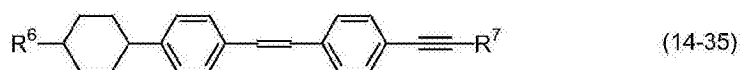
[0392]



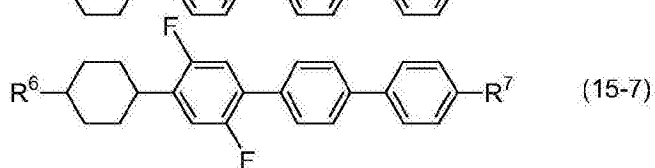
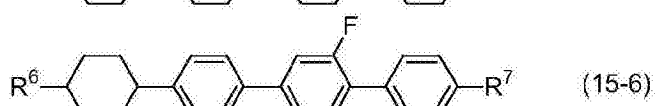
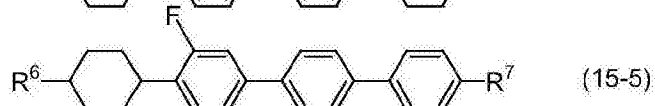
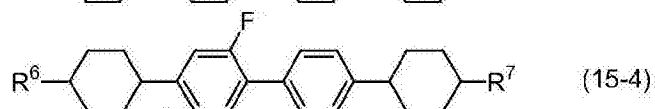
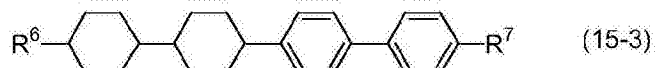
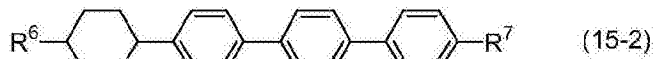
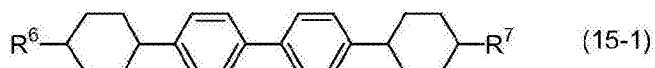
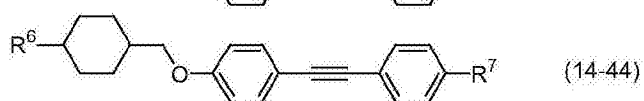
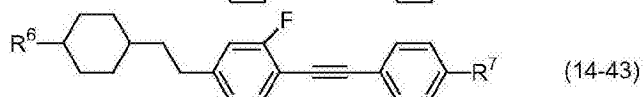


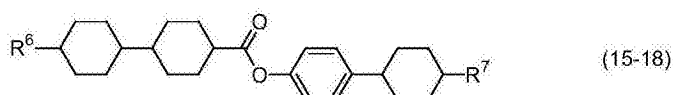
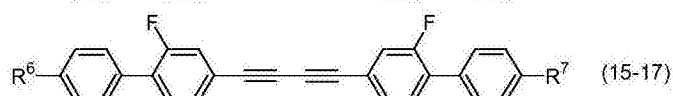
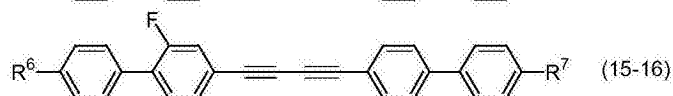
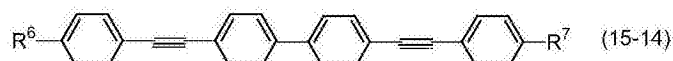
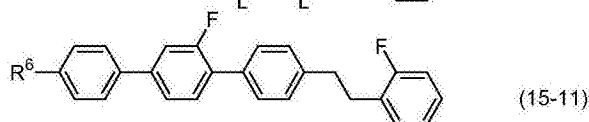
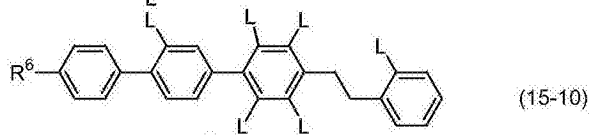
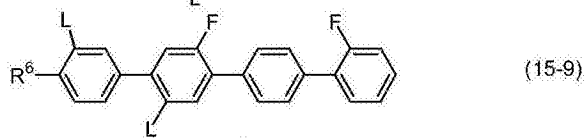
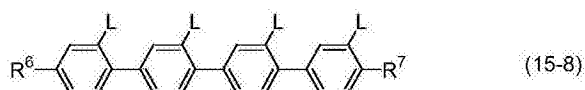
[0393]





[0394]





[0396] 式(13)~(15)所示化合物(成分D)的介电常数异向性值的绝对值小,是接近中性的化合物。成分D具有提高透明点等扩大光学等向性液晶相的温度范围的效果,或调整折射率异向性值的效果。

[0397] 增加成分D含量则液晶组成物的驱动电压升高、黏度降低,故理想是在满足液晶组成物驱动电压要求值的范围内,成分D含量较多。制备TFT用液晶组成物时,该含量相对液晶组成物总量较佳60wt%以下,更佳40wt%以下。

[0398] 3.6式(16)~(19)所示化合物(成分E)

[0399] 式(16)~(19)中R⁸为碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基或碳数2~10的炔基,烷基、烯基及炔基中任意的氢可被氟取代,任意的-CH₂-可被-O-取代。

[0400] 式(16)~(19)中,X³为氟、氯、-SF₅、-OCF₃、-OCHF₂、-CF₃、-CHF₂、-CH₂F、-OCF₂CHF₂或-OCF₂CHF₂CF₃。

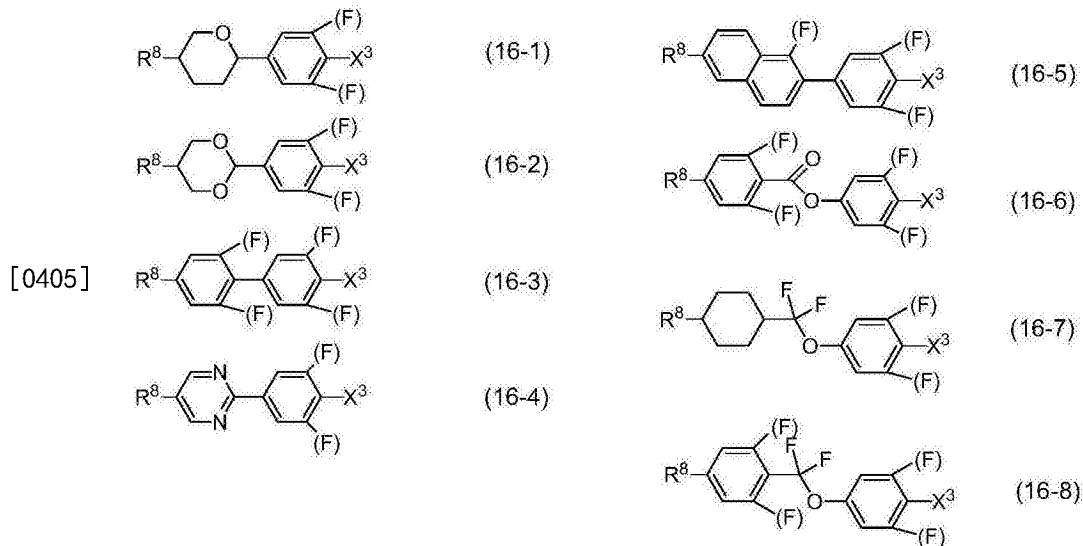
[0401] 式(16)~(19)中环E¹、环E²、环E³及环E⁴独立为1,4-亚环己基、1,3-二恶烷-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、四氢吡喃-2,5-二基、1,4-亚苯基、萘-2,6-二基、任意的氢被氟或氯取代的1,4-亚苯基,或任意氢被氟或氯取代的萘-2,6-二基。

[0402] 式(16)~(19)中,Z⁹、Z¹⁰及Z¹¹独立为-(CH₂)₂-、-(CH₂)₄-、-COO-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CH

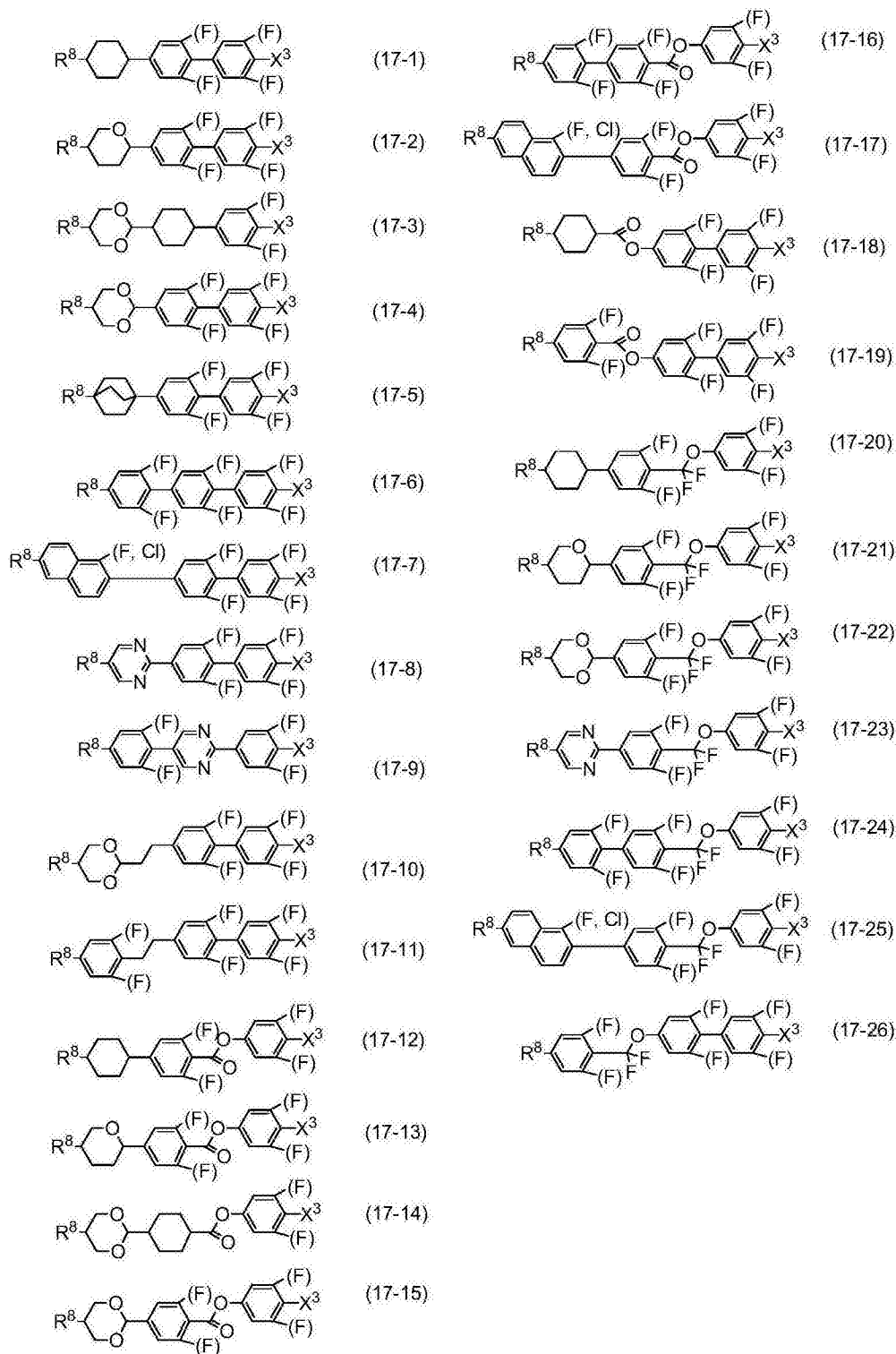
$=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 或单键。其中,当环 E^1 、环 E^2 、环 E^3 及环 E^4 的任一个为3-氯-5-氟-1,4-亚苯基时, Z^9 、 Z^{10} 及 Z^{11} 不为 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 。

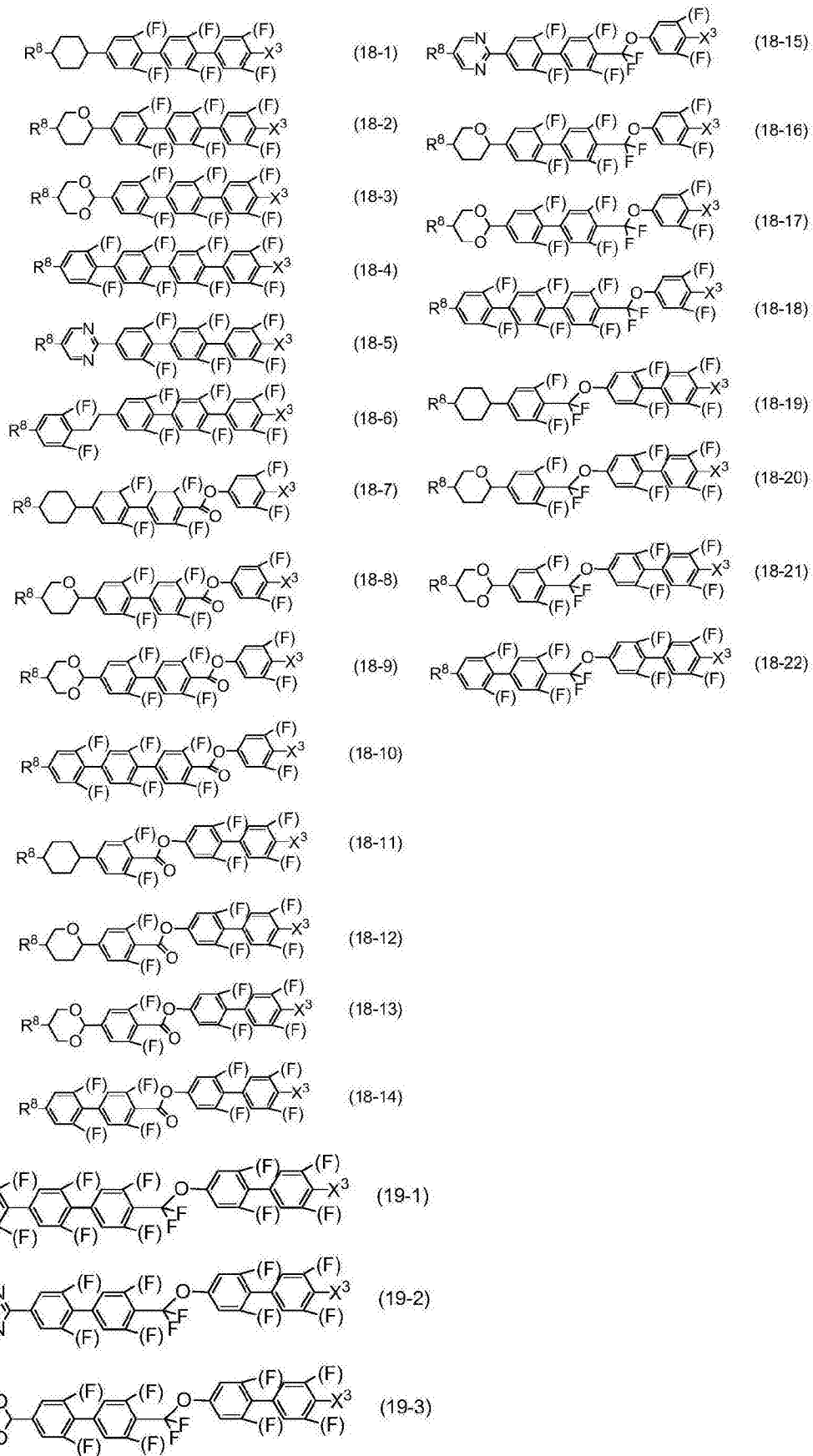
[0403] 式(16)~(19)中, L^8 及 L^9 独立为氢或氟。

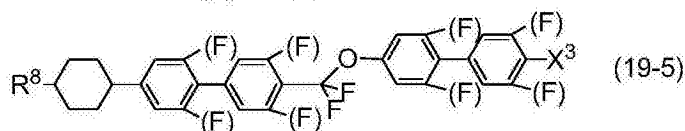
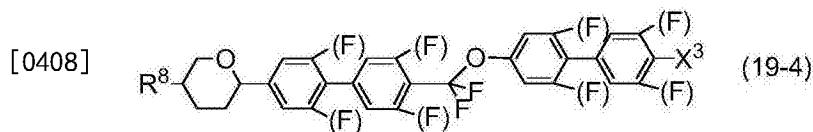
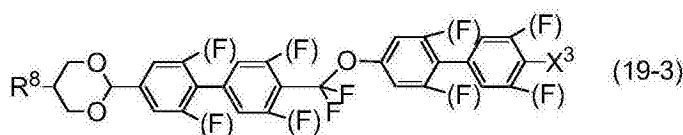
[0404] 式(16)~(19)所示化合物的较佳例为:式(16-1)~(16-8)、(17-1)~(17-26)、(18-1)~(18-22)及(19-1)~(19-5)。该些式中 R^8 、 X^3 定义同上,(F)表示氢或氟,(F,C1)表示氢、氟或氯。



[0406]







[0409] 式(16)~(19)所示的化合物即成分E的介电常数异向性值为正且很大,热稳定性、化学稳定性很高,故可较佳用于制备TFT驱动等主动驱动用的液晶组成物。本发明的液晶组成物中成分E的含量相对于液晶组成物总重量合适的是1~100wt%,较佳为10~100wt%,更佳为40~100wt%。另外,藉由还含有式(12)~(15)所示化合物(成分D),可调整透明点及黏度。

[0410] 3.7式(20)所示的化合物(成分F)

[0411] 式(20)中, R^9 为碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基或碳数2~10的炔基,烷基、烯基及炔基中任意的氢可被氟取代,任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 取代。

[0412] 式(20)中, X^4 为 $-C\equiv N$ 、 $-N=C=S$ 、或 $-C\equiv C-C\equiv N$ 。

[0413] 式(20)中,环 F^1 、环 F^2 及环 F^3 独立为1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、任意的氢被氟或氯取代的1,4-亚苯基、萘-2,6-二基、任意的氢被氟或氯取代的萘-2,6-二基、1,3-二恶烷-2,5-二基、四氢吡喃-2,5-二基、或嘧啶-2,5-二基。

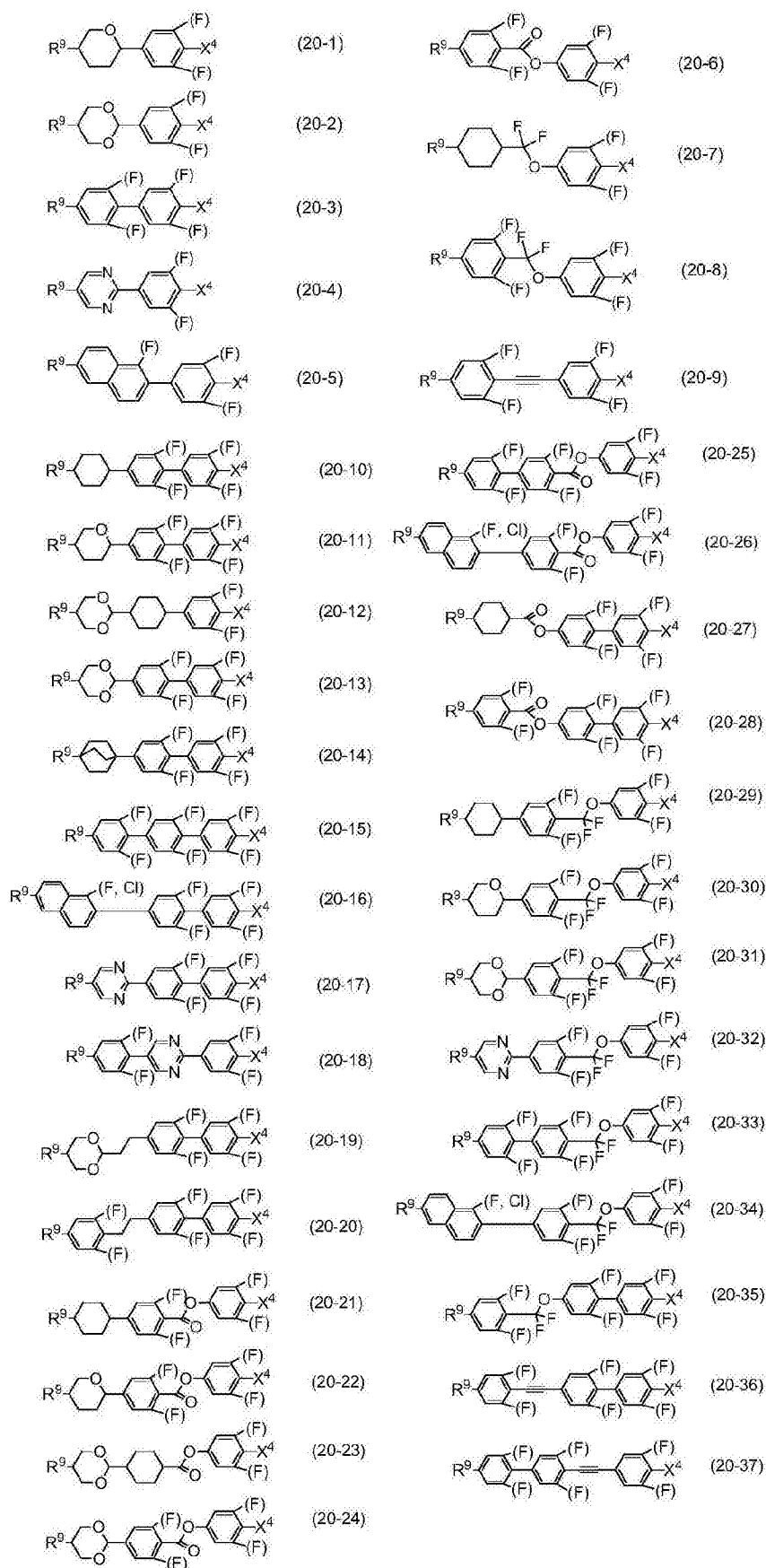
[0414] 式(20)中, Z^{12} 为 $-(CH_2)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH_2O-$ 或单键。

[0415] 式(20)中, L^{10} 及 L^{11} 独立为氢或氟。

[0416] 式(20)中, g 为0、1或2, h 为0或1, $g+h$ 为0、1或2。

[0417] 上述式(20)所示化合物即成分F中的较佳例子如式(20-1)~(20-37)。该些式中 R^9 、 X^4 、(F)及(F,Cl)定义同上。

[0418]



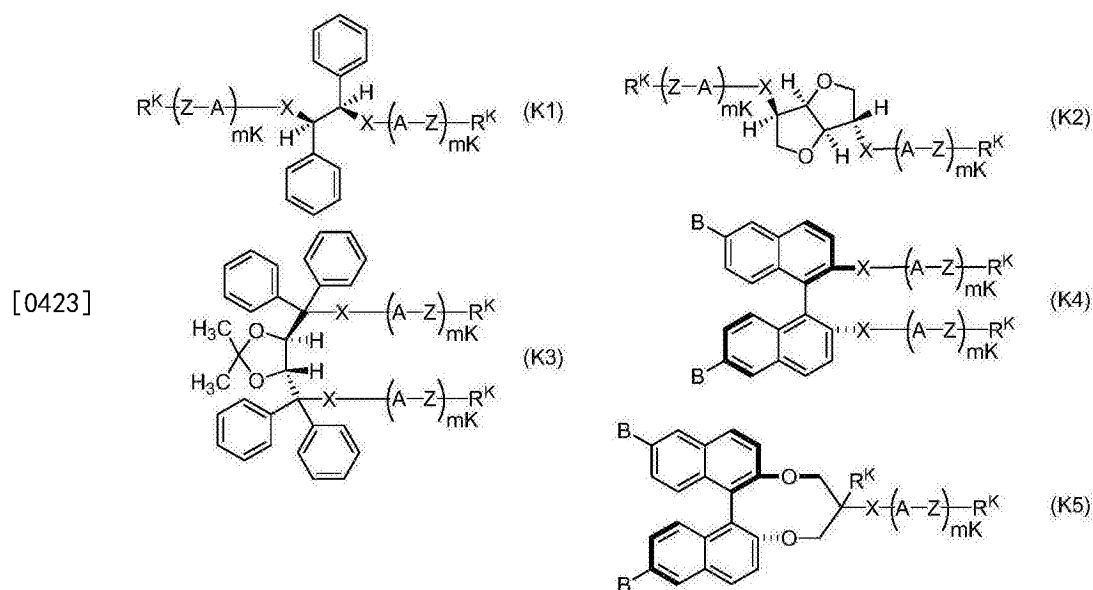
[0419] 该些式(20)所示化合物即成分F的介电常数异向性值为正且很大,故主要用于将以光学等向性液晶相驱动的元素、聚合物分散型液晶显示器(PDLC)、聚合物网络液晶显示

器(PNLC)、聚合物稳定胆固醇液晶显示器(PSCLCD)等元件的驱动电压降低。含有该成分F可减小组成物的驱动电压。另可调整黏度、调整折射率异向性值及扩大液晶相温度范围。此外,亦可利用于改善陡峭性。

[0420] 成分F含量相对于液晶组成物整体较佳为0.1~99.9wt%,更佳为10~97wt%,更佳为40~95wt%。

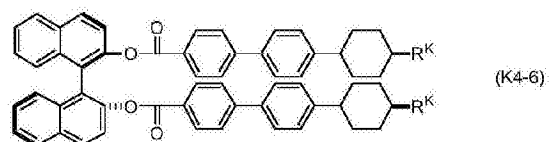
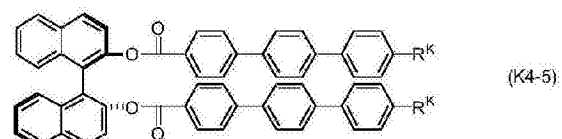
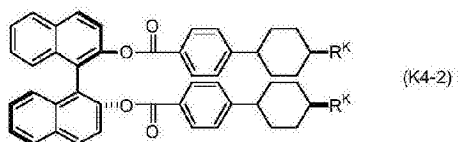
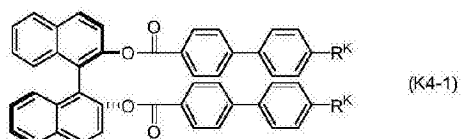
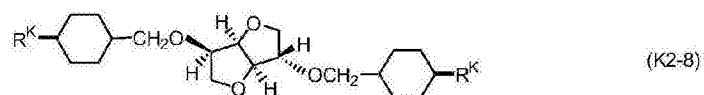
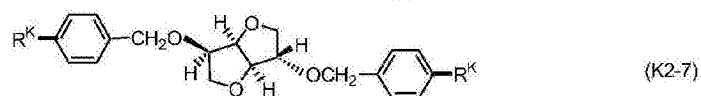
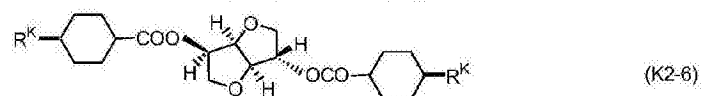
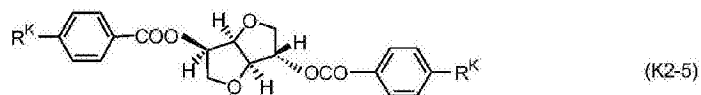
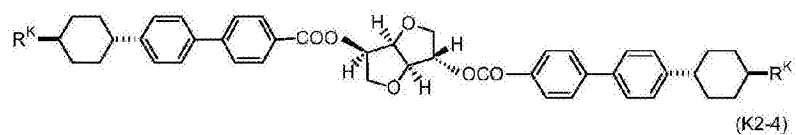
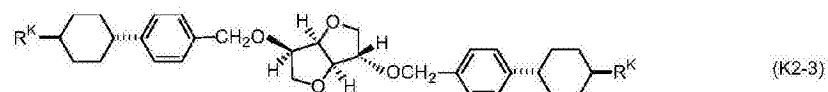
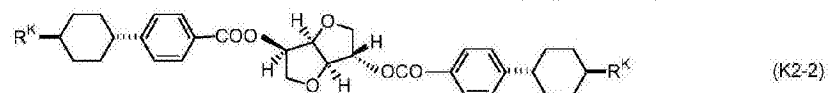
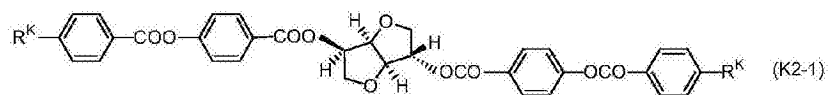
[0421] 4. 手性剂

[0422] 本发明的液晶显示元件所用的液晶材料所含的手性剂较佳为螺旋扭转力(Helical Twisting Power)大的化合物。可将手性剂添加于上述液晶组成物而得液晶材料。螺旋扭转力大的化合物为得所需间距所需的添加量可为少量,而可抑制驱动电压上升,于实际使用上有利。具体而言,手性剂较佳为下式(K1)~(K5)所示化合物。

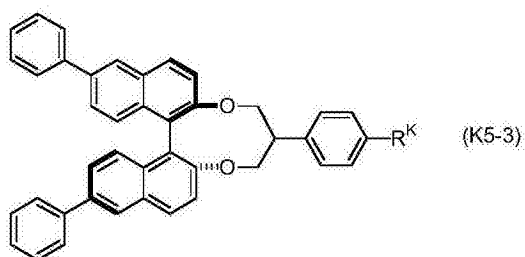
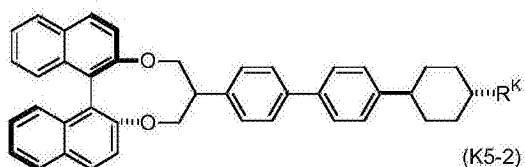
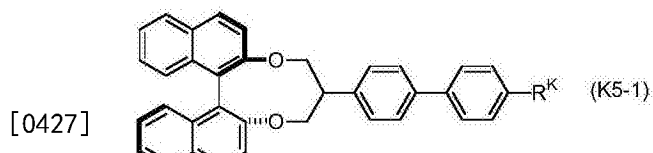
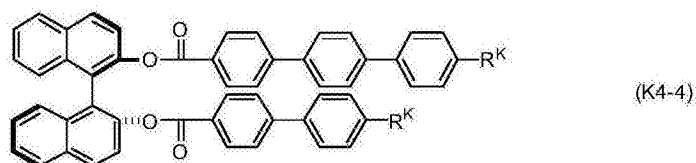
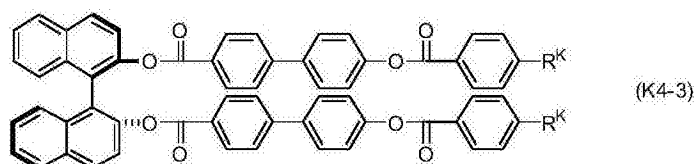


[0424] 式(K1)~(K5)中, R^k 独立为氢、卤素、 $-C\equiv N$ 、 $-N=C=O$ 、 $-N=C=S$ 或碳数1~20的烷基,该烷基中任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 或 $-C\equiv C-$ 取代,该烷基中任意的氢可被卤素取代;各A独立为芳香性或非芳香性的3至8元环或碳数9以上的缩合环,该些环的任意的氢可被卤素、碳数1~3的烷基或卤烷基取代, $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NH-$ 取代, $-CH=$ 可被 $-N=$ 取代;各B独立为氢、卤素、碳数1~3的烷基、碳数1~3的卤烷基、芳香性或非芳香性的3至8元环或碳数9以上的缩合环,该些环的任意的氢可被卤素、碳数1~3的烷基或卤烷基取代, $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NH-$ 取代, $-CH=$ 可被 $-N=$ 取代;Z独立为单键、碳数1~8的亚烷基,且任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CSO-$ 、 $-OCS-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 或 $-C\equiv C-$ 取代,任意的氢可被卤素取代;X为单键、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、或 $-CH_2CH_2-$;mK为1~4。

[0425] 该些化合物中,手性剂较佳为式(K2)包含的式(K2-1)~(K2-8)、式(K4)包含的式(K4-1)~(K4-6),以及式(K5)包含的式(K5-1)~(K5-3)。



[0426]



[0428] (式中,各 R^K 独立为碳数3~10的烷基,该烷基中与环邻接的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 取代,任意的 $-CH_2-$ 可被 $-CH=CH-$ 取代)。

[0429] 本发明的光学等向性的液晶材料所含的手性剂的含有率较佳在满足所需光学特性的范围内为较少,较佳为1~20wt%,更佳为1~10wt%。

[0430] 用于液晶显示元件时,较佳为调整手性剂的含有率,以使得在可见光区中实质上观察不到绕射或反射。

[0431] 5.作为高分子/液晶复合材料的液晶材料等

[0432] 本发明的液晶显示元件所用的液晶材料可还含有聚合性单体或聚合物。于本说明书中,将含有聚合物的液晶材料称为“高分子/液晶复合材料”。

[0433] 高分子/液晶复合材料可于广温度范围内表现光学等向性液晶相,故于本发明中可较佳用作液晶材料。另本发明较佳型态的高分子/液晶复合材料应答速度极快。因此,本发明的液晶显示元件较佳使用高分子/液晶复合材料。

[0434] 5.1高分子/液晶复合材料的制造方法

[0435] 高分子/液晶复合材料亦可将上述液晶材料与预先聚合得的高分子混合而制造,但较佳以下述方法制造:将高分子原料的低分子量单体、大分子单体、寡聚物等(以下泛称“单体等”)与含手性剂的手性液晶组成物(CLC)混合,再于混合物中行聚合反应。本说明书中将含单体等与手性液晶组成物的混合物称为“聚合性单体/液晶混合物”。

[0436] “聚合性单体/液晶混合物”中,可视需要于不损害本发明效果的范围内含有后述

聚合起始剂、硬化剂、触媒、稳定剂、二色性色素或光致变色化合物等。例如,于本件发明的聚合性单体/液晶混合物中,可视需要相对于聚合性单体100重量份而含有0.1~20重量份的聚合起始剂。

[0437] 聚合温度较佳为高分子/液晶复合材料显示高透明性与等向性的温度,更佳为单体与液晶材料的混合物表现等向相或蓝相的温度,且于等向相或光学等向性液晶相下结束聚合。亦即,较佳设为使聚合后高分子/液晶复合材料实质上不散射较可见光更长波长侧的光,且表现光学等向性状态的温度。

[0438] 高分子/液晶复合材料中的高分子较佳具有三维交联结构。为此,较佳使用具有两个以上聚合性官能基的多官能性单体作为高分子的原料单体。聚合性官能基无特别限定,例如丙烯酰基、甲基丙烯酰基、缩水甘油基、环氧基、氧杂环丁基、乙烯基等,就聚合速度的观点,较佳为丙烯酰基及甲基丙烯酰基。当使高分子的原料单体包含10wt%以上的含有两个以上聚合性官能基的单体时,本发明的复合材料容易表现高度的透明性及等向性,故较佳。

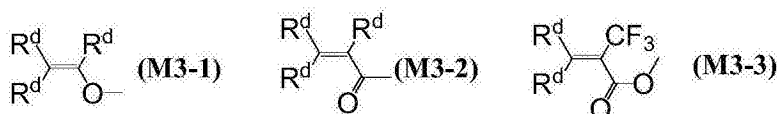
[0439] 另外,为获得合适的复合材料,高分子较佳具有液晶原部位,高分子的原料单体可一部分或全部使用具液晶原部位的原料单体。

[0440] 5.2.1具液晶原部位的单官能性、双官能性单体

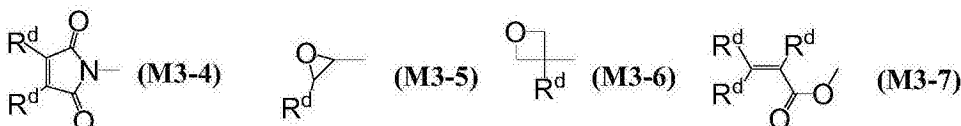
[0441] 具液晶原部位的单官能性或双官能性单体于结构方面无特别限定,例如下式(M1)或(M2)所示的化合物。

[0442] $R^a-Y-(A^M-Z^M)_{m1}-A^M-Y-R^b$ (M1)

[0443] $R^b-Y-(A^M-Z^M)_{m1}-A^M-Y-R^b$ (M2)



[0444]



[0445] 式(M1)中,各 R^a 独立为氢、卤素、 $-C\equiv N$ 、 $-N=C=O$ 、 $-N=C=S$ 或碳数1~20的烷基,该些烷基中任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、或 $-C\equiv C-$ 取代,该些烷基中任意的氢可被卤素或 $-C\equiv N$ 取代。各 R^b 独立为式(M3-1)~(M3-7)的聚合性基团。

[0446] 较佳的 R^a 是氢、卤素、 $-C\equiv N$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、碳数1~20的烷基、碳数1~19的烷氧基、碳数2~21的烯基及碳数2~21的炔基。特佳的 R^a 是 $-C\equiv N$ 、碳数1~20的烷基及碳数1~19的烷氧基。

[0447] 式(M2)中,各 R^b 独立为式(M3-1)~式(M3-7)的聚合性基团。

[0448] 其中,式(M3-1)~(M3-7)中各 R^d 独立为氢、卤素或碳数1~5的烷基,该些烷基中任意的氢可被卤素取代。较佳的 R^d 是氢、卤素及甲基。特佳的 R^d 是氢、氟及甲基。

[0449] 另外,式(M3-2)、(M3-3)、(M3-4)、(M3-7)适合进行自由基聚合。式(M3-1)、(M3-5)、(M3-6)适合进行阳离子聚合。该些聚合均为活性聚合,故只要于反应系统内产生少量自由

基或阳离子活性种即开始聚合。可为加速活性种产生而使用聚合起始剂。要产生活性种例如可使用光或热。

[0450] 式(M1)及(M2)中,各 A^M 独立为芳香性或非芳香性的5、6元环或碳数9以上的缩合环,环中的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 或 $-NCH_3-$ 取代,环中的 $-CH=$ 可被 $-N=$ 取代,环上的氢原子可被卤素、碳数1~5的烷基或卤化烷基取代。较佳的 A^M 的具体例是1,4-亚环己基、1,4-亚环己烯基、1,4-亚苯基、萘-2,6-二基、四氢萘-2,6-二基、茚-2,7-二基或双环[2.2.2]辛烷-1,4-二基,该些环中,任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 取代任意的 $-CH=$ 可被 $-N=$ 取代,且该些环中任意的氢可被卤素、碳数1~5的烷基或碳数1~5的卤化烷基取代。

[0451] 考虑化合物的稳定性,氧氧不邻接的 $-CH_2-O-CH_2-O-$ 优于氧氧邻接的 $-CH_2-O-O-CH_2-$ 。硫亦同样。

[0452] 其中,特佳的 A^M 是1,4-亚环己基、1,4-亚环己烯基、1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、2,3-二氟-1,4-亚苯基、2,5-二氟-1,4-亚苯基、2,6-二氟-1,4-亚苯基、2-甲基-1,4-亚苯基、2-三氟甲基-1,4-亚苯基、2,3-双(三氟甲基)-1,4-亚苯基、萘-2,6-二基、四氢萘-2,6-二基、茚-2,7-二基、9-甲基茚-2,7-二基、1,3-二恶烷-2,5-二基、吡啶-2,5-二基及噻啶-2,5-二基。另外,上述1,4-亚环己基及1,3-二恶烷-2,5-二基的立体构型是反式优于顺式。

[0453] 2-氟-1,4-亚苯基与3-氟-1,4-亚苯基于结构上相同,故未例示后者。该规则亦适用于2,5-二氟-1,4-亚苯基及3,6-二氟-1,4-亚苯基的关系等。

[0454] 式(M1)及(M2)中,各Y独立为单键或碳数1~20的亚烷基,该些亚烷基中任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 、或 $-OCO-$ 取代。较佳的Y是单键、 $-(CH_2)_{m2}-$ 、 $-O(CH_2)_{m2}-$ 及 $-(CH_2)_{m2}O-$ (上述式中 $m2$ 为1~20的整数)。特佳的Y是单键、 $-(CH_2)_{m2}-$ 、 $-O(CH_2)_{m2}-$ 及 $-(CH_2)_{m2}O-$ (上述式中 $m2$ 为1~10的整数)。考虑化合物的稳定性, $-Y-R^a$ 及 $-Y-R^b$ 基团中较佳不含 $-O-O-$ 、 $-O-S-$ 、 $-S-O-$ 或 $-S-S-$ 。

[0455] 式(M1)及(M2)中,各 Z^M 独立为单键、 $-(CH_2)_{m3}-$ 、 $-O(CH_2)_{m3}-$ 、 $-(CH_2)_{m3}O-$ 、 $-O(CH_2)_{m3}O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-(CF_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-COO-$ 、 $-OCO-(CH_2)_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-COO-$ 、 $-OCO-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C\equiv C-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-C\equiv C-$ 、 $-OCF_2-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 或 $-CF_2O-$ ($m3$ 为1~20的整数)。

[0456] 较佳的 Z^M 是单键、 $-(CH_2)_{m3}-$ 、 $-O(CH_2)_{m3}-$ 、 $-(CH_2)_{m3}O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-(CH_2)_2-COO-$ 、 $-OCO-(CH_2)_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-OCF_2-$ 及 $-CF_2O-$ 。

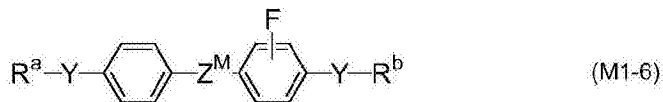
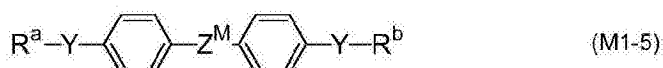
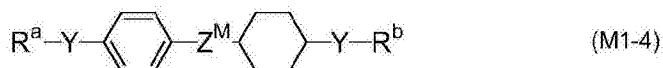
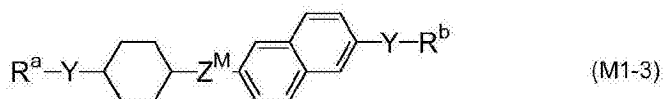
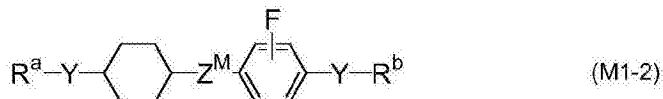
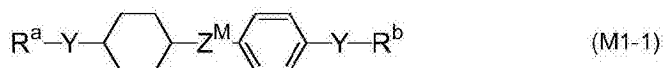
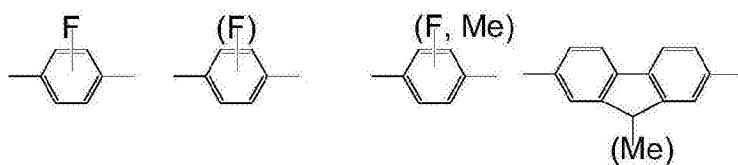
[0457] 式(M1)及(M2)中, $m1$ 为1~6的整数,较佳是1~3的整数。 $m1$ 为1时,式(M1)及(M2)表示的化合物是具有两个6元环等环的二环化合物。 $m1$ 为2及3时,式(M1)及(M2)表示的化合物分别是三环及四环的化合物。例如当 $m1$ 为1时,两个 A^M 可相同亦可不同。另外,例如当 $m1$ 为2时,三个 A^M (或两个 Z^M)可相同亦可不同。 $m1$ 为3~6时亦同。 R^a 、 R^b 、 R^d 、 Z^M 、 A^M 及Y亦同。

[0458] 式(M1)所示化合物(M1)及式(M2)所示化合物(M2)即便含有多于天然存在比的量的 2H (氘)、 ^{13}C 等同位素,亦具有相同特性,故亦可使用。

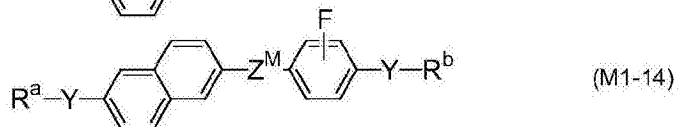
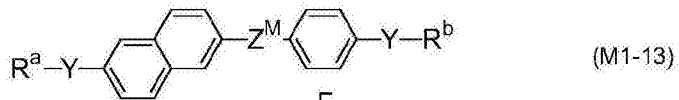
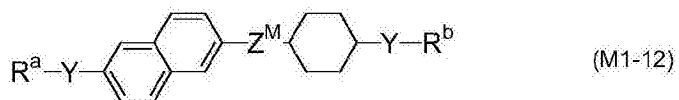
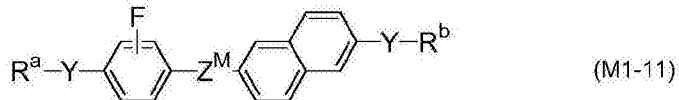
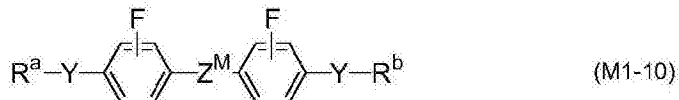
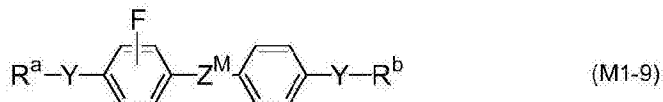
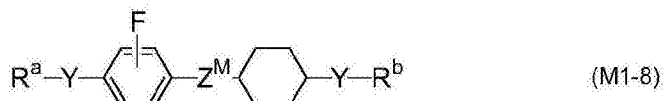
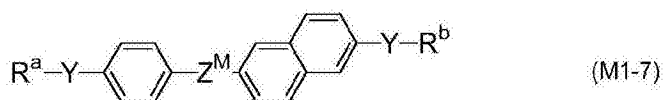
[0459] 化合物(M1)及(M2)的更佳例是式(M1-1)~(M1-41)及(M2-1)~(M2-27)所示的化合物(M1-1)~(M1-41)及(M2-1)~(M2-27),其中 R^a 、 R^b 、 R^d 、 Z^M 、 A^M 、Y及p的定义与前述式(M1)及(M2)的 R^a 、 R^b 、 R^d 、 Z^M 、 A^M 、Y及p相同。

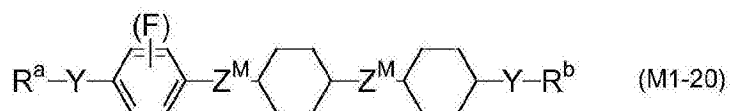
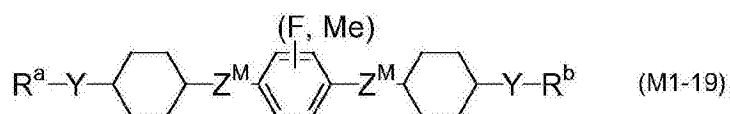
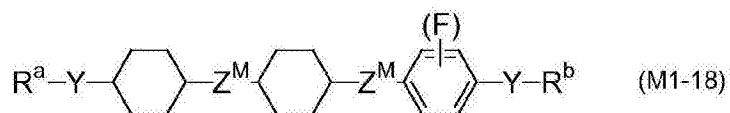
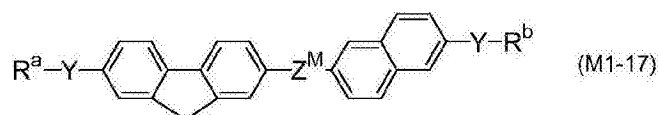
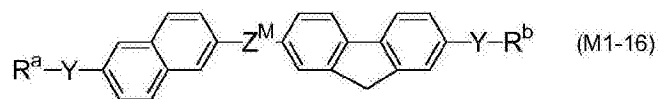
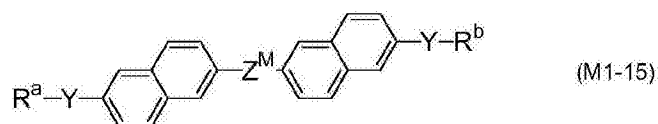
[0460] 化合物(M1-1)~(M1-41)及(M2-1)~(M2-27)中的部分结构说明如下。部分结构(a1)表任意的氢被氟取代的1,4-亚苯基,部分结构(a2)表任意的氢可被氟取代的1,4-亚苯

基,部分结构(a3)表任意的氢可被氟或甲基的任一种取代的1,4-亚苯基,部分结构(a4)表9位的氢可被甲基取代的茚基。

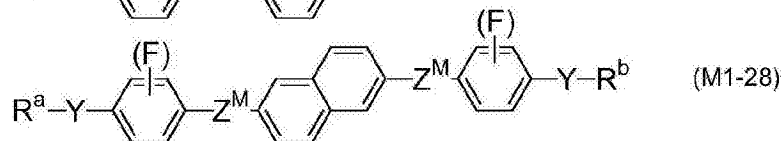
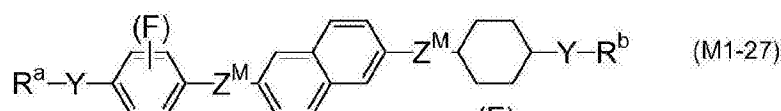
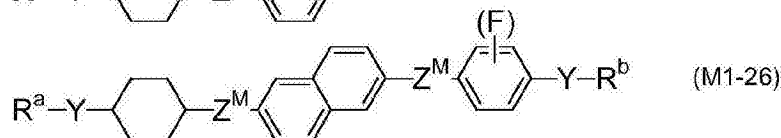
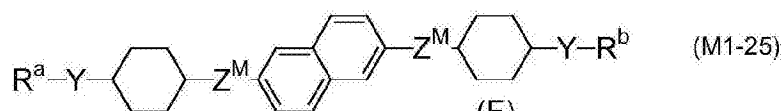
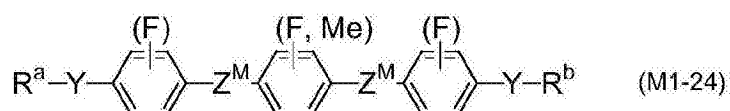
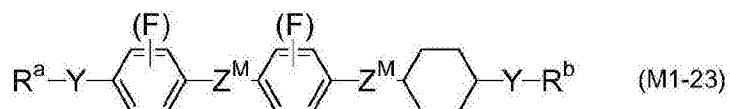
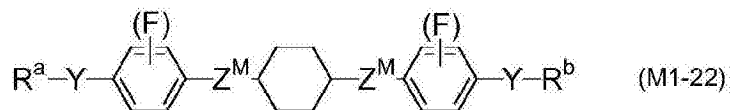
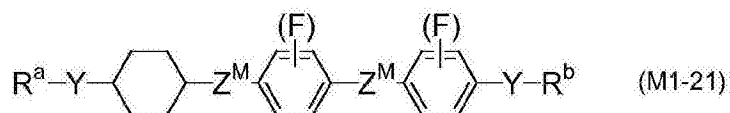


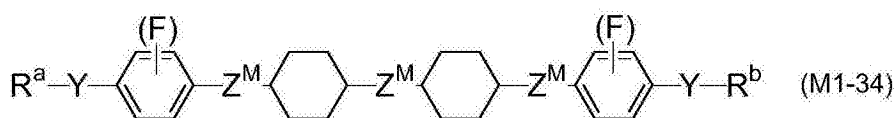
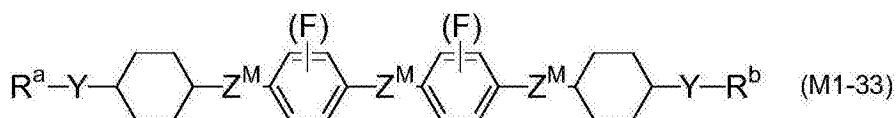
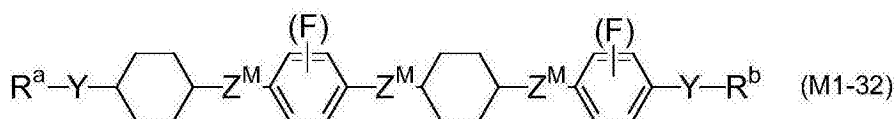
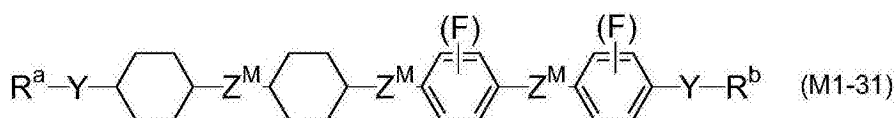
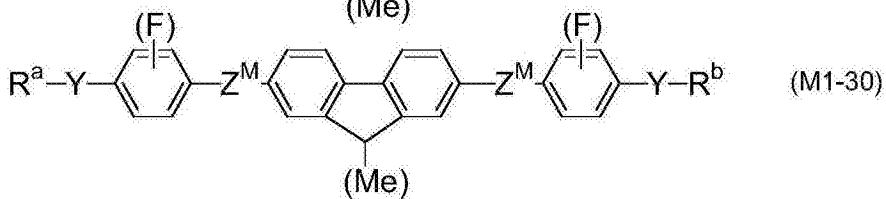
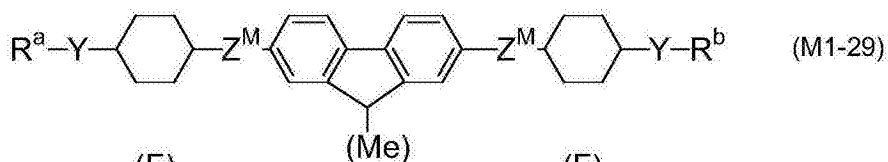
[0461]



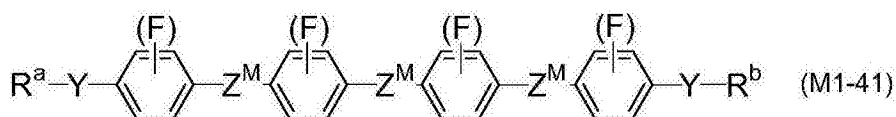
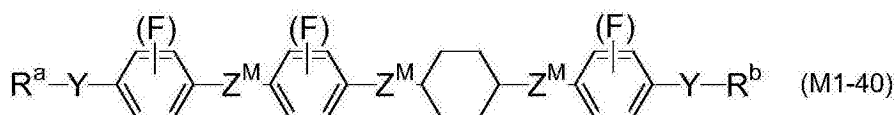
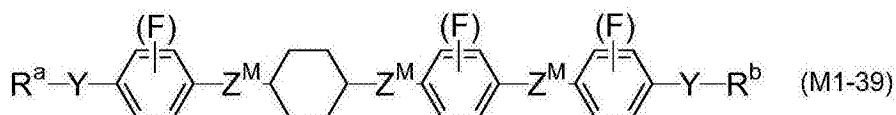
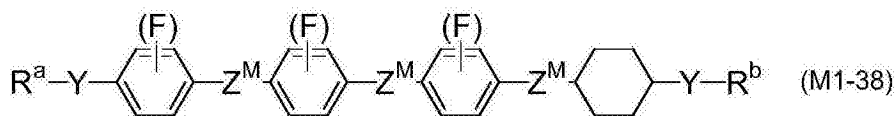
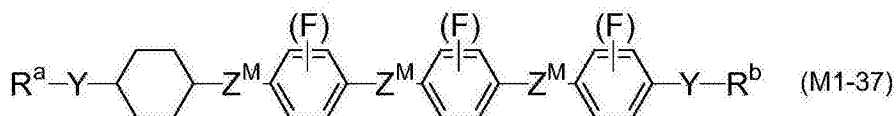
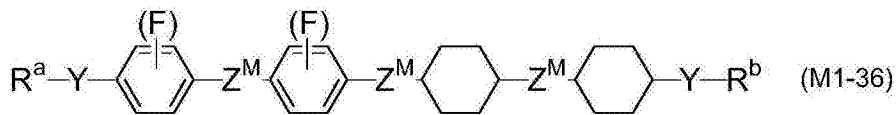
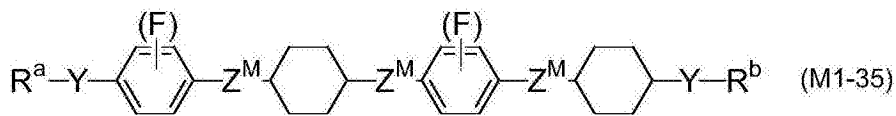


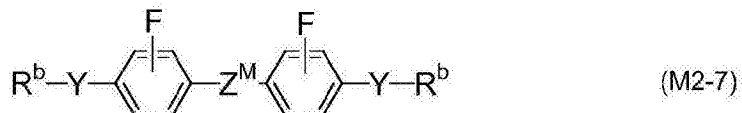
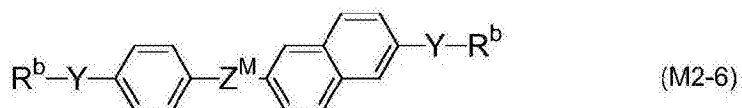
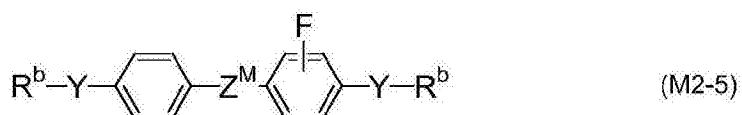
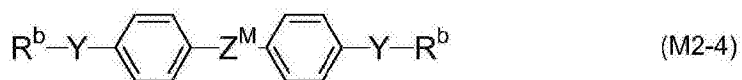
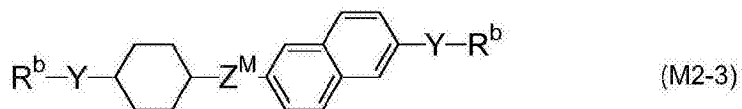
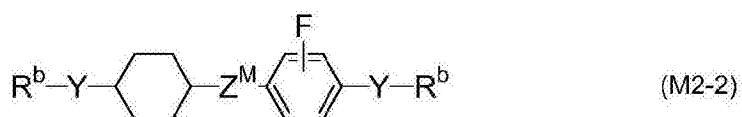
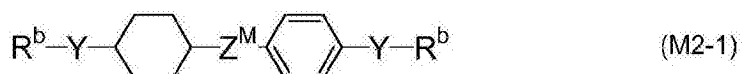
[0462]



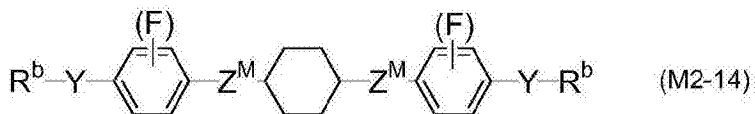
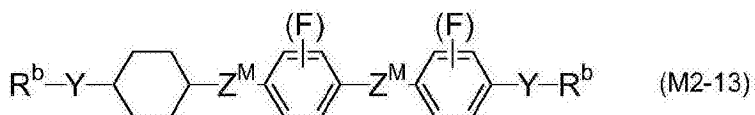
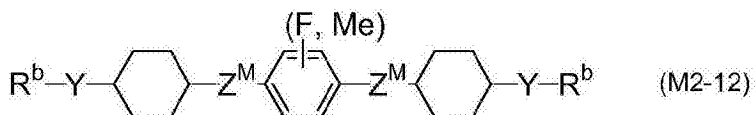
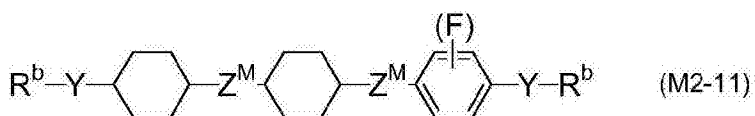
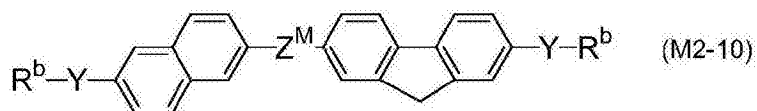
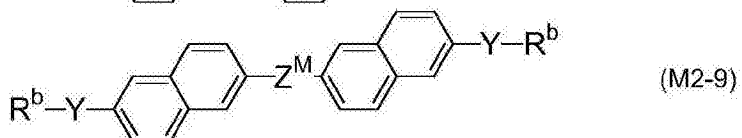
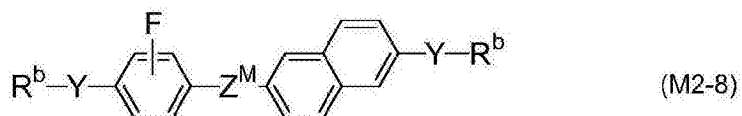


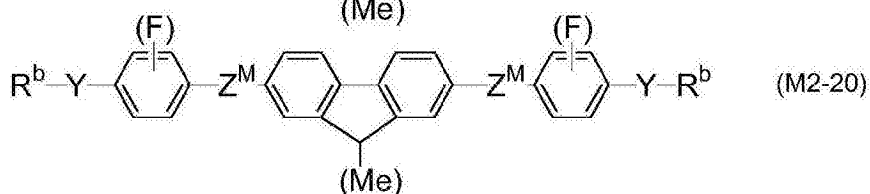
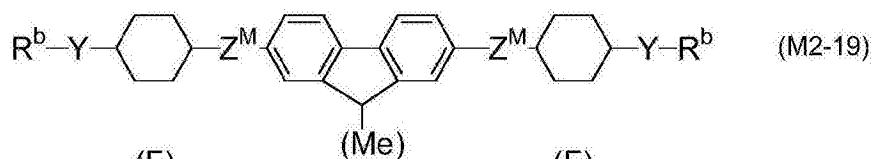
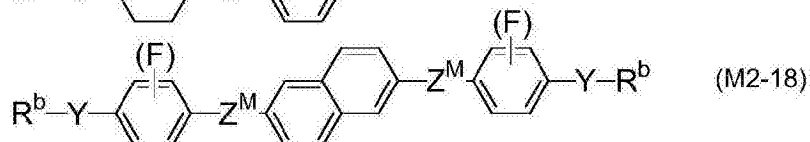
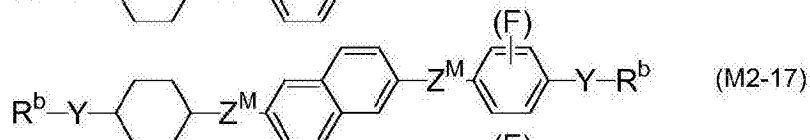
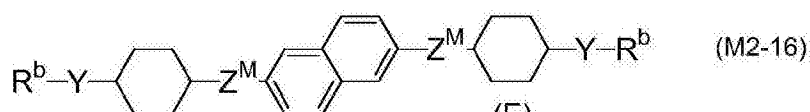
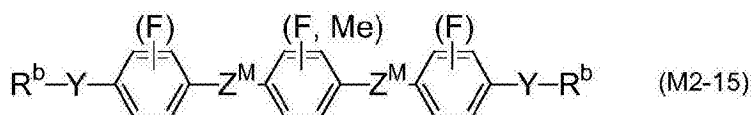
[0463]



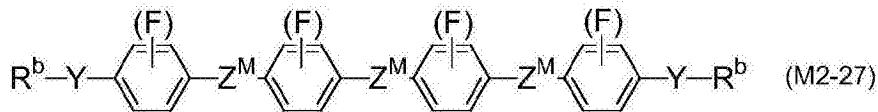
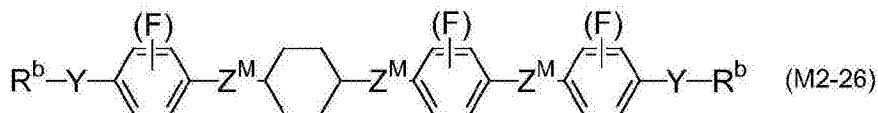
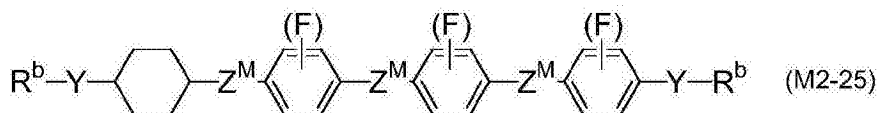
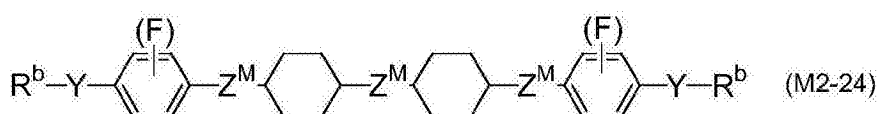
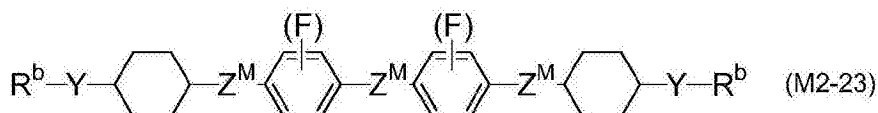
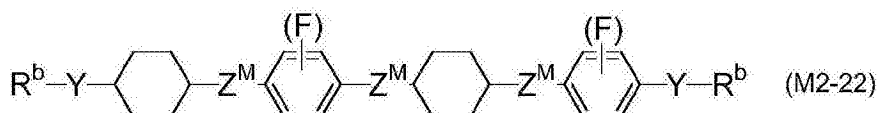
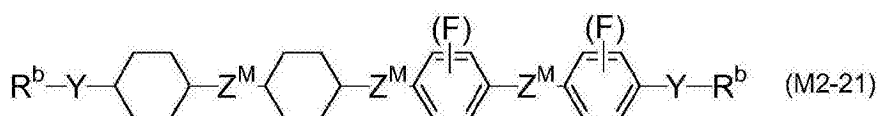


[0464]



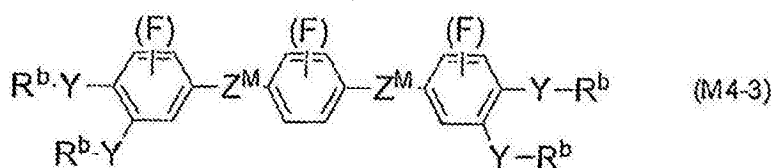
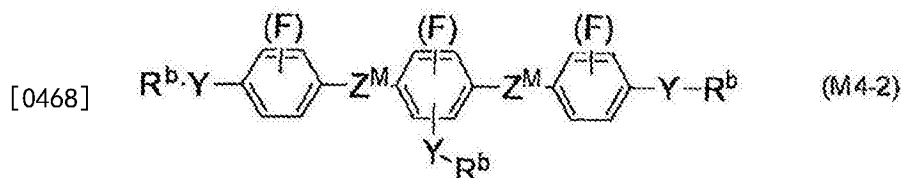
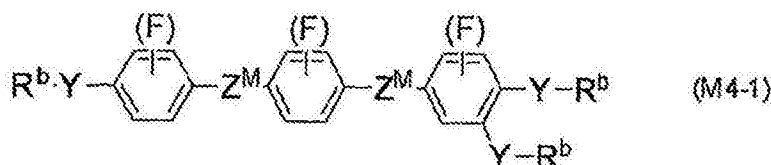


[0465]



[0466] 本发明的高分子/液晶复合材料可视需要使用上述不具液晶原部位的单体,以及具液晶原部位的单体(M1)及(M2)以外的聚合性化合物。

[0467] 为使本发明的高分子/液晶复合材料的光学等向性最佳化,亦可使用具液晶原部位且有三个以上聚合性官能基的单体,其可较佳使用周知的化合物,例如化合物(M4-1)~(M4-3),更具体的例子如日本专利公开2000-327632号、2004-182949号、2004-59772号记载的化合物。其中,化合物(M4-1)~(M4-3)中, R^b 、 Z^M 、Y及(F)定义与上述相同。



[0469] 5.2.2不具液晶原部位且含有聚合性官能基的单体

[0470] 不具液晶原部位且含有聚合性官能基的单体例如:碳数1~30的直链或分枝丙烯酸酯,碳数1~30的直链或分枝二丙烯酸酯,为具有三个以上聚合性官能基的单体的甘油丙氧杂酸(1PO/OH)三丙烯酸酯、丙氧基化季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二(季戊四醇)五丙烯酸酯、二(季戊四醇)六丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯等,但不限于该些单体。

[0471] 5.3聚合起始剂

[0472] 合成上述高分子/液晶复合材料所含的高分子的聚合反应无特别限定,例如:光自由基聚合反应、热自由基聚合反应、光阳离子聚合反应。

[0473] 光自由基聚合反应可用的光自由基聚合起始剂的例子是:DAROCUR™1173及DAROCUR™4265(日本巴斯夫(BASF Japan)公司),IRGACURE™184、IRGACURE™369、IRGACURE™500、IRGACURE™651、IRGACURE™784、IRGACURE™819、IRGACURE™907、IRGACURE™1300、IRGACURE™1700、IRGACURE™1800、IRGACURE™1850及IRGACURE™2959(日本巴斯夫(BASF Japan)公司)等。

[0474] 热自由基聚合反应可用的利用热进行自由基聚合的较佳起始剂的例子是:过氧化苯甲酰、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化(2-乙基己酸)三级丁酯、过氧化三甲基乙酸三级丁酯、过氧化二异丁酸三级丁酯、过氧化月桂酰基、2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯(MAIB)、过氧化二三级丁基(DTBPO)、偶氮二异丁腈、偶氮二环己腈(ACN)等。

[0475] 光阳离子聚合反应可用的光阳离子聚合起始剂例如:二芳基碘盐(下称DAS)、三芳基铈盐(下称TAS)等。

[0476] DAS例如:二苯基四氟硼酸铯、二苯基六氟磷酸铯、二苯基六氟砷酸铯、二苯基三氟甲磺酸铯、二苯基三氟乙酸铯、二苯基对甲苯磺酸铯、二苯基四(五氟苯基)硼酸铯、4-甲氧苯基苯基四氟硼酸铯、4-甲氧苯基苯基六氟磷酸铯、4-甲氧苯基苯基六氟砷酸铯、4-甲氧苯

基苯基三氟甲磺酸铯、4-甲氧苯基苯基三氟乙酸铯、4-甲氧苯基苯基对甲苯磺酸铯等。

[0477] DAS中亦可添加噻吨酮(thioxanthone)、啡噻嗪(phenothiazine)、氯噻吨酮、吨酮、蒽、二苯基蒽、红萤烯(rubrene)等光敏化剂而提高灵敏度。

[0478] TAS例如:三苯基四氟硼酸铯、三苯基六氟磷酸铯、三苯基六氟砷酸铯、三苯基三氟甲磺酸铯、三苯基三氟乙酸铯、三苯基对甲苯磺酸铯、三苯基四(五氟苯基)硼酸铯、4-甲氧苯基二苯基四氟硼酸铯、4-甲氧苯基二苯基铯六氟磷酸、4-甲氧苯基二苯基铯六氟砷酸、4-甲氧苯基二苯基三氟甲磺酸铯、4-甲氧苯基二苯基三氟乙酸铯、4-甲氧苯基二苯基对甲苯磺酸铯等。

[0479] 光阳离子聚合起始剂的具体商品例如:Cyracure™ UVI-6990、Cyracure™ UVI-6974、Cyracure™ UVI-6992(联合碳化物(UCC)公司),Adeka Optomer SP-150、Adeka Optomer SP-152、Adeka Optomer SP-170、Adeka Optomer SP-172™(艾迪科(ADEKA)公司),Rhodorsil Photoinitiator™ 2074(罗地亚日本(Rhodia Japan)公司),IRGACURE™ 250(日本巴斯夫(BASF Japan)公司),UV-9380C™(通用东芝有机硅(GE Toshiba Silicone)公司)等。

[0480] 5.4硬化剂等

[0481] 合成构成上述高分子/液晶复合材料的高分子时,除了上述单体等及聚合起始剂以外,可更添加一或两种以上的其他合适成分,例如硬化剂、触媒、稳定剂等。

[0482] 硬化剂可使用常用作环氧树脂的硬化剂的先前周知的潜硬化剂。环氧树脂用潜硬化剂例如:胺类硬化剂、酚醛清漆树脂类硬化剂、咪唑类硬化剂、酸酐类硬化剂等。胺类硬化剂例如:二乙三胺、三乙四胺、四乙五胺、间二甲苯二胺、三甲基己二胺、2-甲基戊二胺、二乙胺基丙胺等脂肪族多胺;异佛酮二胺、1,3-双(胺甲基)环己烷、双(4-胺基环己基)甲烷、降冰片烯二胺、1,2-二胺基环己烷、Laromin®等脂环式多胺;二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基乙烷、间苯二胺等芳香族多胺等。

[0483] 酚醛清漆树脂类硬化剂例如:苯酚酚醛清漆树脂、双苯酚酚醛清漆树脂等。咪唑类硬化剂例如:2-甲基咪唑、2-乙基己基咪唑、2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑鎓-偏苯三甲酸盐等。

[0484] 酸酐类硬化剂例如:四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基环己烯四羧酸二酐、邻苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐、二苯甲酮四羧酸二酐等。

[0485] 另外,可更使用促进具缩水甘油基、环氧基、氧杂环丁基的聚合性化合物与硬化剂的硬化反应的硬化促进剂。硬化促进剂例如:苄基二甲胺、三(二甲胺基甲基)苯酚、二甲基环己胺等三级胺类,1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑类,三苯基膦等有机磷系化合物,四苯基溴化磷等四级磷盐类,1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一烯-7等或其有机酸盐等二氮杂双环烯烃类,四乙基溴化铵、四丁基溴化铵等四级铵盐类,三氟化硼、硼酸三苯酯等硼化合物等,其可单独使用或将两种以上混合使用。

[0486] 另外,例如为防止储存时不想要的聚合,较佳添加稳定剂,其可使用本领域者知晓的所有化合物,代表例可举:4-乙氧基苯酚、对苯二酚、丁基化羟基甲苯(BHT)等。

[0487] 5.5其他成分

[0488] 上述高分子/液晶复合材料可于不损害本发明效果的范围内含有例如二色性色

素、光致变色化合物。

[0489] 5.6液晶组成物等的含有率

[0490] 只要在可使复合材料表现光学等向性液晶相的范围内,则上述高分子/液晶复合材料中液晶组成物的含有率较佳尽可能高。原因在于液晶组成物的含有率高时,本发明的复合材料的电致双折射值可增大。

[0491] 上述高分子/液晶复合材料中液晶组成物的含有率相对于复合材料较佳为60~99wt%,更佳为60~95wt%,特佳为65~95wt%。高分子的含有率相对于复合材料较佳为1~40wt%,更佳为5~40wt%,特佳为5~35wt%。

[0492] 6液晶显示元件

[0493] 本发明的液晶显示元件是将对向配置的一对基板间藉间隔件物等控制为预定宽度,并于该空隙中封入液晶材料(封入部分称为液晶层)而成,为使液晶层的厚度保持固定而配置于基板上的间隔物是使用上述本发明的感光性树脂转印材料而形成,且上述基板为本发明的基板。

[0494] 液晶显示元件中的液晶可较佳列举:超扭转向列型、扭转向列型、宾主(GH)型、电控双折射型、铁电液晶、反铁电液晶、垂直配向型、多象限垂直配向(MVA)型、轴对称排列微胞(ASM)型、横向电场切换型、光学补偿弯曲型、超级边缘电场转换(AFFS)型及其他各种液晶。本发明的感光性间隔物均匀性优良,故尤适于IPS、MVA、AFFS、OCB型等特别要求胞间隙均匀性的方式。

[0495] 本发明的液晶显示元件的基本构成型态例如:1)将形成有TFT等驱动元件及像素电极(导电层)的驱动侧基板、含彩色滤光片及对向电极(导电层)的彩色滤光片侧基板隔着间隔物排列而对向配置,并于所形成的空隙部中封入液晶材料而成的液晶显示元件;及2)将彩色滤光片直接形成于驱动侧基板上所成的彩色滤光片一体型驱动基板、含对向电极(导电层)的对向基板隔着间隔物而对向配置,并于所形成空隙中封入液晶材料而成的液晶显示元件等。本发明的液晶显示元件可较佳应用于各种液晶显示设备。

[0496] 本发明的液晶显示元件于未施加电场时,液晶介质为光学等向性,施加电场时则液晶介质产生光学异向性,故可以电场进行光调变。

[0497] 液晶显示元件的结构例如:梳型电极基板的电极如图1所示般,自左侧延伸的电极1与自右侧延伸的电极2交替配置的结构。当电极1与电极2之间有电位差时,可提供于如图1所示的梳型电极基板上存在上方向与下方向这两个方向的电场的状态。

[0498] [实例]

[0499] 以下藉实例更具体说明本发明,但本发明不受其所限。

[0500] 本说明书中,I表非液晶等向相,N表向列相,N*表手性向列相,BP表蓝相,BPX表观察不到二色以上绕射光的光学等向性液晶相,且有时将I-N相变点称为N-I点,I-N*相变点称为N*-I点,I-BP相变点称为BP-I点。

[0501] 本说明书的实例等中,物性值等的测定、计算是藉后述方法进行,其多为日本电子机械工业协会标准EIAJ-ED-2521A中记载的方法或对该方法加以修饰所得的方法。

[0502] 光学组织及相变温度的测定

[0503] 将试样置于偏光显微镜(尼康(Nikon)公司制偏光显微镜系统LV100POL/DS-2Wv)的熔点测定装置的加热板(林肯科学仪器有限公司(Linkam Scientific Instruments

Ltd.)制显微镜用大型试样冷却加热平台10013,自动强冷单元LNP94/2)上,于正交偏光(cross Nicol)的状态下,首先升温至试样变成非液晶等向相的温度,然后以1℃/min速率降温,使手性向列相或光学异向性相完全出现。测定该过程中的相变温度,继而以1℃/min速率加热,并测定该过程中的相变温度。当于光学等向性液晶相下,于正交偏光下在暗视野中难以判别相变点时,使偏光板自正交偏光的状态错开1°~10°来测定相变温度。

[0504] 间距(p;25℃;nm)及反射光谱的测定

[0505] 利用选择反射测定间距长度(液晶便览第196页(2000年发行,丸善))。间距与选择反射波长 λ 间有关系式 $\langle n \rangle p / \lambda = 1$ 。其中 $\langle n \rangle$ 表平均折射率,可由下式求出。 $\langle n \rangle = \{ (n_{//}^2 + n_{\perp}^2) / 2 \}^{1/2}$ 。使用显微分光光度计(大冢电子公司制FE-3000)测定选择反射波长。用测得的反射波长的值除以平均折射率以求出间距。于可见光的长波长区或短波长区有反射波长的胆固醇型液晶及测定困难的胆固醇型液晶的间距可藉下述方式求出:以可使可见光区有选择反射波长的浓度添加手性剂(浓度C'),测定选择反射波长(λ'),并由原来的手性剂浓度(浓度C)以直线外插法计算出原来的选择反射波长(λ)($\lambda = \lambda' \times C' / C$)。

[0506] 光学等向相的由绕射引起的反射波峰可以如下方式测定:将试样置于加热板(林肯科学仪器有限公司(Linkam Scientific Instruments Ltd.)制显微镜用大型试样冷却加热平台10013,自动强冷单元LNP94/2)上,首先升温至试样变成非液晶等向相的温度,然后以1℃/min速率降温,使光学异向性相完全出现后,用显微分光光度计(大冢电子公司制FE-3000)进行测定。

[0507] 介电常数异向性($\Delta \epsilon$)

[0508] 使用电容的电压依存性求出弹性模数,并以达到准平衡状态的方式足够缓慢地扫描。特别是于弗里德里克斯(Freedericksz)转变附近,为得高精度的值而尽可能减小施加电压的解析度(数十mV左右)。由测得的低电压区域的电容(C0)计算出 $\epsilon_{//}$,或者由将施加电压外插为无限大时的电容计算出 $\epsilon_{\perp}$,然后由该些值求出 $\Delta \epsilon$,再用该 $\Delta \epsilon$ 值由弗里德里克斯(Freedericksz)转变点求出K11。另外,由测得的K11及对电容变化的曲线拟合(curve fitting)求出K33(装置:东洋公司(Toyo Corporation)制EC-1弹性模数测定装置)。

[0509] 另外,介电常数异向性的测定条件如下,将重迭有正弦波的矩形波施于样品:以升压速率0.1V将交流电压(VAC)自0V升至15V。矩形波频率为100Hz,正弦波的VAC=100mV,频率为2kHz。矩形波的测定是于较各液晶成分的 T_{NI} 低20℃的温度下进行。评价用液晶胞使用涂布配向膜的胞间隙10 μ m的反平行液晶胞(电子硬件公司(EHC)制评价用液晶胞KSPR-10/B111N1NSS)。

[0510] 折射率异向性(Δn)

[0511] 使用波长589nm的光,用接目镜上安装偏光板的阿贝(Abbe)折射计(爱宕(Atago)公司制NAR-4T)来测定。对主棱镜表面沿一个方向摩擦后,将试样滴于主棱镜上。于偏光方向与摩擦方向平行时测定折射率 $n_{//}$,于偏光方向与摩擦方向垂直时测定折射率 $n_{\perp}$,并由 $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$ 算出 Δn 。测定温度是在自液晶成分的 T_{NI} 至-20℃的范围内。

[0512] 其中,透明点是指化合物或组成物于升温过程中表现等向相的点。本说明书中,将自向列相向等向相的相变点即N-I点记载为 T_{NI} ,将手性液晶相或光学等向相向等向相的相转变点记载为 T_C 。

[0513] 利用光学组织的蓝相的晶格面及晶格面比例的评价法

[0514] 可根据血小板组织的绕射光的反射波峰及手性向列相的选择反射波长($T_c = -20^\circ\text{C}$)及式(I)来确定对基板平行的晶格面。根据该结果来确定蓝相的多个血小板结构的着色与晶格面的关联。继而于偏光显微镜观察下将观察到的血小板结构在一定面积内占有比例作为晶格面比例而评价。例如,若手性向列相的选择反射波长为400nm,则来自蓝相的晶格面(110)的绕射于约560nm附近出现反射波峰。于偏光显微镜观察(反射)下,血小板结构呈现该反射波峰的波长的着色而观察到。以该色的像素相对全部像素的比例而算出血小板结构在一定区域内的占有比例,并作为110面的晶格面比例来评价。另外,图像分析使用日本宝丽数码(Nihon Poladigital)公司制图像分析软体(商品名Micro Analyzer)。

[0515] 接触角测定及表面自由能(γ^T 、 γ^p 、 γ^d)的分析方法

[0516] 藉由液滴法,使用自动接触角计(协和界面科学公司制DM300)测定温度60℃的固体表面基板的接触角。探测液、固体表面基板及装置内的环境为60℃。滴液后立刻测量接触角,探测液使用水、二乙二醇及正十六烷。将测得接触角的值用于Kaelble-Uy的理论来分析总表面自由能 γ^T ,并将表面自由能分为极性成分 γ^p 、分散成分 γ^d 而分析。

[0517] 等向相的液晶材料在基板表面的接触角的测定

[0518] 藉由液滴法,用自动接触角计(协和界面科学公司制DM300)测定温度60℃固体表面基板的接触角。液晶材料、固体表面基板及装置内的环境为60℃。滴液后立即测量接触角。另本发明的液晶材料均于60℃下显示等向相。

[0519] 电光效应测定法

[0520] 将包含高分子/液晶复合材料的梳齿电极胞设于图2所示光学系统中来测定电光特性(加电场时与未加电场时的透射光强度等)。将样品单元配置为垂直于入射光,并固定于加热板(林肯科学仪器有限公司(Linkam Scientific Instruments Ltd.)制显微镜用大型试样冷却加热平台10013,自动强冷单元LNP94/2)的大型试样台上,将单元温度调节成任意温度。使梳齿电极的电场施加方向相对入射偏光方向倾斜45度,关于电光应答,于正交偏光下,对梳齿电极胞施加0~230VAC、频率100Hz的交流矩形波,测定加电场/未加电场时的透射光强度。将加电场时的透射光强度设为I,未加电场时的透射光强度设为 I_0 ,用式(II)测定透射光强度的电压依存特性。以下将该特性称为VT特性。

$$[0521] \quad I = I_0 \sin^2 2\theta \sin^2 \frac{\pi R}{\lambda} \quad (\text{II})$$

[0522] (式中,R表示延迟, λ 表示入射光波长)

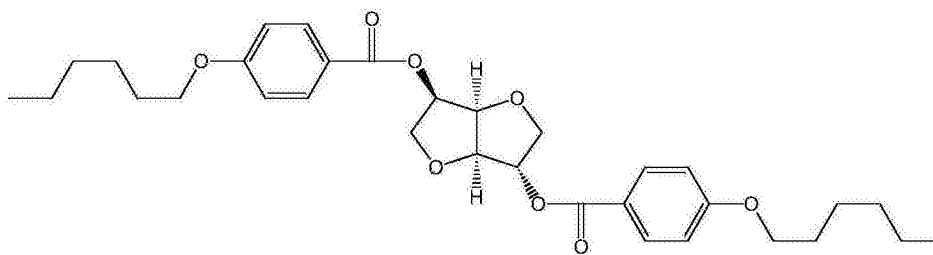
[0523] 液晶组成物Y的制备

[0524] 将4'-戊基-4-氰基联苯(5CB)与JC1041XX(智索(Chisso)公司制)以50:50等重量比混合,制备向列相液晶组成物Y。向液晶组成物Y添加6wt%的下示手性剂ISO-60BA2而制备液晶材料(Y6)。添加的手性剂是以所得手性液晶组成物的选择反射波长为约430nm的比例添加。

[0525] 另外,向液晶组成物Y添加6.5wt%的该手性剂而制备液晶材料(Y6.5),向液晶组成物Y添加7wt%的该手性剂而制备液晶材料(Y7),向液晶组成物Y添加8wt%的该手性剂而制备液晶材料(Y8)。

[0526] ISO-60BA2

[0527]



[0528] 另外,ISO-60BA2是藉下述方式而得:于二环己基碳二酰亚胺(DCC)、4-二甲基胺基吡啶的存在下,对异山梨醇与4-己氧基苯甲酸进行酯化。

[0529] 将液晶组成物Y夹于毛坯玻璃基板(胞间隙10 μ m,电子硬件公司(EHC)制KSZZ-10/B511N7NSS)间,藉偏光显微镜观察测定液晶组成物Y的相变温度。测定是在自手性向列相开始以1.0 $^{\circ}$ C/min速率升温的条件下进行。液晶组成物Y的相变温度为:N* $\cdot$ 47.1 $^{\circ}$ C $\cdot$ BPI $\cdot$ 48.7 $^{\circ}$ C $\cdot$ BPII $\cdot$ 49.0 $^{\circ}$ C $\cdot$ I。

[0530] [由树脂薄膜被覆的基板的制作(实例1~6)]

[0531] (1)清漆的制备

[0532] 于具备搅拌机、氮气导入口、温度计及原料导入口的四口烧瓶中,加入二胺化合物A(DA-a3(1.43g,2.75mmol))、二胺化合物B(DA-b1(0.25g,1.18mmol))及溶剂N-甲基-2-吡咯啉酮(15g,三菱化学公司制,以下称“溶剂A”)并搅拌而溶解,然后追加酸酐化合物C(AA-c1(0.385g,1.97mmol))、酸酐化合物D(AA-d1(0.429g,1.97mmol))及溶剂A(15.0g),搅拌约1小时。

[0533] 继而用2-正丁氧基乙醇(35g,关东化学公司制,以下称“溶剂B”)稀释后,于70 $^{\circ}$ C下搅拌约6小时以上,以得聚酰胺酸约5wt%的透明溶液(清漆A)。

[0534] 清漆A在25 $^{\circ}$ C下的黏度为39.6mPa $\cdot$ s。

[0535] 除了用作二胺化合物A(以下称“二胺A”)、二胺化合物B(以下称“二胺B”)、酸酐化合物C(下称“酸酐C”)及酸酐化合物D(以下称“酸酐D”)的化合物及其量如表1所示以外,以与清漆A同样的条件制备清漆B~F。

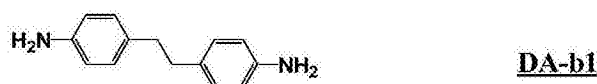
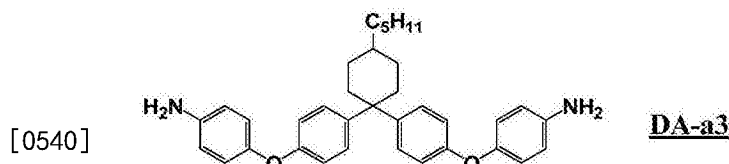
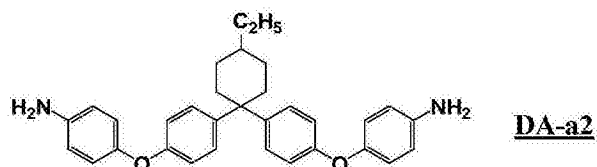
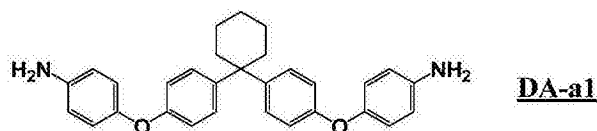
[0536] 表1

[0537]

	二胺A	二胺B	酸酐C	酸酐D
清漆A	DA-a3(35)	DA-b1(15)	AA-c1(25)	AA-d1(25)
清漆B	DA-a3(25)	DA-b1(25)	AA-c1(25)	AA-d1(25)
清漆C	DA-a2(35)	DA-b1(35)	AA-c1(25)	AA-d1(25)
清漆D	DA-a2(25)	DA-b1(25)	AA-c1(25)	AA-d1(25)
清漆E	DA-a2(15)	DA-b1(25)	AA-c1(25)	AA-d1(25)
清漆F	DA-a1(25)	DA-b1(25)	AA-c1(25)	AA-d1(25)

[0538] ()内为mol%

[0539] 另外,本说明书中DA-a1、DA-a2、DA-a3、DA-b1、AA-c1及AA-d1的结构式如下。



[0541] (2)附有聚酰亚胺树脂薄膜的固体表面基板(PA~PF)的制作

[0542] 于制备的清漆A(1.0g)中添加0.667g将溶剂A与溶剂B以50:50重量比混合所成的溶剂,而得3wt%的树脂组成物。于臭氧处理表面改质后的玻璃基板上滴加该组成物,用旋涂法涂布(2100rpm,60秒)。之后于80℃下加热5分钟使溶剂蒸发后,于加热板上以230℃加热处理20分钟,以制造聚酰亚胺树脂薄膜被覆基板PA1(实例1)。

[0543] 另外,对单面配置梳齿电极的玻璃基板(奥隆(Alone)公司制)亦以相同方法用清漆A制造聚酰亚胺树脂薄膜被覆基板PA2。

[0544] 除了使用清漆B~F代替清漆A以外,以与基板PA1及PA2(实例1)相同的条件制造基板PB1及PB2(实例2)、基板PC1及PC2(实例3)、基板PD1及PD2(实例4)、基板PE1及PE2(实例5)以及基板PF1及PF2(实例6)。

[0545] [有机硅烷薄膜被覆基板的制作(实例7~12)]

[0546] 有机硅烷薄膜的形成是依据表面和界面分析(Surface and Interface Analysis),34,550-554,(2002)、真空科学与技术杂志(The Journal of Vacuum Science and Tehnology),A19,1812,(2001)中记载的方法。

[0547] (实例11)

[0548] 将玻璃基板洗净后,藉臭氧处理进行表面改质。于大气压下将该玻璃基板与有机

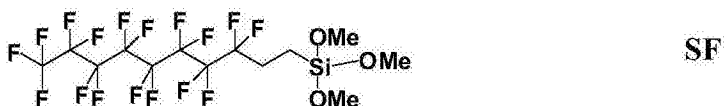
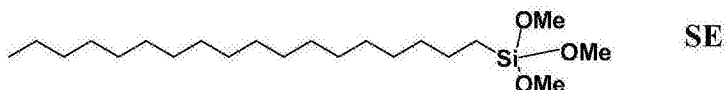
硅烷偶合剂SE(正十八烷基三甲氧基硅烷,盖勒斯特公司(GeIest Inc.))封入TefIon™制密闭容器中,然后将密封容器于加热电炉内静置一定时间(约3小时),以制造有机硅烷薄膜被覆基板SE1。对单面配置梳齿电极的玻璃基板(奥隆(Alone)公司制,附有铬的电极基板)亦使用有机硅烷偶合剂SE来制造有机硅烷薄膜被覆基板SE2。

[0549] 除了使用有机硅烷偶合剂SA~SD或SF代替有机硅烷偶合剂SE以外,以与基板SE1及SE2(实例11)相同的条件制造基板SA1及SA2(实例7)、基板SB1及SB2(实例8)、基板SC1及SC2(实例9)、基板SD1及SD2(实例10),以及基板SF1及SF2(实例12)。

[0550] 另本说明书中有机硅烷偶合剂SA~SF的结构式如下。



[0551]



[0552] 实例1~12的基板以及该基板的制作中所配置的薄膜及其薄膜材料汇总于表2。

[0553] 表2

实例	配置于基板上的薄膜	薄膜材料	基板	
			无梳齿电极	有梳齿电极
1	聚酰亚胺树脂薄膜	清漆 A	PA1	PA2
2		清漆 B	PB1	PB2
3		清漆 C	PC1	PC2
4		清漆 D	PD1	PD2
5		清漆 E	PE1	PE2
6		清漆 F	PF1	PF2
7	有机硅烷薄膜	有机硅烷偶合剂 SA	SA1	SA2
8		有机硅烷偶合剂 SB	SB1	SB2
9		有机硅烷偶合剂 SC	SC1	SC2
10		有机硅烷偶合剂 SD	SD1	SD2
11		有机硅烷偶合剂 SE	SE1	SE2
12		有机硅烷偶合剂 SF	SF1	SF2

[0555] [表面自由能的测定]

[0556] 根据水、乙二醇(EG)及正十六烷(*n*-Hex)的探测液的接触角来分析实例1~12的未配置梳齿电极的基板PA1~PF1及基板SA1~SF1的表面自由能(被覆薄膜的面)。另外,测定液晶组成物Y的等向相(60℃)的接触角(LC iso.),作为基板与液晶组成物的相互作用的指标。

[0557] 表3对各探测液的接触角

		基板	接触角 contact angle (θ)			
			水	<i>n</i> -Hex	EG	LC iso.
实例	1	P-A	85.1	5.8	34.1	4.7
实例	2	P-B	82.3	5.8	29.1	4.9
实例	3	P-C	80.9	6.6	31.0	5.7
实例	4	P-D	75.0	5.5	30.2	5.3
实例	5	P-E	70.5	6.8	17.9	5.6
实例	6	P-F	70.4	8.1	14.7	7.7
实例	7	S-A	74.4	6.3	44.4	15.7
实例	8	S-B	70.5	5.2	43.3	27.1
实例	9	S-C	73.0	6.1	51.5	29.4
实例	10	S-D	108.1	25.5	59.5	38.9
实例	11	S-E	107.1	70.6	93.1	74.8
实例	12	S-F	103.9	68.0	92.6	78.1

[0559] 表4表面自由能

		基板	表面自由能 (/mJm ⁻²)		
			γ^T	γ^d	γ^p
[0560]	实例 1	P-A	31.9	27.5	4.4
	实例 2	P-B	33.0	27.5	5.5
	实例 3	P-C	33.5	27.4	6.1
	实例 4	P-D	36.4	27.5	8.9
	实例 5	P-E	38.8	27.4	11.4
	实例 6	P-F	37.3	27.4	9.9
	实例 7	S-A	36.7	27.4	9.3
	实例 8	S-B	38.6	27.5	11.1
	实例 9	S-C	37.4	27.4	10.0
	实例 10	S-D	25.0	25.0	0.0
	实例 11	S-E	13.9	12.2	1.7
	实例 12	S-F	15.3	13.0	2.3

[0561] γ^T :总表面自由能

[0562] γ^d :表面自由能的分散成分

[0563] γ^p :表面自由能的极性成分

[0564] [液晶组成物的光学组织]

[0565] 准备实例1制造的两片基板PA1,以其聚酰亚胺树脂薄膜被覆面彼此对向的方式互相接着,其中胞间隙用的间隔物使用PET膜(厚10 μ m)。基板的接着是将紫外线硬化接着剂(电子硬件公司(EHC)制UV-RESIN LCB-610)点状附着,进行5分钟UV照射(优志旺(Ushio)电机公司制Multi Light System ML-501C/B)。继而对于两片基板间注入液晶组成物Y而夹持之,以制作使用基板PA1的单元PA1。

[0566] 另外,单元间隙是使用显微分光光度计(大冢电子公司制FE-3000)来测定。

[0567] 除了使用基板PB1~PF1及基板SA1~SF1代替基板PA1以外,以与单元PA1相同的条件制作单元PB1~PF1及单元SA1~SF1。

[0568] 使用偏光显微镜(透射型),于正交偏光下观察单元PA1~PF1及单元SA1~SF1中光学等向相的光学组织。

[0569] 具体而言,自60℃的等向相开始以1.0℃/min速率降温至52℃之后,以0.3℃/min降温速率冷却至46℃。使用显微镜附带的相机(尼康公司制偏光显微镜系统LV100POL/DS-2Wv),自50℃起至46℃每0.5℃拍摄一次光学组织。另外,拍摄是自达到各观察温度的时点起保持3分钟后进行。图3A是拍摄单元PA1~PF1的光学组织所得的图像,图3B是拍摄单元SA1~SF1的光学组织所得的图像。

[0570] 除了使用偏光显微镜中有落射单元(epi-illumination unit)的偏光显微镜(反射型)以外,于完全相同的条件下,于正交偏光下观察单元PA1~PF1及单元SA1~SF1中光学等向相的光学组织。图4A是拍摄单元PA1~PF1的光学组织所得的图像,图4B是拍摄单元SA1~SF1的光学组织所得的图像。

[0571] [液晶组成物的晶格面比率]

[0572] 用偏光显微镜(透射型)观察单元PA1~PF1以及单元SA1~SF1的液晶组成物Y的蓝相I,结果于48.0~47.5℃下表现蓝相的血小板组织(小板状光学组织)。于该些单元中表现

的血小板结构之一呈红色,来自血小板结构的绕射于约600nm出现反射波峰。

[0573] 源于晶格面(110)的血小板结构于偏光显微镜(透射型)下呈红色,由此可判断上述光学组织是蓝相I的晶格面(110)与基板平行配向所成的光学组织。

[0574] 单元PA1~PF1及单元SA1~SF1中晶格面(110)的晶格面比例如表5所示。另外,本说明书使用在偏光显微镜(透射型)下观察到的红色血小板光学组织作为液晶材料的晶格面(110)的晶格面比例的基准。

[0575] 表5晶格面比例(晶格面(110))

[0576]

	基板	晶格面比例(%)
实例1	P-A	44.4
实例2	P-B	31.8
实例3	P-C	68.2
实例4	P-D	52.9
实例5	P-E	51.9
实例6	P-F	71.1
实例7	S-A	38.2
实例8	S-B	11.7
实例9	S-C	17.6
实例10	S-D	99.3
实例11	S-E	97.4
实例12	S-F	85.2

[0577] 绕射是用显微分光光度计(大冢电子公司制FE-3000)测定。另外,使用图像分析软体(日本宝丽数码(Nihon Poladigital)公司制Micro Analyzer),由所拍摄的液晶组成物Y的光学组织(蓝相I)的图像计算出源于110面的红色的血小板结构在整个图像中的占有率,作为晶格面比例。

[0578] [表面自由能与晶格面比例(晶格面110)的关系]

[0579] 图5A是以构成单元PA1~PF1及SA1~SF1的基板PA1~PF1及SA1~SF1的总表面自由能(γ^T)为横轴,以该单元夹持的液晶组成物Y的晶格面比例(晶格面110)为纵轴的图表。同样地,图5B是横轴为基板表面自由能(γ^d)的图表,图5C是横轴为基板表面自由能(γ^p)的图表。

[0580] 由图5A可确认总表面自由能(γ^T)与晶格面比例(晶格面110)有一定的关联。

[0581] 除部分液晶胞以外,表面自由能(γ^d)大致为相同值。

[0582] 确认表面自由能(γ^p)与晶格面比例(晶格面110)有一定的关联。具体而言,表面自由能(γ^p)愈小的基板,晶格面比例愈增加。另外,使用斥水基板时,可得大致于整个液晶胞面均将晶格面配向控制为110面的蓝相。该倾向并不依存于液晶组成物的手性,即便于手性小的组成物亦确认到相同的倾向。

[0583] [对液晶材料的接触角与晶格面比例(晶格面110)的关系]

[0584] 图6是以表面自由能的极性成分 γ^p 大于 5mJm^{-2} 的基板构成的液晶胞PB1~PF1及SA1~SC1的基板PB1~PF1及SA1~SC1对液晶组成物Y的接触角为横轴,胞中夹持的液晶组

成物Y的晶格面比例(晶格面110)为纵轴的图表。

[0585] 如图6所示,当表面自由能的极性成分 γ^p 大于 5mJm^{-2} 时,有基板与液晶组成物Y(等向相,60℃)的接触角愈小,晶格面比例(晶格面110)愈增的倾向。晶格面比例是依透射型偏光显微镜观察的光学组织的图像而计算出。将液晶组成物Y夹于反平行的摩擦液晶胞(电子硬件公司(EHC)制KSRP-10/B111N1NSS)时,容易表现出单一色蓝相。图6揭示出 γ^p 大于 5mJm^{-2} 时,液晶组成物的等向相下的实例1~9的接触角与晶格面比例的关联,另外,当液晶组成物的润湿性提高时,晶格面(110)比例有增加的倾向。

[0586] [表面自由能与晶格面比例(晶格面110以外)的关系]

[0587] 图7是以构成液晶胞PA1~PF1及SA1~SF1的基板PA1~PF1及SA1~SF1的总表面自由能(γ^T)为横轴,以胞中夹持的液晶组成物Y的晶格面比例(晶格面110以外)为纵轴的图表。

[0588] 如图7所示,总表面自由能(γ^T)愈大的固体表面基板,晶格面110面以外的晶格面比例愈增加。该倾向并不依存于液晶组成物的手性,即便于手性小的组成物亦确认到相同倾向。如此可确认总表面自由能(γ^T)与晶格面110面以外的晶格面200面、211面、111面等有一定的关联。

[0589] [表面自由能与晶格面比例(晶格面200)的关系]

[0590] 图8是以构成液晶胞PA1~PF1及SA1~SF1的基板PA1~PF1及SA1~SF1的总表面自由能(γ^T)为横轴,以胞中夹持的液晶组成物Y的晶格面比例(晶格面200)为纵轴的图表。

[0591] [对液晶材料的接触角与晶格面比例(晶格面200)的关系]

[0592] 图9是以构成液晶胞PA1~PF1及SA1~SC1的基板PB1~PF1及SA1~SC1对液晶组成物Y的接触角为横轴,胞中夹持的液晶组成物Y的晶格面比例(晶格面200)为纵轴的图表。

[0593] 如图9所示,于表面自由能的极性成分 γ^p 显示大于 5mJm^{-2} 的值的液晶组成物的等向相(实例1~实例9)的情况下,表现出基板与液晶组成物Y(等向相,60℃)的接触角越大,则晶格面比率(晶格面200)越增加的倾向。

[0594] 表面自由能的极性成分 γ^p 显示大于 5mJm^{-2} 的值的固体表面基板可残留光学等向性液晶材料的短波长侧的绕射光,而使长波长侧的绕射光大致消失。藉由稍稍提高液晶组成物Y(等向相,60℃)的手性,可容易地使绕射光移动至紫外线区域,从而可获得高对比度的液晶显示元件。

[0595] [高分子/液晶复合材料的制备]

[0596] 以如下顺序制备包含液晶组成物及聚合性单体的高分子/液晶复合材料。

[0597] 将RM257(默沙东公司(Merck&Co., Inc.)制)与丙烯酸十二烷基酯(东京化成工业公司制)以50:50重量比混合而制备单体组成物(M)。继而制备含10wt%单体组成物(M)与90wt%液晶材料Y6.5的含单体混合物,然后以相对此混合物总重量为0.4wt%的量混合作为聚合起始剂的2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(奥德里奇(Aldrich)公司制),以制备高分子/液晶复合材料的原料(高分子/液晶复合材料原料6.5)。

[0598] 除了用液晶材料Y7或Y8代替液晶材料Y6.5以外,以与高分子/液晶复合材料原料1相同的条件制备高分子/液晶复合材料原料7及8。

[0599] [使用高分子/液晶复合材料的液晶胞的制作(实例13~15)]

[0600] 准备实例1制造的基板SE1及SE2,以有机硅烷薄膜被覆面对向的方式接着之,其中

胞间隙用的间隔物为PET膜(厚10 μ m)。该接着是将UV硬化接着剂(电子硬件公司(EHC)制UV-RESIN LCB-610)点状附着,进行5分钟UV照射(优志旺(Ushio)电机公司制MuIti Light System ML-501C/B)。

[0601] 于70℃下,在两基板间封入液晶组成物Y而夹持之,以制作液晶材料使用高分子/液晶复合材料,基板使用基板SE1及SE2的梳齿电极胞SE1。

[0602] 代替液晶组成物Y而注入高分子/液晶复合材料原料6.5、7或8,在注入高分子/液晶复合材料原料之后,于表现蓝相I的温度范围内,使用深紫外线光源(优志旺(Ushio)电机公司制Optical ModuLex DEEP UV-500)进行光聚合(3mW/cm²,照射10分钟),除此以外以与梳齿电极胞SE1相同的条件制作梳齿电极胞SE2(实例13)、梳齿电极胞SE3(实例14)、梳齿电极胞SE4(实例15)。

[0603] 梳齿电极胞SE2、SE3及SE4中液晶材料的相变温度、复合材料的聚合温度条件及蓝相I的反射波峰如表6所示。

[0604] 表6

	梳齿电极胞	液晶材料	相变温度(℃)	聚合温度(℃)	反射波峰(nm)
[0605]	实例 13	SE2	高分子/液晶复合材料原料 6.5	N* 37.8 BPI 38.5 BPII 40.7 I	38.1 606.0
	实例 14	SE3	高分子/液晶复合材料原料 7	N* 37.1 BPI 38.3 BPII 39.6 I	37.2 564.0
	实例 15	SE4	高分子/液晶复合材料原料 8	N*36.3 BPI 37.0 BPII 38.9 I	36.5 492.0

[0606] 关于蓝相的光学组织,当手性增大时,呈现由短波长侧的绕射引起的结构色;当手性变小时,呈现由长波长侧的绕射引起的结构色。藉该液晶胞而得的高分子稳定蓝相的任一光学组织均为单一色。藉由控制手性,由实例13的液晶胞可得短波长侧的蓝色的结构色,由实例14的液晶胞可得长波长侧的红色的结构色,由实例15的液晶胞可得位于中间的波长区域的绿色的结构色(图10)。

[0607] 使用含高分子/液晶复合材料的实例14及15的梳齿电极胞(SE3、SE4),于正交偏光下测定25℃下施加电场时与未加电场时的透射光强度。具体的电场条件如下:交流矩形波为0~230VAC,频率为100Hz。将于正交偏光下施加电场时的透射率的极大值设为100%,此时所施加的电压为饱和电压。如此测定的实例14及15的梳齿电极胞(SE3、SE4)的VT特性示于图11。

[0608] 如图11所示,实例14及15的梳齿电极胞虽饱和电压依手性变化,但对施加电压呈现平缓的VT曲线。如此可确认于晶格面受控制的高分子稳定蓝相中,亦可获得如先前技术的电光特性。

[0609] [摩擦液晶胞的制作(实例16)]

[0610] 将液晶材料Y6夹于反平行摩擦液晶胞(电子硬件公司(EHC)制KSRP-10/B111N1NSS)中制作摩擦液晶胞(实例16)。

[0611] 实例16的摩擦液晶胞容易表现出单一色蓝相。

[0612] 产业上的可利用性

[0613] 本发明的应用法例如为液晶材料以及使用液晶材料的液晶元件。

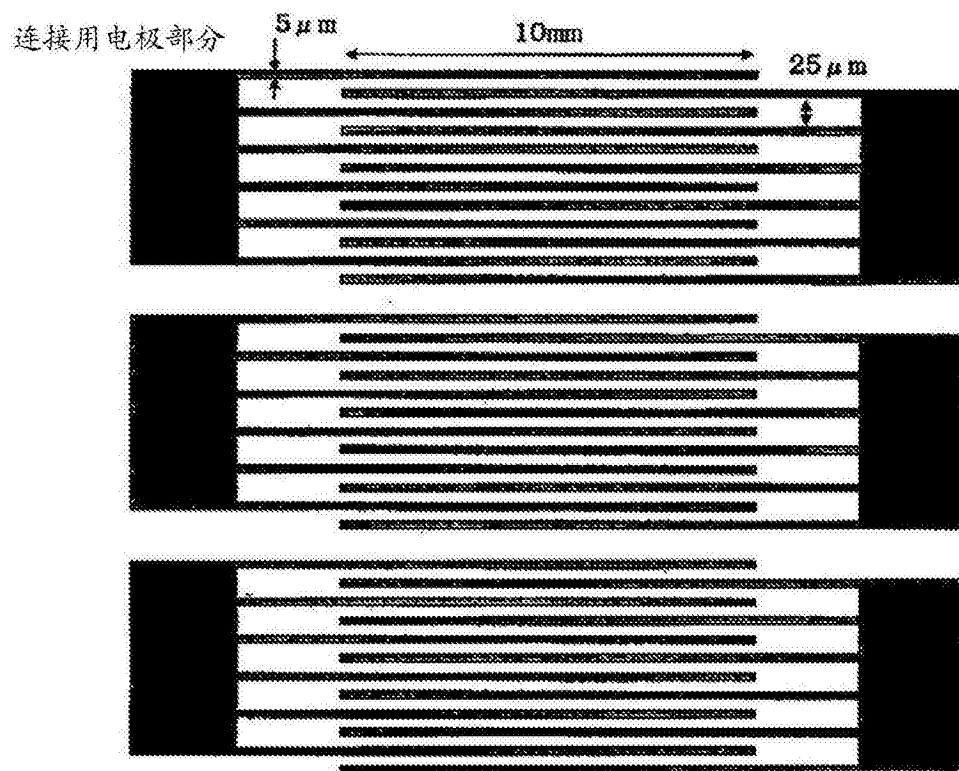


图1

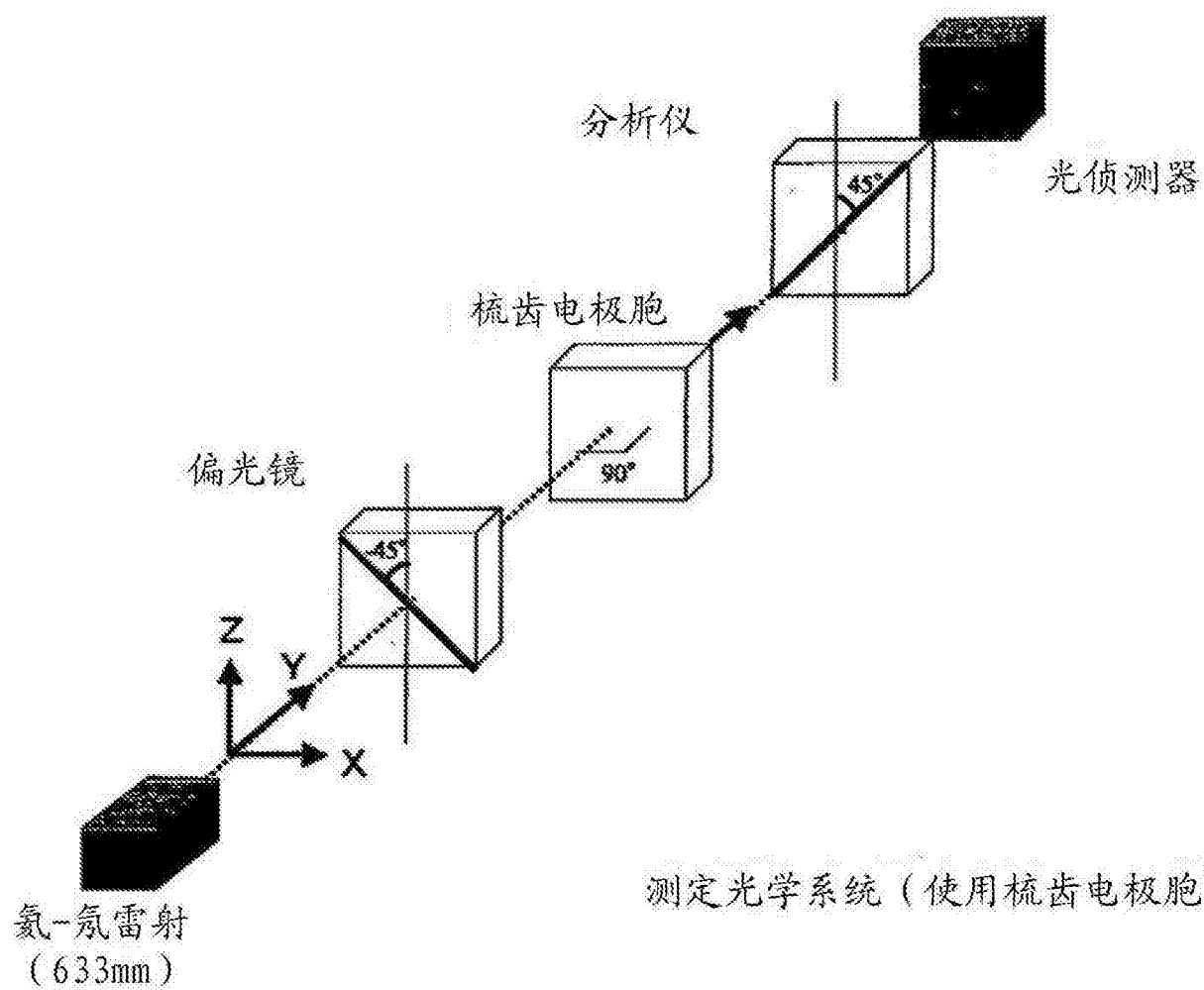
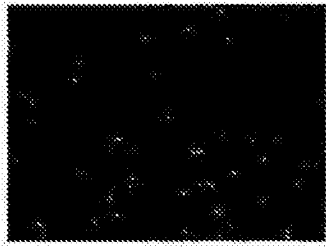
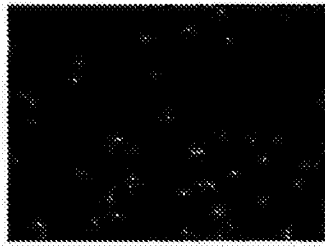


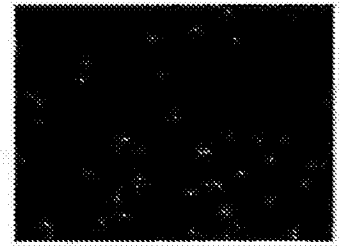
图2



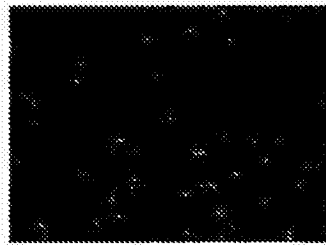
实例1



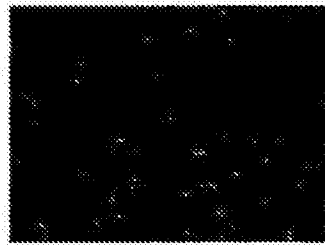
实例2



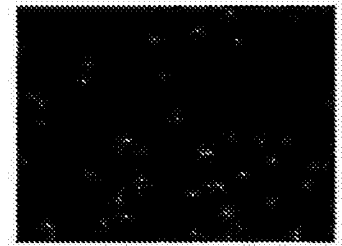
实例3



实例4

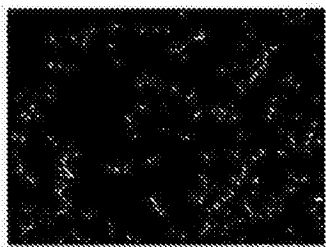


实例5

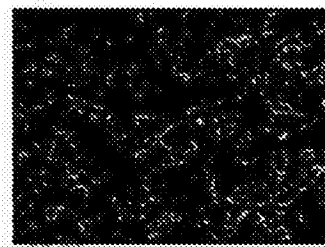


实例6

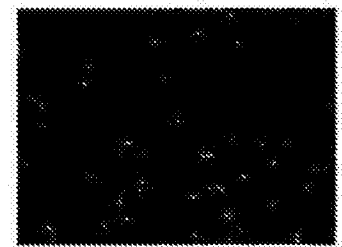
图3A



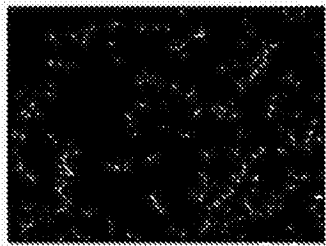
实例7



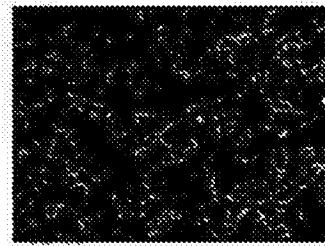
实例8



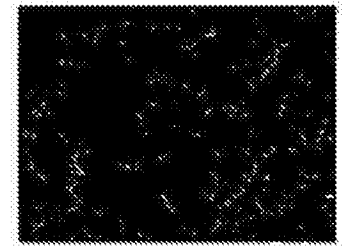
实例9



实例10

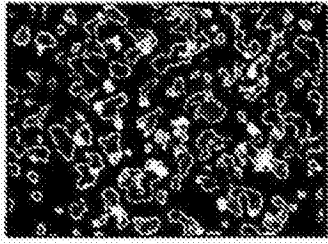


实例11

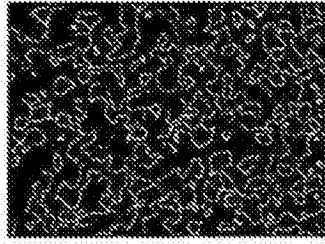


实例12

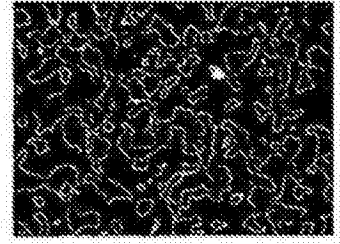
图3B



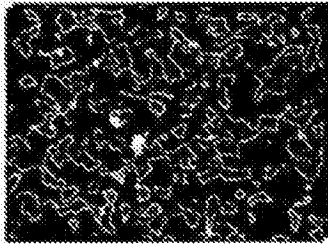
实例1



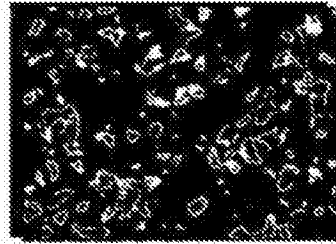
实例2



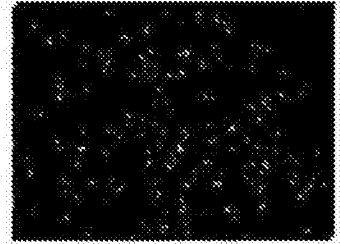
实例3



实例4

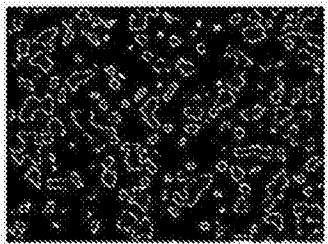


实例5

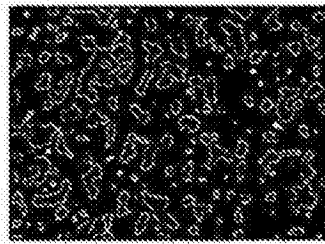


实例6

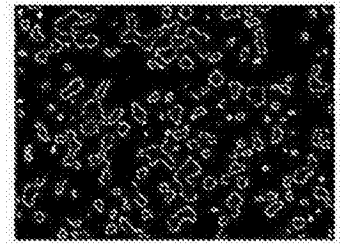
图4A



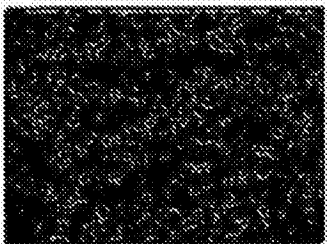
实例7



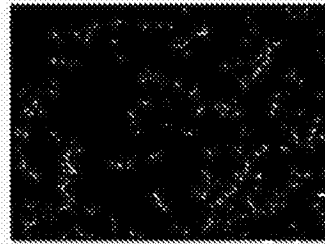
实例8



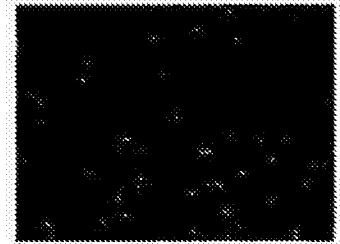
实例9



实例10



实例11



实例12

图4B

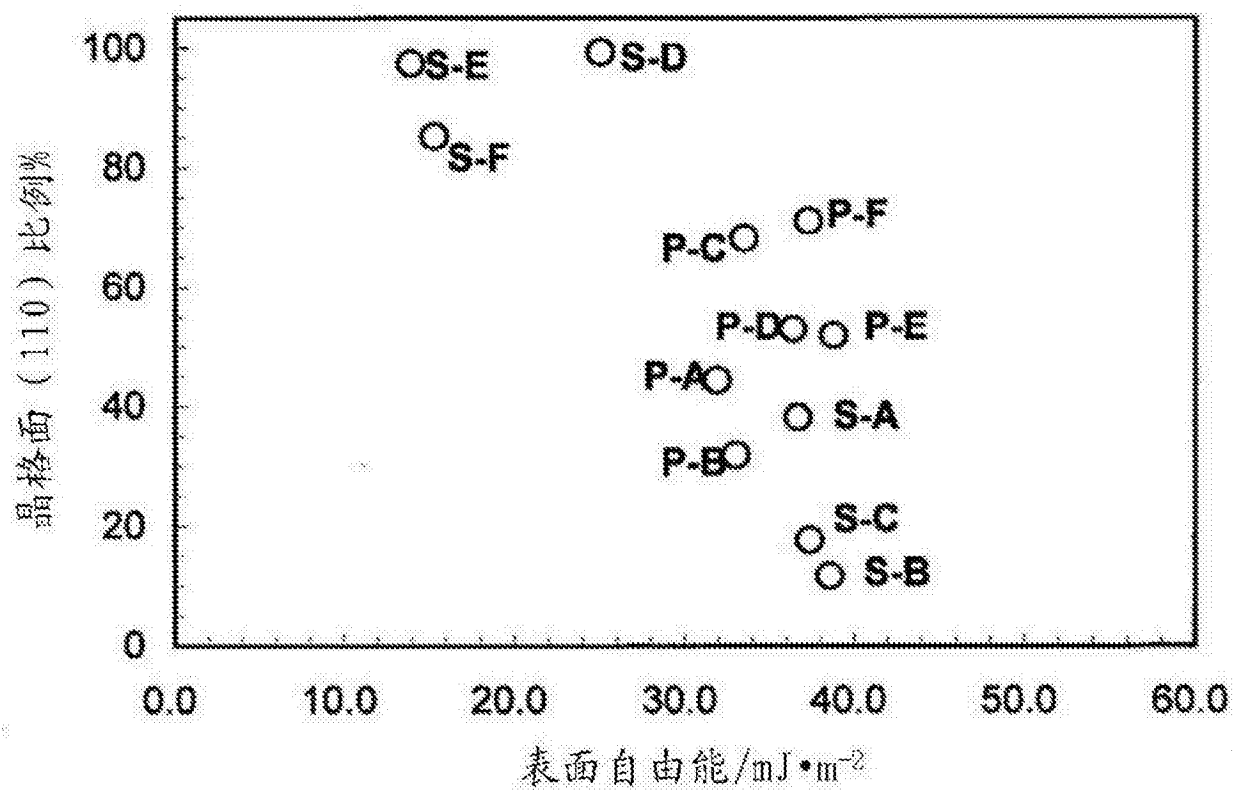


图5A

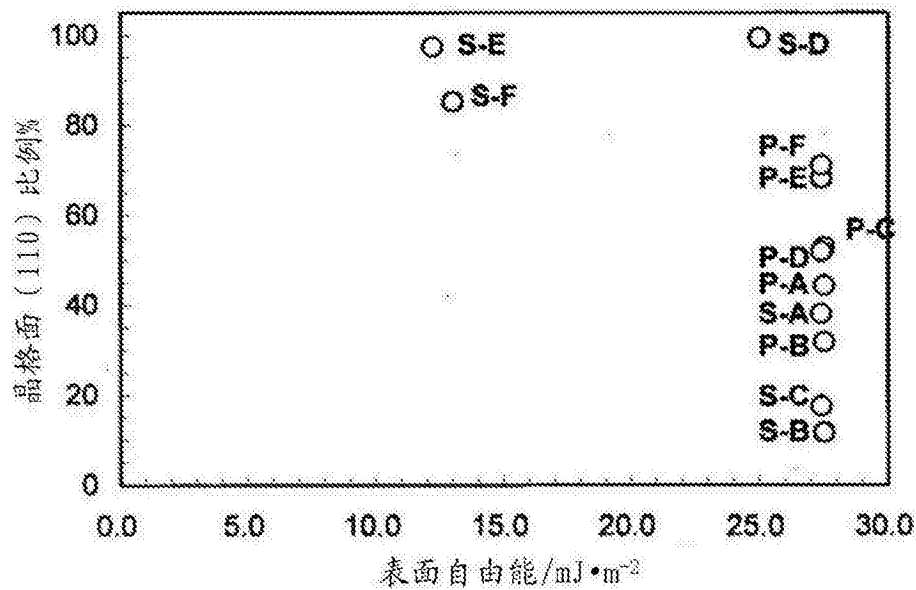


图5B

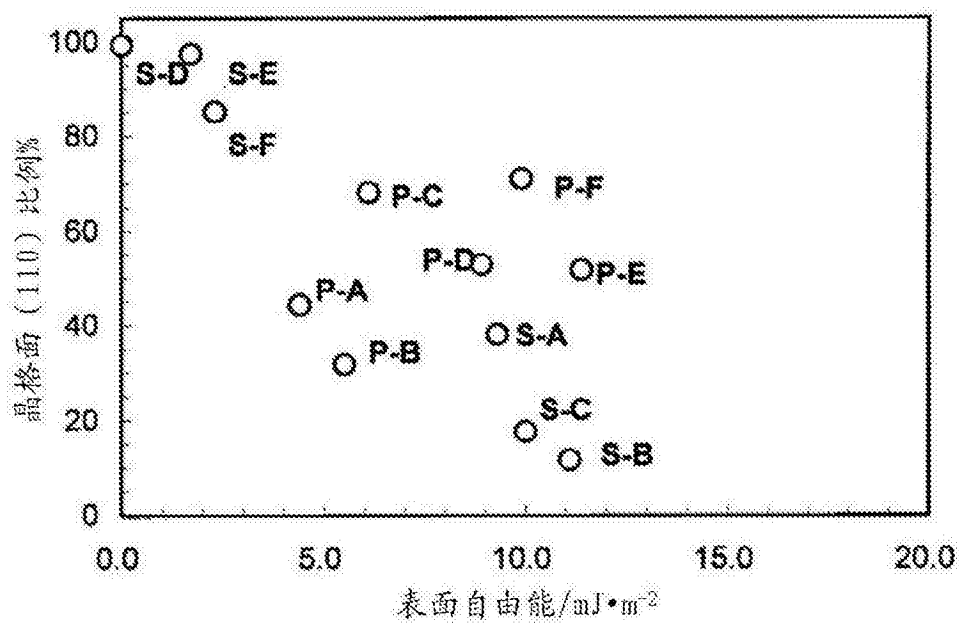


图5C

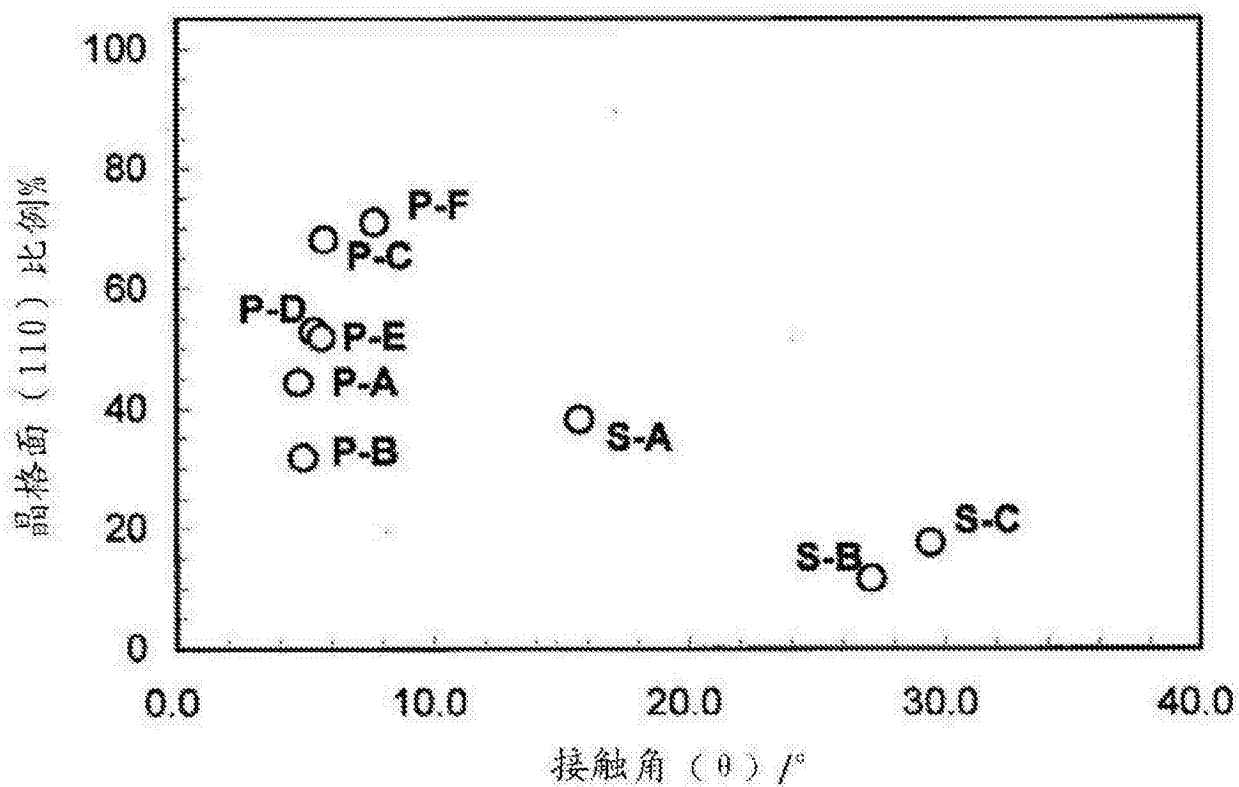


图6

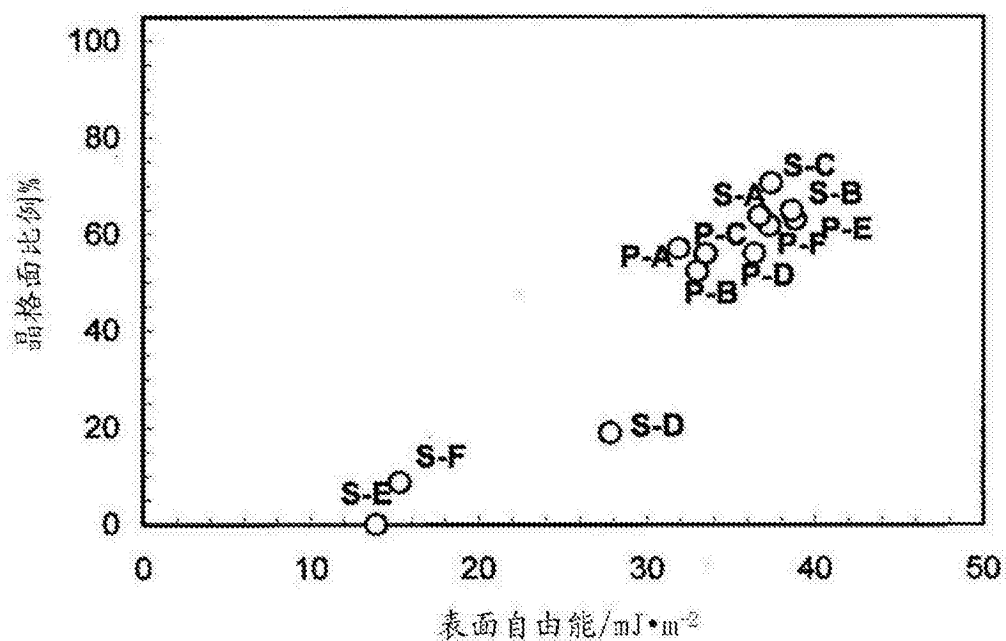


图7

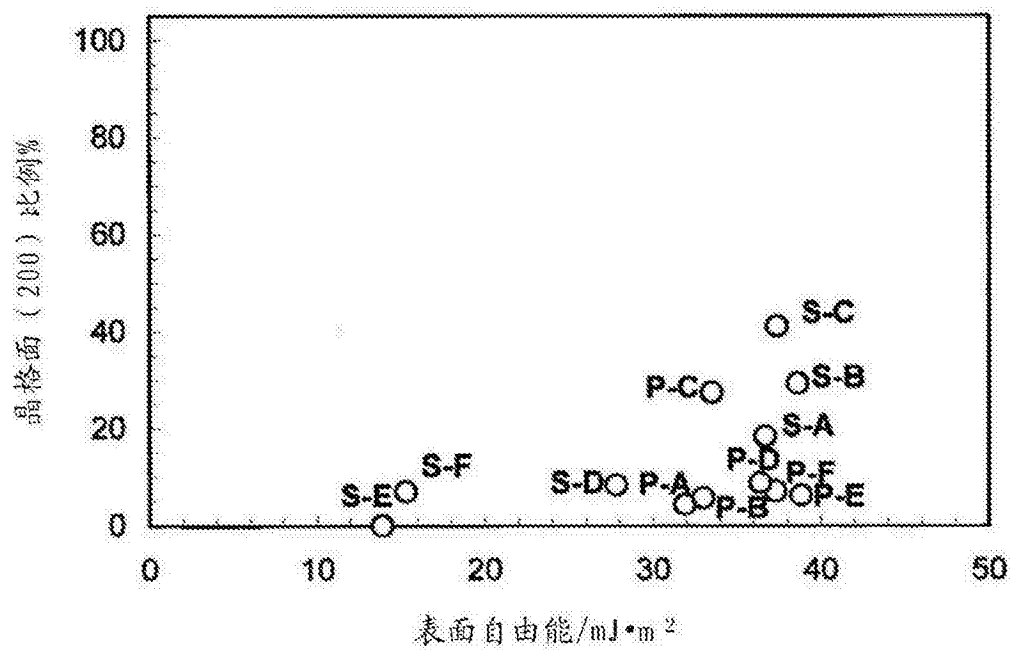


图8

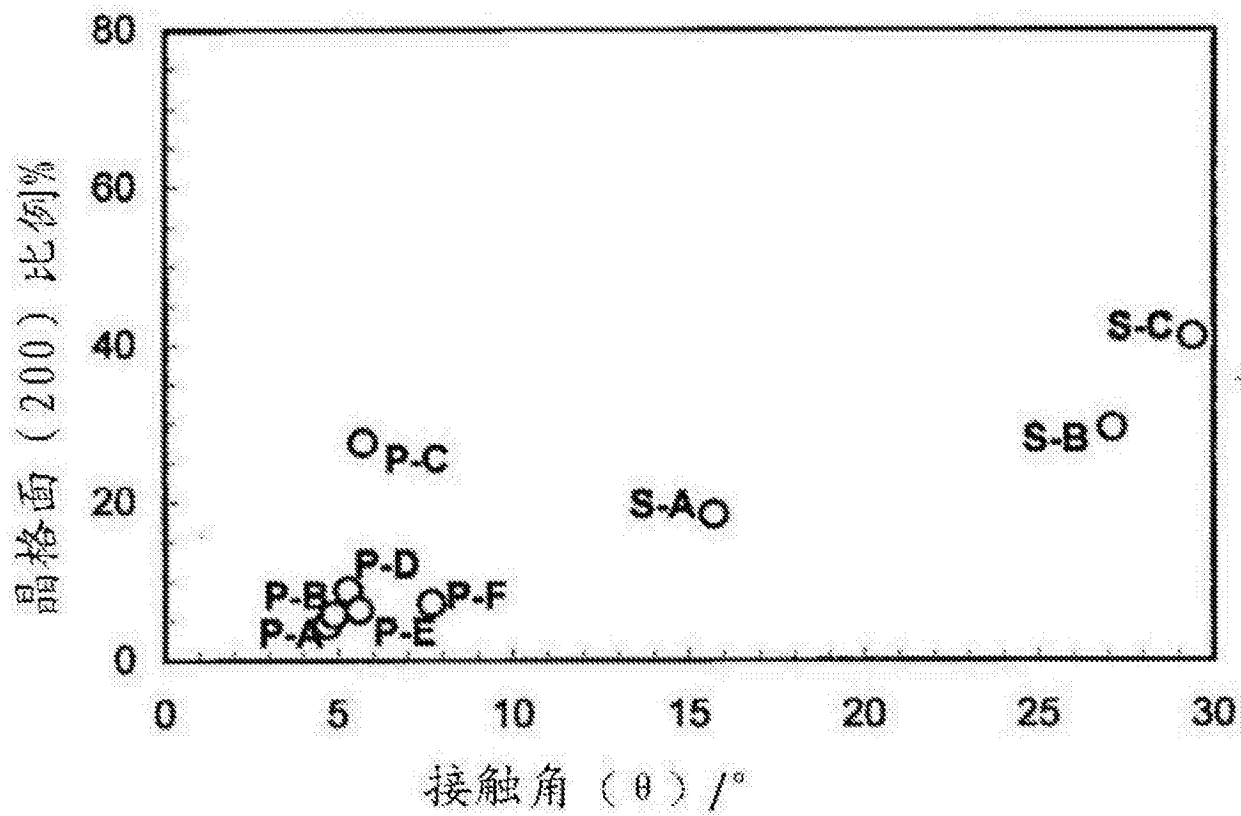


图9



实例13



实例14



实例15

图10

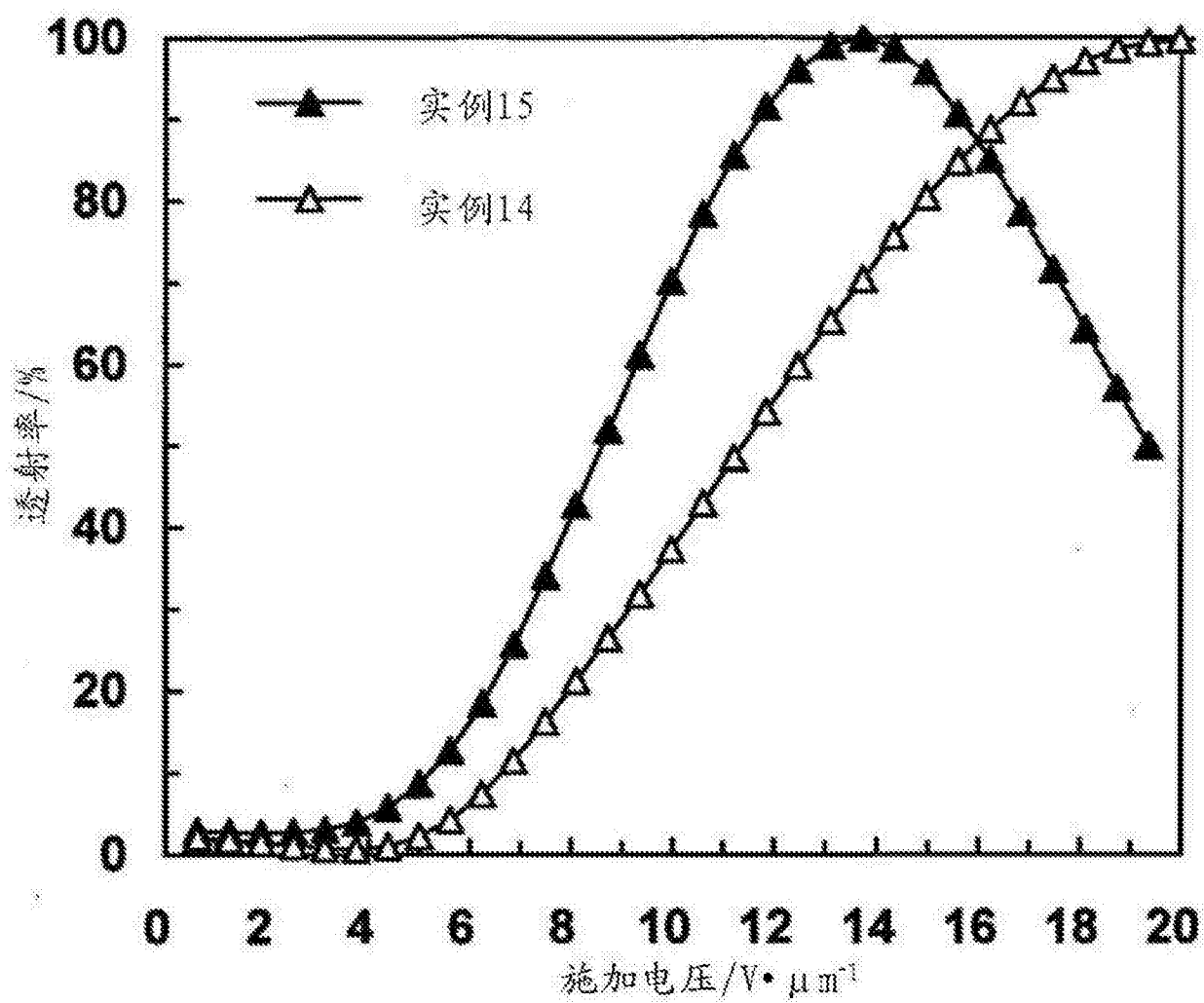


图11

专利名称(译)	液晶显示元件以及该元件使用的基板		
公开(公告)号	CN104238169B	公开(公告)日	2017-04-12
申请号	CN201410345153.X	申请日	2010-08-26
[标]申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学 捷恩智株式会社 捷恩智石油化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学 捷恩智株式会社 捷恩智石油化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学 捷恩智株式会社 捷恩智石油化学株式会社		
[标]发明人	菊池裕嗣 山本真一 长谷场康宏 国信隆史		
发明人	菊池裕嗣 山本真一 长谷场康宏 国信隆史		
IPC分类号	G02F1/1333 G02F1/137 C09K19/52		
CPC分类号	G02F1/137 B32B2457/202 C09K19/0275 C09K19/32 C09K19/322 C09K19/3405 C09K19/3458 C09K19/54 C09K19/588 C09K2019/323 C09K2019/3408 C09K2019/343 G02F1/13306 G02F1/133719 G02F2001/13775 G02F2001/13793 G02F2201/124 Y10T428/1005 Y10T428/1086		
优先权	2009198596 2009-08-28 JP		
其他公开文献	CN104238169A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种基板，用于包含对向配置的两个以上基板以及所述基板之间表现蓝相的液晶材料的液晶显示元件，且与液晶材料接触的基板表面的表面自由能的极性成分小于 $5\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。又一种基板，用于包含对向配置的两个以上基板以及所述基板之间表现蓝相的液晶材料的液晶显示元件，且与液晶材料接触的基板表面的表面自由能的极性成分为 $5\sim 20\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ，此基板表面与液晶材料的等向相的接触角为 50° 以下。

